

結晶中における分子の発光能と項間交差経路探索

(¹北大院理, ²北大理, ³北大院総化)

○齊田 謙一郎¹, 岡田 治樹², 高木 牧人³, 原湊 祐¹, 前田 理¹, 武次 徹也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。特に無輻射失活は励起状態および基底状態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、ポテンシャル交差領域における分子構造を理解することが分子の発光能を議論する上で重要な課題となる。我々は今回、ポテンシャル交差構造の網羅的探索 [1,2] を結晶中の分子へと拡張した。本講演ではベンゼン結晶および白金(II)錯体 $[\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶を例に、励起状態失活経路を議論する。

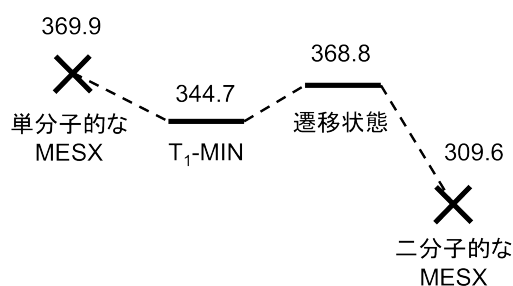
【結果】ベンゼン結晶について基底状態 (S_0) と最低三重項状態 (T_1) との最小エネルギー交差シーム (minimum-energy seam of crossing, MESX) 構造の探索を行ったところ、孤立分子の計算で得られる3つのMESX構造に対応した「単分子的」なMESX構造に加え、隣り合った二分子が構造変化する「二分子的」なMESX構造が多数見つかった。どちらのタイプも、最安定なMESX構造に至る経路には T_1 状態の極小構造 (T_1 -MIN) から約 25 kJ/mol のエネルギー障壁しかない。三重項状態に励起したベンゼン結晶では無輻射失活 (項間交差) が優勢であるとともに、単分子的・二分子的な項間交差経路が競合すると考えられる。 $[\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶についても同様に、基底状態 (S_0) と最低三重項状態 (T_1) とのMESX構造を探索し、多数の単分子的なMESX構造と二分子的なMESX構造を得た。 $[\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶

においては、最安定なMESXでも110 kJ/molほどのエネルギー障壁を持つため、項間交差よりもリン光を伴う失活過程が優勢となると考えられる。このような簡便な議論ではあるが、低温にしてようやく微弱なリン光を示すベンゼン結晶、室温付近で強いリン光を示す $[\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶、両者の違いを矛盾無く説明できる。

【参考文献】

- [1] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 22561 (2015).
- [2] K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 17557 (2016).

(a) ベンゼン結晶



(b) $[\text{TiPt}(\text{CN})_4]$ 結晶

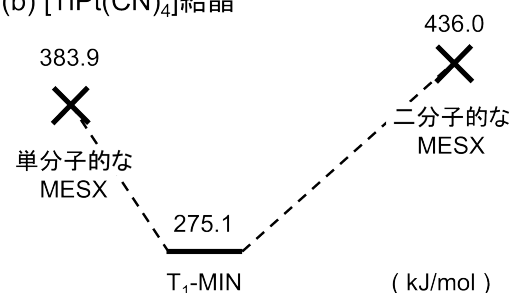


図. 本研究で得られた項間交差経路。

(a)ベンゼン結晶、(b) $[\text{TiPt}(\text{CN})_4]$ 結晶。