

Title	圧力によるオフ中心の研究
Author(s)	江村, 修一
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32182
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

【 3 】

氏名・(本籍)	江 村 修 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 5 2 5 号
学位授与の日付	昭和 54 年 3 月 24 日
学位授与の要件	理学研究科 物理学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	圧力によるオフ中心の研究

論文審査委員	(主査)			
	教授	石黒	政一	
	教授	斉藤	晴男	教授 大塚 穎三 助教授 赤尾 文雄
	助教授	岩井	鶴二	

論 文 内 容 の 要 旨

アルカリハライド中の置換型不純物 Cu^+ および Ag^+ イオンが, off-center系を作ることは, よく知られているが, この系の1つである $\text{NaBr}:\text{Cu}^+$ において, Cu^+ イオンが, 加圧により off-center位置から on-center位置に転移することを, パリティ禁制遷移であるD帯($3d^{10}(^1S_0) \rightarrow 3d^9 4S(^1D_2)$)の強度が, 低温・高圧下で急激に減少することから明らかにした。この急激な光吸収強度変化が, 低温(LHeT程度)においてのみ観測されることを, 量子効果によるものと考えた。また, 零点振動を考慮に入れて上記の吸収強度の減少率から, Cu^+ イオンは, 格子点より約 0.4\AA 変位して位置することを推論した。一方, 種々の圧力下での吸収強度の, 低温領域における温度変化から, 不純物位置で大きな振巾をもつ resonant modeのソフト化が, 加圧による転移過程において誘起されることが明らかになった(二次の局所構造相転移)。このことは, on-center系である $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ 系および $\text{KBr}:\text{Ag}^+$ 系, さらに, 深い off-center系である $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ 系の実験結果と比較照合することにより, より明白にされた。

さらに, 上記圧力による off- on相転移に伴ない, パリティおよびスピンの両禁制遷移 $3d^{10}(^1S_0) \rightarrow 3d^9 4S(^3D_2)$ のA吸収帯が, 現われてくる。主吸収帯(D₁帯+D₂帯)に対するA吸収帯の強度比は, 相転移圧力付近で, 急激に増大するが, このことは, off-center状態では, スピン-軌道相互作用が, 弱められていることを意味するものであり, その原因を, Cu^+ イオンと最近接ハライドイオン間の共有結合に求めた。これは, off-center形成における共有結合の重要な役割を, 証明するものである。

緩和励起状態での Cu^+ イオンの位置を調べるために, 発光およびそのlifetimeを, $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$, $\text{NaBr}:\text{Cu}^+$ および $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ について観測した。これら3つの系のlifetimeは, いづれも加圧によりほと

んど変化しなく、強い温度依存性を示した。この結果より、これらの系において、 Cu^+ イオンは、緩和励起状態においては、on-center位置にあることが結論された。観測されるD帯励起による発光の異状に長いlifetimeは、その始状態である緩和励起状態が、単にon-centerによることのみならず、パリティ禁制に、更に、スピン禁制が加わった遷移によることを示唆するものであって、これらを三重項よりの発光と解釈した。一方、 $\text{NaBr}:\text{Cu}^+$ において、新たに発見された発光帯(304 nm)のlifetimeは、上述の発光より30倍も短かく、したがってこの遷移は、パリティ禁制遷移即ち一重項からの発光と結論した。

論文の審査結果の要旨

アルカリハライド中の不純物イオン Cu^+ や Ag^+ に見られるoff-中心は、この odd parityの変位による不純物と配位子間の引力と斥力とのかねあいによると考えられる。そこで江村君の論文は、結晶を高圧力下におくことによって後者が著しく影響されることに着目し、圧力によるoff-中心 \rightarrow on-中心転移の実験を試みたものである。この場合、上述の局所的相転移の観測をパリティ禁制遷移のD吸収帯の強度測定によって行なった。このようにして、off-中心と考えられる $\text{NaBr}:\text{Cu}$ 系の明瞭なoff \rightarrow on転移を低温高圧力下において観測することに成功し、この際のD帯の減少率から Cu^+ イオンの変位を見積もっている。又転移中におこる Cu^+ 中心のresonant modeのソフト化や転移後の加圧によるanharmonic on-centerからharmonic on-centerへの移行の発見は新しい興味ある知見である。なお、上述のoff \rightarrow on転移に際し、パリティ及びスピン禁制遷移のA帯がそのD帯に対する相対強度を急激に強めることを発見し、その原因であるスピン-軌道相互作用のoff \rightarrow on転移による急速な回復がoff-中心の共有結合性によるものであると推論したのは、off-中心の成因に重要な手がかりを与えるものである。以上は基底状態に関するものであるが、更に、緩和励起状態(RES)でのoff-中心の有無を確かめるため、D帯励起による発光のlife timeの圧力効果をしらべている。その結果、 NaBr 、 NaCl 、 KBr 中の Cu^+ イオンはRESではほぼon-中心であること、又lifetimeの実測値より、この発光の始状態は三重項状態であると推論している。以上、江村君の論文は低温・高圧力下でoff \rightarrow on転移をおこし、off-中心を究明するという独創的なものであり、それによる成果はoff-中心不安定性の研究に大きく寄与するものである。理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。