

なり た こ じ ろう  
成 田 小 二 郎

授 与 学 位	理 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 38 年 3 月 6 日
学 位 記 番 号	理 第 17 号
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項

学 位 論 文 題 目	ハロ 燐 酸 カル シ ユ ウ ム 中 に お け る $Mn^{++}$ イ オ ン の エ ネ ル ギ ー 準 位 の 研 究
-------------	----------------------------------------------------------------------------

論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授	森 田 章
	東 北 大 学 教 授	平 原 栄 治
	東 北 大 学 教 授	上 田 正 康

## 論 文 内 容 要 旨

Mn<sup>++</sup>を不純物として含んだハロ磷酸カルシウム結晶は螢光体として用いられる。この論文の目的はこの結晶中におけるMn<sup>++</sup>ionの電子状態を理論的に解明することにある。導かれた結論を先に述べる。

- (a) ハロ磷酸カルシウム結晶中のCaの一部をCdで置換するとこの螢光体の発輝帯のピークの位置が移動するが、この原因の最も大きなものの一つは、ionの置換によつてこの結晶の格子定数が変化する為にMn<sup>++</sup>の位置に於ける結晶場Potentialが変化するためである。
- (b) Mn<sup>++</sup>の近くの酸素ionのpolarization及び磷酸ionに於ける磷と酸素の間の結合のionicityの二つを考慮すれば、この結晶中のMn<sup>++</sup>の吸収帯のenergyは結晶場理論でよく説明出来る。
- (c) (b)の計算結果をこの結晶に於けるMn<sup>++</sup>ionのESR及び光学的な実験と比較検討することにより、この結晶中の磷と酸素のionicityの程度をestimateする。

論文の内容は二章に分けられ、第一章では(a)を取扱い、(b)及び(c)は第二章で取扱れる。

### 第 一 章

ハロ磷酸カルシウムCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>は単位胞に42ヶのionを含む複雑な結晶であるが、不純物のMn<sup>++</sup>ionはC<sub>3</sub>の対称性を有する位置にあるO<sup>++</sup>ionを置換すると考えられている。Mn<sup>++</sup>の最初の励起状態は<sup>4</sup>G状態で基底状態<sup>6</sup>Sから26800 cm<sup>-1</sup>の所にあるが、Mn<sup>++</sup>が結晶の中に入れられると<sup>4</sup>G状態は分裂し、その中にある準位は自由空間の<sup>4</sup>G状態より低いenergy位置に来る。螢光体として用いられる光はこのような準位からの遷移であると考えられる。

C<sub>3</sub>の対称性を有する点の結晶場は

$$V = \sum_i \left\{ C_2^0 R_i^2 P_2^0 (\cos \theta_i) + C_4^0 R_i^4 P_4^0 (\cos \theta_i) + C_4^3 R_i^4 P_4^3 (\cos \theta_i) \cos 3\varphi_i + d_4^3 R_i^4 P_4^3 (\cos \theta_i) \sin 3\varphi_i \right\} \dots \dots \dots (1)$$

で与えられる。この結晶中の磷及び酸素は磷酸ionの形で入つて居り、酸素は磷のまわりに正四面体に近い形で配列していることは磷ionがsp<sup>3</sup>のconfigurationで入つていて、磷と酸素の結合は大体covalent bondであることをsuggestする。このような考察からわれわれはP, O, Ca, Fのeffective chargeを夫々e, -e・2e, -eとしてdirect sumの方法でO<sub>2</sub> C<sub>4</sub><sup>0</sup>等の係数を計算しMn<sup>++</sup>の位置の結晶場potentialを得た。

自由空間のMn<sup>++</sup>ionを0次近似とし、(1)式のVをperturbationとして結晶中のenergyを計算する。Mn<sup>++</sup>ionのd<sup>5</sup> configurationの励起状態は<sup>4</sup>G, <sup>4</sup>P, <sup>4</sup>D, <sup>4</sup>Fの各状態があるが、これらの波動函数をCondonとShortleyの方法で組立て、(1)式のmatrix elementを計算すると、perturbationのmatrix Vが得られる。0次のHamiltonian matrix H<sub>0</sub>は自由空間でのMn<sup>++</sup>ionのspectraから得られ、これはdiagonal matrixである。

結晶中のMn<sup>++</sup>ionに対するHamiltonian matrix Hは

$$H = H_0 + V \dots \dots \dots (2)$$

から得られる。これをunitary matrix Uを用いて

$$H_d = U H U^{-1} \dots \dots \dots (3)$$

の変換で対角化すれば、結晶中でのMn<sup>++</sup>ionのenergy準位が得られる。正規の格子定数及びそれぞれから少し変化した格子定数の値に対して上の計算を繰返せば、結晶中のMn<sup>++</sup>のenergy準位の格子定数に対する依存性がわかる。

計算の結果は結晶中の最低の励起状態は基底状態より  $24500\text{ cm}^{-1}$  上にあり、自由空間の  $\text{Mn}^{++}$  の  ${}^4G$  状態 ( $26800\text{ cm}^{-1}$ ) より振動により  $2300\text{ cm}^{-1}$  低くなることが示された。そして又この level は格子定数の 2% の収縮に対して  $300\text{ cm}^{-1}$  更に長波長側に移動するが、この移動量は振動 ( $2300\text{ cm}^{-1}$ ) の 13% に当る。

発輝帯の計算は Stokes shift を考慮しなければならないので困難な問題であるが、実験では  $17300\text{ cm}^{-1}$  の所にピークを有し、1 mol の Ca を Cd で置換することにより、 $100\text{ cm}^{-1}$  長波長側にずれることが知られている。

今  $17300\text{ cm}^{-1}$  の所にある level も格子定数の 2% の収縮に対し、振動 energy の 13% 変化すると仮定し、Ca の 1 mol を Cd でおきかえたときの格子定数の変化が、0.14% であることを考慮すると上の計算からは約  $85\text{ cm}^{-1}$  長波長側にずれることが期待され、shift の方向、大きさの order 共によく実験と一致している。従つてわれわれはピークの shift 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 potential の変化であることが結論出来た。

## 第二章

前章に於ける結晶場の計算は、結晶を構成する各 ion を point charge として扱い、更に隣及び酸素の間の結合は pure covalent として取扱つた。

ここではこの結合に ionicity を導入する為に隣及び酸素の effective charge を夫々  $\xi_e$  及び  $(-\xi - 3/4)_e$  とおき  $\xi$  を parameter とする。

酸素の polarization の影響は次のようにして入れる。先ず  $\text{Mn}^{++}$  に最も近くにある 9 ケの酸素 ion の位置に於ける結晶場を、まわりの ion を point charge と考えて  $\xi$  を parameter とし、計算する。

酸素 ion の polarizability  $\alpha$  を用いて、この結晶場に於ける酸素 ion の induced electric dipole moment を求め、次にこの dipole moment が  $\text{Mn}^{++}$  ion の位置に及ぼす結晶場を計算する。かくして酸素 ion の polarization を考慮し、 $\xi$  を parameter として  $\text{Mn}^{++}$  ion の位置の結晶場を計算した。

結晶場 potential の係数の中で  $C_2^0$  は渡辺氏の計算によつて、spin Hamiltonian の axial term の係数  $D$  と関係づけられ、この結晶中の  $D$  は笠井氏によつて ESR で測定されている。ESR の測定から求められた  $C_2^0$  と計算された  $C_2^0$  を一致させる為には parameter  $\xi$  を 2.6 とすることが必要である。

この結晶場における  $\text{Mn}^{++}$  ion の energy 準位は第一章と同じ方法で計算することが出来る。この結晶中の  $\text{Mn}^{++}$  ion の吸収帯は観測されていないが、 $\text{Mn}^{++}$  ion の excitation は増感剤  $\text{Sb}^{+++}$  ion から resonant transfer によつて伝えられること、及び  $\text{Sb}^{+++}$  ion の発輝帯が  $21,000\text{ cm}^{-1}$  の所にピークを有することから、 $\text{Mn}^{++}$  ion の吸収帯は  $21,000\text{ cm}^{-1}$  の近傍にあることが推定される。計算された energy 準位を  $21,000\text{ cm}^{-1}$  の所に合わせるには parameter  $\xi$  を 2.4 とすることが必要である。

以上の考察に依り、われわれの計算に於いて  $\xi$  を 2.6 位にとれば、ESR の実験結果も、optical な実験も consistent に結晶場理論で説明出来ることがわかつた。

又  $\xi = 2.6$  は ionicity にして約 40% に相当する。われわれの用いた仮定と近似の範囲内で、この結晶中の隣と酸素の結合に於ける ionicity は約 40% であると結論出来る。

この研究は、

J. phys. soc. Japan 16 (1961) 99

18 (1963) 79

に掲載された。

以上

## 論 文 審 査 要 旨

成田小二郎提出学位論文は、螢光体として用いられるハロ磷酸カルシウム中における $Mn^{++}$ イオンの電子状態の理論的研究である。ハロ磷酸カルシウム中の不純物としての $Mn^{++}$ イオンは $Ca^{++}$ イオンのうちで $C_3$ -対称性をもつ位置にあるものを置換すると考えられる。 $Mn^{++}$ イオンの第一励起状態は ${}^4G$ の状態を基底状態から $26800\text{ cm}^{-1}$ のところにある。この状態は結晶中では結晶場のために分裂し、そのうちのある準位は自由イオンの ${}^4G$ -状態よりも低いエネルギー位置に来る。螢光として利用される光はこの様な準位からの遷移であると考えられている。本論文の内容は二章に分れている。第一章では先ず点イオン模型を用いて $Mn^{++}$ イオンのまわりの $C_3$ -対称性の結晶場を正規の格子定数及びそれから少し変化した格子定数に対して求め、夫々の場合について $Mn^{++}$ イオンのエネルギー準位を計算した。 $Mn^{++}$ イオンの波動函数はCondon - Shortleyの方法で組立てられ、固有値問題はIBM 650 計算機を用いて解かれた。その結果をハロ磷酸カルシウム中のCaをCdで置換すると格子定数が変化するとともに発輝光の波長が長波長側に shift する実験事実と比較することによつて、この shift が格子定数の変化に伴う結晶場の変化によるものであることを定量的に示すことに成功している。第二章では、第一章の点イオン模型を改良する目的で酸素イオンの effective charge を parameter とし、更に酸素イオンの polarizability を考慮して $Mn^{++}$ イオンに対する結晶場を求めている。この結晶場に対して計算された $Mn^{++}$ イオンのエネルギー準位を、ハロ磷酸カルシウムの螢光の発光機構の考察から推定される $Mn^{++}$ イオンのエネルギー準位と比較することによつて、parameter として導入した酸素の effective charge を決定することが出来る。他方結晶場の効果は $Mn^{++}$ イオンの基底状態 ${}^6S$ の微細構造に反映する。それ故この物質中の $Mn^{++}$ イオンの電子スピン共鳴の測定結果を解析することによつても、酸素の effective charge を定めることが可能である。著者はこれらの二つの方法を用いて独立に酸素の effective charge を定め、両者が互いに一致することを示した。このことは著者の理論の正しいことを示すものと思われる。

以上要するに著者の研究は、複雑な構造をもつハロ磷酸カルシウム中の $Mn^{++}$ イオンのエネルギー準位の理論的研究を行ない、この分野の研究に大きな貢献をなしたものである。よつて成田小二郎の提出した論文は理学博士の学位論文として合格と認める。