

平成 22 年 5 月 17 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

研究成果の概要（和文）：複雑な電子状態や結合解離を高精度に計算できる Active space 法を開発し、多電子過程で記述される励起状態の高精度計算に応用した。また、開発した理論を理論精密分光の研究に適用し、内殻励起状態の温度効果や二電子イオン化分光等、最先端の実験で興味を持たれている現象の解明や新しい分光法の提案を行った。さらに、光物性化学の基礎研究では、有機 EL・生体化学センサー・UV ブロック等の光電子過程の詳細を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have developed the active space method which can describe the complex electronic excited states and bond dissociation in high accuracy and successfully applied to the high precision calculations of the multi-electron excited states. We also performed the theoretical fine spectroscopy such as thermal effect in core-electronic excitations and proposed new possibility with two-photon photoelectron spectroscopy. We investigated the photo-electronic processes of the organic light emitting diodes, biological chemosensor, and ultraviolet blocking molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	3,500,000	0	3,500,000
2007年度	4,200,000	0	4,200,000
2008年度	4,200,000	0	4,200,000
2009年度	3,100,000	0	3,100,000
年度			
総計	15,000,000		15,000,000

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. 研究開始当初の背景

励起状態にある分子は特徴的な光物性や反応性を示し、理論的にも応用的にも興味深い。これらの特徴を利用した機能分子の開発には、理論による設計が有効であるが、そのためには基底状態の理論よりも優れた高精度な励起状態理論が必要となる。しかしながら、光機能分子など化学的に有用な光物性・反応を示す分子は大きな分子構造を有することから、一般的に信頼性が十分でない理論が用いられてきた。また、近年の分子分光の発展により、精密な理論に基づく励起状態の正確な情報が必要とされていた。

2. 研究の目的

本課題では、有用で信頼性のある励起状態理論を開発し、光物性化学や理論分光の分野において興味をもたれている様々な現象に応用することを目的とした。具体的には、以下の4つのテーマを中心に研究を行った。

- (1) 発光デバイス、生体化学センサー、UVブロックの光電子過程
- (2) 高精度電子状態理論の開発と励起ダイナミクス
- (3) 内殻電子過程の理論精密分光
- (4) 表面-分子相互作用系の光電子過程と触媒作用

3. 研究の方法

励起状態を精密に記述することができるクラスター展開法に基づく理論を基盤として、理論・方法の開発を行い、様々な光電子過程に応用した。

- (1) 高分子系およびりん光材料の有機EL分子の吸収・発光と励起ダイナミクスを検討した。また、生体化学センサーの光誘起電子移動過程と発光波長制御やUVブロックの光化学について研究した。
- (2) 開殻電子系の励起状態や結合解離に有効なActive space法を開発し、ラジカル分子の励起状態やポテンシャル曲線に応用した。
- (3) 複雑な多電子過程を高精度で記述するSAC-CI general-R法を、内殻電子過程に適用し、バレンス・リドベルグ相互作用やその温度変化のメカニズムを研究した。新しい分子分光の可能性について検討した。
- (4) 燃料電池で重要となる白金表面上におけるメタノールの酸化反応について、表面の電子移動を記述できる理論を用いて研究した。

4. 研究成果

- (1) 発光デバイス、生体化学センサー、UVブロックの光電子過程

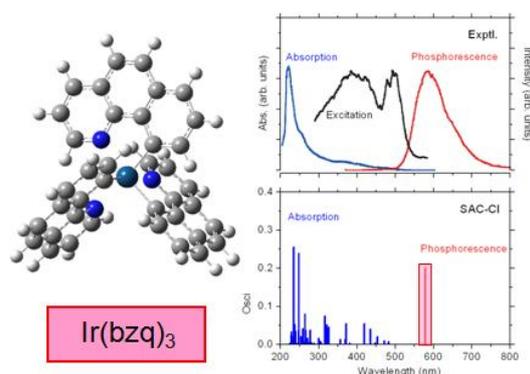
① 有機EL分子の励起ダイナミクス

光電子移動や電界発光(EL)を利用した光機能性分子は工業的にも重要な研究対象である。発光素子として期待される有機EL分子の光化学と励起ダイナミクスについて理論研究を行った。

フルオレン骨格を持つ重合体は、青色発光を示す有機ELとして注目されている。これらの高分子系材料は有機溶媒に可溶であり、側鎖により発光波長を制御することができる。フルオレン・チオフェン誘導体の光吸収・発光過程について理論研究を行った。基底状態の分子内回転のエネルギーマリアは低く、室温で様々なコンフォメーションに熱分布した状態で光吸収が起こることを示した。励起状態はこの分子内回転に強く依存し、分子内回転の熱分布を考慮した理論スペクトルは、実験のスペクトルの形状を精密に再現した。このように柔軟な構造をもつ共役系分子では熱分布の効果を考慮することが重要であることを明らかにし、理論研究の指針を与えた。

フェニレンビニレンの1~5量体について研究した。理論計算の実験値からの誤差は0.2 eV以内であり、吸収・発光エネルギーの鎖長依存性を極めてよく再現した。発光に関与する $\pi\pi^*$ 励起状態において、分子は平面構造をとることを明らかにした。また、励起状態における分子の構造変化を電子密度の変化から説明した。

りん光材料として有用であるIr錯体の電子スペクトル、励起状態における構造緩和、スピン軌道相互作用の重要性について研究した。RGB色の発光を示すIr錯体であるIr(ppy)₃、Ir(bzq)₃、FIrpicなどの光物性の詳細を明らかにした。



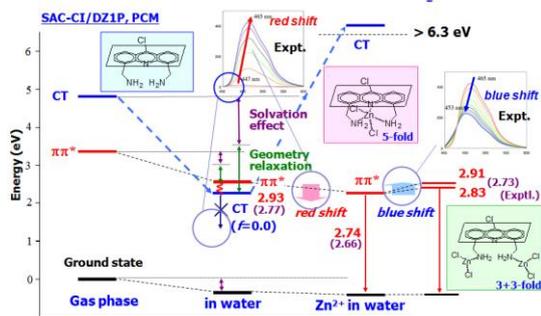
りん光材料の構造と吸収・発光スペクトル

これらの光機能を有する分子については、その光電子過程のメカニズムを解析することにより、理論設計が有効である。本研究では、分子サイズが大きいこれらの共役系多量体や金属錯体に有効な精密理論に基づく方

法を確立した。

② 生体化学センサー

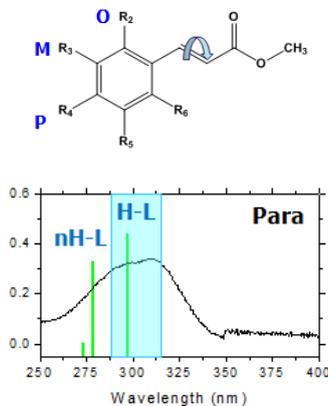
リン酸エステルを検出する蛍光プローブ分子としてアクリジン型 Zn 錯体が開発された。この Zn 錯体における安定構造を理論的に解析し、Zn イオンの濃度によって、単核錯体と二核錯体が存在することを示し、その構造を明らかにした。また、光誘起電子移動過程のメカニズムについて検討し、水溶液中では $\pi\pi^*$ 励起状態から、より安定な電子移動(CT)状態に緩和することが示され、励起による構造変化と溶媒効果が重要であることを明らかにした。



生体化学センサーの光誘起電子移動過程と発光波長変化の電子的メカニズム

③ UV ブロックの光化学

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緩和が重要である。本研究では、メトキシシナメート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明らかにした。



メトキシシナメート誘導体の構造と吸収スペクトル(実験と理論の比較)

④ ヘテロ原子を含むキレート共役分子の電子構造と光学的性質

ヘテロ原子を含むキレート共役分子であるピリジン、ベンゾザゾール、ベンゾチアゾール誘導体は工業的に重要な化合物である。本研究では、13 種類のこれらの誘導体の電子構造と光学的性質を明らかにした。SAC-CI 法は、実験スペクトルが報告されている 6 つの分子について吸収エネルギーでは 0.3 eV、発光エネルギーについては 0.1 eV の誤差で再現した。

⑤ カルボシランの特徴的な光物性

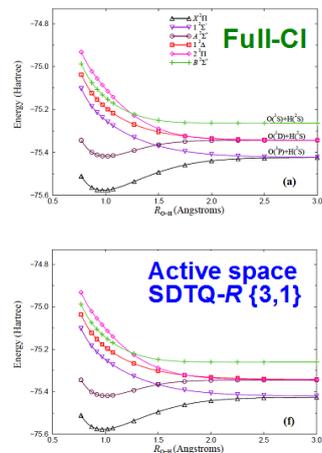
長鎖のシリコン化合物はサーモクロミックな性質を示し、その光物性は興味深い。テトラシラン、ヘキサシラン、オクタシラン、デカシランの σ 共役による特徴的な光物性について研究を行い、鎖状カルボシラン化合物の光物性とコンフォメーションの相関を明らかにした。

(2) 高精度電子状態理論の開発と励起ダイナミクス

ラジカルは高い反応性を示すことから、反応系や中間体として重要である。開殻系の化学反応を記述できる理論を開発することは理論化学の重要な課題のひとつである。本研究では、開殻系の多電子過程の状態を精密にかつ効率的に記述する方法の開発を行った。

① 高精度励起状態理論—Active space 法の開発

多電子過程を精度よく記述するためには、高次の励起演算子を含めることが必須であるが、高次の演算子を含む理論は一般的に計算コストが高い。そこで、重要な高次の演算子、即ち結合に関与する価電子軌道—Active space (活性空間) 内の軌道を必ず含むような演算子のみ限定する方法を開発した。この Active space 法を OH や CH ラジカルのポテンシャル曲線に応用し、その有効性を示した。



OH 分子のポテンシャル曲線: 完全解(上)と Active space 法(下)

完全解と比較したところ、低次の方法では、平衡核間距離の構造であっても、高い励起状態で精度が不十分であり、結合解離の領域では正しく解離極限に収束しない。一方、高次の演算子まで含める SDTQ-R 法やその Active space 法では、結合解離の領域まで極めて精密に記述することを示し、Active space 法がラジカルの励起状態や結合解離に極めて有効であることを示した。

② Active-space 法のエネルギー・グラジエントの開発

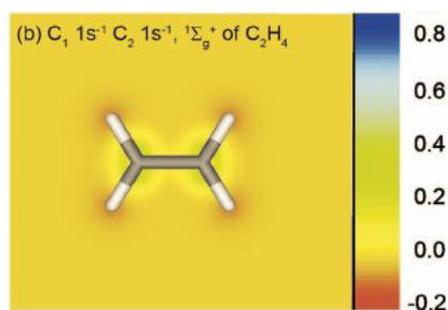
Active space 法は滑らかなポテンシャル曲面を与えることから、エネルギー・グラジエントにも有効である。Active space 法のエネルギー・グラジエントを開発し、平衡構造においても多電子過程で記述されるいくつかの三原子分子の励起状態に応用した。一例として、 C_2N 分子の励起状態は2電子過程で表現される状態である。この場合、SD-R 法では実験値と比べて不十分であるが、Active space 法によって断熱励起エネルギーが格段に改善されることを示した。特に B 状態では3電子過程の寄与が重要であり、4電子演算子まで含めた方法が必要である。 N_3 や CNC 分子についても同様の結果が得られた。また、これらの分子の垂直励起スペクトルを計算し Active space 法が強度についても精密に記述することを示した。

(3) 内殻電子過程の理論精密分光

近年、高エネルギー領域の高分解能の分光技術により、内殻電子過程による構造変化や励起ダイナミクスを直接観測が可能になりつつある。その詳細を明らかにするためには、理論と実験の協力が必須である。本研究では、多電子過程を高精度に記述する理論を用いて、最先端の実験で興味を持たれている内殻電子分光の研究を行った。

① 新しい内殻電子分光法の提案

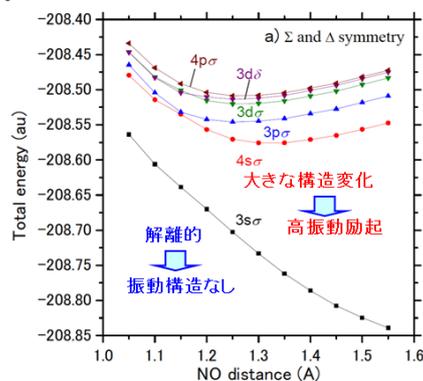
最近の自由電子レーザー(FEL)の発展により、新しい実験が可能になりつつある。本研究では、FEL を用いた二光子光電子イオン化分光により、緩和エネルギーや原子間緩和エネルギーを実験的に観測できる可能性を、精密な理論を用いて提案した。緩和エネルギーが、内殻ホールのある原子の環境に依存することを明らかにし、その効果は二空孔状態の方が一空孔状態よりも大きいことを示した。 CO や N_2 などの二原子分子では原子間緩和エネルギーは負であるのに対し、 C_2H_4 などの多原子分子では空孔の周囲の化学結合に参与する電子の緩和があり、緩和エネルギーが正になることを明らかにした。さらに、この分光法に基づいて、開殻電子系やサテライト状態の検討も行った。その結果、一般的な新しい分光法として提案することができた。



2サイト空孔状態の電子密度の変化：結合電子が原子間緩和エネルギーに寄与する

② N_2O O1s 励起状態の特徴的振動スペクトル

N_2O の O1s 内殻励起状態において、 $T=300K$ と $700K$ で観測されたスペクトルを、ボルツマン分布から始状態が振動基底状態と振動励起状態のスペクトルに分離し、理論解析を行った。特に $4s\sigma$ 状態では高振動状態が励起されることが分かった。この振動構造を解明するために、NN および NO 結合について2次元のポテンシャル曲面を計算し、O1s 内殻励起状態の構造変化を検討した。 $4s\sigma$ 状態は構造変化が大きく、バレンス・リドベルグ混合が起きていることが示唆された。電子分布の広がり $\langle r^2 \rangle$ による解析を行い、 $4s\sigma$ 状態においてバレンス・リドベルグ混合が大きいことが明らかにした。

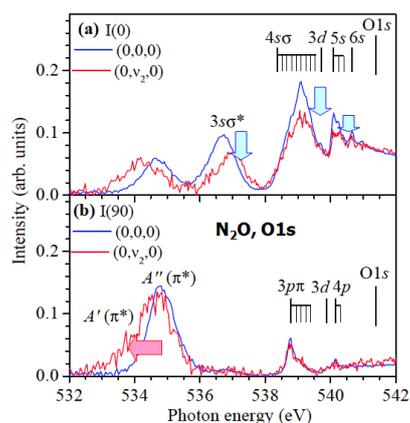


N_2O O1s 内殻励起状態の構造変化

③ 内殻励起の温度効果

N_2O O1s 励起状態の温度効果について検討した。実験では、 π^* 励起は、始状態が振動励起状態のとき、吸収ピークの幅が広がり、低エネルギーシフトする。また、 $ns\sigma$ 状態では吸収強度が強度が小さくなる。これらの内殻励起スペクトルの始状態依存性について検討するために、O1s 内殻励起状態の結合角方向の解析を行った。始状態が振動励起状態の場合、 π^* 励起では Renner-Teller ペアのうち A' 状態が低エネルギー側へシフトすることが分かった。逆に、 $ns\sigma$ 状態は屈曲すると不安定化する。電子密度の広がり $\langle r^2 \rangle$ を解析したところ、分子が屈曲すると $ns\sigma$ 状態の $\langle r^2 \rangle$ は増大することから、状態のリドベルグ性が強くなることを示した。始状態が振動励起状態

の場合に $ns\sigma$ 状態の強度が弱くなるのは、このバレンス・リドベグ相互作用が弱くなることに起因することを明らかにした。



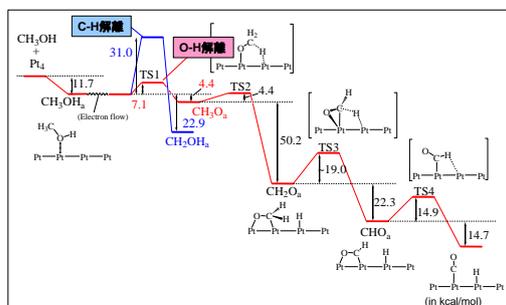
N₂O O1s 励起スペクトルの温度効果

(4) 表面-分子相互作用系の光電子過程と触媒作用

① Pt 表面におけるメタノール酸化反応

本反応は、直接メタノール燃料電池(DMFC)のアノードの反応として極めて重要である。しかしながら、反応の中間体が観測されておらず、そのメカニズムは完全には解明されていない。本研究では、Pt 表面上におけるメタノールの脱水素反応の電子的メカニズムについて理論的に研究した。

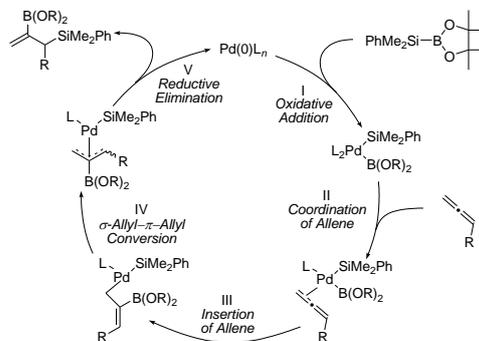
Pt 表面上のメタノール酸化反応で CO までの全反応経路を解析した。O-H 解離から始まる反応経路では高いエネルギー障壁はなく、O-H 解離に引き続きメチル基の H が 1 つずつ解離する反応がスムーズに進行し、メタノールが CO に酸化されることを明らかにした。結合解離では、切断される O-H または C-H の反結合性軌道と Pt の 5d の占有軌道との軌道相互作用が重要であることを明らかにした。一方、C-H 解離から始まる経路では、安定な中間体 CH₂OH が生成するが、エネルギー障壁が高く、速度論的に O-H 解離の経路が有利であることを示した。さらに、生成する CH₂OH は安定なため触媒毒となる可能性があることを明らかにした。



Pt 表面上のメタノール酸化反応のエネルギーダイアグラム

② アレンのシリルボリル化反応

有機 Si 化合物の合成には、遷移金属錯体を用いた不飽和化合物への σ -bond の付加反応が有効である。アレンのシリルボリル化反応は位置および立体選択的な反応を示すが、中間体が存在せず、そのメカニズムは実験研究のみでは明確でなかった。本反応の中間体や遷移状態を特定し、全反応ステップの電子的メカニズムを明らかにした。



アレンのシリルボリル化反応のメカニズム

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 28 件)

- ① M. Tashiro, M. Ehara, H. Fukuzawa, K. Ueda, C. Buth, N. Kryzhevoi, L.S. Cederbaum, Molecular Double Core-Hole Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis, *J. Chem. Phys.* 132, 184302-1-11 (2010) (査読有)
- ② M. Promkatkaew, S. Suramitr, T. K. Karpkird, S. Namuangruk, M. Ehara, S. Hannongbua, Absorption and Emission Spectra of UVB Blocking Methoxy Substituted Cinnamates Investigated by the SAC-CI Method, *J. Chem. Phys.* 131, 224306-1-10 (2009) (査読有)
- ③ M. Ehara, H. Nakatsuji, Theoretical Spectroscopy of Inner-shell Electronic Processes and Photochemistry of Fluorescent Molecules, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, 20, 103-124 (2009) (査読有)
- ④ 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.* 107, 871-880 (2009) (査読有)
- ⑤ W. Mizukami, Y. Kurashige, M. Ehara, T.

Yanai, T. Itoh, Ab initio Study of the Excited Singlet States of All trans a,w-Diphenylpolyenes with One to Seven Polyene Double Bonds: Simulation of the Spectral Data within Franck-Condon Approximation, *J. Chem. Phys.* 131, 174313-1-10 (2009) (査読有)

- ⑥ T. Watanabe, M. Ehara, K. Kuramoto, 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) (査読有)
- ⑦ M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, Relativistic Effect in the K-shell Ionizations: SAC-CI general-R Study Based on DK2 Hamiltonian, *Chem. Phys.* 356, 195-198 (2009) (査読有)
- ⑧ 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→nsσ Rydberg Series in N₂O, *Phys. Rev. A* 77, 012709-1-4 (2008) (査読有)
- ⑨ Y. Abe, K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Suginome, M. Murakami, Y. Ito, Mechanism of the Palladium-Catalyzed Regioselective Silaboration of Allene: Theoretical Study, *Organometallics* 27, 1736-1742 (2008) (査読有)
- ⑩ 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)
- ⑪ T. Tanaka, K. Ueda, M. Ehara, et al. (11名, 8番目), Symmetry and Vibrationally Resolved Absorption Spectra Near the O K Edge of N₂O: Experiment and Theory, *Chem. Phys. Lett.* 435, 182-187 (2007) (査読有)
- ⑫ Y. Ohtsuka, P. Piecuch, J.R. Gour, M. Ehara, H. Nakatsuji, Active-space SAC-CI and EOM-CC Methods for High Accuracy Calculations of Potential Energy Surfaces of Radicals, *J. Chem. Phys.* 126, 164111-1-28 (2007) (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

- ① Theoretical Fine Spectroscopy for Valence to Core-electron Chemistry and Dynamics, M. Ehara, The 4th Asian Pacific Conference

of Theoretical & Computational Chemistry, Port Dickson, Malaysia, December 21-23, 2009 (Invited).

- ② High-precision Theoretical Spectroscopy for Biological Chemosensor, Organic Light - Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes, M. Ehara, The 14th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Madrid, Spain, September 13-19, 2009 (Invited).
- ③ 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 (招待講演).
- ④ 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 7 件)

- ① Development of SAC-CI general-R Method for Theoretical Fine Spectroscopy, M. Ehara, H. Nakatsuji, in *Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications*, pp.79-112, edited by P. Carsky, J. Pittner, J. Paldus (Springer, 2010).
- ② 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).
- ③ 量子化学計算, 中辻博, 江原正博, 表面物性工学ハンドブック, pp. 51-54 (丸善, 2007).

[その他]

ホームページ等

研究室 HP: <http://tc.ims.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江原 正博 (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