

氏 名	村 本 孝 夫 むら もと たか 夫 を
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 447 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	EPR in Optically Excited State $\bar{E}$ (2E) of $Cr^{3+}:Al_2O_3$ in the Case of $H \perp C_3$ ($H \perp C_3$ での Al_2O_3 中の Cr^{3+} の光励起状態 $\bar{E}$ (2E) の EPR)
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

主論文は静磁場 H が光学軸 C_3 と垂直な状態でルビー ($Cr^{3+}:Al_2O_3$) の光励起状態 $\bar{E}({}^2E)$ の ESR を検出し, ESR の光学的検出の機構, $g_{\perp}$ の値, 光励起状態 $\bar{E}({}^2E)$ と基底状態 4A_2 の間の cross relaxation 等について調べたものである。

光励起状態の ESR は一般に通常の方法では検出困難であるが, 申請者は光学的検出法を用いて目的を達している。即ち極低温 ($2^{\circ}K$) に保たれた試料に超高圧水銀灯の光を照射し励起されたイオンの発する蛍光 R_1 の強度を観測し, それが ESR によって変化することを利用して検出を行なっている。 $\bar{E}({}^2E)$ の $g_{\perp}$ の値が小さいため励振高周波磁場として UHF 帯 (~ 500 MHz) のものが用いられている。観測された信号は一般に弱く, ESR に対する蛍光強度の変化は数百分の一の程度であり, $H \perp C_3$ の状態から 1 度程度ずれた所に極大を持つ。又線巾は $H \perp C_3$ に近付くにつれて広がり約 2,000 ガウスに達する。

ESR 信号の光学的検出の機構については $H \parallel C_3$ の場合はすでに Geschwind 等によって説明が与えられている。その基礎となる現象は(1)蛍光の選択的再吸収, (2)光ポンピング過程におけるスピンメモリー効果である。しかし $H \perp C_3$ の場合には(2)の効果が消失するため彼等の説明をそのまま適用することは出来ない。そこで申請者は, 結晶中に不可避免的に存在する C_3 軸の僅かな乱れによってスピンメモリー効果が一部回復すること, および蛍光の π 成分の選択的再吸収によって信号検出が可能になるという考え方を導入し, ESR 信号の強度, 線巾をその角度変化を含めて説明することに成功している。実験から推定される C_3 軸の乱れは 0.5 程度である。

$\bar{E}({}^2E)$ 状態の g 因子は異方的で $g_{\perp}$ は非常に小さい (< 0.06) ことが飽和の実験から推定されている。申請者は, $H \perp C_3$ の近傍 ± 2 度程度の範囲内で共鳴磁場の角度変化を観測し, 従来求められていなかった $g_{\perp}$ の値を精密に決定した。得られた値は 0.0515 ± 0.0001 である。 $g_{\perp}$ の理論値としては Clogston および Sugano 等によって与えられているものがあるが何れも実測に合わない。申請者はその理由として計算に用いられたパラメータの値が不適当であることを指摘し, $2T_1(d\epsilon^3)$ 準位の位置等について新しく得

られた値を用いて Clogston の計算を修正し実測値とよい一致を示す値を得ている。

申請者は更に ESR 信号に鋭い dip が生ずることを見出し, dip の生ずる磁場の値, 巾, 及び高周波の周波数, 強さ等に対する依存性からこれが光励起状態 $\bar{E}(^2E)$ にあるスピンと基底状態 4A_2 にあるスピンの間の cross relaxation によって生ずるものであることを結論した。この cross relaxation では $\bar{E}(^2E)$ にあるスピン数が少なくそれらの間の相互作用が殆んどないため通常の基底状態間の cross relaxation と異なり, 緩和にあずからないスピンが存在する。dip の所で T_1 が変化しないのはこれらのスピンの寄与による。

参考論文その 1 は核磁気共鳴飽和の際の回転共鳴の線形を CaF_2 中の F^{19} を用いてしらべたものである。その 2 は $H//C_3$ 状態でルビーの $\bar{E}(^2E)$ 及び 4A_2 状態の ESR を光学的に検出したもの, その 3 は同じ試料の $\bar{E}(^2E)$ 状態について $g_{\perp}$ の測定を行なったもので何れも主論文の前駆をなすものである。その 4 はルビーについて高周波磁場を加えない状態で $\bar{E}(^2E)$ と 4A_2 間の cross relaxation, 及び level crossing による信号を検出したものである。

論文審査の結果の要旨

ESR の光励起状態への適用は, 特に長寿命の場合を除いては, 通常の方法では困難であるが, 近年光学的検出法を用いた幾つかの成果が発表され新しい研究分野として注目されている。申請者の主論文における研究は, 静磁場 H が光学軸 C_3 と垂直という条件のもとでルビー (Cr^{3+} ; Al_2O_3) の光励起状態 $\bar{E}(^2E)$ の ESR を行なったものである。実験法は Geschwind 等が $H//C_3$ の場合について行なったと同様で, 蛍光 R_1 の強度が ESR によって変化することを利用して間接的に検出を行うものであるが, $H \perp C_3$ という条件のため内在する機構は彼等の場合と異なり, 更に $H//C_3$ の状態では得ることの出来ない幾つかの特徴的な新しい知見が得られている。

その 1 は ESR の光学的検出機構に関するものである。即ち, $H \perp C_3$ の場合には光ポンピング過程におけるスピンメモリー効果が消失するため信号検出機構に関して $H//C_3$ の場合と同様の説明を適用することが出来ない。そこで申請者は結晶中に不可避免的に存在する C_3 軸の僅かの乱れに着目し, それによって生ずるスピンメモリーの部分的回復と蛍光の π 成分の選択的再吸収とによって信号が生ずるという考え方を導入し, それにもとづく解析を行ない実験事実をよく説明しうることを示している。

その 2 は $g_{\perp}$ の精密な決定である。 g 因子の異方性の測定は関与する準位の電子状態を調べる際に重要な手がかりを与えるが g 値が非常に小さくなる場合には共鳴周波数が低くなるため ESR による直接決定は一般に困難である。しかし申請者は光学的検出法を用いて UHF 帯の ESR 信号を検出し $H \perp C_3$ の近傍の微小範囲の角度変化を測定して極めて小さい $g_{\perp}$ の値を精密に決定することに成功している。これは光による trigger detection の効果を巧みに利用した成果と考えられる。又従来の理論値は申請者の実測値と合わなかったが, これについても検討を加え, 新しいパラメーターを用いれば従来の三次まで取り入れた摂動理論によって実測値とよく一致する値が得られることを示している。

その 3 は光励起状態 $\bar{E}(^2E)$ と基底状態 4A_2 の間の spin cross relaxation の観測である。このような現象がおこりうることは予測されていたが実測は未だ報告されていなかった。申請者は $\bar{E}(^2E)$ 状態の

ESR スペクトルの微細構造としてこのような現象を見出している。又その際、光励起状態に励起されるイオンは少数で殆んど相互作用がないため基底状態間の cross relaxation とは異なった興味ある現象が現われることを指摘している。

要するに申請者の主論文における研究は ESR の光励起状態への適用に関して新しい面をひらき同時にルビーの光励起状態 $\bar{E}(^2E)$ に関して従来得られていなかった興味ある知見を得たもので、磁気共鳴および光物性の関連分野に貴重な寄与をなすものである。

参考論文 1 は回転共鳴の線形に関するものである。参考論文 2, 3 はルビーの $\bar{E}(^2E)$ および 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。参考論文 4 は主論文と異なる方法でルビーの光励起状態 $\bar{E}(^2E)$ と基底状態 4A_2 間の spin cross relaxation を見出したもので何れも価値あるものである。

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。