

17. アルカリハライドにおける O_2^- 分子の発光過程

本 郷 禎 人

アルカリハライド中に導入された O_2^- 分子は、紫外光照射に対し、可視域にサイドバンドを伴った一連の鋭い発光線を示す。これは O_2^- 分子の励起状態 $^2\Pi_u$ から、基底状態 $^2\Pi_g$ の各振動準位への遷移によると同定されている。最近、西独の Schmid らは $KCl:O_2^-$ におけるこの発光線の超放射現象を発見して注目を集め、又、温度上昇に伴う O_2^- 分子の熱回転が超放射の抑制要因となることを示唆している。

本研究ではこの点に留意し、各種のアルカリハライド結晶中の O_2^- 分子について、超放射現象の発現を左右すると思われる光励起状態の緩和のダイナミクス及び O_2^- 分子の配向と光スペクトルとの関係を明らかにすることを目的としている。

O_2^- 分子の発光スペクトルのサイドバンド形状には、 $NaCl:O_2^-$ に代表される single-structure のものと $KCl:O_2^-$ に代表される double-structure のものがある。後者の起源は明確ではなかったが、発光寿命測定の結果、double-structure サイドバンドは共通の始状態を持つことを確認した。これにより、ゼロフォノン線を伴うサイドバンドは許容遷移に、伴わない方は禁制遷移にフォノンが関与して形成されていると説明出来ることを明らかにした。

又、いずれの試料でも、発光寿命と発光強度は共に 200K 以下ではほぼ一定で、それ以上で急激に減少することが解った。この振る舞いは熱活性型無輻射緩和過程により説明でき、熱活性化エネルギーはいずれの場合も 200meV 程度であるという結果を得た。輻射寿命は K-ハライド及び Rb-ハライド系では 80~100ns であるが、 $NaCl:O_2^-$ では 9 ns、 $NaBr:O_2^-$ では 19ns であった。発光効率も K-ハライドと Rb-ハライド系に比べて Na-ハライド系の方が小さい為、定性的には Na-ハライド系ではトンネリング等による無輻射緩和過程が支配的であると考えられる。

超放射の予備測定として、 $KCl:O_2^-$ を強励起することにより、超放射現象の発現を確認した。

18. アルカリハライドの緩和励起子発光の物質依存性と

その新しい理解

—Rabin-Klick パラメータによる発光帯の整理—

松 本 珠 緒

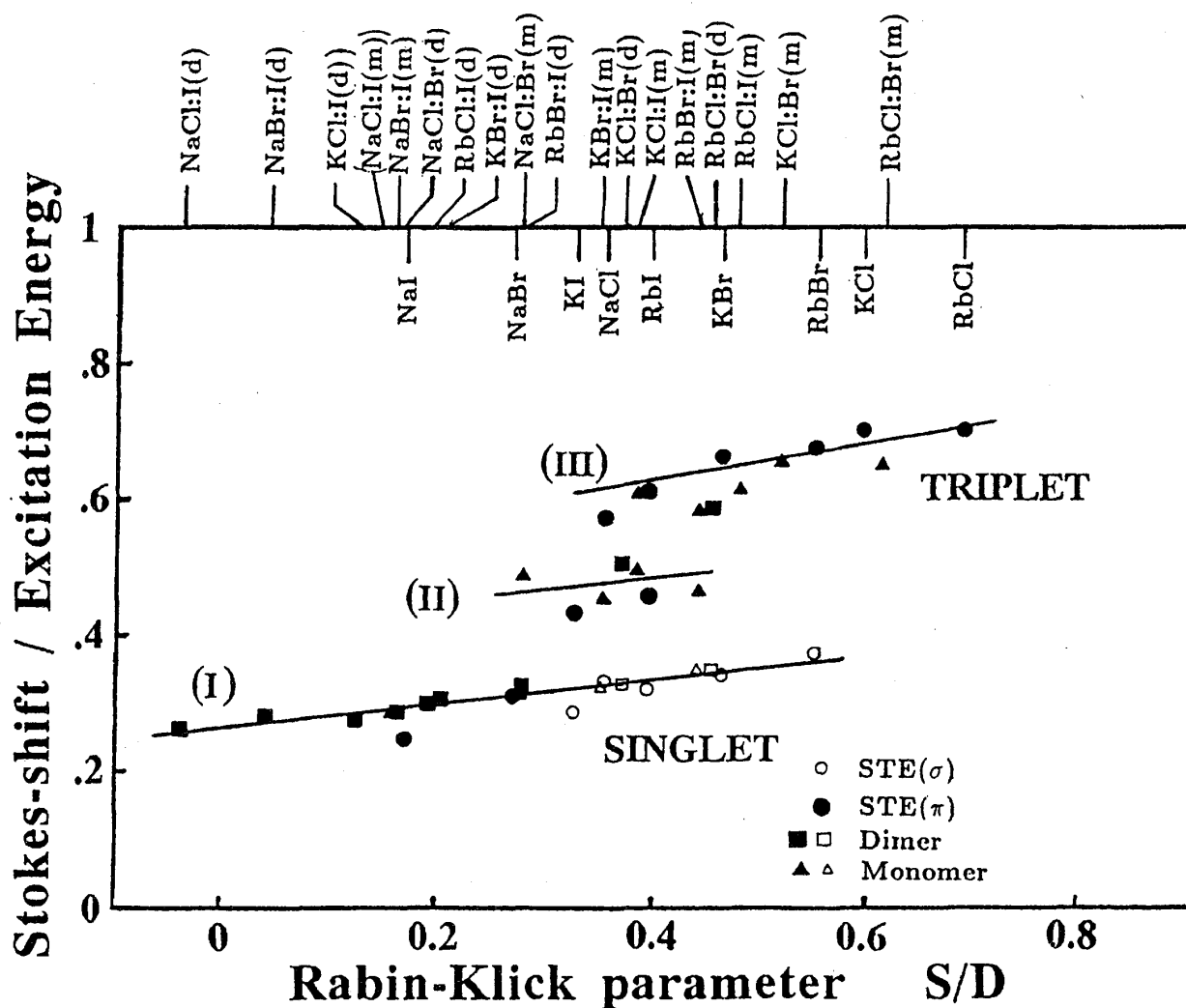
典型的なイオン結晶であるアルカリハライドの固有発光は、一見複雑な物質依存性（母体結晶依存性）を示す。各発光帯は、その始状態のスピン多重度を反映する寿命によって、短寿命の σ 発光と長寿命の π 発光の2種類に分類されているが、 σ 発光はいくつかの母体系では観測されないし、 π 発光の現われるエネルギー位置や寿命は母体系によって様々である。最近の研究の結果から σ 発光、 π 発光を含めて発光帯には

I, II, III型の三つのタイプがあることが判ってきた。

それでは三つのタイプの発光帯の現れ方の物質依存性を支配しているものは何だろうか。この論文の前半では、発光スペクトルの物質依存性を考察するために、過去に測定されたデータの再整理を行なった。発光帯のストークスシフト及び寿命は、緩和励起子の周りの隙間の大きさの目安となる物質質量、Rabin-Klickパラメータ S/D (S : ハロゲンイオンの空隙 D : ハロゲン原子直径) に関して系統的に並ぶことが判った。この整理を拡張して、局在励起子発光 (不純物ハロゲンイオンに局在した励起子からの発光) も含めてストークスシフトを整理した結果が次頁の図である。 S/D が小さい系(NaI等)ではI型の発光帯が現われ、大きい系(RbCl等)ではIII型の発光帯が現われる。両者の中間の系ではI型の一重項発光とIIまたはIII型の三重項発光が共存している。詳細は省略するが、このような物質依存性は以下のような原因によると考えられる。

発光帯の始状態には、異なる三つの緩和配置がある。 S/D が小さい系では緩和励起子は電子と正孔が同一サイトに分布したオンセンター構造をとる(I型の配置)。しかしこの配置は断熱的に不安定であり、 S/D が大きい系では電子と正孔が空間的に分離したオフセンター構造をとる(II型及びIII型の緩和配置)。この断熱不安定性は一重項状態にはあまり効かない。そのため、スピン多重度やその系の S/D の大きさに応じて、いろいろな配置から遷移が起こり、一見複雑な物質依存性を呈する。

後半ではI型とIII型が共存する系であるKBrにおいてI型の発光帯である σ 発光の減衰形状を詳しく測定した結果を報告する。従来一重項成分のみからなるとされていた σ 発光にも一重項成分と同じスペクトル分布を示す長寿命成分が存在することが判った。この成分は、I型の配置から遷移する三重項発光である。これから、KBrの緩和励起子発光について、1)始状態は近接した一重項状態と三重項状態からなっており、2)一重項成分はオンセンター型配置から遷移し、三重項成分は主にオフセンター型配置から遷移するが、3)その一部はオンセンター型配置へも緩和して、 σ 発光の長寿命成分となる、という描像が描ける。



○大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

- | | |
|---|-------|
| 1. $\text{Er}_2(\text{Fe}, \text{Al})_{14}\text{B}$ の強磁場磁化過程 | 考橋 照生 |
| 2. Pr_2CuO_4 の不純物共鳴 | 富山 大士 |
| 3. CsCoCl_3 の強磁場磁化過程と光吸収スペクトル | 三上 秀人 |
| 4. 水素置換色素蛋白質における位相変調フォトンエコー | 林 為義 |
| 5. 凝縮系中の Eu^{3+} イオンの $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ 遷移のメカニズム | 田中 正規 |
| 6. 絶対零度における 2 次元反強磁性ハイゼンベルグモデルのダイナミックス | 渡部 彰啓 |
| 7. 強磁性 Ni における内殻光吸収スペクトルの磁気円二色性 | 吉田 晶彦 |
| 8. 表面系の集団運動 | 喜錦 洋人 |
| 9. 格子間位置にホウ素が侵入した B. C. C 鉄のバンド構造 | 武田 光由 |