

蛍光体中の Eu^{2+} の結晶場分裂と最低励起準位の計算

正会員 山 本 高 詩 (松下電子工業㈱)

Calculation for the Crystal Field Splittings and the Lowest Excitation Level

Energies of Eu^{2+} in Phosphors

Member Takashi Yamamoto

(Matsushita Electronics Corporation)

ABSTRACT

The crystal field splittings of the Eu^{2+} ion have been calculated with the eigen functions $|f^6 \alpha_1 S_1 L_1, sd^1; SLJM_J\rangle$. The equation for calculating matrix elements of the crystal field Hamiltonian (H_c) was derived from the application of the tensor operator technique. The calculation was carried out for both O h and D 3h symmetries. Complete equality between calculated results and related predictions with the group theory could justify this derived equation. Further energy splittings with the lowest excited multiplets of a Eu^{2+} free ion were calculated from the matrix of Hamiltonian $H = H_c + H_{el} + H_{so}$ using eigen functions $|f^6 \alpha_1 S_1 L_1, sd^1; SLJM_J\rangle$. Here, H_{el} and H_{so} denote electrostatic interactions and spin-orbit interactions, respectively. It was shown that the lowest excitation levels in arbitrary symmetries could be easily obtained from a single matrix, even in the d-f coupling scheme.

KEYWORDS : Eu^{2+} ion, crystal field, O h symmetry, D 3h symmetry, matrix element, $4f^6 5d^1$ configuration, eigen function $|f^6 \alpha_1 S_1 L_1, sd^1; SLJM_J\rangle$.

1. 緒言

希土類元素を付活剤とした希土類蛍光体は3波長域発光形蛍光ランプを実現するものとして利用されて以来、コンパクト蛍光ランプにも応用され、今や蛍光ランプには不可欠な蛍光体となっている。これらのランプに利用されている主な蛍光体には青色が Eu^{2+} 、緑色が Tb^{3+} 、赤色が Eu^{3+} の希土類イオンが使用されている。この中でも特に Eu^{2+} 付活青色蛍光体は3波長域発光形蛍光ランプの演色性や効率に大きく影響し、その分光分布最適化のため母体結晶に検討を加えた報告がなされてきた¹⁾。

Tb^{3+} や Eu^{3+} の発光が $4f^n - 4f^n$ 遷移であるのに対して Eu^{2+} の発光は $4f^6 5d^1 - 4f^7$ 遷移により励起・発光が起こる。この5d軌道により Eu^{2+} 発光の分光分布は結晶場の影響を受け易く、母体結晶の構成原子の変更や組成比を変えることにより比較的容易に限られた範囲ではあるが分光分布に変化を持たせることができる。しかし、これらの分光分布の変化と結晶場との関係については、立方対称場での報告^{2,3,4)}があるが、ランプ用蛍光体にみられる6方対称場中の Eu^{2+} の報告はなされていない。それは、対称性の低い結晶場の分裂では計算がより複雑になるためと思われる。そこで、f電子とd電子が結合した $4f^6 5d^1$ 状態においても、全ての結晶場に対応でき、比較的容易に結晶場分裂が計算できる方法を見いだ

すことを行った。ここでは、結晶場分裂を与えるハミルトニアン⁵⁾の行列要素を自由イオンのエネルギー準位の計算に用いられるのと同じ固有関数を使って求める式を導いた。そして、その式を利用して立方(O h)および6方(D 3h)対称場中の Eu^{2+} の最低励起準位が結晶場パラメータの大きさや、静電相互作用(クーロン・交換相互作用)、スピン軌道相互作用によりどのように変化するかを調べたので報告する。

2. エネルギー準位の計算

2.1 従来の計算手法

結晶中のイオンのエネルギー準位は、ハミルトニアン $H = H_c + H_{el} + H_{so}$ のエネルギー行列の固有値から得られる。ここで、 H_c 、 H_{el} 、 H_{so} はそれぞれ結晶場、静電相互作用、スピン軌道相互作用のハミルトニアンを表す。

結晶場分裂が、自由イオンの多重項分裂(H_{el} 、 H_{so} による分裂)より非常に大きいd軌道のような場合、結晶場分裂の計算は結晶が属する点群の既約表現の基底からなる $|\ell^N; \nu \Gamma \gamma\rangle$ を固有関数として用いることが多い。これは $\Gamma \gamma$ が結晶場分裂によって生成したエネルギー準位に対して "good quantum number" となるためである。この場合、エネルギー値が $\Gamma \gamma$ の固有関数に対するエネルギー行列の対角要素になると同時に、行列の次元数も少なくすることができるため比較的簡単な計算で結晶場分裂を求めることができる⁵⁾。しかし、多電子系や対称性の低い結晶場のように多

・本論文の概略は平成6年度(第27回)照明学会全国大会シンポジウムで発表したものである。

くの $\Gamma\gamma$ が生ずる場合は、 $\Gamma\gamma$ の相互作用を摂動として計算するか、エネルギー行列の非対角要素を考慮して固有値を求めるかの方法が必要となる。さらに、結晶場分裂に自由イオンの多重項分裂（静電相互作用、スピン軌道相互作用）を考慮する場合、この多重項分裂を $\Gamma\gamma$ の摂動として計算するため、 $|\ell^N \nu \Gamma\gamma\rangle$ を $|\ell^N N; SLJM_J\rangle$ で表し⁶⁾、全ハミルトニアン H の行列要素を求めることが必要となる。このような計算は分裂単位が少ない O_h のような結晶場においては比較的簡単にできるが、対称性の低い結晶場においては群論的手法を利用して極めて複雑な計算が要求される。実際報告されている結晶中の Eu^{2+} についても O_h 対称場に限定されており^{2,4)}、他の結晶場については報告されていないのが現状である。

一方、 f 軌道の結晶場分裂のように、 H_c による分裂が $He\ell$ 、 H_{so} による分裂より小さい場合、球調和関数で展開したテンソル演算子で表した H_c を用いて、全ハミルトニアン H を $|\ell^N SLJM_J\rangle$ に対する固有値として計算することが行われている。この方法では立方対称場より対称性の低い結晶場においても多くの報告がなされている。しかし、これらの計算は等価な電子からなる系においてなされており^{7,8)}、 $4f^{N-1}5d^1$ のような f 電子と d 電子が結合した状態を表す固有関数 $|4f^{N-1}\alpha_1 S_1 L_1, 5d^1 s \ell'; SLJM_J\rangle$ での計算は報告されていなかった。本報では、 $4f^{N-1}5d^1$ 系においても固有関数 $|4f^{N-1}\alpha_1 S_1 L_1, 5d^1 s \ell'; SLJM_J\rangle$ を用いて H_c の行列要素を求める式を導出し、全ハミルトニアン H の行列要素を同じ固有関数で求めることを行った。こうすることにより、

- ・ $d-f$ 結合状態においても $|\ell^N \nu \Gamma\gamma\rangle$ を $|\ell^N SLJM_J\rangle$ で表すことなく、 $He\ell$ や H_{so} の行列要素を求めることができ、複雑な計算を必要としない。
- ・ J の混合がある場合でも機械的に行列要素の計算ができ、単純な計算プログラム構成にすることができる。
- ・ 球調和関数で展開した全ての結晶場においても群論から得られる分裂を基にする事がなく結晶場分裂の計算ができる。
- ・ 縮重している準位についても固有関数を簡単に知ることができる。

と言う長所がある。以下、その計算方法および計算結果を述べる。

2.2 行列要素の計算方法

一般に $\ell^N \ell'$ 状態の固有関数を $L-S$ 結合で表すと $|\ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J\rangle$ とすることができる⁹⁾。 $4f^6$ 状態から起こる最低励起準位の多重項 7F_1 は、その上に存在する多重項 5D_1 より十分離れているため $\ell^N \ell'$ の最低励起準位を考えると、 7F_1 ($4f^6$) と 5D_1 ($5d^1$) とのカップリングのみで近似できる。実際、スパーク放電中の Eu^{2+} イオンの多重項 $4f^6({}^7F)n \ell$ は純度が高く、最低でも92%の構成純度を確保している¹⁰⁾。したがって、 $S=7/2$ に対しては 8P_J 、 8D_J 、 8F_J 、 8G_J 、 8H_J 、 $S=5/2$ に対しては 6P_J 、 6D_J 、 6F_J 、 6G_J 、 6H_J を $4f^6 5d^1$ の最低励起状態として計算した。

以下に、この固有関数 $|\ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J\rangle$ を用いてハミルトニアン H_c の行列要素を求める式の導出を報告する。またハミルトニアン $He\ell$ 、 H_{so} の行列要素を求める式を示す。 $|\ell^N SLJM_J\rangle$ 系を使用する場合、上記ハミルトニアンは軌道エネルギーの摂動として取り扱うことができるので、軌道エネルギーの項は省いた。

2.2.1 結晶場分裂の行列要素

固有関数 $|\ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J\rangle$ に対する H_c の行列要素を求める式を導く。この場合、 $H_c = H_{cf} + H_{cd}$ とみなす(ここで、

H_{cf} は f 軌道の結晶場分裂、 H_{cd} は d 軌道の結晶場分裂のハミルトニアンを表す)。自由イオン状態での分裂を与えるハミルトニアン $He\ell$ 、 H_{so} は完全な球対称のポテンシャルで表される。結晶場のハミルトニアン H_c についてもポテンシャルを球調和関数で展開して下記のようなテンソル演算子 $C_q^{(k)}$ を用いて表すことができる¹¹⁾。

$$H_{cf} = \sum_{k,q,l} B_q^{(k)} (C_q^{(k)})_l \quad \dots\dots\dots (1)$$

この行列要素

$$\langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J | \sum_{k,q,l} B_q^{(k)} (C_q^{(k)})_l | \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; S' L' J' M_J' \rangle \dots\dots\dots (2)$$

は、ワイグナーエッカートの定理¹²⁾および(付4)式を適用して、下記のように変形することができる。

$$(2) = \sum_{k,q} B_q^{(k)} (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \times \langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJ || \sum_l (C^{(k)})_l || \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; S' L' J' \rangle \dots\dots\dots (3)$$

$$= \sum_{k,q} B_q^{(k)} (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} (-1)^{S+L'+J+k} \times ([J, J'])^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \times \delta(\alpha_1 S_1, \alpha_1' S_1') \delta(S, S') \langle L_1, \ell'; L || \sum_l (C^{(k)})_l || L_1', \ell'; L' \rangle \dots\dots\dots (4)$$

L, L' はそれぞれ L_1 と ℓ' 、 L_1' と ℓ' の結合によって生じるもので $|L_1 - \ell'| \leq L \leq |L_1 + \ell'|$ 、 $|L_1' - \ell'| \leq L' \leq |L_1' + \ell'|$ の関係を持つ。ここで、 $C^{(k)}$ は f 電子すなわち L_1 (or L_1') に作用するものであるから、還元行列要素は、(付3)を利用して次のように表すことができる。

$$(4) = \sum_{k,q} B_q^{(k)} (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} (-1)^{S+L'+J+k} \times ([J, J'])^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \delta(\alpha_1 S_1, \alpha_1' S_1') \times \delta(S, S') (-1)^{L_1+L'+L+k} \delta(\ell', \ell') ([L, L'])^{1/2} \times \begin{Bmatrix} L & L' & k \\ L_1 & L_1' & \ell' \end{Bmatrix} \langle L_1 || \sum_l (C^{(k)})_l || L_1' \rangle \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式の最後の項を計算可能な形にするため C.F.P (coefficients of fractional parentage)¹³⁾ を使って次のように変形する。

$$\langle L_1 || \sum_l (C^{(k)})_l || L_1' \rangle = N \sum_{\bar{L}} (L_1 || \bar{L} || L_1') \langle \bar{L} || \sum_l (C^{(k)})_l || \bar{L} || L_1' \rangle \times \langle \bar{L} \ell; L_1 || C^{(k)} || \bar{L} \ell; L_1' \rangle = N \sum_{\bar{L}} (L_1 || \bar{L} || L_1') (-1)^{L+L'+L_1+k} ([L_1, L_1'])^{1/2} \times \begin{Bmatrix} L_1 & L_1' & k \\ \ell & \ell & L \end{Bmatrix} \langle \ell || C^{(k)} || \ell \rangle \dots\dots\dots (6)$$

以上の変形により (6) 式は (付10) に示したテンソル演算子を利用して次のように表すことができる。

$$\langle L_1 || \sum_l (C^{(k)})_l || L_1' \rangle = \langle L_1 || U^{(k)} || L_1' \rangle \langle \ell || C^{(k)} || \ell \rangle \dots\dots\dots (7)$$

結局、 $f^{N-1}d^1$ 状態の f 電子に関する H_{cf} の行列要素は次式で求めることができる。

$$\langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J | \sum_{k,q,l} B_q^{(k)} (C_q^{(k)})_l | \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; S' L' J' M_J' \rangle = \sum_{k,q} B_q^{(k)} (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} (-1)^{S+L'+J+k}$$

$$\begin{aligned} & \times ([J, J'])^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L & L' & S \end{matrix} \right\} \delta(\alpha_1 S_1, \alpha_1' S_1') \\ & \times \delta(S, S') (-1)^{L_1 + \ell' + L' + k} \delta(\ell', \ell') ([L, L'])^{1/2} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} L & L' & k \\ L_1 & L_1' & \ell' \end{matrix} \right\} \langle L_1 \| U^{(k)} \| L_1' \rangle \\ & \times \langle \ell \| C^{(k)} \| \ell' \rangle \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

次に4f^Nd¹のd電子の結晶場分裂を考える。この場合、f電子の場合と区別するために、

$$H_{cd} = \sum_{k,q,l} D_q^{(k)} (C_q^{(k)})_l \dots\dots\dots(9)$$

として行列要素を求める。f電子の場合と同様に変形すると下記のようになる。

$$\begin{aligned} & \langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J | \sum_{k,q,l} D_q^{(k)} (C_q^{(k)})_l | \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; \\ & \quad S' L' J' M_J' \rangle \\ & = \sum_{k,q} D_q^{(k)} (-1)^{J-M_J} \left(\begin{matrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{matrix} \right) (-1)^{S+L'+J+k} \\ & \quad \times ([J, J'])^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L & L' & S \end{matrix} \right\} \times \delta(\alpha_1 S_1, \alpha_1' S_1') \\ & \quad \times \delta(S, S') \langle L_1, \ell'; L \| \sum_l C^{(k)}_l \| L_1', \ell'; L' \rangle \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

(10)式においてC^(k)をd電子に作用する演算子として、(付4)を適用すると(10)式は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} (10) & = \sum_{k,q} D_q^{(k)} (-1)^{J-M_J} \left(\begin{matrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{matrix} \right) (-1)^{S+L'+J+k} \\ & \quad \times ([J, J'])^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L & L' & S \end{matrix} \right\} \delta(\alpha_1 S_1, \alpha_1' S_1') \\ & \quad \times \delta(S, S') (-1)^{L_1 + \ell' + L' + k} ([L, L'])^{1/2} \\ & \quad \times \left\{ \begin{matrix} L & L' & k \\ \ell & \ell' & L_1 \end{matrix} \right\} \langle \ell' \| \sum_l C^{(k)}_l \| \ell' \rangle \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

d電子は1個の場合を考えているからi=1。

$$\langle \ell' \| \sum_l C^{(k)}_l \| \ell' \rangle = \langle \ell' \| C^{(k)} \| \ell' \rangle$$

したがって、f^Nd¹状態のd電子の結晶場分裂の行列要素は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} & \langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J | \sum_{k,q,l} D_q^{(k)} (C_q^{(k)})_l | \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; \\ & \quad S' L' J' M_J' \rangle \\ & = \sum_{k,q} D_q^{(k)} (-1)^{J-M_J} \left(\begin{matrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{matrix} \right) (-1)^{S+L'+J+k} \\ & \quad \times ([J, J'])^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L & L' & S \end{matrix} \right\} \delta(\alpha_1 S_1, \alpha_1' S_1') \\ & \quad \times \delta(S, S') (-1)^{L_1 + \ell' + L' + k} ([L, L'])^{1/2} \\ & \quad \times \left\{ \begin{matrix} L & L' & k \\ \ell & \ell' & L_1 \end{matrix} \right\} \langle \ell' \| C^{(k)} \| \ell' \rangle \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

d軌道の分裂を考えているから $\ell = \ell' = 2$, L_1, L_1' は4f⁶状態の最低励起準位⁷Fのみを考慮したから $L_1 = L_1' = 3$ である。したがって、(8)に表れるU^(k)の行列要素はNielson-Kosterの表¹⁴⁾から読み取ることができるし、(付10)より実際に計算することもできる。3j, 6j記号は(付5), (付6)による。さらに、下記の関係を使用することにより結晶場ハミルトニアン⁷の行列要素は計算可能となる。

$$\langle \ell \| C^{(k)} \| \ell' \rangle = (-1)^{\ell} ([\ell, \ell'])^{1/2} \left(\begin{matrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \dots\dots\dots(13)$$

以上により、固有関数 $|\ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J\rangle$ に対するH_cの行列要素を計算することができる。

2.2.2 静電相互作用, スピン軌道相互作用の行列要素

これらの行列要素は計算可能なテンソル演算子U^(K), V⁽¹¹⁾の還元行列要素によって次のように表すことができる¹⁵⁾。

a) 静電相互作用

$$\begin{aligned} & \langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SL | H_{el} | \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; SL \rangle \\ & = \sum e^2 \langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SL | \sum_{i,j} \frac{r_i r_j}{r_{ij}} (C_i^k \cdot C_j^k) | \\ & \quad \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; SL \rangle \\ & = \sum_k (f_k(\ell, \ell') F^k(n\ell, n'\ell') + g_k(\ell, \ell') G^k(n\ell, n'\ell')) \dots\dots\dots(14) \end{aligned}$$

ここで、F^kはクーロン積分、G^kは交換積分で実際のスペクトルから決定される。係数f_k, g_kの算出は次式による。

$$\begin{aligned} f_k(\ell, \ell') & = \delta(S_1, S_1') (-1)^{L+\ell+L'} ([\ell, \ell']) \\ & \quad \times \left(\begin{matrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} \ell & k & \ell' \\ L_1 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1 \| U^{(k)} \| \ell^N \alpha_1' S_1' L_1' \rangle \dots\dots\dots(15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_k(\ell, \ell') & = N([\ell, \ell']) ([S_1, L_1, S_1', L_1'])^{1/2} (-1)^{S_1+S_1'} \times \left(\begin{matrix} \ell' & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \\ & \quad \times \sum_{\alpha \bar{S} \bar{L}} (\ell^N \alpha_1 S_1 L_1 | \ell^{N-1} \alpha \bar{S} \bar{L}) (\ell^{N-1} \alpha \bar{S} \bar{L} | \ell^N \alpha_1' S_1' L_1') \\ & \quad \times \left\{ \begin{matrix} S & \bar{S} & S_1' \\ S & S & S_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \bar{L} & \ell & L_1' \\ \ell & k & \ell' \\ L_1 & \ell & L \end{matrix} \right\} \dots\dots\dots(16) \end{aligned}$$

式(16)の最後の項{ }は9j記号と呼ばれるもので(付7)を用いて計算し、C.F.P. $(\ell^N \alpha_1 S_1 L_1 | \ell^{N-1} \alpha \bar{S} \bar{L})$ はNielson-Kosterの表¹⁴⁾を使って求めることができる。

b) スピン軌道相互作用

$$\begin{aligned} & \langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J | H_{so} | \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; S' L' J' M_J' \rangle \\ & = \langle \ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J | \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (s_i \cdot \ell_i) | \ell^N \alpha_1' S_1' L_1', s \ell'; \\ & \quad S' L' J' M_J' \rangle \\ & = (-1)^{S'+L'+J+S_1+L_1+\ell'+s} \left\{ \begin{matrix} L & L' & 1 \\ S & S' & J \end{matrix} \right\} \\ & \quad \times ([S, L, S', L'])^{1/2} [(\ell(\ell+1)(2\ell+1))^{1/2} (-1)^{L'+S'} \\ & \quad \times \left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ S_1 & S_1 & s \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & L' & 1 \\ L_1 & L_1 & \ell' \end{matrix} \right\} \\ & \quad \times (\ell^N \alpha_1 S_1 L_1 \| V^{(11)} \| \ell^N \alpha_1' S_1' L_1') \zeta_{n\ell} \\ & \quad + (-1)^{L'+S'} [\ell'(\ell'+1)(2\ell'+1)]^{1/2} \delta(\alpha_1 S_1 L_1, \alpha_1' S_1' L_1') \\ & \quad \times \left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ S & S & S_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & L' & 1 \\ \ell' & \ell' & L_1 \end{matrix} \right\} (s \ell' \| v^{(11)} \| s \ell') \zeta_{n\ell'} \dots\dots\dots(17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \zeta_{n\ell} & = \int_0^\infty R_{n\ell}^2 \xi(r) dr \\ \xi(r_i) & = \frac{\hbar^2}{2m^2 C^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \dots\dots\dots(18) \end{aligned}$$

(17)に表れる $\langle \Psi \| V^{(11)} \| \Psi' \rangle$ はNielson-Kosterの表¹⁴⁾から読みとることができる。

以上でH=H_c+H_{el}+H_{so}の行列要素を、同じ固有関数 $|\ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J\rangle$ で求めることができ、3種の分裂によるエネルギー準位を1つの行列から計算することができる。

2.3 固有値の計算

上述の計算式によって求められた行列要素からなる行列は、その固有値を求めてエネルギー準位の値とした。固有値の計算はハウスホルダー法¹⁶⁾で行った。この種の計算は、数値の桁数をできる

だけ大きく取らないと計算結果に誤差を生じる, そのため許容誤差を 10^{-10} 桁以下と設定し, 数値入力もそれに合わせた. 計算には, NEC パーソナルコンピュータを使用した. (PC-9801BA で 70 次元の行列の固有値を計算するのに約 7 分必要, さらに固有関数まで求めると 20 分程度必要.)

3. 検討

3.1 結晶場分裂

3.1.1 O h 中の Eu^{2+} ($4f^6-5d^1$ 状態)

$|f^6 \alpha_1 S_1 L_1, d^1, \text{SLJM}_J\rangle$ を固有関数として式 (8), (12) を使って計算する.

O h 対称場の結晶場ハミルトニアンを (1) 式 (または (9) 式) で表すと次の式になる¹⁷⁾.

$$\begin{aligned} H_c = & B_0^4 [C_0^{(4)} + (5/14)^{1/2} (C_{-4}^{(4)} + C_4^{(4)})] \\ & + B_0^6 [C_0^{(6)} - (7/2)^{1/2} (C_{-4}^{(6)} + C_4^{(6)})] \\ & + D_0^4 [C_0^{(4)} + (5/14)^{1/2} (C_{-4}^{(4)} + C_4^{(4)})] \dots \dots \dots (19) \end{aligned}$$

前述したように多重項 $^6P_1, ^8D_1, ^8F_1, ^8G_1, ^8H_1, ^6P_1, ^6D_1, ^6F_1, ^6G_1, ^6H_1$ について式 (8), (12) から (19) の行列要素を求めることができる. $S=7/2$ の場合, 作成される行列は 280 次元になるが, 70 次元の 4 個の行列に分解でき, そのうち 2 個は同値な行列になる. この行列の固有値を結晶場分裂として d 軌道の結晶パラメータ (D_0^4/B_0^4) に対する (分裂/ B_0^4) で表したのが図 1 である. この場合, B_0^6/B_0^4 は 0.1¹⁸⁾ とした. 図 1 において $D_0^4=0$ が f 軌道の分裂を表し, O h において f 軌道は 1 : 3 : 3 の縮重で 3 つに分裂する. これらの分裂は $\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$ に相当し回転群の既約表現の簡約 $D^{(f=3)} = \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ (or $A_2 + T_1 + T_2$)¹⁹⁾ と一致する. すなわち, 群論で得られる定性的な分裂を再現することができ, (8), (12) 式が正しいことを裏づける. なお, $\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$ の高低は B_0^6/B_0^4 の値に依存する.

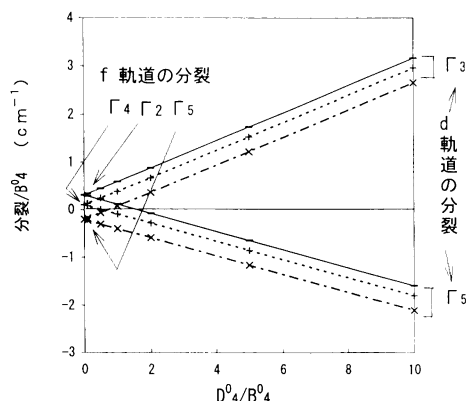


図 1 O h 中の Eu^{2+} の結晶場分裂
 D_0^4/B_0^4 VS 分裂/ B_0^4 $B_0^6/B_0^4=0.1$
 Fig.1 Crystal field splittings of Eu^{2+} in O h symmetry
 D_0^4/B_0^4 VS splittings/ B_0^4 $B_0^6/B_0^4=0.1$

以上のような f 軌道の分裂に, d 軌道の分裂が加わると $\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$, それぞれが 4 : 6 の縮重で 2 つに分裂し D_0^4 にしたがって上側が 112 重, 下側が 168 重で重心 (この場合は 0) に対して 6 : 4 の分裂幅で 2 つのグループ, すなわち Γ_3, Γ_5 に収斂する. Γ_3, Γ_5 内に存在する f 軌道の分裂は $B_0^6/B_0^4=0$ とすることにより, それぞれの重心に縮重し明瞭な 2 つの分裂 Γ_3, Γ_5 となる.

この d 軌道の分裂は, O h における d^1 状態の分裂を, 点群の既

約表現の基底からなる $|d^1; \nu \Gamma \gamma\rangle$ を固有関数として計算した結果と同一である. O h の場合, 結晶パラメータは D_q で表される. 田辺らの「強い結晶場近似」²⁰⁾によると, D_q は $(35Z_e/4a^5) \cdot (2e^2/105)$ と定義される. 一方 D_0^4 は $7Z_e^2 \cdot r^4/2a^5$ であるので $D_0^4/D_q = 21$ となる. C a $\text{F}_2 \cdot \text{Eu}^{2+}$ で求められている³⁾ $10 D_q = 15000 \text{ cm}^{-1}$ を図 1 の Γ_3, Γ_5 の分裂幅に適応すると $D_0^4 = 31500 \text{ cm}^{-1}$ となる. すなわち $D_0^4/D_q = 21$ の定義式の関係を実際に再現することができ, 式 (12) の正当性が確認できる.

以上の結果は, $4f^6 5d^1$ の d 軌道, f 軌道の分裂が, 固有関数 $|f^6 \alpha_1 S_1 L_1, d^1; \text{SLJM}_J\rangle$ を多重項 $^6P_1, ^8D_1, ^8F_1, ^8G_1, ^8H_1$ にあてはめて計算したにもかかわらず, 立方対称場中で水素原子の d 状態, f 状態が示す分裂と同じになることを意味する. すなわち図 1 に示した分裂は d^1 から起こる 2D_J , f^6 から起こる 7F_J を固有関数 $|d^1; \text{SLM}_\ell\rangle$ や $|f^6; \text{SLM}_\ell\rangle$ で結晶場分裂の計算をした場合と一致することを示す. これは, 多電子状態を 1 電子演算子の結合で表す従来の方法に f-d 結合状態を適応することによって求めた (12) 式が正しいことを定量的に裏付けけるものである. 具体的に, (12) 式を使って d^1 状態でこれを調べる.

希土類イオンにおいて d^1 状態に相当するのは Ce^{3+} の励起状態であり, 計算に用いた自由イオンのパラメータは Ce^{3+} で報告されている値²¹⁾ を用いた ($\xi_{5d} = 996 \text{ cm}^{-1}$). d^1 状態には 2D の多重項が現れ, スピン軌道相互作用で $^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$ に分裂する. この多重項に関して固有関数 $|d^1; \text{SLJM}_J\rangle$ で式 (12) を使って H c f の行列の固有値を求めた. この場合, 式 (12) において, 下記の部分を省いて計算した.

$$(-1)^{l_1+l'+L+k} ([L, L'])^{1/2} \begin{Bmatrix} L & L' & k \\ \ell' & \ell' & L_1 \end{Bmatrix} \dots \dots \dots (12')$$

その結果, 6 重と 4 重に縮重した 2 つの固有値を得ることができる. そして, それぞれ重心に対して 4 : 6 の比で分裂した Γ_3, Γ_5 を確認することができた. すなわち, 行列要素が (12') で与えられた分だけ異なったものであっても, L_1 (or L'_1) と ℓ (or ℓ') が結合して起こる全ての L (or L') の行列を考慮することによって, ℓ (or ℓ') に依存した分裂として計算することができる. これは, f 軌道についても同じことが言え, (8) や (12) 式を導くのに必要な (6) や (7) 式の変形が正しかったことを具体的に示すものである.

なお, $S=5/2$ については 210 次元の行列になるが, 4 個の行列に分解でき, 53 次と 52 次の行列がそれぞれ 2 個ずつできる. そして, $S=7/2$ の場合と同値な分裂を示すことを確認した.

3.1.2 D 3h 中の Eu^{2+}

D 3h の場合, 回転群の既約表現を簡約すると $D^{(2)} = \Gamma_1 + \Gamma_5 + \Gamma_6$, $D^{(3)} = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$ となる¹⁹⁾. したがって, d 軌道の分裂は 1 : 2 : 2, f 軌道は 1 : 1 : 1 : 2 : 2 の縮重を持つ分裂になる. O h と同様に式 (8), (12) での計算結果がこの分裂になることを確かめる.

D 3h 対称場の結晶場は

$$\begin{aligned} H_c = & B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} \\ & + B_0^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \\ & + D_0^2 C_0^{(2)} + D_0^4 C_0^{(4)} \dots \dots \dots (20) \end{aligned}$$

と表すことができる²²⁾.

この H c の行列要素を持つ行列を求め, 固有値を算出した. まず, d 軌道だけの分裂の場合, (20) において D_0^2 と D_0^4 の変数だけを考慮すれば良いから D_0^2/D_0^4 をパラメータとして D_0^4 に対する固有値を求めた. $S=7/2$ の場合 280 次元で 9 組の同値な行列に分解で

きる。(分裂/ D_0^4)を(D_0^2/D_0^4)の変化に対して表したのが図2である。D3hにおいてd軌道は3つの分裂を示し、それぞれの縮重は56, 112, 112次, すなわち1:2:2の分裂を示した。これは、群論の定性的な結果を定量的に証拠づけるもので、式(12)がD3hにおいても正しく計算されていることを裏付ける。また、O hの場合と同様にd¹状態においても同一な分裂を確認することができた。したがって、図中の Γ_1 , Γ_5 , Γ_6 はd¹状態のそれに合わせた。すなわち、縮重の最も小さいものを Γ_1 , $\Sigma a_{(L,J,M)} | LJM_J \rangle$ で表される固有関数のうち $M_J = |J|$ の項を持つものを Γ_5 , 残りのものを Γ_6 として表示した。

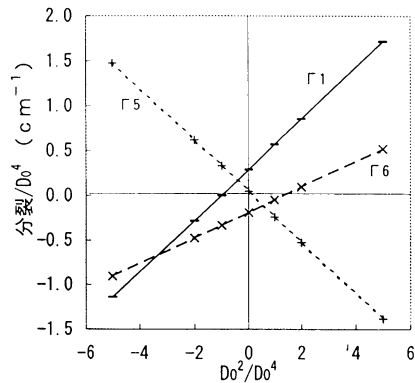


図2 D3h 中の Eu²⁺ の d 軌道の結晶場分裂
Fig.2 Crystal field splittings of Eu²⁺ (d-orbital) in D3h symmetry

次に f 軌道の分裂が d 軌道の分裂に加わった場合を調べる。この場合、 Γ_1 が 0 になる $D_0^2/D_0^4 = -1$ として f 軌道の分裂を計算した。 B_0^2 , B_0^4 , B_0^6 , B_6^6 の値は D3h の対称場における Eu³⁺ で求められたものから類推した。その値は表1の第3列目の値すなわちそれぞれの比が1:-2:-4:2になるようなものである。この値を用いても結晶場分裂の変化を調べる上において問題はないと思われる。

表1 結晶場パラメータの値*)
Table.1 Values of the crystal field parameters

	B_0^2	B_0^4	B_0^6	B_6^6
LaCl ₃	178	-304	-816	521
Ethylsulfate	160	-505	-617	537
計算値	160	-320	-640	320

単位 : (cm⁻¹)

*) Wybourne B.G. "Spectroscopic Properties of Rare Earths" John Wiley & Sons, Inc., pp.201(1962)

(D_0^2/B_0^2) に対する (分裂/ B_0^2) で表した結果を図3に示した。f 軌道の分裂を加味した行列は3組の同値な行列からなり、それぞれ2組の47次, 1組の46次の行列に分けることができる。図3からわかるように $D_0^2 = 0$ すなわち f 軌道だけの分裂の場合、縮重の比が1:1:2:1:2それぞれ Γ_2 , Γ_3 , Γ_5 , Γ_4 , Γ_6 の5つに分裂する。f 軌道においても群論の結果を正しく再現した結果となり、式(12)の正当性が裏付けられる。そして、 $D_0^2 > 0$ の範囲では f 軌道のそれぞれの分裂が1:2:2に分裂し、 D_0^2 が大きくなるにしたがい、 Γ_1 , Γ_5 , Γ_6 の3つの分裂に収斂す

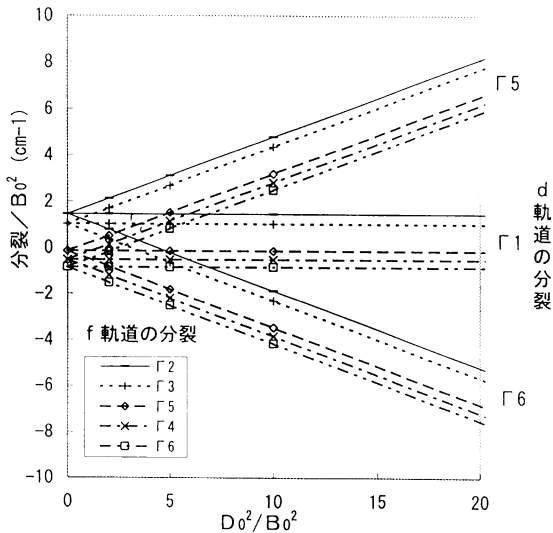


図3 D3h 中の Eu²⁺ の d 軌道の結晶場分裂
 $D_0^2/D_0^4 = -1, B_0^2/B_0^4/B_0^6/B_6^6 = 1:-2:-4:2$
Fig.3 Crystal field splittings of Eu²⁺ in D3h symmetry
 $D_0^2/D_0^4 = -1, B_0^2/B_0^4/B_0^6/B_6^6 = 1:-2:-4:2$

る。なお、これら分裂の位置関係はパラメータ D_q^k , B_q^k の比に依存して変化する。

$S=5/2$ についても210次元の行列ができ、 $S=7/2$ の場合とまったく同様な分裂を得ることができた。

以上で、D3h においても O h と同様に群論の定性的な結果を定量的に実現することができ式(8), (12)の妥当性を確認することができる。そして、この方法は式(20)のような H c を知ることができれば全ての結晶場に応用できるものである。

3.2 自由イオンパラメーターの変化に対する最低励起準位の変化

3.2.1 O h 中の Eu²⁺ (4f⁶-5d¹状態)

(1) 静電相互作用に対する準位の変化

この行列要素は式(14), (15), (16)を使って計算することができる。ここで、 $f_k(l, l')$ における k の値は $k = 2, 4$, $g_k(l, l')$ においては $k = 1, 3, 5$ である。したがって静電相互作用の行列要素は

$$f_2 F^2 + f_4 F^4 + g_1 G^1 + g_3 G^3 + g_5 G^5 \quad (21)$$

のような5つのパラメータの1次結合の形で表わされる。

これ等のパラメータは実際の分光分布に合致するように決定されるが今回の計算では表2に示した Sugar¹⁰⁾の値を基準にして、各パラメータの値に対する分裂がどのように変化するかを調べ

表2 Eu²⁺自由イオンのエネルギーパラメータ¹⁰⁾
Table.2 Energy parameters of Eu²⁺ free ion

パラメータ	値(cm ⁻¹)
F ²	19129
F ⁴	12270
G ¹	7781
G ³	7703
G ⁵	7023
ζ _f	1181
ζ _d	898

た. この時, $S=7/2$ と $5/2$ の多重項間の混合は無視した. この混合で特に顕著なものは ${}^8D_J-{}^6P_J$, ${}^8P_J-{}^6P_J$ ¹⁰⁾であるが, 分裂の全体像を調べる上において大きな誤差を与えるものではないと思われる.

計算は結晶場のパラメータを固定して, 自由イオンのパラメータを適宜変化させて行った. D_0^4 は前述の値 31500cm^{-1} . B_0^4 , B_0^6 については $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{希土類元素}$)で報告されている値 $B_0^4=2103\text{cm}^{-1}$, $B_0^6=279\text{cm}^{-1}$ を用いた¹⁸⁾.

F^2/F^4 を一定 ($G^1=0$) にして $F^1(i=2, 4)$ を表2の値に対して変化させた結果を図4に示した. F^1 により Γ_3 , Γ_5 は分裂し f 軌道による3つの分裂は不明瞭になる. そして F^1 が大きくなるにしたがい Γ_3 , Γ_5 はそれぞれ5つの分裂に分かれてくる. すなわち, 自由イオンの多重項 P, D, F, G, Hが明瞭に示されるようになる. ただし, Γ_3 , Γ_5 の重心は F^1 に対して大きく変化しない. 図4は, $S=7/2$ の場合であるが $S=5/2$ についても全く同一な分裂を示す.

$G^1(i=1, 3, 5)$ について, 同様な変化 ($F^1=0$) を示したのが図5である. この場合, Γ_3 , Γ_5 の重心は G^1 に対して変化し, $S=7/2$ の場合は下方に, $S=5/2$ は上方に分裂する. そして, それぞれは G^1 が大きくなるにつれて ${}^6\Gamma_3$, ${}^8\Gamma_3$, ${}^6\Gamma_5$, ${}^8\Gamma_5$ で示される4つのグループに分かれる.

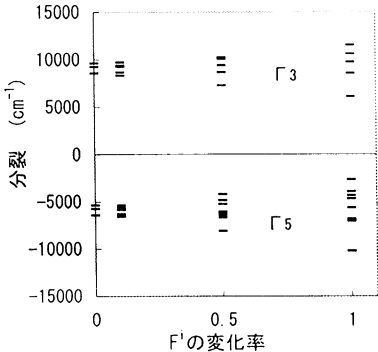


図4 F^1 ($i=2, 4$) の変化に対する分裂
(Oh 中の Eu^{2+})
 G^1 ($i=1, 3, 5$) = 0, ζ_i ($i=d, f$) = 0
Fig. 4 Splittings for F^1 ($i=2, 4$) (Eu^{2+} in Oh symmetry)
 G^1 ($i=1, 3, 5$) 0, ζ_i ($i=d, f$) = 0

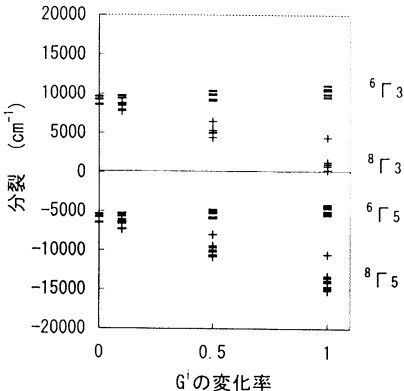


図5 G^1 ($i=1, 3, 5$) の変化に対する分裂
(Oh 中の Eu^{2+})
 F^1 ($i=2, 4$), ζ_i ($i=d, f$) = 0
Fig. 5 Splittings for G^1 ($i=1, 3, 5$) (Eu^{2+} in Oh symmetry)
 F^1 ($i=2, 4$) 0, ζ_i ($i=d, f$) = 0

F^1 , G^1 を同時に変化させた結果を図6に示した. 結局 ${}^{2S+1}\Gamma_3$, ${}^{2S+1}\Gamma_5$ それぞれの準位内で $4f^6({}^7F)-5d^1({}^2D)$ 結合によって生じた ${}^{2S+1}L$ が配置されることになる.

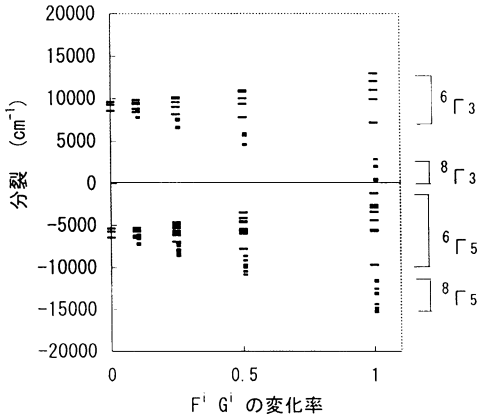


図6 F^1 ($i=2, 4$), G^1 ($i=1, 3, 5$) の変化に対する分裂
(Oh 中の Eu^{2+}), ζ_i ($i=d, f$) = 0
Fig. 6 Splittings for F^1 ($i=2, 4$), G^1 ($i=1, 3, 5$) (Eu^{2+} in Oh symmetry)
 ζ_i ($i=d, f$) = 0

(2) スピン軌道相互作用に対する準位の変化

式(17)から, この行列要素は ζ_{4f} と ζ_{5d} の1次結合で表される. ζ_{4f} , ζ_{5d} は, 実際の分光分布に合致するように決定されるパラメータであるが, 計算では表2に示した値¹⁰⁾を基準にした.

F^1 , G^1 の値を0として ζ_i (ζ_{4f} あるいは ζ_{5d} を意味する)の値を表2の値に対して変化させた分裂の様子を図7に示した. $S=7/2$ と $S=5/2$ は同一な変化を示すが, ζ_i の変化に対して Γ_3 , Γ_5 の重心はあまり変化せず, 分裂幅のみが大きくなる.

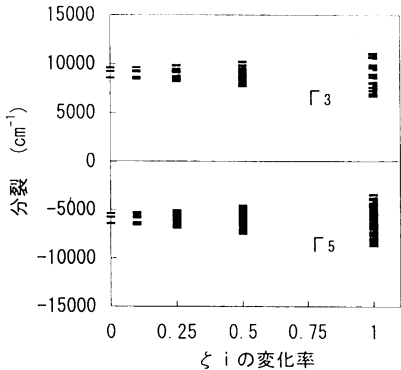


図7 ζ_i ($i=d, f$) の変化に対する分裂
(Oh 中の Eu^{2+})
Fig. 7 Splittings for ζ_i ($i=d, f$) (Eu^{2+} in Oh symmetry)
 F^1 ($i=2, 4$), G^1 ($i=1, 3, 5$) = 0

(3) 全てのパラメータの変化に対する準位の変化

F^1 , G^1 , ζ_i の値を表2の値に対して変化させた結果を図8に示した. 自由イオンにおいて F^1 , G^1 によって分裂した ${}^{2S+1}L$ は ζ_i が加わることで, ${}^{2S+1}L_J$ の分裂に分かれる. 当然の結果として F^1 , G^1 , ζ_i の結晶パラメータに対する比が大きくなれば, 結晶場による分裂は不明瞭になるが, 実際は結晶中の F^1 , G^1 , ζ_i は自由イオンのそれより小さくなる^{10, 23)}から, 結晶場の分裂が支配的である. しかし, 交換積分 G^1 の変化量は f-d 結合軌道の分裂を特

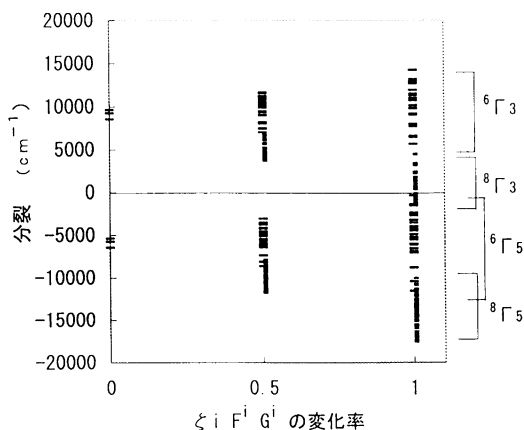


図8 F^1 ($i=2,4$), G^1 ($i=1,3,5$), ζ_i ($i=d,f$) の変化に対する分裂 (Oh 中の Eu^{2+})
Fig.8 Splittings for F^1 ($i=2,4$), G^1 ($i=1,3,5$), ζ_i ($i=d,f$) (Eu^{2+} in Oh symmetry)

微づけるもので、結晶場分裂が支配的な場合においても、実際のスペクトルとの比較においては厳しく吟味する必要がある。

3.2.2 D3h 中の Eu^{2+}

Oh と同様に結晶場パラメータを固定し、自由イオンのパラメータを変化させて準位の変化を調べた。この場合、 D_0^2 、 D_0^4 は結晶場分裂を計算した時と同じ条件 $D_0^2/D_0^4 = -1$ とし、 D_0^4 は Oh と同程度の分裂になるように $D_0^4 = 25000 \text{ cm}^{-1}$ とした。 B_q^k については表 1 の 3 行目の値を用いた。

各パラメータの変化に対する分裂は Oh の場合と同様な傾向を示す。静電相互作用、スピン軌道相互作用全てのパラメータの変化に対する分裂の様子を図 9 に示した。結晶場が相対的に大きい場合、 ${}^6\Gamma_1$ 、 ${}^6\Gamma_5$ 、 ${}^6\Gamma_6$ 、 ${}^8\Gamma_1$ 、 ${}^8\Gamma_5$ 、 ${}^8\Gamma_6$ の分裂を示すことができる。

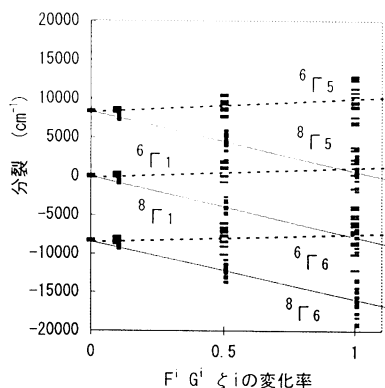


図9 F^1 ($i=2,4$), G^1 ($i=1,3,5$), ζ_i ($i=d,f$) の変化に対する分裂 (D3h 中の Eu^{2+})
Fig.9 Splittings for F^1 ($i=2,4$), G^1 ($i=1,3,5$), ζ_i ($i=d,f$) (Eu^{2+} in D3h symmetry)

以上のように、固有関数 $|\ell^N \alpha_1 S_1 L_1, s \ell'; SLJM_J\rangle$ を使い、結晶場分裂と自由イオンの多重項分裂の計算を同じ行列で同時に求めることができた。そして、これにより Oh はばかりでなく対称性の低い全ての結晶場においても群論の助けを借りずに機械的かつ定量的に分裂の計算をすることが可能となる。

4. 既報例との比較

Oh における d^1 状態である Ce^{3+} については N. Yamashita らの報告²⁴⁾、 $4f^6 5d^1$ 状態の Eu^{2+} についても S. Asano の報告がある^{2,25)}。本報告の結果は上記既報の結果と同様なものであることが確認できる。特に、後者の報告は固有関数として $[(S_1 s) SL_1] J$ 、 $\Gamma_\ell : \beta \Gamma \gamma$ を用いたもので、 $4f^6 6s$ 状態を除けば本報告の結果と同様なものであった。

Oh 以外の結晶場分裂については、 f^n 状態の 3 価の希土類イオンで報告されているが、 Eu^{2+} のような $f-d$ 軌道が結合した状態での報告はなされていない。本計算で示した D3h は実用蛍光体である $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ の Eu^{2+} が占めるサイトに現れる²⁶⁾。したがって、この蛍光体で報告されている励起スペクトルと本計算結果を比較する。

D3h 中の Eu^{2+} は f 軌道の結晶場分裂が無視できる程度に小さいものとする。図 2 に示したように d 軌道の分裂に依存して 3 つに分裂する。さらに、 G^1 ($i=1,3,5$) に依存して 6 つに分裂する。しかし、スピン禁制遷移が規則通り無視できる程度に小さいものとする。励起帯としては 3 つの準位が期待できる。この準位は ${}^8\Gamma_1$ 、 ${}^8\Gamma_5$ 、 ${}^8\Gamma_6$ で図 9 より、下記の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} {}^8\Gamma_1 &= \Gamma_1 - 0.977G^1 \\ {}^8\Gamma_5 &= \Gamma_5 - 0.950G^1 \\ {}^8\Gamma_6 &= \Gamma_6 - 1.000G^1 \end{aligned} \quad (22)$$

この式は前提として、 F^2 、 F^4 、 ζ_f 、 ζ_d の変化に対して重心は変化しない。また G^1 、 G^3 、 G^5 の比は自由イオンのそれに固定した。さらに、図 2 より Γ_1 、 Γ_5 、 Γ_6 は D_0^2 、 D_0^4 の 1 次関数で表されるから、式 (22) は次のように書き表すことができる。

$$\begin{aligned} {}^8\Gamma_1 &= 0.286D_0^2 + 0.286D_0^4 - 0.977G^1 \\ {}^8\Gamma_5 &= 0.286D_0^2 + 0.048D_0^4 - 0.950G^1 \\ {}^8\Gamma_6 &= 0.143D_0^2 - 0.190D_0^4 - 1.000G^1 \end{aligned} \quad (23)$$

一方、既報の $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の励起スペクトルから^{26,27)} 励起帯として、 $A: 55600 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B: 41700 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C: 32300 \text{ cm}^{-1}$ が考えられる。すなわち、 $(A-B)$ の幅 : $(B-C)$ の幅 = $6:4$ の関係にある分裂が考えられる。式 (23) において G^1 の係数が近似的に 1 であると仮定すると、上記分裂の関係は $D_0^2/D_0^4 = 1.667, 0.098, -1.212$ の時成立する。それぞれの D_0^2/D_0^4 の値に対する励起帯 A、B、C の Γ_1 、 Γ_5 、 Γ_6 への当てはめ、および D_0^2 、 D_0^4 の絶対値を表 3 に示した。

表 3 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の 3 つの励起帯に対する結晶パラメータの当てはめ

Table.3 Fitting for crystal parameters on three excitation bands in $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

D_0^2/D_0^4	A	B	C	D_0^2	D_0^4
1.667	Γ_1	Γ_5	Γ_6	32620	19568
0.098	Γ_1	Γ_5	Γ_6	4660	47547
-1.212	Γ_5	Γ_1	Γ_6	-37276	30756

実際にどの単位になるかは、 D_0^2/D_0^4 の理論値より推定は可能であるが、より正確には各レベルの吸収強度を求めたり、他の測定手段によって精度を高める必要がある。今後、より詳しい解析を行い、上記蛍光体の発光特性の解析をして行きたい。

5 結論

Eu^{2+} のようなf-d結合状態の結晶場分裂を、固有関数 $|\ell^N \alpha; S_1 L_1, s \ell'; \text{SLJM}_j\rangle$ で求めることができた。そして、この方法によりあらゆる結晶場中での分裂を機械的な計算で比較的簡単に求めることができる。さらに、静電相互作用やスピン軌道相互作用を考慮した分裂を、結晶場分裂の摂動としてではなく、 $H = H_c + H_{\text{so}}$ に関する1つの行列から求めることができた。

<付録>

[1] 2つのテンソル演算子の交換関係を満たすテンソル演算子の行列要素を考える。2つのテンソルをそれぞれ $T_q^{(k1)}$ 、 $U_q^{(k2)}$ とすると、その交換関係を満足するテンソル演算子 $X_q^{(k)}$ は $X_q^{(k)} = [T_q^{(k1)} \times U_q^{(k2)}]_q^{(k)}$ と書くことができ²⁸⁾、この演算子の行列要素 $\langle \alpha J_1 J_2 J_m | X_q^{(k)} | \alpha' J_1' J_2' J_m' \rangle$ は次のようになる。

ウィグナー・エッカートの定理¹²⁾により

$$\begin{aligned} \langle \alpha J_1 J_2 J_m | X_q^{(k)} | \alpha' J_1' J_2' J_m' \rangle \\ = (-1)^{J-m} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -m & Q & m' \end{pmatrix} \\ \times \langle \alpha J_1 J_2 J || X_q^{(k)} || \alpha' J_1' J_2' J' \rangle \dots\dots\dots (付1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha J_1 J_2 J || X_q^{(k)} || \alpha' J_1' J_2' J' \rangle \\ = \sum_{q''} \langle \alpha J_1 || T^{(k1)} || \alpha'' J_1' \rangle \langle \alpha'' J_2 || U^{(k2)} || \alpha' J_2' \rangle \\ \times ([J, J', K])^{1/2} \begin{Bmatrix} J_1 & J_1' & k_1 \\ J_2 & J_2' & k_2 \\ J & J' & K \end{Bmatrix} \dots\dots\dots (付2) \end{aligned}$$

ここで、 $[a, b, c, \dots] = (2a+1)(2b+1)(2c+1)\dots$ である。 $|\alpha J_1 J_2 J\rangle$ 状態の J_1 のみに作用するテンソル演算子 $T^{(k1)}$ の行列要素は、上式に $k_2 = 0$ 、 $U^{(k2)} = 1$ を代入して求めることができる。

$$\begin{aligned} \langle \alpha J_1 J_2 J || T^{(k)} || \alpha' J_1' J_2' J' \rangle = \delta(J_2, J_2') \\ \times (-1)^{J_1+J_2'+J'+k} ([J, J'])^{1/2} \langle \alpha J_1 || T^{(k)} || \alpha' J_1' \rangle \\ \times \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ J_1 & J_1' & J_2 \end{Bmatrix} \dots\dots\dots (付3) \end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned} \langle \alpha J_1 J_2 J || U^{(k)} || \alpha' J_1' J_2' J' \rangle = \delta(J_1, J_1') \\ \times (-1)^{J_1+J_2'+J'+k} ([J, J'])^{1/2} \langle \alpha J_2 || U^{(k)} || \alpha' J_2' \rangle \\ \times \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ J_2 & J_2' & J_1 \end{Bmatrix} \dots\dots\dots (付4) \end{aligned}$$

(付1)式に現れる3j記号は次のようにして計算した。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -m & Q & m' \end{pmatrix} = (-1)^{J-K-m'} \delta(m', m-Q) \Delta(JKJ') \\ \times [(J-m)!(J+m)!(K+Q)!(K-Q)!(J'+m')!(J'-m')!]^{1/2} \\ \times \sum_z (-1)^z [Z!(J+K-J'-Z)!(J+m-Z)!(K+Q-Z)! \\ (J'-K-m+Z)!(J'-J-Q+Z)!]^{-1} \dots\dots\dots (付5) \end{aligned}$$

ここで、 $\Delta(JKJ') = [(J+K-J)!(J'+J-K)!(J'+K-J)!/(J+K+J'+1)!]^{1/2}$

\sum_z は上式が成り立つ範囲での和を意味する。

(付3)式に現れる{ }は6j記号と呼ばれるもので、ラカーのW

係数： $W(a b c d; e f)$ とは次のような関係にある²⁸⁾。

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} a b e \\ d c f \end{Bmatrix} &= W(abcd; ef) (-1)^{a+b+c+d} \\ &= \Delta(abe)\Delta(cde)\Delta(acf)\Delta(bdf) \\ &\times \sum_z (-1)^z (a+b+c+d+1-Z)! \\ &\times [(a+b-e-z)!(c+d-e-z)!(a+c-f-z)! \\ &\quad (b+d-f-z)! \\ &\quad \times z!(e+f-a-d+z)!(e+f-b-c+z)!]^{-1} \dots (付6) \end{aligned}$$

ここで

$$\Delta(abc) = [(a+b-c)!(b+c-a)!(c+a-b)!/(a+b+c+1)!]^{1/2}$$

\sum は上式が成り立つ範囲での和を意味する。

(付2)式に現れる{ }は9j記号と呼ばれるもので次のように6j記号で表すことができる。

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{Bmatrix} = \sum_t (-1)^{2t} ([t]) \\ \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & J & t \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & t & j_{24} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{13} & j_{24} & J \\ t & j_1 & j_3 \end{Bmatrix} \dots\dots\dots (付7) \end{aligned}$$

[2] $\Psi_1 = \ell^N S_1 L_1$ について、ユニットテンソル演算子 $u^{(k)}$ からなるテンソル演算子 $U^{(k)}$ を考える。

$$\langle \ell || u^{(k)} || \ell' \rangle = \delta(\ell, \ell') \quad U^{(k)} = \sum_{i=1}^N u_{(i)}^{(k)} \dots\dots\dots (付8)$$

であるから、 $U^{(k)}$ の還元行列要素はF.C.Pを用いて次のよう表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 || U^{(k)} || \Psi_1' \rangle = N \sum_{\overline{\Psi}} \langle \Psi_1 | \overline{\Psi} \rangle \langle \overline{\Psi} | \Psi_1' \rangle \\ \times \langle \overline{\Psi} \ell; \Psi_1 || u^{(k)} || \overline{\Psi} \ell'; \Psi_1' \rangle \dots\dots\dots (付9) \end{aligned}$$

$\Psi_1, \overline{\Psi}$ をそれぞれ L_1, \overline{L} として表し、(付9)式に(付4)式を適用すると

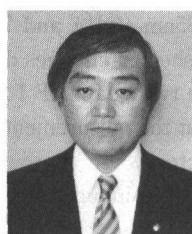
$$\begin{aligned} \langle L_1 || U^{(k)} || L_1' \rangle = N \sum_{\overline{L}} (L_1 | \overline{L}) (\overline{L} | L_1') \\ \times (-1)^{\overline{L}+L_1+L_1'+k} ([L_1, L_1'])^{1/2} \\ \times \begin{Bmatrix} L_1 & L_1' & k \\ \ell & \ell' & \overline{L} \end{Bmatrix} \langle \ell || u^{(k)} || \ell' \rangle \dots\dots\dots (付10) \end{aligned}$$

参 考 文 献

- (1) Yamamoto T., Iwama K. and Watarai Y., "An optimum blue spectrum for color rendition of three-band type fluorescent lamps", J. Light & Vis. Env. Vol.6 No.1 pp.7-11 (1982)
- (2) Asano S. and Nakao Y., "Analysis of absorption spectra $4f^{N+1} \rightarrow 4f^N 5d-6s$ of rare-earth ions in the cubic field: II. Eu^{2+} ion in alkali-earth chalcogenides", Phys. C: Solid State Phys. Vol 12 pp.4095-4108 (1979)
- (3) J. Rubio O., "Doubly-Valent Rare-Earth Ions in Halide Crystals", J. Phys. Chem. Solids Vol.52 No.1 pp101-174 (1991)
- (4) Yanase A. and Kasuya T., "Magneto-Optical Effect due to Eu^{2+} Ion", Suppl. Prog. Theor. Phys. No.46 pp.388-410 (1970)
- (5) Wybourne B.G. "Spectroscopic Properties of Rare Earths", John Wiley & Sons, Inc., pp.183 (1962)
- (6) 田辺、菅野、上村; 「配位子場理論とその応用」, 裳華房 pp.169

- (7) Sovers O.J. and Yoshioka T.; "Fluorescence of Trivalent-Europium-Doped Yttrium Oxysulfide", J. Chem. Phys. Vol. 49 No. 11 pp. 4945-4954 (1968)
- (8) Holsa J. and Porcher P.; "Crystal field analysis of REOCl:Tb³⁺", J. Chem. Phys. Vol. 76 pp. 2798-2803 (1982)
- (9) Wybourne B.G.; "Spectroscopic Properties of Rare Earths", John Wiley & Sons, Inc., pp. 30 (1962)
- (10) Sugar J. and Spector N.; "Spectrum and energy levels of doubly ionized europium (Eu III)", J. Opt. Soc. Am. Vol. 64 No. 11 pp. 1484-1497 (1974)
- (11) Wybourne B.G.; "Spectroscopic Properties of Rare Earths", John Wiley & Sons, Inc., pp. 164 (1962)
- (12) Dieke G.H.; "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals", John Wiley & Sons, Inc. pp. 85 (1968)
- (13) Racah G.; "Theory of Complex Spectra. III", Phys. Rev. Vol. 63 No. 9 pp. 367-382 (1943)
- (14) Nielson C.W. and Koster G.F.; "Spectroscopic Coefficient for pⁿ, dⁿ and fⁿ configurations", M. I. T. Press, Cambridge, mass. (1964)
- (15) Wybourne B.G.; "Spectroscopic Properties of Rare Earths", John Wiley & Sons, Inc., pp. 30-39 (1962)
- (16) 玄光男、井田憲一; 「化学技術計算プログラム集」, 工学図書株式会社 pp. 49-84 (1983)
- (17) Prather J.L.; "Atomic Energy Levels in Crystals", N. B. S. Monograph Vol. 19 pp. 1-84 (1961)
- (18) C. A. Morrison, R. P. Leavitt and D. E. Wortman, "Crystal-field Analysis of Triply Ionized Lanthanides in Cs₂ NaLnCl₆", J. Chem. Phys. Vol. 73 No. 6 15 Sept. pp. 2580-2598 (1980)
- (19) Koster G.F., Dimmock J.O., Wheeler R.G. and Statz H.; "Properties of the Thirty-two Point Groups", M. I. T. Press, Cambridge, Mass. (1963)
- (20) 田辺、菅野、上村; 「配位子場理論とその応用」, 裳華房 pp. 31
- (21) Wybourne B.G.; "Spectroscopic Properties of Rare Earths", John Wiley & Sons, Inc., pp. 41 (1962)
- (22) Margolis J.S.; "Energy Levels of PrCl₃", J. Chem. Phys. Vol. 35 No. 4 pp. 1367-1373 (1961)
- (23) H. A. Weakliem; "Electronic Interactions in the 4f⁶5d Configuration of Eu²⁺ in Crystals", Phys. Rev. B, Vol. 6, No. 7, 1 Oct. pp. 2743-2748 (1972)
- (24) Yamashita N., Michitsuji Y. and Asano S.; "Photoluminescence Spectra and Vibrational Structure of the SrS:Ce³⁺ and SrSe:Ce³⁺ Phosphors", J. Electrochem. Soc. Vol. 134 No. 11 pp. 2932 (1987)
- (25) Asano S.; "Analysis of the absorption spectra 4f^{N+1}→4f^N 5d-6s of rare-earth ions in the cubic field. I. General formulae", J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 12 pp. 4081-4093 (1979)
- (26) Stevels A. L. and Pauw A. D. M. S.; "Eu²⁺ Luminescence in Hexagonal Aluminates Containing Large Divalent or Trivalent Cations", J. Electrochem. Soc. Vol. 123 No. 5 pp. 691-697 (1976)
- (27) 小池純郎; 「ハイビジョン用プラズマディスプレイおよび蛍光体開発の現状と課題」, 第250回蛍光体同学会講演予稿, pp. 17-26 (1994)
- (28) Racah G.; "Theory of Complex Spectra. II", Phys. Rev. Vol. 62 pp. 438-462 (1942)

(受付1994年9月26日/採録日1995年9月5日)



やまもと たかし
山本 高詩 (正会員)

松下電子工業㈱照明事業本部照明開発センター

昭和26年4月27日生まれ。昭和52年3月静岡大学大学院工学研究科合成化学修士課程修了、同年4月松下電子工業㈱入社、現在に至る。昭和59年照明学会研究奨励賞受賞。