

希土類元素のスペクトルと磁性

4f電子軌道の量子力学

自由希土類イオンの電子状態

$$H_{4f} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + H_{SO} \quad (1)$$

全電子の
全電子の
電子間のクーロン
スピン軌道
運動エネルギー -
ポテンシャルエネルギー -
相互作用 (LS項)
相互作用

ただし、 $H_{SO} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \xi(r_i) s_i \cdot l_i$

この方程式は $N=1$ でない限り解析的に解けないので次の平均中心ポテンシャル近似を使う

平均中心ポテンシャル近似

この近似では個々の電子が共通の球対称ポテンシャル $-U(r)$ のなかで運動するとする

(1) 式の第 2 項以下を $-U(r)$ に含めて、

$$H_{4f} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - U(r_i) \right] \quad (2)$$

(1) と(2)との差は次のステップで摂動項として扱う。

Schrödinger 方程式は、

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - U(r_i) \right] \psi_{nlm} = E_{nl} \psi_{nlm} \quad (3)$$

(3) では $U(r)$ が球対称であるから、

$$\psi_{nlm} = r^{-1} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4)$$

で与えられ、角度部分は既知の球面調和関数、動径部分は $U(r)$ に依存するので数値的に求められる(実験データを合わせるパラメータとする方が多い)。

スピン自由度の量子数、 $m_s=1/2, -1/2$ を加えて、 n, l, m, m_s の 4 つの量子数で指定される 1 電子状態の固有関数は Pauli の排他律に従うので、次のスレーター行列で与えられる。

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha 1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\alpha 1}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{\alpha 1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\alpha 2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\alpha 2}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{\alpha 2}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha N}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\alpha N}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{\alpha N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

ただし、4 つの量子数を α で示した。

(1)式の第 2 項までの相互作用を適用した場合の水素類似型原子の Schrödinger 方程式の解は

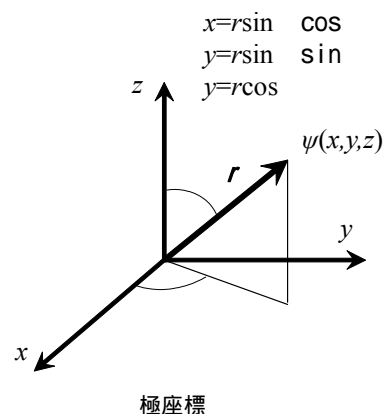
$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

4f 電子では、

$$R_{4,3}(r) = \frac{1}{768\sqrt{35}} Z^{9/2} r^3 \exp\left(-\frac{Zr}{4}\right)$$

で与えられる。

ここで、



軌道	関数
球面調和関数	$Y_3^0 = (7/8)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \cdot (2\pi)^{-1/2}$
	$Y_3^{\pm 1} = (21/32)^{1/2} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm i\phi}$
	$Y_3^{\pm 2} = (105/16)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm 2i\phi}$
	$Y_3^{\pm 3} = (35/32)^{1/2} \sin^3 \theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm 3i\phi}$
f 軌道 (実関数)	$4f_{5z^3-3zr^2} = (3072\sqrt{5\pi})^{-1} Z^{9/2} e^{-Zr/4} z(5z^2 - 3r^2)$
	$4f_{5xz^2-xr^2} = (1024\sqrt{30\pi})^{-1} Z^{9/2} e^{-Zr/4} x(5z^2 - r^2)$
	$4f_{5yz^2-yr^2} = (1024\sqrt{30\pi})^{-1} Z^{9/2} e^{-Zr/4} y(5z^2 - r^2)$
	$4f_{zx^2-zr^2} = (1024\sqrt{3\pi})^{-1} Z^{9/2} e^{-Zr/4} z(x^2 - y^2)$
	$4f_{xyz} = (512\sqrt{3\pi})^{-1} Z^{9/2} e^{-Zr/4} xyz$
	$4f_{x^3-3y^2} = (3072\sqrt{5\pi})^{-1} Z^{9/2} e^{-Zr/4} x(x^2 - 3y^2)$
	$4f_{y^3-3yx^2} = (3072\sqrt{5\pi})^{-1} Z^{9/2} e^{-Zr/4} y(y^2 - 3x^2)$

電子間の相互作用 (LS 項)

希土類の $4f$ 電子では、スピン-軌道相互作用は(1)の他の相互作用に比べて小さいので、この部分を除いた状態をまず考慮する。この項を除いた形はスピンに関する演算子を含んでいない。またこの演算子は球対称であるので、全軌道角運動量 L

$$L = \sum_i l_i$$

と可換である。従って、全スピン角運動量 S と全軌道角運動量 L が良い量子数となる。

固有状態の表示は、

$$|4f^n \tau S L S_z L_z\rangle, \quad \because -L \leq L_z \leq L, -S \leq S_z \leq S \quad (6)$$

ここで、 τ は同じ S と L を持つ状態がある場合にそれらを区別する記号である。この状態は $(2S+1)(2L+1)$ 重に縮退している。この状態を LS 多重項という。

例えば、

f^2 の場合について

$${}_{14}C_2 = \frac{14!}{12!2!} = \frac{14 \cdot 13}{2} = 91 \text{ 通りある。}$$

LS 多重項中の基底状態を与える規則が Fund の規則である。

フントの規則

1. 電子スピンはパウリの排他律に従いつつ、合成スピン S が最大になるように占める。
2. パウリの排他律を満たした状態で、合成軌道角運動量 L も最大になるように占める。
3. 全角運動量 J は、電子数が電子殻の半分以下の場合は $|L-S|$ となり、電子数が半分以上の場合には $|L+S|$ となる。

f^2 の場合に現れる多重項は以下のようにして求める。

L の最大値、 $5(l_1+l_2=3+2=5)$

S の最大値、 $1(s_1+s_2=1/2+1/2=1)$

(1) M_S の最大値かつ M_L の最大値、 $M_S=1$ 、 $M_L=5$ 、の場合

$M_L=5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5$ の 11 個

$M_S=1, 0, -1$ の 3 個

$J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|=6, 5, 4$

$11 \times 3 = 33$ 通り、 ${}^3H_{6,5,4}$

縮重度 $(2J+1): {}^3H_6(13), {}^3H_5(11), {}^3H_4(9)$

(2) 残った組み合わせの中で M_S の最大値かつ M_L の最大値、 $M_S=1$ 、 $M_L=3$ 、の場合

$M_L=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ の 7 個

$M_S=1, 0, -1$ の 3 個

$J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|=4, 3, 2$

- $7 \times 3 = 21$ 通り、 ${}^3F_{4,3,2}$
 縮重度($2J+1$): ${}^3F_4(9)$, ${}^3F_3(7)$, ${}^3F_2(5)$
- (3) 残った組み合わせの中で M_S の最大値かつ M_L の最大値、 $M_S=1$, $M_L=1$, の場合
 $M_L=1, 0, -1$ の 3 個
 $M_S=1, 0, -1$ の 3 個
 $J=L+S, L+S-1, \dots |L-S|=2, 1, 0$
 $3 \times 3 = 9$ 通り、 ${}^3P_{2,1,0}$
 縮重度($2J+1$): ${}^3P_2(5)$, ${}^3P_1(3)$, ${}^3P_0(1)$
- (4) 残った組み合わせの中で M_S の最大値かつ M_L の最大値、 $M_S=0$, $M_L=6$, の場合
 $M_L=6, 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5, -6$ の 13 個
 $M_S=0$ の 1 個
 $J=L+S, L+S-1, \dots |L-S|=6$
 $13 \times 1 = 13$ 通り、 1I_6
 縮重度($2J+1$): ${}^1I_2(13)$
- (5) 残った組み合わせの中で M_S の最大値かつ L の最大値、 $M_S=0$, $M_L=4$, の場合
 $M_L=4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$ の 9 個
 $M_S=0$ の 1 個
 $J=L+S, L+S-1, \dots |L-S|=4$
 $9 \times 1 = 9$ 通り、 1G_4
 縮重度($2J+1$): ${}^1G_4(9)$
- (6) 残った組み合わせの中で M_S の最大値かつ L の最大値、 $M_S=0$, $M_L=2$, の場合
 $M_L=2, 1, 0, -1, -2$ の 5 個
 $M_S=0$ の 1 個
 $J=L+S, L+S-1, \dots |L-S|=2$
 $5 \times 1 = 5$ 通り、 1D_2
 縮重度($2J+1$): ${}^1D_2(5)$
- (7) 残った組み合わせの中で M_S の最大値かつ L の最大値、 $M_S=0$, $M_L=0$, の場合
 $M_L=0$ の 1 個
 $M_S=0$ の 1 個
 $J=L+S, L+S-1, \dots |L-S|=0$
 $1 \times 1 = 1$ 通り、 1S_0
 縮重度($2J+1$): ${}^1S_0(1)$
- 従って、エネルギーの低い順に
 ${}^3H_{6,5,4}$, ${}^3F_{4,3,2}$, ${}^3P_{2,1,0}$, 1I_6 , 1G_4 , 1D_2 , 1S_0 , の 7 種類のスペクトル項を与える
 基底項は、 3H_4

Fund の規則が与える基底状態のスレーター行列式(5)の求め方

$4f^n$ で $n = 7$ の場合、 $S_z = S = n/2$ である。 L を決めるのに $M_L = L$ をつくる。 $M_L = \sum_{i=1}^n m_i$ を最大にする。

$n=3$ の場合、 $L=M_L=3+2+1=6$ であり、(5)の 3 個の α_i の (m, m_s) は

$$(3, 1/2), (2, 1/2), (1, 1/2)$$

このような α_j をもつスレーター行列を

$$|4f^3, S = 3/2, L = 6, S_z = 3/2, M_L = 6\rangle = |3^+ 2^+ 1^+\rangle \quad (7)$$

のように表す。ただし、 $+1/2$ を $+$ で表した。 $|3, 2, 1\rangle$ のようにスピン-量子数を除いて表してもよい。即ち、

$$|4f^3, {}^{2S+1}L, M_L\rangle = |4f^3 {}^4I, M_L = 6\rangle = |3, 2, 1\rangle$$

$M_L=5 \neq L$ の場合、 (m, m_s) は $(3, 1/2)$ 、 $(2, 1/2)$ 、 $(0, 1/2)$ なので、

$$|4f^3 {}^4I, M_L = 5\rangle = |3, 2, 0\rangle$$

別の方法

$$L_- = \sum l_{-i}$$

の両辺を(7)式にオペレートする。ただし、 $l_- |l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l, m-1\rangle$

$M_L=4$ の場合、 (m, m_s) は $(3, 1/2)$ 、 $(1, 1/2)$ 、 $(0, 1/2)$ の組と $(3, 1/2)$ 、 $(2, 1/2)$ 、 $(-1, 1/2)$ の 2 つの組があるので、

$$|4f^3 {}^4I, M_L = 4\rangle = \sqrt{\frac{5}{11}} |3, 1, 0\rangle + \sqrt{\frac{6}{11}} |3, 2, -1\rangle$$

スピン-軌道相互作用

希土類イオンの場合、LS 多重項についてスピン-軌道相互作用が重要。

一般に H_{SO} は

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) s_i \cdot l_i \quad (8)$$

の形に書けるが、希土類イオンでは LS 多重項間のエネルギー差はスピン-軌道相互作用のエネルギーよりの大きいので、

$$H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (9)$$

としてよい

Fund の規則に従う LS 基底項では、

$$n < 7, \quad \lambda = \zeta / n$$

$$n < 7, \quad \lambda = -\zeta / (14 - n)$$

ただし、 ζ は $\xi(r)$ を $4f$ の動径関数で平均したもの

ζ は正で、 $n=7$ は $L=0$ で勿論、 $H_{SO}=0$

$$\begin{aligned} \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} &= \frac{1}{2} \lambda (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \\ &= \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \end{aligned}$$

角運動量と磁気モーメント

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \sum_{i=1}^n (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) = -\mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$$

$\boldsymbol{\mu}$ を J 軸に平行および垂直成分に分解すると、

$$\frac{\boldsymbol{\mu}}{\mu_B} = \mathbf{J}_{\parallel} + \mathbf{J}_{\perp} = g_J \mathbf{J} + \mathbf{J}_{\perp}$$

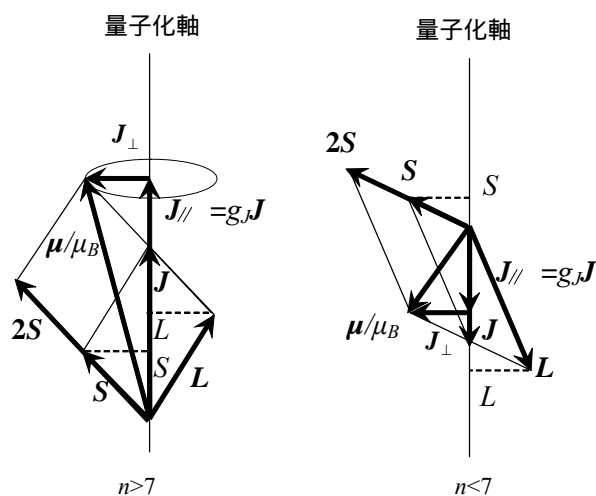
磁気モーメントは

$$\boldsymbol{\mu}_J = \mathbf{J}_{\parallel} = g_J \mathbf{J} \mu_B$$

g_J の値は

$$\mathbf{J}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = g_J \mathbf{J}^2 \quad \because \mathbf{J}_{\parallel} \perp \mathbf{J}_{\perp} \text{ より、}$$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$



希土類イオンのスペクトロスコピー

4f 電子系の電子状態の数 ${}^{14}C_f = \frac{14!}{(14-f)!f!}$

ハミルトニアン

$$H_{4f} = H_o + H_c + H_{so} + H_{ch} + H_M$$

中心場
電子間
スピン-
結晶場
磁場
電子自身
クーロン力
軌道カップリング
(Zeeman 効果)
LS 項
J 準位
シフト分裂
Zeeman 分裂

エネルギー準位の分裂

4f⁶ のエネルギー準位

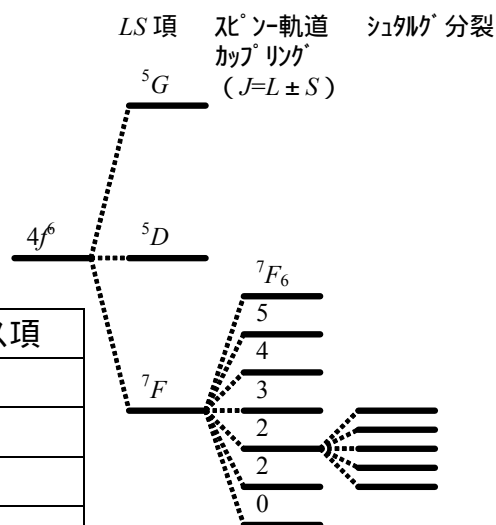
分裂の大きさ

L-Sカップリング、約 2000cm⁻¹

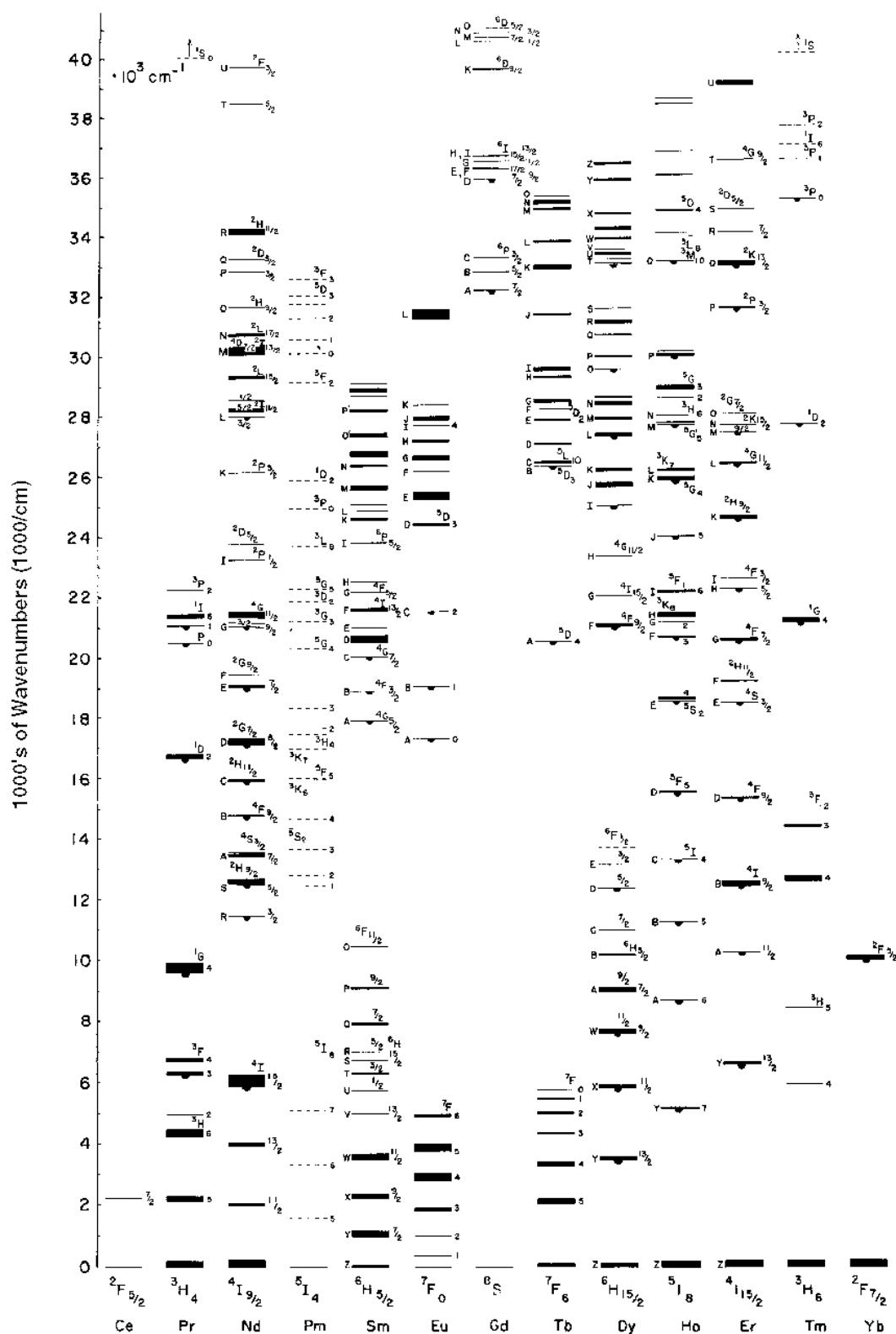
結晶場、約 200cm⁻¹

4fⁿ 電子配置に現れるラッセル - サンダース項

4f ⁿ 電子配置	スピン多重度	ラッセル - サンダース項
f ¹ , f ¹³	2	F
f ² , f ¹²	1	S, D, G, I
	3	P, F, H
f ³ , f ¹¹	2	P, D, F, G, H, I, K, L
	4	S, D, F, G, I
f ⁴ , f ¹⁰	1	S, D, F, G, H, I, K, L, N
	3	P, D, F, G, H, I, K, L, M
	5	S, D, F, G, I
f ⁵ , f ⁹	2	P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, O
	4	S, P, D, F, G, H, I, K, L, M
	6	P, F, H
f ⁶ , f ⁸	1	S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, Q
	3	P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, O
	5	S, P, D, F, G, H, I, K, L
	7	
f ⁷	2	S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, O, Q
	4	S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N
	6	P, D, F, G, H, I
	8	S



Classic 'Dieke Diagram' for Rare Earth Ions



G. H. Dieke. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals (Interscience Publishers, New York, 1968)

自由イオンの常磁性

$$\boldsymbol{\mu} = (g_J \mathbf{J} + \mathbf{J}_\perp) \mu_B = \boldsymbol{\mu}_J + \boldsymbol{\mu}_\perp$$

$\boldsymbol{\mu}_J$ は磁気モーメントマトリックス $\boldsymbol{\mu}$ の対角要素、 $\boldsymbol{\mu}_\perp$ は非対角要素に対応

外部磁場によるエネルギーは、

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -(\boldsymbol{\mu}_J + \boldsymbol{\mu}_\perp) \cdot \mathbf{H}$$

前者は配向効果、後者は分極効果

まず、 $\boldsymbol{\mu}_J$ について考える

スピン - 軌道カップリングが多重項幅 J に比べて大きいものとする

磁場中で $\boldsymbol{\mu}_J$ の向きうる成分の数 M_z 、 $J, J-1, \dots, -J$ の $2J+1$ 個

1 モルの同一イオンの系について、有限温度における磁化 $\langle M \rangle$ は M_z の熱平均(Boltzmann分布)をとることにより、

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \frac{N_A \sum_{M_z=-J}^J g_J \mu_B M_z \exp\left(-\frac{g_J \mu_B M_z H}{kT}\right)}{\sum_{M_z=-J}^J \exp\left(-\frac{g_J \mu_B M_z H}{kT}\right)} \\ &= N_A g_J \mu_B J B_J\left(\frac{J g_J \mu_B H}{kT}\right) \end{aligned}$$

ここで、 $B_J(x)$ はブリュリアン関数で、

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cosh\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \cosh\left(\frac{1}{2J} x\right)$$

ここで、 $x = J g_J \mu_B H / kT$

古典論では、 $J \rightarrow \infty$ で、

$$B_{J \rightarrow \infty}(x) = \cosh(x) - \frac{1}{2} \equiv L(x) \quad L(x) \text{はランジュバン関数}$$

イージングモデル($J=1/2$)では

$$B_{1/2}(x) = \tanh(x)$$

$x \rightarrow 0$ のとき、

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x - \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} x^3 + \dots$$

であるので、

$$\langle M \rangle \cong N_A g_J \mu_B J \cdot \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{J g_J \mu_B H}{kT} = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) H}{3kT}$$

磁化率は、

$$\chi_A = \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H} = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT}$$

つぎに μ_{\perp} の分極効果について考える

基底状態 J と励起状態 ($J=J+1$ と $J=J-1$) の混合状態からの寄与を摂動論によって評価する結論だけを書くと、

$$\chi_c = N_A \alpha_J$$

$$\text{where } \alpha_J = \frac{N_A \mu_B^2}{6(2J+1)} \cdot \left[\frac{F(J+1)}{E_{J+1} - E_J} + \frac{F(J)}{E_{J-1} - E_J} \right]$$

$$\text{where } F(J) = \frac{[(L+S+1)^2 - J^2] \cdot [J^2 - (S-L)^2]}{J}$$

Van Vleck の常磁性

温度に依存しない磁化率を与える

配向効果と分極効果の共存する一般的な場合、

$$\chi_A = \frac{N_A \sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) \left\{ \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} + \alpha_J \right\}}{\sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}$$

希土類イオンの光学吸収と発光

光学遷移と発光

発光の量子収率(QE)=(発光の光量子数)/(吸収された光量子数)

$$\eta = \frac{\sum A}{\sum A + \sum W_{NR}} = \tau_i \sum A$$

ここで、 $\sum A$ は輻射緩和速度、 $\sum W_{NR}$ は非輻射緩和速度
多フォノン緩和速度

$$W_p(T) = W_0(0) \exp(-\alpha \Delta E)(n+1)^p$$

$$\alpha = (\hbar\omega)^{-1} \{\ln(p/g) - 1\}, \quad n = \{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^{-1}$$

ここで、 E はエネルギー準位間のギャップ、 p はフォノンの数($p = E/\hbar\omega$)、 W_0 は $E=0$ における緩和速度、 g は電子 - フォノン結合強度、 n は温度 T におけるエネルギー $\hbar\omega$ のフォノンの占有率を与えるPlanck分布関数、 $(n+1)$ は放出されるフォノンの生成演算子の固有値

最終項の $(n+1)^p$ は温度 T におけるフォノンの占有率を与え、 W_p の温度依存性を与える

W_p の温度依存性は $E/\hbar\omega$ が大きいほど大きい

η は輻射速度の関数であるので、発光強度の温度依存性は E の小さい準位ほど大きい

結論的に、量子効率の高い準位ほど温度消光を受けにくい

5D_0 7F_j : 温度消光を受けにくい

5D_1 7F_j : 温度消光を受けやすい

発光の減衰

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n\tau, \quad n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\therefore I(t) = \frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

スペクトル幅

2 原子間の調和振動子を考えると、

$$E = \frac{1}{2k}(R - R_0)^2$$

各振動レベルは、

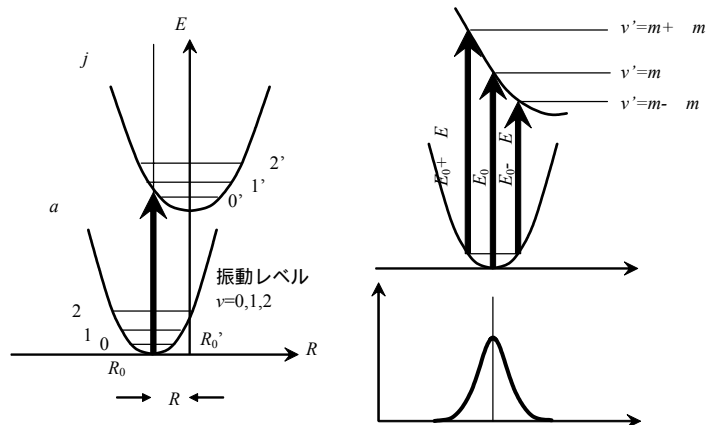
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

$v=0$ で最大存在確率を与える

一般に励起状態では結合が弱いので、

$$R_0' > R_0, \quad R = R_0' - R_0 > 0$$

光の吸収過程、 $a \rightarrow j$ は 10^{-11} sec以下



エネルギー移動

共鳴エネルギー伝達

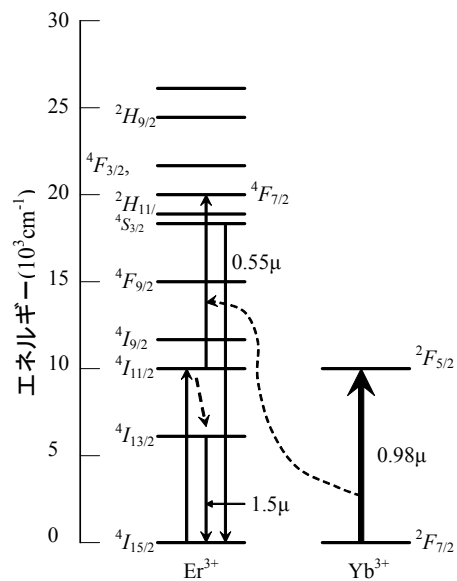
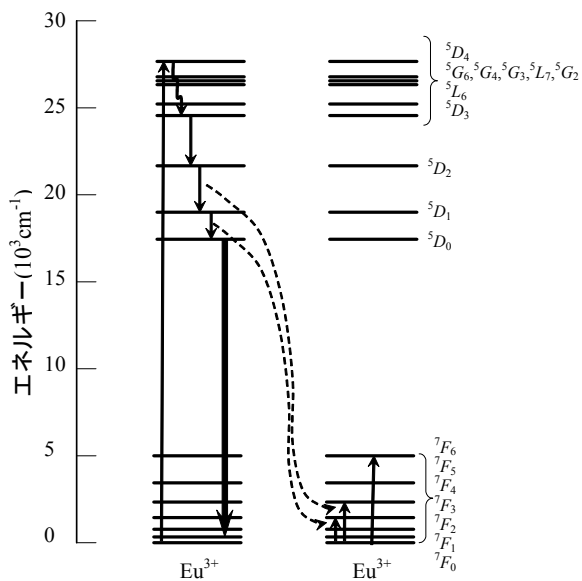
Er-Tb 間のエネルギー移動と増感作用

濃度消光と交差緩和

濃度消光の原因

交差緩和によるエネルギー移動

格子欠陥へのエネルギー移動



スペクトルの強度と選択則

光学遷移確率

$$\langle j|er|a\rangle\langle\chi_v|\chi_v\rangle$$

j と a はそれぞれ励起状態と基底状態の電子に波動関数、 er は電気双極子演算子、 χ_v は振動の波動関数

前者はスペクトルの強度、後者は吸収スペクトルの形状を決める

$\langle j|er|a\rangle$ について

行列要素が0にならないとき、許容遷移

(1) $S=0$ のスピン多重度の同じ状態間

(2) 異なるパリティをもつ状態間

(2)が反対、即ち、パリティが同じでも電子遷移が観測されることが多い - スピン軌道カップリングや電子 - 振動カップリングにより禁制が解かれる

遷移強度は無次元の振動強度、OS、を用いて表される

$$OS = (8\pi^2 m v_0 c / 3 h c^2) \left\{ \langle j|er|a\rangle^2 + \left| \langle j|(e/2mc)(l+2s)|a\rangle \right|^2 + \left| \langle j|(e/2)r^\alpha r^\beta|a\rangle \right|^2 \right\}$$

v_0 は遷移の平均波数、 $(e/2mc)(l+2s)$ は磁気双極子演算子、 $(e/2)r^\alpha r^\beta$ は電気四極子演算子

これより、遷移則はさらに、 $\Delta L=\pm 1$ 、 $\Delta S=0$ 、 $\Delta J=\pm 1$

これらの他に、磁気四極子遷移などのある

各種遷移の強度比(相対比)

電場による遷移			磁場による遷移		
電気双極子	電気双極子、dd	1.0	磁気双極子	磁気双極子、dd	0.1
電気双極子	電気四極子、dq	10^{-4}	磁気双極子	磁気四極子、dq	10^{-7}
電気四極子	電気四極子、qq	10^{-7}			

希土類イオンの遷移の選択則

電気双極子遷移の場合

- (2) $S=0$
- (3) $L=\pm 1$
- (4) $J=\pm 1$
- (5) 異なるパリティをもつ状態間

磁気双極子の場合

- (1) $S=0$
- (2) $L=\pm 1$
- (3) $J=\pm 1, 0$ (ただし、 $J=0, J'=0$ は禁制)
- (4) 同じパリティをもつ状態間

しかし、 LS 項間或は J 準位間で Mixing が起こると、禁制が緩和される

J -mixing がある場合の選択律 - Judd-Ofelt 理論

$$S_{ab} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle \Psi_b(S_b, L_b, J_b) \| U^{(t)} \| \Psi_a(S_a, L_a, J_a) \rangle \right|^2$$

ただし、 S_{ab} は電気双極子遷移の大きさ、 Ω_t は Judd-Ofelt 強度パラメータ、 $U^{(t)}$ はテンソル演算子で、 $\langle \Psi_b(S_b, L_b, J_b) \| U^{(t)} \| \Psi_a(S_a, L_a, J_a) \rangle$ (還元行列要素) は既に求められている
例 Er^{3+}

a	b	a b 遷移の実測エネルギー	$\langle \Psi_b \ U^{(2)} \ \Psi_a \rangle^2$	$\langle \Psi_b \ U^{(4)} \ \Psi_a \rangle^2$	$\langle \Psi_b \ U^{(6)} \ \Psi_a \rangle^2$
${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{13/2}$	6600	0.0195	0.1173	1.4316
${}^4I_{15/2}$	${}^4F_{9/2}$	15,250	0	0.5354	0.4618
${}^4I_{15/2}$	${}^2H_{11/2}$	19,150	0.7125	0.4125	0.0925

実験的には、各吸収スペクトルの積分強度が S_{ab} に対応するとして、

$$I_1 = e^2 (c_{12}\Omega_2 + c_{14}\Omega_4 + c_{16}\Omega_6)$$

$$I_2 = e^2 (c_{22}\Omega_2 + c_{24}\Omega_4 + c_{26}\Omega_6)$$

$$I_3 = e^2 (c_{32}\Omega_2 + c_{34}\Omega_4 + c_{36}\Omega_6)$$

ただし、 c_{ij} は $\langle \Psi_b(S_b, L_b, J_b) \| U^{(i)} \| \Psi_a(S_a, L_a, J_a) \rangle$ である

最小二乗法より Ω_t を決定することができる

自然発光確率 A は、

$$A = \frac{64\pi^4 e^2 v^3 n(n^2 + 2)^2}{27hc^3 (2J_a + 1)} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \Psi_a \| U^{(t)} \| \Psi_b \rangle^2$$

n は屈折率

Judd-Ofelt理論による $4f^n$ 状態間の電気双極子遷移の選択律

(1) ラッセル - サンダース近似が成立する場合、 $J \leq 6$ 、 $S=0$ 、 $L \leq 6$

(2) 偶数の $4f$ 電子からなる希土類イオンでは、

$J=0 \rightarrow J=0$ は禁制遷移

$J=0 \rightarrow J=\text{奇数}$ のとき弱い遷移強度

$J=0 \rightarrow J=2,4,6$ のとき強い遷移強度

一般的に、希土類イオンではラッセル - サンダース近似は支配的でなく、エネルギー準位間の Mixing が大きくなる J 値のみが有効となる

例 Dy^{3+} の発光

572nmの黄色発光、 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$

基底状態 ${}^6H_{13/2}$ 96% 6H +3% 4I

励起状態 ${}^4F_{9/2}$ 64% 4F +19% 4G +9% 6F +4% 2G +3% 6H

格子サイトの対称性による選択律の変化

・反転対称場に希土類イオンが存在する場合 磁気双極子遷移のみが許容(弱い)

・反転対称場でないサイトに希土類イオンが存在する場合

$4f^n$ 状態にパリティの異なる $4f^{n-1}5d$ が混入 電気双極子遷移が一部許容

例 Eu^{3+}

反転対称場の場合、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 遷移が最も強いはずであるが、対称性の低下とともに ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移が強く縮減してくる

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移のスペクトル線の数

D_4 対称 1本(E から)

D_3 対称 2本($2E$ から)

C_{3v} 対称 3本(A_1 および $2E$ から)

同様に、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ についても結晶場の対称性についてその数が求められている

EuZrF_6 における発光

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$: $J=0$ の禁制で、非常に弱い

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$: 電気双極子遷移では弱い禁制、磁気双極子遷移では許容

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: Judd-Ofeltで電気双極子遷移

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$: Judd-Ofelt電気双極子遷移および磁気双極子遷移ともに禁制

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$: Judd-Ofeltで電気双極子遷移

結晶場による 4f 軌道の分裂

改めて八面体型結晶場ポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^6 \frac{z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}$$

球面調和関数で表すと、

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^6 z_i e^2 \frac{1}{a} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a}\right)^k \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta, \phi) \cdot Y_{km}^*(\theta_i, \phi_i)$$

ここで、

$$C_m^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \cdot Y_{km}(\theta, \phi)$$

$$B_k^m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \cdot \frac{Ze^2}{a^{k+1}} \cdot r^k \cdot \sum_{i=1}^6 Y_{km}^*(\theta_i, \phi_i)$$

とおくと、

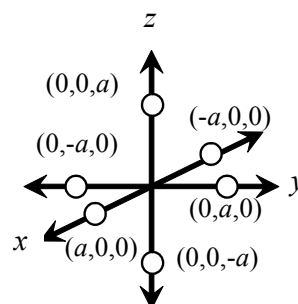
$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k B_k^m C_m^{(k)}$$

B_k^m を結晶場パラメータという。これは理論的に計算できるが、実験データをよく再現することは殆どない。実験データから求められる adjustable パラメータであると考えられるべきものである。

ここで、 $C_m^{(k)}$ はテンソル演算子で、一電子の軌道角運動量の固有状態での行列要素は、

$$\begin{aligned} \langle lm | C_q^{(k)} | l' m' \rangle &= (-1)^{l-m} \langle l || C_q^{(k)} || l' \rangle \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \\ \therefore \langle l || C_q^{(k)} || l' \rangle &= (-1)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$\langle lm | C_q^{(k)} | l' m' \rangle$ の値は表になっている。



種々の結晶場のポテンシャルの形

立方対称	O, O_h, T_d	$V(\mathbf{r}) = B_c^4 \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right] + B_c^6 \left[C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \right]$
	T, T_h	$V(\mathbf{r}) = B_4^4 \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right] + B_6^6 \left[C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \right] \\ + B_7^6 \left[C_2^{(6)} + C_{-2}^{(6)} - \sqrt{\frac{5}{11}} (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \right]$
六方、 三方対称	$D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}$	$V(\mathbf{r}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)})$
	C_{3h}, C_6, C_{6h}	$V(\mathbf{r}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_{6c}^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \\ + B_{6s}^6 \frac{1}{i} (C_6^{(6)} - C_{-6}^{(6)})$
	D_3, C_{3v}, D_{3d}	$V(\mathbf{r}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_3^4 (C_{-3}^{(4)} - C_3^{(4)}) \\ + B_0^6 C_0^{(6)} + B_3^6 (C_{-3}^{(6)} - C_3^{(6)}) + B_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)})$
	C_3, C_{3i}	$V(\mathbf{r}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_{3c}^4 (C_{-3}^{(4)} - C_3^{(4)}) + B_{3s}^4 \frac{1}{i} (C_{-3}^{(4)} + C_3^{(4)}) \\ + B_0^6 C_0^{(6)} + B_{3c}^6 (C_{-3}^{(6)} - C_3^{(6)}) + B_{3s}^6 \frac{1}{i} (C_{-3}^{(6)} + C_3^{(6)}) \\ + B_{6c}^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) + B_{6s}^6 \frac{1}{i} (C_6^{(6)} - C_{-6}^{(6)})$
正方対称	$D_4, C_{4h}, D_{4h}, D_{2d}$	$V(\mathbf{r}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_4^4 (C_4^{(4)} - C_{-4}^{(4)}) \\ + B_0^6 C_0^{(6)} + B_4^6 (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)})$
	C_4, S_4, C_{4h}	$V(\mathbf{r}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_{4c}^4 (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) + B_{4s}^4 \frac{1}{i} (C_4^{(4)} - C_{-4}^{(4)}) \\ + B_0^6 C_0^{(6)} + B_{4c}^6 (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) + B_{4s}^6 \frac{1}{i} (C_4^{(6)} - C_{-4}^{(6)})$
直方対称 以下	C_{2v}, D_2, D_{2h}	$V(\mathbf{r}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_2^2 (C_2^{(2)} + C_{-2}^{(2)}) \\ + B_0^4 C_0^{(4)} + B_2^4 (C_2^{(4)} + C_{-2}^{(4)}) + B_4^4 (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \\ + B_0^6 C_0^{(6)} + B_2^6 (C_2^{(6)} + C_{-2}^{(6)}) + B_4^6 (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) + B_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)})$
	C_2, C_s, C_{2h}	上式のcos項に対応するsin項が付け加わる
	C_1, C_i	全ての項が現れる

f 軌道の結晶場による分裂

例として O_h の立方対称の結晶場を考える。場に対する既約表現は T_{1g} であるので、 O_h の既約表現と T_{1g} との直積は、

O'	E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$
$A_1 \times T_1 = T_1$	Γ_1	A_1'	1	1	1	1	1	1
$A_2 \times T_1 = T_2$	Γ_2	A_2'	1	1	1	-1	-1	-1
$E \times T_1 = T_1 + T_2$	Γ_3	E'	2	2	-1	-1	2	0
$T_1 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2$	Γ_4	T_1'	3	3	0	0	-1	1
$T_2 \times T_1 = A_2 + E + T_1 + T_2$	Γ_5	T_2'	3	3	0	0	-1	-1
$E_2' \times T_1 = E_2' + G'$	Γ_6	E_2'	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$
$E_3' \times T_1 = E_3' + G'$	Γ_7	E_3'	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$
$G' \times T_1 = E_2' + E_3' + 2G'$	Γ_8	G'	4	-4	-1	1	0	0
	$D_{5/2}$		6	-6	0	0	0	$-\sqrt{2}$
								$\sqrt{2}$
								0

ただし、この表は O 点群を想定

例 f^1 の基底状態、 $J=5/2$ (6 縮重) は立方対称場で

$$\Gamma(J=5/2) = E_3' + G' \quad (\Gamma_7 + \Gamma_8) \quad (2\text{重縮退と}4\text{重縮退})$$

に分裂する

その他の電子状態の O 点群下の可約表現の簡約

$J=0$	A_1 (Γ_1)	$J=1/2$	E_2' (Γ_6)
$J=1$	T_1 (Γ_4)	$J=3/2$	G' (Γ_8)
$J=2$	$E+T_2$ ($\Gamma_3+\Gamma_5$)	$J=5/2$	$E_3'+G'$ ($\Gamma_7+\Gamma_8$)
$J=3$	$A_2+T_1+T_2$ ($\Gamma_2+\Gamma_4+\Gamma_5$)	$J=7/2$	$E_2'+E_3'+G'$ ($\Gamma_6+\Gamma_7+\Gamma_8$)
$J=4$	$A_1+E+T_1+T_2$ ($\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$)	$J=9/2$	$E_2'+2G'$ ($\Gamma_6+2\Gamma_8$)
$J=5$	$E+2T_1+T_2$ ($\Gamma_3+2\Gamma_4+\Gamma_5$)	$J=11/2$	$E_2'+E_3'+2G'$ ($\Gamma_6+\Gamma_7+2\Gamma_8$)
$J=6$	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2$ ($\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+2\Gamma_5$)	$J=13/2$	$E_2'+2E_3'+2G'$ ($\Gamma_6+2\Gamma_7+2\Gamma_8$)
$J=7$	$A_2+E+2T_1+2T_2$ ($\Gamma_2+\Gamma_3+2\Gamma_4+2\Gamma_5$)	$J=15/2$	$E_2'+E_3'+3G'$ ($\Gamma_6+\Gamma_7+3\Gamma_8$)
$J=8$	$A_1+2E+2T_1+2T_2$ ($\Gamma_1+2\Gamma_3+2\Gamma_4+2\Gamma_5$)		

多電子系では、原子に k 個の f 電子があるとすると、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^k \sum_n \sum_{m=-n}^n A_n^m \cdot r^n \cdot Y_n^m(\theta_j, \phi_j)$$

詳細は省略するが、球テンソル演算子法では

$$Y_n^m(\theta_j, \phi_j) = \left(\frac{2n+1}{4n} \right)^{1/2} U_n^m(\theta_j, \phi_j)$$

$$V(r) = \sum_{j=1}^k \sum_n \sum_{m=-n}^n A_n^m \cdot r_j^n U_n^m(\theta_j, \phi_j)$$

ここで r_j^n を $A_n^{m'}$ の中に含めて、

$$V(r) = \sum_{j=1}^k \sum_n \sum_{m=-n}^n B_n^m U_n^m(\theta_j, \phi_j)$$

更に等価演算子法 (O_n^m を等価演算子とする) などを経て、

$$V(r) = \sum_n \sum_{m=-n}^n B_n^{m'} O_n^m$$

例えば、 $O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$ 、など

一般に $B_n^{m'}$ を結晶場パラメータと呼ぶが、場合によっては $A_n^{m'}$ を結晶場パラメータと呼ぶときもある

立方晶系結晶場の等価演算子による表現

$$V(r) = V(x, y, z) = C_4 \left((x^4 + y^4 + z^4) - (3/5)r^4 \right) + D_6 \left((x^6 + y^6 + z^6) + (15/4)(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2z^4 + y^2x^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - (15/14)r^6 \right)$$

最終的に

$$V(r) = B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4)$$

B_n^m の結晶場パラメータは理論的に計算できるが、実験データをよく再現することは殆どない。このパラメータ実験データから求められる adjustable パラメータであると考えられるべきものである

立方対称の結晶場と Zeeman 分裂

O_h の立方対称の結晶場を考える

μ は磁気双極子モーメントであるから、その既約表現は T_{1g}

O_h の既約表現と T_{1g} との直積は、

$$A_1 \times T_1 = T_1$$

$$A_2 \times T_1 = T_2$$

$$E \times T_1 = T_1 + T_2$$

$$T_1 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

$$T_2 \times T_1 = A_2 + E + T_1 + T_2$$

$$E_2' \times T_1 = E_2' + G'$$

$$E_3' \times T_1 = E_3' + G'$$

O'	E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$
$\Gamma_1 \ A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 \ A_2'$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 \ E'$	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma_4 \ T_1'$	3	3	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma_5 \ T_2'$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
$\Gamma_6 \ E_2'$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma_7 \ E_3'$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma_8 \ G'$	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$D_{3/2}$	6	-6	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0

$$G' \times T_1 = E_2' + E_3' + 2G'$$

ただし、この表は O 点群を想定

μ が T_{1g} であるので、左辺が g であれば右辺も g 、左辺が u であれば右辺も u である

$E \times T_1$ の簡約に E が含まれていないので、 E の中では μ の行列要素は消えている。 T_1 と T_2 ではそれぞれ自分自身が1回ずつ含まれているので行列要素が残り、分裂を記述するパラメータは1個になる。

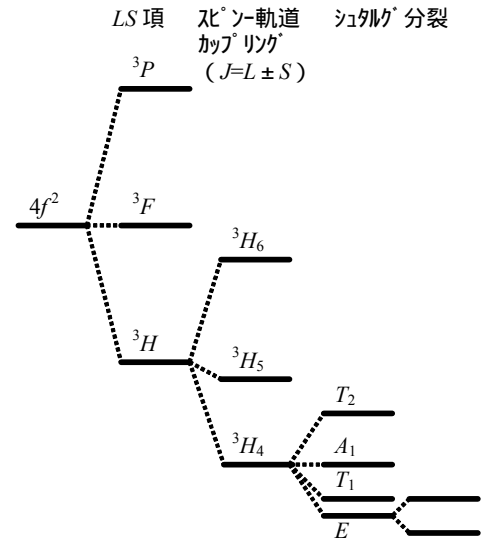
磁場方向に対する分裂は等間隔で、 $g_J \mu_B H \mu_B$

例 f^2 の基底状態、 $J=4$ 、 $g_J=4/5$ は立方対称場で

$$\Gamma(J=4) = A_1 + E + T_1 + T_2 \quad (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5) \quad (9 \text{縮重})$$

に分裂する

これらの項のうち、 A_1 、 T_1 及び T_2 項は上述のように μ との行列要素が残る



結晶場によるその他の $4f$ 軌道の分裂

O 点群下での全ての J 項の可約表現

$J=0$	$A_1 \quad (\Gamma_1)$	$J=1/2$	$E_2' \quad (\Gamma_6)$
$J=1$	$T_1 \quad (\Gamma_4)$	$J=3/2$	$G' \quad (\Gamma_8)$
$J=2$	$E+T_2 \quad (\Gamma_3+\Gamma_5)$	$J=5/2$	$E_3'+G' \quad (\Gamma_7+\Gamma_8)$
$J=3$	$A_2+T_1+T_2 \quad (\Gamma_2+\Gamma_4+\Gamma_5)$	$J=7/2$	$E_2'+E_3'+G' \quad (\Gamma_6+\Gamma_7+\Gamma_8)$
$J=4$	$A_1+E+T_1+T_2 \quad (\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5)$	$J=9/2$	$E_2'+2G' \quad (\Gamma_6+2\Gamma_8)$
$J=5$	$E+2T_1+T_2 \quad (\Gamma_3+2\Gamma_4+\Gamma_5)$	$J=11/2$	$E_2'+E_3'+2G' \quad (\Gamma_6+\Gamma_7+2\Gamma_8)$
$J=6$	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2 \quad (\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+2\Gamma_5)$	$J=13/2$	$E_2'+2E_3'+2G' \quad (\Gamma_6+2\Gamma_7+2\Gamma_8)$
$J=7$	$A_2+E+2T_1+2T_2 \quad (\Gamma_2+\Gamma_3+2\Gamma_4+2\Gamma_5)$	$J=15/2$	$E_2'+E_3'+3G' \quad (\Gamma_6+\Gamma_7+3\Gamma_8)$
$J=8$	$A_1+2E+2T_1+2T_2 \quad (\Gamma_1+2\Gamma_3+2\Gamma_4+2\Gamma_5)$		

参考書 i

1. 希土類の科学、足立吟也編著、化学同人、1999
2. 化合物磁性-局在スピナー系、安達健五著、裳華房、1996