

Title	KCl, KBr結晶のA中心
Author(s)	西牧, 式子
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28840
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	西 にし	牧 まき	式 のり	子 こ
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6	1	0号
学位授与の日付	昭和39年12月14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	KCl, KBr 結晶のA中心			
	(主査)		(副査)	
論文審査委員	教授	石黒 政一	教授	伊藤 順吉 教授 堀江 忠男

論 文 内 容 の 要 旨

付加着色 KCl の単結晶中に存在する A 中心のモデルは、F 中心に隣接する K^+ イオンの一ヶが異種のアルカリ金属イオンによって置換されたものであることが近年明らかになった。

本論文はかかる A 中心の性質を詳しく調べるために、 Na^+ 又は Li^+ イオンを異種イオンとして含む KCl, KBr 単結晶について、A 帯のピークの位置、半値幅を二色性スペクトルの実験より決定し、この中心の対称性や F 中心の第一励起準位の三重縮退が二重と一重とに分裂する模様を明らかにした。又 A 中心の生成及び消滅について、 $F \rightarrow A$ 光変換および熱退色に関する実験を行ない、その活性化エネルギーを KCl, KBr 母結晶と不純物 Li, Na の組合せについて求めた。この際 A 中心の如き方性中心の増減異を吸収スペクトルのデータより求める場合の考察がなされた。 $F \rightarrow A$ 光変換における活性化エネルギーは、この光学反応過程の機構究明に重要なものではあるが、KCl:Na 系にあってはほぼ 0、他の系では 0.2 eV 程度であって、M 中心のそれ (0.46 eV) よりも小さいことがわかった。また熱退色の場合の活性化エネルギーは、ほぼ 1.0 eV であって、その値より ionic な過程によるものであることが明らかとなった。

つぎに、二価不純物として多分に A 中心の生成消滅に影響を与えると考えられるアルカリ土金属イオンを含む結晶について光吸収の実験が行なわれた。その結果

- (1) Na 不純物の量が比較的少ない結晶でも A 中心がよく生成する。
- (2) この場合の A 中心は通常の A 中心よりも低い温度で熱的に不安定となる。

ことが明らかとなった。又上述の光吸収実験と並行して行なわれたイオン伝導度の測定結果によれば、(1)および(2)の性質の著しいものほど、付加着色によるイオン伝導度の増加が大きく、特に Sr 又は Ca を 0.1 モル% 仕込んだ試料では、着色することによって伝導度は約 70 倍も増加することが認められた。かかる事実、二価イオンの導入によって結晶中の陽イオン空位が異常に増加したことを示す

ものであり、これと単独な Na^+ イオンの増加とを考慮して(1)および(2)の原因が考察された。又 $\text{F} \rightarrow \text{A}$ 光変換の機構については Na° (Na^+ イオンが電子を一ヶ捕獲したもの) の中間的存在を仮定し前述の $\text{F} \rightarrow \text{A}$ 変換の活性化エネルギーを用いて考察を行なった。

論文の審査結果の要旨

西牧君の論文 KCl , KBr 結晶の A 中心は、A 中心の模型を光 2 色性スペクトルより実証し、且つその生成・消滅の機構の解明に寄与した研究である。付加着色した KCl 結晶に F 光照射したとき、F 帯の近傍に現われる A 及び B 帯は Petroff によって発見されて以来 ながらくその原因が不明であった。その後 Li^+ 又は Na^+ イオンを含む KCl 結晶で、F 帯の長波長側に現われる吸収帯が、F 中心の最隣接 K^+ イオンの 1 個が Li^+ 又は Na^+ イオンによって置換されたものによるものであろうことが、これら不純物イオンの電子親和度及び吸収帯の生成過程より推論されたのであるが、このような C_{4v} 対称をもつ中心が示すであろう P 準位の分裂による吸収帯の構造を見出すことは、F 帯に近接した吸収帯であることからなれば断念されていた。西牧君は、これに光 2 色性スペクトルを適用し、Dichroic Difference Spectrum に於いて、 A_1 , A_2 帯からなる明瞭な構造を示めし、P 準位の分裂ならびにこの中心の対称性を実証するとともに Petroff の A, B 帯がそれぞれ A_1 , A_2 帯に相当することを明かにした。光 2 色性を示す色中心の消長を吸収スペクトルより観測する場合、かかる色中心の Reorientation のため、事情が複雑となり、往々にして誤りを犯す例をみるが、この点十分な考察を行ない、光退色・熱退色の実験より中心の消長を定量し、 $\text{F} \rightarrow \text{A}$ 変換、 $\text{A} \rightarrow \text{F}$ 変換の活性化エネルギーを決定し、前者を用いて、中間生成物 Na° を仮定することより、A 中心生成の機構を考察した。A 中心の性質は又 Structure sensitive であるがその原因が不純物 2 価アルカリ土金属イオンによるものであって、 Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} の如き 2 価イオンは A 中心の生成を促進する反面その熱的安定度を著しく下げること、又付加着色した結晶のイオン伝導は、これら 2 価イオンの含有によって異常に増大することを実験より明かにした。上述のイオン伝導の増大は、かかる結晶に多数の陽イオン空孔が存在することを示唆するものであるが、これらを考慮して、2 価イオンの影響を次の如く論じた。2 価イオンは転位との間に 1 価イオンより大きな静電的相互作用をもつ結果、多分に Cottrell Atmosphere をつくる可能性がある。これは転位による Na^+ イオンの束縛をさまたげ、A 中心生成に有効な Na^+ イオンの数を殖やす。又多数に存在する陽イオン空孔は F 光照射時に出来る α 中心と結合して中性の空孔対をつくり、 Na^+ イオンの電子捕獲を助長し中間生成物 Na° の数を殖やす。これ等はいずれも A 中心生成を促進するものである。又 A 帯の熱退色は、この中心からの電子のイオン化によって始まるものではなく、F 中心と Na^+ イオンへの分解によるものと考えられ、このような過程に、多数に存在する陽イオン空孔が触媒として働き、A 退色を著しく促進させる。なお A の退色が電子の放出によらないことは、著者の発見した F' 類似の A' 中心の消滅が件の 2 価イオンに影響されないことから明かであるとした。

以上西牧君は、光 2 色性スペクトルより、A 中心の模型を実証するとともに、この中心の消長を定

量し，2価アルカリ土金属イオンの顕著な影響や A' 中心の存在及びその性質をあわせて考え，F→A，A→F変換の機構を考察した。これらはA中心のみならず，イオン結晶中の光化学反応機構の解明に少なからず寄与するものである。関連参考論文7編と合せ考え理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。