

## 1E16

### ランタノイド三八ロゲン化物の hypersensitive 遷移に関する理論的研究

(慶大院理工) 畑中 美穂・藪下 聡

【序】ランタノイド(Ln)系の  $4f^N$  準位間の光学遷移(f-f 遷移)による発光・吸収は、パリティ禁制のためその振動子強度は微弱であるが、可視領域にシャープなピークを持つため、レーザー光源やバイオセンサーとして広く利用されてきた。それにも関わらず、その f-f 振動子強度は、伝統的な結晶場理論を発展させた Judd-Ofelt (JO) 理論<sup>[1]</sup>に基づいて議論されるのみで *ab initio* 計算はほとんど例がない。JO 理論によると、Ln の f-f 遷移は、 $4f^N$  状態に  $4f^{N-1}5d$  準位が一部混入することで許容になるとされており、その振動子強度  $f$  は以下のように 3 つのパラメータ  $\tau_\lambda$  を用いて表わされる。

$$f = \sum_{\lambda=2,4,6} \tau_\lambda \frac{\omega_{FI}}{2J+1} \left\langle \Psi_F(2S'+1 L_{J'}) \left\| U^{(\lambda)} \right\| \Psi_I(2S+1 L_J) \right\rangle^2 \quad (1)$$

ここで、 $\omega_{FI}$  は励起エネルギー、 $U^{(\lambda)}$  は  $\lambda$  階の既約テンソル演算子を表し、周囲の環境の影響は  $\tau_\lambda$  に集約される。(1)の  $\tau_\lambda$  を半経験的に決定することで、多くの Ln 系の f-f 振動子強度を定量的に評価できるが、他方、理論計算で求めた  $\tau_\lambda$  では、矛盾した結果になることも報告されている。その最たる例が、ランタノイド三八ロゲン化物  $\text{LnX}_3$  系の "hypersensitive 遷移" である。hypersensitive 遷移とは、f-f 遷移のうち、振動子強度が環境の変化に対して敏感に変化するものを指す。例えば気相中の  $\text{NdL}_3$  分子の hypersensitive 遷移の振動子強度は、結晶や溶液中の  $\text{Nd}^{3+}$  に比べて、100 倍程度大きな値を持つことが知られている<sup>[2]</sup>。

元来 JO 理論による(1)式の  $\tau_2$  には静的な結晶場による奇のパリティ成分だけが考慮される。上記の問題の解明のために、配位子の分極型励起を考慮した動的結合 (DC) モデル<sup>[3]</sup>が提唱された。このモデルの場合は、JO 理論による(1)式の  $\tau_2$  を、値のずっと大きな hypersensitive 遷移の敏感さを表現する (2)式の  $\tau_2(\text{dc})$  で置き換えて振動子強度を評価することになる。

$$\tau_2(\text{dc}) = \frac{28}{5} \left\langle 4f \left| r^2 \right| 4f \right\rangle^2 \sum_{m=0}^3 (2 - \delta_0^m) \left| \sum_L \alpha(L) R_L^{-4} C_{-m}^3(L) \right|^2 \quad (2)$$

ここで  $\alpha(L)$  は配位子 L の分極率、 $R_L$  は Ln と配位子の核間距離を表す。さらに我々は、*ab initio* 計算による f-f 振動子強度の解析により、配位子の分極型励起に加えて、配位子から Ln への電荷移動 (LMCT) 配置の寄与も無視できないことを示してきた<sup>[4]</sup>。*Ab initio* 計算による f-f 遷移の遷移双極子モーメント (TDM) の結果は本来、 $\mathbf{M}_{FI}(\text{ab}) = \mathbf{M}_{FI}(\text{JO}) + \mathbf{M}_{FI}(\text{DC}) + \mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT}) + \dots$  のように表現される。この時、(1)式の  $\tau_2$  は、 $(\mathbf{M}_{FI}(\text{JO}) + \mathbf{M}_{FI}(\text{DC}) + \mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT}) + \dots)^2$  に比例する量を表現するため、*ab initio* 計算から(1)式にしたがって逆算した  $\tau_2$  の値は、各励起成分の TDM の相対位相にも依存し、DC と LMCT の寄与の間の干渉を含むことになる。

そこで、本研究では (i) hypersensitive 遷移の機構は全ての Ln で共通しているのか、(ii)  $\omega_{FI}$ ,  $f$  の *ab initio* 計算値から(1)式より逆算した  $\tau_2(\text{ab})$  と、DC モデルから得られる  $\tau_2(\text{dc})$  を比較することで、 $\tau_2(\text{dc})$  に含まれる量を *ab initio* 計算で算出して、 $\tau_2$  を定量的に見積もることが可能かどうかを検証する。

【計算方法】  $\text{LnX}_3$  (Ln = Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; X = Cl, Br, I) には、Sakai らのモデル内殻ポテンシャル<sup>[5]</sup>を用い、Ln の  $4f^N$  を参照関数とし、 $\text{Ln}^{3+}$  の  $4f^N 5s^2 5p^6$  及び  $\text{X}^{-3}$  の  $(ns^2 np^6)_3$  からの 1 電子励起のみを考慮したスピン軌道 CI 計算を行った。振動子強度  $f$  の計算は、GUGA を用いた遷移密度行列計算プログラムを COLUMBUS に実装して行った。また、 $\tau_2(\text{dc})$  中の  $r^2$  の期待値は  $\text{Ln}^{3+}$  の  $4f^N$  の状態平均 SCF で、 $\text{X}^-$  の分極率は RHF 法で計算した。

**【結果】** LnI<sub>3</sub> の hypersensitive 遷移の振動子強度を表 1 に、 $\tau_2$  の *ab initio* 計算値  $\tau_2(\text{ab})$  と DC モデルによる計算値  $\tau_2(\text{dc})$  を図 1 に示す。主に Ln 収縮を反映して  $\tau_2(\text{dc})$  は原子番号と共に単調に減少するが、 $\tau_2(\text{ab})$  は、概ね原子番号と共に減少するものの、EuX<sub>3</sub> で特に小さな値を持ち、TbX<sub>3</sub> で再び大きくなるという異なる振る舞いが見られた。そこで、この原因を探るため、DC モデルでは考慮されていない、つまり  $\tau_2(\text{dc})$  には含まれない LMCT、MLCT 配置の混入の効果に着目した。

遷移双極子モーメントに支配的に寄与する配置は？

まず、遷移双極子モーメント(TDM)を次式にしたがって、分子軌道基底から原子軌道基底を用いた表記に変換し、どの原子軌道を含む項が最も大きく TDM の値に寄与するかを調べた。

$$\mathbf{M}_{FI} = \sum_{i,j}^{MO} \langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \Psi_F | \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | \Psi_I \rangle = \sum_{r,s}^{AO} \langle \phi_r | \mathbf{r} | \phi_s \rangle \langle \Psi_F | \sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma} | \Psi_I \rangle \quad (3)$$

その結果、いずれの LnX<sub>3</sub> についても、主配置 (4f<sup>N</sup>) と配位子の分極型励起の配置 (4f<sup>N</sup> X<sub>3</sub> X<sub>3</sub><sup>\*</sup>) の間の TDM の寄与  $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$  が最も大きいこと、LMCT 配置の寄与は僅かながらあるが、MLCT 配置の寄与は更に小さく無視できることが分かった。

Hypersensitive 遷移の終状態の波動関数に対する LMCT 配置の混ざり具合は？

次に、hypersensitive 遷移の終状態の波動関数への LMCT 配置の混入率と  $\tau_2(\text{ab})$  の相関を調べた。終状態に含まれる LMCT 配置のうち、始状態の主配置 (4f<sup>N</sup>) からの 1 電子励起で表される LMCT 配置 (4f<sup>N</sup> X<sub>3</sub> Ln<sup>\*</sup>) だけが、TDM に寄与する。そこでまず、(i) MO 基底の遷移密度行列の中から、TDM の値に支配的な寄与を与えるブロックである二電子占有軌道 × (活性軌道+空軌道) の部分を取り出して特異値分解を行い、ブロック内を標準形(広義の対角形)に変換し、0 でない行列要素を二電子占有軌道の個数だけに減らす。(ii) 始状態における二電子占有 X<sub>3</sub> 軌道から終状態における空 Ln 軌道に移動した電荷の量を見積もる、という解析方法によって、LMCT 準位が特に低い EuX<sub>3</sub> でその重みが大きくなること、その重み大きい遷移ほど、 $\tau_2(\text{ab})$  が小さくなること、つまり  $\mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT})$  は  $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$  に対して逆位相であることが分かった。

ここから言えることは？

LnX<sub>3</sub> の hypersensitive 遷移の TDM を、DC 機構由来の寄与  $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$  と、LMCT 由来の寄与  $\mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT})$  に分けると、(i)  $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$  が最も大きな値を持ち、(ii)  $\mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT})$  は  $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$  の逆位相になっていて、(iii) LMCT 準位の低い EuX<sub>3</sub> 系で、特に  $\mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT})$  の効果が大きく働くことが分かった。

以上から、 $\tau_2(\text{dc})$  に含まれる各パラメタに *ab initio* 計算値を代入しても、LMCT 配置の混入の効果が大きい分子系では、定性的な  $\tau_2$  の振る舞いすら予測することができないということが分かった。

表 1: LnI<sub>3</sub> の振動子強度  $f \times 10^6$

Ln 4f <sup>N</sup>	Transitions	$f$	Exptl. [2]
Pr 4f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub> <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	74.9	40.0
Nd 4f <sup>3</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	444.0	530.0
Ho 4f <sup>10</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub> <sup>5</sup> G <sub>6</sub>	358.5	500.0
Er 4f <sup>11</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	67.9	95.5
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	237.9	-
Tm 4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub> <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	14.7	10.7
	<sup>3</sup> H <sub>6</sub> <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	32.6	25.3

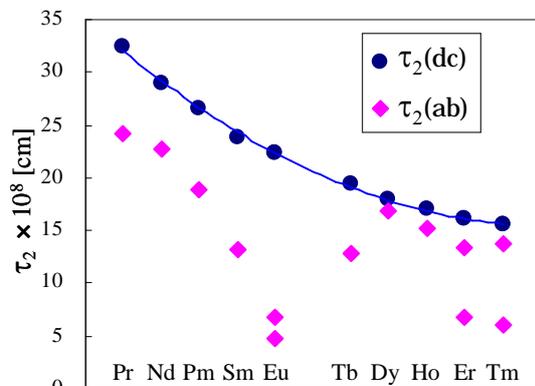


図 1: LnI<sub>3</sub> の  $\tau_2$

(図 1 で 1 つの Ln に 2 種のプロットがあるものは、hypersensitive 遷移が 2 種類あり、それぞれの  $f$  から  $\tau_2$  を求めた)

**【参考文献】** [1] (i) B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750. (ii) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511. [2] D. M. Gruen, *et al. Adv. Chem. Ser.* **71** (1967) 102. [3] S. F. Mason, *et. al., Mol. Phys.* **30**, 1829 (1975). [4] M. Hatanaka, *et. al, J. Phys. Chem. A* **113**, 12615 (2009). [5] Y. Sakai *et al., J. Mol. Struct. (Theochem)* **451** (1998) 143.