

氏 名	中 川 英 之 なか がわ ひで ゆき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 269 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 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 第 一 専 攻
学位論文題目	Absorption and Luminescence of Br₂-clusters in NaCl:Br (NaCl:Br における臭素イオンクラスターの吸収と発光)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 井 祥 夫 教 授 長 谷 田 泰 一 郎 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

塩化ナトリウムに少量の臭素イオンを混入した結晶では、母体である塩化ナトリウムの基礎吸収端の長波長側に、孤立した臭素イオン（モノマー）による吸収帯が観測される。これは孤立した臭素イオンに局在した局所励起子による吸収であり、この吸収帯のピーク近辺の波長の紫外光により、4.0eV にピークをもつ発光帯が、又、その低エネルギー側尾部の波長の紫外光により、5.15eV にピークをもつ発光帯がそれぞれ励起される。前者は臭素イオンモノマーに、又、後者はダイマーによるものである。即ち、モノマー吸収帯の低エネルギー側尾部には、ダイマーによる吸収帯が隠されていると考えられる。しかし、この波長領域では母体である塩化ナトリウムの基礎吸収端及び臭素イオンモノマーによる吸収との重なりが大きく、通常の吸収スペクトル測定から、その位置及び形状を知ることが、殆んど不可能であった。

本論文では、5.15eV 発光の励起スペクトルを詳細に解析する事により、上記の困難を取り除いて臭素イオンダイマーによる吸収帯を分離し、その位置及び形状を決定している。更に臭素イオン濃度を増すとき、5.15eV 発光はダイマー吸収帯の低エネルギー側でも強く励起されるようになることを認め、この原因が、その位置に新たな吸収帯の成長する為であることを上述と同じ手法で導き、濃度依存性にもとづいてそれが臭素イオンの三重体（トリマー）によるものであることを確認した。臭素イオンダイマー、トリマーによる吸収帯の位置での紫外光励起による夫々の発光帯を調べた結果、その位置及び形状が励起光のエネルギー位置によらず一定であることが確認されている。この事は、両者に局在した局所励起子の緩和の結果形成される発光中心が全く同一のものであること、即ち、励起子の緩和状態が、トリマーにおいても、ダイマーについて考えられていた“Br₂⁻(V_K)+e”型のものであることを示している。

上記の 5.15eV 発光帯は臭素イオンの濃度を増していくとき、徐々に低エネルギー側に移動して、ついには臭化ナトリウム純物質における固有発光帯になる。この事は、塩化ナトリウム中の臭素イオンダイマーでの局所励起子と、臭化ナトリウムにおける非局所励起子とが、それらの緩和状態として、同じ“Br₂⁻(V_K)+e”型のものとなっていることを示している。本論文で確認されたトリマーについても、局所励起

子の緩和過程は、三重体以上の臭素イオンの大きなクラスターで見られる励起子の緩和機構の典型と考えることができる。更に、臭素イオンの大きなクラスターの極限として、純臭化ナトリウムにおける非局所励起子をとらえるならば、それらの発光緩和においても局所励起子に対して見られる上述の機構と同様の緩和機構が支配的であると考えてよい。この事は、アルカリハライドにおいてよく知られている V_K 中心と自由電子との再結合に伴う発光帯が、紫外光励起による固有発光帯と同一であるという事実によっても支持される。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、塩化ナトリウムに臭化ナトリウムを混入した系において、塩化ナトリウム結晶中での臭素イオンクラスターによる局所励起子の存在を確認し、その緩和機構を解明することを試みたものである。

アルカリハライドにおいて紫外光、X線等の照射により観測される、いわゆる固有発光の発光機構については不明の点が多いが、申請者は本論文においてその機構における基本的な過程である励起状態での格子緩和による発光中心の形成（励起子の緩和）に関する知見を得る目的で、不純物として含まれる異種ハロゲンイオンに局在した局所励起子の緩和機構を詳しく調査している。

研究対象としては、全ての成分比で安定な単結晶を形成する塩化ナトリウム-臭化ナトリウム混晶系をとり上げ、不純物としての臭素イオンによる吸収及び発光を、臭化ナトリウム純物質のそれらと関係づける事を指向している。申請論文では、その要となる臭素イオンクラスターの光学的性質が詳しく調べられており、特に、通常吸収スペクトルの測定からは、塩化ナトリウムの基礎吸収及び臭素イオンモノマーによる吸収に完全に隠されている為、その存在の確証が不可能であった臭素イオンダイマー及びトリマーの吸収帯を、発光に対する励起スペクトルの綿密な解析からそれらの位置、形状まで決定し得たことは意義が深い。

この研究で得られた主な結果は次の通りである。

1. 臭素イオン濃度の増加に伴い、臭素イオンモノマーによる局所励起子の他に、一般にダイマー、ないしトリマーとよばれるいわゆるクラスターによる局所励起子の存在が確認され、それらの吸収帯の位置及び形状が上記の方法により決定された。
2. 臭素イオントリマーの発光スペクトルが、臭化ナトリウムの固有発光と密接な関係をもつダイマーの発光と全く同じものである事から、この発光の原因をなす発光中心が " $Br_2^-(V_K)+e$ " 型のものである事が判明した。

以上の結論は、従来アルカリハライドにおいて考えられて来た励起子の緩和状態が " $X_2^-(V_K)+e$ " 型のものである事を裏づけるものであり、ダイマーでの局所励起子の緩和過程が、その原型になっているという点で、重要な意義を有するものである。

以上のように、本研究は、励起状態における格子緩和と発光という、結晶におけるエネルギーの散逸過程の基本的な問題を、母体結晶と等電子配置を持つハロゲンイオン不純物の光学的性質を巧みに利用して、実験的に解明する事を試みたもので、ここに得られた結果は今後、固体中におけるエネルギー伝達、色中心生成等の機構解明の分野で重要な位置を占めるものと考えられる。又、参考論文で得られた結果は、ア

ルカリハライド混晶系を用いて励起子の動的な振舞いを解明しようとする内容のもので、主論文での研究を遂行する為の基礎をなしており、申請者が固体光物性の分野、特に、固体中でのエネルギー伝達及び色中心生成等に関する素過程の解明をめざす放射線損傷研究の分野において、広い知識と独創的な研究能力を持つ事を示している。このように本論文は、着実な基礎的研究の上にたって、独自の方法により、励起子の動的なふるまいに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。