

ベンゼン分子結晶における項間交差経路の系統的探索

¹北大院理, ²北大院総化, ³JSTさきがけ

○齊田 謙一郎¹, 高木 牧人², 原渕 祐^{1,3}, 岡田 治樹¹, 前田 理¹

【序】 励起状態の寿命は蛍光・リン光といった輻射失活過程と内部転換・項間交差といった無輻射失活過程に支配される。したがって、分子の発光能や光触媒能の包括的な理解のためには輻射失活過程のみならず無輻射失活経路の理解が重要となる。無輻射的な状態間遷移は2つのポテンシャル曲面が交差する領域で効率的に起こるため、ポテンシャル交差点を特定することが有効なアプローチであるが、ポテンシャル交差点における分子構造は安定構造とは大きく異なり推測が難しいことから、系統的な探索が重要となる。我々はこれまで孤立分子を例にその有効性を示してきた[1]。しかし結晶状態の分子を対象とした場合、反応空間の制約や励起子の移動、多量体化など、孤立分子モデルでは十分な記述ができない恐れがある。そこで本研究では、周期的分子結晶モデルに対してポテンシャル交差点の系統的探索を行い、項間交差 (ISC) 経路について議論した[2]。

【方法】 ベンゼン結晶 (相 I) の X 線結晶構造解析データ [3] を計算の初期構造として、基底状態 (S_0) における安定構造 S_0 -MIN, 最低三重項状態 (T_1) における安定構造 T_1 -MIN を求めた後、単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法と勾配射影 (GP) 法を組合せた GP/SC-AFIR 計算[4]により T_1 -MIN の周囲に存在する、 S_0 状態との最小エネルギー交差シーム (MESX) 構造の探索を行った。さらに、得られた S_0/T_1 -MESX 構造から T_1 -PES 上で meta-IRC 計算を行い、元の T_1 -MIN 以外の構造に計算が収束した場合は、その構造 (T_1 -MIN') と T_1 -MIN の間に存在する遷移状態 (TS) を DS-AFIR 計算[4]により求めた。周期境界条件を課した電子状態計算には SIESTA を用いた (PBE-D2/DZP レベル)。

【結果・考察】 系統的探索の結果、39 個の S_0/T_1 -MESX 構造が得られた。その中には孤立分子の MESX 構造に対応した「単分子的」MESX 構造に加え、隣り合う二分子が構造変化した「二分子的」MESX 構造が多数含まれていた。しかも、二分子間に C-C 結合が生成した MESX 構造 (SX1) や二分子間で H 原子の転移が生じた MESX 構造 (SX5) は、最安定な単分子的 MESX 構造 (SX15) よりも低エネルギー領域に存在している。しかし、二分子的 MESX に至る反応経路では、より大きな構造変化を伴うため、少なくとも 3.81 eV の TS が存在する。したがって、単分子的 MESX (SX15) を経由する ISC 経路と二分子的 MESX を経由する ISC 経路は競合すると示唆される。

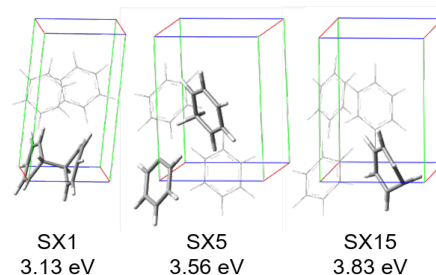


Fig. Three lowest energy S_0/T_1 -MESX structures.

【参考文献】

- [1] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 22561 (2015); K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 17557 (2016).
[2] K. Saita, M. Takagi, Y. Harabuchi, H. Okada, S. Maeda, *J. Chem. Phys.* **149**, 072329 (2018).
[3] A. Katrusiak, M. Podsiadło, A. Budzianowski, *Cryst. Growth Des.* **10**, 3461 (2010).
[4] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).