

計算分子科学研究部門

江 原 正 博（教授）（2008 年 6 月 1 日着任）

ZHAO, Pei（特任研究員）

金澤 悠紀（研究員）

羽鳥 敦也（大学院生）

杉本 縁（事務支援員（派遣））

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，理論触媒化学，光物性科学

A-2) 研究課題：

- 白金錯体の結晶状態における凝集誘起リン光発光とその熱耐性の起源
- 凝縮相銀ナノクラスターにおける近赤外リン光発光とその高い発光量子収率の起源
- CAu₆ クラスターの単座配位子による非対称性導入：キラル構造の安定性および円二色性の理論解析
- 強相関電子系の電子共鳴状態に関する理論解析
- グラフェンに担持した白金サブナノクラスターの構造および酸素還元反応活性に関する理論解析
- 酸化チタンによる NO の NH₃-SCR 光触媒反応の表面依存性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 金属錯体結晶の凝集誘起発光（AIE）の起源を明らかにすることは、様々な光機能性材料を開発する上で重要な課題である。これまで数十年にわたり、AIE の発光機構および消光機構が研究されてきたが、未だ完全には解明されていない。本研究では、AIE 活性である白金錯体の結晶状態におけるリン光発光と消光の電子過程を、理論と実験に基づいて研究した。これらの錯体は、結晶状態で金属-リガンド間の電荷移動励起状態からのリン光発光を示すが、構造によって発光の熱耐性が異なる。結晶構造による構造緩和の制限から AIE 発現の機構を解明した。また熱耐性の特性が、S₀ 状態と T₁ 状態の最小エネルギー交差点（MECP）の位置と極めて良く相関することを示した。さらに、2つの理論モデルの結果を比較することで、AIE における Pt-Pt 相互作用の役割を明らかにした。
- 銀ナノクラスターのピリジン溶液を照射することにより、近赤外領域（770 nm）に強いリン光発光を示すことが実験で見出された。この近赤外領域の発光量子収率は 33% であり、金をドーブした合金ナノクラスターでは 800 nm に発光がシフトし、その発光量子収率は 45% 以上を示す。これは金属ナノクラスターでは極めて大きな発光量子収率と言える。理論計算によって、銀ナノクラスターとピリジンの配位構造および電子状態を解析し、この発光には励起三重項状態が関与すること、照射によってナノクラスターの電荷局在状態が誘起され、近赤外発光サイトが形成されることを明らかにした。
- 配位子による金属クラスターの非対称性導入は、キラル転写の機構や構造安定性の観点で興味深い。CAu₆ クラスターは、炭素中心を金原子が囲む 8 面体の構造を有するが、本研究では、N-ヘテロカルベン単座配位子によって、捻じれた構造のクラスターを生成し、キラル転写に初めて成功した。さらに、キラル分割を行い、溶液中でも安定であることを示し、X線構造解析を行った。理論解析では、キラル構造の安定性や、非対称な C-Au 結合および Au-Au 結合に関して詳細な解析を実施した。さらに、吸収スペクトルや円二色性スペクトルの解析を行い、高エネルギー

領域まで定量的な帰属を行った。

- d) 共鳴状態は準安定状態であり、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。我々は、電子共鳴状態の理論として独自の射影型 CAP/SAC-CI 法や ACCC SAC-CI 法を開発した。本年度は、強相関電子系である Be_3^- および Mg_3^- の過渡的アニオン状態を、CCSD(T), SAC-CI, NEVPT2 法に基づく解析接続結合理論、および射影型 CAP/XMS-CASPT2 法によって解析した。これら2種類のクラスターの4つの電子共鳴状態を解析し、 $p-\sigma$ および $p-\pi$ 状態であることを示した。共鳴幅は 1.0–1.5 eV と狭く、電子共鳴状態として十分観測できることを示した。さらに水分子との相互作用で過渡的アニオン状態の寿命が2オーダー長寿命になることを示した。
- e) 燃料電池の負極には白金電極が用いられているが、酸素還元反応は Pt をナノ粒子化することにより活性化される。しかし、サイズ依存性や活性サイトに関する分子論的理解は十分ではない。本研究では、ガラス状炭素に担持した Pt サブナノクラスター (Pt_n , $n = 3-9$) が、汎用の Pt/C 電極よりも質量比活性が極めて高いことを見出し、理論解析を実施した。理論解析では、グラフェン上の Pt クラスター (Pt_n , $n = 4-8$) の安定構造を数種類提示し、XAFS スペクトルと比較することによって、Pt クラスターの吸着安定構造を決定した。さらに反応の活性点を部分状態密度から理論的に特定し、酸素還元反応のエネルギー・プロファイルを計算することによって、過電圧 (overpotential) を理論的に明らかにした。
- f) 最近、酸化チタンにおける NO の NH_3 -SCR では、触媒性能に表面依存性があることが見出された。本研究では、酸化チタン (001) および (101) 表面における NO の NH_3 -SCR 反応を、(001) 表面の高い性能の要因に焦点を当て、スラブモデル密度汎関数理論を用いて系統的に調査した。その結果、(001) 面では表面酸素の活性サイトが反応で重要な役割を果たすことが示され、表面酸素が利用される Mars van Krevelen 機構が支持された。最も有利な経路では、(001) 面ではエネルギーバリアが 61 kJ/mol と低く、 NH_3 の解離が律速段階となるが、(101) 面ではバリアは 156 kJ/mol と高く、 NH_2NO の分解が律速となる。本結果は、(001) 面を持つ TiO_2 ナノシートが、(101) 面を持つ TiO_2 ナノ粒子よりも優れた触媒性能を示す実験結果に対応しており、その要因を明らかにした。

B-1) 学術論文

X.-L. PEI, P. ZHAO, H. UBE, Z. LEI, K. NAGATA, M. EHARA and M. SHIONOYA, “Asymmetric Twisting of C-Centered Octahedral Gold(I) Clusters by Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligation,” *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 2156–2163 (2022). DOI: 10.1021/jacs.1c10450

A. OHNUMA, K. TAKAHASHI, H. TSUNOYAMA, T. INOUE, P. ZHAO, A. VELLOTH, M. EHARA, N. ICHIKUNI, M. TABUCHI and A. NAKAJIMA, “Enhanced Oxygen Reduction Activity of Size-Selected Platinum Subnanocluster Catalysts: Pt_n ($n = 3-9$),” *Catal. Sci. Technol.* **12**, 1400–1407 (2022). (Back Cover). DOI: 10.1039/D1CY00573A

Y.-L. SHEN, P. ZHAO, J. JIN, J. HAN, C. LIU, Z. LIU, M. EHARA, Y.-P. XIE and X. LU, “A Comparative Study of $[\text{Ag}_{11}(\text{iPrS})_9(\text{dppb})_3]^{2+}$ and $[\text{Ag}_{15}\text{S}(\text{sBuS})_{12}(\text{dppb})_3]^+$: Templating Effect on Structure and Photoluminescence,” *Dalton Trans.* **50**, 10561–10566 (2021).

P. ZHAO, M. EHARA, A. SATSUMA and S. SAKAKI, “Theoretical Study of the Propene Combustion Catalysis of Chromite Spinel: Reaction Mechanism and Relation between the Activity and Electronic Structure of Spinel,” *J. Phys. Chem. C* **125**, 25983–26002 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06760

R. INOUE, T. NAOTA and M. EHARA, “Origin of the Aggregation-Induced Phosphorescence of Platinum(II) Complexes: The Role of the Metal–Metal Interactions on Emission Decay in the Crystalline State,” *Chem. –Asian J.* **16**, 3129–3140 (2021). (Front Cover) DOI: 10.1002/asia.202100887

- M. LI, Y. ZHAO, K. YUAN, Y. HAN, J. ZHANG, Y. WU, M. EHARA, S. NAGASE and X. ZHAO**, “Lithium-Bromine Exchange Reaction on C₆₀: First Theoretical Proposal of Stable Singlet Fullerene Carbene without Heteroatom,” *Org. Chem. Front.* **8**, 1551–1562 (2021). DOI: 10.1039/D0QO01589J
- J. U. DAVIS, JR., Q. M. PHUNG, T. YANAI, M. EHARA and T. SOMMERFELD**, “Lifetimes of Be₃²⁻ and Mg₃²⁻ Cluster Dianions,” *J. Phys. Chem. A* **125**, 3579–3588 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c00770
- J. KODCHASEE, C. CHANLOI, P. KHEMTHONG, B. UAPIPATANAKUL, M. EHARA and K. BOBUATONG**, “Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde on Au₈ and Au₆Pd₂ Clusters: A DFT Study on the Reaction Mechanism,” *Catalysts* **11**, 720 (14 pages) (2021). DOI: 10.3390/catal11060720
- W. ISHII, S. KATAO, Y. NISHIKAWA, Y. OKAJIMA, A. HATORI, M. EHARA, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “The Emergence of Intense Near-Infrared Photoluminescence by Photoactivation of Silver Nanoclusters,” *Chem. Commun.* **57**, 6483–6486 (2021). DOI: 10.1039/D1CC02119B
- Y. MORISAWA, E. TANIMURA, M. EHARA and H. SATO**, “Attenuated Total Reflection-Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations of the Electronic Structure of the Top Surface and Bulk of Polyethylenes with Different Crystallinities,” *Appl. Spectrosc.* **75**, 971–979 (2021). DOI: 10.1177/00037028211013425
- A. JUNKAEW, M. EHARA, L. HUANG and S. NAMUANGRUK**, “Facet-Dependent Catalytic Activity of Anatase TiO₂ for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃: A Dispersion-Corrected Density Functional Theory Study,” *Appl. Catal., A* **623**, 118250 (2021). DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118250

B-3) 総説, 著書

江原正博, 「分光学的性質 (17.4.2)」, 化学便覧基礎編改訂 6 版, 第 17 章 理論化学, 計算化学, 情報化学 (2021).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

- M. EHARA**, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” The 2nd IMS-SKKU-UJN symposium on Molecular Science, Okazaki (Japan) (online), October 2021.
- M. EHARA**, “Theoretical Studies on Heterogeneous and Nanocluster Catalysts: Collaborations with Experiment,” The 8th International Symposium of Institute for Catalysis: Novel Approaches for Next Generation Catalysis, Sapporo (Japan) (online), August 2021.* (Keynote Talk)
- M. EHARA**, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Pd-Au Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Symposium (#393) Triangle of Heterogeneous Catalysis, Surface Science, and Theory, Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会運営委員 (2020–).

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–).

触媒学会 コンピュータの利用研究会世話人会委員 (2018–).

理論化学会副会長(広報・会誌・懸賞担当)(2021–2023), 理論化学会幹事(2019–2023), 幹事選出委員会委員長(2019–2021), 選挙管理委員会委員(2021), 企画委員(2019–), 懸賞委員(2020–2021).

学会の組織委員等

Pacificchem 2021: Symposium (#393) Triangle of Heterogeneous Catalysis, Surface Science, and Theory, Corresponding Symposium Organizer (2018–2021).

The Vth Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC) Conference, Sapporo, Japan, Organizing Committee (2019–2022).

The VIIIth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Sapporo, Japan, Organization Committee (2019–2021).

Bilateral Programs (JSPS joint research projects, Japan-Norway), Norway-Japan symposium on theoretical and experimental chemistry of complex systems, Hylleraas Centre for Quantum Molecular Sciences (Online), Organization Committee (2021–2022).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員(2020–).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor (2012–).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015–).

The Chemical Record, Editorial Board (2015–).

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(2012–2021).

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(2016–2021).

量子化学スクール世話人(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–).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員(2019–), 2021年度担当委員(2021).

計算物質科学連絡会議委員(2019–).

計算物質科学協議会運営委員会委員(2020–), 副代表(2021).

東京大学物性科学研究所CCMS運営委員会委員(2020–).

東北大学金属材料研究所計算材料科学センター共同利用委員会委員(2021–).

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(2016–2021).

総合研究大学院大学物質機能の解明・開拓先端研究統合教育プログラムWG委員(2016–2021).

総合研究大学院大学特別教育プログラム等WG委員(2021–2022).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎物理化学I」, 2021年6月29日–30日.

大阪大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 2008年–2021年, 集中講義「計算機化学」, 2021年4月22日–23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–2022年3月.

北海道大学触媒研究所, 招聘教員, 2021年4月–2022年3月.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「先進的量子状態理論に基づく不均一系触媒および光機能システム系の研究開発」, 江原正博 (2020年–2022年).

二国間交流事業共同研究(日本–ノルウェー), 「錯体超分子構造体の理論化学」, 江原正博 (2019年–2021年).

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–2021年).

科研費基盤研究(S), 「光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発」(代表：君塚信夫), 江原正博(研究分担者) (2020年–2024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」(代表：田中庸裕), 江原正博(研究分担者) (2012年–2021年).

B-11) 産学連携

JSR(株), 「SAC-CI法を用いた色素の計算」, 江原正博 (2021年4月–2022年3月).

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。分子系・分子集合系の非対称性に関わる励起子相互作用や非対称因子、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。触媒・電池元素戦略プロジェクトは令和3年度で最終年度となった。自動車排ガス浄化触媒の学理構築および材料開発について総括し、京都大学・触媒・電池ユニット拠点における不均一系触媒の研究を発展させる。