

ハロゲン化アルカリ中の Sn^{2+} 中心のスペクトルに及ぼす 陽イオン空位の影響 II. 計算機シミュレーション

神志那 良 雄*

Yoshio KAMISHINA

Effect of Cation Vacancy on the Spectra
of Sn^{2+} Centers in Alkali Halides.

II. Computer Simulation.

Abstract: The lineshape function for optical absorption due to ionic impurities with the ns^2 outer electron configuration, incorporated substitutionally in alkali halide crystals, has been simulated for divalent impurity ions in order to check the validity of the tetragonal field perturbation model which was developed in the previous paper I. The complete energy matrix has been diagonalized directly.

Integration over the six dimensional interaction mode coordinates has been carried out numerically using Monte Carlo method. The calculated lineshape functions for optical absorption at several temperatures are in reasonably satisfactory agreement with the experimentally determined lineshapes.

I. はじめに

前報¹⁾では、ハロゲン化アルカリ結晶に Sn^{2+} のような二価イオンを添加した場合、不純物イオンの近傍に生じる陽イオン空位が、 Sn^{2+} 中心のスペクトルにどのような影響を及ぼすかについて考察する際、正方対称の結晶場のモデルが実験データをうまく説明することを述べた。そこでは、理論的な定式化について詳しく述べ、AおよびC吸収帯の二次モーメントの温度依存性と各吸収帯の構成成分の分離の大きさの温度依存性に関する実験データとの比較検討を行った。

本報では、同じ正方対称の結晶場モデルを用いて吸収線形そのものを電子計算機を用いてシミュレートし、実験データと直接比較することにより、本モデルの有効性を論じる。

II. 理 論

II-A. エネルギー準位と固有関数

一般に ns^2 型イオンの2つの最外殻電子に対する全ハミルトニアンは次式で与えられる²⁾、

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{eL} + H_L \quad (1)$$

ここで、 H_0 はこの2つの電子の運動エネルギーと平衡位置にある中心イオンと周囲のイオンとによる位置エネルギーとの和であり、 H_{ee} は2つの電子間のクーロン相互作用エネルギーであり、 H_{so} はスピン-軌道相互作用エネルギー、 H_{eL} は一次の電子-格子相互作用のエネルギー、 H_L は格子の運動エネルギーと位置エネルギーの和である。不純物イオンが Sn^{2+} のような二価イオンの場合には前報Iで導入した電荷補償空位による正方対称の結晶場のエネルギー H_{CF} を追加しなければならない。 H_0 により決められた各電子配位のエネルギー準位は H_{ee} および H_{so} の作用によりいくつかの準位に分裂す

* 島根大学教育学部理科教育研究室

表1 全ハミルトニアン(1)式の行列表示

	Γ_1	$\Gamma_4(^3T_{1u})$			Γ_5	Γ_5			$\Gamma_7(^1T_{1u})$			
$\psi(\Gamma_1)$	$E_0 - G - \zeta$	0	0	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}bQ_2$	$\sqrt{\frac{2}{3}}bQ_3$	$\sqrt{\frac{2}{3}}cQ_4$	$\sqrt{\frac{2}{3}}cQ_5$	$\sqrt{\frac{2}{3}}cQ_6$	0	0	0
$\psi(\Gamma_4, A^+)$		$E_A - \frac{b}{2}(Q_2 - \frac{1}{\sqrt{3}}Q_3)$	$-\frac{c}{2}Q_6$	$-\frac{c}{2}Q_5$	$-\frac{ic}{2}Q_4$	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}cQ_4$	$\frac{ib}{2}(Q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}Q_3)$	$-\frac{ic}{2}Q_6$	$-\frac{ic}{2}Q_5$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta\lambda$	0	0
$\psi(\Gamma_4, A^+)$		$E_A + \frac{b}{2}(Q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}Q_3)$	$-\frac{c}{2}Q_4$	$-\frac{c}{2}Q_4$	$+\frac{ic}{2}Q_5$	$i\frac{\sqrt{3}}{2}cQ_5$	$-\frac{ic}{2}Q_6$	$\frac{ib}{2}(Q_2 - \frac{1}{\sqrt{3}}Q_3)$	$-\frac{ic}{2}Q_4$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta\lambda$	0
$\psi(\Gamma_4, A^+)$				$E_A - \frac{b}{\sqrt{3}}Q_3$	icQ_6	0	$-\frac{ic}{2}Q_5$	$\frac{ic}{2}Q_4$	$-ibQ_2$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta\lambda$
$\psi(\Gamma_5, B^0)$					$E_B - \frac{b}{\sqrt{3}}Q_3$	$-\frac{b}{\sqrt{3}}Q_3$	$-\frac{c}{2}Q_4$	$\frac{c}{2}Q_5$	0	0	0	0
$\psi(\Gamma_5, B^0)$					$E_B + \frac{b}{\sqrt{3}}Q_3$	$\frac{c}{2\sqrt{3}}Q_4$	$\frac{c}{2\sqrt{3}}Q_5$	$-\frac{c}{\sqrt{3}}Q_6$		0	0	0
$\psi(\Gamma_5, B^+)$							$E_B - \frac{b}{2}(Q_2 - \frac{1}{\sqrt{3}}Q_3)$	$\frac{c}{2}Q_6$	$\frac{c}{2}Q_5$	0	0	0
$\psi(\Gamma_5, B^+)$							$E_B + \frac{b}{2}(Q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}Q_3)$	$\frac{c}{2}Q_4$		0	0	0
$\psi(\Gamma_5, B^+)$								$E_B - \frac{b}{\sqrt{3}}Q_3$		0	0	0
$\psi(\Gamma_7, C^+)$										$E_c + b(Q_2 - \frac{1}{\sqrt{3}}Q_3)$	cQ_6	cQ_5
$\psi(\Gamma_7, C^+)$										$E_c - b(Q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}Q_3)$	cQ_4	
$\psi(\Gamma_7, C^+)$											$E_c + \frac{2}{\sqrt{3}}bQ_3$	

* (複素共役)

ハロゲン化アルカリ中の Sn^{2+} 中心の s-レベルに及ぼす陽イオン空位の影響
 II. 計算機シミュレーション

る。特に $(a_{1g})(t_{1u})$ 電子配位はエネルギーの低い方から順に、 ${}^3A_{1u}$, ${}^2T_{1u}$, ${}^3T_{2u}$ と 3E_u , および ${}^1T_{1u}$ の励起状態に分裂する。一方、 $(a_{1g})^2$ 電子配位は縮重のない全対称の ${}^1A_{1g}$ 基底状態となる。更に、 H_{so} の非対角要素により ${}^1T_{1u}$ 状態と ${}^3T_{1u}$ 状態との混合が起こる。 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{1u}$ の遷移は対称性により禁止されている。 ${}^1A_{1g}$ 基底状態から $(a_{1g})(t_{1u})$ 電子配位の残りの状態への遷移は、A, B, および C の吸収帯を与える。各吸収帯の終状態と遷移の許される機構は次の通りである。

- A 吸収帯 $|A\rangle = -\nu |{}^1T_{1u}\rangle + \mu |{}^3T_{1u}\rangle$
 : スピン-軌道許容遷移,
 B 吸収帯 $|B\rangle = |{}^3T_{2u}\rangle$, および $|{}^3E_u\rangle$
 : 振動許容遷移,
 C 吸収帯 $|C\rangle = \mu |{}^1T_{1u}\rangle + \nu |{}^3T_{1u}\rangle$
 : 双極子許容遷移,

ただし、 μ および ν ($\mu^2 + \nu^2 = 1$) は混合の係数である。一次の電子-格子相互作用 H_{eL} は次式で与えられる、

$$H_{eL} = \sum_{j=1}^6 V_j Q_j, \quad (2)$$

ただし、 Q_j は相互作用モード座標であり、 A_{1g} モードにたいしては Q_1 で与えられ、 E_g モードにたいしては、 Q_2 および Q_3 , T_{2g} モードにたいしては Q_4 , Q_5 , および Q_6 でそれぞれ与えられる。結合定数は以下のように定義する、即ち、

$$a = \langle x | V_1 | x \rangle, \quad b = \langle x | V_2 | x \rangle, \quad c = \langle y | V_4 | z \rangle, \quad (3)$$

である、ただし ($|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$) は一電子に対する軌道関数であり、 O_h 群の既約表現 T_{1u} に従って変換する。 ns^2 型中心では、フランク-コンドンの近似を用いることが許され、また、 $(a_{1g})(t_{1u})$ 配位がエネルギー的に他の電子配位と十分に分離していると考えられるので、吸収線形の計算の際には H_0 および H_L は考慮しなくてよい。即ち、これらは全体のエネルギーを持ち上げるだけであり、相互のエネルギー差には影響を与えない。従って $(a_{1g})(t_{1u})$ 励起状態の中だけで吸収線形を計算すればよいことになる。 $(a_{1g})(t_{1u})$ 励起状態に対する波動関数としては前報 I の (20) 式を用いる。これらの波動関数の組を用いて表した全ハミルトニアン の行列表示を表 1 に与える。表中左下部分の * 印の所には右上部分の複素共役量がかかる。ここで、 G は H_{ee} の交換積分であり、 ζ はスピン-軌道相互作用パラメーター、 λ はスピン-軌道相互作用の一重項と三重項状態での違いを考慮するために導入された King-Van Vleck のパラメーターである³⁾。 H_{ee} のクーロン積分 F はこの近似ではエネルギー単位を一様にシフトするだけなのでこの表

からは省略してある。 A_{1g} 対称の格子振動との相互作用は行列表示の対角要素のすべてに (aQ_i) という項を一様に加えるだけなのでこれも省略した。 G , ζ , および λ は次式により評価することが出来る⁴⁾。

$$G = -\frac{1}{4} \left[\frac{(2R-1)}{(R+1)} (E_{C_0} - E_{A_0}) - (E_{B_0} - E_{A_0}) \right],$$

$$\zeta = (E_{B_0} - E_{A_0}) - (E_{C_0} - E_{A_0}) / (R+1), \quad (4)$$

$$\lambda = \sqrt{2R} / [(R+1)(E_{B_0} - E_{A_0}) / (E_{C_0} - E_{A_0}) - 1],$$

ただし、 $R (= \mu^2 / \nu^2)$ は C 吸収帯と A 吸収帯の双極子強度の比であり、 E_{A_0} , E_{B_0} , および E_{C_0} はそれぞれ A, B, および C 吸収帯の電子エネルギーである。 R , E_{A_0} , E_{B_0} , および E_{C_0} は観測された吸収スペクトルのモーメント解析から得られる。表 1 にあらわれる E_0 , E_A , E_B および E_C との関係は

$$E_0 = E_{B_0} + G - \zeta / 2,$$

$$E_A = -G - \zeta / 2 + E_0,$$

$$E_B = -G + \zeta / 2 + E_0, \quad (5)$$

$$E_C = G + E_0,$$

で与えられる。 E_0 は $(a_{1g})^2$ および $(a_{1g})(t_{1u})$ 電子配位間のエネルギー間隔であり、 E_A , E_B , および E_C はスピン-軌道相互作用による ${}^3T_{1u}$ 状態と ${}^1T_{1u}$ 状態との混合が無い場合のそれぞれ A, B および C 状態のエネルギーと見なすことが出来る。

II-B. 吸収線形

半古典論的フランク-コンドン近似では、光学吸収に対する形状関数⁵⁾

$$F(E) = A \nu \sum_l |\langle g | M | e \rangle|^2 \delta(E - E_e + E_g) \quad (6)$$

は次のように書くことが出来る⁴⁾、即ち、

$$F(E, T) = K \sum_{i=1}^{12} f_i(E, T), \quad (7)$$

ただし、

$$f_i(E, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\pi k T^*)^{-3} \exp \{ -(Q_1^2 + Q_2^2 + \dots + Q_6^2) / k T^* \} |M_{lg}(Q)|^2 \times \delta(E - E_l(Q)) dQ_1 dQ_2 \dots dQ_6 \quad (8)$$

である。ここで、 K は規格化のための定数、 $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である。 $M_{lg}(Q) = \langle e_l(Q) | M | e_g \rangle$ は双極子モーメント演算子 M の励起状態 l と基底状態 g との間の行列要素であり、 $E_l(Q)$ は励起状態 l の

固有エネルギーである。電子-格子相互作用 H_{el} では Q の一次の項しか考慮しないので、 $E_l(Q)$ は次のように書くことができる、

$$E_l(Q) = aQ_1 + Z_l(Q_2, Q_3, \dots, Q_6) \quad (9)$$

(8) 式における T^* は Williams と Hebb により導入された実効温度であり、実際の結晶の温度 T とは次の関係にある⁶⁾、

$$kT^* = \frac{h\nu_{eff}}{2} \coth(h\nu_{eff}/2kT), \quad (10)$$

ここに、 ν_{eff} は格子振動の実際のモードに対する平均の振動数であり、前報 I の (1) 式または (2) 式により実験的に求めることができる。 k および h はそれぞれボルツマン定数およびプランク定数である。また、(9) 式における $Z_l(Q)$ は表 1 の行列の固有値であり $l=1, 2, \dots, 12$ とエネルギーの大きい方から順に並べたものであり、 $|e_l(Q)\rangle$ は対応する固有関数である。

II-C. モンテカルロ法

光学吸収の形状関数を得るには、(8) 式の積分を実行すれば良いわけであるが、このような多重積分を解析的に行うことは出来ない。そこで数値積分に頼らざるを得ないが、このような多重積分を数値的に行う有力な方法の一つとしてモンテカルロ法が知られている^{7,8)}。モンテカルロ法とは乱数を取り扱う技法の総称であり、その名前は賭博の町として知られるモナコ国のモンテカルロに由来している。乱数発生機の代表とも言えるサイコロの目で確率的ゲームを実験していることからきているのであろう。モンテカルロ法による数値積分の原理は簡単に言えば次のようなものである、

$$I = \int_a^b p(x) q(x) dx \quad (11)$$

という積分を行う場合、 x を区間 $[a, b]$ で分布関数 $p(x)$ に従って発生する乱数の変数と見なすと、(11) 式の積分は $q(x)$ の平均値を与えるものである。従って、一連の乱数 x_1, x_2, \dots, x_n が分布関数 $p(x)$ に従って発生した乱数であるならば (11) 式の積分は

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{n} q(x_i) \quad (12)$$

を計算することにより評価される。これは最も簡単なモンテカルロ法で“入門的”モンテカルロ (crude Monte Carlo) という。次に、 $0 \leq f(x) \leq c$ とし、 $0 \leq y \leq c$ 、 $a \leq x \leq b$ の矩形領域を考える。 $[0, 1]$ に一様分布する乱数

ξ, η' から $\xi = a + (b-a)\xi'$ 、 $\eta = c\eta'$ によりそれぞれ区間 $[a, b]$ 、 $[0, c]$ に一様分布する乱数 ξ, η が得られるので、1点 $(x, y) = (\xi, \eta)$ を定めると、この点は図 1 の矩形 $ABFE$ の内部に落ちる。この点がもし曲線 CD より下にくる場合が総試行回数 N の中 N' であるとすると、面積の比から

$$\frac{1}{c(b-a)} \int_a^b f(x) dx \cong \frac{N'}{N} \quad (13)$$

となる。即ち、 N 個の乱数の対 $(\xi_1, \eta_1), (\xi_2, \eta_2), \dots, (\xi_N, \eta_N)$ の中で

$$\eta_i \leq f(\xi_i) \quad (14)$$

となるものが N' である。従って、積分値は

$$c(b-a) \frac{N'}{N} \quad (15)$$

により近似的に得られる。これを“当たりはずれ”のモンテカルロ (hit-or-miss Monte Carlo) という。これらの近似計算の精度は用いた乱数の総数とランダムな割合とによって決まる。この方法を多次元に拡張すること

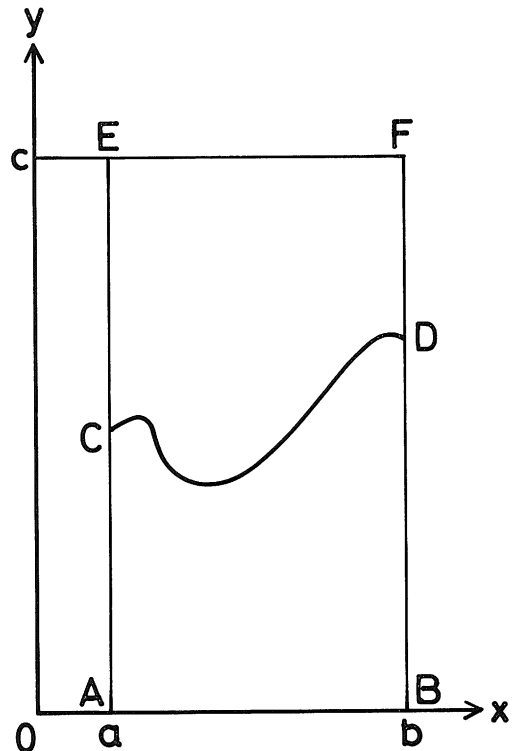


図 1 “当たりはずれ”のモンテカルロ

は容易である。モンテカルロ法は通常の数値積分が難しいか或は出来ない多重積分において特に有用である。

Ⅲ. 数 値 計 算 ⁹⁾

電子計算機による実際の計算を行うに当たっては次のようにC吸収帯とA吸収帯とのエネルギー間隔が1となるように規格化を行う。即ち、

$$\Delta = E_{C_0} - E_{A_0} \quad (16)$$

として、

$$\varepsilon = (E - E_{A_0}) / \Delta \quad (17)$$

$$x = (E_{B_0} - E_{A_0}) / \Delta \quad (18)$$

また、結合定数や温度についても

$$a/\sqrt{\Delta}, b/\sqrt{\Delta}, c/\sqrt{\Delta}, A/\Delta, kT/\Delta \quad (19)$$

のような値を用いる。

図2に計算の手順の流れ図を示す。

[1] 入力データ (B吸収帯の位置, 各種結合定数, 温度) を与える。これらの値は(18)や(19)式で定義したような形で与えるものとする。

[2] 区間 [0, 1] に一様分布する乱数の組 $\{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_6\}$ を発生させ, “中央極限定理” を用いて, ガウス分布に従った乱数の組 $\{Q_1, Q_2, \dots, Q_6\}$ を発生させる。

[3] 入力データと Q の指定により表1に与えた全ハミルトニアン行列が確定する。これを Givens-Householder の方法により対角化し, エネルギー固有値および固有関数を求める。

[4] エネルギーを小区間に分割し, その区間に入った頻度をカウントする。

[5] [3] で求めた固有関数を用いて遷移確率 $|M_{lg}(Q)|^2$ を計算する。

[6] 発生させた乱数の組が規定の組数に達したかを判定し, 達しておれば計算を終らせる。

[7] 必要に応じて計算結果を作表し, ヒストグラムを作る。

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。

Ⅳ. 結果および考察

KI : Sn²⁺ に対する シミュレーションの結果を図3(a)~(c)に示す。横軸は規格化したエネルギーであり, 0の

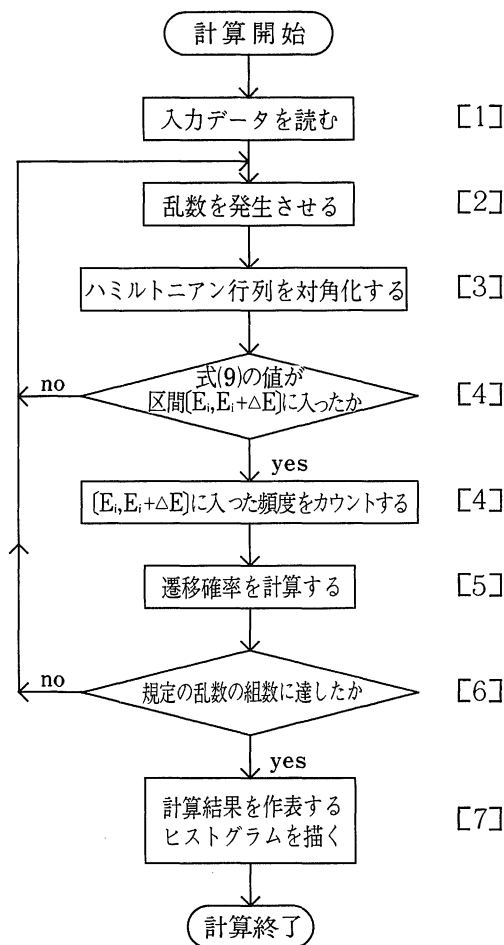


図2 光学吸収線形のシミュレーションの流れ図

付近のピークがA吸収帯, 0.5の付近がB吸収帯, 1.0の付近がC吸収帯に対応している。図3(a)は不純物イオンの近傍に陽イオン空位の無い場合であり, 図3(b)は陽イオンの空位が不純物イオンの最近接の位置に生じた場合であり, 図3(c)は第二近接の位置に生じた場合である。いずれも温度は約 100°C である。図3より解るように陽イオン空位のない場合に対称形であったC吸収帯が空位の存在により大きく非対称化され, かつ分裂が大きくなっており実験結果をよく再現している。これらの例では簡単のために, A_{lg} および E_g モードの格子振動の影響を無視している。この影響を考慮すれば吸収線形はもっと丸みを帯び構造はいくぶん不明瞭となる。

光学吸収の形状関数をシミュレートして実験結果と比較する方法は, Henry, Schnatterly と Slichter の開発したモーメント解析の方法と比べて, より直接的な比較

であるだけに、モデルハミルトニアンに含まれる種々のアジャスタブル・パラメータの決定にはより信頼がおけると思われる。しかし、吸収線形の形状関数のシミュレ

ーションには6次元の多重積分を行う必要がある。 Q_1, Q_2, \dots, Q_6 は熱振動をしている格子の座標に関係した値であるから本来ランダムな値をとり全体としてとる確率がボルツマン分布に従うわけであるから、ガウス分布に従う確率で発生させた乱数を用いるモンテカルロ法は理想的な計算方法といえる。唯一欠点は十分な精度で形状関数を計算するには数多くの乱数の組を発生させなければならない、CPU 時間が結構掛かることである。それに、精度を一桁上げる為には、乱数の組にして100倍増やさなければならない、精度の改良は難しい。図3(a)~(c)に示した例では用いた乱数の組が7500組であり、一つの計算に要する CPU 時間は平均約470秒である。

V. おわりに

前報 I で導入した電荷補償空位による正方対称結晶場のハミルトニアンを用いて $\text{KI}:\text{Sn}^{2+}$ について光学吸収の形状関数を電子計算機でシミュレートした結果、C 吸収帯の形の非対称性や大きな分裂など二価イオンの特徴を定性的ではあるが良く再現しており、正方対称結晶場モデルが有効であることが示された。光学吸収の形状関数の計算には6次元の多重積分を行う必要があるが、ここではモンテカルロ法を用いた。この方法は極めて一般的であり、乱数を用いるという性格からして本題の計算には最適であると思われたが、計算時間の点で若干問題があった。定性的な議論の段階では十分有効であるが定量的な議論に耐えるほどの精度のシミュレーションを行うためには必ずしも適当ではない。この点に関しては改良の余地がある。

謝 辞

数値計算のためのプログラミングにあたって、大阪大学張助教授および長崎大学松島教授に多大のご協力を頂いた、記して謝意を表します。また、計算は京都大学大型計算機センターの FACOM 電子計算機を用いて行った。

参 考 文 献

- 1) 神志那良雄：島根大学教育学部紀要19, 29 (1985)
- 2) M. D. Sturge: "Solid State Physics" (edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich), Academic Press, 20, 109 (1967).
- 3) G. W. King and J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 56, 464 (1939).

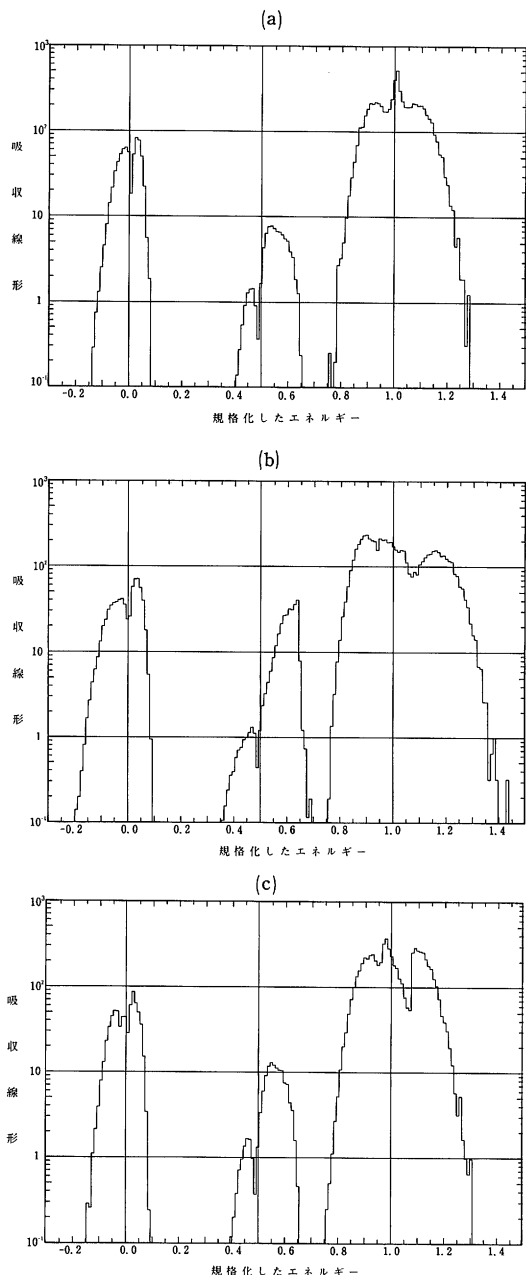


図3 シミュレートした光学吸収線形
($x=0.5, \lambda=1.0, kT/\Delta=0.01, a=b=0, c/\sqrt{\Delta}=1.0$) (a)空位の無い場合,
(b)中心の最近接の位置に空位がある場合,
(c)中心の第二近接の位置に空位がある場合。
ただし、(b), (c)ともに $A/\Delta=0.2$ 。

- 4) V. S. Sivasankar, Y. Kamishina, and P. W. M. Jacobs, *J. Chem. Phys.* **76**, 4681 (1982).
- 5) C. H. Henry, S. E. Schnatterly, and C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **84**, 1181 (1951).
- 6) F. E. Williams and M. H. Hebb, *Phys. Rev.* **84**, 1181 (1951).
- 7) 山内二郎, 森口繁一, 一松 信編: 電子計算機のた
めの数値計算法 I. (培風館, 1965) 196, 同 II.
(培風館, 1967) 225, 津田孝夫: モンテカルロ法とシ
ミュレーション (培風館, 1977).
- 8) K. Cho. *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 1372 (1968).
- 9) A. Matsushima and A. Fukuda, *Phys. Rev.* **14**,
3664 (1976).