

## 光反応の反応経路自動探索：

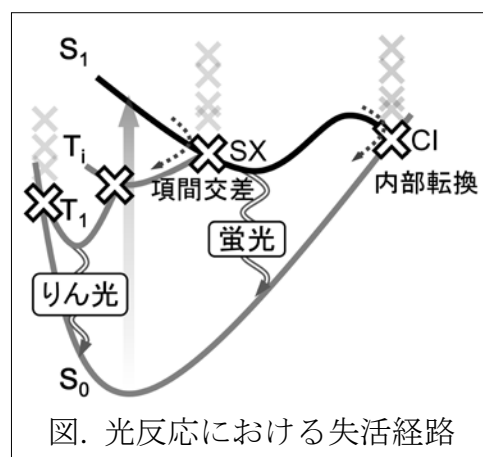
### 内部転換・項間交差・蛍光・りん光過程の理論解析

(JST さきがけ、北大院理) 原 祐

y\_harabuchi@sci.hokudai.ac.jp

光増感、光スイッチ、蛍光プローブなど、光反応には幅広い応用があり、光機能性分子の設計に向けて、汎用的かつ簡便な解析手法の開発が求められている。

図に光反応における分子の失活経路を示す。電子励起した分子は、内部転換・項間交差による無輻射過程、蛍光・りん光を伴った輻射失活により基底状態へと失活する。一般に、光励起後、容易に到達出来る円錐交差 (CI) が存在する系では、内部転換過程が支配的となる。



一方で、CI に到る経路の障壁が高く、内部転換が高速では起こらない場合には、内部転換・項間交差・蛍光・りん光過程が速度論的に競合する。このような光反応機構の議論には、CI 構造に加え、異なるスピン多重度を有する状態間の交差 (SX) 構造を網羅的に調べる必要がある。

最新の GRRM プログラムには、反応経路自動探索手法である単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法[1]とポテンシャル交差構造最適化手法である勾配射影 (GP) 法を組み合わせたポテンシャル交差構造自動探索手法が実装されている[2]。この手法を時間依存密度汎関数法 (TDDFT) あるいは spin flip-TDDFT とともに用いることで、一重項・三重項状態を含むあらゆる CI・SX 構造の網羅探索が可能である[3]。また、本手法は研究室規模の計算機を用いた場合でも 30 原子を超える分子に対して適用可能である[4]。当日は、最新の CI・SX 構造自動探索法の概要と、多様な光反応へと手法を応用した研究成果について発表する。

[1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Chem. Rec.*, **16**, 2232 (2016).

[2] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **674**, 141 (2017).

[3] Y. Harabuchi, J. Eng, E. Gindensperger, T. Taketsugu, S. Maeda, and C. Daniel, *J. Chem. Theo. Comp.*, **12**, 2335 (2016).

[4] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 22561 (2015).