



Title	Materials design of transition metal luminescent centers based on model construction via quasiparticle self-consistent GW method
Author(s)	齋藤, 悠宇
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105444
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (齋藤 悠宇)	
論文題名	Materials design of transition metal luminescent centers based on model construction via quasiparticle self-consistent <i>GW</i> method (準粒子自己無撞着 <i>GW</i> 法に基づく遷移金属発光中心のモデル化と材料設計)
論文内容の要旨 持続可能社会やIoTを活用したスマート社会の実現に向け発光材料の低消費電力化・高機能化が求められている。絶縁体中の遷移金属不純物は古くから発光中心として固体レーザーや蛍光体に用いられており、近年ではバイオセンシングへの応用や演色性改善の観点から近赤外・赤色蛍光体が注目され、量子センシング技術への展開も期待されている。これらの発光中心の特性理解と材料設計には第一原理計算が重要であるが、1体のハミルトニアンを解く一般的な第一原理計算手法では多重項励起を記述できない。そのため、発光中心の光学特性を第一原理的に解析可能な新手法の開発と近赤外蛍光体の光学特性の解析・材料設計を目的として研究を行った。本論文は7章で構成されており、第1章に背景・目的、第2章に理論・計算手法、第3章から第6章に計算結果をまとめ、第7章で総括した。 第2章では本研究に関連する理論と第一原理計算手法を説明した。遷移金属発光中心の多重項励起を取り扱うために、結晶中遷移金属発光中心の多体モデルハミルトニアン(MBH)を高精度な第一原理計算手法である準粒子自己無撞着<i>GW</i>(QSGW)法に基づいて構築する手法(MBH-QSGW法)を提案した。この手法ではQSGW法で得られる1体のハミルトニアンと平均場近似を適用したMBHの固有値が一致するようにMBHの有効Coulomb相互作用・結晶場パラメータを決定し、MBHの厳密対角化によって多重項エネルギー構造を計算することができる。 第3章では、開発したMBH-QSGW法を典型的な発光中心である遷移金属不純物ドーパント α-Al₂O₃と自由イオンに適用し、QSGWの3<i>d</i>電子状態を再現するように最適化したMBHの有効Coulomb相互作用や結晶場パラメータが実験の解析結果と同程度となることを確認した。3<i>d</i>電子占有数の増加に伴い有効Coulomb相互作用が増加する傾向や物質中での有効Coulomb相互作用の遮蔽効果を再現した。また、α-Al₂O₃中Cr³⁺やV³⁺、Cr⁴⁺に対してMBH-QSGW法による多重項励起エネルギーの計算を行い、計算結果は実験の解析結果と比較して10%程度の誤差で一致した。 第4章では励起状態の電子配置に固定した構造緩和を行い、得られた構造に対して励起エネルギーをMBH-QSGW法で求めることにより、フォノンを介した非放射遷移過程のモデル計算を行った。α-Al₂O₃:Cr³⁺において、1次元配位座標図を第一原理計算によって描くことで²Eでは構造変化が小さく狭域な発光、⁴T₂では構造変化が大きく広域な発光が観測されるという光学特性の違いを確認した。この手法により、⁴T₂における励起と発光のエネルギーの違いを再現し、実験で観測される光学スペクトルとよく対応するピーク位置とスペクトル幅を得た。 第5章では、実用的圧力センサ材料のα-Al₂O₃:Cr³⁺について0 GPaから100 GPaの静水圧下における構造緩和を行い、得られた結晶構造に対してMBH-QSGW法を適用することで励起エネルギーの圧力依存性の計算を行った。MBH-QSGW法の結果は圧力による有効Coulomb相互作用の減少と結晶場の増加を示し、得られた励起エネルギーの圧力依存性は傾向だけでなく定量的にも実験の観測とよく一致した。圧力によるAl₂O₃の構造相変態を考慮することで80 GPa付近での圧力依存性の非線形性も定性的に再現することができた。 第6章では、近赤外蛍光体や赤色蛍光体として注目されるCr³⁺/Mn⁴⁺の母物質として既存のデータベースから安定な八面体位置3個イオンを有する58個の酸化物・フッ化物を取り上げ、系統的にMBH-QSGW法による第一原理計算を行った。その結果、25種類のCr³⁺/Mn⁴⁺発光中心の励起エネルギーの実験の観測ピーク位置を平均二乗誤差で約0.1 eVの誤差で予測できることを示した。また、これらの発光中心に対して有効Coulomb相互作用が自由イオンよりも小さくなる遮蔽効果を確認した。さらに、青色の吸収帯を持つことがMBH-QSGW法で予測された系に対して発光エネルギーの計算を行い、K₂LiInF₆:Cr³⁺、XAlF₄:Cr³⁺ (X=Al, Rb)を新たな近赤外蛍光体として提案した。 本論文では、遷移金属発光中心の多重項励起エネルギーの新たな第一原理計算手法としてMBH-QSGW法を提案し、典型的な遷移金属発光中心の励起エネルギーの計算を行い手法の有効性を確認した。さらに、励起状態の電子配置に固定して構造緩和を行い発光エネルギーへのフォノンの影響を計算し、近赤外蛍光体として有望なCr³⁺の母物質の材料探索に適用した。本研究によりMBH-QSGW法が多重項励起エネルギーの系統的な第一原理計算手法として有効であり、材料設計にも適用可能であるというを示した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (齋 藤 悠 宇)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	准教授	佐藤 和則
	副 査	教授	荒木 秀樹
	副 査	教授	吉矢 真人
	副 査	准教授	寺井 智之

論文審査の結果の要旨

絶縁体中の遷移金属不純物は発光中心として固体レーザーや蛍光体に古くから用いられている。近年ではバイオセンシングへの応用や演色性改善の観点から近赤外・赤色蛍光体が注目され、単一光子光源や量子センシング技術への展開も期待されている。発光中心の特性理解と材料設計には第一原理計算が有用であるが、従来用いられている計算手法では発光中心となる 3d や 4f 多電子系の多重項励起を記述できない。本論文では、発光中心の光学特性を予測可能な第一原理計算手法を新規に開発し、近赤外蛍光体の光学特性の解析と材料設計に応用している。開発した手法では、発光中心となる多電子系を多体モデルハミルトニアン (MBH) で表現し、そのハミルトニアンに含まれるパラメーターを準粒子自己無撞着 *GW* (QSGW) 法に基づき決定している。得られた MBH を対角化することで多重項エネルギー準位および吸収・発光スペクトルを算出している。開発した方法を 3d 遷移金属発光中心に適用し、以下の知見を得ている。

(a) 典型的な発光中心である α - Al_2O_3 中 Cr^{3+} 、 V^{3+} や Cr^{4+} に本論文で開発した手法を応用している。QSGW 計算に基づき決定した有効クーロン相互作用や結晶場パラメーターが先行研究で得られている実験値と一致することから、本論文で開発した手法の有効性を確認している。3d 電子数の増加に伴う有効クーロン相互作用の増加や母体物質中のクーロン相互作用の遮蔽効果について定性的な議論を行なっている。

(b) 3d 多電子系の電子配置を固定して構造緩和計算を行うことで、基底状態および励起状態での発光中心近傍の原子配置を決定し 1 次元配位座標モデルを構築している。得られたモデルに基づきフォノンを介した非放射遷移過程を取り入れて吸収・発光スペクトルを計算している。発光中心近傍の構造変化の大きさと発光スペクトル幅の間に正の相関があることを確認し、実験で得られている光学スペクトルの定量的再現に成功している。

(c) 圧力センサの実用材料である Cr^{3+} 添加 α - Al_2O_3 について 0 GPa から 100 GPa の静水圧下における構造緩和計算を行い、得られた結晶構造に対して励起エネルギーを評価し発光スペクトルの圧力依存性を計算している。得られた圧力依存性は実験の結果をよく再現している。

(d) $\text{Cr}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ を含む新しい近赤外蛍光体や赤色蛍光体の材料設計のために、既存の結晶構造データベースから 3 価イオンが八面体位置を占有している 58 個の酸化物・フッ化物をとり上げ、開発した手法により系統的に発光中心の励起エネルギーを計算している。すでに実験が行われている 25 種類の $\text{Cr}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 発光中心の励起エネルギーについて実験の観測ピーク位置を 0.1 eV 程度の誤差で予測できることを示している。これらの発光中心に対して有効クーロン相互作用が自由イオンの場合よりも小さくなる遮蔽効果 (電子雲膨張効果) を確認している。さらに、新たな近赤外蛍光体として Cr^{3+} 添加 K_2LiInF_6 、および Cr^{3+} 添加 XAlF_4 ($\text{X} = \text{Al}, \text{Rb}$) を提案している。

以上のように、本論文では遷移金属発光中心について多重項励起エネルギーの第一原理計算手法を新規に提案し、典型的な遷移金属発光中心の励起エネルギーの計算による新手法の有効性の確認、1 次元配位座標モデルを用いたフォノンの効果や発光スペクトルの圧力依存性の計算、 Cr^{3+} を発光中心とする近赤外蛍光体の母物質の提案を行なっており、第一原理計算の分野のみならず計算機による材料設計の分野にも寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。