

# 論文内容要旨 (和文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程 地球共生圏科学専攻 共生要素科学講座

氏 名 Nasanbat Namsrai (印)

論文題目 ジヒドロオキシアントラキノンの光物性

この研究の目的は anthraquinone 誘導体結晶の発光及び吸収スペクトルの偏光依存性測定によって結晶の電子状態を明らかにしようとするものである。

1,5-dihydroxyanthraquinone と 2,6-dihydroxyanthraquinone 結晶の光物性を測定した。1,5-dihydroxyanthraquinone と 2,6-dihydroxyanthraquinone の光学特性は、本研究で初めて測定された。アントラキノン結晶は気相成長法によって作成された。この方法は 2,6-dihydroxyanthraquinone では 3 回 1,5-dihydroxyanthraquinone では 1 回行なった。1,5-dihydroxyanthraquinone 単結晶の反射スペクトルを 20-295K の温度領域で 10 度おきに測定した。Kramers-Kronig 解析によって吸収スペクトルを得るために dumping factors, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 が用いられた。

短波長領域 (UV) での吸収スペクトルと発光スペクトルの偏光依存性を測定するための偏光子を作った。アントラキノン異性体の 3 つの結晶面での反射スペクトルを測定した。また超薄膜結晶を 2 枚の水晶板間で annealing することによって作成し、直接吸収スペクトルを測定した。

4.76eV 及び 5.39eV の UV 光で励起して、発光スペクトルを 1.55-6.53eV 領域で、30-294K の温度範囲で測定した。単結晶の発光スペクトルの温度依存性測定によって、低温に置いて 2.9eV に新たな発光を見出した。1.97eV, 2.89eV, 3.6eV 発光の励起準位の activation energy を求めるために、計算プログラムを作ってそれらの値を求めた。

発光の偏光依存性を、偏光した光で励起した場合と、偏光していない光で励起した場合で測定した。測定は 3 つの結晶面について行なった。

WinMOPAC プログラムを用いて、吸収スペクトルの各々についてエネルギーを理論計算して求めた。また、HOMO から LUMO への遷移とその他の遷移について、各々の遷移のダイポール・モーメントを計算から求めた。それをもとにして、発光及び吸収スペクトルの偏光依存性を矛盾無く説明することができた。

# 論文内容要旨 (英文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程 地球共生圏科学専攻 共生要素科学講座

氏 名 Nasanbat Namsrai 

論文題目 Optical Properties of Dihydroxyanthraquinone

The aim is to investigate the polarization dependences of absorption and luminescence spectra of anthraquinone derivatives. Optical characters of a 1,5-dihydroxyanthraquinone and 2,6-dihydroxyanthraquinone single crystals were measured in the present work. The crystals of anthraquinone derivatives were prepared by the gas phase growth method. This method was used 3 times for 1,5-dihydroxyanthraquinone and once for 2,6-dihydroxyanthraquinone.

The reflection spectra of 1,5-dihydroxyanthraquinone single crystal were measured in the temperature range of 20-295K by increasing temperature with 10 degrees intervals. Kramers-Kronig analysis was used to get absorption spectra with dumping factors 0.1, 0.5, 1.0 and 1.5.

We devised an equipment to measure the polarization dependence of absorption and luminescence spectra in the UV region. Reflection spectra were also measured using polarized light on three different crystal planes of anthraquinone isomers. A very thin film crystal was grown between two quartz plates by annealing it. The direct transparent absorption spectra of these crystals were measured.

The luminescence spectra were measured in the energy range from 1.55eV to 6.53 eV in temperature range of 30-294K excited with UV lights of 4.76 and 5.39 eV. The temperature dependence of single crystal luminescence spectra shows a new luminescence peak around 2.9eV at low temperature. We have estimated activation energies of the levels each of which has the luminescence peaked at 1.97, 2.87 and 3.6eV. The software and algorithm were developed for the calculation of activation

energy.

The polarization dependences of luminescence spectra were measured by exciting the single crystal with polarized light and unpolarized light. The measurements were done on three different crystal planes.






Theoretical calculations were performed using WinMOPAC software package for each absorption energy. The dipole moment directions were theoretically determined for each transition from HOMO to LUMO and others. The polarization dependences of absorption and luminescence spectra were reasonably explained by the angles between the transition dipole moment directions and polarization vector of incident light.

# 学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成18年 2月20日

理工学研究科長 殿

## 課程博士論文審査委員会

主査	吉成 武久	
副査	坂本 政臣	
副査	伊藤 廣記	
副査	長坂 慎一郎	
副査		

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

### 記

#### 1. 論文申請者

専攻名 地球共生圏科学専攻  
氏名 Nasanbat Namsrai

#### 2. 論文題目 (英文の場合は、その和訳を併記すること。)

Optical Properties of Dihydroxyanthraquinones  
(ジヒドロオキシアントラキノンの光物性)

#### 3. 学位論文公聴会

開催日 平成18年 2月20日  
場所 山形大学理学部2.6番教室

#### 4. 審査年月日

論文審査 平成18年 1月25日 ~ 平成18年 2月10日  
最終試験 平成18年 2月13日 ~ 平成18年 2月17日

#### 5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格  
(2) 最終試験 合格

#### 6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

#### 7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

## 別紙

専攻名	地球共生圏科学専攻	氏名	Nasanbat Namsrai
学位論文の審査結果の要旨			
<p>この研究の目的は、anthraquinone誘導体結晶の発光及び吸収スペクトルの偏光依存性測定によって、それらの結晶の電子状態を明らかにしようとするものである。</p> <p>1,5-dihydroxyanthraquinone及び2,6-dihydroxyanthraquinone結晶の低温における光学特性は、本研究で初めて測定された。結晶における偏光依存性を測定し、結晶構造を考慮しながらそれらの電子状態を明らかにした。また、2,6-dihydroxyanthraquinone結晶における実験結果に基づいて、ダイマー・モデルを提案した。</p> <p>第1章の序論では、anthraquinone誘導の分子構造や物理化学的な諸特性をまとめている。ケトン基と水酸基の結合位置によって分子の化学特性が異なる。そのため結晶では、水素結合の違いが物性及び電子状態に大きく影響する。その特性がどのように現れるかを調べるのが本研究の目的であることを明らかにした。</p> <p>第2章では、光吸収スペクトル、発光スペクトル及び結晶内でのエネルギー伝達機構について、また、反射スペクトルから吸収スペクトルを求めるためのクラマース・クロニヒ解析や偏光特性についての理論をまとめている。実験結果を解析するために、C言語プログラムを駆使して、一般的な使用に耐えるようなプログラムを作った。</p> <p>第3章では、本研究で用いられた試料作成方法及び実験方法について記述している。特に、溶接した2枚の熔融石英板のマイクロ・メーターの大きさの間隙に、超薄膜単結晶を育成するという新しい手法を用いた。また、190 nm~400 nmの紫外領域での偏光測定用に偏光子を工夫した。これによって、単結晶の吸収及び発光スペクトルの偏光依存性を広い波長領域で測定することができた。</p> <p>第4章は実験結果とそれについての考察を行なっている。</p> <p>1,5-dihydroxyanthraquinone単結晶の反射スペクトルを20-295Kの温度領域で10度おきに測定した。クラマース・クロニヒ解析によって吸収スペクトルを得るためにdumping factorとして、0.1, 0.5, 1.0, 1.5の値が用いられた。</p> <p>アントラキノン異性体の3つの結晶面での反射スペクトルを測定した。また超薄膜結晶を2枚の水晶板間でannealingすることによって作成し、直接透過の吸収スペクトルを測定した。</p> <p>4.76eV及び5.39eVのUV光で励起して、発光スペクトルを1.55-6.53eV領域で、30-294Kの温度範囲で測定した。1,5-dihydroxyanthraquinone単結晶の発光スペクトルの温度依存性測定によって、低温に置いて2.9eVに新たな発光を見出した。1.97eV, 2.89eV, 3.6eV発光の励起準位のactivation energyを求めるために、計算プログラムを作ってそれらの値を求めた。</p> <p>また、発光の偏光依存性を、3つの結晶面の各々に測定して解析を行なった。</p> <p>WinMOPACプログラムを用いて、吸収スペクトルの各々についてエネルギーを理論計算して求めた。また、HOMOからLUMOへの遷移とその他の遷移について、各々の遷移のダイポール・モーメントを計算から求めた。それをもとにして、発光及び吸収スペクトルの偏光依存性を矛盾無く説明することができた。</p> <p>2,6-dihydroxyanthraquinoneの単結晶についてはこれまで報告されておらず、現在構造解析を進めているところである。そのため、水素結合などから推測した結晶構造を用いた解析を行なったが、吸収及び発光スペクトルを矛盾無く説明することができた。このことから、推測した結晶構造が実際のものに近いものになっていると考えられる。2,6-dihydroxyanthraquinone単結晶の発光強度は、1,5-dihydroxyanthraquinone単結晶のそれに比して非常に弱く</p>			

て室温では観測されず、低温でのみ観測された。またその発光は、基礎吸収域から大きくエネルギー緩和した領域に現れる。これらのことを考慮して、2,6-dihydroxyanthraquinone単結晶では、ダイマーが形成されているというモデルを提案した。

400nm~190nmにいたる紫外光用の偏光測定装置を工夫して測定するなど、研究を進めるための力量も十分に備えている。またプログラミング能力を発揮して、クラマース・クロニヒ解析や発光スペクトルの感度補正及び発光強度の温度依存性からactivation energyを求めするための、一般的な使用にも耐えるプログラムを作成し、今後の研究発展のためにも重要な貢献をした。

更に、得られた実験結果をWinMOPACなどのプログラムを用いて計算して解析を進め、それを用いて発光や吸収スペクトルの偏光依存性について精緻な解析に成功したことは高く評価できる。

これらの研究成果は、すでに1編が筆頭著者として日本物理学会誌 J. Phys. Soc. Jpn. に掲載が決定しており、更に2,6-dihydroxyanthraquinoneについての投稿論文を準備中である。これらの研究成果は、学術的に大きな価値があり、学位論文として十分評価できるものと判断し、合格と判定した。

#### 最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文公聴会において、申請者による口頭発表とそれに対する質疑応答によって行なわれた。発表の内容、質疑に対する応答のいずれも適切であり、学位に十分値する学力および見識があるものと認められ、合格と判定した。