

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】

通常、蛍光遷移は始状態と終状態間の電気双極子遷移が対称許容である場合に生じる。しかし、遷移が対称禁制であっても、分子振動に伴う対称性の崩れにより蛍光が生じることがある。これは蛍光遷移における Herzberg-Teller 効果と呼ばれる。Herzberg-Teller 効果を示す分子としてベンゼンやアズレンは古くから知られているが、近年では、ドナー・アクセプター分子においても Herzberg-Teller 効果による蛍光増強の可能性が指摘されている。Herzberg-Teller 効果の定式化は、1933 年に Herzberg と Teller らによって行われ、その後、Barone や Shuai らによって第一原理計算が行われた。彼らの定式化は Born-Oppenheimer 描像に基づいている。本研究では、振電相互作用の役割が Born-Oppenheimer 描像よりも明確である粗断熱描像を用いることで、Herzberg-Teller 効果をフォノンアシスト過程としての輻射遷移と記述できることを示した。これにより、内部転換や系間交差の場合と同様に、分子の全振動モードを考慮した第一原理計算に基づいて、遷移と振電相互作用の定量的な関係を明らかにすることが可能となった。また、Placzek 近似下での Franck-Condon envelope の時間表示における解析解を用いることで、低い計算コストで Herzberg-Teller 効果の計算が可能となることを示した。

【発表論文】

(謝辞あり)

(1) W. Ota, M. Uejima, N. Haruta, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **97**, uoad020 (2024).

(謝辞なし)

(2) Y. Haketa, M. Kawami, W. Ota, T. Sato, H. Maeda *Org. Chem. Front.* **11**, 6651 (2024).

(3) A. Nakagawa, W. Ota, T. Ehara, Y. Matsuo, K. Miyata, K. Onda, T. Sato, S. Seki, T. Tanaka *Chem. Commun.* **60**, 14770 (2024).

(4) Y. Hattori, D. Suzuki, W. Ota, T. Sato, R. Gwénaél, Y. Imai *J. Phys. Chem. Lett.* **15**, 11696 (2024).