

タングステン酸塩化合物の固体電子構造と光物性
Electronic structure and luminescent properties of tungstates

京都大学 大学院人間・環境学研究科 田部研究室 上田 純平

研究成果概要

CaWO_4 (灰重石) を代表とするタングステン酸塩は、紫外線または放射線励起により $\text{W}5\text{d}-\text{O}2\text{p}$ 軌道間での電荷移動(CT)遷移による高効率な可視蛍光を示すことから、多くの化合物で蛍光体・シンチレータ応用が研究されてきた。我々はこれまでにイオン半径が大きな Cl^- イオンを導入することにより W^{6+} イオンまわりの局所構造が特異な四方ピラミッド型となる酸塩化物 $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$ において、酸化物 Ca_3WO_6 と比較して発光波長は長波長シフト、吸収端は短波長シフトすることを実験的に見出した。

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、密度汎関数理論(DFT)による酸ハロゲン化物 $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$ および酸化物 Ca_3WO_6 の構造最適化および電子状態計算を行い、吸収波長のシフトの化学的・構造的な原因を考察した。ここで原子量の大きな W を含むため相対論効果を議論する必要があるため、ZORA ハミルトニアンを用いて電子構造に対するスピン軌道相互作用の影響を考慮した。計算されたバンド図から、 $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$ および Ca_3WO_6 の両方において価電子帯上端・伝導帯下端のエネルギーは ± 0.25 eV 程度の波数依存性を示した。計算されたバンドギャップはそれぞれ、 $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$ では 3.440 eV、 Ca_3WO_6 では 3.087 eV であり、 $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$ における吸収端の短波長シフトと同じ傾向を示していた。

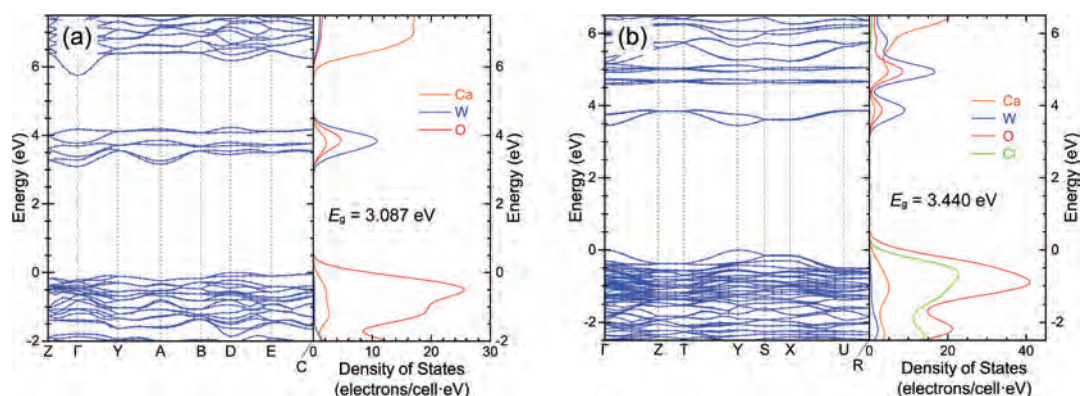


Figure 1. Band structure and PDOS curves of (a) Ca_3WO_6 and (b) $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$.

発表論文(謝辞あり)

1. Yuuki Kitagawa, Shota Takemura, Daigorou Hirai, Zenji Hiroi, Kazuyoshi Ogasawara, Jumpei Ueda, Setsuhisa Tanabe, "Characterization of Charge Transfer Luminescence of $[\text{WO}_6]^{6-}$ Octahedron and $[\text{WO}_5]^{4-}$ Square Pyramid with Ab Initio Energy Level Calculation" *Inorg. Chem.*, under revision.