

計算分子科学研究部門

江原 正博（教授）（2008 年 6 月 1 日着任）

PRIYAKUMAR, U. Deva（外国人研究職員）

白男川 貴史（助教）

ZHAO, Pei（特任助教）

WANG, Yuelin（特任助教）

KONGKAEW, Naline（インターンシップ）

杉本 縁（事務支援員（派遣））

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，触媒化学，光物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 金単原子エッチングによる CAu^{I}_5 クラスターの創製と機能化
- b) 担持金微粒子触媒界面のルイス酸密度の制御：C-O 結合および C-N 結合のホウ素化
- c) 酸化ニオブ固体触媒によるアルコール光酸化の反応機構
- d) PdAu_{12} クラスター触媒によるパラ置換ベンジルアルコールの酸化：Pd 原子ドーブの効果
- e) スズを含むペロブスカイト半導体の界面構造制御法の開発とメカニズム解明—高性能多接合型太陽電池の実現—
- f) 還元的アリール化による立体障害を利用した修飾単層カーボンナノチューブの発光波長制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) エッチングはナノ材料の構造や化学的・物理的特性を制御するための優れたトップダウン合成法である。原子レベルでの化学エッチングは、ナノサイズの金属クラスターを精密に合成する上で特に難しい課題である。本研究では、安定な金 (I) クラスター中のハイパーカーボン中心における金原子の単原子エッチングに成功した。具体的には、キラルな *N*-ヘテロ環カルベンで保護された C-中心の CAu^{I}_6 クラスターをビスホスフィンでエッチングし、C-中心の CAu^{I}_5 クラスターを得た。 CAu^{I}_5 クラスターは非常に大きな深色効果（バソクロミックシフト）を示し、発光色変化の起源を理論的に明らかにした。エッチング機構はタンデム解離-会合-脱離経路であることを実験的・理論的に明らかにした。さらに、 CAu^{I}_5 クラスターの中心炭素の空いたサイトに $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}$ を導入し、Cを中心とする金 (I) クラスターのポスト官能基化を可能にした。
- b) 担持金属触媒は、金属ナノ粒子と担体との間に界面サイトを有し、複数の触媒成分が協働して分子間反応を効率的に促進する。担持金属触媒の活性な界面サイトを設計するための指針を確立することは、効率的なクロスカップリング反応を可能にするヘテロ接合触媒にとって不可欠である。本研究では、担持金触媒による C-O 結合および C-N 結合のホウ素化反応における金属と担体の協働効果を明らかにするために、速度論解析および理論解析を行い、担体のルイス酸密度が、金属ナノ粒子と担体表面のルイス酸点が協働する活性サイトの数を決定することを明らかにした。DFT 計算により、Au ナノ粒子と担体の界面におけるジボロンの強い吸着と、吸着したジボロンの LUMO 準位の低下が、効率的な C-O 結合ホウ素化に寄与することを明らかにした。金属-金属酸化物協同サイトを最適化した担持 Au 触媒である $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 触媒は、C-O 結合および C-N 結合ホウ素化に優れた活性を示し、連続フロー反応を用いた有機ホウ素化合物の高効率な合成を可能にした。

- c) 高効率固体光触媒が開発されているが、アルコールからカルボニル化合物への変換は、化学産業や有機合成において重要な反応である。これまで TiO_2 等の不均一系光触媒が開発されたが、反応条件の制限、低級アルコールの制約、低い選択性等の課題があった。最近、 Nb_2O_5 固体表面触媒が、アルコールの光酸化反応を低温で選択的に進行し、これらの課題を克服することが見出されたが、その反応機構や電子状態は十分に理解されていない。多層クラスターモデルを用いた量子化学計算により、吸着したアルコールから水素移動の後、 $\text{O}(2p)$ から $\text{Nb}(4d)$ への光電子移動励起が起これ、反応が進行する反応機構を解明した。表面-分子吸着系の吸収スペクトル・スピン密度・自然占有密度解析を行い、実験で観測されている UV-Vis スペクトル、EPR、速度方程式解析の結果を説明した。本研究は、固体光触媒の研究に有用な方法論とモデル化のアプローチを示した。
- d) 原子サイズ制御された金属ナノクラスターへの単原子ドーピングは、触媒作用におけるドーピング効果の解明に有用である。Co と Ce からなる二重金属水酸化物上に MAu_{12} ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}$) ナノクラスターを合成し、ベンジルアルコール (BnOH) 酸化の触媒活性ならびに活性化機構を実験と理論計算の両面から解析した。 PdAu_{12} は Au_{13} の 4.4 倍の触媒活性を示し、他の MAu_{12} ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Pt}$) 触媒は Au_{13} と同等の活性を示した。スラブモデル構造に基づく周期境界 DFT 計算により、酸素分子は Au_{13} よりも PdAu_{12} の方がより効率的に活性化されることが示され、活性化された酸素分子が介在する異なるメカニズムが Pd の単ドーピングによって現れることが示された。
- e) 多接合太陽電池は、単接合セルの放射限界を超える光電変換効率を達成する優れた性能を示す。また、高性能な Sn-Pb ペロブスカイト半導体膜を開発することは薄膜デバイスにとって極めて重要である。独自の添加剤としてアミノ酸基とカルボン酸基を分子内にもつフェニルアラニンを用いて Sn-Pb 系ペロブスカイト半導体の前駆体溶液に用いることで、高品質な Sn-Pb 系ペロブスカイト半導体膜を作製する手法を開発した。各種分光測定と理論計算により、塗布成膜過程でフェニルアラニンがペロブスカイトの構成イオンと相互作用し、スズ (II) 種が前駆体や添加剤との相互作用を支配していることを見出した。Sn-Pb ペロブスカイト層により、単接合セル、2 接合型タンデムセル、3 接合型タンデムセルの各デバイスでは、各々 0.91 V, 2.22 V, 3.46 V の開放電圧が得られ、23.9%, 29.7% (認証値 29.26%), 28.7% の高い光電変換効率を達成した。さらに初めて 4 接合型のペロブスカイトタンデム型デバイスを作製し、4.94 V の高い開放電圧と 27.9% の光電変換特性が得られることを実証した。
- f) 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の発光特性制御を目的として、修飾 SWCNT の設計・開発を行ってきた。本研究では一置換および二置換ヨードベンゼン誘導体を用いて還元的アリール化による波長制御を行った。置換ヨードベンゼンによる化学修飾により、アリール基上の置換基の位置によって化学修飾が変化し、発光強度と波長の制御を実現した。フェニル基の 2 位に Me 基または MeO 基を、3,5 位に Me 基を導入すると、各々 E_{11}^{**} PL (~1230 nm), E_{11}^{*} PL (~1100 nm) の選択性が増加した。理論計算から、オルト位の置換基の異性体の相対的安定性に対する効果は、ヒドロアリール化よりもジアリール化 SWCNT の方が大きいことが示された。実験と理論計算から、ベンゼン環上の置換基位置により発光波長を調節し、SWCNT 付加体の有利な結合配置、コンフォメーション異性体の相対安定性と発光波長に影響を与えることを明らかにした。

B-1) 学術論文

S. HU, J. WANG, P. ZHAO, J. PASCUAL, J. WANG, F. ROMBACH, A. DASGUPTA, W. LIU, M. A. TRUONG, H. ZHU, M. KOBER-CZERNY, J. N. DRYSDALE, J. A. SMITH, Z. YUAN, G. J. W. AALBERS, N. R. M. SCHIPPER, J. YAO, K. NAKANO, S.-H. TURREN-CRUZ, A. DALLMANN, M. GREYSON CHRISTOFORO, J. M. BALL, D. P. MCMEEKIN, K.-A. ZAININGER, Z. LIU, N. K. NOEL, K. TAJIMA, W. CHEN, M. EHARA, R. A. J. JANSSEN, A.

- WAKAMIYA and H. J. SNAITH**, “Steering Perovskite Precursor Solutions for Multijunction Photovoltaics,” *Nature* **639**, 93–101 (2025). DOI: 10.1038/s41586-024-08546-y
- Y. MAEDA, Y. IGUCHI, P. ZHAO, A. SUWA, Y. TAKI, K. KAWADA, M. YAMADA, M. EHARA and M. KAKO**, “Switching Photoluminescence Wavelength of Arylated Single-Walled Carbon Nanotubes by Utilizing Steric Hindrance in Reductive Arylation,” *Chem. –Eur. J.* **31(13)**, e202404529 (2025). DOI: 10.1002/chem.202404529
- C. H. LIN, W. K. SHIH, Y. KONNO, P. ZHAO, Y. MAEDA, M. EHARA, T. KOBAYASHI and A. YABUSHITA**, “Relaxation Dynamics of (6,5) Single-Walled Carbon Nanotube under Xylyl Functionalization,” *J. Electron. Mater.* **54(2)**, 985–995 (2025). DOI: 10.1007/s11664-024-11628-2
- S. MASUDA, H. HIRAI, P. ZHAO, S. TAKANO, M. EHARA and T. TSUKUDA**, “Substrate-Dependent Role of a Pd Dopant in PdAu₁₂ Catalysts in the Oxidation of *p*-Substituted Benzyl Alcohols: Promotion of Hydride Abstraction and Reductive Activation of O₂,” *ACS Catal.* **14(22)**, 17123–17131 (2024). DOI: 10.1021/acscatal.4c03871
- S. SHIRAI, S. MURATSUGU, H. MATSUI, K. HARADA, M. EHARA, H. NAKAI and M. TADA**, “Circularly Polarized Luminescence Induction on a Tb(III) Complex with a Tris(*o*-*tert*-Butylaryloxy)-Functionalized 1,4,7-Triazacyclononane Ligand Coordinating Chiral 1-Phenylethylamine,” *Chem. Commun.* **60(96)**, 14180–14183 (2024). DOI: 10.1039/D4CC05191B
- X. L. PEI, P. ZHAO, H. UBE, Z. LEI, M. EHARA and M. SHIONOYA**, “Single-Gold Etching at the Hypercarbon Atom of C-Centred Hexagold(I) Clusters Protected by Chiral N-Heterocyclic Carbenes,” *Nat. Commun.* **15(1)**, 5024 (2024). DOI: 10.1038/s41467-024-49295-w
- H. MIURA, K. IMOTO, H. NISHIO, A. JUNKAEW, Y. TSUNESADA, Y. FUKUTA, M. EHARA and T. SHISHIDO**, “Optimization of Metal-Support Cooperation for Boosting the Performance of Supported Gold Catalysts for the Borylation of C–O and C–N Bonds,” *J. Am. Chem. Soc.* **146(40)**, 27528–27541 (2024). DOI: 10.1021/jacs.4c08340
- Z. LEI, P. ZHAO, Z. J. GUAN, Z. A. NAN, M. EHARA and Q. M. WANG**, “‘Passivated Precursor’ Approach to All-Alkynyl-Protected Gold Nanoclusters and Total Structure Determination of Au₁₃₀,” *Chem. –Eur. J.* **30(42)**, e202401094 (2024). DOI: 10.1002/chem.202401094
- W. W. WANG, T. TANAKA and M. EHARA**, “Theoretical Study on the Mechanism of Alcohol Photooxidation on Nb₂O₅ Surface,” *J. Comput. Chem.* **45(25)**, 2128–2135 (2024). DOI: 10.1002/jcc.27435
- B. BOEKFA, T. MAIHOM, M. EHARA and J. LIMTRAKUL**, “Investigation of the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction on Palladium H-Beta Zeolite with DFT Calculations,” *Sci. Rep.* **14(1)**, 611 (2024). DOI: 10.1038/s41598-023-51116-x
- B. ZHOU, P. ZHAO, J. GUO, Y. QIAO, S. HU, X. GUO, J. LIU and C. LI**, “Unlocking the Potential of Antisolvent-Free Perovskite Solar Cells: Modulating Crystallization and Intermediates through a Binary Volatile Additive Strategy,” *Nano Energy* **124**, 109487 (2024). DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109487

B-3) 総説, 著書

- B. SRIDHARAN, A. SINHA, J. BARDHAN, R. MODEE, M. EHARA and U. D. PRIYAKUMAR**, “Deep Reinforcement Learning in Chemistry: A Review,” *J. Comput. Chem.* **45(22)**, 1886–1898 (2024). DOI: 10.1002/jcc.27354

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

- M. EHARA**, “Inverse Design Approach of Molecular Aggregates and Molecule-Nanocluster Systems,” Indian Institute of Technology, Hyderabad, Hyderabad (India), July 2024.

M. EHARA, “Nanocluster and Heterogeneous Catalysis: Interplay between Theory and Experiment,” International Institute of Information and Technology (IIIT) Hyderabad, Hyderabad (India), July 2024.

M. EHARA, “Nanocluster and Heterogeneous Catalysis: Interplay between Theory and Experiment,” Sustainable Catalysis: Synthesis, Theory, and Applications (SusCat-STA 2024), Udaipur (India), July 2024.

M. EHARA, T. SHIRAOGAWA and P. ZHAO, “Electronic Structures and Optical Properties of Metal Nanoclusters,” The 8th Japan-Czech-Slovakia International Symposium on Theoretical Chemistry (JCS8), Sapporo (Japan), June 2024.

江原正博, 「量子化学に基づく理論精密分光」, 第三回冷却分子・精密分光シンポジウム, 調布, 2024年8月.*

江原正博, 「複雑電子系の光物性科学と触媒化学」, 第43回QCRIセミナー, 京都, 2024年8月.

白男川貴史, 「化合物空間の合理的探索と理論的体系化に向けた研究」, シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア 2024」, 京都, 2024年9月.

白男川貴史, 「分子・物質系の機械学習の基礎」, 2024年度分子研異分野技術交流セミナー (第4回) ～機械学習の材料開発への応用～, 岡崎, 2024年8月.

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 (2020–2024).

触媒学会界面分子変換研究会世話人会委員 (2015–), コンピュータの利用研究会世話人会委員 (2018–), 元素循環触媒超・研究会委員 (2022–2025).

量子化学研究協会理事 (2006–2026).

計算物質科学協議会, 運営委員会委員 (2020–2025).

学会の組織委員等

The XIth Asia Pacific Association of Theoretical and Computational Chemistry (APATCC), National Advisory Committee (2023–2025).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

東京大学物性研究所計算物質科学研究センター運営委員会委員 (2020–2026).

東北大学金属材料研究所共同利用委員会および採択専門委員会委員 (2021–2025).

東京大学物性研究所データ創出活用型マテリアル研究開発プロジェクトデータ連携部会委員 (2022–2025).

名古屋大学情報連携推進本部 研究情報環境将来構想ワーキンググループ委員 (2024–2025).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor-in-Chief (2012–).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015–).

The Chemical Record, Editorial Board (2015–).

Wiley Periodicals, Editor (2022–).

理科教育活動

出前授業「Science English (サイエンス・イングリッシュ)」愛知県立岡崎北高等学校 (2024). (ZHAO, Pei)

その他

量子化学スクール世話人 (2011–).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員 (2019-).

計算物質科学連絡会議委員 (2019-).

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ「マテリアルの高度循環のための技術 スポーク機関」データ構造化責任者 (2021-2031).

2024年度 ARIM 学生研修プログラム (2024).

B-8) 大学等での講義, 客員

総合研究大学院大学先端学術院,「機能物性科学」, 2024年 5月.

B-10) 競争的資金

科研費学術変革領域研究(A) (計画研究),「超螺旋光に基づくキラル光物性の量子逆設計理論」, 江原 正博 (2022年度-2026年度).

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年度-2024年度).

科学技術振興機構CREST 研究,「多元素金属イオンクラスターの精密設計と自在配列が拓く新物質科学」(代表: 塩谷光彦), 江原正博(共同研究者) (2022年度-2027年度).

科学技術振興機構CREST 研究(受託研究),「多元素金属イオンクラスターの理論設計と反応機構解析」, 江原正博 (2022年度-2024年度).

科研費学術変革領域研究(A) (総括班),「光の螺旋性が拓くキラル物質科学の変革」(代表者: 尾松孝茂), 江原正博(研究分担者) (2022年度-2026年度).

科研費基盤研究(B),「熱的 1 電子移動を高度に制御する担持金属触媒の設計・開発と未利用資源活用への展開」(代表者: 三浦 大樹), 江原 正博(研究分担者) (2024年度-2026年度).

科研費若手研究,「鉛フリーペロブスカイト光触媒の理論設計: CO₂還元効率の向上」, ZHAO, Pei (2024年度-2026年度).

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。2022年度から、学術変革領域研究(A)「光の螺旋性が拓くキラル物質科学の変革」が発足した。量子逆設計理論を用いて、超螺旋光に基づくキラル光物性の理論解析・設計に関する研究を推進する。また、CREST「多元素金属イオンクラスターの精密設計と自在配列が拓く新物質科学」では、多元素金属イオンクラスターの光物性や触媒反応活性について理論解析・設計の研究を推進する。不均一系触媒の研究では、主に担持合金クラスターの触媒作用や反応機構について理論解析を実施する。