

## 異端もまたよし 2. 周期表は化学のエッセンスだ！

東京工業大学名誉教授

川副 博司

**Heretic? I don't mind. 2. Periodic table is an essence of chemistry!**

**Hiroshi Kawazoe**

*Emeritus Prof., Tokyo Institute of Technology*

1. 「ガラス材料の ESR による characterization」に着手出来たのは、自分の課題を探し始めてほぼ 10 年が経過した 1975 年頃の事である。Pake の著作 *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance* によって基礎理論を学習し、先行研究をトレースして実験及び解析の実際を学んだ。この頃、私は都立大における第三の幸運に恵まれた。共同研究者として優秀な学生、院生が次々に集まってくれたのである。

2. ここで、ESR の分光学的特徴に触れておく。ESR は不対電子のスピンエネルギー準位間の共鳴吸収である。その特徴の第一は、不対電子が占有する波動関数を LCAO 表示した場合、各 AO の係数が評価されることである。第二は、不対電子軌道が通常系内で最も高いエネルギーを持つ半占有レベルである事に由来する。この半占有レベルは、化学的表現では HOMO あるいは LUMO に、固体物理的に言えば価電子帯端あるいは伝導体端に関係する。これらが化学反応や諸物性を支配する第一要因である事は論をまたない。即ち ESR によって、対象物質の最も反応性の高い電子の状態を知ることが出来るのである。第三は、非晶質特有の

構造分布に関係する。一般に非晶質の分光学的スペクトルは、微視的構造分布による broadening を示す。この線幅増大は、大部分の分光法では個々の吸収線の帰属を困難にしてしまう程広い。しかし ESR における broadening は吸収線の帰属が困難になる程大きくなく、しかしながら構造分布を評価できる程度には十分広い。ESR は非晶質向きの分光法なのである。

3. 手始めに、 $\text{Cu}^{2+}$  や  $\text{VO}^{2+}$  をプローブとして各種酸素酸塩ガラス中の酸素の電子供与能（ルイス塩基性）を定量化することを試みた。この研究の結果は、主として JNCS 誌上に 14 編の論文として発表されている（1978-1980）。余談だが、私は生涯で約 400 報の論文を著してきたが、この時点以後日本語の論文は 1 篇も書いていない。科学論文は須らく英語で書かねばならぬ、と考えていたからである。これらの研究は、私にとっては云わば習作と云えるだろう。この中では、細野氏（現東工大）の化学センスを感じられるもの一つだけを紹介しておこう。これは、「ガラス中の構造歪みは、各成分の化学結合強度に応じて分配される」ことを、 $\text{Cu}^{2+}$  の ESR を用いて視覚的に示したものである (*J. Ceram. Soc. Japan* 92 350 (1984))。

4. ついで、より基本的な問題「ガラス材料が示す諸特性の電子的機構の解明」に取り組ん

だ。具体的には p-block 元素に局在する ESR センターに関する研究である。この領域では、アメリカの Weeks 及び Griscom などの研究者が先行しており、B, Si, P, 及び Ge などの NWF 軽元素に関する欠陥構造、生因の研究を行っていた。そこで私達は、国際分業的観点から重元素に関する研究からスタートした。具体的には、11 族から 16 族にわたる Ag, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Te 等の元素である。これらの  $ns$  軌道上 ( $n$  は主量子数) に電子 1 個が局在する ESR 中心、 $ns^1$  センターを ESR プローブとした。周知のようにこれら諸元素は、ガラスの光学特性、光・放射線による酸化還元、清澄作用、ソーラリゼーション、イオン伝導、製造工程での欠陥生成等の原因種である。そしてこのような多彩な機能を生み出す根源は、これら p-block 元素が持つ  $ns^2$  電子の酸化性、化学的柔らかさにある。即ち化学的環境また物理的刺激により電子配置が  $ns^2 \rightleftharpoons ns^1 \rightleftharpoons ns^0$  のように移り変わりやすい特性にある。

5. ここで、ESR スペクトルの解析理論の説明を追加することをお許し頂きたい。ESR センターの構造決定において主要な役割を演じるのは、超微細構造 A 及び g 両テンソルである。実測スペクトルからこれらを評価する手順は以下の通り。①スピンハミルトニアン (電子スピンエネルギーのハミルトニアン) を電子ゼーマン項 (外部磁場と電子スピン磁気モーメントの相互作用;  $\beta HgS$ ; 第 1 項) と超微細相互作用項 (不対電子近傍の原子の核磁気モーメントと電子スピン磁気モーメント間の相互作用; SAI; 第 2 項) の和で定義する。②これを用いてスピン波動方程式をつくってそれを解き、スピン波動関数及びエネルギー固有値を得る。この波動関数は電子スピン量子数及び核スピン量子数に対応して定義される。③これら波動関数間のエネルギー差が実験に使用するマイクロ波エネルギー  $h\nu$  に等しいとおき、共鳴磁場 H と遷移確率を求める。④ g 及び A テンソ

ルの主値を求めるために、③項で求めた H と遷移確率を用いて実測スペクトルのシミュレーションを行う。その時以下の仮定を置く。両テンソルの主軸は個々のセンターに固定されている。試料がガラスである場合は、そこに含まれる全センターの集合は外部磁場 H に対しランダム配向している。またガラス中では、同種のセンターであってもそれらの構造には微視的な揺らぎが存在する。この揺らぎは、両テンソルの主値の揺らぎを生み出す。以上の仮定のもとにスペクトルを計算し、実測スペクトル線形を再現できる両テンソルの主値とその微視的分布を求める。

6. 私達はここで深刻な困難に遭遇した。それは、スペクトルが正しく測定されているにも関わらず、それを解読する事が出来ないという事態である。その理由は実は単純で、5 項②に述べた波動方程式の解が与えられていない事なのである。どうしてそのような事が起きたのだろうか。ところで化学系実験の中で多く生成するラジカル類などに対しては、そのスピンハミルトニアン中で第 1 項  $\gg$  第 2 項である。そこで波動方程式を解く際は、第 1 項を零次項とし第 2 項を摂動項とした摂動法が用いられる。この場合の解 (高磁場近似解) は解説書に与えられている。ところが私達の研究対象である p-block 元素の場合には、逆に第 2 項  $\gg$  第 1 項である場合が多い。よって高磁場解を使用する事はできない。それでも g 及び A 両テンソルが等方性の場合には厳密解 (Breit-Rabi 解) が知られているので、これを使用する事が出来る。しかしこれらテンソルが異方性の場合には、解が知られていなかったのである。私達は実測スペクトルに異方性の存在を認めつつも、Breit-Rabi 解を使用して近似的解析を行わざるを得なかった。この事は、半占有軌道を LCAO 表示した場合、s 軌道の係数の概略値のみでセンター構造を議論する、ということである。

7. この近似解法を用いた研究のうち記憶にあるものをいくつか拾う。ガラス中での  $Ag^0$  及

び  $\text{Pb}^{3+}$  の検出と構造解析 (*J. Phys. Chem.* 84 2316 (1980)),  $\text{Cd}^+$  の検出とその  $\text{R}^{2+}$  用プローブとしての超高感度特性 (*JNCS* 44 149 (1981); *Solid State Commun.* 43 769 (1982)),  $\text{As}^{5+}$  のソーラリゼーション機構 (*JNCS* 63 375 (1984); *J. Am. Ceram. Soc.* 66 C-192 (1983)),  $\text{Ti}^{2+}$  の構造解析と  $\text{R}^+$  イオンに対するプローブ特性 (*J. Phys. Chem.* 86 161 (1982)) などであろうか。

8. 我々は、ESR を用いた研究を主に国内外ガラス関係学会で発表していたが、そこでの議論はすべてガラス科学に特化したものであり、解析法を含んだ分光学的議論を経験することがなかった。私はこの事に研究者の立場としての欠落を感じたので、日本化学会の分子構造総合討論会や ESR 討論会で発表を行い、基礎科学的立場からの検証を受けるようにした。前項で紹介した論文の一部を *JPC* や *SSC* に発表したのもそのような意識の表れである。この頃、「実用材料の物理化学的研究」を志向する立場から最も気になった問題は、前々項で紹介した異方性テンソルをもつ場合に対する解析理論が報告されていないことである。私は、必要と感じた人間が解決すべきと考えたので、この問題と1年以上格闘しその解（解析理論と実測スペクトルの解析例）を与えた（理論：*J. Chem. Phys.* 76 3422；実験：*ibid* 76 3429 (1982)）。これを以て漸く、ESR の研究者になり得たと感じる事ができた。

9. N 上の ESR 中心の構造解析. 1975 年当時、リン酸塩ガラスに X 線を照射すると特有の ESR パターン (5 line+a shoulder) をもつ

た着色中心が生ずる事が知られており、いくつかの構造モデルが提案されていた。この欠陥の構造解明には故渡邊裕一氏（理科大）が卒論として取り組み、 $\text{P}_2 = (\text{H}_2)\text{N}$  なる 2 個の P 及び 2 個の水素と結合した窒素上の正孔捕獲中心であることを確定させた。彼は様々な実験法を組み合わせ、短時間でこれを成功させた。具体的に示すと、① N が関連していると睨み、 $^{15}\text{N}$  エンリッチ試料でこれを確認した事、② X バンド (9 GHz) と K バンド (25 GHz) を併用し、g テンソルによる線形の違いを定量的に確認した事、③ 超微細構造に対する  $^{31}\text{P}$  と  $^1\text{H}$  の影響を区別するため  $^2\text{D}$  を用いた事、④ 予めガラス内に電子トラップを共存させ、正孔捕獲中心である事を明らかにした事、⑤ 当時売りだされた PC 9801 上で走るシュミレーションプログラム (BASIC) をつくり、実験室内でスペクトルを計算が出来るようにした事などである。これは、ESR 解析法の良い教科書素材であろう (*JNCS* 71279 (1985); *J. Ceram. Soc. Jpn.* 93 11 (1985))。

10. 本号で紹介した欠陥及び次号で紹介する Si, Ge, As, S などに局在する欠陥に関する研究から、私は p-block 元素の族が左から右へ、また周期が上から下へ移るに従い各元素がもつ ns 電子の特性が移り変わる様に関する実感を得る事が出来た。いわば周期表の妙味とでも云えようか。この事は、後に紹介する conductive insulator の研究において決定的役割を演じることになる。