

阪大理 小谷章雄

Ce化合物の光電子・光吸収スペクトルは、Ceの4f電子状態を知る上で本質的に重要な役割を果たしている。CeO₂は絶縁体であり、従来はLa化合物(たとえばLa₂O₃)と同様な4f⁰の基底状態をもつものと考えられていたが、両者の3d光電子スペクトル(3dXPSと記す)の間には大きな差違が認められ、4f電子状態が異なることを示唆している。即ち、La化合物の3dXPSは3d_{5/2}、3d_{3/2}成分のそれぞれが二つのピークをもつものに対して、CeO₂ではそれぞれ三つのピークが観測されている。また、同様なスペクトルの差違は2p_{3/2}吸収スペクトル(L₃XASと記す)にも見られ、La化合物では一つのピークが、CeO₂では二つのピークが観測されている。我々はこれまで、充満帯をもつアンダーソンモデルを用いてCeO₂の3dXPSとL₃XASを解析し、

(1) CeO₂の基底状態における4f電子状態、

(2) 3dXPSに三つのピークを、L₃XASに二つのピークを与える機構、

について一つの描像を提案してきた。一方、最近、CeO₂と類似のスペクトルをもつもう一つのCe化合物絶縁体として、Ce(SO₄)₂ + 4H₂O(以下単にCe(SO₄)₂と記す)についての実験データが得られるようになった。そこで、本研究では、我々のモデルをCe(SO₄)₂にも適用し、CeO₂との比較検討を通じて、新しい結論の導出ないしは新しい提案を行いたい。

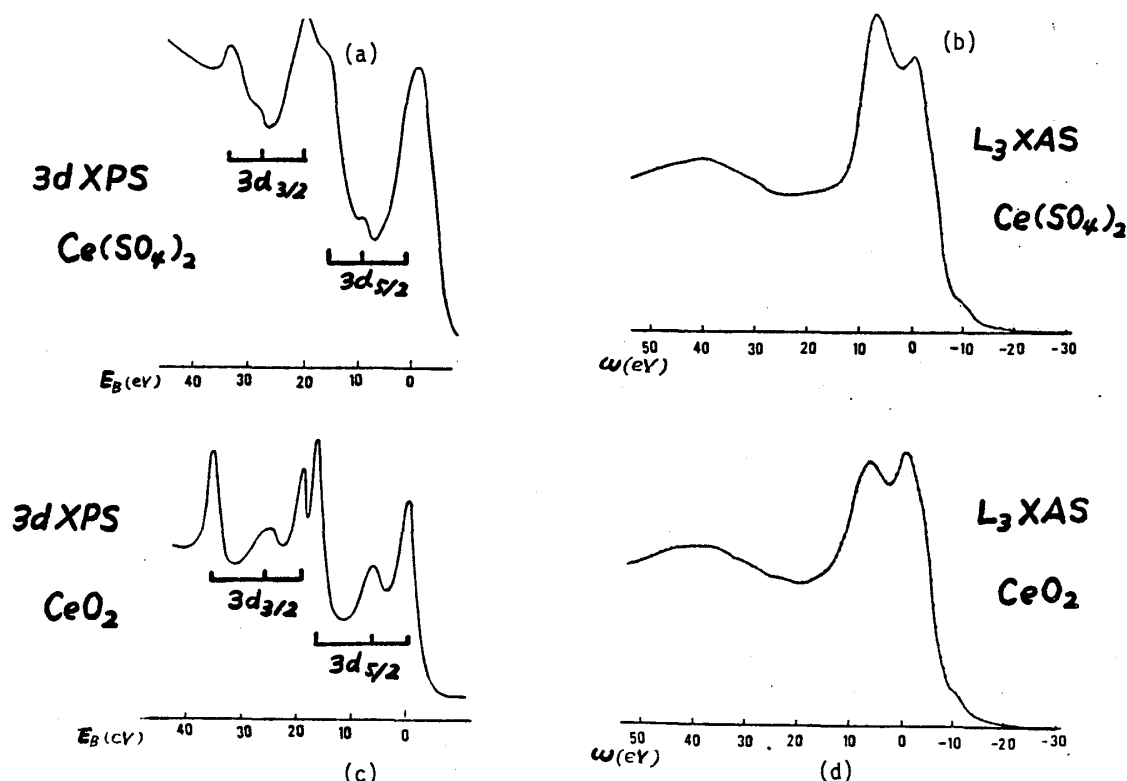


Fig. 1

まず、Fig.1に実験結果を示す。図の (a)、(b) は $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ に対する 3dXPS と $L_3\text{XAS}$ であり、比較のため、 CeO_2 に対するデータが (c)、(d) に示されている。どちらの物質においても、3dXPSには三つのピークが、 $L_3\text{XAS}$ には二つのピークが見られるが、それらを比較することにより、次の二つの顕著な相違点が認められる。

- (i) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の 3dXPS の中心ピークの強度は CeO_2 の場合に比べて著しく小さい。
- (ii) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の $L_3\text{XAS}$ の高エネルギー側のピークの低エネルギー側のものに対する強度比は CeO_2 の場合に比べてかなり大きい。

さて、 CeO_2 の 3dXPS および $L_3\text{XAS}$ の機構として、我々のモデルを Fig.2 に示す。着目する系は、図の (a) に示されるように、Ce の 4f 準位 (ε_f^0)、5d バンド (バンド幅 W_d)、内殻準位 (3d または 2p 準位)、および O の 2p 価電子帯 (中心のエネルギー ε_o 、幅 W の充満帯) から成っている。基底状態 $|g\rangle$ では ε_f^0 が価電子帯の上端近傍にあり、p-f 混合 V によって 4f 状態と価電子帯が強く混合し、 $|g\rangle$ は $4f^0$ と $4f^1$ の状態が 1:1 に近い割合で混じった“混合原子価状態”となる。ただし、 $4f^2$ 配置は 4f 電子間クーロン相互作用 U_{ff} のため高いエネルギーを持ち、 $|g\rangle$ には殆んど含まれない。3dXPS の終状態では、3d 正孔の引力ポテンシャルのため 4f 準位は $\varepsilon_f = \varepsilon_f^0 - U_{fc}$ に低下する。その際、 V によって価電子帯から 4f 準位に電荷移動が起ることを考慮すれば、終状態における 4f 電子配置として $4f^0$ 、 $4f^1$ 、 $4f^2$ の 3 種類の状態が生じ、それらが互いに V によって混じり合う。元来、 $4f^2$ 状態は $|g\rangle$ には含まれていないため、それ自身は光電子強度を持たないが、 $4f^1$ 状態との混合を通じて有限の強度を持つことが出来、結局、3 種類の終状態に対応した三つの光電子ピークが生じる。特に

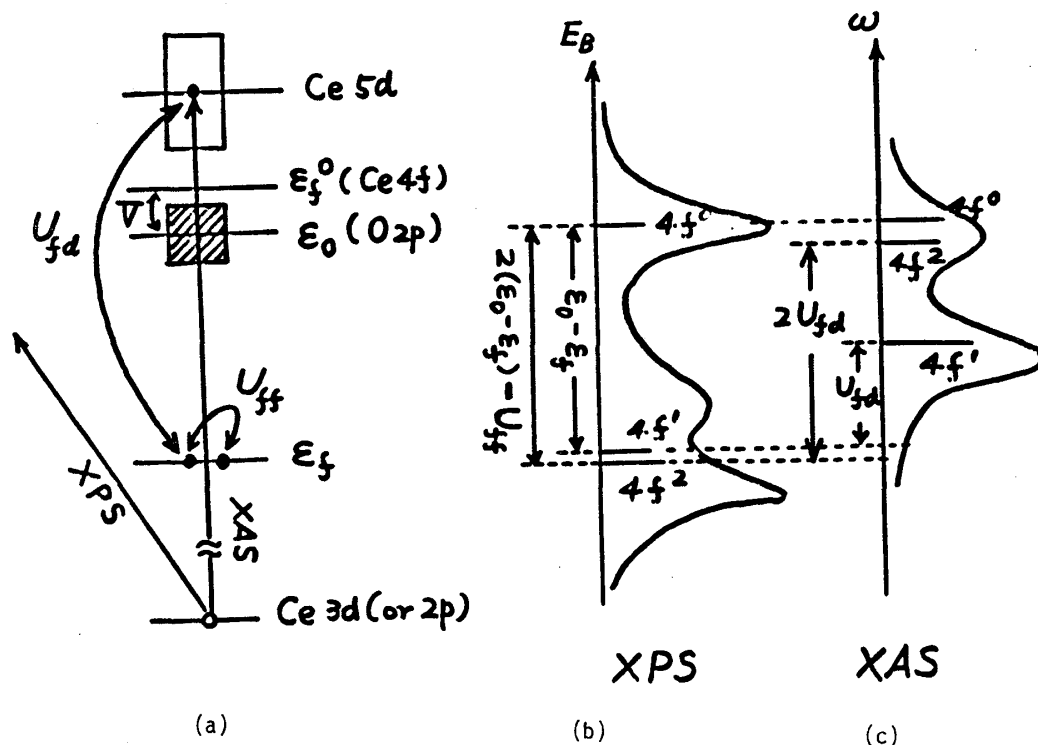


Fig. 2

CeO₂では、終状態における4f¹と4f²の混合が著しく大きい。図の(b)に示すように、4f⁰状態から測った4f¹、4f²状態のエネルギーの代表的な値は、(Vの小さな極限では)それぞれ $-(\varepsilon_o - \varepsilon_f)$ 、 $-2(\varepsilon_o - \varepsilon_f) + U_{ff}$ であり、CeO₂では両者が殆んど等しいために有限のVによって4f¹と4f²は1:1に近い割合に混合する。3dXPSにおける中心ピークの強度が他のピークに比べてそれほど小さくならない理由は、この4f¹、4f²の間の大きな混合にある。

一方、L₃XASでは、Ceの2p内殻電子が5dバンドに光励起される。したがって、この場合も3dXPSの場合と同様に、終状態で4f⁰、4f¹、4f²の3種類の状態が生じる筈である(2p内殻正孔のポテンシャル $-U_{fc}$ は3d内殻正孔の場合と殆んど変わらない)が、L₃XASには二つのピークしか観測されていない。その理由として、我々は、5d・4f電子間のクーロン相互作用 U_{fd} および5d電子・2p正孔間のクーロン相互作用 $-U_{dc}$ の効果が本質的に重要であると考え。引力ポテンシャル $-U_{dc}$ の効果は、5d電子を内殻正孔のまわりに局在させることにある。すると、4f¹および4f²状態のエネルギーが相互作用 U_{fd} のためそれぞれ U_{fd} 、 $2U_{fd}$ だけ高くなり、4f⁰、4f¹、4f²の相対的なエネルギー間隔は(Vの小さい極限で)図の(c)に示す如くなる。即ち、4f¹、4f²状態間のエネルギー差は3dXPSの場合に比べて非常に大きくなり、両者の間の混合が減少し、したがって4f²状態への振動子強度は著しく小さくなる。また、4f²状態のエネルギーが4f⁰状態に近づくため、5dおよび価電子帯の幅や2p正孔の寿命によるスペクトルの広がりを考慮すると両者は融合して一つのピークとなる。結局、L₃XASには、主として4f⁰と4f¹状態による二つのピークだけが現れることになる。

今度は、我々のモデルをCe(SO₄)₂に適用する。その際、Ce(SO₄)₂ではCeO₂に比べてVが減少し、 U_{ff} が増大しているものと仮定すれば、両者の間のスペクトルの相違点(i)、(ii)は説明がつく。何故なら、 U_{ff} の増大により4f²状態のエネルギーが高くなり、3dXPSの終状態における4f¹、4f²状態間のエネルギー差が大きくなり、したがってそれらの間の混合が減少する(Vの減少もこの混合を減少させる)。その結果、3dXPSの中心ピークは4f²の性格の強いものとなり、(|g>に4f²が含まれないために)光電子スペクトル強度が小さくなる。

またVの減少により基底状態|g>における4f⁰、4f¹間の混合が減少し、|g>における4f⁰成分の重率が増加する。L₃XASの高エネルギー側のピークは4f⁰成分を強く持つため、|g>における4f⁰成分の増加とともに、その吸収強度の増大が期待される。

以上のことを考慮して、Ce(SO₄)₂およびCeO₂のスペクトルを計算した結果をFig.3に示す。仮定したパラメターの値はCeO₂に対しては $V=2.0$ eV、 $U_{ff}=10.5$ eV、 $\varepsilon_f^0 - \varepsilon_o = 1.6$ eV、 $U_{fc}=12.5$ eV、 $U_{fd}=4.0$ eV、 $U_{dc}=5.0$ eV、 $W=3.0$ eV、 $W_d=6.0$ eVであるが、Ce(SO₄)₂に対しては $V=1.3$ eV、 $U_{ff}=14.5$ eV(他のパラメターは概ねCeO₂に近い値にとっている)としている。図から、Ce(SO₄)₂においては、CeO₂に比べて3dXPSの中心ピークの強度の減少とL₃XASの高エネルギー側のピーク強度の増大が認められる。

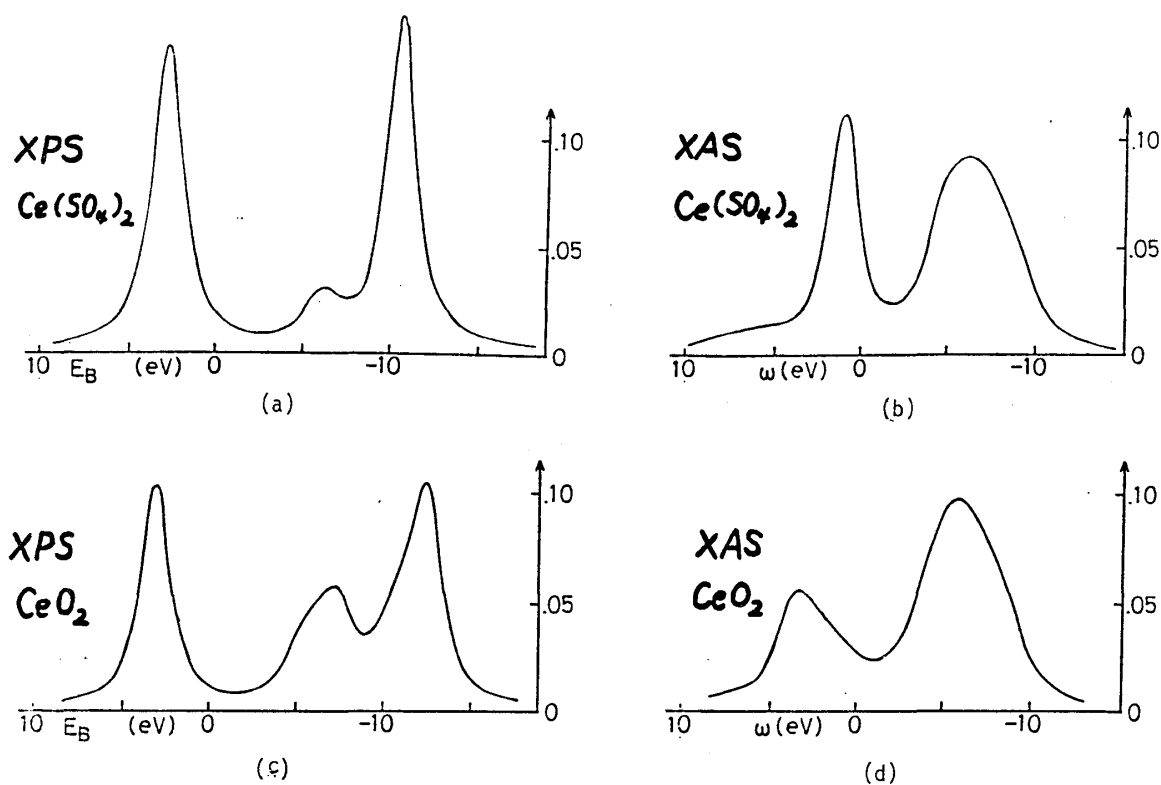


Fig. 3

この計算によって得られた結論、それを更に確かめるための実験の提案等を以下に記す。

(I) CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ともに、基底状態における $4f^0$ と $4f^1$ の混合が非常に大きい。 $4f^0$ 成分の重率は CeO_2 よりも $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の方が大きい(重率は CeO_2 で0.5程度、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ で0.6程度)。

(II) 3dXPSの終状態における $4f^1$ と $4f^2$ の混合は CeO_2 では著しく大きく、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ では小さい。

(III) L_3 XASの終状態では、 CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ともに、 U_{fd} および U_{dc} の効果が本質的に重要である。

このうち、(II)の事実を実験的に確かめるためには、3dの吸収スペクトル(3dXAS)と3dの共鳴光電子スペクトル(3dRPS)のCISを測定し、両者を比較することが有効であることを指摘したい。(II)と同様な終状態は3dXASの終状態(あるいは3dRPSの中間状態)でも生じる筈であり、そのうちで $4f^2$ の成分だけを3dRPSは選択的に取り出すからである。したがって、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の $4f^2$ に近い状態に対する3dRPS(CIS)と3dXASの強度比は、 $4f^1 \cdot 4f^2$ 間混合の大きな CeO_2 の同様な強度比よりもはるかに大きい筈であり、そのような実験が行われることを期待したい。

(Ⅲ)に関して、DelleyとBeckは U_{fd} 、 U_{dc} を無視しても、 CeO_2 の L_3 XASに近いスペクトルを計算によって得ることが可能であると主張している。彼等の理論では、 L_3 XASは3dXPSを一電子近似の $2p \cdot 5d$ 間吸収スペクトル(その関数形は適当に仮定する)で単にたたみ込んだものとして得られる。しかし、この理論は $Ce(SO_4)_2$ に対しては実験を説明出来ない。 $Ce(SO_4)_2$ の3dXPSの中心ピークが両端のピーク(ピーク間隔は約15 eV)に比べて極端に弱い
ため、上記のたたみ込みをしても、 L_3 XASはやはり約15 eVの間隔の強いピークを持ち、実験結果(ピーク間隔は約8 eV、Fig.1(b)を参照)と著しく異なるからである。したがって、 L_3 XASの機構としては、我々のものがより適当であると考えられる。

この研究は城 健男(阪大理)、J. C. Parlebas(ストラスブール大)、A. Bianconi(ローマ大)の諸氏との共同研究である。