

氏 名	腰 塚 直 己 こし づか なお き
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 212 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 46 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 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	タリウムクロム明バンにおけるR線のゼーマン効果

論文調査委員 (主 査) 教授 辻川郁二 教授 高木秀夫 教授 山本常信

論 文 内 容 の 要 旨

鉄族配位化合物や錯塩の線スペクトルに関する研究は1954年以降配位子場理論の発展に伴い、また1960年以降ルビーにおけるレーザーの発振に刺激され、さらに1966年にはマグノンサイドバンドが発見されて素励起の振舞いを探る有力な手段となり、磁性体分光学なる分野が拓けつつある。しかし錯塩の吸収線の解析から励起状態に関する知見をうするという研究は比較的乏しく、錯塩の中で最も鋭な吸収線をもつクロム明バンの場合にもイオン間の磁氣的相互作用さらにはエキシトンの性質が吸収線に反映するかどうかは必ずしも明らかではない。

申請者の論文ではタリウムクロム明バン ($\text{Tl Cr (SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) の鋭い吸収線に関する実験的研究が報告されている。この試料では光の吸収に関与する Cr^{3+} イオンは不純物イオンとして存在するのではないが配位子である6つの水分子に囲まれ、イオン間距離が遠く、磁氣的相互作用が極く小さい場合に相当している。

タリウムクロム明バンの低温における吸収スペクトルの可視赤色領域にはR線と呼ばれる顕著な2本の吸収線が存在する ($R_1: 14943.0\text{cm}^{-1}$ $R_2: 14945.0\text{cm}^{-1}$)。これらの吸収線は、立方対称場にある d^3 電子配置に関する田辺一菅野のエネルギーダイアグラムによれば、基底状態 ${}^4\text{A}_2$ から励起状態 ${}^2\text{E}$ あるいは ${}^2\text{T}_1$ への遷移に対応するが、さらに詳しい帰属や遷移の型等については明らかではなかった。

申請者は液体ヘリウム温度においてR線のゼーマン効果を測定したが、立方晶系に属するタリウムクロム明バンに磁場をかけて対称性を下げゼーマンパターンの異方性を測定し、R線が磁気双極子遷移であることを明らかにした。光電測光法により得られた77°KにおけるR線の振動子強度 $f=7.7 \times 10^{-9}$ は磁気双極子に対して期待される理論値に近い。さらに実験的に得られるゼーマンパターンと、励起状態を ${}^2\text{E}$ または ${}^2\text{T}_1$ と仮定した磁気双極子強度の配位子場理論による計算から得られるパターンとの比較から、 R_1 および R_2 線はそれぞれ ${}^4\text{A}_2$ から ${}^2\text{E}$ が三方対称場とスピン軌道相互作用とにより分裂した $\bar{\text{E}}$ および $2\bar{\text{A}}$ (三方対称二重群表現) への遷移と帰属された。

$\bar{E}$ と $2\bar{A}$ 状態の間隔が 2.0cm^{-1} であることはゼーマンエネルギーが三方対称場を介した異方性エネルギーにほぼ等しいことを意味するので 20KOe 程度以上の磁場においてパッシュェン・バック効果が期待される。すなわちゼーマンエネルギーが異方性エネルギーに打ち勝ち、量子化軸が三方軸から磁場方向へ傾いてゆく。実際この効果は 27KOe においても、またパルス磁場を用いての最高 220KOe の高磁場において観測された。約 27KOe における励起状態の g 値の角度依存性は、パッシュェン・バック効果を考慮して固有値を有効ハミルトンニアンから求めることにより説明された。ゼーマンパターンも、パッシュェン・バック効果を考慮した双極子強度の計算により実験と理論に関してさらに良い一致がえられている。この際 R_1 および R_2 線はそれぞれ励起状態 $\bar{E}$ および $2\bar{A}$ への遷移に対応することが明らかにされている。

また R 線の形、巾、位置の温度依存性といったフォノンの関与する問題についても局在イオン系に関する McCumber, Sturge 等の理論が成り立つことが予想されるが、実際巾と位置の温度依存性は 2 フォノンラマン過程により説明される。

本研究の結論としてタリウムクロム明バンの吸収線のゼーマン効果がイオン間の磁氣的相互作用を無視した配位子場理論により説明できることは液体ヘリウム温度までの吸収線の解釈には励起状態の伝達を考慮する必要がないことを意味している。

参考論文 2 篇の 1 つは主論文の予備的研究にあたり、他の 1 つは YAlO_3 に不純物として加えた Dy^{3+} に基づく近赤外領域にある吸収線のゼーマン効果を測定して基底および励起状態の g 値の主軸ならびに異方性についての知見をえたものである。

論文審査の結果の要旨

鉄族配位化合物の吸収線や発光線に関しては 1954 年以降配位子場理論の発展に伴って物性論的立場から研究されるようになった。酸化物に鉄族イオンが不純物として含まれる系については、先ずルビーの吸収線の異方性とゼーマン効果とが配位子場理論によって詳しく解析され、その後弗化物等でマグノンサイドバンドが発見されて磁性体分光学分野が開拓されつつある。しかし鉄族錯塩の吸収線については従来測定はなされていたが、ゼーマン効果についての配位子場理論による解析はなされていなかった。したがって、クロム明バンの吸収線については、遷移が電気双極子と磁気双極子のいずれによるものか、またイオン間の磁氣的相互作用、さらにはエキシトンの性質があらわれているかどうかは明らかでない状態であった。

タリウムクロム明バンの低温における吸収スペクトルの可視赤色領域には R 線と呼ばれる鋭な 2 本の吸収線が存在する。これらの吸収線はその遷移エネルギーの大きさについての考慮から、基底状態 4A_2 から励起状態 3E あるいは 2T_1 への遷移に相当すると考えられるが、遷移の性格や帰属についてはそれ以上の詳細は明らかでなかった。

申請者は R 線のゼーマン効果を測定する際磁場を結晶軸に対して一定方向にかけ直線偏光を異なる結晶軸方向から入射せしめることによって異方的ゼーマンパターンを得て、これより R 線が磁気双極子遷移であることを実験的に確証した。従来立方晶系の結晶においては遷移の性格を決める手段は見出されていなかったが、申請者は磁場を用いて立方晶系の結晶においても遷移の性格を一般的に決め得ることを見出し

たのである。また実験的に得られたゼーマン成分強度と配位子場理論によって計算したゼーマン成分強度とを比較することにより R_1 および R_2 線は、それぞれ励起状態 3E が三方対称場のスピン軌道相互作用により分裂した $\bar{E}$ 及び $2\bar{A}$ (三方対称二重群表現) 準位への遷移であることを明らかにしている。

$\bar{E}$ と $2\bar{A}$ 準位のエネルギー差が 2.0cm^{-1} であり、これは通常の電磁石でえられる磁場をかけた場合のゼーマンエネルギーとはほぼ等しいことからパッシェン・バック効果が期待される。この効果は 27KOe の磁場においては $\bar{E}$ と $2\bar{A}$ 準位のゼーマン中心間の反撓の形で実験的にあらわれる。また励起準位の g 値の角度依存性はパッシェン・バック効果を考慮して、固有値を有効ハミルトニアンから求めることによって説明される。パッシェン・バック効果も考慮して双極子強度を計算すると実験とさらによい一致をうるが、これより R_1 および R_2 線はそれぞれ励起準位 $\bar{E}$ および $2\bar{A}$ への遷移に対応することが明らかにされている。

以上のようにタリウムクロム明バンの吸収線のゼーマン効果がイオン間の磁氣的相互作用を無視した配位子場理論によって説明できることから、 Cr^{3+} は吸収線の解釈に対しては孤立イオンとみなしうると結論している。

要するに本論文は鉄族錯塩の吸収線のゼーマン効果を配位子場理論によって解析し励起準位の帰属を明らかにした点、また立方対称結晶においてもゼーマンパターンの異方性より遷移の性格を定める手段を見出した点において開拓的なものであり磁気分光学分野への寄与は高く評価されうるものである。

なお参考論文2篇のうち1つは本論文の予備的研究にあたるものであるが、他の1つは YAlO_3 にドーピングした Dy^{3+} による吸収線のゼーマン効果を測定し、基底及び励起準位の g 値の主軸および異方性について貴重な知見を得たものである。

また主論文、参考論文を通じて申請者が遷移金属配位化合物の光物性について豊富な知識と優れた研究能力とをもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。