

JAERI-Tech
2002-057



JP0250377



Yb³⁺ドープレーザー結晶の分光測定 (I)
—分光システムの製作及び吸収スペクトル測定—

2002年 7月

杉山 僚・福山 裕康

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

Yb³⁺ドープレーザー結晶の分光測定 (I)
—分光システムの製作及び吸収スペクトル測定—

日本原子力研究所関西研究所光量子科学研究センター

杉山 僚・福山 裕康

(2002年5月1日受理)

次世代超高ピーク出力レーザー用の発振媒体として、3 価のイッテルビウムイオンをドープしたレーザー結晶の分光特性を評価するために、分光システムの製作を行なった。測定が可能な波長範囲は 600～1200 nm、また測定用サンプルの温度設定が可能な範囲は 13K～300K である。この装置を用いて、3 種類の Yb ドープレーザー結晶 (Yb:YLF, Yb:CaF₂, Yb:YCOB) における吸収スペクトルの温度変化を測定し、得られた分光特性について、理論的考察を行なったので報告する。

Spectroscopic Measurements of Laser Crystals Doped with Yb^{3+} ions (I)
- Production of a Spectroscopic System and Measured Absorption Spectrum -

Akira SUGIYAMA and Hiroyasu FUKUYAMA

Advanced Photon Research Center
Kansai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Kizu-cho, Souraku-gun, Kyoto-fu

(Received May 1, 2002)

Laser crystals doped with ytterbium trivalent ions are of interest for the development of advanced high-peak power lasers. To evaluate the spectroscopic properties of the crystals, we established a photo-luminescence system and measured absorption spectrum under cold ambient in three different laser crystals (Yb:YLF , Yb:CaF_2 , Yb:YCOB) doped with Yb^{3+} ions. We also consider the spectroscopic properties with the crystal-field theory.

Keywords: Spectroscopy, Laser Crystal, Yb^{3+} ions, Absorption Cross Section

目 次

1. はじめに.....	1
2. 低温分光測定装置.....	1
3. 測定.....	2
4. 測定結果.....	3
5. 考察.....	9
5. 1. Yb:YLF 結晶.....	9
5. 2. 希土類イオンの遷移スペクトル.....	10
5. 2. 1. 希土類イオンのエネルギーレベル.....	10
5. 2. 2. H_C によるエネルギーレベルの分裂.....	10
5. 2. 3. H_{SO} によるエネルギーレベルの分裂.....	11
5. 2. 4. H_{CF} によるエネルギーレベルの分裂.....	12
5. 3. 選択則.....	19
5. 4. 誘導放出断面積.....	22
5. 4. 1. 鏡映法.....	22
5. 4. 2. FL 法.....	22
6. 結論.....	26
参考文献.....	26

Contents

1 . Introduction	1
2 . Low Temperature Photo-luminescence System	1
3 . Measurements	2
4 . Results	3
5 . Discussion	9
5 . 1 . Yb:YLF Crystal	9
5 . 2 . Transition Spectrum of Rare-earth Elements	10
5 . 2 . 1 . Energy Levels of Rare-earth Elements	10
5 . 2 . 2 . Energy Level Splitting Caused by H_C	10
5 . 2 . 3 . Energy Level Splitting Caused by H_{SO}	11
5 . 2 . 4 . Energy Level Splitting Caused by H_{CF}	12
5 . 3 . Selection Rules	19
5 . 4 . Emission Cross Section	22
5 . 4 . 1 . Reciprocity Method	22
5 . 4 . 2 . Fuchtbauer–Ladenburg Method	22
6 . Conclusion	26
References	26

1. はじめに

我々は次世代超高ピーク出力 CPA レーザー用の発振媒体の開発として、希土類元素の Yb(イッテルビウム)3価イオンをドープしたレーザー結晶及びレーザーガラスの育成研究を行なっている。Yb³⁺イオンは上下 (²F_{5/2},²F_{7/2}) 2つのシンプルなエネルギー準位をもち、ESA(Excited State Absorption)による励起エネルギーの損失がなく、量子効率が高いことや上準位の蛍光寿命が数 ms と長くエネルギー蓄積能力が高い優れた特徴をもつ。しかし、希土類元素の 4f 電子は s²p⁶ の閉殻構造をもつ最外殻によって遮蔽されるために、配位子場(結晶場)による相互作用を受けにくい¹⁾。この結果、固体内に Yb³⁺(4f¹³)イオンをドープした材料の吸収・発光スペクトルの広がり、配位子と活性な 3d 電子をもつ Ti³⁺ や Cr³⁺等の遷移金属元素イオンに比べて狭くなる。また、Yb³⁺イオンをドープした材料のレーザー発振では、上下 (²F_{5/2},²F_{7/2}) 準位の Stark 分裂によって生じるサブレベルにおける準3準位構造を用いるので、²F_{5/2} への強励起が必要になると共に、この強励起によって生じる発熱で下準位サブレベルの分布密度が上昇しやすく、これがレーザー発振効率の低下を招く。

このような理由から、広帯域発振が必須な CPA 用レーザー素子の開発には、より広い発振スペクトル幅及び広い下準位 Stark 分裂幅が期待できるホスト結晶やガラス組成を検討することが素子開発上の決め手となる。そのためには、個々の Yb³⁺ドープ材料について、低温～室温にまたがる広い温度領域における吸収・発光スペクトル及びエネルギー準位の測定が欠かせない。今回、我々は近赤外分光システムを製作し、独自に育成した結晶を含め、3種類の Yb ドープレーザー結晶について吸収スペクトルの温度変化を測定した。

2. 低温分光測定装置

当装置は、測定サンプルを冷却するための極低温セル、吸収・蛍光測定用の光学系並びにデータ処理・解析用の各ユニットから構成される。

以下に各ユニットの仕様及び構成を示す。

<極低温セルユニット>

到達温度及び温度可変範囲：12K / 12K～300K

- ・ コールドヘッド (岩谷-D105 型)
- ・ コンプレッサー (岩谷-CA201 型)
- ・ ミニスタット (岩谷-CRT-006-2000 型)
- ・ 温度制御装置 (岩谷-TCU-4)

<光学ユニット>

測定精度：0.1nm (MAX)

波長測定可能範囲：600～1200 nm

回折格子：1200 本/mm、1μm ブレーズ

- ・ ツエルニターナー回折格子分光器 f 5.2、焦点距離, 300mm (リッソー-MC-30N)
- ・ 波長駆動装置 (リッソー-DU-2B)
- ・ 光検出器及びプリアンプ (浜松-R316-02、C1053-50)

- ・ 光検出器用高圧電源 (浜松-C3830)
- ・ ハロゲンランプ (相馬-740073)
- ・ グランテーラー偏光子 (シグマ)
- ・ チョッパー (NF-5584)

<データ処理・解析ユニット>

- ・ ロックインアンプ (EG&G-5207)
- ・ CPU (Sotec)

3. 測定

測定装置を下図に示す。ハロゲンランプの光を分光器で選別した後に、レンズで集光した光をサンプルに入射させる。透過した光は、後方のフォトマルチチューブで検知する。

光源の変動や検知した信号のノイズレベルを最小限に抑えるために、チョッピングした入射光を用いて、ロックイン位相検波法で信号を増幅させる。この際のチョッピング周波数は 1.34 kHz であった。図中のハロゲンランプを半導体レーザーや波長可変タンサファイアレーザーに置き換えかつ分光器を入射レーザー光に対して 45 度方向に配置することで (写真参照)、蛍光測定や選択励起分光が可能となり、Yb イオンの遷移レベル同定を行なうことができる。

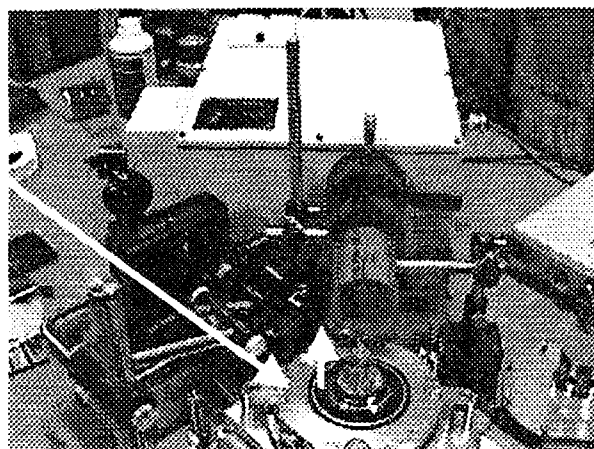
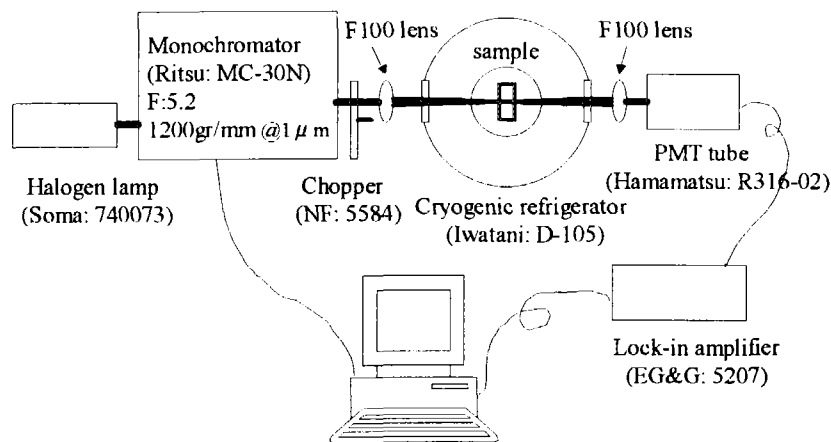


Fig. 1 Apparatus of our low-temperature Photo-Luminescence measurement system.

4. 測定結果

Yb イオンをドープした 3 種類の結晶、YLF、CaF₂、YCOB について吸収特性を測定した結果を Fig. 2~7 に示す。

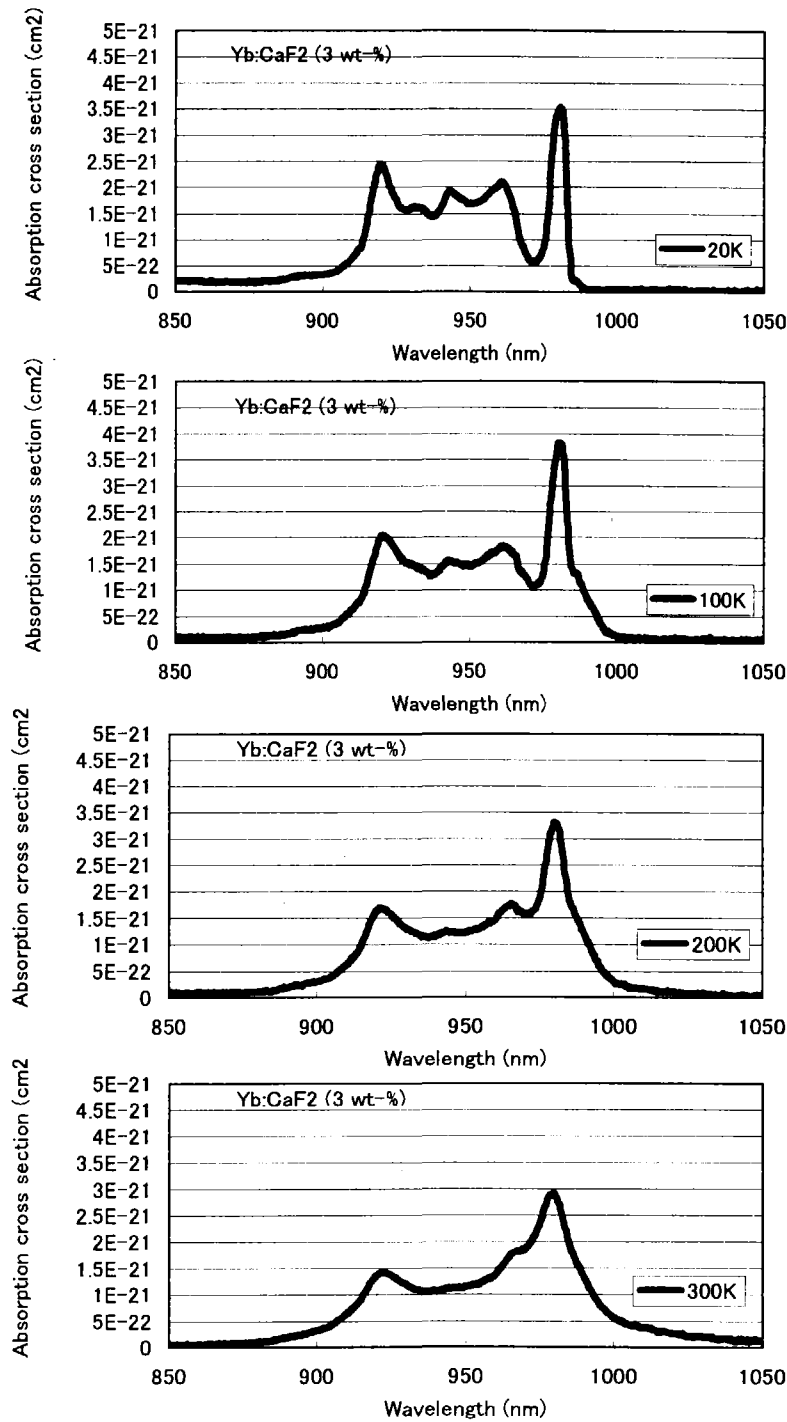


Fig. 2 Absorption cross section of CaF₂ crystal doped with Yb³⁺ ion.

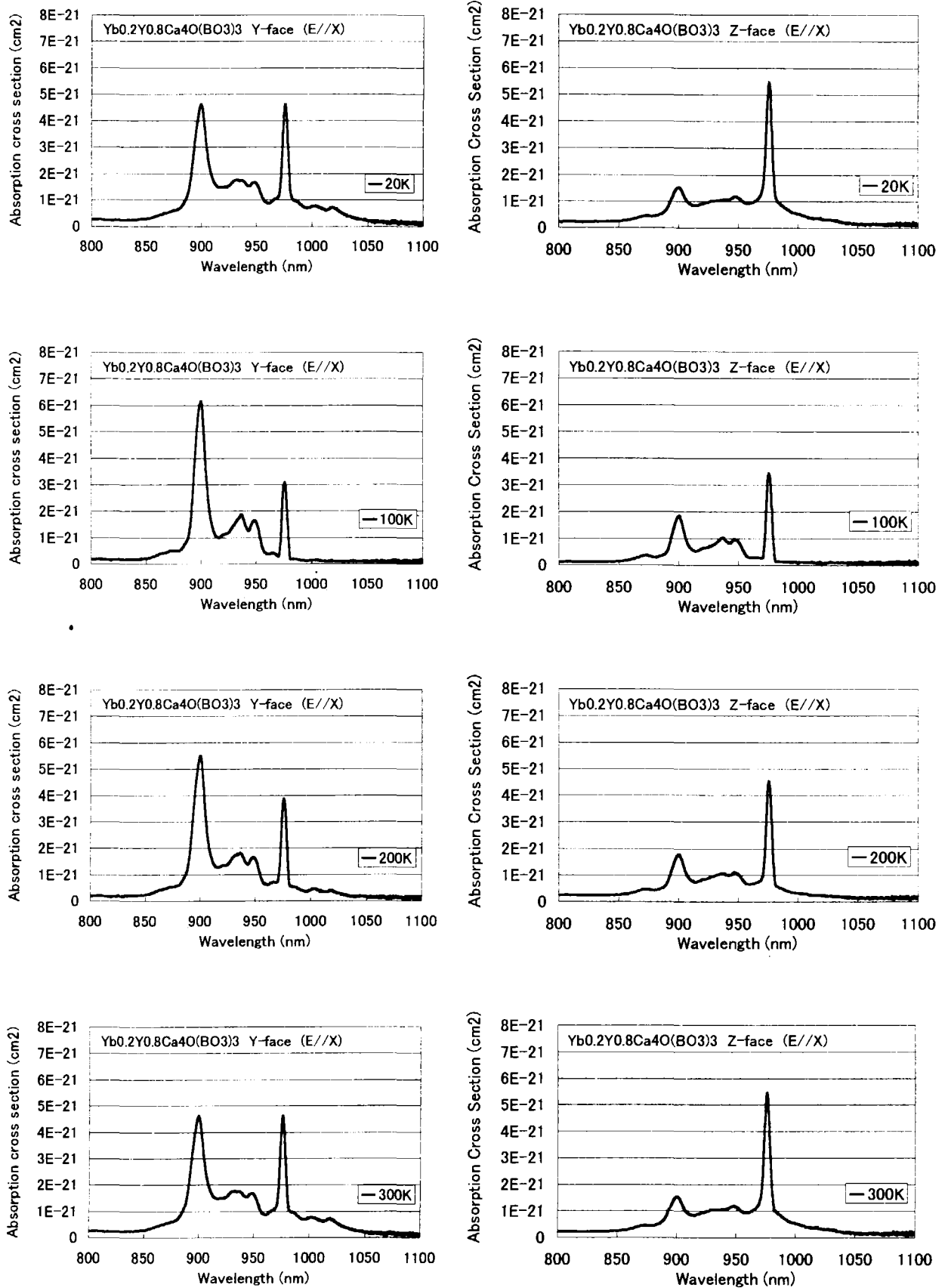


Fig. 3 Absorption cross section of YCOB crystal doped with Yb³⁺ ion.

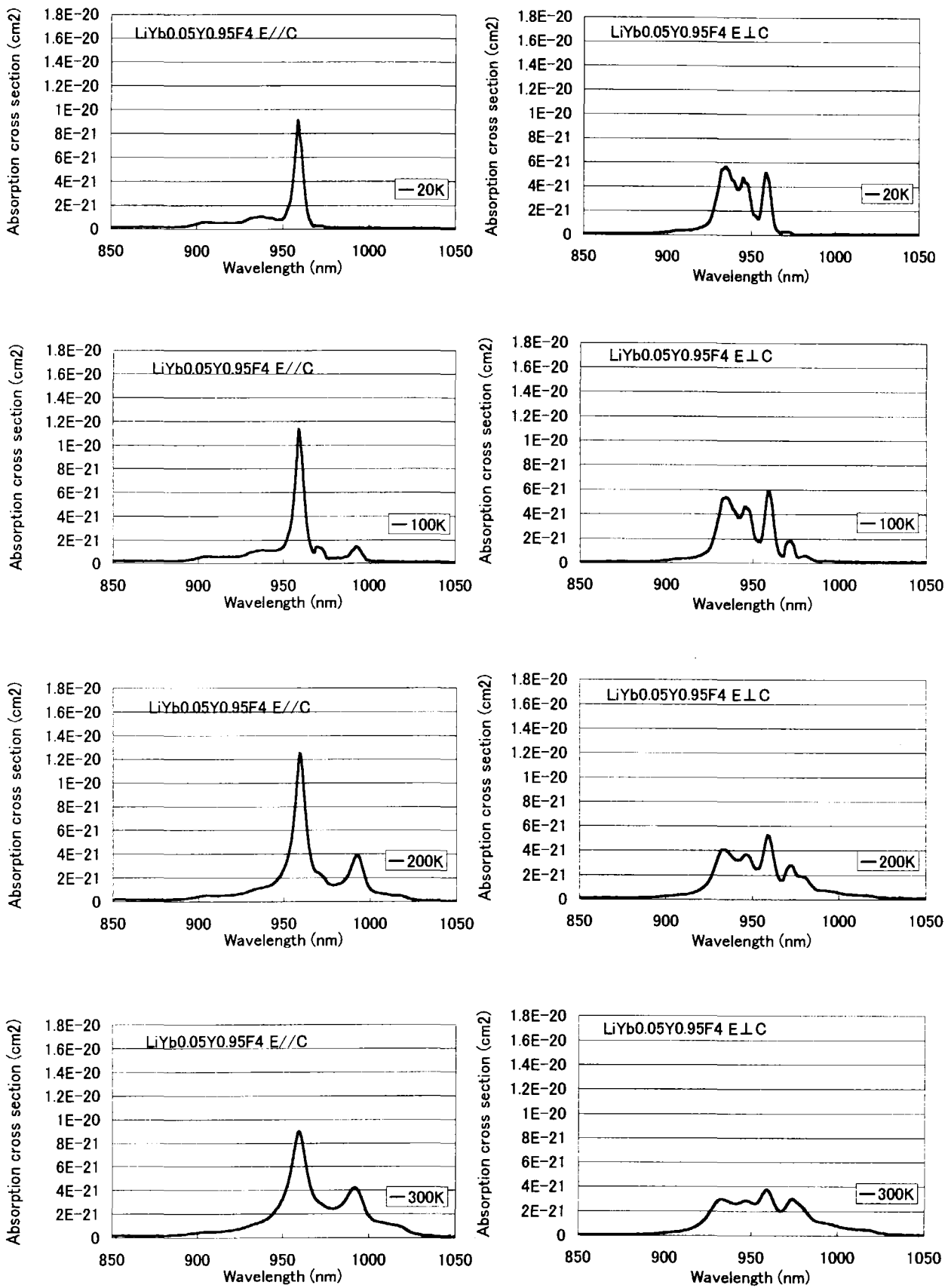


Fig. 4 Absorption cross section of YLF crystal doped with Yb³⁺ ion of 4.45 at-%.

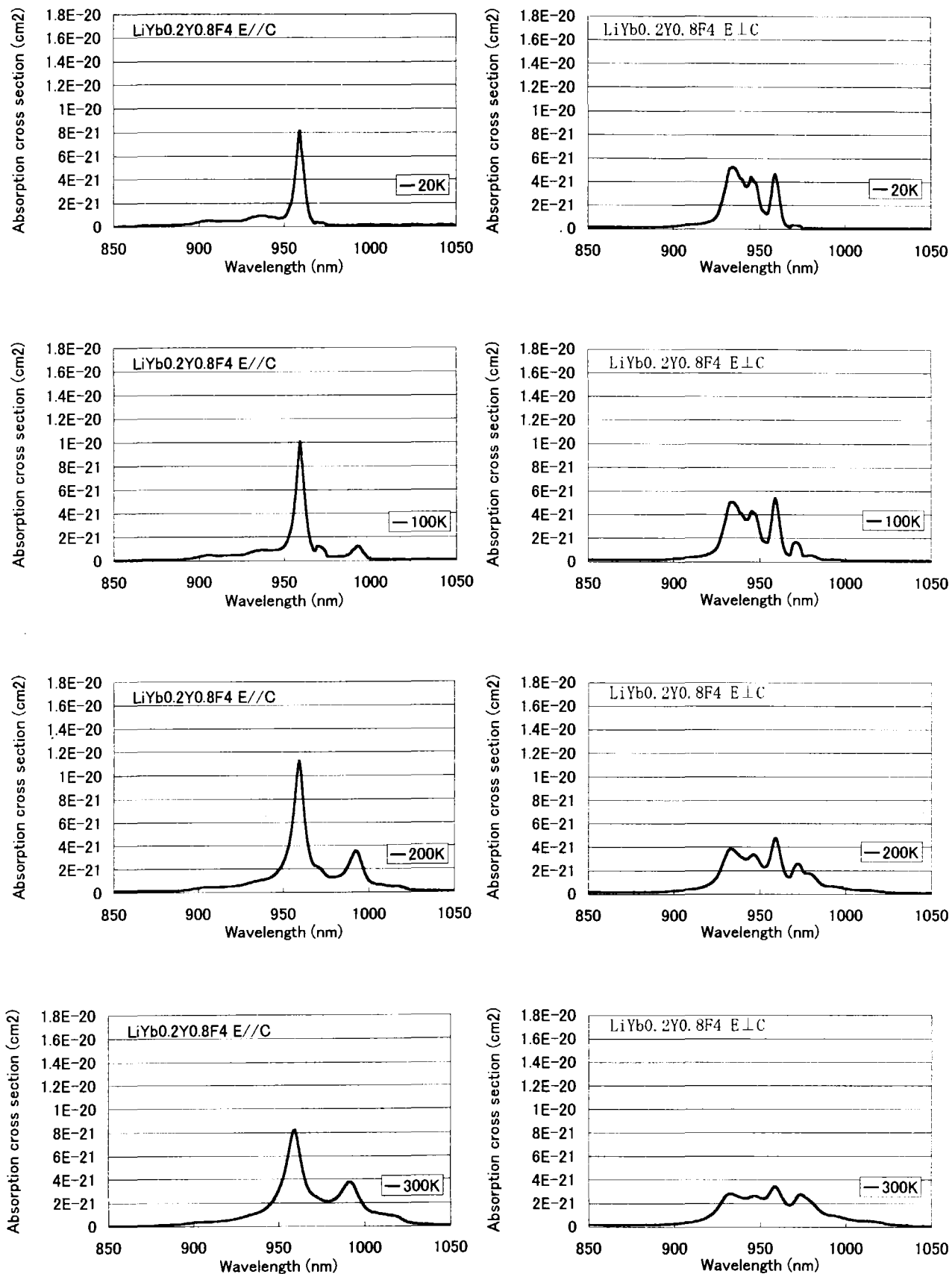


Fig. 5 Absorption cross section of YLF crystal doped with Yb³⁺ ion of 20.67 at-%.

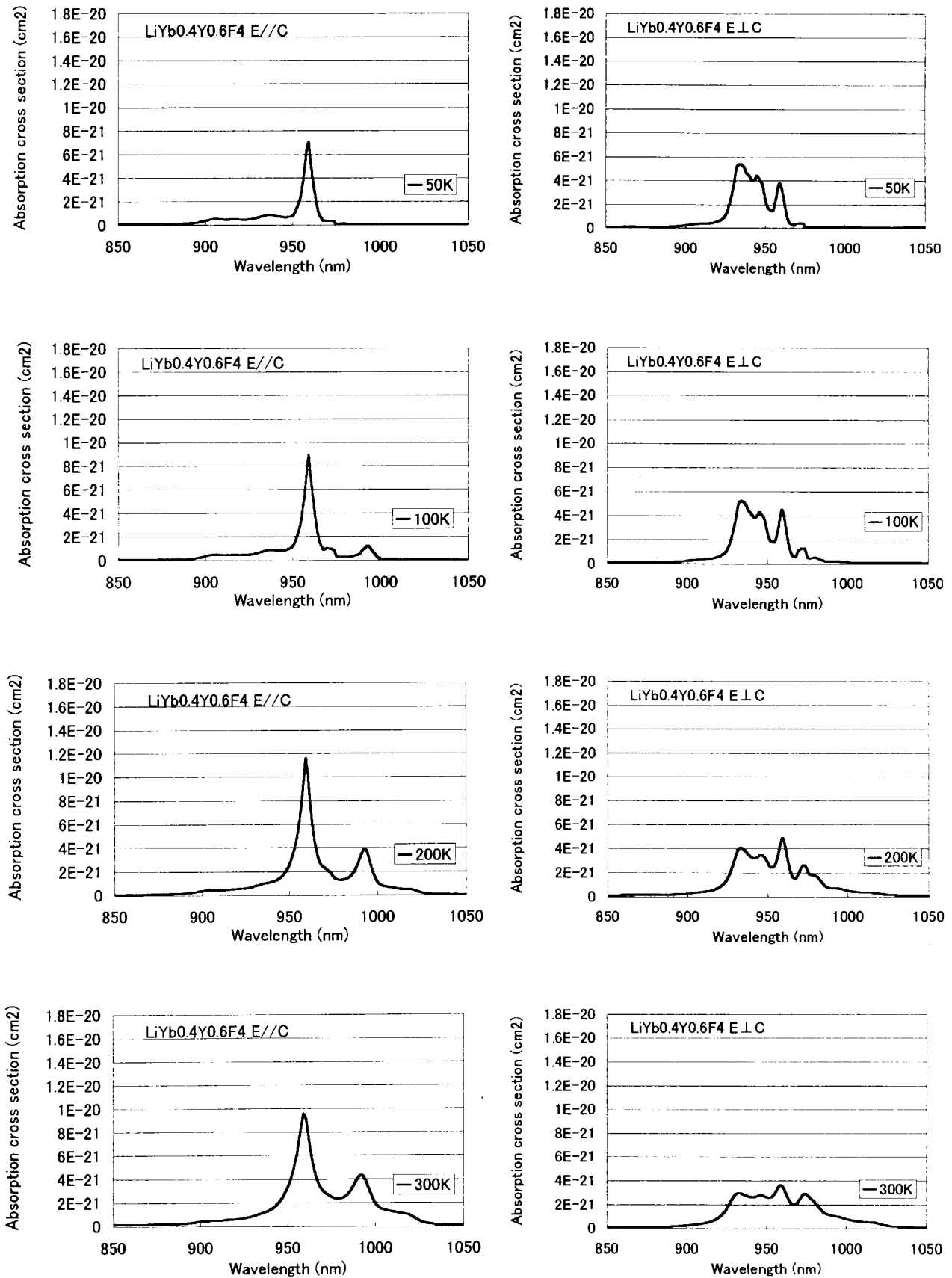


Fig. 6 Absorption cross section of YLF crystal doped with Yb³⁺ ion of 41.02 at-%.

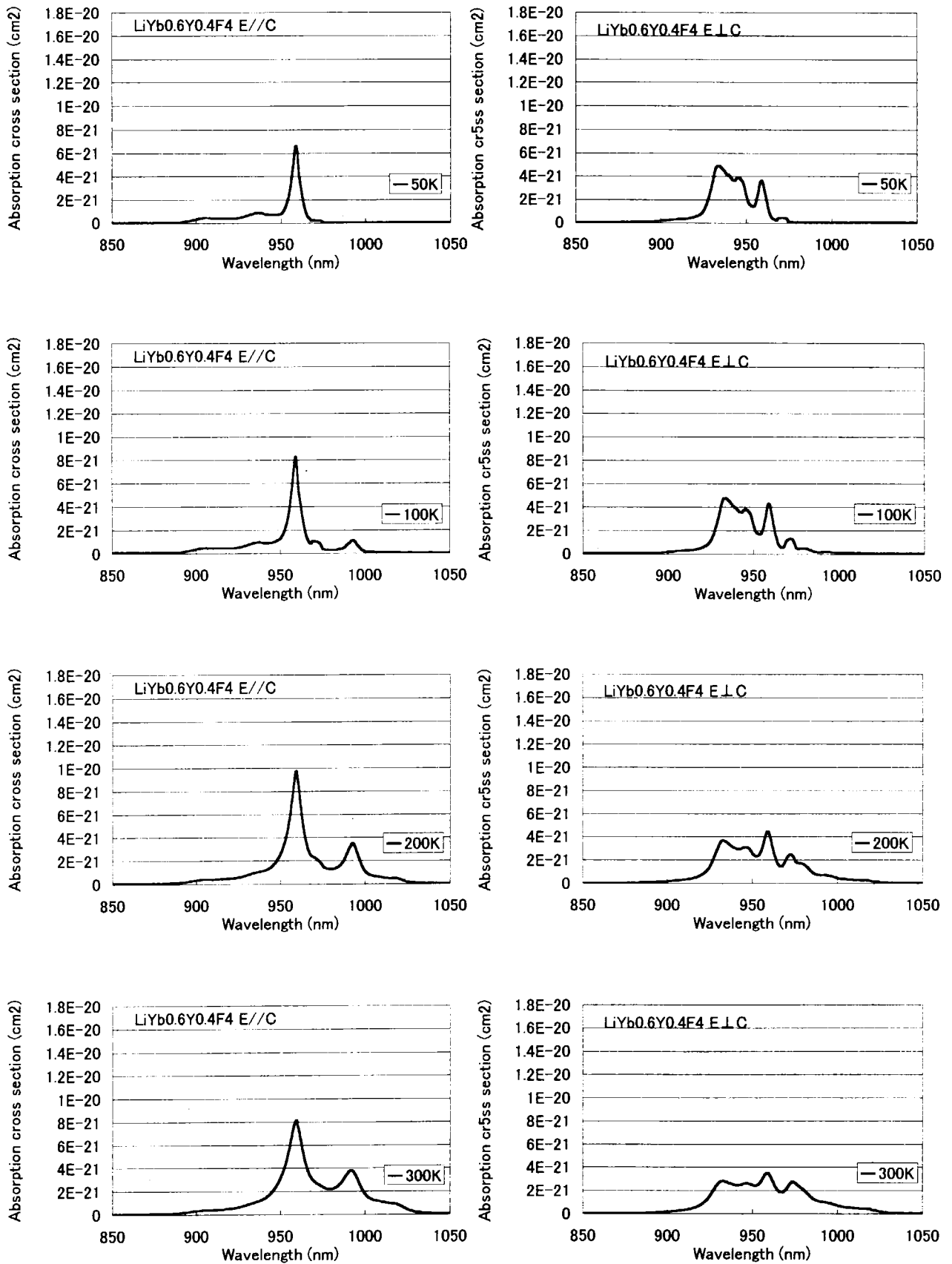


Fig. 7 Absorption cross section of YLF crystal doped with Yb³⁺ ion of 63.88 at-%.

5. 考察

ここでは、Yb:YLF 結晶を中心に考察を行なう。

5.1. Yb:YLF 結晶

YLF は、化学式 LiYF_4 のフッ化物の単結晶である。結晶構造は Fig. 8 に示すように Tetragonal、空間群 $I41/a$ 、 $Z=4$ をもつ Scheelite 構造である²⁾。LiF-YF₃ の状態平衡図では、包晶点 819°C において分解溶解型を示し、695°C において共晶点を有している。YLF は一軸性の結晶であり、屈折率の温度係数が負であるため熱レンズ効果を抑制できる。また、Yb イオンを置換する際に、Y のイオン半径が Yb よりも大きいために、イオンが置換されやすく偏析係数が大きい。

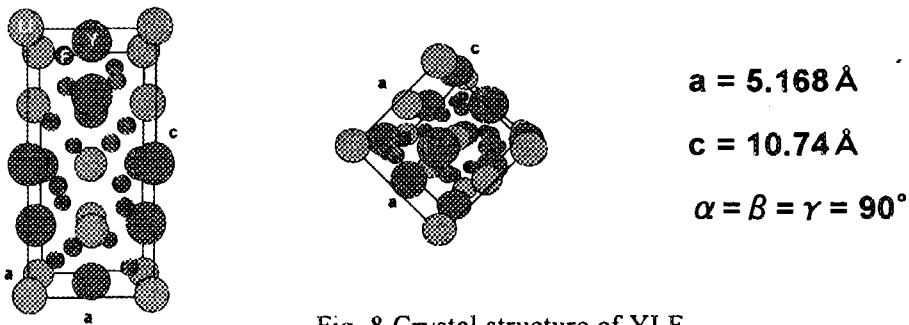


Fig. 8 Crystal structure of YLF.

今回の実験で用いた Yb 濃度の異なる 6 種類の Yb:YLF 結晶について、濃度変化と密度及びユニットセル体積 (\AA^3) について示した結果を Fig. 9 に示す。濃度によって吸収スペクトルの波長に大きな変化を生じなかったことから、約 10 \AA^3 の体積変化から生じる配位子場の変化は 4f 電子に大きな影響を与えないことがわかる。

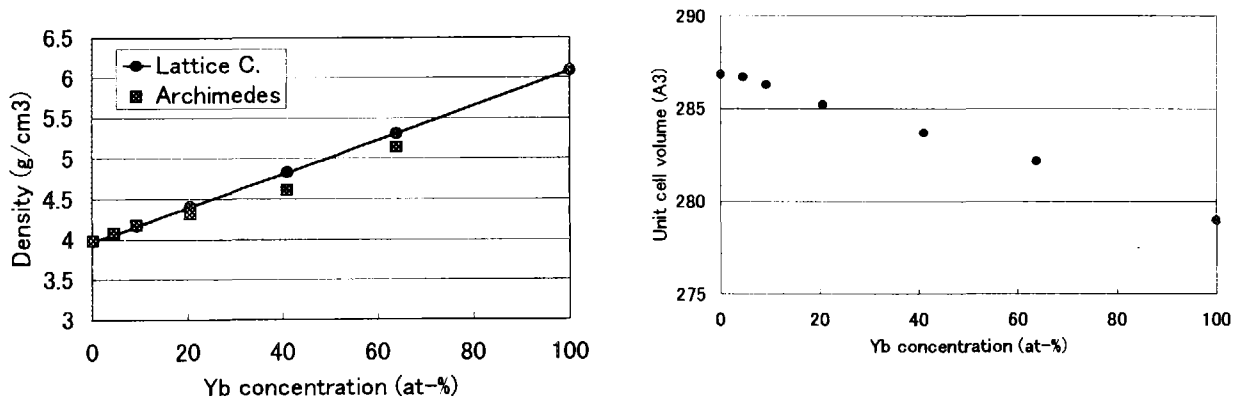


Fig. 9 Density and unit cell volume variations.

5.2. 希土類イオンの遷移スペクトル

5.2.1. 希土類イオンのエネルギーレベル³⁻¹⁹⁾

固体中に存在する多電子系不純物イオンの相対論的な固有状態の波動関数とそのエネルギーは、Hartree-Fock 方程式、

$$H\Psi = E\Psi$$

で表される。ここで H は全ハミルトニアンを、E はエネルギー、 Ψ は波動関数を示す。H は有効ハミルトニアン法を用いて、フリーイオンのハミルトニアン H_{FI} 及び 4f 電子が属している原子を取り囲む他の原子からのクーロン相互作用を示す結晶場のハミルトニアン H_{CF} の和とする。

$$H = H_{FI} + H_{CF}$$

さらに H_{FI} は、

$$\begin{aligned} H_{FI} &= H_o + H_c + H_{so} \\ H_o &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r_i) \right] \\ H_c &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{-Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \\ H_{so} &= \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{Y}_i \cdot \mathbf{s}_i \end{aligned}$$

で記述される。式中の H_o は、4f 電子の核から受けるクーロン相互作用を、 H_c は 4f 電子が他の電子から受けるクーロン反発、そして H_{so} は 4f 電子のもつスピンと軌道間の相互作用を示すハミルトニアンで、各ハミルトニアンは中心力場近似による球対称ポテンシャルエネルギー $U(r_i)$ を用いて表される。

5.2.2. H_c によるエネルギーレベルの分裂

Figure 10 に、これらの相互作用によって生じるエネルギーレベルの分裂の様子を示す。4f 電子系では、クーロン反発の相互作用によって現れる LS 項での分裂が最も大きい。続いて LS 項は Russell-Saunders 結合によるスピン-軌道相互作用により異なる J をもつマニホールドに分裂し、さらに結晶場によって Stark 分裂を生じる。LS 項のエネルギー準位は、シンボル L で表され下記の全軌道角運動量の値に対応する。

シンボル	S, P, D, F, G, H, I
全軌道角運動量 L	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6

LS 項のエネルギー固有値は、Slater や Condon-Shortley によって理論的に求められ、Slater パラメーターや Racah パラメーターを用いて表される。

希土類イオンの場合には、Slater パラメーター F_0, F_2, F_4, F_6 と Racah パラメーター E_0, E_1, E_2, E_3 を用いて表わされ、2つのパラメーターの間には、次の関係がある。

希土類イオンの場合、

$$E_0 = F_0 - 10F_2 - 35F_4 - 286F_6$$

$$E_1 = (70 F_2 + 231 F_4 + 2002 F_6) / 9$$

$$E_2 = (F_2 - 3 F_4 + 7 F_6) / 9$$

$$E_3 = (5 F_2 + 6 F_4 - 91 F_6) / 3$$

Yb³⁺イオンについてフリーイオン状態のLS項のSlaterパラメーターを示す。

Electron configuration	Spectral term	F ₀	F ₂	F ₄	F ₆
4f ¹³	² F	3	-65	-141	-221

このLと全スピン角運動量S、スピン多重項2S+1及び全軌道角運動量LとSの結合によって生じる弱い相互作用を示す全角運動量Jにより、スピン-軌道相互作用によるマニホールドのエネルギー準位は、^{2S+1}L_Jで記述される。スピン-軌道相互作用は、外殻電子のスピンの磁気モーメントが電子の軌道角運動によって生じる磁場の影響を受けて電子の回転軸方向が変化する作用であり、これを方向量子化した全角運動量Jは、

$$J : (L+S), (L+S-1), \dots, |L-S|$$

L>Sにおいて(2S+1)個、逆にL<Sにおいて(2L+1)個の異なる値に分かれる。

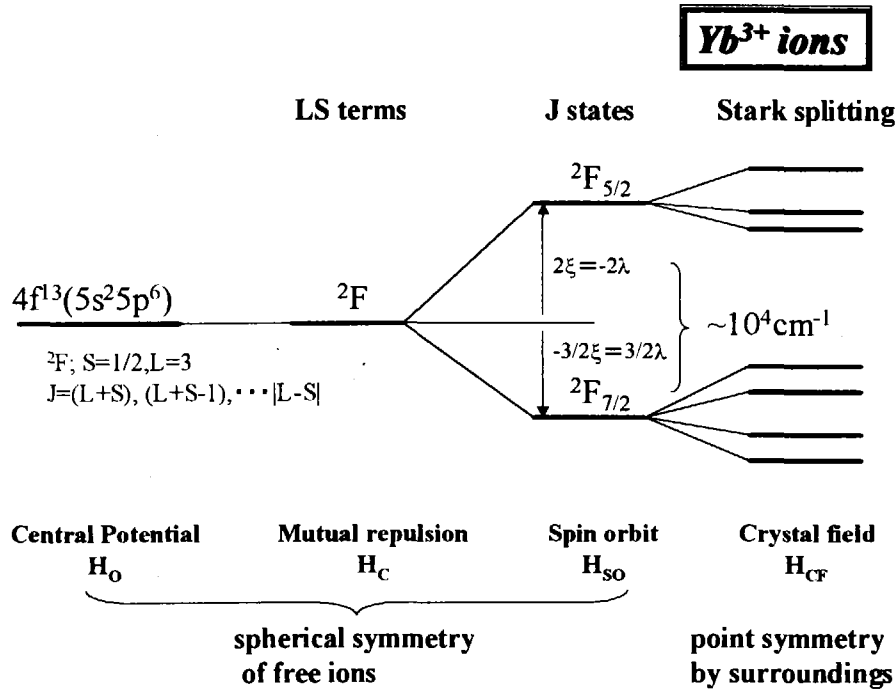


Fig. 10 Schematic energy-diagram for Yb³⁺ lanthanide ions in crystals.

5.2.3. H_{so}によるエネルギーレベルの分裂

4f電子系では、スピン-軌道カップリングの演算子はλL・Sで表される。λとLandéの分裂因子ξとの間には、次の関係がある⁸⁾。

$$\lambda = \pm \frac{\xi}{2S}$$

右辺の符号が+になるのは、電子殻(p, d, f等)の電子数が半分未満のときで、-になるのは半分以上の場合である。すなわち希土類イオンではGd³⁺よりも電子数が少ないイ

オンについて符号は+となり、 Gd^{3+} を含んでそれ以上のイオンについて符号は-となる。分裂する前のLS項から、最も大きなJを持つ項までのエネルギー差は、

$$\lambda L \cdot S = \lambda L S \cos \theta$$

最大値は $\cos \theta = 1$ から、

$$= \pm \frac{\xi}{2S} LS = \pm \frac{\xi}{2} L$$

となる。+符号では $J = (L + S)$ の状態が、-符号では $J = |L - S|$ の状態が最大のエネルギーをもつ。また、状態Jと状態(J+1)のエネルギー差 $\Delta E_{J, J+1}$ は、

$$\Delta E_{J, J+1} = \lambda (J+1)$$

であり、エネルギーの保存則から分裂する前のLS項を基準 (=0) とした場合、

$$\sum_{J=|L-S|}^{|L+S|} (2J+1) E_J = 0$$

となる。またきは、

$$\xi \propto Z^2 (\nu+1)^2$$

Z: イオンの原子番号

ν : イオンの価数

の関係があり、Zの大きな希土類イオンでは、スピナー軌道相互作用によるエネルギーレベルの分裂幅は大きくなり、クーロン反発による分裂幅と同程度になる。Yb³⁺では $\xi = -\lambda$ となり、2882.8 (2897) cm⁻¹の大きさである。

5.2.4. H_{CF} によるエネルギーレベルの分裂

固体中に存在する4f電子はそれを取り囲むイオンによって形成される電場の影響を受ける。スピナー軌道相互作用によるエネルギー準位は、固体内では結晶場によるStark効果で数本に分裂する。すなわち、(2J+1)の縮退がとけて、結晶場の対称性に応じてJが整数または半整数に対して、それぞれ最高(2J+1)、(J+1/2)までの準位に分裂する。結晶場のハミルトニアン H_{CF} はこの相互作用を表し、Hartree近似により、

$$H_{CF} = \sum_i \sum_j \frac{q_j e}{|R_j - r_i|}$$

i: 4f電子の数

j: 希土類イオンを囲む周囲のイオン数

q: 周囲のイオンの電荷

R: 希土類イオンと周囲のイオンとの平均位置

r: 4f電子の位置

で記述される。ここで、 $1/|R_j - r_i|$ は、球面調和関数 Y_{nm} を用いて、

$$\frac{1}{|R_j - r_i|} = \sum_j \sum_k \frac{\langle r^k \rangle}{R_j^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k (-1)^q Y_{k-q}^-(\theta_j, \phi_j) Y_{kq}(\theta_i, \phi_i)$$

$$H_{CF} = \sum_i \sum_k \sum_{q=-k}^k A_{kq} \langle r^k \rangle Y_{kq}(\theta_i, \phi_i), \quad A_{kq} = \sum_j q_j e \sum_k \frac{1}{R_j^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^q Y_{k-q}^-(\theta_j, \phi_j)$$

で表される。さらに、 $Y_{kq}(\theta_i, \phi_i) = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} U_q^k(\theta_i, \phi_i)$ とし、球テンソル演算子法の結晶場パラメーター B_q^k を用いて結晶場のハミルトニアン H_{CF} を表すと、

$$H_{CF} = \sum_i \sum_k \sum_q B_q^k U_q^k(\theta_i, \phi_i)$$

と記述される。結晶場パラメーター B_q^k はホスト結晶毎に異なる結晶場の対称性に依存し寄与する項が変わる。YLF 結晶では、4f 電子系で考慮すべき $k=2,4,6$ と Yb^{3+} イオンの対称性 S_4 から、6 つの B_0^2, B_0^4, B_0^6 (不純物イオンへの結晶場の強度) B_4^4, B_4^6, B_4^6' (結晶場の歪) の結晶場パラメーターが寄与し、ハミルトニアン H_{CF} は、

$$H_{CF} = B_0^2 U_0^2 + B_0^4 U_0^4 + B_0^6 U_0^6 + B_4^4 U_4^4 + (B_4^6 + B_4^6') U_4^6$$

となる。また球テンソル演算子法以前の等価演算子法⁹⁻¹⁰⁾では、Steven's パラメーター α, β, γ 及び等価演算子 O_{nm} を用いて H_{CF} は、

$$\alpha A_{20} \langle r^2 \rangle O_{20} + \beta A_{40} \langle r^4 \rangle O_{40} + \beta A_{44} \langle r^4 \rangle O_{44} + \gamma A_{60} \langle r^6 \rangle O_{60} + \gamma (A_{64} + A_{64}') \langle r^6 \rangle O_{64}$$

と記述される。ここで、球テンソル演算子法の結晶場パラメーター B は等価演算子法の結晶場パラメーター A と球面調和関数の動径分布関数に対する k 次モーメント $\langle r^k \rangle$ の積で表される。

結晶場の固有値を示す行列要素は Clebsch-Gordon 係数の C^k を用いて¹¹⁻¹³⁾、

$$\langle f^N J' M' L' S \alpha' | H_{CF} | f^N J M L S \alpha \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle f^N J' M' L' S \alpha' | U_q^k | f^N J M L S \alpha \rangle \langle l \| C^k \| l' \rangle$$

$$= \sum_{k,q} B_q^k \langle J(M) k(q) | J'(M') \rangle \langle J' L' S \alpha' | U^k | J L S \alpha \rangle \langle l \| C^k \| l' \rangle$$

$$\langle J(M) k(q) | J'(M') \rangle = \sqrt{2J'+1} (-1)^{J+k-M'} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ M & q & -M' \end{pmatrix}$$

$$\langle l \| C^k \| l' \rangle = \langle l(0) k(0) | l'(0) \rangle = (-1)^{-l+k} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

となり、さらに行列要素は Wigner-Eckart の定理から、

$$\langle J' L' S \alpha' | U^k | J L S \alpha \rangle = (-1)^{L-L'+J'-J} \sqrt{2J+1} W(k L J' S; L' J) \langle L' S \alpha' | U^k | L S \alpha \rangle$$

$$W(k L J' S; L' J) = (-1)^{k+L+J'+S} \begin{Bmatrix} k & L & L' \\ S & J' & J \end{Bmatrix}$$

で与えられる¹⁴⁾。式中の $\langle L' S \alpha' | U^k | L S \alpha \rangle$ は、全軌道角運動量 L と全スピン角運動量 S によって決まる還元行列要素を示す¹⁵⁾。これらの式をまとめると、

$$\begin{aligned} & \langle f^N J' M' L' S | H_{CF} | f^N J M L S \rangle \\ &= \sum_{k,q} B_q^k (-1)^{L+S-J+J'-M'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ M & q & -M' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & L & L' \\ S & J' & J \end{Bmatrix} \\ & \times (-1)^{-l+k} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle L' S | U^k | L S \rangle \end{aligned}$$

となる。

S_4 対称における Yb^{3+} イオンの Stark 準位を示す既約表現は $\Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ の4つであり、 Yb^{3+} イオンは Kramers イオンであることから Γ_5 及び Γ_6, Γ_7 及び Γ_8 のそれぞれ2つが縮退している。この内の Γ_5 及び Γ_7 について、それらの既約表現と対応する波動関数は、

$$\Gamma_7 \text{ の場合 : } \left| J \frac{8p+1}{2} \right\rangle, \quad -\frac{2J+1}{8} \leq p \leq \frac{2J-1}{8} \quad p : \text{整数}$$

$$\Gamma_5 \text{ の場合 : } \left| J \frac{8p-3}{2} \right\rangle, \quad -\frac{2J-3}{8} \leq p \leq \frac{2J+3}{8} \quad p : \text{整数}$$

となる¹⁴⁾。上式から得られる各既約表現に対応した波動関数を下表に示す。

Table 1 Wave functions corresponding to each irreducible representation.

J state	Irreducible representation	Wave functions $ J M\rangle$		
		$p = -1$	$p = 0$	$p = 1$
${}^2F_{5/2}$	Γ_5		$\left \frac{5}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle$	$\left \frac{5}{2} \frac{5}{2} \right\rangle$
	Γ_6	$\left \frac{5}{2} -\frac{5}{2} \right\rangle$	$\left \frac{5}{2} \frac{3}{2} \right\rangle$	
	Γ_7		$\left \frac{5}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$	
	Γ_8		$\left \frac{5}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$	
${}^2F_{7/2}$	Γ_5		$\left \frac{7}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle$	$\left \frac{7}{2} \frac{5}{2} \right\rangle$
	Γ_6	$\left \frac{7}{2} -\frac{5}{2} \right\rangle$	$\left \frac{7}{2} \frac{3}{2} \right\rangle$	
	Γ_7	$\left \frac{7}{2} -\frac{7}{2} \right\rangle$	$\left \frac{7}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$	
	Γ_8		$\left \frac{7}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle$

これらの式から Yb^{3+} イオンの上下準位 ${}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}$ について結晶場の Stark 分裂レベルを結晶場パラメーターを用いて表す。

$${}^2F_{5/2} \rightarrow L=3, J=\frac{5}{2}, S=\frac{1}{2}$$

Γ_7	$\left \frac{5}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$
------------	--

$$\left\langle \frac{5}{2} \frac{1}{2} \right| H_{CF} \left| \frac{5}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{6 \cdot 2 \cdot 2}{3 \cdot 5 \cdot 7} B_0^2 - \frac{2}{3 \cdot 7} B_0^4 + 0 \cdot B_0^6$$

$$\Gamma_5 \left| \begin{array}{cc} 5 & 5 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle, \left| \begin{array}{cc} 5 & -3 \\ 2 & -2 \end{array} \right\rangle$$

$$\left\langle \begin{array}{cc} 5 & 5 \\ 2 & 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{cc} 5 & 5 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle = \frac{6}{3 \cdot 7} B_0^2 - \frac{1}{3 \cdot 7} B_0^4 + 0 \cdot B_0^6$$

$$\left\langle \begin{array}{cc} 5 & -3 \\ 2 & -2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{cc} 5 & -3 \\ 2 & -2 \end{array} \right\rangle = -\frac{2}{5 \cdot 7} B_0^2 + \frac{1}{7} B_0^4 + 0 \cdot B_0^6$$

$$\left\langle \begin{array}{cc} 5 & -3 \\ 2 & -2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{cc} 5 & 5 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{cc} 5 & 5 \\ 2 & 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{cc} 5 & -3 \\ 2 & -2 \end{array} \right\rangle = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{7}} B_4^4 + 0 \cdot B_4^6$$

 Table 2 3-j & 6-j symbols for ${}^2F_{5/2}$ state¹⁶⁾

6-j symbols		
$\left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 3 & 3 \\ 1/2 & 5/2 & 5/2 \end{array} \right\} = \frac{1}{7}$	$\left\{ \begin{array}{ccc} 4 & 3 & 3 \\ 1/2 & 5/2 & 5/2 \end{array} \right\} = \frac{1}{3 \cdot 7} \sqrt{\frac{11}{2}}$	$\left\{ \begin{array}{ccc} 6 & 3 & 3 \\ 1/2 & 5/2 & 5/2 \end{array} \right\} = 0$
3-j symbols		
$\begin{pmatrix} 5/2 & 2 & 5/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} = \frac{2}{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}}$	$\begin{pmatrix} 5/2 & 4 & 5/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{3 \sqrt{7}}$	$\begin{pmatrix} 5/2 & 6 & 5/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} = 0$
$\begin{pmatrix} 5/2 & 2 & 5/2 \\ 5/2 & 0 & -5/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{3 \cdot 7}}$	$\begin{pmatrix} 5/2 & 4 & 5/2 \\ 5/2 & 0 & -5/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2 \cdot 3 \sqrt{7}}$	
$\begin{pmatrix} 5/2 & 2 & 5/2 \\ -3/2 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2 \sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}}$	$\begin{pmatrix} 5/2 & 4 & 5/2 \\ -3/2 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2 \sqrt{7}}$	
	$\begin{pmatrix} 5/2 & 4 & 5/2 \\ -3/2 & 4 & -5/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{3 \sqrt{2}}$	$\Leftarrow \begin{pmatrix} 5/2 & 4 & 5/2 \\ 5/2 & 4 & 3/2 \end{pmatrix} = 0$

$${}^2F_{7/2} \rightarrow L=3, J=\frac{7}{2}, S=\frac{1}{2}$$

$$\Gamma_7 \left| \begin{array}{cc} 7 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle, \left| \begin{array}{cc} 7 & -7 \\ 2 & -2 \end{array} \right\rangle$$

$$\left\langle \begin{array}{cc} 7 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{cc} 7 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle = -\frac{5}{3 \cdot 7} B_0^2 - \frac{3 \cdot 3}{7 \cdot 11} B_0^4 - \frac{25}{3 \cdot 11 \cdot 13} B_0^6$$

$$\left\langle \begin{array}{cc} 7 & -7 \\ 2 & -2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{cc} 7 & -7 \\ 2 & -2 \end{array} \right\rangle = \frac{1}{3} B_0^2 - \frac{1}{11} B_0^4 + \frac{5}{3 \cdot 11 \cdot 13} B_0^6$$

$$\left\langle \begin{array}{cc} 7 & -7 \\ 2 & -2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{cc} 7 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{cc} 7 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{cc} 7 & -7 \\ 2 & -2 \end{array} \right\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{11} B_4^4 + \frac{10}{11 \cdot 13} \sqrt{\frac{5}{2}} B_4^6$$

$$\Gamma_5 \left| \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right\rangle, \left| \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right\rangle$$

$$\left\langle \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right\rangle = \frac{1}{3 \cdot 7} B_0^2 + \frac{13}{7 \cdot 11} B_0^4 - \frac{25}{3 \cdot 11 \cdot 13} B_0^6$$

$$\left\langle \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right\rangle = -\frac{1}{7} B_0^2 + \frac{3}{7 \cdot 11} B_0^4 + \frac{15}{11 \cdot 13} B_0^6$$

$$\left\langle \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right\rangle = -\frac{1}{11} \sqrt{\frac{2 \cdot 3 \cdot 5}{7}} B_4^4 - \frac{10}{11 \cdot 13} \sqrt{\frac{7}{2 \cdot 3}} B_4^6$$

 Table 3 3-j & 6-j symbols for ${}^2F_{7/2}$ state¹⁶⁾

6-j symbols		
$\left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 3 & 3 \\ 1/2 & 7/2 & 7/2 \end{array} \right\} = -\frac{5}{4 \cdot 7 \sqrt{2}}$	$\left\{ \begin{array}{ccc} 4 & 3 & 3 \\ 1/2 & 7/2 & 7/2 \end{array} \right\} = -\frac{3}{4 \cdot 7}$	$\left\{ \begin{array}{ccc} 6 & 3 & 3 \\ 1/2 & 7/2 & 7/2 \end{array} \right\} = -\frac{1}{4 \sqrt{2} \cdot 7}$
3-j symbols		
$\begin{pmatrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2 \cdot 3 \cdot 7}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} = \frac{3}{2} \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 7 \cdot 11}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 6 & 7/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} = -\frac{5}{2} \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11 \cdot 13}}$
$\begin{pmatrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ -7/2 & 0 & 7/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{2 \cdot 3 \cdot 5}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ -7/2 & 0 & 7/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2 \cdot 3} \sqrt{\frac{7}{2 \cdot 11}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 6 & 7/2 \\ -7/2 & 0 & 7/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11 \cdot 13}}$
	$\begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ -7/2 & 4 & -1/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2 \cdot 3} \sqrt{\frac{7}{11}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 6 & 7/2 \\ -7/2 & 4 & -1/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3 \cdot 5}{11 \cdot 13}}$
$\begin{pmatrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ 5/2 & 0 & -5/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ 5/2 & 0 & -5/2 \end{pmatrix} = -\frac{13}{2 \cdot 3} \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 7 \cdot 11}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 6 & 7/2 \\ 5/2 & 0 & -5/2 \end{pmatrix} = -\frac{5}{2} \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 3 \cdot 11 \cdot 13}}$
$\begin{pmatrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ -3/2 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2 \cdot 5 \cdot 7}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ -3/2 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 7 \cdot 11}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 6 & 7/2 \\ -3/2 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{3}{2 \cdot 11 \cdot 13}}$
	$\begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ -3/2 & 4 & -5/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{3 \cdot 11}}$	$\begin{pmatrix} 7/2 & 6 & 7/2 \\ -3/2 & 4 & -5/2 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{11 \cdot 13}}$

 ${}^2F_{5/2}$

$$E_1 \left(\Gamma_7 \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right) = \left\langle \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right\rangle = -\frac{2}{105} [12B_0^2 + 5B_0^4]$$

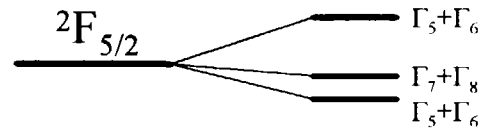
$$E_1 \left(\Gamma_5 \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right) = \frac{b_{11} + b_{22} + \sqrt{(b_{11} - b_{22})^2 + 4b_{12}^2}}{2}$$

$$E_2 \left(\Gamma_5 \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right) = \frac{b_{11} + b_{22} - \sqrt{(b_{11} - b_{22})^2 + 4b_{12}^2}}{2}$$

$$b_{11} = \left\langle \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right\rangle = \frac{1}{105} [30B_0^2 - 5B_0^4]$$

$$b_{22} = \left\langle \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right\rangle = \frac{1}{105} [-6B_0^2 + 15B_0^4]$$

$$b_{12} = \left\langle \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right| H_{CF} \left| \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right\rangle = \frac{1}{105} \left[-35 \sqrt{\frac{2}{7}} B_4^4 \right]$$

J states
Stark splitting


${}^2F_{7/2}$

$$E_1\left(\Gamma_7, \frac{7}{2}\right) = \frac{a_{11} + a_{22} + \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}^2}}{2}$$

$$E_2\left(\Gamma_7, \frac{7}{2}\right) = \frac{a_{11} + a_{22} - \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}^2}}{2}$$

$$E_1\left(\Gamma_5, \frac{7}{2}\right) = \frac{b_{11} + b_{22} + \sqrt{(b_{11} - b_{22})^2 + 4b_{12}^2}}{2}$$

$$E_2\left(\Gamma_5, \frac{7}{2}\right) = \frac{b_{11} + b_{22} - \sqrt{(b_{11} - b_{22})^2 + 4b_{12}^2}}{2}$$

$$a_{11} = \left\langle \frac{7}{2} \frac{1}{2} \left| H_{CF} \right| \frac{7}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{3003} [-715B_0^2 - 351B_0^4 - 175B_0^6]$$

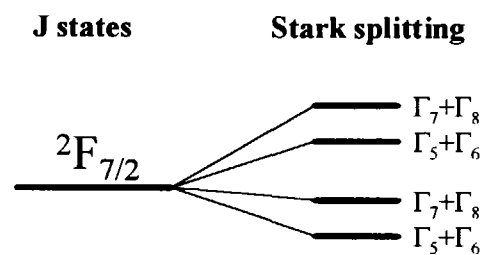
$$a_{22} = \left\langle \frac{7}{2} -\frac{7}{2} \left| H_{CF} \right| \frac{7}{2} -\frac{7}{2} \right\rangle = \frac{1}{3003} [1001B_0^2 - 273B_0^4 + 35B_0^6]$$

$$a_{12} = \left\langle \frac{7}{2} -\frac{7}{2} \left| H_{CF} \right| \frac{7}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{3003} \left[-273\sqrt{2}B_4^4 + 210\sqrt{\frac{5}{2}}(B_4^6 + B_4^{6'}) \right]$$

$$b_{11} = \left\langle \frac{7}{2} \frac{5}{2} \left| H_{CF} \right| \frac{7}{2} \frac{5}{2} \right\rangle = \frac{1}{3003} [143B_0^2 + 507B_0^4 - 175B_0^6]$$

$$b_{22} = \left\langle \frac{7}{2} -\frac{3}{2} \left| H_{CF} \right| \frac{7}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{3003} [-429B_0^2 + 117B_0^4 + 315B_0^6]$$

$$b_{12} = \left\langle \frac{7}{2} -\frac{3}{2} \left| H_{CF} \right| \frac{7}{2} \frac{5}{2} \right\rangle = \frac{1}{3003} \left[-273\sqrt{\frac{30}{7}}B_4^4 - 210\sqrt{\frac{7}{6}}(B_4^6 + B_4^{6'}) \right]$$



理論的な結晶場パラメーターの導出は、配位子場理論における PCM(Particle charge model)と SM(Superposition model)によって行なわれている。前者は、置換イオンによって生じる配位子の局所的な格子歪の影響を表す有効イオン間距離を導入し、かつ 4f 電子が受ける遮蔽効果を考慮した計算法である¹⁷⁾。これに対して後者は、配位子よりもむしろ希土類イオンの局所的な振る舞い（ドープイオンの偏心）を考慮した計算法である¹⁸⁾。（特に YLF 結晶内の Yb³⁺イオンとこれを取り囲む F⁻イオンは強固にイオン結合している。）これらの方法によって得られた結晶場パラメーター及び実験結果をもとにフィッティングして得られた結果を併せて Table 4 に示す。表から PCM と SM の大きな違いは、 B_4^6 で現れることと $B_4^{6'}$ の符号が異なることである。

Table 4 Crystal field parameters of YLF crystal doped with Yb³⁺.

Methods	Crystal field parameters (c m ⁻¹)						
	B_0^2	B_0^4	B_0^6	B_4^4	B_4^6	$B_4^{6'}$	
1 PCM	284	-432	-11	585	283	35	17)
2 SM	267	-502	-141	540	1089	-583	18)
3 SM	263	-547	-131	585	1175	-711	18)
4 Exp.	281	-556	-106	569	840	953	19)
5 ---	264	-546	-131	580	1175	711	18)

$B_4^{6'}$: imaginary part

前出の式にこれらの結晶場パラメーターを代入して求めた値と、上下準位の最低レベルを各々10288、0 cm^{-1} とした際の Stark 分裂レベルを Table 5 に示す。参考までに、異なる結晶について実験的に求められた分裂レベルについて Table 6 に示す。

Table 5 Energy levels of ${}^2F_{7/2}$ and ${}^2F_{5/2}$ manifolds in YLF crystal doped with Yb^{3+} .

Calculated irreducible representation levels								
Methods	${}^2F_{7/2}$ (cm^{-1})				${}^2F_{5/2}$ (cm^{-1})			
	Γ_5	Γ_7	Γ_5	Γ_7	Γ_5	Γ_7	Γ_5	
1	-193	-26	75	144	-126	-24	149	
2	-208	2	72	134	-128	-13	140	
3	-218	5	73	140	-138	-8	147	
4	-316	-69	169	217	-138	-11	149	
5	-324	-76	179	221	-138	-8	146	
Stark energy levels								
Methods	Sym.	${}^2F_{7/2}$ (cm^{-1})				${}^2F_{5/2}$ (cm^{-1})		
1	S_4	0	167	268	337	10288	10390	10563
2			210	280	342		10403	10556
3			223	291	358		10418	10573
4			247	485	533		10415	10575
5			248	503	545		10418	10572
Exp.			216	371	479		10409	10547
Exp.		0	224	359	438	10270	10400	10730

Table 6 Energy levels of ${}^2F_{7/2}$ and ${}^2F_{5/2}$ manifolds in several crystals doped with Yb^{3+} .^{2),19)}

Crystals	Sym.	${}^2F_{7/2}$ (cm^{-1})				${}^2F_{5/2}$ (cm^{-1})		
$\text{Yb:KY}_3\text{F}_{10}$	C_{4v}	0	136	142	322	10265	10405	10515
Yb:CaWO_4	S_4	0	116	366	492	10278	10366	10649
$\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	D_2	0	565	612	785	10140	10490	10620
$\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	D_2		140	490	620	10327	10624	10679
$\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	D_2		586	610	750			
$\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	D_2		618	701	766	10328	10640	10680
$\text{Yb:Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	D_2	0	544			10313	10587	10739
$\text{Yb:Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	D_2		546	610	624			
$\text{Yb:Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	D_2		550	900		10312	10592	10743
$\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	D_2		546	610	624	10310	10619	10747
Yb:YAlO_3	C_s	0	209	341	590	10220	10410	10730
Yb:YAlO_3	C_s		100	(154)	(234)	10107	10324	10519
$\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$	T_d	0	225	573	---	10243	10708	---

不純物イオンと結晶場との相互作用の違いによって生じるエネルギーレベルの分裂幅は、以下のような3つのカテゴリーに分類できる⁴⁾。

$$(a) H_C > H_{SO} > H_{CF}$$

このケースは、6s 及び 6p 電子によって遮蔽された不完全殻(4f)ⁿ 構造をもつ希土類イオンが弱い結晶場におかれた場合に現れる。結晶場の影響が小さいので、シュタルク分裂幅は J レベルの分裂幅よりも小さくなる。Yb:YLF 結晶の場合にはこれに該当する。このケースにおいて、分裂幅を広げる一つの指針としては、母結晶の格子定数が小さいものを選ぶことで、イオンと配位子の作用長を短くし、相互作用を大きくすることが考えられる。

$$(b) H_C > H_{CF} > H_{SO}$$

このケースは、希土類イオンが非常に強い結晶場におかれた場合あるいは最外殻電子が(3d)ⁿ 構造をもつ遷移金属イオンが弱い結晶場におかれた場合に現れる。遷移金属イオンは、ホストイオンの電場による影響を直接受けやすいので、結晶場による分裂は J レベルの分裂幅よりも大きくなる。

$$(c) H_{CF} > H_C > H_{SO}$$

このケースは、遷移金属イオンが非常に強い結晶場におかれた場合に現れる。結晶場による影響が大変強く、結晶場による分裂が不純物イオンにおける電子-電子間のクーロン反発よりも大きくなる。

5.3. 選択則

フリーイオンは、以下のような選択則に従って各準位に遷移を行う。主量子数を n とすると E D (電気双極子) 遷移では、

$$\begin{aligned} \Delta n &= 0, 1, 2, 3 \cdots \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \text{ (Laporte 則)} \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \quad (\text{禁制遷移: } J=0 \Leftrightarrow J=0) \\ \Delta S &= 0 \text{ (Russell-Saunders 則)} \\ \Delta M &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

の遷移のみが許容される。ΔL=0 の遷移は非常に弱い。これに対して、パリティの変化を伴わない禁制遷移の M D (磁気双極子) 遷移の場合には、

$$\Delta L = 0$$

が、E Q (電気四重極子) 遷移の場合には、

$$\Delta L, J, M = 0, \pm 1, \pm 2$$

の選択則がそれぞれ E D の場合と異なる。一般的に、E D : M D : E Q の遷移強度比は 1 : 10⁻⁵ : 10⁻⁶ と順に小さくなる。これらの選択則に従わない強度の小さな遷移を禁制遷移というが、禁制遷移は以下の原因で生じる。

1. LS カップリングが小さい場合には ΔS=0 は有効であるが、その相互作用が大きくなると ΔS=0 の選択則はもはや適応できなくなる。LS カップリングは原子番号が大き

くなるにつれて大きくなり、選択則は成立しなくなる。

2. 外部に電場や磁場が存在する場合には、もはや選択則は成立せず、強制的に ED あるいは MD 遷移が起こる。たとえば、イオンが結晶場等に存在する場合にその結晶場が完全な対称性を持たないと、電子の軌道が混成するために、禁制遷移が許容される。つまり、ホストの結晶格子の振動によって配位しているイオンの位置が変化して、対称性を示す平衡状態からずれると過渡的に非対称になるために、混成軌道が生じる。格子振動に基づく電子-格子相互作用は、新たなスペクトルを生じるだけでなく、その遷移強度を増加させたり、あるいは許容遷移のスペクトル強度を低下させる。希土類イオンの $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d \leftrightarrow 4f^n$ 遷移は同じパリティをもつので禁制となるが、 $4f^{n-1}5d \leftrightarrow 4f^n$ 間は許容遷移である。この遷移において、 H_C を摂動として捉えると、 $\Delta J \leq 6$ 、 $\Delta S = 0$ 、 $\Delta L \leq 6$ の選択則が成立する。偶数の電子系では $J = 0 \leftrightarrow 0$ は禁制、 $J = 0 \leftrightarrow 1, 3, 5$ において弱い ED 遷移が、 $J = 0 \leftrightarrow 2, 4, 6$ において強い ED 遷移が現れる。

Yb^{3+} の上下準位 ${}^2F_{7/2}$ 及び ${}^2F_{5/2}$ における遷移は、

$$\Delta L = 0, \Delta J = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta M = 0, \pm 1$$

が許容されるので、ED, MD, EQ による遷移が可能であるが、測定される遷移スペクトルは、母結晶の対称性に基づく結晶場の影響による制限を受ける。これが偏光則であり、結晶の主軸と電場の振動方向によって σ ($E // C$) 及び π ($E \perp C$) 等に分けられる。 S_4 対称性の場合の Stark 分裂によるレベルの数は、Koster, Wybourne らによって得られており、磁場が存在しない場合には各々の Kramers ダブルレットは以下のように縮退している²⁰⁻²³⁾。

Table 7 Number of Stark levels.

Manifold	Sub-Levels	Number of Levels
${}^2F_{7/2}$	$2(\Gamma_5 + \Gamma_6) + 2(\Gamma_7 + \Gamma_8)$	4
${}^2F_{5/2}$	$2(\Gamma_5 + \Gamma_6) + (\Gamma_7 + \Gamma_8)$	3

S_4 対称性の ED 及び MD 遷移における偏光則と既約表現の関係は、

Table 8 Polarization selection rule²³⁾.

	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_5	(σ)	$\sigma(\pi)$	π	$\sigma(\pi)$
Γ_6		(σ)	$\sigma(\pi)$	π
Γ_7			(σ)	$\sigma(\pi)$
Γ_8				(σ)

ED(MD)遷移での偏光方向

この偏光則から、

- σ 偏光のみで観測されるスペクトルは
MD 遷移の $\Gamma_5 \leftrightarrow \Gamma_5$, $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_6$, $\Gamma_7 \leftrightarrow \Gamma_7$, $\Gamma_8 \leftrightarrow \Gamma_8$
- π 偏光のみで観測されるスペクトルは
ED 遷移の $\Gamma_5 \leftrightarrow \Gamma_7$ と $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_8$

に制限されるが、2重縮退しているために各偏光状態における ED 及び MD の遷移は相補関係をもつ。すなわち、下図に示すように E//C の MD は E⊥C の ED と、E//C の ED は E⊥C の MD と許容される遷移が同じになる。従って、各々の偏光状態によって測定されたスペクトルの形状変化は、ED ≫ MD により E//C の MD 遷移が起こりにくいことに起因するものと推測される。

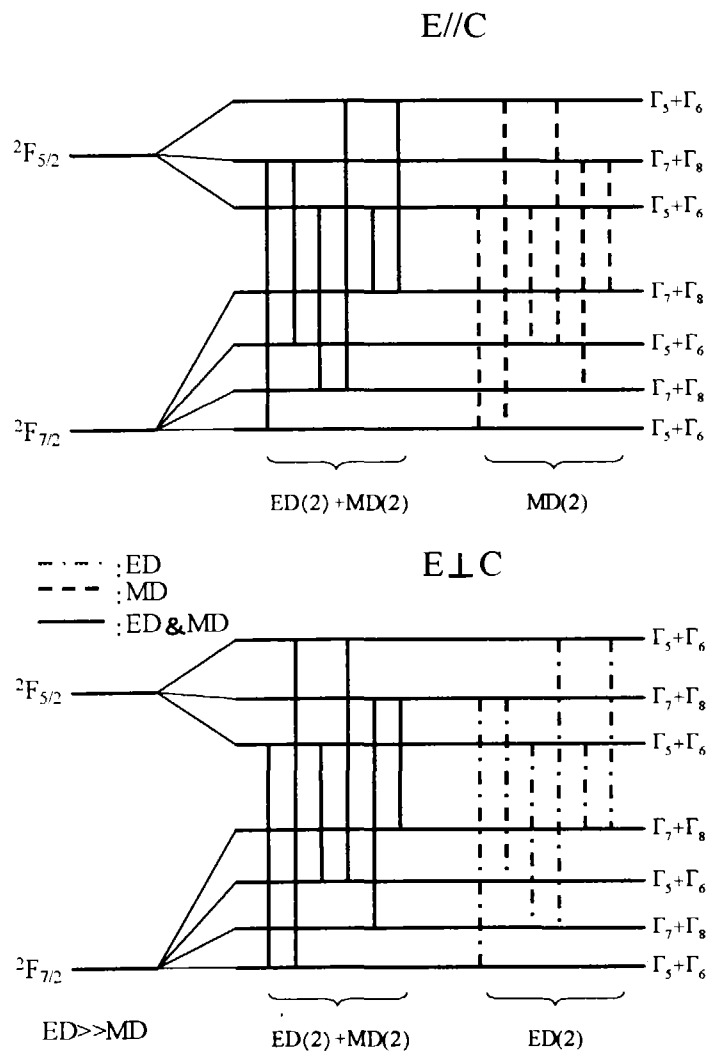


Fig. 11 Possible transitions caused by ED and MD.

5. 4. 誘導放出断面積

誘導放出断面積の算出にあたり、Reciprocity method (鏡映法) 及び F L 法(Fuchtbauer - Ladenburg)を用いて評価した²⁴⁻²⁶⁾。

5. 4. 1. Reciprocity Method (鏡映法)

RMは次式で示すように、吸収断面積から蛍光断面積を導出する方法で、既知のエネルギー準位に熱分布した原子 (イオン) について、その上下遷移レベルの占有率比を基に求める方法である。次式で示すように、

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{ZL} - hc/\lambda}{kT}\right)$$

$$Z_k(\lambda) = \sum_k d_k \exp\left(-\frac{hc/\lambda_k}{kT}\right)$$

σ_{em} は、上下の各レベルにおける部分関数 Z_k と σ_{abs} の形状に依存する。部分関数は任意温度での各準位の占有率と縮重度 d_k に基づくので、Stark 分裂のレベル構造が必要である。このために、吸収・蛍光スペクトル測定と共に波長可変レーザーによるサイト選択励起法による準位レベルの同定が必要不可欠である。

光学活性イオンが固体中に存在するレーザー素子の場合には、熱によってフォノンが発生し、この影響で下準位のみならず上準位も Boltzman 分布になると想定される。この場合、上準位の最低エネルギー項からのエネルギー差、すなわち、 $\Delta E_u = E_u - E_{ZL}$ を部分関数の hc/λ_u とすることで上準位の熱分布を求める。Fig.12 に、上下準位の部分関数比 Z_L/Z_U の温度依存性を示す。

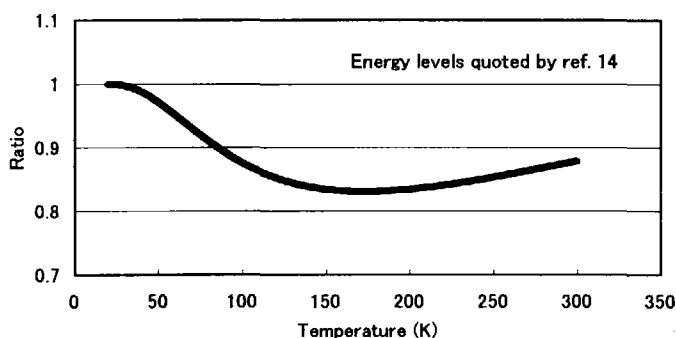


Fig. 12 Ratio of partition function of Yb:YLF.

5. 4. 2. F L (Fuchtbauer - Ladenburg) 法

レベル構造が必要なRMを分裂レベルが不明瞭なガラス素子に用いることは難しい。これに対してF L法では、次式のように σ_{em} の導出に吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの形状関数を用いる。遷移間の縮重度を全角運動量で考慮した自然放出遷移確率 A_R は、

$$A_R(1/\text{sec}) = \frac{8\pi\eta^2(2J'+1)}{\lambda_p^4(2J+1)\rho} \int k(\lambda)d\lambda$$

となる。cは光速を η は屈折率、 λ_p は吸収断面積のピーク波長、J及びJ'は遷移間の上下準位における全角運動量、 ρ はYbイオンの数密度、kは吸収係数をそれぞれ示す。吸収スペクトルをもとに、 A_R から求めた蛍光寿命を下図に示す。これまでに報告された室温における蛍光寿命、約2msよりも計算結果は23%小さい値を示している。この原因は、上

準位レベルからのブランチングやフォノンカップリングの影響を考慮していないために生じたものと思われる。測定装置をさらに改良し、蛍光寿命を実測して A_R を逆算し、この結果をもとに蛍光断面積を算出する必要がある。

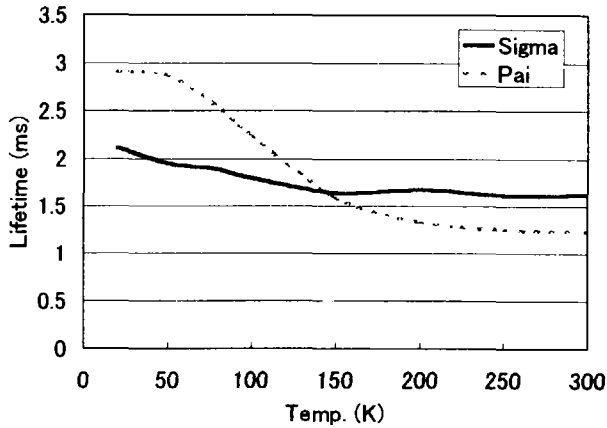


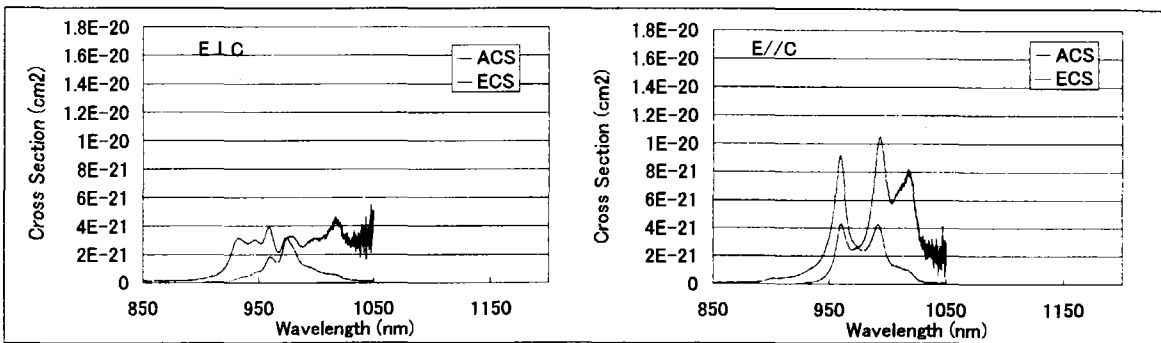
Fig. 13 Calculated lifetime.

誘導放出断面積 σ_{em} は A_R と規格化された蛍光スペクトルの形状関数 $Q(\lambda)$ を用いて、次式で表される。

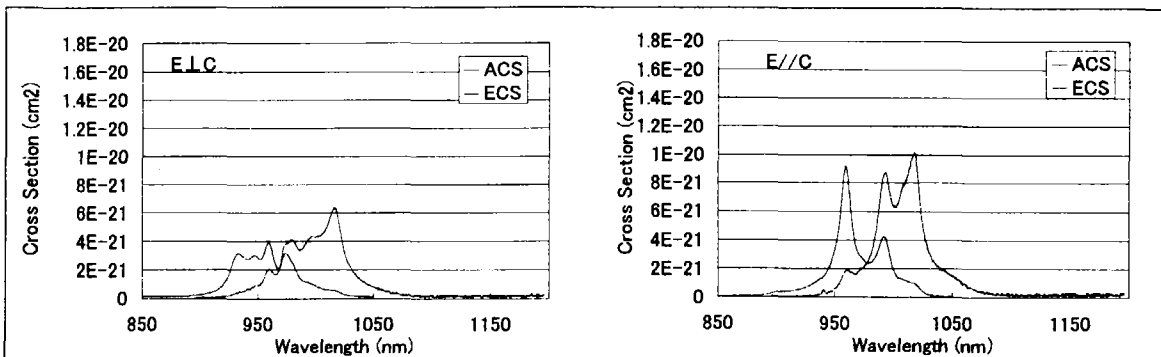
$$\sigma_{em}(\text{cm}^2) = \frac{\lambda^4 A_R Q(\lambda)}{8\pi c \eta^2}$$

10at-%Yb ドープの結晶を用いて室温にて得られた吸収断面積をもとに、これら2つの方法で算出した300Kにおける蛍光断面積の結果を以下に示す。2つの方法による断面積の差は約25%であることがわかる。

RMによる断面積



FL法による断面積



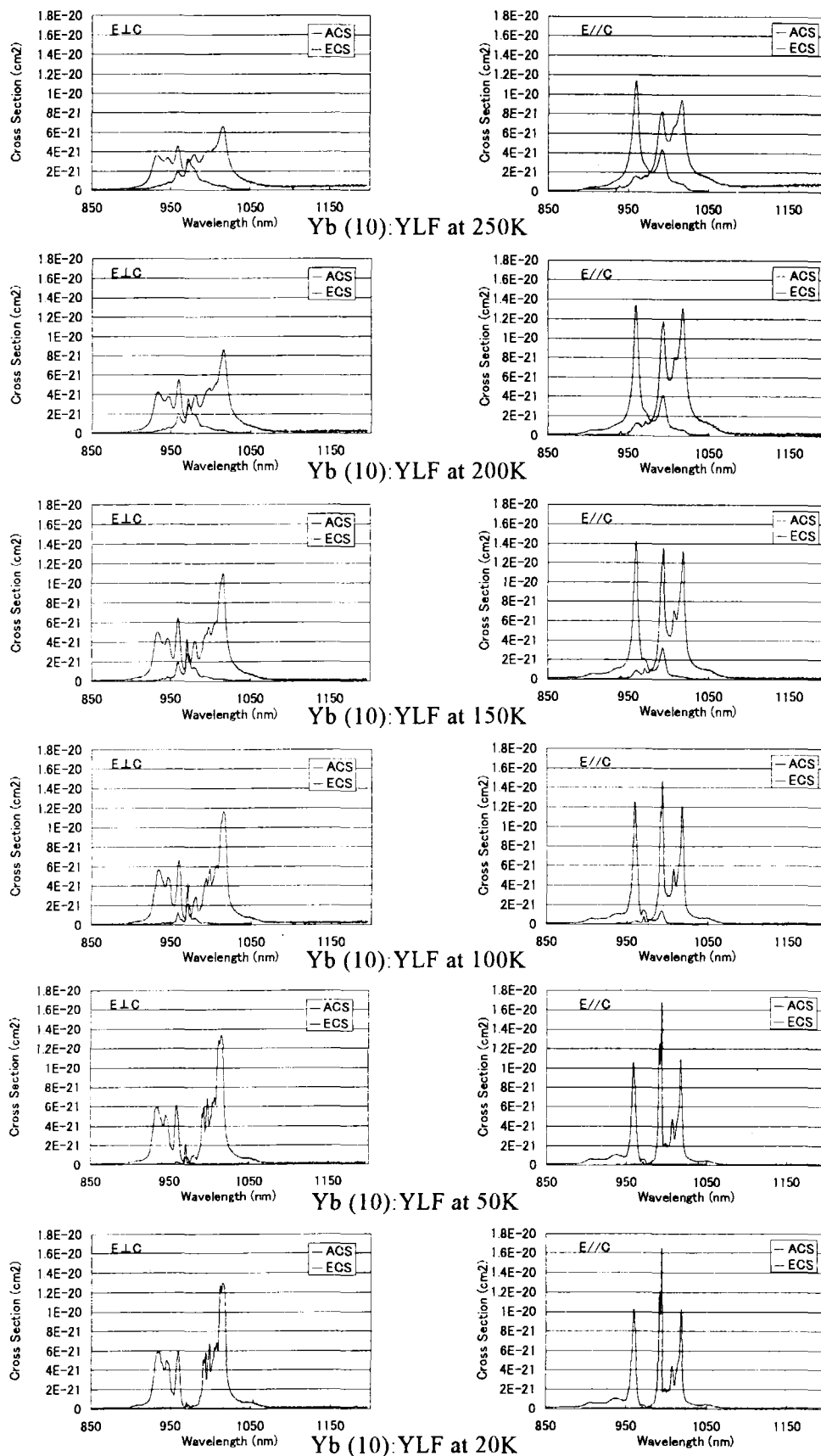


Fig. 14 Absorption cross section of YLF crystal doped with Yb³⁺ ion of 9.23 at-%.

レーザー発振に必要な最低のポンプ光強度 I_{\min} は、以上の方法で求めた 2 つの断面積値 σ_{em} 及び σ_{abs} から、

$$I_{\min} (W/cm^2) = \beta_{\min} I_{sat}$$

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_0)}{\sigma_{abs}(\lambda_0) + \sigma_{em}(\lambda_0)}$$

$$I_{sat} (W/cm^2) = \frac{hc}{\lambda_p \tau_f \sigma_{abs}(\lambda_p)}$$

で導出される。ここで、 λ_p, τ_f はポンプレーザー光波長及び蛍光寿命を示す。

室温でのレーザー発振において、発振波長を 1018nm とした場合の I_{\min} 及び飽和強度 I_{sat} とポンプレーザー波長の関係を下図に示す。

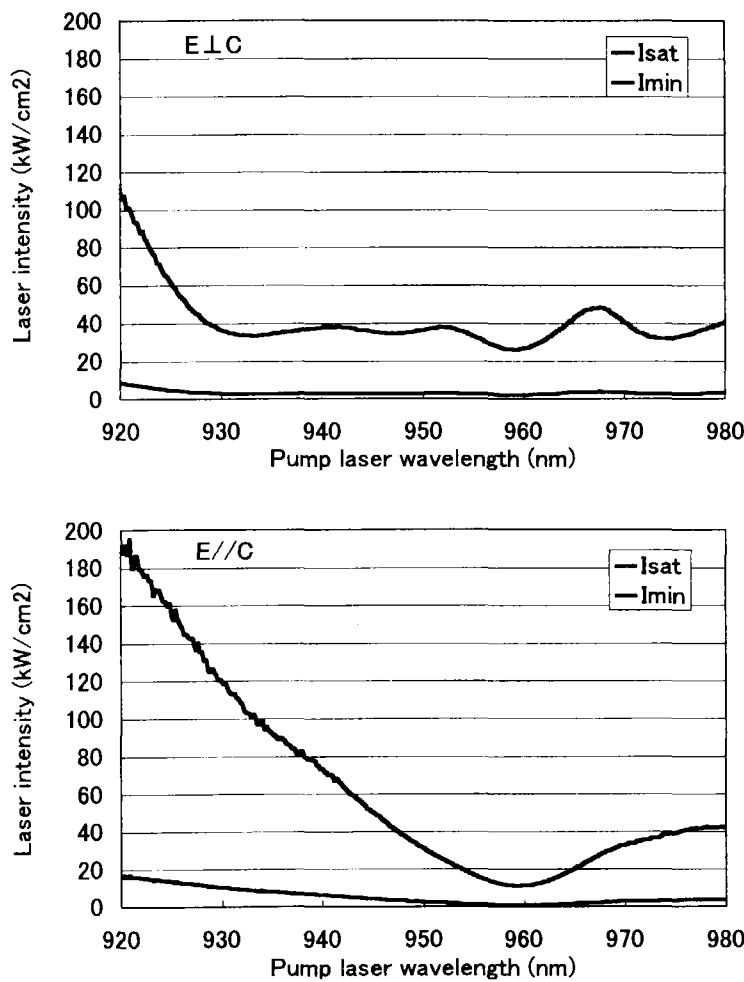


Fig. 15 Required pump intensity as a function of wavelength.

いずれの場合にも数 10kW/cm² の励起光強度が必要となることがわかる。これらの図から、室温において効率よく Yb:YLF 結晶を励起するためには、ポンプレーザー波長 960nm で励起することが望ましいと推測される。

6. 結論

Yb ドープレーザー結晶の分光を行なうために、13~300K で測定が可能な赤外分光装置を製作した。この装置を用いて、3種類の Yb 結晶について吸収スペクトルを測定した。Stark レベルの分裂幅は、Yb イオンが置換されたサイトの対称性に基づく。そこで、 S_4 対称性を有する Yb:YLF 結晶について PCM 及び SM から得られた結晶場パラメーターをもとに分裂幅の計算を試みた。この結果、PCM と SM の大きな差は B_4^6 において現れることが明らかになった。今後、波長可変レーザーを整備し、サイト選択レーザー励起法によるエネルギーレベルの同定を行い、得られた計算結果と比較検討する予定である。

さらに、測定によって求めた吸収断面積を2つの方法、RM 及び F-L 法によって誘導放出断面積を導出した。これら2つの方法によって得られた断面積の差は25%であった。RM では、熱励起に基づく部分関数の比が誘導放出断面積に影響する。この比は、エネルギーレベルから算出されるので、同定したエネルギーレベルをもとに再度、計算を行なう予定である。また、F-L 法では、誘導放出断面積は蛍光寿命に依存する。上準位レベルからのブランチングやフォノンカップリングの影響によって蛍光寿命は変化するので、波長可変レーザーの整備後に、蛍光寿命についても測定を行ない、再計算の後に両者の比較を行なう予定である。

参考文献

1. F. J. Duarte, "Tunable lasers handbook," Academic Press, NY (1995)
2. A. A. Kaminskii, "Crystalline lasers: physical processes and operating schemes," CRC press, Florida (1996)
3. B. G. Wybourne, "Spectroscopic properties of rare earths," Interscience publisher, NY (1965)
4. F. Gan, "Laser materials," World Scientific, Singapore (1995)
5. B. Henderson and R. H. Bartram, "Crystal-field engineering of solid-state laser materials," Cambridge Univ. press (2000)
6. 足立吟也, "希土類の科学"、化学同人 (1999)
7. 田辺行人, "新しい配位子場の科学"、講談社サイエンティフィク (1999)
8. 山田祥一郎, "配位化合物の構造"、化学同人 (1980)
9. K. W. H. Stevens, "Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions," Proc. Phys. Soc., A65 pp.209-215 (1952)
10. M. T. Hutchings, "Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electronic fields," Solid State Physics, 16, pp.227-273 (1965)
11. M. J. Weber and R. W. Bierig, "Paramagnetic resonance and relaxation of trivalent rare-earth ions in calcium fluoride. I. Resonance spectra and crystal fields," Phys. Rev. 134, pp.A1492-A1503 (1964)
12. N. Karayianis and R. T. Farrar, "Spin-Orbit and crystal-field parameters for the ground term of Nd^{3+} in $CaWO_4$," J. Chem. Phys., 53, pp.3436-3443 (1970)
13. M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto and Y. Nakagawa, "Crystal-field analysis of the magnetization process in a series of $Nd_2Fe_{14}B$ -type compounds," Phys. Rev. B, 38, pp.620-633 (1988)

14. C. A. Morrison, "Angular momentum theory applied to interactions in solids," Springer-Verlag, Berlin (1988)
15. C. W. Nielson and G. F. Koster, "Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n , f^n configurations," M.I.T, Cambridge, MA (1963)
16. M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis and J. K. Wooten, Jr., "The 3-j and 6-j symbols," M.I.T, Cambridge, MA (1959)
17. E. A. Brown, "Optical spectra of Yb(3+) in crystals with Scheelite structure. II. Crystal-field calculations and a phenomenological crystal-field model," Harry Diamond Laboratories Reports TR-1934 (NTIS #0900976) (1980)
18. Vishwamittar and S. P. Puri, "Interpretation of the crystal-field parameters in a rare-earth substituted LiYF_4 crystal," J. Phys. C: Solid State Phys., 7, pp.1337-1343 (1974)
19. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, "Handbook on the physics and chemistry of rare earths," North-holland publishing, Amsterdam (1982)
20. G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler and H. Statz, "Properties of the thirty-two point groups," M.I.T, Cambridge, MA (1963)
22. G. R. Jones, "Optical absorption spectrum and optical Zeeman effect in $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}$," J. Chem. Phys., 47, pp.4347-4355 (1967)
23. S. M. Kulpa, "Optical and magnetic properties of Er^{3+} in LiYF_4 ," J. Phys. Chem. Solids, 36, pp. 1317-1321 (1975)
24. X. Zou and H. Tratani, "Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses," Phys. Rev. B, 52, pp.15889-15897 (1995)
25. W. B. Fowler and D. L. Dexter, "Relation between absorption and emission probabilities in luminescent centers in ionic solids," Phys. Rev. 128, pp.2154-2165 (1962)
26. L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, I. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke, "Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications," IEEE J. Quantum Electron., 29, pp.1179-1190 (1993)

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
工率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J
1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m
1 b = 100 fm = 10⁻²⁸ m²
1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa
1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²
1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq
1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg
1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy
1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1 eVおよび1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表す場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m²) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁶ St (ストークス) (cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)
= 4.184 J (熱化学)
= 4.1855 J (15 °C)
= 4.1868 J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS (仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

Yb³⁺ドープレーザー結晶の分光測定(I)

—分光システムの製作及び吸収スペクトル測定—

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています