

新博士紹介

1. 氏名 松本珠緒 (現:京大理学部)
2. 論文提出大学 京都大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1995年3月
5. 題目 アルカリハライドの自己束縛励起子の発
光始状態と緩和過程

6. アブストラクト

本論文は、SR光を励起光源としてアルカリハライドの固有発光の時間分解分光実験を行うことにより、いわゆる“自己束縛状態”へ励起子が緩和するダイナミクスについて研究したものである。この緩和過程はイオン結晶における発光機構や光照射による欠陥生成の機構と深く結びついているために興味もたれている。近年は特に自己束縛状態の断熱不安定性に関連した研究が盛んであり、その緩和形態にオンセンター型 (オン型)・オフセンター型 (オフ型) があることがわかってきている。本研究では励起子のスピン状態と緩和形態の相関に注目しており、励起子が再結合消滅するときに放出される発光を、一重項に由来する蛍光成分と三重項による燐光成分に時間分解法によって分離し、両者の発光スペクトル、及び、励起スペクトルの測定結果に基づき、一重項及び三重項の励起子の緩和のダイナミクスについて考察している。

実験は分子研 UVSOR において単バンチ運転時に行った。まず、7種の結晶 (NaCl, NaBr, KBr, RbBr, NaI, KI, RbI) について、1mの瀬谷波岡型真空分光器によって分光したSR光による励起のもとで、紫外域に現れる発光帯 (オン型) の発光減衰特性をナノ秒時間域で精密に測定した。以前の研究から、NaBrとNaIの紫外発光帯は長寿命 (燐光) である三重項発光 (π 発光) の主成分に僅かな一重項蛍光成分が重なった複合帯であることが知られていたが、それ以外の結晶の紫外発光帯は数ナノ秒の短寿命で減衰するためスピン一重項の第二電子励起状態による純粋な蛍光 (σ 発

光) と考えられていた。しかし本実験によりこれらの“ σ 発光帯”が結晶の種類によらず全て長寿命 (燐光) 成分を伴っていることが見出され、“ σ 発光帯”の始状態がオン型自己束縛励起子の最低電子軌道のスピン一重項・三重項からなる複合準位であることが実証された。“ σ 発光帯”が観測される系ではオフ型の三重項発光も同時に観測されることから、上の結果は三重項状態がオン型・オフ型の配置で双安定であることも示している。さらに、一重項蛍光成分と三重項燐光成分とについて発光スペクトルと励起スペクトルを時間分解法により測定した。それらの解析から1. オン型配置では一重項と三重項で断熱ポテンシャルエネルギー面 (APES) 上の極小点の位置にズレがあること、2. 一重項と三重項とでオン型配置からオフ型配置への脱励起のダイナミクスに大きな違いがあり三重項のほうがオフ型に緩和しやすいこと、3. 軌道半径の小さな $n=1$ 自由励起子状態からはオフ型配置へ向けて選択的な脱励起のチャンネルが存在することを明らかにした。

上の2. のように励起子緩和がスピン多重度に依存するのは、一重項と三重項の APES の形状に違いがあるためと考えられるが、一重項及び三重項の APES の厳密な計算は困難である。そこで、電子の波動関数の変化を実験結果に基づいて現象論的に取り扱い、一重項と三重項のエネルギー差である交換エネルギーのオフセンター変位依存性を計算した。詳細は省略するが、その結果に基づき、オン型とオフ型の配置の間のポテンシャル障壁は、三重項状態より一重項状態の方がはるかに高いために、三重項状態はオンからオフへ脱励起するが、一重項状態はオンの配置に留まるといった機構を提案した。

以上のように、この論文では、アルカリハライドの固有発光の時間分解分光実験と解析ならびに現象論的な計算から、自己束縛励起子の断熱ポテンシャル面の双安定構造を明らかにし、オン型の配置から一重項状態の蛍光が、オフ型の配置から

三重項状態の燐光が、選択的に放射されることを説明する機構を初めて提案した。

(受付番号 95021)

新博士紹介

1. 氏名 荒川悦雄 (現:東京学芸大学第三部物理)
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位の種類 博士 (学術)
4. 取得年月 1995年3月
5. 題目 斜入射 X線回折法による気液界面単分子膜エイコサン酸カドミウム石鹼構造の決定

6. アブストラクト

脂肪酸のように両親媒性の分子が気液界面上で単分子膜を形成することや、水中に存在する金属イオンが脂肪膜と結合し、いわゆる石鹼構造をとることは古くから知られている。水面上の単分子膜の原子スケールでの構造研究は、最近放射光を用いた斜入射 X線回折法を用いて盛んに行なわれるようになり多くの構造が解明されつつある。また、水中に存在する金属イオンの影響により単分子膜の構造が変化することも観察されている。しかしながら、単分子膜の親水基と金属イオンとの相対的位置関係を原子スケールで明らかにする直接的な研究は、これまで有効な実験手法が無く、ほとんどなされていなかった。膜制御への期待の高まりとともに、これらの位置的相関の解明は重要な問題となり、それが実現できれば界面化学の研究に大きな発展や、新領域への展開が見込まれていた。

本論文では、単分子膜と金属イオンからなる二次元格子によって、ブラッグ散乱されて鉛直方向に伸びた、極めて微弱な棒状の X線回折強度分布 (ブラッグロッドプロファイル) を精密に測定することによる単分子膜と金属イオンとの相対的位置関係を原子スケールで明らかにすることができる

ことを初めて実験的に示した。即ち、エイコサン酸単分子膜によって回折された X線とカドミウムイオン層によって散乱された X線との干渉効果により、ブラッグロッド上の強度分布に、イオン位置に関係した副極大が現れたり、微妙な変化が生ずることを検出し、解析した。この考え方は、固体結晶基盤上の原子や分子の基盤に対する相対的位置の決定において、固体表面からの微弱な X線と、基盤上の原子や分子によって散乱された X線とが干渉しあう現象を利用し、構造研究する方法と同様な視点に立ったものである。しかし、結晶基盤の場合に比べて水面上単分子膜では、原子番号の小さい元素からなる分子が二次元的粉末結晶となっているために、回折強度が極端に弱いこと、対象の結晶完全性が低いことなどのために、この手法の有効性を確認するには、高強度の放射光ビームライン、X線測定に適したトラフ、高効率の検出システムなどの各々を高い性能を引き出す形で使用する必要があった。

試料の調整を含めてこれらを整備し、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設、BL16Xの強力な放射光を用いて実験を行なった。斜入射 X線回折法による精密な測定によると、一つの単分子膜の相に対して三組のブラッグロッドプロファイルが観察された。得られた強度分布と構造モデルから予測される分布とを綿密に比較することにより、単分子膜の分子に対する金属イオンの相対的位置を決定することができた。エイコサン酸は 20°C で pH5.5 のカドミウム水溶液 (10^{-4} mol/l) 上に展開されると、表面圧が 40mN/m より高い相では、純角二等辺三角形二つからなる基本単位格子を組み、長辺上でカドミウムを間に構えた二石鹼