

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	山口 睦
論文題目	吸収端微細構造の局所方向依存性と内殻ホール効果の解明		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文では、内殻電子励起スペクトルの吸収端近傍に現れる微細構造 (ELNES) について、第一原理バンド構造計算に基づく詳細な解析を行うことにより、物質の結合方向依存性を原子分解能で検出する新規の測定法を提案し、その実証実験に成功した。さらに、内殻電子励起の際に生成する内殻ホールがELNESに及ぼす影響について、これまでほとんど議論されていなかった有機結晶について詳細な解析を行い、原子サイトに依存した内殻ホール効果の解明を行った。</p> <p>申請者は、原子分解能で方向依存性を示すELNESを計測する、新しい測定法を開発することを目的とし、原子サイズに集束された電子プローブを用いる走査透過電子顕微鏡 (STEM) に組み込まれた電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた計測法の検討を行った。この計測法では、特定原子カラムに電子プローブを入射させ、原子分解能レベルでELNESを測定することは可能であるが、電子プローブの集束角が大きいため、角度情報は平均化されるため方向依存性を検出することは困難と考えられていた。そこで、STEM-EELS法の測定条件における、電子の非弾性散乱断面積の散乱角依存性を第一原理バンド構造計算により計算し、原子サイトごとに方向依存性が現れる測定条件を探索した。その結果、光軸外の25 mrad付近に散乱された非弾性散乱電子を計測することで、特定原子サイトの結合の方向依存性を有するスペクトルが得られる可能性を見出した。実証実験として、SrTiO₃の酸素K殻ELNESを対象とし、角度選択したスペクトル計測を行い、原子分解能で結合の方向依存性を示すELNES計測に初めて成功した。</p> <p>また、ELNESの解釈においては、内殻ホールの効果を取り入れた電子構造計算が重要になるが、従来の研究では無機結晶に対する計算が主で、有機結晶に対する解析例は少なかった。本論文では、銅フタロシアニンとその塩素置換した分子の結晶に対して、高エネルギー分解能の炭素K殻ELNESを測定するとともに、遷移の際に生じる内殻ホールを取り入れた全電子バンド構造計算を行い、ELNESの詳細な解析を行った。計算においては、分子中の独立な4つの炭素サイトに対し、それぞれ内殻ホールを導入したバンド計算を行うとともに、遷移の閾エネルギーを導出し、ELNESのシミュレーションを行った。その結果、有機結晶の場合、内殻ホールとして0.5個分のホールを導入した計算が実験スペクトルと一致することが明らかとなり、無機結晶とは異なる内殻ホール効果が見い出された。また、内殻ホールによる伝導バンドの状態密度の変化は炭素サイトごとに異なり、基底状態における伝導バンドの電荷密度分布が高い炭素サイトほど内殻ホールの影響を強く受けることが見い出され、有機分子特有のサイトに依存した内殻ホール効果が明らかになった。さらに、遷移の閾エネルギーは炭素と結合した原子種に依存し、窒素と結合した炭素サイトは大きな閾エネルギーを有し、ELNESの各ピークの帰属に影響を与えることが判明した。塩素置換した効果は、遷移の閾エネルギーに現れ、塩素と結合した炭素サイトでは閾エネルギーが増加し、スペクトル変化の主な原因になっていることを明らかにした。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

物質の局所領域の電子構造を調べる手法として、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) に組み込まれた電子エネルギー損失分光法 (EELS) が広く用いられている。特に、球面収差が補正された電子レンズを用いた STEM では原子分解能観察が可能になり、原子レベルの電子状態解析に注目が集まっている。

申請者は、EELSで測定される吸収端微細構造 (ELNES) を用いて、結晶中の特定原子における結合の方向依存性を検出することを目的として、第一原理バンド構造計算を用いたELNESの詳細な解析を行い、新しい計測法の提案とその実証実験に初めて成功した。原子分解能でEELSスペクトルを計測するためには、入射電子プローブを大きな角度で集束し原子サイズにする必要があるが、これはスペクトルにおける散乱角度情報を平均化させてしまうため、STEM-EELS法では結合状態の方向依存性を検出することは困難と考えられていた。申請者は、STEM-EELS法で測定されるELNESの散乱角度分布を計算し、光軸外に非弾性散乱された電子を検出することにより、結晶内の原子サイトごとに異なった方向依存性を示すELNESが得られることを見出し、その実証実験に成功した。この計測法は、結晶内の界面などに存在する特定原子の結合状態を探索する有用な手法として期待される。

一方、ELNESとして観察される電子構造は、遷移の選択則に許容された伝導バンドの状態密度分布であるが、それは内殻電子励起の際に生成した内殻ホールにより変形を受ける。このような内殻ホール効果は、無機結晶に対しては多くの研究がなされてきたが、有機結晶についてはほとんど議論がなされていなかった。申請者は、銅フタロシアニンとその塩素置換した分子の薄膜結晶から測定した、高エネルギー分解能炭素K殻ELNESにおける内殻ホール効果の解析を行った。解析においては、内殻準位を含めた全電子のバンド計算から状態密度分布を導出し、内殻ホールの存在によるその変化を詳細に解析した。その結果、状態密度分布の変化として現れる内殻ホール効果は、分子内の独立な炭素サイトごとに異なることを明らかにし、その強さは基底状態における伝導バンドの電荷密度分布が高い炭素サイトほど大きいことを明らかにした。さらに、結合環境の異なる各炭素サイトは、状態密度分布だけでなく遷移の閾エネルギーも異なり、ELNESに異なる寄与をすることを明らかにした。この結果を利用して、塩素置換によるELNESの変化を定量的に解釈した。この成果は、炭素K殻ELNESを用いた有機分子の官能基解析の可能性を示唆しており、今後の応用が期待される。

以上のように、申請者は第一原理バンド構造計算に立脚したELNESの詳細な解析から、新規の原子分解能角度選択EELS法の提案とその実証実験を行うとともに、有機結晶に特有な内殻ホール効果の解明を行い、吸収端微細構造を用いた局所電子構造解析に新たな知見を与えたもので、その重要性は高く評価できる。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年7月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降