

KCl:Ag⁺ の Ag III 中心

浦 西 佐 々 也

KCl : Ag⁺ 結晶を液体窒素温度で X 線着色すると、電子捕獲中心として F⁰ 及び Ag⁰ 中心、又正孔捕獲中心として Känzig 中心が観測される。次にこの結晶の温度を約 -100°C まで上げ、再び液体窒素温度にて ESR の観測を行うと、Känzig 中心は消え、かわりに Ag⁺ が正孔の 1 個を捕獲した A III 中心の出来て居ることが解る。Ag III 中心即ち Ag²⁺ は電子配置 4d⁹2D をもつ。従つて Jahn-Teller 効果による正方対称場での基底状態は dx²-y² 軌道の 1 つであり、配位子の Cl⁻ イオンと σ-bond をつくる。これに基因する光吸収のうち最も強いものは 338 mμ であつて、これは液体ヘリウム温度で光 2 色性を示す (分子軸は <100> に平行)。以上が Delbecq 等の研究であるが、これより以前 Etzel 等は室温に於ける X 線着色 KCl:Ag⁺ に於いて光吸収帯 D (~342 mμ) を発見し、又 Ishiguro 等はこの D 帯が矢張り Ag III 中心と同じ光 2 色性 (分子軸は <110> を示すことを観測して居る。このことより Delbecq 等は彼等の Ag III による 338 mμ と D 帯が同じものであると結論した。波長、光 2 色性の類似より、これは 1 見妥当のようであるが、しかし、光 2 色性の観測される温度が 338 mμ では極低温近傍に限られること、D 帯の光化学反応の様子より Ishiguro 等は D 中心は寧ろ電子捕獲中心として居ること、又 D 帯と 338 mμ はわずかではあるが、波長が一致せぬこと、等より Delbecq 等の結論に若干の疑問がもたれる。そこで筆者は、室温の X 線着色で Etzel の D 帯をつくり、これの ESR 及び光学吸収の実験を行つた。結果は室温着色では、いきなり Ag III 中心が生成され、これは D 帯に対応する。しかし、F 光退色の過程を ESR 及び光吸収で詳細に追つて行くと、D 帯は、実は 1 つの吸収帯ではなくて、338 mμ と 342 mμ の 2 つの吸収帯から出来て居り、前者が Ag III 中心に、後者が A 類似電子捕獲中心に担当することが明白になつた。なお Ag III 中心の分子軸の Reorientation についても若干の予備実験と考察を行つた。