

氏名・(本籍)	あずみとおる 安 積 徹
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8 8 号
学位授与年月日	昭和 4 0 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	Spectroscopic Investigations of Electronic Triplet States of Organic Molecules (有機化合物の三重項状態の分光学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 安 積 宏 教授 小 泉 正 夫 助教授 尼 子 義 人

論 文 目 次

CHAPTER I	INTRODUCTION : VARIOUS PROCESSES OF IMPORTANCE IN ELECTRONIC MOLECULAR SPECTROSCOPY
CHAPTER II	PHOSPHORESCENCE SPECTRA OF NAPHTHOLS
CHAPTER III	POLARIZATION OF THE LUMINESCENCE OF PHENANTHRENE
CHAPTER IV	ABSORPTION STUDIES OF TRIPLET STATES
CHAPTER V	DELAYED FLUORESCENCE AND TRIPLET-TRIPLET ANNIHILATION
CHAPTER VI	SUMMARY

論文内容要旨

CHAPTER I

INTRODUCTION: VARIOUS PROCESSES OF IMPORTANCE IN ELECTRONIC MOLECULAR SPECTROSCOPY

(序論：分光学的に重要なさまざまな過程)

有機化合物の三重項電子状態は、その長い寿命、常磁性、特異な反応性、その他いろいろな点で通常問題にされる一重項の励起状態と異っており、構造化学の立場から非常に興味があるばかりでなく、生化学の分野にも重要な役割を果していると考えられる。しかしながら、三重項状態の研究はまだ芽生えただけで満足な状態にはほど遠い。この論文においては、二三の立場から三重項電子状態を分光学的に解析した。

三重項状態の研究は、分光学全般の立場から他の問題と関連してなされなければならない。そこで第一章において、分光学的に重要と考えられる種々の分子内および分子間過程を定義し総括した。

CHAPTER II

PHOSPHORESCENCE SPECTRA OF NAPHTHOLS

(ナフトールのリン光スペクトル)

三重項状態研究の一つの手懸りとなるのはリン光スペクトルである。そこで、液体窒素の温度でリン光スペクトルを測定する装置を自作し、それを用いて1-ナフトールおよび2-ナフトールのリン光を測定した。観測された微細構造はラマンスペクトルまたは赤外スペクトルに現れる振動数を用いて解析することができた。ナフトールのリン光スペクトルは、振動構造その他においてナフタリンのそれとよく対応がつく。それらのことから、ナフトールの三重項状態はナフタリンの三重項状態が水酸基導入による擾動を受けてできたもので、たとえば分子内電荷移動などによつて新しく作られたものではないと考えられる。

CHAPTER III

POLARIZATION OF THE LUMINESCENCE OF PHENANTHRENE

(フェナントレン発光の分極)

三重項状態の理論的解明にリン光スペクトルの分極の方向を知ることが要求される。筆者の報告以前は、種々の実験上の困難により、剛体溶媒中での発光スペクトルの分極について信頼しうる報告は皆無であつたが、筆者はそれらの困難を克服して分極測定の方法論を確立した。まず第一に、分極測定にははずみのない資料が必要であるが、液体窒素の温度で剛体溶媒をはずみのないようにすることは非常に困難であつた。筆者はイソペンタンとメチルシクロヘキサンの5対1混合溶媒が液体窒素の温度ではずみのないことを見出し、この溶媒を用いてすべての実験を行つた。第二に、非常に困難なことではあるが、分光器自体がもっている偏光性を補正する必要がある。考えられるいろいろな方法を比較検討することにより、その中の一つをもつともすぐれた補正法として提唱した。この方法においては、まず資料を垂直方向の直線偏光で励起して分極比を測定し、次に全く同じ状態で資料を水平方向の直線偏光で励起し、得られる分極比を補正項として用いる。この方法は、分光器自体の偏光性のみでなく、用いたジエワーヤセルの彎曲していることや空気と液体窒素の屈折率の差などに起因する誤差をもすべて補正して、従来求められなかつた正確さで分極の値を得られるということで特徴がある。この方法により、フェナントレンのケイ光およびリン光の分極を測定した。実験結果を解析することによつて、リン光は主として分子平面に垂直な方向に分極していることが得られた。このことから、三重項状態とスピン-軌道相互作用によつて結合する一重項励起状態は、通常考えられていたような低エネルギーの(π , π)状態ではなくて、かなり高いエネルギーを持つ(σ , π)または(π , σ)状態であることが結論される。この結論は、以前二三の人によつて報告されたリン光やS-T吸収の遷移モーメントの計算はまちがっていることを示し、これからの理論の行くべき道を示した点で意味がある。また、フェナントレンの一重項励起状態の対称性として、エネルギーの大きくなる順に 1L_b , 1L_a , 1B_b , 1C_b となることが得られたがこれは理論的考察の結果と一致する。また、リン光分極の励起波長による微細な変化を群論的考察と組み合わせることによつて、最低三重項状態は

3L_a であることが導かれた。この結論は、混合結晶について行われた電子スピン共鳴の実験、および二三の理論的取扱いを裏づける。電子状態と結合する基底状態における振動についてもその対称性を求めることができたが、フェナントレンについての振動の帰属がはつきりされてない折、この実験結果には大きな意味がある。

CHAPTER IV

ABSORPTION STUDIES OF TRIPLET STATES

(吸収による三重項状態の研究)

基底状態から三重項状態への遷移、S-T吸収は、通常の状態では非常に吸収強度が小さくて観測されにくい。ここでは、溶媒として、 CCl_4 や CS_2 などのような分子内に原子番号の大きな原子を含んでいる“重原子溶媒”を用いることによつて、S-T吸収を広い範囲の化合物について測定する方法を確立した。すなわち、このような溶媒の存在はS-T吸収の強度を増大するが、この吸収増大はS-T吸収のみにみられることであり、たとえば資料中に混在する不純物の通常の(S-S)吸収又はスペクトル中に現れる振動の倍音の吸収などは変化を示さないことを明らかにした。更に、この方法によつて観測可能となつた吸収が真のS-T吸収であることを吸収波長とリン光波長との関係、および吸収強度とリン光寿命との関係より裏づけた。以上のようにして確立された方法を用いて、数多くの有機化合物についてS-T吸収を測定した。測定はアントラセンやナフタセンのようなリン光測定による三重項の研究が極端に困難な化合物にもおよび、ナフタセンの結果は以前の報告値を大きく補正し、問題となつていた理論的考察と報告値とのずれを解消することができた。また、以上のべたS-T吸収の増大は資料分子そのものにIやBrなど原子番号の大きな原子を置換した場合にも起る。これらの分子間および分子内の“重原子効果”はスピン-軌道相互作用の増大によるものであることが、吸収の増大量と重原子のスピン-軌道相互作用因子 ζ (主として原子番号の四乗に比例する量)の二乗とが比例関係にあることから示された。

CHAPTER V

DELAYED FLUORESCENCE AND TRIPLET-TRIPLET ANNIHILATION

(遅延ケイ光と三重項-三重項消失)

ナフタリン、フェナントレンなどの芳香族化合物のリン光スペクトルを剛体溶媒から観測中意外なスペクトルが発見された。それは、ケイ光と同じ波長分布をもち、しかもリン光に匹敵するほどの長い寿命をもつた発光スペクトルで、これを遅延ケイ光と命名した。この章ではこの遅延ケイ光が何に起因するかを解明した。まず、励起光の強度を変えて発光スペクトルを測定すると、遅延ケイ光の強度はリン光の強度の二乗に比例して変化する。このことより、二つの三重項分子が相互作用を起しケイ光の原因となる一重項励起状態を生成し、三重項状態が長い寿命をもつているためにケイ光発生のおくれがあると考へた。この過程を三重項-三重項消失ということにする。三重項-三重項消失をも含めて考えられるすべての過程について反応論的な取扱いを行つた結果、次のようなことが導かれた。すなわち、遅延ケイ光は指数関数で示される減衰を示し、その寿命はリン光寿命の二分の一となる。又遅延ケイ光の強度は一連の化合物について $\phi_F \phi_P^2 / \kappa_P^2$ に比例して変化する。ここで ϕ_F および ϕ_P はそれぞれケイ光およびリン光の量子収率、 κ_P はリン光の速度定数のうち発光をとる部分を示す。これらの関係が実際に成り立つことが数多くの物質の遅延ケイ光について見出され、遅延ケイ光が三重項-三重項消失によるという説が裏づけされた。

次に三重項-三重項消失の機構が問題となる。7°K という低温での剛体溶液中では分子の衝突や拡散は起りえない。そこで一つの三重項分子がリン光として放出したエネルギーをもう一つの三重項分子が再吸収して高い励起状態に到るといふ機構がまず考へられるが、この機構では実験事実を説明することができない。そこで筆者は直接的な共鳴を考へる。すなわち、最低三重項状態を T_1 としその2倍のエネルギーをもつ一重項および三重項状態をそれぞれ S_i および T_i とすると、五つの波動関数、 $\psi(T_1 a)$ $\psi(T_1 b)$, $\psi(S_0 a)$ $\psi(S_i b)$, $\psi(S_i a)$ $\psi(S_0 b)$, $\psi(S_0$

a) $\psi(T_i b)$, $\psi(T_i a)$ $\psi(S_0 b)$ が同じエネルギーをもち共鳴を起す。したがって、励起光照射によりまず $\psi(T_1 a)$ $\psi(T_1 b)$ が作られると、共鳴により他の四つのいずれかが作られることになる。それらは内部転換あるいは項間交差によりいち早くエネルギーを失い $\psi(S_0 a)$ $\psi(S_1 b)$ または $\psi(S_1 a)$ $\psi(S_0 b)$ に到る。ここで S_1 は一重項の第一励起状態を示す。これらの状態から $\psi(S_0 a)$ $\psi(S_0 b)$ への遷移が遅延ケイ光として観測されるわけである。

CHAPTER VI

SUMMARY (総括)

この論文で取り扱ったことはなされるべき三重項状態の研究のごく一部にすぎない。このほか、三重項-三重項吸収、三重項-三重項エネルギー移動、また最近問題となつている Excimer 生成の中間体としての三重項状態など重要な問題がかなりある。また、三重項状態を考える際に電子スピン共鳴による研究を忘れるわけにはいかない。これらの問題についてはこれからの研究課題としたい。

参 考 論 文

- 1) Polarization Study of Emission Spectra .
- 2) Delayed Fluorescence of Solid Solutions of Polyacenes .
- 3) Biphotonic Processes .
- 4) Delayed Fluorescence of Solid Solutions of Polyacenes .
IV. The Origin of Excimer Fluorescence .
- 5) Energy of Excimer Luminescence
I. A Reconsideration of Excimer Processes .
- 6) Analytic Expressions for Penetration Integrals .
- 7) Energy of Excimer Luminescence .
II . Configuration Interaction Between Molecular Exciton States and Charge Resonance States .

論 文 審 査 要 旨

この論文は有機化合物の三重項電子状態を取扱つたもので、第2章においてはナフトールのリン光スペクトルを実測し解析した結果を述べた。第3章はリン光スペクトルの分極の方向を知るための研究を取扱つたもので、本論文の最も重要な部分である。

従来、剛体溶媒中の発光スペクトルの分極については信頼し得る報告がなかつたが、著者は種々の困難を克服し、分極測定の方法を確立した。先づ第一にひずみのない溶媒を作成することに成功した。第二に分光器自体がもっている偏光性を補正するために種々の方法を検討した結果、資料を垂直方向の直線偏光で励起して分極比を測定し、次に全く同じ状態で資料を水平方向の直線偏光で励起し、得られる分極比を補正項として用いる方法を案出した。この方法は分光器自体の偏光性のみでなく、装置に付随する種々の因子に起因する誤差をも補正できるものであつて、これを採用することによつて再現性のよい正確な分極を求め得ることがわかり、その後多くの研究者によつて採用されている。この方法を用いてフェナントレンのケイ光、リン光の分極を測定し、それを解析することによつて、リン光が分子平面に垂直な方向に分極していることを知り、このことからリン光発生の過程中に考えられる一重項励起状態が通常言われているような $\pi-\pi$ 状態にあるものではなく、もつとエネルギーの高い $\sigma-\pi$ 又は $\pi-\sigma$ 状態にあることが示され、この方面の理論に訂正を必要とすることが明らかになつた。

第3章では基底状態から三重項状態への遷移によるS-T吸収を取扱つた。この吸収は通常の状態では強度が小さく解析しにくいものであるが、溶媒として原子番号の大きい原子を含む重原子溶媒を用いるとき、吸収強度が著しく増大することを認め、重原子効果の理由を説明した。

第4章ではナフタリン、フェナントレン等のリン光スペクトル測定に際し、ケイ光と同じ波長分布をもち、しかもリン光寿命に匹敵するような長い寿命をもつスペクトルを見出したことを述べた。これは二つの三重項分子の相互作用によつて生ずるものであると考え、反応論的解析によりその妥当性を実験的にも確かめた。

以上、安積徹の研究は三重項状態の研究としてはごく一部に過ぎないが、分極補正項の導入、S-T吸収の重原子溶媒効果などで新しい分野を開拓することに成功した点は、この方面における重要な貢献と言えよう。よつて、安積徹提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。