

学 位 論 文 題 名

Radical Ions of Polysilane

(ポリシランのラジカルイオン)

学位論文内容の要旨

ポリシランはSi-Si結合で繋がった主鎖と有機官能基の側鎖とからなる1次元の高分子の総称である。その主鎖のSi-Si σ 結合から構成される価電子帯と伝導帯との間のバンドギャップは3~4eV程度と狭く、バンド幅も数eV程度と広いことから、1次元半導体や3次の非線形光学材料など、 π 共役型高分子に似た特性を有する新たな機能性電子材料として脚光を浴びている高分子である。しかしながら、期待されているこれらの機能が発現されるためには、価電子帯の最上にある最高被占軌道（HOMO）あるいは伝導帯の底にある最低空軌道（LUMO）がSi-Si主鎖に沿って σ 共役した電子構造を有していることが前提になる。HOMOあるいはLUMOの電子構造は、これまで主に光吸収・及び発光スペクトルを基に議論されてきたが、両スペクトルとも基底状態、励起状態間の遷移を観測しているため、HOMOのみ、またはLUMOのみの電子構造を観測することはできなかった。

本研究では、低温固相中のポリシランを放射線によって1電子還元または1電子酸化することにより、中性ポリシランのLUMOに不対電子が入ったラジカルアニオンあるいはHOMOから電子が1個取れて不対電子の残ったラジカルカチオンをつくり、その電子スピン共鳴（ESR）スペクトルおよび光吸収スペクトルから、ラジカルアニオンおよびカチオンの不対電子軌道（SOMO）の電子状態を解明した。ESRは、同一電子軌道内での電子スピン副準位間の遷移を観測するため、光吸収スペクトルとは異なって基底電子状態の情報のみを観測することができる。従って、1電子還元・酸化されたポリシランをESRで観測することにより、不対電子をプローブとして中性時のHOMO・LUMOの電子状態の情報のみを得ることができる。

本博士論文では、先ず放射線化学的ラジカルイオン作成法が安定なポリシランラジカルイオンをつくるのに適した方法であることを明らかにし、次に同手法によって低温マトリックス中に生じたポリシランラジカルイオンのESRおよび光吸収スペクトルに対するポリシランの主鎖の長さの効果から、主鎖が長くなると不対電子が主鎖の一部に局在化するようになることを明らかにした。本博士論文の構成とその

概要は以下の通りである。

第1章では、ポリシランに関する研究の歴史、およびポリシランの基本的な電子構造、電子伝導、非線形光学特性、放射線および光レジスト材料への応用に関するこれまでの研究成果をまとめた。また、これら過去の研究をふまえ、本研究の目的について述べた。

第2章では、ポリシランへの放射線照射効果について研究を行い、ポリシランの放射線に対する安定性について議論した。光によるポリシランの分解機構についてはこれまでにいくつかの報告があるが、放射線照射による分解については殆ど研究例がなく、その分解機構については未知のままであった。本章では脱気したポリシランに77~300Kの温度範囲で γ 線照射し、生成ラジカルと照射後の分子量変化についてその温度依存性を調べた。その結果、ポリシランは175~300Kでは一定の効率で分解するが、143Kではその分解効率は下がり、77Kでは全く分解しないことがわかった。このことによって、ラジカルイオンの生成法として放射線化学的手法が適用できることが明らかになった。また同手法によって低温固相中につくったラジカルイオンは安定であるので、測定スペクトルに対するポリシランからの分解生成物の影響は無視できることもわかった。次に、300Kにおける γ 線照射線量とポリシランの分子量変化について調べた。その結果、19kGy以上の照射線量では一定の効率で分解が進行したが、それ以下の線量では約10倍の効率で分解が進行していることがわかった。これはポリシラン主鎖中に切断されやすい箇所が存在し、主鎖に吸収された放射線エネルギーがその箇所に集中するためであると結論した。

第3章では、4~6量体のオリゴシランとポリシランのラジカルアニオンの光吸収およびESRスペクトルを比較し、ラジカルアニオンのSOMOの電子構造について調べた。光吸収スペクトルは分子量増大とともに低エネルギー側にシフトするが、高分子ではその分子量から予測されるほどにはシフトしないこと、およびESRスペクトルのgの異方性は、不対電子の非局在化のため分子量増大とともに減少するが、高分子ではその分子量から予測されるほどには減少しないことから、オリゴシランにおいては、過剰電子は主鎖中を非局在化しているが、ポリシランにおいては主鎖の一部に局在化していることを明らかにした。ポリシランの主鎖が枝分かれしているようなdefectか、高分子の高次構造の歪みによってできたSi-Si結合の延伸した箇所の周辺に、過剰電子が局在化しているものと考えられる。また、オリゴシラン・ポリシランラジカルアニオンのSOMOの軌道は、これまで考えられていたようなSi原子のsp混成軌道から構成される σ^* ではなく、これに側鎖の反結合性のSi-C軌道が加わってできた、Si原子の3p軌道から構成されるpseudo- π 型分子軌道になっていることをESRスペクトルの解析から明らかにした。

第4章では、オリゴシランとポリシランのラジカルカチオンの光吸収およびESRスペクトルを比較し、ラジカルカチオンのSOMOの電子構造について調べた。アニオンと同様、光吸収スペクトルは分子量増大とともに低エネルギー側にシフトするが、高分子ではその分子量から予測されるほどにはシフトしないこと、および側鎖のブ

ロトンによって生じる ESR スペクトルの線幅は、不対電子の非局在化のため分子量増大とともに減少するが、高分子では6個のSi上に局在化した不対電子に対応する線幅を与えることから、アニオンと同様、カチオンにおいても不対電子は主鎖の一部に局在化していることを明らかにした。

第5章は結論であって、本研究を総括すると共に、今後ポリシランに期待できる機能性について言及した。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	吉 田	宏
副 査	教 授	横 田	和 明
副 査	教 授	山 崎	巖
副 査	助教授	市 川	恒 樹

学 位 論 文 題 名

Radical Ions of Polysilane

(ポリシランのラジカルイオン)

ポリシランはSi-Siの主鎖結合からなる高分子で、その σ 共役に基づく特異な性質のゆえに、一次元半導体、非線形光学材料、光あるいは放射線レジスト材料のような新しい機能性材料として興味を集めている。本論文は、このポリシランに対する放射線照射効果を明らかにし、さらに、放射線化学的手法によりポリシランのラジカルアニオンおよびラジカルカチオンを生成して、それらを通してポリシランの電子的性質を明らかにし、放射線レジスト材料あるいは電子材料としてのポリシランを応用するための基礎を得ることを目的としたもので、以下に掲げる5章から構成されている。

第1章は序論で、ポリシランに関する研究の歴史をまとめている。ポリシラン主鎖骨格の電子構造、主鎖に沿った正孔移動による電気伝導、非線形光学特性、光あるいは放射線照射による分解に関するこれまでの研究成果を検討し、さらに、これらの過去の研究を踏まえた本研究の目的についても記述している。

第2章は、ポリシランへの放射線照射効果についての研究結果をまとめており、ポリシランの放射線に対する安定性について検討している。光照射によるポリシランの分解機構についてはこれまでにいくつかの研究例があるが、放射線照射による分解機構については殆ど研究例がなく、放射線分解の機構は未知のままであった。本研究においては、ポリシランを真空下で77~300Kの温度範囲において γ 線照射し、生成するラジカルの構造と生成量および照射による分子量変化が調べられてた。また、300 Kにおける γ 線照射線量とポリシランの分子量変化との関係が詳細に調べられた。その結果、ポリシランは放射線分解型の高分子で、照射により主鎖切断が起こるが、切断の効率が照射温度に依存し、低温では分解が抑制されることが初めて明らかされた。また、照射初期では切断効率が著しく高いが、照射線量が増加すると効率が低下して一定値に達することが見いだされた。ESR法により観測された生成ラジカルの挙動と併せて、ポリシランの放射線分解についてもっともらしい化学反応機構を提案している。

第3章は、ポリシランのラジカルアニオンの電子状態を明らかにした研究をまとめている。研究を進めるにあたっては、オリゴシランのラジカルアニオンの電子状態をあわせ検討し、それとの詳細な比較によりポリシランアニオンラジカルの性質を明らかにした。オリゴシランとポリシランのラジカルアニオンの光吸収スペクトルがよく似ていること、ESRスペクトルの g の異方性の大きさが、過剰電子が非局在化するほど小さくなるという実験事実を基礎に、4~6量体のオリゴシランにおいては、過剰電子が主鎖中を非局在化しているが、ポリシランにおいては6個程度のSiからなる主鎖の部分に局在化している

ことを明らかにした。ポリシラン中において過剰電子が高分子主鎖の一部分に局在化していることは、今までの常識を破る新しい知見である。さらに、 g テンソルの解析から、オリゴシランおよびポリシランのラジカルアニオンにおいて過剰電子が占めるSOMO軌道は、中性親分子のSi-Si結合の σ^* 軌道(s_{py})ではなく、側鎖の反結合性Si-C軌道が混ってできた疑似 $\pi(p_y)$ 軌道であることを明らかにした。

第4章は、ポリシランラジカルカチオンの電子状態を明らかにした研究をまとめている。ここでも、オリゴシランとの比較により検討を進めている。オリゴシランのラジカルカチオンの不対電子が占めるSOMO軌道は、主鎖と同じ方向に配向した $3p_x$ 軌道であり、そのESRスペクトルは、側鎖の β 水素による超微細分裂の重なりによる幅広い1本線スペクトルであることを確かめた。そして、主鎖が長くなるにつれて、超微細分裂に寄与する β 水素の数が増えるとともに1個ごとの β 水素の寄与は減少するため、スペクトル幅は狭くなることを見いだした。ESR線幅を側鎖の β 水素の超微細分裂によるとするモデルにしたがって、2量体から6量体までのオリゴシランのラジカルカチオンの実測ESRスペクトルの線形および最大半値幅のいずれをも統一的に理論計算により再現した。これより、4~6量体のオリゴシランラジカルカチオンの正孔は主鎖中を非局在化しており、その程度は最大半値幅の大きさで評価できることが明らかされた。ポリシランのラジカルカチオンから観測されるESRスペクトルについての同様の理論的解析から、ポリシランラジカルカチオンの正孔は、約6個のSi原子からなる主鎖の部分に局在化していることが明らかされた。このような電子あるいは正孔の局在化は、もとのポリシランにおいて価電子が σ 共役により非局在化していることからの類推とは相容れない知見で、ポリシランの電気伝導性との関連できわめて興味深い新知見である。

第5章は結論で、本研究の成果を総括している。さらに、本研究の結果をもとに、機能性材料としてポリシランに期待される性質についてについて言及している。

これを要するに、本研究は、有望な新しい機能性高分子と目されているポリシランに対する放射線照射効果とそれ電子的性質を明らかにしたもので、材料化学の発展に寄与するところ大きいものと考えられる。

よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。