

平成 21 年 4 月 28 日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2006 ～ 2009  
 課題番号：18066007  
 研究課題名（和文） 高精度電子状態理論の開発と励起状態化学への展開  
 研究課題名（英文） Development of Highly Accurate Electronic Structure Theories and Applications to Excited-State Chemistry  
 研究代表者  
 江原 正博 (EHARA MASAHIRO)  
 大学共同利用機関法人自然科学研究機構（岡崎共通研究施設）・計算科学研究センター  
 ・教授  
 研究者番号：80260149

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：(1)電子状態理論 (2)光機能性材料 (3)有機 EL 素子 (4)生体化学センサー  
 (5)内殻電子過程 (6)理論精密分光 (7)表面触媒反応 (8)表面光化学

## 1. 研究計画の概要

励起状態にある分子は、特徴的な光物性や反応性を示し、基礎化学的にも工学的にも興味深い。本課題では、高精度な電子相関理論を開発し、化学、工学、生物学で重要である光電子過程について研究する。具体的には、以下の6つのテーマを中心に研究を行う。

- (1) 発光デバイス、光化学センサーの光電子過程と励起ダイナミクス
- (2) 高精度電子状態理論の開発と励起反応・多次元励起ダイナミクス
- (3) 共鳴状態のエネルギー緩和と寿命
- (4) 表面一分子相互作用系の光電子過程と触媒作用
- (5) 内殻電子過程と振電相互作用
- (6) オージェ過程の電子・構造緩和

## 2. 研究の進捗状況

高精度電子相関理論を用いて光電子過程の研究を展開した。以下に当初計画した6つの研究テーマについて進展状況を説明する。研究は全体として順調に進捗している。

- (1) 高分子系有機 EL 分子の吸収・発光スペクトルを精密に計算することに成功し、励起状態の構造緩和を静電力理論により説明した。バイオセンサーの光誘起電子移動過程を解明することに成功し、溶媒効果と構造緩和が重要であることを示した。
- (2) 開殻系の多電子過程の状態を高精度かつ効率的に記述できる active space SAC-CI 法を開発し、ラジカルの結合解離について精密に研究した。さらに、エネルギー・グラジエント法を開発し、開殻分子の励起状態の構造論

や断熱励起エネルギーに応用し、精密な結果を得た。

(3) 共鳴状態を理論計算するための方法論の検討を行った。

(4) 表面吸着分子の光電子分光ではスペクトルにピークシフトが観測されるが、表面一吸着分子間の電子移動を適切に表現する励起状態理論を CO/Ni 表面や CH<sub>3</sub>OH/Pt 表面に応用し、ピークシフトの電子的メカニズムを解明し、電子移動が重要であることを示した。燃料電池で重要な Pt 表面におけるメタノール酸化反応について新規のメカニズムを提案し、Ag 表面がアルデヒド合成に適切であることを示した。

(5) CO, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 等の分子の内殻電子過程におけるサテライト・スペクトルや振動スペクトルと構造変化を解明し、Valence-Rydberg (V-R) 混合の重要性を理論的に明らかにした。N<sub>2</sub>O の O1s 励起状態では強度の温度効果について検討し、V-R 混合の変化によって説明することに成功した。内殻イオン化エネルギーの相対論効果についても検討した。

(6) N<sub>2</sub>O のオージェ過程について特徴的な強度変化を研究した。

このように当初の研究計画に沿って研究を進めており、いくつかの新しく派生した研究課題についても成果が得られた。

## 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

- (1) 有機 EL 材料のうち高分子系材料については十分な成果を示すことができた。工学的観点からは低分子系の金属錯体によるりん

光材料も重要であり、新たな研究課題として研究を進めている。

(2) 開殻系の電子状態を高精度で記述する active space 法を開発し、プログラムの実装を行い、結合解離などで成果を示した。ハロゲン化合物の励起状態の構造論や光解離反応のメカニズムの解明にも成果を得た。

(3) 共鳴状態を研究する複素吸収ポテンシャルの導入を検討中であり、電子付加状態や内殻電子過程の状態等の実際の系への応用が今後の課題となっている。

(4) 表面と吸着分子系の光電子スペクトル研究する方法を開発し、CO/Ni 表面や CH<sub>3</sub>OH/Ag 表面等において研究成果を示すことができた。この研究と関連して、当初の計画になかった燃料電池の触媒反応について研究成果を得た。

(5) 当初計画していたとおり、内殻イオン化状態に観測されるスペクトルの精密な帰属とその物理的な意味を明らかにすることができた。N<sub>2</sub>O の特異的な振動スペクトルや温度効果といった興味深い現象を、Valence-Rydberg 混合に基づいて解明することができた。これらの N<sub>2</sub>O の内殻励起の研究は、研究を進展させる段階で新しく見出した課題であり、予想を上回る成果を示すことができた。

(6) N<sub>2</sub>O の Nt 1s 励起及び O1s 励起のオージェ過程において特徴的なスペクトルが観測された。理論計算からオージェ過程のスペクトルの強度を説明することに成功し、さらに精密な解析が必要であることを示した。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1) 有機 EL りん光材料である金属錯体の電子励起と発光過程について研究する。スピン軌道相互作用を導入し、三重項状態の中でりん光発光に関わる状態を特定し、発光波長と強度を評価する。周辺蛋白質や溶媒の効果を記述する方法を、高精度励起状態理論に結合し、生体系化学センサーの光誘起電子移動過程の電子的メカニズムを詳細に解析する。

(2) 多参照クラスター展開法を開発し、結合解離を伴う光化学反応の励起ダイナミクスについて研究する。大規模系に適用できるように active space 法の改良を行い、NHase 等の生体活性分子の電子過程に応用する。

(3) 複素吸収ポテンシャルの導入を行い、共鳴状態を研究する方法の開発を行う。電子付加の共鳴状態に応用し、方法の領域依存性等の基礎研究を行う。内殻励起における共鳴状態を研究し、共鳴状態の寿命に関して厳密な理論予測を行う。

(4) 固体表面をより精密に表現する方法を開発する。この方法により、金属表面-吸着分子の相互作用を適切に記述し、価電子および内殻電子の励起状態や光電子スペクトルの研究を行う。理論モデルの周期性やクラスタ

ーサイズ依存性を検討する。光触媒化学として注目される系の金属酸化物-吸着分子系について分子論的な研究を行う。

(5) 高分解能の実験技術をもつグループと協力研究を行い、内殻電子過程の理論精密分光を行う。さらに内殻電子励起に伴う構造緩和や電子緩和について研究を行う。

(6) オージェ過程では電子と核のダイナミクスがほぼ同時であるが、励起ダイナミクスを量子波束法に基づいて研究する。

#### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① M. Ehara, H. Nakatsuji, Theoretical Spectroscopy of Inner-shell Electronic Processes and Photochemistry of Fluorecent Molecules, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, in press (23 pages) (査読有).
- ② M. Ehara, J.R. Gour, P. Piecuch, Low-lying Valence Excited States of Open-shell Triatomic Molecules Studied Using the Electron-attached and Ionized SAC-CI and EOMCC Methodologies, *Mol. Phys.*, in press (査読有).
- ③ T. Tanaka, M. Ehara, H. Nakatsuji, K. Ueda et al. (12 名, 4 番目), Vibration-Induced Suppression of Valence-Rydberg Mixing in the O1s→nσ Rydberg Series in N<sub>2</sub>O, *Phys. Rev. A*, **77**, 012709-1-4 (2008) (査読有).
- ④ B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, Investigation of the Electronic Spectra and Excited State Geometries of PPV and PP by the SAC-CI Method, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 5473-5481 (2007) (査読有).

[学会発表] (計 25 件)

- ① 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-、江原正博、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 12 月 2 日、2008 (招待).
- ② Theoretical spectroscopy of the inner-shell electronic processes: SAC-CI study, M. Ehara, The International Workshop on Photoionization (IWP) Uppsala, Sweden, June 15-19, 2008 (Invited).

[図書] (計 4 件)

- ① 高精度電子状態理論の開発と応用、江原正博、化学と工業、6 月号, pp. 576-578 (日本化学会, 2008).

[その他]

研究室 HP: <http://tc.ims.ac.jp>