

氏名・(本籍)	あさ の かず お 浅 野 和 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 873 号
学位授与年月日	昭 和 59 年 3 月 27 日
学位授与の要件	学位論文第 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	高時間分解りん光-マイクロ波二重共鳴法によるフェナジン 及びベンジルの最低励起三重項状態の解析
論文審査委員	(主査) 教 授 中 島 威 教 授 伊 藤 光 男 教 授 岩 泉 正 基 助 教 授 安 積 徹

## 論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 フェナジンの最低励起三重項状態
- 第 3 章 ベンジルの最低励起三重項状態
- 第 4 章 スピン-格子緩和の速い系へのりん光-マイクロ波二重共鳴法の適用

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

りん光-マイクロ波二重共鳴(PMDR)法は、最低励起三重項状態の解析法として非常に有用な手法であり、これまで多くの系で、最低励起三重項状態の関与する緩和過程や特性に関して、スピン副準位の立場からの詳細な解析に利用されてきた。しかし、従来の PMDR 法、特に、最低励起三重項状態の各スピン副準位の緩和定数を求めるための常套手段であるマイクロ波誘起遅延りん光(MIDP)法は、測定系の時間的制約から、主に $10^{-2}$ 秒以上の寿命をもつ系で、しかも各スピン副準位が大きなりん光強度をもつ系でしか適用できなかった。また、PMDR 法による三重項状態の零磁場分裂やスペクトルの測定も、系のスピン-格子緩和が遅いか、完全におさえられていることが絶対条件であった。このため、PMDR 法の適用範囲は、全体からみると一部の系で、特定条件下に限られていた。ここでは、この PMDR 法の適用範囲を拡大することを目的として、測定法の改良を行ない、以下の点でその適用範囲が拡大された。

- (i) MIDP 法をスピン副準位の寿命が $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ 秒程度の短寿命系でも適用可能とした。
- (ii) りん光強度の微弱な系及びスピン副準位間のりん光強度比の大きな系への MIDP 法の適用を可能にした。
- (iii) スピン-格子緩和が $10^{-6}$ 秒<sup>-1</sup>程度まで速い系、及び、4.2K 以上の温度においても PMDR スペクトルの観測を可能にした。

ここでは、この改良を加えた PMDR 法を用いて、スピン副準位りん光強度の微弱なフェナジン、及び最低励起三重項状態の寿命の短いベンジルについて、最低励起三重項状態の解析を行なった。そして、理論的に予想されるスピン副準位の関与する輻射、無輻射遷移機構を、ある一定の判断基準に基づいて解析し、実験データと照合することにより、PMDR 法により得られるデータのみから、最低励起三重項状態の電子状態やスピン副準位の帰属、構造の解析が可能となることを示した。このように PMDR 法の測定法の改良により、PMDR 法の適用範囲を拡大すると共に、緩和機構解析時における判断基準を確立することにより、PMDR 法により得られるデータの解析範囲を拡大させた。

## 第2章 フェナジンの最低励起三重項状態

微弱りん光系、及びスピン副準位間のりん光強度比の大きな系への適用を目的として、MIDP 法の改良を行なった。そして、スピン副準位りん光の微弱なフェナジンについてこの改良を加えた MIDP 法により、スピン副準位りん光スペクトル、及び、各スピン副準位の緩和定数の測定を行ない、最低励起三重項状態の解析を行なった。

フェナジンの最低励起三重項状態は、1つのスピン副準位  $T_y$  のみが輻射・無輻射遷移において活性で、他の2つのスピン副準位  $T_x$ 、 $T_z$  はりん光強度が極端に弱い(X軸を分子面に垂直に、Z軸を N-N 方向にとる)。ここでは、MIDP 法に初めて光子計数法を応用して、微弱副準

位りん光を検出し、また強度変化比が $10^2$ 以上のMIDP信号を精度よくとらえることができるようにした。これを用いて、フェナントレン単結晶中のフェナジンについて、3つのスピ副準位りん光スペクトルを測定し、諸緩和速度定数を決定した。そして、これまで発展させてきた簡単な理論的モデルに基づき、輻射・無輻射遷移の機構について議論した。特にここでは、緩和機構の解析時における明確な判断基準を与え、これに従って、スピ副準位りん光スペクトルとPMDR法により得られるデータのみから、どれだけ多くの情報を引き出し得るかを調べた。その結果、この解析基準に基づき、三重項スピ副準位の実験データを解析することにより、フェナジンの最低励起三重項状態の電子状態、スピ副準位、振動を明確に帰属することができた。また、フェナントレン中のフェナジンは、最低励起三重項状態において、分子の平面性を非常によく保っており、わずかに分子面内において、 $b_{3g}$  規準座標方向に歪んでいることが見出された。一方、輻射遷移機構の解析を通して、一中心のスピ-軌道相互作用行列要素に対する三中心のスピ軌道相互作用行列要素の大きいたの比が0.004となることが見積られ、一中心のスピ-軌道相互作用を含む機構の重要性が改めて指摘された。

### 第3章 ベンジルの最低励起三重項状態

短寿命系への適用を目的としてMIDP法の改良を行なった。これを用いて、最低励起三重項状態の寿命の短いベンジルについて、輻射、無輻射遷移速度定数、及び、スピ副準位りん光スペクトルの測定を行ない、第2章で確立した緩和機構の解析基準に従って、最低励起三重項状態の電子状態や構造の解析を行なった。

まず、MIDP測定法は、短寿命りん光測定に適するようにレーザーによるパルス光励起を採用し、またマイクロ波の強度を増大し、短時間掃引を可能にした。一方、パルス光励起に対応して、サンプリング系を改良し、信号のデジタル処理によりS/N比の向上を計った。その結果、最低励起三重項状態の寿命が $10^{-4}$ 秒程度まで短い系にもMIDP法が適用可能となった。また複数の発光種のスペクトルが重なり合った系でも、PMDR測定が精度よく行なえるようにサンプリング系を工夫した。

測定対象であるベンジルは、骨格のやわらかい分子で、電子励起や溶媒の違いにより、大きく構造が変化し、また多くの系で、極低温においても振動構造の現われないほどブロードな吸収、発光スペクトルを示す。ここではまず、ブロードなりん光スペクトルを示すベンジル単結晶系、及びいくつかの剛性溶媒系で、PMDR法の手法を用いて、シャープなりん光スペクトルが観測されないか、りん光スペクトルがブロードになるのはなぜかについて調べた。その結果、これらの系では、本質的にりん光スペクトルはブロードであり、多数の環境の異なる発光種のスペクトルが重なり合っていることが見出された。

一方、りん光スペクトルがブロードになるのは、電子励起に伴う大きな構造変化と関連があることが予想され、ベンジルの構造変化の小さいと考えられる系を探した結果、メチルシクロヘキサン中においてベンジルがシャープなりん光スペクトルを示すことを見出した。この系に

ついて、改良した MIDP 法により、輻射、無輻射遷移速度定数を測定し、スピン副準位りん光スペクトルを観測した。そして、スピン副準位の緩和機構の解析に基づき、最低励起三重項状態の電子状態、及びスピン副準位の帰属を行なった。また、メチルシクロヘキサン中において、ベンジルは基底状態でも励起状態でも、2つのカルボニルが trans-planar 構造をとっていることが見出された。この結果から、ベンジルは最低励起三重項状態において、trans-planar 構造が最も安定であることが結論された。

#### 第 4 章 スピン-格子緩和の速い系へのりん光-マイクロ波二重共鳴法の適用

これまで PMDR 測定は、スピン-格子緩和が遅いか完全におさえられるような条件のもとで、スピン副準位間にスピン分極が生じている状態でなされてきた。したがって、極低温においてスピン-格子緩和のおさえられた系でしか PMDR 法は適用されず、極低温でもスピン-格子緩和の速い系や、温度が高くスピン-格子緩和の速い系では、PMDR 測定ができなかった。しかし、スピン-格子緩和が速い系においても、Intersystem Crossing によって生じるスピン分極が、パルス光励起直後、非常に短い時間内は保持されているはずであり、スピン-格子緩和時間よりも短い時間内に時間分解測定すれば、PMDR 信号を観測することが可能になる。この原理に従って、スピン-格子緩和の速い系で PMDR 信号を観測するために、測定法を改良した。

ここでは特に、スピン-格子緩和の速い系で PMDR 信号の分光測定を可能にすることを目的として、測定法の確立をはかった。そして、PMDR 信号をパルス光励起後、100ns までに測定可能とし、ベンジル単結晶系を例として、77K で PMDR りん光スペクトルを測定することができた。

このように、スピン-格子緩和の速い系での PMDR 測定が可能になったことにより、今後 PMDR 法の応用範囲が大きく広がることが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、従来のりん光-マイクロ波二重共鳴(PMDR)法、特に、マイクロ波誘起遅延りん光(MIDP)法を、りん光強度の微弱な系および三重項スピン副準位の寿命が短い系についても測定できるように改良し、それぞれフェナジン及びベンジルに適用して、最低励起三重項状態の電子状態、緩和過程、スピン副準位の帰属、分子構造等について多くの知見を加えたものである。

第1章序論に続き第2章では、2つのスピン副準位( $T_x$ ,  $T_y$ )からのりん光強度が極端に弱いフェナジンについて、光子計数法を応用して改良されたMIDP法を用いることによって、フェナントレン単結晶中で3つのスピン副準位りん光スペクトルが測定され、諸緩和速度定数を決定できることが示されている。さらに、この実験データを解析することにより、最低励起三重項状態の電子状態、スピン副準位、振動構造の帰属が明確にされ、またフェナントレン中のフェナジンは平面性をよく保っていることが見出された。

第3章は、レーザーによるパルス光励起を採用して、スピン副準位の寿命が $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ 程度の短寿命系に適用できるようにMIDP法を改良し、これを用いてベンジルのりん光スペクトルを測定したものである。ベンジルのりん光スペクトルは、単結晶、いくつかの剛性溶媒中では、ブロードであるが、メチルシクロヘキサン中ではシャープなりん光スペクトルを与えることを見出し、この系について、改良したMIDP法により、輻射、無輻射遷移速度定数を測定し、緩和機構を解析して最低励起三重項状態の電子状態及びスピン副準位の帰属が行なわれた。その結果、メチルヘキサン中では、ベンジルは基底、励起状態共に2つのカルボニルがtrans-planar構造をとっているものと結論した。

第4章では、スピン-格子緩和時間よりも短い時間内に時間分解測定することにより、スピン-格子緩和の速い系に適用できるようにPMDR法を改良し、これを用いて、ベンジン単結晶のPMDRりん光スペクトルを77Kで測定できることが示されている。

以上の結果は、著者が自立して研究を行うのに十分な研究能力と学識を有していることを示している。よって浅野和夫提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。