

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：82648

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350017

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Developments and Applications of Electronic Structure Theory for Strongly Correlated Systems and Resonance States

研究代表者

江原 正博 (EHARA, MASAHIRO)

大学共同利用機関法人自然科学研究機構(岡崎共通研究施設)・計算科学研究センター・教授

研究者番号：80260149

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：複雑な電子状態を記述できる分子理論を開発し、触媒反応のメカニズムや光機能分子の光物性を研究した。最先端の実験研究と協力して、触媒反応や光機能分子の解析を実施し、新しい分子・反応系の開発を目指した理論設計を行った。具体的には、金属微粒子による省エネルギー触媒反応、フラーレンやフタロシアニンなどのナノカーボンが示す有用な光物性、DNA損傷に関連する低エネルギーの電子が分子に及ぼす影響、有機分子から構成される太陽電池の光電子過程、水の酸化反応のための人工光合成などの量子的な過程について研究した。

研究成果の概要(英文)：Basic electronic structure theories which describe complex electronic structures have been developed and applied to the catalytic reactions and photofunctional molecules. Cooperating with the state-of-the-art experimental researches, new catalysts and photofunctional molecules were analyzed and some theoretical designs were performed. For example, we have studied the catalytic reactions under ambient condition by metal nanoparticles, useful photophysical properties of nanocarbons such as fullerenes and phthalocyanines, low-energy electron attachment to molecules related to the damage of DNA, electronic process of organic solar cells, and artificial photosynthesis for water oxidation.

研究分野：理論化学

キーワード：強相関電子状態 共鳴状態 多電子過程 大規模系電子励起状態

1. 研究開始当初の背景

電子状態理論は様々な方法論が発展し、広く化学や物理の分野で活用されている。しかし、近年の分子物性や触媒反応の研究では、より複雑な量子状態に支配された化学事象を対象とし、それらの性質を積極的に利用した研究開発が行われている。そこでは複雑な量子状態を記述する理論が必須であり、これらの要請に対応できる信頼性の高い電子状態理論を開発することが必要である。近年、先進的な基礎理論の開発が進展しているが、有用性の点からは未だ開発途上であり、十分とは言えない。本研究課題では、強相関電子系や電子共鳴状態を精密に記述できる基礎理論を開発し、複雑な量子状態が本質である化学事象に応用することを目的とした。

2. 研究の目的

本研究課題では、強相関電子状態や電子共鳴状態を精密に取り扱うことのできる基礎理論の開発を行い、複雑な量子状態が本質である化学事象に応用することを目的とした。強相関電子系の理論としては、多数の電子状態を扱うことのできるクラスター展開理論を基盤として理論を開発・発展することを目的とした。電子共鳴状態を研究する理論としては、複素吸収ポテンシャルを用いた理論の開発を行った。これらの理論開発では、我々がこれまで開発してきた高精度電子相関理論 SAC-CI 法を基盤とした。これらの理論を、複雑電子系が主役となる、不均一系金属微粒子触媒、色素増感太陽電池、電子共鳴状態などの量子過程に応用し、メカニズムを解明すると共に分子設計や反応設計に取り組んだ。研究に際しては、当該分野の先進的な研究を行っている研究者との国際共同研究を行った。具体的には、主に下記の研究課題について研究を行った。

- (1) 強相関電子状態の理論開発と応用
- (2) 大規模系励起状態の理論開発と応用
- (3) 電子共鳴状態の理論開発
- (4) 光機能分子の量子過程の研究
- (5) 励起緩和ダイナミクスの精密解析

3. 研究の方法

(1) 強相関電子状態の理論開発と応用

強相関電子状態を記述する理論として、CR-CC(2,3)法や Active-space SAC-CI 法を採用した。金属クラスターや多核金属錯体等の強相関電子系は計算規模が大きくなることから、精密計算が困難である。これらの理論を用いて、金属クラスターの結合変換を伴う反応を研究した。CR-CC(2,3)法のエネルギーは次式で与えられ、結合解離の領域においても CCSD(T)法の精度を実現できる理論である。

$$E_0 = \langle \Psi_0 | He^{T(A)} | \Phi \rangle / \langle \Psi_0 | e^{T(A)} | \Phi \rangle$$

さらに、大規模な基底関数系の計算も可能にするために、これらの理論に加えて摂動法を併用する外挿法を試み、精度を検証した。

$$E(\text{CR-CC}(2,3)/\text{BS2}) \cong E(\text{CR-CC}(2,3)/\text{BS1}) + [E(\text{UMP2}/\text{BS2}) - E(\text{UMP2}/\text{BS1})]$$

ここで BS2, BS1 は各々大きな基底関数系および小さな基底関数系を示す。

これらの電子相関理論による密度汎関数理論(DFT)の汎関数のベンチマーク計算を行い、基底関数に関する結果の収束性について検討を行った。これらの知見に基づいて、実験と協力し、DFT 法を用いたコロイド凝縮相金属微粒子触媒や担持微粒子触媒について研究を実施した。

(2) 大規模系励起状態の理論開発と応用

高速・高精度計算が可能なダイレクト SAC-CI 法の並列計算を用いて、フラーレン等のナノカーボン、近赤外光吸収を示すフタロシアニン類縁化合物、遷移金属錯体等の有機金属化合物の励起状態を詳細に研究した。

これまでに分子の励起状態の溶媒効果を記述する理論として、溶媒効果を分極する連続体モデル(Polarizable Continuum Model, PCM)で記述する PCM SAC-CI 法を開発してきている。この方法を大規模系の多数の励起状態に適用するために、摂動理論に基づく cLR (corrected Linear Response) PCM SAC-CI 法を開発し、様々な光機能分子系に適用した。

(3) 電子共鳴状態の理論開発

分子系の電子共鳴状態を記述するために、複素吸収ポテンシャル(Complex Absorbing Potential, CAP)法を SAC-CI 法に導入し、CAP/SAC-CI 法を開発した。この方法では、ハミルトニアンに複素ポテンシャル($i\eta W$)を導入し、共鳴エネルギーと寿命を計算する。

$$\bar{H}(\eta) = H - i\eta W$$

本課題では、複雑な形状をもつ大規模系分子や分子クラスターにも適用できる Smooth Voronoi ポテンシャルを開発し、DNA/RNA 核酸塩基やその誘導体、ヘテロ環状化合物などの電子付加共鳴状態に適用した。Smooth Voronoi ポテンシャルは次式で与えられる。

$$W^{(SV)}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & : r_{WA} \leq r_{cut} \\ (r_{WA} - r_{cut})^2 & : r_{WA} > r_{cut} \end{cases}$$

$$r_{WA}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \sqrt{\omega_{\alpha} r_{\alpha}^2} / \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}$$

この複素吸収ポテンシャルは、分子からポテンシャルまで一定の距離で分子を包むように定義される。これによって様々な形状の分子に簡便に適用できる特徴を持つ。

(4) 光機能分子の量子過程の研究

実験と協力し、水の酸化反応を行う人工光合成のルテニウム錯体や色素増感太陽電池の有機分子等の光物性に関して SAC-CI 法を用いて研究した。また、次式で示される電荷移動励起の電荷移動距離などの化学指標について PCM SAC-CI 法を用いて検討を行った。

$$D_{CT} = |R_+ - R_-|$$

$$R_+ = \int r \rho_+(r) dr / \int \rho_+(r) dr$$

$$R_- = \int r \rho_-(r) dr / \int \rho_-(r) dr$$

スペクトルにおける溶媒効果を良く説明することができた(図4)。これら一連の研究は、比較的大きな分子の励起状態の溶媒効果を高効率に精度よく評価できる方法を与えた点で重要である。

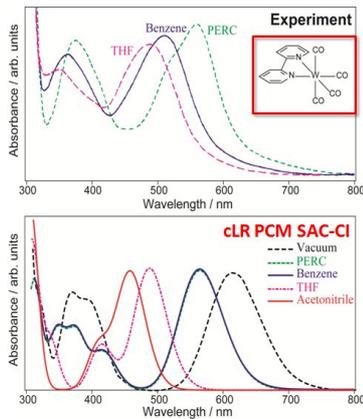


図4. 金属錯体の励起状態の溶媒効果：励起スペクトルのソルバトクロミズム

(3) 電子共鳴状態の理論開発

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に基づく射影型CAP/SAC-CI法を開発した。一般的に簡便なSoft Boxポテンシャルが利用されているが、共鳴状態の寿命がポテンシャルの形状に大きく依存する、大規模系に適用できないなどの課題があった。そこで、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。このポテンシャルに基づく緩和法やCAP法において、共鳴エネルギーや寿命に関してパラメータ依存性が小さく、安定に計算できることを示した。図5に示すように、空間的に広がった構造のクラスターや大規模系分子にも、共鳴状態を計算する際に問題となる"dead space"を作らずに適用できるポテンシャルである。

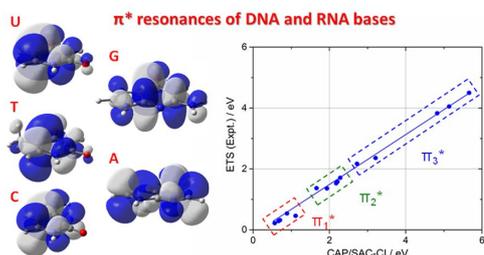
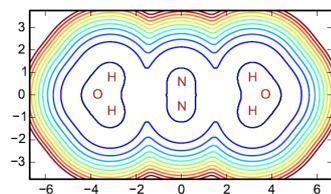


図5. Smooth Voronoiポテンシャル(上図)とDNA/RNA核酸塩基における共鳴エネルギーの理論と実験の比較(下図)

このポテンシャルに基づくCAP/SAC-CI法を

ヘテロ環状化合物やDNAおよびRNA核酸塩基の電子付加共鳴状態に適用したところ、電子透過分光法(Electron Transmission Spectroscopy, ETS)の実験と良い一致が得られた。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(図5)。

CAP法はこれまで二原子分子やCO₂などの直線分子系にしか適用できなかった。本研究で開発した方法によって、その適用範囲は格段に広がり、今後、生体系やナノ系における電子移動や電子誘起化学反応の解析への応用が期待でき、国内外の共鳴状態の研究に大きなインパクトを与えた研究と言える。

(4) 光機能分子の量子過程の研究

実験と協力し、水の酸化反応を効率的に行うルテニウム錯体の分子設計を行った。この錯体は、化学的および電気化学的に酸素発生が確認された単核のルテニウム錯体としては希少な例である。この光錯体触媒による水の酸化反応は、配位子のリモートNヘテロカルベン、すなわち配位子のプロトン化によるRu=C結合の生成が鍵となっている(図6)。このRu=C結合をさらに効率的に生成するためにキレート配位子の分子設計を行った。UV-Vis光吸収、¹³C NMR、結合次数、エネルギー分割の解析によって、より強いRu=C結合を生成するキレート配位子の理論設計を行った。単核ルテニウム錯体の配位子の設計に指針を与えた研究である。

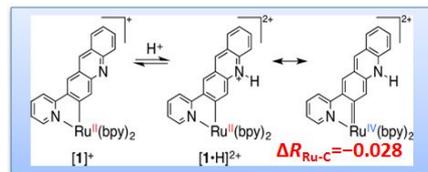


図6. rNHCによる水の酸化反応を行うRu錯体のRu=C結合生成

実験と協力し、D-D-A型の色素増感太陽電池の色素分子の励起スペクトルや分子内電荷移動励起の精密な理論解析を行った。電荷移動励起は高精度電子相関理論によって記述され、イオン化数値まで励起スペクトルの詳細な帰属を行った(図7)。

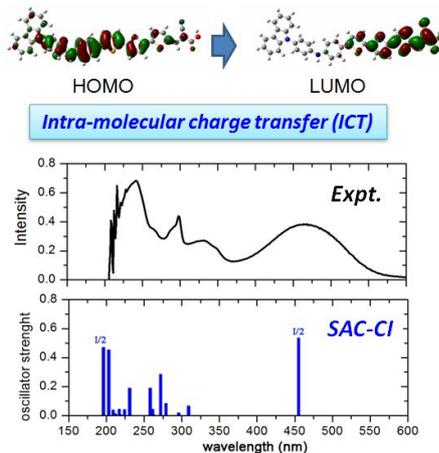


図7. D-D- A型の色素増感太陽電池の励起スペクトルと分子内電子移動励起

さらに、TiO₂基板を含むクラスターモデルの励起状態の理論計算を実施し、この色素は電子注入がダイレクト機構によって起こり、そのために光電変換効率が高いという知見を得た。

電荷移動型励起における電荷移動距離の化学指標を、PCM SAC-CI法を用いて、ドナー・アクセプター型分子について検討した(図8)。電荷移動距離には溶媒効果が重要であることを示した。また、機能性色素の理論設計の観点から、高い電子移動度を示すオリゴチオフェン骨格に電子ドナー・アクセプターを導入した分子システムの研究を行った。顕著な溶媒効果が計算され、非極性溶媒においても溶媒効果が重要である結果を得た。電荷移動色素では、溶媒の分極効果が極めて重要であることを示した。

DFT法によって計算した電荷移動距離との比較、いくつかの汎関数のベンチマーク計算を行っており、国内外でこの化学指標を利用しているDFT法に基づく研究に重要な知見を与えた研究成果である。

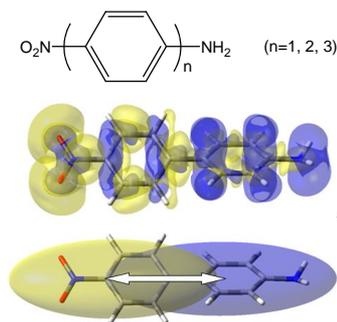


図8. ドナー・アクセプター型分子の電荷移動励起における差電子密度と化学指標(電荷移動距離)

また、コンフォメーションを制御したテトラシランやヘキサシランの共役に基づく、励起スペクトルの二面角依存性の起源を定量的に解析し、磁気円二色性(MCD)スペクトルも併用した励起状態の精密な帰属を行った。

(5)励起緩和ダイナミクスの精密解析

Pump-Probeレーザー分光の実験と協力して、シナメート誘導体の励起緩和ダイナミクスを研究した。特に、置換基効果や水分子の配位による水素結合の効果について検討を行った。これまでに2つの励起緩和の可能性、すなわち(1)二重結合のtrans-cis光異性化、および(2) ¹S₁(ππ*)状態から ¹nπ*状態への非断熱遷移が提案されている。これらの励起緩和の経路について検討を行った(図9)。

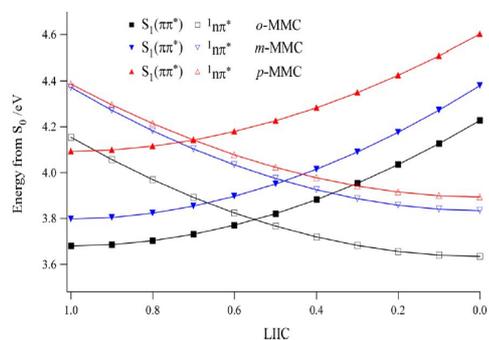
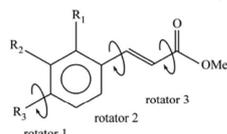


図9. メトキシシナメート分子の分子構造(上図)と ¹S₁(ππ*)状態から ¹nπ*状態への励起緩和のエネルギー図

計算結果から実験で観測された緩和速度の置換基効果を説明するには、2つの緩和経路がともに重要であることが示された。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計61件)(全て査読あり)

Y. Kanazawa, M. Ehara, 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). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b12190

T. Sommerfeld, M. Ehara, Complex Absorbing Potential with Voronoi Isosurfaces Wrapping Perfectly Around Molecules, *J. Chem. Theory Comput.*, 11, 4627-4633 (2015). DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00465

T. Fukushima, R. Fukuda, K. Kobayashi, G. F. Caramori, G. Frenking, M. Ehara, K. Tanaka, Proton Induced Generation of rNHC Ru Complex, *Chem. -Eur. J. (communication)*, 21, 106-110 (2015). DOI: 10.1002/chem.201404932

Y. Miyazaki, K. Yamamoto, J. Aoki, T. Ikeda, Y. Inokuchi, M. Ehara, T. Ebata, Experimental and Theoretical Study on the Excited-State Dynamics of ortho-, meta-, and para-Methoxy Methylcinnamate, *J. Chem. Phys.*, 141, 244313-1-12 (2014). DOI: 10.1063/1.4904268

B. Boekfa, E. Pahl, N. Gaston, H. Sakurai, J. Limtrakul, M. Ehara, C-Cl Bond Activation on Bimetallic Au/Pd Bimetallic Nanocatalysts Studied by Density Functional Theory and Genetic Algorithm Calculations, *J. Phys. Chem. C*, 118, 22188-22196 (2014). DOI: 10.1021/jp5074472

P. Hirunsit, K. Shimizu, R. Fukuda, S. Namuangruk, Y. Morikawa, M. Ehara,

Cooperative H₂ Activation at Ag Cluster/ θ -Al₂O₃ Dual Perimeter Sites: A DFT Study, *J. Phys. Chem. C*, 118, 7996-8006 (2014). DOI: 10.1021/jp5000792

R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, Electronic Excitation Spectra of Molecules in Solution Calculated Using the SAC-CI Method in the Polarizable Continuum Model with Perturbative Approach, *J. Chem. Phys.*, 140, 064114-1-15 (2014). DOI: 10.1063/1.4864756

J.A. Hansen, M. Ehara, P. Piecuch, Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au₈⁺: Benchmark Analysis Based on Completely Renormalized Coupled-Cluster and Density Functional Theory Calculations, *J. Phys. Chem. A*, 117, 10416-10427 (2013). DOI: 10.1021/jp4030969

M. Ehara, R. Fukuda, C. Adamo, I. Ciofini, Chemically Intuitive Indexes for Charge-Transfer Excitation Based on SAC-CI and TD-DFT Calculations, *J. Comput. Chem.* 34, 2498-2501 (2013). DOI: 10.1002/jcc.23423

S. Namuangruk, R. Fukuda, M. Ehara, J. Meeprasert, T. Khanasa, S. Morada, T. Kaewin, S. Jungstuwong, T. Sudyoasuk, V. Promarak, D-D- π -A Type Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells with a Potential of Direct Electron Injection and High Extinction Coefficient: Synthesis, Characterization, and Theoretical Investigation, *J. Phys. Chem. C*, 116, 25653-25663 (2012). DOI: 10.1021/jp304489t

[学会発表] (計 36 件)

M. Ehara, Solvent Effects in Excited States: PCM SAC-CI Study, Pacificchem 2015, Recent Progress in Molecular Theory for Excited-state Electronic Structure and Dynamics (#142), Honolulu, U.S.A., December 15-17, 2015.

M. Ehara, Au and Au/Pd Nanocluster Catalysts, The 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Santiago, Chile, October 5-10, 2014.

M. Ehara, Catalytic Reactions on Au and Au/Pd Nanoclusters, The 6th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Gyeongju, Korea, July 10-13, 2013.

M. Ehara, Photochemistry by SAC-CI and TDDFT, TD-DFT Conference, Nantes, France, April 23-26, 2013. (Plenary Talk)

M. Ehara, Recent Developments of SAC-CI and Its Applications to Molecular Spectroscopy, The 31st European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Cluj-Napoca, Romania, August 26-31, 2012. (Plenary Talk)

[図書] (計 1 件)

Y. Morisawa, M. Ehara, Electronic Structure and Transition in the Far-Ultraviolet Region, in *Far and Deep Ultraviolet Spectroscopy -- Beyond Conventional Photonics*, pp. 29-54, edited by Y. Ozaki, S. Kawata (Springer, 2015).

[その他]

ホームページ

研究室 HP: <http://tc.ims.ac.jp>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

江原 正博 (EHARA, MASAHIRO)

大学共同利用機関法人自然科学研究機構(岡崎共通研究施設)・計算科学研究センター・教授

研究者番号 : 80260149

(2) 連携研究者

福田 良一 (FUKUDA, RYOICHI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・助教

研究者番号 : 40397592

(3) 研究協力者

Piotr Piecuch

Michigan State University, USA, Professor

Roberto Cammi

University of Parma, Italy, Professor

Thomas Sommerfeld

Southeastern Louisiana University, USA, Associate Professor

Carlo Adamo

Chimie Paris Tech, France, Professor

Ilaria Ciofini

Chimie Paris Tech, France, Principal Researcher

Supawadee Namuangruk

NANOTEC, Thailand, Principal Researcher

U. Deva Priyakumar

International Institute of Information Technology, Hyderabad, India, Associate Professor

Xiang Zhao

Xi'an Jiaotong University, China, Professor