Osaka University Knowledge Archive

Title	ウラニルイオンのルミネッセンスの消光機構の研究
Author(s)	守安, 正恭
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31608
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【18】

氏名・(本籍)	守安正恭（もりやすまさたか）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 3762 号
学位授与の日付	昭和51年12月15日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**ウラニルイオンのルミネッセンスの消光機構の研究**
論文審査委員	(主査)教授 池田 重良 (副査)教授 音在 清輝 教授 新村 陽一 教授 加藤 俊二

論文内容の要旨

水溶液中のウラニル$^{-}$(UO_2^{2+}) のルミネッセンスの消光反応の機構について研究した。 ウラニルのルミネッセンスはCl^-, Br^-, I^-イオンや複数の酸化数をもちうる金属イオンのうちで低酸化数イオンにより特に強く消光される。これらのイオンによる消光は消光物質からウラニルへの電子移動の機構によるものである。この電子移動反応の消光速度は消光物質とウラニルの静電的相互作用を考慮すると拡散律速の過程で進行することが示される。ハロゲンイオンによる消光については自由エネルギー変化からCl^-, Br^-, I^-イオンについては消光が起こる得るが，F^-イオンは消光を示し得ないことが示され，これは実験結果と合致する。

電子移動による消光以外に，ウラニルのルミネッセンスの波長領域に励起エネルギー準位をもつ遷移金属や希土類イオンはエネルギー移動の機構により，ウラニルのルミネッセンスを消光する。電子移動，エネルギー移動以外の消光の機構として重原子効果が，アルカリ土類，アルミニウム属の金属イオンについて観測されるが，有機物錯体の蛍光の消光に重要な役割を果たす常磁性イオンの効果は，ウラニルのルミネッセンスの消光には，ほとんど関与していない。

ウラニルのルミネッセンスは溶媒の水分子によっても消光される。溶液中にF^-, SO_4^{2-}イオン，リン酸が共存するとルミネッセンスが強くなる。これはウラニルとこれらの配位子のつくる錯体のルミネッセンスの寿命がそれぞれ異るためである。特にウラニルとF^-の錯体の系では，ウラニルのアコイオン，1：1，1：2錯体のルミネッセンスの寿命をそれぞれ決定することができた。またルミネッセンスの減衰曲線が指数関数形か否かから，それぞれの錯体の失活速度と配位子の付加，脱離の速度の大小を論議することができた。そしてF^-の付加，脱離速度は，アコ錯体の失活速度よりはずって遅く，

1：1及び1：2錯体の失活速度よりはずっと早い。

水分子による消光は，F^-，SO_4^{2-}やH_3PO_4の配位により抑制される以外に，酸の濃度の増大によっても抑制される。また消光の温度依存性も大きい。これらの事実は水分子の消光が水分子からウラニルへの電子移動の機構であることを示唆する。即ち自由エネルギー変化の点で，酸濃度の増大や錯生成は電子移動消光の阻害要因として作用するのである。

論文の審査結果の要旨

守安正恭君は水溶液でウラニルイオンの発光に対する無機イオンの作用について研究し，これらのイオン種の存在下におけるウラニルイオンのルミネッセンスの強度変化および励起状態の寿命測定を種々の条件下で測定した。

その結果無機イオンの消光反応はイオン種の性質によって3つの異なった過程を経て行われることを明らかにした。

その第1は電子移動過程によって消光反応を行うものでフッ素イオンを除くハロゲンイオンおよび低原子価金属イオンによって起る現象である。

守安君はこの反応の機構について金属イオンの電子放出エネルギーとウラニルイオンの光励起エネルギーとの関係から電子移動反応に対する無機イオンの選択性を見出した。遷移金属イオンについて酸化数の高いイオン種は上記のような機構では反応せず，エネルギー移動の過程で消光作用を起すことを，又原子番号の高い典型金属元素のイオンでは重原子効果による消光過程を見出した。ついで守安君はフッ素イオンが他のハロゲンイオンと異なって，ウラニルイオンのルミネッセンスに対して増感効果のあることに着目して増感性無機イオンの研究に入り，フッ素イオンのみならず燐酸イオン，硫酸イオン，更には溶液中の水素イオンの増感作用を見出した。そして水と無機イオンの配位子交換に着目して反応機構の解明に成功し，その結果，配位水分子の消光性を発見することが出来た。更に水分子の消光の過程が電子移動反応であることも明らかにすることが出来た。このように守安正恭君の研究は緻密でしかも独創的な思索のもとに発展して新しい事実を見出し，明確な解析を行ったものであり，理学博士の学位論文として十分価値あると認める。