

質問コーナー

「物性なんでも Q&A」第 16 回 固体中の遷移金属の物性

科学技術振興機構(JST) 佐藤勝昭

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。今回は、結晶工学関係者がやや苦手とする「固体中の遷移金属イオンの物性」に関する質問をご紹介します。

分類	番号	質問内容	所属
電子物性	1211	鉄が InP を半絶縁性にするわけ	大学院生
光物性	1231	ZnS:Cu ²⁺ の電荷移動による光吸収構造について	大学教員
光物性	1261	電荷移動型吸収におけるバンドギャップの求め方	企業研究者
電子状態	1268	ZnMn ₂ O ₄ は正スピネルか逆スピネルか	大学生
光物性	1270	ルビーの R1 線の圧力効果の配位子場理論による説明	大学院生

1211. 鉄が InP を半絶縁性にするわけ

(Date : Fri, 9 Jul 2010 20:34:35 +0900)

Q: 佐藤勝昭先生

初めまして。突然のメール失礼いたします。私はT*大学修士2年のT*と申します。この度ホームページで先生の質問コーナーの存在を知り、一点お聞きしたいことがございました。メールいたしました。

早速質問なのですが、私は現在 OMVPE での結晶成長の研究に携わっているのですが、InP に対して、Fe をドーピングした場合に、半絶縁性となる文献を多く見かけます。しかしながらその原理について詳細に記述されている文献を発見することが難しく、また、一言で説明を求められても、「Fe のドーピングは絶縁性になる」といった形での説明しかできず、直観的な理解にも苦しんでいる状況です。

そこで、この件についてお聞きしたいと思います。よろしく願いいたします。

(Date : Fri, 9 Jul 2010 20:34:35 +0900)

A: T 君、佐藤勝昭です。

一般に、GaAs や InP などの化合物半導体単結晶は成長時につぼからケイ素などの不純物がドーブされるために、あまり高抵抗ではありません。しかし、デバイスを作るには、素子間が絶縁されている必要があります。何らかの方法でキャリアを減らして絶縁性にし

たものの半絶縁性半導体結晶です。

化合物半導体のキャリアを減らして半絶縁性にするには、キャリアを捕捉（トラップ）する準位を導入すればよいのです。トラップされたキャリアが熱的に活性化するのを防ぐには、準位のエネルギー位置がバンド端から十分離れている「深い準位」である必要があります。この目的のために、LEC（液体封止チョクラスキー法）GaAsでは、EL2と名付けられたAsのアンチサイトが関連する複合欠陥を導入します。HB（水平ブリッジマン法）GaAsではppm程度のクロム(Cr)を添加して、3d準位に基づく深い準位を作りこれによってキャリアをトラップします。InPではEL2欠陥がないので、多くの場合鉄(Fe)を添加して、3d準位による深い準位を導入します。半導体中の遷移金属の準位については多くの書物が出版されています。

かなり前(1984年)に私が結晶工学分科会第11回講習会で話した「半導体中の遷移金属とDeep Level」のテキスト（何と当時は手書きだったのですね！）をスキャンしてpdfにしたものをWebにアップしました。

[URL=http://home.sato-gallery.com/research/deep_level.pdf](http://home.sato-gallery.com/research/deep_level.pdf)

この解説では、半導体中のDeep Levelの起源を基礎から説明しています。化合物半導体については§5をお読み下さい。また、文献には参考になる書物や論文が引用されていますので、参考にして下さい。

(Date : Sat, 10 Jul 2010 02:19:43 +0900)

Q2: 佐藤勝昭先生、T大学 理工学研究科 Tです。

早急かつ丁寧なご回答ありがとうございました。大変わかりやすくまとめて下さり感謝いたします。

「InPに対してFeをドーピングすることで、伝導帯からも価電子帯からも遠い準位を形成することが可能で、そこにキャリアがトラップされる事で半絶縁性となる」という理解で良いでしょうか？

アップしていただいた資料は、私の専攻分野からは若干離れている事もあり、すぐに理解することは難しいですが、ご紹介いただいた文献を参考にしつつ、少しずつ理解を深めていけたらと思います。また、その参考文献をもとに辿って行きましたところ、たくさんの関連論文に行きつく事が出来ました。ありがとうございました。大変勉強になりました。

(Date : Sat, 10 Jul 2010 09:41:17 +0900)

A2: T君、佐藤勝昭です。

「InPに対してFeをドーピングすることで、伝導帯からも価電子帯からも遠い準位を形成することが可能で、そこにキャリアがトラップされる事で半絶縁性となる」というあなたのご理解でよいと思います。

アップした解説論文は難解と言うことですが、次のように理解してください。

3d遷移金属を化合物半導体に添加した場合、ギャップ内に準位を作ります。その電子状態は、3d軌道由来のCFR(crystal field resonance)とともに、遷移金属を添加したことによって切断された結合（ダングリングボンド）と3d軌道が混成した電子状態(dangling bond

hybrid)もあるのです。このため深い準位を作りやすいというのが、私の解説のポイントです。また、遷移金属の価数は多価で、フェルミ準位がどこに来るかで価数はさまざまに変化することも重要なポイントです。In を置き換えた Fe はフェルミ準位が価電子帯端に近い場合は Fe^{3+} ですが、伝導帯に近い場合は Fe^{2+} となります。

(Date : Mon, 12 Jul 2010 13:28:25 +0900)

AA: 佐藤勝昭先生

T 大学理工学研究科 T です。追加での丁寧な解説ありがとうございました。大変理解が深まりました。これで、結晶成長を行っている InP の絶縁性に関する疑問が解決いたしました。この度はありがとうございました。

1231. ZnS:Cu ²⁺ の電荷移動による光吸収構造について
--

(Date : Sun, 20 Feb 2011 12:25:31 +0900)

Q1: 佐藤勝昭先生

K *大学の S *と申します。こんにちは。

私は、窒化物半導体の新機能開発の研究をしています。大学では、電子物性の講義を担当しています。講義では、できるだけとつきやすく、そして興味をもてばさらに深く進めるような内容にと心がけていますが、その際に、物性なんでも Q&A をたびたび参考にさせていただいています。web も書籍も講義資料を準備するために開いたのにおもしろくてそのままどんどん読んでしまって、講義の準備がなかなか終わらないというのが「玉にきず」です。

今回は、初めて(思い切って)質問メールをお送りいたします。

「半導体物性なんでも Q&A」の 137 ページの図 68(a)に、ZnS:Cu²⁺の吸収スペクトルが掲載されています。ここで電荷移動バンドとかがれている領域(1.7~3.5eV 付近)がフラットになっているのは、なぜかという点をぜひ教えていただきたいです。

たとえば、パラボリックな価電子帯、伝導帯と局在準位間の吸収構造を議論する際によく適用される Lucovsky-Model で、価電子帯からギャップ中の局在準位への電子励起で、これに近い構造が再現できますが、このような遷移とお考えでしょうか。

(この図と縦軸の単位が一緒かどうか分からないのですが、私が合成している遷移金属添加 III 族窒化物薄膜で同様のスペクトル構造が見られます。その起源を考える際にぜひ参考にさせていただきたいです。)

(Date : Sun, 20 Feb 2011 14:55:12 +0900)

A1: S 様、佐藤勝昭です。物性なんでも Q&A をご愛読いただきありがとうございます。

さて、ご質問の電荷移動遷移についてですが、一般に電荷移動遷移は局在系における多電子系の遷移ですから、それほど単純ではない(たとえば CuGaS₂:Fe では配位子場遷移と電荷移動遷移の配置間相互作用を考えなければなりません)と存じますが、Cu²⁺は hole が 1 個なので、あなたのお考えでもよいのではないかと存じます。

(Date : Mon, 21 Feb 2011 07:26:22 +0900)

Q2: 佐藤先生、S です。おはようございます。さっそくのご回答、ありがとうございます。

佐藤先生のお書きになった「機能性材料のための量子工学」の第4章光機能のイットリウム鉄ガーネットの吸収係数(図 4.21)の各ピークの起源と電荷移動型遷移(図 4.22)の図と、配置間相互作用をよく復習してみます。

Cu^{2+} は ZnS 中では hole をひとつ与えることから、Lucovsky モデルをベースに考えてもよい、ということですが、この点について、もうすこし教えていただきたいです。

Cu^{2+} では up spin は全部埋まっているので、この配位子場遷移による吸収をほとんど考える必要がなく、down spin の方はひとつだけ空きがあるので、ここへの電子遷移を単純にとらえる、というふうに解釈しました。もしこれが up spin で1つだけ空きがあり、down spin は全部あいている、という場合には、上記の取り扱いはできず、やはり配置間相互作用を考えなければならないのでしょうか。

お忙しいところを恐縮ですが、お手すきの際にコメントをいただければ幸甚です。どうぞよろしく願いいたします。

(Date : Mon, 21 Feb 2011 11:16:44 +0900)

A2: S 様、佐藤勝昭です。

常磁性体では、up spin と down spin は等価なので、いずれも1電子近似の範囲で扱えると思います。私は、半導体中の遷移金属イオンのスペクトルや、その磁気光学効果について、ずっと研究してきました。

Chalcopyrite については、 CuGaS_2 , CuAlS_2 に Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni のすべてについて光スペクトルと ESR を測定しています。多くの場合、遷移金属は multivalent で、固有の demarcation level をもち、フェルミ準位がその準位を通過するとき価数の変化を伴います。たとえば、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ など・・・。Fe については、 CuFeS_2 も含め電荷移動した状態が基底状態に混じり込んでいますので、単純ではありません。[論文リスト省略]

GaAs: Cr^{3+} の deep level についての磁気光学スペクトルは、価電子帯→Cr の 3d という1電子遷移で、ほぼ説明がついています。(本当は 3d 準位というより、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ の demarcation level なのではないでしょうか。)きちんとまとめたものを出版しなければなりませんね。

(Date : Tue, 22 Feb 2011 16:51:29 +0900)

Q3: 佐藤先生 大のSです。こんにちは。

ご回答いただきありがとうございます。論文のリストをありがとうございます。ちょうど再来週、東大物性研に磁化測定をしにいきますので、そこでダウンロードさせてもらって勉強します。楽しみです。佐藤先生の、半導体中の遷移金属の光学的特性、磁気光学特性についてまとめられたものは、絶対に待ち望んでいる人たちがたくさんいます。(「物性何でも Q&A」にある、[半導体中の遷移金属に関する手書き日本語解説文](#)を見つけたときはやった、と思いました。)出版、ぜひぜひお願いします。

1261. 電荷移動型吸収におけるバンドギャップの求め方

(Date : Wed, 01 Feb 2012 20:52:57 +0900)

Q1: 佐藤勝昭様

本サイトや「光と磁気」などを参考にさせていただいていますN社のS研究員と申します。典型的な半導体(GaAs,Si,Ge などのバンド(エネルギー)ギャップを吸収係数から求める際に、

$$(\alpha h \nu)^n = A(E_g - h \nu) \quad (\text{Eq.1})$$

α :吸収係数、 h :プランク定数、 ν :光の振動数、 A :定数、 E_g :バンドギャップ、 n は直接遷移型(ex. GaAs)なら、 $n=2$ 、間接遷移型(ex. Si, Ge)なら、 $n=1/2$ という式が用いられますが、この式が適用できるのは、

1. 電気双極子遷移許容
2. 波動関数が Bloch 関数で表わすことができるような広がった1電子系
3. エネルギーの分散関係(E-k 曲線)が、放物線で近似できる(有効質量近似が成り立つ)バンド端近傍

での話であると理解しています。

しかし論文を読んでいると、その近似が成り立っていないような場合にも、しばしば上記の式が用いられるのを見かけます。

例えば、CeO₂ の場合[1,2]、紫外-可視域の吸収は、酸素の 2p 軌道からセリウムの 4f 軌道への電荷移動(Charge Transfer; CT)遷移であるとされています[3]。このような CT 遷移だと「仮定」すると

1. O(2p)→Ce(4f)の遷移は、そもそも電気双極子遷移許容ではない。
2. 希土類の 4f 準位のような局在した準位に、いわゆるバンド描像は適切ではない。
3. 系を 4f 軌道と 2p 軌道からなる多電子系として扱わなくてはならない。
4. Ce⁴⁺では、f 電子の数は、0 ですが、0 でない(価数が変わるなど)場合は、4f 電子系の局在性が強さゆえ、on-site のクーロン反発も考慮しなくてはならない。

の理由から、上記の式を使うことは適切ではないと思います。それとも、ある程度の制限(仮定)を設ければ適用してもよいものなのでしょうか?ZrO₂ についても同様な疑問を持っています。(この場合、O(2p)→Zr(4d)の遷移と考えれば、電気双極子遷移は許容ですが。)

(Eq.1)の式の適用範囲(criteria)は、どのように考えればよいのか?

また(Eq.1)を用いて E_g を求める際の注意点などがあれば、教えていただければと思います。お忙しいところ恐れ入りますが、よろしくお願いします。

[1] Toshio Suzuki et al. J. Appl. Phys., Vol. 91, No. 4, p2308 (2002)

[2] Z. CRNJAKO and B. OREL Phys. Stat. Sol. (b) 186, K33 (1994)

[3] Liu Fangxin et al. Appl. Opt. Vol.36, No.13, p2796 (1997)

(Date : Thu, 2 Feb 2012 00:31:58 +0900)

A1: S 様、佐藤勝昭です。

あなたのお考えに全く同感です。(Eq.1)が成立するのはバンド間遷移の場合です。そもそも電荷移動型吸収は、ローレンツ型吸収で近似できますから、吸収端はローレンツ曲線のすそを見ており、たとえ(Eq.1)が成立するとしても、狭い吸収係数の範囲のみで、直線にならないと思います。多くの場合無理に直線を引っ張って E_g を求めています。

ただし、水素化アモルファスシリコンでは(Eq.1)で $n=1/2$ としたプロットがタウツプロットと呼ばれ、これから E_{gopt} (光学的バンドギャップ) を求めるのが普通です。この場合は、格子の乱れが大きくて、 k 選択則が成り立たず、結合状態密度だけを使って説明しています。

Tauc, J. (1968). "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si".
Materials Research Bulletin 3: 37-46.

なお、Ce 化合物のような価数揺動系の場合、4f 準位は 5d バンドと仮想共鳴状態にあると考えられ、フェルミ準位の位置によっては、バンド的な振る舞いをする可能性があります。このような場合にどうやってバンドギャップを求めるかは、難しい問題です。逆に、もし、広い範囲で(Eq.1)が成立するならば、バンド的な状態であると判断出来るのかもしれない。

また、吸収スペクトルがきちんと評価できないが、励起子発光のゼロフォノン線が見られる系では、励起子発光エネルギーに励起子束縛エネルギーを加えた値をバンドギャップとすることもあります。

(Date : Fri, 03 Feb 2012 20:35:51 +0900)

Q2: 佐藤勝昭様

迅速なご返答、ありがとうございます。

質問した内容は、私自身も当然のことだと思っていたのですが、引用した論文のほかにも、しばしば同様な解析をしている論文を見かけるので、自分の理解がおかしいのか、あるいは拡張した解釈があるのか、疑問に思い、いろいろ調べてみたのですが明確な答えが得られなかったので質問させていただきました。基本的な内容でお手数をおかけしました。

最後にもう一つだけ教えていただきたいことがあります。回答の中に

「なお、Ce 化合物のような価数揺動系の場合、4f 準位は 5d バンドと仮想共鳴状態にあると考えられ、フェルミ準位の位置によっては、バンド的な振る舞いをする可能性があります」とありましたが、この仮想共鳴状態というのは、2次摂動を考えると出てくる「中間状態」のようなもの介して、考えている遷移と共鳴状態にあるというような描像でしょうか？具体的な描像がよくわからないので、参考文献を教えてくださいと幸いです。

(文献検索してみたのですが、該当するような論文が見つからなかったのです。)

よろしく願います。

(Date : Fri, 3 Feb 2012 21:39:10 +0900)

A2: S 様、佐藤勝昭です。

Ce, Yb, U などと、他の金属等との化合物の中には、f 電子系は価数揺動を与えるだけでなく、遍歴性をもって結晶中を移動することが出来る物があります。高濃度化合物における dense Kondo state において低温では全 f 電子のモーメントが消滅し遍歴電子の挙動に移ることができます。

このときの遍歴 f 電子状態の有効質量は通常金属の 100 倍から 1000 倍の重いフェルミ粒子となります。Kondo 状態というのは局在性の 3d 電子と遍歴性の伝導電子が結合してスピンスグレットを作る状態で、フェルミ準位付近に状態密度のピークを作り、近藤共鳴と呼ばれています。

4f 電子系でも 5d バンドとこのような近藤共鳴状態を作っていると考えられます。こういう状態では、f 電子もあるときは遍歴電子となりあるときは局在電子となり、両状態の間を行き来するのです。

これを私は仮想共鳴状態と述べたのです。半導体の場合フェルミ準位がどこに来るかによって変わると思います。

参考書：安達健五「化合物磁性 遍歴電子系」(裳華房、1996) p394

解説：日本物理学会誌 42 No.8 (1987) 重い電子系特集

上田和夫：固体物理 26 (1991) p101

(Date : Sun, 05 Feb 2012 11:34:12 +0900)

AA: S です。詳しい解説、大変勉強になりました。また、ご紹介いただいた文献は、早速読んでみたいと思います。ありがとうございました。

Date : Fri, 3 Feb 2012 22:28:57 +0900

A3: S 様、佐藤勝昭です。

私は、あなたと同じ疑問を抱いていて、1985年に書いた Pyrite についてのレビュー論文で、通常の半導体の E_g の求め方を使うことを批判しております。

K.Sato: Pyrite Type Compounds - with Particular Reference to Optical Characterization; Prog. Crystal Growth and Characterization Vol.11 (1985) pp.109-154.

(Date : Sun, 05 Feb 2012 11:38:00 +0900)

AA2: まさに知りたかったことが書いてあり大変参考になりました。紹介していただいたレビューの掲載されている文献は、当方の図書館に蔵書があることを確認したので、全文を読んでみたいと思います。本当にありがとうございました。今後ともよろしくお願ひします。

1270. ルビーの R1 線の圧力効果の配位子場理論による説明

Date : Wed, 27 Jun 2012 22:03:00 +0900

Q: 佐藤勝昭様、はじめまして、O*大学修士2年のT*と申します。

ルビーの蛍光スペクトルについての配位子場理論を調べていたところ、佐藤様のHPを知りました。さっそくですが、「ルビー蛍光のR線が圧力印加によってなぜ長波長側にシフトするか」について教えていただきたいです。

- ・ R線は ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ の遷移時に余分なエネルギーを光で放出したもので、R線のピークの波長位置は 2E と 4A_2 とのエネルギー差に対応すること
- ・ 田辺・菅野ダイヤグラムを見ると、配位子場の強さ Dq の増加に伴って 2E と 4A_2 とのエネルギー差が増加すること。

この2点まで理解できたのですが、ルビーに圧力をかける(原子間距離を縮める)と Dq が増加し、 2E と 4A_2 とのエネルギー差も増加しR線の波長はエネルギーの高い短波長側にシフトするように直感的には思えます。しかし実際のR線は圧力印加により長波長側にシフトします。

田辺・菅野ダイヤグラムにおいて横軸縦軸共にラカーパラメータ B で規格化されており、 B も圧力印加により変化することが原因だろうと私は考えました。そこで以下の2つの論文を読んでみました。

(Stephens and Drickamer, 1961 Effect of pressure on the spectrum of ruby)

(Langer and euwema, 1966 Pressure shift of the Cr levels in Al_2O_3)

これらによると圧力上昇に伴い Dq の値は上昇、 B の値は減少する方向に進むらしいです。従って、田辺・菅野ダイヤグラムの横軸 Dq/B は圧力上昇に伴って増加するので、やはりエネルギー差が広がる方向に進むとしか考えられず混乱してしまいました。長くなりましたが、圧力印加によってR線が長波長側に移動する理由をご教授いただきますようよろしくお願ひ致します。

また可能でしたらラカーパラメータ B の物理的意味と B で規格化する理由も簡単に教えていただければ幸いです。よろしくお願い致します。

(Date : Thu, 28 Jun 2012 01:17:16 +0900)

A: T 君、佐藤勝昭です。

メールありがとうございます。私は、これまで、ルビーの R_1 線の圧力効果について、疑問を抱いたことはありませんでした。

なぜなら、 2E 準位と 4A_2 準位のエネルギー差は、わずかながら Dq/B の増加関数になっており、加圧すると O_2 の 8 面体が縮むため Dq は当然増えますが、 B の増加が Dq のそれを上回るため Dq/B は減少し 2E 準位と 4A_2 準位のエネルギー差もわずかに減少し、結果として R 線の波長が長波長側へ（フォトン・エネルギーが減少する方向へ）シフトするという説明を、アプリアリに受け入れていたからです。

原論文 On the Absorption Spectra of Complex Ions II" by Y. Tanabe and S. SuganoJ. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 766-779

あなたの調べた実験結果に従えば Dq は増え B は下がるのですからこの説明は間違いということになりますね。配位子場理論はあくまでパラメータ理論なので、もう少し原理に帰って考え直す必要がありそうです。基底状態の分裂の圧力依存性なども考慮する必要があるかもしれません。

ラカーパラメータ B の意味ですが、クーロン相互作用の強さを表すといつてよいでしょう。遷移金属イオンと配位子の距離が近づくと、遮蔽が進んでクーロン相互作用は弱くなるので、小さくなるのが自然です。

半導体中の 3d 遷移金属イオンの場合、 B はかなり小さくなっているとされています。 Dq/B を使う理由については、上村・菅野・田辺「配位子場理論とその応用」の § 10.1 p223 の下の方に書いてありますが、かいつまんで言うと、 B, C パラメータが多いとグラフに表しにくいので、 $C/B = \gamma$ を固定すると、 E/B 対 Dq/B のグラフに単純化できるということです。あなたの質問は、本来理論家にすべきものですから、しかるべき理論の先生に尋ねておきたいと思います。

(Date : Thu, 28 Jun 2012 15:00:23 +0900)

Q2: 佐藤様

昨日メールしました O 大学の T です。早速の回答ありがとうございます。ラカーパラメータについてご丁寧に解説していただいてありがとうございました。 B の減少は遮蔽の効果が効いてくるのですね。他に足りない部分は教科書を読んで勉強してみます。 R 線の圧力シフトについて理論家にお尋ねいただけるとのことで、佐藤様のご厚意に大変感謝いたします。

(Date : Fri, 29 Jun 2012 17:51:58 +0900)

A2: 君、佐藤勝昭です。

菅野先生の愛弟子の理論家である日大の里子教授から以下のような回答がありました。

要するに、 R_1 線(${}^2E \rightarrow {}^4A_2$)の縦軸の E/B が一定なので、 B が減少すると E も減るとい
うのが回答です。

=====里子先生の回答=====

まじめに考える若い方？が少ないなか、T君立派です。今後もしっかり勉強してくださいね。ルビーのスペクトル、 $14,400\text{cm}^{-1}$ あたりの R線は ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ 、 2T_1 状態、 $18,000\text{cm}^{-1}$ あたりの U帯は ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 状態への遷移に対応しています。圧力をかけると、R線は長波長側に、U帯は短波長側にシフトします。

なぜかをまず、説明しましょう。

(1) 基底状態の 4A_2 状態は、 T_2 軌道の 3 つの軌道に同じ向きスピンのそれぞれに一つずつ入った状態で Cr イオンの周りを運動しています。

(2) 2E 、 2T_1 状態は、 T_2 軌道の 3 つの軌道に、2 つが同じ向きに、一つだけ反対の向きに入った状態で Cr イオンの周りを運動しています。

したがって 2E 状態の方が、反対向きの電子間にはパウリの禁制律がないため、近寄る傾向があるため、電子間クーロンエネルギーが大きくなります。 2E と 4A_2 状態間のエネルギー差は配位子場理論とその応用 p379 から、 $9B+3C=B(9+3\gamma)=22.5$ 程度です。 $10Dq$ は同じ t_2 軌道 3 個ですから、あまり関係ありません。

(3) 4T_2 状態は t_2 軌道に 2 個、e 軌道に 1 個、同じ向きスピンの入った状態です。したがって、 4A_2 状態とのエネルギー差は同じく p379 より $12B+10Dq$ 程度です。

圧力をかけると、Cr と酸素間の距離が短くなり、Cr の t_2 軌道、e 軌道は周りの酸素領域へと軌道が広がり、その結果、 t_2 、e 軌道間のクーロン相互作用は減少します (B, C は減少)。

一方、 $10Dq$ は周りの O イオンの負電荷が近づくため増加します。よって、R線は長波長側へ、U帯は短波長側にシフトします。

お尋ねの、田辺・菅野ダイアグラムから見てみましょう。 2E 、 2T はほとんど $10Dq/B$ 依存はなく水平です。縦軸が $E/B=22.5$ 程度ですから、 $E=22.5B$ 。圧力で B の減少により、長波長側にシフトします

(ダイアグラムの 2E 状態エネルギーは $E=22.5B$ に Dq の影響がプラスされるが、 Dq の係数は小さい。その原因は同じく p379 ページから 2E 状態に e 軌道が少し混じるため)。

それに対し U帯はのエネルギー $E=B(12+10Dq/B)$ で、田辺・菅野ダイアグラムでは傾き 10 の直線です。 $E=12B+10Dq$ で、圧力をかけたとき、 B の減少より $10Dq$ の増加がまさり (Dq の係数が 10 と大きい)、 E は増加し、短波長側にシフトすることになります。

Ruby の圧力効果の電子状態計算が DV-X α 法でされており

Ohnishi & Sugano: Theoretical studies of high-pressure effects on optical properties of ruby; Japanese Journal of Applied Physics 1982,21,309-311
にありますので参照ください。

配位子場理論にラカーパラメータ A, B, C を使う理由は歴史的なことが原因でしょう。コンドンパラメータ F_0, F_2, F_4 でも同じです。クーロン相互作用を原子のように $1/r$ とすると、クーロンパラメータが 3 つ必要です。

その当時、電子間相互作用の見積もりが難しいため、研究者により A, B, C 、あるいは

E_0, E_2, F_4 , あるいは E_0, E_1, E_2 が用いられていました。田辺・菅野ダイアグラムはエネルギーが Dq, B, C で描かれるため、 $C/B = \gamma$ 一定として縦軸 E/B , 横軸 Dq/B として整理し、ダイアグラムにしたのだと思います (詳細は聞いておりません)。しかし、一般には、クーロン相互作用パラメータは3つでは正しくなく、詳細にみると実際のスペクトルと定量的に合わないことも多々ありますが、そのあたりは、

里子允敏著 新しい配位子場科学 物理学・化学・生物学の多電子論 第2章 講談社サイエンティフィック 1998年10月発行 を参照ください。

ちなみに、田辺・菅野ダイアグラムの出発は、田辺先生、菅野先生、学部の高学年で何か研究したいと学生達で小谷先生に押しかけ、テーマを貰い、じゃんけんでテーマを分けたことから始まったそうです。そして田辺先生、菅野先生二人で計算をはじめ、それぞれ計算をした結果を比べあい、一致するとそのたびに祝杯をあげたそうです。物理の良き時代だったと思います。

(Date : Sun, 1 Jul 2012 21:26:29 +0900)

AA: 佐藤勝昭様

ルビー蛍光について質問させていただいた O 大学の T です。返信が遅くなりまして申し訳ありません。 2E と 4A_2 状態間のエネルギー差に $10Dq$ があまり関係しないことが完全に盲点でした。わかりやすく解説していただきとても参考になりました。佐藤先生、里子先生のお二方に厚く御礼申し上げます。

以下は全く以て余談ですが、私は大学院で地球科学を専攻しておりまして地球内部状態に相当する超高压実験を行っています。試料にかかる圧力を測定する際に、圧力によるルビー蛍光の R 線の波長シフトを用いて測定しています(ルビー蛍光法)。恥ずかしながら、私の中では今までこのルビー蛍光法が”圧力という信号を入力すれば波長シフトという信号を出力するブラックボックス”になっていました。私の研究の主題は地球科学であり、ルビーの性質について深く知らなくても研究を進められたためです。

しかし理学部で物理を学んだ学生に求められていることを就職活動を通じて考えるようになり、物事の原理原則から考えることのできる人間になりたいと思うようになりました。それがきっかけで身近に使っているルビーの性質を調べてみたところ、自分の無知・無勉強を知らしめられる結果となりまして、先生のお力をお借りした次第です。

Q&A のコーナーを通じて今まで自分が疑問だったことを論理的に物理的に理解できるようになり物理の面白さを再認識しました。この度はありがとうございました。

 (独)科学技術振興機構 さきがけ「次世代デバイス」研究総括

〒102-0076 千代田区五番町7 K's 五番町

(2012年 7月9日受理)