

## 【 13 】

氏名	岡 本 文 雄 おが もと ふみ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 3 4 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 3 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 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>Optical Absorption of the M Centers in Potassium Chloride Crystals</b> (塩化カリウム結晶中のM中心の吸収スペクトルに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 城 野 和 三 郎 教 授 内 田 洋 一 教 授 山 本 常 信

## 論 文 内 容 の 要 旨

F 中心と M 中心を含む KCl 結晶は  $-196^{\circ}\text{C}$  で  $540\text{m}\mu$  と  $800\text{m}\mu$  の光を強く吸収し、それぞれ F 吸収帯 (F 帯) および M 吸収帯 (M 帯) と呼ばれている。F 中心の構造は  $\text{Cl}^{-}$  イオンの空孔に電子が 1 個とらえられたものと考えられており、これは理論と実験の両面から支持されている。M 中心の構造は Seitz によれば、一つの F 中心に一つの正負の空孔対が結合したものと考えられており、このほかにも二、三の改良案が出されているが、まだ確立されたものはない。しかしいずれの構造においても M 中心は結晶の  $\langle 110 \rangle$  方向に平行な光学的双極子能率をもったものが考えられている。これは M 中心を含む結晶に、M 帯の吸収に相当する波長の偏光 (以下 M 帯の偏光とよぶ) を照射すると、その偏光の電場ベクトルの方向に沿って配列された M 中心は選択的に強く励起され、その数が減少するので、結晶が M 帯の光に対して異方性を示すようになるという実験事実から支持されている。しかし、その後新しい実験事実が見出され、M 中心の構造およびその吸収帯をもっとくわしく検討する必要が生じてきた。すなわち上述のように M 帯の偏光の照射によって M 帯が異方性を示すようになるとき、それに伴って F 帯も異方性を示すようになる。また F 帯の偏光を照射した場合、もし結晶中に M 中心が存在するならば、F 帯のみならず M 帯も異方性を示すようになる。結晶が F 中心のみを含む場合には、F 帯の偏光を照射しても F 帯は異方性を示すようにならないことは、F 中心の構造の対称性から当然予期されることであり、実験的にもそのとおりである。それでは、M 帯が異方性を示すときなぜに F 帯も同時に異方性を示すようになるか、また M 中心を含む結晶において、F 帯の偏光により F 帯が異方性を示すようになるとき、なぜに M 帯もこれに付随して異方性を示すようになるかという疑問が生じてくる。その説明として、二つの全く異なった立場に立つ提案が出されている。一つは F 中心と M 中心との間にエネルギーの交換が可能であると考え、F 帯領域に生ずる異方性は、F 中心がその近くに存在する M 中心と相互に作用しあうためであるというのであり、今一つは、M 中心は  $800\text{m}\mu$  の領域における吸収帯のみならず、F 中心の吸収帯と同じ波長領域に、M 中心のより高いエネルギー準位への遷移に相当する吸収帯が存在し、この F 帯に重なり合った M 帯のた

めに F 帯領域が異方性を示すという説明である。

著者は、この問題を解決するため F 中心と M 中心を含む KCl 結晶を F 帯または M 帯の偏光で照射後、偏光を用いてその吸収スペクトルを測定し、F 帯と M 帯の領域に現われる異方性を定量的に測定、解析して、上述の二つの提案のうち後者を支持する結果を得た。実験方法としては、従来他の研究者によって行なわれてきた  $[0\bar{1}1]$  偏光 ( $(0\bar{1}1)$  方向に平行な電場ベクトルを有し、 $[100]$  方向に平行に進む光) の照射と、これに続く  $[011]$  偏光および  $[0\bar{1}1]$  偏光を用いた吸収スペクトルの測定ばかりでなく、結晶の側面から  $[100]'$  偏光 ( $[100]$  方向に平行な電場ベクトルを有し、 $[010]$  方向に平行に進む光) および  $[001]'$  偏光を用いて吸収スペクトルを測定し、また  $[010]$  偏光照射後、 $[001]$  偏光および  $[010]$  偏光を用いて、吸収スペクトルを測定するという多角的な方法を取り、M 中心に付随した光学的双極子能率の配向性をくわしくしらべた。その結果、 $800\text{m}\mu$  の領域に吸収を与える面対角線の方向、すなわち  $\langle 110 \rangle$  方向に配向した光学的双極子能率のほか、これと直角な面対角線の方向に配向した他の光学的双極子能率が M 中心に付随していることを実証した。さらにこの両者に直角な方向に配向したもう一つの光学的双極子能率の存在を新しく見だし、かくして、F 帯の領域に誘起される異方性は、これら後二者に基因するエネルギー準位への遷移が F 中心による吸収帯の位置と重なっているためであることを示し、その最大吸収の波長、半値幅、相対的な振動子強度を決定した。

この実験終了後、Pick はこの実験とは独立に、定性的ながら理論的考察から、上述の三方向に配向した光学的双極子能率に基因する遷移による吸収帯の存在と、その吸収帯の位置を予測する報告をだしており、著者の実験結果とその考察の正しいことを裏付けている。なお著者は、M 中心のみならず、より複雑な構造をもつ R および N 中心についても、その吸収スペクトルを偏光を用いて測定し、従来、これら M 中心以外の着色中心の存在のために実験結果が研究者によって一定しなかった原因を指摘し、かつ、F 中心からこれら二次的な着色中心が形成される過程において、F 帯の最大吸収の波長および半値幅が変化する原因は、これら二次的な着色中心のより高いエネルギー準位への遷移に相当する吸収が、F 中心による吸収帯と重なり合っているためであることを実証した。

参考論文その 1 ではアルカリハライド単結晶を高温における電気分解によって着色し、得られた F 中心の安定性を塑性変形およびそれに続く光の照射によって追跡し、塑性変形を受けた結晶中の F 中心はしからざるものに比らべて光に対して著しく不安定であることをみとめ、その原因を考察した。その 2 では、塑性変形を受けない結晶と受けた結晶とでは、 $\gamma$  線照射による F 中心の形成速度、できた F 中心の光に対する安定さが異なることをみとめ、その原因を論じた。その 3 では KCl 単結晶をその水溶液から成長させることによって純粋な結晶を得ることを試み、得られた結晶の X 線による F 中心の形成速度ならびにその光による褪色速度を測定し、その結果を溶融塩および不純物を含んだ水溶液から成長させた結晶のそれと比較検討した。その 4 では、コロイド中心を含む NaCl 結晶に一軸方向の塑性変形を与えた後可視部にある吸収スペクトルを測定すると、測定の方角によって吸収帯が異なる方向に移動することをみとめ、その機構を説明した。その 5 は、その 4 と同じコロイド中心に対する塑性変形の影響を、偏光を用いた吸収スペクトルの測定によって、よりくわしく検討した研究である。その 6 はロッシェル塩等の粉末の電気伝導度に対する圧力効果の測定、その 7 は高圧を利用した人工鉱物の製法およびその装置に関する報

告である。

### 論文審査の結果の要旨

塩化カリウム結晶のF中心は、塩素イオンの空孔に電子が一つ捕えられたものと考えられ、この模型は理論的にも実験的にも支持されているが、M中心については、一つのF中心に一つの正負空孔対が結合したSeitzの模型があつて、それによれば二つの塩素イオンを結ぶ線、すなわち結晶の面对角線の方向 $\langle 110 \rangle$ に沿って配列された光学的双極子能率をもつと考えられる。この双極子は結晶中の六つの互いに独立な面对角線の方向に等しく分布していると考えられるので、 $[011]$  偏光または  $[0\bar{1}1]$  偏光を用いて測定された吸収スペクトルは同一である。ところが、もしこの結晶にM帯の吸収に相当する波長の  $[0\bar{1}1]$  偏光を照射すると結晶は光学的に異方性になる。このことはSeitzのM中心模型から容易に理解されるが、その後M中心の挙動について新しい実験事実が見いだされたので、それによって生じる吸収帯の再検討が必要になった。実験事実というのは、M帯の偏光の照射によってM帯が異方性になるとき、それに伴つてF帯も異方性を示し、反対にF帯の偏光を照射した場合、F帯のみならずM帯も異方性を示すようになる。そしてM帯とF帯の領域で異方性の符号は逆になっている。

この実験事実に対する説明として二つの全く異なる立場に立つ提案がなされている。すなわち(1) F中心とM中心の間にエネルギーの交換が可能であつて、F帯に生ずる異方性は、F中心とM中心が相互に作用し合うためである。(2) M中心はその固有の領域 ( $800\text{m}\mu$ ) における吸収帯のみならず、F中心の吸収帯と同じ波長領域に、M中心のより高いエネルギー準位への遷移に相当する吸収帯が存在するため、このF帯に重なり合ったM帯のためにF帯領域が異方性を示す。(1)の提案は主としてM中心を含む結晶から出る螢光の偏光性についての研究に基礎をおいているが、F中心とM中心の相互作用の仕方についてはなんら裏付けがない。また(2)の提案は、M中心は  $800\text{m}\mu$  の領域にM吸収帯を与える双極子のほかに、これに直角な面对角線の方向に向いた双極子が付随しており、その吸収帯の位置がちようどF帯の吸収波長領域と一致していると考えてるのであつて、これによれば実験事実が容易に理解されるが、実験が容易でないためいまだ(1)の提案を否定するに足るじゅうぶんな定量的研究がなされていなかった。

著者はこの問題を解決するため、F中心とM中心を含む塩化カリウム結晶を、F帯あるいはM帯の偏光で照射後、偏光を用いて  $-196^\circ\text{C}$  でその吸収スペクトルを測定し、F帯とM帯の領域に現われる異方性を定量的にしらべた。実験方法としては、従来他の研究者によって行なわれてきた  $[011]$  偏光の照射と、これにつづく  $[011]$  と  $[0\bar{1}1]$  偏光を用いた吸収スペクトルの測定のみでなく、結晶の側面から  $[100]'$  偏光および  $[001]'$  偏光を用いて吸収スペクトルを測定し、また  $[010]$  偏光の照射後、 $[001]$  および  $[010]$  偏光を用いて吸収スペクトルを測定するという多角的方法をとり、M中心に付随した双極子の配向性をくわしくしらべた。その結果  $800\text{m}\mu$  の領域の吸収を与える面对角線の方向に配向した双極子のほかに、これと直角な面对角線の方向に向いた双極子の存在を実証し、さらにこの両者に直角な方向に配向したもう一つの双極子の存在を新しく発見した。そしてF帯の領域に誘起される異方性はこれら後二者に基因する遷移がF中心による吸収帯と重なり合うためであることを示し、その最大吸収の波長、半値幅、相対的な振動子強度を決定した。その後、Pickは独立に理論的考察から、これら三方向に配向した双極子遷移の存在とその吸収帯の位置について予測する報告を出しており、著者の実験結果を支持する結果となった。

なお著者はM中心のみならず、より複雑な構造をもつRおよびN中心についても、その吸収スペクトルを偏光を用いて測定し、従来これらM中心以外の着色中心の存在のために実験結果が一定しなかつた原因を指摘し、かつF中心からこれら二次的な着色中心が形成される過程においてF帯の最大吸収の波長および半値幅が変化する原因は、これら二次的な着色中心のより高いエネルギー準位への遷移に相当する吸収がF中心による吸収帯と重なり合っているためであることを実証した。

要するに岡本文雄は結晶の着色中心に関して、きわめて価値のある研究を行なったのであって、参考論文とともに、そのすぐれた研究能力と独創性は高く評価されるべきものである。よって、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。

〔主論文公表誌〕

The Physical Review, 予定

〔参考論文〕

1. Effect of Plastic Deformation upon F-Centers in Alkali Halides  
(アルカリハライド中のF中心に及ぼす塑性変形の影響について) (帰山 亮と共著)  
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol.25 (1955), No.1
2. Effect of Plastic Deformation on Color Center Formation and Bleaching in Sodium Chloride Crystal  
(塩化ナトリウム結晶中の着色中心の形成ならびにその褪色に及ぼす塑性変形の影響について)  
(帰山 亮と共著)  
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol.25 (1956), No.2
3. Formation and Optical Bleaching of Color Centers in X-Rayed Potassium Chloride Crystals  
(X線照射された塩化カリウム結晶中の着色中心の形成ならびにその光による褪色について)  
公表誌 未定
4. Effect of Plastic Deformation upon Colloidal Centers in NaCl Crystal  
(塩化ナトリウム結晶中のコロイド中心に及ぼす塑性変形の影響について) (帰山 亮と共著)  
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol.25 (1955), No.1
5. Effect of Plastic Deformation on Color Centers in Sodium Chloride Crystal  
(塩化ナトリウム結晶中の着色中心に及ぼす塑性変形の影響について)  
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol.27 (1957), No.1
6. Electric Conductivity of Powdered Ferroelectric Substances under Pressures  
(強誘電体粉末の加圧下における電気伝導について)  
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol.24 (1954), No.1
7. 高圧下鉱物の生成とその装置の概要  
(帰山 亮ほか1名と共著)  
公表誌 工業化学雑誌 第59巻(昭. 31)第11号