

溶媒と相互作用している励起分子のスペクトル形状関数 A Line-shape Function of an Excited Molecule Interacting with a Solvent

梅 崎 馨 章

1. は じ め に

ラインシェイプ関数（スペクトル形状関数ともいう）は、分子科学のいろいろな遷移現象に関係しており、光の吸収・放出、内部変換（無輻射遷移）、交換交差、電子励起エネルギー移動、電子移動などの遷移確率の表式に現れる。この関数は、電子材料開発や生命科学分野においてしばしば耳にするキーワードでもあり、これらの遷移現象を理解するための理論的基礎を与える。

研究会では、ラインシェイプ関数の基本的解説から始め、従来の理論的基礎に対する問題点と解決法、そして研究の進捗状況を報告した。この原稿では、発表では詳しく説明できなかった事項についてまとめた。

2. 発光に対する溶媒の役割について

ラインシェイプ関数が関係する最も簡単な例として、分子による光放出（自然放出）を考えてみる。このとき、この遷移確率を定式化するときに用いられる従来の考え方は、次の2つになる。まず、着目する分子へ外部摂動（分子と電磁場との相互作用） V が働くと、状態 $|eu\rangle$ （添え字 e と u ははそれぞれ励起電子状態と振動状態を表す）から状態 $|gv\rangle$ （添え字 g と v はそれぞれ基底状態と振動状態を表す）への遷移確率は Fermi の黄金則に基づき

$$p_{eu \rightarrow gv} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle eu | \hat{V} | gv \rangle \right|^2 \delta(E_{eu} - E_{gv} - \hbar\omega) \quad (1)$$

と表される。ここに δ はデルタ関数を表し、 E_{eu} と E_{gv} はエネルギー準位（電子系エネルギーと振動エネルギーの和）を、 ω は吸収・放出される光の角振動数を表す。つまり、発光される電磁波エネルギーは、二つのエネルギー準位 E_{eu} と E_{gv} の差に等しい。次に、着目する分子が媒質中にある場合（媒質は無極性溶媒を想定している）、媒質を熱浴と見なす（温度 T の熱浴）。これにより分子の始状態は、分子振動のエネルギーレベルにボルツマン分布していると考ええる。このとき、電子励起状態から基底状態への遷移確率は、始状態と終状態についてそれぞれ和を取った

$$P_{e \rightarrow g} = \sum_u \sum_v \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_{eu}}{kT}\right) p_{eu \rightarrow gv} \quad (2)$$

という式で表される。これら2つの考えの下で定式化されたスペクトル形状関数は、次のような形となる（式変形することにより、異なった形も可能である）：

$$F(\omega) = \sum_u \sum_v \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_{eu}}{kT}\right) S_{eu,gv}^2 \delta(E_{eu} - E_{gv} - \hbar\omega) \quad (3)$$

ここに $S_{eu,gv}^2$ は Franck-Condon 因子を表す。発光スペクトルとスペクトル形状関数の関係は

$$k(\omega) = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\mu_{eg}|^2 F(\omega) \quad (4)$$

である（記号の細かい定義は割愛する）。つまり理論で得られるスペクトル形状は、デルタ関数に起因する線スペクトルの集合である。一方、溶媒中にある分子による発光スペクトルや吸収スペクトルの形状は、連続スペクトルであり、線スペクトルのような離散的なものではない。

理論から得られるスペクトル形状は、離散的な線スペクトルであるのに対し、実験で得られるスペクトル形状は連続的であるという不一致は、理論的取扱いの中で何かが欠けていることを意味する。著者はこの点に関して、光吸収・放出する分子に対する媒質の役割をボルツマン分布だけで表現することは、不十分であると考えている。この点をさらに考えてみるために、励起分子が気相中に存在するときの発光スペクトルを参考にしてみる。この場合、実験によると、発光スペクトルの形状は幅を持つ。この線幅は圧力広がり（pressure broadening）として知られ、理論的にも Anderson や Baranger らによる究研がある。彼らの理論において注目すべき点は、線幅は発光分子と気体分子の相互作用を力学的に取り扱ったことに由来していることにある。つまり線幅は、発光分子と気体分子の衝突の量子論という力学を解いて得られたものであって、ボルツマン分布を導入するような確率的処理に由来するものではない。

気体分子運動論によると、常温 1 気圧における 1 回の衝突から次の衝突までの平均時間（duration time）は、 10^{-12} sec 程度である。彼らの理論は、この時間スケールにおける 1 回の衝突により、線幅が生じることを言っている。一方この時間スケールは、分子振動の振動周期と同程度であり、典型的な有機分子の励起状態寿命 10^{-9} sec 程度より極めて短い。これらのことを考慮すると、溶媒中にある励起分子からの発光現象において、連続的なスペクトル形状を導き出す理論には、溶媒との相互作用を力学的記述の中へ組み入れることが必要である。

3. 部分系の力学

着目する分子の脱励起による一光子発生を考えると、溶媒はどのような状態であっても良い。この場合、時刻 $t (> 0)$ において発光分子 + 電磁場の系（以下この系を部分系と呼ぶ）を状態 $|\psi_e, 0\rangle$ （発光分子は励起状態で、かつ電磁場は真空を表す）に見出す確率は、全体系（発光分子 + 電磁場 + 溶媒）の密度演算子 $\hat{\rho}(t)$ に対して、溶媒に関する対角和を取った

$$P(t) = \text{Tr}_M \langle \psi_e, 0 | \text{Tr}_B \hat{\rho}(t) | \psi_e, 0 \rangle \quad (5)$$

という式で表される。ここに Tr_M は励起分子の核運動に関する対角和を表し、 Tr_B が溶媒に関する対角和である。式(5)は、 $\text{Tr}_B \hat{\rho}(t)$ が分かると確率 $P(t)$ が決まることを示している。全体系の力学を解いて演算子 $\hat{\rho}(t)$ を求めることは難しい。そこで、 $\text{Tr}_B \hat{\rho}(t)$ の運動方程式を、全体系の運動方程式から抽出することを考える。この抽出作業は、や Nakajima や Zwantig らによって導入された射影演算子を用いて実行可能である。抽出された方程式は、溶媒の影響を受けながら時間変化する部分系の運動方程式であり、Time-convolutionless 型マスター方程式である。この方程式の形を示すことはこの報告書では割愛し、その運動方程式の解を使って得られたラインシェイプ関数を示すと次のようになる：

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-t}^t f(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (6)$$

$$f(\tau) = \text{Tr}_{\text{M+B}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\hat{h}_e + \hat{U} + \hat{H}_B) \tau \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\hat{h}_g + \hat{U} + \hat{H}_B) \tau \right] \hat{\rho}_N. \quad (7)$$

ここに ω は発光電磁波の角振動数を表し、 \hat{H}_B は溶媒のハミルトニアンを、 \hat{U} は励起分子と溶媒との相互作用を表す。 \hat{h}_e, \hat{h}_g はそれぞれ電子励起状態の核運動ハミルトニアンと基底状態の核運動ハミルトニアンである。また $\hat{\rho}_N$ は励起分子の核運動と溶媒の密度演算子の積である。ここで式(6), (7)において注目すべき点は、 $F(\omega)$ の式に相互作用 \hat{U} が入っていることである。

4. キュムラント展開による関数 $f(\tau)$ の近似

ラインシェイプ関数 $F(\omega)$ を求めるには、式(7)の対角和を求めなければならないが、この計算を解析的に実行することは難しい。そこで本研究ではキュムラント展開法に基づいて式(7)をキュムラント平均の二次までで近似することにした。

まず、式(7)の指数関数演算子の積を

$$\exp \left[\frac{i}{\hbar} (\hat{h}_e + \hat{U} + \hat{H}_B) \tau \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\hat{h}_g + \hat{U} + \hat{H}_B) \tau \right] = \exp \left[\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \Delta \hat{h}(\xi) d\xi \right) \right] \quad (8)$$

という時間順序付の指数関数演算子で書き直す。ここに演算子 $\Delta \hat{h}(\xi)$ は、電子励起状態の断熱ポテンシャル $\varepsilon_e(\mathbf{X})$ と基底状態の断熱ポテンシャル $\varepsilon_g(\mathbf{X})$ の差 $\Delta \hat{h} \equiv \varepsilon_e(\mathbf{X}) - \varepsilon_g(\mathbf{X})$ を用いて (\mathbf{X} は発光分子の核座標全体を表す)

$$\Delta \hat{h}(\xi) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\hat{h}_e + \hat{U} + \hat{H}_B) \xi \right] \Delta \hat{h} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\hat{h}_e + \hat{U} + \hat{H}_B) \xi \right]. \quad (9)$$

と定義される。式(7)では \hat{h}_e, \hat{h}_g の二つの電子状態の核運動ハミルトニアンが関わっていたが、式(8)では \hat{h}_e だけが関係する。つまりこのことは、ラインシェイプ関数は電子励起状態の核運動ダイナミクスで決まることを意味する。次に式(8)をキュムラント展開し、キュムラント平均の二次までで近似すると、式(7)は

$$f(\tau) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \Delta \hat{h}(\xi) \rangle_c d\xi - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\tau \int_0^\xi \langle \Delta \hat{h}(\xi) \Delta \hat{h}(\eta) \rangle_c d\eta d\xi \right) \quad (10)$$

と表される。ここに $\langle \cdots \rangle_c$ はキュムラント平均を表し

$$\langle \Delta \hat{h}(\xi) \rangle_c = \text{Tr}_{\text{M+B}} \Delta \hat{h}(\xi) \hat{\rho}_N, \quad (11)$$

$$\langle \Delta \hat{h}(\xi) \Delta \hat{h}(\eta) \rangle_c = \text{Tr}_{\text{M+B}} \Delta \hat{h}(\xi) \Delta \hat{h}(\eta) \hat{\rho}_N - \text{Tr}_{\text{M+B}} \Delta \hat{h}(\xi) \hat{\rho}_N \text{Tr}_{\text{M+B}} \Delta \hat{h}(\eta) \hat{\rho}_N \quad (12)$$

である。式(10)の計算に対してキュムラント展開法を用いた理由は、この展開法を用いると対角和が演算子 $\Delta \hat{h}(\xi)$ の統計平均と時間相関関数に帰着される点にある。式(12)の統計平均の解析的な形が決まると、ラインシェイプ関数の形が決まる。

式(10)の関数 $f(\tau)$ の解析的な形を得るには、相互作用 \hat{U} の形と演算子 $\Delta \hat{h}(\xi)$ の形を決める必要がある。相互作用 \hat{U} は分子の核座標 \mathbf{X} と溶媒分子の核座標 \mathbf{R} に依存する。核座標 \mathbf{X} は安定核配置のまわりで微小振動しているのに対し、核座標 \mathbf{R} は溶媒分子の熱運動により複雑に変化しているであろう。そこで \mathbf{X} 依存性に関しては安定核配置からの変位で展開し、二次の範囲で近似する (定数項は、溶媒ハミルトニアンの方へ含める) :

$$\hat{U} = \sum_{\mu} \hat{F}_{\mu}(\mathbf{R}) \hat{Q}_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \hat{\Omega}_{\mu\nu}^2(\mathbf{R}) \hat{Q}_{\mu} \hat{Q}_{\nu}. \quad (13)$$

ここに \hat{Q}_{μ} は発光分子の μ 番目の基準座標演算子を表す。 $\hat{F}_{\mu}(\mathbf{R})$ は \hat{U} の一次微分であり、溶媒から Q_{μ} に働く力を表す。また $\hat{\Omega}_{\mu\nu}^2(\mathbf{R})$ は二次微分であり、発光分子の分子振動を変調する働きを持つ。

式(10)で定義された演算子 $\Delta\hat{h}(\xi)$ は、次の Heisenberg 方程式を満たす：

$$\frac{d}{dt} \Delta\hat{h}(\xi) = \frac{i}{\hbar} [\hat{h}_e + \hat{U} + \hat{H}_B, \Delta\hat{h}(\xi)]. \quad (14)$$

相互作用 \hat{U} は \hat{h}_e, \hat{H}_B と比べると極めて小さいので、これを摂動と見なして式(14)を一次摂動近似の範囲で解き、演算子 $\Delta\hat{h}(\xi)$ の形を求めた。そして一次のキュムラント平均を求めてみると、関数 $f(\tau)$ はガウス型の減衰振動関数となった。

この時点で、先に述べた Anderson と Baranger らによって得られた結果と、著者の方法とを簡単に比較してみたい。式(10)のキュムラント平均において、一次のキュムラント平均が主要項で二次のキュムラント平均は無視できると仮定してみる。また $\langle \Delta\hat{h}(\xi) \rangle_c$ は $0 \leq \xi \leq \tau$ において緩慢な変化であると仮定すると（これらの仮定は、彼らが採用した近似や仮定と似ている）

$$\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} \langle \Delta\hat{h}(\xi) \rangle_c d\xi \cong i\tau \frac{\text{Re} \langle \Delta\hat{h}(\xi) \rangle_c}{\hbar} - \tau \frac{\text{Im} \langle \Delta\hat{h}(\xi) \rangle_c}{\hbar} \quad (15)$$

となる。この場合、式(8)で与えられるスペクトル形状関数は、ローレンツ型となり、形状に幅が生じる。つまり、溶媒の働きを単に熱浴としてだけでなく、溶媒との相互作用を力学的に扱ったラインシェイプ関数には、スペクトル形状に幅を持たせる要素が含まれている。

5. 研究の進捗状況

研究会では、溶媒との相互作用を考慮したラインシェイプ関数を、一次のキュムラント平均までの近似ならばどのような結果が得られるかを報告した。結果として、溶媒との相互作用が無ければスペクトル形状は線スペクトルの集合となるが、相互作用があると、幅を持つスペクトル形状になることが予測された。残された仕事は、二次のキュムラント平均の計算実行と、相互作用の具体的な形（例えばレナードジョーンズ型のポテンシャルなど）を決めることである。また、前節の終わりで述べた Anderson と Baranger らによる取扱いと、著者の取扱いをさらに比較してみることは、意義深いと考えている。

5. お わ り に

森氏の名前を冠したこの研究会は、今回で7回目とのことであるが、著者へ発表の機会を与えてくださった世話人の永井先生に感謝します。