

振動構造の見られる光吸収スペクトルにおける
 $\lambda_{\max}$ の意味と各種モーメントについて

京大基研 垣谷俊昭

(4月24日受理)

§ 1. はじめに

共役分子の光吸収スペクトルには、振動構造をもち、巾広く分布するものが少ない。
例として図1～3図に benzene, toluene, ammonia, β -carotene の光吸収曲線を示す。我々は最大吸収強度をもつ波長を $\lambda_{\max}$ と呼んでいる。図1～3より benzene,

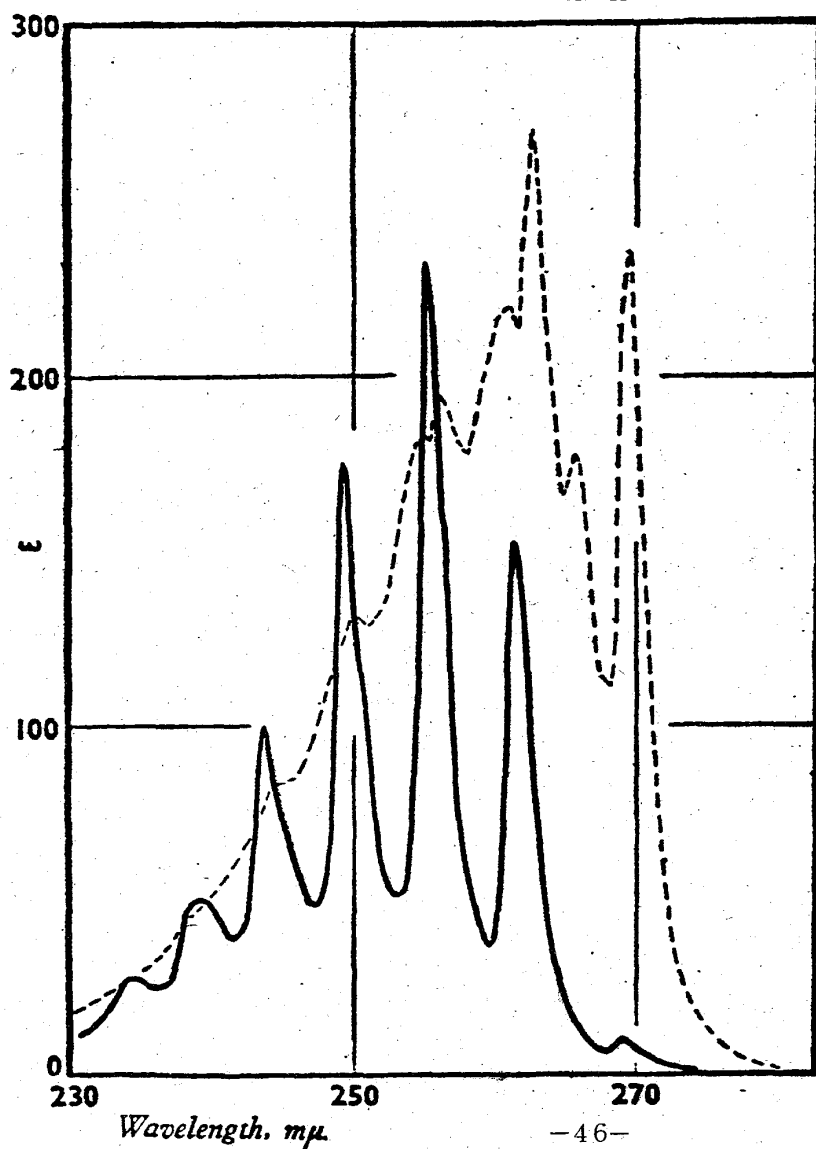


図1 benzene (実線)
と toluene (破線) の
K-バンド

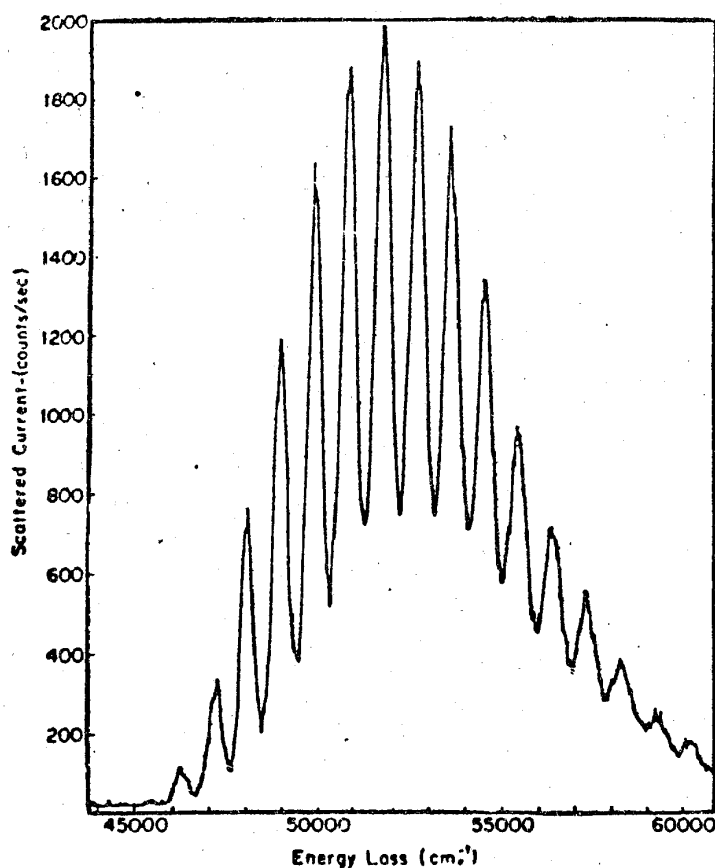


図2 ammoniaのX→A遷移(0°C)

$\lambda_{\max} = 255\text{m}\mu$; toluene, $\lambda_{\max} = 262\text{m}\mu$; ammonia, $\lambda_{\max} = 192\text{m}\mu$ ($= 52000\text{cm}^{-1}$); β -carotene, $\lambda_{\max} = 503\text{m}\mu$ と読まれる。この $\lambda_{\max}$ は溶媒の種類により異なり, $\lambda_{\max}$ の変化は frequency shift と呼ばれる。 $\lambda_{\max}$ 及び frequency shift は溶質及び溶媒の性質を端的に表わすので, すべての化学(生物化学も含め)の研究の中で, 非常に重要な数値として扱われている。ところで, 普通に理論的に計算して求めている吸収波長はこの $\lambda_{\max}$ に相当しているのだろうか。すなわち我々は原子の座標を基底状態の安定位置に固定し, 電子状態を計算する。そうして得られる基底状態と励起状態のエネルギー間隔は図4に示される λ_{cal} である。Franck-Condon 原理の古典的な概念にもとずけば, この λ_{cal} は $\lambda_{\max}$ に相当する。しかし, 実際には分子振動があり, そのエネルギー状態は量子化されている。従って, λ_{cal} は必ずしも $\lambda_{\max}$ に相当するとは限らないのである。次章で $\lambda_{\max}$ の意味及び $\lambda_{\max}$ と

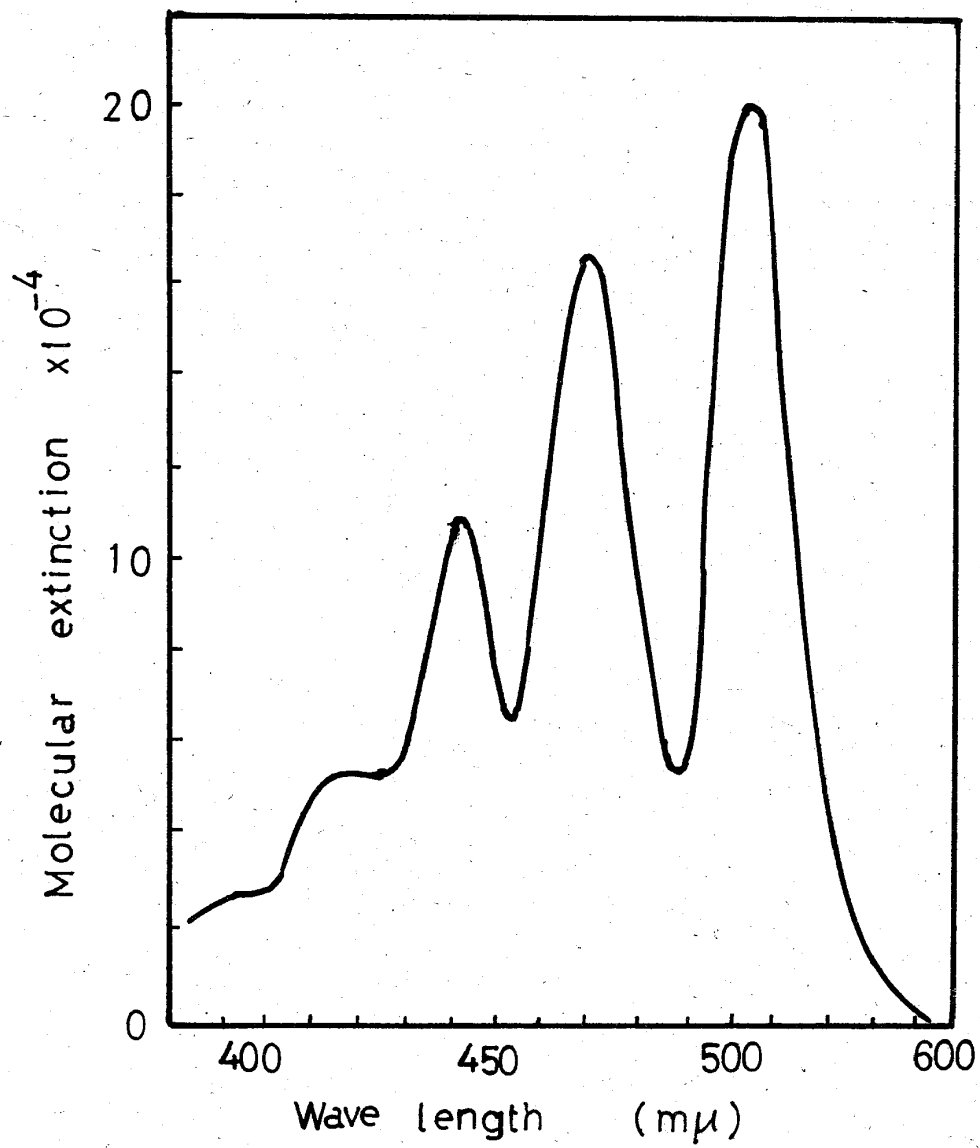


図3 β -carotene の可視部光吸収 (-190°C)

λ_{cal} の関係を調べる。

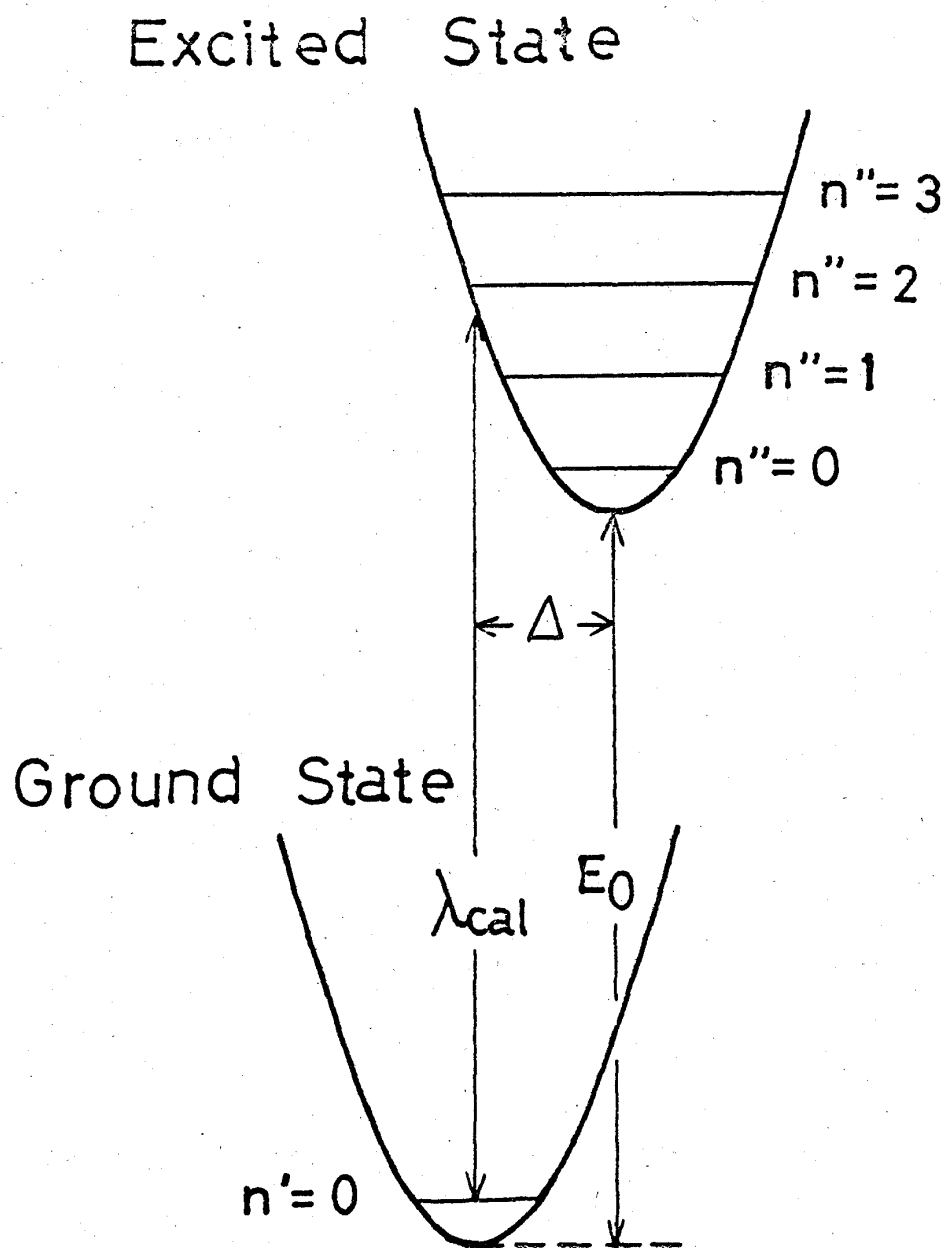


図 4. 基底状態と励起状態の断熱ポテンシャル曲線と
各種パラメータ

§ 2. λ_{max} と λ_{cal} の関係

光吸収曲線を決めている最も重要な量は電子遷移にともなう分子構造の変形，すなわち displacement parameter Δz_j である¹⁾。ここで j は励起状態におけるモードを

意味する。基底状態と励起状態で断熱ポテンシャル極少位置のズレだけを考慮したとき total - Franck - Condon factor は次のように書ける。

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

$$\mathcal{F}_{n_j', n_j''} = \int \zeta_{n_j'}(z_j) \zeta_{n_j''}(z_j - \Delta z_j) dz_j \quad (2)$$

ここで $n_j', n_j'', \zeta_{n_j'}, \zeta_{n_j''}(z_j - \Delta z_j)$, z_j はそれぞれ, mode - Franck-Condon factor, 基底状態で n_j' quantum をもった振動の波動函数, 励起状態で n_j'' quantum をもった振動の波動函数, 基準座標である。筆者が既に調べたように, total - Franck - Condon factor の強度分布の概形は最も大きな Δz_j をもつモードにおける mode - Franck - Condon factor によってほとんどきまる¹⁾。すなわち, 図 1~3 で benzene では ring が全対称的にのびちちみする振動モード, ammonia ではピラミッドの頂点にある窒素が反ピラミッド形に移行する振動モード, β -carotene では基底状態で現われている bond alternation を小さくしたり, 大きくしたりする振動モードがそれにあたり, それらの振動周波数が光吸収スペクトルの振動構造の間隔を与える。これらの振動周波数は温度に比べてはるかに大きい。従ってこのモードの n_j' は 0 とおいてよい。以上より total - Franck-Condon factor の分布を求めるには,

$$F_{\ell'v', \ell''v''} \propto \mathcal{F}_{0, n_j''} \quad (3)$$

とおいてよいことがわかる。以后一つのモードのみに注目するので, suffix の j はつけない。 $\mathcal{F}_{0, n''}$ は解析的に計算され

$$\mathcal{F}_{0, n''} = \frac{1}{2^{n''} n''!} \Delta^{2n''} \quad (4)$$

となる¹⁾。ここで Δ は Δz を意味する。振動周波数は 1 に規格化されている。(4) より

$$\frac{\mathcal{F}_{0, n''+1}}{\mathcal{F}_{0, n''}} = \frac{\Delta^2}{2(n''+1)} \quad (5)$$

$$\frac{\mathcal{F}_{0, n''-1}}{\mathcal{F}_{0, n''}} = 2n'' \Delta^{-2} \quad (6)$$

が得られる。そこで、 $\mathcal{F}_{0, n''_{\max}}$ が極大であるためには、

$$\mathcal{F}_{n''_{\max}+1} \leq \mathcal{F}_{n''_{\max}}, \quad \mathcal{F}_{n''_{\max}-1} \leq \mathcal{F}_{n''_{\max}} \quad (7)$$

の関係を満たさなければならない。従って、(5)~(7)より

$$\frac{\Delta^2}{2(n''+1)} \leq 1, \quad 2n''\Delta^{-2} \leq 1 \quad (8)$$

が成り立たなければならない。したがって

$$\frac{1}{2} \Delta^2 - 1 \leq n''_{\max} \leq \frac{1}{2} \Delta^2 \quad (9)$$

が求まる。これから Δ が偶整数のとき $n''_{\max}$ は2つの連続した整数となるが、 Δ がそれ以外の値をとるとき n'' はただ一つの整数になる。これから、 $\mathcal{F}_{0, n''}$ の n'' に対する分布はただ一つの極大をもつことがわかる。 $n''_{\max}$ と Δ の関係は図5の実線になる。励起状態と基底状態の断熱ポテンシャルの極小値の差を E_0 とすると

$$1/\lambda_{\text{cal}} = E_0 + \frac{1}{2} \Delta^2 \quad (10)$$

$$1/\lambda_{\max} = E_0 + n''_{\max}$$

である。従って、(9)~(10)より λ_{cal} と $\lambda_{\max}$ の関係

$$\frac{1}{\lambda_{\text{cal}}} - \omega \leq \frac{1}{\lambda_{\max}} \leq \frac{1}{\lambda_{\text{cal}}} \quad (11)$$

が得られる。ここで振動周波数 ω があらわに書かれている。(11)より $\lambda_{\max}$ は常に λ_{cal} より大きいか等しいことがわかる。

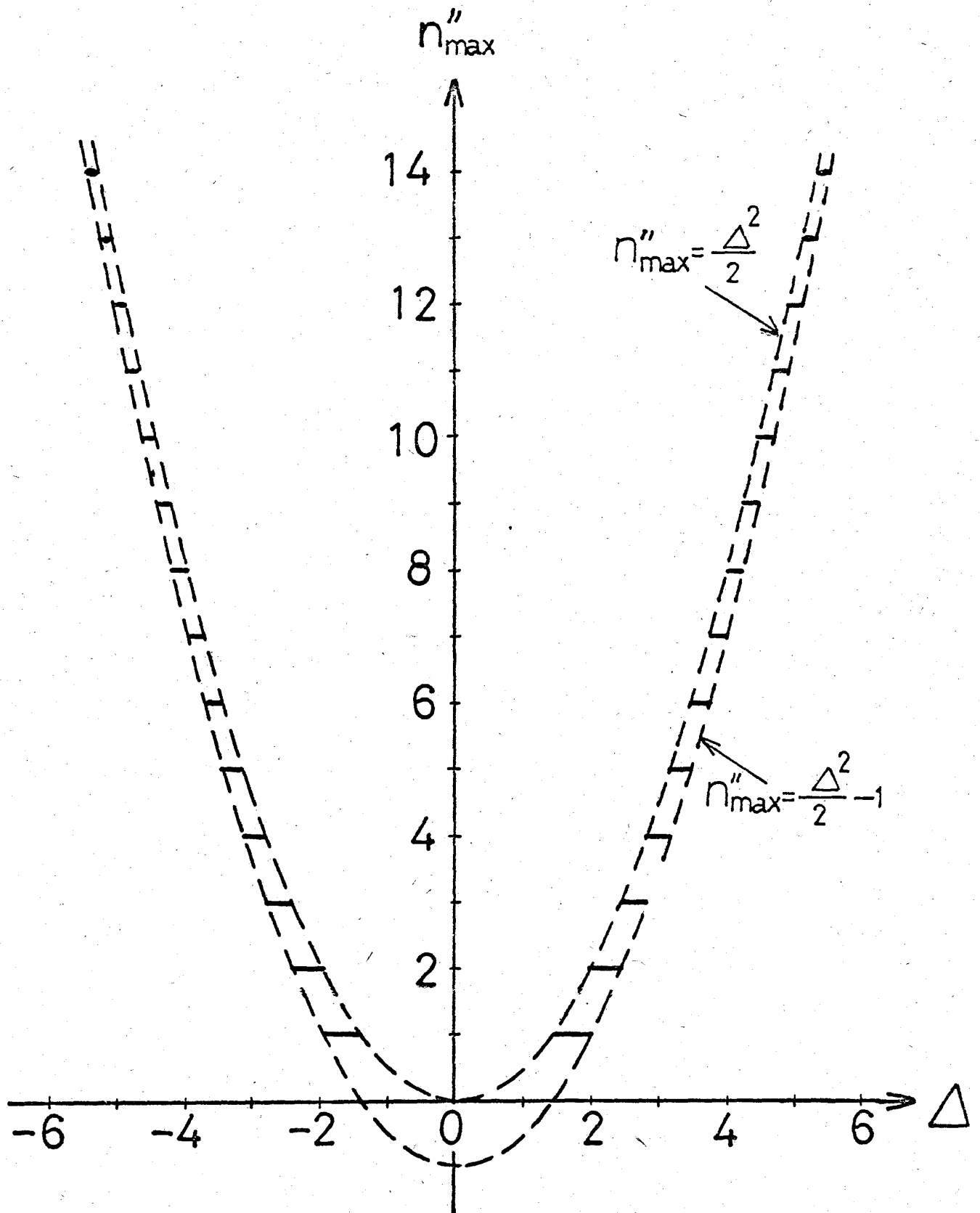


図 5. Δ と $n''_{\max}$ の関係 (実線)

§ 3. スペクトルの各種モーメント

$\mathcal{F}_{0,n''}$ はスペクトル強度の分布関数であるので、平均エネルギー μ は次式で与えられる

$$\mu = \sum_{n''=0}^{\infty} n'' \mathcal{F}_{0,n''} = \sum_{n''=0}^{\infty} \frac{n'' A^{2n''}}{2^{n''} n''!} e^{-\frac{1}{2} A^2} \quad (12)$$

ここで、エネルギーの原点は 0-0 遷移のところにとられている。さて $\mathcal{F}_{0,n''}$ に関して次の性質が成り立つ

$$\sum_{n''=0}^{\infty} \mathcal{F}_{0,n''} = \sum_{n''=0}^{\infty} \frac{A^{2n''}}{2^{n''} n''!} e^{-\frac{1}{2} A^2} = 1 \quad (13)$$

従って、恒等式

$$\sum_{n''=0}^{\infty} \frac{A^{2n''}}{2^{n''} n''!} = e^{\frac{1}{2} A^2} \quad (14)$$

が得られる。(14) 式の両辺を A で微分すると

$$\sum_{n''=0}^{\infty} \frac{2n'' A^{2n''-1}}{2^{n''} n''!} = A e^{\frac{1}{2} A^2} \quad (15)$$

が得られる。(15) の両辺に $\frac{1}{2} A e^{-\frac{1}{2} A^2}$ をかけると

$$\mu = \sum_{n''=0}^{\infty} \frac{n'' A^{2n''}}{2^{n''} n''!} e^{-\frac{1}{2} A^2} = \frac{1}{2} A^2 \quad (16)$$

が得られる。そこで、スペクトルの k 次モーメントは次式によって定義される。

$$A_k = \sum_{n''=0}^{\infty} \mathcal{F}_{0,n''} (n'' - \mu)^k \quad (17)$$

もちろん $A_1 = \mu$ である。 A_2 は次のようにして求められる。まず

$$A_2 = \sum_{n''=0}^{\infty} n''^2 \mathcal{F}_{0,n''} - 2 A_1 \mu + \mu^2 \quad (18)$$

が成り立つ。次に(16)式の両辺を Δ で微分し、両辺に $\frac{1}{2} \Delta e^{-\frac{1}{2}\Delta^2}$ をかけると

$$\sum_{n''=0}^{\infty} \frac{n''^2 \Delta^{2n''}}{2^{n''} n''!} e^{-\frac{1}{2}\Delta^2} = \frac{1}{2} \Delta^2 + \frac{1}{4} \Delta^4 \quad (19)$$

が得られる。(19)を(18)に代入し

$$A_2 = \frac{1}{2} \Delta^2 \quad (20)$$

を得る。同様にして高次のモーメントが得られ、結果を表1に載せる。これから Δ が与

表1 スペクトルの各次モーメント

A_1	$\frac{1}{2} \Delta^2$
A_2	$\frac{1}{2} \Delta^2$
A_3	$\frac{1}{2} \Delta^2 + \frac{3}{8} \Delta^6$
A_4	$\frac{1}{2} \Delta^2 + \frac{3}{4} \Delta^4 + \frac{3}{2} \Delta^6 - \frac{7}{8} \Delta^8$

えられれば容易に各次のモーメントを求めることができる。ここで注目すべきことは μ は λ_{cal} の位置に相当していることである。§2でみたように λ_{cal} は $\lambda_{\max}$ より少し小さいので、 μ の位置は最大吸収強度をもつ位置より少し高エネルギー側にある。又 $A_2 > 0$ であるから、スペクトルは高エネルギー側により裾野をひいていることがわかる。

図1～3でこのことの成り立っていることが容易に確かめられる。実際の系で各次数のモーメントを求めるのは今後の仕事である。

参 考 文 献

- 1) T.Kakitani, Prog. Theor. 49 (1973) 1.