



Title	アルカリハライドのZ中心
Author(s)	竹内, 望
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28582">https://hdl.handle.net/11094/28582</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	竹 内 望 たけうち のぞむ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 481 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理 学 研 究 科 物 理 実 験 学 学位規則第5条第1項該当
学 位 論 文 題 目	アルカリハライドの Z 中心 (主 査) (副 査)
論文審査委員	教 授 石 黒 政 一 教 授 沢 田 昌 雄 教 授 伊 藤 順 吉

### 論 文 内 容 の 要 旨

アルカリハライドの  $Z_1$  から  $Z_4$  におよぶ一連の Z 中心の模型を探究する目的で、その生成の条件の検討と光 2 色性の実験、および ESR の測定を行ない次の結果を得た。

- (1)  $Z_1$  および  $Z_4$  中心は急冷した結晶で撰択的に生じる。
- (2)  $Z_2$  および  $Z_3$  中心は徐冷した結晶で撰択的に生じる。
- (3)  $Z_3$  中心は F 中心が共存している場合に限って  $Z_2$  中心が変換して生じる。このとき同時に  $F'$  中心が生じる。(低温が必要)。このことは、 $Z_3$  中心は  $Z_2$  中心から電子が release したものであり、その電子は F に捕えられることを意味している。
- (4)  $Z_1, Z_2, Z_3$  中心はすべて F 中心から生じるが低温では生成が不可能である。これは光転換によって上述の中心が生成されるとき vacancy の移動が必要であることを示唆している。従って Seitz の  $Z_1$  模型, Pick の  $Z_2, Z_3$  模型は共に否定される。
- (5)  $Z_2$  中心は特に Sr の濃度に著しく依存して生成される。
- (6) KCl : Sr の  $Z_1, Z_2, Z_3$  中心は、少くとも  $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$  の明らかな方向には optical dipole はない。このことは Pick の  $Z_1$  模型および Ohkura らの  $Z_2$  模型を否定する。ただし NaCl : Sr の  $Z_2$  中心は  $\langle 100 \rangle$  に optical dipole をもつ。
- (7)  $Z_4$  中心は  $\langle 110 \rangle$  の optical dipole をもつ。このことは  $Z_4$  中心の分子軸が  $\langle 110 \rangle$  であることを意味する。
- (8)  $Z_2$  帯,  $Z_4$  帯の dichroism に伴ない、必ずず F 帯にもこれとは逆方向の dichroism が誘起されている。
- (9)  $Z_1$  中心は paramagnetic であり、ESR signal は F 中心と類似している。
- (10)  $Z_2$  中心には ESR の signal は認められない。従って Seitz および Pick の  $Z_2$  模型は共に否定され

る。

以上から  $Z_1$  中心は  $Sr^{++}$  と positive ion vacancy との complex の近傍の F 中心, また  $Z_4$  中心は complex の近傍の M 中心と推定される。 $Z_2$  中心は  $Sr^{++}$  の少くとも 2 個以上と若干の vacancies との集合に電子が 2 個捕獲されているもの,  $Z_3$  中心は  $Z_2$  中心から電子が 1 個 release したものと考えられる。

なお, (8) の事実の発見は, 従来問題になっている F-M dichroism の相関に, 新しく類似の現象を追加したものである。F 帯の領域を照射する光の波長の peak の位置により,  $Z_4$  帯または M 帯に撰択的に逆向きの dichroism が誘起される事実は, F 帯の領域に M および  $Z_4$  中心の高次の励起準位への遷移による吸収帯が, それぞれ重なっていることを意味する。このことは van Doorn らの F-M 仮説を支持する有力な結果である。

### 論文の審査結果の要旨

2 価イオン含有アルカリハライド結晶は, 2 価イオン, 及び陽イオン空孔による多数の正負の帯電中心を含む。かかる帯電中心の存在は, 当然結晶の種々の物理的性質に大きな影響をおよぼすものであって, 例えば, イオン伝導の Carrier として, 伝導電子, 正孔の散乱中心や捕獲中心としての大きな役割が考えられる。従って, この結晶は, 上述の現象の研究のための有効な対象とされ多くの研究者によって取り扱われて来て居る。竹内君の研究は, この中の電子捕獲中心に関するものである。アルカリ金属に依って附加着色された件の結晶は F 帯以外に  $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4$  帯なる吸収を示し, 之等は 2 価イオンに関係する種々の電子捕獲中心に起因するものと考えられて来た。これについて, H. Pick は, 彼自身の実験をもとに  $Z_1, Z_2, Z_3$  の模型を推論し, G. R. Cole, および R. J. Friauf は  $Z_4$  中心の模型を提案して居る。また, F. Seitz は, Pick その他の実験結果, および彼独自の理論的考察をもとに, 前者とは全く異なる  $Z_1, Z_2, Z_3$  模型を提案して居る。なお  $Z_2$  中心に関しては, この他に分光学的実験結果や, EPR 実験結果をもとに前二者とは別の二つの模型が提案されて居る。このように, 提案者に依って, モデルがまちまちで定説がないのは, 組織的な実験研究のないことに起因するものであって, 既存の実験結果相互の間にも対立や矛盾がある。竹内君はこれを明らかにするため, 色中心生成の光化学過程に関する実験よりイオン, 電子の中心構成の寄与を検べ, また光 2 色性の実験よりその対称性を求め, 且つ, EPR 実験より捕獲電子の数を決定し, 之等を総合して従来の諸説を批判するとともに, より妥当と考えられる模型を推論した。これによれば,  $Z_1$  中心はその対称性より Pick 模型は否定されるべきであり, また F- $Z_1$  光転換過程の条件より Seitz 模型も否定され, EPR 実験結果より 2 価イオン—陽イオン空孔複合中心近傍の F 中心がもっとも妥当なものと考えた。また  $Z_2$  中心に関しては, EPR の結果より, 常磁性中心たる Pick, および Seitz 模型はともに否定される。 $Z_3$  中心は, 低温に於ける  $Z_2 \rightarrow Z_3$  光転換の条件, および  $Z_2$  の EPR の結果より, Pick および Seitz 模型がともに不当であり,  $Z_2$  中心より電子 1 個が離脱した常磁性中心であるとした。特に  $Z_4$  中心に関しては, 明瞭なる光 2 色性, およびその F 帯との相関の実験結果より, この中心の対称性は  $D_{2h}$  に属し, 光転換の条件より 2 価イオン—陽イオン空孔複合中心近傍の M 中心であろうと推論した。なおこの際発見された F- $Z_4$  光 2 色性相関に於いて, F 帯下の光 2 色性スペクトルが  $Z_4$  中心と M 中心とで明らかに異なり, それぞれ独自のものであることより F-M 光 2 色性相関の Van Doorn 仮説に有

力なる支持を与えた。以上の如く、本研究は、着実な一連の系統的实验によって、従来の模型を明確に批判し、これに代る新しい推論をなしたものであって、理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。