

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2024

Sep.

News Letter

11

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

● 研究紹介

光励起過程における
エネルギー移動の解明を目指した理論開発

東京大学大学総合文化研究科・准教授

A02班 横川 大輔

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介

「光励起過程におけるエネルギー移動の解明を目指した理論開発」



東京大学大学院総合文化研究科・准教授
A02 横川 大輔

c-d.yokogawa@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

本学術領域における重要な目的として、「光や電気エネルギーを利用した触媒によりラジカル反応を制御するための学理を築くこと」が挙げられる。では、なぜ光や電気エネルギーを用いる必要があるのだろうか。

一般的な化学反応では、目的の生成物を得るために、遷移状態と呼ばれる峠を越える必要がある。この峠を越えるためのエネルギーとして、これまでは熱を用いることがほとんどであった。加えられた熱は、まず溶媒分子の運動エネルギーへと変換され、この溶媒分子の運動エネルギーは、注目する分子へと伝搬される。これにより、加えた熱を目的の生成物を得るためのエネルギーに変換することができる。しかしこの方法では、注目する分子にエネルギーを伝えるために周りに無数に存在する溶媒分子全体も加熱する必要があるため、無駄なエネルギー損失も避けることはできない。

これに対し、光や電気エネルギーは注目する分子そのものにエネルギーを与えることができる可能性がある。例として光触媒としてよく用いられるイリジウム触媒を考える。イリジウム触媒の多くは青色光を吸収するが、このとき青色光を吸収しない溶媒を用いると、入射した光エネルギーは溶媒分子に吸収されることなく、直接イリジウム触媒まで伝搬させることができる。これにより、入力したエネルギーを無駄なく利用できる。

このように、光エネルギーや電気エネルギーは化学における夢のエネルギー源になりうる一方で、本当の意味で無駄なくエネルギーを利用するためには、光や電気エネルギーを受け取った触媒や目的分子が、どのようにエネルギーを伝搬するかを正確に知る必要がある。これらの過程は実験的に直接測定することが難しいことも多いため、理論化学によるアプローチが非常に重要になってくる。

2. これまでの研究成果

我々はこれまで、溶液中における励起状態、ならびにエネルギー移動を解析するための手法開発と応用研究を行ってきた。溶液中における励起状態計算を実行するためには、無数に存在する溶媒分子と着目する溶質分子の間の相互作用を考慮しながらの量子化学計算が必要となる。そのために我々は、統計力学的手法と量子化学的手法のハイブリッドである RISM-SCF-cSED 法を開発してきた^[1]。RISM-SCF-cSED 法は励起状態計算で広く用いられている時間依存密度汎関数理論(TD-DFT)のみならず、高精度励起状態計算手法の一つである多参照摂動理論(XMCQDPT2)とも組み合わせており、高精度な吸



収・蛍光スペクトルの予測のみならず、励起状態における構造変化も検討することが可能となっている。

光によるエネルギーを受け取った分子がどのようにエネルギーを伝搬させていくかを調べるためには、励起状態のエネルギー計算だけでなく、状態間の遷移のしやすさも検討する必要がある。例えば光触媒として使う分子の場合、吸収したエネルギーを蛍光で放出してしまうと、後続反応でその光エネルギーを用いることはできない。そのため、光触媒に要求される性質として、励起状態におけるエネルギーを速やかに他の分子に渡すか、励起状態を安定に保つことができる能力が求められる。

この励起状態における安定化で重要な役割を果たしているのが項間交差である。項間交差では、基底状態におけるスピン状態と異なる状態に移るため、励起状態からの輻射失活が抑えられる。この項間交差のしやすさを議論するために、我々は溶液中でのスピン-軌道相互作用(SOC)を見積もるための手法開発を行なっている^{1,2}。この手法の妥当性を調べるために、4-Dimethylaminobenzonitrile (DMABN)のエネルギー失活過程について検討を行なった。DMABNは、図1(a)に示すアミノ基の回転により、一重項励起状態(S_1)から三重項状態(T_1)へ遷移することが知られている。この項間交差の起こりやすさはSOC値の大小で議論できるが、我々はさらに、そのSOC値に大きな寄与を示す原子の特定を試みたところ、図1(b)に示すように、アミノ基まわりの原子が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

本手法を用いてイリジウム触媒である $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ の光吸収後のエネルギー失活過程について検討を行なった。TD-DFT法によるエネルギー解析、ならびにSOC計算により、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ は光により S_2 状態へ遷移した後、構造変化を伴いながら三重項状態に項間交差を起こしている可能性が高いことを明らかにした。この項間交差で重要な寄与をする軌道を調べたところ、図2に示す自然遷移軌道(NTO)が得られた。このNTOでは、イリジウム原子上の軌道が見られることから、項間交差において、イリジウムの重元素効果が重要であることが理論的にも確認された。

3. 参考文献

- [1] Imamura, K.; Yokogawa, D.; Sato, H. *J. Chem. Phys.* **2024**, *160*, 050901.
- [2] Suda, K.; Yokogawa, D. *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, *18*, 6043-6051.

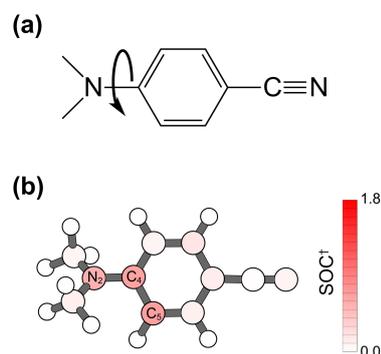


図1 (a) DMABNのアミノ基の回転(b) アミノ基が回転した際のSOC値 (cm^{-1})

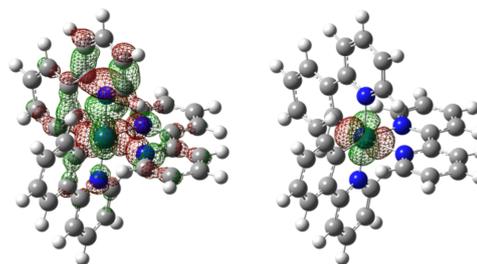


図2 項間交差で重要な寄与をする自然遷移軌道(NTO)



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

・8th UK-Japan Catalysis Meeting

8th UK-Japan Catalysis Meeting 「Green Catalysis Science for Sustainable Society」を、令和6年9月25日（水）、26日（木）に京都大学宇治キャンパスにて開催します。詳細はこちらから。

<https://www.fos.kuicr.kyoto-u.ac.jp/symposium/8thuk-japancatalysis/>

・第2回公開シンポジウム

第2回公開シンポジウムを、令和6年12月13日（金）、14日（土）に筑波大学にて開催します。詳細は追ってお知らせ致します。

【受賞】

・井上将行教授（A03）がアメリカ化学会より Arthur C. Cope Scholar Award (2025年)を受賞しました。

<https://cen.acs.org/acs-news/ACS-announces-2025-National-Award/102/i27>

<https://www.f.u-tokyo.ac.jp/topics.html?key=1724812415>

【プレスリリース】

・大井（A02）グループの論文「Zwitterionic Acridinium Amidate: A Nitrogen-Centered Radical Catalyst for Photoinduced Direct Hydrogen Atom Transfer」（Angewandte Chemie International Edition 誌掲載について）

<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2024/08/post-716.html>