原子状付活剤を有する蛍光体の可能性研究

専門会員 東方 眞 (松下電工株式会社)

非会員 木村 秀吉 (松下電工株式会社)

Feasibility of Two-Photon Emission Phosphor with Atomic Activator

Fellow Member **Makoto Toho** (Matsushita Electric Works) and

Non Member **Hideyoshi Kimura** (Matsushita Electric Works)

ABSTRACT

Lighting products consume about 20% of total electric power, so the lighting industry should take a large responsibility for energy saving. Fluorescent lamps are a particularly critical light source for energy saving because they are widely used. Although the fluorescent lamp has high efficiency, its energy-transition rate is still as low as 25%. There is thus much room for improvement.

The key issue for efficiency improvement is the phosphor technology. Phosphors have been researched and improved based on the one-photon emission theory. Currently, the highest phosphor efficiency (transition rate of UV to visible) is over 40%. However, the energy of 254nm UV photon of Hg discharge is 4.9eV, which could be transferred to two visible photons.

We investigated the feasibility of the two-photon approach. We specifically studied a phosphor with an activator of a metal atom in an atomic state, which produces atomic-like emissions from an isolated metal atom fixed in a matrix. First, we theoretically studied the selection of possible metal atoms and analyzed the probability of two-photon emission. We searched for a method for fixing and isolating atoms in a matrix at room temperature and analyzed the energy shift of an excited atoms. As a result, we could have a prospect of the feasibility. Next, we conducted an experiment to fabricate a new phosphor sample by fixing an atom in an atomic state in a matrix and evaluated the performance of the samples. We selected Fe atoms, an amorphous silica as a matrix, and sol-gel fabrication method.

We found that Fe atoms on a silica matrix were fixed in an atomic state by sol-gel fabrication and emitted fluorescent light at lower atomic densities. However, the emission was not made by the visible two-photon transition, but by continuous deep-blue continuous emission.

KEYWORDS : phosphor, two-photon emission, atomic activator, high efficiency, fluorescent lamps.

1. 序

蛍光ランプは照明光源の主要品で、多用途に大量に使用されている。発光効率は一見高いが、図1に示すように、エネルギー変換効率で見れば20%台に過ぎず、照明の省エネの為に蛍光ランプの一層の効率改善が望まれている。蛍光ランプは、1938年のInman (GE) らの開発製品化後、蛍光体、放電、電極、ランプデザイン等々に色々工夫改良がなされ、随分性能向上してきた。更なる抜本的向上には、図1に示されるように、第1に蛍光体効率、第2に放電放射効率を高める必要がある。

蛍光体は過去、ハロリン酸カルシウム蛍光体、三波長希土類蛍光体と、2つの画期的開発があり、量子効率は限界の1近くにな

っており、もはや改善の余地がないように見える。しかし、一つの紫外光子から一つの可視光子を出す原理なので、量子効率は1に近いが、可視光子の他は格子振動等の熱損失になり、エネルギー

図1 蛍光ランプのエネルギー配分と効率

Fig. 1 Energy distribution and efficacy of fluorescent lamp.

本論文の一部は、1995年8月の国際光源技術シンポジウム (LS-7) および1996年4月の照明学会全国大会で東方が発表した。

図2 二量子発光蛍光体コンセプト

Fig.2 Concept of two photon emission phosphor.

一効率は半分以下にしか過ぎない (図2-a)。

該紫外光子は、可視光子二個分の約4.9eVのエネルギーがある。そこで、もし可視の二量子発光 (二光子発光) が実現すれば、効率の倍増が可能になってくる。過去の動向をレビューするに、上記紫外光に対して、中間に望ましい励起準位を持つような蛍光体は存在していず、どう研究設計していくのかの Guiding Principle もない状況である。ただし、1974年に、Hg 放電の185nm (6.7 eV) 紫外光を入力として Pr^{3+} を発光添加物質とした二量子発光の希土類蛍光体が報告¹⁾されており、1998年の LS : 8 で GE が発展的発表をする等、二量子発光の研究はされているが、254nm 紫外光を入力ベースとした蛍光体の、革新的な高効率研究は殆どない。

金属原子には、5 eV 前後を励起入力として可視二量子発光する可能性が期待できるのが幾つか考えられる。筆者は、これら金属原子を適当な方法で光透過性の母体 (英語表現は matrix または matrices. 本文では母体で通す。) 中に常温下で孤立固定させ、それ (原子状原子) を発光付活剤とする蛍光体が形成できれば、高効率な可視二量子発光が可能になり、蛍光ランプの一層の効率向上に大きな貢献を果たす、と考えた。

過去をレビューすると、原子を母体内に原子状固定する試みはあり、極低温で固体化した希ガス母体の中に金属原子を原子状に固定できた、という報告が幾つか見られるが、常温下での原子状固定とそれを発光付活剤とした蛍光体の検討は皆無である。

本論文は、原子状に固定された原子を発光付活剤とした新しい蛍光体の可能性を基礎研究した内容と結果につき、可視二量子発光の実現には至っていないが、可能性を示すひとつの顕著な効果が得られたので、報告するものである。なお、本研究は、調査を含め1985年から1992年になされたもので、1995年の国際光源技術学会へ要旨を発表している²⁾。

2. 構想

図2-bのようなコンセプトの可視二量子発光が実現できれば、蛍光体の発光効率の倍増が期待できる。著者は、図3に示すように、可視二量子発光性のある金属原子を透光性の母体中に原子状に孤立固定し、高効率に二量子発光する“原子状付活剤を有する蛍光体”を構想し、基本構想と作成法を、米英独仏へ国際特許出願し、登録を得た³⁾。

本構想の可能性研究は、まず下記の机上検討から始めた。

(1) 可視二量子発光の可能性ある金属原子の探索。

図3 原子状付活剤を有する蛍光体の作成プロセス (Fe 原子/シリカ母体例)

Fig.3 Fabrication process of phosphor with atomic activator. (Example of Fe atoms/silica matrices)

(2) 候補原子の二量子発光程度の試算。

(3) 原子の母体中への常温原子状固定の方法探索。

(4) 固定原子の励起エネルギーのシフト性の試算。

以上の理論スタディで肯定的傾向を確認できたら、次ステップとして、原子状蛍光体の作成実験を進めることとした。即ち、

(5) 金属原子の原子状孤立固定化と原子状付活剤を有する蛍光体の作成。

(6) 特性評価。入射紫外光の吸収励起特性と蛍光特性の測定評価。

(7) 結果と考察。

である。

3. 可視二量子発光性のある原子の抽出

蛍光ランプの低圧水銀放電の共鳴紫外放射光は、最も放射効率高く、恐らく今後もこれに代わる高効率な紫外光源は容易に出ないと予想されるので、励起光は水銀の254nm ((4.9eV) 共鳴紫外光に限定して、可視二量子発光し得る原子をサーチした。

254nm エネルギーと原子の励起準位エネルギーの差はゼロである必要があるが、原子状状態の原子はわずかながらエネルギーシフトしブロードになると想定されるので、取りあえずは励起エネルギーが5 eV 程度で、可視二量子発光の可能性を持つ原子を探索した。所望原子の必要要件は次である。

(1) 5 eV 前後の光を吸収励起する励起準位 A_{ex-1} がある。

(2) A_{ex-1} の極く近傍に、遷移できる別の励起準位 A_{ex-2} がある。

(3) A_{ex-2} は中間の励起準位 A_{ex-3} へ可視発光遷移し、同中間準位から基底準位 A_{gr} へ可視放射遷移する。

(4) $A_{ex-2} \rightarrow A_{ex-3} \rightarrow A_{gr}$ の発光遷移は高確率である。

Grotrian 他⁴⁾の原子のエネルギー準位ダイアグラムより、5 eV 近辺の励起準位の存在性と、極く近傍に遷移可能な別の励起準位の存在性、そしてそこからの可視二量子発光遷移の可能性を分析し、同発光の強さ程度を原子の遷移確率表⁵⁾より遷移確率をチェックして推定し、全体の励起-発光プロセスは Pauli の選択則⁶⁾に従うものであるかを確認しつつ、各原子をサーチした。その結果、表1のように、約20種の金属原子が抽出された。準位の記号と励起エネルギーは殆ど Grotrian 図からのものである。可視発光性を示すのは全て金属原子であった。

表1 二量子発光可能原子候補
Table 1 Candidate atoms for two photon emission.

原子	基底 準位	励起 Eg(eV)	(励起 準位)	二量子発光可能プロセス	
				(無放射遷移)	(期待2量子発光遷移)
Al	3p	5.2eV	6s or 5d	~~~~ 5p →	4s → 3p
Co	4s ²	5.2eV	5p	~~~~ 5s →	5p' → 3d ⁷ 4s ²
Ta	6s ²	5.5eV	6p	~~~~ 7s →	6p' → 6s ²
V	4s ²	5eV	4p	~~~~ 5s →	4p → 4s ²
Fe	4s ²	5.2eV	4p	~~~~ 5s →	4p' → 4s ²
		4.9eV	⁵ P(ex-1)	⁵ D(ex) → ⁵ P(ex-2) →	⁵ D(gr)
Hf	6s ²	4.9eV	6p	~~~~ 6s →	6p' → 6s ²
In	5p	5eV	8s or 6d	~~~~ 7p →	6s → 5p
Re	6s	5.5eV	6p	~~~~ 7s →	6p' → 6s
Sr	5s	5eV	7p	~~~~ 6d →	5p → 5s
Li	2s	4.9eV	5p	~~~~ 5s →	2p → 2s
				(7s)	
Na	3s	4.9eV	8p	~~~~ 7s →	3p → 3s
				(5d)	
Y	5s	5eV	5p	~~~~ 5d →	5p' → 5s
Ga	4p	5.1eV	5d	~~~~ 6p →	5s → 4p
Mn	4s ²	5.2eV	4p	~~~~ 5s →	4p → 4s ²
		4.6eV	⁶ P(ex-1)	⁶ D(ex-2) →	⁶ S(gr)
Mo	5s	5.2eV	5p	~~~~ 6s →	5p → 5s
Nb	5s	5.5eV	5p	~~~~ 6s →	5p' → 5s
Sc	4s ²	4.7eV	4p	~~~~ 5s →	4p' → 4s ²
Tc	5s ²	4.8eV	5p	~~~~ 6s →	5p → 5s ²
Tl	6p	5.2eV	7d	~~~~ 8p →	7s → 6p
Zr	5s ²		5p	~~~~ 5d →	5p → 5s ²

Cf：基底および励起準位記号は、一部を除き、グロトリアンダイアグラムによる。
~~~~：無放射遷移。→：放射遷移。

4. 二量子発光効率の解析試算

原子状原子／母体のコンビで解析できたら最良であるが、基礎データがないので、自由原子単独での試算で、可視二量子発光程度の可能性を当たってみる。原子は、表1の中から、基礎データの多いNa原子を取り出し、解析試算してみた(第6章で、最初のトライとして、Fe原子とMn原子を選択しているが、Na原子と比べ、準位が複雑で、遷移確率もよくわかっていないのが多く、試算し難いので、解析していない)。Na原子のエネルギー準位図は図4であるが、254nm励起光からの発光遷移に関係大の準位を抽出すると、図5のようになる。この簡略モデルの下に励起原子密度のRate Equationをたてた。

$$\begin{aligned}
 dN_1/dt &= N_1 B_{12} I_0 + A_{21} N_2 + A_{41} N_4 + A_{51} N_5 = 0 \\
 dN_2/dt &= N_1 B_{12} I_0 - A_{21} N_2 - A_{23} N_2 - A_{26} N_2 = 0 \\
 dN_3/dt &= A_{23} N_2 - A_{35} N_3 - A_{34} N_3 = 0 \\
 dN_4/dt &= A_{34} N_3 - A_{41} N_4 + A_{64} N_6 = 0 \\
 dN_5/dt &= A_{35} N_3 - A_{51} N_5 = 0 \\
 dN_6/dt &= A_{26} N_2 - A_{64} N_6 = 0 \dots\dots\dots(4.1)
 \end{aligned}$$

定常状態では各式はゼロである。ここで、 N_i は各エネルギー準位の原子密度を総称し、 N_1 は基底準位の、 N_2, N_3, N_4, N_5, N_6 はそれぞれ9p, 9s, 3p, 4p, 6dの各励起準位の原子密度を示す。 A_{ij} は自然放射係数、 B_{ij} は誘導放射係数、 I_0 は入射光強度である。 $N_0 = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6$ として、定常状態の式を解くと、 $N_1 \sim N_6$ の定常解が得られる。

$$\begin{aligned}
 N_1 &= k_1 N_0 \\
 N_2 &= k_1 N_0 \cdot k_2 \\
 N_3 &= k_1 N_0 \cdot k_2 \cdot A_{23} / (A_{34} + A_{35}) \\
 N_4 &= k_1 N_0 \cdot k_2 \cdot [A_{23} A_{34} / A_{41} (A_{34} + A_{35}) + A_{26} / A_{41}]
 \end{aligned}$$

図4 Na原子のエネルギー準位図
Fig.4 Energy level diagram of sodium atom.

図5 Na原子の簡略エネルギー準位図
Fig.5 Simplified energy diagram of sodium atom.

$$\begin{aligned}
 N_5 &= k_1 N_0 \cdot k_2 \cdot A_{23} A_{35} / A_{51} (A_{34} + A_{35}) \\
 N_6 &= k_1 N_0 \cdot k_2 \cdot A_{26} / A_{64} \dots\dots\dots(4.2)
 \end{aligned}$$

ここで、 k_1, k_2 は以下である。

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \{1 + B_{12} I_0 / (A_{21} + A_{23} + A_{26}) \cdot [1 + A_{23} / (A_{34} + A_{35}) \\
 &\quad + A_{23} A_{34} / A_{41} (A_{34} + A_{35}) + A_{26} / A_{41} + A_{23} A_{35} / A_{51} (A_{34} \\
 &\quad + A_{35}) + A_{26} / A_{64}]\} \\
 k_2 &= B_{12} I_0 / (A_{21} + A_{23} + A_{26}) \dots\dots\dots(4.3)
 \end{aligned}$$

表2にNa原子の既知の A_{ij}, B_{ij} パラメータを示すが、これらを導入し、入射放射強度 I_0 を適切に入力(ここでは、現蛍光ランプで

表2 Na 原子の放射パラメータ
Table 2 Radiation parameter of sodium atom.

A_{21} :	$4.5 \times 10^4 \text{s}^{-1}$	B_{12} :	$3.9 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{Hz/erg}$
A_{23} :	$3.8 \times 10^4 \text{s}^{-1}$		
A_{26} :	$1.1 \times 10^4 \text{s}^{-1}$	I_0 :	$1.0 \times 10^{-3} \text{erg/cm}^2 \text{Hz sec}$
A_{34} :	$7.0 \times 10^5 \text{s}^{-1}$		
A_{35} :	$8.8 \times 10^5 \text{s}^{-1}$	ϕ :	1.0
A_{41} :	$6.1 \times 10^7 \text{s}^{-1}$		
A_{51} :	$3.1 \times 10^6 \text{s}^{-1}$		
A_{64} :	$2.5 \times 10^5 \text{s}^{-1}$		

表3 Na 原子の発光解析結果
Table 3 Analyzed result of emission of sodium atom.

遷移準位	波 長	A_{ij}	$\times$	N_i	$\times$	$h\nu_{ij}$	放射比
9s→3p	4422Å	$7.0 \cdot 10^5$		$1.0 \cdot 10^{-3}$		10.8	10.3%
3p→3s	5890Å	$6.1 \cdot 10^7$		$1.1 \cdot 10^{-6}$		8.0	12.5%
6d→3p	4698Å	$2.5 \cdot 10^6$		$1.8 \cdot 10^{-5}$		10.3	6.3%
9p→3s	2513Å	$4.5 \cdot 10^4$		$4.1 \cdot 10^{-3}$		19.0	47.8%
他発光	—						23.1%

[cf: 1. A_{ij} N_i $h\nu_{ij}$ は発光強度を表す。
2. h はプランクの定数, ν_{ij} は波数で表した発光波長(周波数)
3. 再発光の再励起効果は考慮していない]

の254nm 光の強度に相当する $1.0 \times 10^{-3} \text{erg/cm}^2 \text{Hz s}$ とく)し、各遷移の発光強度を $A_{ij} N_i \nu_{ij}$ (ν_{ij} は波数で表した遷移エネルギー)より求めると、表3の結果を得る。同結果は、吸収励起光と同じ光の再放射が半分強で、可視発光は25%、所望の9s→3p→3sの二量子発光は20%弱であった。再放射光は、再度、吸収され同様のプロセスを辿るので、数回の繰り返しで、最終、可視二量子発光は倍増し、約40%になる。以上に加え、他の可視光((例えば、6d→3pの470nm 青色発光)を加味した全可視光成分は、50%程度と考えてよい。

次に、“原子状”での発光性を考えてみる。原子は母体中に固定されるので、完全な自由原子ではありえず、微弱な van der Waals 結合を持つての原子状状態となっている。さすれば、各準位はわずかなシフトとブロードニングを起こし、9s 準位は9p 準位と殆ど重畳し、9pへ励起した原子は基底準位へ再放射することなく全て9s 準位へ無放射遷移すると推定される。無放射遷移を想定した原子状状態での可視発光状況は、励起光の再放射はなく、50%程度は、9s→3p→3sの二量子発光遷移になる、と推定される。

5. 金属原子の固定法と励起エネルギーのシフト

金属原子の原子状固定の方法は、未踏革新技術の類と考えられるが、過去、原子物理や原子分光の分野で、極低温の固体希ガス中に金属原子を孤立固定させた例が幾つか報告されている⁷⁸⁾。文献⁹⁾には、1980年代までの研究実験状況が総括されている。多くは極低温で固体化したアルゴンやクリプトン等の希ガスを母体として、その中にCa, K, Mn, Na, TiやV等の金属原子が安定に原子状固定されることが、吸収/蛍光スペクトルによる光学的評価で確認されている。母体中に固定化された原子の吸収スペクトルは自由原子と比べ、殆ど、長波長が少しズレており、原子状は保たれているが母体との緩い van der Waals 結合で励起準位がわずかにエネルギーシフトしていることを物語っている。1990年代には、Na, Hg, Zn, Cd等の金属原子の原子状固定が報告されている⁹⁾¹⁰⁾が、原子だけでなく、多原子あるいは分子やイオンの、極低温下孤立固定や特性評価へと拡がっている¹¹⁾。

しかしながら、常温での原子の固定の研究例は皆無である。酸化や結合が避けがたい常温環境の中での金属原子の固定化は、や

はり未踏革新技術の類と言えそうである。ここで少し注目すべき物質がある。それは珪璃(るり)である。珪璃はアルミノシリケート母体の中に S_3^- 基が孤立固定している¹²⁾。原子ではないものの、常温で単分子イオンが安定に孤立固定されている例が自然界に存在していることは、金属原子の常温固定への可能性を勇気付けるものである。

発光原子を固定化する母体物質の必要要件を整理すると、

- (1) 254nm 紫外光および可視光に対して、光透過である。
- (2) 発光原子と化学的に不活性である。
- (3) 非晶質(アモルファス)である。
- (4) 発光原子の励起準位を、254nm 紫外エネルギーと一致するよう、エネルギーシフトできる。
- (5) 熱膨張小さく、耐熱性高い。～変動が小さく安定である。
- (6) 蛍光ランプの管内面にコーティング(塗布)できる。
- (7) 現蛍光体と余り変わらぬ材料および製造コストである。

以上であるが、(3)項について少し補足する。入射紫外光を確率高く吸収励起するには、励起エネルギー準位を紫外光エネルギーと一致させ、準位の無用な縮退や分裂を避けることで、完全球対称に固定されるのが理想である。それには、規則格子や結晶格子を有する母体物質では駄目で、非晶質(アモルファス)である必要がある。孤立原子を囲む母体物質のカゴの大きさと分極性も、シフトの程度を左右するので、大事である。

以上を鑑みた結果、上記条件を満たせそうな母体物質として、非晶質の、アルミナシリカが最適と思われる。両者は、紫外から可視光にかけて透明で、化学的、熱的安定性は極めて高い。

構造としては、多孔質な薄膜、包接化合物、カゴ状の構造物、ゲル(膠化体)、化学的蒸着構造体、層間化合物、等が考えられるが、バックデータの豊富さや形成のしやすさ、熱的安定性等から、不規則な母体物質としてはゲルが最適と考えられる。ゾル状態を含むゲルが使える可能性は、既にセラミックやガラスの形成で確認されている。無数のマイクロ空孔を適切なサイズで得るのも比較的容易で、既知の制御された乾燥法で可能なことがわかっている¹³⁾。

次に、母体中に原子状に固定された原子の励起エネルギーを効果的にシフトすることが重要事項であるが、その可能性の程度を、以下の方法で解析する。原子の励起準位への母体による擾乱は、原子の廻りの局所対称性に敏感で、励起準位のシフトは、原子の廻りの母体の位置エネルギーにより電子エネルギーが擾乱されることにより発生する。このシフトは、 $\Delta\nu = \nu(\text{母体}) - \nu(\text{気体})$ で表される。 $\Delta\nu$ は、波数(cm^{-1})で示した周波数のズレで、 $\nu(\text{母体})$ は、母体の遷移準位の周波数を、 $\nu(\text{気体})$ は、原子状態または自由気体原子の遷移準位の周波数を表わす。シフトの程度は母体物質の偏極と相関しており、Van der Waals の結合で説明される。一般に、周波数的に負の方向、即ち赤方向へずれる。青色方向へのズレは、反発力によるものである。シフトと分裂が最小になるのは、球体称なポテンシャルの時で、この時は分裂はない。非対称な母体ポテンシャルの場合は、エネルギー準位を分裂させ遷移確率を低下させてしまう。典型的な吸収スペクトルにつき、10K 以下の極低温の固体希ガス母体中に孤立固定された原子状のAg 原子を、フリーなAg 原子と比較してみたのが図6である¹⁴⁾。短波長側のスペクトルが二つに分裂しているのは、希ガス母体の結晶構造とAg 原子の間の相互エネルギーが非対称な為である。母体中で原子状態を保たせる為には、原子同士が相互作用しないようかつクラスタを形成することないように、相互にある程

度以上に離しておく必要がある。文献¹⁴⁾では、母体分子と固定原子の比率を500：1～10000：1ぐらいにすべきと示唆している。

準位のエネルギーのシフト程度を計算する技法は Heinrich¹⁵⁾ やその他の人により開発されている。これらを利用して励起エネルギーのシフトの可能性を解析した。解析内容の大略は以下である。計算には、球対称な典型モデル，“Lennard-Jones 6-12 Potential 法”（以下、LJ 法と略す¹⁶⁾）を用いる。基本構造は、図 7 (a) に示すように球対称構造である。LJ 法とは、簡単に言えば、図 7 (b) に示すように、エネルギー準位は、引力（距離の 6 乗に反比例）と斥力（距離の 12 乗に反比例）の合成力で決定される、という理論である。孤立化原子は母体中の球状空洞の中心に位置し、原子の中心と最も近傍の母体構成原子の中心との距離を d としている。LJ 法により、原子の Potential Φ は次のように表される。

$$\Phi = 4\epsilon [\alpha (\sigma/d)^{12} - \beta (\sigma/d)^6] \dots\dots\dots (5.1)$$

ここで、 ϵ ：Lennard-Jones 深さ (erg) ～Potential min. 点の Potential。

σ ：Lennard-Jones 寸法 (cm) ～引力と斥力が等しくなる距離。

d ：孤立原子の中心から隣接母体原子までの半径距離 (cm)。

α, β ：母体構造係数

LJ-Potential のもようは図 7 (b) に示したようである。パラメータ ϵ は、Potential 曲線が最小になる距離 $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ での Potential、つまり Potential の深さである。文献¹⁶⁾にある McCarty と

図 6 極低温希ガス母体中の孤立 Ag 原子のエネルギーシフト
Fig. 6 Energy shift of isolated Ag atom in solid rare gas at cryogenic temperature.

図 7 Lennard-Jones 6-12 potential モデル
Fig. 7 Lennard-Jones 6-12 potential model.

Robinson の手法を用いると、励起原子の準位の母体によるシフト量 ($\Delta\nu$) は、LJ-Potential の単位で表して、次のようになる。（式の誘導は、付帯資料－1 に示す。）

$$\Delta\nu = \Delta\Phi_{ma}/hc$$

$$= \frac{4\beta(\epsilon_m\sigma_m^6)^{1/2}}{hcd^6} \frac{\alpha\sigma_m^3}{\beta d^6} [(\epsilon_a^* \sigma_a^{*12})^{1/2} - (\epsilon_a \sigma_a^{12})^{1/2}]$$

$$- [(\epsilon_a^* \sigma_a^{*2*6})^{1/2} - (\epsilon_a \sigma_a^6)^{1/2}] \dots\dots\dots (5.2)$$

ここで、 d は最隣母体原子までの距離で、 m は母体原子を、 a は孤立原子を示す。星印*は励起状態の孤立原子を示す。 h はプランクの定数で、 $6.63 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ 。 c は光速である。254nm 水銀紫外線と一致するように、原子の励起準位をどの程度までシフトすべきかを定めるためと、シフトに必要な母体パラメータをはっきりさせるため、表 1 の候補原子から適当に数原子を取り出し、物性的によく知られているシリカおよびアルミナを母体として、解析計算を行なった。なお、Ti 原子があるのは、その後、二量子発光性ありと判断し追加したためである。計算過程は、付帯資料－2 に示すが、結果は表 4 である。各原子の励起波長は文献⁵⁾のデータをベースとしている。結果は定量的であるが、最適な組合わせを求めるものではなく、シフトの可能性と大体的見通しを得る為の結果である。エネルギーのシフト量は距離 d に非常に敏感であり、母体材料は変動少なく極めて熱安定である必要がある、と言える。母体としたシリカとアルミナは熱的に安定であり、距離 d を適切にコントロール出来れば、十分、エネルギーシフト出来ると判断できた。表より、Fe 原子は感受性が極めて小さいことが示された。一方、十分な発光を得るには固定原子の密度が濃い方がいいが、原子状であるためには密度が薄い方が望ましい。そこで、密度が薄い状態でも十分発光性得られる膜の厚さを調べてみた。励起紫外光の吸収効率、蛍光体の膜厚に依存し、蛍光ランプの全体効率を左右する。今、母体の吸収断面積を典型的な $2 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{atom}$ として、95%以上、紫外光を吸収するに必要な膜の厚さを計算すると、

母体分子：固定原子比が 500：1 の時は、厚さ 64nm
1000：1 の時は、厚さ 128nm
2000：1 の時は、厚さ 256nm

となった。（計算は付帯資料 3 を参照。）この厚みは実用的な厚さである。

以上、机上検討であるが、二量子発光原子の存在性、二量子発光の程度、常温での原子の原子状固定の可能性と、固定原子の励起エネルギーのシフトの可能性、等を見てきた。いずれも肯定的状況と見えたので、構想の蛍光体の作成実験へ進めた。

表 4 候補原子のエネルギーシフトの可能性
Table 4 Possibility of energy shift of candidate atoms.

原子	原子半径 (Å)	励起波長 (Å)	シフトパラメータ				必要シフト (cm ⁻¹)
			シリカ (SiO ₂)		アルミナ (Al ₂ O ₃)		
			<i>d</i> (Å)	σ (cm ⁻¹ /Å)	<i>d</i> (Å)	σ (cm ⁻¹ /Å)	
Li	1.6	2562.3	10.8	2.0×10 ²	13.3	5.0×10 ²	-408.5
Mn	1.3	2794.8	No Solution		No Solution		-3654.1
Sc	1.6	2692.8	6.0	3.0×10 ²	No Solution		-2298.4
Al	1.4	2367.1	3.5	2.2×10 ⁶	18.5	1.0×10 ³	-2809.9
Ti	1.5	2520.5	6.1	1.0×10 ³	7.5	6.0×10 ²	238.1
Sr	2.2	2569.5	14.9	2.0×10 ²	18.3	1.8×10 ²	-517.2
Fe	1.3	2522.9	6.1	2.0×10 ³	7.5	4.0×10 ¹	-201.7

[Cf：Hg 254nm=2537.0Å=4.89eV.

$\sigma = \Delta \epsilon (\text{cm}^{-1}) / \Delta d (\text{Å})$. ϵ, d は図 7 参照.]

6. ゾルゲル法による金属／母体の形成

候補原子の中では、Na 原子は有効な二量子発光を示すように見えるが、化学活性が非常に強く、取り扱いが難しそうなので、とりあえず横に置いておき、最初のステップとしては、Fe 原子および Mn 原子を選択した。これらは、扱い容易で、化学的活性弱く、エネルギーシフトの量小さく、二量子発光性もある原子であり、原子状固定と二量子発光の可能性を実験的に早期に確認できると考えた。Fe 原子と Mn 原子のエネルギー準位図を図 8、図 9 に示す。可視二量子発光は表 5 のプロセスである。Fe 原子は、二つのプロセスが考えられるが、基底状態⁵D (0 cm⁻¹) から約4.9 eV の励起準位⁵P (36767cm⁻¹) への強い励起の方を考える。⁵P からは、極く近傍の⁵D 準位 (33096cm⁻¹) へ容易に遷移し、中間励起準位の⁵P (17550cm⁻¹) へ643.3nm の赤色発光がある。⁵P から基底準位⁵D へは569.8nm の黄緑色の発光遷移があり、二つの遷移はいずれも強い発光である。Mn 原子の場合も、二つのプロセスの内の、一つを取り上げる。それは、基底状態⁶S (0 cm⁻¹) から4.5eV 近辺の励起準位⁶P (35770cm⁻¹) へ励起し、そこから⁶D (17052cm⁻¹) への534.2nm の緑色発光遷移と、⁶D から基底準位⁶S への586.4nm の黄色の発光遷移がある。後者の遷移は禁制準位間ではあるが、強い発光が知られている。4.5-4.6eV は4.9eV から遠いように見えるが、解析で確認されたように、原子状固定さ

図 8 Fe 原子の簡略エネルギー準位図
Fig. 8 Simplified energy level diagram of Fe atom.

図 9 Mn 原子の簡略エネルギー準位図
Fig. 9 Simplified energy level diagram of Mn atom.

れたままで4.9eV へは十分シフト制御できる範囲と考えられる。以上、Fe 原子と Mn 原子は、発光過程は Na 原子ほど明快ではないが、可視二量子発光遷移の確率は十分ある、と予想される。

母体物質は、紫外～可視光に透明で、化学的・熱的に安定、非晶質、という観点から、シリカあるいはアルミナを選択した。

原子状固定の薄膜形成法は、ゾルゲル法を採用した。いずれも、蛍光ランプへの塗布の容易さも考慮し、選択している。実験は、熱的に処理しやすい Fe 原子とシリカ母体で行なった。

まず予備実験したのは、図10の作成フローの下で、原子を閉じ込めるに適切なマイクロポアを大量かつ均一に得る条件を求めることである。原子状態を維持しての適切な閉じ込めには、最隣の母体原子との距離を最適にする必要がある。距離の最適化は、ポア内に閉じ込められた金属原子にダイレーザを当て吸収スペクトルを観察しつつ、焼結温度を制御してスペクトルが最大になる距離を設定して行なう。その為、ポアの大きさは収縮制御できるようやや大きめの1-2 nm 位を目標とした。実験は、6 種のゾルを準備し、内 3 つは、触媒としての DMF (Di-Methyl-Formamide) を含む溶液、他は含まない溶液とした。それぞれ、加水分解用の水の量を変えてゾルを形成し、ゲル化し乾燥した。マイクロポアの粒度分布は、薄膜では測定できないので、多ポイントの BET ガス吸着法¹³⁾を用い、粉体測定で代用した。同一熱履歴下では、粉体も薄膜も同じと考えられている。以上の準備実験から、図11に示すような粒度分布のポアを持つ基準試料が用意できた。これを1000℃で大気中焼結すると、図12のように、原子化合物の閉じ込めに適した1-2 nm (10-20 Å) に集中分布を持つポアに修正されることが確認された。

7. 原子状付活剤を有する蛍光体の作成実験と特性評価

薄膜の形成要件を表 6、工程のフローを図13のようにして作成実験を進めた。原子は Fe を選び、金属塩の硝酸鉄 Fe(NO₃)₃ を、TES(Tetra-Ethoxy-Silane)、DMF と共、エタノール溶媒に混合し、攪拌、エーjingしてシリカゾルを形成させた。TES はシリカの母材、DMF はマイクロポア形成の触媒である。これをスピ

表 5 Fe 原子と Mn 原子の可視二量子発光プロセス
Table 5 Process of visible two photon emission of Fe atom/Mn atom.

	Fe 原子	Mn 原子
励起	⁵ D(0cm ⁻¹) 252.3nm → ⁵ P(39635cm ⁻¹)	⁶ S(0cm ⁻¹) 279.5nm → ⁶ P(35770cm ⁻¹)
発光	⁵ P(39635cm ⁻¹) 赤外 → ⁵ D(33096cm ⁻¹) ↓ ~ 643.3nm ⁵ P(17550cm ⁻¹) ↓ ~ 569.8nm ⁵ D(0cm ⁻¹)	⁶ P(35770cm ⁻¹) ↓ ~ 534.2nm ⁶ D(17052cm ⁻¹) ↓ ~ 586.4nm ⁶ S(0cm ⁻¹)

図10 準備薄膜の作成フロー
Fig.10 Fabrication process of preparatory thin film.

図11 乾燥後の母体ゲルの粒度

Fig.11 Distribution of pore size of gel matrix after drying.

図12 焼結後の母体ゲルの粒度

Fig.12 Distribution of pore size of gel matrix after sintering.

コートにより石英基板上に塗布し、乾燥してシリカゲルを得る。後、基板を大気中加熱して硝酸鉄を分解させると共に、形成されたマイクロポア中に分解された鉄の酸化物をはめ込める。そのあと、還元性雰囲気の下で、鉄の酸化物を還元焼成して原子状状態とし、取り出して基板上に蛍光体薄膜試料を得る。Fe 原子の密度比を変え、母体の Si 原子に対して、Si : Fe = 10 : 1, 20 : 1, 50 : 1, 100 : 1, 500 : 1, 1000 : 1 とした試料を作成した。

次に、各試料の特性を測定分析した。特に注力したのは、母体はアモルファスのシリカであるか？原子はうまく還元され原子単体で固定されているか？クラスタになっていないか？あるいは酸化等していないか？蛍光特性は二量子発光になっているか？等である。以上は、いずれも光学的計測で調べることが出来るし、かかる評価法が最善と考えられているので、分光分析法で評価した。母体の構成は、X 線回折にて分析したが、影響ない程度に基板の石英のスペクトルが観測されただけで、シリカは何の結晶性も見られず、アモルファスであることが確認された。赤外吸収分析の結果の一例を図14に示す。グラフはシリカのそれを示すもので、Fe の酸化物が存在すれば見られる分光は観測されなかった。還元はうまくいっていると推定された。Fe 原子の状況は、原子密度比が濃い試料にはクラスタが見られたが、密度比の薄い (Si : Fe = 100 : 1 ~ 1000 : 1) 試料では、Fe 原子の結晶レベルやクラスタ、および Fe₂ や Fe₃ 等の多原子分子は確認されなかった。吸収励起と蛍光の特性は、SPEX の蛍光分光計を用いて測定した。励起特性は、蛍光波長を特定固定して、励起スペクトルを走査計測し、蛍光特性の方は、励起波長を特定して、走査計測した。以下のデータはすべて室温での測定である。測定の結果、原子密度が濃い試料では、確たる励起と蛍光は観測されなかったが、薄くなると原子自身の性質を示す吸収励起スペクトルが現れ、蛍光も観測された。

図15は、Si : Fe = 1000 : 1 のデータである。Fe 原子を示す 3 本の鋭い吸収スペクトルが観測された。この鋭い 3 本の吸収光は 250 nm 近辺にあり、分光計の精度粗くスペクトルになりきっていないように見えるが、高解像な分光計で再計測の結果、極めてシャープな 3 本のスペクトルで、室温測定であるが、下表のようにまさしく Fe 原子のスペクトルである。

観測した波長	Fe 自由原子の波長	差
237.8nm	248.3nm	10.5nm
242.7nm	252.3nm	9.6nm
246.2nm	271.9nm	25.7nm

測定したスペクトルは、自由原子より少し短波長へシフトしているが、これはマイクロポアの形状のズレから来る Fe 原子廻りの

表6 ゼルゲル法による、Fe 原子の原子状付活剤を有する蛍光体の作成要件
Table 6 Fabrication condition of phosphor with atomic activator of Fe atom by Sol-Gel method.

・発光原子(付活剤) ;	—鉄(Fe)原子
・母体物質 ;	—非晶質(アモルファス)シリカ
・作成法 ;	—ゾルゲル法
・原子の出発状態 ;	—硝酸第二鉄(Fe(NO ₃) ₃)
・塗布法 ;	—スピンコート
・化合物の分解と不要生成物除去 ;	—高温焼成(大気中, 600℃, 2H)
・金属原子の生成と不要酸素除去 ;	—高温焼成(還元雰囲気中, 1200℃, 1H)

図13 ゼルゲル法による原子状付活剤を有する蛍光体の作成フロー

Fig.13 Fabrication condition of phosphor with atomic activator of Fe atom by Sol-Gel method.

図14 (Fe 原子/シリカ母体) 試料の赤外吸収特性

Fig.14 IR absorption characteristic of (Fe atoms/silica matrices) sample.

(a) <励起特性> E_{em} = 430 nm

(b) <蛍光特性> E_{ex} = 260 nm

図15 (Si : Fe = 1000 : 1) 試料の励起蛍光特性

Fig.15 Excitation/fluorescent characteristic of (Si : Fe = 1000 : 1) sample.

注：各図、強度は任意値だが、励起同士、蛍光同士は同一尺度で比較できる。

図16 (Fe 原子/シリカ母体) 試料の励起蛍光特性

Fig.16 Excitation/fluorescent characteristic of (Mn atoms/silica matrices) sample.

対称電場の崩れに起因する擾乱の一つと考えられる。このシフトの状況は、文献⁷⁾他に示されているように、極低温の固体希ガス母体下に孤立化固定された金属原子のそれと同じである。母体の非晶質シリカは固体アルゴンと非常に構造が似通っているが、文献¹⁷⁾にみられるよう、Ar 母体中に孤立固定の Fe 原子の吸収スペクトルは今回観測値と殆ど同じである。蛍光の方は、可視二量子発光は観測されず、400nm 付近をピークとした深青色の連続スペクトルであった。何故かの考察は次章です。この蛍光は、事後、試料を大気中に保管していた為か、数日で消失してしまった。後刻の追跡分析で、原子を固定しているポアは表面の開いた不完全なポーラス状態となっている為、大気と酸化反応を起こしたと推定できた。

図16に、個別の測定データをまとめ編集した、全体を概括できる特性図を示す。図にて、

(a)は、シリカ母体のみの試料の比較データで、

(b)は、Si:Fe=100:1 比の試料の励起-蛍光特性、

(c)は、Si:Fe=1000:1 比の試料の励起-蛍光特性、

である。励起特性は蛍光波長を430nmに、蛍光特性は励起波長を260nmにフィックスして測定しており、励起特性同士、蛍光特性

注：強度は図16と同一尺度比較できる。

図17 Mn 原子固定のシリカ母体試料の励起蛍光特性

Fig.17 Excitation/fluorescent characteristic of (Mn atoms/silica matrices) sample.

同士は相対的に強度比較できる。図示していないが、Si:Fe=500:1の試料は原子状の徴候が見い出されていた。しかし、10:1のは励起も蛍光も殆どなかった。

Mn 原子を固定させた試料も作成したが、Fe 原子での慎重さを欠き、還元処理不十分な固定であった為、図17のように、1000:1の密度比でも励起も蛍光も得られず、酸化状態に留まっていることを推定させる不満足なデータであった。

以上の測定分析の結果をまとめると、

- (1) Fe 原子密度が薄い試料 (Si:Fe=100:1~1000:1) では、原子の結晶やクラスタは見られなかった。しかし、50:1以下の密度の濃い試料は、Fe 原子のクラスタ化を示すグレイ色を帯び、励起も蛍光も観測されなかった。
- (2) Si:Fe=500:1~1000:1の薄い試料からは、特徴的な励起と蛍光が観測された。
- (3) 特に、1000:1の試料の吸収スペクトルから、Fe 原子特有の3本の鋭い吸収スペクトルが観測され、Fe 原子が原子状に固定されていることが確認された。
- (4) しかし蛍光は深青色の連続のスペクトルで、可視二量子発光ではなかった。

8. 結果と考察

Feasibility Study 研究は以上までである。諸般の事情で中断した為、ここまでしか研究していない。

以上までの理論検討と実験の結果をレビューし考察する。理論検討では、

- (1) 二量子発光候補原子から Na 原子を選び、二量子発光の程度を解析した。母体中に孤立固定した原子状でのデータで調べるべきだが、基礎資料がないので、フリー原子で関連準位を選定した簡略検討となった。入射した紫外光の半分は再放射となり、全吸収には、フィルム層が数層要ると予想された。励起の紫外光は全部吸収されたとすると50%程度が二量子発光を含む可視発光がされることが、一次的に推測された。
- (2) 5 eV 程度の紫外光を吸収して可視二量子発光する可能性のある原子は、多数見出されたが、水銀の254nm (4.9eV) とぴったり一致する励起エネルギー準位を持つ原子はなく、母体中固定の過程でエネルギーシフトする必要があったので、原子状を維持しての可能性を解析検討した。その結果は、十分可能性があることが確認された。フリー原子で4.5~5.5eV 位までの励起準位を持っていれば、4.9eV へのシフト制御の可能性があると云えた。

(3) 実験に際して、原子はFe原子を選択した。二量子発光の可能性はあるが、まずは母体中へ原子状固定されることが先決にて、その可能性を確認しやすいのを優先したものである。母体としては、非晶質シリカを選択した。熱的・化学的安定性、扱い易さ、マイクロポアの形成のし易さ、等が選択因であるが、固体のアルゴンガスと類似の構造であることにも、言外の期待がなきにしもであった。過去、極低温下では、Ar等の固体希ガスを母体としてその中に金属原子を孤立固定させ、原子状が確認された研究例が多く見られる。常温でそれに近い構成がとれたらいいわけで、Arに似た構造は多少有利ではと考えられた。実験結果に譲るが、原子状固定されたFe原子の吸収スペクトルは、固体Ar下のFe原子のそれと近いものであった。

次に、実験結果に移る。

(4) 非晶質（アモルファス）シリカを母体材料とし、ゾルゲル法による形成法で、Fe原子を低濃度にドーブした場合に、常温で母体中に原子状に孤立固定されていることが確認された。クラスタも結晶も酸化もなく、Fe原子そのものの吸収スペクトルであることが、分光測定と文献⁷⁾他から証左された。今回、原子状が確認されたのは、Si:Fe=1000:1の原子密度が薄い試料である。しかし、高濃度な試料(≤100:1)ではクラスタが生じていた。原子状程度をよく知るため、より低濃度の原子比の、2000:1~5000:1辺りを確認してみる必要がある。このような薄い比率でも、95%以上の紫外光を吸収するに必要な膜厚は数100nm内であり、実用的な厚さで、発光は分光計で十分観測できる。Fe原子は、“母体による、原子の励起エネルギーのシフト”の解析に必要なシフト量は最も小さく敏感性も小さいことが示されていたが、これが原子状固定に効を奏していたのかも知れない。透光性大で、熱的にも化学的にもシリカより安定性高いアルミナ物質は、焼結温度が少し高いため、今回は実験されなかったが、シリカで原子状固定が出来ただけに、実験フォローすべき、より可能性高い母体物質と期待される。

(5) 原子状固定された試料から蛍光は得られたが、二量子発光は観測されず、深青色の400nm辺りをピークとする連続的スペクトルであった。元々、表5で示したような可視二量子発光が可能と期待されていたが、Fe原子のエネルギー図見ると5 eV近辺の励起準位がやや混雑している。殆どは、階段的二量子発光と関係ない近紫外～深青色の発光遷移である。原子状とは言え自由原子からのズレが所望より若干大きくなっていて、その為、励起エネルギーのシフトがやや大きくなり関係のない上記励起準位とも重畳し、二量子発光遷移のない深青色系の発光が主体になったのでは、と推測される。ポア条件や焼結温度を変えたり、Fe原子の密度比をより薄くするなりして、最適条件に原子状状態を制御できれば、状況がはっきりするものと思われる。吸収と励起の方は、吸収波長で、どんな物質か、原子か分子か、等、容易に特定できるが、発光波長からの判定は難しい。原子状状態でのエネルギー準位図はわかっていないので推測に過ぎないが、今回の試料は、原子状状態は得たが、最適状態よりわずかに分子方向に寄ったのでは、と思われる。

(6) 試料は、実験の後、大気中保管していた為、数日後であったが、蛍光は消失し酸化してしまった。2-3日は発光確認されており、数日での酸化はそれほど早い反応ではない。母体

中の酸素との反応は考えにくく、大気との反応と推定される。ポアは適当サイズになっていると考えられるが、還元焼結後も表面部の塞孔が不十分で開口が残っていたため、ゆっくりではあるが、大気が侵入し酸化反応が進行していったものと推定される。完成後は、蛍光ランプに即コーティングされるものなので、気密の心配は殆ど不要であるが、基礎実験段階では、保護膜等の何らかの酸化防止策を講じておく必要があるだろう。

(7) Mn原子は十分な検討できず、不首尾な結果に終わった。作成された試料は、予備検討が不足でFe原子のような還元への慎重策を欠いた点が反省材料で、それがため、酸化物が残り、原子状の還元がなされなかったものと推定している。原子状固定の可能性高い原子と考えられるだけに、再度、条件を最適化して実験してみる必要がある。

(8) 他原子は実験されていないが、Fe原子のように化学的活性度の弱い原子は、早い機会に安定に原子状固定確認されると推測される。可視二量子発光性も高い原子として、Ga, In, Sr, V, 等を早期にフォローしてみる必要がある。NaやLi, Alは、発光性は高そうであるが、化学的に活性強いので、この面の解決策を得ることが先決である。

(9) もし、Fe原子の原子状固定が最適化されても青色系の蛍光しか得られない場合、その変換効率さえ高ければ、補色の蛍光（橙色系）を高効率に示す他の金属原子を混合ドーブした複合蛍光体で高効率な白色を得る可能性もあると考えられる。

9. あとがき

以上、実験した範囲が限られ、所望の蛍光体を実現するには到らず、予備実験の状況に終わったかも知れないが、シリカ母体とゾルゲル形成法の中で、Fe原子は、低密度に配した場合に原子状固定されることが確認された、のは大きな成果である。原子状の確認はよく知られている分光測定法と文献に依ったが、他の方法でも証左しておく必要あるかも知れない。今回、蛍光は深青色の連続スペクトルに終わったが、原子状固定条件の最適化により所望の二量子発光を得る可能性は残されており、酸化の防止策と、他の原子への適用を図ることにより、原子状付活剤による高効率な蛍光体の実現可能性は十分あると言える。また、金属原子の常温母体での孤立固定は、2000年時点においても世界で初めてのことと思われ、原子物理や原子分光、常温超伝導等の分野に有益な情報を与えるものと推察される。

今後、明確にすることは、

(1) 金属原子の最適原子状固定；Fe原子→Mn原子→他原子
；シリカ母材→アルミナ母材

(2) 高効率な可視二（多）量子発光の確認

であるが、その前に、以下のフォロー実験をして基礎固めをしておく必要があると考えられる。

(a) 原子状固定の実現の再確認。

(b) Fe原子での最適化実験（シリカおよびアルミナ母体）。

(c) Mn原子での同上実験。

(d) 固定原子の酸化を防ぐ方法（保護膜等）の技術開発。

最後に、構想の可能性と実験評価につき、色々、ご指導とご示唆を頂いた京都大名教授の板谷良平氏、研究推進を暖かく支援頂いた前松下電工㈱取締役中央研究所長の養父康男氏、そしてエ

エネルギーシフトの解析と原子状固定実験に多大の協力を頂いた R.H.Barnes 博士と G.T.Noel 氏に、深く感謝の意を表す。

付録

1. エネルギーシフト量試算の基礎式の導入.

Lennard Jones 6-12 Potential は下記.

$\phi=4\epsilon_{ma}[\alpha(\sigma_{ma}/d)^{12}-\beta(\sigma_{ma}/d)^6] \dots\dots\dots(1)$

ここで, m は母体分子を, a は孤立固定原子を表す.

母体によるシフトは, 下記である.

$\Delta\phi_{ma}=\phi_{ma}^*-\phi_{ma} \dots\dots\dots(2)$

星印 (*) は励起状態を表す.

また, $\epsilon_{ma}\sigma_{ma}$ はほぼ次のように表現できる.

$\epsilon_{ma}\sigma_{ma}^6 \doteq (\epsilon_m\sigma_m^6)^{1/2}(\epsilon_a\sigma_a^6)^{1/2} \dots\dots\dots(3)$

$\epsilon_{ma}\sigma_{ma}^{12} \doteq (\epsilon_m\sigma_m^{12})^{1/2}(\epsilon_a\sigma_a^{12})^{1/2} \dots\dots\dots(4)$

今,

$\Delta\phi_{ma}=4\epsilon_{ma}^*[\alpha(\sigma_m^*/d)^{12}-\beta(\sigma_m^*/d)^6]-4\epsilon_{ma}[\alpha(\sigma_m/d)^{12}-\beta(\sigma_m/d)^6] \dots\dots\dots(5)$

(5)式へ, (3)(4)式を導入すると,

$\Delta\phi_{ma}d^6/4\beta=\alpha(\epsilon_m\sigma_m^{12})^{1/2}/\beta d^6\cdot[(\epsilon_a^*\sigma_a^{*12})^{1/2}-(\epsilon_a\sigma_a^{12})^{1/2}]$
 $-(\epsilon_m\sigma_m^6)^{1/2}[(\epsilon_a^*\sigma_a^{*6})^{1/2}-(\epsilon_a\sigma_a^6)^{1/2}]$

$\Delta\phi_{ma}d^6/4\beta=(\epsilon_m\sigma_m^6)^{1/2}\{\alpha\sigma_m^3/\beta d^6[(\epsilon_a^*\sigma_a^{*12})^{1/2}-(\epsilon_a\sigma_a^{12})^{1/2}]$
 $-[(\epsilon_a^*\sigma_a^{*6})^{1/2}-(\epsilon_a\sigma_a^6)^{1/2}]\}$

$\Delta\phi_{ma}d^6/4\beta(\epsilon_m\sigma_m^6)^{1/2}=\{\alpha\sigma_m^3/\beta d^6[(\epsilon_a^*\sigma_a^{*12})^{1/2}-(\epsilon_a\sigma_a^{12})^{1/2}]$
 $-[(\epsilon_a^*\sigma_a^{*6})^{1/2}-(\epsilon_a\sigma_a^6)^{1/2}]\}$

$\Delta\phi_{ma}$ としてまとめると,

$\Delta\phi_{ma}=4\beta(\epsilon_m\sigma_m^6)^{1/2}/d^6\cdot\{\alpha\sigma_m^3/\beta d^6\cdot[(\epsilon_a^*\sigma_a^{*12})^{1/2}$
 $-(\epsilon_a\sigma_a^{12})^{1/2}]-[(\epsilon_a^*\sigma_a^{*6})^{1/2}-(\epsilon_a\sigma_a^6)^{1/2}]\}$

となり, 本文の式を得る. なお, 母体構造係数は, 文献^(付1-1)付1-2)より, 閉殻構造に対する $\alpha=12.13, \beta=14.45$ を採用した. 基底状態の原子及び分子の ϵ と σ の値は, 文献^(付1-3)に示されている. または, 文献^(付1-3)の下記式からも求められる.

$\sigma=1.67V_b^{1/3}, \epsilon/k=1.15T_b$

ここで ϵV_b は沸点でのモル体積($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$), T_b は沸点温度(K), k はボルツマン定数である. モル体積は, 文献^(付1-4)の関係式を用いて計算できる.

2. エネルギーシフトの試算過程.

付表 1 は, 候補原子の励起準位と 254nm 光との偏差を示す. 付表 2 は, 候補原子の Lennard Jones 定数と偏極 α を示し, 付表 3 は, シリカ (SiO_2) およびアルミナ (Al_2O_3) の基礎定数を, 付表 4 と付表 5 は, 励起状態の原子の Lennard Jones 定数を示す. α, β は, 文献^(付1-1)付1-2)にある閉殻構造での値を採用する. ϵ と σ は, 文献^(付1-3)より得られる. σ^* (励起状態での有効寸法) は, 下記より計算する.

$\sigma^*=\gamma\sigma$

ここで, $\gamma=T/T^*\cdot(Z-S^*)/(Z-S)$ で, * は励起状態を示し, T はエネルギー項を, Z は原子番号を示す. S は文献^(付2-1)に示されている手法に基づいて導出した Screening 定数を示す.

補正項 C は文献^(付2-1)の定数をベースとした相関因子で, γ との関係を図 1 にプロットしてある.

ϵ^* (励起状態原子の深み) は, 下記式より, 計算する.

$\epsilon^*\sigma^{*6}/\epsilon\sigma^6=n_e^4/n^4=[n_e^*/n^*\cdot(Z-Z)/(S-S^*)]^4$

この式は文献^(付2-2)付2-3)からの結果を基にしたもので, n は主量子数を, n^* は有効量子数を示す. 以上より, $\alpha, \beta, \epsilon, \sigma, \sigma^*, \epsilon^*$ が

付表 1 候補原子の励起エネルギーと Hg 254nm とのエネルギー差
Table A-1 Energy gap of between excited energy and Hg 254nm energy.

原子	励起波長 (Å)	励起エネルギー (eV)	波数表示 (cm ⁻¹)	Hg 254nm 光とのエネルギー差 (cm ⁻¹)	遷移確率 (10 ⁸ s ⁻¹)
Li	2562.3	4.84	39015.6	-408.5 (-0.05eV)	—
Mn	2794.8	4.44	35770.0	-3654.1 (-0.45eV)	8.3
Sc	2692.8	4.60	37125.7	-2298.4 (-0.29eV)	1.2
Al	2367.1	5.24	42234.0	2809.9 (+0.35eV)	2.9
Ti	2520.5	4.92	39662.2	238.1 (+0.03eV)	5.0
Sr	2569.5	4.82	38906.9	-517.2 (-0.07eV)	0.1
Fe	2522.9	4.91	39625.8	-201.7 (+0.02eV)	29.0

(Cf: Hg 254nm=2537.0Å=4.89eV=39424cm⁻¹)

付表 2 候補原子の L-J 定数と偏極性 (α)
Table A-2 L-J constant and porarity (α) of candidate atoms.

原子	原子体積 (cm ³ /g)	蒸発温度 (°C)	σ (Å)	L-J 定数 ϵ/k (K)	α (Å ³)
Li	12.94	1350	2.85	1899	20.0
Mn	7.36	2097	3.24*	2412*	14.5
Sc	15.06	2727	4.11*	3136*	26.8
Al	10.00	2467	2.66	2750	11.0
Ti	10.63	3260	3.66*	3749*	22.4
Sr	33.35	1357	5.36*	3749*	22.4
Fe	7.09	2887	3.20*	3320*	12.7

(Cf: k はボルツマン定数, $1.38\times 10^{-16}\text{erg/K}$. *印は, 実測値を示す.)

付表 3 母体物質の L-J 定数
Table A-3 L-J constant of matrix material.

母体物質	分子体積 (cm ³ /g·mol)	蒸発温度 (°C)	σ (Å)	L-J 定数 ϵ/k (K)
SiO ₂	26	2950	3.71	2954
Al ₂ O ₃	41	2230	5.74	2566

付表 4 励起状態の候補原子の L-J 定数(1)
Table A-4 L-J constant of excited candidate atoms.

原子	原子 番号(Z)	エネルギーレベル(cm ⁻¹)		Screening 定数					
		励起準位 (T [*])	基底準位 (T)	S [*]	S	γ	C	σ(Å)	
Li	3	− 4471	−43487	2.00	1.70	7.48	0.315	6.73	
Mn	25	−24190	−59960	21.40	21.40	2.48	0.548	4.47	
Sc	21	−15794	−52920	18.50	18.00	2.79	0.510	5.84	
Al	13	− 6045	−48279	12.00	9.50	2.28	0.570	3.46	
Ti	22	−16466	−55010	19.35	18.85	2.81	0.510	5.23	
Sr	38	− 7019	−45926	37.00	35.15	2.29	0.578	7.08	
Fe	26	−23854	−63480	22.25	22.25	2.66	0.525	4.48	

(注: Z, T*, S*, S $\rightarrow \gamma \rightarrow$ (付図 1) $\rightarrow$ C)

付表 5 励起状態の候補原子の L-J 定数(2)
Table A-5 L-J constant (2) of excited candidate atoms.

原子	原子番号 (Z)	有効量子数		L-J 定数		
		n	n_e	$\epsilon\sigma^6/k$	$\epsilon^*\sigma^{*6}/k$	ϵ^*/k
Li	3	2.0	4.0	1.02×10^6	4.65×10^7	5.01×10^2
Mn	25	3.7	3.7	2.79×10^6	2.79×10^6	3.50×10^2
Sc	21	3.7	3.7	1.51×10^7	3.14×10^7	7.90×10^2
Al	13	3.0	4.0	9.74×10^5	4.62×10^8	2.69×10^5
Ti	22	3.7	3.7	9.01×10^6	1.01×10^7	4.92×10^2
Sr	38	4.0	4.3	3.70×10^7	3.24×10^9	2.58×10^4
Fe	26	3.7	3.7	3.57×10^6	3.57×10^6	4.41×10^2

得られる. これらの値を $\Delta\nu$ の式に代入してシフト程度を計算した結果が本文の表 4 である.

付図1 C定数
Fig.A-1 C constant.

3. 原子密度と所要膜厚

光変換体フィルムに吸収される入射光の吸収程度は次式で表される。

$$A = 1 - e^{-NacL}$$

ここで、 N ：吸収原子の密度（原子数/cm³）

ac ：フィルムの吸収断面積（cm²/原子）

L ：吸収長（cm）

アルミナやシリカの典型的吸収断面積（ ac ）は大体 2×10^{-15} cm²/原子程度であり、吸収度（ A ）が95%以上たる為の膜厚＝フィルム厚（ N ）は、原子密度を入れて計算できる。計算結果は、下表である。

母体原子/発光原子密度比	フィルム厚さ
500 : 1	64nm
1000 : 1	128
2000 : 1	256
5000 : 1	640
10000 : 1	1280

必要なフィルム膜の厚さは、蛍光ランプ用蛍光体としては、実用的な範囲である。

参考文献

- (1) W. W. Piper, et al : J. Lumin., 8, p.344 (1974).
- (2) M. Toho, H. Kimura : LS-7., p.99 (1995).
- (3) USP 4719386 (Filed : Oct. 22, 1985. Inventor : M. Toho.)
USP 5227207 (Filed : Jan. 18, 1991. Inventor : M. Toho.), 他.
- (4) W. Grotrian : Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit Ein, Zwei und Drei Valenzelektronen, Berlin (1928).
- (5) C. Corliss, et al : Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventies Elements, NBS Monograph 53 (1962).
- (6) G. Herzberg : Atomic Spectra and Atomic Structure, 3-1 (1936).
- (7) W. R. Graham, et al : J. Chem. Phys., 55, p.2527 (1971).
- (8) D. W. Ball, et al : A Bibliography of Matrix Isolation Spectroscopy 1954-1985., Rice Univ. Press (Houston, Texas) (1988).
- (9) V. Bracken, et al : J. Chem. Phys., 107-14, p.5290 (1997).

- (10) B. Heary, J. G. McCaffrey : J. Chem. Phys., 110-8, p.3903 (1999).
- (11) D. Forney, et al : J. Chem. Phys., 104-13, p.4954 (1996).
- (12) R. N. Perutz : Chemical Reviews, 85-2, p.77 (1985).
- (13) S. Lowell, et al : Powder Surface Area and Porosity, Chapman and Hall (1984).
- (14) A. J. Barnes, et al : Matrix Isolation Spectroscopy. Reidel (1981).
- (15) J. Heinrichs : Phys. Rev., B2, p.518 (1970).
- (16) M. McCarty, G. W. Robinson : Mol. Phys., 2, p.415 (1959).
- (17) P. H. Barrett and T. K. McNab : Phys. Rev. Lett., 25, p.1601 (1970).
- (付1-1) J. Y. Roncin : J. Quant. Spectroscopy and Radiative Transfer, 11, p.1151 (1972).
- (付1-2) T. Kihara, et al : J. Phys. Society of Japan, 7, p.348 (1952).
- (付1-3) J. O. Hirshfelder : Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley (1954).
- (付1-4) R. A. Svehla : NASA Tech. Report R-132 (1962).
- (付1-4) R. C. Reid, et al : The Properties of Gases and Liquids-Third Edition, McGraw-Hill (1977).
- (付2-1) R. Bird et al : Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley (1954).
- (付2-2) J. Roncin : Chem. Phys. Lett., 3, p.408 (1969).
- (付2-3) M. Robin, et al : J. Mol. Spectroscopy, 33, p.274 (1970).

(受付日2000年4月20日/採録日2000年11月30日)

東方 眞（専門会員）

松下電工株式会社照明 R&D センター

1942年1月7日生。昭和41年3月名古屋大学大学院電子工学専攻修士課程修了。同年4月松下電工入社。以来、10年、大型調光制御システムの開発設計と放電灯電子点灯回路の研究開発に従事。昭和52年より新光源の研究開発に従事。光源技術研究所所長を経て、現在照明 R&D センター副所長。平成11年、照明学会賞受賞。照明学会会員。

木村 秀吉（非会員）

松下電工株式会社照明 R&D センター

1964年2月4日生。昭和63年3月九州大学大学院応用化学専攻修士課程修了。同年4月松下電工入社。以来、10年、新光源材料やLED応用の研究開発に従事。現在に至る。応用物理学会会員。