

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，これらの状態は励起緩和においてしばしば重要な役割を果たす。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 法の解析的エネルギー微分法を開発し，多電子過程で表現される開殻系三原子分子の励起状態における分子構造の研究に応用した。Active space 法により，複雑な電子状態や励起状態の構造を効率的かつ高精度に求められることを示した。
- 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いる。観測された現象を理解するためには，理論の正確な情報は極めて重要となる。本年度は， N_2O 分子の $\text{N}1s$ 内殻励起スペクトルに観測される振動構造や温度効果について研究を行った。また，2 電子イオン化状態の研究を行い，実験で得られる情報から，緩和エネルギーなどの情報を引き出せる可能性を理論的に示した。
- c) 紫外線は皮膚癌などの原因となることから，様々な日焼け止め剤が開発され，実用化されている。分子設計には化合物の光物性，特に紫外線 B 領域の光吸収と基底状態への励起緩和が重要である。本研究では Methoxy Cinnamate の誘導体の光物性について研究を行った。様々な置換体について実験の吸収スペクトルを精度よく再現することに成功し，その電子構造からパラ置換体が有用であることを理論的に示した。さらに励起状態の局所安定構造からの発光や励起緩和の反応経路を検討することによって，パラ置換体が励起緩和においても有効であることを示した。また，有機 EL 分子である Ir 錯体の様々なキレート分子の光物性を研究し，光吸収・発光エネルギー，励起状態の構造緩和に関する詳細な研究を行い，これらのキレート分子を用いる分子設計に有用な情報を提供した。
- 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。これまでに，直接メタノール燃料電池で重要となるメタノール脱水素化反応を研究してきたが，本年度は，エタノール脱水素化反応について研究した。Pt/Sn 合金を用いることにより，アルデヒドに至る反応のエネルギーバリアーが低下する可能性があることを理論的に示した。

B-1) 学術論文

M. PROMKATKEAW, S. SURAMITR, T. K. KARPKIRD, S. NAMUANGRUK, M. EHARA and S. HANNONGBUA,
“Absorption and Emission Spectra of Ultraviolet B Blocking Methoxy Substituted Cinnamates Investigated by the SAC-CI Method,” *J. Chem. Phys.* **131**, 224306 (10 pages) (2009).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE, M. EHARA, T. YANAI and T. ITOH, “Ab Initio Study of the Excited Singlet States of All *trans* α,ω -Diphenylpolyenes with One to Seven Polyene Double Bonds: Simulation of the Spectral Data within Franck-Condon Approximation,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174313 (10 pages) (2009).

Y. LU and M. EHARA, “Electronic Structure and Optical Properties of Chelating Hetero-Atomic Conjugated Molecules: A SAC-CI Study,” *Theor. Chem. Acc.* **124**, 395–408 (2009).

M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Theoretical Spectroscopy of Inner-Shell Electronic Processes and Photochemistry of Fluorescent Molecules,” *Prog. Theor. Chem. Phys.* **20**, 103–124 (2009).

M. EHARA, J. R. GOUR and P. PIECUCH, “Low-Lying Valence Excited States of Open-Shell Triatomic Molecules Studied Using the Electron-Attached and Ionized Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction and Equation-of-Motion Coupled Cluster Methodologies,” *Mol. Phys.* **107**, 871–880 (2009).

K. UEDA, R. PUTTNER, N. A. CHEREPKOV, F. GEL’MUKHANOV and M. EHARA, “High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy on Nitrogen Molecules,” *Eur. Phys. J.* **169**, 95–107 (2009).

T. WATANABE, M. EHARA, K. KURAMOTO and H. NAKATSUJI, “Possible Reaction Pathway in Methanol Dehydrogenation on Pt and Ag Surfaces/Clusters Starting from OH Scission: Dipped Adcluster Model Study,” *Surf. Sci.* **603**, 641–646 (2009).

M. EHARA, K. KURAMOTO and H. NAKATSUJI, “Relativistic Effect in the K-Shell Ionizations: SAC-CI General-R Study Based on DK2 Hamiltonian,” *Chem. Phys.* **356**, 195–198 (2009).

R. FUKUDA, S. HAYAKI and H. NAKATSUJI, “Valence Ionization Spectra of Group Six Metal Hexacarbonyls Studied by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174303 (10 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

江原正博, 「理論化学は化学現象の本質を明らかにし，化学概念を構築する」*化学* **64**, p. 20 (2009).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical Fine Spectroscopy for Valence to Core-Electron Chemistry and Dynamics,” The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Port Dickson (Malaysia), December 2009.

江原正博, 「理論精密分光と光物性化学」*広島大学特別講義*, 広島, 2009年12月.

M. EHARA, “Core-Excitation Induced Isomerization: Theoretical Consideration,” Mini-symposium on Ultrafast Electron Dynamics, Sendai (Japan), October 2009.

M. EHARA, “Electronic Structure and Optical Properties of Conjugated Molecules: SAC-CI Study,” International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009, Rhodes (Greece), October 2009.

M. EHARA, “High-Precision Theoretical Spectroscopy for Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-Shell Electronic Processes,” The 14th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Madrid (Spain), September 2009.

M. EHARA, “Core-Level Theoretical Fine Spectroscopy,” The 3-rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Bratislava (Slovakia), September 2009.

M. EHARA, “High-Precision Ab Initio Core-Level Spectroscopy,” XXVI ICPEAC International Conference, Kalamazoo (U.S.A.), July 2009.

M. EHARA, “Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-Shell Electronic Processes,” 13th Annual Symposium on Computational Science and Engineering, (ANSCSE13), Bangkok (Thailand), March 2009.

江原正博,「次世代の理論分子分光を目指して」シンポジウム——分子科学の未来に向けて——, 仙台, 2009年3月.

B-6) 受賞, 表彰

江原正博, APATCC (Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists) Pople Medal (2009).

江原正博, QSCP (Quantum Systems in Chemistry and Physics) Promising Scientist Award of CMOA (Centre de Mecanique Ondulatoire Appliquee) (2009).

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).

VIIth Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

B-8) 大学での講義, 客員

広島大学理学研究科,「励起状態理論の基礎と応用」2009年12月14日–15日.

総合研究大学院大学物理科学研究科,「計算化学」2009年7月13日–15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

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究,「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).

科学技術振興機構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).

日本学術振興会科研費基盤研究(B),「内殻電子過程の超精密理論分光」江原正博 (2009年–2011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す

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。オーグメント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。