

氏名・(本籍)	す とう しょう ぞう 須 藤 彰 三
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 849 号
学位授与年月日	昭 和 59 年 3 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学第二専攻
学位論文題目	NaCl 結晶中のオフセンター不純物 OH <sup>-</sup> のミリ波領域における分光学的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 糟 谷 忠 雄 教 授 佐 川 敬 助 教 授 池 沢 幹 彦

## 論 文 目 次

序

第 I 部 Ledatron を用いたミリ波分光測定装置の開発

第 1 章 序 論

第 2 章 Ledatron の構造

第 3 章 ミリ波分光測定装置

第 4 章 Ledatron の特性

第 5 章 第 I 部のまとめ

第 II 部 NaCl : OH<sup>-</sup> のミリ波吸収スペクトル

第 1 章 序 論

第 2 章 実験手順

第 3 章 実験結果

第 4 章 エネルギー準位と遷移双極子の検討

第 5 章 第 II 部のまとめ

第III部 NaCl : OH<sup>-</sup> の赤外吸収スペクトル

第1章 目 的

第2章 測定結果

第3章 結果の考察

第4章 第III部のまとめ

総 括

謝 辞

付 録(A, B)

文 献

# 論文内容要旨

## I. 目 的

NaCl 結晶中に不純物として混入した  $\text{OH}^-$  は、 $\text{Cl}^-$  を置換する。 $\text{OH}^-$  の重心は、正規の格子点から [100] 方向にずれたオフセンター位置にあり、等価な 6 つのオフセンター位置をトンネリング運動によって移動していると考えられている。この重心運動による基底状態のエネルギー準位は、ミリ波領域に存在し、波数  $2\text{ cm}^{-1}$  (波長 5 mm) 付近に幅の広い吸収帯のあることが、ラメラ干涉分光計を用いた Sievers らの測定で報告されていた。しかし、ミリ波領域は、エネルギー的に、従来の遠赤外分光測定範囲の下限、マイクロ波分光測定範囲の上限に位置するために、幅広い波長掃引の分光測定に対して、有効な測定手段がなかった。このため、 $\text{OH}^-$  の重心運動による基底状態のエネルギー準位は、確定されていなかった。本研究の目的は、幅広いミリ波領域で使用できる分光測定装置を製作し、これを用いて、NaCl 結晶中における  $\text{OH}^-$  の重心運動の状態を研究することにある。

## II. Ledatron を用いたミリ波分光測定装置の開発

本研究では、ミリ波光源として、東北大学電気通信研究所水野皓司助教授らによって開発された電子管 Ledatron を用いた。Ledatron は、後進波管に Fabry-Perot 共振器をつけた構造になっている。図 1 に示されるように、格子電極 (grating) が、電子ビームと相互作用を起こす電磁場を伝送し、格子電極と上部の mirror が、Fabry-Perot 共振器を構成している。このため、発振モードとして、後進波管と同じ動作原理による「表面波モード」と、Fabry-Perot 共振器をもつことによって起こる「Fabry-Perot モード」の 2 つのモードが存在する。この 2 つのモードが、異なった波長領域で発振することにより、Ledatron は広いミリ波領域で発振出力を得ることができる。Ledatron は、一つの格子電極で、中心周波数の周りで約 30~40% の波長が可変である。本研究では、さらに波長可変範囲を広くするために 4 個の格子電極を用い、図 1 に示されるように、外部にあるハンドルによって、任意に選択できる Ledatron を製作した。その結果、波長 2.5~9mm (120~33GHz) の極めて広い領域に渡り、連続的に発振を得ることができた。出力は、幅  $2\mu\text{s}$ 、繰返し 50cps のパルスで、ピーク出力は、波長 4~9mm の領域では数百ミリワット、2.5~4mm の領域では数十ミリワット程度である。

Ledatron は、従来、波長 6 mm (50GHz) より短波長側でのみ発振特性が調べられてきたが、本研究により、6 mm より長波長側でも有効な発振器である事が判明した。上記の 4 個の格子電極により、さらに長波長用の格子電極を設計・製作した結果、波長 13.6mm までの発振を得ることができた。

次に、Ledatron からの出力を、内径 20mm のライトパイプ (銅パイプ) を用いて伝送し、分光測定装置を製作した。試料の透過率を測定するように、ライトパイプの一部を構成するような回転式の試料ホルダーを用いた。測定は、試料を付けた窓と空窓を通ったミリ波の強度を、波長

を一点ずつ順次変えながら交互に観測した。信号は、点接触型ダイオード 1N53 で検出し、ボックスカー積分器を用いて平均した後、記録計チャート上に記録した。

### III. NaCl : OH<sup>-</sup> のミリ波吸収スペクトル

上記の装置を用いて、NaCl : OH<sup>-</sup> 系の吸収スペクトルの測定を行った。その結果を、図 2 に示す。白丸が測定点を示し、2つの吸収帯であることがわかる。そこで、吸収帯が2つの Lorentzian で表せることを仮定して、測定点を再現するように curve fitting を行った。その結果、1.85cm<sup>-1</sup> (波長5.41mm)と1.56cm<sup>-1</sup> (波長6.41mm)に吸収帯のピークのあることがわかった。1.85cm<sup>-1</sup> の吸収帯は、OH<sup>-</sup> 濃度依存性から、200ppm までの濃度では、孤立した OH<sup>-</sup> によるものであることが確められた。

トンネリングモデルでは、OH<sup>-</sup> の重心運動による基底状態は、エネルギーの低い順に、A<sub>1g</sub>, T<sub>1u</sub>, E<sub>g</sub>の多重項からなっている。<sup>13)</sup> 1.85cm<sup>-1</sup> にある吸収帯は、吸収面積が低温で大きくなる事から A<sub>1g</sub>-T<sub>1u</sub>準位間の遷移、1.56cm<sup>-1</sup> の吸収帯は、T<sub>1u</sub>-E<sub>g</sub>準位間の遷移とアサインした。このようにアサインすると A<sub>1g</sub>-E<sub>g</sub> 準位間隔は3.41cm<sup>-1</sup> になる。この光吸収と相補的な偶準位間の遷移を測定する実験として、ラマン散乱<sup>2)</sup> と音波分光<sup>3)</sup> による測定があり、各々、3.2±0.2 cm<sup>-1</sup>, 3.34±0.05cm<sup>-1</sup> と測定値が報告されている。これらの値は、本実験の結果に、ほぼ一致している。

図 2 に示された吸収スペクトルの面積から遷移双極子の大きさは、A<sub>1g</sub>-T<sub>1u</sub>遷移で1.6debye, T<sub>1u</sub>-E<sub>g</sub>遷移で3.7debye と求められ、遷移確率の比は、1 : 5.4になる。

### IV. エネルギー準位と遷移双極子の検討

従来、解析には、パラメータで記述されたトンネリングモデルが用いられてきた。このモデルでは、ハミルトニアンがあらわに表現されていないので、具体的な OH<sup>-</sup> の運動状態が研究できない。そこで、本研究では、トンネリングモデルをも包括したモデルとして、結晶中の断熱ポテンシャルを用いたモデルを定式化した。断熱ポテンシャルとしては、Gomez ら<sup>4)</sup>の提案したものを改良して用いた。Gomez らは、格子点のまわりを6つの空間に分け、[100]方向にずれた6つのオフセンター位置に最小値をもつように、三次元調和振動子のポテンシャルを置いた。本研究で改良した点は、三次元調和振動子のポテンシャルに異方性を取り入れて、次のように表現した事にある。例として、x 軸の正方向に置いたポテンシャルを示す。

$$V=2\hbar^2/m \{ \alpha_1^2 (x-x_0)^2 + \alpha_2^2 (y^2+z^2) \}$$

ここで、x<sub>0</sub> はオフセンター位置、α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> は曲率に関する係数である。質量 m としては、酸素 O と水素 H の原子質量の和を用いた。各オフセンター位置においた三次元調和振動子の第二励起状態までの波動関数を用い、その一次結合により対称化された軌道を求め、エネルギー準位を計算した。パラメーターα<sub>1</sub>, α<sub>2</sub>, x<sub>0</sub> を動かしてエネルギー準位を計算し、最も良く実験値を再現した結果を、図 3 に示す。この計算結果は、ミリ波吸収スペクトルの測定結果だけではな

く、Sievers らの遠赤外分光<sup>1)</sup>、Klein らのラマン散乱<sup>2)</sup>、Kinder らの音波分光<sup>3)</sup>の結果をも統一的に説明することができた。図3には、オフセンター位置での[100]方向と、それに垂直方向のポテンシャルを破線で示してある。この図からわかるように、OH<sup>-</sup>は、オフセンター位置で、[100]方向に沿っては曲率が大きく、それと垂直方向には曲率の小さなポテンシャル( $\alpha_1 > \alpha_2$ )の中にあると結論できる。

この計算結果得られた波動関数を用いて遷移双極子の大きさを求めると、A<sub>1g</sub>-T<sub>1u</sub>遷移で2.5 debye、T<sub>1u</sub>-E<sub>g</sub>遷移で3.1 debyeの値が得られた。この時、OH<sup>-</sup>の有効電荷は、単位電荷と等しい値に仮定している。この遷移双極子の値は、実験値に近い値を与えるが、遷移確率比にすると、1:1.5となって実験値を十分に説明していない。

## V. 赤外吸収スペクトルによる遷移確率比の確認

NaCl結晶中で、OH<sup>-</sup>は結合軸方向に伸縮振動を行う。この運動と重心運動の結合したエネルギー準位間の遷移が、3654cm<sup>-1</sup>付近に観測される。モデル計算で十分に説明できず問題として残っていた遷移確率比の値を確かめるために、この吸収帯の温度変化を観測し、その解析を行った。その結果、IIIで述べた実験によって得られた遷移確率の比1:5.4の値が、この実験に於ても最も確からしい値であることが確かめられた。

## VI. 総括

本研究を要約すれば、波長掃引のミリ波分光測定に対して新しい有効な測定手段を開発し、NaCl結晶中のOH<sup>-</sup>の重心運動について研究し、その運動状態を明かにしたと結論できる。本研究で得られた成果をまとめると次のようになる。

- (1) Ledatronを用いて、波長2.5~9mmの広いミリ波領域で吸収スペクトルを測定できる装置を完成した。
- (2) NaCl結晶中のオフセンター不純物OH<sup>-</sup>の重心運動によるミリ波吸収スペクトルを観測し、この運動による基底状態のエネルギー準位、及び遷移確率比を決定した。
- (3) この結果を、結晶内の断熱ポテンシャルを仮定して検討した結果、OH<sup>-</sup>は、オフセンター位置で[100]方向には動きにくく、それと垂直方向に動き易い異方性のあるポテンシャルの中にあることが判明した。問題として、実験から得られた遷移確率比が、断熱ポテンシャルを用いた計算では、十分に説明できないという事が残っている。
- (4) 赤外吸収スペクトルの測定結果も、ミリ波吸収スペクトルで得られたエネルギー準位、及び遷移確率比を用いて解釈されることが確かめられた。

文 献

- 1) R.D. Kirby, A.E. Hughes and A.J. Sievers : Phys. Rev. B2 (1970) 481.
- 2) J.G. Peascoe and M.V. Klein : J. Chem. Phys. 59 (1973) 2394.
- 3) R. Windheim and H. Kinder : Phys. Lett. A51 (1975) 475.
- 4) M. Gomez, S.P. Bowen and J.A. Krumhansl : Phys. Rev. 153 (1967) 1009.

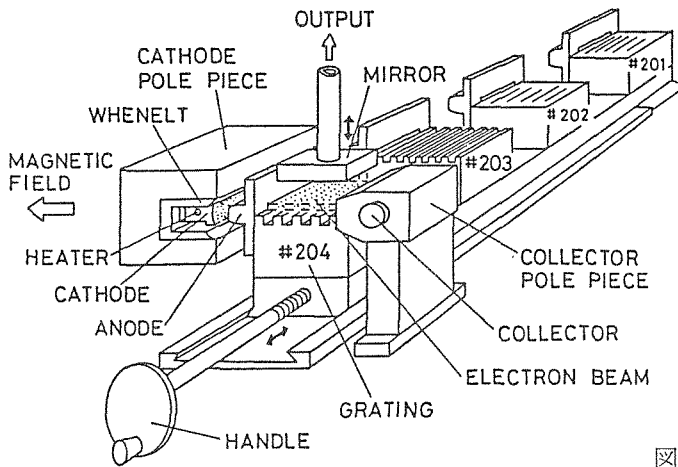


図1 Ledatronの構造

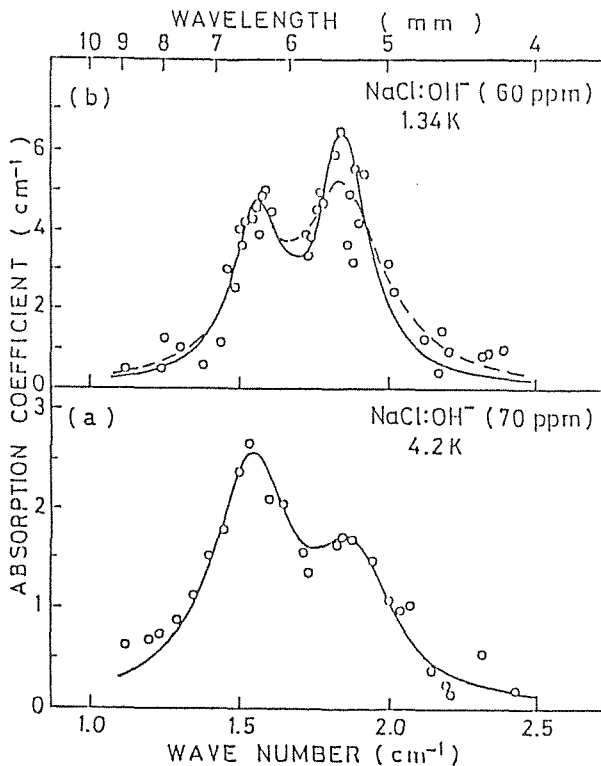


図2 NaCl:OH<sup>-</sup>の吸収スペクトル。白丸が測定点。実線は、測定点を再現するために用いた、2つの Lorentz 曲線。(a)の実線と(b)の破線は、最小二乗法により求めた曲線

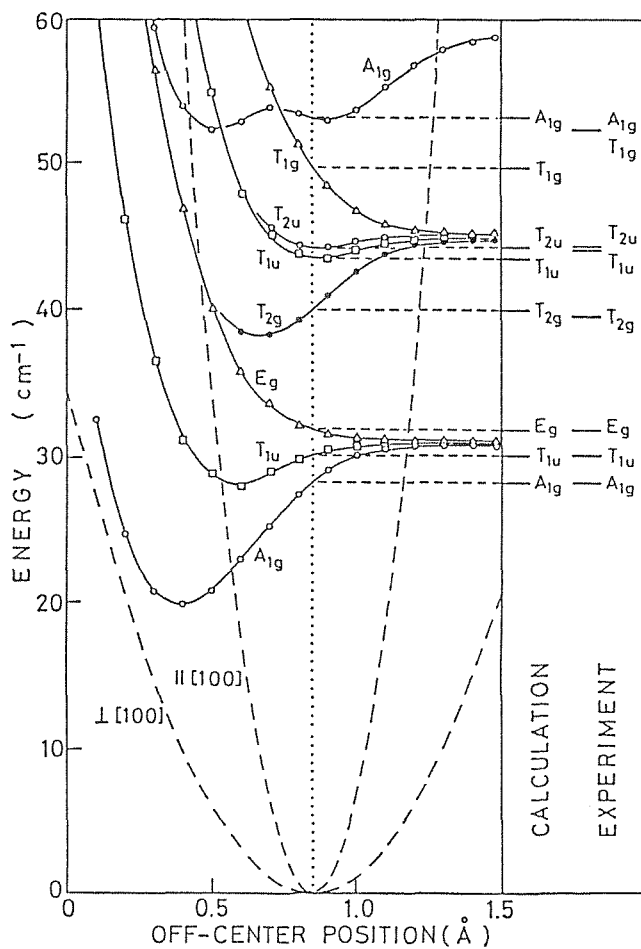


図3 断熱ポテンシャル中のエネルギー準位。基底関数として、三次元調和振動子の第二励起状態まで取り入れ、LCAO法によりエネルギー固有値を求めた。パラメーター $\alpha_1=8.6$ ,  $\alpha_2=3.5$ ,  $x_0=0.85\text{\AA}$ で、実験結果を良く再現する。実験値として、ミリ波吸収スペクトルと Sievers ら<sup>1)</sup>の遠赤外分測定の結果を示してある。

## 論文審査の結果の要旨

本論文の主たる目的は二つある。その第一はミリ波領域における広領域の波長掃引による新しい分光観測の方法を開発することであり、その第二は開発した技術を用いて NaCl 結晶中に塩素イオンを置換し格子点よりずれたオフセンターの位置にある水酸基イオン(OH<sup>-</sup>)の吸収スペクトルを観測し、OH<sup>-</sup>の重心運動の状態を解明することである。第一の目的のために、本研究に於ては、東北大学電気通信研究所で開発されたミリ波発振管 Ledatron を応用した分光装置を製作した。この装置は波長を2.5mmから9mmに及ぶ極めて広範囲に亘り変化させ得るもので、出力は幅 2  $\mu$  秒のパルス状でピーク出力が数十乃至数百 mW である。この装置は従来の如何なる単一発振管よりも発振波長の範囲が広いものである。本研究では更に従来 6 mm以下の短ミリ波域でのみ発振の得られていた Ledatron 管が波長13mmまでの長ミリ波域で発振可能であることを確認している。又、ミリ波の伝送にライトパイプを用いて広い波長領域の分光観測装置を作製することに成功している。第二の目的のために NaCl 結晶中の OH<sup>-</sup> によるミリ波吸収スペクトルとその温度依存性を観測し、二つの光学遷移のエネルギーと遷移双極子の大きさを求めた。結果の解析に於ては、OH<sup>-</sup> に対する断熱ポテンシャルの形を具体的に設定し、LCAO の手法により状態関数を求め、エネルギー単位の計算を行い実験との比較検討を行った。その結果、本研究で観測されたエネルギー単位のみならず、従来他の研究者によって観測されていた遠赤外吸収スペクトル、ラマン散乱スペクトル及びフォノン分光の結果をすべて統一的に理解し得るモデルを得ることが出来た。この解析の重要な帰結として、先ずオフセンター位置における OH<sup>-</sup> に対するポテンシャルは等方的なものではなく、オフセンター位置から格子点に向う方向に沿っての方が、それと垂直方向に沿ってのものより数倍強く変化するものであることが判明した。更に、垂直方向におけるポテンシャルの障壁は基底準位とほぼ同じ高さしかないと判明し、OH<sup>-</sup>の運動は純粋にトンネリングによるという従来の考えは修正を要することが判った。このような、実験結果に基づくオフセンター不純物の状態についての具体的な解析は、本研究をもって始めとする。

以上の成果を含む本論文は固体中のオフセンター不純物状態について新しい知見を与えるのみならず、ミリ波領域の分光技術の点からも独創性を含んだものであり、提出者が今後自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって須藤彰三提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。