

氏名	山下博志 やましたひろし
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第268号
学位授与の日付	昭和48年1月23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	Optical Properties of Sodium Nitrate in the Vacuum Ultraviolet Region (真空紫外域での硝酸ナトリウムの光学的性質)
論文調査委員	(主査) 教授 中井祥夫 教授 浅井健次郎 教授 端恒夫

論文内容の要旨

本論文は硝酸ナトリウム (NaNO_3) の光学的性質を調べることにより、分子性イオン基を持つ異方性イオン結晶であるというこの物質の特徴が、その電子状態にどの様に反映されるかを実験的に解明する事を意図している。

硝酸アルカリ (ANO_3) の蒸着膜による吸収スペクトルでは約 6eV に NO_3^- の分子内遷移に伴う吸収帯 (S_1 帯) が観測され、又高エネルギー側 $10\sim 12\text{eV}$ 領域には NO_3^- から金属イオンにともなう単位への電子移動による二つの吸収帯 (S_2, S_3 帯) が観測される。本論文では硝酸アルカリのうち、結晶構造が比較的簡単で、かつ単結晶の作り易い物質としてカルサイト型構造 (D_{3d}^6) を持つ NaNO_3 に注目し、その単結晶について偏光反射測定を行い、吸収スペクトルに見られる上述の吸収帯に関して偏光依存性及び吸収強度を決定し、電子遷移の同定を行っている。

上記 S_1 および S_2 両帯は真空紫外部にある為、通常用いられる透過型偏光子及び検光子の使用は不可能である。この為、 KCl 単結晶の擬ブリュースター角 ($\sim 60^\circ$) における反射によって得た偏光を光源とし、偏光度は金コートした鏡の 45° における反射率の測定から求めている。反射率測定は NaNO_3 単結晶の研磨面及び劈開面について行なわれたが、研磨面については反射率の低下及び再現性の悪さからデータの信頼性に欠ける事、他方劈開面では反射率が高く、再現性にも富む事が判明した。従って本論文においては、反射率の測定は主として劈開面について行なわれている。

NaNO_3 の劈開面はC軸に対して $43^\circ 49'$ 傾いた ($10\bar{1}1$) 面であるが、この面の常光線及び異常光線に対する反射率 (R_o, R_e') の Kramers-Kronig 解析から先ず複素誘電率の組 (ϵ_o, ϵ_e') が決まる。ここで常光線に対する誘電率 ϵ_o はそのままC軸に直角な方向に対する主誘電率であるが、C軸方向の主誘電率 ϵ_e は一定の関係式を用いて異常光線側の誘電率 ϵ_e' から求める事が出来る。

以上の測定及びデータの解析から得られた結論は以下に示すようなものである。

(1) NaNO_3 単結晶の劈開面に対する反射率を測定する事により信頼性の高い光学定数が得られた。又、

得られたスペクトルの形状は蒸着膜による吸収スペクトルの測定結果ともよく一致する。

- (2) S_1 帯は常光線 ($E \perp C$) に対して活性であり、その振動子強度は局所場補正を行った結果 NO_3^- 分子当たり 0.49 となった。この値は孤立した NO_3^- に対して McEwen が分子軌道法で計算した値 ($f = 0.34$) とほぼ一致する。従ってこの吸収帯は NO_3^- の $\pi_2 \rightarrow \pi^*(A_1' \rightarrow E')$ なる分子内遷移によるものであるという事が出来る。
- (3) S_2 帯は常光線に対して活性であり、 NO_3^- においてエネルギー的に接近した二つの分子軌道 $n_1(a_2')$ 及び $n_2(e')$ のうち $n_2(e')$ 軌道にともなう準位から Na^+3s 軌道にともなう準位への電子遷移に対応するものである。

論文審査の結果の要旨

申請論文は硝酸ナトリウム (NaNO_3) の単結晶について偏光反射スペクトルの測定から光学定数を決定し、結晶中での電子状態についての考察を試みたものである。

硝酸ナトリウムは約 6eV に NO_3^- に固有の吸収帯を持つが、本論文においてはこの吸収帯が常光線、即ち NO_3^- 分子の平面内で振動する偏光に対して活性である事が明らかにされ、その振動子強度は NO_3^- 分子当たり、局所場補正を行なって約 0.49 であることが示された。申請者は以上の実験結果と McEwen による NO_3^- に対する分子軌道計算との対応から、この吸収帯を NO_3^- の $\pi_2 \rightarrow \pi^*(A_1' \rightarrow E')$ なる分子内遷移によるものと同定した。次に、高エネルギー側約 10eV に見られる吸収帯もその偏光依存性が常光線に対して活性である事から、この吸収帯をエネルギー的に接近した NO_3^- の二つの分子軌道 ($n_1(a_2')$, $n_2(e')$) のうち、 $n_2(e')$ 軌道から Na^+3s 軌道への電子移動に伴う遷移であるとの同定を行なった。

NaNO_3 は光学材料として重要な物質であり、可視及び紫外部において強い複屈折性を示すが、その原因が約 6eV に位置する NO_3^- の分子内遷移による事、及び NO_3^- 分子の結晶内での整列配向による事が本論文において明らかにされた事は意義深い。又、本実験において主光学定数を求める際に用いられた手法は本研究独自のもので、この方法は光学主軸に対してかたむいた劈開面を持つ他の一軸性結晶についても適用可能である。

申請者は従来よりイオン基を持つイオン結晶の電子状態に興味を持ち、第一段階として先ず蒸着膜について硝酸アルカリの吸収スペクトルを測定し、それにつづいて本論文においては初期の吸収測定から得られた定性的な知見に基づき、 NaNO_3 単結晶の反射スペクトルから信頼性の高い光学定数を決定すると共に電子状態について更に一步進んだ解析を行なった。これ等の結果にもとづいて、硝酸アルカリの電子状態に関して、イオン基に固有な特徴およびイオン結晶に固有な特徴の両方が現われている事を明らかにした。

上述の様に本研究では光物性の分野において従来は余り取上げられなかった物質である分子性イオン結晶を対象として、イオン結晶及び分子性結晶の双方にまたがる特性を正確に把握すると共に、硝酸アルカリに見られる強誘電性、相転位等の興味ある現象に関しても、光物性的研究に対する基礎的な資料を提供するものである。

これ等の事は申請者が物性物理の分野、特に真空紫外領域における光物性の分野において、広い知識と

独創的な研究能力を持つことを示している。又、本論文によって得られた結果は固体中の電子状態に関して新しい知見を加えるものであり、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。