

- 3) K. Fukui, H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1989(1968)
; ibid., 42, 3399(1969)
- 4) A. Davaquet, Mol. Phys., 18, 233(1969)
- 5) P. O. Löwdin, J. Chem. Phys., 18, 365(1950)

5. 分子構造と光吸収スペクトルの関係

京大基研 垣谷俊昭

分子が反応するダイナミックスは、分子中の原子の再配列である。すなわち反応過程は分子構造の変形の過程である。簡単な分子の簡単な反応に於ては、そのダイナミックスを計算機を使って解くことができる。¹⁾ 又構造変化に応じて分子のエネルギーがどのように変わるかについて考察をすすめることによって反応の経路を求める方法が開発されている。ところで反応に直接結びつかないが、分子に摂動を加えることによって分子のふるまいがどのように変わるかを調べることも、反応の研究に於て重要である。ここでは光励起による分子変形の様子が、光吸収スペクトルにみられる振動構造と密接な関係にあることをお話しする。Franck-Condonの原理によれば、ある振動モードの平衡点が基底状態と励起状態でずれていればそのモードの振動数の間隔をもった光吸収スペクトルが得られる。しかし、一般に N コの原子からなる分子は、 $3N-6$ コの振動モードをもっており、各々のモードでFranck-Condonの原理に従った吸収線の強度分布を示すので、一般的にはなだらかな一つの吸収線が得られるはずである。にもかかわらず、いくつかの分子では、その分子固有の振動数の間隔をもった吸収構造を示す。従って、これらの分子では何らかの振動モードのみが、分子変形のメカニズムに関与しているのであろう。逆に言えば、光吸収スペクトルを解析すれば、光励起にともなう分子変形の様子を知ることができそうである。さて、電子が励起されると振動状態が変わるが、それは電子と振動の相互作用によって規定されている。この相互作用をどのような方法で考慮するかについて一つの問題点がある。何故なら、分子における電子と核の相互作用は固体における程、簡単には解けないのである。私はこの取り扱いを、共役分子に於て、

半現象論的に処理する便利で簡単な方法を見つけた。まず π 電子系と振動系を基底状態で別々に解いておく。次に励起状態での分子変形を Coulson の bond order と bond length の関係式により求める。そして各モードにつき Franck Condon Factor を計算する。この場合、基底状態と励起状態で、振動の各モードは平衡点は変えるが、振動数は変えないとする。最後に各モードの Franck Condon Factor の積をとり、吸収の強度分布を求める。

一つの例をあげよう。 β -carotene は 22 コの π -電子をもった linear polyene である。このような分子は基底状態で bond alternation をしていることが X 線回折の実験からわかっている。³⁾ MO を使って bond order を計算し、Coulson relation により各 bond length を求めると、励起状態では、長い bond が少しちぢみ、短い bond が少しのびていることがわかる。従って励起状態で分子は bond alternation を少しゆるめる方向に変形している。このような変形を助ける振動は、振動数の最も高い top mode (固体の Optical mode) である。実際この振動の周波数は 1500 cm^{-1} 前後であると推測されるので、実験値 (1450 cm^{-1}) とよく一致する。⁴⁾ 従ってこの top mode が、特異的に電子と結合し、励起状態で分子変形をひきおこしていることになる。もっとくわしく実験値と合わせるために振動による多くの吸収線に Γ を任意に与え、加え合わせ、77°K の実験曲線に simulate させると $\Gamma \simeq 450^\circ\text{K}$ という大きな値になる。一方 β -Carotene に比べ半分の大きさの retinal という分子は 77°K でも光吸収スペクトルに振動構造が現われない。 β -carotene と同じ計算を行うと $\Gamma \simeq 1800^\circ\text{K}$ という非常に大きな値が得られた。この意味については現在検討中である。

references

- 1) 例えば M. Karplus, L. M. Rafb, J. Chem. Phys., 41, 1267 (1964)
- 2) R. F. W. Bader, Mol. Phys. 3, 137 (1960); L. Salem, J. Chem. Phys., 38, 1227 (1963)
- 3) J. C. J. Bart, C. H. Mac Gillavry, Acta. Cryst. B 24, 1587 (1968)
- 4) 垣谷俊昭, 北山一, 物理学会春の分科会予稿集物性 II, 108 (1971); 垣谷俊昭, 日本生物物理学会予稿集, 47 (1971)