

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，理論分子分光，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設計
- c) 理論分子分光
- d) 不均一触媒の理論化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナノ・バイオ系のエネルギー変換を実現する分子システムの理論研究や設計には，高精度かつ高効率の電子状態理論が不可欠である。我々は，分割法や汎用の理論では記述できない大規模分子系や非局在系を対象とした高精度電子状態理論の開発を進めている。本方法の特徴は，結合クラスター展開法に摂動選択法を導入し，世界最大級の分子系における多数の励起状態の高速・高精度計算が実現できる点にある。今年度は，摂動選択法の参照関数依存性について系統的に検討した。多数の中規模分子系の幾つかの価電子励起状態の計算を行い，局在化軌道を利用すれば全計算次元の約 10% 程度の計算量で十分な精度（誤差 0.2 eV 以下）を実現できることを示した。さらに，系統的に計算精度を向上することが可能なことを見出し，サイズ依存の物性や，置換基効果等に関する精緻な議論が行えることを示した。また，本高精度理論に基づいて，溶質と溶媒の分極を一次の摂動論によって記述し，多数の励起状態の溶媒効果を一挙に求める方法を開発した。
- b) 我々の高精度分子理論を実在系の光機能分子における光・電子過程に応用し，それらの電子的メカニズムを解明することによって，実験との協力研究を推進することを目的としている。今年度は，電荷移動型の機能性色素の理論設計の観点から，高い電子移動度を示すオリゴチオフェン骨格に電子ドナー・アクセプターを導入した分子システムの研究を行った。これらの電荷移動色素の励起状態と電荷移動度を置換基効果と溶媒効果の観点から検討した。方法は，我々が開発した PCM SAC-CI 法と charge-transfer index を用いた。励起状態と電荷移動度には，顕著な溶媒効果が計算され，特に非極性溶媒においても溶媒効果が重要である結果を得た。この様に，電荷移動色素では，環境の分極効果が極めて重要であることを示した。また，カルボテトラシランの σ 共役に基づく，励起スペクトルの二面角依存性の起源を定量的に解析し，磁気円二色性（MCD）スペクトルも併用した励起状態の精密な帰属を行った。
- c) 凝縮系や強相関係における精密な分子分光，発光における励起状態の構造論，Pump-Probe レーザー分光の理論解析は理論分子分光の最先端の課題であり，実験との協力が期待される。ナイロンの固相・液相における真空紫外スペクトル（FUV）を解析し，エネルギーシフトが周囲の分子鎖の分極や水素結合パターン，励起の局在性・非局在性によることを示した。また， Au_3 の励起状態は強相関を示すが，完全縮約結合クラスター（Complete Renormalized Coupled Cluster）計算による精密な帰属を行った。TD-DFT では三重項不安定性（triplet instability）等の課題が指摘されている。ヘテロ環状分子の三重項状態の安定構造と燐光エネルギーおよびストークスシフトに関して汎関数の評価を系統的に行った。また， I_2 分子によるニュートリノ質量分光の提案，シンナメート誘導体における励起ダイナミクスに関する Pump-Probe レーザー分光の理論解析を実験と共同で実施した。

d) 不均一系金属微粒子触媒は、環境浄化触媒や化成品合成触媒など様々な分野で活用されており、基礎科学のみならず産業における重要性も高い。しかし、不均一触媒系における活性点の構造、電子状態、触媒作用は一般に複雑であり、その微視的過程の研究は挑戦的な課題である。本研究は、触媒・電池元素戦略プロジェクトの電子論グループ拠点として推進する課題としても重要である。我々は、高分子に担持された Au/Pd 合金微粒子がホモカップリング反応を温和な条件下で高効率に行うことを見出した。この反応の理論解析のため、Au/Pd クラスターの幾何構造やスピン状態を遺传的アルゴリズムおよび DFT 計算によって検討した。C-Cl 結合の活性化に注目し、熱的に可能なスピン状態や反応経路に基づく内部転換や系間交差が存在すること、表面の Pd サイトが重要であることなどを明らかにした。また、銀表面は酸化触媒として知られているが、アルミナ表面に担持された Ag 微粒子は選択的水素化を可能にする。アルミナ表面に吸着した Ag クラスターのモデル計算によって、水素活性化のメカニズムおよび反応性と Ag 原子の d-band 中心との相関を明らかにした。特に、Ag クラスターとアルミナの境界領域（ペリメターサイト）が触媒作用に重要な役割を果たすことを示した。その他、金属修飾グラフェン、金属ポルフィリン、Ru 錯体の触媒作用に関する理論研究を行った。

B-1) 学術論文

M. TASHIRO, M. EHARA, S. KUMA, Y. MIYAMOTO, N. SASAO, S. UETAKE and M. YOSHIMURA, “Iodine Molecule for Neutrino Mass Spectroscopy: Ab Initio Calculation of Spectral Rate,” *Prog. Theor. Exp. Phys.* 013B02 (21 pages) (2014).

M. PROMKATKAEW, S. SURAMITR, T. KARKIRD, S. WANICHWEACHARUNGRANG, M. EHARA and S. HANNONGBUA, “Photophysical Properties and Photochemistry of the Substituted Cinnamates and Cinnamic Acids for UVB Blocking Function: Effect of Hydroxy, Nitro, and Fluoro Substitutions at Ortho-, Meta- and Para-Position,” *Photochem. Photobiol. Sci.* **13**, 583–594 (2014).

R. FUKUDA, M. EHARA and R. CAMMI, “Electronic Excitation Spectra of Molecules in Solution Calculated Using the SAC-CI Method in the Polarizable Continuum Model with Perturbative Approach,” *J. Chem. Phys.* **140**, 064114 (15 pages) (2014).

S. IMPENG, P. KHONGPRACHA, C. WARAKULWIT, B. JANSANG, J. SIRIJARAENSRE, M. EHARA and J. LIMTRAKUL, “Direct Oxidation of Methane to Methanol on Fe–O Modified Graphene,” *RSC Adv.* **4**, 12572–12578 (2014).

P. HIRUNSIT, K. SHIMIZU, R. FUKUDA, S. NAMUANGRUK, Y. MORIKAWA and M. EHARA, “Cooperative H₂ Activation at Ag Cluster/ θ -Al₂O₃ Dual Perimeter Sites: A DFT Study,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 7996–8006 (2014).

P. MAITARAD, S. NAMUANGRUK, D. ZHANG, L. SHI, H. LI, B. BOEKFA, L. HUANG and M. EHARA, “Metal-Porphyrin: A Potential Catalyst for N₂O Direct Decomposition by Theoretical Reaction Mechanism Investigation,” *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7101–7110 (2014).

S. HIGASHIBAYASHI, B. B. SHRESTHA, Y. MORITA, M. EHARA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI and H. SAKURAI, “Sumanenetrone Anions Generated by Electrochemical and Chemical Reduction,” *Chem. Lett.* **43**, 1297–1299 (2014).

H. TSUJI, H. A. FORGARTY, M. EHARA, R. FUKUDA, D. CASHER, K. TAMAQ, H. NAKATSUJI and J. MICHL, “Electronic Transitions in Conformationally Controlled Tetrasilanes with Wide Range of SiSiSiSi Dihedral Angles,” *Chem.–Eur. J.* **30**, 9431–9441 (2014).

D. BOUSQUET, R. FUKUDA, D. JACQUEMIN, I. CIOFINI, C. ADAMO and M. EHARA, “Benchmark Study on the Triplet Excited State Geometries and Phosphorescence of Heterocyclic Compounds: Comparison between TD-PBE0 and SAC-CI,” *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3969–3979 (2014).

H. KUNYASU, A. SANAGAWA, T. NAKAJIMA, T. IWASAKI, N. KAMBE, K. BOBUATONG and M. EHARA, “Halogen Exchange by Reaction of CpRu(PPh₃)₂Cl with MeC(O)X (X = Br, I) and Its Mechanistic Study,” *J. Organomet. Chem.* **769**, 34–37 (2014).

N. BAUMAN, J. A. HANSEN, M. EHARA and P. PIECUCH, “Communication: Coupled-Cluster Interpretation of the Photoelectron Spectrum of Au₃⁻,” *J. Chem. Phys.* (communication), **141**, 101102 (5 pages) (2014).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Efficiency of Perturbation-Selection and Orbital Dependence in the SAC-CI Calculations for Valence Excitations of Medium-Size Molecules,” *J. Comput. Chem.* **35**, 2163–2176 (2014).

B. BOEKFA, E. PAHL, N. GASTON, H. SAKURAI, J. LIMTRAKUL and M. EHARA, “C–Cl Bond Activation on Bimetallic Au/Pd Bimetallic Nanocatalysts Studied by Density Functional Theory and Genetic Algorithm Calculations,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 22188–22196 (2014).

Y. MORISAWA, M. YASUGANA, H. SATO, R. FUKUDA, M. EHARA and Y. OZAKI, “Rydberg and π – π^* Transitions in Film Surfaces of Various Kinds of Nylons Studied by Attenuated Total Reflection-Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations: Peak Shifts in the Spectra and Their Relation to Nylon Structure and Hydrogen Bondings,” *J. Phys. Chem. B* **118**, 11855–11861 (2014).

R. FUKUDA and M. EHARA, “An Efficient Computational Scheme for Electronic Excitation Spectra of Molecules in Solution Using the Symmetry-Adapted Cluster—Configuration Interaction Method: The Accuracy of Excitation Energies and Intuitive Charge-Transfer Indices,” *J. Chem. Phys.* **141**, 154104 (11 pages) (2014).

Y. MIYAZAKI, K. YAMAMOTO, J. AOKI, T. IKEDA, Y. INOKUCHI, M. EHARA and T. EBATA, “Experimental and Theoretical Study on the Excited-State Dynamics of ortho-, meta-, and para-Methoxy Methylcinnamate,” *J. Chem. Phys.* **141**, 244313 (12 pages) (2014).

B-3) 総説，著書

福田良一，江原正博，「SAC-CI法」錯体化学会選書10「金属錯体の量子・計算化学」142–160 (2014).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Au and Au/Pd Nanocluster Catalysts,” The 1st IMS-KU Workshop on Molecular Sciences towards Green Sustainability, Bangkok (Thailand), January 2014.

M. EHARA, “Chemically Intuitive Indexes for Charge-Transfer Excitation,” Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) 2014, Khon Kaen (Thailand), January 2014.

M. EHARA, “Quantum Chemistry for Excited States I, Quantum Chemistry for Excited States II, Au and Au/Pd Nanocluster Catalysts,” Winter School on Modeling Chemical and Biological Reactivity (MCBR), Indian Institute for Technology, Hyderabad (India), January 2014.

M. EHARA and R. FUKUDA, “Solvent Effects in Excited States: PCM-SAC-CI Study,” The 14th conference BioInformatics in Torun, Torun (Poland), June 2014.

M. EHARA, “Unique Heterogeneous Catalysis with Metal Nanoclusters,” University of Marburg, Marburg (Germany), June 2014.

M. EHARA, “Au and Au/Pd Nanocluster Catalysts,” The 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Santiago (Chile), October 2014.

M. EHARA, "Heterogeneous Nanocluster Catalysts," The 19th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIX), New Taipei (Taiwan), November 2014.

M. EHARA, "Bond Activation Mechanism on Heterogeneous Nanocluster Catalysts," The 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2014), Bangkok (Thailand), November 2014.

江原正博, 「SAC-CI 法の最近の展開」シンポジウム「量子化学を原点とする未来科学創造に向けて」京都, 2014年2月.

江原正博, 「理論計算化学による微粒子担持触媒へのアプローチ」第1回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム, 東京, 2014年2月.

江原正博, 「バッテリー開発における理論科学の挑戦」ソニー厚木テクノロジーセンター: セミナー, 神奈川, 2014年10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).

触媒学会元素戦略研究会世話人会委員 (2013-).

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).

Charge Transfer Modeling in Chemistry: New Methods and Solutions for a Long-Standing Problem, Paris, France, Organization Committee (2014-2015).

Pacificchem 2015: Symposium (#277) Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research, CSO (2014-2015).

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, 第3部会小委員会委員 (2011-2015).

量子化学ウィンタースクール世話人 (2011-).

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」2014年4月17日-18日。

総合研究大学院大学物理科学研究科，「理論化学」2014年7月8日-10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)。

科研費基盤研究(C)，「分子システムを対象とした電子励起状態理論の開発と光合成系の電子メカニズムの解明」福田良一(2014年-2016年)。

C) 研究活動の課題と展望

我々は、独自の高精度電子状態理論を発展させ、光機能分子の電子過程、理論分子分光、金属微粒子の不均一触媒を主な対象とした研究を推進している。これらの研究では、実験との研究交流と協力をを行い、新しい化学概念や化学指標を構築することを目的とし、実験へのフィードバックを目指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・複合系の理論化学は未だ開発途上にあり、特に上述の研究において信頼性のある情報を提供できる高速・高精度理論や理論モデルを開発する必要がある。理論および理論モデルの開発においては、高機能化と大規模化の観点から我々の方法を進展させるとともに、固体表面反応を高精度に記述できる理論モデルの開発を行う。光機能性分子の電子過程の研究では、エネルギー変換で重要となる太陽電池や人工光合成、電子移動・励起エネルギー移動について研究し、分子システムとしての機能設計へと展開したい。また、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、担持金属微粒子触媒やバルク触媒における触媒作用を理論的に解析する。特に、合金(アロイ)効果、金属-担体(アンカー)効果に着目した研究を進める。触媒・電池の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推進する。