

# 主 論 文 要 旨

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	畑中 美穂
主 論 文 題 目： Theoretical study on the f - f transition intensities of lanthanide trihalide systems (ランタニド三ハロゲン化物の f-f 遷移強度に関する理論的研究)				
(内容の要旨)				
<p>ランタニド (Ln) 系の <math>4f^N</math> 準位間の光学遷移 (f - f 遷移) による発光・吸収の振動子強度は、従来、半経験的な Judd-Ofelt 理論に基づいて広く研究されてきた。<math>4f</math> 電子は外側にある閉殻の <math>5s</math>、<math>5p</math> 電子に遮蔽されるため、ほとんどの f - f 遷移の振動子強度は、周囲の環境の変化にあまり依存しない。しかし、f - f 遷移の中には、例外的に、振動子強度のみが環境の変化に対して敏感に変化する遷移「hypersensitive 遷移」がいくつか存在し、特にランタニド三ハロゲン化物 <math>LnX_3</math> の hypersensitive 遷移が格段に大きな振動子強度をもつことが知られている。しかし、このように特定の遷移の振動子強度だけが敏感に変化する原因について、これまで明らかにされていなかった。そこで、本研究では、<math>LnX_3</math> の振動子強度を多参照スピン軌道配置間相互作用 (MRSOCI) 法によって計算し、f - f 遷移が振動子強度を持つ機構や、敏感さの原因について調べることを目的とした。</p> <p>第一章では、ランタニドの f - f 遷移、hypersensitive 遷移に関する基礎事項や背景について説明した。</p> <p>第二章では、従来、f - f 遷移の振動子強度の計算に用いられてきた半経験的理論やモデルについて述べた。また、MRSOCI 計算を高速かつ高効率に行うためのユニタリー群を用いたアルゴリズムの概要を述べ、さらに、振動子強度の計算への応用について議論した。</p> <p>第三章では、上記のプログラムを用いて、<math>PrX_3</math>、<math>TmX_3</math> (<math>X = Br, I</math>) の振動子強度を求めた。また、hypersensitivity の原因について調べるために、分子振動や <math>4f^N 15d</math> などの配置の混入が振動子強度に及ぼす効果に着目し、その結果、振動子強度に支配的に寄与するのは、<math>4f^N</math> 配置と配位子内の分極型励起配置の間の行列要素である、つまり、従来、動的結合 (dynamic-coupling DC) モデルで説明されていた機構が主機構であることを明らかにした。</p> <p>第四章では、<math>LnBr_3</math> (<math>Ln = Pr - Tm, Gd</math> は除く) について、2 種類の Judd-Ofelt 強度パラメタ <math>\tau_2</math>、つまり、DC モデルから得られる <math>\tau_2</math> と MRSOCI 計算から得られる <math>\tau_2</math> を比較することによって、f - f 振動子強度の機構を議論した。その結果、両者の値は同じオーダーの大きさであり、f - f 遷移の振動子強度の機構は、主に DC 機構で説明できることを確認した。また、2 種のパラメタが、定量的に異なる原因について、分極遮蔽効果と配位子から Ln への電荷移動 (LMCT) の効果に着目して議論した。</p> <p>第五章では、<math>LnCl_3</math>、<math>LnI_3</math> についても同様に計算し、f - f 遷移の振動子強度の機構について包括的な説明を与えた。f - f 遷移の振動子強度を別の視点から見るために、遷移双極子モーメントの空間分布や、パラメタ <math>\tau_2</math> と配位子から Ln への平均電荷移動量の関係について議論した。その結果、LMCT 配置や Ln 内の分極型励起配置も f - f 遷移の振動子強度に寄与しており、DC モデルの寄与と共に、これらの効果も同時に考慮して強度を見積もる必要があることを明らかにした。</p>				

## SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Science and Technology	Student Identification Number	SURNAME, First name HATANAKA, Miho
Title  Theoretical study on the f-f transition intensities of lanthanide trihalide systems		
Abstract <p>The photo-absorption and emission intensities of intra-<math>4f^N</math> transitions (f-f transitions) in lanthanide systems have been extensively studied with the semi-empirical Judd-Ofelt theory. The oscillator strengths of most f-f transitions are insensitive to a change of surrounding environment because 4f electrons are shielded by the closed-shell 5s and 5p electrons from outside. However, there are some exceptional transitions, the so called hypersensitive transitions, whose intensities are very sensitive to a change of surrounding environment and the reason of hypersensitivity has not been clarified. Lanthanide trihalide systems (<math>\text{LnX}_3</math>) have been known to have notably large oscillator strengths of hypersensitive transitions. In this thesis, oscillator strengths of <math>\text{LnX}_3</math> are studied with the multi-reference spin-orbit configuration interaction (MRSOCI) method and the origin of the f-f intensities and hypersensitivity are examined.</p> <p>In chapter 1, fundamental terms and the backgrounds of f-f transitions and hypersensitive transitions are reviewed.</p> <p>In chapter 2, the previous semi-empirical theories and several models for f-f transition intensities are explained. Additionally, a brief survey about the graphical unitary group approach, which is a key element to reduce the computational efforts for MRSOCI calculations, is presented and the applications to intensity calculations are discussed.</p> <p>In chapter 3, the oscillator strengths of <math>\text{PrX}_3</math> and <math>\text{TmX}_3</math> (<math>\text{X} = \text{Br}, \text{I}</math>) are calculated with the above program. Furthermore, the origin of f-f transition intensities is examined focusing on the effect of molecular vibrations, f-d mixing, and other configuration mixings and it is clarified that the matrix elements between the <math>4f^N</math> and intra-ligand excitation configurations have dominant contributions to the f-f intensities, supporting the previously proposed dynamic-coupling model.</p> <p>In chapter 4, the origin of f-f transition intensities is discussed by comparing the two Judd-Ofelt intensity parameters <math>\tau_2</math> evaluated with the dynamic-coupling model and those with the MRSOCI calculations for <math>\text{LnBr}_3</math> (<math>\text{Ln} = \text{Pr}</math> through <math>\text{Tm}</math> except for <math>\text{Gd}</math>). These two kinds of intensity parameters are in the same order of magnitude, implying that the dynamic-coupling model has a dominant contribution to the intensities. The difference between the two parameters is discussed focusing on the polarization shielding effect and the ligand to metal charge transfer (LMCT).</p> <p>In chapter 5, a comprehensive mechanistic explanation is given for the origin of f-f intensities by comparing <math>\text{LnCl}_3</math> and <math>\text{LnI}_3</math> as well. To have a different perspective on the origin of f-f intensities, the spatial distributions of the transition dipole moments and the relation between the parameters <math>\tau_2</math> and the averaged amount of LMCT are considered. It is clarified that the mixing of LMCT and intra-Ln excitation configurations also affect the intensities and they must be considered simultaneously.</p>		