

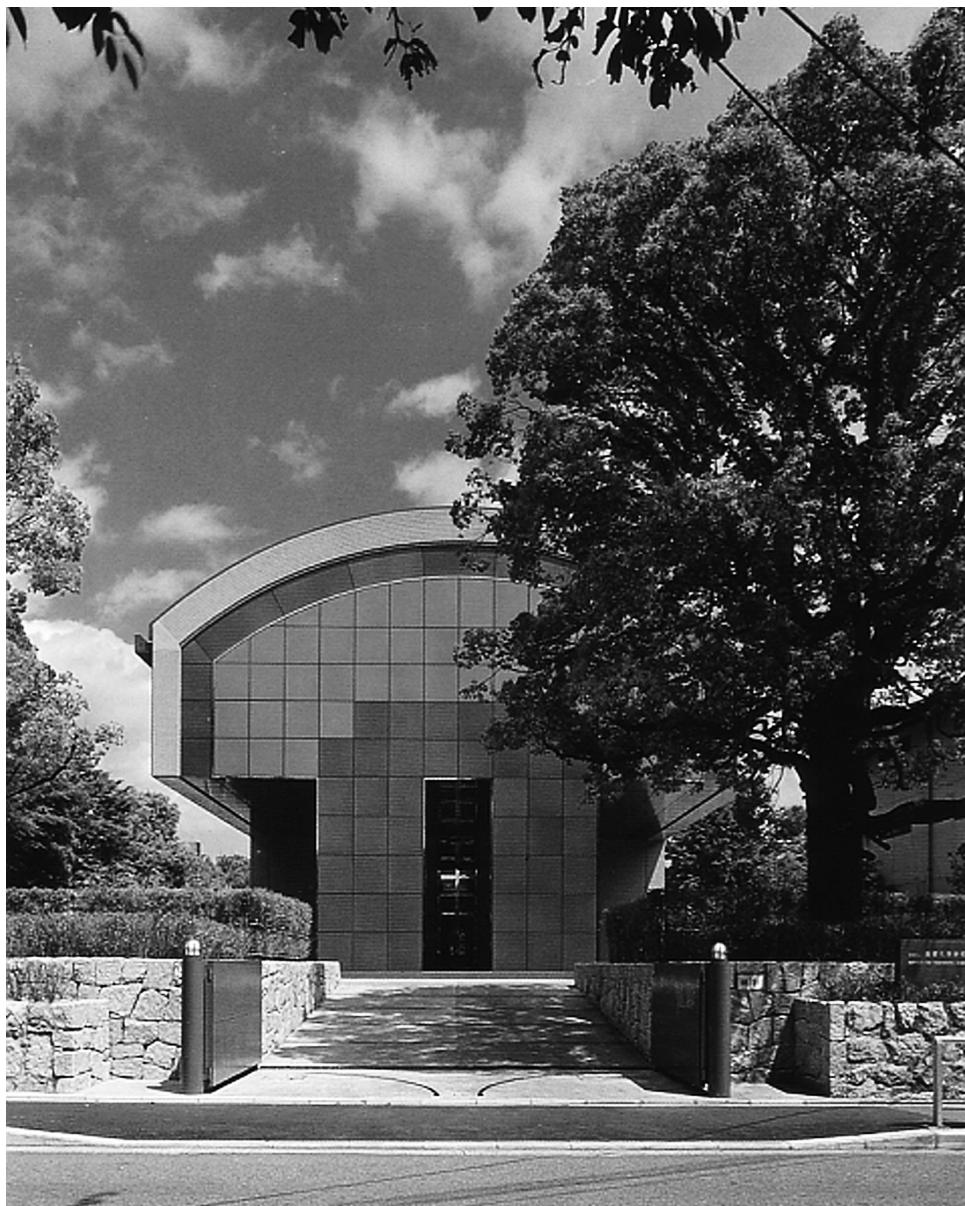
京都大学
福井謙一記念研究センター

Annual Report
2006



年報

2006



京都大学
福井謙一記念研究センター

はじめに

京都大学福井謙一記念研究センターは、1981年（昭和56年）にわが国で初めてノーベル化学賞を受賞された故福井謙一京都大学名誉教授が、京都大学を退官されたのち、ご研究を続けられることを目的として、財団法人「基礎化学研究所」を設立されましたが、ご逝去後、2002年（平成14年）に京都大学に移管されたことに伴い、福井謙一記念研究センターとして、今日に至っているものです。組織的には、総合研究部門、理論研究部門に専任准教授各1名を配置しているにすぎませんが、2006年度（平成18年度）は、これに加えて、福井謙一記念研究部第一を立ち上げ、世界的な量子化学研究者の諸熊奎治分子科学研究所名誉教授をリサーチリーダーに迎え、研究体制の強化を図っております。諸熊先生は、ご着任直後にもかかわらず、科学技術振興機構（JST）から戦略的創造研究推進事業（CREST）に研究課題「複雑分子系の複合分子理論シミュレーション」が採択され、活発な研究活動を開始しています。当センターのもう一つの特徴は、優秀な博士研究員を採用し、本人の自由な発想で、独立的に研究を展開してもらう制度を持っていることです。この博士研究員を福井センターフェローと呼んでいますが、この福井センターフェローは2008年（平成19年）4月現在、11名に上っています。これまで福井センターフェローを経て、本学理学研究科の准教授に1名、分子科学研究所の助教に2名が転出するなど各方面で活躍しています。また、これらの活動と運営をサポートするために、本学の工学研究科、理学研究科及び化学研究所からスーパーバイザーとして教授、准教授合計10名に運営委員会への参加をお願いしています。このように、当センターの組織は決して大きくはありませんが、それを補う工夫により、活発な研究活動が可能となっています。

2006年（平成18年）は福井謙一先生がノーベル化学賞を受賞されて25周年に当ることから、それを記念し、研究シンポジウムを京都大学百周年時計台記念館で開催しました。当日は日本学士院長長倉三郎先生及び日本化学会長藤嶋昭先生の特別講演、当センターリサーチリーダー諸熊奎治先生及び中辻博京都大学名誉教授（前センター長）の学術講演が行われ、また、長尾真前京都大学総長・長尾真先生、福井友栄夫人をはじめ、福井謙一研究室卒業生、福井謙一先生にゆかりのある皆様に多数ご参加頂き、福井謙一先生のご功績、お人柄を偲ぶことができました。

この年報は、当センターのそのような1年間の研究活動をまとめたものです。これまで、年報は発行されていなかったので、発足以来の主な研究成果も含まれていますが、この年報により、当センターの活動に興味を持って頂き、また、その興味が共同研究に発展していくば望外の喜びであります。福井謙一先生がフロンティア軌道理論によりノーベル化学賞を受賞され、また、化学反応の研究に大きな進展を可能にした極限反応座標を提唱されたことからも、当センターの研究の中心は理論化学です。しかし、理論化学のための理論化学でなく、科学の本質、普遍的な真理を求めることが重要であり、そのためには、実験分野との共同研究も重要と考えています。この方針は福井謙一先生が生前「実験結果を大切に」とよくお話になっていたことにも合致しています。その意味からも優れた実験科学者との共同研究は非常に重要と考えています。

この年報の発行により当センターの活動を一層深くご理解頂き、それが共同研究のきっかけになり、その結果当センターの一層の発展に結びついて欲しいと念願しています。

平成20年2月

京都大学福井謙一記念研究センター長 榊 茂好

目 次

はじめに 京都大学福井謙一記念研究センター長 榊 茂好 i

I 専任教員・スーパーバイザー

1. 教員組織	1
2. 教員プロフィール	2
(1) センター長	2
(2) 副センター長	3
(3) スーパーバイザー	5
(4) 専任教員	15
(5) リサーチリーダー	17
3. 教員研究紹介	18

II 博士研究員

1. 博士研究員組織	35
2. 博士研究員プロフィール	36

III 研究広報活動

1. 福井謙一記念研究センターシンポジウム	45
2. 福井謙一記念研究センターセミナー	46
3. 市民向け公開シンポジウム	46

IV 研究業績 (2006)

1. 専任教員	47
2. リサーチリーダー	57
3. 博士研究員	61

V 研究業績 (2005まで)

1. 専任教員	101
2. 博士研究員	115

資料

1. 福井謙一記念研究センター シンポジウムプログラム	129
2. 福井謙一記念研究センター セミナーポスター	141
3. 市民向け公開シンポジウムポスター	142

I 専任教員・スーパーバイザー

1. 教員組織

(平成19年10月1日現在)

職		氏名	備考
センター長		榎 茂好	工学研究科分子工学専攻
総合研究部門	副センター長	田 中 功	工学研究科材料工学専攻
理論研究部門	副センター長	太 田 隆夫	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
協議員	工学研究科長	西 本 清一	工学研究科物質エネルギー化学専攻
	理学研究科長	加 藤 重樹	理学研究科化学専攻
	化学研究所長	江 崎 信芳	化学研究所環境物質化学研究系
総合研究部門 スーパーバイザー	教 授	赤 木 和 夫	工学研究科高分子化学専攻
	教 授	今 堀 博	物質—細胞統合システム拠点 (工学研究科分子工学専攻)
	教 授	佐 藤 直 樹	化学研究所複合基盤化学研究系
	教 授	杉野目 道 紀	工学研究科合成・生物化学専攻
	教 授	吉 川 研 一	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
理論研究部門 スーパーバイザー	教 授	有 賀 哲 也	理学研究科化学専攻
	教 授	加 藤 重樹	理学研究科化学専攻
	教 授	田 中 文 彦	工学研究科高分子化学専攻
	准 教 授	江 原 正 博	工学研究科合成・生物化学専攻
	准 教 授	高 田 彰 二	理学研究科生物科学専攻
総合研究部門	准 教 授	石 田 俊 正	専任 (工学研究科合成・生物化学専攻協力講座)
理論研究部門	准 教 授	佐 藤 徹	専任 (工学研究科分子工学専攻協力講座)
福井謙一記念 研究部第一	リサーチリーダー	諸 熊 奎 治	研究員(学術研究奨励)

2. 教員プロフィール

(1) センター長

【氏名(ふりがな)】	榎 茂好 (さかき しげよし)
【職名】	センター長、教授
【所属】	工学研究科 分子工学専攻
【研究室】	桂キャンパス A4 棟 023 号室
【直通電話】	075-383-2544
【FAX】	075-383-2799
【電子メールアドレス】	sakaki@moleng.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_02/
【研究分野】	理論化学・計算化学
【現在の研究課題】	遷移金属元素を含む複合電子系の構造、電子状態、反応過程の理論化学
【研究内容キーワード】	電子状態理論・遷移金属錯体・反応解析・触媒作用・励起状態
【最終学歴】	1974 年 3 月京都大学工学研究科燃料化学専攻博士課程単位取得退学
【学位】	1974 年 11 月工学博士(京都大学)
【略歴】	1975 年 4 月熊本大学工学部助手、1982 年 1 月同助教授、1990 年 4 月同教授を経て、2002 年 4 月より京都大学工学研究科教授、現在に至る。
【在外研究歴】	1984 年 2 月-1985 年 2 月仏国 Strasbourg 大学 CNRS 研究員
【所属学会】	日本化学会、触媒学会、近畿化学協会、ケイ素化学協会、American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Yu-ya Ohnishi, Tadashi Matsunaga, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, "Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Real Catalyst, Ligand Effects, and Solvation Effects", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 127, 4021-4032 (2005).</p> <p>2. Ken Saito, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, "Theoretical Study of Rhenium Dimer Complexes: Re-Re Bonding Nature and Electronic Structure", <i>J. Phys. Chem. A</i>, 110, 9710-9717 (2006).</p> <p>3. Mausumi Ray, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Hiroyuki Sakaba, and Shigeyoshi Sakaki, "Silapropargyl/Silaallenyl and Silylene Acetylide Complexes of $[Cp(CO)_2W]^+$. Theoretical Study of Their Interesting Bonding Nature and Formation Reaction", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 128, 11927-11939 (2006).</p> <p>4. Tatsuo Amano, Noriaki Ochi, Hirofumi Sato and Shigeyoshi Sakaki, "Oxidation Reaction by Xanthine Oxidase. Theoretical Study of Reaction Mechanism", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 129, 8131-8138 (2007).</p> <p>5. Noriaki Ochi, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, "Theoretical Study of C-H and N-H σ-Bond Activation Reactions by Titanium(IV)-Imido Complex. Well Understanding based on Orbital Interaction and Theoretical Proposal for N-H σ-Bond Activation of Ammonia", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, in press.</p>

(2) 副センター長

【氏名(ふりがな)】	田中 功 (たなか いさお)
【職名】	副センター長、教授
【所属】	工学研究科 材料工学専攻
【研究室】	吉田キャンパス 工学部 量子材料学研究室
【直通電話】	075-753-5465
【FAX】	075-753-5447
【電子メールアドレス】	tanaka@cms.MTL.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://cms.mtl.kyoto-u.ac.jp/tanaka.html
【研究分野】	材料科学
【現在の研究課題】	セラミックス基礎科学、計算材料科学
【研究内容キーワード】	量子材料設計、第一原理計算、電子エネルギー損失分光、X線吸収分光
【最終学歴】	1987年3月大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻博士後期課程修了
【学位】	1987年3月工学博士(大阪大学)
【略歴】	1987年4月日本学術振興会特別研究員(PD)、1987年6月大阪大学産業科学研究所・助手、1993年4月京都大学工学部・助手、1996年5月京都大学大学院エネルギー科学研究所・助教授、2001年7月京都大学大学院工学研究科・助教授、2003年12月京都大学大学院工学研究科・教授 1992年4月-1993年3月ドイツ マックスプランク金属研究所・客員研究員(アレキサンダー・フォン・フンボルト財団奨学生)
【在外研究歴】	日本金属学会、日本セラミックス協会、日本鉄鋼協会、応用物理学会、American Ceramic Society、Materials Research Society
【所属学会】	<i>Journal of American Ceramics Society</i> 編集委員、 <i>Journal of Physics : Condensed Matter</i> 編集委員、日本金属学会評議員
【学会活動】	1. Recent advances in new hard high-pressure nitrides, A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J. E. Lowther, W. Y. Ching, and <u>I. Tanaka</u> , <i>Adv. Mater.</i> 18 , (2006) 2933-48. 2. First-principles calculations of migration energy of lithium ions in halides and chalcogenides, I. Kishida, Y. Koyama, A. Kuwabara, T. Yamamoto, F. Oba, and <u>I. Tanaka</u> , <i>J. Phys. Chem. B</i> 110 , (2006) 8258-62. 3. First-principles study of cation disordering in MgAl ₂ O ₄ spinel with cluster expansion and Monte Carlo simulation, A. Seko, K. Yuge, F. Oba, A. Kuwabara, <u>I. Tanaka</u> , and T. Yamamoto, <i>Phys. Rev. B</i> 73 , (2006) 094116. 4. First-principles calculations of native defects in tin monoxide, A. Togo, F. Oba, <u>I. Tanaka</u> , and K. Tatsumi, <i>Phys. Rev. B</i> 74 , (2006) 174202. 5. Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations, T. Tohei, A. Kuwabara, F. Oba, and <u>I. Tanaka</u> , <i>Phys. Rev. B</i> 73 , (2006) 064304. 6. First-principles study of bulk ordering and surface segregation in Pt-Rh binary alloys, K. Yuge, A. Seko, A. Kuwabara, F. Oba, and <u>I. Tanaka</u> , <i>Phys. Rev. B</i> 74 , (2006) 174202. 7. General rule for displacive phase transitions in perovskite compounds revisited by first principles calculations, T. Tohei, A. Kuwabara, T. Yamamoto, F. Oba, and <u>I. Tanaka</u> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> 94 , (2005) 035502. 8. XANES and ELNES in ceramic science, <u>I. Tanaka</u> , T. Mizoguchi, and T. Yamamoto, <i>J. Am. Ceram. Soc.</i> 88 , (2005) 2013-29.
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	ルーマニア科学アカデミー ドラゴミール・フルムゼスク賞(Dragomir Hurmuzescu Award) (2006年) 米国セラミックス学会 リチャード・フルラース賞(Richard M. Fulrath Award) (2004年) 日本金属学会 功績賞 (2004年)
【学術関係の受賞】	

【氏名(ふりがな)】	太田 隆夫 (おおた たかお)
【職名】	副センター長、教授
【所属】	理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
【研究室】	福井記念研究センター302(理学部物理第一教室が耐震改修中のため)
【直通電話】	075-753-3740
【FAX】	075-753-3811
【電子メールアドレス】	takao@scphys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.ton.scphys.kyoto-u.ac.jp/nonlinear/
【研究分野】	相転移理論・非平衡系の統計物理学
【現在の研究課題】	非平衡ソフトマター物理学
【研究内容キーワード】	高分子共重合体・ミクロ相分離・共連結構造・パターン形成
【最終学歴】	1977年1月京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻博士課程修了
【学位】	1977年1月理学博士(京都大学)
【略歴】	1979年7月九州大学理学部助手、1987年8月お茶の水女子大学理学部助教授、1991年1月お茶の水女子大学理学部教授、1999年4月広島大学大学院理学研究科教授、2004年1月京都大学基礎物理学研究所教授、2006年7月京都大学大学院理学研究科教授
【在外研究歴】	1978年9月-1979年6月米国 Pittsburgh 大学化学(David. Jansnow 教授)(Mellon 財団研究員)
【所属学会】	日本物理学会、中性子科学会、数理生物学会
【学会活動】	学術会議連携会員、物理系学術誌刊行協会理事、
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. M. Yanagisawa, M. Imai, T. Masui, S. Komura, Takao Ohta, Growth Dynamics of Domains in Ternary Fluid Vesicles, <i>Biophysical Journal</i> 92, 115-125 (2007)</p> <p>2. H. Shoji, K. Yamada, D. Ueyama and Takao Ohta, Turing patterns in three dimensions, <i>Phys. Rev. E</i> 75, 046212(13) (2007)</p> <p>3. H. Tokuda, V. S. Zykov, and Takao Ohta, External forcing and feedback control of nonlinear dissipative waves, <i>Phys. Rev. E</i> 75, 066203(11) (2007)</p> <p>4. M. Kaga and Takao Ohta, Shrinkage Dynamics of a Vesicle in Surfactant Solutions, <i>Eur. Phys. J. E</i> 21, 91-98 (2006)</p> <p>5. H. Tokuda and Takao Ohta, Entrainment and modulation of nonlinear dissipative waves under external forcing, <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i>, 75, 064005 (2006)</p> <p>6. N. Yoshinaga, K. Yoshikawa and Takao Ohta, Different pathways in mechanical unfolding/folding cycle of a single semiflexible polymer, <i>European Physical Journal E</i> 17, 485-491(2005)</p> <p>7. Y. Oono and T. Ohta, "Coarse-grained approach to polymer physics", in "Stealing the Gold" (eds. P. M. Goldbart et al) Oxford Science Publications, (2004).</p>

(3) スーパーバイザー

【氏名(ふりがな)】	赤木 和夫 (あかぎ かずお)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科 高分子化学専攻
【研究室】	桂キャンパス A棟 赤木研究室
【直通電話】	075-383-2595
【FAX】	075-383-2599
【電子メールアドレス】	akagi@star.polym.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://star.polym.kyoto-u.ac.jp/HP/indexA.html
【研究分野】	高分子化学、液晶化学
【現在の研究課題】	導電性、液晶性、発光性、階層らせん性の共役系高分子の合成と性質
【研究内容キーワード】	導電性高分子、液晶性共役高分子、不斉液晶反応場、階層構造制御
【最終学歴】	京都大工学研究科博士後期課程
【学位】	工学博士(京都大学)
【略歴】	福井大工助手、筑波大物質工講師、助教授、教授、同大学院数理物質科学研究科教授、学際物質科学研究センター長
【在外研究歴】	カリフォルニア大学サンタバーバラ校交換研究員、コーネル大学客員研究員
【所属学会】	日本化学会、高分子学会、日本液晶学会、アメリカ化学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. K. Akagi, "Helical Polyacetylene Synthesized in Chiral Nematic Liquid Crystal", <i>Handbook of Conducting Polymers, Third Edition, Conjugated Polymers</i>, Eds. T. A. Skotheim and J. R. Reynolds. CRC Press, 3, p. 3 -14 (2007).</p> <p>2. K. Akagi, "Liquid Crystalline Conjugated Polymers - Synthesis and Properties", <i>Thermotropic Liquid Crystals: Recent Advances</i>, Ed. by A. Ramamoorthy, Springer, chap. 9, p. 249 - 275 (2007).</p> <p>3. M. Goh, M. Kyotani, K. Akagi, "Highly Twisted Helical Polyacetylene with Morphology Free From Bundle of Fibrils Synthesized in Chiral Liquid Crystal Reaction Field", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 129, 8519 (2007).</p> <p>4. K. Akagi, "Synthesis and Properties of Liquid-Crystalline-Conjugated Polymers", <i>Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)</i>, 80, 649 (2007).</p> <p>5. K. Akagi, S. Guo, T. Mori, M. Goh, G. Piao, M. Kyotani, "Synthesis of Helical Polyacetylene in Chiral Nematic Liquid Crystals using Crown Ether Type Binaphthyl Derivatives as Chiral Dopants", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 127, 14647 (2005).</p>

【氏名(ふりがな)】	今堀 博 (いまほり ひろし)
【職名】	教授
【所属】	物質-細胞総合システム拠点(工学研究科 分子工学専攻)
【研究室】	桂キャンパス A4 棟 002 号室
【直通電話】	075-383-2566
【FAX】	075-383-2571
【電子メールアドレス】	imahori@scl.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_05/
【研究分野】	有機化学・光化学
【現在の研究課題】	人工光合成・有機太陽電池
【研究内容キーワード】	ポルフィリン・フラーレン・ナノチューブ・自己組織化・電子移動
【最終学歴】	1990 年 3 月京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了
【学位】	1990 年 3 月理学博士(京都大学)
【略歴】	1990 年 4 月米国ゾーク生物学研究所博士研究員、1992 年 4 月大阪大学産業科学研究所助手、1999 年 11 月大阪大学大学院工学研究科助教授、2001 年 12 月科学技術振興機構さきがけ研究代表者(兼任)、2002 年 2 月京都大学大学院工学研究科教授
【所属学会】	日本化学会、光化学協会、電気化学会、米国化学会、米国電気化学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. H. Imahori, M. Ueda, S. Kang, H. Hayashi, H. Kaji, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, M. Shiro, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, "Effects of Porphyrin Substituents on Film Structure and Photoelectrochemical Properties of Porphyrin-Fullerene Composite Clusters Electrophoretically Deposited on Nanostructured SnO₂ Electrodes," <i>Chem. Eur. J.</i>, in press.</p> <p>2. H. Imahori, "Creation of Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Systems," <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> (Award Accounts), 80, 621-636 (2007).</p> <p>3. T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, S. Fukuzumi, "Photovoltaic Cells Using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles," <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 127, 1216-1228 (2005).</p> <p>4. H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, S. Fukuzumi, "Long-Lived Charge-Separated State Generated in Ferrocene-<i>meso,meso</i>-Linked Porphyrin Trimer-Fullerene Pentad with a High Quantum Yield," <i>Chem. Eur. J.</i>, 10, 3184-3196 (2004).</p> <p>5. H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, S. Fukuzumi, "Photovoltaic Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrins and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO and Gold Surfaces," <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 125, 9129-9139 (2003).</p>
【学術関係の受賞】	<p>2002 年 SPP (The Society of Porphyrins and Phthalocyanines)-JPP (The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines) Young Investigator Award</p> <p>2004 年光化学協会賞</p> <p>2006 年日本学術振興会賞</p> <p>2006 年日本化学会学術賞</p> <p>2007 年東京テクノ・フォーラム 21 ゴールド・メダル賞</p> <p>2007 年大阪科学賞</p>

【氏名(ふりがな)】	佐藤 直樹 (さとう なおき)
【職名】	教授
【所属】	化学研究所 複合基盤化学研究系 分子集合解析研究領域
【研究室】	宇治キャンパス化学研究所本館 C-339 号室
【直通電話】	0774-38-3080
【FAX】	0774-38-3084
【電子メールアドレス】	naokis@e.kuicr.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/labos/is2/scope_J.html
【研究分野】	有機物性化学
【現在の研究課題】	有機結晶・薄膜の構造・電子構造・電子物性の相関研究
【研究内容キーワード】	有機半導体・有機薄膜・分子集合体・電子分光・界面物性・分子系構築
【最終学歴】	1976 年 3 月東京大学大学院理学系研究科化学専門課程修士課程修了
【学位】	1983 年 3 月理学博士(東京大学)
【略歴】	1976 年 4 月分子科学研究所分子集団研究系技官、1984 年 4 月熊本大学理学部助手、1987 年 4 月東京大学教養学部助教授、1992 年 5 月京都大学化学研究所教授
【在外研究歴】	1989 年 5 月-7 月スウェーデン Linköping 大学物理学科 (William R. Salaneck 教授) (Visiting Scholar)
【所属学会】	日本化学会、日本物理学会、日本分光学会、分子科学会、光化学協会
【学会活動】	日本化学会有機結晶部会長、日本化学会有機結晶ディビジョン副主査、分子科学会運営委員
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Hiroyuki Yoshida and Naoki Sato, Deposition of acrylonitrile cluster ions on solid substrates: Thin film formation by intracluster polymerization products, <i>J. Phys. Chem. B</i> 110, 4232-4239 (2006).</p> <p>2. Richard Murdey, Naoki Sato and Marcel Bouvet, Frontier electronic structures in fluorinated copper phthalocyanine thin films studied using ultraviolet and inverse photoemission spectroscopies, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> 455, 211-218 (2006).</p> <p>3. Hiroyuki Yoshida and Naoki Sato, Grazing-incidence x-ray diffraction study of pentacene thin films with the bulk phase structure, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 89, 101919 [3 pages] (2006).</p> <p>4. Hiroyuki Yoshida, Katsuhiko Inaba and Naoki Sato, X-ray diffraction reciprocal space mapping study of the thin film phase of pentacene, <i>Appl. Phys. Lett.</i> 90, 181930 [3 pages] (2007).</p> <p>5. Keiichi Katoh, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh and Naoki Sato, Synthesis of a donor molecule with metal coordination sites toward multifunctional complexes, <i>Chem. Lett.</i> 36, 1122-1123 (2007).</p>
【学術関係の受賞】	1985 年 4 月日本化学会(第 34 回)進歩賞受賞

【氏名(ふりがな)】	杉野目 道紀 (すぎのめ みちのり)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科 合成・生物化学専攻
【研究室】	桂キャンパス A4 棟 306 号室
【直通電話】	075-383-2723
【FAX】	075-383-2722
【電子メールアドレス】	suginome@sbchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/suginome-lab/
【研究分野】	有機合成化学・有機元素化学・精密高分子合成
【現在の研究課題】	有機ホウ素化合物の新合成法開拓・光学活性らせん高分子の化学
【研究内容キーワード】	遷移金属触媒, 有機ホウ素化合物, 有機ケイ素化合物, 不斉重合
【最終学歴】	1993 年 3 月京都大学大学院工学研究科合成化学専攻博士課程修了
【学位】	1993 年 3 月京都大学博士(工学)
【略歴】	1993 年 5 月京都大学工学部助手、2002 年 6 月京都大学大学院工学研究科助教授、2004 年 2 月京都大学大学院工学研究科教授
【在外研究歴】	1998 年 9 月-1999 年 8 月米国Massachusetts Institute of Technology (Gregory C. Fu 教授) (文部省在外研究員(若手))
【所属学会】	日本化学会、高分子学会、有機合成化学協会、ケイ素化学協会、American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Hiroyoshi Noguchi, Koshio Hojo, Michinori Suginome, "Boron-Masking Strategy for the Selective Synthesis of Oligoarenes via Iterative Suzuki-Miyaura Coupling," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 129, 758-759 (2007).</p> <p>2. Toshimichi Ohmura, Hiroki Taniguchi, Yoshiyuki Kondo, Michinori Suginome, "Palladium-Catalyzed Asymmetric Silaborative C–C Cleavage of <i>meso</i>-Methylenecyclopropanes," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 129, 3518–3519 (2007).</p> <p>3. Toshimichi Ohmura, Hideki Furukawa, Michinori Suginome, "Ligand-Controlled, Complementary Stereoselectivity in the Platinum-Catalyzed Intramolecular Silaboration of Alkenes," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 128, 13366-13367 (2006).</p> <p>4. Michinori Suginome, Masamichi Shirakura, Akihiko Yamamoto, "Nickel-Catalyzed Addition of Alkynylboranes to Alkynes," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 128, 14438-14439 (2006).</p> <p>5. Toshimichi Ohmura, Hiroki Taniguchi, Michinori Suginome, "Palladium-Catalyzed Asymmetric Silaboration of Allenes," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 129, 13682–13683 (2006).</p>
【学術関係の受賞】	<p>1998 年度日本化学会進歩賞</p> <p>2001 年度ケイ素化学協会奨励賞</p> <p>2005 年 Nagoya Silver Medal</p> <p>2005 年 Mukaiyama Award</p>

【氏名(ふりがな)】	吉川 研一 (よしかわ けんいち)
【職名】	教授
【所属】	理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
【研究室】	理学研究科 吉川研究室
【直通電話】	075-771-6190
【FAX】	075-771-6191
【電子メールアドレス】	yoshikaw@scphys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.chem.scphys.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	非線形科学・生命物理学
【現在の研究課題】	1) 非平衡開放系での時間的・空間的秩序の自発的生成に関する研究 2) 生命とは何か?
【研究内容キーワード】	不連続転移(一次相転移)・非平衡開放系・時空間的秩序の自己生成・自己組織化・高分子物理学
【最終学歴】	1976年5月京都大学大学院工学研究科博士課程修了
【学位】	1976年5月工学博士(京都大学)
【略歴】	1976年10月徳島大学教養部講師、1979年4月徳島大学教養部助教授、1988年4月名古屋大学教養部助教授、1990年11月名古屋大学教養部教授、1991年4月名古屋大学大学院人間情報学研究科教授、1998年4月京都大学大学院理学研究科教授(現在に至る)、1998年10月-1999年6月 Universite Louis Pasteur 客員教授、2000年4月-2002年3月東京大学大学院工学系研究科併任教授
【所属学会】	物理学会、日本化学会、生物物理学会など
【学会活動】	Vice Chair, International Conference of Biological Physics (Kyoto, 2001)、など
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, and K. Yoshikawa, "Self Running Droplet: Emergence of Regular Motion from Nonequilibrium Noise", <i>Phys. Rev. Lett.</i>, 94, 068301 (2005).</p> <p>2. M. Hase and K. Yoshikawa, "Structural transition of actin filament in a cell-sized water droplet with a phospholipid membrane", <i>J. Chem. Phys.</i>, 124, 104903 (2006).</p> <p>3. M. Hase, S.N. Watanabe, and K. Yoshikawa, "Rhythmic motion of a droplet under a dc electric field", <i>Phys. Rev. E</i>, 74, 046301 (2006).</p> <p>4. A.A. Zinchenko, F. Luckel, and K. Yoshikawa "Transcription of Giant DNA Complexed with Cationic Nanoparticles as a Simple Model of Chromatin", <i>Biophys. J.</i>, 92, 1318-1325 (2007).</p> <p>5. H. Mayama, T. Nakai, E. Takushi, K. Tsujii, and K. Yoshikawa "Marked differences in volume phase transitions between gel and single molecule in DNA", <i>J. of Chem. Phys.</i>, 127, 1 (2007).</p>
【学術関係の受賞】	日本IBM科学賞(1991)

【氏名(ふりがな)】	有賀 哲也 (あるが てつや)
【職名】	教授
【所属】	理学研究科 化学専攻
【研究室】	理学研究科 6号館 271
【FAX】	075-753-4000
【電子メールアドレス】	aruga@kuchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/hyoumen/
【研究分野】	表面物性化学
【現在の研究課題】	表面伝導電子のスピノ軌道相互作用・表面相転移
【研究内容キーワード】	表面 Peierls 転移・Rashba 効果・スピノ流
【最終学歴】	1986年3月東京大学大学院理学系研究科化学専門課程博士課程修了
【学位】	1986年3月理学博士(東京大学)
【略歴】	1986年4月東京大学理学部助手、1992年10月東京大学理学部講師、1993年7月京都大学理学部助教授、2004年2月京都大学大学院理学研究科教授
【所属学会】	日本化学会、日本物理学会、日本表面科学会、真空協会
【学会活動】	1996-1997 日本化学会近畿支部幹事、2000-2001 日本物理学会領域9世話人
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. "Transition between tetramer and monomer phases driven by vacancy configuration entropy on Bi/Ag(001)", T. Nakagawa, O. Ohgami, Y. Saito, H. Okuyama, M. Nishijima, and T. Aruga, Phys. Rev. B 75, 155409(1-7) (2007).</p> <p>2. "Adsorbed states and STM induced migration of acetylene on Cu(110)", T. Kumagai, S. Hatta, H. Okuyama and T. Aruga, J. Chem. Phys. 126, 234708 (1-6) (2007).</p> <p>3. "Surface Peierls transition on Cu(001) covered with heavier p-block metals", T. Aruga, Surf. Sci. Rep. 61, 283-302 (2006).</p> <p>4. "Order-disorder transition in the surface charge-density-wave phase of Cu(001)-c(4x4)-In", S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, and O. Sakata, Phys. Rev. B 72, 081406 (2005).</p> <p>5. "Temperature dependence of the charge-density-wave energy gap on In/Cu(001)", S. Hatta, H. Okuyama, M. Nishijima, and T. Aruga, Phys. Rev. B 71, 041401 (2005).</p>

【氏名(ふりがな)】	加藤 重樹 (かとう しげき)
【職名】	教授
【所属】	京都大学理学研究科 化学専攻
【研究室】	理学研究科
【直通電話】	075-753-4004
【FAX】	075-753-4000
【電子メールアドレス】	shigeki@kuchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/riron/index.html
【研究分野】	理論化学、化学反応理論
【現在の研究課題】	化学反応ダイナミックスについての理論的研究
【最終学歴】	1976 年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了
【学位】	1976 年工学博士(京都大学)
【略歴】	1977 年分子科学研究所理論研究系助手、1984 年名古屋大学教養部助手、1985 年名古屋大学教養部講師、1986 年東京大学教養学部助教授、1990 年京都大学理学部教授
【所属学会】	日本化学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Yamamoto, Takeshi; Kato, Shigeki., Ab initio calculation of proton-coupled electron transfer rates using the external-potential representation: A ubiquinol complex in solution., <i>Journal of Chemical Physics</i> (2007), 126(22), 224514/1-224514/15.</p> <p>2. Higashi, Masahiro; Hayashi, Shigehiko; Kato, Shigeki., Geometry optimization based on linear response free energy with quantum mechanical/molecular mechanical method: applications to Menshutkin-type and Claisen rearrangement reactions in aqueous solution., <i>Journal of Chemical Physics</i> (2007), 126(14), 144503/1-144503/10.</p> <p>3. Higashi, Masahiro; Hayashi, Shigehiko; Kato, Shigeki., Transition state determination of enzyme reaction on free energy surface: Application to chorismate mutase., <i>Chemical Physics Letters</i> (2007), 437(4-6), 293-297.</p> <p>4. Minezawa, Noriyuki; Kato, Shigeki., Efficient implementation of three-dimensional reference interaction site model self-consistent-field method: application to solvatochromic shift calculations., <i>Journal of Chemical Physics</i> (2007), 126(5), 054511/1-054511/15.</p> <p>5. Yamazaki, Shohei; Kato, Shigeki., Solvent Effect on Conical Intersections in Excited-State 9H-Adenine: Radiationless Decay Mechanism in Polar Solvent., <i>Journal of the American Chemical Society</i> (2007), 129(10), 2901-2909.</p>
【学術関係の受賞】	1992 年日本 IBM 科学賞

【氏名(ふりがな)】	田中 文彦 (たなか ふみひこ)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科 高分子化学専攻
【研究室】	桂キャンパス A3 棟 113 号室
【直通電話】	075-383-2705
【FAX】	075-383-2705
【電子メールアドレス】	ftanaka@phys.polym.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.phys.polym.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	高分子物理学、統計力学
【現在の研究課題】	高分子溶液の相転移とレオロジー
【研究内容キーワード】	高分子水溶液・テレケリック会合高分子・ゾル-ゲル転移
【最終学歴】	1976 年 3 月東京大学理学系大学院物理学専攻博士課程修了
【学位】	1976 年 3 月理学博士(東京大学)
【略歴】	1976 年 4 月東京大学理学部助手, 1981 年 4 月東京農工大学一般教育部助教授, 1994 年 4 月同教授, 1995 年 4 月同工学部教授, 1997 年 4 月京都大学工学研究科教授
【在外研究歴】	1978 年 10 月-1980 年 3 月英国 Cambridge 大学 Cavendish 研究所 (S.F.Edwards 教授) 博士研究員, 1990 年 4 月-1991 年 3 月同 (文部省在外研究員)
【所属学会】	高分子学会, 日本物理学会, 日本レオロジー学会, 日本化学会, American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Y. Okada, F. Tanaka, P. Kujawa and F. M. Winnik, <i>A Unified Model of Association-Induced LCST Phase Separation and its Application to Solutions of Telechelic PEOs and of telechelic PNIPAMs</i>, J. Chem. Phys. 125(24), (2006) 244902[1-11].</p> <p>2. Y. Okada and F. Tanaka, <i>Pressure-Controlled Thermoreversible Gelation</i>, Macromolecules 39(23), (2006) 8153-8162.</p> <p>3. F.Tanaka and T.Koga, <i>Nonaffine Transient Network Theory of Associating Polymer Solutions</i>, Macromolecules 39(17), (2006) 5913-5920.</p> <p>4. F.Tanaka, <i>Thermoreversible Gelation is a Bose-Einstein Condensation</i>, Phys. Rev. E 73, (2006) 061405[1-6].</p> <p>5. F.Tanaka, <i>Theory of Molecular Association and Thermoreversible Gelation</i>, Chap.1 in “Molecular Gels; Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks” ed. P.Terech and R.G.Weiss, Springer Verlag (2006) 1-68.</p>
【学術関係の受賞】	高分子学会賞(科学) (2001 年度)

【氏名(ふりがな)】	江原 正博 (えはら まさひろ)
【職名】	准教授
【所属】	工学研究科 合成・生物化学専攻
【研究室】	桂キャンパス A4 棟 320 号室
【直通電話】	075-383-2743
【FAX】	075-383-2741
【電子メールアドレス】	ehara@sbchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/qpc-lab/qpc.html
【研究分野】	理論化学・計算化学
【現在の研究課題】	理論精密分光、光機能分子の電子過程、軟X線の化学
【研究内容キーワード】	励起状態理論、有機EL、バイオセンサー、内殻電子過程
【最終学歴】	1993年3月京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻博士課程修了
【学位】	1993年京都大学博士(工学)
【略歴】	1995年10月京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻助手、2002年6月同助教授、2007年4月同准教授
【在外研究歴】	1994年10月-1995年9月ドイツ ハイデルベルグ大学理論化学科博士研究員(L. S. Cederbaum 教授)(JSPS 博士研究員)
【所属学会】	日本化学会、分子科学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. J. Frisch, Analytical Energy Gradient of the Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction General-R Method for Singlet to Septet Ground and Excited States, <i>J. Chem. Phys.</i> 120, 2593-2605 (2004).</p> <p>2. M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, M. Takahashi, Y. Udagawa, Theoretical Fine Spectroscopy with SAC-CI Method: Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of Furan, Pyrrole, and Thiophene, <i>J. Chem. Phys.</i> 122, 234319-1-10 (2005).</p> <p>3. M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Matsumoto, T. Hatamoto, X.-J. Liu, T. Lischke, G. Pruemper, T. Tanaka, C. Makochekanwa, M. Hoshino, H. Tanaka, J. R. Harries, Y. Tamenori, K. Ueda, Symmetry-Dependent Vibrational Excitation in N 1s Photoionization of N₂: Experiment and Theory, <i>J. Chem. Phys.</i> 124, 124311-1-8 (2006).</p> <p>4. B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, Investigation of the Electronic Spectra and Excited State Geometries of Poly-para-Phenylene Vinylene and Poly-para-Phenylene by Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction (SAC-CI) Method, <i>J. Phys. Chem. A</i> 111, 5473-5481 (2007).</p> <p>5. M. Ehara, S. Fukawa, H. Nakatsuji, D. David, E. Z. Pinkhassik, M. Apostol, J. Michl, Coupling between Substituents as a Function of Cage Structure. Synthesis and Valence Ionized States of Bridgehead Disubstituted Parent and Hexafluorinated Bicyclo[1.1.1]pentane Derivatives, C₅X₆Y₂, <i>Chemistry-An Asian Journal</i>, 2, 1007-1019 (2007).</p>

【氏名(ふりがな)】	高田 彰二 (たかだ しょうじ)
【職名】	准教授
【所属】	理学研究科 生物科学専攻 生物物理学教室
【研究室】	理学部 1号館 304号室
【直通電話】	075-753-4220
【FAX】	075-753-4222
【電子メールアドレス】	takada@biophys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://theory.biophys.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	理論生物物理学
【現在の研究課題】	生体分子の構造機能についての理論およびコンピュータシミュレーション研究
【研究内容キーワード】	タンパク質、分子モーター、分子動力学、生体分子モデリング
【最終学歴】	1991年9月総合研究大学院大学数物科学研究科機能分子科学専攻博士後期課程退学
【学位】	1994年3月総合研究大学院大学博士(理学)
【略歴】	1991年岡崎国立共同研究機構技官(分子科学研究所)、1995年日本学術振興会研究員(イリノイ大学化学科)、1998年神戸大学理学部化学科講師、2001年神戸大学理学部化学科助教授、2007年京都大学理学研究科生物科学専攻生物物理学教室准教授
【在外研究歴】	1995年5月-1998年3月米国イリノイ大学化学科(日本学術振興会研究員)
【所属学会】	日本生物物理学会、日本物理学会
【学会活動】	日本生物物理学会分野別専門委員、日本物理学会領域委員会世話人
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. What We can Learn about Protein Folding from Recent Progress in Structure Prediction, <i>Frontiers of Computational Science</i>(Springer), 149-155, 2007</p> <p>2. Tomoshi Kameda and Shoji Takada, Secondary structure templates the folding of nearby polypeptides, <i>Proceedings of the National Academy of Sciences USA</i>, 103:17765-17770, 2006</p> <p>3. Kei-ichi Okazaki, Nobuyasu Koga, Shoji Takada, Jose N Onuchic, and Peter G Wolynes, Multiple-basin energy landscapes for large amplitude conformational motions of proteins: Structure-based molecular dynamics simulations, <i>Proceedings of the National Academy of Sciences USA</i>, 103(No.32):11844-11849, 2006</p> <p>4. Nobuyasu Koga and Shoji Takada, Folding-based molecular simulations reveal mechanisms of the rotary motor F1-ATPase, <i>Proceedings of the National Academy of Sciences USA</i>, 103(No.14):5367-5372, 2006</p> <p>5. Chigusa Kobayashi and Shoji Takada, Protein grabs a ligand by extending anchor residues: Molecular simulation for Ca^{2+} binding to calmodulin loop, <i>Biophysical Journal</i>, 90:3043-3051, 2006</p>

(4) 専任教員

【氏名(ふりがな)】	石田 俊正 (いしだ としまさ)
【職名】	准教授
【所属】	福井謙一記念研究センター 総合研究部門
【研究室】	福井記念研究センター205
【直通電話】	075-711-7838
【FAX】	075-711-7838
【電子メールアドレス】	ishida@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~ishida
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	光機能分子の反応・ポテンシャル面生成法
【研究内容キーワード】	光機能分子・ポテンシャル面・非断熱遷移
【最終学歴】	1989年3月東京大学理学系大学院相関理化学専攻博士課程修了
【学位】	1989年3月理学博士(東京大学)
【略歴】	1989年4月静岡大学教養部助手、1995年4月同助教授、1995年10月同工学部助教授、2002年4月岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助教授(流動部門)、2004年4月静岡大学工学部助教授、2004年10月京都大学福井謙一記念研究センター助教授、2007年4月同准教授
【在外研究歴】	1996年4月-1997年3月米国 Northwestern 大学化学(George C. Schatz 教授)(文部省在外研究員(若手))
【所属学会】	日本化学会、日本分子化学会、日本コンピュータ化学会、American Physical Society
【主な著書、学術論文】 (5年以内)	<p>1. Shinkoh NANBU, Toshimasa ISHIDA, and Hiroki NAKAMURA, "Atomic hydrogen transmission through five-membered carbon ring by the mechanism of nonadiabatic tunneling" <i>Chem. Phys.</i> 324(2-3), 721-732(2006).</p> <p>2. Gennady V. Mil'nikov, Toshimasa Ishida, Hiroki Nakamura, "Tunneling Splitting of Energy Levels and Rotational Constants in the Vinyl Radical C_2H_3", <i>J. Phys. Chem. A.</i> 110, 5430-5435(2006).</p> <p>3. Hiroyuki Tamura, Shinko Nanbu, Toshimasa Ishida and Hiroki Nakamura, <i>Ab initio</i> nonadiabatic quantum dynamics of cyclohexadiene/hexatriene ultrafast photoisomerization, <i>J. Chem. Phys.</i> 124, 084313 (2006).</p> <p>4. Hiroyuki Tamura, Shinko Nanbu, Toshimasa Ishida and Hiroki Nakamura, Laser control of reactions of photoswitching functional molecules, <i>J. Chem. Phys.</i> 125, 034307 (2006).</p> <p>5. T. Ishida, H. Kanno and J. Aihara, Magnetic Resonance Energies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecular Ions, <i>Polish J. Chem.</i>, 81, 699-710(2007).</p>

【氏名(ふりがな)】	佐藤 徹 (さとう とおる)
【職名】	准教授
【所属】	福井謙一記念研究センター 理論研究部門
【研究室】	桂キャンパス A4 棟 203 号室
【直通電話】	075-383-2803
【FAX】	075-383-2555
【電子メールアドレス】	tsato@scl.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_10/index_J.html
【研究分野】	理論化学・物理化学
【現在の研究課題】	振電相互作用、单一分子伝導、誘電体
【研究内容キーワード】	Jahn-Teller 効果・フーレン・ナノチューブ・low-k
【最終学歴】	1997 年 3 月京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了
【学位】	1997 年 3 月京都大学博士(工学)
【略歴】	1998 年 1 月京都大学大学院工学研究科助手、2004 年 1 月同福井謙一記念研究センター助教授、2007 年 4 月同准教授
【在外研究歴】	2003 年 10 月-2004 年 9 月ベルギー王国 Leuven カトリック大学化学 (Arnout Ceulemans 教授) (文部省在外研究員(若手))
【所属学会】	日本化学会、日本物理学会、応用物理学会、フーレンナノチューブ学会、日本コンピュータ化学会
【学会活動】	日本化学会 学会賞等支部推薦委員
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Tohru Sato and Arnout Ceulemans, "Vibronic and spin-orbit coupling of a d₉ transition-metal ion encapsulated in an icosahedral cage: The (Γ₈+Γ₉)×(g+2h) Jahn-Teller problem", <i>J. Chem. Phys.</i> 126, 184501 (2007)</p> <p>2. Tohru Sato, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka, "Vibronic Coupling in Cyclopentadienyl Radical: A Method for Calculation of Vibronic Coupling Constant and Vibronic Coupling Density Analysis", <i>J. Chem. Phys.</i> 124, 024314 1-12(2006).</p> <p>3. Tohru Sato, Liviu F. Chibotaru, and Arnout Ceulemans, "The E ⊗ e dynamic Jahn-Teller problem: A new insight from the strong coupling limit", <i>J. Chem. Phys.</i> 122, 054104 1-12(2005).</p> <p>4. Ken Tokunaga, Tohru Sato, and Kazuyoshi Tanaka, "Vibronic coupling in benzene cation and anion: Vibronic coupling and frontier electron density in Jahn-Teller molecules", <i>J. Chem. Phys.</i> 124, 154303 1-10(2006).</p> <p>5. Tohru Sato, Yasutaka Kuzumoto, Ken Tokunaga, Hiroshi Imahori, and Kazuyoshi Tanaka, "Symmetry of the electronic and geometric structures of metallofullerene M@C₇₄ (M=Be, Mg, Ca, Sr, and Ba) in terms of vibronic coupling", <i>Chem. Phys. Lett.</i> 442 (2007) 47-52.</p>

(5) リサーチリーダー

【氏名(ふりがな)】	諸熊 奎治 (もろくま けいじ)
【職名】	リサーチリーダー
【所属】	福井謙一記念研究センター 福井謙一記念研究部第一
【研究室】	福井謙一記念研究センター209
【直通電話】	075-711-7843
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	morokuma@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~morokuma
【研究分野】	理論化学・計算化学
【現在の研究課題】	複雑分子系の複合分子理論によるシミュレーション
【研究内容キーワード】	複合分子理論、複雑分子系、シミュレーション、ナノ構造、酵素反応
【最終学歴】	1963年3月京都大学大学院工学研究科博士課程修了
【学位】	1963年3月工学博士(京都大学)
【略歴】	1962年4月京都大学工学部助手、1964年9月Columbia大学客員助教授、1966年9月Harvard大学博士研究員、1967年9月Rochester大学助教授、1971年9月同教授、1976年12月分子科学研究所教授、1993年1月Emory大学William H. Emerson教授、2006年9月京都大学福井謙一記念研究センター福井謙一記念研究部第一リサーチリーダー
【所属学会】	日本化学会、American Chemical Society、American Physical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>過去5年間に約120報</p> <ol style="list-style-type: none"> M. Lundberg and K. Morokuma, Protein Environment Facilitates O₂ Binding in Non-Heme Iron Enzyme. An Insight from ONIOM Calculations on Isopenicillin N Synthase (IPNS). <i>J. Phys. Chem. B</i>, 111, 9380-9389 (2007). P. Bobadova-Parvanova, Q. Wang, D. Quinonero-Santiago, K. Morokuma and D. G. Musaev, Does Dinitrogen Hydrogenation Follow via Different Mechanism on $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}]_2(\mu^2,\eta^2,\eta^2\text{-N}_2)$ and $\{\text{[PhP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{]Zr}\}_2(\mu_2,\eta^2,\eta^2\text{-N}_2)$ Complexes? A Computational Study. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 128, 11391-11403 (2006). S. Irle, G. Zheng, Z. Wang and K. Morokuma, The C₆₀ Formation Puzzle “Solved”: QM/MD Simulations Reveal the Shrinking Hot Giant Road of the Dynamic Fullerene Self-Assembly Mechanism. <i>J. Phys. Chem. B</i>, 110, 14531-14545 (2006).
【学術関係の受賞】	Alfred P. Sloan Research Fellowship, 1970-72; International Academy of Quantum Molecular Science (IAQMS) Annual Award, 1978: Bourke Lectureship, Faraday Division, Royal Society of Chemistry, U.K., 1990; 日本化学会賞, 1992; The Schrödinger Medal, The World Association of Theoretical Organic Chemists (WATOC), 1993; Listed in top 100 most cited scientists in chemistry for 2005. http://www.in-cites.com/nobel/2005-che-top100.html ; The Fukui Medal, Asian Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists, 2005; Mizushima-Raman Lectureship Award, Indian DST and Japanese JSPS, February 2008

3. 教員研究紹介

センター長

工学研究科 分子工学専攻

教授 榊 茂好

本研究室では「化学事象の本質を理解・予測するための理論化学の展開」を目的に、「新しい理論の開発から現実の化学現象や化学反応（複雑な触媒反応や有機合成反応、金属酵素反応など）に密着した理論計算」まで、様々な取り組みを行っている。それらの取り組みは「複合電子系の構造、電子状態、反応過程の理論的研究」、「大規模系の理論計算方法の開発」、「溶液、溶媒和理論の開発と応用」に大別される。

(1) **複合電子系の構造、電子状態、反応過程の理論的研究 :**

複合電子系とは、遷移金属元素や有機官能基、ヘテロ元素、典型金属などを同一系内に持つものであり、s, p 電子に加えて d 電子、超原子価、ルイス酸性などが複雑に関与して構造や反応性を決めており、基礎化学的にも応用的にも興味深い研究対象である。このような化合物や反応は有機化学反応に比べて複雑な電子構造、反応機構を持ち、理論的解明も遅れている。我々は触媒的有機合成反応や有機金属化学反応、錯体触媒反応の反応機構、反応の電子的過程の理論的解明、分子論的理を深め、反応予測と制御を達成することを目指している。最近では二酸化炭素の水素化反応、Pd によるクロスカップリング反応など、実験分野で興味深い反応の機構を解明し、制御に必要な知見を得た。

(2) **大規模系の理論計算方法の開発**

ナノサイエンスの発展と共に、100 原子を越すような大規模分子系の高精度計算も必要とされている。本研究室ではそのような大きな分子系に適用可能な高精度大規模計算法を開発し、実在する分子や反応系の高精度理論計算に挑戦している。大きな系には密度汎関数理論が広く使用されているが、金属と π 電子系との相互作用が過小評価されるなどの欠点も見出されており、大規模系へ適用可能な post-Hartree-Fock 法の開発が求められている。遷移金属錯体では配位子の置換基が大きくなり、高精度計算が困難になる例が多い。本研究室では一電子演算子により置換基の電子効果を効果的に取り込み、高精度計算を行う方法を開発し、大規模系の CCSD(T) などの高精度計算へ応用している。

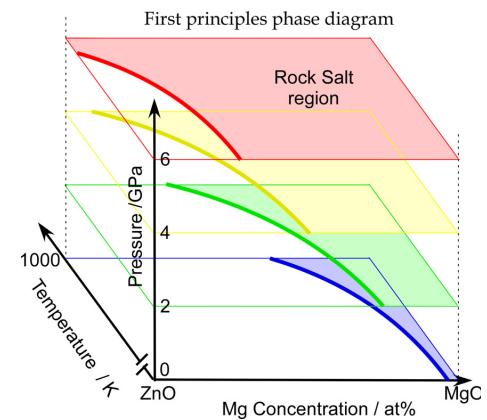
(3) **溶液、溶媒和理論の開発と応用**

多くの化学反応で溶媒和効果が大きな役割を果たしているが、従来その理論的な取り扱いは不十分であった。本研究室では、佐藤（啓）准教授が中心となって、分子性液体の新規積分方程式理論を開発するとともに、それらを電子状態理論と組み合わせた理論方法を構築し、溶媒和構造の解明や溶液内反応などへの応用を行っている。このような溶媒を考慮することで、分子の性質や反応のより正しい理解が可能になっている。最近では溶媒和構造の三次元分布を直接求められる新手法を開発し、これまで以上に精密な溶媒和構造を示すことが出来た。また、共鳴理論のように、分子軌道法の計算結果を原子価結合法の観点から解析する手法を開発した。これを溶媒和理論と組み合わせ、溶媒がイオン結合、共有結合にどう影響するか、を明らかにした。

総合研究部門 副センター長
工学研究科 材料工学専攻
教授 田中 功

(1) 第一原理統計熱力学法の開発と材料科学への応用

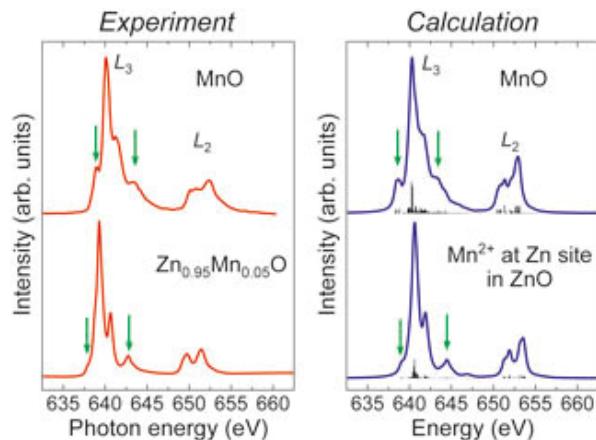
密度汎関数法に基づいたバンド計算を材料研究に応用する試みは1980年代に開始し、その後の計算機と計算技術の進歩により着実な成果を上げてきた。21世紀に入ったころから、格子振動を擬調和近似の範囲で精度よく計算できるようになり、物質の比熱や自由エネルギーのような熱力学関数が第一原理的に求められるようになってきた。また、網羅的な第一原理計算をクラスター展開法やモンテカルロ法などの統計力学手法と組み合わせることにより、固溶体や化合物の原子配列を議論することが可能となってきた。われわれは、これらの手法を第一原理統計熱力学法と呼び、計算手法の開発と、それを材料開発に応用する研究を進めている。エネルギー変換材料や半導体材料、光学材料や生体材料のように材料工学として興味ある物質を対象とし、その状態図や相転移、拡散のような基本現象にアプローチしている。



MgO-ZnO 摂2元系の岩塩型構造固溶体領域の温度および圧力依存性の第一原理計算結果。実験結果をよく再現している。

(2) XANES と ELNES のナノ材料科学への応用

X線吸収スペクトルの吸収端近傍微細構造(XANES)は、内殻軌道から非占有軌道への電子励起に起因することから、注目する材料のナノ構造を反映する。実験方法を工夫すれば、ppmオーダーの不純物や、材料の表面、界面を修飾している機能元素の局所環境を評価することができる。これと同様の情報を与える分光法に、電子顕微鏡を利用した電子エネルギー損失分光励起端近傍微細構造(ELNES)法がある。この手法は、X線を利用した実験と異なり、微細組織と対応させた状態分析ができるというユニークな特長を持つ。最先端の電子顕微鏡を用いれば、電子ビーム径0.1nmでの原子カラム毎の測定も可能である。われわれは、このXANESやELNESの計算手法を開発すると同時に、放射光や電子顕微鏡を用いた実験を行い、これらの分析法を材料科学の様々な問題に適用すべく研究を進めている。



MnO 及び Mn 添加 ZnO からの Mn $L_{2,3}$ 端 XANES および、その相対論 DFT-CI 法による理論計算結果。この比較により、ZnO 中の Mn は形式電荷 2+で、高スピン状態、4配位環境にあることがわかる。

理論研究部門 副センター長
理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
教授 太田 隆夫

(1) 非平衡系の統計物理学

熱平衡近傍での線形非平衡系についてはアインシュタインのブラウン運動に始まり、前世紀中頃には揺動散逸定理、線形応答理論の形に理論がまとめられた。一方、熱平衡から大きく離れた非平衡系の構造形成、ダイナミクスの系統的研究は1970年代に始まった。これまでに、現象を表現する方法については縮約理論などの優れた成果が得られているが、熱平衡統計力学のエントロピー最大の原理のような普遍法則は未知であり、非平衡系の観測量を第一原理的に計算する理論体系も未発達である。熱平衡近傍の揺動散逸定理を特別な場合として含み、より一般的な状況で成立する、いわゆる、揺らぎの定理が最近注目されている。これらをさらに発展させ、非平衡開放系の統計物理学の構築を目指した研究を行っている。このような問題は長い間、純学問的な見地からのみ語られてきたが、近年の材料科学や生命科学における実験的進歩は非線形非平衡系研究に質的変革が起ころうとしていることを指摘したい。生体細胞内の1分子計測や光ピッセット法で得られたデータがミクロ非平衡系のどのような情報を含んでいるのか、あるいは、ナノスケールでの非平衡構造を効率よく制御するにはどうしたらよいかなどは一見、応用的であるが、実際は非平衡系の基本問題と直結している。これらを解決するために、数理モデルの導入とその解析、実験データから背後の法則性を見抜く現象論の展開などによる研究を遂行している。

(2) 非平衡ソフトマター物理学

ソフトマターの特徴の一つは構成する(高)分子が自己集合し1~100nmのナノまたはメソスコピックな内部構造を形成することである。さらに、ソフトマターは力学的に「ソフト」な応答を示し、同時に非常にゆっくりとしたダイナミクスを発現する。すなわち、ソフトマターは小さな外場で大きな構造変化を示す非線形性と、熱平衡への緩和での著しく遅いダイナミクスを兼ね備えている。我々はこのようなソフトマターの特徴をふまえ、外場によるソフトマターの非平衡ダイナミクスの研究を行っている。メソスコピック構造からの非線形応答の計算機シミュレーションと理論解析を行い、階層性をもつ系の普遍な動的性質を明らかにするが目的である。メソ構造形成と外場との相互作用を調べることで、新しい非平衡構造を探求すると同時にその制御に対する知見を得ることができる。基礎物理学的な原理に基づいて非平衡ソフトマターの階層構造形成のメカニズムを理解することは、長期的には、分子の持つ自己組織化能力を用いて、様々なスケールの巨大な構造を自在に設計することにつながり、さらには、究極のボトムアップ手法のナノテクノロジーとなり得る。その成果は、光デバイス、有機・高分子材料、薬品、化粧品、食品などの高機能材料の設計・試作・プロセスといった産業応用に波及するであろうし、同時に、生体構造、生命現象への理解へと研究が発展拡大していくと期待できる。

総合研究部門 スーパーバイザー
工学研究科 高分子化学専攻
教授 赤木 和夫

共役ポリマーの超階層性らせん構造の制御と機能創出

これまで、液晶のもつ自発配向性や外場応答性を利用して、共役ポリマーの不斉反応場の構築や、液晶性の直接付与を展開してきた。これにより、階層性らせん構造を有するヘリカルポリアセチレンを合成することに成功した。また、電気的異方性や発光二色性をもつ液晶性共役ポリマーや、高速電場応答性を有する強誘電型液晶性共役ポリマーを開発した。

本研究では、液晶を用いた特殊反応場を構築し、階層性が制御された巨視的配向や渦巻き状などの特異な構造や形態を有する導電性・発光性・液晶性高分子を合成することを目標とする。具体的には、不斉液晶場での重合を展開・確立し、一次構造から高次構造に至るまで、らせん構造を自在に制御した超階層性らせん状共役ポリマーを合成する。外部摂動を不斉液晶場に印加することで、ポリマーのらせん形態を配向させ、誘起ソレノイド磁性などの革新的な電磁気的性質を導出する。次に、液晶性とらせん構造を併せ持つ次世代共役ポリマーを創成し、発光時での直線偏光性や円偏光性を創出する。

π 電子が鎖上に非局在化した共役高分子に新たな機能を発現させることで、次代の電子・光ポリマー材料を開発するとともに、「高分子と液晶が融合した新しい学域の創成」を目指している。

総合研究部門 スーパーバイザー
物質－細胞統合システム拠点(工学研究科 分子工学専攻)
教授 今堀 博

(1) 有機太陽電池の開発

近年、エネルギー・環境問題の観点から、太陽エネルギーの有効利用に注目が集まっています。有機太陽電池は、柔軟性、着色性、軽量性、低コストなどの長所を有していますが、現在のところ、エネルギー変換効率は十分とは言えず、さらなる向上が必要です。本研究では、合理的な分子設計・有機合成により、電極上に色素分子を望み通りに自己組織化させることで、高効率有機太陽電池の開発を目指しています。具体的には、色素増感太陽電池、バルクヘテロ接合太陽電池、両特性を有する新規有機太陽電池に関する研究を行っており、エネルギー変換効率で最高7%程度を達成しています。

(2) カーボンナノチューブの基本物性の解明と光機能化

カーボンナノチューブはナノレベルで制御された構造を持つために、バルク状態とは異なった物性を示しますが、その応用はまだ始まったばかりです。特に光機能化に関しては、カーボンナノチューブを光触媒や太陽電池などの人工光合成に利用することが考えられます。本研究では、カーボンナノチューブの有機合成を利用した可溶化や、光物性・電子移動特性の解明を行なうことで、光機能性材料としての応用の可能性を検討しています。

(3) 光機能性分子で修飾されたナノ微粒子の合成と光機能化

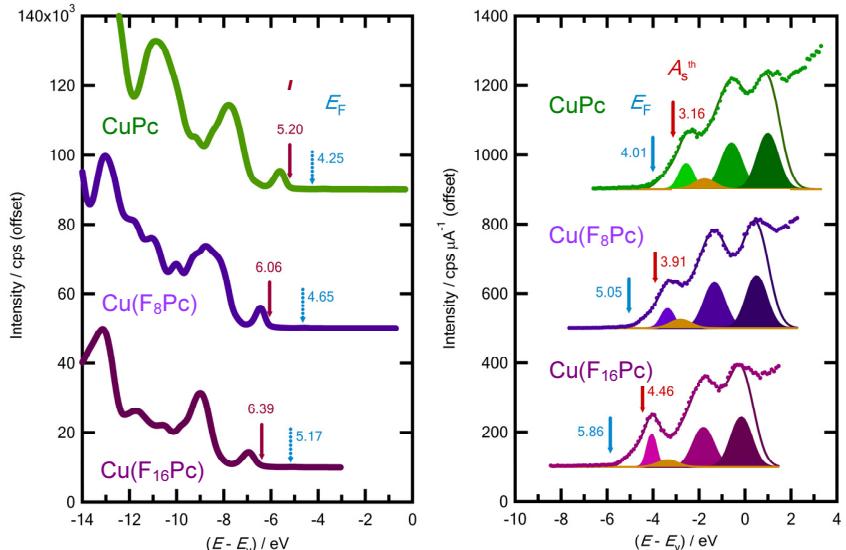
光機能性分子デバイスを構築するためには、分子のナノレベルでの3次元的な組織化が重要です。本研究では、ポルフィリンなどの光機能性分子を金属・半導体・絶縁体ナノ微粒子上に自己組織化することで、光捕集材料、光センサー、光触媒、光電池などへ応用することが目標です。光機能性分子で修飾された新規ナノ微粒子を分子設計・有機合成し、その構造と光物性を解明することで、光機能発現を目指しています。

総合研究部門 スーパーバイザー
化学研究所 複合基盤化学研究系
教授 佐藤 直樹

(1) 有機固体・薄膜とその表面・界面の電子構造解析

有機化合物、金属錯体、または高分子の、主に（蒸着）薄膜やその表面・界面の電子構造を、価電子状態は紫外光電子分光法（UPS）、空状態は逆光電子分光法（IPES）を使って観測する。これらの測定により、特に注目している有機半導体の電子物性の発現を支配するエネルギーギャップの上下の電子構造を直接的にとらえることができる。下図は、有機エレクトロニクスへの応用にも密接にかかわるフタロシアニン誘導体の薄膜について、それらのフロンティア電子構造を実測した例 [2] である。

基本的には分子の電子構造から導かれる凝集相の電子構造の形成を、分子の集合構造との相関から明らかにするとともに、基礎・応用の両面から重要な表面・界面が係わる問題にも注力しつつある。一般には弱い分子間相互作用で結合している有機固体でも、分子や集合形態によっては顕著な付加的相互作用の解明にも重きを置いている。



銅フタロシアニンとそのフッ素置換体の薄膜の価電子状態（左：紫外光電子分光法）および空状態（右：逆光電子分光法）の電子構造

(2) 新奇な電子物性を示す分子集合系の創出

注目すべき電子物性の発現が期待できる分子集合体を創り出すため、(1) の電子構造研究で得られる知見を活用し、集合形態を初めから考慮して新分子の設計を行ったり、既知の分子の集合化を制御して新しい物質を創出したりする研究も進めている。とくに、電子構造の観点から特異な結合や構造をもつ分子の設計・合成、既存分子の中からそのような特徴をもつ分子の選択を行い、それらの特異な集合構造の実現による新しい分子システムの構築を企図している。一例として、電子供与性の基と電子受容性の基を適度な非局在性をもつ結合でつなぎ、高い両性と極性をもつ分子を創り、分子内と分子間の電荷移動相互作用のバランスによる顕著な電子的特性が期待できる系の実現を目指している。

(3) 動的物性の発現を導きうる有機固相反応の探索

分子内／分子間の結合や電子構造の顕著な変化が新奇な電子物性の発現・制御に直結する分子集合系（固相反応系）を探索する。固相中のプロトンやイオンの移動に注目し、光や熱が導く互変異性や転位・付加・重合などに特徴のある有機固相反応の機構解明から着手している。

総合研究部門 スーパーバイザー
 工学研究科 合成・生物化学専攻
 教授 杉野目 道紀

(1) ホウ素・ケイ素を含んだ有機化合物の新合成手法の開発

有機ケイ素化合物や有機ホウ素化合物は、安定性と反応性を兼ね備えた優れた反応剤・合成中間体として、現代の有機化学において重要な役割を果たしている。さらに、炭素と安定な共有結合を形成する数少ない電気陽性元素であるケイ素やホウ素を含んだ有機化合物は、それら自体が新しい機能性物質や生理活性物質として機能する可能性を秘めており、それら化合物群の効率的合成法の開発が望まれている。我々は、ケイ素やホウ素を含んだ新しい有機合成反応剤の開発、有機化合物にケイ素、ホウ素や官能基を効率的に導入する新反応の開発等を通じ、従来合成が困難とされてきた新規化合物群の合成を行ってきた。以下は我々が開発した代表的な新反応群を紹介する。

- シリルホウ素化：遷移金属触媒を用いた有機不飽和化合物とシリルボランの反応

参考文献 Ohmura, Taniguchi, Kondo, Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3518 (2007).

- シアノホウ素化：遷移金属触媒を用いたアルキンへのシアノボランの付加反応

参考文献 Suginome, Yamamoto, Murakami, *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 2380 (2005).

- アルキニルホウ素化：ニッケル触媒を用いたアルキンへのアルキニルボランの付加反応

参考文献 Suginome, Shirakura, Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14438 (2006).

- 遷移金属触媒によるホウ素-塩素結合活性化を鍵とするアルキンのカルボホウ素化反応

参考文献 Yamamoto, Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15706 (2005).

- アミノボランをイミニウムイオン発生剤として用いる新しいアミノ化反応の開発

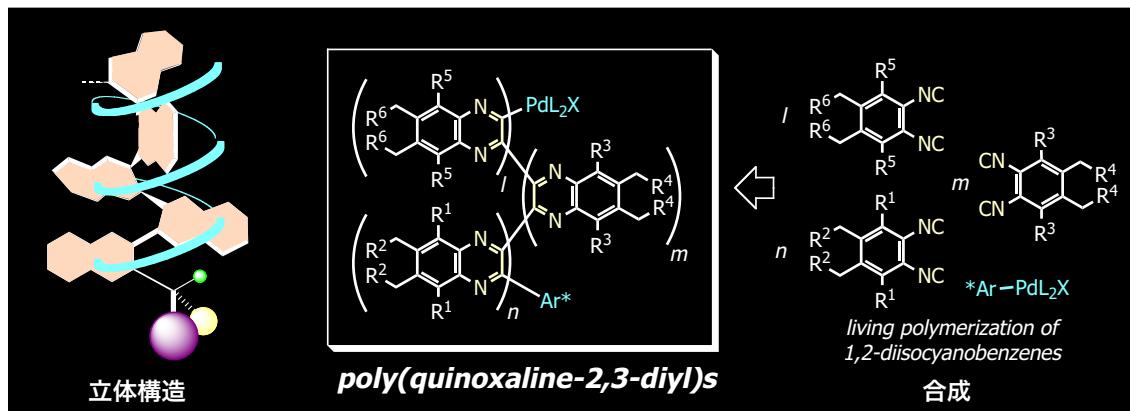
参考文献 Suginome, *Pure Appl. Chem.* **78**, 1377 (2006).

- ホウ素のマスキングを鍵とするオリゴアレーン類の繰り返しカップリング合成法の開発

参考文献 Noguchi, Hojo, Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 758-759 (2007).

(2) 立体化学を制御した新しい高分子の合成法開発

有機合成化学の21世紀のターゲットのひとつは、高分子あるいはオリゴマーの精密合成である。特に、高分子の立体構造の制御は、有機化学者にとって最も興味深い研究課題であり、高度な立体制御に基づいた新しい機能の発現が期待される。我々はその中でも、安定ならせん構造を持つ高分子に注目し、その合成法の開発に取り組んでいる。らせん構造は右巻きか左巻きのキラリティーを有しているが、それらを高選択的に作り分ける、いわゆる不斉重合反応に重点を置いている。さらに、新しい手法で合成したポリマーの光学活性らせん構造に基づいて発現する新物性にも注目している。



総合研究部門 スーパーバイザー
理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
教授 吉川 研一

(1) DNA の高次構造相転移と遺伝子活性の on/off スイッチング

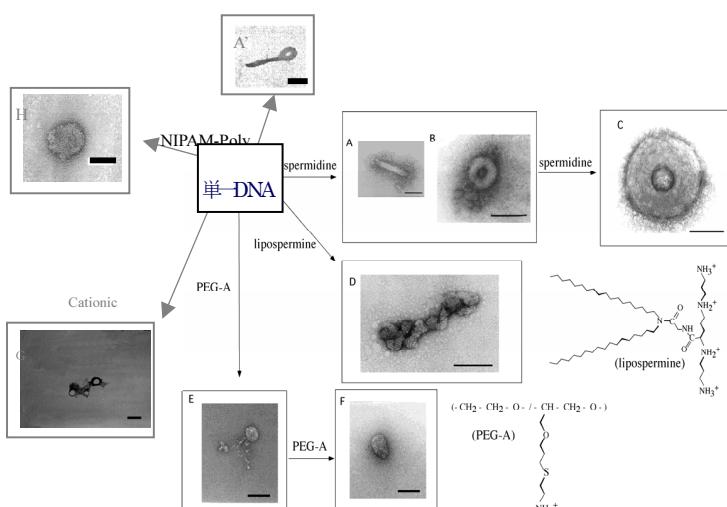
これまでに、長鎖 DNA の折り畳み転移が不連続転移であることを解明し、さらに、単一高分子レベルの構造制御の研究を進めてきた。高分子物理、統計力学に立脚した理論的研究により、持続長が大きな高分子（硬い高分子）や荷電高分子では、多様なナノ秩序構造体を自ら形成することが可能であることを実証している。さらに、DNA の折り畳み転移により、鑄型 DNA 上での RNA 合成反応（転写反応）に厳密な on/off スイッチングが起きることを、1 分子 DNA レベルで明らかにしてきている。このような研究で明らかになってきた、長鎖 DNA 特有の物性と活性は、生命現象の本質の理解にも貢献するものと期待される。さらに、DNA 分子に限らず、半剛直性(semi-flexible)の高分子鎖、一般について、折りたたみ転移は、無秩序一秩序の構造相転移を起こすことを、実験・理論両面から明らかにしてきている。

(2) 生物における時空間の自己組織化

生命の基本単位である細胞は、リン脂質 2 分子膜による閉鎖空間を固有の反応場としており、それがゆえに多様でかつ特異な機能を創り出していると考えられる。このナノメータスケールの構造は、脂質と溶液との相互作用により自発的に形成される(熱力学的安定構造)。一方、マイクロメーターのスケールでは、速度論的な効果が重要となり、時間的な経路が最終的な構造を規定している。このことを、理論的に考察することにより、吉川らは、リン脂質を用いて細胞サイズのベシクルを作製することに成功している。この細胞サイズリポソームを用いて、細胞の人工的なモデルを作り出すといった、構成論的な研究を進めている。具体的には、DNA を含む転写反応溶液をリン脂質の多層膜と接触させると、反応液を取り込んだ細胞サイズのリポソームが自発的に形成されることを見出した。さらに、RNA にとどまらずタンパク質を合成するリポソーム系を作り出すことにも成功している。

(3) 非平衡開放条件下で働く分子機械

生命現象の中で“生命らしい”特徴をもつものとして、その実空間上の運動があげられる。しかし、そのメカニズムは不明な点が多く残されている。すなわち、生物では、ATP などの化学エネルギーから運動を生み出していることは知られているが、実際にどのようにして、等温条件のもと、高いエネルギー変換効率で運動を生み出しているかは、いまだ解明されていない。生命現象は本来的に、散逸系、すなわち、非平衡開放系とみなすことができ、その条件下で分子機械は働いていると考えられる。散逸構造に関する研究の重要性は、Prigogine 教授らにより 30 年以上前から指摘されてきたが、現実の実験的研究による進展は遅々としたものであった。吉川らは、レーザーによる分子複合系の時空間構造の自己形成や、化学ポテンシャルによって駆動される液滴の秩序ある運動の実現など、非平衡条件下の散逸構造に関する研究を世界に先駆けて展開している。



上図

単一 DNA 分子が創りだす多様なナノ秩序構造体の電子顕微鏡像 (T4DNA, 166kbp, 57mm) **Bar: 100 nm**

理論研究部門 スーパーバイザー
 理学研究科 化学専攻
 教授 有賀 哲也

(1) 結晶表面におけるPeierls転移

金属カルコゲナイト、有機伝導体などの低次元金属においては電荷密度波(CDW)相転移(Peierls転移)の存在が良く知られている。単純な平均場描像によると、低次元フェルミ面のネスティングによる電子系エネルギーの減少により低温のCDW相が実現する一方、高温では電子エントロピーの寄与により金属相へと相転移する。固体表面においても、例えばW(001)表面における相転移について、CDW描像の当否を巡って1970-90年頃に精力的に研究が展開され、平均場描像とは異なる強結合CDW相転移として理解された。すなわち、強い電子格子結合のために、金属相への転移が起こるよりはるかに低温でCDWの位相揺らぎ(秩序無秩序転移)が起り、これが回折法での超構造の消失や、フォノン異常として観測される、と結論されたのである。これらの研究を通して、強結合/弱結合というCDW相転移の分類法が確立されてきた。

我々は、In/Cu(001)系で観測されるCDW相転移の機構を調べた。角度分解光電子分光(ARPES)により、CDWギャップの温度依存性を調べたところ、いわゆるBCSの式とほぼ一致する挙動が見られ、一見すると弱結合的CDW転移であるように見える。ところが、SPring-8 BL-13XUの高輝度アンジュレータを用いてX線臨界散乱の測定を行ったところ、 $T=345\text{ K}$ において2次元Isingユニバーサリティ・クラスに属する秩序-無秩序転移が起きていることがわかった。これは、この系で弱結合描像が成り立たないことを明確に示している。他方、電子系のギャップ-非ギャップ転移の低い転移温度は、強結合描像と明らかに矛盾する。つまり、弱結合/強結合という二分法が成立していない。

この系におけるCDW相関長はARPESのギャップ付近のバンド構造から $\xi_{CDW}=6\text{ nm}$ と見積られる。一方、X線臨界散乱で決定された格子相関長 ξ_l の温度依存性を見ると、400-420K付近で格子相関長がCDW相関長とほぼ同程度にまで短くなっていることがわかる。つまり、秩序無秩序転移に伴って格子相関長が短くなるとともにCDWの波束が壊れはじめ、400-420K以上では完全にCDWが破壊されてしまう(金属相に転移する)と考えることができる。この転移温度はARPESで観測されたギャップ-非ギャップ転移のそれとほぼ一致する。

これまで、強結合CDWは非常に短いCDW相関長を伴うものと仮定してきた。実際、W(001)や2H-TaSe₂ではCDW相関長が0.5nm程度であってこの仮定を満たしている。しかし、In/Cu(001)のように強結合であっても ξ_{CDW} が大きい系が存在すること、さらに、このような系では弱結合/強結合描像は成り立たず、格子エントロピーに起因してギャップ-非ギャップ転移が進むという、新しいタイプのCDW相転移が起こることが分かった。

(2) 巨大Rashba効果

表面や界面においては、反転対称性の破れのためスピンドル退が解ける($E(k,\uparrow)\neq E(k,\downarrow)$)、ただし、 $E(k,\uparrow)=E(-k,\downarrow)$)。スピンドル分裂の大きさは k に比例し、その比例定数をRashba定数と呼ぶ。自由電子的描像では、スピンドル分裂の大きさは界面垂直方向のポテンシャル勾配により決まるはずだが、実際には、原子ポテンシャルの寄与が大きく、例えばAu(111)表面の2次元自由電子的表面状態バンドでは、ポテンシャル勾配から予測されるものの数倍にスピンドル分裂が観測される。これまで最大のスピンドル分裂はBi単結晶表面で観測されている。

我々は、Ag(100)表面上にBi単原子層が吸着した系において、Bi(111)、Bi(110)などと比較して1桁近く大きなRashbaスピンドル分裂を観測した。我々と独立に、Bi/Ag(111)においてもほぼ同様の巨大分裂が報告された。伝導バンドを構成するp的な原子波動関数がBi/Ag界面によって強く影響を受け、Rashba定数の異常をもたらしていると思われる。その詳細な機構は現在のところ不明であるが、このような大きなスピンドル分裂は、スピンドル偏極電流などの実現にも繋がるものであり、研究を進めている。

理論研究部門 スーパーバイザー
理学研究科 化学専攻
教授 加藤 重樹

1 気相における化学反応ダイナミックス

気相における比較的簡単な分子の反応ダイナミックスの研究は、化学反応理論の最も基礎的な研究として位置づけられるとともに、燃焼過程や大気化学において重要な役割を果たしています。当研究室では、反応分子の電子状態はもとより原子核の運動も量子論に基づいて取り扱うことにより、反応のダイナミックスを第一原理から理解することを目指しています。化学反応には、遷移状態理論や RRKM 理論のような統計的な理論が広範に用いられていますが、それらが適用できる条件は必ずしも明らかになっていません。私たちの研究は、例えば、単分子反応を共鳴性散乱として捉え、反応が起こるエネルギー領域での分子運動の量子状態を調べることにより反応ダイナミックスに新たな知見をもたらそうとするもので、化学反応ダイナミックスの理論の進展に基礎的な情報を与えるものと位置づけることができます。また、励起状態における化学反応には複数のポテンシャル面間の遷移を伴うものも多くありますが、このような反応を理解するため、非断熱遷移を引き起こすスピントル波相互作用や振電相互作用の行列要素の計算法を開発し、量子力学的方法と組み合わせることにより速度過程の第一原理からの理論的取り扱いを行ってきました。従来の近似的な理論では、説明することができなかつた多原子分子の無輻射遷移速度の理論計算などに適用し、成功を収めています。現在では、分子とレーザー場との相互作用により引き起こされる反応のダイナミックスの研究を行っています。

2 溶液及びタンパク質中における化学反応のダイナミックス

溶液内における化学反応は事実上無限個の溶媒分子が関与する複雑な過程で、反応のポテンシャル面を求めるこども極めて難しい課題であると云われてきました。当研究室では、分子の電子状態理論と分子性液体の統計力学理論である積分方程式理論を組み合わせた RISM-SCF 法を提案し、溶液内反応の自由エネルギー面の理論計算を行ってきました。この方法は、従来の溶媒を誘電連続体とみなす方法に比べて、溶媒分子の微視的な性質を反映させることができるモデルとして注目を浴びています。現在では、電子相関の効果を考慮する摂動法への拡張にも成功しました。また、溶媒和構造の三次元空間分布を与えることができる 3D-RISM 法を用いた手法を開発し、溶液中におけるリュードベリ励起状態への遷移を適切に記述することに成功しました。更に、線形応答自由エネルギーの導入により、溶媒揺らぎに対する非平衡状態への拡張が可能となりました。現在では、核酸分子などの励起状態緩和過程や、プロトン-電子移動反応における溶媒の熱揺らぎの効果の研究を行っています。

分子力学法などの計算機シミュレーションの方法は、溶液内の化学反応のダイナミックスを研究する有力な手段として発展してきました。当研究室では、電子状態理論を用いて分子力学計算のための理論モデルの精密化に取り組んできました。溶液内での反応分子の電荷分布は、周りの溶媒分子の熱揺らぎにより変化を被ることが考えられます。私たちは、溶媒分子の揺らぎに対する溶質分子の電荷分布の応答を記述するモデルを分子軌道理論に基づいて定式化し、そのモデルを用いた分子力学計算により光化学反応の中間体ラジカルの拡散係数の異常性や振動緩和の新しい機構の解明に成功を収めました。更に、この手法を分子分極が重要となる溶液やタンパク質の赤外・ラマンスペクトル計算に適用しています。また、溶液中の Ni イオンの電子状態を適切に記述できるモデルハミルトニアンの開発を行い、その無輻射遷移過程のダイナミックスを量子-古典混合シミュレーションにより明らかにしました。更に、上記の線形応答自由エネルギーの概念を分子力学計算と量子化学-分子力場ハイブリッド法に適用することにより、タンパク質中の酵素反応の自由エネルギー反応経路の計算を可能にする手法を開発し、コリスマート異性化酵素における触媒活性の分子機構を明らかにしました。

理論研究部門 スーパーバイザー
 工学研究科 高分子化学専攻
 教授 田中 文彦

(1) 高分子系のゾル-ゲル転移

高分子溶液（融液）のゾル-ゲル転移現象を分子間相互作用の理論解析に基づいて解明し制御する研究を行っている。疎水化された水溶性高分子、水素結合性高分子、可逆反応性の高分子のゲル化現象を典型3タイプの研究対象とし、1) ゲル化温度 T_g やゲル化濃度 c_g が官能基の数、鎖上配置、結合強度にどのように依存するかについて統計熱力学を基礎にした理論解析を行い、その予測を実験的に検証する方法を考案する。2) ゲル化点で弾性率がどのような鋭さで立ち上がるかを、複素弾性率（弾性的に有効な鎖の数）の理論計算で予測する。3) 任意の初期条件からゲル化点に到達するまでの時間、ゲルの融解に要する時間を分子ダイナミックスの視点から研究を行い、架橋反応経路や反応速度を温度や蒸気圧でコントロールする分子機構の研究を行っている。

(2) 疎水化水溶性高分子（会合高分子）の相転移とレオロジー

水溶性の感熱高分子であるポリイソプロピルアクリラミド(PNIPAM)は、コイル・グロビュール転移点が生理温度に近いため医学や薬学に広く応用されている。PNIPAMの感熱性の物理的原因は永く謎であったが、我々は最近 PNIPAM のシャープな転移が水和の協同性（水分子の高分子への水素結合が連鎖状に形成される現象）に由来することを指摘し、高分子の協同水和の理論モデル化を行って特異なLCST現象を説明するのに成功した。また、PNIPAMの両末端をアルキル鎖($-C_{18}H_{37}$)で疎水化したテレケリック PNIPAM の会合構造（花型ミセルの形成、暈点曲線、高温で現れるメソグロビュール(100nm程度の巨大会合体)）の光および中性子散乱実験、凝縮温度のDSC測定、蛍光測定の解析と理論モデルの構築を行っている。準濃厚領域では末端鎖の疎水凝集によるミセルで架橋されたネットワーク構造が形成され、ゾル-ゲル転移現象と高温相分離(LCST)型のマクロ相分離現象が観測される。末端鎖の組替え可能な高分子ネットワークのレオロジー的性質に関しては、「組換え網目理論」を用いて流動・緩和現象の解析や非線形粘弾性のシックニング現象の研究を行い、水溶性高分子の新展開を試みている。

(3) 高分子系における水素結合の生成機構

高分子溶液系において水素結合の連鎖性を制御することにより、新規な架橋構造をもつ熱可逆性ゲルの設計原理を理論的に探索している。連鎖性水素結合とは、高分子鎖上で相隣る水素結合ボンドが強い相関をもって形成される結果生じるジッパー状の水素結合集団のことであり、高分子系特有の非線型増幅作用（ドミノ効果）の主たる原因となるものである。重要な例は、2重鎖ヘリックスによる架橋（バイオポリマーのゲル）、はしご型水素結合（高分子コンプレックス PEO+PAA）、連鎖性水和（PNIPAM水溶液のLCST）、低分子ゲル化剤、微結晶性架橋ゲル（PVA、セルロース誘導体のゲル）などである。連鎖性の強度は協同性パラメータで表現することができ、非線型増幅によるマジョリティ効果や相転移の鋭さを推定するために重要であることが判明した。

理論研究部門 スーパーバイザー
 工学研究科 合成・生物化学専攻
 准教授 江原 正博

(1) 高精度励起状態理論の開発と理論精密分光への展開

分子の励起状態には複雑な電子構造の状態が多数存在する。励起状態の化学ではこれらの状態を精密に記述することが重要であるが、多電子励起型の状態を高精度で記述する有用な理論は確立していなかった。電子状態を高精度で記述し、複雑な多電子励起型の状態に対しても精密で効率的な方法であるGeneral-R法を開発し、理論スペクトロスコピーに応用した。本理論は実験を高精度に再現し、分解能を超えた詳細を明らかにすることに成功した。さらにGeneral-R法に基づいて分子構造を求める解析的エネルギー勾配法を開発し、複雑な励起状態の構造緩和や発光過程の精密な研究を可能にした。この方法によって無機分子や有機 π 共役分子の多電子励起状態における分子構造や分光定数の研究を行った。

(2) 光機能分子の電子過程：有機EL・バイオセンサー

高分子系有機EL材料は分子が巨大であり、理論研究ではTDDFT法や半経験的な方法が主流であるが、これらの方法では光物性の精密な理論予測は困難である。励起状態の精密な理論であるSAC-CI法によって有機EL分子の光物性の精密な理論研究を行った。図1にポリフェニレンビニレン(PPVn)の発光エネルギーの π 共役系の鎖長依存性を示す。SAC-CI法は実験スペクトルを精密に再現し、TDDFT等では再現できない励起エネルギーの鎖長依存性を極めて精密に評価した。さらに青色発光素子の研究では統計性を考慮することによって初めて電子スペクトルの形状を精密に再現できることを示した(図2)。また、バイオセンサーの研究では、光誘起電子移動のエネルギー論を励起分子の構造変化と溶媒効果に基づいて定量的に明らかにした(図3)。これらの研究によって、高精度理論による光機能分子の光物性の解析と分子設計が可能であることを示した。

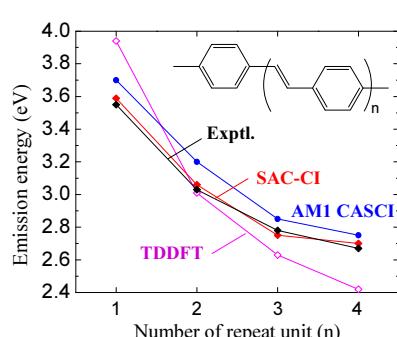


図1. 有機EL分子PPVの発光エネルギー：理論と実験

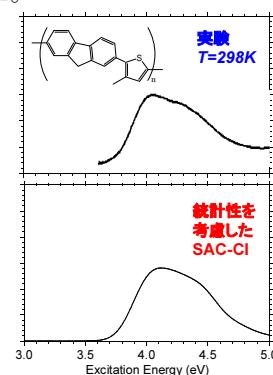


図2. 青色発光素子の統計性を考慮した理論スペクトルと実験

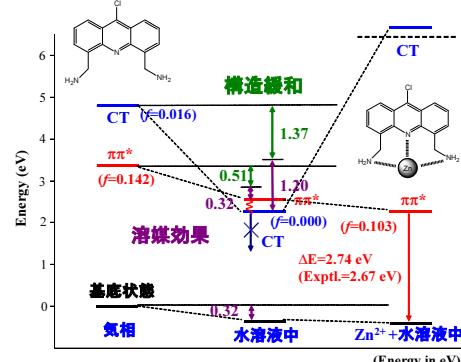
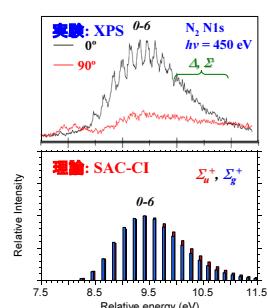


図3. バイオセンサー、蛍光プローブ分子の光誘起電子移動過程のエネルギー図

(3) 軟X線の化学：内殻電子過程

軟X線を用いた分光法は、分子の電子構造や固体表面の解析に有用であるが、理論的には軌道緩和と電子相関を記述する必要があり、精密な理論研究は必ずしも容易ではない。内殻電子過程を精密に記述する電子状態理論の開発を行い、SPring8で最先端の研究を展開している実験グループと共同研究することによって、この分野で注目される現象—多電子過程の構造変化、特異的valence-Rydberg混合、g-u分裂等について研究した。特に、N₂-N1s内殻イオン化状態の研究では多電子過程の振動構造を理論的に予測し、その後超高分解能の実験によってこの予測が実証された(図4)。

図4. N₂, N1s内殻イオン化多電子過程の振動スペクトル

理論研究部門 スーパーバイザー
理学研究科 生物科学専攻
准教授 高田 彰二

(1) 蛋白質のフォールディング理論と立体構造予測

広い意味での蛋白質フォールディング問題にさまざまな角度から取り組んでいます。とくに、「ランダムコイルとして合成される蛋白質がいかにして自発的に、それぞれ独自の3次元構造にフォールディングできるのか」というフォールディング機構の研究、および、「アミノ酸配列が与えられたときに、その蛋白質がとる3次元天然構造が、計算機によって予測できるのか」という立体構造予測問題が主要な課題です。

フォールディング機構の研究では、エネルギー地形の統計理論に基づく、粗視化モデルによる分子シミュレーションから、フォールディング反応の遷移状態アンサンブルの特徴や、フォールディング速度のスケーリング則などを明らかにしました。

立体構造予測研究では、物理化学に基づく経験的エネルギー関数を自作し、それにに基づく経験的モンテカルロシミュレーションによって、構造予測を行う方法を開発しています。2年に一度世界規模で行われる構造予測のコンテストにおいて、2004年、06年に世界トップレベルの成績を収めています。

(2) 分子シミュレーションによる生体分子機械作動原理の研究

フォールディング研究で威力を発揮した粗視化分子モデルを拡張し、それを利用して、分子モーターなどの巨大な生体分子機械の作動原理のシミュレーション研究を行っています。生体分子モーターは、ATPの加水分解によって開放されるわずか12kcal/mol程度の自由エネルギーを利用して、力学的な仕事を取り出すことが出来ます。熱搖らぎとほとんど同程度のエネルギー源からいかにして、効率よく、力学的な運動を取り出せるのか、という問は原理探求として興味深いだけでなく、新しい人工機械の設計原理のためにも重要です。

回転分子モーターF1-ATPaseでは、粗視化分子モデルによって、実験とつじつまの合う回転運動を再現し、さらに、それから化学力学共役機構について新しい提案を行いました。また、歩く分子モーターであるミオシンVでは、シミュレーション研究から、ブラウン運動の利用の仕方、歩幅を決める機構などを見出しました。

そのほか、AAA+ATPase、シャペロニンなどさまざまな分子モーターの作動原理を横断的に研究し、生体分子機械の作動原理を追求しています。

総合研究部門 専任教員
准教授 石田 俊正

(1) ポテンシャル面の効率的生成

原子核の動力学を扱うのに、従来は、*ab initio* 計算を行ってあらかじめポテンシャル面を決定するというアプローチが多かったが、このポテンシャル面の決定には多くの場合、大局的な解析関数が用いられ、複雑な関数型や豊富な経験が必要とされた。近年は、そのポテンシャルフィットを避けるため、*ab initio* 動力学が多く行われるようになってきた。しかしながら、反応動力学を正確に記述しようとするならば精度の高い *ab initio* 計算結果が必要であり、古典動力学で満足するとしても統計的に有意なトラジェクトリ数を確保するのは依然として困難である。

そこでわれわれは局所内挿法に着目し、*ab initio* 法において導関数を求めなくてすむポテンシャル面表現法として IMLS/Shepard 法を提案し、応用を行っている[1-3]。本方法では、Collins らによる修正 Shepard 内挿法[4]と IMLS(内挿移動最小二乗)法とを組み合わせている。なお、Shepard 法は 0 次の IMLS 法に対応している。*ab initio* 計算において導関数を求めなくてよいので、精度の高い最先端の方法論と組み合わせて用いることが可能である。さらに、反応動力学に関与しない高エネルギー領域のサンプリングを排除できること、原子核の置換による対称性が簡単に考慮できること、精度が足りないと考えられる場合は、内挿点の追加によるポテンシャル面の精度の向上が容易なこと、当てはめに要する関数のパラメータ数が実質的に一つであることなどが利点としてあげられる。

(2) 光スイッチ機能分子の反応制御

ジアリールエテンのように、光照射により可逆的に構造が変化する分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、光記録、スイッチなどとしての利用が可能である。ジアリールエテンは光照射によって開環・閉環反応を起こすことが知られており、光スイッチとして利用するために光異性化の反応収率の制御に关心が集まっている。このような過程では、ポテンシャルエネルギー曲面間の交差による非断熱遷移が重要な役割をしていることが多い。ジアリールエテンの反応中心と類似の光化学的特性を持つシクロヘキサジエン(CHD、閉環)–ヘキサトリエン(HT、開環)系における反応制御を2次元波束動力学により調べた。図1に座標系を、図2にS1上の波束の運動を模式的に示した。ポテンシャルの決定には CASSCF/MRCI 計算を用いている。5員環構造の円錐交差がCHD, HT の生成に重要な役割を果たすことがわかった。

さらに、非断熱遷移を制御することによって、機能の効率を高めることが可能となる。二次チャーピングルスおよびある方向への運動量付加により、ジアリールエテンの反応中心と類似の光化学的特性を持つシクロヘキサジエン(CHD、閉環)–ヘキサトリエン(HT、開環)系における反応制御を波束動力学により調べた。その結果、(1) 二次チャーピングルスを用いると、初期光励起およびポンプ–ダンプ過程において効率よく遷移を起こして閉環型のHTを多く生成可能のこと、(2) 閉環型のCHDの五員環への変形方向に大きな運動量を与えると、開環型のHTへの遷移を促進することができることを示した。

(3) 多環芳香族陽イオンを介する、星間空間における水素分子生成反応の理論的解析

星間空間で、水素原子から水素分子が生成する反応については、氷の表面が介在するなどの仮説が提案されているが、不明な点も多い。本研究では、星間空間に存在が期待される多環芳香族陽イオンを触媒とする水素分子生成サイクル反応を考え、水素分子生成の可能性を探り、環内炭素原子が介在する場合などに障壁のない反応サイクルが存在することを理論的に見いだした。

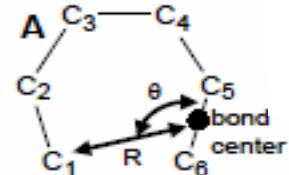


図1 用いた座標系 R , θ

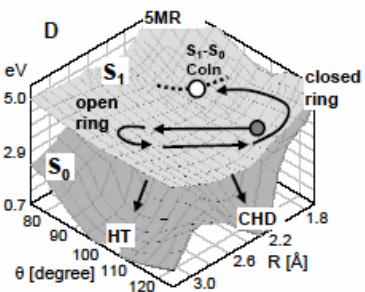


図2 反応制御のないときの S_1 上での波束の運動

理論研究部門 専任教員
准教授 佐藤 徹

(1) Jahn-Teller効果の基礎に関する研究

電子状態に縮退がない場合、Born-Oppenheimer近似はよい近似であるが、縮退が有る場合、Born-Oppenheimer近似は破綻する。電子状態が2重に縮退している場合、電子状態は2重縮退している振動モードと相互作用し、分子構造の対称性を低下させ縮退を解消させる。これをE x e Jahn-Teller効果という。このような系において核振動の運動エネルギーを無視することなく取り扱う基礎方程式がE x e 動的Jahn-Teller方程式であるが、1957年にLonguet-Higginsらにより数値解が与えられて以来、現在まで一般的な相互作用定数に対する厳密解は得られていない(特定の有理数の相互作用定数に対する解はJuddにより得られている)。近似解析解については、これまで強結合極限においても得られていなかったが、最近、われわれは原点での漸近挙動を正しく取り扱うことにより、強結合極限における解析解を得ることに成功した。

(2) 単一分子伝導における非弾性電流に関する研究

一般に電子が单一分子中を流れるとき、電子は分子振動と相互作用し、非弾性散乱を受けると考えられる。分子ワイヤーにおいては、この非弾性散乱によって電気伝導度が低下し、ジュール熱が発生する。したがって、分子デバイスを設計する際、非弾性散乱の影響を考慮する必要がある。一方で、振動励起による非弾性電流の発生は、单分子をスイッチングデバイスとして利用できる可能性を示している。

近年、Ho らによって Inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) を用いた測定技術が確立され、電極表面に吸着した单分子を流れる非弾性電流を直接観測できるようになった。以来、様々な分子について非弾性電流の測定が行われ、特に π 共役系では C=C 伸縮振動が鋭いピークを示すことが知られている。非弾性電流は分子の固有振動を反映しており、IETS は電極表面に吸着した分子の同定に役立つと考えられている。また、IETS は電子輸送におけるエネルギーの散逸過程を直接観測していることから、ナノサイエンスの立場からも注目されている。

本研究では電極を金電極、分子ワイヤーをチオフェンジチオールとして、振電相互作用定数を第一原理から計算した。さらに、その結果を電子輸送理論を記述できる非平衡グリーン函数理論と組み合わせることで非弾性電流を計算し、振電相互作用の電気伝導に対する影響を考察した。

他に以下のようなテーマで研究を行っている。

- (3) 振電相互作用定数の評価に関する研究
- (4) 新炭素材料の電子物性ならびに光物性に関する研究
- (5) 低誘電率材料の分子設計に関する研究

Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 福井謙一記念研究部第一
 Research Leader Keiji MOROKUMA リサーチリーダー 諸熊 奎治

The central theme of research of our group is “simulation of complex systems with hybrid molecular theories” with a special emphasis on theories of chemical reactions. Chemical reactions occur for small molecules as well as complex systems and in excited states as well as in the ground state. They occur in gas phase, in solution as well as in protein environments. We have been studying a wide variety of chemical reactions.

(1) Elementary reactions of small gas phase molecules. We study chemical reactions of small molecules in gas phase initiated by electronic excitation or reactions of ions with molecules. These reactions typically cascade through many potential energy surfaces through conical intersections and seam of crossings.

(2) Formation and Growth of Carbon Nanostructures and Properties and Reactivities of Nanostructures. Despite all the activities concerning fullerenes and carbon nanotubes the mechanism of formation from small carbon clusters is not known. Many hypothetical models have been proposed, but none of them has any solid foundation. Moreover, these mechanisms rely on a principle by which the highly symmetric fullerene cage is built from smaller units in a systematic, step-wise way. The violent conditions of fullerene and carbon nanotube formation make such an organized approach very implausible. Hot carbon vapor is a system far from thermodynamic equilibrium, and such systems may give rise to auto-catalysis and self-assembly processes associated with irreversible processes. Therefore molecular dynamics (MD) approach has to be used in which many pathways are explored by trajectories, and trajectories have to be run a long time (>100 ps). The reactivity of sp^2 -carbon is controlled by π -conjugation, and this necessitates quantum mechanics (QM). It turned out that DFT, a typical QM method, is about 10^6 more expensive and cannot be used for simulation of >100 ps. We have been extensively using an approximate method called the density functional tight-binding (DFTB) method for long-time dynamics for the formation of fullerenes and metallofullerenes and the growth of carbon nanotubes.

(3) Structure and Reactions of Metalloenzymes and Effects of Protein Environment. Understanding of the mechanism of enzymatic reaction, chemical reaction inside protein, is the largest challenge of theoretical/computational studies of mechanisms of chemical reactions. Enzyme is a large complex collection of amino acid residues with some metals, ligands and water and other molecules, and theoretical approaches require a substantial approximation. We are working on such studies in three different levels of approach. i). Active site only model. ii). Protein model with geometry optimization. iii). Statistical average of protein motion/conformations and free energy calculation.

(4) Development of Theoretical/Computational Methods. Computational challenges typically requires developments of new methods and computer codes, and we continuously are involved in such developments. The emphasis of our developments is mainly concerned with complex systems, in particular, a variety of new features in the ONIOM method.

II 博士研究員

1. 博士研究員組織

(平成19年3月31日現在)

職	氏名
福井謙一記念 研究部第一	福井センターフェロー
	Marcus Lundberg
	福井センターフェロー
	Lung Wa Chung
	福井センターフェロー
	Biswajit Saha
	(JST)フェロー
	河津 劼
	(JST)フェロー
	太田 靖人
	福井センターフェロー
	印出井 努
	福井センターフェロー
	柳尾 朋洋
	福井センターフェロー
	田代 基慶
	福井センターフェロー
	Mikhail Brik

2. 博士研究員プロフィール

【氏名(ふりがな)】	Marcus Lundberg (まーかす るんどべるぐ)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Kenichi Memorial Research Group 1, Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 212
【直通電話】	075-711-7647
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	lundberg@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~lundberg/
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Multi-scale methods for biological reactions
【研究内容キーワード】	Oxygen activation, reaction mechanisms, QM/MM, ONIOM method
【学歴】	Feb 1998, Master of Science, Royal Institute of Technology, Sweden May 2005, Doctor of Philosophy, Stockholm University, Sweden
【学位】	Doctor of Philosophy, Stockholm University
【略歴】	April 1998 – April 2000. Development Engineer, Ericsson Mobile Communications AB, Sweden.
【所属学会】	American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. M. Lundberg and P.E.M. Siegbahn, Theoretical Investigations of Structure and Mechanism of the Oxygen-evolving Complex in PSII, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 20, 2004, 4772-4780.</p> <p>2. M. Lundberg and P.E.M. Siegbahn, Quantifying the Effects of the Self-interaction Error in DFT - When do the Delocalized States Appear?, <i>J. Chem. Phys.</i> 122, 2005, 224103-(1-9).</p> <p>3. Guishan Zheng, Henryk Witek, Petia Bobadova-Parvanova, Stephan Irle, Djamaladdin G. Musaev, Rajeev Prabhakar, Keiji Morokuma, Marcus Lundberg, Marcus Elstner, Christof Köhler and Thomas Frauenheim, Parameter Calibration of Transition-Metal Elements for the Spin-Polarized Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (DFTB) Method: Sc, Ti, Fe, Co, and Ni, <i>J. Chem. Theor. Comp.</i> 3, 2007, 1349-1367.</p> <p>4. Marcus Lundberg and Keiji Morokuma, Protein Environment Facilitates O₂ Binding in Non-Heme Iron Enzyme. An Insight from ONIOM Calculations on Isopenicillin N Synthase (IPNS), <i>J. Phys. Chem. B</i> 111, 2007, 9380-9389.</p> <p>5. Marcus Lundberg and Keiji Morokuma, The ONIOM Method and its Applications to Enzymatic Reactions, In <i>Multi-scale Quantum Models for Biocatalysis: Modern Techniques and Applications</i>, Eds. T.-S. Lee and D. M. York, Springer Verlag, Submitted.</p>
【学術関係の受賞など】	2005 Stockholm University Arrhenius Award

【氏名(ふりがな)】	Lung Wa Chung (るん わ ちゅん)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Kenichi Memorial Research Group 1, Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 212
【直通電話】	075-711-7631
【電子メールアドレス】	chung@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Reaction Mechanism of Enzymatic Reactions
【研究内容キーワード】	Metalloenzymes, Oxygenase, Bioluminescence
【最終学歴】	August 2000, B. Sc. in Chemistry (1st Hon.), The Hong Kong University of Science & Technology. August 2003, M. Phil. in Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology. August 2006, Ph.D. in Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology.
【学位】	Ph.D. in Chemistry from The Hong Kong University of Science & Technology
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. Zhang, X.-H.; Chung, L. W.; Lin, Z.; Wu, Y.-D. "A DFT Study on the Mechanism of Hydrosilylation of Unsaturated Compounds with Neutral Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complex", <i>J. Org. Chem.</i> 2007, ASAP.</p> <p>2. Wu, Y.-D.; Chung, L. W.; Zhang, X.-H. "Hydrosilylation Reactions Discovered in the Last Decade: Combined Experimental and Computational Studies on the New Mechanisms," In: "Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis" (invited contribution,), 2007, pp285-316</p> <p>3. Chung, L. W.; Lee, H. G.; Lin, Z.; Wu, Y.-D. "A Computational Study on the Reaction Mechanism of Hydrosilylation of Carbonyls Catalyzed by High-Valent Rhenium(V)-Dioxo Complexes" <i>J. Org. Chem.</i> 2006, 71, 6000.</p> <p>4. Chung, L. W.; Chan, T. H.; Wu, Y.-D. "Theoretical study of the intrinsic reactivities of various allylmetals toward carbonyls and water" <i>Organometallics</i>, 2005, 24, 1598.</p> <p>5. Chung, L. W.; Wu, Y.-D.; Trost, B. M.; Ball, Z. T. "A theoretical study on the mechanism, regiochemistry, and stereochemistry of hydrosilylation catalyzed by cationic ruthenium complexes" <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2003, 125, 11578.</p>

【氏名(ふりがな)】	Biswajit Saha (びすわじと さは)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Kenichi Memorial Research Group 1, Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 203
【直通電話】	075-711-7834
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	saha@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~saha
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Molecular dynamics simulations and electronic structure calculations of nano-materials
【研究内容キーワード】	Fullerene, nano-tube, metallofullerene, polycyclic aromatic hydrocarbon, DFTB
【学歴】	November 1998, Master of Science, Calcutta University, India December 2003, Doctor of Science, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur University, India
【学位】	Doctor of Science from Indian Association for the Cultivation of Science (IACS), Jadavpur University, India
【略歴】	December 2003, Postdoctoral research fellow, University of Kassel, Germany September 2004, JSPS postdoctoral research fellow, Kyoto University, Japan
【所属学会】	Life member, Indian Association for the Cultivation of Science, India
【学会活動】	Reviewer, the Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, "Investigation of electronic spectra and Excited-state geometries of poly-para-phenylene vinylene (PPV) and poly-para-phenylene by symmetry adapted configuration-interaction (SAC-CI) method" <i>J. Phys. Chem. A</i> 111, 5473, (2007).</p> <p>2. B. Saha, R. Fukuda, H. Nakatsuji, P. K. Mukherjee, "Spectroscopy of sodium atom in liquid helium cluster: symmetry adapted configuration-interaction (SAC-CI) study" <i>Theor. Chem. Acc.</i> 118, 437 (2007).</p> <p>3. B. Saha, S. Fritzsch, "Influence of dense plasma on the low lying transitions in Be-like ions: relativistic multiconfiguration Dirac-Fock calculation" <i>J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.</i> 40, 259 (2007).</p> <p>4. B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, "Singly and doubly excited states of butadiene, acrolein and glyoxal: geometries and electronic spectra" <i>J. Chem. Phys.</i> 124, 014316 (2006).</p> <p>5. B. Saha, S. Fritzsch, "Be I isoelectronic ions embedded in hot plasma" <i>Phys. Rev. E</i> 73, 036405 (2006).</p>
【学術関係の受賞など】	JSPS postdoctoral Research Fellowship 2004-2006 Research fellowship, IACS, India 1999-2003 National scholarship, Indian Government, 1990-1995

【氏名(ふりがな)】	河津 効 (かわつ つとむ)
【職名】	JST フェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター 福井謙一記念研究部第一
【研究室】	212 号室
【直通電話】	075-711-7631
【電子メールアドレス】	tkawatsu@fukui.mbox.media.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	生物物理理論、蛋白質科学、有機電子移動
【現在の研究課題】	蛋白質自由エネルギー計算
【研究内容キーワード】	酵素反応、自由エネルギー、反応経路、分子動力学シミュレーション
【学歴】	1999 年 3 月 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻博士前期課程修了 2002 年 2 月 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻博士後期課程修了
【学位】	2002 年 2 月 名古屋大学博士(理学)
【略歴】	2002 年 3 月 Postdoctoral fellow, Department of Chemistry, Duke University 2005 年 9 月 Postdoctoral fellow, Department of Chemistry & Biochemistry, Georgia Institute of Technology 2006 年 11 月 JST フェロー、京都大学福井謙一記念研究センター
【所属学会】	日本生物物理学会、American Physical Society、日本蛋白質科学会、American Biophysical Society
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. T. Kawatsu, D. N. Beratan, T. Kakitani, Conformationally averaged score functions for electronic propagation in proteins, <i>J. Phys. Chem. B</i>, 110, 5747(2006).</p> <p>2. T. Kawatsu, D. N. Beratan, Electron transfer between cofactors in protein domains linked by flexible tether, <i>Chem. Phys.</i> 326, 259(2006).</p> <p>3. S. S. Skourtis, I. A. Beratan, T. Kawatsu, D. N. Beratan, Protein dynamics and electron transfer: electronic decoherence and non-Condon effects. <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i>, 102, 3552(2005).</p> <p>4. T. Kawatsu, T. Kakitani, T. Yamato, Destructive interference in the electron tunneling through protein media, <i>J. Phys. Chem. B</i>, 106, 11356(2002).</p> <p>5. T. Kawatsu, T. Kakitani, T. Yamato, Anomaly of tunneling matrix element in long-range electron transfer, <i>J. Phys. Chem. B</i>, 106, 5068(2002).</p>

【氏名(ふりがな)】	太田 靖人 (おおた やすひと)
【職名】	JST フェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター 福井謙一記念研究部第一
【研究室】	203 号室
【直通電話】	075-711-7831
【FAX】	075-711-7838
【電子メールアドレス】	ota@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	単層カーボンナノチューブ成長シミュレーション
【研究内容キーワード】	カーボンナノチューブ、タイトバインディング MD、遷移金属
【最終学歴】	2001 年 3 月金沢大学大学院自然科学研究科数理情報科学専攻博士後期課程修了
【学位】	2001 年 3 月金沢大学博士(理学)
【略歴】	2002 年 2 月産業技術総合研究所関西センター 研究員、2004 年 12 月ペンシルバニア州立大学 日本学術振興会海外特別研究員、2006 年 12 京都大学福井謙一記念研究センター 研究員
【在外研究歴】	2004 年 12 月 -2006 年 11 月米国ペンシルバニア州立大学 (Sharon-HamessSchiffer 教授) (海外特別研究員)
【所属学会】	日本化学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Extended Spin-Boson Model for Nonadiabatic Hydrogen Tunneling in the Condensed Phase <u>Y. Ohta</u>, A. Soudakov, and S. Hammes-Schiffer <i>J. Chem. Phys</i> 144522-144537(2006)</p> <p>2. Interconversion Behavior of the C-H Bond in the CH4+ Radical Cation: Ab initio Molecular Dynamics Study <u>Y. Ohta</u> and K. Ohta <i>J. Comput Chem</i> 25, 1910-1919 (2004)</p> <p>3. Quantum effect on the internal proton transfer and structural fluctuation in the H₅⁺ cluster <u>Y. Ohta</u>, K. Ohta, and K. Kinugawa <i>J. Chem. Phys.</i> vol. 121, 10991-10999 (2004)</p> <p>4. Ab initio centroid path integral molecular dynamics: Application to vibrational dynamics of diatomic molecular systems <u>Y. Ohta</u>, K. Ohta, and K. Kinugawa <i>J. Chem. Phys.</i> vol. 120, 312-320 (2004)</p> <p>5. Ionization process of the hydrogen atom in intense laser fields: Non-Born-Oppenheimer 1D model calculations <u>Y. Ohta</u>, J. Maki, H. Nagao, and K. Nishikawa <i>Int. J. Quantum. Chem.</i> vol. 97, 891-895 (2002)</p> <p>6. A unified quantum molecular dynamics method based on the centroid molecular dynamics and the semiempirical molecular orbital theory <u>Y. Ohta</u>, K. Ohta, and K. Kinugawa <i>Int. J. Quantum. Chem.</i> vol. 95 , 372-379 (2003)</p>

【氏名(ふりがな)】	印出井 努 (いんでい つとむ)
【職名】	福井センターフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	204号室
【直通電話】	075-711-7863
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	indei@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~indei/index.html
【研究分野】	高分子の物理化学
【現在の研究課題】	会合高分子系のレオロジーの理論研究
【研究内容キーワード】	会合高分子・レオロジー・組み換え網目
【最終学歴】	2001年3月筑波大学大学院物理学研究科物理学専攻博士後期課程修了
【学位】	2001年3月筑波大学博士(理学)
【略歴】	2003年4月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 COE 博士研究員、2005年4月京都大学福井謙一記念研究センターフェロー
【所属学会】	日本物理学会, 高分子学会, 日本レオロジー学会, American Chemical Society
【主な著書、学術論文】	<p>1. <u>Tsutomu Indei</u>, Fumihiko Tanaka, "Rheological Study of Transient Polymer Networks cross-linked by Two-component Associative Groups -Inversion of the Gel Skeletal Structure-", <i>J. Rheol.</i>, 48, 641-661 (2004)</p> <p>2. <u>Tsutomu Indei</u>, Fumihiko Tanaka, "Theory of Transient Polymer Networks cross-linked by Two-component Associative Groups", <i>J. Soc. Rheol. Japan (Nihon Reoroji Gakkaishi)</i>, 32, 285-293 (2004)</p> <p>3. <u>Tsutomu Indei</u>, Tsuyoshi Koga, Fumihiko Tanaka, "Theory of Shear-Thickening in Transient Networks of Associating Polymers", <i>Macromol. Rapid. Commun.</i>, 26, 701-706 (2005)</p> <p>4. <u>Tsutomu Indei</u>, "Necessary Conditions of Shear-Thickening in Associating Polymer Networks", <i>J. Non-Newtonian Fluid. Mech.</i>, 141, 18-42 (2007)</p> <p>5. <u>Tsutomu Indei</u>, "Effect of Nonlinearity Strength on Shear-Thickening of Associating Polymer Networks", <i>J. Soc. Rheol. Japan (Nihon Reoroji Gakkaishi)</i>, 35, 147-153 (2007)</p>
【学術関係の受賞など】	日本レオロジー学会論文賞(2005年度)

【氏名(ふりがな)】	柳尾 朋洋 (やなおともひろ)
【職名】	福井センターフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	204号室
【直通電話】	075-711-7863
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	yanao@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~yanao
【研究分野】	化学物理・生物物理・非線形科学・多体系動力学
【現在の研究課題】	原子分子集合体の動力学と集団運動機構の解明
【研究内容キーワード】	クラスター・DNA・蛋白質・形・幾何学的力学系理論・カオス・集団運動
【学歴】	2003年1月東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻博士後期課程修了
【学位】	2003年1月東京大学博士(学術)
【略歴】	2003年4月名古屋大学 情報科学研究科 博士研究員 2004年9月カリフォルニア工科大学 Postdoctoral Scholar 2006年7月京都大学 福井謙一記念研究センター フェロー
【所属学会】	日本物理学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis, "Gyration-Radius Dynamics in Structural Transitions of Atomic Clusters", <i>The Journal of Chemical Physics</i> 126, 124102 (pp. 1-17) (2007).</p> <p>2. T. Yanao, W. S. Koon, and J. E. Marsden, "Mass Effects and Internal Space Geometry in Triatomic Reaction Dynamics", <i>Physical Review A</i> 73, 052704 (pp. 1-11) (2006).</p> <p>3. 柳尾朋洋, “ネコの宙返りと形空間のリーマン幾何学－分子の構造転移運動への応用－”, <i>生物物理</i> 45, pp. 66-71 (2005).</p> <p>4. T. Yanao and K. Takatsuka, "Effects of an Intrinsic Metric of Molecular Internal Space on Chemical Reaction Dynamics", <i>Advances in Chemical Physics</i> 130B, pp. 87-128 (2005).</p> <p>5. T. Yanao and K. Takatsuka, "Kinematic Effects Associated with Molecular Frames in Structural Isomerization Dynamics of Clusters", <i>Journal of Chemical Physics</i> 120, pp. 8924-8936 (2004).</p>
【学術関係の受賞など】	日本学術振興会 特別研究員 (DC2) 2001-2002. 日本学術振興会 特別研究員 (PD) 2003-2005. 国際会議ベストポスター賞受賞 (International symposium on geometrical structures of phase space in multi-dimensional chaos, November 2003).

【氏名(ふりがな)】	田代 基慶 (たしろ もとみち)
【職名】	福井センターフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	213 号室
【直通電話】	075-711-7902
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	tashiro@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~tashiro
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	電子・分子衝突、分子の光電離
【研究内容キーワード】	R 行列法、散乱理論、共鳴、光電離
【学歴】	2002 年 3 月京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻博士後期課程修了
【学位】	2002 年 3 月京都大学博士(理学)
【略歴】	2002 年 4 月京都大学理学部研修員 2002 年 5 月独マックス・プランク研究所ポスドク研究員 2003 年 11 月米カリフォルニア大学デービス校ポスドク研究員 2004 年 11 月米エモリー大学ポスドク研究員 2005 年 4 月日本学術振興会海外特別研究員 2006 年 10 月京都大学福井謙一記念研究センター センターフェロー
【所属学会】	日本天文学会、日本物理学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Motomichi Tashiro and Keiji Morokuma, "R-matrix calculation of integral and differential cross sections for low-energy electron-impact excitations of the N₂ molecule", <i>Physical Review A</i> 75, 012720 (2007).</p> <p>2. Motomichi Tashiro, Keiji Morokuma and Jonathan Tennyson, "R-matrix calculation of differential cross sections for low-energy electron collisions with ground and electronically excited state O₂ molecules", <i>Physical Review A</i> 74, 022706 (2006).</p> <p>3. Motomichi Tashiro, Keiji Morokuma and Jonathan Tennyson, "R-matrix calculation of electron collisions with electronically excited O₂ molecules", <i>Physical Review A</i> 73, 052707 (2006).</p> <p>4. Motomichi Tashiro and Alexei A. Stuchebrukhov, "Thermodynamic Properties of Internal Water Molecules in Hydrophobic Cavity around Catalytic Center of Cytochrome c Oxidase" <i>Journal of Physical Chemistry B</i> 109, 1015 (2005).</p> <p>5. Zhen-Wang Qu, Hui Zhu, Motomichi Tashiro, Reinhard Schinke and Stavros C. Farantos, "The Huggins band of ozone: Unambiguous electronic and vibrational assignment", <i>Journal of Chemical Physics</i> 120, 6811 (2004).</p> <p>6. Hui Zhu, Zhen-Wang Qu, Motomichi Tashiro and Reinhard Schinke, "On spin-forbidden processes in the ultra-violet photodissociation of ozone", <i>Chemical Physics Letters</i> 384, 45 (2004).</p> <p>7. Motomichi Tashiro and Reinhard Schinke, "The effect of spin-orbit coupling in complex forming O(3P)+O₂ collision", <i>Journal of Chemical Physics</i> 119, 10186 (2003).</p>

【氏名(ふりがな)】	Mikhail Brik (みはいる ぶりっく)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	202号室
【直通電話】	+372 7 374751
【FAX】	+372 7 383 033
【電子メールアドレス】	brik@fi.tartu.ee
【ホームページ】	
【研究分野】	Crystal field theory
【現在の研究課題】	Crystals and glasses with impurities for optical applications
【研究内容キーワード】	Crystal and ligand fields, transition metal and rare-earth ions
【学歴】	June 1992, Master of Sci., Kuban State University, Krasnodar, Russia November 1999, PhD, Kuban State University, Krasnodar, Russia
【学位】	Doctor of Sci., Kuban State University, Krasnodar, Russia
【略歴】	1996–2002 Research Fellow, Senior Lecturer, Associate Professor (Kuban State University, Krasnodar, Russia), 2000–2001 Associate Professor, Physics Department, University of Asmara, Asmara, Eritrea, 2002 Visiting Senior Scientist, Chemical Physics Department, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, 2003–30.06.2007 Visiting Researcher, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan, 01.07.2007 – present Guest Professor, Institute of Physics, University of Tartu, Estonia
【所属学会】	European Physical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. First-principles Calculations of Spectral Properties of Rare-Earth and Transition Metal Ions in Crystals, Editors Mikhail G. Brik and Kazuyoshi Ogasawara, Transworld Research Network, 2006, ISBN: 81-7895-240-8.</p> <p>2. M.G. Brik, K. Ogasawara, H. Ikeno, I. Tanaka, "Fully relativistic calculations of the $L_{2,3}$-edge XANES spectra for vanadium oxides", European Physical Journal B 51 (2006) 345–355.</p> <p>3. C. Rudowicz, M.G. Brik, N.M. Avram, Y.Y. Yeung, P. Gnutek, "Crystal field analysis of the energy level structure of $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$", Journal of Physics: Condensed Matter 18 (2006) 5221–5234.</p> <p>4. P.A. Tanner, L. Fu, L. Ning, B.-M. Cheng, M.G. Brik, "Soft synthesis and vacuum ultraviolet spectra of $YAG:Ce^{3+}$ nanocrystals: reassignment of Ce^{3+} energy levels", Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007) 216213.</p> <p>5. H. Ryu, B.K. Singh, K.S. Bartwal, M.G. Brik, I.V. Kityk, "Novel efficient phosphors on the base of Mg and Zn co-doped $SrTiO_3:Pr^{3+}$", Acta Materialia 56 (2008) 358–363.</p>
【学術関係の受賞など】	JSPS Fellowship, 2003–2005; Dragomir Hurmuzescu Award of Romanian Academy of Sciences (2006)

III 研究広報活動

1. 福井謙一記念研究センターシンポジウム

福井謙一京都大学名誉教授ノーベル化学賞受賞 25 周年記念シンポジウム

(第 4 回福井謙一記念研究センターシンポジウム)

日 時 平成18年11月29日(水) 13:30～20:30

場 所 京都大学百周年時計台記念館ホール

主 催 京都大学福井謙一記念研究センター

共 催 京都大学工学研究科、理学研究科、化学研究所

開会の辞 13:30～

榎 茂好 (福井謙一記念研究センター長)

あいさつ

丸山正樹 (京都大学副学長)

西本清一 (京都大学工学研究科長)

北村雅夫 (京都大学理学研究科長)

来賓ご祝辞

長倉三郎 (日本学士院長)

記念特別講演 14:30～

藤嶋 昭 (日本化学会長)

「研究には物華天宝と人傑地靈」

学術講演 15:15～

諸熊 奎治 (福井謙一記念研究センターリサーチリーダー)

「複雑分子系の複合分子理論によるシミュレーションを目指して」

中辻 博 (京都大学工学研究科教授)

「—量子化学のパラダイム・シフト— シュレーディンガー方程式の一般的解法」

ポスター発表 17:00～ 百周年時計台記念館国際交流ホール I

写真展－在りし日の福井先生 百周年時計台記念館国際交流ホール II

記念パーティー 18:30～ 百周年時計台記念館国際交流ホール II

2. 福井謙一記念研究センターセミナー

第3回福井センターセミナー

日 時 平成18年6月26日(月) 15:00～17:00

場 所 京都大学福井謙一記念研究センター 3F 大会議室

15:00～15:30 石田 俊正 (福井謙一記念研究センター)

「ポテンシャル面：効率的生成法と光異性化反応」

15:30～16:00 Stephan Irle (福井謙一記念研究センター)

“QM/MD simulations of high-temperature CNT growth on SiC surfaces”

16:00～17:00 大槻 幸義 (東北大学大学院理学研究科 JST-CREST)

「量子最適制御シミュレーション：生体内化学反応制御から分子量子コンピュータまで」

3. 市民向け公開シンポジウム

市民向け公開シンポジウム「フロンティア軌道理論と現代の理論化学」

日 時 平成19年3月29日(木) 10:00～12:00

場 所 福井謙一記念研究センター 多目的室

主 催 京都大学福井謙一記念研究センター

科学研究費補助金特定領域研究「実在系の分子理論」総括班

10:00～ 福井謙一先生のフロンティア軌道理論とは

榎 茂好 (福井謙一記念研究センター長)

10:30～ 福井謙一先生のお人柄

長岡 正隆 (名古屋大学大学院)

11:00～ 理論化学の展望

田中 秀樹 (岡山大学理学部)

11:30～ 研究センター内見学 (希望者)

IV 研究業績 (2006)

1. 専任教員

総合研究部門 専任教員

助教授 石田 俊正

1. 今年度の研究の要約

(1) 光スイッチ機能分子の反応制御

【序】ジアリールエテンのように、光照射により可逆的に構造が変化する分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、光記録、スイッチなどとしての利用が可能である。ジアリールエテンは光照射によって開環・閉環反応を起こすことが知られており、光スイッチとして利用するために光異性化の反応収率の制御に关心が集まっている[1]。この様な過程では、ポテンシャルエネルギー曲面間の交差による非断熱遷移が重要な役割をしていることが多い。従って、非断熱遷移を制御することによって、機能の効率を高めることが可能となる。本研究では、二次チャーブパルスおよびある方向への運動量付加により、ジアリールエテンの反応中心と類似の光化学的特性を持つシクロヘキサジエン(CHD、閉環)一ヘキサトリエン(HT、開環)系における反応制御を波束動力学により調べた。その結果、(1) 二次チャーブレーザーパルスを用いると、初期光励起およびポンプーダンプ過程において効率よく遷移を起こして開環型のHTを多く生成可能であること、(2) 閉環型のCHDの五員環への変形方向に大きな運動量を与えると、開環型のHTへの遷移を促進することができることを示した[4]。なお、ある方向への運動量付与は仮想的なものではなく、二次チャーブパルス列や半古典最適化理論を用いて理論的にデザイン可能であることはすでに指摘されている。

【計算】ポテンシャル面はすでに報告した ab initio MRCI 計算によるものを用いた。座標系は図1に示した2次元座標系を用いた。Ab initio 計算から得られたポテンシャル面上の波束の発展は透熱表現の下で行い、レーザー場中では、Floquet の定理に基づき、波束の時間発展を追った[2]。

2次チャーブレーザーパルスの振動数は、次の式で表される：

$$\omega(t) = \alpha_\omega (t - t_c)^2 + \beta_\omega , \quad (1)$$

ここで $\alpha_\omega, \beta_\omega, t_c$ は掃引速度、最小（最大）振動数、中心時間である。Zhu-Nakamura 公式[3]で評価される遷移確率が 1 に近くなるようにパラメータ $\alpha_\omega, \beta_\omega$ の範囲を決定した。

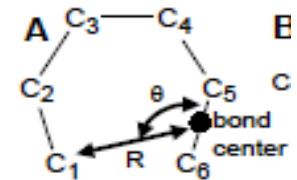


図1 用いた座標系 R, θ

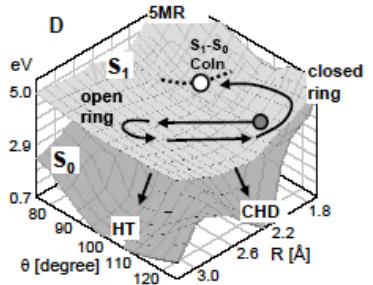


図2 反応制御のないときの S_1 上での波束の運動

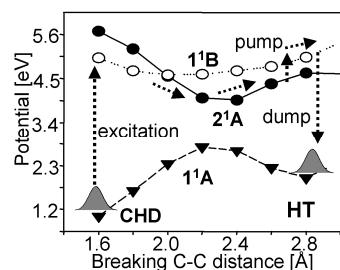


図3 ポンプーダンプスキーム

【結果】

(ア) 二次チャーブレーザーパルスによるポンプーダンプ機構の適用

通常、CHDへの光照射により、まず $S_1(1^1B)$ へ励起され、 S_1 ポテンシャル面を下りながら開環が進み、 1^1B-2^1A 状態が交差して、大部分が $2^1A(S_1)$ 状態へ遷移する。図2では、 2^1A 状態遷移後の波束の運動を矢印で模式に示している。さらに、 2^1A-1^1A の円錐交差を通過する前に、HTの基底状態の構造に近い形となる。この付近でポンプーダンプスキームを適用する。図3にポンプーダンプスキームを示した。すなわち、 $2^1A(S_1)$ から $1^1B(S_2)$ 状態へポンプを行い、基底状態との遷移双極子の大きい $2^1A(S_1)$ 状態から $1^1A(S_0)$ 状態へダンプする。

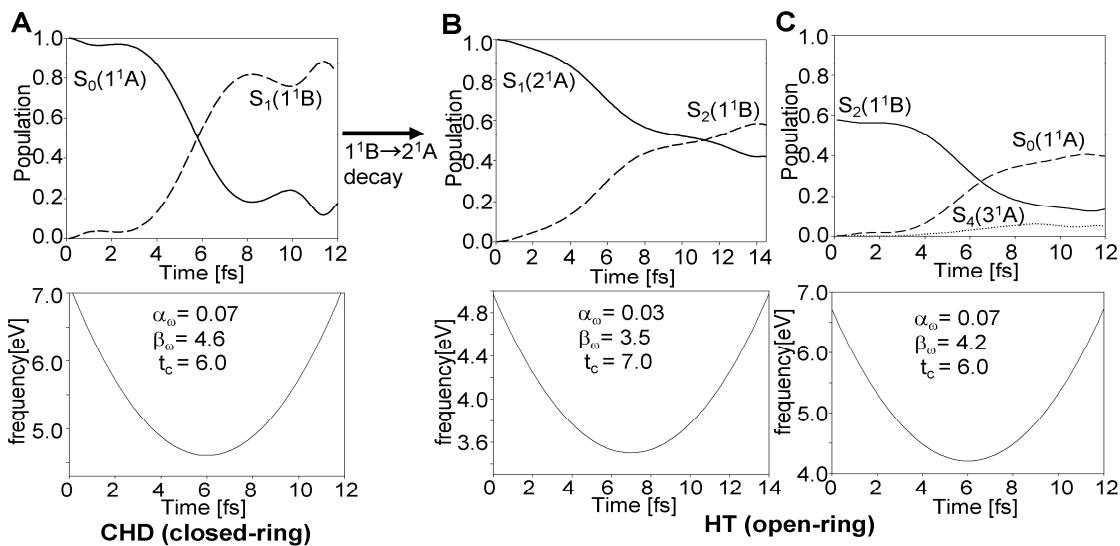


図4 二次チャーブパルス適用時の波束population変化（上）と用いたレーザー振動数の時間変化（下）

図4に $3.5\text{TW}/\text{cm}^2$ の二次チャーブパルスを適用したときの波束のpopulationの変化と用いたレーザー振動数の時間変化を示した。図4Aから、基底状態 $S_0(1^1A)$ から励起状態 $S_1(1^1B)$ への遷移は80%以上の効率で行えることがわかる。また、図4Bから $2^1A(S_1)$ から $1^1B(S_2)$ 状態へのポンピングは60%の効率で行われ、最終的に、HTの $1^1A(S_0)$ 状態を40%の効率で生成できることがわかった（図4C）。この効率はレーザー強度を強くするにつれ上昇し、 $14\text{TW}/\text{cm}^2$ では55%にまで上昇することもわかつた。

(イ) CHD の五員環変形方向への運動量付加

CHDの五員環変形方向への 6kcal/mol に相当する運動量を基底状態 S_0 で付加したときの波束がCHD 基底状態 S_0 から S_1 へ励起後に行う運動を図5において矢印で模式的に示した。五員環変形方向への運動量を付加しない場合には、図2のように、波束は開環方向に運動するのに対し、運動量を付加すると、図5のように、直接 S_1-S_0 の円錐交差を目指して運動する。この結果、図6Aに示すように、開環のHT型を多く生成するようになる。一方で、運動量付加のない場合（図6B）

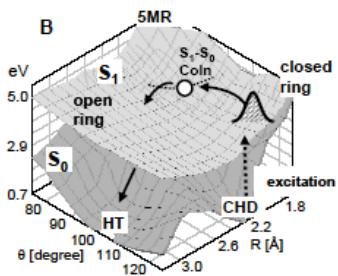


図5 五員環変形方向への運動量付加

は、開環 HT 型と、元の閉環 CHD 型の生成比は 1:1 である。

【結語】以上のように、ここでは 2 つの反応制御の可能性を示した。与えられたポテンシャルのトポロジーに対して、動力学に基づいた適切な制御スキームを提案することにより、望みの反応生成物を得る割合を増やすことができることを光機能性分子のモデルを使って示すことができた。

【文献】[1] M. Irie, Chem. Rev. 100, 1685 (2000). [2] H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida, H. Nakamura, J. Chem. Phys. 125, 034307 (2006); Chem. Phys. Lett. 401, 487 (2005); J. Chem. Phys. 124, 084313 (2006). [3] C. Zhu, Y. Teranishi and H. Nakamura, Adv. Chem. Phys. 117, 127 (2001).

(2) 非断熱現象を利用した分子設計

非断熱遷移は分子機能を呼び起こしさに、制御するための鍵となる現象と考えられる。我々はこれまで、一次元非断熱トンネル型交差二準位ポテンシャルを仮定し、このユニットを複数個並べた系を取り上げ、この系に特徴的な現象である完全反射及び完全透過現象を利用した分子スイッチの可能性を架空のモデルではあるが、追求してきた。[1-4] 一方、より現実の系において、これら特異な現象を積極的に利用した応用例の理論提案を始めている。それが、カーボンナノチューブ(CNT)やフラーレンによる原子のカプセル化のモデルになりうる環状分子の環透過性に関する新たな提案である。[5] その背景となるのはZhu-Nakamura理論であるが、この理論によれば、完全反射及び完全透過現象は以下の条件が揃うと起こる可能性が高まる。

1. 二つの電子状態が擬交差を起こす時、非断熱トンネル型であること。ここで、非断熱トンネル型とは、二つの交差する透熱ポテンシャル曲線の傾きの符号が反対である擬交差である。
2. 周期系であること。

第一の条件は、意外に簡単に見いだせる。つまり、電子移動反応を作れば、遷移状態は擬交差で特徴づけられる。なぜなら、電子が移動する前の電子状態は中性であるが、電子移動後はイオン性を示すからである。また、イオン性の状態はクーロン引力のため、ポテンシャルの傾きは正であるのに対し、中性状態はそれにくらべるとほぼ平坦で、接近につれてコア間の反発がイオン性の状態に比べて早く始まり、ポテンシャルの傾きは若干負になっていることが多い。そのため、擬交差におけるポテンシャル曲線の傾きの符号が反対になる。こうして、我々は最初の条件を満たす三つの系を見いだした。

- (i) シクロペンタジエニルラジカル + 水素原子(H)
- (ii) ホウ素置換コランニュレニルラジカル + 水素原子(H) (五員環モデル)
- (iii) ホウ素置換コロネニルラジカル + 水素原子(H) (六員環モデル)

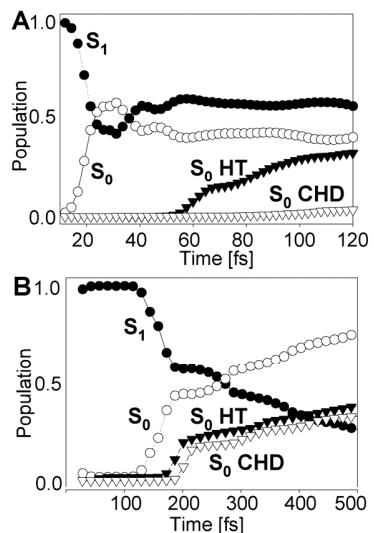


図 6 運動量付加の有(A)と無(B)
での各状態での population
変化

理由は、三つの系とも 5π 系であり、ヒュッケル則で安定な 6π 共役系となるために、もう一つ電子を必要とする系であり、強い電気陰性度を示す。但し、六員環モデルの場合、特徴的なホウ素置換を必要とする。また、これに似た系ではLi + F₂反応が有名である。一方、ホウ素置換されたフラーーエンは、1995年にSmalleyらによって報告されており、ホウ素置換に実現性があることがわかっている。

第二の条件については、実は環透過過程を選ぶと周期系を得ることができる。つまり、ポテンシャル面が分子面に対して対称になる可能性が強い。このように(i), (ii), (iii)の系は条件1と2を満たし、環透過過程において完全反射及び完全透過現象を期待することができる。そしてさらに、CNTやフラーーエンによる水素吸蔵のモデルと考えることができる。ご存じのように、KrotoらがC₆₀を発見した以来、多くの研究者が中空フラーーエンによる内包の可能性を模索してきた。そして、現在までに幾つかの種類の内包フラーーエンやナノチューブが合成されている。例えば、金属内包フラーーエンや希ガス内包フラーーエンあるいは、窒素原子などを内包したフラーーエンなども見いだされている。しかしながら、単離が困難や収率が極端に低いなどの問題があり、そのフラーーエンによって得られる新たな化学の障害となっているようと思われる。一方、CNTによる水素吸蔵に関しては、つい最近まで盛んに研究が行われたが、2001年頃の論文報告、総説によると、水素吸蔵に成功したとする実験の信頼性を危ぶんでおり、水素吸蔵の実現性に否定的である。つまり、炭素面への水素分子の吸着は、van der Waals力で記述されることは自明であり、それをいくらやっても無理なのは、当然な結果であり、どうしてそれに躍起になるのか、と警笛を鳴らしているように思われる。確かにCNTは安定な「格納庫」ではあるが、その安定性が不利になっているようと思われる。そこで、我々はホウ素置換により活性化されたフラーーエンやCNTの利用を提案する。ここでは、そのモデル化合物である芳香族化合物、ホウ素置換したコランニュレン（五員環モデル）及びホウ素置換したコロネン（六員環モデル）を用い、水素原子透過性を探る。この分子はまた、前述のように条件1, 2を満たし、環透過性が期待されるからである。水素分子の代わりに水素原子を用いる理由は、水素原子の方に反応活性があり、その電子状態において、混合状態を作る可能性があるからである。以上が水素吸蔵における我々の提案である。

上記の提案を理論的に実証するために、量子動力学に基づく理論研究を行った。まず量子化学計算を行い、反応関与する電子基底状態と励起状態に関するポテンシャルエネルギー面の決定を行った。状態平均を取りながら多配置SCF (MCSCF) 計算を行い、分子軌道を決定する。次に、得られた分子軌道を基に多配置参照配置間相互作用計算 (MRCI) を行い、電子基底状態及び励起状態を求める。典型的なCI行列の大きさは約三千万次元となり、かなり大きくなつた。しかしながら、並列計算を行うことにより、かなり効率よく計算を行うことができた。一方、CIにおいて、非断熱計算を行う上で、重要な透熱化表現も同時に得た。この様にして得られたポテンシャル曲面を基に量子動力学計算及び三次元量子波束計算を行い、水素原子の透過確率を求めた。得られた結果は、特に現実をほぼ模倣した三次元量子波束計算の結果から、六員環モデルの場合、約40%程度の透過確率を見出すことに成功した。

参考文献 [1] Nakamura, J. Chem. Phys. 97, 256 (1992); [2] Nanbu, Nakamura, Goodman, J. Chem. Phys. 107, 5445 (1997); [3] Nakamura, J. Chem. Phys. 110, 10253 (1999); [4] Nakamura, "Nonadiabatic Transition" World Scientific; [5] Nanbu, Ishida, Nakamura, Chem. Phys. 324,

721–732 (2006).

2. 論文

- (1) Shinkoh NANBU, Toshimasa ISHIDA, and Hiroki NAKAMURA,
“Atomic hydrogen transmission through five-membered carbon ring by the mechanism of nonadiabatic tunneling”
Chem. Phys. 324, 721–732 (2006).
- (2) Gennady V. Mil'nikov, Toshimasa Ishida, Hiroki Nakamura
“Tunneling Splitting of Energy Levels and Rotational Constants in the Vinyl Radical C₂H₃”
J. Phys. Chem. A. 110, 5430–5435 (2006).
- (3) Hiroyuki Tamura, Shinko Nanbu, Toshimasa Ishida and Hiroki Nakamura,
Ab initio nonadiabatic quantum dynamics of cyclohexadiene/hexatriene ultrafast photoisomerization
J. Chem. Phys. 124, 084313 (2006).
- (4) Hiroyuki Tamura, Shinko Nanbu, Toshimasa Ishida and Hiroki Nakamura,
Laser control of reactions of photoswitching functional molecules
J. Chem. Phys. 125, 034307 (2006).

3. 学会発表

- (1) Toshimasa Ishida, Shinkoh Nanbu,
“A local interpolation for multi potential energy surfaces”
International Congress of Quantum Chemistry Kyoto, 2006.5.22(A117)
- (2) Hiroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, Hiroki Nakamura
“Laser control of reactions of photo-switching molecules”
International Congress of Quantum Chemistry Kyoto, 2006.5.23(B120)
- (3) 南部伸孝、石田俊正、中村宏樹
「非断熱現象を利用した分子設計」
化学反応討論会2006 岡崎 2006/6/9 3A2
- (4) 田村宏之、南部伸孝、石田俊正、中村宏樹
「光スイッチ機能分子の反応制御」
分子構造総合討論会2006 静岡 2006/9/21 2P061
- (5) 南部伸孝、石田俊正、中村宏樹
「非断熱現象を利用した分子設計」
分子構造総合討論会2006 静岡 2006/9/21 2P062

4. その他

- (1) 石田 俊正
「ポテンシャル面： 効率的生成法と光異性化反応」
福井センターセミナー 京都 2006/6/26
- (2) 石田 俊正
「ポテンシャル面での動力学 生成法からフォトクロミズムモデル系まで」
京都大学理学研究科 数理化学研究室公開セミナー 仙台 2006/10/19
- (3) 田村 宏之、南部 伸孝、石田 俊正、中村 宏樹
「シクロヘキサンーヘキサトリエン異性化反応の動力学と制御」
福井謙一京都大学名誉教授ノーベル化学賞受賞25周年記念シンポジウム (P3) 京都 2006/11/29
- (4) 南部 伸孝、石田 俊正
「非断熱現象を利用した分子設計」
文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト
次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発第1回公開シンポジウム (P15) 岡崎 2007/3/5
- (5) 南部 伸孝、石田 俊正
「2次チャープ法を用いたレーザー光により最適反応制御」
文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト
次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発第1回公開シンポジウム (P16) 岡崎 2007/3/5
- (6) 石田 俊正
「ポテンシャル生成と反応動力学計算」
九州大学情報基盤センター主催 先駆的科学計算に関するフォーラム2007 分子
科学計算「研究報告及び紹介と新システム導入へ向けて」福岡 2007/3/13

理論研究部門 専任教員
助教授 佐藤 徹

1. 今年度の研究の要約

今年度は分子ナノワイヤの電子輸送における電子—フォノン相互作用に関する理論的研究を行った。

【始めに】 一般に電子が单一分子中を流れるとき、電子は分子振動と相互作用し、非弾性散乱を受けると考えられる。分子ワイヤーにおいては、この非弾性散乱によって電気伝導度が低下し、ジュール熱が発生する。したがって、分子デバイスを設計する際、非弾性散乱の影響を考慮する必要がある。一方で、振動励起による非弾性電流の発生は、単分子をスイッチングデバイスとして利用できる可能性を示している[1]。

近年、Ho らによって Inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) を用いた測定技術が確立され、電極表面に吸着した単分子を流れる非弾性電流を直接観測できるようになった[2]。以来、様々な分子について非弾性電流の測定が行われ、特に π 共役系では C=C 伸縮振動が鋭いピークを示すことが知られている[3]。非弾性電流は分子の固有振動を反映しており、IETS は電極表面に吸着した分子の同定に役立つと考えられている。また、IETS は電子輸送におけるエネルギーの散逸過程を直接観測していることから、ナノサイエンスの立場からも注目されている。

【検討内容】 本研究では電極を金電極、分子ワイヤーをチオフェンジチオールとして、振電相互作用定数を第一原理から計算した。さらに、その結果を電子輸送理論を記述できる非平衡グリーン函数理論[4]と組み合わせることで非弾性電流を計算し、振電相互作用の電気伝導に対する影響を考察した。

【結果と考察】 金電極—チオフェンジチオール—金電極系について非弾性電流を計算した結果を Fig. 1 に示す。

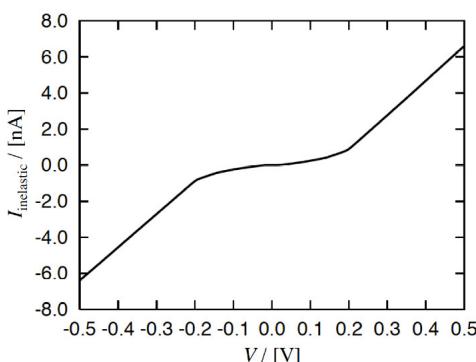


FIG 1: 金電極—チオフェンジチオール—金電極系における非弾性電流

最も強い振電相互作用を持つ $a_g(12)$ モードの振動エネルギーは 0.198 eV である。非弾性電流の値はバイアス電圧が 0.2 V の付近で急激に増加しているが、これが $a_g(12)$ モードの振動励起によって非弾性チャンネルが開いたことを表している。バイアス電圧の値が 0 V から 0.2 V までの非弾性電流のわずかな増加は主に $a_g(1), a_g(6)$ および $a_g(10)$ モードの非弾性チャンネルが開いたことに由来する。これらの振動モードのエネルギーはそれぞれ、0.02 eV, 0.09 eV, 0.14 eV である。バイアス電圧の印加によって非弾性チャンネルが開く様子は、エネルギーの関数としての非弾性電流を考えると理解できる。

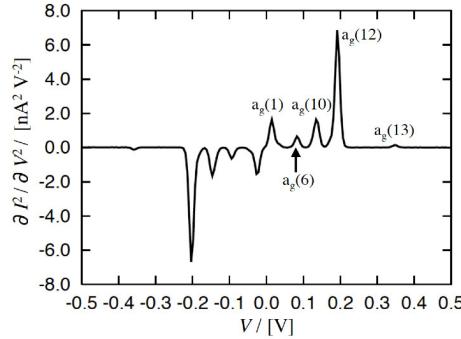


FIG. 2: バイアス電圧と非弾性電流

Fig. 2 はバイアス電圧を 0.18 V から 0.22 V まで増加させていったときの非弾性電流 $i_{inelastic}$ を、電子のエネルギー E と電極のフェルミ準位 E_F との差である $E - E_F$ に対してプロットしたものである。各曲線と横軸によって囲まれた定積分は、各バイアス電圧における非弾性電流の値に等しい。Fig. 2 では、 $V_b = 0.19$ V までは $i_{inelastic}$ の函数形はほとんど変化しないが、 $V_b = 0.20$ V で $E - E_F = -0.09, 0.11$ eV 付近にピークが現れ、 $V_b = 0.21$ V, $V_b = 0.22$ V とバイアス電圧が増加するにつれてピークの高さが増していることがわかる。 $a_g(12)$ モードの振動エネルギーが 0.198 eV であることから、Fig. 2 は $V_b = 0.20$ V で $a_g(12)$ モードの非弾性チャンネルが開く様子を表していると考えられる。また、Fig. 2 からエネルギーの大きい電子($E - E_F > 0$ eV)については $i_{inelastic}$ が負になり、エネルギーの小さい電子($E - E_F < 0$ eV)については $i_{inelastic}$ が正になっていることがわかる。この結果は、電子が振動モードにエネルギーをとられることによって非弾性チャンネルが生じることを示している。次に、計算結果と IETS による実験結果とを比較するために、非弾性電流の値をバイアス電圧で 2 階微分し、結果を Fig. 3 に示した。

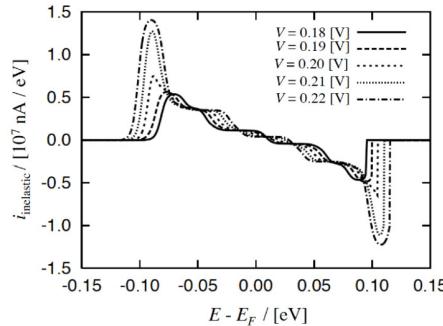


FIG.3: 電流のバイアス電圧に関する 2 階微分

各ピークの帰属は図中に記したとおりである。最も高いピークは a_g(12)モード(C=C 伸縮振動)である。また、ピークが現れる位置は 1600 cm⁻¹ 以下の波数を持つモードに多い。この傾向は多くの π 共役系の IETS で観測されている結果と一致する。

【文献】

- [1] Y. Asai, Phys. Rev., B 68, 014513 (2003).
- [2] W. Ho, J. Chem. Phys., 117, 11033 (2002).
- [3] J. G. Kushmerick, J. Lazorcik, C. H. Patterson, R. Shashidhar, D. S. Seferos, and G. C. Bazan, Nano Lett. 4, 639 (2004).
- [4] L. V. Keldysh, Sov. Phys. JETP, 20, 1018 (1965).

2. 論文

- (1) Tohru Sato, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka
"Vibronic Coupling in Cyclopentadienyl Radical: A Method for Calculation of Vibronic Coupling Constant and Vibronic Coupling Density Analysis",
J. Chem. Phys. 124, 024314 1-12(2006).
- (2) Ken Tokunaga, Tohru Sato, and Kazuyoshi Tanaka
"Vibronic coupling in benzene cation and anion: Vibronic coupling and frontier electron density in Jahn-Teller molecules"
J. Chem. Phys. 124, 154303 1-10(2006).

3. 学会発表

- (1) Tohru Sato, Ken Tokunaga, Kazuyoshi Tanaka
"Calculation of vibronic coupling and vibronic coupling density analysis"
International Congress of Quantum Chemistry Kyoto, 2006.5.22(B116)
- (2) Ken Tokunaga, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka
"Vibronic coupling and frontier electron density in benzene radicals"
International Congress of Quantum Chemistry Kyoto, 2006.5.22(B117)
- (3) Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka
"Vibronic coupling in inelastic current through a molecular wire"
International Congress of Quantum Chemistry Kyoto, 2006.5.22(C021)
- (4) Ken Tokunaga, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka
"Calculation of vibronic coupling constant and vibronic coupling density analysis"
International Symposium on the Jahn-Teller Effects: Novel Aspects in Orbital Physics and Vibronic Dynamics of Molecules and Crystals

(5) Tohru Sato, L. F. Chibotaru, A. Ceulemans

"Analytical Solutions for the E \otimes - e Dynamic Jahn-Teller Problem in the Strong Coupling Limit"

International Symposium on the Jahn-Teller Effects: Novel Aspects in Orbital Physics and Vibronic Dynamics of Molecules and Crystals

4. その他

(1) 佐藤 徹

"低誘電率絶縁材料の理論計算による材料設計"

(株)情報機構 東京 2006/4/21

(2) 佐藤 徹、徳永健、田中一義

"Calculation of vibronic coupling constant and vibronic coupling density analysis"

福井謙一京都大学名誉教授ノーベル化学賞受賞25周年記念シンポジウム

京都 2006/11/29

2. リサーチリーダー

Keiji Morokuma

Research Leader, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 (from 09/16/06)

1. Summary of the research of the year

Simulation of Complex Molecular Systems Using Hybrid Molecular Theories

The goals of the research of this new group is 1. to develop further the hybrid theoretical methods (such as ONIOM) already proposed by us, 2. to demonstrate that such hybrid methods can be used for simulations of structures, reactions and dynamics and 3. to solve some of the important problems in each field. In the present first year, concerning the simulation of nanomaterials, we initiated quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) simulations of carbon nano structures using the density functional tight binding (DFTB) method. Concerning the application of multi-level simulations to enzymatic reactions, we initiated studies of reaction mechanisms using the ONIOM QM/MM optimization. Our research is supported in part by the Institute and in large fraction by a 5-year grant in the area of High Performance Computing for Multi-Scale and Multi-Physics Phenomena from CREST (Core Research for Evolutional Science and Technology) program of JST (Japan Science and Technology Agency)

In the area of **simulation of nanomaterials** we initiated our research efforts on quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) computations of carbon nanostructure formation based on density functional tight binding (DFTB). Specifically

- A) carbon nanotube formation during vacuum heating on the C-face of SiC crystals.
- B) single-walled carbon nanotube (SWCNT) synthesis on Fe/Co/Ni catalysts using C₂ as carbon feedstock material to simulate laser evaporation and carbon arc processes,
- C) fullerene self-assembly during combustion of benzene,
- D) Sc- and Ti-metallocfullerene formation in analogy to previous simulations which explained the formation mechanism of C₆₀ and higher fullerenes from hot C₂ vapor,
- E) Nanodiamond to fullerene and carbon onion transformations at high temperatures.

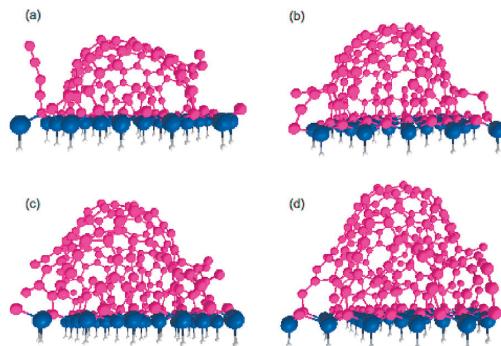
Further, we have begun to explore the following areas of nanocarbon materials simulations:

- F) investigation of excited states potential energy surfaces of Er₂@C₈₂ and Er₂C₂@C₈₂ using TDDFT to understand differences in photoemission profiles,
- G) the molecular and electronic structure of the remarkably stable Gd@C₈₂ dimer using regular DFT methods,
- H) the thermodynamic stability of Fe@C₈₂ in comparison to Sc@C₈₂ using regular DFT methods, and DFTB-based QM/MD simulations of Fe/C₂ mixtures to investigate the early stages of Fe particle aggregation
- I) the origin of handedness preference in double-walled carbon nanotubes using dispersion-augmented DFTB-D
- J) the geometries, thermodynamic stabilities, and high-temperature behavior of linear polyynes

$C_{10}H_2$, $C_{12}H_2$, and $C_{14}H_2$ in SWCNTs of various diameters, as well as the Raman spectra, using dispersion-augmented DFTB-D

K) the computation of Raman spectra of finite-size SWCNTs and graphene sheets with increasing molecular sizes, using our DFTB analytical second derivatives.

Under A) we have submitted a paper explaining the growth of carbon nanotubes. We explained the following experimental observations: 1. CNT caps only nucleate on the C-face due to the two antagonistic forces attempting to form a balance: formation of strong C-C bonds between top-layer graphene and dangling C surface valences on one hand, and the resistance of the planar sp^2 graphene sheet to take non-planar sp^3 hybridization, 2. Si atom removal leads to unstable carbon species with dangling bonds which makes stable connections with existing carbon material on the surface, thereby continuing to grow existing caps into tubes, 3. Dangling C atoms on the Si-face are protected by the Si atoms as opposed to the C-face, and rather tend to form graphene layers among themselves. Figure shows a sequence during “Si atom random removal”.



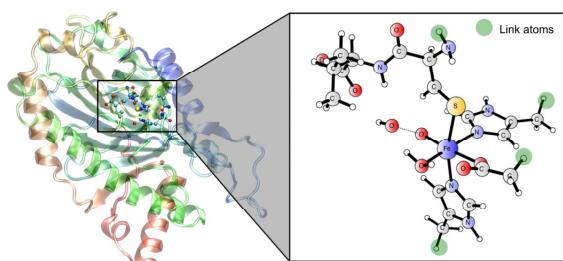
QM/MM snapshots of formation of a carbon nanotube on the SiC C-face under random Si removal

As to **the application of multi-level simulation to enzymatic reactions**, we initiated he ONIOM QM/MM optimization studies of reaction mechanisms of the following three systems. All these involve formally spin-forbidden reactions between oxygen and a closed-shell molecule. Aerobic organisms have developed a machinery of enzymes that efficiently catalyze and control these reactions, and their theoretical understanding is urgently needed.

(1) Firefly luciferase catalyses the highly efficient reaction between luciferin and O_2 . Although initially a ground-state reaction, the final result is an excited species that emits the characteristic firefly light. ONIOM models are used to understand both how luciferase activates O_2 without the use of a metal center, and how it manages to efficiently convert chemical energy into light energy.

(2) Indoleamine 2,3-dioxygenase (IDO) and tryptophan 2,3-dioxygenase (TDO) catalyze the cleavage of the pyrrole ring of L-tryptophan and incorporate two oxygen atoms from the oxygen molecule. Density functional theory calculations with the B3LYP functional do not support the concerted ene-type addition and Criegee rearrangement previously proposed. An alternative mechanistic pathway is suggested from the calculations.

(3) Isopenicillin N synthase (IPNS) is a non-heme iron enzyme that uses dioxygen to catalyze a critical step in the biosynthesis of antibiotics. A mechanism for this enzymatic reaction is proposed based on active-site DFT models and ONIOM (B3LYP/Amber) calculations. The most important effect of the surrounding



protein is that it stabilizes dioxygen binding (see figure) by 8-10 kcal/mol, an effect that is critical for the reactivity of these enzymes.

The improvement and further development of the ONIOM method and code as well as preparation for ONIOM molecular dynamics simulations is also making progress.

2. Original papers

- (1).G, Zheng, Z, Wang, S, Irle, and K, Morokuma, Quantum chemical molecular dynamics study of “shrinking” of hot giant fullerenes, *J. Nanosci. Nanotechn.* 7, 1662-1669 (2007).
- (2).S. Irle, G. Zheng, Z. Wang, and K. Morokuma, Theory-Experiment Relationship of the “Shrinking Hot Giant” Road of Dynamic Self-assembly in Hot Carbon Vapor, *Nano*, 2, 21-30 (2007).
- (3) M. Uchiyama, Y. Matsumoto, S. Usui, Y. Hashimoto, \ and K. Morokuma, Origin of Chemoselectivity of TMP-Zincate Base. Differences between TMP-Zincate and Alkyllithium Reagents: Insights from a DFT Study on Model Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 926-929 (2007)

3. Presentation at academic conferences

- (1) Keiji Morokuma, “Quantum Mechanics and Molecular Mechanics (QM/MM) Studies of Enzymatic Reaction Mechanisms”, Japan-China Crossover Science Symposium (JCCSS) 2006, Mito, Ibaraki, October 14-18, 2006
- (2) Keiji Morokuma. “Simulation of Complex Molecular Systems via Hybrid Molecular Theory”. Open Symposium of CREST/JST Project on “High Performance Computing for Multi-Scale and Multi-Physics Phenomena“, Toyo University, Tokyo, November 20-21, 2006
- (3) Keiji Morokuma. “Toward Simulation of Complex Molecular Systems via Hybrid Molecular Theory”. Commemorative Symposium of 25th Anniversary of Prof. Kenichi Fukui’s Nobel Prize, Kyoto University. November 29, 2006
- (4) Keiji Morokuma. “Toward Simulation of Complex Molecular Systems via Hybrid Molecular Theory”. Supercomputer Workshop 200: Commemorative Symposium on “Computational Molecular Science: Thirty Years and the Future”, Research Center for Computational Science, Institute for Molecular Science, Okazaki. February 28, 2007
- (5) Keiji Morokuma, “Simulation of nano and biomolecular systems”, Invited talk at National Meeting of American Chemical Society, Chicago, March 25-29, 2007

4. Presentation at Institutional/Departmental Seminars

- (1) Keiji Morokuma, "Theoretical Studies of Chemical Reactions – Nano Structures, Catalysts, and Enzymatic Reactions", Invited Talk at Colloquium, NASA Ames Research Center, January 17, 2007
- (2) Keiji Morokuma, "Theoretical Studies of Chemical Reactions – Nano Structures, Catalysts, and Enzymatic Reactions", Invited Talk at Colloquium, Department of Chemistry, Stanford University, January 18, 2007
- (2) Keiji Morokuma, "Theoretical/computational studies of chemical reactions -- a fascinating world of chemistry". Invited Talk at Colloquium, Department of Chemistry, Beijing Normal University, January 24, 2007
- (4) Keiji Morokuma, "Theoretical/computational studies of chemical reactions -- a fascinating world of chemistry". Invited Talk at Colloquium, Department of Chemistry, Peking University, January 25, 2007

3. 博士研究員

Stephan Irle

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 (from 05/01/06 till 10/31/06)

1. Summary of the research of the year

a. QM/MD Simulations of CNT Growth from SiC-Derived Carbon

Quantum chemical molecular dynamics simulations at $T_t = 2000$ K and 3000 K have been performed on model systems of thin SiC (0001) and (000-1) surfaces with two graphene patches placed on top of either C or Si face. In agreement with experiment, we find that a) the C face-attached graphene layer warps readily to form small diameter, stable nanocaps, suitable for further perpendicular growth of nanotubes, b) the Si face-attached graphene sheet does not readily warp and forms more volatile Si-graphene bonds, possibly giving rise to larger diameter caps, and c) C face nanocaps appear to anneal to dome-shape structures with zigzag chirality, due to the orientation of the unfilled surface C sp^3 valence orbital. Further addition of SiC layers from below and removal of Si atoms by either “magic carpet” (see Figure 1) or “random atom” removal approaches show that carbon nanotubes can be grown from the nanocaps at

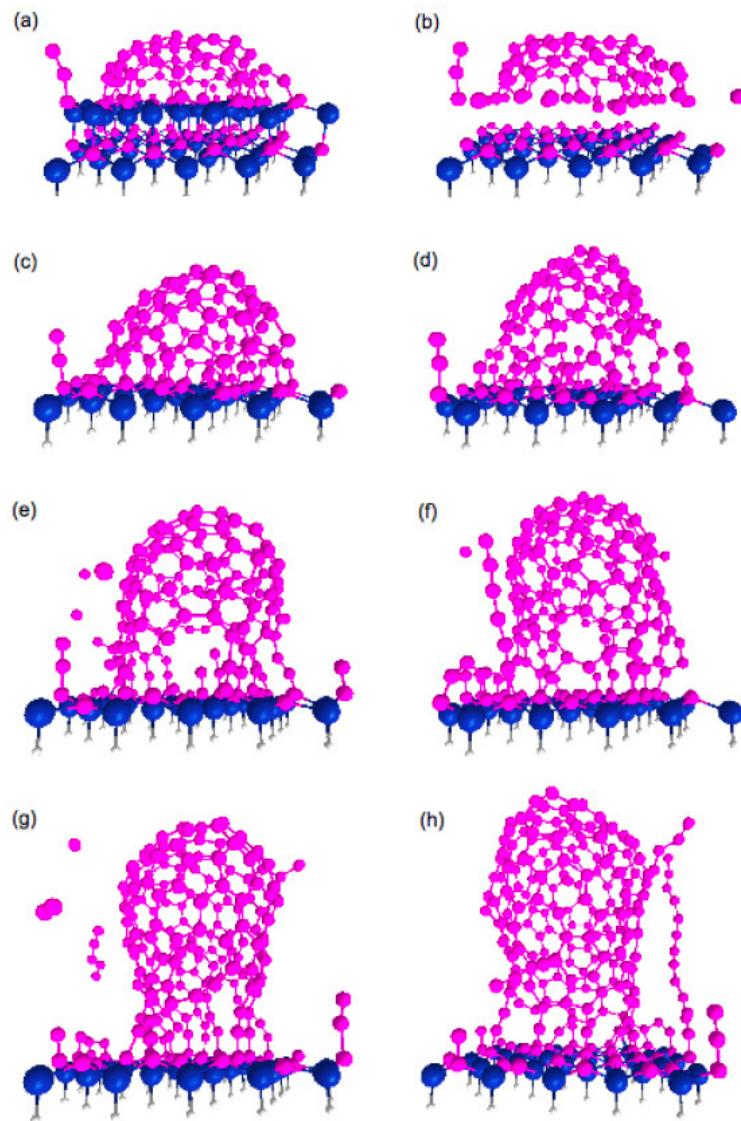


Figure 1. Removal of top Si surface layers suddenly (“magic carpet” Si removal) at $T_t = 2000$ K. Blue color represents Si atoms, purple color represents C atoms. (a) initial structure; (b) suddenly remove top layer Si atoms at 6 ps; (c) the structure after 12 ps annealing at the end of first removal cycle (18 ps); (d), (e), (f), (g), and (h) are the end structures after the second (36 ps), third (54 ps), fourth (72 ps), fifth (90 ps), and sixth (108 ps) removal cycles.

the same temperatures. Our simulations provide direct evidence for the different time-dependent graphene-surface interactions on C and Si faces of SiC at the atomic level and of the tube growth mechanism, and explain their experimentally observed different growth modes. A paper has been submitted to J. Phys. Chem. C presenting these results.

b. QM/MD Simulations of Metallofullerene Formation

It has been a mystery of how exactly metal atoms enter the cages of metallofullerenes during their formation. We have performed the first high-temperature quantum chemical molecular dynamics simulations illustrating the entrapment process of a Sc atom inside a giant fullerene, starting from half-opened basket structures encountered during the “Shrinking Hot Giant” road of fullerene formation. A detailed analysis of the influence of the Sc atom on the cage closing dynamics has been conducted. In particular we note the importance of Sc-C σ -bonds dynamically formed at the tips of polyyne chains attached to the half-opened basket structures, which result in stronger attraction than Sc-sidewall interactions. In contrast, the entrapment mechanism of Ti is different due to the much stronger, more covalent interaction of Ti with C. We are currently writing a paper presenting these results.

c. Calculation BLYP/cc-pVTZ IR spectra of fullerenes C₂₈, C₆₀, and C₇₀

In these ground-breaking benchmark calculations, we have computed IR spectra, DOS, and VDOS of fullerenes C₂₈, C₆₀, and C₇₀ at the BLYP/cc-pVTZ level of theory, using NWChem with 128 CPUs simultaneously for 2 days in case of the large fullerenes in close collaboration with Dr. Bert de Jong. The C₆₀ point group symmetry was set to D_{2h}, and the C₇₀ point group symmetry to C_{2v}. These are the best *ab initio* calculations of fullerene vibrational frequencies available to date, and are used to compare the performance of our SCC-DFTB analytical second derivatives. Assignment of vibrational modes has been performed for each system and compared with the B3LYP/6-31G(d) IR spectra calculation of

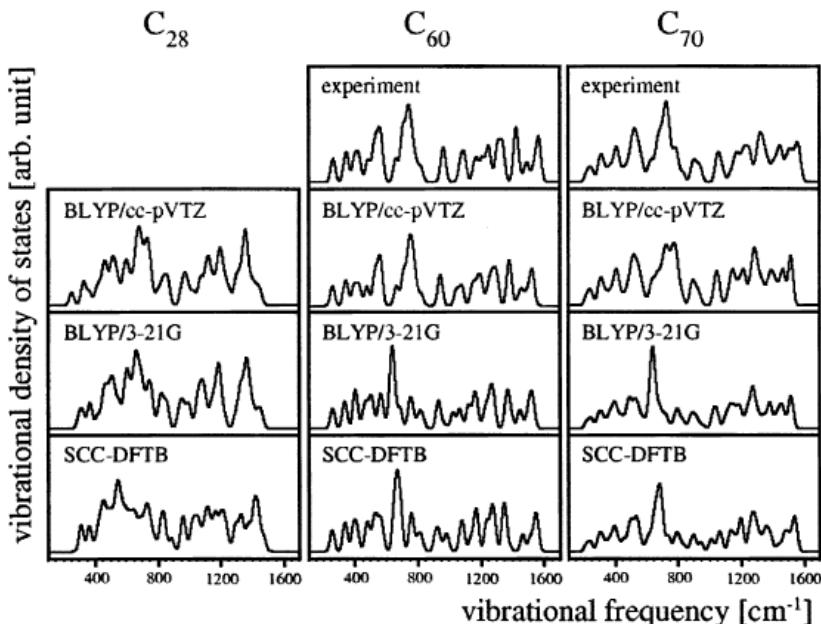


Figure 2. Calculated and experimental vibrational density of states for selected fullerene molecules.

Kertesz *et al.* Interestingly, the VDOS is very sensitive to basis set effects, especially polarization functions, as a comparison between BLYP/cc-pVTZ and BLYP/3-21G shows. DFTB IR and Raman spectra resemble the smaller basis set calculations, but are nevertheless quite close to BLYP/cc-pVTZ. We find excellent qualitative agreement for IR spectra, VDOS, and DOS in all three fullerene cases. In case of Raman spectra, which were computed using the modest BLYP/3-21G level of theory due to the larger computational effort, we find interestingly discrepancies in Raman intensities with respect to experimental spectra especially for the C-C stretch frequencies. A benchmark paper has been published in J. Phys. Chem. reporting these theoretical IR spectra, VDOS, and DOS.

d. Origin of linear relationship between CH₂/NH/O-(n,n) SWCNT Reaction Energies and Sidewall Curvature

The origin of the linear relationship between the reaction energy of the CH₂/NH/O exo and endo additions to armchair (n, n) single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and the inverse tube diameter (1/d) measuring sidewall curvature was elucidated using density functional theory and density functional tight binding methods for finite-size SWNT models with n = 3, 4, ..., 13. A nearly perfect linear relationship between ΔE and 1/d all through exohedral (positive curvature) and endohedral (negative curvature) additions is due to cancellation between the quadratic contributions of the SWNT deformation energy and the interaction energy (INT) between the deformed SWNT and CH₂/NH/O adducts (see Figure 3). Energy decomposition analysis shows that the quadratic contributions in electrostatic, exchange, and orbital

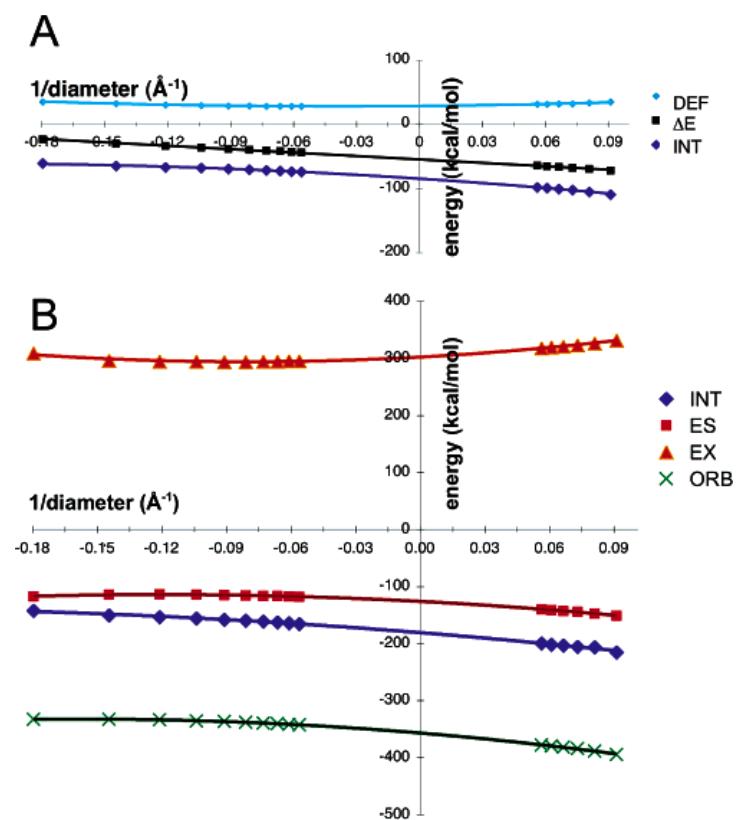


Figure 3. (A) Quadratic relationship between the stabilization energy DE , $DEF(SWNT)$, and INT and $1/d$ for endo and exo(s) CH₂ adducts on the 15 Å SWNT at the DFTB level. (B) Quadratic relationship between INT and its EDA components ES , EX , and ORB and $1/d$ for endo and exo(s) CH₂ adducts on the 5 Å SWNT at the HF/STO-3G level.

terms mostly cancel each other, making INT weakly quadratic, and that the linear 1/d dependence of INT, and therefore of ΔE , is a reflection of the 1/d dependence of the back-donative orbital

interaction of b₁ symmetry from the occupied CH₂/NH/O p π orbital to the vacant C-C π^* LUMO of the SWNT. We also investigated the origin of the two isomers (open and three-membered ring) of the exohedral addition product and explain the behavior of their associated minima on the C-C potential energy surfaces with changing d. A paper has been published in J. Am. Chem. Soc. on this topic.

e. Comparison of Geometric, Electronic, and Vibrational Properties for Isomers of Small Fullerenes C₂₀-C₃₆

We have employed the self-consistent-charge density-functional tight-binding (SCC-DFTB) method for computing geometric, electronic, and vibrational properties for various topological isomers of small fullerenes. We consider all 35 five- and six-member rings containing isomers of small fullerenes, C₂₀, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₄, and C₃₆, as first part of a larger effort to catalog CC distance distributions, valence CCC angle distributions, electronic densities of states (DOSs), vibrational densities of states (VDOSSs), and infrared (IR) and Raman spectra for fullerenes C₂₀-C₁₈₀. Common features among the fullerenes are identified and properties characteristic for each specific fullerene isomer have been analyzed. The results of the analysis were published in J. Phys. Chem. A.

2. Original papers

1. C. She, J. Guo, S. Irle, K. Morokuma, D. L. Mohler, F. Odobel, J. T. Hupp, and T. Lian, *Comparison of Interfacial Electron Transfer Through Carboxylate and Phosphonate Anchoring Groups*, J. Phys. Chem. A, in press.
2. E. Malolepsza, H. A. Witek, and S. Irle, *Comparison of geometric, electronic, and vibrational properties for isomers of small fullerenes C₂₀-C₃₆*, J. Phys. Chem. A, ASAP paper. DOI: 10.1021/jp068529r
3. S. Irle, G. Zheng, Z. Wang, and K. Morokuma, *Theory-experiment relationship of the "shrinking hot giant" road of dynamic fullerene self-assembly in hot carbon vapor*, Nano **2**, 21-30 (2007). DOI: 10.1142/S1793292007000362
4. G. Zheng, Z. Wang, S. Irle, and K. Morokuma, *Quantum chemical molecular dynamics study of "shrinking" of hot giant fullerenes*, J. Nanosci. Nanotechnol. **7**, 1662-1669 (2007). DOI: 10.1166/jnn.2007.451
5. G. Zheng, Z. Wang, S. Irle, and K. Morokuma, *The Origin of Linear Relationship Between CH₂/NH/O-SWNT Reaction Energies and Sidewall Curvature: Armchair Nanotubes*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 10533-10538 (2006). DOI: 10.1021/ja061306u
6. H. Witek, S. Irle, G. Zheng, Wibe A. de Jong, and K. Morokuma, *Modeling carbon nanostructures with the self-consistent density-functional tight-binding method: Vibrational*

spectra and electronic structure of C₂₈, C₆₀ and C₇₀, J. Chem. Phys. **125**, 214706/1-15 (2006).
DOI: 10.1063/1.2370877

3. Review articles

- S. Irle, G. Zheng, Z. Wang, and K. Morokuma, *Dynamics Simulations of Fullerene and SWNT Formation*, in: S. Nalwa, Ed., “Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, publication in 2007.

4. Presentation at academic conferences

- February 2007: Invited Talk, “*Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Fullerene and Carbon Nanotube Self-Assembly*”, The 32nd F-NT Symposium @ Meijo University, Nagoya, Japan
- September 2006: Invited Talk, “*DFTB-based QM/MD simulations of nanostructure formation processes far from thermodynamic equilibrium*”, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, California, U.S.A.
- September 2006: “*The Use of ONIOM in Computational Nanomaterials Research*”, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, California, U.S.A.

5. Others

ORAL PRESENTATIONS (Invited Lectures, Seminar Talks, etc.)

- January 2007: “*Recent progress in quantum chemical simulations of nanomaterials*”, invitation to JST/CREST meeting organized by Prof. Takeo Fujiwara, Department of Applied Physics, Tokyo University, Tokyo, Japan.
- January 2007: “*Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Fullerene and Carbon Nanotube Self-Assembly*”, Department of Physics, Kyoto University, Kyoto, Japan
- August 2006: “*Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Metallofullerene Formation and Carbon Nanotube Nucleation Processes*”, Nagoya University and Japan Fine Ceramics Center, Nagoya, Japan.
- August 2006: “*The Nucleation Process of Carbon Nanotubes Studied by QM/MD Simulations*”, Computational Chemistry Unit Cell, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.
- May 2005: “*QM/MD simulations of high-temperature CNT growth on SiC surfaces*”, 3rd Fukui Center Seminar, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto, Japan

POSTER PRESENTATIONS & ORAL PRESENTATION CONTRIBUTIONS (presenter in bold)

- April 2007: NASA/Rice University 3rd Workshop on Nucleation and Growth of Single Wall Carbon Nanotubes, Guadalupe River Ranch, Boerne, Texas, U.S.A.: **S. Irle**, Y. Ohta, Y.

- Okamoto, Z. Wang, G. Zheng, and K. Morokuma, “*Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Carbon Nanotube Self-Assembly*”
- February 2007: The 32nd F-NT Symposium @ Meijo University, Nagoya, Japan: G. Zheng, Z. Wang, **S. Irle**, and K. Morokuma, “*Origin of Linear Relationship Between CH₂/NH/O-(n,n)SWCNT Reaction Energies and Sidewall Curvature*”
 - November 2006: The 25 year memorial symposium for Nobel Prize of Kyoto University Professor Emeritus Kenichi Fukui, Kyoto, Japan: G. Zheng, Z. Wang, **S. Irle**, and K. Morokuma, “*Origin of Linear Relationship Between CH₂/NH/O-(n,n)SWCNT Reaction Energies and Sidewall Curvature*”
 - October 2006: 3rd Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotubes, Gyeongju, Korea: **S. Irle**, Z. Wang, G. Zheng, and K. Morokuma, “*Quantum chemical molecular dynamics simulations of catalyst-free high-temperature CNT growth on SiC surfaces*”
 - September 2006: Talk at 232nd ACS National Fall Meeting, San Francisco, California, U.S.A.: S. Irle, G. Zheng, Z. Wang, and **K. Morokuma**, “*QM/MD simulations of carbon nanotube and fullerene growth and dynamics*”
 - September 2006: Talk at 232nd ACS National Fall Meeting, San Francisco, California, U.S.A.: **Z. Wang**, S. Irle, G. Zheng, and K. Morokuma, “*Quantum chemical molecular dynamics study of catalyst-free SWNT growth from SiC-derived carbon*”
 - June 2006: Nanotube'06, Nagano, Japan: **S. Irle**, G. Zheng, Z. Wang, H. Witek, and K. Morokuma, “*The Density Functional Tight Binding (DFTB) Method for Large Scale Finite Size Model System Calculations of Nanotube Growth, Reactions, and Properties*”
 - May 2006: International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan: **S. Tsukamoto**, H. Mori, S. Irle, K. Morokuma, H. Tatewaki, and E. Miyoshi, “*Chemical interaction analysis of tripods containing lanthanide elements*”
 - May 2006: International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan: **S. Irle**, G. Zheng, Z. Wang, and K. Morokuma, “*The C₆₀ Formation Puzzle “Solved”: QM/MD Simulations Reveal the Shrinking Hot Giant Road of the Dynamic Fullerene Self-Assembly Mechanism*”

Marcus Lundberg

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 (from 05/08/06)

1. Summary of the research of the year

Multi-scale methods for enzyme catalysis

Advanced forms of life rely on enzymes that efficiently catalyze and control reactions between oxygen and closed-shell molecules. Studies of these enzymatic reactions provide insight into fundamental biological processes, and can influence the development of efficient catalysts. In the present research, multi-scale models using the ONIOM scheme are used to understand the factors that control enzyme activity. In addition, the benefits of the multi-scale methods have been evaluated to improve the modeling of biological processes.

Isopenicillin N synthase (IPNS) is an oxygen-activated non-heme iron enzyme. It catalyzes a key step in the biosynthesis of the important antibiotics penicillin and cephalosporin and is therefore an attractive target in the development of novel antibiotic compounds. The enzyme's activity has been analyzed using an active-site (DFT) model together with an ONIOM QM:MM (B3LYP:Amber) model that includes the full protein. In the QM:MM model the reactive core is treated by an accurate quantum mechanical (QM) method and the environment is treated by a fast molecular mechanics (MM) method. By comparing the two approaches, the catalytic effect of the metal center can be separated from the catalytic effect of the surrounding protein.

In the present system, the reaction mechanism is mainly determined by the electronic structure of the metal center. The long-range effects of the surrounding protein are relatively small. However, the use of a QM:MM model significantly improves geometries and relative energies by removing effects from truncations of the model. A significant result is that the QM-only model fails to describe O₂ binding. There are two important reasons for this failure. First, the active-site model has problems to describe coordinatively unsaturated iron centers, e.g. five-coordinate sites (see Fig. 1). Second, non-bonded interactions, e.g. van der Waals interactions, are important in binding processes but are neglected when using active-site models. In total, the binding energy of O₂ increases by 8 kcal/mol when the surrounding protein is included.

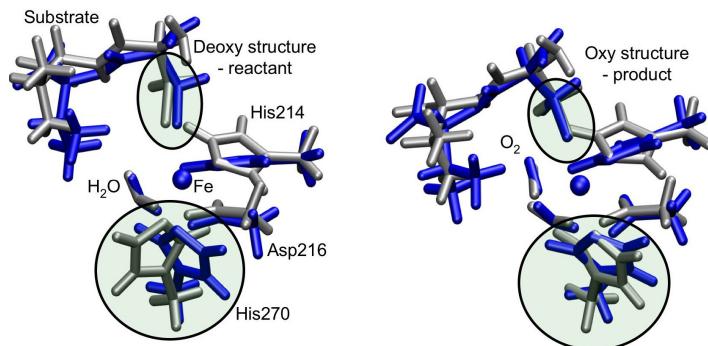


Figure 1. Dioxygen binding in isopenicillin N synthase studied by QM-only (white) and ONIOM (blue). The QM-only model gives incorrect coordination geometries of substrate and His270 in the five-coordinate state.

The finally proposed mechanism for IPNS includes: binding of O₂ to iron to form a ferric-superoxo (Fe(III)-OO⁻) species, two-electron oxidation of the substrate, generation of a ferryl-oxo (Fe(IV)=O) species by heterolytic O-O bond cleavage and finally two-electron oxidation of the substrate by the ferryl-oxo intermediate. Iron remains in a high-spin configuration and the reaction mainly proceeds on the quintet surface. The modeling study highlights the similarities between IPNS and other enzymes that belong to the same enzymatic family, e.g. pterin-dependent amino acid hydroxylases and α -keto-acid-dependent dioxygenases.

The QM/MM scheme is the most commonly used multi-scale method. A major problem of this approach is the accuracy of the electrostatic interactions between the QM and the MM layer. The ONIOM scheme is a unique multi-scale method since it allows the combination of any computational methods, and in principle, any number of computational layers. The ability to use QM as the low or medium-level method is in some cases essential; QM methods take into account electronic effects of the environment and are fully polarizable; both of these important effects are neglected when standard MM is used as the low-level method.

The development of transition-metal parameters for the DFTB method makes it possible to extend the range of DFTB applications to new metal enzymes. To evaluate the accuracy of the DFTB method as a second layer in ONIOM scheme, the potential energy diagram of isopenicillin N synthase was calculated using ONIOM (DFT:DFTB) (see Fig. 2). Although the DFTB method itself shows significant deviations from the target DFT calculation, the DFT:DFTB calculations are in much better agreement with the target calculation. This illustrates the applicability of multi-layer ONIOM calculations with the DFTB method for enzymatic systems.

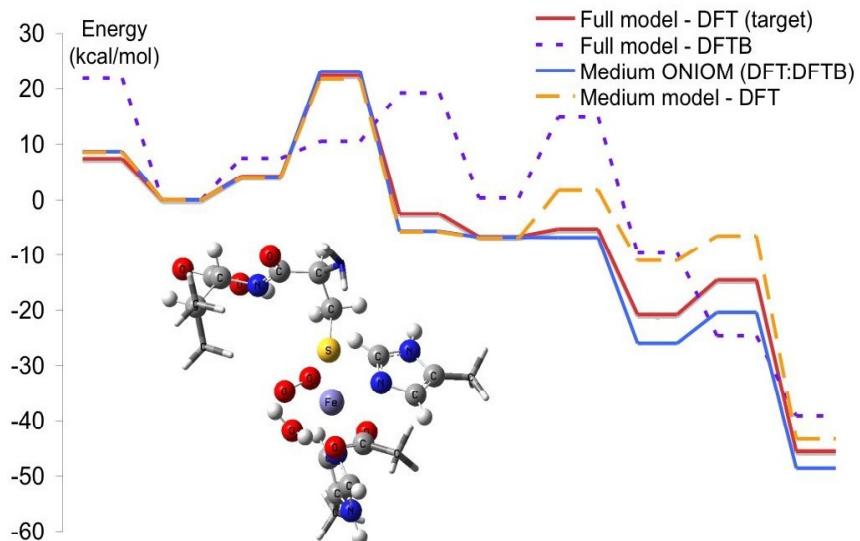


Figure 2. ONIOM (DFT:DFTB) energy profile for selected parts of the isopenicillin N synthase reaction compared to results from DFT and DFTB-only calculations.

2. Original papers

- (1) Guishan Zheng, Henryk Witek, Petia Bobadova-Parvanova, Stephan Irle, Djamaladdin G. Musaev, Rajeev Prabhakar, Keiji Morokuma, Marcus Lundberg, Marcus Elstner, Christof Köhler and Thomas Frauenheim, *J. Chem. Theor. Comp.*, 2007, In Press.
- (2) Marcus Lundberg and Keiji Morokuma, "Protein Environment Facilitates O₂ Binding in Non-Heme Iron Enzyme. An Insight from ONIOM Calculations on Isopenicillin N Synthase (IPNS)." *J. Phys. Chem. B.* Submitted.

3. Presentation at academic conferences

- (1) Marcus Lundberg, Per E. M. Siegbahn, "Photosynthesis and photosystem II by hybrid density functional theory" XIIth International Congress of Quantum Chemistry (Poster C001), Kyoto, May 24, 2006.
- (2) Marcus Lundberg, Thom Vreven and Keiji Morokuma, "Protein effects on the mechanism of a non-heme iron enzyme: An ONIOM study of isopenicillin N synthase", 233rd National meeting of the American Chemical Society (Oral presentation), Chicago, March 27, 2007.

4. Others

- (1) Marcus Lundberg and Keiji Morokuma, "Mechanism for Biosynthesis of Antibiotics in Isopenicillin N Synthase Studied by Theoretical Methods" The 25th anniversary symposium of Professor Emeritus Kenichi Fukui's Nobel Prize Award), Kyoto, Nov. 29, 2006.

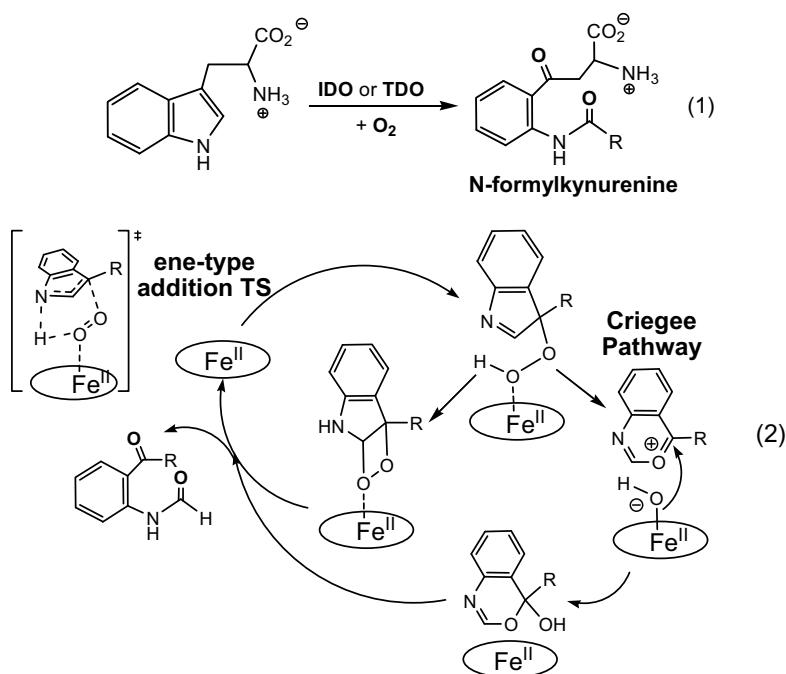
Chung, Lung Wa

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 (from 10/16/06)

1. Summary of the research of the year (3-5 pages, includes appropriate figures and tables)

A Theoretical Study of Reaction Mechanism of Tryptophan Catabolism

Indoleamine 2, 3-dioxygenase (IDO) and tryptophan 2, 3-dioxygenase (TDO) are unique heme-containing dioxygenases, which involve oxidative cleavage of the pyrrole ring of indoleamines and incorporate two oxygen atoms of oxygen molecule to give N-formylkynurenine derivatives (Eq. 1). Very recently, three crystal structures of IDO and TDO have been obtained. In this connection, two mechanistic pathways (ene-type addition coupled with proton transfer, followed by either formation of dioxetane or by Criegee-type rearrangement) were proposed (Eq. 2). However, structural constrain of indole apparently does not have good alignment of the N-H bond for the ene-type addition transition state. On the other hand, contrast with many Fe-containing metalloenzymes, site-directed mutation showed that polar residues in the active do not act as bases in the oxygen activation in IDO and TDO. Therefore, B3LYP calculations have been performed to elucidate the alternative reaction mechanism of this unique heme-containing dioxygenases.



The calculations showed that the proposed concert ene-type addition transition state is high in energy ($\Delta E = 42$ (without heme) and 29 – 32 kcal/mol (with heme)) (Figures 1 and 2). In addition, the proposed Criegee-type rearrangement from the neutral indole substrate requires a very barrier (51 kcal/mol), due to the absence of a very strong electron-donating group on the indole. Instead, direct electrophilic addition (closed-shell singlet) or radical addition (open-shell singlet or triplet) of the distal oxygen to both C2 and C3 positions of the indole are computed to be energetically favorable (Figure 3).

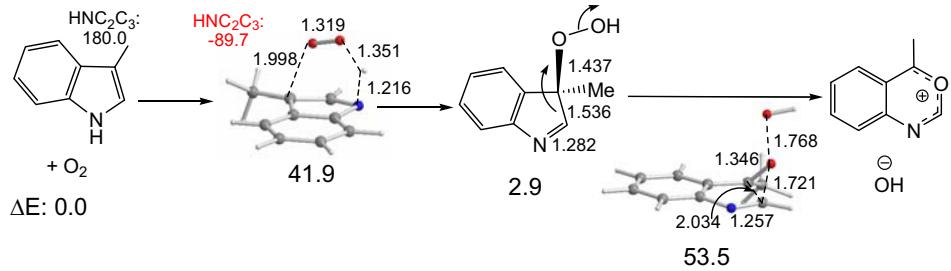


Figure 1. The calculated relative electronic energies (kcal/mol) for reaction of an indole with O_2 and the calculated structures of the ene-type addition and Criegee-type rearrangement transition states.

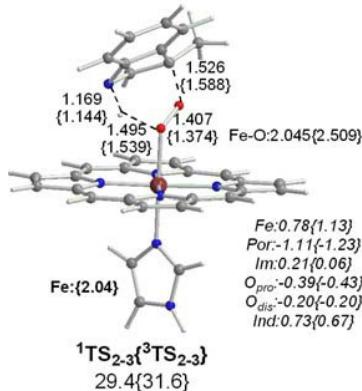


Figure 2. The calculated ene-type addition transition states and the relative electronic energies (in kcal/mol) for closed-shell singlet and triplet states.

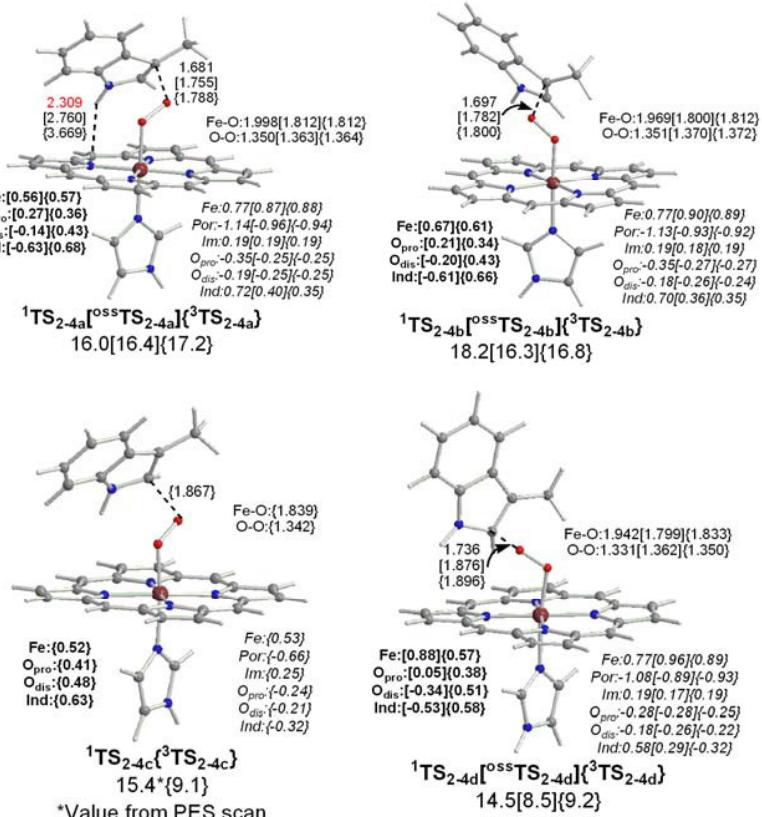


Figure 3. The calculated direct addition transition states and the relative electronic energies (in kcal/mol) for closed-shell singlet, open-shell singlet (OSS) and triplet states.

Moreover, the proposed Criegee-type rearrangement pathway could not be located from the heme-indole complex, presumably due to high-barrier. Instead, ring opening of epoxide transition states are obtained. In the closed-shell singlet surface, the proposed most favorable pathway involves electrophilic addition to C3 of the indole and gives a zwitterionic intermediate, followed by a low-barrier C-O bond formation (charge-recombination) to give a dioxetane intermediate. Finally, ring-opening of the dioxetane intermediate leads to the N-formylkynurenine product. Whereas, in the open-shell singlet and triplet surface, radical addition to C2 of the indole are computed to be the most favorable route and give a diradical intermediate. However, this route, which could be complicated by formation of a ferryl-oxo intermediate (Compound II) through homolytic cleavage of the O-O bond, are being investigated before completing all potential energy surface for the triplet (or open-shell singlet) state.

2. Original papers

- (1) Lung Wa Chung, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Keiji Morokuma*
“An Alternative Mechanism of Tryptophan Catabolism? DFT Study on A Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry”
Manuscript in preparation.

3. Presentation at academic conferences

- (1) Lung Wa Chung, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Keiji Morokuma*
“An Alternative Mechanism of Tryptophan Catabolism? DFT Study on A Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry”
The 10th Theoretical Chemistry Symposium (1P38), Nagoya, May 14, 2007.

Biswajit Saha

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 (from 11/01/06)

1. Summary of the research of the year FY2006

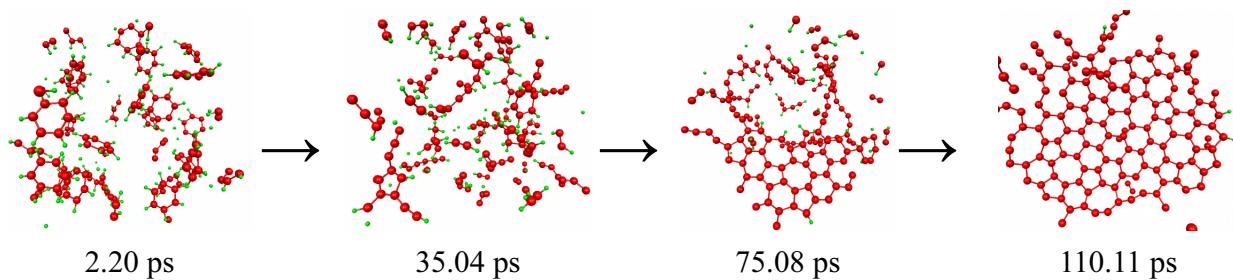
(A) QM/MD study of the fullerene formation mechanism by means of benzene combustions

Combustion synthesis of fullerene using hydrocarbons such as benzene is well established and industrial level production of highly pure (> 90%) fullerene is also available. But the fullerene formation mechanism is not well established theoretically albeit intensive studies have been performed so far. To elucidate their atomistic self-assembly mechanism during benzene combustions, here, we have performed high-temperature quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) simulations using model systems initially consisting of benzene molecules. We wish to present a coherent mechanism on how highly ordered fullerene cages are naturally self-assembled under nonequilibrium conditions from benzene molecules to giant fullerenes.

Density functional tight-binding (DFTB) method is used for these simulations with non-self consistent charge approximation. Trajectories have been simulated considering models systems consisting of 27 and 36 benzene molecules and constant temperature of 2000, 2500, 3000 and 3500 K. To mimic the function of oxygen in the experimental condition, we removed hydrogen randomly from the model systems.

A few representative snapshots of the cluster formation are shown in Fig. 1 and Fig. 2 for two trajectories. From Fig. 1 it is apparent that the formation of polyyne chain/cluster is delayed due to the presence of hydrogen even it may prevent the fullerene formation. Thus when we remove the hydrogen slowly it leads, mainly, to a formation of graphene sheet consisting of mostly six-membered rings.

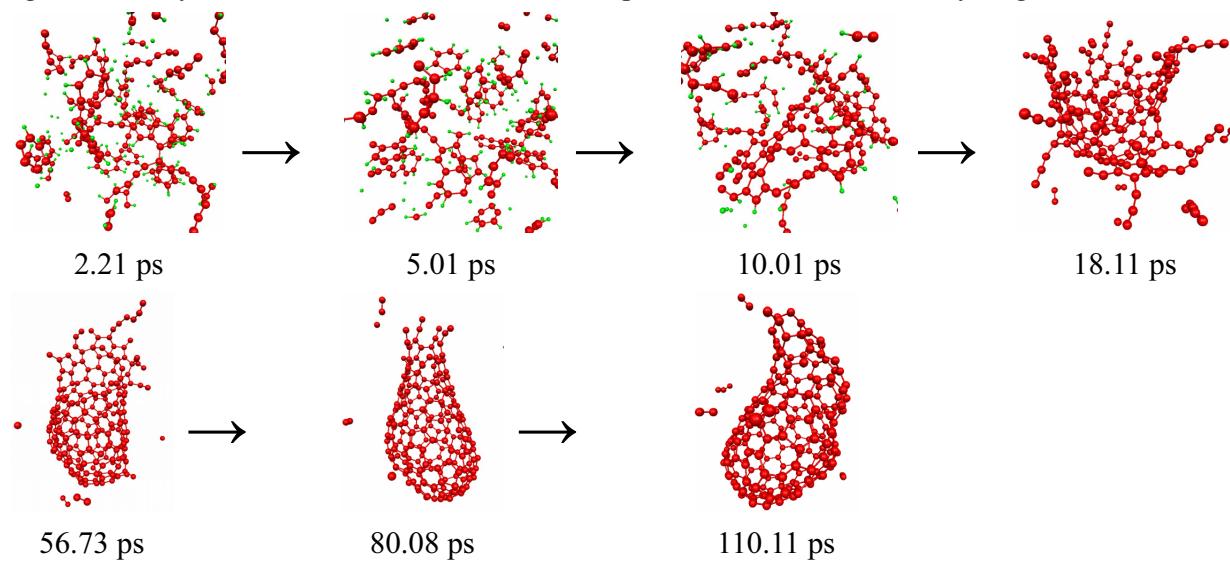
Fig. 1 Model system - 27 benzene molecules, Temperature = 3000 K, slower hydrogen removal rate



Whereas, when we remove hydrogen at much faster rate from the system, we observed that some fullerene or fullerene structure may form as shown in Fig. 2. In this case we obtained a giant fullerene (C_{200}). Even varying the simulation condition single wall carbon nano tube (SWNT) may be simulated. From these simulations we may confer the following points. (i) The presence of hydrogen may delays or even prevents the fullerene formation. (ii) Varying the simulation condition SWNT may be simulated. Detailed analysis on

the fullerene formation mechanism is going on.

Fig. 2 Model system - 36 benzene molecules, Temperature = 3000 K, faster hydrogen removal rate

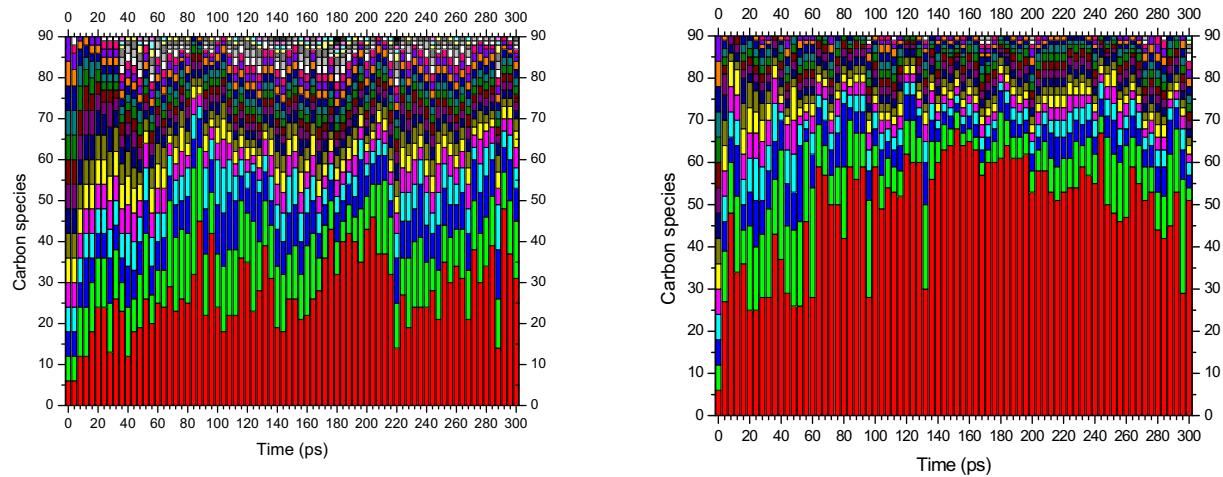


(B) Poly aromatic hydrocarbon (PAH) formation during benzene combustions: QM/MD study of formation mechanism

Poly aromatic hydrocarbons (PAH) are formed mainly as a result of the incomplete combustion of hydrocarbons. It is also found that in flame, PAH are the fullerene precursors. Moreover to minimize the soot formation in combustions requires the control of chemical processes responsible for the growth of PAH. Hence it is worth to shed light on the PAH formation and growth mechanism during combustions. In this research we would like to study the formation mechanism of PAH during benzene combustions using density functional tight binding (DFTB) method.

For the present study we considered a model system consisting of 15 benzene molecules. Simulations have been performed at temperatures of 2000 K and 3000 K considering several C:H ratio in the model system. The growth of the C cluster is shown for two C:H ratio in Fig. 3. It is apparent from the figures the C:H ratio is an important factor for the growth of the cluster size. The growth is slower when C:H=1:1 than C:H=1:0.78. The system reaches in equilibrium faster (~ 50 ps) for higher hydrogen content than lower hydrogen content (~ 80 ps). It was also observed that the formation reaction is much faster at higher temperature; say 3000 K than lower temperature say 2000 K. Further investigation on this formation reaction is going on.

Fig. 3 Model system -15 benzene molecules, Temp=3000 K, C:H=1:1 (left), C:H=1:0.78 (right)



2. Others

- (1) B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji

“On the mechanism of fluorescence enhancement in aggregated OLED molecules (poster)”
The 25th anniversary symposium of Professor Emeritus Kenichi Fukui’s Nobel Prize Award,
Kyoto, Nov. 29, 2006.

Tsutomu Kawatsu

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 (from 11/01/06)

1. Summary of the research of the year

Mechanical free energy driven molecular dynamics for multiple time-step simulation in ONIOM

Atomic-level molecular dynamics (MD) simulation requires time step in femto-second order for representing atomic fluctuations. Recent progress of computer systems allows simulating nano-second or longer dynamics in classical dynamics. On the other hand, it is still difficult to calculate million steps of quantum mechanics (QM) simulation. We present a method for long time-step QM simulation using combination technique to short time-step MD simulation.

During the short-time step dynamics, the system geometry changes by forces from the potential energy divergence. On the other hand, stochastic behavior for long-time scale of a molecular system binds to the free energy profile. We therefore propose a multiple time step simulation that the long-time step part walks on the free energy surface instead of potential energy surface as in MD simulation. We split the system with two parts concerning to QM and MM simulation as typical QM/MM or ONIOM. Then, we split the time-progress step of the simulation with stochastic and atomic time scales. In the stochastic time scale, the geometry changes following free energy divergence and ONIOM calculation runs. In the atomic time scale, the geometry changes, following the classical force field and umbrella sampling potential. The QM part force field and umbrella sampling potential are presented from ONIOM calculation in former stochastic time step. The results in atomic time scale are only used for determine the free energy potential in QM part. We have prepared the formula and simulation program.

Free energy calculation for ONIOM optimized transition state using the free energy perturbation theory

ONIOM is strong method for finding transition states of chemical reactions in protein environment. The transition state is optimized in minimum potential energy except the reaction coordinates. Each energy difference between reactant, transition and product states presents the reaction rate and possible pathway. However, that is a comparison in a frozen state at an absolute zero temperature condition. For realistic chemical condition, we prefer to compare free energy differences instead of potential energy differences. ONIOM calculation includes surrounding protein environment. We have prepared to simulate the thermal fluctuation of the protein environment using MD simulation and calculate free energy difference using free energy perturbation method.

2. Others

- (1) Tsutomu Kawatsu, Veaceslav Coropceanu, Aijun Ye and Jean-Luc Brédas
“Transfer Integrals between Weak-Coupled Excited Organic Molecules” The 25th anniversary
symposium of Professor Emeritus Kenichi Fukui’s Nobel Prize Award, Kyoto, Nov. 29,
2006.

Yasuhito Ohta

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1 (from 12/01/06)

1. Summary of the research of the year

Tight-binding molecular dynamics simulation of single-walled carbon nanotube

Since carbon nanotubes (CNT) have been discovered in 1991(Nature 354 (1991) 56), extensive studies have been conducted with respect to the physico-chemical properties of the CNT systems. CNTs have been expected to be utilized for various kind of applications such as hydrogen storage, electronic devices, and chemical sensors, and therefore development of mass production technique of high quality CNT has also been a hot topic. However, in spite of recent remarkable progress on the efficient production technique of CNTs (Science 306(2004) 1362), the mechanism of nanotube growth is still not well understood. As one of convincing mechanism of nanotube growth is based on VLS (liquid vapor solid model). In this model, carbon source and metals are evaporated at high temperature and metal carbide is generated in liquid phase with decreasing temperature. For further lowering temperature, carbon precipitate from metal carbide to construct sp₂ hybridized structure.

So far, many groups have been addressing elucidation of growth mechanism of carbon nanotube through molecular dynamics approaches. For example, Sibuta and Maruyama (Chem. Phys. Lett 382 (2003) 381) and Feng et al (Compt. Mat. Science 35 (2006) 243) have independently shown the early stage of nucleation of carbon nanotube using classical molecular dynamics approach. In their simulations, carbon atoms were incorporated into metal particle and afterward the absorbed carbon atoms started to precipitate on the surface of metal particle to create some sp₂ hybridized cap structures. Such absorption and precipitating behavior of carbon atoms support the VLS model for

the root growth mechanism of CNT. However, their simulations are based on the classical molecular dynamics and therefore it is essentially difficult to describe correct bond creation and destruction process of molecules.

In the present study, we investigate the interaction of metal-carbon cluster with carbon source by means of molecular dynamics simulation based on DFTB (density functional tight-binding) approach [8]. We have been exploring the interplay among carbon source, metal particle, and a nanotube seed fragment.

Figure 1(a) shows a model system of the Fe-C cluster. The Fe particle in the cluster is composed of 38 Fe atoms. 24 C₂ molecules are attached on the surface of the metal particle where the molecular axis of each C₂ molecule is vertical to the metal surface.

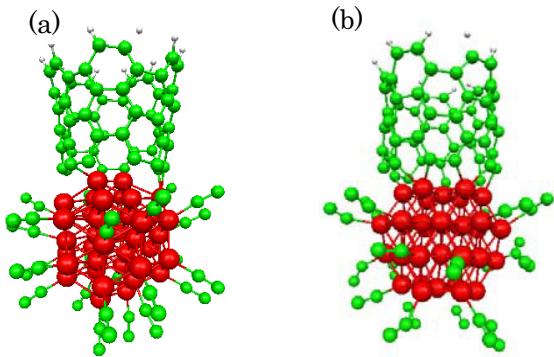


Figure 1 Model system of Fe-C cluster. White: hydrogen, Green: carbon, Red:Fe
(a) geometry at t=0 (b) geometry at t=67ps

The open-end tube fragment is a (5,5)

- arm chair type of single-walled carbon nanotube with the length of 6 Å. One end of the truncated nanotube is capped by hydrogen atoms.

For MD simulations, time step is set to 1.0 fs and the periodic boundary condition is used with the box size of 40 Å³. The mass of hydrogen atom is set to

that of carbon atom for the use of reasonable time step. The temperature of the system was controlled to 1200 K by the velocity scaling method or Nose-Hoover chain thermostat. Figure 1(b) shows the snapshot of Fe-C clusters at 67 ps. As you can see, the Fe-C cluster did not deform drastically at this time. During the MD run, most of the C₂ molecules were fluctuating on Fe atoms without noticeable migration and dissociation. The C₂ molecules were not also incorporated into the open-end nanotube fragment.

We have also investigated the interaction of carbon source with metal-C cluster with Co and Ni. Figure 2(a) shows the snapshot of Co-C cluster at 96.7ps. Differing from the case of Fe-C cluster, deformation of the Co cluster is remarkable and some of carbon atoms are incorporated into the Co cluster, while the nanotube fragment robustly maintains its tubular structure without making any new dangling bonds.

Fig 2(b) shows the snapshot of Ni-C cluster at 88.2ps. As well as the case of the Fe-C cluster, the

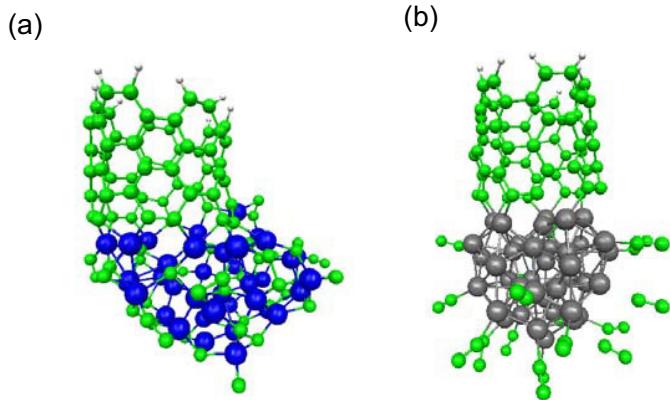


Figure 2 (a) Co-C cluster at $t = 96.7\text{ps}$. White: hydrogen, Green: carbon, Blue:Co. (b) Ni-C cluster at 88.2ps . White: hydrogen, Green: carbon. Gray: Ni.

deformation of the Ni-C cluster is moderate at this time region.

Next we have investigated the dynamical behavior of metal-carbon cluster in more supplement of carbon source. We have performed DFTB-MD simulations of the Fe-C cluster with 50 additional C_2 molecules

in the box (40\AA^3) (See Fig.3 (a)). Figure 3 (b) shows the snapshots of a MD trajectory between 0.89 ps and 1.88 ps. At 0.89 ps, a carbon atom approaches a C_2 molecule wobbling on a Fe atom to create C_3 fragment. At 1.24 ps, a C_2 molecule dissociated from the C_3 fragment which was created at 0.89 fs on the Fe cluster. The left carbon atom actively moved around Fe atoms for 0.3 ps. At 1.51 ps, the interatomic distance between the active carbon and adjacent Fe atoms enlarged and at this moment, a Fe-C-Fe angle became close to 180 degree. At 1.88 ps, the carbon atom created new bonds with inside Fe atoms to be embedded into the Fe cluster. carbon nanotube on metal particle.

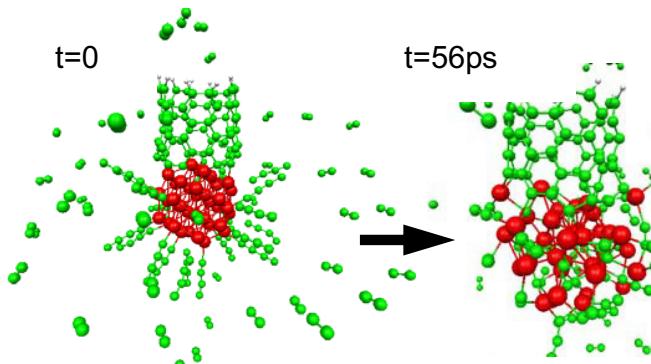


Figure 3(a) deformation process of Fe-cluster.

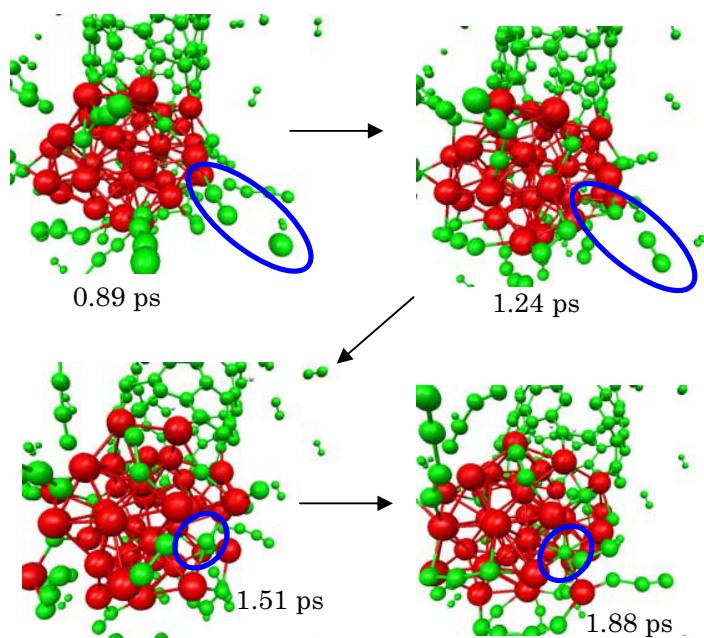


Figure 3(b) incorporation process of carbon atom into Fe-cluster

two reaction process can be considered for root growth mechanism of carbon nanotube. One is the precipitation of carbon atoms inside the Fe particle. In this process, carbon atoms are firstly incorporated into Fe particle and then those atoms precipitate the joint area between metal particle and nanotube. The other process is the surface diffusion of carbon fragment on the metal particle. To investigate which process is dominant for root growth of nanotube, further MD simulation is necessary.

Figure 4 shows snapshot of Fe-C cluster at 100 ps. At the lower edge of nanotube, a five member ring is created by incorporating a carbon molecule. As shown in the right hand side of Fig.4, incursion of several carbon atoms in Fe cluster is observed. Such carbon atoms might also contribute to the growth behavior of carbon nanotube. On the surface of the Fe particle, relatively small carbon fragments are also sticking. These fragments can be a seed to create some sp₂ carbon network structure.

From present MD simulation,

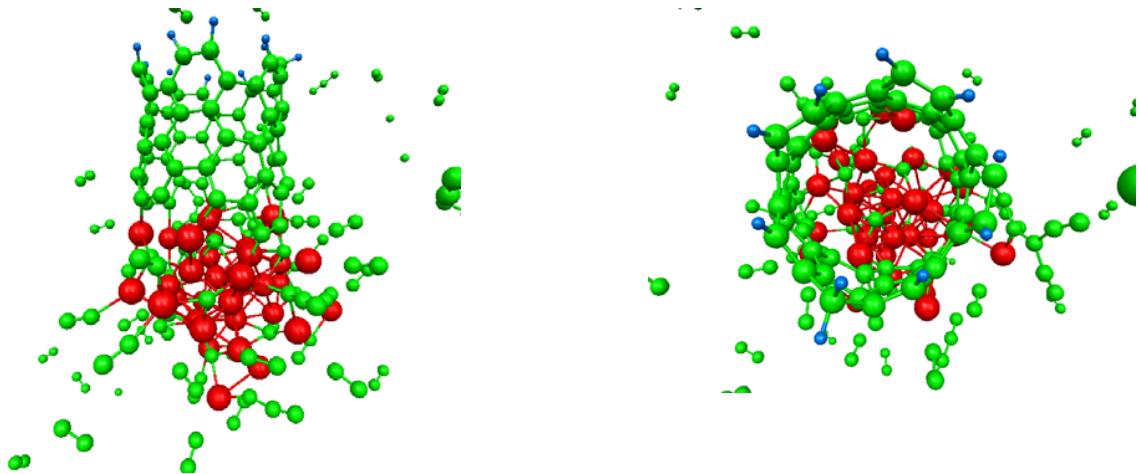


Figure 4 snap shot of Fe-C cluster at 100 ps. Left: side view of the Fe-C cluster.
Right: top view of the Fe-C cluster.

Linear scaling method for nano-size tight-binding molecular dynamics simulation

So far we are trying to understand the mechanism of nanotube growth using tight-binding molecular dynamics approach. In this method, the computational cost is proportional to the cube of N. Because of this feature, practical system size is limited to several hundred atoms and practical computational time($\sim 100\text{ps}$) is also much shorter than the time scale of actual nanotube growth (mill-second). To overcome this limitation, we are addressing the development of linear scaling method which can handle large scale nano systems. Recently, Takayama et al have developed so-called shifted-COCG(conjugate orthogonal conjugate gradient) approach as a large scale electronic structure theory(Phys. Rev. B 73 (2006) 165108). They have applied the newly developed method to 1000 Si and 1500 Cu systems to obtain electronic structure. We have focused on their approach and have been independently developing shifted-COCG algorithm for non-orthogonal tight-binding molecular dynamics simulation. In the shifted-COCG algorithm, the following linear equation is solved to obtain Green's function.

$$(zS - H)G = 1 \quad (1.1)$$

where H and S are Hamiltonian and overlap matrix, respectively, and z is an

imaginary energy. In shifted-COCG method, this equation is solved at different energy points to evaluate density matrix. One arbitrary energy point is chosen as a reference system. For a reference system, COCG algorithm is applied to solve the simultaneous first-order equation (1.1). The information of residual vector obtained by COCG implementation is then used for evaluation of the residual vector at shifted systems using the theorem of collinear residual. We have developed shifted-COCG code and testing its efficiency for relatively small molecules. Figure 5 shows the result of LDOS (local density of states) of half cap fragment of fulleren. The peak position corresponds to orbital energy of the molecular system. Currently, we are trying to incorporate this COCG code to DFTB program to implement DFTB molecular dynamics simulation.

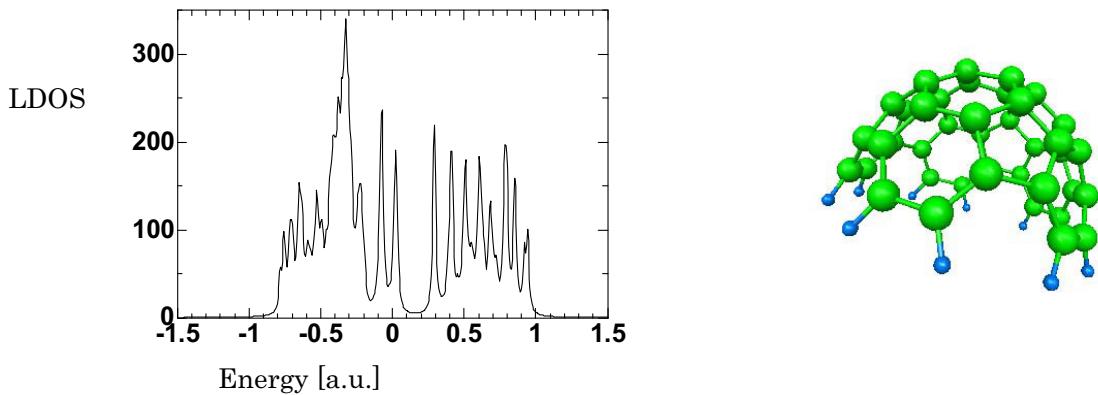


Figure 5 (a) Local density of states vs energy (b) structure of half cap model of fullerene. Green: carbon, Blue: hydrogen

印出井 努

福井センターフェロー

1. 研究の要約

(1) 会合高分子におけるシアシックニングの研究－分子内会合の影響について－

シアシックニングとは、せん断速度の増加に伴って定常粘度が増加する非線型粘弹性挙動のことである。例えば、poly (ethylene oxide) (PEO) の両末端を疎水基で修飾した高分子の水溶液はシアシックニングを示すことが知られている。と同時にこの系は、極めて理想的な線型粘弹性挙動を示すことも知られている。例えば動的弾性率 G', G'' は单一緩和の Maxwell 型になる。これら二つの実験事実は、高分子鎖の非線型的な性質が、系の非線型粘弹性挙動に重要な役割を果たしていることを示唆している。

これまでの研究 [T. Indei et al., Macromol. Rapid. Commun. , 26, 701 (2005), T. Indei, J. Non-Newtonian Fluid Mech. , 141, 18 (2007)] では、高分子鎖の張力の非線型性が系の粘弹性に与える影響を調べたが、そこでは鎖の両末端が分子内で会合することによるループ形成の効果を実質的に無視していた。しかし実際には、張力における非線型性の強度 A が大きい鎖は、縮みやすい傾向にあるのでループを形成しやすいであろう。ループ状態の鎖はネットワークの骨格要素ではないので、この性質は系の粘弹性に影響を与えると予想される。そこで今回は、「ループ形成確率は、鎖の末端間長が 0 になる確率に比例する」との仮定のもとで、シックニングが起こる条件について議論した。前回と同様に、鎖の張力として $\tau = 3r[1+A(2/3)r^2/(1-r^2)]$ を、会合基の解離率として $\beta = \beta_0(1+gr^2)$ を採用した。その結果、鎖がループを形成しない場合に比べて 1) 非線型定常粘度は全体的に減少し、2) シックニングピークの相対高さ(ゼロせん断粘度との比)は低くなり、そして 3) シックニングダイアグラムにおけるシックニング可能領域が狭くなることが分かった。これらの原因は全て、ループ形成に伴う活動鎖数の減少によるものである。特筆すべきは、ループ形成に伴うシックニング条件の変化がとても小さいことである。このことは、シックニングが起こる条件は、ループ形成の如何にかかわらず張力の非線型性強度 A と結合定数 g の釣り合いで決まることを示している。

(2) ザル・ゲル転換とレオロジーの関係に関する研究

会合高分子の溶液は、ある熱力学条件のもとでマクロなネットワークを形成してゲル化する。ゲル化に伴い系のレオロジー挙動は劇的に変化するが、ゲル化点近傍における

粘弾性挙動やそれに引き続く粘弾性量の熱力学量依存性を調べることは、科学的にも工業的にも大変意義深いことである。以前の研究では鎖間の相関を取り入れた理論を構築したが、そこでは系の局所的な構造のみを考えに入れていた。しかしゾル・ゲル転換を扱うには、ネットワークの大域的な構造を考慮に入れる必要がある。そこで今回は、「ネットワークへのパス」の概念を組み込んでネットワークの大域構造を取り入れた。そうすると、系は濃度・温度の変化に伴い自発的にゾル・ゲル転換を起こすようになる。なお、ゲル化濃度 c^* は、福井謙一ら(1967)が求めたものと一致する。また、有効鎖はアフィン変形に従うと仮定した。得られた動的弾性率は近似的にMaxwell型を示し、また、高周波平坦弾性率はTanakaら(1996)が得たものと一致することが示された。

さらに今回は、複数の鎖が直列に繋がってできた高次構造のブリッジ(スーパークリッジと呼ぶ)の影響も調べた。スーパークリッジは内部に複数の架橋点を含むため、単体のブリッジ鎖に比べて弹性的に有効でいられる寿命が短い。従って、ネットワークにおけるスーパークリッジの存在比はネットワークの緩和時間に強く影響を与える。計算すると、ゲル化点近傍の濃度領域($c \sim c^*$)ではスーパークリッジが多数存在し、その結果系の緩和時間は非常に短くなることが示された。これは、以前の結果(低濃度では両端が多重重度2の架橋点に繋がった鎖が増加し、緩和時間が短くなる)に対応するものである。濃度を濃くすると末端グループ(dangling end)の減少に伴いスーパークリッジの割合は減り、系の緩和時間は会合基間の「素」な結合寿命に近づいていく。ゲル化点近傍では、緩和時間 τ は $\Delta = (c - c^*)/c^*$ に比例することが示された。平坦弾性率は $G_{\infty} \sim \Delta^3$ のように振舞うが、これは平均場近似の帰結である。従って、ゼロせん断粘度は $\eta_0 \sim G_{\infty} \tau \sim \Delta^4$ のように振舞う。図1は、理論的に得られた平坦弾性率、ゼロせん断粘度及び緩和時間の濃度依存性を実験(両端疎水化PEO)と比較したものである。理論曲線は実験と合うことが見て取れる。

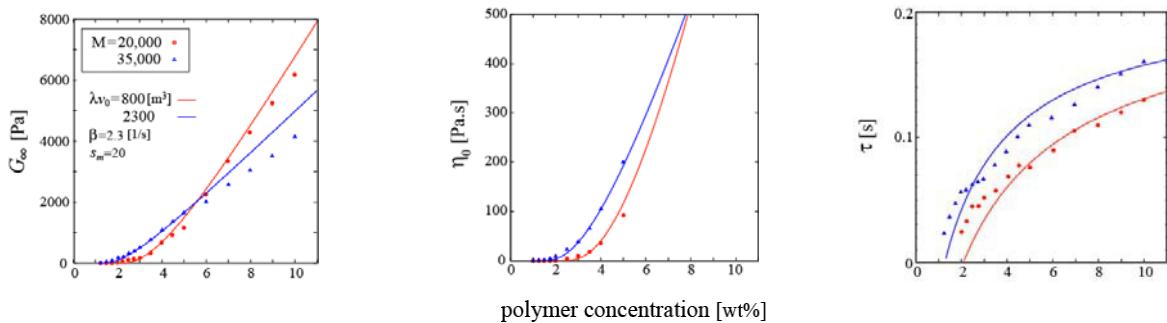


図1：高周波平坦弾性率(左)，ゼロせん断粘度(中央)及び緩和時間(右)の高分子濃度依存性。点は、両端を $C_{16}H_{33}$ で疎水化したpoly(ethylene oxide)の水溶液に対する実験値[T. Annable et al., J. Rheol. 37, 695 (1993)]。赤は分子量20,000、青は分子量35,000に対するデータを表す。実線はそれぞれの分子量に対応する理論曲線(会合定数に会合基の有効体積を掛けた量を各分子量に対して変えている)。会合基の解離率は2.3[1/s]、架橋点の最大重複度は20としている。

2. 原著論文

- (1) Tsutomu Indei,
“Necessary Conditions for Shear-Thickening in Associating Polymer Networks”,
Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 141, 18–42 (2007).
- (2) Tsutomu Indei,
“Effect of Nonlinearity Strength in Chain Tension on Shear-Thickening of
Associating Polymer Networks”,
Journal of the Society of Rheology, Japan (in press).
- (3) Tsutomu Indei,
“Rheological Study of Transient Networks with Junctions of Limited
Multiplicity”,
Journal of Chemical Physics (to appear).
- (4) Tsutomu Indei,
“Rheological Study of Transient Networks with Junctions of Limited Multiplicity
II. Sol/Gel Transition and Rheology”,
Journal of Chemical Physics (to appear).

3. 学会等発表

- (1) 印出井努, “熱可逆性ゲルの粘弹性 -多重架橋組み換えネットワーク理論”,
日本レオロジー学会 33 年会, 化学会館, 2006. 5. 11–12.
- (2) 印出井努, “可逆ゲルの粘弹性 -多重架橋組み換えネットワーク理論”,
高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2006. 5. 24–26.
- (3) 印出井努, “Viscoelastic properties of thermoreversible gels formed by
telechelic associating polymers”, 京都大学基礎物理学研究所研究会,
2006. 7. 14–17.
- (4) 印出井努, “テレケリック会合高分子溶液のゲル化後の粘弹性”,
高分子学会年次大会, 第 55 回高分子討論会, 富山大学, 2006. 9. 20–22.
- (5) 印出井努, “テレケリック会合高分子溶液の可逆ゾル・ゲル転移と粘弹性”,
第 54 回日本レオロジー学会討論会, 九州大学, 2006. 10. 4–6.

- (6) Tsutomu Indei, "Viscoelastic Properties of Transient Gels with Junctions of Limited Multiplicity, - Sol/Gel Transition and Rheology",
福井謙一京都大学名誉教授ノーベル化学賞受賞25周年記念シンポジウム,
2006. 11. 29.
- (7) 印出井努, "テレケリック会合高分子のゾル・ゲル転移と粘弾性",
高分子基礎研究会 2007, コスモスクエア国際交流センター, 2006. 12. 15-17.
- (8) 印出井努, "テレケリック会合高分子のゲル化と粘弾性",
科研費特定領域研究会「非平衡ソフトマター物理学の創成」第一回公開シンポジウム, 東京大学, 2007. 3. 15-16.

柳尾 朋洋

福井センターフェロー(2006年7月1日から)

1. 今年度の研究の要約

【はじめに】本研究の最大の目的は、クラスターやDNA、タンパク質などの原子分子集合体の集団運動に内在する、変形・自己組織化・機能制御の原理を根本から解明することにある。筆者はこの統一的目標に向けて、2006年度においては、主として次の二つの系に関する研究を発展させた。第一は、DNAの高次構造形成過程に関する研究であり、第二は、原子クラスターにおける集団運動の発生メカニズムに関する研究である。

【DNAの巻き付きにおけるカイラリティ選択の新たな機構】全長がcmからmのオーダーにもなる真核生物のDNAは、クロマチンと呼ばれる高度に秩序化された階層的折り畳み構造をとることによって、マイクロメートルサイズの細胞核の中に極めてコンパクトに収まっている。DNAのこのような折り畳み構造とその熱力学的・動力学的性質は、種々のタンパク質・酵素との相互作用や遺伝子発現において決定的に重要であり、その解明は物理学的、生物学的、医学的見地からも極めて重要である。筆者は、このDNAの階層的折り畳み構造の最も基本的な繰り返し単位であるヌクレオソームと呼ばれる単位構造の形成過程に焦点をあてて研究を行った。

ヌクレオソームは、DNAがヒストン八量体と呼ばれるコア蛋白質のまわりにおよそ1.75回巻き付いた構造をしている。このヌクレオソーム構造の一様性や安定性は、DNAがさらに高次の折り畳み構造を形成する上で、本質的に重要である。興味深いことに、各ヌクレオソームにおいて、DNAはコア蛋白質の回りに常に「左巻き」のカイラリティをもって巻き付いている。従来の研究においては、DNAのこの巻き付き方向のカイラリティは、コア蛋白質の微細構造に潜むカイラリティによって決定されているとする見方が主流であった。ところが本研究では、これとは別の新たな要因として、2重らせん構造に由来するDNAそのものの曲げ・捩れ弾性のカイラリティ（非対称性）が、巻き付き方向のカイラリティを決定し得ることを、数値実験と理論的解析によって以下の手順で示した。

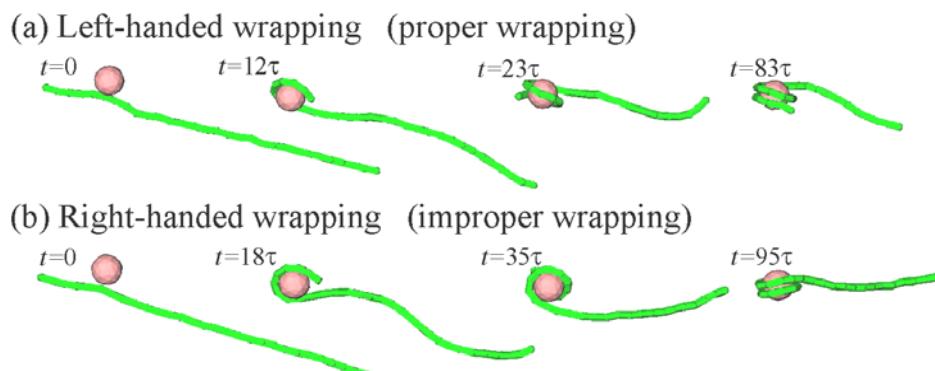


Fig. 1: Two typical time evolutions of the model system forming a nucleosome. DNA is modeled by a semiflexible homopolymer and the histone core is modeled by a spherical particle. In (a), the system achieves the proper left-handed wrapping, while in (b), the system undergoes improper right-handed wrapping.

通常のDNA(B型DNA)は、2本の鎖が「右回り」に捩れた2重らせん構造を有している。この2重らせんがもつカイラリティのために、DNA分子は曲げ、伸び、捩れおよびこれらの間のカップリングに関して非対称な弾性特性を示すことは実験的にも理論的にも解明されつつある。そこで我々は、DNA分子が曲がる時には2重らせん構造が若干ほどけて「左向き」に捩れる傾向が生じる

とする仮説に基づいて粗視化モデルを構築した。そしてこのモデルを用いて、DNA 分子が单一のコア蛋白質に巻き付く過程をランジュバン動力学の手法で数値的に解析し、巻き付き方向に選択性が現れるかどうかを調べた。ここではコア蛋白質の微細構造の影響を完全に除外するために、コア蛋白質は球対称な粒子としてモデル化した。

図 1 には、モデル DNA が球状のコア粒子に巻き付く過程のランジュバン動力学シミュレーションの結果を示した。図 1(a)は DNA がコア粒子の回りに正しく左巻きに 1.5~2 周巻き付いた例であり、図 1(b)は DNA がコア粒子の回りに誤って右巻きに巻き付いた例である。このように、単一のヌクレオソーム形成過程においては、常に 100% の精度で正しい左巻きが実現する訳ではない。そこで、左巻きの正しい巻き付けが実現する条件を系統的に調べたところ、巻き付け方向の選択性は、図 2 に示すようにコア粒子のサイズ σ_c に大きく依存することが明らかになった。図 2(a)によれば、コア粒子のサイズが大きい時 ($\sigma_c \geq 1.65\sigma$) には、左巻きの選択確率は 50%~70% とそれほど高くないが、コア粒子が小さくなると ($\sigma_c < 1.65\sigma$)、正しい左巻きを選択する確率が飛躍的に高くなることが分かる。特に、我々のモデルでは、コア粒子のサイズが $\sigma_c = 1.48\sigma \sim 1.57\sigma$ 程度の時には 90% から 100% に近い選択性を示すことが分かる。コア粒子がさらに小さくなると、DNA は十分に巻き付くことができなくなることも分かった。

以上のようなコアサイズ依存性が生じる仕組みを調べるために、DNA の巻き付き回数と巻き付きのカイラリティとを同時に定量化できる秩序変数 C を導入して、この変数に対して有効自由エネルギー曲線を調べた結果が図 2(b)である。これによれば、コア粒子のサイズが大きい時 ($\sigma_c = 1.60\sigma$) には、左巻き状態 ($C < 0$) と右巻き状態 ($C > 0$) の自由エネルギーにあまり大きな違いが見られないが、コア粒子のサイズが適切であるとき ($\sigma_c = 1.50\sigma$) には、左巻きと右巻きの自由エネルギーに大きな違いが現れ、系が左巻きを効率的に選択しやすくなっていることが理解できる。さらにコア粒子が小さい時 ($\sigma_c = 1.40\sigma$) には、左巻き方向にも右巻き方向にも自由エネルギーの明確な極小点が存在せず、DNA は巻き付けないことが分かる。

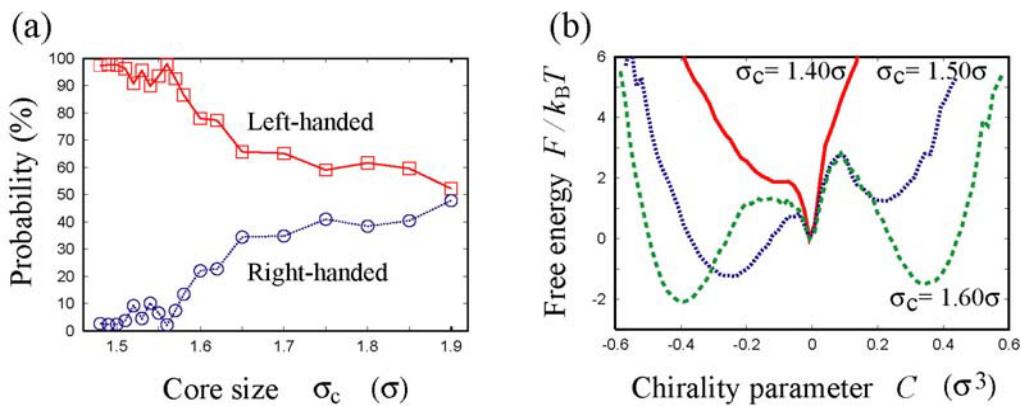


Fig. 2: (a) Dependence of relative probabilities of the left-handed wrapped state (open squares) and the right-handed wrapped state (open circles) on the core-radius parameter σ_c . (b) Free-energy profile of the formed nucleosome along the parameter C , which characterizes the chirality of the wrapping, for three different core sizes. The free-energy minima in the range $C < 0$ correspond to the left-handed wrapped states, while the free-energy minima in the range $C > 0$ correspond to the right-handed wrapped states. The free-energy minima around $C = 0$ correspond to the unwrapped states.

我々は最終的に、以上のような巻き付け方向の選択性のコアサイズ依存性を、DNA の曲げと捩れの弾性エネルギー、ならびにコア粒子と DNA 間の吸着エネルギーの競合過程を通じて説明づけた。このようにして、DNA の曲げと捩れのカップリングの非対称性のみを利用して、ヌクレオソーム形成時の DNA の「左巻き」は高精度で実現しうることが明らかになった。現在は、DNA の 2 重らせん構造に由来する弾性的性質のより詳細なモデル化と、DNA の高次構造形成機構を探る研究を発展させている。以上は、京都大学理学研究科の吉川研一教授の指導に基づく研究の成果である。

【分子の大振幅運動を支配する集団変数の運動原理を解明】 化学反応や生体高分子の機能発現は、分子内の多くの自由度が協同的に関与して実現する集団運動である。このような集団運動の機構を真に理解するためには、系の大振幅運動を本質的に支配する少数の集団変数を見出し、それらの低次元の運動原理を明らかにすることが大切である。また、分子の大振幅運動においては、変形と回転の相互作用の効果（「ネコの宙返り」効果）も一般に大きいため、分子フレームの動きに付随する幾何学的効果を正しく扱うことも本質的に重要である。本研究では以上の方針を基にして、多体系の集団運動の動的発生機構を明らかにする新たな手法を開発した。

本研究で用いる超球座標によれば、 N 原子分子の内部運動は 3 つの慣性半径(gyration radii)と $3N-9$ 個の内部角度変数(hyper-angles)によって記述される。慣性半径は、分子がもつ 3 本の各慣性主軸方向への質量分布の伸縮運動を記述し、残りの内部角度変数は、分子内の質量分布の「捩れ」と「混合」を生み出す周期的運動モードに対応する。この座標系を用いて DNA や原子クラスターの大振幅運動を数値的に解析したところ、多くの場合、3 つの慣性半径はゆっくりと変化しながら系の大振幅運動を特徴づける集団変数の役割を果たし、一方で残る($3N-9$)個の角度変数は高速に振動する熱浴的な変数として振舞うことが明らかになった。

そこで超球座標を用いて N 体系一般の内部運動方程式を導き、熱浴としての内部角度変数について平均化を行うことで、集団変数としての 3 つの慣性半径に対する実効的な低次元の運動方程式を得た。その結果、この運動方程式には、ポテンシャルエネルギーに由来する通常の力（ポテンシャル力）の他に、慣性半径と内部角度変数（熱浴的変数）との動的結合によって生じる「内部遠心力」が普遍的に現れることが分かった。ポテンシャル力は通常、クラスターや分子を対称性の高い平衡構造へと引き戻すように働くが、内部遠心力は分子の質量バランスに自発的な「歪み」と「膨張」を生み出し、大規模構造変化の決定的な駆動力となることが明らかになった。そこで、この 2 種類の力の競合過程を正しく定量化する「有効エネルギー曲線」を一次元反応経路に沿って導入し、ポテンシャル曲面だけからは決まらない真の動的反応障壁の構造を定量化する一般的な手法を開発した。

6 原子 Morse クラスターに関する応用例を以下に示す。このクラスターには図 3 に示すような 2 種類の幾何異性体が存在する。OCT と呼ばれる異性体は正八面体でコンパクトかつ球対称な質量バランスを有する。一方 CTBP と呼ばれる異性体は引き伸ばされた質量バランスを有する。図 3(b) に示すように、ポテンシャルエネルギー的には OCT 構造の方が圧倒的に安定であるにもかかわらず、内部エネルギー（または温度）の高い状態においては、このクラスターは CTBP 構造に圧倒的に高い存在確率を示す（図 3(a)）。この効果は、図 3(b) の実線のように、通常のポテンシャルに内部遠心力のエネルギーを加味した有効エネルギーによって説明付けられる。すなわち、内部遠心力による自発的「歪み」効果によって対称性の高い OCT 構造は大幅に不安定化され、逆に CTBP 構造が安定化されているのである。

以上の結果から言えることは、ポテンシャル盆地内の一見ランダムな分子振動は、内部遠心力という方向性をもった力を分子内にたえず生み出しているということである。従って、この内部遠心力の方向性に逆行するような変形運動（=反応）を分子が実現するには、ポテンシャル障壁を越えるために必要なエネルギーに加えてさらに余分なエネルギーが必要になるのである。現在はここで見えてきた新たな「反応障壁」の描像を用いて、従来の反応速度論を改良する研究を発展させている。以上は、カリフォルニア工科大学の J. E. Marsden 教授、W. S. Koon 講師、プリンストン大学の I. G. Kevrekidis 教授との共同研究、ならびに筆者が福井謙一記念研究センターにおいて行った研究の成果である。

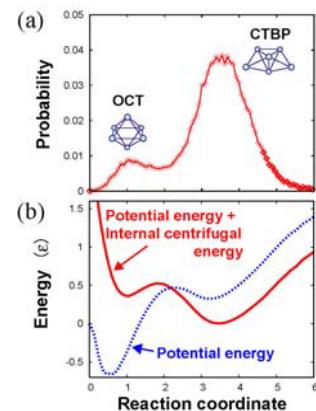


Fig. 3: (a) Probability distribution of the six-atom Morse cluster along a reaction coordinate at high energy. (b) The potential energy and the effective energy along the reaction coordinate.

2. 論文

- [1] T. Yanao and K. Yoshikawa,
“Elastic origin of chiral selection in DNA wrapping”
Physical Review E (in press) (2007).
- [2] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis,
“Gyration-radius dynamics in structural transitions of atomic clusters”
The Journal of Chemical Physics **126**, 124102 (pp 1-17) (2007).
- [3] T. Yanao, W. S. Koon, and J. E. Marsden,
“Mass effects and internal space geometry in triatomic reaction dynamics”
Physical Review A **73**, 052704 (pp 1-11) (2006).

3. 学会発表

- [1] 柳尾朋洋 (ポスター発表)
「分子の形の振動安定性と幾何学的反応速度論の試み」
第10回理論化学討論会 名古屋 2007年5月
- [2] 柳尾朋洋 (ポスター発表)
「クロマチン構造形成メカニズム解明に向けての試論：
DNAの曲げ-捩れ弾性と巻き付き構造の安定性」
福井謙一京都大学名誉教授ノーベル化学賞受賞25周年記念シンポジウム 京都 2006年11月
- [3] 柳尾朋洋, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis (ポスター発表)
「N体系の内部遠心力と大振幅集団運動」
化学と惑星科学の間の横断議論シンポジウム 神戸 2006年10月
- [4] 柳尾朋洋, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis (口頭発表)
“Kinematic Distortion Effects in Structural Transition Dynamics of Polyatomic Molecules”
日本物理学会2006年秋季大会 千葉 2006年9月
- [5] 柳尾朋洋, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis (口頭発表)
「慣性半径の動力学に基づく分子集団運動の縮約とキネマティックな変形効果」
分子構造総合討論会2006 静岡 2006年9月

4. その他

- [1] Tomohiro Yanao
“Gyration-radius dynamics and kinematic distortion effects in large-amplitude collective motions of polyatomic molecules”
Princeton University, Department of Chemical Engineering, Kevrekidis Group Seminar
Princeton (USA), May 2006.

[2] 柳尾朋洋

“Gyration-radius dynamics and kinematic distortion effects in structural transitions
of polyatomic molecules”

神戸大学理学研究科 地球惑星科学専攻 非線形科学研究分野 小松崎研究室 セミナー
神戸 2006年7月

[3] 柳尾朋洋

「分子の集団運動を支配する慣性半径の動力学」
ハミルトン系研究会 京都 2006年9月

[4] 柳尾朋洋

「慣性半径による分子集団運動の縮約と質量由来の動的反応障壁」
京都大学大学院情報学研究科 数理工学専攻 力学系理論分野 岩井研究室 コロキウム
京都 2006年12月

田代 基慶

福井センターフェロー (2006年10月23日から)

1. 今年度の研究の要約

今年度は主に第一原理R行列法を利用した電子・分子衝突過程および分子の光電離過程の研究を行った。

1.1 電子・分子衝突過程

電子・分子の衝突過程は大気化学や星間分子の化学で重要な役割を果たす素過程であり、長年断面積等のデータが実験で測定されてきた。また、近年では高エネルギー粒子による生体分子の損傷との関係から、電子・アミノ酸等の衝突過程が盛んに研究されている。我々は以前から第一原理R行列法と呼ばれる理論手法を用いて電子・分子衝突過程の研究を行ってきたが、本年度も引き続き手法の改善・発展、実際の系への応用を行った。

電子・分子衝突過程では散乱電子が無限遠に飛び去って行く過程が存在するため、通常の量子化学的手法をそのまま適用することは困難である。したがって、複素座標の導入やSchwinger Variational Methodなどいくつかの特別な手法が考案・応用してきた。第一原理R行列法もその1つである。この手法では散乱電子と分子の距離に応じて空間を内部領域と外部領域に分割し、それぞれの領域で異なったレベルの電子・分子相互作用を取り扱う。



このうち、内部領域では「標的分子+散乱電子」系に対する電子構造計算を行う。通常の電子状態計算との違いは内部領域という有限の領域内部での計算であること、電子が無限遠に飛んでゆく効果を表すためにdiffuseな基底を計算に含めることである。この過程で得られた波動関数を基に、外部領域で散乱電子に関する緊密結合方程式を解いて散乱の波動関数(さらにはS行列・散乱断面積など)を求めることが出来る。

この第一原理R行列法に関しては、1998年にイギリスのグループがプログラムを作成・公開していて、我々はこのプログラムを基に研究を進めている。ただ、我々の研究では独自の改良点や拡張などをすることで、本来のプログラムでは計算出来ない物理量(多原子分子の微分断面積など)を得ることが出来るようになっている。また、内部領域計算で利用する分子軌道の改善などを通じて断面積等の精度も基のプログラムに比べて大幅に

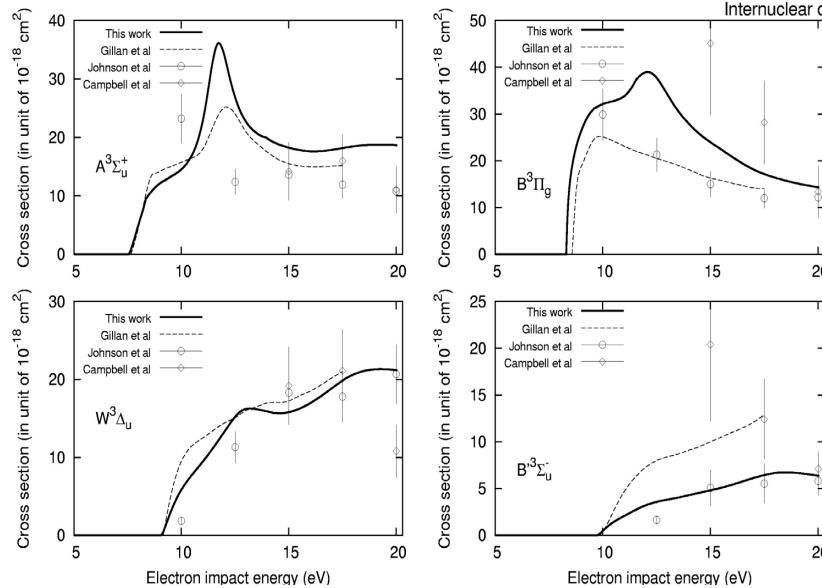
改善されるようになった。以下は今年度の研究で得られた電子・分子衝突過程の成果である。

電子・窒素分子衝突での電子状態励起過程

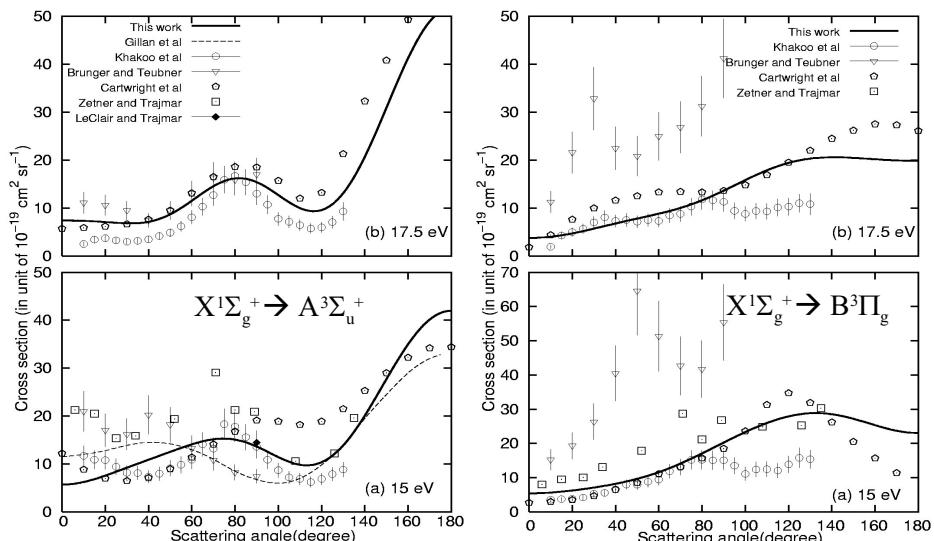
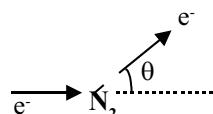
e-N₂衝突過程での標的分子の電子状態励起断面積は、幾つもの実験測定があるものの理論計算はそれほど多くない。そこで我々は電子状態励起過程の微分・積分断面積を計算した。実際の計算ではSA-CASSCF分子軌道を用いて計算の精度を高めた。

電子状態励起過程

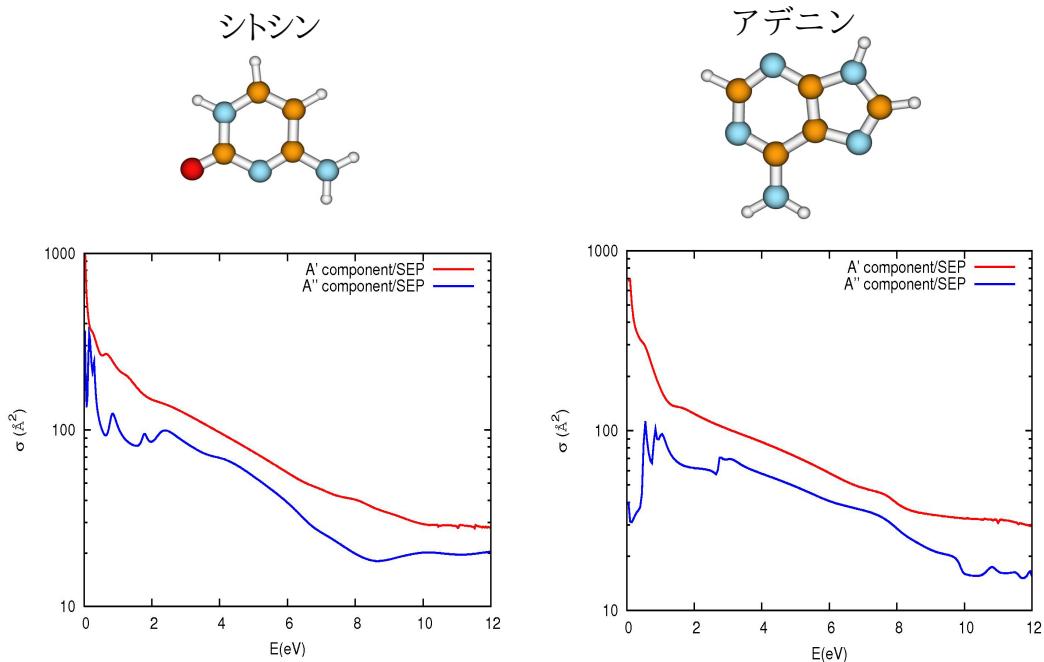
$e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, B^3\Sigma_u^-)$
の積分断面積(太い実線が我々の結果)



電子状態励起の微分
断面積(太い実線が我々
の結果)



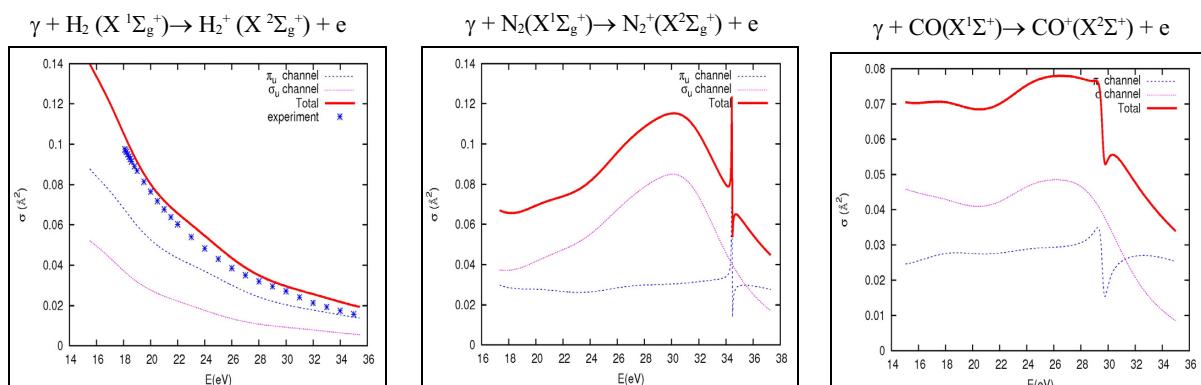
電子・アミノ酸の弾性散乱断面積



これらアミノ酸残基と電子の衝突では0-3eVの低エネルギー領域に幾つかの共鳴ピークが見られ、低エネルギー電子・アミノ酸衝突における解離性電子付加過程の原因になっていると考えられる。

1.2 光電離過程の研究

光電離過程は非常に速い分子過程を診断するための実験手段として近年盛んに利用されている。また、光電子の角度分布測定等の詳細な実験も行われるようになった。現在我々が利用している電子・分子衝突のR行列法は光電離過程にも応用できることが知られているが、今までの所、電子・原子系への応用がほとんどであり電子・分子系への応用した例はあまりない。我々は使用中のR行列プログラムに改変を加えることで、分子の光電離過程の研究を進めている最中である。既にH₂, N₂やCOでの予備的な計算結果を得ていて、以前の実験や計算結果とも良く一致している(下図参照)。今後はアミノ酸等のより大きな分子に対する応用を進めて行く予定である。



2. 論文

“R-matrix calculation of integral and differential cross sections for low-energy electron impact excitations of the N₂ molecule”

TASHIRO, Motomichi and MOROKUMA, Keiji
Physical Review A 75, 012720 (2007).

3. 学会発表

“R行列法を用いた電子・分子衝突過程の研究”

田代基慶
日本物理学会 2007 年春季大会
鹿児島 2007/3/20 口頭発表

4. その他

“R-matrix study of electron collision with molecule”

田代基慶、諸熊奎治
福井謙一京都大学名誉教授ノーベル化学賞受賞 25 周年記念シンポジウム
京都 2006/11/29 ポスター発表

Mikhail Brik

FIFC Fellow (from 11/06/06)

1. Summary of the research of the year

Theoretical Study of Optical Properties of Rare Earth and Transition Metal Ions in Crystals

Rare earth and transition metal ions as impurities in crystals are extensively studied due to various applications of these materials. First-principles and semiempirical modeling of their properties (including energy level scheme, absorption spectra, interaction with crystal lattice vibrations etc) form the main direction of my research activities. The main research results obtained so far can be classified into several categories according to research subjects:

1. Detailed and systematic analysis of high-lying energy levels (belonging to $4f^n$ and $4f^{n-1}5d$ electron configurations) of trivalent lanthanides has been performed using two independent approached: semi-empirical crystal field theory and density functional theory with configuration interaction (DFT-CI) method. Obtained in this way energy levels diagram (which include energy level assignment) are extended (up to $400,000 \text{ cm}^{-1}$) analogues of the Dieke diagram.
2. In addition, DFT-CI method has been also successfully applied to the following problems:
 - i) systematic modeling of the $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ absorption spectra of trivalent lanthanides in several fluorides crystals (LiYF_4 , CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 etc);
 - ii) calculations of the $L_{2,3}$ edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of vanadium oxides, including analysis of the relation between vanadium oxidation state, covalent effects and charge transfer transition energies;
 - iii) analysis of the energy level schemes, modeling of the absorption spectra and analysis of covalent effects for a number of 3d-ions (Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+} , Ni^{2+} etc) in various laser crystals;
 - iv) microscopic study of dependence of the crystal field splitting, charge transfer energies and electron-vibronic interaction parameters for 4d and 5d transition elements and trivalent lanthanides in cubic crystals.
3. Exchange charge model of crystal field has been used for calculations of the absorption spectra of 3d ions in laser crystals, study of electron-phonon interaction and thorough consideration of the low symmetry effects in their spectra.
4. New model of energy levels crossing in theory of non-radiative transitions has been developed (in harmonic and anharmonic approximations).

5. Calculations of the reduced matrix elements of the irreducible tensor operators between all states (in the intermediate coupling approximation without any truncation) of and $4f^n$ electron configuration have been performed. These results are used now for analysis of the energy transfer between rare earth ions in glasses and Judd-Ofelt analysis of their absorption spectra.

2. Original papers

- (1) M.G. Brik, N.M. Avram, C.N. Avram, C. Rudowicz, Y.Y. Yeung, P. Gnutek, “*Ground and excited state absorption of Ni^{2+} ions in $MgAl_2O_4$: Crystal field analysis*”, Journal of Alloys and Compounds 432 (2007) 61–68
- (2) M.G. Brik, “*First-principles analysis of the $MgAl_2O_4:Ni^{2+}$ absorption spectrum*”, Journal of Luminescence 124 (2007) 23–27.
- (3) M.G. Brik, “*Comparative first-principles study of the Ni^{2+} absorption spectra and covalence effects in isostructural crystals $NiCl_2$, $NiBr_2$ and NiI_2* ”, Physica B 387 (2007) 69–76.
- (4) M.G. Brik, K. Ogasawara, “*Microscopic analysis of 5d states splitting and charge transfer energies dependence on interionic distance in alkaline earth fluorides doped with light trivalent lanthanides*”, Spectroscopy Letters 40 (2007) 221–235.
- (5) M.G. Brik, K. Ogasawara, “*Comparative study of the absorption spectrum of $Li_2CaSiO_4:Cr^{4+}$: first-principles fully relativistic and crystal field calculations*”, Optical Materials (2007) doi:10.1016/j.optmat.2006.11.071 (article in press).
- (6) M.G. Brik, “*Complex study of the crystal field splitting, "ligand - impurity ion" charge transfer transitions and high lying 4f - 6s intraconfigurational transitions for all trivalent lanthanides in Cs_2NaYCl_6 crystal*”, Journal of Alloys and Compounds, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.12.072 (article in press).
- (7) M.G. Brik, “*Influence of chemical bond length changes on the crystal field strength and "ligand – metal" charge transfer transitions in Cs_2GeF_6 doped with Mn^{4+} and Os^{4+} ions*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007 [doi:10.1016/j.jpcs.2007.02.036](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.02.036) (article in press).
- (8) P.A. Tanner, L. Fu, L. Ning. B.-M. Cheng, M.G. Brik, ”*Soft synthesis and vacuum ultraviolet spectra of $YAG:Ce^{3+}$ nanocrystals: reassignment of Ce^{3+} energy levels*”, Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007) 216213.
- (9) N.M. Avram, C.N. Avram, M.G. Brik, “*Spin Hamiltonian Parameters of Cr^{3+} in $LiNbO_3$* ”, AIP Conference Proceedings 899 (2007) 676.
- (10) M.G. Brik, V. A. Lebedev, E. V. Stroganova, “*Spectroscopic and crystal field studies of $(Ce,Gd)Sc_3(BO_3)_4:Cr^{3+}$ crystals*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids doi: 10.1016/j.jpcs.2007.05.002 (article in press).
- (11) M.G. Brik, A. El-Korashy, M. Almokhtar, “*Exchange charge model calculations of crystal*

field parameters and crystal field energy levels for $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ and $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ single crystals”, Journal of Alloys and Compounds doi:10.1016/j.jallcom.2007.05.040.

3. Books

First-principles Calculations of Spectral Properties of Rare-Earth and Transition Metal Ions in Crystals, Editors Mikhail G. Brik and Kazuyoshi Ogasawara, Transworld Research Network, 2006, ISBN: 81-7895-240-8

4. Presentation at academic conferences

- (1) M.G. Brik, “Microscopic first-principles analysis of crystal field effects for transition metal ions in solids”, Third Int. Conference on Advanced Materials and Nanotechnology AMN-3, 11-16 February 2007, Wellington, New Zealand.

V 研究業績(2005まで)

1. 専任教員

総合研究部門 専任教員

助教授 石田 俊正

1. 2004-2005 年度の研究の要約

(1) 局所内挿法による多原子系の反応ポテンシャル面

[序] 原子核の動力学を扱うのに、従来は、*ab initio* 計算を行ってあらかじめポテンシャル面を決定するというアプローチが多かったが、このポテンシャル面の決定には多くの場合、大局的な解析関数が用いられ、複雑な関数型や豊富な経験が必要とされた。近年は、そのポテンシャルフィットを避けるため、*ab initio* 動力学が多く行われるようになってきた。しかしながら、反応動力学を正確に記述しようとするならば精度の高い *ab initio* 計算結果が必要であり、古典動力学で満足するとしても統計的に有意なトラジェクトリ数を確保するのは依然として困難である。

そこでわれわれは局所内挿法に着目し、*ab initio* 法において導関数を求めなくてよいポテンシャル面表現法として IMLS/Shepard 法を提案し、応用を行っている[1-3]。本方法では、Collins らによる修正 Shepard 内挿法[4]と IMLS(内挿移動最小二乗)法とを組み合わせている。なお、Shepard 法は 0 次の IMLS 法に対応している。*ab initio* 計算において導関数を求めなくてよいので、精度の高い最先端の方法論と組み合わせて用いることが可能である。さらに、反応動力学に関与しない高エネルギー領域のサンプリングを排除できること、原子核の置換による対称性が簡単に考慮できること、精度が足りないと考えられる場合は、内挿点の追加によるポテンシャル面の精度の向上が容易なこと、当てはめに要する関数のパラメータ数が実質的に一つであることなどが利点としてあげられる。

今回は、IMLS/Shepard 法の多原子系への応用として、H₄系への適用と 5 原子系以上へのアプローチについて述べる。

[方法] IMLS 法では、*n* 個の線形独立な基底を用いて、任意の点での値を基底の線形結合で表す。基底としては、核間距離の逆数 $Z=1/R$ の 2 次までの多項式をとった。座標に依存する展開関数を重みつき最小二乗法により決定することにより、内挿関数が得られる。重み関数としては、

$w = \frac{1}{(\|Z - Z_i\|^2 + a^2)^p}$ で表した。具体的には、*p* として正の整数、*a*=0.03 を用いた。実際には、IMLS 法

を内挿点のみに適用し、内挿点における（近似的な）二次微分までを見積もり、Collins らの修正 Shepard 内挿法を適用する。修正 Shepard 内挿法では、内挿点での二次微分を通常必要とするのでその値として IMLS 法による近似微分値を与えることになる。以上の手続きからわかるように、本方法では、基底展開の次数、重み関数の式が決まれば、関数のあてはめが完了し、簡便である。

重み付きの最小二乗法より、重み付きの正規方程式

$$B^T W B a = B^T W f$$

が得られる。ここで、*a, f* は基底に対する係数および各内挿点でのエネルギー値の列ベクトル、*B*

は各基底から計算される各内挿点での値である。重み W は、任意の点での各内挿点の重みを表し、内挿点の数の次元の対角行列であるが、次元が大きくなると解くべき正規方程式の計算量が多いので、重みの値を考慮して大きいものから 1,000 点のみを考慮するようにした。また、この部分の計算時間がかかることを考慮して並列化を行った。

また、従来のプログラムを改良し、すべての点を保存するのをやめ、核の置換対称に関して等価な点のみをほぞんするようにした。このため、 H_4 のような、対称点が 24 あるような場合も扱いを容易にした。

5 原子以上の系に対しては、独立な内部座標の定義を行う必要がある。原子の数を N_A とすると、核間距離は $N_A(N_A+1)/2$ 通りである。一方、並進・回転を除いた自由度は $3N_A - 6$ である。 $3,4$ 原子系では、 $N_A(N_A+1)/2$ と $3N_A - 6$ が一致するが、5 原子以上の系については、核間距離の数が自由度を上回るので、独立変数として核間距離をとれなくなる。この際には、特異値分解法を使って、核間距離から独立変数を定義する必要がある。

[結果と考察] H_4 については、Boothroydらが多参考CIによる 6,101 点の計算結果を報告し[6]、さらに、最近 48,180 点の ab initio 計算に基づく解析ポテンシャルを提案している[7]。6,101 点からすべての H_4 については、Boothroydらが多参考CIによる 6,101 点の計算結果を報告し[6]、さらに、最近 48,180 点の ab initio 計算に基づく解析ポテンシャルを提案している[7]。ここでは、6,101 点の計算結果からポテンシャル面を構築した。図に H_4 が長方形をなす配置でのポテンシャル面を示した。左は正規方程式 (1) で考えている点の周りの近くの内挿点 1,000 点のみを考えた場合、右図は内挿点 500 点のみを考えた場合である。見てわかるように、ポテンシャル障壁を形成するあたりの等高線が異なっている。内挿点 2,000 点のみを考えた場合は、1,000 点のみを考えた場合と同様な等高線が得られ、考えている点に近い 1000 点程度を考えればこの系の場合よいことがわかった。

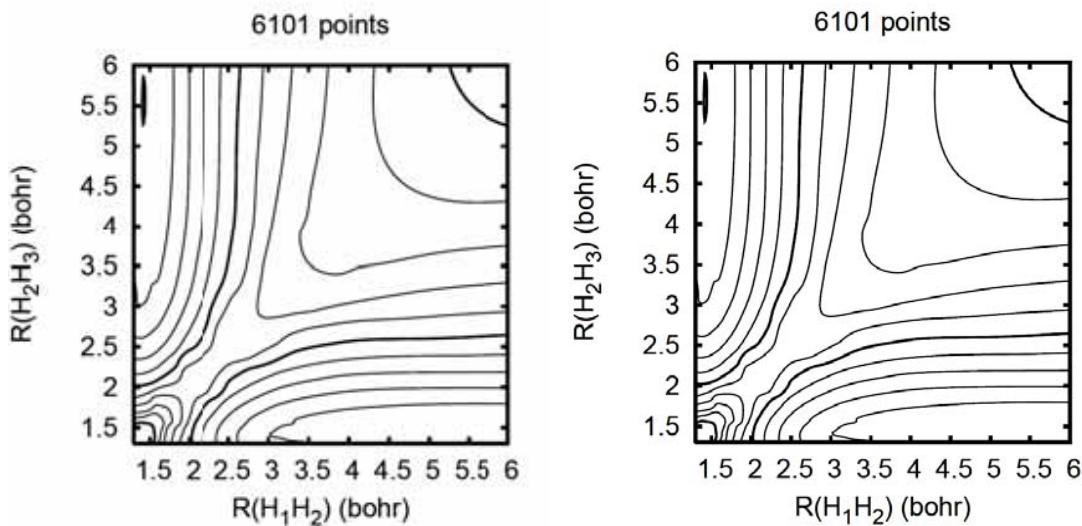


図 H_4 系に対するポテンシャル等高線。左は正規方程式 (1) にて内挿点近傍1,000点を、右は500点を考慮した場合。

[参考文献] [1] T. Ishida and G. C. Schatz, Chem. Phys. Lett. 314, 369(1999). [2] T. Ishida and G. C. Schatz, J. Comput. Chem. 24, 1077 (2003). [3] K. H. Kim, Y. S. Lee, G.-H. Jeung, and T. Ishida, J. Chem. Phys. 119,

4689(2003). [4] T. Ischtwan and M. A. Collins, J. Chem. Phys. 100, 8080(1994). [5] R. P. A. Bettens and M. A. Collins, J. Chem. Phys. 111, 816 (1999). [6] A. I. Boothroyd, P. G. Martin, and W. J. Keogh, M. J. Peterson, J. Chem. Phys. 95, 4331(1991); ibid., 116, 666(2002).

(2) シクロヘキサジエンの光異性化の波束動力学による研究

【序】光照射により可逆的に構造が変化する分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、感光材料、光記録、スイッチなどとしての利用が可能である。ジアリールエテンは光照射によって開環・閉環反応を起こすことが知られており、光スイッチとして利用するために光異性化の反応収率の制御に関心が集まっている[1,2]。シクロヘキサジエン(CHD)-ヘキサトリエン(HT)分子(図1A)はジアリールエテンの反応中心と類似の光化学的特性を持つことから、その異性化反応がフォトクロミズムのモデル系として研究されている(図1B)。光異性化反応は複数の電子状態間のポテンシャル交差(Conical Intersection: CoIn)および擬交差(図2A)すなわちシームラインでの無輻射遷移を伴う。断熱状態間の非断熱遷移を伴う反応機構を解析するためには電子と核を量子力学的に扱う必要がある。本研究では、CHD/HT光異性化をab-initio量子化学計算に基づいた非断熱波束動力学で検討した。

【方法】CHD/HT分子の基底状態と励起状態の断熱・透熱ポテンシャル面をab initio計算によって求めた[3]。CASSCF法で最適化した分子構造についてMRCI法でエネルギー計算を行った。2次元のJacobi座標(図2B)のグリッド上でab initioポテンシャルを計算した。透熱表現のもとで時間依存連立シュレーディンガ方程式を数値的に解いて波束動力学を計算した。CHDの電子基底状態のポテンシャル面上で求めた振動基底状態の核波束を初期状態とし、光励起から無輻射遷移を経て基底状態の生成物に至る動力学を計算した。

【結果と考察】CHDは基底状態(S₀)でC₂対称性を持ち(1¹A電子状態)、第1(S₁)および第2(S₂)励起状態では1¹Bおよび2¹A電子状態を持つ(図1B)。CHDへの光照射により、まずS₁(1¹B)へ励起される(図1B)。励起後のフランク-コンドン領域からS₁ポテンシャル面を下りながら開環が進み、1¹B-2¹A状態が交差するシームラインを越えるとS₂とS₁の電子状態がスイッチする(図2C)。光励起から15~25fs後、1¹B-2¹Aシームラインで波束がS₂とS₁に分岐する。つまり、S₁上での1¹Bから2¹Aへの電子状態変化と、状態の性質を保持したS₁(1¹B)からS₂(1¹B)への非断熱遷移に反応経路が分岐する。S₂ポテンシャル面の開環領域は不安定なため、S₂へ遷移した波束は再び閉環方向へ戻り、120~150fs後に1¹B-2¹Aシームラインで2

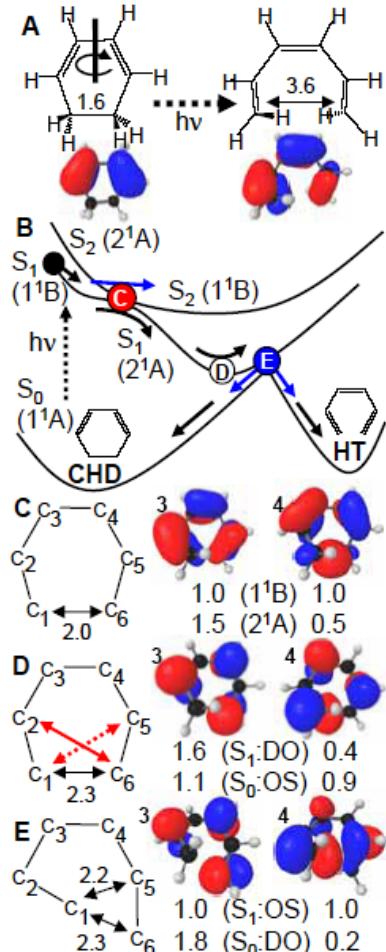


図1. (A)CHD(左)とHT(右)の分子構造と最高被占準位(HOMO)。(B)CHD/HT光異性化のスキーム。(C)S₁-S₂ CoIn、(D)S₁ Min.、(E)S₁-S₀ CoInの構造とHOMO、最低空準位(LUMO)、および各状態における占有数。

回目の遷移が起こる。気相での光イオン化による測定では 1^1B から 2^1A への状態変化は光励起から53fs後に観測される[4]。 $\text{S}_2(1^1\text{B})$ へ遷移する経路は、大きな $1^1\text{B}-1^1\text{A}$ 遷移双極子を生かして、基底状態へのレーザーダンピングによる反応収率の向上に利用できる可能性がある。

電子状態が 2^1A に変化した後、 S_1 電子波動関数は非対称になり(図1D)、 S_1 ポテンシャル極小点(S_1 Min.)では C_2 対称から少しづれた分子構造をとる。ここで、 S_1 および S_0 電子状態では、閉殻の2電子占有(doubly occupied: DO)および開殻一重項(open singlet: OS)配置がそれぞれ支配的である。 S_1 では非対称なDO状態のため、 C_1-C_5 原子間斥力が C_2-C_6 間より小さくなる(図1Dの矢印)。このため5員環方向のポテンシャル勾配(図2Dの赤い矢印)が緩やかになる。分子が5員環に近づくと(図1E)、DOがOSより安定になるため、シームラインの通過とともに電子状態の性質がスイッチする(図2D)。 1^1B から 2^1A に電子状態が変化した後の分子運動は以下の通りである(図2Dの黒い矢印)。(i) フランクコンドン領域からの余剰運動エネルギーにより閉環構造へ向かう。(ii) 閉環が進むと S_1 ポテンシャルは上り坂になるため、再び閉環方向へ加速される。(iii) 波束が閉環構造付近のポテンシャル壁で散乱されると、波束の一部が5員環構造へ向かう。(iv) 光励起から120~140fs後、 S_1-S_0 CoIn付近で最初の基底状態(S_0)への無輻射遷移が起こる。 S_1-S_0 遷移の時定数の計算値は実験値(130fs[4])と良く一致する。初期の S_1-S_0 遷移では波束の運動量の影響のため、基底状態のHTの生成比率が高くなる。一方、波束が群速度を失った後の遷移によるHT:CHD比率(反応収率)はCoInがCHD-HT間の S_0 ポテンシャル尾根上にあるためほぼ5:5になる(溶液中の実験値は6:4)。つまり、遷移が起こるCoInの位置とシームラインを通過する波束の運動量が反応収率を支配しているので、これらを制御することにより反応収率を向上できる可能性がある。

S_1-S_0 間のCoInは、以上の5員環方向のCoInの他に図3に示す不安定な S_1-S_0 CoInも見つかっている。との2つのCoInはCHD/HT光異性化では重要でないが、適当な分子設計あるいはレーザー制御等によって特定のCoInへの波束の到達量を増加させることにより、反応収率制御に利用できる可能性がある。

[1] M. Irie, Chem. Rev. **100**, 1685 (2000) [2] H. Tamura, S. anbu, T. Ishida, H. Nakamura, Chem. Phys. Lett. **401**, 487-491 (2005). [3] W. Fuß, W. E. Schmid, and S. A. Trushin, J. Chem. Phys. **112**, 8347 (2000).

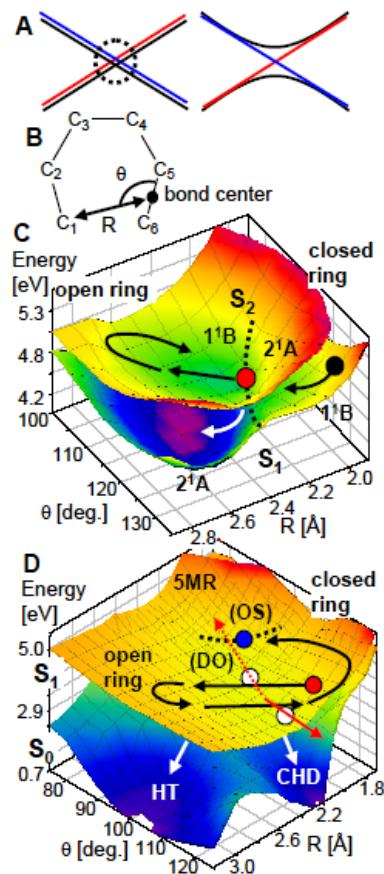


図 2. (A) シームラインの概念図: CoIn(左)、擬交差(右)。黒線:断熱ポテンシャル、赤/青線:電子状態の性質 (B) 2次元Jacobi座標。(C) S_1-S_2 および(D) S_1-S_0 ポテンシャル面。黒丸:フランクコンドン領域、白丸: S_1 Min.、赤丸: S_1-S_2 CoIn、青丸: S_1-S_0 CoIn、点線:シームライン。

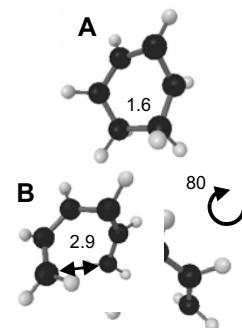
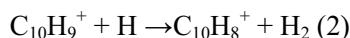
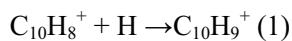


図 3. (A) 傾いたCHD型および(B)ねじれ開環型CoInの分子構造。

(3) ナフタレン陽イオンを介する水素分子生成反応の理論的解析

【序】 水素原子移動反応では、密度汎関数法 B3LYP も摂動法MP2 も非現実的な活性化エネルギーを与えることが知られている。一般にB3LYP では遷移状態の相關エネルギーを過大評価し、MP2 では過小評価するので、B3LYP と MP2 で求めた活性化エネルギーを平均すると、より適切な活性化エネルギーが得られる可能性がある [1,2]。本研究ではこの視点から、ナフタレン陽イオンを触媒とし次の2 つの素反応からなる水素分子生成反応を想定して、2 個の水素原子から 1 個の水素分子を生成する反応経路の再検討を行った [1,2]。



【計算方法】 Gaussian98 と Gaussian03 を使って、関連する化学種についてB3LYP/6-31G** と MP2/6-31G** により構造最適化を行い、それらの構造をもとにしてMP2/6-31G** および B3LYP/6-31G** でエネルギー計算を行った。MP2 によるエネルギー計算では、spin-projected MP2(PMP2)を用いた。Turecek は、水素原子移動反応の B3LYP と PMP2 の活性化エネルギーの誤差を相殺する方法として、B3LYP の最適化構造を使って得られた B3LYP とPMP2 の活性化エネルギーを平均する方法 B3LYP-PMP2 を提案した[1]。本研究で新たに提案する方法 PMP2-B3LYP では、各化学種について PMP2/6-31G** と B3LYP/6-31G**//MP2/6-31G** で求めた全エネルギーを平均し、ZPE (零点エネルギー) の補正を行った。

【結果と考察】 ナフタレン陽イオンには3 個の非等価な炭素原子 (1, 2, 4a 位) があり、それすべての炭素原子での反応の可能性を検討した [2]。反応 (1) の水素原子付加反応では、どの炭素原子に付加する場合も遷移状態は現れず、単純な発熱反応でナフタレニウムイオンが生成した。続く反応 (2) の水素原子引き抜き反応では、水素原子が 1-または2-ナフタレニウムイオンに接近すると、B3LYP/6-31G** と PMP2/6-31G** のレベルで、van der Waals 錯体と遷移状態を経て水素分子が生成した。水素分子生成後、ナフタレニウムイオンは元のナフタレン陽イオンに戻った (図1, 2)。

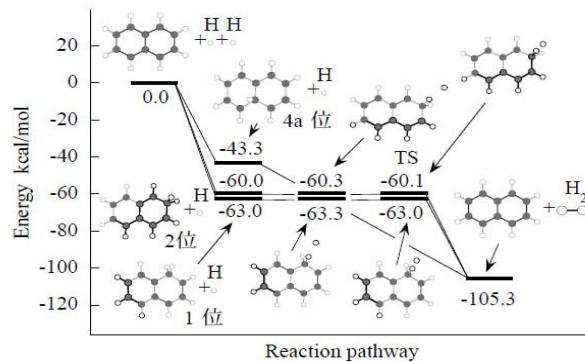


図1 ナフタレン陽イオンを介する水素分子生成反応 (B3LYP/6-31G**, ZPE補正済)

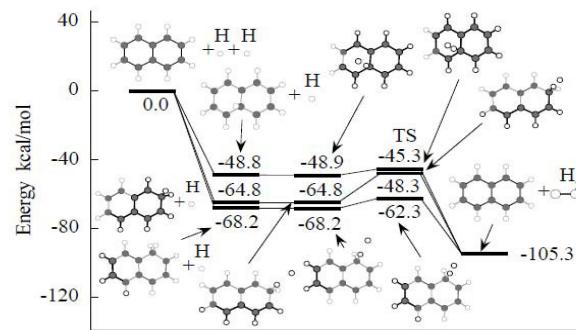
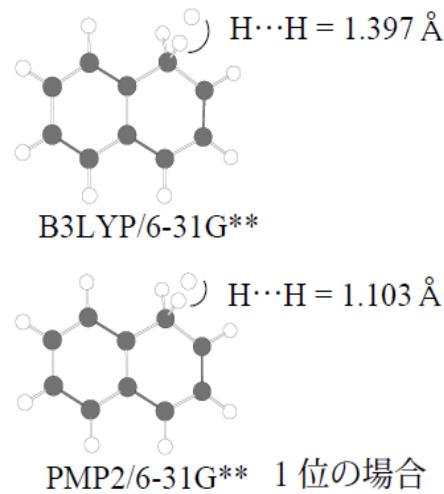


図2 ナフタレン陽イオンを介する水素分子生成反応 (PMP2/6-31G**, ZPE補正済)

反応(2)の活性化エネルギーは B3LYP/6-31G** と PMP2/6-31G** で大きく異なることがわかった。また、4a-ナフタレニウムイオンを介する反応(2)の場合、B3LYP/6-31G** では遷移状態が現れなかつたが、PMP2/6-31G** では遷移状態が現れた。さらに、反応(2)の遷移状態の構造は B3LYP/6-31G** と PMP2/6-31G** でかなり異なることがわかった(図3)。そこで、B3LYP での構造を基準とする Turecek の方法 B3LYP-PMP2 に加えて、MP2 での最適化構造を基準とする方法 PMP2-B3LYP を用いて活性化エネルギーを見積もった[2]。表1に反応(2)の B3LYP-PMP2 と PMP2-B3LYP で求めた活性化エネルギーを要約し、図4、5 に PMP2-B3LYP により得られた反応経路を示した。以下では PMP2-B3LYP による結果について述べる。1-ナフタレニウムイオンを介する反応では、PMP2/6-31G**//MP2/6-31G** での活性化エネルギーが 5.97 kcal/mol であったが、PMP2-B3LYP では 2.53 kcal/mol に低下した。この活性化エネルギーの値は、Turecek の方法 B3LYP-PMP2 による 2.35 kcal/mol と同程度であった(表1)。2-ナフタレニウムイオンを介する反応についても PMP2-B3LYP で活性化エネルギーの大きな低下が見られた。4a-ナフタレニウムイオンを介する反応の場合、PMP2/6-31G**//MP2/6-31G** で 3.64 kcal/mol 程度だった活性化エネルギーが、PMP2-B3LYP では 0.68 kcal/mol に低下した。



PMP2/6-31G** 1 位の場合

図3 遷移状態の分子構造

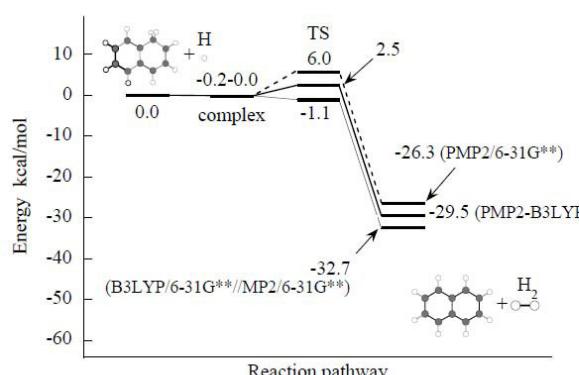


図4 ナフタレン陽イオンの1位を介する水素原子引き抜き反応

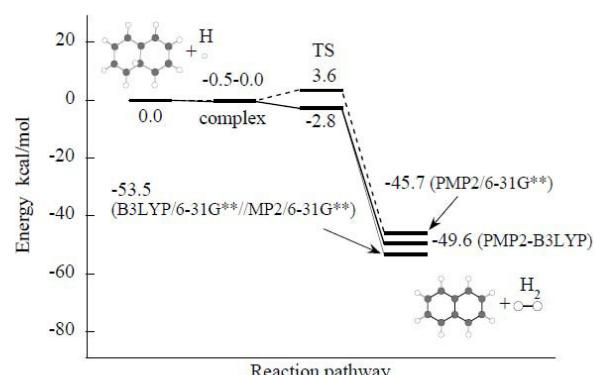


図5 ナフタレン陽イオンの4a位を介する水素原子引き抜き反応

表1 水素原子によるナフタレニウムイオンの水素原子引き抜き反応(2)に関する活性化エネルギー
A. B3LYP/6-31G** の最適化構造を基準とする活性化エネルギー (kcal mol⁻¹)

	B3LYP/6-31G**	PMP2/6-31G**//B3LYP/6-31G**	B3LYP-PMP2
1-ナフタレニウムイオン + H	0.28	4.65	2.35
2-ナフタレニウムイオン + H	0.2	5.69	2.82
4a-ナフタレニウムイオン + H	0	not available	not available
B. MP2/6-31G** の最適化構造を基準とする活性化エネルギー (kcal mol ⁻¹)			
	PMP2/6-31G**//MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**//MP2/6-31G**	PMP2-B3LYP
1-ナフタレニウムイオン + H	5.97	-0.92	2.53
2-ナフタレニウムイオン + H	16.48	8.6	12.54
4a-ナフタレニウムイオン + H	3.64	-2.28	0.68

[1] F. Turecek, *J. Mass Spectrom.*, **33** (1998) 779. [2] M. Hirama, T. Tokosumi, T. Ishida, and J. Aihara, *Chem. Phys.*, in press.

【結語】宇宙空間は極低温、高真空の反応のために、大きな活性化エネルギーを必要とする化学反応は起こらない。本研究で取り上げたナフタレン陽イオンを触媒とする水素分子生成反応は活性化エネルギーが僅かであるので、宇宙空間で可能な反応の1つであると予想される。本研究のPMP2 の最適化構造を基準とする方法PMP2-B3LYP は、PMP2 とB3LYP で遷移状態の構造が異なる水素原子移動反応の場合に、適切な活性化エネルギーを与える方法の1つであろう。

2. 論文(2004-2005)

1. Jun-ichi Aihara and Toshimasa Ishida,
"Aromatic character of annelated dimethyldihydropyrenes",
J. Phys. Org. Chem., 17, 393-398 (2004).
2. Mutsumi Hirama, Toshimasa Ishida and Jun-ichi Aihara
"Possible molecular hydrogen formation mediated by the inner and outer carbon atoms of typical PAH cations",
Chem. Phys. 305, 307-316(2004).
3. Masashi Watanabe, Hiroshi Suzuki, Yasutaka Tanaka, Toshimasa Ishida, Tatsuo Oshikawa, Akiyoshi Tori-i,
"One-pot Synthesis of Helical Aromatics: Stereoselectivity, Stability against Racemization, and Assignment of Absolute Configuration assisted by Experimental and Theoretical Circular Dichroism"
J. Org. Chem. 69, 7794-7801(2004).
4. Hiroyuki Tamura, Shinko Nanbu, Hiroki Nakamura, and Toshimasa Ishida
"A theoretical study of Cyclohexadiene/Hexatriene photochemical interconversion: multireference configuration interaction potential energy surfaces and transition probabilities for the radiationless decays"
Chem. Phys. Lett. 401, 487-491(2005).
5. Jun-ichi Aihara,^{a,*} Hideaki Kanno,^a and Toshimasa Ishida
"Aromaticity of Planar Boron Clusters Confirmed"
J. Am. Chem. Soc. 127, 13324-13330 (2005).

3. 学会発表(2004-2005)

- (1) 石田 俊正, George C. Schatz,
「局所内挿法による多原子系の反応ポテンシャル面」
分子構造総合討論会 2004(2P093) 2004年9月28日
- (2) 南部 伸孝, 石田 俊正, 中村 宏樹
「非断熱現象を利用した分子設計」
分子構造総合討論会 2004(1C07) 2004年9月27日
- (3) 山崎恵美・石田俊正・岡林利明・谷本光敏

- 「ハロゲン化ニッケル NiX の電子状態に関する理論的研究」
分子構造総合討論会 2004(2P074) 2004 年 9 月 28 日
- (4) 平間 瞳、相原惇一、石田俊正
「ナフタレン陽イオンを介する水素分子生成反応の理論的探索」
分子構造総合討論会 2004 (2P092) 2004 年 9 月 28 日
- (5) 田村 宏之、南部 伸孝、中村 宏樹、石田 俊正
「シクロヘキサジエンの光開環反応の反応動力学」
分子構造総合討論会 2004 (4P101) 2004 年 9 月 30 日
- (6) Toshimasa Ishida
A local interpolation scheme without using ab initio derivatives: IMLS/Shepard scheme
The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions(2005/3/27) Invited
- (7) 石田 俊正、南部 伸孝、George C. Schatz,
「局所内挿法による複数ポテンシャルと多原子系のポテンシャル」
第 9 回理論化学討論会(2005/5/17)
- (8) 田村宏之、南部伸孝、中村宏樹、石田俊正
「シクロヘキサジエンの光異性化の反応動力学」
第 9 回理論化学討論会(2005/5/17)
- (9) 田村宏之、南部伸孝、中村宏樹、石田俊正
「シクロヘキサジエンの光異性化反応の理論的研究」
化学反応討論会
- (10) 南部伸孝、石田俊正、中村宏樹
「非断熱現象を利用した分子設計」化学反応討論会
- (11) 湖東 文、岡林利明、岡林恵美、石田俊正、谷本光敏
「シアノ化金 AuCN のマイクロ波分光」
第五回分子分光研究会 (2005/5/15)
- (12) 田中 康隆、石田 俊正
「理論円二色性スペクトルによる光学活性分子の絶対配置決定」
モレキュラーキラリティー2005(2005/6/7)
- (13) Toshimasa Ishida
"A local interpolation scheme without using ab initio derivatives:
IMLS/Shepard scheme"
Czech-Japan symposium(2005/9/14) (Invited)
- (14) 栖原 正典、遠藤 理、尾崎 弘行、石田 俊正、片桐 秀樹、江川 徹、河東田 道夫
「帶状ポリジアセチレン単一層(atomic sash)の相転移－幾何・電子構造の変化－」
分子構造総合討論会 2005 1P177 東京(2005/9/27)
- (15) 南部伸孝、石田俊正、中村宏樹
非断熱現象を利用した分子設計
分子構造総合討論会2005 2D14 東京(2005/9/28)

- (16) 田村宏之, 南部伸孝, 石田俊正, 中村宏樹
シクロヘキサジエンの光異性化の波束動力学による研究
分子構造総合討論会2005 3A09 東京(2005/9/29)
- (17) Hiroyuki Tamura, Shinko Nanbu, Hiroki Nakamura and Toshimasa Ishida,
"A theoretical study of Cyclohexadiene/Hexatriene photochemical interconversion"
Pacificchem 2005(12/20)
- (18) Shinkoh NANBU, Toshimasa ISHIDA, and Hiroki NAKAMURA
"A new mechanism of hydrogen encapsulation by fullerenes and carbon nanotubes"
Pacificchem 2005(12/21)

4. その他 (2004-2005)

- (1) 石田俊正
微分を用いない局所内挿法IMLS/Shepard法によるポテンシャルの表現
第3回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム P1 京都(2004/12/6)
- (2) 田村宏之, 南部伸孝, 石田俊正, 中村宏樹
シクロヘキサジエン／ヘキサトリエンの光異性化に関する理論的研究
第3回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム P4 京都(2005/11/30)

理論研究部門 専任教員
助教授 佐藤 徹

1. 2005 年度以前の研究の要約

2004 年 3 月 1 日に着任した。前年 10 月 1 日より文部科学省在外研究員(若手)としてベルギー王国ルーヴァンカトリック大学に滞在し、9 月 30 日に帰国した。滞在中、40 年以上にわたり未解決であった動的 Jahn-Teller 問題の解析解を得ることに成功した。帰国後はシクロペンタジエニルの振電相互作用に関する理論的研究を行った。

(1) 動的 Jahn-Teller 問題に関する研究

【始めに】 電子状態と振動状態がともに 2 重縮退した $E\ X\ e$ Jahn-Teller 系の動的 Jahn-Teller 方程式について、1958 年に Longuet-Higgins らは数値解を求めている[1]。この方程式の特定の結合定数に対する解析解は Judd により得られているが[2]、任意の結合定数に対する解析解はいまだ得られていない[3]。

一方、結合定数 \$g\$ の十分大きな極限に対する近似解を求める努力も現在まで続けられてきた[4]。

【検討内容】 今回我々は、 $E\ X\ e$ 動的 Jahn-Teller 問題の強結合極限における近似解析解を得た。さらに、断熱近似のもとでの $E\ X\ e$ 動的 Jahn-Teller 方程式の数値解を求め、得られた解析解と比較した。また、得られた近似解を用いて非断熱相互作用積分を求めた。

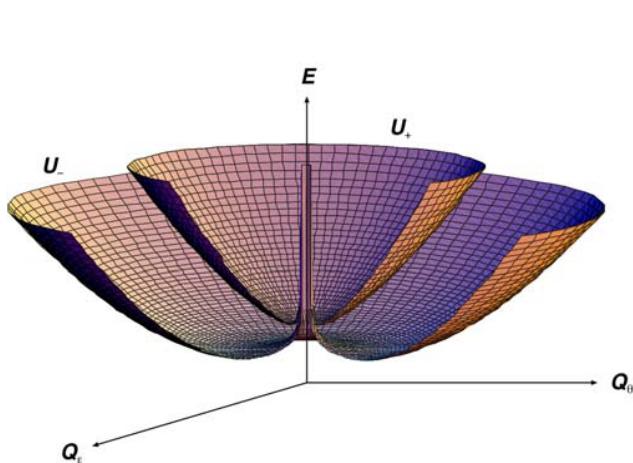


図 1: $E\ X\ e$ Jahn-Teller 系のエネルギー曲面

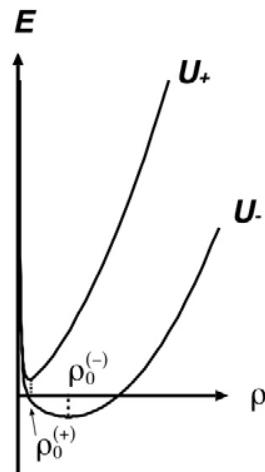


図 2: エネルギー曲面の動径に沿った断面

【結果と考察】強結合極限における粗い近似での解析解は従来から知られているが[1]、境界条件が正しく満たされていないため、非断熱積分が発散するなどの欠陥が存在した。今回得られた解は正しい境界条件を満足するため、この発散の問題は解決された。

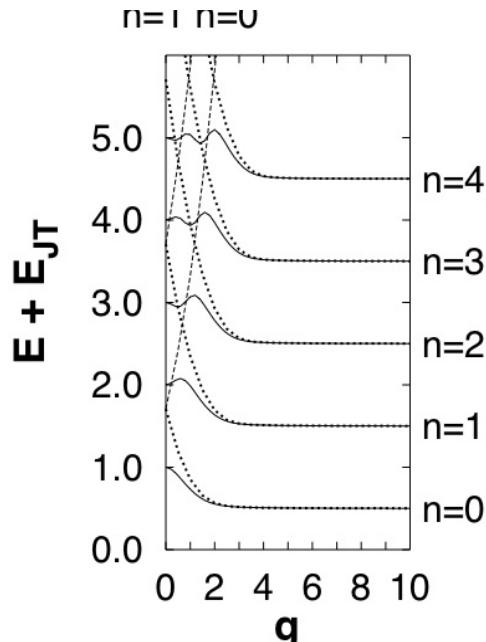


図 3: EXe Jahn-Teller 系の振電準位。実線が厳密数値解であり、波線は解析解である。

相互作用定数 g が大きな領域で両者が一致していることがわかる。

得られた近似解析解と Longuet-Higgins らにより求められた数値解との比較から、強結合極限において、得られたエネルギーの表式は無次元化相互作用定数の-4乗まで正しいこと、非断熱相互作用は無次元化相互作用定数の-6乗程度であることがわかった。

また、Longuet-Higgins らにより数値的に求められたエネルギースペクトルにみられる結合定数の小さな領域での振動挙動は、avoided crossing によるものであることがわかった。

(2) シクロペンタジエニルにおける振電相互作用に関する研究

【始めに】振電相互作用(核の運動と電子の運動の相互作用)は、Jahn-Teller 効果・超伝導・電子移動などの様々な現象の要因となる。この相互作用の大きさは振電相互作用定数 V により記述されるが、その計算方法・解析方法はこれまで確立されていなかった。

【検討内容】今回我々は、レーザー誘起蛍光(LIF)分光法により V の実験値が報告されている C_5H_5 について[5]、波動関数 Ψ の振電相互作用演算子の電子部分(ポテンシャル U の基準座標 Q に関する導関数)に対する行列要素として V を計算した。さらに、振電相互作用の局所的な性質を表す振電相互作用密度という概念を導入し、電子構造と振動構造の観点から振電相互作用の解析を行った。

表 1: C_5H_5 の無次元化振電相互作用定数。波動関数はCAS(5,8)/6-31G(d,p) により得た。

振動モード	$e_2(1)$	$e_2(2)$	$e_2(3)$	$e_2(4)$
本研究	0.79	1.30	1.06	0.08
実験値[1]	0.62	1.07	0.85	n/a

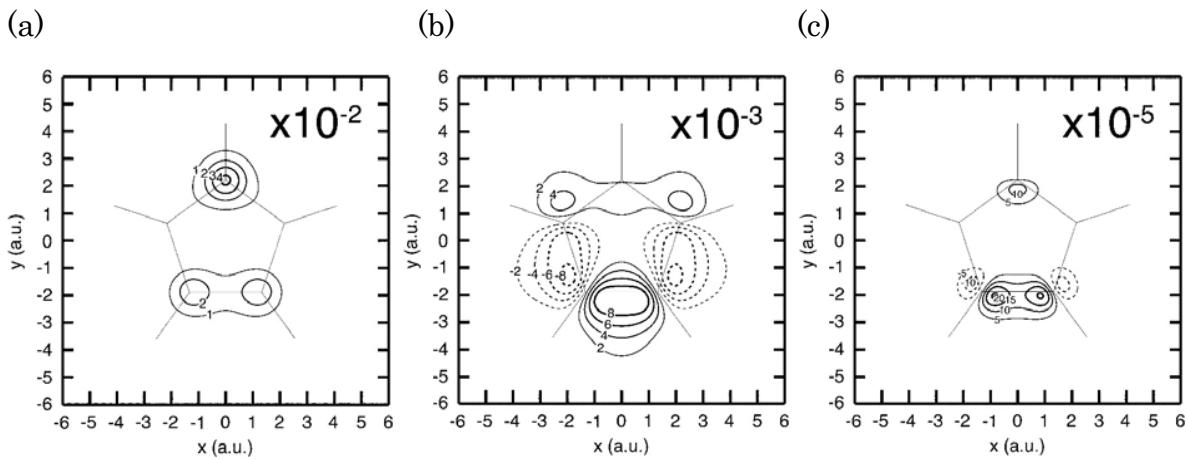


図 1 分子面から 1.0(a.u.)の距離の平面における、(a)フロンティア電子密度
(b) $e_2(3)$ モードの振電相互作用演算子の電子部分、(c) $e_2(3)$ モードとフロンティア電子の振電相互作用密度の等高線図。(b)と(c)の単位はa.u.である。

【結果と考察】無次元化した V の計算値は実験値と良く一致している(表 1)。

振電相互作用密度を用いた解析の結果、強いC-C伸縮振動である $e_2(3)$ モードのVが最も大きいのは、フロンティア電子密度と振電相互作用演算子の電子部分の空間分布がC-C結合付近で良く一致し、振電相互作用密度が大きくなるためであることが分かった(図 1)。

$e_2(2)$ モードは主にC-H変角振動であるが、弱いC-C伸縮振動も含むためにC-C結合付近で振電相互作用密度がやや大きくなり、2番目に大きなVを有する。

$e_2(1)$ モードは $e_2(2)$ モードよりもC原子の変位が大きいが、主にC-C変角振動であるため、振電相互作用演算子の電子部分がC-C結合付近に分布しない。

ゆえに、フロンティア電子密度と振電相互作用演算子の電子部分の一致する領域が狭く、 $e_2(2)$ モードよりもVが小さくなる。C-H伸縮振動である $e_2(4)$ モードはフロンティア電子密度と振電相互作用演算子の電子部分の一致が非常に悪いため、Vは非常に小さくなる。

これらの結果から、振電相互作用の議論には、原子の変位の大きさとともに、変位の方向も重要であることが分かった。

【文献】

- [1] H. Longuet-Higgins, U. Oepik, M. Pryce, and R. Sack, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **244**, 1 (1958).
- [2] B. Judd, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 1685(1979).
- [3] M. Szopa and A. Ceulemans, *J. Phys. A: Math. Gen.* **20**, 6327(1987).

- [4] J. Dunn and M. Eccels, *Phys. Rev. B* **64**, 195104(2001).
- [5] B.E. Applegate, A.J. Bezant, and T.A. Miller, *J. Chem. Phys.* **114**, 4869(2001).

2. 論文

- (1) The EXe dynamic Jahn-Teller problem: A new insight from the strong coupling limit
Tohru Sato, Liviu F. Chibotaru, and Arnout Ceulemans,
J. Chem. Phys. **122**, 054104 1-12(2005).

3. 学会発表

Tohru Sato, Liviu Chibotaru, and Arnout Ceulemans,
“The EXe Dynamic Jahn-Teller Problem: an Analytical Solution in the Strong Coupling Limit and Vortex Generation due to Non-Adiabaticity”,
CCP6 workshop on quantum dynamics at conical intersections,
2-5September 2004, Hotel Veldenbos, Nunspeet, The Nederlands

佐藤 徹, L.F. Chibotaru, A. Ceulemans, “EXe 動的 Jahn-Teller 問題の近似解析解” ,
日本物理学会第 60 回年次大会, 2005 年 3 月 24-27 日, 東京理科大野田キャンパス

佐藤 徹, L.F. Chibotaru, A. Ceulemans, “EXe 動的 Jahn-Teller 問題:強結合極限での近似解析解” , 分子構造総合討論会, 2005 年 9 月 27-30 日, タワーホール船堀, 江戸川区船堀

佐藤 徹, L.F. Chibotaru, A. Ceulemans, ”EXe 動的 Jahn-Teller 問題の強結合極限における近似解析解” , 理論化学討論会. 2005 年 5 月 17-19 日. 京都大学吉田キャンパス

4. その他

佐藤 徹, L.F. Chibotaru, A. Ceulemans, “EXe 動的 Jahn-Teller 問題の近似解析解”
第 2 回福井センターシンポジウム 2004 年 12 月 6 日

Tohru Sato, Liviu F. Chibotaru, Arnout Ceulemans, “The EXe Dynamic Jahn-Teller Problem: a New Insight from the Strong Coupling Limit”, 21世紀COEプログラム京都大学化学連携研究教育, 第2回日仏バイラテラルシンポジウム：“Functional Organic and Inorganic Materials with Electrical Conductivity, Superconductivity, Ferromagnetism and Other Functions”, 2005年5月5-6日, 京都大学 百周年時計台記念館

佐藤 徹, 徳永健, 田中一義, “シクロペニタジエニルラジカルの振電相互作用”, 第3回福井センターシンポジウム, 2005年11月30日, 京都大学福井謙一記念研究センター

徳永健, 佐藤 徹, 田中一義, “シクロペニタジエニルラジカルの振電相互作用における同位体効果”, 第3回福井センターシンポジウム, 2005年11月30日, 京都大学福井謙一記念研究センター

上島基之, 佐藤 徹, 田中一義, “low-k ポリイミド誘導体に関する理論的研究”, 第3回福井センターシンポジウム, 2005年11月30日, 京都大学福井謙一記念研究センター

志津功将, 佐藤 徹, 田中一義, “分子ワイヤーにおける非弾性トンネル電流に関する理論的研究”, 第3回福井センターシンポジウム 2005年11月30日, 京都大学福井謙一記念研究センター

2. 博士研究員

印出井 努
福井センターフェロー

1. 研究の要約

- (1) 会合高分子におけるシアシックニングの研究
—高分子鎖の張力の非線型性が及ぼす影響について—

シアシックニングとは、せん断速度の増加に伴って定常粘度が増加する非線型粘弹性挙動のことである。例えば、poly (ethylene oxide) (PEO) の両末端を疎水基で修飾した高分子の水溶液はシアシックニングを示すことが知られている。と同時にこの系は、極めて理想的な線型粘弹性挙動を示すことも知られている。例えば動的弾性率 G', G'' は単一緩和の Maxwell 型になる。これら二つの実験事実は、高分子鎖の非線型的な性質が、系の非線型粘弹性挙動に重要な役割を果たしていることを示唆している。

そこで我々は、高分子鎖の張力の非線型性が系の粘弹性に与える影響を組み換えネットワーク理論に基づいて議論した。この目的のため、鎖の張力を $\tau = 3r[1+A(2/3)r^2/(1-r^2)]$ と仮定した (r は全長でスケールした鎖の末端間長)。 A は非線型項の振幅であり、主鎖の特性は A の値によって代表される。また、ネットワークの骨格を形成している鎖(活動鎖)の崩壊率を $\beta = \beta_0(1+g\tau^2)$ と仮定した。 g は、張力と崩壊率との結合強度を表す定数であり、会合基の特性は g の値によって代表される。

以前の研究では、非線型定常粘度をせん断速度でテーラー展開したときの第一係数の符号を調べることによって、シックニングが起こるための条件 (A と g の釣り合いで決まる) を調べた [T. Indei et al., Macromol. Rapid. Commun., 26, 701 (2005)]。今回は議論をさらに発展させて、1) (A, g) 面上に現れるシックニングの「臨界点」の存在を予測・解析(図 1 a), 2) 非線型定常粘度プロファイル等の数値計算(図 1 b), 3) 実験との比較検討(図 1 c)などをを行なった。これらの研究の意義は以下の通りである。

まず、臨界点の存在を予測したことは重要である。 A の値が大きいほどシックニングが起こりやすいと推測するのは自然なことであるが、この予想によれば、必ずしもこの推測は正しくないのである。すなわち、 g の値が臨界値より大きい場合は、いかに A の値が大きくてもシックニングは起こり得ない。「臨界点」が存在する理由は、 A が十分に大きいときは張力の非線型項と解離率が強く結合してしまう (strong coupling) からである(図 1 a)。また、非線型定常粘度のプロファイルから、 A を大きくすると実際にシックニングが現れピークは高くなる(図 1 b)が、さらに大きくするとピークは低くなり最終的には消えること等を確認した。これは図 1 a の結果と対応している。また、分子量の増加と共に、シックニングの現れるせん断速度が高せん断速度側にシフトすることも確認した。これは、粘度の

第一係数を調べただけでは認識出来ないことがある。さらに、実験と理論を直接比較することも可能になった。理論で得られたプロファイルは、両端疎水化PEOに対する実験結果と良く一致することが分かった(図1c)。このことは、組み換えネットワーク理論の有用性を示している。

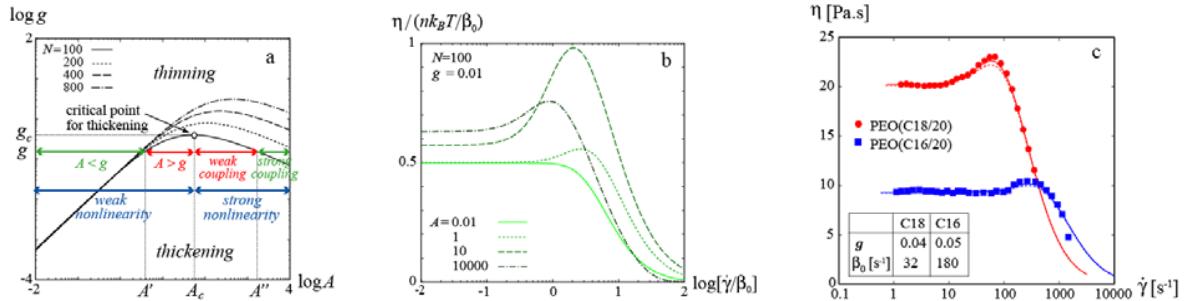


図1 a: シックニングダイアグラム。各分子量 N に対して、曲線の下部にある (A, g) の組に対してはシックニングを引き起こす。各 N に対してシックニングの臨界点 (A_c, g_c) が存在することが見て取れる。すなわち、 g の値が g_c より大きい場合は、 A がいかなる値を取ってもシックニングは起り得ない。b: 非線型定常粘度のせん断速度依存性。c: 実験(両端疎水化PEO) [S. X. Ma, S. L. Cooper, Macromolecules, 34, 3294 (2001)] と理論における非線型定常粘度の比較。PEOの分子量は 20,000, 末端疎水基の炭素数は 18(●) 及び 16(■)。実線($A=6$)及び点線($A=5$)は理論曲線を表す。

(2) 鎮間の相関を取り入れた組み換えネットワーク理論の構築

これまでの研究から、会合高分子の粘弾性挙動は組み換えネットワーク理論によってうまく記述されることが分かってきた。例えば、複素弾性率 G', G'' の周波数依存性が Maxwell 型で表されることや、非線型定常粘度がせん断速度と共に増加するシアシックニングなどがうまく説明できる。

しかしながら一方において、従来の組み換えネットワーク理論では、粘弾性量の高分子濃度依存性、ゾル・ゲル転換及びそれに伴う粘弾性の臨界挙動を適切に表すことが出来ない。この原因是、従来の理論で採用された以下の仮定にあると思われる：(i) ネットワークは既に十分に発達した状態にあるとし、会合基同士の相互作用(結合・解離)は、会合基と「ネットワーク母体」との間の相互作用として扱う。(ii) 会合基が「ネットワーク母体」へ結合する単位時間あたりの確率(結合率)は、鎖の濃度に依存しない定数とする。(iii) 両端の会合基が「ネットワーク母体」に組み込まれている鎖は、弾性的に有効とみなす。これらの仮定から分かるように、従来の理論は鎖間の相互作用を直接は取り入れていない。故に粘弾性量の濃度依存性をうまく表すことが出来ないのである。(それでも、主鎖の伸長

特性及び主鎖の張力に依存した有限の会合寿命の両方を適切に取り入れていたため、これら二つの特性のバランスで決まるような上記の粘弾性挙動をうまく説明できる。）

この問題を解決する目的で、鎖間相互作用を取り入れた新しいネットワーク理論を提案した。まず、会合基を「ネットワーク母体」と相互作用させる（仮定(i)）のではなく、直接互いに相互作用させるようにした。そうすると、様々な会合数（以下では多重度と呼ぶ）を持つ架橋点を扱えるようになる。また仮定(ii)の代わりに、会合基の結合率を結合先のミセル架橋点の体積分率に比例させることによって相関を取り入れた。このようにして構築された動的なネットワーク理論は、平衡状態では Tanaka- Stockmayer が見出した会合平衡の条件（1994）を満たしており、正当性が裏付けられる。

一端が多重度 k の架橋点に、もう一端が多重度 k' の架橋点に属する鎖の分布関数に関する時間発展方程式をたてて k, k' に関して連立させて解くことにより、系の応力を計算することが出来る。まず、微少ずり振動のもとでは複素弾性率 G', G'' は近似的に单一緩和時間を持つ Maxwell 型で表されることが確認された。Maxwell 型の動的弾性率は高周波平坦弾性率と緩和時間（及びゼロせん断粘度）で特徴付けられるが、これらの濃度依存性は従来の理論に比べて実験に近いものが得られることが示された。特に顕著なのは、緩和時間の濃度依存性である。従来の理論では緩和時間は濃度に依存しないが、この理論では実験と同様に濃度と共に増加する。この原因は、両端が多重度 2 の架橋点に繋がっている鎖の割合が低濃度では多く高濃度では少ないからである。このような鎖は、多重度の大きい架橋点に繋がっている鎖に比べて寿命が短いため、系の緩和時間は低濃度で小さくなるのである。

2. 原著論文

- (1) Tsutomu Indei, Tsuyoshi Koga and Fumihiko Tanaka,
“Theory of Shear-Thickening in Transient Networks of Associating Polymers”,
Macromolecular Rapid Communications, 26, 701–706 (2005).
- (2) Tsutomu Indei,
“Necessary Conditions for Shear-Thickening in Associating Polymer Networks”,
Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics (to appear).

3. 学会等発表

- (1) 印出井努, 田中文彦, “組み換えネットワーク理論による会合高分子ゲルの shear-thickening 現象の解析 II”, 日本レオロジー学会 32 年会, 京都大学, 2005. 5. 12–13.

- (2) 印出井努, “Effect of Overstretched Polymer Chains on Shear-Thickening Observed in Associating Polymer Gels”, 京都大学基礎物理学研究所研究会, 2005. 8. 1-3.
- (3) 印出井努, “会合高分子ゲルのshear-thickening現象における高分子鎖の伸び切り効果”, 第 54 回高分子討論会, 山形大学, 2005. 9. 20-22.
- (4) 印出井努, “会合高分子ゲルのレオロジー -組み換えネットワーク理論によるアプローチ-”, 京都大学福井謙一記念研究センター 若手オープソセミナー, 2005. 10. 31.
- (5) 印出井努, “せん断流下で伸び切った高分子鎖が物理ゲルの粘弾性に及ぼす影響”, 第 53 回日本レオロジー学会討論会, 豊橋技術科学大学, 2005. 11. 28-30.
- (6) 印出井努, “会合高分子ゲルのレオロジーに関する理論的研究”, 京都大学福井謙一記念研究センター第 3 回シンポジウム, 2005. 11. 30.

4. その他

[国際学会等での発表]

- (1) Tsutomu Indei, “Study of Shear-Thickening in Associating Polymer Networks”, International Symposium on Physics of Non-Equilibrium Systems, Kyoto, 2005. 10. 5-7.
- (2) Tsutomu Indei, “Rheology of Physically Crosslinked Networks with Junctions of Variable Multiplicities”, The 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA (USA), 26-30 March, 2006.

[受賞]

2005 年度日本レオロジー学会論文賞

[招待講演]

印出井努, “会合高分子ゲルの粘弾性 -組み換えネットワーク理論-, 関西ソフトマター連合研究会, 京都大学基礎物理学研究所, 2006. 3. 10.

林 重彦
福井セントラーフェロー

1. 在任時（2003–2005年）の研究の要約

タンパク質中の化学反応と機能の分子機構を、分子軌道法、分子動力学法、さらにそれらを組み合わせたハイブリッド QM/MM 法に基づき研究した。具体的には、ロドプシン光受容体の初期化学反応と光活性化過程、DsbBジスルフィド結合導入酵素によるジスルフィド結合生成とキノン還元の分子機構、及びF₁-ATP 合成酵素中の ATP 加水分解反応と化学 – 力学エネルギー変換機構に関して研究を行った。

【ロドプシン光受容体の初期反応と光活性化過程】 ロドプシンタンパク質はレチナールシップ塩基分子を発色団として持つ光受容体である。そのファミリーの代表的なものに、視物質ロドプシン (Rh) がある。Rh は眼の網膜に存在し視覚機能を担っている。Rh は G タンパク質結合型受容体タンパク質ファミリーの一つでもあり、光受容により G タンパク質を結合・活性化し、視覚のシグナル過程をスタートさせる。また、高度好塩菌の紫膜中には、光駆動型のプロトンポンプであるバクテリオロドプシン (bR) が存在し、光-化学エネルギー変換を担っている。

これらのロドプシンタンパク質機能発現の初期過程は、ポリエン構造を持つ発色団分子の光異性化である。この光異性化反応は、タンパク質中では溶液中のそれに比べて非常に高速であり高い選択性を持つ。この特徴は、高い光反応生成物の収率 (0.6~0.7) を与え、光受容体に求められる高い感受性を可能にしている。この超高速反応の動力学を調べるために、これまでに多くの時間分解分光法による研究が行われてきた。本研究では、このようなタンパク質内の反応に特徴的な反応動力学を明らかにするために、Rh の初期過程に対して非経験的分子軌道法を用いたハイブリッド QM/MM ハミルトニアン

に基づく多電子状態間の遷移を含む分子動力学 (MD) 計算によるアプローチにより時間分解分光シグナルの背後にある分子動力学を明らかにすることを目的とした（投稿準備中）。

まず、計算した 14 本のすべてのトラジェクトリにおいて、光異性化反応は C₁₁=C₁₂ 結合の周りの回転に対して起き、およそ 200 fs の内に電子励起状態から基底状態への遷移が完了していることが見出された。これは実験で観測されている高い選択性と反応速度を再現している。図 1 に、時間分解放射スペクトルに対応する、トラジェクトリに沿った S₁ と S₀ 状態のエネルギー差の時間発展を示す。光励起からエネルギー交差までの時間が 40~90 fs の短い時間領域に分布しており、強い熱雑音

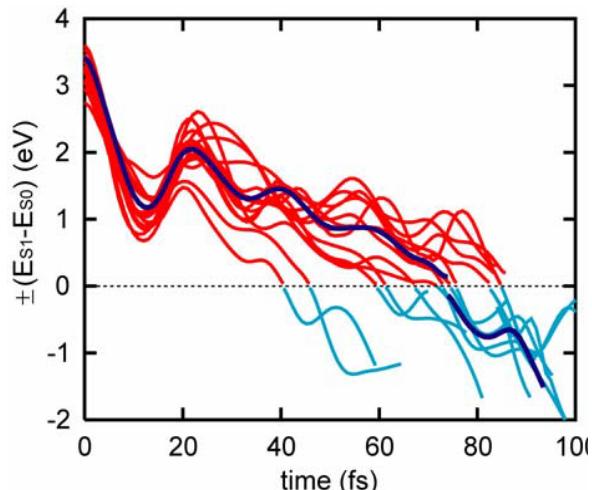


図 1 S₁ と S₀ 状態のエネルギー差の時間発展

の環境中の反応にも関わらず、コヒーレントな反応動力学となっている。このような高速な反応動力学は、二つ以上の結合周りの回転が協調的に相關していることによる。また反応生成物の構造解析により、Gタンパク質結合に重要であることが知られているヘリックスと反応直後から強く相互作用していることを見出した。

さらに反応生成物の緩和過程のトラジェクトリを QM/MM-MD シミュレーションにより求め、その緩和過程に伴う光吸収エネルギーの変化を計算することにより、これまでのシミュレーション手法では困難であった超高速分光実験シグナルとの直接の比較を試みた。その結果、反応は 200 fs と数 ps の時定数を持つ二つの緩和で推移することを見出した。また後者の緩和では光吸収エネルギーの増加を伴っていることが見出された。これらの計算結果は、過渡吸収分光実験の知見と非常によく一致しており、得られたトラジェクトリの高い信頼性を示している。これまで、この二成分の緩和をめぐって中間状態の有無やその特徴が議論されてきたが、ここで得られたトラジェクトリの解析の結果、反応物生成は 200 fs までに動力学的な運動で完了し、そこで生じた熱の緩和が後者の光吸収エネルギーの増加を与えていていることが見出された。このような動力学的な運動により、高い反応収率が可能となっている。

次に、bR の初期過程である光異性化反応により発色団周辺のタンパク質環境の応答を分子レベルで解析した。bR は光駆動型プロトンポンプであり、光異性化に伴う発色団の構造変化により、吸収した光のエネルギーがどのような形でタンパク質に蓄えられているかを解明するのが、能動輸送の分子機構を理解する上で非常に重要である。本研究では、シミュレーションで得られた反応中間体モデルに対して振動解析を行うことにより、振動分光実験との対応を通して分子間相互作用の詳細を解析した。図 2 に光異性化反応前後のシップ塩基周辺の構造と水及びシップ塩基の O-D 及び N-D 伸縮振動の振動数を示す。計算された振動数は神取らの振動分光実験スペクトルを定性的に再現し、反応前では非常に振動数の低いモードが反応後には大幅に高振動数シフトしていることが見出された。これは、反応により水及びシップ塩基の水素結合が大幅に弱められたことを意味している。さらなるエネルギー解析の結果より、このような水素結合の弱まりが、光エネルギー貯蔵に大きな役割を果たしていることが明らかにされた。

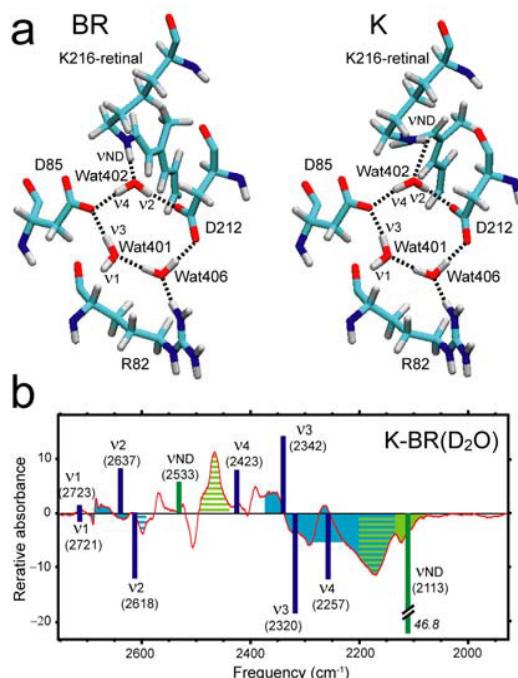


図 2 (a) bR の活性部位の反応前後の構造と (b) 水及びシップ塩基の振動数変化

【DsbB ジスルフィド結合導入酵素によるジスルフィド結合生成とキノン還元の分子機構】 非経験的分子軌道法用いて DsbB ジスルフィド結合導入酵素の発色中間状態における発色電子状態の同定と、その背後にあるジスルフィド結合生成及びユビキノン還元過程の分子機構の解明を目的とする。DsbB は大腸菌の原形質膜タンパク質であり、ペリプラズム空間内におけるタンパク質のジスルフィド結合生成を伴う酸化的タンパク質フォールディング触媒システムの酵素の一つである。DsbB

は自身に二つのジスルフィド結合及び補助因子としてユビキノン分子を結合し、同じくジスルフィド結合を持つペリプラズム空間内の DsbA 酵素と共に働く。図 3 に DsbB のユビキノン還元過程のスキームを示す。DsbB は、DsbA-タンパク質へのジスルフィド結合導入により還元され自身のジスルフィド結合が解離していることを結合及びジスルフィド結合交換を通して酸化し、さらに最終的にユビキノンを還元することにより DsbB 自身を酸化しサイクルを完了する。

最近、稻葉ら（京大ウイルス研、科学技術振興機構）により、DsbB のキノン還元過程の中間体において、キノン分子がピンク色に発色することが発見された（図 3 参照）。この発色現象は、キノン分子とジスルフィド結合交換に関わるシステイン残基の電子状態の顕著な変化を表していると考えられ、その理解はジスルフィド交換及びキノン分子の還元機能の分子機構に明解な知見を与えると期待される。本プロジェクトは、非経験的分子軌道法を用いて、稻葉らの生化学実験との密接な共同研究により、キノン発色をもたらす電子状態の解明とその機能に対する重要性を明らかにする。

まず、これまでの稻葉らの実験により、DsbB の Cys44 がチオレートとなるような変異や条件においてキノンの発色が観測される。従って、キノンの発色は Cys44 チオレートとの電荷移動相互作用に起因すると推測される。そのような負電荷を持つ電荷移動錯体は、周りの正電荷環境により実現されると考えられる。そこで、実験的に近傍の Arg48 を Ala 等に置換する変異を導入したところ、キノンの発色及び還元活性が消失した。これは、Arg48 が発色中間状態生成に大きく関与しており、またその中間状態ではキノンと Cys44 が電荷移動錯体を形成しているという推測と一致する。

この推測される電荷移動錯体の発色電子状態を明らかにするために、非経験的分子軌道法を用いて、ベンゾキノン、チオレート及びアルギニン残基からなる電荷移動錯体分子モデルを構築した。その際、電荷移動錯体周辺の様々な変異体を用いて光吸収スペクトル及び還元活性を測定することにより構造情報の不足を補った。図 4A に DFT 法により決定された変異体実験を満足する電荷移動錯体分子モデルの構造を示す。アルギニン残基により安定化されたチオレートアニオンがベンゾキノンの π 軌道と強く相互作用をしている。さらに、この分子モデルの電荷移動励起状態を MCQDPT 法により計算した。その結果、電荷移動励起エネルギーは実験で得られている吸収波長及び強い吸

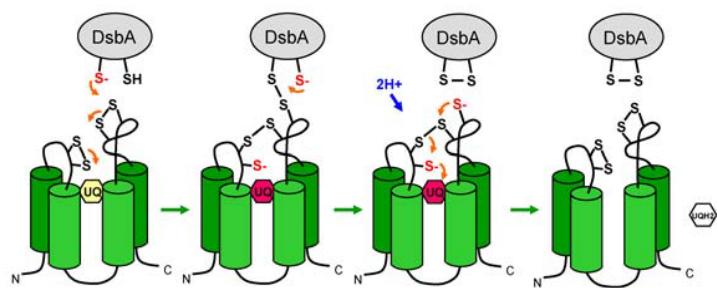


図 3 DsbB のジスルフィド結合交換によるキノン還元過程のスキーム。Cys44 がチオレートアニオンになるとユビキ

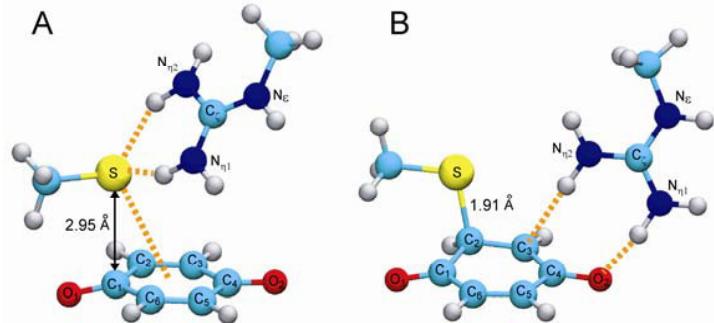


図 4 電荷移動錯体 (A) と付加物複合体 (B) の構造

収強度を再現し、このような電荷移動錯体が中間状態の発色の分子起源となり得ることがわかった。

さらに、この電荷移動錯体からチオレートをベンゾキノンに接近させることにより、安定な付加物複合体が形成されることがわかった。図4Bにその構造を示す。この付加物複合体生成過程では、チオレートアニオン上の電子がキノンのO₂原子付近へ電子移動を起こし、その電子を安定化させるべくアルギニン残基も構造変化をしている。

これらの結果より、図5のようなDsbBのジスルフィド結合交換及びキノン還元の効率的な反応モデルが提案される。まず、アルギニンにより安定化されたチオレートアニオンがキノンに接触し電荷移動錯体が形成される。実験で発見された発色中間状態はこのような電荷移動錯体の形成を表している。その後、付加物複合体生成により効率的にチオレートアニオンの電子をキノンへと流し込む。この付加物複合体のキノンアニオンは非常にプロトン親和性が強く容易にプロトンを取り込む。その後、ジスルフィド結合の相手となる二つ目のチオレートが付加物複合体のS原子を求核攻撃し、ジスルフィド結合を生成するとともに電子をさらにキノンに渡すことによりジスルフィド結合生成に伴う二電子還元を完了する。このように、二つのチオレートアニオンのみの反応では静電反発等の理由により困難であったジスルフィド結合生成が、キノン及びアルギニンとの電荷移動錯体や付加物複合体形成により効率的に触媒されている。

【F₁-ATP合成酵素中のATP加水分解反応と化学・力学エネルギー変換の分子機構】 F₁-ATP合成酵素は3つのβサブユニットにおけるATPの逐次的な加水分解によりγサブユニットの回転を引き起こすモータータンパク質であることが一分子測定実験により明らかになった。しかし、局所的なATP加水分解反応の化学エネルギーがどのように大域的なサブユニットの力学的エネルギーに変換されるかについては依然明快な理解が得られていない。そこで、QM/MM法を用いて、F₁-ATP合成酵素中のATP加水分解反応の詳細を解析した。

図6(a)に計算により同定された反応遷移状態の構造を示す。特徴的のは、リン酸を求核攻撃する水分子に隣接する別の水分子がプロトンを受け取りH₃O⁺となることにより、多中心の遷移状態となっていることである。このATP加水分解反応の反応性を、それぞれγサブユニットの回転前後に対応するATP及びADP結合部位において解析した。図6(b)に反応に伴うエネルギー変化を示す。ATP結合部位においては反

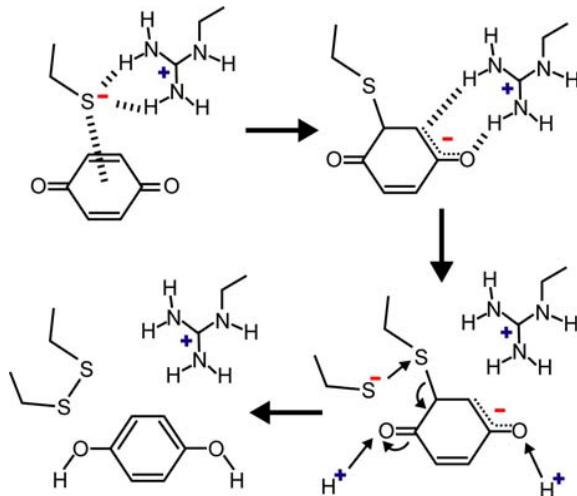


図5 ジスルフィド結合交換及びキノン還元の効率的な反応モデル

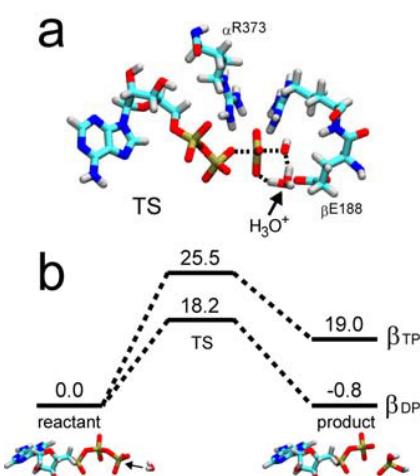


図6 (a) 反応遷移状態構造と (b) 反応のエネルギープロファイル

応障壁が高く、また強い吸熱反応となった。これは γ サブユニットの回転前ではATP加水分解反応は起こらないことを意味している。一方、ADP結合部位においては、アルギニン残基の相互作用（アルギニンフィンガー）により、反応障壁が下がり、またほぼ等エネルギー反応となった。この結果は、ATP加水分解反応がトリガーとなって回転運動が引き起こされるのではなく、他の空いている結合部位へのATP結合に起因する γ サブユニットの回転によりATP加水分解反応が引き起こされ回転の一方向性を得る、という機構を示唆している。

2. 論文

- (1) Kenji Inaba, Yoh-hei Takahashi, Koreaki Ito*, and Shigehiko Hayashi*
 “Critical role of a thiolate–quinone charge transfer complex and its adduct form in *de novo* disulfide bond generation by DsbB”
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103, 287–292 (2006)
- (2) Kazuhiro Fujimoto, Jun-ya Hasegawa, Shigehiko Hayashi, Shigeki Kato, and Hiroshi Nakatsuji*
 ” Mechanism of color tuning in retinal proteins: SAC-CI and QM/MM study”
Chemical Physics Letters, 414, 239–242 (2005).
- (3) Shigehiko Hayashi, Emad Tajkhorshid, Hideki Kandori, and Klaus Schulten*
 ” Role of hydrogen–bond network in energy storage of bacteriorhodopsin’s light driven proton pump revealed by ab initio normal mode analysis”
Journal of the American Chemical Society (communication), 126, 10516–10517 (2004).
- (4) Markus Dittrich, Shigehiko Hayashi, and Klaus Schulten*
 ” ATP hydrolysis in the β_{TP} and β_{DP} catalytic sites of F₁-ATPase”
Biophysical Journal, 87, 2954–2967 (2004).
- (5) Noriyo Mitome, Toshiharu Suzuki, Shigehiko Hayashi, and Masasuke Yoshida*
 “Thermophilic ATP synthase has a decamer c-ring; indication of non-integer 10:3 H⁺/ATP ratio and permissive elastic coupling.”
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 101, 12159–12164 (2004).

3. 総説

- (1) 林 重彦
 「ハイブリッドQM/MM分子シミュレーションによる生体内化学反応と機能の研究」
生物物理, 46, 76–81 (2006)
- (2) 林 重彦
 「バクテリオロドプシンのプロトンポンプ機構に関する理論的研究」

Chemical Information and Computer Sciences The Chemical Society of Japan Bulletin, 22, 86–91 (2004).

4. 書籍

- (1) 林 重彦

”機能発現とダイナミクスのシミュレーション.タンパク質化学 - 構造・物性・機能 - ”

後藤裕児・桑島邦博・谷澤克行編, 第 5.3 章, 233-243 (2005).

5. 学会発表（招待講演）

- (1) 林 重彦

「ロドプシン光活性化の初期過程に関する理論的研究」

分子科学研究所研究会「ロドプシンの分子科学」(愛知・岡崎) 2003年5月30日～31日

- (2) 林 重彦

「ロドプシン光受容タンパク質とF₁-ATP合成酵素の反応と機能に関する理論的研究」

産業総合研究所RICSミニワークショップ：生体分子計算（茨城・つくば）2003年6月16日

- (3) Shigehiko Hayashi, Emad Tajkhorshid, and Klaus Schulten

“Molecular dynamics simulation of bacteriorhodopsin’s photoisomerization using ab initio forces for the excited chromophore”

Excited State Processes in Electronic and Bio Nano-Materials (Los Alamos, NM, USA) 2003 年 8 月 11 日～16 日

- (4) 林 重彦

「非経験的 quantum mechanical/molecular mechanical シミュレーションによる生体内の化学反応に関する理論的研究」

2003 年情報計算化学生物学会大会（東京・駒場）2003 年 9 月 17 日～19 日

- (5) 林 重彦

「精密理論計算で探るロドプシン光受容蛋白質機能のメカニズム」

第 41 回日本生物物理学会年会シンポジウム「分子シミュレーションと実験の融合による新しい生物物理学の展開」（新潟）2003 年 9 月 23 日～25 日

- (6) Shigehiko Hayashi, Emad Tajkhorshid, and Klaus Schulten

“Molecular dynamics simulation of bacteriorhodopsin’s photoisomerization using ab initio forces for the excited chromophore”

The 6th Asian Workshop on First Principles Electronic Structure Calculations (茨城・つくば) 2003 年 11 月 10 日～12 日 国内招待講演者

(7) 林 重彦

「非経験的 QM/MM 法で探るロドプシン光受容タンパク質の光化学反応と機能」

分子科学研究所研究会「生体分子ダイナミクスと機能・立体構造形成研究会」(愛知・岡崎) 2003 年 12 月 22 日～24 日

(8) Shigehiko Hayashi, Emad Tajkhorshid, and Klaus Schulten

“Molecular dynamics simulation of bacteriorhodopsin’s photoisomerization using ab initio forces for the excited chromophore”

The 3rd Asian Conference on Ultrafast Phenomena (Beijing, China) 2004 年 3 月 18 日～19 日

(9) 林 重彦

「タンパク質内化学反応の理論的研究」

第 109 回物理化学セミナー(京都) 2004 年 5 月 29 日

(10) Shigehiko Hayashi, Emad Tajkhorshid, and Klaus Schulten

“Molecular dynamics simulation of bacteriorhodopsin’s photoisomerization using ab initio forces for the excited chromophore”

11th International Conference on Retinal Proteins (Frauenchiemsee, Germany) 2004 年 6 月 20 日～24 日

(11) 林 重彦

「ロドプシン光受容タンパク質の分子機能に関する理論的研究」

分子科学研究所研究会「分子機能の物理化学 - 理論・計算化学と分光学による新展開 - 」(愛知・岡崎) 2004 年 7 月 21 日～23 日

(12) 林 重彦

「生体内化学反応における水分子の役割」

第 42 回日本生物物理学会年会シンポジウム「タンパク質と水の生物物理学」(京都) 2004 年 12 月 13 日～15 日

(13) 林 重彦

「ロドプシン光受容タンパク質の光化学反応動力学」

自然科学研究機構計算科学研究センタースーパーコンピューターワークショップ

「次期スパコン構想と今後の大規模分子計算」(愛知・岡崎) 2005 年 3 月 7 日～8 日

6. その他

科学研究費助成金等

科学技術振興事業機構 戰略的創造研究推進事業 「生体分子の形と機能」研究領域 個人型研究(さきがけタイプ) 個人研究者

研究課題名：ミクロな化学反応過程がもたらすマクロなタンパク質機能発現の分子物理

研究期間：平成 15 年 10 月～平成 18 年 9 月

研究資金：3～4 千万円

大塚 勇起

福井センターフェロー

1. 研究要約

内殻励起・イオン化スペクトルの理論的研究

近年、内殻励起・イオン化の精密なスペクトルが報告され、理論による詳細な帰属が待たれているが、このような状態を理論によって表すには、大きな軌道緩和と電子相関を同時に取り扱うことが必要であり、(1)式のような基底状態を基にした通常の SAC-CI 法の応用は困難であった。ここでは、(2)式のように ROHF 波動関数 $O_K |0'\rangle$ を参照関数として SCF の段階で軌道緩和の効果を前もって取り込み、電子相関を OR-SAC 法によって記述することで内殻イオン化状態を表した。Table 1 に示すように OR-SAC 法は SAC-CI 法と比較して、少ない計算労力で内殻イオン化ポテンシャルを精密に計算できた。

$$\text{SAC-CI 波動関数 } |\Psi^{\text{SAC-CI}}\rangle = \sum_K R_K \exp\left(\sum_I C_I S_I\right) |0\rangle \quad (1)$$

$$\text{OR-SAC 波動関数 } |\Psi^{\text{OR-SAC}}\rangle = \exp\left(\sum_I C_I S_I\right) \exp\left(\sum_J C_J S'_J\right) O_K |0'\rangle \quad (2)$$

Table 1 SAC-CI と OR-SAC 法による内殻イオン化ポテンシャルと CPU time の比較

Molecule	SAC-CI		OR-SAC		Exptl.
	IP (eV)	CPU time	IP (eV)	CPU time	
CH ₄ (C1s)	290.97	37 min 20s	291.04	8 min 50s (24%)	290.91
NH ₃ (N1s)	405.26	66 min 20s	405.56	10 min 48s (16%)	405.56
H ₂ O (O1s)	539.25	22 min 3s	539.55	4 min 49s (22%)	539.78
HF (F1s)	693.44	7 min 24s	693.84	1 min 54s (26%)	694.01

内殻イオン化状態が OR-SAC 法によって表現されれば、内殻励起やシェイクアップ状態は(3)式のように OR-SAC-CI 法によって表現することができる。

$$\text{OR-SAC-CI 波動関数 } |\Psi^{\text{OR-SAC-CI}}\rangle = Q \sum_J d_J R_J |\Psi^{\text{OR-SAC}}\rangle \quad (3)$$

Fig.1 は H₂O の内殻励起スペクトルの比較であるが、Table 2 に示すように OR-SAC-CI は SAC-CI 法の 10 分の 1 以下の次元ながら結果を大幅に改善する。同様に、Fig.2 のように HF の内殻イオン化(サテライト)スペクトルも効率よく実験を再現し、全てのピークに精密な帰属を与えた。

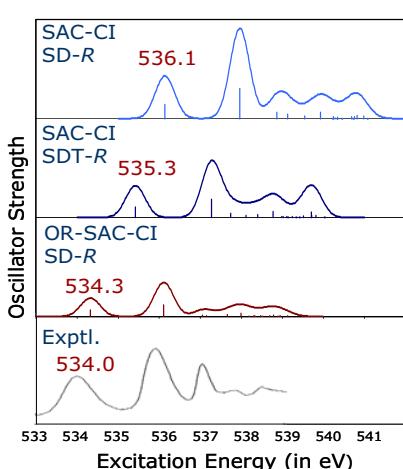


Fig.1 H₂Oの内殻励起スペクトル

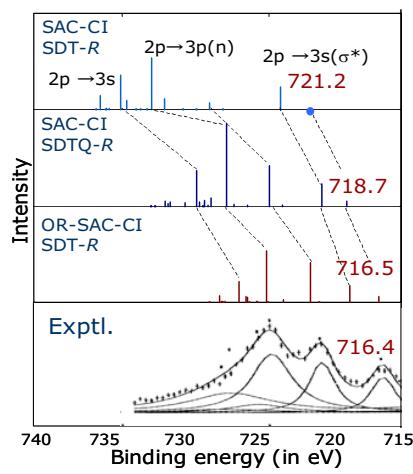


Fig.2 HF の内殻イオン化スペクトル

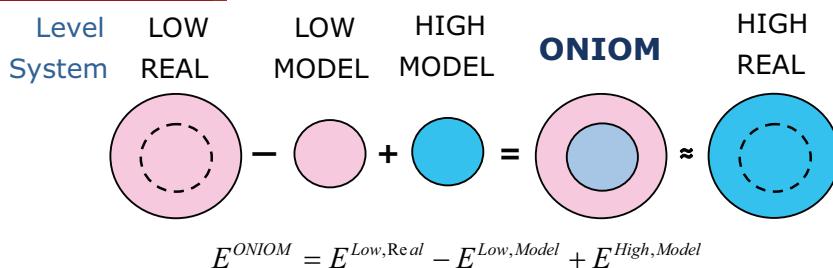
Table 2 CI 次元の比較

	理論	CI 次元
H ₂ O		
SAC-CI SDT-R		15208
SAC-CI SDT-R		164260
OR-SAC-CI SDT-R		15208
HF		
SAC-CI SDT-R		24666
SAC-CI SDTQ-R		213354
OR-SAC-CI SDT-R		24977

ONIOM+SAC-CI法の開発と応用

ONIOM法は、下図のように巨大分子をいくつかの領域に分け、それぞれの領域に精度の異なる方法を組合せることにより、高精度の理論による全系の結果を外挿する方法である。巨大分子系における励起状態の理論的解析を行うためにプログラム開発を行い、量子化学計算パッケージ gaussian03 の中で、ONIOM法の高精度の理論として SAC/SAC-CI 法を使用可能にした。

ONIOM法の概念図



応用例: Green Fluorescent Protein (GFP)の励起と蛍光エネルギー

GFPは中心に蛍光に携わる色素を持ち、光吸収と蛍光には3つの異なる状態 (A, I, B form) が関与すると考えられている。下図のように ONIOM 法のモデル領域として中心色素のみを採用し、低精度の理論には MM 法の 1 つである Amber 法を使用して、A, I, B form の基底状態と励起状態において構造最適化を行った。最適化構造における励起エネルギーと蛍光エネルギーは、Table 3 に示すように実験値を良く再現し、蛍光のメカニズム解明に寄与できる結果が得られた。

ONIOM のモデル

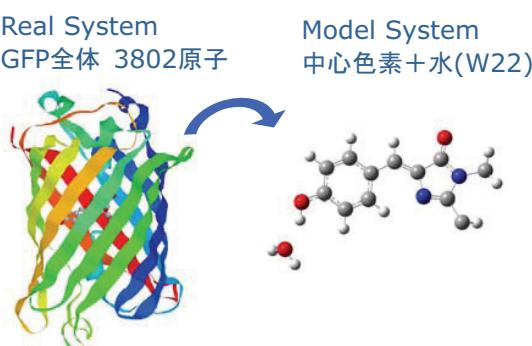


Table 3 ONIOM+SAC-CI 法による GFP の
励起と蛍光エネルギー

励起エネルギー	ONIOM+SAC-CI	実験値
A Form	3.21	3.13
B Form	2.56	2.61
蛍光エネルギー		
I Form	2.24	2.44

応用例: Testosterone($C_{21}H_{30}O_3$)の $\pi\pi^*$ 3重項断熱励起エネルギー

ONIOM+SAC-CI 法は、CIS や MP2 による全系の計算よりも計算労力が遙かに小さいにも関わらず実験値を良く再現し、この系の $\pi\pi^*$ 励起のように局所的な励起には有用であることが解った。

Testosterone 全系の QM 計算

QM	$\pi\pi^*$ (kcal/mol)
HF	43.2
B3LYP	65.7
AM1	44.9
CIS	60.0
MP2	88.4
Exptl.	73.4

ONIOM+SAC-CI モデル領域: Acrolein

ONIOM	$\pi\pi^*$ (kcal/mol)
SAC-CI:HF	75.9
SAC-CI:B3LYP	77.8
SAC-CI:AM1	70.3
Exptl.	73.4

ONIOM+SAC-CI モデル領域: 4-Methyl Cyclohexenone

ONIOM	$\pi\pi^*$ (kcal/mol)
SAC-CI:HF	65.3
SAC-CI:B3LYP	70.0
SAC-CI:AM1	65.0
Exptl.	73.4

2. 論文

[1] Theoretical fine spectroscopy with SAC-CI method: outer- and inner-valence ionization spectra of furan, pyrrole, and thiophene

M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, M. Takahashi, and Y. Udagawa

J. Chem. Phys. 122, 234319-1-10 (2005)

[2] Inner-shell ionizations and satellites studied by the open-shell reference symmetry-adapted cluster / symmetry-adapted cluster configuration interaction method

Y. Ohtsuka and H. Nakatsuji

J. Chem. Phys. 124, 054110-1-5 (2006)

福井謙一京大名誉教授 ノーベル化学賞受賞25周年 記念シンポジウム

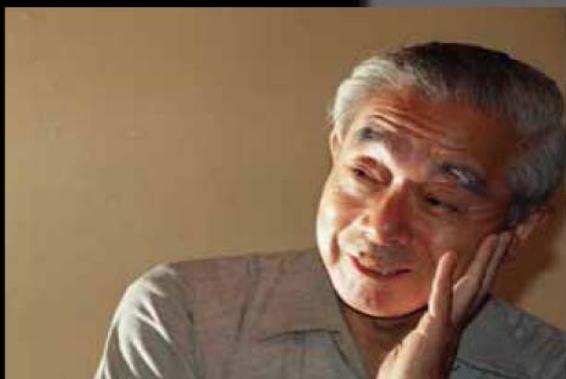
(第4回 京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム)

プログラム

2006年11月29日(水)
京都大学百周年時計台記念館ホール

挨 拶 13時30分～

榎 茂好 (福井謙一記念研究センター長)
丸山 正樹 (京都大学副学長)
西本 清一 (京都大学工学研究科長)
北村 雅夫 (京都大学理学研究科長)



読売新聞社提供

来賓御挨拶

長倉 三郎 (日本学士院長)

記念特別講演 14時30分～

藤嶋 昭 (日本化学会長)

学術講演 15時15分～

諸熊 奎治 (福井謙一記念研究センターリサーチリーダー)
中辻 博 (京都大学工学研究科教授)

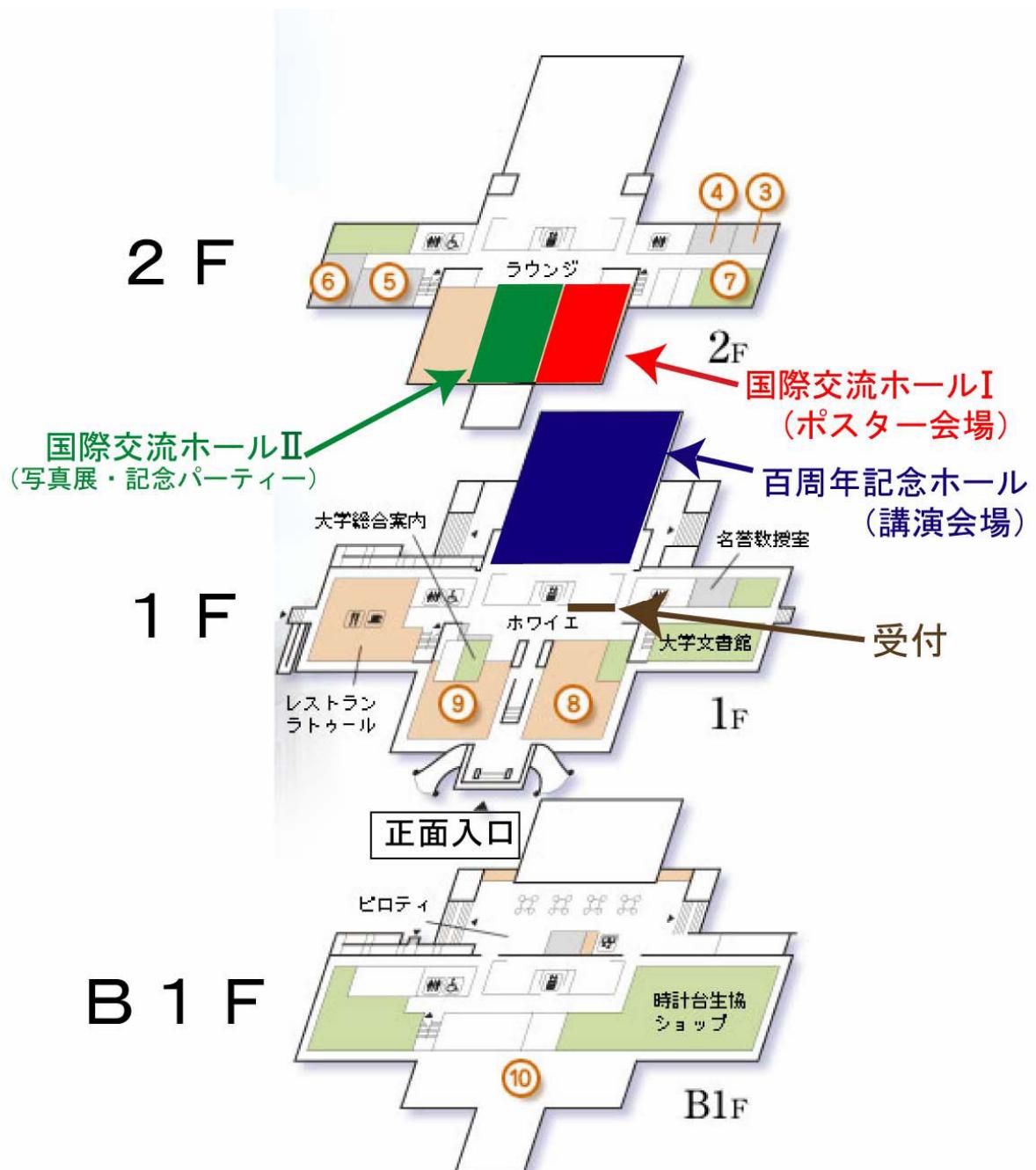
ポスター発表 17時～

記念パーティー 18時30分～

京都大学福井謙一記念研究センター Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University
京都市左京区高野西開町34-4 Tel:075-711-7708, Fax:075-781-4757, Web:www.fukui.kyoto-u.ac.jp
(問合せ先 : 石田俊正 ishida@fukui.kyoto-u.ac.jp)

主催:京都大学福井謙一記念研究センター 共催:京都大学工学研究科、理学研究科、化学研究所

京都大学百周年時計台記念館 会場案内図



**福井謙一京都大学名誉教授ノーベル化学賞受賞25周年
記念シンポジウム
プログラム**

主催：京都大学福井謙一記念研究センター
共催：京都大学工学研究科、理学研究科、化学研究所

日時 平成18年11月29日(水) 13:30～20:30
場所 京都大学百周年時計台記念館ホール

プログラム

開会の辞 13:30～

　　榎 茂好 (福井謙一記念研究センター長)

あいさつ

　　丸山正樹 (京都大学副学長)
　　西本清一 (京都大学工学研究科長)
　　北村雅夫 (京都大学理学研究科長)

来賓ご祝辞

　　長倉三郎 (日本学士院長)

記念特別講演 14:30～

「研究には物華天宝と人傑地靈」
　　藤嶋 昭 (日本化学会長)

学術講演 15:15～

「複雑分子系の複合分子理論によるシミュレーションを目指して」
　　諸熊 奎治 (福井謙一記念研究センターリサーチリーダ)
「－量子化学のパラダイム・シフト－ シュレーディンガ方程式の一般的解法」
　　中辻 博 (京都大学工学研究科教授)

ポスター発表 17:00～ 百周年時計台記念館国際交流ホール I
写真展－在りし日の福井先生 百周年時計台記念館国際交流ホール II

記念パーティー 18:30～ 百周年時計台記念館国際交流ホール II



百周年時計台記念館

福井謙一京都大学名誉教授ノーベル化学賞受賞25周年記念シンポジウム

平成18年11月29日(水)
京都大学百周年時計台記念館ホール



福井謙一記念研究センター

ポスター発表プログラム

百周年時計台記念館国際交流ホール I 17:00-18:30

1. Mechanism for biosynthesis of antibiotics in isopenicillin N synthase studied by theoretical methods
(京大福井セ) ○ Marcus Lundberg, Keiji Morokuma
2. Viscoelastic Properties of Transient Gels with Junctions of Limited Multiplicity- Sol/Gel Transition and Rheology
(京大福井セ) ○ Tsutomu Indei
3. シクロヘキサン-ヘキサトリエン異性化反応の動力学と制御
(分子研¹、九州大基盤セ²、京大福井セ³) 田村 宏之¹、南部 伸孝²、○石田 俊正³、中村 宏樹¹
4. Transfer Integral calculations for the electron transfer between excited organic molecules
(京大福井セ、Georgia Institute of Technology)
○ Tsutomu Kawatsu, Veaceslav Coropceanu, Aijun Ye and Jean-Luc Bredas
5. On the mechanism of fluorescent enhancement in aggregated OLED molecules
(京大福井セ、京大院工) ○ Biswajit Saha, Masahiro Ehara, Hiroshi Nakatsuji
6. R 行列法を用いた電子・分子衝突過程の研究
(京大福井セ) ○ 田代基慶、諸熊奎治
7. クロマチン構造形成メカニズム解明に向けての試論：DNA の曲げ-捩れ弾性と巻き付き構造の安定性
(京大福井セ) ○ 柳尾朋洋
8. OPTICAL SPECTRA OF TRANSITION METAL IONS IN CRYSTALS: FIRST-PRINCIPLES ANALYSIS
(京大福井セ) ○ M.G. Brik
9. Calculation of vibronic coupling constant and vibronic coupling density analysis
(京大福井セ) ○ Tohru Sato, (京大院工) Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka
10. 単一分子電気伝導の理論
(産総研・JST-CREST) ○ 浅井美博
11. A model for adsorbed molecule on noble-metal-particle
(豊田中研) ○ Soichi Shirai, Kei Kuramoto
12. 量子開放系としての表面分子
(分子研・総研大) ○ 安池智一, 信定克幸

13. Lewis acidity of nano-ball allophane: Experimental and molecular orbital calculation
 (愛大農) ○ Zaenal Abidin, Naoto Matsue and Teruo Henmi
14. 有機化合物の零磁場分裂定数-非経験的分子軌道法および密度汎関数法による spin-spin dipolar 項の計算-
 (阪市大院理) ○ 豊田和男、森展之、佐藤和信、塩見大輔、工位武治
15. ラジカル置換核酸塩基による水素結合ネットワークの構築と分子配列制御
 (1 阪市大院理・2 科技機構さきがけ) ○ 田中啓之¹・伊瀬 智章^{1,2}・塩見 大輔^{1,2}・佐藤 和信¹・工位 武治¹
16. 高スピノン 5 重項カルベン *m*-フェニレンビス(フェニルメチレン)の無秩序配向型 ESR スペクトルの厳密解析による解析と分子構造の揺らぎについての考察
 (1 阪市大院理, 2 Du Pont Central Research & Development) ○ 古藤輝明¹・佐藤和信¹・塩見大輔¹・
 豊田和男¹・伊藤公一¹・Edel Wasserman²・工位武治¹
17. 温度依存 CV 測定による TTF 結合型 6-オキソフェナレノキシル中性ラジカルの分子内電子移動の解明
 (阪市大院理、阪大院理、科技機構 さきがけ、福井工大)
 ○ 西田辰介、森田 靖、福井晃三、塩見大輔、佐藤和信、中筋一弘、工位武治
18. かさ高い置換基を導入した基底 1 重項ビラジカルの分子構造と交換相互作用パラメータの相関
 (1 阪市大院理・2 科技機構さきがけ) ○ 神崎祐貴¹・塩見 大輔^{1,2}・伊瀬 智章^{1,2}・佐藤 和信¹・工位 武治¹
19. Theoretical Study of the Molecular and Electronic Structures of Photoproducts of 1,3-Diazido-2-methylbenzene: How do They Differ from the Monoazide Analogs?
 (阪市大院理) ○ 杉崎研司・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治
20. 基底 5 重項シクロファンニトロキシドテトララジカルの分子構造とゼロ磁場分裂テンソルの半経験的計算
 (阪市大院理) ○ 沢井隆利、伊瀬智章、佐藤和信、塩見大輔、豊田和男、工位武治
21. 電子-電子スピニ系分子 QC を目指した TEMPO ビラジカル系の希釈単結晶の探求と ESR/ENDOR スペクトル
 (1 阪市大院理・2 阪大院理・3 阪大院基礎工・4 JST CREST)
 ○ 伊瀬智章^{1, 4}・森展之¹・吉野共広¹・西田辰介¹・佐藤和信^{1, 4}・豊田和男^{1, 4}・塩見大輔^{1, 4}・森田靖^{2, 4}・
 北川勝浩^{3, 4}・工位武治^{1, 4}
22. フェナレニルラジカル誘導体の会合挙動とサーモクロミズム
 (阪大院理・阪市大院理・科技機構 さきがけ・九大院理・東大新領域・横浜国大工・東工大理・リガク)
 ○ 鈴木修一・森田 靖・福井晃三・中澤重顕・北川 宏・岸田英夫・岡本 博・内藤 晶・関根あき子・
 大橋祐二・城 始勇・佐々木勝成・佐藤和信・塩見大輔・工位武治・中筋一弘

23. 超分子有機フェリ磁性体の構成要素としてのアニリン置換ニトロニルニトロキシドビラジカル ($S=1$) の構造と磁性
(¹ 阪市大院理・² 科技機構さきがけ) ○早川 健一¹・伊瀬 智章^{1,2}・塩見 大輔^{1,2}・佐藤 和信¹・工位 武治¹
24. 核酸塩基部位を有するニトロニルニトロキシドラジカルの構造・磁性
(¹ 阪市大院理・² 科技機構さきがけ) ○前川健典¹・伊瀬 智章^{1,2}・塩見 大輔^{1,2}・佐藤 和信¹・工位 武治¹
25. The Characterization of Diphenyl Nitroxide Radicals as Molecular-Spin Bus Model Systems for Quantum Computers
(¹ 阪市大院理, ² 近大理工, ³ 阪大院理, ⁴ 阪大院基礎工, ⁵JST CREST) ○吉野共広¹、西田辰介¹、
佐藤和信^{1,5}、Robabeh Rahimi²、豊田和男^{1,5}、塩見大輔^{1,5}、森田靖^{3,5}、北川勝浩^{4,5}、工位武治^{1,5}
26. 開殻分子系の非線形光学効果に関する理論的研究
(阪大院基礎工) ○中野雅由
27. 超分子／分子集合体のエネルギー移動ダイナミクスと動的光学特性に関する理論的研究
(阪大院基礎工) ○岸亮平、太田克、名手将人、高橋英明、古川信一、中野雅由
28. 分子集合体における二光子吸収現象に関する理論的研究
(阪大院基礎工) ○太田克、岸亮平、久保孝史、鎌田賢司、太田浩二、名手将人、高橋英明、中野雅由
29. 積層型無限一次元鎖構造を有する安定な開殻有機分子を用いた新しい二次電池の開発
(阪大院理、阪市大院理、科技機構 さきがけ、NEC 基礎・環境研、福井工大)
○森田 靖、西田辰介、森口実紀、福井晃三、塩見大輔、佐藤和信、佐藤正春、工位武治、中筋一弘
30. 各種の中性ラジカルを結合させたコラヌレン誘導体における曲面 π 共役系上のスピンドensity の分布様式
(阪大院理、阪市大院理、科技機構 さきがけ、福井工大)
○小笠原華菜子、上田 顕、福井晃三、西田辰介、佐藤和信、塩見大輔、工位武治、森田 靖、中筋一弘
31. 非局在型一重項ビラジカルの特異な分子間相互作用および二光子吸収特性
(阪大院理(1)、分子研(2)、阪大院基礎工(3)、産総研(4)、阪市大院理(5)、福井工大(6))
○清水章弘(1)、久保孝史(1)、壳市幹大(2)、薬師久弥(2)、中野雅由(3)、鎌田賢司(4)、塩見大輔(5)、
佐藤和信(5)、工位武治(5)、森田 靖(1)、中筋一弘(6)
32. Origin of Linear Relationship Between $\text{CH}_2/\text{NH}/\text{O}-(n,n)$ SWCNT Reaction Energies and Sidewall Curvature
(名大高研院) Guishan Zheng, Zhi Wang, ○Stephan Irle, and Keiji Morokuma
33. ONIOM 分子動力学法の開発と酵素への応用
(広島大院理・広島大 QuLiS) ○松原世明、相田美砂子
34. 有機分子結晶の静電格子エネルギーへの電子分極の寄与
(京大化研、京大院理*) ○堤潤也、加藤重樹*、佐藤直樹

35. ビンゲル反応による単層カーボンナノチューブの官能基化とその構造および光物性
(京大院工)○手塚記庸・梅山有和・俣野善博・今堀 博
36. 組み替え網目のシア・シックニングの分子機構
(京大院工)○古賀毅、田中文彦
37. 感熱性テレケリック会合高分子の相分離現象とゲル化
(京大院工)○岡田幸典、田中文彦
38. 二次元キラル Mn(II,III)フェリ磁性体の構造と磁気特性
(京大院工) ○兼子 和佳子、大場 正昭、北川 進
39. 理論精密分光:内殻電子過程から生体化学センサーまで
(京大院工)○江原正博、中辻 博
40. 光生物学・バイオスペクトロスコピーについての SAC-CI 法による研究
(京大院工) ○長谷川淳也、藤本和宏、中谷直輝、清田泰臣、Sareeya Bureekaew、中 辻 博
41. Direct SAC/SAC-CI method applied to molecular spectroscopic constants
(京大院工)○福田良一、中辻 博
42. Giant SAC/SAC-CI 法とその応用
(京大院工)○宮原 友夫, 福田 良一, 中辻 博
43. 原子・分子系に対するシュレーディンガー方程式の解析解法の追求
(京大院工)○中嶋 浩之、石川 敦之、中辻 博
44. On the color-tuning mechanism of Human-Blue visual pigment: SAC-CI and QM/MM study
(京大院工¹、京大院理²)○藤本和宏¹、長谷川淳也¹、林 重彦²、中辻 博¹
45. 指数積分関数 $E_i(-s)$ を基底関数に用いた Free ICI 法による計算
(京大院工)○黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博
46. ICI 法による水素分子イオンに対するシュレーディンガー/ディラック方程式の解析解
(京大院工)○石川敦之、中嶋浩之、中辻 博
47. On the Yellow-Green Bioluminescence in North American Firefly: SAC-CI Study
(京大院工)○中谷直輝、長谷川淳也、中辻 博
48. 相対論的 Dirac 方程式による磁気円二色性スペクトルの理論的研究
(京大院工)○山本大輔, 福田良一, 中辻 博
49. DAM 法による金属表面吸着系の理論的研究 –CO/Cu(100) 系への応用–
(京大院工)○渡辺敬宏、江原正博、中辻 博

50. 光合成反応中心における電子移動のポテンシャル面に関する理論的研究
(京大院工)○清田泰臣、藤本和宏、長谷川淳也、中辻 博
51. N₂O と CO₂ の内殻電子過程の理論的研究
(京大院工¹、東北大多元研²)○玉置亮太¹、江原正博¹、上田 潔²、中辻 博¹
52. ICI 法によるヘリウムの励起状態
(京大院工)○土方優、中嶋浩之、中辻 博
53. 弱い結合をもつラジカル(Cl₃, ClO₂)の検出と反応性
(京大工¹、北大工²)○川崎昌博¹、田地川浩人²
54. 気相 CT 錯体の検出と反応性
(京大工)○山中崇嗣、川崎昌博
55. 液晶性を有する光応答性共役系高分子の合成とその配向制御及び光制御
(京大院工)○早坂裕之、田村和也、赤木和夫
56. ヘリカルポリアセチレンの超階層構造と制御
(京大院工)○森泰蔵、赤木和夫、(学際物質科研セ(TIMS)) 京谷陸征
57. テンプレート炭素法による超階層性ヘリカルポリアセチレン炭素化物の調製
(京大院工) ○松下哲士、赤木和夫、(学際物質科研セ(TIMS)) 京谷陸征、(産総研) 下村正樹、海藤彰、(物材機構)長井拓郎、松井良夫
58. ホスホールを含むハイブリッドカリックスフィリンの合成と応用
(京大院工)○宮島 徹、中渕 敬士、俣野 善博、梅山 有和、今堀 博
59. ホスホール骨格を組み込んだハイブリッド型カリックススピロールの合成と構造
(京大院工)○中渕敬士・宮島徹・俣野善博・梅山有和・今堀 博
60. syn-anti 型架橋を利用した強磁性の発現と多孔性磁石への展開
(京大院工) ○米田宏、大場正昭、北川進
61. Conformational Hysteresis on a giant DNA
(京大院理) 樋口祐次・吉川研一
62. 水・油・リン脂質系の液滴の転移現象 一油/膜/油, 油/膜/水, 水/膜/水の液滴の相互変換
(京大院理) 山中透・吉川研一
63. 高速 AFM でみる 1 分子 DNA 鎖のゆらぎ運動
(京大院理) 東友彦・吉川研一

64. 生体分子導入型有機導電体の開発:シトシンとTCNQ 誘導体を用いた電荷移動錯体の構造と物性
(京大院理) ○村田剛志・斎藤軍治
65. Se におけるフォノンの第一原理計算
(京大院理) ○松井 正冬
66. ヒトテロメア G-quadruplex 構造の計算化学的アプローチ
(京大院理) ○真下知子
67. BaLaIn₂O_{5.5} を電解質とした一室型燃料電池における電極材料及び発電条件の検討
(京大院工科) ○金谷賢一、鈴木博晶、日比野光宏、八尾 健
68. (EDO-TTF)₂X における同位体効果
(京大低物セ) ○中野 義明、川嶋 智仁、Karlis Balodis、矢持 秀起、斎藤 軍治、腰原 伸也
69. 超高速・高効率光誘起相転移物質 (EDO-TTF)₂PF₆ の構造と物性
(京大低物セ・東工大) ○矢持 秀起、邵 向鋒、中野 義明、斎藤 軍治、腰原 伸也
70. 低周波数領域の赤外・ラマンスペクトルにおける電子分極効果:MP2 Charge Response Kernel を用いた分子動力学計算からのアプローチ
(京大院理) ○伊勢川美穂、加藤重樹
71. 3次元 RISM 方程式を用いた溶液の電子状態計算
(京大院理) ○嶺澤 範行、加藤重樹
72. H₃O⁺と電子の解離的再結合反応におけるポテンシャル面からのアプローチ
(京大院理) ○安部賢治 加藤重樹
73. 時間依存基底系を用いた半古典論的動力学法についての研究
(京大院理) ○安藤耕平,加藤重樹
74. 三重項ケテン分子の光解離反応
(京大院理) ○小城原 佑亮、山本 武志、加藤重樹
75. 動的電子相関を考慮した溶液内分子の構造の研究
(京大院理) ○森俊文、加藤重樹
76. ロドプシン光受容タンパク質中のレチナールの光異性化反応動力学
(京大院理) ○林 重彦
77. 極性溶媒中 phenol-amine 錯体のプロトン移動反応に関する自由エネルギー計算
(京大院理) ○青野 信治、加藤 重樹

78. 線形応答に基づいた自由エネルギー面での構造最適化:QM/MM法への適用
(京大院理) ○東 雅大、林 重彦、加藤 重樹
79. Formation of nanopore on inorganic phosphate particle by the addition of urea
(京大院工) ○斧田宏明、田中 功
80. 固体高分子形燃料電池におけるPt系合金電極への分子吸着の第一原理計算
(京大院工) ○斎藤陽平、桑原彰秀、大場史康、松永克志、田中功
81. グラフェン層間におけるリチウム拡散挙動の解明
(京大院工) 豊浦和明、東後篤史、桑原彰秀、大場史康、松永克志、○田中功
82. LaGaO₃における酸素空孔形成および拡散機構の第一原理計算
(京大院工) 桑原彰秀、大場史康、松永克志、○田中功
83. 積分方程式に基づいた新規溶媒和理論の開発
(京大院工) ○横川大輔、佐藤啓文、榎 茂好
84. Ru/Ge二核錯体による水素分子活性化反応過程に関する理論的研究
(京大院工^a・名大院理^b) ○出井丈也^a・中尾嘉秀^a・佐藤啓文^a・榎 茂好^a・松本 剛^b・巽 和行^b
85. 共鳴理論に基づいた波動関数解析法の開発
(京大院工) ○池田昌司、中尾嘉秀、佐藤啓文、榎茂好
86. Silaallyl and Silylene Vinyl Complexes of [Cp(CO)₂W]⁺: Theoretical Study of their Interesting Bonding Nature and Formation Reactions
(京大院工) ○Mausumi Ray, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki
87. d金属錯体の対称禁制d-d吸収の振動子強度に関する理論的研究
(京大院工) ○榮代 良典、中尾 嘉秀、佐藤 啓文、榎 茂好
88. ニッケル錯体によるC-C結合活性化反応に関する理論的研究
(京大院工) ○大西裕也、中尾嘉秀、佐藤啓文、榎 茂好
89. ロジウム錯体によるアミン存在下1-アルキンのヒドロボリル化反応に関する理論的研究
(1:京大院工、2:北大院工) ○杉山昭博¹、中尾嘉秀¹、佐藤啓文¹、榎茂好¹、宮浦憲夫²
90. 六配位鉄(II)及び鉄(III)錯体の光誘起スピントラン移に関する理論的研究
(京大院工) ○安東秀峰、中尾嘉秀、佐藤啓文、榎茂好
91. チタン(IV)イミドおよびアルキリダイン錯体のC-H結合活性化に関する理論的研究
(京大院工) ○越智紀章・中尾嘉秀・佐藤啓文・榎茂好

92. 曲面形および平面形多環芳香族炭化水素の遷移金属錯体の理論的研究:結合性の相違と配位位置の移動性
(京大院工) ○菊盛千紗、中尾嘉秀、佐藤啓文、榎 茂好
93. エネルギー分配法を用いたクラスター分子の解析
(京大院工) ○天野達夫、中尾嘉秀、佐藤啓文、榎茂好
94. 多成分系溶液のための RISM 理論の開発:現状と展望
(京大院工) ○城戸健太朗、佐藤啓文、榎茂好
95. ピラゾラト架橋白金(II)二核錯体の燐光に関する理論的研究
(京大院工) ○齋藤 健、中尾 嘉秀、榎 茂好
96. 拡張スピン-ボソンモデルによる非断熱水素移動の理論的研究
(福井センター、ペンシルバニア州立大学) ○太田靖人、Sharon Hammes-Schiffer

第3回 福井センターセミナー

2006年6月26日(月) 15:00-17:00

〒606-8103 京都市左京区高野西開町34-4
京都大学福井謙一記念研究センター(TEL075-711-7708)
3F 大会議室
<http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/>

15:00～15:30 石田 俊正 福井センター

「ポテンシャル面：効率的生成法と光異性化反応」

15:30～16:00 Stephan Irle 福井センター

“QM/MD simulations of high-temperature CNT growth
on SiC surfaces”

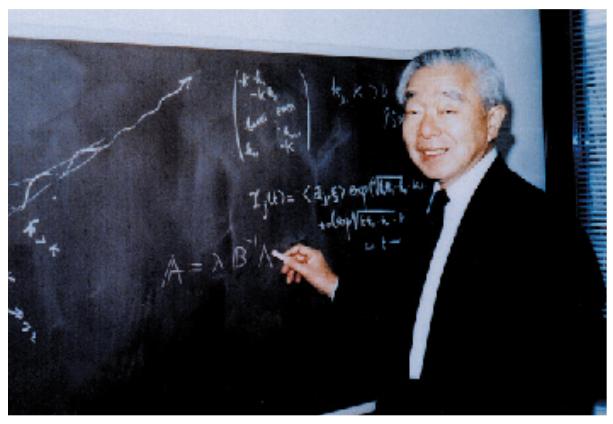
16:00～17:00 大槻 幸義 東北大学大学院理学研究科
JST-CREST

「量子最適制御シミュレーション：
生体内化学反応制御から分子量子コンピュータまで」

多数の方のご来場を歓迎いたします

市民向け
公 開
シンポジウム

フロンティア軌道理論と 現代の理論化学

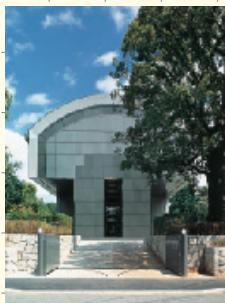


KENICHI FUKUI

福井謙一先生はフロンティア軌道理論を確立した功績で1981年にノーベル化学賞を受賞されました。フロンティア軌道理論はその後、どのように化学に役立ち、また、現代の理論化学にどう影響しているのか、市民の方や高校生などに判りやすく説明します。

日時・場所

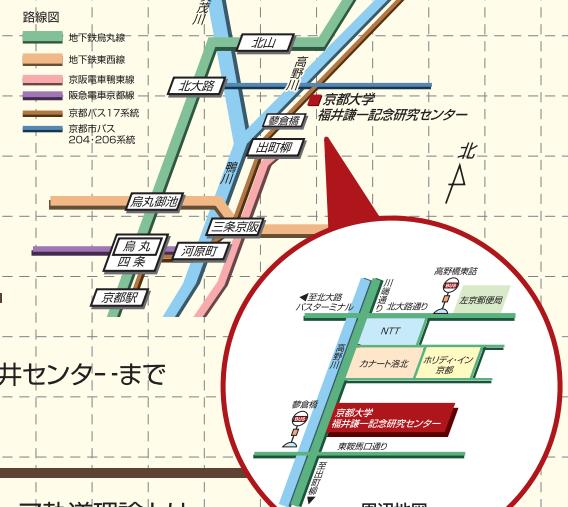
平成19年3月29日(木) ○午前10時より12時まで
『京都大学福井謙一記念研究センター』



京都市左京区高野西開町34-4
 (高野橋東詰めを200m位下がり左手)

TEL. 075-711-7708

FAX. 075-781-4757



参加費

○無料

申し込みは電話・FAXなどで、福井センターまで

プログラム

- 10:00 福井謙一先生のフロンティア軌道理論とは
- 10:30 福井謙一先生のお人柄
- 11:00 理論化学の展望
- 11:30 研究センター内見学(希望者)

主 催

京都大学福井謙一記念研究センター
 科学研究費補助金特定領域研究「実在系の分子理論」総括班

京都大学福井謙一記念研究センター 年報 2006

2008年2月 発行

発行人 楠 茂好

編 者 石田俊正

発行所 京都大学福井謙一記念研究センター
(京都市左京区高野西開町 34-4)

印刷所 有限会社 津田印刷

(無断転載を禁ず)

Final Report
on
the
Chemical
Industry
and
Health
Issues
in
Canada