

氏 名 田 中 富 士 雄
た な か ふ じ お

学位の種類 理 学 博 士

学位記番号 理 博 第 374 号

学位授与の日付 昭 和 50 年 11 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 理 学 研 究 科 化 学 専 攻

学位論文題目 **Pressure Effect on the Intersystem Crossing from the First Excited Singlet state of Anthracene and Its Derivatives in Solution**

(溶液中のアントラセンとその誘導体の励起一重項状態からの系間交差におよぼす圧力の効果)

(主 査)
論文調査委員 教 授 大 杉 治 郎 教 授 丸 山 和 博 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

高圧下の光化学反応の研究はあまり多くはないが、合成化学的な研究と反応機構の研究とに分けることが出来る。

その中でも、光化学反応の機構を圧力効果より吟味した研究は殆ど行なわれていない。

申請者は化学反応ではなく、光によって励起された一重項よりのケイ光輻射の収率を高圧下で測定するために、サファイアの3個の光学窓を有する高圧容器を使用し、ケイ光の測定を行なった。

試料としては常圧下で充分研究の進められているアントラセン及びその誘導体を用い、溶媒の影響を知るためにヘキサン、トルエンなど5種について検討している。

まず常圧において比ケイ光収率を測定し、10-ジフェニルアントラセンを標準として測定値を決定し、3000 kg/cm² までの高圧下のケイ光収率を求めている。

よく研究されたアントラセンの場合には、 S_1 が圧力、溶媒、置換基によって変動し、エネルギーギャップ S_1-T_2 が変化する。すなわち、圧力によっては S_1 が低下し、常圧で $S_1 > T_2$ であれば S_1-T_2 ギャップが減少し、 $S_1 < T_2$ であれば増大することになる。

アントラセン及びその誘導体のケイ光収率の圧力依存は、系間交差 (intersystem crossing) k_{is} によるので、これより k_{is} の圧力依存性が求められる。これは置換基の位置に特有で、 n -ヘキサン中の k_{is} の変化はアントラセンでは殆ど変化せず、その9-置換体では減少し、2- および 1-置換体では増加する。そして、9-置換体のアルキル基をメチルより n -ブチルまで変えても依存性は変化しない。

この圧力依存性は溶媒によって異なり、アントラセンについては k_{is} は n -ヘキサン中では圧力によってあまり変化しないが、トルエン中では著しく増大する。またアントラセンに置換基が2つ入った誘導体でも、 k_{is} の圧力依存性はその化合物に特有でしかも溶媒によって著しく異なっている。

このような実験結果に基づいて、申請者は次のような解釈を与えている。

k_{is} への圧力効果は、 S_1 のエネルギー低下による (S_1-T_2) エネルギーギャップの変化に起因するが、

これらの状態のフランク・コンドン因子は振動モードのプロGRESSIONに対応しながら増減するので、圧力増加による (S_1-T_2) ギャップの変化はフランク・コンドンの因子の変動を通じて k_{is} の変化を引起すのであるとしている。すなわち、置換基の導入、溶媒の変化によって、(S_1-T_2) ギャップが変化するため、圧力変化による (S_1-T_2) ギャップの増減は各化合物、溶媒に特有な形でフランク・コンドン因子を変動させ、 k_{is} の圧力依存性がそれぞれ異なってくるのである。

参考論文は6編あり、いずれも高圧下の光化学反応に関連したものであるが、化学反応に関する研究論文2編と主論文の前駆となった2編が含まれている。

論文審査の結果の要旨

光化学の発展は、電子状態の知識の進歩に伴ってその微視的機構の解明が行なわれるようになってきている。

申請者は高圧というパラメーターを加えることによって新しい現象を見出し、それをもとにして機構の究明を行なったのである。

まず高圧力下で光化学反応速度やケイ光スペクトルを測定出来る装置を製作し、光化学的研究を行なったのであるが、この研究中に9-メチルアントラセンの n -ヘキサン中でのケイ光収率が圧力の増大と共に急激に増加することを見出し、ケイ光収率が圧力によって顕著に変化する場合があることを初めて立証したのである。

アントラセンの場合、ケイ光収率はケイ光輻射速度と系間交差速度 (intersystem crossing) とに依存し、収率の圧力依存は系間交差速度に起因することを明らかにした。そして申請者は、9-メチルアントラセンについて見出したケイ光収率の圧力による変化の微視的機構を解明するために、種々のアントラセン誘導体ならびに種々の溶媒について、室温で 3000 kg/cm² までの圧力範囲でケイ光収率を測定し、それから得られる系間交差速度について興味ある成果を得たのである。すなわち、置換基ならびに溶媒を変化させた多くの実験を行ない、ケイ光収率より求めた系間交差速度 k_{is} の圧力依存性がアントラセンの誘導体が変わると異なっていること、およびこの依存性が溶媒によっても異なっていることを明らかにした。この結果に基づいて、系間交差速度 k_{is} の圧力の効果を考えている。

ケイ光収率の溶媒あるいは圧力による変化は、励起一重項状態 S_1 の低下によるもので、常圧で S_1 が T_2 よりも高かければエネルギーギャップ (S_1-T_2) は減少し、 S_1 が低ければギャップは増加することに起因すると考えることが出来る。アントラセンの場合には、 S_1 と T_2 との Franck-Condon 因子は振動モードのプロGRESSIONに対応しながら増減する。従って圧力増加による (S_1-T_2) ギャップの変化は、Franck-Condon 因子の変動を通じて k_{is} の変化を起すことになり、置換体あるいは溶媒によって k_{is} の圧力依存性が異なるのである、と結論している。

このように申請者は新しい実験事実を見出し、これに従来の考え方を導入することによって新しい説明を加えて、この分野の学術の進歩に寄与したのである。

参考論文は6編あり、すべて高圧下の光化学変化に関するもので、あるいは前駆となりあるいは基礎となった研究である。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。