

内部転換過程におけるプロモーティングモードとアクセプティングモード

(京大福セ¹・京大院工²・MOLFEX³) ○佐藤 徹^{1,2}・上島 基之³・大田 航^{1,2}

Promoting and Accepting Modes in Internal Conversion Processes (¹Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³MOLFEX, Inc.) ○Tohru Sato^{1,2}, Motoyuki Uejima³, Wataru Ota^{1,2}

An analytical expression for the rate constant of the internal conversion (IC) in a molecule was derived using the crude adiabatic representation. All vibrational modes were considered to be on an equal footing in the rate expression. Based on this expression, we investigated the role of vibronic couplings and electronic energy gap in IC processes, using 9-fluorenone as an illustrative example. Vibrational modes with strong off-diagonal vibronic coupling constants (VCCs) give rise to non-radiative transitions. Contrastingly, vibrational modes with strong diagonal VCCs constitute the final vibronic states that accept the excess energy between the initial and final electronic states. Therefore, vibrational modes are classified into promoting and accepting modes based on their roles. We identified important promoting modes responsible for the one-phonon emission/absorption and accepting modes that contribute greatly to the final state.

Keywords : Internal Conversion; Nonradiative Transition; Vibronic Coupling

Crude adiabatic 表現を用いて、全ての振動モードを考慮した内部転換速度定数の解析解を導出した。振電相互作用の選択則により、振動モードは内部転換を引き起こすプロモーティングモードと、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に分類できる。得られた解析解に基づき、9-フルオレノンの S_1 から S_0 への内部転換過程における主要なプロモーティングモードとアクセプティングモードを決定した。さらに、それらの振動モードの振電相互作用定数(VCC)の起源を振電相互作用密度(VCD)により明らかにした。VCD の概念を利用して、内部転換を制御した分子設計を行うことが可能である¹⁾。得られた解析解は、内部転換がフォノンを駆動力として進行することを表しており、フォトン駆動力として進行する蛍光遷移と統一的に議論することができる。

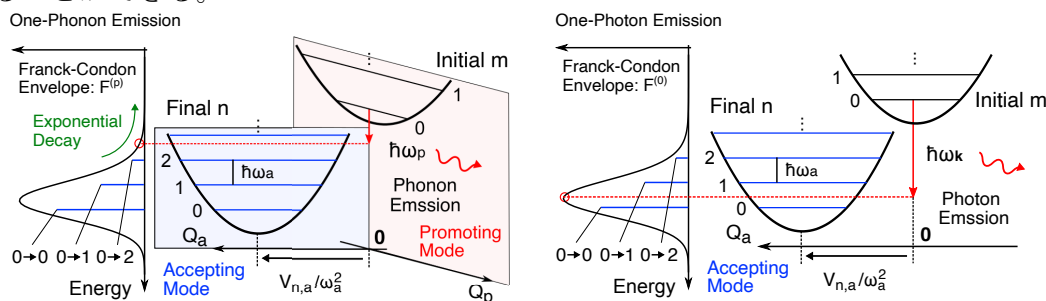


Fig. 1. One-phonon and one-photon emission processes.

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