

氏名・(本籍)	あらし 嵐	はる 治	か 夫
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理 博 第 2 3 3 号		
学位授与年月日	昭和 4 6 年 3 月 2 5 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻修了		
学位論文題目	酸化物結晶中の遷移金属イオンの吸収スペクトル Ⅰ スピネル結晶中の Ni^{2+} イオンのスペクトル Ⅱ 立方晶ジルコニア中の Er^{3+} イオンのスペクトル		
論文審査委員	(主査) 教授 桜 井 武 麿	教授 上 田 正 康	教授 糟 谷 忠 雄
		教授 小 島 忠 宣	

論 文 目 次

第 I 部	スピネル結晶中の Ni^{2+} イオンのスペクトル
第 1 章	緒 論
第 2 章	Ni^{2+} イオンに対する結晶場理論
第 3 章	実 験
第 4 章	吸収スペクトルの解析
第 5 章	吸収スペクトルにおける MgO 濃度依存性
第 6 章	結 論
第 II 部	立方晶ジルコニア中の Er^{3+} イオンのスペクトル
第 1 章	諸 論
第 2 章	実 験
第 3 章	考 察

論文内容要旨

第 I 部 スピネル結晶中の Ni^{2+} イオンのスペクトル

第 1 章 緒 論

スピネル (MgAl_2O_4) 結晶では酸素イオンが立方稠密をなし、八面体配位と四面体配位を作り、*Octahedral* (*Oh.*) と *Tetrahedral* (*Td.*) の対称性をもった 2 種類の結晶場を作っている。従来、多くの結晶において Ni^{2+} イオンには近接イオンが作る八面体の中心に入る習性があることが知られている。スピネル結晶では八面体中心と四面体中心とが共存しているので、 Ni^{2+} イオンがいずれか一方の中心にのみ入るのか、それとも両方の中心に入るのかを調べることは興味深い。またスピネル結晶では、 MgO 濃度が減少すると、スピネル型結晶の状態のまま、格子定数が一様に変化するので、結晶場の強さ Dq とイオン間距離の関係を実験的に求めることが可能である。

本研究では、 MgO 濃度を変えた Ni^{2+} イオンを含む各種スピネル結晶を太陽炉で作製し、それらの結晶の吸収スペクトルを測定し、その帰属を行なうとともに、 MgO 濃度と Ni^{2+} イオンの占めている site の関係についても考察を行なった。

第 2 章 Ni^{2+} イオンに対する結晶場理論

Ballhausen は d^8 の電子配置のイオンが *Oh.* または *Td.* の対称性の結晶場を受けた場合に、スピン一軌道相互作用も同時に取入れた固有値方程式を与えている。これらは Slater - Condon パラメーターである F_2 , F_4 とスピン一軌道相互作用のパラメーター λ と結晶場の強さ Dq を用いて cubic group の各既約表現に対して与えられている。実験結果の解析にこれらの理論式が用いられた。

第 3 章 実 験

スピネル結晶の融点は 2135°C で極めて高い。従来、高融点酸化物結晶の作製には、しばしば酸水素炎による加熱方法が用いられてきた。この方法では結晶作製中に水素が混入し、dope した遷移金属イオンのスペクトルに影響を及ぼすおそれがある。そこで本研究では大型太陽炉を用いて結晶を作ることにした。太陽炉は Imaging Furnace であり、作製中の試料汚染の心配がない。結晶の作製にあたっては、 Al_2O_3 と MgO を種々の割合で混合し、これに 3% の NiO を加えた粉末試料を円板状に加圧成型し、これらを 1200°C で約 100 時間熱処理したのち、太陽炉で熔融して結晶を作った。 MgO の量は 13~50 mole % の範囲で 5 種類をえらんだ。

吸収スペクトルの測定の結果、 $4500, 10000, 16500, 27000 \text{ cm}^{-1}$ 付近に Ni^{2+} イオンによる多くの吸収が観測された。

第 4 章 吸収スペクトルの解析

Ni^{2+} イオンは八面体配位をとりやすいので、まずこの場合について考えることにした。 Ni^{2+} イオンが八面体配位をとるとされている $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$ などの吸収と比較して、観測された吸収のうち 10000

cm^{-1} 付近のものがスピネル結晶中で八面体中心に入った Ni^{2+} イオンの $10 Dq$ に相当するものと考えられた。この考えに基づき第2章の理論に従って帰属を行なった。25mole % MgO のスピネル結晶で、 $F_2 = 1400$, $F_4 = 100$, $\lambda = -275$, $Dq = -1015 \text{ cm}^{-1}$ とすると吸収の多くについて観測値と計算値の最もよい一致がみられた。しかし、 4500 cm^{-1} を含めた4本の吸収はこのような立場からでは説明することができなかった。

そこでこれらを Ni^{2+} イオンが四面体中心に入ったものとして考えてみることにした。 Ni^{2+} イオンが四面体配位をとる $\text{ZnO} : \text{Ni}^{2+}$ などの吸収と比較し、スピネル結晶で 4500 cm^{-1} 付近の吸収を四面体中心に入った Ni^{2+} イオンの $10 Dq$ に相当するものとして帰属を行なったところ、 $F_2 = 1400$, $F_4 = 100$, $\lambda = -275$, $Dq = 452 \text{ cm}^{-1}$ として4本の吸収が極めてよく説明された。

実験からえられた四面体配位と八面体配位の結晶場の強さ Dq の比は $-4.008/9$ となり点電荷モデルから予想される $-4/9$ と極めてよく一致した。

さらに、吸収の相対強度も Ni^{2+} イオンが八面体中心と四面体中心にあるものについて妥当な値がえられた。

第5章 吸収スペクトルにおける MgO 濃度依存性

スピネル結晶において、 MgO の量をへらすと、格子定数が小さくなり、イオン間距離が短くなることが知られている。そこで MgO のモル数を変えた Ni^{2+} イオンを含む各種スピネル結晶を作り、 Dq のイオン間距離に対する依存性を実験的に求めると、 Dq がイオン間距離の -5 乗に比例して変化することがわかった。これは点電荷モデルから予想される結果とよく一致する。

さらに MgO をへらすと八面体中心にある Ni^{2+} イオンの数が四面体中心にあるものに比して増すことが見出された。 MgO をへらすと Al^{3+} が四面体中心に移動して八面体中心に Al^{3+} の空孔が生ずることが知られているので、この空孔に Ni^{2+} イオンが入りやすいと考えるならばこの現象を理解することができる。

第6章 結 論

本研究をまとめると次の通りである。

1. 太陽炉を用いて Ni^{2+} イオンを含むスピネル結晶を作り、吸収スペクトルを測定し、結晶場理論によってその帰属が行なわれた。
2. 吸収位置と相対強度から Ni^{2+} イオンは八面体中心ばかりでなく四面体中心にも入っていることがわかり、各々の結晶場の強さ Dq の比は点電荷モデルから予想される値と一致した。
3. MgO の量を変化したスピネル結晶で測定を行ない Dq がイオン間距離の -5 乗に比例することがわかった。
4. MgO をへらすと八面体中心の Ni^{2+} イオンの数が増し、これは八面体中心に生ずる Al^{3+} の空孔に Ni^{2+} イオンが入りやすいためと考えられる。

第 II 部 立方晶ジルコニア中の Er^{3+} イオンのスペクトル

第 1 章 緒 論

ZrO_2 は、融点 2800°C で、それ以下 1800°C までは立方晶系の螢石 (CaF_2) 型結晶構造、 $1800\sim 1000^\circ\text{C}$ で正方晶系の歪曲した螢石型構造、 1000°C 以下では単斜晶系の歪曲した螢石型構造をとる。しかし、これに希土類三산화物や CaO 、 MgO などを少量混入すると、常温でも安定な立方晶ジルコニアがえられる。この結晶は従来 X 線回折の結果から螢石型構造をとるとされているが、酸素イオンの配位については明確な知見がえられていない。

そこで本研究では広い範囲で単一の固溶体を作る $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系立方晶ジルコニアに Er^{3+} イオンを dope した試料を太陽炉を用いて作り、その吸収スペクトルを測定して帰属を行ない、 Er^{3+} イオンを probe として立方晶ジルコニア結晶の酸素イオンの局所的配位について考察を行なった。

第 2 章 実 験

結晶の作製にあたっては ZrO_2 と Y_2O_3 を種々の割合で混合し、これに $1.5\text{mole}\%$ Er_2O_3 を加えた粉末試料を加圧成型し、熱処理を行なった。 Y_2O_3 の量は $4\sim 50\text{mole}\%$ の範囲で 7 種をえらんだ。これらを太陽炉で溶融して結晶を作った。X 線回折の結果これらは全て螢石型構造を示した。

吸収スペクトルはグループに分類され、全部で 12 グループが観測された。各グループは Y_2O_3 の量に対して顕著な変化を示した。

第 3 章 考 察

観測された吸収は結晶場で分裂した Er^{3+} イオンの多重項間の $f \leftrightarrow f$ 遷移によるものとして帰属された。結晶中の希土類イオンでも多重項の重心の位置は自由なときとあまり変化しないので、自由イオンの多重項と consistent になるように各グループを多重項に帰属させた。

吸収スペクトルの Y_2O_3 濃度に対する変化では特に $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ のグループについて調べた。 $^4\text{S}_{3/2}$ についてみれば、 Y_2O_3 の量が少ない時は 4 本の吸収が観測され、 Y_2O_3 が増すと 2 本が一組になって、一方の組は強くなり、他方は弱くなって $40\text{mole}\%$ Y_2O_3 では消失する。このことから立方晶ジルコニア中では Er^{3+} イオンに対して 2 種類の site があり、各 site が 2 本の吸収を示していると考えられる。これらの site は Y_2O_3 を加えることによって生じる酸素の空孔と関係しており、 Y_2O_3 の量とともに強くなる吸収を与える site は酸素の空孔をともなうもので、他は空孔をともなわない site と思われる。

$3/2$ の J 値の多重項が 2 本に分裂していることから、X 線回折では螢石型構造を与えていても酸素イオンはその構造の陰イオンの位置から多少ずれていることが明らかにされた。さらに、立方晶ジルコニア中の Er^{3+} イオンの吸収線の巾を他の結晶中のものと比較するとかなり広いことから、立方晶ジルコニア中の各 Er^{3+} イオンのまわりの結晶場は極めて一定ではないことがわかった。

論文審査結果の要旨

嵐治夫の論文「酸化物結晶中の遷移金属イオンの吸収スペクトル」は2部から成り立っている。第Ⅰ部「スピネル結晶中の Ni^{2+} イオンのスペクトル」は Ni^{2+} イオンを含み、 MgO 濃度の異なる数種のスピネル(MgAl_2O_4)結晶を太陽炉を用いて作り、 Ni^{2+} イオンの吸収スペクトルを測定してこれらを結晶場理論に従って解析し、その結果に対して考察を加えたものである。

測定された吸収帯は、これらが結晶場によって分裂した Ni^{2+} イオンの $d-d$ 遷移によるものであり、 Ni^{2+} イオンが八面体中心のみならず四面体中心にも存在するものとして説明された。実験から得られた四面体中心と八面体中心の結晶場の強さ Dq の比は $-4.008/9$ となり、点電荷モデルから導かれる値 $-4/9$ に極めて近い値を示した。 MgO 濃度を変えることによってイオン間距離を変化させ Dq を測定した結果、その値がイオン間距離の -5 乗に比例することがわかった。さらに、 MgO 濃度が減少すると八面体中心にある Ni^{2+} イオンの吸収が四面体中心にある Ni^{2+} イオンによるものに比して強くなる現象を見出し、これを、八面体中心に生ずる空孔と関連して考察を行なった。これらの結果は酸化物の結晶場についての重要な知見といってよい。

本論文の第Ⅱ部「立方晶ジルコニア中の Er^{3+} イオンのスペクトル」は混合比の広い範囲で単一固溶体を作る $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系立方晶ジルコニアに Er^{3+} イオンを入れた試料を太陽炉で作り、 Er^{3+} イオンを探針としてその吸収スペクトルから立方晶ジルコニア結晶の局所的酸素イオンの配位について研究したものである。

この結晶は従来X線回折の結果から蛍石型構造をとるものとみなされてきたが、本研究によってえられたスペクトルの分裂の有様から、酸素イオンは正しく蛍石型構造の陰イオンの位置にあるのではないこと、吸収の線巾が広いことから結晶場が極めて一定なものではないことなどが明らかになった。さらに Er^{3+} イオンの占める位置には2種類あり、 Y_2O_3 の濃度によって、それらの位置にあるイオンのスペクトルの相対強度が変化することが認められ、この現象を Y_2O_3 添加によって生ずる酸素の空孔に結びつけて論議を加えた。これらの結果はこの種の酸化物の構造に対する貴重な知見で、今後の研究に寄与するところ大である。

よって、嵐治夫提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。