

バンド計算とX線散乱分光

浜田典昭・東京理科大学理工学部物理学科

X線吸収スペクトルおよび共鳴X線散乱スペクトルについて、LaPdO₃とCaFeO₃を例に、バンド計算から得られる結果を紹介する。

ペロフスカイト構造のBサイトをFe, Co, Pdでランダムに満たしたLa(FeCoPd)O₃は自動車の排ガス処理の触媒としてダイハツの田中らによって開発されたものである。ここでは、SPring-8の西畑、水木によるX線散乱実験を取り上げ、バンド計算から得られる知見を述べる。実験ではLa(FeCoPd)O₃を還元するとPd原子はペロフスカイト結晶から出て金属微粒子を形成し、酸化すると再びペロフスカイト結晶に戻ることが示唆された。このときX線吸収スペクトルが取られたが、スペクトルの変化がこのようなPd原子の動きとコンシステントであることがバンド計算から言えた。バンド計算はさらにペロフスカイト中のPdと金属中のPdによりK吸収端のスペクトルの変化は、コアレベルの(フェルミ準位に対する)シフトよりも5p軌道の変化によるところが大きいことを明らかにした。

CaFeO₃はペロフスカイト構造の結晶であるが、低温でFeは5価と3価に分かれるとされている。低温の結晶構造が決定され、FeとOとの距離が5価と3価で0.1Åほど異なることが明らかとなっている。また、SPring-8の赤尾、水木により共鳴X線散乱実験が行われ、K吸収端の5価と3価による差が明確に観測された。この共鳴X線散乱実験の電子論的由来を明らかにするためバンド計算を行った。ここでもフェルミ準位に対するコアレベルのシフトは0.5eV程度と小さく、共鳴X線散乱スペクトルが観測しているものは、4pバンドのシフトであることが分かった。この原因はFeとOの距離が変わることによる4p-2p混成の変化である。また、5価と3価の差を演出しているのは3d-2pの混成である。

このように遷移金属酸化物では、遷移金属イオンの形式価数は酸素との距離に支配されており、このときd軌道と2p軌道の混成が主要な働きをして、物性を決定している。