

# 最小エネルギー円錐交差・項間交差構造の系統的自動探索：

## 蛍光量子収率に対する理論的アプローチ

(北大院・理<sup>1</sup>、JST CREST<sup>2</sup>)

○原渕 祐<sup>1,2</sup>、齊田 謙一郎<sup>1,2</sup>、前田 理<sup>1,2</sup>、武次 徹也<sup>1,2</sup>

光化学反応には、蛍光プローブ・光増感作用など、幅広い応用があり、その機構解明を目指し様々な研究が行われている。光励起した分子は、円錐交差(CI)や項間交差(SX)を通じた無輻射過程と、蛍光やリン光を伴う輻射過程により基底状態に失活する。図 1(a)に示すように、光励起後、到達可能な CI 領域、または緩和可能な SX 領域が存在している場合、分子は基底状態または三重項状態へと無輻射失活することができる。一方、図 1(b)に示すように、交差領域へと至る経路に高いエネルギー障壁がある場合、分子が交差領域に到達する頻度が減少し、蛍光過程の相対的な重要性が増す。

分子の蛍光過程について理論的に議論するためには、フランク-コンドン(FC)領域近傍のすべての最小エネルギー円錐交差(MECI)構造と、三重項状態への失活経路に対応する一重項・三重項状態間の最小エネルギー項間交差( $S_1/T_n$ -MESX)構造

を調べるのが重要な第一歩となる。しかし、MECI・MESX 構造は分子の安定構造とは大きく異なる場合が多く、構造の推定が困難である。

我々は、SF-TDDFT 法[1]、SMF 法[2]、単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法[3]を組み合わせることにより、FC 領域近傍の  $S_0/S_1$ -MECI 構造のみを探索する手法を開発した[4]。これにより、研究室規模の計算機を用いた場合でも、40 原子を超える系に対して自動的・網羅的な  $S_0/S_1$ -MECI 構造探索を行えるようになった。また最近では、TDDFT 法、SMF 法、SC-AFIR 法を組み合わせることにより  $S_0/S_1$  以外の状態間の MECI・MESX 構造の系統探索も可能になった。

本研究では、多環芳香族炭化水素(PAH)に対し、MECI・MESX 構造探索手法を適用し、「芳香環の数の増加により蛍光量子収率が増加する傾向」について、無輻射失活経路のエネルギー障壁の観点から議論した[5]。

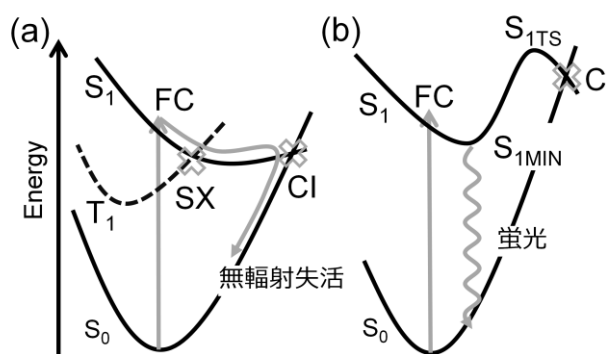


図 1. ポテンシャルエネルギー曲面の概念図。(a) 無輻射失活が重要な場合。(b) 蛍光過程が重要な場合。

### 【Reference】

- [1] Shao, Y. H.; Head-Gordon, M.; Krylov, A. I. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4807.
- [2] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3433.
- [3] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.
- [4] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 12050.
- [5] Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Maeda, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 22561.