

# 論文内容の要旨

## 論文題目

### 遷移金属化合物における共鳴 X 線発光スペクトルの理論

氏名 松原雅彦

第 1 章: 内殻準位の分光法により得られるスペクトルには物質内部の電子状態に関するさまざまな情報が反映される。内殻電子の励起手段として軟 X 線等の高いエネルギー領域の光を用いる分光学的な手法は一般に高エネルギー分光法と呼ばれ、X 線光電子分光法 (XPS) や X 線吸収分光法 (XAS) はその代表例とってよい。

物性研究上興味深い物質を多く含む遷移金属化合物の電子状態を探るうえで、XPS あるいは XAS は長い間重要な役割を果たしてきた。遷移金属化合物に限って言えば、Cu や Ni 等を含む重い遷移金属化合物の電子状態の解明に対して大きな成功をおさめてきている。一方 Ti, V, Cr といった軽い遷移金属化合物のスペクトル解釈に対しては、これまでのところそれほど成果があがっていないのが現状である。

軽い遷移金属化合物の  $2p$ -XPS や XAS に現れるサテライト構造の起源を説明するものとしてこれまでのところ 2 種類の描像が提案されている。一つは励起子型の描像と呼ばれるもので、配位子軌道の分極が内殻正孔の遮蔽に関与しているとするものである。もう一つは電荷移動型の描像と呼ばれるもので、配位子軌道から遷移金属軌道への電荷移動が内殻正孔の遮蔽に関与しているとするものである。どちらの描像が正しいのかについては、今のところはっきりとした決着はついておらず、サテライト構造の起源に関する統一的な見解は得られていない。

本研究で主に用いる手法は共鳴 X 線発光分光法 (RXES) で、その研究活動は、近年の光源の高輝

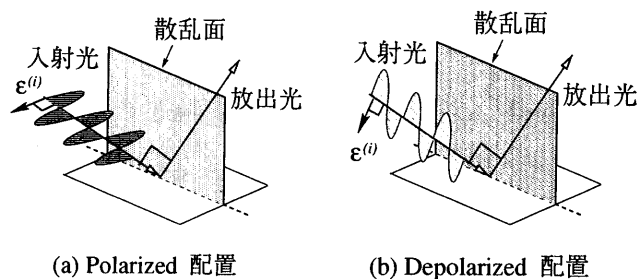


図 1: 実験の幾何学的配置の模式図. (a) Polarized 配置: 入射光の偏光ベクトル ( $\epsilon$ ) が散乱面に垂直な配置. (b) Depolarized 配置: 入射光の偏光ベクトルが散乱面に平行な配置. 両方の配置ともに入射光と放出光のなす角 (散乱角) は  $90^\circ$  である.

度化や実験技術の進歩と共に徐々に活発化しつつある. RXES は中間状態に XAS の終状態を持つ 2 次の光学過程であり, 始状態と終状態で価電子数が一致している. この時スペクトルには基底状態 (弾性散乱) のほかに励起状態 (非弾性散乱) の情報も含まれることになり, 電子素励起についてのさまざまな知見を得ることが可能となる. 更に本論文ではシンクロトロン放射光の著しい偏光特性に着目し, これを積極的に採り入れた RXES の研究を行う. これまでのところ偏光を活用した RXES の研究はほとんど報告されていないのだが, 更なる光源の高輝度化や実験技術の進歩に伴い, 今後は盛んに行われるようになるものと期待される.

本研究の主たる目的は, 偏光を考慮した RXES の解析を行い, 物質内部の電子状態の知見を得ることにある. 研究の対象には軽い遷移金属化合物を選ぶ. この新しい手法である偏光依存 RXES を軽い遷移金属化合物に適用することで, その電子状態について従来よりも多くの情報を得ることが可能となることが予想され, 上述したようなスペクトル解釈の不一致についてもはっきりとした結論を出すことができるものと期待される.

第 2 章: はじめに本論文で取り扱う物質の結晶構造について述べ,  $\text{MX}_6$  クラスタモデルによる取り扱いが妥当であるかどうかを確認した. 続いて  $\text{MX}_6$  クラスタでの基底の取り方を述べ, それに基づいてモデルハミルトニアンを記述した. このハミルトニアンは原子内多重項構造を完全に含むものであり, これに加えて固体を記述する電荷移動エネルギー  $\Delta$ , 内殻正孔ポテンシャル  $U_{dc}$ , 混成相互作用  $V(\Gamma)$  等のパラメータも含むものとなっている.

続いて, 散乱の一般理論によって固体による光の吸収確率及び散乱確率を導出し, XPS, XAS, RXES の各分光法のスペクトル関数の定式化を行った. さらに RXES の表式については, 遷移演算子を入射光の偏光を考慮する形に書き直し, 偏光に起因する選択則について述べた.

第 3 章: 代表的な  $3d^0$  物質である  $\text{TiO}_2$  (rutile) を対象に, 電荷移動型の描像に基づいた偏光依存 RXES の解析を行った. 偏光の配置は図 1 に示した通りである. polarized, depolarized 両配置における RXES のスペクトル計算を行い, 両者を Raman shift エネルギーの関数として描いて比較した結果, スペクトル形状に大きな差異が認められた. depolarized 配置の時には 7 eV から 9 eV に非弾

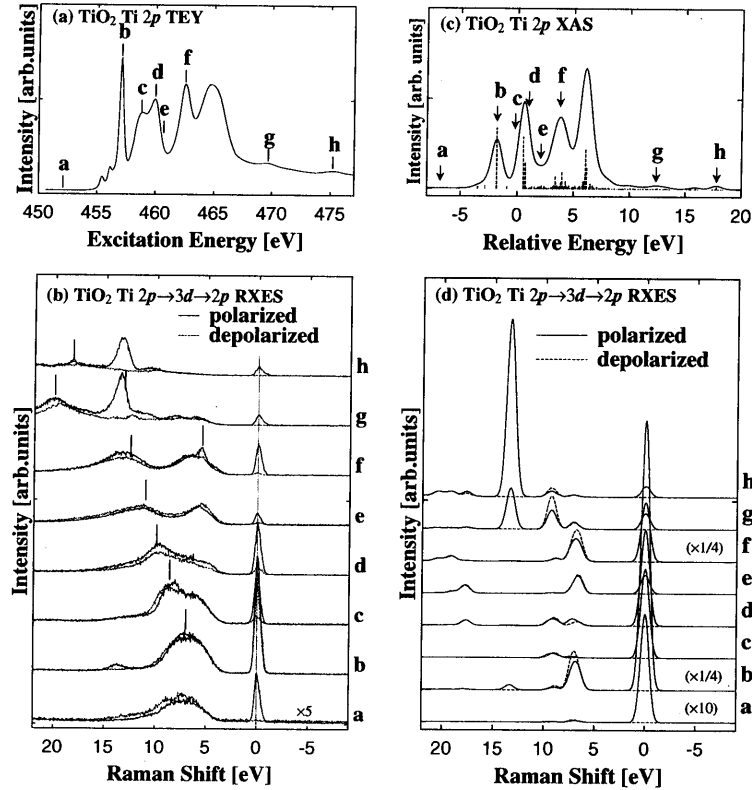


図 2:  $\text{TiO}_2$  に対する  $\text{Ti } 2p\text{-XAS}$  の (a) 実験結果と (c) 計算結果. **a** から **h** の指標は RXES の入射光エネルギーを表す. (b) と (d) が  $\text{Ti } 2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$  RXES の実験結果と計算結果. 実線は polarized 配置によるスペクトルで, 点線は depolarized 配置によるスペクトルである. 実験, 計算いずれにおいても, polarized 配置の時に入射光エネルギーが XAS のサテライト構造位置 (すなわち **g**, **h**) に設定されると, 約 14 eV に位置するスペクトルが劇的に増大している. 一方 depolarized 配置の時にはこのようなスペクトル増大の様子は見受けられない.

性散乱のスペクトルが現れるだけであったのだが, polarized 配置ではこの非弾性散乱スペクトルに加えて, 入射光エネルギーが XAS の主ピーク位置に設定された時には弾性散乱ピークが, サテライト構造位置に設定された時には約 14 eV の位置に前述のものとは別の非弾性散乱スペクトルが現れ劇的に増大していた. このような結果は Harada らによる実験結果とも非常によく一致していた (図 2).

上記のスペクトルの振る舞いを説明するために, はじめに全エネルギー準位の模式図を用いてスペクトル構造の解釈を行った. その結果, RXES に現れた 3 つの構造, 弾性散乱ピーク, 7 eV から 9 eV に現れる広がった非弾性散乱スペクトル, 及び 14 eV に現れる鋭い非弾性散乱スペクトルは, それぞれ  $|3d^0\rangle$  と  $|3d^1 L\rangle$  状態が混成することにより生じた結合状態, 非結合状態, 反結合状態に対応すると考えることで無理なく理解できることがわかった. 中間状態 (XAS の終状態) についてもまったく同様の解釈が成り立つことから,  $\text{Ti } 2p\text{-XAS}$  に現れていたサテライト構造は, 配位子から遷移金属への

電荷移動に起因するもの(電荷移動型の描像)と考えるのが妥当であると結論づけた。

続いて RXES スペクトルに現れる顕著な入射光偏光依存性を明らかにするために群論的な考察を行った。偏光に起因する選択則を導き出してこれを適用した結果、depolarized 配置では RXES の終状態において結合状態及びそれと同じ対称性をもつ反結合状態への遷移は禁止されているのだが、polarized 配置ではいずれの状態への遷移も許容となっていることがわかった。

第 4 章:  $\text{TiO}_2$  と同じく  $3d^0$  系に属する Sc 化合物 ( $\text{ScF}_3$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{ScBr}_3$ ,  $\text{ScI}_3$  及び  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) を対象に解析を行った。まず始めに XPS, XAS, RXES の実験結果から固体パラメータを見積もった。続いてこのパラメータを用いて XPS, XAS 及び偏光依存 RXES の計算を行った。こうして得られた計算結果はそれぞれの実験結果とよく一致しており 3 つの異なる分光法によるスペクトルを 1 組のパラメータで統一的に解釈することに成功した。そして XPS, XAS, RXES の各スペクトルに現れる構造については、全て  $\text{TiO}_2$  の時と同様に電荷移動型の解釈で十分理解できることがわかり、ここでも前章での結論を裏付ける結果が得られた。

第 5 章では基底状態において  $3d$  電子を含む化合物を対象にして偏光依存 RXES の解析を行った。具体的に用いた物質は  $3d^1$  の  $\text{TiF}_3$ ,  $3d^2$  の  $\text{VF}_3$ ,  $3d^3$  の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  である。やはり電荷移動型の描像に基づいてこれらの物質の偏光依存 RXES の計算を行った結果、弾性散乱ピークの強度変化に関しては  $3d^3$  と  $3d^0$  の間で似た傾向が見られ、一方  $3d^1$  と  $3d^2$  の間でも似た傾向が見られた。選択則に基づいてその理由を調べたところ、 $3d^3$  では  $3d^0$  と同様に depolarized 配置では弾性散乱ピークへの遷移は禁止になっているのだが、 $3d^1$  と  $3d^2$  ではどちらの偏光配置でも許容になっていることが分かった。このことは  $t_{2g}$  軌道のみを考えた場合に  $3d^0$  と  $3d^3$ ,  $3d^1$  と  $3d^2$  は電子と正孔の相補状態になっていることから考えてもっともな結論であるといえる。

弾性散乱ピーク以外に目を向けると  $3d^n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) 系ではいずれの物質でも弾性散乱から約 2 ~ 4 eV 離れた位置にスペクトルが現れていた。これは  $3d^0$  系では存在しなかったもので、始状態電子配置での励起状態にあたる、いわゆる  $d-d$  励起構造を起源に持つスペクトルである。 $d-d$  間の遷移は双極子禁制であるため、従来の分光法ではこのようなスペクトルを観測することは不可能であったのだが RXES を用いればかなりはっきりとその構造を見ることができるといことが示された。

もう一つ  $3d^0$  系とは異なる点として、反結合状態に対応するピークの共鳴増大の有無が挙げられる。 $3d^0$  系では、polarized 配置の場合に入射光エネルギーを  $2p$ -XAS のサテライト構造位置に設定すると、反結合状態に対応するスペクトルが劇的に増大する様子が認められた。しかしながら、本章で取り扱った物質では反結合状態のピークの増大は偏光配置に関わらず認められなかった。その原因を調べるために、混成効果の大きさと中間状態での多重項の影響という観点から考察を行ったところ、反結合状態ピークの増大が現れるためにはある程度の大きさの混成効果が不可欠であり、また十分な共鳴の効果を得るためには XAS のサテライト強度にもある程度の大きさが必要であるということが分かった。