

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) 光機能分子の電子過程の解析と理論設計
- c) 内殻電子過程の理論精密分光
- 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・発光スペクトルは多くの場合，溶液中などの環境場で観測される。分子に極性があり，励起状態において電荷分布が変化する場合，溶媒和の効果は小さくない。励起状態の溶媒効果を評価する PCM-SAC-CI 理論の開発を行い，プログラムの実装を行った。この方法では，溶媒和の効果を分極する連続体で近似し，電子励起による速い溶媒の分極による効果は非平衡過程 (Non-equilibrium) で記述し，溶媒が再配向する遅い溶媒和の効果は平衡過程 (Equilibrium) で記述する。この方法をアクロレインやメチレンシクロプロペンの $\pi\pi^*$ 励起状態や $n\pi^*$ 励起状態に適用し，励起状態におけるソルバトクロミズムについて研究した。さらに PCM-SAC-CI 理論の解析的エネルギー微分法をプログラム実装し，溶媒中における励起状態の構造論を研究する方法を開発した。
- b) テトラアザポルフィリン ($C_{16}H_{10}N_8$) とその π 電子系を拡張した化合物，フタロシアニン ($C_{32}H_{18}N_8$)，ナフトロシアニン ($C_{48}H_{26}N_8$)，アントラコシアニン ($C_{64}H_{34}N_8$) の吸収スペクトルの SAC-CI による精密な理論研究を行った。これらの化合物は近赤外領域の色素分子設計で重要である。Fe(CO)₅ 分子と Co(C₅H₄)(CO)₂ 分子のペニングイオン化スペクトルについて研究し，SAC-CI 法による精密な帰属を行った。さらに励起 He 原子との相互作用を検討し，ポテンシャル曲面を計算することによって，ペニングイオン化スペクトルで観測される CEDPICS と相互作用ポテンシャルの異方性の相関を明らかにした。
- c) 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，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閉殻分子と開殻分子について理論的に示した。また，NH₃ や CH₄ の 2 電子内殻イオン化エネルギーや 2 電子内殻イオン化状態からのオージェ過程の終状態の CVV 状態や VVVV 状態について理論計算を行い，実験スペクトルの帰属を行った。
- 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。新規な燃料電池として注目されるエタノールを用いた DEFC で重要である金属表面触媒上における酸化反応について研究した。エタノールから CO に酸化されるまでの反応について研究を行い，反応の電子的メカニズムを明らかにした。

B-1) 学術論文

J. H. D. ELAND, M. TASHIRO, P. LINUSSON, M. EHARA, K. UEDA and R. FEIFEL, “Double Core Hole Creation and Subsequent Auger Decay in NH_3 and CH_4 Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 213005 (4 pages) (2010).

R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Excited States and Electronic Spectra of Extended Tetraazaporphyrins,” *J. Chem. Phys.* **133**, 144316 (16 pages) (2010).

M. TASHIRO, M. EHARA and K. UEDA, “Double Core-Hole Electron Spectroscopy for Open-Shell Molecules: Theoretical Perspective,” *Chem. Phys. Lett.* **496**, 217–222 (2010).

R. CAMMI, R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Symmetry-Adapted Cluster and Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method in the Polarizable Continuum Model-Theory for Solvent Effect on Electronic Excitation of Molecules in Solution,” *J. Chem. Phys.* **133**, 024104 (24 pages) (2010).

M. TASHIRO, M. EHARA, H. FUKUZAWA, K. UEDA, C. BUTH, N. V. KRYZHEVOI and L. S. CEDERBAUM, “Molecular Double Core-Hole Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis,” *J. Chem. Phys.* **132**, 184302 (11 pages) (2010).

R. FUKUDA, M. EHARA, H. NAKATSUJI, N. KISHIMOTO and K. OHNO, “Valence Ionized States of Iron Pentacarbonyl and Itta5-Cyclopentadienyl Cobalt Dicarbonyl Studied by the SAC-CI Calculation and Collision-Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **132**, 084302 (12 pages) (2010).

M. EHARA and K. UEDA, “Vibrational Spectra and Geometry Relaxation in Core-Electronic Processes of N_2O and CO_2 ,” *J. Phys.: Conf. Series* **235**, 012020 (9 pages) (2010).

R. R. LUCCHESI, R. MONTUORO, K. KOTSIS, M. TASHIRO, M. EHARA, J. D. BOZEK, A. DAS and E. D. POLIAKOFF, “The Effect of Vibrational Motion on the Dynamics of Shape Resonant Photoionization of BF_3 Leading to the E^2A_1' State of BF_3^+ ,” *Mol. Phys.* **108**, 1055–1067 (2010).

B-3) 総説, 著書

M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Development of SAC-CI General-R Method for Theoretical Fine Spectroscopy,” in *Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications*, P. Carsky, J. Pittner, J. Paldus, Eds., Springer, pp. 79–112 (2010).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical Fine Spectroscopy and Photophysical Chemistry with the SAC-CI Method,” Pacificchem 2010 Congress; Symposium for “Computational Quantum Chemistry: Theory and Interactions with Experiment,” Honolulu (U.S.A.), December 2010.

M. EHARA, “Photochemistry of Functional Molecules Studied by the SAC-CI Method,” Pacificchem 2010 Congress; Symposium for “Molecular Theory for Real Systems and Chemical Reactions,” Honolulu (U.S.A.), December 2010.

M. EHARA, “Photophysical Chemistry based on the SAC-CI Method,” The 1st Chlalongkorn–Institute for Molecular Science Joint Symposium, Bangkok (Thailand), October 2010.

M. EHARA, “Theoretical Spectroscopy of Core-Electron Processes and Solvent Effect in Excited States,” The 15th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XV), Cambridge (U.K.), August–September 2010.

M. EHARA, "Photochemistry of Functional Conjugated Molecules Studied by the SAC-CI Method," Kolkata Univ., Kolkata (India), April 2010.

M. EHARA, "Photochemistry of Functional Conjugated Molecules Studied by the SAC-CI Method," Pure and Applied Chemistry International Conference 2010, Ubon Ratchathani (Thailand), January 2010.

M. EHARA, "Theoretical Fine Spectroscopy and Photo-physical Chemistry," International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems," Kyoto (Japan), January 2010.

M. EHARA, "Theoretical Spectroscopy for Single and Double Core-Hole Ionization," Recent Advances in Many-Electron Theories, Shankarpur (India), January 2010.

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).

その他

次世代スパコン戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ」企画室 (2009-).

次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 ナノ統合ソフト担当 (2008-).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「構造分子基礎理論」2010年7月21日-23日.

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」2010年4月22日-23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).

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).

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。