

## 系間交差過程における振電相互作用とスピン軌道相互作用

(京大福セ<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>・佐藤 徹<sup>1,2</sup>

Promoting and Accepting Modes in Internal Conversion 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> ○Tohru Sato<sup>1,2</sup>

An analytical expression for the rate constant of the intersystem crossing (ISC) in a molecule was derived using the mixed-spin crude adiabatic (CA) representation. All vibrational modes were considered to be on an equal footing in the rate expression. In the mixed-spin CA representation, the ISC can be regarded as a transition accompanying one-phonon emission and absorption, thereby clarifying the dependence of the ISC rate constant on the vibronic couplings and spin-orbit couplings. One of the advantages of this representation is that the driving force for the ISC is the same vibronic couplings as for the internal conversion, allowing a unified treatment of the nonradiative transitions. Another advantage is that the origin of the vibronic couplings can be elucidated by their density forms, i.e., vibronic coupling densities (VCDs), which can be utilized for rational molecular design. Using the concept of VCD, the ISC processes can be understood and controlled in terms of electronic states and vibrational modes separately. Based on the obtained expression, we quantitatively calculated the ISC rate constant of 9-fluorenone and investigated the role of vibronic couplings and spin-orbit couplings on the ISC processes.

**Keywords :** *Intersystem Crossing; Nonradiative Transition; Vibronic Coupling; Spin-Orbit Coupling*

Mixed-spin crude adiabatic 表現を用いて、全ての振動モードを考慮した系間交差速度定数の解析解を導出した。この表現では、系間交差はフォノンを駆動力とし、異なるスピン多重度の状態がスピン軌道相互作用により混合した状態間の遷移だとみなすことができる。そのため、フォノンを駆動力として、同一のスピン多重度間を遷移する内部転換と統一的な枠組みを与える。さらに、crude adiabatic 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(VCD)により明らかにし<sup>1)</sup>、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。なお、良く用いられる pure-spin 基底では、mixed-spin 基底と異なり、系間交差はスピン軌道相互作用を駆動力として進行するとみなされる<sup>2)</sup>。得られた解析解に基づき、9-フルオレノンの S<sub>1</sub> から T<sub>2</sub>、および S<sub>1</sub> から T<sub>1</sub> への系間交差速度定数を定量的に計算し、系間交差過程における主要なプロモーションモードと、電子励起エネルギーを受け取るアクセプティングモードを決定した。それらの振動モードの VCD 解析から、9-フルオレノンにおける系間交差の起源を特定した。

- 1) T. Kato, N. Haruta, and T. Sato, *Vibronic Coupling Density: Understanding Molecular Deformation* (Springer, 2021).
- 2) B. R. Henry and W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1072.