

加が観測される。これはハロゲンが Se 鎖を切断し、鎖端に欠陥状態が生成されるためと考えられている。これらの現象との関連において、モルデナイトの一次元細孔中に閉じ込めた孤立 Se 鎖又は Te 鎖について、その鎖のつながりの様相と電子状態がハロゲン添加によってどのように変化するかは興味深い。

まず、モルデナイトに Se 又は Te を吸蔵させ、これをハロゲンと一緒にパイレックス管に封入し、Se の場合約 350 °C、Te の場合約 450 °C で数時間保ち、Se 又は Te とハロゲンを反応させた。モルデナイト中に吸蔵された Se は Br と反応することによりオレンジ色から柿色へ変色する。

Se 及び $\text{Se}_{95}\text{Cl}_5$ 、 $\text{Se}_{90}\text{Cl}_{10}$ 混合系をモルデナイトに吸蔵させた試料について室温で光音響分光測定を行った。Se のみを吸蔵した試料では約 2.7 eV 以上のエネルギーで吸収が飽和し、これ以下では約 1.9 eV までにわたり滑らかな裾を引いた吸収スペクトルが観測された。Cl を添加すると、吸収の裾の約 2.1 eV に頂点を持つ新たな吸収帯が現れ、Cl の濃度を増すと大きくなることを見出した。また、他のハロゲン添加でもこの吸収帯が同じ位置に現れ、その大きさは Br、I の順に、即ち、電気陰性度の順に小さくなった。これらのことから、この新たな吸収帯は添加したハロゲンが Se 鎖から電子を奪い、Se 鎖に正に帯電した欠陥が過剰に生成されたために出現したものと考えられる。

また、この系の電子状態が 70K でバンド間遷移に対応する光を照射した時の欠陥生成によりどう変化するかについても検討を加える。

13. モルデナイト細孔中の Se 鎖の構造と電子状態 — 内壁上の交換性カチオンからの影響 —

丸 山 健 二

モルデナイト結晶は直径約 6.7 Å の一次元細孔を有し、内壁上には荷電中性を保つため交換性カチオン、通常 Na^+ が存在する。このミクロな細孔中に閉じ込めた Se は鎖状構造をなし、光学ギャップが約 2.7 eV の半導体である。

本研究では交換性カチオンを遷移金属イオン Co, Ni, Cu に交換するとき細孔内の Se 鎖の構造と電子状態にどのような影響が現れるか、EXAFS, Mössbauer 効果, 光音響分光

(PAS)等の測定を通して検討を行う。

EXAFSの実験は細孔内のSeおよび交換性カチオン周辺の局所原子配置について情報を得る有力な手段である。交換性カチオンをアルカリ金属から遷移金属イオンに交換すると、試料の色はオレンジ色から黒褐色に変化するが、これに対応してEXAFS振動に大きな変化が現われ、遷移金属とSe間に強い相関が存在することが明らかになった。次にSeと同族のTeをモルデナイト細孔中に閉じ込めた試料について ^{125}Te のMössbauer吸収スペクトルを測定した結果、遷移金属イオンに交換することにより四重極分裂が著しく減少することを見出した。即ち細孔中のTeと遷移金属の強い相互作用を反映して結合の異方性が減少する。

さらにPASによる光吸収の実験から、遷移金属イオンの交換率を増すとき低吸収領域に新たな吸収帯が成長することが明らかになった。これは遷移金属イオンのd電子状態とSeのp軌道との混成に起因すると考えられる。

これらの結果をもとに、モルデナイト細孔中のSe原子鎖の構造及び電子状態について議論する。

14. レーザー光によるCsH結晶微粒子生成

田 中 智 子

水素雰囲気中のアルカリ金属原子や分子をレーザー光により励起すると、水素分子と化学反応を起こし高密度のアルカリ水素分子が生成される。これらレーザー光により生成された分子の凝縮によりアルカリ水素結晶微粒子ができる。この結晶微粒子はレーザースノーと呼ばれている。この微粒子は成長するにつれレーザービームから重力により落下してしまう為、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさにしかならなかった。また、この微粒子は光電子を放出し電子電荷の約 10^4 の正電荷を持つ。この帯電を利用し、長時間レーザービーム中に保持して大粒径の結晶を生成させることも可能である。極く最近、生成された結晶形は天然雪にも見られるような様々な成長形をしていること、放出された光電子によるHarpooning効果という新しい結晶成長機構が見いだされている。これらの現象についての定量的な研究はまだ殆どなされておらず未知の部分が多い。

本研究ではセシウムによるレーザースノー生成、特に帯電に関連した諸現象に注目し、反応