

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 理論の開発を行った。本年度は，非平衡過程 (Non-equilibrium) の理論の定式化とプログラムの実装を行った。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。また，三原子分子の分子分光に SAC-CI 法を系統的に応用し，分光定数の精密計算や振動励起状態からの発光スペクトルの詳細な解析を行った。
- b) 有機 EL の発光層の分子として高分子系分子がある。その中で，高度に共役した梯子型分子は電界発光や導電性を示す分子として興味深い。本年度は，梯子型ペンタフェニレン，ビスインデノカルバゾール，ジインドロカルバゾールの光物性について研究した。比較的大きな分子の振動構造を解析するために，重要な振動モードを抽出する方法を試み，実験スペクトルの振動構造の詳細を帰属した。また，窒素置換によって振動子強度の小さな励起状態が安定化し，第一励起状態は強度の小さな状態となっていることが分かった。さらに，発光スペクトルについても同様に，振動構造の解析を行い，その帰属を行った。
- 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， CH_4 ， NH_3 ， H_2CO の 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，1D 2D のオージェスペクトルの理論的考察を行った。
- 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。本年度は，金クラスターにおけるメタノールの酸化反応について研究した。メタノールからギ酸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

O. TAKAHASHI, M. TASHIRO, M. EHARA, K. YAMAZAKI and K. UEDA, "Molecular Double Core Hole Electron Spectroscopy of Nucleobases," *J. Phys. Chem. A* **115**, 12070–12082 (2011).

M. TASHIRO, M. EHARA and K. UEDA, "Auger Decay of Molecular Double Core Hole States," *J. Chem. Phys.* **135**, 022139 (14 pages) (2011).

- N. BERRAH, K. UEDA, K. C. PRINCE, M. TASHIRO and M. EHARA *et al.***, “Double Core-Hole Spectroscopy for Chemical Analysis with an Intense X-Ray Femtosecond Laser,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 16912–16915 (2011).
- R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Electronic Excited States of Macrocyclic Compounds: Direct SAC-CI Study,” *Procedia Computer Science: Proceedings of the International Conference on Computational Science, ICCS 2011* **4**, 1129–1134 (2011).
- M. EHARA, F. OYAGI, Y. ABE, R. FUKUDA and H. NAKATSUJI**, “Excited-State Geometry and Vibrational Frequency Studied by the Analytical Energy Gradients of the Direct SAC-CI Method I, Application to HAX Type Molecules,” *J. Chem. Phys.* **135**, 044316 (14 pages) (2011).
- Y. MAKITA, K. FURUYOSHI, K. IKEDA, T. FUJITA, S. FUJIWARA, M. EHARA and A. OGAWA**, “Synthesis and Characterization of a CTV-capped Azaphosphatane,” *Tetrahedron Lett.* **52**, 4129–4131 (2011).
- P. POOLMEE, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Photophysical Properties and Vibrational Structure of Ladder-Type Penta p-Phenylene and Carbazole Derivatives Based on SAC-CI Calculations,” *Theor. Chem. Acc.* **130**, 161–173 (2011).
- O. TAKAHASHI, M. TASHIRO, M. EHARA, K. YAMAZAKI and K. UEDA**, “Theoretical Spectroscopy on K^{-2} , $K^{-1}L^{-1}$, and L^{-2} Double Core Hole States of SiX_4 ($X = \text{H, F, Cl, and CH}_3$) Molecules,” *Chem. Phys.* **384**, 28–35 (2011).
- M. EHARA, T. HORIKAWA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, T. TANAKA, H. KATO, M. HOSHINO, H. TANAKA, R. FEIFEL and K. UEDA**, “Symmetry and Vibrationally Resolved Absorption Spectra Near the N K Edge of N_2O : Experiment and Theory,” *Phys. Rev. A* **83**, 062506 (12 pages) (2011).
- R. FUKUDA, M. EHARA, H. NAKATSUJI and R. CAMMI**, “Nonequilibrium Solvation for Vertical Photoemission and Photoabsorption Processes by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method in Polarizable Continuum Model,” *J. Chem. Phys.* **134**, 104109 (11 pages) (2011).
- M. EHARA, T. HORIKAWA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, T. TANAKA, M. HOSHINO, H. TANAKA and K. UEDA**, “Theoretical Spectroscopy of O 1s and N 1s excited states of N_2O ,” *J. Phys.: Conf. Series* **288**, 012024 (1 page) (2011).

B-4) 招待講演

- M. EHARA**, “Photophysical Chemistry and Theoretical Spectroscopy: Recent Progress in SAC-CI Approach,” Southeastern Louisiana Univ., Hammond (U.S.A.), March 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy on Photo-Functional Molecules with SAC-CI,” The 4th Japan-Czech-Slovak Symposium, Prague (Czech), May 2011.
- M. EHARA**, “The SAC-CI Method: Theory and Applications,” The 8th Thai Summer School of Computational Chemistry, Chiang Mai (Thailand), September 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry Based on Electronic Structure Theory,” ENSCP-IMS joint symposium, Paris (France), November 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry by SAC-CI,” Recent Advances in Many-Electron Theory II—2011, Puri (India), December 2011.
- M. EHARA**, “Recent Progress and Applications of SAC-C,” The 5th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Rotorua (New Zealand), December 2011.

R. FUKUDA, “Development and Applications of Direct SAC-CI Method,” The 4th Japan-Czech-Slovak Symposium, Prague (Czech), May 2011.

R. FUKUDA, “Electronic excited states of macrocyclic compounds: Direct SAC-CI study,” The International Conference on Computational Science 2011; workshop “Large Scale Computational Molecular Science,” Singapore (Singapore), June 2011.

M. TASHIRO, “Theoretical Study on Molecular Double Core-Hole States and Their Auger Decay,” International Workshops on Photoionization and Resonant Inelastic X-ray Scattering, Las Vegas (U.S.A.), May 2011.

M. TASHIRO, “Theoretical study on molecular double core-hole states and their Auger decay,” International Symposium on (e,2e), Double Photo-ionization & Related Topics: Satellite symposium of XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Dublin (Ireland), August 2011.

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

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」 2011年 4月 21日-22日.

九州大学大学院工学研究科, 「応用化学特別講義第五」 2011年 10月 24日-25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。