報告番号	※甲第1147号

主論文の要旨

題名　芳香族炭化水素単結晶

における局在電子状態の研究

氏名　中川和道

主論文の要旨

報告番号	※甲第1147号	氏名	中川和道

固体中の不純物，空格子点などの不完全性の近傍に局在した電子状態を局在電子状態あるいは局在中心と呼ぶ。P型，n型半導体の場合に顕著なように不純物は固体の物性を変化させる効果をもつため，局在電子状態は材料科学上実用的にも学問的にも重要な研究対象となってきた。結晶構造が簡単なアルカリハライド中の色中心は局在電子状態の中でもよく知られたもので，その構造，電子状態，格子振動との相互作用および局在中心と母体原子間の電荷移動励起状態などに関する詳しい知見が得られてきた。一方，分子性結晶中の局在中心に関する研究はイオン結晶に比較して少ないため，その励起状態の電子構造はイオン結晶の場合ほどよく分かっておらず，局在中心と母体分子間の電荷移動励起状態はまだ見出されていない。最近有機錯体を用いた超伝導材料の可能性が話題になっているが，ますます多く利用されていくであろう有機材料の物性を制御するうえで，分子性結晶中の局在中心は材料科科学上重要な研究対象となるものと思われる。

放射線照射による物性の変化を放射線損傷と呼ぶが，この変化は放射線照射によって物質中に生じた格子欠陥あるいは分子性結晶の場合には放射線化学反応による新しい分子種などの局在中心に起因する。このため局在中心の研究は放射線損傷の研究上重要な意味をもつ。ナフタリンおよびアントラセン結晶に77Kで放射線を照射す

主論文の要旨

報告番号	※甲第　　号	氏名	中川和道

ると生じる局在中心はこれまでの研究によって母体分子から水素が1個抜けたラジカル（ナフタリンではナフチルラジカル，アントラセンではアンスラニルラジカル）および母体分子に水素が1個付加した水素付加型ラジカル（ナフタリンではハイドロナフチルラジカル〔以下，HNRと略す〕，アントラセンではディベンゾシクロヘキサ・ディエニルラジカル〔以下，DBCRと略す〕）であることが報告されている。ESR，ENDOR，光伝導，光吸収および発光スペクトルなどの実験および分子軌道計算によってこれらのラジカルの構造あるいは電子状態に関する知見が得られてきた。しかしながらラジカルの電子状態とフォノンあるいはラジカルの分子内振動との相互作用およびラジカルと母体分子間の電荷移動励起状態に関する詳細な知見は得られていない。更に77Kで生じたラジカルが室温で反応して生成するラジカルの構造についてもよく分かっていない。

本論文の目的は，第1にナフタリン・アントラセン単結晶中のラジカルの光吸収および発光スペクトルを高分解能で詳しく調べることによってラジカルの構造，ラジカルの電子状態とフォノンおよび分子内振動との相互作用ならびにラジカルと母体結晶との電子的相互作用，とくにラジカルと母体分子間の電荷移動励起状態に関する詳細な知見を得ること，第2に得られた結果を用いてラジカルの電子状態に反映される母体結晶の物性を明らかにすることである。

本論文は7章から構成されている。

主論文の要旨

報告番号	※甲第　　号	氏名	中川和道

第1章は序論で，局在中心研究の現状について述べた後，放射線損傷と局在中心研究との関連を明らかにした。更に放射線照射によってナフタリン・アントラセン中に生じる局在中心研究の現状と課題を明らかにした後，本論文の目的と構成を述べた。

第2章では，試料の作成法と純度，実験装置と実験方法を示した。半値巾が3 cm^{-1} 程度の鋭い吸収線を詳しく調べるため液体ヘリウム温度で1.7 cm^{-1} の分解能をもつ写真分光法を用いた。また，微弱な発光の高分解能スペクトルを得るため，大電流パルス電子線を励起エネルギー源として用いた。

第3章では，ナフタリン単結晶中の1-および2-HNR(1-および2-は水素が付加したナフタリン分子の炭素原子の番号をあらわす)の光吸収スペクトルを高分解能の写真分光法によって測定し，各ラジカルの熱的安定性および光退色性を用いて夫々のラジカルに起因する各々数十本の吸収線を同定した。更にこれらの吸収線の偏光性およびその波長を重水素置換ナフタリン中のラジカルの光吸収スペクトルおよびナフタリン中の1-HNRの発光スペクトルを分解能1.5Åで測定した結果と比較した。1-および2-HNRによる光吸収スペクトルは，(1) 0-0振動吸収線と同じ偏光性をもち，ナフタリンの分子内振動で説明できる一連の振動構造，(2) 0-0振動吸収線と必ずしも同じ偏光性を示さないラジカル・母体分子間の電荷移動遷移による一連の吸収線および(3)電荷移動遷

主論文の要旨

報告番号	※甲第　　号	氏名	中川和道

移に伴うフォノンサイドバンドから成る。電荷移動遷移と結論した理由は，(1)それらの吸収線が0-0振動吸収線より低エネルギー側にも存在すること，(2)それらの吸収線は0-0吸収線と必ずしも同じ偏光性を示さないばかりか中には特定の結晶軸方向に完全に偏光したものがあること，(3)とくに0-0吸収線の低エネルギー側の吸収線間のエネルギー差には同位体効果が表われないことおよび(4)これらの吸収線をその偏光性を考慮しながら低エネルギー側のものから順に近くの分子への遷移にあてはめていくと，遷移エネルギーEと電荷移動距離rとの間にクーロンの関係 $E = E_\infty - e^2/\varepsilon r$（ここに$\varepsilon$は誘電率，$E_\infty$は定数）が成り立つことである。

1-および2-HNRによる電荷移動遷移のうち強いものはラジカルの分子内遷移の近傍に見出された。また0-0振動吸収線の高エネルギー側の電荷移動遷移の強度は重水素化による分子内振動の変化に伴う振動構造の移動によって著しく変化する。一方0-0吸収線の低エネルギー側の電荷移動遷移の強度には同位体効果があらわれない。これらのことは電荷移動遷移の強度が0-0吸収線の低エネルギー側では電荷移動の過程から直接生じ，0-0吸収線の高エネルギー側ではラジカルの分子内遷移からのIntensity borrowingの過程によって生じることを示すと考えられる。

電荷移動遷移に対応する吸収線は半値巾3cm^{-1}程度と鋭く，電荷移

主論文の要旨

報告番号	※甲第　　号	氏名	中川和道

動遷移とフォノンとの相互作用強度Sは0.8となる。この値は電荷移動錯体などにおけるSの値5〜7に比べて小さい。このようにラジカル・母体分子間の電荷移動遷移とフォノンとの相互作用が弱い理由は，水素付加型ラジカルの不対電子準位は母体結晶の禁止帯のほぼ中央にあると考えられることから，ラジカルから母体分子への電子移動遷移と正孔移動遷移とが作る双極子モーメントが互いに打ち消し合うためであると考えられる。

1-HNRに起因する最もつよい電荷移動遷移が明瞭なフォノンサイドバンドをもつことを見出した。光学フォノンモード領域におけるフォノン構造の同位体シフトはIto らがもとめたラマンスペクトルの同位体シフトとよく一致し，また1-HNRは光学フォノンモードを忠実に再現する。一方，光学フォノンモード領域以下の振動数をもつ吸収線が数本見出された。これらのフォノン構造の同位体シフトはIto らの結果より大きな値となる。このことおよび音響フォノンモードは$k=0$の条件のもとでは現われないはずであることから，これらのフォノンモードはラジカルによって生じた局在フォノンモードであると結論した。

第4章では，ナフタリン以外の芳香族炭化水素結晶においても水素付加型ラジカルと母体分子間の電荷移動遷移が一般的に見出されるかどうかを調べるため，77Kで放射線照射したアントラセン単結晶中の3種の水素付加型ラジカル（1-，2-および9-DBCR）による光

主論文の要旨

報告番号	※甲第　　号	氏名	中川和道

吸収スペクトルを高分解能で測定し，その結果を考察した。各ラジカルの熱的安定性の違いを利用して夫々のラジカルによる吸収線を同定した。2-および9-DBCRによる吸収線は，(1)アントラセンの分子内振動で説明できる一連の振動構造および(2)ラジカルから母体分子への電荷移動遷移から成る。電荷移動遷移と同定した理由は1-および2-HNRの場合の(1),(2)および(4)と同様である。1-DBCRによる最も強い吸収線はb軸成分を持たないため分子内遷移とは考えられないこと，この吸収線と同じ偏光性をもつ吸収線は見出されないことおよび1-DBCRによる吸収線のエネルギーとラジカル・母体分子間の距離とがクーロンの関係を満たすことから，1-DBCRによる吸収線はすべて電荷移動遷移によるものであると結論した。

電荷移動遷移のうち，強いものはラジカルの分子内遷移の近傍に見出された。このことはナフタリン中の1-および2-HNRの場合と同様であり，ラジカルの0-0振動吸収線の高エネルギー側では電荷移動遷移の強度はラジカルの分子内遷移からのIntensity borrowingの過程によって生じるという第3章での考察の結論を支持するものである。

第5章では，77Kで生じたラジカルの室温での反応の結果生成する局在中心（Chongらはこれを複合体ラジカルすなわち1-ハイドロ・バイナフチルラジカル［以下1-HBNRと略す］であると提案している）による光吸収スペクトルを高分解能で測定し，ラジカルの構造とその光吸収スペクトルの特徴

主論文の要旨

報告番号	※甲第　　号	氏名	中川和道

との相関を調べた。

光吸収スペクトルの解析から以下の結果を得た。(1)この局在中心の0-0振動吸収線のフォノンサイドバンドはナフタリン結晶の光学フォノンモードを殆んど再現せず，局在フォノンモードによるつよい吸収線をもつ。このことはこの局在中心が光学フォノンモードを乱す構造をしていることを示す。(2)ゼロフォノン線の低エネルギー側にその強度の温度依存性が局在フォノンの1フォノン吸収による活性過程として説明できるホットバンドが存在する。このことは，この局在中心はその基底状態のエネルギーが配位座標の変化に対し2つの極小点をとる複雑な構造をしていることを示す。(3)この局在中心の分子内遷移の温度上昇に対するブルーシフトをBartoloの理論式によって解析し，局所デバイ温度としてナフタリン結晶のデバイ温度より高い値を得た。このことはこの局在中心のまわりの力の定数が変化していることを示す。(4)この局在中心による光吸収スペクトルの振動構造は1-HNRおよびナフタリンの分子内振動をもとに考察した1-HBNRの分子内振動によって説明できる。以上の4つの実験結果はいずれもこの局在中心が1-HBNRであると考えることによって説明でき，Chongらの提案を支持するものである。

第6章では，ラジカル・母体分子間の電荷移動遷移およびラジカルの分子内遷移に関して本論文のこれまでの章で明らかにされた知見をもとに，ラジカルの光吸収スペクトルに反映される母体結晶の物性につい

主論文の要旨

報告番号	※甲第　　号	氏名	中川和道

て考察した。6-2節では分子間相互作用が弱い結晶における電荷移動励起状態を理論的に考察し，電荷移動励起状態が個々の分子に局在する条件を求めた。また，ラジカルから等距離にあり，ac′面に関して対称な2つの分子への電荷移動励起状態の相互作用による吸収線の分裂の大きさは同等な分子間の共鳴伝達積分の大きさを反映することを示した。本実験で見出したナフタリンおよびアントラセン中の水素付加型ラジカルによる電荷移動遷移の分裂の大きさは，Katzらによって計算された分子間共鳴伝達積分を用いてよく説明できた。

6-3節では1-HNRの分子内遷移の吸収強度の異方性の実験結果を3つの異なる方法によって計算された局所電場テンソルを用いて考察し，局所電場テンソルの妥当性を評価した。その結果ナフタリン分子の大きさおよび形状を考慮してナフタリンを2つの分極可能な点として取扱ったMunnらによるテンソルが最も妥当であるという結論を得た。

第7章では本研究によって得られた結論をまとめ，今後の問題点を明らかにした。