Alkali halide 中の Au⁻イオンにおける光吸収スペクトルの第一原理計算

藤川和浩^A、吉田尚史^{A,B}、小笠原一禎^A、河相武利^C

関西学院大学大学院 理工学研究科^A NEC ライティング株式会社 開発本部 開発部^B 大阪府立大学大学院 理学系研究科^C

First-Principles calculation of absorption spectra of Au⁻ ions in alkali halides

Kazuhiro Fujikawa^A, Hisashi Yoshida^{A,B}, Kazuyoshi Ogasawara^A and Taketoshi Kawai^C

Depertment of Science and Technology, Kwansei Gakuin University^A Research and Development Division, NEC Lighting Ltd.^B Graduate School of Science, Osaka Prefecture University^C

We have performed the calculations of optical spectra for Au⁻ centers using the relativistic first-principles methods. Recently, the experimental absorption spectra of Au⁻ ion in the CsBr crystals under the heavy UV-light irradiation were reported. The A and C absorption bands originated from Au⁻ ions are observed at 3.91 and 5.11 eV, respectively. In addition, the new bands in the energy range between the A and C bands observed with the UV-light irradiation. Although it is considered that these bands were attributed to formation of $(CsAu)_n$ clusters, there is no clear evidence for them. In this present work, first-principles many-electron calculations were performed for Au⁻ monomers and dimers centers in caesium halide crystals. The theoretical absorption spectra indicate that the C band is attributed to 5d 6p transitions of Au⁻ ions and new bands are originated from dimer Au⁻ centers.

1.はじめに

最外殻にns²電子配置を持つイオン(TT⁺ 型イオン)を不純物として含むアルカリ ハライドの吸収スペクトルは、母体吸収 の低エネルギー領域にいくつかの特徴的 な吸収バンドが存在することが知られて いる。しかしながら、金(Au)イオンなど の陰イオンセンターについては、報告例 が少なく、いまだ良くわかっていない。 河相らは、臭化セシウム(CsBr)にAu⁻イオ ンを添加した結晶において、UV 光照射 より、3.91 eV(Aバンド)および 5.11 eV(C バンド)のメイン吸収帯の間に、新たな 吸収帯(4.6eV帯)が観測されることを報 告した[1-3]。この光照射時間に対して吸 収強度が増加する吸収帯は、UV 光照射 によって形成されたナノクラスター (AuCs)nに起因すると考えられている。し かしながら、この Au⁻の凝集機構につい ては良くわかっておらず、さらに新たな 吸収帯の起源についてはいまだ不明確で ある。

我々は、これらの吸収帯の起源を明ら かにするために、セシウムハライド中に

おける Au センターの第一原理電子状態 計算による解析を試みた。一般に、原子 番号 50番以上では、スピン軌道相互作用 および内殻収縮に伴う相対論効果が顕著 であるが、ほとんどの分子状態計算プロ グラムでは、古典的なシュレディンガー 方程式を用いた非相対論近似計算が行わ れている。一方、DV-X 法では4成分の ディラック方程式による相対論的計算が、 非相対論近似計算と同等の精度で可能で ある。本研究では、まず Auイオンにお ける電子状態を非相対論および相対論 DV-X プログラムを用いて計算した。さ らに、CsBr 結晶中の具体的な Au の monomer center および dimer center のクラス ターモデルを構築し、その電子状態およ び理論吸収スペクトルの計算を行ったの で、報告する。

2.計算方法

電子状態計算プログラムは、足立らに より開発された DV-X 法プログラムお よび相対論 DV-X 法プログラムを用い た[4-5]。本研究では、TI⁺型自由イオンの 原子軌道エネルギーについて、それぞれ のプログラムを用いて計算し、相対論効 果について考察した。具体的な結晶中の Auセンターの計算には、多体効果を考慮 できる相対論配置間相互作用(相対論CI 法)プログラムである相対論DVME法[6] を用いた。この計算手法では、相対論一 電子分子軌道を用いて、スレーター行列 式を構築し、多電子系の基底関数とする。 多電子系波動関数およびエネルギー準位 は、多電子系ディラックハミルトニアン を対角化することによって得られる。さ らに、具体的な多電子系波動関数より、 電気双極子遷移の振動子強度を計算し、 ガウス関数で畳み込むことで、理論吸収 スペクトルを計算した。

理論吸収スペクトルの計算では、CsBr 結晶[7]中のBrイオンをAuイオンで置 換した結晶パラメータを用いて、Fig.1に 示すようなAu の monomer centerと dimer centerのクラスターモデルを構築した。さ らに周囲の原子の影響を、原子位置に点 電荷を配置したマーデルングポテンシャ ルで考慮した。





Drawn using VICS-II developed by Momma, Dilanian and Izumi.

Fig. 1 Cluster model of CsBr:Au.

(a) monomer center (b) dimer center

3.結果と考察

3.1 TI⁺型自由イオンの原子軌道エネル ギー

Fig. 2 に非相対論 DV-X 法と相対論DV-X 法によって計算した HOMO を基準にした TI⁺型自由イオンの原子軌道エネルギーを示す。相対論計算における 5d

軌道および 6p 軌道は、スピン軌道相互作 用による二つの分裂を示す。図より、相 対論効果によって 5d 軌道のエネルギー 準位が相対的に上昇していることがわか る。特に Au においては、5d 軌道と 6s 軌 道とのエネルギー差が非常に小さくなり、 ほかのイオンとは異なる電子状態となっ ている。したがって、Au イオンでは他の TI⁺型イオンと比べて相対論効果を考慮 することが重要であることがわかる。



(b) relativistic calculation

さらに、TI⁺型イオンに起因する光吸収は、 s p許容遷移であることが知られているが、本結果はAu⁻センターにおいて、

6s 6p 遷移と近いエネルギー領域に、5d 6p 許容遷移に起因する吸収が観測される可能性を示している。

3.2 CsBr 中の Au⁻イオンの多電子状態 および理論吸収スペクトル

Fig. 3は、相対論 DVME 法によって計 算した CsBr:Au⁻の monomer center および dimer center のクラスターモデルによる理 論吸収スペクトルである。それぞれの図 には、各多電子エネルギー準位とその準 位に対する配置の成分解析の結果も示す。 Fig. 3 (a) の monomer center model の結果で は、4.1 eV および 5.8 eV にピークをもつ 理論吸収スペクトルが得られた。この結 果は、実験スペクトルで観測される A バ ンド(3.91 eV)およびCバンド(5.11 eV) の結果とほぼ一致すると考える。注目す べきは、エネルギー準位での成分解析の 結果で、AバンドとCバンドの起源が異 なることである。すなわち、Aバンドは 主に 6s 6p 遷移であるが、C バンドは 6p遷移に起因することがわかる。こ 5d のCバンドの起源は、これまで TI⁺型セン ターの光吸収の起源として考えられてい た事実と異なる。これは、前節で考察し たように、Auイオンの 5d 軌道が 6s 軌道 と非常に近い状態にあることに起因して いると考えられる。

一方で、Fig.3 (b) の dimer center model で は、A バンド、C バンド共に大きく分け て二つに分裂していることがわかる。C バンドの二つに分かれたピークの内、低 エネルギー側(5.7 eV)に観測されるピー クは、相対的なエネルギー位置から考え て、UV 光照射により実験的に観測され る新たな吸収帯のピーク位置(4.6 eV)と ー致すると考える。したがって、UV 光 照射により出現する 4.6 eV 帯の起源は、 Au⁻ dimer center などのクラスター形成に よるものと結論する。





(a) monomer center model(b) dimer center model

4. 結論

本研究では CsBr 中の Au⁻中心における 多重項状態および吸収スペクトルの第一 原理計算を行った。計算の結果、理論吸 収スペクトルは実験スペクトルの特徴と よい一致を示し、Au⁻センターのCバンド は、5d 6p 遷移に起因することを示した。 さらに、UV 光照射により出現する新た な吸収帯を再現するピークが dimer center model での計算結果により示された。こ のことから、新たな吸収帯は Au⁻ dimer center に起因すると考えられる。

このように多体効果を考慮した第一原 理相対論電子状態計算は、アルカリハラ イド中の重金属イオンセンターの光吸収 の解析に有効である。今後、CsClおよび CsI中などでのAuイオンセンターについ ても解析を行い、TI⁺型センターとの比較、 検討を行う予定である。

参考文献

- T. Kawai *et al*, phys. stat. sol. (b), **243**, 2, 488 (2006).
- [2] T. Kawai *et al*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 8, 2353 (2004).
- [3] 河相武利,固体物理,40,45(2005).
- [4] H. Adachi *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **45**, 875 (1978).
- [5] A. Rosén et al, Chem. Phys., 65, 3629 (1976).
- [6] K. Ogasawara *et al*, Phys Rev B, **64**, 115413 (2001).
- [7] P. Davey, Phys. Rev., **21**, 143 (1923).