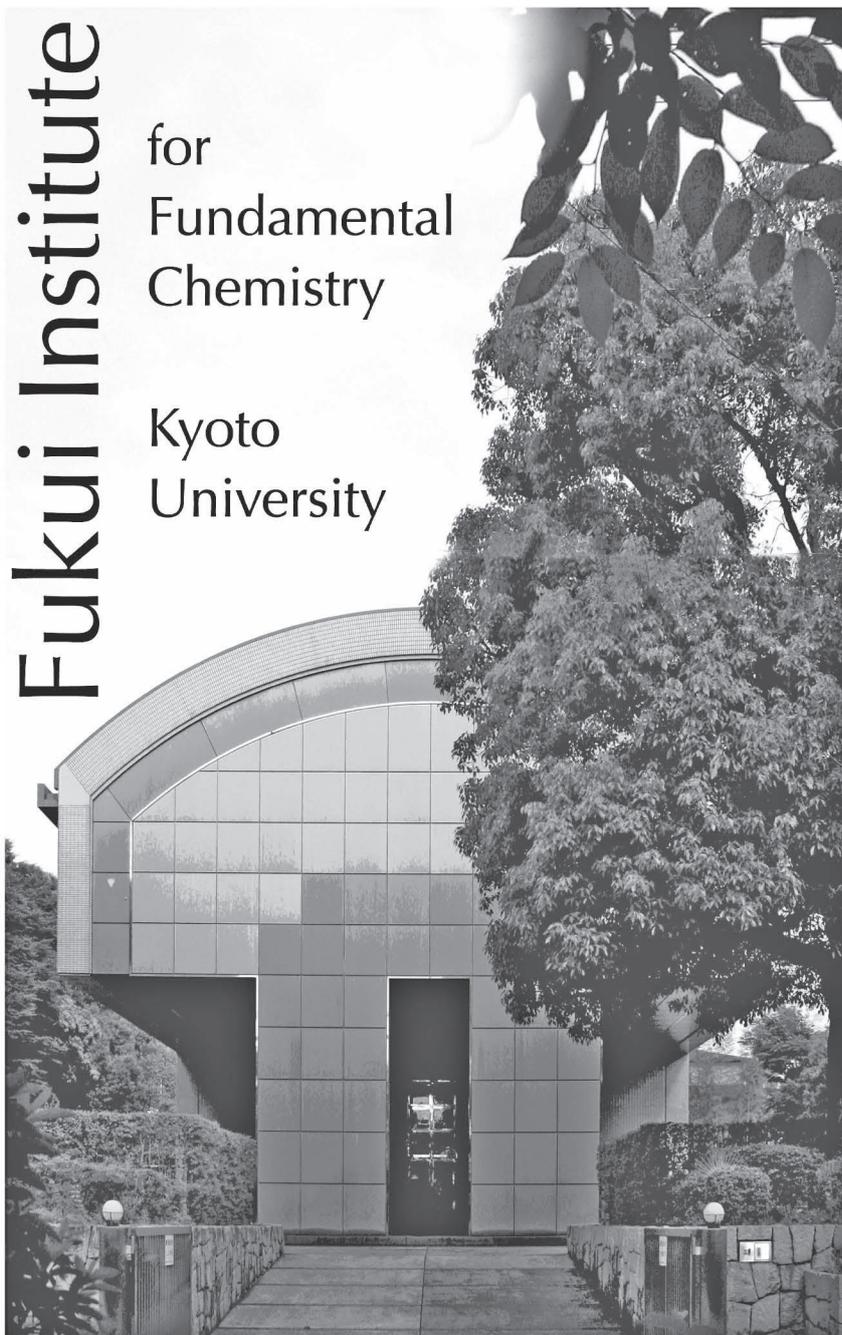


年報 2023



Fukui Institute

for
Fundamental
Chemistry

Kyoto
University

京都大学
福井謙一記念研究センター

はじめに

2023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。

本センターは理念として、最先端の基礎化学と応用化学や関連する諸分野の科学を融合し、次世代の化学理論の構築を行い、独創的な研究を展開するとともに、若い研究者による発展的な研究を支援、助成することを掲げています。その歴史は財団法人「基礎化学研究所」に遡ります。ご承知のように故福井謙一博士はフロンティア軌道理論を提案したご功績により、1981年にアジアで最初のノーベル化学賞を受賞されました。1985年に京都市と産業界などのご支援で財団法人「基礎化学研究所」が設立されました。その後2002年に京都大学に寄付移管され、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。

理論研究部門と総合研究部門に1名ずつ専任教員を配置し、現在は理論研究部門に佐藤徹教授が在籍しています。

館内には福井先生の生い立ちからノーベル賞受賞までの軌跡を辿っていただくための展示コーナーや、先生の功績を将来へ引き継ぐため「福井博士記念室」を設置しています。

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」を創設しております。

福井博士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、福井博士が“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」という言葉で福井博士が化学の道に進むきっかけを作られた方であり、また本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。同年には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開設いたしました。

2023年4月、福井博士の研究や国際会議開催に関する資料群がデジタル化され、京都大学研究資源アーカイブ資料32「福井謙一研究資料, 1936-1988（主年代1940-1982）」として公開されました。福井先生の資料は継続してアーカイブ作業を進め、公開可能な範囲でデジタル化を予定しています。

例年初冬に開催しているセンターシンポジウムは第19回を迎え、国内外のトップクラスの研究者による特別講演、京都大学内外からのポスター発表を行いました。

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、化学研究所をはじめとする皆様のご協力、ご援助の賜物であり、ここに心から御礼申し上げます。次第です。

2024年6月

京都大学福井謙一記念研究センター長
佐藤 徹

沿 革

年	月	成 立 と 動 向
1981 (昭和 56)	12	福井謙一博士、コーネル大学の R. Hoffmann 博士とともに、 化学反応の経路に関する研究にて ノーベル化学賞受賞
1984 (昭和 59)	9	福井謙一博士のノーベル化学賞受賞を記念し、財団法人基礎化学研 究所設立
1988 (昭和 63)	6	福井謙一博士所長就任、本格的な業務開始
1998 (平成 10)	1	福井謙一研究所長逝去
2002 (平成 14)		基礎化学研究所 京都大学へ寄附移管
	4	京都大学福井謙一記念研究センターとして再発足 「総合研究部門」「理論研究部門」を設置
2003 (平成 15)	11	「第 1 回福井謙一記念研究センターシンポジウム」を開催
2016 (平成 28)	10	福井謙一奨励賞を創設
2018 (平成 30)	9	福井謙一記念研究センター基金を開設
	10 ~ 12	福井謙一博士生誕百年記念行事
	11	企業研究者のための基礎化学研修プログラム 産学連携喜多ー福井 プロジェクト開設
2019 (令和 1)	10	企業向け研修プログラム 産業応用のための基礎化学講座開設
2023 (令和 5)	4	「福井謙一研究資料, 1936–1988 (主年代 1940–1982)」、京都大学デジ タルアーカイブシステムにて公開

目 次

はじめに	京都大学福井謙一記念研究センター長	i
沿 革		ii
I 教員		
1. 組織		1
2. プロフィール		
(1) センター長		2
(2) 副センター長		3
(3) 連携教員		4
(4) 専任教員		8
II 研究員		
1. 組織		10
2. プロフィール		11
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		26
2. 社会へのアウトリーチ活動		26
(1) 2023年度「産業応用のための基礎化学講座」の開催		
3. 福井謙一奨励賞の創設及び奨励賞の授与		26
4. その他		
(1) 京都大学研究資源アーカイブによる資料公開		26
(2) 関連記事		27
IV 研究業績		
1. 専任教員		28
2. 研究員		38

V 資料

1. 研究業績一覧	80
2. 共同研究者受入れ状況	82
3. 海外渡航一覧	82
4. 留学生受入れ状況	82
5. 福井謙一記念研究センターシンポジウム プログラム	83
6. 2023 年度「産業応用のための基礎化学講座」パンフレット	88

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/AnnualReport2023.pdf>

I 教員

1. 組織

2023(令和5)年度

職 名		氏 名	備 考
センター長		佐 藤 徹	福井謙一記念研究センター 理論化学
副センター長		田 中 庸 裕	工学研究科 分子工学専攻
協 議 員	工学研究科長	立 川 康 人	工学研究科 社会基盤工学専攻
	理学研究科長	田 中 耕一郎	理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻
	化学研究所長	青 山 卓 史	化学研究所 生体機能化学研究系
連携教員	教 授	寺 村 謙太郎	工学研究科 分子工学専攻
	教 授	松 田 建 児	工学研究科 合成・生物化学専攻
	教 授	佐 藤 啓 文	工学研究科 分子工学専攻
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

2. プロフィール

(1) センター長

【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
【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) (ルーヴアンカトリック大学) 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)	“An Open-shell, Luminescent, Two-dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical”, Shun Kimura, Uejima Motoyuki, Wataru Ota, Tohru Sato*, Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Hiroshi Nishihara, and Tetsuro Kusamoto, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 143 , 4329-4338 (2021). “A Theoretical Investigation into the Role of Catalyst Support and Regioselectivity of Molecular Adsorption on a Metal Oxide Surface: NO Reduction on Cu/ γ -Alumina”, Wataru Ota, Yasuro Kojima, Saburo Hosokawa, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, Tohru Sato*, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 23 , 2575-2585 (2021). “Origin of Aggregation-Induced Enhanced Emission: A Role of Pseudo-Degenerate Electronic States of Excimers Formed in Aggregation Phases”, Wataru Ota, Ken Takahashi, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, Tohru Sato*, <i>J. Mater. Chem. C</i> 8 , 8036-8046 (2020). “Fluorescence via Reverse Intersystem Crossing from Higher Triplet States in a Bisanthracene Derivative”, Tohru Sato*, Rika Hayashi, Naoki Haruta, Yong-Jin Pu, <i>Sci. Rep.</i> 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, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 652 , 157-161 (2016).
【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

(2) 副センター長

【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
【電子メールアドレス】	tanaka.tsunehiro.8s@kyoto-u.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 12月 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, 放射光学会, 英国王立化学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ultra-long Distance Hydrogen Spillover Enabled by Valence Changes in a Metal Oxide Surface T. Kamada, T. Ueda, S. Fukuda, T. Yumura, S. Hosokawa, T. Tanaka, D. Kan, Y. Shimakawa, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2023, 145, 1631-1637. 2. Emergence of Dynamically-Disordered Phases During Fast Oxygen Deintercalation Reaction of Layered Perovskite T. Yamamoto, S. Yamaguchi, T. Kosuge, A. Sugai, N. Tsunoda, Y. Kumagai, K. Beppu, T. Ohmi, T. Nagase, K. Higashi, K. Kato, K. Nitta, T. Uruga, S. Yamazoe, F. Oba, T. Tanaka, M. Azuma, S. Hosokawa, <i>Advanced Science</i>, 2023, 2301876. 3. Kinetic Study of Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Reduction: Development of a General Formula for Relations between Activity and Reaction Conditions M. Morishita, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, K. Teramura, <i>ACS Catal.</i>, 2023, 13, 6966-6973. 1. Oxygen Storage Capacity of Co-Doped SrTiO₃ with High Redox Performance Y. Yoshiyama, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, <i>J. Phys. Chem. C</i>, 2022, 126, 4415-4422. 2. Tuning Ag-modified NaTaO₃ to Achieve High CO Selectivity for the Photocatalytic Conversion of CO₂ Using H₂O as the Electron Donor X. Xu, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, K. Teramura, <i>Appl. Catal. B</i>, 2022, 320, 121885. 3. Designing Reactive Bridging O₂- at the Atomic Cu-O-Fe Site for Selective NH₃ Oxidation X. Guan, R. Han, H. Asakura, Z. Wang, S. Xu, B. Wang, L. Kang, Y. Liu, S. Marlow, T. Tanaka, Y. Guo*, F. R. Wang, <i>ACS Catal.</i>, 2022, 12, 15207-15217. 4. Shift of Active Sites via In-situ Photodeposition of Chromate Achieving Highly Selective Photocatalytic Conversion of CO₂ by H₂O over ZnTa₂O₆ X. Xu, K. Teramura, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, <i>Appl. Catal. B</i>, 2021, 298, 120508. 5. Strong Metal-Support Interaction in Pd/Ca₂AlMnO₅+δ: Catalytic NO Reduction over Mn-doped CaO Shell S. Hosokawa, Y. Oshino, T. Tanabe, H. Koga, K. Beppu, H. Asakura, K. Teramura, T. Motohashi, M. Okumura, T. Tanaka, <i>ACS Catal.</i>, 2021, 11, 7996-8003. 6. Dynamics of the Lattice Oxygen in a Ruddlesden-Popper-type Sr₃Fe₂O₇ - δ Catalyst during NO Oxidation K. Tamai, S. Hosokawa, K. Ohnishi, C. Watanabe, K. Kato, H. Okamoto, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, <i>ACS Catal.</i>, 2020, 10, 2528-2537.

(3) 連携教員

【氏名 (ふりがな)】	寺村 謙太郎 (てらむら けんたろう)
【職名】	教授
【所属】	京都大学大学院工学研究科分子工学専攻
【直通電話】	075-383-2559
【FAX】	075-383-2561
【電子メールアドレス】	teramura.kentaro.7r@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
【現在の研究課題】	CO2 資源化
【研究内容キーワード】	CO2, 光触媒, 電極触媒, 水素化触媒, XAFS
【学歴】	平成 11 年 (1999 年) 3 月 京都大学工学部工業化学科卒業 平成 13 年 (2001 年) 3 月 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻修士課程修了 平成 16 年 (2004 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研究指導認定退学
【学位】	博士 (工学)
【略歴】	2004 年 4 月 -2005 年 5 月 科学技術振興機構・博士研究員 2005 年 6 月 -2006 年 11 月 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻・特任助手 2006 年 12 月 -2007 年 3 月 京都大学次世代開拓研究ユニット (テニュアトラック)・特定助手 2007 年 4 月 -2011 年 3 月 京都大学次世代開拓研究ユニット (テニュアトラック)・特定助教 (職名変更) 2009 年 4 月 -2011 年 3 月 京都大学次世代開拓研究ユニット (テニュアトラック)・上級研究員 (兼務, 中間評価において A 評価取得による) 2011 年 4 月 -2013 年 3 月 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・講師 (テニュア取得, S 評価) 2011 年 10 月 -2015 年 3 月 科学技術振興機構さきがけ・研究員 (兼務) 2013 年 4 月 -2021 年 11 月 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・准教授 2021 年 12 月 - 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・教授 2012 年 2 月 -2012 年 5 月 英国オックスフォード大・客員研究員 (Prof. Dermot O'Hare)
【所属学会】	日本化学会, アメリカ化学会, アメリカ電気化学会, アメリカ材料学会, 触媒学会, 光化学協会, 電気化学会, 日本セラミックス協会, 石油学会, 日本 XAFS 研究会, 近畿化学協会, グリーンケミストリー研究会, PF 懇談会, SPring-8 利用者懇談会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Fourteen-membered macrocyclic cobalt complex for low-concentration CO₂ electrolysis with high faradic efficiency towards CO Inada, Takeshi; Iguchi, Shoji*; Moriya, Makoto; Ohyama, Junya; Nabaе, Yuta; Naniwa, Shimpei; Tanaka, Tsunehiro; <u>Teramura, Kentaro*</u> Catalysis Science & Technology in press DOI: 10.1039/D3CY01177A ChemRxiv (2023), 1-4 DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-0crqz</p> <p>2. Mg-doped SrTiO₃ photocatalyst with Ag-Co cocatalyst for enhanced selective conversion of CO₂ to CO using H₂O as the electron donor Nakamoto, Takechi; Iguchi, Shoji*; Naniwa, Shimpei; Tanaka, Tsunehiro; <u>Teramura, Kentaro*</u> Catalysis Science & Technology (2023), 13(15), 4534-4541 DOI: 10.1039/d3cy00576c ChemRxiv (2023), 1-40 DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-x7zgc</p>

<p>【学術関係の受賞など】</p>	<p>3. Kinetic Study of Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Reduction: Development of a General Formula for Relations between Activity and Reaction Conditions Morishita, Masashige; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro; <u>Teramura, Kentaro*</u> ACS Catalysis (2023), 13(10), 6966-6973 DOI: 10.1021/acscatal.2c05823</p> <p>4. Hydrogenation of CO₂ over Mn-Substituted SrTiO₃ Based on the Reverse Mars-van Krevelen Mechanism Matsuo, Hiroki; Kobayashi, Minori; Naniwa, Shimpei ; Iguchi, Shoji; Kikkawa, Soichi ; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo ; Tanaka, Tsunehiro ; <u>Teramura, Kentaro*</u> Journal of Physical Chemistry C (2023), 127(19), 8946-8952 DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c01183</p> <p>5. Highly Selective Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide by Water over Al-SrTiO₃ Photocatalyst Modified with Silver-Metal Dual Cocatalysts Wang, Shuying; Teramura, Kentaro*; Hisatomi, Takashi; Domen, Kazunari; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro* ACS Sustainable Chemistry & Engineering (2021), 9(28), 9327-9335. DOI:10.1021/acssuschemeng.1c02126</p> <p>6. Dual Ag/Co cocatalyst synergism for the highly effective photocatalytic conversion of CO₂ by H₂O over Al-SrTiO₃ Wang, Shuying; <u>Teramura, Kentaro*</u>; Hisatomi, Takashi; Domen, Kazunari; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro* Chemical Science (2021), 12(13), 4940-4948. DOI:10.1039/d1sc00206f</p> <p>7. Enhanced CO evolution for photocatalytic conversion of CO₂ by H₂O over Ca modified Ga₂O₃ Pang, Rui; <u>Teramura, Kentaro*</u>; Morishita, Masashige; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro*. Communications Chemistry (2020), 3(1), 137 DOI: 10.1038/s42004-020-00381-2</p> <p>平成 23 年度 (2011 年度) 石油学会奨励賞 (新日鐵化学賞) 「光エネルギーを利用した低温アンモニア脱硝反応に関する研究」 平成 24 年度 (2012 年度) 触媒学会奨励賞 「高分散担持バナジウム酸化物の光励起機構の解明と高難度選択光酸化への応用」</p>
--------------------	---

【氏名 (ふりがな)】	Kenji Matsuda
【職名】	Professor (Adjunct Professor)
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room A4-321, Katsura Campus
【直通電話】	075-383-2738
【FAX】	075-383-2739
【電子メールアドレス】	kmatsuda@sbchem.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/matsuda-lab
【研究分野】	Physical Organic Chemistry
【現在の研究課題】	Physical organic chemistry for molecular electronics and highly functional materials
【研究内容キーワード】	Physical Organic Chemistry, Photochromism, Molecular Electronics, Supramolecular Assemblies, Open-Shell Molecules
【学歴】	B. S., Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo (1992) M. S., Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo (1994) Ph. D., Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo (1997)
【学位】	Doctor of Science from the University of Tokyo
【略歴】	Assistant Professor, Department of Chemistry, The University of Tokyo, 1994-1995 Assistant Professor, Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry, Kyushu University, 1995-1998 Assistant Professor, Department of Chemistry and Biochemistry, Kyushu University, 1998-2004 Associate Professor, Department of Chemistry and Biochemistry, Kyushu University, 2004-2008 Professor, Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Kyoto University, 2008-present JSPS researcher, University of Illinois, USA, 2001-2002 PRESTO research project leader, 2003-2007 Invited Professor, University of Rennes 1, France, 2011 Invited Professor, ENS Cachan, France, 2015
【所属学会】	Chemical Society of Japan, American Chemical Society, The Japanese Photochemistry Association, The Society of Physical Organic Chemistry, Japan, The Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan, Kinka Chemical Society, The Japan Society of Applied Physics
【学会活動】	Executive Director, The Japanese Photochemistry Association (2022-2025) Secretary General (Executive Director), The Society of Physical Organic Chemistry, Japan (2022-2024) Chairman of Electronics Division, Kinka Chemical Society (2018-2021)
【主な著書、学術論文】	1. Y. Hiroyasu, K. Higashiguchi, C. Shirakata, M. Sugimoto, K. Matsuda, Kinetic Analysis of the Photochemical Paths in Asymmetric Diarylethene Dimer, <i>Chem. Eur. J.</i> 29, e202300126. (2023) 2. Y. Nakakuki, T. Hirose, H. Sotome, M. Gao, D. Shimizu, R. Li, J. Hasegawa, H. Miyasaka, K. Matsuda, Doubly Linked Chiral Phenanthrene Oligomers for Homogeneously π -Extended Helicenes with Large Effective Conjugation Length, <i>Nat. Commun.</i> 13, 1475 (2022). 3. R. Yasui, D. Shimizu, K. Matsuda, Large Enhancement of the Single Molecular Conductance of a Molecular Wire through a Radical Substituent, <i>Chem. Eur. J.</i> 28, e202104242 (2022). (front cover) 4. Y. Kotani, H. Yasuda, K. Higashiguchi, K. Matsuda, Re-entrant Photoinduced Morphological Transformation and Temperature - Dependent Kinetic Products of a Rectangular - Shaped Amphiphilic Diarylethene Assembly, <i>Chem. Eur. J.</i> 27, 11158-11166 (2021). 5. Y. Sumiya, K. Higashiguchi, K. Matsuda, A Diarylethene Annulated Isomer as a Highly-Conductive Molecular Wire Evaluated by the Exchange Interaction between Two Nitroxides, <i>Chem. Commun.</i> 56, 2447-2450 (2020).
【学術関係の受賞など】	Inoue Research Award for Young Scientists, 1999 Chemical Society of Japan Award for Young Scientist, 2004 Nozoe Memorial Award for Young Scientist, 2006 Teaching Award, School of Engineering, Kyushu University, 2008 Japanese Photochemistry Association Award, 2016

【氏名 (ふりがな)】	Hirofumi Sato
【職名】	Professor
【所属】	Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering
【研究室】	A4-026
【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】	Theoretical Chemistry, Quantum Chemistry, Statistical Mechanics
【現在の研究課題】	Theoretical Chemistry, Physical Chemistry
【研究内容キーワード】	Chemical reaction, Self-assembly, Solvation
【学歴】	March 1993, Master of Sci., Graduate School of Science, Kyoto University May 1996, Doctor of Sci., Graduate School of Science, Kyoto University
【学位】	Doctor of Science from Kyoto University
【略歴】	August 1996, Research Associate (Assistant Professor), Institute for Molecular Science, Okazaki National Research Institutes May 2002, Lecturer, Graduate School of Engineering, Kyoto University May 2004, Associate Professor, July 2010, Professor, Graduate School of Engineering, Kyoto University April 2019-March 2023, Director, Fukui Institute for Fundamental Chemistry June 2004-December 2004, Academic Visitor, PTCL, Oxford University
【在外研究歴】	June 2004-December 2004, Academic Visitor, PTCL, Oxford University
【所属学会】	The Chemical Society of Japan, Japanese Association for Molecular Science, Japanese Society of Theoretical Chemistry, The Japan Association of Solution Chemistry
【学会活動】	Director (2022-2024), The Chemical Society of Japan Executive Director (2012-2014, 2020-2022, 2024-2026), Committee member (2012-2016, 2018-2022), Japanese Association for Molecular Science Vice president, Japan Society of Theoretical Chemistry (2019-2021) Committee member, The Japan Association of Solution Chemistry (2015-)
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. Satoshi Takahashi, Satoru Iuchi, Shuichi Hiraoka, and Hirofumi Sato, "Theoretical and computational methodologies for understanding coordination self-assembly complexes", Phys. Chem. Chem. Phys., 25, 14659 (2023). 2. Kaho Nakatani, Masahiro Higashi, and Hirofumi Sato, "Extraction of local spin-coupled states by second quantized operators", J. Chem. Phys., 157, 014112 (2022). 3. Yuichiro Yoshida, Satoru Iuchi, and Hirofumi Sato, "A quantum chemical model for a series of self-assembled nanocages: the origin of stability behind the coordination-driven formation of transition metal complexes up to $[M_{12}L_{24}]^{24+}$ ", Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 866-877 (2021). 4. Tomoaki Yagi and Hirofumi Sato, "Density functional theory for molecular liquids based on interaction site model and self-consistent integral equations for site-site pair correlation functions", J. Chem. Phys., 153, 164102 (2020).
【学術関係の受賞など】	The Academic Award, The Japan Association of Solution Chemistry (2009) Morino Foundation for Molecular Science (2008) The Award for the Young Distinguished Scientist of the Japan Society for Molecular Science (2006) The Chemical Society of Japan Award for Young Chemists (2002)

(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
【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) (ルーヴァンカトリック大学) 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)	<p>“An Open-shell, Luminescent, Two-dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical”, Shun Kimura, Uejima Motoyuki, Wataru Ota, Tohru Sato*, Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Hiroshi Nishihara, and Tetsuro Kusamoto, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 143, 4329-4338 (2021).</p> <p>“A Theoretical Investigation into the Role of Catalyst Support and Regioselectivity of Molecular Adsorption on a Metal Oxide Surface: NO Reduction on Cu/γ-Alumina”, Wataru Ota, Yasuro Kojima, Saburo Hosokawa, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, Tohru Sato*, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 23, 2575-2585 (2021).</p> <p>“Origin of Aggregation-Induced Enhanced Emission: A Role of Pseudo-Degenerate Electronic States of Excimers Formed in Aggregation Phases”, Wataru Ota, Ken Takahashi, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, Tohru Sato*, <i>J. Mater. Chem. C</i> 8, 8036-8046 (2020).</p> <p>“Fluorescence via Reverse Intersystem Crossing from Higher Triplet States in a Bisanthracene Derivative”, Tohru Sato*, Rika Hayashi, Naoki Haruta, Yong-Jin Pu, <i>Sci. Rep.</i> 7 4820 1-9 (2017).</p> <p>“Thermodynamical vibronic coupling constant and density: Chemical potential and vibronic coupling in reactions”, Tohru Sato*, Naoki Haruta, and Kazuyoshi Tanaka, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 652, 157-161 (2016).</p>
【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、触媒学会
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<ol style="list-style-type: none"> 1. W. Sakai, L. Gonnet, N. Haruta, T. Sato, M. Baron, "Theoretical study on mechanochemical reactivity in the Diels-Alder reactions", <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 26, 873 (2024) 2. T. Kato, N. Haruta, T. Sato, "Vibronic Coupling Density: Understanding Molecular Deformation", Springer, 2021. 3. 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). 4. 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). 5. 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).
【学術関係の受賞】	<p>2021 年 5 月 第 2 回理論化学会奨励賞 2021 年 2 月 英国王立化学会 第 15 回 PCCP Prize 2020 年 3 月 日本化学会 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</p>

II 研究員

1. 組織

2023(令和5)年度

職 名	グループ名	氏 名
リサーチディレクター	平尾グループ	平 尾 公 彦
研究員	喜多ー福井プロジェクト	田 中 一 義
シニアリサーチフェロー	高塚グループ	高 塚 和 夫
研究員	佐藤（徹）グループ	加 藤 立 久
研究員	笹井グループ	笹 井 理 生
研究フェロー	高塚グループ	新 崎 康 樹
		花 崎 浩 太 (~ 2024.1.31)
研究員	笹井グループ	藤 城 新
研究員	佐藤（啓）グループ	金 丸 恒 大
		山 田 一 雄

2. プロフィール

【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】	105
【直通電話】	075-711-7796
【電子メールアドレス】	hirao.kimihiko.2n@kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	https://researchmap.jp/read0180590/research_experience
【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、波動関数理論、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】	1974-1975年カナダ・アルバータ大学博士研究員、1988年 - 1993年 名古屋大学教養部教授、1993年 - 2009年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻教授、2004年 - 2006年東京大学大学院工学系研究科研究科長・工学部長、2007年 - 2009年東京大学副学長、理事、2009年4月 - 2010年6月理化学研究所特任顧問、2010年 - 2018年 理化学研究所計算科学研究機構・機構長、2018年 - 2021年 理化学研究所顧問、2018年 - 京都大学福井謙一記念研究センターリサーチ・ダイレクター
【所属学会】	日本化学会、アメリカ化学会
【学会活動】	2006年 - 2012年 International Academy of Quantum Molecular Science (IAQMS, Menton) Secretary General 2004年 - 2012年 Asia Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists (APATCC) President
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<ol style="list-style-type: none"> 1. The verification of delta SCF and Slater's transition state theory for the calculation of core ionization energy. Hirao, K.; Nakajima, T.; Chan, B.; Lee, H-J. <i>J.Comput.Chem.</i> 2024, <i>45</i>, 183-192. 2. The core-level 2s and 2p binding energies of third-period elements (P, S, and Cl) calculated by Hartree-Fock and Kohn-Sham DSCF theory, Hirao, K.; Nakajima, T.; Chan, B. <i>J. Phys. Chem. A</i>, 2023 <i>127</i>, 7954-7963. 3. The core ionization energies calculated by delta SCF and Slater's transition state theory, Kimihiko Hirao, Takahito Nakajima, Bun Chan, and H-J. Lee, <i>J.Chem.Phys.</i> 2023, <i>158</i>, 016112 4. Higher-Order Transition State Approximation, Takahito Nakajima, Kimihiko Hirao, and Bun Chan, <i>J.Chem.Phys.</i> 2022 <i>156</i> 114112. 5. Is charge-transfer excitation through a polyalkane single-bond chain an intramolecular charge-transfer? EOM-CCSD and LC-BOP study Jong-Won Song and Kimihiko Hirao, <i>Chem.Phys.Lett.</i> 2022 <i>796</i> 139563 (6 pages) 6. Vertical Ionization Potential Benchmarks from Koopmans Prediction of Kohn-Sham Theory with Long-Range Corrected (LC) Functional. Kimihiko Hirao, Han-Seok Bae, Jong-Won Song, and Bun Chan, <i>JPCM (Enrico Clementi Memorial Issue) J. Phys.: Condens. Matter</i> 2022 <i>34</i> 194001 (9 pages) 7. Taking Advantage of a Systematic Energy Non-linearity Error in Density Functional Theory for the Calculation of Electronic Energy Levels, Bun Chan, William Dawson, Takahito Nakajima, Kimihiko Hirao, <i>J. Phys. Chem. A</i> 2021 <i>125</i> (49), 10507-10513

	<p>8. An Improved Slater's Transition State Approximation Kimihiko Hirao, Takahito Nakajima, and Bun Chan, <i>J.Chem.Phys.</i> 2021 155 034101.</p> <p>9. Koopmans-Type Theorem in Kohn–Sham Theory with Optimally Tuned Long-Range Corrected (LC) Functionals Kimihiko Hirao, Han-Seok Bae, Jong-Won Song, and Bun Chan, <i>J. Phys. Chem. A</i> 2021, 125, 16, 3489–3502.</p> <p>10. Rapid prediction of ultra-visible spectra from conventional (non-time-dependent) density functional theory calculations, Bun Chan and Kimihiko Hirao, <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2020, 11, 7882.</p> <p>11. 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 Han-Seok Bae <i>J.Phys.Chem.A</i> 2020 124, 8079-8087.</p> <p>12. Core level Excitation Energies of Nucleic Acid Bases Expressed as Orbital Energies of Kohn–Sham Density Functional Theory with Long-range Corrected Functionals Kimihiko Hirao, Takahito Nakajima, Bun Chan, Jong-Won Son, and Han-Seok Bae <i>J.Phys.Chem. A</i>, 2020 124, 10482–10494.</p> <p>(Award, Fellowship)</p> <p>2002 International Academy of Quantum Molecular Science (Menton, France)</p> <p>2005 Chemical Society of Japan Award</p> <p>2007 Fukui Medal, Asia Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists</p> <p>2008 Mukai Award</p> <p>2010 ICCMSE Award, European Society of Comp. Methods in S&E</p> <p>2018 Hyogo Prefectural Uplifting Award</p>
--	---

【氏名 (ふりがな)】	田中 一義 (たなか かずよし)
【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 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・デバインズ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、2021年4月から京都大学福井謙一記念研究センター研究員、2022年7月から公益財団法人京都技術科学センター理事長
【所属学会】	日本化学会
【学会活動】	日本化学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	<p>1. New Polymeric Materials Based on Element-Blocks (共著, Springer Nature, Singapore, 2019)</p> <p>2. Theoretical Chemistry for Experimental Chemists – Pragmatics and Fundamentals” (単著, Springer Nature, Singapore, 2020).</p> <p>3. Organic Semiconductors for Optoelectronics (共著, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, UK, 2021)</p> <p>(以上著書)</p> <p>1. 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).</p> <p>2. 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).</p> <p>3. 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)</p> <p>4. 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).</p> <p>5. 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).</p> <p>6. 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).</p> <p>7. 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).</p> <p>8. 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).</p> <p>9. 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).</p> <p>10. 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).</p> <p>11. 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).</p>

12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. 化学つれづれ草 第三十六回 変わりゆく「学び」のカタチ (単著) 化学 75, No. 4, 36 (2020).
19. 化学つれづれ草 第三十七回 お隣さんの業界事情 (単著) 化学 75, No. 5, 57 (2020).
20. 化学つれづれ草 第三十八回 新型コロナウイルス感染症と自触媒反応 (単著) 化学 75, No. 6, 23 (2020).
21. 化学つれづれ草 第三十九回 プレゼンに思うこと (単著) 化学 75, No. 7, 39 (2020).
22. 化学つれづれ草 第四十回 日本の化学産業界の事情 (単著) 化学 75, No. 8, 35 (2020).
23. 化学つれづれ草 第四十一回 女性研究者について (単著) 化学 75, No. 9, 29 (2020).
24. 化学つれづれ草 第四十二回 応用開発研究にまつわる思い出 (単著) 化学 75, No. 10, 47 (2020).
25. 化学つれづれ草 第四十三回 CNT 関連のウラ話 (単著) 化学 75, No. 11, 37 (2020).
26. 化学つれづれ草 第四十四回 研究人生での激ヤバニアミス二題断 (単著) 化学 75, No. 12, 48 (2020).
27. 化学つれづれ草 第四十五回 経済学賞 (単著) 化学 76, No. 1, 33 (2021).
28. 化学つれづれ草 第四十六回 アーカイブというもの (単著) 化学 76, No. 2, 41 (2021).
29. 化学つれづれ草 第四十七回 昔の先生がた (単著) 化学 76, No. 3, 47 (2021).
30. 化学つれづれ草 第四十八回 書いてみたい論文 (単著) 化学 76, No. 4, 23 (2021).
31. 化学つれづれ草 第四十九回 論文の査読 (単著) 化学 76, No. 5, 31 (2021).
32. 化学つれづれ草 第五十回 思い出の研究 2 (単著) 化学 76, No. 6, 41 (2021).
33. 化学つれづれ草 第五十一回 非晶質材料 more (単著) 化学 76, No. 7, 37 (2021).
34. 化学つれづれ草 第五十二回 国際的標準化 (単著) 化学 76, No. 8, 29 (2021).
35. 化学つれづれ草 第五十三回 波動関数の一乗 (単著) 化学 76, No. 9, 49 (2021).
36. 化学つれづれ草 第五十四回 気になる用語三つ (単著) 化学 76, No. 10, 35 (2021).
37. 化学つれづれ草 第五十五回 蒙亨 (単著) 化学 76, No. 11, 41 (2021).
38. 化学つれづれ草 第五十六回 今年のノーベル物理学賞 (単著) 化学 76, No. 12, 59 (2021).
39. 化学つれづれ草 第五十七回 専門書を書き残すこと more (単著) 化学 77, No. 1, 33 (2022).
40. 化学つれづれ草 第五十八回 一味違うエントロピー (単著) 化学 77, No. 2, 35 (2022).
41. 化学つれづれ草 第五十九回 歴史的化学論文大賞って何? (単著) 化学 77, No. 3, 41 (2022).
42. 化学つれづれ草 第六十回 データコレクトの面白さ (単著) 化学 77, No. 4, 29 (2022).
43. 化学つれづれ草 第六十一回 産高学低? (単著) 化学 77, No. 5, 57 (2022).
44. 化学つれづれ草 第六十二回 統計学の逆襲 more (単著) 化学 77, No. 6, 41 (2022).
45. 化学つれづれ草 第六十三回 論文投稿とレジリエンス (単著) 化学 77, No. 7, 32 (2022).
46. 化学つれづれ草 第六十四回 小学生とヘリウム (単著) 化学 77, No. 8, 55 (2022).
47. 化学つれづれ草 第六十五回 電子相いろいろ (単著) 化学 77, No. 9, 47 (2022).
48. 化学つれづれ草 第六十六回 データ改ざん again? (単著) 化学 77, No. 10, 31 (2022).
49. 化学つれづれ草 第六十七回 エントロピー番外編 (単著) 化学 77, No. 11, 23 (2022).
50. 化学つれづれ草 第六十八回 調和振動幻想 (単著) 化学 77, No. 12, 45 (2022).
51. 化学つれづれ草 第六十九回 鷹が鷹を生むか? (単著) 化学 78, No. 1, 59 (2023).
52. 化学つれづれ草 第七十回 諸葛孔明と天然ガス (単著) 化学 78, No. 2, 47 (2023).
53. 化学つれづれ草 第七十一回 局在性と鏡の国のアリス (単著) 化学 78, No. 3, 25 (2023).
54. 分子軌道法 (単著) 接着学会誌 56, No. 11, 431-440 (2020).
55. 吉野 彰氏のノーベル化学賞受賞に思う (単著) 京都大学工学広報, 73 (4月), 18-20 (2020).

56. 量子コンピュータの仕組み (単著) 現代化学 No. 6, 38-44 (2020).
57. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 1 序論および波動関数の性質の理解 (単著) 現代化学, No. 4, 66-69 (2020).
58. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 2 対象となるシュレーディンガー方程式 (単著) 現代化学, No. 5, 70-73 (2020).
59. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 3 おもな分子軌道法について (単著) 現代化学, No. 6, 70-73 (2020).
60. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 4 基底関数の選び方と性質 (単著) 現代化学, No. 7, 64-67 (2020).
61. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 5 分子構造の最適化 (単著) 現代化学, No. 8, 67-70 (2020).
62. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 6 分子の電子状態からの情報 (単著) 現代化学, No. 9, 54-59 (2020).
63. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 7 分子のもつスピン状態についての情報 (単著) 現代化学, No. 10, 70-74 (2020).
64. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 8 分子の電子物性とその特徴 (単著) 現代化学, No. 11, 66-70 (2020).
65. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 9 NMR スペクトルについての理論的解析 (単著) 現代化学, No. 12, 55-59 (2020).
66. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 10 光吸収と発光について (1) (単著) 現代化学, No. 1, 59-64 (2021).
67. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 11 光吸収と発光について (2) (単著) 現代化学, No. 2, 55-59 (2021).
68. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 12 化学反応性の予測に用いる軌道相互作用 (単著) 現代化学, No. 3, 73-77 (2021).
69. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 13 化学反応経路を調べる (単著) 現代化学, No. 4, 62-65 (2021).
70. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 14 分子間力の考慮 (単著) 現代化学, No. 5, 71-75 (2021).
71. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 15 数学補講 (単著) 現代化学, No. 6, 56-60 (2021).
72. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 16 分子シミュレーション (単著) 現代化学, No. 7, 56-61 (2021).
73. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 17 大きな分子 (単著) 現代化学, No. 8, 54-57 (2021).
74. 計算化学入門 理論化学とのスムーズな接続を目指して 18 1次元結晶や2次元結晶の扱い方 (単著) 現代化学, No. 9, 56-61 (2021).
75. 化学のための数学入門 1 熱力学と偏微分 (単著) 現代化学, No. 1, 64-67 (2022).
76. 化学のための数学入門 2 量子力学と偏微分 (単著) 現代化学, No. 2, 64-68 (2022).
77. 化学のための数学入門 3 常微分方程式 (単著) 現代化学, No. 3, 63-67 (2022).
78. 化学のための数学入門 4 量子力学における常微分方程式 (単著) 現代化学, No. 4, 68-73 (2022).
79. 化学のための数学入門 5 量子力学における偏微分方程式① (単著) 現代化学, No. 5, 64-68 (2022).
80. 化学のための数学入門 6 量子力学における偏微分方程式② (単著) 現代化学, No. 6, 65-71 (2022).
81. 化学のための数学入門 7 量子力学における偏微分方程式③ (単著) 現代化学, No. 7, 63-68 (2022).
82. 化学のための数学入門 8 実用的な積分① (単著) 現代化学, No. 8, 62-67 (2022).
83. 化学のための数学入門 9 実用的な積分② (単著) 現代化学, No. 9, 65-69 (2022).
84. 化学のための数学入門 10 行列と行列式① (単著) 現代化学, No. 10, 63-67 (2022).
85. 化学のための数学入門 11 行列と行列式② (単著) 現代化学, No. 11, 68-73 (2022).
86. 化学のための数学入門 12 対称性と群論 (単著) 現代化学, No. 12, 67-73 (2022).
87. 化学のための数学入門 13 基本的な関数の性質 (単著) 現代化学, No. 1, 73-78 (2023).
88. 化学のための数学入門 14 統計と分布 (単著) 現代化学, No. 2, 66-73 (2023).
89. 化学のための数学入門 15 次元解析とデータ処理 (単著) 現代化学, No. 3, 67-71 (2023).
90. DeepMind21 が物質科学にもたらす影響 (単著) 現代化学, No. 6, 53-55 (2022).
91. 化学つれづれ草 第七十二回 ノイズの効用 (単著) 化学 78, No. 4, 50 (2023).
92. 化学つれづれ草 第七十三回 悩ましい論文 (単著) 化学 78, No. 5, 31 (2023).
93. 化学つれづれ草 第七十四回 バイオマスと発酵 (単著) 化学 78, No. 6, 35 (2023).

<p>【学術関係の受賞など】</p>	<p>94. 化学つれづれ草 第七十五回 Moore の法則と日の丸半導体 (単著) 化学 78, No. 7, 31 (2023)</p> <p>95. 化学つれづれ草 第七十六回 Climb Every Mountain (単著) 化学 78, No. 8, 36 (2023)</p> <p>96. 化学つれづれ草 第七十七回 今どき産業スパイ? (単著) 化学 78, No. 9, 52 (2023)</p> <p>97. 化学つれづれ草 第七十八回 注目度の高い論文って? (単著) 化学 78, No. 10, 38 (2023)</p> <p>98. 化学つれづれ草 第七十九回 朱と水銀 (単著) 化学 78, No. 11, 50 (2023)</p> <p>99. 化学つれづれ草 第八十回 パラレルワールドと夢物語 (単著) 化学 78, No. 12, 32 (2023)</p> <p>100. 化学つれづれ草 第八十一回 イノベーション・ボックス税制とは (単著) 化学 79, No. 1, 27 (2024)</p> <p>101. 化学つれづれ草 第八十二回 Schrödinger-Zimmer (単著) 化学 79, No. 2, 25 (2024)</p> <p>102. 化学つれづれ草 第八十三回 現象のモデル化 (単著) 化学 79, No. 3, 53 (2024)</p> <p>103. 福井謙一研究資料, 1936-1988 (主年代 1940-1982) 公開記念 福井謙一先生の生き方を残す アーカイブズ学と化学者 (共著) 化学 78, No. 9, 12-16 (2023)</p> <p>104. 化学遺産の第 14 回認定 1 設定化学遺産 第 061 号 アジア初のノーベル化学賞: 福井謙一関係資料 (単著) 化学と工業 76, No. 7, 462-464 (2023)</p> <p>105. 近未来的考察 生成 AI によって理論化学・計算化学は変わるか (単著) 現代化学 No. 8, 39-40 (2023)</p> <p>106. フロンティア軌道理論とは その誕生と意義 (単著) 現代化学 No. 11, 51-55 (2023) (以上和文総説)</p> <p>1. 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).</p> <p>2. Tellurophene-Containing π-Conjugated Polymers with Unique Heteroatom-Heteroatom Interactions by Post-Element-Transformation of an Organotitanium Polymer (H. Nishiyama, F. Zheng, S. Inagi, H. Fueno, K. Tanaka, and I. Tomita) <i>Polym. Chem.</i>, 11, 4693-4698 (2020).</p> <p>3. Hydrogen Adsorption/Desorption Properties of Anhydrous Metal Oxalates; Metal = Mg^{2+} and Ca^{2+} (M. Matsumoto, T. Kita, and K. Tanaka) <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 93, 985-987 (2020).</p> <p>4. How to Explain an SN_2 Reaction? (M. Murakami and K. Tanaka) <i>J. Synth. Org. Chem., Jpn.</i> 79, 1073-1076 (2021).</p> <p>(以上学術論文)</p> <p>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</p> <p>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 の数理工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</p>
--------------------	--

【氏名 (ふりがな)】	高塚 和夫
【職名】	シニアリサーチフェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	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, 化学動力学理論, 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, 励起状態における化学結合論
【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 - 2021年 3月 福井謙一記念研究センター リサーチリーダー 2021年 4月 - 福井謙一記念研究センター シニアリサーチフェロー
【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, "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) 2. 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) 3. Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki, "Energy Natural Orbitals" J. Chem. Phys. 154 , 094103 (2021). (14 pages). 4. Kazuo Takatsuka "Electron dynamics in molecular elementary processes and chemical reactions" Bull. Chem. Soc. Jpn. 94 , 1421-1477 (2021). 5. Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki "An orbital picture extracted from correlated electronic wavefunctions for symmetry-forbidden and nonadiabatic chemical reactions: 70 years of Fukui frontier orbital theory and beyond." J. Chem. Phys. 155 , 064104 (2021). (18 pages) 6. Kazuo Takatsuka "Time-dependent variational dynamics for nonadiabatically coupled nuclear and electronic quantum wavepackets in molecules" Eur. Phys. J. D 75 , 252 (2021). 7. Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka, "Spin current in chemical reactions" Chem Phys. Lett. 793 , 139462 (2022) (7 pages)

<p>【学術関係の受賞など】</p>	<p>8. Kazuo Takatsuka, “Quantum chaos in the dynamics of molecules” Entropy, 25, 63 (2023) (52 pages) (open)</p> <p>9. Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki, “Electronic-state chaos, intramolecular electronic energy redistribution, and chemical bonding in persisting multidimensional nonadiabatic systems” J. Chem. Phys. 159, 074110 (2023)</p> <p>10. Kazuo Takatsuka, “Schrödinger dynamics in length-scale hierarchy: from spatial rescaling to Huygens-like proliferation of Gaussian wavepackets” J. Phys. A: Math. Gen. 56 (2023) 445302 (22 pages)</p> <p>11. Kazuo Takatsuka, “Geometrical decomposition of nonadiabatic interactions to collective coordinates in many-dimensional and many-state mixed fast–slow dynamics” J. Chem. Phys. 160, 044112 (2024) (7 pages)</p> <p>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)</p>
--------------------	--

【氏名 (ふりがな)】	Tatsuhisa Kato
【職名】	Part-time Researcher
【所属】	Fukui Institute for Fundamental Chemistry
【研究室】	Room 202
【直通電話】	075-711-7843
【FAX】	075-711-7838
【電子メールアドレス】	kato.tatsuhisa.6e@kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	Molecular Spectroscopy
【現在の研究課題】	Spin Chemistry of Radical Molecules
【研究内容キーワード】	Spin chemistry, Radical molecule, Electron spin resonance
【学歴】	March 1979, Master of Sci., Graduate School of Science, Kyoto University
【学位】	July 1984, Doctor of Science from Kyoto University
【略歴】	April 2019, Professor Emeritus, Institute for Liberal Arts and Sciences Kyoto University
【所属学会】	Chemical Society of Japan, Society of Molecular Science Japan, Society of Electron Spin Science and Technology Japan
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. Y. Mizuhata, W. Ijichi, R. Nishino, T. Kato, E. Kayahara, S. Yamago, and N. Tokitoh , “Synthesis and characterization of novel hydrodigermenide and digermyne radical anion”, <i>Polyhedron</i> , 2023 , 244, 116614. (DOI: 10.1016/j.poly.2023.116614)
【学術関係の受賞など】	The Society Award from the Society of Electron Spin Science and Technology Japan in 2017.

【氏名 (ふりがな)】	笹井 理生 (ささい まさき)
【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 104
【直通電話】	075-711-7708
【FAX】	075-781-4757
【電子メールアドレス】	msasai@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	生命現象の理論化学
【現在の研究課題】	クロマチンの生物物理・タンパク質ダイナミクス
【研究内容キーワード】	ゲノム立体構造・クロマチンドメイン・概日リズム・遺伝子ネットワーク
【学歴】	1985年3月 京都大学理学研究科博士後期課程物理学第一専攻 満期退学
【学位】	1985年5月 理学博士 (京都大学)
【略歴】	1985年8月 分子科学研究所 助手 1991年4月 名古屋大学教養部 助教授 1998年4月 名古屋大学大学院人間情報学研究科 教授 2006年4月 名古屋大学大学院工学研究科 教授 2022年4月 名古屋大学大学院情報学研究科 客員教授 2022年6月 京都大学福井謙一記念研究センター 研究員
【所属学会】	日本生物物理学会、日本物理学会、 Biophysical Society
【学会活動】	日本学術会議連携会員 (2017年10月 - 2023年9月) 国際純粋及び応用物理学連合 (IUPAP) Biological Physics Commission (C6) Chair (2022年1月 - 2024年12月) 理化学研究所生命機能科学研究センター Advisory Council 委員 (2018年4月 - 2024年3月)
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. S.S. Ashwin, Tadasu Nozaki, Kazuhiro Maeshima, and Masaki Sasai, Organization of fast and slow chromatin revealed by single-nucleosome dynamics. <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i> 116, 19939–19944 (2019). 2. Bhaswati Bhattacharyya, Jin Wang, and Masaki Sasai, Stochastic epigenetic dynamics of gene switching. <i>Phys. Rev. E</i> 102, 042408 (2020). 3. Masaki Sasai, Mechanism of autonomous synchronization of the circadian KaiABC rhythm. <i>Scientific Reports</i> 11, 4713 (2021). 4. Shin Fujishiro and Masaki Sasai, Generation of dynamic three-dimensional genome structure through phase separation of chromatin. <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i> 119, e2109838119 (2022). 5. Tadasu Nozaki, et al., Condensed but liquid-like domain organization of active chromatin regions in living human cells. <i>Science Advances</i> 9, eadf1488 (2023). 6. 藤城新, 笹井理生, クロマチン運動がつくるゲノム立体構造, <i>生物物理</i> 64(2), 78-84 (2024) DOI: 10.2142/biophys.64.78
【学術関係の受賞など】	2003年10月 名古屋大学高等研究院教授 2008年9月 韓国高等研究院 KIAS スカラー

【氏名 (ふりがな)】	新崎 康樹 (あらかき 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
【電子メールアドレス】	yasuki_arasaki@fukui.kyoto-u.ac.jp
【ホームページ】	http://mns2.fukui.kyoto-u.ac.jp/~arasaki/
【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)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Andres Tehlar, Aaron von Conta, Yasuki Arasaki, Kazuo Takatsuka, and Hans Jakob Wörner, Ab initio calculation of femtosecond-time-resolved photoelectron spectra of NO₂ after excitation to the A-band, <i>J. Chem. Phys.</i> 149, 034307 (2018, 13 pages). 2. Y. Arasaki and K. 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 (2019, 18 pages). 3. K. Takatsuka and Y. Arasaki, Energy natural orbitals, <i>J. Chem. Phys.</i> 154, 094103 (2021, 14 pages). 4. Y. Arasaki and K. Takatsuka, Energy natural orbital characterization of nonadiabatic electron wavepackets in the densely quasi-degenerate electronic state manifold, <i>J. Chem. Phys.</i> 158, 114102 (2023, 21 pages). 5. Y. Arasaki and K. Takatsuka, Sonification of molecular electronic energy density and its dynamics, <i>RSC Adv.</i> 14, 9099-9108 (2024).

【氏名 (ふりがな)】	花崎 浩太
【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】	福井謙一記念研究センター 303
【電子メールアドレス】	khanasaki88@gmail.com
【研究分野】	計算化学、理論化学
【現在の研究課題】	電子の非断熱動力学とスピнкаレント
【研究内容キーワード】	非断熱動力学、スピнкаレント、電子フラックス
【学歴】	2014年3月 東京大学総合文化研究科広域科学専攻博士課程修了
【学位】	博士 (学術)
【略歴】	2014年8月 Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), Center for Free-electron Laser Science (CFEL) 博士研究員 2016年7月 東北大学理学研究科化学専攻理論化学研究室 博士研究員 2018年4月 京都大学福井謙一記念研究センター高塚研究室 研究フェロー 2020年8月 University of California, Riverside, Nanoscale & Mesoscale Energy Material Group 博士研究員 2022年9月 京都大学福井謙一記念研究センター高塚研究室 研究フェロー 2024年2月 University of Zürich, Department of Chemistry, Luber group 博士研究員
【所属学会】	分子科学会
【主な著書、学術論文】	1. K. Hanasaki and K. Takatsuka, “Relativistic theory of electron-nucleus-radiation coupled dynamics in molecules: Wavepacket approach”, J. Chem. Phys. 151, 084102 (2019). 2. K. Hanasaki and K. Takatsuka, “Relativistic formalism of nonadiabatic electron-nucleus-radiation dynamics in molecules: Path-integral approach”, Phys. Rev. A 100, 052501 (2019). 3. K. Hanasaki and K. Takatsuka, “On the molecular electronic flux: Role of nonadiabaticity and violation of conservation”, J. Chem. Phys. 154, 164112 (2021). 4. K. Hanasaki and K. Takatsuka, “Spin current in chemical reactions”, Chem. Phys. Lett. 793, 139462 (2022). 5. K. Hanasaki, Z. A. Ali, M. Choi, M. Del Ben, and B. M. Wong, “Implementation of real-time TDDFT for periodic systems in the open-source PySCF software package”, J. Comput. Chem. 44, 980 (2023). 6. K. Hanasaki and K. Takatsuka, “Spin current in the early stage of radical reactions and its mechanisms”, J. Chem. Phys. 159, 144111 (2023).

【氏名 (ふりがな)】	藤城 新 (ふじしろ しん)
【職名】	特定研究員
【所属】	福井謙一記念研究センター
【研究室】	208
【直通電話】	075-711-7894
【電子メールアドレス】	sfj@fukui.kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	生物物理学
【現在の研究課題】	真核生物におけるクロマチン動態と転写制御の関係
【研究内容キーワード】	染色体、クロマチン、転写制御、ポリマー物理、動力学シミュレーション
【学歴】	2019年3月 名古屋大学大学院工学研究科計算理工学専攻博士課程単位取得退学
【学位】	2016年3月 工学修士 (名古屋大学)
【略歴】	2019年4月 - 2020年3月 名古屋大学大学院工学研究科技術補佐員 2020年4月 - 2022年5月 名古屋大学大学院工学研究科研究員 2022年6月 - 京都大学福井謙一記念研究センター特定研究員
【所属学会】	日本生物物理学会
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	Fujishiro, S. & Sasai, M. Generation of dynamic three-dimensional genome structure through phase separation of chromatin. <i>Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.</i> 119 , e2109838119 (2022). Nagashima, R., Hibino, K., Ashwin, S. S., Fujishiro, S. et al. Single nucleosome imaging reveals loose genome chromatin networks via active RNA polymerase II. <i>J. Cell Biol.</i> 218 : 1511-1530 (2019).

【氏名 (ふりがな)】	金丸 恒大 (かねまる こうだい)
【職名】	研究フェロー
【所属】	福井謙一記念研究センター 佐藤 啓文グループ
【研究室】	名古屋大学情報学研究棟 601
【電子メールアドレス】	kanemaru.kodai.5h@kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	理論化学、計算化学
【現在の研究課題】	液体の方程式のバイオマテリアルへの応用
【研究内容キーワード】	液体の積分方程式理論、高分子、バイオマテリアル
【学歴】	2023 年 3 月理学府化学専攻博士課程 (修了)
【学位】	2023 年 3 月理学博士 (九州大学)
【略歴】	2024 年 4 月福井謙一記念研究センター研究フェロー
【主な著書、学術論文】 (過去 5 年以内)	<p>1. Kodai Kanemaru, Yoshihiro Watanabe, Norio Yoshida, and Haruyuki Nakano, "Solvent effects in four-component relativistic electronic structure theory based on the reference interaction-site model" J. Comput. Chem. 44(1), 5–14 (2022)</p> <p>2. Kodai Kanemaru, Yoshihiro Watanabe, Norio Yoshida, and Haruyuki Nakano, "Application of the reference interaction site model self-consistent field method based on the Dirac–Hartree–Fock wave function to a chemical reaction" IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1280, 012002/1–4 (2023)</p>

【氏名 (ふりがな)】	山田 一雄 (やまだ かずお)
【職名】	特定研究員
【所属】	福井謙一記念研究センター
【電子メールアドレス】	yamada.kazuo.8r@kyoto-u.ac.jp
【研究分野】	計算化学・理論化学
【現在の研究課題】	人工ポリペプチド溶解度の理論計算
【研究内容キーワード】	生体高分子, 自由エネルギー計算, 分子動力学シミュレーション
【最終学歴】	2016年3月 九州大学大学院理学府物理学専攻博士後期課程単位取得退学
【学位】	2016年5月 理学博士 (九州大学)
【略歴】	2016年4月 大阪大学基礎工学部特任研究員 2023年4月 京都大学福井謙一記念研究センター特定研究員
【所属学会】	物理学会, 分子シミュレーション学会, 化学工学会, 高分子学会
【学会活動】	
【主な著書、学術論文】 (過去5年以内)	1. K, Yamada and N. Matubayasi, "Chain-Increment Method for Free-Energy Computation of a Polymer with All-Atom Molecular Simulations" <i>Macromol.</i> 53, 775–788(2020). 2. K, Yamada and N. Matubayasi, "Chain-Increment Approach to the Mutual Miscibility of Polymers with All-Atom Molecular Simulation" <i>Macromol.</i> 56, 3857-3872(2023).

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

日 時 2024年2月6日 (火) 13:00 – 17:55

場 所 京都大学 福井謙一記念研究センター 3階 大会議室

講 演 13:05 – 14:05

笹井 理生 (京都大学 福井謙一記念研究センター)

「遺伝情報を担う高分子、そしてソフトマターの物理」

座長：佐藤 啓文 (京都大学大学院工学研究科)

14:15 – 15:15

山子 茂 (京都大学 化学研究所)

「特徴的トポロジーを持つ中・高分子の精密合成法の開発とその物性・機能の解明」

座長：春田 直毅 (京都大学大学院工学研究科)

ポスターセッション 15:30 – 17:20

2. 社会へのアウトリーチ活動

(1) 2023年度「産業応用のための基礎化学講座」の開催

「応用をやるには、基礎をやれ」 福井謙一博士が基礎化学の道に進まれるきっかけを作られ、本学化学系における基礎重視の学風を築かれた喜多源逸博士の言葉。この伝統を再認識し、産業で研究開発を行なってもらえる技術者・研究者の方を対象とした「産業応用のための基礎化学講座」を2019年度に開講、コロナ禍の中断を経て今年度再開した。対面・WEB参加のハイブリッド方式を採用した6回の講座を開催し、関東圏等遠方からの参加も含め、のべ172名が受講した。

3. 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平成29年度に創設した。

今年度の該当者は無かった。

4. その他

(1) 京都大学研究資源アーカイブによる資料公開

<https://www.rra.museum.kyoto-u.ac.jp/archives/2824/>

1981年にノーベル化学賞を受賞した福井謙一が残した研究および国際会議開催に関係する資料群。1979年に京都で開催された「第3回量子化学国際会議 International Congress of Quantum Chemistry」の準備段階で作成された文書や書簡、おもに1940年代から80年代の研究メモと研究者との書簡、博士論文などの手稿を含みます。とくに理論から実験にわたる広範な研究メモは、自ら研究テーマを記した封筒やファイルに分類されており、福井謙一の関心の広さと深さを資料群から知ることができます。(京都大学研究資源アーカイブ HP より)

(2) 関連記事

『京都大学総合博物館ニュースレター』No.58にて、アーカイブ化に関わられた田中一義先生と西本佳央先生の対談が掲載された。

また、『研究資源アーカイブ通信』(27)にて、「アーカイブズと私 (5)：田中一義先生と西本佳央先生に聞く『福井謙一研究資料、1936-1988 (主年代1940-1982)』(完全版)」が公開された。

<https://www.rra.museum.kyoto-u.ac.jp/news/3600/>

IV 研究業績

1. 専任教員

佐藤 徹

教授

1. 今年度の研究の要約

Pd/Sr₃Ti₂O₇ 触媒の NO 還元活性

Sr₃Ti₂O₇ 表面に担持した PdO 触媒(PdO/ST-32)は、担体-触媒間の電荷移動相互作用に伴う強いアンカー効果により、触媒金属の凝集が抑制され、高い NO 還元活性を示すことが報告されている。さらに、走査透過電子顕微鏡(STEM)により、PdO 表面に疎密の縞模様が周期的に繰り返される超周期構造が観測されている。本研究では、密度汎関数法(DFT)計算に基づいて、この超周期構造が強い振電相互作用により発現することを示した。また、超周期構造の発現が NO 還元活性の向上に寄与することを示した。

電子状態計算は、密度汎関数理論(DFT)に基づいて行った。汎関数には、PBE+U 法[1]を用いた。PBE+U の U 値は HSE06 汎関数[2]によって得られた PdO 結晶のバンドギャップを再現するよう決定した。DFT 計算には、計算パッケージとして、Quantum ESPRESSO[3]を用いた。

始めに、ST-32 基板に PdO をエピタキシャル接合した(5×1)PdO/ST-32 スラブモデルを構築した。ST-32 表面は安定な岩塩層で切り出した[4]。ST-32 層の数は三層とした。計算によって得られた(5×1)PdO/ST-32 スラブモデルの最適化構造は、実験で観察された Pd の超周期構造の変位をよく再現した。図1に(5×1)PdO/ST-32 スラブモデルの射影状態密度を示す。元々、電子により占有されていた ST-32 の状態密度が占有されなくなったことから、ST-32 から PdO への電子移動が生じることが分かった。Bader 電荷解析によると、電子移動量は 0.94 であった。したがって、ST-32 担体と PdO 触媒間の強い電荷移動相互作用と、それに伴う構造緩和により、強いアンカー効果が引き起こされることが分かった。

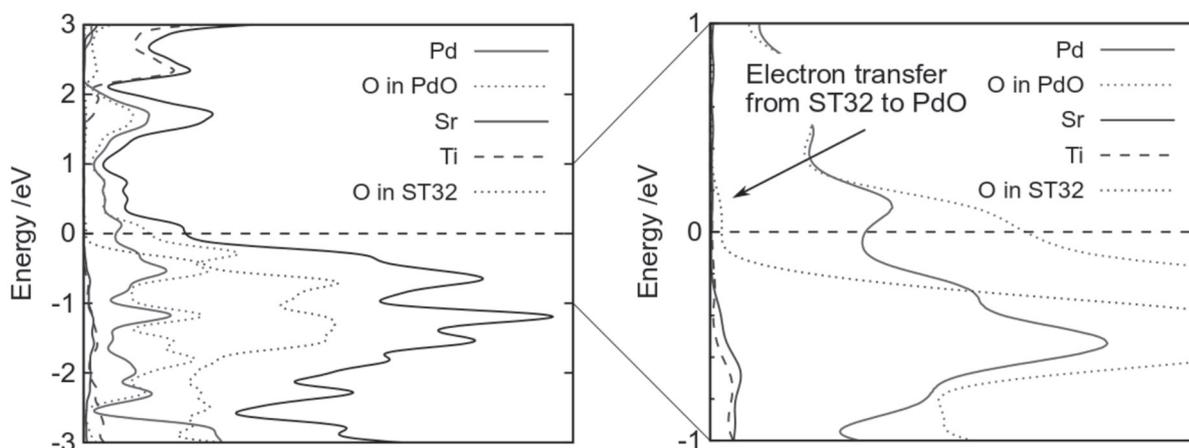


Fig 1. Projected density of states (PDOS) for the (5×1) Pd/ST-32 slab model. The PDOS is broadened using the Gaussian function with a linewidth of 0.14 eV.

【文献】

- [1] S. L. Dudarev et al., *Phys. Rev. B.* **57**, 1505 (1998).
 [2] J. Heyd et al., *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
 [3] P. Giannozzi, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
 [4] A. Takamatsu et al., *Appl. Mater. Interfaces.* **13**, 7216 (2021).

2. 著書

- (1) Wataru Ota, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 582-590 (2023).
 (2) Masanori Sakamoto, Masaki Hada, Wataru Ota, Fumihiko Uesugi, Tohru Sato
Nat. Commun. **14**, 4471 (2023).
 (3) Takeaki Zaima, Wataru Ota, Naoki Haruta, Motoyuki Uejima, Hideo Ohkita, Tohru Sato
J. Phys. Chem. Lett. **14**, 9706-9712 (2023).
 (4) Yohei Haketa, Kaifu Komatsu, Hiroi Sei, Hiroki Imoba, Wataru Ota, Tohru Sato, Yu Murakami,
 Hiroki Tanaka, Nobuhiro Yasuda, Norimitsu Tohnai, Hiromitsu Maeda, *Chem. Sci.* **15**, 964-973
 (2024).
 (5) Wataru Ota, Motoyuki Uejima, Naoki Haruta, Tohru Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **97**, uoad020
 (2024).

3. 学会発表

- (1) 大田 航, 上島 基之, 佐藤 徹
 「系間交差過程における振電相互作用とスピン軌道相互作用」
 第 17 回分子科学討論会 2023, 2023/09/12
 (2) 大田 航, 上島 基之, 佐藤 徹
 「内部転換過程におけるプロモーティングモードとアクセプティングモード」
 第 17 回分子科学討論会 2023, 2023/09/12
 (3) 大田 航, 上島 基之, 春田 直毅, 佐藤 徹
 「フォノン放出・吸収過程としての無輻射遷移」
 第 19 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 2024/02/06
 (4) 坂下 諒, 春田 直毅, 大田 航, 佐藤 徹
 「含ヘテロ π 共役系熱活性型遅延蛍光材料の光物理素過程に関する理論的研究」
 第 19 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 2024/02/06
 (5) 在間 嵩朗, 大田 航, 春田 直毅, 上島 基之, 大北 英生, 佐藤 徹
 「有機薄膜太陽電池材料における擬ヤーン・テラー効果による電荷分離」
 第 19 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 2024/02/06
 (6) 大田 航, 上島 基之, 春田 直毅, 佐藤 徹
 「フォノンの放出・吸収過程としての無輻射遷移」
 日本化学会第 104 春季年会, 2024/03/19

(7) 大田 航, 上島 基之, 佐藤 徹

「フォノンの放出・吸収過程としての内部転換: 振電相互作用定数とエネルギーギャップの依存性」

日本化学会第 104 春季年会, 2024/03/19

春田 直毅

特定助教

1. 今年度の研究の要約

【ポリオキシメタレート触媒による二酸化炭素固定化に関する理論的研究】

前期遷移金属の八面体型酸化物が辺や頂点で縮合してできたアニオン性クラスターをポリオキシメタレート (POM) という。近年、Hayashi らにより、Ta の Lindqvist 型 POM が液相合成された¹⁾。元素分析によれば、テトラブチルアンモニウムカチオン (TBA) とプロトンが配位しており、組成は $\text{TBA}_{4.3}\text{H}_{3.7}\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ である。この Ta の POM は二酸化炭素固定化反応に対して高い触媒活性を示すことが分かっているが、その触媒活性の発現機構は不明である。本研究では、スチレンオキシド (SO) を用いた二酸化炭素固定化反応を例にとり、Ta の POM を触媒とした反応経路を特定し、触媒存在下で活性化障壁が低下する原因を明らかにすることを目的とした。

組成が $\text{TBA}_4\text{H}_4\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ となるように、 O_h 対称の Ta_6O_{19} コアに 4 つの TBA と 4 つのプロトンを配位させ、最も高い対称性 (S_4 対称) のモデルクラスターを作成し (**Ta6**)、密度汎関数理論計算により、その安定構造を得た (Fig. 1)。

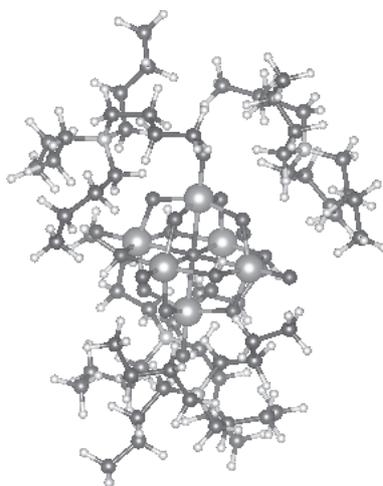


Fig. 1 The optimized structure of **Ta6**.

計算レベルは B3LYP/3-21G (H, C, N, O)、LanL2DZ (Ta) とした。次に、**Ta6** の HOMO と SO の LUMO の重なりが大きくなるように、反応初期段階の配向を選択し、遷移状態探索及び IRC 計算を行った。その結果、2 段階の素反応からなる反応経路が見つかった (Fig. 2)。1 段階目では、エポキシドの炭素原子と酸素原子をそれぞれ **Ta6** の末端酸素原子と CO_2 の炭素原子が攻撃し、エポキシドが開環する。2 段階目では、エポキシド開環後の炭素原子と CO_2 の酸素原子が結合し、スチレンカーボネートが生成する。律速段階は 1 段階目の反応であり、その活性化障壁は 92.9 kJ/mol となった。これは、触媒が存在しない場合における活性化障壁 (200 kJ/mol) の半分以下の大きさである。

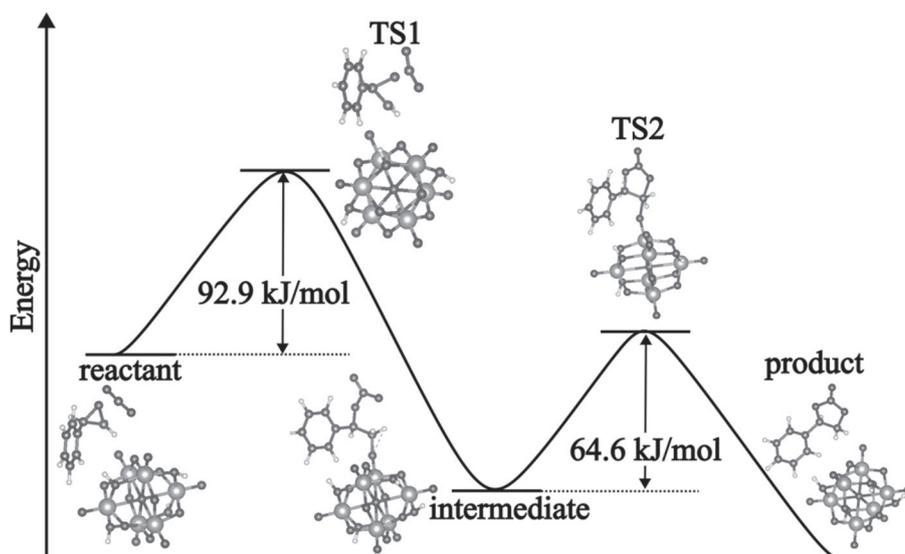


Fig. 2 The reaction profile of CO₂ fixation catalyzed by Ta6. TBAs are not displayed for clarity.

【キュバン異性化反応における Jahn-Teller 効果】

立方体型分子キュバン C₈H₈ の異性化反応は、キュバン骨格を含む様々な薬物分子の不斉誘導につながるものとして注目されている²⁾。銀塩などの触媒存在下で、キュバンはクネアンに異性化する。二置換キュバンの異性化では、置換基の種類により、異性体生成比が変化するが (Fig. 3)、置換基の電子的な性質によるものと考えられている。本研究では、キュバン異性化における置換基効果を明らかにすることを目的とする。

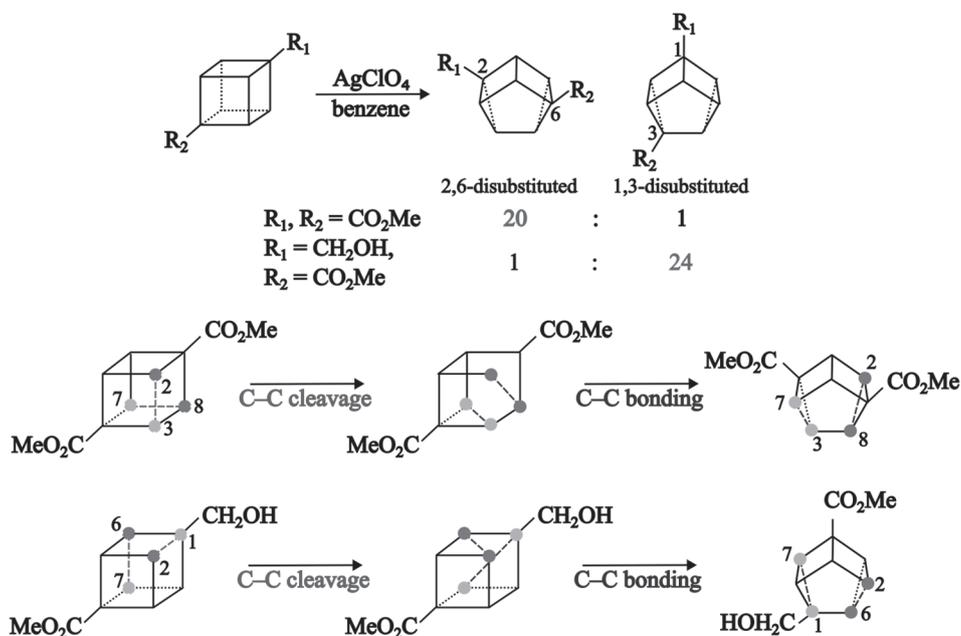


Fig. 3 Isomerization of the disubstituted cubane²⁾.

遷移状態探索と IRC 計算により、キュバンがクネアンに異性化する反応経路を決定した。その後、遷移状態と始原系との間の変形方向ベクトルを反応モードとし、キュバンの基準モードに射影することで、反応モードに含まれる各基準モードの割合を求めた。計算レベルは B3LYP/6-31G とし、Gaussian 16, Rev. C. 01 を用いた。

キュバンが Lewis 酸である銀塩触媒によってカチオン化すると、1 本の C-C 結合が開裂する。遷移状態探索により、230 meV の障壁を超えてもう 1 本の C-C 結合が開裂し、クネアンが生成する反応経路が得られた。この反応モードをキュバンの基準モードに射影したところ、C-C 伸縮からなる e_g (1) モードが最も大きな寄与を持つことがわかった。このモードは、キュバンの HOMO から電荷移動した際の Jahn-Teller (JT) 変形方向を表す JT 活性モードの 1 つである。 e_g (1) モードに関する JT ポテンシャル面では、いずれの C-C 結合が開裂するかによって、複数の安定構造が現れるが、構造間の行き来 (擬回転) に必要なエネルギーは 90 meV であった。また、反応モードには骨格のねじれに対応する e_u (2) モードも大きな寄与を持っていた。すなわち、この異性化反応では、カチオン化によって 1 本の C-C 結合が開裂した後、JT ポテンシャル面上の擬回転によって、もう 1 本の C-C 結合が開裂しつつ、骨格のねじれモードによって、C-C 結合の組み替えが起こり、クネアンが生成する (Fig. 4)。この結果は、キュバンに対する置換基導入が JT ポテンシャル面を歪ませ、各 C-C 結合の開裂のしやすさが非等価になることで、異性体の生成比に差が生じることを示唆する。

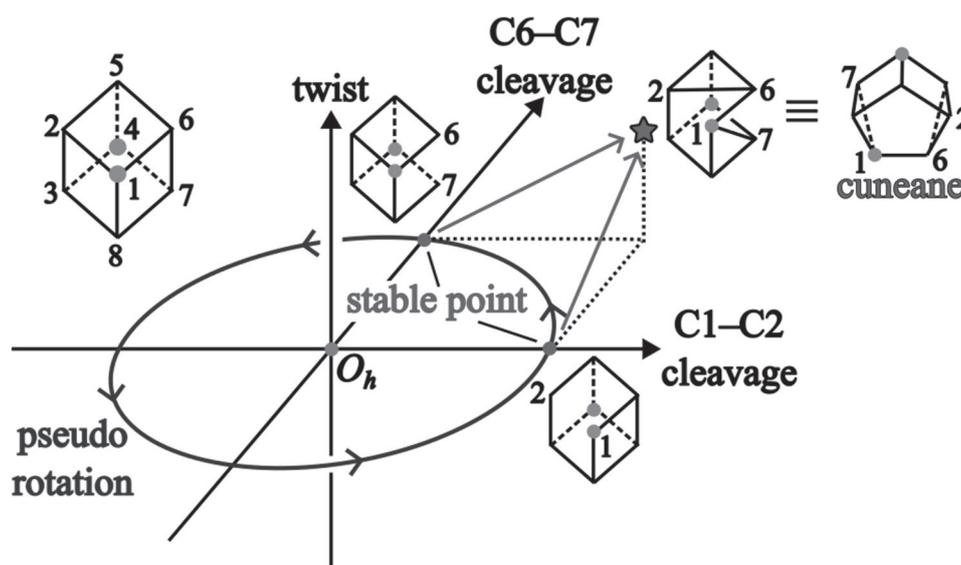


Fig. 4 Schematic diagram of isomerization of cubane.

【文献】

- 1) S. Hayashi et al., J. Phys. Chem. C, 122, 29398 (2018).
- 2) H. Takebe and S. Matsubara, Eur. J. Org. Chem. 27, e202300891 (2024).

2. 論文

- (1) Wakana Sakai, Lori Gonnet, Naoki Haruta, Tohru Sato, Michel Baron,
“Origin of Stereoselectivity in a Mechanochemical Reaction of
Diphenylfulvene and Maleimide”
J. Phys. Chem. A 127, 5790–5794 (2023)
- (2) Takeaki Zaima, Wataru Ota, Naoki Haruta, Motoyuki Uejima, Hideo Ohkita,
Tohru Sato,
“Spontaneous-Symmetry-Breaking Charge Separation Induced by Pseudo-Jahn-
Teller Distortion in Organic Photovoltaic Material”
J. Phys. Chem. Lett. 14, 9706–9712 (2023)
- (3) Wakana Sakai, Lori Gonnet, Naoki Haruta, Tohru Sato, Michel Baron,
“Theoretical study on mechanochemical reactivity in the Diels-Alder
reactions”
Phys. Chem. Chem. Phys. 26, 873–878 (2024)
- (4) Wataru Ota, Motoyuki Uejima, Naoki Haruta, Tohru Sato,
“Intersystem Crossing as Vibronically Induced Phonon Emission and
Absorption Processes: A Unified View of Nonradiative Transitions in a
Molecule”
Bull. Chem. Soc. Japan 97, uoad020 (2024)
- (5) Hirokazu Masai, Masanori Koshimizu, Hiroki Kawamoto, Hiroyuki Setoyama,
Yohei Onodera, Kazutaka Ikeda, Shingo Maruyama, Naoki Haruta, Tohru Sato,
Yuji Matsumoto, Chika Takahashi, Teruyasu Mizoguchi,
“Combinatorial characterization of metastable luminous silver cations”
Sci. Rep. 14, 4638 (2024)

3. 書籍

- (1) Naoki Haruta, Kimihisa Yamamoto
“Molecular clusters”
In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics 2nd Edition*, edited by T.
Chakraborty, Elsevier/Academic Press, 2023

4. 学会発表

- (1) 春田 直毅、堺 稚菜、Lori Gonnet、佐藤 徹、Michel Baron
「メカノケミカル反応における選択性とその発現機構」
第 24 回理論化学討論会 資生堂グローバルイノベーションセンター 2023 年 5 月 17 日 2L11
- (2) 大田 航、上島 基之、春田 直毅、佐藤 徹 (*当日追加)
「系間交差過程における振電相互作用とスピン軌道相互作用」
第 17 回分子科学討論会 2023 大阪 大阪大学 豊中キャンパス 2023 年 9 月 12 日 1E05
- (3) 春田 直毅
「金属クラスターの理論化学：構造の多様性がもたらす特異な電子状態」
第 132 回触媒討論会 特別企画「水素+天然ガス +燃料電池+コンピュータ+元素」
研究会横断若手シンポジウム 北海道大学 札幌キャンパス 2023 年 9 月 13 日 1G11
- (4) 河野 由帆、春田 直毅、正井 博和、佐藤 徹
「Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラスの発光機構」
第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023 タワーホール船堀 2023 年 10 月 18 日 P6-009
- (5) 大田 航、上島 基之、春田 直毅、佐藤 徹
「フォノンの放出・吸収過程としての内部転換と系間交差：無輻射遷移の統一的
理解」
日本コンピュータ化学会 2023 秋季年会 レクザムホール (香川県民ホール)
2023 年 11 月 24 日 1003
- (6) 河野 由帆、春田 直毅、正井 博和、佐藤 徹
「Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラスの発光機構に関する理論的研究」
第 64 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 松山市教育研修センター 2023
年 11 月 27 日
- (7) 春田 直毅
「メカノケミカル反応の理論化学」
レア・イベントの計算科学 第 6 回ワークショップ 石川四高記念館 2023 年 12
月 3 日

- (8) 河野 由帆、春田 直毅、正井 博和、佐藤 徹
「Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラスの発光機構」
日本化学会第 104 春季年会 (2024) 日本大学理工学部 船橋キャンパス 2024 年
3 月 18 日 A1444-1pm-04
- (9) 大田 航、上島 基之、春田 直毅、佐藤 徹
「フォノンの放出・吸収過程としての無輻射遷移」
日本化学会第 104 春季年会 (2024) 日本大学理工学部 船橋キャンパス、2024 年
3 月 19 日 E1132-2pm-05
- (10) 在間 嵩朗、大田 航、春田 直毅、上島 基之、大北 英生、佐藤 徹
「有機薄膜太陽電池材料における自発的対称性の破れによる電荷分離」
日本化学会第 104 春季年会 (2024) 日本大学理工学部 船橋キャンパス 2024 年
3 月 21 日 A1455-4am-03

5. その他

- (1) 河野 由帆、春田 直毅、正井 博和、佐藤 徹
「発光性 Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラスに関する理論的研究」
第 19 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都大学 福井謙一記念
研究センター 2024 年 2 月 6 日 21
- (2) 大田 航、上島 基之、春田 直毅、佐藤 徹
「フォノン放出・吸収過程としての無輻射遷移」
第 19 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都大学 福井謙一記念
研究センター 2024 年 2 月 6 日 23
- (3) 高見 哲理、春田 直毅、加藤 立久、佐藤 徹
「炭素クラスター負イオン C₆⁻ と C₆H⁻ の振電構造に関する理論的研究」
第 19 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都大学 福井謙一記念
研究センター 2024 年 2 月 6 日 25
- (4) 坂下 諒、春田 直毅、大田 航、佐藤 徹
「含ヘテロ π 共役系熱活性型遅延蛍光材料の光物理素過程に関する理論的研究」
第 19 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都大学 福井謙一記念
研究センター 2024 年 2 月 6 日 29

- (5) 在間 高朗、大田 航、春田 直毅、上島 基之、大北 英生、佐藤 徹
「有機薄膜太陽電池材料における擬ヤーン・テラー効果による電荷分離」
第19回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム 京都大学 福井謙一記念
研究センター 2024年2月6日 31

2. 研究員

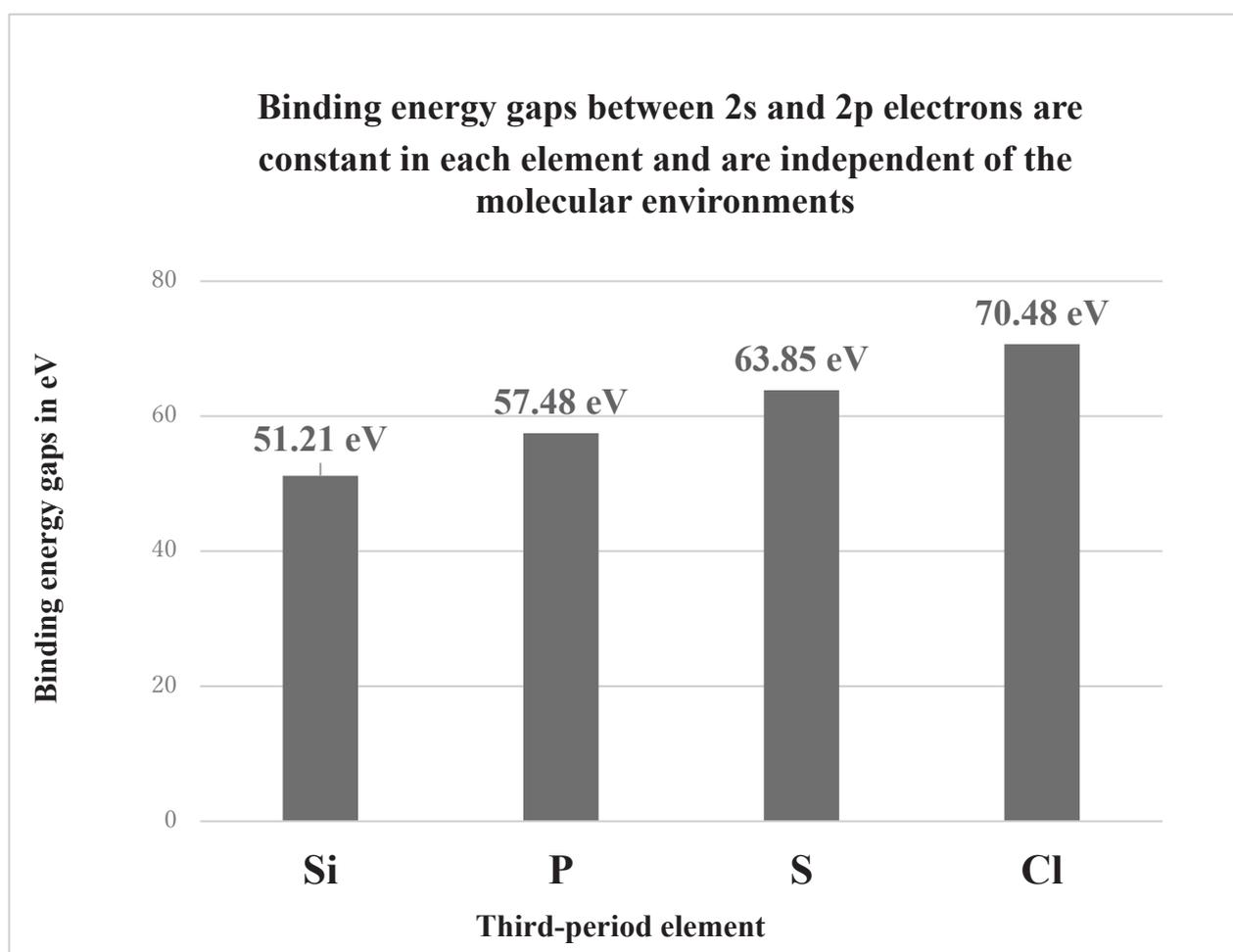
Kimihiko Hirao

Research Director

(1) Summary of the research of the year

The core-level 2s and 2p binding energies of third-period elements (P, S, and Cl) calculated by Hartree-Fock and Kohn-Sham Δ SCF theory

We investigate the use of the Δ SCF method and Slater's transition state (STS) theory to calculate the binding energies of the 2s and 2p electrons of third-period elements (P, S, and Cl). Both the Hartree-Fock (HF) and Kohn-Sham (KS) approximations are examined. The STS approximation performs well in reproducing the Δ SCF values. However, for the Δ SCF method itself, while the binding energy of the 2p electrons is accurately predicted, the results for 2s are fairly sensitive to the functional, exhibiting significant variations due to self-interaction errors (SIE). Nonetheless, the variations in chemical shifts between different species remain relatively small, and the values agree with experiments due to the cancellation of SIE. A notable observation is that the chemical shifts of the 2s and 2p electrons are similar, indicating a comparable perturbation caused by the valence electrons. The error in the absolute binding energy of KS Δ SCF against experiment is nearly constant for the same element in different molecules, and it depends largely on the functional owing to SIE. A shifting scheme previously developed can be employed to reproduce the experimental 2s and 2p binding energies, with dependence on the functional and atom but not on the molecule even for 2s KS Δ SCF binding energies. Upon obtaining the corrected binding energies, we find that the gap between 2s and 2p binding energy is nearly independent of chemical environment for a given element: 57.5 eV, 63.9 eV, and 70.9 eV for the elements P, S, and Cl, respectively.



Development of the LC2gau-core DFT unctional

In the previous work, LCgau-core-BOP, which includes the short-range interelectronic Gaussian attenuating Hartree–Fock (HF) exchange to the long-range HF exchange, showed high accuracy core-excitation energies from 1s orbitals of the 2nd-row atoms ($1s \rightarrow \pi^*$, $1s \rightarrow \sigma^*$, $1s \rightarrow n^*$, and $1s \rightarrow$ Rydberg), but underestimates the core-excitation energies from 1s orbitals of the 3rd-row atoms. To improve this, we added one more Gaussian attenuating HF exchange to LCgau-core-BOP. We named it LC2gau-core-BOP, which achieves a mean absolute error (MAE) of 0.6 and 0.3 eV for core excitation energies of the 2nd- and 3rd-row atoms of the tested small molecules, respectively. We found that the inclusion of the short-range interelectronic HF exchange at a distance ranging from 0.2 to 0.6 a.u. contributes to the increase of performances on 1s orbital energy calculations of the 2nd-row atoms while the inclusion of more short-range interelectronic HF exchange at a distance ranging

from 0 to 0.2 a.u. does to the increase of performance on 1s orbital energy calculations of the 3rd-row atoms.

Here, we simply represent the two-electron exchange operator $1/r_{12}$ divided into short- and long-range parts mentioned earlier as follows

$$\frac{1}{r_{12}} = \left[\frac{1}{r_{12}} - O^{\text{HF}}(r_{12}) \right]^{\text{DFT}} + O^{\text{HF}}(r_{12})$$

(2) where $O^{\text{HF}}(r_{12})$ is the two-electron operator for HF exchange integral, which is expressed as below in the LC, LCgau, and LC2gau schemes

$$O_{\text{LC}}^{\text{HF}}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (\text{in LC scheme}), \quad (3)$$

$$O_{\text{LCgau}}^{\text{HF}}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \beta e^{-\alpha r_{12}^2} \quad (\text{in LCgau scheme}), \quad (4)$$

and

$$O_{\text{LC2gau}}^{\text{HF}}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \beta e^{-\alpha r_{12}^2} + \beta' e^{-\alpha' r_{12}^2} \quad (\text{in LC2gau scheme}). \quad (5)$$

The α , β , α' , and β' parameters related to a Gaussian function exquisitely control the inclusion of the short-range HF exchange.

In the LC scheme, the short-range exchange functional may be computed by modifying the usual exchange energy expression from

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d^3R \quad (6)$$

into

$$E_x^{\text{SR,LC}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} \left\{ 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} \text{erf} \left(\frac{1}{2a_{\sigma}} \right) + 2a_{\sigma} (b_{\sigma} - c_{\sigma}) \right] \right\} d^3R, \quad (7)$$

where a_{σ} , b_{σ} , and c_{σ} are defined as

$$a_{\sigma} = \frac{\mu}{6\sqrt{\pi}} \rho_{\sigma}^{-1/3} K_{\sigma}^{1/2}, \quad (8)$$

$$b_{\sigma} = \exp \left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2} \right) - 1, \quad (9)$$

and

$$c_{\sigma} = 2a_{\sigma}^2 b_{\sigma} + \frac{1}{2}. \quad (10)$$

K_σ is called the enhancement factor and the use of K_σ allows the modification of generalized gradient approximation (GGA) functionals. The Gaussian correction gives an additional contribution to the short-range exchange energy of a very similar form to Eq. (7),

$$E_x^{SR,Gau}(\alpha, \beta) = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3} K_\sigma \times \frac{4}{3} \beta \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} d_\sigma \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2d_\sigma}\right) + (2d_\sigma - 16d_\sigma^3)e_\sigma - 4d_\sigma \right] d^3R, \quad (11)$$

where d_σ and e_σ are defined as

$$d_\sigma = \frac{\sqrt{\alpha}}{6\sqrt{\pi}} \rho_\sigma^{-1/3} K_\sigma^{1/2} \quad (12)$$

$$e_\sigma = \exp\left(-\frac{1}{4d_\sigma^2}\right) - 1, \quad (13)$$

and the total short-range DFT exchange energy of the LC2gau scheme may be obtained as a subtraction of two different parameterized Eq. (11) from Eq. (7) [$E_x^{SR,LC2gau} = E_x^{SR,LC} - E_x^{SR,Gau}(\alpha, \beta) - E_x^{SR,Gau}(\alpha', \beta')$].

Exact HF exchange in the LC, LCgau, and LC2gau schemes is incorporated via integrals such as

$$E_x^{LR,LC} = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \psi_{i\sigma}^*(r_1) \psi_{j\sigma}^*(r_1) O_{LC}^{HF}(r_{12}) \psi_{i\sigma}(r_2) \psi_{j\sigma}(r_2) d^3r_1 d^3r_2, \quad (14)$$

$$E_x^{LR,LCgau} = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \psi_{i\sigma}^*(r_1) \psi_{j\sigma}^*(r_1) O_{LCgau}^{HF}(r_{12}) \psi_{i\sigma}(r_2) \psi_{j\sigma}(r_2) d^3r_1 d^3r_2, \quad (15)$$

and

$$E_x^{LR,LC2gau} = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \psi_{i\sigma}^*(r_1) \psi_{j\sigma}^*(r_1) O_{LC2gau}^{HF}(r_{12}) \psi_{i\sigma}(r_2) \psi_{j\sigma}(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (16)$$

where $\psi_{i\sigma}$ is the i th σ -spin molecular orbital.

Finally, the total exchange energy is given as the sum of the short- and long-range energies as

$$E_x^{LC2gau} = E_x^{SR,LC2gau} + E_x^{LR,LC2gau}. \quad (17)$$

LC2gau-core-BOP shows deviations of less than 0.8 eV from experimental values for all the core-excitation energies of the tested medium-size molecules consisting of thymine, oxazole, glycine, and dibenzothiophene-sulfone. Moreover, by optimizing one parameter of the OP correlation functional, LC2gau-core-BOP provides atomization energies over the G3 test set with accuracy comparable to B3LYP.

The study will be published in *Journal of Chemical Theory and Computation*.

Original paper

1. The verification of delta SCF and Slater's transition state theory for the calculation of core ionization energy. Hirao, K.; Nakajima, T.; Chan, B.; Lee, H-J. *J.Comput.Chem.* **2024**, 45, 183-192.
2. The core-level 2s and 2p binding energies of third-period elements (P, S, and Cl) calculated by Hartree-Fock and Kohn-Sham Δ SCF theory, Hirao, K.; Nakajima, T.; Chan, B. *J. Phys. Chem. A*, **2023** 127, 7954-79

田中 一義

研究員

1. 今年度の研究の要約

本報告者の当センターにおける主たる研究課題の一つは「元素ブロックを有する分子、高分子の理論化学」である。また必要に応じて実験的研究も合わせて行っている。この課題における一つのターゲットとして、典型元素に属する無機原子を元素ブロックに含む設計とその有用な応用開発に向けた研究がある。今年度はかご状元素ブロックにケイ素原子を含ませることによる、新規な高分子磁性材料の設計についての考察を行った。

POSS ブロックを含む高分子磁性体の設計に向けて

1. 序論

T_8 と称されるかご型オクタシルセスキオキサン ($\text{RSiO}_{1.5}$)₈ (Fig. 1) は POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxane) の代表例であり、 O_h 対称性を持つ。これはケージ状骨格から成る特異な分子であり、さらに元素ブロックポリマーにおける有用なブロックの一つでもある。POSS 分子あるいはその誘導体についての反応性や物性[1]、また POSS ブロックを主鎖に含むポリマーの合成や物性も検討されている[2]。ここでは POSS 分子を構成単位とする高分子磁性体に向けた理論的設計を行った[3]。

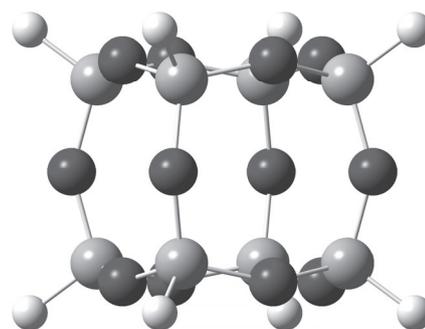


Fig. 1. POSS structure of $(\text{HSiO}_{1.5})_8$.

2. 計算方法

Gaussian 09 ソフト[4]を用いて DFT 計算解析を行った。計算方法は B3LYP 法により 6-31+G** 基底を用いた。POSS 分子および所定のスピン状態を持つその2量体のジアニオンの構造最適化を行ってその電子構造を求めた。これにより閉殻一重項、開殻一重項、および開殻三重項状態に関するスピン相関の解析を行った。なお開殻系の計算は、閉殻系と同じ基底関数を用いた非制限法 (UB3LYP 法) により行った。

3. POSS 分子の LUMO について

POSS 分子は Fig. 2 に示すようなフロンティア軌道相を示す。ここで特徴的な形状を持つのは LUMO であり、そのローブはケージ内部に広がる全対称的な (A_{1g}) 球状である。このことは Laine らによってすでに報告されており[5]、その LUMO は POSS の励起状態において特異な寄与をする可能性が示唆されている。このように全対称的な空軌道は、高圧下の固体結晶のなかの空隙部分にも存在するとされており、ここに格子を構成する原子からはずれた電子が収容されて結晶中の一部にアニオン部分が存在するイオン性化合物 (高圧下電子化物; High pressure electride) となることが分かっている[6]。さらに DFT 計算による解析から、アルカリ金属を主成分とする電子化物では強磁性的相関が現われることが予想されている[7]。

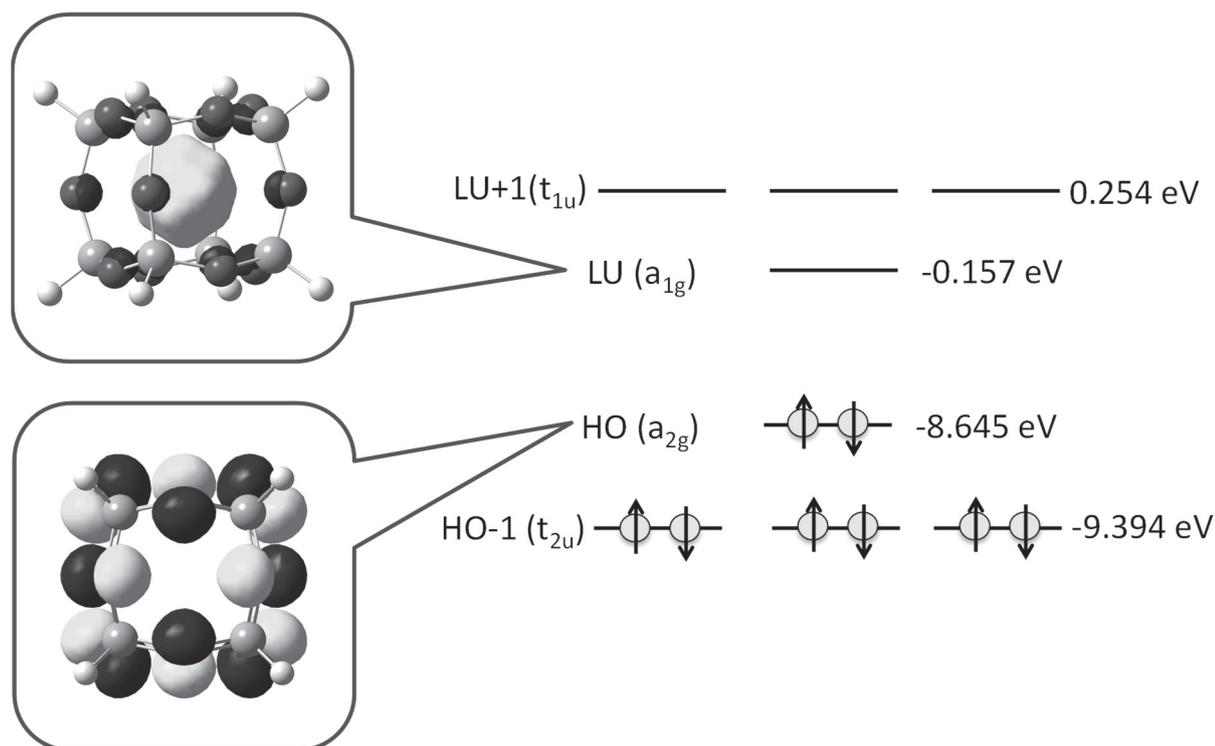


Fig. 2. Frontier orbital diagrams and patterns of POSS.

以上を考え合わせると、上記のような特徴を持つ POSS の LUMO に余剰電子を収容した POSS アニオン、特に POSS アニオンのオリゴマーのスピ特性は興味深い。本研究では Fig. 3 に示すような二つのメチレン基を介して接続した POSS 分子オリゴマーをアニオン化させることを考え、POSS アニオン間におけるスピン相関についての理論的な考察を行うことによって、その延長上にある高分子磁性体の設計に向けての指針を得ることにした。

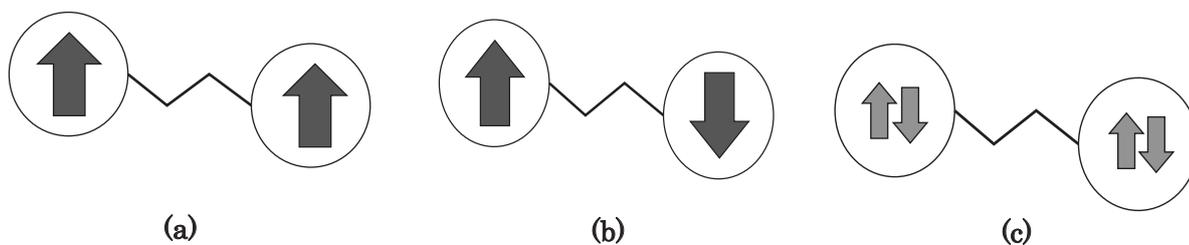


Fig. 3. Models of (a) ferromagnetic spin correlation of the POSS dimer dianion connected by dimethylenes, (b) antiferromagnetic spin correlation, and (c) diamagnetic state of the neutral system.

4. 結果と考察

Table 1 に計算結果を示す。相対エネルギー値の比較から、POSS2量体ジアニオンでは開殻三重項状態が最も安定であることが分かる。ついで開殻一重項、閉殻一重項の順に不安定になっている。また開殻三重項の二つの SOMO、および開殻一重項の二つの SOMO はそれぞれ縮退しており、しかも前者の方が軌道エネルギーは相対的に低くて安定化している。このように縮退していることから、これら二つの開殻構造では Hund の規則が効いて三重項状態が安定化しており、両構造における POSS 間距離がともに約 10 Å とかなり遠距離であることと考え合わせると、この球対称軌道に入ったそれぞれの電子間の相関は、その程度の距離まで達していることになる。一方、閉殻一重項の HOMO のエネルギーはより高く、また相対エ

エネルギーが最も不安定であることから、一つの軌道(HOMO)に詰めた二個の余剰電子の相関はスピン相関よりも不安定化をもたらすことが分かる。

Table 1. Characteristic values of three-kinds of states of POSS dimer dianions.

Species	Symmetry	Electronic state	Relative energy (kcal/mol)	Orbital Energy of the SOMOs or the HOMO (eV)	POSS-POSS distance (Å) ¹
Open-shell Triplet	C _{2h}	³ B _u	0	1.4474 (α -SOMO) 1.4496 (α -SOMO)	9.9363
Open-shell Singlet	C _s	¹ A'	7.11	2.6939 (α -SOMO) 2.6950 (β -SOMO)	10.0040
Closed-shell Singlet	C _{2h}	¹ A _g	9.16	2.8844 (HOMO)	9.9624

¹Distance between the two POSS centers, defined by that of eight Si atoms in each POSS.

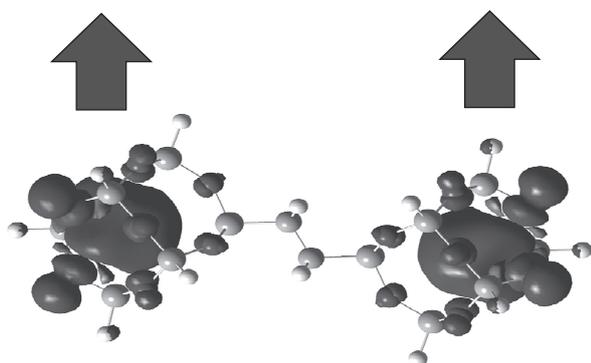


Fig. 4. Spin density of the open-shell triplet state of POSS dimer dianions.

本研究における結果として、POSS2量体ジアニオンにおけるスピン相関は、反磁性的<反強磁性的<強磁性的の順に優位となることが結論できる。Fig. 3(a), (b)には模式的に強磁性的および反強磁性的の相関も同時に示している。さらにFig. 4に示すようにPOSS ケージ以外の部分には、ほとんどスピン密度が存在しない。よってこの2量体をさらに延長して得られるPOSSアニオンの一次元的および二次元的ポリマーが示すスピン相関を調べることは高分子磁性体の設計上重要と考えられ、引き続き解析を行ってゆきたい。

1. See, e.g., R. H. Baney, M. Ito, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409-1430 (1995).
2. See, e.g., R. A. Mantz, P. F. Jones, K. P. Chaffee, J. D. Lichtenhan, J. W. Gilman, I. M. K. Ismail, and M. J. Burmeister, *Chem. Mater.*, **8**, 1250-1259 (1996); M. Yoshimatsu, K. Komori, Y. Ohnagimitsu, N. Sueyoshi, N. Kawashima, S. Chinen, Y. Murakami, J. Izumi, D. Inoki, K. Sakai, T. Matsuo, K. Watanabe, and M. Kunitake, *Chem. Lett.*, **41**, 622-624 (2012).
3. Partly reported by K. Tanaka, H. Fueno, and K. Naka, The 63rd Symposium on Macromolecules, 1F06, Nagasaki, Japan, Sept. 24 (2014).
4. Gaussian 09, Rev. C.01, M. J. Frisch et al. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2010.
5. R. M. Laine, S. Sulaiman, C. Brick, M. Roll, R. Tamaki, M. Z. Asuncion, M. Neurock, J.-S. Filhol, C.-Y. Lee, J. Zhang, T. Goodson III, M. Ronchi, M. Pizzotti, S. C. Rand, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3708-3722 (2010).
6. See, e.g., M. S. Miao and R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1311-1317 (2014).
7. C. J. Pickard and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 087201 1-5 (2011).

2. 総説

(1) 田中一義

「化学つれづれ草 第七十二回 ノイズの効用」化学 78, No. 4, 50 (2023)

(2) 田中一義

「化学つれづれ草 第七十三回 悩ましい論文」化学 78, No. 5, 31 (2023)

(3) 田中一義

「化学つれづれ草 第七十四回 バイオマスと発酵」化学 78, No. 6, 35 (2023)

(4) 田中一義

「化学つれづれ草 第七十五回 Moore の法則と日の丸半導体」化学 78, No. 7, 31 (2023)

(5) 田中一義

「化学つれづれ草 第七十六回 Climb Every Mountain」化学 78, No. 8, 36 (2023)

(6) 田中一義

「化学つれづれ草 第七十七回 今どき産業スパイ？」化学 78, No. 9, 52 (2023)

(7) 田中一義

「化学つれづれ草 第七十八回 注目度の高い論文って？」化学 78, No. 10, 38 (2023)

(8) 田中一義

「化学つれづれ草 第七十九回 朱と水銀」化学 78, No. 11, 50 (2023)

(9) 田中一義

「化学つれづれ草 第八十回 パラレルワールドと夢物語」化学 78, No. 12, 32 (2023)

(10) 田中一義

「化学つれづれ草 第八十一回 イノベーション・ボックス税制とは」化学 79, No. 1, 27 (2024)

(11) 田中一義

「化学つれづれ草 第八十二回 Schrödinger-Zimmer」化学 79, No. 2, 25 (2024)

(12) 田中一義

「化学つれづれ草 第八十三回 現象のモデル化」化学 79, No. 3, 53 (2024)

(13) 齋藤歩・田中一義・西本佳央

「福井謙一研究資料, 1936-1988 (主年代 1940-1982)」公開記念 福井謙一先生の生き方を残す アーカイブズ学と化学者」化学 78, No. 9, 12-16 (2023)

(14) 田中一義

「化学遺産の第 14 回認定 1 設定化学遺産 第 061 号 アジア初のノーベル化学賞:福井謙一関係資料」化学と工業 76, No. 7, 462-464 (2023)

(15) 田中一義

「近未来的考察 生成 AI によって理論化学・計算化学は変わるか」現代化学 No. 8, 39-40 (2023)

(16) 田中一義

「フロンティア軌道理論とは その誕生と意義」現代化学 No. 11, 51-55 (2023)

3. その他 (アウトリーチ活動)

(1) 第 16 回化学遺産市民公開講座 (日本化学会化学遺産委員会主催) 2023/4/8 「アジア初のノーベル化学賞: 福井謙一関係資料について」オンライン Zoom

(2) 毎日新聞朝刊 (京都版) 2023/5/3 「ノーベル賞 着想の原点」田中ほかを受けた取材に基づく。

(3) 朝日新聞朝刊 (京都版) 2023/5/15 「福井謙一博士 努力の軌跡」田中ほかを受けた取材

に基づく

(4) 読売新聞朝刊 (京都版) 2023/5/26 「福井博士研究メモ画像化」 田中ほかを受けた取材
に基づく

Kazuo Takatsuka**Senior Research Fellow****1. Summary of the research of the year**

I have been studying nonadiabatic electron wavepacket dynamics for molecules, which have the densely quasi-degenerate electronic-state manifold and are supported by persisting multiple multi-dimensional nonadiabatic transitions. In these states, we often face very tough problems that are not met otherwise. This field, so to say time-domain quantum chemistry, explores a new field of theoretical chemistry beyond the framework of the Born-Oppenheimer framework. The notions of potential energy surface and the adiabatic electronic wavefunction as well lose the sense. Yet, the multi-dimensional nonadiabatic electron dynamics offers novel laws and concepts, which are in fact found to be essential to study excited state chemistry far beyond the Born-Oppenheimer paradigm.

The difficulty in understanding the dynamical wavepackets, which are usually represented in complicated linear combinations of configuration state functions (or Slater determinant), demands to figure out methodologies that can reduce them in a compact form. The Energy Natural Orbital (ENO) analysis is one of them as such [“Energy Natural Orbitals”, Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki, *J. Chem. Phys.* **154**, 094103 (2021).] The latest progress relevant to a new class of molecular representation utilizing ENOs is sonification of chemical events like chemical reactions.[6] [Herman states that “Sonification conveys information by using non-speech sounds. To listen to data as sound and noise can be a surprising new experience with diverse applications ranging from novel interfaces for visually impaired people to data analysis problems in many scientific fields” in his book T. Hermann, A. Hunt, J. G. Neuhoff, et al., *The Sonification Handbook*, Logos Verlag Berlin, 2011, vol. 1.] Our work broke through the wall of quantum chemistry (electronic state theory) to guide it to the world of sound.

The nonadiabatic electron wavepacket theory has been applied to excited state of boron clusters [1,2]. Many interesting phenomena have been discovered such as quantum chaos in electron dynamics, intramolecular nonadiabatic electronic energy redistribution (INER), intra-molecular energy dissipation, turbulence of spontaneous electron flow and electronic energy flow, and so on. We have also studied for the first time the real-time spin wave current in nonadiabatic chemical reactions.[3] (See K. Takatsuka “Quantum chaos in the dynamics of molecules” *Entropy*, **25**, 63 (2023) (52 pages, open) <https://doi.org/10.3390/e25010063> for a review of molecular chaos.) To transform the multi-dimensional and many-state nonadiabatic interactions in an succinct form, we have developed a method of collective coordinate decomposition of the nonadiabatic coupling elements.[4] For instance, the method has been applied to identify the mechanism of our found quantum chaos of nonadiabatic electron dynamics. We refer to this new class of chaos as “nonadiabatic chaos”. The concept of nonadiabatic resonance and nonadiabatic burst also follow from the collective coordinate analysis.

I have long been studying chemical dynamics and quantum chaos in the level semiclassical mechanics. Very recently, I have found a new theoretical pathway stepping from semiclassical mechanics into full quantum dynamics.[5] This study would be useful in practical applications. Yet, the main aim is to analyze the genuine

factors that distinguish the Schrödinger dynamics from classical and semiclassical ones. This work will be a main piece of my on-going work on the interpretation about the Schrödinger dynamics and Schrödinger functions.

Below are the short abstracts of our relevant studies carried out in FIFC for the academic year of 2022.

[1] Energy natural orbital characterization of nonadiabatic electron wavepackets in the densely quasi-degenerate electronic state manifold

Dynamics and energetic structure of largely fluctuating nonadiabatic electron wavepackets are studied in terms of Energy Natural Orbitals (ENOs) [K. Takatsuka and Y. Arasaki, *J. Chem. Phys.* **154**, 094103 (2021)]. Such huge fluctuating states are sampled from the highly excited states of clusters of 12 boron atoms (B_{12}), which have densely quasi-degenerate electronic excited-state manifold, each adiabatic state of which gets promptly mixed with other states through the frequent and enduring nonadiabatic interactions within the manifold. Yet, the wavepacket states are expected to be of very long lifetimes. This excited-state electronic wavepacket dynamics is extremely interesting but very hard to analyze since they are usually represented in large time-dependent configuration interaction wavefunctions and/or in some other complicated forms. We have found that ENO gives an invariant energy orbital picture to characterize not only the static highly correlated electronic wavefunctions but also those time-dependent electronic wavefunctions. Hence, we first demonstrate how the ENO representation works for some general cases, choosing proton transfer in water dimer and electron-deficient multicenter chemical bonding in diborane in the ground state. We then penetrate with ENO deep into the analysis of the essential nature of nonadiabatic electron wavepacket dynamics in the excited states and show the mechanism of the coexistence of huge electronic fluctuation and rather strong chemical bonds under very random electron flows within the molecule. To quantify the intra-molecular energy flow associated with the huge electronic-state fluctuation, we define and numerically demonstrate what we call the electronic energy flux.

[2] Electronic-state chaos, intramolecular electronic energy redistribution, and chemical bonding in persisting multidimensional nonadiabatic systems

We study the chaotic, huge fluctuation of electronic state, resultant intramolecular energy redistribution, and strong chemical bonding surviving the fluctuation with exceedingly long lifetimes of highly excited boron clusters. Those excited states constitute densely quasi-degenerate state manifolds. The huge fluctuation is induced by persisting multidimensional nonadiabatic transitions among the states in the manifold. We clarify the mechanism of their coexistence and its physical significance. In doing so, we concentrate on two theoretical aspects. One is quantum chaos and energy randomization, which are to be directly extracted from the properties of the total electronic wavefunctions. The present dynamical chaos takes place through frequent transitions from adiabatic states to others, thereby making it very rare for the system to find dissociation channels. This phenomenon leads to the concept of what we call intramolecular nonadiabatic electronic-energy redistribution, which is an electronic-state generalization of the notion of intramolecular vibrational energy redistribution. The other aspect is about the peculiar chemical bonding. We investigate it with the energy natural orbitals

(ENOs) to see what kind of theoretical structures lie behind the huge fluctuation. The ENO energy levels representing the highly excited states under study appear to have four robust layers. We show that the energy layers responsible for chaotic dynamics and those for chemical bonding are widely separated from each other, and only when an event of what we call “inter-layer crossing” happens to burst can the destruction of these robust energy layers occur, resulting in molecular dissociation. This crossing event happens only rarely because of the large energy gaps between the ENO layers. It is shown that the layers of high energy composed of complex-valued ENOs induce the turbulent flow of electrons and electronic-energy in the cluster. In addition, the random and fast time-oscillations of those high energy ENOs serve as a random force on the nuclear dynamics, which can work to prevent a concentration of high nuclear kinetic energy in the dissociation channels.

[3] Spin current in the early stage of radical reactions and its mechanisms

We study the electronic spin flux (atomic-scale flow of the spin density in molecules) by a perturbation analysis and *ab initio* nonadiabatic calculations. We derive a general perturbative expression of the charge and spin fluxes and identify the driving perturbation of the fluxes to be the time derivative of the electron-nucleus interaction term in the Hamiltonian. We then expand the expression in molecular orbitals so as to identify relevant components of the fluxes. Our perturbation theory describes the electronic fluxes in the early stage of reactions in an intuitively clear manner. The perturbation theory is then applied to an analysis of the spin flux obtained in *ab initio* calculations of the radical reaction of O_2 and $CH_3\cdot$ starting from three distinct spin configurations; (a) $CH_3\cdot$ and triplet O_2 with total spin of the system set $Stot = 1/2$ (b) $CH_3\cdot$ and singlet O_2 , $Stot = 1/2$, and (c) $CH_3\cdot$ and triplet O_2 , $Stot = 3/2$. Further analysis of the time-dependent behaviors of the spin flux in these numerical simulations reveals (i) the spin flux induces rearrangement of the local spin structure, such as reduction of the spin polarization arising from the triplet O_2 and (ii) the spin flux flows from O_2 to $CH_3\cdot$ in the reaction starting from spin configuration (a) and from $CH_3\cdot$ to O_2 in that starting from configuration (b), whereas no major intermolecular spin flux was observed in that starting from configuration (c). Our study thus establishes the mechanism of the spin flux that rearranges the local spin structures associated with chemical bonds.

[4] Geometrical decomposition of nonadiabatic interactions to collective coordinates in many-dimensional and many-state mixed fast–slow dynamics

In general, for many-dimensional and many-state nonadiabatic dynamics composed of slow and fast modes, we geometrically decompose the nonadiabatic interactions by means of the method of singular value decomposition. Each pair of the left and right singular vectors connecting the slow (nuclear) and fast (electronic) modes gives rise to a one-dimensional collective coordinate, and the sum of them amounts to the total nonadiabatic interaction. The analysis identifies how efficiently the slow modes, thus decomposed, can induce a transition in their fast counterparts. We discuss the notions of nonadiabatic resonance and nonadiabatic chaos in terms of the decomposition.

[5] Schrödinger dynamics in length-scale hierarchy: from spatial rescaling to Huygens-like proliferation

of Gaussian wavepackets

Studying possible laws, rules, and mechanisms of time-evolution of quantum wavefunctions leads to deeper understanding about the essential nature of the Schrödinger dynamics and interpretation on what the quantum wavefunctions are. As such, we attempt to clarify the mechanical and geometrical processes of deformation and bifurcation of a Gaussian wavepacket of the Maslov type from the viewpoint of length-scale hierarchy in the wavepacket size relative to the range of relevant potential functions. Following the well-known semiclassical view that (1) Newtonian mechanics gives a phase space geometry, which is to be projected onto configuration space to determine the basic amplitude of a wavefunction (the primitive semiclassical mechanics), our study proceeds as follows. (2) The quantum diffusion arising from the quantum kinematics makes the Gaussian exponent complex-valued, which consequently broadens the Gaussian amplitude and brings about a specific quantum phase. (3) The wavepacket is naturally led to bifurcation (branching), when the packet size gets comparable with or larger than the potential range. (4) Coupling between the bifurcation and quantum diffusion induces the Huygens-principle like wave dynamics. (5) All these four processes are collectively put into a path integral form. We discuss some theoretical consequences from the above analyses, such as (i) a contrast between the δ -function-like divergence of a wavefunctions at focal points and the mesoscopic finite-speed shrink of a Gaussian packet without instantaneous collapse, (ii) the mechanism of release of the zero-point energy to external dynamics and that of tunneling, (iii) relation between the resultant stochastic quantum paths and wave dynamics, and so on.

[6] Sonification of molecular electronic energy density and its dynamics

A method is proposed for sonification of the molecular electronic energy density. The characteristic energetic structures of the individual complicated electronic wavefunctions are extracted in terms of the Energy Natural Orbitals (ENO), which are the eigenfunctions of the electronic energy density operator [K. Takatsuka and Y. Arasaki, *J. Chem. Phys.*, 2021, 154, 094103]. Then, the frequency corresponding to each ENO energy is linearly transformed to the audible range. The time-variation of the population of the ENO serves as the volume (amplitude) of the sound. We demonstrate the sonification and associated voiceprints for a couple of very basic chemical bondings, from across an avoided crossing, and from the bond dissociation of a cluster.

2. Original Papers

1) Energy natural orbital characterization of nonadiabatic electron wavepackets in the densely quasi-degenerate electronic state manifold

Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka,
J. Chem. Phys. **158**, 114102 (2023) (21 pages) (open)
<https://doi.org/10.1063/5.0139288>

2) Electronic-state chaos, intramolecular electronic energy redistribution, and chemical bonding in persisting multidimensional nonadiabatic systems

Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki
J. Chem. Phys. 159, 074110 (2023)
 doi: 10.1063/5.0159178 (21 pages)

3) Spin current in the early stage of radical reactions and its mechanisms

Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka

J. Chem. Phys. **159**, 144111 (2023) (22 pages)

<https://doi.org/10.1063/5.0169281>

4) Geometrical decomposition of nonadiabatic interactions to collective coordinates in many-dimensional and many-state mixed fast–slow dynamics

Kazuo Takatsuka

J. Chem. Phys. **160**, 044112 (2024) (7 pages)

<https://doi.org/10.1063/5.0186816>

5) Schrödinger dynamics in length-scale hierarchy: from spatial rescaling to Huygens-like proliferation of Gaussian wavepackets

Kazuo Takatsuka J. Phys. A: Math. Theor. **56** (2023) 445302 (22 pages)

<https://doi.org/10.1088/1751-8121/acfe63>

6) Sonification of molecular electronic energy density and its dynamics

Yasuki Arasaski and Kazuo Takatsuka

RSC Advances **14**, 9099-9109 (open)

DOI: 10.1039/d4ra00999a

(Sound data in <https://doi.org/10.1039/d4ra00999a>)

3. Presentation at academic conferences

1) Kazuo Takatsuka

“Persisting multiple multi-dimensional nonadiabatic interactions in densely quasi-degenerate excited states”

The 5th Conference of Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC 2023), Sept. 4 – 9, 2023, Sapporo (Hokkaido Univ.)

2) 高塚和夫・新崎康樹

“励起状態の化学結合論”

理論化学討論会 2023年5月16-19, 横浜

3) 花崎浩太、高塚和夫

“ラジカル反応における電子ダイナミクスとスピントラックス”

理論化学討論会 2023年5月16-19日, 横浜

4) 高塚和夫・新崎康樹

“励起状態ボロンクラスターの巨大電子揺らぎと化学結合”

分子科学討論会 2023年9月12-15, 大阪大学

Tatsuhisa kato

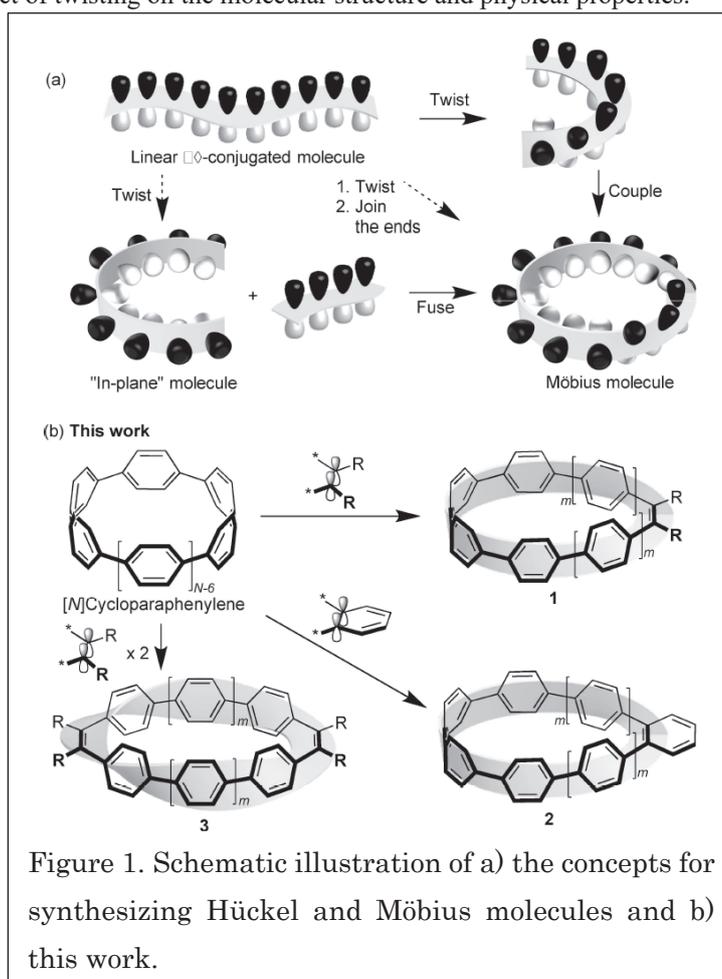
Title (part-time researcher)

1. Summary of the research of the year

Synthesis of Twisted [N]Cycloparaphenylene by Alkene Insertion

We report here a new synthetic method to prepare Möbius molecules using the characteristic structure of [n]cycloparaphenylenes ([n]CPPs, Figure 1b), which have the shortest sidewall segments of armchair CNTs with in-plane π -orbitals. We envisioned that the insertion of alkene or ortho-phenylene units, which have a normal π -structure, into the paraphenylene units in CPP would yield Möbius molecules if the relaxation from the 90°-twisted conformation was disrotatory (Figure 1b). Here, we report a proof of principle for the synthesis of alkene- and orthophenylene-inserted [6]-, [8]-, and [10]CPPs, which are abbreviated as ene-[n]CPP (**1**) and phe-[n]CPP (**2**), respectively, and studied their structures and physical properties. We also synthesized bis-alkene-inserted [4]-, [6]-, and [8]CPPs, which are abbreviated as (ene)2-[n]CPP (**3**), to clarify the effect of twisting on the molecular structure and physical properties.

Single-crystal X-ray diffraction analyses reveal that the strips formed by the π -surfaces of **1** and **2** exhibited a Möbius topology in the solid state. While the Möbius topology in the parent **1** and **2** in solution was lost due to the free rotation of the paraphenylene unit even at low temperatures, ene-[6]CPP with eight 1-pyrrolyl groups preserved the Möbius topology even in solution. Despite a twist, **1** has in-plane conjugation and possesses a unique size dependence of the electronic properties: namely, the opposite size dependency of the HOMO–LUMO energy relative to conventional π -conjugated molecules.



Through-Space Magnetic Interaction of cis-Azobenzene Biradical

It was expected that metal-free LC materials consisting of nitroxide radical moieties can exhibit light-induced reversible switching of the magnetic properties as a new photomagnetic effect. In fact, an LC nitroxide radical compound with the additive of the photo-responsive azobenzene derivative exhibited light-induced reversible switching of the magnetic properties as a new photomagnetic effect. All of these magnetic phenomena are based on intermolecular through-space interactions. The present paper reports of successful photocontrol of intramolecular magnetic interactions through space. Two chiral PROXYL groups bridged with azobenzene show the change of the magnetic properties with the trans -cis photoisomerization of the azobenzene moiety. The isomerization brought the radicals closer together and increased the exchange interactions. The spin state of the cis - isomer was determined from two-dimensional nutation spectra as a mixture of $S = 1/2$ and $S = 1$. This is an example of the optical control of through-space intramolecular magnetic interactions.

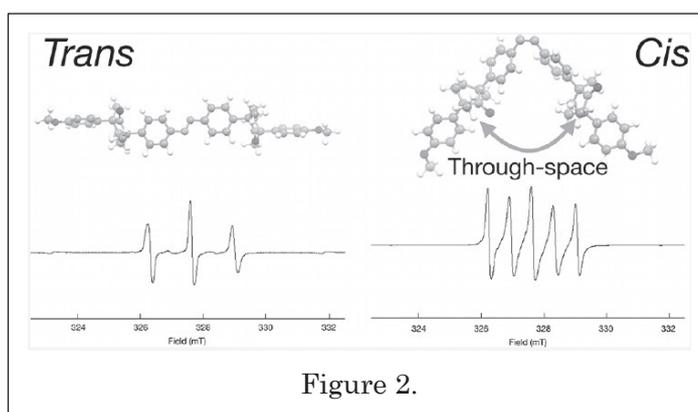


Figure 2.

2. Original papers

- (1) T. Terabayashi, E. Kayahara, Y. Zhang, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, T. Nishinaga, T. Kato, and S. Yamago, "Synthesis of Twisted [N]Cycloparaphenylene by Alkene Insertion", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202214960 (2023).
- (2) Y. Uchida, K. Hino, T. Kato, and R. Tamura, "Through-Space Magnetic Interaction of cis-Azobenzene Biradical", *Cryst. Growth Des.*, **23**, 1641(2023).

3. Presentation at academic conferences

4. Others

Masaki Sasai

FIFC Research Fellow

1. Summary of the research of the year

[1] Dynamics of chromatin domain formation

Recent progress in high-throughput chromatin capture (Hi-C) methods and microscopy observations has revealed intrinsic relationships between chromatin structure and DNA functions in cells of many species. In particular, genomes in vertebrate cells are organized into domains of 100 kb (kilobase) to 1 Mb (Megabase) chromatin chain, and these domains constitute units of DNA functions; therefore, the physical principles governing the chromatin domain formation are fundamental problems in molecular biophysics.

One of the possible domain formation mechanisms is loop extrusion, a process driven by a ring-shaped protein complex, cohesin (Banigan and Mirny, *Curr. Opin. Cell Biol.* 2020). With this mechanism, cohesin reels the chromatin chain to extrude a loop by consuming ATP, and the thus generated chromatin loops are condensed to form domains. The movement of cohesin is impeded by the CTCF protein bound on specific positions of DNA, which defines domain boundaries appearing as peaks and stripes around the CTCF-bound sites in Hi-C contact maps. This hypothesis has been widely accepted due to its ability to explain many features of Hi-C contact maps. However, it also presents unresolved issues that necessitate further research. (1) During the observed lifetime of 20 to 30 minutes of cohesin binding on chromatin, cohesin needs to proceed over a 1-Mb chromatin chain to explain the 1-Mb size loop extrusion. This speed is comparable to the cohesin movement along the naked DNA observed *in vitro*, which is too fast, considering the numerous obstacles bound on chromatin in living cells that should slow the cohesin movement. (2) Power generated by cohesin is

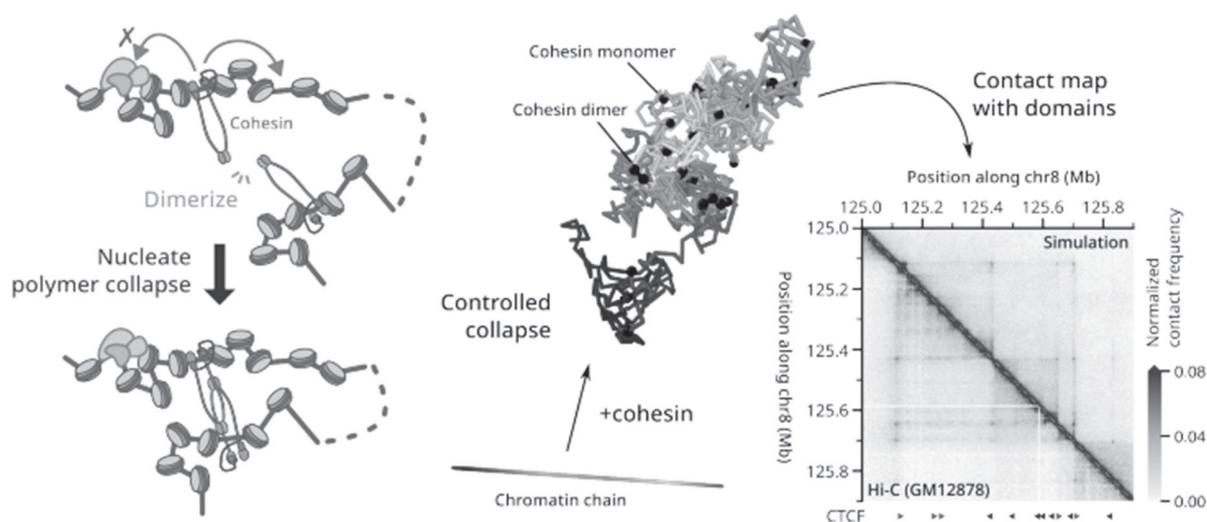


Fig. 1 The chromatin capture mechanism of domain formation. *Left:* Schematic explanation of cohesin dimerization. *Middle:* A simulated snapshot of domain structure around the NSMCE2 gene in human lymphoblastoid cell (GM12878), shown by coloring the sequential position of the chain from blue to green. *Right:* The simulated contact map (upper triangle) around the NSMCE2 gene is compared with the experimental contact map (lower triangle, Harris et al., 2023 *Nature Comm.*) with positions of the CTCF-bound sites (red and blue triangles) below the map.

much weaker than other molecular motors, such as RNA polymerase II. Extensive obstacles on chromatin, such as the transcription complex, should block this weak movement. (3) Hi-C contact maps show different patterns depending on their genomic position, but a simple and straightforward explanation of various patterns with the loop extrusion model is not easy unless model parameters are tuned individually at individual positions.

Our project proposed a different hypothesis, the chromatin capture model (Fig. 1), which assumes the capturing of chromatin chains through cohesin dimerization. We simulated coupled dynamics of chromatin chain movement and cohesin movement/dimerization/monomerization/loading/unloading. Rich dynamics of cohesin lead to the multiple-time recombination of cohesin pairs among the ensemble of cohesin molecules, resulting in flexible structural patterns of chromatin domains. We expect this model to resolve difficulties in describing chromatin domains, and we are building the hierarchical picture of the genome organization by combining the chromatin capture model with the whole-genome model previously developed in our project (Fujishiro and Sasai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2022; 藤城, 笹井, *生物物理* 2024). We organized codes for the whole genome model and maintained them for open access (Fujishiro and Sasai, *Methods in Mol. Biol.* to be published).

[2] Live-cell chromatin dynamics

In the traditional textbook view, nucleosomes in the chromatin chain were thought to form regular, rigid arrays and further hierarchically ordered structures. However, experimental observations in the last decade have challenged this view, leading to a modern alternative picture without regularly ordered chromatin structure in cells. This shift in perspective was confirmed by recent live-cell imaging, which revealed the liquid-like dynamical fluctuations of irregularly configured chromatin. Understanding these chromatin dynamics, which regulate the accessibility of functional factors to DNA, is crucial for deciphering cell functions. To this end, we collaborated with a research group (Prof. Maeshima's group at the National Institute of Genetics at Mishima) that developed live-cell imaging methods and statistically analyzed the experimentally observed chromatin dynamics using the Richardson-Luthy (RL) method, a technique based on Bayesian statistics (Fig. 2).

The RL method clarified the genome-wide distribution of mean square displacement (MSD) of single nucleosomes in a time scale of 0.05-1.0 seconds, showing the heterogeneous distribution of MSD in the

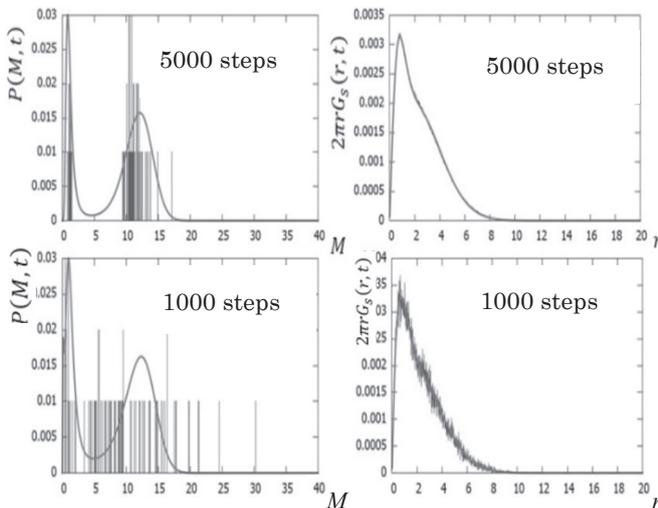


Fig. 2 Model calculation to examine the efficiency of the RL method. Dynamics of clusters of beads connected by springs were simulated, from which the distribution of the MSD during time period t , $P(M, t)$, and the self-part of the van Hove correlation function, $G_s(r, t)$, were sampled (purple bars and lines). In the RL method, a curve (green line) was fitted to $G_s(r, t)$ to produce the optimized curve (green line) for $P(M, t)$. Because $G_s(r, t)$ provides more information than $P(M, t)$, the obtained curve captures the essential features of $P(M, t)$ even in the case the sample size (# of steps) is small preventing a naïve fitting of $P(M, t)$.

genome. The RL analyses of live-cell data showed that gene-active domains are not open-loosened parts of the genome but constitute condensed domains like other inactive domains. We also analyzed the dynamics of linker histones (H1), showing H1 moves within domains with transient binding to nucleosomes, which largely differs from the standard textbook explanation that H1 firmly binds to a specific position of each nucleosome, renewing the picture of H1's role to stabilize chromatin domains.

[3] Nonequilibrium current and landscape of gene network dynamics

Gene expression is a stochastic process because the number of genes in each cell is typically a few, and the copy number of transcription factors is small; therefore, the law of large numbers does not apply, inducing large stochastic fluctuations in cells. Simple theoretical models have quantitatively described stochastic gene expression in bacterial cells; however, the gene regulation mechanism is significantly different in eukaryotic cells, requiring new concepts and models to describe eukaryotic gene expression.

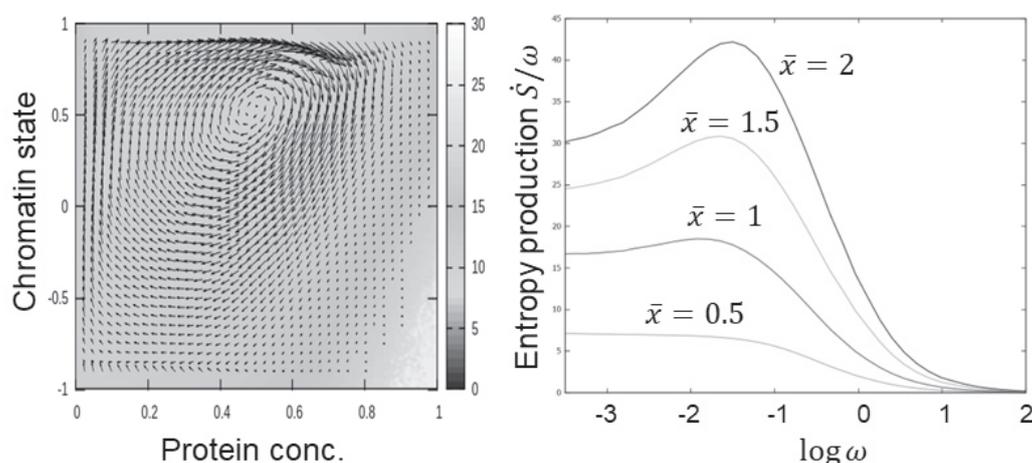


Fig. 3 Stochastic simulation of model circuits of eukaryotic genes. Example of a self-activating single gene circuit. *Left*: Circular flux of probability current drawn on the plane of the normalized concentration of the product protein (horizontal axis) and the chromatin state switching between the active ($\zeta = 1$) and inactive (-1) states (vertical axis). Circular flux showed hysteresis of gene-switching pathways. *Right*: Calculated entropy production during the typical chromatin-state turnover time $1/\omega$ plotted as a function of $\log \omega$.

We developed a stochastic model of eukaryotic gene expression, which takes account of chromatin's degree of freedom to regulate the gene activity. The calculated results showed a circular flux of the probability current of the system dynamics, suggesting the hysteresis and pathways of gene switching. The calculated entropy production showed non-equilibrium dissipation as a driving force to generate the circular flux in gene switching dynamics. Simulation of the mutually repressing two-gene circuit showed that the circular flux is an early warning sign of the bifurcation of the basin of attraction. Simulation of the network of three core genes to maintain pluripotency of mouse embryonic stem cells (*Nanog*, *Oct4*, *Sox2*) showed that multiple degrees of freedom to describe the chromatin state are necessary to explain heterogeneous fluctuations among these three genes. We call this multilayer regulation of eukaryotic gene switching *deep epigenetic regulation* or *deep epigenetics*. Deep epigenetics showed that chromatin state dynamics regulate the structure of circular flux and landscape of gene switching.

2. Original papers

- (1) Tadasu Nozaki, Soya Shinkai, Satoru Ide, Koichi Higashi, Sachiko Tamura, MaShimazoe, Masaki Nakagawa, Yutaka Suzuki, Yasushi Okada, Masaki Sasai, Shuichi Onami, Ken Kurokawa, Shiori Iida, Kazuhiro Maeshima “Condensed but liquid-like domain organization of active chromatin regions in living human cells”
Science Advances 9, eadf1488 (2023). <https://doi.org/10.1126/sciadv.adf1488>

3. Presentation at academic conferences

- (1) Shin Fujishiro and Masaki Sasai “Functions and Structures in Chromatin Domains Underly the Global 3D Genome Organization”
International Conference on Biological Physics 2023, Seoul, Aug. 14-18, 2023.
- (2) Shin Fujishiro and Masaki Sasai “Moving Handcuffs Shape Long-range Chromatin Loops and Sub-TAD Structure”
International Conference on Biological Physics 2023, Seoul, Aug. 14-18, 2023.

4. Others

- (1) 笹井理生 “遺伝情報を担う高分子、そしてソフトマターの物理”
第19回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, Kyoto, Feb 6, 2024.

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

今年度は昨年度実用化を進めたエネルギー自然軌道表現を含め、様々な手法を使った、ホウ素クラスタ高電子励起状態の結合の時間発展の解析を研究した。これまで困難であった、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の記述、特徴の抽出に関して知見が得られた。

【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、従来の個別の断熱電子状態という描像ではとらえきれないような場合を考えるようになっており、従来の描像が与えた直感的な解釈が適用できなくなっている。また、従来からの分子軌道では、電子相関係での直感的な解釈が困難となる。そこで、高度な電子相関、非断熱相互作用系からも特徴を抽出できる方法が必要となる。

昨年度までに、電子相関の特定のモデルに依存しない、分子に固有の1電子表現、エネルギー自然軌道 (ENO) 表現を得た。この表現では、従来からの直感的な軌道表現による解釈の、電子相関系一般への拡張が可能である。今年度はそれを強い非断熱系であるホウ素クラスタの研究に用いて、強い非断熱相互作用が支配する高励起状態動力学の基本的な特徴を見た。

また、主題である、強い非断熱状態の研究とは別に、分子の新たな情報表現として、ENO を応用した電子動力学の音声化を試みた。

【方法論】 式(1)のように電子エネルギー E_e (核反発エネルギーは別に考える) が計算できているとする。ただし1次、2次の縮約密度行列 ρ 、 Γ は非断熱相互作用の非常に大きい、励起状態等の高度な電子相関による記述から得られるものも想定している。その場合は添え字 i, j 等で識別される分子軌道には基底関数系以上の意味を見出すことは難しい。しかし2電子部分を実効的に1電子に縮約して行列 $H^{(1)}$ で表すことにすれば、式(2)のようにその固有関数、固有値を考えることができる。

$$E_e = \sum_{ij} h_{ij} \rho_{ij} + \sum_{ijkl} g_{ijkl} \Gamma_{ijkl} = \text{Tr } H^{(1)} \quad (1)$$

$$H^{(1)} |\zeta_k\rangle = \epsilon_k |\zeta_k\rangle \quad (2)$$

これはよく知られた電子密度行列 ρ の対角化による自然軌道と同様な考え方であるが、電子密度でなく、電子エネルギー密度行列の対角化により、エネルギーの情報を含む点で異なる。つまり、全電子エネルギーは各固有関数のエネルギー ϵ_k の単純な和となり

$$E_e = \sum_k \epsilon_k \quad (3)$$

それぞれの固有関数を波動関数のエネルギー全体の一部を担う「軌道」ととらえることができる。これをエネルギー自然軌道 (ENO) と呼ぶ。ENO はまたそれぞれにポピュレーション

$$n_k = \langle \zeta_k | \rho | \zeta_k \rangle \quad (4)$$

を持ち ($0 \leq n_k \leq 2$) それぞれの軌道の占有数ととらえることもできる (α 電子 β 電子を別々に扱う、スピン軌道表現への拡張も行い、利用可能である)。エネルギー表現の実効的な 1 電子行列への縮約は式 (5) で計算されることが示される [1]。

$$G_{ji} = \sum_k \sum_{lm} g(j^{(1)l(2)}; k^{(1)m(2)}) \Gamma(k^{(1)m(2)}; i^{(1)l(2)}) \quad (5)$$

【ホウ素クラスタ高励起状態の動力学】 ホウ素は 2p 軌道に多数の空軌道を持っており、比較的低いエネルギーにそれに由来した密集した励起状態構造を持つ。その中では、個々の断熱状態を個別に考えることが意味をなさないような、強い非断熱相互作用に支配された動力学が展開する。これまでの研究により、非断熱相互作用による状態の拡散がきわめて速いことがすでに知られていた (図 1)。そして、この大きな電子状態の変動が、励起状態でのクラスタの安定性と共存していることが示唆されていた。今回の研究では、この機構の詳細を調べた [2]。

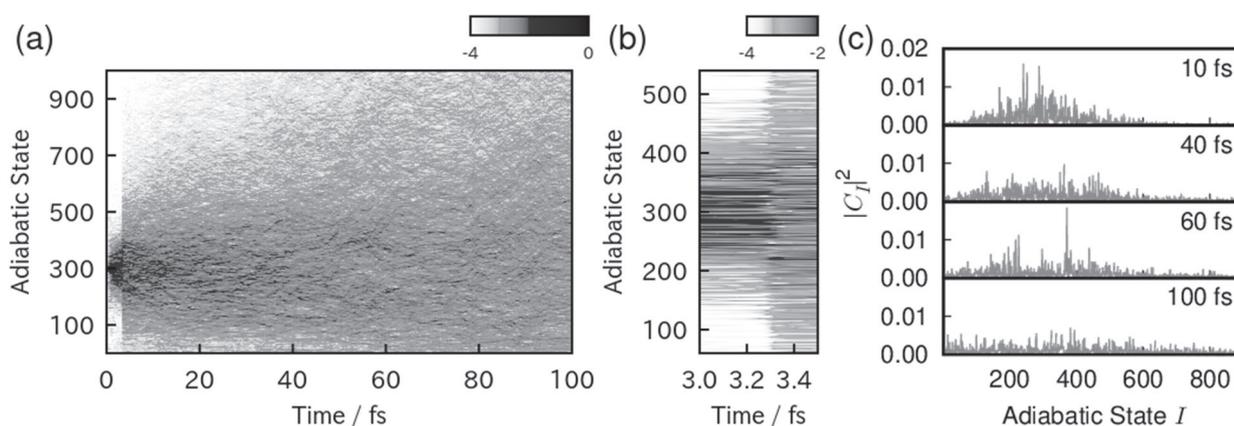


図 1. B12 クラスタ高励起状態電子波束の時間発展における、(a) 断熱状態展開係数の急激な拡散。展開係数の二乗の対数を色で示す。(b) 特に急激な拡大をする時刻付近の拡大図。(c) 断熱状態展開係数の二乗のいくつかの時刻でのスナップショット。

ENO 表現では、各 ENO はエネルギー的に離れたいくつかの「層」に分割されることがわかった。B₁₂ クラスタでは、エネルギーの低い順に core、valence、half-occupied、flowing の 4 つの層となる。このうち half-occupied から flowing への電子励起が励起状態を特徴付けている (図 2)。この電子励起は ENO 表現では軌道展開係数が一般に複素数となることと対応しており、これらの層での乱流のような電子エネルギーの激しい流れを生じる。これが断熱状態展開係数の拡散と直接関係している。一方、core および valence 層のそれぞれの軌道は時間発展中も電子占有数 2、展開係数は実数を保つ。これらがクラスタの結合を担っており、激しい電子状態の拡散と、比較的安定したクラスタの空間構造の両立が、ENO の層分離の面から説明された。

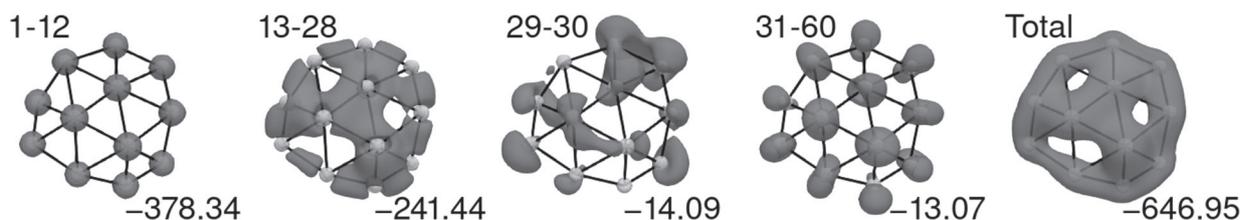


図2。B₁₂ホウ素クラスターの ENO 表現における「層」への分割。示した ENO のエネルギー密度和の等高面を示す。1-12 は core 層 (原子核付近に局在する内核電子の軌道群)、13-28 は valence 層 (結合を形成する軌道群)、29 以上は電子励起状態を特徴付ける軌道群。今回注目しているエネルギー領域では、half-occupied 層 (29-30) から flowing 層 (31-60) への電子励起が励起状態を特徴付ける。

【電子状態情報の音声化】 これまでの ENO 表現を用いた研究を通して、分子の情報の表現方法として、聴覚にうたえることが可能であることが示唆された。近年発達した、分子情報の可視化と同様に、今後、聴覚化、音声化の発達が新しい知見に繋がるかもしれない [3]。

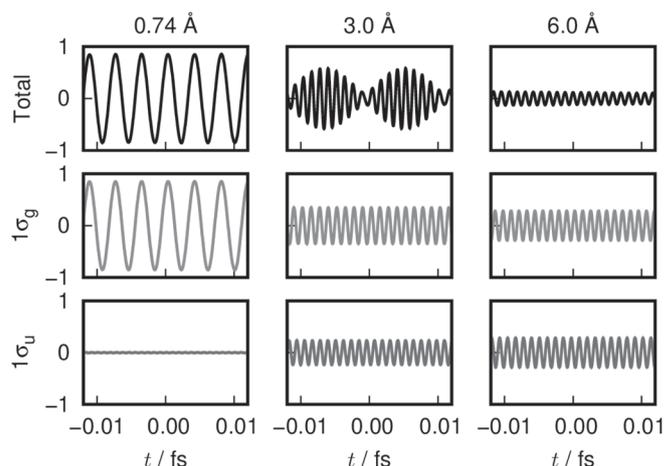


図3。H₂分子の電子基底状態の音声化。3つの異なる核間距離での、ENO エネルギーの音 (中下段) とその合計 (上段)。

図3には簡単な例として H₂ 分子の電子基底状態の音を、波として示す。電子基底状態は2つの ENO から構成される。それぞれの ENO の ENO エネルギーを音波の周波数領域に変換し、ENO のポピュレーションをその強度に変換したのが、図3の赤と青の波である。その合計 (同時に鳴らしたときの音) が黒の波である。この場合、解離極限 (6.0 Å) では赤と青は同じ音 (原子の軌道)、結合距離 (0.74 Å) では青は消失して赤のみ。中間では軌道間のエネルギー差によるビートが聞こえる。例えば断熱ポテンシャル曲線を単に音波の周波数領域に変換しても、核配置により高さが変わるだけである。ENO による、電子状態内部の分解を利用すると、その構成を高さと強弱の重ね合わせで聞くことができる。この他、励起状態と断熱状態の聞き比べ、擬交差の前後での音の変化、クラスターからの解離の音などを論文で紹介した [3]。

【まとめと展望】 以上見てきたように ENO 表現による解析で、ホウ素クラスタの高励起状態のような、強い非断熱相互作用系の動力学を解明することができてきた。さらに、電子状態の拡散と ENO 乱流層との関係からは、量子カオスの内在が示唆されている。また、core 層の結合への大きなエネルギー寄与は、これまでの、結合に内殻電子は寄与しないという常識とは一見矛盾する。今後これらについて研究を進めていく予定である。

【文献】

- [1] K. Takatsuka and Y. Arasaki, J. Chem. Phys. **154**, 094103 (2021).
- [2] K. Takatsuka and Y. Arasaki, J. Chem. Phys. **159**, 074110 (2023).
- [3] Y. Arasaki and K. Takatsuka, RSC Adv. **14**, 9099-9108 (2024).

2. 論文

- (1) Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki,
“Electronic-state chaos, intramolecular electronic energy redistribution, and chemical bonding in persisting multidimensional nonadiabatic systems,”
J. Chem. Phys. 159, 074110 (2023, 21 pages).
- (2) Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka,
“Sonification of molecular electronic energy density and its dynamics,”
RSC Adv. 14, 9099-9108 (2024).

3. 学会発表

- (1) ○高塚和夫、新崎康樹
“励起状態の化学結合論”
第 25 回理論化学討論会 横浜 2023/5/17 2L02
- (2) ○Kazuo Takatsuka、Yasuki Arasaki
“Persisting multi-dimensional nonadiabatic interactions in densely quasi-degenerate excited states”
The 5th conference of Theory and Applications of Computational Chemistry
札幌 2023/9/7 7A1-5I
- (3) ○高塚和夫、新崎康樹
“励起状態ボロンクラスターの巨大電子揺らぎと化学結合”
第 17 回分子科学討論会 大阪 2023/9/13 2B02

Kota Hanasaki

Research Fellow

1. Summary of the research of the year

Spin flux in nonadiabatic electron dynamics: mechanism and its role in chemical reactions

The Frontier orbital theory^[1], and the double perturbation theory^[2] have made remarkable contributions to the progress of the chemical reaction theory by clarifying the chemical reactivity and intermolecular interactions in an intuitively clear manner using real-space perturbation theories in the molecular orbital (MO) representation. Modern studies of chemical reactions, on the other hand, are heavily based on the concept of the adiabatic potential energy surfaces (PESs), which are defined in the nuclear coordinate space. Dynamical simulations on high-quality PESs often lead to accurate quantitative prediction of reactions. However, recent progress in experimental techniques realized control of electron dynamics and led to the development of the concept of ‘charge-directed reactivity’^{[3][4]}, which works in reactions including localized/dynamical electronic states^{[3][4][5]}. Such reactions clearly go beyond the traditional concept of static PESs and the revival of the real-space picture of chemical reactions is awaited. Empowered by real-time simulation techniques of electrons, which were absent in the '50s and '60s, we are working on a modern reformulation of chemical reaction theories based on the time-dependent Schrödinger equation of electron dynamics.

1. Electron flux and nonadiabaticity

The flux is one of the most fundamental quantities in quantum-mechanical dynamics, which is closely related to the time derivative of the corresponding density through the flux conservation law. Assuming that the time-dependent state of an electronic system $|\Psi(t)\rangle$ is expanded in a set of real-valued many-electron basis functions $\{|\Phi_I\rangle\}$ such as the configuration state functions (CSFs), the flux expectation value becomes,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{I,J} \frac{\hbar}{2m_e} \text{Im}(C_I^*(t)C_J(t)) \langle \Phi_I | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \nabla \hat{\psi}(\mathbf{r}) - (\nabla \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})) \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Phi_J \rangle \quad (1)$$

from which we find that there must be a finite imaginary part or non-trivial complex phase in the expansion coefficients. In particular, the flux expectation value vanishes in the adiabatic approximation.

In Ref. [6] we proved that *the divergence of the flux obtained from the first-order nonadiabatic perturbation expansion equals the time derivative of the adiabatic density*. This fact shows the fundamental role of nonadiabaticity in the reproduction of electronic dynamics. At the same time, it also shows the validity of the flux analysis in the nonadiabatic simulations in the mixed quantum-classical (mQC) approximation. We, therefore, further extended our research on the electronic flux through mQC nonadiabatic simulations.

2. Properties of spin flux

Our paper published in April 2022 [7] was based on the results of calculations we performed in 2020 at the Fukui Institute. Following the analysis of the physical properties of the electronic fluxes in Ref. [6], we analyzed the results from a chemical viewpoint focusing on the behaviors of the spin flux that accompanies

the rearrangement of Heitler-London's spin-singlet structures in the chemical bonds. Below we show the summary of the paper [7].

We model the reactant of a radical substitution reaction, such as $\text{H} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H} \cdot$, for example, by a simplified three-electron model. Below the orbitals a and b represent the bonding and antibonding orbitals of the molecule, respectively, whereas the orbital u represents the radical orbital and \mathcal{C} represents the collection of all other if any, doubly occupied orbitals. Orbital symbols with and without overlines represent spin-orbital with down and up spin projections, respectively. The initially dominant configuration of the system can be represented by $|\Xi_0\rangle \equiv |a\bar{a}u\mathcal{C}\rangle$ and the nonadiabatic interaction introduces excited states. We here consider two types of excited configurations: a *local singlet* excitation, $|\Xi_{S1}\rangle \equiv \left| \frac{1}{\sqrt{2}}(a\bar{b} + b\bar{a})u\mathcal{C} \right\rangle$, which arises from a spin-symmetric excitation of the molecule, and a *local triplet* excitation, $|\Xi_{T1}\rangle \equiv \left| \left(\frac{1}{\sqrt{6}}(a\bar{b} - b\bar{a})u - \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{3}ab\bar{u} \right) \mathcal{C} \right\rangle$, which appears as a spin-antisymmetric excitation in the molecule. Here the *local* spin multiplet refers to the spin structure in a specific spatial region of the interest that is independent of the total spin of the system (here in our 3-electron model, $S = 1/2$). Initially dominant $|\Xi_0\rangle$ has a local singlet $a\bar{a}$ around the covalent bond in the molecule. The system's time-dependent wavefunction $\Psi(t)$ becomes, by the superposition of these excited states, $|\Psi(t)\rangle = |\Xi_0\rangle C_0(t) + |\Xi_{S1}\rangle C_{S1}(t) + |\Xi_{T1}\rangle C_{T1}(t)$, where $C_I(t)$ represents the coefficient of the configuration $|\Xi_I\rangle$. Assuming dominance of $C_0(t)$, we can evaluate the expectation value of the generalized flux operator $\hat{\mathbf{j}}^\eta(\mathbf{r})$, which includes the charge and flux operator^{[6][7]}, as

$$\langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}^\eta(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} C_0^* C_{S1} \left(\mathbf{j}_{a\bar{b}}^\eta(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_{ab}^\eta(\mathbf{r}) \right) + \frac{1}{\sqrt{6}} C_0^* C_{T1} \left(\mathbf{j}_{a\bar{b}}^\eta(\mathbf{r}) - \mathbf{j}_{ab}^\eta(\mathbf{r}) \right) + \text{c.c.} \quad (2)$$

and we find that a finite charge flux ($\eta = c$) arises from the local singlet excitation whereas a finite spin flux ($\eta = s$) arises from the local triplet excitation. We emphasize the fact that a superposition of configurations with distinct local spin structures is a major cause of the spin flux. We can thus expect that the spin flux reflects the dynamical rearrangement of the local spin structure (such as the local singlet that forms a covalent bond) along the chemical reaction.

To validate our observation, we performed nonadiabatic simulations in the mQC approximation using the Semiclassical Ehrenfest Theory (SET) [8] to reproduce the spin fluxes in a radical substitution reaction $\text{H} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H} \cdot$. Figure 1 shows the spin and charge fluxes we obtained in the simulation of the radical substitution reaction in the collinear geometry. We find that in the early stage of the dynamics (Fig. 1 (a.1)), prior to the occurrence of the charge flux, the spin flux occurs around the existing bond and induces spin polarization that weakens the existing covalent bond.

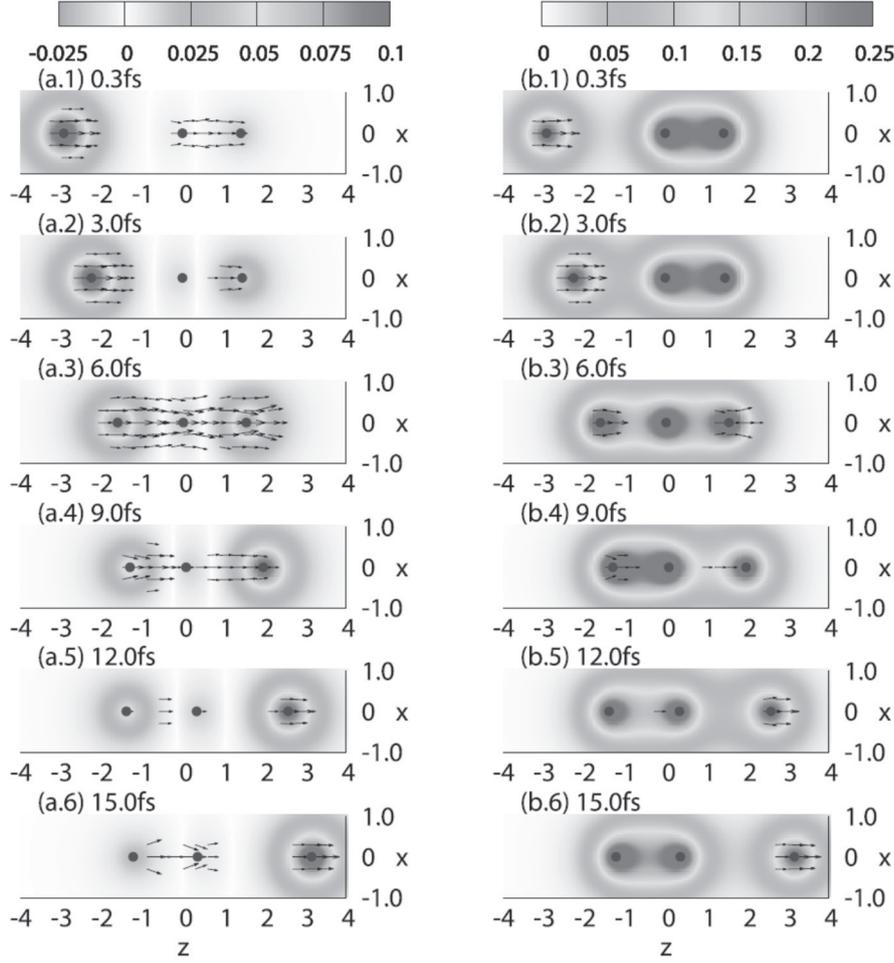


Fig. 1 Snapshots of the spin and charge fluxes in the radical substitution reaction $\text{H} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H} \cdot$ (collinear configuration)^[7]. Panels (a.1) -(a.6) show the spin density and flux, whereas panels (b.1) -(b.6) show the charge density and flux. Color maps show the density whereas arrows show the strength of the flux (Ref. [7]).

3. The driving mechanism of electronic fluxes

The three-electron model in the previous section shows that a superposition of configurations with distinct local structures is a microscopic origin of the spin flux, whereas it lacks the discussion about how such a superposition occurs in chemical reactions, i.e., the driving mechanism of the spin flux is missing. When I was rehired by the Fukui Institute in September 2022, we resumed our research with resolving this issue through a perturbation analysis.

We first assume that the electronic system, whose Hamiltonian $H^{el}(\mathbf{R}_t)$ is a function of the time-dependent nuclear coordinate \mathbf{R}_t , is in the ground state Φ_0 at the corresponding Hamiltonian at $t = 0$; $H^{el}(\mathbf{R}_{t=0}) \equiv H_0$. Expanding the wavefunctions with the adiabatic states at $t = 0$, $\{|\Phi_I\rangle\}$, the excited state amplitudes at a later time are driven by the perturbation $V_t \equiv H^{el}(\mathbf{R}_t) - H^{el}(\mathbf{R}_{t=0})$ as

$$a_I^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{I0}(t') e^{i\omega_{I0}t'} = \frac{1}{i\hbar} \left[V_{I0}(t') \frac{e^{i\omega_{I0}t'}}{i\omega_{I0}} \right]_0^t - \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \dot{V}_{I0}(t') \frac{e^{i\omega_{I0}t'}}{i\omega_{I0}} \approx \frac{V_{I0}(t)}{E_{0I}} e^{i\omega_{I0}t} - i\hbar \frac{\dot{V}_{I0}}{E_{0I}^2} (e^{i\omega_{I0}t} - 1) \quad (3)$$

where ω_{IJ} represents E_{IJ}/\hbar and in the last side, we approximated \dot{V}_t as time-independent in order to simplify the integration. We then obtain a first-order perturbation expression of the fluxes,

$$\mathbf{j}^{\eta(1)}(\mathbf{r}, t) = -\hbar \sum_I \frac{\langle \Phi_I | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_{0I}^2} \langle \Phi_0 | 2i\hat{\mathbf{j}}^\eta(\mathbf{r}) | \Phi_I \rangle (1 - \cos \omega_{0I}t) \approx -\hbar \sum_I \frac{\langle \Phi_I | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_{0I}^2} \langle \Phi_0 | 2i\hat{\mathbf{j}}^\eta(\mathbf{r}) | \Phi_I \rangle \quad (4)$$

where $\mathbf{j}^\eta(\mathbf{r})$ represents generalized flux including charge and spin fluxes (see Refs. [6] or [7] for the most generalized definition), and in the last side of Eq. (4), we dropped the oscillating cosine term since it merely

represents the transient oscillation arising from the approximation on the onset of the perturbation \hat{V} . Equation (4) suggests that the driving perturbation of the flux is $\hat{V} = \dot{\mathbf{R}}_t \cdot \nabla_N \hat{H}^{el}(\mathbf{R}) = \dot{\mathbf{R}}_t \cdot \nabla_N \hat{U}(\mathbf{R})$, with ∇_N being nuclear coordinate gradient and \hat{U} being the electron-nucleus interaction operator, which is a one-electron operator. The time derivative \dot{V} appears in the expression (4) since it is the dynamical part of the perturbation which was, by an application of the partial integration in Eq. (3), separated from its static counterpart (the static part, on the other hand, reflects the time evolution of the adiabatic ground state).

We also note the fact that the formula of the nonadiabatic coupling $\mathbf{X}_{IJ} \equiv \langle \Phi_I | \nabla_N | \Phi_J \rangle$ in the adiabatic representation, $\mathbf{X}_{IJ} = \langle \Phi_I | \nabla_N H^{el}(\mathbf{R}) | \Phi_J \rangle / E_{JI}$, shows that the expression (4) at $t = 0$ is equivalent to the result of the nonadiabatic perturbation theory of fluxes we developed in Ref. [6], in which we proved that the divergence of the flux obtained by the first order perturbation equals the time derivative of the adiabatic density. As a consequence, we can be sure that Eq. (4) is sufficient for a qualitative analysis of the fluxes around $t = 0$ in near-adiabatic reactions.

4. Mechanism of the spin flux and its behavior

In order for the last side of Eq. (4) to take a finite value, there must be an excited state $|\Phi_I\rangle$ such that there are finite transition momenta of the operators \hat{V} and $\hat{\mathbf{j}}^s(\mathbf{r})$ [9]. In the case of spin flux ($\eta = s$), however, the requirement is not automatically fulfilled because of the distinct spin symmetry of these one-electron operators; \hat{V} is symmetric, whereas $\hat{\mathbf{j}}^s(\mathbf{r})$ is antisymmetric with respect to the spin projection. We here follow Murrell [2] and expand the system's wavefunction with the orbitals of separated reactant molecules. For simplicity of the discussion, we work on the radical substitution of the hydrogen molecule. Below, a and b represent the bonding and antibonding orbitals of the hydrogen molecule, whereas u represents the radical orbital. In this section, unlike in Sec. 2, there are finite overlaps between u and a , and between u and b . The ground state of the system is denoted by Φ_G (energy E_G) whereas an excited state which arises from local triplet excitation of Φ_G is denoted by Φ_X (energy E_X). The spin flux arising from these states is evaluated, in the lowest order of intermolecular interaction,

$$\mathbf{j}^s(\mathbf{r}, t) \approx -\hbar \left(\langle \Phi_X | \dot{V} | \Phi_G \rangle / E_{GX}^2 \right) \langle \Phi_G | 2i\hat{\mathbf{j}}^s(\mathbf{r}) | \Phi_X \rangle \quad (5a)$$

$$\langle \Phi_X | \hat{V} | \Phi_G \rangle \approx \left(3\dot{V}_{ua}S_{ub} + 3\dot{V}_{bu}S_{ua} \right) / \sqrt{6} + \mathcal{O}(S^2) \quad (5b)$$

$$\langle \Phi_G | 2i\hat{\mathbf{j}}^s(\mathbf{r}) | \Phi_X \rangle \approx (\varphi_b(\mathbf{r})\nabla\varphi_a(\mathbf{r}) - \varphi_a(\mathbf{r})\nabla\varphi_b(\mathbf{r})) / \sqrt{6} \quad (5c)$$

Denoting two hydrogen atoms in the molecule by X and Y, and its 1s atomic orbitals by x and y , bonding and antibonding orbitals a and b are rewritten as $a = (x + y) / \sqrt{2(1 + S_{xy})}$ and $b = (x - y) / \sqrt{2(1 - S_{xy})}$, Eqs. (5b) and (5c) are rewritten as

$$\langle \Phi_X | \dot{V} | \Phi_G \rangle \approx \sqrt{3/2} \left(\dot{V}_{ux}S_{ux} - \dot{V}_{uy}S_{uy} \right) / (1 - S_{xy}^2) + \mathcal{O}(S^2) \quad (5d)$$

$$\langle \Phi_G | 2i\hat{\mathbf{j}}^s(\mathbf{r}) | \Phi_X \rangle \approx (\varphi_x(\mathbf{r})\nabla\varphi_y(\mathbf{r}) - \varphi_y(\mathbf{r})\nabla\varphi_x(\mathbf{r})) / \sqrt{6} (1 - S_{xy}^2) \quad (5e)$$

We now assume that the atom X is closer to the approaching radical. Taking account of the fact that \dot{V}_{ux} is negative in the early stage of the dynamics when the orbital overlap and the strength of the attractive nuclear potential are increasing, we can expect that the right-hand side of Eq. (5d) takes a negative value. Substitution of Eqs. (5d) and (5e) into Eq. (5a) then results in a spin flux flowing from atom X to Y (see Ref. [9] for the details of this discussion). The speculation here is validated by the numerical results shown in Ref. [7], which show, both in the collinear and non-collinear geometry, the spin flux in the initial few femtoseconds flows

along the covalent bond in the direction away from the radical. The results also confirm the reaction mechanism proposed by Nagase *et al.* in Ref. [10] from a dynamical viewpoint.

5. Spin flux arising from the triplet oxygen molecule

Another project we started working on in September 2022 is an extension of the spin flux analyses in Ref. [7] to radical reactions containing spin-triplet molecules. We worked on the radical reaction $\text{CH}_3 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 \cdot$ through *ab initio* nonadiabatic dynamics simulations using SET and theoretical analyses^[9]. Here we set the initial configuration to be the ground state of the reactant system with total spin $S = 1/2$, corresponding to the reaction of the triplet O_2 and $\text{CH}_3 \cdot$ in the electronic ground state. In Fig. 2, we show the snapshots of the spin density and spin flux in this reaction^[9]. We find that the strong spin polarization at the beginning of the reaction (Fig. 2 (a)) is flattened by the spin flux flowing from O_2 to $\text{CH}_3 \cdot$, contributing to the bond formation at a later time.

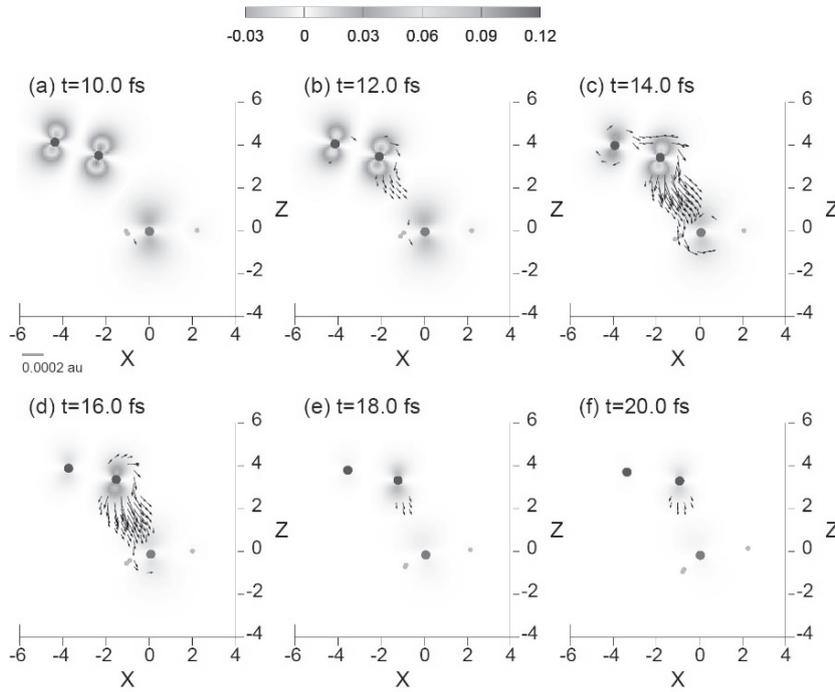


Fig. 2 Snapshots of the spin flux in the reaction $\text{CH}_3 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 \cdot$ ^[9] (O_2 starts from the triplet ground state). The color map shows the spin density whereas arrows show the spin flux. The mapping between the arrow length and the flux intensity is shown at the left bottom of panel (a) (Ref. [9]).

The cause of spin flux in this reaction is again a superposition of electronic configurations with distinct local spin structures. Here, the dominant configuration at the beginning of the reaction is, $|\Xi_{T1}\rangle \equiv \left| \left((\pi_1\bar{\pi}_2 + \bar{\pi}_1\pi_2) p_z - 2\pi_1\pi_2\bar{p}_z \right) \mathcal{C} / \sqrt{6} \right\rangle$ where π_1 and π_2 represent two π^* orbitals in O_2 , p_z represents the radical orbital in $\text{CH}_3 \cdot$ and \mathcal{C} represents all other doubly occupied orbitals forming a closed shell. The relevant excited configuration in this reaction was found to be 'charge-transferred' (CT) configurations including $|\Xi_{CT1}\rangle \equiv |\pi_1\bar{\pi}_1\pi_2\mathcal{C}\rangle$. The CT configuration Ξ_{CT1} clearly has a local singlet structure and therefore there is a finite transition moment of $\hat{j}^s(\mathbf{r})$ between Ξ_{T1} and Ξ_{CT1} , and there also is a finite transition moment of \hat{V} since Ξ_{CT1} is a single electron excitation ($p_z \rightarrow \pi_1$) of Ξ_{T1} ;

$$\langle \Xi_{T1} | 2i\hat{j}^s(\mathbf{r}) | \Xi_{CT1} \rangle = - (\varphi_{p_z}(\mathbf{r})\nabla\varphi_{\pi_1}(\mathbf{r}) - \varphi_{\pi_1}(\mathbf{r})\nabla\varphi_{p_z}(\mathbf{r})) / 2\sqrt{6} \quad (6a)$$

$$\langle \Xi_{CT1} | \hat{V} | \Xi_{T1} \rangle = \sqrt{3/2} \dot{V}_{\pi_1 p_z} \quad (6b)$$

Substitution of these matrix elements into Eq. (4) results in a spin flux arising from orbital pair π_1 and p_z . By fixing phases of MOs such that both p_z and π_1 take positive values in the intermolecular region of our

interest, we can expect that the matrix element $\hat{V}_{\pi_1 p_z}$ takes a negative value in the early stage of the reaction, whereas we also see that Eq. (6a) represents the spin flux flowing from π_1 to p_z . Substitution of these matrix elements into Eq. (4), we can predict the spin flux flows from O_2 to $\text{CH}_3 \cdot$, consistent with the numerical results shown in Fig. 2.

6. Summary

We studied the electronic fluxes in chemical reactions aiming at contributing to a possible formulation of the real-space time-dependent theory of chemical reactions. Following the basic theory of fluxes and nonadiabaticity in 2021[6], this year, we worked on the spin flux that was found to be arising from the rearrangement of the local spin structures associated with chemical bonds. In Ref. [7] we showed the essential cause of the spin flux and demonstrated, through *ab initio* nonadiabatic simulations, spin flux triggering the substitution reaction $\text{H} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H} \cdot$.

In the project starting from September 2022, we worked on identifying the driving mechanism of the spin flux and derived a simple perturbation expression Eq. (4), which indicates the driving perturbation of fluxes as the time-derivative of the electron-nucleus interaction, \hat{V} . Equation (4) also shows a requirement for the occurrence of the spin flux; there must be finite transition momenta of both operators \hat{V} and $\hat{j}^s(\mathbf{r})$ [9]. We then applied the perturbative expression to the reaction $\text{H} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H} \cdot$ in Ref. [7] and to the reaction $\text{CH}_3 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 \cdot$, which we newly started nonadiabatic dynamics calculations [9]. The perturbation theory was found consistent with the numerical results in the early stage of the reactions.

References

- [1] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, "A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons", *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952).
- [2] J. N. Murrell, M. Randic, and D. R. Williams, "The theory of intermolecular forces in the region of small orbital overlap", *Proc. Roy. Soc. A* **284**, 566, (1965).
- [3] R. Weinkauff, P. Schanen, D. Yang, S. Soukara and E. W. Schlag, "Elementary Processes in Peptides: Electron Mobility and Dissociation in Peptide Cations in the Gas Phase", *J. Phys. Chem.* **99**, 11255 (1995).
- [4] F. Remacle, R. D. Levine and M. A. Ratner, "Charge directed reactivity: A simple electronic model, exhibiting site selectivity, for the dissociation of ions", *Chem. Phys. Lett.* **285**, 25 (1998).
- [5] I. Znakovskaya, P. von den Hoff, G. Marcus, S. Zherebtsov, B. Bergues, X. Gu, Y. Deng, M. J. J. Vrakking, R. Kienberger, F. Krausz, R. de Vivie-Riedle and M. F. Kling, "Subcycle Controlled Charge-Directed Reactivity with Few-Cycle Midinfrared Pulses", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 063002 (2012).
- [6] K. Hanasaki and K. Takatsuka, "On the molecular electronic flux: Role of nonadiabaticity and violation of conservation", *J. Chem. Phys.* **154**, 164112 (2021).
- [7] K. Hanasaki and K. Takatsuka, "Spin current in chemical reactions", *Chem. Phys. Lett.* **793**, 139462 (2022).
- [8] M. Amano and K. Takatsuka, "Quantum fluctuation of electronic wave-packet dynamics coupled with

classical nuclear motions", J. Chem. Phys. **122**, 084113 (2005).

[9] K. Hanasaki and K. Takatsuka, *to be published*.

[10] S. Nagase, K. Takatsuka, T. Fueno, "*Localized molecular orbital studies of chemical reactions. Deformation, rearrangement, and spin polarization of bonds involved in radical reactions*", J. Am. Chem. Soc. **98**, 3838–3844 (1976).

2. Original papers

- (1) K. Hanasaki and K. Takatsuka, "*Spin current in chemical reactions*", Chem. Phys. Lett. **793**, 139462 (2022).

3. Presentations at academic conferences

- (1) K. Hanasaki and K. Takatsuka,
"Electronic flux and nonadiabaticity"
The 16th annual meeting of Japan society for molecular science, Yokohama, 2022/9/19 1E03

藤城 新

特定研究員

1. 今年度の研究の要約

【はじめに】

真核生物のゲノム DNA はヌクレオソームに巻き付き、ヌクレオソームの結合していない DNA 領域には転写因子、転写複合体、複製複合体などが結合する。そして DNA と蛋白質がなす細胞核内の巨大複合体を染色体と呼ぶ。ヒトをふくめ、高等真核生物の遺伝子制御は染色体の三次元構造や動態と密接に関係することが分かってきた。(文献1)

我々は DNA の三次元構造と動態について、遺伝子スケールからゲノム・核全体のスケールまで統一理解することを目指している。全ゲノムモデルの研究(文献2)を起点として、本年度は主に遺伝子 (~10kb) からドメインスケール (~1Mb) でのクロマチン構造のモデリング研究を行った。

【二量体コヒーシンの反応拡散によるクロマチン構造形成】

哺乳類染色体の三次元構造形成は核内蛋白質複合体であるコヒーシンに依存する。これまで *in vitro* の実験結果にもとづき、コヒーシンが DNA ループをアクティブに形成することでクロマチンにループやドメイン構造を与えるというループ押し出しモデルが提案されてきた。(文献3) 残念ながら、細胞核内においてコヒーシンによるゲノム染色体上のループ押し出しははまだ観測されておらず、また *in*

vitro であってもコヒーシンの運動は DNA 結合蛋白質によって阻害されることが示されており、ループ押し出しが実際に染色体上でループを作るかどうかは明らかでない。

そこで我々は、ループ押し出しモデルによらず染色体のループやドメイン構造を再現できる機構として、クロマチンキャプチャモデルを考案した。このモデルでは、コヒーシン分子が互いに結合して二量体を形成できると仮定する。コヒーシンは拡散またはモーター活性によってクロマチン上を一次元的に移動し、三次元的に近接した他のコヒーシン分子とのあいだで二量体を形成する。こうしてコヒーシン二量体に媒介された架橋構造がクロマチンのループである (Figure 1a)。

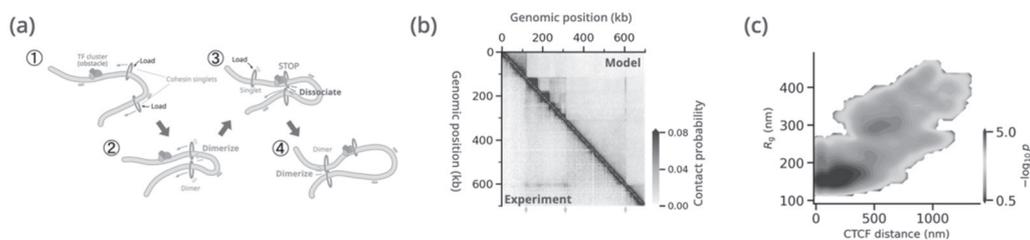


Figure 1 クロマチンキャプチャ。(a)モデルの概要。(b)クロマチンキャプチャモデルによって再現されたヒト染色体RAD51C遺伝子周辺のコントクトマップ。左下は実験^(文献X)により測定されたコンタクトマップで、右上はモデルの予測。(c)クロマチンキャプチャモデルのポリマーが示す慣性半径-vs-末端間距離の分布。おそらくコヒーシンの核形成に由来して明確な *bistable* 状態が現れている。

ループ形成はコヒーシンの移動そのものでなく二量体化によって起こるため、コヒーシンの運動はDNA結合蛋白質で阻害されてもよい。クロマチンキャプチャモデルの表現力はループ押し出しモデルに比肩し、ピークやストライプといった実験のコンタクトマップに現れるパターンを再現できることが確認できた (Figure 1b)。

また、決まった境界の内側でクロマチンが凝集するドメイン構造は、コヒーシンのクロマチンキャプチャが核となって形成されるというモデルを考案した。クロマチンはヌクレオソーム間相互作用によって本質的に凝集するがその境界は細胞ごとに異なるため明確なコンタクトドメインとして検出されない。しかしコヒーシンのループを形成すると、その点が凝集核となってクロマチン上に凝集域が広がり得る (Figure 1c)。コヒーシンのクロマチン上を一次元的に運動するため、形成された領収領域はコヒーシンの運動にガイドされて広がり、最後にコヒーシンの運動が障害物によって停止したところがドメイン境界になるのである。

【3C 実験の再抽選バイアス】

染色体の三次元構造研究分野において、染色体コンタクトマップの実験的な測定手法として3C (chromosome conformation capture)^(文献4)とその改良手法が広く用いられている。コヒーシンのような核内生体分子の染色体構造に対する機能を推定するためには、培養細胞中で対象分子を選択的に分解する実験をおこない、分解前後でそれぞれ測定された染色体コンタクトマップ間の差分を解析するのが一般的である。^(文献5,6)

我々

は3C法のプロトコルを検討し、測定されるコンタクトマップの数理モデルを考案した。3C法において細胞内から抽出されるDNAフラグメントペアは物理的な染色体コンタクトを表すが、その後のシーケンシング段階では有限個の分子 (1,000万分子程度) しか検出されない。3C法で検出されるコンタクトマップは真のコンタクト確率のもと多項分布で「再抽選」された結果なのである。この事情を定式化すると、差分解析実験において真のコンタクト確率が変化するとき、コンタクトマップは非線形に変化することが分かる。これを再抽選バイアスと呼ぶ。

3C差分解析では測定条件ごとに再抽選バイアスがかかり、コンタクトマップの単純な差分は真のコンタクト確率の差分から未知量ずれた値になってしまう。現在出版されている差分解析の研究はこの問題を考慮していないため、誤った差分に基づき核内生体分子の機能が議論されている可能性がある。この問題を解消するため、本年度は再抽選バイアスを計算機上で補正する手法を考案し検討した。現状、実験データのスパース性による数値計算上の問題が残されている。

【斥力相分離の平均場ケーシング理論】

我々のゲノム染色体動態モデリング^(文献1)において鍵となる結果は、細胞核内でゲノム染色体が示す相分離だった。このモデルにおいて染色体は斥力相互作用のみをもつソフトコア粒子のポリマーとして表現され、細胞核内に高密度で格納されたときのみ相分離を示すという特異な性質を持つ。この斥力相分離は通常の(引力による)相分離を扱うFlory-Huggins理論では説明されず、また剛体球のエントロ皮的相分離を扱う朝倉-大沢理論の枠組みにも入らない、物理的に新しく興味深い現象である。

これまでの研究で、我々は粒子の周辺に高密度で存在する他粒子を平均場として扱い、各粒子がケージング平均場のもとで振動するという理論モデルのもと系の自由エネルギーを計算する手法を考案した。それにより斥力相分離は粒子の振動エントロピーにより駆動されるという定性的理解は得られたが、系の自由エネルギーが熱力学的示量性を持たないという理論的な不備のため、定量的な議論には疑問が残っていた。

本年度は、粒子の一部の自由度がケージング平均場のもとで振動し、残された自由度が並進運動を許されるというモデルで理論を再構築し不備を解消した。新たな理論にはケージングをうける自由度の割合が未知パラメータとして残るが、本来これは系の熱力学的性質として決まるはずなので、パラメータを決定する方程式の考察を進めている。

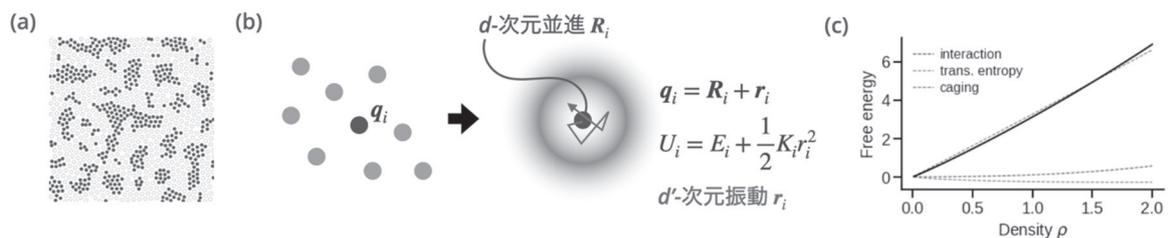


Figure 2 斥力相分離。(a) 2次元シミュレーション系における斥力相分離の例。斥力相互作用のみをもつ2種類の粒子を低温・高密度で混合すると相分離が起こる。(b) ケージング平均場の理論。粒子周辺の他粒子(左)を平均場とみなす(右)。粒子の全自由度のうち一部の自由度がその平均場に関じ込められて振動し、同時に別の自由度で並進する。(c) ケージング平均場にもとづいて理論計算された系の自由エネルギー例。破線はそれぞれ相互作用エネルギー成分、並進・ケージ内震動エントロピー成分、実線はそれらの和である。

【文献】

- 1) Misteli, T. The Self-Organizing Genome: Principles of Genome Architecture and Function. *Cell* **183**, 28-45 (2020).
- 2) Fujishiro, S. & Sasai, M. Generation of dynamic three-dimensional genome structure through phase separation of chromatin. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **119**, e2109838119 (2022).
- 3) Davidson, I. F. & Peters, J.-M. Genome folding through loop extrusion by SMC complexes. *Nat Rev Mol Cell Biol* **22**, 445-464 (2021).

- 4) Dekker, J., Rippe, K., Dekker, M. & Kleckner, N. Capturing Chromosome Conformation. *Science* **295**, 1306–1311 (2002).
- 5) Rao, S. S. P. *et al.* Cohesin Loss Eliminates All Loop Domains. *Cell* **171**, 305–320.e24 (2017).
- 6) Lun, A. T. L. & Smyth, G. K. diffHic: a Bioconductor package to detect differential genomic interactions in Hi-C data. *BMC Bioinformatics* **16**, 258 (2015).

2. 学会発表

- (1) Shin Fujishiro and Masaki Sasai.
 “Moving Handcuffs Shape Long-range Chromatin Loops and Sub-TAD Structure”
 The 11th International Conference on Biomedicine and Pharmaceutics
 ソウル 2023/8/17 9–1557 (ポスター発表)
- (2) Shin Fujishiro.
 “Formation of chromatin loops by cohesin dimerization over molecular obstacles”
 第61回生物物理学会年会 名古屋 2023/11/14 1SBA-3 (招待講演)
- (3) Shin Fujishiro.
 “Loop extrusionしないコヒーシオンによるクロマチンドメイン形成”
 第2回ゲノムモデリング研究会 国立遺伝学研究所 (三島)
 2024/2/19 (招待講演)
- (4) Shin Fujishiro and Masaki Sasai.
 “Formation of chromatin domains without loop extrusion: the chromatin capture model of interphase cohesin”
 The International Union for Pure and Applied Biophysics Congress 2024
 京都 2024/6/27 (招待講演)

金丸恒大

研究フェロー(佐藤啓文グループ)

1. 今年度の研究の要約

今年度は液体の積分方程式理論のハイブリッド法のバイオマテリアルへの展開を目指して、大環状分子包接による pKa シフトとペプチド材料のためのデータベース構築を行った。

【始めに】 3D-RISM 理論^{1,2)}のような液体の積分方程式理論は溶質と溶媒間の相互作用を計算によって得られた相関関数をもとに解析的に計算できる手法で、分子認識メカニズムの解析やドラッグデザインにおける溶媒相互作用の解析などの幅広い領域で利用されている³⁾。3D-RISM 理論では、与えられた溶質構造に対して、相関関数を計算するため、溶質の構造揺らぎの影響を取り入れるには分子シミュレーションとの協働が有効である。

本研究では分子シミュレーションと 3D-RISM 理論のハイブリッド法の応用として大環状分子包接による薬剤分子の pKa シフトとペプチド材料のためのデータベース構築に関して紹介する

【大型環状分子包接による TBZ の pKa シフト】 大環状分子がゲスト分子を包接することで形成した複合体はゲスト分子の時のみと異なる性質を持つ。例えば、ククルビトリル (CB7) では、ゲスト分子の酸解離定数 (pKa) を変化させることが知られている。この pKa 変化はゲスト分子にチアベンダゾール (TBZ) を用いた時に特に大きく、4.0 から 8.0 への +4.0 pKa 単位の変化が見られる⁴⁾。pKa はタンパク質の機能や水への溶解性などに関連する物理量であり、このホスト分子包接によるゲスト分子 pKa の制御はドラッグデリバリーへの応用が期待されている。

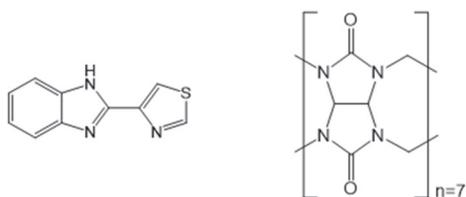


Fig. 1 Structural formula of TBZ and the repeating unit of CB7

pKa は分子の脱プロトン反応の自由エネルギーを用いて以下の式であらわされる。

$$pK_a = \frac{G(B) + G(H^+) - G(BH^+)}{RT \ln(10)}$$

ここで、G(X) は化学種 X の自由エネルギーを表す。CB7 包接による pKa シフトはリガンド単体と複合体の反応自由エネルギー差であるから、

$$\Delta pK_a = \frac{G(B_{\text{comp}}) - G(BH_{\text{comp}}^+) - G(B_{\text{free}}) + G(BH_{\text{free}}^+)}{RT \ln(10)}$$

のようにあらわされる。ここで $G(X_{\text{free}})$ と $G(X_{\text{comp}})$ はそれぞれ、単体の自由エネルギーと複合体の自由エネルギーである。この式から、チアベンダゾールの pKa シフトは、 $G(B_{\text{comp}})$ 、 $G(BH_{\text{comp}}^+)$ の四つの化学種の自由エネルギーの計算から得られる。

本研究では CB7 包接による pKa シフトの分子論的メカニズムの解明を目的として量子化学計算、

分子動力学シミュレーションおよび液体の積分方程式理論のハイブリッド手法である QM/MM/3D-RISM を用いて pKa シフトのメカニズムの解析を行った。まず、TBZ と CB7 の包接構造を明らかにするために、古典 MD を用いて包接部位の特定を行った。図 1 に CB7 の重心と TBZ の硫黄の距離を反応座標にとり、umbrella sampling を用いて作成した自由エネルギー面である。自由エネルギー面はどちらのプロトン化状態で二つの極小を持ち反応座標の小さいほうがチアゾール基、大きいほうがベンズイミダゾール基が CB7 に包接に対応する。また、二つの自由エネルギー面の極小から、どちらのプロトン化状態でもベンズイミダゾールを包接することが安定であることがわかる。これらの包接構造は NMR により予想される包接構造と一致する⁴⁾。

続いて、QM/MM/3D-RISM を用いて、pKa シフトの算出を行った。この手法では、ゲスト分子 (TBZ) を QM 法で、ホスト分子 (CB7) を MM 法、そして、溶媒 (水) を 3D-RISM 法により扱うマルチスケールハイブリッド計算手法である。反応自由エネルギーの差とその成分を表に示す。反応自由エネルギー差 $\Delta(\delta G)$ は -2.19 kcal/mol で pKa シフトは負であると予測される。この結果は包接による pKa シフトが正であることに定性的にも一致していない。今後、分布関数や自由エネルギー解析を通して、この理由について調査する予定である

Table 1. Difference reaction free energy and its components

$\Delta(\delta G)$	$\Delta(\delta E_{\text{ligand}})$	$\Delta E_{\text{ligand-host}}$	$\Delta(E_{\text{host}})$	$\Delta(\delta G^{\text{sol}})$
-2.19	-6.25	93.38	-7.56	-81.74

【液体の積分方程式理論を用いたポリペプチドデータベースの構築】

ペプチド材料は環境負荷の小さい高分子材料として利用されており、強度の高い繊維材料や、ドラッグデリバリーのホスト分子などのバイオマテリアル材料への応用が期待されている。近年、情報学的手法を用いたデータ駆動開発による材料開発が無機材料へ展開されており、これをペプチド材料への適用が期待される。このようなデータ駆動の開発では、まず初めに文献や実験などで材料の性質を集めたデータベースを構築する必要がある。これらのデータベース構築にあたっては、予測したい機能や物性に応じて適切なデータを集める必要がある。溶媒和自由エネルギーをはじめとする溶媒和に関する熱力学量はペプチド材料と環境の相互作用に関連があり、生分解性や生体適合性などを評価するために重要な物理量と考えられる。

そこで、本研究ではペプチド材料のデータ駆動開発のためのデータベースの構築を目指して、四つのアミノ酸残基から AACD 型のポリペプチドの熱力学量を MM/3D-RISM を用いて計算を行った。図 3 に AACD 型ペプチドの 8000 配列の熱力学量の分布を示す。現在、物理量として、溶媒和自由エネルギー、部分モル体積、相対末端間距離、相対溶媒露出面積の四つである。今後、このデータベースを用いて、ペプチドの溶解性などの予測を行い、データベースの妥当性などの検討を行う。

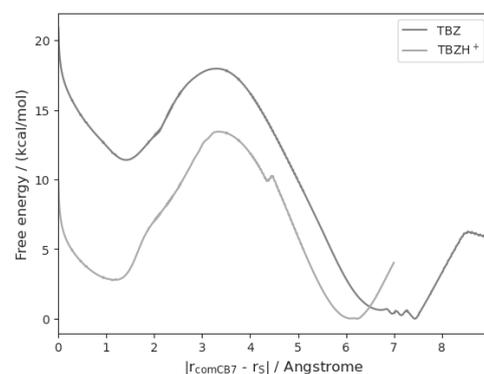


Fig. 2. Free energy profile of CB-7 TBZ complex.

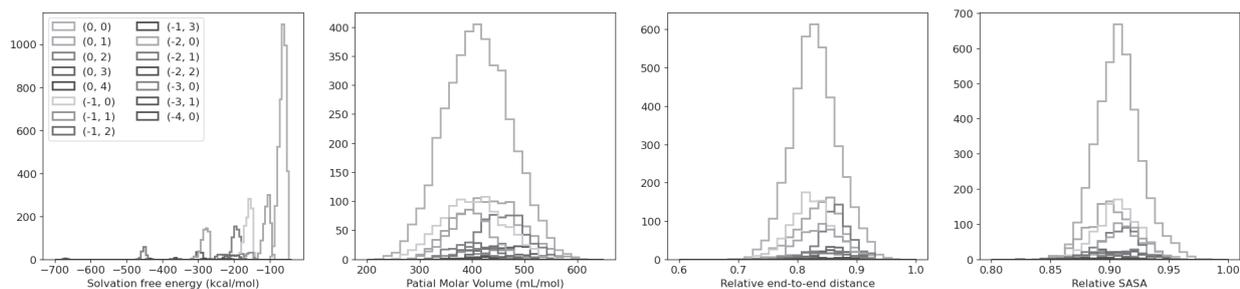


Fig. 3. Distribution of physical values of AACD dataset

【文献】

- 1) D. Beglov, B. Roux, *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 7821–7826.
- 2) A. Kovalenko, F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.* 1998, **290**, 237–244
- 3) N. Yoshida, *J. Chem., Inf. Model* 2017, **57**, 2646–2656
- 4) A. L. Koner et al, *Can. J. Chem.* 2011, **89**, 139–147

1. 学会発表

- (1) Kodai Kanemaru, Keisuke Shiroshita, Haruyuki Nakano, and Norio Yoshida
 “QM/MM/3D-RISM を用いた大環状分子の包接による TBZ 分子の pKa シフトの理論解析”
 第 45 回溶液化学シンポジウム 山形 2023/10/18 P40
- (2) Kodai Kanemaru, Keisuke Shiroshita, Haruyuki Nakano, and Norio Yoshida
 “A hybrid 3D-RISM approach with quantum chemical theory to molecular recognition and material design”
 The 5th International Conference on Materials Research and Innovation, Bangkok, 2023/12/19

2. その他

- (1) 金丸 恒大, 吉田 紀生
 “バイオアダプティブ材料開発に向けた3D-RISMの応用”
 2023年マテリアルDX若手ワークショップ 大阪 2023/10/8 0r-3
- (2) Kodai Kanemaru, Keisuke Shiroshita, Haruyuki Nakano, and Norio Yoshida
 ”分子認識に伴うチアベンダゾールのpKa シフトに関する理論的研究”
 第19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 2024/2/6
- (3) 金丸 恒大, 吉田 紀生
 “3D-RISMを用いたペプチドデータベースの構築”
 凝縮系の理論化学 沖縄 2024/3/26 P-14

山田 一雄

職名 特定研究員

1. 今年度の研究の要約

今年度は人工ポリペプチド溶解度計算スキーム確立のために、4 残基ホモポリペプチドの純固体系、水溶液系における溶媒和自由エネルギー計算を行った。

【始めに】 医薬分野への応用が期待される人工ポリペプチドの水への溶解性の系統的な推算について、実際の実験のような煩雑な合成過程を経由しない安価な方法を確立したい。我々は、全原子分子動力学(MD)シミュレーションと自由エネルギー計算を用いた水溶媒へのポリペプチド分配係数推算スキームの提案を行う。最もシンプルかつ重要な計算対象として、単一のアミノ酸4つから構成される4残基ホモポリペプチドの溶解性評価を行う。その際、4残基ホモポリペプチドのバルク(純固体)系および水溶液系における溶媒和自由エネルギー計算から溶解度および分配係数を計算する。得られた結果から構成アミノ酸の性質と溶解性の間の関係性を分析する。

【溶媒和自由エネルギー計算】 人体を構成するアミノ酸で構成されたポリペプチドは、アミノ酸同士がペプチド結合を介して繰り返し結合した直線状の高分子であり、生分解性を有し、生物由来であるため生体適合性を持つ。これらの特徴から、ポリエチレングリコール(PEG)よりも有用なポリマーあるいはペプチド医薬品の材料として注目を集めている。ポリペプチドを構成するアミノ酸にはグリシン(Gly,G)やアラニン(Ala, A)のような無極性側鎖を持つものやセリン(Ser,S)やチロシン(Tyr, Y)などの極性側鎖を持つが中性のものなど、多様な種類が存在する。それらのアミノ酸を結合することで人工的に合成した人工ポリペプチドには複数のアミノ酸をブロック共重合化したものも含めると膨大な種類が存在しており、有用な性質を持つ新規なポリマーを開発する研究が日々行われている。

人工ポリペプチドの医薬分野への応用を考える場合、吸収・分布・代謝・排泄といった薬物動態過程が重要となる。例えば、物理化学的には水や生理食塩水への溶解度や分配係数が重要であり、これらが低いと経口吸収性や製剤選択に対する制限やリスクが大きくなるという問題が生じる。溶媒に対して優れた溶解性を持つ新規なポリペプチド材料を開発するためには、一次構造であるポリペプチドを構成するアミノ酸配列と物理化学的性質の間の相関関係の解明が重要である。しかしながら、標的のアミノ酸配列を持つポリペプチドの溶解性を測定するには、まず実験的にそのようなポリペプチドのホモあるいはブロックコポリマーを精密合成してから、対象について溶解度や分配係数を測定することが必要となる。この合成作業には一般に手間がかかり、各アミノ酸について系統的に溶解性を調査しようとする、組み合わせが膨大なため、実験室における研究が非常に高価になる。この問題を解決する手法として計算機シミュレーションが有用である。これは、計算機上でポリペプチドを全原子モデリングし、平衡化シミュレーションを行ったのち解析計算をすることで物性を推測するというものである。全原子モデルを用いる理由は、より精度の高い物性推測を目

指すために Chemical reality を取り入れる必要があるからである。溶媒に対する分配係数は、溶質であるポリペプチドを真空相から溶媒相へ溶かす過程（溶媒和）の自由エネルギー変化である溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu_w$ と、ポリペプチドバルク（純固体系）へのポリペプチド自身への溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu_p$ の差 $\Delta\Delta\mu = \Delta\mu_p - \Delta\mu_w$ で評価することが出来る。

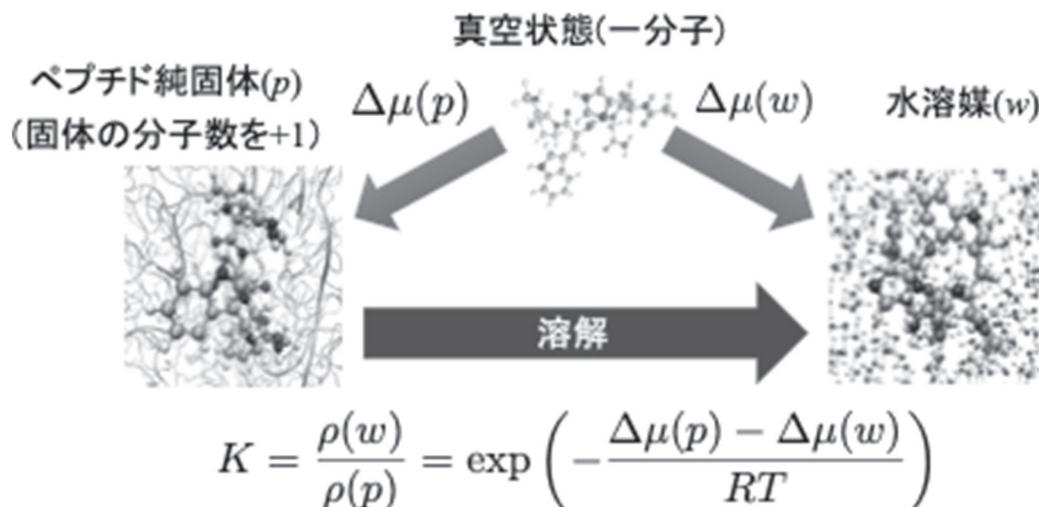


図 1: ポリマー-溶媒(p)と水溶媒(w)の間の化学平衡濃度比である分配係数 K と溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ の関係。 $\Delta\Delta\mu$ からポリペプチドの各環境間の平衡密度比が決定される。

分子動力学(MD)シミュレーションを用いた溶質分子の溶媒和自由エネルギー計算に関しては膨大な数の先行研究があり、自由エネルギー摂動法や熱力学積分法などを用いて（原理的には）いかなる分子についても計算可能である。しかしながら、ポリペプチドは柔らかく、平衡状態で決まった形を持たない不定形であるが故にかなりの数のコンフォメーション（空間的形態）を持つ。これらの特徴から、上で例示した従来法では自由エネルギー計算のために計算コストが高くついてしまうという問題がある。そのため、従来法とは異なる、計算コストの少ないポリペプチド全原子自由エネルギー計算手法の確立が必要である。本年度は、①4 残基単一アミノ酸から構成される人工ポリペプチドの全原子モデリングを行い、②水溶媒およびポリペプチドバルク（純固体）条件下において全原子 MD シミュレーションによる平衡化・サンプリング計算を実施し、③人工ポリペプチドの溶媒和自由エネルギーをエネルギー表示法[1]を用いて自由エネルギー計算することで、ポリペプチドの水溶媒とポリマーバルク環境の間の分配係数を系統的に全原子 MD 計算するスキームを確立することを目的とする。

【計算モデルと使用したプログラム】 本研究で扱った分子は、人体を構成する 15 種類の天然中性アミノ酸から構成される 4 残基ホモポリペプチドおよび水分子である。アミノ酸残基を列挙すると、ALA, ASN, CYS, GLN, GLY, LEU, MET, PHE, PRO, SER, THR, TRP, TYR, VAL であり、自由エネルギー計算対象である 4 残基ホモポリペプチドは、これらの中の一つのアミノ酸残基を 4 つペプチド結合させて作成した。ペプチド水溶液系として、4 残基ホモポリペプチド 1 分子と水分子 10000 個を混合した系を中性アミノ酸 15 種類分作成した。対応するペプチド純固体系として、4 残基ホモポリペプチド単成分系を 15 種類作成した。水溶液系の基本セル体積と合うようにペプチド分子数を調整し、各ペプチド系でおよそ 300 から 400 程度の分子を packing した。全原子モデル分子動力学計算を行うため、ペプチド分子と水

分子をそれぞれ Amber ff19SB モデルと OPC モデルを用いてモデル化した。ペプチド分子および水分子のモデリングには Amber を利用した。各系におけるペプチドの溶媒和自由エネルギー計算に関しては、溶媒和自由エネルギー計算ソフトウェアである ERmod[1]を用いて計算を行った。ペプチド水溶液系では、ペプチド分子を溶質、それ以外の水分子を溶媒分子と見なし、ペプチド溶媒和自由エネルギーを計算した。ペプチド純固体系では、各ペプチド分子を溶質、それ以外のペプチド分子を溶媒分子とみなしたペプチド溶媒和自由エネルギー計算を全てのペプチド分子に対して行った。

【4 残基ホモ中性ポリペプチド溶媒和自由エネルギーの計算】

全原子 MD シミュレーションを用いて 4 残基ホモポリペプチド 15 種類の純固体系、水溶液系の平衡化計算、平衡サンプリング計算を行い、自由エネルギー計算ソフトウェア ERmod を用いて各系におけるポリペプチド溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を算出した。図 2 は各ペプチドの純固体系、水溶液系の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ の結果をまとめたものである。図 1 のように、水溶液系の結果から純固体系の結果を引いた $\Delta\Delta\mu = \Delta\mu(p) - \Delta\mu(w)$ がペプチドの固体と水溶液の平衡存在比である分配係数 K と結び付き、 K が大きいほど 4 残基ホモポリペプチドの水への溶解度は大きい。右から左へ行くにつれてアミノ酸単体の水溶解度が大きいことが実験的に知られており、図 2 の結果は、アミノ酸の水溶解度とアミノ酸をペプチド重合して作成したホモポリペプチドの水溶解度に定性的な相関があることを示唆している。これにより、4 残基ホモポリペプチド系を対象として、水溶媒とポリマーバルク環境の間のポリペプチド分配係数を系統的に全原子 MD 計算するスキームの確立を達成することができた。

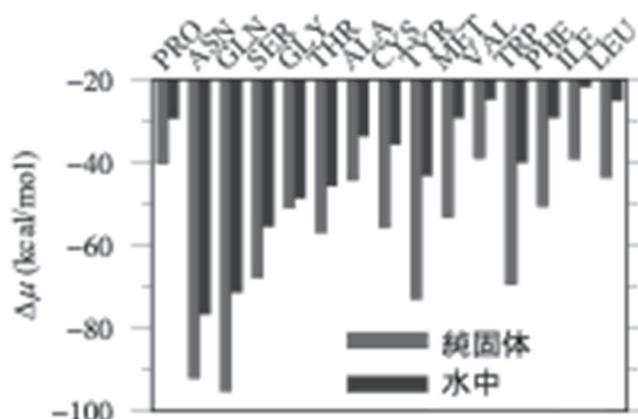


図 2: 中性アミノ酸 15 種類の 4 残基ホモポリペプチドの純固体溶媒、水溶媒系への溶媒和自由エネルギー。

【文献】 [1] S. Sakuraba and N. Matubayasi: J. Comput. Chem. **35** (2014)

2. 学会発表

(1) 山田一雄、松林伸幸

「全原子分子動力学シミュレーションを用いた人工ポリペプチド高分子の溶解性評価」

分子シミュレーション討論会 福井 2023/12/

V 資料

1. 研究業績一覧

2023(令和5)年度

No.	Authors	Title	Journal	Volume(Number), first page to last page	year
佐藤 徹					
1	Wataru Ota, Motoyuki Uejima, Tohru Sato	Role of Vibronic Couplings and Energy Gap in the Internal Conversion Process of a Molecule	<i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i>	96, 582-590	2023
2	Masanori Sakamoto, Masaki Hada, Wataru Ota, Fumihiko Uesugi, Tohru Sato	Localized Surface Plasmon Resonance Inducing Cooperative Jahn--Teller Effect for Ultrafast Crystal Phase Change in a Nanocrystal	<i>Nat. Commun.</i>	14, 4471	2023
3	Takeaki Zaima, Wataru Ota, Naoki Haruta, Motoyuki Uejima, Hideo Ohkita, Tohru Sato	Spontaneous-Symmetry-Breaking Charge Separation Induced by Pseudo-Jahn--Teller Distortion in Organic Photovoltaic Material	<i>J. Phys. Chem. Lett.</i>	14, 9706-9712	2023
4	Yohei Haketa, Kaifu Komatsu, Hiroi Sei, Hiroki Imoba, Wataru Ota, Tohru Sato, Yu Murakami, Hiroki Tanaka, Nobuhiro Yasuda, Norimitsu Tohnai, Hiromitsu Maeda	Enhanced Solid-State Phosphorescence of Organoplatinum π -Systems by Ion-Pairing Assembly	<i>Chem. Sci.</i>	15, 964-973	2024
5	Wataru Ota, Motoyuki Uejima, Naoki Haruta, Tohru Sato	Intersystem Crossing as Vibronically Induced Phonon Emission and Absorption Processes: A Unified View of Nonradiative Transitions in a Molecule	<i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i>	97, uoad020	2024
春田 直毅					
1	Wakana Sakai, Lori Gonnet, Naoki Haruta, Tohru Sato, Michel Baron	Origin of Stereoselectivity in a Mechanochemical Reaction of Diphenylfulvene and Maleimide	<i>J. Phys. Chem. A</i>	127, 5790-5794	2023
2	Naoki Haruta, Kimihisa Yamamoto	Molecular clusters	<i>Encyclopedia of Condensed Matter Physics 2nd Edition</i>	Volume 5, pp. 694-701	2023
3	Takeaki Zaima, Wataru Ota, Naoki Haruta, Motoyuki Uejima, Hideo Ohkita, Tohru Sato	Spontaneous-Symmetry-Breaking Charge Separation Induced by Pseudo-Jahn--Teller Distortion in Organic Photovoltaic Material	<i>J. Phys. Chem. Lett.</i>	14, 9706-9712	2023
4	Wakana Sakai, Lori Gonnet, Naoki Haruta, Tohru Sato, Michel Baron	Theoretical study on mechanochemical reactivity in the Diels--Alder reactions	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>	26, 873-878	2024
5	Wataru Ota, Motoyuki Uejima, Naoki Haruta, Tohru Sato	Intersystem Crossing as Vibronically Induced Phonon Emission and Absorption Processes: A Unified View of Nonradiative Transitions in a Molecule	<i>Bull. Chem. Soc. Japan</i>	97, uoad020	2024
6	Hirokazu Masai, Masanori Koshimizu, Hiroki Kawamoto, Hiroyuki Setoyama, Yohei Onodera, Kazutaka Ikeda, Shingo Maruyama, Naoki Haruta, Tohru Sato, Yuji Matsumoto, Chika Takahashi, Teruyasu Mizoguchi	Combinatorial characterization of metastable luminous silver cations	<i>Sci. Rep.</i>	14, 4638	2024

平尾 公彦					
1	Kimihiko Hirao, Takahito Nakajima, Bun Chan, Ho-Jin Lee	The verification of delta SCF and Slater's transition state theory for the calculation of core ionization energy.	<i>J. Comput. Chem.</i>	45, 183-192.	2024
2	Kimihiko Hirao, Takahito Nakajima, Bun Chan	The core-level 2s and 2p binding energies of third-period elements (P, S, and Cl) calculated by Hartree-Fock and Kohn-Sham DSCF theory	<i>J. Phys. Chem. A</i>	127, 7954-79	2023
高塚 和夫					
1	Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki	Energy natural orbital characterization of nonadiabatic electron wavepackets in the densely quasi-degenerate electronic state manifold	<i>J. Chem. Phys.</i>	159, 074110 (21 pages)	2023
2	Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki	Electronic-state chaos, intramolecular electronic energy redistribution, and chemical bonding in persisting multidimensional nonadiabatic systems	<i>J. Chem. Phys.</i>	159, 074110 (22pages)	2023
3	Kazuo Takatsuka	Schrödinger dynamics in length-scale hierarchy: from spatial rescaling to Huygens-like proliferation of Gaussian wavepackets	<i>J. Phys. A: Math. Gen.</i>	56, 445302 (22pages)	2023
4	Kota Hanasaki, Kazuo Takatsuka	Spin current in the early stage of radical reactions and its mechanisms	<i>J. Chem. Phys.</i>	159, 144111 (22pages)	2023
5	Kazuo Takatsuka	Geometrical decomposition of nonadiabatic interactions to collective coordinates in many-dimensional and many-state mixed fast-slow dynamics	<i>J. Chem. Phys.</i>	160, 044112 (7 pages)	2024
6	Yasuki Arasaki, Kazuo Takatsuka	Sonification of molecular electronic energy density and its dynamics	<i>RSC Advances</i>	14, 9099-9109	2024
加藤 立久					
1	Yoshiyuki Mizuhata, Wataru Ijichi, Ryohei Nishino, Tatsuhisa Kato, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago, and Norihiro Tokitoh	Synthesis and characterization of novel hydrodigermenide and digermene radical anion	<i>Polyhedron</i>	244, 116614-116621.	2023
笹井 理生					
1	Tadasu Nozaki, Soya Shinkai, Satoru Ide, Koichi Higashi, Sachiko Tamura, Masa A. Shimazoe, Masaki Nakagawa, Yutaka Suzuki, Yasushi Okada, Masaki Sasai, Shuichi Onami, Ken Kurokawa, Shiori Iida, Kazuhiro Maeshima	Condensed but liquid-like domain organization of active chromatin regions in living human cells	<i>Science Advances</i>	9 (14), eadf1488, 1-19 page	2023
新崎 康樹					
1	Kazuo Takatsuka and Yasuki Arasaki	Electronic-state chaos, intramolecular electronic energy redistribution, and chemical bonding in persisting multidimensional nonadiabatic systems	<i>J. Chem. Phys.</i>	159, 074110	2023
2	Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka	Sonification of molecular electronic energy density and its dynamics	<i>RSC Adv</i>	14, 9099-9108	2024
花崎 浩太					
1	Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka	Spin current in chemical reactions	<i>Chem. Phys. Lett.</i>	793, 139462	2022

2. 共同研究者受入れ状況

2023(令和5)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	青木 拓磨 竹中 将斗	民間等 共同研究員	2023/4/1-2024/2/28	住友化学株式会社	振電相互作用による分子構造と耐久性の相関解析並びに振電相互作用による分子の吸収スペクトル制御
佐藤 徹	上島 基之 大田 航	民間等 共同研究員	2023/4/1-2024/3/31	株式会社 MOLFEX	蛍光プローブならびに共鳴ラマンプローブに関する研究

3. 海外渡航一覧

2023(令和5)年度

職 名	氏 名	期間(自)	期間(至)	目的地
研 究 員	藤城 新	2023/8/12	2023/8/18	韓国
研 究 員	笹井 理生	2023/8/13	2023/8/18	韓国
研 究 員	金丸 恒大	2023/12/12	2023/12/17	タイ

4. 留学生受入れ一覧

2023(令和5)年度

受入れ教員	留学生名	受入れ期間	研究内容
佐藤 徹	胡 政男	令和5年4月1日～ 令和6年3月31日	organic chemistry, physical chemistry, and quantum chemistry

5. 福井謙一記念研究センターシンポジウム プログラム

第 19 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 2024 年 2 月 6 日 (火) 13:00~19:00
場所 京都大学福井謙一記念研究センター 3 階 大会議室

開会式 (Opening)

[開会の辞] 佐藤 徹 (京都大学福井謙一記念研究センター長) 13:00 – 13:05

講演会 (Lecture Session)

- 笹井 理生 (京都大学福井謙一記念研究センター) 13:05 – 14:05
「遺伝情報を担う高分子、そしてソフトマターの物理」
座長：佐藤 啓文 (京都大学大学院工学研究科)

- 山子 茂 (京都大学化学研究所) 14:15 – 15:15
「特徴的トポロジーを持つ中・高分子の精密合成法の開発とその物性・機能の解明」
座長：春田 直毅 (京都大学福井謙一記念研究センター)

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 多目的室 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)、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. 酸素空孔を触媒的に活用した逆水性ガスシフト反応

○浪花 晋平[1]、小林 みのり[1]、井口 翔之[1]、田中 庸裕[1,2,3]、寺村 謙太郎[1,2,3] (京大院工 [1]、京大 ESICB[2]、京大福井セ[3])

2. ジスプロシウム(III)メタロセン錯体の磁気異方性に対して密度汎関数理論法の Hartree-Fock 交換エネルギーが与える影響に関する理論研究

○井上 廉[1]、高 海斗[1]、益田 晃希[2]、岸 亮平[2,3,4,5]、北河 康隆[2,3,4,5,6] (阪大基礎工[1]、阪大院基礎工[2]、阪大 QIQB[3]、阪大 RCSEC[4]、阪大 ICS[5]、阪大 SRN[6])

3. サファイア基板上 α -Ga₂O₃ 薄膜における貫通転位の構造

○高根 倫史[1]、小西 伸弥[1]、早坂 祐一郎[2]、大多 亮[3]、若松 岳[1]、磯部 優貴[1]、金子 健太郎[4]、田中 勝久[1] (京大[1]、東北大[2]、北大[3]、立命館大[4])

4. アヌレン分子並列回路モデルの電子状態と電気伝導性に関する理論研究

○甘水 君佳[1]、西田 光博[1]、岸 亮平[1,2,3,4]、北河 康隆[1,2,3,4,5] (阪大院基礎工[1]、阪大 QIQB[2]、阪大 RCSEC[3]、阪大 ICS-OTRI[4]、阪大 SRN-OTRI[5])

5. 分子認識に伴うチアベンダゾールの pKa シフトに関する理論的研究

○金丸 恒大[1,2]、城下 景亮[3]、中野 晴之[3]、吉田 紀生[2] (京大福井セ[1]、名大院情報[2]、九大院理[3])

6. ニトロゲナーゼの反応活性中心の電子状態に関する理論研究

○本城 一樹[1]、岸 亮平[1,2,3,4]、北河 康隆[1,2,3,4,5] (阪大院基礎工[1]、阪大 QIQB[2]、阪大 RCSEC[3]、阪大 ICS-OTRI[4]、阪大 SRN-OTRI[5])

7. 環状第 4 級アンモニウム TCNQ 錯体の結晶構造と物性

○KIM YONGJIN[1]、○梁瀬 歩輝[1]、○山田 覚巳[1]、石川 学[1]、大塚 晃弘[1,2]、中野 義明[1,2] (京大院理[1]、京大環安保[2])

8. フェナレニル型配位子を有するゲルミレンにおける反応に関する理論研究

○島岡 諒[1]、中筋 千尋[2]、岸 亮平[2,3,4,5]、兒玉 拓也[4,6]、鳶巢 守[4,6]、北河 康隆[2,3,4,5,7] (阪大基礎工[1]、阪大院基礎工[2]、阪大 QIQB[3]、阪大 ICS-OTRI[4]、阪大 RCSEC[5]、阪大院工[6]、阪大 CSRN[7])

9. 金属ドーブ SrTiO₃ を用いた CO₂ 光還元における正孔捕捉剤の添加効果

○小坂井 明[1]、中本 嵩市[1]、井口 翔之[1]、浪花 晋平[1]、田中 庸裕[1,2,3]、寺村 謙太郎[1,2,3] (京大院工[1]、京大 ESICB[2]、京大福井セ[3])

10. ヘテロ原子置換がアントラセンの単分子電気伝導性に与える影響に関する理論研究

○西田 光博[1]、甘水 君佳[1]、岸 亮平 [1,2,3,4]、北河 康隆[1,2,3,4,5] (阪大院基礎工[1]、阪大 QIQB[2]、阪大 RCSEC[3]、阪大 ICS-OTRI[4]、阪大 SRN-OTRI[5])

- 11. N-アルキル化 (イソ) キノリニウムと TCNQ 系アクセプター分子から成る電荷移動錯体の構造と物性**
 ○澤田 卓寛[1]、○小濱 智宏[2]、増田 怜旺[2]、石川 学[2]、中野 義明[2,3]、大塚 晃弘[2,3] (京大理[1]、京大院理[2]、京大環安保[3])
- 12. フェナレニル型配位子を有するガリレンの励起状態計算**
 ○川崎 愛矢[1]、中筋 千尋[2]、岸 亮平[2,3,4,5]、向井 虹渡[6]、兒玉 拓也[4,6]、鳶巢 守[4,6]、北河 康隆[2,3,4,5,7] (阪大基礎工[1]、阪大院基礎工[2]、阪大 QIQB[3]、阪大 ICS-OTRI[4]、阪大 RCSEC[5]、阪大院工[6]、阪大 CSRN[7])
- 13. CO₂ 還元 Ru 触媒における反応機構と水の添加効果の理論的解析**
 ○田仲 雄一[1]、佐藤 啓文[1,2]、東 雅大[3] (京大院工[1]、京大福井セ[2]、名大院情[3])
- 14. 実在反芳香族分子からなる近接 π 積層した二量体の安定化機構に関する理論研究**
 ○杉森 亮太[1]、岸 亮平[1,2,3,4]、北河 康隆[1,2,3,4,5] (阪大院基礎工[1]、阪大 RCSEC[2]、阪大 QIQB[3]、阪大 ICS-OTRI[4]、阪大 SRN-OTRI[5])
- 15. Approximate functionals for multistate density functional theory**
 Alexander Humeniuk
- 16. ジスプロシウム(III)メタロセン錯体の構造と磁気異方性に関する理論研究**
 ○益田 晃希[1]、井上 廉[2]、高 海斗[2]、岸 亮平[1,3,4,5]、北河 康隆[1,3,4,5,6] (阪大院基礎工[1]、阪大基礎工[2]、阪大 QIQB[3]、阪大 RCSEC[4]、阪大 ICS[5]、阪大 SRN[6])
- 17. 中鎖アルキル化 DABCO と TCNQ から成るラジカルアニオン塩の結晶構造と物性**
 ○立木 実[1]、中井 暁量[1]、石川 学[1]、大塚 晃弘[1,2]、中野 義明[1,2] (京大院理[1]、京大環安保[2])
- 18. 局所的に分子間相互作用が変化した一次元分子集合系モデルにおける一重項分裂過程に関する理論研究**
 ○宮本 孟[1]、岡田 健治[1]、岸 亮平[1,2,3,4]、北河 康隆[1,2,3,4,5] (阪大院基礎工[1]、阪大 QIQB[2]、阪大 RCSEC[3]、阪大 ICS-OTRI[4]、阪大 SRN-OTRI[5])
- 19. 量子化学計算によるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) のソルバトクロミズムの解析**
 ○戸部 すみれ[1]、比嘉 未香子[2]、佐藤 啓文[3,4]、東 雅大[5] (京都大学工学部[1]、琉球大学大学院理工学研究科[2]、京都大学大学院工学研究科[3]、京都大学福井謙一記念研究センター[4]、名古屋大学大学院情報学研究科[5])

20. ビスーペリアズレンの連結二量体における電子状態に関する理論研究

○島田 魁智[1]、岸 亮平[1,2,3,4]、北河 康隆[1,2,3,4,5] (阪大院基礎工[1]、阪大 QIQB[2]、阪大 ICS-OTRI[3]、阪大 RCSEC[4]、阪大 SRN-OTRI[5])

21. 発光性 Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラスに関する理論的研究

○河野 由帆[1,2]、春田 直毅[1,2]、正井 博和[3]、佐藤 徹[1,2] (京大福井セ[1]、京大院工[2]、産総研[3])

22. 配位子にニトロキシドラジカルを有するランタノイド錯体の磁気特性に関する理論研究

○高 海斗[1]、井上 廉[1]、益田 晃希[2]、岸 亮平[2,3,4,5]、北河 康隆[2,3,4,5,7] (阪大基礎工[1]、阪大院基礎工[2]、阪大 QIQB[3]、阪大 RCSEC[4]、阪大 ICS[5]、阪大 SRN[7])

23. フォノン放出・吸収過程としての無輻射遷移

○大田 航[1,2]、上島 基之[3]、春田 直毅[1,2]、佐藤 徹[1,2] (京大福井セ[1]、京大院工[2]、MOLFEX[3])

24. タンパク質-基質結合過程に対する熱力学・動力学解析

○笠原 健人[1]、昌山 廉[1]、沖田 和也[1]、松林 伸幸[1] (大阪大院基礎工[1])

25. 炭素クラスター負イオン C_6^- と C_6H^- の振電構造に関する理論的研究

○高見 哲理[1,2]、春田 直毅[1,2]、加藤 立久[2]、佐藤 徹[1,2] (京大院工[1]、京大福井セ[2])

26. Universal direction in thermoosmosis of a near-critical binary mixture

Shunsuke Yabunaka and Youhei Fujitani

27. Ge ドープ α - Ga_2O_3 薄膜の電気伝導特性とショットキーバリアダイオードへの応用

○若松 岳[1]、磯部 優貴[1]、高根 倫史[1]、金子 健太郎[1,2]、田中 勝久[1] (京大院工[1]、立命館大総研[2])

28. Cu_2O_2 骨格を中心とする NO 還元反応機構の理論的考察

○森本 流星[1]、杉山 佳奈美[2]、東 雅大[3]、佐藤 啓文[2,4] (京大工[1]、京大院工[2]、名大院情報[3]、京大福井セ[4])

29. 含ヘテロ π 共役系熱活性型遅延蛍光材料の光物理素過程に関する理論的研究

○坂下 諒[1,2]、春田 直毅[1,2]、大田 航[3]、佐藤 徹[1,2] (京大福井セ[1]、京大院工[2]、株式会社 MOLFEX[3])

30. 反応経路ネットワークの経路列挙：水性ガスシフト反応への適用

○江村 紅音[1]、杉山 佳奈美[2]、東 雅大[3]、佐藤 啓文[2,4] (京大工[1]、京大院工[2]、名大院情報[3]、京大福井センター[4])

31. 有機薄膜太陽電池材料における擬ヤーン・テラー効果による電荷分離

○在間 嵩朗[1,2]、大田 航[1,2]、春田 直毅[1,2]、上島 基之[3]、大北 英生[2]、佐藤 徹[1,2] (京大福井セ[1]、京大院工[2]、Molfex[3])

32. 分枝限定法を用いた一般化 RMSD の大域的最適化

○山本 裕生 (京大院理)

6. 2023年度「産業応用のための基礎化学講座」パンフレット

京都大学福井謙一記念研究センター主催

2023年度 産業応用のための基礎化学講座

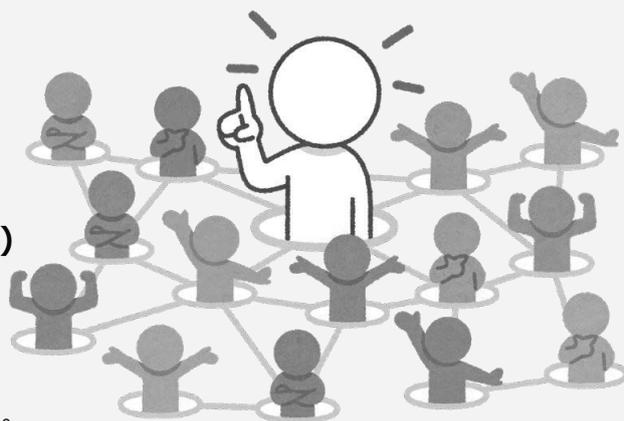
「応用をやるには、基礎をやれ」 福井謙一博士が“終生の師”と呼び化学の道に進むきっかけを作られた喜多源逸博士の言葉です。喜多博士は本学化学系における基礎重視の学風を築かれた方でもあります。2018年の福井博士生誕百年をきっかけとして、喜多博士に源を発するこの伝統を再認識し、産業で研究開発を行っておられる技術者・研究者の方を対象とした「産業応用のための基礎化学講座」を2019年度より開講しております。

最先端化学を理解するための基礎概念や実験的手法の原理等を習得する全6回の講座内容となっています（詳細は裏面）。各回、懇親会も予定しております。ぜひ、ご参加ください。

対象：企業において研究開発に携わっておられる方

2023年11月～2024年3月
全6回12コマ（1コマ90分）

京都大学福井謙一記念研究センター
3F 大会議室 / ハイフレックス (Zoom)
〒606-8103
京都市左京区高野西開町34-4



各回、オンライン（Zoom）でも受講いただけます。
オンラインでご参加される回については、その都度、URLをお知らせします。

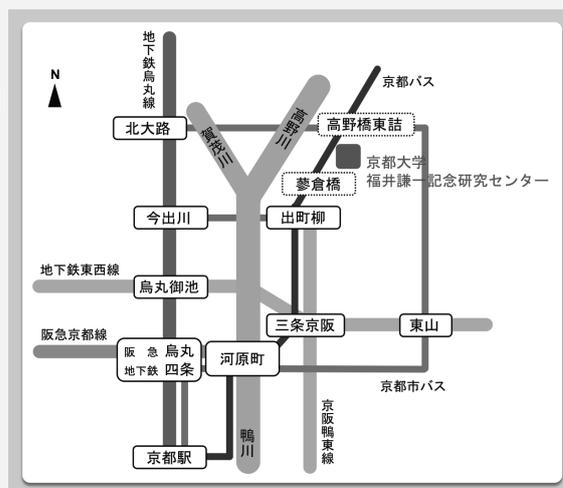
最新の情報ならびにWEB申込につきましては
以下のURLをご参照ください。
<https://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/openlec2023.html>



受講料：8,700円（懇親会会費は別途徴収）

お支払い後のご返金は致しかねますので
あらかじめご了承ください。

定員になり次第、締め切らせていただきます。



京都大学

本講座では、最先端の研究とその底流にある基礎を学ぶことを通じて、企業での研究開発にも役立つと思われる知識や技術を習得していただくことを目指します。



【講座内容】

第1回 2023年11月8日 (水)
田中 勝久 (京都大学大学院工学研究科 教授)
酸化物固体の電氣的・磁氣的性質：基礎と応用
13:30~16:45 講義 (2コマ) 17:00~18:00 懇親会

第2回 2023年12月1日 (金)
松原 誠二郎 (京都大学大学院工学研究科 教授)
有機合成におけるAI関連技術
13:30~16:45 講義 (2コマ) 17:00~18:00 懇親会

第3回 2023年12月22日 (金)
高椋 章太 / 大西 駿也 (株式会社QunaSys)
量子コンピュータの活用を見据えた企業における計算化学活用の課題整理
13:30~16:45 講義・実習 (1コマずつ) 17:00~18:00 懇親会

第4回 2024年1月24日 (水)
近藤 輝幸 (京都大学大学院工学研究科 教授)
化学の力で疾患を見つける ~ 生体イメージングを支える化学
13:30~16:45 講義 (2コマ) 17:00~18:00 懇親会

第5回 2024年2月21日 (水)
阿部 竜 (京都大学大学院工学研究科 教授)
光触媒：人工光合成および環境浄化への応用
13:30~16:45 講義 (2コマ) 17:00~18:00 懇親会

第6回 2024年3月6日 (水)
大北 英生 (京都大学大学院工学研究科 教授)
高分子太陽電池 - 発電機構の理解と高効率化のための設計指針 -
13:30~16:45 講義 (2コマ) 17:00~18:00 懇親会

お問い合わせ 京都大学福井謙一記念研究センター

E-mail : openlec2023@fukui.kyoto-u.ac.jp

京都大学福井謙一記念研究センター 年報 2023

2024年10月発行

発行人 佐藤 徹

編者 佐藤 徹

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
(京都府京都市西京区桂浅原町 226)

(無断転載を禁ず)