総説と解説

多原子分子の分子内緩和と磁場効果

太 田 信 廣

北海道大学工学部合成化学工学科 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (〒 060)

(1992 年 5 月 15 日受理)

Intramolecular Dynamics and its Magnetic Field Effect in Polyatomic Molecules

Nobuhiro OHTA

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

(Received May 15, 1992)

1. はじめに

スピン状態が異なる電子状態間の緩和である項間交差, スピン状態が同じである電子状態間の緩和である内部転換, 同じ電子状態内の異なる振動状態間の緩和である振動再分配過程, あるいは光解離反応といった多原子分子の分子内緩和過程は, 電子状態における分子構造, 準位構造および状態間相互作用と密接な関係にあることが知られている¹⁻⁸⁾. また, 磁気モーメントをもつ原子や分子の電子構造や準位構造が外部磁場によって変化を受けることは, ゼーマン効果として良く知られており, 電子スペクトルやマイクロ波スペクトルにより, 外部磁場による準位の分裂やシフトを調べるといった実験が数多くなされている⁹⁻¹¹⁾. このように電子構造や準位構造に大きな変化を与える外部磁場が, これら構造と密接な関係にある分子内緩和過程に大きな変化を与えるであろうということは容易に想像がつく¹²⁾. しかも外部磁場はラジカルや三重項状態といったスピン状態が縮退している状態に対してのみ作用するわけではなく, スピン一重項状態で本来磁気モーメントを持たないと考えられる励起状態に対しても影響を与えることは, 松崎, 長倉両氏の二硫化炭素の蛍光の磁場消光といった先駆的な研究からも明かである¹³⁾. 従って, もしも分子内緩和過程

に対する外部磁場効果およびその機構が明らかにされるならば, 構造とダイナミックスの関係がより明らかになるばかりでなく, これら緩和過程にひき続いて起こる種々の化学反応を制御するための手段を与えることになる

と期待される. 本総説では, 多原子分子の分子内緩和過程およびそれを反映する蛍光特性 (量子収率, 強度の時間プロファイル, 寿命, 偏光特性) が, 電子構造や準位構造とどのような関係にあるのか, また外部磁場がこれらの構造にどのような変化をもたらし, それは分子内緩和過程および蛍光特性にどのように反映されるかを, これまで筆者らが進めてきた含窒素芳香族分子やアセトアルデヒドを対象とした研究を紹介しながら述べることにする.

2. 蛍光特性と準位構造

励起状態において二種類の零次状態を考えることにする. 主に最低励起一重項状態 (S_1) と三重項状態 (T) の間の緩和を考えることになるので, 図 1 に示すように, これら二つの零次状態を各々 $|S\rangle$, $|T\rangle$ で表す. $|S\rangle$ は基底電子状態 (S_0) からの光学遷移が許容であり, $|T\rangle$ は禁制であるとする. すなわち, 吸収および発光を引き起こすのは $|S\rangle$ であり, $|T\rangle$ は光学的には暗状態である. これら二つの零次状態がお互い相互作用

図 1 零次状態間の相互作用と混合状態の生成.

している場合には、実際の固有状態はこれら二種の零次状態の混合したものであり、 n 番目の混合状態 ($|n\rangle$) は次のように表すことができる。

$$|n\rangle = a_n|S\rangle + \sum_j b_n^j|T_j\rangle \quad (1)$$

但しこの混合状態は全ハミルトニアン (H) に対する固有関数とはなっておらず、有効ハミルトニアン ($H_{\text{eff}} \equiv H - i\Gamma/2$) の固有関数であると考えられる¹⁴⁾。 Γ は $S-T$ 間の相互作用以外の理由 (輻射場との相互作用や他の電子状態との相互作用等) により生ずる $|S\rangle$, $|T\rangle$ 各状態の線幅に対応する演算子である。混合状態、 $|n\rangle$ の固有値 (E_n) および線幅 (γ_n) は各零次状態の線幅 (γ_S および γ_{Tj}) を用いて次式で表される。

$$E_n = \varepsilon_n - i\gamma_n/2 \quad (2)$$

$$\gamma_n = |a_n|^2\gamma_S + \sum_j |b_n^j|^2\gamma_{Tj} \quad (3)$$

時間を含む Schrödinger 方程式の一般解により非定常状態、 $|\Psi(t)\rangle$ の時間展開は、 $|\Psi(t)\rangle = \sum C_n|n\rangle \exp(-iE_nt/\hbar)$ と記述できるが、混合状態を励起する際に、先に述べたように $|S\rangle$ への遷移のみが許容すると $t=0$ では $|S\rangle$ のみが生じることになる。すなわち、 $|\Psi(t=0)\rangle = \sum C_n|n\rangle = |S\rangle$ より、 $C_n = \langle n|S\rangle = a_n^*$ となり、 $|\Psi(t)\rangle = \sum a_n^*|n\rangle \exp(-iE_nt/\hbar)$ と書けることになる。かかる非定常状態における $|S\rangle$ の寄与の時間変化は、 $\langle S|\Psi(t)\rangle = \sum |a_n|^2 \exp(-iE_nt/\hbar)$ と書けるので、これらの混合状態全てをコヒーレンス幅の充分広い光で励起した場合に観測される発光の強度 (I_S) は次式で与えられることになる。

$$\begin{aligned} I_S &= \Gamma_S \langle S|\Psi(t)\rangle^2 \\ &= \Gamma_S \left[\sum_n |a_n|^4 \exp(-\gamma_n t/\hbar) \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{n < m} |a_n|^2 |a_m|^2 \exp\{-(\gamma_n + \gamma_m)t/2\hbar\} \right. \\ &\quad \left. \times \cos\{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t/\hbar\} \right] \quad (4) \end{aligned}$$

ここで Γ_S は $|S\rangle$ における輻射幅に対応する。

$|\langle S|n\rangle|^2 = |a_n|^2$ なので、 $|a_n|^2$ は吸収強度の分布に対応する。また各分子の発光特性は (4) 式を解析することにより知ることができる。 $|S\rangle$ と相互作用する暗単位 ($|T\rangle$) の数を N_{eff} とすると、蛍光特性は N_{eff} の大きさによって特徴づけられる^{2,15)}。

N_{eff} が小さい場合は「小分子極限」に属する発光特性を示す。例えば $N_{\text{eff}}=1$ の場合、二つの零次状態が強く相互作用するとして (4) 式は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} I_S/\Gamma_S &= \exp\{-(\gamma_S + \gamma_T)t/2\hbar\} \\ &\times \{1 + \cos\{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)t/\hbar\}/2\} \quad (5) \end{aligned}$$

(5) 式に見られるように、「小分子極限」では個々の混合状態の線幅に対応した寿命 ($\tau \equiv \hbar/\gamma_n$) を持ち指数関数的に減衰するものに周期的に振動する部分 (量子ビート) を伴った発光減衰曲線が観測されることになる。量子ビートに関する詳細は他の文献を参照されたい¹⁶⁾。またある特定の混合状態、 $|n\rangle$ を選択的に励起した場合に観測される発光の量子収率 (Φ_n) は $|S\rangle$ のみが S_0 との輻射遷移を誘起すると仮定すると $\Phi_n = |a_n|^2 \Gamma_S / \gamma_n$ で与えられる。ここで $|T\rangle$ の数 (N_{eff}) が複数列であれば、 $N_{\text{eff}} + 1$ 個の $S-T$ 混合状態を全て同時に励起すると考えるのが实际的である。従って $|n\rangle$ への吸収強度を A_n とすると、全発光収率 (Φ) は $\sum A_n \Phi_n / \sum A_n$ で与えられることになる。励起光強度を I_L 、遷移双極子モーメントを μ_S とするならば A_n は $|\mu_S|^2 |a_n|^2 I_L$ で与えられ、かつ $\sum |a_n|^2 = 1$ の関係があるので、 $\Phi = \sum |a_n|^4 \Gamma_S / \gamma_n$ の関係が得られる。ここで、全ての混合状態の線幅は全て等しい ($\gamma_n \equiv \gamma$)、零次状態 $|T\rangle$ の線幅が全て等しい ($\gamma_{Tj} \equiv \gamma_T$)、また a_n , b_n^j の全ての値が等しい、と仮定するならば $|a_n|^2$, $|b_n^j|^2$ はいずれも $(N_{\text{eff}}+1)^{-1}$ によって与えられることになる。結局、「小分子極限」における発光量子収率は近似的に次式で与えられる。

$$\Phi = \Gamma_S / \gamma (N_{\text{eff}} + 1) \quad (6)$$

また、その場合の発光寿命 (τ) は次式で与えられる。

$$\hbar/\tau = \gamma = \gamma_S / (N_{\text{eff}} + 1) + N_{\text{eff}} \gamma_T / (N_{\text{eff}} + 1) \quad (7)$$

「小分子極限」に対し、 N_{eff} が非常に大きい場合には「統計的極限」と呼ばれる^{2,15)}。次のような仮定を用いて (4) 式を具体的な観測量と結び付けることができる。すなわち $|S\rangle$ と $|T\rangle$ 間の相互作用の行列要素 (v_{ST}) が全ての $|T\rangle$ に対して等しく、かつ各混合状態間のエネルギー差が全て等しいとする。すなわち $E_{n+1} - E_n = \varepsilon$ (一定) が全ての n に対して成り立つ場合、(1) 式の a_n が最大値をとるときの混合状態を $|m\rangle$ とすると、 $|a_n|^2 =$

$v_{ST}^2/((E_n - E_m)^2 + v_{ST}^2 + (\pi v_{ST}^2/\varepsilon)^2)$ で与えられる. $|a_n|^2$ は吸収形状に対応しており, $\varepsilon \ll v_{ST}$ の条件下ではいわゆるローレンツ型をしていることがわかる. このような条件下では (4) 式は近似的に次式で与えられることが Bixon と Jortner により示されている¹⁷⁾.

$$I_S/I_T = \exp(-t/\tau) \quad (8)$$

ここで励起状態の寿命 (τ) は次式で与えられる.

$$1/\tau = 2\pi v_{ST}^2/\hbar \varepsilon = 2\pi \rho_T v_{ST}^2/\hbar = \Delta_{ST}/\hbar \quad (9)$$

$\rho_T (=1/\varepsilon)$ は $|T\rangle$ の単位密度であり, Δ_{ST} はローレンツ型の吸収形状の幅 (fwhm) に対応する. 従って「統計的極限」では, 発光減衰曲線から求められた励起状態の寿命は吸収形状の幅に対応することになり, 発光の量子収率は次式で与えられることになる.

$$\Phi = \Gamma_S/\Delta_{ST} \quad (10)$$

N_{eff} が中間的な大きさの場合 (「中間ケース」) には, 励起直後の位相の乱れによる速い減衰と各混合状態の減衰を示す遅い減衰が観測されることを示すことができる¹⁴⁾. すなわち (4) 式の第二項は位相緩和に対応し, その寿命は「統計的極限」の場合のように吸収スペクトル形状の全体の幅に対応する. 一方, (4) 式の第一項はその寿命が各混合状態の線幅に対応した遅い減衰に対応する. すなわち N_{eff} が中間的な大きさの場合には, 速い成分と遅い成分 (各々の寿命を τ_f , τ_s とする) からなる二つの指数関数の和として記述することができ, 発光強度の時間変化は次式で表される.

$$I_S/I_T = C_f \exp(-t/\tau_f) + C_s \exp(-t/\tau_s) \quad (11)$$

C_f , C_s は近似的に各々 $2 \sum \sum |a_n|^2 |a_m|^2$, $\sum |a_n|^4$ で与えられる ((4) 式参照). 係数 a_n , a_m 全てが等しく a とすならば, $a^2 = (N_{\text{eff}} + 1)^{-1}$ であり $\sum |a_n|^4 = (N_{\text{eff}} + 1)a^4 = (N_{\text{eff}} + 1)^{-1}$, $2 \sum \sum |a_n|^2 |a_m|^2 = (N_{\text{eff}} + 1)N_{\text{eff}}a^4 = N_{\text{eff}} \times (N_{\text{eff}} + 1)^{-1}$ が成り立つ¹⁸⁾. すなわち C_f/C_s は近似的に N_{eff} を与えることになる. また速い成分, 遅い成分の発光量子収率および寿命は各々, 「統計的極限」および「小分子極限」における発光成分の量子収率および寿命に対応し, 近似的に (10), (9) および (6), (7) 式で与えられることになる. 「中間ケース」の取扱いは以上に述べた量子力学的取扱以外に図 2 に示すような速度論的取扱いによっても説明できることを付け加えておく¹⁴⁾. 但しこのモデルでは量子ビート等のコヒーレンスを伴う現象を説明することはできない.

ここでは次に述べる含窒素芳香族分子やアセトアルデ

図 2 二重蛍光の速度論的取扱.

図 3 ナフタレン, ピレン, フェナントレンの $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移の 0-0 バンドの蛍光励起スペクトル. 点線はローレンツ型.

ヒドの緩和過程を念頭においているために S_1 から T への項間交差を取り上げて議論を進めてきた. しかし同様の議論は相互作用しあう全ての状態間に対して適用できると考えてよい. 例えば二番目の電子励起一重項状態 (S_2) から S_1 への内部転換, およびそれを反映した S_2 から発する蛍光の特性に対しても適用できる. そのことを示すために図 3 に超音速ビーム中での蛍光励起スペクトル測定により得られたナフタレン, ピレン, フェナントレンの $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移の 0-0 振電バンドの吸収形状を示しておく¹⁸⁻²⁴⁾. これらのスペクトルには熱的な分布に基づく不均一分布はほとんど含まれておらず, また S_2 領域に分布する S_1 の高い振動単位への S_0 からの吸収はほとんど無視できると考えて良い. これらの分子の S_2 を励起した場合には, S_1 への内部転換が非常に速く起こることすなわち S_2 と S_1 の間に強い相互作用が存在することが知られている (Kasha 則)²⁵⁾. このことを反映して, ナフタレンでは S_2 の零振動単位と S_1 の高い振動単位からなる混合状態が 200 cm^{-1} 以上にもわたって複雑に分布しているのが観測される. この分布の幅はピレン, フェナントレンの順に小さくなり, フェナントレンでは約 12.8 cm^{-1} の幅を持つローレンツ型にはほぼ一致する. S_2 状態からの蛍光特性はナフタレンが「中間ケース」に属し^{26,27)}, フェナントレンでは「統計的極限」に属し, ピレンはその中間ということが予想される. ここでは詳細は省くが, これらの違いから電子緩和過程においてエネルギーギャップ則²⁸⁾が満たされていることもわかる.

3. 含窒素芳香族分子の蛍光特性と磁場効果

3.1. 零磁場における蛍光特性と励起振動, 回転準位依存性

低圧気相中の S_1 励起で観測されるピラジン, ピリミジン, s-トリアジンの蛍光減衰曲線は (11) 式で表されるような二つの指数関数の和で記述できる³⁹⁻³³). この典型的な「中間ケース」に属する蛍光特性は励起状態における一重項-三重項状態間相互作用 ($S-T$ 相互作用) に起因する. これらいずれの分子も励起される S_1 準位の過剰振動エネルギー (ΔE_{vib}) が増すにつれて, また励起される回転準位の全角運動量の回転量子数 (J') が大きくなるにつれて遅い成分の量子収率は減少する. このことは, ΔE_{vib} の増加と共に, また励起準位の J' の増加と共に, S_1 準位と相互作用する三重項状態 (T 状態) の数, すなわち N_{eff} が増加することを示している (6) 式参照)³²⁻³⁷). 蛍光減衰曲線の励起振動, 回転準位依存性からも同じ結論が得られる^{34,35,37-39}). 例として図4に重ピラジンの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の 0-0 吸収帯の各回転線を励起して得られた蛍光減衰曲線が示してある. これは超音速ビーム中で各回転線を分離して励起することにより得られたものである. P(1) 線励起 ($J'=0$) では指数関数的

図4 重ピラジンの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の 0-0 バンドの P-枝に属する各回転線励起で観測された蛍光減衰曲線⁴⁰⁾.

に減衰する曲線の上に量子ビートがのっかった, いわゆる「小分子極限」に属する蛍光減衰曲線が観測される. 励起準位の J' が増すにつれて, 速い成分と遅い成分からなる「中間ケース」に特徴的な減衰曲線, いわゆる biexponential decay に変化し, J' の増加と共に N_{eff} が増加していることがわかる.

ΔE_{vib} の増加と共に N_{eff} が増えるのは, T 状態の振動単位密度が ΔE_{vib} の増加と共に増すためである. また N_{eff} が励起準位の J' の増加と共に増すのは $S_1 \rightarrow T$ の項間交差において K のスクランプリングが起こるためであると考えられる^{34,35,39}). 対称コマ分子を考えた場合, J' 以外に対称軸方向の成分に関する量子数, K' , が存在する. しかも $S-T$ 間のスピン軌道相互作用は $\Delta J=0$ 以外に $\Delta K=0, \pm 1$ の選択則に従う⁴¹⁾. ところが, 実際の分子では (少なくともここで取り上げた分子では), 剛体近似で表すことは実際的でない, あるいは対称コマ分子とみなすことができない等の理由により K' は実質的に量子数たりえない. このことは ΔK に関する選択則の破れを導き, N_{eff} が $2J'+1$ に比例したものになることを意味する. すなわち, N_{eff} は次式で与えられるような J' 依存性を持つために蛍光量子収率および蛍光減衰曲線に励起回転準位依存性が観測されることになる.

$$N_{eff} = [(2J'+1)/\sigma] N_{eff}(vib) \quad (12)$$

ここで $N_{eff}(vib)$ は振電準位のみが関与した T 状態の数を表す. σ は分子の対称数であり, 核スピン対称性の保存の為に導入された量である⁴²⁾.

ピラジンでは速い成分, 遅い成分いずれの寿命も励起回転準位によらない^{34,39,43)}. 一方, s-トリアジンの場合には図5に示すように遅い蛍光成分の寿命が回転準位に著しく依存し, J' が増加するにつれて寿命が長くなる^{33,35,39,44)}. ここで (7) 式より N_{eff} がある程度大きい場合には遅い蛍光成分の寿命の逆数は $\tau_s/N_{eff} + \tau_T$ で与えられることに注目して頂きたい. 従ってピラジンで蛍光の量子収率が大きく回転準位に依存するにもかかわらず寿命が変化しないのは $\tau_s/N_{eff} \ll \tau_T$ の関係が成り立つからである. すなわちピラジンの遅い蛍光の寿命は T 状態の寿命に対応していることになる. 一方 s-トリアジンでは図6に示すように蛍光量子収率が大きいところで寿命が短くなっており, τ_s/N_{eff} と τ_T は同程度の大きさであることが (6) 式と (7) 式の比較からわかる. 蛍光励起スペクトルと蛍光減衰曲線を組み合わせることにより, 速い成分および遅い成分各々の量子収率の回転準位依存性を求めることができる. その結果, J' の増加と

図5 s-トリアジン (常温, 0.16 Torr) の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の 6% バンドの異なる回転準位励起で観測された蛍光減衰曲線. 励起位置: Q-枝のピーク (a), Q-枝の縁 (b), R-枝のピーク (c). 時間スケールは 6.4 ns/channel . 矢印は速い成分を示し 10^3 に規格化してある³³⁾.

図6 s-トリアジン (常温, 0.16 Torr) の 6% バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の回転輪郭に沿って得られた蛍光量子収率 (上) および遅い蛍光成分の寿命 (下). 点線は吸収スペクトル³³⁾.

共に量子収率が減少するのは遅い成分のみであり速い成分はほとんど変化しないことが明らかになった^{34,35)}. 即ちいずれの分子も N_{eff} は励起回転準位依存性を示して

も, $S-T$ 混合状態の分布の全体の幅 (Δ_{ST}) は回転準位依存性をほとんど示さない.

3.2. $S-T$ 相互作用と量子ビート

励起状態における $S-T$ 相互作用に起因して, 外部磁場誘起の量子ビートを観測することができる. 一つは, 同一振動回転準位内の縮退した磁気副準位が磁場によりゼーマン分裂していくことに起因するゼーマン量子ビートであり, もう一つは異なる振動回転準位間で起こる準位反交差に伴って観測されるビートである. 図7, 8は各々ピリミジン (超音速ビーム中) の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の 0-0 および $6 a_0$ バンドの $R(0)$ 回転線を励起して得られたゼーマン量子ビートおよび準位反交差ビートである^{45,46)} 図7は蛍光減衰曲線とそれをフーリエ変換した周波数スペクトルが, 図8はフーリエ変換した周波数スペクトルのみが示してある. どちらも直線偏光した励起光の偏光方向を磁場に対して直角にして得られた. 但し図7は励起光と同じ偏光方向を持つ蛍光を観測することにより得られたものであり垂直な偏光成分を持つ蛍光を観測した場合にはこれと逆位相のビート信号を示す. 一方図8のビートは偏光特性を持たず, 準位反交差によるものであることを示している.

励起される状態が完全な一重項状態であれば g 値 (磁気モーメント) は零であるはずである. ところが実際の励起状態は $S-T$ 混合状態であるため零でない値を持つことになる. 磁場 (H_z) がある場合, 各混合状態のエネルギー (E) は零磁場でのエネルギー (E^0), ボア磁子 (μ) を用いて近似的に次式で表すことができる.

$$E = E^0 + \mu g M H_z \quad (13)$$

図7 ピリミジンの 0-0 バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の $R(0)$ 励起における磁場下の蛍光減衰曲線とそのフーリエ変換スペクトル⁴⁵⁾.

図8 ピリミジンの $6 a_0^2$ バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の $R(0)$ 励起において種々の磁場で得られた蛍光減衰曲線のフーリエ変換スペクトル⁴⁰⁾.

図9 $S-T$ 混合状態の磁場によるエネルギー準位シフトと準位反交差。破線は準位間相互作用を考えない場合。

従って、 $R(0)$ 励起により $J'=1$ の準位が励起される場合には、ハイパーファイン分裂を考えないとすると、(13) 式に従って磁気副準位 $M=0, \pm 1$ の三つの準位に分裂することになる。励起向の偏光方向が H_z に対して直角ならば、光学遷移の選択則 ($\Delta M=\pm 1$) より $M=$

± 1 の二つの準位がコヒーレントに励起されることになり $2g\mu H_z$ のエネルギー差を反映した周波数を持つゼーマンビートが観測されることになる。 g 値は T 状態での g 値 (g_T)、混合状態の係数 (1) 式参照) を用いて、 $g=\sum |b_n|^2 g_T$ で表され、 $S-T$ 混合度の尺度に用いられる。図7のビートからは g 値は 0.02 と求められた^{45,47)}。ピリミジンではこの g 値は励起準位の ΔE_{vib} の増加と共に大きくなることが観測される⁴⁵⁾。

一方、準位反交差ビートは図9のモデルで説明できる。図9には3個の $S-T$ 混合状態 (M が同じもののみ) が示してある。各状態は (13) 式にしたがって H_z と共にシフトする。一つの混合状態の g 値が他の状態に比べて小さい場合には H_z の増加と共に準位が交差する。但し準位間で $\Delta M=0$ の選択則に従った準位反交差が起こり、その時のエネルギー差が準位反交差ビートの周波数として現れる。観測されるビートの周波数は状態間相互作用の行列要素の2倍 ($2v_{ST}$) に対応する⁴⁸⁾。図8に見られるように、ビート周波数のシフトが観測されず、準位反交差時でのみビートが観測されるということは、交差する準位の片方への光学遷移が交差時以外はほぼ禁制であり、純三重項状態に類似のものであることを示している。

3.3. 蛍光の磁場消光

励起状態における固有状態が $S-T$ 混合状態で記述でき、かつ遅い蛍光成分が観測されるピラジン、ピリミジン、 s -トリアジンではいづれも蛍光強度が外部磁場

図10 零磁場および22 Gauss下で得られた重ピラジンの $0-0$ バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の回転形状に沿った蛍光励起スペクトル⁴⁰⁾。

図 11 重ピラジンの 0-0 バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の各回転線励起における蛍光強度の磁場依存性⁴⁰⁾.

により減少するいわゆる蛍光の磁場消光が観測される^{40,44-46,49,50)}。零磁場および 22 ガウス下の超音速ビーム中で得られた重ピラジンの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の 0-0 吸収帯の回転線分離の蛍光励起スペクトルを図 10 に示す。励起される回転単位 J' が大きければ大きいほど磁場消光の効率が大きいことが図 10 からわかる。また各回転線のピークに励起波長を固定し、各 H_z での蛍光強度をプロットしたのが図 11 である。いずれの励起でも磁場消光が起こるが H_z の増加と共に蛍光強度はほぼ一定値で飽和することがわかる。消光量が全消光量 (零磁場での蛍光強度から飽和した高磁場での強度を差し引いた量) の半分に達するに要する磁場の大きさを $H_{1/2}$ とする。 $H_{1/2}$ が小さければ小さいほど磁場消光の効率は良いということになり、 $H_{1/2}$ の逆数は磁場消光の効率を

定量的に議論するための尺度として用いることができる。表 1 にピラジンおよび重ピラジンの 0-0 バンドの各回転線励起での $H_{1/2}$, $H_{1/2} \times (2J' + 1)$ および高磁場での全消光量 (零磁場での強度を 1 とし) が示してある。 $H_{1/2} \times (2J' + 1)$ はどちらの分子も回転単位にはほとんど依存せず、かつピラジンの方が重ピラジンよりも大きい。このことは、重水素化により磁場消光の効率がよくなること、また磁場消光の効率は $(2J' + 1)$ に比例することを示している。ピリミジン、s-トリアジンの場合も磁場消光に関する同様の回転単位依存性が観測される。すなわち同じ振電バンド内の異なる回転線励起に対して $H_{1/2} \times (2J' + 1)$ はほぼ一定である。

図 12 はピリミジンの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に属する 0-0, $6a_0$, $6a_0$, 12_0^0 振電バンドの各回転線を励起して得られた蛍光強度の外部磁場依存性を示す。一個の例外 (0-0 バンドの $R(0)$ 励起) を除けば、どの振動単位においても、ピラジン同様、励起される回転単位 J' が大きくなるにつれて磁場消光の効率が良くなる。さらに図 12 からわかるように振動単位 ΔE_{vib} が増加するにつれて磁場消光の効率が良くなる。ちなみに $6a_1$, $6a_2$, 12_2^0 振動単位 ΔE_{vib} は各々 613, 1291, 2025 cm^{-1} である。s-トリアジンの場合も同様であり 6^1 よりも ΔE_{vib} の大きい 6^2 振動単位励起の方が磁場消光の効率は良い⁴⁴⁾。

ピリミジンにメチル基が導入された 4- および 5-メチルピリミジンの蛍光の磁場消光は、ピリミジンよりもはるかに効率が良い⁵¹⁾。また、メチル置換体ではメチル基の内部回転に起因したバンドが観測されるが⁵²⁾、より効率的な磁場消光が内部回転エネルギーの大きい単位励起で観測される。

これら蛍光の磁場消光は蛍光量子収率が磁場により減少するためである。(6) 式からわかるように「小分子極限」もしくは「中間ケース」に属する蛍光の量子収率は N_{eff} が増加するにつれて減少する。従って蛍光の磁場消光 (蛍光量子収率の磁場による減少) は励起される S_1 単位と相互作用する T 状態の数 (N_{eff}) が磁場により増

表 1 ピラジンの 0-0 バンドの各回転線励起における蛍光強度の磁場効果。() の中は重ピラジンの値^{40,50)}

励起位置	P(1)	P(2)	P(3)	P(4)	P(5)	P(6)
J'	0	1	2	3	4	5
$H_{1/2}$ (ガウス)	~175 (~132)	~34 (~40)	30 (22)	24 (16)	18 (14)	16 (12)
$H_{1/2} \times (2J' + 1)$	~175 (~132)	~102 (120)	150 (110)	168 (112)	162 (126)	176 (132)
全消光量 (%)	— (—)	~61 (83)	75 (83)	73 (79)	74 (78)	76 (75)

図 12 ピリミジンの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の $0-0$, $6a_1'$, $6a_2'$, $12_2'$ バンドの各回転線励起における蛍光強度の磁場依存性。励起回転線はいずれも: (○), $P(1)$; (+), $P(2)$; (●), $R(0)$; (△), $R(2)$; (×), $R(3)$; (■), $R(4)$ ⁽⁴⁵⁾。

加するために起こる。但し磁場消光が高磁場で飽和することは、磁場による N_{eff} の増加は無限に起こるのではなくある一定値に近づくことを示している。ところで磁場 (H_z) によるゼーマン相互作用 (E_z) はスピン角運動量 (S) と軌道角運動量 (L) を用いて、 $E_z = 2\mu S \cdot H_z + \mu L \cdot H_z$ で与えられる。零磁場における分子の固有関数を基底として E_z の行列要素を考え非対角項に関する選択則が得

られる。その結果は、磁場は、電子状態は異なるがスピン状態 (副準位も含めて) が同じ状態間の相互作用を引き起こすか、電子状態は同じであるがスピン副準位が異なる状態間の相互作用を引き起こすかのいずれかであることを示している^{53,54}。前者は S 状態内あるいは T 状態内の異なる回転振電準位間の混合をもたらす、後者は T 状態内の三つのスピン副準位間の混合 (スピンデカップリング) をもたらす。ここで述べた含窒素芳香族分子の場合、高磁場で消光が飽和すること、またいづれの場合も飽和時の蛍光強度が零磁場における強度の $1/3$ に近いことから、 T 状態の三つの副準位間のスピンデカップリングが主要な機構であると考えられる。すなわち零磁場では $\Delta J=0$ の選択則に従い T 状態の三つのスピン副準位の中の一つのみが、励起される S_1 準位と相互作用する。ところが磁場が存在すると相互作用する T 状態のスピン副準位間の混合が起こり、その結果としていづれの副準位とも励起 S_1 準位が相互作用するようになる。これは磁場が N_{eff} を 3 倍に増加させることを意味する。ただし、ピリミジンの高い振動準位 ($6a_2'$, $12_2'$) を励起した場合、あるいはピラジンの場合、高磁場での蛍光強度は零磁場での値の $1/3$ よりもはるかに小さい (ピラジンに関しては表 1 を参照)。このことは N_{eff} が 3 倍以上に増えていることを意味する。このことは T 状態の振動準位密度が大きくなるにつれてスピンデカップリング以外の機構も考慮しなければならないことを示している。 T 状態の中に、零磁場において S_1 と強く相互作用している振動回転準位以外に、非常に弱く相互作用する (もしくは相互作用しない) 振動回転準位があり、両準位間の混合 (但し同じスピン副準位間で) が磁場により誘起されることがもう一つの機構であると考えている^{40,46}。

磁場消光の消光量は磁場によりどれだけ N_{eff} が増加するかによって決まることを述べた。ところで磁場消光の機構が状態間混合であるとすれば、磁場消光の効率は混合のし易さを表していることになる。例えばスピンデカップリングのみを考えた場合、スピン副準位間のエネルギー差が小さければ小さいほど混合はし易い、すなわち消光効率は良いと考えられる。しかし上述の含窒素芳香族分子の零磁場におけるスピン副準位間のエネルギー差は $1 \sim 10$ ギガヘルツ程度と考えられ⁵⁵、異なる振動回転準位間でそれほど大きな違いがあるとは思えない。しかし、もしスピンデカップリングが同一振動回転準位に属するスピン副準位間だけではなく、励起 S_1 状態と相互作用する T の全ての振動回転状態を含むスピン副準位間で起こるとするならば、実質的なスピン副準位間のエ

図 13 ピリミジン $6a_0^0$ ($S_0 \rightarrow S_1$) バンドの $R(1)$, $R(2)$, $R(3)$, $R(4)$ 回転線励起における蛍光減衰曲線の磁場依存性⁴⁶⁾.

図 14 片対数表示で示したピリミジン 12_0^0 バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の $P(1)$ 励起における蛍光減衰曲線の磁場依存性⁴⁶⁾.

エネルギー差は単一振動回転単位における値を N_{eff} で割ったものに等しいと考えることができる。この場合、磁場消光の効率は零磁場における N_{eff} の大きさで決まることになる。 ΔE_{vib} が大きいほど消光効率が良いといった結果 (図 12 参照) も T 状態の振動単位密度を考えれば容易に説明がつく。水素化物よりは重水素化物の方が、またメチル置換体の方が磁場消光の効率がよいといった事実も同様に説明される。既に述べたように項間交差においては K スクランプリングが起こるために N_{eff} は $(2J'+1)$ に比例して大きくなる ((12) 式参照)。従って磁場消光の効率が励起回転単位の J' が大きいほど良いという結果も、消光効率と単位密度の関係で説明できる。

3.4. 蛍光減衰曲線の磁場効果

上述の含窒素芳香族分子の蛍光減衰曲線のプロファイルも顕著な磁場効果を示す^{40,44,46,50,56,57}。図 13 にピリミジンの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の $6a_0''$ バンドの各回転線を励起して得られた蛍光減衰曲線の磁場依存性を示す。零磁場では J' が小さいところで単一指数関数的減衰 (但しビートを含む) を示し、 J' が大きくなるにつれて N_{eff} が増加し、biexponential decay を示すようになる。biexponential decay を示す所では (例えば $R(4)$ 励起) 速い成分および遅い成分各々の減衰曲線の形は磁場により変化を受けないが、速い成分の相対強度が増加する。この減衰曲線から速い成分と遅い成分の相対強度を各磁場で見積もることができる。全蛍光強度に関する磁場依存性が図 12 に示すように求められているので両者を組み合わせることにより、速い成分と遅い成分各々の強度の磁場依存性を求めることができる。その結果、遅い成分のみが磁場消光を示し、速い成分は磁場消光をほとんど示さないことがわかる。このことは磁場により N_{eff} が増加しても混合状態が分散する全体の幅 (Δ_{ST}) は、ほとんど影響を受けないことを示している ((6), (10) 式参照)。但し速い成分がいつも磁場依存性を示さないわけではない。単一指数関数的減衰を示す場合には磁場の強さが増すにつれてだんだん速い成分が観測されるようになる (例えば $R(1)$ 励起)。すなわち、零磁場において完全な biexponential decay でない場合には磁場が強くなるにしたがい、速い成分が増えてくる。しかも速い成分の寿命はだんだん短くなりながらある一定値に近づく。このことをより明瞭に示すために図 14 に同じピリミジンの $12_0''$ バンドの $P(1)$ 励起における蛍光減衰曲線の磁場依存性を示す。速い成分が磁場効果を示すのは図 15 の下に示したように、 $S-T$ 混合状態の単位構造がローレンツ型を示さず疎らな単位構造を持つ場合であると考えて

図 15 蛍光減衰曲線の磁場依存性から類推される $S-T$ 混合状態の単位構造の磁場による変化。点線のローレンツ型のスペクトル幅が本文中の Δ_{ST} に対応し、破線のスペクトルの幅が Δ' に対応する⁴⁰⁾。

いる。磁場の増加により N_{eff} が増加する場合、状態は均一分布で増えていくのではなく、ある密集 (クランプと呼ぶ) を伴いながら増えていくと考えられる。このクランプの幅を Δ' とすれば Δ' は (9) 式から予想される Δ_{ST} よりも小さいはずであり、磁場の増加と共に N_{eff} が増加し、同時に Δ' も増加し Δ_{ST} に近づいていくと考えられる (図 15 参照)。磁場により単一指数関数的減衰から biexponential decay に変化する際に速い成分の寿命が短くなっていくのが観測されるのは、速い成分の寿命はクランプの幅 (Δ') に対応しているためであると考えている。最初から $S-T$ 混合状態の分布がローレ

図 16 種々の磁場下で測定されたピリミジン 12% バンドの $P(1)$ 励起での蛍光減衰曲線 (一部は図 14 に示してある) のフーリエ変換スペクトル⁴⁰⁾.

ソツ型にほぼ近似されるような場合には遅い成分はほとんど磁場に影響されないと考えている. 図 14 に示した蛍光減衰曲線を周波数領域にフーリエ変換したものが図 16 に示してある. 磁場が増加してもビートの周波数はそれほど変わらないがビートの振幅が減少し, やがて消滅する. これは N_{eff} の増加に伴い吸収強度が再分配される異なる周波数をもつビートが現れ, お互いのビートが干渉しあうために消滅すると考えられる.

ピラジン, ピリミジンの遅い成分の蛍光寿命は磁場にほとんど依存しない^{46, 49, 50, 56)}. 零磁場での蛍光寿命が励起回転単位に依存しないことからわかるように, これらの分子の遅い蛍光の寿命は T 状態の寿命にはほぼ対応する. 従って N_{eff} が磁場によって増えても寿命は影響をほとんど受けない ((7) 式参照). s -トリアジンの場合には既に述べたように遅い蛍光寿命は N_{eff} の増加と共に長くなる. 従って, 磁場により N_{eff} が増加するのであれば蛍光寿命も磁場の増加と共に長くなるはずであ

図 17 零磁場 (○), 172 ガウス (▲) で得られた超音速ビーム中 s -トリアジン 6% バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の各回転線励起での遅い蛍光成分の寿命. 点線は蛍光励起スペクトル⁴⁴⁾.

る. 事実観測される蛍光寿命は磁場により長くなる (6% の各回転線励起での零磁場, 172 ガウスでの寿命が図 17 に示してある)⁴⁴⁾. 励起単位の J' が大きい方が, かつ磁場のある方が N_{eff} が大きいことを反映して蛍光寿命 (これは遅い寿命に対応する) は J' の大きい方が, また磁場のある場合の方が長い.

もしも τ_s と τ_T が一定であるとするならば, 上で見たように磁場の増加に伴い N_{eff} が増加し寿命が長くなるか, もしくは変化しないと考えられる. ところが重ピラジンでは磁場の存在により逆に遅い蛍光成分の寿命が短くなる⁴⁰⁾. これは τ_T が磁場により大きくなるためと考えられる. その理由として $S_1(n\pi^*)$ と強く相互作用している $T_2(\pi\pi^*)$ とそれ程強く相互作用しない $T_1(n\pi^*)$ との相互作用が磁場により強められる為であると考えている. ただし, なぜピラジンと重ピラジンで異なるのかについてはまだよくわかっていない.

3.5. 分子内振動再分配過程と磁場効果

多原子分子では, 衝突のない条件下で単一振動回転単位を励起した場合であっても, 励起された単位からの発光以外に分子内緩和が起こった先からの発光が観測されることがある. 特定の振動単位から他の振動単位への緩和, いわゆる分子内振動再分配過程 (IVR) が起こっている場合はその一例である⁷⁾. ピリミジンや s -トリアジンでも高い振動単位を励起すると励起された単位からの

図 18 s -トリアジン気体の S_1 励起における蛍光スペクトルの励起振動単位依存性³⁷⁾.

図 19 s -トリアジン $6_0^1, 6_0^2$ バンドの Q -ピーク励起での蛍光強度の磁場効果における観測波長依存性。(●) IPL 蛍光, (○) 400 nm よりも長波長部の蛍光モニター⁵⁰⁾.

シャープな蛍光以外に IVR に基づくブロードな蛍光が観測される^{37,58)}. 図 18 に種々の振動単位を励起して得られた s -トリアジンの蛍光スペクトルが示してあるが, $4E_{vib}$ を増すにつれて IVR が起こり易くなり, ブロードな蛍光の寄与が増えてくるのがわかる. これまでに述べた蛍光特性の磁場効果はシャープな蛍光 (initially prepared level から発せられる蛍光ということで IPL 蛍光と筆者らは呼んでいる) に関するものであり, ブロードな蛍光に関する磁場効果は IPL 蛍光の場合とは異なる⁵⁰⁾. s -トリアジンの $6_0^1, 6_0^2$ バンド励起においてシャープな IPL 蛍光とブロードな蛍光とを波長選別により分けて調べた結果が図 19 に示してある. IPL 蛍光を観測した場合に比べ 400 nm よりも長波長の蛍光 (IPL 蛍光とブロードな蛍光が混じっている) を観測した場合に得られる蛍光強度の磁場依存性は小さく, また 6^1 振動単位よりも高い 6^2 振動単位を励起した方が両者の差は大きい. 図 18 に見られるように 6^1 よりも 6^2 単位励起の方がブロードな蛍光の寄与が大きいことを考慮するならばこれらの結果は, IPL 蛍光と異なりブロードな蛍光の磁場消光はほとんどないことを示している. 事実, ほとんどブロードな蛍光のみとなる $6^1 12^1$ 単位励起では (図 18 の 306.4 nm 励起), 蛍光の磁場消光はほとんど観測されない⁵⁰⁾. この理由として次のように考えることができる. s -トリアジンでは IVR が起こる先の, すなわちブロードな蛍光を発する一重項単位もまた光励起される単位同様 T 状態と相互作用していると考えられる. 従ってこの場合には二種の零次状態ではなく, 三種類の零次状態 ($|S\rangle, |T\rangle, |U\rangle$) を考えてやる必要がある. またこれらの零次状態によって形成される混合状態 ($|n\rangle$) は (1) 式と類似の次式で与えられる.

$$|n\rangle = a_n |S\rangle + \sum_j b_n^j |T_j\rangle + \sum_k c_n^k |U_k\rangle \quad (14)$$

$|T\rangle, |U\rangle$ の数は各々 $N_{\text{eff}}, M_{\text{eff}}$ であると仮定する. ここで吸収は $|S\rangle$ によってのみ誘起されるが, IPL 蛍光は $|S\rangle$ から, ブロードな蛍光は $|U_k\rangle$ から発する. これらの全ての混合状態をコヒーレンス幅の広い光で励起した場合, 観測される蛍光の中で IPL 蛍光およびブロードな蛍光の遅い成分に関する量子収率は近似的に次式で与えられることを示すことができる⁶⁰⁾.

$$\Phi(\text{IPL}) = \Gamma_s / \Gamma (N_{\text{eff}} + M_{\text{eff}} + 1) \quad (15)$$

$$\Phi(\text{ブロード}) = M_{\text{eff}} \Gamma_U / \Gamma (N_{\text{eff}} + M_{\text{eff}} + 1) \quad (16)$$

ここで Γ_s, Γ_U は $|S\rangle, |U\rangle$ の輻射幅, Γ は混合状態

の平均的な線幅を示す。もしも IVR が関係しないような場合には、 $M_{\text{eff}}=0$ となりこの場合の IPL 蛍光の量子収率は (6) 式で与えられるものと一致する。図 18 に見られるように ΔE_{vib} の増加と共に IPL 蛍光が急激に減少していくのは M_{eff} が急激に増加するためである。図 20 に示すように零磁場ではスピン軌道相互作用における選択則 $\Delta J=0$ に従い、励起される特定の振動回転状態（全角運動量の回転量子数が J_s ）と相互作用する $|T\rangle$ および $|U\rangle$ は同じ全角運動量の回転量子数を持つ。従って上で述べたように、 $|T\rangle$ のある特定の振動回転単位に属する三個のスピン副単位の中の一つのみが $|S\rangle$ あるいは $|U\rangle$ と相互作用することになる。一方、外部磁場によるスピンドカップリングを考えた場合には、 $\Delta J=0, \pm 1$ の選択則に従ったスピン軌道相互作用を示すので、図 20 に示すように特定の $|S\rangle$ や $|U\rangle$ と相互作用する $|T\rangle$ の数は 3 倍に増加する。と同時に特定の T 状態と相互作用する $|U\rangle$ の数も 3 倍に増加する。結果として $|S\rangle$ と相互作用する $|U\rangle$ の数も 3 倍となる。このことは磁場により $N_{\text{eff}}, M_{\text{eff}}$ いずれも 3 倍に増加することを意味する。この結果、(15), (16) 式からわかるように IPL 蛍光は磁場と共に減少するが IVR によるブロードな蛍光は磁場消光を示さないことになる。

3.6. 蛍光偏光と磁場効果

気相原子、分子の蛍光が偏光特性を持ち、かつ蛍光を発する原子、分子の磁気モーメントに応じて磁場による偏光解消が起こることは Hanle 効果として良く知られている⁶¹⁾。ところで単一振動回転単位を励起して得られる発光の偏光度 (P) は次式で与えられ、外部磁場の増加と共にローレンツ型に従って零に収束することがこれまで実験的および理論的に指摘されてきた⁶²⁾。

$$P \propto \tau^{-2} / [\tau^{-2} + (2g\mu H_s / \hbar)^2] \quad (17)$$

但し、この式は蛍光減衰曲線が、寿命 τ を持つ単指数関数で表されることを仮定している。 $S-T$ 相互作用により励起状態の g 値が零でない値を持つピリミジンの場合にも蛍光の磁場による偏光解消が観測される^{45, 63)}。図 21 はピリミジンの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の 0-0 バンドの Q -枝のピークを励起して零磁場、100 ガウスの磁場下で得られた各偏光成分の蛍光減衰曲線とそれらから得られた偏光度の時間変化を示している。これらの結果は常温 30 m Torr の試料にたいして得られたものである。励起光は直線偏光しておりその偏光方向は磁場の方向と直交している。この図からわかるように速い成分と遅い成分の二成分からなる蛍光では遅い蛍光が効率的な磁場に

図 21 100 ガウス、零磁場で観測されたピリミジン (常温, 0.03 Torr) の 0-0 バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の Q -ピーク励起における蛍光減衰曲線 (実線は $I_{\parallel}$, 点線は $I_{\perp}$) と偏光度の時間変化⁶³⁾。

図 20 零次の一重項状態 ($|S\rangle$, $|U\rangle$), 三重項状態 ($|T\rangle$) のエネルギー単位図と零磁場 (A) および磁場の存在下 (B) における両状態間の相互作用のスキーム⁵⁸⁾。

図 22 ピリミジン (超音速ビーム中) の 0-0 バンド ($S_0 \rightarrow S_1$) の $R(0)$ 励起における偏光度の磁場依存性。点線はローレンツ型を示す⁴⁵⁾。

よる偏光解消を示すのに対し, 速い成分の偏光解消は非常に効率が悪い. また超音速ビーム中の 0-0 バンドの $R(0)$ 励起では偏光度の磁場効果は図 22 の様に得られる. $R(0)$ 励起の蛍光強度は零磁場では図 7 に見られるように寿命 760 ns を持ちほぼ指数関数的に減少する. しかも前に述べたようにゼーマン量子ビートから励起準位の g 値は 0.02 と求められた. 従ってこの準位励起の蛍光偏光の磁場解消に関して (17) 式が適用されるならば偏光度は半値幅が 4 ガウスのローレンツ型で磁場と共に解消されることになる. ところが得られたプロットはローレンツ型ではなくまた偏光度が半分になるに要する磁場の大きさは (17) 式から予想されるよりもはるかに大きく 25 ガウスとなっている. この様に多原子分子では複雑な状態間相互作用を反映し, (17) 式では表すことのできない複雑な偏光度の磁場効果を示すようになる.

4. 光解離反応と磁場効果

アセトアルデヒドは代表的なカルボニル化合物の一つであり, 前述の含窒素芳香族分子の場合と同様孤立電子

図 23 アセトアルデヒドの各圧における発光励起スペクトル. (d) の破線は酸素 5 Torr を加えた場合のスペクトル. 点線は吸収スペクトル⁶⁶⁾.

図 24 アセトアルデヒドの S_1 励起から生じる種々の光物理・化学プロセス: 光解離反応 (PD), 項間交差 (ISC), 衝突誘起の振動緩和 (CIVR), 蛍光 (F), 燐光 (P)⁶⁶⁾.

図 25 超音速ビーム中におけるアセトアルデヒドおよびその重水素置換体の蛍光磁場消光の励起波長依存性. 零磁場に対する 170 ガウスでの蛍光の相対強度が示してある⁶⁷⁾.

対を持ち、 $S_1(n\pi^*)$ は三重項状態 (T) と強く相互作用している⁶⁴⁾。またこの分子は光励起で反応: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$, が起こりその反応のしきい値が 320 nm 前後にあることが Atkinson らにより示されている⁶⁵⁾。気相中における発光の励起スペクトル (図 23) からわかるようにこの分子の発光量子収率はこの光解離のしきい値を境として急激に変化する⁶⁶⁾。これは、このしきい値よりも短波長励起では T に項間交差した後に上述の解離反応が起こるためであると考えられる。すなわちしきい値よりもエネルギーの高い所への励起では T からの光解離反応のために励起一重項状態と相互作用する T の数 (N_{eff}) が急激に増加し、(6) 式からわかるように蛍光収率が急激に減少すると考えられる。事実「小分子極限」あるいは「中間ケース」に特有の蛍光特性を示していたものが、しきい値よりも短波長励起では「統計的極限」に特有の蛍光特性を示すようになる。これをまとめて表したものが図 24 である。この分子の励起状態は $S-T$ 混合状態であることを反映して、含窒素芳香族分子の場合と同様、蛍光の磁場消光および磁場による単一指数的減衰から biexponential decay への変化が観測される⁶⁷⁾。また図 25 からわかるように磁場消光の効率が光解離反応のしきい値 (約 317 nm) を境として急激に変化する。この図は零磁場における蛍光強度に対する 170 ガウスにおける蛍光強度を励起波長に対してプロットしたものである。長波長側では励起波長の減少と共に消光効率が良くなるのに対し短波長側では消光効率が急激に悪くなる。しきい値よりも長波長側での磁場消光の励起波長依存性は含窒素芳香族分子の場合と同様、励起 S_1 準位と相互作用する T 状態の準位密度が励起波長の減少と共に増すためであると考えられる。一方短波長側での励起波長依存性は、光解離反応が起こり蛍光特性が急激に「統計的極限」に移行することを反映している。また、しきい値よりも短波長側励起において、磁場消光の効率の励起波長依存性が CH_3CHO と CD_3CDO で異なっており、反応の磁場効果に対する重水素効果が観測される。

5. おわりに

本来磁気モーメントを持たない一重項状態励起であっても、蛍光特性に非常に顕著な外部磁場効果が観測されることを多原子分子において示した。またこの磁場効果は一重項一三重項状態間相互作用に起因するものであり、三重項状態の準位密度が磁場効果の効率に深く関わっていることを示すことができた。結局、外部磁場は一重項一三重項状態間相互作用の様相を大きく変化させ、

異なるスピン状態を電子緩和過程に参加させる働きをする。これは「小分子極限」あるいは「中間ケース」に属する発光特性を示す場合のみならず、「統計的極限」に属する発光特性を示す場合も同様である。このことは、各スピン状態で異なる反応が起こる場合に外部磁場は反応の機構や効率の制御に大きな役割を果たすことを意味する。しかもアセトアルデヒドで観測された光化学反応と蛍光特性の磁場効果の相関は、異なるスピン状態で反応機構が異なる可能性があることを示しているように思える。三重項状態を経由して光化学反応が起こる例があることを考える時、これら光化学反応が起こる分子あるいは分子間錯体個々に対しての磁場効果およびその励起波長依存性を調べることができるならば、化学反応とスピンの関わりといった問題が更に明らかになってくのではないだろうか。

最後に、気相分子の分子内緩和と磁場効果に関する研究は国内では長倉三郎氏 (総合研究大学院大学長), 林久治氏 (理研主任研究員) を中心としたグループによっても積極的に進められていることを付け加えさせて頂く。特に一重項一三重項電子状態間相互作用以外に一重項電子状態間の相互作用により磁場効果が誘起されることが二硫化炭素において指摘されている⁶⁸⁾。また二酸化硫黄の光解離反応と蛍光の磁場効果に関して、上で述べたアセトアルデヒドの場合と類似の現象が観測されている⁶⁹⁾。

6. 謝 辞

本総説は筆者が北海道大学応用電気研究所 (現電子科学研究所) において行ってきた研究を基にしてまとめたものである。これらの研究に御協力頂いた多くの方々にこの場を借りて感謝申し上げたい。特にこれらの研究を行うきっかけを与えて下さると同時に色々御教示頂いた馬場宏明北大名誉教授、熱い御支援を頂いた竹村健助教授に改めてここに感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) B. R. Henry and M. Kasha: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **19**, 161 (1968).
- 2) J. Jortner, S. A. Rice, and R. M. Hochstrasser: *Advances in Photochemistry*, Vol. 7, eds. J. N. Pitts, Jr., G. S. Hammond, and W. A. Noys, Jr., (John Wiley & Sons, New York, 1969) p. 149.
- 3) E. W. Schlag, S. Schneider, and S. F. Fischer: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **22**, 465 (1971).
- 4) A. Tramer and R. Voltz: *Excited States*, Vol. 4, ed. E. C. Lim, (Academic, New York, 1979)

- p. 281.
- 5) *Radiationless Transitions*, ed. by S. H. Lin, (Academic, New York, 1980).
 - 6) J. Jortner and R. D. Levine: *Photoselective Chemistry*, *Advances in Chemical Physics*, Vol. 47, eds. J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice, (Wiley-Interscience, New York, 1981) p. 1.
 - 7) R. E. Smalley: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 129 (1983).
 - 8) *Excited States*, Vol. 7, ed. by E. C. Lim and K. K. Innes, (Academic, San Diego, 1988).
 - 9) G. Herzberg: *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold, New York 1966).
 - 10) C. H. Townes and A. L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy*, (McGraw-Hill, New York, 1955).
 - 11) *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*: ed. by E. Hirota, (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
 - 12) S. H. Lin and Y. Fujimura: *Excited States*, Vol. 4, ed. E. C. Lim, (Academic, New York, 1979) p. 237.
 - 13) A. Matsuzaki and S. Nagakura: *Chem. Lett.* 675 (1974); *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 359 (1976).
 - 14) F. Lahmani, A. Tramer, and C. Tric: *J. Chem. Phys.* **60**, 4431 (1974).
 - 15) G. W. Robinson: *J. Chem. Phys.* **47**, 1967 (1967).
 - 16) 土屋 莊次: *分光研究* **41**, 3 (1992).
 - 17) M. Bixon and J. Jortner: *J. Chem. Phys.* **48**, 715 (1968).
 - 18) 馬場宏明: 岩波講座現代化学「光と分子(下)」, 長倉三郎編, (岩波書店, 東京, 1980) p. 278.
 - 19) 三上直彦: *応用物理* **49**, 802 (1980).
 - 20) S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins, and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.* **73**, 2019 (1980).
 - 21) E. A. Mangle and M. R. Topp: *J. Phys. Chem.* **90**, 802 (1986).
 - 22) N. Ohta, H. Baba, and G. Marconi: *Chem. Phys. Lett.* **133**, 222 (1987).
 - 23) A. Amirav, M. Sonnenschein, and J. Jortner: *J. Phys. Chem.* **88**, 5593 (1984).
 - 24) N. Ohta and H. Baba: *Mol. Phys.* **59**, 921 (1986).
 - 25) M. Kasha: *Disc. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
 - 26) G. W. Robinson and C. A. Langhoff: *Chem. Phys.* **5**, 1 (1974).
 - 27) C. A. Langhoff and G. W. Robinson: *Chem. Phys.* **6**, 34 (1974).
 - 28) R. Engleman and J. Jortner: *Mol. Phys.* **18**, 145 (1970).
 - 29) A. Frad, F. Lahmani, A. Tramer, and C. Tric: *J. Chem. Phys.* **60**, 4419 (1974).
 - 30) J. Kommandeur, W. A. Majewski, W. L. Meerts, and D. W. Pratt: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **38**, 433 (1987).
 - 31) K. G. Spears and M. El-Manguch: *Chem. Phys.* **24**, 65 (1977).
 - 32) K. Uchida, I. Yamazaki, and H. Baba: *Chem. Phys. Lett.* **38**, 133 (1976).
 - 33) N. Ohta and H. Baba: *Chem. Phys. Lett.* **84**, 308 (1981).
 - 34) H. Baba, N. Ohta, O. Sekiguchi, M. Fujita, and K. Uchida: *J. Phys. Chem.* **87**, 943 (1983).
 - 35) N. Ohta and H. Baba: *Chem. Phys.* **82**, 41 (1983).
 - 36) A. Amirav and J. Jortner: *J. Chem. Phys.* **84**, 1500 (1986).
 - 37) N. Ohta: *Laser Chem.* **10**, 109 (1989).
 - 38) G. ter Horst, D. W. Pratt, and J. Kommandeur: *J. Chem. Phys.* **74**, 3616 (1981).
 - 39) H. Saigusa and E. C. Lim: *J. Chem. Phys.* **78**, 91 (1983).
 - 40) N. Ohta and T. Takemura: *J. Chem. Phys.* **95**, 7133 (1991).
 - 41) C. G. Stevens and J. C. D. Brand: *J. Chem. Phys.* **58**, 3324 (1973).
 - 42) D. B. McDonald, G. R. Fleming, and S. A. Rice: *Chem. Phys.* **60**, 335 (1981).
 - 43) A. Lorincz, D. D. Smith, F. Novak, R. Kosloff, D. J. Tannor, and S. A. Rice: *J. Chem. Phys.* **82**, 1067 (1985).
 - 44) N. Ohta and T. Takemura: *J. Chem. Phys.* **93**, 877 (1990).
 - 45) N. Ohta and T. Takemura: *Chem. Phys.* **162**, 15 (1992).
 - 46) N. Ohta and T. Takemura: *J. Chem. Phys.* **95**, 7119 (1991).
 - 47) N. Ohta, M. Fujita, and H. Baba: *Chem. Phys. Lett.* **135**, 330 (1987).
 - 48) M. Lombardi: *Excited States*, Vol. 7, eds. E. C. Lim and K. K. Innes, (Academic, San Diego, 1988) p. 163.
 - 49) N. Ohta, T. Takemura, M. Fujita, and H. Baba: *J. Chem. Phys.* **88**, 4197 (1988).
 - 50) N. Ohta and T. Takemura: *J. Chem. Phys.* **91**, 4477 (1989).
 - 51) 太田信廣, 小口智久, 竹村 健, 鈴鹿 敢: 日本化学会秋季年会, **1B1** 10 (1991).
 - 52) R. E. Bandy, J. Nash, and T. S. Zwier: *J. Chem. Phys.* **95**, 2317 (1991).
 - 53) P. R. Stannard: *J. Chem. Phys.* **68**, 3932 (1978).
 - 54) A. Matsuzaki and S. Nagakura: *Helv. Chim. Acta* **61**, 675 (1978).
 - 55) D. M. Burland and J. Schmidt: *Mol. Phys.* **22**, 19 (1971).
 - 56) Y. Matsumoto, L. H. Spangler, and D. W. Pratt: *J. Chem. Phys.* **81**, 573 (1984).
 - 57) P. M. Felker, W. R. Lambert, and A. H. Zewail: *Chem. Phys. Lett.* **89**, 309 (1982).

- 58) O. Sekiguchi, N. Ohta, and H. Baba: Bull. Chem. Soc. Japan **59**, 3405 (1986).
- 59) N. Ohta and T. Takemura: J. Phys. Chem. **94**, 3466 (1990).
- 60) N. Ohta and T. Takemura: *Trends in Chemical Physics* in press.
- 61) W. Hanle: Z. Phys. **30**, 93 (1924).
- 62) R. N. Zare: J. Chem. Phys. **45**, 4510 (1966).
- 63) N. Ohta, T. Takemura, and H. Baba: J. Phys. Chem. **92**, 5554 (1988).
- 64) M. D. Schuh, S. Speiser, and G. H. Atkinson: J. Phys. Chem. **88**, 2224 (1984).
- 65) R. J. Gill and G. H. Atkinson: Chem. Phys. Lett. **64**, 426 (1979).
- 66) N. Ohta and H. Baba: J. Phys. Chem. **90**, 2654 (1986).
- 67) N. Ohta, T. Koguchi, T. Takemura, and I. Suzuka: Chem. Phys. Lett. **191**, 232 (1992).
- 68) H. Abe, H. Hayashi, T. Imamura, and S. Nagakura: Chem. Phys. **137**, 297 (1989).
- 69) H. Abe and H. Hayashi: Chem. Phys. Lett. **187**, 227 (1991).