

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) 不均一系触媒の理論化学

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。最近，我々は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・外挿法や 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複雑な形状をもつ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 CAP/SAC-CI 法を，DNA や RNA の核酸塩基およびその誘導体，ニトリル及びイソニトリル基を含む分子の電子付加共鳴状態に適用し，電子透過スペクトルに新しい帰属を与えた。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。さらに，共鳴状態の through-bond 相互作用の検討や計算手法・摂動選択に関するベンチマーク計算を実施した。
- b) 溶液中の光化学においては，反応分子の励起状態を介した光化学反応と，反応分子と溶媒との間での電子移動による光イオン化が競合する場合があります。光化学反応の特異性や選択性を損ねてしまう。そのため，溶液中の光化学では，競合反応を考慮した反応メカニズムの解析が重要である。その例として，ヒドロキシラジカル前駆体として知られている *N*-hydroxypyridine-2(1*H*)-thione (N-HPT) において光化学的な OH ラジカル解離反応と光イオン化反応が競合する事を，PCM SAC-CI 法による量子化学計算で明らかにした。光反応としては，最低エネルギーの $\pi\pi^*$ 状態に励起された分子が，OH 解離の反応座標に沿った $\pi\pi^*$ と $\pi\sigma^*$ 状態間での円錐交差を経て，解離型のポテンシャルエネルギー面に移行する。さらに基底状態との円錐交差を経て，ラジカル型の解離生成物へと反応が進行することを見出した。中性条件においては可視～近紫外光の照射により，光解離とイオン化反応が競合しうることが示された。この計算手法は，溶液中や凝集相における多くの光化学に応用可能である。
- c) ピコ秒のポンプ・プローブの実験と協力して，シンナメート誘導体（p-MMC, p-MEC）の励起緩和ダイナミクスについて研究した。 S_1 励起状態（ $^1\pi\pi^*$ ）から多段階の非断熱遷移や系間交差を経て， T_1 状態（ $^3\pi\pi^*$ ）まで緩和する経路を明らかにした。SAC-CI 法を用いて，ポンプ・プローブ実験で利用するイオン化状態の終状態に関して検討を行った。また，コンフォメーションを制御したカルボヘキサシランの励起状態について詳細に解析を行い， σ 共役によって吸収スペクトルが大きく変化する要因を明らかにした。特に，紫外・可視，磁気円二色性，直線二色性スペクトルについて，励起状態に関してコンシステントな解析を行い，観測されたスペクトルの詳細な帰属を行った。直鎖ヘキサシランの励起状態を解析し，励起状態の σ 性・ π 性を明らかにし，複数の二面角の変化による状態の相互作用や擬交差を理論的に明らかにした。
- d) 擬不均一系触媒である凝縮相金・パラジウム合金微粒子触媒は，室温で C-Cl 結合を活性化する。この反応の理論解析のために，合金微粒子の構造やスピン状態を遺伝的アルゴリズムおよび DFT 計算によって明らかにし，反応の全過

程のメカニズムを解明した。本反応では、ジメチルホルムアミドからの水素移動が律速段階であり、水分子を介した水素移動によって遷移状態が安定化する結果が得られた。また、保護マトリックスである高分子の構成分子 (Ethylpyrrolidone, EP) と水分子、合金クラスターの分子シミュレーションを行い、界面のダイナミクスについて検討した。合金クラスターと EP 分子との相互作用は、水分子との相互作用よりも強いことから、EP が優先的にクラスター表面に吸着する結果が得られ、吸着構造や吸着自由エネルギーの EP 濃度依存性を明らかにした。また、動径分布関数から、クラスター表面では水分子は水素結合ネットワークを形成しているが、EP が高濃度の場合には、高エネルギーの孤立した水分子がクラスター周辺に存在し、反応に有効であることを明らかにした。

B-1) 学術論文

K. YAMAZAKI, Y. MIYAZAKI, Y. HARABUCHI, T. TAKETSUGU, S. MAEDA, Y. INOKUCHI, S. KINOSHITA, M. SUMIDA, Y. ONITSUKA, H. KOHGUCHI, M. EHARA and T. EBATA, “Multi-Step Intersystem Crossing Pathways in Cinnamate-based UV-B Sunscreens,” *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4001–4007 (2016).

P. ZHAO, X. ZHAO and M. EHARA, “Regioselectivity of $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$: Role of the Sumanene-Type Hexagon in Diels–Alder Reaction,” *J. Org. Chem.* **81**, 8169–8174 (2016).

W.-J. GUAN, P. ZHAO, Q.-Z. LI, S. NAGASE, M. EHARA and X. ZHAO, “ $\text{Sc}_3\text{N}@C_8(39715)\text{-C}_{82}$: A Missing Isomer Linked to $\text{Sc}_3\text{N}@C_{2v}(39718)\text{-C}_{82}$ by a Single Step Stone-Wales Transformation,” *RSC Adv.* **6**, 75588–75593 (2016).

A. GUPTA, B. BOEKFA, H. SAKURAI, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR, “Structure, Interaction and Dynamics of Au/Pd Bimetallic Nanoalloys Dispersed in Ethylpyrrolidone, Monomeric Moiety of Polyvinylpyrrolidone (PVP),” *J. Phys. Chem. C* **120**, 17454–17464 (2016).

Y. KANAZAWA, H. TSUJI, M. EHARA, R. FUKUDA, D. L. CASHER, K. TAMAO, H. NAKATSUJI and J. MICHL, “Electronic Transitions in Conformationally Controlled Peralkylated Hexasilanes,” *ChemPhysChem* **19**, 3010–3022 (2016).

J. MEEPRASERT, S. NAMUANGRUK, B. BOEKFA, R. N. DHITAL, H. SAKURAI and M. EHARA, “Mechanism of Ullmann Coupling Reaction of Chloroarene on Au/Pd Alloy Nanocluster: A DFT Study,” *Organometallics* **35**, 1192–1201 (2016).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Electronic Excitation and Ionization Behavior of N-hydroxypyridine-2(1H)-thione and its Deprotonated Anion in a Polarizable Medium Studied Using Quantum Chemical Computations,” *Theor. Chem. Acc.* **135**, 105 (9 pages) (2016).

S. GURTU, S. RAI, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR, “Ability of Density Functional Theory Methods to Accurately Model the Reaction Energy Pathways of the Oxidation of CO on Gold Cluster: A Benchmark Study,” *Theor. Chem. Acc.* **135**, 93 (12 pages) (2016).

Y. KANAZAWA, M. EHARA and T. SOMMERFELD, “Low-Lying π^* Resonances of Standard and Rare DNA or RNA Bases Studied by the Projected CAP/SAC-CI Method,” *J. Phys. Chem. A* **120**, 1545–1553 (2016).

R. ZHAO, Y. GUO, P. ZHAO, M. EHARA, S. NAGASE and X. ZHAO, “Warning to Theoretical Structure Elucidation of Endohedral Metallofullerenes,” *J. Phys. Chem. C* **120**, 1275–1283 (2016).

M. EHARA, R. FUKUDA and T. SOMMERFELD, “Projected CAP/SAC-CI Method with Smooth Voronoi Potential for Calculating Resonance States,” *J. Comput. Chem.* **37**, 242–249 (2016).

S. NAMUANGRUK, S. JUNGSTTIWONG, N. KUNGWAN, V. PROMARAK, T. SUDYODSUK, B. JANSANG and M. EHARA, “Coumarin-Based Donor- π -Acceptor Organic Dyes for a Dye-Sensitized Solar Cell: Photophysical Properties and Electron Injection Mechanism,” *Theor. Chem. Acc.* **135**, 14 (13 pages) (2015). (special issue on Health & Energy from the Sun: a Computational Perspective)

B-3) 総説, 著書

R. FUKUDA and M. EHARA, “Electronic Excitation of Molecules in Solution Calculated Using the SAC-CI Method in the Polarizable Continuum Model,” *AIP Conf. Proc. (ICCMSE 2015)* **1702**, 090012 (2015).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Recent Progress in PCM SAC-CI and CAP/SAC-CI,” The 15th Theoretical Chemistry Symposium (TCS), Hyderabad (India), December 2016.

M. EHARA, “Charge Transfer Excitations Studied by the SAC-CI Method,” International Workshop on Excited States in Complex Systems (ESCS 2016), Paris (France), November 2016.

M. EHARA, “Element Strategy for Catalysts and Batteries,” Southeastern Louisiana University, Hammond (U.S.A.), October 2016.

M. EHARA, “Relevance of Interface Region in Supported Nanocluster Catalysts,” EMN Meeting on Computation and Theory Energy Materials Nanotechnology, Las Vegas (U.S.A.), October 2016.

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI,” Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2016), Seattle (U.S.A.), August–September 2016.

M. EHARA, “Electronic Resonance States Studied by CAP/SAC-CI,” ISTCP IX 2016 Conference, Grand Forks (U.S.A.), July 2016.

M. EHARA, “DFT Study on Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, VISTEC, Rayong (Thailand), June 2016.

M. EHARA, “Photocatalysis on Metal Oxides: DFT study,” Ninth International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress IX), Pattaya (Thailand), June 2016.

江原正博, 「触媒・電池元素戦略における理論研究のアプローチ」, CSJ 化学フェスタ「触媒・電池の創造戦略～実験と理論計算科学のインタープレイ～」, 東京, 2016年11月.

江原正博, 「非対称金属配位場を有する超分子系に関する理論研究」, 日本化学会「配位アシンメトリー：非対称分子設計と異方集積化に基づく新物質科学」, 京都, 2016年3月.

江原正博, 「非対称配位場をもつ金属錯体の光学物性と触媒活性：理論計算化学からのアプローチ」, 分子研研究会「金属錯体の非対称配位場設計と異方集積化が拓く新物質創成科学」, 岡崎, 2016年3月.

江原正博, 「金属微粒子触媒の理論計算化学」, コンピュータ化学部会第95回例会, 大阪, 2016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).

日本化学会東海支部会計幹事 (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

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

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 President, 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).

Japan-France-Spain Joint-Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems, Local Committee (2016).

第33回化学反応討論会 2017実行委員 (2016–2017).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2012–2013).

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 (2012–2022).

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).

シミュレーションによる「自然科学における階層と全体」連携研究委員会委員 (2016).

量子化学ウィンタースクール世話人 (2011–2016).

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 (2015–2016).

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, 集中講義「計算機化学」, 2016年4月21日-22日.

京都大学大学院工学研究科, 「量子化学II」, 2016年4月-7月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「理論化学」, 2016年7月12日-14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-.

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究「配位アシンメトリー：非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学」(代表：塩谷光彦)(計画研究), 「非対称金属配位場を有する超分子系の構造・物性・反応に関する理論研究」, 江原正博 (2016年-2020年).

科研費基盤研究(B), 「複雑量子状態の理論開発とナノ・バイオ系への応用」, 江原正博 (2016年-2018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-2021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).

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。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したい。非対称性に関わるエキシトン・カップリングや非対称因子、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。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、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排ガス浄化触媒や化成品合成触媒に関する研究を実施する。