U.D.C. 621.3.032.35 : 661.842.45

ハロ燐酸カルシウム中における Mn^{++} イオンのエネルギー準位の研究

A Study on the Energy Levels of the Mn^{++} Ion in Calcium Halo-Phosphate

成田小二郎*
Kojirô Narita

内容梗概

Mn^{++} を不純物として含んだハロ燐酸カルシウムの結晶はけい光体として用いられる。本論ではこの結晶中における Mn^{++} イオンの不純物状態を明らかにするために以下に述べるような理論的考察を行なった。第1章においては，Mn^{++} イオンで活性化されたハロ燐酸カルシウムに対して母体結晶の格子定数の変化が活剤イオンのエネルギー準位にどのような影響を及ぼすかということを計算した。この計算において d^5 配位 (Configuration) の励起状態の波動関数は Condon-Shortley の方法で組み立てて，Mn^{++} イオンの位置における結晶場ポテンシャルの matrix elment を計算した。このようにして得られた Hamiltonian の matrix を計算機で対角化して，その matrix の固有値を得た。

このけい光体の発光は Mn^{++} イオンの最低の励起状態から基底状態への遷移であるという仮定をすると，計算の結果は格子定数を1% 減少させると発輝帯のピークが大体 200 Å くらい長波長側にずれるだろうという予測を与え，この結果は実測とほぼ一致した。このことから，母体結晶の構成要素であるイオンを他のイオンで置換した際に観測される発輝帯のピークの位置のずれの最も大きな原因の一つは，格子定数の変化に伴う結晶場ポテンシャルの変化であることが結論された。

第2章においては，この結晶中の不純物 Mn^{++} イオンの吸収帯の位置を，Mn^{++} イオンの近くの酸素イオンの分極の影響を考慮し，燐酸イオンにおける燐と酸素の結合の ionicity をパラメータとして計算した。Mn^{++} の位置における結晶場ポテンシャルの式の係数の中で，C_2^0 は渡辺氏の理論を用いると，Spin Hamiltonian における係数 D と比較することができる。計算された C_2^0 の値を，ESR の実験から導かれた C_2^0 と比較して，その ionicity は大体 40% であることが結論された。この結晶の中の Mn^{++} イオンの吸収は実験では観測されていないが，われわれはルミネセンスの機構を考察することにより，その吸収帯の位置を推定することができた。このようにして推定されたエネルギーを，計算されたエネルギーと比較することにより，ionicity はだいたい 35% と結論され，これは ESR の実験との比較から得られた値 40% とほぼ一致している。

1. ハロ燐酸カルシウムけい光体の発輝帯のピーク位置の格子定数に対する依存性の計算

1.1 序論

一般にけい光体の発輝ピークの位置は，同じ元素で活性化されていても基体結晶の構成要素が変化すると，それにつれて移動する。たとえば自己付活の MVO_3 の系（ここで M は Na, K, Rb, Cs などのアルカリ金属）でMをより大きいイオン半径のアルカリ金属で置換すると，発輝帯のピークは短波長側に移動する[2]。

これらの発輝は活剤イオンの励起状態から基底状態への遷移であると考えられている。遷移にあずかる励起状態は自由イオンの最初の励起状態から結晶場によって分離してできた準位のうち，最低エネルギーを持つ状態である。今イオンの一部を，イオン半径の小さな他のイオンで置換すると，活剤イオンの位置の結晶場は結晶格子の収縮のために強められる。したがって上に述べた MVO_3 系の実験事実はこのような見地からよく理解できる。

これらの考察から G. R. Fonda[3] は，発輝位置の変化のおもな原因は，格子定数の変化に伴う結晶場の強さの変化によるものであり，アルカリ土類の正燐酸塩けい光体においてはイオンの分極のような他の因子が重要になるであろうと推定している。

最近，江本氏[4]は同様な現象を見いだしている。すなわち β-$Ca_3(PO_4)_2$ において Ca の一部を Mg か Ba で置換すると発輝帯のピークは短波長側に移動する。しかし Sr で置換するとピークは長波長側に移動する。彼はまた，ハロ燐酸カルシウムにおいて Ca の一部を Cd で置換するとピークは長波長側に移動することを見いだした。これらの結晶においてイオンの置換による格子定数の変化はX線を用いて光石氏[5]により測定されている。

このような発輝帯のピークの移動の原因の探究において，最も重要な点の一つは基体結晶の格子定数の変化が活剤イオンのエネルギー準位に及ぼす影響を調べることである。β-$Ca_3(PO_4)_2$ や MVO_3 に対する結晶場を系統的に計算をして，それを実験と比較することは非常に興味があるが，これらの物質に対しては不幸にして結晶構造とかイオンの置換による格子定数の変化などのデータがそろっていない。

したがってこの報告において，われわれはハロ燐酸カルシュウム中の活剤 Mn^{++} イオンのエネルギー準位を計算し，実験と比較する。

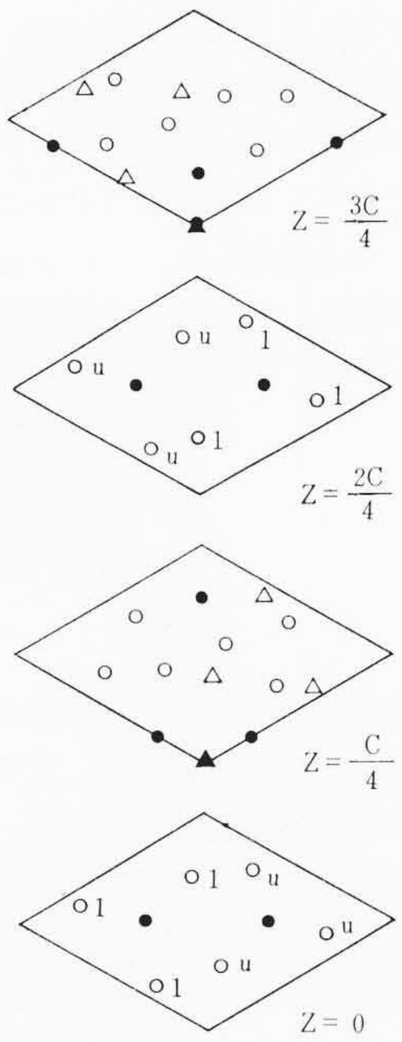
立方対称の結晶場の場合には Orgel[6] によって d^5 配位のエネルギー準位が計算され，結果は結晶場の強さを表わすパラメータ Dq をもって与えられている。しかしながらハロ燐酸カルシウムは，より複雑な結晶構造を有し，活剤 Mn^{++} の一つの格子位置は Z 軸のまわりに3回対称を有し，この点の結晶場を表わすには4個のパラメータが必要である。したがってわれわれはこのパラメータの値を，活剤 Mn^{++} イオンのまわりの，イオンを点電荷とみなして計算し，格子定数の変化によるこれらのエネルギー準位の移動の大きさの程度を調べる。

1.2 結晶構造[7]

ハロ燐酸カルシウムの結晶の単位胞は第1図に示したように4個の層から成り 42 個のイオンを含んでいる。

第1図において酸素イオンにつけた u および l の添字はその酸素イオンがそれぞれの面から $C/16$ だけ上および下にあることを示す。$Z=0$ 面および $Z=2C/4$ 面にある Ca^{++} イオンは Z 軸に平行な軸のまわりに3回対称を持っている。しかし $Z=C/4$ および $Z=3C/4$ の面の Ca^{++} イオンはそのような対称軸は有しない。Johnson[8]に

* 日立製作所中央研究所 理博



第1図　ハロ燐酸カルシウムの結晶

よれば，Mn^{++} は3回対称を有するほうの Ca^{++} イオンを置換すると考えられるので，$Z=0$ あるいは $Z=2C/4$ の面の，Ca^{++} イオンが Mn^{++} によって置換されたとして計算を進める。

1.3 波動関数

Mn^{++} イオンの基底状態は ^6S である。$3d^5$ 配位の励起状態には $^4G, ^4P, ^4D, ^4F$ の各状態が存在する[9]。これらの励起状態の波動関数は Condon-Shortley の方法で作ることができる[10]。すなわち ^4G 状態の中で M_L が最大の状態の波動関数は

$$(^4G\,4)=(2^+\,2^-\,1^+\,0^+\,-1^+)$$

で与えられる。ここで上の式の左辺の最後の数字は M_L の値を示し，$(2^+\,2^-\,1^+\,0^+\,-1^+)$ のような表示は m_l の値が2で上向きスピンを持つ d 電子，m_l が2で下向きスピンの d 電子などで5個の d 電子から作られる Slater determinant を表わす。

$(^4G\,4)$ の状態に $L^-\equiv L_x-iL_y$ を作用させると，d 電子の関数の，あるデテルミナントの一次結合として $(^4G\,3)$ の状態の波動関数を得ることができる。$(^4G\,3)$ の一次結合と同じ成分の関数から $(^4G\,3)$ に直交するように一次結合を選べば，$(^4F\,3)$ の波動関数が得られる。このようにして $3d^5$ 配位のすべての波動関数を得ることができる。

1.4 結晶場の matrix element

Z 軸のまわりに3回対称を有する結晶場のポテンシャルは一般に次式で与えられる[1]。

$$V=\sum_i\{c_2^0\,r_i^2\,p_2^0(\cos\theta_i)+c_4^0\,r_i^4\,p_4^0(\cos\theta_i)+c_4^3\,r_i^4\,p_4^3(\cos\theta_i)\cos 3\varphi_i+d_4^3\,r_i^4\,p_4^3(\cos\theta_i)\sin 3\varphi_i \quad \cdots\cdots(1)$$

もし活剤イオンのまわりのイオンを点電荷とみなすと，(1)式の係数は次式で与えられる[12]。

$$c_l^0=\sum_j\frac{ee_j}{R_j^{l+1}}p_l(\cos\Theta_j)$$

$$c_l^m=2\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\sum_i\frac{ee_j}{R_j^{l+1}}p_l^m(\cos\Theta_j)\cos m\Phi_j \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで r_i, θ_i, ϕ_i は考えている活剤イオンの i 番目の電子の座標で，R_j, Θ_j, Φ_j はこのイオンの中心から測った i 番目のイオンの座標である。また e, e_j はそれぞれ電子および i 番目のイオンの電荷である。結晶場のポテンシャルは $\sum v_i$ の形をしているから，その matrix element $(L, M|V|L', M')$ は各 d 電子の波動関数をベースにした matrix element $(m|v|m')$ で表現することができる。また matrix element $(L, M|V|L', M')$ は $M'=M$ かあるいは，$M'=M\pm3$ の場合にのみ零でないエレメントを持つから全体の24行24列の matrix は3個の8行8列の matrix に割ることができる。以後この3個の matrix を，A, B, C という記号で表わすことにする。これらの matrix に含まれる状態は第1表に示してある。

第1表　matrix A, B, C に含まれる各状態

matrix	matrix に含まれる状態
A	$(^4G4)$, $(^4G1)$, $(^4G\text{-}2)$, $(^4F1)$, $(^4F\text{-}2)$, $(^4D1)$, $(^4D\text{-}2)$, $(^4P1)$
B	$(^4G3)$, $(^4G0)$, $(^4G\text{-}3)$, $(^4F3)$, $(^4F0)$, $(^4F\text{-}3)$, $(^4D0)$, $(^4P0)$
C	$(^4G2)$, $(^4G\text{-}1)$, $(^4G\text{-}4)$, $(^4F2)$, $(^4F\text{-}1)$, $(^4D2)$, $(^4D\text{-}1)$, $(^4P\text{-}1)$

このようにして得られた結晶場ポテンシャルの matrix element の中で，次のものだけが零でない値を持つ（これらの matrix は Hermitian であるから対角線にそって上の半分だけをここに記す）

Matrix A

$$\begin{aligned}
(4.4|V|3.1)&=-2\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}(2|v|-1)\\
(4.4|V|1.1)&=-2\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{10}}(2|v|-1)\\
(4.1|V|\,3.1)&=\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{140}}\times[2(2|v|2)+2(1|v|1)-4(0|v|0)]\\
(4.1|V|3,-2)&=\frac{2\sqrt{6}}{\sqrt{28}}(2|v|-1)\\
(4.1|V|1.1)&=\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{140}}\times[(2|v|2)-4(1|v|1)+3(0|v|0)]\\
(4,-2|V|3.1)&=\frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{280}}(-1|v|2)\\
(4,-2|V|3,-2)&\frac{-2\sqrt{6}}{\sqrt{56}}[(2|v|2)-(0|v|0)]\\
(4,-2|V|1.1)&=\frac{14\sqrt{2}}{\sqrt{280}}(-1|v|2)\\
(3.1|V|2.1)&=\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{140}}\times[3(2|v|2)-4(1|v|1)+(0|v|0)]\\
(3.1|V|2,-2)&=\frac{10\sqrt{2}}{\sqrt{140}}(2|v|-1)\\
(3,-2|V|2.1)&=\frac{2}{\sqrt{28}}(-1|v|2)\\
(3,-2|V|2,-2)&=-\frac{4}{\sqrt{28}}[(2|v|2)-(0|v|0)]\\
(2.1|V|1.1)&=\frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{140}}\times[2(2|v|2)-(1|v|1)-(0|v|0)]
\end{aligned}\qquad(3)$$

Matrix B

$$\begin{aligned}
(4.3|V|3.3)&=[(2|v|2)-(1|v|1)]\\
(4.3|V|3.0)&=-\frac{2}{\sqrt{20}}(2|v|-1)\\
(4.3|V|1.0)&=\frac{6}{\sqrt{20}}(2|v|-1)\\
(4.0|V|3.3)&=\frac{10}{\sqrt{140}}(-1|v|2)\\
(4.0|V|3,-3)&=\frac{10}{\sqrt{140}}(2|v|-1)\\
(4,-3|V|3.0)&=-\frac{2}{\sqrt{20}}(-1|v|2)\\
(4,-3|V|3,-3)&=-[(2|v|2)-(1|v|1)]\\
(4,-3|V|1.0)&=\frac{6}{\sqrt{20}}(-1|v|2)\\
(3.3|V|2.0)&=\frac{6}{\sqrt{28}}(2|v|-1)
\end{aligned}\qquad(4)$$

$$(3,-3|V|2.0)=\frac{6}{\sqrt{28}}(-1|v|2)$$

Matrix C

$$(4.2|V|3.2)\frac{2\sqrt{6}}{\sqrt{56}}[(2|v|2)-(0|v|0)]$$

$$(4.2|V|3,-1)=\frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{280}}(2|v|-1)$$

$$(4.2|V|1-1)=\frac{14\sqrt{2}}{\sqrt{280}}(2|v|-1)$$

$$(4,-1|V|3.2)=\frac{2\sqrt{6}}{\sqrt{28}}(-|v|2)$$

$$(4,-1|V|3,-1)=-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{140}}\times[2(2|v|2)+2(1|v|1)-4(0|v|0)]$$

$$(4-1|V|1,-1)=-\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{140}}[2(2|v|2)-4(1|v|1)+3(0|v|0)]$$

$$(4,-4|V|3-1)=-\frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{10}}(-1|v|2) \qquad (5)$$

$$(4,-4|V|1-1)=-\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{10}}(-1|v|2)$$

$$(3.2|V|2.2)=\frac{4}{\sqrt{28}}[(2|v|2)-(0|v|0)]$$

$$(3.2|V|2,-1)=-\frac{2}{\sqrt{28}}(2|v|-1)$$

$$(3,-1|V|2.2)=\frac{10\sqrt{2}}{\sqrt{140}}(-1|v|2)$$

$$(3,-1|V|2,-1)=\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{140}}\times[3(2|v|2)-4(1|v|1)+(0|v|0)]$$

$$(2,-1|V|1,-1)=\frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{140}}[2(2|v|2)-(1|v|1)-(0|v|0)]$$

1電子の matrix element $(m|v|m')$ は Stevens の方法で計算することができる。

$$\begin{aligned}(m|v|m')=&\frac{1}{2}c_2^0\,\alpha\,\bar{r}^2(3m^2-6)\delta_{mm'}\\&+\frac{1}{8}c_4^0\,\beta\,\bar{r}^4(35m^4-155m^2+72)\delta_{mm'}\\&+315(c_4^3+id_4^3)\beta\,\bar{r}^4(2m-3)\delta_{m,m'+3}\\&+315(c_4^3-id_4^3)\beta\,\bar{r}^4(2m+3)\delta_{m,m'-3}\end{aligned} \qquad (6)$$

ここで α と β は定数で1個の d 電子に対する値は

$$\alpha=-\frac{2}{21} \qquad \beta=\frac{2}{63} \quad \cdots\cdots(7)$$

である。また $\bar{r}^2$ および $\bar{r}^4$ はそれぞれ r^2 および r^4 の平均値で，その値は d 電子の波動関数を

$$\psi_m=N_m r^2\exp\left(-\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{3a_H}r\right)p_2^{|m|}(\cos\theta)\exp(\mathrm{im}\,\phi) \quad \cdots\cdots(8)$$

の形に仮定し，Slater の規則[14]で決められた $Z_{\mathrm{eff}}=5.6$ の値を用いれば計算できる。それらの値はそれぞれ

$$\bar{r}^2=8\cdot7\cdot\left(\frac{3a_H}{2Z_{\mathrm{eff}}}\right)^4 \quad \cdots\cdots(9)$$

で与えられる。ここで a_H は Bohn 半径である。

係数 c_2^0, c_4^0, c_4^3, d_4^3 を得るために，われわれは Mn^{++} イオンのまわりの8個の単位胞に対して(2)式の和を実行した。その際，イオンの電荷として Ca および F イオンに対してはそれぞれ $+2e$, $-e$ の値を用いた。P イオンと O イオンのこの結晶における結合の性質は明らかでないが，P イオンが4個の O イオンにより大体正四面体に近い配置で囲まれていることから，われわれは P および O イオンの電荷をそれぞれ $+e$ および $-e$ と仮定した（この仮定については第2章でまた考察する）。ハロ燐酸カルシウムの通常の格子定数に対するこれらの係数の値は CGS 単位で

$$\begin{aligned}c_2^0&=0.4311\times10^4\\c_4^0&=-0.6450\times10^{20}\\c_4^3&=0.005543\times10^{20}\\d_4^3&=-0.005216\times10^{20}\end{aligned} \qquad (10)$$

となる。

イオンの置換による格子定数の変化は必ずしも等方的ではない。たとえば後に述べるようにハロ燐酸カルシウムにおいて Ca^{++} を Cd^{++} で置換した場合に，格子定数の変化は異方的である。しかしこの論文においては簡単のために一様な格子の収縮を仮定して計算を進める。この仮定のもとに格子定数が，たとえば2% 収縮したとすると，その時の結晶場ポテンシャルは，通常の格子定数に対して得られた c_2^0 に 0.98^{-3} を乗じ，c_4^0, c_4^3, d_4^3 などには 0.98^{-5} を乗ずれば得られる。

(3)式から(10)式までを用いれば，われわれは matrix element の数値を得ることができる。このようにして得られた matrix A, B, C の零にならない値は第2表から第4表までに記してある。これらの表において $R=R^0$ および $R=0.98R^0$ はそれぞれ通常の格子定数の場合，およびそれから2% だけ格子が収縮した場合を示す。

1.5 結果および討論

上で得られた結晶場ポテンシャルの matrix の対角部分に自由 Mn^{++} イオンのエネルギーを加えれば，Hamiltonian の matrix が得られる。Mn^{++} イオンのスペクトラムのデータから得られた値は次のとおりである。

$^4G=26{,}800\ \mathrm{cm}^{-1}$　　$^4P=29{,}200\ \mathrm{cm}^{-1}$

$^4D=32{,}300\ \mathrm{cm}^{-1}$　　$^4F=43{,}600\ \mathrm{cm}^{-1}$

第2表　matrix A の零でない element

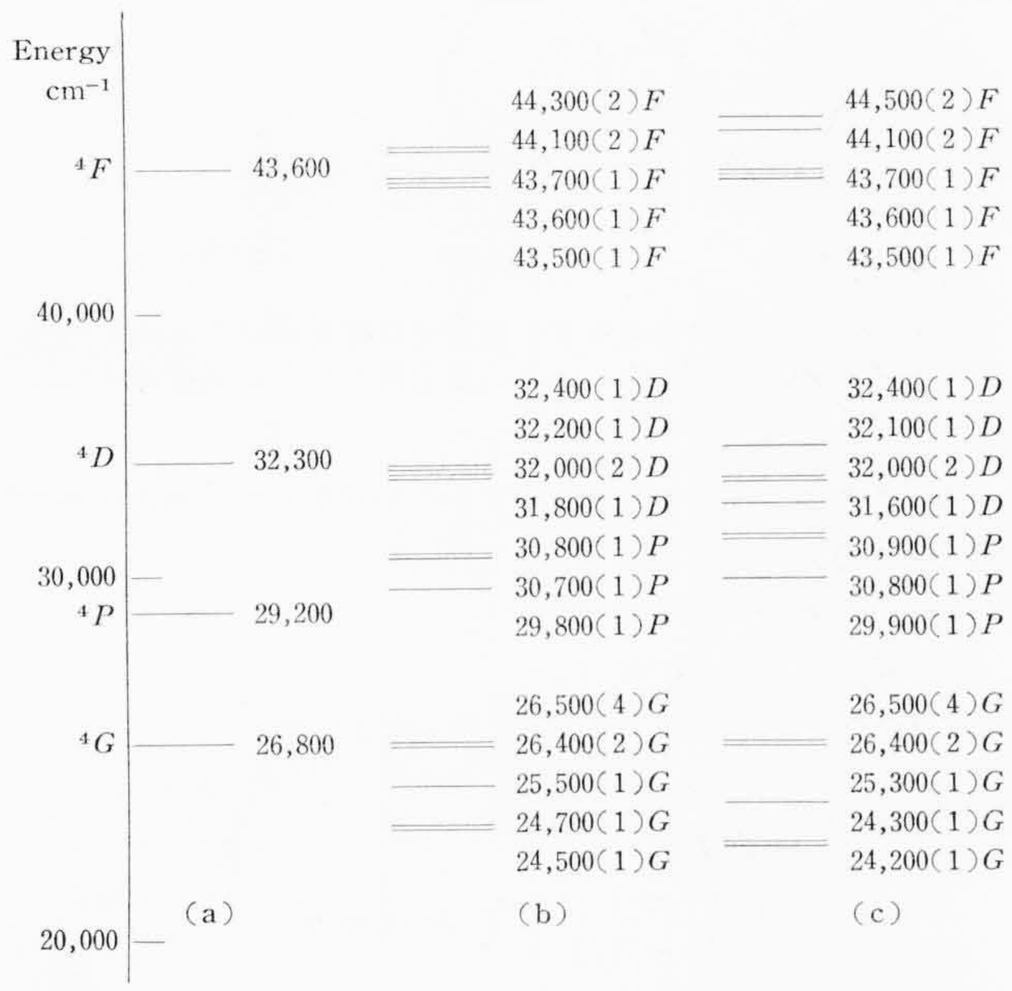
elements	$R=R^0$ に対する値	$R=0.98R^0$ に対する値
(4,4 | V | 3,1)	621.3+584.6 i	687.2+646.7 i
(4,4 | V | 1,1)	507.3+477.3 i	561.2+528.0 i
(4,1 | V | 3,1)	869.6	984.2
(4,1 | V | 3,−2)	−525.1−494.1 i	−580.9−546.6 i
(4,1 | V | 1,1)	−2629.3	−2908.6
(4,−2 | V | 3,1)	−234.8+221.0 i	−259.8+244.4 i
(4,−2 | V | 3,−2)	−115.4	−167.5
(4,−2 | V | 1,1)	−671.1+631.5 i	−742.3+698.5 i
(3,1 | V | 2,1)	−2545.0	−2786
(3,1 | V | 2,−2)	677.9+637.9 i	749.9+705.6 i
(3,−2 | V | 2,1)	214.4−201.7 i	237.1−223.1 i
(3,−2 | V | 2,−2)	−133.3	−193.4
(2,1 | V | 1,1)	−714.7	−759.5

第3表　matrix B の零でない element

elements	$R=R^0$ に対する値	$R=0.98R^0$ に対する値
(4,3 | V | 3,3)	−2617.6	−2850.0
(4,3 | V | 3.0)	253.6+238.7 i	280.6+264.0 i
(4,3 | V | 1.0)	−761.0−716.0 i	−841.7−792.0 i
(4,0 | V | 3,3)	−479.4+451.0 i	−530.2+498.9 i
(4,0 | V | 3,−3)	−479.4−451.0 i	−530.2+498.9 i
(4,−3 | V | 3,0)	253.7+238.7 i	280.6+264.0 i
(4,−3 | V | 3,−3)	2617.6	2850.0
(4,−3 | V | 1,0)	−761.0−716.0 i	−841.7−792.0 i
(3,3 | V | 2,0)	−643.1−605.2 i	−711.4−669.4 i
(3,−3 | V | 2,0)	−642.1+605.2 i	−711.4+669.4 i

第4表　matrix C の零でない element

elements	$R=R^0$ に対する値	$R=0.98R^0$ に対する値
(4,2 | V | 3,2)	115.4	167.5
(4,2 | V | 3,−1)	−234.8−221.0 i	−259.8−244.4 i
(4,2 | V | 1,−1)	−671.1−631.5 i	−742.3−698.5 i
(4,−1 | V | 3,2)	−525.1+494.1 i	−580.9+546.6 i
(4,−1 | V | 3,−1)	−869.6	−984.2
(4,−1 | V | 1,−1)	2629.3	2908.6
(4,−4 | V | 3,−1)	621.3−584.6 i	687.2−646.7 i
(4,−4 | V | 1,−1)	507.3−477.3 i	561.2−528.0 i
(3,2 | V | 2,2)	136.7	193.4
(3,2 | V | 2,−1)	214.4+201.7 i	237.1+223.1 i
(3,−1 | V | 2,2)	677.9−637.0 i	749.9−705.6 i
(3,−1 | V | 2,−1)	2545.0	2786.2
(2,−1 | V | 1,−1)	714.7	759.5



第2図　自由イオンの状態およびハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} イオンのエネルギー準位，エネルギーは cm^{-1} の単位で書いてある。

(a)　分光データから得た自由な Mn^{++} イオンエネルギー準位
(b)　通常の格子定数を持つハロ燐酸カルシウム結晶中の $M_n{}^{++}$ion の計算された energy 準位。
(c)　2% だけ収縮したハロ燐酸カルシウム結晶 $M_n{}^{++}$ion の計算された energy 準位。

この matrix を IBM 650 計算機で対角化して，われわれはハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} のエネルギー準位を得た。摂動の matrix element に ε を乗じ，$\varepsilon\to 0$ の極限をとれば，これらのエネルギー準位が自由 Mn^{++} イオンのどの準位に由来するものかを知ることができる。また自由イオンの状態の縮退度および matrix のトレース (trace) が unitary 変換で不変であることから，われわれは上に求めた摂動を受けたエネルギー準位の縮退度を求めることができた。

このようにして求めたエネルギー準位は第2図に示してある。第2図における G, P, D, F などの記号は $\varepsilon\to 0$ の極限でその準位が収れんする自由イオンの状態を示し，カッコの中の数字はその準位の縮退度を示す。群論的な考察によると，c_3 の対称性のもとではすべての準位は皆縮退が解けて一重の準位になることが示される。しかしながら，われわれの機械計算の誤差の範囲内程度に近接した準位は2個の準位として識別できない。したがってここに示した縮退は機械計算の“あらさ”からくる偶然縮退であって本質的なものではない。

以上の結果によれば，最低の励起状態は 24,500 cm^{-1} の付近に現われる。そして格子定数を 2% 収縮させると，この準位は約 300cm^{-1} 長波長側に移動する。この移動は通常の格子定数の結晶場の摂動によって下げられたエネルギーの約 13% にあたる。ハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} イオンの吸収帯はまだ測定されていない。発輝帯のほうは，17,300 cm^{-1} の近くにピークを有する。われわれは Mn^{++} イオンはまわりのイオンによって作られる結晶場の中にうずめられていると仮定し，そのエネルギー準位を結晶場を摂動として計算した。現在の問題に対して，この結晶場のモデルがどれくらいよい近似になっているかは明らかでない。また Mn^{++} が励起されると，まわりのイオンの配位が変化しいわゆる Stakes 移動に相当するエネルギーの下りがあるはずである。したがって上の計算の結果を，17,300 cm^{-1} の所にピークを持つ発輝帯のエネルギーが格子定数の変化によってどれくらい動くか，ということを定量的に決めるために用いるのは適当ではないだろう。しかし，われわれの計算から，その大きさの程度を推論することはできる。われわれは 17,300 cm^{-1} の所に発輝ピークを持つ状態においても，格子定数が 2% 減少すると，通常の格子定数における結晶場の摂動によるエネルギーの下りの 13% だけ，さらにエネルギーが減少すると仮定する。この仮定のもとに，17,300 cm^{-1} の所にピークを持つ準位は格子が 2% だけ収縮すると，約 1,200 cm^{-1} 長波長側に移動するだろうという推論に達する。

実験的にはハロ燐酸カルシウム1分子 $Ca_{10}(PO_4)_6F^2$ 当たり1個の Ca を Cd で置換すると発輝帯のピークは約 100 cm^{-1} 長波長側に移動する。この場合の格子定数の変化は異方的で a 軸および c 軸に沿って，それぞれ 0.042% および 0.35% 収縮する[5]。

われわれの計算は格子定数が等方的に収縮するという仮定のもとになされているから，直接の比較は不可能である。しかしながら上に述べた異方的な格子の収縮を，それと体積の減少が等しいような等方的な収縮でおきかえると，格子定数の等方的な0.14% の収縮を得る。したがって上で見積もった 2% の格子定数の収縮に対するエネルギー準位の移動の大きさから，ハロ燐酸カルシウムにおいて1モルの Ca^{++} イオンを Cd^{++} で置換した場合のエネルギーの移動は理論的に約 85 cm^{-1} の程度であることが期待され，実験で観測されたピークの移動 100 cm^{-1} とよく程度が一致している。

Mn^{++} イオンのまわりの結晶場を計算する際に，われわれは P および O イオンの電荷をそれぞれ $+e$ および $-e$ と仮定した。しかしながら，この仮定の正当性はそれほど明らかでなくこれらのイオンの有効電荷は Mn^{++} イオンのエネルギー準位に大きく影響を与えるだろう。また Mn^{++} イオンの近くの O イオンが分極していることが考えられる。したがって，もしそうであれば，Mn^{++} イオンの位置の結晶場に酸素イオン電気双極子からの電場の影響も考えなくてはならないだろう。これらの効果については第2章に述べる。

この章の計算において用いられたあらい近似のために，格子定数の変化による発輝帯の，ピークの移動の大きさはあまり定量的な結論として取られるべきでなく，大きさのめやすを与えるものと解釈すべきであろう。しかし，この計算において，ピークの位置の移動の原因のうち，最も大きなものの一つは，格子定数の変化に伴う Mn^{++} イオンの位置の結晶場ポテンシャルの変化であるということが明らかにされたと考えてよいだろう。

2. ハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} イオンのエネルギー準位に対する酸素イオンの電気双極子およびイオンの ionicity の影響

2.1 序　　論

前章において，われわれは結晶場近似を用いてハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} イオンの吸収準位を計算し，この物質中の Ca イオンを Cd で置換した場合の発輝帯ピークの移動のおもな原因は，この物質の格子定数の変化に伴う結晶場ポテンシャルの変化であること

を示した。

この物質の吸収帯は実験でまだ観測されていない。この原因は恐らく，これに関する遷移がほとんど禁止遷移であるためであろう。しかしながら，このけい光体の発光機構を考えると，この結晶中の Mn^{++} イオンで観測されている発輝帯に対応する吸収帯の位置を推定することができる。したがって第1章で計算したこの結晶中の Mn^{++} のエネルギー準位を，このようにして推定されたエネルギーの値と比較することができる。

また Mn^{++} イオンはこの結晶中において c_3 の対称性を有する Ca^{++} イオンを置換すると考えられているが[8]，この格子位置の結晶場係数のうち，c_2^0 は渡辺氏の理論[15]により Mn^{++} イオンの ^6S 状態に対する Spin Hamiltonian の axial term の係数 D と関係づけられている。またこの結晶における Mn^{++} イオンの D の値は，われわれの研究室の Kasai により ESR を用いて測定されている[16]。したがってわれわれは ESR の実験結果から c_2^0 の値を求めることができ，これを計算された c_2^0 の値と比較することができる。

前章において計算した結晶場ポテンシャルの大きさは上のいずれの方法で実験と比較しても，実験から示される値より小さ過ぎる値を与える。この不一致の原因は次のように考えられる。第一に前章においては Mn^{++} イオンのまわりのイオンを点電荷と考えて結晶場ポテンシャルを計算した。しかしながら酸素イオンは大きな分極率を持っているから，酸素イオンの位置における結晶電場により誘起された酸素イオンの双極子モーメントからの，Mn^{++} の位置の結晶場への寄与が相当大きいことが考えられる。第二に前章においては燐および酸素イオンの電荷をそれぞれ $+e$ および $-e$ と仮定して結晶場を計算した。その理由は次のようである。すなわち燐および酸素は，この結晶中に燐酸イオンとしてはいっており，その結晶構造を見ると4個の酸素イオンが燐イオンのまわりに大体正四面体に近い形で配置している。したがって燐イオンは Sp^3 のような電子の配置を持っていると考えた。これは燐と酸素との結合が純粋に共有結合(covalent bond) であると考えていることに相当する。これに対し，燐と酸素との結合が純粋にイオン結合 (ionic bond) である極限では燐および酸素の電荷をそれぞれ $+5e$ および $-2e$ としなければならない。したがって Mn^{++} イオンの位置の結晶場ポテンシャルの大きさは，燐酸イオンの結合にイオン結合を混ぜることにより，純粋に共有結合と考えた場合に比し大きくなることが考えられる。

この章においては，ハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} イオンのエネルギー準位に対する酸素の分極，および燐酸イオンの結合における ionicity の影響を調べ，実験との比較により燐酸イオンの結合における ionicity の程度を見積もる。

2.2 酸素の分極の結晶場ポテンシャルへの影響

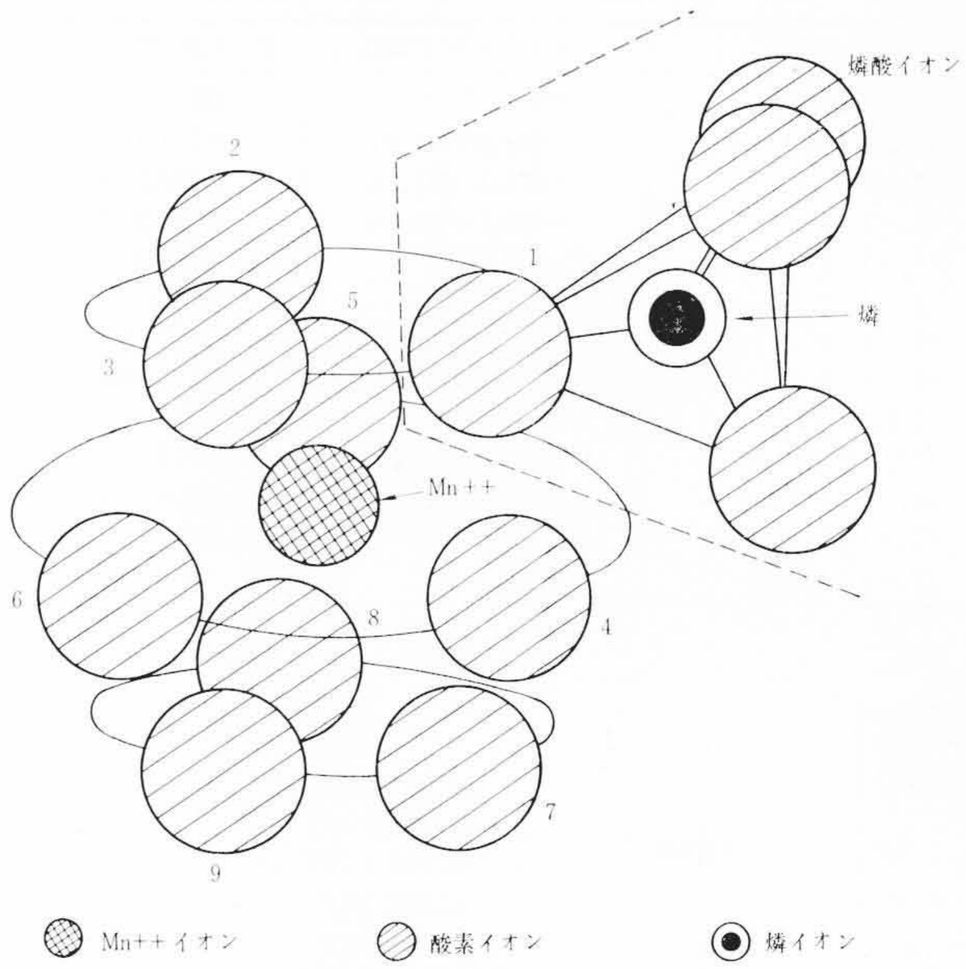
ハロ燐酸カルシウム中の Ca イオンを置換した Mn^{++} イオンの最近接イオンは酸素イオンであって，これは第3図に示すように Mn^{++} からほとんど等しい距離にある9個の酸素イオンによって囲まれている。

上の図において1と番号づけられた酸素イオンは，それが属する燐酸基といっしょに図に示してある。

Mn^{++} イオンの位置における結晶場ポテシャルは第1章の(1)式で示したように次式で与えられる。

$$V=\sum_i \{c_2^0 r_i^2 p_2^0(\cos\theta_i)+c_4^0 r_i^4 p_4^0(\cos\theta_i) +c_4^3 r_i^4 p_4^3(\cos\theta_i)\cos 3\varphi_i+d_4^3 r_i^4 p_4^3(\cos\theta_i)\sin 3\varphi_i\} \quad \cdots\cdots(11)$$

われわれはまわりのイオンの点電荷と考え，さらに第3図に示した9個の最近接の酸素イオンには電気的な双極子が重ね合わされていると考える。すると，結晶場の係数 c_l^m および d_l^m は点電荷から



第3図　c_3 の対称性を有する格子位置の Ca^{++} イオンを置換した Mn^{++} イオンの最近接イオンを図式的に示した

の寄与 $c_l^{m(p)}$ および $d_l^{m(p)}$ と双極子からの寄与 $c_l^{m(d)}$ および $d_l^{m(d)}$ の和として与えられる。

$$c_l^m=c_l^{m(p)}+c_l^{m(d)}$$

$$d_l^m=d_l^{m(p)}+d_l^{m(d)}$$

ここで $c_l^{m(p)}$ および $d_l^{m(p)}$ は前章で示したように

$$\left.\begin{aligned} c_l^{m(p)}&=\sum_i \frac{ee_j}{R_j^{l+1}} p_l(\cos\Theta_i)\\ c_l^{m(p)}&=2\frac{(l+m)!}{(l+m)!}\sum_j \frac{ee_j}{R_i^{l+1}} p_l^m(\cos\Theta_j)\\ &\quad\times\cos m\Phi_j \qquad m>0\\ d_l^{m(p)}&=2\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\sum_j \frac{ee_j}{R_j^{l+1}} p_l^m(\cos\Theta_j)\\ &\quad\times\sin m\Phi_j \qquad m>0 \end{aligned}\right\} \cdots\cdots(12)$$

で与えられ，また $c_l^{m(d)}$ および $d_l^{m(d)}$ は次式で与えられる[12]。

$$c_l^{0(d)}=\frac{1}{l!}(-1)^l\sum_i\left(\frac{\partial}{\partial Z_j}\right)^l(\mu_j\,\mathrm{grad}_j)\frac{1}{R_j} \quad \cdots\cdots(13)$$

$$\frac{1}{2}(c_l^{m(d)}-i\,d_l^{m(d)})=\frac{(-1)^l}{(l+m)!}\sum_j\left(\frac{\partial}{\partial X_j}-i\frac{\partial}{\partial Y_j}\right)\times\left(\frac{\partial}{\partial Z_j}\right)(\mu_j\,\mathrm{grad}_j)\frac{1}{R_j}$$

これらの式において，r_i, θ_i, φ_i は考えている Mn^{++} イオンの i 番目の電子の座標で R_j, Θ_j, Φ_j は Mn^{++} イオン中心から測った j 番目のイオンの座標である。さらに X_j, Y_j, Z_j はそれぞれ R_j の X, Y, Z 成分である。μ_j は j 番目のイオンの双極子モーメントで，j 番目のイオンの位置の電場を $E(j)$ とすると

$$\mu_j=\alpha E(j)$$

で与えられる。ここで α はそのイオンの分極率である。われわれは酸素イオンの分極率として 38.8×10^{-25} C. G. S の値を用いた[17]。

j 番目の酸素イオンのまわりのポテンシャルを

$$\varphi_j(r)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l} r^l p_l^m(\cos\theta)(c_{lm}^{(j)}\cos m\varphi+d_{lm}^{(j)}\sin m\varphi)$$
$$=\text{定数}+xc_{11}^{(j)}+yd_{11}^{(j)}+zc_{10}^{(j)}$$
$$+(x, y, z\text{に関して2次以上の項})$$

というように展開すると，j 番目の酸素イオンの双極子は次式で与えられる。

$$\mu_{jx}=-\alpha\left(\frac{\partial\varphi_j^{(r)}}{\partial_x}\right)_{x=0}=-\alpha c_{11}^{(j)}$$

同様にして

$$\mu_{jy}=-\alpha d_{11}^{(j)}$$

$$\mu_{jz}=-\alpha c_{10}^{(j)}$$

j 第目のイオンの位置における結晶ポテンシャルの係数 $c_{11}^{(j)}, d_{11}^{(j)}$ および $c_{10}^{(j)}$ は他の酸素イオンの双極子からの寄与を含むから，原理的には酸素イオンの双極子モーメントは自己無撞着に求められなければならない。しかしそうするにはほとんど不可能なほどの労力を要するので，ここでは簡単のために酸素イオンの位置の結晶場の係数 $c_{11}^{(j)}, d_{11}^{(j)}, c_{10}^{(j)}$ の計算には，まわりの点電荷からの寄与のみを考える。Mn^{++} イオンの最近接の9個の酸素イオンに対して(13)式の和を実行し，これを点電荷からの寄与に加えれば，(11)式における係数 c_2^0, c_4^0, c_4^3, d_4^3 を得る。

2.3　燐酸イオンにおける ionicity の影響

(12)式に従って結晶場の係数を計算する際，われわれは Mn^{++} イオンのまわりのイオンの持つ電荷を知らなければならない。ハロ燐酸カルシウムの結晶の成分元素の中で Ca および F イオンの電荷はそれぞれ $+2e$ および $-e$ と考えてさしつかえないだろう。燐酸イオンは全体としては $-3e$ の電荷を持っている。しかしながら，この結晶中における燐酸イオンの燐と酸素の間の結合の性質が明らかでないために燐酸イオンの位置にどれくらいの電荷を考慮すべきかということは明らかでない。

第1章においては燐酸イオンに対して SP^3 の配位を仮定し，したがって燐イオンの電荷として $+e$ の値を用いた。この章においては，この結合に ionicity を導入し，燐イオンの電荷を ξe とおき，パラメータ ξ の値を1から5まで変化させる。燐酸イオンを全体として，$-3e$ の電荷を持っているという要請から，燐イオンの電荷を ξ とおくと酸素イオンの電荷は $(-\xi-3/4)e$ とおかなければならない。$\xi=1$ および $\xi=5$ はそれぞれ燐酸イオンにおける燐と酸素との結合が純粋に covalent および純粋に ionic の極限の場合に対応する。

この結合に対する ionicity の導入は，結晶場のポテンシャルへの二つの仕方を通じて影響を及ぼす。その一つは点電荷からの寄与 $c_l^{m(p)}$ を通じてである。われわれは ξ の各値に対し(12)式の和を実行すれば，これらの係数の任意の ionicity の程度に対する値を得る。第二は酸素の双極子からの寄与を通じてである。前節に述べたように酸素イオンの双極子モーメントを得るためには酸素の位置の結晶場を計算しなければならない。そして ξ が変化すると酸素の近くにいる燐イオンの電荷の変化のために，この結晶場は大きな変化を受ける。そして酸素の双極子モーメントの変化は，Mn^{++} イオンの位置における結晶場ポテンシャルの双極子からの寄与 $c_l^{m(d)}$, $d_l^{m(d)}$ に大きな影響を与える。前節およびこの節に述べたような方法で，われわれは酸素イオンの分極を考慮し，ξ をパラメータとして，Mn^{++} イオンの位置における結晶場を得る。このようにして計算された結晶場の中の Mn^{++} イオンのエネルギー準位は，第1章に記述したと同じ方法で求めることができる。

2.4　結　　果

われわれは $\xi=1, 2, 3, 3.8, 4.4, 5$ の6個の値に対して結晶場の係数を計算した。結果は**第5表**に示してある。

第5表において各係数に対し，第一行，第二行および第三行はそれぞれ点電荷からの寄与，双極子からの寄与，およびそれらの和を示してある。

$\xi=1, 2, 3$ および 3.8 の値に対し，この結晶場における Mn^{++} イオンの計算されたエネルギー準位は**第4図**に示してある。

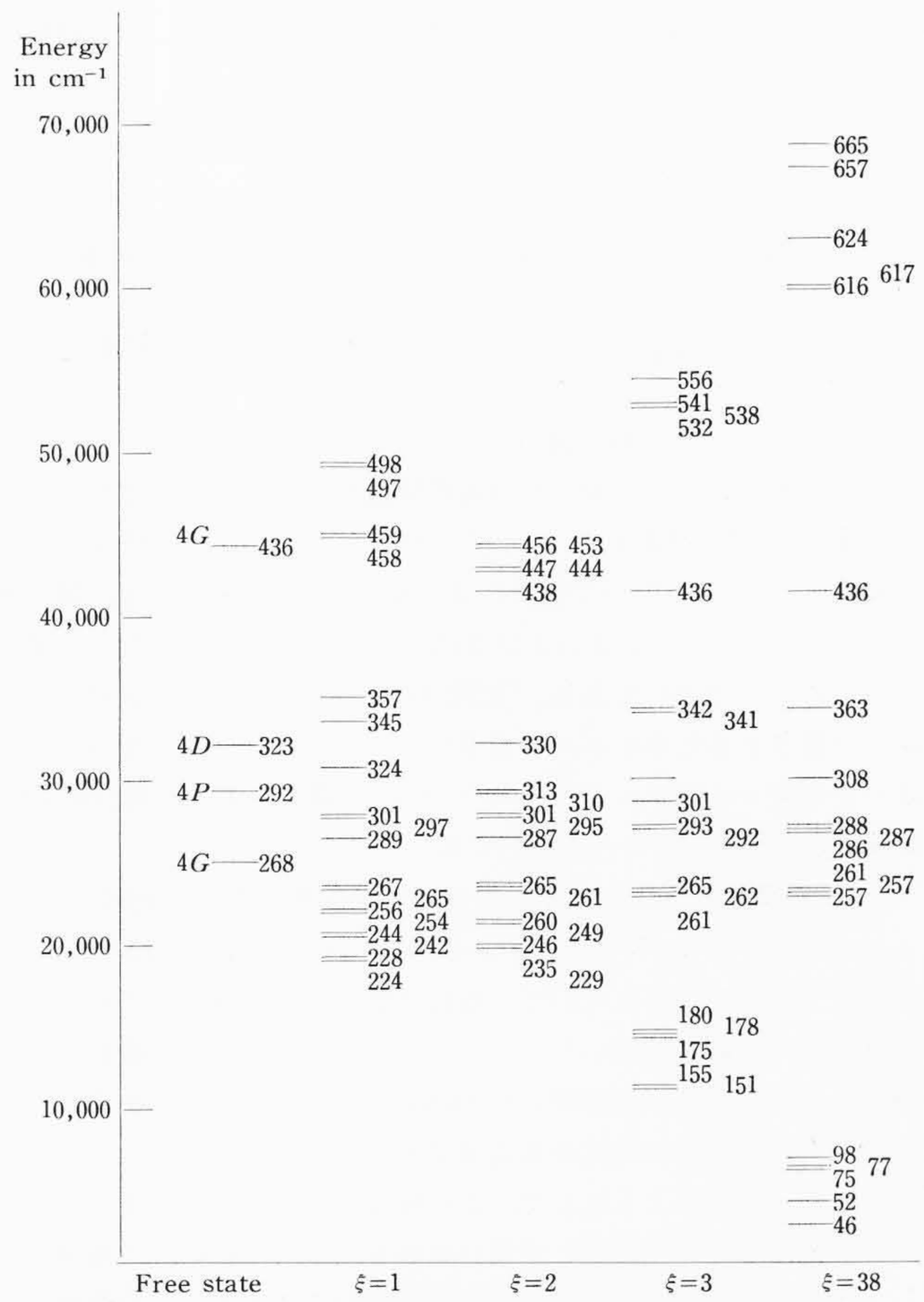
スペクトラムのデータからの自由な Mn^{++} イオンのエネルギー準位が，比較のために図の中に記入されている。また図の各線の右に書いてある数字は $100\ cm^{-1}$ の単位で測ったこの準位のエネルギー値である。

これらの準位の中，あるものは何重かに縮退しているであろう。しかし，現在の計算でこれらの準位の縮退度を正確に指定することは困難である。ξ が増したときに下のほうに下がってくる一群の準位はおそらく自由イオンの ^4G 状態から分離してきたものであろう。そしてこれらはこのけい光体の吸収帯に対応するものであると考えられる。

ここで得られた結果は次の各節で実験と比較される。

第5表　ξ の種々の値に対する Mn^{++} イオンの位置における結晶場の係数の値。C_2^0 は 10^4 C. G. S を単位とし，c_4^0, c_4^3, d_4^3 は 10^{20} C. G. S を単位として与えてある。

	$\xi=1$	$\xi=2$	$\xi=3$	$\xi=3.8$	$\xi=4.4$	$\xi=5$
$c_2^0(\rho)$	0.43	0.93	1.42	1.81	2.11	2.41
$c_2^0(d)$	−3.55	0.40	4.35	7.51	9.88	12.25
c_2^0	−3.12	1.33	5.77	9.32	11.99	14.66
$c_4^0(\rho)$	−0.645	−0.683	−0.721	−0.752	−0.774	−0.797
$c_4^0(d)$	0.260	0.124	−0.011	−0.120	−0.201	−0.282
c_4^0	−0.385	−0.559	−0.732	−0.872	−0.975	−1.079
$c_4^3(\rho)$	0.0055	0.0031	0.0006	−0.0013	−0.0028	−0.0043
$c_4^3(d)$	−0.0076	−0.0181	−0.0286	−0.0369	−0.0432	−0.0495
c_4^3	−0.0021	−0.0150	−0.0280	−0.0382	−0.0460	−0.0538
$d_4^3(\rho)$	−0.0052	−0.0064	−0.0075	−0.0084	−0.0091	−0.0098
$d_4^3(d)$	0.0018	0.0023	0.0028	0.0031	0.0034	0.0037
d_4^3	−0.0034	−0.0041	−0.0048	−0.0053	−0.0057	−0.0062



第4図　$\xi=1.2.3$ および 3.8 に対する結晶場における Mn^{++} イオンのエネルギー準位。ξ は ionicity の目安を与えるパラメータである。

2.5　ESR の実験との比較

Mn^{++} イオンの基底状態は $^6S_{5/2}$ で c_3 の対称性を有する結晶の中におけるその Spin Hamiltonian は

$$HS=g\beta HS+D\left\{S_z^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right\}+F(a)+S\cdot A\cdot I \quad \cdots\cdots(14)$$

で与えられる。上の式で第三項 $F(a)$ はスピンオペレーターに関し4次の項でこの影響は小さい。

ハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} イオンの ESR による吸収は，われわれの研究室の笠井によって測定され

$$D=-4.00\times10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$$

であることが見いだされた[16]。Spin Hamiltonian における D の項は渡辺氏[15]によれば，結晶場の axial term $c_2^0 r^2 p_2^0(\cos\theta)$，スピン軌道結合 ($W_{LS}$) およびイオンの中の電子同士の磁気的なスピン-スピン相互作用 (W_{SS}) などを通じ基底状態に励起状態が混ざることに帰せられる。そして彼の理論の結果，D と c_2^0 間の関係は次式のとおりである。

$$D=-9.90\,\Delta^2\cdot10^{-10}+3.62\,M'\,4.10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(15)$$

ここで

$$\Delta=\frac{1}{2}c_2^0\langle r^2\rangle$$

$$M'=\beta^2\left[3\int_0^\infty\left(\frac{1}{r}\right)\varphi_{3d}(r)\,\varphi_{4s}(r)\int_0^r r'^2\,\varphi_{3d}^2(r')\,dr'\,dr\right.$$
$$\left.-2\int_0^\infty\left(\frac{1}{r^3}\right)\varphi_{3d}^2(r)\int_0^r r'^4\,\varphi_{3d}(r')\,\varphi_{4s}(r')\,dr'\,dr\right]$$

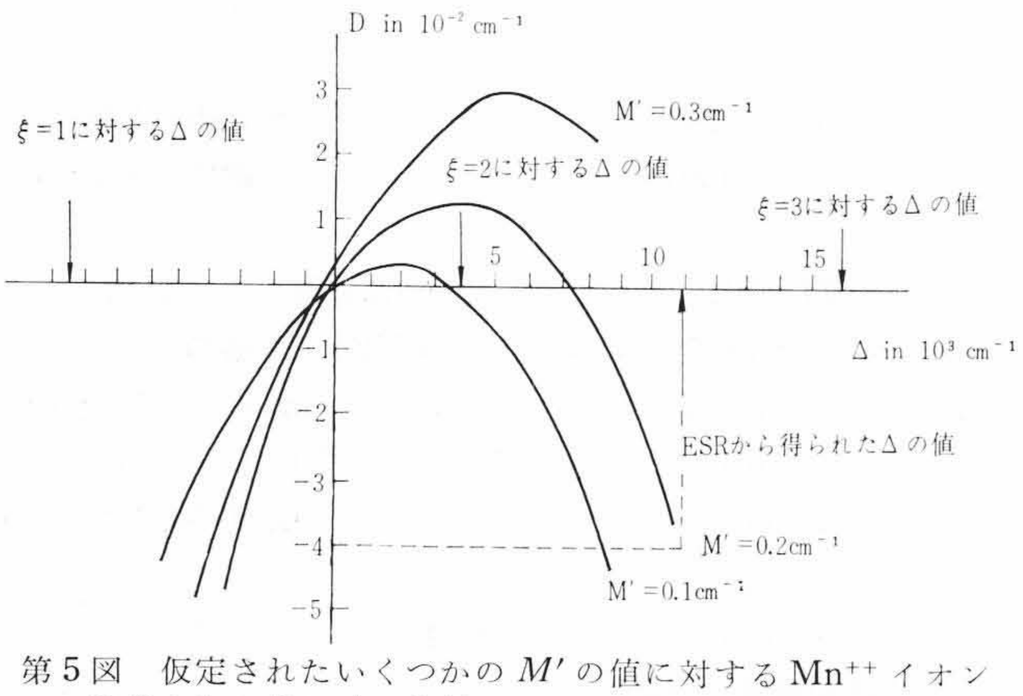
この D と Δ の関係は第5図においてグラフで示してある。$\varphi_{3d}(r)$ および $\varphi_{4s}(r)$ に対し Slater 形の波動関数を仮定し大ざっぱな見積もりをすると $M'\sim0.2\,\mathrm{cm}^{-1}$ および $\langle r^2\rangle\sim1.12\times10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$ を得る。

ESR のデータを用いて求めた Δ の値は $11\times10^3\,\mathrm{cm}^{-1}$ で，第5表に載せた c_2^0 の $\xi=1$，2および3に対する値から計算した Δ の値は図の中に矢印で示してある。ESR から求めた Δ の値と計算された Δ を一致させるためには，ξ を 2.6 ととらなければならない。これはハロ燐酸カルシウム中の燐酸イオンと燐と酸素との結合に40% ionicity が混ざったことに対応する。

2.6 計算されたエネルギー準位の光学的データとの比較

ハロ燐酸カルシウムのルミネセンスに関しては多くの研究[4][18][19][20]がなされていて，基底状態から 21,000 cm^{-1} の所にピークを持つ発輝帯が見いだされている。これに対応する吸収帯は観測されていないが，発輝帯より Stokes shift に相当するエネルギーだけ上方に吸収帯の準位があるはずである。

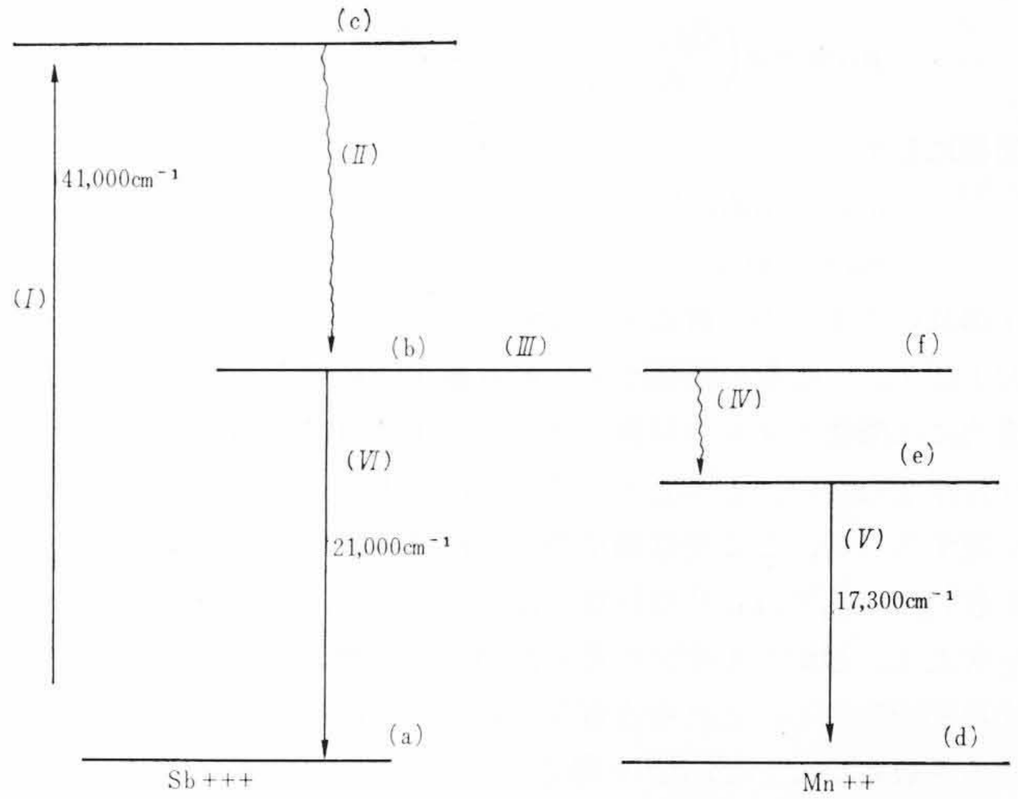
われわれは次のようにして，この吸収帯の位置を推定する。実際にこの結晶をけい光体として用いる場合には，この結晶に増感剤として Sb^{+++} イオンが加えられており，そのルミネセンスの機構は次のようなものであると考えられる[21]（第6図参照）。



第5図　仮定されたいくつかの M' の値に対する Mn^{++} イオンの計算された D と Δ の曲線

（渡辺氏[15]の論文より）

$\xi=1,2$ および3に対して計算された Δ の値が図の中に矢印で示してある。



（I）　Sb^{+++} イオンの 41,000 cm^{-1} の光による励起
（II）　無輻射遷移
（III）　共鳴伝達
（IV）　無輻射遷移
（V）　Mn^{++} イオンによる 17,300 cm^{-1} の光の発輝
（VI）　Sb^{+++} イオンによる 21,000 cm^{-1} の光の発輝

第6図　ハロ燐酸カルシウムにおける Mn^{++} イオンのルミネスセンスの機構に対する模式的な図

（I）　励起：Sb^{+++} イオンが 41,000 cm^{-1} の光で励起される。

（II）　無輻射遷移：上の過程で励起された Sb^{+++} イオンはそのエネルギーの一部を無輻射的に格子に放出して準安定の状態に移る。この時出されるエネルギーは，この結晶における Sb^{+++} イオンの Stokes shift に相当する。

（III）　共鳴伝達，無輻射遷移の後に残りのエネルギーは共鳴で Mn^{+++} に伝達される。

（IV）　無輻射遷移：Sb^{+++} イオンからエネルギーをもらって励起された Mn^{++} イオンはそのエネルギーの一部を無輻射的に格子に放出する。ここで失われるエネルギーはこの結晶中の Mn^{++} の Stokes shift に相当する。

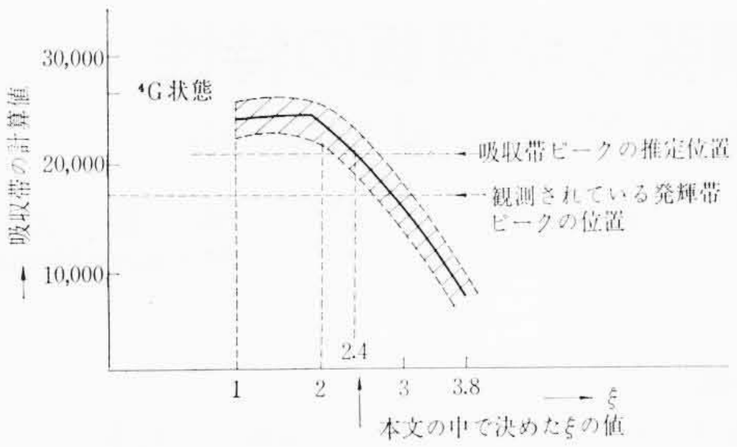
（V）　発輝，さらに Mn^{++} イオンは残りのエネルギーを光として放出して基底状態に落ち着く。このとき発輝される光は 17,300 cm^{-1} の所にピークを持つ。

（VI）　一部の Sb^{+++} イオンは（II）の過程を終えた後，光を放出して基底状態に落ち着く。このときの光の波数は 21,000 cm^{-1} である。

第6図において Sb^{+++} イオンと Mn^{++} イオンのエネルギーの相対位置は，それらの基底状態がお互いに一致するように選んである。したがって（III）に述べた共鳴伝達がおきるためには準位（b）と準位（f）がお互いに一致することが必要である。したがって，もし準位（b）と準位（f）が十分幅の狭い準位であれば，準位（f）の位置は Sb^{+++} の発輝（（VI）の過程）を見ることにより求められる。

ハロ燐酸カルシウムの場合，準位（b）はかなり幅の広い帯になっている。したがって準位（f）も相当幅の広い帯になっていると考えられる。この理由のために準位（f）の位置をこの方法ではっきり決めることは不可能である。しかしわれわれは，この準位（f）が大体 21,000 cm^{-1} の付近にピークを持つような帯になっていると推定することができる。

ZnS : Mn においては Mn^{++} イオンによる吸収も発輝も観測されている[22]。この結晶中の Mn^{++} イオンに対する最低の吸収帯のピークの位置と，発輝帯のピークの位置の差は，大体 3,200 cm^{-1} で，ハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} 対するわれわれの見積もりとよく一致している。しかし不幸にして，これらの吸収帯のピークの assignment はまだ確定していないので，この 3,200 cm^{-1} というエネルギ



第7図　計算された吸収帯の位置をξにパラメータとして描かれている。図において影をつけた部分はこの帯の準位が存在する部分で，この部分の中にある実線はこれらの準位の重心をξに対して描いたものである。

ー差をZnS結晶中の Mn^{++} イオンの Stokes shift と解釈してよいかどうかという点にはいまだ疑問が残ると思う。Zn_2SiO_4 中の Mn^{++} イオンに対しては，この結晶の性質に対するいろいろな実験データから配位座標曲線が書かれている[23]。これによると，Zn_2SiO_4 結晶中の Mn^{++} イオンの Stokes shift はわずかに 600 cm^{-1} である。

これらの考察から，ハロ燐酸カルシウム中の Mn^{++} イオンの Stokes shift は少し大きく見積もり過ぎている可能性が考えられる。言い換えれば，準位(f)の基底状態に対する位置を少し高く見積もり過ぎているかも知れない。

次にわれわれは計算されたエネルギー準位を，上で見積もった吸収帯の位置と比較してみよう。パラメータξの値を増加させたときに下のほうに下がってくる準位の一群が，この結晶中の Mn^{++} の発光に関連のある吸収帯と考えられるが，この準位をξに対して第7図に示した。この図の中にはまた観測されている発輝帯のピークの位置，および上で推定した吸収帯のピークの位置も示されている。

もしわれわれが，これらの準位の重心の位置を計算された吸収帯のピークの位置と考えれば，このピークの位置はξ=2.4に対し，この節においてルミネセンスの機構の考察から推定した吸収帯のピークの位置と一致する。

ここで得られたξの値は前節において結晶場の係数 c_2^0 の比較から得られた値とよく一致している。そして，このξ=2.4は，この結晶における燐酸イオンの燐と酸素の結合に，ionicity が約35%混ざったことに相当する。

2.7 結　　論

この章においてわれわれはハロ燐酸カルシウム結晶における不純物 Mn^{++} イオンの位置における結晶場を，酸素イオンの分極を考慮し，燐酸イオンの ionicity をパラメータとして計算し，この結晶場における Mn^{++} イオンのエネルギー準位を計算した。この章の結論は次のように要約できる。

第一に，われわれの計算により，この結晶中における Mn^{++} イオンの ESR の実験から得られた D の値と，このけい光体の発光機構に対する考察から推定した Mn^{++} イオンの吸収帯の位置を，矛盾なく説明することができた。酸素イオンの分極を考慮に入れないで行なった予備的な計算の結果によると，燐酸イオンの結合を純粋に ionic とした極限の場合においても，この結晶中の最低の励起状態は基底状態から 23,500 cm^{-1} 上の所で，また c_2^0 に比例する量 Δ の値は 7×10^3 cm^{-1} である。これらの値は両方共実験から期待される値からはほど遠い。したがってわれわれは第二の結論を下すことができる。すなわち，この結晶の不純物 Mn^{++} イオンの位置における結晶場に対して，酸素イオンの位置の結晶場で誘起されたその酸素イオンの双極子モーメントからの寄与が重要な役割を果たしている。

第三に，われわれはこの計算結果をESRや光学的な実験データと比較することにより，この結晶中の燐酸イオンの燐イオンと酸素イオンの間の結合に対する知識を得ることができた。ionicity のめすやとなるパラメータξの値はそれぞれの場合について 2.6 および 2.4 と求められた。このξの値は，この結合の ionicity がそれぞれ 40%と35%であることに対応する。この章の第6節においてわれわれは基底状態から測った吸収帯のピークのエネルギー位置を少し大きく見積もり過ぎているかも知れないということを述べた。もし，Mn^{++} イオンの実際の吸収帯のエネルギーの位置が，われわれの見積もった位置より下にあるならば，光学的な実験から見積もられるξの値は 2.4 よりいくぶん大きな値となるだろう。しかしながら ionicityに対する上限は 50% で限られる。なぜならば，吸収帯の計算値はξ=3 (ξのこの値が ionicity 50% に対応する) の点で観測された発輝帯の位置よりも下にくるからである。これらの考察から，われわれはこの結晶における燐酸イオンの燐と酸素の結合の ionicity は約 40% であると結論する。

以上，第1章および第2章の研究の内容は J. Phys. Soc. Japan に掲載されたものである[24][25]。

3. 結　　言

本研究を遂行するにあたり，終始懇切なご指導をいただいた東北大学の森田教授および日立製作所武蔵工場の伴野部長および中央研究所の江本，光石両主任研究員に厚く感謝の意を表す。また数値計算でいろいろと熱心にご援助くださった平山嬢，中谷嬢に心から感謝する。

参　考　文　献

(1) H. Gobrecht & G. Heinsohn: Z. f. Phys., 147 (1957) 350
(2) K. H. Butler: J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 250
(3) G. R. Fonda: J. Opt. Soc. Am., 47 (1957) 877
(4) M. Emoto: Private Communication (unpublished)
(5) T. Mitsuishi: Private Communication (unpublished)
(6) L. E. Orgel: J. Chem. Phys., 23 (1955) 1004
(7) Struktur Berichte II 99–102 (1928–1932)
(8) P. D. Johnson: Bull. Am. Phys. Soc., 6 (1961) 30
(9) C. E. Moore: Atomic Energy Levels (National Bureau of Standard)
(10) E. U. Condon and G. H. Shortley: The Theory of Atomic Spectra (Cambridge University Press)
(11) B. Bleaney and K. W. H. Stevens: Repts. Prog. Phys., 16 (1953) 108
(12) J. Kanamori, T. Moriya, K. Motizuki and T. Nagamiya: J. Phys. Soc. Japan., 10 (1955) 93
(13) K. W. H. Stevens: Proc. Phys. Soc. A., 65 (1952) 209
(14) J. C. Slater: Phys. Rev., 36 (1930) 57
(15) H. Watanabe: Prog. Theor. Phys., 18 (1957) 405
(16) P. H. Kasai: J. Phys. Chem., 66 (1962) 674
(17) Table by Landolt-Bornstein
(18) H. G. Jenkins, A. H. Mc. Keag and R. W. Ranby: J. Electrochem. Soc., 96 (1949) 1
(19) R. Nagy, R. W. Wollentin and C. K. Lui: J. Electrochem. Soc., 95 (1949) 187
(20) K. H. Butler and C. W. Jerome: J. Electrochem. Soc., 97 (1950) 265
(21) Th. P. J. Botden: Philips. Res. Rep., 7 (1952) 197
(22) R. H. Bube: Phys. Rev., 90 (1953) 70
(23) C. C. Klich and J. H. Schulman: J. Opt. Soc. America., 42 (1952) 910
(24) K. Narita: J. Phys. Soc. Japan., 16 (1961) 99
(25) K. Narita: J. Phys. Soc. Japan., 18 (1963) 79