

氏名・(本籍)	おがさわら はる ひこ 小笠原 春 彦
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1286号
学位授与年月日	平成5年1月27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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻
学位論文題目	稀土類化合物等における高エネルギー分光の多重項の理論
論文審査委員	(主査) 教授 都築 俊夫 教授 立木 昌 教授 佐藤 繁 教授 小谷 章雄 (東大・物性研)

論 文 目 次

第1章 序論

1. 1 高エネルギー分光法
1. 2 不完全殻を持つ元素, 特に稀土類元素
1. 3 理論解析のための模型
1. 4 稀土類化合物等の高エネルギー分光
1. 5 本研究の目的と構成

第2章 模型とハミルトニアン

2. 1 自由空間にある原子の固有状態
2. 2 近似法
2. 3 多重項構造
2. 4 固体中での固有状態

第3章 スペクトル関数

3. 1 近似

- 3. 2 スペクトル関数
- 3. 3 共鳴光電子放出
- 第4章 稀土類XPS・XASの特徴
 - 4. 1 稀土類4*f*軌道の特徴
 - 4. 2 4*d*-XAS及び3*d*-XASの特徴
 - 4. 3 4*d*-XPS及び3*d*-XPSの特徴
- 第5章 稀土類4*d*-XPSにおけるオージェ効果
 - 5. 1 序
 - 5. 2 定式化と計算結果
 - 5. 3 まとめと考察
- 第6章 LaF₃の4*d*→4*f*励起領域における5*p*内殻共鳴光電子スペクトル
 - 6. 1 序
 - 6. 2 LaF₃の5*p*共鳴光電子放出
 - 6. 3 結果と考察
 - 6. 4 CeCl₃の共鳴光電子放出及びまとめ
- 第7章 Gdの共鳴光電子放出
 - 7. 1 序
 - 7. 2 4*d*→4*f*共鳴領域での4*f*-XPS
 - 7. 3 3*d*→4*f*共鳴領域での4*f*-XPS
 - 7. 4 重稀土類の4*d*-XPS
- 第8章 R₂O₃の3*d*および4*d*-XPS
 - 8. 1 序
 - 8. 2 Pr₂O₃: 模型と計算方法
 - 8. 3 計算結果
 - 8. 4 議論と考察
 - 8. 5 他の稀土類三二酸化物
- 第9章 CeO₂のCe4*d*-XASの理論
 - 9. 1 序
 - 9. 2 模型と計算方法
 - 9. 3 計算結果
 - 9. 4 結果とまとめ
- 第10章 PrO₂のPr3*d*-XASの理論
 - 10. 1 序
 - 10. 2 模型と計算方法
 - 10. 3 計算結果

10. 4 結論とまとめ

第11章 結論

謝辞

発表論文リスト

論文内容要旨

本研究では、稀土類化合物の高エネルギー分光にあらわれる多体効果を理論的に解析した。高エネルギー分光の種類としては、X線光電子放出スペクトル(XPS)とX線吸収スペクトル(XAS)を取り扱った。解析では、原子内の多重項効果をスレーター・コンドン近似で考慮し、原子間の混成相互作用を不純物アンダーソン模型によって考慮した。また、必要に応じて原子内配置間相互作用(オージェ崩壊)も考慮した。本研究の目的は、これらのスペクトルの理論解析を通して、物質の基底状態における電子状態や、励起状態からの崩壊過程に関する知見を得るとともに、高エネルギー分光にあらわれる多体効果を明らかにする事である。

稀土類をはじめとして、不完全殻を持つ物質は、興味深い物性を示すことが多い。稀土類は4f軌道に不完全殻を持つ物質であるが、この4f電子は、稀土類原子位置によく局在しているのが特徴である。稀土類に特徴的な様々な物性は、この局在性の強い4f電子が価電子帯(または伝導帯)と混成することで生じている。

高エネルギー分光とは、紫外線・X線領域の光や数千eV程度のエネルギーを持つ電子線による分光の総称であって、X線光電子分光(XPS)やX線吸収分光(XAS)、電子エネルギー損失分光(EELS)等が代表的なものである。高エネルギー分光は、物質の電子状態を直接見る事が出来るので、物性研究上有力な手段である。

高エネルギー分光のスペクトル形状を決めるものはいくつかあるが、大きく原子内の多体効果と、原子間の多体効果に分けられる。原子内の多体効果としては、多重項効果があげられる。不完全殻を持つ物質の分光では、多重項構造が特に重要になってくる。内殻励起のスペクトルの場合、内殻に残された正孔と4f電子の電子間相互作用及びスピン軌道相互作用が、スペクトル形状に強く影響することになる。また、原子間の多体効果すなわち、稀土類4f電子と周囲の原子の価電子帯の混成効果もスペクトル構造に大きな影響を与える事がある。例えば固体のスペクトルには原子の時には見られなかったサテライト構造があらわれる事がある。さらに、励起状態の崩壊過程も、スペクトル形状に大きく影響する事がある。励起状態からの崩壊を引き起こすものとしては、オージェ電子放出があげられる。

本研究では、固体効果が無視できるような系において多重項効果と原子内配置間相互作用としてのオージェ崩壊過程の効果を、また、固体効果が重要になるような系において多重項効果と固体効果の競合を論じた。解析は、数値的に計算したスペクトルと実験結果を比較する事でおこなった。固体の混成効果は不純物アンダーソン模型によって記述した。多重項効果の計算にはCowanのプログラムを利用したが、その出力を不純物アンダーソン模型に構成し、スペクトルを計算する汎用のプログラムを新たに開発した。不純物アンダーソン模型に与えるパラメータは、実験スペクトルとの比較から決定し、多重項の計算に必要なパラメータは、ハートリー・フォック法によって求めた。

固体効果が無視できる場合に対しては、イオンの範囲内で原子内多体効果としての配置間相互

作用（オージェ崩壊過程）を論じた。はじめに、稀土類 $4d$ -XPS におけるスペクトル線幅の多重項依存性を論じ、重稀土類 $4d$ -XPS スペクトルでは寿命が多重項毎に顕著に異なっていることを示した。つまり重稀土類の $4d$ -XPS は、単に遷移確率を計算するだけでは駄目で、スペクトル幅の多重項依存性というものを考えなければ求められないことを示した。多体効果がスペクトル強度分布に与える影響はよく議論されるが、状態の寿命に対する影響は余り議論されておらず、特に多重項構造との関係はここで初めて明らかにされたものである。

次に、オージェ崩壊効果を $4d$ -XAS と関連させて共鳴光電子放出と巨大吸収スペクトルを論じた。共鳴光電子放出に関しては、まず La 及び Ce ハライドの $4d \rightarrow 4f$ 励起における $5p$ 共鳴光電子放出について論じた。これに関しては、最近市川等が、 $5p_{1/2}$ と $5p_{3/2}$ 成分の強度比の逆転現象を実験的に見いだしており、解析ではその機構を探った。さらに、Gd 金属の $4d(, 3d) \rightarrow 4f$ 励起領域の $4f$ 共鳴光電子分光を、スピンプリップサテライトに焦点を当てて論じた。スピンプリップサテライトは、非共鳴時は強度の無いところに、共鳴時にサテライト構造があらわれる現象で、定性的な理解はされていたが、定量的な議論はされていなかった。これらの現象はオージェ崩壊確率の多重項依存性を原因としており、多重項構造を考えない限り定量的な議論は出来ないものであった。

巨大吸収スペクトルは、不完全殻系の浅い内殻からの吸収スペクトルに見られる現象で、単に励起の遷移確率を求めるだけでなく、励起状態からの崩壊過程を考慮することが重要になっている。ここでは共鳴光電子放出の表式で、 $4f$ 電子の収量を求めることで XAS を計算した。励起状態からの崩壊過程には、重稀土類と軽稀土類で大きな違いがあり、重稀土類についてはオージェ崩壊過程のみを考える事でよい結果を得たが、軽稀土類については他の過程を考える必要があり問題点を残した。

固体効果が重要になる場合は、初めに池田等の解析結果を出発点として、三酸化物の XPS を論じた。池田等は多重項効果を見逃した解析を $3d$ -XPS に対して行い、サテライト強度の変化から、不純物アンダーソン模型に与える固体パラメータの系統的变化を求めたが、多重項を見逃しているため $4d$ -XPS 等に解析を広げる事が出来なかった。ここでは不純物アンダーソン模型と多重項効果を組み合わせた解析を行い、サテライト構造がはっきりあらわれる物質である La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , そして Yb_2O_3 の $3d$, $4d$ -XPS を議論した。その結果以前の解析は基本的によく成立し、 $3d$, $4d$ 二つの殻の間で矛盾の無い結果が得られることがわかった。したがって、内殻スペクトルを記述する上で、ここで用いた模型が基本的に適切である事が示された。

次に、 CeO_2 , PrO_2 の二酸化物に対して混合原子価系の多重項構造と価数の問題を、 $3d$, $4d$ 殻の XAS を中心に取り扱った。これらの二酸化物は、混合原子価状態にあるのか、4 価の状態にあるのかという事が非常に問題となった物質である。多重項を見逃した XPS の解析からは混合原子価描像が支持されていたが、XAS の多重項構造は、一見すると 4 価の描像を支持するようには見えていた。ここでは CeO_2 の $4d$ -XAS に関して、微細構造領域のスペクトルを非常に精

度よく計算することで、表面的な矛盾に関わらずスペクトルが混合原子価描像によってこそよく説明されることを示した。また 3d-XAS に関して、CeO₂, PrO₂ とも、混合原子価描像によってよくスペクトルが再現されることを示し、表面的な多重項構造から価数を推測することの危険性と、基底状態における混成が多重項構造に与える影響を指摘した。CeO₂ に関しては XPS も計算し、3d, 4d の XAS, XPS がすべて共通のモデルと統一的なパラメータで再現される事を示した。

以上、本研究では、稀土類の内殻高エネルギー分光にあらわれる多体効果を、多重項構造をあらわに取り入れる事で、理論的に解析した。解析の結果、原子間相互作用の働く系のスペクトルは、種々のパラメータ領域において、不純物アンダーソンモデルによって統一的に矛盾無く記述される事が示された。また、4d殻のような浅い殻のスペクトルにおいては、励起状態からの崩壊過程というものが、スペクトル形状に大きく影響する事を示し、スペクトルを記述する時に光遷移過程のみならず、その後の崩壊過程まで考慮した2次光学過程を考えねばならない事があることも示した。また2次光学過程による吸収の別の側面として、共鳴光電子放出スペクトルの解析も行ない、定性的な理解を定量的なものに深めた。

論文審査の結果の要旨

希土類化合物は電子相関の強い $4f$ 電子をもち、物性研究上の最も興味ある対象のひとつである。一方、X線光電子分光 (XPS)、X線吸収分光 (XAS) 等の高エネルギー分光は、希土類化合物の $4f$ 電子状態を解明する上で極めて有力な手段であり、これまで多くの実験データが得られているが、その解釈、特に多重項構造の理論的解析においては、不明の点がかなり残されていた。

本論文は、希土類化合物等の XPS および XAS における多重項構造を理論的に取扱ったもので、(1)原子内多重項効果と原子間電子移動効果を同時に考慮した定量的理論、および (2) XPS, XAS の終状態における多重項の崩壊過程の定量的理論を確立することによって大きな成果を挙げている。

(1)に関して、著者は、自由原子の多重項計算プログラムを固体の不純物アンダーソン模型と結合することにより新しい数値計算法を開発し、これを一連の希土類酸化物の XPS と XAS の解析に適用した。特に、軽希土類酸化物の $4d$ 内殻 XPS および XAS においては、多重項効果と電子移動効果の競合が実験データの解析において本質的な役割を演じることを示し、これまで、 CeO_2 の $4d$ -XAS の解釈をめぐるなされていた論争を解決した。

(2)に関しては、まず、重希土類の $4d$ -XPS の終状態において個々の多重項がスーパー・コスター・クロニヒ過程で崩壊することによる寿命を計算し、その値が多重項依存性を持つことを見いだした。そして、 $4d$ -XPS の形状を再現するためには、寿命の多重項依存性を考慮することが不可欠であることを初めて明らかにし、これまで不明確であった重希土類の $4d$ -XPS の形状の問題を解決した。また、この崩壊過程を考慮した重希土類 $4d$ -XAS の理論を作り、スペクトルの幅、非対称形状等がよく再現されることを示した。

以上のように、本論文は希土類化合物の高エネルギー分光の理論に大きな貢献をしたものであり、著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって小笠原春彦提出の論文は博士 (理学) の学位論文として合格と認める。