

氏名	坪井泰住 つばい たい じゆう
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第199号
学位授与の日付	昭和45年11月24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	理学研究科物理学第一専攻
学位論文題目	<b>Thallous Ion Dimer Center in Alkali Halide Crystals</b> (アルカリハライド結晶におけるタリウムイオン対中心)

論文調査委員 (主査) 教授 中井祥夫 教授 富田和久 教授 端 恒夫

### 論文内容の要旨

不純物イオンとして $Tl^+$ イオンを含むアルカリハライド結晶の光学的性質については、多くの研究がなされており、 $Tl^+$ イオンモノマー中心の電子状態はほとんど明らかにされている。これに対し、 $Tl^+$ イオンの濃度が高い(0.01mole%以上)結晶において新しく見出される二つの $Tl^+$ イオンが対になった $Tl^+$ イオンダイマー中心については、現在に到るまで余り詳しく調べられておらず、その性質についても、確定していない点が多い。

本論文では現在問題とされている(1) $Tl^+$ イオンダイマーの結晶中における幾何学的構造、(2) $Tl^+$ イオンダイマー中心体の電子準位、および(3) $Tl^+$ イオンダイマーによる発光スペクトルを明らかにするためにKI-Tl, KBr-Tl, KCl-TlおよびKCl-Inの各結晶についてその吸収、発光および励起スペクトルを15°Kから300°Kにわたって実験的に調べた結果が報告されている。すなわち、これらの結晶の吸収または発光スペクトルの濃度依存性を詳しく測定することによって試料中に $Tl^+$ イオンダイマーおよび $In^+$ イオンダイマーの存在を確認することができた。KI-Tlにおいては、 $Tl^+$ イオンダイマー吸収帯がA帯の長波長側に2本、C帯の長波長側に3本見出され、長波長側より $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ および $C_2$ 帯と名付けられた。これらに相当する吸収帯はKBr-Tlにおいてもすべて観測されたが、KCl-TlおよびKCl-Inにおいては使用した光学系の関係で、それぞれ $A_2$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ 帯および $A_1$ ,  $C_1$ 帯のみが観測された。

次に、本論文では、得られたダイマーの吸収スペクトルを解析するために、ダイマーのエネルギー準位図を求めることが試みられている。まず、ダイマーを二つのモノマーが弱く結合している準分子と考えて、豊沢・井上によって与えられたモノマーの波動関数を用いて Heitler-London の方法により準分子の波動関数を作りあげた。ダイマーに対するハミルトニアンとしては、二つのモノマーに対するハミルトニアンに、クーロン力で近似されるモノマー間の相互作用ハミルトニアンを加えたものを用いた。これらを用いて作られたエネルギー準位図からは、4本の吸収帯が予想され、そのうちの2本はA帯に他の2本はC帯に関係している。観測された $A_1$ 、および $A_2$ 帯は、(1)それらがA帯の近くに付随していること、

(2) それらの吸収強度の比がエネルギー準位図から導かれる値に一致していること、および (3)  $A_1-A_2$  帯間のエネルギー間隔が  $D_{2h}$  対称性をもつダイマーに対して導かれる値とよく一致することから、上述のA帯に関係した2本のダイマー吸収帯であると同定した。さらに観測された  $C_1$  および  $C_2$  帯は、(1) それらがC帯の近くに付随していること、(2)  $A_1$  帯と  $C_1$  帯との強度比がエネルギー準位図より期待される値に近いこと、および (3)  $A_1-A_2$  帯間と  $C_1-C_2$  帯間とのエネルギー間隔比がエネルギー準位図より期待される値に近いことから、上述のC帯に関係した2本のダイマー吸収帯であると同定した。

このような同定は、KCl-Inの  $In^+$  イオンダイマーの場合にも適用できる。観測された5本のダイマー吸収帯のうちで残る  $B_1$  帯については、(1) それがB帯の近くに付随していること、(2) KI-Tl, KBr-Tl および KCl-Tl においてB帯と  $B_1$  帯とのエネルギー間隔がほとんど同じであること、および (3) 5本のダイマー吸収帯のうちで一番強度が小さいことから、禁止帯であるB帯に関係したダイマー吸収帯と考えられるが、その振動子強度の値がB帯のものに比べて約一桁大きいこととB帯と異なって、その強度が全く温度変化しないことから、B帯に直接関係するダイマーの禁止帯に、エネルギー的に近いところにある許容帯の  $C_1$  帯が混ぜられることにより  $B_1$  帯が誘起されていると推論した。

Tl<sup>+</sup> イオンダイマーの幾何学的構造に関しては、(1)  $A_1-A_2$  帯間のエネルギー間隔、(2)  $A_1$  帯とA帯との振動子強度の比および (3) ハロゲンイオンを変えたKI-Tl, KBr-Tl および KCl-Tl のダイマーの吸収スペクトルにおいて顕著な相違が見られなかったこと、から  $D_{2h}$  対称性のダイマーのモデルより  $D_{2h}$  対称性のダイマーのモデルの方がより確からしいとの結論を得ている。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は、不純物イオンとしてタリウムイオンを含む沃化カリウム、臭化カリウムおよび塩化カリウム結晶におけるタリウムイオンによる吸収および発光を詳しく測定し、それより得られた知見に基づいてタリウムイオンダイマーの電子状態および幾何学的構造についての考察を試みている。さらに、タリウムイオンと同じ電子配置を有するインジウムイオンを不純物イオンとして含む塩化カリウム結晶についても吸収および発光を測定し、タリウムイオンダイマーに関する考察がインジウムイオンダイマーにも適用できるか否かについての検討を行なっている。

申請者は、吸収および発光スペクトルの濃度依存性から結晶中のダイマー中心の存在を確認し、吸収および励起スペクトルより5本のダイマー吸収帯を見出した。このダイマー吸収帯を解析するために、二つのモノマイオンが弱く結合した準分子モデルを用いてダイマーに対するエネルギー準位図を作りあげ、それから導かれるスペクトルと観測されたスペクトルとを比較することにより吸収帯の定量的な準位同定を試みた。その結果、各種の sample について統一的な解釈を下すことに成功し、さらに、この同定がインジウムイオンダイマーにも適用できることを明らかにした。

これらの結果は、申請者による解析方法が一応満足なものであることを示している。また、ダイマー吸収帯の振動子強度の値を求めていること、およびダイマーの発光が二種類の発光帯から成り立っていることを明らかにしたことは、吸収および発光過程におけるダイマーの電子状態の解明について重要な意義を有するものである。

ダイマーの結晶中における幾何学的構造に関しては、従来より偏光測定の結果から $D_{2h}$ 対称性のダイマーと、 $D_{4h}$ 対称性のダイマーとの二つの異なったダイマーに対するモデルが提案されていたが、申請者は(1)二つのダイマー吸収帯間のエネルギー間隔、(2)ダイマー吸収帯とモノマー吸収帯との振動子強度の比および(3)ハロゲンイオンを変えた沃化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム結晶におけるダイマーの吸収スペクトルの類似性から $D_{2h}$ 対称性を持ったダイマーのモデルを支持した。ダイマーに関して偏光測定法以外の方法によって、そのモデルに対する解析を提案したのは今回の論文がはじめてであり、かつ、その結果は納得されるものである。

以上のように、この研究は、不純物イオンダイマーの電子状態および幾何学的構造を明らかにすることを試みたものであり、精密な測定技術を駆使することにより、これまで確定されていなかった点について明確な結論を与えたことは、今後のこの分野での研究の発展の重要な緒となるものと考えられる。参考論文で得られた結果は、すべて主論文にもられた内容を指向する意味での予備的な内容と意義をもっており、申請者が物性物理学の分野、特に不純物中心に関する光物性の分野において広い知識とすぐれた研究能力をもつことを示している。このように、本論文は不純物中心の問題を通じ、物性物理学の発展に寄与するところが少なくない。

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。