



Title	高圧下におけるハロゲン化ルビジウム : Ag-蛍光体の研究
Author(s)	原, 稔
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31417
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	原	稔
学 位 の 種 類	理	学 博 士
学 位 記 番 号	第	3 4 3 2 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 6 月 16 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	高圧下におけるハロゲン化ルビジウム: Ag^- 蛍光体の研究	
論文審査委員	(主査) 教 授 石 黒 政 一	
	(副査) 教 授 齊 藤 晴 男	教 授 西 山 敏 之
	教 授 川 村 肇	教 授 川 辺 和 夫 (工学部)

論 文 内 容 の 要 旨

Rubidium halides: Ag^- 蛍光体の Ag^- 蛍光中心は Tl^+ 蛍光体の Tl^+ と同じ $(ns)^2$ の電子配置を持つが後者が cation site に位置するのに反し, anion site に位置することは, 固体蛍光体の電子状態や, 発光過程を配位子の種類 (正負) との関連のもととはしらべる上で興味がある。又母結晶の Rubidium halides は高圧下 (~ 500 気圧) で NaCl 型から CsCl 型構造に変態する故, 配位子の配位の影響を調べる点でも好都合である。以上の見地より蛍光体にメスを入れる目的で, $\text{RbCl}:\text{Ag}^-$, $\text{RbBr}:\text{Ag}^-$ 及び $\text{RbI}:\text{Ag}^-$ について液体窒素温度より室温に亘る温度範囲で吸収, 発光, 励起スペクトルの圧力効果がしらべられた。

Ag^- の C 吸収は F 一帯よりも短波長側にあらわれ, これについては $^1\text{Alg} \rightarrow ^3\text{T}_{1u}$ と $^1\text{Alg} \rightarrow ^1\text{T}_{1u}$ 遷移の 2 つの同定があるがさだかではない。しかし, 結晶に圧力を加えると, この吸収帯の巾が増加し, しかも三重構造がかすかに現われてくる。更に圧力が加わり高圧相に変態すると明瞭な三重構造が現われ, その splitting は T_{1u}^2 に比例する。この事は C 吸収帯は $^1\text{Alg} \rightarrow ^3\text{T}_{1u}$ 遷移に相当するものであり, 三重構造は dynamical Jahn-Teller 効果によるものである事を示唆する。これは又励起スペクトルの観測から推察されるいま 1 つの長波長側の吸収帯が二重構造 ($^1\text{Alg} \rightarrow ^3\text{T}_{1u}$ と考えられる) を示めすことから明瞭である。又吸収帯の圧力による peak shift が Tl^+ 中心の場合とは反対に blue shift を示すがこれは配位子が + イオンと - イオンの相違によるものであり, 電子-格子結合が両者でその符号を異にする事を意味する。

発光スペクトルの圧力効果の特徴は, 吸収帯の場合同様 blue shift を示めし, 且つ高圧相では著しく大きい Stokes shift を示すことである。又 C 帯励起で, NaCl , CsCl 相で C 及び A 発光帯が現われるが, 圧力が加わるとこの 2 つの発光帯間に競合による著しい増減が生ずる。即ち, 圧力の増加と

共に著しくC発光が増大し、逆にA発光は減少する。このことは A_{1g} -mode 座標空間で電子-格子結合の1次の項のみを考慮したA, C-stateの断熱ポテンシャルの圧力依存性より矛盾なく説明する事が出来る。又、A, C吸収帯の2次モーメント、Shiftからモーメント法により、 $RbCl:Ag^+$, $RbBr:Ag^+$ についてNaCl相, CsCl相の電子-格子相互作用が比較され、これとA, C帯の2重, 3重構造との関連が論じられた。

論文の審査結果の要旨

固体蛍光体の圧力効果は蛍光中心に及ぼす配位子の影響をしらべる上で、興味をもたれて居るが、この方面の研究特に発光スペクトルの圧力効果についての研究は極めて少ない。原君はこの点についての知見を得るために、 Tl^+ と同じ電子配置をもつ Ag^+ 蛍光中心($RbCl/Ag^+$, $RbBr/Ag^+$)についての圧力効果の実験を行った。まず常圧下で殆んど構造を示さぬC吸収帯が高压下特に変態を経て高压相に移ると顕著な三重構造を示すこと、しかもその分裂が $T_{1/2}$ に比例して増大することを観測した。このことより上述の構造が Tl^+ 蛍光体のDynamical Jahn-Teller効果による三重構造に相当するものであって、件の光学遷移は $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ であると断定した。これはC帯が $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ か、それとも $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ かの疑問に明快な判定を与えたものである。又C帯の圧力によるブルーシフトが観測されたが、これは $^1T_{1u}$ 緩和励起状態では配位子が基底状態より膨張していることを示すものであって、このことは Tl^+ の場合のレッドシフトと対比して、配位子の電荷の符号や基底状態と励起状態の波動関数の拡がりの相違等を考慮してうまく解釈された。又発光スペクトルの圧力効果については、C, A発光ともNaCl相, CsCl相でブルーシフトを示し、且つCsCl相では著しく大きなStokes shiftを示すことが観測された。このことはC帯の2次モーメントの温度変化から求められたcoupling strengthの両相での相違ともよく符号することが示された。更にStokes shift及びC, A帯の2次モーメントから A_{1g} , E_g , T_{2g} モードについての電子-格子相互作用が考察され、これより両相でのC, A帯の三重, 二重構造が説明された。又C帯励起によるA・C発光の強度の競合が圧力により著しく影響されると云う興味ある実験結果も観測された。以上原君の論文は圧力による配位子の Q_1 座標(A_{1g})の変化や高压変態による配位子の配位の変化を利用して、蛍光中心の光学遷移の同定や、励起状態、電子-格子相互作用、発光過程に新しい知見を加えたもので理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。