

Title	Local 3d Electronic States of Strongly Correlated Transition-Metal Oxides and Complexes Probed by High-energy Electron Spectroscopy
Author(s)	山神, 光平
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/69610">https://hdl.handle.net/11094/69610</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 山 神 光 平 )

論文題名

Local 3d Electronic States of Strongly Correlated Transition-Metal Oxides and Complexes  
 Probed by High-energy Electron Spectroscopy  
 (高エネルギー電子分光法を用いた強相関遷移金属酸化物および錯体の局所3d電子状態研究)

## 論文内容の要旨

3d軌道を不完全殻を持つ遷移金属元素は酸化物や錯体として多様な物性を示す。この機能性化合物群の電子構造を明らかにすることは重要である。本研究は銅酸化物高温超伝導体と錯体に対して高エネルギー電子分光を適用し、遷移金属元素の局所電子状態を解明した。

ホールドーブ型の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)に対して、超伝導転移温度と相関があると理論予測されるCu  $d_{22}$ 軌道を光電子線二色性から観測した。両者の比較から、LSCOがフェルミ準位近傍に $d_{22}$ 軌道を有していることが判明し、理論予測と対応する。また、LSCOに対して角度分解光電子分光を行なった結果、伝導面間のコヒーレンスによる擬2次元的な電子状態を形成していることが判明し、電気抵抗の異方性を説明できた。

さらに、電子ドーブ型の $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (NCCO)に対して、反強磁性の起源と示唆される残留頂点酸素の $p_z$ 軌道とCu  $d_{22}$ 軌道の混成を光電子線二色性から観測した。フェルミ準位近傍に $d_{22}$ 軌道の存在を確認した。また、電子ドーブ型特有の遮蔽成分に線二色性を観測し、バンド理論を組み合わせたアンダーソンモデル計算と比較することで、残留頂点酸素の存在を示唆する結果が得られた。本研究から $d_{22}$ 軌道は高温超伝導の重要な役割を持っている実験的検証を得た。

同一配位環境を有するCo錯体の電子描像を明らかにするため、X線吸収分光を行った。イオンモデル計算との比較から、Co 3d電子の結晶場描像を決定した。得られた結晶場描像は可視光吸収スペクトルを説明できることから、錯体の本質的なX線吸収スペクトルを獲得する実験手法を確立した。

本手法を硫黄架橋Ni錯体に適用した。Co錯体と対照的にNi 3d軌道とS 3p軌道の混成を反映した構造を観測した。クラスターモデル計算によって実験結果を再現した結果、Ni 3d軌道とS 3p軌道間の電荷移動エネルギーがヘモグロビンのFe 3d軌道と配位子のp軌道間のそれと同程度であることが判明した。本研究から電荷移動エネルギーが酸化/還元挙動や触媒などの化学的性質を理解する上で重要な役割を担っている可能性が高いと言える。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 山 神 光 平 )			
	(職)		氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授	関山 明
	副 査	教 授	芦田 昌明
	副 査	教 授	田中 秀和

## 論文審査の結果の要旨

3d軌道を不完全殻に有する遷移金属イオンからなる化合物は無機結晶であれ有機化合物との錯体であれ局所的な電子状態によって物性が左右され様々な興味深い物性を示す。特に銅酸化物高温超伝導体はその転移温度の高さからこれまで様々な研究がなされてきた。しかし局所的な電子構造という観点では高温超伝導体発見直後に一時的に精力的な研究がなされているものの近年物性を支配するフェルミ準位近傍における軌道対称性が再び議論になるなか再検証が求められている。また、Co, Niなどからなる多核錯体においては従来3d電子状態を直接的に観測される機会が殆どなかった。本学位論文では、この両者に対してX線吸収分光および偏光制御光電子分光によって局所的な3d電子状態の再検討を行った。

銅酸化物高温超伝導体については、ホールドーブ系であるBi2212および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)と電子ドーブ系である $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に対してこれまで実験されたことのない光電子スペクトル線二色性の観測に初めて成功した。ホールドーブ系においてはBi2212とLSCOで異なる線二色性が観測され、理論解析の結果、フェルミ準位近傍の電子状態における $3z^2-r^2$ 軌道の寄与が異なることに由来し、ひいてはこれが異なる超伝導転移温度の要因であることを示唆することが判明した。電子ドーブ系における線二色性も従来考慮されていなかったフェルミ準位近傍の電子状態における $3z^2-r^2$ 軌道の寄与を裏付ける結果であった。さらには電子ドーブ系の内殻光電子線二色性が事前予想に反してスペクトル中よく遮蔽された成分において強く観測され、バンド計算と組み合わせたアンダーソン模型に基づいて電子構造について議論した。

Co錯体については内殻X線吸収分光を行ったところCoイオン模型による理論計算でスペクトルが良く再現できることが判明し、さらに3d結晶場分裂を同定することに成功した。これに対してNi錯体についてはNiイオンのみならず配位子との軌道混成効果を露に取り入れたクラスター模型による理論計算でなければスペクトルが再現できず、実際にクラスター模型を適用することで電荷移動エネルギーを決定し、価数との対応関係を明らかにした。

以上のように、本学位論文ではこれまで解明が困難だった遷移金属化合物の局所電子構造に重要な知見を与えており、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。