

京都大学	博士（工 学）	氏名	熊 谷 悠
論文題目	Relationship between atomic arrangements and electronic structures of selected 3d transition-metal oxides by first principles calculations (第一原理計算による 3d 遷移金属酸化物の原子配列と電子構造の相関)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、3d 遷移金属酸化物の原子配列と電子・磁気構造の相関を、第一原理計算を用いて調べることにあり、以下の 6 章で構成されている。 第 1 章では、研究の背景を説明し、論文全体の概要を述べている。3d 遷移金属酸化物は、広範囲の多様な構造をとり、それに伴い多様な興味深い物性を示す。これら多岐に亘る物性を支配する 3d 電子の電子構造(配位子場分裂、結合性など)と原子配列(結晶構造、配位環境など)には大きな相関があるが、それらの相関を、実験を通じて定量的に評価することは一般に容易ではない。一方、近年の理論計算手法の改善と計算機性能の大幅な向上に伴い、第一原理に基づき材料の電子状態や原子構造の安定性を評価することが可能となってきた。本論文では、このような背景のもと、3d 遷移金属酸化物の電子構造と原子配列の相関を、第一原理計算を用いて定量的に評価することを目的として掲げている。 第 2 章では、酸化物結晶中の 3d 遷移金属イオンの電子状態を反映する $L_{2,3}X$ 線吸収端微細構造(XANES)と結晶格子との相関を定量的に評価している。3d 遷移金属 $L_{2,3}$ XANES は、従来、酸化数・スピン状態、配位子・配位数により主に決定されると考えられてきた。しかし、LaCoO_3 及び LiCoO_2 に代表されるように、遷移金属の電子状態とその周辺の局所構造が同じであっても、スペクトルに顕著な差異を示す例がある。本研究では、この差異の起源として、結晶を構成するイオンに由来する静電場に注目している。まず、LaCoO_3 及び LiCoO_2 がとるペロブスカイト構造と層状岩塩構造に加え、岩塩構造及びスピネル構造における CoO_6 クラスタ周辺での静電場を計算し、ペロブスカイト構造ではクラスタ周辺の静電場は平坦であるのに対し、他の構造では大きく変化することが示されている。さらに、内殻空孔と 3d 電子との配置間相互作用を精確に取り入れた相対論計算を用いて各結晶格子での $\text{Co-}L_{2,3}$ XANES を計算し、実験で観測されるスペクトルの違いは、それらの静電場の差異で概ね説明できることを示している。 第 3 章では、3d 遷移金属 $L_{2,3}$ XANES スペクトルの新たな理論計算手法の開発結果を示している。本研究では、計算の簡明化を目的として、従来までの 4 成分相対論配置間相互作用(CI)法に代わり、2 成分相対論 CI 計算プログラムの開発を行っている。例として、MnO、FeO、CoO の理論スペクトルを計算し、本手法が相対的なピーク位置など、実験スペクトルの特徴を良く再現することが確認されている。			

第 4 章では、層状構造を有する $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を対象に、格子欠陥 - ホール間の相互作用と原子配列との相関を定量的に評価している。まず、計算モデルにホールを導入すると、 CuO_2 面上に局在したポーラロンとして安定に存在することを確認している。次に、銅および酸素サイトに働く相対的な静電ポテンシャルを計算し、カルシウムサイトに導入された格子欠陥(Na_{Ca} , K_{Ca} , V_{Ca})とホールの間には実効比誘電率 15 ないし 18 で遮蔽される静電相互作用が働くことを示している。この静電相互作用により、隣接する CuO_2 面上ではホールは強く捕捉される。これに対し、Ca および Cl 層を挟んだ CuO_2 面上では静電相互作用は弱いものとなる。このように格子欠陥 - ホール間の相互作用は単純に距離の関数では記述できないことが示されている。

第 5 章では、遷移金属酸化物の合金構造に対する 3d 電子の磁気相互作用の寄与を調べている。酸化物の合金構造の安定性は、イオン半径と電気陰性度で議論されることが多い。しかし遷移金属酸化物では、強い磁気相互作用が働き、それらが原子配列に影響を及ぼす場合があると考えられる。本研究では、この点に注目し、反強磁性的の NiO と非磁性的の MgO の擬二元系化合物の安定構造を探索し、磁気相互作用が原子配列に及ぼす影響を調べている。磁気相互作用を陽に考慮するため、新たな計算法が提案されている。この手法では、各原子配列において安定な磁気配列を特定した上で原子配列のエネルギー計算を行い、そのエネルギーをクラスター関数で展開する。これにより、磁気相互作用は原子配置に依存するエネルギーとして有効相互作用に組み込まれ、磁気相互作用を精確に考慮した基底状態の探索が可能となる。MgO-NiO 固溶体の全組成領域を対象として基底状態の探索を行い、3 つの組成で安定な原子配列が存在する事を示している。また、それらの構造は、強い反強磁性的相互作用を示す第二近接 Ni イオン対が可能な限り多く存在する事により安定化していることが明らかにされている。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文の目的は、第一原理計算を用いて $3d$ 遷移金属酸化物の原子配列と電子・磁気構造の相関を調べることにある。主たる成果は以下の3つに要約される。

一つ目は、酸化物結晶中の遷移金属イオンの $3d$ 電子状態を反映する $L_{2,3}$ X 線吸収端微細構造(XANES)における電子構造と結晶格子との相関に関してである。本研究では、酸化物イオンが6配位する環境にある低スピンの3価Coイオンを対象に、異なる結晶格子におけるCo- $L_{2,3}$ XANESを、内殻空孔と $3d$ 電子との配置間相互作用を精確に取り入れた相対論計算により系統的に求めている。その結果、 LaCoO_3 と LiCoO_2 において実験的に観測されているスペクトル形状の差違が、結晶格子に起因する静電場の違いによって説明できることを定量的に示している。

二つ目は、遷移金属酸化物における不純物－ホール間の相互作用と原子配列との相関に関してである。層状構造を有する $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を対象に、不純物に由来する静電ポテンシャルが CuO_2 面上のホールに及ぼす影響を、格子緩和の影響を精確に取り入れて評価している。その結果、不純物ポテンシャルは、隣接する CuO_2 面上ではホールを強く捕捉される。これに対し、CaおよびCl層を挟んだ CuO_2 面上では静電相互作用は弱いものとなる。このように不純物－ホール間の相互作用は単純に距離の関数では記述されず、原子配列に大きく影響されることを定量的に示している。

三つ目は、遷移金属酸化物の合金構造と磁気構造を探索するための新たな計算法の構築である。 MgO-NiO 固溶体を対象に、数種類の化学組成において、第一原理計算をもとに、クラスター展開法によって各原子配列での安定な磁気配列を特定した上で原子配列のエネルギー計算を行っている。これにより、磁気相互作用を陽に考慮した基底状態の探索が可能となっている。 MgO-NiO 固溶体において予測された構造は、Niイオン間の強い反強磁性相互作用により安定化することが示されている。

以上、本論文は $3d$ 遷移金属酸化物における電子・磁気構造と原子配列の相関を三つの観点から調べており、得られた結果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年1月22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。