

## フォノンの放出・吸収過程としての無輻射遷移

(京大福井セ<sup>1</sup>・京大院工<sup>2</sup>・MOLFEX<sup>3</sup>) ○大田 航<sup>1,2</sup>・上島 基之<sup>3</sup>・春田 直毅<sup>1,2</sup>・佐藤 徹<sup>1,2</sup>

Nonradiative Transitions as Phonon Emission and Absorption Processes (<sup>1</sup>*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, <sup>3</sup>*MOLFEX, Inc.*) ○Wataru Ota,<sup>1,2</sup> Motoyuki Uejima,<sup>3</sup> Naoki Haruta,<sup>1,2</sup> Tohru Sato<sup>1,2</sup>

An analytical expression for the nonradiative rate constant is derived based on Fermi's golden rule within the mixed-spin crude adiabatic (CA) approximation. The mixed-spin CA basis is defined by a set of eigenstates for the electronic Hamiltonian that comprises the nonrelativistic electronic Hamiltonian and spin-orbit coupling clumped at the reference nuclear configuration. The mixed-spin basis differs from the pure-spin basis defined by a set of eigenstates for the nonrelativistic electronic Hamiltonian. The mixed-spin CA representation provides a unified view of the nonradiative transitions; both internal conversion and intersystem crossing (ISC) are regarded as vibronically induced phonon emission and absorption processes. The analytical expression enables us to determine important vibrational modes responsible for phonon emission/absorption (promoting modes) and accepting excitation energy (accepting modes) according to the selection rule of vibronic coupling. An advantage of the CA representation is that the spatial distribution of vibronic coupling is elucidated based on its density form, i.e., vibronic coupling density, which can be applied to theoretical molecular design with controlled nonradiative processes. The calculated ISC rate constant for tetracene reproduces the experimental result well.

**Keywords :** *Internal Conversion; Intersystem Crossing; Vibronic Coupling*

混合スピン粗断熱表現を用いたフェルミの黄金律に基づき、分子の全振動モードを考慮した無輻射速度定数の解析的表式を導出した<sup>1)</sup>。混合スピン状態は非相対論的電子ハミルトニアンにスピン軌道相互作用を加えたハミルトニアンの固有状態で定義される。これは、非相対論的電子ハミルトニアンの固有状態で定義される純粋スピン状態<sup>2)</sup>とは異なる。混合スピン粗断熱表現では、無輻射遷移を振電相互作用を駆動力としたフォノン放出、吸収過程とみなせ、内部転換と系間交差を統一的に扱うことができる。得られた解析的表式により、振電相互作用の選択則に基づきながら、振動モードをフォノン放出・吸収に関与するモード（促進モード）と電子励起エネルギーを受け取るモード（受容モード）に分類することができる。また、粗断熱表現を用いることで、振電相互作用の起源を振電相互作用密度<sup>3)</sup>により明らかにし、系間交差を制御した分子設計に応用することが可能である。計算によって得られたテトラセンの系間交差速度定数は実験値を良く再現した。

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

2) B. R. Henry and W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 1072.

3) T. Kato, N. Haruta, and T. Sato, *Vibronic Coupling Density: Understanding Molecular Deformation* (Springer, 2021).