

## 計算分子科学研究部門

江原 正博（教授）（2008 年 6 月 1 日着任）

白男川 貴史（助教）

ZHAO, Pei（特任助教）

WANG, Yuelin（特任助教）

ZHAO, Yaoxiao（特任研究員）

杉本 緑（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) 銀一原子導入による高核数銀ナノクラスターの発光性能の向上
- b) 銀錯体の修飾による銀ナノクラスターの円偏光発光活性の増幅
- c) ジハロベンゼンを用いた還元的アリール化による単層カーボンナノチューブの近赤外光発光制御
- d) 六方晶窒化ホウ素層におけるモアレポテンシャルの原子スケール観察と理論解析
- e) 新規な螺旋状金属クリプタンドによる脂肪酸側鎖を有するアミノ酸誘導体のサイズ選択的認識
- f) サイズ選択型白金サブナノクラスター触媒：Ni および Co 合金化による酸素還元反応の活性向上

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属ナノクラスターは光物性や触媒活性で注目されるが，発光機能はクラスター構造と相関しており，室温での量子収率が低いことが実用化の観点から課題となっている。これまで様々な設計が試みられてきたが，高核数クラスターでは未だ高い発光量子収率は実現していない。本研究では，高核数銀ナノクラスター（Ag<sub>78</sub>, Ag<sub>79</sub>）において，銀原子 1 原子を導入し，輻射・無輻射減衰経路の両方を制御することで，室温発光量子収率を 77 倍向上させることに成功した。DFT 計算と理論解析によって，導入した銀 1 原子が電子分布を変化させ，発光特性に影響を与えること，発光機構を改変することを明らかにした。本研究は，高核数銀ナノ粒子の構造－特性相関に関する有用な知見を与え，金属ナノクラスターの実用化に向けた発光効率向上のための戦略を提供するものである。
- b) 円偏光発光（CPL）は，励起状態における分子系のキラル光学特性を解析する強力な手法である。本研究では，CPL 測定により銀ナノクラスターの励起状態キラル光学特性の変化を明らかにした。最近，負に帯電した Ag<sub>29</sub> ナノクラスターの外部ケージにカチオン性銀（I）錯体を修飾することで，三重項励起状態が安定化され，近赤外領域の発光強度が増強されることを報告した。本研究では，CPL 活性の非対称性因子（ $|g_{lum}|$  値）が  $1 \times 10^{-3}$  未満から  $6 \times 10^{-3}$  へと増加し，Ag<sub>29</sub> ナノクラスターの CPL 特性が向上することを実証した。また，蛍光寿命測定と組み合わせた低温 CPL 測定によって，CPL 活性の変化を計測した。理論解析によって，カチオン性銀（I）錯体の修飾によって，銀ナノクラスター内の電荷移動が誘起され，発光波長が低エネルギー側にシフトし，発光強度が増強することを明らかにした。
- c) 単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の化学修飾は，近赤外発光を制御するのに有効である。これまで系統的な研究を実施してきたが，本研究では，ナフタレンナトリウム，ハロゲン化ベンゼンおよびジハロゲン化ベンゼン誘導体を用いて SWCNT を還元的アリール化することで，その発光特性を制御した。ヨードベンゼンで官能基化された (6,5)

SWCNT は、1100 nm および 1230 nm に2つの新しい発光ピークを示した。DFT 計算を用いて、アリアル化 SWCNT のモデル化合物の相対安定性および遷移エネルギーを計算し、結合配置の相対安定性は付加基によって異なることを示し、遷移エネルギーを結合配置によって制御できることを明らかにした。さらに、単離した (6,5) SWCNT に熱処理を行い、透過型電子顕微鏡を用いて、SWCNT 上の化学修飾を初めて観察することに成功した。

- d) モアレ超格子は、ファンデルワールス層間のねじれ角や層の相対配置によって電子状態を調整できる新たな二次元機能性材料である。モアレ超格子の特性は、層間結合によって誘起される静電ポテンシャルであるモアレポテンシャルと密接に関連している。本研究では、特別な化学的剥離技術を用いて、特定のねじれを有する六方晶窒化ホウ素 (hBN) ナノ層を得る方法を開発した。本方法で作製した hBN ナノ層は原子レベルで清浄かつ歪みがないため、モアレポテンシャルの調査に理想的な単結晶層を与える。ねじれ hBN ナノ層に対する高分解能透過型電子顕微鏡測定 (HRTEM) により、フーリエ空間におけるモアレ回折スポットを観測し、逆高速フーリエ変換によりモアレポテンシャルを構築した。DFT 計算によって、局所的な層間原子重なりが、モアレポテンシャルの周期性と分布を決定する上で重要な役割を果たすことを明らかにした。
- e) 新しいトリス型メタロクリプタンンド  $\text{LNi}_3$  を設計・合成した。結晶構造解析により、メソ型ではなく右巻き (P) と左巻き (M) のらせん型エナンチオマー対が存在することが明らかになり、この構造と安定性は DFT 計算でも支持された。この  $\text{LNi}_3$  ホストは、アミノ酸誘導体を認識でき、脂肪族側鎖を有するアミノ酸に対して選択性を示した。その形状保持性によりサイズに基づく識別が可能であり、 $^1\text{H}$  NMR 測定によって実証された。一部のゲスト分子の認識は CD シグナルが生じ、 $\text{LNi}_3$  の P/M らせん反転平衡が偏っていることが示唆された。3つの脂肪族側鎖ゲスト (Val, Ile, Leu) は M 型優位なシフトを示し、2つの  $\pi$  含有側鎖ゲスト (Arg, Trp) では P 型が優位であった。理論計算によって、複数の非共有結合的相互作用が作用して、各々の包接化合物の M 型 / P 型の安定性を決めていることを明らかにし、CD スペクトルの詳細な帰属を行った。この金属包接体  $\text{LNi}_3$  は、アルキル側鎖を有する低極性アミノ酸の認識における識別限界を克服し、分子認識、生化学的センシング、エナンチオマーセンシングにおける応用が期待される。
- f) プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) は、低い作動温度とカーボンニュートラルな性質から、持続可能なエネルギー源として有望視されている。一方、酸素還元反応 (ORR) 用の従来の白金 (Pt) 系触媒の高コストと活性が課題である。本研究では、サイズ・組成選択的堆積法で調製した、ニッケル (Ni) またはコバルト (Co) と合金化した原子レベルで精密な Pt 系サブナノクラスターの ORR 活性を、構造に基づく観点から調査した。炭素担持合金サブナノクラスターの系列 ( $\text{Pt}_n\text{Ni}_m$ :  $n = 3-7$ ,  $\text{Pt}_n\text{Co}_m$ :  $n = 4-8$ ) について ORR 質量活性を評価した結果、 $\text{Pt}_5\text{Ni}_1$ ,  $\text{Pt}_5\text{Co}_1$ ,  $\text{Pt}_6\text{Ni}_2$ ,  $\text{Pt}_6\text{Co}_2$  は市販標準 Pt/C の 2.1 ~ 2.5 倍の活性を示した。EXAFS と DFT 計算を用いた構造解析により、合金化サブ NC 内部での電荷分布を明らかにした。炭素担体への結合は2つの Pt アンカー原子でなされ、Ni および Co 原子はアンカー化されていないことを示した。これらの知見は、原子性制御された合金サブナノクラスターが、活性向上と調整可能な電子構造を備えた次世代 PEMFC 触媒のための合理的な設計基盤を提供することを実証している。

#### B-1) 学術論文

Z. LEI, P. ZHAO, S. KIKKAWA, X.-L. PEI, W.-T. LIU, H. UBE, S. YAMAZOE, M. EHARA and M. SHIONOYA, "Hypercarbon-Centered Gold(I)-Copper(I) Clusters Exhibiting a Dissolution/Crystallization-Induced Photoluminochromism," *Chem. Eur. J.* **32**(11), e00011 (2026). DOI: 10.1002/chem.202600011

- T. NAKAJIMA, S. TASHIRO, M. EHARA and M. SHIONOYA**, “Entropic Control of the Helicity Inversion Rates of Twisted Metallomacrocycles by Reversible and Regioselective Deprotonation,” *J. Am. Chem. Soc.* **148**(5), 5338–5346 (2026). DOI: 10.1021/jacs.5c18601
- A. AKIYAMA, S. HOSSAIN, S. BISWAS, T. SHIRAOGAWA, P. ZHAO, D. ARIMA, T. KAWAWAKI, Y. NIIHORI, M. MITSUI, M. EHARA and Y. NEGISHI**, “Ligand-Driven Structural Modulation and Enhanced Photoluminescence in High-Nuclearity Ag<sub>56</sub> Nanoclusters: Special Collection: Functional Metal Clusters,” *Aggregate* **7**(2), e70270 (2026). DOI: 10.1002/agt2.70270
- Y. MAEDA, A. SUWA, K. KAWADA, P. ZHAO, M. EHARA, Y. SUZUKI, Y. IGUCHI, Y. TAKI, Y. KONNO, M. YAMADA, H. KASAI, K. KIMOTO and K. HARANO**, “Role of Second Halogen Atoms of Dihalobenzene in Controlling the Photoluminescence Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes by Reductive Arylation,” *ACS Nanosci. Au* **6**(2), 270–280 (2026). DOI: 10.1021/acsnanoscienceau.5c00152
- Y. WANG and M. EHARA**, “Enhanced Photocatalytic Activity of NH<sub>3</sub>-SCR on Sulfur-Doped TiO<sub>2</sub> (101) Surface,” *ChemCatChem* **18**(2), e01345 (2025). DOI: 10.1002/cctc.202501345
- W. W. WANG, X. M. MA, X. ZHAO and M. EHARA**, “Mechanistic Insights into Regioselective Functionalization of Metallofullerene La@C<sub>82</sub> under Synergistic External and Built-in Electric Fields,” *J. Org. Chem.* **90**(48), 17121–17127 (2025). DOI: 10.1021/acs.joc.5c02359
- B. ZHOU, P. ZHAO, J. GUO, S. HU, X. GUO, J. LIU and C. LI**, “Solvent-Additive Cascade Engineering Enables Single-Oriented Perovskite Films with Facet-Driven Performance and Stability,” *Energy Environ. Sci.* **18**(22), 9865–9876 (2025). DOI: 10.1039/D5EE04415D
- J. F. YAO, P. ZHAO, F. HU, Y. N. YANG, Z. A. NAN, Q. Q. HUANG, J. Y. LI, J. CHEN, Z. LEI, Q. H. WEI, M. EHARA and Q. M. WANG**, “ $\alpha$ -Hydroxyalkynyl-Protected Copper(I) Acetylenediide Nanoclusters with Anion-Dependent Photoluminescence,” *Nanoscale* **17**(43), 25289–25296 (2025). DOI: 10.1039/D5NR03301B
- A. AKIYAMA, S. HOSSAIN, S. BISWAS, T. SHIRAOGAWA, P. ZHAO, M. NAKAMOTO, D. OGATA, T. KAWAWAKI, Y. NIIHORI, J. YUASA, M. EHARA and Y. NEGISHI**, “Triggering Photoluminescence in High-Nuclear Silver Nanoclusters via Extra Silver Atom Incorporation,” *J. Am. Chem. Soc.* **147**(41), 37231–37241 (2025). DOI: 10.1021/jacs.5c10289
- W. ISHII, T. SHIRAOGAWA, M. EHARA, H. SOTOME, H. MIYASAKA, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “Evolution of Circularly Polarized Luminescence in Atomically Precise Silver Nanoclusters with Intrinsic Chirality,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **64**(45), e202513118 (2025). DOI: 10.1002/anie.202513118
- A. OHNUMA, P. ZHAO, K. MATSUNAGA, K. TAKAHASHI, T. MASUBUCHI, T. INOUE, Y. WANG, M. EHARA, N. ICHIKUNI and A. NAKAJIMA**, “Size-Selected Platinum Subnanocluster Catalysts Alloyed with Nickel (Pt<sub>n</sub>Ni<sub>m</sub>  $n = 3–7$ ,  $m = 1–3$ ) or Cobalt (Pt<sub>n</sub>Co<sub>m</sub>  $n = 4–6$ ,  $m = 1–2$ ) for the Oxygen Reduction Reaction,” *ACS Appl. Nano Mater.* **8**(34), 16748–16758 (2025). DOI: 10.1021/acsanm.5c02782
- J. WANG, S. HU, Z. CHEN, Z. YUAN, P. ZHAO, A. DASGUPTA, F. YANG, J. YAO, M. A. TRUONG, G. KUSCH, E. Y. H. HUNG, N. R. M. SCHIPPER, L. BELLINI, G. J. W. AALBERS, Z. LIU, R. A. OLIVER, A. WAKAMIYA, R. A. J. JANSSEN and H. J. SNAITH**, “Exposing Binding-Favourable Facets of Perovskites for Tandem Solar Cells,” *Energy Environ. Sci.* **18**(15), 7680–7694 (2025). DOI: 10.1039/D5EE02462E

- T. SHIRAOGAWA, S. L. KRUG, M. EHARA and O. A. VON LILIENFELD**, “Antisymmetry Rules of Response Properties in Certain Chemical Spaces,” *J. Chem. Phys.* **163**(2), 024133 (2025). DOI: 10.1063/5.0271350
- S. FIRDAUSIAH, R. IDE, M. EHARA, P. ZHAO, Y. SAKATA and S. AKINE**, “Novel Helical Metallocryptand for Size-Selective Recognition of Amino Acid Derivatives with Aliphatic Side Chains,” *Chem. –Eur. J.* **31**(36), e202501277 (2025). DOI: 10.1002/chem.202501277
- R. MISHIMA, T. NAGAI, H. SEGAWA, M. EHARA and T. UCHINO**, “Atomic-Scale Observation of Moiré Potential in Twisted Hexagonal Boron Nitride Layers by Electron Microscopy,” *J. Phys. Chem. C* **129**(16), 7813–7822 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c00804
- B. ZHOU, P. ZHAO, J. GUO, S. HU, X. GUO, J. LIU and C. LI**, “Unveiling the Importance of Nondominant Facets in (111)-Dominated Perovskite Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17**(15), 22715–22726 (2025). DOI: 10.1021/acsami.5c01238
- Y. HAN, H. ZHENG, J. HE, M. LI, M. EHARA and X. ZHAO**, “Stabilities Referring to the f Electron Effect in Erbium-Based Endohedral Metallofullerenes: Revisiting  $\text{Er}_2\text{@C}_{80}$  and the Missing  $\text{Er}_2\text{C}_2\text{@C}_{78}$ ,” *Inorg. Chem.* **64**(16), 8302–8312 (2025). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c00661
- Y. HAN, M. LI, M. EHARA and X. ZHAO**, “Unveiling Fullerene Formation and Interconversion through Molecular Dynamics Simulations with Deep Neural Network Potentials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27**(18), 9767–9773 (2025). DOI: 10.1039/D5CP00837A
- S. HU, X. SUN, W. LIU, L. GREGORI, P. ZHAO, J. PASCUAL, A. DALLMANN, A. DASGUPTA, F. YANG, G. LI, M. ALDAMASY, S.-H. TURREN-CRUZ, M. A. FLATKEN, S. FU, Y. IWASAKI, R. MURDEY, A. HOELL, S. SCHORR, S. ALBRECHT, S. YANG, A. ABATE, A. WAKAMIYA, F. DE ANGELIS, M. LI and H. J. SNAITH**, “Accessing Metal-Containing Species in Tin–Lead Perovskite Precursor Solutions *via* Molecular Strategies Guided by the Hard–Soft Acid–Base Principle,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **64**(41), e202514010 (2025). DOI: 10.1002/anie.202514010

B-4) 招待講演 (\* 基調講演)

江原正博, 「金属ナノクラスターの光物性と触媒機能: 理論計算からのアプローチ」, ナノ学会第 23 回大会, 東京, 2025 年 5 月.\*

**M. EHARA**, “Interaction between Orbital Angular Momentum Light and Molecules using Real-time Kohn-Sham DFT–Maxwell’s Equations Approach,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem 2025), “New Era of Chiral Light-Matter Interaction Effects [PHYS016],” Honolulu, Hawaii (USA), December 2025.

**M. EHARA**, “From PCM-SAC-CI to Inverse Design Approach,” Molecular Properties & Solvation: Celebrating the Career of Roberto Cammi, Pisa (Italy), September 2025.

**M. EHARA**, “Theoretical Chemistry for Electronic Resonance States of Molecules,” Frontiers and Advances in Chemistry: Theory & Synthesis (FACTS2025), New Delhi (India), August 2025.

**M. EHARA**, “Photofunctional Metal Clusters and Heterogenous Catalysts: Collaborations with Experiment,” 11<sup>th</sup> Asia Pacific Association of Theoretical and Computational Chemistry, Kobe (Japan), April 2025.

**T. SHIRAOGAWA**, “Antisymmetry rules of response properties in certain chemical spaces,” The 13<sup>th</sup> World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2025), Oslo (Norway), June 2025.

**T. SHIRAOGAWA**, “Antisymmetry Rules for Relationships of Material Properties in Chemical Compound Space,” The 11<sup>th</sup> Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC-11), Kobe (Japan), April 2025.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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–).

量子化学研究協会理事 (2006–2026).

理論化学会幹事選出委員 (2023–2025).

学会の組織委員等

The XI<sup>th</sup> Asia Pacific Association of Theoretical and Computational Chemistry (APATCC), National Advisory Committee (2023–2025).

American Chemical Society ACS Fall 2025 Digital Meeting Global Virtual Symposia (GVS), Development of Theoretical Methods, Algorithms and Applications to Relevant Chemical Problems, Symposium Chair (2024–2025).

The 15<sup>th</sup> International Conference on Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics, Local Organization Committee (2025–2026).

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附属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計算材料科学センター共同利用委員会および採択専門委員会委員 (2021–2027).

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 (2025). (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).

量子化学スクール 世話人 (2023–). (白男川貴史)

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, 「基礎物理化学 I」, 2025 年 7 月.

総合研究大学院大学先端学術院, 「基礎物理化学 I」, 2025 年 7 月. (白男川貴史)

#### 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–2025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」(代表者: 塩谷光彦), 江原正博(共同研究者) (2022年度–2027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: CO<sub>2</sub>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。