

【 13 】

氏 名	福 田 行 男 ふく だ ゆき お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 325 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 5 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	ルビーにおける cross relaxation の光検出と energy transfer

論文調査委員 (主 査) 教 授 端 恒 夫 教 授 富 田 和 久 教 授 中 井 祥 夫

論 文 内 容 の 要 旨

申請者はその主論文において、磁場中におかれたルビー ($\text{Cr}^{3+}; \text{Al}_2\text{O}_3$) からの蛍光強度を極めて精密に測定して従来報告されていなかった多数の鋭い変化を見出し、これらの信号の起因を明らかにすると共に energy transfer について興味ある知見を得ている。

実験は温度 $2^\circ\text{K} \sim 77^\circ\text{K}$ 、磁場 $0 \sim 6 \text{ KOe}$ の範囲で行なわれている。励起光源としては、超高圧水銀灯、タングステン灯、Ar イオンレーザー等が適宜選択して用いられているが、結果に本質的な差異はない。励光強度の変化は主として磁場変調 ($15\text{Hz} \sim 2 \text{ KHz}$) -lock-in 方式で検出されている。

論文の主要な部分は R_1 線に対する実験結果およびその解釈である。即ち、信号の現われる磁場は温度によって変化せず、すべて単一イオンのエネルギー準位に関する共鳴条件 1) $\Delta E_e = \Delta E_g^1$, 2) $\Delta E_e = \Delta E_g^1 - E_g^1$, 3) $\Delta E_g = 0$, 4) $\Delta E_g = \Delta E_g^1$ 等 (ΔE_e , ΔE_g^1 等は夫々光蛍起状態 $\bar{E}(^2\text{E})$ および基底状態 $^4\text{A}_2$ のゼーマン分離をあらわす) の何れかを満足する。このことは角度変化を含めて確かめられている。この磁場では、 $\bar{E}(^2\text{E})$ および $^4\text{A}_2$ のゼーマン準位間のスピンの multiple transition および optical multiple transition による cross relaxation がエネルギー的に可能である。

信号の様相は $2^\circ\text{K} \sim$ 約 3°K (低温域) と約 $3^\circ\text{K} \sim 77^\circ\text{K}$ (高温域) とでは著しく異なる。低温域では、明らかな信号の殆んどすべては蛍光強度の増加 (正の信号) であるが、これらは少数の例外を除いては温度上昇にともなって弱くなり、約 3°K で消失し、高温域では蛍光強度減少の信号 (負の信号) となる。負の信号は一般に正の信号より弱い。信号の幅は低温域では ESR の線幅程度であるが、温度上昇にともなって広がる。

以上の結果から信号を生ずる機構について温度域を分けて考え、低温域における正の信号を生ずる機構については次のような結論を得ている。即ち、この温度域では $\bar{E}(^2\text{E})$ のゼーマン準位のスピン格子緩和時間は蛍光寿命に比し長く、スピン・メモリ効果によって $\bar{E}(^2\text{E})$ 状態のスピン温度は $^4\text{A}_2$ のそれより低くなることが期待される。共鳴条件が成立する磁場では、 $\bar{E}(^2\text{E})$ と $^4\text{A}_2$ 間に cross relaxation がおこり、

$\tilde{E}(^2E)$ のスピン温度が上昇し、これが選択的自己吸収を通じて R_1 線の増加をもたらす。cross relaxation をひきおこす主要な機構については、上の実験結果の他に更に信号強度の角度変化、濃度変化、異なる磁場における信号強度の比較等を詳細に検討して、optical multiple transition によるものでなく、magnetic dipole dipole 相互作用を通じてのスピン flip-flop によるものであると結論している。

低温域の信号について、更に励起光強度の影響が調べられ、 $\tilde{E}(^2E)$ におけるスピン格子緩和 (Orbach process) の phonon bottleneck 効果が検出されている。

高温域における負の信号については、従来の蛍光過程に関する現象論的な取扱いではすべてを総合的に説明することは出来ないが、主要な機構は optical multiple transition (スピン反転を含む場合もある) による蛍光の resonant trapping の増加として説明されている。この trapping は strain による蛍光線幅が無視出来る程度の局限された領域でおこる。高温域の信号について線幅の温度変化の検討がなされ、 $4.2 \sim 77^\circ K$ での測定結果は $\tilde{E}(^2E)$ の thermal broadening の理論によく適合することが確かめられている。又、線幅が狭いため従来の光学的方法では決定できなかった phonon の direct process に対応するパラメーターが決定されている。

主論文の後半では、 R_1 線で見出されたものと全く同じ磁場における信号が N_1 , N_2 線 (および R_1 線の phonon sideband) にも現われることが見出されている。これは単一イオン系とイオン対系の間の energy transfer に由来するものと考えられる。各蛍光線における信号の比較および蛍光寿命の磁場変化等の測定がなされ、単一イオン系内の energy transfer および単一イオン系からイオン対系への energy transfer の磁場依存性が実験的に求められ、単一イオン系から N_1 , N_2 に対応するイオン対系への energy transfer には著しい質的相違があることが見出されている。

参考論文 1 はルビーの $\tilde{E}(^2E)$ および 4A_2 の ESR (マイクロ波帯) を R_1 線の変化を用いて光学的に検出したものである。

参考論文 2 は同じ試料について磁場と C 軸を垂直にした場合の $\tilde{E}(^2E)$ の ESR (UHF 帯) に関するもので極めて小さい $g_{\perp}$ の値が精密に決定されている。

論文審査の結果の要旨

申請者の主論文における研究は、ルビー ($Cr^{3+}; Al_2O_3$) の蛍光強度の磁場変化を極めて精密に測定し、従来報告されていなかった多数の鋭い変化を見出し、この説明を与えたものである。蛍光強度を支配する要因は複雑であるが、申請者は綿密な実験と解析によってこの説明に成功している。即ちまず R_1 線について信号はすべて単一イオンのエネルギー準位に関する共鳴条件、 $\Delta E_o = \Delta E^1_g$, $\Delta E_o = \Delta E^1_g - \Delta E_g^1$, $\Delta E^1_g = 0$ 等 (ΔE_o , ΔE_g^1 等は夫々光励起状態 $\tilde{E}(^2E)$ 、基底状態 4A_2 のゼーマン分離) の何れかを満足する位置に現われるという重要な事実を見出している。このことはこれらの信号が $\tilde{E}(^2E)$ 及び 4A_2 間の spin-spin cross relaxation 及び optical cross relaxation に関連するものであることを示している。次に信号の強度が約 $3^\circ K$ を中心にして著しく変化する点に着目し、spin memory 効果との関連において、信号を生ずる主要な機構を温度域によって二つに分類した。即ち $2^\circ K$ から約 $3^\circ K$ の低温域においては、spin memory 効果が本質的な役割を演じ、共鳴条件の成立する磁場では、 $\tilde{E}(^2E)$ と 4A_2 のゼーマン準位間に

magnetic dipole 相互作用を通じて spin-spin cross relaxation がおこり、 $\bar{E}(^2E)$ のスピン温度が上昇し蛍光の選択的自己吸収が減少して蛍光増加の信号が生ずるという結論を得ている。また spin memory 効果がきかないような約 3°K 以上の温度域においては、 $\bar{E}(^2E)$ 、 4A_2 のゼーマン準位間の optical multiple transition (spin transition を伴う場合もある) による蛍光の resonant trapping によって蛍光減少の信号が生ずることが示されている。

以上の結果は種々の cross relaxation が R_1 蛍光過程に及ぼす影響を明らかにしたもので注目すべき成果である。 $\bar{E}(^2E)$ の ESR に関連して、申請者と同様の低温域における機構にもとづく信号変化を報告した例があるが、申請者のように極めて多数の信号について統一的な解明を与え、他の可能性を排除して明確な結論を得たものは見当たらない。

申請者は更に、イオン対の蛍光 N_1 、 N_2 線においても R_1 線の場合と同じ磁場で同様の信号が得られることを見出している。これは単一イオン系とイオン対系の間に energy transfer が存在することを従来とは別の側面から実験的に示したものである。申請者はこの信号を用いて単一イオン系からイオン対系への energy transfer について検討し N_1 と N_2 では著しい質的な相違があるという興味ある事実を見出している。

以上を要するに、申請者の研究はルビーの蛍光強度の磁場変化について新しい現象を見出し、その機構を解明し、ルビーの蛍光過程に関して新しい知見を得たものである。最近、量子光学、磁気共鳴、光物性の関連分野における研究が著しく発展しつつあり、ルビーはこの種の研究における標準的試料としてしばしば用いられ新しい現象発見の舞台となっているが、申請者の研究は、この物質に関して有用な基礎的知見をつけ加えたもので、今後のこれ等の分野の発展に寄与する所が大きいものと考えられる。

参考論文は何れもルビーの $\bar{E}(^2E)$ 、 4A_2 の ESR に関するもので主論文の先駆をなすものである。

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。