ガラス内の Eu^{3+} の発光スペクトルの 組成および温度依存性

小見山 享・上 野 力

(大阪工業技術試験所)

Compositional and Temperature Dependency of Emission Spectra of Eu^{3+} in Glasses

By

Tōru KOMIYAMA and Tsutomu UENO

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Ikeda)

The authors have discussed on the properties of effective crystal field around Eu^{3+} by chiefly studying the compositional and temperature dependency of emission spectra of Eu^{3+} in glasses.

Changing the type of network forming ion, it was found that, in the series phosphate-, silicate-, germanate-, borosilicate- and borate-glass, splitting of emission line for the 5D_0 - 7F_1 transition due to crystal field increased, emission line for the 5D_0 - 7F_0 transition displaced toward higher energy, and the symmetry and uniformity of crystal field around the Eu^{3+} -sites decreased. These results may be explained in connection with strength of interaction of Eu^{3+} with the surrounding oxygen ion, which is depend on bonding strength between the network forming ion and the oxygen ion.

It was recognized about the effect of network modifying ion that the uniformity of crystal field around the Eu^{3+} -sites decreased as the charge of ion increased and the ionic radius decreased.

Half-width of the emission line for the the 5D_0 - 7F_0 transition showed less temperature dependency in the range from RT to LNT in glasses in contrast with the case of crystal host. This fact indicates that the broadening of the emission line in glass is chiefly due to the nonuniformity of crystal field arising from the lack of long range order in glass structure.

[Received September 6, 1971]

1. 緒 言

固体内の稀土類イオンの分光学的性質は、母体が結晶固体の場合には、結晶場理論の対象として詳細な研究が行なわれているが、ガラスのような非晶質固体内の場合には、いわゆる稀土類元素を含むガラスが、レーザー材料をはじめ光学用あるいは磁気光学用の材料として、いくつかの用途が提案され注目を引いているにもかかわらず、現在まで系統的な研究はなされてなく、ガラス構造との関係は明らかでない。

ところで、ガラス内の稀土類イオンの分光学的性質のうち特に発光特性については、ガラスレーザーの開発との関連で、ガラス組成の影響に関する多数の報告がある^{1)~8)}。しかし、これらは主としてガラス修飾イオン(以下 NWM)の種類や割合を変化させた場合であり、ガラス形成イオン(以下 NWF)が異なるガラス系の間で

の直接的な比較についてはほとんど述べられていない。

著者らは稀土類イオンの発光特性、特に発光スペクトルにおける発輝線の分裂、シフト、強度比、広がり、などの母体ガラス組成依存性を、NWMの場合だけでなく、むしろ主としては、後述するようにこれらに対してより顕著な差を与える NWFの種類を変化させた場合で観察した。そして、ガラス内の稀土類イオンの挙動と母体ガラス組成との関係、さらにいえば稀土類イオンと周囲との相互作用を支配する要因について考察した。

つぎに、稀土類イオンの発光スペクトルに対する温度の影響は実際的にも重要であるが⁹⁾、ガラス内の場合、これに関する従来の報告では^{9)~11)}、温度範囲もせまく母体ガラス組成も限られたものでしかない。著者らは、液体窒素温度(以下 LNT)~393°Kの範囲で発光スペクトルを測定し、結晶内の場合との温度依存性の違いを示

すとともに、これに基づいてガラス内における発輝線の拡がりに関して検討を加えた。

以上要するに、本報告はガラス内の稀土類イオンの分光学的性質ならびに存在状態をより良く理解するために主に発光スペクトルの母体ガラス組成と温度依存性を調べ、その結果に基づいて稀土類イオンに対する有効な結晶場の様子を論じたものである。

なお、代表的な稀土類イオンとして、発光スペクトルが比較的単純であること、各発輝線の性質がよく知られていること、などの理由により Eu^{3+} を採用した。

2. 実験方法

2.1 試料

母体ガラスは、 $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $3\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $4\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $2\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $3\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-0.6RO}$ (R は Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, 以上いずれもモル比) などである。ユーロピウムは Eu_2O_3 として、1 モル % の割合になるように添加した。

ガラスの原料には、99.9% の Eu_2O_3 、ブラジル水晶の粉末のほかに、特級試薬の H_3BO_3 , H_3PO_4 (85%) およびその他の該当する酸化物、炭酸塩、などを使用した。パッチは、容量約 50 ml の白金坩堝に入れ、電気炉中で熔融した後、黒鉛型にキャストした。そして、約 10 mm 角の大きさに研磨して揃え、さらにピッチミギで仕上げて測定試料とした。

2.2 測定

2.2.1 吸収スペクトル 光吸収スペクトルは、島津製自記分光光度計 SV-50 A 型を用いて室温 (以下 RT) で測定した。

2.2.2 発光スペクトル 発光スペクトルは、ダブルプリズムモノクロメーターを用い全試料について同一のスリット幅で測定した。測定の概略を図-1 に示す。なお、受光には R-106 (分光感度特性 S-19) の光電増倍管を使用した。発光強度はその光電出力で表わし、分光感度補正は行なわなかった¹³⁾。

発光スペクトルは、LNT $\sim$ 393°K の温度範囲で測定

Fig. 1. Schematic drawing for emission spectra.

したが、RT 以上での試料の加熱には、内径 30 mm、厚さ 2 mm のステンレス製筒の周囲にニクロム線を巻いた小型電気炉を使用した。温度は試料表面で測定したが設定温度での変動は $\pm 5^\circ\text{C}$ であった。

2.2.3 励起スペクトル 励起スペクトルは、約 $16,400\text{ cm}^{-1}$ 附近の最強発輝線について LNT で測定した。試料は、キセノンランプ (500 W) からの連続光を、モノクロメーターで分光して励起した。

3. 結果

3.1 吸収スペクトルについて

図-2 に、吸収スペクトルの例として、母体が磷酸塩ガラスの場合 (実線) を示す。紫外から可視域にかけてみられるシャープで弱い吸収は、 Eu^{3+} に基づくものである。一方、図-2 で点線で示したのは、真空中で熔融して得た約 20 ppm の Eu_2O_3 を含むシリカガラス¹³⁾ の場合であるが、約 2900 Å 付近を中心とした幅の広い強い吸収がみられる。これは、 Eu^{2+} の存在によるものである¹⁴⁾。このことから、通常の条件下で熔融した場合には、ユーロピウムは 3 価の状態としてのみガラス内に溶存することがわかる。

3.2 励起スペクトルについて

Fig. 2. Absorption spectra of Eu^{2+} and Eu^{3+} in glasses at RT.

— : $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, : $3\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$, - · - · : $4\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.
Fig. 3. Excitation spectra of Eu^{3+} in glasses at LNT.

図-3 に、珪酸塩、燐酸塩、硼酸塩の各ガラス内での約 $16,400\text{ cm}^{-1}$ 附近の発輝線 (5D_0 - 7F_2) に対する励起スペクトルを示す。各発輝線の強度が母体ガラス組成で異なっているのは、発光の量子効率が組成に依存して変化することを意味している。

3.3 発光スペクトルについて

図-4 に、 Eu^{3+} のエネルギー準位図の一部を示すが¹⁵⁾、著者らが測定したのは、すべて最低励起準位 5D_0 から基底状態の 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 の各準位への遷移による発輝線である。なお、各遷移の特徴と 7F_j 準位の分裂の数については、すでに紹介した¹²⁾。

Fig. 4
Energy level diagram
for Eu^{3+} (after G.H.
Dieke¹⁵⁾).

図-5～図-7 に、LNT で測定した発光スペクトルを示す。ただし、図-5 は燐酸塩およびゲルマネートガラス、図-6 は硼酸塩および硼珪酸塩ガラス、図-7 は珪酸塩ガラス、の場合である。

また、図-7 には発光スペクトルの温度変化の例として、珪酸塩ガラスでの 393°K の場合を示した。

発光スペクトルの母体ガラス組成と温度依存性に関する結果を、表-1、表-2、図-8 にまとめた。なお表-1と表-2 に示した結果は、すべて LNT で測定した発光スペクトルから求めたものである。

Fig. 5. Emission spectra of Eu^{3+} in glasses at LNT.

Fig. 6. Emission spectra of Eu^{3+} in glasses at LNT.

Fig. 7. Emission spectra of Eu^{3+} in glass ($3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) at LNT (—) and 393°K (.....).

Table 1. Comparison of splitting (5D_0 - 7F_1), position (5D_0 - 7F_0), ratio of intensity (5D_0 - 7F_2 / 5D_0 - 7F_1), half-width (5D_0 - 7F_0), of emission line of Eu^{3+} in glasses, strength of electrostatic bond (NWF-O) and single bond strength of host.

Host-glass (Mol-ratio)	Splitting (cm^{-1})	Position (cm^{-1})	Ratio	Width (cm^{-1})	Z/CN	SBS (kcal)
$3\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$	161	17,238	1.18	68	5/4	105
$3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	184	17,256	1.32	85	4/4	99
$3\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	211	17,256	1.40	90	4/4	101
$2\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	225	17,259	1.35	99	—	95
$4\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	235	17,274	1.40	114	3/4	84

Table 2. Half-width of emission line for the 5D_0 - 7F_0 transition of Eu^{3+} in glass (P_2O_5 -0.6 RO) at LNT.

R	Half-width(cm^{-1})	R	Half-width(cm^{-1})
Li	77	Mg	78
Na	70	Ca	73
K	65	Sr	69
Rb	64	Ba	68

3.3.1 発輝線の分裂 図-5～図-7 の発光スペクトルで、 5D_0 - 7F_1 および 5D_0 - 7F_2 の各遷移による発輝線の分裂は、大きさとも明確さにおいて母体ガラス組成による差が認められる。

いま硼酸塩ガラスの場合 (図-6), 5D_0 - 7F_2 遷移によ

る発輝線では、分裂が大きくはっきりと認められるのに対し、 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移の場合にはほとんど存在していないようにみえる。これは、 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移による発輝線は、特に Eu^{3+} の周囲の対称性の変化に敏感である^{12), 16)}が、後述するように硼酸塩ガラスでは対称性が低いためにブロードになり、分裂がかくされたものとみなされる。したがって、分裂の大きさは ${}^5D_0-{}^7F_1$ 遷移による発輝線について調べるのが適当であり、著者らはこれに関する尺度として分裂した両端のピーク間の距離を求めた。表-1 の第2欄に、この結果を示した。

表-1 から、結晶場の Stark 効果による発輝線 (${}^5D_0-{}^7F_1$) の分裂は、燐酸塩ガラス内で最も小さく、ついで珪酸塩、ゲルマネートガラス内の順であり、硼酸塩ガラス内ではもっとも大きいことがわかる。また、 SiO_2 を B_2O_3 で置換することによって、著しく分裂が増大する。

3.3.2 発輝線のシフト 表-1 の第3欄に、分裂しない ${}^5D_0-{}^7F_0$ 遷移による発輝線の位置を示した。

シフトに対する母体ガラス組成変化の影響が小さいのは、 Eu^{3+} の場合むしろ当然といえるが、硼酸塩、ゲルマネートおよび珪酸塩、燐酸塩の各ガラス内の順に、低エネルギー側にシフトする傾向が認められた。

3.3.3 発輝線の強度比と広がり ${}^5D_0-{}^7F_1$ 遷移の発光強度（面積強度で表わす）に対する ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移の発光強度の比 (I) および ${}^5D_0-{}^7F_0$ 遷移による発輝線の広がり（半値幅 $\Delta\nu$ で表わす）はそれぞれ Eu^{3+} に対する結晶場の対称性と均一性を示す尺度として考えることができる¹²⁾。5種類の母体ガラスにおけるこれらの値を表-1 の第4欄と第5欄に示す。

Eu^{3+} に対する結晶場の対称性と均一性は、燐酸塩ガラス内でもっとも高く、珪酸塩、ゲルマネート、硼珪酸塩、硼酸塩の各ガラスの順に低下することがわかる。すなわち、硼酸塩ガラスでは、 Eu^{3+} の周囲の酸素イオン（以下 O^{2-} ）の配位状態がもっとも乱れていることを示唆している。

なお、いままで述べてきた結果の比較において、硼酸塩ガラスのみ NWF/NWM の比が異なっている。硼酸塩ガラスでは、この比が3~4 附近を中心にして、特性値の変化に不連続の生ずることが知られている²⁾。しかし、現在の場合、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ の比を3にしても、前述した母体ガラスの順序が変わるほどの変化は認められないことを確認している。

つぎに、 $\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{RO}$ のガラス内での半値幅を表-2 に示した。半値幅の変化は表-1 にみられるほど大きくはないが、R のイオン半径が増大するとともに、また電荷が小さいほど減少することがわかる。

3.3.4 温度依存性 発光スペクトルは、RT 以上で温度上昇とともにブロードになり、400°K 以上ではもはや各発輝線の間の境界が明確にならないほど、ぼやけ

てくる。なお、本実験の結果では、発輝線 (${}^5D_0-{}^7F_0$) の温度シフトは認められなかった。

発光スペクトルの温度による変化は、 ${}^5D_0-{}^7F_0$ 遷移による発輝線の半値幅の値で整理した。図-8 にこの結果を示す。図-9 は、比較を容易にするために、各温度での半値幅の値を RT での値に対する変化率、すなわち $\Delta\nu_T/\Delta\nu_{RT}$ で表わしたものであるが、結晶母体内での一例として、 Y_2O_3 内の Eu^{3+} の場合¹⁷⁾を併記した。

発光スペクトルの温度依存性として、つぎのことがいえる。① 母体がガラスの場合、RT 以下では半値幅の温度変化がほとんどみられないのに対し、結晶内では温度の低下とともに著しく半値幅が減少する。② ガラス内の場合、330°K 附近以上から半値幅の増加が顕著にな

Fig. 8. Temperature dependence of half-width of emission line for the ${}^5D_0-{}^7F_0$ transition of Eu^{3+} in glasses.

Fig. 9. Temperature dependence of half-width of emission line for the ${}^5D_0-{}^7F_0$ transition of Eu^{3+} in glasses and crystal relative to RT, $\Delta\nu_T/\Delta\nu_{RT}$.

る。増加の割合は、393°K では RT での値の約 1.2～1.4 倍であるが、ガラス間の差はほとんど認められない。③ いずれの母体ガラスにおいても、温度上昇とともに発光強度比 I がわずかに減少する。たとえば、硼酸塩ガラス内の場合、RT では 1.36、393°K では 1.28 である。

4. 考 察

4.1 発光スペクトルの母体ガラス組成依存性

(1) NWF の種類が異なる場合

Eu^{3+} の発光スペクトルの種々の変化は、各母体ガラスにおける Eu^{3+} とその周囲の O^{2-} との相互作用の大きさを反映していると考えられる²⁾。ここで、 Eu^{3+} と O^{2-} の相互作用とは、NWF-O-Eu における Eu-O 間の場合である。したがって、これは NWF-O 間の結合状態に密接な関係があるといえよう。たとえば、NWF-O 間の結合が比較的強固で、 O^{2-} の電子雲がより強く引き締められている状態では、 Eu^{3+} に対する O^{2-} の電場の影響は比較的小さく、したがって Eu-O 間の相互作用は小さいとみなされる。

いま、NWF-O 間の結合の強さに関して、NWF の酸素配位数が考慮に入れられているパラメーターを採用した。表-1 の第 6 欄に示したのは、 Z/CN (Z は原子価、 CN は配位数) で定義される、 O^{2-} に対する各 NWF の静電結合の強さである¹⁸⁾。また、第 7 欄は各母体ガラスにおける カチオンと O^{2-} 間の単一結合強度の値であるが^{19), 20)}、実際には NWF-O 間の結合強度に比例するとみなしてもよいであろう。なお、Ge および B の CN は、4 であると仮定した。表-1 で、発光スペクトルの変化と NWF-O 間の結合の強さとの間には、ほぼ対応がみられる。

まず、結晶場の Stark 効果による発輝線 (${}^5D_0-{}^7F_1$) の分裂は、燐酸塩、珪酸塩、ゲルマネート、硼珪酸塩、硼酸塩、の各ガラスの順に増大する。そこで、 Eu^{3+} に対する結晶場の対称性のひずみも、この順序で増すはずであるが³⁾、結果はほぼ一致している。すなわち、 Eu^{3+} の結晶場の対称性は、燐酸塩ガラスでもっとも高く、順次低下する傾向を示した。また、結晶場におけるひずみは、 Eu^{3+} に対する結晶場の相違をもたらすとみなされるから²¹⁾、発輝線の拡がりも同じ順序で増す。ここで、 Eu^{3+} に対する結晶場とは、 Eu^{3+} に付着している酸素多面体 (たとえば PO_4 , SiO_4 など)、さらにいえば、 Eu^{3+} に配位している O^{2-} がおよぼす電場のことである。したがって、上述の結果は、Eu-O 間の相互作用が増すにつれて、 Eu^{3+} と O^{2-} との相互変形、あるいは、 O^{2-} の電子雲が Eu^{3+} によって変形される度合がより増大する²²⁾ためと思われる。

つぎに、発輝線のシフトに関して、たとえば固体錯塩

などの場合には、中心イオンと配位子との相互作用が増すにつれて、相互間での軌道の重なりのために中心イオン内の電子間反発力が減少して、スペクトルは低エネルギー側へシフトすると考えられている²³⁾。しかし、本報告のガラス内の Eu^{3+} の場合には、むしろ逆と考えられる傾向が得られた (表-1)。Kurkjian ら²¹⁾および Gallagher ら²²⁾の結果を比較するとき、発輝線 (${}^5D_0-{}^7F_0$) の位置は珪酸塩ガラス内よりも硼酸塩ガラス内の方が高エネルギー側にあり、著者らの場合と一致する。このことは、ガラス内では、 Eu^{3+} の外殻電子軌道と O^{2-} との軌道の重なりは、たとえば Eu^{3+} の $4f$ 電子に対するシールド効果を減少させるほど強くはないことを意味しているのであろうと思われる。むしろ、硼酸塩ガラス内のように Eu-O 間の相互作用が比較的大きいと考えられる場合には、 Eu^{3+} の電子雲に対する O^{2-} の圧縮の効果のために²⁴⁾、 $4f$ 電子間の反発エネルギーは増すと推論される。

(2) NWM の種類が異なる場合

図-10 は、各 NWM のイオン半径 (Goldschmidt の値) に対して表-2 の結果を表わしたもので、発輝線の幅におよぼす NWM の影響が明確に示されている。

Fig. 10. Relation between half-width of emission line for the ${}^5D_0-{}^7F_0$ transition of Eu^{3+} and ionic radius of NWM in glass ($\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{RO}$) at LNT.

ところで、 Eu^{3+} に対する NWF の影響は、 O^{2-} を介して与えられるという考えに基づいて説明した。つまり結果として、Eu-O 間の相互作用が比較的小さい時、 Eu^{3+} の結晶場の均一性はより大きいと考えた。しかし、NWM において、たとえば Li^+ と K^+ の場合、 O^{2-} に対する起分極作用は Li^+ の方が強いとみなされるにもかかわらず、 Li^+ を含むガラスの方が発輝線の拡がりは大きいという結果が得られた。このことは、 Eu^{3+} に対する影響が、NWM と NWF とでは傾向において異なることを示している。これに対する理由の 1 つとして、 Eu^{3+} に配位している O^{2-} に、必ずしも NWM が関与するとは限らないという可能性がある²⁾ことを考えることができる。したがって 図-10 の結果について、NWF

の場合と同じ考察を適用することは不相当であり、この場合にはむしろ別の機構によると考えるべきであろう。

いま、Eu-O 間の相互作用を支配する他の要因として、Gallagher ら²⁾および Hirayama ら³⁾が提案している、網目構造における空孔の変化があげられる。すなわち、NWM の電荷が多いほど、また電荷が同じ場合イオン半径が小さいほど、網目が引き締められる効果は大きいとみなされるが、このとき、Eu³⁺ とこれに隣接する O²⁻ との距離が減少して相互作用が増し、結果として、結晶場の均一性は減少すると考えられる。

4.2 発光スペクトルの温度依存性

発光スペクトルの温度依存性に関して、発輝線の拡がりにおける結晶内とガラス内との著しい差は、RT 以下の低温で観察された。

これは、たとえばガラス網目の熱振動などに基因した Eu³⁺ の結晶場の不均一性に対する低温での温度効果よりも、むしろガラス構造の長距離秩序性の欠除に基づく各 Eu³⁺ の結晶場の不均一性の効果の方が、より大きいと思われる。これに関連して、ガラス内では半値幅が結晶内での値に比較して約 1 桁近く大きい¹⁷⁾、このような発輝線の拡がりには、まずガラス構造の不規則性によるものであり、ついで組成依存性として、各母体ガラスにおける Eu-O 間の相互作用の大きさに依存する、ということが出来る。

なお、温度上昇によって、Eu³⁺ に対する結晶場の対称性がわずかに増すと判断される結果が得られた。これは高温では Eu-O 間距離が増し、相互作用が減少するためと思われる²⁵⁾。

5. 総 括

(1) 種々の組成のガラスに Eu³⁺ を導入し、主として発光スペクトルを温度を変えて測定した。そして、発光スペクトルの母体ガラス組成と温度依存性とを調べ、その結果に基づいて、Eu³⁺ に対する有効な結晶場の様子について考察した。

(2) 通常の熔融条件下では、ユーロピウムはガラス内に Eu³⁺ としてのみ存在する。

(3) NWF の種類が異なる場合、母体が磷酸塩、珪酸塩、ゲルマネート、硼珪酸塩、硼酸塩の各ガラスの順に、結晶場の Stark 効果による発輝線の分裂が増すこと、発輝線は高エネルギー側へシフトすること、Eu³⁺ に対する結晶場の対称性と均一性が減少すること、などがわかった。これらの結果は、NWF-O 間の結合の強さに依存する Eu-O 間の相互作用の大きさに基づいて説明した。

NWM の種類が異なる場合、その電荷が多いほど、また電荷が同じ場合イオン半径が小さいほど、発輝線の

拡がりは増大することが認められた。

(4) 発光スペクトルの温度依存性に関して、発輝線の拡がりにおける結晶内とガラス内との著しい差は、RT 以下の低温で観察された。すなわち、ガラス内では RT~LNT の範囲で、線幅の温度による変化はほとんど認められなかった。このことは、ガラス内における発輝線の拡がりは、まずガラス構造の不規則性によるものであることを示している。

実験に協力された 前近畿大学理工学部学生、西野幸太郎氏に感謝の意を表す。なお、本報告の一部は昭和 46 年窯業協会年會において発表した。

文 献

- 1) C.R. Kurkjian, P.K. Gallagher, W.R. Sinclair, E.A. Sigety, *Phys. Chem. Glasses* **4** [6] 239-46 (1963).
- 2) P.K. Gallagher, C.R. Kurkjian, P.M. Bridenbaugh, *ibid.* **6** [3] 95-103 (1965).
- 3) C. Hirayama, D.W. Lewis, *ibid.* **5** [2] 44-51 (1964).
- 4) C. Hirayama, *ibid.* **7** [2] 52-5 (1966).
- 5) R.F. Woodcock, E. Snitzer, *Advances in Glass Tech.*, II, 22 (1963).
- 6) V.F. Egorova et al., *Opt. Spectrosc.* **23** [2] 148-51 (1967).
- 7) O.K. Deutchbein, C.C. Pautart, I.M. Svirchovsky, *Rev. Phys. Appl.* **2**, 29-37 (1967).
- 8) 石山正彦, 金井英三, 旭硝子研報, **15** [1] 85-96 (1965).
- 9) W.W. Holloway, M. Kestigian, F.F.Y. Wang, G.F. Sullivan, *J. Opt. Soc. Am.* **56** [10] 1409-10 (1966).
- 10) C.X. Dodd, T.W. West, *ibid.* **51** [8] 915-16 (1961).
- 11) D.K. Rice, L.G. DeShazer, *Phys. Rev.* **186** [2] 387-92 (1969).
- 12) 小見山 享, 桜井 泰, 塩谷繁雄, 工化 **72** [4] 839-43 (1969).
- 13) 小見山 享, 上野 力, 桜井 泰, 大工試季報 **21** [2] 109-16 (1970).
- 14) J.H. Mackey, J. Nahum, *Phys. Chem. Glasses* **9** [2] 52-63 (1968).
- 15) G.H. Dieke, "American Institute of Physics Handbook", 2nd ed. McGraw-Hill Book Co. (1963) p. 7.
- 16) G. Blasse, A. Bril, W.C. Nieuwpoort, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1587-93 (1966).
- 17) N.C. Chang, *J. Appl. Phys.* **34** 3500-4 (1963).
- 18) L. Pauling (小泉正夫訳), "化学結合論", 共立(1956). p. 418.
- 19) K.H. Sun, *J. Soc. Glass Tech.* **31**, 245-53 (1947).
- 20) 境野照雄, 森谷太郎, 窯協 **70** [1] 1-8 (1962).
- 21) 日本物理学会編 "量子エレクトロニクス", 朝倉 (1965), p. 100.
- 22) W.A. Weyl, E.C. Marboe, "The Constitution of Glasses", Vol. 1 Interscience Publishers, (1962) p. 39, p. 295.
- 23) たとえば B.N. Figgis (山田祥一郎訳) "配位子場理論", 南江堂 (1969). p. 233.
- 24) E.Y. Wong, I. Richman, *J. Chem. Phys.* **36** [7] 1889-92 (1962).
- 25) W.A. Weyl, "Coloured Glasses", Society of Glass Technology, (1951) p. 74.

(9/6/1971 受付)