

**Ab initio** 量子化学計算による  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  の  $4f \rightarrow 5d$  遷移の解析*Ab initio* Theoretical Study of  $4f \rightarrow 5d$  Transitions in  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 

東芝研開セ ◯相賀 史彦, 平松 亮介, 石田 邦夫

Toshiba Corporation, Corporate R&amp;D Center, ◯Fumihiko Aiga, Ryosuke Hiramatsu, Kunio Ishida

E-mail: fumihiko.aiga@toshiba.co.jp

【はじめに】結晶に賦活された  $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f \rightarrow 5d$  遷移の第一原理的解析は、周囲に点電荷を配置したクラスターモデルを用いた  $X\alpha$  法による解析[1]や、周期境界条件のバンド計算による解析[2]などが報告されている。一方、Embedded Cluster モデルを用いて非動的および動的電子相関を考慮した *ab initio* 量子化学計算による解析は、Seijo らによって種々のランタニドについて報告があるものの[3]、 $\text{Eu}^{2+}$  については報告がない。そこで今回、我々が実施した Embedded Cluster モデルを用いた *ab initio* 量子化学計算による  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  の  $4f \rightarrow 5d$  遷移の解析[4]を報告する。

【計算方法】 $(\text{EuF}_8)^6$  クラスターの周囲に擬ポテンシャルおよび点電荷を配置することにより結晶の効果を考慮した。電子状態計算は、Eu の  $4f$ ,  $5d$ ,  $5p$  軌道を活性空間とする状態平均 CASSCF および CASPT2 で評価し、スピン軌道相互作用を考慮して遷移モーメントを計算した。

【結果】まず電子状態計算の精度を確認するために、表 1 に自由な  $\text{Eu}^{2+}$  イオンのイオン化エネルギーと遷移エネルギーを示す。CASPT2 レベルの計算値は、実験値と比較的よい一致を示すことが確認できる。次に、図 1 に  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  の  $4f \rightarrow 5d(e_g)$  の吸収スペクトルを示す。計算で得られた個々の線スペクトルに対して  $\sigma = 0.05$  eV のガウス関数で広がりを与えてプロファイルを求めた。計算で得られたスペクトルはエネルギーシフトをしていないが、実験と比較的よい一致を示している。発表では、Eu の  $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$  軌道を活性空間とした場合の結果についても報告する。

表 1 自由な  $\text{Eu}^{2+}$  のイオン化エネルギーと  
遷移エネルギー

	CASPT2	Experiment
イオン化エネルギー (eV)		
$\text{Eu}^{2+} (4f)^7 8S \rightarrow \text{Eu}^{3+} (4f)^6 7F$	25.26	$24.92 \pm 0.10$
遷移エネルギー ( $\text{cm}^{-1}$ )		
$(4f)^7 8S \rightarrow (4f)^7 6P$	29899	28414
$(4f)^7 8S \rightarrow (4f)^6(5d)^1 8H$	37165	36789

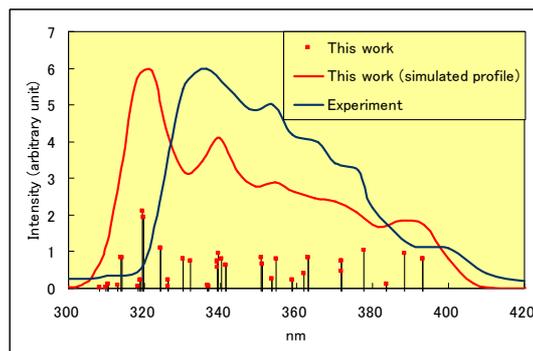


図 1  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  の吸収スペクトル

- [1] H. Toyoshima, S. Watanabe, K. Ogasawara, H. Yoshida, J. Lumin. 122-123 (2007) 104–106.  
 [2] M. Ishida, Y. Imanari, T. Isobe, S. Kuze, T. Ezuhara, T. Umeda, K. Ohno, S. Miyazaki, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 384202.  
 [3] L. Ning, C. Wu, L. Li, L. Lin, C. Duan, Y. Zhang, L. Seijo, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 18419–18426.  
 [4] F. Aiga, R. Hiramatsu, K. Ishida, J. Lumin. 145 (2014) 951-955.