

称号及び氏名	博士（工学） 藤内 博記
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 31 日
論文名	「現実的価電子帯構造を考慮した 4f 系内殻 X 線分光の理論」
論文審査委員	主査 魚住 孝幸
	副査 岩住 俊明
	副査 大同 寛明

論文要旨

3d 遷移金属化合物や 4f 希土類化合物は、高温超伝導や多彩な磁性、金属-絶縁体転移など、基礎科学の観点から興味深く、また応用上も有用な物性を示すことが知られている。これら物性の発現には、3d や 4f 電子間のクーロン相互作用と電子の遍歴性との競合・バランスの結果として生じる電子相関が強く関与していると考えられている。したがって、多様な物性の起源である電子相関に着目し、強相関電子系の電子状態を詳細に調べることは、応用と基礎科学の両面から物性物理学の重要な課題である。

これらの物質の電子状態に対する有力な研究手法の一つに内殻 X 線分光がある。この手法は X 線を用いた内殻励起によって生成される内殻正孔と価電子との相互作用を通じて、価電子帯の電子状態を調べるものである。局在性の強い 4f 電子は、内殻正孔と強く相互作用するため、内殻励起スペクトル構造には価電子帯の情報が強く反映される。そのため、内殻 X 線分光は 4f 系と相性がよく、これら強相関電子系の電子状態を調べるのに非常に有効な手法の一つである。さらに、内殻 X 線分光には X 線光電子分光(XPS)、X 線吸収分光(XAS)や共鳴 X 線発光分光(RXES)など様々な分光過程があり、多角的な電子状態研究を行うことができる。

従来、3d 遷移金属化合物や 4f 希土類化合物に対する内殻 X 線分光の理論研究では、多重項相互作用を考慮した不純物アンダーソン模型などの現象論的模型が用いられてきた。様々な物質に対するスペクトルの理論解析を通して物質の電子状態が調べられ、実験スペクトルの構造に基本的な解釈を与えると同時に、固体パラメータを系統的に導出するなど大きな成功を収めてきた。

近年、実験技術の飛躍的な進歩により、バルク敏感化、高分解能化が進み、物質の電

子状態に関する新たな知見が得られるものと期待されている。しかしながら、理論研究は現象論的不純物模型が抱える問題により、やや停滞気味である。その問題とは、第一に「多数の調節パラメータを含む現象論的模型であるため、パラメータの一意性の問題が生じること」が挙げられる。すなわち、多数のパラメータを調節することで実験スペクトルを再現できたとしても、パラメータ値の妥当性には多少の曖昧さが残る。第二に「単純化された価電子帯構造を仮定しているため、現実的価電子帯構造を取り込めないこと」が挙げられる。すなわち、現実の結晶とはかけ離れた、大胆に単純化された局所模型であるため、スペクトルの微細構造および電子構造の詳細を議論するには自ずと限界がある。

本論文ではこれらの問題を克服するため、従来用いられてきた不純物アンダーソン模型と第一原理バンド計算を組み合わせた理論枠組みを新たに構築し、 $4f$ 系の典型物質である CeO_2 と Ce 金属に適用することでその有効性を示した。

本論文は 6 つの章から構成されており、以下にその概略を示す。

第 1 章では、内殻 X 線分光研究の概略を述べ、従来の理論研究で用いられてきた現象論的模型の問題点をまとめた。その問題点とは次の二点である。第一に「多数の調節パラメータを含むため、パラメータの一意性の問題が生じること」、第二に「単純化された価電子帯構造を仮定しているため、現実的価電子帯構造を取り込めないこと」である。

第 2 章では、本研究で用いる非現象論的模型、すなわち第一原理バンド計算と組み合わせた不純物アンダーソン模型の概略を述べ、その計算手法の詳細を説明する。本研究で用いる模型では、現象論的枠組みに調節パラメータとして含まれるスレーター・コスター (SK) パラメータが第一原理バンド計算を用いて数値的に評価されるため、調節パラメータの数が削減される。さらに、原子軌道の線形結合 (LCAO) の近似の範囲内ではあるが、LCAO 計算によって導出したホスト固有関数からエネルギー依存混成関数を求めることで、より正確な価電子帯構造の取り込みが可能となる。

第 3 章では、 $4f$ 系の典型物質である CeO_2 に対して本理論枠組みを適用した結果について述べた。 CeO_2 は基底状態が $4f^0$ と $4f^1\bar{L}$ の混合原子価であり、その特徴からもたらされるスペクトル構造に興味を持たれ、実験、理論共に精力的に研究がなされてきた。ここで \bar{L} は価電子帯正孔を表す。そこで、本理論枠組みの有効性を確かめるべく、 $\text{Ce } 3d$ XPS、 $\text{Ce } 3d$ XAS、 $\text{Ce } 3d-4f$ RXES に対する理論計算を行った。第一原理バンド計算を基に LCAO 計算でパラメータマッピングを行い SK パラメータを導出した。第一原理バンド計算には強相関電子系に対して有力である LDA+ U 法を採用した。導出された SK パラメータを用いて不純物と価電子帯の混成関数を求めることにより、調節パラメータの

削減と現実的価電子帯構造の取り込みを行った。得られた混成関数を用いて CeO_2 に対する $\text{Ce } 3d$ XPS、 $\text{Ce } 3d$ XAS、 $\text{Ce } 3d\text{-}4f$ RXES の計算を統一的パラメータで行った。その結果、本研究の理論枠組みによりこれら実験スペクトルの大域的構造をよく再現することができた。従来の現象論的模型を用いた解析結果と比較して、例えば $\text{Ce } 3d$ XPS において終状態電子配置 df^1L に対応する電荷移動サテライトの構造が改善されるなど、本研究枠組みがスペクトルの微細構造解析に有効であることが示された。この結果は、調節パラメータの数を減らした上で、スペクトル微細構造の解析を目論む、本研究の理論枠組みの特徴をよく表している。

第4章では、ごく最近行われた CeO_2 の $\text{Ce}2p$ 吸収端における部分発光収量-X線吸収 (PFY-XAS) の実験結果に基本的解釈を与えた。PFY-XAS は高分解能 XAS に相当する分光法として近年注目されており、従来の XAS では観測できなかった微細構造を明瞭に観測できることから、物質の電子状態に関する新たな知見が得られるものと期待されている。したがって、このような高分解能実験を解析することにより、本研究の理論枠組みの有効性を示すことは意義がある。従来の CeO_2 に対する $\text{Ce } 2p$ XAS では、終状態電子配置 pf^0 と pf^1 に対応する二重ピーク構造が観測されていたが、PFY-XAS ではそれぞれのピークがさらに微細な内部構造を持つことが示されている。ただし、 p は $2p$ 内殻正孔を表す。PFY-XAS の理論解析を行った結果、それぞれのピークは $\text{Ce } 5d$ の状態密度を反映していること、また、 $2p \rightarrow 5d$ 双極子遷移の吸収端低エネルギー側に $2p \rightarrow 4f$ 四重極遷移に由来するスペクトル構造と $\text{Ce } 4f$ バンドに混成した $\text{Ce } 5d$ 成分への双極子遷移に由来するスペクトル構造があり、実験スペクトルを大域的に説明することが示された。本理論枠組みを用いて得られた重要な結果の一つとして $4f\text{-}5d$ 電子間クーロン相互作用 U_{fd} の見積もりが挙げられる。すなわち、PFY-XAS の実験結果を再現するためには U_{fd} の考慮が不可欠であり、PFY-XAS の理論解析を通じて U_{fd} の値が精度よく見積られることを示した。さらに本章では、 $2p \rightarrow 4f$ 共鳴励起に伴う $3d \rightarrow 2p$ 発光過程からなる $\text{Ce } 2p\text{-}4f$ RXES の理論解析も行った。この分光過程は $3d$ XAS と同じ終状態電子配置を持つが、選択則の違いによって $3d$ XAS で禁制な遷移も $2p\text{-}4f$ RXES では許容遷移となり、顕著な偏光依存性を含めて実験スペクトルが再現できることを示した。これら $2p$ 内殻励起に伴うスペクトルの理論解析を通じて、内殻励起によって生成される $5d$ 電子が重要な役割を果たすことを示した。

第5章では、本研究の応用例として Ce 金属の $\gamma\text{-}\alpha$ 転移に伴うスペクトル変化を調べた。fcc 構造をとり局在的な $4f$ 電子を持つ $\gamma\text{-Ce}$ は体積が約 15% 減少することにより、遍歴的な $4f$ 電子を持つ $\alpha\text{-Ce}$ に転移することが知られている。圧力環境下において、物質の電子状態がどのように変化するのか、その詳細な解析を行った。従来の理論枠組みでは、圧力による効果は混成 V を現象論的に強めることで取り扱われてきた。しかしな

がら、本研究では、圧力効果は結晶の格子定数を適切にとることにより、第一原理バンド計算からのパラメータマッピングで微視的に考慮される。これにより、 γ -Ce と α -Ce の混成関数に顕著な変化が見られた。これらの混成関数を用いて、Ce 3d XPS、Ce 2p XAS、Ce 2p-3d NXES の解析を行ない、統一的な扱いで、これらのスペクトルの大域的構造を再現した。圧力という外部環境の変化は混成関数を通じて取り込むことができることを示し、本研究の理論枠組みの有効性を示した。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、強相関電子系を対象とする内殻 X 線スペクトル微細構造の定量解析から多電子状態に関する情報を適切に抽出すべく、新しい解析枠組みを構築・提案し、典型物質への応用を通じてその有効性を示したものである。

本論文で提案する解析枠組みは、第一原理バンド計算と不純物アンダーソン模型を組み合わせた独創的なものであり、従来の解析手法に比して調節パラメータが削減されること、現実的価電子帯構造が考慮されることにより、強相関電子状態とスペクトル微細構造の関係を微視的立場で定量的に調べることを可能にする。また、非現象論的な取り扱いは、特に高圧下など測定可能な分光法が限られる環境下でのスペクトル解析においてその有効性を発揮し、従来の解析手法に対する明確な優位性を持つ。具体系への応用として典型的な 4f 系化合物である CeO₂ および Ce 金属を扱い、以下の結果を得た。

- (1) 典型的な量子多体問題として、従来の解析枠組みで取り扱われた CeO₂ の 3d X 線光電子放出分光 (XPS), 3d X 線吸収分光(XAS), 3d-4f 共鳴 X 線発光分光について、本論文の解析枠組みを適用し、調節パラメータが少ないにも関わらず、これらのスペクトルを微細構造含めて統一的に説明することで、その有効性を示した。
- (2) 高分解能 XAS に相当する、CeO₂ の Ce2p→5d 共鳴励起に伴う Ce3d→2p 部分発光収量スペクトルについて、微細構造含めて実験スペクトルを再現し、この分光法を用いることで Ce4f-5d クーロン相互作用の大きさが正確に評価できることを指摘した。
- (3) CeO₂ の Ce2p→4f 共鳴励起に伴う Ce3d→2p 発光スペクトルについて、偏光依存性含めて実験スペクトルを説明した。特に、同じ終状態電子配置を持つ 3dXAS では禁制な遷移が、一連の励起・緩和過程によって許容遷移として

現れることを初めて示した.

- (4) 圧力印加によって生じる **Ce** 金属の γ - α 転移に伴う, **Ce2p** \rightarrow **5d** 共鳴励起 **3d** \rightarrow **2p** 発光収量スペクトルの変化について, 本論文の解析枠組みを用いて定量的に説明できることを示した.

以上の研究成果は, X線分光の微細構造解析から強相関電子状態の基本情報を得る際の重要な知見を与えるものであり, 本分野の発展に貢献するところ大である. また, 申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである.