

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	I-Ching Lin
論文題目	Atomic Vibration Effects on Core-Excited Spectra (内殻電子励起スペクトルにおける原子熱振動効果)		
(論文内容の要旨)			
電子エネルギー損失分光法(EELS)におけ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、化学結合状態の解析に利用される。一方、スペクトル構造と電子構造との関係性は完全には理解されていない。特に、原子熱振動効果は一電子近似を基にした密度汎関数法計算によりK-edgeスペクトルに対しては研究がされてきたものの、電子の多体効果が顕著となる遷移金属 $L_{2,3}$-edgeではスペクトルの線幅広幅化因子として定性的に取り扱われるに過ぎなかった。本研究では遷移金属 $L_{2,3}$-edgeスペクトルに見られる熱振動効果を、原子多重項計算を応用したシミュレーションにより調査し、スペクトル構造からの熱振動因子抽出法の開発と、応用研究を目的とした。 1. 原子多重項とスペクトル構造における熱振動効果の研究 クラスター型結晶場多重項計算コード(MultiX)を用い、独自のPythonコードを開発して、熱振動に由来する動的な構造歪を導入した繰り返し計算を行うことで熱振動効果を含んだ遷移金属 $L_{2,3}$-edgeスペクトル計算法を開発し、計算に必要な基本的条件を見出した。また、ペロブスカイト型立方晶SrTiO_3のTi $L_{2,3}$-edgeについて、各結晶サイトにおける原子の熱振動がTi 3d軌道の多重項分裂やスペクトル構造に与える影響について研究を行った。その結果、SrやTiの熱振動は許容な多重項構造を増やす影響を与えるものの、遷移確率として大きな影響を与えないことからスペクトル構造にはほとんど影響を与えないことが明らかとなった。一方で、Oの熱振動(特にTi方向への振動)は多重項分裂と遷移確率に大きな影響を与えることを見出した。 2. 立方晶SrTiO_3のTi $L_{2,3}$-edgeからのOの異方性熱振動因子の抽出 Oの熱振動のみがスペクトル形状に影響を及ぼすことが明らかとなったため、逆問題としてOの熱振動因子を変数として計算と実験スペクトルとのフィッティングから熱振動因子を導出する試みを行った。その結果、導出された異方的熱振動因子は単結晶で計測された他の回折法(γ線、X線、中性子線)により求められた値や理論計算値と良い一致を示し、ELNESから間接的に原子の熱振動因子が導出できることを実証した。また一方で、放射光による粉末回折実験で求められた熱振動因子では実験Ti $L_{2,3}$-edgeを再現できず、ELNESの温度因子の敏感性と回折実験における実験誤差の問題を顕在化した。 3. 立方晶PbTiO_3への応用研究 PbTiO_3は室温で正方晶構造をとる変位型強誘電体であり、高温では立方晶となる。また、873Kにおける構造はSrTiO_3の1850Kと全く同じ格子定数と結晶構造であるが、低温相におけるフォノンのソフト化の違いによる構造相転移の違いにより、誘電特性の違いが生じることが知られている。本研究では開発した手法を立方晶PbTiO_3に適用し、PbTiO_3ではOが等方的な熱振動を起していることが明らかとなった。特に、Ti方向への振動はSrTiO_3と同程度の振動である一方で、Pb-O面内での振動がSrTiO_3におけるSr-O面内での振動よりも小さいことからPbTiO_3ではTiO_6八面体の回転フォノンモードの振幅が小さいことが低温相の相転移の違いと関係していることを見出した。			

(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観測される吸収端微細構造 (ELNES) における原子熱振動効果について、特に遷移金属 $L_{2,3}$ -edge に着目し、モノクロメータを装備した走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による実験データと独自改良した結晶場多重項計算を組み合わせることで、(1) 原子多重項とスペクトル構造における熱振動効果の研究、(2) 立方晶 SrTiO_3 の $\text{Ti } L_{2,3}$ -edge から O の異方性熱振動因子の抽出、(3) 立方晶 PbTiO_3 への応用研究を行っている。

研究(1)では、クラスター型結晶場原子多重項計算に原子熱振動効果を組み込む手法開発と、ペロブスカイト型立方晶 SrTiO_3 の $\text{Ti } L_{2,3}$ -edge を用いて、各元素の熱振動が原子多重項分裂と各エネルギー準位の励起確率に与える影響について精査し、結果として酸素原子の熱振動のみが $\text{Ti } L_{2,3}$ -edge のスペクトル構造に影響を与え、且つスペクトル構造が酸素の熱振動に非常に敏感であることを明らかにしている。

研究(2)では、酸素の熱振動因子を変数とすることで、実験と計算スペクトルのフィッティングプロセスから異方性熱振動因子を間接的に導出できることを実証している。

研究(3)では、高温において結晶構造が SrTiO_3 と同じである PbTiO_3 への応用研究を行うことで、酸素の熱振動因子が等方的であることを明らかとし、酸素の熱振動の違いが低温相における構造相転移の違いの原因の一つであることを明らかにしている。

本研究では、これまで定性的にスペクトルの線幅広幅化因子として取り扱われてきた $L_{2,3}$ -edge における熱振動効果について、独自改良した理論計算による解析によりその詳細について明らかにしただけでなく、ELNES 構造から特定元素の熱振動因子を抽出することで、これまで以上の情報をスペクトルから得られることを実証し、さらに応用研究を行うことで従来の X 線や中性子回折では得られていなかった構造相転移に関する重要な知見を明らかに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 6 年 11 月 28 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