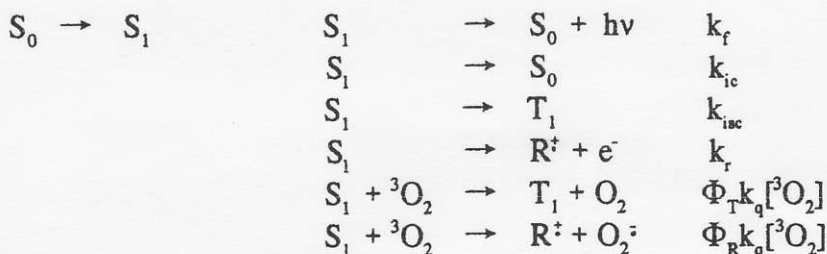


[序論] 酸素分子 3O_2 ($^3\Sigma_g^-$) による芳香族化合物の蛍光消光機構を解明すべく、多くの測定がなされてきた。本研究では、高極性溶媒であるアセトニトリルを用いて、主に、消光におけるフリーラジカル収率 Φ_R を決定し、その機構について知見を得ることを目的とした。

[実験] 蛍光体として数種の芳香族化合物を取り上げ、蛍光寿命、蛍光量子収率、項間交差収率等を求めた。また、アセトニトリル中の酸素濃度を調節し、マイクロ秒の Emission-Absorption Flash Photolysis により Φ_R を決定することを試みた。消光による三重項生成収率 Φ_T は、ナノ秒の Laser Photolysis により求められている。



[結果] Φ_R は、2,6-dimethoxynaphthalene(DMN)の場合、0.003となったが、dibenz[a,h]anthracene, pyrene, benzo[ghi]peryleneでは、各フリーラジカルの吸収領域に溶媒和電子の吸収が重なっているため、値を求めることができなかった。benz[a]anthracene, fluoranthene, phenanthrene, 9-cyanophenanthrene, 3,9-dicyanophenanthreneについては、吸収強度が弱く、解析できなかった。いずれにせよ、 Φ_R は非常に小さな値をとり、 Φ_T と Φ_R の和は、電子移動反応の自由エンタルピー変化 ΔG の減少とともに小さくなることがわかった。また、DMN($\Delta G = -1.45$ eV)の系において Φ_T は0.4程度の大きな値をとり、ラジカルイオン対($^2DMN^\cdot + ^2O_2^\cdot$)のエネルギーが 3DMN のエネルギーより低いという事実は、酸素分子による蛍光消光が $\Delta G = -1.45$ eVの系であっても外圏型電子移動では起こっていないことを示している。

[考察] 酸素分子は結合距離が1.21 Åで、芳香族化合物に比べてかなり小さいため、芳香族化合物間の電子移動よりも、Marcus理論による溶媒の再配向エネルギーが増大する。その結果、酸素分子による蛍光消光では $\Delta G = -1.45$ eVの系でも、外圏型電子移動が起こりにくく、exciplex形成が主な消光過程になっていると考えられる。