

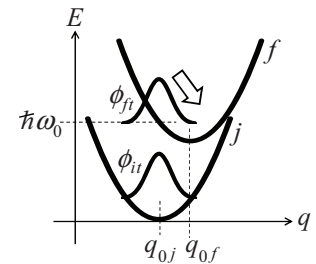
1E17

吸収・発光スペクトルに関する理論的研究: 原子核に働く力と温度によるピーク幅の評価

(京大院工¹、京大福井センター²) ○齋藤 健¹、中尾 嘉秀¹、佐藤 啓文¹、榊 茂好^{1,2}

【諸言】 吸収・発光スペクトルのピーク形状は、分子振動や状態遷移後の構造緩和を反映する重要な要素であり、これを取り扱う方法の 1 つに Heller の核波束ダイナミクス法がある [1]。この方法は、遷移後の構造緩和に基づいてスペクトルを記述し、振動構造も含めたピーク形状を高精度に再現する。構造緩和は、「遷移直後の僅かな時間における緩和」と「比較的長い時間が経過した領域での緩和」の 2 つに分類され、前者はピークの幅を決定し、後者はピークの振動構造を記述する。さらに、Heller は、「遷移直後の僅かな時間における緩和」のみに注目した短時間ダイナミクス法を提案している [2]。この方法は、スペクトルの振動構造に関しては取り扱うことができないが、ピークの概形を解析的な数式で表しており、特に、スペクトルのピーク幅が遷移直後の原子核に働く力と密接に関係することを示している点で特徴的と言える。しかし、Heller の短時間ダイナミクス法は、ピークの温度依存性を取り扱っていない。本研究では、Heller の短時間ダイナミクス法を改良し、温度依存性を含めた吸収・発光スペクトルのピーク概形を描く式を導出した。さらに、導出した式を遷移金属錯体の吸収スペクトルに適用し、ピーク幅の大小に関して、原子核に働く力と温度の 2 つの視点から検討した。

【方法】 遷移前の状態 j と遷移後の状態 f を 1 次元の調和ポテンシャルで記述する (Scheme 1)。各状態のポテンシャルエネルギー曲線において、平衡構造の座標を q_{0j} 及び q_{0f} 、力の定数を k_j 及び k_f 、有効質量を m_j 及び m_f とし、座標 q_{0j} における状態間のエネルギー差を $\hbar\omega_0$ とする (\hbar は Planck 定数)。



Scheme 1

吸収・発光の起きる時刻を $t=0$ とする。Heller の短時間ダイナミクス法では、この時刻での核波束 $\phi_{jt=0}$ 及び $\phi_{ft=0}$ を状態 j における零点振動の振動波動関数で記述する。

$$\phi_{jt=0} = \phi_{ft=0} = N_0 \exp \left\{ -\frac{\sqrt{m_j k_j}}{2\hbar} (q - q_{0j})^2 \right\} \quad (N_0 \text{ は規格化定数}) \quad (1)$$

次に、これらの核波束を時間依存 Schrödinger 方程式に従って時間発展させ、相関関数 $c_t = \langle \phi_{jt=0} | \phi_{ft=0} \rangle$ を計算する。一般的な核波束法では、 $t=0$ から ∞ までの相関関数を計算するが、短時間ダイナミクス法では、時刻 t の小さい領域での相関関数を求める [2]。そして、この相関関数を Fourier 変換することで吸収・発光スペクトルの形状関数 $I(\omega)$ を導出する。短時間ダイナミクス法から得られる形状関数 $I(\omega)$ は、次のような振動数 ω に関する Gauss 型関数になる。

$$I(\omega) = N \exp \left\{ -\frac{\hbar \sqrt{m_j k_j}}{F_f^2} (\omega - \omega_0)^2 \right\} \quad (2)$$

ここで、 N は規格化定数であり、 F_f は遷移直後の原子核に働く力、すなわち、座標 q_{0j} における状態 f の energy gradient である。

本研究では、短時間ダイナミクス法に温度依存性を取り込む。まず、状態 j に関して、温度 T における

平衡構造を中心とした熱的構造揺らぎの分布 $D_j(T, q)$ を考える。これは、振動波動関数 $\chi_{j\nu}(q)$ (ν は振動の量子数) と Boltzmann 分布から得られる各振動状態の占有率 $P_{j\nu}(T)$ を用いて次のように書ける。

$$D_j(T, q) = P_{j0}(T) |\chi_{j0}(q)|^2 + P_{j1}(T) |\chi_{j1}(q)|^2 + P_{j2}(T) |\chi_{j2}(q)|^2 + \dots \quad (3)$$

温度 T が 0 から 300 K 程度の場合、零点振動の占有率は $P_{j0}(T)$ は振動励起状態の占有率 $P_{j1}(T)$, $P_{j2}(T)$, ... と比べて非常に大きな値をとる。さらに、零点振動の波動関数 $\chi_{j0}(q)$ は Gauss 型関数であるため、構造揺らぎの分布 $D_j(T, q)$ は、以下のような Gauss 型関数 $g_j(T, q)$ の 2 乗で近似的に表すことができる ($g_j(T, q)$ の導出過程は発表で述べる)。

$$D_j(T, q) \approx |g_j(T, q)|^2 = \left| N_0 \exp \left\{ - \frac{\sqrt{m_j k_j}}{2\hbar \left(\sum_{\nu=0} \sqrt{2\nu+1} P_{j\nu}(T) \right)^2} (q - q_0)^2 \right\} \right|^2 \quad (4)$$

この $g_j(T, q)$ を時刻 $t=0$ の核波束 $\phi_{j,t=0}$ 及び $\phi_{f,t=0}$ と定義し、短時間ダイナミクス法と同様の手続きを行うと、温度に依存した形状関数 $I(T, \omega)$ が得られる。

$$I(T, \omega) = N \exp \left\{ - \frac{\hbar \sqrt{m_j k_j}}{F_f^2 \left(\sum_{\nu=0} \sqrt{2\nu+1} P_{j\nu}(T) \right)^2} (\omega - \omega_0)^2 \right\} \quad (5)$$

この式は、温度 T が高い場合、あるいは、遷移直後の原子核に働く力 F_f が強い場合に、吸収・発光スペクトルのピーク幅が広くなることを示している。

【スペクトルの検討】 四配位平面型錯体 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ に関して ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$ (d-d) 遷移の吸収スペクトルを検討した。 A_{1g} 全対称伸縮モードを Scheme 1 の座標 q とし、式 5 の形状関数 $I(T, \omega)$ に基

Table 1. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$ 吸収スペクトルのピーク形状

温度 (K)	半値幅 (eV)		半値幅の比 (15 K 基準)	
	計算	実験 ⁴	計算	実験 ⁴
15	0.99	0.36	1.00	1.00
298	1.20	0.45	1.21	1.25

づいてピークの半値幅を求めた (Table 1)。計算による半値幅は、15 K の場合に 0.99 eV、298 K の場合に 1.20 eV であり、Heller の短時間ダイナミクス法が示す一般的な傾向 [3] と同様に実験値 (0.36 及び 0.45 eV; ref 4) よりも過大評価された。しかし、15 K を基準とした半値幅の比に着目すると、計算では 1.21 と評価され、実験値である 1.25 とよく一致した。これは、式 5 の形状関数 $I(T, \omega)$ がピーク幅の温度依存性を適切に取り込んでいることを示している。この結果から、「ピーク幅の温度依存性は、熱的構造揺らぎ $D_j(T, q)$ (式 3) の温度依存性をそのまま反映する」と言える。

式 5 から明らかのように、ピーク幅の大小は遷移直後の原子核に働く力 F_f に依存する。この例として、本研究では、六配位八面体型錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 及び $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の d-d 吸収スペクトルを取り扱った。結果等については発表で述べる。

[1] Heller, E. J. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 368. [2] Heller, E. J.; Sundberg, R. L.; Tannor, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1822. [3] Neese, F.; Petrenko, T.; Ganyushin, D.; Olbrich, G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 288. [4] Martin, D. S. Jr.; Tucker, M. A.; Kassman, A. J. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1682.