

振電相互作用に関する理論的研究
Theoretical Study on Vibronic Couplings

京都大学 福井謙一記念研究センター 理論研究部門 佐藤 徹

【研究成果概要】

分子における核の運動を扱う表現として Born–Oppenheimer (BO) 表現と Crude Adiabatic (CA) 表現がある。また、遷移における始状態、終状態を、スピン軌道相互作用を含まない電子ハミルトニアン固有状態(純粋スピン状態)とするか、スピン軌道相互作用を含んだ電子ハミルトニアンの固有状態(混合スピン状態)とするかの違いがある。本研究では、混合スピン CA 表現に基づき、分子の全振動モードを考慮した無輻射遷移速度定数の解析的表式を導出し、テトラセンを例として計算を行った。また、振電相互作用の密度形式である振電相互作用密度 (VCD) により、遷移において重要な振動モードの振電相互作用の起源を明らかにした。

混合スピン CA 近似における、混合スピン電子状態 M から N への無輻射遷移速度定数は

$$k_{N \leftarrow M}^{\text{nr}} = \sum_{\alpha} k_{N \leftarrow M, \alpha}^{\text{nr}}, \quad k_{N \leftarrow M, \alpha}^{\text{nr}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{NM, \alpha}|^2 \Theta_{\alpha} \quad (1)$$

ここで、 $V_{NM, \alpha}$ は電子状態 N と M の間の非対角振電相互作用定数 (VCC) である。 Θ_{α} は速度定数の振動部分であり、

$$\Theta_{\alpha} = \sum_{\nu_{\alpha}} P_{m\nu_{\alpha}}(T) \left[\frac{(\nu_{\alpha} + 1)\hbar}{2\omega_{\alpha}} F^{(\alpha)}(+\hbar\omega_{\alpha}) + \frac{\nu_{\alpha}\hbar}{2\omega_{\alpha}} F^{(\alpha)}(-\hbar\omega_{\alpha}) \right] \quad (2)$$

ここで、 $F^{(\alpha)}(E)$ は全ての振動モードからモード α を除いた Franck–Condon envelope である。無輻射遷移は、混合スピン状態 M と N の主成分のスピン多重度が同じ場合を内部転換、異なる場合を系間交差と分類できる。非対角 VCD は非対角 VCC の被積分関数として与えられる。

$$V_{NM, \alpha} = \int d\mathbf{x} \eta_{NM, \alpha}(\mathbf{x}), \quad \eta_{NM, \alpha}(\mathbf{x}) = \rho_{NM}(\mathbf{x}) \times v_{\alpha}(\mathbf{x}) \quad (3)$$

$\rho_{NM}(\mathbf{x})$ は電子状態 N と M の間の重なり密度、 $v_{\alpha}(\mathbf{x})$ は振動モード α のポテンシャル導関数である。

テトラセンの S_1 - T_2 間の系間交差速度定数を計算した。その計算値は $3.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であり、実験値を良く再現した。また、 $\alpha = 4$ に対する $k_{N \leftarrow M, \alpha}^{\text{nr}}$ が大きな値を持つことがわかった。 $\alpha = 4$ の非対角 VCD 解析の結果、非対角 VCC は主に C5a から生じることがわかった。

【発表論文】

(謝辞あり)

(1) W. Ota, M. Uejima, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 582 (2023).

(2) W. Ota, M. Uejima, N. Haruta, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.

(謝辞なし)

(3) M. Sakamoto, M. Hada, W. Ota, F. Uesugi, T. Sato, *Nat. Commun.* **14**, 4471 (2023).

(4) R. Xiaotian, W. Ota, T. Sato, M. Furukori, Y. Nakayama, T. Hosokai, E. Hisamura, K. Nakamura, K. Matsuda, K. Nakao, A. P. Monkman, K. Albrecht *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202302550 (2023). *Nat. Commun.* **14**, 4471 (2023).