

氏名	松本弘明 まつもとひろあき
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第132号
学位授与の日付	昭和41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	EPR and Optical Studies of Cupric Ions in MgCl₂ and CdCl₂ (塩化マグネシウム及び塩化カドミウム中の二価銅イオンの電子常磁性共鳴及び光学的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 内田洋一 教授 高橋 勲 教授 富田和久 教授 長谷田泰一郎

論文内容の要旨

主論文は CdCl₂ 型結晶に鉄族イオンとして電子構造が簡単でかつ母結晶の金属イオンと同じ原子価をもつ銅イオンを不純物として含有せしめ、これに基づく電子常磁性共鳴吸収と近紫外光吸収を測定し、母結晶と銅イオンの相互関係を明らかにしたものである。

著者は 1 mole % 以上の銅イオンを含む結晶の電子常磁性共鳴吸収では液体空気温度で結晶軸に対して静磁場の方向を変化させた場合、異方性を示す幅広い帯と、これを示さない 4 本の弱い satellite 帯とが重畳することを明らかにした。また、この 2 種の吸収の強度比は銅の量に依存し、銅の量がませば satellite 帯の強度が相対的に増加することを CdCl₂ の粉末試料で示している。この事実から、著者は幅広い帯と satellite 帯は異なった常磁性中心に基因するとし、それぞれの g -値、satellite 帯の構造から考えて、幅広い帯は母結晶の金属イオンに置き換った 2 価銅イオン、satellite 帯は立方対称の位置に入った 2 価銅イオンによるものという推論を下し、研究の出発点とした。

著者によれば、金属イオンに置き換った 2 価銅イオンの受ける結晶場は 6 個の近隣塩素イオンによる正八面体対称と結晶全体のもつ C-軸方向の 3 割軸対称である。3 割軸対称場は主として C-軸に垂直で銅イオンを含む面内にある 6 個の金属イオンによるものとした。それらを点電荷に近似して場の大きさを計算して銅の T_{2g} 準位に約 2000cm^{-1} の項分離の値をえたが、これは銅の D 準位が八面体対称場から受ける分離の平均値として一般に知られている 15000cm^{-1} に比して小さい。よって 3 割軸対称場は正八面体対称場に対して摂動として取り扱い得る。

著者はこの仮定のもとに幅の広い帯に見られる磁気吸収を説明するため 2 つの可能な機構を検討した。第一の機構では 3 割軸対称場と銅のスピン-軌道相互作用を同等な摂動と考える。この観点では銅イオンの基底状態は Kramers doublet, L_6 と (L_4, L_5) に分裂するが、それにさらに Zeeman 項が摂動として作用することになる。この場合、著者の計算によれば、磁場を C-軸に平行にかけると $g = 2$ の転位が可能であるが、垂直にかけた時にはエネルギー準位の分離が得られず、磁気共鳴が起こらないことになった

が、これは実験事実と矛盾する。著者は第二の可能な機構として銅イオンを取り巻く6個のClイオンの配置が直方体対称のJahn-Teller変形をしていて銅イオンの基底状態が軌道一重項になるとし、それがZeeman分離を行ない、磁気吸収をすると考えた。この場合は、基底状態 E_g は $E\theta_g$ と $E\epsilon_g$ に分離し、上部状態 T_{2g} は E_{xg}, E_{yg} および A_{1g} に分離する。直方体対称軸をZ軸に、他の2軸をX軸とY軸にえらび、gテンソルが求まるが、直方体対称軸としては互に直交する3つの方向が可能であり、液体空気温度では測定中にこの3つの直方体対称軸間にreorientationが行なわれるとすれば、観測されたg-値は3つの方向について平均したものであると考えられ、結局C-軸をw-軸とした直交座標u v w系でのgテンソル式

$$g_w = 2 - \frac{2\lambda}{3} \left| \langle E \| L_x \| T_2 \rangle \right|^2 \left\{ \frac{1}{E_e - E_o} \right\}$$

$$g_u = g_v = 2 - \frac{\lambda}{3} \left| \langle E \| L_x \| T_2 \rangle \right|^2 \left\{ \frac{1}{E_A - E_o} + \frac{1}{E_e - E_o} \right\}$$

がもとめられた。ここで λ はスピン-軌道相互作用の常数、 E_A は A_{1g} のエネルギー、 E_e は E_{xg} および E_{yg} の、 E_o は $E\theta_g$ および $E\epsilon_g$ の平均エネルギーである。一般に妥当とされている値 $E_A - E_o \approx 10700\text{cm}^{-1}$ 、 $E_e - E_o \approx 9200^{-1}$ 、 $\lambda = 820\text{cm}^{-1}$ および $|\langle E \| L_x \| T_2 \rangle|^2 = 6$ を利用して

$$g_w = 2.36$$

$$g_u = g_v = 2.32$$

を得ているが、これらは実験値に略々近く、したがって、著者が考えた第二の機構の妥当性を示している。

光吸収の研究は MgCl_2 について詳しく行なわれた。 MgCl_2 の単結晶では $350\text{m}\mu$ 付近に二価銅イオンに基づく間隔約 3000cm^{-1} 、強さの略々等しい2本の吸収極大を得ている。著者は銅イオンをとりまく6個のClイオンを含めたsemi-moleculeモデルを導入し、かつEPRの研究の場合と同様に3割軸対称の摂動によって分離した準位 A_{1u} と $E_u \rightarrow E_g$ よりのcharge transfer転移を仮定すれば波長および強度比が説明し得ること、即ちEPRの研究の場合に考えたモデルと基本的には同一のモデルで光学現象をも説明し得ることを報告している。

なお、参考論文5は、主論文において取り扱った CdCl_2 結晶に銀イオン、および銅イオンを一価の形でdopeし、これに γ 線を照射した場合の電子常磁性共鳴を研究したもので、銀および銅イオンは結晶中で二価に変じ、特に銀イオンは1個の隣接塩素イオンとの間に超微細構造を持っていることが明らかであり、これにより銀イオンは塩素イオンの空所を伴った圧縮された形の直方体対称場と3割軸対称場との重畳された場を受けていることが推論されることを報告している。

論文審査の結果の要旨

二価銅イオンは単純な電子構造を有し、基底状態 2D の取り扱いが比較的容易なため多くの結晶中にdopeされ常磁性共鳴吸収の研究の対象になっている。しかし、これが正八面体対称又は軸対称の場合の中におかれた場合、その基底状態は二重の軌道縮退をしているので、実験的に観測される常磁性共鳴が現わ

れるには、まず、この縮退がとけていなければならない。この縮退のとける機構は、従来興味ある問題とされている。すでに Tutton 塩や Fluosilicate 中に dope した二価銅イオンの常磁性共鳴吸収の研究では上記の縮退の解放は近隣イオンの Jahn-Teller 変形によるとの示唆が与えられている。しかしながら、これらの結晶は構造が甚だ複雑な含水錯塩結晶であり、二価銅イオンに対する結晶場の解釈は必ずしも明瞭ではない。また、たとえ簡単のため母結晶をアルカリハライドにとっても二価イオンの導入のため正イオン空位の発生を考慮すれば、結晶場の解釈は一義的ではない。これらの観点から、著者は構造が単純で二価銅イオンと同じ価の金属イオンをもつ CdCl_2 型の CdCl_2 および MgCl_2 をえらび、これに二価銅イオンを dope した結晶の電子常磁性共鳴吸収を測定し、その結果を検討した。その結果、常磁性中心に二種類あり、一つは格子間の立方対称場中にある二価の銅イオンであり、他の一つは母結晶の金属イオンに置き換った二価の銅イオンであることがわかった。そして二価銅イオンを大量に dope すれば結晶の格子間位置に入る二価銅イオンの増加の割合が金属イオンに置換わる二価銅イオンの増加の割合よりも大になることが見出された。後者の常磁性中心は正八面体対称場に摂動として重畳せる 3 割軸対称の場にあることが推定されたので、これの現わす常磁性共鳴吸収を説明するための 2 つの可能性を考察した。

結論として、第一の可能性、すなわち、結晶場およびスピン軌道相互作用による基底状態の分離を考慮することによって、実験結果を説明することは不可能であった。よって、著者は第二の可能性として、二価銅イオンを取りまく Cl^- イオンのつくる正八面体に Jahn-Teller 変形がおこっており、その変形軸が測定液体空気温度では reorientation をおこし得ると考えたが、これによってはじめて実験結果を充分説明し得ることを g テンソルに対する式を導出し、それを計算することによって示したのである。著者はまた光学的吸収の測定により、 MgCl_2 中に dope した二価銅イオンは常磁性共鳴吸収で用いたのと同じ仮定に従って近隣の Cl^- イオンと、かなり covalent な結合をして基底状態から約 $30,000\text{cm}^{-1}$ のところに約 $3,000\text{cm}^{-1}$ の間隔で ^2Eu および $^2\text{A}_{1g}$ の奇状態を持つと結論している。

以上のように、著者松本弘明の学位論文は CdCl_2 型結晶中に dope された二価銅イオンの特性を磁気共鳴吸収および光学吸収によって詳細に解明したものであって、固体分光学分野において貢献するところが甚だ大きい。

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認める。