

京都大学
福井謙一記念研究センター

Annual Report
2007

Fukui Institute for Fundamental Chemistry
Kyoto University
福井謙一記念研究センター

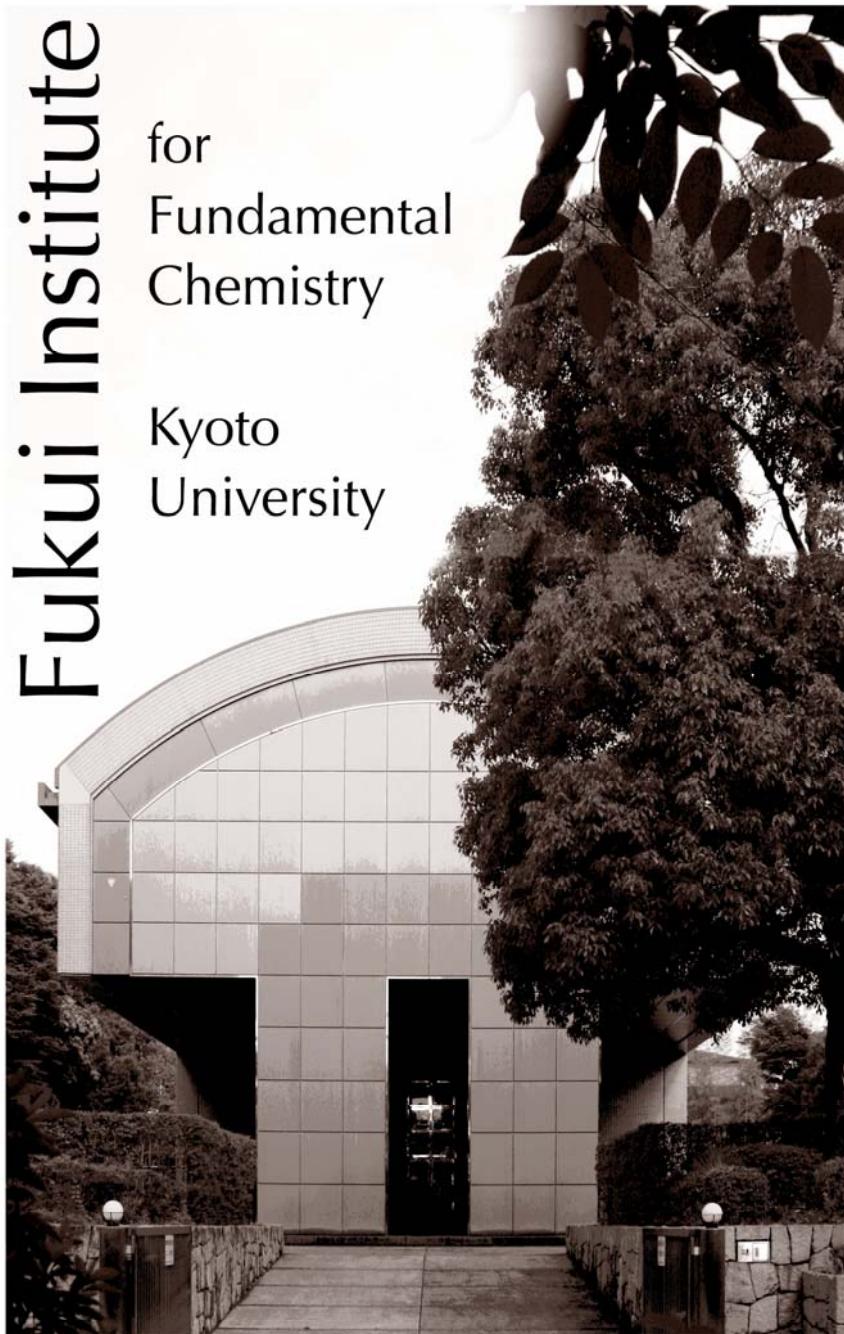
年報

2007

Fukui Institute

for
Fundamental
Chemistry

Kyoto
University



京都大学
福井謙一記念研究センター

はじめに

2007年度（平成19年度）の京都大学福井謙一記念研究センターの活動をまとめた年報をお届けします。はじめに、当センターの歴史を簡単にご紹介します。前身は、1985年（昭和60年）に設立された財団法人「基礎化学研究所」です。ご承知のように故福井謙一京都大学名誉教授はフロンティア軌道理論を提案したご功績により1981年（昭和56年）にわが国で始めてノーベル化学賞を受賞されました。基礎化学研究所は、福井先生が京都大学御退官後に御研究を続けられるために京都市、産業界、財界などのご支援で設立されたものですが、当時も大きな研究所では無く、専任研究員数名の規模でした。しかし、研究のレベルは高く、当時の研究員は現在、東京大学、名古屋大学、分子科学研究所の教授になり、理論化学分野でトップクラスの研究者として活躍しています。福井先生のご逝去の後に、2002年（平成14年）に本学に寄贈され、福井謙一記念研究センターとなり、現在にいたっています。正規教員としては、理論研究部門、総合研究部門に准教授各1名を持っているに過ぎませんが、優れた博士研究員に研究活動の機会を与える制度を持ち、現在も優秀な若手研究者13名（2008年（平成20年）3月現在）が研究にいそしんでいます。この博士研究員のうち7名はセンターの雇用で、福井センターフェローと呼ばれ、自分自身のアイデアで自由闊達に研究できる身分を保証しています。若手研究者の登竜門となることを期待していますが、実際に、この福井センターフェローから現在京都大学准教授、名古屋大学特任准教授、Tartu大学（エストニア共和国）准教授、分子科学研究所助教（2名）、山形大学研究員、カリフォルニア工科大学研究員として活躍しています。2006年度（平成18年度）には、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米国エモリー大学からリサーチリーダーに迎えました。諸熊先生は、今年度、日本学士院から恩賜賞・学士院賞を受賞され、当センターは大きな慶びにつつまれました。記念講演会および祝賀会を本年6月28日に当センターとホリディ・イン京都で行いましたが、当日は東京大学名誉教授、分子科学研究所名誉教授、また、理論化学分野の大先輩でもいらっしゃる長倉三郎先生のご臨席も得て盛大な会となりました。

少し、さかのぼりますが、昨年の12月には第2回日本・チェコ・スロバキアの理論化学・計算化学シンポジウムが当センター主催で開かれました。これは3年前、2005年（平成17年）に当時のセンター長の中辻博先生が中心になって、わが国とチェコの間で理論化学・計算化学シンポジウムを開催しましたが、その2回目にあたり、スロバキアも加えて開催されたものです。チェコおよびスロバキアから16名、わが国からは若手を中心に多くの理論化学・計算化学者の参加を得て、3日間に渡って熱心な研究発表と討論が行われました。当センターでは、今後も、理論化学・計算化学分野におけるわが国の窓口の役割を果たし、国際協力活動を展開して行きたいと考えております。

このように、当センターも順調に活動を展開していますが、これも、工学研究科、理学研究科、化学研究所から教授、准教授の先生方に運営委員として運営委員会にご参加してご協力頂いている賜物と改めて感謝申し上げる次第です。

この当センターは上で述べましたように規模も大きくはありません。しかし、京都大学あるいは国内外と共同研究を進めて行きたいと考えております。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、極限反応座標を提唱されましたが、福井先生ご自身、生前「実験結果を大切に」といつも話していました。私達も、実験科学者との共同研究は重要であり、当センターでも実験分野との共同研究を活発化したいと考えています。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のきっかけになり、また、それが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7月

京都大学福井謙一記念研究センター長 榊 茂好
(工学研究科分子工学専攻教授)

目 次

はじめに 京都大学福井謙一記念研究センター長 楠 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	49
2. 国際合同シンポジウム	49
3. 福井謙一記念研究センターセミナー	52

IV 研究業績

1. 専任教員	53
2. リサーチリーダー	63
3. 博士研究員	70

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	123
2. 国際合同シンポジウムプログラム	133
3. 福井謙一記念研究センターセミナーポスター	139

I 専任教員・スーパーバイザー

1. 教員組織

(平成20年3月31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. K. Saito, Y. Nakao, H. Sato, and S. 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>2. M. Ray, Y. Nakao, H. Sato, H. Sakaba, and S. 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>3. T. Amano, N. Ochi, H. Sato and S. Sakaki, "Oxidation Reaction by Xanthine Oxidase. Theoretical Study of Reaction Mechanism", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 129, 8131-8138 (2007).</p> <p>4. N. Ochi, Y. Nakao, H. Sato, and S. 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>, 129, 8615-8624 (2007).</p> <p>5. H. Ando, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, "Theoretical Study of Low-Spin, High-Spin, and Intermediate Spin States of $[Fe^{III}(pap)]^+$. Mechanism of Light-Induced Excited Spin Trapping", <i>J. Phys. Chem. A</i>, 111, 5515-5522 (2007).</p> <p>6. Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, "Frontier Orbital Consistent Quantum Capping Potential (FOC-QCP) for Bulky Ligand of Transition Metal Complexes", <i>J. Phys. Chem. A</i>, 112, 1946-1955 (2008).</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月大阪大学工学博士
【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
【在外研究歴】	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)
【所属学会】	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
【学会活動】	<i>Journal of American Ceramics Society</i> フェロー・編集委員、 <i>World Academy of Ceramics</i> 会員、 <i>Journal of Physics : Condensed Matter</i> 編集委員、日本金属学会評議員
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. K. Yuge, A. Seko, Y. Koyama, F. Oba, and I. Tanaka, First-principles-based phase diagram of the cubic BNC ternary system <i>Phys. Rev. B</i> 77, (2008) 094121</p> <p>2. I. Tanaka and F. Oba, First principles calculations for modern ceramic science and engineering <i>J. Phys.: Condens. Matter</i> 20, (2008) 064215</p> <p>3. A. Seko, A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, Structure and stability of a homologous series of tin oxides <i>Phys. Rev. Lett.</i> 100, (2008) 045702</p> <p>4. H. Ikeno and I. Tanaka, Effects of Breit interaction on the L-2,L-3 x-ray absorption near-edge structures of 3d transition metals <i>Phys. Rev. B</i> 77, (2008) 075127.</p> <p>5. T. Mizoguchi, A. Seko, M. Yoshiya, H. Yoshida, T. Yoshida, W. Y. Ching, and I. Tanaka, X-ray absorption near-edge structures of disordered Mg_{1-x}Zn_xO solid solutions <i>Phys. Rev. B</i> 76, (2007) 195125</p> <p>6. S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, T. Yamamoto, and I. Tanaka, First-principles XANES simulations of spinel zinc ferrite with a disordered cation distribution <i>Phys. Rev. B</i> 75, (2007) 174443.</p> <p>7. K. Yuge, A. Seko, A. Kuwabara, F. Oba, and I. Tanaka, Ordering and segregation of a Cu75Pt25(111) surface: A first-principles cluster expansion study <i>Phys. Rev. B</i> 76, (2007) 045407.</p> <p>8. A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J. E. Lowther, W. Y. Ching, and I. Tanaka, Recent advances in new hard high-pressure nitrides <i>Adv. Mater.</i> 18, (2006) 2933-48.</p>
【学術関係の受賞】	ドイツ政府 フィリップ・フランツ・フォン・ジーボルト賞(2008年) ルーマニア科学アカデミー ドラゴミール・フルムゼスコ賞 (2006年) 米国セラミックス学会 リチャード・フルラース賞 (2004年)

【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】	理学部 5号館 422号室
【直通電話】	075-753-3740
【FAX】	075-753-3819
【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 大学物理学 (David. Jasnow 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】	西宮湯川記念事業運営委員会委員長
【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
【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
【学会活動】	文部科学省科研費（特定領域研究、2005-2008）「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」領域代表、Chair of 18th Iketani Conference, International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers (2008)
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. M. Kyotani, S. Matsushita, T. Nagai, Y. Matsui, M. Shimomura, A. Kaito, K. Akagi, "Helical Carbon and Graphitic Films Prepared from Iodine-Doped Helical Polyacetylene Film using Morphology-Retaining Carbonization", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 130, 10880 (2008).</p> <p>2. 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>3. 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>4. 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>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> <p>6. H. Goto, K. Akagi, "Optically Active Conjugated Polymers Prepared from Achiral Monomers by Polycondensation in a Chiral Nematic Solvent", <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 44, 4322 (2005).</p> <p>7. A.N. Aleshin, H.J. Lee, Y.W. Park, K. Akagi, "One-Dimensional Transport in Polymer Nanofibers", <i>Phys. Rev. Lett.</i>, 93, 196601 (2004).</p>
【学術関係の受賞】	日本化学会学術賞(1999年度)、日産科学賞(2000年度)、 日本液晶学会賞論文賞(2001年度)、つくば賞(2001年度)、高分子学会賞(2002年度)、 文部科学大臣表彰科学技術賞(2005年度)

【氏名（ふりがな）】	今堀 博（いまほり ひろし）
【職名】	教授
【所属】	物質一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月米国ソーサー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、2002年9月京都大学福井謙一記念研究センタースーパーバイザー（兼任）
【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. T. Umeyama, H. Imahori, "Carbon Nanotube-Modified Electrodes for Solar Energy Conversion," <i>Energy Environ. Sci.</i> (Perspective), 1, 120-133 (2008).</p> <p>2. 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>, 13, 10182-10193 (2007).</p> <p>3. H. Imahori, "Electrophoretic Deposition of Donor-Acceptor Nanostructures on Electrodes for Molecular Photovoltaics," <i>J. Mater. Chem.</i> (Feature Article), 17, 31-41 (2007).</p> <p>4. H. Imahori, "Creation of Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Systems," <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> (Award Accounts), 80, 621-636 (2007).</p> <p>5. 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>
【学術関係の受賞】	<p>1. 2002年SPP (The Society of Porphyrins and Phthalocyanines)-JPP (The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines) Young Investigator Award</p> <p>2. 2004年光化学協会賞</p> <p>3. 2006年日本学術振興会賞</p> <p>4. 2006年日本化学会学術賞</p> <p>5. 2007年東京テクノ・フォーラム21 ゴールド・メダル賞</p> <p>6. 2007年大阪科学賞</p> <p>7. 2007年ナイスステップ研究者</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. Masamichi Shirakura, Michinori Suginome, "Nickel-Catalyzed Addition of C-H Bonds of Terminal Alkynes to 1,3-Dienes and Styrenes," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 130, 5410-5411 (2008).</p> <p>2. Masaki Daini, Akihiko Yamamoto, Michinori Suginome, "Palladium-Catalyzed <i>trans</i>- and <i>cis</i>-Carbaboration of Alkynes Tethered to Chloroborane with Organozirconium Reagents: Ligand-Dependent Complementary Stereoselectivity," <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 130, 2918-2919 (2008).</p> <p>3. Hiroyoshi Noguchi, Kosho 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>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】	平成10年度日本化学会進歩賞 平成13年度ケイ素化学協会奨励賞, 平成17年 Nagoya Silver Medal, 平成17年 Mukaiyama Award

【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 物理学第一教室
【研究室】	理学研究科 吉川研究室
【直通電話】	075-753-3812
【FAX】	075-753-3779
【電子メールアドレス】	yoshikaw@scphys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.yklab.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】	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、2002年9月京都大学福井謙一記念研究センター兼任教授（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
【在外研究歴】	長期のものはなし
【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. M. Ichikawa, H. Ichikawa, K. Yoshikawa, Y. Kimura, "Extension of a DNA Molecule by Local Heating with a Laser", <i>Phys. Rev. Lett.</i>, 99, 148104 (2007).</p> <p>2. A. Pumir, V. Nikolski, M. Hörning, A. Isomura, K. Agladze, K. Yoshikawa, R. Gilmour, V. Krinsky, E. Bodenschatz, "Wave Emission from Heterogeneities Opens a Way to Controlling Chaos in the Heart", <i>Phys. Rev. Lett.</i>, 99, 208101 (2007).</p> <p>3. Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, and K. Yoshikawa, Blebbing dynamics in an oil-water-surfactant system through the generation and destruction of a gel-like structure, <i>Phys. Rev. E</i>, 76, 055202 (2007).</p> <p>4. M. Tanaka, H. Nagahara, H. Kitahata, V. Krinski, K. Agladze, K. Yoshikawa, "Survival versus collapse: Abrupt drop of excitability kills the traveling pulse, while gradual change results in adaptation", <i>Phys. Rev. E</i>, 76, 016205 (2007).</p> <p>5. N. Yoshinaga, K. Yoshikawa, "Core-Shell structures in single flexible-semiflexible block copolymers: Finding the free energy minimum for the folding transition", <i>J. Chem. Phys.</i>, 127, 044902 (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号室
【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】	www://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ン軌道相互作用・表面相転移
【研究内容キーワード】	表面 Peierls 転移・Rashba 効果・スピン流
【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年日本化学会近畿支部幹事、2000-2001年日本物理学会領域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, <i>Phys. Rev. B</i> 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, <i>J. Chem. Phys.</i> 126, 234708 (1-6) (2007).</p> <p>3. "Surface Peierls transition on Cu(001) covered with heavier p-block metals", T. Aruga, <i>Surf. Sci. Rep.</i> 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, <i>Phys. Rev. B</i> 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, <i>Phys. Rev. B</i> 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】	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、高分子学会、日本液晶学会、日本MRS、アメリカ化学会
【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）（平成13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 博士（工学）（京都大学）
【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月京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻助教授、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. 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>2. 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>3. 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>4. Y. Ohtsuka, P. Piecuch, J.R. Gour, M. Ehara, H. Nakatsuji, Active-space SAC-CI and EOMCC Methods for High Accuracy Calculations of Potential Energy Surfaces of Radicals, <i>J. Chem. Phys.</i> 126, 164111-1-28 (2007).</p> <p>5. T. Tanaka, M. Hoshino, H. Kato, M. Ehara, N. Yamada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, Y. Tamenori, J.R. Harries, G. Pruemper, H. Tanaka, K. Ueda, Vibration-Induced Suppression of Valence-Rydberg Mixing in the O1s→ns σ Rydberg Series in N₂O, <i>Phys. Rev. A</i>, 77, 012709-1-4 (2008).</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 205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月理学博士（総合研究大学院大学）
【略歴】	1991年～1995年岡崎国立共同研究機構技官（分子科学研究所）、1995年～1998年日本学術振興会研究員（イリノイ大学化学科）、1998年～2001年神戸大学理学部化学科講師、2001年～2007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. Kei-ichi Okazaki, and Shoji Takada, Dynamic energy landscape view of coupled binding and protein conformational change: Induced-fit versus population-shift mechanisms, <i>Proceedings of the National Academy of Sciences USA</i>, 105: 11182-11187, 2008.</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月静岡大学教養部助教授、1995年10月静岡大学工学部助教授、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月京都大学福井謙一記念研究センター准教授
【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】 (過去5年以内)	<p>1. 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>2. Hiroyuki Tamura, Shinko Nanbu, Toshimasa Ishida and Hiroki Nakamura, Ab initio nonadiabatic quantum dynamics of cyclohexadiene/hexatriene ultrafast photoisomerization, <i>J. Chem. Phys.</i> 124, 084313 (2006).</p> <p>3. 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>4. Jun-ichi Aihara, Hideaki Kanno, and Toshimasa Ishida, Magnetic Resonance Energies of Heterocyclic Conjugated Molecules <i>J. Phys. Chem. A.</i> 111(36), 8873-8876 (2007).</p> <p>5. Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, Gennady V. Mil'nikov, Pommile Oloyede, Hiroki Nakamura, "Collision Energy Dependence of the $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl(^2P)$ Reaction Studied by Crossed Beam Scattering and Quasiclassical Trajectory Calculations on ab initio Potential Energy Surfaces", <i>J. Phys. Chem. A</i> 112(5), 818-825 (2008).</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、單一分子伝導、量子輸送現象
【研究内容キーワード】	Jahn-Teller効果・フーレン・ナノチューブ・有機EL
【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月京都大学福井謙一記念研究センター助教授、2007年4月京都大学福井謙一記念研究センター准教授
【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, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka, "Vibronic coupling in naphthalene anion: Vibronic coupling density analysis for totally symmetric modes", <i>J. Phys. Chem. A</i> 112, 758-767 (2008).</p> <p>2. 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>3. 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>4. 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>5. 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>

(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門第一
【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 ; http://kmweb.fukui.kyoto-u.ac.jp
【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)	過去5年間に約130報 1. M. Lundberg, P. E. M. Siegbahn and K. Morokuma, Mechanism for Isopenicillin N Synthase from Density-functional Modeling Highlights the Similarities with Other Enzymes in the 2-His-1-carboxylate Family, <i>Biochemistry, Biochemistry</i> 47 , 1031-1042 (2008). 2. K. Morokuma, Theoretical Studies of Chemical Reactions - A Fascinating World of Chemistry from Gas Phase Elementary Reactions through Nanostructure Formation and Homogeneous Catalysis to Reactions of Metalloenzymes, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 80 , 2247-2261 (2007). 3. Z. Wang, S. Irle, G. Zheng, M. Kusunoki and K. Morokuma, Carbon nanotubes grow on the C-face of SiC (000-1) during sublimation decomposition: Quantum chemical molecular dynamics simulations, <i>J. Phys. Chem. C</i> 111 , 12960-12972 (2007).
【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 Lecture-ship, 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 ; 恩賜賞。日本学士院賞, 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」など様々な取組みを行っている。それらは以下の3項目に大別される。

(1) 遷移金属元素を含む複合電子系の理論化学：

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、分子論的理解を深め、反応予測と制御を達成することを目指している。C-H結合活性化反応、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。また、複合電子系の物性にも興味を持ち、スピントランジスタ、りん光、蛍光発光特性、吸収スペクトルと構造揺らぎの関係などの理論的研究も行なっている。

(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である。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。

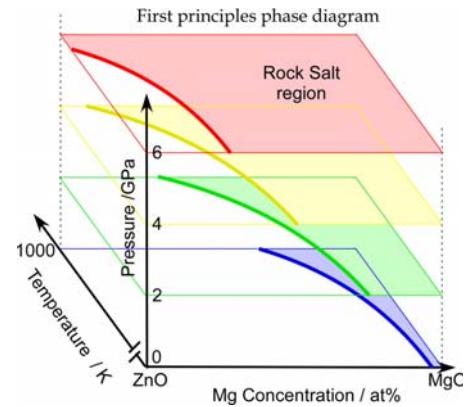
(3) 溶液、溶媒和理論の開発と応用

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）准教授を中心に、分子性液体の新規積分方程式理論の開発、それらと電子状態理論と組み合わせた理論方法の構築、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

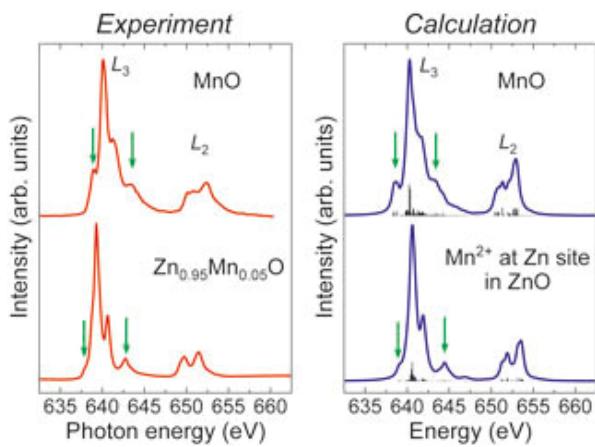
密度汎関数法に基づいたバンド計算を材料研究に応用する試みは1980年代に開始し、その後の計算機と計算技術の進歩により着実な成果を上げてきた。21世紀に入ったころから、格子振動を擬調和近似の範囲で精度よく計算できるようになり、物質の比熱や自由エネルギーのような熱力学関数が第一原理的に求められるようになってきた。また、網羅的な第一原理計算をクラスター展開法やモンテカルロ法などの統計力学手法と組み合わせることにより、固溶体や化合物の原子配列を議論することが可能となってきた。われわれは、これらの手法を第一原理統計熱力学法と呼び、計算手法の開発と、それを材料開発に応用する研究を進めている。エネルギー変換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

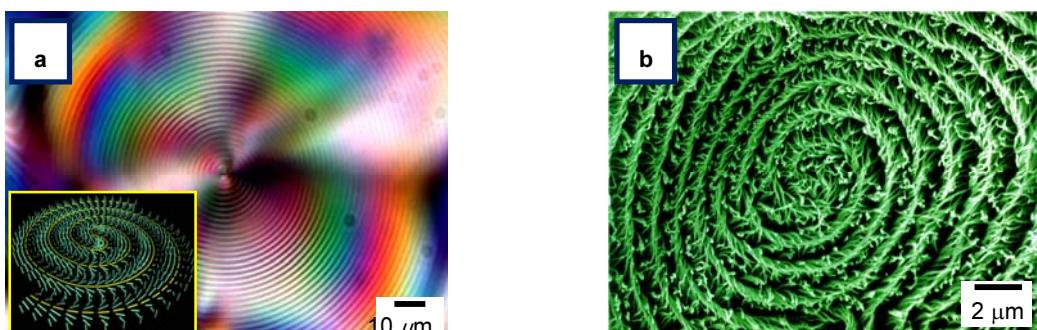
総合研究部門 スーパーバイザー
 工学研究科 高分子化学専攻
 教授 赤木 和夫

共役ポリマーの超階層性らせん構造の制御と機能創出

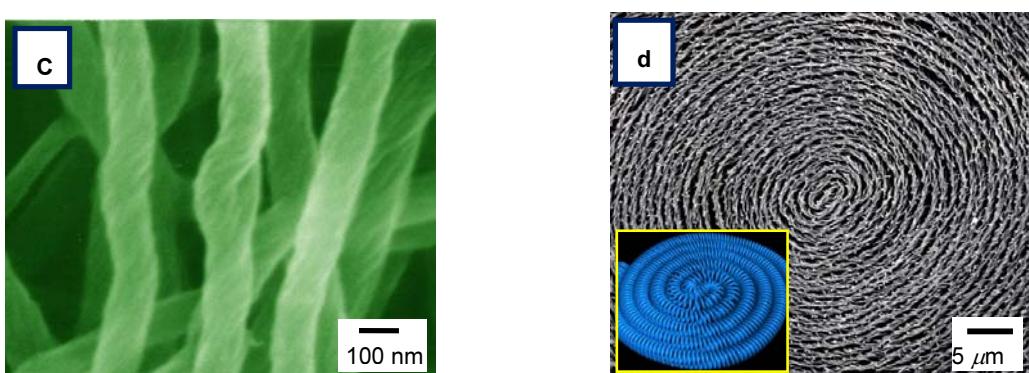
これまで、液晶のもつ自発配向性や外場応答性を利用して、共役ポリマーの不斉反応場の構築や、液晶性の直接付与を展開してきた。これにより、階層性らせん構造を有するヘリカルポリアセチレンを合成することに成功した。また、電気的異方性や発光二色性をもつ液晶性共役ポリマーや、高速電場応答性を有する強誘電型液晶性共役ポリマーを開発した。

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。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」を目指す。



Science (1998), JACS (2004), PRL (2004), PRB (2005), JACS (2005)



JACS (2007), Highlight in Science (2007)

JACS (2008), Highlight in Nature Mater. (2008)

不斉液晶反応場 (a) で合成したらせん状導電性高分子、ヘリカルポリアセチレン (H-PA) の階層的
 スパイラル形態 (b), 極限的ねじれ液晶場で合成したバンドルフリーのシングルH-PAフィブリル (c),
 形態保持炭素化法で調製したヘリカルグラファイト (d)

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

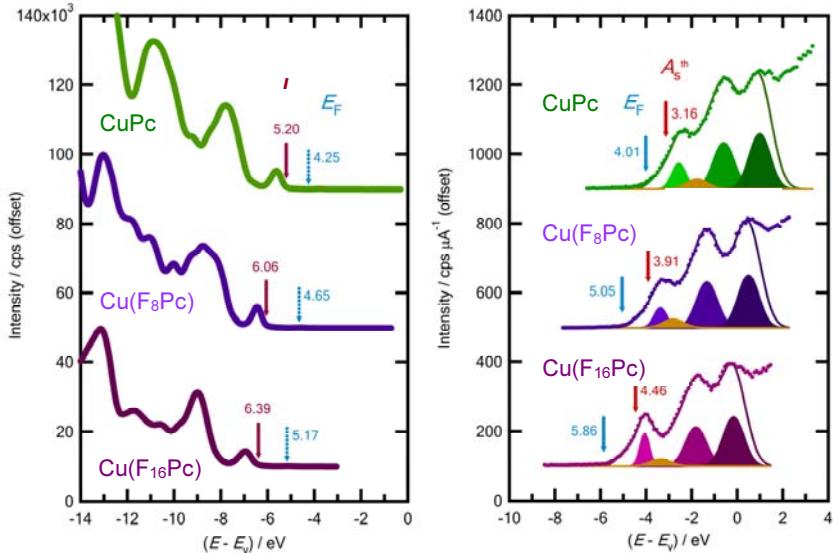
光機能性分子デバイスを構築するためには、分子のナノレベルでの3次元的な組織化が重要です。本研究では、ポルフィリンなどの光機能性分子を金属・半導体・絶縁体ナノ微粒子上に自己組織化することで、光捕集材料、光センサー、光触媒、光電池などへ応用することが目標です。光機能性分子で修飾された新規ナノ微粒子を分子設計・有機合成し、その構造と光物性を解明することで、光機能発現を目指しています。

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

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、有機合成におけるビルディングブロックとして重用されるだけでなく、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、効率的合成法の開発が望まれている。我々は、新規反応剤および新反応の開発を通じ、従来合成が困難とされてきた新規有機ホウ素／ケイ素化合物群の合成法開拓を行ってきた。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).

Ohmura, Masuda, Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1526 (2008).

- 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 Daini, Yamamoto, Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2918 (2008).

- 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 Tanaka, Hasui, Suginome, *Org. Lett.* **9**, 4407 (2007).

- 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

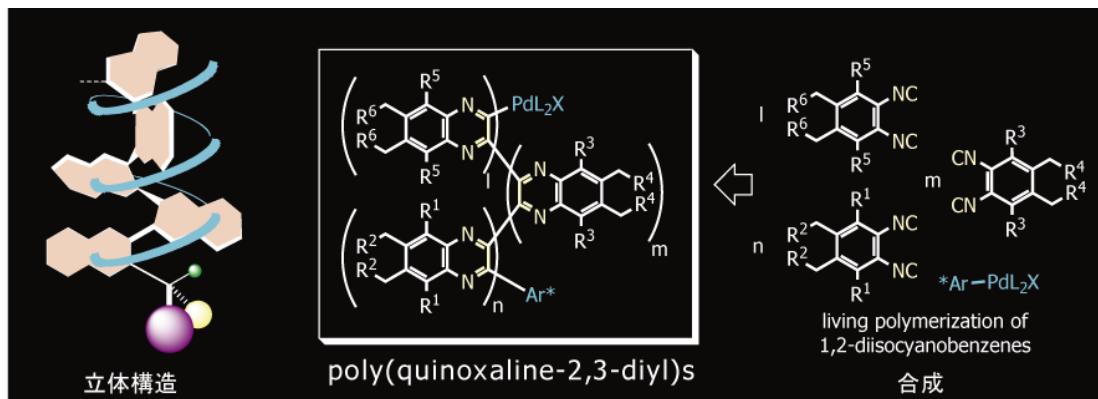
参考文献 Noguchi, Hojo, Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 758 (2007).

- 関連反応：アルキン C-H 結合の炭素-炭素二重結合への触媒的付加

参考文献 Shirakura, Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5410 (2008).

(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—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きている。

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 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) が起こり、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、 $T=345$ 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 $\xi_{CDW} = 6$ nm と見積もられる。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、400-420 K 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、400-420 K 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 0.5 nm 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縮退が解ける ($E(k, \uparrow) \neq E(k, \downarrow)$)、ただし、 $E(k, \uparrow) = E(-k, \downarrow)$)。スピン軌道分裂の大きさは 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、スピン軌道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軌道分裂が観測される。これまで最大のスピン軌道分裂は 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 衍近く大きな Rashba スピン軌道分裂を観測した。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軌道分裂は、スピン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る。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る。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軌道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 溶液内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と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見なす方法に比べて、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。これまで、水溶液中の反応を取り上げてきましたが、最近、非プロトン性の有機溶媒にもこの方法を拡張し、経験的な溶媒パラメーターの理論的説明を行いました。現在では、溶媒の熱揺らぎの効果や反応速度の理論計算を行っています。

分子動力学法などの計算機シミュレーションの方法は、溶液内で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動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動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てきました。また、電子移動反応などの溶液内反応のダイナミックスを記述するハミルトニアンを理論的に導き、その中に含まれるパラメーターを分子動力学計算から求める方法を確立しました。この方法は、ポルフィリンとキノン間の長距離電子移動反応の機構の解明に用いされました。

今後、溶液内反応に対して開発してきた理論的手法を更に発展させ、酵素反応などの生体内反応の機構の解明に取り組もうと考えています。

3 不均質大気化学における理論化学

近年、大気化学においてエアロゾルと呼ばれる液体・固体の微粒子が、化学的およびエネルギー収支の両面において大気環境に大きな役割を果たすことが知られるようになり、現在非常にホットな分野となっています。これらの問題は、物理化学としても、従来の気相化学と凝集相化学の両面にまたがる新しい分野で、理論化学的にも重要で面白い問題が数多く残されています。本研究室では、電子状態計算や分子シミュレーションなどの手法を用いて、(i)エアロゾル表面構造の解析、(ii)気液界面での物質移動の理論、および (iii)不均質化学反応機構の解明に取り組んでいます。

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（弹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、疊点曲線、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) 開殻系の多電子過程を精密に記述する Active-space 法の開発と応用

開殻系の電子状態理論には幾つかの課題があり、励起状態を含めて高精度に記述できる理論は確立していない。そこで開殻系の多電子過程の状態を精密にかつ効率的に記述する方法の開発を行った。多電子過程を精度よく記述するためには、高次の励起演算子を含めることが必須であるが、重要な高次の演算子即ち Active space (活性空間) 内の軌道を必ず含む演算子のみに限定する方法を開発した(図 1)。励起演算子が single, double の場合(SD-R 法)では、平衡核間距離の構造においても不十分であり、結合解離では正しく解離極限に収束しない。Quadruple まで含める SDTQ-R 法や Active-space 法は、結合解離の領域まで極めて精密に記述することができる。

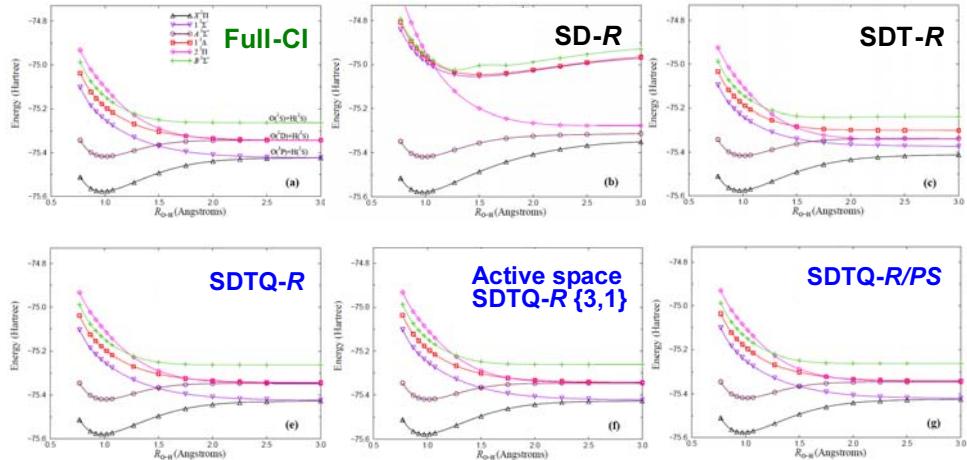


図 1. OH ラジカルのポテンシャル曲線: R 演算子の効果と Active space 法

(2) 内殻電子過程におけるバレンス・リドベルグ混合とその温度効果

分子は内殻電子過程において特徴的な構造変化を示すが、軟 X 線を用いた分光法によってその励起ダイナミクスの直接観測が可能になりつつある。角度分解イオン収量分光法(ARIY)では、空間対称性を分離した振動スペクトルが観測できる。そこで内殻励起に伴う構造変化、バレンス・リドベルグ混合とその温度効果について研究を行った。N₂O O1s 内殻励起を 300K と 700K で観測し、始状態が振動の基底状態と励起状態のスペクトルに分離した(図 2)。この振動励起の効果を、結合角方向のポテンシャル曲線と電子雲の広がり $\langle r^2 \rangle$ から明らかにした(図 3)。

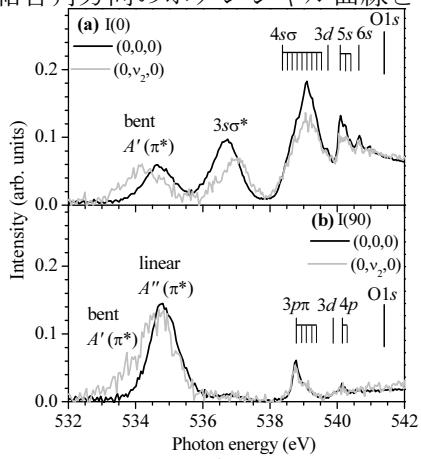


図 2. N₂O O1s 内殻励起スペクトル

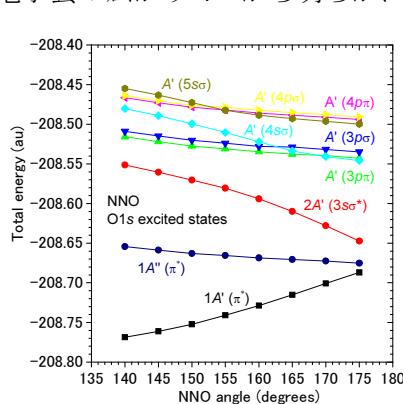


図 3. N₂O O1s 内殻励起の結合角方向のポテンシャル曲線と $\langle r^2 \rangle$

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發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、プ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針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できとなる。二次チャーピル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)→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) 少数多体系の反応の計算と実験との比較

$O + HCl \rightarrow OH + Cl$ 反応について、古典トラジェクトリ計算を行い、基底状態 $1^1A'$ と励起状態 $1^1A''$, $2^1A'$ に関する微分断面積を計算し、衝突エネルギー依存性を調べ、交差分子線のイオンイメージング法による実験結果と比較を行い、実測とよい一致をみ、衝突エネルギーが 6 kcal 以下の場合には、励起状態の寄与が小さいことを明らかにした。

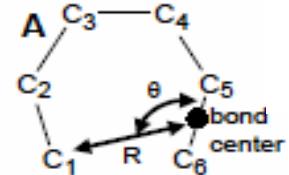


図1 用いた座標系 R , θ

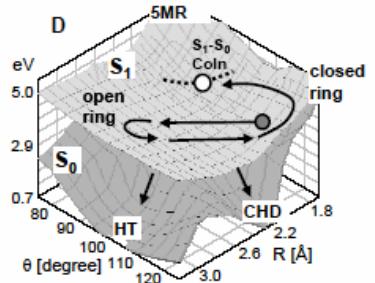


図2 反応制御のないときの S_1 上での波束の運動

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Exe 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Exe 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、現在まで一般の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、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。

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) 有機EL材料におけるキャリア輸送に関する研究

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. Potential energy surfaces of excited states and excited state dynamics of N_3Cl and N_3 have been studied.

(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. We have recently succeeded in observing the world-first rapid re-growth of single-walled carbon nanotube (SWCNT) from a SWCNT attached to a Fe_{38} metal cluster, when carbon atoms are supplied to the metal-carbon boundary area. A key ingredient for the growth is the electronic temperature in the quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) simulation. The electronic temperature introduces an open-shell character to the system by allowing fractional occupancies to orbitals near HOMO and LUMO, and the open-shell nature of transition metal cluster is essential for the high reactivity of such a cluster. We have been studying various growth features of carbon nanotubes, as well as fullerenes and metallofullerenes.

(3) Structure and Reactions of Metalloenzymes and Effects of Protein Environment. Understanding of the mechanism of enzymatic reaction inside protein is a largest challenge for theoretical/computational approaches. 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. We have used these methods to study reactions of a variety of enzymes, including isopenicillin N synthase (IPNS), indoleamine 2,3-dioxygenase (IDO) and its relative, and, B_{12} -dependent methylmalonyl-CoA mutase (MMCM). The mechanism of the biochemiluminescent reaction of Japanese firefly is also being studied.

(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. For one, we have been developing a three-layer ONIOM method, utilizing DFTB, a semiempirical MO method, as the mid-layer low level QM method in combination with DFT and MM. For another, we have developed and are testing an efficient MD method, in which one can adopt electronic temperature and at the same time propagate density matrix without diagonalizing the Hamiltonian matrix at each MD step.

II 博士研究員

1. 博士研究員組織

(平成20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
	福井センターフェロー
	Thomas V. Grimes-Marchan
	(JST) フェロー
	河津 励
	(JST) フェロー
	太田 靖人
	(JST) フェロー
	岡本 佳子
	(JST) フェロー
	Xin Li
	(JST) フェロー
	Pavel V. Avramov
福井センターフェロー	印出井 努
	福井センターフェロー
	田代 基慶
福井センターフェロー	Wilfredo Credo Chung

2. 博士研究員プロフィール

【氏名（ふりがな）】	Marcus Lundberg (まーかす るんどうべるぐ)
【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. 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, 2007, 9380-9389.</p> <p>4. M. Lundberg, P. E. M. Siegbahn, and K. Morokuma, Mechanism for Isopenicillin N Synthase from Density-functional Modeling Highlights the Similarities with Other Enzymes in the 2-His-1-carboxylate Family, <i>Biochemistry</i> 47, 2008, 1031-1042.</p> <p>5. M. Lundberg and K. 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 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, photobiology
【学歴】	<p>August 2000, B. Sc. in Chemistry (1st Hon.), The Hong Kong University of Science & Technology.</p> <p>August 2003, M. Phil. in Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology.</p> <p>August 2006, Ph.D. in Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology.</p>
【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. Chung, L. W.; Wiest, O.; Wu, Y.-D. "A Computational Study on the Intramolecular Hydroacylation of 4-Alkynal Catalyzed by Cationic Rhodium Complex" <i>J. Org. Chem.</i> 2008, 73, 2649.</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" Morokuma, K.; Musaev, D. G. Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, 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 (IACS), Jadavpur University, India
【学位】	Doctor of Science from IACS, Jadavpur University, India
【略歴】	December 2003, Postdoctoral fellow, University of Kassel, Germany September 2004, JSPS postdoctoral fellow, Kyoto University, Japan November 2006, Postdoctoral fellow, FIFC, Kyoto University, Japan
【所属学会】	Life member, IACS, 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. Fritzsche, "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. Fritzsche, "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）】	Thomas V. Grimes-Marchan (とーます ぐらいむす まーちゃん)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Kenichi Memorial Research Group 1, Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 207
【直通電話】	075-711-7893
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	grimes@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	ONIOM surface chemistry, properties of nanomaterials nanocatalysts, Si(100) surface
【研究内容キーワード】	
【学歴】	2004, Bachelor of Science, Chemistry, Letourneau University 2007, Doctor of Chemistry, University of North Texas
【学位】	Doctor of Chemistry
【略歴】	2004-2007 University of North Texas, 2008-present FIFC
【所属学会】	American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. "Performance of the correlation consistent Composite Approach for transition states: A comparison to G3B theory;" T. V. Grimes, T. R. Cundari, A. K. Wilson, N. J. DeYonker; <i>J. Chem. Phys.</i>, 2007, <i>127</i>, 154117/1-154117/8</p> <p>2. "Activation of Carbon-Hydrogen Bonds via 1,2-Addition across M-X (X = OH or NH₂) Bonds of d^6 Transition Metals: A Computational Study;" T. R. Cundari, T. V. Grimes, T. B. Gunnoe; <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2007, <i>129</i>, 13172-13182</p> <p>3. "Intertrimer and Intratrimer Metallophilic and Excimeric Bonding in the Ground and Phosphorescent States of Trinuclear Coinage Metal Pyrazolates: A Computational Study;" T. V. Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, T. R. Cundari; <i>J. Phys. Chem. A</i> 2006, <i>110</i>, 5823-5830.</p> <p>4. "Octahedral [TpRu(PMe₃)₂OR]ⁿ⁺ Complexes (Tp = hydridotris(pyrazolyl) borate; R=H or Ph; n=0 or 1): Reactions at Ru(II) and Ru(III) Oxidation States with Substrates that Possess Carbon-Hydrogen Bonds;" Y. Feng, T. B. Gunnoe, T. V. Grimes, T. R. Cundari; <i>Organometallics</i> 2006, <i>25</i>, 5456-5465.</p> <p>5. "The correlation-consistent composite approach: Application to the G3/99 test set;" N. J. DeYonker, T. V. Grimes, S. Yockel, A. Dinescu, B. Mintz, T. R. Cundari, A. K. Wilson; <i>J. Chem. Phys.</i> 2006, <i>125</i>, 104111</p>

【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 福井記念研究部第一
【研究室】	212号室
【直通電話】	075-711-7631
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	kawatsu@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://kmweb.fukui.kyoto-u.ac.jp/top/member/kawatsu/index.html
【研究分野】	蛋白質シミュレーション
【現在の研究課題】	酵素反応の自由エネルギー計算
【研究内容キーワード】	蛋白質、反応、自由エネルギー、分子動力学、量子化学
【学歴】	2002年2月名古屋大学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月デューク大学化学科ポスドク、2005年9月ジョージア工科大学化学生化学科ポスドク、2006年11月京都大学福井謙一記念研究センターJST フェロー
【所属学会】	American Physical Society, American Biophysical Society, 日本生物物理学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. T. Kawatsu, V. Coropceanu, A. Ye, J.-L. Brédas, "A Quantum-Chemical Approach to Electronic Coupling: Application to Charge Separation and Charge Recombination Pathways in a Model Molecular Donor-Acceptor System for Organic Solar Cells," <i>J. Phys. Chem. C</i> 2008, <i>112</i>, 3429-3433.</p> <p>2. T. Kawatsu, D. N. Beratan, T. Kakitani, "Conformationally averaged score functions for electronic propagation in proteins," <i>J. Phys. Chem. B</i> 2006, <i>110</i>, 5747.</p> <p>3. T. Kawatsu, D. N. Beratan, "Electron transfer between cofactors in protein domains linked by a flexible tether," <i>Chem. Phys.</i> 2006, <i>326</i>, 259.</p> <p>4. S. S. Skourtis, I. A. Balabin, T. Kawatsu, D. N. Beratan, "Protein dynamics and electron transfer: electronic decoherence and non-Condon effects," <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i> 2005, <i>102</i>, 3552.</p> <p>5. H. Nishioka, A. Kimura, T. Yamato, T. Kawatsu, T. Kakitani, "Interference, fluctuation and alternation of electron tunneling in protein media. 2. Non-Condon theory for the energy gap dependence of electron transfer rate," <i>J. Phys. Chem. B</i> 2005, <i>109</i>, 15621.</p> <p>6. H. Nishioka, A. Kimura, T. Yamato, T. Kawatsu, T. Kakitani, "Interference, fluctuation and alternation of electron tunneling in protein media. 1. Two tunneling routes in photosynthetic reaction center alternate due to thermal fluctuation of protein conformation," <i>J. Phys. Chem. B</i> 2005, <i>109</i>, 1978</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月ペンシルベニア州立大学 日本学術振興会海外特別研究員、2006年12月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月米国ペンシルベニア州立大学 (Sharon-Hamess Schiffer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. Rapid growth of a single-walled carbon nanotube on an iron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations <u>Y. Ohta</u>, Y. Okamoto, and S. Irle, K. Morokuma, ACS Nano, accepted (2008)</p> <p>2. Extended Spin-Boson Model for Nonadiabatic Hydrogen Tunneling in the Condensed Phase <u>Y. Ohta</u>, A. Soudakov, and S. Hammes-Schiffer, J. Chem. Phys 144522-144537(2006)</p> <p>3. Interconversion Behavior of the C-H Bond in the CH4+ Radical Cation: Ab initio Molecular Dynamics Study, <u>Y. Ohta</u> and K. Ohta, J. Comput. Chem. 25. 1910-1919 (2004)</p> <p>4. Quantum effect on the internal proton transfer and structural fluctuation in the cluster, <u>Y. Ohta</u>, K. Ohta, and K. Kinugawa, J. Chem. Phys. vol. 121, 10991-10999 (2004).</p> <p>5. Ab initio centroid path integral molecular dynamics: Application to vibrational dynamics of diatomic molecular systems, <u>Y. Ohta</u>, K. Ohta, and K. Kinugawa, J. Chem. Phys. vol. 120, 312-320 (2004).</p> <p>6. 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, Int. J. Quantum. Chem. vol. 97, 891-895 (2002)</p> <p>7. 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, Int. J. Quantum. Chem. vol. 95 , 372-379 (2003).</p>

【氏名（ふりがな）】	岡本 佳子（おかもと よしこ）
【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】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	okamoto@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	理論物理、計算科学、理論化学
【現在の研究課題】	単層カーボンナノチューブ生成における遷移金属触媒の役割の解明
【研究内容キーワード】	カーボンナノチューブ、遷移金属触媒、分子動力学計算
【最終学歴】	京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻 博士課程中退
【学位】	京都大学博士（理学）
【略歴】	三菱総合研究所研究員 外務省在ウィーン日本政府代表部専門調査員 京都大学大学院理学研究科 研究生 福井謙一記念研究センター 研究補助 2007年3月より 福井謙一記念研究センター JSTフェロー
【所属学会】	日本物理学会、日本化学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. 博士論文: Spin Wave and Sound in High-Field Phase of Solid Helium-3 2006年11月 京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻</p> <p>2. Spin Wave and Sound in High-Field Phase of Solid Helium-3 2006年9月 発行 Journal of the Physical Society of Japan 第75巻 第9号 (094601-1 頁～094601-16頁)</p> <p>3. “Sound Attenuation in U2D2 Solid Helium-3” Y. Okamoto and T. Ohmi Journal of Low Temperature Physics 第134巻 1-2号 151 (2004年1月)</p>

【氏名（ふりがな）】	Xin LI (しん り)
【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】	Room 212
【直通電話】	075-711-7647
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	lixin@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	1. Radical Reaction Mechanism in B ₁₂ -Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase 2. Reversibly Photoswitchable Fluorescent Protein: Dronpa
【研究内容キーワード】	Metalloenzymes, enzymatic reactions, photoswitching mechanism
【最終学歴】	June 2005, Ph. D., College of Chemistry, Liaoning Normal University
【学位】	Ph. D. in Physical Chemistry from Liaoning Normal University
【略歴】	July 2005-May 2007, Postdoctoral Fellow, Peking University
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. Xin Li and Zhong-Zhi Yang, "Hydration of Li⁺-Ion in Atom-Bond Electronegativity Equalization Method-7P Water: A Molecular Dynamics Simulation Study", <i>J. Chem. Phys.</i> 122, 084514 (2005).</p> <p>2. Zhong-Zhi Yang and Xin Li, "Ion Solvation in Water from Molecular Dynamics Simulation with the ABEEM/MM Force Field", <i>J. Phys. Chem. A</i> (Letters) 109, 3517 (2005).</p> <p>3. Xin Li and Zhong-Zhi Yang, "Study of Lithium Cation in Water Clusters: Based on Atom-Bond Electronegativity Equalization Method Fused into Molecular Mechanics", <i>J. Phys. Chem. A</i> 109, 4102 (2005).</p> <p>4. Zhong-Zhi Yang and Xin Li, "Molecular Dynamics Simulations of Alkaline-Earth Metal Cations in Water by Atom-Bond Electronegativity Equalization Method Fused into Molecular Mechanics", <i>J. Chem. Phys.</i> 123, 094507 (2005).</p> <p>5. Xin Li and Zhong-Zhi Yang, "An Ab initio Study of Proton-Transfer Reaction in Be²⁺(H₂O)_n and the Spatial Changing Feature in the Formation Process of Hydroxide", <i>J. Theor. Comp. Chem.</i> 5(1), 75-85 (2006).</p> <p>6. Xin Li and Zhong-Zhi Yang, "ABEEM/MM-based Pair Potential for Molecular Dynamics Simulation of Fe²⁺(aq) and Fe³⁺(aq)", <i>J. Theor. Comp. Chem.</i> 5(1), 341-353 (2006).</p> <p>7. Ling Xu, Xin Li, et al., "Ion-Specific Swelling of Poly (Styrene Sulfonic Acid) Hydrogel", <i>J. Phys. Chem. B</i> 111(13), 3391-3397 (2007).</p> <p>8. Fu-Qiang Shi, Xin Li, et al., "DFT Study of the Mechanisms of In Water Au(I)-Catalyzed Tandem [3,3]-Rearrangement/Nazarov Reaction/[1,2]-Hydrogen Shift of Enynyl Acetates: A Proton-Transport Catalysis Strategy in the Water-Catalyzed [1,2]-Hydrogen Shift", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 129, 15503-15512 (2007).</p>
【学術関係の受賞など】	Postdoctoral Science Fund of China in Peking University, 2006.

【氏名（ふりがな）】	Pavel Avramov (ぱうえる あぶらもふ)
【職名】	JST Fellow
【所属】	Fukui Kenichi Memorial Research Group 1, Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 207
【直通電話】	075-711-7893
【FAX】	075-711-7838
【電子メールアドレス】	Avramov.pavel@fx2.ecs.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Electronic structure and properties of nanoclusters
【研究内容キーワード】	Electronic structure, nanoclusters, silicon quantum dots, silicon nanowires, fullerenes, nanotubes, silicon carbide, interfaces, transition metals, f-elements, strong electron correlations
【学歴】	Master of Chemistry (1982, Krasnoyarsk State University, Krasnoyarsk, Russia)
【学位】	PhD in Physics (1992, AMSE-University, International Association for the advancement of modeling and simulation techniques in enterprises, Tassin, France), Candidate of sciences (1999, L.V. Kirensky Institute of Physics of Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia), Senior research investigator (physics) (2001, L.V. Kirensky Institute of Physics of Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia)
【略歴】	L.V. Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk, Russia, Krasnoyarsk State University, Russia, Rice University, Houston, USA, Ames National Laboratory, ISU, USA, Japan Atomic Energy Agency, Takasaki-branch, Advanced Science Research Center, XAFS, ACS, JSAP, WATOC, APATCC
【所属学会】	ACS and PR referee board
【学会活動】	
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. Sorokin P.B., Avramov P.V., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G., Ovchinnikov S.G., Fedorov A.S., Density functional study of <110>-oriented thin silicon nanowires, <i>Phys. Rev. B</i> 77, pp. 235417-1 - 235417-5 (2008)</p> <p>2. Avramov P.V., Fedorov D.G., Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A., Gordon M.S., Atomic and electronic structure of new hollow-based symmetric families of silicon nanoclusters (Letter), <i>J. Phys. Chem. C</i>, 111, 18824 - 18830 (2007)</p> <p>3. Avramov P.V., Chernozatonskii L.A., B. Sorokin P.B., Gordon M.S. Multiterminal Nanowire Junctions of Silicon: A Theoretical Prediction of Atomic Structure and Electronic Properties, <i>Nano. Lett.</i>, V. 7, pp. 2063-2067 (2007)</p> <p>4. Avramov P.V., Kuzubov A.A., Fedorov A.S., Tomilin F.N., Sorokin P.B., The Theoretical DFT Study of Electronic Structure of Thin Si/SiO₂ Quantum Nanodots and Nanowires, <i>Phys. Rev. B</i>, V. 75, p. 205427 (2007)</p> <p>5. Avramov P.V., Yakobson B.I., Interaction of Low-energy ions and atoms of light elements with Fluorinated Carbon Molecular Lattice, <i>J. Phys. Chem. A</i> 111 (Issue 009), pp. 1508-1514 (2007)</p> <p>6. Avramov P.V., Naramoto H., Sakai S., Narumi K., Lavrentiev V., Maeda Y., Quantum Chemical Study of Atomic Structure Evolution of the Co_x/C₆₀ (x 2.8) Composites, <i>J. Phys. Chem. A</i> 111 (Issue 0012), pp 2299 - 2306 (2007)</p> <p>7. Boris I. Yakobson, Pavel V. Avramov, John L. Margrave, Edward T. Mickelson, Robert H. Hauge, Peter J. Boul, Chad B. Huffman, Richard E. Smalley, High-yield method of endohedrally encapsulating species inside fluorinated fullerene nanocages, United States Patent No 7,252,812, August 7, 2007</p>
【学術関係の受賞など】	CREST, Air Force Office of Scientific Research (USA), JAEA Research Fellowship, NEDO International Nanocarbon Cooperative Grant, CBEN, NATO Collaborative Research Grant, HTSC, RFBRF, ISF, LogoVaz, HTSC, "Fullerenes and atomic clusters", "State Support of Integration of High Education and Fundamental Science", "Russian Universities - Basic Research", KRFRF. In total: 30 grants and awards.

【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月筑波大学大学院博士課程物理学研究科物理学専攻修了
【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、日本高分子学会、日本レオロジー学会、American Chemical Society
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<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>, "Rheological Study of Transient Networks with Junctions of Limited Multiplicity", <i>J. Chem. Phys.</i>, 127, 144904 (2007)</p> <p>5. <u>Tsutomu Indei</u>, "Rheological Study of Transient Networks with Junctions of Limited Multiplicity. II. Sol/Gel Transition and Rheology", <i>J. Chem. Phys.</i>, 127, 144905 (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、分子科学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. T. Yanao and K. Yoshikawa, "Elastic Origin of Chiral Selection in DNA Wrapping", <i>Phys. Rev. E</i> 77, 021904 (pp. 1-11) (2008).</p> <p>2. 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>3. 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>4. 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>5. T. Yanao and K. Takatsuka, "Effects of an Intrinsic Metric of Molecular Internal Space on Chemical Reaction Dynamics", <i>Advances in Chemical Physics</i> 130 B, pp. 87-128 (2005).</p>
【学術関係の受賞など】	<p>1. 日本学術振興会 特別研究員 (DC2) 2001-2002.</p> <p>2. 日本学術振興会 特別研究員 (PD) 2003-2005.</p> <p>3. 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).</p>

【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
【最終学歴】	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】	日本物理学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. <u>Motomichi Tashiro</u> Electron impact excitations of S₂ molecules, <i>Chemical Physics Letters</i> 453, 145 (2008)</p> <p>2. <u>Motomichi Tashiro</u> Exchange effects in elastic collisions of spin-polarized electrons with open-shell molecules with $^3\Sigma_g^+$ symmetry, <i>Physical Review A</i> 77, 012723 (2008)</p> <p>3. <u>Motomichi Tashiro</u> 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>4. <u>Motomichi Tashiro</u>, 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>5. <u>Motomichi Tashiro</u>, 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>6. <u>Motomichi Tashiro</u> 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>7. Zhen-Wang Qu, Hui Zhu, <u>Motomichi Tashiro</u>, 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>8. Hui Zhu, Zhen-Wang Qu, <u>Motomichi Tashiro</u> and Reinhard Schinke On spin-forbidden processes in the ultra-violet photodissociation of ozone, <i>Chemical Physics Letters</i> 384, 45 (2004).</p> <p>9. <u>Motomichi Tashiro</u> 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>
【学術関係の受賞など】	日本学術振興会海外特別研究員（2005年4月-2006年10月）

【氏名（ふりがな）】	Wilfredo Credo Chung (ういるふれーど くれーど ちゅん)
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 213
【直通電話】	075-711-7902
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	wchung@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Theoretical elucidation of reaction mechanisms and dynamics of important molecules in the electronic ground and excited states
【研究内容キーワード】	potential energy surface, wave packet dynamics, conical intersection, diabatic representation, QM/MM
【学歴】	<p>March 1991, Bachelor of Science in Chemical Engineering, University of San Carlos, Cebu City, Philippines</p> <p>October 1999, Master of Science in Chemistry, Mindanao State University-Iligan Institute of Technology, Iligan City, Philippines</p> <p>March 2007, Doctor of Science, Graduate School of Science, Tohoku University</p>
【学位】	Doctor of Science, Tohoku University
【略歴】	<p>March 1992 - June 1993 Research and Development Chemist, Treasure Island Industrial Corporation, Cebu City, Philippines</p> <p>June 1994 - October 1996 Lecturer, Colleges of Arts, Sciences and Engineering, Saint Joseph Institute of Technology, Butuan City, Philippines</p> <p>November 1996 - March 2003 Lecturer, Department of Chemistry, Northern Mindanao State Institute of Science and Technology, Butuan City, Philippines</p> <p>August 2007 - September 2007 Postdoctoral Fellow, Laboratory of Theoretical Chemistry, Tohoku University</p> <p>October 2007 - present Center Fellow, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University</p>
【所属学会】	Chemical Society of Japan, Japan Society for Molecular Science
【主な著書、学術論文 (過去5年以内)雑誌	<p>1. M. Yamaki, K. Hoki, T. Teranishi, W. C. Chung, F. Pichierri, H. Kono and Y. Fujimura, Theoretical design of an aromatic hydrocarbon rotor driven by a circularly polarized electric field, <i>J. Phys. Chem. A</i>, 2007.</p> <p>2. W. C. Chung, Z. Lan, Y. Ohtsuki, N. Shimakura, W. Domcke and Y. Fujimura, Conical intersections involving the dissociative $1\pi\sigma^*$ state in 9H-adenine: a quantum chemical <i>ab initio</i> study, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 9, 2075-2084 (2007).</p> <p>3. W. C. Chung and E. W. Ignacio, A DFT study on the intramolecular dissociation pathways of ethyl fluoroformate radical cation in the gas phase; II. Keto path, <i>J. Mol. Struct. (THEOCHEM)</i> 713, 153-159 (2005).</p> <p>4. W. C. Chung and E. W. Ignacio, A DFT study on the intramolecular dissociation pathways of ethyl fluoroformate radical cation in the gas phase; I. Enol path, <i>J. Mol. Struct. (THEOCHEM)</i> 677, 97-104 (2004).</p>

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

第5回センターシンポジウム (2007/12/13 10:00-18:00)

日時 平成19年12月13日（木） 10:00-17:00
 場所 京都大学福井謙一記念研究センター（3F 大会議室）

開会の辞 10:00～

榎 茂好（センター長）

ご挨拶 10:10～

西本清一（京大・工学研究科長）

講演

赤井久純（阪大・理） 10:20～
 「計算機マテリアルデザインと未知の探求」

今堀 博（京大・iCeMS・工） 11:30-12:30
 「分子設計に基づいた人工光合成」

太田隆夫（京大・理） 13:30-14:30
 「ソフトマターにおけるメゾスコピック構造形成」

ポスターセッション 15:00-17:00

懇親会（1F多目的ルーム） 17:30-19:30

2. 国際合同シンポジウム

The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry(2007/12/7-9)

Dec. 6 (Thur.) Welcome party at Fukui Institute

First Day, Friday, December 7

9:00-9:10	Opening (S. Kato, S. Sakaki)
9:10-9:40	K. Morokuma (Kyoto) Theoretical Studies of Chemical Reactions

9:40-10:10	P. Carsky (Heyrovsky Institute, Prague) Recent Progress in the Calculations of Vibrational Electron Energy Spectra. What Can be Learned from it for Quantum Chemistry?
10:10-10:40	M. Ehara (Kyoto) Theoretical Spectroscopy of Photo-functional Materials, Photo-Biological Materials, and Inner-shell Electronic Processes
11:00-11:30	R. Curik (Heyrovsky Institute, Prague) Role of Correlation and Polarization Forces in Electron Energy Loss Spectroscopy
11:30-12:00	M. Nakano (Osaka) Theoretical study on open-shell nonlinear optical systems: relationship between magnetic interaction and second hyperpolarizability
12:00-12:30	V. Kelloe (Comenius University, Bratislava) Nuclear quadrupole moments from calculations of electric field gradient and experimental microwave data
14:00-14:30	S. Sklenak (Heyrovsky Institute, Prague) Combined QM/MM and ^{27}Al NMR Study of Al Siting in Silicon Rich Zeolites
14:30-15:00	M. Okumura (Osaka) Theoretical study on the characteristics and the geometry of metal clusters'
15:00-15:30	P. Nachtigall (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague) Vibrational Dynamics of Small Molecules Adsorbed in Confined Space of Zeolite Channels
15:30-16:00	T. Nakajima (Tokyo) Large-scale Molecular Theory
16:30-17:00	I. Paidarova (Heyrovsky Institute, Prague) Comparison of Moller-Plesset Perturbation Theory, Polarization Propagator Approximation and Coupled Cluster Linear Response Theory Methods for the Calculation of C6 Dispersion Coefficients
17:00-17:30	T. Yanai (IMS, Okazaki) Quantum chemistry with canonical transformation and renormalization group
17:30-18:00	V. Spirko (Institute of Organic and Biochemistry, Prague) Is There Any Prospect for a Few-Dimensional Modeling of Complex Systems?
18:00-20:00	Banquet at Fukui Center

Second Day, Saturday, December 8

9:00-9:30	H. Sato (Kyoto) Chemical Reaction in Solution Phase: A combined method of ab initio MO and integral equation theory for liquids
9:30-10:00	J. Hasegawa (Kyoto) Color-tuning mechanism of human visual cone pigments
10:00-10:30	S. Hayashi (kyoto) Chemical Reaction dynamics of Rhodopsin Photoreceptor Proteins
10:45-11:15	P. Hobza (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague) Weak Non-Covalent Interactions Among Biomolecules Building Blocks Can Be Surprisingly Strong
11:15-11:45	J. Vondrasek (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague) Aromatic Amino Acids Is a Most Important Stabilizing Factor in Protein Structure. By Means of Computational Chemistry

11:45-12:15	M. Pitonak (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague) Hydrogen Bonding and Stacking interaction in Uracil Dimer. Comparison of CCSD(T), DFT-SAPT and DFT Methods.
13:45-14:15	T. Ishida (Kyoto) Theoretical study on photoisomerization of cyclohexadiene to hexatriene
14:15-14:45	J. Pittner (Heyrovsky Institute, Prague) Analytic gradients for multireference Hilbert-space coupled-cluster methods
14:45-15:15	N. Mori (Osaka City Univ) Quasirelativistic DFT calculations for magnetic tensors of $^{63}\text{Cu}(\text{II})$ octaethylporphyrin: Strong metal-ligand covalency
15:15-15:45	L. Rulisek (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague) An effect of spin-orbit coupling(SOC) on the values of reduction potentials of octahedral $\text{Ru}^{2+}/\text{3+}$ and $\text{Os}^{2+}/\text{3+}$ complexes
16:15-16:45	A. Morita (Tohoku) Electrolyte Solution Interfaces Explored by the Combination of Sum Frequency Generation and Molecular Simulation
16:45-17:15	K. Kitaura (Kyoto) Fragment MO-based 2nd order Möller-Plesett perturbation theory for large molecules
17:15-17:45	S. Nagase (IMS, Okazaki) MP2 Calculations of Large Molecules
17:45-18:15	Z. Havlas and J. Michl (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague) Search for -chromophores for singlet fission
18:30-20:30	Poster with Beer and Sandwich

Third Day, Sunday, December 9

9:00-9:30	S. Yabushita and M. Masato (Keio, Tokyo) Calculations of photoionization cross sections with the variationally optimized gaussian-type complex basis functions
9:30-10:00	K. Yoshizawa (Fukuoka) Frontier Orbital View of the Quantum Transport in Molecular Nanowire
10:00-10:30	K. Yamashita (Tokyo) Ultrafast Vibrationally-Induced Dephasing of Electronic Excitations in PbSe Quantum Dots
10:30-10:45	K. Takatsuka (Tokyo) Nonadiabatic electron wavepacket dynamics in intense laser field
11:15-11:45	M. Urban (Comenius University, Bratislava) Van der Waals complexes of Cu, Ag and Au with lone pair ligands. The bonding character
11:45-12:15	H. Nakatsuji (Kyoto) Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solutions of the Schroedinger Equation
12:15-12:45	J. Michl (Colorado, USA; Academy of Sciences of the Czech Republic) Bubbles in Molecular Cages
Closing	H. Nakatsuji

3. センターセミナー

第4回福井センターセミナー

日時 平成19年11月2日 (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 佐藤 徹 福井センター
「単一分子伝導における振電相互作用による非弾性電流」

15:30～16:00 Marcus Lundberg 福井センター
“Making penicillin: A multi-scale model of the key enzymatic reaction”

16:00～17:00 加藤 立久 城西大学
「少し大きな分子の分子磁性」

IV 研究業績 (2007)

1. 専任教員

総合研究部門 専任教員 General Division Fulltime Faculty
 準教授 石田 俊正 Associate Professor **Toshimasa Ishida**

1. Summary of the research of the year

(1) Ab initio dynamics of a biomolecule

Ab initio non-adiabatic dynamics calculations were carried out for a biomolecule, retinal in vacuo. We employed two models of protonated Schiff base retinal. The models are the 6π system of 2-cis-penta-2,4-dieneiminium cation ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}_2^+$) and the 12π system in which two methyl groups are removed from the Schiff base of retinal. The CASSCF(6,6) level with the 6-31G basis set was employed for the quantum chemical part and velocity Verlet algorism was utilized for time evolution of trajectories. The probabilities of transition between the excited and ground state are estimated by the Zhu-Nakamura formula. We have found that energy relaxation on the ground state occurs in two steps for the 12π model.

Figure 1 shows the time evolution of energy difference between the ground and first excited state for each trajectory. It is revealed for the 12π model that energy relaxation on the ground state occurs in two steps in Fig 1(a). The energy difference between the ground and excited state is about 10-50 kcal/mol for about 100 to 150 fs, and then the difference becomes 70-100 kcal/mol. This relaxation pattern can be seen in the product all-trans form as well as in the reverted 11-cis form although the duration of the intermediate step is shorter for the latter. This type of two step relaxation cannot be seen in the smaller 6π model in Fig. 1(b).

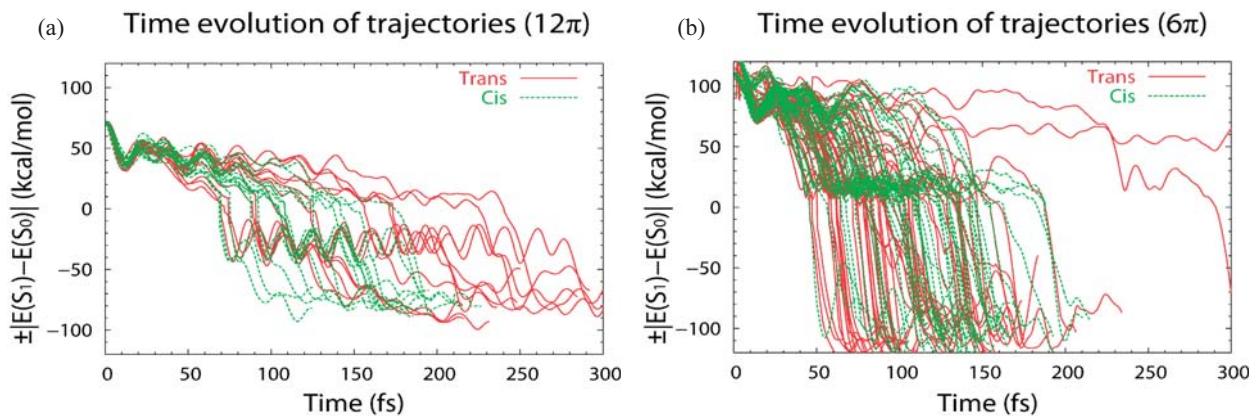


Figure 1 Time evolution of energy difference between the ground and first excited state for each trajectory for (a) the 12π system and (b) the 6π system. Note that when the relevant trajectory is on the excited state, the difference value is taken to be positive and that when the trajectory is on the ground state, the value is taken to be negative.

Fourier transformation analysis reveals that the frequencies of energy difference oscillation are 1,600-2000 cm⁻¹, which would be related to conjugate bond frequencies in the ground state. The two step relaxation is not revealed in the smaller 6 π model.

We examined the time evolution of the length of the twisting bond and the signed energy difference for two typical trajectories generating the trans-from product. The bond is the twisted double bond C₂-C₃ for the 6 π system or C₁₁-C₁₂ and the signed energy difference is the same as the ordinate axis in Fig. 1. It is found in the 12 π system that the lengths of about 1.45-1.55 Å in the first (intermediate) step are longer than the lengths of around 1.35-1.45 Å in the second step and are similar to those in the excited state for many trajectories. Thus, the two-step relaxation is revealed also in these diagrams. This is also the case for the reversion to the cis-form although the duration in the intermediate step is shorter again. This two-step relation is not found for the 6 π model.

We also investigated the lengths of twisting bond R, the twisting angle ϕ , and the angle velocity of ϕ ($d\phi/dt$) at the hopping geometries. One may expect that the trans-form is mainly generated when the twisting angle is larger than the right angle at the transition whereas the cis-form is generated when $\phi < 90^\circ$. For 12 π system, when $\phi > 90^\circ$ at the transition, it is found that trans-form is mainly generated as expected. However, when $\phi < 90^\circ$, there is no clear-cut picture is obtained although six of seven transitions at $\phi < 70^\circ$ lead to cis-form reversion in Fig. 2(a). For the 6 π system, the trans-form is generated $\phi < 85^\circ$ in Fig. 2(b).

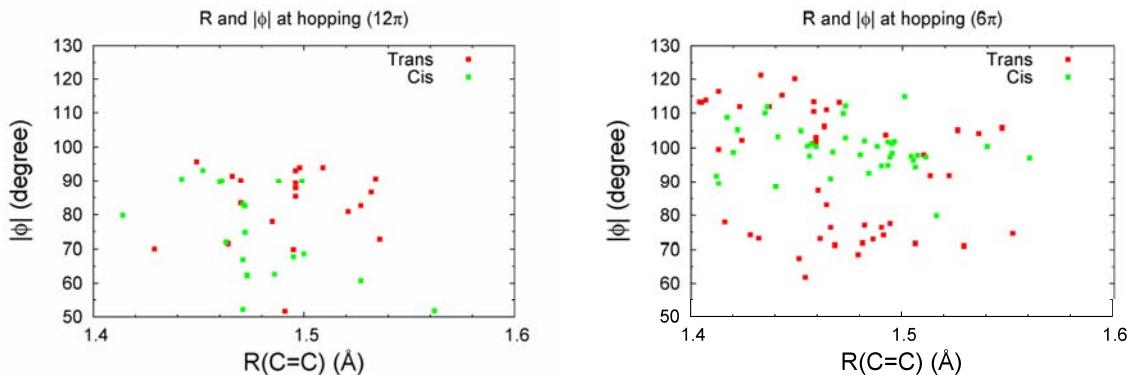


Figure 2 The distributions of the bond lengths and (the absolute value of) dihedral angles at the place where transition to the ground state occurs in (a) 12 π system and (b) 6 π system. The black squares are for cis-form formation and red triangles are for trans-form formation.

It is expected that trans-products are more generated when angle velocities are positive (the twisting angle is opening) at the hopping geometries and cis-products are more generated when angle velocities are negative. However, no clear difference between cis- and trans-products is found for the 12 π system. On the other hand, for the 6 π system, it is found that the trans-form products are mainly generated when angle velocities are positive and the twisting angles are less than 90° and that the cis-form products are mainly generated when the angle velocities are negative, which is in

agreement with the intuitive expectation. Thus, a simple interpretation between the angle velocities at the hopping geometries and the final products are lost in the 12π system owing to its complexity.

(2) Aromaticity using Hückel and graph theories

Aromaticity can be discussed using Hückel theory and graph theory although these two theories are very simple.

We have defined bond resonance energy (BRE) within a Hückel framework as follows. A hypothetical π -system, in which a given π -bond interrupts the cyclic conjugation of π -electrons thereat, is constructed by assuming $\beta_{pq} = i\beta$, where β is the standard resonance integral between two carbon $2p_z$ orbitals. Bond resonance energy (BRE) represents the contribution of a given π -bond to aromaticity. BRE for the C_p-C_q bond can then be interpreted as a destabilization energy of this hypothetical π -system. The minimum BRE in a π -system is an excellent measure of kinetic stability. It was found that the BRE for a peripheral π -bond correlated not only to the harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA) index for a ring, to which the π -bond belongs, but also to the corresponding bond-order index of aromaticity (BOIA) for local aromaticity. Thus, the BRE for a peripheral π -bond can be used as an energetic indicator of local aromaticity at least for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

We can argue the stability of gold fullerenes using BRE. Gold fullerenes conform to the $2(N+1)^2$ skeletal electron counting rule, in the sense that they attain the maximum degree of kinetic stability when they have $2(N+1)^2$ mobile electrons. Icosahedral Au_{32} ($N=3$) is predicted to possess the highest kinetic stability with the largest minimum BRE. Thus, gold fullerenes are much less sensitive to local ring structure than carbon fullerenes. In such a situation, the $2(N+1)^2$ rule works as a rule of kinetic stability rather than as that of spherical aromaticity.

Magnetic resonance energy (MRE), derived from ring-current diamagnetic susceptibility, can be interpreted as a kind of aromatic stabilization energy. For polycyclic conjugated hydrocarbons, this quantity correlates well with topological resonance energy (TRE), which is one of the well-established energy measure of aromaticity.

MREs for all possible molecular ions of typical polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were calculated and characterized. It was found that MRE is highly correlative with TRE for all aromatic PAH molecular ions. MREs for typical heterocyclic conjugated molecules were also calculated and analyzed. It was found that even for heterocycles, MRE highly correlates with TRE. Thus, the MRE concept has been firmly established as a reliable indicator of aromaticity, which mediates magnetic criteria of aromaticity with energetic ones. The conformity of heterocycles to the rule of topological charge stabilization can be checked using not only TRE but also MRE.

2. Original papers

- (1) T. Ishida, H. Kanno and J. Aihara, Magnetic Resonance Energies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecular Ions,
Polish J. Chem., 81, 699-710(2007).
- (2) Jun-ichi Aihara, Toshimasa Ishida, and Hideaki Kanno,
Bond Resonance Energy as an Indicator of Local Aromaticity,
Bull. Chem. Soc. Jpn. 80(8), 1518-1521(2007).
- (3) Toshimasa Ishida, Hideaki Kanno, Jun-ichi Aihara
“Kinetic Stability of Gold Fullerenes and the $2(N+1)^2$ Rule”,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 80(11), 2145-2148(2007).
- (4) Jun-ichi Aihara, Hideaki Kanno, and Toshimasa Ishida,
Magnetic Resonance Energies of Heterocyclic Conjugated Molecules
J. Phys. Chem. A, 111(36), 8873-8876(2007).

3. Presentation at academic conferences

- (1) 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
第23回化学反応討論会(1P30) 神戸 2007/6/13
- (2) 石田俊正・南部伸孝・中村宏樹
レチナールモデル系の非断熱遷移ab initio動力学計算
第23回化学反応討論会(2P14) 神戸 2007/6/14
- (3) 石田俊正・南部伸孝・中村宏樹
生体分子モデル系の非断熱遷移ab initio動力学
第1回分子科学討論会2007(2P108) 仙台 2007/9/18
- (4) 南部伸孝, Hong Zhang, Sean C. Smith, 石田俊正, 中村宏樹
非断熱現象を利用した分子設計
第1回分子科学討論会 2007(4E03) 仙台 2007/9/20
- (5) Hiroyuki Tamura, Toshimasa Ishida, Shinkoh Nanbu, and Hiroki Nakamura
“Dynamics and control of isomerization of cyclohexadiene to hexatriene”
The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry, Beijing,
2007/9/23
- (6) Toshimasa Ishida, Shinkoh Nanbu, and Hiroki Nakamura
“Ab initio non-adiabatic dynamics of retinal: two step-relaxation on the ground state”
CBI 学会 2007 年大会 (P49) 東広島 2007/10/3

(7) Toshimasa Ishida

“Theoretical study on photoisomerization of cyclohexadiene to hexatriene“

The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry,
Kyoto, 2007/12/8

4. Others

(1) 石田 俊正、Wilfredo C. Chung、南部 伸孝、中村 宏樹

生体分子の非断熱遷移動力学

第5回福井謙一記念研究センターシンポジウム P01 京都 2007/12/13

(2) 石田 俊正、南部 伸孝、中村 宏樹

生体分子の非断熱遷移動力学

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2回公開シンポジウム

P72 岡崎 2008/3/5

(3) 南部伸孝, 石田俊正, 徳江郁雄, 中村宏樹

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2回公開シンポジウム

P73 岡崎 2008/3/5

理論研究部門 専任教員

准教授 佐藤 徹

1. 今年度の研究の要約

今年度は有機 EL 素子のホール輸送層における電子—フォノン相互作用に関する理論的研究を行った。

【始めに】 電子と核の振動(フォノン)の相互作用(振電相互作用、電子・格子相互作用)は、輸送現象において電気抵抗や発熱の原因であり、有機 EL のキャリア輸送材料を設計する上で、振電相互作用を考慮することもまた重要であると考えられる。芳香族アミン TPA のホール輸送特性については、電子移動反応に関する Marcus 理論を適用した計算がすでにされている[1]。一方近年、単一分子素子の電気伝導特性に関して非平衡 Green 関数理論[2]に基づいた計算がなされている。

本研究では、振電相互作用定数の第一原理計算と非平衡 Green 関数理論を組み合わせて、芳香族アミンである TPD 単一分子におけるホール輸送に対する分子内振動の影響について検討した。

【検討内容】 振動モード i に対する振電相互作用定数 g_i は、積分

$$g_i = \langle \Psi_+ | \frac{\partial U}{\partial Q_i} | \Psi_+ \rangle$$

を評価することにより求めた。ここで Ψ_+ はカチオン状態の波動関数、 Q_i は基準座標、 U はポテンシャルである。振電相互作用密度 η は、カチオン状態と中性状態の差電子密度 $\Delta\rho$ とポテンシャルの基準座標微分 v_i の積で定義される[3-5]。 η は、その全空間にわたる積分が振電相互作用定数を与えるものであり、電子と振動の相互作用の分子内での局所的な性質を明らかにする。構造最適化、電子構造ならびに振動構造の計算には Hartree-Fock 法を用いた。

電流-電圧特性ならびにエネルギー散逸は、非平衡 Green 関数理論により計算を行った[2]。散乱による電流に対する抑制効果と発熱を見るため、2 つの電極はその Fermi 準位が TPD の HOMO の軌道エネルギーと一致する場合について計算を行った。

【結果と考察】 最適化構造は C_2 対称を有し、biphenyl はねじれている。これは以前の実験ならびに計算と一致している[6]。

最大の振電相互作用は 735 cm^{-1} の変角振動の $7.58 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$ である。すべてモードの相互作用定数は 10^{-5} a.u. 程度であり、これはオリゴチオフェンの $10^{-4} \text{--} 10^{-3} \text{ a.u.}$ と比べて 1 衍以上小さい。

この理由は、振電相互作用密度解析により理解することができる。正電荷は主に窒素原子上に局在しており、一部が phenyl 基にしみだしている。一方、ポテンシャル導関数 v_i は分子全体に分布しており、その結果、相互作用密度 η は、窒素原子上と phenyl 基上に分布している。さらに全空間にわたる積分を考えると、窒素上での相互作用密度はほぼ相殺しており、振電相互作用は主として、

phenyl 基上の電子に由来する。

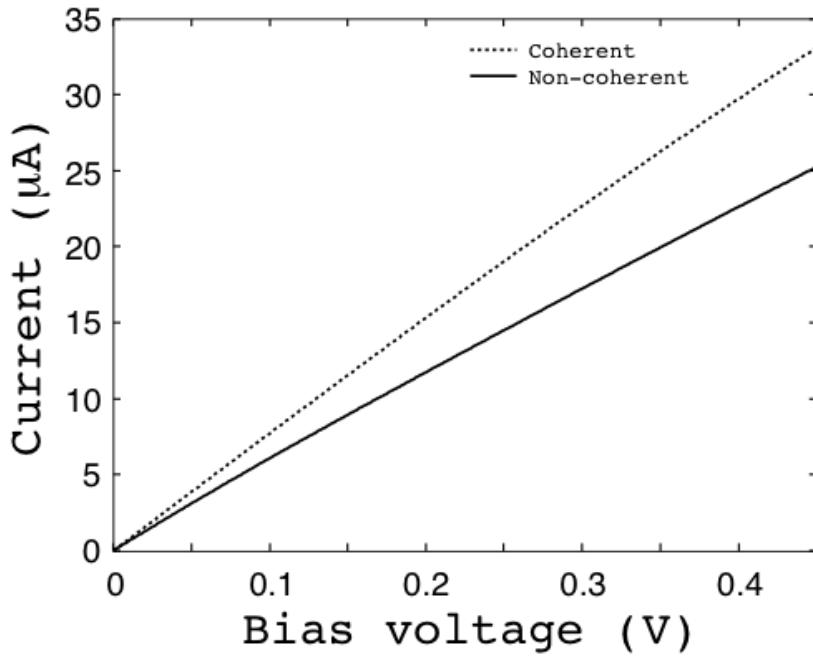


図 1. TPD 単一分子の電流・電圧特性
(実線:分子振動による散乱を考慮, 点線:分子振動を考慮していない)

図 1 に TPD 単一分子の電流・電圧特性を示す。

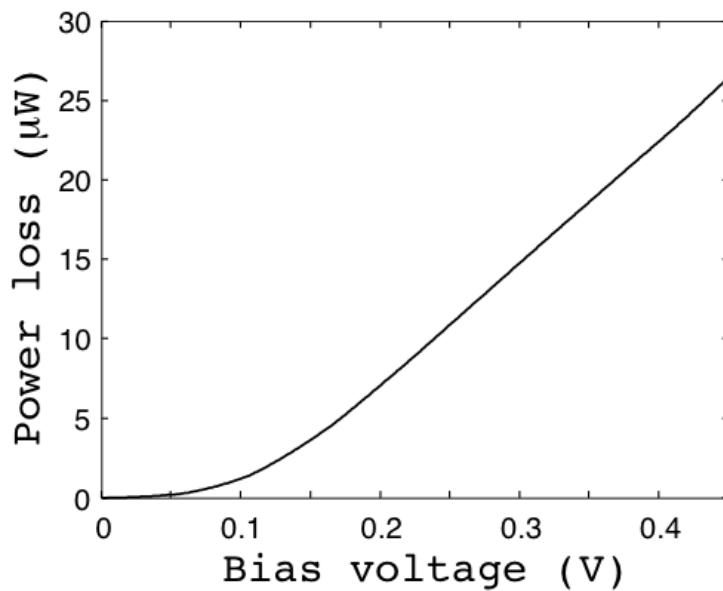


図 2 にバイアス電圧に対するエネルギー散逸を示している。振動エネルギーに対応する電位以上では, 振動による非弾性散乱のためのエネルギー散逸が生じていることが分かる。

【文献】

- [1] K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, and S. Sakaki,, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5551(1999).
- [2] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press (2005).
- [3] T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **124**, 024314 (2006).
- [4] K. Tokunaga, T. Sato, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **124**, 154303 (2006).
- [5] K. Tokunaga, T. Sato, and K. Tanaka, *J. Mol. Struct.* **838**, 116 (2007).
- [6] H. Kaji, T. Yamada, N. Tsukamoto, F. Horii, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 246 (2005).

2. 論文

- (1) Ken Tokunaga, Tohru Sato, and Kazuyoshi Tanaka, "Calculation of vibronic coupling constant and vibronic coupling density analysis", *J. Mol. Struct.* **838**, 116-123(2007).
- (2) Tohru Sato, Liviu F. Chibotaru, and Arnout Ceulemans, "Analytical solutions for the \$E \times e\$ dynamic Jahn-Teller problem in the strong coupling limit", *J. Mol. Struct.* **838**, 8-12(2007).
- (3) 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", *Chem. Phys. Lett.* **442**, 47-52(2007).
- (4) Tohru Sato and Arnout Ceulemans, "Vibronic and spin-orbit coupling of a d 9 transition-metal ion encapsulated in an icosahedral cage: The (Gamma8+Gamma9) × (g+2h) Jahn-Teller problem", *J. Chem. Phys.* **126**, 184501 1-9(2007).
- (5) Tohru Sato, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka, "Vibronic coupling in Naphthalene Anion: Vibronic Coupling Density Analysis for totally-symmetric vibrational modes", *J. Phys. Chem. A* **112**, 758-767(2008).

3. 学会発表

- (1) 志津功将、佐藤徹、田中一義,
"单分子ワイヤーの電気伝導における非弹性散乱",
日本コンピュータ化学会 2007 春季年会 2007 年 5 月 24-25 日
東京工業大学, 目黒区大岡山
- (2) 佐藤徹、L. F. Chibotaru, A. Ceulemans,
"動的 \$E \times e\$ Jahn-Teller 問題の強結合極限における解析解",
日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会 2007 年 10 月 6-7 日
イーグレ姫路, 姫路

- (3) 神谷和明、佐藤徹、田中一義、
"低誘電率絶縁材料の材料設計"
日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会
2007 年 10 月 6-7 日
イーグレ姫路、姫路
- (4) 志津功将、佐藤徹、田中一義、
"オリゴチオフェンならびにオリゴインの単分子電気伝導における非弾性散乱",
日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会
2007 年 10 月 6-7 日
イーグレ姫路、姫路
- (5) 岩原直也、徳永健、佐藤徹、田中庸裕、田中一義、
"酸化バナジウムの光触媒作用の発現機構と振電相互作用"
日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会
2007 年 10 月 6-7 日
イーグレ姫路、姫路
- (6) Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka,
"Inelastic Scattering in Electric Current through a Molecular Wire",
International Symposium on "Frontiers in Computational Science of
Nanoscale Transport, 7-8 August, 2007,
Morito Memorial Hall, Tokyo University of Science, Tokyo
- (7) Tohru Sato
"Vibronic coupling density and inelastic current",
CREST Workshop on Molecular Nano-Electronic Devices,
19-20 November, 2007,
Kyodai-Kaikan, Kyoto University, Kyoto Japan
- (8) Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, and Kazuyoshi Tanaka
"Inelastic Scattering in the Carrier Transport of Oligothiophene and
Oligoyne Molecules",
CREST Workshop on Molecular Nano-Electronic Devices, 19-20 November, 2007,
Kyodai-Kaikan, Kyoto University, Kyoto Japan
- (9) 佐藤徹、志津功将、久我香子、田中一義、梶弘典
TPD における非弾性電流に関する理論的研究
第 5 回有機 EL 討論会
2007 年 11 月 15-16 日
九州大学筑紫キャンパス筑紫ホール、春日市春日公園
- (10) 佐藤 延, A. Ceulemans,
Ih 対称における Gamma8 + Gamma9 X (g + 2h) Jahn-Teller 問題
第 1 回分子科学討論会
2007 年 9 月 17-20 日 東北大学、仙台

4. その他

(1) 佐藤 徹

單一分子伝導における振電相互作用による非弾性電流

第4回福井センターセミナー

2007年11月2日

京都大学福井謙一記念研究センター, 京都

(2) 佐藤 徹

正二十面体対称6重項スピン表現におけるJahn-Teller効果とスピン-軌道相互作用

第5回福井センターシンポジウム

2007年12月13日

京都大学福井謙一記念研究センター, 京都

(3) 佐藤 徹

Vibronic Coupling in Molecular Device

The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry

2007年12月7-9日

京都大学福井謙一記念研究センター, 京都

2. リサーチリーダー

Keiji MOROKUMA

Research Leader, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

1. Summary of the research of the year

Simulation of Complex Molecular Systems Using Hybrid Molecular Theories

The goals of the research of this group are 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. 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) until March 2012.

In the area of **simulation of nanomaterials**, we continued 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 (reported in original paper 9).
- B) rapid growth of a single-walled carbon nanotube on an iron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations (See research activities of Dr. Yasuhito Ohta). Continued growth of a single-walled carbon nanotube (SWNT) on an Fe cluster at 1500 K is demonstrated for the first time using quantum chemical molecular dynamics simulations based on the self-consistent-charge density-functional tight-binding (SCC-DFTB) method. In order to deal with charge transfer between carbon and metal particles and the multitude of electronic states, a finite electronic temperature approach is applied. We present trajectories of 45 picosecond length where a continuous supply of carbon atoms is directed toward the C-Fe boundary between a 7.2 Å long armchair (5,5) SWNT fragment and an attached Fe_{38} cluster. The incident carbon atoms react readily at the C-Fe interface to form C- and C_2 -extensions on the tube rim that attach to the Fe cluster. These bridging sp-hybridized carbon fragments are vibrationally excited and highly mobile, and therefore become engaged in frequent bond formation and breaking processes between their constituent C and the Fe atoms. The sp-hybridized carbon bridge dynamics and their reactions with the Fe-attached nanotube end bring about formations of new 5-, 6-, and 7-membered carbon rings extending the tube sidewall, resulting in overall continued growth of the nanotube on the Fe cluster up to nearly twice its length. Due to the random nature of new polygon formation, sidewall growth is observed as an irregular process without clear SWNT chirality preference. Compared to fullerene formation, heptagon formation is considerably promoted. The first paper on the subject has just been accepted for publication in ACS Nano.
- C) quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) study during early stage of single-walled carbon nanotube nucleation (See research activities of Dr. Yoshiko Okamoto).
- D) fullerene self-assembly during combustion of benzene (See research activities of Dr. Biswajit Saha).

- E) Sc- and Ti-metallofullerene formation in analogy to previous simulations which explained the formation mechanism of C₆₀ and higher fullerenes from hot C₂ vapor,
- F) Nanodiamond to fullerene and carbon onion transformations at high temperatures.
- G) investigation of excited states potential energy surfaces of Er₂@C₈₂ and Er₂C₂@C₈₂ using TDDFT to understand differences in photoemission profiles,
- H) the molecular and electronic structure of the remarkably stable Gd@C₈₂ dimer using regular DFT methods,
- I) the thermodynamic stability of Fe@C₈₂ in comparison to Sc@C₈₂ using regular DFT methods, and DFTB-based QM/MM simulations of Fe/C₂ mixtures to investigate the early stages of Fe particle aggregation
- J) the origin of handedness preference in double-walled carbon nanotubes using dispersion-augmented DFTB-D
- K) the geometries, thermodynamic stabilities, and high-temperature behavior of linear polyynes C₁₀H₂, C₁₂H₂, and C₁₄H₂ in SWCNTs of various diameters, as well as the Raman spectra, using dispersion-augmented DFTB-D
- L) the computation of Raman spectra of finite-size SWCNTs and graphene sheets with increasing molecular sizes, using our DFTB analytical second derivatives.

As to **the application of multi-level simulation to enzymatic reactions**, we extensively used the ONIOM QM/MM optimization studies of reaction mechanisms of the following three systems. Some of these involve formally spin-forbidden reactions between oxygen and a closed-shell molecule.

(1) Isopenicillin N synthase (IPNS) (as reported in detail the research activities of Dr. Marcus Lundberg, and also published in part in original papers 11 and 1) 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 by 8-10 kcal/mol, an effect that is critical for the reactivity of these enzymes. More sophisticated methods (electronic embedding in QM/MM approach and three-layer ONIOM approach employing the DFTB method for the mid-layer low-level QM method) have also been applied, in order to further elucidate the effects of protein environment on the reaction mechanism.

As reported in the research activities of Dr. Tsutomu Kawatsu, we have added the contribution from thermal fluctuation of the protein environment on the reaction diagram. We have run molecular dynamics simulation of solvated IPNS protein with restrained dual topology/coordinate of the reaction center, and have computed the free energy difference between the dual states using free energy perturbation theory.

(2) Indoleamine 2,3-dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-dioxygenase (TDO) (as reported by the research activities of Dr. Lung Wa Chung) are heme-containing dioxygenases and catalyze oxidative cleavage of the pyrrole ring of L-tryptophan. Based on three recent crystal structures of these heme-containing dioxygenases, two new mechanistic pathways were proposed by several groups. Both pathways start with electrophilic addition of the Fe(II)-bound dioxygen concerted with proton transfer (oxygen ene-type reaction), followed by either formation of a dioxetane intermediate or Criegee-type rearrangement. However, DFT calculations do not support the proposed concerted oxygen ene-type or

Criegee-type rearrangement pathways. Based on DFT calculations, we propose a new mechanism for dioxygen activation in these heme systems. The mechanism involve (a) direct electrophilic addition of the Fe(II)-bound oxygen to C2 or C3 position of the indole in a closed-shell singlet state or (b) direct radical addition of the Fe(III)-superoxide to C2 position of the indole in a triplet (or open-shell singlet) state. Then, radical-recombination or nearly-barrierless charge-recombination step from the resultant diradical or zwitterionic intermediates, respectively, proceed to afford meta-stable dioxetane intermediates, followed by ring-opening of the dioxetanes. Alternatively, homolytic O-O bond cleavage from the diradical intermediate followed by oxo attack and facile C2-C3 bond cleavage could compete with the dioxetane formation pathway. Effects of ionization of the imidazole and negatively-charged oxy-porphyrin complex on the key dioxygen activation process are also studied. A full paper on this has been submitted for publication.

(3) Methanol:Cob(I)alamin Methyltransferase (MtaABC). As reported in the research activities of Dr. Lung Wa Chung, we have initiated theoretical studies of this enzyme MtaABC that initiates the conversion of methanol in microorganisms with heterolytic cleavage of the O-C bond of methanol. Since hydroxyl anion is a poor leaving group, the Cob(I)alamin is regarded as a supernucleophile. However, our DFT calculations do not support Cob(I)alamin as a supernucleophile, since the reaction barrier is higher than 60 kcal/mol. Instead, presence of Zn and tentatively-proposed K significantly reduce the barrier. The protein environment with a high dielectric constant, which was observed in experiment, is found to further reduce the reaction barrier.

(4) Radical Reaction Mechanism in B₁₂-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase (MMCM). As reported in detail in the research activities of Dr. Xin Li, we have studied the homolytic Co-C bond cleavage to form 5'-deoxyadenosyl (Ado) and Cob(II)alamin radicals and the subsequent hydrogen transfer from a substrate to the Ado radical in the methylmalonyl-CoA mutase using DFT and ONIOM QM:MM methods. The calculations show that the Co-C bond dissociation energy can be largely reduced in the protein, compared to that in the gas phase. The protein effect can be divided into cage effect (in protein the dissociated fragments are trapped in a cage), geometrical effect (geometrical distortion of the coenzyme), and MM effect (coulomb, van der Waals, and torsion terms from the protein environment). These protein effects make the Co-C bond cleavage state stable. Moreover, the initial Co-C bond cleavage and the subsequent hydrogen transfer were found to occur in a stepwise manner in the protein, although the concerted pathway for the Co-C bond cleavage coupled with the hydrogen transfer is more favored in the gas phase.

(5) Firefly luciferase catalyses the highly efficient reaction between luciferin and O₂. Although initially a ground-state reaction, the final result is an excited species that emits the characteristic firefly light. As reported in detail in the research activities of Dr. Lung Wa Chung, we nearly completed and are ready to submit an initial preliminary paper on our first theoretical study of firefly bioluminescence from high-energy dioxetanone intermediate by using SA-CASSCF(12e,12o)/6-31G* and CASPT2(12e,12o)/6-31G*//SA-CASSCF(12e,12o)/6-31G* methods. Based on these calculations, we propose that the adiabatic transition state (**TS**) for the O-O bond cleavage and the unique topology around **MECI** (a minimum energy on the seam of sloped conical intersection) play crucial roles in the efficient firefly bioluminescence.

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) M. Lundberg, P. E. M. Siegbahn and K. Morokuma, Mechanism for Isopenicillin N Synthase from Density-functional Modeling Highlights the Similarities with Other Enzymes in the 2-His-1-carboxylate Family, *Biochemistry, Biochemistry* 47, 1031-1042 (2008).
- (2) M. Uchiyama, Y. Kobayashi, T. Furuyama, S. Nakamura, Y. Otani, Y. Kajihara, T. Miyoshi, T. Sakamoto, Y. Kondo, and K. Morokuma, Generation and Suppression of 3-/4-Functionalized Benzyne Using Zinc Ate Base (*TMP-Zn-ate*): New Approaches to Multi-substituted Benzenes, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 472-480 (2008).
- (3) K. Morokuma, Theoretical Studies of Chemical Reactions – A Fascinating World of Chemistry from Gas Phase Elementary Reactions through Nanostructure Formation and Homogeneous Catalysis to Reactions of Metalloenzymes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80, 2247-2261 (2007).
- (4) S. Martinez, K. Morokuma and D. G. Musaev, Mechanistic Aspects of Dinitrogen Hydrogenation Catalyzed by the Geometry Constrained-Zirconium and Titanium Complexes: Computational Studies. *Organometallics*, 26, 5978-5986 (2007).
- (5) V. P. Ananikov, D. G. Musaev, and K. Morokuma, Critical Effects of Phosphine Ligands on the Mechanism of Carbon-Carbon Bond Formation Involving Palladium(II) Complexes. A Theoretical Evaluation of Steric and Electronic Factors, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 5390–5399 (2007).
- (6) M. Uchiyama, S. Nakamura, E. Nakamura, and K. Morokuma, Reaction Pathway of Conjugate Addition of Lithium Organozincates. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 13360-13361 (2007).
- (7) H. A Witek, B. Trzaskowski, E. Malolepsza, K. Morokuma, L. Adamowicz, Computational study of molecular properties of aggregates of C₆₀ and (16,0) zigzag nanotube. *Chem Phys. Lett.*, 446, 87-91 (2007).
- (8) R. Cao, T. M. Anderson, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, Y. V. Geletii, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, X. Fang, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, P. Koegerler, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C. L. Hill, Terminal Gold-Oxo Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 11118-11133 (2007).
- (9) Z. Wang, S. Irle, G. Zheng, M. Kusunoki and K. Morokuma, Carbon nanotubes grow on the C-face of SiC (000-1) during sublimation decomposition: Quantum chemical molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. C* 111, 12960-12972 (2007).
- (10) A. Quinto-Hernandez, Y.-Y. Lee, T.-P. Huang, W.-C. Pan, J. J.-M. Lin, P. Bobadova-Parvanova, K. Morokuma, P. C. Samartzis and A. M. Wodtke, Dissociative photoionization of ClN₃ using high-resolution synchrotron radiation: The N-Cl bond energy in ClN₃, *Int. J. Mol. Spec.* 265, 261-266 (2007).

- (11) 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). *J. Phys. Chem. B*, 111, 9380-9389 (2007).
- (12) 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*, 111, 6832-6842. (2007).
- (13) H. Witek, C. Köhler, K. Morokuma, M. Elstner, and T. Frauenheim, Relativistic parameterization of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method. I. Atomic wave functions and energies, *J. Phys. Chem. A*, 111, 5712-5719 (2007).
- (14) G. Zheng, H. Witek, P. Bobadova-Parvanova, S. Irle, D. G. Musaev, R. Prabhakar, K. Morokuma, M. Lundberg, M. Elstner, C. Köhler, and T. Frauenheim, Parameter Calibration of Transition Metal Elements for the Spin-Polarized Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method: Sc, Ti, Fe, Co, and Ni, *J. Chem. Theo. Comp.* 3, 1349-1367 (2007).
- (15) T. Nowroozi-Isfahani, D. G. Musaev, K. Morokuma and M. R. Gagne, Density Functional Study of Platinum(II)-Mediated Bicyclization of 1,6-Dienyphenols, *Organometallics* 26, 2540-2549 (2007).

3. Review articles

- (1) R. Prabhakar, K. Morokuma and D. G. Musaev, Computational Insights into the Structural Properties and Catalytic Functions of Selenoprotein Glutathione Peroxidase (GPx). in “Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Homogenous Catalytic Processes”, ed. K. Morokuma and D. G. Musaev, Chapter 1, Wiley-VCH, 2008, pp. 1-25.
- (2) D.G. Musaev, P. Bobadova-Parvanova, and K. Morokuma, Elucidating the Principles of Dinitrogen Hydrogenation: Computational Insights, in “Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Homogenous Catalytic Processes”, ed. K. Morokuma and D. G. Musaev, Chapter 4, Wiley-VCH, 2008, pp. 83-108.
- (3) V. P. Ananikov, D. G. Musaev, and K. Morokuma, Transition metal catalyzed carbon-carbon bond formation: the key of homogeneous organocatalysis, in “Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Homogenous Catalytic Processes”, ed. K. Morokuma and D. G. Musaev, Chapter 6, Wiley-VCH, 2008, pp.131-148.
- (4) R. Prabhakar, K. Morokuma, Y. V Geletii, C. L. Hill and D. G. Musaev, Insights into the Mechanism of H₂O₂-based Olefin Epoxidation Catalyzed by the Lacunary $[\gamma\text{-}(\text{SiO}_4)\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}_4]^{4-}$ and di-V-substituted- γ -Keggin $[\gamma\text{-}1,2\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ Polyoxometalates. A Computational Study. in “Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Homogenous Catalytic Processes”, ed. K. Morokuma and D. G. Musaev, Chapter 9, Wiley-VCH, 2008, pp. 215-230.
- (5) T. Vreven and K. Morokuma, The ONIOM Method for Layered Calculations, in “Continuum solvation models in chemical physics: From theory to applications”, ed. B. Mennucci and R. Cammi, Chapter 4.2, Wiley-VCH, 2007, pp. 523-537.

4. Presentation at academic conferences

- (1) Keiji Morokuma, Stephan Irle, Zhi Wang, Guishan Zheng, Benjamin Finck, Biswajit Saha, Yasuhito Ohta, Yoshiko Okamoto and Daiki Ishida, "Quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) simulations of growth of fullerenes, metallofullerenes and carbon nanotubes", Joint Symposiums on Chemical Kinetics and Renewable Energy: From Gas Phase to Condensed Phase, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan. June 5-9, 2007
- (2) Keiji Morokuma, "Theoretical/Computational Insight into Reaction Mechanisms of Transition Metal Complexes and Metalloenzymes", Third Mexican Meeting of Inorganic Chemistry, Guanajuato, Mexico, August 15-17, 2007
- (3) Keiji Morokuma, Stephan Irle, Zhi Wang, Guishan Zheng, Benjamin Finck, Biswajit Saha, Yasuhito Ohta, and Yoshiko Okamoto, "Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Fullerene and Carbon Nanotube Self-Assembly", Invited talk at National Meeting of American Chemical Society, Boston, August 19-23, 2007
- (4) Keiji Morokuma, Ioannis Kerkines, Zhi Wang, Peng Zhang, Lung Wa Chung, Marcus Lundberg, Shigehiko Hayashi, Ahmet Altun and Shozo Yokoyama, "Chemical reactions in excited electronic states: Photodissociation of N₃Cl, and color tuning of luciferase bioluminescence and bovine rhodopsin and its mutants", Invited talk at National Meeting of American Chemical Society, Boston, August 19-23, 2007
- (5) 諸熊奎治、"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"、分子研研究会「分子科学における連成シミュレーションの基礎理論と応用」, 2007.8.29
- (6) 諸熊奎治、"フラーレン・カーボンナノチューブと酵素反応の計算化学"、計算科学 夏の学校 2007 名古屋大学21世紀COE「計算科学フロンティア」主催 浜名湖カリック, 2007.9.17
- (7) 諸熊奎治、"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"、日本化学会東北支部大会、物理化学コロキウム「分子科学における新理論・新実験法とその展開」, 山形大学、2007.9.21
- (8) 諸熊奎治、"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"、日本化学会 第1回関東支部大会 首都大学東京, 2007.9.27
- (9) 諸熊奎治、"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"、近畿化学協会コンピュータ化学部会第70回記念例会 大阪科学技術センター 2007.11.29
- (10) Keiji Morokuma, "Theoretical Studies of Chemical Reactions of Complex Systems", Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry, Kyoto University, December 7-9, 2007
- (11) Keiji Morokuma, "Theoretical Studies of Chemical Reactions -- Nano Structures, Catalysts, and Enzymatic Reactions", Singapore International Chemistry Conference 5, Singapore, December 17-19, 2007
- (12) Keiji Morokuma, "The fascinating world of the theory of chemical reactions – from gas phase, nano structure growth, catalysis to enzymatic reactions", Raman-Mizushima Lecture, 10th National Symposium in Chemistry, Chemical Research Society of India, Indian Institute of Science. Bangalore, India, February 2, 2008

5. Presentation at Institutional/Departmental Seminars

- (1) Keiji Morokuma, "Computational Studies of Chemical Reactions of Complex Systems: Nano Structures, Catalysts, and Enzymatic Reactions". Norman Hascoe Lecture, University of Connecticut, April 16, 2007
- (2) 諸熊奎治、"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"、京都大学大学院理学研究科「理論化学の夕べ」, 2007.6.1
- (3) Keiji Morokuma, "The fascinating world of the theory of chemical reactions – from gas phase, nano structure growth, catalysis to enzymatic reactions ". Ernest Davidson Lecture, University of North Texas, January 25, 2008
- (4) Keiji Morokuma, "The fascinating world of the theory of chemical reactions – from gas phase, nano structure growth, catalysis to enzymatic reactions", Invited Talk at Colloquium, Department of Chemistry, University of Hyderabad, India. February 4, 2008
- (5) Keiji Morokuma, "The fascinating world of the theory of chemical reactions – from gas phase, nano structure growth, catalysis to enzymatic reactions", Invited Talk at Colloquium, Department of Chemistry, University of New Delhi, India. February 6, 2008

3. 博士研究員

Marcus LUNDBERG

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

1. Summary of the research of the year – Multi-scale Methods for Enzyme Catalysis

An understanding of the activity of enzymes gives an inside view of nature's most fascinating machines and can be used to develop new catalysts through bio-engineering or biomimetic approaches. The target of my research is to apply and evaluate computational methods that include all major catalytic effects, but still can be used for the most complex biological reactions, e.g. those involving transition metal centers or excited states.

The basic approach is the use of ONIOM multi-scale models, e.g. QM:MM and QM:QM:MM. By applying increasingly sophisticated models of an enzymatic system, individual effects of the protein environment can be systematically quantified. The general procedure can be divided into three steps:

1. Propose a reaction mechanism for the selected enzyme
2. Analyze important protein effects on reaction energies in QM:MM models
3. Apply and evaluate more sophisticated methods for the most important protein effects

Mechanism for biosynthesis of antibiotics in isopenicillin N synthase. Isopenicillin N synthase (IPNS) catalyzes a key step in the synthesis of the important β -lactam antibiotics (e.g. penicillins), and is used in large-scale production of antibiotics. It is an oxygen-activated non-heme iron enzyme that transforms the linear substrate ACV into the bicyclic product isopenicillin N (IPN) (see Figure 1). The modeling supports a mechanism with formation of a four-membered ring followed by formation of a five-membered ring. A new mechanism for the heterolytic O–O bond cleavage is proposed that involves protonation of the distal oxygen by an iron-bound water ligand. The mechanism highlights the strong similarities that exist between IPNS and other structurally related enzymes, especially pterin-dependent amino acid hydroxylases and α -keto-acid-dependent dioxygenases. (M. Lundberg et al., *Biochemistry*, 47, 2008, 1031-1042).

Enzymatic effects on transition state geometries are in general small, as are effects on relative energies when compared to the preceding intermediate. Important protein effects were mainly observed for O_2 binding and for a short-range electron transfer step. Binding of dioxygen is stabilized by 8-10 kcal/mol when the protein environment is included. Two major factors consistently stabilize O_2 binding. The first effect, 3-6 kcal/mol, originates from an improved description of the coordination geometry of the iron center. The second effect, 3-4 kcal/mol, comes from van der Waals interactions between dioxygen and the surrounding enzyme (M. Lundberg et.al., *J. Phys. Chem. B* 111, 2007, 9380-9389).

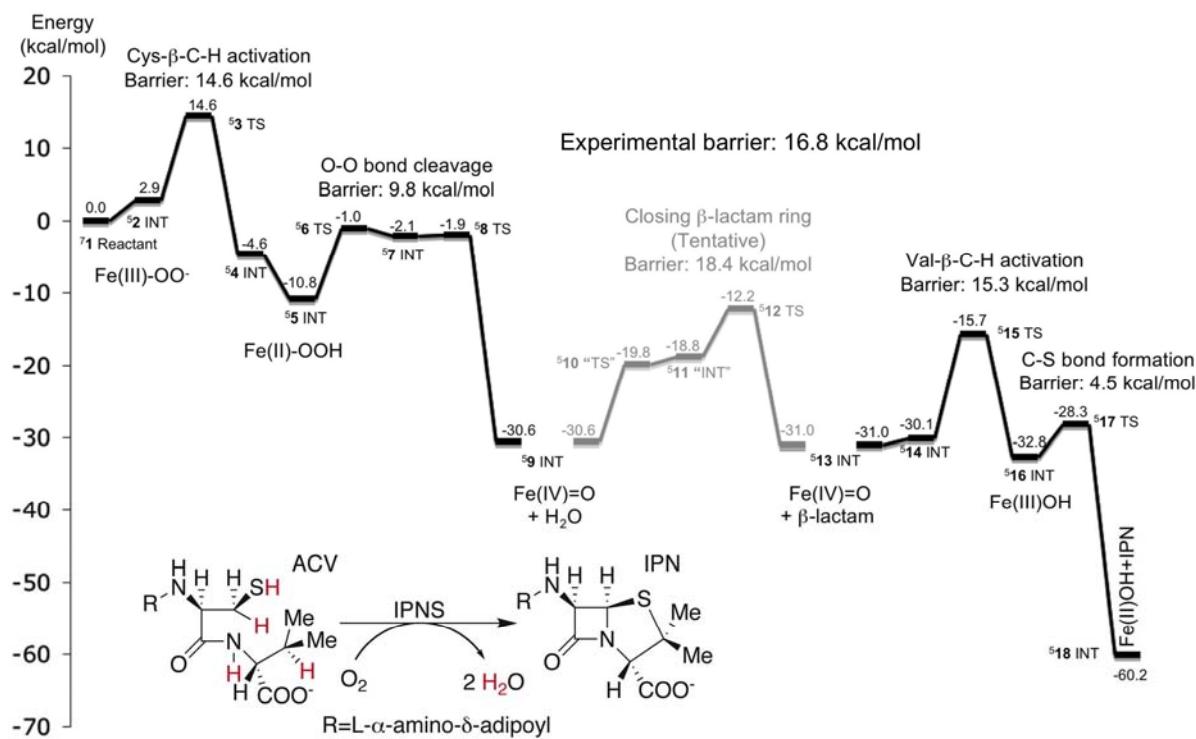


Figure 1. Reaction scheme and free-energy energy profile for the enzymatic transformation of ACV to isopenicillin N.

Apply more sophisticated methods for important protein effects. Electrostatic interactions are commonly invoked to explain catalytic activity, but are arguably the most difficult to describe in QM:MM calculations. A common approach is to include protein point charges in the calculation of the active region (electronic embedding). This approach requires multiple iterations of the high-level QM part for each geometry, but neglects dielectric effects originating from electronic and geometric polarization.

An attractive alternative is to describe polarization by a low-level QM method and thus avoid multiple high-level QM iterations. With new transition-metal parameters, the density functional tight binding (DFTB) method has been used in ONIOM DFT:DFTB calculations (G. Zheng et.al., *J. Chem. Theor. Comp.* 3, 2007, 1349-1367). The DFTB layer can describe polarization effects of ~20 kcal/mol with an accuracy of 1-2 kcal/mol. A three-layer DFT:DFTB:MM model of isopenicillin N synthase is currently under investigation (see Figure 2).

Geometric polarization can be taken into account by applying a dynamical description of the protein. Reaction free energies for isopenicillin N synthase have been calculated using free-energy perturbation methods where the QM system is represented by “frozen cores”, with geometries and charges obtained by ONIOM QM:MM optimizations.

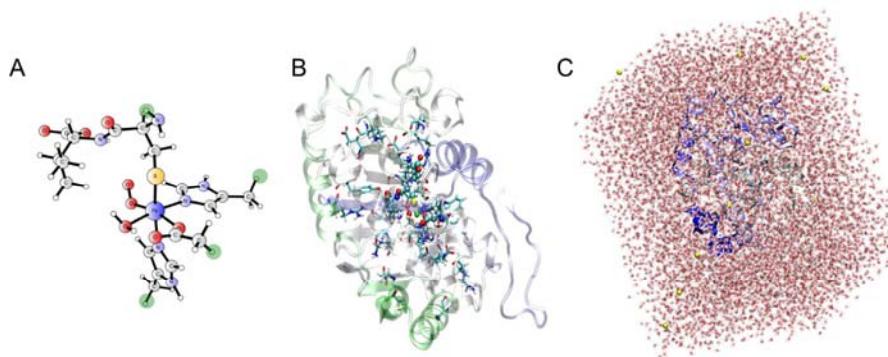


Figure 2. Selected protein models of isopenicillin N synthase. A) Active-site model. B) Three layer DFT:DTB:MM model. C) Protein model with a shell of water molecules.

2. Original papers

- (1) G. Zheng, H. Witek, P. Bobadova-Parvanova, S. Irle, D.G. Musaev, R. Prabhakar, K. Morokuma, M. Lundberg, M. Elstner, C. Köhler, and T. 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, *J. Chem. Theor. Comp.* 3, **2007**, 1349-1367.
- (2) 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), *J. Phys. Chem. B* 111, **2007**, 9380-9389.
- (3) M. Lundberg, P.E.M. Siegbahn, and K. Morokuma, Mechanism for Isopenicillin N Synthase from Density-functional Modeling Highlights the Similarities with Other Enzymes in the 2-His-1-carboxylate Family, *Biochemistry* 47, **2008**, 1031-1042.

3. Book chapters

- (1) M. Lundberg and K. Morokuma, The ONIOM Method and its Applications to Enzymatic Reactions, In Multi-scale Quantum Models for Biocatalysis: Modern Techniques and Applications, Eds. T.-S. Lee and D. M. York, Springer Verlag, Submitted.

4. Presentation at academic conferences

- (1) M. Lundberg and K. Morokuma, Protein Effects on the Redox Reactions in Isopenicillin N Synthase - Insights from ONIOM QM/MM Calculations (Oral presentation), 10th Theoretical Chemistry Symposium, Nagoya, Japan, May 14-16, 2007.

- (2) M. Lundberg and K. Morokuma, Mechanism for Biosynthesis of Antibiotics in Isopenicillin N Synthase Studied by Active-site and QM/MM methods (Poster), 10th Theoretical Chemistry Symposium, Nagoya, Japan, May 14-16, 2007.
- (3) M. Lundberg and K. Morokuma, Protein Effects on Metalloenzyme Reactions - ONIOM QM:MM Studies of the Non-heme Iron Enzyme Isopenicillin N Synthase (Poster), International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Kyoto, Japan, July 27-29, 2007.
- (4) M. Lundberg, T. Kawatsu, and K. Morokuma, Applications of the ONIOM Multi-scale Method in Non-heme Metalloenzyme Catalysis (Oral presentation), 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Beijing, China, Sep. 22-26, 2007.
- (5) M. Lundberg, Y. Sasakura, and K. Morokuma, Density functional tight binding in multi-layer models: A method to handle enzyme polarization (Poster), 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Kyoto, Japan, Dec. 7-9 2007.
- (6) M. Lundberg and K. Morokuma, Mechanism for Biosynthesis of Antibiotics in Isopenicillin N Synthase Studied by Active-site and QM/MM methods (Poster), Special Symposium on “Dioxygen Activation by Metalloenzymes and Models”, Nagoya, Japan, Mar. 20-21, 2008.

5. Others

- (1) M. Lundberg, T. Kawatsu, and K. Morokuma, Making penicillin: A multi-scale model of the key enzymatic reaction, 4th Fukui Center Seminar, Kyoto, Japan, Nov. 2, 2007.
- (2) M. Lundberg, Y. Sasakura, and K. Morokuma, Density functional tight binding in multi-layer models: A method to handle enzyme polarization (Poster), 5th Fukui Institute for Fundamental Chemistry Symposium, Kyoto, Japan, Dec. 13, 2007.

Lung Wa CHUNG

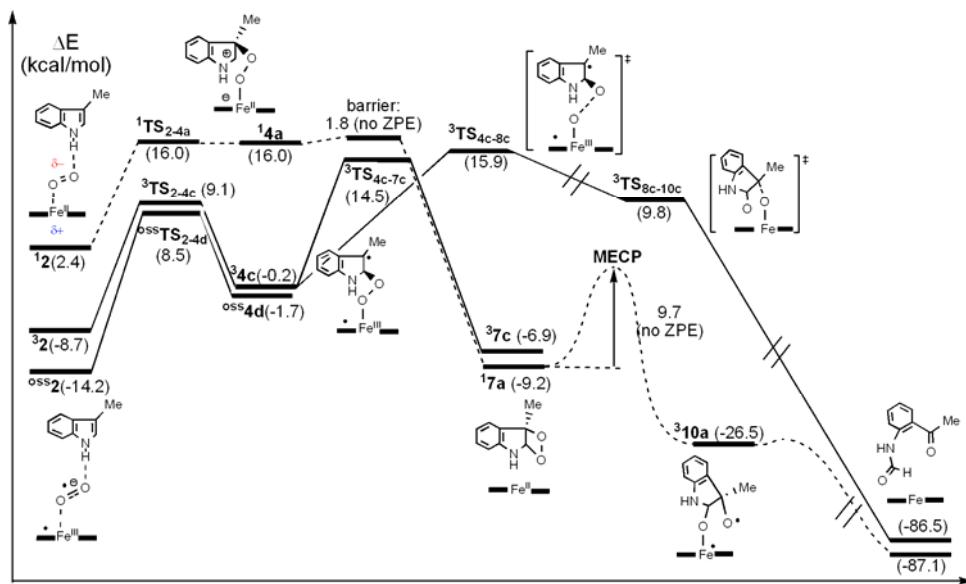
FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

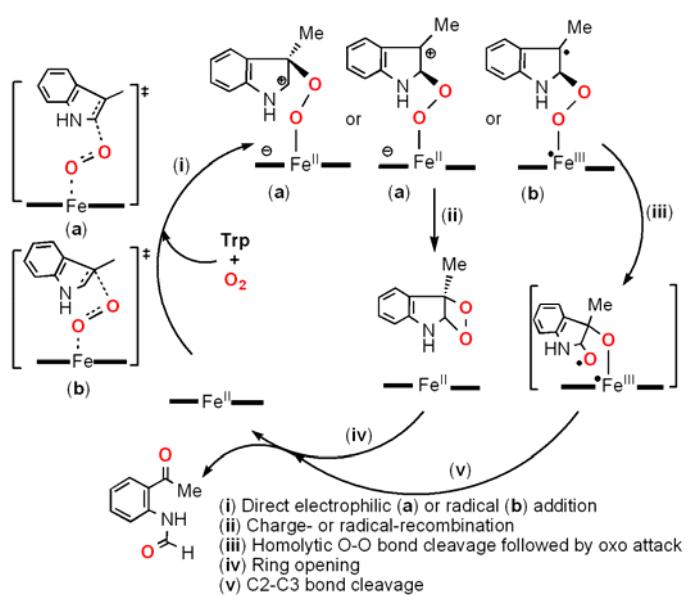
1. Summary of the research of the year

I. Reaction Mechanisms of Metalloenzymes

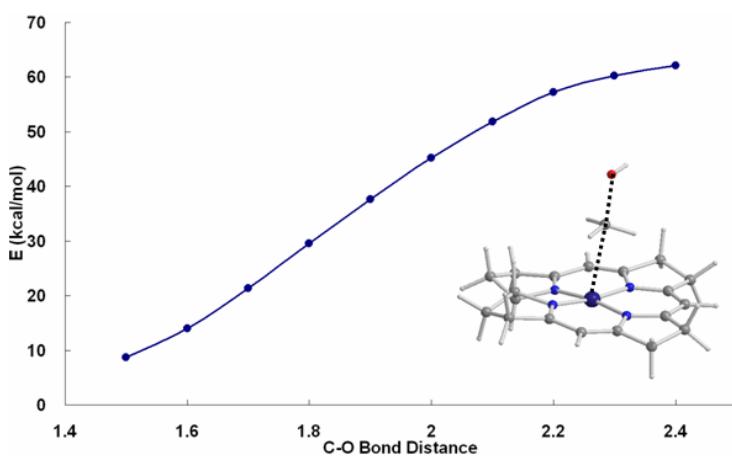
A. Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO): IDO and TDO are unique heme-containing dioxygenases, and catalyze oxidative cleavage of L-tryptophan. However, the reaction mechanism in IDO and TDO is unclear, even though they were discovered by Kotake and Hayaishi, respectively, more than forty years ago. Recently, crystal structures of IDO and TDO have been available. Our DFT calculations override two recently proposed mechanistic pathways (concerted oxygen-ene followed by Criegee-type rearrangement pathways). Instead, we discovered new dioxygen activation pathways (direct electrophilic and radical addition of the electron-rich indole to two mild oxidants, Fe(II)-dioxygen and Fe(III)-superoxide complexes, respectively) in these two unique heme systems (Schemes 1-2). It is followed by the dioxetane formation or homolytic O-O cleavage pathway. These new mechanisms are different from our accepted mechanisms in the heme systems, because the electron-rich indole can directly react with mild oxidants, Fe(II)-dioxygen and Fe(III)-superoxide complexes.

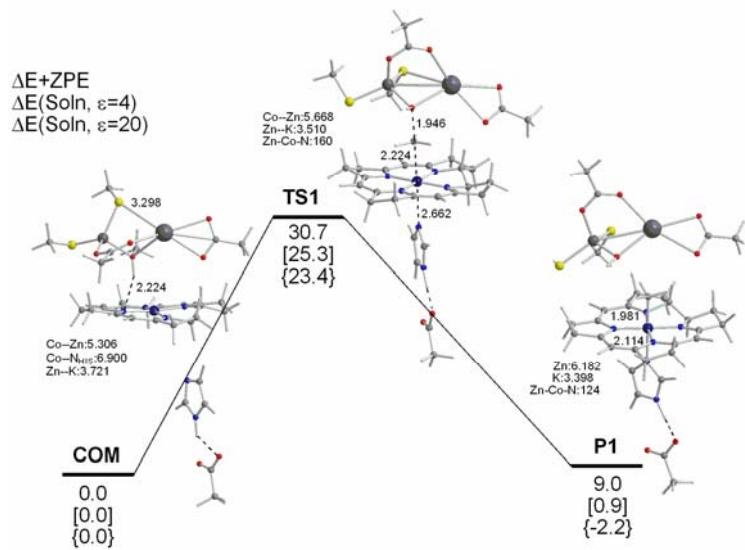
Scheme 1.



Scheme 2.**B. Methanol:Cob(I)alamin Methyltransferase (MtaABC)**

Microorganisms utilize methanol to biologically generate methane (methanogenesis). MtaABC initiates with heterolytic cleavage of the O-C bond of methanol. Since hydroxyl anion is a poor leaving group, the Cob(I)alamin is regarded as a supernucleophile. However, our DFT calculations do not support Cob(I)alamin as a supernucleophile, since the reaction barrier is higher than 60 kcal/mol (Scheme 3). Instead, the presence of Zn and tentatively-proposed K significantly reduce the barrier (Scheme 4). The protein environment with a high dielectric constant, which was observed in experiment, is found to further reduce the reaction barrier.

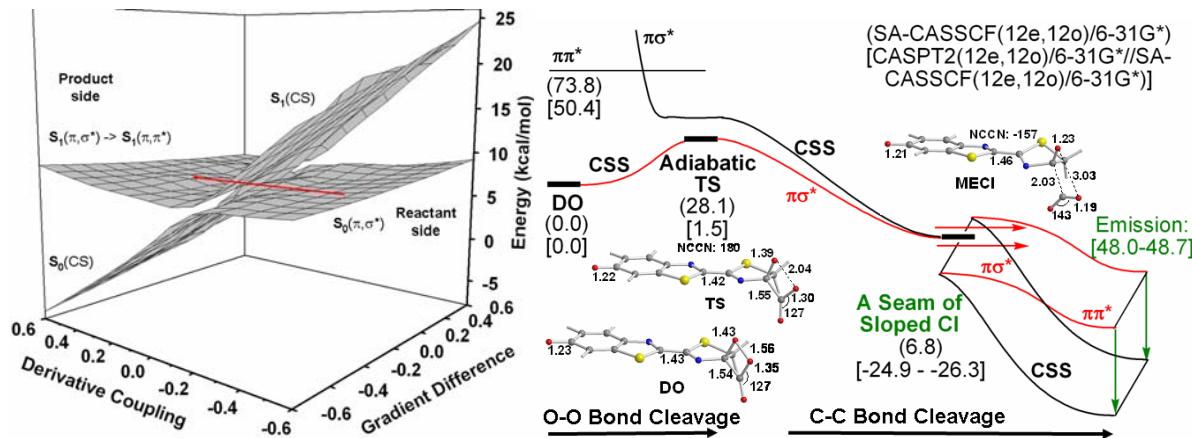
Scheme 3.

Scheme 4.

II. Reaction Mechanisms of Photobiology

Efficient Firefly Emission: Firefly emission is a well-known efficient bioluminescence. However, the mystery of the efficient chemiexcitation in firefly is still unknown. I performed SA-CASSCF(12,12)/6-31G* calculations. Adiabatic transition state (TS) and minimum energy conical intersection (MECI) for the firefly dioxetanone were located and characterized for the first time. The gradient difference, gradient different vectors and derivative coupling vectors (not shown) essentially correspond to intrinsic reaction coordinates (the C-C bond stretching and O-C-O bond bending). Unique topology around **MECI** (a seam of sloped conical intersection) was shown to provide a widely extended channel to diabatically access the excited state from the ground state (Scheme 4), when the molecule has enough velocity ($\Delta E_{\text{MECI-TS}}$: -21 and -26 ~ -28 kcal/mol by CASCCF and CASPT2 methods, respectively).

Scheme 4. Topology around MECI (left) and schematic pathway for firefly emission (right)



2. Original papers

- (1) Chung, L. W.; Li, X.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; Morokuma, K. "An Alternative Mechanism for Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO). A DFT Study on a Missing Piece in Understanding of Heme Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12299.
- (2) Chung, L. W.; Hayashi, S.; Lundberg, M.; Nakatsu, T.; Kato, H.; Morokuma, K. "Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and A Seam of Sloped Conical Intersection" *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12880.
- (3) Li, X.; Chung, L. W.; Miyawaki, A.; Morokuma, K. "A Theoretical Study on the Natures of the On- and Off-states of Reversibly Photoswitching Fluorescent Protein Dronpa: Absorption, Emission, Protonation and Raman" Manuscript in preparation.

3. Presentation at academic conferences

- (1) Lung Wa Chung, Xin Li, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Keiji Morokuma "An Alternative Mechanism of Tryptophan Catabolism. A DFT Study on A Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry", ACS 236th National Meeting, Philadelphia, Pennsylvania, August 20, 2008.

4. Book Chapter

- (1) 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" Morokuma, K.; Musaev, D. G. Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, pp285-316.

Biswajit SAHA

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

1. Summary of the research of the year FY2007

(A) Fullerene self-assembly during benzene combustions: DFTB MD simulations

Combustion synthesis of fullerene using hydrocarbons such as benzene is well established and industrial level production of highly pure (> 90%) fullerene is 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, 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 both non-self consistent charge (NCC) and self consistent charge (SCC) approximations. Trajectories have been simulated considering model system of 36 benzene molecules and constant temperature of 2500K, and 3000K. Electronic temperature set to $T_e = 5000\text{K}$. To mimic the function of oxygen in the experimental condition, we removed hydrogen randomly from the model systems.

Fig. 1 and Fig. 2 display the hybridization statistics and ring formation statistics for a representative trajectory. It is apparent from these figures that the formation of polyyne chain/cluster is delayed due to the presence of hydrogen even it may prevent the fullerene formation.

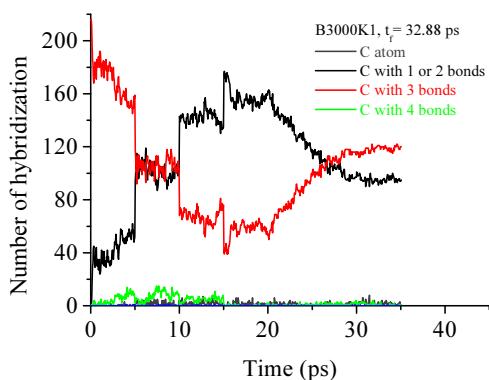


Fig 1. Hybridization statistics during self-assembly

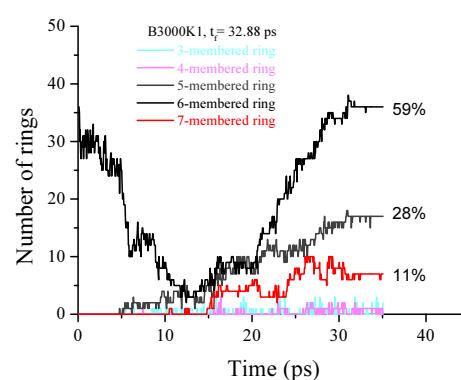


Fig 2. Ring formation statistics during self-assembly

Selected snapshots of the fullerene formation during benzene combustions are shown in Fig. 3. During ring breaking (3.86 ps, 5.00 ps, and 8.12 ps) stage, the created radical species breaks to form linear hydrocarbons. Next in the nucleation (10.01 ps, 12.31 ps) stage, the formed linear hydrocarbon and/or polyyne chains react form larger species. In the ring condensation (12.31 ps,

15.01 ps, 17.21 ps, 21.79 ps) stage, cluster consisting of 5-, 6-, 7-membered ring formed. Finally, at the cage closure (24.43 ps, 32.81 ps) stage, a closed cage is formed due to gradual change of curvature of the cluster and by catching the C atoms on the other side of the cage. (B. Saha, S. Irle, K. Morokuma, Manuscript under preparation)

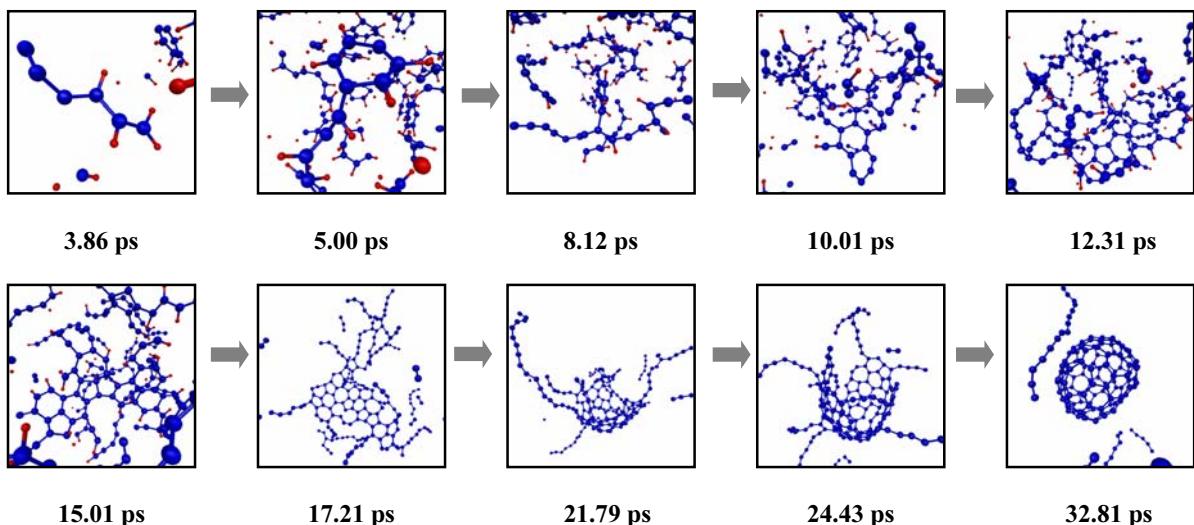


Fig 3. Self-assembly of a fullerene from benzene. $T_n=3000\text{K}$, $T_e=5000\text{K}$. In this case fullerene C_{118} is formed.

Molecular dynamics simulations using the density-functional tight-binding (DFTB) quantum chemical method are reported for the fullerene formation mechanism with benzene molecules as carbon feedstock. We observed that the presence of hydrogen slows down the cluster growth process as well as fullerene formation. Reactive polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) without complete saturation of their edges by hydrogen form in the early stage, and these PAHs aggregate to form giant fullerenes. The dynamic self-assembly goes through four distinct stages, i.e., ring breaking, nucleation, ring condensation and cage closure. The effect of temperature on the formation mechanism is discussed, and the trajectories are analyzed in terms of pentagon/hexagon/heptagon ring count and sp/sp^2 ratio evolution.

(B) Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during benzene combustions: DFTB MD simulations

The formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is an important issue for the understanding of soot and fullerene formation from hydrocarbons. Soot is formed during hydrocarbon combustions in flames and more importantly also in automotive and aircraft engines. Soot has become a major concern for public health and the environment in addition to reducing fuel efficiency. The growth of PAHs from benzene up to the nucleation of soot particles is usually explained using detailed chemical kinetic reaction mechanisms. Therefore, the knowledge of fundamental PAHs growth mechanism is important to understand soot formation. The objective of the present research is to present an in depth understanding of PAHs formation mechanism from benzene molecules in oxidizing flames at the density functional tight binding (DFTB) level of theory, using molecular dynamics simulations. The effects of H/C ratio and temperature on the PAH

growth process will be discussed in detail. In addition to these, the shapes and sizes of the PAH's simulated will be analyzed and discussed.

Molecular dynamics simulations have been performed to understand the PAH formation mechanism during benzene combustions in oxidizing flames using DFTB theory within the self charge consistent - (SCC) and non-self consistent charge (NCC) approximations. We removed H randomly from the model system to reach desired H/C ratio. The effect of H/C ratio on the PAH growth process is shown in Fig. 1. From this figure it is evident that the higher H/C ratio slows down the cluster growth processes. It is observed that at high H/C, not much ring is formed compare to lower H/C ratio. Hence lower H/C ratio favors ring formation and PAH growth. The PAH formation mechanism is shown in the Scheme below.

The general trend observed from these simulations is that the PAHs form through three distinct stages, i.e., ring breaking, nucleation and ring condensation. Highly reactive radical species present the system can

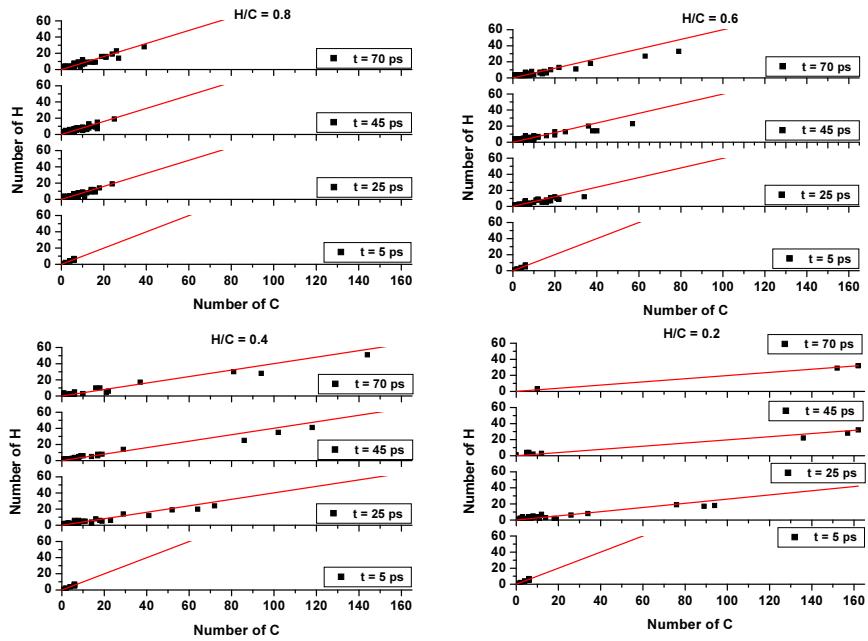
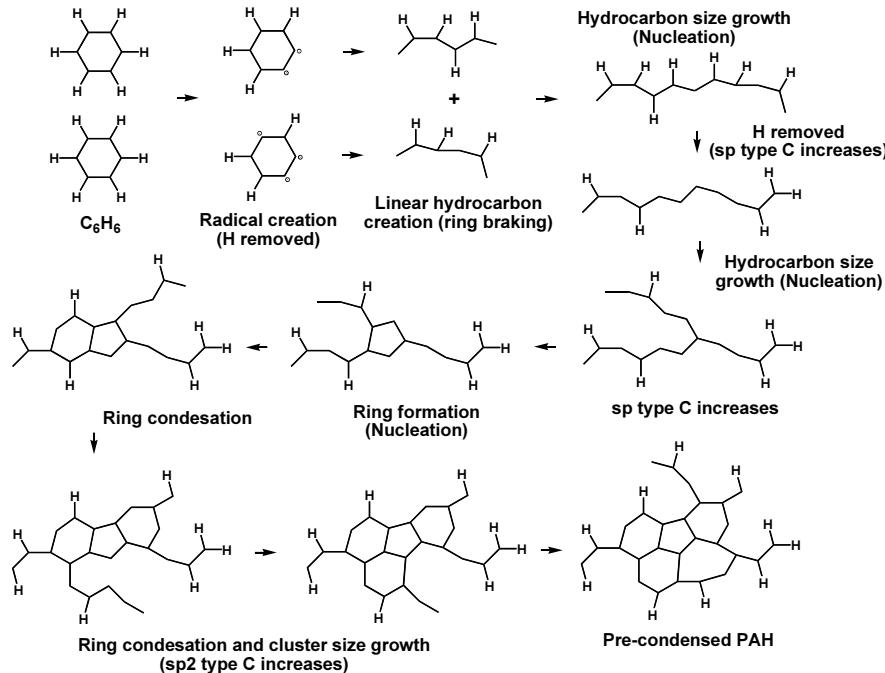


Fig. 1. CH map for SCC-DFTB simulations. Each point corresponds to a hydrocarbon of the form C_xH_y .

Scheme



break to for linear hydrocarbons. In the next stage, these linear hydrocarbons grow in size through nucleation stage and thus number of sp C increases in the system. These sp type C then easily from sp^2 type carbons by forming 5-, 6-, or 7-membered rings, which we call as nucleus and thus π -conjugations increases. Next, at the ring condensation stage further rings are from along the border this

nucleus and thus pre-condensed PAHs are formed.

2. Presentation at academic conferences

1. 48th Sanibel Symposium, University of Florida, USA, Feb 21-26, 2008 – Quantum chemical molecular dynamics simulations of fullerene self-assembly from benzene (Poster)
B. Saha, S. Irle, K. Morokuma
2. The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan, 7-9 Dec. 2007 - QM/MD simulations of PAH formation mechanism during benzene combustions (poster)
B. Saha, S. Irle, K. Morokuma
3. Molecular Science Symposium, Sendai, Japan, Sept. 20-23, 2007 – Quantum chemical molecular dynamics simulations of fullerene self-assembly from benzene (Talk)
B. Saha, S. Irle, K. Morokuma
4. 10th theoretical chemistry conference, Nagoya University, Japan, May 14-16, 2007 – On the fullerene formation mechanism by means of benzene combustions: Quantum Chemical Molecular Dynamics study (Poster)
B. Saha, S. Irle, K. Morokuma

3. Others

- (1) The 5th Symposium of Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Japan, 13 Dec. 2007 - Quantum chemical molecular dynamics simulations of polycyclic aromatic hydrocarbon formation during benzene combustions (poster)
B. Saha, S. Irle, K. Morokuma

Thomas V. GRIMES-MARCHAN

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(From Jan. 4, 2008)

An ONIOM Investigation of Surface-Adsorbate Interaction and Modeling Fischer-Tropsch Catalysis

Understanding the reactivity of surfaces is an entire field of chemistry in itself. However, the application of the ONIOM methodology originally developed by Morokuma to this problem is a new concept. Accordingly, this method has so far been applied primarily to reactions of interest to the semiconductor field. But current and future investigations involve more than just the covalently bonded structure represented by silicon, including polar covalent, ionic, and metal systems. In addition to the silicon(100) surface, silica is being investigated as a representative of a polar covalent compound. Another research area involving surface chemistry is the modeling of catalysis in the Fischer-Tropsch process, an economically important reaction that converts syngas (a mixture of carbon monoxide and hydrogen) into ethanol and higher oxygenates. This reaction is of increasing interest as alternative fuels, such as ethanol, grows due to the skyrocketing price of oil. Besides an inherent interest in how the catalysis proceeds, our interest in this reaction stems from a paper recently published in Nature that showed a tenfold increase in catalytic activity if the catalyst is encapsulated within open-ended nanotubes. Thus the goal is twofold: understand the mechanics and surface chemistry of the Fischer-Tropsch reaction and find out why enclosure in nanotubes makes such a large impact on activity.

Initial research on the application of ONIOM to surfaces has been limited to studying small adsorbates on cluster models of the reconstructed surface of Si(100). This surface reconstruction produces rows of silicon dimers with unique reactivity characteristics of having an alkene-like sigma and pi bond but buckled so that charge is transferred from a buckled-down silicon to a buckled-up silicon. The silicon dimer also presents multireference character. The adsorbates tested were methanol, formaldehyde, formic acid, carbon monoxide, and ammonia.

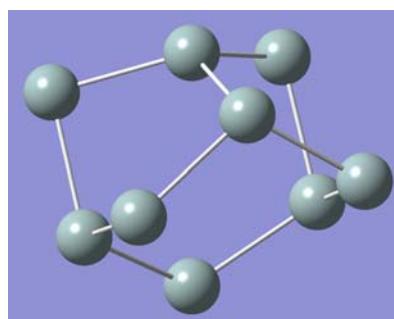


Figure 1: Si_9H_{12} minimal cluster model, without hydrogens shown

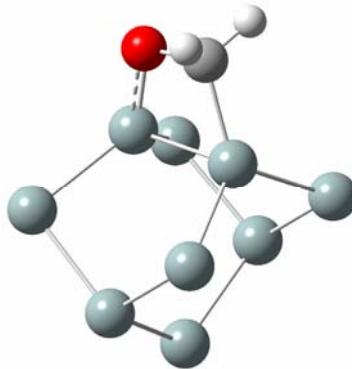


Figure 2: Model of adsorbed formaldehyde, silicon hydrogens hidden

Initially, the minimal surface model cluster,

Figure 1, was embedded in a larger block (silicon supercell) that was treated using molecular mechanics (MM) with periodic boundary conditions (PBC) to more fully simulate a crystal. At the MM level, however, results were generally poor and even poorer using PBC. This approach evolved two ways. First, the minimal cluster model was used as a model for the bulk, treated at the low level (generally the density functional theory method B3LYP/6-31G(d)), while the silicon dimer and adsorbate were treated at a higher level. An example geometry is the adsorption of formaldehyde given in Figure 2. To account for the multireference character of the silicon dimer, CAS(2,2)PT2 was the level of choice for the high-level treatment. Second, a large model cluster modeling three adjacent dimers was constructed as a model for the bulk. In the case of these very large models, a three-level ONIOM approach was used in which the bulk was treated semiempirically, using PM3 or PM6, the mid-level (the embedded minimal cluster model) treated using B3LYP/6-31G(d), and the high level (silicon dimer and adsorbate) using CAS(2,2)PT2/6-31G(d). For carbon monoxide and ammonia, the basis set was increased to 6-311G(2d), as indicated in relevant literature. These two adsorbates were studied the most, as experimental and good theoretical data is available on their heats of adsorption. The results of the combinations of theory and cluster size have yielded a mixed bag of results, none of which yet clearly points to a superior method for treating surfaces, as shown for the values for carbon monoxide, Table 1, and even more clearly for ammonia, Table 2. However, research is ongoing for other types of surfaces and potentially other levels of theory and subdivision of levels.

	Cluster	ΔE (kcal/mol)
Experiment		-11.50
CAS(4,4)PT2:B3LYP	Si_9H_{12}	2.01
CAS(2,2)PT2:B3LYP	Si_9H_{12}	3.98
CAS(2,2)PT2:B3LYP:PM6	$Si_{48}H_{36}$	2.63
B3LYP:PM6	$Si_{48}H_{36}$	-0.74
B3LYP:DFTB	$Si_{48}H_{36}$	-15.45

MP2:B3LYP	Si_9H_{12}	-6.99
MP2:B3LYP+ZPE	Si_9H_{12}	-5.49
B3LYP	Si_9H_{12}	-10.22
MP2	Si_9H_{12}	-8.45
DFTB	Si_9H_{12}	-20.38
PM6	Si_9H_{12}	-30.78
CAS(2,2)MRCCSD(T)//B3LYP	Si_9H_{12}	-2.67
CAS(2,2)MRCCSD(T):B3:PM6	$\text{Si}_{48}\text{H}_{36}$	-24.27

Table 1: Calculated energy of adsorbed carbon monoxide with respect to separated reactants at the given level of theory and model size. All geometries are at the same level printed unless indicated otherwise (the last two entries).

	Cluster	NH ₃ ..Cluster	NH ₂ -Si-Si-H
Lit. a		-33	-75
Lit. b		-24.3	-55.6
Lit. c		-18.2	-47.7
CAS(2,2)PT2:B3LYP:PM6	$\text{Si}_{48}\text{H}_{36}$	-18.58	-40.01
CAS(2,2)PT2:B3LYP	Si_9H_{12}	-17.89	-44.56
MP2:B3LYP	Si_9H_{12}	-26.01	-53.75
B3LYP	Si_9H_{12}	-25.22	-52.83
MP2	Si_9H_{12}	-27.10	-48.29
DFTB	Si_9H_{12}	-29.11	-34.27

Table 2: Calculated energy of chemisorption and dissociative chemisorption of ammonia with respect to reactants at the given level and model size. All geometries are at the same level as the indicated theory. a) CAS(10,10)MRSDCI/Dunning VDZ. b) B3LYP/6-31G(d). c) ONIOM(CCSD(T)/6-31G(d):B3LYP/6-31G(d))

Catalysts for the Fischer-Tropsch reaction are primarily based on rhodium. Rhodium when used alone, however, tends to produce methane from syngas. It requires a promoter, generally MnO and possibly other metal salts, to improve the selectivity and activity of rhodium toward the generation of ethanol and higher oxygenates. The basic reactivity of this catalyst system must be known before trying to explain the added effect of carbon nanotubes. Our first model is a slab of rhodium, two layers deep, with a variable number of MnO in an island on the surface. The prevailing notions about this process are that hydrogen and carbon monoxide are dissociated on the rhodium surface, where CH_x groups are formed. MnO islands serve as an anchor point for insertion of CO into CH_x to form acetate (and higher carboxylates), which is subsequently reduced to ethanol from hydrogen spillover from the rhodium. The initial model proposed is shown in Figure 3, showing a version with four MnO in an island. This model is constructed so that surface coverage could be varied, to reproduce different experimental loadings.

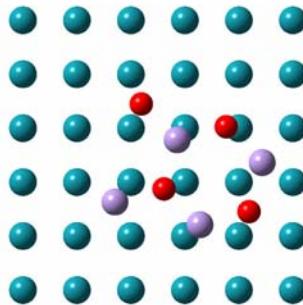


Figure 3: Model Rh surface with four MnO in an island.

It was intended to use VASP to produce plane-wave pseudopotential periodic calculations that would mimic the catalytic surface, but it has become apparent that this model is currently computationally infeasible. Other models and methods are being considered to take the place of VASP. First, a cluster model of the rhodium bulk may be used. The drawback is that nanoparticles tend to have different properties from the bulk so a fairly large cluster may be necessary. Second, lower levels of theory will be considered. Perhaps standard DFT, linearized methods, or semiempirical methods, such as PM6, may be employed. Another possibility is to take a page from the other research project and construct a ONIOM calculation using VASP as the lower system combined with a truncated model. The possibilities are there, all that is needed now is time to develop them.

Tsutomu KAWATSU

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

1. Summary of the research of the year

Free energy correction for the reaction diagram of isopenicillin N synthase

Isopenicillin N synthase (IPNS) is an important enzyme for catalyzing penicillin in biological system. Lundberg et al. have determined its reaction diagram using quantum chemical approach and ONIOM(QM:MM) method. ONIOM(QM:MM) includes high level quantum chemical (QM) calculation for the reaction center and low level molecular mechanics (MM) calculation for the interaction between the reaction center and its protein environment. We add the contribution from thermal fluctuation of the protein environment on the reaction diagram. We have run molecular dynamics simulation of solvated IPNS protein with restrained dual topology/coordinate of the reaction center. We then compute the free energy difference between the dual states using free energy perturbation theory. For making the perturbation Hamiltonian, we have employed a virtual reaction coordinate of λ that linearly connect between dual topology/coordinate of initial and final states. The MM Hamiltonian is:

$$H_{MM} = H_{env} + \lambda H_{initial} + (1 - \lambda) H_{final}.$$

Using the Hamiltonian, MM contribution of free energy is:

$$\Delta F_{MM} = \sum_{\lambda_i=0}^{\lambda_{i+1}=1} \Delta F_{i,i+1}, \quad \Delta F_{i,i+1} = -k_B T \ln \left\langle \exp \left(\frac{E(\lambda_i) - E(\lambda_{i+1})}{k_B T} \right) \right\rangle_t.$$

Also, we have tested umbrella sampling approach using the same data set. The Hamiltonian is rewritten as:

$$H_{MM} = (H_{env} + H_{initial}) + \lambda_m (-H_{initial} + H_{final}) \equiv H_0 + H_m^{umbrella}.$$

Then, equation of the free energy contribution is:

$$\Delta F_{i,j} = -\frac{1}{\beta} \ln \left\langle \exp(-\beta \Delta V_{ij}) \right\rangle_i,$$

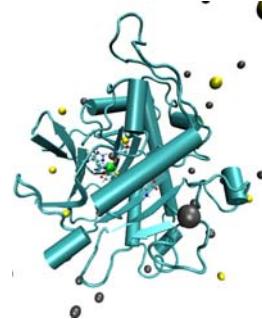


Fig.1 Structure of IPNS

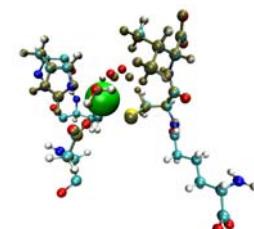


Fig.2 dual coordinates of IPNS reaction center.
(PS:colored and TS:tan)

where

$$\langle \exp(-\beta\Delta V_{ij}) \rangle_i = \frac{\left\langle \exp(-\beta\Delta V_{ij}) \right\rangle_{\{m\}}}{\left\langle \exp(\beta\Delta V_{im}) \right\rangle_{\{m\}}} = \frac{\left\langle \exp(-\beta\Delta V_{mj}) \right\rangle_{\{m\}}}{\left\langle \exp(-\beta\Delta V_{mi}) \right\rangle_{\{m\}}},$$

$$\Delta V_{ij} \equiv (H_j^{\text{umbrella}} - H_i^{\text{umbrella}}).$$

We have applied the method to first transition state (TS) of IPNS reaction and its preceding intermediate state (PS) (geometries shown in Fig.2). Computed contribution from the free energy and room-temperature geometry effect on the barrier height was approximately 4.5 kcal/mol total using both approaches. Other transition and intermediate states have been computed by Lundberg using the same method.

Development and test calculation of the free energy gradient optimization software

Above method gives a contribution of free energy to the interaction between the reaction center and protein environment. However, the geometry of reaction center is obtained by potential energy optimization and it is not consistent to free energy calculation with room temperature. We have developed programs for free energy gradient optimization method to obtain the free energy minimized geometry of the reaction center of proteins. Free energy gradient is computed as canonical average of potential gradients,

$$\frac{\partial F}{\partial r} = \left\langle \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle_B.$$

We have benchmarked free energy optimization for small molecules and modification of program for updating MM charge and applying periodic boundary condition for protein environment during ONIOM(QM/MM) mechanical embedding optimization.

Optimized results for a water molecule in MM water box are shown in Table 1 (notation is described in Fig. 3). Because a water molecule has C₂ symmetry, R₁ and R₂ optimized to the same length in gas phase calculation. However, when surrounding MM water is optimized together, the symmetry can break and R₁ and R₂ become different. On the other hand, during free energy optimization, potential made by surrounding water is counted as an average value of canonical ensemble and R₁ and R₂ become similar values again. I note that the MM water force field was not good for such small molecular system because we used TIP3P water for protein or large system. That is angle of HOH is much inconsistent between QM and MM molecules in these calculations.

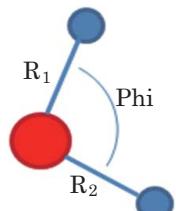


Fig.3 Water model

Table 1: Optimized geometries of a water molecule			
	R ₁ (Å)	R ₂ (Å)	Phi (degree)
Gas phase	0.969	0.969	103.63
Potential opt. in MM water	0.976	1.000	98.12
Free energy opt. in MM water	0.991	0.999	96.78

Periodic boundary condition and MM charge update is also effective to optimized energy to determine the spin state of the grand state of IPNS enzyme in our test calculations. The project is still in progress and will be applied to IPNS reaction diagram.

2. Original papers

- (1) T. Kawatsu, V. Coropceanu, AJ. Ye, J.-L. Brédas, “A Quantum-Chemical Approach to Electronic Coupling: Application to Charge Separation and Charge Recombination Pathways in a Model Molecular Donor-Acceptor System for Organic Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3429-3433.

3. Presentation at academic conferences

- (1) The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, 2007. Poster title: “Free energy study of the protein effect on IPNS reaction center”
- (2) The 1st International Symposium on Molecular Theory for Real System, 2007. Poster title: “Free energy correction for the reaction barrier on IPNS transition state using classical MD with ONIOM.”
- (3) Molecular Science Society of Japan 2007: Lecture title: “Free energy correction for the enzymatic reaction diagram.”

4. Others

- (1) The 5th Symposium of Fuku Institute for Fundamental Chemistry 2007: Poster title: “Free energy study of the protein effect on IPNS reaction center.”

Yasuhito OHTA

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

1. Summary of the research of the year

Theoretical study of growth process of single walled carbon nanotube on metal cluster

SWNTs have been the intriguing materials toward developments of a variety of functional devices because of their unique physicochemical properties. SWNTs is known to be typically synthesized from metal cluster with supply of feedstock carbon sources. However, reaction dynamics among feedstock carbon, nanotube, and metal is hardly understood.

In the present study, we focus on the non-equilibrium reaction dynamic between gaseous C atoms and a nanotube on an Fe cluster using density functional tight-binding molecular dynamics simulations. We show substantial growth of the nanotube on the Fe cluster for the first time using the quantum mechanical molecular dynamics approach. We have observed various key reaction processes around the C-Fe boundary of the nanotube-Fe cluster, which have never seen in other computational simulations.

The model system. Figure 1 shows our initial model system for continued growth simulations of a short SWNT fragment attached to an iron cluster. The open-ended (5,5) armchair-type nanotube is used as a seed tube with a length of 7.2 Å and a diameter of 6.7 Å, containing 60 carbon atoms. One end of the nanotube seed is covalently attached to a truncated octahedron Fe_{38} cluster, which is chosen to possess fcc (face centered cubic) arrangement corresponding to the stable high-temperature phase of iron. The end of the nanotube on the opposite side of the metal cluster is terminated by ten H atoms to saturate dangling bonds. The Cartesian coordinates of this end's terminal C and H atoms are frozen during the simulations to avoid inessential reactions between incident gas-phase C atoms and the terminating H atoms.

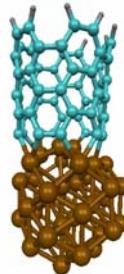


Figure 1. Model structure for the growth of a seed nanotube on an iron cluster. The (5,5) armchair carbon nanotube is attached to the Fe_{38} cluster where gray, cyan, and brown spheres represent hydrogen, carbon, and iron, respectively.

Methods

SCC-DFTB method. In the present QM/MD simulations, we employed the self-consistent-charge (SCC-) DFTB method with finite temperature approach. The DFTB method is based on the second order expansion of the total electronic DFT energy with respect to the variation of a reference density. In the SCC-DFTB method the atomic charge-charge interaction is explicitly included in the electronic energy and the DFTB secular equation is solved iteratively until the Mulliken atomic charges become self-consistent with the Hamiltonian. It is worth mentioning that no use of fractional occupancy (or equivalently $T_e = 0$ K) corresponds to the adaptation of a closed-shell single determinant wave function where only the lowest-energy orbitals are doubly occupied up to the HOMO, while all the orbitals above the HOMO are considered vacant. Preliminary calculations indicate that assuming such a state causes serious convergence problems during the SCC iterations for each step of the MD simulations even for much smaller metal-carbon systems. Thus the use of the finite temperature approach is mandatory for the present system.

Molecular dynamics simulations. The molecular dynamics simulations were performed with a time step of 1.0 fs using the velocity Verlet integrator. Periodic boundary conditions were imposed with a cubic box size of $(100 \text{ \AA})^3$. The nuclear temperature of the system was kept at a target temperature of 1500 K using the Nose-Hoover chain thermostat, emulating effective and frequent collisions with the inert gas.

Figure 2 (a) depicts the evolved structures of the ten trajectories after 45 ps. With different degrees of regularities, defects and shapes, most of them clearly show substantial growth of the carbon nanotube from the seed. Characteristics for the growth in trajectory F can be seen in Figure 2 (b) and (c). The growth of the nanotube was measured by the quantity $|\mathbf{G}_c - \mathbf{G}_{Fe}| - r$ where \mathbf{G}_c is the center of mass (COM) of the 10 frozen carbon atoms at the end of the nanotube opposite to the metal cluster, \mathbf{G}_{Fe} is the COM of the Fe_{38} cluster, and r is the average radius of Fe_{38} , which was assumed to be 3.6 Å. The “grown areas” of the nanotubes contain several types of carbon polygons such as 5-, 6-, 7-, and even 8-membered rings, indicating the introduction of defects in the sidewall. In the snapshots of all final structures for the $T = 1500$ K simulations in Figure 2 (a) reveal that pentagon and heptagon sidewall defects develop along in the hot area where carbon addition occurs at the metal-carbon interface. Formation of 6-membered rings seems to be important to achieve greater tube length, which make sense as pentagons induce negative curvature and heptagons positive curvature. We think that it is possible that the chirality of the colder, outer SWNT hexagon network can imprint its structural features such as diameter and chiral indices on the annealing hotter growth area, although our simulation time was too short to follow this process. To create completely annealed SWNTs, probably longer than hundreds of picoseconds simulation time would be required after the addition of the final carbon atom. Such simulations are currently in progress in our laboratory.

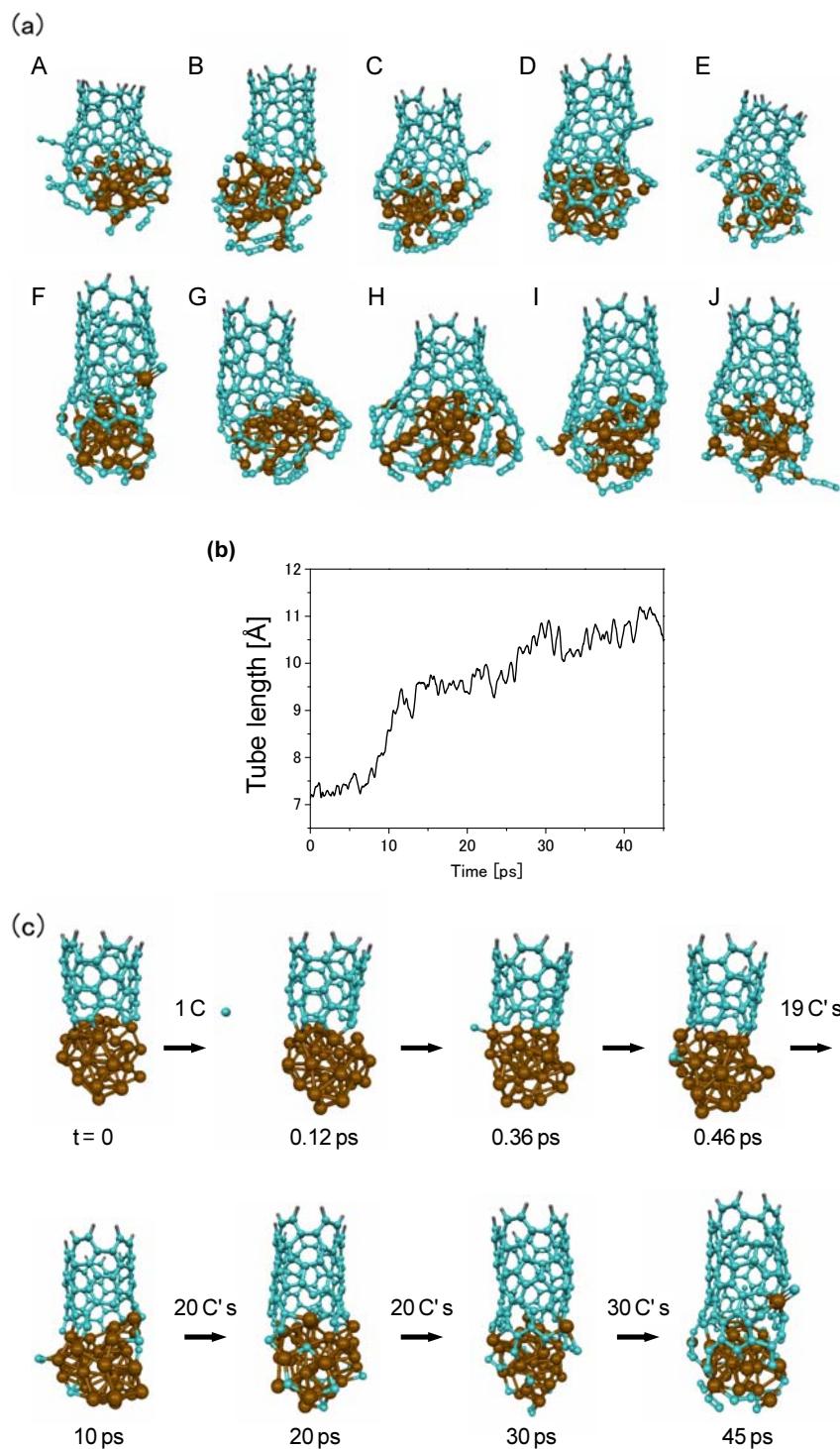


Figure 2. Growth process of a seed nanotube on an Fe_{38} cluster. (a) The structures of ten trajectories after 45 ps simulation. For trajectory F, (b) length of the nanotube vs time, and (c) snapshots of trajectory F at relevant intervals.

Summary

In summary, we have demonstrated rapid growth behavior of a nanotube on an iron cluster using quantum chemical method-based molecular dynamics simulations (QM/MD) using the self-consistent-charge density-functional tight-binding (SCC-DFTB) method. By providing an abundant, targeted supply of C atoms around the C-Fe interface of a nanotube-Fe model cluster, we have observed prompt insertion of the incident C into the C-Fe boundary to form short bridging C- and C₂-extensions of the nanotube and the Fe cluster. The repetitive insertion and subsequent bridging sp-hybridized carbon fragment formation results in the rapid formation of 5-, 6-, 7-, and sometimes even 8-membered rings which contribute to the continued growth process of the nanotube on the Fe cluster. Our results suggest that it is possible for the nanotube to grow on the metal particle without surface or sub-surface diffusion of the C atoms on the metal cluster, although we note that this finding is due to our targeting of the C-Fe interface region by the incident C atoms.

2. Original papers

Rapid growth of a single-walled carbon nanotube on an iron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations

Y. Ohta, Y. Okamoto, and S. Irle, K. Morokuma, ACS Nano, accepted (2008)

3. Presentation at academic conferences

(1) 太田靖人・岡本佳子・Stephan Irle・諸熊奎治

「DFTB-MD 計算による単層カーボンナノチューブ成長機構の理論的研究」

分子科学会 仙台 2007/9/17 1P075

(2) 太田靖人・岡本佳子・Stephan Irle・諸熊奎治

「Theoretical Study on the Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes by Means of DFTB-MD Simulation」

第4回韓日カーボンナノチューブに関するシンポジウム 京都 2007/10/28 1P-15

(3) 太田靖人・岡本佳子・Stephan Irle・諸熊奎治

「Rapid Growth of Single-Walled Carbon nanotube on Fe cluster:

Density functional tight-binding molecular dynamics simulations」

International Carbon Nanotube Conference in NU 名古屋 2008/2/14 IP-7

(4) 太田靖人・岡本佳子・Stephan Irle・諸熊奎治

「DFTB 分子動力学計算による単層カーボンナノチューブ成長シミュレーション」

日本化学会第88 春季年会 東京 2008/3/27 2E3-49

- (5) 太田靖人・岡本佳子・Stephan Irle・諸熊奎治
「Growth Process of Single-Walled Carbon Nanotubes from Metal Cluster:
Density Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation」
235th ACS meeting 米国ルイジアナ州ニューオーリンズ 2008/4/9 PHYS479
- (6) 太田靖人・岡本佳子・Stephan Irle・諸熊奎治
「DFTB-MD 法による金属上の単層カーボンナノチューブ成長シミュレーション」
第11回理論化学討論会 横浜 2008/5/22 1C4b

4. Others

- (1) 太田靖人
「Density Functional Tight Binding 法の基礎と応用」
東北大学 数理化学研究室公開セミナー 仙台 2008/4/24

Yoshiko OKAMOTO

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

1. Summary of the research of the year

Quantum Chemical Molecular Dynamics (QM/MD) Study during Early Stage of Single-Walled Carbon Nanotube Nucleation

Single-Walled Carbon nanotubes (SWCNTs) are expected to be applied to many technologies, such as electronic devices. It is necessary to understand its formation mechanisms to control their production, however the formation mechanism has not yet been fully understood despite of all the theoretical and experimental efforts.

My research is mainly aimed at finding the roles of transition metal (TM) catalysts during the formation of the SWCNTs. In the year 2007, my research activities are devoted to the QM/MD simulation of transition Metal Catalyst particle melting and carbide formation. The aim of this study is to find out how carbons react with TM metals, how they diffuse, and how they form new 5/6/7 membered-rings. For the QM/MD method, Self-Charge Consistent Density Functional Tight-Binding (DFTB) method [1] [2] is used.

Initial geometries are given in Fig.1:TM clusters of 38 and 55 atoms to which half fullerene (C_{60}/C_{40}) caps and some C_2 chains attached. This geometry was annealed for 36 ps and after that simulations were performed up to 144 ps excluding the annealing time. Lindemann Index was used in order to analyze whether TM clusters are in liquid state or in solid state. The behaviors of C_2 chains attached to the TM cluster, whether they diffuse on the surface and be incorporated into the fullerene cap or they diffuse into the cluster are one interesting point to study, as well as the carbide formations of TM clusters.

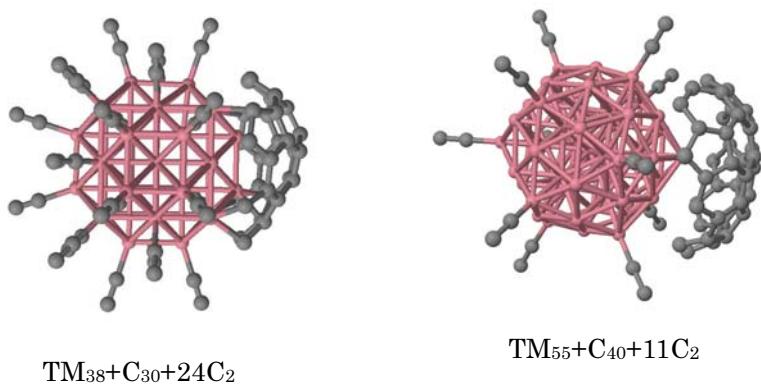


Fig. 1

The simulation results show that Co forms carbide at temperature as low as 200 K (even only at surface), while Fe and Ni clusters starts to form carbide only at higher temperatures (around 1000-1200K) and only surface carbides are formed below 2000 K(Fig.2). Also, carbon atoms penetrate into the center of Co cluster and whole part of Co cluster forms carbide at higher temperatures.

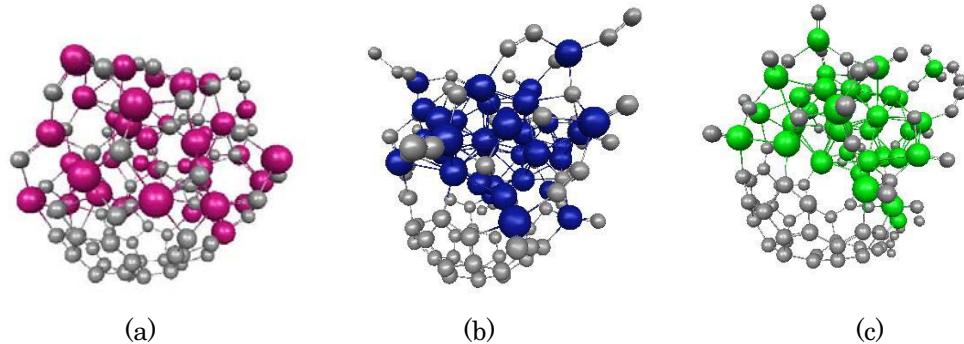
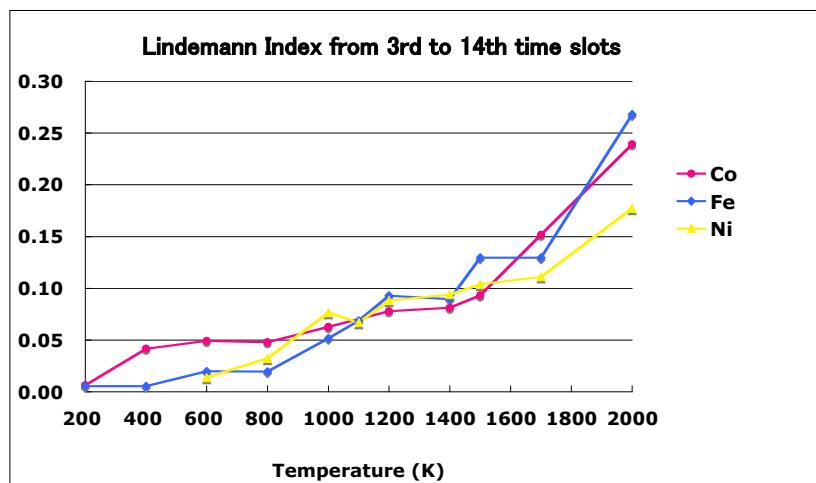


Fig.2: Snapshots at t=144 ps for (a) Co, (b) Fe, (c) Ni clusters. Only TM₃₈+C₃₀+24C₂ results are shown.

In Fig.3, comparison of Lindemann index between three TMs are given. Here, no clear jump of the indices for any of the metal are observed, which means that no clear liquefaction point can be recognized. It seems that TM cluster starts to melt gradually at lower temperatures compared to bulk metals.



Actually, no remarkable melting point was either observed for the pristine (no added carbon) TM₃₈/TM₅₅ clusters, which were also simulated as reference systems, and comparison of Lindemann Indices between the pristine (without carbons) TM clusters show that existence of carbon makes the Fe/Ni atoms more mobile, while Co atoms has completely opposite characters. This seems to originate from the fact that the carbide formation and actually Co-C bondings hinder Co atoms to move freely, however more analysis are needed to be done to conclude on this point.

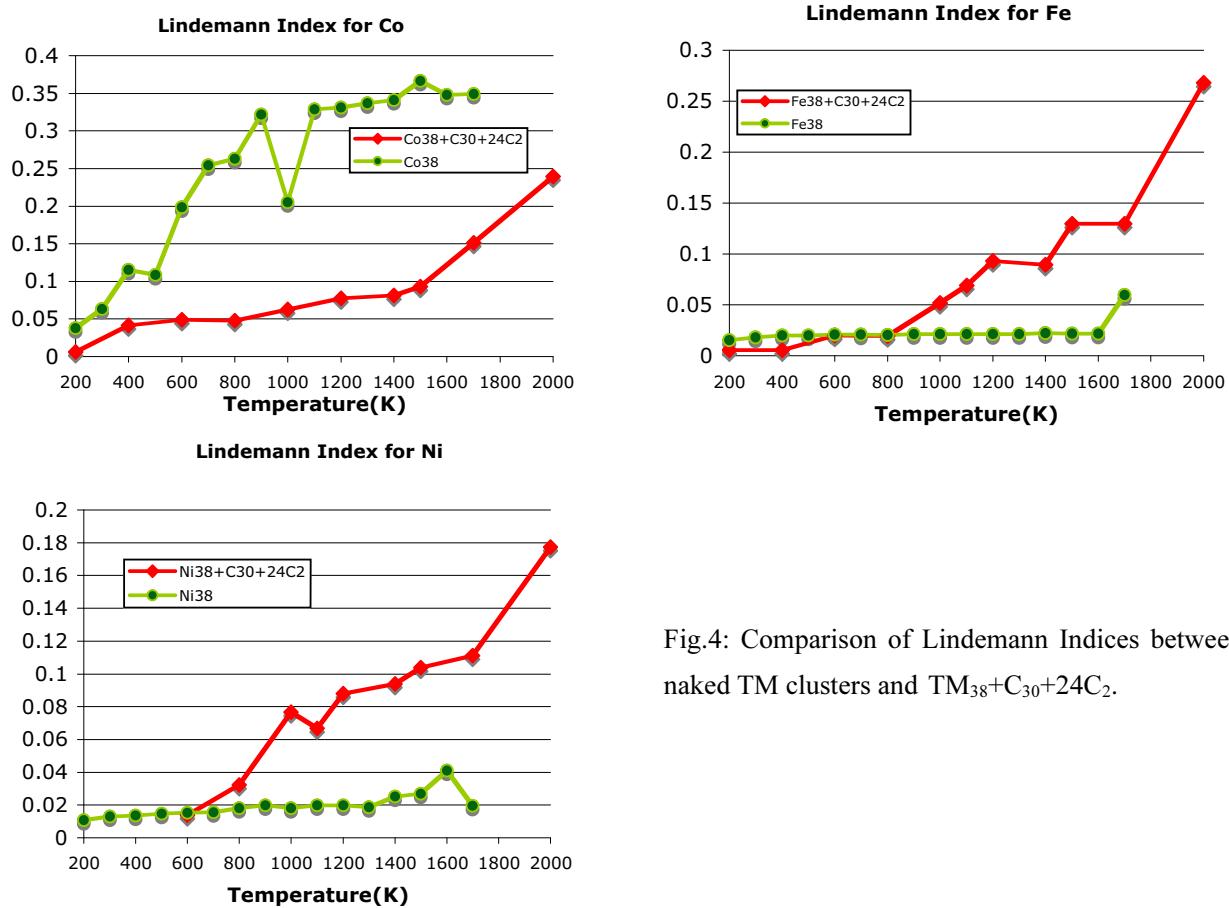


Fig.4: Comparison of Lindemann Indices between naked TM clusters and TM₃₈+C₃₀+24C₂.

- [1] Frauenheim et al., J. Phys.: Cond. Mat. 14, 3015 (2002)
- [2] Elstner et al., Phys. Rev. B58, 7260 (1998)

2. Presentation at academic conferences

- (1) Yoshiko Okamoto, Yasuhito Ohta, Stephan Irle and Keiji Morokuma,
“Quantum Chemical Molecular Dynamics Study of Carbon-Decorated Transition Metal
(Fe/Co/Ni) Particles During the Early Stage of Single-Walled Carbon Nanotube
Nucleation”,
International Carbon nanotube conference in NU, Nagoya, Feb. 2008
- (2) Yoshiko Okamoto, Yasuhito Ohta, Stephan Irle and Keiji Morokuma,
“Theoretical Study on the role of Transition Metal Catalysts during the formation of
SWCNTs”,
88th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Mar. 2008

3. Others

- (1) Yoshiko Okamoto, Yasuhito Ohta, Stephan Irle and Keiji Morokuma,
“Theoretical Study on the formation mechanisms of SWCNTs”,
The 5th Symposium of Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto, Dec. 13, 2007

Xin LI

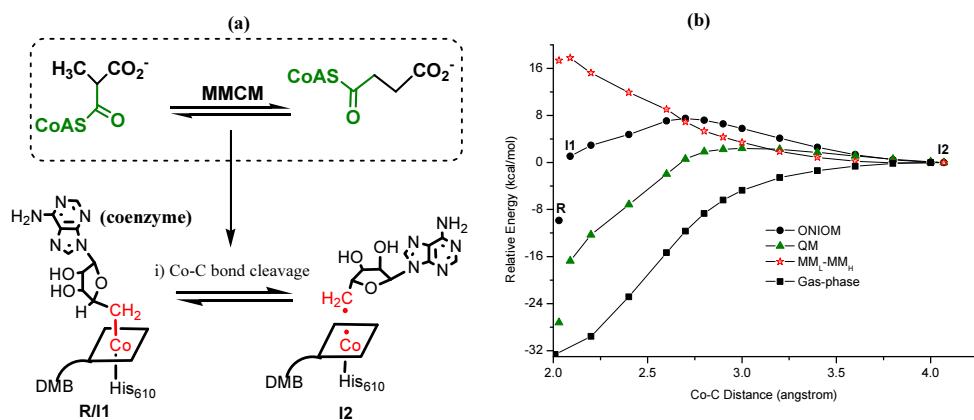
JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(from Jun. 1, 2007)

1. Summary of the research of the year

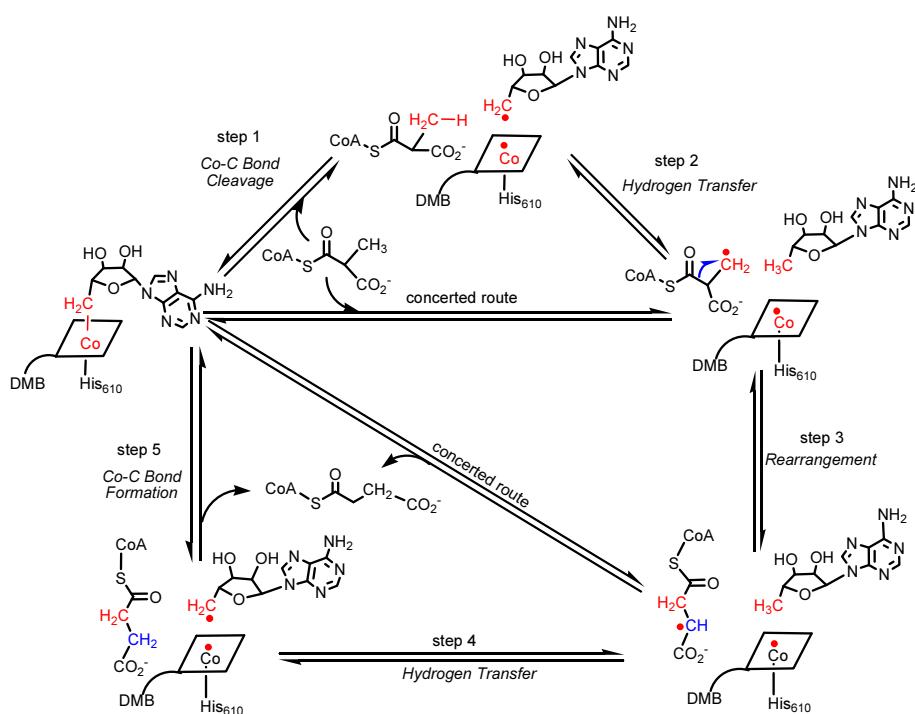
Radical Reaction Mechanism in B₁₂-Dependent Methylmalonyl-CoA Mutase

Homolytic Co-C bond cleavage to form 5'-deoxyadenosyl (Ado) and Cob(II)alamin radicals, and the subsequent hydrogen transfer from a substrate to the Ado radical in the methylmalonyl-CoA mutase have been studied by DFT and ONIOM combined QM/MM methods. Several models were used to study the protein effect on the homolytic Co-C bond cleavage. The calculations show that the Co-C bond dissociation energy can be largely reduced in the protein, compared to that in the gas phase (Scheme 1). The protein effect can be divided into the cage effect, geometrical distortion of the coenzyme, and MM effect. Coulomb, van der Waals, and torsion terms mainly contribute to the MM energy, which are from the MM part of the coenzyme and surrounding residues. Therefore, the protein effect makes the Co-C bond cleavage state stable. Moreover, the initial Co-C bond cleavage and the subsequent hydrogen transfer were found to occur in a stepwise manner in the protein, although the concerted pathway for the Co-C bond cleavage coupled with the hydrogen transfer is more favored in the gas phase.

Scheme 1

The whole enzymatic mechanism for the rearrangement of methylmalonyl-CoA to succinyl-CoA by methylmalonyl-CoA mutase has been further investigated. The initial Co-C bond cleavage and the subsequent hydrogen transfer occur in a stepwise pathway in the protein. The third step is the 1,2-rearrangement of methylmalonyl-CoA radical to succinyl-CoA radical, which involves an addition recombination step, and several adjacent hydrogen bonding groups of the substrate radical play important roles in this step. The fourth step is another hydrogen transfer from the 5'-deoxyadenosyl moiety to the succinyl-CoA radical, which is similar to the hydrogen transfer in the second step. However, the stabilization of the hydrogen-transfer transition state in the fourth step is greater than that in the second step because the transferred hydrogen atom is going to be at the secondary carbon center of the succinyl-CoA in the fourth step rather than at the primary carbon center of the methylmalonyl-CoA in the second step. And the final step is the Co-C bond formation to complete the enzymatic cycle. We also have made comparisons between the reaction in the protein and that in the gas phase. As a whole, the entire catalytic cycle (Scheme 2) is via a stepwise pathway in the protein and the Co-C bond cleavage state is stable due to the protein effect, although it can be through the concerted pathway in the gas phase.

Scheme 2



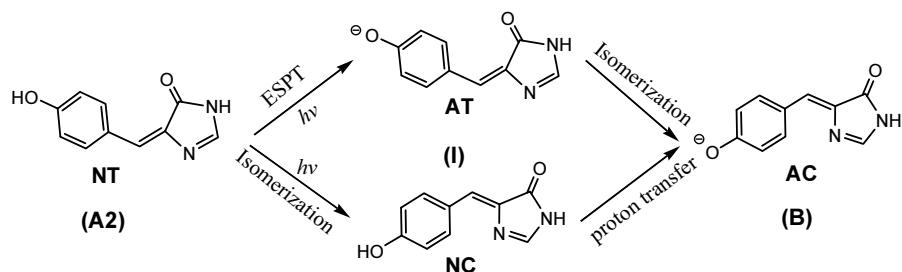
Reversibly Photoswitchable Fluorescent Protein: Dronpa

Recently, the fluorescent “on” and non-fluorescent “off” states of a GFP-like protein Dronpa were found to be reversibly switched by irradiation with lights. To understand the mechanism of the photoswitching process, we first performed QM (TD-B3LYP, CASSCF, CASPT2 and SAC-CI) and ONIOM(QM:MM) calculations to study the nature (excitation and emission energies, protonation probability, and Raman) of the several possible “on” and “off” states.

Our systematic studies on absorption and emission of the on- and off-states of Dronpa suggest that the anionic and zwitterionic *cis* conformers could be the on-state (**B**), while the neutral *trans* conformer could be the off-state (**A2**). Poisson-Boltzmann electrostatic calculations support that the local environment does influence protonation of the phenol and further support the off-state and the on-state as the neutral *trans* state (**A2**) and the anionic *cis* state (**B**), respectively. Raman spectra of different protonation states have been suggested to be useful to further characterize the possible intermediates. The proposed photoswitching mechanism of Dronpa is shown in Scheme 3.

Apart from excited-state proton transfer (ESPT), photoisomerization of the neutral *trans* chromophore is suggested to be an alternative route. The activation process from off to on switching and the de-activation process from on to off switching have been further investigated.

Scheme 3



Pavel V. AVRAMOV

JST Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(from Feb. 1, 2008)

1. Summary of the research of the year

Theoretical Study of Complex Nanoclusters on Silicon and Carbon base

Silicon nanowires (SiNWs) represent a particularly attractive class of building blocks for nanoelectronics, like field-effect transistors (FETs) logic gates and sensors. At present, a number of perfect one-dimensional silicon nanowires of various shapes and effective sizes have been synthesized under high temperature conditions. The SiNWs grow along a number of crystallographic directions: <100>, <110>, <111> and <112>. Because the exact atomic structure of the SiNWs is unknown in most cases, some theoretical calculations of nanowires with different shapes can be found in the literature. Zhao and Yakobson proposed the pentagonal and hexagonal SiNWs along <110> direction. Also, the thinnest pristine and covered by oxidized layer pentagonal species have been investigated in detail by Avramov *et al.* including classification implementation of the SiNWs.

The electronic structure calculations of a set of silicon nanowires (Fig. 1) were carried out using the density functional theory in the framework of the local density approximation with periodic boundary conditions using the Vienna *ab initio* simulation program. We used a plane-wave basis set, ultrasoft Vanderbilt pseudopotentials and a plane-wave energy cutoff equal to 200 eV. To calculate equilibrium atomic structures, the Brillouin zone was sampled according to the Monkhorst–Pack scheme with a 1x1x4 *k*-point convergence grid. To calculate the electronic structure, a 1x1x16 *k*-point one was used. To avoid interactions between species, neighboring SiNWs were separated by 11 Å in the tetragonal supercells. During atomic structure minimization, structural relaxation was performed until the change in total energy was less than 5×10^{-5} eV/atom or the forces acting on each atom were less than 4×10^{-2} eV/Å. All parameters given above were carefully tested and found to be optimal. The LDA approximation systematically underestimates the band gap of silicon-based materials by ~0.6 eV ($E_{\text{gap}}^{\text{calc}}=0.6$ eV and $E_{\text{gap expt}}=1.17$ eV for the bulk silicon). The bond lengths were predicted with an accuracy of 3% ($d_{\text{Si-Si calc}}=2.18$ Å and $d_{\text{Si-Si expt}}=2.246$ Å for Si_2 molecule). It should be mentioned that this result is in good agreement with other *ab initio* calculations.

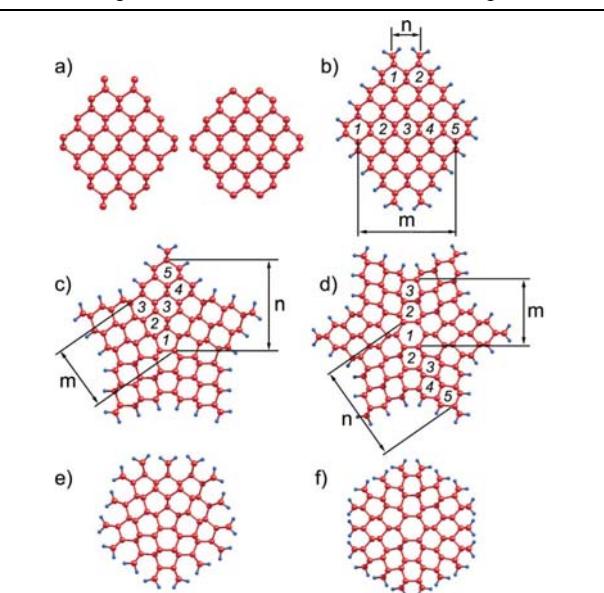


Fig. 1 The studied silicon nanowire structures: (a) SiNWTr with (2,5) indices, (b) the pentagonal- and (c) hexagonal star-shaped SiNWs with (5,3) indices, and (d) pentagonal and (e) hexagonal star-shaped SiNW with (3,3) indices.

Classical molecular dynamics simulations were carried out using the GENERAL UTILITY LATTICE PROGRAM simulation code. The atomic interactions were modeled by the Tersoff many-body potential, which accurately describes the binding energies and elastic properties of a wide range of silicon structures.

To study the electronic structure and energetic stability of <110>-oriented SiNWs, only high-symmetry and uniformly hydrogen-covered silicon nanowires were calculated using the LDA PW PP method. Hydrogen passivation prevents reconstruction of the silicon surface according to the Wulff construction rule of minimization of the surface energy and makes the silicon nanowires reveal semiconducting properties.

To study the experimentally observed <110>-oriented nanowires uniformly passivated by SiH₂ groups, two sets of possible structures were calculated. The uniform distribution of hydrogen atoms on the surface assumes that the surface of the resulting structures remains unrelaxed because the relaxation of bare wires yields dramatic surface changes while passivation stabilizes the nanowire structure keeping the tetragonal nature of all silicon atoms.

The SiNWs of the first type can be truncated from the bulk silicon (SiNWTr) with <100> and <111> facets (Fig. 1-a), with parallel (left) and perpendicular (right) SiH₂ groups orientation to the wire axis. Only SiNWTrs with SiH₂ groups oriented perpendicular to the main axis correspond to the experimentally observed structures and are energetically preferable. Due to these facts, only SiNWTrs with perpendicular SiH₂ groups have been chosen to be theoretically studied in this work.

SiNWTr can be conveniently described in terms of two indices (*n,m*) defined from the numbers of hexagons in the SiNWTr cross-section parts with minimal (*n*) and maximal (*m*) widths. For example, in Fig. 1-b, the (2,5) SiNWTr is shown. A new type of pentagonal (Fig. 1-c) and hexagonal (Fig. 1-d) star-shaped silicon nanowires can be proposed by the combination of five and six (1,*n*) SiNWTrs, respectively, connecting the constituting parts through equivalent <111> facets. The resulting objects have 10 and 12 perfect equivalent energetically preferable <111> facets. Truncation of the edges of the star-shaped nanowires produces <100> facet regions and as the final result gives the pentagonal or hexagonal nanowires proposed by Zhao and Yakobson. The central pentagonal or hexagonal channels of star-shaped wires produce some shared strain but the tubelike surface leads to the lowering of the surface energy and such structures are energetically preferable according to Wulff construction rule for small sized objects. The proposed pentagonal and hexagonal star-shaped SiNWs also can be described in terms of two *n, m* indices.

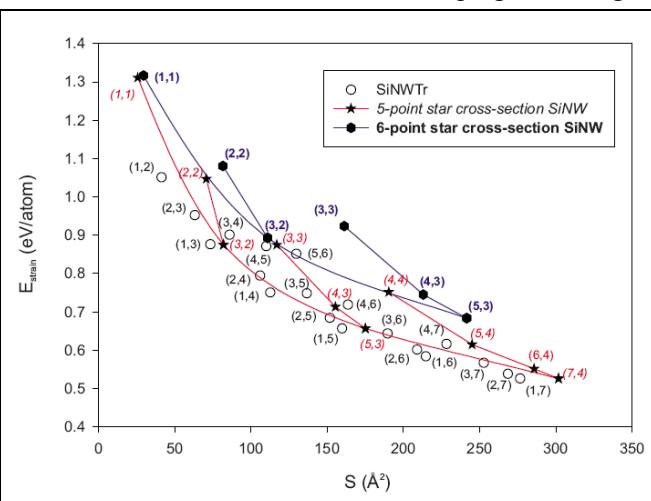


Fig. 2 The strain energy *Estrain* as function of the SiNW cross-sectional area. The bulk silicon energy is taken as zero. SiNWTrs are marked by empty circles; the pentagonal starshaped SiNWs are marked by stars with italic type indices; the hexagonal star-shaped SiNWs are marked by hexagons with bold

The dependence of SiNW strain energies (bulk silicon has zero cohesive energy in this scale) upon the cross-section area is presented in Fig. 2. We would like to mention that the energy of wires truncated from the bulk silicon tends to the bulk value. The star-shaped NWs with infinite diameters should be unstable due to structural tension of central pentagonal or hexagonal channels. It was found that nanowires with a hexagonal cross section possess the highest energies among all considered SiNWs. The most energetically favorable are the SiNWTrs and pentagonal star-shaped SiNWs. All examined SiNWs reveal band-gap widths in the ranges from 0.5 to 1.6 eV with direct and indirect transitions for pentagonal and hexagonal types, respectively. Comparison of the theoretical band-gap widths with the experimental data shows that the (4,7) SiNWTr is the most probable structure discovered in the experiment.

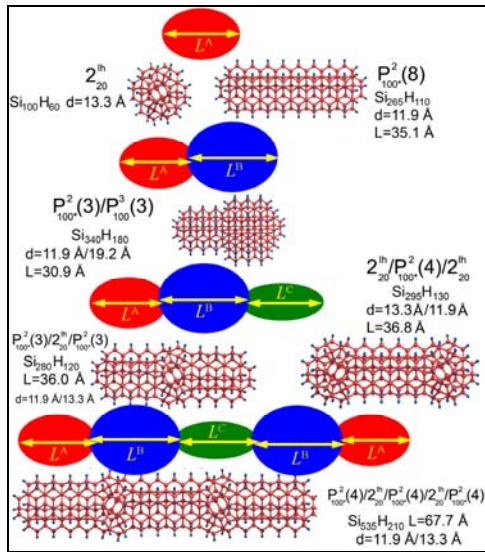


Fig. 3 Atomic structures of silicon nanowires with embedded quantum dots. The linear sizes L of the schematic systems (L^A , L^B , L^C) are shown for some actual systems, along with their diameters. Silicon and hydrogen atoms are shown in red and blue.

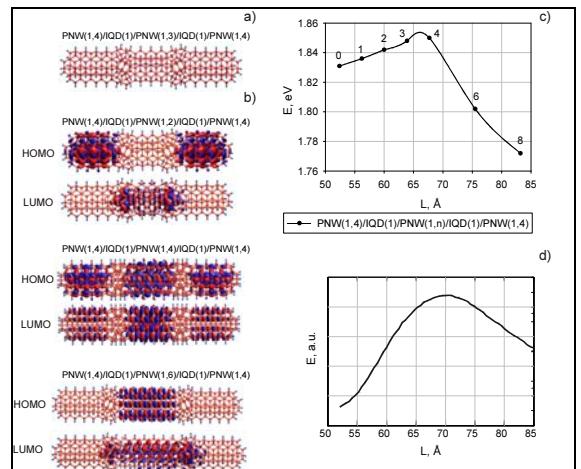


Fig. 4 (a-c) Side view of the atomic structure, localization of HOMO and LUMO states and QCE for $P_{100}^2(4)/2_{20}^{1h}/P_{100}^2(n)/2_{20}^{1h}/P_{100}^2(4)$ clusters. d) The QCE of the system with two potential barriers calculated using 1D Schrödinger equation.

Motivated by the experimental discovery of branched silicon nanowires, we performed theoretical electronic structure calculations of icosahedral silicon quantum dots embedded into pentagonal silicon nanowires (Figs. 3, 4). Using the semi-empirical AM1 and B3LYP/3-21G* methods, we studied the quantum confinement effect in the fully optimized embedded structures. It was found that the band gaps of the embedded structures are closely related to the linear sizes of the longest constituting part, rather than the total linear dimension and the discovered atypical quantum confinement with a plateau and a maximum can be attributed to the substantial interactions of near Fermi level electronic states of the quantum dots and nanowire segments. The formation of complex IQD/PNW structures leads to the localization of the HOMO and LUMO states at different parts of the objects and in pronounced blue shift of the band gap and breakdown of the QCE. The simple one-electron single-dimensional Schrödinger equation for the description

and explanation of the unconventional quantum confinement behavior of silicon IQD/PNW systems is proposed. Based on the theoretical models the deviations from typical QCE experimentally discovered for small-sized nanocrystalline silicon species have been explained.

Structure of endohedral complexes of silicon quantum dots with Er

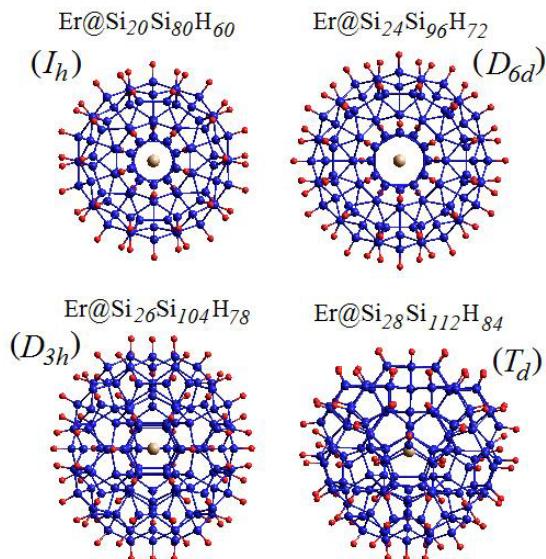


Fig. 5 Structure of the $\text{Er}@\text{Si}_{20}\text{Si}_{80}\text{H}_{60}$, $\text{Er}@\text{Si}_{24}\text{Si}_{96}\text{H}_{72}$, $\text{Er}@\text{Si}_{26}\text{Si}_{104}\text{H}_{78}$ and $\text{Er}@\text{Si}_{28}\text{Si}_{112}\text{H}_{84}$ endohedral complexes.

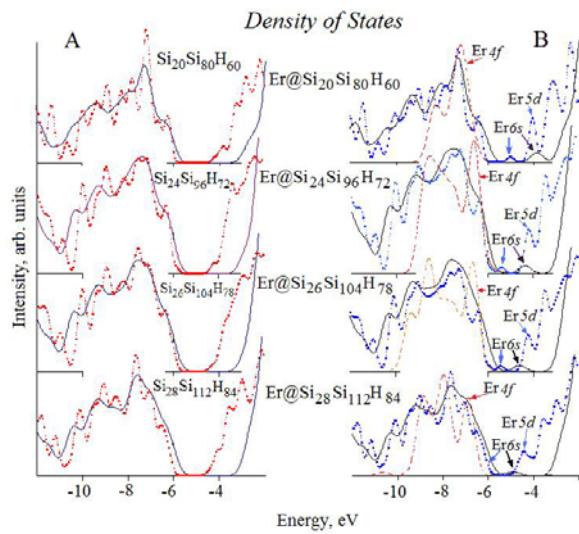
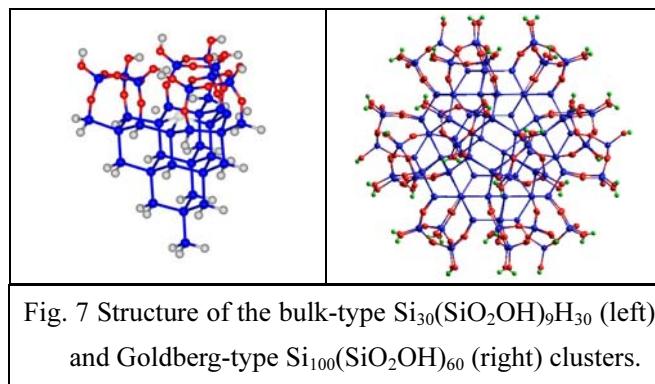


Fig. 6 TDOS of $\text{Si}_{100}\text{H}_{60}$, $\text{Si}_{120}\text{H}_{72}$, $\text{Si}_{130}\text{H}_{78}$ and $\text{Si}_{140}\text{H}_{84}$ quantum dots, obtained using PP PAW (red dashed lines) and B3LYP levels of theory (black solid lines). b) The TDOS of $\text{Er}@\text{Si}_{100}\text{H}_{60}$, $\text{Er}@\text{Si}_{120}\text{H}_{72}$, $\text{Er}@\text{Si}_{130}\text{H}_{78}$ and $\text{Er}@\text{Si}_{140}\text{H}_{84}$ complexes obtained using PP PAW (blue dashed lines) and B3LYP (black solid lines).

Atomic and electronic structure and possible formation mechanisms of endohedral complexes of hollow-based Goldberg type silicon quantum dots (GQD, Fig. 5) of different symmetries and sizes with erbium ions inside ($\text{Er}@\text{GQD}$) were studied using sophisticated pseudopotential DFT techniques with and without consideration of strong electron correlations (SEC) caused by Coulomb interactions of localized $\text{Er}f$ -states. It was found that SEC determines high structural stability of caged silicon structures with Er^{+3} ions inside. Formation of small caged or semicaged ErSi_n precursors is energetically preferable and determines GQD final structure and symmetry. The top of $\text{Er}@\text{GQD}$ valence bands is formed by mixing of $\text{Si}3p$ - and erbium-derived states. Significant splitting of the lower-lying strongly localized $\text{Er}f$ -states is determined by symmetry of the host GQDs (Fig. 6). Based on theoretical calculations the key experimental spectroscopic data have been explained and a possibility of formation of endohedral $\text{Er}@\text{GQD}$ complexes has been proofed.

In order to clarify the role of Si/SiO₂ interfaces in determination of band gap energies of silicon and silicon carbide nanoclusters embedded into silica a set of Si/SiO₂ clusters (Fig. 7) of different nature (bulk fragments and Goldberg-type quantum dots) have been calculated using B3LYP/3-21G* and DFTB techniques. The SiO₂ layers were modeled by using several (SiO₂OH)₃ clusters. The GQD allow one to model perfect, defect-free Si/SiO₂ interfaces whereas the small bulk-type quantum dots bear at least one oxygen defect at one <111> silicon facet. It was found that DFTB and B3LYP/3-21G* methods give similar band gaps for Si_n and Si_n(SiO₂OH)_m clusters. Creation of an outside SiO₂ layer leads to significant decreasing of the band gaps making them closer to experimental *nc*-Si/SiO₂ value. Taking into account of one oxygen defect at Si/SiO₂ interface leads to consequent decreasing of the band gap which becomes really close to the experimental data for small-sized *nc*-Si/SiO₂ species.



(SiO₂OH)₃ clusters. The GQD allow one to model perfect, defect-free Si/SiO₂ interfaces whereas the small bulk-type quantum dots bear at least one oxygen defect at one <111> silicon facet. It was found that DFTB and B3LYP/3-21G* methods give similar band gaps for Si_n and Si_n(SiO₂OH)_m clusters. Creation of an outside SiO₂ layer leads to significant decreasing of the band gaps making them closer to experimental *nc*-Si/SiO₂ value. Taking into account of one oxygen defect at Si/SiO₂ interface leads to consequent decreasing of the band gap which becomes really close to the experimental data for small-sized *nc*-Si/SiO₂ species.

2. Original papers

1. Sorokin P.B., Avramov P.V., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G., Ovchinnikov S.G., Fedorov A.S., Density functional study of <110>-oriented thin silicon nanowires, Phys. Rev. B 77, pp. 235417-1 - 235417-5 (2008)
2. P.V. Avramov, D.G. Fedorov, P.B. Sorokin, L.A. Chernozatonskii, S.G. Ovchinnikov, Quantum Dots Embedded into Silicon Nanowires Effectively Partition Electron Confinement, J. Appl. Phys, accepted for publication (2008).
3. P.B. Sorokin, P.V. Avramov, L.A. Chernozatonskii, D.G. Fedorov, S.G. Ovchinnikov, Atypical Quantum Confinement Effect in Silicon Nanowires, submitted for publication to JPCC (2008).
4. P.V. Avramov, D.G. Fedorov, S. Irle, A.A. Kuzubov, K. Morokuma, Strong Electron Correlations Stabilize Er⁺³ Ions in the Central Hollows of Goldberg-type Silicon Quantum Dots, under preparation, PRL or Nano Lett. (2008)

3. Others

1. Avramov P.V., Sakai S., Naramoto H., Narumi K., Matsumoto Y., Maeda Y., Theoretical DFT Study of Atomic Structure and Spin States of the Co_x(C₆₀)_n ($x=3-8$, $n=1,2$) Complex Nanoclusters, accepted for publication in J. Phys. Chem. C (2008)

印出井 努

福井センターフェロー

1. 研究の要約

親水性の主鎖に沿って少數の疎水基を持つ高分子(会合高分子)は、水中で主鎖上の疎水基同士が凝集して物理ゲル化し、特徴的な粘弾性挙動を示すようになる。さらに、界面活性剤を添加すると、この系の粘弾性は大きく変化することが知られている[1]。2007年度は、界面活性剤がテレケリック会合高分子ネットワークの線形粘弾性に及ぼす影響を、架橋点の情報を取り入れた組み替え網目理論[2]に基づき議論した。

会合高分子の水溶液に界面活性剤を添加すると、界面活性剤（の疎水部）は会合高分子のネットワーク架橋点に取り込まれるであろう(Fig.1)。架橋点の組成は、界面活性剤の種類、濃度に依存する。各疎水基は、熱揺らぎによる架橋点からの解離、疎水性相互作用による架橋点への再結合を繰り返す。高分子鎖上の疎水基 k 個、界面活性剤(の疎水基) l 個からなる混合ミセルを (k,l) ミセルと呼ぶことにする。疎水基 $i (=e,s : e$ は鎖上の疎水基、 s は界面活性剤の疎水基)の、 (k,l) ミセルからの解離率は $\beta'_{k,l} = \beta'_0 \exp(-\varepsilon'_{k,l}/k_B T)$ である(k_B は Boltzmann 定数、 T は温度)。ただし、 (k,l) ミセルのエネルギーを $E_{k,l}$ とすると、鎖上の疎水基の結合エネルギーは $\varepsilon'_{k,l} = E_{k,l} - E_{k+1,l}$ 、界面活性剤の疎水基の結合エネルギーは $\varepsilon'_{k,l} = E_{k,l} - E_{k,l+1}$ である。ここでは、簡単のため混合ミセルを格子モデル[3]の枠組みで扱い、 $E_{k,l}/k_B T = -k\varepsilon^{ee} - l\varepsilon^{ss} + \chi kl/(k+l)$ と仮定する。ここで $\chi = \varepsilon^{ee} + \varepsilon^{ss} - 2\varepsilon^{es}$ は、異種疎水基間の協同性の強さを表すパラメータである(ε^{ij} は疎水基 i,j 間の結合エネルギー)。一方、自由疎水基の (k,l) ミセルへの結合率は、 (k,l) ミセルの濃度に比例すると仮定する。さらに、両端が他の鎖と結合している鎖は全て弾性的に有効とみなし、アフィン変形すると仮定する。また、簡単のため、鎖はループを形成しないものとする。なお、ミセルが取りうる多重度 $(k+l)$ には、系の物理的な条件で定まる制限があると考えるのが自然である。以下では、多重度の分布が $k+l=s$ に極大を持つ場合の結果を述べる。

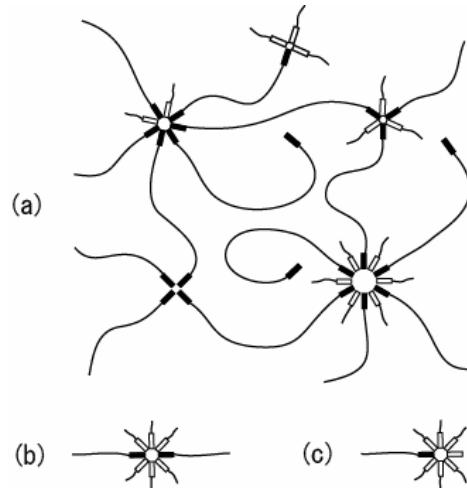


Fig.1: Schematic of the network formed by telechelic associating polymers and surfactants (a), the junction connecting two bridges (b), and the dangling end (c). Black (or white) rectangles represent hydrophobic groups on polymers (or surfactants).

複素弾性率は、単一緩和の Maxwell モデルで近似的に表されることが示される。界面活性剤の濃度を変えると、複素弾性率は Maxwell 型のプロファイルを保ちつつ、平坦弾性率及び緩和時間(貯蔵弾性率と損失弾性率の交点から定める)が変化する。複素弾性率から得られた緩和時間及びゼロずり粘度の界面活性剤濃度依存性を Fig.2 に示す。いずれも、実験事実[1]と同様にピークが現れる。 χ の値が小さい(異種疎水基間が相対的に結合しやすい)ほど、高いピークが現れる。このことから、界面活性剤混入に伴う混合ミセルの形成およびその安定化が、これらの量の一次的な増加をもたらしていることが分かる。なお、ゼロずり粘度の増加は、多密度の分布が有限の幅を持つことにも由来している。界面活性剤濃度が高い領域では、界面活性剤濃度が増すにつれて分岐数の多い架橋点が崩壊して、分岐数 2 の架橋点(Fig.1(b))やダングリングエンド(Fig.1(c))が増加する。分岐数 2 の架橋点の増加は、緩和時間と粘度の減少を導く。さらにダングリングエンドの増加は、粘度(及び平坦弾性率)の減少を導く。

高界面活性剤濃度領域における分岐数 2 の架橋点の存在は、複数の鎖をつなぎ “スーパークリッジ” の存在を示唆する。スーパークリッジは内部に多数の(分岐数 2 の)架橋点を含むため、通常の有効鎖に比べて弹性的に有効でいられる寿命が短い。このことが緩和時間の減少を導く。今のモデルでは弹性的に有効な鎖を局所的に定義しているため、スーパークリッジの効果は局所的にしか取り入れられていない。従って、高活性剤濃度領域で緩和時間を過大評価している。Fig.2において、ピーク後の緩和時間の減少が(実験に比べて)少ないのはこのためである。

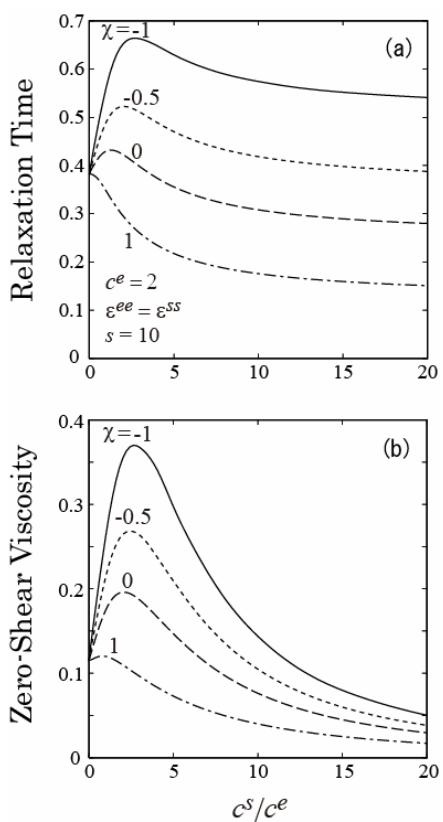


Fig.2: The relaxation time (a) and the zero-shear viscosity (b) plotted against the ratio of the surfactant concentration c^s and the polymer concentration c^e for several value of χ (see text). Distribution of the multiplicity has a peak at $s=10$.

- [1] Annable T et al.(1994) Langmuir 10: 1060
- [2] Indei T (2007) J. Chem Phys 127: 144904, 144905
- [3] Rubingh DN (1979) Mixed micelle solutions. In: Mittal KL (ed) Solution chemistry of surfactants, vol.1. Plenum, New York, pp 337-354

2. 原著論文

- (1) Tsutomu Indei,
“Effect of Nonlinearity Strength in Chain Tension on Shear-Thickening of Associating Polymer Networks”,
Journal of the Society of Rheology, Japan, 35, 147–153 (2007).
- (2) Tsutomu Indei,
“Rheological Study of Transient Networks with Junctions of Limited Multiplicity”,
Journal of Chemical Physics, 127, 144904 (2007).
- (3) Tsutomu Indei,
“Rheological Study of Transient Networks with Junctions of Limited Multiplicity II. Sol/Gel Transition and Rheology”,
Journal of Chemical Physics, 127, 144905 (2007).

3. 学会等発表

- (1) 印出井努, “テレケリック高分子のゾル・ゲル転移と粘弾性”,
第 56 回高分子学会年次大会, 京都国際会館, 2007.5.29–31.
- (2) 印出井努, “鎖の張力の非線形強度が会合高分子ネットワークのシアシックニングに及ぼす影響”, 科研費特定領域研究「ソフトマター物理」第二回領域研究会, 伝国の杜(米沢市), 2007.6.21–23.
- (3) 印出井努, “会合高分子ゲルの線形粘弾性におよぼす界面活性剤の効果”, 科研費特定領域研究「ソフトマター物理」第一回ソフトマター物理若手勉強会, 宮島ホテルまこと, 2007.8.27–29.
- (4) 印出井努, “会合高分子の線形粘弾性に及ぼす界面活性剤の効果”, 日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007.9.21–24.
- (5) 印出井努, “界面活性剤が会合高分子ゲルの線形粘弾性におよぼす効果”, 第 55 回レオロジー討論会, 金沢大学, 2007.11.1–3.
- (6) 印出井努, “Rheological study of transient networks with junctions of limited multiplicity”, 京都大学福井謙一記念研究センター第 5 回シンポジウム, 京都大学, 2007.12.13.

- (7) 印出井努, “鎖の張力の非線形強度が会合高分子ゲルのシアシックニングに及ぼす影響 -ループ形成の効果-”, 科研費特定領域研究「ソフトマター物理」第二回公開シンポジウム, 名古屋大学, 2008. 1. 7-8.
- (8) 印出井努, “会合高分子の線形粘弾性におよぼす界面活性剤の効果 II”, 日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 2008. 3. 22-3. 26.

柳尾 朋洋

福井センターフェロー

(2008年1月31日まで)

1. 今年度の研究の要約

【はじめに】本研究の主な目的は、DNA、タンパク質、クラスターなどの秩序構造をもつ原子分子集合体の集団運動の機構を根本から明らかにし、工学的に応用していくことにある。筆者はこの目標に向けて、2007年度の研究において、DNAの高次構造形成のメカニズム、ならびに原子クラスターの大振幅集団運動発生のメカニズムを明らかにする研究を進めた。その成果は以下の通りにまとめられる。

【DNAの弾性と高次構造形成メカニズムの解明】 DNAやタンパク質のような生体高分子は、高度な機能を実現するための精巧な秩序構造を有している。例えば、全長がメートル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な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められている。このクロマチン構造の力学的・熱力学的性質を明らかにすることは、DNAの複製や転写などの機能発現の仕組みを理解する上で基本的に重要であり、現代の生物物理学の極めて重要な課題である。そこで筆者は、クロマチン構造における最も基本的な繰り返し構造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てきた。

ヌクレオソームにおいて、DNAはヒストンと呼ばれるコア蛋白質のまわりに約1.75回巻き付いた構造をとっている。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」に巻き付いている。このようなDNAの巻き付き方向の一様性は、DNAがさらに高次の階層構造を形成する上で、本質的に重要な役割を果たしていると考えられる。そこで筆者は、DNAの巻き付き方向の一様性を実現するための根本的な要因を明らかにするために、以下のような理論と数値実験による解析を進めた。

通常のDNA(B型のDNA)は、2本の鎖が「右巻き」に捩れた2重らせん構造をしている。DNAの2重らせん構造がもつこのカイラリティのために、DNA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を示すことが予想できる。さらに、この曲げと捩れの非対称なカップリングこそが、DNAの巻き付き方向の選択において重要な役割を果たしていることが予想される。そこで筆者は、2本の弹性的な紐が「右巻き」に捩りあわされたDNAのモデルを構築し、その基本的な弾性を解析した。

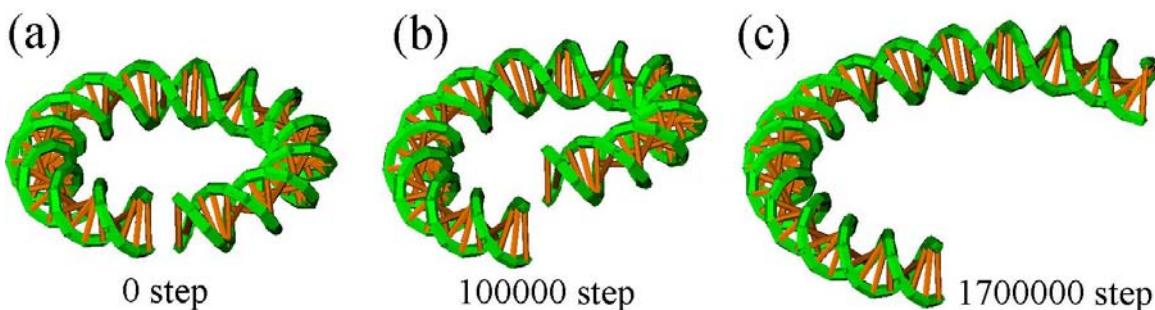


Fig. 1: Relaxation process of the model DNA, which has the right-handed double-stranded helical structure. (a) Initially, DNA is set to a planar loop structure. (b) After a short time of relaxation, DNA quickly forms the left-handed superhelix structure. (c) Finally, the loop structure of DNA opens up. This relaxation process clearly shows that DNA has an intrinsic tendency to form the left-handed superhelical structure.

Fig. 1(a)は、本研究で構築した2重らせんDNAのモデルに、一定の曲げ（曲率）を与えて平面的なループ構造を作ったものである。この状態においては、DNAを構成する2本の紐には、全体の曲げに伴うストレスが生じている。そこで、このDNAの構造を緩和させ、内部ストレスを解消させる数値実験を行ったところ、DNAはFig. 1(b)のような「左巻き」のカイラリティをもった超らせん構造を直ちにつくることが明らかになった。この結果は、DNAのような「右巻き」の2重らせん構造を有する高分子は、一定の曲げ（曲率）を与えられたときに、内部ストレスを解消するために「左巻き」の超らせん構造を自発的に形成する一般的な性質があることを示している。筆者は、以上のようなDNAの基本的弾性をもとにして、DNAがコア蛋白質の回りに巻きつく際に「左巻き」を選択する理由を説明することに成功した。以上は、京都大学大学院理学研究科の吉川研一教授との共同研究の成果である。

【分子系の大振幅集団運動発生の一般的なメカニズムを解明】一般に化学反応とは、原子・分子系の高次元の非線形振動から生みだされる大振幅の集団運動である。しかし、その動的な発生メカニズムは未だ十分には明らかにされておらず、平衡統計力学の仮説に立脚する従来の反応速度論は、時として、何百倍も実験値と異なる反応速度を与えててしまうのが現状である。そこで筆者は、幾何学と力学系理論の立場から、多体系の振動（変形）と回転運動の本質を根本から見直し、化学反応（原子・分子系の大振幅集団運動）の一般的な発生メカニズムを定式化する研究を進めた。その成果は以下の通りである。

まず、化学反応の動的機構を明らかにするためには、分子の高次元かつ大振幅の変形運動を記述する一般的な枠組みが必要である。従来の基準振動解析は、ポテンシャルエネルギー面の局所的な構造に基づいて分子振動を記述するため、化学反応のような分子の大規模な変形運動を扱う上では、必ずしも最善の方法とは言えない。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も大きくなるため、分子フレームの動きを正しく扱うことが重要であるが、基準振動解析などの従来の方法は、変形と回転の相互作用を近似的に無視してしまっている。以上をふまえ、筆者は、分子の慣性主軸を分子フレームとして用いる「超球座標」をもとにした新たな分子振動の解析法を開発した。この手法においては、N原子分子の $(3N-6)$ 個の振動（変形）モードは、3つの「回転半径」モード、3つの「ひねり」モード、 $(3N-12)$ 個の「ずり」モードの3種類に分けられる。一例として、6原子アルゴンクラスターにおける変形モードの分類をFig. 2に示した。このクラスターにはFig. 2に示すようなOCTとCTBPと呼ばれる2つの幾何学的な異性体構造が存在し、内部エネルギー（または温度）が高い状態では、2つの異性体の間を乗り移る異性化反応を行う。

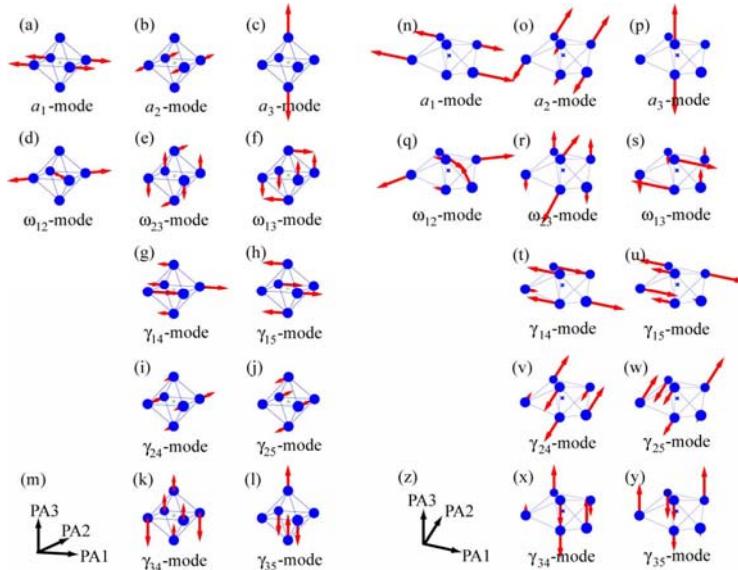


Fig. 2: Hyperspherical modes of the six-atom argon cluster around the two local equilibrium structures (OCT and CTBP). (a)-(l) are the 12 hyperspherical modes around the OCT structure, while (n)-(y) are the 12 hyperspherical modes around the CTBP structure. While the a_i -modes are the “gyration-radius” modes, the ω_{ij} -modes are the “twisting” modes, and the γ_{ij} -modes are the “shearing” modes. Orientation of the three principal axes is shown for the OCT structure in (m) and for the CTBP structure in (z).

Fig. 2 に示した分子の変形モードの分類法の利点としては、近似を用いることなく分子の回転と変形のカップリングを解析できる点、また、分子内の各変形モード間の運動エネルギーの移動過程を正確に解析できる点が挙げられる。筆者はこれらの利点を活かして、分子内の運動エネルギーの流れを調べたところ、一般に、化学反応などの集団運動の発生時においては、一部の少数の変形モードのみにエネルギーが集中していることが明らかになった。例えば、Fig. 2 の 6 原子アルゴンクラスターにおいては、 a_1 モードと a_3 モードの 2 つの回転半径モードにエネルギーが集中して反応が起こることが明らかになった。このように、集団運動の発生時に支配的な役割を果たすモードを「反応性モード」と呼ぶことにする。一般に、質量バランスが大きく変化する反応においては、回転半径モードが反応性モードとしての役割を果たす場合が多いようである。

以上のようにして分子の集団運動を支配する少数の反応性モードを決定した上で、次なる重要な問い合わせは、いかにして反応性モードに他のモードからエネルギーが注入されて、反応が開始するのか? という問題である。筆者はこの問い合わせるために、N 体系の超球座標に関する運動方程式を導き、反応性モードとその他のモードとの間のカップリングを解析した。その結果、上述の「ひねり」モードの活性・不活性によって、反応性モードである回転半径モードに作用する実効的な「力」の場が変化し、集団運動が誘起されたり阻止されたりする「スイッチング」が行われることが明らかになった。以上の成果は、化学反応におけるモード選択性の解明や、反応のコントロールに新たな視点を提示するものであり、現在、その応用研究を進めている。以上は、カリフォルニア工科大学の W. S. Koon 博士、J. E. Marsden 教授と共同で、筆者が福井謙一記念研究センターにおいて遂行した研究である。

2. 論文

- [1] T. Yanao and K. Yoshikawa
“Elastic Origin of Chiral Selection in DNA Wrapping”
Physical Review E **77**, 021904 (pp. 1-11) (2008).
- [2] T. Yanao
“Dimension Reduction and Identification of Dynamic Barriers in Structural Transitions of Clusters”
数理解析研究所講究録, **1576**, pp 84-104 (2008).
- [3] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis
“Collective Coordinates and the Mechanism for Conformational Transitions of Complex Molecules”
Submitted for publication to Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics (2008).

3. 学会発表

- [1] T. Yanao (ポスター発表)
“Elastic Origin of Chiral Symmetry Breaking in DNA Supercoiling”
第 5 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都 2007 年 12 月
- [2] T. Yanao (ポスター発表)
“Hyperspherical Mode Analysis of Large-Amplitude Motions of Clusters”
The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium, Kyoto (Japan), December 2007

- [3] 柳尾朋洋 (口頭発表)
「DNAの曲げと捩れの非対称相互作用に起因する巻き付き構造のカイラル対称性の破れ」
日本物理学会第 62 回年次大会 札幌 2007 年 9 月
- [4] 柳尾朋洋 (ポスター発表)
「慣性楕円体の熱力学とクラスターの変形の速度論」
分子科学討論会 2007 仙台 2007 年 9 月
- [5] 柳尾朋洋 (口頭発表)
「原子・分子系の大振幅集団運動における反応座標と幾何学的効果」
数理解析研究所研究集会「力学系と微分幾何学」 京都 2007 年 9 月
- [6] T. Yano (口頭発表・招待)
“Collective Coordinates and Dynamic Reaction Barriers in Conformational Transitions
of Atomic Clusters and Biopolymers”
Telluride Workshop on the Complexity of Dynamics and Kinetics in Many Dimensions,
Colorado (USA), August 2007.
- [7] T. Yano, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis (口頭発表・招待)
“Collective Coordinates and the Mechanism for Conformational Transitions of Complex Molecules”
International Congress on Industrial and Applied Mathematics, Zurich (Switzerland), July 2007.
- [8] 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

田代基慶

福井センターフェロー

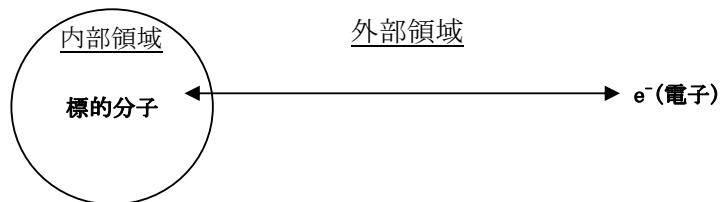
1. 今年度の研究の要約

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るレベルの電子・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行うことで、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・開殻分子衝突での散乱電子スピントルクの計算

電子と開殻分子が弾性的に衝突する際、電子と標的分子の間ではスピントルクの交換が可能である。このため、スピントルクした電子ビームがスピントルクしていない開殻標的に入射すると、弾性散乱後の電子スピントルク度は散乱前よりも減少することになる。このスピントルクは通常のスピントルク平

均された断面積に比べてより多くの情報を含んでいると考えられ、電子・原子系に対してはいくつもの実験が行われて来た。衝突前の電子スピン偏極率 P と衝突後の偏極率 P' の比は以下のように、スピン反転断面積 $d\sigma_{SF}/d\Omega$ とスピン平均した通常の断面積 $d\sigma/d\Omega$ によって表される：

$$\frac{P'}{P} = 1 - 2 \frac{d\sigma_{SF}/d\Omega}{d\sigma/d\Omega}.$$

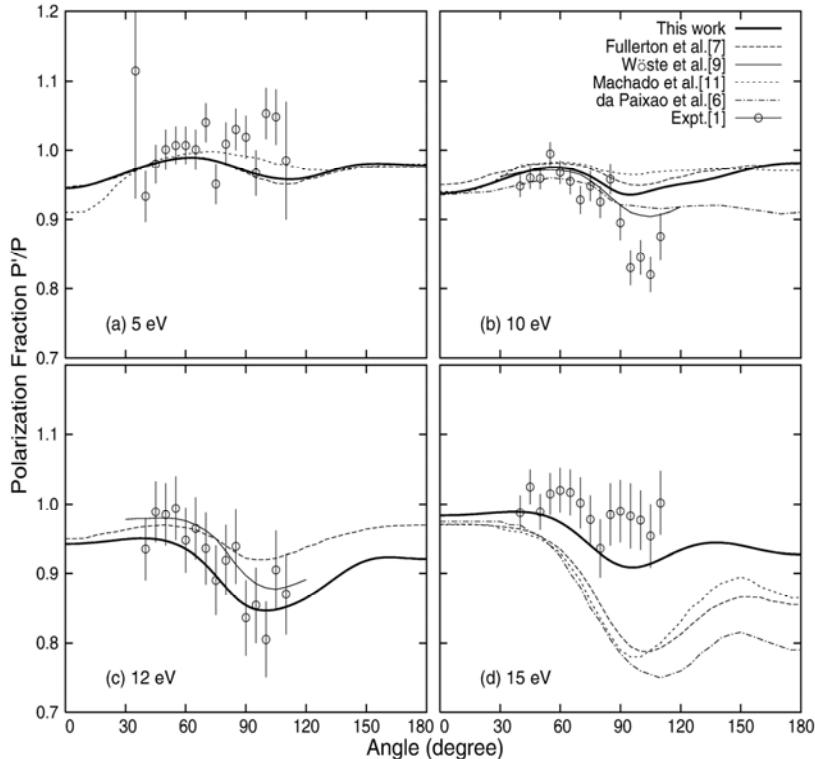
スピン反転断面積 $d\sigma_{SF}/d\Omega$ とスピン平均断面積 $d\sigma/d\Omega$ は以下のスピン依存散乱振幅 f_{ij}^S から求めることができる。

$$f_{ij}^S = \sum_{l_i m_i l_j m_j} \sum_{\Gamma \lambda \mu \nu} \frac{\sqrt{\pi(2l_i + 1)}}{\sqrt{k_i k_j}} i^{l_i - l_j + 1} D_{0\lambda}^{l_i *}(\alpha\beta\gamma) D_{\nu\mu}^{l_j}(\alpha\beta\gamma) Y_l^\nu(\hat{r}) C_{\lambda, m_i} C_{\mu, m_j}^* T_{ij}^{\Gamma S M S},$$

スピン依存散乱振幅 f_{ij}^S の表式の一番最後にある $T_{ij}^{\Gamma S M S}$ は T 行列要素であり、R 行列計算によって得ることができる。また、S は[標的分子+散乱電子]全体のスピンであり、 O_2 のように基底状態が三重項の場合は以下の形で断面積を表すことができる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{3} (2|f^{3/2}|^2 + |f^{1/2}|^2) \quad \frac{d\sigma_{SF}}{d\Omega} = \frac{4}{27} |f^{3/2} - f^{1/2}|^2.$$

我々は電子・酸素分子弹性衝突における P'/P を第一原理 R 行列法を用いて計算し、以前の実験結果との比較を行った（下図参照）。また、他の開殻分子に対する P'/P についても計算を行った。計算結果から、負イオン共鳴付近での衝突エネルギーで減偏極の程度が大きくなることが判明した。これは、負イオン共鳴ができると散乱電子が標的分子の付近に長く留まりスピン交換の確率が大きくなることを示している。



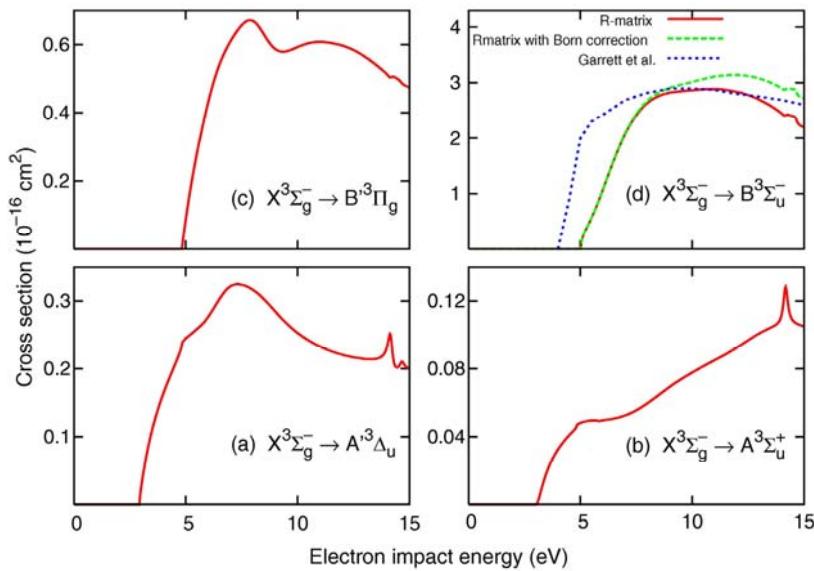
図：e+O₂ 弹性衝突での P'/P (1 からのずれが減偏極の程度を表す)。横軸は散乱角、それぞれのパネル (a-d) は異なる電子衝突エネルギーに対応する。実線は本研究の結果、破線・点線は以前の計算結果、誤差棒付きの点は実験結果。

電子・硫黄分子衝突における弾性および電子状態励起断面積の計算

硫黄分子(S_2)は木星やその衛星イオ、彗星の大気などで観測され、また、 SF_6 を使用する反応性イオンエッチングなどの工業過程でも発生する。このような S_2 を含むプラズマのモデリングにおいて電子・硫黄分子($e+S_2$)衝突は重要な役割を果たすが、これまで理論・実験的な研究はほとんど行われていない。唯一の研究例は Garrett らによる $e+S_2$ 衝突での $B^3\Sigma_u^-$ 状態励起断面積の計算であったが、他の過程に関する計算は行われなかった(Phys. Rev. A **32**, 3366 (1985))。本研究では以前我々が行った $e+O_2/N_2$ の計算と同様に CASSCF で標的分子の電子状態を表現し、R 行列法によって $e+S_2$ 衝突での弾性散乱、電子状態励起断面積の計算を行った。本研究で計算する励起過程のうち S_2 基底状態から $B^3\Sigma_u^-$ 状態への励起に関しては光学許容遷移であり、遷移双極子モーメントの効果を考慮する必要がある。双極子モーメントと散乱電子は長距離でも相互作用するため、散乱電子に対して大きな角運動量まで考慮しないと計算結果が収束しない。実際の R 行列計算では $l=5$ 程度が限界であるため、Born 近似を利用した補正項を計算することで $l=5$ よりも大きな角運動量の効果を取り入れた。具体的には、以下の様な形で Born 補正を取り入れた断面積 $d\sigma^{BC}/d\Omega$ を求めている：

$$\frac{d\sigma^{BC}}{d\Omega} = \frac{d\sigma^{FBA}}{d\Omega} + \left[\frac{d\sigma^{R-matrix}}{d\Omega} - \frac{d\sigma_{FE}^{FBA}}{d\Omega} \right].$$

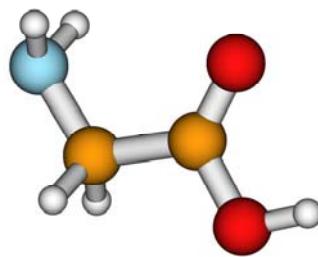
ここで $d\sigma^{R-matrix}/d\Omega$ は $l=5$ までの部分波の寄与を持つ R 行列計算で得られた断面積、 $d\sigma_{FE}^{FBA}/d\Omega$ は $l=5$ までの寄与のみを持つ Born 近似断面積、 $d\sigma^{FBA}/d\Omega$ は全ての角運動量の寄与を含む Born 近似断面積である。以上の手続きで得られた励起断面積を下図に示す。我々が計算した断面積は実験測定が困難であるものが多く、今後の大気モデリング等での助けになると考えられる。



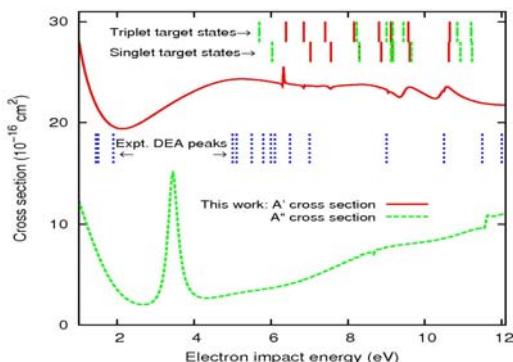
図： $e+S_2$ 衝突での電子状態励起断面積（電子の散乱角については積分を行っている）。それぞれのパネルは異なる電子状態への励起を表す。

生体関連分子への電子付加過程

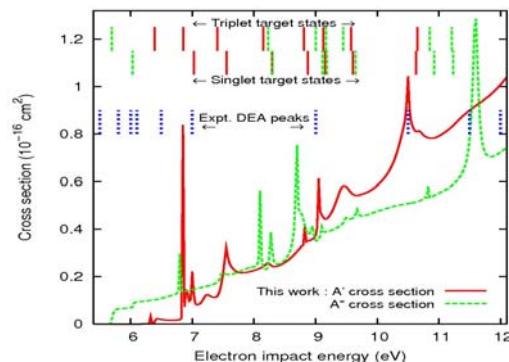
生体が高エネルギー粒子の放射に曝されると電離によって 20eV 以下の 2 次電子が多数生成される。近年、この低エネルギー電子が生体分子の損傷を引き起こすことが明らかになってきた (Sanche, Eur. Phys. D **35**, 367 (2005) など)。実験結果から、生体分子と電子の衝突では特定の衝突エネルギーで負イオン共鳴が形成され、解離が誘起されることが示唆されている。これまでのところフィルム蒸着標的や気相標的を用いて様々な生体分子に対する実験が行われている。一方、Schwinger 多チャンネル法や Kohn 変分法、R 行列法などを用いた理論計算も幾つか行われているが、多くの場合計算対象は核酸塩基単量体などに限定されている。本研究では第一原理 R 行列法を用い、これまであまり理論計算の行われていなかった低エネルギー電子とアミノ酸との衝突過程を調べた。簡単のため、まずはグリシンを標的とする計算を行っている。本研究では標的となるグリシンの配置を MP2/6-31G* で最適化し、CASSCF/6-31+G* によって計算した標的の波動関数を R 行列計算に用いた。active space にはカルボキシル基の π^* 軌道や 3s、3p Rydberg 軌道などを採り入れている。得られた断面積を以下に示す。左図は弾性散乱過程の結果で、3.5 eV 付近の A'' 部分断面積に大きなピークが見られる。これは衝突した電子が一時的にカルボキシル基の π^* 軌道に捕獲されることで生じる形状共鳴が原因であり、実験で見られる 1-2 eV 付近での電子付加解離(DEA) ピークとの関係が示唆される。一方、右図の非弾性断面積は電子状態励起断面積を足し合わせたものであり、小さく鋭いピークが多数見られる。これらは標的の励起電子状態に散乱電子が一時的に付加して生じる core excited resonance であり、5-10 eV に見られる実験 DEA ピークの原因になっていると考えられる。



計算に使用した中性グリシン
標的の核配置。



弾性散乱断面積

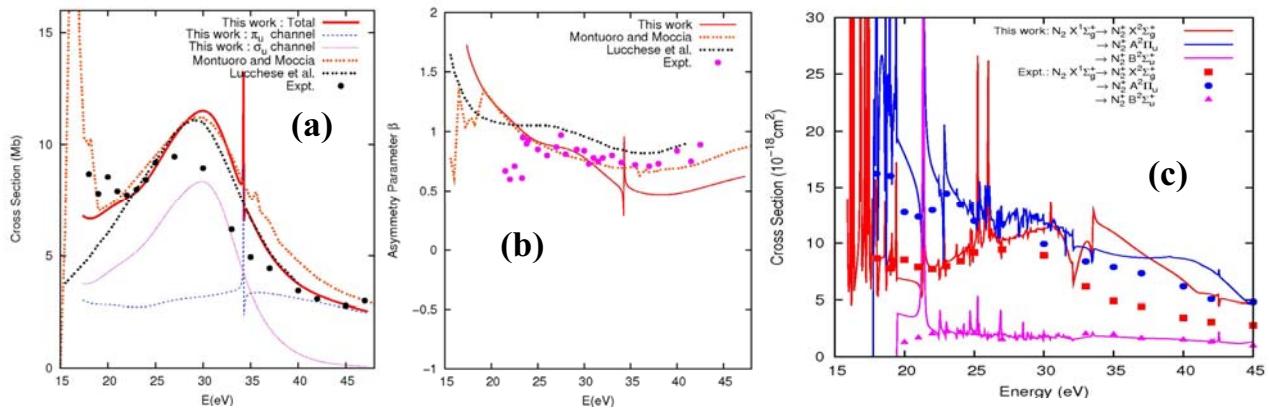


弾性散乱断面積

1.2 光電離過程の研究

第一原理 R 行列法は分子の光電離過程にも適用できることが知られているが、今までの所、原子系への応用がほとんどであり分子系への応用例はあまりない。第一原理 R 行列法は低エネルギー電子・分子衝突で良好な結果を出してきたため、光電離に関しても同様の良い結果が期待で

きる。また、振動・解離等の核運動の効果を取り入れることも原理的には可能である。このような状況を踏まえ、我々は第一原理R行列法を利用した分子の光電離過程の研究を行っている。これまでのところ電子・分子衝突の第一原理R行列法プログラムを基にして電離電子の波動関数を作成、双極子遷移要素の計算を行い、水素分子や窒素分子等簡単な場合に対する光電離断面積を得ることが出来た。また光電子の空間分布を表す asymmetry parameter についても計算することができている。



N_2 光電離の計算結果。(a):SCF 標的、 $\gamma+N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-$ 過程の断面積。(b):(a)と同じ標的、過程での Asymmetry parameter。(c):CI 標的での光電離断面積。多数見えるピークは電離電子が N_2 の Rydberg 軌道に束縛されてできる共鳴による。

2. 論文

(1) Motomichi Tashiro

Electron impact excitations of S_2 molecules
Chemical Physics Letters **453**, 145 (2008)

(2) Motomichi Tashiro

Exchange effects in elastic collisions of spin-polarized electrons with open-shell molecules with $^3\Sigma_g^-$ symmetry
Physical Review A **77**, 012723 (2008)

3. 学会発表

- (1) 日本物理学会第 63 回年次大会 (近畿大学 2008 年 3 月 26 日)
題名 「電子・開殻分子衝突における散乱電子スピン減偏極の計算」
口頭発表・26pRA-5
田代基慶
- (2) 日本物理学会第 62 回年次大会 (北海道大学 2007 年 9 月 23 日)
題名 「R 行列法を用いた分子の光電離過程の研究」
口頭発表・23pRF-2
田代基慶

- (3) 第1回分子科学討論会（東北大学 2007年9月20日）
題名 「R行列法を用いた分子の光電離過程の研究」
口頭発表・4E13
田代基慶
- (4) 第10回理論化学討論会（名古屋大学 2007年5月14日）
題名 「R行列法を用いた電子・分子衝突過程の研究」
ポスター発表・1P01
田代基慶、諸熊奎治

4. その他

- (1) 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（2007年12月13日）
題名「電子・開殻分子衝突における電子スピン偏極の緩和」
ポスター・#12
田代基慶
- (2) 筑波大学計算科学センター計算科学コロキウム（2007年12月11日）
題目「第一原理R行列法による電子・分子衝突過程の研究」
田代基慶
- (3) International Symposium on "Molecular Theory for Real System"
(京都大学 2007年7月27日)
題名 "The scattering of spin-polarized electrons from open-shell molecules"
ポスター発表・#55
田代基慶

Wilfredo Credo Chung

FIFC Fellow, Fukui Kenichi Memorial Research Group 1

(from Oct. 1, 2007)

1. Summary of research for the year

On the cis-trans isomerization of retinal in bovine rhodopsin, a QM/MM TSH approach

A reasonably stable starting geometry for Trajectory Surface Hopping (TSH) dynamics calculation is required so that the trajectory simulate equilibrium properties. Starting with the geometry of bovine rhodopsin, previously optimized at 0 K using the Gaussian package, several MD equilibration trajectory calculations were made. 0 K structures were slowly heated to 300 K within 20 ps. To ensure proper equilibration, the heated structures were equilibrated for up to 32 ns while keeping the energy constant. The heating and equilibration calculations were done using the Amber suite of MD programs. Shown in Figure 1 is a representative equilibrated structure of bovine rhodopsin.

A QM/MM TSH MD code currently developed in-house is currently being tested.

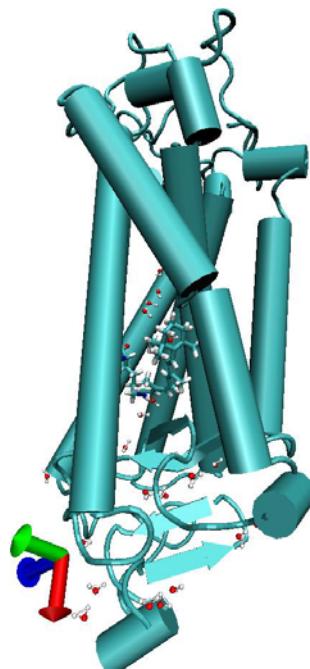


Figure 1. Equilibrated structure of bovine rhodopsin. The retinal chromophore and water molecules are also shown.

On the 1^1B_u lifetime of short all-trans polyenes

The trend in the $S_2(1^1B_u)$ lifetime of carotenoids as a function of conjugation length N cannot be rationalized by the energy gap law.¹ While the $S_2-S_1(1^1B_u-2^1A_g)$ energy gap increases with

¹ Polivka, T.; Sundstrom, V.; Chem. Rev.; 2004; 104(4); 2021-2072.

conjugation length, fluorescence up-conversion experiments on a series of linear carotenoids with $N = 9$ to 11 revealed S_2 lifetimes decreasing with N .¹ An explanation for this reverse trend is still missing although it is apparent that the S_2 - S_1 energy gap is not the only factor that determines the conversion rate. We intend to search for an explanation for the above-mentioned trend by theoretically studying the relaxation dynamics of the optically-allowed 1^1B_u state to the 2^1A_g state of a series of shorter linear all-trans C_{2h} polyenes by time-dependent wave packet dynamics model simulation. We expect that the conclusions drawn from short polyenes can be extended to longer carotenoids.

The excitation energies of all-trans 1,3-butadiene (BTD, $N=2$), 1,3,5-hexatriene (HXT, $N=3$), and 1,3,5,7-octatetraene (OCT, $N=4$) are calculated by state-averaged CASSCF and MRCI techniques using the 6-31G(d) basis set. The geometry at the conical intersection that connect the two excited states is optimized by CASSCF techniques. The active space is carefully chosen to consist of $2N + 2$ electrons in $2N \pi$ orbitals and 2 σ orbitals. The tuning (\mathbf{g}) and coupling (\mathbf{h}) vectors that characterize the branching space of the conical intersection seam are analyzed in terms of the gradient difference and the derivative coupling matrix and are compared with normal vibrational modes that characterize the electronic ground state to identify the molecular motion that promote excited state relaxation. The Euclidian norm of the derivative coupling vector is used as an estimate of the relative strength of coupling between intersecting states. The coupling strength is also used to predict the trend in the lifetime of the 1^1B_u state.

Among the polyenes being studied, the following trend in the theoretical S_2 - S_1 energy gap was observed: HXT < BTD < OCT. A similar trend was predicted by Nakayama *et al.*² using more sophisticated *ab initio* techniques. As far as the two shorter polyenes are concerned, the calculated norm of the derivative coupling $|\mathbf{f}|$ is in keeping with the energy gap law, the HXT excited states being more strongly coupled at the conical intersection than BTD. Thus, both $|\mathbf{f}|$ and the S_2 - S_1 energy gap fail to explain the trend of the experimentally measured 1^1B_u lifetime. The topology of the excited state PES, which are yet to be calculated, may play an important role in the relaxation dynamics.

Table 1. Relevant properties of small all-trans polyenes.

N	$ \mathbf{f} , 10^4$	S_2 - S_1 gap, eV	1^1B_u lifetime, fs
2 (BTD)	1.00	0.63	54 ³
3 (HXT)	3.25	0.57	<100 ⁴ ; <150 ⁵
4 (OCT)	(small)	1.18	~400 ⁶

2 Nakayama, K.; Nakano, H.; Hirao, K. Int J Quant Chem 1998, 66, 157.

3 Fuß, W.E. Schmid and S.A. Trushin, Chem. Phys. Lett. 342 (2001), p. 91.

4 Hayden C. C., Chandler D.W. J. Phys. Chem.; 1995; 99(20); 7897-7903.

5 Ohta K., Naitoh Y., Saitow K., Tominaga K., Hirota N., Yoshihara K. Chem. Phys. Lett., 256, 1996, Pages 629-634.

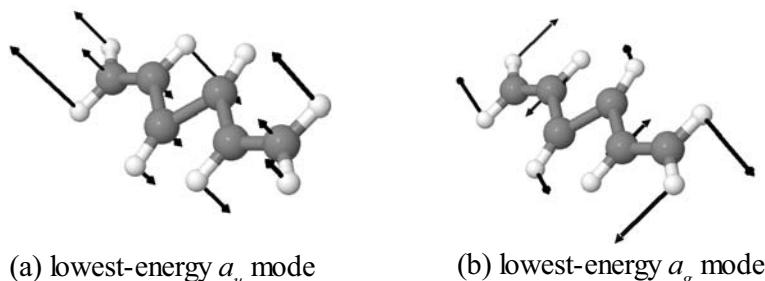


Figure 2. Important tuning and coupling modes at the optimized geometry at the HXT $1^1B_u^- - 2^1A_g$ conical intersection.

Analysis of the branching space reveals that the lowest energy a_g and a_u vibrational modes are important tuning and coupling coordinates, respectively. The a_u mode (Fig. 2a) apparently provides access to the S_1-S_0 ($2^1A_g-1^1A_g$) conical intersection (Fig. 3) which is an important channel for relaxation back to the electronic ground state.

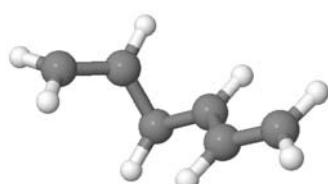


Figure 3. Optimized geometry at the HXT $2^1A_g - 1^1A_g$ conical intersection.

The static properties calculated so far failed to explain the observed 1^1B_u lifetimes. We expect the PES and wave packet dynamics calculation to reveal more intricate details otherwise not obtainable from static properties. Multi-sheeted potential energy surfaces for BTD, HXT and OCT in both the adiabatic and quasi-diabatic representation is currently being calculated. An in-house wave packet time-propagation code for coupled potential energy surfaces is currently being revised to suit the problem at hand and optimize the use of massively parallel hardware.

2. Presentation at academic conferences

- (1) Wilfredo Credo Chung, Andreas Markmann, Noriyuki Shimakura, Hirohiko Kono, Wolfgang Domcke and Yuichi Fujimura, "Theoretical study on the photochemical dynamics of the low-lying excited states of 9H-adenine through conical intersections" (Poster no. 9), 第5回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, December 13, 2007, Kyoto University FIFC, Kyoto.

(2) Wilfredo Credo Chung, Andreas Markmann, Noriyuki Shimakura, Hirohiko Kono, Wolfgang Domcke and Yuichi Fujimura, "Theoretical study on the photochemical dynamics of the low-lying excited states of 9H-Adenine through Conical Intersections" (Invited Talk), 先駆的科学計算に関するフォーラム 2008, February 8, 2008, Kyushu University, Fukuoka.

⁶ Ohta, K.; Naitoh, Y.; Tominaga, K.; Yoshihara, K. J. Phys. Chem. A.; 2001; 105(16); 3973-3980.

第5回

京都大学福井謙一記念研究センター

シンポジウム

スケジュール

2007年12月13日(木) 10:00-19:30

京都大学福井謙一記念研究センター 3F 大会議室

Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University

京都市左京区高野西閣町34-4

Tel : 075-711-7708, Fax : 075-781-4757, Web : www.fukui.Kyoto-u.ac.jp

平成19年11月12日

第5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

日時 平成19年12月13日（木）
 場所 京都大学福井謙一記念研究センター（3F 大会議室）

・開会の辞 榎 茂好（センター長）	10:00-10:10
・ご挨拶 西本清一（京大・工学研究科長）	10:10-10:20
・赤井久純（阪大・理） 「計算機マテリアルデザインと未知の探求」	10:20-11:20
・今堀 博（京大・iCeMS・工） 「分子設計に基づいた人工光合成」	11:30-12:30
 —昼休み—	
・太田隆夫（京大・理） 「ソフトマターにおけるメゾスコピック構造形成」	13:30-14:30
・ポスターセッション	15:00-17:00
・懇親会（1F多目的ルーム）	17:30-19:30

ポスターセッション 15:00–17:00(大会議室)

1. 生体分子の非断熱遷移力学
(京大福井セ、九州大情基セ、分子研) ○石田 俊正、南部 伸孝、中村 宏樹
2. 正二十面体対称 6 重項スピン表現における Jahn-Teller 効果とスピン-軌道相互作用
(京大福井セ) ○佐藤 徹、(ルーヴァンカトリック大) Arnout Ceulemans
3. Density functional tight binding in multi-layer models: A method to handle enzyme polarization
(京大福井セ) ○Marcus Lundberg, Yoko Sasakura and Keiji Morokuma
4. Alternative Mechanisms for Indoleamine 2,3-Dioxygenase and Tryptophan 2,3-Dioxygenase? DFT Study on a Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry
(京大福井セ) ○Lung Wa Chung, (Spring8) Hiroshi Sugimoto, (Spring8) Yoshitsugu Shiro, (京大福井セ) Keiji Morokuma*
5. Quantum chemical molecular dynamics simulations of polycyclic aromatic hydrocarbon formation during benzene combustions
(京大福井セ) ○B. Saha, (名大) S. Irle, (京大福井セ) K. Morokuma
6. Free energy study for the protein effect on the IPNS reaction center
(京大福井セ) ○Tsutomu Kawatsu, Marcus Lundberg and Keiji Morokuma
7. Theoretical study on the growth mechanism of single-walled carbon nanotube by means of DFTB-MD simulation
(京大福井セ) ○Yasuhiro Ohta, Yoshiko Okamoto, Stephan Irle, and Keiji Morokuma
8. 単層カーボンナノチューブの生成機構に関する理論的研究
(京大福井セ、名大) ○岡本佳子、太田靖人、Stephan Irle、諸熊奎治
9. Theoretical Study on the Photochemical Dynamics of the Low-Lying Excited States of 9H-Adenine through Conical Intersections
(京大福井セ) ○Wilfredo C. Chung, (Tohoku Univ.) Yukiyoshi Ohtsuki, Hirohiko Kono, Yuichi Fujiwara, (Niigata Univ.) Noriyuki Shimakura, (Technical Univ. of Munich) Zhenggang Lan, Andreas Markmann, Wolfgang Domcke
10. Rheological study of transient networks with junctions of limited multiplicity
(京大福井セ) ○印出井努
11. Elastic origin of chiral symmetry breaking in DNA supercoiling
(京大福井セ) ○柳尾朋洋

12. 電子・開殻分子衝突における電子スピン偏極の緩和
(京大福井セ)○田代基慶
13. 遷移金属化合物のイオン化スペクトル:SAC-CI 法による研究
(量子化学研究協会、京大院工、JST CREST)○福田良一、中辻博
14. 少数電子原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解析解
(量子化学研究協会、JST CREST、京大院工) ○中嶋浩之、中辻博
15. 吸収スペクトルと円二色性スペクトルの SAC-CI 計算
(量子化学研究協会¹、JST,CREST²、京大院工³、京大院理⁴)○宮原友夫^{1,2,3}、杉山弘⁴、中辻博^{1,2}
16. 分子会合による Biradical Paradox のメカニズムの解明
(阪市大院理) ○神崎祐貴・塩見大輔・沢井隆利・佐藤和信・岡田恵次・工位武治
17. ジアミノトリアジン骨格を有する開殻分子の合成と磁性:有機磁性体への Bio-inspired アプローチの一環として
(阪市大院理)○田中啓之、塩見大輔、佐藤和信、岡田恵次、工位武治
18. アジドの光分解で生成する三重項ナイトレンの零磁場分裂定数に脱離窒素分子が及ぼす影響に関する理論的研究
(¹ 阪市大院理² Dupont Central Research & Development)○杉崎研司¹、古藤輝明¹、豊田和男¹、佐藤和信¹、塩見大輔¹、伊藤公一¹、Edel Wasserman²、工位武治¹
19. Folding pathways of human telomeric hybrid G-quadruplex structures
(京大院理)○真下知子、杉山 弘
20. 光応答性キラル化合物による液晶性共役高分子のキラリティー制御
(¹ 京大院工、² 筑波大物質工) ○前田賢謙¹、湯川昇志郎²、赤木和夫¹
21. 側鎖に分岐アルキル基を有するポリメタフェニレン誘導体の合成と性質
(京大院工)○吉田淳、須田清、赤木和夫
22. 共役系高分子を用いた単層カーボンナノチューブの選択的孤立分散化
(京大院工)○門田直樹、梅山有和、手塚記庸、俣野善博、今堀 博
23. 固体NMRによるポルフィリン-フラーレン複合体の化学量論的錯形成解析
(京大院工¹、京大化研²)○林 宏暢¹、山田知典²、姜 舜徹¹、梅山有和¹、俣野善博¹、梶 弘典²、今堀 博¹
24. ホウ素-塩素結合の触媒的活性化を経由するアルキンの立体選択的カルボホウ素化反応
(京大院工)○大仁将揮、杉野目道紀

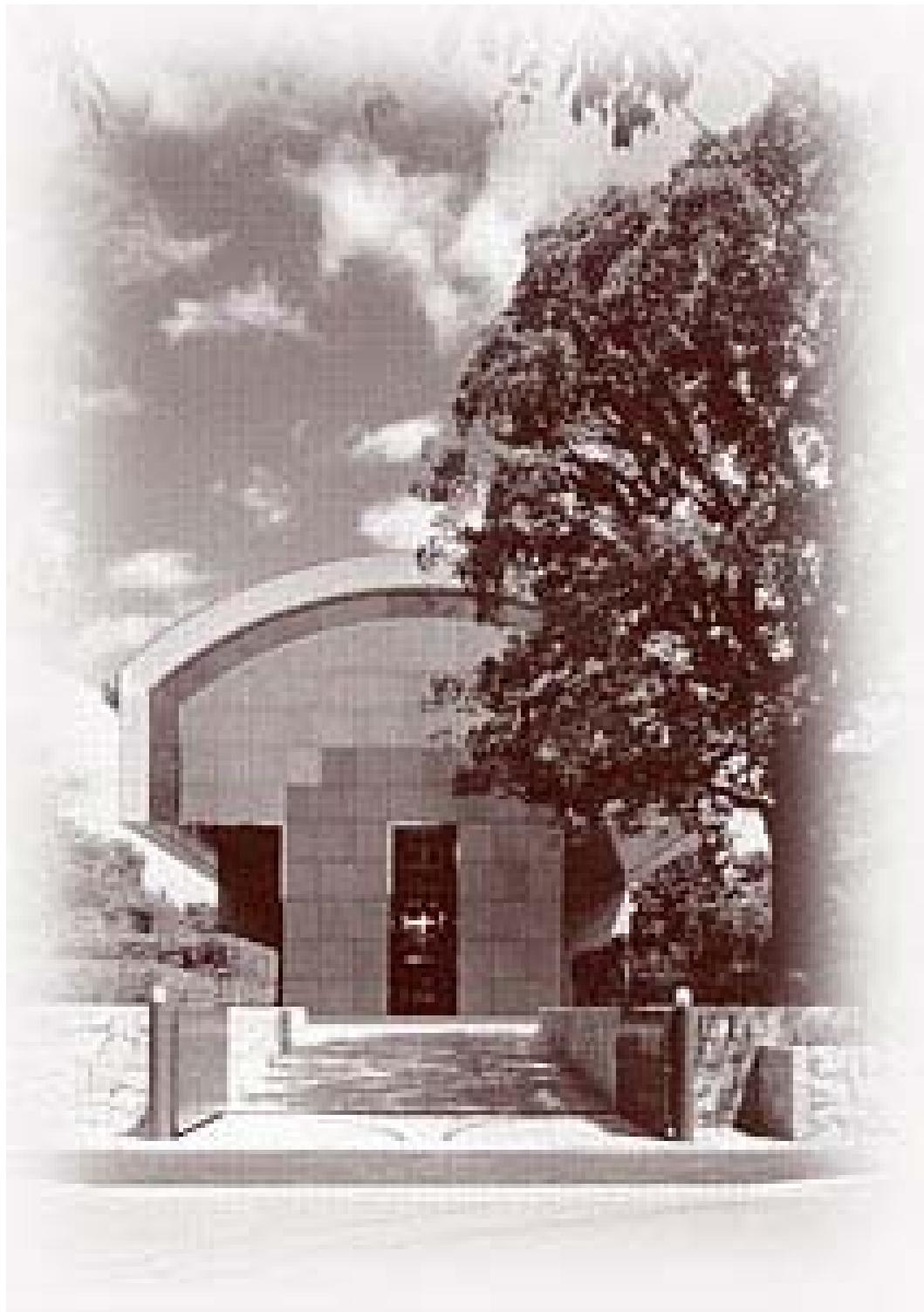
25. ケイ素上にアミノ基を有するシリルボランのシリレン等価体としての利用: パラジウム触媒による2,4-二置換シロールの位置選択的合成
(京大院工) 大村智通、○増田幸平、杉野目道紀
26. 電流制御による Ag/Sb 時空間パターンの転移現象
(JST 時空間秩序^A、京大理^B) ○長峯 祐子^A、吉川研一^{A,B}
27. 金属表面における水分子の運動のSTM観察
(京大院理) ○熊谷 崇、八田振一郎、奥山 弘、有賀哲也
28. Methyl Chloride 溶媒中、Phenol-Amine 錯体系におけるプロトン移動反応
(京大院理) ○青野 信治、加藤 重樹
29. 三重項ケテンの光解離反応の動力学的研究
(京大院理) ○小城原佑亮、山本武志、加藤重樹
30. 7-アザインドール2量体の励起状態ダブルプロトン移動反応についてのポテンシャル関数の構築
(京大院理) ○安藤耕平、加藤重樹
31. 溶液内における Grignard 試薬の理論的研究
(京大院理) ○森俊文、加藤重樹
32. 氷表面における、塩素の理論化学的研究
(京大院理) ○安部賢治 加藤重樹
33. タンパク質のための CRK モデルを用いた分極力場の開発
(京大・理) 伊勢川 美穂、加藤重樹
34. t-Se の振動物性の理論的研究
(京大院理) ○松井 正冬
35. テレケリック PNIPAM 水溶液における感熱性フラワーミセルとメソグロビュール
(京大院工) ○古賀 育、田中 文彦、(原子力機構先端基礎)元川 竜平、小泉 智、(モントリオール大)Francoise M. Winnik
36. 水素結合性テレケリック鎖の架橋構造転移とゲル化
(京大院工) ○首藤靖幸、古賀 育、田中 文彦
37. 疎水化水溶性高分子の高温ゲル化と水和の競合現象
(京大院工) ○竹政 哲、古賀 育、田中 文彦

38. 分子シミュレーションによるゾルゲル法の速度論的・熱力学的解析
(京大院工)○壹岐忠史、古賀 肇、田中 文彦
39. テレケリック鎖により架橋されたミセル系の粘弾性理論
(京大院工)○杉野太紀、古賀 肇、田中 文彦
40. 光機能分子の電子遷移と励起ダイナミクスに関する理論研究
(京大院工、京大福井セ、量子化学研究協会)○江原正博、Biswajit Saha、中辻 博
41. ヒトの錐体視物質におけるカラー・チューニング
(京大院工、量子化学研究協会)藤本和宏、○長谷川淳也、中辻 博
42. 内殻電子過程の理論精密分光:構造変化とバレンス・リドベルグ相互作用
(京大院工、京大福井セ、量子化学研究協会)○山田直昭、江原正博、福田良一、中辻 博
43. シリコン化合物の特徴的な光物性に関する理論的研究
(京大院工、京大福井セ)○西山嘉一、江原正博
44. Enhanced emission mechanism in fluorescent organic nanoparticles
(京大院工、京大福井セ)○玉置亮太、Biswajit Saha、江原正博
45. 核・電子系におけるシュレーディンガー方程式の正確な解
(京大院工、量子化学研究協会)○土方 優、中嶋浩之、中辻 博
46. 光合成反応中心における電子移動の経路選択性に関する理論的研究
(京大院工、量子化学研究協会)○清田泰臣、藤本和宏、長谷川淳也、中辻 博
47. バクテリオロドプシンの光サイクルにおけるレチナール分子のカラー・チューニング:
SAC-CI 法による研究
(京大院工、量子化学研究協会)○浅井康太、藤本和宏、長谷川淳也、中辻 博
48. Wormlike-Chain モデルに基づく伸びきりに近い状況下にある単一高分子鎖の粘弾性
挙動
(京大理) ○平岩徹也、太田隆夫
49. 共連結ミクロ相分離構造の粘弾性
(京大理¹ 首都大理²) 玉手亮多¹ 山田耕太郎² 太田隆夫¹
50. Relativistic Many-Electron Calculations for L_{2,3} X-ray Absorption Spectra of 3d
Transition Metal Compounds
(京大工) ○池野豪一、大場史康、田中功

51. First-principles cluster expansion study on phase stability of cubic $(BN)_{(1-x)}(C_2)_x$ ternary alloy
(^a:京都大学工学研究科 ^b:京都大学PRU ^c:京都大学ICC ^d:Japan Fine Ceramics Center) ○弓削是貴^a, 世古敦人^b, 小山幸典^c, 大場史康, 田中功^{a,d}
52. Lithium diffusion in first-stage lithium-graphite intercalation compound from first principles
(Kyoto Univ.) ○ K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, and I. Tanaka
53. X-ray absorption Near Edge Structure (XANES) from the Bethe-Salpeter equation (BSE)
(京大院工) ○Weine Olovsson
54. 3 倍コバルト酸化物の $Co L_{2,3}$ XANES における結晶構造の寄与
(京都大学・工) ○熊谷 悠, 池野 豪一, 大場 史康, 田中 功
55. 多核金属錯体 $Pt_2Ag_4(Me_2pz)_8$ の発光機構に関する理論的研究
(京大院工) ○中尾嘉秀, 榊茂好
56. How to Synthesize η^3 -Silapropargyl/Alkynylsilyl Complexes of $[Cp(CO)_2M]^+$ ($M=W$ or Mo): Theoretical Prediction
(京大院工) ○Mausumi Ray, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Hiroyuki Sakaba, and Shigeyoshi Sakaki
57. ピラゾラト及びピリジンチオラトで架橋された白金(II)二核錯体の熒光に関する理論的研究
(京大院工) ○齋藤健, 中尾嘉秀, 榊茂好
58. 六配位鉄(II)錯体の光誘起スピン転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、榊茂好
59. ホスホールを含む新規カリックスフィリンパラジウム(II)錯体の反応性と電子状態の理論的研究
(京大院工) ○越智紀章、中尾嘉秀、佐藤啓文、俣野善博、今堀博、榊茂好
60. 分子内構造ゆらぎに関する理論的研究
(京大院工) ○横川大輔、佐藤啓文、榊茂好
61. フロンティア軌道を再現する有効ポテンシャルを用いた大規模遷移金属錯体の高精度計算
(京大院工) ○大西裕也、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好
62. イリジウム錯体及びオスミウム錯体の酸素原子移動反応に対する理論的研究
(京大院工) ○石川敦之、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好

63. カテコールジオキシゲナーゼの酸素活性化機構に関する理論的研究
(京大院工) ○中谷直輝, 中尾嘉秀, 佐藤啓文, 榊茂好
64. 遷移金属錯体の d-d 及び CT 吸収スペクトルの強度と線幅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, 榊茂好
65. pH 効果の分子論的解析法-RISM 理論によるアプローチ-
(京大院工) ○城戸健太朗, 佐藤啓文, 榊茂好
66. 分子軌道法による有機磁性体の相互作用パラメータの算出および磁性伝導体への展開
(阪大院理) 武田亮・庄司光男・新田浩也・北河康隆・○川上貴資・奥村光隆

※ 番号が奇数(偶数)の方は前半(後半)にポスターの場所にいるようにしてください。



第5回福井謙一記念研究センターシンポジウム
2007年(平成19年)12月13日
京都大学福井謙一記念研究センター

The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry



Fukui Institute for Fundamental Chemistry

Kyoto University

Dec. 7-9, 2007

**The 2nd Japan–Czech–Slovakia
Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry**

Program:

Dec. 6 (Thur.) *Welcome party at Fukui Institute*

Oral Presentation

First Day, Friday, December 7

9:00–9:10	<i>Opening (S. Kato, S. Sakaki)</i>
9:10–9:40	<i>K. Morokuma (Kyoto) Theoretical Studies of Chemical Reactions</i>
9:40–10:10	<i>P. Carsky (Heyrovsky Institute, Prague) Recent Progress in the Calculations of Vibrational Electron Energy Spectra. What Can be Learned from it for Quantum Chemistry?</i>
10:10–10:40	<i>M. Ehara (Kyoto) Theoretical Spectroscopy of Photo-functional Materials, Photo-Biological Materials, and Inner-shell Electronic Processes</i>
10:40–11:00	<i>Coffee Break</i>
11:00–11:30	<i>R. Curić (Heyrovsky Institute, Prague) Role of Correlation and Polarization Forces in Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
11:30–12:00	<i>M. Nakano (Osaka) Theoretical study on open-shell nonlinear optical systems: relationship between magnetic interaction and second hyperpolarizability</i>
12:00–12:30	<i>V. Kellogg (Comenius University, Bratislava) Nuclear quadrupole moments from calculations of electric field gradient and experimental microwave data</i>
12:30–14:00	<i>Lunch</i>
14:00–14:30	<i>S. Sklenak (Heyrovsky Institute, Prague) Combined QM/MM and ^{27}Al NMR Study of Al Siting in Silicon Rich Zeolites</i>
14:30–15:00	<i>M. Okumura (Osaka) Theoretical study on the characteristics and the geometry of metal clusters'</i>
15:00–15:30	<i>P. Nachtigall (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague) Vibrational Dynamics of Small Molecules Adsorbed in Confined Space of Zeolite Channels</i>
15:30–16:00	<i>T. Nakajima (Tokyo) Large-scale Molecular Theory</i>
16:00–16:30	<i>Coffee Break</i>
16:30–17:00	<i>I. Paidarova (Heyrovsky Institute, Prague)</i>

Comparison of Moller-Plesset Perturbation Theory, Polarization Propagator Approximation and Coupled Cluster Linear Response Theory Methods for the Calculation of C6 Dispersion Coefficients

- 17:00-17:30 *T. Yanai (IMS, Okazaki)*
Quantum chemistry with canonical transformation and renormalization group
- 17:30-18:00 *V. Spirko (Institute of Organic and Biochemistry, Prague)*
Is There Any Prospect for a Few-Dimensional Modeling of Complex Systems?
- 18:00-20:00 *Banquet at Fukui Center*

Second Day, Saturday, December 8

- 9:00-9:30 *H. Sato (Kyoto)*
Chemical Reaction in Solution Phase: A combined method of ab initio MO and integral equation theory for liquids
- 9:30-10:00 *J. Hasegawa (Kyoto)*
Color-tuning mechanism of human visual cone pigments
- 10:00-10:30 *S. Hayashi (kyoto)*
Chemical Reaction dynamics of Rhodopsin Photoreceptor Proteins
- 10:30-10:45 *Coffee Break*
- 10:45-11:15 *P. Hobza (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague)*
Weak Non-Covalent Interactions Among Biomolecules Building Blocks Can Be Surprisingly Strong
- 11:15-11:45 *J. Vondrasek (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague)*
Aromatic Amino Acids Is a Most Important Stabilizing Factor in Protein Structure. By Means of Computational Chemistry
- 11:45-12:15 *M. Pitonak (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague)*
Hydrogen Bonding and Stacking interaction in Uracil Dimer. Comparison of CCSD(T), DFT-SAPT and DFT Methods.
- 12:15-13:45 *Lunch*
- 13:45-14:15 *T. Ishida (Kyoto)*
Theoretical study on photoisomerization of cyclohexadiene to hexatriene
- 14:15-14:45 *J. Pittner (Heyrovsky Institute, Prague)*
Analytic gradients for multireference Hilbert-space coupled-cluster methods
- 14:45-15:15 *N. Mori (Osaka City Univ)*
Quasirelativistic DFT calculations for magnetic tensors of $^{63}\text{Cu(II)}$ octaethylporphyrin: Strong metal-ligand covalency
- 15:15-15:45 *L. Rulisek (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague)*
An effect of spin-orbit coupling(SOC) on the values of reduction potentials of octahedral $\text{Ru}^{2+}/3+$ and $\text{Os}^{2+}/3+$ complexes

15:45–16:15	<i>Coffee Break</i>
16:15–16:45	<i>A. Morita (Tohoku)</i> <i>Electrolyte Solution Interfaces Explored by the Combination of Sum Frequency Generation and Molecular Simulation</i>
16:45–17:15	<i>K. Kitaura (Kyoto)</i> <i>Fragment MO-based 2nd order Möller-Plesset perturbation theory for large molecules</i>
17:15–17:45	<i>S. Nagase (IMS, Okazaki)</i> <i>MP2 Calculations of Large Molecules</i>
17:45–18:15	<i>Z. Havlas and J. Michl (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague)</i> <i>Search for π-chromophores for singlet fission</i>
18:30–20:30	<i>Poster with Beer and Sandwich</i>

Third Day, Sunday, December 9

9:00–9:30	<i>S. Yabushita and M. Masato (Keio, Tokyo)</i> <i>Calculations of photoionization cross sections with the variationally optimized gaussian-type complex basis functions</i>
9:30–10:00	<i>K. Yoshizawa (Fukuoka)</i> <i>Frontier Orbital View of the Quantum Transport in Molecular Nanowire</i>
10:00–10:30	<i>K. Yamashita (Tokyo)</i> <i>Ultrafast Vibrationally-Induced Dephasing of Electronic Excitations in PbSe Quantum Dots</i>
10:30–10:45	<i>K. Takatsuka (Tokyo)</i> <i>Nonadiabatic electron wavepacket dynamics in intense laser field</i>
10:45–11:15	<i>coffee break</i>
11:15–11:45	<i>M. Urban (Comenius University, Bratislava)</i> <i>Van der Waals complexes of Cu, Ag and Au with lone pair ligands. The bonding character</i>
11:45–12:15	<i>H. Nakatsuji (Kyoto)</i> <i>Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solutions of the Schroedinger Equation</i>
12:15–12:45	<i>J. Michl (Colorado, USA; Academy of Sciences of the Czech Republic)</i> <i>Bubbles in Molecular Cages</i>
<i>Closing</i>	<i>H. Nakatsuji</i>

*The 2nd Japan-Czech-Slovakia
Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry*

Poster Presentation:

<u>Name</u>	<u>Title</u>
1 M. Srnec (Inst. of Org. Chem. & Biochem.) J. K. Schwartz E. I. Solomon L. Rulisek	<i>A QM/MM modeling of reaction mechanism of stearoyl-acyl carrier protein delta 9-D desaturase</i>
2 V. Klusak (Inst. of Org. Chem. & Biochem.) A. Nemcova C. Barinka J. Konvalinka L. Rulisek	<i>A QM/MM modeling of reaction mechanism of glutamate carboxypeptidase II</i>
3 T. Sato (FIFC, Kyoto U)	<i>Vibronic Coupling in Molecular Device</i>
4 T. Yanao (FIFC, Kyoto U)	<i>Hyperspherical mode analysis of large-amplitude motions of clusters</i>
5 B. Saha (FIFC, Kyoto U) K. Morokuma	<i>Quantum chemical molecular dynamics simulations of polycyclic aromatic hydrocarbon formation mechanism during benzene combustions</i>
6 M. Lundberg (FIFC, Kyoto U) Y. Sasakura K. Morokuma	<i>Density functional tight binding in multi-layer models: A method to handle enzyme polarization</i>
7 T. Kawatsu (FIFC, Kyoto U) K. Morokuma	<i>Free energy study of the protein effect on IPNS reaction center</i>
8 K. Hoki (Tohoku U) P. Brumer	<i>Mechanisms in Adaptive Feedback Control</i>
9 M. Hada (Tokyo Metropolitan U) J. Seino	<i>An attempt at constructing a 2-component relativistic method equivalent to the many-electron Dirac method</i>
10 K. Sugisaki (Osaka City U) K. Toyota K. Sato D. Shiomi T. Takui	<i>Spin-Spin Contributions to the Zero-Field Splitting Tensors: Calculations based on the SAC-CI and CIS Spin Densities</i>
11 R. Fukuda (Kyoto U) H. Nakatsuji	<i>Valence ionization spectra of transition metal compounds: SAC-CI study</i>

- 12 T. Miyahara (Kyoto U)
H. Nakatsuji
Circular dichroism and absorption spectroscopy with SAC-CI method
- 13 H. Nakajima (Kyoto U)
H. Nakatsuji
Solving the Schroedinger equation of a few electron atoms and molecules with the free ICI VP method
- 14 Y. Nakao (Kyoto U)
Theoretical study of multi-nuclear complexes, [Pt₂X₄(Me₂pz)₈] (X=Ag, Cu, H): Metallocophilic LUMO participation in strong luminescence
- 15 T. Yamamoto (Kyoto U)
Ab initio study of proton-coupled electron transfer of ubiquinol complex in solution
- 16 T. Mori (Kyoto U)
S. Kato
Theoretical Study of Grignard reagent in solution
- 17 Y. Ogihara (Kyoto U)
T. Yamamoto
S. Kato
Quantum dynamics study on the photodissociation triplet ketene
- 18 K. Ando (Kyoto U)
S. Kato
Construction of potential energy function for excited state double proton transfer reaction of 7-azaindole dimer
- 19 M. Matsui (Kyoto U)
Theoretical study on the property of lattice dynamics for trigonal Selenium
- 20 A. Ikeda (Kyoto U)
H. Sato
S. Sakaki
The Nature of Chemical Bond of Solvated Molecules: An Analysis based on the New Resonance Theory
- 21 Y. Ohnishi (Kyoto U)
Y. Nakao
H. Sato
S. Sakaki
Frontier Orbital Consistent Quantum Capping potential Method for Large Transition Metal Complex
- 22 N. Ochi (Kyoto U)
Y. Nakao
H. Sato
Y. Matano
H. Imahori
S. Sakaki
Electronic Structure and Reaction of New Palladium(II) Phosphorus-containing Hybrid Calizphyrin Complex. Theoretical Study
- 23 D. Yokogawa (Kyoto U)
H. Sato
S. Sakaki
New generation of the reference interaction site model self-consistent field method
- 24 K. Saito (Kyoto U)
Y. Nakao
S. Sakaki
Theoretical study of phosphorescence spectra of pyrazolate-bridged and pyridinethiolate-bridged dinuclear platinum(II) complexes

第4回 福井センターセミナー

2007年11月2日(金) 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 佐藤 徹 福井センター

「單一分子伝導における振電相互作用による非弾性電流」

15:30～16:00 Marcus Lundberg 福井センター

“Making penicillin: A multi-scale model of the key enzymatic reaction”

16:00～17:00 加藤 立久 城西大学

「少し大きな分子の分子磁性」

多数の方のご来場を歓迎いたします

京都大学福井謙一記念研究センター 年報 2007

2008年12月発行

発行人 榊 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
(京都市左京区岩倉中大鷲町14)

(無断転載を禁ず)

you can find in the *Annual Report 2002*.
The report is available online at
www.annual-report.com.