

氏 名	鈴 木 知 史
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2152 号
学位授与の日付	平 成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学位論文題目	希土類化合物を中心とする不完全殻物質の内殻空孔電子状態

論文調査委員	(主 査) 教 授 向 山 毅	教 授 石 黒 武 彦	助教授 伊 藤 嘉 昭
--------	--------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

内殻分光法である X 線光電子スペクトル (XPS) や蛍光 X 線 (XRF) スペクトルは、固体の電子状態の研究に広く用いられている。分子や固体では XPS や XRF の終状態で内殻空孔が形成されたことにより電荷移動が起こる。特に不完全充填の f 電子系や d 電子系では、この電荷移動により XPS や XRF のプロファイルは、ピークの分裂や線幅の変化など種々の影響を受ける。したがってこうした系での内殻空孔形成時の電子状態を明らかにすることにより、 f 電子や d 電子の挙動が解る。

これら不完全充填の f 電子や d 電子を持つ化合物のうち $3d$ 遷移金属化合物については、Zaanen らが d 電子間のクーロン反発エネルギー U と電荷移動エネルギー Δ を用いて、モット・ハバード型と電荷移動型に分類した。これをもとにして $3d$ 遷移金属化合物における内殻空孔形成による電荷移動効果を考慮して、内殻空孔形成時の d 電子の挙動がどのように XPS や XRF のプロファイルに影響するかが研究されてきた。

一方、不完全充填の f 電子を持つ希土類化合物については、種々の物性が XPS などを用いて研究されてきた。その内殻 XPS は、これまでアンダーソン不純物モデルを用いて理論的な解析が行われている。その中でも特に、いくつかの化合物で特有の二重ピーク構造が見られる希土類 $3d$ XPS の研究が盛んである。しかし、このようなモデルでは始状態と終状態の波動関数を得るのに、実験値やフィッティングパラメータが必要である。

本論文では、まず $3d$ 遷移金属酸化物について、DV- $X\alpha$ 分子軌道法を用いた第一原理計算により基底状態と内殻空孔状態における電子構造の違いを分類し、モット・ハバード型と電荷移動型との対応を明らかにして、内殻空孔形成時の電荷移動効果を評価できることを示している。次に、希土類化合物についても同様の計算を行い、基底状態と内殻空孔状態の電子構造を示して希土類化合物を分類し、さらに希土類 $3d$ XPS と電荷移動との対応を明らかにしている。まず、 $3d$ 遷移金属酸化物について、基底状態と内殻空孔状態として $1s^{-1}$ 空孔状態における電子構造の計算を行った。その結果 $1s^{-1}$ 空孔形成時には、Ti-Cr の酸化物では電荷移動が少なく、 $3d$ 不対電子数の変化は小さく、Fe-Cu 酸化物では電荷移動が多く、 $3d$ 不対電子数の変化は大きいことが解った。Mn 酸化物は両者の中間である。また、Zaanen たちによる分類と比較すると、内殻空孔形成時に $3d$ 不対電子数の変化の小さいものがモット・ハバード型に対応し、変化の大きいものが電荷移動型に対応していることを指摘している。つまり、内殻空孔形成時の $3d$ 不対電子数の変化により、 $3d$ 遷移金属酸化物をモット・ハバード型と電荷移動型に分類でき、したがって電荷移動を評価できることが解った。

希土類化合物については、その $3d$ XPS の二重ピーク構造について配位子による違いを見るために La 酸化物およびハロゲン化物の $3d$ XPS の比較を行い、希土類元素による差を見るために La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy の各 3 価の酸化物の希土類 $3d$ XPS の比較を行った。酸化物については系統的な実験データが不足していたので $3d$ XPS の測定を行った。La 化合物では明確に二重ピーク構造が見られ、その低エネルギー側のピークに対する高エネルギー側のピークの強度比は、 $\text{LaF}_3 < \text{La}_2\text{O}_3 < \text{LaCl}_3 \approx \text{LaBr}_3$ となる。一方、希土類酸化物では La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 に二重ピーク構造や肩が見られ、その低エネルギー側のピークに対する高エネルギー側のピークの強度比は $\text{La}_2\text{O}_3 < \text{Ce}_2\text{O}_3 < \text{Pr}_2\text{O}_3 < \text{Nd}_2\text{O}_3$ となった。また、 Sm_2O_3 では明確なピークや肩がないものの、低エネルギー側の裾の広がり大きい。Eu $_2$ O $_3$ 以降の希土類酸化物には特徴的なピーク

クや肩や裾の広がりは見られなかった。

一方、クラスター近似によるスピンを考慮した DV- $X\alpha$ 分子軌道法を用いて、希土類化合物の基底状態と 3d XPS のモデルとして 3d¹ 空孔状態の電子状態の計算を行った。また、3d XPS のピークの強度比を算出し、電荷移動との対応を明らかにするために内殻空孔形成時の 4f 不対電子数の変化を調べると、強度比も 4f 不対電子数の変化も $\text{LaF}_3 < \text{La}_2\text{O}_3 < \text{LaCl}_3 = \text{LaBr}_3$ および $\text{La}_2\text{O}_3 < \text{Ce}_2\text{O}_3 < \text{Pr}_2\text{O}_3 < \text{Nd}_2\text{O}_3$ となり実験結果と同様の傾向を示した。このことから、希土類 3d XPS の二重ピーク構造の強度比の傾向は計算によって説明でき、さらに電荷移動に対応していることを明らかにした。

さらに他の希土類酸化物についても簡単なクラスターを用いて同様な計算を行うことにより、希土類酸化物は 4 グループに分類できることを示した。第 1 のグループは、 La_2O_3 と Ce_2O_3 を含み、内殻空孔形成時の電荷移動はあまり大きくなく 4f 不対電子数の増加は 1 未満で、これらの酸化物の希土類 3d XPS は明確な二重ピーク構造を示す。第 2 のグループは Eu_2O_3 と Yb_2O_3 を含み、内殻空孔形成時に 4f $\uparrow$ および 4f 軌道が完全に電子に満たされて電荷移動が制限されるため、4f 不対電子数の増加は 1 未満である。第 3 のグループは、内殻空孔形成時の電荷移動は大きく 4f 不対電子数の増加は 1 以上である。これらの酸化物の希土類 3d XPS は、明確な肩や裾の広がりが見られる。第 4 のグループは、内殻空孔形成時の電荷移動は大きく、4f 不対電子数の減少は 1 以上である。これらの酸化物の希土類 3d XPS には、特徴的なピークや肩や裾の広がりは見られない。このようにして希土類酸化物の 3d XPS の二重構造と内殻生成に伴う 4f 不対電子数の変化を関連付けることに成功している。

論文審査の結果の要旨

内殻 X 線光電子スペクトル (XPS) や蛍光 X 線 (XRF) スペクトルなどの内殻分光法では測定に際して内殻空孔が形成され、そのため電荷移動が起こる。特に不完全充填の f 電子や d 電子の系では、電荷移動による XRF や XPS に特徴的なピークの分裂や線幅の変化が生じている。

これら不完全充填の f 電子や d 電子を持つ化合物のうち 3d 遷移金属化合物については、Zaanen らが d 電子間のクーロン反発エネルギー U と電荷移動エネルギー Δ という二つのパラメーターを用いて、化合物をモット・ハバード型と電荷移動型とに分類している。この結果に基づいて 3d 遷移金属化合物においては、内殻空孔形成による電荷移動効果を考慮したときに d 電子の挙動が XPS や XRF のプロファイルに与える影響が研究されてきた。

XPS や XRF を用いた 3d 遷移金属化合物の分析の一例として、線幅を用いてのスピンの評価がある。しかしながら、内殻空孔による電荷移動のため、物質によっては基底状態のスピンの状態を反映しない。さらに、 U と Δ を決定するには価電子領域の光電子分光法を用いたり、パラメーターフィッティングを用いている。光電子分光法を用いた場合は表面状態の影響を受けやすいこと、物質によっては 3d 成分と配位子の価電子の P 成分との混成のため、必ずしも正しく見積もれない。また、パラメーターフィッティングを行う場合はモデルの性質に依存する。

申請者は、DV- $X\alpha$ 分子軌道法では内殻空孔の効果を第一原理的に扱えるという特徴に着目して、スピン依存の DV- $X\alpha$ 分子軌道法によりクラスターモデルを用いて 3d 遷移金属酸化物について基底状態と内殻空孔状態における電子構造を計算し、内殻空孔形成時のスピン状態の変化を調べることでそれぞれの物質では XPS や XRF の測定時に基底状態を反映するか、しないかを明らかにしている。こうして得られた内殻空孔形成時のスピン状態の変化を用いて 3d 遷移金属化合物を分類することによって、 U や Δ のようなパラメーターを用いることなく簡便にモット・ハバード型と電荷移動型といった分類を行うことに成功している。

一方、f 電子を持つ希土類化合物については、特に、ハロゲン化物や酸化物の希土類 3d_{5/2} 及び 3d_{3/2} の内殻レベルのスペクトルには、主線のほかにその近くに強いサテライトが現れる二重ピーク構造が存在するものがあることが報告されている。こうした現象は主として La-Nd 化合物に見られる。各レベルにおける二重ピーク構造の形状は、配位子や希土類元素の種類が変わると劇的に変化する。一方、Sm 酸化物については、二重ピーク構造が消失し、単一のピークとなることが報告されているが、微細構造は明らかでない。Eu-Tm 酸化物の 3d XPS も報告されているが、測定例が少なく、スペクトルの形状は確立されていない。

そこで申請者はこうした実験スペクトルを解析し希土類化合物における f 電子の役割を調べるために、3d 遷移金属化合物で成功したモデルを希土類化合物について拡張することを試みている。系統的な実験データが不足していたので、特に

希土類酸化物について 3d XPS の測定を行った。その結果 La-Nd 酸化物での二重ピーク構造を確認するとともに、Sm 酸化物については特徴的な裾の広がりを観測し、また、Eu-Dy 酸化物についても精度の高いスペクトルを得ることができた。

希土類化合物の 3d XPS は、これまでアンダーソン不純物モデルを用いて理論的に解析されてきた。しかしながら、このようなモデルでは始状態や終状態の波動関数を得るのに、パラメーターや実験値が必要となってくる。特に、内殻空孔状態の波動関数は、ある種のフィッティング・パラメーターを組み込まなければならない。内殻 XPS を理解するためには、化合物の違いによる基底状態および内殻空孔状態の違いを知る必要がある。特に希土類化合物においても、配位子から 4f 軌道への電荷移動を考慮することが重要である。実験値やフィッティング・パラメーターなしに、希土類化合物間の基底状態と内殻空孔状態の違いを見積もるために、両状態について第一原理計算をする必要がある。

3d 遷移金属酸化物の場合と同様に内殻空孔の効果を第一原理的に扱えるという特徴に着目して、DV-X α 分子軌道法によりクラスターモデルを用いて希土類化合物について基底状態と 3d⁻¹ 空孔状態を計算し、おのおのの状態の電子構造を明らかにした。さらに、先ほどの明確に二重ピーク構造の見られる La-Nd 酸化物についてその低エネルギー側のピークに対する高エネルギー側のピークの強度比を計算するとともに 3d⁻¹ 空孔形成時の 4f 不対電子数の変化と実験、計算から求めた強度比と比較することにより、強度比の変化が内殻空孔形成時の電荷移動によることを示している。さらに、その他の化合物についても同様の計算を行い、3d⁻¹ 空孔形成時の 4f 不対電子数の変化により、希土類酸化物は 4 グループに分類できることを、そして、その分類は先ほどの 3dXPS の形状と対応することが示された。

本申請論文は、不完全充填の f 電子や d 電子の系ある物質で、内殻空孔形成時の電子構造を第一原理的に基づいて計算するとともに、そのときの f 電子や d 電子の挙動を明らかにし、内殻分光法による測定結果を解釈する際の基礎的知見を得ることに成功しており、この分野の発展に大きな貢献を与えるものと思われる。よって本申請論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認めた。また主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心にして、これに関連した研究分野について口頭試問をした結果、合格と認めた。