

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，光物性化学，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と光電子過程への応用
- b) 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) 電子共鳴状態を研究する手法として，複素吸収ポテンシャル (Complex Absorbing Potential, CAP) に基づく射影型 CAP/SAC-CI 法を開発している。簡便な Soft Box ポテンシャルが一般的に利用されているが，共鳴状態の寿命がポテンシャルの形状パラメータに大きく依存する等の課題があった。そこで，分子の周囲を滑らかに囲む新しい smooth Voronoi ポテンシャルを開発した。このポテンシャルを用いると，緩和法や CAP 法において，共鳴位置や寿命に関してパラメータ依存性が少なく，安定に計算できることを示した。さらに，空間的に広がった構造のクラスターや比較的大規模系の共鳴状態に適用できることを示した。このポテンシャルに基づく CAP/SAC-CI 法をヘテロ環状化合物や DNA および RNA 塩基の電子付加共鳴状態に適用し，電子透過スペクトルの実験と良い一致が得られた。特に，最低エネルギー状態だけでなく，より高い電子共鳴状態についても計算できることを示した。
- b) 高圧力と光照射を組み合わせることで，新しい光化学が展開されている。高圧力 (GPa オーダー) の効果を単分子の多様な電子状態計算において考慮する事ができる新たな方法を開発し，分子の電子励起状態に対する圧力の効果を考察した。高圧力環境に束縛された基底及び励起電子状態を記述するため，PCM SAC-CI 法を PCM-XP (extreme pressure) モデルに拡張した。PCM-XP SAC/SAC-CI 法では，様々な電子状態にある分子系を，分極する媒質により柔軟に閉じ込めることができ，超高圧力下にある分子を単分子の量子化学計算でモデル化できる。この方法を用い，フラン分子の励起エネルギーの圧力依存性を明らかにした。圧力に対する励起エネルギー変化は電子状態に大きく依存し，特にリドベルグ状態は圧力をかけると大きく不安定化する。その結果，価電子励起とリドベルグ励起のエネルギー順序が圧力によって逆転するという知見が得られた。また高圧力の効果が，エネルギーだけでなく，電子構造にも影響を与えることを明らかにした。
- c) 実験と協力し，水の酸化反応を効率的に行うルテニウム錯体の分子設計を行った。この錯体は，化学的および電気化学的に酸素発生が確認された単核のルテニウム錯体としては最初の例である。この光錯体触媒による水の酸化反応は，配位子のリモート N ヘテロカルベン，すなわちリガンドのプロトン化による Ru=C 結合の生成が鍵となっている。この Ru=C 結合をさらに効率的に生成するためにリガンドの分子設計を行った。UV-Vis 光吸収，¹³C NMR，結合次数，エネルギー分割の解析によって，より強い Ru=C 結合を生成するキレート配位子の理論設計を行った。
- d) 低温で C-Cl 結合を活性化する凝縮相金・パラジウム合金微粒子触媒を開発している。この反応の理論解析のために，合金微粒子の幾何構造やスピン状態を遺伝的アルゴリズムおよび DFT 計算によって求めた。本反応系は逆ハロゲン効果 (Cl > Br >> I) を示すが，溶媒と自由エネルギー計算に基づいて，パラジウム錯体のリーチングが要因であり，金・パラジウムの組成比によることを理論的に明らかにした。また，凝縮相金微粒子触媒によるフェニルボロン酸のホモカップリング反応について，全反応メカニズムを明らかにした。メタンの C-H 活性化は重要かつ挑戦的な課題として認識

されている。Fe および Fe-O をドーブしたグラフェンが効率的に C-H 結合解離およびメタノールへの変換を行う可能性を理論的に示した。また, DNA 塩基が配位した金クラスターによって, CO 酸化のエネルギー障壁を制御できること, 酸化反応メカニズムを変換できることを示した。酸化ニオブ表面が, カルボン酸とアミンの直接アミド形成反応に対して高い活性をもつことが見出された。数種類の金属酸化物表面における C=O 結合活性化について検討し, 共有結合型の配位によって結合活性化が行われること, 触媒活性が金属酸化物のコンダクションバンドの p, d- バンド中心と相関があることを示した。

B-1) 学術論文

S. IMPENG, P. KHONGPRACHA, J. SIRIJARAENSRE, M. EHARA and J. LIMTRAKUL, “Methane Activation on Fe- and FeO-Embedded Graphene and Boron Nitride Sheet: Role of Atomic Defects in Catalytic Activities,” *RSC Adv.* **5**, 97918–97927 (2015).

R. N. DHITAL, K. BOBUATONG, M. EHARA and H. SAKURAI, “Gold/Palladium Alloy for Carbon–Halogen Bond Activation: An Unprecedented Halide Dependence,” *Chem. –Asian J.* **10**, 2669–2676 (2015).

T. SOMMERFELD and M. EHARA, “Complex Absorbing Potential with Voronoi Isosurfaces Wrapping Perfectly Around Molecules,” *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4627–4633 (2015).

R. N. DHITAL, M. EHARA and H. SAKURAI, “Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles for C–X Bond Activations: A Unique Effect of Gold,” *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **73(11)**, 1130–1140 (2015).

S. RAI, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR, “Nucleobases Tagged to Gold Nanoclusters Cause a Mechanistic Crossover in the Oxidation of CO,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24275–24281 (2015).

S. KARANJIT, M. EHARA and H. SAKURAI, “Mechanism of the Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid on Au₂₀⁻: A DFT Study,” *Chem. –Asian J.* **10**, 2397–2403 (2015). (Inside Cover)

K. TAKAGI, K. KUSAFUKA, Y. ITO, K. YAMAUCHI, K. ITO, R. FUKUDA and M. EHARA, “Synthesis and Optical Properties of Imidazole and Benzimidazole-Based Fused π -Conjugated Compounds: Influence of Substituent, Counter Anion, and π -Conjugated System,” *J. Org. Chem.* **80**, 7172–7183 (2015).

N. TAKAGI, K. ISHIMURA, R. FUKUDA, T. MATSUI, T. NAKAJIMA, M. EHARA and S. SAKAKI, “How Can We Understand Au₈ Cores and Entangled Ligands of Selenolate- and Thiolate-Protected Gold Nanoclusters Au₂₄(ER)₂₀ and Au₂₀(ER)₁₆ (E = Se, S; R = Ph, Me)? Theoretical Study,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8593–8602 (2015).

T. YANG, S. NAGASE, T. AKASAKA, J. M. POBLET, K. HOUK, M. EHARA and X. ZHAO, “(2 + 2) Cycloaddition of Benzyne to Endohedral Metallofullerenes M₃N@C₈₀ (M = Sc, Y): A Rotating-Intermediate Mechanism,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6820–6828 (2015).

R. FUKUDA, M. EHARA and R. CAMMI, “Modeling Molecular Systems at Extreme Pressure by an Extension of the Polarizable Continuum Model (PCM) Based on the SAC-CI Method: Confined Electronic Excited States of Furan as a Test Case,” *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 2063–2076 (2015).

C. ADAMO, T. LE BAHERS, M. SAVARESE, L. WILBRAHAM, G. GARCÍA, R. FUKUDA, M. EHARA, N. REGA and I. CIOFINI, “Exploring Excited States Using Time Dependent Density Functional Theory and Density Based Indexes,” *Coord. Chem. Rev.* **304-305**, 166–178 (2015).

T. SOMMERFELD and M. EHARA, “Short-Range Stabilizing Potential for Computing Energies and Lifetimes of Temporary Anions with Extrapolation Methods,” *J. Chem. Phys.* **142**, 034105 (9 pages) (2015).

T. FUKUSHIMA, R. FUKUDA, K. KOBAYASHI, G. F. CARAMORI, G. FRENKING, M. EHARA and K. TANAKA, “Proton Induced Generation of rNHC Ru Complex,” *Chem. –Eur. J. (communication)* **21**, 106–110 (2015).

B-3) 総説, 著書

Y. MORISAWA and M. EHARA, “Electronic Structure and Transition in the Far-Ultraviolet Region,” in *Far and Deep Ultraviolet Spectroscopy—Beyond Conventional Photonics*, Y. Ozaki and S. Kawata, Eds., Springer, pp. 29–54 (2015).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical Studies on the Bond Activation in Heterogeneous Catalysis,” Pacificchem 2015, Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research (#277), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

M. EHARA, “Solvent Effects in Excited States: PCM SAC-CI Study,” Pacificchem 2015, Recent Progress in Molecular Theory for Excited-State Electronic Structure and Dynamics (#142), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

M. EHARA, “Elements Strategy for Catalysts and Batteries,” SOKENDAI Asian Winter School (AWS2015), Gifu (Japan), December 2015.

M. EHARA, “Unique Bond Activations and Reactions on Heterogeneous Catalysts,” ICIQ-FIFC Joint Symposium on “Theory and Computations of Complex Chemical Systems,” Tarragona (Spain), November 2015.

M. EHARA, “High Throughput Computations of Solvent Effects Using PCM SAC-CI Approach,” Joint Spanish-Japanese Symposium: Computational Approaches for the Study of Chemical and Biological Systems, Madrid (Spain), November 2015.

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI,” Kwansai Gakuin International Symposium: Frontiers of Quantum Chemistry, Nishinomiya (Japan), November 2015.

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI,” The 6th Japan-Czech-Slovakia International Symposium on Theoretical Chemistry (JCS-2015), Bratislava (Slovakia), October 2015.

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI,” CECAM Workshop, Charge Transfer Modeling in Chemistry: New Methods and Solutions for a Long-Standing Problem, Paris (France), April 2015.

M. EHARA, “Bond Activation on Supported Nanocluster Catalysts,” Asian Academic Seminar 2015, Kolkata (India), March 2015.

R. FUKUDA, “Electronic Excitation of Molecules in Solution Calculated Using the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction (SAC-CI) Method in the Polarizable Continuum Model (PCM),” Computational Chemistry Symposium in 11th International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE 2015), Athens (Greece), March 2015.

R. FUKUDA, “Electronic excitation and charge transfer in polarizable media studied by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method,” CECAM workshop “Charge Transfer Modeling in Chemistry: New methods and solutions for a long-standing problem,” Paris (France), April 2015.

R. FUKUDA, “Electronic structure and catalytic activity of alloy nanoclusters,” Pacificchem 2015: Symposium (#277) Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

江原正博,「担持金属クラスターの触媒作用に関する理論解析」触媒討論会「界面分子変換」三重, 2015年9月.

江原正博,「不均一系触媒の理論計算科学」スーパーコンピュータワークショップFY2015, 愛知, 2015年9月.

江原正博,「金属微粒子触媒の理論化学」シンポジウム「革新的量子化学の展開」京都, 2015年5月.

江原正博,「触媒・電池元素戦略研究拠点における実験と理論の協力強化に向けて」計算分子科学研究拠点(TCCI)第4回産学連携シンポジウム, 東京, 2015年1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, 2015–2016).

触媒学会元素戦略研究会世話人会委員 (2013–).

触媒学会界面分子変換研究会世話人会委員 (2015–).

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, Vice Chair, 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, Corresponding Symposium Organizer (2014–2015).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor (2012–).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015–).

Theoretical Chemistry Accounts, Special Issue of Charge Transfer Modeling in Chemistry, Guest Editor (2015–2016).

The Chemical Record, Editorial Board (2015–).

The Chemical Record, Special Issue of “Challenges in Catalysis: From Theory to Experiment,” Guest Editor (2015–2016).

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–).

計算物質科学人材育成コンソーシアムイノベーション創出人材育成委員会委員 (2015).

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」 2015年 4月 23日–24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–2015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–2015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、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開発途上にあり、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。