

【 44 】

氏 名	小 島 和 子 こ じ ま かず こ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 79 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 12 月 22 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	Studies on Z_2-Centers in Alkali Halide Crystals (アルカリハライド結晶の Z_2 -中心に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 内 田 洋 一 教 授 田 中 憲 三 教 授 松 原 武 生

論 文 内 容 の 要 旨

著者は主論文で、二価の不純物原子を含むアルカリ・ハライド結晶が示す Z -吸収および発光帯の熱および光による諸特性と、それに関係した光化学過程の研究を報告し、 Z 系とくに Z_2 -中心に対し、Pick や Seitz と全く異なる新しい model を提出した。

著者の用いた試料は CaCl_2 , SrCl_2 および BaCl_2 を 1~0.001 mole % の濃度で KCl または NaCl に、あるいは CaBr_2 , SrBr_2 および BaBr_2 を同じく KBr に混合し Kyropoulos 法で、それぞれ単一結晶に作りあげたものであった。それらの結晶は K または Na 蒸気中で付加着色されるが、着色中心の濃度は約 $10^{17}/\text{cm}^3$ である。

これらの結晶試料に F 光を照射すれば、結晶の示す F 帯が減少するとともに Z 系の吸収帯が発生することとは一般に知られた事実である。著者はとくに $\text{KCl}:\text{Sr}$ においては F 帯が全く消失し、 $220\sim 1,200\text{m}\mu$ の波長領域中では Z_2 -帯（とそれに従属する Z_2^* -帯）のみが存在するような試料を得ることに成功した。そしてこのような試料について $F\rightarrow Z_2$ 間の転化の機構を詳しく調べたところ、転化の過程中に Z_2 -帯の他に Z_2^* -帯という新しい帯が発生することを発見した。ただし、この際、 Z_2 -帯と Z_2^* -帯の比は常に一定で、後者は、 Z_2 -中心のより高い準位への転移によって起こると理解した。また、 $F\rightarrow Z_2$ の転化の前後において吸収の全面積は常に一定である。著者は、 Z_2 -帯は後に論ぜられるように、二価アルカリ土金属原子の $S\rightarrow P$ 転移によると考えられるので、その存在する結晶場は、縮退した P 状態を分裂しないような対称即ち cubic か tetrahedral でなければならないとした。

つぎに、結晶に F または Z_2 光を照射する場合、この結晶が F -中心と Z_2 -中心を共有するときは、 Z_3 と F -中心が発生するにかかわらず、結晶が Z_2 -中心のみを有するときは、 Z_3 -中心は発生しないことがみとめられた。このことから著者は Z_3 -中心は Z_2^+ -中心であり、従って、 Z_2 -中心は捕獲電子を二つ以上もたねばならないが、実際、 Z_2 -中心のみを含む結晶で、E. S. R. が見出されないという大倉等の実験事実を考えて、その捕獲電子の数は 2 個と推定した。

ここで、著者は、 Z_2 -帯と Z_3 -帯の各々の peak 位置とアルカリ土類の原子とイオンのそれぞれのスペクトル線（原子の $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$, $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 線、イオンの $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ 線）の間に規則正しい対応のあることを指摘して、これを、上に提案した model に対する一つの有力な証拠とした。

最後に、著者は、 Z_2 -中心の有効振動数 ω_g, ω_e が F-中心のそれらに比し大きいことから、 Z_2 -中心は F-中心にくらべて母体格子中で相当つまった位置にあると考えた。また、 Z_2 -帯の peak 波長は測定温度が低くなるにつれて少しずつ短波長方向にずれるが、そのずれは F-帯のそれに比し、大体小さいことから、 Z_2 -中心は Madelung potential が第一近似で 0 になるところにあると考えた。

以上の諸条件を満足する Z_2 -中心の model として、著者は、アルカリ・ハライド格子間にあるアルカリ土類原子を提案した。

参考論文その 1 は、放射性同位元素の工業的応用に関するものであり、他は、すべて、アルカリ・ハライド結晶の着色中心に関するものである。とくに、その 7 から、その 9 までは、著者の KCl-A 中心に関する一連の研究で、この中心の構造が、KCl の Cl^- 空位のまわりの K^+ の一つが Na^+ で置換された F-中心であることを明らかにした貴重な論文である。その 10 は、さらに進んで、KCl, KBr 中の Li, Na による A-中心の一般的な光的、熱的性質、励起された Li-A-中心の再配列の度合、形成機構などを論じたものである。

論文審査の結果の要旨

アルカリ・ハライド結晶の Z 系中心が Pick によって発見せられてより、一応当時の実験事実を基礎とした二つの模型が提案されている。一つは、Pick によるもので、 Z_2 -中心を結晶内の正イオン位置を置換した 2 価イオンに捕えられた一個の電子とするもの、他は、Seitz によるもので、主として kinematical の立場から、 Z_2 -中心は一對の正負イオン空位と一個の 2 価イオンよりなる欠陥に捕えられた一個の電子とするものである。その後、Camagni, Chiarotti をはじめ多くの人々によって、この重要な着色中心に関し多くの実験事実が報告されている。しかしながら、いまだ報告された実験結果の間に一致性をかくことがあり、一義的に Z_2 -中心の模型を決定するには至っておらない。

著者は、現在考え得る細心の注意のもとに、優秀な結晶試料を製作し、これによって、各種アルカリ・ハライド結晶中の Z-中心の熱的、光的性質を研究したが、とくに KCl:Sr については、 $F \rightarrow Z_2$ の転化の機構を詳細に調べて、 Z_2 -中心の構造を明らかにした。さらに、 Z_2 -中心の吸収および発光測定によって、その構造に関係した常数を決定して配置座標曲線をえがいている。これらの知識から、著者は、 Z_2 -中心は少なくとも 2 個の電子をもつ対称性の高い中心であり、 Z_3 -中心は、 Z_2 -中心から一個の電子を失った中心であること、また、 Z_2 -中心は、結晶中の比較的つまった位置に存在するであろうとの推論を得ている。さらに、 Z_2 -帯の peak の位置とアルカリ土類の自由原子の $S \rightarrow P$ 遷移によるスペクトル線の間に 1 対 1 の対応があることを発見し、結局著者は、 Z_2 -中心に関する model として、アルカリ・ハライド格子間にあるアルカリ土類原子を提案しているが、この model は現段階における Z_2 -中心に関する実験的諸事実を矛盾なく巧みに説明している。なかんずく、この model によって Z_2 -中心に E. S. R. および二色性が出現しないという最近の研究の結果が理解できることは注目に値する。

参考論文10編のうち、その1を除くすべてはアルカリ・ハライド結晶の着色中心に関する、実験的および理論的研究である。とくに、その7からその10までは著者のアルカリ・ハライドの中心に関する一連の研究で、この中心の構造をはじめて明確にした貴重な論文である。

要するに、小島和子は、アルカリ・ハライド結晶の着色中心研究の分野において、重要な問題を解決し、価値ある知見を加えて、この分野の発展に大きく貢献するとともに固体物理学の研究領域において豊富な知識と、すぐれた研究能力を有することをしめた。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものとみとめる。