

Franck-Condon factor における “ 干渉現象 ”

京大基研 垣 谷 俊 昭

(2 月 2 3 日 受 理)

光吸収スペクトルの強度分布を理論的に計算するときに Franck-Condon factor¹⁾を使うが、この factor にはなかなか多くの興味ある現象が隠されている。そのうちの一つ、振動の散乱波の間の “ 干渉現象 ” について書いてみようと思う。

Franck-Condon factor を次のように書き表わす。

$$F_{\ell'v', \ell''v''} = \left\{ \int \cdots \int \zeta_{\ell'v'}(q_1', \cdots, q_N') \zeta_{\ell''v''}(q_1'', \cdots, q_N'') dq_1 \cdots dq_N \right\}^2 \quad (1)$$

ここで ℓ' , ℓ'' は電子の基底状態と励起状態である。 v' , v'' , $\zeta_{\ell'v'}$, $\zeta_{\ell''v''}$, q_i' , q_i'' はそれぞれ基底状態及び励起状態における振動状態、振動の波動函数、基準座標である。一般の分子でこの Franck-Condon factor を計算することは容易でない。話を簡単にするため、振動の各モードは、基底状態と励起状態を比べて、まざり合いによる変化はないが、その平衡点、振動数は変化し得るものとする。これは電子と振動の相互作用を摂動にとって、励起状態での断熱ポテンシャルを計算する場合に、二次¹⁾近似の範囲で更に非対角項を無視することに相当する。このとき

$$\begin{aligned} \zeta_{\ell'v'}(q_1' \cdots q_N') &= \prod_{j=1}^N (\sqrt{\pi} 2^{n_j'} \cdot n_j'!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} q_j^2} H_{n_j'}(q_j) \\ \zeta_{\ell''v''}(q_1'', \cdots, q_N'') &= \prod_{j=1}^N (\sqrt{\pi} 2^{n_j''} \cdot n_j''!)^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \times e^{-\frac{1}{2}(\alpha_j q_j + \delta_j)^2} H_{n_j''}(\alpha_j q_j + \delta_j) \end{aligned} \quad (2)$$

と書ける。ここで、 q_j , δ_j , α_j , n_j' , n_j'' , H_{n_j} は、それぞれ基底状態での j 番目の振動の基準座標、励起状態と基底状態における j 番目の基準振動の平衡点の差、励起状態及び基底状態における j 番目の振動周波数の比の平方根 ($\sqrt{\omega_j''/\omega_j'}$)、基底状態及び励起状態の振動の量子数、そしてエルミット函数である。その結果 $F_{\ell'v', \ell''v''}$ は各モードにおける Franck-Condon factor の積になる。すなわち

$$F_{\ell'v', \ell''v''} = \prod_{j=1}^N \mathcal{F}_{n_j', n_j''} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{n_j', n_j''} &= \frac{\alpha_j}{\pi 2^{(n_j' + n_j'')}} \cdot n_j'! \cdot n_j''! \\ &\times \left\{ \int e^{-\frac{1}{2}q_j^2 - \frac{1}{2}(\alpha_j q_j + \delta_j)^2} H_{n_j'}(q_j) H_{n_j''}(\alpha_j q_j + \delta_j) dq_j \right\}^2 \end{aligned} \quad (4)$$

となる。以後一つのモードに注目して計算をすすめるので、モードの suffix をおとすことにする。(4)式の積分を行うために次の母関数を考える。

$$\left. \begin{aligned} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{H_{n'}(q)}{n'!} s^{n'} &= e^{-s^2 + 2sq} \\ \sum_{n''=0}^{\infty} \frac{H_{n''}(\alpha q + \delta)}{n''!} t^{n''} &= e^{-t^2 + 2t(\alpha q + \delta)} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

これから

$$\begin{aligned} &\sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n''=0}^{\infty} \frac{s^{n'} t^{n''}}{n'! \cdot n''!} \sqrt{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(q) H_{n''}(\alpha q + \delta) e^{-\frac{1}{2}q^2 - \frac{1}{2}(\alpha q + \delta)^2} dq \\ &= \sqrt{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2 + 2sq - \frac{1}{2}q^2 - t^2 + 2t(\alpha q + \delta) - \frac{1}{2}(\alpha q + \delta)^2} dq \\ &= \left(\frac{2\pi\alpha}{\alpha^2 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\delta^2/2(\alpha^2 + 1)} e^{[(s^2 - t^2)(1 - \alpha^2) - 2\alpha\delta s - 2\delta t + 4\alpha s t] / (1 + \alpha^2)} \end{aligned} \quad (6)$$

を得る。次に(6)式の最後の式を s と t の多項式に展開すると

$$C \left(\sum_{i=0}^{\infty} b_{2i} s^{2i} \right) \left(\sum_{j=0}^{\infty} c_{2j} t^{2j} \right) \left(\sum_{k=0}^{\infty} d_k s^k \right) \left(\sum_{\ell=0}^{\infty} e_{\ell} t^{\ell} \right) \left(\sum_{m=0}^{\infty} a_{2m} s^m t^m \right) \quad (7)$$

となる。ここで各定数は次のように定義されている。

$$C = \left(\frac{2\pi\alpha}{\alpha^2 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\delta^2/2(\alpha^2 + 1)}$$

$$a_{2m} = \frac{1}{m!} \left(\frac{4\alpha}{1+\alpha^2} \right)^m, \quad b_{2i} = \frac{1}{i!} \left(\frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2} \right)^i, \quad c_{2j} = \frac{1}{j!} \left(-\frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2} \right)^j,$$

$$d_\ell = \frac{1}{\ell!} \left(\frac{-2d\delta}{1+\alpha^2} \right)^\ell, \quad e_m = \frac{1}{m!} \left(\frac{2\delta}{1+\alpha^2} \right)^m \quad (8)$$

(6) 式の初めの式と (7) 式で, s と t に関する次数の等しい項の係数を比較する。

$s^{n'} t^{n''}$ の項においては, まず

$$\left. \begin{aligned} n' &= 2i + k + m \\ n'' &= 2j + \ell + m \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

が成り立ち,

$$\frac{\sqrt{\alpha}}{n'! \cdot n''!} \int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(q) H_{n''}(\alpha q + \delta) e^{-\frac{1}{2}q^2 - \frac{1}{2}(\alpha q + \delta)^2} dq$$

$$= C \sum_{m=0}^{n' \text{ or } n''} \sum_{i=0}^{(n'-m)/2} \sum_{j=0}^{(n''-m)/2} a_{2m} b_{2i} c_{2j} d_{n'-2i-m} e_{n''-2j-m} \quad (10)$$

が得られる。ここで, m についての sum の上限は n' と n'' のうち小さい方をとる。

i についての sum の上限は $n'-m$ が偶数のとき $(n'-m)/2$ を, 奇数のときは $(n'-m-1)/2$ を意味する。(4) 式と (10) 式より

$$\mathcal{F}_{n', n''} = \left(\frac{n'! \cdot n''!}{2^{n'+n''}} \right)^{\frac{1}{2}} C^2 \left\{ \sum_{m=0}^{n' \text{ or } n''} \sum_{i=0}^{(n'-m)/2} \sum_{j=0}^{(n''-m)/2} a_{2m} b_{2i} c_{2j} d_{n'-2i-m} e_{n''-2j-m} \right\}^2 \quad (11)$$

が得られる。(11) 式は 1930 年に Hutchisson によって導かれ, Na_2 , K_2 , H_2 等の二原子分子の光吸収スペクトルの計算に使われた。³⁾

ところで (10) 式又は (11) 式は多数の項の展開式に書かれているが, 各項は次のような意をもたせることができるであろう。まず, 母函数のうち $s^{n'} t^{n''}$ の係数を比べるわけだが, これは基底状態の振動の量子数 n' の状態より, 励起状態の振動の量子数 n'' なる状態への遷移の確率をみることになる。この遷移をおこすため, 次の 5 種類の部分遷移の機構を組み合わせている。

(i) 基底状態で m コの振動の量子を消して、励起状態に m コの振動の量子を作る。これは a_{2m}^2 の確率でおこる。

(ii) 基底状態で $2i$ コの振動の量子を消す。これは b_{2i}^2 の確率でおこる。

(iii) 励起状態で $2j$ コの振動の量子を作る。これは c_{2j}^2 の確率でおこる。

(iv) 基底状態で k コの振動の量子を消す。これは d_k^2 の確率でおこる。

(v) 励起状態で ℓ コの振動の量子を作る。これは e_ℓ^2 の確率でおこる。

(11) 式における sum はこれら 5 つの機構のあらゆる組み合わせについて加え合わせることを意味する。ところで、これらの機構が独立に働くのであれば、total な遷移の確率は

$$\sum_m \sum_i \sum_j a_{2m}^2 b_{2i}^2 c_{2j}^2 d_{n'-2i-m}^2 e_{n''-2j-m}^2 \quad (12)$$

に比例したものになるはずであるが、実際には (11) 式でみられるように、(12) 式の他に “cross term” が現われる。これは遷移に関する確率波間の干渉作用と言えるであろう。Franck-Condon factor は、 $\alpha = 1$ 、 $\delta = 0$ であれば $n' = n''$ 以外はすべて 0 になるので干渉効果などあるはずがなかったのである。一般に、分子中で、電子と振動が相互作用をしてお

り、電子が励起されると振動状態が変化する。それが $\alpha \neq 1$ 、 $\delta \neq 0$ となって現

われるのである。我々の今までの計算では、その相互作用の実体をみないできたけれど、隠れた形ではあるが考慮してきたのである。

従って、既にのべたような、確率派間の干渉作用というより、振動波が電子により散乱されるとき干渉効果ということの方がより実体的であろう。それでは干渉効果といわれるような in

phase, out of phase の現象がどのようにみられるだ

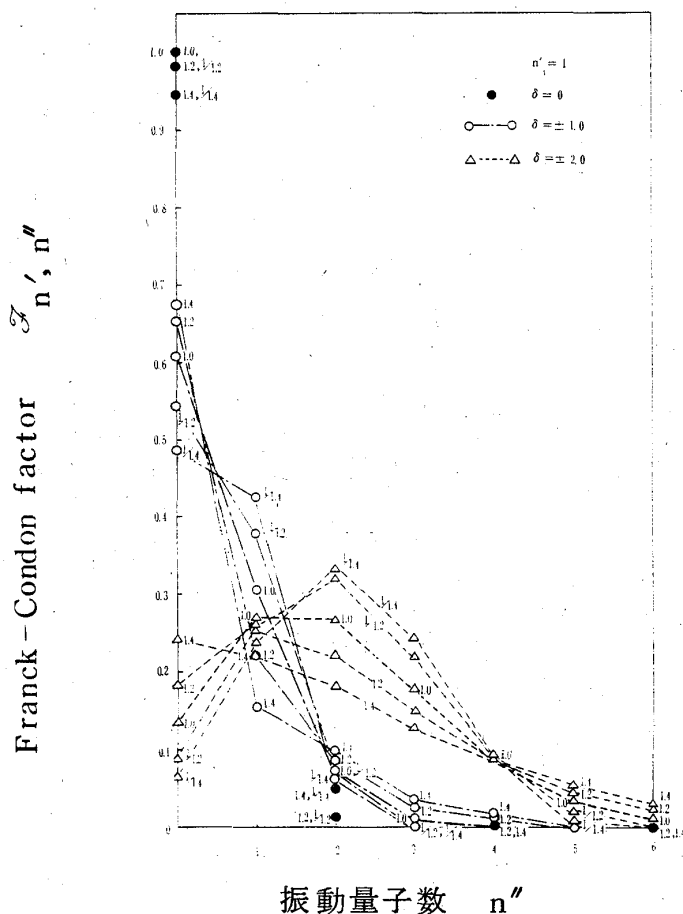


図 1. $n' = 0$ における Franck-Condon factor の強度分布、図中の数字は α の値である。

ろうか。図 1 に $n'=0$ としたときの Franck-Condon factor の値の変化の様子が描かれている。 $\delta=0$ のときには α が少々大きくても $n''=0$ のところに強度が集中してしまう。 δ が 0 よりずれていくと強度分布は広がり出し、 α の効果も大きくなる。まず $\delta=\pm 1.0$ のグラフに注目する。 $\alpha=1$ のときのグラフを基準にして、 α の値がそれより大きいとき、 $n''=1$ のところで急激に強度がおちて、他のところでは強度が大きい。それに比し、 α が 1 より小さいときには、 $n''=1$ のところで強度が大きく、その他のところで小さ

くなっている。従って明らかに in phase, out of phase の現象がみられる。 $\delta=\pm 2.0$ になると、この傾向は更に助長され、吸収強度極大の位置が shift するようになる。 $\alpha=1$ のグラフを基準にして、 α が 1 より大きいときには、 $n''=2, 3$ で強度が小さくなり、他のところで強度が大きいときには $n''=2, 3$ で強度が大になり、他で小さくなる。以上から、 α が 1 より大きいときには吸収の長波長側で浅色性、短波長側で深色性があらわれる。 α が 1 より大きいときにはその逆になっていることがわかる。図 2 に $n''=1$ の場合の Franck-Condon factor を示した。一般に振動周波数は温度のエネルギーより十分大きいので、 $n''=1$ の状態にある確率が小さく、あまり重要ではないであろう。しかし、この場合の強度分布は $n''=0$ の場合より、はるかに干渉作用の強いことは注意してよいだろう。

ところで、このような干渉作用が各モード毎におこっているのであれば、簡単な形で、理論と実験を比較することができないではないかという質問が出ると思うが、こ

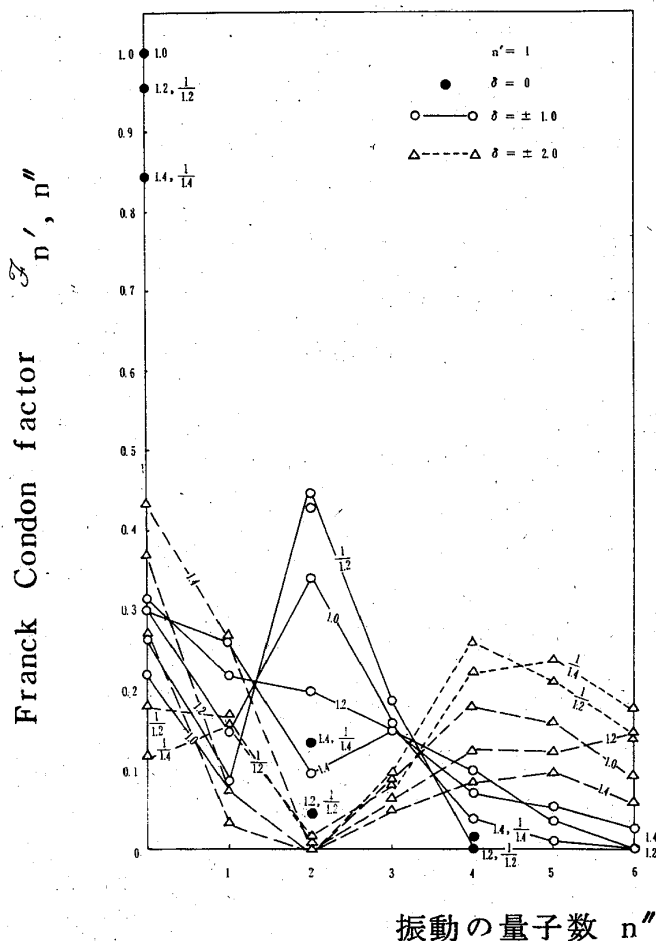


図 2. $n'=1$ における Franck-Condon factor の強度分布、図中の数字は α の値である。

の効果は δ の値が 1 より小さければ、あまり顕著に見られないことを利用して次のようにすればよいだろう。よく知られているように、特定の分子ではある振動モードに対してのみ平衡点のズレが大きくなる。例えば、アンモニア、エチレン、アセチレン、ケトン基をもつ分子などがその例である。私の最近の計算の結果、 β -carotene や retinal のような大きな分子もそのような例に入ることがわかった。⁴⁾ 従って、このような分子を利用すれば、特定のモードの干渉現象がなまの形で見られるはずである。

ところで、このような“干渉現象”は一つの振動モード内でおこるばかりではない。(3) 式で各モードの Franck-Condon factor の積に分離したが、電子と振動の相互作用の強い分子では、励起状態で振動のモード間のまざり合わせがおこり、(3) 式の形に書くことができない。この場合には、二つ以上のモード間で振動の量子を入れかえる遷移もおこってくる。

ここで述べた“干渉現象”は Fano 効果における干渉現象と何かの対応がつくだろうか？ 後者は初期状態と終状態の他に、何種類かの中間状態があり、それら中間状態を経る散乱波の間に干渉現象がみられるのであるが、ここでのべた“干渉現象”には第三の状態とは何であろうか？ 例えば $\alpha \neq 1$, $\delta \neq 0$ ということは、電子・振動相互作用により、電子の高い励起状態の寄与を含んでいるわけであるが、そのような状態を、第三の状態とみてよいのだろうか？ 意味あることかどうかわからないが、少し考えてみたことを書きました。おわかりの方は御教示願います。

参考文献

- 1) T. Kakitani, J. Phys. Soc. Japan, 29, 1562 (1970).
- 2) E. Schrödinger, Ann. d. Physik, 80, 486 (1926).
- 3) E. Hutchisson, Phys. Rev. 36, 410 (1930).
- 4) 垣谷俊昭, 物性研究 15, 351 (1971).