

氏名	平井正光 ひら い まさ みつ
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第7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2項該当
学位論文題目	塩化カリ結晶中の着色中心相互間の変換機構

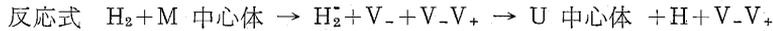
(主査)
論文調査委員 教授 内田洋一 教授 田中憲三 教授 富田和久

論文内容の要旨

F着色された KCl 結晶は、これに F 吸収帯域の光照射を行なうと、F 帯の褪色とともに A, M, R, N と称する吸収帯がこの順次で発生する。これは、すでによく知られている事実であるが、これらの吸収を示す諸中心相互間の関係、とくに F 中心との関連はまだほとんど明らかにされていない。著者は、まず F 帯の光吸収に基づく褪色に際し、その初期に現われる A, M 帯の生成過程を F 中心体の濃度に関連して精密に実験した。すなわち、結晶を K 蒸気中で加熱し、F 中心の濃度を異にする多くの試料を作製し、高濃度の結晶はうすく、低濃度のものは厚くへき開し、結晶中の F 中心の全量を一定に保って測定を行なった。その結果、F 帯の褪色は、F 中心の濃度に無関係に急激に減少する最初の段階と、濃度に依存した褪色度を示す第二段階とに分かれることを見出した。これと同時に M 吸収帯の生成を測定したが、F 褪色の第一段階では M の生成は F 中心の濃度が大きい結晶ほど大きく、その生成速度は F 中心濃度の平方根に比例した。さらに、第一段階では、F 中心濃度の小さい結晶ほど、F 吸収帯の半値幅が見掛け上増大するが、これは吸収の極大波長 $620\text{m}\mu$ 、半値幅 0.2ev の新しい吸収帯の発生によるものであって、これは Petroff の A 帯にはかならないことがわかった。すなわち、従来の疑問を解決して、A 帯は結晶固有のものであり、F 中心の濃度が小さい結晶ほど生成しやすいことを明らかにした。著者は、これらの事実によって、A, M 帯の生成は F 中心の濃度に依存し、F 濃度が大きい場合は F 褪色によって直ちに M 帯が生ずるが、F 濃度が小さい場合はまず A 帯を生じ、これを介して M 帯が生成されるという結論に到達した。また著者は、A 中心と M 中心の和は崩壊した F 中心の数に等しいと考え、Smakula の公式を用いて、A および M 帯の振動子強度の値としてそれぞれ 0.73 ± 0.04 、 0.28 ± 0.02 の値を得た。

著者はつぎに、U 中心を含む KCl 結晶について研究した。U 中心体は負イオン格子点に存在する H⁻イオンで、 $216\text{m}\mu$ に吸収極大を有するが、温度 -100°C 以上では光吸収によって H₂ 分子を形成し、これは結晶中に拡散し、一方で F 中心を生ずることが知られている。著者は、このようにして作られた F 中心から、さらに F 光照射によって作られた諸中心体の褪色が、純粋な付加着色 KCl の場合と著しく

異なることを見出した。まず、この場合 M と U 中心の相互変換は 1:1 の関係がある。また F 中心は F 光照射によって M 帯を生ずるが、このとき A 帯の発生は見られない。M 帯は室温で不安定で暗収放置によってすぐに消滅し、U 中心に復帰する。この際 M 帯の褪色に伴い F 帯も一部減少するが、その減少量は消滅した M 帯の高さにほぼ等しい。F 帯の褪色は M 帯の褪色と相伴って起こるもので、すべての M 帯が消滅した後ではもはや F 帯は減少しない。著者は、この間の事情を



によって説明し、M,U 中心の相互変換が 1:1 の事実から、F 帯の減少は F 中心の崩壊を意味するものではなく、M 中心の第二吸収が F 吸収帯と重なっているための見掛け上の現象であるとし、M 中心の第二吸収帯の高さと半値幅はそれぞれ第一吸収の高さ F 帯の半値幅にほぼ等しいという重要な結論に到達した。

最後に著者は、金属二価イオンによる吸収帯と U 中心との関係についても実験を行なっている。Sr, Ca, Ba のイオンを含有する KCl 結晶に付加着色を施し、これに F 光を照射すると Z₁ 帯が発生する。これは 110°C 以上で Z₂ 帯に変化し、それぞれの構造が Seitz と Pick によって独立に別の様式で与えられている。著者はさらに、これに U 中心を導入し、M 中心に対して行なったと同様の実験を行なったところ、この場合 Z₁, Z₂ 帯ともに熱的に不安定となることを見出し、これを H₂ 分子との反応に起因すると結論した。一方、低温で F 光照射を行なうと、F' 中心は H₂ 分子の存在に影響されず、温度上昇によって F 中心に復帰した。したがって、H₂ 分子の反応は、F, F' 中心のような点的中心に対して起こるのではなく、格子空孔を含んだ比較的大きい中心に対して起こることを指摘したのである。

参考論文 1 および 2 は、はじめて分光光度計を用いて真珠の色を測定し、真珠の色管理に指示を与えたものである。参考論文 4, 5, 6 はいずれも着色中心と相互作用を行なう励起子の特性を実験的に研究したもので、参考論文 7 は励起子による U 中心の光電導度を取り扱ったものである。

論文審査の結果の要旨

主論文はアルカリ・ハライド結晶中に現われる各種着色中心の発生機構を解明するものである。著者の用いた試料は、(1)付加着色によって F 中心を生じた KCl 結晶、および(2) U 着色を行なったのち紫外照射によって F 中心を生じた KCl 結晶であって、(1)においては、結晶に F 光照射を行なうことによって発生する各種着色中心の消長、(2)においては結晶に同じく F 光照射を行なった場合の反応と結晶中に F→M 変換を起こしたのち、これを暗中に放置したとき生起する反応をそれぞれ研究した。

(1) 付加着色による結晶

著者は、結晶を K- 蒸気中で加熱し、F 中心の濃度を異にする多くの試料を作製し、高濃度の結晶はうすく、低濃度のものは厚くへき開し、結晶中の F 中心の個数を一定に保って測定を行なった。これらの結晶に F 光を照射すれば F 帯は褪色し、同時に A 帯と M 帯が出現する。F 中心の濃度の関数としてこの両帯の生長を観測すると、M 帯は F 中心の濃度が大きいほど生長が大きく、その生成速度は F 中心の濃度の平方根に比例し、逆に A 帯は F の濃度が低いものほど顕著に現われた。すなわち、A, M 帯の生成は F 中心の濃度に依存し、濃度が大きい場合は F 褪色によって直ちに M 帯が生ずるが、濃度が小さい場合は、まず A 帯が生じ、これを介して M 帯が生成されることが明らかとなった。この実験は、

同時にA中心が結晶に固有のもので、従来多少疑われていたように異質不純物ではないことを明らかにした。

(2) U中心より出発した KCl 結晶

U中心は負イオン格子点に存在する H^- イオンで $216m\mu$ に吸収極大を有し、この光吸収によって結晶内に H 原子と F 中心が生成されるが、さらに $-100^\circ C$ 以上でこの H 原子は拡散し容易に H_2 原子となる。著者は、この機作を考慮に入れながら、つぎの研究を行なった。まず U 中心を含む結晶に紫外照射を行ない F 中心を製作したが、この段階においては U と F 帯以外の吸収は認められない。よって、減少した U 中心と F 中心の数は 1:1 である。また、このことから U 中心の振動子強度は 0.94 ± 0.01 となった。つぎに、 $U \rightarrow F$ によって発生した F 中心に F 光照射を行なったところ、(1)の場合に反し、A 帯の発生は見られず、直ちに M 帯が発生した。しかしながら、この M 帯は室温で不安定で、暗中に放置すればしだいに消滅し、すべて U 帯に帰ってしまう。このとき F 帯も一部減少するが、その減少量は M 帯の高さとほぼ等しい。M 帯が消滅したのちは、もはや F 帯は減少を示さなかった。著者は、このような特異な現象はすべて結晶中に存在する H_2 分子と M 中心との反応 $H_2 + M \text{ 中心} \rightarrow H_2^- + V_- V_+ \rightarrow U \text{ 中心} + H + V_- V_+$ に原因するものと考え、さらに F 帯の一部減少は F 中心の崩壊を意味するものでなく、M 中心の第二吸収帯が F 帯と重なっているための見掛けのものであるという結論に到達した。この結論ははなはだ重要なもので着色中心研究者の着目している最大論点の一つに解決を与えるものと考えられる。

著者は、さらに、Sr, Ca, Ba 等のイオンを含有する KCl 結晶に U 着色を施した場合に生起すると考えられる Z_1 と Z_2 中心と H_2 分子との反応機構をも研究し、結論として、結晶中の H_2 分子は、F や F' のような点的欠陥中心と反応を起こすのではなく、むしろ格子空孔を含むような比較的大きい着色中心と反応を起こすことを指摘した。

参考論文はほとんどすべて、アルカリ・ハライド結晶中の励起子と種々の着色中心との相互作用というこの分野における最も興味ある研究に関するもので、数々の貴重な成果を示している。

以上述べたように、著者の論文は、アルカリ・ハライド結晶中の種々の着色中心が、諸種の要因によってどのように消長するかを、独創的な方法を用いて研究し、着色中心の発生機構、したがってその構造および相互間の作用を明らかにしたものであって、この分野の発展に貢献するところがはなはだ多く、著者の学識の高いことを示している。

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〕

第1部 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.14 (1959), No.10

第2部 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.15 (1960), No.7

〔参 考 論 文〕

1. 分光光度計による真珠の色の測定(1)

(内田洋一ほか1名と共著)

公表誌 応用物理 第23巻(昭. 29) 第10号

2. 分光光度計による真珠の色の測定(2)

(内田洋一ほか1名と共著)

公表誌 応用物理 第24巻(昭. 30) 第8号

3. The Bleaching of Color Centers in KCl Crystals Containing U Centers

(U 中心を含む KCl 結晶中の着色中心の褪色)

(上田正康と共著)

公表誌 Journal of the Physics and Chemistry of Solids. Vol.2 (1957), No. 1

4. Interaction of Exciton with Electron Trapping Centers in Alkali Halide Crystals

1. F and U Centers in KCl and KBr Crystals

(アルカリ・ハライド結晶中の電子捕獲中心と励起子との相互作用 1. KCl および K Br 結晶中の F および U 中心)

(上田正康ほか1名と共著)

公表誌 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.14 (1959), No.3

5. Interaction of Exciton with R Center in KCl Crystal

(KCl 結晶中の励起子と R 中心との相互作用)

(上田正康と共著)

公表誌 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.14 (1959), No.4

6. Interaction of Exciton with Electron Trapping Centers in Alkali Halide Crystals, 2. Quantum Yield for the U→F Conversion and Its Dependence on U-Center Concentration

(アルカリ・ハライド結晶中の電子捕獲中心と励起子との相互作用, 2 U→F 変換の量子効率およびその U 中心濃度への依存性)

(上田正康と共著)

公表誌 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.15 (1960), No.4

7. Exciton-Induced Photoconductivity of U Centers in KCl Crystal (KCl 結晶中の励起子で誘起された U 中心の光電導)

(上田正康と共著)

公表誌 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.15 (1960), No.7