

分子性結晶における項間交差経路の系統的探索： リン光能および光触媒能への理論的アプローチ

(北大院理¹, 北大理²)

○齊田 謙一郎¹, 岡田 治樹², 原 遡 祐¹, 前田 理¹, 武次 徹也¹

Theoretical study on phosphorescence and photocatalytic capabilities:
systematic search of intersystem crossing pathways in molecular crystals

(Faculty of Science, Hokkaido Univ.¹; School of Science, Hokkaido Univ.²)

Kenichiro Saita¹, Haruki Okada², Yu Harabuchi¹, Satoshi Maeda¹, Tetsuya Taketsugu¹

【序】光触媒反応が起こるためには光励起した分子が十分に長い寿命をもつ必要があるが、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や光触媒能を議論する上で重要な課題となる。つまり、図1(a)のように励起状態の極小構造から容易に到達可能なポテンシャル交差領域が存在している場合は基底状態への無輻射失活が重要になり、図1(b)および(c)のようにポテンシャル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は発光過程の相対的な重要性が増す。しかし、ポテンシャル交差領域における分子構造は通常安定構造とは大きく異なる場合が多いため推定は容易ではない。さらに、無輻射失活経路が支配的でないことを示すためには、全てのポテンシャル交差領域へと至る経路のエネルギー障壁が高いことを示さなければならない。我々は、この困難を解決するために交差領域の網羅的探索手法を開発してきたが [1,2]、気相や液相中の孤立分子を対象としたものであった。一方、結晶状態の分子は周囲に同種分子が存在しており、反応空間の制約や励起子の移動、多量体化などを考慮した交差領域の網羅的探索を行わなければならない。そこで本研究では、ポテンシャル交差構造の網羅的探索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 [Pt(CN)₄]²⁻ 結晶を例に、励起状態失活経路を議論する。

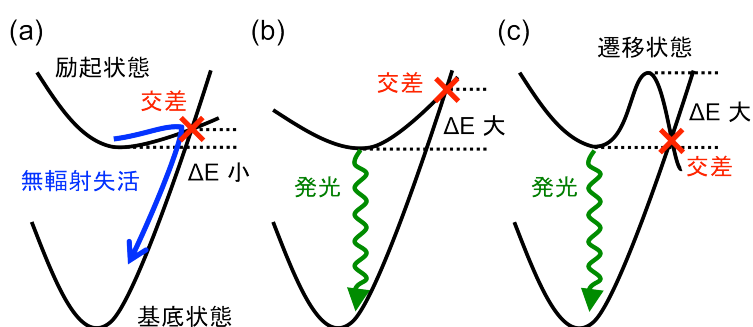


図1. ポテンシャルエネルギー曲面の概略図。(a)交差領域に至る経路にエネルギー障壁がほとんどないケース、(b)交差領域が高エネルギーであるケース、(c)交差領域に至る経路に高エネルギーの遷移状態が存在するケース。

【方法】本研究では、先行研究 [1,2] と同様に、単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法とシームモデル関数 (SMF) 法を組み合わせた交差構造探索を実施した。周期境界条件を課した電子状態計算には SIESTA [3] を用いた (PBE/DZP レベル)。また、ベンゼン結晶 (相 I) および $[\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶に対する X 線結晶構造解析データ [4,5] を計算の初期構造とした。なお、周期境界条件を用いた結晶に対する構造探索手法開発の詳細は、当研究グループの高木らが発表するので [6]、そちらも参考にさせていただきたい。

【結果と考察】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。 $[\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 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。

$[\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 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 $[\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 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).
- [3] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Cond. Matt.* **14**, 2715 (2002), see <http://departments.icmab.es/leem/siesta>.
- [4] A. Katrusiak, M. Podsiadło, A. Budzianowski, *Cryst. Growth Des.* **10**, 3461 (2010).
- [5] J. K. Nagle, A. L. Balch, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 319 (1988).
- [6] 高木牧人, 前田理, 武次徹也, 第 10 回分子科学討論会, 1P131 (2016).

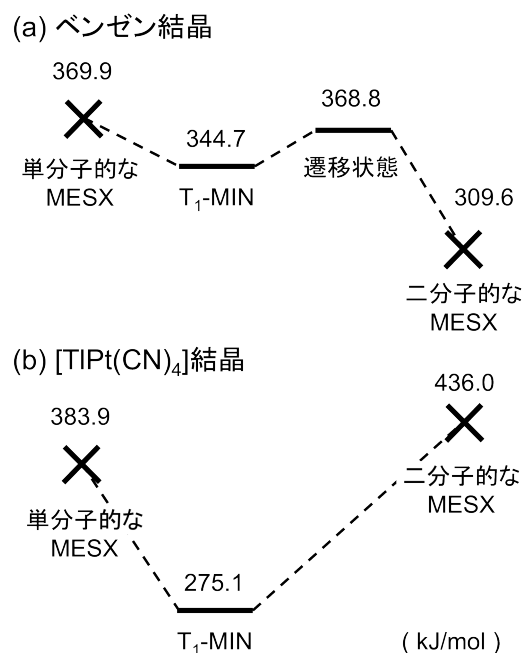


図 2. 本研究で得られた項間交差経路。(a)ベンゼン結晶、(b) $[\text{TlPt}(\text{CN})_4]$ 結晶。