

令和元年6月20日現在

機関番号：82648

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04104

研究課題名(和文) 複雑量子状態の理論開発とナノ・バイオ系への応用

研究課題名(英文) Developments of Electronic Structure Theories for Complex Systems and Applications to Nano-Bio Systems

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) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：複雑な量子状態を精密に記述する新しい基礎理論の開発を行い、不均一系触媒や光機能分子系の反応や物性を電子状態理論によって解明した。得られた知見に基づいて、新しいナノ・バイオ系の量子システムの理論設計・制御を実施した。具体的には、金属微粒子系の構造や反応機構の解明、大規模系理論の開発と不均一系触媒への応用、共鳴電子状態の理論開発と分子クラスターや生体分子系への応用、極限高圧下における励起状態と化学反応の基礎理論の確立、複雑系の電子励起状態の化学指標の開発と光機能分子系への応用などに関する研究を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年のナノ・バイオ分野における不均一系触媒や機能性材料の研究開発では、複雑な量子状態に基づく化学変換や物性制御が行われている。そこでは量子システム系の複雑な量子状態を正確に理解することが必要である。本研究課題では、ナノ・バイオ系における強相関電子系や非束縛電子系を精密に記述できる基礎理論や化学指標を開発し、複雑な量子状態が本質である量子システム系に応用し、それらの設計・制御に新しい手法を開拓した。

研究成果の概要(英文)：We have developed new fundamental theories for describing the quantum states of complex systems and investigated the reactions of nanocluster and heterogeneous catalysts and the properties of photofunctional molecules. Based on these findings, we worked on the theoretical design and control of new quantum systems of nano-bio systems. We investigated the structures and reactivity of metal nanoclusters, reaction mechanism of heterogeneous catalysts, electronic resonance states of molecular clusters and biological systems, excited states and chemical reactions under extreme high pressure, and chemical indexes for the excited states of complex photofunctional molecules.

研究分野：理論化学、量子化学、物理化学

キーワード：複雑量子状態 ナノ・バイオ系 不均一系触媒 光機能分子 強相関電子系 電子共鳴状態 極限圧力  
状態 電子移動励起

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 , CK - 19 ( 共通 )

## 1 . 研究開始当初の背景

近年のナノ・バイオ分野における不均一系触媒や機能性材料の研究開発では、複雑な量子状態に基づく化学変換や物性制御が行われている。そこでは量子システム系の複雑な量子状態を正確に理解することが必要であり、その要請に対応できる信頼性とスループットに優れた理論を開発し、適用することが求められる。近年、複雑系の基礎理論の開発が進んでいるが、信頼性や有用性の観点からは未だ不十分であり、大規模系と周辺場を適切に記述する有用な複雑系の理論が必要とされている。そこで本研究課題では、ナノ・バイオ系における強相関電子系や非束縛電子系を精密に記述できる基礎理論や化学指標を開発し、複雑な量子状態が本質である量子システム系に応用した。これら量子システム系の設計・制御に新しい手法を開拓することを目的とした。

## 2 . 研究の目的

本研究課題では、複雑な量子状態である強相関電子系や共鳴状態を精密に記述する新しい基礎理論の開発を行い、ナノ・バイオ系、特に不均一系触媒や光機能系の微視的メカニズムを電子状態理論によって解明し、その知見に基づいて、新しいナノ・バイオ系の量子システムの設計・制御に取り組むことを目的とした。具体的には下記に示す研究課題について研究を実施した。

- (1)金属微粒子系の構造・電子状態・熱力学や反応メカニズムの解明
- (2)大規模強相関系理論の開発と不均一系触媒への応用
- (3)大規模系の共鳴状態の理論開発とナノ・バイオ系への応用
- (4)極限高圧下における励起状態と化学反応の基礎理論の確立とナノ材料系への応用
- (5)複雑系の電子励起状態の化学指標の開発と光機能分子系への応用

これらの研究では当該分野で先進的な研究を推進する研究者との国際共同研究を実施した。

## 3 . 研究の方法

### (1)金属微粒子系の構造・電子状態・熱力学や反応メカニズムの解明

合金微粒子は、量子効果や合金効果によって、バルク固体とは全く異なる触媒活性を示す。例えば、PVP(ポリビニルピロリドン)等の高分子に担持されたコロイド系合金微粒子は、温和な条件下で多様な触媒反応を示す。しかし、金属微粒子の構造や電子状態、触媒活性点、触媒サイクルのメカニズム、熱力学的安定性など、明確でない点が多い。本課題では、大規模系に適用できる電子状態理論や、金属・有機分子の相互作用を適切に記述する分子シミュレーションに基づいて、擬不均一系触媒の微視的メカニズムを理論的に検討した。得られた知見に基づいて、実験と協力して、新しい合金微粒子触媒系を開発を目指した。

### (2)大規模強相関系理論の開発と不均一系触媒への応用

金属酸化物表面に担持された金属微粒子は剛健な不均一系触媒であるが、現在、理論による設計は困難である。これは、触媒系の電子状態が強相関系であり、反応活性点も複雑な構造を持つことによる。本研究では、大規模な強相関系を精密に記述できる電子相関理論を開発し、これらの不均一系触媒の理論解析を行った。反応活性点近傍は強相関系を記述できる方法を用い、金属酸化物の担体は中程度の精度である密度汎関数理論(DFT)法を用いて記述した。これらの量子状態理論を用いて、主に固体表面の反応機構の研究を実施した。

### (3)大規模系の共鳴状態の理論開発とナノ・バイオ系への応用

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、大規模系に適用できるように発展させた。また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。さらに外挿法である解析接続結合定数法(ACCC, Analytic Continuation of the Coupling Constant)を用いて、ACCC SAC-CI 法を開発した。幾つかの解析接続の方法を検討し、分子系でベンチマーク計算を実施し、安定な新しい解析接続の方法を提案した。

### (4)極限高圧下における励起状態と化学反応の基礎理論の確立とナノ材料系への応用

分子の物性の圧力効果を、分子と周囲の分極連続体モデル(PCM)のクーロン反発で記述する PCM XP(extreme pressure)法を、我々の高精度理論 SAC-CI 法に導入し、極限高圧下における励起状態の圧力効果について研究した。極限高圧下では、励起エネルギーはブルーシフトするが、その効果は状態の性質により異なり、励起状態の順序が入れ変わる。本研究では、PCM の詳細な改変を行い、より定量的に励起状態の圧力効果の評価を行った。さらに、基底および励起状態における結合解裂や開環反応の圧力効果について検討した。系統的な研究を実施し、励起状態と化学反応における圧力効果の基礎原理の構築を試みた。

### (5)複雑系の電子励起状態の化学指標の開発と光機能分子系への応用

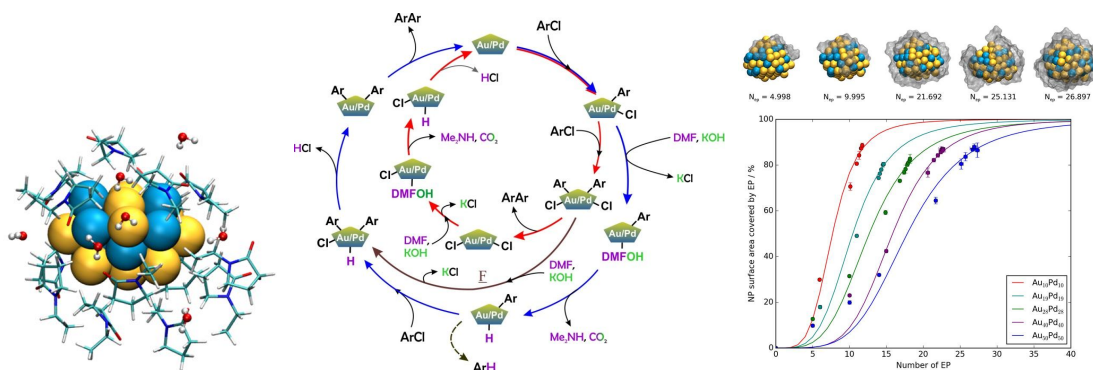
バイオイメージングは細胞の機能解析などに広く活用されている。最近、近赤外領域で発光し、細胞内の複数の RNA を同時計測可能な ECHO プローブが開発された。ECHO プローブは、励起子

相互作用に起因する発光制御の原理に基づいて設計され、標的 DNA および RNA への配位により強い発光を示す。この機能は蛍光色素二量体が形成する H 会合体に起因することが示唆されたが、その機構や定量性は明確でなかった。本研究では、ECHO プローブの蛍光色素の基礎的光物性を理論計算を用いて調査した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 金属微粒子系の構造・電子状態・熱力学や反応メカニズムの解明

擬不均一系触媒である凝縮相金・パラジウム合金微粒子触媒は、室温で C-Cl 結合を活性化する。この反応の理論解析のために、合金微粒子の構造やスピン状態を遺伝的アルゴリズムおよび DFT 計算によって明らかにし、反応の全過程のメカニズムを解明した。本反応では、ジメチルホルムアミドからの水素移動が律速段階であり、水分子を介した水素移動によって遷移状態が安定化する結果が得られた。保護マトリックスである高分子の構成分子 (Ethylpyrrolidone, EP) と水分子、合金クラスターの分子シミュレーションを行い、界面のダイナミクスについて検討した。合金クラスターと EP 分子との相互作用は、水分子との相互作用よりも強いことから、EP が優先的にクラスター表面に吸着する結果が得られ、吸着構造や吸着自由エネルギーの EP 濃度依存性を明らかにした。また、動径分布関数から、クラスター表面では水分子は水素結合ネットワークを形成しているが、EP が高濃度の場合には、高エネルギーの孤立した水分子がクラスター周辺に存在し、反応に重要であることを明らかにした。



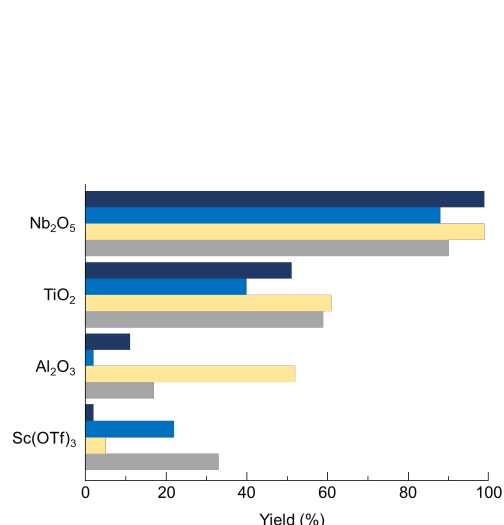
MD simulation of Au-Pd NC in condensed phase

Catalytic cycle suggested by expt. and theoretical calculations

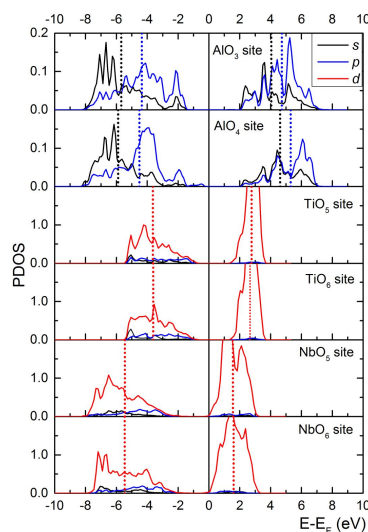
Surface coverage of Au-Pd NC by EP molecules

##### (2) 大規模強相関係理論の開発と不均一系触媒への応用

アミド化合物は医農薬品に広く利用されており、その効率的合成法の開発は極めて重要な課題である。カルボン酸やエステルとアミンからアミド縮合を行う触媒反応は、原子効率の高いアミド (環状イミド) 合成法であるが、幅広い基質に対して有効かつ剛健な固体触媒は極めて少ない。最近、ニオブ表面 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) が本反応に高い活性を示し、反応基質について高い一般性を持つことが実験的に見出された。本研究では、カルボン酸とアミンからアミド化合物を合成する反応について、周期的 DFT 法を用いてアルミナ・チタニア・ニオブ表面における触媒活性を解析した。その結果、触媒活性は伝導バンドの d-バンド中心や基質と活性点の軌道混成と相関しており、これらの要因によって、ニオブ表面が特に触媒活性が高いことを見出した。さらにニオブ表面が水やアミンに対して強い耐性を持つことを理論的に明らかにした。



Reactivity of metal oxides for various amidation reactions

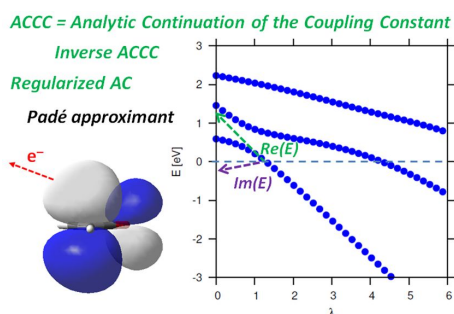


PDOS of Lewis acid sites of metal oxides

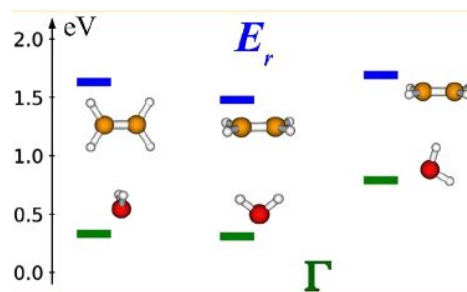
### (3)大規模系の共鳴状態の理論開発とナノ・バイオ系への応用

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。

ここで開発した方法を用いて、DNA や RNA の核酸塩基およびその誘導体、ニトリル及びイソニトリル基を含む分子群の電子付加共鳴状態に適用し、電子透過スペクトルに新しい帰属を与えた。核酸塩基の研究では、国際的にも最大級の分子の共鳴状態に適用できている。ニトリル・イソニトリル基を含む分子の研究では、共鳴状態の through-bond 相互作用に注目し、詳細な解析を行った。また、ACCC SAC-CI 法における幾つかの解析接続の方法を検討し、分子系でベンチマーク計算を実施し、安定な新しい解析接続の方法を提案した。さらに分子クラスターの共鳴状態における分子間相互作用の効果を検討した。とくにメタン、エタン、水分子とエチレンの共鳴状態との相互作用について詳細に検討した。ここで得られた知見に基づいて、本理論の分子集合系や凝縮系への展開を開始した。



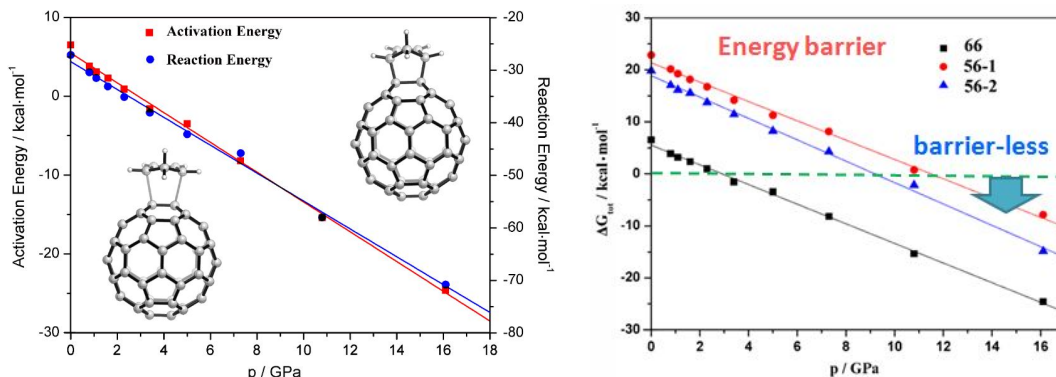
ACCC SAC-CI method for electronic resonance states



CAP/SAC-CI method for resonance states of molecular clusters

### (4)極限高圧下における励起状態と化学反応の基礎理論の確立とナノ材料系への応用

分子は超高圧下において新奇な物性や反応を示す。これまで高圧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、分子系の高圧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。本研究では、PCM XP 法を用いて、高圧下におけるフラレンとブタジエンの 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、超高圧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 2GPa、[5,6]の反応では約 10GPa 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、電子的効果とキャピ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タイプの反応が高圧下で進行することは興味深く、高圧を利用した反応制御が期待できる。

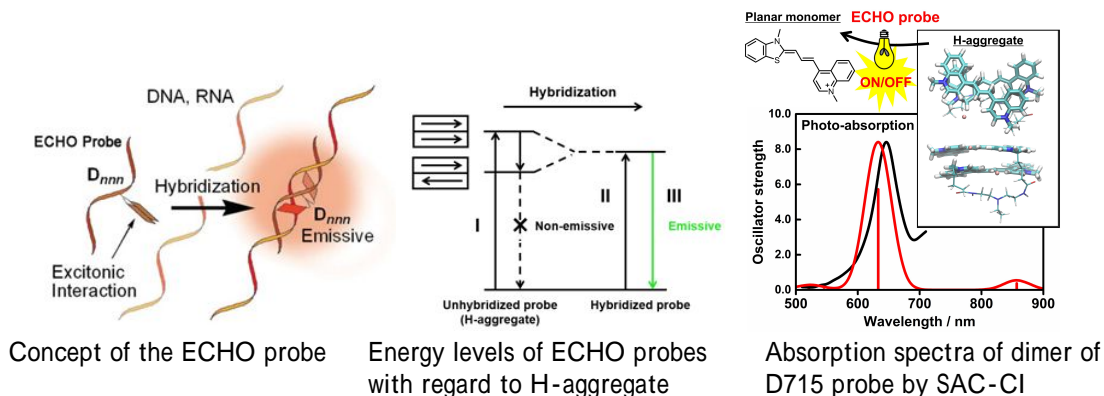


Extreme pressure effects on chemical reactions

### (5)複雑系の電子励起状態の化学指標の開発と光機能分子系への応用

核酸の蛍光イメージングは、細胞の機能解析などに広く活用されている。最近、近赤外領域で発光し、細胞内の複数の RNA を同時計測可能な ECHO プロブが開発された。ECHO プロブは、

励起子相互作用に起因する発光制御の原理に基づいて設計され、標的 DNA および RNA への配位により強い発光を示す。この機能は蛍光色素二量体が形成する H 会合体に起因することが示唆されたが、その機構や定量性は明確でなかった。本研究では、ECHO プロブの蛍光色素の基礎的光物性を理論計算を用いて調査した。複数の H 会合体の局所安定構造を求めて光吸収・発光を検討し、強い蛍光発光は単量体に起因し、発光の抑制が H 会合体形成に基づくという機構を明確に示した。蛍光色素間のストークスシフトは理論計算で定量的に解析することに成功した。



## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 47 件)(全て査読あり)

T. Shiraogawa, G. Candel, R. Fukuda, I. Ciofini, C. Adamo, A. Okamoto, M. Ehara, Photophysical Properties of Fluorescent Imaging Biological Probes of Nucleic Acids: SAC-CI and TD-DFT Study, *J. Comput. Chem.* 40, 127-134 (2019). DOI: 10.1002/jcc.25553

T. Shiraogawa, M. Ehara, S. Jurinovich, L. Cupellini, B. Mennucci, Frenkel-Exciton Decomposition Analysis of Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence for Multichromophoric Systems, *J. Comput. Chem.* 39, 931-935 (2018). DOI: 10.1002/jcc.25169

P. Hirunsit, T. Toyao, S. M. A. H. Siddiki, K. Shimizu, M. Ehara, Origin of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Lewis Acid Catalysis for Activation of Carboxylic Acids in the Presence of a Hard Base, *ChemPhysChem.* 19, 2848-2857 (2018). DOI: 10.1002/cphc.201800723

T. Sommerfeld, J. B. Melugin, M. Ehara, Temporary Anion States of Ethene Interacting with Single Molecules of Methane, Ethane, and Water, *J. Phys. Chem. A.* 122, 2580-2586 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.7b12669

N. Takagi, K. Ishimura, M. Matsui, R. Fukuda, M. Ehara, 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). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b13086

K. Bobuatong, H. Sakurai, M. Ehara, Intramolecular Hydroamination by a Primary Amine of an Unactivated Alkene on Gold Nanoclusters: A DFT Study, *ChemCatChem.* 9, 4490-4500 (2017). DOI: 10.1002/cctc.201700839

T. Yang, R. Fukuda, S. Hosokawa, T. Tanaka, S. Sakaki, M. Ehara, A Theoretical Investigation on CO Oxidation by Single-Atom Catalysts M<sub>1</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Pd, Fe, Co, and Ni), *ChemCatChem.* 9, 1222-1229 (2017). DOI: 10.1002/cctc.201601713

M. Ehara, Y. Kanazawa, T. Sommerfeld, Low-lying π\* Resonances Associated with Cyano Groups: A CAP/SAC-CI Study, *Chem. Phys.* 482, 169-177 (2017). DOI: 10.1016/j.chemphys.2016.09.033

T. Sommerfeld, J. B. Melugin, P. Hamal, 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). DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01228

T. Yang, R. Fukuda, R. Cammi, 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). DOI: 10.1021/acs.jpca.7b02805

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

J. Meeprasert, S. Namuangruk, B. Boekfa, R.N. Dhital, H. Sakurai, M. Ehara, Mechanism of Ullmann Coupling Reaction of Chloroarene on Au/Pd Alloy Nanocluster: A DFT Study, *Organometallics.* 35, 1192-1201 (2016). DOI: 10.1021/acs.organomet.5b01009

A. Gupta, B. Boekfa, H. Sakurai, M. Ehara, U. Deva Priyakumar, Structure, Interaction, and

Dynamics of Au/Pd Bimetallic Nanoalloys Dispersed in Aqueous Ethylpyrrolidone, a Monomeric Moiety of Polyvinylpyrrolidone, *J. Phys. Chem. C*, 120, 17454–17464 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05097

〔学会発表〕(計 24 件)

M. Ehara, Theoretical Chemistry for Complex Systems: Nanocluster and Heterogeneous Catalysts, Pre-conference of TOCAT8 and the 5th International Symposium of Institute for Catalysis, 2018. (Keynote Lecture)

M. Ehara, Theoretical Molecular Spectroscopy using SAC-CI: Collaboration with ATR-FUV Spectroscopy, International Conference on Advanced Molecular Spectroscopy, 2018. (Keynote Lecture)

M. Ehara, Frenkel-Exciton Decomposition Analysis of Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence for Multichromophoric Systems, The 7<sup>th</sup> Japan-Czech-Slovak Symposium, 2018.

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), 2017.

M. Ehara, Structure and Catalytic Activity of Nanocluster Catalysts, The 21<sup>st</sup> International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE21), 2017. (Keynote Lecture)

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

M. Ehara, Recent Progress in PCM SAC-CI and CAP/SAC-CI, The 15<sup>th</sup> Theoretical Chemistry Symposium (TCS), 2016.

M. Ehara, Charge Transfer Excitations Studied by the SAC-CI Method, Workshop: Excited States in Complex Systems (ESCS2016), 2016. (Plenary Talk)

M. Ehara, Relevance of Interface Region in Supported Nanocluster Catalysts, EMN Meeting on Computation and Theory Energy Materials Nanotechnology, 2016.

M. Ehara, Recent Progress in PCM SAC-CI and CAP/SAC-CI, Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2016), 2016.

M. Ehara and T. Sommerfeld, Recent Progress in CAP/SAC-CI Method for Locating Resonance States, ISTCP IX 2016 Conference, 2016.

M. Ehara, Photocatalysis on Metal Oxides: DFT study, Ninth International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress IX), 2016.

江原正博, 担持クラスター触媒の理論・計算化学, 第 55 回触媒研究懇談会, 2018.

江原正博, 電子共鳴状態の理論研究, 分子科学討論会, 2017.

〔図書〕(計 6 件)

M. Ehara, Y. Morisawa, Theoretical and Experimental Molecular Spectroscopy of Far-Ultraviolet Region in Molecular Spectroscopy: A Quantum Chemistry Approach, edited by Y. Ozaki, M.J. Wojcik, J. Popp, Wiley, pp. 119-145 (2019).

江原正博, クラスター触媒の理論研究: 合金効果と担体効果, 「ナノ粒子・クラスター触媒の最前線」, 触媒, 60 巻 3 号, 158-164, 2018.

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

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 巻 4 号, 181-186, 2017.

〔その他〕

ホームページ

研究室 HP: <http://tc.ims.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究分担者: 該当なし

(2)研究協力者:

Thomas Sommerfeld, Carlo Adamo, Ilaria Ciofini, U. Deva Priyakumar, Xiang Zhao, Pussana Hirunsit, Anchalee Junkaew, Supawadee Namuangruk