

## 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) 共鳴状態は緩和経路が存在する準安定状態であり、電子状態では、準安定アニオン、多価イオン、内殻ホール状態などがある。これらの電子共鳴状態は、理論的には散乱理論、 $L^2$ 理論、外挿法で研究されるが、複素吸収ポテンシャル法 (CAP, Complex Absorbing Potential) は  $L^2$ 理論に分類され、一般の電子相関理論を利用できるという長所がある。CAP法ではハミルトニアンに複素吸収ポテンシャルを加え、外部に散乱する波動関数を吸収して束縛状態の問題に帰着し、共鳴位置と共鳴幅を計算する。また外挿法の一つに解析接続結合定数法 (ACCC, Analytic Continuation of the Coupling Constant) がある。我々は、電子共鳴状態を計算する方法として射影型 CAP/SAC-CI法や ACCC SAC-CI法を開発し、様々な形状をもつ分子に適用できる CAPとしてポロノイ・ポテンシャルを開発した。本年度は、CAP/SAC-CI法をニトリル基またはイソニトリル基を含む分子の電子共鳴状態に適用し、共鳴状態の through-bond 相互作用に注目して、電子透過スペクトルに新しい帰属を与えた。また、ACCC SAC-CI法における解析接続の方法を検討し、いくつかの分子系でベンチマーク計算を実施し、新しい安定な解析接続の方法を提案した。
- b) 分子は超高压下において新奇な物性や反応を示す。これまで高压下における固体の相転移や凝縮系における物性について固体電子論や第一原理動力学法を用いて理論研究がなされてきたが、分子系の高压下の物性や反応については有用な方法が少なく、理論研究は多くない。我々は独自の PCM XP (extreme pressure) 法を開発し、SAC-CI法に導入することにより、分子の励起状態における圧力 (GPa オーダー) の効果について研究を行った。本年度は、PCM XP法を用いて、高压下におけるフラレーンとブタジエンの Diels-Alder 反応を研究した。本反応ではフラレーンの骨格構造に起因する [6,6] と [5,6] の配位位置における異なる生成物の可能性があり、通常 [6,6] 位置の反応が進行する。本研究によって、超高压下では本反応のエネルギーバリアが低くなり、[6,6] の反応では約 2 GPa, [5,6] の反応では約 10 GPa でバリアが消失することが見出された。またバリアが低くなる要因として、電子的効果とキャビテーション効果が同程度にあることが理論解析から示された。とくに通常は起きない [5,6] タイプの反応が高压下で進行することは興味深く、高压を利用した反応制御が期待できる。
- c) 担持合金微粒子触媒では、微粒子の合金効果および微粒子-担体相互作用が触媒活性の鍵となる。我々はこれまで合金効果および担体効果について凝縮相微粒子触媒 (Au-Pd:PVP) や担持微粒子触媒 (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) などの触媒活性について系統的に理論研究を実施してきた。本年度は、Cu-M 合金微粒子の構造と電子状態について、Cu<sub>38-n</sub>M<sub>n</sub> (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au; n = 1, 2, 6) を理論モデルとして DFT 計算によって系統的に研究した。Cu<sub>37</sub>M<sub>1</sub> の結果から偏析エネルギー (segregation energy) が金属 M の d 軌道占有数の変化と相関することを見出した。Cu<sub>37</sub>M<sub>2</sub> および Cu<sub>37</sub>M<sub>6</sub> の結果から d 軌道に非占軌道がある 8 族・9 族の原子 (M = Ru, Rh, Os, Ir) では M 原子をコアとするコア・シェル構造が安定であり、d 軌道がほぼ占有される 10 族・11 族の原子 (M = Pd, Ag, Pt, Au) では固溶体構造が安定

である結果を得た。ここで得られた規則は一般的に適用が可能であり、合金微粒子の構造安定性を予測する上で重要な知見である。また、凝縮コロイド相金クラスターによる一級アミンのヒドロアミノ化反応の触媒サイクルの反応機構を明らかにした。

- d) 金属酸化物表面に高分散された金属は、担体表面にドーブされ単核金属の反応場を形成する。アルミナ表面では Al が他の金属に置換されることによって、金属周辺で表面酸素が活性化され、高い反応性を示す。最近、アルミナ表面に Pd 単原子をドーブした Pd<sub>1</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が CO 酸化に高い触媒活性を示すことが見出された。ここで Pd を汎用元素に代替することができれば、完全に希少元素フリーの触媒を開発することができる。本研究では、M<sub>1</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Pd, Fe, Co, Ni) における CO 酸化の触媒活性について周期境界 DFT を用いて研究を実施した。その結果、表面にドーブされた金属が II 価をとる M = Ni が律速段階において最も低いエネルギーバリアを持つ結果が得られ、高い活性をもつ可能性が理論計算から示唆された。一方、III 価をとる金属 M = Fe, Co ではエネルギーバリアは高くなる。本反応では中間体における金属と表面酸素の距離や、吸着 CO への表面からの電子移動および電荷分極が重要な因子であることが分かった。この理論計算の結果を受けて、ESICB の実験グループによって実験が行われ、アルミナに Ni を高分散した系において触媒活性が高いことが見出された。本結果は、表面における単核金属サイトの活性化および表面構造の乱れの点で重要な知見であり、理論と実験の協働による重要な研究成果である。また、アルミナ表面における Co クラスターの安定性および凝集抑制効果に関して研究を実施した。

#### B-1) 学術論文

**K. TAKAGI, K. ITO, Y. YAMADA, T. NAKASHIMA, R. FUKUDA, M. EHARA and H. MASU**, “Synthesis and Optical Properties of Excited-State Intramolecular Proton Transfer Active  $\pi$ -Conjugated Benzimidazole Compounds: Influence of Structural Rigidification by Ring Fusion,” *J. Org. Chem.* **82**, 12173–12180 (2017).

**R. ZHAO, K. YUAN, S. ZHAO, X. ZHAO and M. EHARA**, “Quantum Chemical Insight into La<sub>2</sub>C<sub>96</sub>: Metal Carbide Fullerene La<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>94</sub> versus Dimetallofullerene La<sub>2</sub>@C<sub>96</sub>,” *Inorg. Chem.* **56**, 11883–11890 (2017).

**R. ZHAO, K. YUAN, S. ZHAO, M. EHARA, S. NAGASE, J. M. POBLET and X. ZHAO**, “Deciphering the Role of Long-Range Interaction in Endohedral Metallofullerenes: A Revisit to Sc<sub>2</sub>C<sub>70</sub>,” *J. Phys. Chem. C* **121**, 20481–20488 (2017).

**P. ZHAO, X. ZHAO and M. EHARA**, “Theoretical Insight into Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub>: Carbide Clusterfullerene Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>74</sub> versus Dimetallofullerene Sc<sub>2</sub>@C<sub>76</sub>,” *Inorg. Chem.* **56**, 10195–10203 (2017).

**K. BOBUATONG, H. SAKURAI and M. EHARA**, “Intramolecular Hydroamination by a Primary Amine of an Unactivated Alkene on Gold Nanoclusters: A DFT Study,” *ChemCatChem* **9**, 4490–4500 (2017). (Front Cover, Cover Profile)

**K. TAKAGI, K. ITO, Y. YAMADA, T. NAKASHIMA, R. FUKUDA, M. EHARA and D. TAKEUCHI**, “Synthesis and Optical Properties of Fused  $\pi$ -Conjugated Imidazole Compounds,” *Chem. Lett.* **46**, 1372–1375 (2017).

**T. YANG, R. FUKUDA, R. CAMMI and M. EHARA**, “Diels–Alder Cycloaddition of Cyclopentadiene and C<sub>60</sub> at the Extreme High Pressure,” *J. Phys. Chem. A* **121**, 4363–4371 (2017).

**N. TAKAGI, K. ISHIMURA, M. MATSUI, R. FUKUDA, M. EHARA and S. SAKAKI**, “Core-Shell Versus Other Structures in Binary Cu<sub>38-n</sub>M<sub>n</sub> Nanoclusters (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, and Au; n = 1, 2, and 6): Theoretical Insight into Determining Factors,” *J. Phys. Chem. C* **121**, 10514–10528 (2017).

**T. SOMMERFELD, J. B. MELUGIN, P. HAMAL and M. EHARA**, “Resonance Energies and Lifetimes from the Analytic Continuation of the Coupling Constant Method: Robust Algorithms and a Critical Analysis,” *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 2550–2560 (2017).

**T. YANG, R. FUKUDA, S. HOSOKAWA, T. TANAKA, S. SAKAKI and M. EHARA**, “A Theoretical Investigation on CO Oxidation by Single-Atom Catalysts  $M_1/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Pd, Fe, Co, and Ni}$ ),” *ChemCatChem* **9**, 1222–1229 (2017).

**M. SAVARESE, U. RAUCCI, R. FUKUDA, C. ADAMO, M. EHARA, N. REGA and I. CIOFINI**, “Comparing the Performance of TD-DFT and SAC-CI Methods in the Description of Excited States Potential Energy Surfaces: An Excited State Proton Transfer Reaction as Case Study,” *J. Comput. Chem.* **38**, 1084–1092 (2017).

**T. YANG and M. EHARA**, “Computational Studies on Reaction Mechanism and Origins of Selectivities in Nickel-Catalyzed (2+2+2) Cycloadditions and Alkenylative Cyclizations of 1,6-Ene-Allenenes and Alkenes,” *J. Org. Chem.* **82**, 2150–2159 (2017).

**Y. MORISAWA, S. TACHIBANA, A. IKEHATA, T. YANG, M. EHARA and Y. OZAKI**, “Changes in the Electronic States of Low-Temperature Solid *n*-Tetradecane: Decrease in the HOMO–LUMO Gap,” *ACS Omega* **2**, 618–625 (2017).

**R. FUKUDA, N. TAKAGI, S. SAKAKI and M. EHARA**, “Structures of Bimetallic Copper–Ruthenium Nanoparticles: Incoherent Interface and Surface Active Sites for Catalytic Nitric Oxide Dissociation,” *J. Phys. Chem. C* **121**, 300–307 (2017).

**T. YANG and M. EHARA**, “Probing the Electronic Structures of  $\text{Co}_n$  ( $n = 1\text{--}5$ ) Clusters on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Surfaces Using First-Principles Calculations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 3679–3687 (2017).

**M. EHARA, Y. KANAZAWA and T. SOMMERFELD**, “Low-Lying  $\pi^*$  Resonances Associated with Cyano Groups: A CAP/SAC-CI Study,” *Chem. Phys.* **482**, 169–177 (2017). (special issue for 70<sup>th</sup> birthday of L. S. Cederbaum)

B-3) 総説, 著書

江原正博, 櫻井英博, 「複雑系の理論計算化学: Au/Pd 合金クラスター触媒」, 「触媒研究における計算科学の利用」, *触媒* **59**(4), pp. 181–186 (2017).

江原正博, 「計算化学」, 「触媒化学 基礎から応用まで」, 田中庸裕, 山下弘巳編, 講談社; 東京, 第 11.4 章, pp. 250–258 (2017).

B-4) 招待講演 (\* 基調講演)

**M. EHARA**, “Electronic Resonance States Studied by CAP/SAC-CI and ACCC SAC-CI,” The 8<sup>th</sup> Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC), Mumbai (India), December 2017.

**M. EHARA**, “Theoretical Molecular Spectroscopy using SAC-CI,” The 2<sup>nd</sup> International Symposium on Quantum Chemistry at Kwansai Gakuin University, Nishinomiya, Hyogo (Japan), November 2017.

**M. EHARA**, “Interface in Supported Nanocluster Catalysts,” First Joint Symposium of IMS-NANOTECH, Bangkok (Thailand), October 2017.

**M. EHARA**, “Structure and Catalytic Activity of Nanocluster Catalysts,” The 21<sup>st</sup> International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE21), Bangkok (Thailand), August 2017.\*

**M. EHARA**, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” Forum for Molecular Science, Xi’an Jiaotong University, Xi’an (China), June 2017.

**M. EHARA**, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Approach from Accurate Electronic Structure Theory,” Fudan University, Shanghai (China), April 2017.

M. EHARA, "Element Strategy for Catalysts and Batteries," Shanghai University, Shanghai (China), April 2017.

M. EHARA, "Relevance of Interface Region in Supported Nanocluster Catalysts," The 5<sup>th</sup> Modeling of Chemical and Biological Reactivity (MCBR-5), Chennai (India), February 2017.

M. EHARA and T. SOMMERFELD, "Electronic Resonance States Studied by CAP/SAC-CI and ACCC SAC-CI," Recent Advances in Many-Electron Theory (RAMET) 2017, Goa (India), February 2017.

江原正博, 「電子共鳴状態の理論研究」, 分子科学討論会, 東北大学, 仙台, 2017年9月.

江原正博, 「紫外・遠紫外領域に観測される電子状態と分子間相互作用の理論的解析」, 日本分光学会遠紫外分光部会第2回講演会「拓かれる紫外・遠紫外分光法の研究領域」, 東京, 2017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).

日本化学会東海支部会計幹事 (2016).

日本化学会学術賞・進歩賞選考委員会分野別選考委員(複合領域) (2017).

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

XII<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

VII<sup>th</sup> 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 V<sup>th</sup> 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).

The VII<sup>th</sup> Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Prague, Czech, Organization Committee (2017–2018).

The 21<sup>st</sup> International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, International Advisory Board (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).  
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2016–2017).  
日本学術振興会国際事業委員会書面審査員・書面評価員 (2016).  
日本学術振興会卓越研究員候補者選考委員会書面審査員 (2016–2017).

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).

*The Chemical Record*, Special Issue of “Li and Na Rechargeable Batteries,” Guest Editor (2017–2018).

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 (2016–2017).

量子化学ウインタースクール世話人 (2011–2017).

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 (2015–2017).

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).

物質機能の解明・開拓先端研究統合教育プログラムWG 委員 (2016–2017).

総合研究大学院大学物理科学コース別教育プログラム運営委員 (2016–2017).

#### 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」, 2017年4月20日–21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).

#### B-11) 産学連携

自動車用内燃機関技術研究組合,「計算化学による次世代ゼオライトの構造提案」, 江原正博 (2017年–2018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。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、金属微粒子触媒、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。