

江 原 正 博（教授）（2008 年 6 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：量子化学，光物性科学，理論精密分光

A-2) 研究課題：

- a) 高精度電子状態理論の開発
- b) 内殻電子過程の理論精密分光
- c) 光機能分子の電子過程の解析と理論設計
- d) 表面光化学と表面触媒化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の励起状態には複雑な電子構造をもつ状態が存在し，励起状態の理論研究ではこれらを正確に記述することが重要である。我々は高精度電子状態理論の開発を行ってきたが，その中で Active space 法は開殻系の励起状態を効率的かつ高精度に記述する理論である。SAC-CI 法に基づく Active space 法を開発し，多電子過程で表現される三原子分子の励起状態に応用した。ラジカル分子の励起状態では多電子過程で表される状態が多く存在するが，Active space 法はこれらの状態に対して高精度であることを示した。また，最低励起状態は CR-CC（Complete Renormalized Coupled Cluster）法によっても精度よく記述できることを示した。
- b) 分子分光法の発展により，内殻電子過程では様々な新しい現象が観測されており，それらの解明には理論の正確な情報は極めて重要となる。 N_2O 分子の $\text{O}1s$ 内殻励起スペクトルの温度効果を，精密な理論によるポテンシャル曲線と電子雲の広がり $\langle r^2 \rangle$ に基づいて明らかにした。また，内殻励起状態における構造変化を解析し，構造変化のメカニズムと励起状態の振動構造を解明した。また価電子励起では，環境科学で重要であるハロエチレンの励起状態の精密な解析や励起状態と分子構造の相関を明らかにした。
- c) 発光材料では分子の励起状態が鍵であり，励起状態の精密な理論研究によってその光物性の詳細を明らかにすることができる。有機 EL 分子である Ir 錯体の発光に関わる励起状態における構造変化を研究し，発光過程を明らかにした。また，バイオセンサーの光誘起電子移動過程の電子的メカニズムを明らかにし，溶媒効果と構造変化が重要であることを示した。
- d) 表面反応は無限系と有限系の接点の現象であり，理論的にも興味深い研究対象である。表面－分子系では固体表面と吸着分子の相互作用が本質であり，その理論モデルが鍵となる。直接メタノール燃料電池の反応として重要であるメタノール酸化反応について研究し， O-H 解離に引き続きメチル基の H が解離するメカニズムを提案した。また，銀表面についても検討を行い，アルデヒドの生成に有効である事を示した。

B-1) 学術論文

S. ARULMOZHIRAJA, M. EHARA and H. NAKATSUJI, "Electronic Transitions in *cis*- and *trans*- Dichloroethylenes and in Tetrachloroethylene," *J. Chem. Phys.* **129**, 174506 (8 pages) (2008).

M. EHARA and H. NAKATSUJI, "Geometry Relaxation after Inner-Shell Electronic Excitations and Ionizations," *Collect. Czech. Chem. Commun.* **73**, 771–785 (2008).

Y. ABE, K. KURAMOTO, M. EHARA, H. NAKATSUJI, M. SUGINOME, M. MURAKAMI and Y. ITO, “Mechanism of the Palladium-Catalyzed Regioselective Silaboration of Allene: Theoretical Study,” *Organometallics* **27**, 1736–1742 (2008).

T. TANAKA, M. HOSHINO, H. KATO, M. EHARA, N. YAMADA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, Y. TAMENORI, J.R. HARRIES, G. PRUEMPER, H. TANAKA and K. UEDA, “Vibration-Induced Suppression of Valence-Rydberg Mixing in the $O\ 1s \rightarrow n\sigma$ Rydberg Series in N_2O ,” *Phys. Rev. A* **77**, 012709 (4 pages) (2008).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Photochemistry of Biological Chemosensors, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes,” *AIP Conf. Proc.* **995**, Proceedings of the Workshop on Nuclei and Mesoscopic Physics (WNMP 2007), 145–151 (2008).

B-3) 総説, 著書

江原正博, 「高精度電子状態理論の開発と応用」, *化学と工業* **Vol. 61** (6), pp. 576–578 (2008).

B-4) 招待講演

江原正博, 「高精度電子状態理論の開発と応用——理論精密分光と光物性科学への展開」, 第6回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 京都, 2008年12月.

M. EHARA, “Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes,” The 13th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIII), Michigan (U.S.A.), July 2008.

M. EHARA, “Theoretical spectroscopy of the inner-shell electronic processes: SAC-CI study,” The International Workshop on Photoionization (IWP) 2008, Uppsala (Sweden), June 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

近畿化学協会幹事 (2007–).

学会の組織委員等

XIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

B-8) 大学での講義, 客員

京都大学工学研究科, 「物理化学II」, 2008年前期.

京都大学工学研究科, 「化学数学I」, 2008年後期.

金沢大学理学研究科, 「理論化学特論 (理論精密分光: 光機能分子から内殻電子過程まで)」, 2008年1月29日–30日.

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」, 2008年4月17日–18日.

B-10) 競争的資金

基盤研究(C),「生物と機能性材料におけるMCDスペクトル」, 江原正博 (2001年-2002年).

特定領域研究,「高精度電子状態理論の開発と励起状態化学への展開」, 江原正博 (2006年-2009年).

JST シーズ発掘試験研究,「光機能分子における励起ダイナミクスの精密解析と理論テクノロジー」, 江原正博 (2007年).

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の関わる化学現象を研究し、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、複雑な励起状態に対して信頼性のある情報を提供できる理論は限定されており、さらに高めていく必要がある。また、ダイナミクスや統計力学も化学現象を解明するために重要である。これらの理論化学によって、化学現象の本質を研究することを目指している。現在、そのレベルに到達するために、電子状態理論の開発を進め、実験で興味をもたれる化学現象を研究している。当面の課題は、高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させ、化学現象に応用することである。理論精密分光では、内殻励起状態の研究を進めると共に、多電子イオン化状態を研究するための方法を開発する。オージェ過程など電子と核の運動が同じ時間スケールの現象について量子ダイナミクスを導入した方法に基づいて研究する。また、光機能性分子の電子過程の研究では、主に励起状態における構造緩和について検討する。表面-分子系の励起状態を適切に表現できる方法を確立し、光電子スペクトルの解析を行い、電子状態や吸着構造を理論的に解析する。