

アルカリハロゲン化物結晶中の電子傳導

長谷川 繁夫

〔I〕 緒 言	於て熱的に生じた電子電流
〔II〕 過剰のアルカリ金属を含むアルカリハロゲン化物の生成	〔VII〕 過剰のハロゲンを含む結晶に於て熱的に生じた電子電流
〔III〕 F-中心の光學的性質	〔IX〕 アルカリ水素化物を有する結晶に於ける傳導
〔IV〕 光による F-中心の刺激	〔X〕 膠質粒子の凝固
〔V〕 過剰のハロゲンを有する結晶とその光學的性質	〔XI〕 三種結晶による電子電流の制御及び閉塞膜の模型
〔VI〕 F-中心を有する結晶中の一次光電流	〔XII〕 F-中心の本體
〔VII〕 過剰のアルカリ金属を含む結晶に	〔XIII〕 結 語

〔I〕 緒 言

電子が結晶の内部を動き得ると云ふ事實は最初に金剛石について確められた。即ち金剛石を 100volt の電池及び敏感なる電流計に連続に接続し、金剛石を燐寸の光で照した際に 10^{-6} Amp 程度の電子の流れを観察する事が出来る。此の様な現象を呈する結晶は其の後續々發見されたが、それ等は極く定性的な觀察にしか過ぎなかつた。然し兎も角此の現象は光化學的現象、螢光、燐光等との間に緊密なる關係のあることを示して居る。

此の様な實驗に用ひられる結晶は、その化學的性質及び構造等がよく判明して居るものである事が必要であるが、此の條件によく適合するものはアルカリハロゲン化物である。即ち鹽の熔融物から化學的に非常に純粹なものが作り得られ、又その單結晶も比較的容易に得られる。故に此の結晶を用ひて電子傳導が今迄に比較的詳細に研究されて來た。

結晶内の電氣傳導の中で、電子の移動に依る傳導を電子傳導 (electronic conduction) と呼び、イオンの移動に依るをイオン傳導 (ionic conduction)、又は電解傳導 (electrolytic conduction) と呼ぶ。化學的に純粹なアルカリハロゲン化物の結晶では主としてイオン傳導が起るが、中性のアルカリ原子を含むアルカリハロゲン化物* の結晶は電子傳導をもなす。以下に於ては主としてかゝる中性原子を含んだアルカリハロゲン化物の結晶中の電子傳導に就いて述べ様と思ふ。此の様なアルカリハロゲン化物の電氣傳導に關する研究は主として R. W. Pohl 一派の人々に依つて行はれて居る。

〔II〕 過剰のアルカリ金属を含むアルカリハロゲン化物の生成

アルカリハロゲン化物の結晶は立方體の正及び負のイオンより成る格子を有する最も簡単な構造を有する固體である。而して廣い範圍に亘つて透明で、その吸収は紫外部にある。今、此の吸収部分に屬する波長の光で結晶を照射すると、光は吸収されて、結晶は色を帯びる様になる¹⁾。例へば NaCl に依つて $160\text{m}\mu$ の光が吸収されると結晶は黃色になり、かくして得たものは、 $465\text{m}\mu$ に於て新しい吸収帶を示す。此の着色の原因として次の如く考へられる。* アル

* 以下に於て F-中心は中性のアルカリ原子であるとして取扱つて居るが、その詳細については〔XII〕にて述べる。

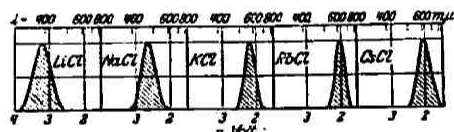
カリハロゲン化物結晶により光が吸収されると、格子中のハロゲンイオンから電子が格子中へ放出され、此の電子は附近に存在するアルカリイオンに結合し、中性のアルカリ原子及びハロゲン原子を作る。此の中性アルカリ原子が着色の原因となるのである。Smakula⁹⁾によれば、光の照射の最初では、吸収された1個の光量子について、1個のアルカリ原子が生成する。即ち量子生成率は1であるが、尚照射を続けると、量子生成率は急に減少して飽和に達する。此の時の原子の数は結晶の状態、温度に關係する外に、用いた光の波長にも關係する。

中性原子を生成する方法は、上の如き光によるものの外に、X線の照射、放射能物質の輻射を當てる事、電子を衝撃せしめる事、熱した結晶に尖點電極より電子を入れる事及び結晶をアルカリ蒸氣中で熱する事等の方法がある。今此の最後の方法について述べる。

アルカリハロゲン化物の結晶を、そのアルカリ蒸氣中で熱すると、アルカリ金属の過剰が結晶中に生成される。此の爲結晶は著しい着色を示す。之は一見アルカリ金属が結晶中を擴散した様に見える。然し之は後に述べる如く、電子が格子中へ侵入したものである。此の様にして結晶中に出来たアルカリ原子は、光學的に出来たものと全く同一の性質を有するものである。此の結晶内の構造については後に譲る事として、今の處此の様な中性原子は、何等かの方法で結晶の内部に結合して居るものであるとして置く。而してかゝる中性原子は結晶の着色の原因となるから、之を色中心 (Farbzentren), 又は F-中心 (F-centre) と名付け、F-中心の吸収帯を F-帯 (F-band) と云ふ。又かゝる着色の方法を additive coloration と名付ける。

F-中心は原子状の分散であるが、此の外に結晶中にコロイドの程度の大きい粒子が出来る事がある。此の様な膠質状分散のものはF-中心とは全く異つた性質を有する。

第一圖には各種の鹽化物結晶内のアルカリ原子の吸収スペクトルを示して居る¹⁰⁾。之等は何れも簡単な鐘の形をしたものである。



第一圖 20°C に於ける F-中心の吸収帯

結晶中に存在するF-中心の数は、吸収常數及び吸収帯の半價幅 Halbwertsbreite 即ち吸収常數が $\frac{1}{2}$ になる時の帯の幅から求める事が出来るが、之については後に述べる。

結晶の單位體積中の F-中心の数は、蒸氣相の單位體積中の金属原子の數に比例する。此の事は第二圖に於て見られる¹¹⁾。今

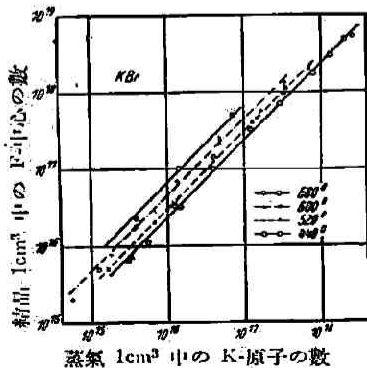
$$\alpha = \frac{\text{單位體積中の F-中心の數}}{\text{單位體積中の蒸氣原子の數}}$$

なる比をとると、此の値は常に1より大である。又 α は結晶の温度が上昇するに従つて減少する(第三圖)。

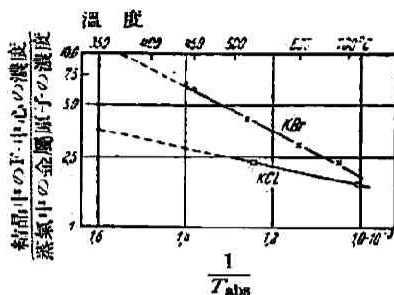
前述の如く F-中心の生成は外觀上アルカリ金属が結晶の内部に溶け込むものとも考へられる。此の際に質量作用の定律を適用する事が出来る。

$$K(\text{蒸氣}) \rightleftharpoons K(\text{結晶})$$

故に結晶中のアルカリ原子は、結晶と何かの方法で W なる結合熱を以て結合してゐると考へられ、従つて α が温度に關係する事から、



第二圖 各種温度に於ける K の KBr-結晶への溶解度



第三圖 KBr及びKCl結晶へF-中心の形に於けるKの溶解度に対する温度の影響

$$\left. \begin{array}{l} C_{293} = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad \text{in KBr} \\ C_{293} = 7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \quad \text{in KCl} \end{array} \right\}$$

なる値を得る。此の値は大體の近似値である。然るに電子傳導の研究に際してF-中心の濃度が 10^{13} cm^{-3} 以下の結晶を用ひる事は殆んどない。何故ならば此の様な結晶は吸収が弱いために、測定し得る様な光の吸収に達するためには、厚い結晶を必要とするからである。故に室温に於ける實驗のためには、高温に於て成立した平衡を凍結せしめたものを用ひる。即ち高温に於て結晶中にF-中心を充たし、之を冷却するのである。此の際屢々過剰のアルカリ金属が膠質状になつて凝集して來る事がある⁷⁾。

〔III〕 F-中心の光學的性質

前述の如く、F-中心の吸収スペクトルは、第二圖に示す如き簡單なる鐘の形をした帯を示す。吸収帯の形は同一の温度に於てはすべての鹽に對して非常によく一致する⁸⁾。此の事は第四圖からわかる。之は4つの鹽についての吸収帯の波長を固有振動数 $\nu_0 = \nu_{\max}$ で割つて同じ横軸の上に圖示されたものである。圖に於ては各鹽の曲線は全く一致して居る。

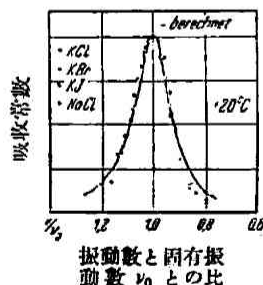
吸収帯の形は古典的分散理論に依つてよく説明される。而してその形から單位體積中のF-中心の数 N_0 を計算する事が出来る⁹⁾。即ち近似的に次の式が成立つ²⁾。

$$N_0 = 1.31 \cdot 10^{17} \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2} K_{\max} \cdot H \quad \text{..... (2)}$$

茲に n_0 はF-中心の吸収の最大なる波長に於ける結晶の屈折率、 $K_{\max}$ は最大吸収點に於ける吸収常数 (in cm^{-1})、 H はF-中心の吸収帯の半價幅 (in e. v.) をあらはす。此の式を簡単に書きかへて

$$N_0 = A \cdot K_{\max} \cdot H \quad \text{..... (3)}$$

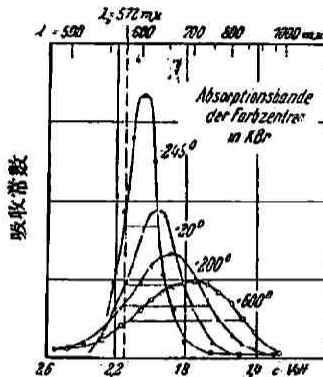
A なる常数は分散理論に依つて、すべてのハロゲン化物の結晶に對して、平均 $1 \cdot 10^{16} / \text{e.v. cm}^2$ なる事が計算された⁹⁾。此の外に化學的な分析からKClに對して $A = 1.31 \cdot 10^{16} / \text{e.v. cm}^2$ なる値が得られて居る¹⁰⁾。



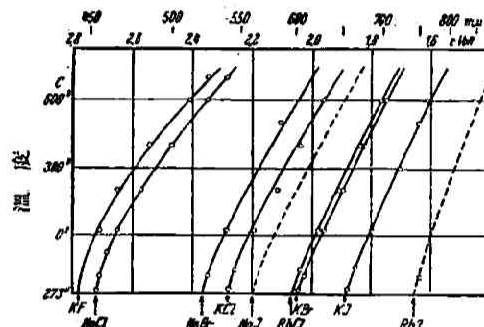
第四圖 固有振動数 ν_0 で還元した各種アルカリハロゲン化物結晶に於けるF-中心の吸収帯

* 若しF-中心が膠質粒子に凝固すると吸収帯の位置及び形が異つて來る。然し乍らかかる場合でも(3)を適用して少くとも大體正しい程度の値を得る事が出来る¹⁰⁾。

F-中心の吸収帯の位置及び形は温度によつて著しい影響を受ける^{11) 12)}。第五圖には KBr 中の F-中心に對する温度の影響を示してある。温度が高くなると吸収帯は廣がり、從つて吸収の最大値は減少し長波長の方へずれる。圖中に波長 λ_0 なる特別な波長が點線で示してある。之は吸収常数 K が $K_{\max}$ の 1/2 になる時の短波長の側の波長である。而して λ_0 は圖の如くすべての温度に對して同一の値を示す¹⁾。之は恐らく、結晶の 2 つの妨害されないエネルギー段階の間の轉移によるものであらうと考へられる。



第五圖 KBr に於ける F-中心の吸収帯の位置及形に對する温度の影響



第六圖 F-中心の吸収帯の極大點に對する温度の影響

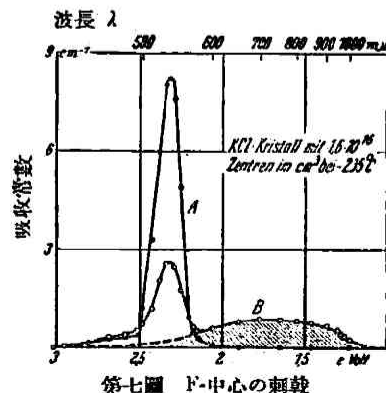
第六圖は 9 つの異なる結晶に於ける吸収帯の最大値が温度に關係する事を示して居る。又吸収最大點に於ける振動數 ν_0 と、使用した結晶の格子常数 d との間に、ある關係が成立する¹²⁾。室溫に於ては、近似的に次の式が成立つ。

$$\nu_0 d^2 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1} \text{ m}^2 \dots\dots\dots (4)$$

又 F-中心の吸収帯の幅は結晶格子の不均一の程度に影響される。故に人工的に合成した着色岩鹽の吸収帯は、之よりも一層完全なる結晶である處の自然の着色岩鹽よりも幅が廣い¹³⁾。

[IV] 光による F-中心の刺激

F-中心を有する結晶に、F-中心の吸収帯の波長をも含む光を投射すると、F-中心が消失し、その代りに幾分弛く結合した中心を生ずる。即ち F-中心がかかる光を吸収すると、電子がアルカリ原子より分裂し、かくして生じた電子が結晶中を移動して、後に述べる様な方法で F-中心を再び作る事なしに他の位置に固定するのである。かかる中心を以前は刺激中心 (excitation centre) と呼んだが、最近之は F'-中心と呼ばれる様になつた。F'-中心の吸収スペクトルは、長波長の方へ遠く延び、吸収の最大位置も長波長の方へ移つて居る^{2) 13)}。都合よく行つた場合は、F-中心と F'-中心との 2 つの吸収の極大點が現れる。第七圖は -100°C で刺激した結晶の -235°C に於ける吸収帯を示す。曲線 A は F-中心のみを有する結晶の吸収スペクトル、B は A の結晶に光を投射して F'-



第七圖 F-中心の刺激

中心を生成せしめた時の吸収スペクトルを示す。即ち B の斜線を施した部分は F'-中心に依つて吸収された部分である。圖では F-中心の約 $\frac{2}{3}$ が崩壊して F'-中心の吸収帯が現れて居る。

F'-中心は低温に於てのみ安定であつて、高温になるとその生命時間は限定せられる。即ち熱運動のために F'-中心は元の F-中心に戻るのである。+200°C に於ては F'-中心は如何なる結晶に於ても 1 秒より長く存在する事は出来ない。又光の投射によつても同様に F'-中心は消失せしめられる。第七圖に於て B 曲線の極大値即ち 700 mμ の光の吸収に依つて F'-中心は消失して再び F-中心を生ずる。即ち F-中心と F'-中心との間の轉移は可逆的である⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

F→F' なる變化の量子生成率は既に屢々測定された。此の場合

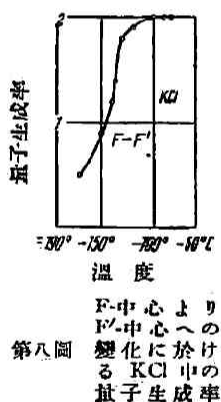
$$\eta_0' = \frac{\text{消失せる F-中心の數}}{\text{吸收されたる光量子の數}}$$

なる比を測定するのは容易であるが、

$$\eta_0 = \frac{\text{生成されたる F'-中心の數}}{\text{吸收されたる光量子の數}}$$

を測定するのは困難である。

比較的高温に於て、例へば KCl の場合は -150°C 以上の温度では、 $\eta_0 = \eta_0'$ であるが、之より低温になると η_0' しか決定する事が出来ない。量子生成率と温度との關係は第八圖に示される如く、高温に於ては 2 なる極限值であつて、温度が低下するに従つて次第に減少し、終には 1 以下の値になる。2 なる極限值を有すると云ふ事は後に述べる如く F'-中心の構造に關して重要な意義を有するものである。消失せる F-中心の數は、最初は吸収された光量子に比例するが、後にはある飽和値に達する。光の吸収によつて消失する F-中心數と F-中心の元の數との比は温度の低下と共に著しく減少する。之は F→F' なる轉移の量子生成率は温度と共に減少するが、一方 F'→F なる轉移の量子生成率は元の値をとつてみて、従つて平衡値は低温に於て F'-中心の生成には都合が悪いのであると考へられる。又高温に於て再び減少を示すが、之は生じた F'-中心の生命時間が小であつて、直に再び消失してしまふためである。



第八圖

F-中心より
F'-中心への
變化に於ける
KCl 中の
量子生成率

以上述べた様な F'-中心を生ずる如き結晶は主として additive coloration に依つて作られた F-中心を有するものであつた。一方光化學的に作られた F-中心を有する結晶に、その吸収帯に相當する光を照射すると、F'-中心を生じないで再び脱色してしまふ。光化學的に F-中心を作つた結晶には、F-中心即ちアルカリ金屬原子の外にハロゲン原子も生成されて居るから、光の照射によつて F-中心から分離した電子は、格子中をある距離だけ進んだ後に、此の様なハロゲン原子と結合してイオンを作る。即ち元通りの結晶格子を作つてしまふ。かゝるハロゲン原子による電子の捕捉が結晶の脱色をもたらすのである。此の現象は恰も寫真に於ける Herschel 效果に相當するものである。即ち寫真に於て乾板のハロゲン化銀の現像前に、赤外線を通りて照射すると潜像が消失してしまふ。

光化學的に F-中心が生成された場合でも、低温になれば F'-中心をも作り得る。例へば Smakula⁽¹⁵⁾ によれば X-線の照射に依つて着色された KCl の結晶は室温に於ては 100% の脱色をなすが、-186°C では 75% の脱色と 25% の F'-中心とを生ずる。

〔V〕 過剰のハロゲンを含む結晶とその光學的性質

以上述べ來つたのはアルカリ金属の過剰を含む結晶についてであるが、過剰のハロゲンを有する結晶も同様にして作る事が出来る。例へばアルカリハロゲン化物の結晶を、そのハロゲンの蒸気の中で熱すると、結晶の内部に過剰のハロゲンを生ぜしめる事が出来る。沃化物又は臭化物結晶中に夫々 I 又は Br を導入すると、結晶は黄色の着色を受ける。此の一例が第九圖に示されて居る^{16) 17)}。而してアルカリ過剰の場合と同様にして圖中の I 及び II なる曲線の極大點より、結晶中に導入せられたハロゲン原子の数を計算する事が出来る。*

結晶の單位體積中に入るハロゲン原子の数は、その周囲を取囲む蒸気の單位體積中のハロゲン分子の數に比例する¹⁷⁾。此の事は第十圖に於て見られる。

$$\gamma = \frac{\text{結晶の單位體積中のハロゲン原子の數}}{\text{蒸気の單位體積中のハロゲン分子の數}}$$

なる γ の値は1%に達しない。而して此の値は結晶の温度の低下と共に減少する。而して之は形式的に solution と考へる事が出来るから、前述のアルカリ原子の場合と全く同様に考へて、ハロゲンの結合熱を計算する事が出来る¹⁷⁾。此の場合には結合熱は負になる。

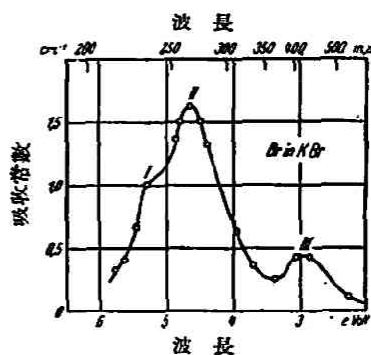
KBr に対して $W_{Br} = 1.2 \text{ e.v.}$

KI に対して $W_I = 0.8 \text{ e.v.}$

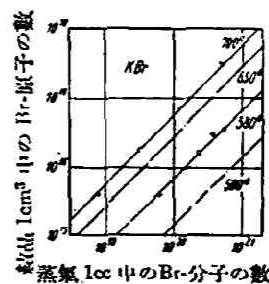
即ちハロゲン原子を結晶に持込むには、之だけの仕事を必要とするのである。

此の様にして高温に於て着色した結晶は速に冷却する必要がある。さうでないと金属コロイドが出来た様に、過剰のハロゲンが個々の Nest に異物として析出して來るからである (Tyndallkegel)。之は丁度過剰のアルカリ原子が膠質粒子として結晶中に析出して來るのと全く同様である。第九圖に於て極大點 III として示されたものは、かゝる析出に依つて生じたものである。又第九圖の I 及 II なる吸収の極大は、自由なるハロゲン原子によるものではなく、恐らく吸着化合物、多分 K_3 の如きものによるのであらうと考へられる。

結晶中をアルカリ及びハロゲン原子が擴散して行く機構は興味あるものであるが、之は結晶の傳導の過程に關聯して後節に於て述べる。



第九圖 溶解したハロゲンの吸収スペクトル



第十圖 各種温度に於ける Br の KBr 結晶中への溶解度

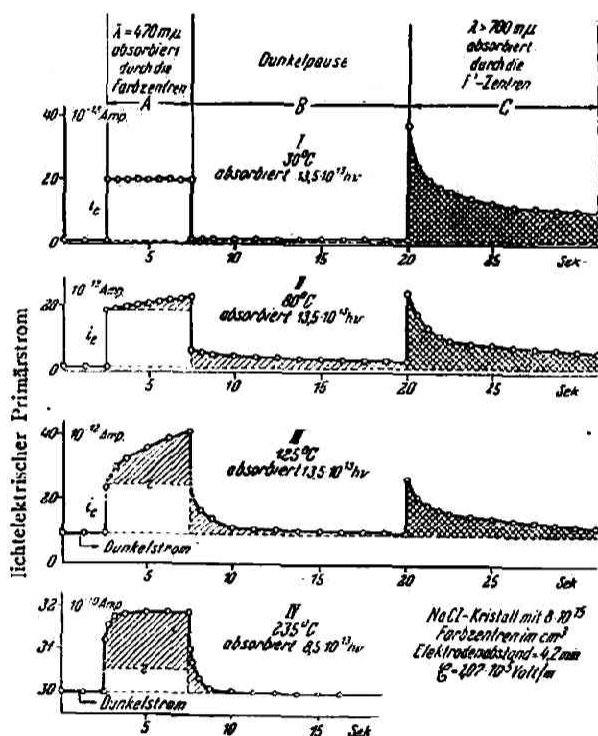
* (3) を第九圖の 2 つの極大に對して適用し、A なる常數を後に述べる様な電氣的な方法で定める。沃素に對して實驗的に定めた A は (2) より計算した値とよく一致する。

[VI] F-中心を有する結晶中の一次光電流 (Lichtelektrischer Primärstrom)

F-中心がその吸収帯に相當する光を吸収すると、F-中心から電子が分裂して結晶格子中に入る。此の現象は選擇光電効果と同様に、光の吸収に依つて F-中心がイオン化されるのである。而して此の様に出来た電子の運動は、一定の方向に向ふものではなく、任意の方向に動くものである。此の際に結晶の兩端に電極を置けば、此の自由電子は陽極の方へ動き、此處に光電的電導電流 (photoelectric conduction current) が見られるのである。

此の様な光電流に於ては、光の吸収に依つて電子がF-中心より分裂し、元の位置を離れるのであるから、後には陽電荷の残留荷電が残る。故に此の残留荷電に対する補充が生ずるわけである。此の様な電流を一次光電流 (Lichtelektrischer Primärstrom)* と名付ける。此の様な残留荷電に対する補充には二種類の方法がある。その第一は熱又は光に依つて残留荷電と陰極との間に出来た電子が残留荷電に復歸する (, Elektronenersatzleitung¹⁾) もで、第二は基礎物質 (Grundmaterial) の電解電導に依つて中和が起るのである¹²⁾。此の様にして中和されない残留荷電は分極を生じて電場を弱め、定常なる光電流を最初にとつた値より以下にする事がある。

一次光電流を種々の温度に對して時間と共に測定した結果が第十一圖に示してある。之は F-中心を含む NaCl 結晶について一例を示したものである¹³⁾。觀察を A, B, C なる三段に分けて行つて居る。A に於ては結晶に F-中心の吸収帯の部分の光を照射し、B に於ては光を遮斷して暗黒に於ける電流を觀察し、C に於ては F'-中心の吸収帯に相當した波長の光を照射して此の場合の電流を觀察する。



第十一圖 NaCl-結晶中に於ける一次光電流の時間的経過及びその温度による影響

* Gudden u. Pohl は結晶内のアルカリ原子から電子が分離して移動した直接の結果、及び格子中の直接の光による電子の發散を一次光電流の陰部分 Negative part of primary photoelectric current 又は一次陰電流 negative primary current と名付け、之によつて生じた空間荷電の中和を一次光電流の陽部分 Positive part of primary photoelectric current 又は一次陽電流 positive primary current と呼んだ。かゝる一次電流の外に屢々照射の際に一次電流の電子の通過によるか、又は之に従つて生ずる格子中の變化に依つて格子の抵抗の減少が起り、從て電解的又は電子的性質のものよりも大なる電流が流れる事がある、之を二次電流と名付ける。此の様な二次電流はアルカリハロゲン化物には存在しない。

先づ A なる部分に於て起る現象を考へて見る。低温に於ては A の部分は慣性のない一定の電流 i_e を有する²⁰。而して之は光の強さに比例する。即ち F-中心から分離した電子は陽極の方へ走るが之は w なる „平均の Schubweg“ を移動した後に固着して停止する^{19, 20}。此の w は平均自由行路よりも大であるが大抵は電極の距離 d に比して小さい。又 w は電場の強さ $\mathcal{E}$ に比例する。即ち w は電子の行路の陽極の方向の成分である。而して此の方向に對しては電子の行路は $\frac{1}{e}$ 即ち 37% 減少する。此の Schubweg の終結に於て、電子は格子中の他の點と何等かの方法で區別された點と結合して、F-中心よりも弱い結合の新しい中心即ち F'-中心を作るのである。之より高温になると、電流は圖中に於て斜線を施した部分の如く、電流と時間とに依る面積部分を有する緩慢なる電流が続く、此の原因は、電子と陽の殘留荷電との間の距離が、電子の熱擴散のために一層大となるためである。即ち F'-中心として緩く結合した電子が、更に熱的に分解せしめられて電場中を走り、再び F'-中心となつて結合する。此の過程が屢々繰返へされ、最後に電子は再び F-中心として結合して固定する。即ち低温に於ては熱の作用は光の吸収と同一の作用をなすもので、第十一圖中に於て I は熱の作用が現れて居ない故、此の場合 C に於て F'-中心の吸収帶の光を照射した際の電流は大であるが、II 及 III に於ては A なる部分に熱作用がある故に F'-中心の生成が少く、從つて C に於ける電流は I に於ける場合よりも小さくなるのである。又 III は II よりも高温なる故、C に於ける電流は II よりも小である。

第十一圖 I に於て慣性のない一次光電流 i_e を、又更に高温の場合、即ち II, III に於ては斜線を施した部分をも含んだ全部の電流と時間とによる面積を測定する。此の時次の式が成立

● する。

$$\eta \cdot \frac{w}{\mathcal{E}} = \frac{i_e}{J_{\text{abs}}} \cdot \frac{d}{\mathcal{E}} \cdot P \quad \dots\dots\dots (5)$$

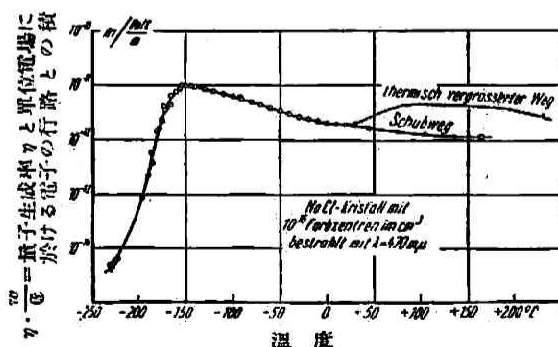
$$\eta \cdot \frac{w}{\mathcal{E}} = \frac{\int i dt}{E_{\text{abs}}} \cdot \frac{d}{\mathcal{E}} \cdot P \quad \dots\dots\dots (6)$$

此處に η は (未知の) 量子生成率即ち $\frac{\text{光に依て自由にされた電子の數}}{\text{吸收された光量子の數}}$, $\mathcal{E}$ は電場の強さ (in volt/m),

d は電極の間の距離 (in m), J_{abs} は吸收された光のワット (in watt), E_{abs} は吸收された光のエネルギー (in watt sec.), $P = \frac{h\nu}{e}$ (in volt), e は電子の電荷 $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Amp sec, $h = 6.55 \cdot 10^{-34}$ watt sec² である。

此の様な測定は種々のアルカリハロゲン化物について、各種の温度について行はれて居るが、上式に従つて導いた $\eta \cdot \frac{w}{\mathcal{E}}$ と温度との關係についての一例が第十二圖に示されて居る。之は

NaCl についての一例であるが¹⁹ 30°C 以下の温度に對しては、光電流の時間的經過は第十一圖 I に相當する。30°C 以上では II—IV の如き關係にあるのである。30°C 以下では電子の行路

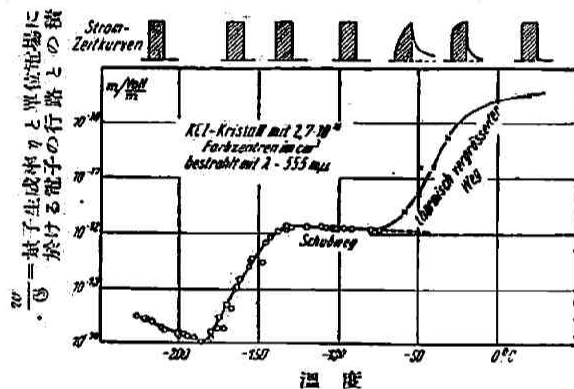


第十二圖 NaCl-結晶に於ける電子行路に對する温度の影響

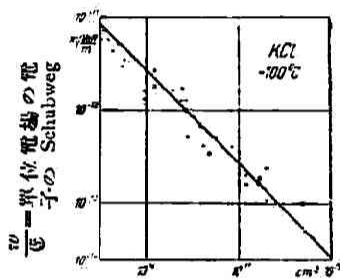
は(5)に従つて計算され、30°C以上では出来得る限り(5)及(6)に従つて計算され、更に高温では(6)のみに依つて計算される。第十二圖に於ては高温では最初の Schubweg (○で示されて居る) 及び後に熱的に擴大された行路 (×で示されて居る) を得る。圖は單位電場 1 volt/m に換算して之に η なる量子生成率を掛けたものである。

同様な測定が NaBr, KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr, RbI 等について行はれたが、何れの場合に於ても根本的には同様な結果を得た。今1つの例として第十三圖に KCl に対する結果が示してある²⁰⁾。而して圖の上に種々の温度に於て第十一圖の A なる部分に相當する電流の形が略圖的に示してある。此の場合には第十二圖に見られなかつた現象即ち低温に於て Schubweg が再上昇する事が現はれて居る。

温度への依存性以外に今1つの重要な事實在存在する。 $\eta \cdot \frac{w}{E}$ は廣い範圍に亘つて F-中心の濃度に比例する事である。之は Schubweg に對してのみ成立つが、熱的に擴大された行路



第十三圖 KCl-結晶に於ける電子行路に對する温度の影響



第十四圖 單位電場に於ける Schubweg と F-中心の濃度との關係

に對しては成立たない。例へば第十四圖に示す如く KCl に對して -100°C に於て此の事が見られる。又他の結晶に對しても同様の事が成立つ事が知られた²⁰⁾。此の事より考へると、F-中心は電子の源として作用するのみならず、F-中心が結晶格子中に存在する事は自由電子の Schubweg をも制限する事になる。一個の光量子は F-中心から一個の電子を分離するが、その結果その位置には陽電荷のアルカリイオンを生ず。而して電子は自由行路を走り過ぎて電場の中を分散し、最後に Schubweg w の後に他の F-中心の近所に於て陽イオンに依て捕へられ、新しいアルカリ原子を生ず。かくして出来た2個の隣れるアルカリ原子は2個の個々の F-中心の場合とは少し異つたスペクトルを示すもので、之等は光學的には2個の F'-中心として現れるのである。^{*}

電子の捕捉の過程に於て J_0 を最初の電子の數とし、 J_d を陽極の方へ距離 d だけ近づいた後の電子の數とすると、 w^{-1} は吸収の式に於ける吸収常數 K と同じ意義を有する事になる。^{**}

* 之は Pohl によつて與へられた F'-中心の機構であるが、何正しい機構は [XII] で述べる。

** 入射光及び透過光の強さを夫々 J_0, J_d とし、層の厚さを d とすれば次式が成立つ。

$$J_d = J_0 e^{-Kd}$$

K は吸収常數 absorption constant である。此の式を書きかへて

$$J_d = J_0 e^{-\beta \frac{N}{F}}$$

N を表面 F の下にある分子の數とすれば β は1個の分子の吸収斷面積をあらはす。

但し此の場合自由状態に於ける電子のジグザグ行路が、F-中心の平均距離に比して大である事を假定してある。故に此の式に依つて1個のF-中心に依つて作られる吸収断面積を計算する事が出来る。即ち $\mathcal{E}=1 \text{ volt/m}$ なるとき KCl に對しては $\beta_0=4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$ なる事を見出した。NaCl, KBr, RbCl, RbBr に對しても同一の程度の大きさである。

次に再び第十二圖及十三圖に歸つて、NaCl の場合は -150°C 迄、KCl の場合は -130°C 迄の Schubweg について考へて見る。此の温度の範圍では第四節に従つて、(5) 及び (6) の中の η が實際には常數で、而も 1 に等しいと置く事が出来る。即ち1個の吸収された光量子に對して1個のF-中心から1個の電子が分離し、F'-結合に依つて固定すると假定する事が出来る。故に曲線の $\circ$ で示された部分から

$$\frac{w}{\mathcal{E}} = \frac{\text{電子の Schubweg}}{\text{電場の強さ}}$$

なる比を知る事が出来る。

$\frac{w}{\mathcal{E}}$ なる比は比電気傳導度に比例する。故に之は結晶に於ても金屬に於けると同様に温度の減少と共に増加する。而してその温度係數は金屬と同一の程度の大きさである。此の意味は金屬の場合と同様である。即ち電子が固定する迄に分散する平均の自由行路は、結晶格子の成分の熱運動が減少すると共に増大する。之に依つて電子の速度は増大し、Schubweg w は増加する。故に圖に於て低温に向つて曲線は少しづつ上昇するのである。

此の温度 (NaCl では -150°C , KCl では -130°C) 以下になると、(5) 及び (6) 中の η は最早常數と置く事が出来なくなる。此の場合は第八圖の示す如く $F \rightarrow F'$ なる光學的轉移の量子生成率は減少し、従つて結晶格子中を自由に運動する様にされる電子の數は非常に減少する。即ち $\eta \cdot \frac{w}{\mathcal{E}}$ の非常に減少するのは、その傳導機構によるものではなくて、傳導する電子の數が非常に減少するからである。此の事は KCl に於て低温でなされた觀察とよく一致する。

KCl では -180°C 以下で再び $\eta \cdot \frac{w}{\mathcal{E}}$ が上昇する。之は F-中心からではなくて、痕跡的に存在する膠質粒子から生じた電子に依つて起るのである²³⁾。之は比較的高温では認められなくなる。膠質からの光學的電子の分離は、普通の表面に於ける光電効果の機構に従ふもので、此の生成率は非常に小さく、實際的には温度に無關係である。故に(5)に於て $\eta = \text{const.}$ と置く事が出来る。

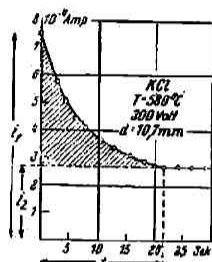
以上述べたのは Schubweg についてのみであつたが、更に高温になると熱的に擴大された行路が問題となつて来る (第十二圖及十三圖では $\times$ で示されて居る)。之は F'-中心となつて緩漫に結合した電子が、更に熱的擴散に依つてその行路が擴大されるのである。而してかゝる電子は F-中心となつて安定なる結合をなした時に初めて固定するのである。それ迄に電子の通過する行路は、KCl に於ては最初の Schubweg の500倍に迄達する。 $+20^\circ\text{C}$ に於て $\frac{w}{\mathcal{E}}$ の値は $5 \cdot 10^{-10} \text{ m} / \frac{\text{volt}}{\text{m}}$ であるから、 $\mathcal{E}$ が 10^6 volt/m なる場合には電子の通過する距離は 0.5 mm に達する。故に之より薄い結晶板からは光に依つて自由にされた電子を絶えず引出す事が出来、一次光電流は飽和する^{23) 24)}。

〔VII〕 過剰のアルカリ金屬を有する結晶に於て熱的に生じた電子電流

前節に於て述べた第十二圖、十三圖の如き測定は 200°C 以上では行ふ事は出来ない。何故ならば高温では F'-中心だけではなく、F-中心も熱運動に依つてその位置を變へるからである。即ちかゝる高温では光の照射がなくても著しい電流を生じ、前に述べた如き光に依つて分離さ

れた電子に対する運動は、最早成立たなくなる。故に高温では光による電子の解放に對しては F-中心は適當でない。一方熱的擴散は F-中心だけではなく、結晶格子に於ても起る。即ち高温では基礎物質の電解的電導度が著しい値に達する²⁵⁾。之に依つて多くの電子が遠距離に離れる爲に生じる陽の殘留荷電を中和する事が出来る。

上の理由に依つて高温では F-中心が一團の群となつて陽極の方に進行する²⁶⁾。此の進行の際に F-中心の群の後部は明瞭な境界を形成し、F-中心に依つて着色せる部分と透明なる部分とが明かに區別され、その進行は肉眼を以て追跡する事が出来る。此の際 F-中心を含んだ部分に於ては電子及イオンが動くが、F-中心を含まざる透明な部分はイオンのみによる傳導である。而して時間と電流との關係は第十五圖に示される如きものである²⁷⁾。圖に於て斜線を施された時間-電流平面 $\int idt$ から、結晶中に含まれて居て電場により移動した F-中心の數 N を計算する事が出来る。即ち



F-中心團の移動中に於ける電流の時間的經過

第十五圖

$$N = \frac{2 \int idt}{e} \dots\dots\dots (7)$$

着色した部分の電解的傳導は、F-中心が存在して居るに拘らず、透明なものに於けるよりも大きくはないと云ふ假定の下に此の式は成立するのである。此の様な假定が成立たないときは、式中の2なる係数は2と1との間の値に置きかへられねばならない²⁷⁾。而して(7)に依つて計算したF-中心の數は、前述のF-中心の吸收スペクトルより(3)に依つて計算した値とよく一致する事が Stasiw に依つて示された²⁷⁾。

上の場合では、電子が結晶に補充されないために、電流は時間と共に變化し、F-中心が消失したのであるが、例へば Ca 等の尖つた陰極を用ひるか²⁸⁾、又は平面の豫め陽極的に分極した陰極を用ひて²⁹⁾、電子を結晶中に入れる事が出来る。此の様な場合には結晶が常に均一なF-中心で充されて居て、定常な電子流 i を得る。然し此の時電子電流は電解的傳導即ち結晶中のイオンの流れ i_0 と同時に起つて居る。此の様な場合には次の式が成立つ。

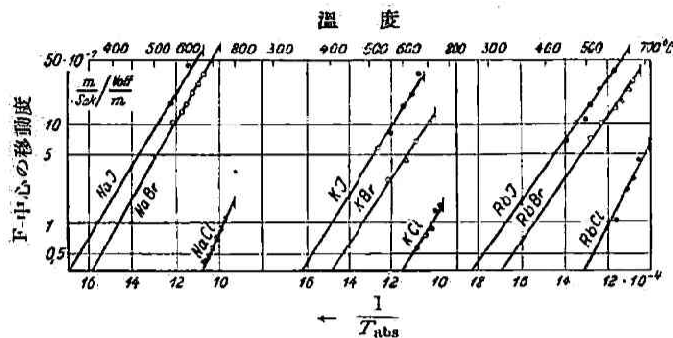
$$i = N_0 \cdot F \cdot e \cdot v_f \frac{P}{d} \dots\dots\dots (8)$$

此處に N_0 は F-中心の數、 F は電流軌道の断面、 P は電壓 (in volt)、 v_f は F-中心の移動度 (Beweglichkeit) $\left(\text{in } \frac{\text{m}}{\text{sec}} \frac{\text{volt}}{\text{m}} \right)$ をあらはす。

上に述べた如く F-中心が移動するのは次の如く説明される。F-中心は熱解離に依つて不可視のアルカリイオン及電子を生じ、此の電子は結晶格子中を大なる速度で任意の方向に擴散する事が出来るが、結晶に電場を加へると、電子はその方向を陽極の方向に選ぶ。而して自由なる状態に於ては各電子はその生命時間が限られて居て、その時間の終りには、電子は1個の陽イオンと結合して1個の F-中心を作つて固定し、その運動は終る。電子は F-中心の状態で更に長時間固定し、再び熱に依つて分離されてその活動が新しく始まる。即ち F-中心として固定して居る間だけ我々は電子の位置を見る事が出来る。此の様にして電子を陽極迄追跡する事が出来るのである。換言すれば外觀上は、可視の F-中心即ち中性の金屬原子が動く様に見えるが、實際に動くのは不可視の電子である^{30) 31)}。

(8)に於ける F-中心の移動度 v_f 、即ち單位電場内に於ける電子の移動速度は、種々の方法で測定される。最も簡単な方法は四方が透明な結晶の中央に F-中心の一群を作り、之に電場をか

けた時の移動速度を直接測定すればよいのである³²⁾. v_f は(8)より計算する事も出来るが³³⁾, 又第十五圖の測定からも得られる. 此の時は第十五圖の符號を用ひて次式が成立つ³⁴⁾.



第十六圖 F-中心の移動度と温度との關係

$$v_f = \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{i_1 - i_2}{i_2}}{iP} d^2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

此の方法で測定した移動度は、結晶の温度と共に増加する. 第十六圖では此の事が9種の鹽について示してある. 何れの場合に於ても、移動度は温度と共に指數函数的に上昇する³²⁾. 即ち次の如き實驗的式が成立する.

$$v_f = v_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ϵ は分離仕事 (Abtrennarbeit) をあらはす.

温度が高くなると F-中心の電子とイオンへの解離が増加する. 換言すれば電子が F-中心として静止する時間が短くなる. 高温の極限に於ては、電子が此の様に静止する事は全くなくなつて、F-中心の移動度は極限值 v_0 に達するのである. 此の v_0 の値が第一表に示されて居る³³⁾.

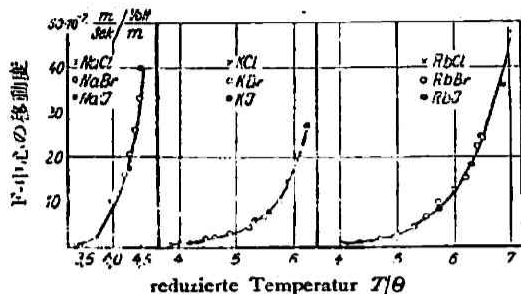
第一表

	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ	RbCl	RbBr	RbJ
v_0 in $\frac{\text{m}}{\text{sec}} / \frac{\text{volt}}{\text{m}}$	0.002	0.006	(0.074)	0.014	0.017	0.02	0.011	0.013	0.014
熱的分離仕事 ϵ in e. v.	0.9 ₄	0.8 ₀	(0.7 ₆)	1.0	0.8 ₄	0.8 ₃	0.8 ₄	0.6 ₈	0.6 ₅

此の値は第十六圖に於ける測定から得たものであまり正確な値ではない. 而して v_0 なる極限移動度は、Cu 及び他の良導金屬に於ける電子の運動速度と同一の程度の大きさである.

上に述べた v_f の測定の場合には、F-中心の濃度の小さいものを用ひる必要がある. さうでないと電解的傳導が陽の残留荷電の中和には不充分となり、移動度の値が小さ過ぎる様な結果になる. 然し F-中心の移動度が正しく測定された場合に於ても、それは濃度によつて變化するものであるが、此の影響は小さいものである. 此の影響は比較的低温に於て見られ、高温では F-中心の移動度は $10^7/\text{cm}^2$ の濃度迄は實際には一定である³⁵⁾.

今、温度の標準を適當にとると、F-中心の移動度と温度との關係は、同一の陽イオンの鹽類に對して一致する. 第十七圖には此の事が示してある. 即ち横軸には温度を各鹽に對する特性



第十七圖 同種の陽イオンを有する各種の鹽類に於ける F-中心の移動度と T/θ との関係

出来る。之に對しては溶液のイオンに對して、その移動度と Diffusionszahl との間にある関係と同様なる関係が F-中心の移動度と D との間にもある事がわかつた³⁷⁾。非常に高温の場合又は F-中心の濃度が小さい場合には、次の簡單な式が成立する。

$$v_f = D \cdot \frac{e}{kT} \dots \dots \dots (11)$$

かゝる極端な場合以外に於ては、基礎物質の電解的傳導度及びイオン傳導の機構を考慮に入れる必要がある³⁸⁾。

此の様な電子の熱擴散は、第二節で述べた additive coloration の機構を説明する事が出来る。此の場合も F-中心の移動の機構と同様に、格子中への電子の侵入が問題となるのである。アルカリ金属の蒸氣の中で結晶を熱すると、アルカリ金属の原子は結晶の表面や表面の裂目等に吸着される。^{*} 此の吸着された原子は、熱的に電子を失ひ、電子は格子中に入り込む。格子中に入り込んだ電子は、結晶中のアルカリイオンと結合して原子を作る。此の様な動作が連続して行はれる事に依つて電子はイオンからイオンへと傳はり、結晶内部に侵入して行く。此の際に電子と同時に生じて後に残つた陽イオンのために出来た空間荷電は、アルカリイオンの電解的運動に依つて中和される。即ちアルカリイオンが電子の後を追つて行くのである。換言すれば、數個の電子が既に内部へ擴散してしまつた後に、格子中にある數個のアルカリイオンが空間荷電を中和するために同じ方向に動く。その結果、之等よりも表面の近くにあつたアルカリイオンが之に従ふ事になり、結局表面から内部に擴散する事になる。若し此の侵入の過程が妨害されたならば空間荷電は完全には中和されない事になるから、結晶が冷却する前に最も遠くへ進んで居た F-中心(電子)は再び後へ引き戻される³⁹⁾。

アルカリハロゲン化物の結晶を、他のアルカリ金属の蒸氣中で熱した時は、化合物中に存在する金属に對應した F-中心を生ずる。例へば NaCl を K 蒸氣中で熱すると出来た F-中心は 465 mμ に吸収帶を有する。此の吸収帶は Na 原子に相當するものである。即ち此の際に問題になるのは電子の侵入のみである。勿論 K-イオンも電解的に NaCl の中へ表面から侵入するが結晶の深部に於ては Na イオンの移動に依つて電氣的の中和が行はれるのである。

[VIII] 過剰のハロゲンを有する結晶に於て熱的に生じた電子電流

前節に述べた電子の傳導は、簡単に電子過剰傳導 (Elektronen-Überschussleitung) と呼ばれ

^{*} 此の説明では、F-中心は結晶内部に吸着したアルカリ原子であるとして居るが、F-中心の正しい機構についても全く同様である。

る。何となれば中性のアルカリ原子(F-中心)は餘分の電子を與へる事によつて、陽イオン即ち正規の格子の成分に戻るからである。之とは反對に電子缺乏傳導(Elektronen-Mangelleitung)と呼ばれるものは、過剰のハロゲンを有する結晶に於て見られるのである。此の場合には可視の中性のハロゲンは、缺乏した電子を加へる事によつて陰イオン、即ち正規の格子の成分にかへる事になる。若し熱運動によつて電子の熱的擴散が可能ならば、此の様な電子の攝取は電場内に於て Ersatzleitung に従つて進む。此の際中性のハロゲン原子は陰極の方に續いた隣接者から電子をとつて、之を可視のハロゲン原子にかへる。此の様にして過剰のハロゲンの可視の塊は陰極の方に移動する¹⁰⁾。此の事は丁度前節で述べたF-中心の移動と全く同様であつて、唯その符號が逆になつて居るのみである。此の場合に於ても、見掛上は中性のハロゲンが移動する如く見えるが、實際に於ては Ersatzstrom の機構に従つて電子が動くのである。

前節に於てアルカリ過剰の場合について述べた事は、大抵今の場合についても當はまる。例へばハロゲンの群の移動に於ては、その電流の時間的経過は第十五圖と同様な形を示す。故に移動したハロゲン原子の数を(7)で定める事が出来る。更にハロゲンの移動度も、F-中心の場合と同様にして測る事が出来る。此の際 F-中心のときと異なる事は、ハロゲンの移動度はその濃度に著しく關係する事である¹²⁾。又移動度は結晶の温度と共に上昇する¹³⁾。即ち移動度 v と温度との關係は此の場合に於ても(10)であらはされる。第二表には極限移動度 v_0 と分離仕事 w とを示してある。

第 二 表

	KBr	KJ
v_0 in $\frac{\text{m}}{\text{sec}} / \frac{\text{volt}}{\text{m}}$	0.0007	0.005
熱的分離仕事 w in e. v.	0.7	0.8

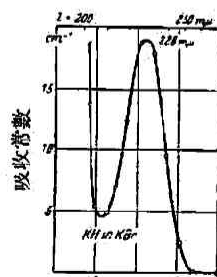
上の如く一般に電子過剰傳導と缺乏傳導との間には深い相似關係が存在する。然し乍ら尙定量的に注目すべき相違が存在する。例へば電場の無い場合のハロゲンの熱擴散の場合が之である。第五節に述べた如き過剰のハロゲンを有する結晶を作る場合には、電子の擴散として進行して行くのは、此の過程の一部分のみであつて、KBrの場合に、例へばハロゲンの蒸氣壓が1氣壓のときは、

約50%が荷電しない Br_2 分子として結晶中を擴散して行く¹²⁾。

[IX] アルカリ水素化物を有する結晶に於ける傳導

Additive coloration を行つた後に、結晶を水素氣中で高温度に熱すると、F-中心は消失してしまふ³⁰⁾。此の結晶の吸収帶は第十八圖の如く今迄のものとは全然異つた新しいもので U-帶 (U-band) と名付ける。之は化合物自身の吸収帶のすぐ長波長の側に續いたものである。最初此の U-帶の原因をなすものは、アルカリ金屬自身から生じた、F-中心や F'-中心よりも更に強い結合をなす中心であると考へて、之を U-中心と呼んだ³⁰⁾。然るに其の後の研究の結果 U-中心はアルカリ水素化物であり、U-帶はアルカリハロゲン化物中に分散したアルカリ水素化物の吸収スペクトルである事がわかつた³⁰⁾。

此の様な混合結晶も種々の方法で作る事が出来る。最もよい方法は先にも述べた様に、F-中心を含む結晶を水素氣中で熱する事である。水素分子は速に結晶中に擴散して、可視のF-中心を不可視の水素化物

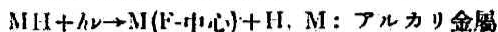


KIを加へた KBr 結晶の吸収スペクトル、此の吸収帶は最初 U-Band と名付けられた

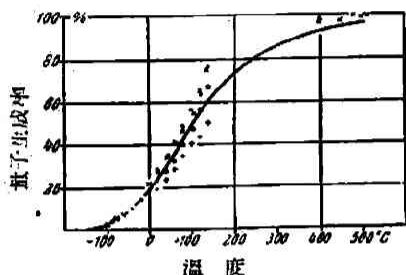
第十八圖

分子に變ずる。100 atm の壓の下では擴散は非常に大なる速度で進み、1秒間に數 mm の速度である。而して此の際擴散は陽子として行はれるのではなく、分子が擴散するのである⁴²⁾。

かゝる結晶に U-帶に相當する光を照射すると U-中心は消失して F-中心を生ずる。



此の際に消失した U-中心の数は生成した F-中心の数と同一である。此の第十九圖に見る如き光化學反應の量子生成率に對する溫度の影響は次式で表はされる。



第十九圖 KBr-結晶中の KH-分子から光化學的にF-中心を作る際の溫度と量子生成率との關係 (U-中心からF-中心への光化學的轉移)

$$\eta_T = 1 - \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}}\right)^A \dots\dots\dots (12)$$

而して實際には $E=0.085 \text{ e.v.}$, A は 7 と 8 との間の數値を有する^{42), 43)}。約 150°C 迄は生成した F-中心の數は光學的方法で求められるが、之より高温では不可能である。之は F-中心の生命時間が短いためと考へられる。而して F-中心は大部分 KH 分子へ戻つてしまふ⁴⁴⁾。高温では電氣的測定法に依つて定められる。即ち 10^{-6} watt 程度の光を結晶に當てゝ、その時の定常光

電流を測定する。若し此の電流が結晶の電解的暗黒電流よりも非常に小さいならば、電流-電壓-曲線は飽和を生ずる。此の飽和電流から、生成した F-中心を知る事が出来る。此の際に光化學的過程に動き得る様にされた電子が觀察される。即ち此の場合には一次光電流 i_p が測定される。

n は 1秒間に光に依つて動き得る様にされた電子の數、 e は基本電荷即ち $1.6 \times 10^{-9} \text{ Amp sec.}$ 、 l は電極間の距離、 w は電子が可動状態にあつて、その生命時間の間に無限に長い結晶中を移動し得る距離とする。 $w \ll l$ なる極限の場合には一次光電流は電壓に比例する。

$$i_p = nev/l \dots\dots\dots (13)$$

又 $w \gg l$ なる極限の場合では飽和電流を得る。

$$i_{p\text{max}} = \frac{1}{2} ne \dots\dots\dots (14)$$

此の兩式を組合せて、 n 及び w を決定する事が出来る。 w は前述の如く二種類が考へられる。即ち w_1 は光に依つて自由にされた電子が光化學的反應生成物を生成する迄に移動する距離、 w_2 は熱的擴散に依つて動く距離である。例へば KBr 中の KH の光化學的分解に於ては w_1 は測定されない程小さく、 w_2 は充分なる高温に於ては用ひた電極距離よりも遙かに大となる。故に飽和電流に達して ne を直接に知る事が出来る。

アルカリ水素化合物を含む結晶は、今迄論じて來た一次光電流の外に、かゝる電流に依つて更に二次的な電子電流、即ち二次光電流 i_s を生ずる。而して i_s は i_p よりも遙かに大である。Hilsch u. Pohl の研究によれば、光の照射に依つて生じた全電流に對して定量的に次の式が成立つ⁴⁵⁾。

$$i_p + i_s = \frac{ne \cdot w/l [1 - w/l(1 - e^{-l/w})]}{1 - \gamma w/l(1 - e^{-l/w})} \dots\dots\dots (15)$$

γ はある分數である。

同様な方法でアルカリ酸化物を含んだ結晶を作る事が出来る。此の様な結晶による光の吸収

はよく決定されて居て光化学的目的のために用ふる事が出来るが、未だ組織的な研究はなされて居ない。

〔X〕 膠質粒子の凝固

第二節に於て述べた如く、additive coloration の過程の際に F-中心が膠質粒子の大きさに凝結する事がある。此の様な膠質粒子は次の如くして生成せられるものであらうと考へられる。前述の如く光電的又は熱的に F-中心から電子が分離せられるが、かくして出来た電子はある距離だけ格子中を運動して、何等かの方法で再び捕捉される。此の時電子はアルカリ金属のイオンと結合してアルカリ原子を作るのであるが、かくして出来たアルカリ原子が、前から存在し居てたアルカリ原子のすぐ隣りの位置にあると云ふ場合も可能である。此の様な場合には格子中に原子の大きな complex が出来るわけで、之が膠質形態をとるのである。而して上の現象は F-中心の濃度が大であれば起り易いわけであるが、此の事は實驗とも一致する。即ち電子の運動に依つて膠質粒子の生成が起るのである。従つて膠質粒子は光電的^{39) 40)} 及び熱的⁴¹⁾ に生成されるが、光と熱とを同時に作用させるとその生成は特に速かである³⁹⁾。

かゝる膠質粒子は F-中心とは全く異つた光學的及び熱的性質を示す。又膠質粒子の性質は結晶の構造に對して非常に敏感である。此の性質を利用して Rexer は結晶中に出来た膠質粒子を限外顯微鏡で觀察し、結晶の歴史、熱處理、機械的變型等に依つて起つた結晶格子の變化を研究した³⁹⁾。

又結晶の吸収スペクトルからも膠狀分散を認める事が出来る^{42) 43) 44)}。即ち膠質粒子の大きさが大となる程吸収スペクトルの位置が長波長の方へ移動する。而して之等の膠狀分散の吸収帶は、原子狀分散のものとは異り、溫度に依つて殆ど變化しない。

原子狀分散から膠狀分散への轉移及び此の逆の過程に於て、結晶中のアルカリ金属の全量は蒸發によつて格子から出ない限り、變化しない事が光學的に證明された⁵⁰⁾。

結晶中の膠質粒子も原子と同様に熱及び光に依つて電子を分離し、之等の電子は格子中の電氣傳導に與る⁵¹⁾。此の場合のスペクトル分布は原子狀分散の場合とは非常に異つたものである⁵²⁾。此の事よりすると、膠狀分散の場合の機構は外部表面上の金属の電離と同様の機構であつて、傳導に與るのは小さな原子の結晶より成る膠狀粒子の傳導電子であると考へられる。膠質粒子に於ては電子の生成率は非常に小さなものであつて、實際的には溫度には無關係である。故に(5)に於ける η は一定である。

〔XI〕 三極結晶による電子電流の制御及び閉塞膜 (Sperrschicht) の模型⁵³⁾

F-中心を含む結晶の傳導の 1 つの應用として整流器がある。前述の如く F-中心を含んだ結晶に電場を與へると、電子は結晶中を陽極の方向へ移動する。此の際結晶に電子の供給がなければ F-中心は終に消失してしまふが、適當な方法で電子を供給すれば、絶えず電子流が得られるわけである。例へば陰極として Ca の如き陽電氣的な金属を用ひると強い電子流を得られる。

* additive colouration によつて着色された結晶は膠質粒子を作るに特に適當であるが、光化学的に作られたものは主として脱色、即ちハロゲン原子による電子の捕捉が起る。然し此の場合でも光電的には脱色と同時に凝固も生ずるが、熱によつては専ら脱色が起るのみである。

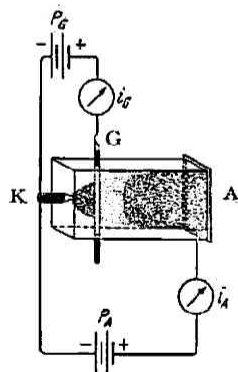
之に反して Pt の如き陰電氣的な金属は電子を與へないから不適當である。故に今 F-中心を含んだ結晶の兩端に此の様な 2 種の金属を以て電極として電壓を加へると、Cu が陰極の場合は結晶中に強い電子流が得られるが、電流の方向が變はつた場合、即ち Pt が陰極になつた時 F-中心は陽極の方に移動し、陰極の前部に透明なる閉塞膜 (Sperschicht) を生じ、終には結晶は全く透明になつてイオンに依つてのみしか傳導しなくなる。此の 2 つの模型の電壓と電流との關係は全く非對稱であつて整流器の模範的な形を示す。然し之は定常電流について測定したのであるから、此の様な模型ではその振動數が小さくて、週期 T が定常電流に達するに要する時間 T_0 より大なる交流だけしか整流出来ない。

然るに實際の場合では閉塞膜に電子が入り込んで來る際には、明瞭な境界を以て透明部分に進むのではなく、全體が徐々に F-中心を以て充されるのであり、又電子流がイオン流よりも非常に大であるときは、電壓降下は殆ど閉塞膜によつて行はれるから、薄い膜によつて實際的に制御し得るわけである。故に T_0 が大なる場合でも周波數 50 なる交流を整流する事が出来る。

F-中心で充した結晶は 280° に於て $\delta = \frac{\text{電子流}}{\text{イオン流}}$ が約 1900 である。220 volt の交流に於て 10^{-4} Amp の電流が此の様な装置によつて $0.32 \cdot 10^{-4}$ Amp の直流に變へられた。此の場合閉塞膜は 10^{-1} mm であつて、かゝる閉塞膜は眼に見えない。然しかゝる装置は閉塞膜の厚さに對して定つた最高値を有しない。即ち長時間の間には電子が出てしまふ。故に之を避けるために閉塞電極の直前に純 KBr の薄膜を置く。之は閉塞膜の最大の厚さを決定する。實用には F-中心を結晶として $\text{KBr} + 10^{-3} \text{KH}$ なる混合結晶を用ひる。此の F-中心の濃度、故に電子の濃度は $\text{KH} = \text{K} + \text{H}$ なる平衡に依つて決定される。

以上は F-中心を含んだ結晶の整流作用であるが、實用的には Cu_2O -整流器が研究された。銅の一面に酸素を作用させると、純粹の Cu に接して Cu_2O の層が出來、その上に過剰の酸素を含んだ Cu_2O の層、即ち $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ の層が出来る。第二の極として他の任意の金属を用ひ、Cu を陰極にすると電子は Cu より流れるが、Cu が陽極になつたとき酸化物の閉塞膜は電子を Cu に與へない。即ち整流作用を示す。此の場合第二の極になる金属は閉塞の性質を示さない。

上述の如く電子を與へる電極が唯 1 つなるとき、即ち閉塞膜の模型は二極真空管に相當する。之に第三のグリッドとなる電極を入れると、三極真空管に相當する制御器管にする事が出来る。グリッドとしては太さ 0.2 mm の Pt-線を陰極の前方約 2 mm の處に結晶の中に封じ込む。これが第二十圖に示してある。K, A, G は夫々陰極、陽極、グリッドを示す。一例に於て 0.4 m Amp の電流を 0.04 m Amp のグリッド電流を以て制御する事が出来たが、之は決して極大値ではなく更に大なる擴大率のものも作り得る。



第十二圖 三極結晶の模型と接続

[XII] F-中心の本體

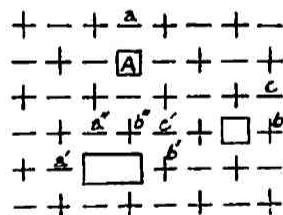
今迄述べて來た處では、F-中心とは、結晶の内部に何等かの結合力を以て生じた中性のアルカリ原子としてその種々の性質を論じて來たのであつて、F-中心の本體についてはそれ以上に何等觸れて居なかつた。然らば F-中心の本性は如何なるものであらうか。

之について先づ最初に考へられたのは次の如くである⁵⁰。一般に結晶の内部は均一なるものでなくて、内部表面 (internal surface), 擾亂點 (place of disturbance), 結晶缺損 (crystal imperfection), 格子の不規則, 又は他の原子等が存在する。之等を總稱して *Lockerstellen* と呼ぶ。而して此の様な *Lockerstellen* に吸着されたアルカリ原子が F-中心なのである。此の様な結晶内部に吸着された原子は、結晶表面に吸着した場合 (selective photoeffect) と同様に、光及び熱エネルギーを吸収して容易に電子を放出する。

第二節に於て述べた如く, additive coloration によつて結晶内に入り込むアルカリ原子の数は、各温度に對して平衡濃度を有して居り、之よりも過剰の原子は膠質粒子に凝固する。平衡濃度と温度との關係は丁度蒸氣壓曲線の様な性質を示す。然し此の平衡濃度は單に最小値をあらはすだけで Mollwo は濃度を 1000 倍迄大にする事が出来た⁵¹。結晶の缺損は温度と共に増加するから、結晶の擾亂點への吸着によつて一應は説明されるが、一方非常に注意して作つて殆ど理想的に近い結晶に於ても、尙一定の平衡濃度の存在するのは何故であらうか。單なる *Lockerstellen* へのみの吸着では此の事は説明出来ない。Zwicky に依れば、結晶内には實際の結晶の基本格子の上に、二次的な構造が重つて存在して居ると考へられる⁵²。此の二次的な構造は規則的に $100 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ の大きさの塊から成立つて居る。de Boer は此の様な構造が可能であるとして、二次的構造の塊の隅に吸着されたアルカリ原子が F-中心であるとした。而して此の塊の大きさが温度の上昇と共に減少すると考へる事に依つて、平衡濃度と温度との關係を説明せんとした。

然るに上述の如き吸着説には種々の困難が伴ふので de Boer⁵⁰ は次の如く *Lockerstellen* や二次的構造とは全然關係のない Schottky による結晶模型を考へて説明しようとした。

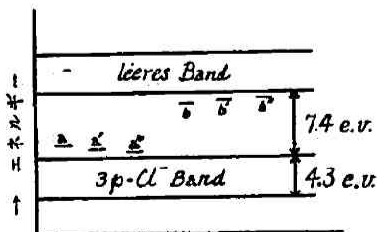
Jost, Schottky, Wagner の理論⁵³ によれば、すべての熱的平衡にある有機結晶に於ては、イオンの缺けて居る様な格子點が存在する。高温に於ては穴はその隣りにある同種のイオンに依つて補はれ、此の過程が連続して穴は移動するが、此の事が結晶の電解的電導の原因となるのである。中性結晶に於ては結晶中の穴の数は陰陽イオンに對して同数である。又此の穴は單獨に存在する事も連続して生じる事 (assozierte Löcherpaar) もある。此の事が第二十一圖に示してある。



第二十一圖
アルカリイオン、
ハロゲンイオンの
穴及び、"Assozi-
ierte Löcherpaar"

結晶中のイオンは互に周囲のイオンの影響を受ける。然るに

今圖中 a の如き陽イオンを缺いた位置に接した陰イオンは、5個の陽イオンにしか取囲まれて



第二十二圖
NaCl-結晶に於けるエネ
ルギー準位と擾亂點の附
近のイオンの準位の位置

居ないので、その電子のエネルギー準位は少し高められる。第二十二圖は NaCl に對する状態を示したもので、NaCl 格子の最上のエネルギー帯は Cl^- の 3p-電子で、之は 4.3 e.v. の幅を有す。此の帯は完全に充されて居るもので、之より 7.4 e.v. 上に電子の存在して居ない帯が存在する。之は Na の 3s-電子及 Cl の連続スペクトルより成る。而して a なる位置の Cl イオンの 3p 準位は格子中の Cl イオンの 3p-帯には落ちずに之より少し高い處にあると考へられる(第二十二圖 a)。a', a'' も同様

に 3p-帯よりも高い準位にある。次に b, b', b'' の如き Na イオンの 3s-準位は、同様にして格子中の Na イオンのものよりも少し下げられる(第二十二圖 b, b', b'')。

前述の如く F-中心は光の照射によつても、additive coloration 即ち電子の結晶内への擴散によつても作る事が出来る。故に先づ第一に光の照射によつて生じる場合を考へて見る。光量子が正規の格子によつて吸収される場合、例へば NaCl 結晶について考へて見ると、3p-Cl-帯から *leeres Band* へ電子が移る。此の際電子は Na^+ に結合する確率が最大である。即ち電子が Cl^- から Na^+ に飛躍して中性 Na を生じたと云ふ事が出来るが、此の様な電子と生じた電子の穴との靜的作用は大なるものであるから、電荷の分離は起り得ない。即ち出来た原子對は直にイオン對に戻つてしまふ。然るに a', a'' 等の Cl^- イオンが光を吸収する場合は、*leeres Band* に行つた電子は直接に b', b'' に落ちて安定になる。故にかゝる擾亂點に存在するハロゲンイオンによつて光が吸収された時にアルカリ原子を光化學的に生じる。c, c' の如き位置の Cl^- イオンの 3p-準位は a, a', a'' 等よりは低いが尚 3p-帯の上部にあり、かゝるイオンによる吸収によつても F-中心が生ずる。此の時は電子は b, b', b'' にも結合する。又實際の結晶の吸収帯の範圍に於ける照射によつても光化學的着色は起るが、その量子生成率は非常に減少する。

Additive coloration の場合の機構は前にも述べた如く、先づ電子が結晶中に擴散して行つて、既に結晶中に存在して居るアルカリイオンと結合して中性原子を作る。結晶が中性なるためにはアルカリイオンも後から入り込む必要がある。此の様なアルカリイオンの擴散は Schottky によるイオン傳導の機構に従ふものである。入り込んだ電子がハロゲンイオンの穴に接したアルカリイオン(第二十一圖 b)を中和すると、後から擴散して來るアルカリイオンは之に隣接したアルカリイオンの穴(A)に入り込む。之に依つて A なる穴は擴散し去つた事になる。又若し電子が聯続した穴に接したアルカリイオン(第二十一圖 b', b'')に結合すると、後から來たアルカリイオンは此の穴のアルカリの位置に入り込む。此の様に電子が單獨の穴に結合する場合も、聯続した穴に結合する場合も、同一の結果を與へるものである。結局 F-中心とは隣りの位置にハロゲンイオンの穴を有するアルカリ原子である。

以上は de Boer によつて提出された F-中心の機構であるが、最近 Mott⁵⁸⁾ は量子力學的考察によつて此の機構が正しいと支持して居る。而して量子力學的見地より見れば、斯の如き陰イオンの缺けた位置に來た電子は、特定のアルカリイオンと結合するものではなくて、周囲の 6 個のアルカリイオンの場の中で振動して居ると考へるべきである。

F-中心を有する結晶を F-帯に於て照射すると、吸収帯は赤の方へ移動する。之は F'-中心の生成によるものである事は既に述べた通りである。Pohl は F'-中心とは F-中心が既に存在して居る位置に捕捉された電子であると考へた。即ち光の吸収に依つて F-中心から分離した電子が結晶中を移動して他の F-中心に遭遇し、之と結合する。故に de Boer の F-中心の機構が正しいとすると、陰イオンを缺いた位置は 2 個の電子を捕捉する。即ち 1 個の穴に 2 個の電子が存在するわけである。而して之等の電子は同一のエネルギー状態にあり、周囲の 6 個のアルカリイオンには F-中心の場合よりもその結合は弱い。第四節に述べた如く F-中心から光化學的に F'-中心が生ずる際の量子生成率は、2 なる極限值を有するが、今の機構は此の事實とよく一致する。即ち 1 個の光量子の吸収によつて 2 個の F-中心が消失し、2 個の F'-中心が生ずるのである。

高温では F'-中心は不定定であるから光の照射を終つた後にも暫時電流が続く。此の場合電

子は空虚な格子點に遭遇して新しい F-中心を作る迄その運動を続ける。

F-中心及び F'-中心の外に膠質粒子も結晶内に生ぜしめる事が出来る。結晶内に於て移動し得る状態にある電子を傳導帶 (conduction band) にあると云ふが、結晶の傳導帶から電子を除くに要する仕事を χ とし、金屬の仕事函數 (work function) を ϕ とすると、電子を金屬から鹽の傳導帶に移すに要する仕事は $\phi - \chi$ である。故に金屬膠質を有する結晶は $(\phi - \chi)/h$ よりも大なる振動數の光によつて光傳導を示す。一方結晶の傳導帶にある電子が金屬の膠質粒子と接觸すると、之は金屬の方へポテンシャル障壁を降り、固着する。即ち膠質粒子は非常によく電子を捕捉するもので光電的に自由にされた電子は、一般に金屬粒子に遭遇してそれに固着する。

[XIII] 結 語

以上に於てはアルカリハロゲン化物結晶中にアルカリ原子、アルカリ水素化物等が導入された時に光及び熱によつて生ずる結晶中の電子電流に就いて簡単に述べたのであるが、他の結晶例へばハロゲン化銀、硫化亜鉛、酸化銅等の如き結晶に於ても電子電流が認められるが、之等は非常に複雑なものである⁵⁴⁾。而してかゝる現象は前述の如く結晶内部の構造に非常に關係を有するものであるから、此の研究は固體反應の機構を窺ふ上に非常に重要な手段となる様に思はれる。

例へば固體光化學反應として實用的にも非常に重要なものに寫眞がある。寫眞は簡単に言へばハロゲン化銀が光の作用を受けて銀に還元するものであるから、その反應はアルカリハロゲン化物より光化學的に F-中心を作る過程との間に著しい相似が考へられる。實際に Pohl は寫眞に於ける潜像はハロゲン化物の光分解に依つて生じた F-中心であり、潜像が眼に見えないのは、結晶が非常に小さいからであると考へた⁵⁵⁾。而してかゝる F-中心を何かの方法でその粒子を大にするのが現像である。然し寫眞の現象を直接に研究するのも一手段であるが、之はその條件が非常に複雑であるから、最も簡單なるアルカリハロゲン化物結晶について基礎的研究が行はれて來た。アルカリ水素化物を含んだ結晶は純粹のアルカリハロゲン化物結晶の場合とは異つた性質のものでハロゲン化銀に近い性質を有するものであるから最近はこの結晶が盛に研究せられる様になつて來た⁶⁰⁾。

研究の初期に於ては、F-中心は結晶内の Lockerstellen や secondary structure に吸着した原子であると考へられたが、最近 Schottky の説に従つてイオン格子の空虚な位置に入つた電子であると云ふ方が正しいとされる様になつた。Schottky の結晶格子に關する模型はイオン傳導を説明し、更に之によつて固體間の反應、固體と瓦斯との反應例へば金屬の酸化等を説明せんとする Wagner の理論がある^{57) 61)}。今迄に屢々述べた如く結晶内の電子傳導は常にイオン傳導と共に起るのであるから、結晶内の電子傳導に與る F-中心の機構が、イオン傳導を説明する Schottky の結晶模型と關係づけられる事によつて、之等の現象、従つて他の多くの現象が同一の機構の下に論じられる様になり、その固體反應に對する重要性も増加したと考へられるであらう。然し未だ尙 F-中心の本體に對しても疑問があり⁶⁰⁾、U-中心に關する問題も研究中であつて、此の方面に於ても尙多くの實驗が必要とされて居る。

文 獻

1) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Z. Physik*, **64**, 606 (1930).

2) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Z. Physik*, **68**, 721 (1931).

- 3) Smakula, A., *Z. Physik*, **63**, 762 (1930).
- 4) Ottmer, R., *Z. Physik*, **46**, 798 (1928).
- 5) Pohl, R. W., *Kolloid-Z.*, **71**, 257 (1935).
- 6) Rögner, H., *Ann. Physik*, **29**, 386 (1937).
- 7) Gyulai, Z., *Z. Physik*, **37**, 889 (1926).
- 8) Mollwo, E., *Z. Physik*, **85**, 56 (1933).
- 9) Smakula, A., *Z. Physik*, **59**, 603 (1930).
- 10) Kleinschrod, F. G., *Ann. Physik*, **27**, 97 (1936).
- 11) Flechsig, W., *Z. Physik*, **36**, 605 (1926).
- 12) Mollwo, E., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl.*, S. 97 (1931).
- 13) Gyulai, Z., *Z. Physik*, **33**, 251 (1925).
- 14) Gudden, B. u. Pohl, R. W., *Z. Physik*, **31**, 651 (1925).
- 15) Smakula, A., *Z. Physik*, **59**, 603 (1930).
- 16) Mollwo, E., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **1**, 215 (1935).
- 17) Mollwo, E., *Ann. Physik*, **29**, 394 (1937).
- 18) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Z. Physik*, **87**, 78 (1933).
- 19) Glaser, G. u. Lehfeldt, W., *Göttingen Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **2**, 91 (1936).
- 20) Flechsig, W., *Z. Physik*, **33**, 372 (1925).
- 21) Pohl, R. W., *Physik. Z.*, **35**, 107 (1934).
- 22) Glaser, G., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.* im Druck.
- 23) Flechsig, W., *Z. Physik*, **46**, 788 (1928).
- 24) Flechsig, W., *Physik. Z.*, **32**, 843 (1931).
- 25) Lehfeldt, W., *Z. Physik*, **85**, 717 (1933).
- 26) Stasiw, O., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl.*, S. 231 (1932).
- 27) Mollwo, E. u. Roos, W., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **1**, 107 (1934).
- 28) Pohl, R. W., *Naturwiss.*, **20**, 932 (1932).
- 29) Pohl, R. W., *Z. Metallkde.*, **26**, 217 (1934).
- 30) Hilsch, R., *Z. angew. Chem.*, **49**, 69 (1936).
- 31) Pohl, R. W., *Elektrotechn. Z.*, **57**, 321 (1936).
- 32) Stasiw, O., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl.*, S. 406 (1933).
- 33) Smakula, A., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **1**, 55 (1934).
- 34) Stasiw, O., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **1**, 147 (1935).
- 35) Stasiw, O., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **1**, 199 (1935).
- 36) Stasiw, O., *Z. techn. Physik*, **16**, 343 (1935).
- 37) Stasiw, O., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **2**, 109 (1936).
- 38) Rexer, E., *Z. Physik*, **70**, 159 (1931); **76**, 735 (1932).
- 39) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl.*, S. 322 (1933).
- 40) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **2**, 139 (1936).
- 41) Hilsch, R., *Ann. Physik*, **29**, 407 (1937).
- 42) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **1**, 209 (1935).
- 43) Schaitberger, G., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. (N.F.)*, *Phys.*, **2**, 181 (1937).
- 44) Hilsch, R., *Z. techn. Physik*, **16**, 341 (1935).
- 45) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Z. Physik*, **108**, 55 (1936).
- 46) Rexer, E., *Physik. Z.*, **33**, 202 (1932).
- 47) Mollwo, E., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl.*, S. 254 (1932).
- 48) Savostianowa, M., *Z. Physik*, **64**, 262 (1930).
- 49) Rexer, E., *Z. Physik*, **86**, 1 (1933).
- 50) Miescher, E., *Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl.*, S. 329 (1933).
- 51) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Z. Physik*, **87**, 84 (1933).
- 52) Gyulai, Z., *Z. Physik*, **35**, 411 (1926).
- 53) Hilsch, R. u. Pohl, R. W., *Z. Physik*, **111**, 399 (1938).
- 54) de Boer, J. H., *Electron emission & adsorption phenomena*, p. 247 (1935).
- 55) Zwicky, F., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **15**, 816 (1929); *Helv. Phys. Acta.*, **3**, 269 (1930); **4**, 49 (1931); **6**, 210 (1933); *Phys. Rev.*, **38**, 1772 (1931); **40**, 63 (1932); Evjen, H. M., *Phys. Rev.*, **34**, 1385 (1929); **39**, 675 (1932); **41**, 265 (1932); **44**, 491, 501 (1933).
- 56) de Boer, J. H., *Rec. Trav.*, **56**, 301 (1937).
- 57) cf. Jost, *Diffusion u. chemische Reaktion in festen Stoffen*, 1937.
- 58) Mott, N. F., *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 822 (1938).
- 59) Pohl, R. W., *Naturwiss.*, **21**, 261 (1933).
- 60) Hilsch, R. & Pohl, R. W., *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 883 (1938).
- 61) Wagner, C., *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 851 (1938).