

氏名	岡 部 俊 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 309 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	Characteristic Energy Loss Spectra and Optical Constants of Some Solid Hydrocarbons (数種の固体炭化水素の特性エネルギー損失スペクトルと光学常数)
論文調査委員	(主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

長鎖有機化合物の光吸収の研究は分子の電子状態を解明する上にきわめて重要であり、古くより多くの実験的および理論的研究が行なわれている。従来これらの物質について行なわれてきた吸収測定は技術的制約から、紫外部までがほとんどで、極端紫外、軟 X 線領域にわたる光学定数に関する定量的な知見はほとんど得られていない。特に共役結合をもつ有機長鎖化合物についてみれば、その π 電子の特異性について注目したいいくつかの理論的試み、また σ 電子の励起状態について計算が行われ始めているが、未だ充分な研究は行われていない。著者は共役二重結合をもつ β -カロチン、ディフェニールポリエンの電子エネルギー損失を 0~45 eV の範囲で測定し、電子励起状態を研究した。

40 KeV の電子が β -カロチン、ディフェニールポリエン $C_6H_5(-CH=CH-)_n C_6H_5$ ($n=2, 3, 4$) の薄膜を透過したときうけるエネルギー損失を、メーレンシュテット型静電レンズを有するエネルギーアナライザーにより測定した。またこれら試料の 6 eV 以下の領域で光学吸収を測定した。さらに比較のため共役二重結合をもたないノーマルパラフィン ($n=26, 36$) について同様な測定を行った。これらの物質の電子エネルギー損失スペクトルの共通の性質は 20 eV 附近に巾広い極大、10 eV 附近に小さな極大をもつ点であり、 β -カロチンではこれに加えて 3 eV 附近の極大、ディフェニールポリエンでは 4 eV, 7 eV に二つの極大が認められる。いずれの極大にもプラズマ励起に伴う分散は認められなかった。

電子のエネルギー損失スペクトル、光吸収スペクトルは、複素誘電率で記述できる量であり、Kramers-Kronig の分散関係を用れば、測定は電子エネルギー損失スペクトルから光吸収スペクトル、複素誘電率を計算できる。著者は 6 eV までの光吸収スペクトルを併せ用いて 0~45 eV にわたるより精度の高い複素誘電率 ($\epsilon_1 - i\epsilon_2$) の実数部 ϵ_1 、虚数部 ϵ_2 を求めた。この複素誘電率から β -カロチン、ディフェニールポリエンの電子エネルギー損失スペクトルの 3~4 eV の極大は π 電子の励起によるもので、一部にいわれていた π 電子の集団励起による吸収でないことは、複素誘電率がプラズマ励起の条件を満足していないことから明らかとなった。約 10 eV の電子エネルギー損失は測定した全物質に認められ、その値は大略

分子のイオン化エネルギーに近い値である。これに対応する複素誘電率の虚数部 ϵ_2 には、8 eV~15 eV にかけて二つの極大があり、いずれも σ 電子の励起によるものと考えられる。高エネルギー側の極大は C-C の結合距離が減るにつれて、高エネルギー側に移動することから、C-C 鎖の結合に関与する σ 電子の励起、一方低エネルギー側の極大は長鎖構造に依存しないことから、C-H 結合の σ 電子の励起によるものと結論した。16 eV 以上の領域では複素誘電率の実数部 ϵ_1 は単調に増加し、虚数部 ϵ_2 は単調に減少する。この事実は、このエネルギー領域では系は自由電子と同様な振舞をするを示している、したがって 20 eV 付近の極大はプラズマ振動によるものと結論した。しかしこのプラズマ振動のエネルギーは励起に関与する電子密度から計算した値より約10%程度大きい。これはプラズモン励起エネルギーよりも少し低エネルギー側にある σ 電子のバンド間遷移が原因である。

参考論文その1は不完全結晶における電子線回折の一般理論と、それを Al-Cu 合金の G.P 層の格子歪、構造解析に応用したもの、参考論文その2はその一般理論を BeCu 合金 G.P 層の構造解析に応用した研究である。

論文審査の結果の要旨

極端紫外、軟X線領域で複素誘電率の測定は、電子過程を解明するのに極めて重要であり、最近無機化合物については若干の光学的研究が発表されている。しかるにこのエネルギー領域における光吸収の測定は技術的に容易でないため、有機化合物については十分な研究は少い。申請者岡部俊夫は光吸収測定が難しいエネルギー領域においても電子エネルギー損失スペクトルがたやすく得られること、また炭素共役二重結合をもつ長鎖有機化合物における π 電子、 σ 電子のふるまいに注目しつつ、 β -カロチン、ディフェニールポリエン、パラフィンの電子エネルギー損失スペクトルの測定を行った。従来たとえベンゼン環を有する物質で π 電子の collective mode の励起に対応する吸収が存在すると言われていたが、その理論的根拠は薄弱であった。申請者は上記の電子エネルギー損失スペクトルをもとに Kramers-Kronig の関係式を用い、更に精度を高めるため 6 eV までの光吸収の測定結果を利用し、0~45 eV に渉り複素誘電率 ($\epsilon_1 - i\epsilon_2$) を計算した。この結果、 β -カロチン、ディフェニールポリエンにおいて 3~7 eV の低エネルギー側に存在する吸収ピークは何れも π - π^* 励起によるものであることを、得られた ϵ_1 , ϵ_2 の値の大きさから立証し、一部に予想された π 電子の集団励起は起っていないことを示した。またこれら化合物の σ 電子の励起には二種類考えられるが 10 eV 以上の高い励起状態は、今回対象となった物質を通じて見るとき C-C 間距離の減少に従って高エネルギー側にシフトすることから C-C* に対応するものと判断される。一方 10 eV 付近の励起は物質によらず一定であることから CH-CH* に対応することを実験的に明らかにした。ついで申請者は 16 eV 以上の領域における複素誘電率の変化を解析した結果この領域における σ 電子の挙動が自由電子のそれに類似しており、その結果として励起エネルギー 20 eV の価電子プラズマ振動の存在することを示した。以上要約すれば著者の主論文は β -カロチン等の共役二重結合をもつ長鎖化合物及びそれを有しないパラフィン等の誘電的性質について、従来光学的には測定され得なかった高エネルギー領域の励起状態を明らかにし、特に σ 電子の励起エネルギー、価電子プラズマ振動のエネルギー等を新たに決定、これら化合物の分子内電子の励起状態の理論的考察に重要な資料を提出したもの

である。特に σ 電子の励起状態については理論的解析が行われ始めたばかりで、今後の理論的研究に重要な資料となると考えられる。

尚参考論文その 1, 2 は不完全結晶における電子散乱の一般理論とその理論が実際に格子欠陥の構造決定に利用できることを示したものである。

よって、申請者の本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。