

物性論

【問】以下の文章を読んで、設問1)～4)に答えよ。

励起二量体 (excimer) は、電子励起状態にある分子と基底状態にある分子との間の静電的な力によって、励起状態の寿命中に形成される二量体である。ピレン(pyrene) (図1) を例にとり、励起二量体の構造を考察する。

図2に、ピレンの蛍光スペクトルを示す。溶液中でピレン濃度を高めると、単量体の蛍光帯とは異なる新たな蛍光帯が点線のように生じる。これは、ピレンの励起二量体によるものである。

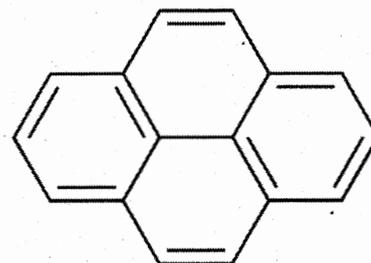


図1 ピレン (pyrene) の構造
(<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/>より転載)

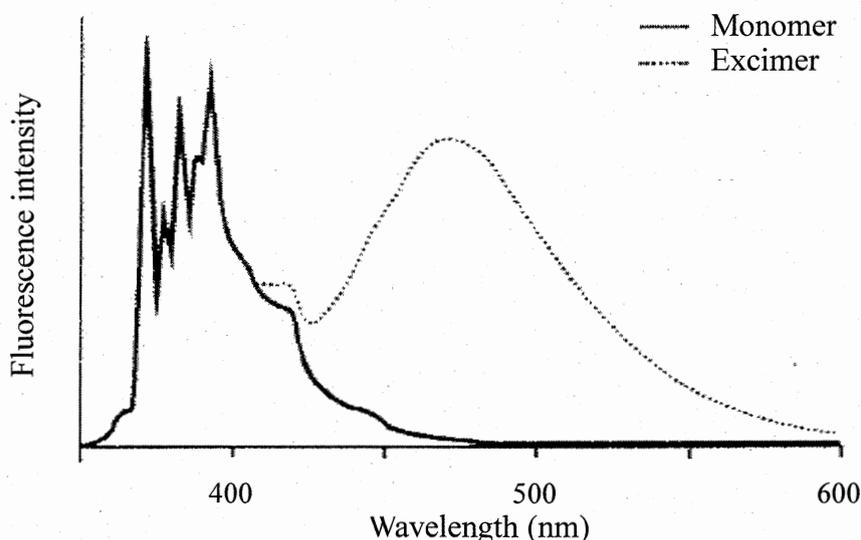


図2 ピレン(pyrene)の蛍光スペクトル

(Md. Gias Uddin. et al., *Am. J. Biochem. Mol. Biol.*, 3(1), 175 (2013)中の図を改変)

相互作用する2つのピレン分子に対する仮想的ポテンシャルエネルギー曲線を図3に示す。基底状態の二分子 (1S_0) は反結合的であるが、励起された分子 (1L_a) と励起されていない分子 (1A) とから形成された励起二量体としての $^1S^+$ 状態は結合的である。図2中に見られる励起二量体の蛍光は、図3中の \mathcal{F} で示された過程で発現するものと考えられる。

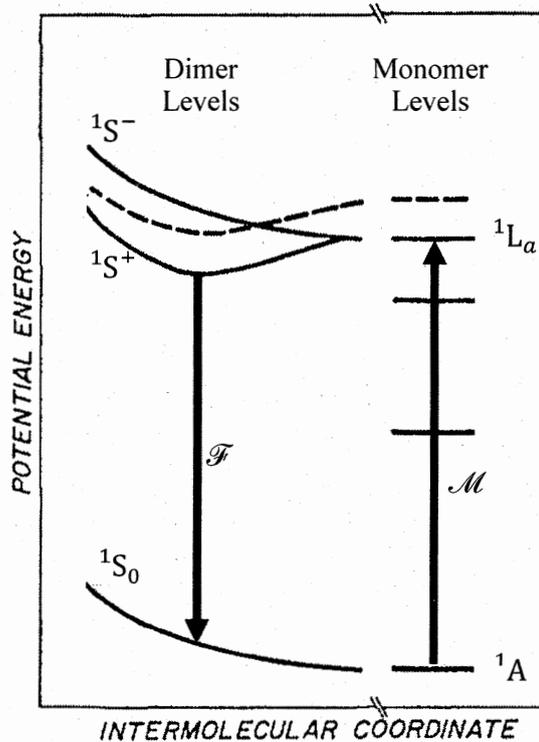


図3 相互作用する2つのピレン分子に対する仮想的ポテンシャルエネルギー曲線

(V. G. Krishna, *J. Chem. Phys.* 46, 1735 (1967)中の図を改変)

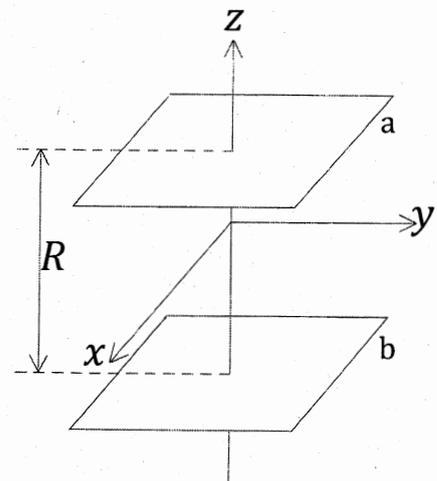


図4 励起二量体の構造モデル

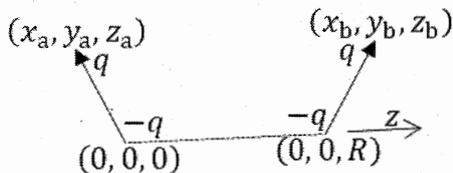


図5 二つの双極子 (q は電荷を、括弧内の文字は座標を表す。)

ここで、ピレンの励起二量体の構造を図4のように仮定する。即ち、平面であるピレン分子2つが主軸を共有し、分子平面間距離 R を隔てて互いに平行に位置するものとする。各平面 a, b 内に双極子(図5)が存在するならば、この2つの双極子の間の相互作用から生じる二単量体 a, b 間のポテンシャルエネルギー V_{ab} を、

$$V_{ab} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_a x_b + \boxed{\text{ア}} - 2 \boxed{\text{イ}}) \quad (1)$$

と表すことができる。(ε₀は真空中の誘電率である。)もし両双極子が y 軸に平行であるならば(1)式は、

$$V_{ab} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \boxed{\text{ア}} \quad (2)$$

と簡略化される。

さて、単量体 a, b それぞれの基底状態の波動関数を ψ_a および ψ_b で、励起状態の波動関数を ψ_a^* および ψ_b^* で表すと、二量体の基底状態の波動関数 Ψ_0 と励起状態の波動関数 Ψ_{\pm} を次のように書くことができる。

$$\Psi_0 = \psi_a \psi_b \quad (3)$$

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a^* \psi_b \pm \boxed{\text{ウ}}) \quad (4)$$

また、二量体の Hamilton 演算子を次式で表す。

$$H = H_a + H_b + V_{ab} \quad (5)$$

H_a および H_b は単量体 a, b についての Hamilton 演算子である。 V_{ab} は二量体形成によって生じる項であり、一次の摂動項である。このようにして二量体の励起状態のエネルギー E_{\pm} を

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \psi_a^* \psi_b \pm \boxed{\text{ウ}} | H | \psi_a^* \psi_b \pm \boxed{\text{ウ}} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \psi_a^* \psi_b | H | \psi_a^* \psi_b \rangle \pm \langle \psi_a^* \psi_b | H | \boxed{\text{ウ}} \rangle \\ &\quad \pm \langle \boxed{\text{ウ}} | H | \psi_a^* \psi_b \rangle + \langle \boxed{\text{ウ}} | H | \boxed{\text{ウ}} \rangle \} \\ &= \frac{1}{2} (E_a^* + E_b \pm E_{ab} \pm E_{ab} + E_a + E_b^*) \\ &= \frac{1}{2} (E_a^* + E_a + E_b^* + E_b \pm 2E_{ab}) \end{aligned} \quad (6)$$

と書くことができ、また、二量体の基底状態のエネルギー E_0 を

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \boxed{\text{エ}} \quad (7)$$

と表すことができる。

したがって二量体の遷移エネルギー ΔE_{\pm} を

$$\begin{aligned} \Delta E_{\pm} &= E_{\pm} - E_0 \\ &= \frac{1}{2} \{ (E_a^* - E_a) + \boxed{\text{オ}} \} \pm E_{ab} \\ &= \boxed{\text{カ}} \pm E_{ab} \end{aligned} \quad (8)$$

と表現することができる。 $\boxed{\text{カ}}$ は単量体の遷移エネルギーに対応するものである。この式は、二量体では、単量体の吸収帯を生ずる準位が、その位置を中心として2つに分裂することを示している。その分裂幅は

$$\Delta E = \Delta E_+ - \Delta E_- = 2E_{ab} \quad (9)$$

となる。この分裂が、単に二量体形成による励起子分裂であると仮定し、単量体の吸収 \mathcal{M} の遷移モーメントが分子面内に存在して y 軸に平行であると仮定すると、(2)式を用いることができる。 $q = e$ (素電荷) として同式を適用し、 E_{ab} を次のようにして求めることができる。

$$E_{ab} = \langle \psi_a^* \psi_b | V_{ab} | \boxed{\text{ウ}} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \langle \psi_a^* \psi_b | \boxed{\text{ア}} | \boxed{\text{ウ}} \rangle \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \langle \psi_a^* | e y_a | \boxed{\text{キ}} \rangle \langle \psi_b | \boxed{\text{ク}} | \boxed{\text{ケ}} \rangle \\
&= \frac{M_{y_a} M_{y_b}}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{M_y^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \tag{10}
\end{aligned}$$

ここで、分裂の様子をエネルギー準位図で見てみよう。図6は、光吸収過程 \mathcal{M} によって形成された単量体の 1L_a 状態が励起二量体形成によって 1L_b 状態より大きな分裂を起こし、二量体の ${}^1L_a^-$ 状態 (図3の ${}^1S^+$ 状態) からの遷移で蛍光を発する機構を示している。測定の結果、遷移 \mathcal{M} の波長 $\lambda_{\mathcal{M}}$ と振動子強度 f がそれぞれ 335.0 nm, 0.350 であり、発光過程としての遷移 \mathcal{F} の波長 $\lambda_{\mathcal{F}}$ が 478.0 nm であったとする。 f は(11)式で表される。

$$f = \frac{2m}{3e^2(h/2\pi)^2} \frac{hc}{\lambda_{\mathcal{M}}} M_{\mathcal{M}}^2 \tag{11}$$

式中の $M_{\mathcal{M}}$ は光吸収過程 \mathcal{M} の遷移モーメントである。(11)式から

$$M_{\mathcal{M}} = \boxed{\text{コ}} \text{ C} \cdot \text{m} \tag{12}$$

が得られる。ここで、上述の 1L_a 状態の分裂が二量体形成による励起子分裂のみによって生じるものと仮定し、この分裂の見積もりに、上述の双極子-双極子相互作用の理論を適用する。これによって、図6中の 1L_a 状態と ${}^1L_a^-$ 状態との間のエネルギーの差 $\Delta\epsilon$ は(13)式で表される。

$$\Delta\epsilon = E({}^1L_a) - E({}^1L_a^-) = \frac{\boxed{\text{サ}}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \tag{13}$$

式中の R (図4参照) は励起二量体を構成する二分子の間の距離である。

波長の測定値から

$$\Delta\epsilon = E({}^1L_a) - E({}^1L_a^-) = \frac{hc}{\boxed{\text{シ}}} - \frac{hc}{\boxed{\text{ス}}} = \boxed{\text{セ}} \text{ J} \tag{14}$$

(12)式、(13)式および(14)式より、ピレンの励起二量体を構成する二分子間の距離 R が

$$R = \left(\boxed{\text{ソ}} \right)^{\frac{1}{3}} = \boxed{\text{タ}} \text{ m} \tag{15}$$

と求められる。

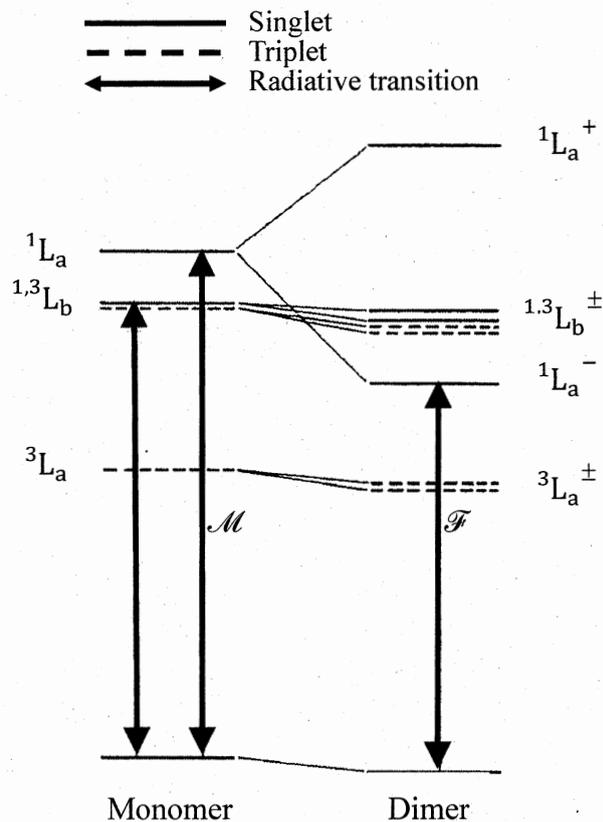


図6 ピレンの単量体と二量体のエネルギー準位図
(T. Förster, *Pure Appl. Chem.* 4, 121 (1962)中の図を改変)

- 1) 図2に示された励起二量体の蛍光の特徴をあげよ。
- 2) 図3中の曲線は「ポテンシャルエネルギー曲線」と呼ばれる。ただし、この曲線は、Hamiltonian を構成するポテンシャルエネルギーをそのまま表すものではない。「ポテンシャルエネルギー曲線」が何を表現したものなのかを述べよ。
- 3) 図3中の矢印は横軸に対して垂直である。なぜ垂直なのか、および始点と終点はどのように決まるのか答えよ。
- 4) ~ に入る適切な文字式または数値を書け。計算に際しては、次の数値を用いてよい。

電子の質量(m): 9.109×10^{-31} kg, 素電荷(e): 1.602×10^{-19} C, プランク定数(h): 6.626×10^{-34} J·s, 真空中の誘電率(ϵ_0): 8.854×10^{-12} C·V $^{-1}$ ·m $^{-1}$, 光速(c): 2.99792458×10^8 m·s $^{-1}$ (厳密に定義された値)