

氏 名 大 沢 仁 志

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第717号

学位授与の日付 平成15年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 物質構造科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 X線分光学的手法による光磁性体の研究

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 那須 奎一郎
教授 飯田 厚夫
助教授 岩住 俊明
助教授 澤 博
助教授 辛 埴 (東京大学)

題目 x線分光学的手法による光磁性体の研究

光照射により物質の構造が変化し、それに伴い磁氣的性質・誘電率などが変化する光誘起相転移現象が近年発見され注目を集めている。この現象には転移に必要な照射光強度に閾値が存在している等の非線形的な振る舞いが発見され、従来の光化学反応とは異なった現象であると考えられている。現在では物質科学の興味深い現象として実験的、理論的な研究も数多くなされるようになって来ている。また光励起によって磁氣的性質が転移し、長時間その状態が保持する物質が発見されている事から光メモリ素材への応用などの実用分野への期待も広がっている。しかし、これら光誘起相転移現象の詳しい機構については未だ未解明の部分が多く残されている。光誘起現象が確認されるほとんどの物質には熱的相転移現象が確認されているが、光誘起現象は電氣的・磁氣的性質の変化から光照射による低温相から高温相への変化に相当するとされている。しかし最近光誘起相と高温相とは違った構造を持つと考えられる実験的な報告もなされており、この現象をより興味深いものとしている。本論文ではこれら光誘起相転移現象を示す物質の内、光照射により磁氣的性質が変化する光磁性体について x 線分光法による研究を行った。

従来磁氣的性質の測定には帯磁率測定のような系全体のマクロな測定やメスバウアー分光法に代表されるような原子ごとのミクロなスピン状態測定が行われているが、申請者はミクロなスピン状態測定法として x 線分光法の利用を考え x 線による原子ごとのスピン状態分析を実現すべく研究を行った。メスバウアー分光では対象物質が ^{55}Fe などのメスバウアー核種に限られてしまう欠点があるが、内殻励起の x 線分光では対象物質に制限がなくより広い範囲のスピン状態分析に利用できる利点がある。本論文では光磁性体のスピン状態観察手法として次に示す x 線吸収分光 (XAS) と x 線発光分光 (XES) を利用し、研究を行った。

XAS は空軌道の部分状態密度を反映したスペクトルを得ることが出来る事から、幅広い物質系の化学状態分析手法として知られている。しかし 3d 遷移金属の KXAS の場合、1s-4p 励起で観察される吸収端シフトを利用した原子の価数決定は対象原子の周囲環境によってスペクトルが複雑化し困難を伴う。申請者は 1s-3d 励起で観察されるプリエッジ構造が価数によって共通の変化を示す事を見出し対象原子の価数決定を行った。一方スピン状態分析は XES を用いて行っている。3d 遷移金属の K β XES には K β' と呼ばれるサテライト線が観測される場合がある。これは x 線発光過程において作用する 3p-3d 交換相互作用による分裂線であり、メインピークとサテライトピークのエネルギー間隔と強度比が 3d 不対電子数に依存する事が明らかにされている。申請者はこの現象を利用し標準物質と光応答性磁性体中 3d 遷移金属の測定を比較し対象元素のスピン状態の観察を行った。

光誘起相と高温相が同じ状態であるかは光誘起相転移現象の主要な研究課題である。本研究では x 線非弾性共鳴散乱 (RIXS) を用いて両相の比較を行った。RIXS は XAS で観察される特定の吸収ピークに励起エネルギーを設定し発光する x 線を観察する手法であるため、伝導帯の軌道成分混成等の電子構造の違いを敏感に反映するスペクトルが得られる。申請者は RIXS によって光誘起相と高温相に対称性等の状態の違いを示唆する結果を観察している。

論文審査結果の要旨

絶縁性固体に僅か数個の可視光を照射しただけで、この固体内に基底状態とは全く異なる新しい構造を有する巨視的励起状態のドメインが出来る。このような不思議な現象が、最近幾つかの物質で次々と発見され、光誘起相転移と呼ばれ注目を集めている。この問題に関する実験的・理論的研究の焦点は、最初は微視的規模に過ぎない光励起状態が如何にして巨視的規模に増殖するのかという巨視的秩序形成機構と、その結果形成した巨視的秩序状態と熱的基底状態との差異にある。実験的研究に限ってみれば、現状では構造や帯磁率・光学吸収などの巨視的研究手法による研究が先行しており、電子構造を直接反映する微視的研究手法を用いた研究はまだあまりなされていないという状況にある。

この状況に鑑み、大沢君は光誘起相転移物質の中でも光磁性体を対象とし、その磁性を担っている金属元素の電子状態・磁気状態を直接測定するため、微視的研究手法であるx線分光学的手法を用いた研究を行った。まず巨視的研究手法により物性が良く調べられている鉄系スピントロニクスオーバーラップ体の一つFe-picを用いて、x線発光分光法(XES)が原子レベルでのスピン状態転移を調べる手法としてメスバウアー分光法と遜色ないことを実証した。またx線吸収分光法(XAS)もスピン状態転移に敏感であることを確認した。x線共鳴非弾性散乱(RIXS)の測定により、光誘起相と高温相の間でFeの $3d_{eg}$ レベルに明らかな差異があることを見いだした。次に最近合成されたばかりの試料であるプルシアンブルー類似体 $RbMnFe(CN)_6$ に対してXES・XAS・RIXSの測定を行い、この試料の温度相転移が遷移金属間の電荷移動によって生じていること、光誘起相転移も同様の電荷移動により生じること、光誘起相と高温相の電子状態に明らかな差異を見いだしたこと等を報告した。

以上、本論文により得られた知見は、専門的にも総合的にも極めて水準の高い研究であると認められる。従って、数物科学研究科物質構造科学専攻の博士学位論文としてふさわしい内容を持つと判断した。