

氏名・(本籍)	し 清	みず 水	ゆう 裕	こ 子
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	875	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	重原子を含む錯体の電子状態スピン-軌道相互作用および緩和過程			
論文審査委員	(主査)			
	教	授	中	島
		威		
	教	授	伊	藤
		光		男
	教	授	中	川
		一		朗
	助	教	授	安
		積		徹

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 テトラキス(μ -ジホスホナト)二白金(II)酸カリウムにおけるスピン-軌道相互作用と電子状態の帰属
- 第3章 テトラキス(μ -ジホスホナト)二白金(II)酸カリウムの三重項スピン副準位スペクトルと緩和過程
- 第4章 弱い分子間相互作用を考慮した重原子とピレンの錯体における緩和過程の取り扱い
- 第5章 流動性および非流動性溶液中の重原子とピレンの錯体におけるスピン-軌道相互作用の距離依存性

論文内容要旨

第1章 序論

重原子を含む錯体，すなわち重原子または重原子を含む分子が他の分子またはイオンと付加して生じた化合物においては，分子間の弱い相互作用に加えて，重原子による強いスピン-軌道相互作用が存在するため，電子状態の取り扱い是非常に複雑になる。特に，本研究で取り上げたヨウ素と白金のような周期表の第5，6周期の元素ではスピン-軌道相互作用のパラメータは数千 cm^{-1} になり，スピン-軌道相互作用が分子間の弱い相互作用と同程度となることが予想される。このように，分子間の弱い相互作用とスピン-軌道相互作用は密接な関係にあるが，分子間の弱い相互作用に関しては不明な点が多く，重原子を含む錯体の電子状態の解明を困難なものとしている。

本研究では，重原子を含む錯体として，白金二核錯体(テトラキス(μ -ジホスホナト)二白金(II)酸カリウム)およびヨウ化エチルとピレンの錯体を取り上げ，上記の問題点を考慮しつつ電子状態とその緩和過程について定量的な知見を得ることを目的とした。

白金二核錯体では，低い電子状態に関与するのは白金の原子軌道であり，スピン-軌道相互作用は電子状態のエネルギーに大きな変化を与える。そこで，吸収，発光スペクトル，寿命等の測定，および電子状態に関する理論的計算に基づいて，主に電子状態の性質について議論してゆくことにする。

一方，ヨウ化エチルとピレンの錯体の場合には，低い電子状態に関与するのはピレンの分子軌道であり，電子状態のエネルギーはスピン-軌道相互作用により大きな変化を受けない。しかし，緩和過程の方は，スピン-軌道相互作用の影響を大きく受ける。そこで，けい光スペクトルとけい光の減衰曲線の測定から，電子状態の緩和過程に対するスピン-軌道相互作用の影響と弱い分子間相互作用の影響の関係について知見を得ることを目的とした。

第2章 テトラキス(μ -ジホスホナト)二白金(II)酸カリウムにおけるスピン-軌道相互作用と電子状態の帰属

テトラキス(μ -ジホスホナト)二白金(II)酸カリウムは，けい光とりん光の両方の発光が観測されることが知られている。白金のように大きなスピン-軌道相互作用を持つ原子を含むにもかかわらず，一重項と三重項の混合の割合が小さいことに疑問を持ち，電子状態の性質を明らかにすることを目的とした。この疑問点を解明するために，配位子との相互作用および白金-白金相互作用と併せてスピン-軌道相互作用を考慮し，電子状態に関する計算を行った。

上記の3つの相互作用は同じオーダであると予想されるので，摂動論を用いることはできない。計算は次のような方針に基づいて行った。まず，配位子との相互作用および白金-白金の相互作用を含めた電子状態はすでに求まっているものとする。そして，この既知の電子状態間のスピン-軌道相互作用に関する永年行列式を作る。この行列式を解けば，すべての相互作用を

考慮した電子状態のエネルギーが求められるはずである。ところが、配位子との相互作用と白金-白金の相互作用を含めた電子状態のエネルギーはまだ求まっていない。これらを求めるのは困難なので、これらのエネルギーをパラメータとし、実験結果を最も良く再現するパラメータを決定した。

以上の計算より、発光スペクトルと、 43000cm^{-1} 以下の吸収スペクトルの帰属を行うことができ、各電子状態の性質を明らかにすることができた。また、配位子との相互作用および白金-白金の相互作用の影響についても知見を得ることができ、一重項と三重項の混合の割合が小さい原因について明らかにすることができた。

第3章 テトラキス(μ -ジホスホナト)二白金(II)酸カリウムの三重項スピン副準位スペクトルと緩和過程

前章の計算より、最低励起三重項状態は約 50cm^{-1} 離れた2つの副準位(1つは縮退、1つは非縮退)に分裂していることが示された。本章では、白金二核錯体の最低励起三重項状態についてスピン副準位の立場から種々の知見を得ることを目的とした。

有機化合物のりん光については、種々の化合物について三重項副準位の立場から詳しい解析がなされている。一方、無機化合物のりん光については、三重項副準位に着目した研究は非常に少なく、三重項副準位スペクトルが分離して得られているものはほとんどない。白金二核錯体について、三重項副準位スペクトルを分離して得ることを試みた。

副準位間の分裂幅が小さい場合には、光-マイクロ波二重共鳴法が三重項副準位スペクトルを分離するのに有効な方法であるが、白金二核錯体の場合には、予想される副準位間の分裂は 50cm^{-1} と大きく、この方法を用いることはできない。そこで、次の2つの方法を試みた。

①副準位間の緩和が十分に速く、ボルツマン分布が成り立っている状態で、スペクトルの温度変化を測定する。

②副準位間の緩和が抑えられている状態で、副準位の寿命の違いを利用して時間分解スペクトルを測定する。

りん光の減衰曲線の測定より、10K以上では①の条件が成り立っており、4.2K以下では②の条件が成り立つことが示され、両者の方法で三重項スピン副準位スペクトルを分離して得ることができた。

得られた三重項副準位スペクトルから、最低励起三重項状態の緩和過程について知見を得ることができた。また、りん光スペクトルが10Kから4.2Kの間で大きな温度変化を示すことに疑問が持たれていたが、その原因についても明らかにすることができた。

第4章 弱い分子間相互作用を考慮した重原子とピレンの錯体における緩和過程の取り扱い

芳香族化合物の溶液に重原子を含む化合物を加えると、けい光強度と寿命が減少するのが観測される。このような現象が観測されるのは、芳香族化合物と重原子化合物の間の弱い分子間相互作用によりスピン-軌道相互作用が増加するためと理解されている。しかしながら弱い分子間相互作用とスピン-軌道相互作用との関係、および分子間相互作用を通して重原子のスピン-軌道相互作用が現れる機構について明らかにされていない。非常に弱い分子間相互作用しか持たないと思われるヨウ化エチルとピレンの錯体を取り上げ、このような系での緩和過程の取り扱い方を示しながら、弱い分子間相互作用とスピン-軌道相互作用の関係について検討した。

流動性溶液では、ヨウ化エチルを加えてもピレンのけい光の減衰曲線は単一指数関数で表され、寿命がヨウ化エチルの濃度と共に減少する。この寿命の変化とヨウ化エチルの濃度との関係について、従来の解釈では理解できない点がいくつか生ずることを指摘した上で、弱い分子間相互作用しか持たない系の緩和過程の取り扱いに関して新しい解釈を示した。また、寿命の変化とヨウ化エチルの濃度との関係から、錯体形成の平衡定数と錯体の減衰速度を求める方法を提出した。求められた平衡定数と減衰速度から非常に弱い相互作用によって結合している錯体の場合に、緩和過程に重原子の影響が現れる機構を明らかにした。

第5章 流動性および非流動性溶液中の重原子とピレンの錯体におけるスピン-軌道相互作用の距離依存性

前章においてはヨウ化エチルとピレンによって形成される錯体は、ある固定した減衰速度を持ち、ある決まった配置を持つ錯体として扱い、解析を行った。しかしながら、前章の解析でも示されたように、ヨウ化エチルとピレンの錯体における分子間相互作用は非常に弱く、錯体は 10^{-10} sのオーダーで生成されたり、解離したりしており、ある決まった配置をとっているとは考えにくい。また、錯体の減衰速度もヨウ化エチルとピレンの間の距離が変われば大きく変化するものと思われる。故に、非常に弱い分子間相互作用しか持たない錯体を含む場合には、正確には重原子によるスピン-軌道相互作用の距離依存性を考慮しなければならないと思われる。流動性溶液での実験結果には、この効果はあからさまには現れないが、非流動性溶液でのけい光の減衰曲線にはこの効果がはっきり現れる。すなわち、ヨウ化エチルを加えると、けい光の減衰曲線は単一指数関数からずれる。

本章では、まず、スピン-軌道相互作用の距離依存性を取り入れた減衰曲線の定式化を行った。得られた式を用い非流動性溶液中での減衰曲線の解析を行い、ヨウ化エチルとピレンの錯体におけるスピン-軌道相互作用の距離依存性を決定した。次に、求めたスピン-軌道相互作用の距離依存性を用いて流動性溶液中でのけい光寿命の変化を再現できることを示した。

以上より、流動性溶液中と非流動性溶液中における錯体の電子状態の緩和過程を、スピン-軌道相互作用の距離依存性を考慮したモデルで統一的に解釈することができた。

論文審査の結果の要旨

重原子あるいは重原子を含む分子が他の分子やイオンと付加して生ずる錯体では、分子間の相互作用に加えて、重原子による強いスピン-軌道相互作用があるため、電子状態あるいは励起状態の緩和過程の取扱いが複雑になる。本論文では、重原子を含む錯体として、白金二核錯体(テトラキス(μ -ジホスホナト)二白金(II)酸カリウム)とヨウ化エチルとピレンの錯体を取り上げ、前者においては、スピン-軌道相互作用が電子状態を大きく変化させるが、それを吸収、発光スペクトル、励起状態の寿命等の測定、および理論的計算によって調べ、後者においては、緩和過程がスピン-軌道相互作用の影響をうけるが、それをけい光スペクトルおよびけい光の減衰を測定して調べている。

第1章序論に続き、第2章では、上記白金二核錯体の配位子間および白金間の相互作用を含めた電子状態のエネルギーをパラメータとして、スピン-軌道相互作用に関する永年方程式を解き、発光スペクトルと吸収スペクトルを良く再現するパラメータを探し、これらスペクトルの帰属決定した。また、配位子間、白金間の相互作用について得られた知見から、一重項と三重項の混合の割合が小さい原因を明らかにした。

第3章では、白金二核錯体の三重項副準位からのりん光スペクトルを分離して測定することが試みられている。副準位間でボルツマン分布が成立している10K以上では、スペクトルの温度変化、副準位間の緩和が抑えられている4.2K以下では時間分解スペクトルを測定し、三重項状態の緩和過程について有用な知見が得られている。

第4章は、非常に弱い分子間相互作用しかもたないヨウ化エチルとピレンの錯体について、流動性溶液におけるけい光寿命の考察から、緩和過程に重原子の影響が現れる機構を明らかにしたもので、第5章では非流動性溶液におけるけい光の減衰曲線を解析して、この錯体におけるスピン-軌道相互作用の距離依存性に関する知見が得られている。

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もっていることを示している。よって清水裕子提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。