

計算分子科学研究部門

江 原 正 博 (教授) (2008 年 6 月 1 日着任)

白男川 貴史 (助教)

ZHAO, Pei (特任助教)

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：

- アニオンテンプレート銀クラスターの構造，電子状態，電子スペクトルの解析
- 多元素金属イオンクラスター CAu_6Ag_n ($n = 2-4$) の発光量子収率の制御
- NHC 配位子制御による CAu^I_6 クラスターのパイポ・メカノルミノクロミズム
- 三重螺旋ニッケル三核メタロクリプタンドの P/M 異性体の変換ダイナミクスの制御
- 異なるねじれ構造をもつ環状パラジウム三核錯体の創成とねじれ反転速度の制御
- 通信波長の発光を示す修飾単層カーボンナノチューブの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 金属ナノクラスターは発光機能や触媒活性を示し，近接場の化学事象でも注目されている。近年，数種のアニオンをテンプレートとした金属クラスターが開発されているが，その構造や電子状態については十分研究されていない。硫黄および塩素アニオンを核とする新規なアニオンテンプレート銀クラスター (S@Ag_{17} , S@Ag_{18} , Cl@Ag_{18}) を創成し，その構造や電子スペクトルの理論解析を実施した。理論計算はこれらの金属クラスターの構造の対称性を再現し，中心アニオンと包接銀クラスターが静電相互作用で安定化することを解明した。電子状態はアニオンフリーの金属クラスターにみられる超原子構造ではなく配位子に非局在化した軌道が混在することを明らかにした。理論計算は電子スペクトルを良く再現し，詳細な帰属を与えた。 Cl@Ag_{18} の場合はイオン対との計算から broken-symmetry 解が安定であることが示され，開殻電子構造が安定であることを示した。
- 多核金クラスターは，金原子間の Aurophilicity に基づく構造特異的な光物性を示す。また，金属クラスターの表面設計は，金属アレイ特有の化学的特性を開発する重要な手法である。1-2 個のピコリル基を持つ *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を用いて，特定数の銀 (I) 原子を持つ $\text{CAu}^I_6\text{Ag}^I_n$ ($n = 2-4$) 合金クラスターの開発に成功した。クラスターのリン光発光強度は銀のシェル構造に大きく依存し， $\text{CAu}^I_6\text{Ag}^I_2$ の発光量子収率は 0.86 であるが， $\text{CAu}^I_6\text{Ag}^I_3$ では 0.04 まで著しく低下する。さらに Ag^I イオンの数を増やす ($\text{CAu}^I_6\text{Ag}^I_4$) と量子収率は 0.40 に回復した。理論解析から， Ag^I イオンと NHC 配位子によってクラスターの構造と電子構造の制御がなされており，これらが要因となり発光の量子収率が制御されていることを明らかにした。本研究により，異種金属クラスターの原子レベルでの表面構造と光物性の関係が明らかになった。
- ルミノクロミック金クラスターは，その構造に起因するユニークな光学応答特性により，分析化学への応用が期待されている。しかし，可逆的な刺激応答特性を付与することは容易ではない。本研究では *N,N'*-ジベンジルペンズイミ

ダゾリリデン配位子 (BIBn) で保護された CAu_6^I クラスターが可逆的なマルチ刺激応答ルミノクロミズムを示すことを見出した。溶媒の添加と乾燥により、青色とターコイズ色の発光色を示す 2 種類の結晶が得られ、相互変換可能であることを示した。理論計算から、BIBn 配位子のコンフォメーションの違いが光物性に影響し、 CAu_6^I コアに結合した BIBn 配位子の柔軟性がルミノクロミズムの要因であることを明らかにした。さらにこれらの結晶を粉砕すると、結晶性が部分的に失われ、緑色発光することが分かった。バイボ・メカノルミノクロミズムの両方を示す顕著な例であり、金属クラスターの刺激応答性を支配する原理を理解するためのモデル化合物として期待される。

- d) キラル分子の左手型と右手型の変換を動的に制御することは近年の分子技術で注目されている。しかし、変換速度を制御することは容易ではない。本研究では、三重螺旋構造をもつニッケル三核メタロクリプタンドを合成し、アルカリイオンを導入することによって、左手型 (M 体) から右手型 (P 体) の変換速度を 1000 倍制御することに成功した。理論計算によって、アルカリイオンが存在しない場合は、左手型 (M 体) が安定であることを示し、円二色性スペクトルを 8 種類の構造異性体からシミュレートした。カリウムイオンが導入された場合は、P/M 変換速度が半減期 11 秒であるのに対して、セシウムイオンの場合は約 3 時間になる。アルカリイオンが包接されたときの酸素原子の配位構造の違いと P/M 変換の遷移状態の構造により、変換速度の違いを考察した。
- e) 分子機械は分子の運動を外部刺激によって制御できるが、最近では、より複雑な分子運動を制御する研究が注目されている。本研究では、錯体形成反応を駆使して、2 種類のねじれ異性体をもつ環状パラジウム三核錯体を選択的に合成し、ねじれの度合いの違いのみで運動速度を制御することに成功した。弱くねじれた異性体では、反転速度は 3.31 s^{-1} であるのに対して、強くねじれた異性体では、反転が観測されないほど遅くなること、強くねじれた異性体から弱くねじれた異性体に緩和することが見出された。理論計算では、2 種類の異性体の局所安定構造を確認し、安定構造では C-H と Pd の相互作用が重要であることを示した。また、DFT 計算の汎関数の依存性を確認した上で、2 種類の異性体の円二色性スペクトルを再現し、帰属することに成功した。
- f) 修飾 SWNT は、化学修飾により局所的バンドギャップを調整して近赤外発光を誘起することができる。しかし、発光波長を通信波長 (1300 nm 以上) に制御することは、依然として困難であった。本研究では、(6,5)-SWNT を環状フルオロアルキル化することで、最長発光波長 1320 nm の近赤外発光を選択的に発現させることに成功した。さらにこの手法は 5 つの異なるキラル角を持つ SWNT でも有効であることを示した。理論計算を用いて局所的なバンドギャップの変調機構を系統的に調査し、最長波長発光には環状置換体およびフルオロ化による局所構造変化と電子状態が関与していることが示された。これらの知見は、修飾 SWNT の構造と局所バンドギャップの制御法に関する理解を深めるものであり、発光・励起波長を拡張した近赤外発光材料の開発と応用に貢献することが期待される。

B-1) 学術論文

S. MURATSUGU, K. SAWAGUCHI, T. SHIRAOGAWA, S. CHIBA, Y. SAKATA, S. SHIRAI, H. BABA, M. EHARA, S. AKINE and M. TADA, “Induced Chirality at Surface: Fixation of a Dynamic *M/P* Invertible Helical Co_3 Complex on SiO_2 ,” *Chem. Commun.* **60(15)**, 2094–2097 (2024). DOI: 10.1039/D3CC05534E

B. BOEKFA, T. MAIHOM, M. EHARA and J. LIMTRAKUL, “Investigation of the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction on Palladium H-Beta Zeolite with DFT Calculations,” *Sci. Rep.* **14(1)**, 611 (2024). DOI: 10.1038/s41598-023-51116-x

Y. SHUI, D. LIU, P. ZHAO, X. ZHAO, M. EHARA, X. LU, T. AKASAKA and T. YANG, “Element Effects in Endohedral Metal–Metal-Bonding Fullerenes $\text{M}_2@C_{82}$ (M = Sc, Y, La, Lu),” *J. Chem. Phys.* **159(24)**, 244302 (2023). DOI: 10.1063/5.0180309

T. NAKAJIMA, S. TASHIRO, M. EHARA and M. SHIONOYA, “Selective Synthesis of Tightly- and Loosely-Twisted Metallomacrocyclic Isomers Towards Precise Control of Helicity Inversion Motion,” *Nat. Commun.* **14(1)**, 7868 (2023). DOI: 10.1038/s41467-023-43658-5

S. A. IKBAL, P. ZHAO, M. EHARA and S. AKINE, “Acceleration and Deceleration of Chirality Inversion Speeds in a Dynamic Helical Metallochromophore by Alkali Metal Ion Binding,” *Sci. Adv.* **9(44)**, eadj5536 (2023). DOI: 10.1126/sciadv.adj5536

J. L. JIN, S. F. ZHANG, P. ZHAO, Y. L. SHEN, J. J. FANG, Z. LIU, M. EHARA, L. W. MI, Y. P. XIE and X. LU, “Ag₆Cu₈(C=CAr)₁₄(DPPB)₂: A Rigid Ligand Co-Protected Bimetallic Silver(I)-Copper(I) Cluster with Room-Temperature Luminescence,” *Chem. –Asian J.* **18(22)**, e202300844 (2023). DOI: 10.1002/asia.202300844

W. W. WANG, X. ZHAO and M. EHARA, “Mechanistic Studies of Regiocontrolled Bisaddition of Fullerenes Driven by Oriented External Electric Fields,” *J. Org. Chem.* **88(22)**, 15783–15789 (2023). DOI: 10.1021/acs.joc.3c01850

Y. HORITA, S. HOSSAIN, M. ISHIMI, P. ZHAO, M. SERA, T. KAWAWAKI, S. TAKANO, Y. NIIHORI, T. NAKAMURA, T. TSUKUDA, M. EHARA and Y. NEGISHI, “Clarifying the Electronic Structure of Anion-Templated Silver Nanoclusters by Optical Absorption Spectroscopy and Theoretical Calculation,” *J. Am. Chem. Soc.* **145(43)**, 23533–23540 (2023). DOI: 10.1021/jacs.3c07194

L. H. FOIANESI-TAKESHIGE, X.-L. PEI, P. ZHAO, H. UBE, Z. LEI, M. EHARA and M. SHIONOYA, “Reversible Luminescence of an *N*-Heterocyclic Carbene-Protected Carbon-Centered Hexagold(I) Cluster by Solvent and Mechanical Stimuli,” *Adv. Opt. Mater.* **11**, 2301650 (2023). DOI: 10.1002/adom.202301650

Y. MAEDA, R. MOROOKA, P. ZHAO, M. YAMADA and M. EHARA, “Control of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube Photoluminescence via Competition between Thermal Rearrangement and Elimination,” *Chem. Commun.* **59**, 11648–11651 (2023). DOI: 10.1039/d3cc02965d

Y. MAEDA, Y. SUZUKI, Y. KONNO, P. ZHAO, N. KIKUCHI, M. YAMADA, M. MITSUISHI, A. T. N. DAO, H. KASAI and M. EHARA, “Selective Emergence of Photoluminescence at Telecommunication Wavelengths from Cyclic Perfluoroalkylated Carbon Nanotubes,” *Commun. Chem.* **6(1)**, 159 (2023). DOI: 10.1038/s42004-023-00950-1

Z. LEI, P. ZHAO, X. L. PEI, H. UBE, M. EHARA and M. SHIONOYA, “Photoluminescence Control by Atomically Precise Surface Metallization of *C*-Centered Hexagold(I) Clusters Using *N*-Heterocyclic Carbenes,” *Chem. Sci.* **14(23)**, 6207–6215 (2023). DOI: 10.1039/d3sc01976d

T. SHIROGAWA and J. HASEGAWA, “Optimization of General Molecular Properties in the Equilibrium Geometry Using Quantum Alchemy: An Inverse Molecular Design Approach,” *J. Phys. Chem. A* **127(19)**, 4345–4353 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpca.3c00205

Y. LIU, K. YUAN, M. LI and P. ZHAO, “Nanoscale Saturn Systems Based on C_{60/70} Bucky Ball and a Newly Designed [4] Cyclopara-1,2-diphenylethylene Hoop: A Strategy for Fullerene Encapsulation Release and Selective Recognition for C₇₀,” *Inorg. Chem.* **62(23)**, 8993–9004 (2023). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00665

B-3) 総説, 著書

Y. MAEDA, P. ZHAO and M. EHARA, “Recent Progress in Controlling the Photoluminescence Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes by Oxidation and Alkylation,” *Chem. Commun.* **59(98)**, 14497–14508 (2023). DOI: 10.1039/D3CC05065C

前田 優, 江原正博, 「解説: 化学修飾でカーボンナノチューブの近赤外発光特性を制御——バイオイメージングや光量子デバイスの光源としての活用を目指して」, *化学*, **79**, 37–40 (2024).

秋山 葵, Sakiat Hossain, 新堀佳紀, 川脇徳久, 緒方大二, Pei Zhao, 湯浅順平, 江原正博, 根岸雄一, 「解説: スルフォネート保護銀ナノクラスターの合成と発光特性評価」, *ナノ学会誌*, **22**, 13–19 (2023).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Nanocluster and Heterogeneous Catalysis: Interplay between Theory and Experiment,” The 16th Eurasia Conference on Chemical Sciences 2023, Bangkok (Thailand), December 2023.

M. EHARA, “Aggregation Induced Photoluminescence of Metal Complexes and Nanoclusters,” Chimie ParisTech, Paris (France), November 2023.

M. EHARA, “Photofunctions of Complex Systems and Nanoclusters,” Chimie ParisTech, Paris (France), November 2023.

M. EHARA, “Photofunctions of Complex Systems and Nanoclusters Focusing on Inverse Design Approach,” IIIT Hyderabad, Hyderabad (India), October 2023.

M. EHARA, “Photofunctions of Complex Systems and Nanoclusters Focusing on Inverse Design Approach,” The 26th Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology (QSCP-XXVI), Jaipur (India), October 2023.

M. EHARA, T. SHIRAOGAWA and P. ZHAO, “Photofunctions of Complex Systems and Nanoclusters Focusing on Inverse Design Approach,” Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2023), Sapporo (Japan), September 2023.

M. EHARA, “Nanocluster and Heterogeneous Catalysis: Interplay between Theory and Experiment,” Taiwan International Conference on Catalysis (TICC-2023), Tainan (Taiwan), June 2023.

江原正博, 「計算科学研究センターの施設紹介: 超階層生物学で有効利用いただくために」, *生命と情報の新たなる融和: 超階層生物学とAI・数理*, 岡崎, 2024年2月.

江原正博, 「量子逆設計理論による機能設計および分子研・計算センターのデータ科学への取組み」, データ連携部会第5回意見交換会, 物性研オンライン, オンライン開催, 2023年7月.

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 (2020–2024).

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), 幹事選出委員 (2023).

触媒学会界面分子変換研究会世話人会委員 (2015–), コンピュータの利用研究会世話人会委員 (2018–), 元素循環触媒研究会委員 (2022–2024).

量子化学研究協会理事 (2006–2024).

日本化学会東海支部常任幹事 (2022–2024), 会計幹事 (2023–2024).

計算物質科学協議会, 運営委員会委員 (2020–2024).

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 (2015–2024).

東京大学物性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 (2022–2024).

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–).

理科教育活動

出前授業「Science English (サイエンス・イングリッシュ)」愛知県立岡崎北高等学校 (2023). (ZHAO, Pei)

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–).

B-8) 大学等での講義, 客員

大阪大学工学部, 非常勤講師, 「計算機化学」, 2023年4月–2024年3月.

総合研究大学院大学, 「基礎物理化学I」, 2023年7月.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会学術動向等に関する調査研究(受託研究), 「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 (2020年度–2023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).

科研費特別研究員奨励費, 「電子状態理論に基づく理論触媒設計法の開発と高機能分子触媒設計・開発への応用」, 白男川貴史 (2021年度–2023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。