

## 論文審査の結果の要旨

氏名 松原 雅彦

近年、放射光を用いた X 線発光による固体の電子状態の研究が盛んに行われるようになってきた。とくに、入射 X 線のエネルギーが内殻励起のエネルギーしきい値周辺に差しかかると、通常の X 線発光 (NXES) に加えて、内殻 X 線吸収 (XAS) と X 線発光が 2 次光学過程として 1 段階で起こる共鳴 X 線発光 (RXES) の確率が增大することが実験的に示されている。NXES では基底状態の占有状態密度がわかるのに対して、RXES では電子-正孔対励起状態に関する情報が得られる。さらに最近では、放射光の偏光特性を利用した RXES の偏光依存性の研究が行われている。本論文は、偏光依存性を考慮に入れた RXES スペクトルの解析を行うことによって固体の電子状態に関するより詳しい知見を得ることを目的としている。対象とする物質は軽い遷移金属の化合物で、理論モデルとして配置間相互作用を取り入れたクラスターモデルを用いている。

本論文は本文 6 章と付録からなる。第 1 章では、まず本研究の背景として、内殻分光の一手法としての RXES の紹介と最近の発展について紹介し、軽い遷移金属の化合物の XAS スペクトルと内殻 X 線光電子分光 (XPS) スペクトルに現われるサテライトの起源がまだ未解決であることを述べている。そして、本研究の目的が、これらの物質の RXES の実験結果を偏光依存性も含めて解析することによってこの問題を解決し、電子状態に関してさらに新しい知見を得ることであることを述べている。

第 2 章では、本論文で取り上げる物質とその結晶構造を示し、解析に用いるクラスターモデルの説明を行う。クラスターモデルでは、RXES の始状態、中間状態、終状態の波動関数がそれぞれ、複数の電子配置の重ね合せとして表現される。電子状態に関する定量的な情報は、クラスターモデルが持つパラメータ (電荷移動エネルギー、原子内クーロンエネルギー、移動積分等) の値を、計算結果が実験を再現するように調節することによって得られる。実際の実験配置に対して、RXES スペクトルの偏光方向依存性を解析的に導き、その詳細を付録に述べている。クラスターモデルでは、遷移金属原子と配位子間の電荷移動によりサテライトが生じるので、クラスターモデルでサテライトが正しく再現されれば、電荷移動機構がサテライトの起源と考えられるとしている。

続く第3章で、電子配置  $d^0$  を持つ代表的な化合物であり、RXESの偏光依存性の実験が報告されている  $\text{TiO}_2$  について、詳細な理論解析を行っている。実験結果の特徴である弾性散乱ピークの偏光依存性、いくつかの非弾性散乱ピークの特徴的な偏光依存性が計算でよく再現され、サテライトの起源が電荷移動機構によると結論している。

第4章では、 $\text{TiO}_2$  以外の  $d^0$  系として、いくつかの  $\text{Sc}^{3+}$  酸化物およびハロゲン化物のXPSスペクトル、XASスペクトル、RXESスペクトルを解析し、物質間で系統的に変化するパラメータの組を用いてXPS、XAS、RXESスペクトルを統一的に解釈できることを示している。これによって、サテライトが電荷移動機構によるという全章の結論を裏付けている。

そして第5章で、第3章、第4章で  $d^0$  系に対して行ったRXESの解析を  $d^1$  系 ( $\text{TiF}_3$ )、 $d^1$  系 ( $\text{VF}_3$ )、 $d^3$  系 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) に拡張している。 $d^2$  系、 $d^1$  系の実験結果が  $d^0$  系と大きく異なる偏光依存性を示しているが、このこともクラスターモデルによる計算によって再現されている。最後の第6章で、まとめと今後の展望について述べている。

以上のように本論文は、電子構造研究の新しい実験手法として注目され将来の発展が期待されるRXESについて、実験で得られるスペクトルを偏光依存性まで含めて説明したこと、遷移金属化合物の電子構造についてさらに詳細な情報を与えたことで高く評価された。従って、論文審査委員会は全員一致で博士(理学)の学位を授与できると認めた。