

論文審査の結果の要旨

氏名 松野丈夫

遷移金属化合物は、 $3d$ 電子間の相関と $3d$ ・配位子間の混成に起因して、多くの興味深い物性を示す。電荷密度の変調はその一例で、これまでに電荷不均化、電荷密度波、電荷ストライプなどの変調の出現が指摘されている。本論文は光電子分光を中心とする実験とハートリー・フォック近似などを用いた計算により、これらの電荷密度の変調に伴う電子状態の変化を研究したものである。

本論文は7章から構成されている。第1章は序論で本研究の目的と背景が述べられ、第2章では光電子分光法についての説明がなされている。第3章は本論文の中心部分で、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ および CaFeO_3 に対して電荷不均化による電子状態変化がしらべられている。第4、5、6章では、それぞれ、 CuV_2S_4 、 CuIr_2S_4 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における電荷密度変調による電子状態が研究され、第7章はまとめである。

鉄ペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ および CaFeO_3 は、温度の低下とともに Fe の価数が Fe^{3+} と Fe^{5+} に不均化することに起因して金属・絶縁体転移を示すことが知られているが、本研究では光電子分光の実験により、絶縁体側でフェルミ準位近傍の電子状態密度の減少が観測された。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ では、特に $x = 0.67$ の場合に、エネルギーギャップ形成による急激な状態密度の減少が観測されたが、 CaFeO_3 では状態密度の温度依存性はゆるやかであった。そこで、両者における電荷不均化の機構の違いを明らかにするため、ハートリー・フォック近似による基底状態の計算が実行された。その結果、 $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ では格子の歪みがなくても、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{5+} = 2 : 1$ の電荷不均化による3倍周期の電荷密度波が6倍周期のスピン密度波を伴って安定に存在するのに対して、 CaFeO_3 では breathing と tilting の格子歪みが $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{5+} = 1 : 1$ の電荷不均化状態を安定化するのに不可欠であることが判明した。以上の結果は、これまでにメスバウアー分光や中性子散乱の実験で得られている結果と整合するが、さらに、 CaFeO_3 の電荷不均化における電子・格子相互作用の重要性を確かめるために核共鳴非弾性散乱実験が行われ、Fe サイトを中心とするフォノン状態密度の温度依存性が、 CaFeO_3 では $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ に比べてはるかに著しいことが見出された。

スピネル型化合物 CuV_2S_4 は 90K 以下の温度で電荷密度波を生じることが知られているが、光電子スペクトルには室温以下でフェルミ準位に擬ギャップの存在が観測された。擬ギャップの幅は温度によらず約 90 meV と一定で、温度の低下とともに電子状態密度の減少が徐々に進行する。LAPW 法を用いたバンド計算により一般化感受率の計算が行われ、フェルミ面のネスティングによる電荷密度波の形成の可能性が示された。一方、スピネル型化合物 CuIr_2S_4 では、226 K で立方晶から正方晶への構造相転移を伴う金属・絶縁体転移が生じることが知られており、Ir の電荷整列の可能性が示唆されている。250 K と 30 K で測定された光電子スペクトルからは、250 K で存在したフェルミ準位の状態密度が 30 K では消失することが認められた。金属・絶縁体転移の機構はまだ明らかではないが、光電子スペクトルとバンド計算による状態密度の比較から、Ir 5d 電子の相関効果の重要性が指摘された。

最後に、マンガンペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に対しては、内殻光電子スペクトルの測定から化学ポテンシャルの x 依存性が求められた。この物質では、最近、ホール濃度の異なる 2 つの相への相分離や電荷ストライプの形成の可能性が示唆されている。しかし、本研究で求められた化学ポテンシャルはホール濃度と共に単調に変化し、相分離や電荷ストライプの生成において期待される化学ポテンシャルシフトの抑制は見られなかった。

以上の研究は、電荷密度の変調に関連をもつ種々の遷移金属化合物系に対して、光電子分光実験と電子状態計算を主要な手段として新しい知見を与えたもので、試料表面の影響を明らかにすることなどの課題は残されているが、この分野の研究発展に対する寄与を十分に評価することができる。よってこの論文は博士（理学）の学位論文として合格であると審査員全員が認めた。

なお、本研究は、藤森淳教授（指導教官）らとの共同研究となる部分を含むが、研究計画からその遂行、結果の考察まで、論文提出者が主体となって行ったものであることが認められた。