

## 光反応の反応経路自動探索：内部転換・項間交差・

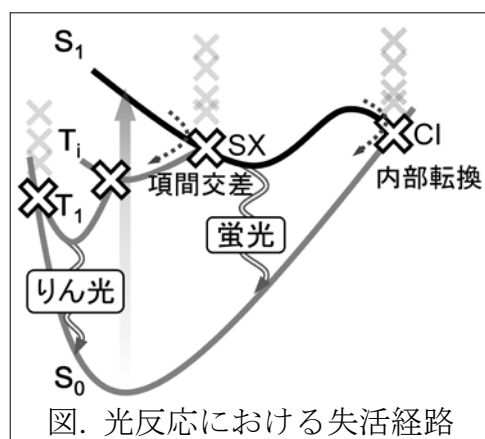
## 蛍光・りん光過程の包括的解析に向けて

○原渕 祐<sup>1</sup>、山本 梨奈<sup>2</sup>、斉田 謙一郎<sup>1</sup>、前田 理<sup>1</sup>、武次 徹也<sup>1</sup><sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup> 北大院総合化学

y\_harabuchi@mail.sci.hokudai.ac.jp

光合成、光増感、蛍光プローブなど、光反応には幅広い応用があり、光機能性分子の設計に向けて、汎用的かつ簡便な解析手法の開発が求められている。

図に光反応における分子の失活経路を示す。電子励起した分子は、内部転換・項間交差による無輻射過程、蛍光・りん光を伴った輻射失活により基底状態へと失活する。一般に、光励起後、容易に到達出来る円錐交差(CI)が存在する系では、内部転換過程が支配的となる。一方で、CI に到る経路の障壁が高く、内部転換が高速では起こらない場合には、内部転換・項間交差・蛍光・りん光過程が速度論的に競合する。このような光反応機構の議論には、CI 構造に加え、異なるスピン多重度を有する状態間の交差(SX)構造を網羅的に調べる必要がある。しかし、一般に CI・SX 構造の推定は容易ではない。



ポテンシャル交差構造の探索では、交差構造で極小となるモデル関数を用いる Seam Model Function (SMF)法が有用である[1]。2014年には、Spin Flip-TDDFT 法、SMF 法、反応経路自動探索手法である単成分人工力誘起反応法[2]を組み合わせることにより、効率的な  $S_0/S_1$ -CI 自動探索法が開発された[3]。これにより、研究室規模の計算機を用いた場合でも 30 原子を超える系に対して、 $S_0/S_1$ -CI 構造探索が可能となった[4]。2015年には、TDDFT 法を用いることで、一重項・三重項状態を含むあらゆる CI・SX 構造を求められるようになった[5]。

実際の系では、 $S_1$  とエネルギー的に近接する領域に複数の三重項状態が存在する場合はしばしばある。このような系に対して、 $S_1$  からある三重項状態( $T_i$ )への失活経路を求める際に、従来の SX 構造探索法では、計算者が  $S_1/T_i$  ペアを露わに指定する必要があった。この手順には、 $S_1-T_i$  ペアの選択に任意性があることに加え、複数の  $S_1-T_i$  ペアへと構造探索計算を適用する必要があり、計算コストが増大するという問題があった。

最近我々は、 $S_1/T_i$ -SX 構造( $i < \infty$ )で極小となるモデル関数(WAMES 関数)を用いることで、 $S_1$  から三重項状態への無輻射失活経路自動探索法を開発した。WAMES 法では 1 回の SX 構造探索計算により  $S_1/T_i$ -SX 構造の探索が可能であるため、計算コストを大幅に削減することができる。また、 $S_1-T_i$  ペア選択の任意性を排除することで、SX 構造探索法を完全に自動化した。これにより、一重項・三重項状態を含む光反応に対し、すべての無輻射失活経路の網羅的自動探索が可能となった。

当日は、WAMES 法の詳細に加え、多数の系へと CI・SX 構造自動探索法を応用した例について発表する。

## 【引用文献】

- [1] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Ohno, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3433 (2015).
- [2] S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).
- [3] S. Maeda, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 12050 (2014).
- [4] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 22561 (2015).
- [5] Y. Harabuchi, J. Eng, E. Gindensperger, T. Taketsugu, S. Maeda, and C. Daniel, *J. Chem. Theo. Comp.*, *in press*.