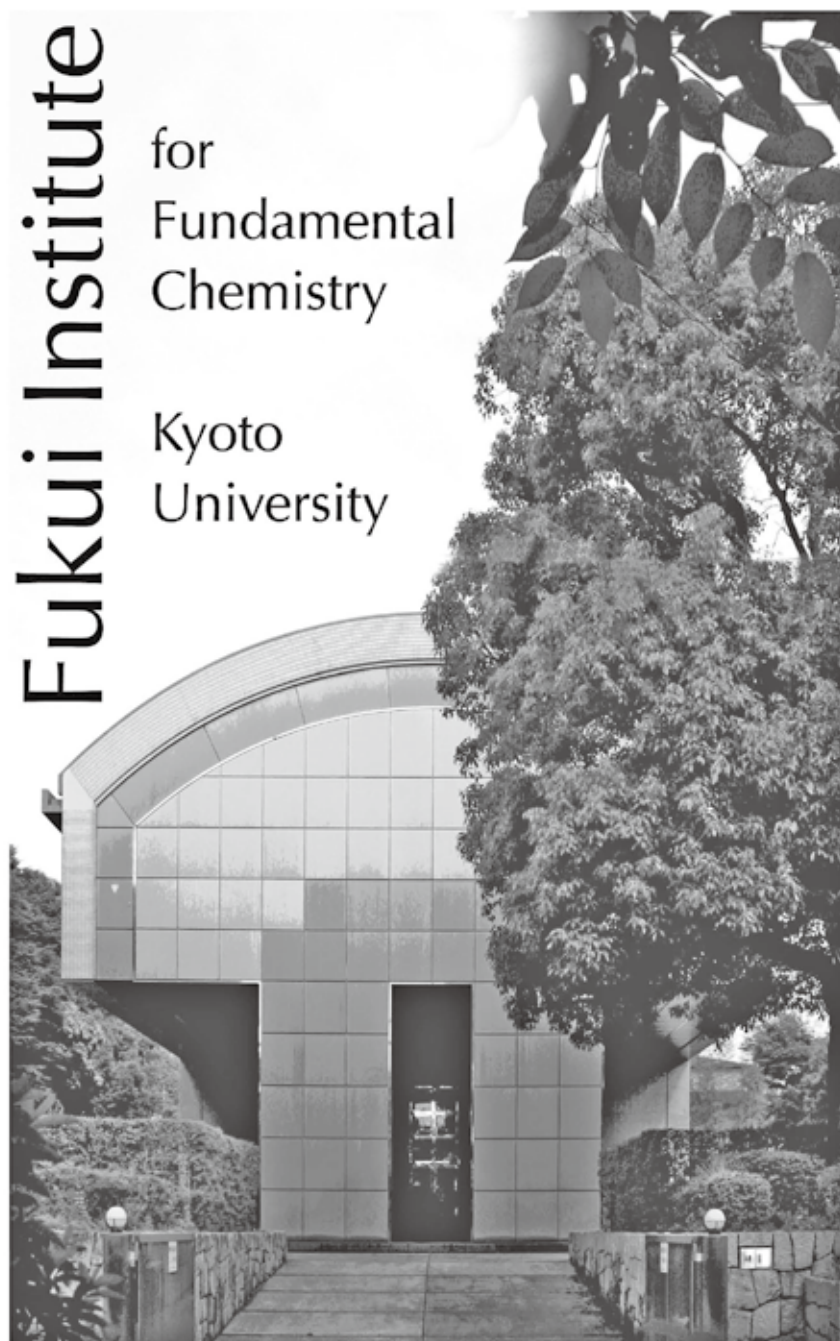


年 報 2019



京都大学
福井謙一記念研究センター

はじめに

2019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。本センターは、京都大学本部構内の北、約1キロの高野川沿いの静かな住宅街に独立して位置しております。専任教員は理論研究部門と総合研究部門に1名ずつを持っているに過ぎませんが、センター長のほか副センター長とスーパーバイザーとして工学研究科、理学研究科、化学研究所所属の12名の教員にご協力頂いており、このメンバーが運営委員会を構成しています。そして優れた博士研究員に研究活動の機会を与える制度を持っており、若手研究者が国際的な雰囲気の中で日夜研究に没頭しています。福井センターフェローと呼ばれる博士研究員はセンターの雇用で、自分自身のアイデアで一定期間、自由闊達に研究できる身分を保証しています。

福井謙一先生の生誕百年にあたる2018年度より、記念事業の一環として企業研究者のための基礎化学研修プログラム（喜多-福井プロジェクト）を開設しました。喜多源逸先生は、福井謙一先生が“終生の師”と呼び、「応用をやるなら、基礎をやれ」、「数学が得意なら化学をやれ」という言葉で福井先生が化学の道に進むきっかけを作られた方であり、また本学工学部化学系における基礎重視の学風を築かれた方です。このプロジェクトは、喜多先生に源を発するこの伝統を再認識し、産業への応用も見据えた基礎化学・理論化学を広く展開できる技術者・研究者の育成に貢献しようとするものです。2019年度は第一期生を迎えました。

本センターの歴史を簡単にご紹介します。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年にわが国で最初のノーベル化学賞を受賞されました。福井先生が京都大学ご退官後に研究を続けられるため、京都市と産業界などのご支援で1985年に財団法人「基礎化学研究所」が設立されました。専任研究員数名の規模でしたが、研究のレベルは高く、当時の研究員は、東京大学、名古屋大学、分子科学研究所の教授になるなど、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。この基礎化学研究所は1998年の福井先生のご逝去の後、2002年に京都大学に寄贈され、福井謙一記念研究センターとなり、現在に至っております。本学の部局となった後、森島 績、中辻 博、榎 茂好、田中 功、田中 一義、赤木 和夫、田中 勝久の各先生にセンター長としてご指導を頂きました。

本センターでは、2006年9月に福井謙一記念研究部第一のリサーチリーダーとして諸熊奎治先生を米国エモリー大学から招聘しました。諸熊先生は、2012年にシニアリサーチフェローに就任され、この年の11月には、複雑分子系の理論研究の発展に多大な貢献をしたとして、文化功労者の顕彰を受けられました。また、2015年からはFIFC リサーチフェローとして研究ならびに若手人材育成にご尽力下さいました。諸熊先生は理論化学・計算化学の領域で多くの学術的業績を挙げられるとともに、我が国の量子化学の分野を牽引され、多数の研究者を育成されました。

2009年度には福井謙一記念研究部第二を設置し、名古屋大学名誉教授（前副学長）の大峯巖先生をリサーチリーダーとして招聘し、研究体制を拡大しました。大峯先生は2010年4月に分子科学研究所長に転出

され、その後任として、2011年4月に京都大学物質—細胞統合システム拠点 (iCeMS) 特任教授の榊茂好先生を研究部第二のリーダーとして招聘しました。榊先生は、遷移金属化合物や類縁化合物に関する研究で顕著な業績を挙げられ、d 電子複合系の理論化学に関する研究を推進されたのち、2020年4月に京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点へ 転出されました。

2012年にはシニアリサーチフェローとして永瀬茂先生 (分子科学研究所名誉教授) を招聘しました。永瀬先生は、望む構造、物性、機能を持つ分子を自在に組み立てて思うように反応させる理論と計算およびコンピューターシミュレーションの開発において顕著な業績を挙げられました。2015年からはFIFC リサーチフェローとして高周期典型元素と遷移金属元素化学種の理論化学に関する研究を進めておられます。同じ年に、シニアリサーチフェローとして田中一義先生 (京都大学名誉教授) を招聘しました。田中一義先生は導電性や磁性を有する有機化合物など量子機能材料に関する物理化学的研究において優れた多くの業績を挙げておられ、現在は元素ブロックを有する分子・高分子の理論化学に関する研究を展開されています。

さらに2016年には、化学反応電子動力学の基礎理論研究において著名な高塚和夫先生 (東京大学名誉教授) をリーダーとして招聘しました。センターでは非断熱電子動力学理論による化学反応の解析に関する研究を推進しておられます。

2018年2月には理論研究部門の専任教授として、佐藤徹先生が着任されました。佐藤徹先生は振電相互作用に関する研究、特

に動的ヤーンテラー効果や振電相互作用を解析・制御する振電相互作用密度を用いた有機 EL 素子などの機能性分子材料の理論設計を行っています。佐藤徹先生の研究室は、工学研究科分子工学専攻の協力講座 (分子材料科学講座 量子分子科学分野) としても位置付けられ、大学院生、学部4回生が配属されて、研究を進めています。10月には、リサーチダイレクターとして平尾公彦先生 (国立研究開発法人理化学研究所計算科学研究センター上級研究員) を招聘いたしました。

私共は、センターが若手研究者の登竜門となることを期待しています。実際に、センターの博士研究員であった多くの方々が、現在、国内外の大学、研究機関で活躍しておられます。2016年には、化学の将来の発展のために若手研究者の育成の大切さを説いておられた福井博士の遺志を汲み、基礎化学・理論化学の分野で顕著な研究業績を挙げた若手研究者を顕彰する「福井謙一奨励賞」を創設し、「理論化学研究に立脚した量子干渉現象の分子エレクトロニクスへの展開に関する研究」に対して辻雄太先生 (九州大学分子システムデバイス国際リーダー教育センター助教) に第1回同奨励賞が授与されました。第2回 (2017年) は、「第一原理波動関数理論の固体への展開：量子化学と固体電子論の融合」で越智正之先生 (大阪大学大学院理学研究科助教) に、第3回 (2018年) は「縮退と擬縮退の包括的理解に向けた新たな数理科学の開拓に関する研究」で春田直毅先生 (東京工業大学化学技術創成研究特任助教) に授与されました。第4回 (2019年) は「高精度計算と大規模計算の発展 -- 解析的エネルギー微分の視点から」で、西本佳央先生 (京都大学

福井謙一記念研究センター特定助教)に授与されました。

また次世代を担う若手研究者の育成を図るため、福井センター基金を2018年に開設いたしました。

本センターは、国際活動も活発で、2005年よりチェコおよびスロバキアと理論化学・計算化学シンポジウムを定期的を開催しております。2011年には国内外(主にドイツ、東欧、中国、韓国)から第一線の研究者を招き、第1回福井センター理論化学・計算化学国際シンポジウムを開催しました。こうした国際連携活動をさらに活性化するという観点から、2016年2月に国際学術連携研究室(2016年12月に国際連携インターディシプリナリー研究推進室と改組)を設置し、その運営上必要となるコーディネーター役として、特定助教1名を配置しました。本センターは、今後も理論化学・計算化学分野におけるわが国の研究拠点の役割を果たし、国際連携活動を展開して行きたいと考えております。

また、例年初冬に福井センターシンポジウムを開催しており、国内外のトップクラスの研究者による特別講演、運営委員の講演、並びに京都大学内外からのポスター発表を行っております。研究発表のレベルは高く、特別講演に来られた講師からも毎年高い評価を得ております。

さらに社会貢献活動の一環として、2011年が福井先生のノーベル化学賞受賞30周年にあたるため、これを節目として本センター玄関ロビーに先生ゆかりの文物の展示コーナーを設置しました。コーナーでは先生が使用された机、椅子、ノーベル賞メダル・賞状(複製)、研究ノート・メモ、写真などを展示し、常設展示として一般に公

開しています。2018年には、前年にご逝去された諸熊先生のゆかりの文物の展示コーナーも加わりました。

本センターは、上述のように規模は大きくありませんが、研究活動は極めて活発です。今後も、京都大学あるいは国内外との共同研究を積極的に進めて行きたいと考えております。とくに実験科学者との共同研究は重要であり、そのような連携研究をさらに活発化したいと考えております。

この年報により、本センターの活動に興味をお持ち頂ければ幸甚です。そして、それが共同研究の契機となり、時間をかけて大きな成果に結実していくことを念願しています。最後になりましたが、本センターの順調な活動はひとえに工学研究科、理学研究科、化学研究所のご協力、ご援助の賜物であり、ここに心から御礼申し上げる次第です。

2020年8月

京都大学福井謙一記念研究センター長
佐藤 啓文

目 次

はじめに	京都大学福井謙一記念研究センター長 佐藤 啓 文	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		
(1) センター長		2
(2) 副センター長		3
(3) スーパーバイザー		6
(4) 専任教員		16
(5) リサーチダイレクター		19
(6) FIFCリサーチフェロー		20
(7) リサーチリーダー		26
(8) 研究員		27
II 博士研究員等		
1. 博士研究員組織		29
2. 博士研究員プロフィール		30
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		39
2. セミナー		40
(1) 第17回福井センターセミナー		
(2) その他のセミナー		
3. 国際交流		41
4. 社会へのアウトリーチ活動		41
5. 福井謙一奨励賞の創設及び奨励賞の授与		41
IV 研究業績		
1. 専任教員		42
2. リサーチダイレクター		55
3. FIFCリサーチフェロー		61
4. リサーチリーダー		78
5. 研究員		84

6. 博士研究員	87
----------------	----

V 資料

1. 研究業績一覧	127
2. 共同研究者受入れ状況	132
3. 海外渡航一覧	132
4. 福井謙一記念研究センター シンポジウム ポスター・プログラム	133
5. 福井センターセミナー ポスター・プログラム	140

(本冊子は下記アドレス (URL) にて、ウェブ上でも閲覧いただけます。

<http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/publication/AnnualReport2019.pdf>)

I 専任教員・スーパーバイザー

1. 教員組織

2019（平成31 / 令和元）年度

職 名		氏 名	備 考
センター長		佐 藤 啓 文	工学研究科 分子工学専攻
副センター長		林 重 彦	理学研究科 化学専攻
副センター長		渡 辺 宏	化学研究所 分子レオロジー
協 議 員	工学研究科長	大 嶋 正 裕	工学研究科 化学工学専攻
	理学研究科長	平 島 崇 男	理学研究科 地球惑星科学専攻
	化学研究所長	辻 井 敬 亘	化学研究所 材料機能化学研究系
総合研究部門 スーパーバイザー	教 授	古 賀 毅	工学研究科 高分子化学専攻
	教 授	跡 見 晴 幸	工学研究科 合成・生物化学専攻
	教 授	佐 々 真 一	理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
	教 授	山 本 潤	理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
	教 授	田 中 勝 久	国際高等教育院（工学研究科併任）
理論研究部門 スーパーバイザー	教 授	宇 田 哲 也	工学研究科 材料工学専攻
	教 授	田 中 庸 裕	工学研究科 分子工学専攻
	教 授	山 本 量 一	工学研究科 化学工学専攻
	教 授	高 田 彰 二	理学研究科 生物科学専攻
	教 授	渡 邊 一 也	理学研究科 化学専攻
総合研究部門	准 教 授	（欠員中）	
理論研究部門	教 授	佐 藤 徹	専 任 （工学研究科分子工学専攻協力講座）
	特定助教	春 田 直 毅	専 任
国際連携インターディシ リナリー研究推進室	特定助教	西 本 佳 央	専 任： -R2.2.29
平尾グループ	リサーチダイレクター	平 尾 公 彦	研究員
永瀬グループ	FIFC リサーチ フェロー	永 瀬 茂	研究員
田中グループ	FIFC リサーチ フェロー	田 中 一 義	研究員
榊グループ	FIFC リサーチ フェロー	榊 茂 好	研究員
高塚グループ	リサーチリーダー	高 塚 和 夫	研究員
榊グループ	研究員	北 浦 和 夫	研究員
喜多-福井プロジェクト	研究員	加 藤 立 久	研究員

2. 教員プロフィール

(1) センター長

【氏名 (ふりがな)】	佐藤 啓文 (さとう ひろふみ)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科分子工学専攻
【研究室】	A4 棟 026
【直通電話】	075-383-2548
【FAX】	075-383-2799
【電子メールアドレス】	hirofumi@moleng.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.riron.moleng.kyoto-u.ac.jp/
【研究分野】	理論化学・量子化学・統計力学
【現在の研究課題】	理論化学・物理化学
【研究内容キーワード】	化学反応・自己集合・溶媒和
【最終学歴】	1996 年 5 月 京都大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了
【学位】	1996 年 5 月 京都大学博士 (理学)
【略歴】	1996 年 8 月 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手 2002 年 5 月 京都大学工学研究科講師 2004 年 5 月 京都大学工学研究科助教授 2010 年 7 月 京都大学工学研究科教授
【在外研究歴】	2004 年 6 月 -2004 年 12 月 連合王国 Oxford 大学 PTCL 訪問研究員 (Paul A. Madden 教授)
【所属学会】	日本化学会、分子科学会、理論化学会、溶液化学研究会
【学会活動】	日本化学会 理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン幹事 (2011 年 -)、 同主査 (2019 年 -)、日本化学会近畿支部副支部長 (2019 年) 理論化学会 副会長 (2019 年 -) 分子科学会 幹事 (2012 年 -2013 年, 2020 年 -)、運営委員 (2012 年 -2016 年, 2018 年 -) 溶液化学研究会 運営委員 (2015 年 -)、運営委員長 (2020 年 -)
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Satoshi Takahashi, Yuya Sasaki, Shuichi Hiraoka, and Hirofumi Sato, "A stochastic model study on the self-assembly process of a Pd", Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 6341-6347 (2019). 2. Yoshihiro Matsumura, Satoru Iuchi, Shuichi Hiraoka, and Hirofumi Sato, "Chiral effects on the final step of an octahedron-shaped coordination capsule self-assembly" Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 7383-7386 (2018). 3. Maxim Shishkin, Shinichi Kumakura, Syuhei Sato, Kei Kubota, Shinichi Komaba, and Hirofumi Sato, "Unraveling the Role of Doping in Selective Stabilization of NaMnO ₂ Polymorphs: Combined Theoretical and Experimental Study" Chem. Materials, 30, 1257 (2018). 4. Kento Kasahara and Hirofumi Sato, "Dynamics theory for molecular liquids based on an interaction site model" Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 27917-27929 (2017). 5. Hirofumi Sato, "A modern solvation theory: quantum chemistry and statistical chemistry" Phys. Chem. Chem. Phys. 15(20), 7450-7465 (2013).
【学術関係の受賞】	日本化学会・進歩賞 (2002 年) 分子構造総合討論会奨励賞 (2006 年) 公益信託分子科学研究奨励森野基金 (2008 年) 溶液化学研究会学術賞 (2009 年)

(2) 副センター長

【氏名 (ふりがな)】	林 重彦 (はやし しげひこ)
【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 154 号室
【直通電話】	075-753-4006
【FAX】	075-753-4000
【電子メールアドレス】	hayashig@kuchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/riron/hayashig/
【研究分野】	理論化学・生物物理学
【現在の研究課題】	タンパク質分子機能の理論的研究
【研究内容キーワード】	タンパク質機能・分子シミュレーション
【学歴】	1997 年 11 月 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了
【学位】	1997 年 11 月 博士 (理学) (京都大学)
【略歴】	1998 年 4 月 日本学術振興会特別研究員 (名古屋大学) 2000 年 4 月 米国イリノイ大学ベックマン研究所博士研究員 2003 年 6 月 京都大学福井謙一記念 研究センター博士研究員 2003 年 10 月 科学技術振興機構さきがけ研究員 2005 年 5 月 京都大学大学院理学研究科准教授 2013 年 7 月 同教授
【所属学会】	分子科学会、生物物理学会、蛋白質科学会、日本化学会
【学会活動】	日本生物物理学会理事
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. An atomistic model of a precursor state of light-induced channel opening of channelrhodopsin. Cheng Cheng, Motoshi Kamiya, Mizuki Takemoto, Ryuichiro Ishitani, Osamu Nureki, Norio Yoshida*, and Shigehiko Hayashi*, Biophys. J., 115, 1281-1291 (2018). 2. Atomistic modeling of alternating access of a mitochondrial ADP/ATP membrane transporter with molecular simulations. Koichi Tamura and Shigehiko Hayashi*, PLOS ONE, 12, e0181489 (2017). 3. Photoactivation intermediates of a G-protein coupled receptor rhodopsin investigated by a hybrid molecular simulation. Motoshi Kamiya and Shigehiko Hayashi*, J. Phys. Chem. B, 121, 3842-3852 (2017). 4. Molecular mechanism of wide photoabsorption spectral shifts of color variants of human cellular retinol binding protein II. Cheng Cheng, Motoshi Kamiya, Yoshihiro Uchida, Shigehiko Hayashi*, J. Am. Chem. Soc., 137, 13362-13370 (2015) 5. Atomistic design of microbial opsin-based blue-shifted optogenetics tools. Hideaki E. Kato, Motoshi Kamiya, Seiya Sugo, Jumpei Ito, Reiya Taniguchi, Ayaka Orito, Kunio Hirata, Ayumu Inutsuka, Akihiro Yamanaka, Andres D. Maturana, Ryuichiro Ishitani, Yuki Sudo, Shigehiko Hayashi*, and Osamu Nureki*, Nat. Commun., 6, 7177 (2015)

【氏名 (ふりがな)】	渡辺 宏 (わたなべ ひろし)
【職名】	教授
【所属】	京都大学化学研究所
【研究室】	化学研究所本館 N542-C
【直通電話】	0774-38-3135
【FAX】	0774-38-3139
【電子メールアドレス】	hiroshi@scl.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://rheology.minority.jp/jp/
【研究分野】	分子レオロジー
【現在の研究課題】	高分子ダイナミクス
【研究内容キーワード】	絡み合い, 動的不均一性, 粗視化
【最終学歴】	1985. 3月 大阪大学 理学博士
【学位】	阪大理博
【略歴】	1983. 4-1994. 7: 大阪大学理学研究科 助手 1994. 8-2002. 12: 京都大学化学研究所 助教授 2003. 1: 京都大学化学研究所 教授
【在外研究歴】	1987. 4-1989. 3: 米国 Minnesota 大学化学工学科 博士研究員
【所属学会】	日本レオロジー学会 ; The Society of Rheology (USA); The Korean Society of Rheology; The American Chemical Society; The American Physical Society
【学会活動】	2015. 5-2017. 5: 日本レオロジー学会 会長 2016. 8-2020. 8: President, The International Committee on Rheology 2011. 3- 現在: Associate Editor of Macromolecules (ACS)
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	Y. Matsumiya and H. Watanabe, ENTANGLEMENT-LOOSENING DYNAMICS RESOLVED THROUGH COMPARISON OF DIELECTRIC AND VISCOELASTIC DATA OF TYPE-A POLYMERS: A REVIEW, Rubber Chemistry and Technology, 93, 22-62 (2020) . Y. Matsumiya, H. Watanabe, O. Urakawa, T. Inoue, Y. Kwon, “Effect of Head-to-Head Association/Dissociation on Viscoelastic and Dielectric Relaxation of Entangled Linear Polyisoprene: An Experimental Test”, Macromolecules, 53, 1070-1083 (2020). S. L. Morelly, L. Palmese, H. Watanabe, and N. J. Alvarez, “Effect of Finite Extensibility on Nonlinear Extensional Rheology of Polymer Melts”, Macromolecules, 52, 915-922 (2019). Y. Matsumiya, H. Watanabe, Y. Masubuchi, Q. Huang, and O. Hassager, “Nonlinear Elongational Rheology of Unentangled Polystyrene and Poly(p-tert-butyl styrene) Melts”, Macromolecules, 51, 9710-9729 (2018).

【学術関係の受賞】	H. Watanabe, Y. Matsumiya, and Y. Kwon, “Viscoelastic and Dielectric Relaxation of Reptating Type-A Chains Affected by Reversible Head-to-Head Association and Dissociation”, <i>Macromolecules</i>, 51, 6476-6496 (2018). S. Wu, X. Cao, Z. Zhang, Q. Chen, Y. Matsumiya, and H. Watanabe, “Molecular Design of Highly-Stretchable Ionomers”, <i>Macromolecules</i>, 51, 4735-4746 (2018). K. I. S. Mongcopa, M. Tyagi, J. P. Mailoa, G. Samsonidze, B. Kozinsky, S. A. Mullin, D. A. Gribble, H. Watanabe and N. P. Balsara, “Relationship between Segmental Dynamics Measured by Quasi-Elastic Neutron Scattering and Conductivity in Polymer Electrolytes”, <i>ACS Macro Lett.</i>, 7, 504-508 (2018). H. Watanabe, Y. Matsumiya, and Y. Kwon, “Dynamics of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Difference between Dielectric and Viscoelastic Relaxation”, <i>J. Rheol.</i>, 61, 1151-1170 (2017). Y. Doi, A. Matsumoto, T. Inoue, T. Iwamoto, A. Takano, Y. Matsushita, Y. Takahashi, and H. Watanabe, “Re-examination of terminal relaxation behavior of high-molecular-weight ring polystyrene melts”, <i>Rheol. Acta</i>, 56, 567-581 (2017). O. M. Kwon, H. Watanabe, K. H. Ahn, and S. J. Lee, “Interplay between structure and property of graphene nanoplatelet networks formed by an electric field in a poly(lactic acid) matrix”, <i>J. Rheol.</i>, 61, 291-303 (2017) Y. Matsumiya, H. Watanabe, O. Urakawa, and T. Inoue, “Experimental Test for Viscoelastic Relaxation of Polyisoprene Undergoing Monofunctional Head-to-Head Association and Dissociation”, <i>Macromolecules</i>, 49, 7088-7095 (2016). S. Ankiewicz, H. Orbey, H. Watanabe, H. Lentzakis, and J. Dealy, “On the use of continuous relaxation spectra to characterize model polymers”, <i>J. Rheol.</i>, 60, 1115-1120 (2016) Y. Matsumiya and H. Watanabe, “Nonlinear Stress Relaxation of Miscible Polyisoprene/Poly(p-tert-butyl Styrene) Blends in Pseudo-monodisperse State”, <i>Macromolecules</i>, 49, 4544-4556 (2016). Youngdon Kwon, Yumi Matsumiya, and Hiroshi Watanabe, “Viscoelastic and Orientational Relaxation of Linear and Ring Rouse Chains undergoing Reversible End-Association and Dissociation”, <i>Macromolecules</i>, 49, 3593-3607 (2016). 2008. 5 : 高分子学会賞 2012. 5 : 日本レオロジー学会賞 2015. 10 : Bingham Award, The Society of Rheology (USA).
------------------	--

(3) スーパーバイザー

【氏名 (ふりがな)】	古賀 毅 (こが つよし)
【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 115 号室
【直通電話】	075-383-2705
【FAX】	075-383-2706
【電子メールアドレス】	tkoga@phys.polym.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.phys.polym.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	高分子系の統計力学・計算科学
【現在の研究課題】	高分子系の構造形成とダイナミクス
【研究内容キーワード】	高分子・ゲル・レオロジー
【学歴】	1993 年 3 月 九州大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了
【学位】	1993 年 3 月 九州大学博士 (理学)
【略歴】	1993 年 4 月 日本学術振興会特別研究員 1994 年 4 月 新技術事業団 ERATO 橋本相分離構造プロジェクト研究員 1998 年 5 月 京都大学工学研究科助手 2009 年 4 月 京都大学工学研究科准教授 2012 年 8 月 京都大学工学研究科教授
【所属学会】	高分子学会, 日本レオロジー学会, The American Chemical Society
【学会活動】	2016. 6-2018. 5: 高分子学会理事 2014. 5- 現在: 高分子学会関西支部常任幹事
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Theory of transient networks with a well-defined junction structure, H. Ozaki, T. Koga, J. Chem. Phys., 152, 184902 (2020) 2. Molecular simulation of structures and mechanical properties of nanocomposite networks consisting of disk-shaped particles and polymers, T. Furuya, T. Koga, SOFT MATTER, 41, 8293-8305 (2018) 3. Theoretical study of inclusion complex formation of cyclodextrin and single polymer chain, T. Furuya, T. Koga, POLYMER, 131, 193-201 (2017) 4. Physical gelation of supramolecular hydrogels cross-linked by metal-ligand interactions: Dynamic light scattering and microrheological studies, H. Ozaki, T. Indei, T. Koga, T. Narita, POLYMER, 128, 363-372 (2017) 5. Statistical Thermodynamic Theory of Heat-Induced Gelation of Aqueous Methylated Polyrotaxane Solutions, H. Kojima, T. Koga, MACROMOLECULES, 49, 7015-7024 (2016)
【学術関係の受賞など】	

【氏名 (ふりがな)】	跡見 晴幸 (あとみ はるゆき)
【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 217 号室
【直通電話】	075-383-2777
【FAX】	075-383-2778
【電子メールアドレス】	atomi@sbchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/atomi-lab/en/
【研究分野】	応用微生物学・応用生物化学、基礎ゲノム科学、生体関連化学、生物・生体工学、生物系、構造生物化学
【現在の研究課題】	アーキアや極限環境微生物の代謝生理
【研究内容キーワード】	微生物、微生物代謝、生合成、アーキア、極限環境微生物、ゲノム、超好熱菌、炭酸固定、遺伝子発現制御、合成生物学
【最終学歴】	1992 年 3 月 京都大学大学院工学研究科工業化学専攻博士課程単位認定退学
【学位】	1992 年 3 月 工学博士 (京都大学)
【略歴】	1992 年 4 月 京都大学工学部工業化学科助手 1997 年 5 月 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻助教授 2009 年 3 月 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻教授
【在外研究歴】	1994 年 4 月～1995 年 9 月 ドイツ Stuttgart 大学 博士研究員
【所属学会】	生物工学会、日本化学会、農芸化学会、ゲノム微生物学会、環境バイオテクノロジー学会、極限環境生物学会、生化学会、酵素工学会、バイオインダストリー協会、分子生物学会、マリンバイオテクノロジー学会、日本アーキア研究会、International Society for Extremophiles、American Society for Microbiology
【学会活動】	酵素工学会 会長、日本化学会バイオテクノロジー部会 部会長、近畿化学協会バイオ部会 部会長、ゲノム微生物学会 評議員、環境バイオテクノロジー学会 理事、日本アーキア研究会 幹事、極限環境生物学会 幹事、International Society for Extremophiles, President
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Yamamoto Y, Kanai T, Kaneseke T, Atomi H. “The TK0271 protein activates transcription of aromatic amino acid biosynthesis genes in the hyperthermophilic archaeon <i>Thermococcus kodakarensis</i>”. <i>Mbio</i>. 10, e01213-19, (2019). 2. Shimosaka T, Makarova KS, Koonin EV, Atomi H. “Identification of dephospho-coenzyme A (dephospho-CoA)” kinase in <i>Thermococcus kodakarensis</i> and elucidation of the entire CoA biosynthesis pathway in Archaea. <i>Mbio</i>. 10, e01146-19, (2019). 3. Nagata R, Fujihashi M, Sato T, Atomi H, Miki K. “Identification of a pyrophosphate-dependent kinase and its donor selectivity determinants”, <i>Nature Commun.</i> 9, 1765, (2018). 4. Nunoura T, Chikaraishi Y, Izaki R, Suwa T, Sato T, Harada T, Mori K, Kato Y, Miyazaki M, Shimamura S, Yanagawa K, Shuto A, Ohkouchi N, Fujita N, Takaki Y, Atomi H, Takai K. “A primordial and reversible TCA cycle in a facultatively chemolithoautotrophic thermophile”, <i>Science</i> 359, 559-563, (2018). 5. Zheng RC, Hachisuka SI, Tomita H, Imanaka T, Zheng YG, Nishiyama M, Atomi H. “An ornithine ω-aminotransferase required for growth in the absence of exogenous proline in the archaeon <i>Thermococcus kodakarensis</i>”. <i>J. Biol. Chem.</i> 293, 3625-3636, (2018). 6. Makino Y, Sato T, Kawamura H, Hachisuka SI, Takeno R, Imanaka T, Atomi H. “An archaeal ADP-dependent serine kinase involved in cysteine biosynthesis and serine metabolism”, <i>Nature Commun.</i> 7, 13446, (2016). 7. Aono R, Sato T, Imanaka T, Atomi H. “A pentose bisphosphate pathway for nucleoside degradation in Archaea”, <i>Nature Chem. Biol.</i> 11(5):355-360, 2015.
【学術関係の受賞】	極限環境微生物学会 研究奨励賞 (2004 年)

【氏名 (ふりがな)】	佐々 真一 (ささ しんいち)
【職名】	教授
【所属】	京都大学 大学院理学研究科 物理学宇宙物理学専攻
【研究室】	理学部 5 号館 424 号室
【直通電話】	075-753-3743
【FAX】	075-753-3819
【電子メールアドレス】	sasa@scphys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.ton.scphys.kyoto-u.ac.jp/nonlinear/sasa/member_j.html
【研究分野】	統計物理学
【現在の研究課題】	マクロダイナミクスの創発
【研究内容キーワード】	エントロピー、ダイナミクス、統計力学
【学歴】	1991 年 3 月 京都大学大学院理学研究科博士後期課程物理学第一専攻修了
【学位】	1991 年 3 月 理学博士 (京都大学)
【略歴】	1991 年 4 月 京都大学理学部助手 1994 年 8 月 東京大学大学院総合文化研究科助教授 2007 年 4 月 東京大学大学院総合文化研究科准教授 2009 年 4 月 東京大学大学院総合研究科教授 2012 年 11 月 京都大学大学院理学研究科教授
【在外研究歴】	1995.9- 1996.8 米国イリノイ大学 客員研究准教授
【所属学会】	日本物理学会
【学会活動】	2017.4-2018.3 日本物理学会領域 1 1 代表
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Fluctuation-response inequality out of equilibrium Andreas Dechant, Shin-ichi Sasa Proceedings of the National Academy of Sciences 117(12) 6430 - 6436 (2020) 2. Liquid-gas transitions in steady heat conduction Naoko Nakagawa, Shin-ichi Sasa Phys. Rev. Lett. 119, 260602/1-6(2017) 3. Thermodynamic entropy as a Noether invariant S.-I. Sasa, Yuki Yokokura Phys. Rev. Lett 116 140601/1-140601/6 (2016) 4. Replica symmetry breaking in trajectories of a driven Brownian particle Masahiko Ueda, S.-I. Sasa Phys. Rev. Lett 115 080605/1-080605/5 (2015) 5. Derivation of Hydrodynamics from the Hamiltonian Description of Particle Systems S.-I. Sasa Phys. Rev. Lett 112 100602/1-100602/5 (2014)
【学術関係の受賞など】	

【氏名 (ふりがな)】	山本 潤 (やまもと じゅん)
【職名】	教授 副研究科長 評議員
【所属】	大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
【研究室】	理学研究科 5 号館 218 号室
【直通電話】	075-753-3788
【FAX】	075-753-3788
【電子メールアドレス】	junyama@scphys.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://softmatter.scphys.kyoto-u.ac.jp/
【研究分野】	ソフトマター物理学
【現在の研究課題】	超界面とソフトマター
【研究内容キーワード】	ダイナミクス、揺らぎ、粘弾性
【学歴】	1987 年 7 月 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程中退
【学位】	1990 年 6 月 工学博士 (東京大学)
【略歴】	1987 年 8 月 東京大学工学部物理工学科助手 1991 年 6 月 東京大学生産技術研究所助手 1999 年 10 月 ERATO 横山液晶微界面プロジェクト GL 2005 年 8 月 京都大学大学院理学研究科教授
【所属学会】	日本物理学会、日本液晶学会
【学会活動】	2020-2024 年 国際液晶学会 副会長、2015~2017 年 日本物理学会 京都支部長、 2014~2016 年 日本液晶学会 財務理事
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1) K. W. Lee, T. Araki, J. Yamamoto, Dynamic control of an in-plane-switching liquid crystal cell using heterogeneous substrates, <i>Soft Matter</i> , 16, 348-356 (2020). 2) M. Saito, J. Yamamoto, R. Masuda, M. Kurokuzu, Y. Onodera, Y. Yoda, and M. Seto, Direct observation of interlayer molecular translational motion in a smectic phase and determination of the layer order parameter, <i>Phys. Rev. Res.</i> 1, 012008(R) (6 pages) (2019). 3) K. Hata, Y. Takanishi, I. Nishiyama and J. Yamamoto, Softening of twist elasticity in the swollen smectic C liquid crystal, <i>Euro. Phys. Lett.</i> 120, 56001(5P) (2017). 4) S. Bono, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Effects of layer order on the mobility of mesogenic molecules in SmA liquid-crystalline emulsions, <i>Europhys. Lett.</i> , 113 , 56004 (5P) (2016). 5) E. Gorecka, N. Vaupotic, A. Zep, D. Pociecha, J. Yoshioka, J. Yamamoto, and H. Takezoe, A Twist-Bend Nematic (NTB) Phase of Chiral Materials, <i>Angew. Chem.</i> 127 , (2015) 10293–10297.
【学術関係の受賞など】	2015 年 日本液晶学会 業績賞

【氏名 (ふりがな)】	田中 勝久 (たなか かつひさ)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科 材料化学専攻・国際高等教育院
【研究室】	桂キャンパス A3 クラスタ 018
【直通電話】	075-383-2801
【FAX】	075-383-2420
【電子メールアドレス】	tanaka.katsuhisa.4n@kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp/
【研究分野】	無機固体化学
【現在の研究課題】	新規無機固体・材料の合成と磁氣的・誘電的・光学的性質
【研究内容キーワード】	酸化物、金属、磁氣的性質、誘電的性質、光学的性質
【学歴】	1984 年 3 月 京都大学工学部工業化学科卒業 1986 年 3 月 京都大学大学院工学研究科工業化学専攻修士課程修了
【学位】	1991 年 3 月 京都大学工学博士
【略歴】	1986 年 4 月 三重大学工学部助手 1989 年 4 月 京都大学工学部助手 1999 年 7 月 京都工芸繊維大学工芸学部助教授 2004 年 4 月 京都大学大学院工学研究科教授 2019 年 4 月 京都大学国際高等教育院教授 (工学研究科併任)
【所属学会】	日本セラミックス協会、日本化学会、応用物理学会、日本物理学会、粉体粉末冶金協会、日本材料学会、日本金属学会、Materials Research Society、The Optical Society
【学会活動】	日本セラミックス協会理事、粉体粉末冶金協会理事
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	(1) K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada, O. Hernandez, N. Hayashi, H. Akamatsu, W. Lafargue-Dit-Hauret, X. Rocquefelte, M. Fukuzumi, P. Manuel, A. J. Studer, C. Knee, and K. Tanaka, "LiNbO ₃ -type InFeO ₃ : Room-temperature polar magnet without second-order Jahn-Teller active ions", <i>Chem. Mater.</i> 28 (2016) 6644. (2) Y. Nakatsuka, K. Pollok, T. Wieduwilt, F. Langenhorst, M. A. Schmidt, K. Fujita, S. Murai, K. Tanaka, and L. Wondraczek, "Giant Faraday rotation through Fe ⁰ _n states in superparamagnetic FeO-SiO ₂ vitreous films", <i>Adv. Sci.</i> (2017) 1600299. (3) T. Sawai, Y. Yamaguchi, N. Kitamura, T. Date, S. Konishi, K. Taga, and K. Tanaka, "Pulse-based electron spin transient nutation measurement of BaTiO ₃ fine particle: Identification of controversial signal around g=2.00", <i>Appl. Phys. Lett.</i> 112 (2018) 202902. (4) S. Yoshida, H. Akamatsu, R. Tsuji, O. Hernandez, H. Padmanabhan, A. S. Gupta, A. Gibbs, K. Mibu, S. Murai, J. M. Rondinelli, V. Gopalan, K. Tanaka, and K. Fujita, "Hybrid improper ferroelectricity in (Sr,Ca) ₃ Sn ₂ O ₇ and beyond: universal relationship between ferroelectric transition temperature and tolerance factor in n = 2 Ruddlesden-Popper phases", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 140 (2018) 15690. (5) R. Kamakura, S. Murai, Y. Yokobayashi, K. Takashima, M. Kuramoto, K. Fujita, and K. Tanaka, "Enhanced photoluminescence and directional white light generation by plasmonic array", <i>J. Appl. Phys.</i> 124 (2018) 213105. (6) H. Akamatsu, K. Fujita, T. Kuge, A. S. Gupta, J. M. Rondinelli, I. Tanaka, K. Tanaka, and V. Gopalan, "Unexpected A-site cation size effect on oxygen octahedral rotations in acentric Ruddlesden-Popper alkaline rare-earth titanates", <i>Phys. Rev. Mater.</i> 3 (2019) 065001. (7) S. Murai, E. Cabello-Olmo, R. Kamakura, M. E. Calvo, G. Lozano, T. Atsumi, H. Miguez, and K. Tanaka, "Optical responses of localized and extended modes in a mesoporous layer on plasmonic array to isopropanol vapor", <i>J. Phys. Chem. C</i> 124 (2020) 5772.
【学術関係の受賞など】	ACS/CJS Joint Ceramic Award (1997 年)、日本セラミックス協会学術賞 (2005 年)、Award of the Outstanding Papers Published in the JCerSJ in 2013 (2013 年)、日本セラミックス協会フェロー表彰 (2019 年)、粉体粉末冶金協会研究功績賞 (2019 年)

【氏名 (ふりがな)】	宇田 哲也 (うだ てつや)
【職名】	教授
【所属】	大学院工学研究科 材料工学専攻
【研究室】	物理系校舎 6 階
【直通電話】	075-753-5439
【FAX】	075-753-5284
【電子メールアドレス】	uda.tetsuya.5c@kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	https://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/
【研究分野】	材料工学
【現在の研究課題】	固体イオニクス・金属生産工学
【研究内容キーワード】	プロトン伝導性酸化物・チタン製造・資源循環
【最終学歴】	1999 年 3 月 東北大学大学院 工学研究科金属工学専攻博士後期課程 修了
【学位】	1999 年 3 月 博士 (工学) (東北大学)
【略歴】	1999 年 4 月 東北大学素材工学研究所助手 2002 年 5 月 カリフォルニア工科大学ポストドクトラルスカラー 2005 年 4 月 京都大学工学研究科材料工学専攻 助手 2006 年 8 月 同 助教授 2007 年 4 月 同 准教授 2014 年 8 月 同 教授
【在外研究歴】	2002 年 5 月 -2005 年 3 月 米国カリフォルニア工科大学 (Sossina M. Haile 教授)
【所属学会】	資源・素材学会、日本金属学会、電気化学会、日本固体イオニクス学会
【学会活動】	資源・素材学会 会報誌 編集幹事長など
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	Thermodynamic maximum of Y doping level in Barium Zirconate in co-sintering with NiO, Katsuhiro Ueno, Naoyuki Hatada, Donglin Han, and Tetsuya Uda <i>Journal of Materials Chemistry A</i> , 7 , (2019), 7232-7241 Characteristic Microstructure Underlying the Fast Hydration-dehydration Reaction of β -La ₂ (SO ₄) ₃ : "Fine Platy Joints" with "Loose Grain Boundaries", Kunihiro Shizume, Naoyuki Hatada, Kazuaki Toyoura, Tetsuya Uda <i>Journal of Materials Chemistry A</i> , 6 , (2018), 24956-24964 The Best Composition of an Y-doped BaZrO ₃ Electrolyte: Selection Criteria from Transport Properties, Microstructure, and Phase Behavior, Donglin Han and Tetsuya Uda, <i>Journal of Materials Chemistry A</i> , 6 , (2018), 18571-185824 Preferential Proton Conduction along Three-Dimensional Dopant Network in Yttrium-Doped Barium Zirconate: A First-Principles Study, Kazuaki Toyoura, Weijie Meng, Donglin Han, and Tetsuya Uda, <i>Journal of Materials Chemistry A</i> , 6 , (2018), 22721-22730 Discovery of Rapid and Reversible Water Insertion in Rare Earth Sulfates: A New Process for Thermochemical Heat Storage, Naoyuki Hatada, Kunihiro Shizume, Tetsuya Uda, <i>Advanced Materials</i> , 29 , (2017), 1606569
【学術関係の受賞】	2014 第 10 回 (平成 25 年度) 日本学術振興会賞 など

【氏名 (ふりがな)】	田中 庸裕 (たなか つねひろ)
【職名】	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 126 号室
【直通電話】	075-383-2558
【FAX】	075-383-2561
【電子メールアドレス】	tanakat@moleng.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_04/
【研究分野】	触媒化学・固体物理化学
【現在の研究課題】	固体と接触したナノ粒子・光触媒による人工光合成
【研究内容キーワード】	元素戦略・ナノ粒子・X線分光法
【学歴】	1987 年 3 月 京都大学工学研究科博士後期課程修了
【学位】	1987 年 7 月 京都大学工学博士
【略歴】	1987 年 10 月 北海道大学理学部助手 1990 年 4 月 京都大学工学部助手 1997 年 7 月 京都大学工学研究科助教授 2004 年 同教授
【所属学会】	触媒学会, 日本化学会, 石油学会, アメリカ化学会, 日本 XAFS 研究会, 英国王立化学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. NO_x Oxidation and Storage Properties of a Ruddlesden-Popper Type Sr₃Fe₂O_{7-δ} Layered Perovskite Catalyst K. Tamai, S. Hosokawa, H. Okamoto, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i>, 2019, 11(30), 26985-26993. 2. In Situ Spectroscopy-guided Engineering Rhodium Single-Atom Catalysts for CO Oxidation M. J. Hülsey, B. Zhang, Z. Ma, H. Asakura, D. N. Do, W. Chen, T. Tanaka, P. Zhang, Z. Wu, N. Yang, <i>Nature Communications</i>, 2019, 10:1330. 3. Efficient Oxygen Storage Property of Sr-Fe Mixed Oxide as Automotive Catalyst Support K. Beppu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka <i>J. Mater. Chem. A</i>, 2019, 7, 1013-1021. 4. Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide by A₂BTa₅O₁₅ (A= Sr, Ba; B= K, Na) Using Ammonia as an Efficient Sacrificial Reagent Z. Huang, S. Yoshizawa, K. Teramura, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka <i>ACS Sustainable Chem. Eng.</i>, 2018, 6(7), 8247-8255. 5. Catalytic Amino Acid Production from Biomass-derived Intermediates W. Deng, Y. Wang, S. Zhang, K. M. Gupta, M. J. Hülsey, H. Asakura, L. Liu, Y. Han, E. M. Karp, G. T. Beckham, P. J. Dyson, J. Jiang, T. Tanaka, Y. Wang, N. Yan, <i>PNAS</i>, 2018, 115(20), 5093-5098. 6. Dynamic Behavior of Rh Species in Rh/Al₂O₃ Model Catalyst during Three-Way Catalytic Reaction: An Operando Xray Absorption Spectroscopy Study H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka <i>et al.</i>, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2018, 140, 176-184. 7. Efficient Photocatalytic Carbon Monoxide Production from Ammonia and Carbon Dioxide by the Aid of Artificial Photosynthesis Z. Huang, K. Teramura, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka <i>Chemical Science</i>, 2017, 8, 5797-5801. 8. Strong Metal-Support Interaction between Pt and SiO₂ Following High-Temperature Reduction: A Catalytic Interface for Propane Dehydrogenation L. Deng, H. Miura, T. Shishido, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka <i>Chemical Communications</i>, 2017, 53, 6937-6940. 9. Thermally Stable Single Atom Pt/m-Al₂O₃ for the Selective Hydrogenation and CO Oxidation Z. Zhang, Y. Zhu, H. Asakura, B. Zhang, J. Zhang, M. Zhou, Y. Han, T. Tanaka, A.-Q. Wang, T. Zhang, N. Yan, <i>Nature Communications</i>, 2017, 8:16100.

【氏名 (ふりがな)】	山本 量一 (やまもと りょういち)
【職名】	教授
【所属】	工学研究科 化学工学専攻
【研究室】	桂キャンパス A 棟 118 号室
【直通電話】	075-383-2661
【FAX】	
【電子メールアドレス】	ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/
【研究分野】	ソフトマター / アクティブマターの計算科学
【現在の研究課題】	生体組織の物理モデリング / 自己泳動する微生物のシミュレーション
【研究内容キーワード】	ソフトマター、アクティブマター、シミュレーション、移動現象
【最終学歴】	1992 年 3 月 神戸大学大学院 工学研究科修士課程化学工学専攻修了
【学位】	1996 年 3 月 博士 (工学) 京都大学
【略歴】	1994 年 9 月 神戸大学大学院自然科学研究科物質科学専攻助手 1996 年 3 月 京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻助手 2000 年 1 月 同講師 2004 年 10 月 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻助教授 2007 年 4 月 同准教授 2008 年 10 月 同教授
【在外研究歴】	2000 年 9 月 -2001 年 8 月 英国ケンブリッジ大学化学教室 (J-P. Hansen 教授) (文部省在外研究員 (若手))
【所属学会】	日本物理学会、化学工学会、分子シミュレーション研究会
【学会活動】	化学工学会理事
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. S. K. Schnyder, J. J. Molina, and R. Yamamoto, Control of cell colony growth by contact inhibition, <i>Scientific Report</i> 10, 6713-6726 (2020). 2. G. Lecrivain, T. B. Pacheco, R. Yamamoto, U. Hampel, and T. Taniguchi, Eulerian/Lagrangian formulation for the elasto-capillary deformation of a flexible fibre, <i>J. Comput. Phys.</i> 409, 109324-109339 (2020). 3. N. Arai, S. Watanabe, M. T. Miyahara, R. Yamamoto, U. Hampel, and G. Lecrivain, Direct observation of the attachment behavior of hydrophobic colloidal particles onto a bubble surface, <i>Soft Matter</i> 16, 695-702 (2020). 4. M. Campo, S. K. Schnyder, J. J. Molina, T. Speck and R. Yamamoto, Spontaneous Spatiotemporal Ordering of Shape Oscillations Enhances Cell Migration, <i>Soft Matter</i> 15, 4939-4946 (2019). 5. J. J. Molina, and R. Yamamoto, Mechanosensitivity of Crawling Cells under Periodically Stretching Substrates, <i>Soft Matter</i> 15, 683 (2019). 6. C. Shih, J.J. Molina, and R. Yamamoto, Field-induced dipolar attraction between like-charged colloids, <i>Soft Matter</i> 12, 914-924 (2018). 7. N. Oyama, K. Teshigawara, J.J. Molina, R. Yamamoto, and T. Taniguchi, Hydrodynamic synchronization of externally driven colloids, <i>Phys. Rev. E</i> 97, 032611 (2018).
【学術関係の受賞】	2007 年 1 月 ホソカワ研究奨励賞、2002 年 12 月 分子シミュレーション研究会学術賞

【氏名 (ふりがな)】	高田 彰二 (たかだ しょうじ)
【職名】	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】	タンパク質フォールディング、分子モーター、遺伝子動態、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 年同助教授 2007 年～2013 年京都大学理科学研究科生物科学専攻生物物理教室准教授 2013 同教授。
【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
【学会活動】	
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. M. Shimizu, Y. Noguchi, Y. Sakiyama, H. Kawakami, T. Katayama*, S. Takada*, Near-atomic structural model for bacterial DNA replication initiation complex and its functional insights, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 113 · E8021-E8030 · 2016 2. C. Tan, T. Terakawa, S. Takada*, Dynamic Coupling among Protein Binding, Sliding, and DNA Bending Revealed by Molecular Dynamics, JACS, 138 · 8512-8522 · 2016 3. S. Takada*, R. Kanada, C. Tan, T. Terakawa, W. Li, H. Kenzaki, Modeling Structural Dynamics of Biomolecular Complexes by Coarse-Grained Molecular Simulations, Acc. Chem. Res., 48 · 3026-3035 · 2015 4. W. Li, W. Wang, and S. Takada, Energy landscape views for interplays among folding, binding, and allostery of calmodulin domain, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 111: 10550-10555, 2014. 5. M.J.McGrath, I.F.Kuo, S.Hayashi, and S.Takada, ATP hydrolysis mechanism in kinesin studied by combined quantum-mechanical molecular-mechanical meta-dynamics, JACS, 103: 8908-8919, 2013. 6. X.Yao, N.Kimura, S.Murakami, and S.Takada, Drug Uptake Pathways of Multidrug Transporter AcrB Studied by Molecular Simulations and Site-Directed Mutagenesis Experiments, JACS, 135: 7474-7485, 2013. 7. T.Terakawa, H.Kenzaki, & S.Takada, p53 searches on DNA by rotation-uncoupled sliding at C-terminal tails and restricted hopping of core domains, JACS, 134: 14555-14562, 2012.
【学術関係の受賞】	

【氏名 (ふりがな)】	渡邊 一也 (わたなべかずや)
【職名】	教授
【所属】	京都大学大学院理学研究科化学専攻
【研究室】	分子分光学研究室
【電子メールアドレス】	kw@kuchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/molspec/index.html
【研究分野】	物理化学, 表面科学
【現在の研究課題】	界面の超高速現象
【研究内容キーワード】	非線形分光, 界面分光、時間分解分光
【最終学歴】	1997 年 3 月大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了
【学位】	博士 (工学)
【略歴】	1997 年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助手 1999 年総合研究大学院大学先端科学研究科 助手 2004 年自然科学研究機構分子科学研究所 助手 (2007 年 4 月より助教) 2007-2010 年独立行政法人科学技術振興機構さきがけ研究員 (兼任) 2007 年京都大学大学院理学研究科化学専攻 准教授 2019 年 4 月より現職
【所属学会】	分子科学会、日本分光学会、日本化学会、表面真空学会、日本物理学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. “Decoupling from a Thermal Bath via Molecular Polariton Formation”, Shota Takahashi and Kazuya Watanabe, J. Phys. Chem. Lett., 2020, 11, 1349-1356. 2. “Singlet fission of amorphous rubrene modulated by polariton formation”, Shota Takahashi, Kazuya Watanabe and Yoshiyasu Matsumoto, J. Chem. Phys. 151, 074703 (2019). 3. “Enhanced Structural Disorder at Nanocrystalline Ice Surface”, Yuji Otsuki, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto and Yoshiyasu Matsumoto, Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21, 20442 – 20453. 4. “Coherent singlet fission activated by symmetry breaking”, K. Miyata, Y. Kurashige, K. Watanabe, T. Sugimoto, S. Takahashi, S. Tanaka, J. Takeya, T. Yanai, and Y. Matsumoto, Nature Chemistry, 9, 983–989 (2017). 5. “Disentangling Multidimensional Nonequilibrium Dynamics of Adsorbates: CO Desorption from Cu(100)” K.-I. Inoue, K. Watanabe, T. Sugimoto, Y. Matsumoto & T. Yasuike, Phys. Rev. Lett., 117, 186101 (2016).

(4) 専任教員

【氏名 (ふりがな)】	佐藤 徹 (さとう とおる)
【職名】	教授
【所属】	理論研究部門
【研究室】	210
【直通電話】	075-711-7849
【FAX】	なし
【電子メールアドレス】	tsato@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	準備中
【研究分野】	理論化学
【現在の研究課題】	振電相互作用理論、機能性分子の理論設計
【研究内容キーワード】	振電相互作用, 有機 EL, Jahn-Teller 効果
【学歴】	平成 9 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】	博士 (工学)
【略歴】	平成 9 年 4 月 日本学術振興会特別研究員 (PD) (財団法人基礎化学研究所) 平成 10 年 1 月 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻助手 平成 15 年 10 月 文部科学省在外研究員 (若手) (ルーヴェンカトリック大学) 平成 16 年 3 月 京都大学福井謙一記念研究センター理論研究部門助教授 平成 23 年 1 月 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻准教授 平成 30 年 2 月 京都大学福井謙一記念研究センター理論研究部門教授 現在に至る
【所属学会】	日本コンピュータ化学会, 日本化学会, フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会, 日本物理学会, 応用物理学会, 有機 EL 討論会, 化学史学会
【学会活動】	Jahn-Teller Steering Committee (2009-)
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	“Fluorescence via Reverse Intersystem Crossing from Higher Triplet States in a Bisanthracene Derivative”, Tohru Sato*, Rika Hayashi, Naoki Haruta, Yong-Jin Pu, Sci. Rep. 7 4820 1-9 (2017). “Thermodynamical vibronic coupling constant and density: Chemical potential and vibronic coupling in reactions”, Tohru Sato*, Naoki Haruta, and Kazuyoshi Tanaka, Chem. Phys. Lett. 652, 157-161 (2016). “A Light-Emitting Mechanism for Organic Light-Emitting Diodes: Molecular Design for Inverted Singlet-Triplet Structure and Symmetry-Controlled Thermally Activated Delayed Fluorescence”, Tohru Sato*, Motoyuki Uejima, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, and Chihaya Adachi, J. Mater. Chem. C 3, 870-878 (2015). “Quantum Yield in Blue-Emitting Anthracene Derivatives: Vibronic Coupling Density and Transition Dipole Moment Density”, Motoyuki Uejima, Tohru Sato*, Daisuke Yokoyama, Kazuyoshi Tanaka, and Jong-Wook Park, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 14244-14256 (2014). “Jahn-Teller Instability of Icosahedral [W@Au ₁₂]—”, Tohru Sato*, Erwin Lijnen, Arnout Ceulemans, J. Chem. Theo. Comput. 10, 613-622 (2014).
【学術関係の受賞など】	2016 年度日本コンピュータ化学会学会賞 平成 23 年 3 月 欧州委員会 Erasmus Mundus Scholar

【氏名 (ふりがな)】	春田 直毅 (はるた なおき)
【職名】	特定助教
【所属】	京都大学福井謙一記念研究センター理論研究部門
【研究室】	福井謙一記念研究センター 202 号室
【直通電話】	075-711-7843
【電子メールアドレス】	haruta@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	https://sites.google.com/site/nharuta1987/
【研究分野】	理論化学
【現在の研究課題】	縮退と擬縮退の包括的理解に向けた新たな理論化学の開拓
【研究内容キーワード】	量子化学、振電相互作用、ヤーン・テラー効果、群論の応用
【最終学歴】	2016 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】	2016 年 3 月 京都大学 博士 (工学)
【略歴】	2016 年 4 月 東京工業大学科学技術創成研究院 研究員 2018 年 2 月 東京工業大学科学技術創成研究院 特任助教 2019 年 4 月 京都大学福井謙一記念研究センター 特定助教
【所属学会】	日本化学会、日本コンピュータ化学会、理論化学会、分子科学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. N. Haruta, P. F. M. Oliveira, T. Sato, K. Tanaka, M. Baron, "Force-induced dissolution of imaginary mode in mechanochemical reaction: dibenzophenazine synthesis", <i>J. Phys. Chem. C</i> 123, 21581 (2019). 2. A. Kuzume, M. Ozawa, Y. Tang, Y. Yamada, N. Haruta, K. Yamamoto, "Ultrahigh sensitive Raman spectroscopy for subnanoscience: Direct observation of tin oxide clusters", <i>Science Adv.</i> 5, eaax6455 (2019). 3. T. Tsukamoto, N. Haruta, T. Kambe, A. Kuzume, K. Yamamoto, "Periodicity of molecular clusters based on symmetry-adapted orbital model", <i>Nature Commun.</i> 10, 3727 (2019). 4. N. Haruta, T. Tsukamoto, A. Kuzume, T. Kambe, K. Yamamoto, "Nanomaterials design for super-degenerate electronic state beyond the limit of geometrical symmetry", <i>Nature Commun.</i> 9, 3758 (2018). 5. T. Kambe, N. Haruta, T. Imaoka, K. Yamamoto, "Solution-phase synthesis of Al_{13}^- using a dendrimer template", <i>Nature Commun.</i> 8, 2046 (2017). 6. T. Imaoka, Y. Akanuma, N. Haruta, S. Tsuchiya, K. Ishihara, T. Okayasu, W.-J. Chun, M. Takahashi, K. Yamamoto, "Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis", <i>Nature Commun.</i> 8, 688 (2017).
【学術関係の受賞】	2020 年 3 月 日本化学会第 100 春季年会 (2020) 第 34 回若い世代の特別講演会 講演者 2019 年 6 月 第 22 回理論化学討論会 優秀講演賞 2019 年 4 月 日本化学会第 99 春季年会 (2019) 優秀講演賞 (学術) 2019 年 2 月 福井謙一奨励賞 (第 3 回) 2013 年 11 月 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 優秀ポスター発表賞

【氏名 (ふりがな)】	西本 佳央 (にしもと よしお)
【職名】	特定助教
【所属】	京都大学福井謙一記念研究センター
【研究室】	福井謙一記念研究センター 208
【電子メールアドレス】	nishimoto@kuchem.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	解析的エネルギー微分
【研究内容キーワード】	解析的エネルギー微分
【学歴】	2015 年 3 月名古屋大学大学院理学研究科博士課程 (後期課程) 物質理学専攻 修了
【学位】	2015 年 3 月博士 (理学) (名古屋大学)
【略歴】	2015 年 4 月京都大学福井謙一記念研究センター・福井センターフェロー 2016 年 12 月 -2020 年 2 月京都大学福井謙一記念研究センター・特定助教 2018 年 9 月 -2019 年 3 月関西学院大学理工学部・非常勤講師 2019 年 9 月 -2020 年 3 月関西学院大学理工学部・非常勤講師 2020 年 3 月京都大学大学院理学研究科・助教
【所属学会】	日本化学会・理論化学会・分子科学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Nishimoto, Y. "Locating conical intersections using the quasidegenerate partially and strongly contracted NEVPT2 methods", <i>Chem. Phys. Lett.</i> 2020, 744, 137219. 2. Nishimoto, Y. "Analytic first-order derivatives of partially contracted n-electron valence state second-order perturbation theory (PC-NEVPT2)", <i>J. Chem. Phys.</i> 2019, 151, 114103. 3. Nishimoto, Y. "Time-Dependent Long-Range-Corrected Density-Functional Tight-Binding Method Combined with the Polarizable Continuum Model", <i>J. Phys. Chem. A</i> 2019, 123, 5649–5659. 4. Vuong, V. Q.; Nishimoto, Y.; Fedorov, D. G.; Sumpter, B. G.; Niehaus, T. A.; Irle, S. "The Fragment Molecular Orbital Based on Long-Range Corrected Density-Functional Tight-Binding", <i>J. Chem. Theory Comput.</i> 2019, 15, 3008–3020. 5. Nishimoto, Y.; Fedorov, D. G. "Adaptive frozen orbital treatment for the fragment molecular orbital method combined with density-functional tight-binding", <i>J. Chem. Phys.</i> 2018, 148, 064115.
【学術関係の受賞など】	日本学術振興会特別研究員 (DC1) 2012.4–2015.3

(5) リサーチダイレクター

【氏名 (ふりがな)】	平尾 公彦 (ひらお きみひこ)
【職名】	リサーチダイレクター
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	101
【直通電話】	075-711-7796
【電子メールアドレス】	hirao.kimihiko.2n@kyoto-u-ac.jp
【研究分野】	理論化学・計算化学
【現在の研究課題】	電子状態理論、密度汎関数法
【研究内容キーワード】	電子相関・相対論的分子理論・LC 汎関数
【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 5 月工学博 (京都大学)
【略歴】	1974 年 4 月 日本学術振興会特別研究員、1974-1975 年カナダ・アルバータ大学博士研究員、1975-1979 年滋賀医科大学助手、1979 年 -1981 年名古屋大学教養部助手、1981 年 -1983 年 名古屋大学教養部講師、1983 年 -1988 年 名古屋大学教養部助教授、1988 年 -1993 年 名古屋大学教養部教授、1993 年 -1995 年 東京大学工学部工業化学科教授、1995 年 -2009 年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻教授 (改組により)、2009 年 3 月定年、2009 年 4 月 -2010 年 6 月理化学研究所特任顧問、2010 年 7 月 2018 年 3 月理化学研究所計算科学研究機構・機構長、2018 年 4 月ー 理化学研究所顧問、2018 年 10 月 - 京都大学福井謙一記念研究センターリサーチ・ディレクター、現在の至る
【所属学会】	日本化学会、アメリカ化学会
【学会活動】	(Activity in academic society if any)
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Application of Accelerated Long-range Corrected Exchange Functional [LC-DFT(2Gau)] to Periodic Boundary Condition Systems: CO Adsorption on Cu(111) Surface, Kenji Mishima, Masanori Kaneko, Jong-Won Song, Hiroki Kawai, Koichi Yamashita and Kimihiko Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i>, 152, 104105 (2020) 2. Excitation energies expressed as orbital energies of KS-DFT with LC functionals, K. Hirao, B. Chan, J-W Song, K. Bhattarai, and S. Tewary, <i>J.Comput.Chem.</i>, 41, 1368-1383 (2020) 3. A Simple Model for Relative Energies of All Fullerenes Reveals the Interplay Between Intrinsic Resonance and Structural Deformation Effects in Medium-Sized Fullerenes, Chan, Bun; Kawashima, Yukio; Dawson, William; Katouda, Michio; Nakajima, Takahito; Hirao, Kimihiko, <i>J.Chem. Theory and Computat.</i> 15, 1255-1264 (2019) 4. Importance of van der Waals descriptions on accurate isomerization energy calculations of thiourea compounds: LCGau-BOP+LRD method Dae-Hwan Ahn, Takeshi Sato, Jong-Won Song, and Kimihiko Hirao <i>J.Phys.Chem.A</i> 123 7034-7041 (2019) 5. The reHISS Three-Range Exchange Functional with an Optimal Variation of Hartree-Fock and Its Use in the reHISSB-D Density Functional Theory Method, Bun Chan, Yukio Kawashima and Kimihiko Hirao <i>J.Comput.Chem.(Memorial Festschrift for Keiji Morokuma)</i>, 40, 29-38 (2019) 6. Accelerated Long-range Corrected Exchange Functional Using a Two-Gaussian Operator combined with One-parameter Progressive Correlation Functional [LC-BOP(2Gau)], J-W Song and K. Hirao <i>J.Comput.Chem.(Memorial Festschrift for Keiji Morokuma)</i>, 40, 104-112 (2019) 7. Time-Dependent Density Functional Theory, T.Tsuneda and K.Hirao <i>Theoretical and Quantum Chemistry at the 21st Century Dawn End</i>, Eds. T. Chakraborty and R. Carbo (Apple Academic Press, 2017). 8. Correlation Functional in Screened-Exchange Density Functional Theory Procedures, Chan, Bun; Kawashima, Yukio; Hirao, Kimihiko, <i>J.Comput.Chem.</i>, 38, 2307-2315 (2017) 9. Singularity Correction for Long Range Corrected Density Functional Theory with Plane-Wave Basis Sets, Kawashima, Yukio; Hirao, Kimihiko, <i>J.Phys.Chem. A</i> 121, 2035-2045 (2017) 10. Assessment of Range-separated Functionals in the Presence of Implicit Solvent: Computation of Oxidation Energy, Reduction Energy and Orbital Energy, Abhijit Boruah, Manash Protim Borpuzari, Yukio Kawashima, Kimihiko Hirao and Rahul Kar, <i>J.Chem. Phys.</i>, 146, 164102 (2017)
【学術関係の受賞など】	(Award, Fellowship) 2002 International Academy of Quantum Molecular Science (Menton, France) 2005 Chemical Society of Japan Award 2005 Fellow of Royal Society of Chemistry (FRSC) 2007 Fukui Medal, Asia Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists 2008 Mukai Award 2008 2010 ICCMSE Award, European Society of Comp. Methods in S&E

(6) FIFC リサーチフェロー

【氏名 (ふりがな)】	永瀬 茂 (ながせ しげる)
【職名】	FIFC リサーチフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	104 室
【直通電話】	075-711-7792
【FAX】	075-711-4757
【電子メールアドレス】	nagase@ims.ac.jp, nagase@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/
【研究分野】	理論化学・計算化学
【現在の研究課題】	元素の特性とナノ構造を利用した分子開発の理論と計算
【研究内容キーワード】	高周期典型元素、遷移金属、ナノカーボン、機能性分子
【最終学歴】	1975 年 3 月大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了
【学位】	1975 年 3 月工学博士 (大阪大学)
【略歴】	ロチェスター大学博士研究員、オハイオ州立大学博士研究員、日本学術振興会奨励研究員、分子科学研究所文部技官等を経て 1980 年 4 月横浜国立大学助教授 1991 年 4 月同教授 1995 年 4 月東京都立大学教授 2001 年 4 月分子科学研究所教授、総合研究大学院大学教授 2012 年 3 月同名誉教授 2012 年 4 月京都大学福井謙一記念研究センターシニアリサーチフェロー 2015 年 4 月同 FIFC リサーチフェロー
【所属学会】	日本化学会、理論化学会、ケイ素化学協会、アメリカ化学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. S. Nagase, "Theory and Calculations of Molecules Containing Heavier Main Group Elements and Fullerenes Encaging Transition Metals: Interplay with Experiment", <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i>, (Award Accounts), 87, 167-195 (2014) 2. X. Lu, L. Bao, T. Akasaka, and S. Nagase, "Recent Progress in the Chemistry of Endohedral Metallofullerenes", <i>Chem. Commun. (Feature Article)</i>, 50, 14701-14715 (2015) 3. J. -D. Guo, D. J. Liptrot, S. Nagase, and P. P. Power, "The Multiple Bonding in Heavier Group 14 Element Alkene Analogues is Stabilized Mainly by Dispersion Force Effects", <i>Chem. Sci.</i>, 6, 6235-6244 (2015) 4. Y. Takano, R. Tashita, M. Suzuki, S. Nagase, H. Imahori, and T. Akasaka, "Molecular Location Sensing by Anisotropic Magnetism of a Endohedral Metallofullerene", <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 138, 8000-8005 (2016) 5. 赤阪健, 山田道夫, 前田優, 永瀬茂, 化学の要点シリーズ 17「フラーレンの化学」(日本化学会編), 共立出版 (2016) 6. R. Zhao, K. Yuan, S. Zhao, M. Ehara, S. Nagase, J. M. Poblet, and X. Zhao, "Deciphering the Role of Long-Range Interaction in endohedral Metallofullerenes: Revisit to Sc₂C₇₀", <i>J. Phys. Chem. C</i>, 121, 20481-20488 (2017) 7. M. Yamada, T. Alaska, and S. Nagase, "Salvaging Reactive Fullerenes from Soot by Exohedral Derivatization", <i>Angew. Chem. Int. Ed. (Review)</i>, 57, 13394-13405 (2018) 8. T. Sugahara, J. -D. Guo, T. Sasamori, S. Nagasae, T. Tokitoh, "Regioselective Cyclootrimerization of Terminal Alkynes Using a Digermine", <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 57, 3499-3503 (2018)
【学術関係の受賞など】	2008 年国際量子分子科学アカデミー会員、平成 23 年度文部科学大臣表彰科学技術賞 (研究部門)、2012 年度 福井メダル (Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists)、平成 24 年度第 65 回日本化学会賞

【氏名 (ふりがな)】	田中 一義 (たなか かずよし)
【職名】	FIFC リサーチフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	福井謙一記念研究センター 206
【直通電話】	075-711-7867
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	tanaka.kazuyoshi.4r@kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/members_ja
【研究分野】	物理化学、量子化学
【現在の研究課題】	元素ブロックを有する分子、高分子の理論化学
【研究内容キーワード】	分子・高分子の電子物性、量子機能材料、量子統計力学
【学歴】	1978 年 3 月 京都大学工学研究科石油化学専攻博士課程修了
【学位】	1978 年 3 月 工学博士 (京都大学)
【略歴】	1979 年 6 月 米国エネルギー・コンバージョン・デバイス社リサーチケミスト、1981 年 12 月 京都大学工学部助手、1988 年 12 月 同 助教授、1996 年 11 月 京都大学大学院工学研究科教授、2012 年 4 月 京都大学福井謙一記念研究センター長併任、2015 年 4 月 京都大学名誉教授ならびに京都大学福井謙一記念研究センターシニアリサーチフェロー、2019 年 4 月から京都大学福井謙一記念研究センター FIFC リサーチフェロー
【所属学会】	日本化学会・日本物理学会
【学会活動】	該当なし
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. 元素ブロック材料の基礎と実用化のための理論化学, 「中條善樹監修, 元素ブロック高分子－有機・無機ハイブリッド材料の新概念－」(共著, シーエムシー, 2015) 2. ボール物理化学 第2版 (上) (監訳ならびに共訳, 化学同人, 2015) 3. ボール物理化学 第2版 (下) (監訳ならびに共訳, 化学同人, 2016) 4. New Polymeric Materials Based on Element-Blocks (共著, Springer Singapore, 2019) (以上著書) 1. スズ版グラフェン”スタネン”がつくられた! (単著) 化学, 71, No. 1, 21-26 (2016). 2. 元素ブロックの機能発現・電子化物を与える無機元素ブロック (共著) セラミックス, 51, No. 11, 739-742 (2016). 3. 2016 年ノーベル賞を読み解く 物理学賞 さまざまな可能性を秘めたエキゾチックな状態とは? (単著) 化学, 71, No. 12, 24-27 (2016). 4. 化学つれづれ草 第一回 理屈っぽい化学? (単著) 化学 72, No. 5, 55 (2017). 5. 化学つれづれ草 第二回 福井研究室の日常 (単著) 化学 72, No. 6, 31 (2017). 6. 化学つれづれ草 第三回 博士課程 考 (単著) 化学 72, No. 7, 29 (2017). 7. 化学つれづれ草 第四回 米国のベンチャー企業 (単著) 化学 72, No. 8, 27 (2017). 8. 化学つれづれ草 第五回 米国の研究資金事情 (単著) 化学 72, No. 9, 18 (2017). 9. 化学つれづれ草 第六回 日本の大学と研究資金 (単著) 化学 72, No. 10, 29 (2017). 10. 化学つれづれ草 第七回 妄想と基礎研究資金 (単著) 化学 72, No. 11, 46 (2017). 11. 化学つれづれ草 第八回 企業と大学の研究 (単著) 化学 72, No. 12, 28 (2017).

	12. 化学つれづれ草 第九回 オリジナルな研究 (単著) 化学 73, No. 1, 59 (2018).
	13. 化学つれづれ草 第十回 理論化学と計算化学 (単著) 化学 73, No. 2, 29 (2018).
	14. 化学つれづれ草 第十一回 分割統治と化学 (単著) 化学 73, No. 3, 24 (2018).
	15. 化学つれづれ草 第十二回 論文不正 (単著) 化学 73, No. 4, 19 (2018).
	16. 化学つれづれ草 第十三回 教育と研究 (単著) 化学 73, No. 5, 39 (2018).
	17. 化学つれづれ草 第十四回 無用の用 (単著) 化学 73, No. 6, 20 (2018).
	18. 化学つれづれ草 第十五回 フロンティア軌道理論 (単著) 化学 73, No. 7, 49 (2018).
	19. 化学つれづれ草 第十六回 頭がよいということ? (単著) 化学 73, No. 8, 41 (2018).
	20. 化学つれづれ草 第十七回 面白そうな研究テーマ? (単著) 化学 73, No. 9, 27 (2018).
	21. 化学つれづれ草 第十八回 サイエンスと野暮 (単著) 化学 73, No. 10, 41 (2018).
	22. 化学つれづれ草 第十九回 海外留学のすゝめ (単著) 化学 73, No. 11, 40 (2018).
	23. 化学つれづれ草 第二十回 ロアルド・ホフマンさん (前編) (単著) 化学 73, No. 12, 37 (2018).
	24. 化学つれづれ草 第二十一回 ロアルド・ホフマンさん (後編) (単著) 化学 74, No. 1, 25 (2019).
	25. 化学つれづれ草 第二十二回 伝統と効率 (単著) 化学 74, No. 2, 28 (2019).
	26. 化学つれづれ草 第二十三回 思い出の研究 (単著) 化学 74, No. 3, 55 (2019).
	27. ロアルド・ホフマン博士に聞く 分野を超えて挑み続けるには (単著) 現代化学 No. 1, 24-27 (2019).
	28. シミュレーションか理解か ―量子化学分野だけにとどまらない緊張関係― Roald Hoffmann (訳) 現代化学 No. 1, 28-32 (2019).
	29. 化学つれづれ草 第二十四回 人にわかってもらうこと (単著) 化学 74, No. 4, 45 (2019).
	30. 化学つれづれ草 第二十五回 量子力学三題噺 (単著) 化学 74, No. 5, 59 (2019).
	31. 化学つれづれ草 第二十六回 プレゼン能力と研究能力 (単著) 化学 74, No. 6, 43 (2019).
	32. 化学つれづれ草 第二十七回 専門書籍を書き残すこと (単著) 化学 74, No. 7, 53 (2019).
	33. 化学つれづれ草 第二十八回 外国の研究者との交流 (単著) 化学 74, No. 8, 26 (2019).
	34. 化学つれづれ草 第二十九回 お気に入りの教科書 (単著) 化学 74, No. 9, 19 (2019).
	35. 化学つれづれ草 第三十回 理論と実験の研究 (単著) 化学 74, No. 10, 35 (2019).
	36. 化学つれづれ草 第三十一回 先生の師匠のこと (単著) 化学 74, No. 11, 35 (2019).
	37. 化学つれづれ草 第三十二回 リチウムイオン二次電池 (単著) 化学 74, No. 12, 40-41 (2019).
	38. 化学つれづれ草 第三十三回 平成時代の回顧 (単著) 化学 75, No. 1, 25 (2020).
	39. 化学つれづれ草 第三十四回 統計学の逆襲 (単著) 化学 75, No. 2, 21 (2020).

40. 化学つれづれ草 第三十五回 応用的研究の具体化 (単著) 化学
75, No. 3, 39 (2020).
(以上和文総説)

1. Fluorescent Triphenylamine Derivative: Theoretical Design Based on Reduced Vibronic Coupling (Y. Kameoka, M. Uebe, A. Ito, T. Sato, and K. Tanaka) *Chem. Phys. Lett.*, 615, 44-49 (2015).
2. A Light-Emitting Mechanism for Organic Light-Emitting Diodes: Molecular Design for Inverted Singlet-Triplet Structure and Symmetry-Controlled Thermally Activated Delayed Fluorescence (T. Sato, M. Uejima, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi) *J. Mater. Chem. C*, 3, 870-878 (2015).
3. Enhanced Electroluminescence from a Thermally Activated Delayed-Fluorescence Emitter by Suppressing Nonradiative Decay (K. Shizu, M. Uejima, H. Nomura, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi) *Phys. Rev. Appl.*, 3, 014001 1-7 (2015).
4. Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters (K. Shizu, H. Tanaka, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi) *J. Phys. Chem., C*, 119, 1291-1297 (2015).
5. Reactivity Index for Diels-Alder Cycloadditions to Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Vibronic Coupling Density (N. Haruta, T. Sato, and K. Tanaka) *Tetrahedron Lett.*, 56, 590-594 (2015).
6. Synthesis and Characterization of Heterofluorenes Containing Four-coordinated Group 13 Elements: Theoretical and Experimental Analyses and Comparison of Structures, Optical Properties and Electronic States (T. Matsumoto, K. Tanaka, K. Tanaka, and Y. Chujo) *Dalton Trans.*, 44, 8697-8707 (2015).
7. Luminescent Coordination Glass: Remarkable Morphological Strategy for Assembled Eu (III) Complexes (Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, H. Fueno, K. Tanaka, T. Satoh, and Y. Hasegawa) *Inorg. Chem.*, 54, 4364-4370 (2015).
8. Multiscale Simulation of Charge Transport in a Host Material, N, N'-Dicarbazole-3,5-benzene (mCP), for Organic Light-Emitting Diodes (F. Suzuki, K. Shizu, H. Kawaguchi, S. Furukawa, T. Sato, K. Tanaka, and H. Kaji) *J. Mater. Chem. C*, 3, 5549-5555 (2015).
9. A Triphenylamine with Two Phenoxy Radicals Having Unusual Bonding Patterns and a Closed-Shell Electronic State (D. Sakamaki, S. Yano, T. Kobashi, S. Seki, T. Kurahashi, S. Matsubara, A. Ito, and K. Tanaka) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 8267-8270 (2015).
10. New Tris- and Pentakis-Fused Donors Containing Extended Tetrathiafulvalenes: New Positive Electrode Materials for Rechargeable Batteries (S. Iwamoto, Y. Inatomi, D. Ogi, S. Shibayama, Y. Murakami, M. Kato, K. Takahashi, K. Tanaka, N. Hojo, and Y. Misaki) *Beilstein J. Org. Chem.*, 11, 1136-1147 (2015).
11. Fluorescence Enhancement of Non-Fluorescent Triphenylamine: A Recipe to Utilize Carborane Cluster Substituents (M. Uebe, A. Ito, Y. Kameoka, T. Sato, and K. Tanaka) *Chem. Phys. Lett.*, 633, 190-194 (2015).
12. Highly Efficient Blue Electroluminescence Using Delayed-Fluorescence Emitters with Large Overlap Density between Luminescent and Ground States (K. Shizu, H. Noda, H. Tanaka, M. Taneda, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi) *J. Phys. Chem. C*, 119, 26283-26289 (2015).
13. para-Bisvinylhexaisobutyl-Substituted T₈ Caged Monomer: Synthesis and Hydrosilylation Polymerization (T. Maegawa, Y. Irie, H. Imoto, H. Fueno, K. Tanaka, and K. Naka) *Polym. Chem.*, 6, 7500-7504 (2015).
14. Coplanar Oligo(p-phenylenedisilenylenes) as Si=Si Analogues of Oligo(p-phenylenevinylene)s: Evidence for Extended π -Conjugation through the Carbon-Silicon π -Frameworks (L. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, and K. Tamao) *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 15026-15035 (2015).
15. Isolation and Characterization of Persistent Radical Cation and Dication of 2,7-Bis(dianisylamino)pyrene (R. Kurata, K. Tanaka, and A. Ito) *J. Org. Chem.*, 81, 137-145 (2016).

	16. (Z)-1,2-Di(1-pyrenyl)disilene: Synthesis, Structure, and Intramolecular Charge-Transfer Emission (M. Kobayashi, N. Hayakawa, T. Matsuo, B. Li, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, and K. Tamao) <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 138, 758-761 (2016). 17. Synthesis and Characterization of 6,13-Diamino-Substituted Pentacenes (A. Ito, M. Uebe, K. Takahashi, H. Ishikawa, D. Sakamaki, H. Sato, T. Matsumoto, and K. Tanaka) <i>Chem. Eur. J.</i>, 22, 2165-2170 (2016). 18. O₂-Triggered Directional Switching of Photocurrent in Self-Assembled Monolayer Composed of Porphyrin- and Fullerene-Terminated Helical Peptides on Gold (H. Uji, K. Tanaka, and S. Kimura) <i>J. Phys. Chem. C</i>, 120, 3684-3689 (2016). 19. Synthesis and Magnetic Properties of Linear Two-coordinate Monomeric Diaryliron(II) Complexes Bearing Fused-ring Bulky “Rind” Groups (S. Goda, M. Nikai, M. Ito, D. Hashizume, K. Tamao, A. Okazawa, N. Kojima, H. Fueno, K. Tanaka, Y. Kobayashi, and T. Matsuo) <i>Chem. Lett.</i>, 45, 634-636 (2016). 20. Thermodynamical Vibronic Coupling Constant and Density: Chemical Potential and Vibronic Coupling in Reactions (T. Sato, N. Haruta, and K. Tanaka) <i>Chem. Phys. Lett.</i>, 652, 157-161 (2016). 21. Color Tuning of Alternating Conjugated Polymers Composed of Pentaazaphenanthrene by Modulating Their Unique Electronic Structures Involving Isolated-LUMOs (H. Watanabe, M. Hirose, K. Tanaka, K. Tanaka, and Y. Chujo) <i>Polym. Chem.</i>, 7, 3674-3680 (2016). 22. Arsole-Containing π-Conjugated Polymer by the Post-Element-Transformation Technique (Y. Matsumura, M. Ishidoshiro, Y. Irie, H. Imoto, K. Naka, K. Tanaka, S. Inagi, and I. Tomita) <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 55, 15040-15043 (2016). 23. Radical Cation of an Oligoarylamine Having a Nitroxide Radical Substituent: A Coexistent Molecular System of Localized and Delocalized Spins (A. Ito, R. Kurata, Y. Noma, Y. Hirao, and K. Tanaka) <i>J. Org. Chem.</i>, 81, 11416-11420 (2016). 24. Borophosphonate Cages as Element-blocks: Ab Initio Calculation of the Electronic Structure of a Simple Borophosphonate, [HPO₃BH]₄, and Synthesis of Two Novel Borophosphonate Cages with Polymerizable Groups (J. Zapico, M. Shirai, R. Sugiura, N. Idota, H. Fueno, K. Tanaka, and Y. Sugahara) <i>Chem. Lett.</i>, 46, 181-184 (2017). 25. Stereoisomerization of 1,4-Dihydroarsinetetracarboxylic Acid Diimides under Non-acidic Condition from cis- to trans-Forms (K. Naka, T. Kato, K. Abe, M. Ishidoshiro, S. Nishiyama, S. Tanaka, H. Imoto, S. Watase, K. Matsukawa, H. Fueno, and K. Tanaka) <i>Heterocycles</i>, 94, 923-937 (2017). 26. Studies of Spherically Distributed LUMO and Electron-Accepting Properties of Caged Hexakis(germasquioxanes) (J. Ohshita, T. Tsuchida, K. Komaguchi, K. Yamamoto, Y. Adachi, Y. Ooyama, Y. Harima, and K. Tanaka) <i>Organometallics</i>, 36, 2536-2540 (2017). 27. Induced-Dipole-Directed, Cooperative Self-Assembly of a Benzotrithiophene (T. Ikeda, H. Adachi, H. Fueno, K. Tanaka, and T. Haino) <i>J. Org. Chem.</i>, 82, 10062-10069 (2017). 28. A Stable Free Tetragermacyclobutadiene Incorporating Fused-ring Bulky EMind Groups (K. Suzuki, Y. Numata, N. Fujita, N. Hayakawa, T. Tanikawa, D. Hashizume, K. Tamao, H. Fueno, K. Tanaka, and T. Matsuo) <i>Chem. Commun.</i>, 54, 2200-2203 (2018). 29. Force-Induced Dissolution of Imaginary Mode in Mechanochemical Reaction: Dibenzophenazine Synthesis (N. Haruta, P. F. Marques de Oliveira, T. Sato, K. Tanaka, and M. Baro) <i>J. Phys. Chem. C</i>, 123, 21581-21587 (2019). (以上学術論文) 【学術関係の受賞など】 2002-2007 年 科学技術振興機構 (JST) の戦略的創造研究推進事業 (CREST)「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」研究代表者 2004-2005 年 文部科学省知的クラスター創成事業「京都ナノテククラスター」のナノテク共同研究テーマ「mRNA の数理学的特異性抽出ソフトの開発と解析サービスの事業化展開」研究代表者
--	---

【氏名 (ふりがな)】	榊 茂好 (さかき しげよし)
【職名】	FIFC リサーチフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター・福井謙一記念研究部第2
【研究室】	303
【直通電話】	075-711-7907
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	sakaki.shigeyoshi.47e@st.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.users.iimc.kyoto-u.ac.jp/~z59354/
【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・遷移金属錯体・反応解析・触媒作用・金属微粒子・無限系
【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、2010年3月定年、現在に至る。
【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、錯体化学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. How Can We Understand Au₈ Cores and Entangled Ligands of Selenolate- and Thiolate-Protected Gold Nanoclusters Au₂₄(ER)₂₀ and Au₂₀(ER)₁₆ (E = Se, S; R = Ph, Me)? A Theoretical Study, N. Takagi, K. Ishimura, M. Matsui, R. Fukuda, T. Matsui, T. Nakajima, M. Ehara, and S. Sakaki, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 137, 8593–8602 (2015). 2. Theoretical Study of Hydrogenation Catalysis of Phosphorus Compound and Prediction of Catalyst with High Activity and Wide Application Scope, G. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, S. Sakaki, <i>ACS Cat.</i>, 6, 4859–4870 (2016). 3. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide with Ammonia-Borane by Pincer-Type Phosphorus Compounds: Theoretical Prediction, GX. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, S. Sakaki, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 138, 13481–13484 (2016). 4. Theoretical study of one-electron-oxidized salen complexes of group 7 (Mn(III), Tc(III), and Re(III)) and group 10 metals (Ni(II), Pd(II), and Pt(II)) with the 3D-RISM-GMC-QDPT method: localized vs. delocalized ground and excited states in solution, S. Aono, M. Nakagaki, S. Sakaki, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>, 19, 16831–16849 (2017). 5. How to Control Inversion vs. Retention Transmetalation between Pd^{II}-Phenyl and Cu^I-Alkyl Complexes: Theoretical Insight, H. Zheng, K. Semba, Y. Nakao, S. Sakaki, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 139, 14065–14076 (2017). 6. A coordination strategy to realize a sextuply-bonded complex Y. Chen, J.-ya Hasegawa, K. Yamaguchi, S. Sakaki, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>, 2017, 19, 14947–14954. 7. QM/MM Approach to Isomerization of Ruthenium(II) Sulfur Dioxide Complex in Crystal; Comparison with Solution and Gas Phases, S. Aono and S. Sakaki, <i>J. Phys. Chem. C</i>, 122, 20701–20716 (2018). 8. Theoretical Insight into Gate-Opening Adsorption Mechanism and Sigmoidal Adsorption Isotherm into Porous Coordination Polymer, J.-J. Zheng, S. Kusaka, R. Matsuda, S. Kitagawa, and S. Sakaki, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 140, 13958–13969 (2018). 9. Dependence of Absorption and Emission Spectra on Polymorphs of Gold(I) Isocyanide Complexes: Theoretical Study with QM/MM Approach S. Aono, T. Seki, H. Ito, S. Sakaki, <i>J. Phys. Chem. C</i>, 123, 4773–4794 (2019). 10. sp³ C–H Borylation Catalyzed by Iridium(III) Triboryl Complex: Comprehensive Theoretical Study of Reactivity, Regioselectivity, and Prediction of Excellent Ligand R.-L. Zhong, S. Sakaki, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 141, 9854–9866 (2019).
【学術関係の受賞など】	第1回分子科学会賞 (2009年9月), 第66回日本化学会賞 (2014年3月) Fukui Medal (2015年; from APATCC), 錯体化学会功績賞 (2019年9月)

(7) リサーチリーダー

【氏名 (ふりがな)】	高塚 和夫
【職名】	リサーチリーダー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	209
【直通電話】	075-711-7902
【FAX】	075-711-7902
【電子メールアドレス】	kaztak@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://mns2.fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	理論化学, 分子科学基礎論
【現在の研究課題】	非断熱電子動力学による化学反応論, 超高速励起状態化学, 化学動力学理論, 多体量子動力学理論
【研究内容キーワード】	化学動力学・電子波束動力学・非断熱現象の科学・レーザー化学
【学歴】	1978 年 3 月 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻学位取得卒業
【学位】	工学博士
【略歴】	1978 年 8 月 ノースダコタ州立大学 博士研究員 1979 年 9 月 カルフォルニア工科大学博士研究員 1982 年 1 月 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所理論研究系助手 1987 年 4 月 名古屋大学教養部助教授 (名古屋大学大学院工学研究科および理学研究科を担当) 1992 年 4 月 名古屋大学大学院人間情報学研究科教授 1997 年 10 月 - 2016 年 3 月 東京大学大学院総合文化研究科教授 1998 年 4 月 - 2016 年 3 月 東京大学教授 理学系研究科化学専攻 (兼任) 2001 年 4 月 - 2016 年 3 月 自然科学研究機構分子科学研究所教授 (兼任) 2016 年 4 月 - 現職
【所属学会】	日本化学会, 日本物理学会, アメリカ化学会, 分子科学会, 理論化学会
【学会活動】	計算分子科学研究拠点長 (2016 年 3 月まで). 各種評価委員会委員 (非公開), Chem. Phys. 誌等編集委員
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	論文 1. Kazuo Takatsuka “Lorentz-like force emerging from kinematic interactions between electrons and nuclei in molecules. A quantum mechanical origin of symmetry breaking that can trigger molecular chirality.” J. Chem. Phys. 146 , 084312 (10 pages) (2017). 2. Kazuo Takatsuka “Theory of molecular nonadiabatic electron dynamics in condensed phases.” J. Chem. Phys. 147 , 174102 (13 pages) (2017). 3. Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka “Chemical bonding and nonadiabatic electron wavepacket dynamics in densely quasi-degenerate excited state manifold of boron clusters” J. Chem. Phys. 150 , 114101 (18 pages) (2019). 4. Kazuo Takatsuka, “Maupertuis-Hamilton least action principle in the space of variational parameters for Schrödinger dynamics; A dual time-dependent variational principle” J. Phys. Comm. 4 , 035007 (16 pages) (2020) 5. Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka “Charge separation and successive reconfigurations of electrons and protons driving water-splitting catalytic cycle with tetranuclear Mn oxo complex. On the mechanism of water splitting in PSII.” Phys.Chem.Chem.Phys., 22 , 7912-7934 (2020) Monograph 1. Kazuo Takatsuka, Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki, and Yasuki Arasaki “Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions”, (World Scientific, Singapore, 2014) 2. 高塚和夫, 田中秀樹「分子熱統計力学」(東京大学出版会, 2014)
【学術関係の受賞など】	分子科学会賞 (2013 年), 日本化学会賞 (2014 年), Mizushima-Raman Lectureship Award (2016 年), Fukui メダル (2019 年)

(8) 研究員

【氏名 (ふりがな)】	北浦 和夫 (きたうら かずお)
【職名】	研究員
【所属】	福井謙一記念研究センター 榊グループ
【研究室】	
【直通電話】	
【FAX】	
【電子メールアドレス】	kazuo.kitaura@riken.jp
【ホームページ】	
【研究分野】	計算化学
【現在の研究課題】	巨大分子系の電子状態計算法
【研究内容キーワード】	巨大分子・タンパク質・電子状態
【最終学歴】	1976 年 3 月 大阪市立大学理学研究科化学専攻博士課程修了
【学位】	1976 年 3 月 理学博士 (大阪市立大学)
【略歴】	1979 年 8 月 分子科学研究所理論研究系助手 1981 年 9 月 大阪市立大学理学部助手 1989 年 7 月 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助教授 (電子計算機センター) 1993 年 4 月 大阪府立大学総合科学部教授 2001 年 7 月 産業技術総合研究所計算科学研究部門グループ長 2007 年 4 月 京都大学薬学研究科教授 2011 年 12 月 神戸大学システム情報学研究科特命教授 2016 年 4 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】	
【所属学会】	日本化学会、日本薬学会
【学会活動】	
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Tomomi Shimazaki, Kazuo Kitaura, Dmitri G. Fedorov, Takeshi Nakajima, “Group molecular orbital approach to solve Huzinaga subsystem self-consistent-field equations”, J. Chem. Phys. 146(8) 084109(2017). 2. Dmitri G. Fedorov, Kazuo Kitaura, “Many-body expansion of the Fock matrix in the fragment molecular orbital method”, J. Chem. Phys. 147(10) 104106 (2017). 3. Abe, Yukihiro; Shoji, Mitsuo; Nishiya, Yoshiaki; Aiba, Hiroshi; Kishimoto, Takahiro; Kitaura, Kazuo, “The reaction mechanism of sarcosine oxidase elucidated using FMO and QM/MM methods”, PhysChemChemPhys. 19, 9811-9822 (2017). 4. Fedorov, Dmitri G.; Kitaura, Kazuo; “Pair Interaction Energy Decomposition Analysis for Density Functional Theory and Density-Functional Tight-Binding with an Evaluation of Energy Fluctuations in Molecular Dynamics”, J. Phys. Chem. A 122, 1781-1795(2018).
【学術関係の受賞】	

【氏名 (ふりがな)】	加藤 立久 (かとう たつひさ)
【職名】	研究員
【所属】	福井謙一記念研究センター 佐藤徹研究室
【研究室】	福井記念研究センター 202 号室
【直通電話】	075-711-7843
【FAX】	075-711-7838
【電子メールアドレス】	kato.tatsuhisa.4c@kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	
【研究分野】	分子分光学・電子スピン共鳴分光学
【現在の研究課題】	内包フラーレン・柔らかい分子ラジカルの高分解能電子スピン共鳴測定
【研究内容キーワード】	分子磁性, 電子スピン共鳴
【最終学歴】	1979 年 8 月京都大学理学部化学専攻博士課程中退
【学位】	1984 年 7 月理学博士 (京都大学)
【略歴】	1984 年 11 月京都大学理学部 助手 1992 年 3 月岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助教授 2004 年 4 月城西大学大学院理学研究科 教授 2010 年 4 月京都大学国際高等教育院 教授
【在外研究歴】	
【所属学会】	日本化学会, 分子科学会, スピンサイエンス学会
【学会活動】	
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. K. Tashiro, H. Ohtsu, M.Kawano, T. Kojima, and T. Kato, “Platinum(II) Terpyridine Complex That Switches Its Photochemical Reactivity in Response to Its Chromic Behavior in the Crystalline State”, <i>Inorganic Chemistry</i>, 57, 13079-13082 (2018). 2. A. Nakagawa, M. Nishino, H. Niwa, K. Ishino, Z. Wang. H. Omachi, K. Furukawa, T. Yamaguchi, T. Kato, S. Bandow, J. Rio, C. Ewels, S. Aoyagi and H. Shinohara, “Crystalline functionalized endohedral C₆₀ metallofullerides”, <i>Nature Communications</i>, 9, Article Number: 3073 (2018). 3. S. Hasegawa, Y. Hashikawa, T. Kato, and Y. Murata, “Construction of a Metal-Free Electron Spin System by Encapsulation of an NO Molecule Inside an Open-Cage Fullerene C₆₀ Derivative “, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 57, pp. 12804-12808(2018). 4. N. Mihara, Y. Yamada, K. Furukawa, T. Kato, and K. Tanaka, “ Programmable arrangement of metal ions in a cofacially stacked assembly of porphyrinoids toward molecular tags”, <i>Dalton Transactions</i>, 47, pp. 7044-7049(2018). 5. T. Futagoishi, T. Aharen, T. Kato, A. Kato, T. Ihara, T. Tada, M. Murata, A. Wakamiya, H. Kageyama, Y. Kanemitsu, and Y. Murata, “A Stable, Soluble, and Crystalline Supramolecular System with a Triplet Ground State”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 129, pp. 4325-4329(2017).
【学術関係の受賞】	スピンサイエンス学会・学会賞 (2017 年度) .

Ⅱ 博士研究員等

1. 博士研究員組織

2019（平成31 / 令和元）年度

職 名		氏 名
福井センターフェロー		伊 丹 將 人 -R2. 9. 30
		Schnyder, Simon Kaspar
		鈴 木 聡
榊グループ	研究フェロー	中 垣 雅 之 -R2. 2. 29
		Li, Qiaozhi
		朱 博
高塚グループ	研究フェロー	山 本 憲太郎 -R2. 1. 5
		新 崎 康 樹
		花 崎 浩 太

2. 博士研究員プロフィール

【氏名（ふりがな）】	伊丹 将人（いたみ まさと）
【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】	212 号室
【直通電話】	075-711-7894
【電子メールアドレス】	itami@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	統計物理学
【現在の研究課題】	表面での時空間平均応力ゆらぎの特異性・熱流に誘起された非平衡力
【研究内容キーワード】	ゆらぐ流体力学・大偏差理論・線形応答理論
【学歴】	2016 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】	2016 年 3 月博士（理学）（京都大学）
【略歴】	2016 年 4 月京都大学福井謙一記念研究センター福井センターフェロー
【所属学会】	日本物理学会
【主な著書、学術論文】 （過去 5 年以内）	1. Atsumasa Seya, Tatsuya Aoyagi, Masato Itami, Yohei Nakayama, and Naoko Nakagawa, “Multiplicative Langevin equation to reproduce long-time properties of nonequilibrium Brownian motion” J. Stat. Mech. 2020, 013201 (2020). 2. Masato Itami and Shin-ichi Sasa, “Singular behaviour of time-averaged stress fluctuations on surfaces” J. Stat. Mech. 2018, 123210 (2018). 3. Masato Itami and Shin-ichi Sasa, “Universal Form of Stochastic Evolution for Slow Variables in Equilibrium Systems” J. Stat. Phys. 167, 46–63 (2017). 4. Masato Itami and Shin-ichi Sasa, “Derivation of Stokes’ Law from Kirkwood’s Formula and the Green-Kubo Formula via Large Deviation Theory” J. Stat. Phys. 161, 532–552 (2015). 5. Masato Itami and Shin-ichi Sasa, “Nonequilibrium Statistical Mechanics for Adiabatic Piston Problem” J. Stat. Phys. 158, 37–56 (2015).

【氏名 (ふりがな)】	Simon Kaspar Schnyder
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 204
【直通電話】	075-711-7863
【電子メールアドレス】	schnyder@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Soft matter physics, Biophysics, Computational physics
【現在の研究課題】	Structure and dynamics of cellular tissues, anomalous transport in heterogeneous media
【研究内容キーワード】	Cell migration, Epithelial tissues, Lorentz model, Porous media, Percolation, Anomalous diffusion
【学歴】	January 2010, Diploma in Physics, University of Konstanz, Konstanz, Germany May 2014, Doctor of Science, University of Düsseldorf, Düsseldorf, Germany
【学位】	Doctor of Science from University of Düsseldorf
【略歴】	Jun. 2014 - Nov. 2014, Postdoctoral Fellow, University of Düsseldorf Dec. 2014 - Dec. 2016, Postdoctoral Fellow, Department of Chemical Engineering, Kyoto University Jan. 2017 - now, FIFC Fellow, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University
【所属学会】	German Physical Society (DPG)
【主な著書、学術論文】	1. Campo, M., Schnyder, S. K., Molina, J. J., Speck, T. & Yamamoto, R. “Spontaneous spatiotemporal ordering of shape oscillations enhances cell migration”. <i>Soft Matter</i> 15, 4939–4946 (2019). 2. S. K. Schnyder, & J. Horbach, “Crowding of interacting fluid particles in porous media through molecular dynamics: breakdown of universality for soft interactions”, <i>Physical Review Letters</i>, 120(7), 78001 (2018). 3. J. Horbach, N. H. Siboni, & S. K. Schnyder, “Anomalous transport in heterogeneous media”, <i>The European Physical Journal Special Topics</i>, 226(14), 3113–3128 (2017). 4. S. K. Schnyder, J. J. Molina, Y. Tanaka, R. Yamamoto, “Collective motion of cells crawling on a substrate: roles of cell shape and contact inhibition”, <i>Scientific Reports</i> 7, 5163 (2017). 5. S. K. Schnyder, T. O. E. Skinner, A. Thorneywork, D. G. A. L. Aarts, J. Horbach, R. P. A. Dullens, “Dynamic heterogeneities and non-Gaussian behaviour in 2D randomly confined colloidal fluids”, <i>Physical Review E</i> (2017). 6. M. Heinen, S. K. Schnyder, J. F. Brady, H. Löwen, “Classical liquids in fractal dimension”, <i>Physical Review Letters</i> 115, 097801 (2015).

【氏名 (ふりがな)】	鈴木 聡 (すずきさとし)
【職名】	研究員
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	福井謙一記念研究センター 212 号室
【直通電話】	075-711-7647
【FAX】	
【電子メールアドレス】	suzuki@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	
【研究分野】	理論化学 計算化学
【現在の研究課題】	蛍光分子の円錐交差探索
【研究内容キーワード】	励起状態、項間交差
【学歴】	2014 年 3 月 九州大学理学府 化学専攻修了
【学位】	2014 年 3 月 博士 (理学) 九州大学
【略歴】	2014 年 4 月 福井謙一記念研究センター
【所属学会】	分子科学会、理論化学研究会
【学会活動】	
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. T. Tsuneda, J.-W. Song, S. Suzuki, and K. Hirao "On Koopmans' theorem in density functional theory" <i>J. Chem. Phys.</i> 133, 174101 (2010). 2. S. Suzuki, S. Maeda, K. Morokuma Exploration of Quenching Pathways of Multiluminescent Acenes Using the GRRM Method with the SF-TDDFT Method <i>J. Phys. Chem. A</i>, 119 pp 11479–11487 (2015) 3. S. Sasaki, S. Suzuki, W.M.C. Sameera, K. Igawa, K. Morokuma, G. Konishi, Highly twisted N, N-dialkylamines as a design strategy to tune simple aromatic hydrocarbons as steric environment-sensitive fluorophores <i>J. Am. Chem. Phys.</i>, 138, 8194-8206 (2016) 4. Riki Iwai, Satoshi Suzuki, Shunsuke Sasaki, Amir Sharidan Sairi, Kazunobu Igawa, Tomoyoshi Suenobu, Keiji Morokuma, Gen-ichi Konishi Bridged Stilbenes: AIEgens Designed via a Simple Strategy to Control the Non-radiative Decay Pathway <i>Angewandte Chemie aggregation-induced emission Special Issue</i> (2020) 5. Satoshi Suzuki, Shunsuke Sasaki, Amir Sharidan Sairi, Riki Iwai, Ben Zhong Tang, Gen-ichi Konishi Principles of Aggregation - Induced Emission: Design of Deactivation Pathways for Advanced AIEgens and Applications <i>Angewandte Chemie aggregation-induced emission Special Issue</i> (2020)
【学術関係の受賞など】	2012 年 9 月 Best Poster Awards at the Annual Meeting of the Japan Society for Molecular Science

【氏名 (ふりがな)】	Masayuki Nakagaki
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 303
【直通電話】	075-711-7907
【電子メールアドレス】	nakagaki@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Electronic Structure of Metal Complex in Crystal
【研究内容キーワード】	Electronic Structure of Metal Complex, Multireference Theory, QM/MM
【学歴】	March 2005, Master of Sci., Graduate School of Science, Kyushu University March 2009, Doctor of Sci., Graduate School of Science, Kyushu University
【学位】	Doctor of Science from Kyushu University
【略歴】	April 2009, Postdoctoral Fellow, Kyushu University April 2011, FIFC Fellow, Kyoto University
【所属学会】	The Chemical Society of Japan Japan Society for Molecular Science Japan Society of Theoretical Chemistry
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. M. Nakagaki, N. Nakatani, S. Sakaki “How to Understand Very Weak Cr-Cr Double Bond and Negative Spin Population in Trinuclear Cr Complexes: Theoretical Insight” Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 22976 – 22989 (2019). 2. K. Fujimoto, RS. Payal, T. Hattori, W. Shinoda, M. Nakagaki, S. Sakaki, S. Okazaki “Development of dissociative force field for all-atomistic molecular dynamics calculation of fracture of polymers” J. Comput. Chem. 40, 2571–2576 (2019). 2. N Takagi, M Nakagaki, K. Ishimura, R Fukuda, M Ehara, and S Sakaki “Electronic Processes in NO Dimerization on Ag and Cu Clusters: DFT and MRMP2 Studies” J. Comput. Chem., 40, 181–190 (2019). 4. M Nakagaki, A. Baceiredo, T. Kato, and S. Sakaki “Reversible Oxidative Addition/Reductive Elimination of a Si-H Bond with Base-Stabilized Silylenes: A Theoretical Insight” Chem. Eur. J. 24, 11377 – 11385 (2018). 5. T. Muraoka, H. Kimura, G. Trigagema, M. Nakagaki, S. Sakaki, and K. Ueno “Reactions of Silanone(silyl)tungsten and -molybdenum Complexes with MesCNO, (Me₂SiO)₃, MeOH, and H₂O: Experimental and Theoretical Studies” Organometallics, 36, 1009–1018(2017). 6. M Nakagaki and S. Sakaki “Hetero-dinuclear complexes of 3d metals with a bridging dinitrogen ligand: theoretical prediction of the characteristic features of geometry and spin multiplicity” Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 26365-26375 (2016) 7. M. Nakagaki and S. Sakaki “CASPT2 study of inverse sandwich-type dinuclear 3d transition metal complexes of ethylene and dinitrogen molecules: similarities and differences in geometry, electronic structure, and spin multiplicity” Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 16294-16305(2015).

【氏名 (ふりがな)】	Li Qiaozhi
【職名】	Research Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 301
【直通電話】	075-711-7907
【電子メールアドレス】	liqz0322@gmail.com
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Coordination feature and chemical reactivity of Rh(PAIP) complex
【研究内容キーワード】	Transition metal complex, Binding ability, Reaction mechanism
【学歴】	07/2013 Bachelor of Science, Shanxi Normal University, China 09/2018 Doctor of Engineering, Xi'an Jiaotong University, China
【学位】	Doctor of Engineering from Xi'an Jiaotong University
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Li QZ, Zheng JJ, He L, Nagase S, Zhao X. La–La bonded dimetallofullerenes [La₂@C_{2n}]: species for stabilizing C_{2n} (2n = 92~96) besides La₂C₂@C_{2n}. <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>, 2018, 20 (21): 14671-14678. 2. Li QZ, Zheng JJ, He L, Zhao X, Nagase S. Epoxy and oxidoannulene oxidation mechanisms of fused-pentagon chlorofullerenes: oxides linked by a pirouette-type transition state. <i>Journal of Organic Chemistry</i>, 2017, 82 (13): 6541-6549. 3. Li QZ, Zheng JJ, He L, Nagase S, Zhao X. Stabilization of a chlorinated ^{#4348}C₆₆:C_{2v} cage by encapsulating monometal species: coordination between metal and double hexagon-condensed pentalenes. <i>Inorganic Chemistry</i>, 2016, 55 (15): 7667-7675. 4. Li QZ, Zheng JJ, Zhao X. Bingel–Hirsch reaction on Sc₂@C₆₆: a highly regioselective bond neighboring to unsaturated linear triquinanes. <i>Journal of Physical Chemistry C</i>, 2015, 119 (46): 26196-26201. 5. Li QZ, Zheng JJ, Zhao X. Azide addition to Sc₂@C₆₆: favorable activity on unsaturated linear triquinanes and dramatic reactivity difference compared with the free C₆₆ cage. <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>, 2015, 17 (32): 20485-20489.

【氏名 (ふりがな)】	Bo ZHU
【職名】	FIFC Fellow
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 205
【直通電話】	075-303-3843
【FAX】	075-303-3843
【電子メールアドレス】	zhu.bo.6z@kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/~yamda
【研究分野】	Computational Chemistry
【現在の研究課題】	Reaction mechanism of oxidation reduction reaction
【研究内容キーワード】	Pt particle, core-shell particle,
【学歴】	June 2018, Doctor of Sci., Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University
【学位】	Doctor of Science from Northeast Normal University
【略歴】	September. 2018, Postdoctoral Fellow, ESICB, Kyoto University
【所属学会】	
【学会活動】	
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	1. Bo Zhu, Masahiro Ehara and Shigeyoshi Sakaki “Propene oxidation catalysis and electronic structure of M_{55} particles ($M = Pd$ or Rh): differences and similarities between Pd_{55} and Rh_{55}” Phys. Chem. Chem. Phys., 22(21), 1749–12324 (2020). 2. Bo Zhu, Wei Guan, Li-Kai Yan, Zhong-Min Su, Two-State Reactivity Mechanism of Benzene C-C Activation by Trinuclear Titanium Hydride. <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2016, 138, 11069-11072.
【学術関係の受賞など】	3. Bo Zhu, Li-Kai Yan, Yun Geng, Hang Ren, Wei Guan, Zhong-Min Su, IrIII/ NiII-Metallaphotoredox Catalysis: Oxidation State Modulation Mechanism versus Radical Mechanism. <i>Chem. Commun.</i> , 2018, 54, 5968-5971.

【氏名 (ふりがな)】	山本 憲太郎 (やまもと けんたろう)
【職名】	研究フェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター 高塚グループ
【研究室】	福井謙一記念研究センター 305
【直通電話】	
【FAX】	
【電子メールアドレス】	kyamamoto@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://mns2.fukui.kyoto-u.ac.jp/~kyamamoto/
【研究分野】	理論化学
【現在の研究課題】	非断熱電子動力学理論による化学反応の研究
【研究内容キーワード】	非断熱遷移, 電荷分離
【学歴】	2015 年 3 月東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士過程修了
【学位】	2015 年 3 月博士 (理学) (東京大学)
【略歴】	2014 年東京大学技術補佐員, 2015 年東京大学特任研究員
【所属学会】	分子科学会, 理論化学研究会
【学会活動】	
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	[1] K. Yamamoto and K. Takatsuka, “Charge separation and successive reconfigurations of electronic and protonic states in a water-splitting catalytic cycle with the Mn₄CaO₅ cluster. On the mechanism of water splitting in PSII” Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22, 7912-7934. [2] K. Yamamoto and K. Takatsuka, “Binuclear Mn oxo complex as a self-contained photocatalyst in water-splitting cycle: Role of additional Mn oxides as a buffer of electrons and protons” J. Chem. Phys., 2020, 152, 024115. [3] K. Yamamoto and K. Takatsuka, “On the Elementary Chemical Mechanisms of Unidirectional Proton Transfers: A Nonadiabatic Electron-Wavepacket Dynamics Study” J. Phys. Chem. A, 2019, 123, 4125-4138. [4] K. Yamamoto and K. Takatsuka, “Collision induced charge separation in ground-state water splitting dynamics”, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 12229-12240. [5] K. Yamamoto and K. Takatsuka, “On the photocatalytic cycle of water splitting with small manganese oxides and the roles of water clusters as direct sources of oxygen molecules”, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 6708-6725. [6] K. Yamamoto and K. Takatsuka, “Photoinduced Charge Separation Catalyzed by Manganese Oxides onto a Y-Shaped Branching Acceptor Efficiently Preventing Charge Recombination”, ChemPhysChem, 2017, 18, 537-548. [7] K. Yamamoto and K. Takatsuka, “Dynamical mechanism of charge separation by photoexcited generation of proton-electron pairs in organic molecular systems. A nonadiabatic electron wavepacket dynamics study” (perspective), Chem. Phys. 2016, 475, 39-53. [8] K. Yamamoto and K. Takatsuka, “An Electron Dynamics Mechanism of Charge Separation in the Initial-Stage Dynamics of Photoinduced Water Splitting in X-Mn-Water (X=OH, OCaH) and Electron-Proton Acceptors”, ChemPhysChem, 2015, 16, 2534-2537.
【学術関係の受賞など】	

【氏名 (ふりがな)】 新崎 康樹 (あらさき やすき)

【職名】 研究フェロー

【所属】 福井謙一記念研究センター 高塚グループ

【研究室】 東京大学駒場キャンパス 16 号館 525A

【研究分野】 理論化学

【現在の研究課題】 非断熱動力学理論による化学反応

【研究内容キーワード】 非断熱相互作用、クラスター、励起状態動力学

【学歴】 2000 年 9 月 東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了

【学位】 2000 年 9 月 博士 (学術) (東京大学)

【略歴】 2000 年 10 月 東京大学インテリジェント・モデリング・ラボラトリー研究員
2002 年 10 月 東京大学大学院総合文化研究科 研究員
2017 年 4 月 福井謙一記念研究センター 研究フェロー

【所属学会】 分子科学会

- 【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)
1. Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, Induced photoemission from driven nonadiabatic dynamics in an avoided crossing system, *J. Chem. Phys.* 141, 234301 (2014, 14 pages).
 2. Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, Stark-assisted quantum confinement of wavepackets. A coupling of nonadiabatic interaction and CW-laser, *J. Chem. Phys.* 144, 044107 (2016, 10 pages).
 3. Y. Arasaki and K. Takatsuka, Time-resolved photoelectron signals from bifurcating electron wavepackets propagated across conical intersection in path-branching dynamics, *Chem. Phys.* 493, 42-48 (2017).
 4. Y. Arasaki and K. Takatsuka, Chemical bonding and nonadiabatic electron wavepacket dynamics in densely quasi-degenerate excited electronic state manifold of boron clusters, *J. Chem. Phys.* 150, 114101 (2019, 18 pages).
 5. K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki, *Chemical Theory Beyond the Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions* (World Scientific, Singapore, 2014).

【氏名（ふりがな）】	花崎 浩太（はなさき こうた）
【職名】	研究フェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	高塚研究室
【直通電話】	075-711-7907
【FAX】	-
【電子メールアドレス】	hanasaki@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	-
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	分子における相対論的電子動力学の定式化
【研究内容キーワード】	非断熱動力学、電子動力学、相対論効果
【学歴】	2014 年 3 月 東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了
【学位】	2014 年 3 月 学術博士（東京大学）
【略歴】	2014 年 博士研究員（Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), The Hamburg Centre for Ultrafast Imaging (CUI), Center for Free-electron Laser Science (CFEL) theory group) 2016 年 研究支援者（東北大学大学院理学研究科化学専攻物理化学講座数理化研究室） 2018 年 研究フェロー（京都大学福井謙一記念研究センター）
【所属学会】	分子科学会
【学会活動】	-
【主な著書、学術論文】 （過去 5 年以内）	1. Y. Hao, L. Inhester, K. Hanasaki, S.-K. Son and R. Santra, “Efficient electronic structure calculation for molecular ionization dynamics at high x-ray intensity”, Struct. Dyn. 2 , 041707 (2015). 2. A. Rudenko, L. Inhester, K. Hanasaki, et al. “Femtosecond response of polyatomic molecules to ultra-intense hard X-rays”, Nature 546 , 129 (2017). 3. K. Hanasaki, M. Kanno, T. A. Niehaus and H. Kono, “An efficient approximate algorithm for nonadiabatic molecular dynamics”, J. Chem. Phys. 149 , 244117 (2018). 4. K. Hanasaki and K. Takatsuka, “Relativistic theory of electron-nucleus-radiation coupled dynamics in molecules: Wavepacket approach”, J. Chem. Phys. 151 , 084102 (2019). 5. K. Hanasaki and K. Takatsuka, “Relativistic formalism of nonadiabatic electron-nucleus-radiation dynamics in molecules: Path-integral approach”, Phys. Rev. A 100 , 052501 (2019).
【学術関係の受賞など】	-

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17回 京都大学 福井謙一記念研究センターシンポジウム

日 時 2020（令和2）年1月31日（金）9:50 — 19:00

場 所 京都大学 福井謙一記念研究センター（3F 大会議室）

講 演 10:15 — 11:15

榊 茂好（京都大学 福井謙一記念研究センター）

「d 電子複合系の理論化学：孤立分子から分子性結晶へ」

11:30 — 12:30

渡邊 一也（京都大学大学院 理学研究科）

「界面・微小共振器中における励起状態ダイナミクス」

— 休 憩 —

13:50 — 14:50

西原 寛（東京大学大学院 理学系研究科）

「有機・無機二次元物質『配位ナノシート』」

15:00 — 15:30 福井謙一奨励賞表彰式

15:30 — 17:20 ポスターセッション

17:30 — 19:00 懇親会（1階多目的室）

2. セミナー

(1) 第17回福井センターセミナー

日 時 2019（令和元）年 12月13日（金）15:00 — 17:20

場 所 京都大学福井謙一記念研究センター（1階多目的室）

15:00 — 15:40

Kentaro Yamamoto (Kyoto Univ.)

“On the Fundamental Chemical Mechanisms of Water-Splitting Cycle Catalyzed by Mn Oxo Complexes”

15:40 — 16:20

Simon Kaspar Schnyder (Kyoto Univ.)

“Dynamics of crawling and dividing cells”

— Break —

16:30 — 17:20

Motoyuki Uejima (Kyoto University)

“Massively parallel implementation of quantum chemistry solvers for strongly correlated systems”

(2) その他のセミナー

Contact	Speaker	Title	Affiliation	Date
Shigeyoshi Sakaki	Erik Tellgren	Unifying Kinetic Energy Density and Current Density in Density-Functional Theory	University of Oslo	July 22 (Mon.), 2019
	Fahmi Himo	Insights into Mechanisms and Selectivities in Homogeneous Catalysis from Quantum Chemical Calculations	Department of Organic Chemistry, Stockholm University	Nov. 22 (Fri.), 2019
	Marcus Lundberg	Rationalizing the sensitivity of x-ray probes to electronic and structural dynamics in transition metal complexes	Department of Chemistry - Ångström Laboratory, Uppsala University,	Nov. 22 (Fri.), 2019

Contact	Speaker	Title	Affiliation	Date
Kimihiko Hirao	Andreas Savin	Density functional theory as a starting point for controlled approximations	Laboratoire de Chimie Theorique CNRS and Sorbonne University, Paris	Jan. 23 (Thu.), 2020

3. 国際交流

当センター教員が海外の研究機関を訪問し、研究所の運営に関して意見交換を行った。（資料編を参照）

4. 社会へのアウトリーチ活動

<研究紹介>

- （1）京都大学アカデミックデイへ参加 2019（令和元）年9月15日（日）
 榊 茂好 FIFC リサーチフェローが「ちゃぶ台囲んでひざ詰め対話」コーナーへ参加
 話 題：化学と理論と計算化学
 場 所：京都大学百周年時計台記念館

<学術講演>

- （1）田中一義 FIFC リサーチフェロー 2019（令和元）年11月19日（火）
 演 題：計算化学は何の役に立つか
 行事名：京都グリーンケミカル・ネットワーク人材育成事業
 場 所：京都市成長産業創造センター

5. 福井謙一奨励賞の創設及び奨励賞の授与

福井謙一博士の生誕百年を控え、日頃から、化学の将来の発展のためには若手研究者の育成の大切さを説いておられた福井博士の意志を汲み、基礎化学、理論化学の分野で顕著な研究業績を挙げた若手研究者を顕彰する福井謙一奨励賞を2017（平成29）年度に創設した。

2019（令和元）年秋に公募し、応募のあった中から委員会で選考の結果、次のとおり選考された。表彰式は、2020（令和2）年1月31日（金）に開催の福井謙一記念研究センターシンポジウムの中で、受賞者に表彰状と記念楯が授与され、続いて受賞題目に関する講演が行われた。

受 賞 者：西本 佳央（京都大学）

受賞題目：高精度計算と大規模計算の発展 — 解析的エネルギー微分の視点から

IV 研究業績

1. 専任教員

Tohru Sato

Professor

1. Summary of the research of the year

DABNA を用いた OLED における高効率発光機構: トポロジカル擬縮退による高次三重項経由蛍光

有機発光ダイオード(OLED)において高効率なエレクトロルミネセンス(EL)を達成するためには、電流励起によって生じる三重項励起子を利用する必要がある。DABNA-1 はドナー・アクセプター型でない高効率青色発光分子であり、非常に狭い線幅を有する EL スペクトルが観測されている[1]。DABNA-1 の T_1 - S_1 間のエネルギー差 ΔE_{ST} は実験的に 0.20 eV と見積もられており、また計算により得られた断熱 T_1 状態における ΔE_{ST} は 0.44 eV であり、 T_1 から S_1 への熱的な逆系間交差は困難であると考えられる。我々は OLED における高効率発光機構として、最低三重項励起状態ではなく高次三重項励起状態を経由した蛍光、高次三重項経由蛍光(Fluorescence via Higher Triplets, FvHT)を提案している[2,3]。ビスアントラセン誘導体(BD)は熱的な逆系間交差が困難なほど大きな ΔE_{ST} を有するにもかかわらず高い EQE を示すことが報告されており[4]、高次三重項を経由した蛍光が予想される。BD は X-Y-X 型の構造を持つため、擬縮退した電子状態を有する。我々は擬縮退によって T_4 - T_1 および T_4 - T_2 間の重なり密度は小さくなり、三重項間の内部転換が抑制されることを示した[3]。また、その結果長寿命な T_4 励起子が生成し、 T_4 から S_2 への逆系間交差が可能であることを示した。このような X-Y-X 型の構造はドナー・アクセプター分子にも多く、分子構造による擬縮退に起因した FvHT 機構の発現が期待される。

DABNA-1 は X-Y-X 型の構造ではないが、N と B によって meta-linkage につながったトポロジーに由来する縮退が生じる。この縮退は近似をあげると分裂するため、トポロジカルな擬縮退と呼ぶ。これまでに我々は N を介してピリジン環が meta-linkage につながったアザカリックスピリジン誘導体がトポロジカルな擬縮退を有し、三重項間の重なり密度が打ち消しあうことを報告している[5]。本研究では、DABNA-1 の EL がトポロジカルな擬縮退に起因した高次三重項経由蛍光を示し得ることを報告した。

Figure 1 に Franck—Condon(FC)状態および断熱 T_4 状態におけるエネルギー準位を示す。FC 状態において T_1 と S_1 のエネルギー差は 0.46 eV、また T_1 断熱状態においても 0.44 eV と非常に大きいので、 T_1 から S_1 への熱的な逆系間交差は困難であると考えられる。したがって、高次三重項励起状態を経由した蛍光が予想される。 T_4 断熱状態において T_4 と S_1 のエネルギー差は 17 meV であり、 T_4 から T_1 への内部転換が抑制されていれば、 T_4 から S_1 への熱的な逆系間交差が可能であるといえる。

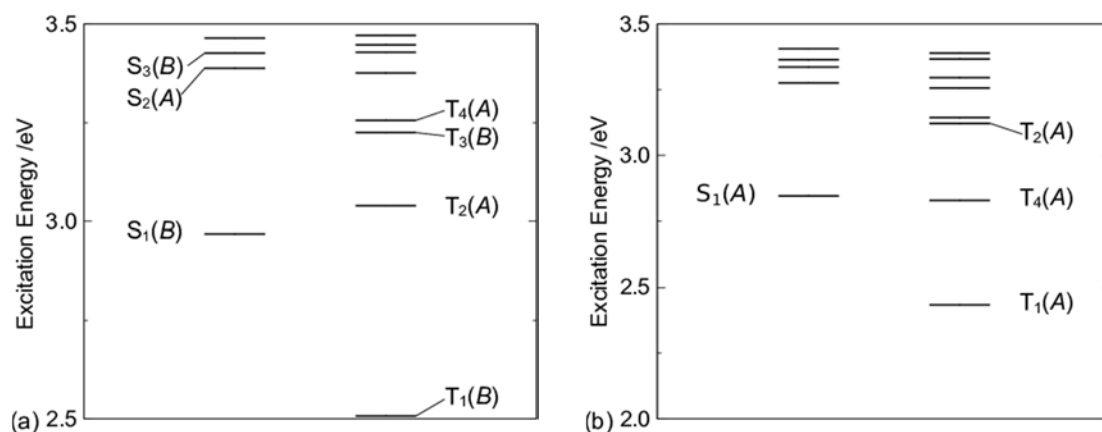


Fig. 1 Energy levels of excited states at the (a) S_0 and (b) T_4 optimized structures.

T_4 - T_1 間における内部転換の程度を検討するため、非対角振電子相互作用密度(VCD)解析を行った(Fig. 2)。重なり密度は分子全体に広がるのではなく、分子の一部でしか値を持たない。それに加えて、重なり密度は原子上に対称に局在するため、ポテンシャル導関数の積によって表されるVCDはp軌道のような分布を有する。これにより、VCDの積分は相殺し小さな非対角振電相互作用定数(VCC)を与える。以上より、 T_4 - T_1 間の内部転換は抑制されていると考えられる。 T_1 は主にHOMO-LUMO遷移から、 T_4 はLUMO-LUMO+5遷移から構成される。そのため、 T_4 - T_1 間の重なり密度は近似的にLUMOとLUMO+5の積によって表される(Fig. 3)。LUMOとLUMO+5は分布する領域が異なるため、重なり密度は大部分打ち消しあう。なお、LUMO+5はNとBによって区切られた3つのベンゼン環に分布しており、LUMO+6, +7とトポロジカルな三重擬縮退をしていることがわかった。 T_4 はHOMO-LUMO+5遷移からなるため、擬縮退した一番下の軌道が関与する。以上より、DABNA-1はトポロジカルな擬縮退に起因したFvHT機構を示す可能性が予測された。

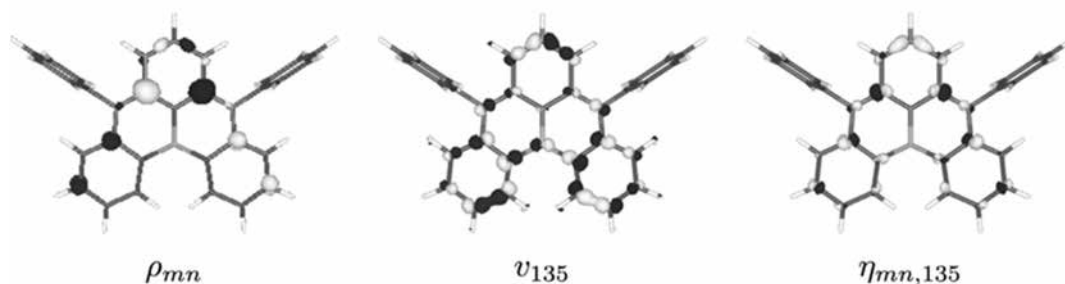


Fig. 2 Off-diagonal VCD analysis of $T_4@T_4$ - $T_1@T_4$ for maximum coupling mode 135.

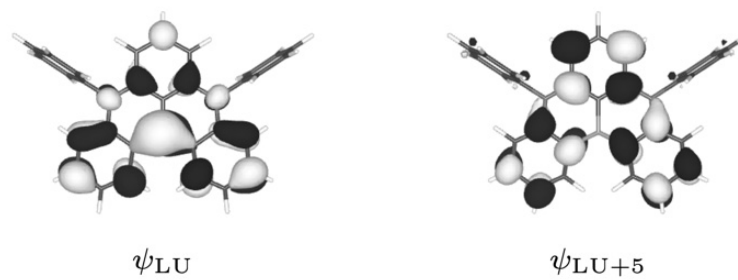


Fig. 3 LUMO and LUMO+5 at the S_0 optimized structure.

触媒担体の役割と金属酸化物表面における分子吸着の領域選択性: Cu/ γ -アルミナによる NO 還元

触媒設計や触媒反応の反応機構を理解するために、触媒表面上における反応分子の吸着領域を予測することは重要である。振電相互作用密度(VCD)理論は電荷移動に伴う構造緩和の領域依存性を電子状態と振動構造により表し、化学反応の領域選択性を示す反応性指標となる。本研究では振電相互作用密度解析によって、三元触媒 Cu 担持 γ -アルミナによる NO の還元反応における領域選択性について明らかにした。また、一般にアルミナのような金属酸化物表面のモデル化を行うことは困難である。その理由は、三次元周期構造を有する結晶から二次元平面に広がる固体表面を切り出す際、酸素原子上にダングリングボンドが生じることに起因する。その解決方法としてダングリングボンドを水素原子によって終端することが挙げられるが、全ての酸素上に水素原子を終端すると実際の表面と大きく異なる電子状態が得られてしまう。そこで本研究では固体表面のモデルが実際の電子状態を再現するよう、大きな分子軌道あるいは結晶軌道を有する酸素原子上に、実験によって観測されているバンドギャップを満たすまで水素原子を終端する方法を提案した。

実験および計算によって予測されているアルミナ結晶からクラスターを切り出し、その軌道準位を計算したところ、エネルギーギャップは 1.0 eV 以下であった(Fig. 4)。そこでクラスターモデルのエネルギーギャップが実験値を再現するよう、12 個の軌道を電子が占有するまで、分子軌道が大きい酸素原子に水素原子を終端した。得られた水素終端クラスターモデルの VCD を計算したところ、VCD は水素原子が終端されていない酸素原子上に局在し、この酸素はルイス塩基点として作用することが明らかとなった(Fig. 5)。したがって、Cu 原子を VCD 原子が局在する酸素原子上に配置し、再度 VCD 解析を行った。その結果、VCD は Cu 原子上に局在し、NO は Cu 原子に吸着することがわかった。Cu 担持 γ -アルミナに対してフラグメント解析を行った結果、Cu の HOMO は γ -アルミナ担体と相互作用することで上昇した。したがって、 γ -アルミナ上に担持された Cu は NO の LUMO と相互作用しやすくなり、NO の還元が促進することが示された。

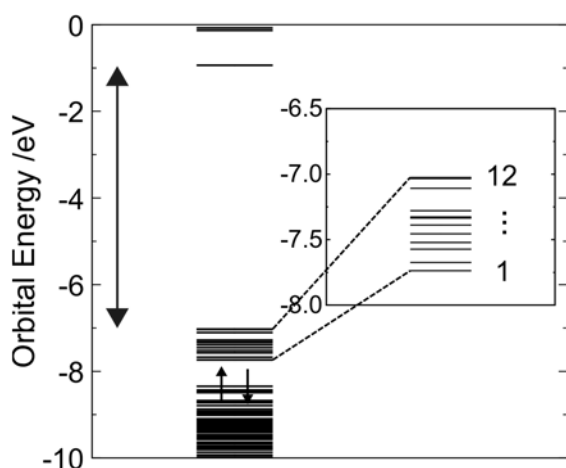


Fig. 4 Orbital levels of non-hydrogen terminated cluster model.

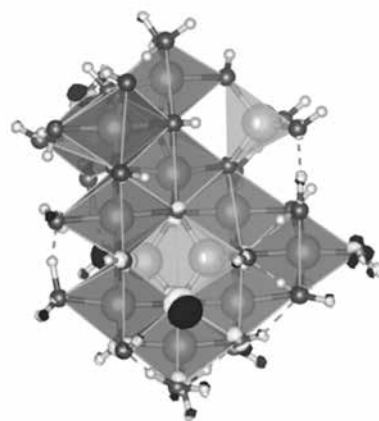


Fig. 2 VCD of hydrogen terminated cluster model.

【文献】 1) T. Hatakeyama *et al.*, *Adv. Mater.*, **28**, 2777 (2016). 2) T. Sato, *J. Comput. Chem. Jpn*, **14**, 189 (2015). 3) T. Sato *et al.*, *Sci. Rep.*, **7**, 4820 (2017). 4) J.-Y. Hu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2064

(2014). 5) N. Uchida *et al.*, *Chem. Lett.*, **43**, 459 (2014).

2. Original papers

- (1) Y. Kojima, W. Ota, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **715**, 239 (2019).
- (2) Y-J. Pu, R. Satake, Y. Koyama, T. Otomo, R. Hayashi, N. Haruta, H. Katagiri, D. Otsuki, D. Kim, T. Sato, T. Teranishi, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 2541 (2019).
- (3) N. Haruta, P. F. M. de Oliveria, T. Sato, K. Tanaka, M. Baron, *J. Phys. Chem. C* **123**, 21581 (2019).

3. Presentation at academic conferences

- (1) 伊藤俊介, 上島基之, 佐藤徹
「フェノキサジン-トリフェニルトリアジン誘導体を用いた OLED における高効率 EL 機構：高次三重項経由蛍光」
2019 年光化学討論会, 名古屋, 2019/9/10-12, 3P135 ポスター
- (2) 伊奈稚菜, Lori Gonnet, 春田直毅, Michel Baron, 佐藤徹
「メカノケミカル反応の発現条件に関する理論的研究」
日本化学会秋季事業第 9 回 CSJ フェスタ 2019, 東京, 2019/10/15-17, P9-020 ポスター
- (3) 伊奈稚菜, Lori Gonnet, 春田直毅, 佐藤徹, Michel Baron
「ジフェニルフルベンとマレイミドのメカノケミカル反応における立体選択性の起源」
日本コンピュータ化学会 2019 秋季年会, 広島, 2019/10/24-25, 2O 14 口頭
- (4) 大田航, 上島基之, 平岡拓, 伊藤俊介, 畠山拓次, 佐藤徹
「DABNA を用いた OLED における高効率発光機構：トポロジカル擬縮退による高次三重項経由蛍光」
有機 EL 討論会第 29 回例会, 愛知, 2019/11/21-22, S4-3, 口頭

4. Others

(1) 特願 2019-222973

(2) 特願 2020- 15129

春田 直毅

特定助教

1. 今年度の研究の要約

【対称適合軌道モデルと金属クラスターの周期律】

1869 年にメンデレーエフが提案して以来、元素周期表は自然科学の礎であり続けてきた。この周期表によって、数多くの元素の発見が可能となった。最初の提案から 150 周年にあたる 2019 年は「国際周期表年」として定められている。元素が次々と発見されるにつれて、分子、クラスター、結晶といった複数の原子からなる高次の物質に多くの目が向けられるようになった。もし高次の物質についても、元素周期表のような周期律が存在するとすれば、材料科学の幅広い分野で有用なものとなるに違いない。高次の物質を支配する原理は存在しないのだろうか？

近年、超原子をはじめとする高次の物質にも、周期律が存在し得ることが指摘されている¹⁾。超原子とは、原子に類似した電子構造を有し、大きなスケールの原子とみなせる特別に安定な金属クラスターのことを指す。原子が分子のビルディングブロックであるように、超原子は結晶などのビルディングブロックとして機能する。しかし、超原子として見つかっているものは、まだそれほど多くない。いかなるクラスターも球対称構造を有するという近似的描像のもとで理論予測されていることがその原因である²⁾。この描像は、 I_h 対称など、球状クラスターの探索には有効であるが、様々な形状を有する多くのクラスターの探索には有効ではない。

本研究では、幅広い範囲のクラスターの理論予測を可能にするため、構造対称性に着目しながら、旧来の球対称ジェリウムモデルを改良する³⁾。またそれに基づき、金属クラスターを支配する一般原理の存在についても問う。

球対称ジェリウムモデルによって導かれる電子軌道は、原子軌道と類似した形状を有するため、超原子軌道と呼ばれている。超原子軌道がちょうど閉殻となる時、クラスターは安定になると考えられる。しかし実際には、クラスターの構造対称性は球対称よりも必ず低く、軌道準位は分裂とシフトを起こすため、球対称モデルでは様々なクラスターの安定性を説明できない (Fig. 1)。本研究では、この対称性低下による分裂とシフトを露わに考慮した対称適合軌道モデルを用いる。分裂の仕方は群論によって定まる一方、シフトの大きさは決まらないが、我々の量子化学計算によれば、分裂した軌道の順序も構造対称性ごとにある一定の法則に従う (Fig. 1)。本研究では、構造対称性ごとに定まる準位パターンから予測されるクラスターの安定性について、DFT 計算により網羅的に検討を行った。計算レベルは B3LYP/LanL2DZ とした。

様々な典型元素クラスターについて、対称適合軌道モデルに基づく軌道準位 (Fig. 1) が閉殻となるように、 I_h , O_h , T_d 対称クラスターの構成元素を選択して、DFT 計算を行ったところ、いずれも安定となることが分かった。一方、閉殻とならないときには、Jahn-Teller 不安定性が見られた。これは、軌道の順序の入れ替わりが顕著ではなく、Fig. 1 の軌道準位をベースにクラスターの理論設計が可能であることを示している。同時に、天然リン化合物や Zintl イオンをはじめとする現実存在するクラスターもこのモデルを満たすことが分かった。さらに、これら全てのクラスターは

構造対称性ごとに、元素周期表と類似したフレームワークに配置されることも明らかとなった。この高次の周期表は、電子配置から定まる **group** と **period** だけでなく、構成原子数や構成元素を区別する **family** や **species** といった 4 種類の軸を有する。

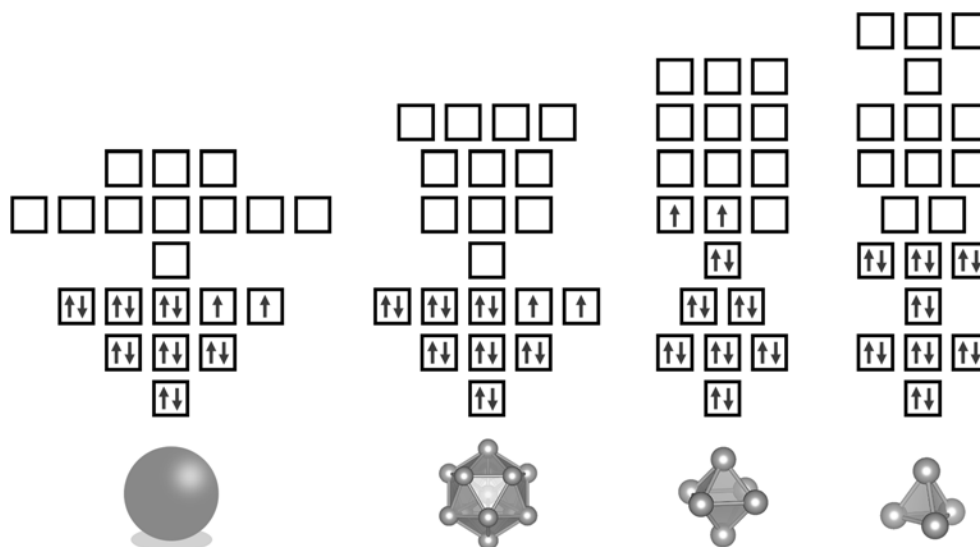


Fig. 1 Electronic configurations based on the symmetry-adapted orbital models.

【ジベンゾフェナジンのメカノケミカル合成における特異な反応経路の発現メカニズム】

圧力やボールミリングといった力学的作用によって引き起こされる化学反応をメカノケミカル反応と呼ぶ⁴⁾。この種の反応は溶媒を必要としないため、環境負荷の少ない合成技術として注目を浴びている。またそれだけでなく、しばしば通常の熱的反応とは異なる生成物を与えることから、基礎化学においても注目されている。

最近、ジベンゾフェナジンがボールミリングによって、溶媒も触媒も用いることなく、極めて高い収率 (> 99%) で合成された⁵⁾。速度論実験や熱量測定の結果から、この高効率合成には二種類の反応が関与していると考えられているが、反応経路やエネルギー障壁、それらに対する力学的作用の影響について、量子化学的な観点からは明らかにされてこなかった。

本研究では、密度汎関数理論に基づき、ジベンゾフェナジン合成経路を決定した⁶⁾。外力のない通常条件下では、段階的反応が最もエネルギーの低い経路として見つかり、協奏的反応がエネルギーの高い経路として見つかった。しかし、後者の経路では、最もエネルギーの高い点が1次鞍点ではなく、高次鞍点になっており、遷移状態としては認められないことが分かった。そこで、この系にわずかな外力を加えてみたところ、余分な虚数振動数が解消され、高次鞍点が遷移状態に変化することが分かった (Fig. 2)。ボールミリング中にはこのようにして、段階的反応に加えて、協奏的反応がオンとなる。この結果は、力学的作用が新たな反応経路を開くメカニズムを示すものである。

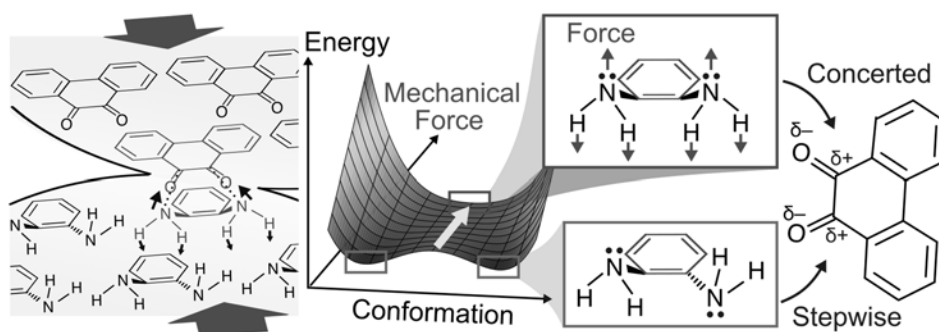


Fig. 2 The synthesis of dibenzophenazine and the effect of mechanical action.

【文献】

- 1) D. A. Tomalia and S. N. Khanna, *Chem. Rev.* **116**, 2705 (2016).
- 2) W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- 3) T. Tsukamoto, N. Haruta, T. Kambe, A. Kuzume, K. Yamamoto, *Nature Commun.* **10**, 3727 (2019).
- 4) G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7668 (2013).
- 5) L. Carlier, Michel Baron, Alain Chamayou, Guy Couarraze, *Tetrahedron Lett.* **52**, 4686 (2011).
- 6) N. Haruta P. F. M. de Oliveira, T. Sato, K. Tanaka, M. Baron, *J. Phys. Chem. C* **123**, 21581 (2019).

2. 論文

- (1) Naoki Haruta, Paulo Filho Marques de Oliveira, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, and Michel Baron,
“Force-Induced Dissolution of Imaginary Mode in Mechanochemical Reaction: Dibenzophenazine Synthesis”
J. Phys. Chem. C **123**, 21581–21587 (2019).
- (2) Takamasa Tsukamoto, Naoki Haruta, Tetsuya Kambe, Akiyoshi Kuzume, and Kimihisa Yamamoto,
“Periodicity of molecular clusters based on symmetry-adapted orbital model”
Nature Commun. **10**, 3727 (2019).
- (3) Yusuke Inomata, Ken Albrecht, Naoki Haruta, and Kimihisa Yamamoto,
“Dendrimer-Templated Synthesis and Characterization of Tin Oxide Quantum Dots Deposited on a Silica Glass Substrate”
Chem. Mater. **31**, 8373–8382 (2019).
- (4) Akiyoshi Kuzume, Miyu Ozawa, Yuansen Tang, Yuki Yamada, Naoki Haruta, and Kimihisa Yamamoto,
“Ultrahigh sensitive Raman spectroscopy for subnanoscience: Direct observation of tin oxide clusters”
Science Adv. **5**, eaax6455 (2019).

3. 総説

- (1) 春田 直毅、山元 公寿
「サブナノワールドが拓く夢の新素材：超原子から超縮退まで」
WEB Journal 2019 年 5 月号, 19–22 (2019).
- (2) 塚本 孝政、春田 直毅、山元 公寿
「「ナノ物質の周期表」の誕生 - 幾何学的対称性から生まれた新たな理論モデル」
academist Journal (2019).
- (3) 春田 直毅
「優秀講演賞受賞寄稿「金属クラスターの異常な軌道縮退とハミルトニアンの力学

的対称性」]

理論化学会誌「フロンティア」第2巻1号, 9-10 (2020).

4. 学会発表

- (1) 春田 直毅、塚本 孝政、葛目 陽義、神戸 徹也、山元 公寿
「金属クラスターの異常な軌道縮退とハミルトニアンの力学的対称性」
第22回理論化学討論会 札幌 2019/5/27 1L05
- (2) 西川 智裕、佐藤 徹、春田 直毅、兒玉 健、阿知波 洋次
「(6, 5)カーボンナノチューブの成長機構：エッジ構造と領域選択性」
第13回分子科学討論会 2019 名古屋 名古屋 2019/9/17 1B06
- (3) 春田 直毅、塚本 孝政、葛目 陽義、神戸 徹也、山元 公寿
「金属クラスターの異常な軌道縮退とその起源としての力学的対称性」
第13回分子科学討論会 2019 名古屋 名古屋 2019/9/20 4E11
- (4) 春田 直毅、Paulo Filho Marques de Oliveira、Alain Chamayou、佐藤 徹、田中 一義、Michel Baron
「ジベンゾフェナジンのメカノケミカル合成における特異な反応経路の発現メカニズム」
第30回基礎有機化学討論会 大阪 2019/9/27 3C03
- (5) 伊奈 稚菜、Lori Gonnet、春田 直毅、Michel Baron、佐藤 徹
「メカノケミカル反応の発現条件に関する理論的研究」
第9回CSJ化学フェスタ2019 東京 2019/10/17 P9-020
- (6) 春田 直毅、塚本 孝政、神戸 徹也、葛目 陽義、山元 公寿
「対称適合軌道モデルと金属クラスターの周期律」
日本コンピュータ化学会 2019 秋季年会 広島 2019/10/25 2004
- (7) 伊奈 稚菜、Lori Gonnet、春田 直毅、佐藤 徹、Michel Baron
「ジフェニルフルベンとマレイミドのメカノケミカル反応における立体選択性の起源」
日本コンピュータ化学会 2019 秋季年会 広島 2019/10/25 2014
- (8) Naoki Haruta, Sho Fukushima, Wataru Ota, Tohru Sato
“Why Does Not Only the Rh_{13}^+ Cluster Reduce Nitrogen Oxides?”
Materials Research Meeting 2019, Yokohama, 2019.12.11 (F2-P11-019)
- (9) 春田 直毅
「対称性を利用した新たな分子材料設計を目指す理論化学」
ハイブリッドマテリアルの新展開を目指した異分野融合シンポジウム 東京
2020/2/5
- (10) Naoki Haruta
“Nanomaterials Design Based on Symmetry and Periodicity of Molecular Clusters”

MANA International Symposium 2020 Jointly with ICYS, Tsukuba, 2020.3.3

- (11) 伊奈 稚菜、Lori Gonnet、春田 直毅、佐藤 徹、Michel Baron

「ジフェニルフルベンとマレイミドのメカノケミカル反応における立体選択性の起源」

日本化学会第 100 春季年会 (2020) 野田 2020/3/22 1B8-44

- (12) 春田 直毅

「縮退と擬縮退の包括的理解に向けた新たな理論化学の開拓」

日本化学会第 100 春季年会 (2020) 第 34 回若い世代の特別講演会 野田 2020/3/23
2E2-26

- (13) Naoki Haruta

“Theoretical Design of Molecular Functional Materials Based on Symmetry and Periodicity”

International Symposium on Molecular Science, Noda, 2020.3.24 (3B2-47)

- (14) 佐藤 徹、春田 直毅

「四面体対称クラスター A_{10} における動的対称性」

日本化学会第 100 春季年会 (2020) 野田 2020/3/25 4D3-44

5. その他

- (1) 春田 直毅、Paulo Filho Marques de Oliveira、Alain Chamayou、佐藤 徹、田中一義、Michel Baron

「ジベンゾフェナジンのメカノケミカル合成における特異な反応経路の発現メカニズム」

第 17 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 2020/1/31 3

- (2) 伊奈 稚菜、Lori Gonnet、春田 直毅、佐藤 徹、Michel Baron

「ジフェニルフルベンとマレイミドのメカノケミカル反応における立体選択性の起源」

第 17 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 2020/1/31 5

Yoshio Nishimoto

Assistant Professor

1. Summary of the research of the year

Development of TD-LC-DFTB/PCM

The development of large-scale quantum mechanical (QM) methods is one of the hottest topics in computational chemistry. Although standard single-reference QM methods, such as density functional theory (DFT), is much more economical than electron correlation methods, but are still time-consuming, and it is difficult to evaluate large systems. Modeling excited states is even more computationally demanding. QM methods can be drastically simplified by applying various approximations or employing fitted parameters, giving rise to semiempirical QM methods. For instance, the self-consistent charge density-functional tight-binding (DFTB) method was derived by introducing tight-binding approximations and applying a Taylor expansion to the density fluctuation of DFT.

In this fiscal year, the time-dependent long-range corrected second-order DFTB (TD-LC-DFTB2) method was implemented in conjunction with an implicit solvent model, the polarizable continuum model (PCM), namely TD-LC-DFTB/PCM [1], in a local version of the GAMESS-US software package based on an earlier implementation of the LC-DFTB2 method. The long-range correction employed in this study closely followed the work by Lustker *et al.* [2] Analytic first-order derivatives were also implemented by employing the Z-vector method as in the well-known TD-DFT with long-range corrections. The exchange-type term, which exhibited an unfavorable computational requirement, was computed via efficient matrix multiplications, and thus, the scaling of the (TD-)LC-DFTB method was expected to be cubic as in the conventional (TD-)DFTB. Compared with the conventional DFTB2, LC-DFTB2 for the ground state was 1.4 times more computationally expensive, whereas TD-LC-DFTB2 for excited states was approximately 3 times more computationally expensive. However, a single-point gradient calculation for a system consisting of 1000 atoms took only 30 min (without PCM) with one CPU core, demonstrating the advantage of the TD-LC-DFTB2 method. Adding PCM increased the computation time significantly.

As a pilot example, in the calculations for 3-hydroxyflavone (3HF), which exhibits dual emission, TD-LC-DFTB2 predicted similar absorption and enol-form emission energies as TD-LC-BLYP/aug-cc-pVDZ; however, the predicted emission energy of the keto form deviated significantly from the experiment and from TD-LC-BLYP. Further benchmark calculations were performed using the other TD-DFTB methods implemented in GAMESS-US, TD-DFTB2, TD-DFTB3, and TD-LC-DFTB2 for a set of molecules that were previously collected and theoretically evaluated by Jacquemin *et al.* Even though TD-LC-DFTB2 clearly overestimated the absorption and 0–0 transition energies

when compared with the experimentally measured values, they agreed well with the results obtained by CAM-B3LYP and significantly reduced the computational cost. Further, when the range separation parameter ω was decreased from 0.30 to 0.15, the results agreed even more closely with CAM-B3LYP (Fig. 1). Therefore, based on these benchmark calculations, TD-LC-DFTB2 can be considered a computationally cost-effective approximation of DFT with long-range corrections.

It should be noted that the currently available parameter set is rather limited and only includes various combinations of H, C, N, and O elements. In addition, the extension to include the third-order Taylor expansion, namely (TD-)LC-DFTB3, is also important. The extension to TD-LC-DFTB3 should be rather straightforward as long as the LC-DFTB3 energy is formulated and appropriate parameters are developed because TD-DFTB3 has been developed in GAMESS-US. Hence, further development and improvement are essential for practical application studies. The developed method is expected to be publicly available in GAMESS-US in the future.

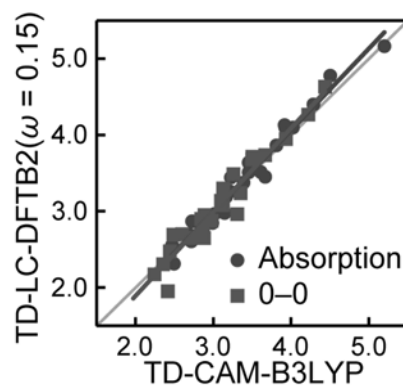


Fig. 1 Comparison of absorption and 0-0 transition energies calculated with CAM-B3LYP and LC-DFTB with $\omega = 0.15$.

Development of Analytic Derivatives of QD-PC-NEVPT2 and QD-SC-NEVPT2

A balanced treatment of dynamic and static electron correlation is important in computational chemistry, and multireference perturbation theory (MRPT) is able to do this at a reasonable computational cost. In addition to the above study, analytic first-order derivatives, specifically gradients and dipole moments, are developed for a particular MRPT method, quasidegenerate partially and strongly contracted n -electron valence state second-order perturbation theory (QD-PC-NEVPT2 and QD-SC-NEVPT2) [3,4] were developed.

Looking at MRPT methods, such as NEVPT2 and complete active space second-order perturbation theory (CASPT2), in terms of analytic derivative techniques, the first challenge is posed by the fact that most MRPT energies are not variationally optimized with respect to wavefunction parameters (molecular orbital and configuration coefficients). This necessitates the evaluation of derivatives of nonvariational parameters, which are orbital and configuration interaction (when internally contracted) coefficients. A straightforward approach is to evaluate these derivatives directly by solving the coupled-perturbed equations. Despite the simplicity of this strategy, the number of coupled-perturbed equations to be solved increases linearly with the number of atoms in the system, so it is not suitable for treating even medium-sized systems. Another, more practical, approach relies on the Z-vector or Lagrangian methods. The advantage of these methods is the reduced computational requirement: solving only one perturbation-independent equation is sufficient to evaluate response contributions for the first-order derivatives. In this study, first-order derivatives are computed by exploiting the Z-vector method, so the additional computational cost is not explicitly dependent on

the number of atoms. Furthermore, the derived expressions do not involve any vanishing denominators resulting from orbital degeneracies (in contract to the strongly contracted variant).

In the first part of the study, state-specific PC-NEVPT2 has been implemented in a local version of GAMESS-US and applied to typical systems: the geometrical parameters of O_3 and O_3^- and the 0–0 transition energies of methylpyrimidines and a series of *trans*-polyacetylenes. The results show the importance of perturbative corrections and the necessity for development of analytic derivatives. A comparison with experiment suggests that the accuracies of NEVPT2 and CASPT2 are roughly comparable: CASPT2 with the IPEA shift outperforms other wavefunction methods for methylpyrimidine derivatives, while NEVPT2 does so for *trans*-polyacetylene.

CASPT2 calculations for the state-averaged CASSCF reference required a shift technique⁸⁴ to ensure convergence of the amplitude equation. The 0–0 transition energies computed using the extended multistate (XMS) CASPT2 method with and without the IPEA shift indicated that the impact of the IPEA shift is as large as 0.3 eV. The ionization potential–electron affinity (IPEA) shift improved the agreement with experiment for methylpyrimidine derivatives, but slightly degraded it for the larger transpolyacetylene. These two shift techniques may impart a slight arbitrariness to multistate CASPT2 calculations, but NEVPT2 is an intruder-state-free method, and no such empirical parameters are required as long as an appropriate active space is used. In addition, since NEVPT2 is size-consistent, it can be applied to chemical reactions.

In the latter part of the study, analytic derivatives (gradients, gradient difference, and interstate coupling vectors) of QD-PC-NEVPT2 and QD-SC-NEVPT2 methods were developed and implemented in a local version of GAMESS-US. The methodology was applied to locating CIs in a typical system: benzene. The results from QD-PC-NEVPT2 and QD-SC-NEVPT2 were quite similar to each other, and the result from QD-NEVPT2 was overall similar to that of XMS-CASPT2. The results presented in the study also highlight the importance of adding dynamical electron correlation. It is also found that spin-flip time-dependent density functional theory (SF-TD-DFT) overall demonstrated better performance than CASSCF for relative energies and optimized structures, but the spin contaminations were significant. Additionally, the character of the stationary point in the intersection space should be verified by performing vibrational frequency analysis.

In future, algorithmic improvements are highly desirable; for instance, CASSCF in GAMESS-US does not utilize any matrix decomposition techniques, which severely restricts the number of orbitals that can be employed in CASSCF and NEVPT2 calculations.

References

- [1] Nishimoto, Y. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 5649–5659.
- [2] Lutsker, V.; Aradi, B.; Niehaus, T. A. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 184107.
- [3] Nishimoto, Y. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 114103.
- [4] Nishimoto, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *744*, 137219.

2. Original papers

- (1) Nishimoto, Y.
“Time-Dependent Long-Range-Corrected Density-Functional Tight-Binding Method Combined with the Polarizable Continuum Model”
J. Phys. Chem. A 123(26), 5649–5659 (2019).
- (2) Nishimoto, Y.
“Analytic first-order derivatives of partially contracted n-electron valence state second-order perturbation theory (PC-NEVPT2)”
J. Chem. Phys. 151, 114103 (2019).
- (3) Nishimoto, Y.
“Locating conical intersections using the quasidegenerate partially and strongly contracted NEVPT2 methods”
Chem. Phys. Lett. 744, 137219 (2020).

3. Presentation at academic conferences

- (1) 西本 佳央
「多参照摂動理論 (PC-NEVPT2) による解析的勾配の開発」
第 22 会理論化学討論会 (1L03)、北海道、2019 年 5 月 27 日
- (2) 西本 佳央
「PC-NEVPT2 による解析的微分」
第 13 回分子科学討論会 (2P108)、愛知県、2019 年 9 月 18 日
- (3) Yoshio Nishimoto
「Analytic First-Order derivatives of Partially Contracted N-Electron Valence State Second-Order Perturbation Theory (PC-NEVPT2)」
Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists 2019 (P101)、Sydney、2019 年 10 月 1 日

2. リサーチダイレクター

Kimihiko Hirao

Research Director

(1) Summary of the research of the year

(a) Theoretical Study of Long-range Corrected (LC) Functionals in DFT

Density functional theory (DFT) is as a powerful computational tool for chemical systems. Conceptually, it is appealing because, with the one-electron Kohn-Sham (KS) DFT, all properties are in principle obtainable directly from an observable that is the electron density. A major obstacle to the application of KS-DFT is that the form of the exact functional is yet unknown. As a result, there have been continuous developments of approximate DFT methods. These methods represent a useful way for tackling many chemical problems with adequate accuracy. Despite the success of approximate functionals, they are not without problem. Two major causes for these failures are the incorrect long-range behavior (at tails of the density) and self-interaction errors associated with the local character of approximate functionals. While a DFT-based cure for these drawbacks remains elusive, non-DFT strategies have been developed to alleviate the symptoms. Some of these approaches, e.g., the use of Hartree-Fock (HF) exchange in hybrid-DFT, have been demonstrated to be useful and widely applicable.

We have developed the long-range corrected (LC) functionals. In the LC scheme, the electron repulsion operator, $1/r_{12}$, is divided into short-range (SR) and long-range (LR) components using a standard error function:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

The parameter μ determines the weight of the two ranges as a function of r_{12} . In most cases, LC functionals generally show consistent desirable features, especially in the high reproducibility of van der Waals bonds, electronic spectra, optical response properties. A striking feature of LC-DFT that it approximately satisfies Koopmans-type theorem.

Using this, we have proposed a new simple and conceptual theoretical scheme for estimating one-electron excitation energies using KS solutions. The excitation energies can be obtained as differences between occupied orbital energies of a neutral parent and/or unoccupied orbital energies of its cation. One-electron transitions that are dominated by the promotion from one initially occupied orbital to one unoccupied orbital of a molecular system can be expressed in a two-step process, ionization and electron attachment. The KS solution of LC functionals adheres to Koopmans-type theorem. Thus, the scheme is based on the following theoretical considerations as shown below

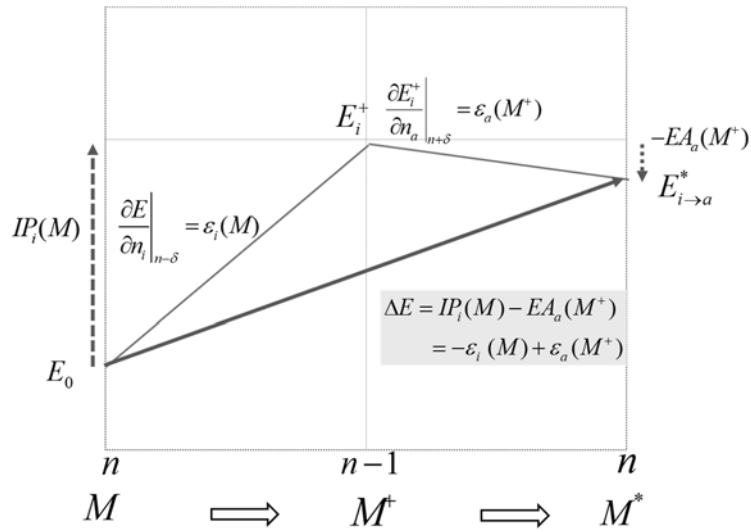


Figure 1. Plot of energy versus number of electrons

In this study, we use three computational schemes to calculate excitation energies. The closed-shell neutral system is solved by restricted KS equation and the cation is calculated by unrestricted KS method. Scheme1 uses the orbital energies of the neutral and cation systems; the one electron excitation energy from the occupied orbital i to unoccupied orbital a is given by:

$$^{Triplet} \Delta E(i \rightarrow a) = \varepsilon_a^\alpha(M^+) - \varepsilon_i(M)$$

$$\begin{aligned} ^{Singlet} \Delta E(i \rightarrow a) &= \varepsilon_a^\beta(M^+) - \varepsilon_i(M) + [\varepsilon_a^\beta(M^+) - \varepsilon_a^\alpha(M^+)] \\ &= 2\varepsilon_a^\beta(M^+) - \varepsilon_a^\alpha(M^+) - \varepsilon_i(M) \end{aligned}$$

where $\varepsilon_i(M)$ is the occupied orbital energy of the neutral system, and $\varepsilon_a^\alpha(M^+)$ and $\varepsilon_a^\beta(M^+)$ are the orbital energies of the unoccupied α -, β -spin orbitals of the cation. To keep the spin symmetry, the correction term, $\varepsilon_a^\beta(M^+) - \varepsilon_a^\alpha(M^+)$, is added for the singlet excitation. Scheme2 uses just the solutions of the cationic system:

$$^{Triplet} \Delta E(i \rightarrow a) = [\varepsilon_a^\alpha(M^+) - \varepsilon_i^\beta(M^+)]$$

$$^{Singlet} \Delta E(i \rightarrow a) = 2\varepsilon_a^\beta(M^+) - \varepsilon_a^\alpha(M^+) - \varepsilon_i^\beta(M^+)$$

It is devised on the basis that the electron affinity of a molecule is the ionization energy of its anion. In other words, scheme2 uses the relation:

$$\varepsilon_i(M) = \varepsilon_i^\beta(M^+)$$

where $\varepsilon_i^\beta(M^+)$ is the orbital energy of the unoccupied β -spin orbital that pairs with the singly occupied molecular orbital (SOMO) of the cation. The above relation is not strictly satisfied even for LC functionals. To restore the identity, the scale factor f is introduced:

$$f = \varepsilon_i(M) / \varepsilon_i^\beta(M^+)$$

such that excitation energies can then be obtained with the occupied orbital energies of M and the scaled unoccupied orbital energies of M^+ :

$$^{Triplet} \Delta E(i \rightarrow a) = \varepsilon_a^\alpha(M^+) \times f - \varepsilon_i(M) = [\varepsilon_a^\alpha(M^+) - \varepsilon_i^\beta(M^+)] \times f$$

$$^{Singlet} \Delta E(i \rightarrow a) = [2\varepsilon_a^\beta(M^+) - \varepsilon_a^\alpha(M^+)] \times f - \varepsilon_i(M) = [2\varepsilon_a^\beta(M^+) - \varepsilon_a^\alpha(M^+) - \varepsilon_i^\beta(M^+)] \times f$$

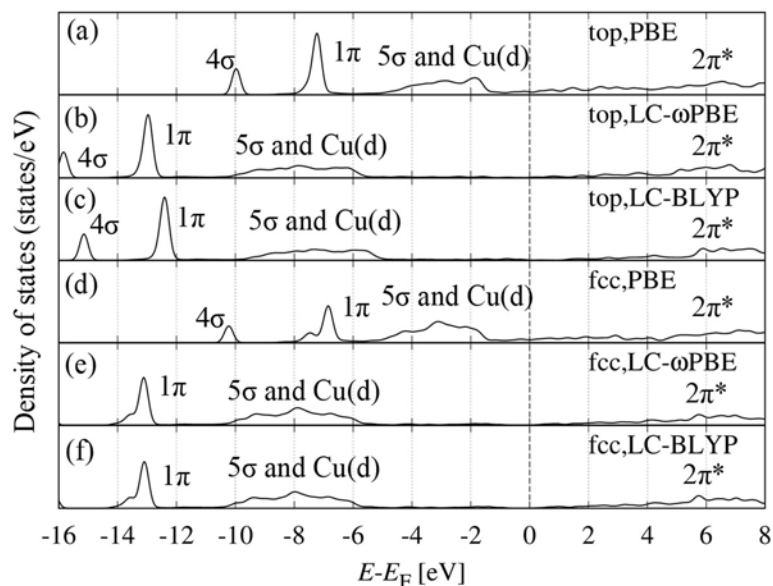
This corresponds to Scheme 3. If $f=1$, three schemes would give identical excitation energies. For LC-DFT, f is usually close to 1. In contrast, f for conventional functionals such as LDA, and GGA deviates substantially from 1. It has been shown that good accuracy for various one-electron excitations including valence, core excitations and charge transfer excitations is obtained.

Orbitals provide an intuitive language for the complex reality of molecules. In addition, they are not merely a convenient concept but, through Koopmans-type theorem, they provide a simple and natural connection between orbital energies and an experimental observable, namely ionization energies. The solutions of KS equation with LC functionals adhere to Koopmans-type theorem and they thus have a tangible physical meaning. Our study exploit this desirable characteristic to obtain accurate one electron excitations using orbital energies of LC-type functionals, which further demonstrates the physical significance of KS orbitals.

(b) Application of LC-DFT to Periodic Boundary Condition Systems: CO Adsorption on Cu(111) Surface

Several different types of DFT exchange correlation functionals were applied to a periodic boundary condition (PBC) system [carbon monoxide (CO) adsorbed on Cu(111): CO/Cu(111)] and the differences in the results calculated using these functionals were compared. The exchange correlation functionals compared were those of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) and those of LC-DFT, such as LC- ω PBE(2Gau) and LC-BLYP(2Gau). Solid state properties such as the partial density of states (PDOS) were calculated in order to elucidate the detailed adsorption mechanisms and back-bonding peculiar to the CO/Cu(111) system. In addition, our benchmark analysis of the correlations among the orbitals of CO and Cu metal using LC-DFT reasonably was in line with the experimentally observed adsorption site. The computation time was reasonable, and other numerical results were found to agree well with the experimental results, and also with the theoretical results

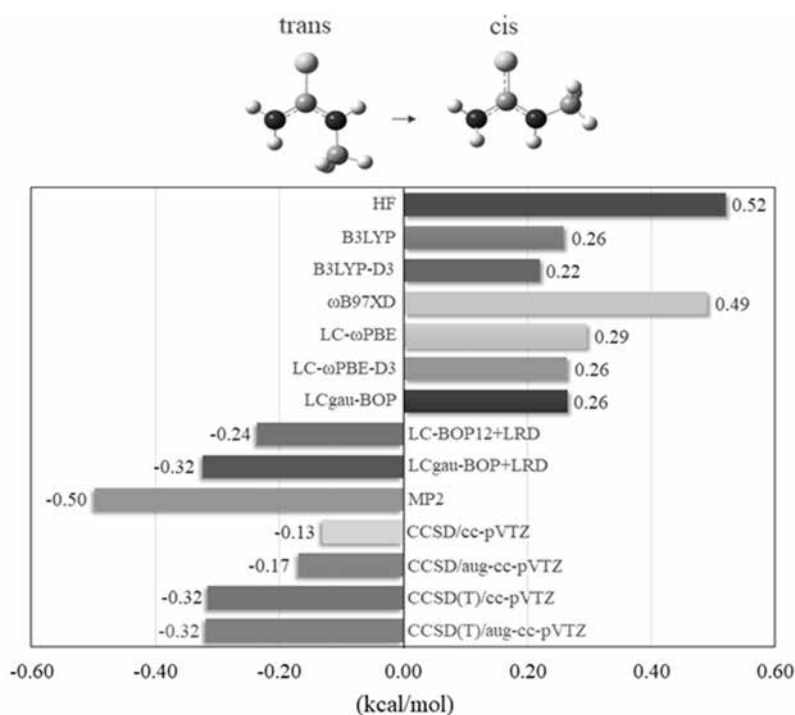
of other researchers. This suggests that the long-range Hartree-Fock exchange integral should be included to correctly predict the electronic nature of PBC systems.



Partial DOS, on CO projected, for top sites (a, b, and c) and fcc sites (d, e, and f) calculated using PBE (a, d), LC- ω PBE(2Gau) (b, e), and LC-BLYP(2Gau) (c, f) functionals. The Fermi level is set to 0 eV.

(c) Application of LC-DFT to isomerization energy calculations of thiourea compounds

We have previously reported that whereas conventional DFT functionals have provided poor calculations on the alkane isodesmic reaction energy and isomerization reaction energy of organic molecules that include C, N, and O atoms, our developed LC- and LC including Gaussian attenuation (LCgau)-DFT+ local response dispersion (LRD) functionals, which can accurately calculate inter- and intra-molecular weak interactions, gives accurate isomerization energies on these reactions. In this work, we found that B3LYP-D3, LC- ω PBE-D3, and ω B97XD, known for their good descriptions of weak interaction calculations, fail to reproduce the isomerization reaction energies of the molecules that include the S atom, such as methylthiourea, ethylthiourea, and propylthiourea. In contrast, LC- and LCgau-BOP+LRD functionals provide isomerization reaction energies that are very close to those produced by highly accurate wave function methods. These results show that accurate description of the intramolecular weak interaction between the alkyl group and the S atom, unlike the case of urea, is significant to reproduce correct energy of molecules with alkyl group and S atom.



Isomerization reaction energies of methylthiourea calculated using several DFT functionals, MP2, CCSD and CCSD(T)

(2) Original papers

- (1) A Computational Study on the Kinetics of Pyrolysis of Isopropyl Propionate as a Biodiesel Model: DFT and Ab Initio Investigation
Abolfazl Shiroudi; Kimihiko Hirao; Kazunari Yoshizawa; Mohammednoor Altarawneh; Mohamed Abdel-Rahman; Asmaa El-Meligy; Ahmed El-Nahas, *Fuel*, submitted.
- (2) Charge-transfer excitation energies expressed as orbital energies of Kohn–Sham density functional theory with long-range corrected functionals, Kimihiko Hirao, Bun Chan, Jong-Won Song, and Hanseok, *submitted*
- (3) Attenuation of redox switching and rectification in Azulenequinones/ Hydroquinones after B and N doping: a first-principles investigation
El-Abed Haidar, Sherif Abdulkader Tawfik, Catherine Stampfl, Kimihiko Hirao, Kazunari Yoshizawa, Takahito Nakajima, Kamal A. Soliman, and Ahmed M. El-Nahas
PCCP, *submitted*
- (4) NWChem: Past, Present, and Future, Edoardo Apra, et al., *J.Chem.Phys.*, **152**, 184102 (2020)
- (5) Application of Accelerated Long-range Corrected Exchange Functional [LC-DFT(2Gau)] to Periodic Boundary Condition Systems: CO Adsorption on Cu(111) Surface, Kenji Mishima, Masanori Kaneko, Jong-Won Song, Hiroki Kawai, Koichi Yamashita, and Kimihiko Hirao, *J.Chem.Phys.*, **152**, 104105 (2020)

- (6) Excitation energies expressed as orbital energies of KS-DFT with LC functionals, Kimihiko Hirao, Bun Chan, Jong-Won Song, Kamala Bhattarai, and Subrata Tewary, *J.Comput.Chem.*, **41**, 1368-1383 (2020)
- (7) A Simple Model for Relative Energies of All Fullerenes Reveals the Interplay Between Intrinsic Resonance and Structural Deformation Effects in Medium-Sized Fullerenes
Chan, Bun; Kawashima, Yukio; Dawson, William; Katouda, Michio; Nakajima, Takahito; Hirao, Kimihiko, *J.Chem. Theory and Computat.* **15**, 1255–1264 (2019)
- (8) Importance of van der Waals descriptions on accurate isomerization energy calculations of thiourea compounds: LCgau-BOP+LRD method, Dae-Hwan Ahn, Takeshi Sato, Jong-Won Song, and Kimihiko Hirao, *J.Phys.Chem.A* **123** 7034-7041 (2019)
- (9) Electronic Transport Investigation of Redox-Switching Azulenequinones/Hydroquinones via First-Principles Studies, El-Abed Haidar, Sherif A. Tawfik, Catherine Stampfl, Kimihiko Hirao, Kazunari Yoshizawa, Safinaz H. El-Demerdash, Takahito Nakajima, and Ahmed M. El-Nahas, *Phys.Chem.Chem.Phyts.*, **21**, 17859-17867 (2019)
- (10) The reHISS Three-Range Exchange Functional with an Optimal Variation of Hartree–Fock and Its Use in the reHISSB-D Density Functional Theory Method Bun Chan, Yukio Kawashima and Kimihiko Hirao, *J.Comput.Chem.(Memorial Festschrift for Keiji Morokuma)*, **40**, 29-38 (2019)
- (11) Accelerated Long-range Corrected Exchange Functional Using a Two-Gaussian Operator combined with One-parameter Progressive Correlation Functional [LC-BOP(2Gau)], Jong-Won Song and Kimihiko Hirao, *J.Comput.Chem.(Memorial Festschrift for Keiji Morokuma)*, **40**, 104-112 (2019)

(3) Presentation at academic conferences

- (1) Kohn-Sham 軌道エネルギーで分子の励起エネルギーを表現できるか？

平尾公彦 第 13 回分子科学討論会 (名古屋) 2019 年 9 月 (口頭発表)

- (2) Excitation energies expressed as orbital energies of KS-DFT with LC functionals,
K Hirao *The 9th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry* (2019) Sydney (招待講演)

3. FIFC リサーチフェロー

Shigeru Nagase

FIFC Research Fellow

1. Summary of the Research of the Year

(a) Facile Insertion of Ethylene into a Group 14 Element-Carbon Bond: Effects of the HOMO-LUMO Energy Gap on Reactivity

The reactions of heavier divalent group 14 element species and unsaturated C–C bonds have attracted increasing interest because of their potential relevance for catalysis involving group 14 molecules. Their relatively low HOMO–LUMO gaps generate sufficiently high reactivity such that they can often interact with alkenes or alkynes under mild conditions. Several researchers have shown that tetrylenes (ER_2 ; E = Si, Ge, Sn or Pb), tetrynes (REER) and tetrylenoids (species in which tetrylenes are stabilized by coordination to a donor molecule) react with alkynes affording cycloaddition products. However, examples of direct reactions between olefins and heavier tetrylenes remain relatively rare, in part due to increased HOMO–LUMO energy separations as the atomic number of E increases, and none has led to insertion into an E–C bond. In 1994, it was reported that the germylene (GeR_2 , R = $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) reacted with ethylene to give a 1,2-digermacyclobutane, probably via a germirane intermediate. More recently, it was shown that a silylenephosphine complex and a bis(arylthiolato) silylene reacted in a reversible fashion with ethylene. In 2015, the silyl silylene, $:\text{Si}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\text{SiMe}_3\}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}$, was shown to undergo migratory insertion of ethylene into a Si–Si bond. However, no examples of a simple insertion of ethylene or other olefins into group 14 element-carbon bonds has been reported. For stannylenes, calculations on the reaction of SnH_2 with ethylene suggest that it involves a two-step mechanism to give, initially, a metallocyclopropane upon binding followed by subsequent insertion into the Sn–H bond. In 2008, it was reported that a stannylene and a iodobenzene reacted with olefins under mild conditions. The olefin addition products display regioselectivity consistent with a radical induced migratory insertion into a C–H bond. Nonetheless, the direct reaction of an organostannylene with ethylene or other olefins under ambient or near ambient conditions has remained unknown. Therefore, we investigated the direct reaction of the diarylstannylenes $\text{Sn}(\text{Ar}^{i\text{Pr}4})_2$ and $\text{Sn}(\text{Ar}^{i\text{Pr}6})_2$, ($\text{Ar}^{i\text{Pr}4} = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)_2$, $\text{Ar}^{i\text{Pr}6} = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3)_2$) with ethylene at 60°C which afford products in which one equivalent of ethylene is inserted into one of the Sn–C bonds. By performing density functional theory calculations, two potential mechanisms were identified with a migratory insertion reaction path being energetically preferred.

(b) Influence of Local Strain Caused by Cycloaddition on the Band Gap Control of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have attracted significant interest due to their

remarkable mechanical stability and intrinsic optical and electrical properties. Their various electronic states based on the diameter and helicity make SWNTs attractive as the building blocks of electronic and optical nanodevices. In 2002, near-infrared (NIR) photoluminescence (PL) of semiconducting SWNTs was observed in individually dispersed SWNTs. PL measurements of SWNTs have been used as a useful analytical method to assign SWNT structures because the first (E_{11}) and second (E_{22}) optical transition energies can be identified from the excitation and emission energies. As NIR photoluminescent materials, SWNTs are expected to be of practical use in the imaging of biological tissues, telecommunications, and other applications. Recently, it has been reported that the chemical functionalization of SWNTs, such as photooxidation, arylation, and alkylation, induces bright and red-shifted NIR PL peaks. In the present study, SWNTs were functionalized using dibromoalkanes to clarify the influence of the local strain induced by cyclic addenda on the red-shifted PL wavelength of functionalized SWNTs. After functionalization, new PL peaks emerged as a dominant peak in the range of 1215–1242 nm depending on the alkyl chain length of the dibromoalkane used. The functionalization degree of the alkylated SWNTs were strongly influenced by the alkyl chain length of the addenda. The density functional theory calculations showed that the structural changes in the SWNTs increased with increasing alkyl chain length of the cyclic addenda. In addition, the calculations revealed that the naphthyl unit and the length of the alkyl group in the addenda influence the absorption and emission energy of functionalized SWNTs, and “local strain” induced by cycloaddition plays an important role in tuning the local band gap energies of functionalized SWNTs. It is expected that these findings will broadly impact for the fundamental understanding of the intrinsic PL properties of SWNTs and will be useful for the development of photonic devices, bioimaging, strain sensing, and other applications.

(c) Pivotal Role of Nonmetal Atoms in the Stabilities, Geometries, Electronic Structures, and Isoelectronic Chemistry of $\text{Sc}_3\text{X}@\text{C}_{80}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{and O}$)

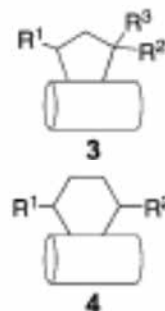
Fullerenes with encaged metallic clusters are regarded as endohedral clusterfullerenes (cluster-EMFs), including nitride clusterfullerenes, carbides clusterfullerenes, oxide clusterfullerenes, sulfide clusterfullerenes, cyanideclusterfullerenes, hydrocarbide clusterfullerenes, and carbonitride clusterfullerenes. Great efforts have been devoted to cluster-EMFs owing to their peculiar structures and promising applications in various fields such as biomedicine and energy conversion, since the successful synthesis and isolation of the first cluster-EMF $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$. Nevertheless, it remains a question about the effect of the nonmetal atoms on $\text{Sc}_3\text{X}@\text{C}_{80}$ ($\text{X} = \text{nonmetal atoms}$). Up to now, there is no work to systematically show a further insight into the effect of the nonmetal atoms on the geometries and electronic characters of $\text{Sc}_3\text{X}@\text{C}_{80}$. Thus, the structures and chemical features of $\text{Sc}_3\text{X}@\text{C}_{80}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{and O}$) with the same metal atoms but different nonmetal atoms of inner trimetallic cluster attracted our great interest. There is isoelectronic chemistry on fullerenes. It was reported that $\text{M}_2\text{TiC}@\text{C}_{80}$ species are isoelectronic to $\text{M}_2\text{ScN}@\text{C}_{80}$ such as the isoelectronic $\text{Sc}_2\text{TiC}@\text{C}_{80}$ and $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$. The heterofullerene C_{59}N was recognized as a dimer for a while, but C_{59}N^+ , the isoelectronic species of C_{60} , was successfully synthesized in 2003. In addition, various

neutral and anionic $M_2@I_h-C_{80}$ ($M = Sc, Y, La, Gd, \text{ and } Lu$) species have also been presented, and it turns out that the neutral endohedral metallofullerenes (EMFs) with an unpaired electron on the cage can be stabilized by anionization. Considering $Sc_3X@C_{80}$ ($X = C \text{ and } O$) with the same number of atoms and distinguishing from $Sc_3N@C_{80}$ by only one electron, we constructed the isoelectronic cluster-EMFs including $(Sc_3C@C_{80})^-$, $Sc_3N@C_{80}$, and $(Sc_3O@C_{80})^+$. It is well known that applications greatly rely on characters, which are dictated by structures. Herein, the optimal structures of $Sc_3X@C_{80}$ ($X = C, N, \text{ and } O$), $(Sc_3C@C_{80})^-$, and $(Sc_3O@C_{80})^+$ were determined by density functional theory combined with statistical thermodynamic analysis. The ab initio molecular dynamics (MD) was also carried out to evaluate the dynamic stabilities of the thermodynamically preferred $Sc_3X@C_{80}$ ($X = C, N, \text{ and } O$) and to reveal the movement of Sc_3X in C_{80} . Also explored were the electrophilic and nucleophilic reactivities as well as the reaction sites of $(Sc_3C@C_{80})^-$, $Sc_3N@C_{80}$, and $(Sc_3O@C_{80})^+$. Planar Sc_3X ($X = C, N, \text{ and } O$) freely rotate in $D_{5h}(31923)-C_{80}$, $I_h(31924)-C_{80}$, and $I_h(31924)-C_{80}$. The electronic structures of $Sc_3C@D_{5h}(31923)-C_{80}$, $Sc_3N@I_h(31924)-C_{80}$, and $Sc_3O@I_h(31924)-C_{80}$ are quite distinct from each other. Both Sc_3O and Sc_3N formally donate six electrons to $I_h(31924)-C_{80}$, while Sc_3C formally donates five electrons to the outer cage in $Sc_3C@D_{5h}(31923)-C_{80}$ with one unpaired electron on the outer cage. As a result, $Sc_3C@D_{5h}(31923)-C_{80}$ performs as a free-radical cluster-EMF, which is expected to be isolated by exohedral derivatization or ionization in the future experiment. This work would provide some reasonable evidence for researchers to understand the roles of nonmetal atoms of the inner trimetallic moieties in trimetallic cluster-EMFs. The isoelectronic laws can identically apply to the cluster-EMFs, at least in terms of the geometries, electronic structures, and reactivities for optimal $[Sc_3C@I_h(31924)-C_{80}]^-$, $Sc_3N@I_h(31924)-C_{80}$, and $[Sc_3O@I_h(31924)-C_{80}]^+$. Nonetheless, their reactive sites are different due to the different nonmetal atoms of inner moieties and the perfect symmetry of $I_h(31924)-C_{80}$. Three isoelectronic species prefer electrophilic reactions to nucleophilic reactions. The electrophilic reaction for $[Sc_3O@I_h(31924)-C_{80}]^+$ is the easiest, indicating that neutral $Sc_3O@I_h(31924)-C_{80}$ is stable, whereas $[Sc_3C@I_h(31924)-C_{80}]^-$ is inclined to obtain an electron to become stable via ionization and exohedral derivatization with the electron donor.

(d) Thermodynamic Control of Quantum Defects on Single-Walled Carbon Nanotubes

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have attracted attention due to their remarkable mechanical stability and optoelectronic properties. The ability to tailor the electronic properties of SWNTs based on their diameter and helicity makes them attractive materials as building blocks of electronic and optical nanodevices. Their suitability for an application depends on their band gap along with their absorption and photoluminescence (PL) properties which are observed in the near-infrared (NIR) region. As NIR photoluminescent materials, SWNTs have been used in bioimaging, telecommunications, and sensor design applications. It has been reported that functionalization of SWNTs can control their NIR PL properties, resulting in the emergence of red-shifted PL peaks with high quantum yields. Encouraged by these reports on isomerization of fullerene derivatives, the thermodynamic control of the PL wavelength as well as the intensity of

quantum defects on SWNTs was investigated. Control of the PL wavelength of quantum defects on SWNTs was achieved by thermal treatment. The combination of optical measurements and theoretical calculations is effective for understanding the structure and properties of SWNTs, including the isomerization of functionalized SWNTs. After thermal treatment, red-shifted PL observed for **3a–3d** at 1215–1219 nm decreased with an emergence of new PL peaks at 1249–1268 nm. Although the PL peak intensity was tuned, new PL peaks at longer wavelength were not observed for **3e**, **4a–4c**, and acyclic alkylated SWNTs after thermal treatment. The density functional theory calculations showed that the absorption and emission energies of functionalized SWNTs are strongly dependent on the addition patterns. By demonstrating the relationship between the stability and the local band gap energy of the functionalized SWNT isomers, it is suggested that the thermal isomerization from kinetic to thermodynamic products is responsible for the changes in the red-shifted PL wavelength of functionalized SWNTs.



- 3a:** $R^1 = H, R^2 = H, R^3 = H$
3b: $R^1 = Me, R^2 = H, R^3 = H$
3c: $R^1 = Me, R^2 = Me, R^3 = H$
3d: $R^1 = Me, R^2 = Me, R^3 = Me$
3e: $R^1 = Ph, R^2 = Ph, R^3 = H$
4a: $R^1 = H, R^2 = H$
4b: $R^1 = Me, R^2 = H$
4c: $R^1 = Me, R^2 = Me$

2. Original Papers

- (1) T. Y. Lai, J. -D. Guo, J. C. Fetting, S. Nagase, and P. P. Power,
 "Facile Insertion of Ethylene into a Group 14 Element-Carbon Bond: Effects of HOMO-LUMO Energy Gap on Reactivity"
Chem. Commun., **55**, 405-407 (2019).
- (2) Y. Maeda, K. Kuroda, H. Tambo, H. Murakoshi, Y. Konno, M. Yamada, P. Zhao, X. Zhao, S. Nagase, and M. Ehara,
 "Influence of Local Strain Caused by Cycloaddition on the Band Gap Control of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes"
RSC Adv., **9**, 13998-14003 (2019).
- (3) Y. -X. Zhao, M. -Y. Li, Y. -M. Xiong, S. Rahmani, K. Yuan, R. -S. Zhao, M. Ehara, S. Nagase, and X. Zhao,
 "Pivotal Role of Nonmetal Atoms in the Stabilities, Geometries, Electronic Structures, and Isoelectronic Chemistry of $Sc_3X@C_{80}$ ($X = C, N$, and O) "
J. Comput. Chem., **40**, 2730-2738 (2019).
- (4) Y. Maeda, H. Murakoshi, H. Tambo, P. Zhao, K. Kuroda, M. Yamada, X. Zhao, S. Nagase, and M. Ehara,
 "Thermodynamic Control of Quantum Defects on Single-Walled Carbon Nanotubes"
Chem. Commun., **55**, 13757-13760 (2019).

田中 一義

FIFC リサーチフェロー

1. 今年度の研究の要約

有機金属錯体における水素貯蔵の可能性探索は、燃料電池のための直接的な水素ボンベ以外による水素源確保に向けて重要である。この考えかたに沿って 2017 年度以来メタロセン錯体 ($M = \text{Ti}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Sc}^{\text{III}}$ および V^{III}) および、より軽量化を目指すために軽金属である Mg のカテコレート($\text{Mg}(\text{cat})$)、オキザレート($\text{Mg}(\text{ox})$)、さらにエタンジオレート($\text{Mg}(\text{Et})$)錯体における水素分子との反応様式と吸着エンタルピーについて、遠距離および分散力補正を含めた DFT 計算($\omega\text{B97XD}/\text{aug-cc-pVDZ}$)解析に基づく理論的検討を行ってきた。

これらにより $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PH}_3)]^+$, $[\text{Cp}_2\text{Sc}^{\text{III}}(\text{PH}_3)]^+$ および $[\text{Cp}_2\text{V}^{\text{III}}(\text{PH}_3)]^+$ については 1 分子当たり 2 個の水素分子吸着能が発現することを明らかにした。さらに $\text{Mg}(\text{cat})$, $\text{Mg}(\text{ox})$, および $\text{Mg}(\text{Et})$ では、1 分子当たり 6 ～ 7 個の水素分子吸着能が得られることを明らかにした。2019 年度には、Mg 以外の軽金属である Li, Na および Ca を用いて軽量化に向けた有機金属錯体分子を設計し、同時により多量の水素分子の吸着を実現することを目指した理論的検討を行った。さらに $\text{Mg}(\text{ox})$ および $\text{Ca}(\text{ox})$ の水素分子吸脱着に関する実験も実施した。

なお本 Review はトヨタ自動車と豊田中研との共同研究の一部であり、計算化学に関する部分は令和 2 年 3 月の日化春季年会で発表済みである（新型コロナ感染防止のために現場での発表はなかったが、日化会によってこの年会は成立したものとされている）。

【始めに】 燃料電池を搭載した自動車(FCV)における水素ガス供給法としては、通常の航続距離等を考慮した場合 700 気圧程度に加圧充填した水素タンクを積載する必要がある。これは現在市販の FCV 車種に搭載されているが、高压に耐える容器の重量および体積軽減などさらに改善すべき点をいくつか含んでおり、その可能性を探ることは重要な課題の一つである。これに関連して、有機金属錯体における水素分子貯蔵の可能性を明らかにすることには実用上並びに学術上の意味があると考えられる。

このような背景のもと本研究では、2017 年度以降有機金属錯体への水素分子付加反応についての理論的解析を行ってきた。まず 2017 年度には $\text{Ti}^{\text{III}}, \text{Sc}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}$ および V^{III} を中心とするメタロセン錯体について水素分子吸着に関する解析を行い、これらにおける最高吸着水素分子数が 2 となる知見を得た。つぎに 2018 年度には金属錯体分子の軽量化および吸着水素分子数の向上を目指して、カテコール、シュウ酸、およびエタンジオールの 3 種類の有機分子に対する Mg 錯体を設計した。これらの錯体における水素分子吸着に関する計算を行い、吸着しうる水素分子数やその電子状態に関する解析を行った。その結果、これらにおける最高吸着水素分子数が 6 ～ 7 となる知見を得た。

以上に引き続いて 2019 年度には図 1(a), (b)に示すような Mg 以外の軽金属である Li, Na および Ca を用いて軽量化に向けた有機金属錯体分子を設計し、同時により多量の水素分子の吸着実現

を目指すための計算化学に基づく検討を行った¹⁾。さらに計算化学的研究に加え、図 1(c)に示す類縁有機金属錯体分子の水素分子吸脱着に関する実験的研究も実施した²⁾。

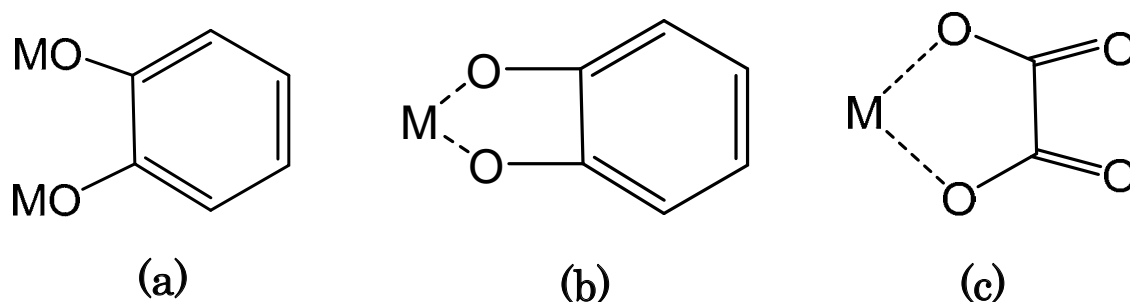


Fig. 1 Organometallic complexes examined in this study. (a) Li and Na catecholates: Li(cat) and Na(cat), (b) calcium catecholate: Ca(cat), and (c) Mg and Ca oxalates: Mg(ox) and Ca(ox).

【計算方法】 計算には Gaussian09 ソフトを使用し³⁾、密度汎関数理論(DFT)に基づく ω B97XD 法を用いた。基底としては cc-pVDZ を使用した。具体的には図 1(a), (b)に示した Li(cat), Na(cat), および Ca(cat)の構造最適化を行い、これらに対する水素分子吸着の可能性、最大吸着数、吸着した状態の錯体の構造最適化、さらに吸着された水素分子の電子状態等に関する知見を得るための解析を行った。

【Li(cat) の解析結果】

水素分子が吸着される前のこの錯体の構造は図 2(a)のようであり、超原子価性(hypervalency)を示す。この錯体に水素分子が直接に結合することではなく、すぐに吸着を開始して最高で水素 6 分子が吸着されることが明らかとなった (図 2(b),(c))。

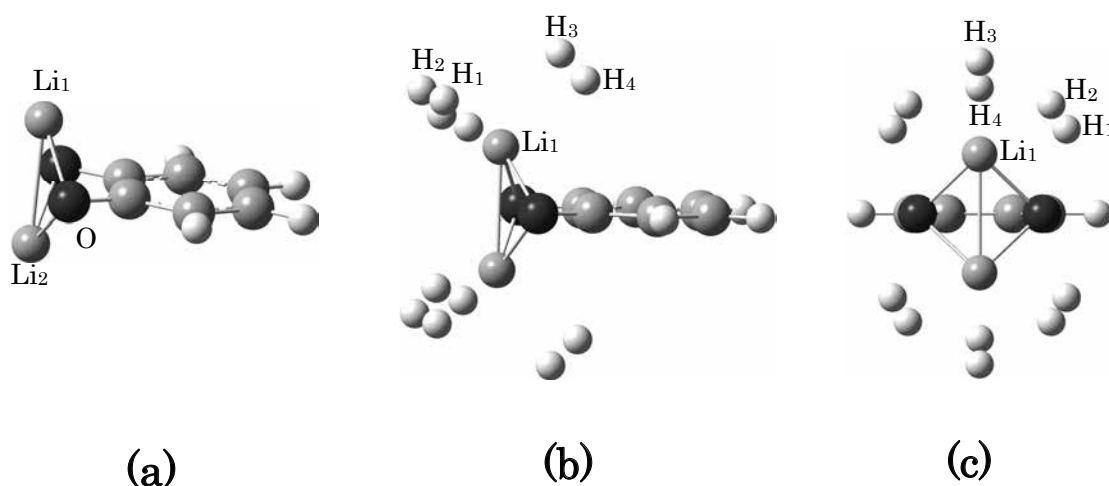


Fig. 2 Optimized structures of (a) Li(cat) complex and (b) that with six adsorbed H_2 molecules. In (c) is indicated the same with (b) from a different angle.

最初の水素分子吸着によるエンタルピー安定化は 13.65 kJ/mol (298.15 K, 1 atm; 以下同じ)、第 2、第 3 および第 4 の水素分子吸着によるエンタルピー安定化の増分はそれぞれ 13.37, 7.27, 9.78 kJ/mol であった。さらに第 6 水素分子吸着による安定化の増分は、第 5 分子吸着からすれば 8.13 kJ/mol であった。このように吸着水素分子数が増えるほど、エンタルピー安定化の増分は減少するが、少なくとも第 6 水素分子まで吸着されることが明らかとなった。なお Tsivion らは、Mg-catecholate に水素分子が 3 分子まで吸着されうること報告している⁴⁾。

この第 6 水素分子まで吸着した構造における H^1-H^2 距離は 0.764 Å (WBI = 0.972) で、孤立水素分子の結合距離 0.758 Å (WBI = 1.000) に比較して少し緩むものの、吸着された状態となっていることが分かる。 Li_1 からの H^1 と H^2 への距離は 2.132 Å と 2.319 Å である。一方、 H^3-H^4 の結合距離は 0.763 Å (WBI = 0.981) で、同じく孤立水素分子からの変化はほとんどなく、また Li_1 からの距離もかなり遠い (2.196~2.255 Å 程度) など、同じくこの錯体に吸着されていると見てよいことが分かる。したがって、これらの吸着水素分子は燃料電池の水素源として使用できる可能性があることになる。

【Na(cat) の解析結果】

水素分子が吸着される前のこの錯体の構造は図 4(a) のようで、超原子価性(hypervalency)を示している。この錯体でも水素分子が結合することなくすぐに吸着を開始して、最高で水素 6 分子が吸着されることが明らかとなった (図 3(b),(c))。

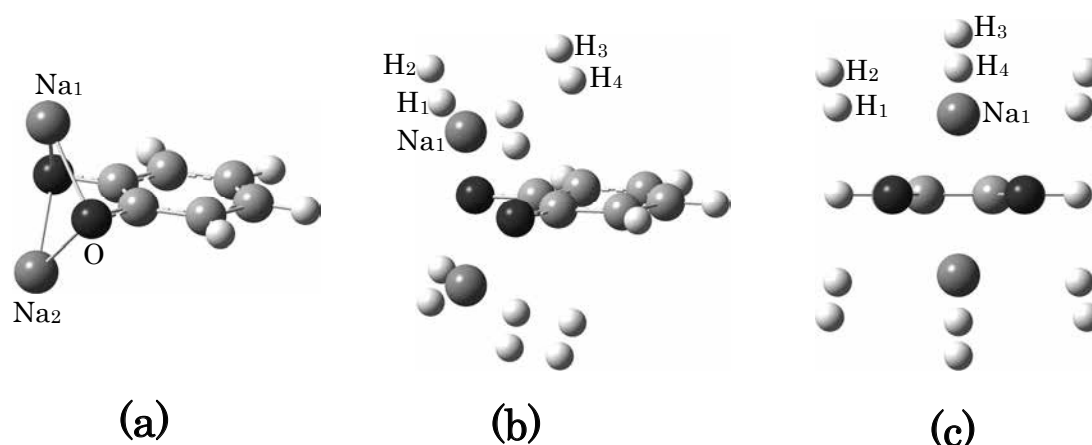


Fig. 3 Optimized structures of (a) Na(cat) complex and (b) that with six adsorbed H_2 molecules. In (c) is indicated the same with (b) from a different angle with indication of adsorbed H_2 molecules by red-broken ovals.

Na(cat)では第 6 水素分子吸着までの 1 分子当たり平均エンタルピー安定化は 9.45 kJ/mol であった。さらに第 6 分子吸着から第 8 水素分子吸着による安定化の増分は 13.11 kJ/mol で 1 分子当たりの増分は 6.56 kJ/mol であった。このように吸着水素分子数が増えるほど、エンタルピー安定化の増分は漸減するが、少なくとも第 6 水素分子までは十分に吸着されることが明らかとなった。

この第 6 水素分子まで吸着した構造における H^1-H^2 距離は 0.769 Å (WBI = 0.967) で、孤立水素分子の結合距離 0.758 Å (WBI = 1.000) に比較して少し緩むものの、吸着された状態であることが分かる。 Na_1 からの H^1 と H^2 への距離は 2.540 Å と 2.817 Å である。一方、 H^3-H^4 の結合距離は 0.764 Å (WBI = 0.990) で、同じく孤立水素分子からの変化はほとんどなく、また Na_1 からの距離もかなり遠

い (2.595~2.699 Å 程度) など、この錯体に吸着されていると見てよいことが分かる。したがって吸着エンタルピーの値から見て、Na(cat)でも第6番目の吸着水素分子までは燃料電池の水素源として使用できる可能性があることになる。

【Ca(cat) の解析結果】

水素分子が吸着される前のこの錯体の構造は図 4 (a) のようで、この錯体でも水素分子が結合することなくすぐに吸着を開始して、最高で水素 6 分子が吸着することが明らかとなった(図 5(b),(c))。

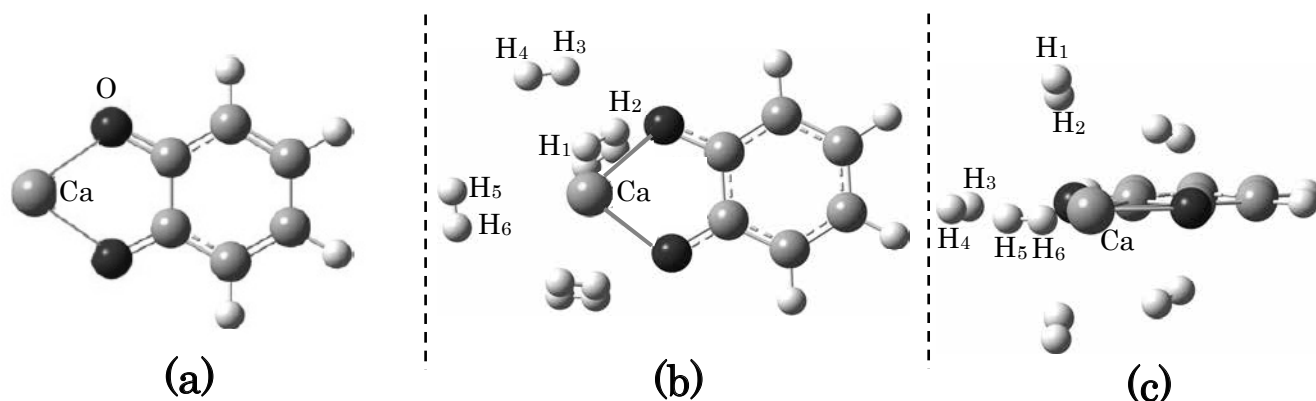


Fig. 4 Optimized structures of (a) Ca(cat) complex and (b) that with six absorbed H₂ molecules. In (c) is indicated the same with (b) from a different angle with indication of adsorbed H₂ molecules by red-broken ovals.

Ca(cat)では最初の水素分子吸着によるエンタルピー安定化は 10.09 kJ/mol、第2、第3および第4番目の水素分子吸着によるエンタルピー安定化の増分はそれぞれ 10.16, 9.57, 9.52 kJ/mol であった。さらに第6番目の水素分子吸着による安定化の増分は、第4分子吸着からすれば 15.63 kJ/mol で1分子当たりの増分は 7.82 kJ/mol であった。このように吸着水素分子数が増えるほど、LiやNa錯体と同様にエンタルピー安定化の増分は漸減するが、少なくとも第6水素分子まで吸着されると言える。

この第6水素分子まで吸着した構造における H¹-H² 距離は 0.767 Å (WBI = 0.963) で、孤立水素分子の結合距離 0.758 Å (WBI = 1.000) に比較して少し緩むものの、吸着された状態であることが分かる。Caからの H¹ と H² への距離は 2.691 Å と 2.525 Å である。一方、H³-H⁴ および H⁵-H⁶ の結合距離は 0.766 Å (WBI = 0.973) および 0.761 Å (WBI = 0.989) で、同じく孤立水素分子からの変化はほとんどなく、また Ca からの距離もかなり遠い (2.617~2.805 Å 程度) など、この錯体に吸着されていると見てよいことが分かる。したがってやや大きい金属原子ではあるが、やはり軽量の Ca(cat)でも第6番目の吸着水素分子までは燃料電池の水素源として使用できる可能性があることになる。

【Mg(ox)と Ca(ox)の水素吸脱着に関する実験結果】

Mg(ox)およびCa(ox)について、77 K~200 Kにおける水素の吸脱着における性質に関する実験的研究を行った。試料は富士フィルム和光純薬から市販されている水和物を購入し、真空中で7時間 250℃で加熱することにより得た。測定実験の詳細は省略して、以下に結果のみを記す。

図 5(a), (b)に示した測定結果の解析から、87 K, 0.15 MPa における Mg(ox)および Ca(ox)についての水素分子吸着量はそれぞれ 0.037 wt%および 0.147 wt%であった。

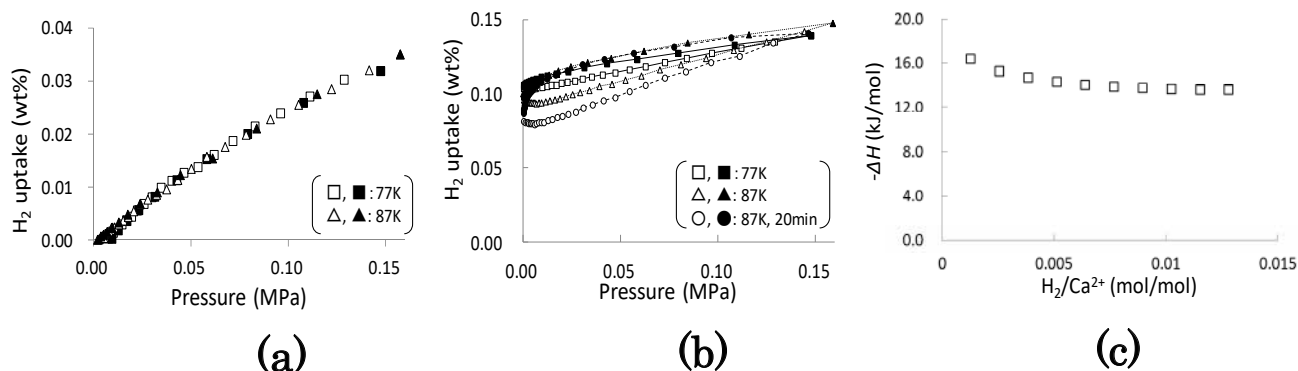


Fig. 5 (a) H₂ isotherms of Mg(ox), (b) H₂ isotherms of Ca(ox); (in (a) and (b), open or filled legends respectively indicate pressurizing or reducing process), and (c) calculated H₂ absorption enthalpy for Ca(ox).

Kr-BET 法による比表面積の値は、Mg(ox)と Ca(ox)に対してそれぞれ 59.4 m²/g と 5.6 m²/g であった。また空孔容積はそれぞれ 2.7×10^{-2} cm³/g と 2.7×10^{-3} cm³/g となった。さらに 150 K と 200 K における吸着等温線に対して Clausius-Clapeyron 式⁵⁾を用いてデータ処理を行った Ca(ox)における水素吸着エンタルピーは、図 5(c)のように -16~-13 kJ/mol と得られた。Ca(ox)の水素吸着量は Mg(ox)のそれよりも多く、特に Ca(ox)では比表面積から期待される吸着量よりも多くなっている。

これらの結果についてはさらに材料構造に関連する要因も加えて考察する必要もあろう。今後水素貯蔵の実用化に向けて、計算化学と実験解析の両面からの共同作業による解析が一層重要になると考えられる。

【文献】 1) K. Tanaka, H. Fueno, M. Matsumoto, N. Hasegawa, and T. Kita, in preparation. 2) M. Matsumoto, T. Kita, and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. 3) Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT (2009). 4) E. Tsivion, S. P. Veccham, and M. Head-Gordon, *ChemPhysChem.*, **18**, 184-188 (2017). 5) M. T. Kapelewski, S. J. Geier, M. R. Hudson, D. Stück, J. A. Mason, J. N. Nelson, D. J. Xiao, Z. Hulvey, E. Gilmour, S. A. FitzGerald, M. Head-Gordon, C. M. Brown, and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 12119-12129 (2014).

2. 総説

(1) 田中一義

「化学つれづれ草 第二十四回 人にわかってもらうこと」
化学 74, No. 4, 45 (2019).

(2) 田中一義

「化学つれづれ草 第二十五回 量子力学三題噺」
化学 74, No. 5, 59 (2019).

(3) 田中一義

- 「化学つれづれ草 第二十六回 プレゼン能力と研究能力」
化学 74, No. 6, 43 (2019).
- (4) 田中一義
「化学つれづれ草 第二十七回 専門書籍を書き残すこと」
化学 74, No. 7, 53 (2019).
- (5) 田中一義
「化学つれづれ草 第二十八回 外国の研究者との交流」
化学 74, No. 8, 26 (2019).
- (6) 田中一義
「化学つれづれ草 第二十九回 お気に入りの教科書」
化学 74, No. 9, 19 (2019).
- (7) 田中一義
「化学つれづれ草 第三十回 理論と実験の研究」
化学 74, No. 10, 35 (2019).
- (8) 田中一義
「化学つれづれ草 第三十一回 先生の師匠のこと」
化学 74, No. 11, 35 (2019).
- (9) 田中一義
「化学つれづれ草 第三十二回 リチウムイオン二次電池」
化学 74, No. 12, 40-41 (2019).
- (10) 田中一義
「化学つれづれ草 第三十三回 平成時代の回顧」
化学 75, No. 1, 25 (2020).
- (11) 田中一義
「化学つれづれ草 第三十四回 統計学の逆襲」
化学 75, No. 2, 21 (2020).
- (12) 田中一義
「化学つれづれ草 第三十五回 応用的研究の具体化」
化学 75, No. 3, 39 (2020).

3. 学会発表

- (1) Kazuyoshi Tanaka, Hiroyuki Fueno, Mitsuru Matsumoto, Kiyoshi Yamazaki, and Takuji Kita,
“Theoretical Study on Absorption of Hydrogen Molecule to Lithium, Sodium, and Calcium Catecholates”
日本化学会第 100 春季年会(2020) 野田 2020/3/22 1PA-111
(新型コロナウイルス感染防止のために現場での発表はなかったが、日化会によってこの年会は成立したものとされている)

4. その他

- (1) 田中一義
「計算化学は何の役に立つか」 京都グリーンケミカル・ネットワーク令和元年度人材育成事業「化学領域」における研究基礎知識、京都（京都市成長産業創造センター）2019/11/19（講演番号なし）
- (2) 毎日新聞夕刊(2019年10月11日)：「ノーベル賞の館から再び」
- (3) 読売新聞夕刊（東京版）(2019年10月17日)：「常識を疑え 福井一門の精神」
- (4) 毎日新聞朝刊(2019年11月19日)：「企業勤務も一長一短」

Shigeyoshi Sakaki

Research Fellow, Kenichi Fukui Memorial Research Group II

1. Summary of the research of 2019

The complex systems consisting of transition metal element(s), heavy main-group element(s), and organic group(s) are important research target in modern chemistry because they play important roles as metal enzymes, industrial catalysts, catalysts for fine organic synthesis, photo-sensitizer, molecular switch, luminescence material and so on. Also, they are interesting from the viewpoint of molecular science and physical chemistry, because they exhibit a variety of new geometry, new chemical bond, rich molecular property and reactivity, and useful catalysis. The origin of these features is their flexible electronic structures. Thus, theoretical and computational studies of the electronic structures of the d-electron complex systems are indispensable for correct understanding of various chemical issues, finding new functions and prediction of new useful material.

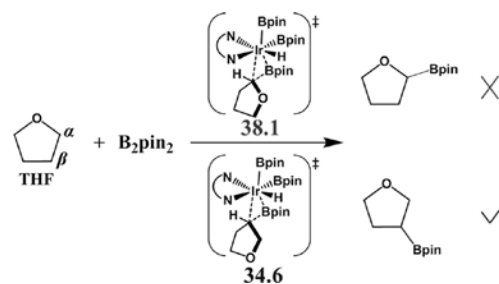
These complex systems are challenging research targets from the point of view of theoretical/computational chemistry; their electronic structures are not simple but complicated in many cases. One good example is multi-nuclear transition metal complexes which exhibits significantly large non-dynamical electron correlation effects. Another example is significantly large coupling of electronic structure with surrounding atmosphere such as solvation effects, molecular crystal effects and so on. Infinite systems such as metal-organic-framework (MOF) and metal oxide surface are new challenging target because they are infinite systems but high quality electronic structure calculation is needed to present correct understanding.

Our group is theoretically investigating the d-electron complex systems bearing complicated electronic structure with electronic structure theory. In 2019, we performed various theoretical studies, as follows: (i) Theoretical study of sp^3 C–H borylation catalyzed by iridium(III) triboryl complex and prediction better iridium catalyst, (ii) Theoretical Characterization of Rh–Al Bond in Rh(PAIP) (PAIP = Pincer-type diphosphino-alumanyl ligand) in comparison with Rh(L)(PMe₃)₂ (L = AlMe₂, Al(NMe₂)₂, BR₂, SiR₃, CH₃, Cl, or OCH₃), (iii) Dependence of Absorption and Emission Spectra on Polymorphs of Gold(I) Isocyanide Complexes: Theoretical Study with QM/MM Approach, (iv) Catalysis of Cu Cluster for NO Reduction by CO: Theoretical Insight into the Reaction Mechanism,

(v) Mechanism of NO–CO reaction over highly dispersed cuprous oxide on γ -alumina catalyst using a metal–support interfacial site in the presence of oxygen: similarities to and differences from biological systems, (vi) How To Perform Suzuki–Miyaura Reactions of Nitroarene or Nitrations of Bromoarene Using a Pd⁰ Phosphine Complex: Theoretical Insight and Prediction, (vii) QM/MM Approach to Isomerization of Ruthenium(II) Sulfur Dioxide Complex in Crystal; Comparison with Solution and Gas Phases, (viii) Theoretical Insight into Gate-Opening Adsorption Mechanism and Sigmoidal Adsorption Iso therm into Porous Coordination Polymer, and so on. We wish to report some of them, below.

(i) Theoretical study of sp^3 C–H borylation catalyzed by iridium(III) triboryl complex and prediction better iridium catalyst

Iridium-catalyzed C–H borylation of THF was theoretically investigated as example of sp^3 C–H functionalization. DFT computations show β -regioselective borylation occurs more easily than α -regioselective one, as

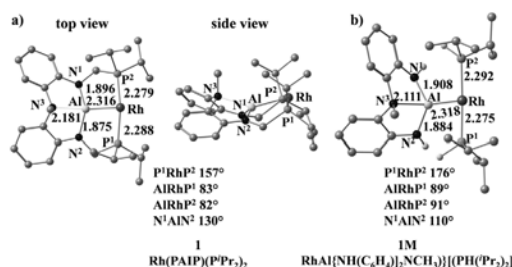


Scheme 1. β -Regioselective iridium-catalyzed borylation of sp^3 -C of THF.

reported experimentally, through oxidative addition of C–H bond to iridium(III) species and reductive elimination of B–C bond. The reductive elimination is rate-determining step and regioselectivity-determining step. The lower energy transition state (TS) of the reductive elimination of β -boryloxolane arises from stronger Ir $\cdots$ (β -oxolanyl) interaction than Ir $\cdots$ (α -oxolanyl) one at TS. The stronger Ir $\cdots$ (β -oxolanyl) interaction than the Ir $\cdots$ (α -oxolanyl) one is a result of higher valence orbital energy of α -oxolanyl group than that of β -oxolanyl group due to antibonding overlap of the valence orbital with O 2p orbital, where SOMO of oxolanyl radical is taken as valence orbital hereinafter. Reactivity of substrate decreases following the order, primary (β) C–H of ethyl ether > primary C–H of *n*-pentane ~ secondary (β) C–H of THF > secondary C–H of cyclopentane > secondary (α) C–H of THF ~ secondary C–H of *n*-pentane > secondary (α) C–H of ethyl ether. Primary C–H bond is more reactive than secondary one because of its smaller steric repulsion and lower energy valence orbital of primary-alkyl group. β C–H bond of THF is more reactive than secondary C–H bond of cyclopentane, because of lower energy valence orbital of β -oxolanyl group than that of cyclopentyl group. Both steric and electronic factors are important for determining reactivity of substrate. Bidentate ligand consisting of pyridine and N-heterocyclic carbene is predicted to be better than 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline used experimentally.

(ii) Theoretical Characterization of Rh–Al Bond in Rh(PAIP) (PAIP = Pincer-type diphosphino-alumanyl ligand) in comparison with Rh(L)(PMe₃)₂ (L = AlMe₂, Al(NMe₂)₂, BR₂, SiR₃, CH₃, Cl, or OCH₃)

Unique Rh–Al bond in recently synthesized Rh(PAIP) **1** {PAIP = pincer-type diphosphino-alumanyl ligand Al[NCH₂(PⁱPr₂)₂](C₆H₄)₂NMe} was investigated using DFT method. Complex **1** has four doubly-occupied non-bonding d orbitals on the Rh atom and one Rh d orbital largely participating in the Rh–Al bond which exhibits considerably large bonding overlap between Rh and Al atoms like in covalent bond. Interestingly, Rh $^{\delta-}$ –Al $^{\delta+}$ polarization is observed in the bonding MO of



Scheme 2. Rh(PAIP) and its model complex investigated here.

1, which is reverse to Rh $^{\delta+}$ –E $^{\delta-}$ (E = coordinating atom) polarization found in usual coordinate bond. This unusual polarization arises from the presence of the Al valence orbital at significantly higher energy than the Rh valence orbital energy. Characteristic features of **1** are further unveiled by comparing **1** with similar Rh complexes RhL(PMe₃)₂ (**2** for L = AlMe₂, **3** for L = Al(NMe₂)₂, **4** for L = BMe₂, **5** for L = SiMe₃, **6** for L = SiH₃, **7** for L = CH₃, **8** for L = OMe, and **9** for L = Cl). As expected, **7**, **8**, and **9** exhibit usual Rh $^{\delta+}$ –E $^{\delta-}$ polarization (E = coordinating atom) in the bonding Rh–E MO. On the other hand, the reverse Rh $^{\delta-}$ –E $^{\delta+}$ polarization is observed in the Rh–E bonding MOs of **2** to **5** like in **1**, while the Rh–Si bond is polarized little in **6**. These results are clearly understood in terms of the valence orbital energy of ligand. Because the LUMO of **1** mainly consists of the Rh 4d σ , 5s, and 5p orbitals and the Al 3s and 3p orbitals, both of Rh and Al atoms play role of coordinating site for substrate bearing lone pair orbital. For instance, NH₃ and pyridine coordinate to both of Al and Rh atoms with considerably large binding energy. PAIP exhibits significantly strong trans-influence, which is as strong as that of SiMe₃ but moderately weaker than that of BMe₂. The trans-influence of these ligands is mainly determined by the valence orbital energy of ligand and the covalent bond radius of the coordinating E atom.

(iii) Dependence of Absorption and Emission Spectra on Polymorphs of Gold(I) Isocyanide Complexes: Theoretical Study with QM/MM Approach

We theoretically investigated phenyl(phenyl isocyanide) gold(I) (PhNC)Au(Ph) **1** and phenyl-(dimethylphenyl isocyanide) gold(I) (dimPhNC)Au(Ph) **2** in crystal using our periodic quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) method based on the self-consistent point charges to elucidate interesting mechano-chemical changes of absorption and emission spectra of **1** and **2** in crystal. To characterize **1** and **2** in crystal, their absorption and emission spectra in crystal were compared to those in gas phase and CHCl₃ solvent, where a three-dimensional reference interaction site model self-consistent field (3D-RISM-SCF)

was employed to incorporate solvation effect. To investigate the phosphorescence spectrum in crystal, we optimized the geometry of the molecule at the triplet state in crystal which had ground-state geometry because the population of the excited state is generally very small. The QM/MM calculations showed that **1** formed two polymorphs **1b** and **1y**, **2** formed two polymorphs **2b** and **2g**, and **1y** was more stable than **1b**, which agree with the experimental findings. In **1b** and **2b**, the ligand-to-ligand charge transfer state is the lowest-energy excited state in the absorption, and the π - π^* locally excited state on the PhNC moiety is the lowest-energy triplet state in the emission. In **1y** and **2g**, on the other hand, the metal-metal-to-ligand charge transfer (MMLCT) state is the lowest-energy excited state in both absorption and emission. These characteristic differences between two crystal structures arise from the geometrical features that the Au-Au distance is much shorter in **1y** and **2g** than in **1b** and **2b** and the intermolecular torsion angle η between two Au-PhNC moieties is much smaller in **1y** and **2g** than in **1b** and **2b**, respectively; the short Au-Au distance raises the energy level of antibonding orbital consisting of two Au $d\sigma$ orbitals, and the small η angle lowers the energy level of bonding orbital consisting of two PhNC π^* orbitals, leading to the presence of a lower-energy MMLCT state. The QM/MM calculations also disclosed intramolecular torsion angle τ between the Ph and PhNC planes and CH- π interaction of the Ph plane significantly influence absorption spectrum. Based on those computational results, discussion is presented on the differences in absorption and emission spectra among gas, solution, and crystal, the assignments of experimentally observed excitation and emission spectra in crystal, and their energy shifts induced by single-crystal-to-single-crystal phase transition.

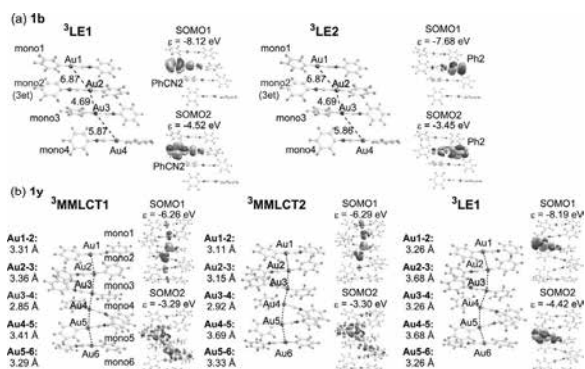


Figure 1. MMLCT-excited state of Au(I) complex in molecular crystal.

(iv) Catalysis of Cu Cluster for NO Reduction by CO: Theoretical Insight into the Reaction Mechanism

DFT calculations here elucidated that Cu₃₈-catalyzed NO reduction by CO occurred not through NO dissociative adsorption but through NO dimerization. NO is adsorbed to two Cu atoms in bridging manner. NO adsorption energy is much larger than that of CO. N-O bond cleavage of the adsorbed NO molecule needs very large activation energy ($\Delta G^{\ddagger}$). On the other hand, dimerization of two NO molecules occurs on the Cu₃₈ surface with small $\Delta G^{\ddagger}$ and very negative Gibbs reaction

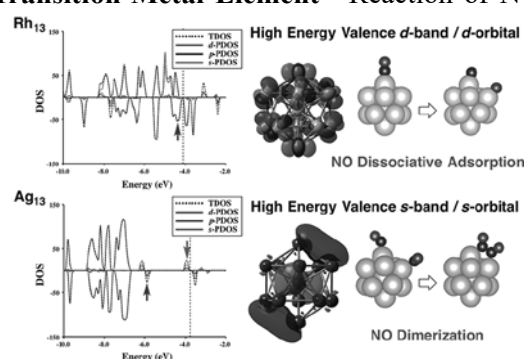


Scheme 3. New mechanism of NO reduction to N₂ via NO dimerization on Cu particle.

energy (ΔG°) to form ONNO species adsorbed to Cu_{38} . Then, CO molecule is adsorbed at the neighboring position to the ONNO species and reacts with the ONNO to induce N-O bond cleavage with small $\Delta G^\ddagger$ and very negative ΔG° , leading to the formation of N_2O adsorbed on Cu_{38} and CO_2 molecule in gas phase. N_2O dissociates from Cu_{38} and then it is re-adsorbed to Cu_{38} in the most stable adsorption structure. N-O bond cleavage of N_2O easily occurs with small $\Delta G^\ddagger$ and significantly negative ΔG° to form N_2 molecule and O atom adsorbed on Cu_{38} . The O atom reacts with CO molecule to afford CO_2 and regenerate Cu_{38} , which is rate-determining. N_2O species was experimentally observed in $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -catalyzed NO reduction by CO, which is consistent with this reaction mechanism. This mechanism differs from that proposed for Rh catalyst which occurs via N-O bond cleavage of NO molecule. Electronic processes in the NO dimerization and the CO oxidation with O atom adsorbed to Cu_{38} are discussed in terms of the charge-transfer interaction with Cu_{38} and frontier orbital energy of Cu_{38} .

(v) Reaction Behavior of the NO Molecule on the Surface of an Mn Particle (M = Ru, Rh, Pd, and Ag; n = 13 and 55): Theoretical Study of Its Dependence on Transition-Metal Element

Reaction of NO molecule on M_{13} and M_{55} clusters (M = Ru, Rh, Pd, and Ag) was theoretically investigated to elucidate the reason why its reaction behavior depends on the position of metal element in the periodic table. DFT computations show that NO dissociative adsorption occurs on M = Ru and Rh, NO molecular adsorption occurs on M = Pd, and NO dimerization occurs on M = Ag, which agree with experimental findings. The d-band center and d-band top become lower in energy following the order $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ag}$; this is one of the characteristic features of the periodic



Scheme 4. NO dissociative adsorption (above) and NO dimerization (below)

table. In Ag cluster, the valence band-top consists of Ag 5s orbital and its energy is higher than the d-band top of Pd. For NO dissociative adsorption, the M-N and M-O bond formations are crucially important at the transition state and the product, to which the metal d orbital contributes very much. Ru and Rh clusters have high energy d-band center and d-valence band top, leading to the formation of strong M-N and M-O bonds. Pd and Ag clusters have low energy d-band center and d-band top, leading to the formation of weak M-N and M-O bonds. Because Ag cluster has high energy 5s valence band which can overlap well with the $\pi^* + \pi^*$ MO of ONNO (NO dimer) moiety due to the same symmetry, charge-transfer (CT) occurs from Ag cluster to the $\pi^* + \pi^*$ MO, which is indispensable for NO dimerization. The 4d-valence band top of Ru and Rh clusters does not fit to the $\pi^* + \pi^*$ MO because of the different symmetry. Though the d-valence band top of Pd cluster can overlap with the $\pi^* + \pi^*$ MO, its energy is low, which is not good for the CT. Thus, the reactivity of metal cluster for NO is determined by the energy and type (4d or 5s) of the valence band top, which both depend on the position of element in the periodic table; accordingly, Ru and Rh clusters are reactive for NO dissociative adsorption, Ag cluster is reactive for NO dimerization, but Pd cluster is not reactive for both and only NO molecular adsorption is possible.

2. Original Papers

(1) Nozomi Takagi, Masayuki Nakagaki, Kazuya Ishimura, Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara, and Shigeyoshi Sakaki,

Electronic Processes in NO Dimerization on Ag and Cu Clusters: DFT and MRMP2 Studies
J. Comput. Chem., 40, 181–190 (2019).

(2) Nozomi Takagi, Kazuya Ishimura, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara,

and Shigeyoshi Sakaki

Catalysis of Cu Cluster for NO Reduction by CO: Theoretical Insight into Reaction Mechanism
ACS Omega, 4, 2596–2609 (2019).

(3) Takashi Yoshimoto, Hisako Hashimoto, Nozomi Takagi, Shigeyoshi Sakaki, Naoki Hayakawa, Tsukasa Matsuo, and Hiromi Tobita

Reactions of a Silylyne Complex with Aldehydes: Formation of W-Si-O-C Four-Membered Metallacycles and Their Metathesis-Like Fragmentation

Chem. Eur. J., 25, 3795 – 3798 (2019).

(4) Shinji Aono, Tomohiro Seki, Hajime Ito, and Shigeyoshi Sakaki,

Dependence of Absorption and Emission Spectra on Polymorphs of Gold(I) Isocyanide Complexes: Theoretical Study with QM/MM Approach

J. Phys. Chem. C, 123, 4773–4794 (2019).

(5) Nishamol Kuriakose, Jia-Jia Zheng, Teruhiko Saito, Naofumi Hara, Yoshiaki Nakao, and Shigeyoshi Sakaki

Characterization of Rh-Al Bond in Rh(PAIP) (PAIP = Pincer-type Diphosphino-Alumanyl Ligand) in Comparison with Rh(L)(PMe₃)₂ (L = AlMe₂, Al(NMe₂)₂, BR₂, SiR₃, CH₃, Cl, or OCH₃): Theoretical Insight

Inorg. Chem. 58, 4894 – 4906 (2019).

(6) Vijay Singh, Shigeyoshi Sakaki, and Milind M. Deshmukh,

Ni(I)-Catalyzed Hydrosilylation of Pyridine and Quinoline: Theoretical Exploration of Full Catalytic Cycle and Prediction

J. Comput. Chem., 40, 2119–2130 (2019).

(7) Rong-Lin Zhong and Shigeyoshi Sakaki

sp³ C–H Borylation Catalyzed by Iridium(III) Triboryl Complex: Comprehensive Theoretical Study of Reactivity, Regioselectivity, and Prediction of Excellent Ligand

J. Am. Chem. Soc., 141, 9854–9866 (2019).

(8) Nozomi Takagi, Kazuya Ishimura, Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara, and Shigeyoshi Sakaki

Reaction Behavior of the NO Molecule on the Surface of an Mn Particle (M = Ru, Rh, Pd, and Ag; n = 13 and 55): Theoretical Study of Its Dependence on Transition-Metal Element

J. Phys. Chem. A, 123, 7021–7033 (2019).

(9) Hiroyuki Asakura, Tetsuo Onuki, Saburo Hosokawa, Nozomi Takagi, Shigeyoshi Sakaki, Kentaro Teramura and Tsunehiro Tanaka

Self-regeneration of a Ni–Cu alloy catalyst during a three-way catalytic reaction

Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 18816–18822 (2019).

(10) H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, D. Bourissou, H. Nakazawa

Heptacoordinate Structures of Organotin Halides with Three Phosphine Donors: Halo gen-Substituent Effect on Geometry

Euro. J. Inorg. Chem. 26, 3045–3052 (2019).

(11) K. Fujimoto, R. S. Payal, T. Hattori, W. Shinoda, M. Nakagaki, S. Sakaki, S. Okazaki

Development of dissociative force field for all-atomistic molecular dynamics calculation of fracture of polymers

J. Comput. Chem., 40, 2571–2576 (2019).

(12) M. Kashihara, R. L. Zhong, K. Semba, S. Sakaki, Y. Nakao,

Pd/NHC-catalyzed cross-coupling reactions of nitroarenes

Chem. Commun., 55, 9291–9294 (2019).

3. Presentation at academic conferences

(1) M. Nakagaki, S. Aono, M. Yoshida, A. Kobayashi, T. Seki, H. Ito, M. Kato, and S. Sakaki,
Periodic-QM/MM Approach to Geometry and Electronic Structure of Transition Metal Complex in Crystal

The 2nd International Symposium on Soft Crystals, July 12 to 14, 2019, Narita, Narita, Japan

(2) JiaJia Zheng and Shigeyoshi Sakaki

Interaction of Metal-Organic-Framework with Gas Molecule: Theoretical Study

Asian Conference on Computational Materials Design, July 23 to 26th, 2019, Hong Kong.

(3) S. Sakaki

Differences and Similarities between Ge, Si, and Transition Metal Elements: Theoretical Insight,
International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin,
and Lead, Sept. 1 to 6, 2019, Saitama, Japan

(4) S. Sakaki

Proposal of Periodic-QM/MM Method and Its Application to Molecular Crystal Consisting of
Transition Metal Complex

The Ninth Conference of the Asia- Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists
(APATCC), Sept. 30 to Oct. 3rd, 2019, Sydney, Australia

4. リサーチリーダー

Kazuo Takatsuka**Research Leader****Summary of the research of the year**

The main objective of our research here in FIFC is to develop a basic framework of theoretical chemistry, which we call the theory of nonadiabatic electron wavepacket dynamics, or time-domain quantum chemistry, to explore new fields of theoretical chemistry beyond the framework of the Born-Oppenheimer approximation. Outcomes of such theoretical developments in the academic year of 2019 include

(1) Basic studies on the electron dynamical mechanism of water splitting in photoexcited states catalyzed by binuclear Mn oxo complex, and tetra Mn oxo complex Mn_4CaO_5 in its electronic ground state in Photo System II (PSII) in plant (with Dr. Kentaro Yamamoto). In particular, the latter process is known to initiate the energy-metabolism of almost all the living bodies on the globe, both plants and animals. We could propose a 4-node catalytic cycle for water splitting, corresponding to the so-called Kok-cycle, in which 4 subprocesses of charge separation work to create 4 protons and 4 electrons from 2 water molecules into acceptor molecules. We have identified three elementary processes that make the entire catalytic cycle possible, namely, (i) charge separation due to what we call coupled proton and electron-wavepacket transfer (CPEWT), which are followed by (ii) electron and proton reloading to the catalytic center so as to resume the next step of charge separation and (iii) the reduction process of oxidized Mn atoms. A complete cycle of these processes ends up with generation of an oxygen molecule and has the catalytic system reset to the initial stage. We have also shown how nature makes very nice use of the strange looking molecular structure of Mn_4CaO_5 . [3,5]

(2) Two relativistic theories of nonadiabatic electron dynamical molecular systems in laser fields; one in path integral formalism and the other in wavepacket framework (with Dr. Kota Hanasaki). [1,2] To the best of our knowledge, these theoretical developments have been made for the first time in the context of nonadiabatic electron dynamics. Various characteristics of the molecular properties arising from the relativistic invariance in those situations have been discussed theoretically. The theory should set a foundation of the theory of electron dynamics in relativistic regime, the experimental counterpart of which is already running.

(3) Further studies on the nature of chemical bonds having densely quasi-degenerate electronic states, which undergoes very frequent nonadiabatic transitions among many adiabatic states, which is thereby called chemistry without notion of potential energy surface (with Dr. Yasuki Arasaki). This is quite a futuristic development of molecular science in highly excited states are demanded to explore. The study is extensively under way and a couple of papers are planned to be published the year of 2020.

(4) Constructing a new time-dependent variational principle, which I call the dual least action principle. This principle is general enough as a method of quantum dynamics on one hand aiming at an understanding of quantum mechanics from the perspective of Maupertuis and Hamilton variational principle, yet on the other hand I intend its applications to direct determination of simultaneous nonadiabatic nuclear and electronic wavepacket dynamics.. [4]

Abstracts are:

i) Relativistic theory of electron-nucleus radiation coupled dynamics in molecules:

Wavepacket approach [1]

A general theoretical scheme of relativistic electron-nucleus coupled dynamics of molecules in radiation fields has been proposed, which is derived from quantum electrodynamical formalism. Aiming at applications to field-induced dynamics in ultrastrong laser pulses to the magnitude of 10^{16} W/cm² or even larger, we derive a nonperturbative formulation of relativistic dynamics using the Tamm-Dancoff expansion scheme, which results in, within the lowest order expansion, a time-dependent Schrodinger equation with the Coulombic and retarded transversal photon-exchange interactions. We also discuss a wavepacket type nuclear dynamics adapted for such dynamics. [1]

ii) Relativistic formalism of nonadiabatic electron-nucleus-radiation dynamics in molecules:

Path-integral approach [2]

Many-electron relativistic quantum theories of stationary molecular electronic states have been developed in so-called quantum chemistry, in which nuclear configuration is frozen in space-time under the Born- Oppenheimer approximation. These time-independent methods are concerned with energetics, which are supposed to determine molecular structures and dominate low-energy chemical reactions. Yet, rapid progress in laser technology demands that theoretical chemistry should get prepared for relativistic electron-nucleus coupled dynamics driven by unconventional ultrastrong laser pulses. We therefore generalize our previously developed path-integral formalism of nonadiabatic electron dynamics [Hanasaki and Takatsuka, Phys. Rev. A **81**, 052514 (2010)] to cover the relativistic regime in radiation fields. Starting from a formal relativistic path-integral formulation of electron-nucleus coupled systems interacting with quantum radiation fields, we reduce it to a tractable level of approximations to set a theoretical foundation for future applications.

iii) Binuclear Mn oxo complex as a self-contained photocatalyst in water-splitting cycle: Role of additional Mn oxides as a buffer of electrons and protons [3]

We have theoretically propose a photoinduced water-splitting cycle catalyzed by a binuclear Mn oxo complex. In our “bottom-up approach” to this problem, we once proposed a working minimal model of water-splitting cycle in terms of a mononuclear Mn oxo complex as a catalyst along with water clusters [K. Yamamoto and K. Takatsuka, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 6708 (2018)]. However, this catalyst is not self-contained in that the cycle additionally needs buffering molecules

for electrons and protons in order to reload the Mn complex with electrons and protons, which are lost by photoinduced charge separation processes. We here show that a binuclear Mn oxo complex works as a self-contained photocatalyst without further assistant of additional reagents and propose another catalytic cycle in terms of this photocatalyst. Besides charge separation and proton relay transfer, the proposed cycle consists of other fundamental chemical dynamics including electron–proton reloading, radical relay-transfer, and Mn reduction. The feasibility of the present water-splitting cycle is examined by means of full dimensional nonadiabatic electron–wavepacket dynamics based on multireference electronic wavefunctions and energy profiles estimated with rather accurate quantum chemical methods for all the metastable states appearing in the cycle. [3]

iv) Maupertuis-Hamilton least action principle in the space of variational parameters for Schroedinger dynamics; A dual time-dependent variational principle [4]

Time-dependent variational principle (TDVP) provides powerful methods in solving the time-dependent Schroedinger equation. As such Kan developed a TDVP [Phys. Rev. A 24, 2831 (1981)] and found that there is no Legendre transformation in quantum variational principle, suggesting that there is no place for the Maupertuis reduced action to appear in quantum dynamics. This claim is puzzling for the study of quantum-classical correspondence, since the Maupertuis least action principle practically sets the very basic foundation of classical mechanics. Zambrini showed within the theory of stochastic calculus of variations that the Maupertuis least action principle can lead to the Nelson stochastic quantization theory [J. Math. Phys. 25, 1314 (1984)]. We here revisit the basic aspect of TDVP and reveal the hidden roles of Maupertuis-Hamilton least action in the Schroedinger wavepacket dynamics. On this basis we propose a dual least (stationary) action principle, which is composed of two variational functionals; one responsible for "energy related dynamics" and the other for "dynamics of wave-ow". The former is mainly a manifestation of particle nature in wave-particle duality, while the latter represents that of matter wave. It is also shown that by representing the TDVP in terms of these inseparably linked variational functionals the problem of singularity, which is inherent to the standard TDVPs, is resolved. The structure and properties of this TDVP are also discussed. [4]

v) Charge separation and successive reconfigurations of electronic and protonic states in a water-splitting catalytic cycle with the Mn_4CaO_5 cluster. On the mechanism of water splitting in PSII [5]

Much insight into the basic mechanisms of photoexcited and collision-induced ground-state water splitting has been accumulated in our nonadiabatic electron wavepacket dynamics studies based on a building-block approach reaching up to systems of binuclear Mn oxo complexes. We here extend the study to a ground-state water-splitting catalytic cycle with tetranuclear Mn oxo complex Mn_4CaO_5 , or $\text{Mn}_3\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\text{--OH--Mn(4)(H}_2\text{O)}_2$, where $\text{Mn}_3\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4$ is fixed to a skewed cubic structure by mhu-hydroxo bridges and is tied to the terminal group $\text{Mn(4)(H}_2\text{O)}_2$. We show using the method of realtime nonadiabatic electron wavepacket dynamics that four charge

separation steps always take place only through the terminal group $\text{Mn(4)(H}_2\text{O)}_2$ alone, thereby producing 4 electrons and 4 protons which are transported to the acceptors. Each of the three charge separation steps is followed by a reloading process from the skewed cubic structure, by which electrons and protons are refilled to the vacant terminal group so that the next charge separation dynamics can resume. After the fourth charge separation an oxygen molecule is generated. It is emphasized that the mechanisms of O_2 generation should depend on the multiple channels of reloading. [5]

2. Original papers

- [1] Relativistic theory of electron-nucleus-radiation coupled dynamics in molecules: Wavepacket approach.

Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **151**, 084102 (25 pages) (2019).

DOI: 10.1063/1.5109272

- [2] Relativistic formalism of nonadiabatic electron-nucleus-radiation dynamics in molecules: Path-integral approach.

Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka, *Phys. Rev. A* **100**, 052501 (26 pages) (2019).

DOI: 10.1103/PhysRevA.100.052501

- [3] Binuclear Mn oxo complex as a self-contained photocatalyst in water-splitting cycle: Role of additional Mn oxides as a buffer of electrons and protons

Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **152**, 024115 (21 pages) (2020).

(A part of the JCP Special Topic on Photocatalysis and Photoelectrochemistry)

DOI: 10.1063/1.5139065

- [4] Maupertuis-Hamilton least action principle in the space of variational parameters for Schrödinger dynamics; A dual time-dependent variational principle

Kazuo Takatsuka, *J. Phys. Comm.* **4**, 035007 (16 pages) (2020).

DOI: 10.1088/2399-6528/ab7b34

- [5] Charge separation and successive reconfigurations of electrons and protons driving water-splitting catalytic cycle with tetranuclear Mn oxo complex. On the mechanism of water splitting in PSII.

Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 7912-7934 (2020) DOI: 10.1039/d0cp00443j

3. Presentation at academic conferences

[国際研究集会]

“Recent progress in the theory of nonadiabatic chemical reactions; From nuclear wavepacket to electron dynamics”

Kazuo Takatsuka

Quantum Reactive Scattering 2019

Saitama Univ. July 1-5, 2019

“Time-domain quantum chemistry beyond the Born-Oppenheimer paradigm”

Kazuo Takatsuka

Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC 2019)

Sydney, Australia, 9/30 - 10/3, 2019

“A Chemical Mechanism of Unidirectional Proton Transfers Driven by Coupled Proton and Electron-Wavepacket Transfers”

Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka

Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC 2019)

Sydney, Australia, 9/30 - 10/3, 2019

[国内研究集会]

「相対論的な電子 - 核結合動力学の定式化」

花崎 浩太、高塚 和夫

第 22 回理論化学討論会, 2019/05/27-29, 札幌

「一方向的なプロトン移動の化学的な機構について: 非断熱電子動力学による研究」

山本憲太郎, 高塚和夫

第 22 回理論化学討論会, 2019/05/27-29, 札幌

「パラメータ空間上の(分子)量子動力学: 量子力学的時間依存変分法について」

高塚和夫

第 13 回分子科学討論会, 9 月 17-20 日, 名古屋

「分子における相対論的電子動力学の定式化」

花崎 浩太、高塚 和夫

第 13 回分子科学討論会, 9 月 17-20 日, 名古屋

「二核 Mn 錯体に触媒される光水分解サイクルについて： 追加の Mn 酸化物の電子-プロトンバッファとしての役割」

山本憲太郎，高塚和夫

第 13 回分子科学討論会， 9 月 17－20 日，名古屋

5. 研究員

Tatsuhisa Kato

Title (Research Fellow)

1. Summary of the research of the year

Electron spin resonance study of NO radical encased in an open modified C₆₀ fullerene

A reactive radical species, nitric oxide (NO), was encapsulated in a unimolecular form inside an open-cage fullerene derivative under high-pressure conditions in the solid state.¹⁾ Surprisingly, the molecular complex showed sharp ¹H-NMR signals despite the existence of the paramagnetic species inside the carbon cage. The cw-ESR measurements of the powdery sample showed paramagnetic properties at low temperature, as shown in Fig. 1. The single-crystal X-ray structure analysis clearly demonstrated the existence of the encapsulated NO molecule, as shown in Fig. 2, suggesting rotation inside the cage. Because the encapsulated molecule NO is paramagnetic, ESR is the method of choice for elucidating their properties. This allows determining not only the stationary spin Hamilton parameters but furthermore allows detecting of dynamic properties arising from internal dynamics or motion of the compound as a whole.

Using pulsed ESR techniques, the low temperature properties of the NO radical being confined in a C₆₀ derived cage are determined. It is found that the smallest principal g value, g_3 , being assigned to the axis of the radical deviates strongly from the free electron value. This behavior results from partial compensation of the spin and orbital contributions to the g_3 value. The measured value $g_3 = 0.77(5)$ yields information about the deviation of the locking potential from axial symmetry. This smallest value of g_3 was characterized by the quenching extent of orbital angular momentum around the NO axis. The quenching extent of the NO in a C₆₀ is found to be quite small compared to the situation found for the same radical in polycrystalline or amorphous matrices. The analysis of the temperature dependence of spin relaxation times resulted in a critical temperature of about 3.5 K, assigned to temperature activated motion of the radical with coupled rotational and translational degrees of freedom in the complicated 3-dimensional potential.

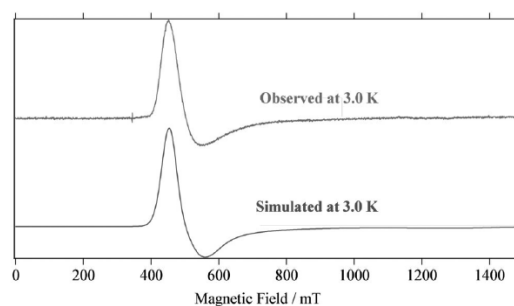


Fig. 1. The ESR spectrum of NO@openC₆₀, red line : observed at 3.0 k, blue line : simulated spectrum by using parameters, $S=1/2$, $g=(1.488, 1.320, 0.225)$.

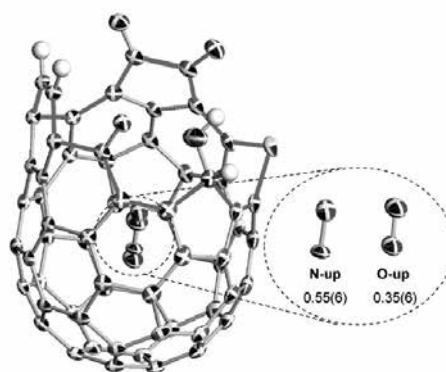


Fig. 2. Single-crystal X-ray structure of NO@openC₆₀.

Performing ENDOR, as shown in Fig. 3, the ^{14}N hyperfine coupling parameters were determined. The experimental values are in fair agreement with predictions from a DFT calculation. The spectral resolution was not sufficient to discriminate between parameter sets expected for the X-ray crystallography confirmed “up/down” configurations of the radical with respect to the hole of the cage. Hyper fine interaction (hfi) as well as g matrix parameters did not show any temperature dependence in the range of 3.5 to 12 K, in which a dramatic decrease of relaxation time T_2 is observed. This indicates that the radical is localized, not allowing for excitation of rotational modes round its axis, which would modify the g_3 value. Apparently only low energy modes with small amplitude around its equilibrium orientation are excited at these temperatures. It should be noted, however, that the accuracy of the data analysis is high enough to detect a small difference in g parameters using cages with slightly modified openings. It will be interesting to see in the future, if advanced computational methods will be able to simulate g matrix and hfi tensor data for this radical in such a complicated potential.

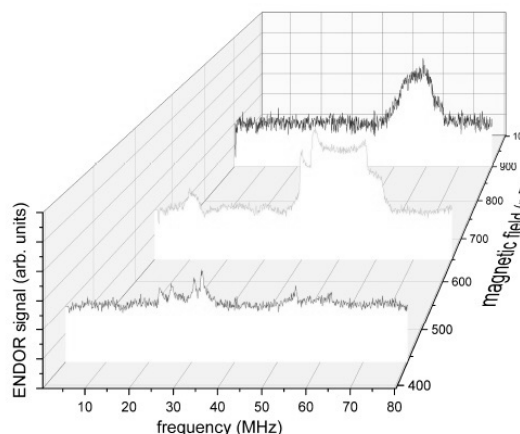


Fig. 3. Davies ENDOR spectra of NO@openC₆₀ (10mM in CS₂) measured at 5 K as function of B_0 .

Ref. 1) S. Hasegawa, Y. Hashikawa, T. Kato, and Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 12804(2018).

Electron spin resonance investigation of Ne matrix isolated H_4^+

For the successful isolation of the highly mobile and reactive H_2^+ cation in the Knight's research groups experiment²⁾, extremely dilute matrices and extensive radiation shielding proved to be essential. Under all ratios of Ne/ H_2 , the ESR transitions due to the second free ion was observed, which was determined to be the H_4^+ radical cation, as shown in Fig. 4. And its isotopologues, namely H_3D^+ , H_2D_2^+ , HD_3^+ , and D_4^+ were detected with using the sample of HD or D_2 . The formation of H_4^+ limited the signal strength of H_2^+ ESR transitions, because beyond a certain threshold neutral H_2 readily reached with H_2^+ to form H_4^+ . Under the certain concentration of H_2 the stable ESR detection of H_2^+ might be prevented by the fast reaction between H_2^+ and H_2 to form H_3^+ , a diamagnetic molecule ($\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$). The failure to detect H_2^+ in ESR studies in solid para-hydrogen has resulted in the discovery of H_6^+ . Extensive isotopic substitution studies have indicated the structure of H_6^+ as an H_2^+ core solvated by two hydrogen molecules.

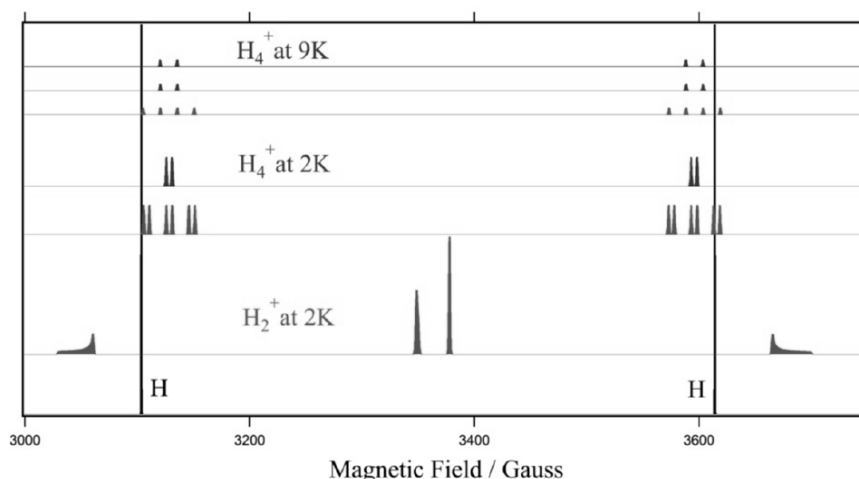


Fig. 4. Schematic ESR spectral patterns of H, H_2^+ , and H_4^+ radical and ions.

Under extreme Ne/ H_2 dilution at 2K utilizing the 77K radiation shield, the H_2^+ ESR absorptions were always observed under the X-ray irradiation of the sample. During the course of these H_2^+ , HD^+ , and D_2^+ experiments, ESR absorption were consistently observed that seem to be assignable to the molecular ions H_4^+ , H_3D^+ , H_2D_2^+ , HD_3^+ , and D_4^+ , based upon hyperfine structure patterns and preliminary theoretical calculations. Dynamic Jahn-Teller, temperature, and Pauli principle effects make the details of the interpretations for these ions extremely complex. The basic structure of these isotopomers of H_4^+ could be designated a loosely combined complex between H_3^+ ion and atomic hydrogen. The structures of these isotopomers H_4^+ dependent on hydrogen isotopes present and matrix temperature, and on the orientation of H_3^+ to the associated external hydrogen. The spectral patterns observed for all isotopomers can be explained by invoking nuclear spin statistics.

Ref. 2) M. D. Correnti, K. P. Dickert, M. A. Pittman, J. W. Felmily, J. J. Banisaukas III, and L. B. Knight, Jr., *J. Chem. Phys.*, **137**, 204308(2012).

6. 博士研究員

Masato Itami**FIFC Fellow****1. Summary of the research of the year****Multiplicative Langevin equation to reproduce long-time properties of nonequilibrium Brownian motion**

We statistically examine long time sequences of Brownian motion for a nonequilibrium version of the Rayleigh piston model and confirm that the third cumulant of a long-time displacement for the nonequilibrium Brownian motion linearly increases with the observation time interval. We identify a multiplicative Langevin equation that can reproduce the cumulants of the long-time displacement up to at least the third order, as well as its mean, variance and skewness. The identified Langevin equation involves a velocity-dependent friction coefficient that breaks the time-reversibility and may act as a generator of the directionality. Our method to find the Langevin equation is not specific to the Rayleigh piston model but may be applied to a general time sequence in various fields.

Introduction

Brownian motion refers to random fluctuating phenomena ubiquitously observed in nature. Typically, it is observed as trajectories of molecules, colloidal particles, biomotors in cells, agents in active matter, stars within galaxies, interfaces, market prices and so on. These dynamics are often described by the Langevin equation. Once we obtain the equation, we can predict unknown properties and propose experimental methods to estimate previously unmeasured quantities from the theoretical point of view. Indeed, the stochastic energetics based on the Langevin equation was developed to analyze the Brownian motion of molecular machines and enables us to approach their design principles. For example, a nonequilibrium equality revealed that a rotary motor protein dissipates free energy at almost 100% through its rotational motion, but a processive motor protein wastes in parts other than the translational motion. Thus, the Langevin equation forms the basis of theoretical investigations that are inseparable from developments of experimental techniques.

The identification of the Langevin equation in equilibrium is well-established because its form is strictly restricted by the fluctuation-dissipation theorem. Conventionally, nonequilibrium Brownian motion has been described by adding terms representing nonequilibrium effects to the Langevin equations for the equilibrium Brownian motion. However, these expressions with the fluctuation-dissipation theorem are not justified out of equilibrium. The important problem here is that general principles of identifying the Langevin equation are not known. Indeed, there are many examples of nonequilibrium Brownian motion that have not been described by the Langevin equations.

Thus, our aim in this study is to obtain a Langevin equation to reproduce the statistical properties of nonequilibrium Brownian motion, particularly directional Brownian motion exhibiting a finite velocity on

average. We focus on higher cumulants of long-time displacement in the nonequilibrium Brownian motion and find that they work as a discriminator to identify the Langevin equation. To demonstrate, we adopt a standard model, called the Rayleigh piston, which is used to derive the equilibrium Langevin equation from the microscopic dynamics of a large number of degrees of freedom. Its nonequilibrium version is presented in textbooks and has been studied during the past few decades. We numerically identify a multiplicative Langevin equation that reproduces the cumulants of long-time displacement of this nonequilibrium Brownian motion at least up to the third order. The multiplicative Langevin equation contains a linearly velocity-dependent friction coefficient, which can never appear in equilibrium.

Setup

A rigid piston of mass M is freely movable in one direction inside an infinite cylinder of cross-sectional area S . Its position and velocity are denoted by X and V , respectively. The piston separates the cylinder into two regions filled with ideal gas particles of mass $m \ll M$. The pressure p is equal on both sides, whereas the temperature on the left side, T_L , is different from that on the right side, T_R . Suppose, without loss of generality, that $T_L < T_R$. For a later purpose, we define $T = \sqrt{T_L T_R}$ and $\delta = \frac{T_R - T_L}{T}$.

Assuming that the particles are in equilibrium before colliding with the piston and that they collide elastically and instantaneously with the piston only once, we model the collisions between the piston and gas particles by random events with a collision rate of

$$\lambda(v, V) = \frac{pS}{k_B T_L} (v - V) \theta(v - V) f_{eq}^L(v) + \frac{pS}{k_B T_R} (V - v) \theta(V - v) f_{eq}^R(v)$$

with $f_{eq}^{L/R}(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_{L/R}}} e^{-mv^2/(2k_B T_{L/R})}$, where v is the velocity of a colliding particle, k_B is the

Boltzmann constant, and θ is the Heaviside step function. The coefficients $\frac{pS}{k_B T_{L/R}}$ are equivalent to the number densities of the particles. Using the laws of the conservation of energy and momentum, the transition probability per unit time from V to V' is given by $W(V'|V) = \lambda(v, V) \frac{dv}{dV'}$ with $v = \frac{M+m}{2m} V' - \frac{M-m}{2m} V$.

Then, noting that $\dot{X} = V$, the time evolution of the probability density of X and V at time t , $P(X, V, t)$, is governed by the following master-Boltzmann equation:

$$\frac{\partial P(X, V, t)}{\partial t} = -V \frac{\partial P(X, V, t)}{\partial X} + \int dV' W(V'|V) P(X, V', t) - \int dV' W(V|V') P(X, V, t). \quad (7)$$

Using the Gillespie algorithm, we numerically obtain statistically correct trajectories of the master-Boltzmann equation without any approximations.

Cumulants of the displacement as observables

As is done in typical experiments, we observe periodically the position X numerically produced from (7) with setting the interval of two successive observations as t . We are interested in the long-time properties of the directional Brownian motion but not in the instantaneous velocity V . Rather, we concentrate on the

displacement of X in the interval t , $\Delta X_t \equiv X(t_0 + t) - X(t_0)$. The long-time fluctuations of the Brownian motion are fully characterized by cumulants $\langle(\Delta X_t)^n\rangle_c$. Here t_0 -dependence can be ignored in the statistics for steady states.

These cumulants depend on the observation interval t . For usual Brownian motion, the first or second cumulant is expected to increase linearly with the interval t for sufficiently large t . When the probability density of $\Delta X_t/t$ satisfies the large deviation property, $\langle(\Delta X_t)^n\rangle_c = O(t)$ as $t \rightarrow \infty$, except when $\langle(\Delta X_t)^n\rangle_c = 0$. We then focus on the growth rate of the n -th cumulant $s_n \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle(\Delta X_t)^n\rangle_c}{t}$, where s_1 and $s_2/2$ are the mean velocity and the diffusion constant for Brownian motion, respectively.

We demonstrate that the growth rate s_3 for the third cumulant can be finite in nonequilibrium Brownian motion. Figure 1 shows a linear increase in the third cumulant as a function of t for the time sequences of X produced by (7). We obtain $s_3 \neq 0$ out of equilibrium, $T_R \neq T_L$, and $s_3 = 0$ at equilibrium, $T_R = T_L$. Thus, the third cumulant is never neglected for the nonequilibrium Brownian motion even in the limit of sparse observation.

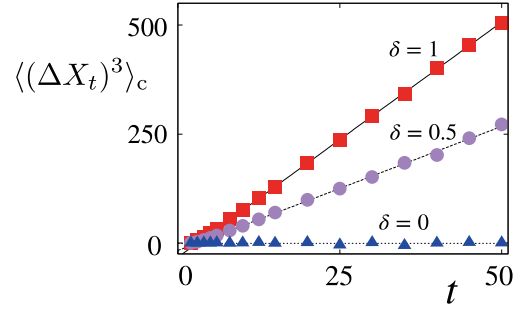


Figure 1

Results: Effective Langevin equation

Hereafter, we focus on whether or not the nonequilibrium Brownian motion is described by a certain effective model. The third cumulant works as a discriminator to determine the validity of various candidate models of the long-time behavior. For instance, a standard Langevin equation for a particle under a constant force f with a constant friction coefficient, $\gamma\dot{X} = f + \sqrt{2\gamma k_B T}\xi(t)$, gives $s_3 = 0$ for any f ; therefore, it is not appropriate as an effective model. The multiplicative Langevin equation with $\gamma(X)$ might become the next candidate, but this does not satisfy the translational invariance with respect to X . An underdamped Langevin equation for V , i.e., $M\dot{V} = f - \gamma V + \sqrt{2\gamma k_B T}\xi(t)$, also shows $s_3 = 0$.

The nonvanishing third cumulant does not imply the absence of the effective model. For the directional Brownian motion generated from (7), we identify the multiplicative Langevin equation that reproduces the cumulants of the long-time displacement up to at least the third order. The equation is written as

$$M\dot{V} = -\gamma(V)V + \sqrt{2\gamma(V)k_B T} \cdot \xi(t) \quad (13)$$

with $\gamma(V) = \gamma_0(1 - \gamma_1 V)$, where the constants γ_0 , γ_1 , and T are determined by the system parameters. The symbol $\cdot$ denotes the Ito product, and ξ is Gaussian white noise with zero mean and unit variance. At the top of Figure 2, the growth rate s_3 of the third cumulant obtained from the numerical integration of the effective Langevin equation (13) using the Euler-Murayama method is plotted parallel to s_3 obtained from the original Brownian motion of the Rayleigh piston (7). The points of the two figures coincide with each other within the statistical error. The values of s_1 and s_2 are also consistent between (7) and (13), as shown in the bottom of Figure 2. Thus, we conclude that the multiplicative Langevin equation (13) can be employed as an effective model for (7) reproducing the long-time statistical properties. Using the long time sequence

generated from (7), we determine the parameters as $\gamma_0 = 2\phi^{-1}pS\sqrt{\frac{m}{k_B T}}$, $\gamma_1 = \delta pS\frac{m}{\gamma_0 k_B T}$, $\phi = \sqrt{\frac{\pi}{8}}\frac{2\sqrt{T}}{\sqrt{T_L} + \sqrt{T_R}}$.

The identified Langevin equation (13) involves the velocity-dependent friction coefficient $\gamma(V) \neq \gamma(-V)$, which breaks the time-reversibility. This leads to a breaking of the detailed balance and the non-Gaussian nature of the Brownian motion; moreover, it leads to the divergence of the entropy production defined by a log ratio of the weight for a trajectory and its time reverse. Thus, (13) can reproduce the long-time fluctuations, but we need another viewpoint to investigate the thermodynamic properties of (7).

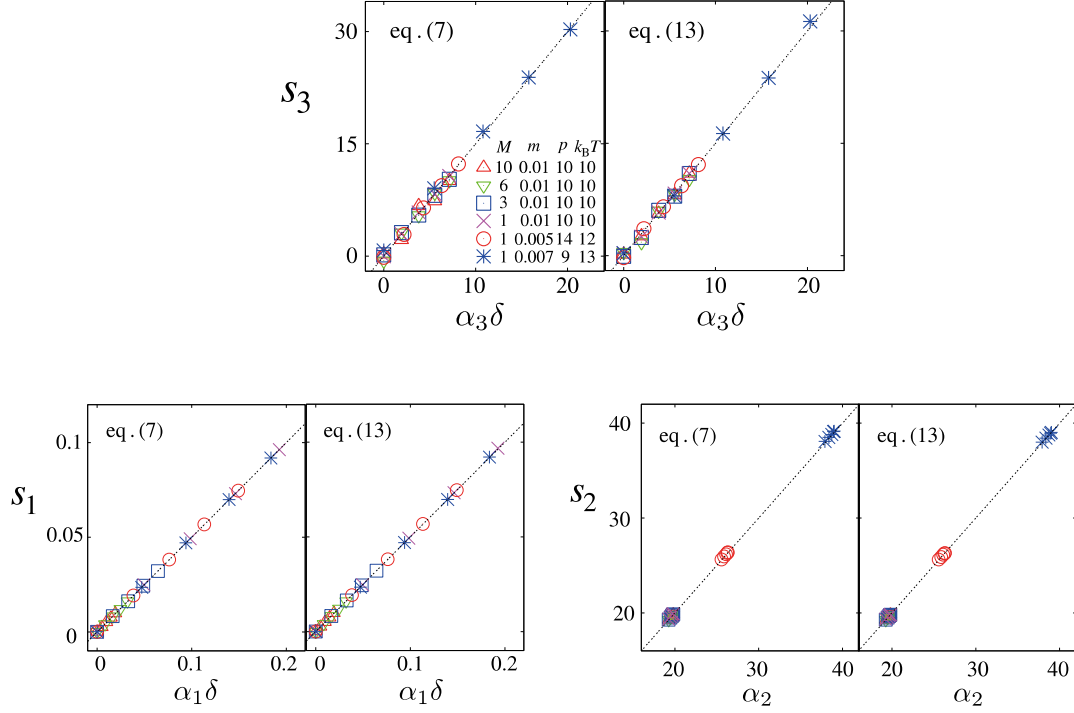


Figure 2

Acknowledgments

This is joint work with Atsumasa Seya, Tatsuya Aoyagi, Yohei Nakayama, and Naoko Nakagawa. I would like to thank Shin-ichi Sasa for perpetual stimulating discussions and useful comments. The present study was supported by JSPS KAKENHI Grant Numbers JP15K05196, JP17K14355, JP17K14373, JP17H01148, JP19K03647 and JP19H01864.

2. Original Papers

- (1) Atsumasa Seya, Tatsuya Aoyagi, Masato Itami, Yohei Nakayama, and Naoko Nakagawa
 “Multiplicative Langevin equation to reproduce long-time properties of nonequilibrium Brownian motion”
 J. Stat. Mech. **2020**, 013201 (2020).

3. Presentation at academic conferences

(1) Masato Itami and Shin-ichi Sasa

“Singular behaviour of time-averaged stress fluctuations on surfaces”

Statistical Physics of Complex Systems, Stockholm, Sweden, 7–11 May 2019 (poster)

(2) 伊丹將人、佐々真一

「時間平均によるマルコフ過程の粗視化」

日本物理学会第75回年次大会、名古屋大学、2020年3月16–19日（口頭）

(3) 伊丹將人、中山洋平、中川尚子、佐々真一

「断熱ピストン問題における長時間変位のキュムラント母関数」

日本物理学会2019年秋季大会、岐阜大学、2019年9月10–13日（口頭）

(4) 伊丹將人

「断熱ピストン問題における長時間変位のキュムラント母関数」

熱場の量子論とその応用2019、京都大学、2019年9月2日–4日（ポスター）

Simon K. Schnyder

FIFC FELLOW

1. Summary of the research of the year

Spontaneous spatiotemporal ordering of shape oscillations enhances cell migration

The migration of cells is relevant for processes such as morphogenesis, wound healing, and invasion of cancer cells. In order to move, single cells deform cyclically. However, it is not understood how these shape oscillations influence collective properties. Here we demonstrate, using numerical simulations, that the interplay of directed motion, shape oscillations, and excluded volume enables cells to locally “synchronize” their motion and thus enhance collective migration. Our model captures elongation and contraction of crawling ameboid cells controlled by an internal clock with a fixed period, mimicking the internal cycle of biological cells. We show that shape oscillations are crucial for local rearrangements that induce ordering of neighboring cells according to their internal clocks even in the absence of signaling and regularization. Our findings reveal a novel, purely physical mechanism through which the internal dynamics of cells influences their collective behavior, which is distinct from well known mechanisms like chemotaxis, cell division, and cell–cell adhesion.

Motile cells convert available free energy into directed motion, and can thus be regarded as a type of active matter. Unlike equilibrium passive systems, active matter can exhibit collective dynamic behavior such as swarming and clustering, the study of which has gained much attention from physicists over the last decade. The essence of active systems can be captured with rather minimalistic models, such as the Vicsek model in which isotropic particles interact by aligning their velocity with the average velocity of their neighbors.

Biological cells possess features that are not captured by simple active particles. In fact, cells have an internal structure and a variable shape, they can have different internal states, they can interact through long-range chemical signals, and they can change their phenotype in response to external perturbations. In addition, cells in a multicellular organism differentiate into distinct types during development, leading to different properties corresponding to their biological function. Nevertheless, the motion of cells can be broadly classified into two migration modes. In mesenchymal migration, cells tend to migrate slowly and form lamellipodia. In ameboid migration cells move quickly, cyclically extending their body into a well polarized shape, and have a larger persistence of motion. This distinction is not intrinsic as some cells are able to transition between these two migration types, such as tumor cells during invasion.

This biological diversity makes it challenging to develop models that are able to reproduce certain phenomena of interest, while remaining general and minimalistic. We start from a subcellular element model, and we focus on modeling the class of motile cells that exhibit ameboid movement. The model features a two-particle representation for each cell, with an active force proportional to its length. Such an active force is able to model Contact Inhibition of Locomotion (CIL), a complex molecular process that was found to play a key role in collective migration of cells, for which protrusions are retracted upon exchanging chemical signals during cell–cell contact. Here we explicitly model the crawling dynamics, in which the active force and a contracting force alternate in order to mimic the cycle of extension and contraction of ameboid cells. Thanks

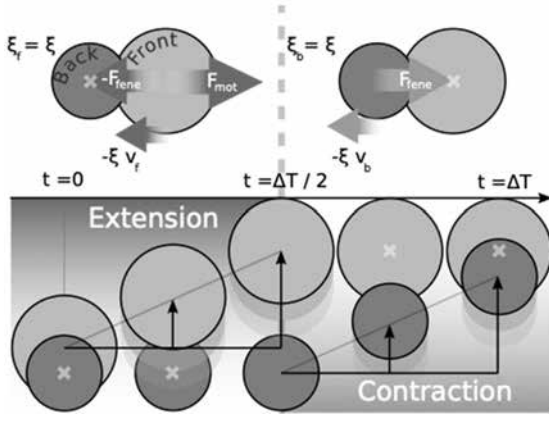


Fig. 1: Model. (a) Forces acting on a cell during expansion (left) and contraction (right), with F_{mot} the extensional force dipole and F_{Fene} the intracellular force. (b) Illustration of the cyclic crawling: during extension the active force F_{mot} drives the front disk forward while the position of the back disk is fixed; during contraction the front disk is fixed while the internal force F_{Fene} contracts the back disk towards the front.

to this explicit crawling, we unveil a general mechanism by which conformational shape changes in ameboid cells give rise to a purely physical mechanism that enhances the collective migration of the whole tissue.

In this work, we show how the introduction of an internal cycle for the movement of single cells strongly influences the collective migration properties of the whole tissue. Cells are represented by two disks, referred to as front and back, see Fig. 1. The dynamics of each disk is overdamped, which is a good approximation for a large class of cells moving in a viscous environment and dominated by active forces. The internal cycle we use models the ameboid migratory phenotype, which is typical for a wide class of cells and consists of a discrete series of conformational changes of the cell that result in its directed motion.

We first consider the model at $\Delta T = 0$ (no cyclic crawling) and show that the collective migration shows similar behavior to that of traffic flow. In the next section, using the model at $\Delta T = 0$ as a reference, we study how the introduction of an explicit crawling dynamics through the use of a finite $\Delta T > 0$ affects the collective behavior of the cellular tissue. In order to characterize the collective alignment, we compute the polar order parameter: The polarity P can take values between zero (random) and unity (perfect alignment). For non-negligible values of P , we compute the average speed along the instantaneous migration direction $v_{\parallel}$. We compute P and $v_{\parallel}$ for a range of densities. In order to have a dimensionless quantity expressing the density, we use the packing fraction ϕ . Freezing occurs at $\phi \approx 1.15$ in the model with $\Delta T = 0$. At high packing fractions ($\phi \gtrsim 0.65$) the flow of the tissue develops velocity waves which resemble the waves observed during traffic congestion, where the direction of the wave is the opposite of the migration direction. Velocity waves have been observed in experiments of tissue expansion and in the aggregation of *Dictostelium discoideum* during starvation. In the latter, velocity waves are accompanied by waves of chemoattractants that are emitted by the cells during starvation. In our model, velocity waves are purely related to cell-cell interaction and shape deformation upon collision. More generally, the formation of traveling bands in systems of active particles has been observed for Vicsek-like particles soft deformable active particles and colloidal rollers among others. In order to visualize the waves, a convenient plot is the kymograph of the velocities [see Fig. 2(a)]. The kymograph is constructed by averaging the cell's velocities along the y direction, orthogonal to the propagation direction x of the waves, for different times. As ϕ is increased a structure of bands emerges, where layers of slow particles alternate with layers of faster particles. The slope of the bands in the t - x plot indicates the

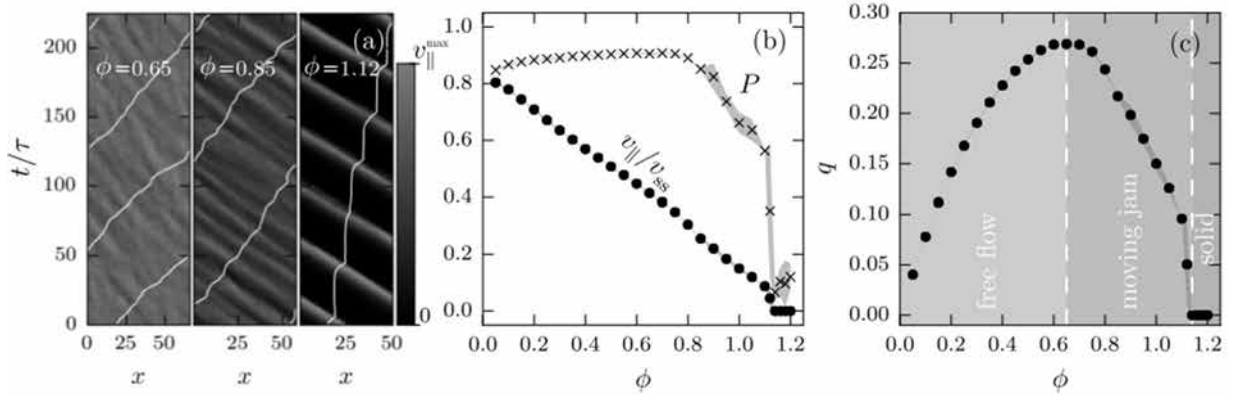


Fig. 2: Collective migration without a crawling cycle. (a) Kymograph of the migration speed $v_{||}(x)$ for packing fractions $\phi = \{0.65, 0.85, 1.12\}$. The migration direction for the simulations shown in (a) is along the x axis. The emergence of speed waves is indicated by the peak of $v_{||}(x)$ moving towards negative x in time, forming linear bands in the kymograph. The white line represents the trajectory of a single cell, which is moving towards larger x in time, thus in the opposite direction of the velocity waves. This is a typical feature of velocity waves in a traffic jam. (b) Discs represent the parallel speed $v_{||}$ as a function of packing fraction ϕ , rescaled with the steady state speed v_{ss} , and crosses represent the polar order parameter P . The shaded area indicates the standard deviation of the data points. (c) Flux of cells exhibits a maximum at the critical packing fraction $\phi_c \approx 0.65$, where the system transitions from the free flow regime to the moving jam regime, and solidifies beyond $\phi_s \approx 1.14$.

direction of the wave, which is opposite to the direction of individual cells, as indicated by the white line in Fig. 2. We have previously shown that aligned migration and velocity waves arise only when using the motility force that models CIL [Schnyder et al, Scientific Reports (2017)]. The qualitative reason is that a strong dependence of the local velocity on the local density is present, cf. Fig. 2(b). This is critical for the emergence of traffic waves, which arise from a negative feedback between density and velocity: if the speed decreases locally, the density will increase locally, which in turn will cause the speed to lower further, and so on. Clearly, the formation of traffic waves indicates congestion, which is not beneficial for migration. In order to characterize the efficiency quantitatively, we compute the adimensional flux q of cells, $q = v_{||}\phi/v_{ss}$. In Fig. 2(c), the observed behavior is analogous to the one obtained from studies of car traffic, where two regimes can be distinguished by the sign of $\partial q/\partial \phi$: the free flow and the moving jam. In the free flow regime, the flux increases as the density increases and no congestion arises. The flux q reaches a maximum value at a critical packing fraction $\phi_c \approx 0.65$, after which velocity waves start to emerge. By increasing the density beyond ϕ_c , cells start to cluster into waiting lines and the flux is reduced (moving jam regime). The shape of the flux-versus-density curve, usually referred to as the fundamental diagram in traffic flow studies, acquires a parabolic shape. This behavior is typical for transport processes dominated by excluded volume and can be understood within the Totally Asymmetric Exclusion Process (TASEP), with the difference that here the cells are not confined to one dimension.

We now turn our attention to the model where the cyclic dynamics of extension–contraction are explicitly included. By switching ΔT to finite non-zero values, the dependence of the average migration velocity $v_{||}$ on ϕ changes from linear to curved [Fig. 3(a)]. This change is a consequence of the system being able to accommodate more cells given the same space, and with a smaller decrease in migration speed, which implies emerging cooperativity. Velocity waves are absent and the system is able to maintain high alignment for increasingly higher packing fractions (see Fig. 3(b)). The resulting flux of cells is enhanced [Fig. 3(c)],

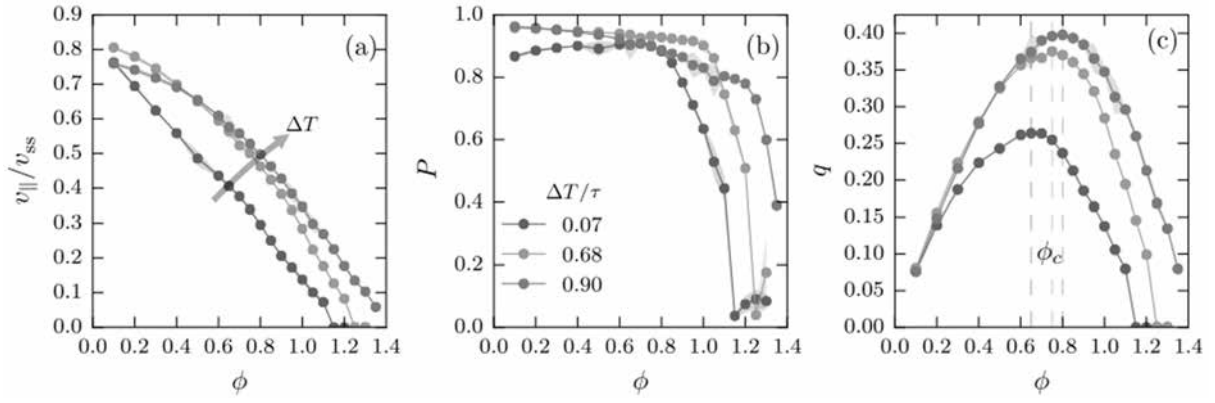


Fig. 3: A crawling cycle shifts jamming to higher density and increases flux by suppressing traffic jams. (a) Average speed along the direction of migration $v_{||}$ rescaled with v_{ss} , plotted against packing fraction ϕ for $\Delta T = \{0.07, 0.68, 0.90\}\tau$. Introducing an expansion-contraction dynamics induces a non-linear behavior of $v_{||}$, signaling some kind of emergent cooperativity in the system. (b) Polar order parameter P for the system: as ΔT is increased, the system is able to maintain collective alignment for increasingly higher densities. (c) The flux of cells is significantly enhanced when increasing the duration of the cyclic dynamics, and the critical packing fraction ϕ_c shifts from 0.65 to 0.8.

with ϕ_c shifted to a higher value. We find that the flux of cells is enhanced and optimized by increasing the duration of the cycle to match a specific value between 0.9τ and τ , where τ is the migration timescale of the cell in the limit of very short cycles, see fig. 3 (c).

We show that this behavior can be clarified microscopically by the increased ability of cells to perform “lane changes” while crawling, which in turns leads to the emergence of a local correlation/anti-correlation

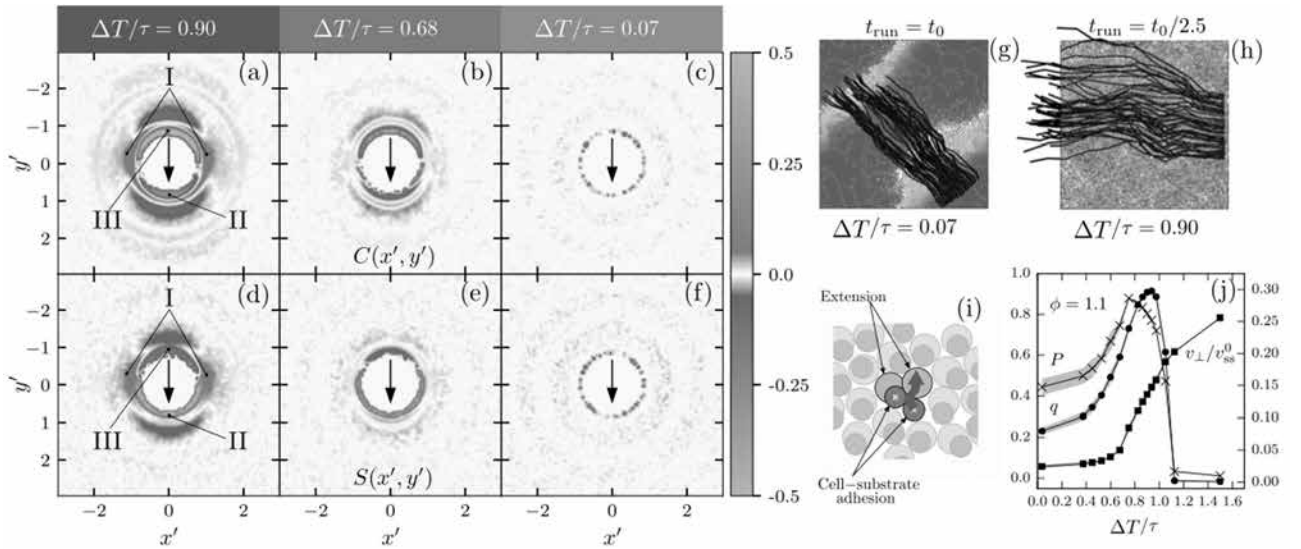


Fig. 4: Traffic jams are suppressed by local synchronization of cell cycles due to “lane changing” process. (a–f) Correlations $C(x', y')$ and $S(x', y')$ for three different cycle durations, showing the emergence of the correlation/anti-correlation pattern in space, responsible for the enhancement of the flux. The black arrows indicate the direction of the migrating cell. Green/blue colors indicate anti-correlation, while orange/red indicate correlation. (g–h) Trajectories of a subset of cells (black lines) at $\phi = 1.1$ for $\Delta T/\tau = 0.07$ and 0.90 respectively, plotted on top of representative configurations of the system. The cells are colored according to their length, from blue (shortest) to red/white (longest). t_0 indicates the time duration for producing the trajectories in (a), and $t_0/2.5$ for (b). (i) The mechanism of “lane change”, which is facilitated by the adhesions to the substrate during crawling. (j) Flux of cells q , orthogonal speed $v_{\perp}$ and polarity P against cycle duration $\Delta T/\tau$ for a fixed packing fraction $\phi = 1.1$. The system reaches its maximum flux for $\Delta T/\tau \approx 0.90$ while keeping a high collective alignment, and an increasing $v_{\perp}$. By further increasing the cycle duration, the system loses alignment and no net flux is observed at $\Delta T/\tau \approx 1.1$.

pattern of the cycles of expansion and contraction, see Fig. 4. The result is an emergent global cooperation among cells in the tissue, through which they achieve better migration properties, which manifests itself through a larger flux without the congestion of traffic waves. This enhancement of migration depends non-monotonically on the cycle duration, and the optimal cycle duration is almost independent from the density of the tissue. The presence of such a preferred timescale can possibly point to a biological selection process for the speed and cycle durations of cells. Our insights can potentially be exploited to influence and steer cell migration. Through tuning the duration of the internal cycle of cells it becomes possible to either enhance the migration of cells, or, to the contrary, diminish the migration of non-desirable (malignant) cells. Influencing the cycle duration might be accomplished through manipulating the substrate, e.g., periodic stretching of the substrate is able to reorient solitary crawling cells. A first step will be to verify our results in experiments that track cells individually and discriminate between expanding and contracting cells, allowing the computation of the correlations $C(x_0, y_0)$ and $S(x_0, y_0)$ introduced here. Such investigations will yield insights into the importance of our purely physical mechanisms as compared to other well-known mechanisms like chemotaxis, cell division, and cell–cell adhesion.

2. Original papers

- (1) Campo, M., Schnyder, S. K., Molina, J. J., Speck, T. & Yamamoto, R. “Spontaneous spatiotemporal ordering of shape oscillations enhances cell migration”. *Soft Matter* 15, 4939–4946 (2019).

3. Presentations at academic conferences

- (1) S. K. Schnyder,
“Spontaneous spatiotemporal ordering of shape oscillations enhances cell migration”,
Active Matter Workshop 2020, Meiji University, Japan (10/01/2020).
- (2) S. K. Schnyder,
“Control of cell migration and colony growth by contact inhibition”,
9th Soft Matter Workshop, Nagoya University, Japan (27/12/2019).
- (3) S. K. Schnyder,
“Control of cell migration and colony growth by contact inhibition”,
2nd Mechanobiology Meeting in Vietnam : When Physics meets Biology, 15th Rencontres du Vietnam,
Quy Nhon, Vietnam (10/07/2019).

4. Others

- (1) Seminar: S. K. Schnyder,
“Crowding in Heterogeneous Media: Breakdown of Universality for Soft Interactions”,
Group of Miho Yanagisawa, University of Tokyo, Japan (09/01/2020).

鈴木聡

福井センターフェロー

1. 今年度の研究の要約

円錐交差近傍の光化学・光物理過程に興味を持っている。特に、凝集誘起発光を示す分子の研究を中心的に行っている。

【始めに】

凝集誘起発光(Aggregation induce emission: AIE)は、希薄溶液では非発光性の色素が凝集により発光性を持つようになる現象である。この現象を理解するためには希薄溶液中で非発光性である理由と凝集により発光を示すようになる理由を調べればよい。これまでに、内部転換が凝集によって立体的、機械的に阻害されるのが AIE の原因ではないかと考えられている。アモルファス、ポリマー、液晶中など、不規則な構造であっても発光する分子が多いことからこれは支持される。代表的な AIE 分子であるテトラフェニルエチレン(TPE)は歴史的にはフェニル基の回転が AIE の起源であると説明されてきた。一方で、最近では二重結合の回転による無輻射失活が重要であると指摘されている。

そこで、溶液中での無輻射失活過程のポテンシャルエネルギー面を計算し、どのような「反応座標」が無輻射失活を起こすのかを考察する。無輻射失活を起こす反応座標を阻害することができれば発光強度が増大すると考えられる。無輻射失活は円錐交差の近傍で起こりやすいことが知られている。そのため、minimum energy conical intersection [MECI]の構造を決め、Franck-Condon 状態から MECI までの反応経路(局所安定構造や遷移状態)を決めれば無輻射失活のエナジエティクスが理解できる。また、得られたポテンシャルエネルギー面から分子設計が可能であることを示した。

【凝集誘起発光を示す HBT 液晶】

HBT(hydroxyphenylbenzothiazole)分子は励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)を起こす代表的な分子である。HBT を主骨格とする AIE 性液晶分子が合成され、その動作原理を調べた [Langmuir 2019, 35, 43, 14031-14041]。

HBT 分子においては ESIPT の後に分子軸が回転し非常に低い障壁で内部転換が起こることがわかった。一方、エチニルで修飾された HBT の場合も類似のポテンシャルエネルギー曲面を持つが、障壁は HBT よりも高かった(図 1)。この結果から以下のように実験事実を説明した。

- ・ HBT 類の発光波長は、吸収波長より大きく長波長化する。これは ESIPT の障壁が低く、より低エネルギーな keto 型に速やかに移行し、そこから発光するためである。
- ・ HBT の軸回転(図中の TSTwist)は溶液中では容易であり無輻射失活が起こりやすい。液晶中では周辺分子により軸回転が抑制され、無輻射失活が起こりにくくなり発光性を持つ。エチニル HBT は HBT と異なり溶液中でもわずかに発光することが観測されている。このことは HBT より

も軸回転の障壁 (TSTwist) が高く、無輻射失活の速度が HBT よりも遅いことで説明できる。

・ HBT とエチニル HBT のポテンシャル面を比較すると、エチニル HBT の方がより広い π 共役をもつため enol 状態が低くなっている。プロトン移動のあとは π 共役の違いの影響をあまり受けていない。このことから置換基の電子状態制御により enol/keto の二重発光性や全体の発光強度のコントロールが可能であると推測され、分子設計に役立つと考えられる。

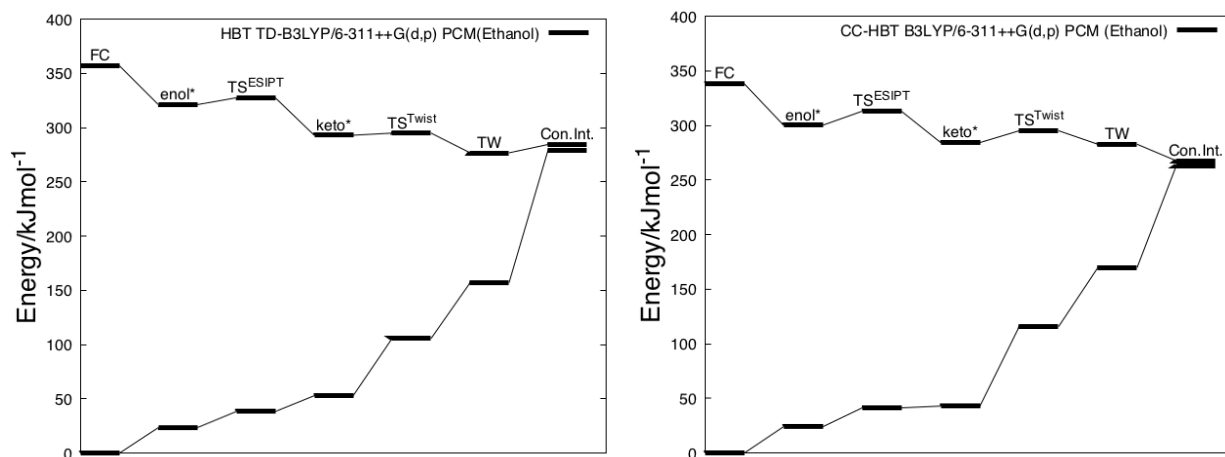


図 1. HBT と C≡C-HBT の Energy Diagram

【スチルベン骨格を活用した凝集誘起発光色素の分子設計】

AIE を示す分子としてテトラフェニルエテンがよく知られている。テトラフェニルエテンを骨格とした AIE 分子も多く作られている一方で、どのようにすれば新規 AIE 骨格を作れるのか、分子設計指針を得たいという実験家からの要請も多かった。そこで、無輻射失活過程がわかっているスチルベンから出発して新規 AIE 物質を設計することとした。スチルベンの無輻射失活過程は二重結合の回転により、いわゆる Twisted pyramidal 型の円錐交差を経由して起こると考えられる (図 2)。そこで、架橋により二重結合の回転をコントロールすれば発光性を制御できると考えた。このアイデアに基づき飽和アルキル鎖により架橋されたスチルベン BST[n] のシリーズを提案した。BST[n] は以下のように n 員環でスチルベンの二重結合を拘束した単純な炭化水素である。架橋長によって二重結合の回転できる範囲を制御することで円錐交差に到達できるかどうかを制御できる、というアイデアである。

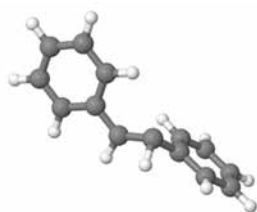


図 2 スチルベンの円錐交差構造

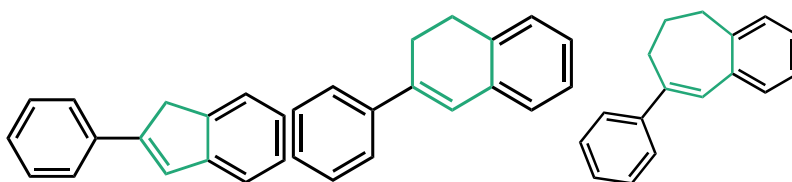


図3 BST[5], BST[6], BST[7]の構造

Gas phase での計算によると、BST[7]は円錐交差が低く非発光性、BST[5]は円錐交差が高く発光性と予想された。このことは、強固な架橋ほど二重結合の回転を妨げていることを意味する。これらの円錐交差は二重結合の twisting に由来し、フェニル基が大きく移動することから凝縮相では周辺分子から立体的な制約を受けやすいと予想される。また、BST[7]は Franck-Condon 状態が他の分子よりずっと高くなる。これは7員環が2つの芳香環の平面性を下げることに由来すると考えられる。このことは無輻射失活過程を downhill にすることにもつながるので溶液中での発光強度を下げる方向に働く。

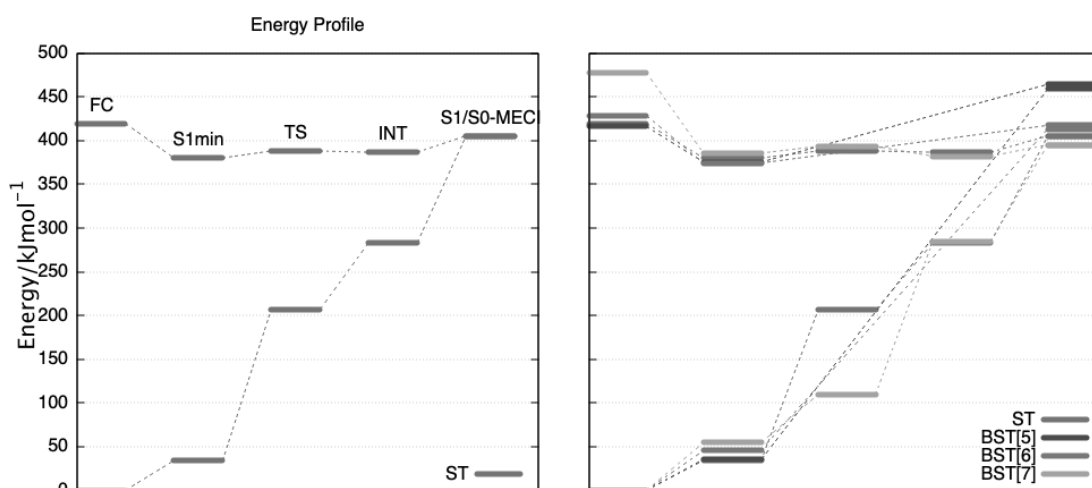


図4 スチルベン (ST) および架橋スチルベン BST[n]の Energy Diagram

実際に実験グループにより合成された BST[n]について、溶液及び固相で発光量子収率が測定された。溶液中での発光量子収率は BST[5]から BST[7]について 0.4, 0.06, 0.001 となり、気相計算における円錐交差の高さの序列と対応した。固相での発光量子収率は BST[5], BST[6]で 0.79, 0.26 であった。BST[7]は常温で固体が得られなかったが、電子状態にほとんど影響しないと考えられる tBu で修飾すると固体が得られ、溶液中の発光量子収率が 0.01、固相では 0.11 となった。いずれの分子においても固体にすることによって発光強度が増大しているが、溶液状態での発光量子収率の小さい BST[6], BST[7]が特に良い AIE 骨格であると言える。しかしながら、これらの分子の蛍光波長は 300-350nm と近紫外領域である。実用上は可視光領域の発光が好ましい。そこで可視光領域で発光するようフェニル基を導入した BPST[7]も合成され、良好な結果を得た。ここまでの結果を angewandte chemie の凝集誘起発光特集号に投稿した。

BST[n]を動作部位として蛍光色のチューン、液晶化による機能化などの応用が実験グループにより進行している。

2. 論文

- (1) Wanying Zhang, Satoshi Suzuki, SeongYong Cho, Go Watanabe, Hiroyuki Yoshida, Tsuneaki Sakurai, Mika Aotani, Yusuke Tsutsui, Masanori Ozaki, Shu Seki
"Highly Miscible Hybrid Liquid-Crystal Systems Containing Fluorescent Excited-State Intramolecular Proton Transfer Molecules"
Langmuir **35**, 14031-1404 (2019).
- (2) Amir Sharidan Sairi, Kohei Kuwahara, Shunsuke Sasaki, Satoshi Suzuki, Kazunobu Igawa, Masatoshi Tokita, Shinji Ando, Keiji Morokuma, Tomoyoshi Suenobu, Gen-ichi Konishi
"Synthesis of fluorescent polycarbonates with highly twisted N, N-bis (dialkylamino) anthracene AIE luminogens in the main chain
RSC advances, 38, 21733 .
- (3) Riki Iwai, Satoshi Suzuki, Shunsuke Sasaki, Amir Sharidan Sairi, Kazunobu Igawa, Tomoyoshi Suenobu, Keiji Morokuma, Gen-ichi Konishi
Bridged Stilbenes: AIEgens Designed via a Simple Strategy to Control the Non-radiative Decay Pathway
Angewandte Chemie International Edition 2020.
- (4) S Suzuki, S Sasaki, AS Sairi, R Iwai, BZ Tang, G Konishi
Principles of Aggregation-Induced Emission: Design of Deactivation Pathways for Advanced AIEgens and Applications
Angewandte Chemie 2020

3. 学会発表

なし

4. その他

(1) 鈴木聡

「円錐交差に注目した合理的分子設計による発光性制御」

第17回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム(2020. 1. 31)

(2) 鈴木聡

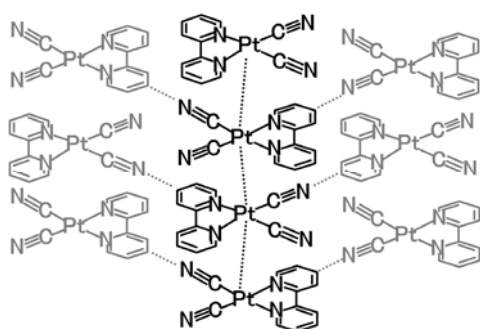
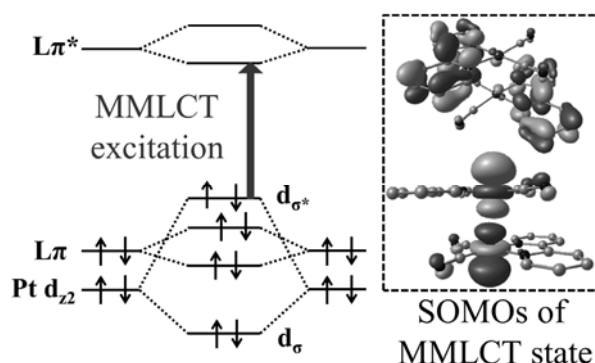
(中止 2020. 3. 26) 研究会「化学反応のポテンシャル曲面とダイナミックス」

中垣雅之

FIFC フェロー

1. 今年度の研究の要約

【緒言】平面 4 配位構造をもつ Pt(II)-ビピリジン錯体は結晶中で Pt-Pt の鎖状構造をとり (Scheme 1)、Pt-Pt 結合の $d\sigma^*$ 軌道から配位子の π^* 軌道へ励起した 3 重項 MMLCT 状態からの発光を示す [1]。この発光の極大波長は低温 (10 K) で 663 nm (1.87 eV)、室温 (293 K) で 638 nm (1.94 eV) という温度依存性を示す。この発光は Pt 錯体の MMLCT 状態からの発光であると考えられている。MMLCT 状態とは結晶中の隣接する Pt 錯体間の相互作用によって生じる Pt 原子の d_σ - d_σ の反結合性軌道から配位子の π^* 軌道への励起を主配置としてもつ (Scheme 2)。錯体間距離が短くなると、反結合性軌道がより不安定化するため、基底状態と MMLCT 状態のエネルギー差が小さくなり、スペクトルは長波長へシフトする。また実験において、結晶中で温度が低くなるほど Pt-Pt 間距離は短くなることが示されたことから、発光スペクトルの温度によるピークのシフトは従来 Pt-Pt 結合長の変化に由来すると考えられてきた。しかしながら発光は 3 重項 MMLCT 状態の極小付近で起こるのに対し、実験で観測される Pt-Pt 結合長の温度変化は電子基底状態で起こることから、基底状態の Pt-Pt 結合長がどのようにして発光エネルギーに大きな影響を与えているのか理論的な説明はこれまでなされていない。本研究では結晶中の励起状態の構造最適化及び発光スペクトルの計算を行い、スペクトルのピークの温度変化の起源の解明を目指した。

Scheme 1 Pt-Pt chain structure of Pt(bpy)(CN)₂

Scheme 2 MO interaction diagram of two Pt complexes and main excitation of MMLCT state.

【モデル及び計算方法】励起分子に関与する分子数の異なる [Pt(bpy)(CN)₂]_n (bpy = 2,2'-bipyridine, n = 2-4) について、QM/MM 法 [2] を用い構造最適化を行った。MM として用いる結晶中の分子の構造については Pt(bpy)(CN)₂ 1 分子を QM として基底状態について構造最適化した結果を用い、極低温 (10 K, LT) 及び 室温 (293 K, RT) で測定された結晶構造の格子ベクトルを用いた。また、主要な構造変化である Pt-Pt 結合についてポテンシャル曲線を QM/MM 法を用いて求め、その振動波動関数の固有値及び固有関数を 4 次の非調和項までを含む振動 Schrödinger 方程式を解くことによって求め、ボルツマン分布を考慮して発光スペクトルを計算した。QM には DFT(B3LYP-D3) 法を用い、基底関数は Pt 原子の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え原子価軌道には triple zeta を、その他の原子には 6-31G**を用いた。

【結果及び考察】QM/MM 法による 3 重項状態 MMLCT 状態の構造最適化の結果を示す(Figure 1)。Pt 錯体 2 分子を QM 領域とした(2 量体)時、Pt-Pt 結合長は低温結晶中で 2.877 Å、室温結晶中で 2.881 Å と基底状態のような大きな変化(0.03 Å)は見られなかった。3 量体構造では 2 つの Pt-Pt 結合は等価であり 2 量体のときより約 0.16 Å 長くなる。4 量体構造では、外側の 2 本の Pt-Pt 結合は 3 量体よりも 0.2 Å 長くなる一方で、中央の Pt-Pt 結合は 0.05 Å 短くなる。Mulliken スピンを基に 1 電子占有軌道の分布から MMLCT 励起の広がりを調べた(Table 1)。その結果、MMLCT 励起は QM 計算に用いた Pt 錯体全てに広がっているがその分布は一様ではなく、中央の錯体に多くのスピンの存在している。このスピン分布の結果は結合長の結果とも矛盾しない。

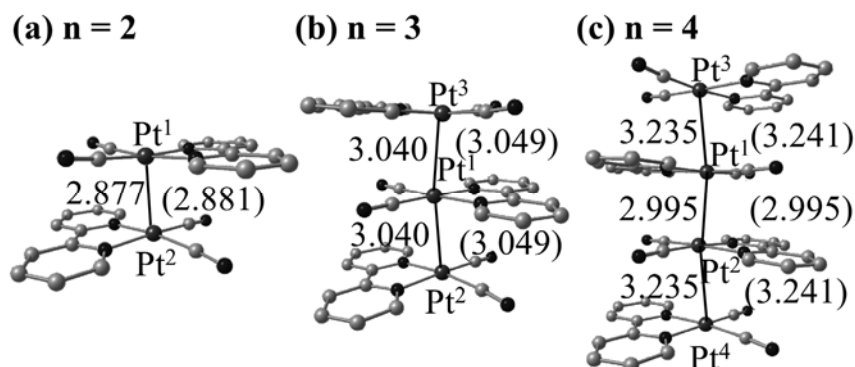


Figure 1. Optimized structure of $^3[\text{Pt}]_n$ ($n = (a)2, (b)3$, and $(c)4$) calculated by QM/MM method. Hydrogen atoms are hidden and values are Pt-Pt distances (Å) in LT (RT) crystal.

Table 1. Mulliken spin population of $^3[\text{Pt}]_n$ ($n = 2, 3$, and 4) in RT crystal.

Complex	$^3[\text{Pt}]_2$			$^3[\text{Pt}]_3$			$^3[\text{Pt}]_4$		
	Pt	bpy	(CN) ₂	Pt	bpy	(CN) ₂	Pt	bpy	(CN) ₂
1	0.53	0.43	0.04	0.54	0.47	0.02	0.41	0.35	0.02
2	0.53	0.43	0.04	0.27	0.19	0.02	0.41	0.35	0.02
3				0.27	0.19	0.02	0.14	0.07	0.01
4							0.14	0.07	0.01

2 量体について 3 重項状態 MMLCT 状態における Pt-Pt 結合長に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を示す(Figure 2a)。室温のポテンシャル曲線の方が低温に比べ、結合長が長い領域でエネルギーが低く非調和性が高くなっているが、平衡位置も含め両者の違いは小さい。ポテンシャル曲線を基に振動波動関数を求め、結合長に対する確率分布を計算した結果、温度の効果によってとりうる Pt-Pt 結合長の範囲に顕著な違いが見られた(Figure 2b)。MMLCT 状態の構造を用い基底状態のポテンシャルエネルギー曲線を求め(Figure 2c)、3 重項とのエネルギー差から発光エネルギーと Pt-Pt 結合長の関係を求めた(Figure 2c)。これらの曲線は指数関数によってよく再現され、2 量体において遷移エネルギーは $E(R) = -19.06 \exp(-R) + 4.577 / \text{eV}$ の関係式で表すことができる。

結合長に対する確率分布及び結合長と発光エネルギーの関係式から求めた Pt 錯体の発光スペクトルを Figure 3 に示す。黒色が低温、赤色が室温の結果であり温度上昇におけるスペクトルのブロードニングを再現することができた。

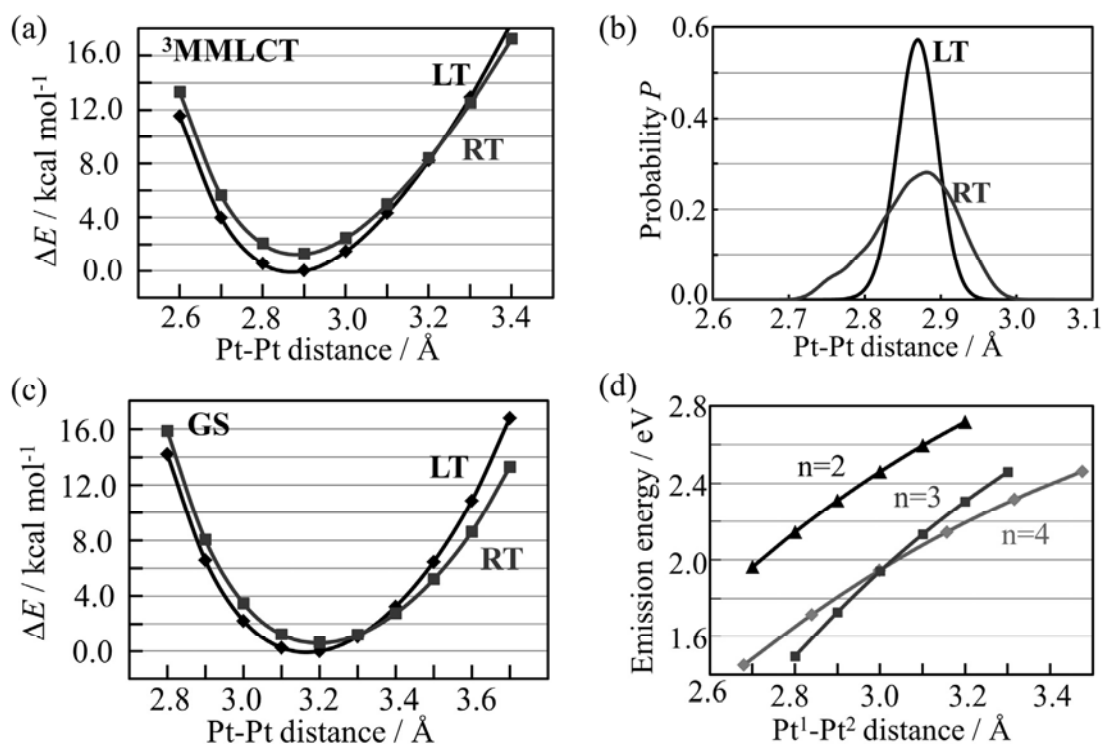


Figure 2. (a) Potential energy curves of $[\text{Pt}]_2$ at MMLCT state and (b) probability evaluated from their vibrational wavefunction. (c) Potential energy curves of $[\text{Pt}]_2$ at ground state with structure of MMLCT state. (d) Relationship between $\text{Pt}^1\text{-Pt}^2$ distance and emission energy of $^3[\text{Pt}]_n$ ($n = 2, 3$, and 4).

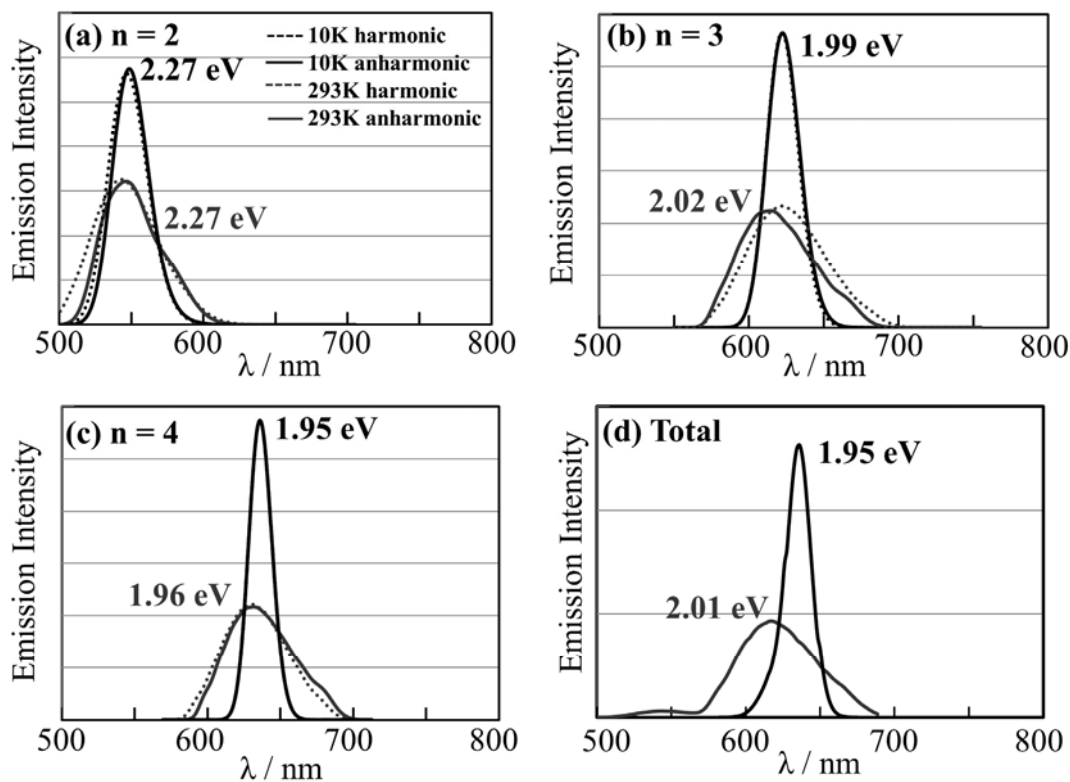


Figure 3. Emission spectra of $^3[\text{Pt}]_n$ ($n =$ (a) 2, (b) 3, and (c) 4) and (d) these complexes considered thermal distribution at 10K and 293K.

Pt 錯体 2 分子による MMLCT 状態からの発光スペクトルのピーク (Figure 3a) は、2.25 eV (LT) 及び 2.27 eV (RT) と計算され、実験のピークよりもエネルギーが高い。一方、3 量体及び 4 量体の発光スペクトルのピークは低温で 1.99 eV (Figure 3b) 及び 1.95 eV (Figure 3c) と計算され実験値を 0.1 eV 以内で再現することができた。しかしながら Figure 3a から 3c のいずれのスペクトルにおいても実験で観測されている温度によるピークのシフトは十分再現することはできなかった。

基底状態の 1 分子を QM 部分に加えることで、異なるクラスターサイズの励起状態のポテンシャルエネルギーを比較した結果、低温結晶の励起状態では 4 量体が、室温結晶では 3 量体が安定であった (Table 2)。これは基底状態の Pt-Pt 間距離が低温で短くなり多量体構造を取りやすいことと矛盾しない。サイズの異なる励起状態の相対安定性からボルツマン分布により存在比を考慮した発光スペクトルを示す (Figure 3d)。低温から室温に変化することで 0.06 eV 高エネルギー側へシフトし実験結果をよく再現した。このことから発光スペクトルのシフトは従来考えられてきた Pt-Pt 結合長の変化に由来するのではなく、励起状態に関与する分子数が温度によって変化することに起因すると考えられる。

Table 2. Relative energy (in kcal/mol) and thermal distribution (in %) of $^3[\text{Pt}]_n$ ($n = 2, 3$, and 4) in crystal.

	10 K			293 K		
	$^3[\text{Pt}]_2$	$^3[\text{Pt}]_3$	$^3[\text{Pt}]_4$	$^3[\text{Pt}]_2$	$^3[\text{Pt}]_3$	$^3[\text{Pt}]_4$
Potential energy	3.3	0.4	0.0	2.4	0.0	0.3
Potential energy + ZPE	2.1	0.03	0.0	1.6	0.0	0.7
Thermal distribution (E + ZPE)	0.0	15.9	84.1	4.2	67.7	19.6

【参考文献】

- [1] M. Kato et al, *Inorg. Chem.*, **38**, 1638 (1999).
- [2] S. Aono and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 77 (2012).

2. 論文

- (1) K. Fujimoto, R.S. Payal, T. Hattori, W. Shinoda, M. Nakagaki, S. Sakaki, S. Okazaki “Development of dissociative force field for all-atomistic molecular dynamics calculation of fracture of polymers” *J. Comput. Chem.* **40**, 2571–2576 (2019).
- (2) M. Nakagaki, N. Nakatani, S. Sakaki “How to Understand Very Weak Cr-Cr Double Bond and Negative Spin Population in Trinuclear Cr Complexes: Theoretical Insight” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 22976 – 22989 (2019).

3. 学会発表

- (1) 中垣 雅之, 青野信治, 加藤昌子, 榊茂好
「QM/MM 法を用いた Pt(II)-ビピリジン錯体の結晶中の発光スペクトルの温度変化に関する理論的研究」
第 22 回理論化学討論会, 北海道, 2019/5/27-29, 2L03 口頭
- (2) 中垣雅之, 井口弘章, Unjila Afrin, 山下正廣, 榊茂好
「[Pt(dien)(dmap)]₂I₃ の電子構造に関する理論的研究: ハロゲン架橋一次元金属錯体

との類似及び相違性」

第 12 回分子科学討論会 2019 名古屋, 愛知, 2019/9/17-20 2P086 ポスター

(3) Masayuki Nakagaki, Shinji Aono, Masako Kato, Shigeyoshi Sakaki

「Theoretical study of MMLCT excited state of Pt(CN)₂(bpy) and its emission spectrum in crystal」

錯体化学会第 69 回討論会, 愛知, 2019/9/21-23 3B1-05 口頭

4. その他

(1) 中垣 雅之

「Photophysics of Transition Metal Complex in Crystal: Periodic-QM/MM Approach」

二国間共同研究 オープンセミナー「Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems」, 愛知, 2019/7/18 口頭

(2) 中垣雅之, 井口弘章, Unjila Afrin, 山下正廣, 榊茂好

「[Pt(dien)(dmap)]₂I₃の結晶中の電子構造と励起スペクトル」

第17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, 2020/1/31 ポスター

Li Qiaozhi

Research Fellow

1. Summary of the research of the year

Coordination Modes of NH₃, CO, and C₂H₄ with Rhodium Complex Rh(PXP) (PXP = Diphosphine-Based Pincer Ligand; X = B, Al, and Ga): Theoretical Insight

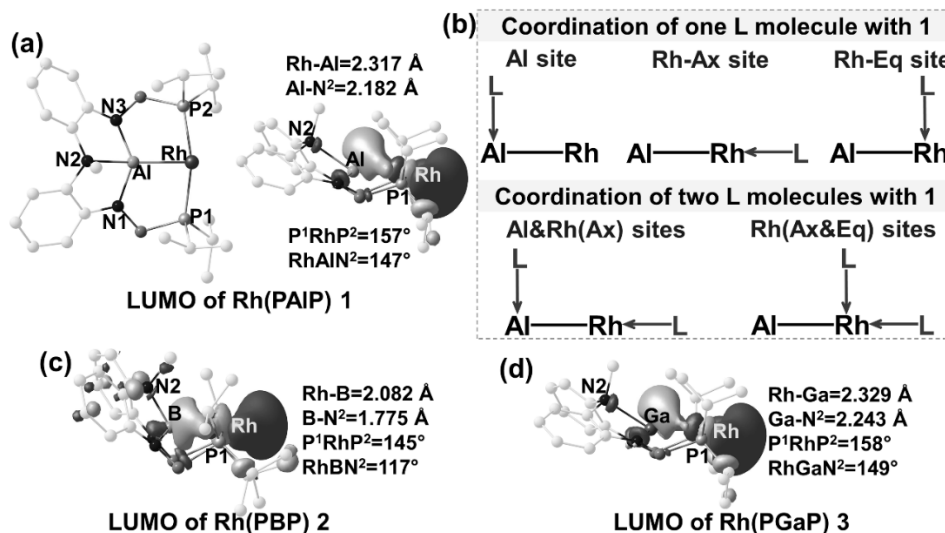
Recently, Hara, Saito, Nakao, and co-workers reported one interesting X-type diphosphino-aluminyll pincer ligand $\text{Al}\{[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{NMe}\}[\text{CH}_2\text{P}(\text{iPr})_2]_2$, which is abbreviated as PAIP hereinafter. Its rhodium complex $\text{Rh}(\text{PAIP})$ **1** (Scheme 1a) has been successfully applied to catalytic monoalkylation of pyridine with alkenes through C(2)-H σ -bond activation to afford linear and branch alkylated pyridine products with high C(2)-regioselectivity. The Rh-Al bond of **1** is of considerable interest from the viewpoint of chemical bond because it is formed by direct interaction between transition metal and non-transition metal elements. This unique Rh-Al bond has been investigated using density functional theory (DFT) calculations very recently. The DFT study disclosed that the Rh-Al bond of **1** resembled covalent bond because of the significantly large bonding overlap between Rh $4d_{x^2-y^2}$ and Al 3s and 3p orbitals and its Rh-Al bonding MO exhibited unusual $\text{Rh}^{\delta-}-\text{Al}^{\delta+}$ polarization. Interaction of **1** with substrate is interesting as well because **1** exhibits ambiguity for substrate interaction due to the presence of both Rh and Al atoms. Actually, LUMO of **1** consists of Rh 4d, 5s, and 5p orbitals and Al 3s and 3p orbitals (Scheme 1a), suggesting that substrate with σ -donor orbital might interact with both Rh and Al atoms.

In this work, we systematically investigated coordination of substrate ($\text{L} = \text{NH}_3$, CO, and C_2H_4) with $\text{Rh}(\text{PXP})$ using DFT method, where PXP represents $\text{X}\{[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{NMe}\}[\text{CH}_2\text{P}(\text{iPr})_2]_2$ ($\text{X} = \text{B}$, Al, and Ga). We employed these molecules because NH_3 has only a lone pair orbital useful for coordination, CO has a lone pair orbital and π^* orbitals, and C_2H_4 has π and π^* orbitals. We explored coordination structures and geometry changes of $\text{Rh}(\text{PXP})$ and L moieties induced by coordination, evaluated binding energy, elucidated coordinate bonding nature and its difference between Rh and X sites, and provided clear understanding of the interaction between $\text{Rh}(\text{PXP})$ and L. Through this theoretical study, we intended to provide theoretical answers to above mentioned fundamental questions.

We firstly investigated the coordination behavior of NH_3 , CO, and C_2H_4 with $\text{Rh}(\text{PAIP})$ **1** using the DFT method. Three sites of **1** are possible for coordination of one L molecule, named Al site, Rh-Ax site, and Rh-Eq site, where Rh-Ax and Rh-Eq represent the axial and equatorial positions of trigonal bipyramidal rhodium complex, respectively, as shown in Scheme 1b. Investigations show that NH_3 coordinates with the Al and Rh-Ax sites with similar binding energy (BE) but does not coordinate with the Rh-Eq site. Coordination of CO and C_2H_4 at the Rh-Ax and Rh-Eq sites both can be located, in which the Rh-Ax site is better than the Rh-Eq site for CO but the Rh-Eq site is better than the Rh-Ax site for C_2H_4 . However, CO and C_2H_4 cannot form a stable adduct at the Al site but take the bridging position of the Al and Rh atoms. This bridging site induces significantly smaller BE than the Rh site. Accordingly, two NH_3 molecules tend to coordinate with the Al and

Rh-Ax sites but two CO and C₂H₄ molecules tend to coordinate with the Rh atom at the Ax and Eq sites. These features indicate clearly the flexible coordination ability of **1**.

Scheme 1. (a) LUMO of Rh(PAIP) **1**, (b) possible coordination modes of substrate with **1**, (c) LUMO of Rh(PBP) **2**, and (d) LUMO of Rh(PGaP) **3**.



The energy decomposition analysis provides a clear understanding of above coordination behavior, for example, the interesting contrast in coordination at the Al site of **1** between NH₃ and CO/C₂H₄ was well elucidated by this analysis. The Al atom of **1** can be as favorable as the Rh atom for NH₃ coordination mainly because the former yields more *ES* stabilization energy than the latter when interacting with the negatively charged N atom of NH₃. The difference in *ES* stabilization arises from the positive ESP charge at the Al atom but the negative value at the Rh atom. CO and C₂H₄ induce significantly smaller *ES* stabilization energies than NH₃, which arises from the less negative ES potential of CO and C₂H₄ at the Al position than that of NH₃. This is the main reason why NH₃ can coordinate at the Al atom of **1** to form a stable adduct but CO and C₂H₄ cannot.

We also investigated the coordination of above substrate with analogues Rh(PBP) **2** and Rh(PGaP) **3** (Scheme 1c and 1d). The coordination behavior is similar between **1** and **2/3** for CO but somewhat different for C₂H₄, for instance, compared to the *BE* of C₂H₄ at the Rh-Ax site, the *BE* of C₂H₄ at the Rh-Eq site is larger in **1**, similar to each other in **2**, but smaller in **3**. However, the coordination behavior between **1** and **2/3** was significant different for NH₃. The B atom of **2** and the Ga atom of **3** are not good coordination sites for NH₃ unlike the Al atom of **1**. This arises from the less positive ESP charge of the B and Ga atoms than that of the Al atom and also the significantly larger *DEF* of the Rh(PBP) moiety than that of the Rh(PAIP) moiety.

In conclusion, the Rh atom of Rh(PAIP) **1** is a good coordination site for all these substrates, though there exists some difference in coordination ability between Rh-Ax and Rh-Eq sites. However, the Al atom of **1** is a highly selective coordination site for substrate. Substrate such as NH₃ with a very negatively charged coordinating atom and largely negative electrostatic potential at the Al position is favorable for coordination at the Al atom of **1**.

2. Original papers

3. Presentation at academic conferences

- (1) Qiao-Zhi Li and Shigeyoshi Sakaki

“Theoretical Study on C-F σ -Bond Activation by Rh(PXP) Complexes (X = B, Al, and Ga)”

The 22th Annual Meeting of Theoretical Chemistry Society, Hokkaido, May 27, 2019

- (2) Qiao-Zhi Li, Naofumi Hara, Yoshiaki Nakao, and Shigeyoshi Sakaki

“Reactivity of New Unique Rh(PXP) Complexes (X = B, Al, and Ga): Theoretical Insight”

The 13th Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science, Nagoya, Sep. 17, 2019

4. Others

- (1) Qiao-Zhi Li, Naofumi Hara, Yoshiaki Nakao, and Shigeyoshi Sakaki

“Theoretical Study on Catalytic Mono-Alkylation of Pyridine with Alkenes by Rh(PAlP) Complex”

The 17th Symposium of Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto, Jan. 31, 2020.

ZHU Bo

Title (FIFC Fellow)

1. Summary of the research of the year

**Propene oxidation catalysis and electronic structure of M_{55} particles ($M = \text{Pd}$ or Rh):
differences and similarities between Pd_{55} and Rh_{55}**

Metal clusters/particles are important research targets in both fundamental chemistry and applied chemistry such as physical chemistry, inorganic chemistry, materials science, catalytic chemistry, and energy-conversion chemistry. One good example is platinum, rhodium, and palladium particles used as a three-way catalyst (TWC) for cleaning the exhaust gases of automobiles, as reviewed recently.^{1,2} To understand correctly the TWC activity of metal particle and find better catalyst, the correct knowledge of reaction mechanism is indispensable. The reaction mechanism of propene oxidation on M_{55} ($M = \text{Pd}, \text{Rh}$) was investigated theoretically using the DFT calculation. Two reaction mechanisms are plausible; in one (O-attack mechanism), the O atoms adsorbed on metal surface react with the C=C double bond of propene, and in the other (the H-transfer mechanism) the reaction is initiated by C-H bond cleavage of propene methyl group.

DFT was used under periodic boundary condition using PBE-D3 functional. VASP program was employed. Transition state was searched using the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) and dimmer methods.

The O-attack mechanism needs a large E_a (38.4 kcal/mol) with moderate endothermicity ($\Delta E = 3.8$ kcal/mol) in $\text{Pd}_{55}(\text{O})_2$, indicating that this reaction is possible at high temperature (Fig.1). In the Rh case, the O-attack reaction is significantly endothermic ($\Delta E = 28.6$ kcal/mol), suggesting that this reaction does not occur even at high temperature.

In the H-transfer mechanism by $\text{Pd}_{55}(\text{O})_2$ (Fig.2), the reaction occurs through the first C-H activation of the propene methyl group to afford π -allyl and OH species, the OH reaction with the π -allyl to afford allyl alcohol $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OH})$, the second C-H activation of the CH_2OH group to afford OH-substituted π -allyl $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})$ and OH species, and proton transfer from the OH group of $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})$ to the OH species adsorbed on Pd surface to afford acrolein and water molecules with regeneration of Pd_{55} . The rate-determining step is the second C-H activation of the $\text{CH}_2(\text{OH})$ group of allyl alcohol, the E_a of which is moderate (17.4 kcal/mol), indicating that the propene oxidation occurs much more easily via the H-transfer

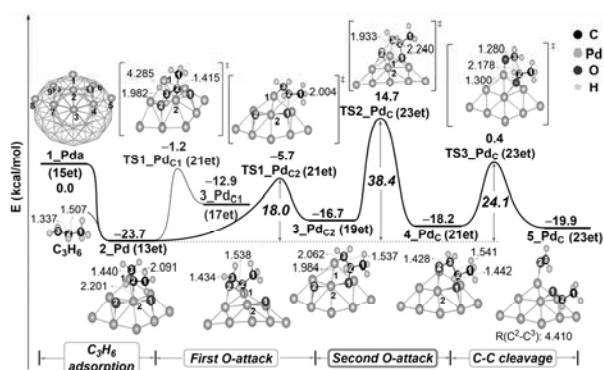


Fig.1 O-attack mechanism by Pd_{55} .

mechanism than the O-attack one. In the H-transfer mechanism by $\text{Rh}_{55}(\text{O})_2$, the C-H activation of propene methyl group occurs via oxidative addition to the Rh surface, to afford π -allyl and hydride-like H species on the Rh surface, followed by the reaction of the H with the O atom to afford OH group. After this step, the reaction

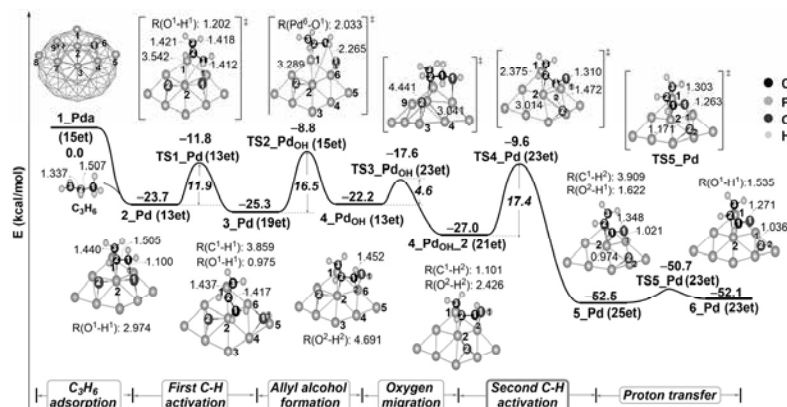
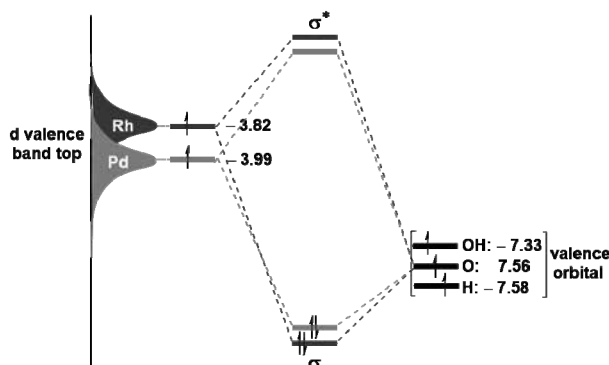


Fig.2 H-transfer mechanism by Pd_{55} .

occurs in the same mechanism as that by $\text{Pd}_{55}(\text{O})_2$. The rate-determining step is the second C-H activation of the $\text{CH}_2(\text{OH})$ group, the E_a of which is very large (34.4 kcal/mol). These results indicate that Pd particle is better catalyst for propene oxidation than Rh particle, which is consistent with the experimental finding. The larger E_a of the Rh case than that of the Pd case arises from the stronger $\text{Rh}_{55}\text{-OH}$ bond than the $\text{Pd}_{55}\text{-OH}$ bond.

Important is the reason why the $\text{Rh}_{55}\text{-OH}$ bond is stronger than the $\text{Pd}_{55}\text{-OH}$ bond. The d-valence band-top of Rh_{55} is calculated at higher energy than that of Pd_{55} (Scheme 1). Accordingly, the $\text{Rh}_{55}\text{-OH}$ bond is stronger than the $\text{Pd}_{55}\text{-OH}$ bond. As a result, the transition state for the second C-H activation exists at higher energy in Rh case than in Pd case, which is the reason why $\text{Rh}_{55}(\text{O})_2$ is less active than $\text{Pd}_{55}(\text{O})_2$ for propene oxidation. Also, the strong $\text{Rh}_{55}\text{-H}$ and $\text{Rh}_{55}\text{-O}$ bonds are the reason why the first C-H activation occurs in a stepwise manner in the Rh case. In the Pd case, on the other hand, this C-H activation occurs in a one-step heterolytic manner because the $\text{Pd}_{55}\text{-H}$ and $\text{Pd}_{55}\text{-O}$ bonds are not strong.



Scheme 1 Representation of bonding interaction between X (X = H, O, and OH) species and M_{55} (M = Pd, Rh) particle.

Thus, it should be concluded that one important factor for catalytic propene oxidation is the energy of d-valence band-top. The higher energy d-valence band-top of Rh_{55} than that of Pd_{55} arises from the fact that the 4d orbital energy becomes lower as going from the left-hand side to the right-hand side in the periodic table. Hence, we wish to propose that the M-OH bond energy and metal d-valence band-top energy of metal particle are important properties for propene oxidation catalysis.

2. Original papers

Bo Zhu, Masahiro Ehara and Shigeyoshi Sakaki

“Propene oxidation catalysis and electronic structure of M_{55} particles ($M = \text{Pd}$ or Rh): differences and similarities between Pd_{55} and Rh_{55} ”

Phys. Chem. Chem. Phys., 22(21), 1749–12324 (2020).

3. Presentation at academic conferences

(1) 朱 博; 江原 正博; 榊 茂好

Reaction Mechanism of Propene Oxidation on M_{55} Cluster ($M = \text{Pd}, \text{Rh}$): Theoretical Study of Differences between Pd and Rh Clusters

分子科学研究所 (第22回理論化学討論会)

令和 元 年 7 月

(2) 朱 博; 江原 正博; 榊 茂好

Electrocatalytic Activity of $M_{13}@Pt_{42}$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) toward Oxygen Reduction Reaction

名古屋大学 (第13回分子科学討論会)

令和 元 年 9 月

(3) 朱 博; 江原 正博; 榊 茂好

Propene Oxidation on M_{55} Particle ($M = \text{Pd}$ or Rh): Theoretical Study of Reaction Mechanism and Differences in Catalytic Activity between Pd_{55} and Rh_{55}

Materials Research Meeting 2019

令和 元 年 12 月

4. Others

朱 博; 江原 正博; 榊 茂好

Propene Oxidation on M_{55} Particle ($M = \text{Pd}$ or Rh): Theoretical Study of Reaction Mechanism and Differences in Catalytic Activity between Pd_{55} and Rh_{55}

第 17 回 京都大学 福井謙一記念研究センターシンポジウム

令和 2 年 1 月

山本 憲太郎
研究フェロー (高塚グループ)

1. 今年度の研究の要約

今年度は、Mn 酸化物系における非断熱電子動力的な電荷分離、およびそれに基づく水分解の機構の理論的研究を行った。

【序】光触媒的な電荷分離は、光エネルギーを化学エネルギーとして捕捉するための引き金となる重要な反応である。天然光合成系では、式(1)に示すように、水の光分解によってプロトンと電子を取り出し、電荷分離状態を実現し、その副生成物として酸素分子を放出する。



自然界でこの反応を担うのは photosystem II (PSII) であり、特に水分解はその中の Mn クラスターに触媒される。最近の実験では、高強度 X 線による動力学の追跡が可能になってきており、[1,2] その時間分解能は電子やプロトンの運動の時間スケール (fs オーダー) に達している。にもかかわらず、一連の反応の理解は、ほぼ静的な量子化学計算によっている。本研究では、非断熱電子動力学理論 [3] に立脚して、上述の PSII や人工光合成系に適用可能な基本的な化学的プロセスを確立すること、そしてこのような反応の動力学に基づく理解を目指した。

本研究では、類似する基本的な化学的プロセス[4] に基づく 2 種類の水分解機構を提案した。ひとつは二核 Mn 錯体による光励起状態の機構である。これは、人工光合成系の理解やデザインに有用である。もうひとつは、四核 Mn 錯体による基底状態の機構である。これは天然光合成系における水の分解の機構解明に役立つ。

【二核 Mn 錯体による光励起状態水分解の動力学的機構】3 種類の基本的な化学的プロセス, すなち charge-separation (CS), electron-proton reloading (RL), Mn reduction (MR) によって駆動される水分解サイクルを考える. 分子系での実現可能性を調べるために, Fig. 1 に示すような二核 Mn 錯体のモデル系を用いる. このモデル系は, $\text{Mn}_2(\text{OH})(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_2$ (electron-proton donor, EPD) 分子内分極した 4-aminophenol (electron acceptor, EA), imidazole (proton acceptor, PA), そして $6\text{H}_2\text{O}$ (electron-proton resources, EPR) からなる. この研究は, 我々の水分解サイクルに対する“bottom-up approach”の発展のひとつである. すなわち, 単核 Mn 錯体のモデル系 [4] に Mn 錯体を加えることにより, モデル系が拡張されている.

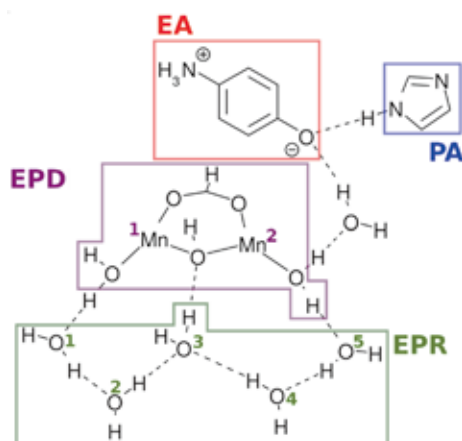


Fig. 1. Schematic representation of the model system of binuclear Mn oxo complex, in which EPDBf, EA, PA, EPR denote electron-proton donor and buffer, electron acceptor, proton acceptor, and electron-proton resources, respectively.

動力学計算は, path-branching representation に基づく. [3] この理論では, 電子波束 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ が反応経路に沿って時間発展する. ここで, $\mathbf{R}, \mathbf{r}, t$ はそれぞれ原子核, 電子, 時間の座標である. $\Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ は核座標 $\mathbf{R}(t)$ をパラメータとする量子化学計算によって求められる. 電子の運動方程式は次式で表される.

$$i\hbar \dot{C}_I = \sum_J (H_{IJ}^{(el)} - i\hbar \sum_k \dot{R}_k X_{IJ}^k - \frac{\hbar^2}{4} \sum_k (Y_{IJ}^k + Y_{JI}^{k*})) C_J$$

ここで, $H_{IJ}^{(el)}$ は電子の Hamiltonian で, $X_{IJ}^k = \langle \Phi_I | \partial \Phi_J / \partial R_k \rangle$, $Y_{IJ}^k = \langle \Phi_I | \partial^2 \Phi_J / \partial R_k^2 \rangle$ である. また, 原子核は force matrix $F_{IJ} = \langle \Phi_I | \partial H^{(el)} / \partial R_k | \Phi_J \rangle$ に駆動される.

この水分解サイクルの各プロセスのうち、Mn の酸化または還元を伴うもの (CR が 4 種, RL が 2 種, MR が 4 種) について、非断熱電子動力学を計算した。これら全てにおいて coupled proton electron-wavepacket transfer (CPEWT) [4] によって反応が進行することがわかった。ここでは、このサイクルの最初から 3 つ、すなわち CS $\rightarrow$ RL $\rightarrow$ CS について示す。Fig. 2 に、これら 3 つの反応の経路に沿った不對電子密度の時間変化をそれぞれ示す。最初の CR では、単核 Mn 錯体の場合と同様に、[4] Mn の光励起に伴ってプロトンと電子が別々の経路を通って別々の場所、すなわち分子内分極した 4-aminophenol の O 原子と Rydberg-like states にそれぞれ移動する (Fig. 2a)。そして RL では、水素結合ネットワークを介したプロトンリレーとカップルして、Mn 錯体内での電子移動が起こる (Fig. 2b)。これにより、2 番目の CS が最初のそれと同じように起こるようになる (Fig. 2c)。これらの計算結果から、二核 Mn 錯体では、外部から電子およびプロトンを補給することなく 2 回連続の電荷分離が可能であることが示された。以上より、2 回の電荷分離の後に MR によって過酸化水素 H_2O_2 が生成し、さらに 2 回の電荷分離の後に同様に O_2 が生成することにより、式(1)の水分解サイクルが一周する。

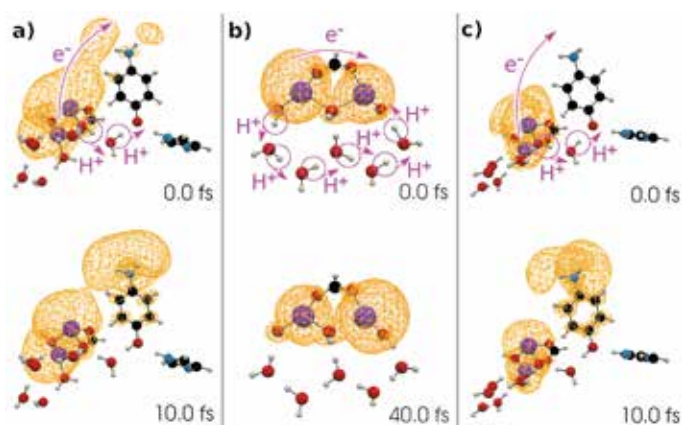


Fig. 2. Spatial distribution of the unpaired electron density along the paths of (a) first CS, (b) RL, and (c) second CS.

【四核 Mn 錯体による基底状態水分解の動力的機構】

二核 Mn 錯体の場合と同様に、四核錯体についても 3 種類の基本的な化学的プロセス (CS, RL, MR) によって駆動される水分解サイクルを考える。ただし、モデル系の構築においては、自然界の水分解系と直接的な対応が見出せるように、PSII の水分解錯体である Mn_4CaO_5 の状況をあらわに取り込む。具体的には次の通りである。i) PSII では、アンテナ分子が光酸化され、水分解自体は全て基底状態で進行すると考えられている。そのため、電荷分離の機構はより単純な photo-induced 型 [4] ではなく、collision-induced 型 [6] を考える。ii) 4 つの Mn が 3 + 1 の非対称な構造を持つことにより、Mn イオンに何らかの役割分担があることが示唆されている。ここでは、“3”が RL だけを担い、“1”が CS だけを担うとする。iii) PSII では、普通の条件では H_2O_2 は観測されないで、本モデル系でもそ

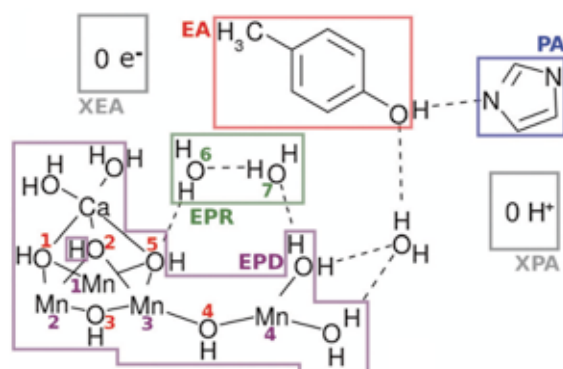


Fig. 3. Schematic representation of the model system of tetranuclear Mn oxo complex, in which EPD, EA, PA, EPR denote electron-proton donor, electron acceptor, proton acceptor, and electron-proton resources, respectively.

れを仮定する。二核錯体では外部からのプロトンおよび電子の補給なしに 2 回連続の電荷分離が可能であることから類推すると、四核錯体では 4 回連続、すなわち 1 サイクル分まとめて電荷分離を起こすことが可能と考えられる。

二核の場合と同様に 3 種類の基本的な化学的プロセス、すなわち charge-separation (CS), electron-proton reloading (RL), Mn reduction (MR) によって駆動される水分解サイクルを考える。分子系での実現可能性を調べるために、Fig. 3 に示すような四核 Mn 錯体のモデル系を用いる。このモデル系は、 $\text{Mn}_4\text{CaO}_5(\text{H}_2\text{O})$ を含む錯体 (EPD), imidazole (PA) 4-aminophenol (EA), そして $2\text{H}_2\text{O}$ (EPR) からなる。ただし、図では四核 Mn 錯体の構造や酸化状態を調整する carboxy group が省略されていることに注意されたい。

この水分解サイクルの各プロセスのうち、Mn の酸化または還元を伴うもの (CR が 4 種, RL が 3 種, MR が 4 種) について、非断熱電子動力学を計算した。これら全てにおいて CPEWT によって反応が進行することがわかった。ここでは、その中から最初から 3 つ、すなわち $\text{CS} \rightarrow \text{RL} \rightarrow \text{CS}$ について示す。Fig. 4 に、これら 3 つの反応の経路に沿ったプロトンおよび電子移動についてそれぞれ示す。最初の CR では、 $\text{Mn}^{(4)}$ から phenoxy radical への電子・プロトン移動の結果 phenol に還元される (Fig. 4a) 反応物である phenoxy radical は、外部のアンテナ分子 (XEA) の光酸化に伴って生じたものである。そして RL では、水素結合ネットワークを介したプロトンリレーとカップルして、Mn 錯体内での電子移動が起こる (Fig. 4b)。これにより、2 番目の CS が最初のそれと同じように起こるようになる (Fig. 3c)。このようにして、四核 Mn 錯体では、外部から電子およびプロトンを補給することなく 4 回連続の電荷分離が可能であることがわかった。

以上より、4 回の電荷分離の後に 4 回の MR によって O_2 が生成する水分解サイクル (式(1)) が可能なことが示された。この結果は、非常に複雑に見える水分解の機構が、実は 3 種類の単純な基本的化学原理 (CS, RL, and MR) に分解して考えられることを示唆する。特に、PSII の四核 Mn 錯体のいわゆる “3+1” の非対称構造は、無理な構造変化なしに 4 回の電荷分離を実現させるための鍵となる。我々が動力的に見出した “3+1” の役割分担は、“3” が proton electron reloading (RL), “1” が charge separation (CS) である。[7] 以上、PSII の水分解における四核 Mn 錯体による触媒サイクルの化学動力学の全体像と基本的な機構が明らかになった。

【参考文献】

- [1] M. Suga *et al.*, *Nature*, **543**, 131 (2017).

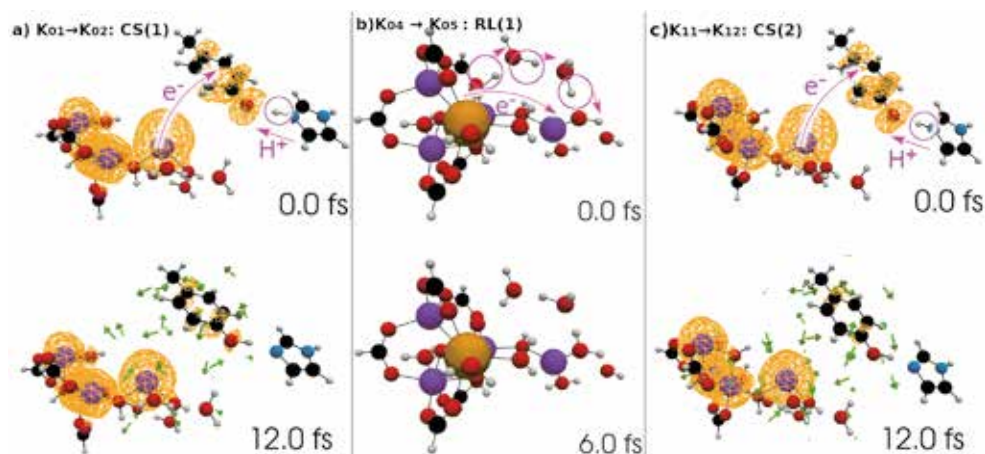


Fig. 4. Electron and proton dynamics along the SET path of (a) first CS, (b) first RL, and (c) second CS. For CSs, unpaired electron density (yellow contour mesh) is superposed to show the phenoxy radical turns to the phenol.

- [2] J. Kern *et al.*, *Nature*, **563**, 421 (2018).
- [3] T. Yonehara, K. Hanasaki, and K. Takatsuka, *Chem. Rev.*, **112**, 499 (2012).
- [4] K. Yamamoto and K. Takatsuka, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, **20**, 6708 (2018).
- [5] K. Yamamoto and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.*, **152**, 024115 (2020).
- [6] K. Yamamoto and K. Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 12229 (2019).
- [7] K. Yamamoto and K. Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 7912 (2020).

2. 論文

- (1) Kentaro YAMAMOTO and Kazuo TAKATSUKA,
“Binuclear Mn oxo complex as a self-contained photocatalyst in water-splitting cycle: Role of additional Mn oxides as a buffer of electrons and protons”

J. Chem. Phys. 152, 024115 (2020)

- (2) Kentaro YAMAMOTO and Kazuo TAKATSUKA,
“Charge separation and successive reconfigurations of electronic and protonic states in a water-splitting catalytic cycle with the Mn_4CaO_5 cluster. On the mechanism of water splitting in PSII”

Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 7912-7934 (2020)

3. 学会発表

[1] ○Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka "A Chemical Mechanism of Unidirectional Proton Transfers Driven by Coupled Proton and Electron-Wavepacket Transfers", Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists, Sydney, Australia, 2019/9/30-10/03, IC006 (invited talk).

[2] ○山本憲太郎, 高塚和夫 "二核 Mn 錯体に触媒される光水分解サイクルについて: 追加の Mn 酸化物の電子—プロトンバッファとしての役割", 第 13 回分子学討論会, 名古屋 2019/9/17-20 3L07.

[3] ○山本憲太郎, 高塚和夫 "一方向的なプロトン移動の化学的な機構について: 非断熱電子動力学による研究", 第 22 回理論化学討論会, 北海道 2019/5/27-29 1L08.

[4] ○Kentaro Yamamoto "On the Fundamental Chemical Mechanism of Water-Splitting Cycle Catalyzed by Mn Oxo Complexes" 17th Fukui Center Seminar, Kyoto, 2019/12/13.

新崎 康樹

研究フェロー (高塚グループ)

1. 今年度の研究の要約

今年度は個々の断熱状態が意味をなくすほど強く非断熱相互作用する電子状態に発生する動力学的性質およびそのような系での結合様式の時間発展の記述、特徴の抽出に関する理論研究を、ホウ素クラスター系を題材に行った。

【概要】 これまで電子状態の断熱描像、その描像における非断熱相互作用は化学反応の解釈に重要な役割を果たしてきた。一方で分子に内在する非断熱相互作用や外場によるその制御の研究が進むにつれて、従来の断熱電子状態という描像ではとらえきれないような状態を考える可能性が出てきた。特に、ポテンシャル面上の静的な原子核配置ととらえられる通常の化学結合とは全く異なる、電子状態が密集する高電子励起状態において原子核が運動し続けることによる非断熱相互作用によって維持される結合状態、「超共鳴状態」が見いだされた。行く行くはこのような状態を反応場として利用する新規な化学反応の開発に繋げたい。従来の解析方法ではこれら新規な電子状態の動的性質や特徴を抽出するのに不十分であり、新たな解析方法が必要となる。

【方法論】 原子核の時間発展と同時に、多くの断熱電子状態が強く相互作用する電子状態が時間発展する系を理論計算により取り扱いたい。まずはそのような扱いを最も簡単に実現できる半古典エーレンフェスト理論による動力学計算を行う。ここでは断熱電子状態ではなく、電子の配置状態関数 (CSF) を基底として電子状態を展開し、その展開係数 $\{C_I(t)\}$ を時間発展させることで非断熱相互作用の強い系を必ずしも断熱状態で記述することなく扱う。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_I(t) = \sum_{J=1}^{N_S} \left[H_{IJ}^{(el)}(\mathbf{R}(t)) - i\hbar \sum_{k=1}^{3N_N} \dot{R}_k(t) X_{IJ}^k(\mathbf{R}(t)) \right] C_J(t) \quad (1)$$

原子核座標 $\mathbf{R}(t)$ はその電子状態の平均場フォースに駆動されるとする。

$$m_k \ddot{R}_k(t) = - \sum_{I=1}^{N_S} \sum_{J=1}^{N_S} C_I^*(t) F_{IJ}^k(\mathbf{R}(t)) C_J(t) \quad (2)$$

平均場フォースは

$$F_{IJ}^k(\mathbf{R}(t)) = \sum_{K=1}^{N_S} \left[X_{IK}^k(\mathbf{R}(t)) H_{KJ}^{(el)}(\mathbf{R}(t)) - H_{IK}^{(el)}(\mathbf{R}(t)) X_{KJ}^k(\mathbf{R}(t)) \right] + \bar{F}_{IJ}^k(\mathbf{R}(t)) \quad (3)$$

によって計算される (最後の項は CSF 基底ハミルトニアン of 空間微分)。このとき電子、原子核の時間発展はともに CSF 間の相互作用行列要素

$$X_{IJ}^k(\mathbf{R}(t)) = \left\langle \Phi_I(\mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \right| \Phi_J(\mathbf{R}(t)) \right\rangle_{\mathbf{r}} \quad (4)$$

の影響を受ける。電子状態、核座標の時間発展は $H_{IJ}^{(\text{el})}$ 、 X_{IJ}^k 非対角項による CSF 間の混合の影響を強く受ける。

【ホウ素クラスターによる電子混合状態の検討】 ホウ素原子は電子が 5 つであり、2p 軌道に電子が 1 つの基底配置をとる。そのためホウ素クラスターでは多数の安定な励起状態が密に存在し、電子励起状態では原子核の運動にともない非断熱相互作用により電子状態が強く混合される。そのような励起状態での動力学は少数の断熱状態とその間の相互作用と解釈するよりは、個々の断熱状態が区別できない混合状態と解釈することが妥当であることが先行研究で示唆されている[1,2]。また、 B_{12} クラスターでの非断熱相互作用を含む時間発展と仮想的な断熱時間発展との比較により、非断熱相互作用がなければ解離する条件の軌跡であっても、頻繁に強く非断熱相互作用することによって解離が阻害される場合のあることが確認できた。これは実効的には強い非断熱相互作用が存在する場合にのみ、原子核運動によって維持される「結合状態」ととらえることができる[3]。このように複雑なホウ素クラスターの高励起状態動力学は、これまでの標準的な解析手法では十分に特徴を捉えられない例となっている。

【結合状態の指標】 今年度の研究では、従来の断熱状態や分子軌道といった基底ではなく、原子核を基底に情報を集約することが、多数の混合電子状態を含む状態の結合様式の時間発展を特徴付けることに有益である示唆を得た。例えば原子核基底での電子エネルギー行列を構成すると、その非対角要素は原子核間の結合領域のエネルギーと解釈できるので、分子内の結合様式を反映すると期待できる。電子状態がいかに複雑に記述されようとも原子核数に応じた量に情報を集約できて好都合である。

例として図 1 に、 B_{12} の時間発展中に結合の組み換えがおきる場合を、図 2 にその場合での原子核基底電子エネルギー行列要素の時間発展を示す。行列対角要素の値は各原子がおかれている状況を反映し、非対角要素は結合の強さを反映するので、これらの図からクラスター内の結合の時間発展を見て取ることができる。

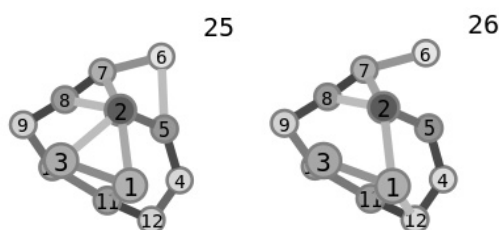


図 1: ある時刻 (～25 fs、26 fs) で結合の組み換えが起きる例。強く結合した外周の中に 3 つの原子が収まっていたものが、原子 5 と 6 の間の結合が切れ、内側の原子 2 が外周に組み込まれる。

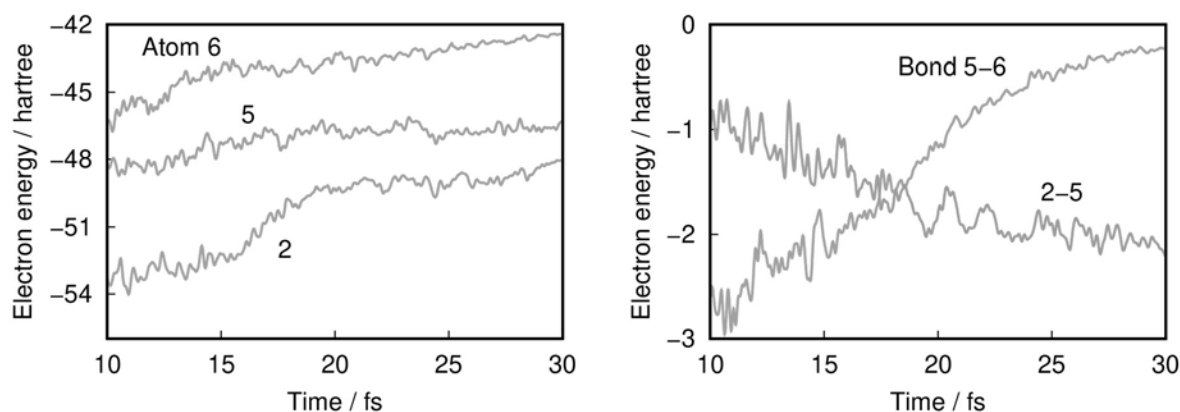


図 2: 原子核基底エネルギー行列要素の時間発展。原子 5 と 6 の間の結合が切れ、原子 2 と 5 の結合が強くなる（右側）。それにつれて内側の低いエネルギー状態だった原子 2 が外周の原子と同程度のエネルギーまで上昇。外周から飛び出た原子 6 はさらに高エネルギーとなる。

さらに、結合様式の時間発展の指標として、原子核基底行列、例えば原子核基底電子エネルギー行列の固有値と固有関数を検討している。原子数を n として、 $n \times n$ 要素の原子核基底行列を対角化すると、 n 要素の情報に集約できる（図 3）。この場合、外周の原子は高エネルギーなのでその結合の変化（ここでは原子 6 と 5 の間の結合の解離）は大きい固有値の固有関数の変化として、内側の原子は低エネルギーなので小さい固有値の固有関数の変化としてあらわれることが期待できる。この他、電荷密度、不對電子数、エネルギーの様々な分配の仕方による指標の検討を続けている。

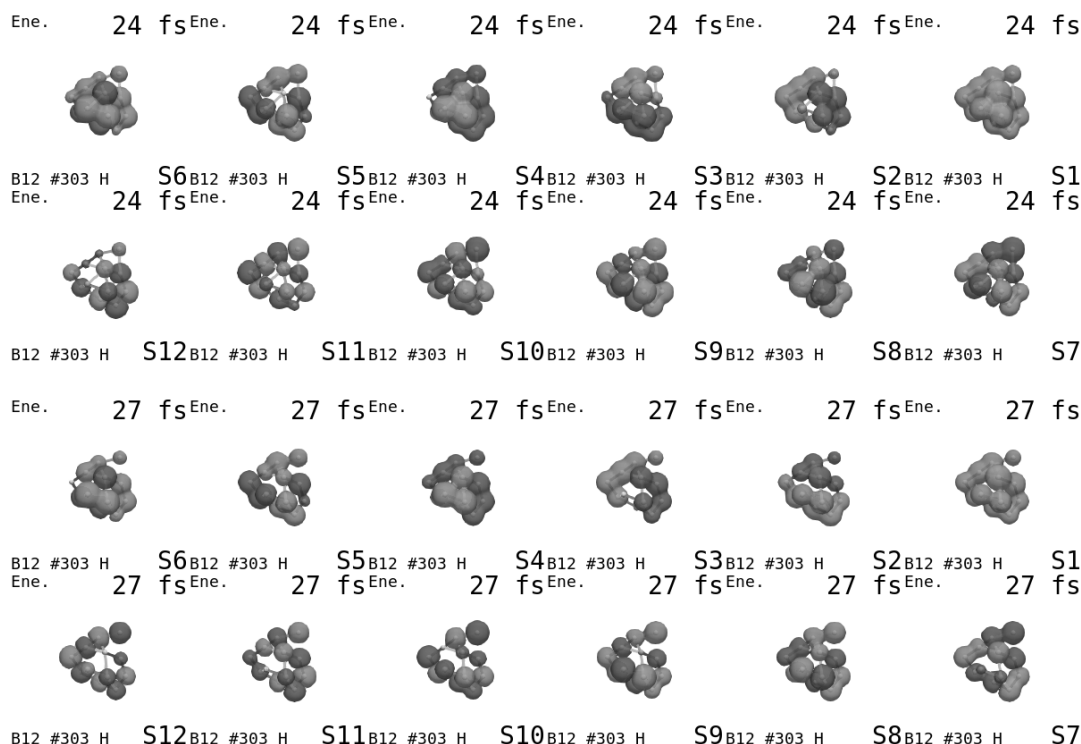


図 3: B12（原子核数 12）の原子核基底電子エネルギー行列の固有値。(上) 24 fs、(下) 27 fs での原子核基底電子エネルギー固有関数の符号の空間分布（赤: 正、青: 負）。

【参考文献】

- [1] T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **137**, 22A520 (2012).
- [2] T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **144**, 164304 (2016).
- [3] Y. Arasaki and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **150**, 114101 (2019).

2. 論文

- (1) Yasuki ARASAKI and Kazuo TAKATSUKA,
“Chemical bonding and nonadiabatic electron wavepacket dynamics in densely quasi-degenerate excited electronic state manifold of boron clusters”
J. Chem. Phys. 150, 114101 (2019, 18 pages).

Kota Hanasaki

Research fellow (Takatsuka group)

1. Summary of the research of the year

Relativistic theory of electron-nucleus-radiation coupled dynamics in molecules

Progress in experimental techniques has been realizing real-time observation and control of electron dynamics in pulsed laser fields of unconventional intensity and ultrashort duration [1, 2]. Theoretical analyses of experiments in such unconventional environment require through understanding of underlying physics and efficient *ab initio* calculation techniques. One of the most intriguing newly realized fields of physics is relativistic electron dynamics in atoms and molecules [3, 4]. Since 2018, we have worked on formulation of relativistic theory of electron-nucleus coupled dynamics.

Electrons accelerated close to the speed of light exhibit a variety of relativistic effects [3, 5-8] including (a) kinematic single-particle relativistic effects such as mass enhancement, (b) manifestation of bispinor properties exemplified by the spin-orbit coupling and (c) electrodynamical effects arising from enhanced coupling to electromagnetic fields such as bremsstrahlung, Compton scattering and pair creation etc.. In quantum chemistry, electrons in heavy atoms have long been known to exhibit relativistic effects due to strong Coulombic attraction of the nucleus with large atomic number Z [8]. According to Ref. 9, the static chemical properties of those atoms are most strongly affected by relativistic orbital shrinkage (*s* and *p* orbitals) and diffusion (*d* and *f* orbitals) and/or by the spin-orbit coupling [9,10], all of which originate from single-particle relativistic effects ((a) and (b)) and Coulombic many-body effects. The framework of the Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonian formalism [8] has therefore been most successfully worked in relativistic quantum chemistry.

On the other hand, the new type of relativistic electrons in ultrastrong laser fields [3,4] dynamically emerge from direct acceleration in a vector potential of relativistic strength. Characteristic behaviors of those electrons, including magnetic distortion of trajectories [11], nonlinear multiphoton scattering [12] and radiation reactions [13] etc., arise from enhanced coupling to electromagnetic fields ((c)). For analysis of such dynamical effects, the Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonian formalism, which has been proven to be so powerful in static property calculations, is insufficient since it does not include radiation field dynamics or the relativistic theory of electron-radiation coupling. We therefore started from reformulation of electron-nucleus coupled dynamics based on quantum electrodynamics (QED) [5-7, 14-17].

In 2018, we have worked on path-integral formulation of relativistic electron-nucleus-radiation coupled dynamics [18] starting from the QED Lagrangian and Hamiltonian. We have formulated a path integral for relativistic electron-nucleus coupled dynamics using the perturbatively constructed effective Hamiltonian. Details of this approach have been published in Ref. 18 and also reported in the FIFC annual report 2018.

The effective Hamiltonian path-integral approach is based on the standard covariant perturbation theory in QED [7]. It follows that the applicability of this theory is limited to perturbative dynamics. We consider that

the applicability should extend to dynamics induced by ultrastrong hard X-ray laser fields [19] in which, because of large energy of hard X-ray photons, the vector field amplitude often remains within a perturbative scale [20]. On the other hand, perturbative approaches break down in ultrastrong infrared laser fields [3,4]. We have thus embarked on a formulation of non-perturbative approach.

In order to describe QED radiation-field dynamics without using the standard covariant perturbation theory, we use the Tamm-Dancoff (TD) expansion [21-24]. The TD theory uses a systematic real-time expansion of electron-radiation coupled state dividing the infinite dimensional QED Fock space into sectors with a fixed number of electrons and photons. In this formulation, electron-electron interactions, for example, are described as emission of real photon by an electron followed by absorption by another. TD formulation thus provides complementary picture to the standard perturbation expansion where the electron-electron interaction is treated as a retarded interaction via virtual photon exchange. The conventional TD approach, however, is known to have problem in strict covariance of the theory since truncation of higher order sector violates the covariance [25]. Possible effects arising from this problem are discussed in Ref. [26]. There is no apparent problem in our formulation presented below, though we consider that the validity of our theory must be numerically tested in the future.

We use the Coulomb gauge and decompose the QED Hamiltonian into the zeroth order part (the electronic mean-field Hamiltonian plus the radiation Hamiltonian), $H_0 = H_{mf}^{el} + H^{rad}$ and the interaction part, H_{int}^{el} in the manner shown in the path-integral approach [18] (also see Ref. [26]). The latter consists of transversal electron-radiation coupling $H_{int}^{tr} = -q_e \int d^4x \psi^\dagger \boldsymbol{\alpha} \psi \cdot \mathbf{A}$ and the Coulombic mean-field correction terms. We can first limit H_{int}^{el} to the transversal part H_{int}^{tr} in the operator expansion step and later recover the effects of Coulombic term [26].

We label the TD sector by triplet (n_e, n_h, n_{ph}) , which represents the sector with $N_e + n_e$ electrons, n_h positrons and n_{ph} photons. The TD amplitude of the (0,0,0) sector is defined by

$$F_t^{000}(\{\mathbf{x}\}) = \langle 0 | \psi(x_1) \psi(x_2) \cdots \psi(x_{N_e}) | \Psi_t \rangle, \quad (1)$$

where $\{\mathbf{x}\} \doteq \{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_{N_e}\}$ represents a set of electronic coordinates, $|\Psi_t\rangle$, $\langle 0|$, and $\psi(x_i)$ represent the state vector, vacuum and the Fermionic operator in the interaction representation, respectively, whereas $x_i \doteq (ct, \mathbf{x}_i)$ is a four-dimensional coordinate of the i th electron (note that TD amplitude is an equal-time representation of the system and all the time-like coordinates are the same). Time evolution of the TD amplitude is given as

$$i\hbar \partial_t F_t^{000} = \langle 0 | [\psi(x_1) \psi(x_2) \cdots, H_0] | \Psi_t \rangle + \langle 0 | \psi(x_1) \psi(x_2) \cdots H_{int} | \Psi_t \rangle, \quad (2)$$

which expands as

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t F_t^{000} = & \widehat{H}_0 F_t^{000} + \sum_{\mathbf{k}\lambda} (\sum_j (\Lambda^+ \backslash \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}_j)) + \mathcal{J}_{-\mathbf{k}}^\mu \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda\mu}) F_t^{001}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{k}\lambda) \\ & + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{ij} \int d^3y (\backslash \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{y}))_{ij} F_t^{111}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{y}, \mathbf{y}, i, j; \mathbf{k}\lambda) \end{aligned} \quad (3)$$

where $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda\mu} \equiv q_e \sqrt{\frac{4\pi c^2 \hbar}{2\omega_{\mathbf{k}} \nu_{\sigma t}}} e_{\mathbf{k}\lambda\mu}$ and $\backslash \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda\mu} \alpha^\mu e^{iky}$, with $e_{\mathbf{k}\lambda}^\mu$ ($\lambda = 1, 2$) being the polarization vector of transversal photon with wavenumber $\mathbf{k}$, represents the electron-photon coupling, whereas $\mathcal{J}_{\mathbf{k}}^\mu$ is the spatial Fourier transformation of the vacuum polarization $\mathcal{J}^\mu(x) \equiv \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle 0 | \psi_i^\dagger(x) \psi_j(x) - \psi_j(x) \psi_i^\dagger(x) | 0 \rangle \alpha_{ij}^\mu$. Newly

introduced amplitudes F_t^{001} and F_t^{111} represent the TD amplitudes of the (001) and (111) sectors, defined as

$$F_t^{001}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{k}\lambda) \equiv \langle 0 | \psi(x_1) \psi(x_2) \cdots a_{k\lambda} | \Psi_t \rangle \quad (4)$$

and

$$F_t^{111}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{y}_h, \mathbf{y}_p; i_h, j_p; \mathbf{k}\lambda) \equiv \langle 0 | \psi(x_1) \psi(x_2) \cdots (\psi_{<}^\dagger(\mathbf{y}_h, t))_{i_h} (\psi_{>}(\mathbf{y}_p, t))_{j_p} a_{k\lambda}(t) | \Psi_t \rangle, \quad (5)$$

respectively. We then proceed to solve the equations of motion of F_t^{001} and F_t^{111} .

In principle one can continue such expansion to infinite order, however, here we derive the lowest nontrivial result by truncating all but these three sectors. Truncated equation of motion of F^{001} reads

$$i\hbar \partial_t F_t^{001}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{k}\lambda) = \widehat{H}_0 F^{001} + \sum_{k\lambda} (\sum_{\ell} (\Lambda^+ \varepsilon_{k\lambda}^*(\mathbf{x}_\ell)) + \mathcal{J}_{\mathbf{k}}^\mu \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda\mu}^*) F^{000} + (\text{other sectors}) \quad (6)$$

$$i\hbar \partial_t F_t^{111}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{y}_h, \mathbf{y}_p; i_h, j_p; \mathbf{k}\lambda) = \widehat{H}_0 F^{111} + \langle 0 | \psi(x_1) \psi(x_2) \cdots | \Psi_t \rangle \delta^3(\mathbf{y}_h - \mathbf{y}_p) \\ \times (\Lambda^+ \varepsilon_{k\lambda}(\mathbf{y}_h) \Lambda^-)_{j_p i_h} - \sum_{\ell} (\Lambda^+ \varepsilon_{k\lambda}(\mathbf{x}_\ell) \Lambda^-)_{i_\ell j_h} \delta^3(\mathbf{x}_\ell - \mathbf{y}_h) F^{000}|_{i_\ell \rightarrow j_p} + (\text{other sectors}) \quad (7)$$

where *(other sectors)* indicates a collection of terms that contain amplitudes of sectors other than (000), (001) and (111), which are truncated here.

Formally solving the truncated equations Eqs.(6) and (7) and substituting back into Eq.(3) and also restoring all Coulombic contributions, we finally obtain formal equation for 000 sector (see Ref. 25 for details)

$$i\hbar \partial_t F_t^{000}(\{\mathbf{x}\}) = [\sum_j (h_j^{mf} - W_{HFj}^{loc}) + V_C] F_t^{000}(\{\mathbf{x}\}) \\ + \sum_{k\lambda} \sum_{j \neq \ell} (\varepsilon_{k\lambda}(\mathbf{x}_j))_{(j)} \int dt' e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-t')} \int \prod d^3 \mathbf{x}'_i S^F(\mathbf{x}_i, t; \mathbf{x}'_i, t') (\varepsilon_{k\lambda}^*(\mathbf{x}_\ell))_{(\ell)} F_{t'}^{000}(\{\mathbf{x}'\}) \\ + \sum_{\ell} \int \int d\tau'_1 d\tau'_2 \int \int d^3 \xi'_1 d^3 \xi'_2 (\delta(\tau'_1 - t) + \delta(\tau'_2 - t)) \\ \times \int \prod d^3 \mathbf{x}'_j S^F(\mathbf{x}_\ell, t; \xi'_1, \tau'_1) \Sigma^{fin}(\xi'_1, \tau'_1; \xi'_2, \tau'_2) S^F(\xi'_2, \tau'_2; \mathbf{x}'_j, \tau'_2) \prod S^F(\mathbf{x}_j, t; \mathbf{x}'_j, \tau'_2) F_{\tau'_2}^{000}(\{\mathbf{x}'\}) \quad (8)$$

with W_{HF}^{loc} representing the localized mean-field potential, Σ^{fin} being the finite part of the radiative self-energy of electrons and $S^F(x, y) \equiv \frac{1}{i\hbar} \langle 0 | \mathcal{T}(\psi(x) \psi^\dagger(y)) | 0 \rangle$ being the electronic Feynman propagator. Here we have implicitly performed renormalization of divergent self-interaction terms and there remains the finite part of radiative self-energy (see Ref. 26 for details). The obtained equation of motion, Eq. (8) consists of the kinetic and potential terms (i.e. the Dirac Hamiltonian), the Coulombic interaction represented by V_C , transversal photon exchange, and the finite part of the radiative self-energy.

We can further include the nuclear degrees of freedom into the TD framework by formally introducing the nuclear annihilation operator into the definition of TD amplitude and replace the electronic Hamiltonian by the total (electron-nucleus) Hamiltonian. Here we assume that, within the energy range of our interest, the nuclear velocities stay much smaller than the speed of light. Under such assumption, we can neglect all the possible relativistic effects on the nuclear dynamics and/or the internal structure of nuclei. The TD amplitude for the (000) sector is extended as

$$F_t^{000}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{R}) = \langle 0 | \psi(x_1) \psi(x_2) \cdots \hat{\chi}_{A_1}(\mathbf{R}_{A_1}) \cdots | \Omega_t \rangle \quad (9)$$

where χ_{A_i} represents the annihilator of the i th nucleus, $|\Omega_t\rangle$ represents the state vector of the electron-nucleus coupled system. The equation of motion of thus extended amplitude becomes

$$i\hbar \partial_t F_t^{000}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{R}) = (\Sigma_{a \frac{-\hbar^2}{2M_a} \Delta_a + \frac{1}{2} \Sigma_{ab} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}) F_t^{000}(\{\mathbf{x}\}; \mathbf{R}) + (\text{electron-radiation terms}), \quad (10)$$

where *(electron - radiation terms)* is a collection of terms essentially the same as the right hand side of Eq. (3). In this framework, we can also introduce external laser fields through including it into the zero-th order

Hamiltonian. Since our derived TD equation takes the form of an effective time-dependent Dirac equation, we can formally include external fields of arbitrary intensity and integrate it step-by-step. Realistic estimation of the upper limit of the field strength is given in Ref. 26, where the authors suggest starting from weakly relativistic field intensity ($\sim 10^{16}$ W/cm² to $\sim 10^{18}$ W/cm² for $\lambda = 800$ nm infrared laser field for example) in order to numerically verify the results.

References

- [1] F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).
- [2] M. Nisoli, P. Decleva, F. Calegari, A. Palacios and F. Martín, *Chem. Rev.* **117**, 10760 (2017).
- [3] A. Di Piazza, C. Muller, K. Z. Hatsagortsyan, and C. H. Keitel, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1177 (2012).
- [4] G. A. Mourou, T. Tajima, and S. V. Bulanov, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 309 (2006).
- [5] W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation 3rd Ed.* (Clarendon Press, Oxford, 1954).
- [6] V. B. Berestetskii, E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Quantum Electrodynamics* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1982).
- [7] S. Weinberg, *Quantum Field Theory* (Cambridge University Press, 2004).
- [8] M. Reiher and A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry* (Wiley, Weinheim, 2015).
- [9] P. Pyykko and J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12**, 276 (1979)
- [10] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988).
- [11] C. I. Moore, A. Ting, S. J. McNaught, J. Qiu, H. R. Burris, and P. Sprangle, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1688 (1999).
- [12] W. Yan, C. Fruhling, G. Golovin, D. Haden, J. Luo, P. Zhang, B. Zhao, J. Zhang, C. Liu, M. Chen, S. Chen, S. Banerjee and D. Umstadter, *Nat. Commun.* **11** 514 (2017).
- [13] J. M. Cole, K. T. Behm, E. Gerstmayr, T. G. Blackburn, J. C. Wood, C. D. Baird, M. J. Duff, C. Harvey, A. Ilderton, A. S. Joglekar, K. Krushelnick, S. Kuschel, M. Marklund, P. McKenna, C. D. Murphy, K. Poder, C. P. Ridgers, G. M. Samarin, G. Sarri, D. R. Symes, A. G. R. Thomas, J. Warwick, M. Zepf, Z. Najmudin, and S. P. D. Mangles *Phys. Rev. X* **8**, 011020 (2018).
- [14] S. Tomonaga, *Prog. Theor. Phys.* **1**, 27 (1946).
- [15] J. Schwinger, *Phys. Rev.* **74**, 1439 (1948) *ibid.* **75**, 651 (1949).
- [16] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **76**, 749 (1949).
- [17] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **76**, 769 (1949).
- [18] K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **100** (5), 052501 (2019).
- [19] J. Ulrich, A. Rudenko and R. Moshhammer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 635 (2012).
- [20] A detailed discussion on the strength of electromagnetic fields in molecular dynamics can be found in, K. Hanasaki doctoral thesis, University of Tokyo, 2014 doi/10.15083/00006594.
- [21] I. Tamm, *J. Phys. (U.S.S.R.)* **9**, 449 (1945).
- [22] S. M. Dancoff, *Phys. Rev.* **78**, 382 (1950).
- [23] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **90**, 994 (1953); F. J. Dyson, M. Ross, E. E. Salpeter, S. S. Schweber, M. K. Sundaresan, W. M. Vischer and H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **95**, 1644 (1954).
- [24] M. Cini, *Nuovo Cimento* **10**, 526 (1953); *ibid.* **10**, 614 (1953).
- [25] R. J. Perry, A. Harindranath, and K. G. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2959 (1990).
- [26] K. Hanasaki and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **151** (8), 084102 (2019).

2. Original papers

(1) Kota HANASAKI and Kazuo TAKATSUKA

“Relativistic theory of electron-nucleus-radiation coupled dynamics in molecules: Wavepacket approach”

J. Chem. Phys. **151** (8), 084102 (25 pages) (2019).

(2) Kota HANASAKI and Kazuo TAKATSUKA

" Relativistic formalism of nonadiabatic electron-nucleus-radiation dynamics in molecules: Path-integral approach”

Phys. Rev. A **100** (5), 052501 (26 pages) (2019).

3. Presentation at academic conferences

(1) Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka

“Theory of relativistic electron-nucleus coupled dynamics in molecules”

The 22nd Annual Meeting of Japan Society of Theoretical Chemistry, Sapporo, May 27, 2019

(2) 花崎 浩太、高塚 和夫

「分子における相対論的な電子動力学の定式化」

第13回分子科学討論会 名古屋 2019/9/19 3E05

(Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka

“Formulation of relativistic electron dynamics in molecules”

The 13th Annual meeting of Japan Society for Molecular Science, Nagoya, September 19, 2019)

4. Others

(1) 花崎 浩太、高塚 和夫

「分子における相対論的動力学理論の研究」

第17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、2020/1/31, P07

(Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka

“Study of relativistic dynamics theory for molecular systems”

The 17th symposium of Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto, Jan. 31, 2020)

V 資料

1. 研究業績一覧 2019 (平成 31/ 令和元) 年度

No	Authors	Title	Journal	Volume(Number), first page to last page	year
佐藤 徹					
1	Y. Kojima, W. Ota, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, T. Sato	Model building of metal oxide surfaces and vibronic coupling density as a reactivity index: Regioselectivity of CO ₂ adsorption on Ag-loaded Ga ₂ O ₃	<i>Chem. Phys. Lett.</i>	715, 239-243	2019
2	Y.-J. Pu, R. Satake, Y. Koyama, T. Otomo, R. Hayashi, N. Haruta, H. Katagiri, D. Otsuki, D. Kim, T. Sato, T. Teranishi	Absence of delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in organic light emitting diodes with spatially orthogonal bianthracenes	<i>J. Mater. Chem. C</i>	7, 2541-2547	2019
3	N. Haruta, P. F. M. de Oliveria, T. Sato, K. Tanaka, M. Baron	Force-Induced Dissolution of Imaginary Mode in Mechanochemical Reaction: Dibenzophenazine Synthesis	<i>J. Phys. Chem. C</i>	123, 21581-21587	2019
春田 直樹					
1	Naoki Haruta, Paulo Filho Marques de Oliveira, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, and Michel Baron	Force-Induced Dissolution of Imaginary Mode in Mechanochemical Reaction: Dibenzophenazine Synthesis	<i>J. Phys. Chem. C</i>	123(35), 21581-21587	2019
2	Takamasa Tsukamoto, Naoki Haruta, Tetsuya Kambe, Akiyoshi Kuzume, and Kimihisa Yamamoto	Periodicity of molecular clusters based on symmetry-adapted orbital model	<i>Nature Commun.</i>	10, 3727	2019
3	Yusuke Inomata, Ken Albrecht, Naoki Haruta, and Kimihisa Yamamoto	Dendrimer-Templated Synthesis and Characterization of Tin Oxide Quantum Dots Deposited on a Silica Glass Substrate	<i>Chem. Mater.</i>	31(20), 8373-8382	2019
4	Akiyoshi Kuzume, Miyu Ozawa, Yuansen Tang, Yuki Yamada, Naoki Haruta, and Kimihisa Yamamoto	Ultrahigh sensitive Raman spectroscopy for subnanoscience: Direct observation of tin oxide clusters	<i>Science Adv.</i>	5(12), eaax6455	2019
西本 佳央					
1	Yoshio Nishimoto	Time-Dependent Long-Range-Corrected Density-Functional Tight-Binding Method Combined with the Polarizable Continuum Model	<i>J. Phys. Chem. A</i>	123(26), 5649-5659	2019
2	Yoshio Nishimoto	Analytic first-order derivatives of partially contracted n-electron valence state second-order perturbation theory (PC-NEVPT2)	<i>J. Chem. Phys.</i>	151, 114103	2019
3	Yoshio Nishimoto	Locating conical intersections using the quasidegenerate partially and strongly contracted NEVPT2 methods	<i>Chem. Phys. Lett.</i>	744, 137219	2020
平尾 公彦					
1	Kenji Mishima, Masanori Kaneko, Jong-Won Song, Hiroki Kawai, Koichi Yamashita and Kimihiko Hirao	Application of Accelerated Long-range Corrected Exchange Functional [LC-DFT(2Gau)] to Periodic Boundary Condition Systems: CO Adsorption on Cu(111) Surface	<i>J. Chem. Phys.</i>	152, 104105	2020
2	K. Hirao, B. Chan, J-W Song, K. Bhattacharai, and S. Tewary	Excitation energies expressed as orbital energies of KS-DFT with LC functionals	<i>J. Comput. Chem.</i>	41, 1368-1383	2020

No.	Authors	Title	Journal	Volume(Number), first page to last page	year
3	Chan, Bun; Kawashima, Yukio; Dawson, William; Katouda, Michio; Nakajima, Takahito; Hirao, Kimihiko	A Simple Model for Relative Energies of All Fullerenes Reveals the Interplay Between Intrinsic Resonance and Structural Deformation Effects in Medium-Sized Fullerenes	<i>J. Chem. Theory and Computat</i>	15, 1255–1264	2019
4	Dae-Hwan Ahn, Takeshi Sato, Jong-Won Song, and Kimihiko Hirao	1. Importance of van der Waals descriptions on accurate isomerization energy calculations of thiourea compounds: LCgau-BOP+LRD method	<i>J. Phys. Chem. A.</i>	123 7034-7041	2019
5	El-Abed Haidar, Sherif A. Tawfik, Catherine Stampfl, Kimihiko Hirao, Kazunari Yoshizawa, Safnaz H. El-Demerdash, Takahito Nakajima, and Ahmed M. El-Nahas	Electronic Transport Investigation of Redox-Switching Azulenequinones/Hydroquinones via First-Principles Studies	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>	21, 17859-17867	2019
6	Bun Chan, Yukio Kawashima and Kimihiko Hirao	The reHIS3 Three-Range Exchange Functional with an Optimal Variation of Hartree–Fock and Its Use in the reHIS3B-D Density Functional Theory Method	<i>J. Comput. Chem. (Memorial Festschrift for Keiji Morokuma)</i>	40, 29-38	2019
7	Jong-Won Song and Kimihiko Hirao	Accelerated Long-range Corrected Exchange Functional Using a Two-Gaussian Operator combined with One-parameter Progressive Correlation Functional [LC-BOP(2Gau)]	<i>J. Comput. Chem. (Memorial Festschrift for Keiji Morokuma)</i>	40, 104-112	2019
永瀬 茂					
1	T. Y. Lai, J. –D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, and P. P. Power	Facile Insertion of Ethylene into a Group 14 Element–Carbon Bond: Effects of HOMO–LUMO Energy Gap on Reactivity	<i>Chem. Commun.</i>	55, 405-407	2019
2	Y. Maeda, K. Kuroda, H. Tambo, H. Murakoshi, Y. Konno, M. Yamada, P. Zhao, X. Zhao, S. Nagase, and M. Ehara	Influence of Local Strain Caused by Cycloaddition on the Band Gap Control of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes	<i>RSC Adv.</i>	9, 13998-14003	2019
3	Y. -X. Zhao, M. -Y. Li, Y. –M. Xiong, S. Rahmani, K. Yuan, R. -S. Zhao, M. Ehara, S. Nagase, and X. Zhao	Pivotal Role of Nonmetal Atoms in the Stabilities, Geometries, Electronic Structures, and Isoelectronic Chemistry of Sc3X@C80 (X = C, N, and O)	<i>J. Comput. Chem.</i>	40, 2730-2738	2019
4	Y. Maeda, H. Murakoshi, H. Tambo, P. Zhao, K. Kuroda, M. Yamada, X. Zhao, S. Nagase, and M. Ehara	Thermodynamic Control of Quantum Defects on Single-Walled Carbon Nanotubes	<i>Chem. Commun.</i>	55, 13757-13760	2019
田中 一義					
1	N. Haruta, P. F. Marques de Oliveira, T. Sato, K. Tanaka, and M. Baron	Force-Induced Dissolution of Imaginary Mode in Mechanochemical Reaction: Dibenzophenazine Synthesis	<i>J. Phys. Chem. C</i>	123(35), 21581-21587	2019
榎 茂好					
1	Nozomi Takagi, Masayuki Nakagaki, Kazuya Ishimura, Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara, and Shigeyoshi Sakaki	Electronic Processes in NO Dimerization on Ag and Cu Clusters: DFT and MRMP2 Studies	<i>J. Comput. Chem.</i>	40, 181–190	2019

№.	Authors	Title	Journal	Volume(Number), first page to last page	year
2	Nozomi Takagi, Kazuya Ishimura, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara, and Shigeyoshi Sakaki	Catalysis of Cu Cluster for NO Reduction by CO: Theoretical Insight into Reaction Mechanism	<i>ACS Omega</i>	4, 2596–2609	2019
3	Takashi Yoshimoto, Hisako Hashimoto, Nozomi Takagi, Shigeyoshi Sakaki, Naoki Hayakawa, Tsukasa Matsuo, and Hiromi Tobita	Reactions of a Silylyne Complex with Aldehydes: Formation of W-Si-O-C Four-Membered Metallacycles and Their Metathesis-Like Fragmentation	<i>Chem. Eur. J.</i>	25, 3795 – 3798	2019
4	Shinji Aono, Tomohiro Seki, Hajime Ito, and Shigeyoshi Sakaki	Dependence of Absorption and Emission Spectra on Polymorphs of Gold(I) Isocyanide Complexes: Theoretical Study with QM/MM Approach	<i>J. Phys. Chem. C.</i>	123, 4773–4794	2019
5	Nishamol Kuriakose, Jia-Jia Zheng, Teruhiko Saito, Naofumi Hara, Yoshiaki Nakao, and Shigeyoshi Sakaki	Characterization of Rh-Al Bond in Rh(PAIP) (PAIP = Pincer-type Diphosphino-Aluminyllig-and) in Comparison with Rh(L)(PMe ₃) ₂ (L = AlMe ₂ , Al(NMe ₂) ₂ , BR ₂ , SiR ₃ , CH ₃ , Cl, or OCH ₃): Theoretical Insight	<i>Inorg. Chem.</i>	58, 4894-4906	2019
6	Vijay Singh, Shigeyoshi Sakaki, and Milind M. Deshmukh	Theoretical prediction of Ni(I)-catalyst for hydrosilylation of pyridine and quinoline	<i>J. Comput. Chem.</i>	40, 2119–2130	2019
7	Rong-Lin Zhong and Shigeyoshi Sakaki	sp ³ C–H Borylation Catalyzed by Iridium(III) Triboryl Complex: Comprehensive Theoretical Study of Reactivity, Regioselectivity, and Prediction of Excellent Ligand	<i>J. Am. Chem. Soc.</i>	141, 9854–9866	2019
8	Nozomi Takagi, Kazuya Ishimura, Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara, and Shigeyoshi Sakaki	Reaction Behavior of the NO Molecule on the Surface of an Mn Particle (M = Ru, Rh, Pd, and Ag; n = 13 and 55): Theoretical Study of Its Dependence on Transition-Metal Element	<i>J. Phys. Chem. A.</i>	123, 7021–7033	2019
9	Hirokyu Asakura, Tetsuo Onuki, Saburo Hosokawa, Nozomi Takagi, Shigeyoshi Sakaki, Kentaro Teramura and Tsunehiro Tanaka	Self-regeneration of a Ni–Cu alloy catalyst during a three-way catalytic reaction	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>	21, 18816-18822	2019
10	H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, D. Bourissou, H. Nakazawa	Heptacoordinate Structures of Organotin Halides with Three Phosphine Donors: Halogen-Substituent Effect on Geometry	<i>Euro. J. Inorg. Chem.</i>	26, 3045-3052	2019
11	K. Fujimoto, R.S. Payal, T. Hattori, W. Shinoda, M. Nakagaki, S. Sakaki, S. Okazaki	Development of dissociative force field for all-atomistic molecular dynamics calculation of fracture of polymers	<i>J. Comput. Chem.</i>	40, 2571-2576	2019
12	M. Kashiwara, R.L. Zhong, K. Semba, S. Sakaki, Y. Nakao	Pd/NHC-catalyzed cross-coupling reactions of nitroarenes	<i>Chem. Commun.</i>	55, 9291-9294	2019
13	C. Gu, N. Hosono, J. J. Zheng, Y. Sato, S. Kusaka, S. Sakaki, S. Kitagawa	Design and control of gas diffusion process in a nanoporous soft crystal	<i>Science</i>	363, 387-391	2019

No.	Authors	Title	Journal	Volume(Number), first page to last page	year
14	P. Y. Wu, Y. Li, J. J. Zheng, N. Hosono, K. Otake, J. Wang, Y. H. Liu, L. L. Xia, M. Jiang, S. Sakaki, and S. Kitagawa	Carbon dioxide capture and efficient fixation in a dynamic porous coordination polymer	<i>Nature Commun.</i>	10, 4362	2019
高塚 和夫					
1	Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka	Relativistic theory of electron-nucleus-radiation coupled dynamics in molecules: Wavepacket approach	<i>J. Chem. Phys.</i>	151, 084102 (25 pages)	2019
2	Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka	Relativistic formalism of nonadiabatic electron-nucleus-radiation dynamics in molecules: Path-integral approach.	<i>Phys. Rev. A.</i>	100, 052501 (26 pages)	2019
3	Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka	Binuclear Mn oxo complex as a self-contained photocatalyst in water-splitting cycle: Role of additional Mn oxides as a buffer of electrons and protons	<i>J. Chem. Phys.</i>	152, 024115 (21 pages)	2020
4	Kazuo Takatsuka	Maupertuis-Hamilton least action principle in the space of variational parameters for Schrödinger dynamics; A dual time-dependent variational principle	<i>J. Phys. Comm.</i>	4, 035007 (16 pages)	2020
5	Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka	Charge separation and successive reconfigurations of electrons and protons driving water-splitting catalytic cycle with tetranuclear Mn oxo complex. On the mechanism of water splitting in PSII.	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>	22, 7912-7934	2020
伊丹 将人					
1	Atsumasa Seya, Tatsuya Aoyagi, Masato Itami, Yohei Nakayama, and Naoko Nakagawa	Multiplicative Langevin equation to reproduce long-time properties of nonequilibrium Brownian motion	<i>J. Stat. Mech.</i>	2020(1), 013201	2020
Schnyder, Simon K.					
1	Matteo Campo, Schnyder Simon Kaspar, John Jairo Molina, Thomas Speck, Ryoichi Yamamoto	Spontaneous spatiotemporal ordering of shape oscillations enhances cell migration	<i>Soft Matter</i>	15(24) 4939-4946	2019
鈴木 聡					
1	Wanying Zhang, Satoshi Suzuki, SeongYong Cho, Go Watanabe, Hiroyuki Yoshida, Tsuneaki Sakurai, Mika Aotani, Yusuke Tsutsui, Masanori Ozaki, Shu Seki	Highly Miscible Hybrid Liquid-Crystal Systems Containing Fluorescent Excited-State Intramolecular Proton Transfer Molecules	<i>Langmuir</i>	35(43) 14031-14041	2019
2	Amir Sharidan Sairi, Kohei Kuwahara, Shunsuke Sasaki, Satoshi Suzuki, Kazunobu Igawa, Masatoshi Tokita, Shinji Ando, Keiji Morokuma, Tomoyoshi Suenobu, Gen-ichi Konishi	Synthesis of fluorescent polycarbonates with highly twisted N, N-bis (dialkylamino) anthracene AIE luminogens in the main chain	<i>RSC advances</i>	9(38) 21733-21740	2019

No.	Authors	Title	Journal	Volume(Number), first page to last page	year
3	Satoshi Suzuki, Shunsuke Sasaki, Amir Sharidan Sairi, Riki Iwai, Ben Zhong Tang, Gen-ichi Konishi	Principles of Aggregation-Induced Emission: Design of Deactivation Pathways for Advanced AIEgens and Applications	<i>Angewandte Chemie</i>	aggregation-induced emission Special Issue	2020
4	Riki Iwai, Satoshi Suzuki, Shunsuke Sasaki, Amir Sharidan Sairi, Kazunobu Igawa, Tomoyoshi Suenobu, Keiji Morokuma, Gen-ichi Konishi	Bridged Stilbenes: AIEgens Designed via a Simple Strategy to Control the Non-radiative Decay Pathway	<i>Angewandte Chemie</i>	aggregation-induced emission Special Issue	2020
中垣 雅之					
1	Masayuki Nakagaki, Naoki Nakatani, and Shigeyoshi Sakaki	How to Understand Very Weak Cr-Cr Double Bond and Negative Spin Population in Trinuclear Cr Complexes: Theoretical Insight	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>	21, 22976 – 22989	2019
Zhu Bo					
1	Bo Zhu, Masahiro Ehara and Shigeyoshi Sakaki	Propene oxidation catalysis and electronic structure of M55 particles (M = Pd or Rh): differences and similarities between Pd55 and Rh55	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>	22(21), 1749–12324	2020
山本 憲太郎					
1	Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka	"Binuclear Mn oxo complex as a self-contained photocatalyst in water-splitting cycle: Role of additional Mn oxides as a buffer of electrons and protons"	<i>J. Chem. Phys.</i>	152(2), 024115	2020
2	Kentaro Yamamoto and Kazuo Takatsuka	"Charge separation and successive reconfigurations of electronic and protonic states in a water-splitting catalytic cycle with the Mn ₄ CaO ₅ cluster. On the mechanism of water splitting in PSII"	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>	22(15), 7912-7934	2020
新崎 康樹					
1	Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka	Chemical bonding and nonadiabatic electron wavepacket dynamics in densely quasi-degenerate excited electronic state manifold of boron clusters	<i>J. Chem. Phys.</i>	150, 114101 (18 pages)	2019
花崎 浩太					
1	Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka	Relativistic theory of electron-nucleus-radiation coupled dynamics in molecules: Wavepacket approach	<i>J. Chem. Phys.</i>	151 (8), 084102 (25 pages)	2019
2	Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka	Relativistic formalism of nonadiabatic electron-nucleus-radiation dynamics in molecules: Path-integral approach	<i>Phys. Rev. A.</i>	100 (5), 052501 (26 pages)	2019

2. 共同研究者受入れ状況 2019（平成 31/ 令和元）年度

受入れ教員	共同研究者名	受入れ身分	受入れ期間	所属機関・職	研究内容
佐藤 徹	五味 朋寛	受託研究員	平成31年4月1日～ 令和2年3月31日	株式会社島津製作所 基盤技術研究所光技術 ユニットコンポーネン トグループ副主任	機能性材料の理論解析

3. 海外渡航一覧 2019（平成 31/ 令和元）年度

職 名	氏 名	期間（自）	期間（至）	目 的 地
特定研究員	伊丹 将人	2019/5/5	2019/5/12	スウェーデン
研 究 員	高塚 和夫	2019/5/31	2019/6/4	中国
特定研究員	SCHNYDER, Simon Kaspar	2019/7/7	2019/7/14	ベトナム
研 究 員	榎 茂好	2019/8/20	2019/8/28	ノルウェー
研 究 員	高塚 和夫	2019/9/28	2019/10/5	オーストラリア
特定研究員	山本 憲太郎	2019/9/28	2019/10/6	オーストラリア
研 究 員	永瀬 茂	2019/9/28	2019/10/5	オーストラリア
特 定 助 教	西本 佳央	2019/9/29	2019/10/3	オーストラリア
研 究 員	榎 茂好	2019/12/15	2019/12/21	中国

4. 福井謙一記念研究センターシンポジウム ポスター・プログラム



FOUNDED 1897



FUKUI INSTITUTE FOR
FUNDAMENTAL CHEMISTRY

第17回

福井謙一

シンポジウム

京都大学
記念研究センター

開会式 (Opening)	
[開会の辞] 佐藤 啓文 (センター長)	10:00-10:05
[ご挨拶] 大嶋 正裕 (工学研究科長)	10:05-10:15
講演会 (Lecture Session)	
榊 茂好 (京都大学 福井謙一記念研究センター)	10:15-11:15
「d 電子複合系の理論化学：孤立分子から分子性結晶へ」	
渡邊 一也 (京都大学大学院 理学研究科)	11:30-12:30
「界面・微小共振器中における励起状態ダイナミクス」	
— 昼食 —	
西原 寛 (東京大学大学院 理学系研究科)	13:50-14:50
「有機・無機二次元物質『配位ナノシート』」	
「福井謙一奨励賞」表彰式 (Ceremony of Kenichi Fukui Encouragement Award)	
	15:00-15:30
ポスターセッション (Poster Session)	15:30-17:20
懇親会 (Banquet)	17:30-19:00

令和2年 1月31日 金

会場：京都大学 福井謙一記念研究センター

2020.1.31 Fukui Institute for Fundamental Chemistry (FIFC), Kyoto University

京都大学福井謙一記念研究センター

〒606-8103 京都市左京区高野西開町34-4

お申し込みは下記ホームページをご参照ください (2020年1月17日締め切り)

問合せ先：西本佳央 / E-mail: sympo2019@fukui.kyoto-u.ac.jp

事務室 / Tel: 075-711-7708 Fax: 075-781-4757

http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp





第17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 2020年1月31日(金) 10:00~19:00

場所 京都大学 福井謙一記念研究センター

開会式 (Opening) : 3階大会議室

[開会の辞] 佐藤 啓文 (京都大学 福井謙一記念研究センター長) 10:00 – 10:05

[ご挨拶] 大嶋 正裕 (京都大学 工学研究科長) 10:05 – 10:15

講演会 (Lecture Session) : 3階大会議室

● 榊 茂好 (京都大学 福井謙一記念研究センター) 10:15 – 11:15

「d電子複合系の理論化学：孤立分子から分子性結晶へ」

座長：永瀬 茂 (福井センター)

● 渡邊 一也 (京都大学大学院 理学研究科) 11:30 – 12:30

「界面・微小共振器中における励起状態ダイナミクス」

座長：春田 直毅 (福井センター)

— 昼食 —

● 西原 寛 (東京大学大学院 理学系研究科) 13:50 – 14:50

「有機・無機二次元物質「配位ナノシート」」

座長：佐藤 徹 (福井センター)

「福井謙一奨励賞」表彰式 (Ceremony of Kenichi Fukui Encouragement Award) :

3階大会議室

15:00 – 15:30

受賞者：西本 佳央 (京都大学 福井謙一記念研究センター)

「高精度計算と大規模計算の発展 – 解析的エネルギー微分の視点から」

ポスターセッション (Poster Session) : 3階大会議室

15:30 – 17:20

懇親会 (Banquet) : 1階多目的ルーム

17:30 – 19:00

ポスターリスト (3 階大会議室 15:30~17:20)

- ✓ 番号が奇数の方は前半 (15:30–16:25)、番号が偶数の方は後半 (16:25–17:20) には、ポスターボードの前で発表するようにしてください。
- ✓ Authors with odd and even poster numbers should be present at the poster during the first half (15:30–16:25) and the second half (16:25–17:20) of the session, respectively.

1. 第一原理計算による Eu を導入したペロブスカイト化合物の電子構造評価

○鈴木 厚志、奥 健夫 (滋賀県大工)

2. 三元触媒 Pd/SrTiO₃ のスラブおよびクラスターモデルの構築

○安間 洋太[1,2]、大田 航[2,3]、細川 三郎[3,4]、寺村 謙太郎[3,4]、田中 庸裕[3,4]、佐藤 徹[2,3,4] (京大工[1]、京大福井セ[2]、京大院工[3]、京大 ESICB[4])

3. ジベンゾフェナジンのメカノケミカル合成における特異な反応経路の発現メカニズム

○春田 直毅[1,2,3]、Paulo Filho Marques de Oliveira[4]、Alain Chamayou[4]、佐藤 徹[1,2,3]、田中 一義[1,2]、Michel Baron[4] (京大福井セ[1]、京大院工[2]、京大 ESICB[3]、アルビ国立高等鉱業学校[4])

4. フェノキサジン-トリフェニルトリアジン誘導体を用いた OLED における高効率 EL 機構: 高次三重項経由蛍光

○伊藤 俊介[1]、上島 基之[2]、佐藤 徹[1,2,3] (京大院工[1]、京大福井セ[2]、京大 ESICB[3])

5. ジフェニルフルベンとマレイミドのメカノケミカル反応における立体選択性の起源

○伊奈 稚菜[1,2]、ゴネ ロリ[3]、春田 直毅[1,2,4]、佐藤 徹[1,2,4]、バロン ミシエル[3] (京大福井セ[1]、京大院工[2]、アルビ国立高等鉱業学校[3]、京大 ESICB[4])

6. 分子における相対論的動力学理論の研究

○花崎 浩太、高塚 和夫 (京大福井セ)

7. [Pt(dien)(dmap)]₂l₃ の結晶中の電子構造及び吸収スペクトルに関する理論的研究

○中垣 雅之[1]、井口 弘章[2]、Unjila Afrin[2]、山下 正廣[2]、榊 茂好[1] (京大福井セ[1]、東北大院理[2])

8. 多参照摂動理論を用いた円錐交差の計算

○西本 佳央 (京大福井セ)

9. Collective motion and cell migration of cells on a substrate

○Simon K. Schnyder (FIFC, Kyoto Univ.)

10. 円錐交差に注目した合理的分子設計による発光性制御

○鈴木 聡 (京大福井セ)

11. Theoretical Study on Catalytic Mono-Alkylation of Pyridine with Alkenes by Rh(PAIP) Complex

○Qiao-Zhi Li[1], Naofumi Hara[2], Yoshiaki Nakao[2] and Shigeyoshi Sakaki[1] (FIFC[1], Grad. School. of Eng. Kyoto Univ.[2])

12. Theoretical study on nickel(0)-catalyzed alkenyl exchange of allyl amines with alkenes

○Qingxi Meng [1,2] and Shigeyoshi Sakaki [1] (FIFC, Kyoto Univ. [1], College of Chem., Shandong Agri. Univ., China [2])

13. Theoretical insight into the reaction behavior of NO molecule on 3d and 4d metal clusters (M_{13} , M_{55} ; $M = Co, Ni, Rh, Pd$)

○Nozomi Takagi[1], Ryoichi Fukuda[1], Masahiro Ehara[1,2], Shigeyoshi Sakaki[1,3] (ESICB, Kyoto Univ.[1], IMS[2], FIFC, Kyoto Univ.[3])

14. Mechanistic Insights into Propene Oxidation on $MCr_2O_4(111)$ Surface ($M = Mg$ and Zn) with and without Cu Doping

○Peng Zhao, Masahiro Ehara, and Shigeyoshi Sakaki

15. Propene Oxidation on M_{55} Particle ($M = Pd$ or Rh): Theoretical Study of Reaction Mechanism and Differences in Catalytic Activity between Pd_{55} and Rh_{55}

○Bo Zhu (FIFC, Kyoto Univ.)

16. TCNQ の光物性の溶媒依存性の分子論的機構解析

○比嘉 未香子[1]、東 雅大[2]、佐藤 啓文[2] (琉球大院理工[1]、京大院工[2])

17. Mechanism elucidation of the metal cation effects on α -acid isomerization with quantum chemical calculations

○Minami Kimura[1], Masahiro Higashi[2], Hirofumi Sato[2] (Fac. of Eng. Kyoto Univ.[1], Grad. School. of Eng. Kyoto Univ.[2])

18. 有機合成反応における水の添加効果の理論的解析

○倉奥 大樹[1]、東 雅大[2]、佐藤 啓文[2] (琉大院理工[1]、京大院工[2])

19. HBT の励起状態分子内プロトン移動における溶媒依存性に関する理論的研究

○仲 啓志[1]、東 雅大[2]、佐藤 啓文[2] (京大工[1]、京大院工[2])

20. DFTB と補正ポテンシャルを用いた白金錯体が触媒する反応のポテンシャルエネルギー曲面の構築

○押木 淳[1]、小杉 健斗[1]、中農 浩史[1,2]、東 雅大[1,2]、佐藤 啓文[1,2,3] (京大院工[1]、京大 ESICB[2]、京大福井セ[3])

21. 電極電解液間電子移動における電子分極と界面の影響に関する理論的研究

○高橋 健[1]、中農 浩史[1,2]、佐藤 啓文[1,2,3] (京大院工[1]、京大 ESICB[2]、京大福井セ[3])

22. SrFeO_3 , $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7(001)$ 面における NO 酸化反応の第一原理計算

○高松 晃彦、福田 良一、田中 庸裕、細川 三郎 (京大院工)

23. Ag ナノシリンドーアレイの作製と高速熱処理による光学特性の制御

○東野 真、村井 俊介、田中 勝久 (京大院工)

24. 層状構造を持つ複酸化物群 ARTiO_4 における空間反転対称性の破れと異常熱膨張

○吉田 傑[1]、赤松 寛文[2]、Alexandra S. Gibbs[3]、藤田 晃司[1]、田中 勝久[1] (京大院工[1]、九大院工[2]、ラザフォード・アップルトン研[3])

25. Ab initio evaluation of redox potential of metalloprotein

○成 せい、林 重彦 (京大院理)

26. 量子化学計算による TMTTF 系の電荷局在-電荷秩序量子相転移の構造解析

○北村 直大、倉重 佑輝 (京大院理)

27. Theoretical study on molecular mechanism of a light-driven ion transport of Halorhodopsin

○小山 糧、長谷川 太祐、林 重彦 (京大理)

28. 天然アニオンチャネルロドプシン GtACR1 の分子機構に関する理論的研究

○鹿倉 啓史、成 せい、林 重彦 (京大院理)

29. Photoactivation Intermediate of AsLOV2 Photoreceptor Protein Investigated by a Hybrid Molecular Simulation

○Masahiko Taguchi, Cheng Cheng, Chika Higashimura, Yoshihiro Uchida, Shigehiko Hayashi (Grad. School. of Sci. Kyoto Univ.)

30. 液体ピレンの分子動力学シミュレーションと理論的解析

○山本 裕生[1]、Lu Fengniu[2]、中西 尚志[2]、林 重彦[1] (京大理[1]、物質・材料研究機構[2])

31. ポリエンの電気伝導性の鎖長依存性に関する理論研究

○甘水 君佳[1]、多田 隼人[2]、池永 和輝[2]、江良 伊織[2]、藤井 琢也[2]、北河 康隆[2]、中野 雅由[2,3] (阪大基礎工[1]、阪大院基礎工[2]、分子研[3])

32. ダブルデッカー型ランタノイド(III)-フタロシアニン錯体の磁気的な分子間相互作用に関する理論研究

○池永 和輝[1]、北河 康隆[1,2]、加藤 恵一[3]、山下 正廣[3]、中野 雅由[1,2,4] (阪大院基礎工[1]、阪大 CSRN[2]、東北大院理[3]、分子研[4])

33. 五員環含有ナノベルト系の開殻性、芳香族性および光・磁気応答物性についての理論研究

○岸 亮平[1]、山根 将暉[1]、杉浦 亮介[1]、清水 陽介[1]、中野 雅由[1,2,3,4] (阪大院基礎工[1]、阪大 QIQB[2]、阪大 CSRN[3]、分子研[4])

34. 金属二核錯体の軌道相補性に関する理論研究

○北河 康隆[1,2]、藤井 琢也[1]、池永 和輝[1]、多田 隼人[1]、江良 伊織[1]、中野 雅由[1,2,3] (阪大院基礎工[1]、阪大 CSRN[2]、分子研[3])

35. ペンタセン環状集合系のシングレットフィッシュンダイナミクスに関する理論研究

○宮本 孟[1]、岡田 健治[1]、吉田 航[1]、當波 孝凱[1]、永海 貴識[1]、久保 孝史[2]、中野 雅由[1,3,4] (阪大基礎工[1]、阪大院理[2]、阪大 CSRN[3]、分子研[4])

36. 高効率シングレットフィッシュンに向けた振電相互作用設計に関する理論研究

○永海 貴識[1]、當波 孝凱[1]、岡田 健治[1]、吉田 航[1]、宮本 孟[1]、中野 雅由[1,2,3] (阪大院基礎工[1]、阪大 CSRN[2]、分子研[3])

37. スマネン縮合アセン二量体におけるシングレットフィッシュンダイナミクスに関する理論研究

○岡田 健治[1]、吉田 航[1]、宮本 孟[1]、中澤 廣宣[2]、植竹 裕太[2]、櫻井 英博[2]、中野 雅由[1,3,4] (阪大院基礎工[1]、阪大院工[2]、阪大 CSRN[3]、分子研[4])

38. 多変量解析法を用いたトリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II)錯体の HOMO および LUMO のエネルギーの置換基種依存性についての理論研究

○佐藤 宏賢[1]、池永 和輝[2]、多田 隼人[2]、江良 伊織[2]、藤井 琢也[2]、北河 康隆[2]、中野 雅由[2] (阪大基礎工[1]、阪大院基礎工[2])

39. アゾメチンイリド部位を有する開殻多環芳香族分子の電子構造と光・磁気応答物性についての理論研究

○清水 陽介[1]、岸 亮平[1]、伊藤 慎庫[2]、中野 雅由[1,3,4] (阪大院基礎工[1]、南洋理工大数理科学学院[2]、阪大 CSRN[3]、分子研[4])

40. テトラシクロペンタテトラフェニレン π 二量体における芳香族性、開殻性、非線形光学特性の面間距離・角度依存性に関する理論研究

○杉浦 亮介[1]、岸 亮平[1]、永海 貴識[1]、北野 奨実[1]、清水 陽介[1]、戸部 義人[2,3]、中野 雅由[1,4,5] (阪大院基礎工[1]、阪大産研[2]、台湾国立交通大[3]、分子研[4]、阪大 CSRN[5])

41. バタフライ型アセンの電子状態と励起エネルギーに関する理論研究

○當波 孝凱[1]、永海 貴識[1]、岡田 健治[1]、吉田 航[1]、宮本 孟[1]、中野 雅由[1,2,3,4] (阪大基礎工[1]、分子研[2]、阪大 CSRN[3]、阪大 QIQB[4])

42. 2 次の時間非畳み込み型量子マスター方程式を用いたペンタセン二量体モデルの一重項開裂における非マルコフ効果に関する理論的研究

○吉田 航[1]、岡田 健治[1]、永海 貴識[1]、當波 孝凱[1]、宮本 孟[1]、中野 雅由[1,2] (阪大院基礎工[1]、分子研[2])

5. 福井センターセミナー ポスター・プログラム

第17回 福井センターセミナー The 17th Fukui Center Seminar

2019年12月13日(金) 15:00–17:20

京都大学福井謙一記念研究センター1F 多目的室 (Room: 1F 106)

<http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/>

〒606-8103 京都市左京区高野西開町34-4 (TEL075-711-7708)

(at FIFC, Kyoto Univ. on December 13th (Fri.), 2019)

15:00–15:40 Kentaro Yamamoto (FIFC)

**“On the Fundamental Chemical Mechanisms of
Water-Splitting Cycle Catalyzed by Mn Oxo
Complexes”**

15:40–16:20 Simon Kaspar Schnyder (FIFC)

“Dynamics of crawling and dividing cells”

Break (10 min.)

16:30–17:20 Motoyuki Uejima (FIFC)

**“Massively parallel implementation of
quantum chemistry solvers for strongly correlated
systems”**

多数の方のご来場を歓迎いたします
We welcome all of you to join.

京都大学福井謙一記念研究センター 年報 2019

2020年10月発行

発行人 佐 藤 啓 文

編 者 佐 藤 啓 文

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 株式会社 エヌジーピー
(京都市右京区太秦森ヶ東町21-10)

(無断転載を禁ず)