

計算分子科学研究部門

江 原 正 博 (教授) (2008 年 6 月 1 日着任)

ZHAO, Pei (特任研究員)

金澤 悠紀 (特任研究員)

稲井 直人 (特任研究員)

杉本 縁 (事務支援員 (派遣))

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，触媒化学，光物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 量子逆設計理論による分子-金属ナノ粒子系の光物性の最適化
- b) 細胞内でリン光発光する CAu_6Ag_2 クラスタ：発光のメカニズムと量子収率の理論解析
- c) 凝縮相銀ナノクラスタのゲスト分子によるキラリティ反転制御の機構
- d) 修飾単層カーボンナノチューブの置換基による発光波長制御
- e) 白金族担持微粒子触媒による NO 活性化の担体効果に関する系統的な理論解析
- f) 薄膜太陽電池の界面の安定化による光電変換効率の向上に関する理論解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の光物性は金属ナノ粒子近傍で大きく増幅され，分子-金属ナノ粒子系は多様な光機能をもつ。分子-金属ナノ粒子系の機能のポテンシャルを引き出すには，適切な設計指針が必要である。本研究では，量子逆設計理論および量子最適制御理論を開発・実装し，所望の光物性を発現する最適な分子-金属ナノ粒子系と入射電場の設計を行った。逆設計理論では，「機能空間」の勾配に基づく最適化と探索を行い，「化学空間」の設計を行う。本研究では，分子を時間依存配置間相互作用法で記述し，金属ナノ粒子を誘電体モデルに基づく境界要素法で記述して分子-金属ナノ粒子系を表現し，各要素の最適化問題に帰着した。また，入射電場は量子最適制御理論で最適化した。これらの理論により，分子種・空間配置，金属ナノ粒子の金属種・形状，入射電場の最適化に成功した。本手法は，分子-金属ナノ粒子系と入射電場の設計方法として有望であり，分子プラズモニクスシステムへの適用が期待される。
- b) 発光性金属ナノクラスタは，配位子構造や金属の種類・核数や配列により，クラスタ構造に特異な物性が発現することが期待される。本研究では，含窒素複素環状カルベン (NHC) 配位子を用いた炭素中心金銀 (CAu_6Ag_2) クラスタを設計・合成し，このクラスタが溶液中で強いリン光を発光することを見出し，NHC 配位子がリン光発光に寄与することを理論計算により明らかにした。また，スピン軌道相互作用を含む解析によって発光速度定数を算出し，最小エネルギー交差点へのエネルギー障壁で量子収率を議論した。さらに，この発光寿命の長いリン光性金銀クラスタを細胞イメージングに用いたところ，細胞への取込みの経路や特定の小器官に選択的に局在することが明らかになり，従来のホスフィン配位子の非選択的な取込みとは異なる優れた機能が確認された。これらの結果から，高設計性の配位子と金属イオンから成る多核金属イオンクラスタが，強リン光性の新物質群として，光バイオ分析の発展に貢献しうることを示した。

- c) 金属クラスターは、キラリティを導入することで機能や応答性を付与することができる。本研究では、ゲスト分子の導入によって銀ナノクラスターのキラリティ制御を行った。銀ナノクラスターの合成にエナンチオマー配位子である α -ジヒドロリポ酸 (DHLLA) を用いると、銀-ジチオレート骨格からなる片手キラルな $\text{Ag}_{29}(\text{DHLLA})_{12}$ クラスターを生成することができる。さらに、ピリジン等の小さなルイス塩基分子をゲスト分子として導入し、右手系と左手系のナノクラスターの相対的安定性を速度論的に逆転させ、キラリティが逆転したナノクラスターを生成することに成功した。理論計算を用いて、ゲスト分子によってキラリティが逆転するメカニズムを明らかにした。このメカニズムは、ナノクラスター間の相互作用によるキラリティの自己制御や自己複製へと拡張される。
- d) 単層カーボンナノチューブ (SWNT) に置換基を導入することによって、発光ピークは赤色シフトし、発光強度が向上する。しかし、化学修飾と発光波長の精密制御は依然として課題である。本研究では、SWNT を段階的に化学修飾することで、部位特異的な機能化がなされ、発光強度・波長を制御できることを実験および理論計算によって示した。数種類のキラル角をもつ SWNT について、 $^n\text{Bu-SWNTs-}^n\text{Bu}$ および $^n\text{Bu-SWNTs-H}$ 付加体を合成し、それぞれ E_{11}^{**} 発光および E_{11}^* 発光が主に得られることを実証した。DFT/TD-DFT 法により、SWNT の 1,2- および 1,4- 付加体の熱力学的安定性と遷移エネルギーに基づいて発光を系統的に帰属した。その結果、付加基の立体障害と R 値 ((n,m) -ナノチューブの $R = \text{mod}(n-m, 3)$) が、付加位置と局所バンドギャップの大きさを制御する重要な因子であることを示した。
- e) 白金族金属は、自動車から排出される有害物質を低減するための三元触媒として広く利用されている。担持微粒子触媒では、金属微粒子と金属酸化物の界面が重要な役割を持つ。本研究では、NO 結合活性化について、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体と白金族金属クラスター (Pd, Pt, Rh) の組み合わせによる金属/酸化物界面について Slab model DFT 計算により系統的に研究した。金属クラスターに近い酸素空孔を一つ構築し、Mars van Krevelen 機構による、NO の活性化を評価した。NO の O 原子は NO の解離後に金属酸化物の酸素欠陥を埋め、N 原子は金属クラスター上に残される。酸素欠陥がある場合、NO の活性化では発熱過程が確認され、金属クラスターと酸素欠陥の相互作用が重要であることが示された。
- f) 薄膜太陽電池の界面は、デバイスの効率と耐久性を決定する上で極めて重要な役割を担っている。本研究では、実験的にペロブスカイト表面をピペラジン (PP) で処理すると電荷抽出が促進され、 C_{60} ピロリジントリスアジッド (CPTA) で処理するとヒステリシスが減少して、光電変換効率が最大 22.7% に増強されることを見出した。さらに、DFT 計算によってペロブスカイト表面の A サイト空孔は PP^{2+} カチオンによって安定化され、CPTA は表面のヨウ化物空孔に吸着することを示した。また、 Pb^{2+} よりも Sn^{2+} の方が欠陥形成エネルギーが低いいため、CPTA は膜表面の Sn^{2+} サイトに優先的に結合することも示した。

B-1) 学術論文

T. SHIRAOGAWA, G. DALL'OSTO, R. CAMMI, M. EHARA and S. CORNI, "Inverse Design of Molecule-Metal Nanoparticle Systems Interacting with Light for the Desired Photophysical Properties," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24(37)**, 22768–22777 (2022). DOI: 10.1039/d2cp02870k

J. YIN, M. EHARA and S. SAKAKI, "Single Atom Alloys vs Phase Separated Alloys in Cu, Ag, and Au atoms with Ni(111) and Ni, Pd, and Pt atoms with Cu(111): A Theoretical Exploration," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24(17)**, 10420–10438 (2022). DOI: 10.1039/d2cp00578f

- T. NAKASHIMA, R. TANIBE, H. YOSHIDA, M. EHARA, M. KUZUHARA and T. KAWAI**, “Self-Regulated Pathway-Dependent Chirality Control of Silver Nanoclusters,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**, e202208273 (2022). DOI: 10.1002/anie.202208273
- M. HAN, S. TASHIRO, T. SHIRAOGAWA, M. EHARA and M. SHIONOYA**, “Substrate-Specific Activation and Long-Range Olefin Migration Catalysis at the Pd Centers in a Porous Metal-Macrocyclic Framework,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95(9)**, 1303–1307 (2022). DOI: 10.1246/bcsj.20220185
- S. HU, P. ZHAO, B. LI, P. YU, L. YANG, M. EHARA, P. JIN, T. AKASAKA and X. LU**, “Cluster-Geometry-Associated Metal–Metal Bonding in Trimetallic Carbide Clusterfullerene,” *Inorg. Chem.* **61(29)**, 11277–11283 (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c01399
- P. ZHAO, K. UEDA, R. SAKAI, M. EHARA, A. SATSUMA and S. SAKAKI**, “Surface Modification of $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Mg}$ and Zn) by Cu-Doping: Theoretical Prediction and Experimental Observation of Enhanced Catalysis for CO Oxidation,” *Appl. Surf. Sci.* **605**, 154681 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154681
- Z. LEI, M. ENDO, H. UBE, T. SHIRAOGAWA, P. ZHAO, K. NAGATA, X. L. PEI, T. EGUCHI, T. KAMACHI, M. EHARA, T. OZAWA and M. SHIONOYA**, “*N*-Heterocyclic Carbene-Based C-Centered Au(I)-Ag(I) Clusters with Intense Phosphorescence and the Organelle-Selective Translocation in Cells,” *Nat. Commun.* **13(1)**, 4288 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-31891-3
- Y. SHUI, G. PEI, P. ZHAO, M. XIONG, S. LI, M. EHARA and T. YANG**, “Understanding Electronic Structures, Chemical Bonding, and Fluxional Behavior of $\text{Lu}_2@C_{2n}$ ($2n = 76\text{--}88$) by a Theoretical Study,” *J. Chem. Phys.* **157(18)**, 184306 (2022). DOI: 10.1063/5.0100652
- Y. MAEDA, R. MOROOKA, P. ZHAO, D. UCHIDA, Y. KONNO, M. YAMADA and M. EHARA**, “Controlling Near-Infrared Photoluminescence Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes by Substituent Effect in Stepwise Chemical Functionalization,” *J. Phys. Chem. C* **127(5)**, 2360–2370 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06153
- S. HU, P. ZHAO, K. NAKANO, R. D. J. OLIVER, J. PASCUAL, J. A. SMITH, T. YAMADA, M. A. TRUONG, R. MURDEY, N. SHIOYA, T. HASEGAWA, M. EHARA, M. B. JOHNSTON, K. TAJIMA, Y. KANEMITSU, H. J. SNAITH and A. WAKAMIYA**, “Synergistic Surface Modification of Tin–Lead Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater.* **35(9)**, 2208320 (2023). DOI: 10.1002/adma.202208320

B-4) 招待講演

- 江原正博, 「Theoretical Studies on Photofunctional Systems and Heterogeneous Catalysts (English)」, 第41回CMD3 ワークショップ(先端事例講義), 大阪大学エマージングサイエンスデザインR³センター, オンライン開催, 2022年9月.
- 江原正博, 「分子集合体・金属クラスターのキラル光物性に関する理論的研究」, 計算アストロバイオロジー 2022, 筑波, 2022年11月.
- 江原正博, 「不均一系触媒・クラスター触媒の理論・計算科学」, 触媒学会界面分子変換研究会ワークショップ「固体触媒の活性構造を知る」, オンライン開催, 2022年11月.
- 江原正博, 「DFT・TDDFT法の基礎: 分子系・金属クラスター系のキラル光物性の理論計算」, キラル光物質科学第1回トレーニング工房, オンライン開催, 2022年12月.

江原正博,「励起子結合法と量子逆設計理論の光物性への応用」,キラル光物質科学第1回トレーニング工房,オンライン開催,2022年12月.

江原正博,「多孔性分子結晶Pd^{II}-MMFによる光照射オレフィン移動反応の反応機構」,IQCE量子科学探索講演会2022「量子化学で探る化学の最先端」,オンライン開催,2023年1月.

江原正博,「分子集合系と金属クラスターの光物性に関する理論研究」,ワークショップ「キラルな光とキラルな物質」,大阪,2023年3月.

M. EHARA, “Inverse Design Approach of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Nanocluster Systems (English),” Workshop 2022 on Multiscale Simulation of Complex Reacting Systems (StudyCamp2022), Shiga, 2023年3月.

M. EHARA, T. SHIRAOGAWA and P. ZHAO, “Theoretical Design of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Nanocluster Systems for Optical Properties with Inverse Design Approach,” The 10th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC), Quy Nhon (Vietnam), February 2023.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会運営委員 (2020–2023).

理論化学会副会長 (広報・会誌・懸賞担当)(2021–2023), 幹事 (2019–2023), 企画委員 (2019–2023).

触媒学会界面分子変換研究会世話人会委員 (2015–).

触媒学会コンピュータの利用研究会世話人会委員 (2018–).

量子化学研究協会理事 (2006–2023).

日本化学会東海支部常任幹事 (2022–2023).

学会の組織委員等

The Vth Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC) Conference, Sapporo, Japan, Organizing Committee (2019–2023).

The VIIIth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Sapporo, Japan, Organization Committee (2019–2024).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員 (2020–2024).

東京大学物性研究所計算物質科学研究センター運営委員会委員 (2020–2024).

東北大学金属材料研究所共同利用委員会および採択専門委員会委員 (2021–2025).

東北大学金属材料研究所イノベーション創出人材育成委員会委員 (2015–2023).

東京大学物性科学研究所データ創出活用型マテリアル研究開発プロジェクトデータ連携部会委員 (2022–2023).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor-in-Chief (2012–).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015–).

The Chemical Record, Editorial Board (2015–).

Wiley Periodicals, Editor (2022–2023).

その他

量子化学スクール世話人 (2011-).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員 (2019-).

計算物質科学連絡会議委員 (2019-).

計算物質科学協議会運営委員会委員 (2020-), 代表 (2022-2023).

総合研究大学院大学特別教育プログラム等 WG 委員 (2021-2023).

B-8) 大学等での講義, 客員

大阪大学, 非常勤講師, 2022年4月-2022年9月.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「先進的量子状態理論に基づく不均一系触媒および光機能システム系の研究開発」, 江原正博 (2020年度-2022年度).

日本学術振興会学術動向等に関する調査研究, 「基礎物理化学関連分野に関する学術研究動向—複雑系の理論・計算科学の新たな潮流と展開—」, 江原正博 (2022年度).

科研費学術変革領域研究(A), 「超螺旋光に基づくキラル光物性の量子逆設計理論」, 江原正博 (2022年度-2026年度).

科研費基盤研究(S), 「光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発」 (代表: 君塚信夫), 江原正博 (研究分担者) (2020年度-2024年度).

科学技術振興機構CREST研究, 「多元素金属イオンクラスターの精密設計と自在配列が拓く新物質科学」 (代表: 塩谷光彦), 江原正博 (共同研究者) (2022年度-2027年度).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、高精度電子状態理論を基盤として、光機能性分子の電子過程や金属微粒子・バルク触媒を主たる対象とした理論研究を実施し、新しい化学概念を構築することを目的として研究を進めている。近年、電子状態理論では大規模化が進展し、ナノ材料やバイオ系への応用が展開している。しかし、複雑な励起状態や固体表面などに対して信頼性のある情報を提供できる理論は未だ開発途上にあり、さらに開発を進める必要がある。高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させるとともに、固体表面を高精度に記述できる理論開発を行う。光機能性分子の電子過程の研究では、励起状態における構造緩和や分子間相互作用について検討し、分子システムとしての機能設計へと展開する。分子系・分子集合系の非対称性に関わる励起子相互作用や非対称因子、錯体光化学反応に関する理論研究を実験と協力して進める。2022年度から、学術変革領域研究(A)「光の螺旋性が拓くキラル物質科学の変革」が発足した。量子逆設計理論を用いて、超螺旋光に基づくキラル光物性の理論解析・設計に関する研究を推進する。また、CREST「多元素金属イオンクラスターの精密設計と自在配列が拓く新物質科学」では、多元素金属イオンクラスターの光物性や触媒反応活性について理論解析・設計の研究を推進する。