

Title	気相および溶液中におけるテトラアミノエチレン類の光イオン化とリドベルク状態
Author(s)	中戸, 義禮
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/643
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	中 戸 義 禮
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2455 号
学位授与の日付	昭和47年3月1日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	気相および溶液中におけるテトラアミノエチレン類の光イオン化とリドベルク状態
論文審査委員	(主査) 教授 坪村 宏 (副査) 教授 中崎 昌雄 教授 寺西士一郎 教授 又賀 昇 教授 笛野 高之 助教授 山本 直登

論 文 内 容 の 要 旨

分子の光イオン化現象は分子の高い励起状態での電子構造や電子的過程に直接関係して、学問的にだけでなく、光電導性、光起電力、光感光性有機材料の開発等、応用面にも極めて重要である。

1) 気相でのテトラアミノエチレンのイオン化ポテンシャル (I_p) とリドベルク状態。真空紫外分光光度計を製作し、著者が合成したテトラキスジメチルアミノエチレン (TMAE) およびテトラメチルピイミダゾリジン (TMBI) の I_p と吸収スペクトルを測定し、これらが極めて低い I_p (約 5.4 eV 、現在知られているものの中で最低) をもつことを見出した。また TMAE と TMBI は、殆んど同じ I_p を持つが、互に異なる吸収スペクトルと光イオン化曲線を示す。これらの性質は、分子軌道の計算によって分子の電子構造を明らかにして、うまく説明された。これらの化合物はまた、最低励起状態がリドベルク状態で、可視領域近くにあるという今まで例のない特徴的性質をもっている。

2) 溶液中での光イオン化とリドベルク状態。TMAE の I_p が低いので、溶液での光イオン化現象を実験的に詳しく調べることが可能になった。まず、 n -ペンタン及びベンゼン中での TMAE のイオン化しきい値を測定し、これから、これらの溶媒中での余剰電子のエネルギーを求め、真空中での自由電子に比べてほんのわずか低いだけであることを見出した。この量は、溶媒中の電子の移動度と共に重要な量であるが、その実験的算出は本研究がはじめてである。エーテル中では、低エネルギー領域に別に附加的な光電流が観測されるが、これは TMAE のエーテル中のリドベルク状態から溶媒の配向分極によって溶媒和電子が生成したことによると解釈される。またリドベルク状態やイオン化連続からケイ光状態への再結合過程が存在することが、ケイ光の励起スペクトルから結論された。TMAE のケイ光状態がリドベルク状態であることが、ケイ光の溶媒効果から結論され、これは TMAE の第一吸収帯に対する結論と合致している。溶媒の種々の条件のもとでのリドベルク状態に対す

るモデルが提出された。一方ベンゼン中のケイ光は、ベンゼンを電子受容体としたCT状態からの遷移によると解釈された。これは溶媒であるベンゼンが、いくらか電子を受容する能力をもっているためであると思われる。

論文の審査結果の要旨

真空紫外分光光度計による気体光電流測定装置をつくりあげ、これによってテトラキスジメチルアミノエチレンなどのアミノエチレン類が 5.4 e V という驚くべき低いイオン化電位をもつことを見出した。これはこれまでの常識をはるかにこえるものであつて、その発見の意義は大きいといえる。さらにいくつかの有機溶媒中においてこれらの分子の吸収、発光スペクトルと光電流を測定し、その結果、溶液中における光イオン化に必要なエネルギー値を求め、これからはじめて溶液中の電子のエネルギーを明らかにし、またイオン化およびRydberg状態におよぼす溶媒の影響について貴重な知見をもたらした。これらはすべて従来未到の領域に属するものであつて、その研究の学問的意義は大きい。また研究上において示された題目選択における独創性、測定の技術、実験結果の解釈に要する理論的な能力等はいずれも高度なものであつて学位論文に十分にふさわしいといえる。