

# 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 III. 計算機実験による系統的研究

神志那良雄\* ・松島 晟\*\*

---

Yoshio KAMISHINA and Akira MATSUSHIMA  
Effect of Cation Vacancy on the Spectra of  $\text{Sn}^{2+}$  Centers  
in Alkali Halides. III. Systematic Investigation by  
using Monte-Carlo Simulation.

---

**Abstract:** The A-, B-, and C-absorption band shapes due to the cation vacancy nearby as well as the electron-lattice interaction have been systematically investigated by using the Monte-Carlo simulation for  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in alkali halide crystals. Not only the cation vacancy located at the nearest-neighbour to the impurity ion but also one at the next nearest-neighbour were taken into account in calculation. Temperature dependence of spectra has also been examined.

## I. はじめに

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について、I<sup>1)</sup>では問題の発端とその解釈のための理論の定式化について述べ、II<sup>2)</sup>ではその理論に基づいた光吸収スペクトルの計算機シミュレーションの方法と予備的な計算結果について述べた。IIにおいて、本理論及びそれに基づく計算機シミュレーションの有効性が示された。

計算機シミュレーション（計算機実験）は、安全上の問題、技術上の問題、経済的問題、時間的問題等種々の理由により現実には実験が行えない場合、実験の結果をある精度を以て予測することが出来るという利点を持つ。また、実際には多くの因子が複雑に作用してどの因子が重要な役割を果しているのか、統計的手法で分析できない場合にも、少数の因子による作用の結果をシミュレートしその結果と比較することにより因子分析を可能にする。

本報では、このような計算機実験の特徴を利用して、

\* 島根大学教育学部理科教育研究室

\*\* 長崎大学教養部物理学教室

$\text{ns}^2$  型蛍光体の光吸収スペクトルに及ぼす陽イオン空位の、予想される影響について系統的に調べた結果を報告する。そこでは、 $\text{Sn}^{2+}$ と同様に陽イオン空位の存在が期待される  $\text{Pb}^{2+}$  についても同様のシミュレーションを行った。 $\text{Pb}^{2+}$  の場合は  $\text{Sn}^{2+}$  の場合に比べてスピナー軌道相互作用が大きい。スピナー軌道相互作用の大きさの違いが、陽イオン空位の光吸収スペクトルに及ぼす影響に、どのような変化をもたらすのかは興味深い。

## II. 理 論

$\text{ns}^2$  型イオンの2つの最外殻電子だけの電子遷移に注目して、光吸収スペクトルの計算を行う。一電子ハミルトニアンとしては、論文II<sup>2)</sup>の(2)式を採用する。さらに陽イオン空位の影響を考慮するために論文I<sup>1)</sup>で導入した正方対称の結晶場エネルギー  $H_{CF}$  を全ハミルトニアンに加える。 $H_{CF}$  の行列表示は、陽イオン空位の位置が、問題にしている不純物イオンの最近接の位置（以下 nn と略す）にある場合には結晶の  $\langle 110 \rangle$  軸を Z 軸に選び、陽イオン空位の位置が次近接の位置（以下 nnn と略す）にある場合には結晶の  $\langle 001 \rangle$  軸を Z 軸に

選んだ時同じ表現を与える<sup>1)</sup>。陽イオン空位の位置が nn の場合と nnn の場合とを同時に扱うためには Z 軸を結晶の  $\langle 110 \rangle$  軸に固定した方が便利である。その際の  $H_{CF}$  の行列表示を表 1 に与える。表 1 において陽イオン空位の位置が nn の場合には  $A > 0$ ;  $B = 0$  となり、nnn の場合には  $A = B < 0$  となる。計算に用いるパラメーターは、論文 II におけると同様、すべて A 吸収帯と C 吸収帯とのエネルギー差  $\Delta$  で規格化してある。従って、温度を表すパラメーター  $T$  に対しても、 $kT/\Delta = 0.01$  は約 100K に対応し、 $kT/\Delta = 0.02$  は約 200K に対応している。

### III. 計算方法および結果

計算方法は論文 II と同じく、ハミルトニアン行列の対角化は Givens-Householder 法を用い、積分は Monte-

Carlo 法を用いた。計算は京都大学大型計算機センターの電子計算機を用いて行った。計算結果は島根大学計算センターの F 9450-II を通してミニフロッピーディスクに落とし、パーソナルコンピューター (PC-9801) によりグラフ化した。図 1 から図 7 にその結果を示す。図 1 から図 5 までは、スピン-軌道相互作用の大きさを表すパラメーター  $x$  は  $x=0.5$  であり  $\text{Sn}^{2+}$  に対応し、図 6 および図 7 では、 $x=0.8$  であり  $\text{Pb}^{2+}$  に対応する。各図におけるパラメーターの値のうち、 $T$  は温度、 $b$  および  $c$  は、電子-格子相互作用のうちそれぞれ  $E_g$  モードおよび  $T_{2g}$  モードの格子振動との結合定数であり、 $A$  および  $B$  は表 1 における正方対称結晶場エネルギーの大きさを示すパラメーターである。また、全ての計算を通し King-Van Vleck のパラメーター  $\lambda$  は 1.0 であり、電子-格子相互作用のうち  $A_{1g}$  モードの格子振動との結合定数  $a$  は 0 である。

表 1. 正方対称場摂動ハミルトニアン  $H_{CF}$  の行列表示

		$\Gamma_1^-$	$\Gamma_4^-$	$\Gamma_3^-$	$\Gamma_5^-$	$\Gamma_4^-$						
${}^3T_{1u}$	$\Psi(\Gamma_1^-)$	0	0	$\sqrt{\frac{2}{5}}A^{(a)}$	0 <sup>(b)</sup>	0	0	0	0	0	0	0
	$\Psi(\Gamma_4^-, A^x)$	$\frac{1}{10}A$	$-\frac{3}{10}B$	0	0	$-i\frac{3}{10}A$	$i\frac{3}{10}B$	0	0	0	0	0
	$\Psi(\Gamma_4^-, A^y)$		$\frac{1}{10}A$	0	0	$-i\frac{3}{10}B$	$i\frac{3}{10}A$	0	0	0	0	0
	$\Psi(\Gamma_4^-, A^z)$			$-\frac{1}{5}A$	$-i\frac{3}{5}B$	0	0	0	0	0	0	0
	$\Psi(\Gamma_3^-, B^u)$			$\frac{1}{5}A$	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{5}}B$	0	0	0	0	0
	$\Psi(\Gamma_3^-, B^v)$				$-\frac{1}{5}A$	0	0	0	0	0	0	0
	$\Psi(\Gamma_5^-, B^z)$					$\frac{1}{10}A$	$\frac{3}{10}B$	0	0	0	0	0
	$\Psi(\Gamma_5^-, B^y)$						$\frac{1}{10}A$	0	0	0	0	0
	$\Psi(\Gamma_5^-, B^x)$							$-\frac{1}{5}A$	0	0	0	0
									$-\frac{1}{5}A$	$\frac{3}{5}B$	0	0
${}^1T_{1u}$	$\Psi(\Gamma_4^-, C^x)$											
	$\Psi(\Gamma_4^-, C^y)$									$-\frac{1}{5}A$	0	
	$\Psi(\Gamma_4^-, C^z)$											$\frac{2}{5}A$

注：論文 I の表 2 では誤って(a)と(b)とが逆になっている。本表が正しい。

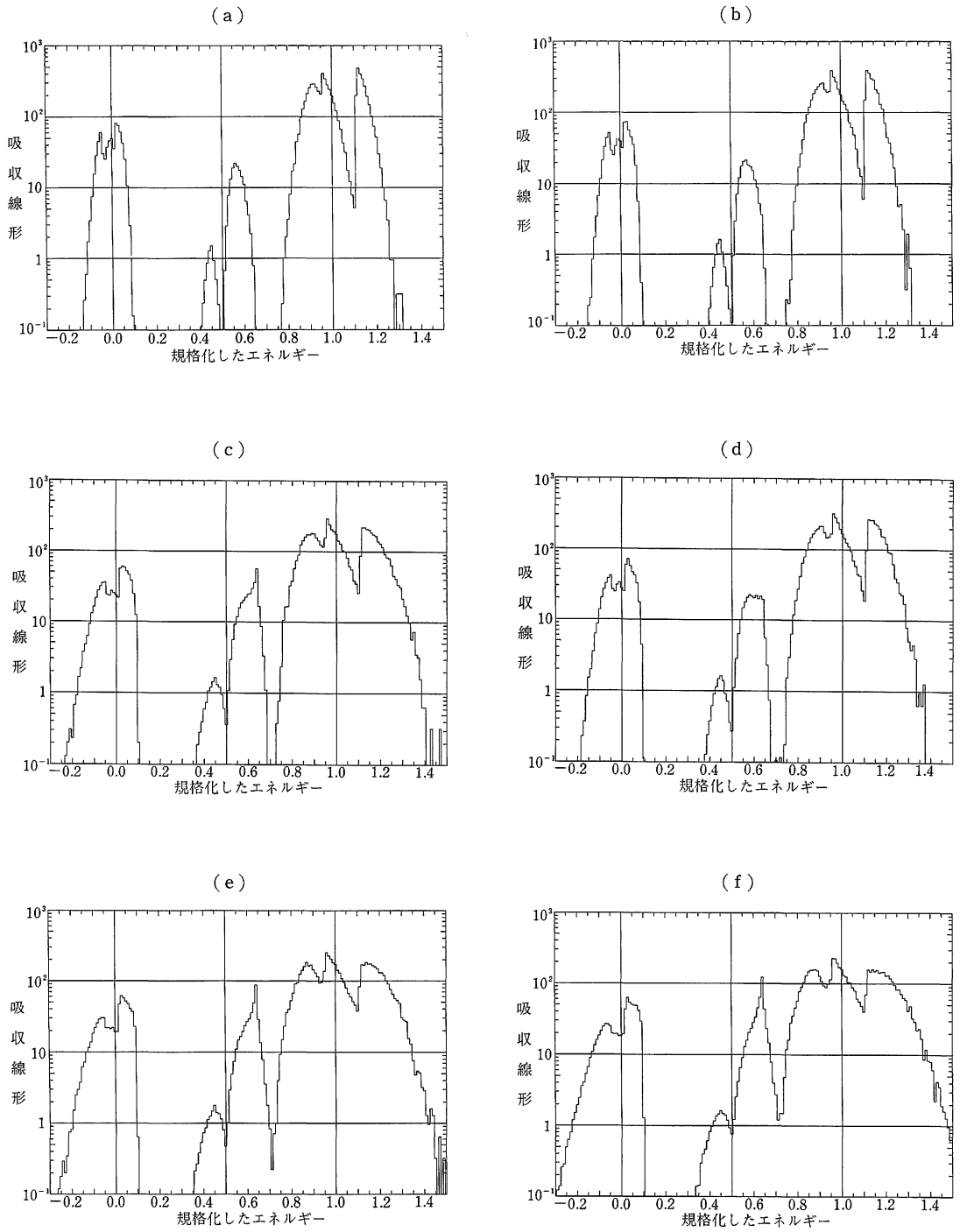


図 1. 光吸収線形の温度変化

$x=0.5, a=b=0, c/\Delta=1.0, A/\Delta=0.3, B=0$   
 (a)  $kT/\Delta=0.008,$  (b)  $kT/\Delta=0.01,$   
 (c)  $kT/\Delta=0.015,$  (d)  $kT/\Delta=0.02,$   
 (e)  $kT/\Delta=0.025,$  (f)  $kT/\Delta=0.03.$

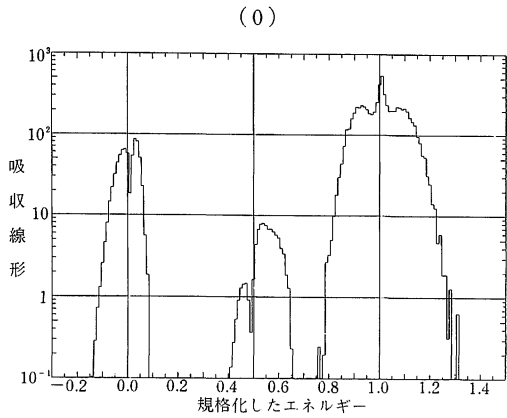
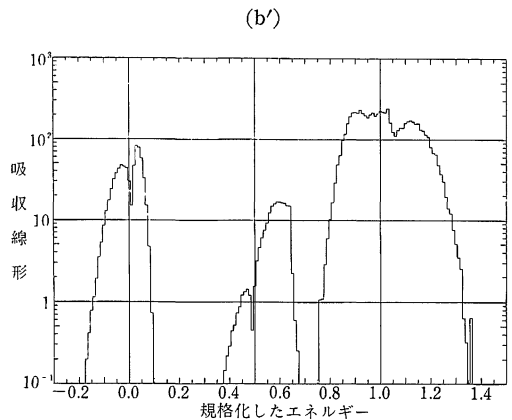
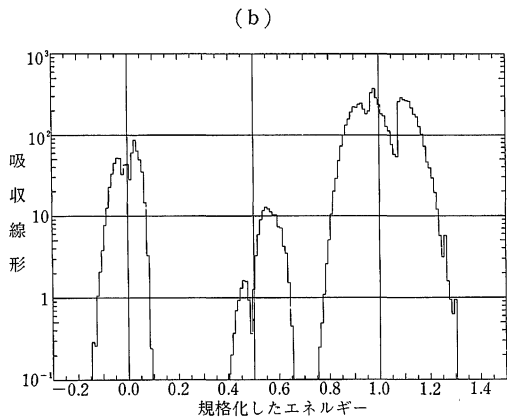
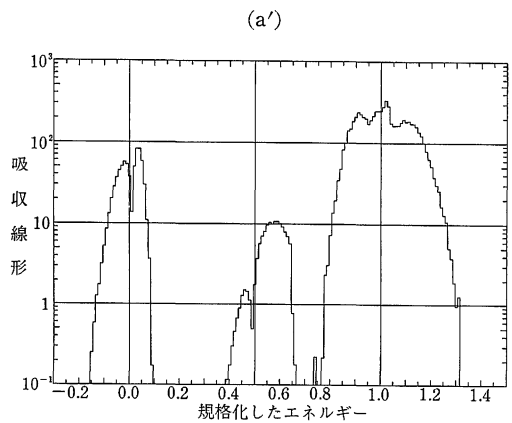
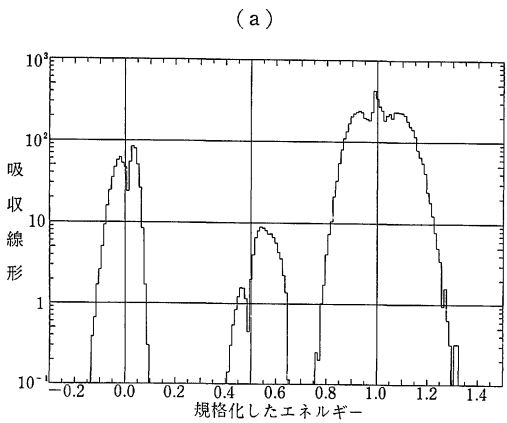


図 2. 光吸収線形の結晶場による変化  
 $x=0.5, a=b=0, c/\Delta=1.0, kT/\Delta=0.01.$

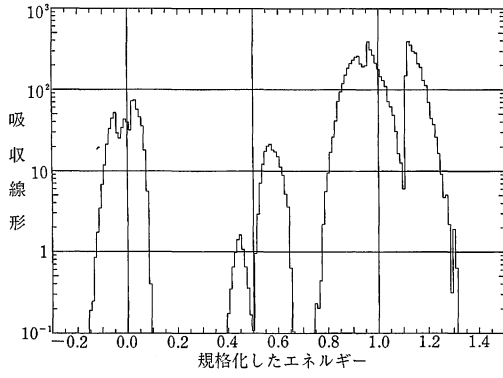
	(0)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$A/\Delta$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$B/\Delta$	0	0	0	0	0	0

---

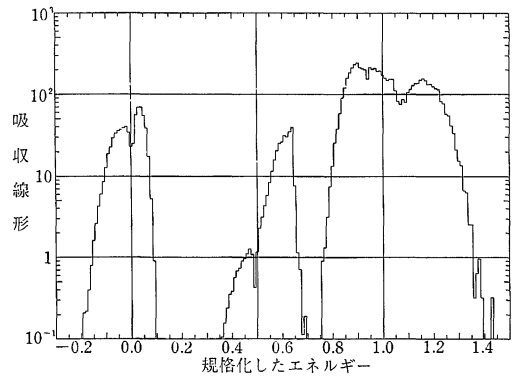
	(a')	(b')	(c')	(d')	(e')
$A/\Delta$	-0.1	-0.15	-0.2	-0.3	-0.5
$B/\Delta$	-0.1	-0.15	-0.2	-0.3	-0.5



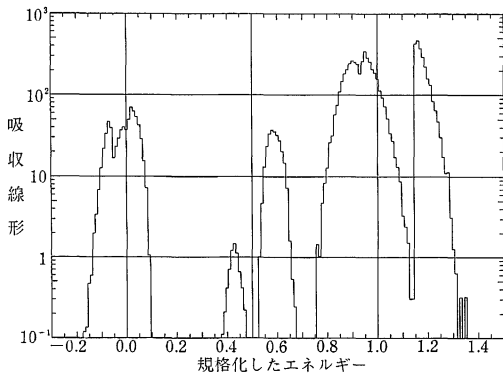
(c)



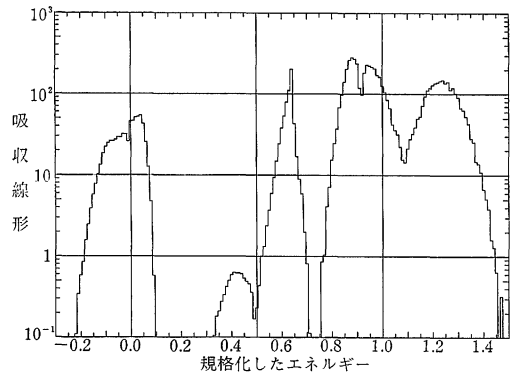
(c')



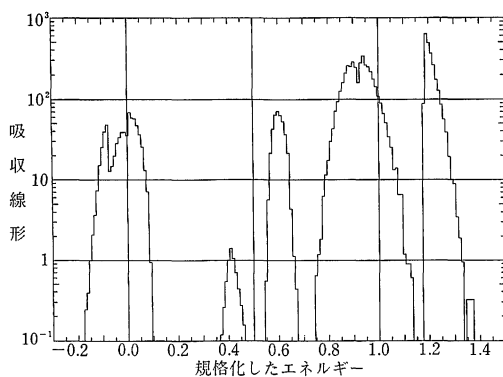
(d)



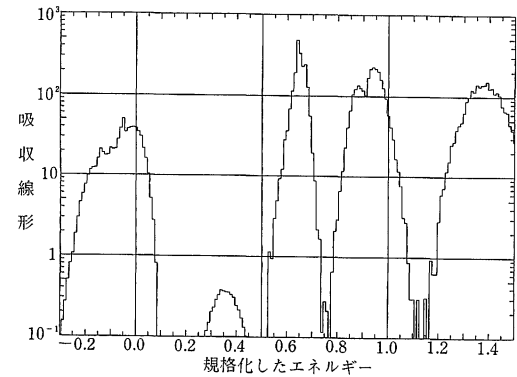
(d')



(e)



(e')



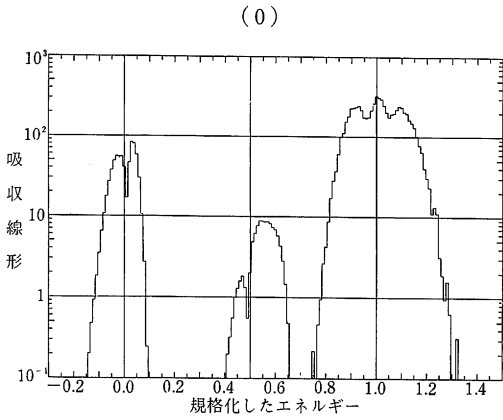
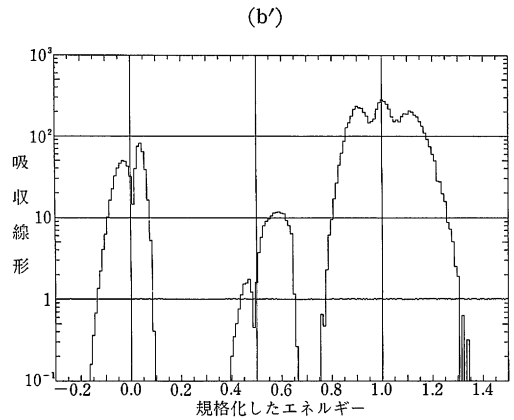
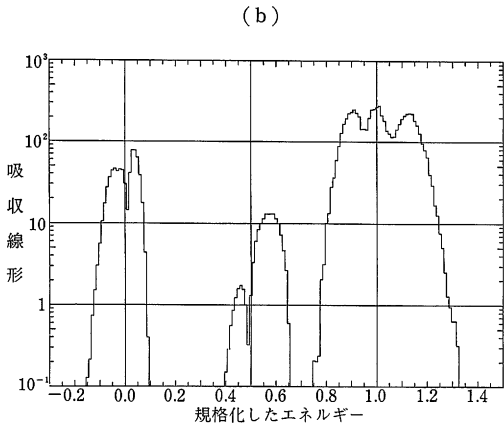
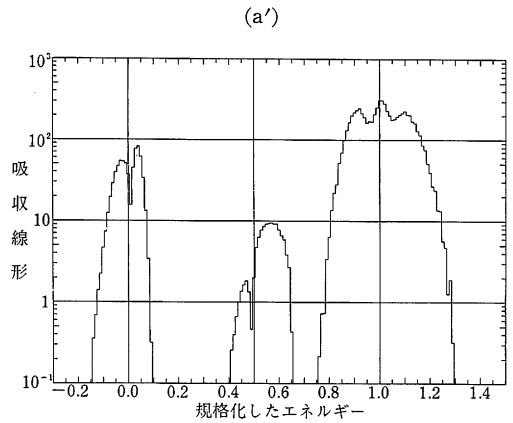
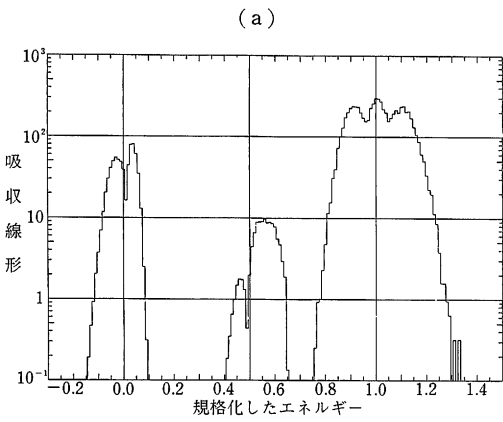


図 3. 光吸収線形の結晶場による変化  
 $x=0.5, a=0, b/\Delta=0.5, c/\Delta=1.0, kT/\Delta=0.01.$

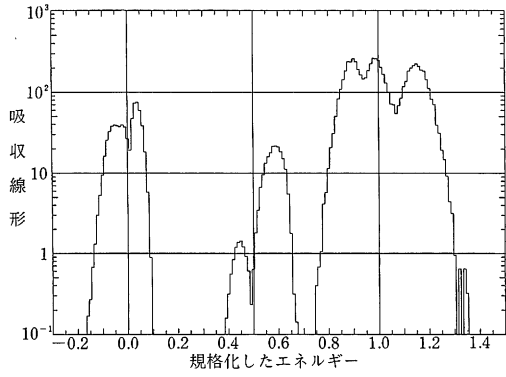
	(0)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$A/\Delta$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$B/\Delta$	0	0	0	0	0	0

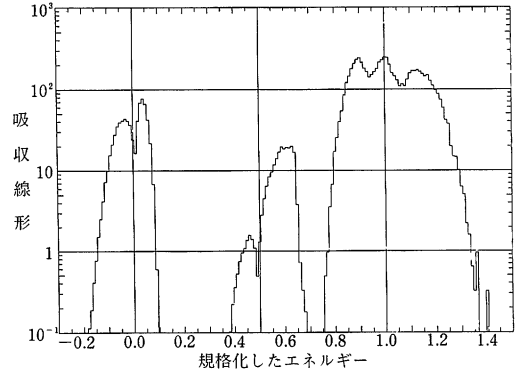
	(a')	(b')	(c')	(d')
$A/\Delta$	-0.05	-0.1	-0.15	-0.5
$B/\Delta$	-0.05	-0.1	-0.15	-0.5



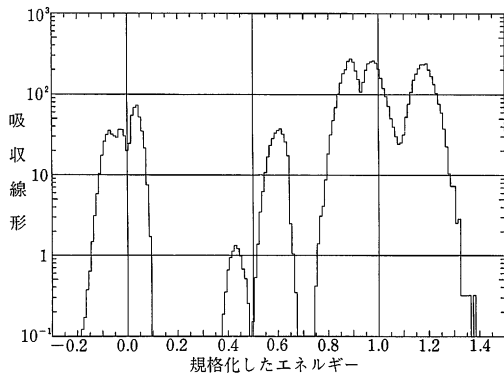
(c)



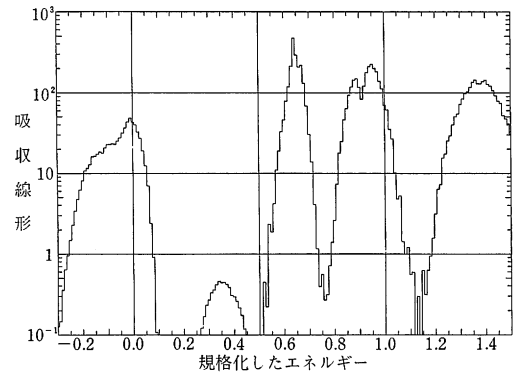
(c')



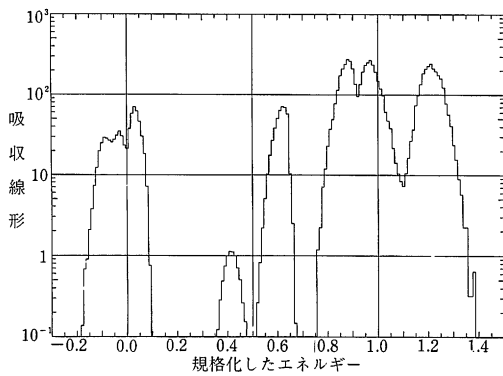
(d)



(d')



(e)



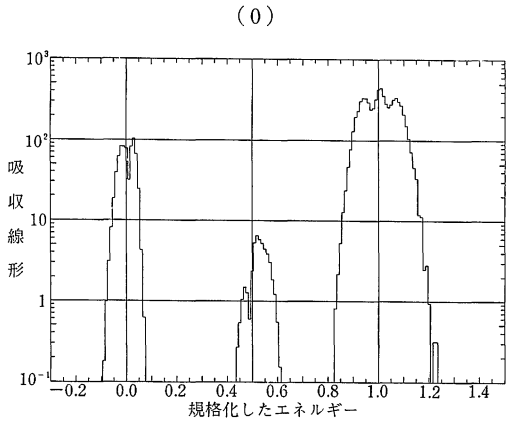
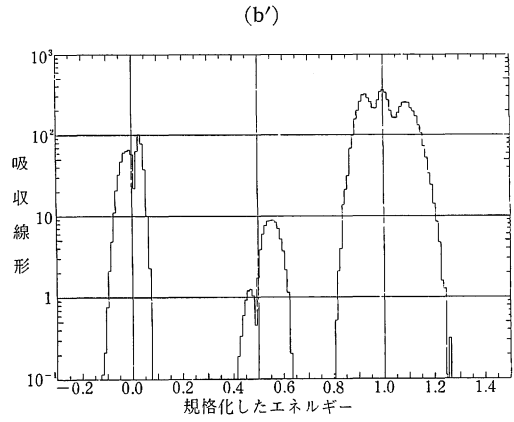
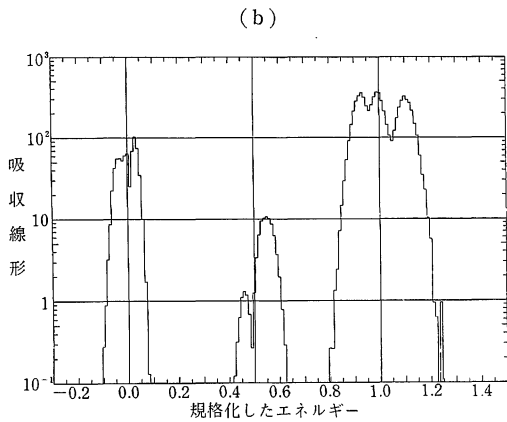
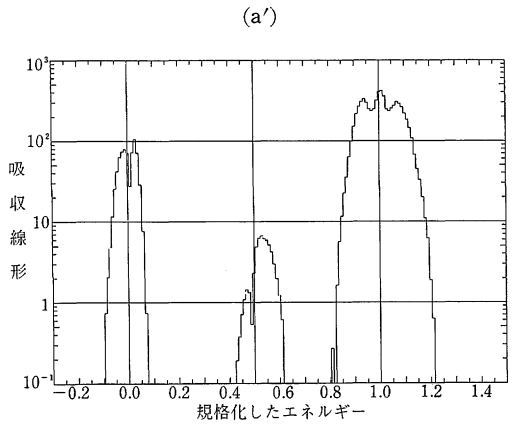
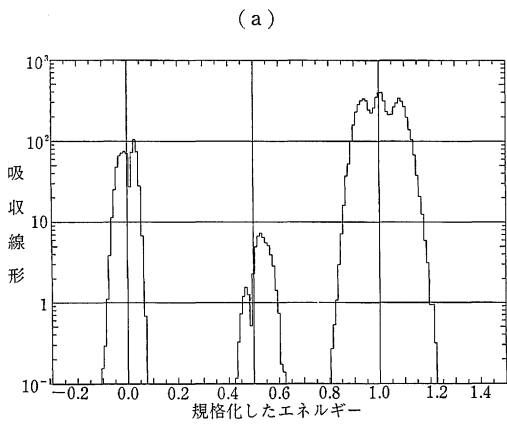


図 4. 光吸収線形の結晶場による変化  
 $x=0.5, a=0, b/\Delta=0.5, c/\Delta=1.0, kT/\Delta=0.005.$

	(0)	(a)	(b)	(c)	(d)
$A/\Delta$	0	0.1	0.2	0.3	0.5
$B/\Delta$	0	0	0	0	0

---

	(a')	(b')	(c')	(d')
$A/\Delta$	-0.05	-0.1	-0.15	-0.5
$B/\Delta$	-0.05	-0.1	-0.15	-0.5





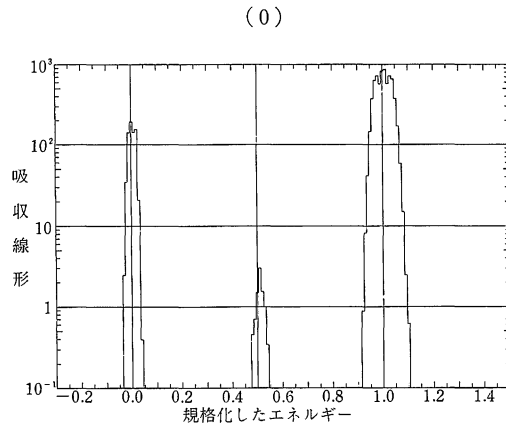
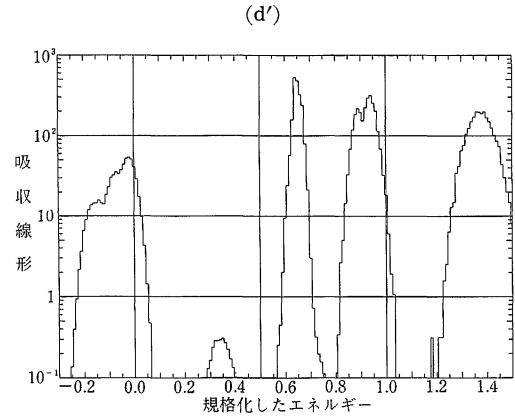
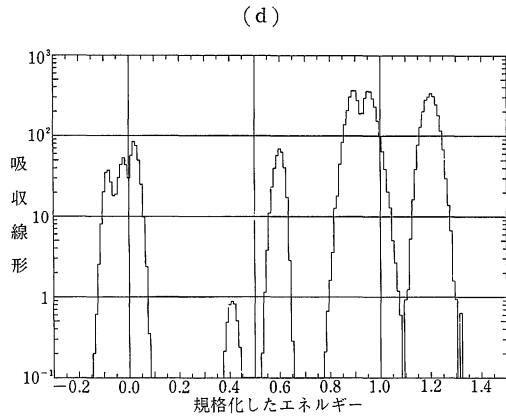
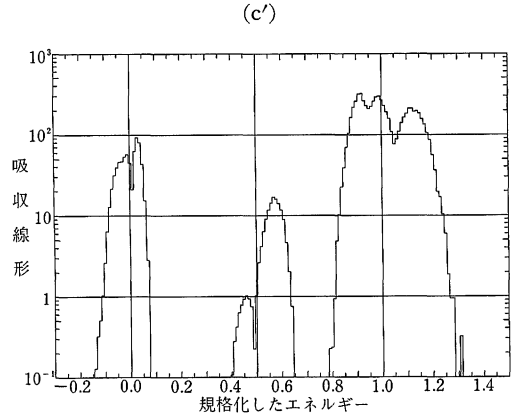
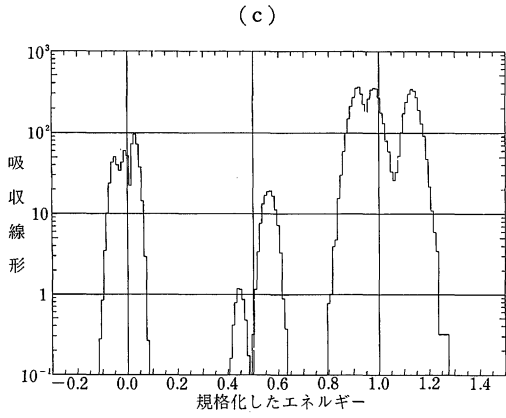
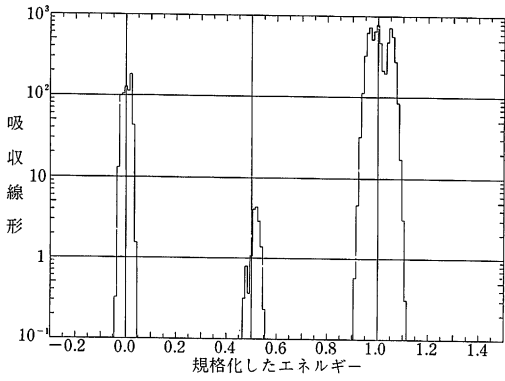


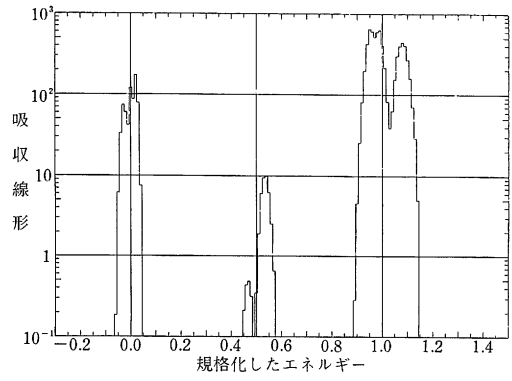
図 5. 光吸収線形の結晶場による変化  
 $x=0.5, a=0, b/\Delta=0.5, c/\Delta=1.0, kT/\Delta=0.001.$

	(0)	(a)	(b)	(c)
$A/\Delta$	0	0.1	0.2	0.3
$B/\Delta$	0	0	0	0
	(a')	(b')	(c')	
$A/\Delta$	-0.1	-0.2	-0.3	
$B/\Delta$	-0.1	-0.2	-0.3	

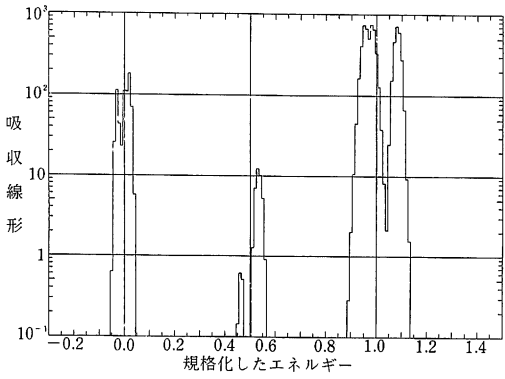
(a)



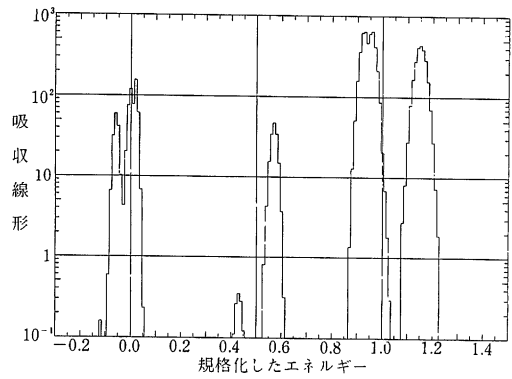
(a')



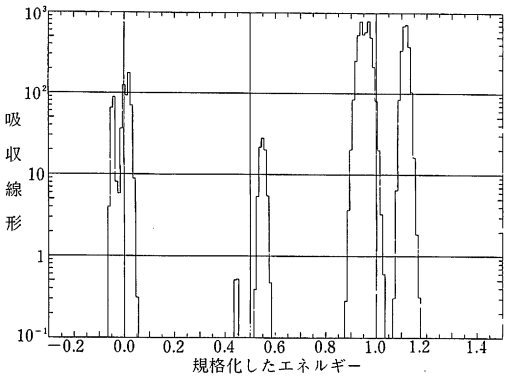
(b)



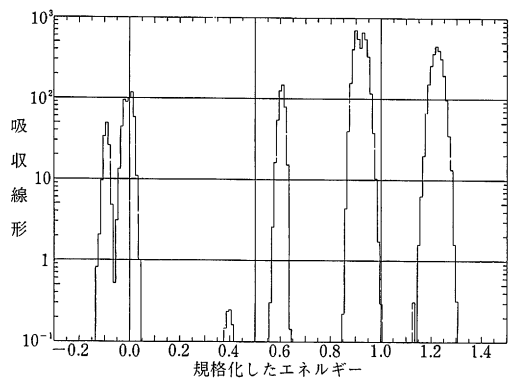
(b')



(c)



(c')



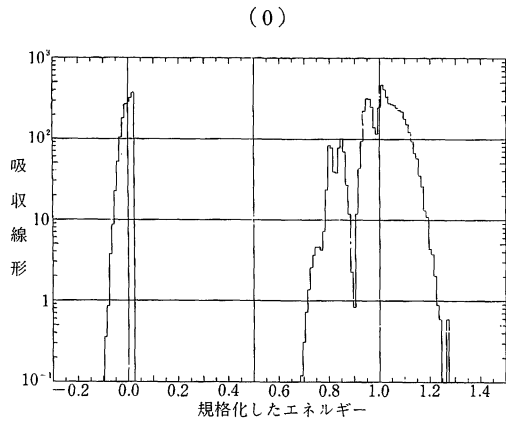
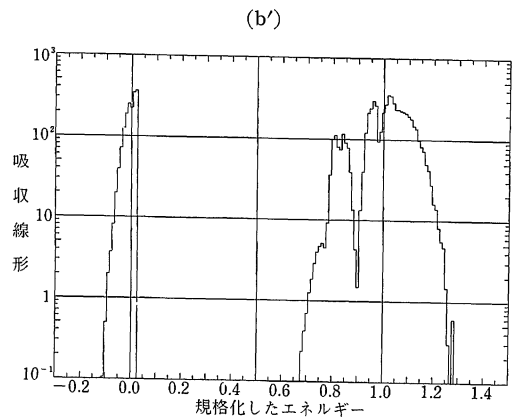
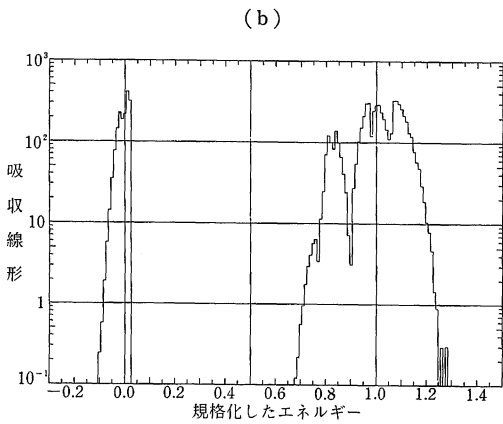
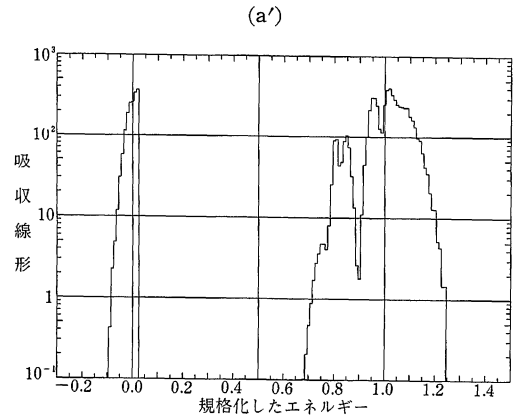
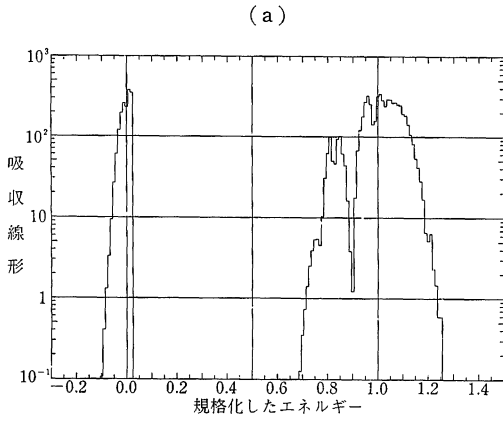


図 6. 光吸収線の結晶場による変化  
 $x=0.8, a=b=0, c/\Delta=1.0, kT/\Delta=0.01.$

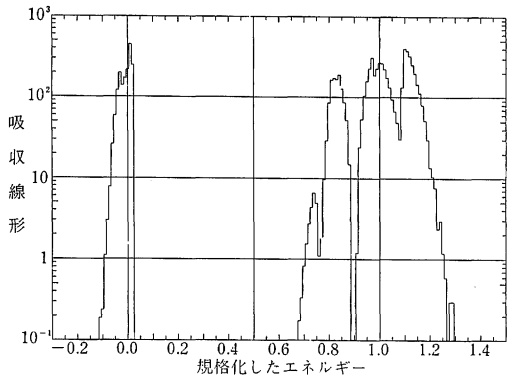
	(0)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$A/\Delta$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$B/\Delta$	0	0	0	0	0	0	0

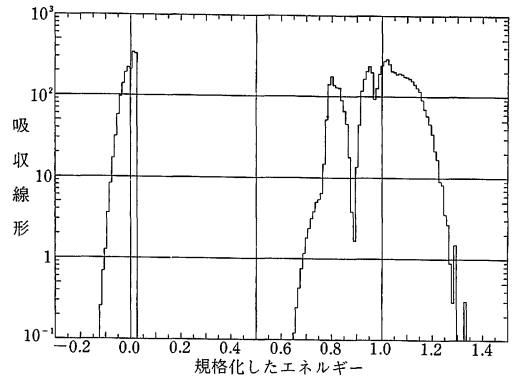
	(a')	(b')	(c')	(d')	(e')	(f')
$A/\Delta$	-0.05	-0.1	-0.15	-0.2	-0.3	-0.4
$B/\Delta$	-0.05	-0.1	-0.15	-0.2	-0.3	-0.4



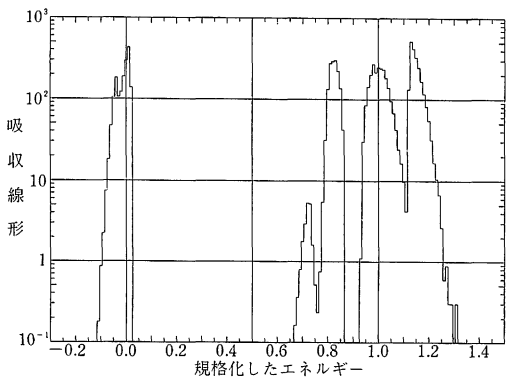
(c)



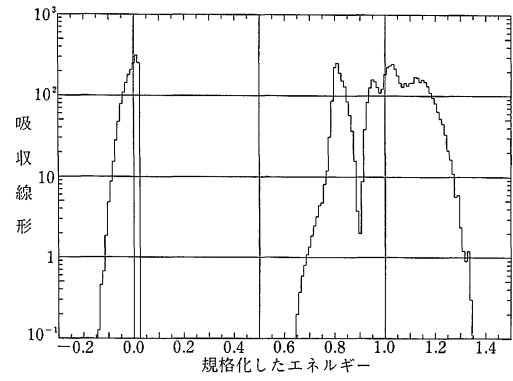
(c')



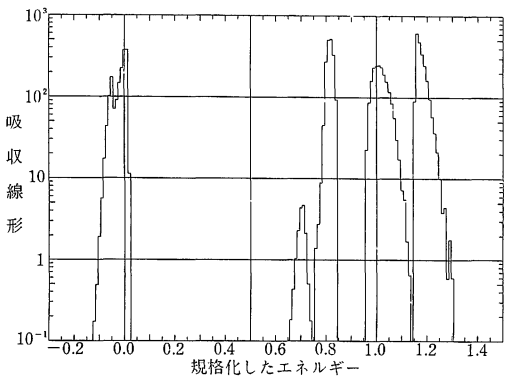
(d)



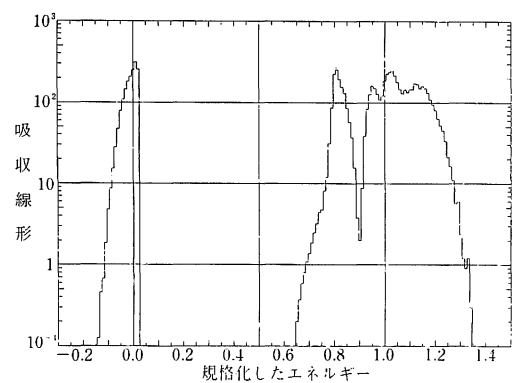
(d')



(e)



(e')



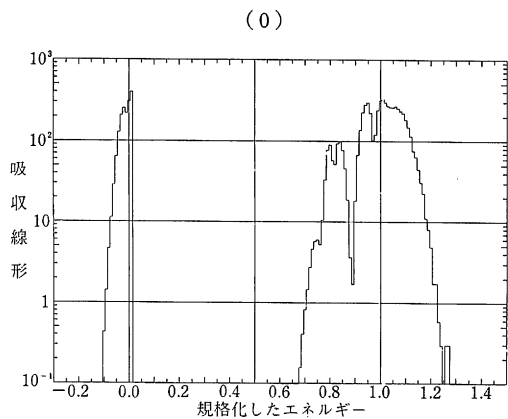
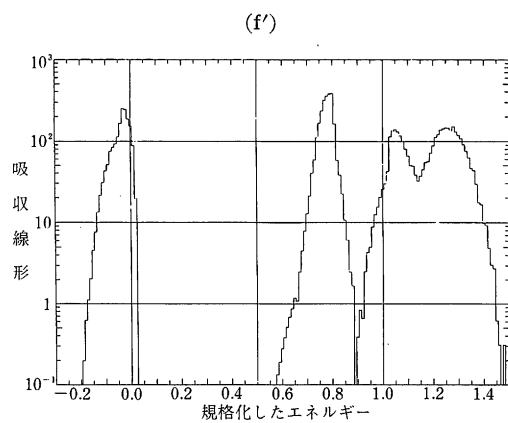
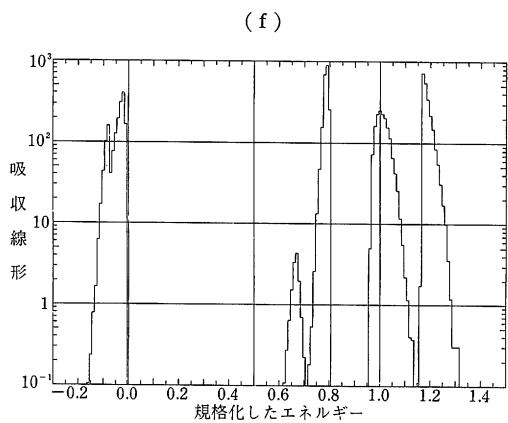
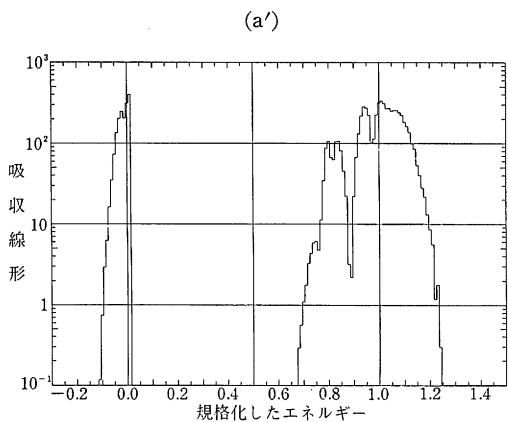
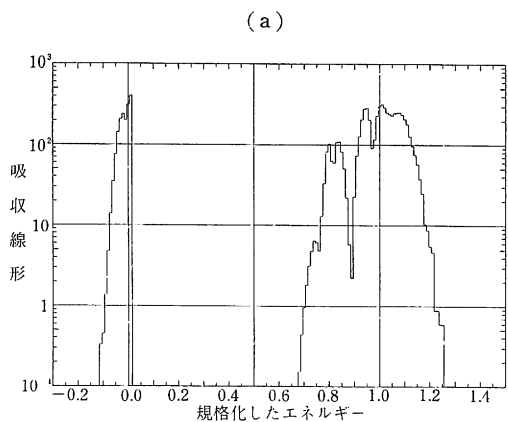


図 7. 光吸収線形の結晶場による変化  
 $x=0.8, a=0, b/\Delta=0.5, c/\Delta=1.0, kT/\Delta=0.01.$

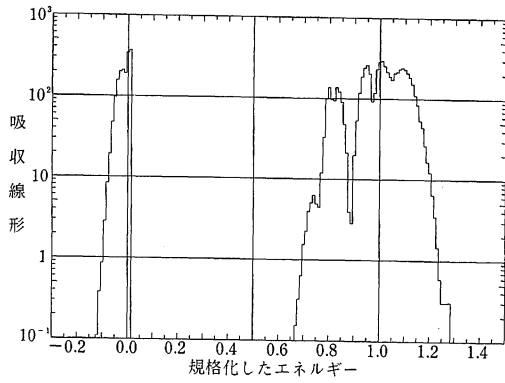
	(0)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$A/\Delta$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$B/\Delta$	0	0	0	0	0	0	0

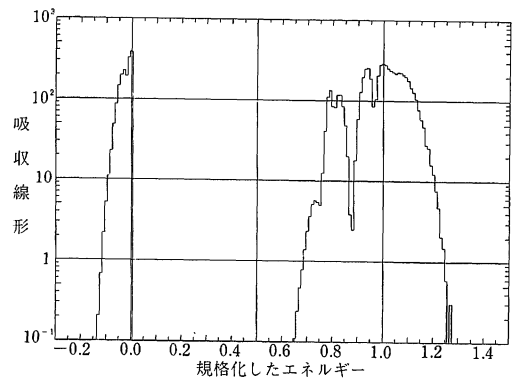
	(a')	(b')	(c')	(d')	(e')	(f')	(g')
$A/\Delta$	-0.05	-0.1	-0.15	-0.2	-0.3	-0.4	-0.5
$B/\Delta$	-0.05	-0.1	-0.15	-0.2	-0.3	-0.4	-0.5



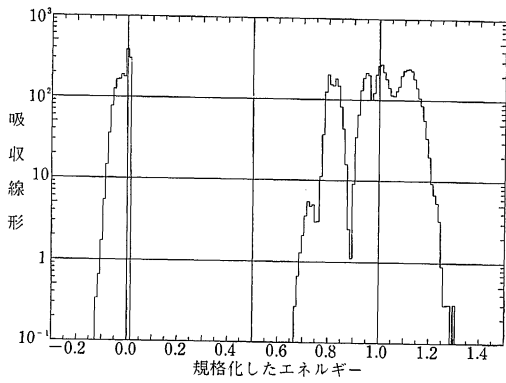
(b)



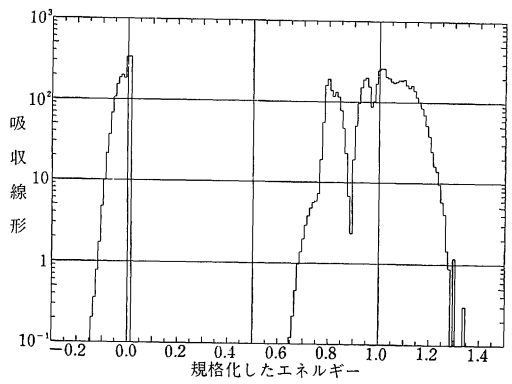
(b')



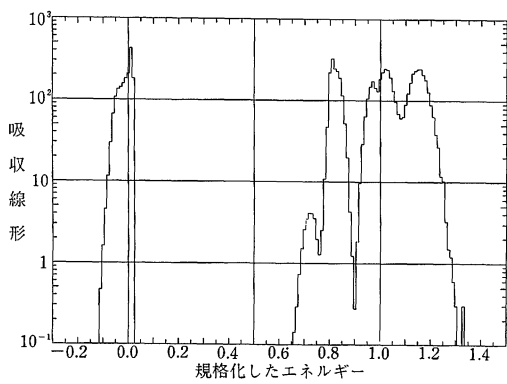
(c)



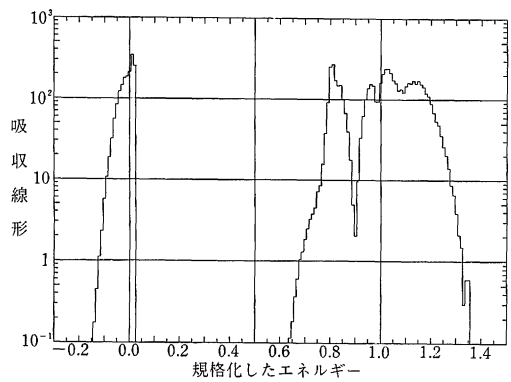
(c')



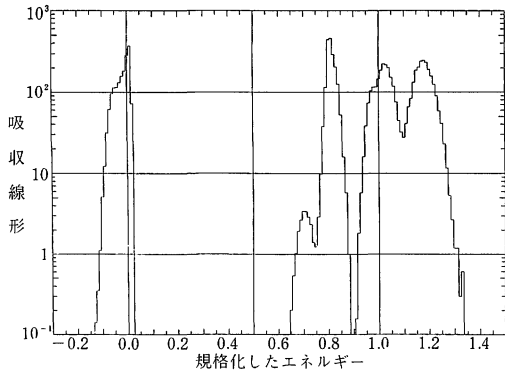
(d)



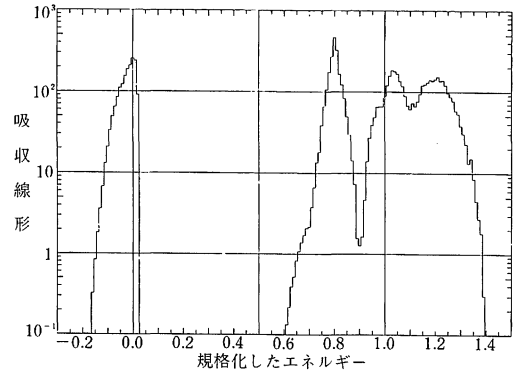
(d')



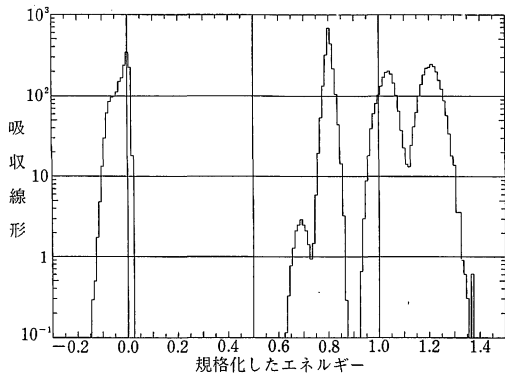
(e)



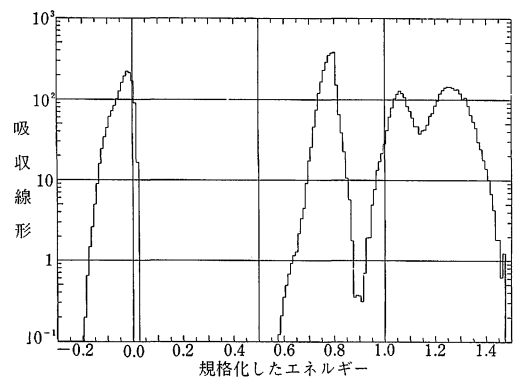
(e')



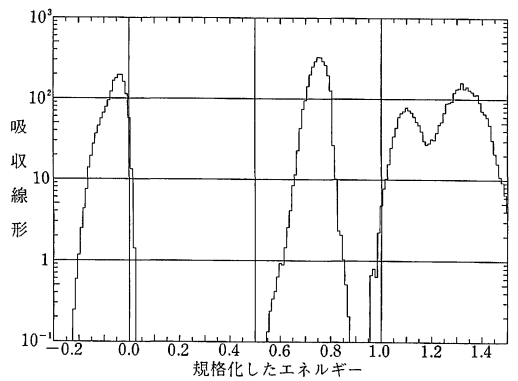
(f)



(f')



(g')



## IV. 考 察

図1は光吸収線形の温度の違いによる変化をシミュレートした結果を示している。図1に見られるように、温度の上昇と共に、各吸収帯の分裂は顕著となり、バンド巾が広がりそして規格化したエネルギーで0.5近傍に現れるB吸収帯が成長するという実験結果<sup>3)</sup>の傾向を定性的ではあるがよく再現している。

図2より図7までは  $x, b, c, T, A$ , および  $B$ , のいろいろな組合せに対する光吸収線形のシミュレーションの結果を示している。各図において(a), (b), ... のシリーズは陽イオン空位が nn にある場合に対応し, (a'), (b'), ... のシリーズは陽イオン空位が nnn にある場合に対応している。各図の (a) シリーズと (a') シリーズとを比較してみると、同じ大きさの結晶場パラメーターに対しては、nn の場合より nnn の場合の方が分裂が大きいことが解る。

図2と図6および図3と図7は、スピン-軌道相互作用の大きさが陽イオン空位の影響にどの様に関係するかについての情報を与えるものであるが、スピン-軌道相互作用が小さい程陽イオン空位の及ぼす影響は著しいことを示している。 $\text{Pb}^{2+}$  の光吸収スペクトルの実験結果において  $\text{Sn}^{2+}$  における程ははっきりした構造が見られない理由の一つは、確かにこの陽イオン空位の影響の小ささによるものと思われる。但し、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンは結晶の中で互にくっつき合おうとする傾向があるので実際に観測される  $\text{Pb}^{2+}$  の光吸収スペクトルは、不純物濃度 (即ち  $\text{Pb}^{2+}$  濃度) が十分小さい場合でさえ、孤立した

$\text{Pb}^{2+}$  イオンだけが関与した光吸収スペクトルには対応していないであろうということに注意する必要がある。

図4は図2, 図3より温度の低い場合での結晶場の違いによる光吸収線形の変化を示したものであり、図5は更に温度の低い場合の変化を示したものである。これらの図より、温度が低いほど結晶場の影響がはっきりと現れることが理解できる。

## V. お わ り に

$ns^2$  型蛍光体のうち二価イオンの光吸収スペクトルに特徴的な、吸収帯の構造、分離の大きさを不純物イオンの近傍に存在する陽イオン空位の作る正方対称の結晶場の影響として解釈を試みた。いろいろな大きさの結晶場に対してどの様な光吸収スペクトルが期待されるか、モンテカルロ法による計算機シミュレーションにより系統的に調べた。このような手法は多くの要因が相互作用して複雑な様相を呈するとき、その解析に有効である。今後更に、外部磁場が加えられた場合の変化など、実験が容易でない分野に応用することが考えられるであろう。

## 参 考 文 献

- 1) 神志那良雄：島根大学教育学部紀要（自然科学編）  
19, 29 (1985)
- 2) 神志那良雄：島根大学教育学部紀要（自然科学編）  
20, 5 (1986)
- 3) Y. Kamishina, V. S. Sivasankar, and P. W. M. Jacobs, J. Chem. Phys. 76, 4677 (1982).