

非経験的相対論配置間相互作用計算による結晶中の
遷移金属イオン・希土類イオンの電子状態解析

Electronic structure analysis of transition-metal ions and rare-earth ions in crystals based on
non-empirical relativistic configuration-interaction calculations

(推薦研究)

代表研究者 関西学院大学 小笠原一禎 Kwansei Gakuin University Kazuyoshi Ogasawara

The “true electronic states” of various lanthanide compounds and transition-metal compounds have been investigated by the first-principles relativistic configuration interaction calculation program developed by the author. The following results have been obtained. (1) The long life time of the charge-transfer luminescence of Sr_2CeO_4 was found to originate from the symmetry of the molecular orbitals rather than the spin states. (2) The Eu ions in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ mainly occupy the BR site in the bulk and the aBR site on the surface. (3) The peak assignments of Ni $L_{2,3}$ -edge x-ray absorption near edge structures (XANES) of NiO and NiF_2 were confirmed by first-principles calculations. (4) A novel program for first-principles calculations of magnetic circular dichroism (MCD) of transition-metal $L_{2,3}$ -edge XANES has been developed. A problem in the applicability of the “sum rule” for 3d transition-metal oxides has been indicated. (5) The peak assignments of K^{1L^1} multiply ionized $\text{K}\beta$ emission spectra from Si and SiO_2 have been clarified for the first time.

研究目的

近年の電子状態計算プログラムの急速な進歩により、現在では第一原理分子動力学による構造最適化などの高度な計算も手軽に行えるようになってきている。しかしその一方で、イオン結晶中の希土類イオンの可視・紫外吸収スペクトルや遷移金属イオンの内殻励起スペクトルなどのうち、多重項構造が現れるスペクトルに関しては、依然として結晶場理論や孤立イオン計算に基づく半経験的な解析しか行われていない。これは、「相対論効果」と「多体効果」の共存という複雑さのために計算が困難であることが原因であり、この分野における第一原理計算がまだまだ未開拓の領域であることを示している。

このような現状を打開するため、代表研究者はこれまで、多電子系の Dirac 方程式を配置間相互作用(CI)法によって解く、「第一原理相対論 CI 計算プログラム」の開発を行ってきた。本研究では、研究代表者が独自に開発した上記計算プログラムを用いて、イオン結晶中の希土類イオンの可視・紫外吸収スペクトルや遷移金属イオンの内殻励起スペクトルなどを非経験的に解析することによって、種々の化合物中の希土類イオンや遷移金属イオンにおける「真の電子状態」を解明することを目的として研究を行った。

研究経過

1. Sr_2CeO_4 中の Ce^{4+} の電荷移動型遷移の起源の解明

Sr_2CeO_4 中の Ce^{4+} は電荷移動型発光 ($\text{Ce } 4f \rightarrow \text{O } 2p$) を示すことが実験的に報告されている。この発光の寿命は $35 \sim 65 \mu\text{s}$ 程度であり、通常の Ce^{3+} の $5d \rightarrow 4f$ 発光 (30 ns 程度) と比較して極めて長寿命である。その起源については、これまでのところ、「もともと基底状態においてスピン一重項状態であったものが、 $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ce } 4f$ の電荷移動励起に伴ってスピンの反転して三重項状態となるために、電荷移動型発光がスピン禁制遷移となり、長寿命となる。」と解釈されている[L. van Pieterson *et al.*, J. Electrochem. Soc. **147**, 4688 (2000).]。しかしながら、励起の際にスピンの反転する理由について、明確な議論は行われていない。そこで本研究では、この解釈の妥当性を検証するために、 Sr_2CeO_4 中の Ce^{4+} について、電荷移動状態を含む超大規模第一原理相対論 CI 計算を行い、電荷移動型遷移スペクトルの非経験的な予測を行うとともに、長寿命発光の起源について検討した。

2. 青色蛍光体 BAM における Eu^{2+} の占有サイトの検討

Plasma Display Panel (PDP) 用に広く用いられている青色蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+}) は、 β -アルミナ構造を有し、スピネルブロック間の Ba-O 層に Eu が存在していると考えられているが、層内における Eu の位置は明確にはわかっていない。Mishra らは、多重散乱法によるクラスター計算に基づいて、BAM における Eu^{2+} の $4f-5d$ 遷移スペクトルの計算を行い、その結果から、Eu が 3 つのサイト、つまり Beever-Ross (RB) サイト、anti-Beever-Ross (aBR) サイト、mid-Oxygen (mO) サイトを占有していると報告している[K.C. Mishra *et al.*, J. Lumin. **96** (2002) 95-105.]。BR サイトは、母体結晶における Ba のサイトであり、aBR サイトと mO サイトは格子間位置に対応する。また、Stephan らは、バンド計算を用いた全エネルギー計算の結果から、これら 3 種類のサイトの中で最も安定なサイトは aBR サイトであると報告している[M. Stephan *et al.*, Zeit. fur Phys. Chemie **215** (2001) 1397.]。しかしながら、これらの計算はいずれも一電子近似に基づくものであるため、詳細な解析には、多重項構造を考慮した、より現実的な計算が必要であると考えられる。そこで本研究では、これら 3 種のサイトを占有する Eu についてモデルクラスターを構築し、相対論 CI 法による $4f^7-4f^65d$ 遷移スペクトルおよび Eu L_3 吸収端 XANES の第一原理計算を行い、それらの結果に基づいて、Eu の占有サイトに関する検討を行った。

2. 遷移金属 $L_{2,3}$ 吸収端 XANES におけるリガンドホールの効果

遷移金属化合物の遷移金属 $L_{2,3}$ 吸収端における X 線吸収端近傍微細構造 (XANES) は、これまで、実験データを再現するようにパラメーターを決定する、という半経験的な手法によって解析されてきた。NiO および NiF_2 の Ni $L_{2,3}$ 吸収端 XANES については、この手法に、パラメーターとしてリガンドホールや伝導帯の効果を取り入れた手法で解析されているが、第一原理計算に基づく確証は得られていない。そこで本研究では、これらの化合物について、Ni $L_{2,3}$ 吸収端 XANES の第一原理計算を行い、実験スペクトルとの比較を行った。理論計算では、ピークの起源、特にリガンドホールの形成や伝導帯への励起の効果を明確にするために、以下の各条件で計算を行い、結果を比較した。

- (a) Ni $2p$, Ni $3d$ を主成分とする軌道のみ考慮
- (b) Ni $2p$, Ni $3d$, O $2p$ (F $2p$) を主成分とする軌道のみ考慮
- (c) Ni $2p$, Ni $3d$, O $2p$ (F $2p$), Ni $4s$ を主成分とする軌道のみ考慮

4. 遷移金属 $L_{2,3}$ 吸収端 XANES における MCD スペクトルの第一原理計算

遷移金属 $L_{2,3}$ 吸収端 XANES における磁気円偏光二色性 (MCD) スペクトルは化合物内の遷移金属イオンの持つ軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントを分離して求めるための有用な手法である。sum rule を適用することにより、実験スペクトルを積分するだけで、直接これらの量を求めることができる [P. Carra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 694.]. しかしながら、第一原理相対論 CI 計算を利用すれば、実験を行うことなく磁気モーメントを計算によって求めることが可能となるはずである。そこで本研究では、第一原理相対論 CI 計算プログラムを改良して磁場をかけた場合の計算に対応させるとともに吸収スペクトルの計算プログラムを円偏光に対応させ、多重項間遷移の吸収スペクトルにおける磁気円偏光二色性の第一原理計算を可能にした。具体的な例として、 CrO_2 の Cr $L_{2,3}$ 吸収端 XANES における MCD の第一原理計算を行い、実験スペクトルとの比較を行った。さらに波動関数から直接求めた磁気モーメントの値と理論スペクトルから sum rule を用いて求めた値を比較することにより、sum rule の妥当性についても検討した。

5. Si と SiO_2 の K^1L^1 多重イオン化 $\text{K}\beta$ X 線発光スペクトルの第一原理計算

Si と SiO の K^1L^1 多重イオン化状態からの X 線発光スペクトルは形状が良く似ているが、 SiO のスペクトルがややブロードになっている。これらのスペクトルにおけるピークの起源については、半経験的な解析が行われているが、明確な結論は得られていない [T. Yamamoto *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **109/110** (1996) 23.]. そこで本研究では、Si と SiO_2 の K^1L^1 多重イオン化 $\text{K}\beta$ X 線発光スペクトルの第一原理計算を行い、スペクトルの起源の解明を試みた。

考察

1. Sr_2CeO_4 中の Ce^{4+} の電荷移動型遷移の起源の解明

第一原理計算により求めた電荷移動励起準位のエネルギーと対応する吸収スペクトルを比較すると、電荷移動励起準位のうち、比較的低エネルギー側の準位への遷移確率は極めて低く、吸収スペクトルにほとんど寄与しないことが明らかとなった。発光の場合には、これらの準位が始状態になると考えられるため、計算結果は実験結果を定性的に再現している。また、分子軌道のエネルギー準位を比較すると、価電子帯上部の分子軌道は全て ungerade であり、同じく ungerade である Ce 4f 準位への遷移は軌道の対称性により電気双極子禁制となる。したがって、この結果は Sr_2CeO_4 中の Ce^{4+} において電荷移動型遷移が長寿命となる原因が、スピン状態よりもむしろ軌道の対称性に起因するものであることを示している。

2. 青色蛍光体 BAM における Eu^{2+} の占有サイトの検討

第一原理計算によって得られた各サイトの $4f^7-4f^65d$ 遷移の理論吸収スペクトルを実験励起スペクトルと比較すると、最も良い一致を示したのは aBR サイトであり、Eu の主要な占有サイトは aBR サイトであることが示唆された。一方、Eu L_3 吸収端 XANES の理論スペクトルと実験スペクトルとの比較からは、Eu の主要な占有サイトは BR サイトであることが示唆され、両者の間で異なる結果が得られた。しかしながら、XANES の場合には試料内部からの情報が得られ、 $4f^7-4f^65d$ 励起スペクトルの場合は試料の表面付近の情報のみが得られていることを考慮すると、これらの結果は、「試料内部では BR サイトの占有率が高く、試料表面では aBR サイトの占有率が高い」と考えることで矛盾なく説明することができる。

3. 遷移金属 $L_{2,3}$ 吸収端 XANES におけるリガンドホールの効果

第一原理計算によって得られたスペクトルと実験スペクトルを比較すると、最も考慮した軌道数の多い(c)の場合に全ての微細構造が再現され、ピークの起源も具体的な多電子波動関数の解析に基づいて明確に決定することができた。第一原理計算に基づくピークの帰属はこれまでの半経験的な解析結果と全く一致するものであり、これまでの解釈の妥当性を示すことができた。さらに、リガンドホールの形成による価数の混合状態についても、第一原理計算に基づいて定量的に評価することができた。

4. 遷移金属 $L_{2,3}$ 吸収端 XANES における MCD スペクトルの第一原理計算

第一原理計算によって得られた理論 MCD スペクトルから sum rule を用いて得られた軌道磁気モーメントおよびスピン磁気モーメントは実験 MCD スペクトルから sum rule を用いて得られた値と良い一致を示した。これは、第一原理計算によって MCD スペクトルが良く再現されていることを示している。一方、第一原理計算では、多電子の波動関数が具体的に

得られているため、波動関数から直接、軌道磁気モーメントおよびスピン磁気モーメントを計算することが可能である。波動関数から直接得られた値と、理論スペクトルから sum rule を用いて求めた値を比較すると、両者は一致せず、sum rule による解析結果に問題がある可能性が指摘された。sum rule を適用する際に、 L_2 吸収端と L_3 吸収端各々の積分値が必要となるが、 $3d$ 遷移金属酸化物においては、これらのスペクトルが配置間相互作用により混ざり、明確な分離が困難になるために、このような差が生じたものと考えられる。したがって、sum rule を用いて実験スペクトルから磁気モーメントを求める際には、このような問題を考慮に入れる必要があると考えられる。

5. Si と SiO_2 の K^1L^1 多重イオン化 $\text{K}\beta$ X 線発光スペクトルの第一原理計算

第一原理計算の結果より、Si の K^1L^1 多重イオン化 $\text{K}\beta$ X 線スペクトルは $\text{Si } 3s,3p \rightarrow \text{Si } 1s$ の遷移に対応するが、一電子近似計算では実験スペクトルを再現できず、多電子の計算を行って初めて再現されることがわかった。したがって、本質的に多体効果が重要である。一方、 SiO_2 の場合は、 $\text{Si } 3s,3p$ を占有する電子がもともと存在しないが、O $2p$ を主成分とする価電子帯に $\text{Si } 3s,3p$ の成分が混ざるために、ここからの発光により、同様なスペクトルが得られる。しかし、これだけでは、Si の場合と同様なスペクトルしか得られず、ブロードになることが説明できない。そこで、多重イオン化の際に一部の電子が O $2p$ から $\text{Si } 3s,3p$ 準位へ励起されるという効果 (Shake up) を考慮した計算を行うと、全ての微細構造が再現できることがわかった。

研究発表

口頭発表

1. 小笠原一禎、渡邊真太、豊島広朗、吉田尚史、石井琢悟、Mikhail G. Brik ; 「希土類添加蛍光体の第一原理に基づく光学スペクトルの解析」、応用物理学会結晶工学分科会 第 122 回研究会 (東京、2005)
2. 豊島 広朗、渡邊 真太、小笠原 一禎、吉田 尚史 ; 「 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ における $4f-5d$ 光吸収スペクトルの第一原理計算」応用物理学会 (東京、2005)
3. Hiroaki Toyoshima, Shinta Watanabe, Kazuyoshi Ogasawara, and Hisashi Yoshida; “First-principles calculations of $4f-5d$ optical absorption spectra in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ “, The 14th International Conference on Luminescence (Beijing, 2005)
4. Kazuyoshi Ogasawara, Mikhail G. Brik, Takugo Ishii, Hidekazu Ikeno, Isao Tanaka; “First-principles calculations of MLD and MCD in Cr $L_{2,3}$ -edge XANES of CrO_2 “, The 20th International Conference on X-ray and Inner-shell Processes (Melbourne, 2005).
5. Kazuyoshi Ogasawara , Takugo Ishii, Hidekazu Ikeno, Isao Tanaka, “First-principles Calculations of Transition-metal $L_{2,3}$ -edge Electron-energy-loss Near-edge Structures of

Transition-metal Oxides” European Congress on Advanced Materials and Processes (Prague, 2005)

6. 豊島 広朗、渡邊 真太、小笠原 一禎、吉田 尚史 ; 「BaMgAl₁₀O₁₇:Eu における Eu L₃-edge XANES スペクトルの第一原理計算」 応用物理学会 (東京、2006)

誌上発表

1. 小笠原一禎、渡邊真太、豊島広朗、吉田尚史、石井琢悟、Mikhail G. Brik ; 「希土類添加蛍光体の第一原理に基づく光学スペクトルの解析」、応用物理学会結晶工学分科会 第122回研究会テキスト (2005)
2. H. Toyoshima, S. Watanabe, K. Ogasawara, and H. Yoshida; “First-principles calculations of 4*f*-5*d* optical absorption spectra in BaMgAl₁₀O₁₇: Eu “, Journal of Luminescence (in press)
3. Kazuyoshi Ogasawara, Shinta Watanabe, Hiroaki Toyoshima, and Mikhail G. Brik, “First-principles calculations of 4*fⁿ*-4*fⁿ⁻¹*5*d* transition spectra”, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (in press)