

# ハロゲン化アルカリ中の $\text{Sn}^{2+}$ 中心のスペクトルに 及ぼす陽イオン空位の影響 I. 非緩和励起状態

神志那 良 雄\*

Yoshio KAMISHINA

Effect of Cation Vacancy on the Spectra of  $\text{Sn}^{2+}$ -  
Centers in Alkali Halides. I. Unrelaxed Excited States.

**Abstract:** Experimental results for the temperature-dependence of the second moment of the absorption line shape of the A- and C-bands of  $\text{Sn}^{2+}$  in KI, KBr, RbBr, and NaCl are explained satisfactorily by a model that includes a tetragonal perturbation of the  $O_h$  crystalline field due to a charge-compensating cation vacancy. The strength of the tetragonal field perturbation is of the same order of magnitude as that of the electron-lattice interaction (dynamical Jahn-Teller effect).

## I. はじめに

ハロゲン化アルカリに、自由な状態での最外殻電子配位が  $\text{Tl}^+$  イオンと同じ  $ns^2$  である重金属イオンを微量添加すると、添加された不純物イオンは母体イオンを置換して、対称性が立方対称 ( $O_h$  対称) の点欠陥を形成する。この種の一連の点欠陥は  $\text{Tl}^+$  型 (または  $ns^2$  型) 中心と呼ばれている<sup>1)</sup>。 $\text{Tl}^+$  型中心となりうる  $ns^2$  型イオンを表1に示す。 $\text{Tl}^+$  型中心では、自由な状態におけるイオンの  $s^2$  および  $sp$  電子配位に対応して、 $a_{1g}^2$  および  $a_{1g} t_{1u}$  電子配位で特徴づけられる基底状態および励起状態が存在する。ここで  $a_{1g}$  と  $t_{1u}$  とは不純物イオンの周囲に広がった分子軌道で、 $O_h$  群の既約表現に対する Mulliken の記号で表したものである。これら電子配位間の輻射遷移として特徴的な吸収帯や発光帯が観測される。吸収帯は低エネルギー側から順に A, B, C と名付けられており、次のように同定されている<sup>2), 3)</sup>。すなわち、A 吸収帯:  $|\Gamma_1^+(^1A_{1g})\rangle \rightarrow |\Gamma_4^-(A)\rangle$ ; B 吸収帯:  $|\Gamma_1^+(^1A_{1g})\rangle \rightarrow |\Gamma_3^-(^3T_{1u})\rangle$ ,  $|\Gamma_5^-(^3T_{1u})\rangle$ ; C 吸収帯:  $|\Gamma_1^+(^1A_{1g})\rangle \rightarrow |\Gamma_4^-(C)\rangle$ 。スピン-軌道相互作用

表1.  $ns^2$  型イオン

n	族	I b	II b	III b	IV b	V b
4		<b>Cu<sup>-</sup></b>	<b>Zn<sup>0</sup></b>	<b>Ga<sup>+</sup></b>	<b>Ge<sup>2+</sup></b>	<b>As<sup>3+</sup></b>
5		<b>Ag<sup>-</sup></b>	<b>Cd<sup>0</sup></b>	<b>In<sup>+</sup></b>	<b>Sn<sup>2+</sup></b>	<b>Sb<sup>3+</sup></b>
6		<b>Au<sup>-</sup></b>	<b>Hg<sup>0</sup></b>	<b>Tl<sup>+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Bi<sup>3+</sup></b>

(太字は、これまでに比較的良好に研究されているイオンを表す。)

用により、 $|\Gamma_4^-(^1T_{1u})\rangle$  と  $|\Gamma_4^-(^3T_{1u})\rangle$  とが混じり、

$$|\Gamma_4^-(A)\rangle = -\nu |\Gamma_4^-(^1T_{1u})\rangle + \mu |\Gamma_4^-(^3T_{1u})\rangle,$$

$$|\Gamma_4^-(C)\rangle = \mu |\Gamma_4^-(^1T_{1u})\rangle + \nu |\Gamma_4^-(^3T_{1u})\rangle,$$

$$\mu^2 + \nu^2 = 1$$

となっている。ただし、 $\mu, \nu$  は混じりの係数である。また、 $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$  は  $O_h$  群の既約表現に対する Bethe の記号であり、肩の+または-の記号は、パリティが偶または奇であることを示す。 $a_{1g}^2 \rightarrow a_{1g} t_{1u}$  の電子遷移に対応する吸収スペクトルの特徴は  $O_h$  対称の結晶場中の  $E$  または  $T$  励起状態の動的ヤーン・テラー効果 (dynamical Jahn-Teller effect) として解釈する Toyozawa-Inoue の理論<sup>4)</sup> および、Cho の理論<sup>5)</sup> により非常

\* 島根大学教育学部理科教育研究室

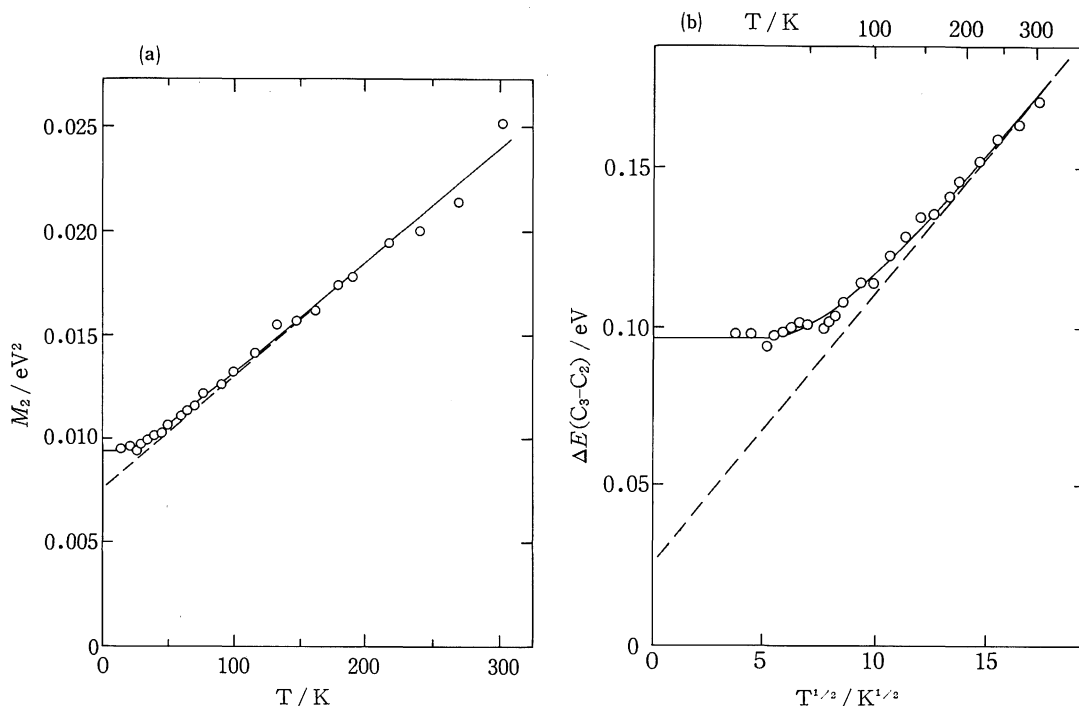


図1. KI:Sn<sup>2+</sup>のC吸収帯の、(a) 二次モーメント、 $M_2$ 、および (b) 高エネルギー側の二つの成分 $C_2$ 、 $C_3$ の分離の大きさ、 $\Delta E(C_3-C_2)$ の温度依存性。実線は、実験データに最もよく合うように決めたパラメーターを用いて、(2)式より得られる理論曲線を示す。

によく理解される。Ga<sup>+</sup>、In<sup>+</sup>、Tl<sup>+</sup>のような一価イオンの不純物中心の場合には、AおよびC吸収帯に対する、一次モーメントに関する二次モーメント： $M_2$ の温度 $T$ に対する依存性、および各バンドの構成成分の分離の大きさ $\Delta E$ の温度依存性は、各々

$$M_2(T) = M_2'' \coth\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right), \quad (1)$$

$$\Delta E(T) = \Delta E'' \left[ \coth\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right) \right]^{1/2},$$

で表される<sup>6)</sup>。ただし、ここに $T$ は絶対温度、 $h$ はプランク定数、 $\nu$ は格子振動の実効振動数、 $k$ はボルツマン定数である。高温では、 $M_2(T)$ および $\Delta E(T)$ はそれぞれ $T$ および $1/\sqrt{T}$ に比例するが、それを直線的に絶対0度に外推すると原点を通り、上の理論とよく一致している<sup>4),7)</sup>。ところが、Sn<sup>2+</sup>のような二価イオンの不純物中心の場合には、実験結果はそれぞれ次式でよく表される。

$$M_2(T) = M_2' + M_2'' \coth\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right), \quad (2)$$

$$\Delta E(T) = \Delta E' + \Delta E'' \left[ \coth\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right) \right]^{1/2},$$

すなわち、温度には依らない附加項、 $M_2'$ および $\Delta E'$

が存在する<sup>8)</sup>。図1にKI:Sn<sup>2+</sup>のC吸収帯に対する例を示す。1(a)は、二次モーメントの温度依存性を、1(b)は高エネルギー側の二つの成分の分離の大きさの温度依存性を示す。これら温度に依らない附加項、 $M_2'$ および $\Delta E'$ に対する満足すべき理論的説明ははまだ与えられていない。

本論文は、この温度に依らない附加項の存在を、二価の不純物イオンの近傍に存在する電荷補償空位による正方対称の結晶場のモデルで説明しようとするものである。

## II. 理論の定式化

### II-A. 電荷補償空位

Sn<sup>2+</sup>やPb<sup>2+</sup>の二価陽イオンがハロゲン化アルカリ結晶中に添加されてアルカリ金属イオンを置換した場合、電気的中性を保つために二価陽イオンの近傍のアルカリ金属イオンが一つ追い出されて空位が生じる。このような電荷補償空位の存在そのものは古くから知られており、不純物イオンと電荷補償空位との相互作用が実験

的にも理論的にも研究されている<sup>9)-16)</sup>。KI: Sn<sup>2+</sup> の場合、空位の位置は不純物イオンに最近傍 (nn) の陽イオンの位置であるとの報告がある<sup>13)</sup>。また、KCl: Sn<sup>2+</sup> に対しては第二近接 (nnn) であるとの報告があり<sup>14)</sup>、その後 Delbecq 等は液体窒素温度で KCl: Sn<sup>2+</sup> に X 線あるいは  $\gamma$  線を照射して Sn<sup>+</sup>-V<sub>e</sub><sup>-</sup> という中心、すなわち Sn<sup>2+</sup>-V<sub>e</sub><sup>-</sup> に電子が一つ捕獲された中心を作り、その電子スピン共鳴を測定して Sn<sup>+</sup>-V<sub>e</sub><sup>-</sup> 中心の局所的な対称性を調べた結果、非照射の KCl 結晶中の Sn<sup>2+</sup>-V<sub>e</sub><sup>-</sup> 中心も斜方対称すなわち陽イオン空位、V<sub>e</sub><sup>-</sup> の位置は nn の位置であろうと結論している<sup>15)</sup>。他方、Hizhnyakov と Zazubovich は偏光特性から V<sub>e</sub><sup>-</sup> の位置を議論しており、二価イオン金属と陽イオン空位との相互作用が純粋に静電的なものであるとすると、V<sub>e</sub><sup>-</sup> の位置は二価の不純物イオンの nn が最も有力であるが、V<sub>e</sub><sup>-</sup> による A 励起状態のわずかなエネルギーの違いによって Sn<sup>2+</sup>-V<sub>e</sub><sup>-</sup> 中心は正方対称となる可能性があるとして述べている<sup>16)</sup>。NaCl: Sn<sup>2+</sup> の場合には二種類の中心、すなわち空位が二価イオンの nn の位置にあるものと nnn の位置にあるものと両者が存在するようである<sup>14)</sup>。このように、ハロゲン化アルカリ中の Sn<sup>2+</sup>-V<sub>e</sub><sup>-</sup> の構造は未だ明らかにされていない。あるいは、実験の条件により微妙に異なるのかもしれない。いずれにせよ、近傍に空位を伴った二価の不純物イオンのまわりの結晶場はもはや立方対称ではなく、より低い対称性となっており、立方対称の結晶場の中では縮重していた電子のエネルギー状態もここでは分裂する可能性がある。

II-B. 32個の点電荷による結晶場ポテンシャル

不純物イオンの周囲のイオンの作る場による電子のポテンシャル・エネルギー、V<sub>c</sub> を第4近接までの32個のイオンを考慮して点電荷モデルにより計算する。最近接の6個のイオンによるポテンシャル・エネルギーを V<sub>I</sub>、第2近接の殻の12個のイオンによるポテンシャル・エネルギーを V<sub>II</sub>、第3近接の8個のイオンによるそれを V<sub>III</sub>、第4近接の6個のイオンによるそれを V<sub>IV</sub> とそれぞれ書くことにすると、V<sub>c</sub> は次のように書ける、

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{32} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \equiv V_I + V_{II} + V_{III} + V_{IV}, \quad (3)$$

ただし、ここに  $\mathbf{r}$  は電子の座標、 $\mathbf{R}_i$  は  $i$  番目の点電荷の位置ベクトル、また  $-Z_i e$  は  $i$  番目のイオンの電荷を表わす。ただし、簡単な為に、ハロゲンイオンに対しては  $Z_i = +1$ 、アルカリイオンに対しては  $Z_i = -1$  とする。問題の電子は、中心の不純物イオンに充分よく局在している、すなわち、格子定数を  $2a$  とする時、 $r \ll a$

であると考え、次の展開式が成り立つ、

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{R_i^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \times \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta, \varphi) Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i) \quad (4)$$

ここに、 $Y_{km}(\theta, \varphi)$  は球面調和関数であり、 $(r, \theta, \varphi)$  および  $(R_i, \theta_i, \varphi_i)$  は各々  $\mathbf{r}$  および  $\mathbf{R}_i$  の極座標を示す。また  $Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i)$  は  $Y_{km}(\theta_i, \varphi_i)$  の複素共役を意味し、 $Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i) = (-1)^m Y_{k-m}(\theta_i, \varphi_i)$  である。

(3)および(4)より、V<sub>c</sub> は電子の座標  $\mathbf{r}$  の関数として次のように与えられる、すなわち、

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k q_{km} C_m^{(k)}(\theta, \varphi) \quad (5)$$

ただし、

$$q_{km} \equiv \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^{32} \frac{Z_i e^2}{R_i^{k+1}} Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i), \quad (6)$$

$$C_m^{(k)}(\theta, \varphi) \equiv \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{km}(\theta, \varphi). \quad (7)$$

イ) 完全結晶；

C(4) および C(6) を次式のように定義する、

$$C(4) \equiv C_0^{(4)}(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} \left\{ C_4^{(4)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(4)}(\theta, \varphi) \right\}, \quad (8)$$

$$C(6) \equiv C_0^{(6)}(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{2}} \left\{ C_4^{(6)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(6)}(\theta, \varphi) \right\}. \quad (9)$$

V<sub>I</sub>、V<sub>II</sub>、V<sub>III</sub> および V<sub>IV</sub> は、(8)、(9)を用いて次のように与えられる、

$$V_I = \frac{6e^2}{a} + \frac{7e^2}{2a^5} r^4 C(4) + \frac{3e^2}{4a^7} r^6 C(6), \quad (10)$$

$$V_{II} = -\frac{12e^2}{\sqrt{2}a} + \frac{7e^2}{4(\sqrt{2}a)^5} r^4 C(4) + \frac{39e^2}{16(\sqrt{2}a)^7} r^6 C(6), \quad (11)$$

$$V_{III} = \frac{8e^2}{\sqrt{3}a} - \frac{28e^2}{9(\sqrt{3}a)^5} r^4 C(4) + \frac{16e^2}{9(\sqrt{2}a)^7} r^6 C(6), \quad (12)$$

$$V_{IV} = -\frac{6e^2}{2a} + \frac{7e^2}{2(2a)^5} r^4 C(4) + \frac{3e^2}{4(2a)^7} r^6 C(6). \quad (13)$$

このように、完全結晶に対しては、良く知られている次の型の立方対称のポテンシャルが得られる、

$$V_c(\mathbf{r}) = V_0 + B r^4 \left\{ C_0^{(4)}(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(4)}(\theta, \varphi)) \right\} + C r^6 \left\{ C_0^{(6)}(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(6)}(\theta, \varphi)) \right\} + \dots \quad (14)$$

ただし、V<sub>0</sub>、B、および C は定数である。

ロ) 不完全結晶；

い) 最近接の陽イオンが空位である場合

<110> 軸上の最近接陽イオンが空位であるとしてこの軸の方向を極軸に選ぶと、二番目の殻にある11個の点電

荷の作るポテンシャル,  $V_{II}'$  は次のようになる,

$$\begin{aligned}
 V_{II}' = & -\frac{11e^2}{\sqrt{2}a} + \frac{e^2}{(\sqrt{2}a)^2} r C_0^{(1)}(\theta, \varphi) \\
 & + \frac{e^2}{(\sqrt{2}a)^3} r^2 C_0^{(2)}(\theta, \varphi) + \frac{e^2}{(\sqrt{2}a)^4} r^3 C_0^{(3)}(\theta, \varphi) \\
 & - \frac{18}{3} \frac{e^2}{(\sqrt{2}a)^5} r^4 \left\{ C_0^{(4)}(\theta, \varphi) \right. \\
 & \quad + \frac{5\sqrt{10}}{26} (C_2^{(4)}(\theta, \varphi) + C_{-2}^{(4)}(\theta, \varphi)) \\
 & \quad \left. - \frac{3\sqrt{70}}{52} (C_4^{(4)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(4)}(\theta, \varphi)) \right\} \\
 & + \frac{e^2}{(\sqrt{2}a)^6} r^5 C_0^{(5)}(\theta, \varphi) \\
 & - \frac{379}{128} \frac{e^2}{(\sqrt{2}a)^7} r^6 \left\{ C_0^{(6)}(\theta, \varphi) \right. \\
 & \quad + \frac{39\sqrt{105}}{758} (C_2^{(6)}(\theta, \varphi) + C_{-2}^{(6)}(\theta, \varphi)) \\
 & \quad - \frac{195\sqrt{14}}{758} (C_4^{(6)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(6)}(\theta, \varphi)) \\
 & \quad \left. + \frac{39\sqrt{231}}{758} (C_6^{(6)}(\theta, \varphi) + C_{-6}^{(6)}(\theta, \varphi)) \right\} \\
 & + \dots \quad (15)
 \end{aligned}$$

ii) 次近接の陽イオンが空位である場合

<001> 軸上の次近接陽イオンが空位であるとしてこの軸の方向を極軸に選ぶと, 四番目の殻にある5個の点電荷の作るポテンシャル,  $V_{IV}'$  は次のようになる,

$$\begin{aligned}
 V_{IV}' = & -\frac{5e^2}{2a} + \frac{e^2}{(2a)^2} r C_0^{(1)}(\theta, \varphi) + \frac{4e^2}{(2a)^3} r^2 C_0^{(2)}(\theta, \varphi) \\
 & + \frac{e^2}{(2a)^4} r^3 C_0^{(3)}(\theta, \varphi) - \frac{5e^2}{2(2a)^5} r^4 \left\{ C_0^{(4)}(\theta, \varphi) \right. \\
 & \quad \left. + \sqrt{\frac{7}{10}} (C_4^{(4)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(4)}(\theta, \varphi)) \right\} \\
 & + \frac{e^2}{(2a)^6} r^5 C_0^{(5)}(\theta, \varphi) + \frac{e^2}{4(2a)^7} r^6 \left\{ C_0^{(6)}(\theta, \varphi) \right. \\
 & \quad \left. + 3\sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(6)}(\theta, \varphi)) \right\} \\
 & + \dots \quad (16)
 \end{aligned}$$

II-C. 非緩和励起状態間の  $C_m^{(k)}$  の行列要素

$a_{1g}$   $t_{1u}$  電子配置の12個の状態, すなわち  $|\Gamma_1^-\rangle$ ,  $|\Gamma_4^-(A^i)\rangle$ ,  $|\Gamma_3^-(B^j)\rangle$ ,  $|\Gamma_5^-(B^k)\rangle$ ,  $|\Gamma_4^-(C^l)\rangle$  ( $i=x, y, z$ ;  $j=u, v$ ;  $k=\xi, \eta, \zeta$ ) の間の  $V_c$  の行列要素を求める。各状態の波動関数は, Toyozawa と Inoue<sup>4)</sup> の求めた波動関数を一部修正した以下のものを用いる。

対称化した軌道波動関数を  $X_+$ ,  $Y_+$ ,  $Z_+$  と表し, 反対称化した軌道波動関数を  $X_-$ ,  $Y_-$ ,  $Z_-$  で表すことにして,

$$X_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ a_{1g}(1) t_{1u,x}(2) \pm t_{1u,x}(1) a_{1g}(2) \right\},$$

$$Y_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ a_{1g}(1) t_{1u,y}(2) \pm t_{1u,y}(1) a_{1g}(2) \right\}, \quad (17)$$

$$Z_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ a_{1g}(1) t_{1u,z}(2) \pm t_{1u,z}(1) a_{1g}(2) \right\},$$

また, 一重項スピン関数を  $\Theta_0$  で表し,

$$\Theta_0 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right\}, \quad (18)$$

三重項スピン関数を,  $\Theta_x$ ,  $\Theta_y$ ,  $\Theta_z$  で表し,

$$\Theta_x \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha(1)\alpha(2) - \beta(1)\beta(2) \right\},$$

$$\Theta_y \equiv \frac{i}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha(1)\alpha(2) + \beta(1)\beta(2) \right\}, \quad (19)$$

$$\Theta_z \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \right\},$$

とする, ただし, ( ) 内の 1, 2 は電子の番号;  $i$  は虚数単位を意味する, またスピン関数の  $\alpha$  はアップスピン,  $\beta$  はダウンスピンに対するスピン関数である。

上に定義した,  $X_{\pm}$ ,  $Y_{\pm}$ ,  $Z_{\pm}$ ,  $\Theta_0$ ,  $\Theta_x$ ,  $\Theta_y$ ,  $\Theta_z$  を用いて12個の状態の波動関数は次のように与えられる;

$$\left. \begin{aligned}
 \psi(\Gamma_1^-) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (X_- \Theta_x + Y_- \Theta_y + Z_- \Theta_z) \\
 \psi(\Gamma_4^-, A^x) &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Z_- \Theta_y - Y_- \Theta_z) \\
 \psi(\Gamma_4^-, A^y) &= \frac{i}{\sqrt{2}} (X_- \Theta_z - Z_- \Theta_x) \\
 \psi(\Gamma_4^-, A^z) &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_- \Theta_x - X_- \Theta_y) \\
 \psi(\Gamma_3^-, B^u) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2Z_- \Theta_z - X_- \Theta_x - Y_- \Theta_y) \\
 \psi(\Gamma_3^-, B^v) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_- \Theta_x - Y_- \Theta_y) \\
 \psi(\Gamma_5^-, B^{\xi}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_- \Theta_z + Z_- \Theta_x) \\
 \psi(\Gamma_5^-, B^{\eta}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Z_- \Theta_x + X_- \Theta_z) \\
 \psi(\Gamma_5^-, B^{\zeta}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_- \Theta_y + Y_- \Theta_x) \\
 \psi(\Gamma_4^-, C^x) &= X_+ \Theta_0 \\
 \psi(\Gamma_4^-, C^y) &= Y_+ \Theta_0 \\
 \psi(\Gamma_4^-, C^z) &= Z_+ \Theta_0
 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$a_{1g}$  および  $t_{1u}$  分子軌道の正確な関数型は未だ計算されていないので, 以下の計算では各々  $s$ - および  $p$ -関数を用いることにする, すなわち

$$a_{1g}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{a_{1g}}(r), \quad (21)$$

$$t_{1u,i}(r, \theta, \varphi) = R_{t_{1u,i}}(r) \cdot \Phi_{t_{1u,i}}(\theta, \varphi), \quad (i=x, y, z)$$

ただし,  $\Phi_{t_{1u,i}}$  は球面調和関数  $Y_{km}(\theta, \varphi)$  を用いて,

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{t_{1u},r} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{1-1}(\theta, \varphi) - Y_{11}(\theta, \varphi) \} \\ \Phi_{t_{1u},\varphi} &= \frac{i}{\sqrt{2}} \{ Y_{1-1}(\theta, \varphi) + Y_{11}(\theta, \varphi) \} \\ \Phi_{t_{1u},z} &= Y_{10}(\theta, \varphi) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

で与えられる。

$$\langle l' m' | C_m^{(k)} | l'' m'' \rangle = \int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) C_m^{(k)} Y_{l''m''}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (23)$$

とおけば、球面調和関数の積分に関する一般的な性質より、 $\langle l' m' | C_m^{(k)} | l'' m'' \rangle$  は次の場合に限り 0 でない、すなわち

- (i)  $m = m' - m''$
- (ii)  $k + l' + l'' = \text{偶数}$
- (iii)  $|l' - l''| \leq k \leq l' + l''$

従って我々の場合は、

$$\begin{aligned} \langle 00 | C_m^{(k)} | 00 \rangle &= \begin{cases} 1 : k=0 \text{ のとき} \\ 0 : k \neq 0 \text{ のとき} \end{cases} \\ \langle 1m' | C_m^{(k)} | 1m'' \rangle &= \langle 1m' | C_{m'-m''}^{(k)} | 1m'' \rangle \\ &= \begin{cases} \langle 1m | C_0^{(0)} | 1m \rangle = 1 & : k=0 \text{ のとき} \\ \langle 1m' | C_{m'-m''}^{(2)} | 1m'' \rangle & : k=2 \text{ のとき} \\ 0 & : k \neq 0, 2 \text{ のとき} \end{cases} \end{aligned}$$

となり、 $k=2$  に対しては、

$$\begin{aligned} \langle 11 | C_0^{(2)} | 11 \rangle &= \langle 1-1 | C_0^{(2)} | 1-1 \rangle = -\frac{1}{5} \\ \langle 10 | C_0^{(2)} | 10 \rangle &= \frac{2}{5} \end{aligned}$$

となる。従って  $t_{1u}$  として  $p$ -関数を考える限り、行列

要素の残るポテンシャルは、(15), (16)より

$$\begin{aligned} V_{II}' &= -\frac{11e^2}{\sqrt{2}a} + \frac{e^2}{(\sqrt{2}a)^3} r^2 C_0^{(2)}(\theta, \varphi), \\ V_{IV}' &= -\frac{5e^2}{2a} + \frac{4e^2}{(2a)^3} r^2 C_0^{(2)}(\theta, \varphi), \end{aligned}$$

となる。以上の考察より、陽イオン空位の影響を表す有効ハミルトニアンとしては、nn, nnn いずれの場合も

$$V(r) = \alpha r^2 C_0^{(2)}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \alpha (3z^2 - r^2) \quad (24)$$

で与えられる。ただし、定数項は系全体のエネルギーをシフトさせるだけであるから(24)より落した。また  $\alpha$  は定数で、実験より決めるアジャスタブルパラメーターと考える。空位の位置が nn でも、nnn でもハミルトニアンとしては共に(24)で表わされるが、nn の場合は結晶の  $\langle 110 \rangle$  軸が、nnn の場合は  $\langle 001 \rangle$  軸が、それぞれ Z 軸であることに注意しなければならない。(24)のハミルトニアンの行列表示を表 2 に与える。表中にある  $A$  は  $A = \alpha r^2$  を意味する、ただし  $r^2$  は  $t_{1u}$  軌道に対する  $r^2$  の平均値である。(24)は正方対称、 $D_{4h}$  の結晶場に対するハミルトニアンである、したがって以後  $V_{tet.}$  と書くことにする。

### III. 結果および考察

A 吸収帯および C 吸収帯に対する、一次モーメントに関する二次モーメントのうち、 $V_{tet.}$  に基因する部分

表2. 正方対称場摂動ハミルトニアン  $V(r)$  の行列表示

		$\Gamma_1^-$	$\Gamma_4^-$	$\Gamma_3^-$	$\Gamma_5^-$	$\Gamma_4^-$
${}^3T_{1u}$	$\psi(\Gamma_1^-)$	0	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{5}A$	0
	$\psi(\Gamma_4^-, A^x)$	$\frac{1}{10}A$	0	0	0	$-i\frac{3}{10}A$
	$\psi(\Gamma_4^-, A^y)$		$\frac{1}{10}A$	0	0	$i\frac{3}{10}A$
	$\psi(\Gamma_4^-, A^z)$			$-\frac{1}{5}A$	0	0
	$\psi(\Gamma_3^-, B^u)$			$\frac{1}{5}A$	0	0
	$\psi(\Gamma_3^-, B^v)$			$-\frac{1}{5}A$	0	0
	$\psi(\Gamma_5^-, B^f)$				$\frac{1}{10}A$	0
	$\psi(\Gamma_5^-, B^g)$				$\frac{1}{10}A$	0
					$-\frac{1}{5}A$	0
${}^1T_{1u}$	$\psi(\Gamma_4^-, C^x)$					$-\frac{1}{5}A$
	$\psi(\Gamma_4^-, C^y)$					$-\frac{1}{5}A$
	$\psi(\Gamma_4^-, C^z)$					$\frac{2}{5}A$

を各々、 $\langle E^2 \rangle_{\text{tetr.}^A}$  および  $\langle E^2 \rangle_{\text{tetr.}^C}$  と書くことにすれば、これは表2を用いて次のように計算される、すなわち

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle_{\text{tetr.}^A} &= 2 \left( -\frac{1}{5} \nu^2 + \frac{1}{10} \mu^2 \right)^2 A^2, \\ \langle E^2 \rangle_{\text{tetr.}^C} &= 2 \left( -\frac{1}{5} \mu^2 + \frac{1}{10} \nu^2 \right)^2 A^2. \end{aligned} \quad (25)$$

(25)から導かれる重要な結論の一つは、 $\langle E^2 \rangle_{\text{tetr.}^C}$  と  $\langle E^2 \rangle_{\text{tetr.}^A}$  の比は、正方対称場の強さを表すパラメータ  $A$  の大きさには依存せず、ただ、C吸収帯とA吸収帯の双極子強度の比、 $R (\equiv \mu^2/\nu^2)$ 、だけによって決まるということである、すなわち、

$$\gamma(R) \equiv \frac{\langle E^2 \rangle_{\text{tetr.}^C}}{\langle E^2 \rangle_{\text{tetr.}^A}} = \left( \frac{2R-1}{R-2} \right)^2 \quad (26)$$

A吸収帯およびC吸収帯の二次モーメントについての実験結果を表3にまとめておく。同表の右端の欄には、(26)から計算した  $\gamma(R)$  の値、 $\gamma_{\text{calc.}}$ 、と実験値から求めた  $M_{2,C}/M_{2,A} = \gamma_{\text{exp.}}$  とを載せてある。また、図2に

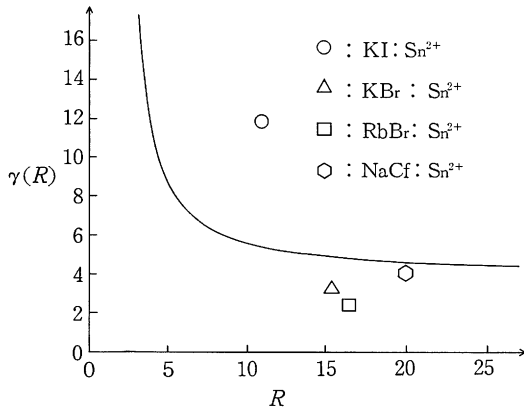


図2. 正方対称場摂動に基づく二次モーメントの、C吸収帯への寄与とA吸収帯への寄与の比、 $\gamma(R)$ 、の  $R$  依存性。実線は、(26)式の理論曲線を示す。

は、 $\gamma_{\text{exp.}}$  を  $R$  の関数として描いてある、図中の実線は(26)から得られる曲線を示している。

(1)または(2)における温度に関係した項は、電子-格子相互作用(または電振相互作用)によってもたらされていることが知られており、高温では次式のようになる<sup>7)</sup>、

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle_{eL^A} &= \left[ \frac{1}{2} a^2 + \frac{1}{12} (\mu^2 - 2\nu^2)^2 (2b^2 + 3c^2) \right] kT, \\ \langle E^2 \rangle_{eL^C} &= \left[ \frac{1}{2} a^2 + \frac{1}{12} (2\mu^2 - \nu^2)^2 (2b^2 + 3c^2) \right] kT, \end{aligned} \quad (27)$$

ここで、 $a$ 、 $b$ 、および  $c$  はそれぞれ、 $\alpha_{1g}$ 、 $\epsilon_g$ 、および  $\tau_{2g}$  の既約表現に属するモードの格子振動との電子-格子相互作用の強さを表す結合定数である。A吸収帯およびC吸収帯の二次モーメントの温度依存性を測定することにより、(27)を用いて、 $a^2$  および  $(2b^2 + 3c^2)$  が得られ、温度に依存しない項から  $A$  が得られる。その結果を表4にまとめてある。この表からわかるように、ハロゲン化アルカリ中の  $\text{Sn}^{2+}$  中心に対しては、正方対称場の摂動の大きさは、電子-格子相互作用(動的ヤーン・テラー効果)の大きさと同程度のものであるということに注目すべきことであろう。

本論文で用いた近似の範囲では、正方対称場の摂動はA吸収帯およびC吸収帯の0次モーメントおよび一次モーメントには何の影響も与えないことに注意したい、それは吸収帯間のエネルギー差を  $W$  とするとき、各吸収帯の準位の混じりは  $A/W$  の程度であり、また各吸収帯のエネルギー準位の重心は一定に保たれているからである。

IIで有効ハミルトニアンを導く際に置いた仮定の内容をここで検討しておく。

1) 点電荷モデル: 不純物イオンの場所での結晶場は、近傍の陽イオンが空位である場合にも、正規の格子点にある点電荷によって作られていると仮定した。実際

表3. 二次モーメント  $M_2(T)$  の実験データに最もよく合う(2)式のパラメータの値

文献	試料	$R$	バンド	$M_2'$ (eV <sup>2</sup> )	$M_2''$ (eV <sup>2</sup> )	$\nu$ (Hz)	$\gamma_{\text{exp.}}$	$\gamma_{\text{calc.}}$
8	KI : Sn <sup>2+</sup>	11.0	A	$6.3 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{12}$	12.1	5.4
			C	$7.6 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{12}$		
17	KBr : Sn <sup>2+</sup>	15.4	A	$3.5 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{12}$	3.3	4.9
			C	$11.6 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{12}$		
17	RbBr : Sn <sup>2+</sup>	16.5	A	$4.7 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{12}$	2.5	4.9
			C	$11.8 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{12}$		
18	NaCl : Sn <sup>2+</sup>	20.0	A	$4.0 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{12}$	4.1	4.7
			C	$16.4 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{12}$		

表4. 正方対称場パラメーター, Aおよび電子・格子相互作用パラメーター, a, b, c の値

試料	A(eV)		$a^2$ (eV)	$\frac{1}{5}(2b^2+3c^2)$ (eV)
	A-バンド	C-バンド		
KI : Sn <sup>2+</sup>	0.24	0.35	0.344	0.353
KBr : Sn <sup>2+</sup>	0.51	0.42	0.693	0.334
RbBr : Sn <sup>2+</sup>	0.58	0.42	0.486	0.450
NaCl : Sn <sup>2+</sup>	0.52	0.49	0.881	0.445

の結晶では、陽イオン空位を取りまくイオンはもはや正規の格子点にはないであろう。しかし、不純物イオンの場所で結晶場の対称性を理論的に評価することは大変難しい。ポテンシャルとして Buckingham 型を用いて、電子計算機シミュレーションで予備的な計算をしてみた結果、周囲のイオンは協同的な極めて複雑な動きをするが、直観的に予想されるものよりはむしろ対称性を落さないように動くことがわかった。

2)  $t_{1u}$  分子軌道: TI<sup>+</sup> 型中心に対する  $t_{1u}$  分子軌道の正確な関数型は未だ得られていないので、II では  $k$ -関数を用いた。もし、一般的な  $t_{1u}$  の分子軌道を用いるならば、正方対称の結晶場ポテンシャルには、ここで考慮した項の他に、さらに高次の立方調和関数  $V_u(E_g)$  が含まれることになろう<sup>19)</sup>。しかし、TI<sup>+</sup> 型中心の場合、問題の電子は不純物イオンにかなりよく局在していることが実験的に確かめられているので、 $k$ -関数を用いることはそれ程悪い近似ではないと思われる。

以上のような近似あるいは仮定の存在を考えれば、図2における実験と理論の一致は充分満足すべきものである。

#### IV. おわりに

ハロゲン化アルカリに Sn<sup>2+</sup> のような二価の不純物イオンを添加した系で見られる、A吸収帯およびC吸収帯の二次モーメントにおける温度に依存しない項の起源を電荷補償陽イオン空位による正方対称の結晶場の摂動というモデルで、定性的にも定量的にも説明することができた。理論と実験の一致は完全ではないが、用いた仮定および近似を考えれば充分満足できるものである。

このモデルに基づいた同様の解析は、Pb<sup>2+</sup> を添加した系に対して適用することができる。Pb<sup>2+</sup> の場合には、スピン-軌道相互作用が、Sn<sup>2+</sup> に比べて大きいので、双極子強度の比  $R$  はずっと小さい。式(2)の有効性をチェ

ックする為にも、ハロゲン化アルカリに Pb<sup>2+</sup> を添加した系での、 $M_{2,c'}/M_{2,A'}$  の比を実験的に得ることが大いに期待される。

#### 謝 辞

本論文のモデルの基になったアイディアに関し有役な議論をしていただいた、米国プリンストン大学の D. S. McClure 教授に感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) TI<sup>+</sup> 型中心についての一般的解説については、例えば、塩谷繁雄他編、光物性ハンドブック(朝倉書店、1984)中の「TI<sup>+</sup> 型 (ns<sup>2</sup> 型) 中心」(p. 411, 神志那良雄, 福田敦夫)を参照せよ。
- 2) W. B. Fowler: "Physics of Color Centers" (edited by W. B. Fowler), Academic Press, 133 (1968).
- 3) 小島 忠宜, 小島 和子: 日本物理学会誌, **35**, 603 (1974).
- 4) Y. Toyozawa and M. Inoue, J. Phys. Soc. Japan **20**, 1289 (1965); **21**, 1663 (1966).
- 5) K. Cho, J. Phys. Soc. Japan **25**, 1372 (1968).
- 6) P. W. M. Jacobs and K. Oyama, J. Phys. **C8**, 851 (1975); **C8**, 865 (1975).
- 7) A. Honma, Sci. Light (Japan) **16**, 229 (1967); J. Phys. Soc. Japan **24**, 1082 (1968).
- 8) Y. Kamishina, V. S. Sivasankar and P. W. M. Jacobs, J. Chem. Phys. **76**, 4677 (1982).
- 9) S. G. Zazubovich, N. E. Lushchik and Ch. B. Lushchik, Opt. spectry. **15**, 203 (1963).
- 10) P. Koeze and J. Volger, Physica (Utrecht) **37**, 467 (1967).
- 11) Ch. B. Lushchik, J. Luminescence **1**, **2**, 594 (1970).
- 12) A. Fukuda, J. Phys. Soc. Japan **27**, 96 (1969).
- 13) A. Fukuda, Phys. Rev. Lett. **26**, 314 (1971).
- 14) E. Realo and S. Zazubovich, phys. stat. sol. (b) **57**, 69 (1973).
- 15) C. J. Delbecq, R. Hartford, D. Schoemaker and P. H. Yuster, Phys. Rev. **B13**, 3631 (1976).
- 16) V. Hizhnyakov and S. Zazubovich, phys. stat. sol. (b) **86**, 733 (1978).
- 17) K. O. Gannon and P. W. M. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids, **36**, 1375 (1975); **36**, 1383 (1975).
- 18) L. L. Coatsworth and P. W. M. Jacobs, 未発表.
- 19) 上村 洗, 菅野 暁, 田辺行人: 配位子場理論とその応用(裳華房) p. 129 (1969).