

氏 名	いし い たく ご 石 井 琢 悟
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2093 号
学位授与の日付	平成 13 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科材料工学専攻
学位論文題目	First-principles analysis for the optical absorption spectra of Cr^{4+} -doped solid-state laser crystals (Cr^{4+} ドープ固体レーザー結晶の光吸収スペクトルの第一原理解析)
論文調査委員	(主 査) 教授 足立 裕彦 教授 村上 正紀 教授 志賀 正幸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、近赤外域において発振するレーザー材料として近年開発が進んでいる Cr^{4+} 固体レーザー結晶の光吸収スペクトルを、従来の理論的枠組みを越える多電子系第一原理電子状態計算法によって解析し、従来の実験的手法による解釈の妥当性を評価するとともに、新材料の探索のための新しい実用的理論手法を提案したものであって、7章から成っている。

第1章は序論であり、本論文で用いた計算手法に至る過去の理論手法の歴史についてまとめられている。

第2章では、本論文で用いた計算手順および Cr^{4+} 系の計算に用いられたクラスターモデルについて記述されている。

第3章では、計算モデルの確認を目的として、一電子分子軌道エネルギーの計算結果が議論されている。 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ においては、第一近接カチオンを含むモデルにおいて取に知られているバンド計算結果と良い一致が得られていることが示されている。Mulliken の解析による不純物軌道における共有結合性の評価もなされ、すべての系において、第一近接カチオンを含むモデルが必要であることが示されている。この結果は、従来の理論の枠組みで用いられてきた第一近接配位子以内の小さなモデルが不十分であることを示唆している。

第4章は本論文の中心部分であり、多重項構造の計算結果が議論されている。 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ においては、まず、直接的な理論解析ができなかった近赤外バンドの帰属に関して、それが ${}^3\text{T}_1$ 項から分裂してできた準位への遷移によるものであると結論づけられている。また、相対論的多電子系電子状態計算がなされ、スピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂の大きさだけでなく、それらの準位への遷移確率も議論されている。その結果より、 9000cm^{-1} 前後に 304cm^{-1} の分裂幅を持って明瞭に現れる2本の明瞭な鋭いピークに関しては、スピン・軌道相互作用による分裂に帰属する従来の解釈が誤っている可能性が指摘されるなど、従来の結論の整理が行われている。さらに、 Cr^{4+} 状態を安定化するために添加される第2固溶元素、Ca イオンによって形成される Cr-Ca イオンペアの吸収スペクトルに与える影響が評価されている。計算結果より、強いイオン結合性を持つ Cr-Ca イオンペアが作られることにより新たな吸収強度を持つピークが作られうることが示されている。これらの結果は、従来は Cr^{4+} の形成のためだけに添加されていた第2固溶元素が、レーザーの発振波長と発振強度を変化させる変調元素として積極的に活用でき、そのレーザー特性の変化が計算から予測されうことを意味している。 Mg_2SiO_4 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、および Y_2SiO_5 といった珪酸化物の系においても、 Cr^{4+} による光吸収のスペクトルの解析がなされている。ピークの位置およびピーク強度に関して共に、実験スペクトルに見られる偏光依存性がよく再現され、いかなる対称性の下でも、偏光依存性を表現するための経験的パラメーターを一切用いずに定量的な解析が行えることが示されている。

第5章では、多電子系波動関数と遷移確率との関係が議論されている。 Mg_2SiO_4 と $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ における異なる偏光依存性が、多電子系波動関数の異なる混じり方から生じていることが示されている。そして、その違いは、第一近接カチオンを含まない従来の理論で用いられてきたモデルでは議論できないことが指摘されている。

第6章では、固体中における2電子反発の減少量を表す nephelauxetic 比を第一原理計算から見積もれることが示されて

いる。得られた値は母結晶にほとんど依存せず、約0.50であった。過去の一部の文献において報告されている大きさのほぼ一致する nephelauxetic 比が妥当であると評価されている。

第7章では、より踏み込んだ解析例として、レーザー発振の際のエネルギー損失となる励起状態吸収の解析が行われている。 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ において、存在すべきすべての励起状態吸収の波長域と振動子強度とが得られ、実験によるスペクトルでは確認できなかったある波長域においても、励起状態吸収が十分に生じ、エネルギー損失の原因となっていることが示唆されている。この結果は、未知の物質がレーザー発振可能かどうか、計算によりあらかじめ予測できることを意味している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、多電子系電子状態の実用的な第一原理計算法を開発し、これを Cr^{4+} 固体レーザー結晶に応用することにより、従来経験的手法で取り扱われてきた遷移金属イオンの関与する光吸収スペクトルを第一原理から解析できることを示した。また正確なスペクトル解析を行うには、従来の理論より厳密な電子状態の情報が必要であることを指摘している。得られた主要成果は以下にまとめられる。

1. 電子状態のクラスターサイズ依存性を調べた結果、少なくとも光吸収イオンの第一近接カチオンまでを含む大きさのモデルが必要と結論づけられた。このことは、従来の理論の枠組みで用いられてきた小さなモデルが不十分であることを示唆している。また、共有結合性に起因する電子間反発相互作用の減少量の評価が従来は困難であったが、その指標となる nephelauxetic 比を第一原理計算で正確に見積ることができた。

2. $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ の吸収スペクトルに現れる近赤外および可視域の2つのバンドは、初期の頃に帰属されていた ${}^3\text{T}_2$ によるものではなく、低い対称性の結晶場において分裂した ${}^3\text{T}_1$ によるものと帰属される。このような大きなエネルギー分裂と遷移強度を理論的に指摘したのは本研究が初めてである。また、 Cr^{4+} の安定化のために添加されている Ca イオンによって作られうる Cr-Ca イオンペアにより、新たな吸収強度を持つピークが出現することが示された。この結果は、第2固溶元素をレーザーの発振波長と発振強度を変化させる変調元素として積極的に活用でき、そのレーザー特性の変化を理論計算により予測しうることを示唆している。

3. Mg_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ および Y_2SiO_5 中の Cr^{4+} の吸収スペクトルにおいて、低い対称場での偏光依存性が理論的に再現された。これは、本研究で開発した手法により、いかなる対称性の下でも、経験的パラメーターを一切用いることなく定量的な解析が行えることを示している。また、 Mg_2SiO_4 と $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ とでは偏光依存性が異なるが、これは多電子系波動関数の混じり方が異なることに起因することが示された。そして、小さなモデルで扱われている従来の理論では、このような遷移確率を含む議論は間違った結論を導くことが指摘された。

4. 従来の実験的手法では、励起状態からの吸収スペクトルの完全な解析は原理的に不可能であった。 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ の理論解析を行った結果、実験スペクトルでは確認できなかった波長域・偏光方向で励起状態吸収が高い確率で起こり、レーザーの閾値を高めていることが指摘された。そして、理論計算によりレーザー発振可能な未知物質の探索が可能であることを提案している。

以上、本論文は多電子系電子状態の新しい計算手法を開発し、これを固体レーザー結晶に応用した結果、第一原理による正確な光学スペクトルの理論解析が可能であることを示している。また、この手法が実用的な光学材料の理論設計に有効であることを提案しており、その成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年8月20日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。