

氏名・(本籍)	やま　うち　せい　と 山　内　清　語
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	理博第　4　8　9　号
学位授与年月日	昭和51年　3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学第二専攻
学位論文題目	三重項スピン副準位に着目した分子内・分子間 緩和過程の研究
論文審査委員	(主査) 教　授　中　島　　威　　教　授　伊　藤　光　男 教　授　尼　人　義　人 助教授安　積　　徹

論　文　目　次

- 第一章 序論
- 第二章 スピン副準位に着目した緩和過程の理論的取扱い
- 第三章 キノキサリンおよびジクロロキノキサリンの電子状態と輻射緩和機構
- 第四章 実験方法
- 第五章 結果
- 第六章 議論

論文内容要旨

第一章 序 論

従来の三重項状態に対する取扱いは電子スピン共鳴などの磁場をかけた場合を除けば、三重項状態とはいっても実際には縮退した一つの準位としての取扱いがほとんどであった。それは三重項状態の減衰速度定数、りん光スペクトル、S-T吸収における吸収係数と吸収スペクトルなどが一つの三重項状態に対して一つしか与えられていないことから明らかである。理論的には三つのスピン副準位はスピン・スピン相互作用の異方性によって分裂し、それぞれ異なる一重項状態と相互作用するために異なる性質をもつことが予想される。にもかかわらず三つのスピン副準位が区別できなかったのはスピン副準位間の遷移をもたらすスピン格子緩和が輻射の減衰に比べて著しく速いためであった。

スピン副準位の性質を分離して観測することの意義は、第一に同一系における情報が三倍になることである。第二にスピン副準位と相互作用する状態が今までより限定されるため実験値と相互作用の行列要素との対応が容易になり、諸過程の機構解明の有力な手段になりうることである。

実験的には1970年Antheunis, Schmidt, van der Waalsによって報告された¹⁾マイクロ波によって誘起された遅延りん光²⁾ (microwave induced delayed phosphorescence : MIDP)の方法によって定量的にスピン副準位を分離して観測できるようになった。この方法によってスピン副準位の関与する速度および速度定数、分布などが与えられる。しかしスピン副準位を理解するのに欠くことができないと思われるりん光スペクトルに関しては、その観測方法が与えられていない。このような背景から本論文では三つのスピン副準位のりん光スペクトルを観測する方法の開発を第一の目的とする。スピン副準位りん光スペクトルを観測することの意義は第一に輻射過程における振電相互作用の機構を明らかにすることができることであり、第二にMIDPの方法では得られなかった輻射遷移速度定数の絶対値に関する情報が得られることである。

本論文の第二の目的は、スピン副準位りん光スペクトルとスピン副準位の関与する速度および速度定数を用いて分子内・分子間緩和過程の機構を解明することである。

対象とする系は、すべて混晶でありゲスト分子としてキノキサリン (quinoxaline:Q)とジクロロキノキサリン (2,3-dichloroquinoxaline:DCQ)を用いた。ホスト分子にはテトラメチルベンゼン (1,2,4,5-tetramethylbenzene:TMB), テトラクロロベンゼン (1,2,4,5-tetrachlorobenzene:TCB), ジブロモベンゼン (1,4-dibromobenzene:DBB), テトラブロモベンゼン (1,2,4,5-tetrabromobenzene:TBB)などを用いた。

第二章 スピン副準位に着目した緩和過程の理論的取扱い

本章ではまずスピン関数をスピン・スピン相互作用に対して対角化する操作から、分子が C_{1v} ,

C_2 , C_s , C_{2h} , などの点群以外に属していればスピン軸と分子軸が一致することを見出した。次に本論文で議論する緩和過程についての理論的取扱いをスピン関数をあらわに含んだ形でおこなう。特に外部重原子効果の取扱いでは、従来個々に論じられていた電荷移動状態とホストの励起状態を同時に含んで定式化することができた。

第三章 キノキサリンおよびジクロロキノキサリンの電子状態と輻射緩和機構

本実験でゲスト分子として用いたキノキサリンとジクロロキノキサリンの分子軌道について整理し、電子状態について得られている実験データをまとめた。またスピン副準位スペクトルの各振電バンドの強度を借りる機構としてスピン軌道相互作用, 振電相互作用, スピン振電相互作用を含んだ可能な機構を列挙した。

第四章 実験方法

4-1 スピン副準位りん光スペクトルを観測する方法の開発

本論文で開発したスピン副準位のりん光スペクトルをそれぞれ分離して観測する方法について述べる。まず極低温 ($\sim 1.4 \text{ K}$) でスピン副準位間のスピン格子緩和が完全におさえられており、スピン副準位の分布がそれぞれ独立に減衰する系を考える。このような条件のもとにスピン副準位の全減衰速度定数の大小関係によって系を三つに分類する。三つのスピン副準位の全減衰速度定数が ①それぞれ充分異なる ②三つのうち一つが大きく二つが小さい ③三つのうち二つが大きく一つが小さい場合である。

①のような場合には、励起終了後、時間とともに全りん光に対する各スピン副準位の寄与が変化するのでそれぞれの寄与が最も大きくなる時間で時間分解りん光スペクトルを観測すればスピン副準位のりん光スペクトルが得られる。

②のような場合には、まず励起終了直後の時間分解スペクトルで全減衰速度定数の大きいスピン副準位のりん光スペクトルを分離する。全減衰速度定数の小さいスピン副準位のスペクトルは、もう一つの全減衰速度定数の小さいスピン副準位と全減衰速度定数の大きいスピン副準位との間にマイクロ波を連続的に照射して、全減衰速度定数の小さいスピン副準位の分布をより速く減衰させ、励起終了後充分遅い時間の時間分解スペクトルから観測する。

③のような場合には、まず全減衰速度定数の小さいスピン副準位のスペクトルは、励起終了後充分遅い時間の時間分解スペクトルで観測する。二つの全減衰速度定数の大きいスピン副準位のスペクトルは励起終了直後の時間分解スペクトルから求める。これら二つのスペクトルの分離は、スピン副準位の分布をかえることによっておこなう。分布をかえる方法としてはスピン格子緩和を利用した温度変化, 分子内と分子間のエネルギー移動速度比のスピン副準位による違いを利用した励起波長変化, マイクロ波の照射などが考えられる。

スピン格子緩和が充分おさえられない系では、減衰曲線の解析と時間分解偏光りん光スペクトルを用いてスピン副準位のりん光スペクトルを求める。

4-2 スピン副準位の関与する速度および速度定数

スピン副準位の関与する速度および速度定数はMIDPの方法を用いて求めた。ただし定常状態分布比を求める方法は、従来の方法とは異なっている。本論文の方法では定常状態分布比をMIDP信号から直接的に求めることができる。これによってこの値に対する誤差が半減し、分子間エネルギー速度や項間交叉(intersystem crossing)速度がより正確に求められた。また輻射遷移速度定数は多くの場合、りん光全体の値のみ与えられていたが本論文では代表的な振電バンドについてこの値を求め、理論との対応を容易にした。

第五章 結果 第六章 議論

スピン副準位りん光スペクトルは五つの混晶について求めた。代表的な混晶中のスペクトルを図1に示す。またスピン副準位の関与する速度および速度定数、分布、ゼロ磁場分裂のパラメーターなどを求めた。結果の一部を表1に示す。これらの結果を輻射緩和過程、内部重原子効果、外部重原子効果、分子間エネルギー移動過程などについて議論した。

輻射緩和過程では、スピン軌道相互作用とスピン振電相互作用の行列要素が評価された。スピン振電相互作用の行列要素の大きさが実験的に評価された例はほとんどない。これらの行列要素の評価から各スピン副準位の振電バンドの輻射機構を明らかにした。またスピン副準位スペクトルの解析からスピン副準位の振動波動関数を同じにとることの妥当性も示された。

内部重原子効果についてもいくつかの行列要素を評価して相互作用の機構の解析をおこなった。その結果、重原子によるりん光強度の増加は($\pi\pi^*$)状態と重原子を含む($\sigma\pi^*$)状態とのスピン軌道相互作用の行列要素が新たに加わったためであることが確認された。またこれらの解析からキノキサリンとジクロロキノキサリンの各スピン副準位の輻射遷移速度定数と無輻射遷移速度定数の絶対値に関する情報が得られた。

外部重原子効果については、重原子ホストがどのスピン副準位に影響を与えるかという問題は未知の分野であった。また従来の実験では吸収係数や減衰速度定数の変化に関するものが大部分で、りん光スペクトルに関するものはきわめて少なく、スピン副準位のりん光スペクトルそれぞれに対する効果は本論文で初めて取扱われた。その結果

- ①輻射遷移・無輻射遷移(Ti→So)の両方が重原子ホストの影響をうけること。
- ②重原子ホストがスペクトルに及ぼす効果は必ずしも π 電子的ではなく振電的な部分もあること。
- ③群論禁制なバンドはその強度を軽原子ホスト中でもホストから借りている可能性もあり、必ずしも分子の対称性低下とは結びつかないこと。

④重原子ホスト中での相互作用は結晶中の同等位 (equivalent site) 間のみでなく、非同位 (nonequivalent site) 間もかなり重要であること。

⑤本実験で用いたゲストのスピ副準位に対する重原子ホストの影響は、ホストの最低三重項状態との相互作用で解釈できること、などが得られた。

分子間エネルギー移動過程に関しては本実験で初めてそれぞれのスピ副準位についてエネルギー移動速度定数が求められた。これを用いて結晶の同等位にある分子間と非同位にある分子間のエネルギー移動について議論し外部重原子効果と同様に非同位間のエネルギー移動も重要であることが示された。

表1 全減衰速度定数 (k_i) と O-O バンドにおける輻射遷移速度定数¹⁾ ($k_i^r(0-0)$)

ゲスト	ホスト	T_z ²⁾		T_y		T_x	
		k_i/s^{-1}	$k_i^r(0-0)$	k_i/s^{-1}	$k_i^r(0-0)$	k_i/s^{-1}	$k_i^r(0-0)$
Q	³⁾ N	1 1.7	1	0.88	0.009	0.36	0.005
	TBB	4 0.3	1	16.2	0.33	1.99	0.039
DCQ	TMB	2.9 4	1	7.14	0.10	0.40	0.048
	TBB	6 5.1	1	53.2	0.62	6.58	0.081

1) $k_z^r(0-0)$ を 1 としたときの相対値

2) 軸は図1参照

3) ナフタレン- d_8

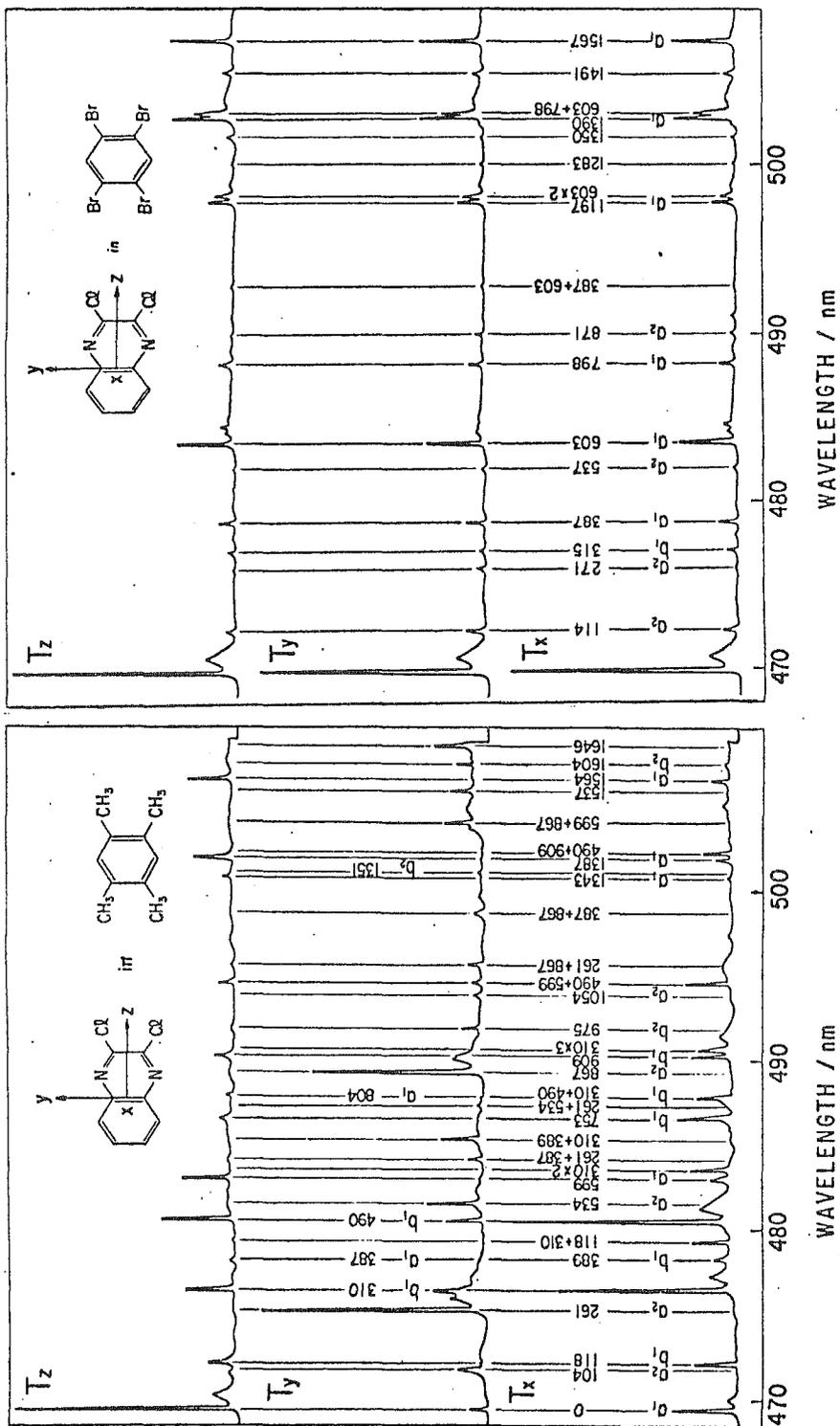


図1 スピソ副準位りん光スペクトル

論文審査の結果の要旨

本論文は、三重項状態のスピ副準位からのりん光スペクトルを分離して観測する方法を開発し、これとMIDP法を用いて、スピ副準位からの全減衰速度定数、輻射遷移速度定数、ゼロ磁場分裂のパラメーターなどを求め、これらデータに基づき輻射緩和過程、内部重原子効果、外部重原子効果、分子内エネルギー移動過程などについて議論したものである。

対象とした系は、すべて混晶で、ゲスト分子としてキノキサリン、ジクロロキノキサリン、ホスト分子としてテトラメチルベンゼン、テトラクロロベンゼン、ジプロモベンゼン、テトラプロモベンゼンを用いた。

第一章序論に続き、第二章は輻射緩和過程、内部重原子効果、外部重原子効果、分子間エネルギー移動過程をスピ関数をあらわに含んだ形で理論的に取扱ったもので、特に外部重原子効果については電荷移動状態とホスト分子の励起状態と同時に含んだ定式化がこころみられている。

第三章では、ゲスト分子の電子状態に関する従来のデータがまとめられ、さらにスピ軌道相互作用、振電相互作用、スピ振電相互作用を考慮して輻射緩和機構が調べられている。

第四章は、実験方法に関するもので、新たに開発された、スピ副準位からのりん光スペクトルをそれぞれ分離して観測する方法が述べられている。すなわち、スピ副準位間のスピ格子緩和が完全におさえられているような極低温で、時間分解りん光スペクトルを観測する方法で、三つのスピ副準位からの全減衰速度定数がそれぞれ充分異なる場合、三つのうち一つが大きい場合、三つのうち二つが大きい場合について観測方法が検討されている。測定結果は第五章にまとめられ、第六章で種々の緩和過程について、測定結果の議論がなされている。輻射緩和過程については、スピ軌道相互作用とスピ振電相互作用の行列要素が評価され、各スピ副準位の振電バンドの輻射機構が明らかにされた。内部重原子効果に関しては、重原子によるりん光強度の増加は $\pi\pi^*$ 状態と重原子を含む $\sigma\pi^*$ 状態とのスピ軌道相互作用の行列要素が新たに加わるためであることが明らかにされた。また外部重原子効果については、輻射遷移、無輻射遷移とも重原子ホストの影響を受けること、外部重原子効果は必ずしも電子的でなく振電的な部分もあること、重原子ホスト中での相互作用は結晶中の同等位にある分子間のみでなく、非同位にある分子間でも重要であることなどが明らかにされた。さらに、分子間エネルギー移動過程に関しても非同位の分子間のエネルギー移動の重要性が指摘された。

以上、本研究は精密な実験とすぐれた理論的考察によって、三重項状態の分子内、分子間緩和過程について種々の重要な知見を得たものでこの結果は、山内清語が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって山内清語提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。