

計算分子科学研究部門

江 原 正 博 (教授) (2008 年 6 月 1 日 着任)

A-1) 専門領域：量子化学，光物性科学，理論精密分光，理論触媒化学

A-2) 研究課題：

- a) 高精度電子状態理論の開発
- b) 光機能分子の電子過程の解析と理論設計
- c) 内殻電子過程の理論精密分光
- d) 表面光化学と表面触媒化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の励起・吸収スペクトルの多くは溶液中で測定されるが，電子励起により分子内の電子分布は大きく変化するため，溶媒効果は無視できない。本年度は，多数の励起状態に対する溶媒効果を効率良く計算できる PCM-SAC-CI 理論の摂動法の開発を行った。この方法では，励起状態に対する溶媒効果を摂動展開し重要な項のみを考慮することで，PCM-SAC-CI 計算でボトルネックとなっていた自己無頓着反応場の繰り返し計算を回避することができる。しかも，溶媒効果は，各電子状態に特異的に計算するため，現在，簡便な方法としてスペクトル計算に用いられている線形応答法よりも，良い結果を得ることができる。この方法は，ナノカーボン化合物や有機金属化合物など，低エネルギー域に多数の励起状態が存在するような系に対し，特に有効な方法であり，金属 - ジイミン錯体の吸収スペクトルに対する溶媒効果を非常に良く再現することができた。
- b) 多環芳香族炭化水素は，炭素材料としての応用やグラフェンのモデルとしての性質等からその電子状態が注目されている。我々は，コロネンとその 拡張系の励起状態の精密な理論計算を行い，縮退した HOMO - LUMO 間の電子遷移における励起エネルギー準位がいかにして決まるのかを，軌道エネルギー，軌道間の相互作用，配置間の相互作用，及び電子相関の効果に着目して解析した。また，励起状態における van der Waals 相互作用をポルフィリンのモデルに対して計算した。フリーベースポルフィンでは，最低エネルギー状態が van der Waals クラスター中で高エネルギーシフトすることが観測されていたが，シフトの要因が励起状態における分散力であることが，我々の計算から示された。
- c) 自由電子レーザーや同時計測法の進展により，これまで観測ができなかった 2 サイトの内殻二電子イオン化状態 (tsDCH) や内殻二電子イオン化サテライトが観測された。実験との共同研究を行い，これらの状態の観測結果の解析を行った。特に， N_2O や CO_2 における DCH 状態やオージェ過程を理論的に解析し，同時計測法で得られた次元および二次元のオージェスペクトルの結果の解析を行った。さらに，tsDCH 状態に付随する原子間緩和エネルギー (Interatomic Relaxation Energy) の意味について検討を行い，2 つのコアホール間の相互作用について緩和エネルギーの性質を明らかにした。
- d) アルミナ表面に担持された銀の微粒子は，水素分子を活性化する。我々は，アルミナ表面に吸着した銀クラスターによるモデル計算を行い， H_2 の結合解離のメカニズムを検討した。計算によると，アルミナ表面は H_2 を解離する能力が高く，水素分子の活性化とそれに続く水素化触媒反応において，銀クラスターとアルミナの境界位置が重要な

役割を果たすことが明らかになった。また、金微粒子における空気酸化のモデル反応系を用い、Coupled-Cluster 計算と DFT 計算の比較を行い、微粒子触媒系における近似計算法の妥当性を検証した。

B-1) 学術論文

R. FUKUDA and M. EHARA, “Mechanisms for Solvatochromic Shifts of Free-Base Porphine Studied with Polarizable Continuum Models and Explicit Solute-Solvent Interactions,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 470–480 (2013).

K. UEDA, S. YAMANAKA, K. NAKATA, M. EHARA, M. OKUMURA, K. YAMAGUCHI and H. NAKAMURA, “Linear Response Function Approach for the Boundary Problem of QM/MM Methods,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 336–341 (2013).

S. KARANJIT, K. BOBUATONG, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI, “Mechanism of Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au₈⁻: A DFT Study,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 428–436 (2013).

M. PROMKATKAEW, S. SURAMITR, T. KARPKIRD, M. EHARA and S. HANNONGBUA, “Absorption and Emission Properties of Various Substituted Cinnamic Acids and Cinnamates, Based on TDDFT Investigation,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 542–554 (2013).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Theoretical Study on the Excited Electronic States of Coronene and Its π -Extended Molecules Using the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 445–451 (2013).

H. KUNIYASU, A. SANAGAWA, D. NAKANE, T. IWASAKI, N. KAMBE, K. BOBUATONG, Y. LU and M. EHARA, “ σ -Bond Metathesis between M–X and RC(O)X’ (M = Pt, Pd; X, X’ = Cl, Br, I): Facile Determination of the Relative ΔG Values of the Oxidative Additions of RC(O)X to an M(0) Complex, Evidence by Density Functional Theory Calculations, and Synthetic Applications,” *Organometallics* **32**, 2026–2032 (2013).

M. TASHIRO, N. V. KRYZHEVOI, L. S. CEDERBAUM and M. EHARA, “Polarization and Site Dependence of Interatomic Relaxation Effects in Double Core Hole States,” *J. Phys. B* **46**, 164012 (6 pages) (2013).

D. BOUSQUET, R. FUKUDA, P. MAITARAD, D. JACQUEMIN, I. CIOFINI, C. ADAMO and M. EHARA, “Excited State Geometries of Heteroaromatic Compounds: A Comparative TD-DFT and SAC-CI Study,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2368–2379 (2013).

A. SANAGAWA, H. KUNIYASU, T. IWASAKI, N. KAMBE, K. BOBUATONG and M. EHARA, “Facile Method of Halogen Exchange Method between Au(Cl)(L) and MeC(O)X (L = PPh₃ and IPr; X = Br and I) via σ -Bond Metathesis Supported by DFT Calculation,” *Chem. Lett.* **42**, 831–832 (2013).

M. EHARA, R. FUKUDA, C. ADAMO and I. CIOFINI, “Chemically Intuitive Indices for Charge-Transfer Excitation Based on SAC-CI and TD-DFT Calculations,” *J. Comput. Chem.* **34**, 2498–2501 (2013).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Theoretical Study of the Electronic Excitations of Free-Base Porphyrin-Ar₂ van der Waals Complexes,” *J. Chem. Phys.* **139**, 074303 (10 pages) (2013).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Electronic Excited States and Electronic Spectra of Biphenyl: A Study Using Many-Body Wavefunction Methods and Density Functional Theories,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17426–17434 (2013).

J. A. HANSEN, M. EHARA and P. PIECUCH, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au₈⁻: Benchmark Analysis Based on Completely Renormalized Coupled-Cluster and Density Functional Theory Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **117**, 10416–10427 (2013).

Y. MORISAWA, M. YASUNAGA, R. FUKUDA, M. EHARA and Y. OZAKI, “Electronic Transitions in Liquid Amides Studied by Using Attenuated Total Reflection Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations,” *J. Chem. Phys.* **139**, 154301 (9 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

田中庸裕, 山田淳夫, 江原正博, 「特集 元素戦略プロジェクト 触媒・電池材料グループが目指すもの」*ぶんせき*, 分析学会, 5月号, 282–286 (2013).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical and Computational Chemistry for Photofunctional Molecules and Nanocluster Catalysis,” The 3rd ENSCP-IMS joint symposium,” Okazaki (Japan), February 2013.

M. EHARA and R. FUKUDA, “Photochemistry by SAC-CI and TDDFT,” TD-DFT Conference, Nantes (France), April 2013.

M. EHARA, “Theoretical and Computational Chemistry for Photofunctional Molecules,” International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress VIII), Pattaya (Thailand), May 2013.

M. EHARA, “Catalytic Reactions on Au and Au/Pd Nanoclusters,” The 6th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Gyeongju (Korea), July 2013.

M. EHARA, “Au and Au/Pd Catalysis,” Massey University, Auckland (New Zealand), November 2013.

M. EHARA, “Quantum Chemistry for Excited States,” SOKENDAI Asian Winter School Innovations and Challenges in Molecular Science From Basics to Cutting-Edge Researches, Okazaki (Japan), December 2013.

M. EHARA, “Some Recent Works on Excited States and Nanocluster Catalysts,” Recent Advances in Correlation Problems, Kolkata (India), December 2013.

江原正博, 「理論計算科学による光機能分子と微粒子触媒の研究」2012年度放射光連携研究ワークショップ, 東京, 2013年2月.

江原正博, 「理論計算によるルミネッセンスの化学」日本化学会第93春季年会「64-ルミネッセンス化学アンサンブル: 多彩な発光機能の基礎と実用展開」草津, 2013年3月.

江原正博, 「理論計算化学による光機能分子の光物性 ~ SAC-CI 法による研究 ~」先端化学・材料技術部会コンピューターケミストリ分科会講演会, 東京, 2013年6月.

R. FUKUDA, “Electronic excited states of large conjugated molecules studied by the direct SAC-CI method,” 93rd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Asian International Symposium—Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry, Kusatsu (Japan), March 2013.

福田良一, 「電子励起状態の量子化学——近赤外光の利用と溶媒効果」第3回量子化学ウインタースクール~基礎理論と分子物性の理論~ TCCI ウインターカレッジ: 量子化学, 岡崎, 2013年12月.

B-6) 受賞, 表彰

江原正博, APATCC (Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists) Pople Medal (2009).

江原正博, QSCP (Quantum Systems in Chemistry and Physics) Promising Scientist Award of CMOA (Centre de Mecanique Ondulatoire Appliquee) (2009).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

近畿化学協会幹事 (2007–2013).

日本化学会東海支部常任幹事 (2011–2012).

学会の組織委員等

The XIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

The VIIth Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

The Vth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, Japan, Organization Committee (2012–2013).

学会誌編集委員

J. Comput. Chem., Editor (2012–).

その他

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」電子論グループ・リーダー (2012–).

次世代スパコン戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ」CMSI 運営委員会委員, 企画室会議委員, 部会小委員会委員企画室 (2009–).

次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 ナノ統合ソフト担当 (2008–2011).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」2013年5月16日–17日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット, 拠点教授, 2012年9月–.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット, 拠点助教, 2012年9月–.(福田良一)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「生物と機能性材料におけるMCDスペクトル」江原正博 (2001年–2002年).

科研費特定領域研究(計画研究)「高精度電子状態理論の開発と励起状態化学への展開」江原正博 (2006年–2009年).

科学技術振興機構シーズ発掘試験研究, 「光機能分子における励起ダイナミクスの精密解析と理論テクノロジー」江原正博 (2007年).

科学技術振興機構CREST研究, 「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」江原正博, 研究分担 (2008年–2012年).

科研費基盤研究(B), 「内殻電子過程の超精密理論分光」江原正博 (2009年–2011年).

科研費基盤研究(B), 「強相関電子状態と電子共鳴状態の基礎理論の開発と複雑な量子状態への応用」江原正博 (2012年–2014年).

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」江原正博 (2012年–).

自然科学研究機構新分野創成センター宇宙における生命研究分野プロジェクト, 「自然界における生体分子の非対称性の起源」江原正博, 福田良一, 研究分担 (2013年–2014年).

科研費若手研究(B), 「内殻軌道から2つの電子が電離した分子に関する理論的研究」田代基慶 (2011年–2014年).

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、光の関わる化学現象や微粒子およびバルク触媒を主たる対象とした、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発展途上にあり、さらに高めていく必要がある。また、ダイナミクスや統計力学も化学現象を解明するために重要である。これらの理論化学によって、化学現象の本質を研究することを目指している。まずは、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。また、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させたい。表面-分子系の電子状態を適切に表現できる方法を確立し、微粒子触媒、バルク触媒、表面光化学を理論的に解析する。元素戦略プロジェクトで重要課題である自動車触媒や化成品合成触媒に関する研究を実施する。