

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	岩清水 千咲
論文題目	高空間分解能 STEM-ELNES マッピングと電子軌道の関係性について		
(論文内容の要旨)			
<p>電子エネルギー損失分光法により測定される内殻電子励起スペクトルには、吸収端近傍に微細構造 (ELNES) が現れ、物質の結合状態の解析に利用されている。本研究では、原子分解能を有する走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて、ELNES が有する結合状態の情報を実空間マッピングすることにより、電子軌道の方向性を可視化することを目的とした。</p>			
<p>1. 酸素K殻ELNESマッピングと電子軌道の方向性の可視化</p> <p>ペロブスカイト型SrTiO_3とルチル型TiO_2を用い、酸素K殻直上に現れる2つのピーク強度を用いたSTEM-ELNESマッピングを原子分解能で行った。その結果、チタンと酸素のπ結合およびσ結合に関与した酸素2p軌道の方向性を示す、異方的な原子コントラストを可視化することに成功した。すなわち、σ結合に寄与する2p軌道への遷移は、各酸素位置においてチタンの方向に指向した分布を示し、π結合に寄与する軌道への遷移はそれと垂直方向に分布した原子コントラストが得られた。このようなコントラストは、これまで理論的に予測されていたにもかかわらず、非弾性散乱強度の微弱性により実験的に得ることは困難であった。本研究では、高速電子走査とマルチフレーム法と呼ぶ画像歪み補正と積算を組み合わせた手法を適用することにより、この問題を克服し、初めて可視化することに成功した。また、得られた原子コントラストの異方性と電子軌道との関係性は、電子の非弾性散乱断面積を用いた遷移の選択則と遷移双極子モーメントの向きに関する解析を行った。その結果、原子コントラストの異方性は、ELNESの各励起ピークに関係する遷移双極子モーメントの方向に依存することを明らかにした。</p>			
<p>2. チタン$L_{2,3}$殻ELNESマッピングの異方的原子コントラストと電子チャネリング効果</p> <p>ルチル型TiO_2のチタン$L_{2,3}$殻ELNESには4本のピークが観察される。これらのピーク強度を用いたELNESマッピングを行った結果、すべてのマップで同じ方向性、すなわち投影八面体構造の長軸方向に伸びた原子コントラストが得られ、酸素K殻ELNESとは異なる結果となった。また、チタン$L_{2,3}$殻強度を用いた元素マッピングにおいても、同様の異方的な原子コントラストを与え、本来、等方的な強度分布になるはずの元素マップにおいてもコントラストに異常が見いだされた。これらの現象を解釈するために、結晶内での電子プローブの伝播過程について計算シミュレーションを用いた解析を行った。その結果、電子プローブが結晶を透過する際、特異な電子チャネリングが生じていることが明らかになり、元素マップにもELNESマップにも電子チャネリング効果による同様の異方的な原子コントラストを与えているものと解釈した。電子の非弾性散乱断面積を用いた解析によれば、チタン$L_{2,3}$殻ELNESの各ピークに寄与する遷移双極子モーメントは、投影八面体構造の短軸方向を有するため、本来であれば各ELNESマップは短軸方向に指向した原子コントラストを与えるはずであるが、TiO_2結晶内での特異な電子チャネリング効果により、それが抑制され異なる異方性を示す結果になることを明らかにした。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、内殻電子励起スペクトルに現れる吸収端微細構造 (ELNES) の情報を、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて高い空間分解能で実空間マッピングを行い、その原子コントラストと励起終状態の電子軌道との関連性を明らかにしたものである。ペロブスカイト構造を有する SrTiO_3 の酸素 K 殻 ELNES と、ルチル型 TiO_2 の酸素 K 殻およびチタン $L_{2,3}$ 殻 ELNES に対するマッピングを行い、電子軌道の方向性を反映した異方的な原子コントラストの観察に成功し、その理論的解釈を行っている。

SrTiO_3 および TiO_2 の酸素 K 殻 ELNES の吸収端直上には、チタンとの π 結合および σ 結合に関与した酸素の 2p 軌道への遷移を表わす 2 つのピークが観察される。それぞれのピーク強度の実空間マッピングを原子分解能で行った結果、 σ ピーク強度のマッピングでは、各酸素原子位置においてチタンに指向した歪んだ原子コントラストを与えるのに対し、 π ピークについてはそれと直交する原子コントラストを得た。これは、それぞれの結合に関与した 2p 軌道の方向性を示すもので、これまで理論的に予測されていた可能性を、初めて実証した結果となっている。また、電子の非弾性散乱断面積を用いた ELNES マッピングの解釈を行い、電子軌道との関係性を明らかにした。

一方、 TiO_2 のチタン $L_{2,3}$ 殻 ELNES マッピングでは、4 本の ELNES ピークを用いたマッピングを行ったが、すべて同じ方向性を示す結果となり、酸素 K 殻 ELNES とは異なる結果を得た。申請者は、原子サイズの電子プローブの TiO_2 結晶内での伝播挙動を計算シミュレーションすることにより、その原因を検討した。その結果、マッピングの観察条件である [001] 入射の場合、 TiO_2 結晶内で電子プローブは特異なチャネリングを生じながら伝播していることが判明し、このチャネリング効果のためにすべてのチタン $L_{2,3}$ -ELNES マッピングは同じ異方性を示すことを明らかにした。このチャネリング効果は、チタン $L_{2,3}$ 殻強度を用いた元素マッピングにおいても異方的な原子コントラストとして現れることも見出している。

以上のように、申請者は高い空間分解能を有する STEM-ELNES マッピングを行うことにより、固体の化学結合状態に依存した励起終状態の酸素 2p 軌道の方向性を可視化することに成功し、その理論的解釈を行った。また、チタン $L_{2,3}$ 殻 ELNES マッピングでは、電子軌道の方向性によるコントラストの変化よりも、結晶内の電子チャネリングの特異性が大きく寄与していることを明らかにし、ELNES マッピングにおける結晶の構造に起因する電子伝播の効果を指摘した点は重要である。以上の研究成果は、STEM-ELNES 法による局所電子構造解析に新たな知見と方向性を与えたものとして、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 5 年 1 月 17 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