

氏 名	神 野 賢 一 かん の けん いち
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 363 号
学位授与の日付	昭 和 50 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	塩化カドミウム結晶中の Ag^{2+} 中心における光二色性と Jahn-Teller 歪の熱的再配向の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 井 祥 夫 教 授 浅 井 健 次 郎 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

少量の塩化銀を混入した塩化カドミウムの単結晶を室温で γ 線照射すると、透明であった試料は着色して複雑な吸収スペクトルを呈する。常磁性共鳴吸収 (EPR) の測定によると、この結晶中には $\text{E} \otimes \text{e}$ 型の Jahn-Teller (J-T) 効果のため正方対称的に歪んだ $[\text{Ag}^{2+}\text{Cl}_6]^{4-}$ 分子イオン— Ag^{2+} 中心—の存在することがたしかめられる。 Ag^{2+} 中心の電子状態はこの J-T 歪の作る正方対称場のために異方的である。従ってその電子遷移に関与する双極子能率は結晶格子に対して一定の方向をとることが予想される。すなわち Ag^{2+} 中心に固有の吸収帯には二色性が予期できる。しかし、 Ag^{2+} と Cl^- とを結ぶ三本の分子軸のいずれに沿っても J-T 歪が起り得ることに対応して結晶中には三種類の等価な歪の方向 ($[100]$ -, $[010]$ -, 及び $[001]$ -方向) が存在し、ふつう Ag^{2+} 中心はこれ等の間に均一に分布しているため、個々の中心による微視的な異方性は統計的に平均されて吸収帯には異方性は現われない。

本論文では、偏光を用いた選択的励起によって、上記三種の歪について配向のバランスを破り、その結果 395nm 帯と 540nm 帯の二本の吸収帯に二色性が誘起されることを明らかにしている。塩化カドミウムは $[111]$ 軸に垂直な面でのみ劈開する層状結晶として知られている。二色性スペクトルはこの劈開面に対して垂直入射する $[\bar{1}10]$ 偏光とそれに垂直に偏った $[11\bar{2}]$ 偏光とによって液体ヘリウム温度において測定されたが、こうして得られたスペクトルの偏光方向による差は非常に僅かであり、これから遷移双極子の偏りの方向を解析することは困難であった。

申請者はこの困難を取り除くために、偏光励起を行ないながら、それによって誘起される二色性の成長について時間変化の同時検出を試みている。この方法により僅かな二色性による吸収強度の変化を精度よく測定することが可能となる。こうして得られた結果を三通りの配向に対する占有数分布の時間変化によって解析することにより、上述の二本の吸収帯について、 π 遷移成分 (歪の軸に垂直) と σ 遷移成分 (歪の軸に平行) の双極子強度の比の値を見積ることができる。以上の結果から、両吸収帯はともに J-T 歪の主軸に垂直な面内にかたよった双極子による遷移に基づくことが結論できる。

試料の温度が 15 K 以上になると上述の光二色性は偏光励起を終了した直後から減衰しはじめることが見出された。これは、部分的に整列していた J-T 歪が温度が上昇するにつれて熱的に向きをかえはじめて配向が均一化されるためである。この場合にも上述の同時検出法を適用することにより、光二色性の等温減衰過程を観測して、熱的再配向の確率 W の温度依存性をくわしくしらべることができた。これにより J-T 歪の配向変換過程に関する活性化エネルギーおよび振動数因子の大きさが決定されている。これらの結果は、一次及び三次の J-T 相互作用がともに強い場合の $E \otimes \epsilon$ 系の振動エネルギー準位において、基底状態から第一励起状態への熱活性化過程を経由したトンネル効果を考えることによって矛盾なく説明することが可能である。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、塩化カドミウム中の Ag^{2+} 中心について、偏光励起によって吸収帯に誘起される光二色性を静的及び動的方法を用いて詳しく調べることににより、Jahn-Teller (J-T) 効果にもとづく電子構造の異方性及び J-T 歪の熱的再配向の機構の解明を試みたものである。

立方対称あるいは近似的に立方対称の結晶中に局在する Ag^{2+} イオンや Cu^{2+} イオンの電子状態に関しては、 $E \otimes \epsilon$ 型の J-T 効果との関連において従来から注目されており、これまでに多くの研究が行なわれている。実験的には常磁性共鳴 (EPR) の測定によるものが多く、電子基底状態や J-T 効果の静的側面に関する限りはかなり詳細に解明されている。しかしこれらの系の励起状態に関しては、未だ詳細は解明されていない。一方、J-T 効果の動的側面についてはバイプロニックな問題の典型として理論的には近年多くの研究が行なわれるようになったが、これまでに J-T 歪の動的挙動を直接に検出することに成功した実験例は存在しない。

これ等の問題を解明するため、申請者は Ag^{2+} 中心が一次並びに三次の強い J-T 相互作用を持つ系である事に着目し、試料を十分に冷却すれば J-T 歪が三つの配向の各々に事実上完全に凍結されるであろうとの予測に立て 1.8 K ~ 25 K の温度範囲で偏光励起による Ag^{2+} 中心の選択的整列化と、それによる光二色性の検出とを試みている。このような試みは従来からアルカリハライド中の異方性着色中心に関する二色性の研究において行なわれているが、申請論文がとりあげた Ag^{2+} 中心においては吸収帯に誘起される二色性が極めて僅かであるために、それを通常の方法によって検出・解析することには非常な困難をともなった。このため申請者は、僅かな二色性による吸収強度の変化を高い精度で検出すると同時に、偏光照射の開始後あるいは終了後における二色性の成長過程あるいは減衰過程を時間的にとらえることをめざして独特の測定方法を開発した。この研究で得られた重要な結果は次の通りである。

- ① Ag^{2+} 中心は少なくとも 2 本の固有の吸収帯をもっており、その両者について π 遷移成分と σ 遷移成分の双極子強度の比の値が決定された。この結果、両吸収帯はともに J-T 歪の主軸に対して垂直な面に偏りを持つ双極子能率による遷移であることが判明し、それに基づいて電子準位の同定が可能となった。
- ② 偏光励起を終了した後の光二色性の等温的減衰過程が J-T 歪の熱的な励起に伴う動的な挙動を直接に反映していることから、歪の熱的再配向の確率の温度依存性が、Arrhenius 型の緩和過程に支配され

ている事が明らかにされた。得られた振動数因子の大きさは古典的に想定される値に比べて非常に小さいことが判明したが、この事は熱活性化機構を含むトンネル効果の可能性を強く示唆している点で重要な意義を有するものである。

以上述べたように、本研究は $E \otimes e$ 型の J-T 効果による電子遷移の異方性に関する詳細な研究とともに、J-T 歪の再配向という動的 J-T 効果における基本的な問題を、光吸収帯の二色性を巧みに利用して実験的に解明する事に成功したもので、得られた結果や方法は今後におけるこの種の研究に対して新たな指針を与えるものであり、申請者が広い知識と独創的な研究能力を持つことを示している。このように本論文は独自の実験方法に基づいて固体中の不純物中心の電子状態に関する新しい知見を加えるものであり、物性物理学の発展に寄与するところが少なくない。

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。