

共有結合性金属化合物のネットワークを形成する典型元素の電子状態に関する研究

Electronic structures of host and guest ions in the metallic compounds having covalent networks composed of group 14 elements

福岡 宏¹⁾ 渡邊江里佳¹⁾ 吉井 賢資²⁾ 松村 大樹²⁾ 斎藤 寛之²⁾
 Hiroshi FUKUOKA Erika WATANABE Kenji YOSHII Daiju MATSUMURA Hiroyuki SAITO

¹⁾広島大学 ²⁾原子力機構

(概要)

超伝導体を含む一連の共有結合性金属ジャーマナイドについて、SPring-8 内 BL14B1 の X 線吸収分光測定装置により XANES, EXAFS の測定を行うことにより、ホスト骨格を形成する Ge や、ゲストイオンの電子構造を解析することを目的とした。Yb, Ce 系では価数揺動系におけるイオンの価数についての知見を得ることができた。また超伝導体である LaGe₃, LaGe₅ では、La と Ge の 5d-4p 軌道間に強い相互作用が存在することを示す測定結果が得られた。また、これら一連のジャーマナイドについて、ホスト骨格を形成する Ge が負の価数を持つことを初めて明らかにすることができた。共有結合性金属ジャーマナイドにおける Ge の電子状態と、その局所構造の関係などについて現在更に詳細な解析を進めている。

キーワード :

1. 目的

強い共有結合からなるネットワーク (Si, Ge) にキャリアーがドープされることで金属化する一連の金属化合物は、従来の合金や金属酸化物とは大いに異なる物理的性質をもち、我々はこれらの物質群を“共有結合性金属化合物群”と位置づけ研究を進めてきた。これらの中には価数揺動系の化合物や、新しい構造をもった超伝導体も含まれており、その物性と電子構造・結晶構造の関連に興味が持たれている。そこで本研究では、超伝導を示す LaGe₅ や LuGe₃ の一連の同形化合物や関連物質について、SPring-8 内 BL14B1 にて X 線吸収分光測定装置を利用し、吸収端近傍構造 (XANES) から電子構造を、また広域微細構造 (EXAFS) から局所構造を決定し、ホスト・ゲスト原子の電子状態・局所構造の解明を行うことを目的とした。

2. 方法

希土類・アルカリ土類イオンおよびゲルマニウムの価数を明らかにするために、BL14B1 X 線吸収分光測定装置等を利用して XANES, EXAFS の測定を行った。具体的には希土類の L3 およびゲルマニウム K 吸収端付近の吸収スペクトルを、室温において測定した。測定試料は乳鉢で一旦粉末状にした後、ペレット状に加圧整形した物を用いた。また、希土類およびゲルマニウム 周囲の局所構造に関する知見を得るために、EXAFS 測定を行った。

3. 研究成果

室温における Yb ジャーマナイド (Cu₃Au 型、Pu₃Pd₅ 型) の XANES を測定した。磁化率測定からは大部分の Yb が 2 価で存在すると考えられていたが、XANES の解析により、これらの化合物は 2 価と 3 価の Yb を含む混合原子価化合物であることが明らかになった。スペクトルの解析から計算した Yb の平均価数は、ともに +2.4 価である。この解析結果からこれらの化合物は、価数揺動系である可能性が高いことがわかった。これらの結果は、The Journal of Physical Chemistry 誌に原著論文として投稿した（現在査読中）。同様に、Ce のジャーマナイド (CeGe₃, CeGe₅) についても、磁化率測定から予想されていた価数とは大きく異なる平均価数を持つことが見出され、価数揺動系化合物における希土類イオンの価数の決定には、XANES の測定がたいへん重要であることを示すことができた。

また、超伝導体である LaGe_5 , LaGe_3 では、La の L3 吸収端におけるスペクトルが、3 価 La の標準物質である La_2O_3 中の La と比較して低価数側にシフトしていることが観測された。この結果は、構造中にゲストとして含まれる La とホストの Ge の間に、共有結合的な相互作用が存在することを示唆する重要な結果である。一方電子軌道計算では、伝導バンドが La の 5d 軌道と Ge の 4p 軌道の強い mixing によって形成されていることが強く示唆されており、本実験結果はそうした電子構造を支持する興味深い結果であると言える。

ホスト側の Ge についても、興味深い結果を得ることができた。“共有結合性金属化合物”では、ゲストである電気陽性金属が電子をホスト骨格に提供して陽イオンとなる。一方ホスト骨格を形成する元素は、その受け取った電子の一部を自身の共有結合の形成に使用し、余った電子は反結合性軌道を主とした伝導バンドに収容することで金属的な性質を示す。これまで、ホストの電子状態を詳細に解析した研究はなかつたが、今回の測定により、確かにホスト骨格を形成する Ge が負の価数を持つことを明らかにすることができた。なお共有結合性金属ジャーマナイドにおける Ge の電子状態と、その局所構造の関係などについて現在更に詳細な解析を進めている。

4. 結論・考察

超伝導体を含む一連の共有結合性金属ジャーマナイドについて、SPring-8 内 BL14B1 の X 線吸収分光測定装置により XANES, EXAFS の測定を行い、ホスト骨格を形成する Ge や、ゲストイオンの電子構造を解析した。Yb, Ce 系では価数揺動系におけるイオンの価数についての知見を得ることができ、また超伝導体である LaGe_3 , LaGe_5 では、La と Ge の 5d-4p 軌道間に強い相互作用が存在することを示す測定結果を得ることができた。また、これら一連のジャーマナイドについて、ホスト骨格を形成する Ge が負の価数を持つことを初めて明らかにすることができた。

5. 引用(参照)文献等