

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小路博信

X線共鳴非弾性散乱 (RIXS : Resonant Inelastic X-ray Scattering) は、最近注目を集めるようになった電子状態の測定法である。これを用いることにより、従来のX線光電子分光やX線吸収分光では得られない新しい知見が得られることが期待されているが、歴史が新しいことや実験が行える施設が限られていること等のために測定や解析の面で未知の部分が多く存在し、測定例も少ないのが現状である。本研究は RIXS を種々の 3d 遷移金属化合物に適用して、スペクトルと電子状態の関係を詳細に検討・解析し、多くの重要な知見を得るとともに、黎明期にある RIXS の重要性を明らかにしたものである。

第1章は緒言であり、従来のシンクロトロン放射光を用いた電子状態研究手段と比較した RIXS の特徴と RIXS を用いた研究の歴史的背景を紹介するとともに、本研究の目的および本論分の構成について述べている。

第2章では RIXS の起源や概念、X線光電子分光およびX線吸収分光とのスペクトルの相関を簡潔に述べている。

第3章では RIXS 測定に用いたシンクロトロン放射光とビームラインの仕様、本研究で用いた測定装置の特性、得られるデータの解析方法等を説明している。

第4章では実験報告の少ない RIXS の基礎データを蓄積し、電子状態と RIXS の相関を調べることを目的として種々の 3d 遷移金属化合物で行った $K\beta$ における RIXS の測定の結果を記述している。

入射 X 線のエネルギーを K 吸収端の pre-edge に共鳴させた場合、3d 電子数に関係なく 2 価の化合物でのみ $1s \rightarrow 4p$ 双極子励起による $K\beta_{1,3}$ ピークと $1s \rightarrow 3d$ 四極子励起による $K\beta_{1,3}$ ピークを分離できることが示されている。また、バナジウムの $K\beta_5$ ピークでは価数によってケミカルシフトのみならずサテライトの強度が系統的に変化することを明らかにした。また、これまで行われてきた励起スペクトルと呼ばれる測定方法に改良を加え、理論計算のスペクトルとの比較の精度を上げることに成功している。

第 5 章では、これまで理論予測だけで実験では証明されていない $1s \rightarrow 3d$ 四極子励起による $K\beta_{1,3}$ ピークの入射角、散乱角、方位角依存性を MnO 単結晶を用いて検証し、初めて実測結果を得ることに成功している。また、測定結果を計算結果と比較することにより同じ四極子励起でも T_{2g} 軌道と E_g 軌道へ励起した際には異なる角度依存性を示すことを明らかにし、 T_{2g} 励起と E_g 励起の発生割合の入射 X 線のエネルギー依存性に関する知見を得ている。この結果より、RIXS においては K 吸収端の pre-edge から双極子と四極子の成分を分離できるだけでなく、この測定法が pre-edge の構造の起源自体を調べる有力な手段であることが示された。

第 6 章では実際の材料評価への応用方法を模索し、触媒材料に対する初の RIXS 測定を行っている。試料としては多くの基礎データが得られている遷移金属化合物触媒である V_2O_5/SiO_2 を採用し、メタノールの選択酸化反応前後における V の電子状態の変化を調べている。その結果、反応前にメタノールが触媒に吸着したことによって $V4p$ 軌道と $O2p$ 軌道の混成が小さくなることおよび反応が進むと $V=O$ の二重結合が壊れ $V-O$ の単結合となりさらに混成が小さくなることを pre-edge に共鳴した際の $K\beta_{1,3}$ ピークの強度変化から明らかにしている。さらに、反応前の V は 5 価だが、反応中は 4 価の V ができることで $K\beta_{1,3}$ ピークの半値幅が広くなることを明らかにし、 $K\beta_5$ ピークにおいては 5 価から 4 価に変化したことによるケミカルシフトを捉えることに成功している。

最後に、RIXS を更に定量的な触媒評価法として使用するために今後改良すべき点を指摘している。

第 7 章は総括である。

以上要するに、本論文は、RIXS 測定法を種々の $3d$ 遷移金属化合物に適用してスペクトルと電子状態の関係について多くの重要な知見を得るとともに、黎明期にある RIXS の材料学研究における重要性を明らかにしたものである。よって本論文は、材料学の発展に寄与すること大であり、博士（工学）の学位請求論文として合格であると認められる。