

【 28 】

氏名	加藤利三 かとうりそう
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第20号
学位授与の日付	昭和37年6月19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	Optical Properties of LiF in the Extreme Ultraviolet (極端紫外における弗化リチウムの光学的性質)
論文調査委員	(主査) 教授 内田洋一 教授 田中憲三 教授 高橋 勲 教授 富田和久

論文内容の要旨

Alkali-halide 結晶の紫外部基礎吸収の研究はイオン結晶の電子帯構造を解明する上にきわめて重要であり、古くから多くの実験的および理論的研究が行なわれている。従来 Alkali-halide について行なわれてきた吸収測定はすべて蒸着薄膜を対象としていたため、結晶の不完全性や表面の汚蝕等による影響が避けがたく、また薄膜の厚み測定の大困難さのために吸収係数に関する定量的な知見が得られていなかった。また LiF についてみれば Alkali-halide の中で最も簡単な物質であり、理論的取り扱いも他の Alkali-halide にくらべて容易であるにかかわらず、その基礎吸収帯が 1000\AA 以下の極端紫外領域にあることおよび適当な礎台がないので蒸着薄膜による吸収測定も困難であり、未だ十分な研究が行なわれていなかった。著者は新たに製作した Seya-Namioka 型の真空分光光度計を用いて LiF 単結晶の第一励起子帯を反射測定の方法により研究し、(1) $2000\sim 900\text{\AA}$ にわたる領域での光学定数 n, k および吸収係数 K の絶対値を決定し、(2) 励起子帯の理論における二つの模型 (Electron transfer および Excitation 模型) を検討するため第一励起子帯の振動子強度の絶対値を実験的に決定し上記模型の適否を判定した。さらに (3) 極端紫外領域における唯一の光学材料として重視されている LiF 結晶の分光特性および不純物による影響を調べた。

LiF の純粋結晶の製作はかなり困難で著者は自作または輸入した単結晶についてそれぞれ測定を行ないそのうち最も純粋な結晶に関する測定値について解析を行なった。反射測定は室温にて入射角 15° で行なわれ、実測値から真正反射率を得るため多重反射による効果の補正を行なった。つぎに反射率 R をもとに Kramers-Kronig 関係式を用いて反射に伴う位相変化 θ を各波長につき数値積分により求め、これら R および θ から Fresnel の複素反射率の公式により $2000\sim 900\text{\AA}$ の領域での光学定数 n および k を得ることに成功した。また k の値から吸収係数 K を算出し LiF 第一励起子帯の全ぼうを明らかにしつぎのような値を得た。

- 1) 吸収極大波長: $12.7 \pm 0.1\text{eV}$
- 2) 吸収係数の極大値: $2.2 \pm 0.1 \times 10^6 \text{cm}^{-1}$

さらに n および k から複素誘電率 ($\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$) を求めこのスペクトルを Lorentz の分散公式により解析し第一励起子帯の振動子強度として

$$f_0 = 0.4 \pm 0.05/\text{molecule} \text{ を得た。}$$

この値は励起子の Excitation 模型について Dexter が理論的に推定した値ときわめて良く一致しており、著者は Excitation 模型のほうが適切であることを示した。つぎに光学材料としての純粋 LiF 結晶は約 1050\AA まで透明であるが、空気中で生成した結晶は加水分解による OH 基の混入のため 1400\AA 以下不透明になることを見出し、さらに純粋結晶でも室温で空気中または水中に放置すると徐々に表面から加水分解され約 20 日間で 1400\AA 以下の透過度が 30% 程度に低下し飽和状態に達することを明らかにした。

参考論文その 1 は主論文の実験に用いた真空分光光度計の試作とその性能について述べたものであり、その 2 およびその 3 は反射測定用クライオスタットの製作とそれによる LiF 結晶の測定を述べた主論文の前駆的報告である。その 4 およびその 5 は放射線照射を受けた LiF 結晶の極端紫外における光吸収の変化と F 中心および $222\text{m}\mu$ 吸収帯との関連をのべたものであり、その 6 は Γ イオンを含む KCl 結晶についてその吸収端に現われる局在励起子吸収に関する新しい発見の報告であり、その 7 は NaI-Tl および KI-Tl 燐光体の吸収および発光スペクトルからその螢光過程を明らかにしたものである。

論文審査の結果の要旨

Alkali-halide 結晶の基礎吸収の研究は、固体内の電子過程を解明する上にきわめて重要であって、LiF 結晶を除いては、すでに若干の研究が発表されている。しかるに、LiF の単一結晶は他の Alkali halide にくらべ最も遅れて人工的に合成され、またその基礎吸収が極端紫外領域にあるための実験的困難の理由で十分な研究は全く存在しなかった。著者加藤利三は LiF の光学的性質が実験的にも理論的にもはなはだ興味あることを推察し、まず波長 600\AA まで使用しうる真空紫外分光光度計を設計試作し、これによって LiF 結晶の基礎吸収端付近の特性を研究した。

著者の試作した分光光度計は Seya-Namioka の理論によるもので、この原理の有効性を初めて実証した。LiF 結晶は極端紫外領域で最も透明な物質として知られ、その吸収を調べるとき、その薄膜を蒸着すべき基台がない。そこで著者は反射率の測定から出発して、光学理論によって吸収係数のみならず屈折率をも導出する方法をとった。すなわち、まず分光光度計を出た各波長について、結晶の反射光と入射光の強度比を求め、これを実測反射率とした。ついで各種要因を考慮して真正反射率を求めた。著者はこの真正反射率の資料をもとに Kramers-Kronig の関係式を用いて、LiF 結晶の分散、吸光および吸収係数の曲線を得たのであるが、これによって LiF 結晶の第一励起子帯の吸収極大波長を $12.7 \pm 0.1\text{eV}$ 極大吸収係数を $2.2 \pm 0.1 \times 10^6 \text{cm}^{-1}$ と決定した。

さらに著者は Lorentz の分散公式を適用して第一励起子帯の振動子強度の値

$$f_0 = 0.4 \pm 0.05/\text{molecule}$$

を得たが、この値は Dexter が励起子の Excitation 模型により推定した理論値に近く、重要な結論である。

参考論文その 1 は著者等が試作した真空紫外分光光度計の内容報告である。その 2、その 3 は主論文の前駆的な意味を有するもの、その 4、その 5 は LiF 結晶を γ 線、 β 線で照射した場合に発生する新しい

中心体の特性を研究したもの、その6はI⁻イオンを含むKCl結晶についてその基礎吸収端に現われるI⁻イオンに局在した励起子吸収に関する新しい結果である。その7はKI-Tl, NaI-Tl結晶中のTlの光物性的挙動を研究したものである。

これを要するに、著者の主論文は極端紫外領域におけるLiF結晶の光学的性質を研究し特に励起子吸収の位置、形状、吸収係数、振動子強度を決定し、基礎吸収の理論的考察に重要な資料を呈出したものであり、参考論文もまたAlkali-halide内の電子過程に貴重な知見を加えるものである。

よって、著者の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。