

# 無輻射失活経路探索計算による光反応性の予測

## Theoretical Study on Photoreactivity: Systematic Search of Intersystem Crossing Pathways

(北大院理) 齊田 謙一郎

【序】 励起状態の寿命は蛍光・りん光といった輻射失活過程と内部転換 (IC)・項間交差 (ISC) 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 (さらには理論計算による予測) 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。そこで我々は、人工力誘起反応 (AFIR) 法を基盤としたポテンシャル交差点の系統的探索手法[1]の開発を行ってきた。本講演では、レニウム錯体の光反応性[2]や結晶中のベンゼン分子のりん光能[3]を例に挙げ、無輻射失活経路探索計算による光反応性の予測技術について紹介したい。

【レニウム錯体の光反応性】 レニウム錯体  $fac-[Re(bpy)(CO)_3L]^+$  において、ハライド配位子 ( $L=Cl$ ) をもつ錯体は光安定であるのに対し、ホスフィン配位子 ( $L=P(OMe)_3$ ) をもつ錯体では光誘起配位子置換 (PLS) 反応が起こる。無輻射失活経路探索計算の結果、どちらの錯体も最低三重項 ( $T_1$ ) 状態まで速やかに失活することが示唆された。すなわち光反応性の違いは  $T_1$  状態上の反応経路の違いによるもので、ハライド錯体では CO 脱離障壁の手前に低エネルギーのポテンシャル交差点 ( $S_0/T_1$ -MESX) が存在するため CO は脱離せずに基底状態へ失活するが、ホスフィン錯体では  $S_0/T_1$ -MESX よりも CO 脱離障壁の方が低エネルギーであるために PLS 反応性が示される。

【結晶中のベンゼン分子のりん光能】 結晶状態の分子では、反応空間の制約や励起子の移動、多量体化などが無輻射失活経路に影響を与える可能性がある。周期的分子結晶モデルで記述したベンゼン結晶に対してポテンシャル交差点を系統的に探索した結果、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, SX3) や二分子間で H 原子の転移が生じた MESX 構造 (SX5, SX8) は、一番安定な単分子的 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。これらの MESX 構造に到達する反応速度を見積もると、低温 (~77K) ではりん光と無輻射失活が競合し、ベンゼン結晶のりん光能を説明できる。

### 【参考文献】

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).
- [2] K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 17557 (2016).
- [3] K. Saita, M. Takagi, Y. Harabuchi, H. Okada, S. Maeda, *J. Chem. Phys.* **149**, 072329 (2018).