



## 研究ノート

## 低温高圧下の不純物中心

石 黒 政 一\*

あらたまっているまでもなく、自然は実に広大無辺である。そこで、あの手この手を使って、これに触り、人知では思いも及ばぬ御利益に預りたい。と云うのが、近頃こと新しいかの如く云い囃されている極限状態下の研究というものであろう。ところでこの種の研究は、その道の能力は勿論のことであるが、とにかく金の要るものであり、したがって、ある種の才覚や又それ相当の体力が要求されるものである。筆者は、もとよりそのいずれをも持ち合せていない。表題から、なんとなく連想されそうであるが、これは上述の如き大それたものでは毛頭なく、筆者の弥次馬的好奇心を鎮めるささやかなる抗ヒスタミン剤のテーマであることをお断りしておきたい。

さて、高圧の実験はいろいろと行われており、室温での電気的性質や、X線廻折等の測定は、数十万気圧に及ぶものもある。又、高圧の宗家ともいべきイリノイ大学の Drickamer 教授のもとでは、NaCl の高圧用光学窓を用いて、20~30万気圧下での固体分光がなされている。もっとも、之等は殆んど室温であり、低温は極く稀である。低温高圧の光学実験の少ないのは、高圧セルの冷却の困難と、高圧窓に起因する諸難点によるものである。しかしながら固体の分光吸収において、格子振動による吸収帯の中は、精密な情報の入手を頗る困難にする。又、発光スペクトルでは、フォノン過程による thermal quenching が致命的なものとなる。したがって、特に後者の場合は、液体 He 温度、又はそれ以下の低温が必要不可欠なものとなる。以上の事情から、筆者の研究室では、以前から低温高圧下における分光学的研究にとり

くんで来た。ここにその一端を紹介してみたいと思う。

NaCl や KCl の如きイオン結晶中に、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^+$  の如きイオン半径の小さな不純物が入ると、之等は cation site の格子点からいくらかずれて位置することが知られている。かかる状態にある不純物を off-中心といっている。又、これに対し、通常の如く格子点にあるものを on-中心と云う。前者には、 $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ 、 $\text{NaBr}:\text{Cu}^+$  等があり、 $\text{KCl}:\text{Cu}^+$  は strong off-中心で、非常に強固に off-中心状態をとるが、 $\text{NaBr}:\text{Cu}^+$  は medium off-中心とも云うべきもので、何等かの誘因で on-中心になり得るものである。また、後者の例として、 $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$  があり、これは前述の2者とは異なり、 $\text{Cu}^+$  は一応格子点上にあり、on-中心の状態をとるものである。さて問題は、一体何故に off-中心が実現するのであろうか、と云うことである。陰、陽イオンからできているイオン結晶中の  $\text{Cu}^+$  の位置を決めるのは、静電的エネルギー、反撓エネルギーそれに  $\text{Cu}^+$  の分極によるポーラリゼーションエネルギーからなる系の全エネルギーが最少値をとると云う条件によるものである。即ち奇モード変位(off-中心)が起るには、反撓エネルギーの小さいこと(イオン半径の小さいこと)が必要であらうが、なんと云っても、奇モード変位によって誘発される引力の存在である。これは、 $\text{Cu}^+$  の分極によると考えられるが、それでは、この分極は如何なる電子的過程によるものであろうか、 $\text{Cu}^+$  の基底状態の電子配置は  $3d^{10}$  であるが、これに奇モード変位によって Tlu の励起状態  $3d^9 4p$  の混ざることがまず考えられよう。しかし、 $3d^{10}$  と  $3d^9 4p$  のエネルギー差  $E$  は非常に大きく、上述の可能性は小さい ( $E=0$  の場合は、所謂 Jahn-Teller 効果である)。そこで、

\* 石黒政一 (Masakazu ISHIGURO), 大阪大学, 産業科学研究所, 電子材料部門, 教授, 理学博士, 物性物理学

これにかわって配位子から  $\text{Cu}^+$  へ電子が移った電荷移動状態が  $3d^{10}$  に混ざってくるものとするのである。このように奇モード変位によって誘起される  $\text{Cu}^+$  と配位子間の共有結合が反撓力の増加に打ち勝つときは、 $\text{NaBr}:\text{Cu}^+$  における如く off-中心が形成され、逆に後者が優位にあるものは、 $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$  の如く on-中心になると云うことである。ここで興味あることは、off, on どちらつかずの場合、奇モードの見掛けの力係数が著しく小さくなり、このモードの振動数も大きく減少し、所謂格子の softening が生ずると云うことである。

以上述べた如く、off-中心は、奇モード変位に基づく vibronic coupling と反撓エネルギーのかねあいでおこるとすると、これを高圧下に置いてみることは、大変興味あることである。それは、圧力が前述の反撓エネルギーをいろいろと制御するからである。即ち、高圧下では、奇モード変位による反撓エネルギーの増加が著しく大きくなる結果、 $\text{Cu}^+$  中心は、奇モード変位を思いとどまることになる。したがって、結晶に圧力をかけることにより、off→on 転移の起ることが予想される。このようにして、off → on 転移を起こすことが出来れば、同一系の off, on 状態の詳細な知見、したがって、不純物中心の一層の理解が期待されることになる。又、このような興味ある局在的相転移についても新しい知見が得られることになる。さて、それでは、どのようにして、上述の off → on 転移をうまく観測するかである。これには、次のような光学的遷移の観測が考えられる。それは、 $\text{Cu}^+$  の  $3d^{10}(^1S_0) \rightarrow 3d^9 4S^1(^1D_2)$

と  $3d^{10}(^1S_0) \rightarrow 3d^9 4S^1(^3D_{2,1,3})$  遷移 (D 及び A 吸収帯) の観測であって、前者はパリテ-禁制遷移であり、後者は更に一重項から三重項へのスピン禁制が加わったものである。 $\text{NaBr}$  中の  $\text{Cu}^+$  は 1 気圧で off-中心である故、上述のパリテ-禁制が奇モード変位によって破られる結果、一般にパリテ-禁制から予想されるより、遙かに強い D 吸収が観測される。さて、結晶に圧力を加えると、off → on が起り、パリテ-禁制はこの転移とともに回復し、D 吸収は急激に減少する筈である。以上の予想のもとに、高圧下の光吸収実験を行った結果が第 1 図である。ここでは、D 帯強度が圧力の関数として示めてある。

図にはないが、室温では D 帯は顕著に変化しない。しかし、2 K の低温では千数百気圧から急激に強度が減り始め、明瞭に off → on 転移が示めされる。

この際低温室温を問わず、圧力によって断熱ポテンシャルは、off 状態の double minimum (簡単に表現して) 型から single mini. 型に移行していくのであろうが、低温で急激な D 帯の強度変化が起るのは、double mini. での離散的な振動準位の量子効果によるものと思われる。急激な off → on 転移後、なお圧力とともに強度が漸減するのは、single mini. 型の底の平たい非調和型ポテンシャルから調和型ポテンシャルに移行していくことによるものであろう。なお、ここで、 $\text{NaBr}:\text{Cu}^+$  系と on-中心である  $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$  系の圧力依存を比較していただきたい。第 2 図は種々の圧力 (即ち off → on 過程の諸段階) での D 帯強度の温度変化を示めすが、数度 K 以下の低温を注目してみると、圧力の小さな場合、即ち、完全な off-中心では、殆んど温度に依存しない。又、圧力が増し、on-中心に近づくとき温度依存は小さくなり、ここに図示しては無いが、充分高圧では 20 K 近くまでほぼ一定値を示めす。しかるに、off と on の中間では、かかる低温でも、D 帯はかなりの温度依存を示めす。これはかかる低温でも、エネルギーの小さなフォノンが励起されることを示めすもので、off → on 転移の最中で、予想の如く、局在的に格子の softening

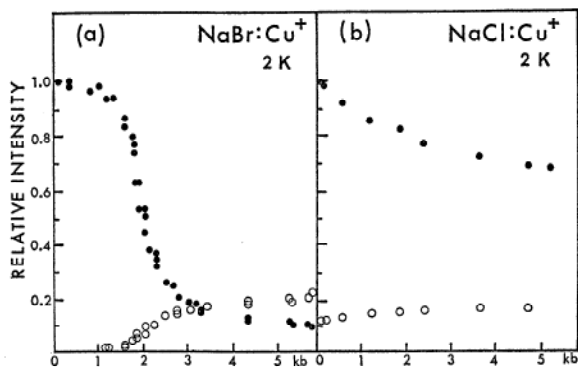


図 1 D 及び A 吸収帯強度の圧力変化 (●は D 吸収帯, ○は A/D)

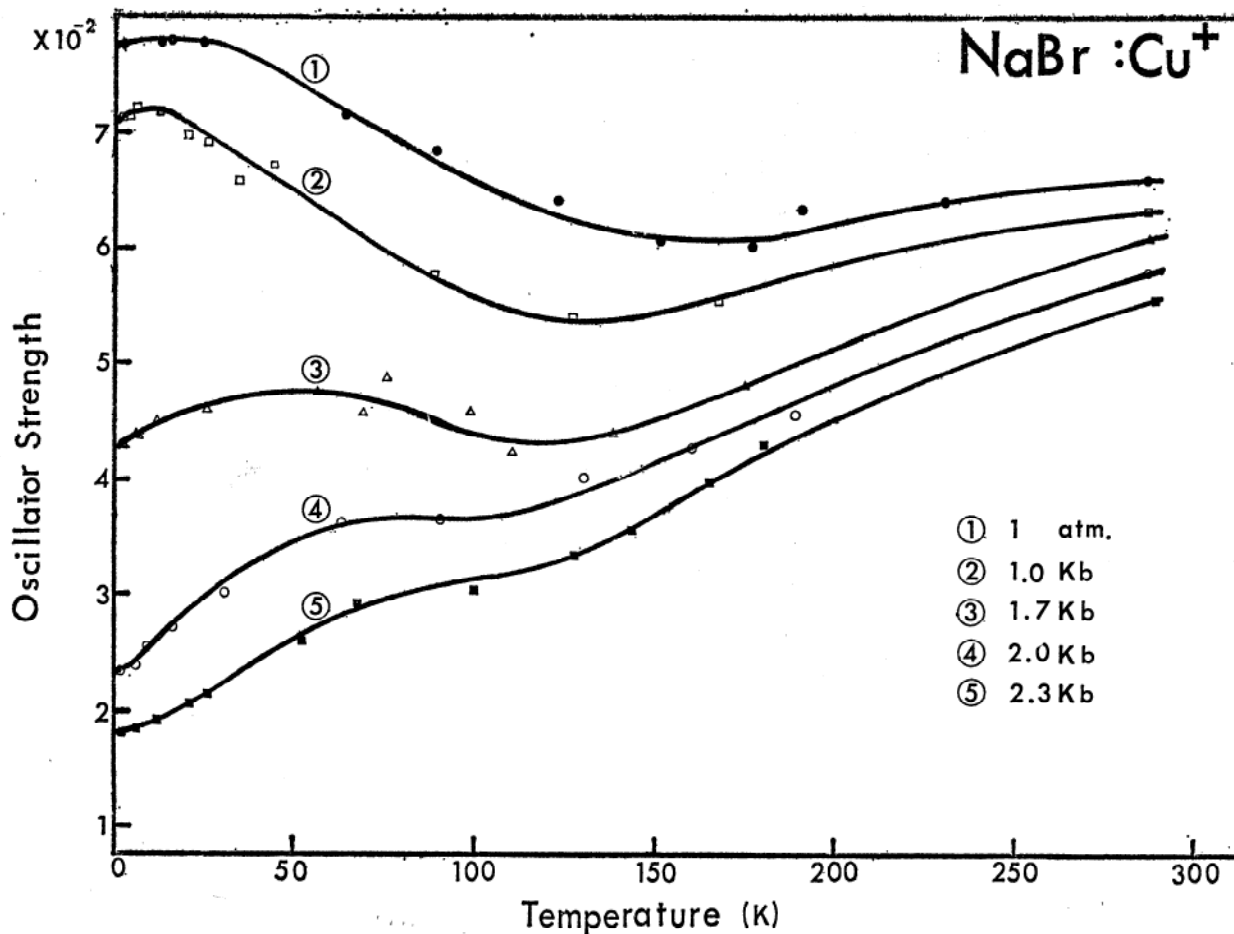


図2 D 吸収帯の温度依存

が起きていることを示すものである。第1図の A/D 曲線は、D 帯に対するスピン禁制遷移 A 帯の強度比を示めすが、転移時に、A 帯が相対的に強度を増して行くことを示めしている。これは、on- 中心に近づくにつれ、スピン禁制が破られることを示めすが、又その原因となるスピン-軌道相互作用が off 状態では小さく、on になるにつれ回復することを意味するものである。off- 中心の誘因と考えた共有結合が、

スピン-軌道相互作用に大きな影響を与えること、又、on では共有結合が弱いことを考えると、上述の A 帯の変化は、このかんの事情をよく物語るものと云えよう。以上、不純物中心の例として、off- 中心について述べてみた。更に、圧力の高い領域（1~数万気圧）では、蛍光中心の励起状態や発光過程、光化学反応の問題があるが、これ等については、又別の機会に述べてみたいと思っている。