

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，理論触媒化学

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) 電子束縛状態の電子状態理論は様々な方法が開発されているが，共鳴状態を記述する方法は未だ発展段階にあり，有用な理論の開発が期待される。我々は，その一つの可能性である複素吸収ポテンシャル (Complex Absorbing Potential, CAP) を用いた SAC-CI 法—CAP/SAC-CI 法を開発した。CAP を用いた方法はこれまで大規模系には適用が困難であったが，project スキームによって大規模系への応用を可能とし，生体分子など様々な 共役系の共鳴状態に適用した。この理論ではハミルトニアンに複素部を導入し，その強さを変化させることにより共鳴状態を求める。まず方法論の詳細と，ホルムアルデヒドの電子付加状態の 共鳴状態に応用し，電子透過スペクトルに観測された振動構造を解析した結果を報告した。
- b) フラーレン C_{60} の励起状態はこれまで半経験的方法や基礎的な汎関数に基づく TDDFT 法などによる研究が行われているが，十分に電子相関を考慮した研究はなされていない。我々は，Coupled Cluster 法に基づく励起状態の高精度理論によって，フルラーレン C_{60} の励起状態の精密な理論計算を行い，新しい帰属を提案した。また，光異性化や水の四電子酸化の触媒活性を示すルテニウム化合物の電子スペクトルについて研究し，ルテニウムの酸化状態に応じて吸収スペクトルが変化するメカニズムを明らかにした。その他，アルカンの遠紫外領域の光吸収，青色発光を示す有機 EL 分子の光物性，シンナメート分子の水素結合による励起緩和の変化などについて研究を行った。
- c) X線自由電子レーザーや同時計測法の進展により，これまで観測ができなかった 2 サイトの内殻二電子イオン化状態 (tsDCH) や内殻二電子イオン化サテライトの観測が可能となった。実験との協力研究によって，これらの状態の解析を行った。さらに，tsDCH 状態に付随する原子間緩和エネルギー (Interatomic Relaxation Energy) の意味について検討し，2 つのコアホール間の相互作用について鎖状の分子や分極するユニットを有する分子について緩和エネルギーの性質を明らかにした。また，窒素分子やアセチレンにおける tsDCH 状態からのオージェ過程を理論的に解析し，同時計測法で得られた一次元および二次元のオージェスペクトルの結果の解析を行った。
- d) 微粒子触媒は特異的な反応性を示し，新しい有用な化成品合成反応として期待される。しかし，その反応場は電子的にも複雑であり，理論モデルが鍵となる。本年度は，金・パラジウム合金クラスターにおける Ullmann カップリング反応について研究した。反応性を制御する酸化的付加のステップを検討し，金やパラジウムのみクラスターでは反応が進行しないのに対し，合金クラスターでは反応性が進行するメカニズムを理論的に明らかにした。

B-1) 学術論文

- M. EHARA, P. PIECUCH, J. J. LUTZ and J. R. GOUR**, “Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction and Equation-of-Motion Coupled Cluster Studies of Electronically Excited States of Copper Tetrachloride and Copper Tetrabromide Dianions,” *Chem. Phys.* **399**, 94–110 (2012).
- S. SURAMITR, S. PHALINYOT, P. WOLSCHANN, S. HANNONGBUA, R. FUKUDA and M. EHARA**, “Photophysical Properties and Photochemistry of *EE*-, *ZE*-, and *ZZ*-1,4-diethoxy-2,5-bis [2-(thien-2-yl)ethylenyl] benzene in Solution: Theory and Experiment,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 924–937 (2012).
- K. BOBUATONG, S. KARANJIT, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au₂₀⁻ Cluster: Theoretical Study on Reaction Mechanism,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3103–3111 (2012).
- M. TASHIRO, K. UEDA and M. EHARA**, “Double Core-Hole Shake-up Satellite Spectra of N₂ and CO Molecules,” *Chem. Phys. Lett.* **521**, 45–51 (2012).
- Y. MAKITA, K. IKEDA, K. SUGIMOTO, T. FUJITA, T. DANNO, K. BOBUATONG, M. EHARA, S. FUJIWARA and A. OGAWA**, “Enhancement of Catalytic Reactivity of Zinc(II) Complex by a Cyclotrimeratriylene-Capped Structure,” *J. Organomet. Chem.* **706-707**, 26–29 (2012).
- S. YAMANAKA, K. KANDA, T. SAITO, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, M. EHARA, M. OKUMURA, H. NAKAMURA and K. YAMAGUCHI**, “Does B3LYP Correctly Describe Magnetism of Manganese Complexes with Various Oxidation Numbers and Various Structural Motifs?” *Chem. Phys. Lett.* **519-520**, 134–140 (2012).
- R. FUKUDA and M. EHARA**, “Excited States and Electronic Spectra of Annulated Dinuclear Free-Base Phthalocyanines,” *J. Chem. Phys.* **136**, 114304 (15 pages) (2012).
- D. SHIMADA, R. KUSAKA, Y. INOKUCHI, M. EHARA and T. EBATA**, “Nonradiative Decay Dynamics of Methyl 4-Hydroxycinnamate and Its Hydrated Complex Revealed by Picosecond Pump–Probe Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8999–9005 (2012).
- S. K. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA**, “Photo-Isomerization and Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Promoted Water Oxidation by Mononuclear Cyclometalated Ruthenium Catalysts,” *Inorg. Chem.* **51**, 5386–5392 (2012).
- S. K. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA**, “A Comparative Study of C^N and N^C Type Cyclometalated Ruthenium Complexes with an NAD⁺/NADH Function,” *Inorg. Chem.* **51**, 8091–8102 (2012).
- M. EHARA and T. SOMMERFELD**, “CAP/SAC-CI Method for Calculating Resonance States of Metastable Anions,” *Chem. Phys. Lett.* **537**, 107–112 (2012).
- R. FUKUDA and M. EHARA**, “Electronic Excitations of C₆₀ Fullerene Calculated Using the Ab Initio Cluster Expansion Method,” *J. Chem. Phys.* **137**, 134304 (7 pages) (2012).
- R. FUKUDA, R. CHIDTHONG, R. CAMMI and M. EHARA**, “Optical Absorption and Fluorescence of PRODAN in Solution: Quantum Chemical Study Based on the SAC-CI Method,” *Chem. Phys. Lett.* **552**, 53–57 (2012).
- N. V. KRYZHEVOI, M. TASHIRO, M. EHARA and L. S. CEDERBAUM**, “Interatomic Relaxation Effects in Double Core Ionization of Chain Molecules,” *J. Chem. Phys.* **137**, 154316 (10 pages) (2012).
- Y. MORISAWA, S. TACHIBANA, M. EHARA and Y. OZAKI**, “Elucidating Electronic Transitions from σ Orbitals of Liquid *n*- and Branched Alkanes by Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 11957–11964 (2012).

M. TASHIRO, M. NAKANO, M. EHARA, F. PENENT, L. ANDIC, J. PALAUDOUX, K. ITO, Y. HIKOSAKA, N. KOUCHI and P. LABLANQUIE, “Auger Decay of Molecular Double-Core Hole and Its Satellite States—Comparison of Experiment and Calculation,” *J. Chem. Phys.* **137**, 224306 (8 pages) (2012).

S. NAMUANGRUK, R. FUKUDA, M. EHARA, J. MEEPRASERT, T. KHANASA, S. MORADA, T. KAEWIN, S. JUNGSUTTIWONG, T. SUDYOADSUK and V. PROMARAK, “D–D– π –A-Type Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells with a Potential of Direct Electron Injection and High Extinction Coefficient: Synthesis, Characterization, and Theoretical Investigation,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 25653–25663 (2012).

R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, K. BOBUATONG, M. EHARA, S. KARANJIT and H. SAKURAI, “Low Temperature Carbon–Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Application to Ullmann Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250–20253 (2012).

B-3) 総説, 著書

江原正博 福田 良一, 「高精度電子状態理論による光機能分子の物性化学」*未来材料, エヌ・ティー・エス*, 2月号, 15–22 (2012).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI”, The 1st International Workshop on “Computer Simulations of Thermally Excited Molecules and Materials by First Principles,” Nagoya (Japan), March 2012.

M. EHARA, “Recent Developments of SAC-CI and Its Applications to Molecular Spectroscopy,” The 31st European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Cluj-Napoca (Romania), August 2012. (Plenary Talk)

江原正博, 「理論・計算科学による元素戦略」*分子科学シンポジウム*, 東京, 2012年6月.

江原正博, 「Au および Au/Pd クラスタによる多彩な触媒反応の反応経路」*シンポジウム化学反応経路探索のニューフロンティア2012*, 東京, 2012年9月.

M. TASHIRO, “Theoretical Study on Auger Decay of Molecular Double Core-Hole State,” The 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICESS-12), Saint-Malo (France), September 2012.

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–).

日本化学会東海支部常任幹事 (2011–2012).

学会の組織委員等

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

The VIIth Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008–2011).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

The Vth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, Japan, Organization Committee (2012–2013).
学会誌編集委員

J. Comput. Chem., Editor (2012–).

その他

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」電子論グループ・リーダー (2012–).

HPCI 戦略プログラム分野2「新物質・エネルギー創成」CMSI 計算物質科学イニシアティブ 企画室委員 (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 (2008–2011).

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」2012年5月10日–11日.

総合研究大学院大学物理学研究科，「構造分子基礎理論」2012年7月23日–25日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット，拠点教授，2012年10月15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(計画研究)「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).

科学技術振興機構CREST研究，「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」江原正博，研究分担 (2008年–2012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).

科研費基盤研究(B)，「強相関電子状態と電子共鳴状態の基礎理論の開発と複雑な量子状態への応用」江原正博 (2012年–2014年).

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」江原正博 (2012年–).

科研費若手研究(B)，「内殻軌道から2つの電子が電離した分子に関する理論的研究」田代基慶 (2011年–2014年).

C) 研究活動の課題と展望

高精度電子状態理論を基盤とし，光の関わる化学現象や微粒子およびバルク触媒を研究し，新しい化学概念を構築することを目的としている。近年，電子状態理論の大規模化が進展し，ナノ材料やバイオ系への応用研究が展開している。しかし，複雑な電子状態や固体表面などに対して信頼性のある情報を提供できる理論は必ずしも確立しておらず，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。理論的には，高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させるとともに，固体表面の反応を高精度に記述する理論を開発する。理論分光では，内殻励起状態の研究を進め，多電子イオン化状態を研究する方法を開発し，新しい分子分光の解釈や提案を行う。また，光機能性分子の電子過程の研究では，励起状態における構造緩和や電子移動過程について検討する。表面-分子系の電子状態を適切に表現できる方法を確立し，微粒子触媒，バルク触媒，表面光化学を理論的に解析する。元素戦略プロジェクトで重要課題である自動車触媒や化成品合成触媒に関する研究を実施する。