



Title	凍結溶媒中での芳香族アミンの光イオン化と再結合発光
Author(s)	吉永, 宇宙男
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30178
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	吉永 宇宙男
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 2290 号
学位授与の日付	昭和46年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	凍結溶媒中の芳香族アミンの光イオン化と再結合発光
論文審査委員	(主査) 教授 坪村 宏 (副査) 教授 又賀 昇 教授 笛野 高之

論文内容の要旨

N,N,N',N' -テトラメチル- p -フェニレンジアミン(TMPD)を77°Kに凍結したメチルシクロヘキサンとイソペンタンの混合溶媒中で近紫外光を照射すると、イオン化して陽イオンと電子が生成する。生成した電子は、溶媒中に、または種々の溶質分子に捕捉される。このような電子は、77°Kにおいて緩やかに再結合する。再結合は昇温することによって速められる。また再結合によってTMPDの励起状態が生成され、再結合発光が観測される。この再結合発光が捕捉電子と陽イオンとの反応によることに着目して、この発光を測定することによって、捕捉電子の状態、反応性を研究考察した。

第一章では、再結合反応の速度を解析することによって、今まで知られていた二光子吸収過程による光イオン化以外に、一光子過程による光イオン化が存在することを示した。

第二章では、光イオン化によって生じた電子が、電子捕捉剤によって捕捉されて、再結合発光が消光することを利用して、光イオン化による電子の飛程距離を求めた。

第三章では、再結合発光が酸素によって消光されることから、凍結溶媒中での電子と酸素との反応を考察した。

第四章では、電子が溶質、例えばベンゼン、TMPDによって捕捉されることを明らかにした。さらに、そのような捕捉電子が試料を昇温することによって再結合する時の発光におけるTMPDのケイ光成分と、リン光成分の強度を比較し、再結合反応機構を考察した。

第五章では、電子の捕捉場として、井戸型ポテンシャルをもった空洞モデルを考え、捕捉電子の挙動を考察した。また、捕捉場から陽イオンへトンネル効果によって、電子が再結合していく速度も計算した。これらの理論的計算により、前章までの実験結果を解釈し理解する上で、有用な知見が得られた。

論文の審査結果の要旨

芳香族アミンを77°Kで凍結した無極性溶媒中で、紫外線照射するとカチオンと溶媒和電子を生ずる。この研究は、このようにして生じた溶媒和電子がもとのカチオンと再結合する際の発光の強度の時間的変化に対し、励起光の波長変化、赤外線照射、電子捕捉剤、昇温等の影響をくわしくしらべ、独創的な解釈をほどこしたものである。その結果は、従来いわれていた二光子過程以外に、一光子励起により、カチオンの近くの溶媒中にトラップされる電子が存在し、それらは短時間でもとのカチオンにもどること、溶媒和された電子は、大部分カチオンから55~60Åの範囲に分布すること、ベンゼン、炭酸ガス、酸素等が溶媒中でこれらの電子を捕捉すること、酸素が凍結溶媒中を拡散し得ること等、凝縮系の中での光による電子放出と、その後の電子の挙動につき、種々貴重なる知見を与えるもので、十分、学位授与に値するものと思われる。