

解説

アルカリハライド結晶の固有発光と 励起子の緩和状態

神野 賢一, 松本 珠緒

京都大学理学部

Intrinsic Luminescence from Relaxed States of Excitons in Alkali Halide Crystals.

Ken-ichi KAN'NO and Tamao MATSUMOTO.

Department of Physics, Faculty of Science, Kyoto University.

This paper is concerned mainly with a review of new aspects of intrinsic luminescence from self-trapped excitons (STE) in alkali halide crystals, and represents a new direction of investigation. Luminescence studies on various kinds of mixed crystals have presented evidence that the π emission bands in nine alkali halides, (Na, K, Rb) \times (Cl, Br, I), should be classified into three distinct types (I, II, III). It has been also shown that all σ emission bands are essentially the same as the so-called " π emission" bands in NaBr and NaI (Type I). These findings bring a pleasing orderliness to the occurrence, peak energies and dipole strengths of singlet σ and triplet π transitions in alkali halides. In this new scheme, the σ bands generally, and the corresponding π bands in NaBr and NaI, are suggested to originate from an on-center configuration. The low energy π bands, and Ex band in RbI, are suggested to originate from two separate off-center configurations, all on the same adiabatic potential surface of the lowest energy. Thus, these provide an explanation of the self-trapping of excitons in terms of on-center and/or off-center distortion.

1. はじめに

アルカリハライドは最も単純な結晶構造と電子構造とを持つイオン結晶で、いわば絶縁体のモデル物質である。アルカリ (Li, Na, K, Rb, Cs) とハロゲン (F, Cl, Br, I) の組み合わせにより20種の物質がある。紫外線や電離放射線を照射すると、これらの結晶が特有の蛍光や燐光を放ったり

(固有発光), 種々の点欠陥ができて透明であったものが鮮やかに色づいたりする(色中心生成)。これらの現象は数十年にわたってずいぶん詳しく調べられてきているので、個別の物質の個々の場合については相当なデータの蓄積があって、そこに励起状態における電子相関と電子・格子相互作用の諸相が集約されている¹⁾。しかし、その実体

がかなりよく把握できるようになったのは、むしろ最近のことと言ってもよいであろう。放射光による内殻励起のもとで行われた研究については、既に本誌にも詳しく紹介されたところである^{2,3)}。

光励起においては、その光子エネルギーに応じて励起子ないしは電子と正孔の対が生成される。アルカリハライドでは、そのかなりのものが種々の二次過程をへて準安定状態へ緩和し、いわゆる自己束縛励起子 (Self-Trapped Excitation, STE) となる。すなわち、伝導帯電子は自由に結晶内を動き回すが、価電子帯に生じた正孔はスモール・ポーラロンの典型で、短時間の内に自らが作りだした格子歪に捕えられて自縄自縛の憂き目を見る。このような“並進対称性を失った”正孔-自己束縛正孔 (Self-Trapped Hole, STH) が自由電子を捕獲したときに出来るのが、STEに他ならない⁴⁾。励起子吸収帯を光励起して、直接に自由な励起子を作った時にも自己束縛が起こり、す

ぐにSTEに緩和してしまう。固有発光と色中心生成とは、励起子がエネルギー緩和の過程でみせる“二つの顔”である。

さて、緩和終状態である最低エネルギーのSTEと、その再結合発光である固有発光過程についての研究は、この数年間に大きな展開をみせた。その口火の一つとなったのが、WilliamsとSongらによる「オフ・センター」モデルである⁵⁾。これに対して、従来のSTE構造模型を「オン・センター」モデルと呼ぶことにしよう。いずれのモデルもSTEがその基本因子としてSTHを含むという点では違いがない。STHは、 $\langle 110 \rangle$ 方向の二個の隣接ハロゲンに正孔が共有され、あたかも二中心型の分子イオン基、 X_2^- の様相を呈することが、電子スピン共鳴 (ESR) によって判っている⁶⁾。代表的な色中心の一つであって、「 V_K 中心」という別名も与えられている (Fig. 1のA, Xはハロゲンを表す)。このような局在状態の正

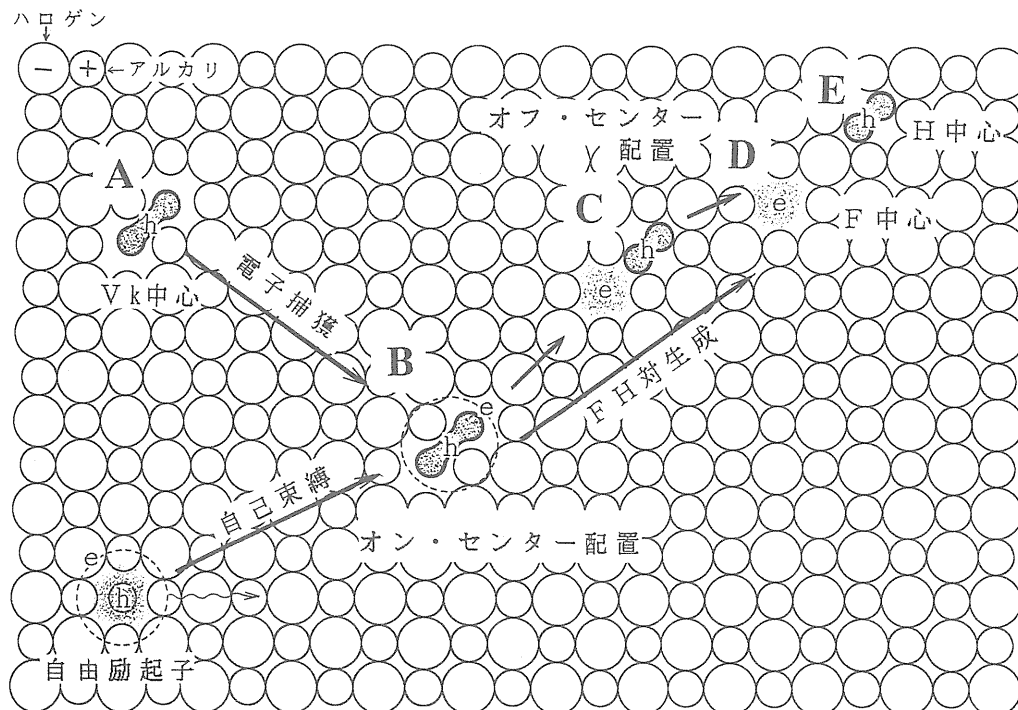


Fig.1 Self-trapping and subsequent relaxation processes of exciton in alkali halide crystal, shown schematically.

A: V_K center B: on-center STE C: off-center STE D: F center E: H center

孔のまわりにクローン力で電子が捕らえられ、Bのような配置をとったものがオン・センターSTEであり、通常 $[V_K + e]$ 、ないしは $[X_2^- + e]$ と表記している。つまり、STEもSTHと同じく、中心対称な結晶場を伴っていると暗黙裏に信じられてきたわけである。

最近の話題の中心は、STEが並進対称の欠如のみならず、多くの場合、中心対称の破れも伴うのだという点にある⁷⁾。KClやKBrなど、代表的なアルカリハライドの三重項励起子は、Cのように X_2^- 分子が隣の格子間位置に入り込んだ“オフ・センター配置”をとっているらしい。構造模型の詳細はともかく、少なくとも、電子と正孔とが空間的に分離し、棲み分けをはかることがあるのは間違いない。いわば電荷分離の状態にあるこのようなSTEは、フレンケル欠陥対の一種ということもできる。色中心生成の基本プロセスの一つは、電子・正孔の動的再結合の過程でSTEからSTH（すなわち X_2^- ）が自発的に逃げだすためと考えられている（励起子メカニズム¹⁾）。飛び出した X_2^- は玉突衝突を繰り返して格子間位置を渡り動き、一つの負イオン格子点に入り込んで“H中心”（Fig. 1のE）となり、負イオンの抜け穴には電子が取り残されて“F中心”（Fig. 1のD）となる。オフ・センター配置のSTEとは、このようなF-H中心対の“出来かけの状態”，すなわち nearest-neighbor (nn) F-H pairに他ならないことになる⁷⁾。1978年にBlockらはKClについて光検出によるENDOR実験を行い、Cl核の電気四重極スペクトルが二組に分裂することをみつけたが⁸⁾、STEのハロゲン分子核がオフ・センターへずれていることを示す直接的な証拠としては、今日までこれが唯一のものといえる。電子がSTHに捕獲され、より深い束縛軌道へと緩和していく過程で、STEの断熱ポテンシャル面に不安定点が生じて、電子と正孔が自発的に分離する可能性があることは、F-H対生成機構の「豊沢モデル」⁹⁾におけるエッセンスとして、既に知られていた。Songと

Leungは、この断熱不安定性が緩和終状態の平衡位置、つまり固有発光の始状態においてすら起こっており、それが四重極スペクトルの分裂の原因であること¹⁰⁾、STEはむしろnn F-H対に近い構造をとっていると思われることを、一連の計算¹¹⁾によって示したわけである。

オフ・センターモデルは、今ではSTEの基本構造の一つとして確立したと言って良い⁷⁾。しかし、オフ・センターモデルの登場で一件落着というわけではなかった。つまりオン・センターモデルが間違っていたのかということ、決してそうではない。むしろSTEが純粋にオフ・センター構造をとると考えられるのは特定の物質に限られ、一部の物質ではオン・センターモデルの方が妥当な描像といえる。そして多くの物質においては両者が共存している。個々の結晶の物質パラメータに応じて、オン、オフ二つの緩和配置が競合する様子が、固有発光過程の研究を通じて明らかになっている¹²⁾。そこでは、放射光の単バンチパルスを利用した発光減衰の観測が大きな役割を演じた¹³⁾。この解説では、UVSORで行われた実験を中心に固有発光過程と励起子の緩和機構について、どこまで理解が進んだかを紹介する。「オン・センターモデル」誕生の理論的背景については最近の解説¹⁴⁻¹⁶⁾を参照されたい。

2. 固有発光のこれまでの理解

最初に固有発光のあらましを紹介し、それが従来はどのように理解ないしは説明されていたのか、に触れておこう。よく知られるように、アルカリハライドの固有発光がSTEの消滅によることを証明したのはKablerである⁴⁾。彼は、あらかじめ特定の $\langle 110 \rangle$ 軸に沿って V_K 中心を整列させた上で電子との再結合をおこなわせ、その際に誘起される発光がX線励起下で生ずるものと同じであること、またその発光が V_K 中心の分子軸に対して平行（ σ 偏光）、ないし垂直（ π 偏光）に偏った異方性を有することを見いだした（1964）。Fig. 2

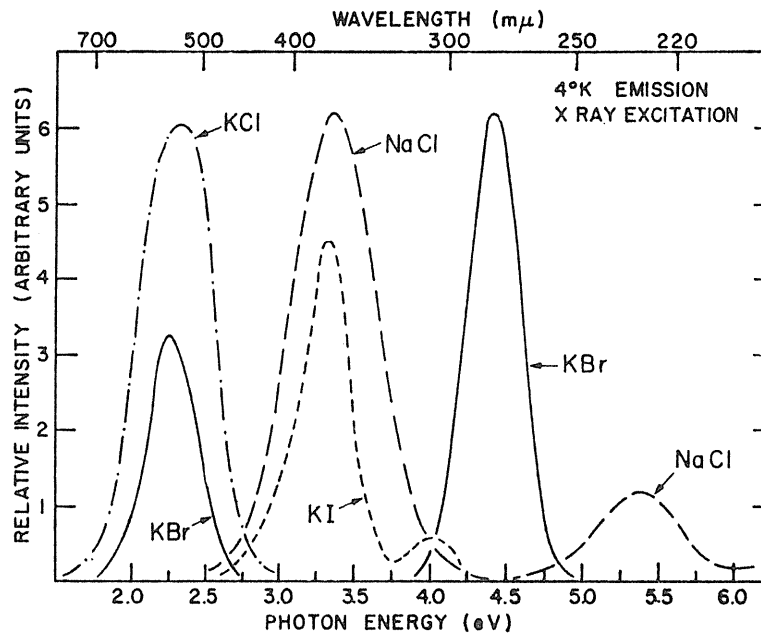


Fig.2 Intrinsic luminescence spectra under x-ray excitation at 4K. Relative intensity scales for different crystals are not necessarily equivalent. Spectra have been corrected for monochromator dispersion and photomultiplier response. (ref. 4)

にKablerが報告したX線励起による発光スペクトルを示した。励起子吸収帯を光励起した時にも、同じ発光帯が観測される¹⁷⁾。従って、励起子が緩和した状態はKablerが人為的に作り出した状態、すなわち V_K 中心が伝導電子を捕獲した時の状態に他ならない。これらの実験から、誰もがSTEのモデルとしてオン・センター配置を信じ込んだのも無理はない。その電子配置は結晶場を無視すると希ガス二原子分子の励起状態と同じである。従って、基底状態の電子配置を $D_{\infty h}$ の対称性で近似して書くとFig. 3 (a)のようになり、ハロゲンイオン対の正味の結合性はゼロで、直ちに解離して完全格子点位置に収まる。励起状態のうち最も低いものはFig. 3 (b)のような電子配置をとり、正味の σ 結合が存在して安定であるため、そこから発光が生じる。

電子スピンと正孔スピンの組み合わせによって、励起状態には一重項と三重項が存在する。Kablerは、この一重項状態から基底状態への許容遷移により σ 発光が現れ、他方スピン禁制の三重

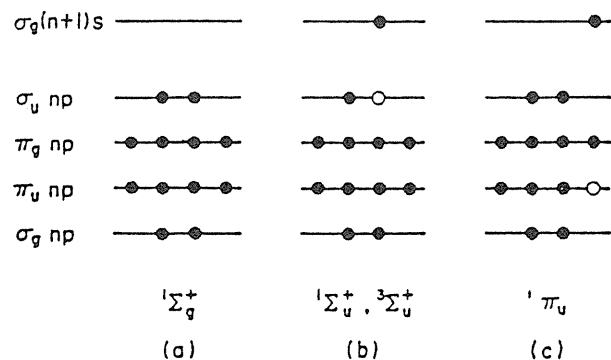


Fig.3 Electron and hole orbitals of the STE in alkali halide, labeled by approximate designations appropriate to $D_{\infty h}$ symmetry.

項状態には、より高いエネルギー状態である ${}^1\Pi_u$ 状態 (Fig. 3 (c)) がスピン軌道相互作用を通じて混じることにより部分的に許容となって π 発光が現れると考えた。 σ 発光の寿命は数nsと短く、 π 発光の寿命は数百nsからミリ秒と長い¹⁸⁾。偏りとともに、これらの寿命の特徴をKablerモデルはうまく説明する。Table 1に示したように、KCl, KBr, KIの π 発光寿命を比べると、ハロゲンが重くなる

につれて著しく短くなっていることがわかるが、スピン軌道相互作用は重いハロゲンほど大きく、従って $^3\Sigma_u^-$ に混じる $^1\Pi_u$ の割合も大きいと説明ができる¹⁸⁾。

しかし、一重項と三重項の交換エネルギーはたかだか数十meV程度であると推定される¹⁹⁾ことを考えると、Kablerのモデルでは、 σ 発光と π 発光とが殆ど同じエネルギー位置に現れてよいはずである。ところが実際には、 σ 発光は紫外線域に位置するのに対し、 π 発光は可視域に現れる場合が多い。両者のエネルギー差は1eV以上もある。このため、そのエネルギー差の原因を束縛電子の軌道の違いに帰し、Fig. 4に示すように、 $[V_K + e]$

の最低励起状態を $1s\sigma_g$ 、第2励起状態を $2s\sigma_g$ として、 σ 発光は $2s\sigma_g$ 状態の一重項レベルから、 π 発光は $1s\sigma_g$ 状態の三重項レベルからの発光だとする修正がStoneham等によってなされた²⁰⁾。 π 発光の励起スペクトルが $n = 1$ 自由励起子の吸収エネルギーで立ち上がるのに対し、 σ 発光の励起効率は $n = 1$ 励起子帯では極めて弱く、 $n = 2$ 自由励起子エネルギーを境に顕著な立ち上がりを示す¹⁷⁾という事実からも、この仮説は至極もったものにも思われた。実際、このようなSTE緩和の描像のもとで多岐にわたる実験が解析され、そこそこ満足な結果を与えたと言える。例えば、 π 発光寿命の温度依存制性²¹⁾や磁場効果²²⁾の測定、磁気円二色性の検出²³⁾などから、STEの二原子分子構造による軸性結晶場分裂の存在が確かめられ、さらには、光検出磁気共鳴²⁴⁾や過渡吸収スペクトル²⁵⁾の実験からも、 $[V_K + e]$ モデルに疑問の余地はないかに思われた。しかし、いまま少し立ち入って固有発光を理解しようとする、なんとも具合の悪

Table 1 Lifetimes of the π emission in alkali chlorides, bromides and iodides in unit of μs . (ref. 18)

NaCl	295	NaBr	0.49	NaI	0.09
KCl	5000	KBr	130	KI	4.4
RbCl	5500	RbBr	180	RbI	11

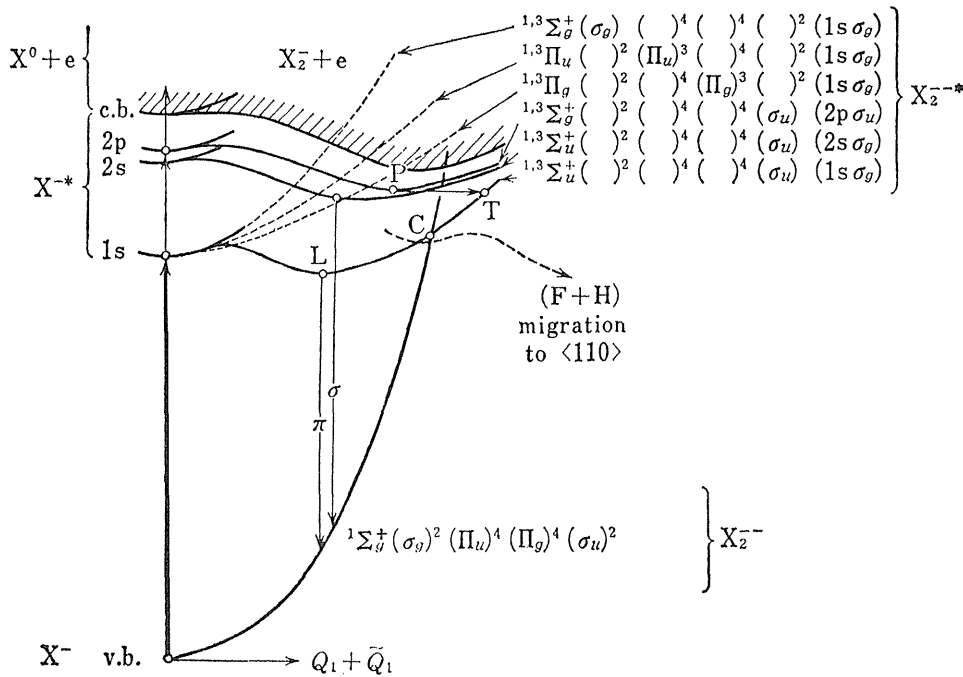


Fig.4 Schematic energy - level - diagram for the STE tacitly assumed to be "on - center". Traditional assignments for σ and π luminescence are also shown by arrows. (ref. 1, after M. Hirai)

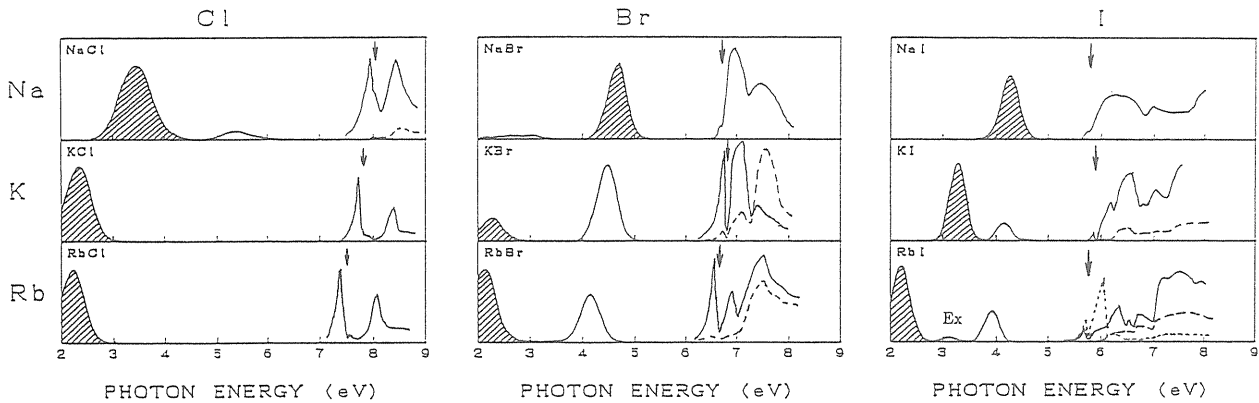


Fig.5 Intrinsic luminescence spectra for nine alkali halide crystals, (Na,K, Rb) \times (Cl, Br, I), at 6K. Emission spectra (left side in each figure) were obtained under excitation at 7.7eV for bromides and iodides, or at 8.4eV for chlorides. The hatched bands denote the π emission. The right side shows the corresponding excitation spectra (solid curves : the π emission, broken curves : the σ emission, dotted curve in RbI : Ex emission), which are not corrected for the reflectance loss of the incident light. Peak positions of the lowest ($n=1$) exciton absorption are indicated by arrows. (ref. 12)

いところが潜んでいたのである。

3. 固有発光の物質依存性

Fig. 5は標準的な9種類のアルカリハライドについて、帯間遷移域で光励起したときに観測される“固有発光”スペクトルを、その励起スペクトルとともに、マトリックス状にならべて示したものである¹²⁾。縦には原子番号の順に、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩を配置し、横には左から順に、塩化物、臭化物、沃化物を配置してある。斜線を施したのが π 発光、白抜きなのが σ 発光である。前者が全ての結晶で観測されるのに対し、半数近くの物質では後者がみられない。ここには示していない弗化物やLi塩、Cs塩を含めて、アルカリハライド族が σ 発光のあるものとならないものに分かれるのは、当初からの謎であった。さらには、 σ 、 π の両発光にくわえて第三の真性発光が観測される場合もある。(RbIのEx発光)。

固有発光の研究の歴史は、一面、発光の固有性確認の歴史であったともいえる。特に励起が励起

子帯や吸収端近傍で行われた場合、結晶中の残留不純物が発光過程にいろいろな影響を与える。アルカリ沃化物の場合はとりわけ著しい。自由励起子が比較的安定で結晶中をよく動くので、不純物による捕獲過程が自己束縛過程と競合し、往々にしてそれを凌駕するからである²⁶⁾。その上、不純物の関与した発光が真性発光と実に紛らわしい振る舞いを示したりする。このため、緻密な研究が最も活発に行われてきた沃化物において、とりわけ発光の固有性をめぐる紆余曲折が続いた²⁷⁾。このような背景があって、以下に述べるような固有発光の物質依存の実態は、最近に至るまでの確に把握されることがなかったと言ってよい。

さて、真性発光のスペクトルをこのように並べたときあらためて気が付くのは、 π 発光の様子が物質によって随分異なることである。ここで、そのピークエネルギーと $n=1$ 励起子吸収のピークエネルギー(図中矢印)の関係に注目してほしい。例えば、KClやRbClとNaBrやNaIとでは、同じ π 発光といっても、そのストーク・シフトの大きさ(吸収と発光のエネルギー差)は非常に違

う。つまり、これらの結晶は σ 発光が見られない点では共通しているものの、 π 発光状態の格子緩和は大変異なると考えねばならない。このように固有発光のスペクトル特性が系によってまちまちで、系統性に欠けるように見えるのはどのような理由によるのであろうか？ 個々の物質の個別の現象については一見うまく働いたオン・センターモデルも、発光過程を統一的・整合的に理解しようとすると、無力であると言わざるをえない。KClやRbClの π 発光の5eVを越えるストーク・シフトを、すべて V_K 緩和のせいに帰すことはできない。今日、Song等のオフ・センターモデルに説得力があると思える理由は幾つかあるが、その一つはこれらの異常に大きなストークス・シフトの原因を、定量性も含めて極く自然に説明するからである²⁰⁾。しかし、彼らの計算も例えば、NaBrとNaIに対しては実験結果を全く再現できない。さらには又、 σ 発光帯が有ったり無かったりするの、いったい何故なのか？ 従来のSTE描像の外枠をそのままに、視点をオン・センターからオフ・センターに移し換えるだけでは、この疑問に対する答は得られそうにない。固有発光の全体像を描こうとしたとき、オフ・センターモデルを新たな視点に据えた上で、さらなるブレイクスルーが必要とされる。各種のアルカリハライド混晶について行われたルミネッセンスの実験¹²⁾と萱沼による現象理論の提案^{14, 29)}とが、その役を果たしたと言えよう。

先に結論を述べておこう。固有発光は偏りと寿命をもとに σ 、 π の二群にわけるとは、むしろストークス・シフトの大きさ、すなわち格子緩和エネルギーの違いを考慮して、I型、II型、III型の三群に分類するほうがよいのである¹²⁾。発光が三群に分かれるのは、物質パラメータの違いに応じてSTEが三種類の異なる緩和配置を取り得るためである。つまり、I型に属する σ 発光も含めて、これら発光帯はいずれも緩和終状態である最低エ

ネルギーの断熱ポテンシャル曲面上の局所安定点に起因する^{12, 29)}。I型の発光は、オン・センター配置から、II型、III型の発光は二つの異なるオフ・センター配置から、生じている。従って、固有発光に多様性があるのは、STE自身に多様な存在形態があることの現れと言える。そして、STEにおけるスピン多重度の違い（一重項であるか三重項であるか）は、これらの新しい枠組みの中で整合的に理解され直すことが必要となろう。以下では、これらの根拠を順に紹介してゆく。

4. 見出されたミッシングリンク(1)

4.1 局在励起子の発光スペクトル

アルカリハライドの結晶には、通常、異種のアルカリやハロゲンが残留不純物として混入している。これらのイオンは、STEの緩和機構に摂動を与えてそれを変質させたり、不純物に特有の緩和励起子状態を新たに生じさせたりする。そのとき観測される発光は、時に真性発光と大変紛らわしい。できるだけ純粋に真性発光を捉えようとする立場からは、それは邪魔者以外の何物でもない。しかし現実には、これらの不純物発光に関する知見が、固有発光の機構を基本にたちかえて見直すための契機を与え、その後の研究展開における指導原理を与えた。その事情に簡単に触れておく。

田中等³⁰⁾は、沃素イオンを含む塩化物や臭化物結晶(KCl : IやKBr : Iなど)の不純物発光を測定した時に、三重項状態からの遅い減衰成分の頭に励起光のパルス波形に追従する短寿命の減衰成分の観測される場合があることに気が付いた。これらの結晶では、母体励起子の吸収帯の裾に I^- イオンによる局在励起子吸収が存在し、その辺りを光励起すると、二種類の発光中心から違った発光が観測される(Fig. 6にKBr : Iの例を示した)。一方は、孤立した I^- イオン(モノマー)の緩和励起状態によるもので、そこでは励起 I^- イオンが隣接する母体ハロゲンの一つと結合して V_K 中

心と類似の格子歪が生じている。いわば異種核型のSTE, $[(\text{Cl I})^- + e]$ や $[(\text{Br I})^- + e]$, が作られると言ってもよい。他方は, 隣接する二

個の I^- イオン (ダイマー) の緩和励起状態によるもので, $[\text{I}_2^- + e]$ と書ける。つまり, I^- ダイマー励起子はアルカリ沃化物のSTEと同じ基本構造を持っている。田中らが短寿命の減衰成分を見いだしたのは, このダイマー発光である。

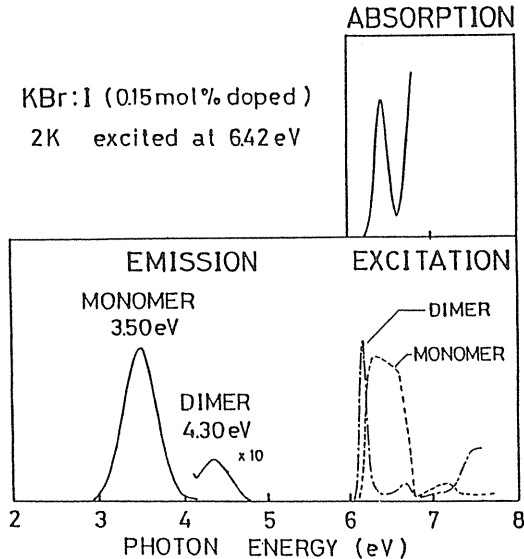


Fig.6 Luminescence due to localized excitons in KBr:I at 2K. Dimer emission (4.30eV) is efficiently stimulated in the low energy tail of the localized exciton absorption band located just below the fundamental absorption of KBr. (ref. 12)

NaI, KI, RbIとアルカリが変わるにつれ, 沃化物の発光スペクトルが顕著な変化を見せるのにひきかえ, I^- ダイマー発光のスペクトルは単純で母体結晶の種類にほとんど依らない¹²⁾。ストークス・シフトの小さな発光帯が紫外域に一本現れるだけである (Fig. 7)。その特徴はNaI (やNaBr) の固有発光とよく似ている。励起光スペクトルの偏光の向きを選ぶと, 特定の $\langle 110 \rangle$ 方向を向いたダイマー中心を選択的に励起することができる³⁰⁾。その時ダイマー発光の偏りを時間分解して観測すると, 短寿命成分は三重項減衰成分とは異なる偏り相関を示す。すなわち, I^- ダイマー発光は一重項状態からの蛍光 (σ 偏光) と三重項状態からの燐光 (π 偏光) の両方から成っている。

2. で述べたように, これは, 本来のKablerモデ

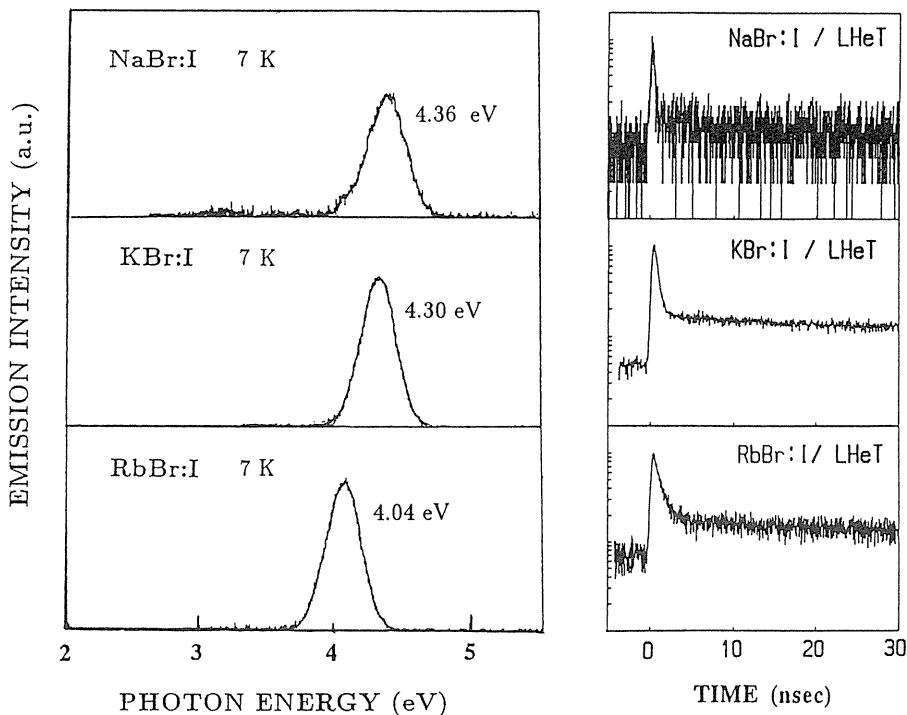


Fig.7 Emission spectra of the I^- dimer in NaBr:I, KBr:I and RbBr:I at 7K (left side) and their decay curves in the ns range (right side). (ref. 12)

ルについて期待される発光特性そのものといえる。塩化物や臭化物結晶のハロゲン副格子の中に、重くて大きな沃素イオンが2個隣接して押し込まれて出来た I^- ダイマーの緩和励起状態こそ、オン・センター型STEのプロトタイプである。

4.2 アルカリ混晶の発光スペクトル

Fig. 5を眺めるとNaBrとNaIの固有発光は一本だけで他の結晶では σ 発光が観測される領域に現れるので、これも σ 発光の族であろうと思いたいところである。しかし、これまで π 発光と呼ばれて来たのは、偏りが π 偏光で寿命がサブマイクロ秒と長く、緩和三重項状態からの遷移に疑いはないことが基になっている¹⁰⁾。ところが、これらの発光のdecayの初期過程をUVSORの単バンチパルス(パルス幅 ~ 450 ps, パルス間隔177.6ns)をもちいて時間相関単一光子計数法により詳しく調べ直してみると、他の π 発光とは違って、三重項からの長寿命成分(NaBr: 470ns, NaI: 95ns)以外に、時定数が1.5ns(NaBr), 1.0ns(NaI)の短寿命成分が付随していることが判った(Fig. 8)¹²⁾。つまり、この二つの π 発光は、スペクトルに加えて寿命特性の点でも I^- ダイマーの緩和発光と同じ特徴を有する。時間分解法による発光測定から、これら両成分はほとんど同じスペクトル形状を持つことも確かめられている。従って、NaBrとNaIの固有発光は擬縮退した一重項・三重項対からの複合発光帯であると考えねばならない。

このように一重項成分も含むような発光帯を、他の π 発光と同じカテゴリーにまとめてしまってもいいのだろうか? NaBrやNaIの π 発光はKBrやKIの π 発光と、はたして同じ素性の発光帯なのだろうか? これらの疑いから、まずNaBrとKBrについて、発光帯の対応関係を確認する実験が行われた¹²⁾。Fig. 9はNaBrとKBrの混晶を帯間遷移域で励起した時の発光スペクトル(左)と減衰曲線(右)とを示している。NaBrの π 発光は、KBrの π 発光ではなく、単一の発光形状を保ったままで

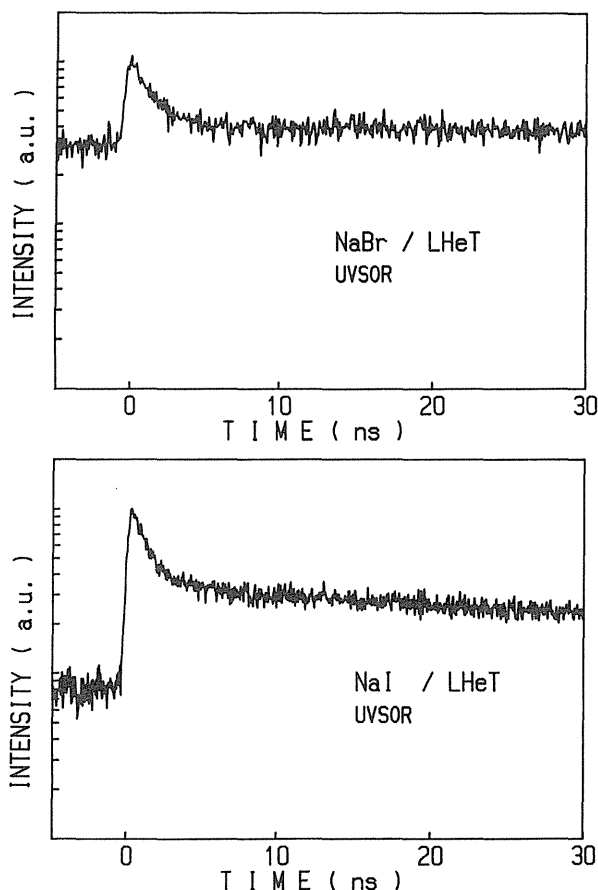


Fig.8 Decay profiles of the π emission in NaBr and NaI observed at 7K under excitation at 7.7eV with single-bunched light pulses from UVSOR. A fast decay component (NaBr: 1.5ns, NaI: 1.0ns) is seen to coexist with the piling-up component due to phosphorescence with the long lifetime (NaBr:470ns, NaI:95ns). (ref. 12)

その σ 発光に移行する。このようなスペクトル変化と呼応して、NaBrの π 発光の三重項成分の強度は混晶比とともに徐々に減少し、逆に一重項成分の強度は増大して、KBrの σ 発光の極限ではよく知られた単一の指数関数型減衰(時定数: 3.3ns)を示すようになる。この結果からNaBrの“ π 発光”帯はKBrの π 発光帯とはタイプが異なり、むしろ σ 発光帯に対応していることが明らかになった。つまり、NaBrの固有発光は π 発光のみならず、実は σ 発光でもあったのである。NaIについても、同じ事が確認されている³¹⁾。

このように、アルカリ置換型の混晶を作って発

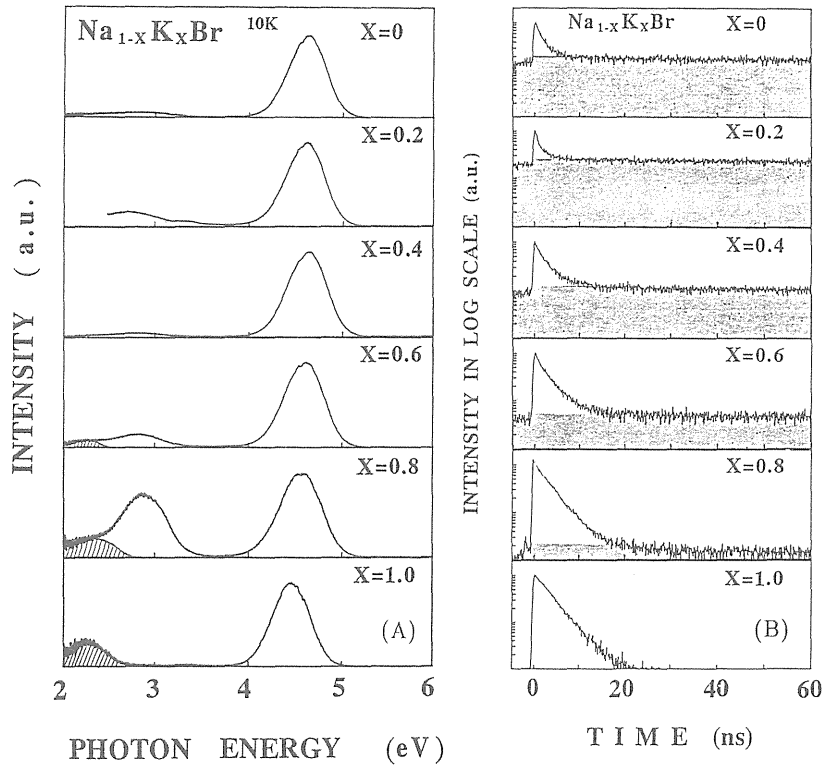


Fig.9 (A) Emission spectra of $Na_{1-x}K_xBr$ mixed crystals at 10K stimulated at 7.7eV. (B) Decay profiles of the emission in the UV region observed at 7K under excitation at 7.7eV with single-bunched light pulses from UVSOR. (ref. 12)

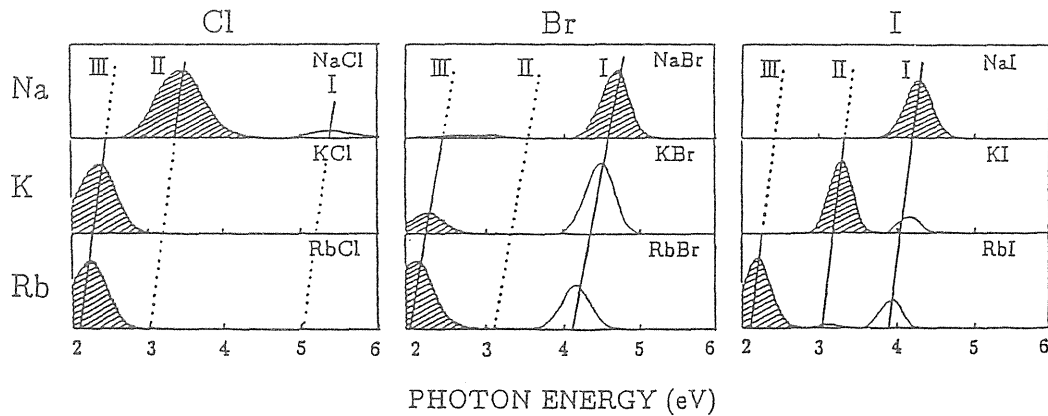


Fig.10 Emission spectra of nine alkali halides (the same as those in Fig.5). Interrelations between emission bands inside a given halide family are indicated by lines labeled I, II and III. Dotted lines mean that a corresponding emission band is missing. (ref. 12)

光スペクトルの変化を調べると、ハロゲンを共通とする二つの物質の固有発光帯どうしとの関係が分かる。他の組み合わせの混晶についても、全率混晶のできないNaCl-KClを除いて一連の研究が行

われている。KBr-RbBr, KCl-RbCl混晶の実験では、発光スペクトルは単純な一対一対応をしめた¹²⁾。つまりKBrの σ 発光, π 発光はそれぞれRbBrの σ 発光, π 発光につながり、KClの π 発光

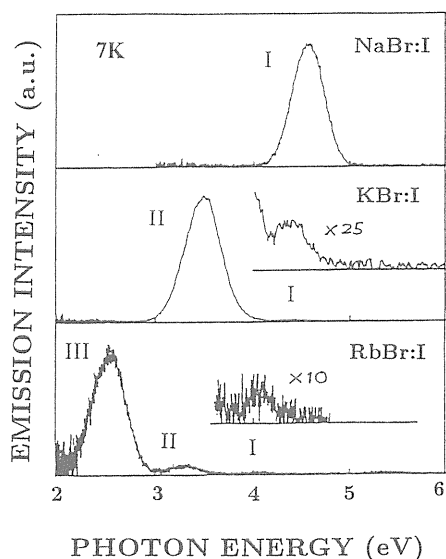


Fig.11 Luminescence spectra due to hetero-nuclear relaxed excitons, $[(\text{Br})^- + e]$, in NaBr:I, KBr:I and RbBr:I at 7K. These spectra were obtained in nominally pure crystals of NaBr, KBr and RbBr under stimulation with the light in the absorption band due to residual I^- impurity ions: i.e. 6.4eV for NaBr:I and KBr:I, and at 6.2eV for RbBr:I. (ref. 33)

はRbClの π 発光につながる。NaI-KI混晶とKI-RbI混晶についての伊藤らの実験では、NaIの π 発光がKIの σ 発光に、KIの σ 発光、 π 発光は、RbIの σ 発光とEx発光に、それぞれ対応することが示された³²⁾。

これらの結果を基に、9種の結晶について固有発光帯の対応関係がFig. 10のように決定された¹²⁾。図中で破線は、対応する発光帯が欠落していることを意味する。ここで注目したい点は、三重項発光帯の現れる状況に、はっきりと違った三つの場合があるという点である。先に述べたように、NaBrとNaIの π 発光は電子軌道と格子緩和の点で明らかに σ 発光の同族とみなすべきである(I型)。KIの π 発光とRbIのEx発光、NaClの π 発光が第二のグループに属し(II型)、それ以外の π 発光が第三のグループ(III型)を作る。この分類によれば、アルカリ塩化物(NaI, KI, RbI)の π 発光は、すべて異なるタイプに属することに

Table 2 Peak energy of the intrinsic luminescence of nine alkali halides with type assignment. Lowest excitation energy and radiative lifetime are also given. * denotes the lifetime of the fast decay component from a singlet state. (ref. 34)

	Type	Emission (eV)	Excitation (eV)	Lifetime (μs)
NaCl	I	5.29	7.99	0.0022*
	II	3.38		320
KCl	III	2.28	7.78	2990
RbCl	III	2.21	7.54	6240
NaBr	I	4.60	6.72	0.0015*
				0.464
KBr	I	4.42	6.82	0.0033*
	III	2.27		83
RbBr	I	4.13	6.64	0.0035*
	III	2.12		105
NaI	I	4.21	5.63	0.001*
				0.105
KI	I	4.14	5.85	0.0022*
	II	3.29		1.1
RbI	I	3.90	5.77	0.0043*
	II	3.10		2.13
	III	2.21		14.3

なる。

固有発光に対して導入された三型の分類は、ハロゲン不純物のモノマー発光やダイマー発光についても適用ができる^{12, 33, 34)}。例えば、アルカリ臭化物中の I^- モノマーの発光スペクトルは、母体のアルカリがNa, K, Rbと変わるとFig. 11に示すような変化をみせるが、その様子は上でみたアルカリ塩化物の固有発光の場合と酷似している。NaBr-KBrやKBr-RbBrの混晶母体の中で I^- 不純物の発光スペクトル変化を追跡することにより、モノマー発光帯どうしの対応関係が確認されている³³⁾。固有発光とハロゲン不純物発光について、スペクトルや寿命の特性、混晶実験の結果などから決められた分類(I~III)が、Table 2~4に纏めてある³⁴⁾。

Table 3 Properties of the dimer emission bands with type assignment. (ref. 34)

	Type	Emission	Excitation	Lifetime
		(eV)	(eV)	(μ s)
NaCl : Br	I	5.18	7.27	0.00053*
KCl : Br	I	4.86	7.22	0.0023*
	II	3.53		5.35
RbCl : Br	I	4.56	7	0.0021*
	II	2.90		
NaCl : I	I	4.81	6.52	0.0004* 0.2
KCl : I	I	4.69	6.49	0.00015*
				0.134
RbCl : I	I	4.38	6.25	0.00022*
				0.122
NaBr : I	I	4.36	6.06	0.0011*
KBr : I	I	4.30	6.18	0.00035* 0.121
RbBr : I	I	4.04	5.99	0.0009*
				0.205

5. 見出されたミッシングリンク(II)

固有発光に三型があるのはよいとして、それらが各々の結晶で多様な現れ方を見せるのは何故であろうか？ 次に紹介するように、ハロゲンを置換して得られる混晶の発光過程の研究や固有発光スペクトルの圧力効果の実験が、この問いに対する解答を与える。これらの実験のつけめは、STEをとりまく構造環境を混晶比や圧力によって連続的に変化させ、それが発光スペクトルや寿命特性にどのように跳ね返るかを見たところにある。

5.1 ハロゲン結晶の発光スペクトル

4.1で述べたように、アルカリハライド結晶に原子番号の大きな、重くて大きい異種ハロゲンが含まれると、不純物モノマーとダイマーによる局在励起子発光がみられる。不純物濃度が高い場合には、これらの発光が母体励起のもとでも固有発光と遜色なく観測される。ハロゲンが重いほど電子親和力は小さいので正孔を捕獲しやすく、従っ

Table 4 Properties of the monomer emission bands with type assignment. (ref. 34)

	Type	Emission	Excitation	Lifetime
		(eV)	(eV)	(μ s)
NaCl : Br	I	5.24	7.67	
	II	3.89		
KCl : Br	III	2.54	7.49	
RbCl : Br	III	2.48	7.17	
KCl : I	II	3.37	6.76	
	III	2.62		121
RbCl : I	III	2.45	6.46	67
NaBr : I	I	4.57	6.42	0.00027* 0.23
KBr : I	I	4.33	6.41	
	II	3.47		3.47
RbBr : I	I	4.03	6.2	
	II	3.29		
	III	2.55		18.4

て、励起子の自己捕獲も重いハロゲンの上で選択的に起こるからである。さらに不純物濃度を増して混晶にしてゆくと、まず母体の固有発光が消え、続いてモノマー発光も消失して、その後は混晶の一方の極限、すなわち重いハロゲンが母体イオンである純粋結晶に至るまで、ダイマー（に由来する）発光だけが観測されるようになる。つまり、混晶中では励起子が重いハロゲンのクラスターを選んでself-trapし、 V_K 歪を伴ってSTEとなると考えることが出来る。

このようなハロゲン置換型の混晶の全域に亘って、発光スペクトルと励起スペクトルの変化を最初に研究したのは中川らで³⁵⁾、NaCl : Brのダイマーの緩和発光がNaCl-NaBr混晶のスペクトルを経て、NaBrの π 発光に連続的につながって行く様子を報告していた(1975)。発光帯のタイプという点で、NaCl : BrのBr⁻ダイマーの発光はI⁻ダイマー発光と同じ特徴を持っており、従って、NaBrやNaIの π 発光と同属(I型)に分類できるのだが、このことは中川らの研究で既に証明済みであったということになる。NaCl-NaBr混晶の場合、 $[\text{Br}_2^- + e]$ STEの発光スペクトルが単純な

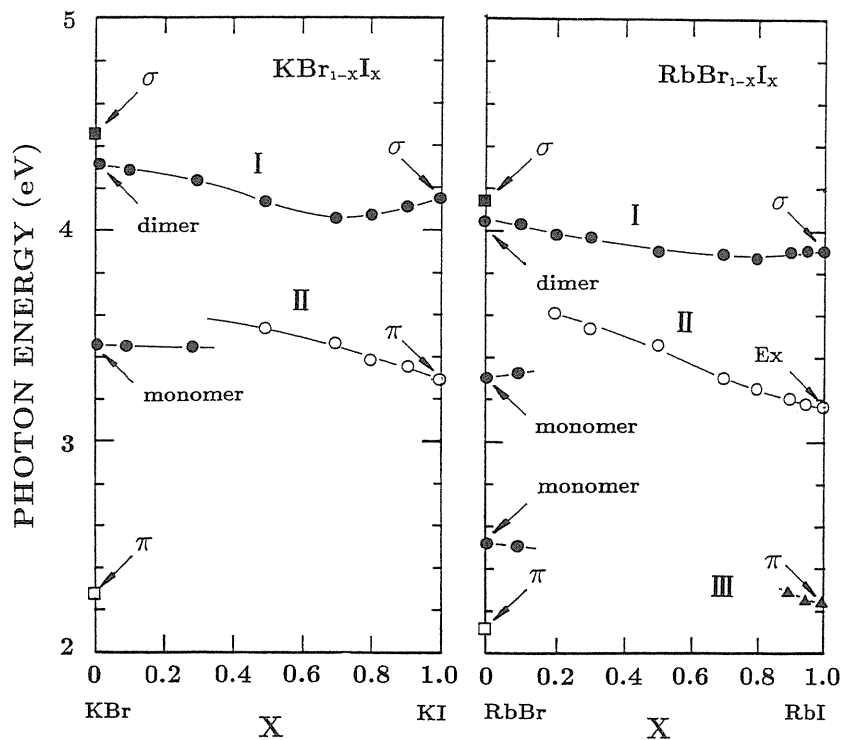


Fig.12 Peak energies of emission bands in (A) $\text{KBr}_{1-x}\text{I}_x$ and (B) $\text{RbBr}_{1-x}\text{I}_x$ mixed crystals, against the composition x . Intrinsic emission band peaks of pure crystals ($x=0$ and 1) and emission band peaks of I^- monomer and dimer in bromides are demoted by arrows. (ref. 37)

一対一対応を示すのは、発光状態の格子緩和が全混晶域で変わらず、STEがオン・センター構造（I型配置）を取り続けるためである。これに対して、田中らによるKCl-KBr混晶や³⁶⁾、林らによるKBr-KI混晶とRbBr-RbI混晶³⁷⁾の研究では、発光スペクトルや発光減衰の様子に興味深い変化が観測された。

Fig. 12と13に林らの結果を示す。I型のダイマー発光は発光減衰の様子を徐々に変化させながら σ 発光に連続的につながる。中間の混晶比でII型の三重項発光帯が低エネルギー域に現れ、それがKIでは π 発光、RbIではEx発光になる。RbBr-RbI混晶では、第三の発光がさらに低エネルギーに現れてRbIの π 発光（III型）になる。このように、沃素分子核をとりまく環境が臭化物結晶中での“閉塞した状態”から沃化物結晶中での“母体の状態”へと緩んで行くと、その発光スペクトル

は、I型の発光一本の状況から、そのうちの三重項成分がまずII型へと変わり、さらにはそれがIII型へと変わって、一重項発光(σ)と三重項発光(π)とが分離して観測される状況へと変貌する。発光機構に秘められている多彩な緩和のあり方が、混晶比という外部パラメータの変化のもとに段階的に発現していく過程を、我々はそこに見ていると言えるだろう。

5.2 圧力効果

ストークス・シフトの大きいII型とIII型の発光状態には、 V_k 緩和以外に付加的な格子緩和が存在している^{12, 31-34, 36, 37)}。特にシフトの大きいIII型の発光は、WilliamsやSong等⁵⁾が提案している様にnnF-H対構造にあるオフ・センター配置から生じていると考えられる^{12, 29)}。RbIの場合は特に興味深い。ここでは、II型（Ex発光）とIII型（ π 発

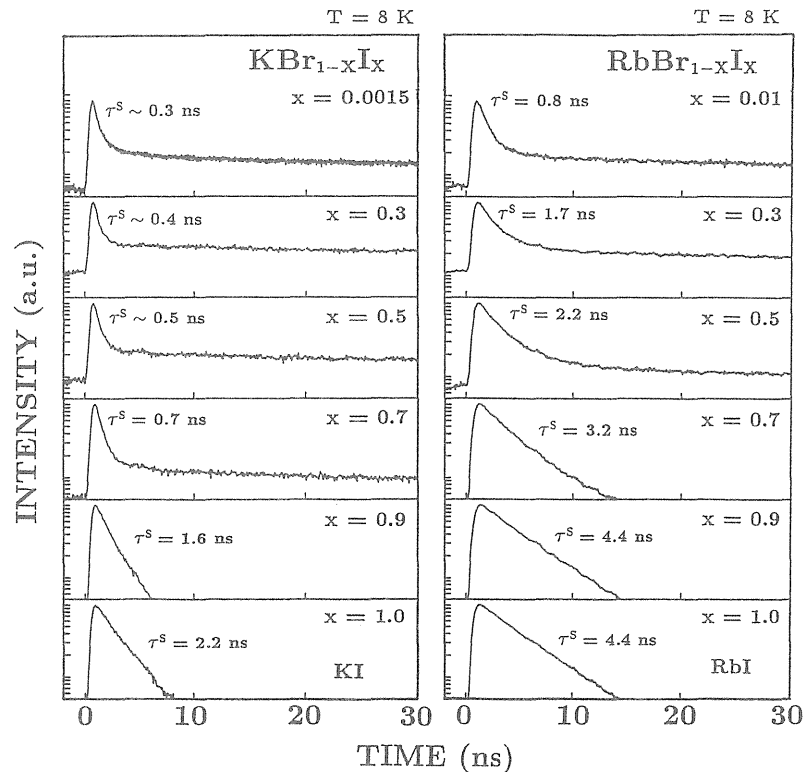


Fig. 13 Decay profiles of Type I emission in $\text{KBr}_{1-x}\text{I}_x$ and $\text{RbBr}_{1-x}\text{I}_x$ at 8K observed with irradiation of 7.7eV photons from the synchrotron radiation. The analyzed decay time constant of the fast decay component, τ^s , is given in each case. The intensity of the slow component is the accumulated value because the repetition period of excitation pulses is shorter than the decay of emission. (ref. 37)

光) とが微妙なバランスで共存している。 π 発光は Ex 発光の ~ 1 eV 低エネルギー側に位置するが、このような Stokes・シフトエネルギーの違いは、遷移の終状態のエネルギー差に因るもので、始状態のエネルギー自体は両者の発光で ~ 1 meV 程度しか変わらないことが、恵下ら³⁰⁾ や大畠ら³⁹⁾ の実験で示されている。小坂等は RbI に擬似静水圧を印加して STE の緩和に摂動を与え、発光スペクトルや発光減衰がどのような影響を受けるかを調べた⁴⁰⁾。約 2.1 Kbar まで圧力をかけて発光スペクトルを測定すると、 σ 発光の強度はこの間ほぼ一定に保たれるのに対し、 π 発光強度はほとんど消失し、Ex 発光強度はそれと相補的に著しく増大する (Fig. 14)¹²⁾。最大圧力下で得られたスペクトルは、KI の固有発光とそっくりである。その後、

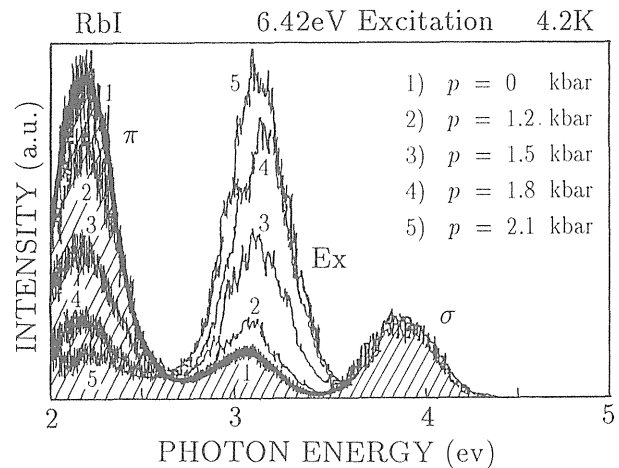


Fig. 14 Pressure effect on the luminescence of RbI at 4.2K. Excitation was made with 6.42eV light pulses from an ArF excimer laser. Hydrostatic pressure up to 2.1kbar was applied, 1) $p = 0$ kbar, 2) $p = 1.2$ kbar, 3) $p = 1.5$ kbar, 4) $p = 1.8$ kbar, 5) $p = 2.1$ kbar. The spectrum at zero pressure (curve 1) is shown by hatching. (ref. 12, 40)

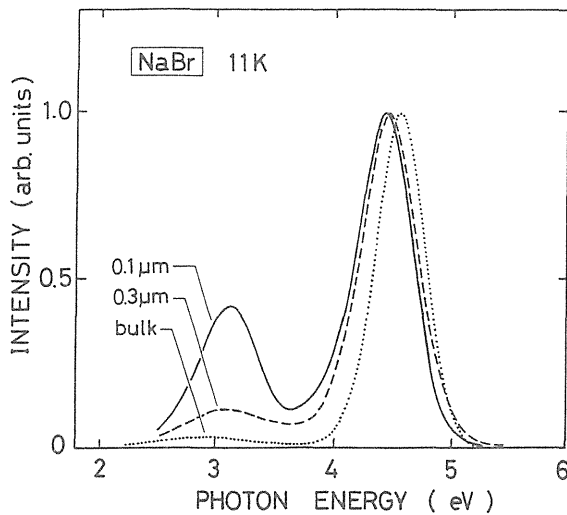


Fig.15 Luminescence spectra of bulk and thin NaBr crystals measured at 11K under excitation at 7.7eV. Each spectrum has been normalized at the maximum of the π emission band around 4.5eV. (ref. 42)

小林らによってもサファイヤアンビルを用いた静水圧実験が行われ、RbIの発光スペクトルがさらに高圧力域では σ 発光一本だけの状態へ変化することが報告されている⁴¹⁾。このようにRbI結晶に圧力をかけて格子定数を小さくすると、STEの状態はKIのSTEの状況へと転移し、さらにNaIの状況へと近づくことが確認できたわけである。

伊藤らは、ちょうどこれと逆向きの現象をNaBrについて観測している (Fig. 15)⁴²⁾。二枚の石英板の間に成長させた薄膜結晶について発光をはかると、結晶の厚さが薄いときには4.6eVの“ π 発光”の低エネルギー側 (~3.1eV) に新たな発光帯が現れる。このような結晶には引っ張り応力が作用して、格子定数は通常の場合よりも伸びていると考えることができる。この発光帯はII型に分類できると思われるが、そのスペクトル位置がSongらのオフ・センター計算による π 発光帯のエネルギー値²⁰⁾とよく一致することは、たいへん興味深い。

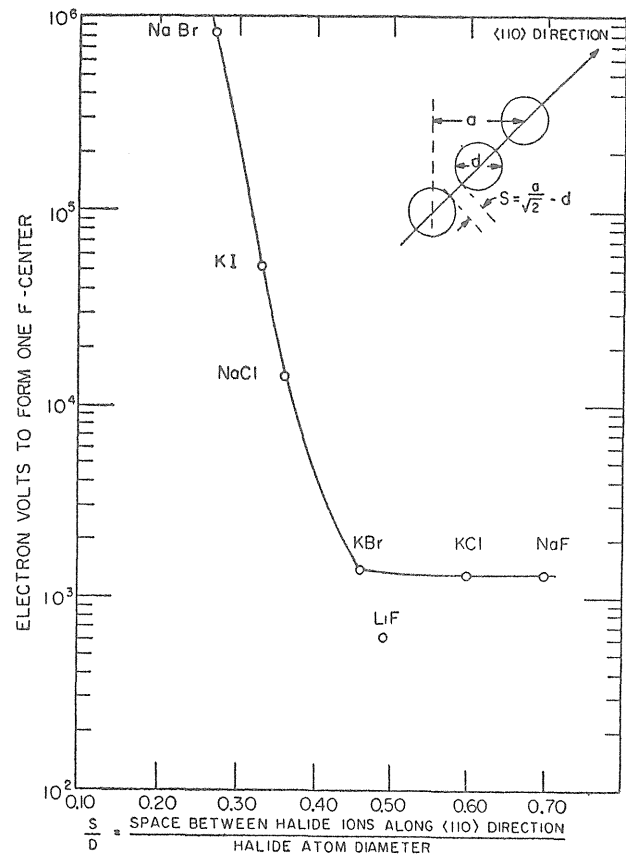


Fig.16 Total x-ray energy required to form one F center at liquid helium temperature for various alkali halides as a function of the ratio S/D , where S is the space between adjacent halides in a $\langle 110 \rangle$ direction of the normal lattice and D is the diameter of the halogen atom. S is given by $[(a/\sqrt{2}) - d]$ where a is the lattice constant and d is the halide ion diameter. (ref. 43)

6. 物質依存性とSTEのモルフォロジー

6.1 ラビンークリック パラメータ

1960年RabinとKlickは、一個のF中心を作るのに必要なエネルギー値をパラメータ S/D に対してプロットすると、いろいろなアルカリハライドにおけるF中心生成効率の違いがFig. 16のように整理できることを見出した⁴³⁾。ここで S は結晶中 $\langle 110 \rangle$ 方向に隣接したふたつのハロゲンイオンの間の空間の大きさ、 D はハロゲン原子の直径である。格子定数を a 、ハロゲンイオン半径を r とすると $S = (a/\sqrt{2}) - 2r$ である。 $S/D > 0.45$ の結晶ではF中心は高効率で生成される。他方、 S/D

<0.45の結晶ではS/Dの減少につれて生成効率は急激に減少する。このように、S/Dはハロゲン原子を格子間に挿入してH中心をつくるのに使い得る空間の大きさ、つまりF-H中心対の出来易さの指標を与える。STEがオフセンターに大きく緩和し、ハロゲン対が隣接ハロゲンイオン間距離の1/2変位したとすると、STEはnnF-H対そのものである。従って、Rabin-Klickパラメータはオフセンター緩和の起こり易さの尺度とみなしてもよいだろう。Song等は12種のアルカリハライドについてオフセンター緩和のエネルギーを計算から評価し、それがF-H対生成エネルギーに対して上のRabin-Klick図と類似した相関を持つことを示した⁴⁴⁾。一方、実験の立場からは、物質パラメータの相違に由来して、STEには三種類の異なる緩和配置が存在すると結論できる^{12, 32~34)}。5.で紹介したように、固有発光の一見複雑な物質依存の様相も、つまりは結晶構造パラメータと関係している。実際、S/Dを尺度に九つの物質を並

べてみると、I~III型の発光帯の現れ方に単純な規則性のあることが判る。

6.2 ストークス・シフト

Fig. 17は、各発光帯のストークスシフトの大きさを $n = 1$ 励起子吸収エネルギーで規格化して、S/Dに対してプロットしたものである。従って、縦軸は自由励起子が自己束縛状態へ格子緩和する過程で非輻射的に失うエネルギーの割合を与える。図中で黒丸は π 発光帯、白丸は σ 発光帯に対するデータである。S/Dの順に、一方の端にはNaIが、逆の端にはRbClが位置し、その隣にはそれぞれNaBr, KClがくる。この様に、両端ではただ一つの発光がI型、ないしはIII型として現れる。KIとNaClとは、この尺度のうえでは中間に位置するが、そこではII型の三重項発光が現れる。Exと π の二つの三重項発光が微妙に共存しているRbI結晶は、三重項発光をII型とIII型とに分けるcritical pointに位置する。ハロゲン混晶で

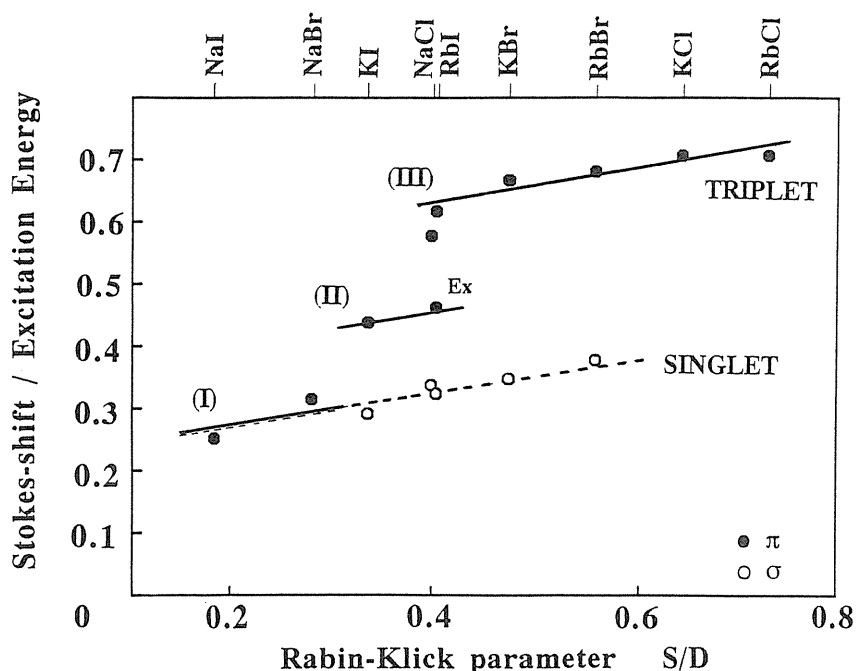


Fig.17 Stokes-shift normalized by the energy of the lowest exciton absorption peak energy against Rabin-Klick parameter S/D. Closed circles denote the π emission and open circles the σ emission. Three types of the triplet bands are indicated by lines labeled I, II and III. (ref. 12)

観測された発光の消長や寿命減衰の変化の様子は、このような物質間での「現象の並び」を、混晶という一つの物質の中での「現象の変貌」として、再現してみせたことに相当している。混晶比を変えることで平均的な格子常数が変化し³⁷⁾、それが実効的にS/Dの値をかえる(S/Dパラメータを拡張して定義し直すと、ハロゲン不純物のモノマー発光やダイマー発光についても固有発光と同じ横軸の上にプロットすることが出来る³⁴⁾)。同じことが、圧力実験ではもっと直接的に起こっているわけである。

神野ら¹²⁾と萱沼^{14, 29)}はI型の発光だけが観測されるS/D \leq 0.3の物質(NaBrとNaI)では、“STEは[V_k+e]であり”，一方、III型の発光だけが観測されるS/D \geq 0.6の物質(KClとRbCl)では、

“STEはnnF-H対である”と考えている。このように、オン・センターとオフ・センターとをSTEの緩和配置の両極に据えてFig. 17を眺めると、中間のS/D値を持つ物質群で複数の発光帯(σ と π)が現れていることの事由が浮かび上がる。これらの物質では、オン・オフ両配置のSTEが共存している。そして、オフ・センター配置には少なくとも二種類あるらしい(II型とIII型)。

III型発光の始状態をnnF-Hとすると、II型の緩和配置はどのような構造に対応するのだろうか？II型の発光が現れるのは、S/Dが0.3から0.4の間の比較的狭い領域に位置する物質に限られる(KI, NaCl, RbI)。Song等^{44, 45)}や萱沼^{14, 29)}は、オフセンターを起こす反対称格子変位のモードには、ハロゲン分子核の並進(Q₂モード、これがnnF-H配置をもたらす)以外に、その周りを取り囲むアルカリイオンの歪(\tilde{Q}_2 モード)があり、“大きな分子が小さな枠に押し込められた (large molecule in a small cage)¹⁶⁾”物質では、このタイプの緩和が支配的となると考えている。上の結果は、このような考えとも良く符合すると言える。

6.3 発光寿命

既に述べたように、 π 発光の寿命はハロゲンのスピン軌道相互作用と関係するため、ハロゲンの種類が変わるとミリ秒(塩化物)から数百ナノ秒(沃化物)まで大幅に変化する。しかし、Table 1からも明らかなように、同じハロゲン族のなかでも寿命にはかなりの分布がある。例えば臭化物についてみると、KBrとRbBrの π 発光の寿命は130 μ s, 180 μ sと同程度であるが、NaBrの π 発光では490nsと二桁以上短い。塩化物や沃化物に対しても同じことが言える。 π 発光寿命がこのような分布を示す原因の一つは、輻射遷移確率が発光エネルギーの三乗に比例するためである。例えばNaBrとKBrとでは、 π 発光エネルギーは倍ほど違うので、寿命が一桁違って不思議はない。しかし、実際には、この点を考慮してなお、一桁以上の差異が残る。KablerとPatterson¹⁸⁾による研究以来の謎であったこの疑問も、オン型とオフ型の緩和配置の違いを考慮すると自然に理解ができる⁴⁶⁾。

π 発光は、本来は禁制である $^3\Sigma_u^+$ 準位 $^1\Pi_u$ に準位が混じるために部分許容になって観測されるのであるから、混じった状態を $a^3\Sigma_u^+ + b^1\Pi_u$ とかくと、その輻射寿命 τ_{bu} は次のように表される^{16, 47)}。

$$\begin{aligned}\tau_{bu}^{-1} &= A\eta E_r^3 | \langle a^3\Sigma_u^+ + b^1\Pi_u | \mathbf{r} | ^1\Sigma_u^+ \rangle |^2 \\ &= A\eta E_r^3 b^2 | \langle ^1\Pi_u | \mathbf{r} | ^1\Sigma_u^+ \rangle |^2 \\ A &= 4\alpha / 3h^3 c^2, (\alpha = 0.0073)\end{aligned}$$

ここで E_r は π 発光のエネルギー、 η は屈折率である。向井らが明らかにしたように、輻射寿命 τ_{bu} の値は π 発光寿命の温度依存性を解析することで、正確に決めることが出来る⁴⁸⁾。また、 $^3\Sigma_u^+$ 準位と $^1\Pi_u$ 準位のエネルギー差を Δ_{STE} 、二つの状態間のスピン軌道相互作用の行列要素を λ とすると、 $b = \lambda / \Delta_{STE}$ である。 λ は、正孔の局在するハロゲンの種類にのみ依存し、その大きさは吸収スペクトルから見積もることができる⁴⁹⁾。 Δ_{STE} の大きさは、発

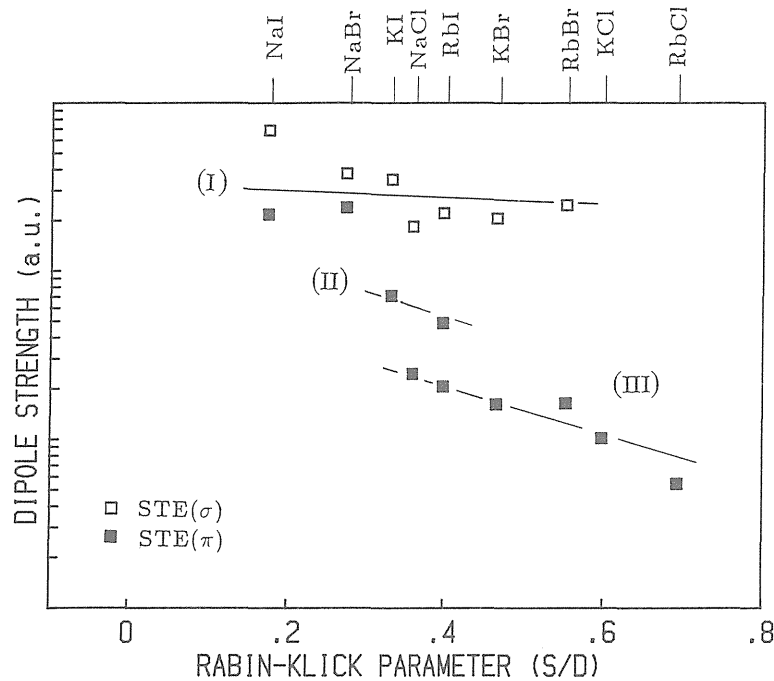


Fig.18 Relative values of the dipole strengths of intrinsic emission bands against Rabin-Klick parameter S/D. (ref. 34)

光の始状態の緩和配置に依存すると考えられる。始状態が $[V_k + e]$ の配置をとれば、その値は V_k 中心の ${}^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_u$ 間のエネルギー Δ_{v_k} で近似出来るであろうし、nnF-H対の状態であれば、H中心の ${}^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_u$ 間のエネルギーに近い値をとるであろう。 Δ_{v_k} の値は V_k 中心のESR解析から求められている⁴⁹⁾。そこで、配置によるエネルギー間隔の違いを $\Delta_{STE}/\Delta_{v_k} = \varepsilon$ で定義した ε に負わせる。オンセンターSTEでは、 $\varepsilon \sim 1$ と考えられ、オフセンターSTEでは ε は1より大きな値をとると考えられる⁵⁰⁾。

以上を考慮して、各三重項発光 (π 発光) について

$$|\langle {}^1\Pi_u | \mathbf{r} | {}^1\Sigma_g^+ \rangle|^2 \times A / \varepsilon^2 = \tau_{Bu}^{-1} \times (\Delta_{v_k} / \lambda)^2 / \eta E_s^3$$

の右辺を計算し、S/Dに対して片対数プロットしたものがFig. 18の黒印であり、また白印は、一重項発光 (σ 発光) の遷移双極子強度

$$|\langle {}^1\Sigma_u^+ | \mathbf{r} | {}^1\Sigma_g^+ \rangle|^2 \times A = \tau_{\sigma}^{-1} \times 1/\eta E_s^3$$

を σ 発光寿命から求めたものである³⁴⁾。

I型の π 発光の一重項成分と三重項成分、それに全ての σ 発光が同程度の値をとることや、発光帯がI, II, III型となるにつれて π 発光のデータが段階的に小さい値をとることが判る。縦軸の値は、電子と正孔の波動関数の重なりに敏感な量であるから、この結果は、緩和配置の違いによって電子と正孔の波動関数の広がりや重なり程度が大きく異なることを示唆するものと言える。

7. 新しいSTE描像：すべての発光は最低状態から

中間的なS/D値をもつ物質種で、 σ 発光 (I型) と π 発光 (II及びIII型) とが大きく分離して観測されるのは、オン・オフ両配置が共存している結果で、始状態の軌道が異なるためではない¹²⁾。もし、旧来のままに σ 発光の始状態を $2s\sigma_g$ とするなら、NaBrやNaIの“ π 発光の始状態”や

I⁻ダイマーの緩和三重項発光も励起状態から光るとせざるをえず、とんでもないことになるからである。NaBrとNaIの“ π 発光”が一重項準位と三重項準位の擬縮退状態であることを明らかにしたUVSOR実験¹⁹⁾の意義は大きい。これらの発光状態こそ、本来の“Kablerモデル”が正しく適用できる数少ないケースと考えられるからである。もし、Kabler達が1960年代に単バンチSRパルスを利用してNaBrやNaIの発光減衰を測定することが出来たのなら、あるいはまた、プロトンビームパルスを用いたBlair達の σ 発光寿命の時間相関単一光子計数の実験⁴⁷⁾が、これらの“ π 発光帯”に関しても行われていたら、固有発光研究のその後の歴史はあるいは変わっていたかもしれない。 σ 発光を2s σ_g 軌道に格上げ(格下げか?)した事情については、2. でふれた通りである。この二つ

の物質が、発光特性その他においてアルカリハライド族の少数派であることが、結果的に、“Kablerモデル”のその後の変質を許した。しかし、矛盾の大本はむしろ π 発光の側、オフ・センター緩和によるその異常に大きなストークス・シフトにあった訳である。

さらに、最近のUVSOR実験^{34, 51, 52)}によれば、これまで純粋な蛍光帯と思われていた σ 発光が相当程度の燐光成分を含むことも分かってきている(Fig. 19)。長寿命のためにその初期強度は蛍光成分のそれに比べて数桁小さいので、従来の測定法では確認が困難であったと思われるが、その時間積分強度は全発光収量の数% (RbI) から10~20% (KBr) にも及ぶ。松本らはKBrやRbIについて、レーザーパルス励起のもとで時間分解フォトンカウンティング検出を行ない、燐光成分のス

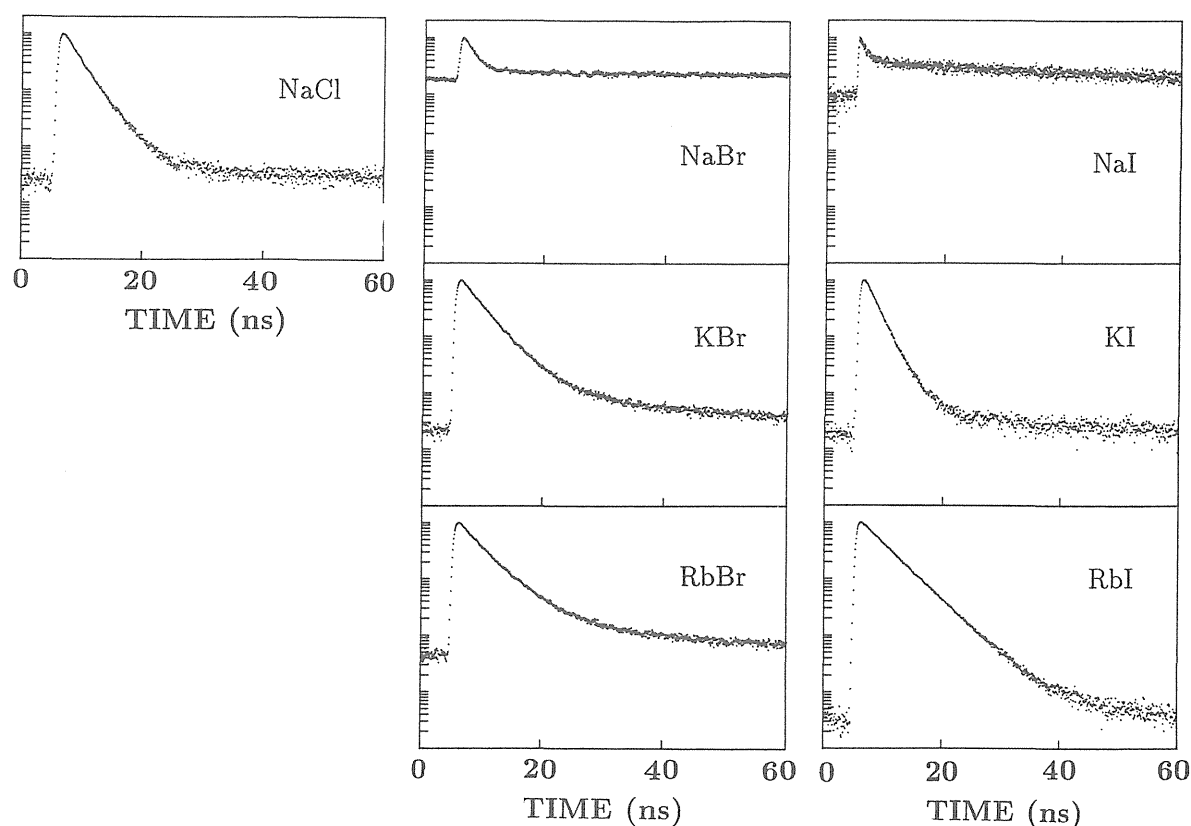


Fig.19 Decay curves of type I emission bands obtained with light pulses from synchrotron radiation (UVSOR) under single - bunch operation. Excitation photon energy is 8.4eV for NaCl or 7.7eV for the other crystals. (ref. 51)

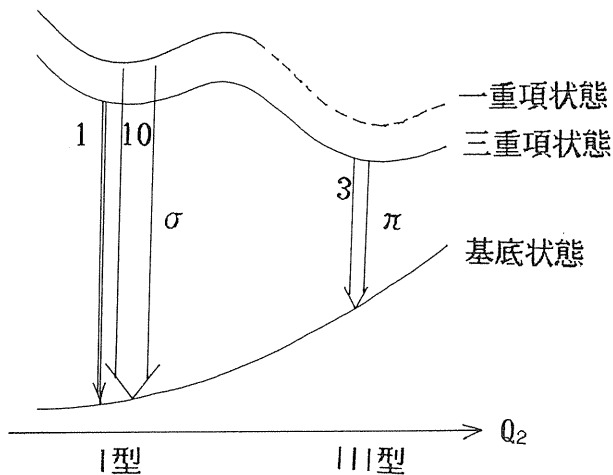


Fig. 20 Schematic configuration coordinate diagram newly proposed for the intrinsic luminescence in KBr. (ref. 34)

ペクトルや寿命, その温度依存性を詳しく調べて, その結果をもとにKBrについてFig. 20のような緩和のモデルを提案している³⁴⁾。蛍光・燐光両成分の相対強度における量的差異はともかく, σ 発光がNaBrやNaIの“ π 発光”とその本質において何等違いのないことは, 発光減衰の点からも裏付けられたと言える。固有発光を二群に分け, それを σ ・ π と呼ぶ“伝統的分類法”がいまや実情にそぐわないのは明かであろう。

つまるところ, STEの新しい統一描像はKabler⁹⁾の $[V_k + e]$ モデルとWilliamsやSong⁵⁾らによるnnF-H対モデルの両方を内包していなければならない。萱沼は, 最近の成果を含む実験データの蓄積を手掛かりに, STEの断熱ポテンシャルに関する現象論的モデルを提案し, 各種の光学スペクトルおよびF-H対生成などの無輻射過程が, モデルの枠内で整合的に解釈できることを示した (Fig. 21)^{14, 29)}。そのモデルの背景と具体的内容については, 既に優れた解説が書かれているので, 是非それを参照されたい¹⁵⁾。また, 長坂と那須は電子と正孔の2バンド近似のもとでハミルトニアンを解き, 一重項と三重項のポテンシャル面にオン・オフ両配置が共存しうることを導出している⁵³⁾。ここでは, これらの理論的研究が示唆

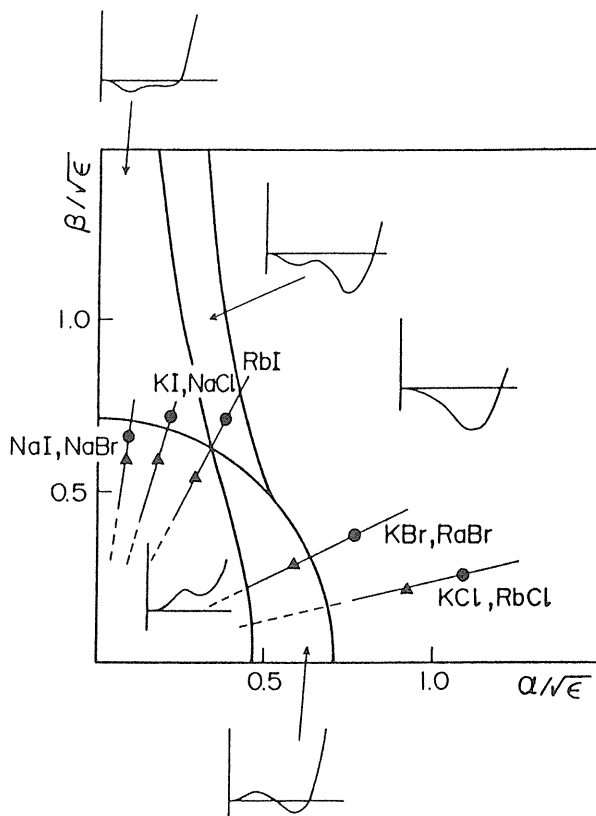


Fig. 21 Phase diagram of the STE in the two-mode off-center model. The points \blacktriangle and \bullet correspond to the singlet and the triplet state of each material, respectively. The schematic shape of adiabatic potential energy surface along the Q_2 -axis is shown in each region of the parameter space. (ref. 29)

する以下の二点を述べるにとどめる。1) σ も π も全ての発光が最低エネルギーの断熱ポテンシャル面上に位置する(三つの異なる)局所安定点から生じる。2) I~IIIの各発光帯のうち, いずれのタイプが各々の物質で現われるかは, これらの緩和配置の安定性の違いと緩和の動力学とによって決まる。

8. 終わりに

混迷と紆余曲折をへて, アルカリハライドの緩和励起子についての理解は, 今その本質に迫るまでに深まったと言えるだろう⁷⁾。最近の進展を一言で約めるならば, 『励起状態の物性の一見複雑な物質依存性の中に, オフセンター効果を軸とし

た確かな秩序が見えてきた』ということになる。物質パラメーターの微妙な違いが、オフ・センター変位の原動力である「断熱不安定性」の発現の仕方⁹⁾に、量的のみならず質的に大きな影響を与えており、それが固有発光スペクトルやF中心生成の多様性の原因となっている。現象の大枠が見えたからには、発光過程と欠陥生成過程の全体が統一的視点のもとで整合的に理解される日も、そう遠くはないと思われる。

しかしそうは言っても、具体的な点ではわからないことが多い。緩和配置の三つの型についても、その対称性やオフ・センター変位の程度が実験的に決定出来ているわけではなく、実際にどのようなマイクロ構造をとっているのかも判ったわけではない。Li塩やCs塩、フッ化物のSTEについては、いまだ不明な点も多く、今後、詳細な研究が必要であろう。各物質について、STEのハロゲン核やそれを取り巻く周辺原子の座標を決定して配置構造を直接的に検証することが重要で、それまではオン・オフ配置のモデル図 (Fig. 1) など、軽率に信じ込まぬ方が良くも知れない。それに、一つの物質で異なる安定配置が共存ないし競合する際に、スピン状態の違いはどんな役割を演じているのだろうか？一重項状態と三重項状態とでは自己束縛の機構に質的な違いがあるのだろうか？断熱ポテンシャル面についての立ち上がった理解と、自由励起子状態からSTEへ至る緩和動力学の解明なしには、答が得られそうにはない。

最後に、このような方向にそった緻密で高度な実験的研究が、国内外で目下進行中であることにふれておく。例えば、NaClのSTEを始状態とした名大グループによる“pump-and-probe”実験では、フェムト秒パルスで作られた波束がII型とIII型の配置の間を行き来しながら緩和し、最終的にII型の発光状態に落ち着く様子が、あたかも眼でみるように捉えられている⁵⁴⁾。Williams等は500fsのレーザーパルスをもちいてRbIを二光子吸収励起し、 σ , Ex, π 各発光の立ち上がりと減衰

の初期過程とを詳しく調べて、I, II, IIIの各配置の間のポピュレーションの推移について考察している⁵⁵⁾。II型の緩和配置におけるハロゲン分子核の振動モードが、H中心の伸縮振動モードと酷似していることや、III型配置のSTEの束縛電子がF中心の電子と類似の状況にあることも、谷村らによる過渡的共鳴ラマン散乱の実験で見事に示された⁵⁶⁾。筆者らのグループでは、STEの時間分解磁気共鳴検出をめざして緩和三重項状態に関する磁場効果の基礎実験が進行中であり、零磁場分裂エネルギーや電子・正孔の交換エネルギーが緩和配置に依存して変化する様子が把握できている⁵⁷⁾。また、東北大グループは、I型発光の始状態から励起三重項状態への過渡吸収を赤外域で始めて明確にとらえることに成功している⁵⁸⁾。それはII型やIII型の発光状態からの過渡吸収とは全く異なるスペクトル構造を示している。オン・オフ両配置ではエネルギー準位の様子に大きな差異のあることが、この実験で証明されたといえるだろう。

謝辞

平成3年6月11日、本研究の重要な協力者であった向井卓也博士 (京都工芸繊維大学助手) の訃報に接しました。急逝が惜しまれてなりません。謹んで哀悼の意を表し、本解説を霊前に捧げて故人の冥福をお祈り致します。

本解説は、京大理学部光物性研究室と分子科学研究所極端紫外光施設で行われた研究、並びに論文12の内容に負うところを多とします。中井祥夫先生と、同論文の共著者である林哲介、田中耕一郎両氏をはじめ、多くの共同研究者の方々、ならびに渡辺誠助教授をはじめとするUVSORのスタッフの方々に、深く感謝の意を表します。また、豊沢豊先生には本研究に対する変わらぬ興味と暖かい励ましを、萱沼洋輔博士には、混沌とした研究段階から多くの示唆に富んだ協力を戴き、K. S. Song教授、那須奎一郎、谷村克己両博士には有益

な議論と示唆を戴きました。心から謝意を表します。

なお本研究は文部省科学研究費，日本板硝子材料工学助成会，泉科学技術振興財団，伊藤科学振興会から研究助成を受けました。

参考文献

- 1) アルカリハライドの固有発光や欠陥生成，励起子の緩和機構については，多くのReviewが書かれているが，ここでは最近のものを幾つかあげる。
“Defect Processes Induced by Electronic Excitation in Insulators” ed. N. Itoh, (World Scientific, 1989).
R.T. Williams and K.S. Song: J. Phys. Chem. Solids, 51, 679 (1990); N. Itoh and K. Tanimura: J. Phys. Chem. Solids, 51, 717 (1990); M. Hirai: J. Phys. Chem. Solids, 51, 737 (1990).
平井正光：“固体の光物性におけるナノ，ピコ秒現象(2)，格子欠陥生成”，化学総説 No.24, 1979
「ナノ，ピコ秒の化学」(日本化学会編，学会出版センター)，また，固有発光研究の初期の状況(1967年以前)については，池沢・小島：物性 1968年1月号，p1に詳しい解説がある。
- 2) 伊藤 稔：日本放射光学会誌，Vol.2, No.3, p.41 (1989).
- 3) 近藤泰洋：日本放射光学会誌，Vol.4, No.1, p.1 (1991).
- 4) M.N. Kabler: Phys. Rev., 136, A1296 (1964).
- 5) R.T. Williams, K.S. Song, W.L. Faust and C.H. Leung: Phys. Rev., B33, 7232 (1986).
- 6) W. Känzig: Phys. Rev., 99, 1890 (1955).
- 7) Proceedings of the US - Japan Seminar on ATOMIC PROCESSES INDUCED BY ELECTRONIC EXCITATION IN NON - METALLIC SOLIDS. (Nagoya, Japan September 11 - 15, 1989), ed. by W.B. Fowler and N. Itoh, (World Scientific).
- 8) D. Block, A. Wasiela and Y. Merle d' Aubigne: J. Phys., C11, 4201 (1978).
- 9) Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn., 44, 482 (1978).
- 10) K.S. Song and C.H. Leung : J. Phys., C12, L67 (1979); C.H. Leung and K.S. Song: J. Phys., C12, 3921 (1979).
- 11) C.H. Leung, G. Brunet and K.S. Song: J. Phys., C18, 4459 (1985); G. Brunet, C.H. Leung and K.S. Song: Solid State Commun., 53, 607 (1985); K.S. Song and C.H. Leung: J. Lumines., 40 & 41, 443 (1988).
- 12) K. Kan'no, K. Tanaka and T. Hayashi: Rev. Solid State Science, 4, 383 (1990).
- 13) K. Kan'no, K. Tanaka, H. Kosaka, T. Mukai, Y. Nakai, M. Itoh, T. Miyanaga, K. Fukui and M. Watanabe: Physica Scripta, 41, 120 (1990).
- 14) Y. Kayanuma: “Defect Processes Induced by Electronic Excitation in Insulators” ed. by N. Itoh (World Scientific, 1989), p.13.
- 15) K.S. Song・菅沼洋輔：日本物理学会誌 45, 469 (1990).
- 16) K.S. Song and C.H. Leung: Rev. Solid State Science, 4, 357 (1990).
- 17) M. Ikezawa and T. Kojima: J. Phys. Soc. Jpn., 27, 1551 (1969).
- 18) M.N. Kabler and D.A. Patterson: Phys. Rev. Lett., 19, 652 (1967).
- 19) K.S. Song, C.H. Leung and A.M. Stoneham: Solid State Commun., 37, 949 (1981).
- 20) A.M. Stoneham: J. Phys., C7, 2476 (1974).
- 21) J.U. Fischbach, D. Frohlich and M.N. Kabler: J. Lumines., 6, 29 (1973).
- 22) W.B. Fowler, M.J. Marrone and M.N. Kabler: Phys. Rev., B8, 5909 (1973).
- 23) M.J. Marrone and M.N. Kabler: Phys. Rev. Lett., 27, 1283 (1971).
- 24) M.J. Marrone, F.W. Patten and M.N. Kabler:

- Phys. Rev. Lett., 31, 467 (1973).
- 25) R.T. Williams and M.N. Kabler: Phys. Rev., B9, 1897 (1974).
- 26) H. Nishimura: "Defect Processes Induced by Electronic Excitation in Insulators" ed. by N. Itoh (World Scientific, 1989), p.55.
- 27) A.B. Romberger and W.J. Van Sciver: Phys. Rev., B24, 3743 (1981); H. Nishimura: J. Phys. Soc. Jpn., 52, 3233 (1983); M. Itoh: J. Phys. Soc. Jpn., 53, 1191 (1984); T. Ohata, T. Hayashi and S. Koshino: J. Phys. Soc. Jpn., 58, 2180 (1989); K. Tanimura, N. Itoh, T. Hayashi and H. Nishimura: to be published.
- 28) K.S. Song and C.H. Leung: J. Phys., Condens. Matter, 1, 8425 (1989); K.S. Song and L.F. Chen: J. Phys. Soc. Jpn., 58, 3022 (1989).
- 29) Y. Kayanuma: Rev. Solid State Science, 4, 403 (1990).
- 30) K. Tanaka, T. Mukai, O. Arimoto, K. Kan'no and Y. Nakai: J. Lumines., 38, 207 (1987).
- 31) M. Itoh, S. Hashimoto, N. Ohno and K. Kan'no: J. Phys. Soc. Jpn., 60, 61 (1991).
- 32) M. Itoh, N. Ohno, and S. Hashimoto: J. Phys. Soc. Jpn., 59, 4536 (1990); M. Itoh, S. Hashimoto and N. Ohno: J. Lumines., 48 & 49, 121 (1991).
- 33) K. Kan'no, K. Tanaka, H. Kosaka and Y. Nakai: J. Lumines., 48 & 49, 147 (1991).
- 34) 松本珠緒: 修士論文 (京都大学理学研究科, 1991)
- 35) H. Nakagawa, M. Itoh and Y. Nakai: J. Phys. Soc. Jpn., 32, 1037 (1972); H. Nakagawa: J. Phys. Soc. Jpn., 34, 410 (1973); H. Nakagawa, K. Toyoda and Y. Nakai: J. Phys. Soc. Jpn., 38, 1067 (1975).
- 36) K. Tanaka, H. Kosaka, K. Kan'no and Y. Nakai: Solid State Commun., 71, 903 (1989); T. Tanaka, K. Kan'no and Y. Nakai: J. Phys. Soc. Jpn., 59, 1474 (1990).
- 37) T. Hayashi, T. Yanase, T. Matsumoto, K. Kan'no, K. Toyoda and Y. Nakai: submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 38) T. Eshita, K. Tanimura, N. Itoh and H. Nishimura: J. Phys. Soc. Jpn., 54, 4418 (1985).
- 39) T. Ohata, T. Hayashi and S. Koshino: J. Phys. Soc. Jpn., 56, 4194 (1987).
- 40) 小坂英男, 田中耕一郎, 神野賢一, 中井祥夫, 浅見久美子: 日本物理学会第44回年会 (1989), 28a-J-8, p193.
- 41) M. Kobayashi, T. Hirose and H. Nishimura: J. Lumines., 48 & 49, 98 (1991).
- 42) M. Itoh, S. Hashimoto and N. Ohno: J. Phys. Soc. Jpn., 59, 1881 (1990).
- 43) H. Rabin and C.C. Klick: Phys. Rev., 117, 1005 (1960); P.D. Townsend: J. Phys., C6, 961 (1975).
- 44) K.S. Song, C.H. Leung and R.T. Williams: J. Phys. - Cond. Matt., 1, 683 (1989).
- 45) K.S. Song and C.H. Leung: J. Phys. Soc. Jpn., 56, 2113 (1987).
- 46) 向井卓也, 田中耕一郎, 小坂英男, 柳瀬敏宏, 神野賢一, 中井祥夫: 日本物理学会1988年秋の分科会, 3a-C3-6, p.178; 神野賢一, 松本珠緒, 河田敏也: 日本物理学会第46回年会 (1991), 27p-A-1, p188.
- 47) I.M. Blair, D. Pooley and D. Smith: J. Phys., C5, 1537 (1972).
- 48) T. Mukai, K. Kan'no and Y. Nakai: J. Phys. Soc. Jpn., 58, 1838 (1989).
- 49) D. Schoemaker: Phys. Rev., B7, 786 (1973).
- 50) A.M. Stoneham "Theory of Defects in Solids" (Clarendon Press, 1975), p677
- 51) T. Matsumoto, T. Yanase and K. Kan'no: to be published.
- 52) H. Nakagawa, A. Fukumoto, K. Fukui, H. Matsumoto, M. Fujita, T. Miyanaga and M. Watanabe: UVSOR Activity Report 1990, 129 (1991).
- 53) S. Nagasaka and K. Nasu: Rev. Solid State

- Science, 4, 411 (1990).
- 54) T. Tokizaki, T. Makimura, H. Akiyama, A. Nakaumura, K. Tanimura and N. Itoh: Submitted to Phys. Rev. Lett.
- 55) R.T. Williams, Hanli Liu, G.P. Williams, Jr. and Kevin J. Platt: Phys. Rev. Lett., 66, 2140 (1991).
- 56) K. Tanimura, T. Suzuki and N. Itoh: submitted to Phys. Rev. Lett.
- 57) 河田敏也, 松本珠緒, 神野賢一: 日本物理学会第46回年会 (1991), 27p-A-2. p188.
- 58) 広田昇一, 枝松圭一, 岸田昌哉, 平井正光: 日本物理学会第46回年会 (1991), 27p-A-3. p189.

きいわーど

自己束縛

ふつう結晶中の伝導帯電子や価電子帯正孔, ないしこれらの複合粒子である励起子の運動を考える際, まず格子を静止させて Schrödinger 方程式を解き, 次に格子振動との相互作用を取り入れる。結晶の並進対称性を反映して, これらの準粒子は結晶全体に広がった Bloch 状態にあるが, 格子振動との相互作用のために, 多少ともそのまわりに格子偏極の衣がまとわりついている (ポーラロン状態)。もし音響フォノンとの短距離型相互作用が十分に強いと, Bloch 状態の並進対称性に破れが生じ, 準粒子は自らが引き起こした格子歪に捕らえられて動けなくなってしまう。これが自己束縛 (self-trapping) である。

ストークス・シフト

一般に, 発光のエネルギーは吸収された光のエネルギーに等しいか, それよりも小さいが, このエネルギーの差をストークス・シフトと言う。光吸収により物質は励起され電子状態は変化するが, 電子遷移に要する時間は核の振動に比べて非常に速いので, この間に核の位置は変化しない (フランク-コンドン原理)。励起状態では, 電子格子相互作用の性質やその大きさが一般に基底状態とは異なるので, その後, 無輻射遷移によりエネルギー緩和が進行し, 最も安定な核配置に向けて結晶格子が局所的に変形する (格子緩和)。これと同じことが, 発光の後にも生じる。従って, ストークス・シフトの大きさは, 吸収から発光をへて再び基底状態に戻る間に, 無輻射過程で失われる格子緩和エネルギーの総和に等しい。つまり, ストークス・シフトは格子緩和の大きさ, 電子格子相互作用の大きさ, の直接的な尺度を与える。