

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	スピネル型リチウムマンガン酸化物における構造の乱れとリチウムイオンの拡散機構
Title(English)	Structural disorder and Li-diffusion mechanism in lithium manganese spinel
著者(和文)	立石賢司
Author(English)	kenji tateishi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6008号, 授与年月日:2005年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6008号, Conferred date:2005/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成十六年度 学位論文

スピネル型リチウムマンガン酸化物における
構造の乱れとリチウムイオンの拡散機構

Structural Disorder and Li-diffusion Mechanism in
Lithium Manganese Spinel.

東京工業大学

総合理工学研究科 物質電子化学専攻

立石 賢司

目次

Chapter 1	序論	1
1.1.	背景	1
1.2.	リチウムイオン二次電池の反応機構	3
1.3.	スピネル型リチウムマンガン酸化物	3
1.3.1.	スピネル型 LiMn_2O_4 の構造と Li 拡散路	3
1.3.2.	LiMn_2O_4 の構造相転移	4
1.3.3.	スピネル型リチウムマンガン酸化物の構造の乱れ	6
1.4.	本論文の目的および概要	7
	第 1 章の参考文献	9
Chapter 2	X 線回折法による高温相 LiMn_2O_4 の構造解析	22
2.1.	X 線回折法	22
2.2.	単結晶 LiMn_2O_4 の合成	24
2.3.	LiMn_2O_4 の相転移	25
2.4.	高温相 LiMn_2O_4 の構造と電子密度分布	27
2.4.1.	高温相 LiMn_2O_4 の構造の乱れ	27
2.4.2.	構造因子を再現できる他のモデルの検討	31
	第 2 章の参考文献	34
Chapter 3	X 線回折法による低温相 LiMn_2O_4 の構造解析	71
3.1.	低温相 LiMn_2O_4	71
3.1.1.	低温相 LiMn_2O_4 の構造	71

3.1.2.	電子密度分布の解析	73
3.2.	サンプルの組成比について	76
	第3章の参考文献	78
Chapter 4	分子動力学法による Li 拡散機構の解明	96
4.1.	分子動力学法	96
4.1.1.	粒子の動かし方	96
4.1.2.	力 F_i の計算	98
4.1.3.	MD 計算で用いられる原子間ポテンシャル	98
4.2.	実験	100
4.2.1.	分子動力学計算モデル	100
4.3.	ポテンシャルパラメータの検討	103
4.4.	LiMn ₂ O ₄ の構造の乱れ	104
4.4.1.	Li 原子の乱れと熱振動	105
4.4.2.	O 原子の乱れと熱振動	108
4.5.	LiMn ₂ O ₄ の構造の乱れと Li の拡散	111
4.5.1.	Mn の電荷と Li の拡散	112
4.5.2.	四面体の歪みと Li の拡散	113
4.6.	温度依存性	116
4.7.	ポテンシャル曲線に基づく Li 拡散機構の解明	118
4.7.1.	平均場を仮定した Li のポテンシャル曲線	118
4.7.2.	Mn に異なる電荷を仮定した Li のポテンシャル曲線	119
4.7.3.	ポテンシャル曲線の時間変化	120
4.7.4.	Li 拡散機構のまとめ	121

第 4 章の参考文献	123
Chapter 5 分子動力学計算から得られる結晶構造因子	176
5.1. 結晶構造因子の計算	176
5.2. LiM_2O_4 の構造の乱れ	177
5.3. 拡散路に沿った Li の分布	180
5.3.1. 仮定した位相が電子密度分布に与える影響	181
5.3.2. フーリエ級数打ち切り誤差が電子密度分布に与える影響	183
5.4. Mn および O 原子周辺の電子密度分布	185
5.5. 分子動力学法と X 線回折法を併用する有用性	186
第 5 章の参考文献	188
Chapter 6 総括	213
Appendix	
A. フーリエ合成	217
B. 二体相関関数と積算配位数の計算	218
C. 平均二乗変位と酔歩理論	218
本論文に関する原著論文	221
本論文に関する解説・総説	222
本論文に関する国際会議での発表	223
謝辞	224

Chapter 1.

序論

Chapter 1 序論

1.1. 背景

リチウムイオン二次電池は携帯電話・ノート型パソコン等の携帯機器電源として急速に市場を拡大している。経済産業省機械統計によると、その販売数量は 1995 年に 29,722,000 個、2003 年には 780,921,000 個と 8 年間でおよそ 26 倍にまで成長している[1]。商業的に広く用いられている正極材料は LiCoO_2 であるが、原料となるコバルトの埋蔵量が少なく高価であること、また毒性の面から、それに代わる正極材料のひとつとしてスピネル型リチウムマンガン酸化物が注目され一部実用化されている。

スピネル型リチウムマンガン酸化物は電池としての実用的な側面のみに留まらず、基礎的・学術的にも興味を引く性質を示す。例えば LiMn_2O_4 は室温付近で立方晶から斜方晶へ 1 次の構造相転移を引き起こす[2,3]が、これは Fe_3O_4 で見られるような Verwey 転移[4,5]に類似している。相転移が現われるかどうかは組成に依存する。定比組成では Mn の形式電荷は +3.5 であり、ヤーン-テラーイオンである Mn^{3+} は 50% 含まれる。DSC 測定によると Mn の価数が 3.5 価に近い場合の相転移温度は室温付近であるが、Mn の価数が 3.5 価より高くなると相転移温度も低下し、3.61 価 ($\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$) では相転移は観測されなくなる[6]。相転移温度は酸素欠損とも関連していて[7,8]、酸素欠損がほぼゼロの場合には、相転移が観測されないという報告もある[9]。また Mn 席の一部を他の遷移金属で置換する[10-16]ことでも相転移は観測されなくなることが報告されている。

結晶構造を見ると、高温相では価数の異なる Mn が結晶学的同一サイトをランダムに占有している。この場合、局所構造は乱れをもつことが予測でき、実際、XAS[17-20]、第一原理計算、分子動力学法[21]、ラマン散乱、IR スペクトル[22]、電子回折図形[23]などからは構造の乱れが確認されている。構造の乱れが観測されているにも関わらず、X 線または中性

子回折法により決定されている高温相 LiMn_2O_4 の結晶構造は理想的スピネル配置として扱われており[24-27]、構造の乱れを考慮したモデルを検討する必要がある。低温相では、Mn の占める結晶学的サイトは 5 箇所になり、部分的な電荷の整列が起こるとされている[25] が、詳細については更なる検討が必要である。

リチウムイオン二次電池では Li の挿入・脱離によって充放電が進行する[28]。そのため結晶内での Li の拡散がどのようにして進行するかは興味を引くところである。Li の拡散に関しては、Li の占める四面体席と、これと面を共有する八面体空席を利用する単純なホッピングであると考えられているが、Li 拡散の詳細についてはまだ良く分かっていないことが多い。また化学拡散係数の Li 濃度依存性については論文によって見解が異なっている[29-34]。Bach ら[29]は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の $x = 0.5$ で最大のピークとなると報告したが、Hjelm ら[30]は逆に $x = 0.5$ で最小であるとした。Yang ら[31]や Kumagai ら[32]は $0.0 < x < 1.0$ の間では拡散係数は x に対してほとんど線形的に減少していくと報告している。Chen ら[33]は $0.5 < x < 1.0$ の間では、 $x = 0.75$ に最大をもつと報告している。Ouyang ら[34]は $0.0 < x < 0.5$ の間では $x = 0.3$ に最大をもち、 $0.5 < x < 1.0$ の間では 0.7 に最大をもつと報告している。

巨視的なスケールでの粒子の流れは、その濃度勾配を一樣にするようにおき、これを記述するのが拡散方程式である。一方、巨視的な流れがなくても、微視的スケールでは原子は常に熱振動をしていて、ある確率で格子間を移動する。このような微視的な拡散現象を捉えるには、分子動力学法が有力な手法の 1 つで、今までに多くの計算が行われている。分子動力学法は拡散現象だけではなく、局所構造についてはもちろん、他の実験的に得られる物理量¹も計算できるため幅広く利用されている。

これまで述べてきたように、スピネル型リチウムマンガ氧化物については多くの研究成果が報告されており、僅かな組成の違いによって物性が大きく影響を受けること、結晶

¹ MD 計算より得られる量としては、①温度・圧力・時間などに依存した構造、②二体相関関数、積算配位数と動径分布関数、結合角度相関、③X 線・中性子回折強度およびその干渉関数および二体干渉関数、④拡散・粘性などの輸送挙動、⑤融解・結晶化・相転移などの挙動、⑥赤外・ラマンなどの分光学的性質、⑦熱力学的性質が挙げられる[35]。

構造が乱れをもっていることなど明らかとなってきた。しかし、本質的な性質の理解のためにはまだまだ多くの課題が残されている。

1.2. リチウムイオン二次電池の反応機構

リチウムイオン二次電池の反応機構を Fig. 1.1 に示す[28]。正極材料にはコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、スピネル型リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4) などの遷移金属酸化物が、負極材料には黒鉛などの炭素材料が使われ、電解質は有機溶媒に Li 塩を溶かした非水系溶液が使用されている。充電時には正極側の Li イオンが引き抜かれ、電解質を経由して負極側に挿入される。Li イオンの移動に伴って、電子が正極から負極に外部装置を通して移動することで電気的中性が保たれる。放電時にはこの逆の反応が進行する。電極が消費されることはなく、Li イオンが正極・負極を移動することで充放電が進行する。 LiMn_2O_4 の特徴は過充電に強いという点が挙げられる。これは LiMn_2O_4 が 3 次元につながった MnO_6 骨格からなり、充電の際に正極からリチウムを全部引き抜いても母体構造が変わらないからである (Fig. 1.2)。欠点としてはサイクル寿命が短いことが挙げられる。一方、 LiCoO_2 や LiNiO_2 は層状構造を有し (Fig. 1.2)、Co 系で 5 割、Ni 系で 7 割ほどのリチウムしか引き抜くことができないと言われていて、この値を超えて充電すると母体構造が壊れて二次電池の機能を失う[36]。

1.3. スピネル型リチウムマンガン酸化物

1.3.1. スピネル型 LiMn_2O_4 の構造と Li 拡散路

スピネルとは組成 MgAl_2O_4 の鉱物で、陰イオンの配列は立方最密充填している。この場合、陽イオンが占有可能なサイトは Fig. 1.3 に示したように八面体席および四面体席である。

スピネル型 AB_2X_4 の場合は A イオンが四面体席の内の 1/8 を、B イオンが八面体席の内の 1/2 を占有する。八面体席および四面体席の陽イオンの散らばり方は Fig. 1.4 の I および II に示した通りで、スピネルはこれら 2 種類の立方単位格子を 8 個交互に組み合わせた構造をとっている。LiMn₂O₄ では四面体席を Li 原子が、八面体席を Mn 原子が占有する。空間群は $Fd\bar{3}m$ (origin choice 2) で Li、Mn、O 原子が置かれる位置はそれぞれ 8a、16d、32e 席である[24-27]。LiMn₂O₄ において O 原子の配置は $\langle 111 \rangle$ 方向にずれ、最近接の Li 原子から遠ざかっている。このずれは変位パラメータ x で表される。Fig. 1.3 や Fig. 1.4 で表したように変位がない場合は $x = 0.25$ 、LiMn₂O₄ の場合は $x \approx 0.26$ である²。Fig. 1.5 に LiMn₂O₄ の構造の ($\bar{1}10$) スライスを示す。ここで単位胞の原点は Fig. 1.4 から $x \approx y \approx z \approx 0.26$ だけ並進させている。MnO₆ 八面体同士は稜を共有して結合し、MnO₆ 八面体と LiO₄ 四面体とは頂点を共有している。また陽イオンに占有されていない空孔八面体 (中心は 16c 席) は LiO₄ 四面体と面を共有してつながり、LiO₄ 四面体と空孔八面体によって形成される空間は 3 次元に広がっている。結晶内での Li の拡散は 8a 席と 16c 席を利用するホッピングであると考えられており、ジャンプの方向は $\langle 111 \rangle$ 方向である。Li はこの -8a-16c-8a- というジグザグ鎖に沿って拡散し、巨視的に見れば $\langle 110 \rangle$ 方向に Li が流れてゆくと考えられる。

1.3.2. LiMn₂O₄ の構造相転移

Yamada ら[37]は LiMn₂O₄ が 280K 付近で 10K の熱履歴を伴う 1 次相転移を引き起こすことを報告した。高温相では立方晶 ($Fd\bar{3}m$, $a = 8.237 \text{ \AA}$) で、低温相では立方晶と正方晶 ($I4_1/amd$, $a = 5.7960 \text{ \AA}$, $c = 8.2824 \text{ \AA}$) の二相が混合している。

Oikawa ら[38]は LiMn₂O₄ の粉末中性子および X 線回折実験を行い、低温相では正方晶ではなく、斜方晶 ($Fddd$, $a = 8.2797(2) \text{ \AA}$, $b = 8.2444(3) \text{ \AA}$, $c = 8.1981(2) \text{ \AA}$) であるとした。しか

²本稿では 32e 席の周りに O 原子が統計的に分布したケースについて考察する。そのため、本稿において理想的スピネルと表記するときには O 原子が 32e 席で $x \approx 0.26$ の位置を指す。

しながら、指数付けできない反射の存在や、電子回折で観測された<110>方向に沿った超構造反射の存在から、真の格子定数とは異なるであろうと結論付けた。

Rodríguez-Carvajal ら[2,3]は 350K および 230K での粉末中性子回折実験を行い、高温相では立方晶 ($Fd\bar{3}m$, $a = 8.2495(2)\text{\AA}$)、低温相では斜方晶 ($Fddd$, $a = 24.7435(5)\text{\AA}$, $b = 24.8402(5)\text{\AA}$, $c = 8.1989(1)\text{\AA}$) であるとした。更に得られた構造から Bond Valence Sum [39]を計算して、Mn サイトは部分的に電荷整列していると報告した。DSC (Differential Scanning Calorimetry) と電気抵抗にあらわれる相転移点是对応しており、相転移温度は降温過程で 290(3)K、熱履歴はおよそ 13K である (Fig. 1.6)。低温相における電荷の規則配列と電気抵抗の振る舞いは対応している。

Kanno ら[9]はスピネル型リチウムマンガン酸化物における O 原子の欠損量は合成条件に敏感で、 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.27$) の粉末 X 線回折パターンおよび DSC より、 $\delta \approx 0$ のサンプルは相転移しないことを報告している (Fig. 1.7)。Tachibana ら[7]は $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ ($0 < \delta < 0.09$) の熱容量測定から、 δ の増加に伴って相転移温度が上昇することを報告している (Fig. 1.8)。ところが Sugiyama ら[8]は、 $\delta = 0$ の相転移温度は $245\text{K} \pm 1\text{K}$ で、 $0 \leq \delta \leq 0.066$ の範囲では δ の増加に伴って相転移温度は減少するが、その後の $\delta \leq 0.10$ の範囲では δ の増加に伴って相転移温度も増加することを報告した (Fig. 1.9)。このように相転移温度に関しては論文によって意見が分かれている。

報告されている相転移温度の違いは、実際の組成の違いによると思われる。Li-Mn-O 系の基本的な相関係は Thackeray ら[40,41]によって説明されている (Fig. 1.10)。スピネル型 LiMn_2O_4 から Li を引き抜くと $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \lambda\text{-MnO}_2$ ($\text{Li}_0\text{Mn}_2\text{O}_4$) を結ぶ直線上に組成が変化し、逆に Li を挿入した場合は $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiMnO}_2$ ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$) を結ぶ直線上に組成が変化する。 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ では挿入された Li は 16c 席を占有する。合成過程において Li / Mn 比を制御すると、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}]\text{O}_4$) の領域または $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ($\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{1.78}\text{O}_4$) の領域で組成が変化する[6]。更に酸素欠損した $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ の存在もある[7,8]。

定比組成 LiMn_2O_4 では Mn の形式電荷は+3.5 で Mn^{3+} と Mn^{4+} が 1 : 1 で含まれている。 Mn^{3+} は d 軌道に 4 つの電子をもち、その電子配置は $t_{2g}^3 e_g^1$ の高スピンである。室温付近に観測される相転移はヤーン-テラー相転移であり、この相転移は Verwey 型であること[42]、相転移には酸素欠損も関与すること[7,8]、Mn 席の一部を他原子種で置換し、Mn の形式電荷を+3.5 から+4.0 に近づけると相転移が観測されなくなること[10-16]などが報告されている。

1.3.3. スピネル型リチウムマンガン酸化物の構造の乱れ

LiMn_2O_4 やその関連物質に関する局所構造については XAS[17-20]、第一原理計算、分子動力学法[21]、ラマン散乱、IR スペクトル[22]、電子回折図形[23]などによって報告されている。X 線および中性子回折により決定されている LiMn_2O_4 の平均構造では Mn は $16d$ 席、O 原子は $32e$ 席を占有している。そのため平均構造から求められる Mn-O の結合長は 1 種類である。実際は、 $16d$ 席を Mn^{3+} が占有するか Mn^{4+} が占有するかの違いによって Mn-O 結合長は異なるし、更に Mn^{3+} はヤーン-テラーイオンなので Mn-O 結合長の分布を複雑にさせる。

Shiraishi ら[19]は LiMn_2O_4 の EXAFS 振動から MnO_6 八面体の Mn-O 結合長は $1.89 \text{ \AA} \times 3$ 、 $1.98 \text{ \AA} \times 3$ の 2 種類であると報告している。Yamaguchi ら[20]は EXAFS 実験から Mn-O 結合長を $1.92 \text{ \AA} \times 5$ 、 $2.23 \text{ \AA} \times 1$ であるとした。Suzuki ら[21]は第一原理計算により $\text{Mn}^{4+}\text{-O} : 1.85 \text{ \AA}$ 、 $\text{Mn}^{3+}\text{-O} : 2.05 \text{ \AA}$ 、分子動力学法により $\text{Mn}^{4+}\text{-O} : 1.860 \text{ \AA}$ 、 $\text{Mn}^{3+}\text{-O} : 1.960 \text{ \AA}$ としている。Julien ら[22]はラマン散乱および IR スペクトルより、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の違いによって局所的な格子歪みが生じることを報告している。

一部の Mn を他の遷移金属で置換したリチウムマンガン酸化物についても構造の乱れは観測されている。Ishizawa ら[23]は $\text{LiMg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ の $\langle 100 \rangle$ 入射の電子回折図形 (Fig. 1.11) に散漫散乱が観測されることから、構成原子に動的および静的変位が含まれていることを報告した。Kaneko ら[43]は $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 分子動力学計算および EXAFS より、 Mn^{3+} の一部を

Cr^{3+} で置換することで局所歪みが解消されることを報告した。また Nakayama ら[44]は、 $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ の分子動力学計算および IR スペクトルより、 Mn^{3+} の一部を Co^{3+} で置換することによって O 原子配列の周期性が平均構造に近づき、局所歪みが解消されていくことを報告している。

このように、 LiMn_2O_4 には局所構造に乱れが生じており、この乱れは他遷移金属種置換により立方晶に安定化した $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M は遷移金属) においても観測される。

1.4. 本論文の目的および概要

第 1.1 節で述べたように、 LiMn_2O_4 の高温相・低温相の構造に関しては検討が必要である。またスピネル型リチウムマンガン酸化物中の Li の拡散については分かっていないことが多い。そこで本研究では、①単結晶を用いた放射光 X 線回折法により高温相および低温相の詳細な構造の理解を深めること、②分子動力学法を用いて Li の拡散機構を明らかにすること、③分子動力学法から得られる座標データから結晶構造因子 $F_{md}(hkl)$ を求め、X 線回折法から得られる結晶構造因子 $F_o(hkl)$ と直接比較することで構造に関する更なる理解を深めること、を主な目的とした。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、フラックス法により育成された LiMn_2O_4 の単結晶を用いて、X 線回折法による相転移温度の確認、放射光 X 線回折法による高温相の構造解析を行う。高温相の解析では、構造の乱れを考慮したモデルを用いた方が、理想的スピネルモデルよりも実測の電子密度分布をうまく説明できることを述べる。

第 3 章では、放射光 X 線回折法により低温相の解析を行う。低温相の解析では、Mn の電荷の規則配列の不完全性が結晶構造にどのような影響を与えているかについて述べる。

第 4 章では、分子動力学法を用いて LiMn_2O_4 の構造の乱れおよび Li の拡散について検討

Chapter 1. 序論

する。ここでは Mn の電荷の時間的変調と Li の拡散の相関について述べる。

第 5 章では、分子動力学法から得られる座標データから結晶構造因子 $F_{md}(hkl)$ を求め、X 線回折法から得られる結晶構造因子 $F_o(hkl)$ と直接比較することで構造に関する更なる理解を深める。

第 6 章では、各章で論じた内容を総括する。

第 1 章の参考文献

- [1] (社)電池工業会ホームページ : www.baj.or.jp
- [2] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, and M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4660.
- [3] G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodríguez-Carvajal, and M. Hervieu, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2** (1999) 6.
- [4] E. J. W. Verwey, *Nature* (London) **144**, (1939) 327.
- [5] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijan, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 181.
- [6] C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ado, R. Kanno, Y. Kobayashi, Y. Maki, O. Nakamura, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **123** (1996) 255.
- [7] M. Tachibana, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, M. Yonemura, and R. Kanno, *Phys. Rev. B* **68**, (2003) 094421.
- [8] J. Sugiyama, T. Atsumi, A. Koiwai, T. Sasaki, T. Hioki, S. Noda, and N. Kamegashira, *J. Phys. Condens. Matter* **9** (1997) 1729.
- [9] R. Kanno, M. Yonemura, T. Kohigashi, Y. Kawamoto, M. Tabuchi, and T. Kamiyama, *J. Power Sources* **97-98** (2001) 423.
- [10] R. Bittihn, R. Herr, and D. J. Hoge, *J. Power Sources* **43-44** (1993) 223.
- [11] G. Li, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 178.
- [12] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics* **69** (1994) 59.
- [13] A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill, and W. F. Jr. Howard, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3500.

- [14] A. D. Robertson, S. H. Lu, and W. F. Howard, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3505.
- [15] F. Le Cras, D. Bloch, M. Anne, and P. Strobel, *Solid State Ionics* **89** (1996) 203.
- [16] G. Pistoia, and G. Wang, *Solid State Ionics* **66** (1993) 135.
- [17] S. Suzuki, M. Tomita, S. Okada, and H. Arai, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 1851.
- [18] B. Ammundsen, D. J. Jones, J. Rozière, and G. R. Burns, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2799.
- [19] Y. Shiraishi, I. Nakai, T. Tsubata, T. Himeda, and F. Nishikawa, *J. Solid State Chem.* **133**, (1997) 587.
- [20] H. Yamaguchi, A. Yamada, and H. Uwe, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8.
- [21] K. Suzuki, Y. Oumi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. Kikuchi, N. Yamazaki, and M. Mita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 4318.
- [22] C. M. Julien, and M. Massot, *Materials Science and Engineering B* **97** (2003) 217.
- [23] N. Ishizawa, D. du Boulay, M. Hayatsu, S. Kuze, Y. Matsushima, H. Ikuta, M. Wakihara, Y. Tabira, and J. R. Hester, *J. Solid State Chem.* **174** (2003) 167.
- [24] C. Fong, B. J. Kennedy, and M. M. Elecombe, *Zeitschrift für Kristallographie* **209** (1994) 941.
- [25] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, and M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4660.
- [26] J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3246.
- [27] J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *J. Cryst. Growth* **229** (2001) 405.
- [28] 新エネルギー時代の電池とセラミックス材料、ティー・アイ・シー、(2000)

52.

- [29] S. Bach, J. Farcy, and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics* **110** (1998) 193.
- [30] A. Hjelm, and G. Lindbergh, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1747.
- [31] W. Yang, G. Zhang, S. Lu, J. Xie, and Q. Liu, *Solid State Ionics* **121** (1999) 85.
- [32] N. Kumagai, H. Ooto, and N. Kumagai, *J. Power Sources* **68** (1997) 600.
- [33] L. Chen, X. J. Huang, E. Kelder and J. Schoonman, *Solid State Ionics* **76** (1995) 91.
- [34] C. Ouyang, S. Shi, Z. Wang, X. Huang, and L. Chen, *Solid State Ionics* **130** (2004) 501.
- [35] 平尾一之、河村雄行、パソコンによる材料設計、裳華房 (1994).
- [36] 新エネルギー時代の電池とセラミックス材料、ティー・アイ・シー、(2000) 171.
- [37] A. Yamada, and M. Tanaka, *Materials Research Bulletin*, **30**, (1995) 715.
- [38] K. Oikawa, T. Kamiyama, F. Izumi, B. C. Chakoumakos, H. Ikuta, M. Wakihara, J. Li, and Y. Matsui, *Solid State Ionics* **109** (1998) 35.
- [39] I. D. Brown, and D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41** (1985) 244.
- [40] R. J. Gummow, A. DeKock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics* **69** (1994) 59.
- [41] M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dees, and D. R. Vissers, *Materials Research Bulletin* **31** (1996) 133.
- [42] Y. Shimakawa, T. Numata, and J. Tabuchi, *J. Solid State Chem.* **131** (1997) 138.
- [43] M. Kaneko, S. Matsuno, T. Miki, M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, and K. Kawamura, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1727.
- [44] M. Nakayama, M. Kaneko, Y. Uchimoto, M. Wakihara, and K. Kawamura, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 3754.

その他の参考文献

- [45] 深井有、現代人の物理 3 拡散現象の物理 朝倉書店 (1988).
- [46] F. S. ガラッソー、図解ファインセラミックスの結晶化学 [第3版] アグネ技術センター (2002).
- [47] C. Giacovazzo *et al.*, *Fundamentals of crystallography second edition*, Oxford University Press (2002).

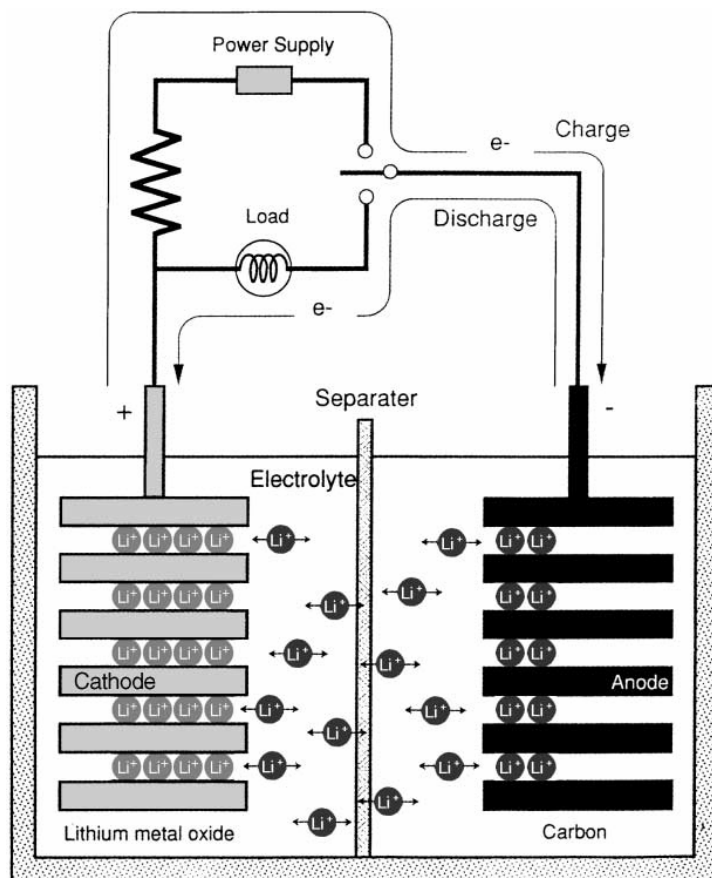


Fig. 1.1. The principle of lithium ion battery operation [28]. During charging under an applied voltage, deintercalation of some of the lithium ions from the cathode into electrolyte liquid occurs and, simultaneously, an equivalent amount of lithium ions from the electrolyte intercalate into the anode. During discharge, the reverse reaction proceeds spontaneously.

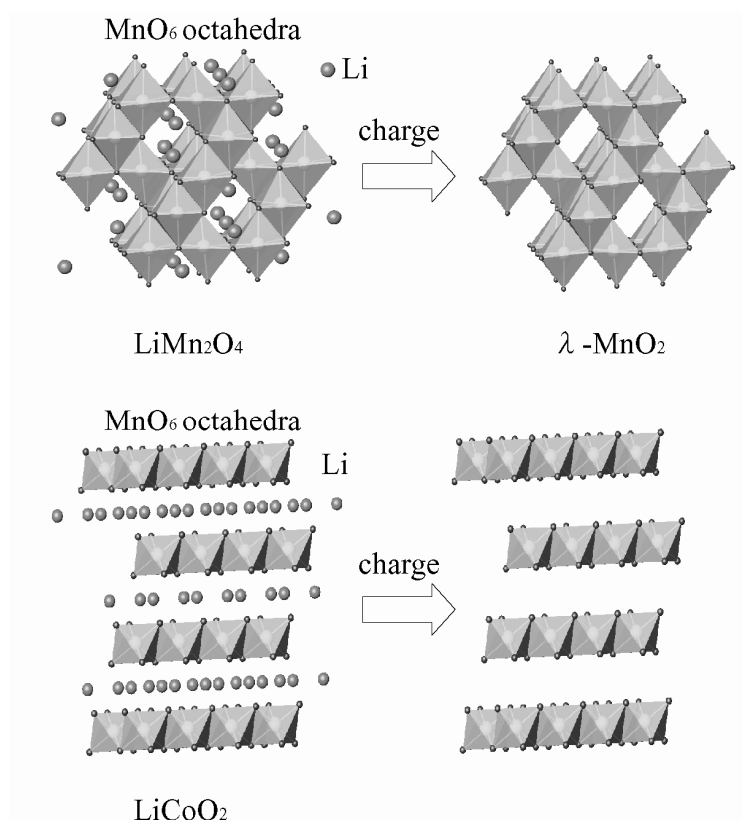


Fig. 1.2. Structure of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 . If all Li ions deintercalate from LiMn_2O_4 , the stability of structure is not lost. On the other hand, the stability of LiCoO_2 structure will be lost.

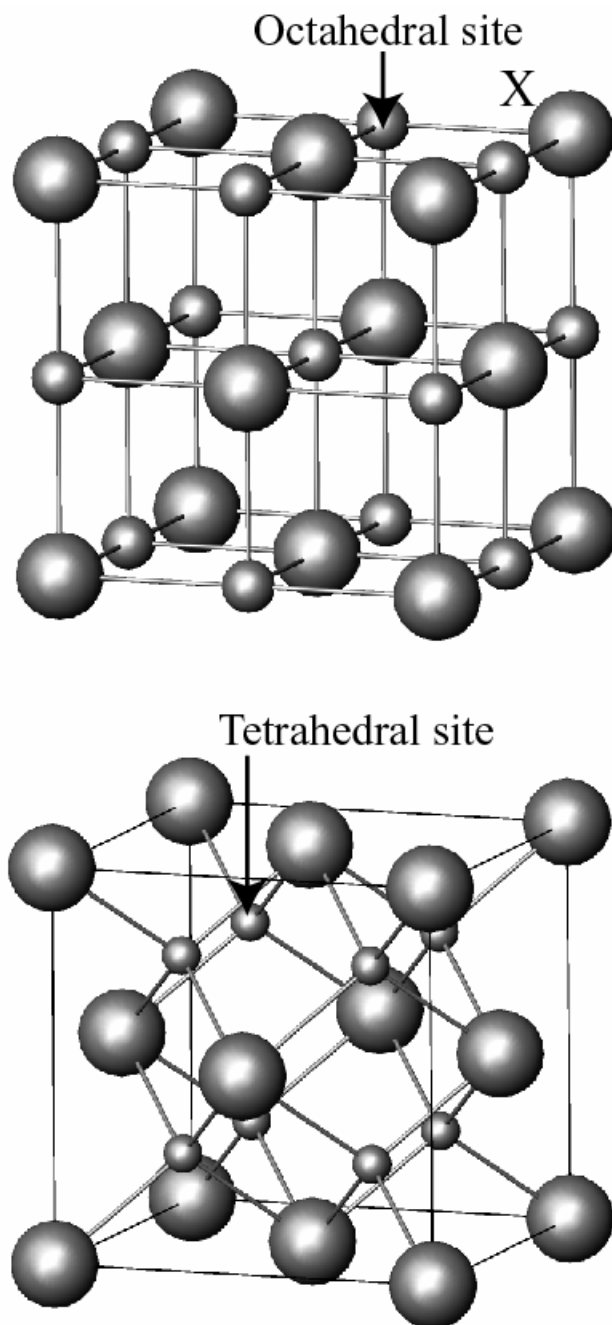


Fig. 1.3. Octahedral and tetrahedral interstitial sites in *ccp* (cubic closest packing) unit cell.

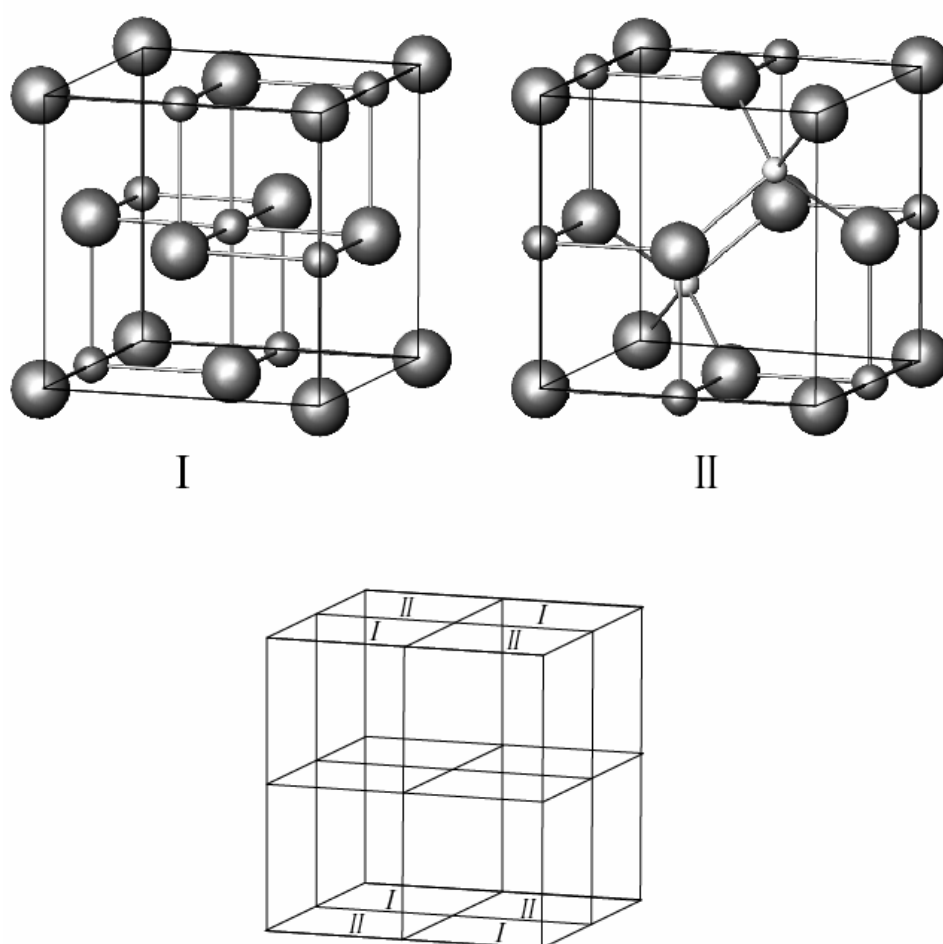


Fig. 1.4. Schematic figure of spinel structure.

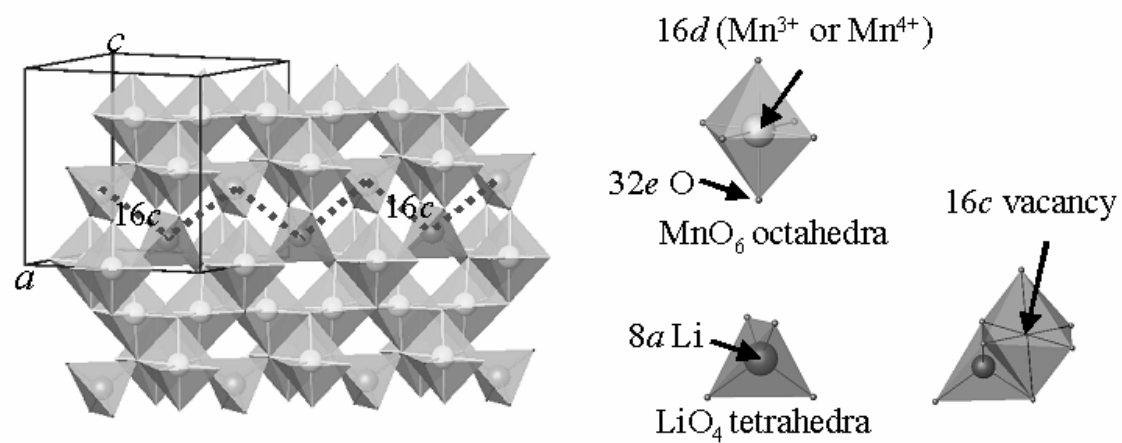


Fig.1.5. Structure of LiMn_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) and Li diffusion pathway.

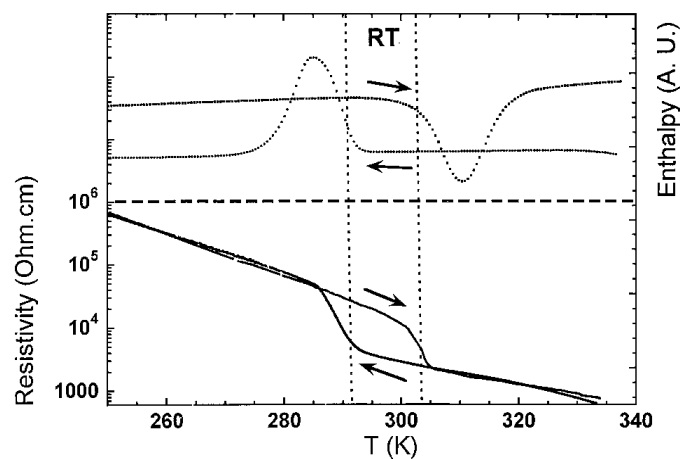


Fig. 1.6. DSC and resistivity data of stoichiometric LiMn_2O_4 , recorded between 250 and 335 K [3].

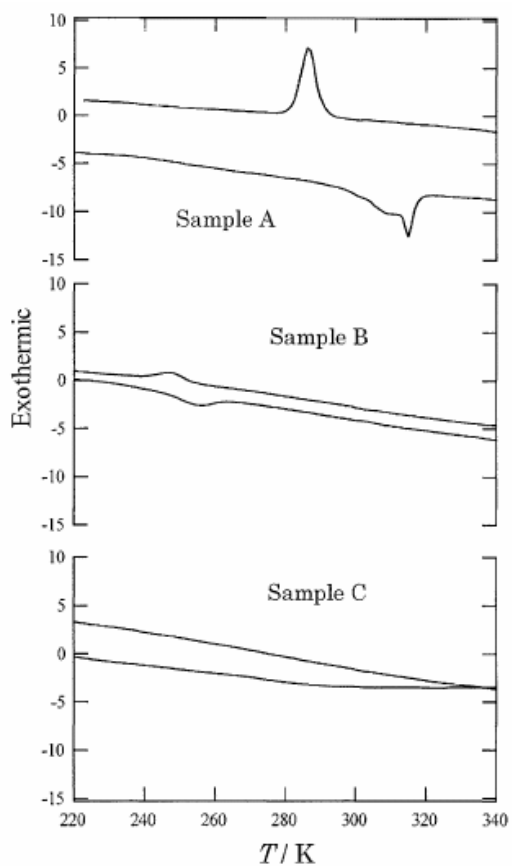


Fig. 1.7. DSC curves of the oxygen deficient spinel (sample A) ($\delta = 0.132$), sample B ($\delta = 0.088$), and the stoichiometric spinel (sample C) ($\delta \approx 0.0$) [9].

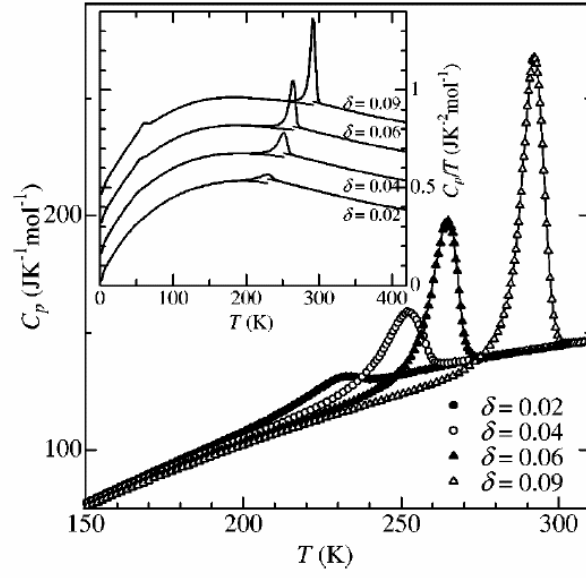


Fig.1.8. Heat capacity C_p of $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ around the charge-ordering transition [7].

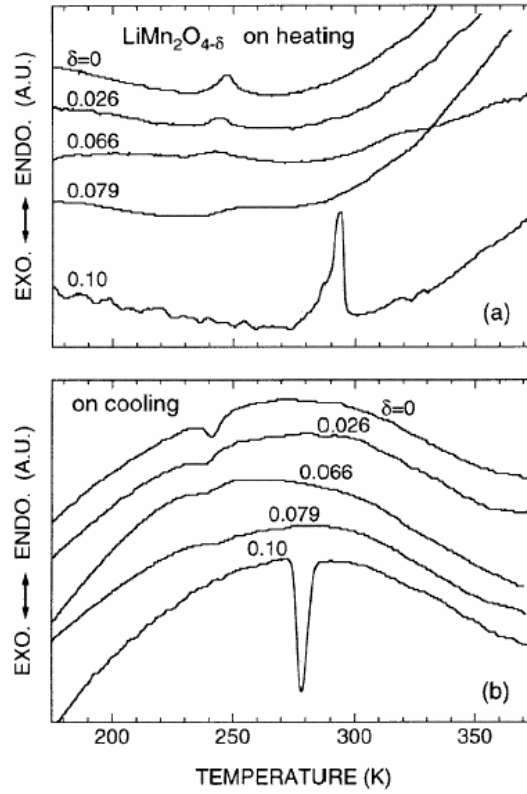


Fig. 1.9. DSC curves for $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ with $\delta = 0, 0.026, 0.066, 0.079$ and 0.10 in the temperature range between 175 and 375 K [8].

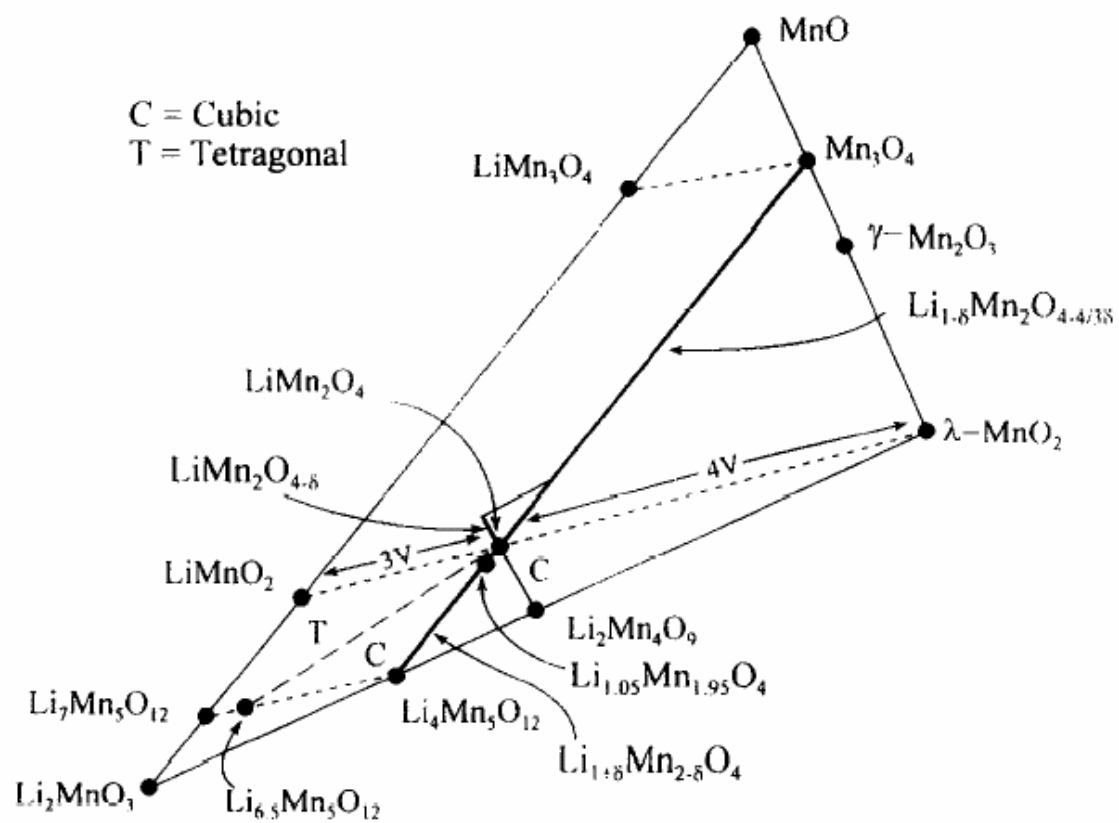


Fig. 1.10. A section of Li-Mn-O phase diagram [41].

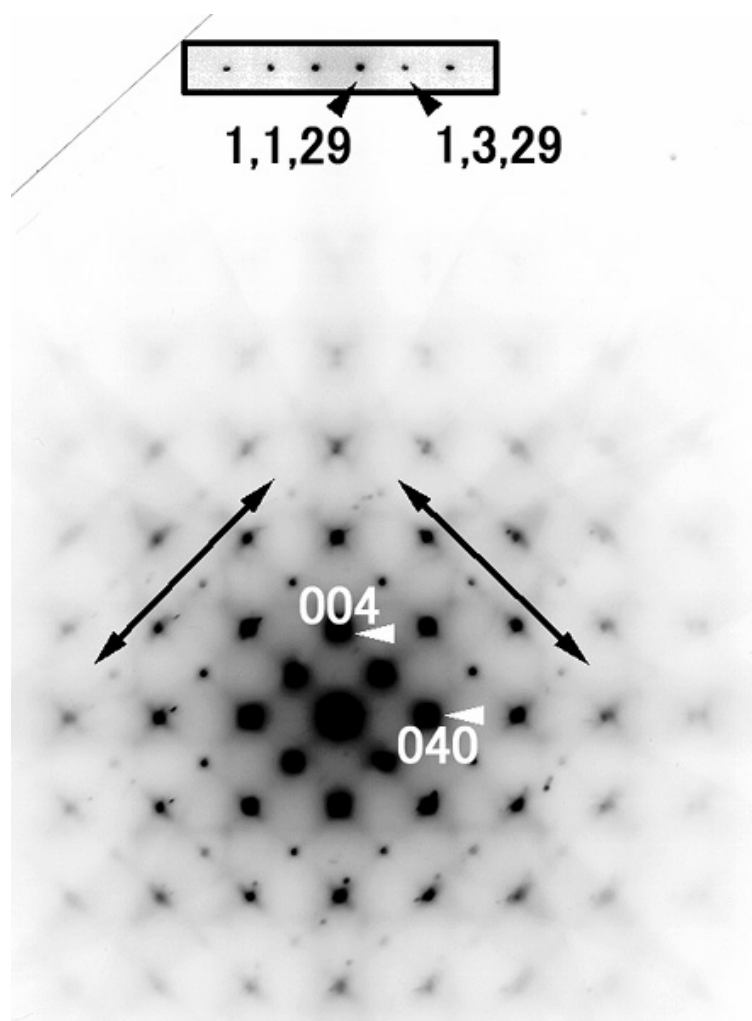


Fig. 1.11. $\langle 100 \rangle$ incidence, ZOLZ+FOLZ, $\text{LiMg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$. The structure is essentially of spinel-type with slight diffuse scattering [23].

Chapter 2.

X 線回折法による高温相 LiMn_2O_4 の構造解析

Chapter 2 X線回折法による高温相 LiMn_2O_4 の構造解析

2.1. X線回折法

X線結晶解析における一つの手法に回折法がある。これはX線の回折が、Braggの法則として知られている式(2.1)を満足するときに起こるという現象を利用したものである。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

ここで、 d は格子面の間隔、 θ はX線の入射角、 n は正の整数、 λ はX線の波長である。また反射X線の積分強度 $I(hkl)$ は、式(2.2)により結晶構造因子 $F(hkl)$ と関係付けられることが知られている。

$$I(hkl) = K L p |F(hkl)|^2 \quad (2.2)$$

ここで、 K は尺度因子、 L はローレンツ因子、 p は偏光因子である。結晶構造因子 $F(hkl)$ は

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n T_n \exp[2\pi i \{h x_n + k y_n + l z_n\}] \quad (2.3)$$

で計算される。ここで、 N は単位胞内の原子の総数、 f_n は原子 n の原子散乱因子で $\sin \theta / \lambda$ の関数で表になっている[1]。 T_n は原子 n の原子変位パラメータで、 x_n 、 y_n 、 z_n は単位胞内の分率座標である。本研究では、原子が統計的な分布を持って存在している場合を扱う。この場合は原子の多重度を a として、これを f に掛けて構造因子を計算する。

電子密度分布 ρ は結晶構造因子 F の逆フーリエ変換として計算されるが、 h 、 k 、 l は整数

のところだけで値を持ち、その他は全てゼロになるから、積分は不連続な項の和として

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.4)$$

と書くことができる。この形をフーリエ級数と呼び、この和をとって電子密度分布 ρ を求めることはフーリエ合成と呼ばれる。式(2.2)から明らかなように実験的に得られる値は $|F_o(hkl)|$ であるので、電子密度分布の実測は位相項 $i\varphi$ を用いて

$$\rho_o(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_o(hkl)| \exp(i\varphi_o) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.5)$$

と表される。ここで $i\varphi_o \approx i\varphi_c$ と仮定すれば、実測とモデルとの残差電子密度分布は

$$\begin{aligned} \Delta\rho(x, y, z) &= \rho_o(x, y, z) - \rho_c(x, y, z) \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|) \exp(i\varphi_c) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \end{aligned} \quad (2.6)$$

である。これは差フーリエ合成と呼ばれ、①軽原子の位置、②原子の位置や原子変位パラメータの誤り、③球対称モデルからの電子密度の変形、などを知りたいときに用いられる。

測定強度から求められる観測値 $|F_o(hkl)|$ と構造モデルから計算される $|F_c(hkl)|$ の差 $\Delta|F(hkl)|$ が小さいほど、その構造は確からしいことになる。本研究では構造モデルの確からしさの評価として

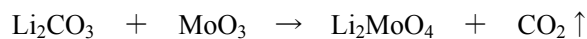
$$R_F = \frac{\sum \|F_o(hkl) - F_c(hkl)\|}{\sum |F_o(hkl)|} \quad (2.7)$$

$$wR_F = \left\{ \frac{\sum \{w(hkl)(|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)^2\}}{\sum w(hkl)|F_o(hkl)|^2} \right\}^{1/2} \quad (2.8)$$

を用いる。 $w(hkl)$ は重みで $1/\sigma(F_o)$ などが用いられる。 R_F と wR_F の値が小さいほど、実測とモデルの電子密度分布が一致していることを示している。

2.2. 単結晶 LiMn_2O_4 の合成

単結晶 LiMn_2O_4 は信州大学工学部大石修治研究室においてフラックス法により、市販試薬 Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 MoO_3 の混合物から合成された。 Li_2CO_3 と MoO_3 は結晶育成過程において



となると考えられることから、 Li_2MoO_4 をフラックスとして式量を計算した。目的結晶の溶質濃度が 7.0 mol% となるように Li_2CO_3 と MnCO_3 を秤量し、白金るつぼに入れ 45K/h の速度で 1373K まで昇温した。1373K で 10 時間保持した後 5K/h で 723K まで徐冷し、その後は室温になるまで放置した。フラックスは温水で取り除き、黒色を呈した八面体形 (稜に沿った最大の大きさはおおよそ $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$) の LiMn_2O_4 、および赤色を呈した六角板状の Li_2MnO_3 を得た。

LiMn_2O_4 の SEM 像を Fig. 2.1 に示す (JEOL JMS-6100、加速電圧 30kV)。また EDS 測定 (JEOL JED-2001、加速電圧 30kV) を行い、サンプル中にフラックスに使用したモリブデンが含まれていないことを確認した。EDS スペクトルは Fig. 2.2 に示した。

2.3. LiMn_2O_4 の相転移

序論でも述べた通り LiMn_2O_4 は温度を下げていくと立方晶 ($Fd\bar{3}m$, $a \approx 8.24\text{\AA}$) から斜方晶 ($Fddd$, $3a \times 3a \times a$) に構造相転移するため、低温相では a 軸および b 軸方向に 3 倍周期の超構造反射が観測される。Tachibana ら[3]の報告によると、この相転移温度は酸素の欠損量の増加に伴って高温側にシフトする。本研究に用いたサンプルの相転移温度は超構造反射の出現と消失の様子から決定した。 $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ (稜に沿った長さ) の八面体形のサンプルを用いて、イメージングプレート回折計 (Rigaku R-Axis RAPID) により $[100]$ 軸まわりの振動写真を撮影した。温度は窒素ガス吹き付け装置 (Rigaku) により制御し、測定は $320\text{K} \rightarrow 300\text{K} \rightarrow 295\text{K} \rightarrow 293\text{K}$ の降温過程で行った。測定は各設定温度で 40 分間放置した後に開始した。Fig. 2.3 に 295K および 293K における $[100]$ 軸まわりの振動写真を示す。 295K では観測されなかった 3 倍周期の超構造反射が 293K で現れている様子がわかる。同様にして昇温過程の測定を行ったところ 309K から 311K の間でこの超構造反射は消失した。これにより本研究に用いたサンプルの相転移温度は降温過程で $294(1)\text{K}$ 、昇温過程で $310(1)\text{K}$ とした。また 283K で $[001]$ 軸周りの振動写真を撮影し、 c 軸方向には 3 倍の周期性がないことを確認した (Fig. 2.4)。昇温過程と降温過程で相転移温度に 16K の違いが観測されたが、同様の結果は他の文献でも報告されている[4-8]。

単結晶 X 線回折法を用いた LiMn_2O_4 の相転移の確認は、Akimoto らによっても報告されている[9,10]。Akimoto らが報告した $2/3 \ 10/3 \ 0$ 反射 (立方晶, $a \approx 8.24\text{\AA}$ の格子での指数。斜方晶, $3a \times 3a \times a$ の格子での $2 \ 10 \ 0$ 反射に相当する。) のピークプロファイルを Fig. 2.5 に示す。 $2/3 \ 10/3 \ 0$ 反射のピークプロファイルは 280K 以下でのみ観測されており、低温側では a 軸および b 軸方向に 3 倍周期の超構造反射が観測される。Fig. 2.6 および Fig. 2.7 にそれぞれ本研究で用いたサンプルの $2/3 \ 10/3 \ 0$ 反射、 $10/3 \ 2/3 \ 0$ 反射のピークプロファイルを示す。測定はつくば市にある高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 BL14A でおこなった。波長の校正は放射光により決定された Si 標準試料の格子定数と文献値の比較により行い、 $\lambda = 0.75059\text{\AA}$ とした。X 線検出器には APD (Avalanche Photodiode Detector) を用い[12]、温度制

御には Oxford 社製の乾燥窒素ガス吹き付け装置を用いた。ピークプロファイルは 2θ - ω スキャンモードで測定し、測定間隔は $\Delta\omega = 0.005^\circ$ で各ステップの測定時間は 0.1 s である。Fig. 2.6 および Fig. 2.7 から分かるように、低温相においては Akimoto らの報告と同様に a 軸および b 軸方向に 3 倍の周期性が確認された。3 倍以外の周期性の確認は、立方晶の $a \times a \times a$ ($a \approx 8.24\text{\AA}$) の単位胞を $6a \times 6a \times 6a$ に拡大し、 $5^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ で $h \geq 0$, $k \geq 0$, $z \geq 0$ の $1/8$ 空間に含まれる反射について強度データを測定することで行った。回折強度データからは、少なくとも 2 倍、4 倍、5 倍、6 倍の周期性は確認されなかった。

Akimoto らが用いたサンプルとの相違点は、400 反射 (立方晶, $a \approx 8.24\text{\AA}$ の格子) のピークプロファイルに観測された。Akimoto らが報告した 400 反射のピークプロファイルを Fig. 2.8 に示す。400 反射のピークプロファイルは、低温になるにつれて強度が減少しピークが 3 つに分かれている。Fig. 2.9 から Fig. 2.11 は本研究で用いたサンプルの 400、040、004 反射のピークプロファイルである。各プロファイルにはピークの分裂は見られず、強度は逆に増加している¹。Akimoto らの用いたサンプルは 230K において Twin しており、3 つのドメインの比は 10:2:3 であると報告している (Twin matrix は $[0\ 1\ 0 / 0\ 0\ 1 / 1\ 0\ 0]$)。しかしながら、我々の用いたサンプルには同様な Twin は確認されなかった。

Fig. 2.12 と Fig. 2.13 はそれぞれ Akimoto らの報告および本研究での格子定数の温度依存性を示している。格子定数の決定には $2\theta \approx 56^\circ$ ($\lambda = 0.75059\text{\AA}$) の 666 反射 (立方晶, $a \approx 8.24\text{\AA}$ の格子) およびその等価反射 (計 6 個)、 $2\theta \approx 66^\circ$ の 1200 反射およびその等価反射 (計 6 個) の 12 個の反射を用いた。得られた格子定数は Table 2.1 に載せた。230K および 250K の格子定数から、低温相では $c \approx 8.20\text{\AA}$ となることがわかる。先に述べたようにイメージングプレート回折計を用いて、超構造反射の出現と消失によって決定した相転移温度は 294(1)K である。290K における格子定数は $a \approx b \approx c \approx 8.25\text{\AA}$ と立方晶に近いが、Fig. 2.14 に示すように

¹ Fig. 2.9 から Fig. 2.11 は計測値の実測である。放射光の強度は時間と共に減少するため、強度を比較するには補正係数を使う必要がある。試料よりも入射側に N_2 -Ar ガスのイオンチャンバーを置き、入射強度をモニターすることで補正係数を求めた。補正を加えた 400、040、004 反射強度を比較しても 280K の方が 320K よりも強度は増加していた。

10/3 2/3 0 反射 (立方晶, $a \approx 8.24\text{\AA}$ の格子) のピークが観測されていた。本研究で用いたサンプルの低温相での格子定数は温度の減少に伴って縮んでいる。この傾向は Akimoto らの報告とは矛盾するが、温度上昇による格子の膨張は多くの酸化物で通常見られる傾向である。

2.4. 高温相 LiMn_2O_4 の構造と電子密度分布

2.4.1. 高温相 LiMn_2O_4 の構造の乱れ

高温相 LiMn_2O_4 の回折強度の測定はつくば市にある高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設の BL14A において水平型四軸回折計[11]を用いて行った。結晶学的データおよび測定条件を Table 2.2 に示す。波長の校正は放射光により決定された Si 標準試料の格子定数と文献値の比較により行い、 $\lambda = 0.75059\text{\AA}$ とした。X線検出器には APD (Avalanche Photodiode Detector) を用い[12]、温度制御には Oxford 社製の乾燥窒素ガス吹き付け装置を用いた。格子定数は $53^\circ < 2\theta < 66^\circ$ の 25 個の反射を用いて決定した。測定温度は 320K、回折強度データは $1^\circ < 2\theta < 130^\circ$ の全空間を測定した。構造解析には *Xtal3.7*[13]を用いた。測定された 8316 個の反射の内、 $F > 3\sigma(F)$ の独立な反射 208 個に対して等価反射の一致具合を表す R_{int} は 2.5% であった。

まず初めにこれまで報告されてきた Li を $8a$ 席、Mn を $16d$ 席、O を $32e$ 席であるとする理想的スピネル構造モデルを用いて精密化を行い、信頼度因子 $R_F / wR_F = 0.026 / 0.028$ を得た。精密化の詳細については Table 2.3 に、原子座標および原子変位パラメータは Table 2.4 に示した。理想的スピネルモデルから得られた原子座標および原子変位パラメータは基本的に既往の報告[9,10]と一致していたが、実測とモデルとの残差電子密度を詳細に検討すると、理想的スピネルモデルでは説明できない残差電子密度が観測されていた。Fig. 2.15 は $(\bar{1}10)$ 面の差フーリエ合成図である。等高線の間隔は $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 、実線は電子過剰な残差、破線は電子不足の残差をあらわしている。O 原子の周りに注目すると、およそ $0.3\text{\AA}$ 離れた位置に $1.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$ の電子過剰な残差と、 $-1.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ の電子不足の残差電子密度が見られる。また

32e 席を通り $\langle 111 \rangle$ 方向に沿った 3 回回転軸に垂直な面の差フーリエ合成図 (Fig. 2.16) を見ると、O 原子の周りには電子過剰の残差と電子不足の残差が交互に 3 つずつ現れている。これは O 原子が電子過剰の残差が現れた方向に統計的分布をもって存在している可能性を示唆している。3 回回転軸に垂直な面の電子密度は Fig. 2.17 に示すように $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に張り出しを持っている。この電子密度を再現できるような新しいモデルを作成し、更にモデルの妥当性についても検討した。

構造乱れを考慮したモデルとして、O 原子を残差電子密度が観測された $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に変位させて精密化を行った (以降 96g モデルと呼ぶ)。ここで O 原子を $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向へ変位させると、O 原子の位置は 32e 席 (x, x, x) から 96g 席 (x, z, x) に変わるため占有率は 0.333 に固定した。構造乱れを考慮した 96g モデルから得られた信頼度因子は $R_F / wR_F = 0.012 / 0.009$ となり、理想的スピネルモデル ($R_F / wR_F = 0.026 / 0.028$) に比べて格段の向上が見られた。精密化の結果を Table 2.6 に、原子座標および原子変位パラメータを Table 2.7 に、結合長を Table 2.8 に示した。Fig. 2.18 に $(\bar{1}10)$ 面、Fig. 2.19 に 3 回回転軸に垂直な面の差フーリエ合成図を示す。構造乱れを考慮した 96g モデルでは、理想的スピネルモデルで見られたような O 原子周りの異常な残差電子密度が消失している。精密化された O 原子は Fig. 2.20 に示すように分布しており、近接する Mn を避ける方向に変位している。Mn-O 結合長は $1.912(1) \text{ \AA} \times 2, 2.073(3) \text{ \AA} \times 1$ であった。Mn-O 結合長の加重平均は $1.966 \text{ \AA} [(1.912 \times 2 + 2.073 \times 1) / 3]$ で、これは Shannon のイオン半径表[14]から見積もることができる $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ 、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ 結合長 ($\text{Mn}^{3+}\text{-O} : 2.025 \text{ \AA}$ 、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O} : 1.91 \text{ \AA}$) の平均値 $1.967 \text{ \AA}$ と一致していた。理想的スピネルモデルの 32e 席からの変位は $0.124 \text{ \AA}$ である。

次に構造乱れを考慮した 96g モデルの妥当性、特に O 原子の変位距離と変位方向について検討する。 Mn_3O_4 [15]、 ZnMn_2O_4 [16] は LiMn_2O_4 と同型の稜共有した MnO_6 骨格をもつ。四面体席は Mn^{2+} または Zn^{2+} が占有するので、八面体 Mn 席は高スピン配置の Mn^{3+} のみによって占有されている。Fig. 2.21 にはヤーン-テラー効果によって伸長した Mn_3O_4 の Mn-O 結合を示した。 MnO_6 八面体の歪みは全て c 軸方向に沿っており、格子は $a = b \approx 5.8$, $c \approx 9.4 \text{ \AA}$

の正方晶系である。このような歪みをもつ Mn_3O_4 および ZnMn_2O_4 の Mn^{3+} -O 結合長は 1.930～1.945 Å (a 軸および b 軸方向)、2.220～2.282 Å (c 軸方向) である。また Mn 席が Mn^{4+} のみに占有される λ - MnO_2 の Mn^{4+} -O 結合長は 1.9166(5) Å である[17]。単純に考えると LiMn_2O_4 中では $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=1:1$ なので、結合長の短い順に $r_s < r_m < r_l$ と表記すれば $r_s:r_m:r_l=3:2:1$ となる。しかしながら MnO_6 八面体同士は稜を共有しており、ヤーン-テラー歪みが無秩序またはダイナミカルに分布している場合には、隣接 Mn との相関が強く、必ずしも $r_s:r_m:r_l=3:2:1$ には分かれられないと思われる。実際、第 3 章で述べる低温相 LiMn_2O_4 でも、 Mn^{3+} -O 結合長は縮んだ結合長が 1.89～1.97 Å、伸長した結合長が 2.10～2.17 Å の間に分布し、 Mn^{4+} -O については 1.87～1.96 Å の間に分布している。また Shiraishi らの報告[18]でも、Mn-O 結合長が 3 種類と仮定した複雑なモデルの EXAFS データのカーブフィッティング解析は物理的な意味をもたなかったと述べられている。Shiraishi らが行った Mn-O 結合長が 2:1 の解析では、Mn-O 結合長は 1.906 Å と 1.996 Å である。これらの値は構造乱れを考慮した 96g モデルから得られた 1.912(1) Å $\times$ 2、2.073(3) Å $\times$ 1 に近く (Table 2.8)、モデルの妥当性を支持する結果となっている。

O 原子の変位方向の妥当性については、低温相 LiMn_2O_4 との比較により検討した。Fig. 2.22 は構造乱れを考慮した 96g モデルから得られた O 原子の分布と、第 3 章で述べる低温相 LiMn_2O_4 の $3a \times 3a \times a$ (ここで a は高温相における格子定数) 格子を $a \times a \times a$ に縮退させて表示した図である。低温相 LiMn_2O_4 では Mn^{3+} のヤーン-テラー効果による MnO_6 八面体の歪み方は、 Mn_3O_4 や ZnMn_2O_4 のように 1 次元的に整列しておらず、Fig. 3.1 および Fig. 3.2 に示したように伸長した Mn-O 結合長は a 軸、 b 軸、 c 軸の 3 方向に沿って整列している。Fig. 2.22 からは、低温相においても O 原子の変位方向は高温相と同様に近接 Mn を避ける方向であることが分かる。高温相および低温相における O 原子の変位方向の類似性は、高温相 LiMn_2O_4 の解析に用いた 96g モデルの妥当性を支持すると同時に、高温相においても Mn の混合原子価に起因した構造の乱れが存在していることを示している。この結果は既往の報告とも一致している[19]。

Li 周りについてみると、 $8a$ - $16c$ 拡散路に沿った $\langle 111 \rangle$ 方向に残差電子密度の張り出しが見られ (Fig. 2.18)、更に Li の原子変位パラメータも $U_{\text{eq}} = 0.0138(4) \text{ \AA}^2$ と通常に比べて大きい。これは Li が $8a$ 席自身ではなくそこから僅かに離れた位置に統計的分布をもって存在していることを示唆している。そこで $8a$ 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に変位させた位置で精密化を行うと、 $x = y = z = 0.116(1)$ 、 $U_{\text{eq}} = 0.007(2) \text{ \AA}^2$ となった。これは Li が $8a$ 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に $0.13 \text{ \AA}$ 離れた 4 つの位置に統計的に分布していることに相当し、第 4 章および第 5 章で述べる MD 計算の結果とも一致している。解析の詳細は Table 2.9 に、原子座標と原子変位パラメータは Table 2.10 に示した。

放射光 X 線回折から得られた結果が、他の実験手法を用いた既往の報告と整合的であることは解析結果の信頼性を向上させるが、X 線回折実験毎の再現性も回折データの信頼性を確認するために必要である。O 原子周りに見られた残差電子密度の再現性を確認するために、イメージングプレート回折計 (Rigaku RAXIS-RAPID) を用いて回折データの測定を行った。測定条件は Table 2.11、理想的スピネルモデルでの解析結果および原子座標と原子変位パラメータはそれぞれ Table 2.12、Table 2.13 に示した。構造乱れを考慮した $96g$ モデルの解析結果についてはそれぞれ Table 2.14 および Table 2.15 に載せた。理想的スピネルモデル、構造乱れを考慮した $96g$ モデルの $(\bar{1}10)$ 面の差フーリエ合成図をそれぞれ Fig. 2.23 および Fig. 2.24 に、3 回回転軸に垂直な面の差フーリエ合成図をそれぞれ Fig. 2.25 および Fig. 2.26 に示す。ここでも理想的スピネルモデルでは Fig. 2.25 に示したように $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に残差電子密度が残り、この残差電子密度は構造乱れを考慮した $96g$ モデルでは消失した (Fig. 2.26)。Fig. 2.23 の O 原子周りには $\langle 111 \rangle$ 方向にも残差電子密度が観測されている。この残差電子密度は第 5 章で述べる構造モデルに Li を含めないで計算した結晶構造因子から得られる放射光 X 線回折の差フーリエ合成図にも現われていた。放射光と Mo $K\alpha$ の結果はともに、O 原子の統計的分布を示唆する結果となった。信頼度因子について見ると、理想的スピネルモデルでは $R_F / wR_F = 0.027 / 0.028$ 、構造乱れを考慮した $96g$ モデルでは $R_F / wR_F = 0.025 / 0.025$ である。放射光の場合に比べて顕著な差が見られない理由は、精密化に使用した反射数に関

係していると思われる。測定範囲に含まれる独立な反射の数は 328 個と、放射光の 258 個に比べて多いのにも関わらず、 $F > 3\sigma(F)$ の反射になると 95 個と半数に満たない。Appendix で説明したように、使用する $F(hkl)$ の数が多く精度が高ければより詳細な電子密度分布を表すことができるが、反射数の不足は結晶構造の情報の曖昧さを含ませる。Mo $K\alpha$ 光源をもちいた回折データは、O 原子の統計的分布に関する情報を与えてくれたが、詳細な解析結果 (特に構造乱れを考慮した場合の O 原子の異方性原子変位パラメータ) には不十分な点を含んでいた。

Fig. 2.16 および Fig. 2.25 に観測される残差電子密度からは、O 原子の統計的分布の他に、O 原子の非調和熱振動が考えられる。後者については第 4 章および第 5 章で MD 計算の結果より考察する。MD 計算では O 原子は理想的スピネル配置から変位した位置で調和的に振動しており、 $F_{md}(hkl)$ から得られた O 原子周辺の残差電子密度は X 線回折と類似していた。MD 計算の結果は X 線回折の結果が O 原子の統計的分布を示唆していることを強く支持していた。

以上で述べてきたように、本研究では構造乱れを考慮した 96g モデルを用いて精密な構造解析を行うことにより、 LiMn_2O_4 における O 原子および Li 原子の統計的分布を明らかにした。要約すると、①O 原子は理想的スピネル位置から $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に $0.124 \text{ \AA}$ 変位した 3 箇所に統計的に分布している、②Li 原子も四面体の中心から $\langle 111 \rangle$ 方向に $0.13 \text{ \AA}$ 変位した 4 箇所に統計的分布を持って存在している、ことが明らかとなった。

2.4.2. 構造因子を再現できる他のモデルの検討

高温相 LiMn_2O_4 において「 Mn^{3+} および Mn^{4+} が存在し結晶構造に乱れを生じている」という議論は多くの著者により種々の実験手法から報告されており、これは間違いのない事実であると思われる。しかしながら、その詳細は必ずしも一貫しておらず、明らかになっていない部分も多い。例えば、Yamaguchi ら[19]は EXAFS データの解析において Mn-O 結合長

が 5 : 1 であるモデルを仮定し、 $1.92 \text{ \AA} \times 5$ 、 $2.23 \text{ \AA} \times 1$ と結論付けた。ところが、Shiraishi ら[18]は EXAFS データを用いて Mn-O 結合長が 2 : 1、1 : 2、1 : 1 のモデルを仮定し、最終的には $1.98 \text{ \AA} \times 1$ 、 $1.88 \text{ \AA} \times 1$ のモデルが最もらしいと結論付けている。2 : 1 モデルと 1 : 1 モデルの違いは僅かで (Residual factor はそれぞれ 2.19、2.10)、前項で述べた構造乱れを考慮した 96g モデルの結果は 2 : 1 モデルに近かった。

X 線回折データからも O 原子位置に関しては、第 2.4.1 項で述べたモデルの他にもいくつかのモデルを仮定することが可能である。初めに、Shiraishi らが最終結果とした結合長が 1 : 1 となるような構造モデルを作成した。これは 96g 席に 2 つの独立な O 原子を置いたモデルである (以降 96g+96g モデルと呼ぶ)。96g+96g モデルから得られた信頼度因子は $R_F / wR_F = 0.012 / 0.009$ となり、信頼度因子に関しては 96g モデルと優位な差は見られなかった。精密化の結果を Table 2.16 に、原子座標および原子変位パラメータを Table 2.17 に、Mn-O 結合長を Table 2.18 に示した。Fig. 2.27 に ($\bar{1}10$) 面、Fig. 2.28 に 3 回回転軸に垂直な面の差フーリエ合成図を示す。96g+96g モデルでも O 原子周りの異常な残差電子密度は消失していた。O1、O2 の位置を別々に Fig. 2.29 に示した。O1 の隙間を O2 が占めるかたちとなっており、理想的スピネルモデルの 32e 席からの変位は O1 が $0.129 \text{ \AA}$ 、O2 が $0.134 \text{ \AA}$ である。2 つの短い Mn-O 結合長を $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ だと考えると、その加重平均は $1.88 \text{ \AA}$ で、これは Shiraishi らの値と一致し、 $\lambda\text{-MnO}_2$ [17]における $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ 結合長 $1.9166(5) \text{ \AA}$ にも近い。2 つの長い結合長を $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ と考えると、その加重平均は $2.051 \text{ \AA}$ となり、Shiraishi らの値 $1.98 \text{ \AA}$ より僅かに大きい、 Mn_3O_4 [15]の平均値 $2.047 \text{ \AA}$ には近い。しかしながら、96g+96g モデルは、O1 の U_{11} 成分が U_{33} に比べて 4.4 倍という大きな異方性を示すという問題点を含んでいる。これは、モデルの不正確性または O1、O2 間のパラメータの相関が強いためだと考えられる。従って、信頼度因子からは優位な差は見られないが、原子変位パラメータの値からは 96g モデルの方がより妥当であるように思われる。

構造因子の実測を再現できるもう一つのモデルは、「32e 席は近接する 3 つの Mn から等価である」という考えに基づいて作成した (以降 32e+96g モデルと呼ぶ)。等価である場合は、

3つの Mn は 3 価または 4 価のみで構成される。3 価と 4 価の組み合わせを考えると、等価である場合は全組み合わせの $2/8$ となるので、占有率は 0.25 に固定した。残りの 75% の O 位置は乱れていると考え $96g$ 席に置いた。 $32e+96g$ モデルから得られた信頼度因子は $R_F / wR_F = 0.012 / 0.009$ であり、ここでも先のモデルとの優位な差は見られなかった。精密化の結果を Table 2.19 に、原子座標および原子変位パラメータを Table 2.20 に Mn-O 結合長を Table 2.21 に載せた。Fig. 2.30 に $(\bar{1}10)$ 面、Fig. 2.31 に 3 回回転軸に垂直な面の差フーリエ合成図を示す。 $32e+96g$ モデルでも異常な残差電子密度は消失していた。仮定から予測されるように、 $32e$ 席の O1 と Mn-O の結合長は $1.963(6)\text{\AA}$ で、これはイオン半径から求められる $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ 、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ の結合長の平均値 $1.967\text{\AA}$ に誤差範囲で一致している。Mn-O2 結合長は $1.909(2)\text{\AA} \times 2$ 、 $2.078(3)\text{\AA} \times 1$ でこの加重平均は $1.965\text{\AA}$ となり、これもイオン半径の平均値と一致している。O1、O2 の位置を別々に Fig. 2.32 に示した。O1 と O2 の距離は $0.134\text{\AA}$ である。 $96g$ モデルと $32e+96g$ モデルの間には、X 線回折データからは優位な差は見られなかった。またどちらかのモデルを支持するような物理的な結果も報告されておらず、本研究ではよりパラメータの少ない $96g$ モデルを最終結果とした。

第2章の参考文献

- [1] *International Tables for Crystallography Vol. C* (2004).
- [2] 桜井敏雄、X線結晶解析の手引き、昇華房 (1983).
- [3] M. Tachibana, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, M. Yonemura, and R. Kanno, *Phys. Rev. B* **68**, (2003) 094421.
- [4] A. Yamada, and M. Tanaka, *Materials Research Bulletin* **30**, (1995) 715.
- [5] C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ando, R. Kanno, Y. Kobayashi, Y. Maki, O. Nakamura, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **123** (1996) 255.
- [6] J. Sugiyama, T. Atsumi, A. Koiwai, T. Sasaki, T. Hioki, S. Noda, and N. Kamegashira, *J. Phys. Condens. Matter* **9** (1997) 1729.
- [7] G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodríguez-Carvajal, and M. Hervieu, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2** (1999) 6.
- [8] R. Kanno, M. Yonemura, T. Kohigashi, Y. Kawamoto, M. Tabuchi, and T. Kamiyama, *J. Power Sources* **97-98** (2001) 423.
- [9] J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3246.
- [10] J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *J. Cryst. Growth* **229** (2001) 405.
- [11] Y. Satow, and Y. Iitaka, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 2390.
- [12] S. Kishimoto, N. Ishizawa, and T. P. Vaalsta, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 384.
- [13] S. R. Hall, D. du Boulay, and R. Olthof-Hazekamp (2000). Editors. *Xtal3.7*. University of Western Australia, Perth: Lamb. URL: <http://Xtal.crystal.uwa.edu.au/>.
- [14] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [15] D. Jarosch, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 711.
- [16] N. Yamamoto, S. Kawano, N. Achiwa, and S. Higashi, *Journal of the Japan*

Society of Powder Metallurgy **30** (1983) 48.

[17] C. Fong, B. J. Kennedy, and M. M. Elecombe, *Zeitschrift für Kristallographie* **209** (1994) 941.

[18] Y. Shiraishi, I. Nakai, T. Tsubata, T. Himeda, and F. Nishikawa, *J. Solid State Chem.* **133**, (1997) 587.

[19] H. Yamaguchi, A. Yamada, and H. Uwe, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8.

その他参考文献

[20] 桜井敏雄、X線結晶解析、昇華房 (1967).

[21] 桜井敏雄、X線結晶解の手引き析、昇華房 (1983).

[22] 日本結晶学会、結晶解析ハンドブック、共立出版 (1999).

[23] C. Giacovazzo *et al.*, *Fundamentals of crystallography second edition*, Oxford University Press (2002).

[24] S. Sasaki, KEK Report 90-16. National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba 7-26, Japan (1990).

Table 2.1. Temperature dependence of lattice parameters.

Temp. /K	a /Å	b /Å	c /Å	α /deg.	β /deg.	γ /deg.
230	24.7628(28)	24.8638(24)	8.1881(6)	90.001(7)	90.004(8)	90.004(8)
250	24.7705(42)	24.8708(33)	8.2003(6)	90.008(9)	90.012(11)	90.007(12)
280	24.7682(12)	24.8864(15)	8.2013(6)	89.997(5)	90.001(5)	89.996(4)
290	8.2494(5)	8.2499(6)	8.2486(7)	89.993(6)	89.000(5)	89.994(6)
300	8.2497(5)	8.2493(5)	8.2508(5)	89.991(5)	89.999(5)	89.992(5)
320	8.2502(4)	8.2497(4)	8.2512(4)	89.997(4)	89.999(4)	89.889(4)

Table 2.2. Crystal data and experimental conditions.

<i>Crystal data</i>	
Formula	LiMn_2O_4
Temperature /K	320
Crystal system, space group	Cubic, $Fd\bar{3}m$
a /Å	8.25130 (10)
V /Å ³	561.78 (2)
Z	8
Crystal size /mm	$0.03 \times 0.03 \times 0.03$
<i>Data collection</i>	
Diffractometer	Tsukuba BL-14A diffractometer
Radiation type	Synchrotron (0.75059Å)
2θ range /deg.	$2\theta < 130$
Measured / independent reflections	8316 / 258
Reflections with $F > 3\sigma(F)$	208
R_{int}	0.025
h	$-19 \rightarrow 19$
k	$-19 \rightarrow 19$
l	$-19 \rightarrow 19$

Table 2.3. Results of refinement for the ideal spinel model.

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.026 / 0.028 (208)
S	9.958
Parameters	8
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00005
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	1.702 e $\text{\AA}^{-3}$ / -1.876 e $\text{\AA}^{-3}$

Table 2.4. Atomic positions and displacement parameters at 320 K, obtained from the ideal spinel model.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Li	0.125	0.125	0.125	0.0137(13)
Mn	0.5	0.5	0.5	0.01016(8)
O	0.26355(13)	0.26355(13)	0.26355(13)	0.0181(2)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.0137(13)	0.0137(13)	0.0137(13)	0	0	0
Mn	0.01016(8)	0.01016(8)	0.01016(8)	-0.00130(4)	-0.00130(4)	-0.00130(4)
O	0.0181(2)	0.0181(2)	0.0181(2)	-0.0031(2)	-0.0031(2)	-0.0031(2)

Table 2.5. Bond lengths calculated from the ideal spinel model.

Interatomic pair	Bond length / $\text{\AA}$
Li-O	1.980(1)
Mn-O	1.957(1)

Table 2.6. Results of refinement for the 96g model.

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.012 / 0.009 (208)
S	3.363
Parameters	8
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00005
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0.75 e $\text{\AA}^{-3}$ / -0.55 e $\text{\AA}^{-3}$

Table 2.7. Atomic positions and displacement parameters at 320 K, obtained from the 96g model.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Occupancy
Li	0.125	0.125	0.125	0.0137(4)	1
Mn	0.5	0.5	0.5	0.01020(3)	1
O	0.2690(2)	x	0.2503(3)	0.0132(6)	0.333

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.0137(4)	U11	U11	0	0	0
Mn	0.01020(3)	U11	U11	-0.00133(1)	U12	U12
O	0.0098(2)	U11	0.020(1)	-0.0003(2)	-0.0007(3)	U13

Table 2.8. Bond lengths calculated from the 96g model.

Interatomic pair	Bond length / Å
Li-O	1.94(1)
Mn-O	$1.912(1) \times 2$
Mn-O	$2.073(3) \times 1$

Table 2.9. Results of refinement for the model in which Li and O atoms are located at $32e$ and $96g$ sites, respectively.

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.012 / 0.009 (208)
S	3.354
Parameters	8
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00005
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0.71 e $\text{\AA}^{-3}$ / -0.56 e $\text{\AA}^{-3}$

Table 2.10. Atomic positions and displacement parameters at 320 K, obtained from the model in which Li and O atoms are located at $32e$ and $96g$ sites, respectively.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Occupancy
Li	0.116(1)	x	x	0.007(2)	0.25
Mn	0.5	0.5	0.5	0.01020(3)	1
O	0.2690(2)	x	0.2502(3)	0.0132(6)	0.333

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.007(2)	U11	U11	-0.0016(9)	U12	U12
Mn	0.01020(3)	U11	U11	-0.00133(1)	U12	U12
O	0.0098(2)	U11	0.020(1)	-0.0003(2)	-0.0007(3)	U13

Table 2.11. Crystal data and experimental conditions (Mo $K\alpha$).

<i>Crystal data</i>	
Formula	LiMn_2O_4
Temperature /K	320
Crystal system, space group	Cubic, $Fd\bar{3}m$
a /Å	8.2581(13)
V /Å ³	563.2(3)
Z	8
Crystal size /mm	$0.1 \times 0.1 \times 0.1$
<i>Data collection</i>	
Diffractometer	Rigaku Rapid
Radiation type	Mo $K\alpha$
2θ range /deg.	$2\theta < 140$
Measured / independent reflections	6682 / 328
R_{int} (total)	0.046
R_{int} (2 σ -cut)	0.039

Table 2.12. Results of refinement for the ideal spinel model (Mo $K\alpha$).

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.027 / 0.028 (95)
S	2.547
Parameters	8
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00001
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	$0.99 \text{ e } \text{\AA}^{-3} / -1.17 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Table 2.13. Atomic positions and displacement parameters at 320 K, obtained from the ideal spinel model (Mo $K\alpha$).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Li	0.125	0.125	0.125	0.017(4)
Mn	0.5	0.5	0.5	0.0141(2)
O	0.2630(3)	x	x	0.0209(8)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.017(4)	U11	U11	0	0	0
Mn	0.0141(2)	U11	U11	-0.0013(2)	U12	U12
O	0.0209(8)	U11	U11	-0.0022(8)	U12	U12

Table 2.14. Results of refinement for the 96g model (Mo $K\alpha$).

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.023 / 0.025 (95)
S	2.265
Parameters	11
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00001
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0.74 e $\text{\AA}^{-3}$ / -0.88 e $\text{\AA}^{-3}$

Table 2.15. Atomic positions and displacement parameters at 320 K, obtained from the 96g model (Mo $K\alpha$).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Occupancy
Li	0.125	0.125	0.125	0.017(4)	1
Mn	0.5	0.5	0.5	0.0139(2)	1
O	0.2711(5)	x	0.2456(8)	0.009(2)	0.333

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.017(4)	U11	U11	0	0	0
Mn	0.0139(2)	U11	U11	-0.0012(2)	U12	U12
O	0.009(1)	U11	0.009(3)	0.002(1)	0.005(1)	U13

Table 2.16. Results of refinement for the 96g+96g model.

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.012 / 0.009 (208)
S	3.321
Parameters	8
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00003
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0.71 e $\text{\AA}^{-3}$ / -0.58 e $\text{\AA}^{-3}$

Table 2.17. Atomic positions and displacement parameters at 320 K, obtained from the 96g+96g model.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Occupancy
Li	0.125	0.125	0.125	0.0138(4)	1
Mn	0.5	0.5	0.5	0.01021(3)	1
O1	0.2693(5)	x	0.250(1)	0.011(1)	0.1666
O2	0.256(1)	x	0.276(2)	0.015(2)	0.1666

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.0138(4)	U11	U11	0	0	0
Mn	0.01021(3)	U11	U11	-0.00133(2)	U12	U12
O1	0.0050(8)	U11	0.022(2)	0.001(1)	-0.0027(8)	U13
O2	0.017(2)	U11	0.0117(18)	-0.001(2)	0.0028(8)	U13

Table 2.18. Bond lengths calculated from the 96g+96g model.

Interatomic pair	Bond length /Å
Li-O1	1.975(7)
Li-O2	1.97(1)
Mn-O1	$1.910(4) \times 2$
Mn-O1	$2.07(1) \times 1$
Mn-O2	$1.85(2) \times 1$
Mn-O2	$2.024(9) \times 2$

Table 2.19. Results of refinement for the $32e+96g$ model.

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.012 / 0.009 (208)
S	3.314
Parameters	8
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00006
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	$0.71 \text{ e } \text{\AA}^{-3} / -0.59 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Table 2.20. Atomic positions and displacement parameters obtained from the $32e+96g$ model at 320 K.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Occupancy
Li	0.116(1)	x	x	0.0138(4)	1
Mn	0.5	0.5	0.5	0.01021(3)	1
O1	0.2627(7)	x	x	0.024(2)	0.25
O2	0.2695(2)	x	0.2496(4)	0.0112(7)	0.25

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.0138(4)	U11	U11	0	0	0
Mn	0.01021(3)	U11	U11	-0.00132(2)	U12	U12
O1	0.024(2)	U11	U11	0.000(1)	U12	U12
O2	0.0075(3)	U11	0.019(1)	-0.0005(3)	-0.0013(4)	U13

Table 2.21. Bond lengths calculated from the $32e+96g$ model.

Interatomic pair	Bond length / Å
Li-O1	1.968(6)
Li-O2	1.975(2)
Mn-O1	1.963(6)
Mn-O2	1.909(2)
Mn-O2	2.078(3)

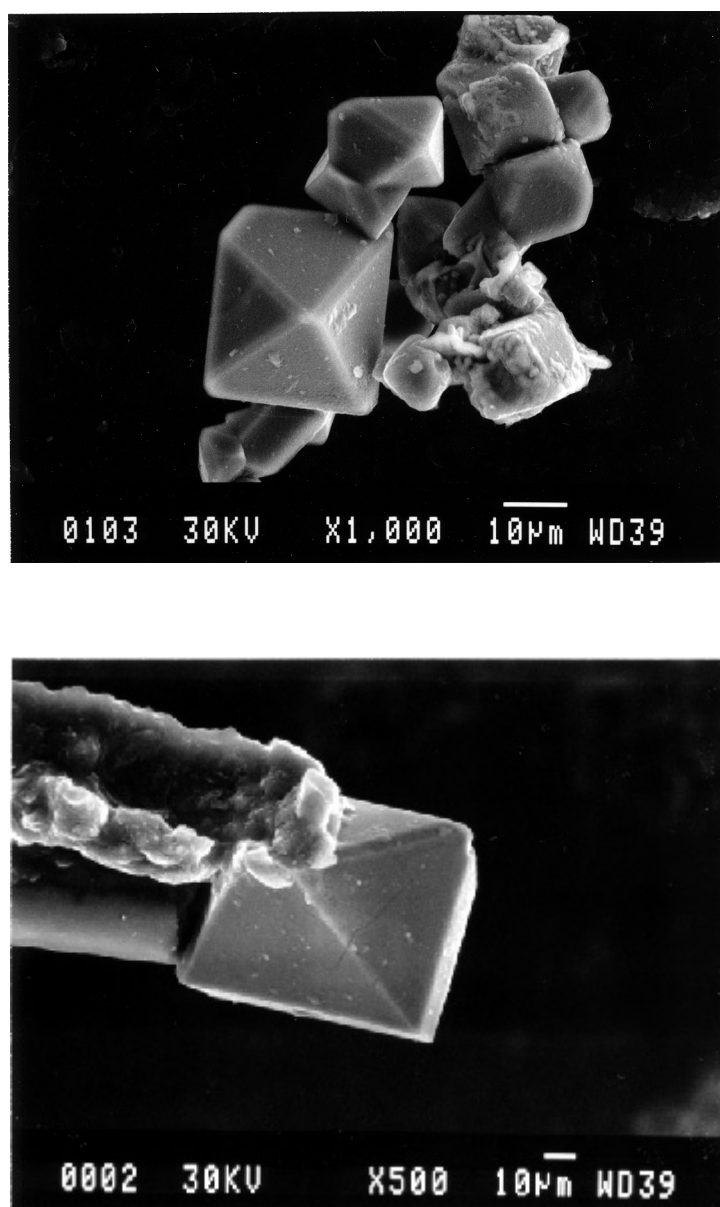


Fig. 2.1. SEM images of the flux grown LiMn_2O_4 . An octahedrally-shaped sample mounted on the glass capillary for X-ray diffraction measurement (bottom).

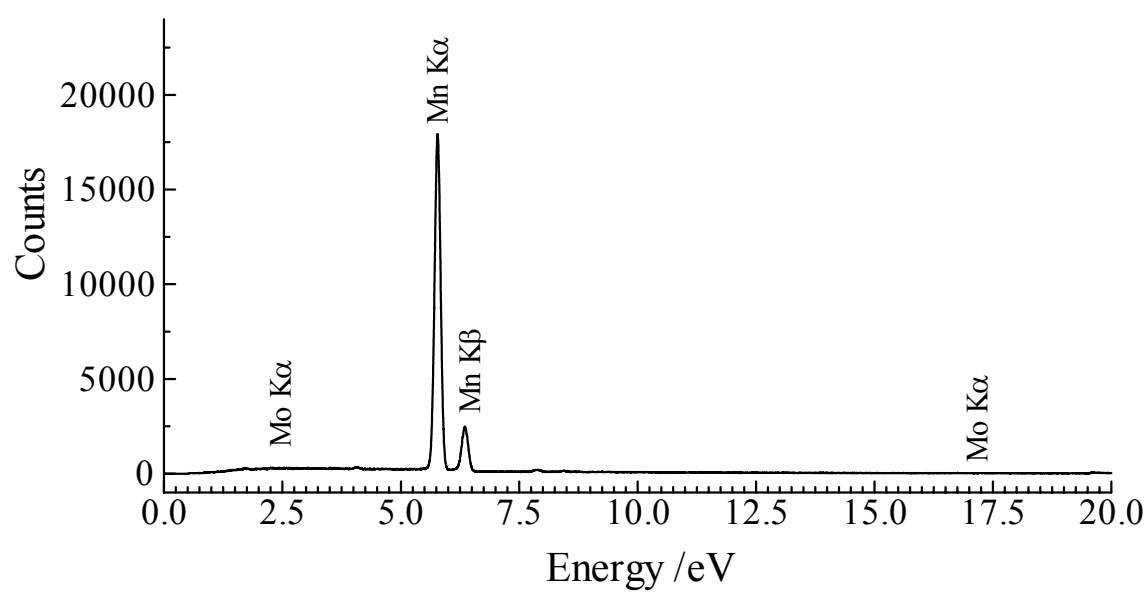


Fig. 2.2. EDS spectrum pattern for the flux grown LiMn_2O_4 sample.

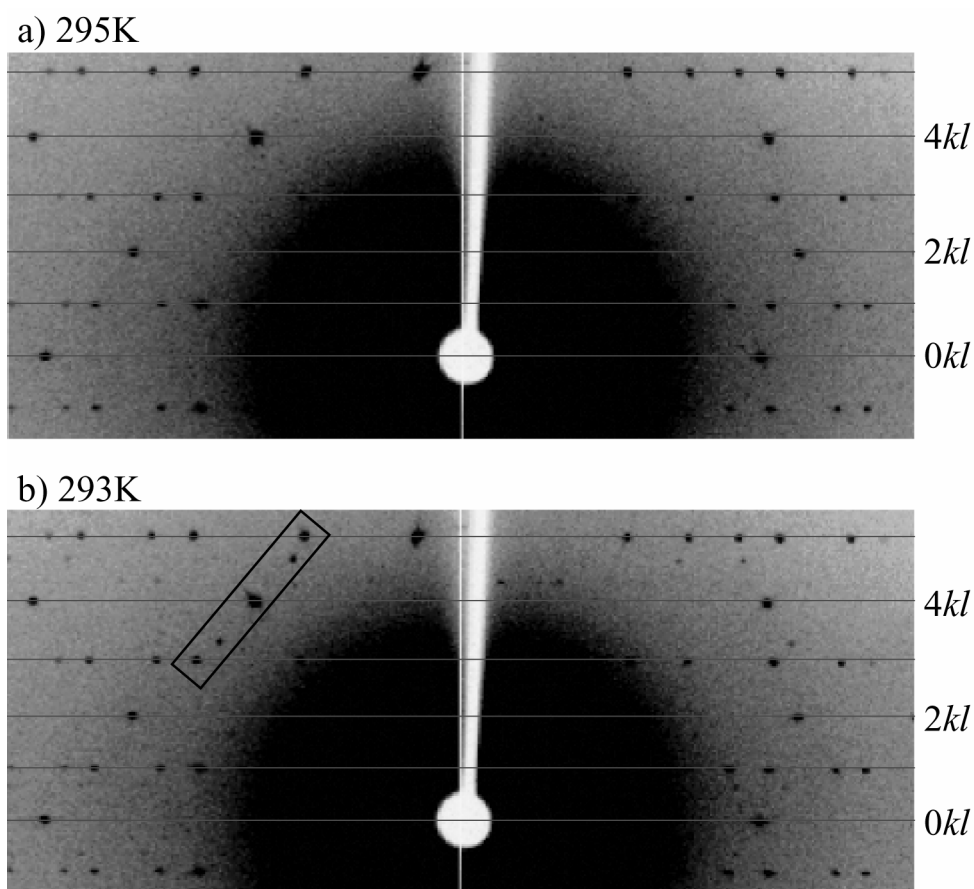


Fig. 2.3. Oscillation photographs of LiMn_2O_4 about $[100]$ at 295 K (a) and at 293 K (b).

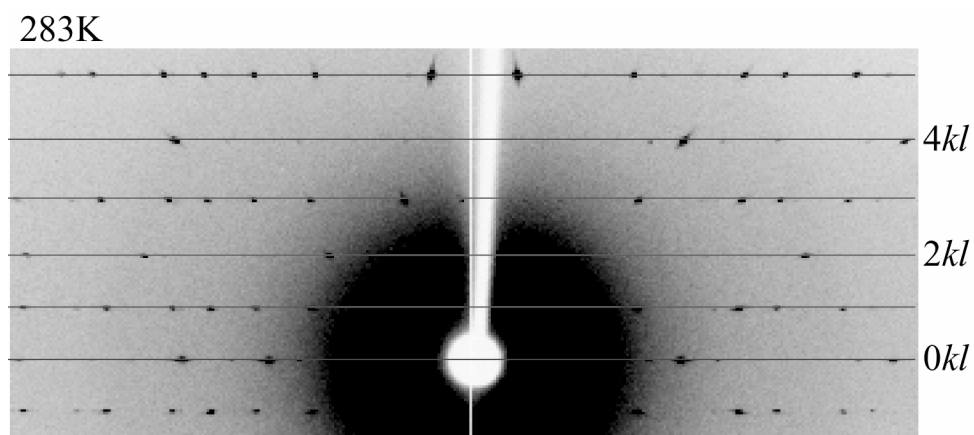


Fig. 2.4. Oscillation photograph of LiMn_2O_4 about $[001]$ at 283 K.

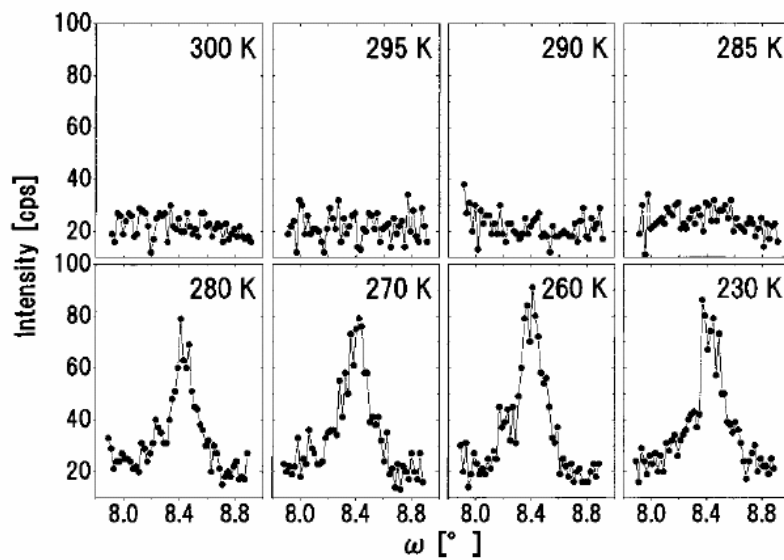


Fig. 2.5. Cubic $2/3\ 10/2\ 0$ peak profiles reported by Akimoto *et al.* [9].

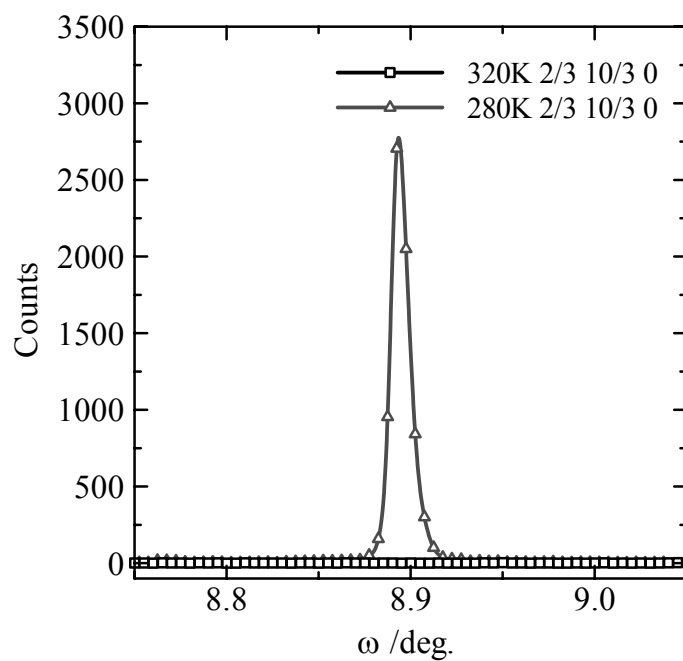


Fig. 2.6. Variation of peak profile with temperature for the cubic $2/3\ 10/3\ 0$ reflection.

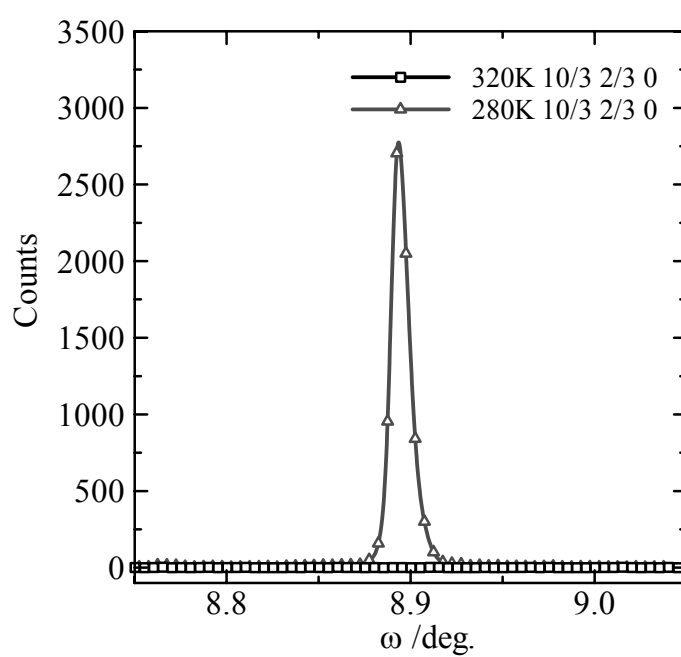


Fig. 2.7. Variation of peak profile with temperature for the cubic $10/3\ 2/3\ 0$ reflection.

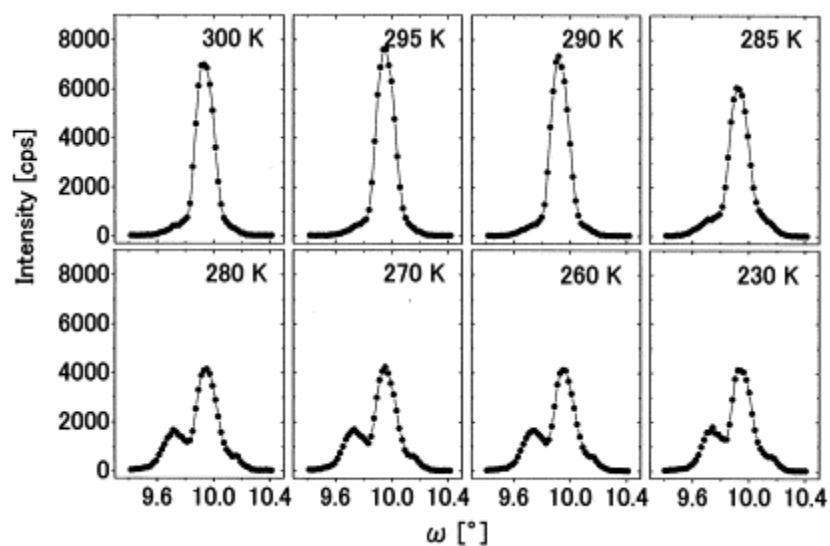


Fig. 2.8. Temperature dependence of the single-crystal X-ray diffraction peak profiles of the cubic 4 0 0 reflection from 300 to 230 K, reported by Akimoto *et al.* [10].

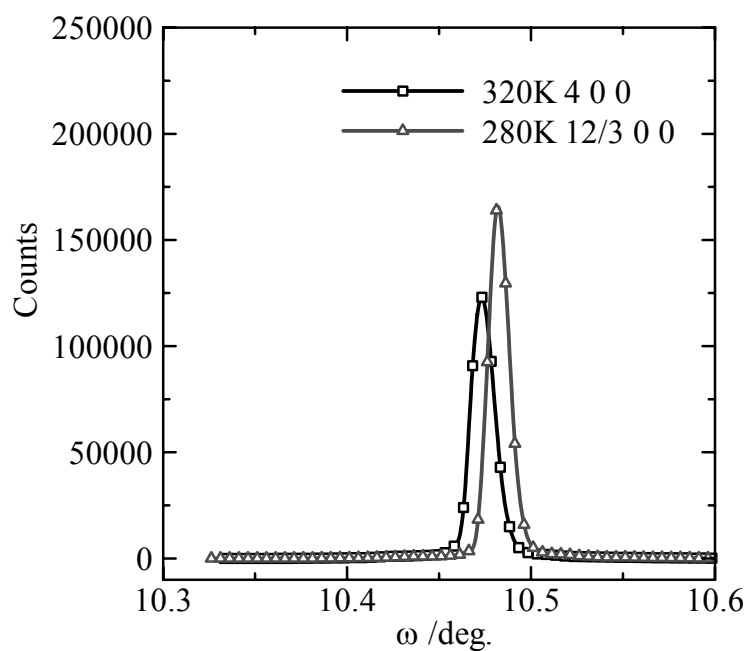


Fig. 2.9. Variation of peak profile with temperature for the cubic 4 0 0 reflection.

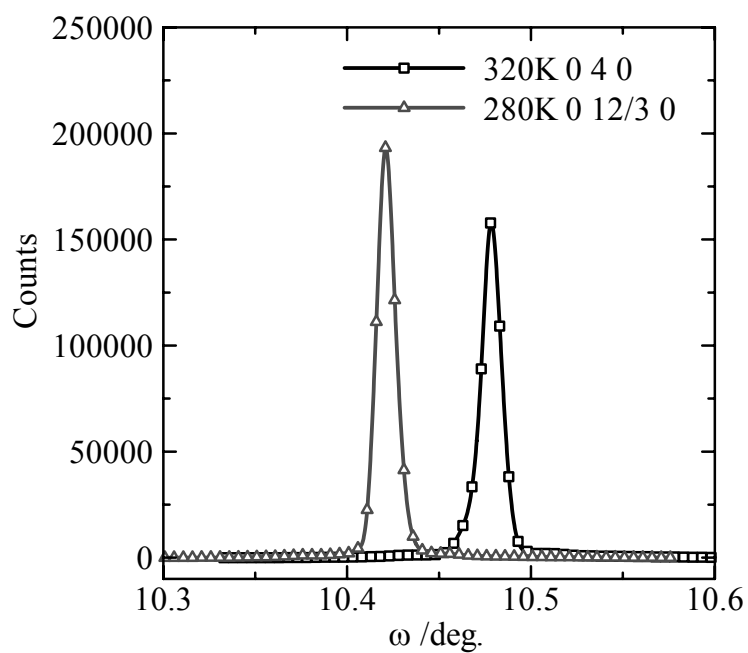


Fig. 2.10. Variation of peak profile with temperature for the cubic 0 4 0 reflection.

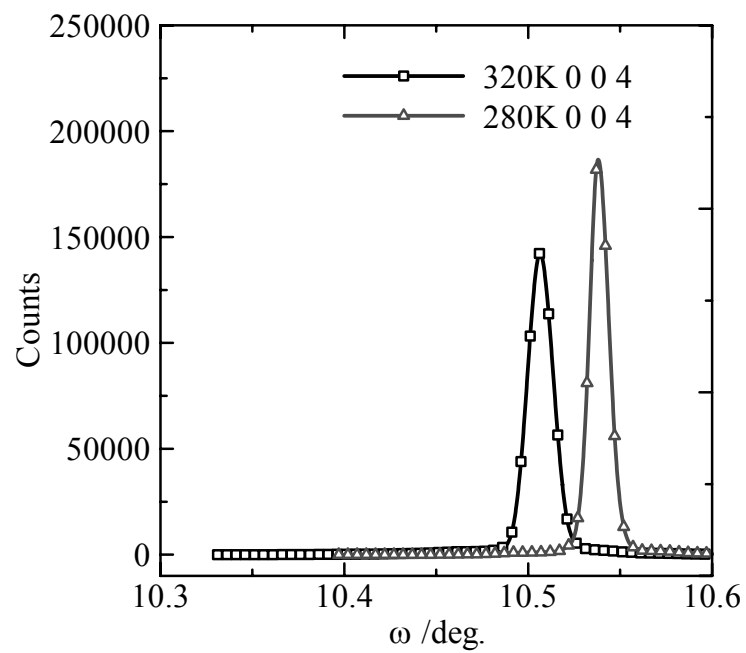


Fig. 2.11. Variation of peak profile with temperature for the cubic 0 0 4 reflection.

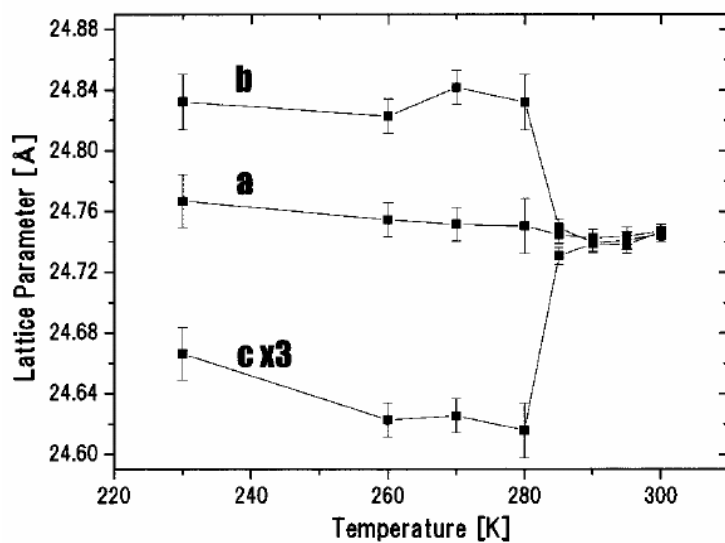


Fig. 2.12. Temperature dependence of the lattice parameters for the LiMn_2O_4 single-crystal on cooling process, reported by Akimoto *et al.* [9].

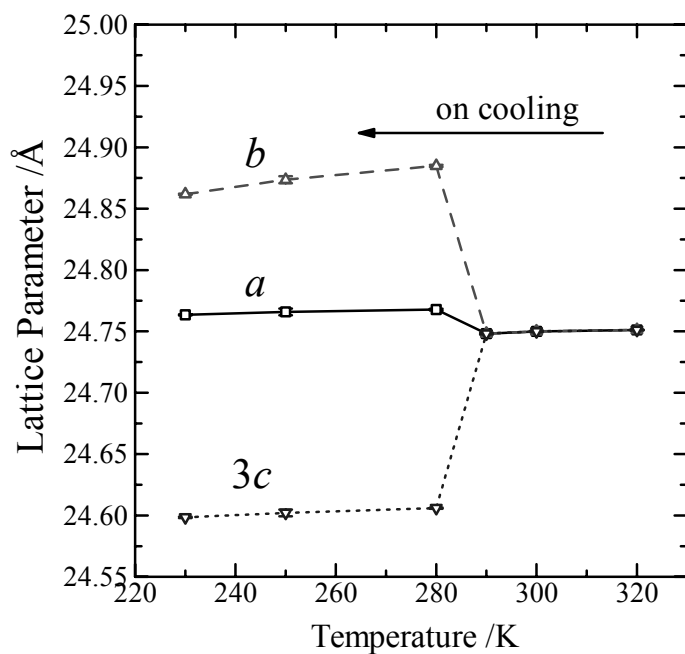


Fig. 2.13. Temperature dependence of the lattice parameters for the LiMn_2O_4 single-crystal on cooling process.

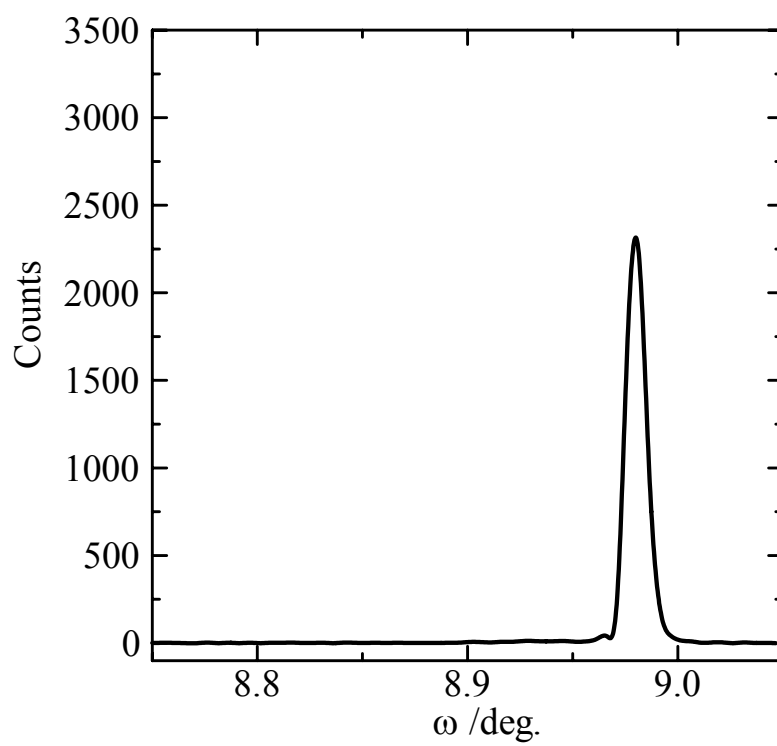


Fig. 2.14. Peak profile for the cubic $10/3\ 2/3\ 0$ reflection at 290K.

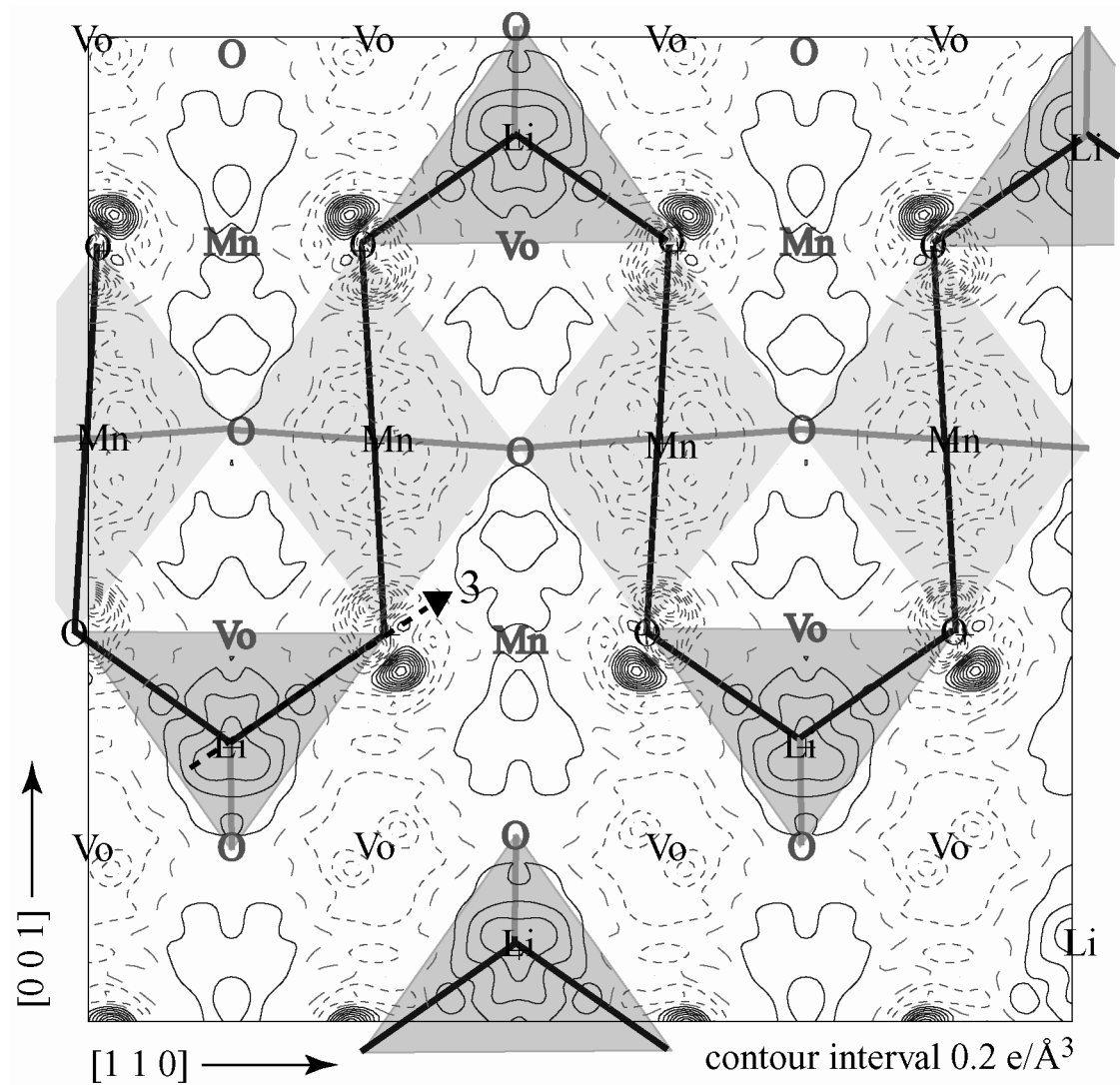


Fig. 2.15. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the ideal spinel model. Solid and dashed lines denote positive and negative levels, respectively. The atoms and bonds on the plane are marked in black and those close to but not exactly on the plane in gray. Projections of MnO_6 octahedra and LiO_4 tetrahedra are shown in pale colors.

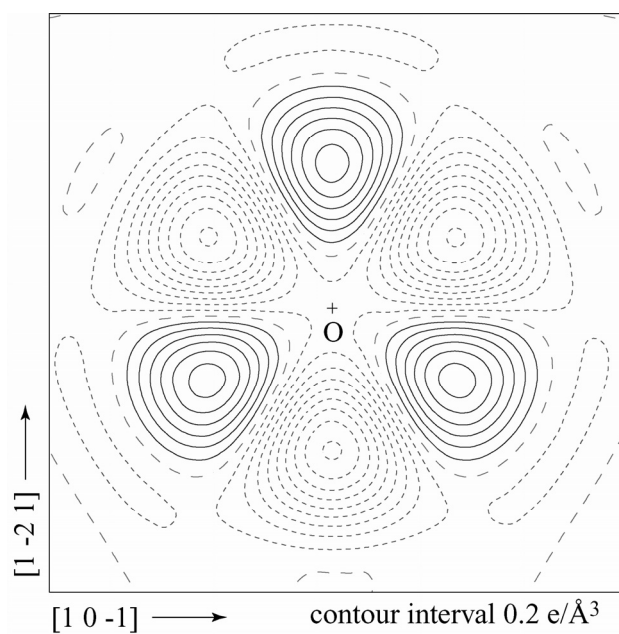


Fig. 2.16. Difference Fourier map of a $1.5 \times 1.5\ \text{\AA}^2$ section perpendicular to three-fold axis at $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $0.2\ \text{e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the ideal spinel model.

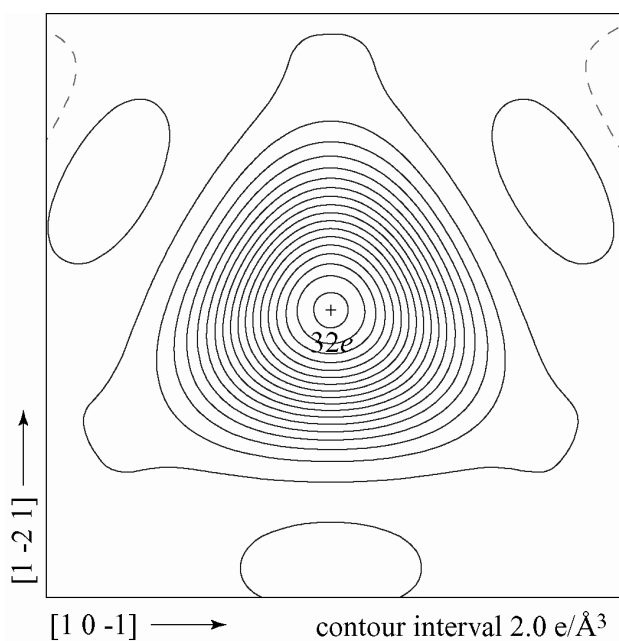


Fig. 2.17. Electron density distribution around $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $2.0\ \text{e}/\text{\AA}^3$ contour intervals.

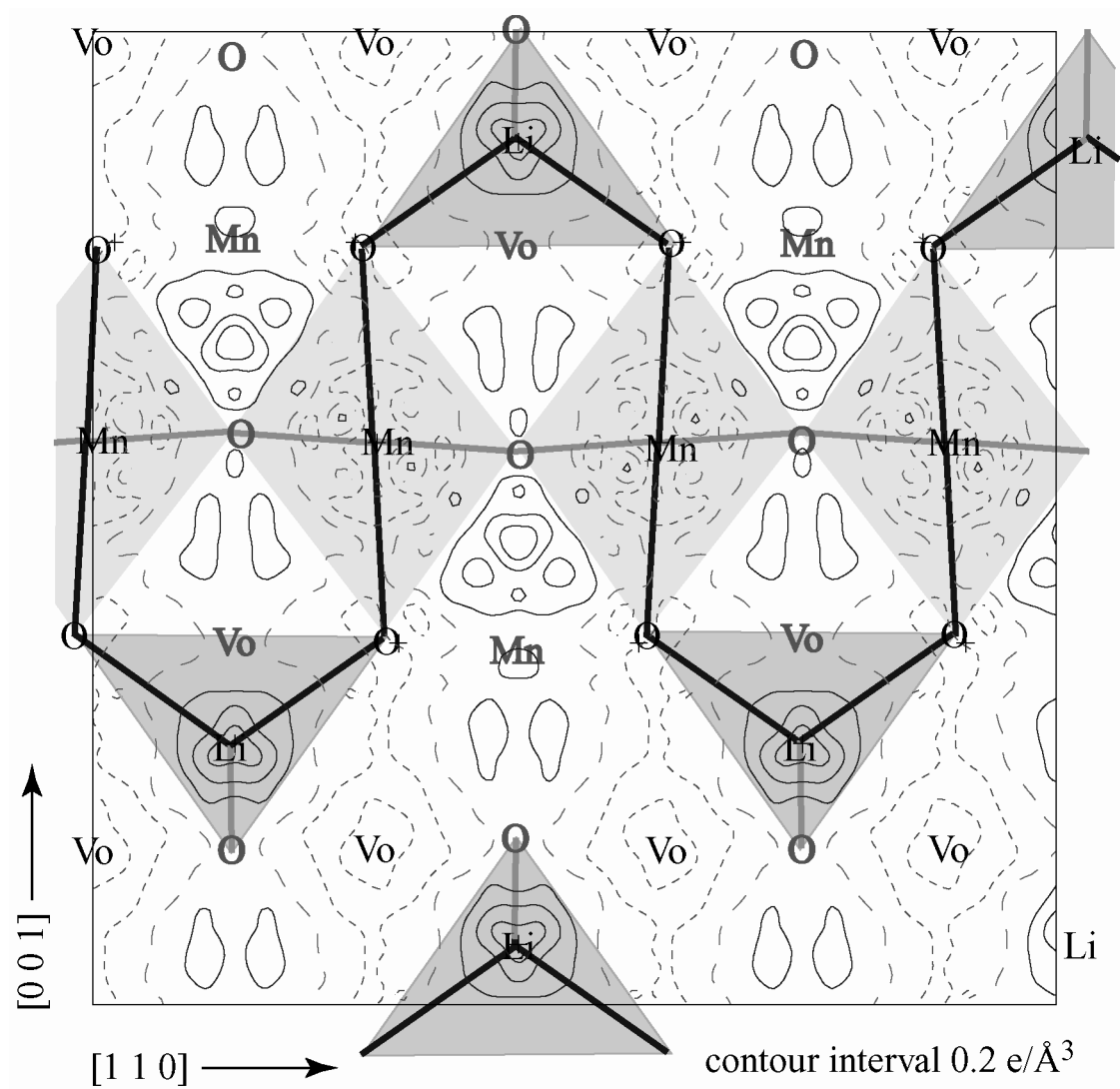


Fig. 2.18. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the 96g model.

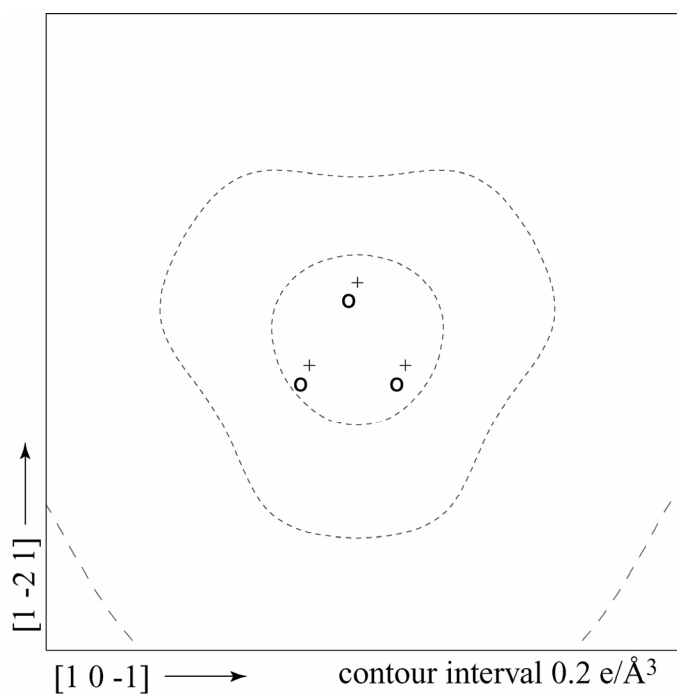


Fig. 2.19. Difference Fourier map of a $1.5 \times 1.5\ \text{\AA}^2$ section perpendicular to three-fold axis at $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $0.2\ \text{e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the $96g$ model.

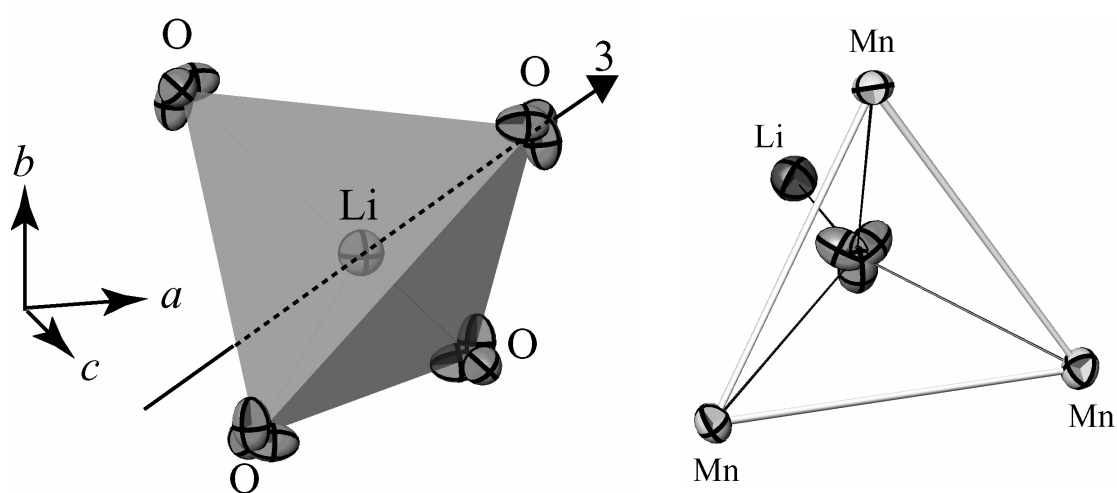


Fig. 2.20. Distribution of O atoms at $96g$ sites of $Fd\bar{3}m$ symmetry.

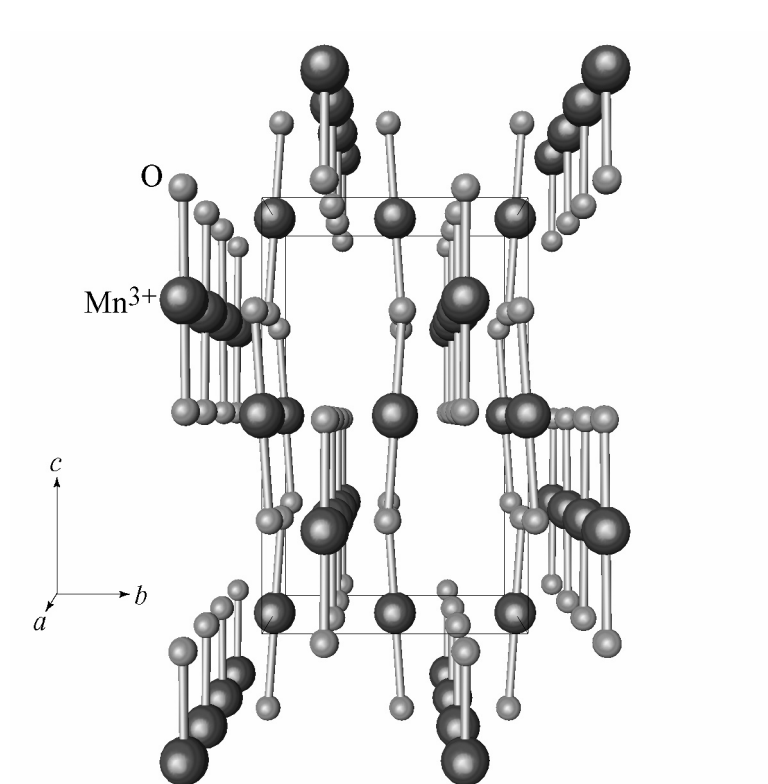


Fig. 2.21. Perspective view of Mn_3O_4 structure distorted due to the Jahn-Teller effect of high spin Mn^{3+} at octahedral sites. Only the elongated Mn-O bonds are shown and Mn^{2+} ions at tetrahedral sites are removed from the figure.

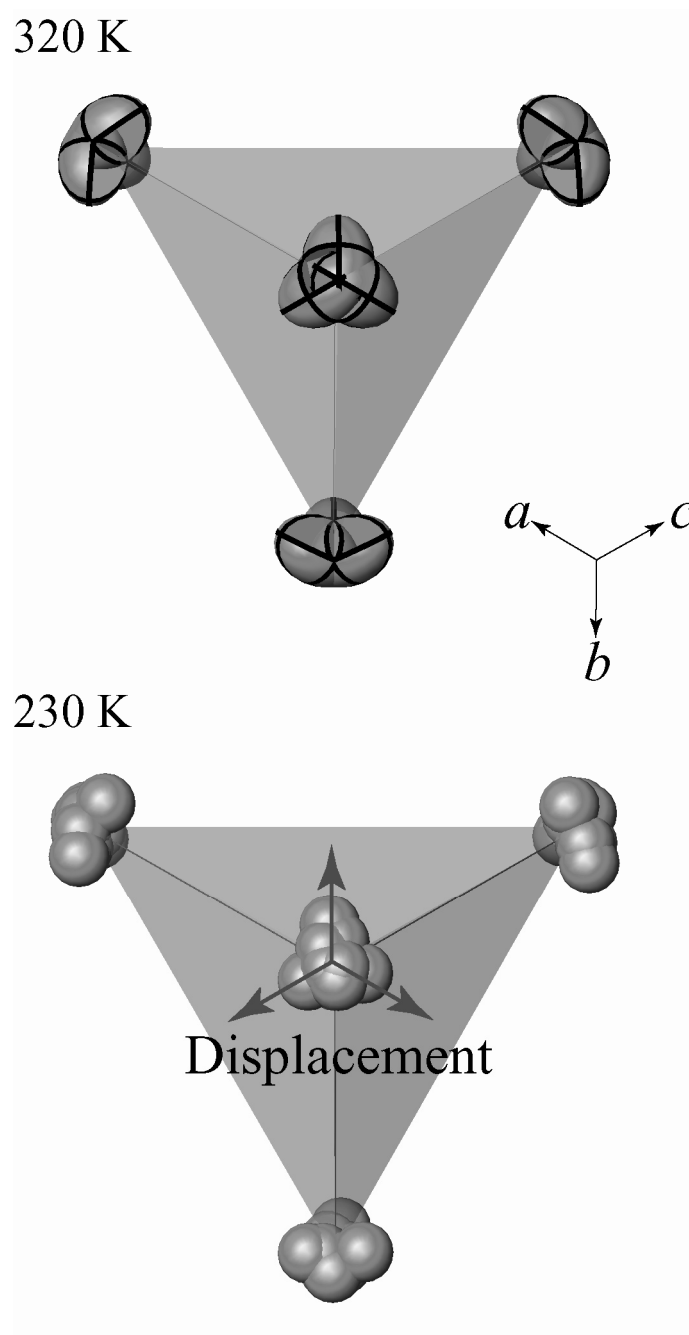


Fig. 2.22. Statistical distribution of oxygen atoms at 320 K and those at 230 K superimposed onto a tetrahedron by the translational operation.

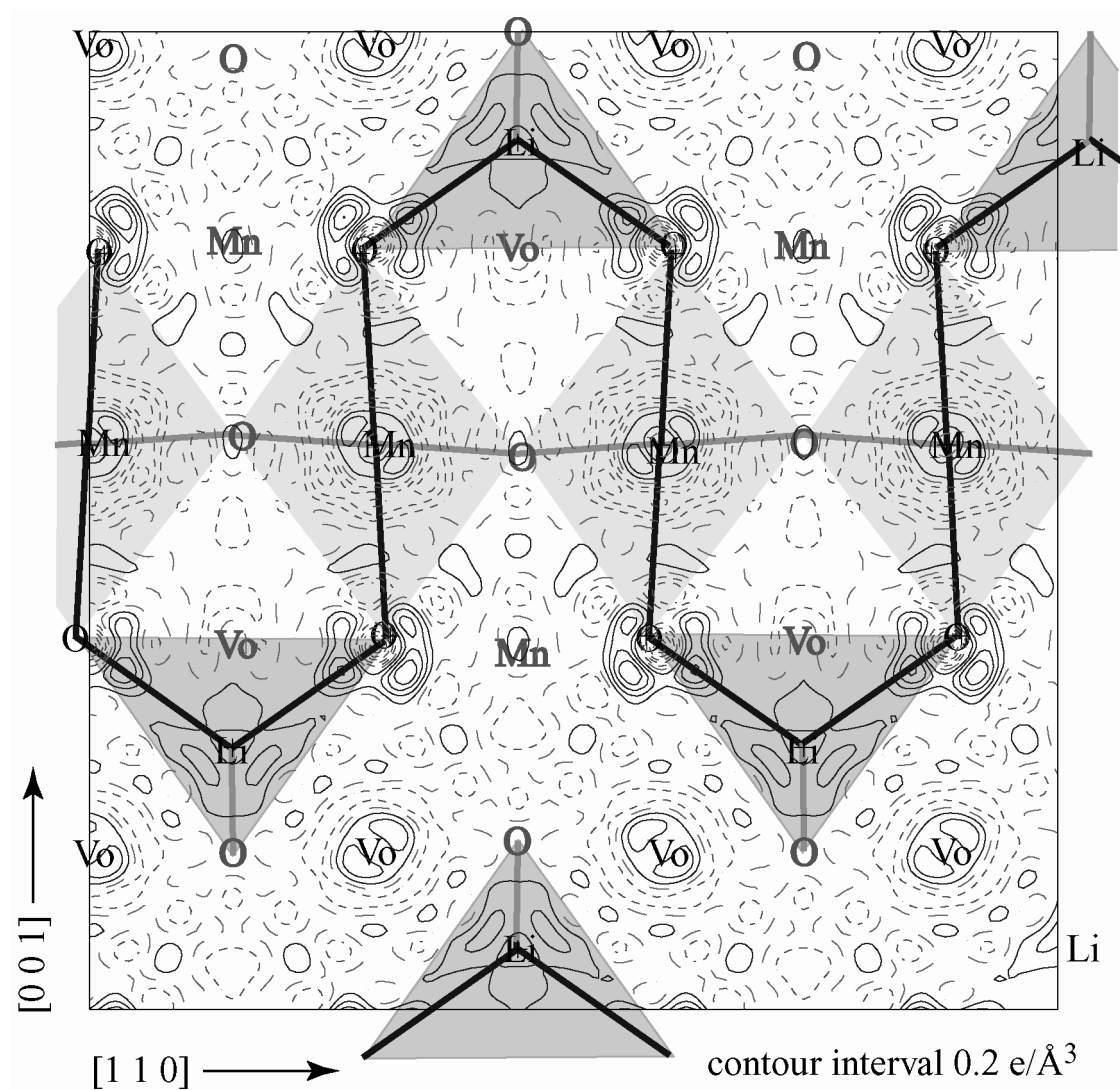


Fig. 2.23. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the ideal spinel model (Mo $K\alpha$).

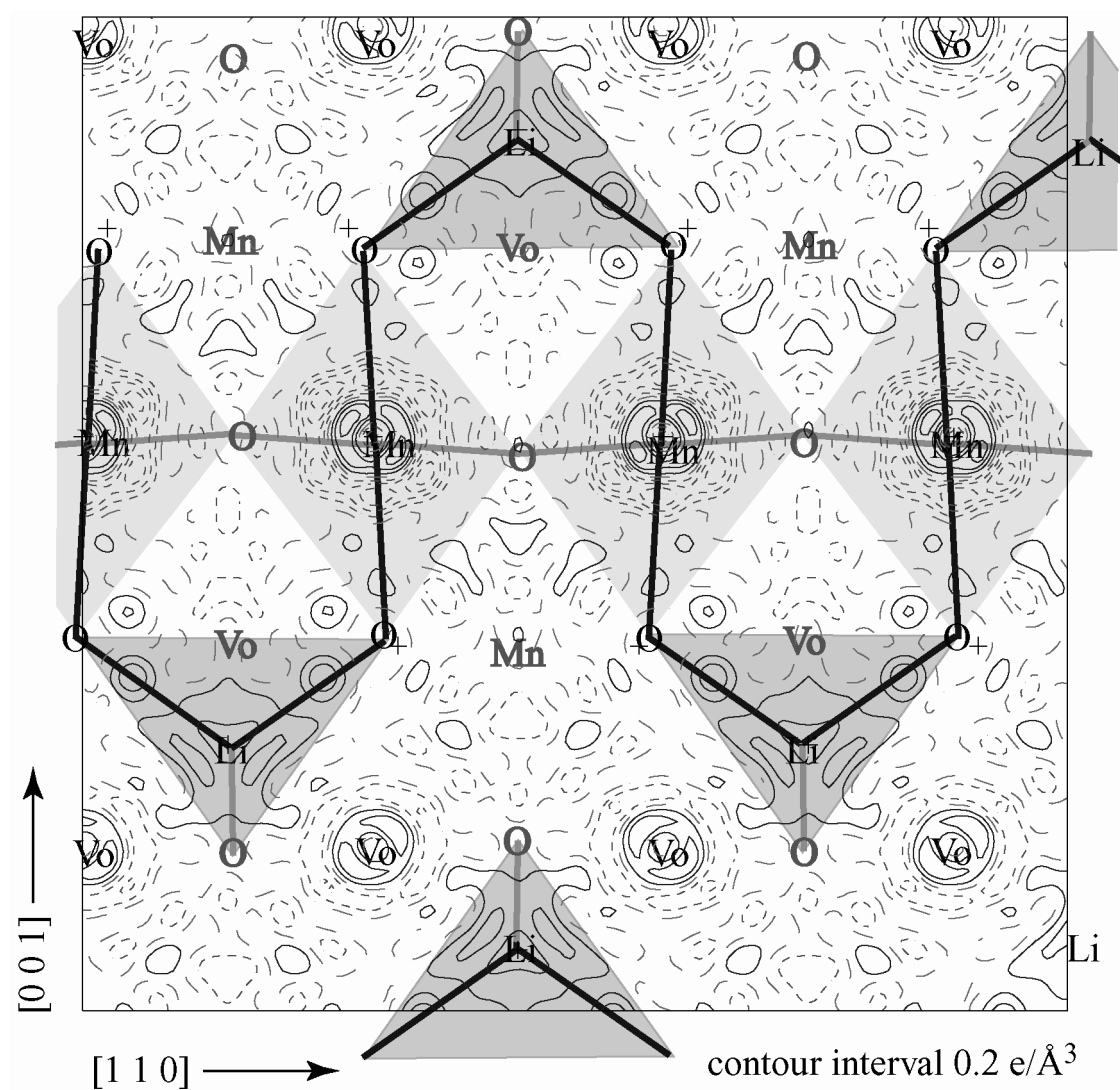


Fig. 2.24. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the 96g model (Mo $K\alpha$).

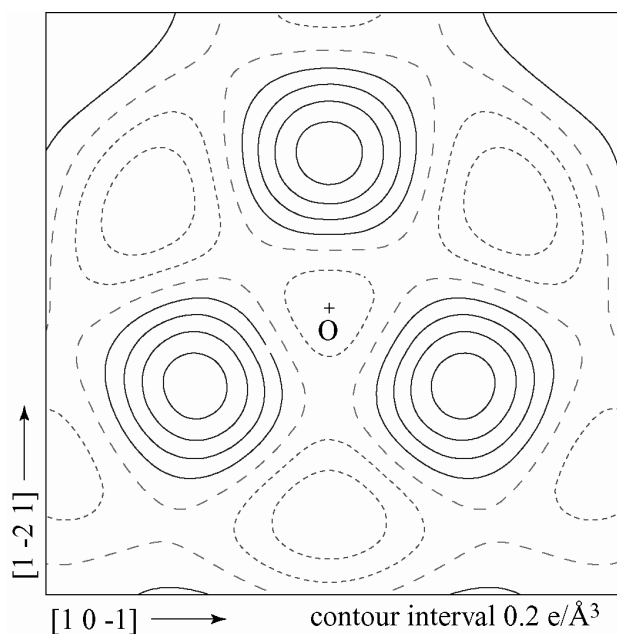


Fig. 2.25. Difference Fourier map of a $1.5 \times 1.5\ \text{\AA}^2$ section perpendicular to three-fold axis at $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $0.2\ \text{e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from ideal spinel model (Mo $K\alpha$).

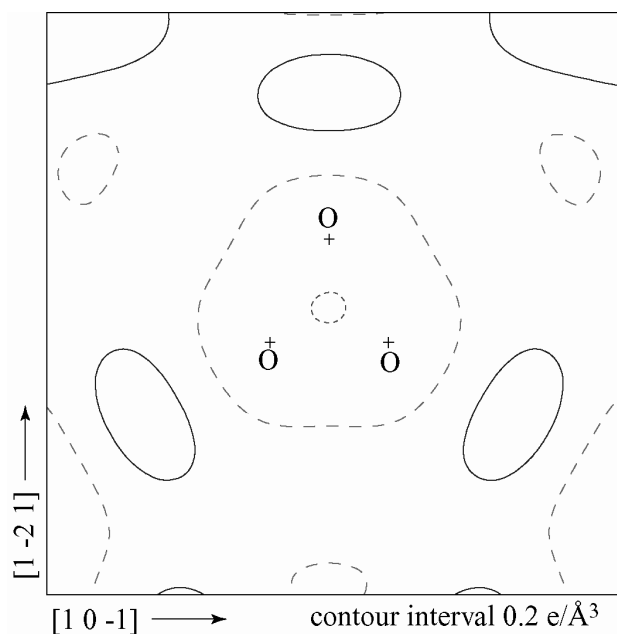


Fig. 2.26. Difference Fourier map of a $1.5 \times 1.5\ \text{\AA}^2$ section perpendicular to three-fold axis at $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $0.2\ \text{e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the 96g model (Mo $K\alpha$).

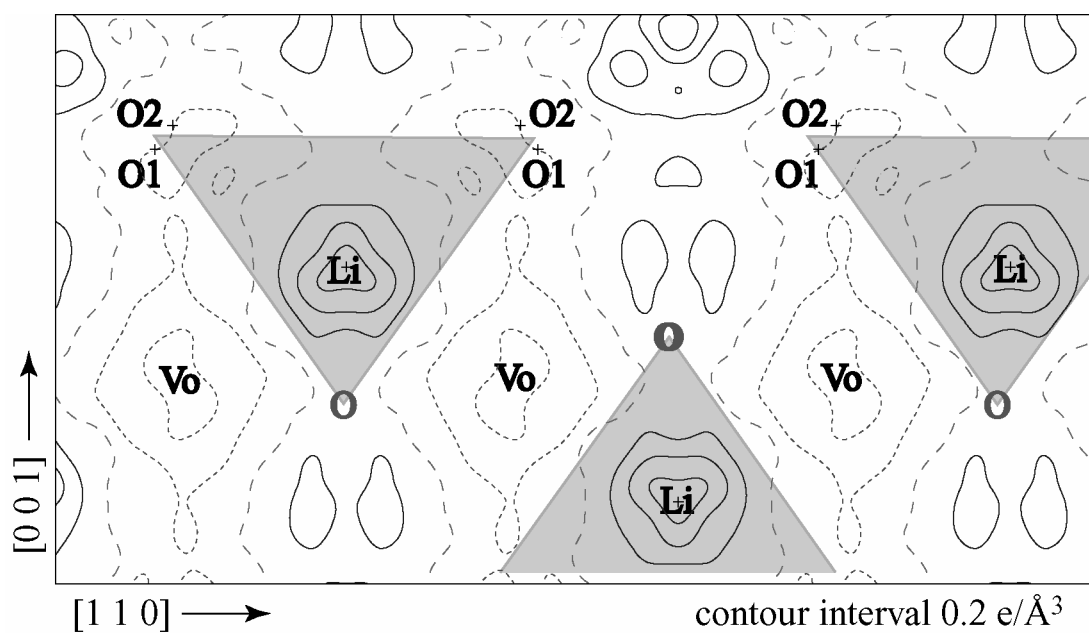


Fig. 2.27. Difference Fourier map of a $5.0 \times 9.2 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the 96g+96g model.

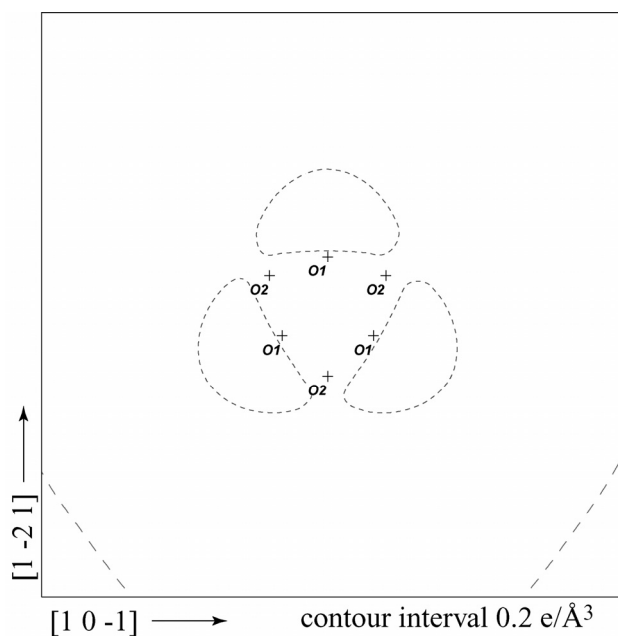


Fig. 2.28. Difference Fourier map of a $1.5 \times 1.5 \text{ \AA}^2$ section perpendicular to three-fold axis at $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the 96g+96g model.

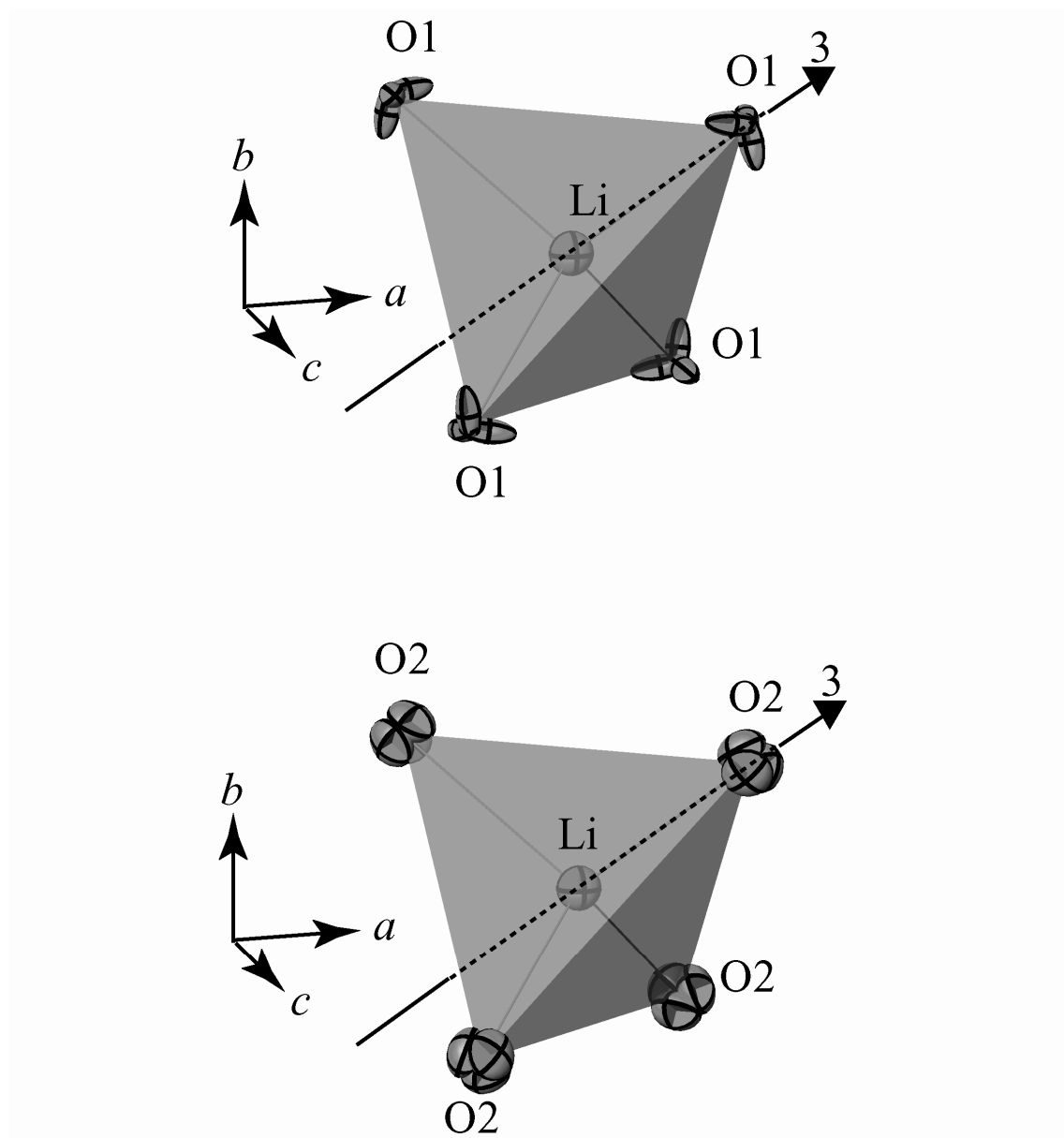


Fig. 2.29. Statistical distribution of O1 and O2 obtained from the 96g+96g model.

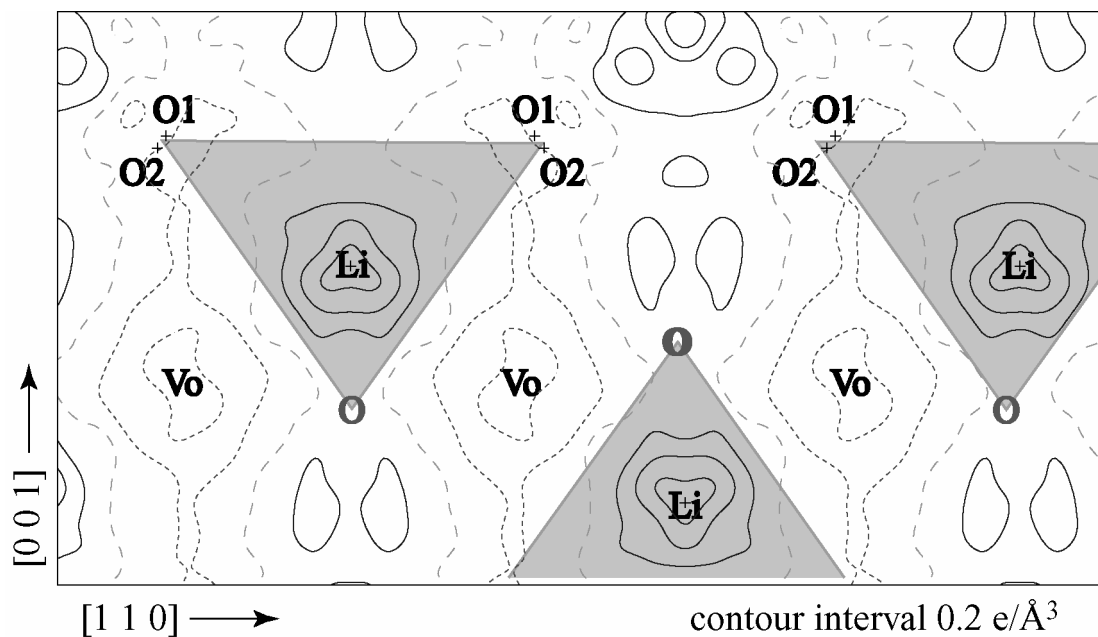


Fig. 2.30. Difference Fourier map of a $5.0 \times 9.2 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the $32e+96g$ model

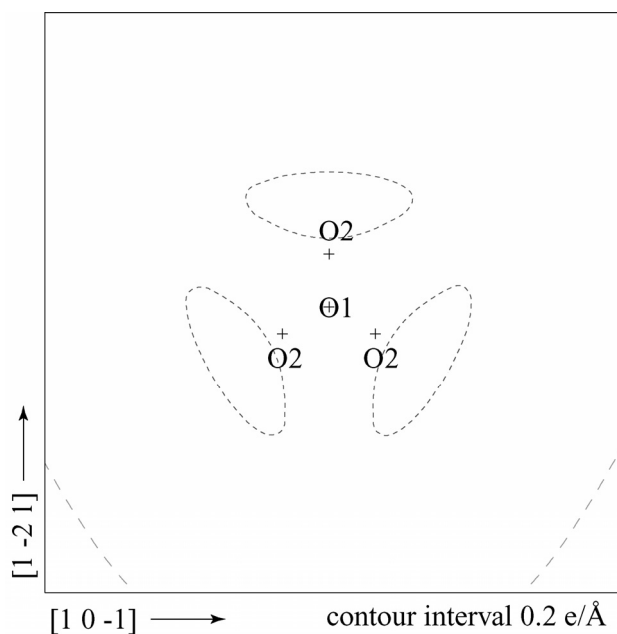


Fig. 2.31. Difference Fourier map of a $1.5 \times 1.5 \text{ \AA}^2$ section perpendicular to three-fold axis at $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the $32e+96g$ model.

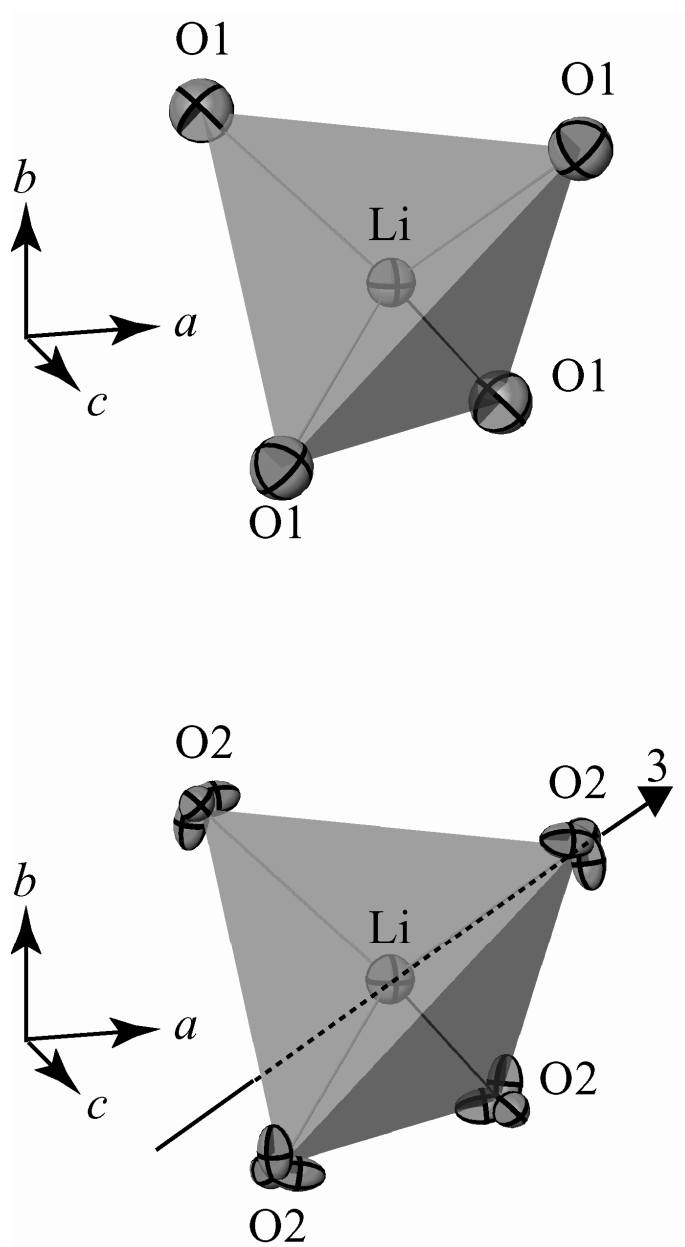


Fig. 2.32. Statistical distribution of O1 and O2 obtained from the $32e+96g$ model.

Chapter 3.

X 線回折法による低温相 LiMn_2O_4 の構造解析

Chapter 3 X 線回折法による低温相 LiMn_2O_4 の構造解析

3.1. 低温相 LiMn_2O_4

3.1.1. 低温相 LiMn_2O_4 の構造

低温相 LiMn_2O_4 の回折強度の測定はつくば市にある高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設の BL14A において水平型四軸回折計[1]を用いて行った。波長の校正は放射光により決定された Si 標準試料の格子定数と文献値の比較により行い、 $\lambda = 0.75044 \text{ \AA}$ とした。X 線検出器には APD[2]を用い、測定は実験前に低温中に保管しておいたサンプルについて室温で行った。格子定数は $2\theta \approx 86^\circ$ の 24 個の反射を用いて決定した。測定温度は $297(1)\text{K}$ 、回折強度データは $1^\circ < 2\theta < 73^\circ$ で $k \leq 0$ の半空間である。 $2\theta < 15^\circ$ の回折データには F 格子の消滅則に矛盾する反射は観測されなかった。そこで、回折強度の測定は F 格子の消滅則 (hkl : all odd or all even) を考慮した。測定した強度データからは $Fddd$ の条件である $h00 : h = 4n$ 、 $0k0 : k = 4n$ 、 $00l : l = 4n$ に矛盾する反射も観測されなかったので、空間群は Rodríguez-Carvajal ら[3]によって報告されている $Fddd$ を用いた。実験の詳細については Table 3.1 に示した。

構造の決定は *Shelxs*[4]、パラメータの最適化には *Xtal3.7*[5]を用いた。得られた原子座標および原子変位パラメータを Table 3.2 に示す。決定された原子座標は基本的に粉末中性子回折法の値と一致していたが、単結晶 X 線回折法はより正確な三次元の電子密度分布に関する情報を与えてくれる。Rodríguez-Carvajal らが報告した粉末中性子回折では原子種毎に原子変位パラメータを固定して構造の精密化を行っているが、我々の解析では全ての独立原子について異方性の原子変位パラメータを適用でき、そこから構造に関する新たな知見を得た。O4 および O9 を除く O 原子の原子変位パラメータは $U_{eq} \approx 0.01 \text{ \AA}^2$ に収束した。O4 および O9 はそれぞれ $U_{eq} = 0.0134(13) \text{ \AA}^2$ 、 $U_{eq} = 0.0176(15) \text{ \AA}^2$ と大きく、特に U_{11} 成分が $U_{11} = 0.0150(14) \text{ \AA}^2$ 、 $U_{11} = 0.0284(18) \text{ \AA}^2$ という著しい異方性を示している (特に O9 は U_{22}

および U_{33} のおよそ 2.3 倍)。これは本研究により初めて明らかになった結果で、次項で述べる O4 および O9 原子の統計的分布を示唆していた。原子座標は直接的に結合長に影響を与えるため、Mn の原子価に大きく影響する。Mn1 から Mn5 について計算された BVS (Bond Valence Sum) [6] はそれぞれ 3.06、3.34、3.12、3.89、3.88 であり、これを単位胞で平均すると 3.500 となる。従ってこの平均値は用いたサンプルの組成が LiMn_2O_4 であることに一致している。Rodríguez-Carvajal らは Mn4 および Mn5 は明確な Mn^{4+} であると結論付けたが、我々の結果からは Mn4 および Mn5 にも Mn^{3+} の寄与が僅かに含まれているように思われる。また BVS からは Mn1 から Mn3 については Mn^{3+} の成分を多く含んでいることが分かる。Fig. 3.1 には 5 つの独立な MnO_6 八面体において、結合長が 2.00 Å 以上の Mn-O を太い結合で示してある。Mn1 についてみると c 軸方向にほぼ平行な Mn1-O5 (2.155 Å) 結合は、Mn1-O2 (1.967 Å) および Mn1-O4 (1.939 Å) と比べて 10% 程度長くなっている。同様に Mn2 は a 軸方向、Mn3 は b 軸方向に長い結合長を持ち、これは典型的な高スピン配置の Mn^{3+} イオンに起因するヤーン-テラー歪みである。一方、Mn4 および Mn5 にはこのような傾向は見られず、BVS が 4.00 に近いこと一致している。

Fig. 3.2 はヤーン-テラー歪みによって伸長した Mn-O 結合のみを単位胞全体について示している。Mn1-O は c 軸にほぼ平行なのでこの図からは見えにくい。伸長した Mn2-O および Mn3-O はそれぞれ a 軸、 b 軸にほぼ平行である。従って a 軸および b 軸の長さは Mn-O 結合長に影響されているように思われる。Mn1、Mn2、Mn3 の位置の多重度はそれぞれ 16、32、32 であり、Mn2 と Mn3 は単位胞中に同数含まれるにも関わらず LiMn_2O_4 が低温相において正方晶ではなく斜方晶系をとる理由としては、両者における BVS の差異が考えられる。Mn2 および Mn3 の BVS はそれぞれ 3.34、3.12 であるので、Mn2 はより多くの Mn^{4+} を含んでいる。結果として、伸長した Mn2-O 平均結合長は 2.097 Å で Mn3-O の 2.177 Å に比べて短くなる。この差が a 軸、 b 軸長の違いに影響していると考えられる。

3.1.2. 電子密度分布の解析

式(2.3)の原子変位パラメータ T_n は熱振動による原子の平均変位から導かれるもので振幅が小さい時には、

$$T = \exp\left[-\left(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2klB_{23} + 2lhB_{31} + 2hkB_{12}\right)\right] \quad (3.1)$$

で表される。また変位が等方的であると仮定すると、

$$T = \exp\left[-B \sin^2 \theta / \lambda^2\right] \quad (3.2)$$

と書くことができる。原子の平均位置からの平均二乗変位を $\overline{u^2}$ とすると、 B と $\overline{u^2}$ の間には

$$B = 8\pi^2 \overline{u^2} \quad (3.3)$$

の関係がある。原子変位 u をもたらす原因としては格子の熱振動の他に、原子位置の静的乱れによる変位が挙げられる。そこで、一般には熱振動による寄与に加えて静的な乱れによる寄与があると考えて、これらの和で

$$B = 8\pi^2 \left\{ \langle u^2 \rangle_T + \langle u^2 \rangle_S \right\} \quad (3.4)$$

で表す。ここで、 $\langle u^2 \rangle_T$ は熱振動による寄与、 $\langle u^2 \rangle_S$ は静的な乱れによる寄与である。 $\langle u^2 \rangle_T$ は低温では量子効果があらわれるが、高温近似では温度 T に比例する。一方、 $\langle u^2 \rangle_S$ の温度変化は一般にあまり顕著ではない。この場合、いくつかの温度で実験的に B を求め、そ

の温度変化から 2 つの寄与を分離することができる。

Table 3.2 の O 原子の原子変位パラメータを見てみると O4 および O9 はそれぞれ $U_{11} = 0.0150(14)\text{\AA}^2$ 、 $U_{11} = 0.0284(18)\text{\AA}^2$ で、 U_{22} や U_{33} に比べてそれぞれ 1.2 倍、2.3 倍である。また O4 と O9 の U_{11} は他の O 原子の原子変位パラメータと比較しても大きい。本項ではこの異常な原子変位パラメータの原因について考察する。Fig. 3.3 a) に示したように O9 には 3 つの Mn2 が配位し、その内の 1 つはヤーン-テラー歪みによって伸長した Mn2-O9 (2.108 Å) 結合、残りの 2 つは縮められた Mn2-O9 (1.904 Å, 1.915 Å) 結合である。 U_{11} の方向は a 軸方向、すなわち伸長した Mn2-O9 とほぼ平行である。第 3.1.1 項で述べたように Mn_2O_6 八面体には Mn^{3+} に起因するヤーン-テラー歪みが見られるにも関わらず、その BVS は 3.34 であり、 Mn^{4+} の寄与も比較的多く含まれる。従って、この原子変位パラメータの異常は、 $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ (2.282 Å : Mn_3O_4)[7]、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ (1.917 Å : $\lambda\text{-MnO}_2$)[8] 結合長の違いに起因する O 原子位置の統計的分布によるものと考えられた。そこで放射光を用いて 230K の回折データを測定し、原子変位パラメータの温度依存性を調べることでこの問題を検討した。測定の詳細と結果は Table 3.4 に、原子座標と原子変位パラメータは Table 3.5 に示した。O 原子の原子変位パラメータについてみると、O4、O9 の U_{11} を除く全ての O 原子の U_{11} 、 U_{22} 、 U_{33} の値は減少している。一方、O4 の U_{11} は 297K と 230K でそれぞれ $0.0150(14)\text{\AA}^2$ 、 $0.0133(6)\text{\AA}^2$ 、O9 の U_{11} は $0.0284(18)\text{\AA}^2$ 、 $0.0274(9)\text{\AA}^2$ と誤差範囲で一致し、温度依存性はほとんど観測されなかった。式(3.4)で示したように原子変位パラメータは熱振動による寄与と静的乱れの寄与に分けることができ、原子の熱振動は高温近似では温度 T に比例する。従って O4 および O9 の原子変位パラメータが温度依存性をほとんど示さないことは、 U_{11} 方向 (a 軸方向) に大きな熱振動をしているのではなく、 a 軸方向に変位した平衡位置の周りに統計的分布をもっていることを示している。Fig. 3.3 には 230K と 297K との原子変位パラメータの大きさの違いを示した。O4 と O9 の楕円体には、温度の変化による大きさの違いが a 軸方向にはあまり見られない。一方、その他の O 原子については、297K に比べて 230K の方が楕円体の大きさが小さくな

っている様子がわかる。

Fig. 3.4 a)に 230K における $(\bar{1}10)$ 面の差フーリエ合成図を示す。差フーリエ合成図には、 U_{11} 方向に沿って O9 から約 $\pm 0.3 \text{ \AA}$ 離れた位置に高さ $0.8 \text{ e/\AA}^3$ の電子過剰の山が観測されている。これは原子の熱振動を調和楕円体として完全には近似できず、先に得られた原子変位パラメータの温度依存性を考慮すると、ここでも原子の統計的分布を暗示しているように思われる。原子の統計的分布をより分かりやすくするために、Fig. 3.4 b)には等方性の原子変位パラメータを用いて得られた $(\bar{1}10)$ 面の差フーリエ合成図を示した。ここでは Mn2-O9 を結ぶ直線上に $+3.2 \text{ e/\AA}^3$ の残差電子密度が、O9 から $-0.38 \text{ \AA}$ 、 $0.32 \text{ \AA}$ の位置に観測された。ここで観測された電子密度過剰の山は直接 O 原子の位置を表している訳ではない。その例を Fig. 3.5 に模式的に示した。 $g(r) = A \exp\left[-\{(r-b)/c\}^2\right]$ で表される原点から $\pm 0.1 \text{ \AA}$ に中心をもつ 2 つの正規分布 (A, B) の重ね合わせは実線で示したような分布 (正規分布ではない) となる。この分布と四角でプロットした正規分布 C との差をとると、 $\pm 0.24 \text{ \AA}$ の位置に残差ピークの極大が観測される。Fig. 3.4 b)に見られた残差電子密度はこれと同様なピークであると考えられる。そこで次に O 原子の分布位置を調べた。Fig. 3.4 c)は O9 の位置に O 原子を置かないで差フーリエ合成を行った結果である。差フーリエ合成を行うときには、原子座標と原子変位パラメータは Table 3.5 の値に固定した。O9 の位置には O 原子を置いていないので O9 付近に観測されるのは O 原子に起因する電子密度分布である。この電子密度分布を Mn2-O9 を結ぶ 1 次元方向にプロットして Fig. 3.6 に示す。Mn2-O9 を結ぶ方向の電子密度分布は非対称な形をしており、この電子密度分布は O9 から $-0.153 \text{ \AA}$ 、 $0.107 \text{ \AA}$ にピークをもつ 2 つのガウス関数の重ね合わせで記述できた。つまり O9 原子は Mn2-O9 : $1.979 \text{ \AA}$ ($2.132 - 0.153 \text{ \AA}$) と Mn2-O9 : $2.239 \text{ \AA}$ ($2.132 + 0.107 \text{ \AA}$) の 2 つの位置に統計的に分布していることがわかった。また 2 つの分布曲線の積分比は $0.33 : 0.66$ である。Mn2 の BVS の値は 3.34 なので、この積分比は $\text{Mn}^{4+} : \text{Mn}^{3+}$ の比と一致している。同様な結果は O4 にも見られる。Fig. 3.7 a)は、等方性原子変位パラメータを用いて得られた $(\bar{1}10)$ 面の差フーリエ合成図であ

る。O4 の周りには O9 の場合と同様におよそ $\pm 0.4 \text{ \AA}$ の位置に $+1.2 \text{ e/\AA}^3$ の残差と $+2.4 \text{ e/\AA}^3$ の残差電子密度が観測されている。Fig. 3.7 b) は O4 の位置に O 原子を置かないで差フーリエ合成を行った結果である。計算の際には原子座標と原子変位パラメータは Table 3.5 の値に固定した。Fig. 3.8 には Mn2-O4 に沿った電子密度分布を示す。この電子密度分布は、 $1.961 \text{ \AA}$ と $2.150 \text{ \AA}$ にピークをもつガウス関数の重ね合わせで記述できた。このように Mn2 に配位している O9、O4 は統計的分布をもって存在しており、この分布は $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ 、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ 結合長の違いに起因していると考えられた。

3.2. サンプルの組成について

Tachibana ら[9]の報告によると、 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ の相転移温度は δ の増加に伴って上昇する。一方、Sugiyama ら[10]は、 $\delta = 0.05$ 付近で相転移温度が極少となると述べている。G. Rousse ら[11]が報告した酸素の組成が $3.972(26)$ のサンプルの相転移温度は 303K 、Shimakawa ら[12]が報告した値は 304K である。Fig. 3.9 に文献値を引用して描いた相転移温度- δ プロットを示す。相転移温度と δ の関係は文献毎に違いが見られる。第 1 章で述べたように合成条件の違いによって、スピネル型リチウムマンガン酸化物の組成は定比の LiMn_2O_4 からずれる。従って、報告されている相転移温度の違いは、実際の組成の違いによると思われる。

ここで相転移温度が Tachibana らの報告に従うと仮定し、その値を線形近似して、本研究に用いたサンプルの組成を見積もると $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.89}$ ($\delta = 0.11$) となる。Kanno ら[13]が報告した立方晶系 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.90}$ の相転移温度は降温、昇温過程でそれぞれ 298K および 311K であり、本研究に用いたサンプル ($294(1) \text{ K}$ 、 $310(1) \text{ K}$) と比較的近い。Kanno らは $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.90}$ の粉末中性子回折から、O 原子はスピネル配置である $32e$ 席の他に $8b$ 席にも存在すると報告している。占有率はそれぞれ $0.967(3)$ 、 $0.028(2)$ である。同様な考えに基づいて X 線回折データを使って、Li と Mn の原子座標および原子変位パラメータは 96g モデルを用いて精密化

した値 (Table 2.7) に固定するという制約条件のもと、O 原子の座標、原子変位パラメータ、占有率の精密化をした。その結果、96g 席の占有率は 0.338(2) となり定比 (0.333) からの有意な差は観測されなかった。しかしながら、8b 席には $\Delta\rho_{\max}$ である残差電子密度の極大が観測され、これは O 原子の存在を示唆している可能性がある。Fig. 3.10 には 8b 席周辺の残差電子密度分布を示した。

第 2.1 節で説明したように、占有率、原子変位パラメータ、原子座標の間には相関がある。本研究では、高温相 LiMn_2O_4 の解析において理想的スピネルモデル、構造乱れを考慮した 96g モデル共に、O 原子の占有率には定比組成からの有意な差は観測されなかった。また 297K における低温相 LiMn_2O_4 の解析結果からも O 原子の占有率に定比組成からの有意な差は観測されていない (Table 3.2)。しかしながら、230K における解析では、O 原子の占有率の平均は 0.966 で、この値から組成を見積もると $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.87}$ となる。この値は Tachibana らや Kanno らが報告した相転移温度から見積もることができる組成に近い。本研究に用いたサンプルの実際の組成については更なる検討が必要である。

第3章の参考文献

- [1] Y. Satow, and Y. Iitaka, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 2390.
- [2] S. Kishimoto, N. Ishizawa, and T. P. Vaalsta, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 384.
- [3] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, and M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4660.
- [4] G. M. Sheldrick (1997). SHELXS97. University of Göttingen, Germany.
- [5] S. R. Hall, D. du Boulay, and R. Olthof-Hazekamp (2000). Editors. *Xtal3.7*. University of Western Australia, Perth: Lamb. URL: <http://Xtal.crystal.uwa.edu.au/>.
- [6] I. D. Brown, and D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41** (1985) 244.
- [7] D. Jarosch, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 711.
- [8] C. Fong, B. J. Kennedy, and M. M. Elecombe, *Zeitschrift für Kristallographie* **209** (1994) 941.
- [9] M. Tachibana, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, M. Yonemura, and R. Kanno, *Phys. Rev. B* **68**, (2003) 094421.
- [10] J. Sugiyama, T. Atsumi, A. Koiwai, T. Sasaki, T. Hioki, S. Noda, and N. Kamegashira, *J. Phys. Condens. Matter* **9** (1997) 1729.
- [11] G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodríguez-Carvajal, and M. Hervieu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (1999) 6.
- [12] Y. Shimakawa, T. Numata, and J. Tabuchi, *J. Solid State Chem.* **131** (1997) 138.
- [13] R. Kanno, A. Kondo, M. Yonemura, R. Gover, Y. Kawamoto, M. Tabuchi, T. Kamiyama, F. Izumi, C. Masquelier, and G. Rousse, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 542.

その他の参考文献

- [14] *International Tables for Crystallography Vol. C* (2004).
- [15] S. Sasaki, KEK Report 90-16. National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba 7-26, Japan (1990).
- [16] 桜井敏雄、X線結晶解析、昇華房 (1967).
- [17] 桜井敏雄、X線結晶解の手引き析、昇華房 (1983).
- [18] 日本結晶学会、結晶解析ハンドブック、共立出版 (1999).
- [19] C. Giacovazzo *et al.*, *Fundamentals of crystallography second edition*, Oxford University Press (2002).

Table 3.1. Crystal data, experimental conditions and results of refinement at 297 K.

<i>Crystal data</i>	
Formula	LiMn_2O_4
Temperature /K	297
Crystal system, space group	Orthorhombic, $Fddd:2$
a /Å	24.7550 (9)
b /Å	24.8832 (9)
c /Å	8.2003 (3)
V /Å ³	5051.3 (3)
Z	72
Crystal size /mm	$0.05 \times 0.05 \times 0.05$
<i>Data collection</i>	
Diffractometer	Tsukuba BL-14A diffractometer
Radiation type (wavelength / Å)	Synchrotron (0.75044)
2θ range /deg.	$2\theta < 73$
Measured / independent reflections	10732 / 2642
Reflections with $F > 3\sigma(F)$	1557
R_{int}	0.025
h	$-39 \rightarrow 39$
k	$-39 \rightarrow 0$
l	$-12 \rightarrow 12$
<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.038 / 0.038 (1549)
S	3.20
Parameters	147
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$	$3.05 \text{ e } \text{\AA}^{-3} / -0.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Table 3.2. Atomic positions and displacement parameters at 297 K.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Occupancy
Mn1	0.25	0.25	0.5	0.0092(4)	0.995(4)
Mn2	0.08098(3)	0.08515(3)	0.50078(8)	0.0097(3)	0.996(3)
Mn3	0.08407(4)	0.33028(4)	0.24970(7)	0.0093(2)	0.996(3)
Mn4	0.25330(3)	0.16797(3)	0.24552(8)	0.0087(3)	0.993(3)
Mn5	0.16670(3)	0.24425(3)	0.24413(7)	0.0083(3)	0.991(3)
Li1	0.125	0.125	0.125	0.012(6)	1.13(4)
Li2	0.375	0.2125(4)	0.375	0.011(5)	1.12(3)
Li3	0.2057(4)	0.375	0.375	0.011(5)	1.13(3)
Li4	0.2904(3)	0.2941(4)	0.1238(7)	0.011(3)	1.13(2)
O1	0.17421(13)	0.16794(14)	0.2618(4)	0.0106(12)	1.002(7)
O2	0.07879(13)	0.00779(13)	0.4798(4)	0.0112(12)	0.992(6)
O3	0.07873(15)	0.33193(14)	0.4818(4)	0.0119(12)	0.999(7)
O4	0.25251(16)	0.17247(12)	0.4771(4)	0.0134(13)	0.997(7)
O5	0.00630(12)	0.00677(12)	0.2387(4)	0.0109(13)	0.998(7)
O6	0.25616(14)	0.09018(12)	0.2385(4)	0.0104(13)	0.997(7)
O7	0.16281(14)	0.32326(12)	0.2352(3)	0.0109(13)	0.994(7)
O8	0.09041(11)	0.24386(12)	0.2346(4)	0.0109(13)	0.998(6)
O9	0.08407(19)	0.16142(13)	0.5160(4)	0.0176(15)	1.000(7)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0.0079(4)	0.0104(3)	0.0094(5)	-0.0008(3)	-0.0010(3)	-0.0007(3)
Mn2	0.0095(3)	0.0117(3)	0.0080(3)	-0.0009(2)	-0.0010(2)	-0.0004(2)
Mn3	0.0068(2)	0.0133(2)	0.0080(3)	0.0008(2)	0.0004(2)	-0.0007(2)
Mn4	0.0069(3)	0.0112(2)	0.0081(3)	0.0001(2)	0.0004(2)	0.0002(3)
Mn5	0.0061(3)	0.0104(2)	0.0083(3)	0.0005(2)	-0.0002(3)	0.0008(2)
Li1	0.012(7)	0.020(7)	0.005(6)	0	0	0
Li2	0.008(4)	0.016(5)	0.008(4)	0	-0.002(4)	0
Li3	0.011(5)	0.016(5)	0.006(4)	0	0	-0.001(3)
Li4	0.009(3)	0.014(3)	0.011(3)	0.000(2)	-0.002(3)	0.002(3)
O1	0.0080(13)	0.0123(11)	0.0114(12)	-0.0010(10)	0.0015(10)	-0.0016(11)
O2	0.0109(13)	0.0134(12)	0.0093(12)	0.0013(10)	0.0005(13)	0.0007(11)
O3	0.0076(13)	0.0165(12)	0.0114(11)	-0.0004(11)	0.0018(12)	0.0007(12)
O4	0.0150(14)	0.0139(13)	0.0114(13)	0.0031(12)	-0.0010(12)	0.0008(12)
O5	0.0077(12)	0.0138(12)	0.0112(16)	-0.0005(10)	-0.0001(11)	-0.0024(11)
O6	0.0075(13)	0.0121(12)	0.0115(14)	-0.0005(9)	-0.0012(11)	0.0000(11)
O7	0.0075(13)	0.0139(13)	0.0113(13)	0.0005(11)	0.0007(11)	-0.0017(10)
O8	0.0061(12)	0.0155(13)	0.0110(13)	-0.0018(9)	-0.0004(11)	0.0009(11)
O9	0.0284(18)	0.0113(12)	0.0131(13)	0.0019(13)	-0.0028(15)	-0.0014(11)

Table 3.3. Bond lengths at 297 K.

Interatomic pair	Bond length / Å	Interatomic pair	Bond length / Å
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O2}^{\text{ii}}$	1.967 (3)	$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O6}^{\text{ix}}$	1.931 (3)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O4}^{\text{i}}$	1.939 (3)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{i}}$	1.913 (3)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{ii}}$	2.155 (3)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O2}^{\text{ii}}$	1.936 (3)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O2}^{\text{iii}}$	1.967 (3)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{ii}}$	1.907 (3)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O4}^{\text{iv}}$	1.939 (3)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O7}^{\text{i}}$	1.970 (3)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{iii}}$	2.155 (3)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O8}^{\text{i}}$	1.890 (3)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O1}^{\text{i}}$	1.966 (3)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O8}^{\text{x}}$	1.884 (3)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O2}^{\text{ii}}$	1.933 (3)	$\text{Li1}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{i}}$	1.971 (3)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O4}^{\text{i}}$	2.085 (4)	$\text{Li1}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{ii}}$	1.971 (3)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O9}^{\text{i}}$	2.108 (5)	$\text{Li1}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{ix}}$	1.971 (3)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O9}^{\text{ii}}$	1.904 (3)	$\text{Li1}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{x}}$	1.971 (3)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O9}^{\text{v}}$	1.915 (3)	$\text{Li2}^{\text{iv}}\text{--O2}^{\text{ii}}$	2.000 (6)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O3}^{\text{vii}}$	2.194 (4)	$\text{Li2}^{\text{iv}}\text{--O3}^{\text{v}}$	1.978 (6)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O6}^{\text{i}}$	1.947 (4)	$\text{Li2}^{\text{iv}}\text{--O3}^{\text{i}}$	1.978 (6)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O7}^{\text{viii}}$	1.936 (3)	$\text{Li2}^{\text{iv}}\text{--O2}^{\text{xi}}$	2.000 (6)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O3}^{\text{vi}}$	1.908 (3)	$\text{Li3}^{\text{iv}}\text{--O4}^{\text{i}}$	1.984 (6)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O7}^{\text{vi}}$	1.961 (4)	$\text{Li3}^{\text{iv}}\text{--O7}^{\text{iv}}$	2.024 (6)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O8}^{\text{vi}}$	2.160 (3)	$\text{Li3}^{\text{iv}}\text{--O7}^{\text{viii}}$	2.024 (6)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{i}}$	1.962 (3)	$\text{Li3}^{\text{iv}}\text{--O4}^{\text{xi}}$	1.984 (6)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O3}^{\text{vii}}$	1.871 (4)	$\text{Li4}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{ii}}$	1.955 (9)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O4}^{\text{i}}$	1.903 (3)	$\text{Li4}^{\text{i}}\text{--O6}^{\text{xii}}$	1.968 (8)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{ii}}$	1.888 (3)	$\text{Li4}^{\text{i}}\text{--O8}^{\text{vii}}$	1.931 (8)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O6}^{\text{i}}$	1.938 (3)	$\text{Li4}^{\text{i}}\text{--O9}^{\text{vii}}$	1.938 (8)

Table 3.4. Crystal data, experimental conditions and results of refinement at 230 K.

<i>Crystal data</i>	
Formula	LiMn_2O_4
Temperature /K	230
Crystal system, space group	Orthorhombic, $Fddd:2$
a /Å	24.7635 (5)
b /Å	24.8618 (5)
c /Å	8.1995 (2)
V /Å ³	5048.15 (19)
Z	72
Crystal size /mm	0.03×0.03×0.03
<i>Data collection</i>	
Diffractometer	Tsukuba BL-14A diffractometer
Radiation type (wavelength / Å)	Synchrotron (0.75064)
2θ range /deg.	$2\theta < 100$
Measured / independent reflections	13845 / 5641
Reflections with $F > 3\sigma(F)$	3313
R_{int}	0.021
h	$-50 \rightarrow 50$
k	$-50 \rightarrow 30$
l	$-16 \rightarrow 1$
<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F / wR_F (reflections)	0.027 / 0.023 (3313)
S	6.483
Parameters	148
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.002
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$	$0.93 \text{ e } \text{\AA}^{-3} / -1.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Table 3.5. Atomic positions and displacement parameters at 230 K.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Occupancy
Mn1	0.25	0.25	0.5	0.0051(1)	1.022(4)
Mn2	0.08082(1)	0.08549(1)	0.50089(4)	0.00472(8)	1.028(4)
Mn3	0.08417(1)	0.33016(1)	0.24968(4)	0.00450(8)	1.028(4)
Mn4	0.25341(1)	0.16798(1)	0.24512(4)	0.00402(8)	1.027(4)
Mn5	0.16673(1)	0.24386(1)	0.24381(3)	0.00405(8)	1.027(4)
Li1	0.125	0.125	0.125	0.010(3)	1.08(5)
Li2	0.375	0.2130(2)	0.375	0.002(2)	1.17(3)
Li3	0.2051(2)	0.375	0.375	0.006(2)	1.12(3)
Li4	0.2901(2)	0.2943(2)	0.1228(5)	0.010(2)	1.11(2)
O1	0.17442(6)	0.16788(6)	0.2618(2)	0.0054(4)	0.968(7)
O2	0.07874(6)	0.00767(6)	0.4787(2)	0.0061(4)	0.957(8)
O3	0.07888(6)	0.33141(6)	0.4818(2)	0.0060(4)	0.963(8)
O4	0.25309(7)	0.17291(6)	0.4765(2)	0.0082(5)	0.971(8)
O5	0.00654(6)	0.00691(5)	0.2369(2)	0.0056(4)	0.961(8)
O6	0.25624(6)	0.09031(5)	0.2392(2)	0.0051(4)	0.959(8)
O7	0.16273(6)	0.32245(5)	0.2358(2)	0.0054(4)	0.981(7)
O8	0.09052(5)	0.24341(6)	0.2342(2)	0.0054(4)	0.973(8)
O9	0.0833(1)	0.16120(6)	0.5169(2)	0.0136(6)	0.966(8)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0.00526(12)	0.00439(11)	0.00551(14)	-0.00037(10)	0.00130(11)	0.00048(11)
Mn2	0.00658(9)	0.00357(8)	0.00402(8)	-0.00069(7)	-0.00055(7)	-0.00030(7)
Mn3	0.00435(8)	0.00497(7)	0.00416(8)	0.00063(6)	0.00019(7)	-0.00063(7)
Mn4	0.00432(9)	0.00382(7)	0.00393(9)	0.00040(7)	-0.00033(7)	0.00034(7)
Mn5	0.00387(8)	0.00402(8)	0.00425(9)	0.00030(6)	0.00050(8)	-0.00024(7)
Li1	0.013(4)	0.011(3)	0.005(3)	0	0	0
Li2	0.0038(17)	0.0017(16)	0.0013(17)	0	0.0005(14)	0
Li3	0.006(2)	0.005(2)	0.007(2)	0	0	-0.0008(15)
Li4	0.0106(17)	0.0102(15)	0.0090(15)	0.0001(13)	-0.0012(16)	-0.0023(14)
O1	0.0056(4)	0.0048(4)	0.0056(4)	0.0001(3)	0.0002(3)	-0.0008(4)
O2	0.0073(5)	0.0057(4)	0.0052(4)	0.0003(4)	0.0005(4)	-0.0001(3)
O3	0.0056(4)	0.0065(4)	0.0058(4)	-0.0001(4)	0.0011(4)	-0.0008(4)
O4	0.0133(6)	0.0050(4)	0.0062(5)	0.0012(4)	0.0023(4)	-0.0003(4)
O5	0.0056(4)	0.0042(4)	0.0071(5)	0.0004(3)	-0.0004(4)	-0.0005(3)
O6	0.0052(4)	0.0050(4)	0.0052(4)	-0.0009(3)	-0.0003(3)	-0.0005(4)
O7	0.0071(5)	0.0042(4)	0.0048(4)	0.0006(3)	-0.0003(4)	-0.0001(3)
O8	0.0043(4)	0.0065(4)	0.0054(4)	-0.0007(3)	-0.0003(4)	-0.0005(4)
O9	0.0274(9)	0.0059(4)	0.0074(5)	0.0032(5)	-0.0063(6)	-0.0003(4)

Table 3.6. Bond lengths at 230 K.

Interatomic pair	Bond length / Å	Interatomic pair	Bond length / Å
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O2}^{\text{ii}}$	1.9668 (15)	$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O6}^{\text{ix}}$	1.9337 (16)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O4}^{\text{i}}$	1.9277 (14)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{i}}$	1.9043 (14)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{ii}}$	2.1702 (16)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O2}^{\text{ii}}$	1.9298 (16)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O2}^{\text{iii}}$	1.9668 (15)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{ii}}$	1.9008 (14)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O4}^{\text{iv}}$	1.9277 (14)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O7}^{\text{i}}$	1.9575 (14)
$\text{Mn1}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{iii}}$	2.1702 (16)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O8}^{\text{i}}$	1.8889 (14)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O1}^{\text{i}}$	1.9665 (15)	$\text{Mn5}^{\text{i}}\text{--O8}^{\text{x}}$	1.8780 (16)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O2}^{\text{ii}}$	1.9438 (14)	$\text{Li1}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{i}}$	1.9729 (14)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O4}^{\text{i}}$	2.0979 (18)	$\text{Li1}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{ii}}$	1.9729 (14)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O9}^{\text{i}}$	2.132 (2)	$\text{Li1}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{ix}}$	1.9729 (14)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O9}^{\text{ii}}$	1.8878 (16)	$\text{Li1}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{x}}$	1.9729 (14)
$\text{Mn2}^{\text{ii}}\text{--O9}^{\text{v}}$	1.9070 (18)	$\text{Li2}^{\text{iv}}\text{--O2}^{\text{ii}}$	1.997 (3)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O3}^{\text{vii}}$	2.2079 (15)	$\text{Li2}^{\text{iv}}\text{--O3}^{\text{v}}$	1.975 (3)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O6}^{\text{i}}$	1.9483 (15)	$\text{Li2}^{\text{iv}}\text{--O3}^{\text{i}}$	1.975 (3)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O7}^{\text{viii}}$	1.9419 (15)	$\text{Li2}^{\text{iv}}\text{--O2}^{\text{xi}}$	1.997 (3)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O3}^{\text{vi}}$	1.9081 (15)	$\text{Li3}^{\text{iv}}\text{--O4}^{\text{i}}$	1.993 (4)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O7}^{\text{vi}}$	1.9583 (15)	$\text{Li3}^{\text{iv}}\text{--O7}^{\text{iv}}$	2.028 (3)
$\text{Mn3}^{\text{vi}}\text{--O8}^{\text{vi}}$	2.1661 (14)	$\text{Li3}^{\text{iv}}\text{--O7}^{\text{viii}}$	2.028 (3)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O1}^{\text{i}}$	1.9610 (15)	$\text{Li3}^{\text{iv}}\text{--O4}^{\text{xi}}$	1.993 (4)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O3}^{\text{vii}}$	1.8718 (15)	$\text{Li4}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{ii}}$	1.957 (5)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O4}^{\text{i}}$	1.9015 (17)	$\text{Li4}^{\text{i}}\text{--O6}^{\text{xii}}$	1.957 (5)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O5}^{\text{ii}}$	1.8850 (13)	$\text{Li4}^{\text{i}}\text{--O8}^{\text{vii}}$	1.941 (5)
$\text{Mn4}^{\text{i}}\text{--O6}^{\text{i}}$	1.9328 (14)	$\text{Li4}^{\text{i}}\text{--O9}^{\text{vii}}$	1.930 (5)

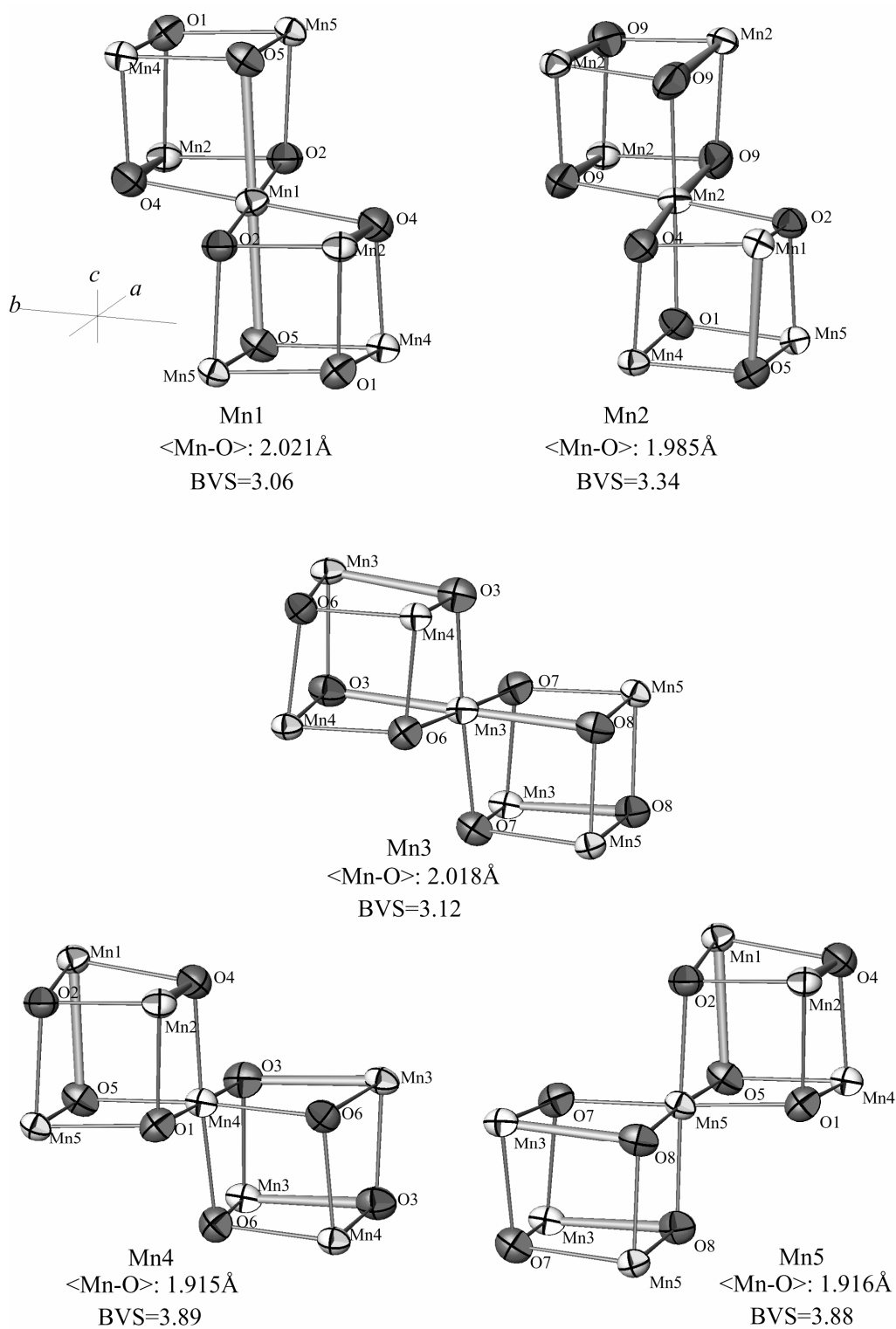


Fig. 3.1. Distorted structures around the five different Mn sites. Elongated Mn-O bonds are denoted by a bold bond. Bond valence sum is calculated using the formula:

$$BVS = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp[(d_0 - d_{ij})/0.37]$$

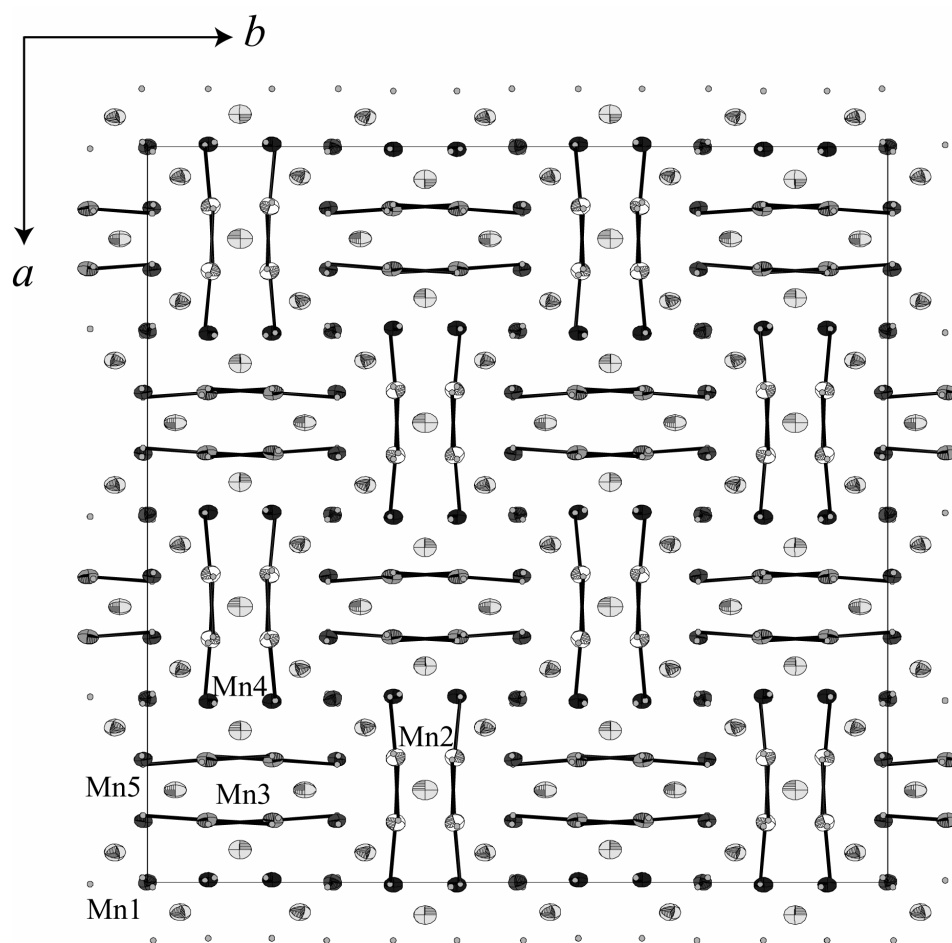
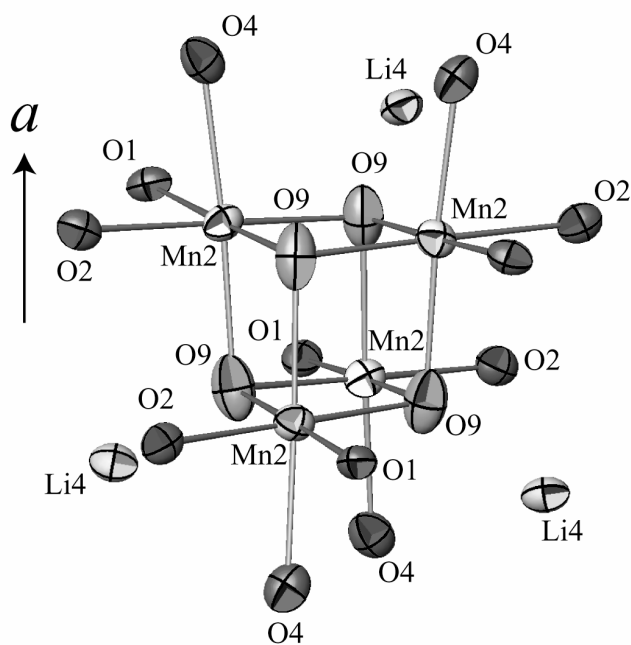


Fig. 3.2. Distribution of Mn-O bonds elongated along the d_{z^2} orbital direction due to the Jahn-Teller distortion.

a) 297K



b) 230K

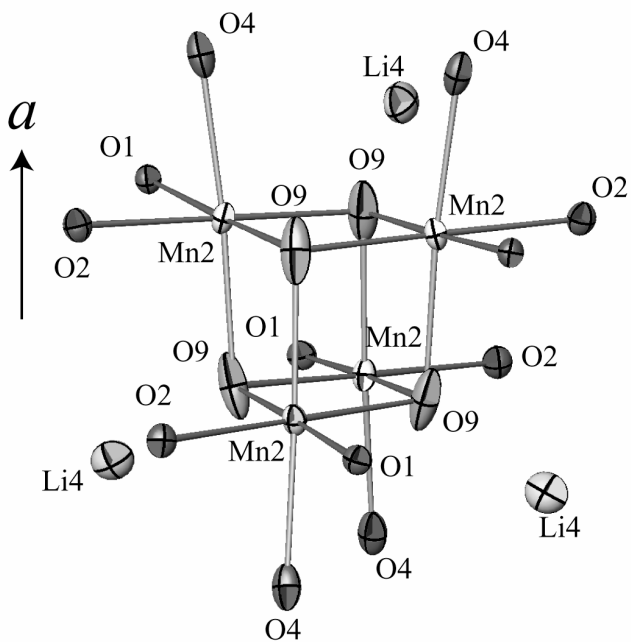


Fig. 3.3. Distorted cube with a point symmetry of 222 formed by Mn2 and O9. Elongated and contracted Mn2-O bonds due to the Jahn-Teller distortion are shown in pale gray and gray, respectively.

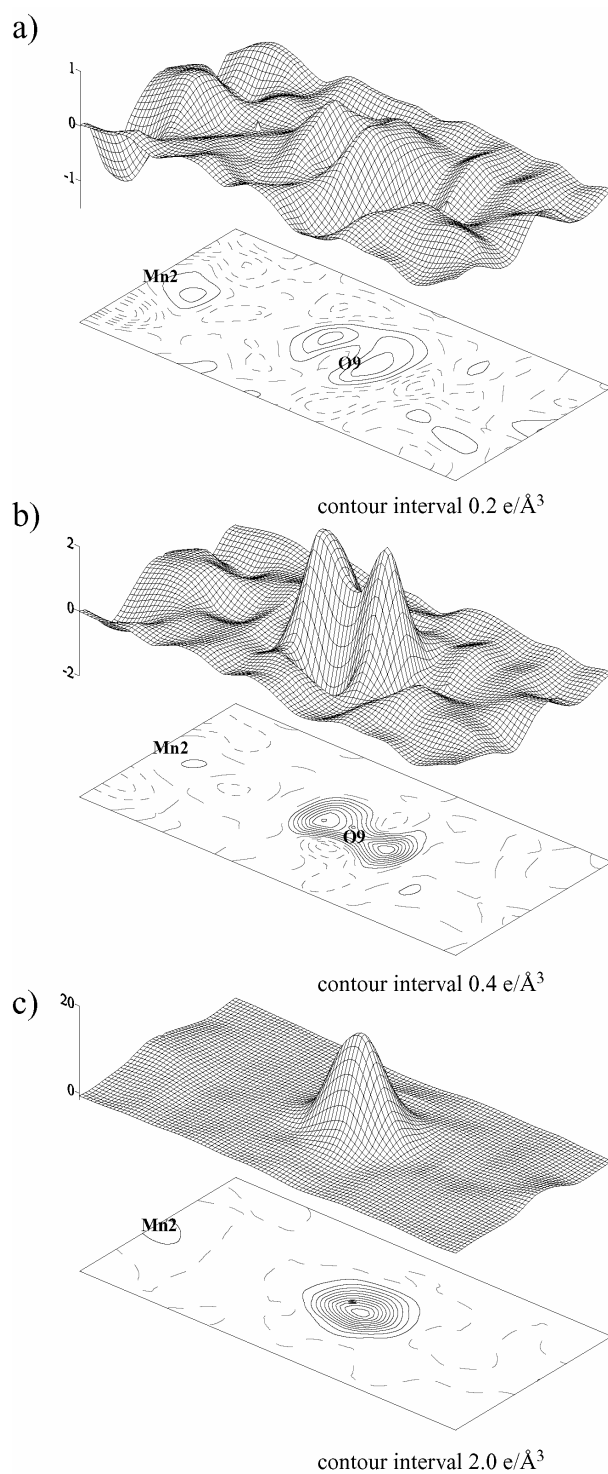


Fig. 3.4. Difference Fourier maps of a $(\bar{1}10)$ section around O9, a) refined using anisotropic displacement parameters, b) isotropic displacement parameters and c) calculated without O at O9 site.

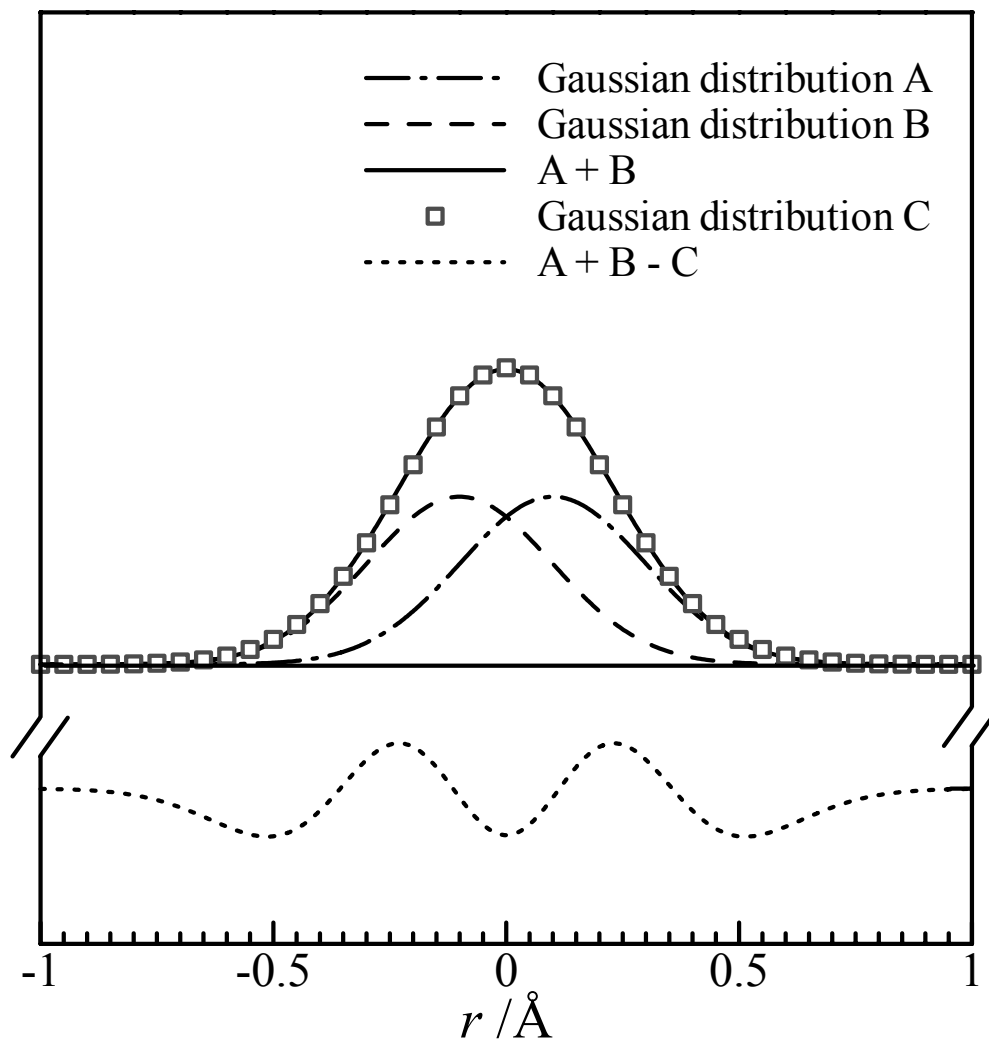


Fig. 3.5. Schematic diagram of two Gaussian profiles A and B at different positions and the difference (dotted line) between the sum of A+B (solid line) and its single Gaussian fitting profile C.

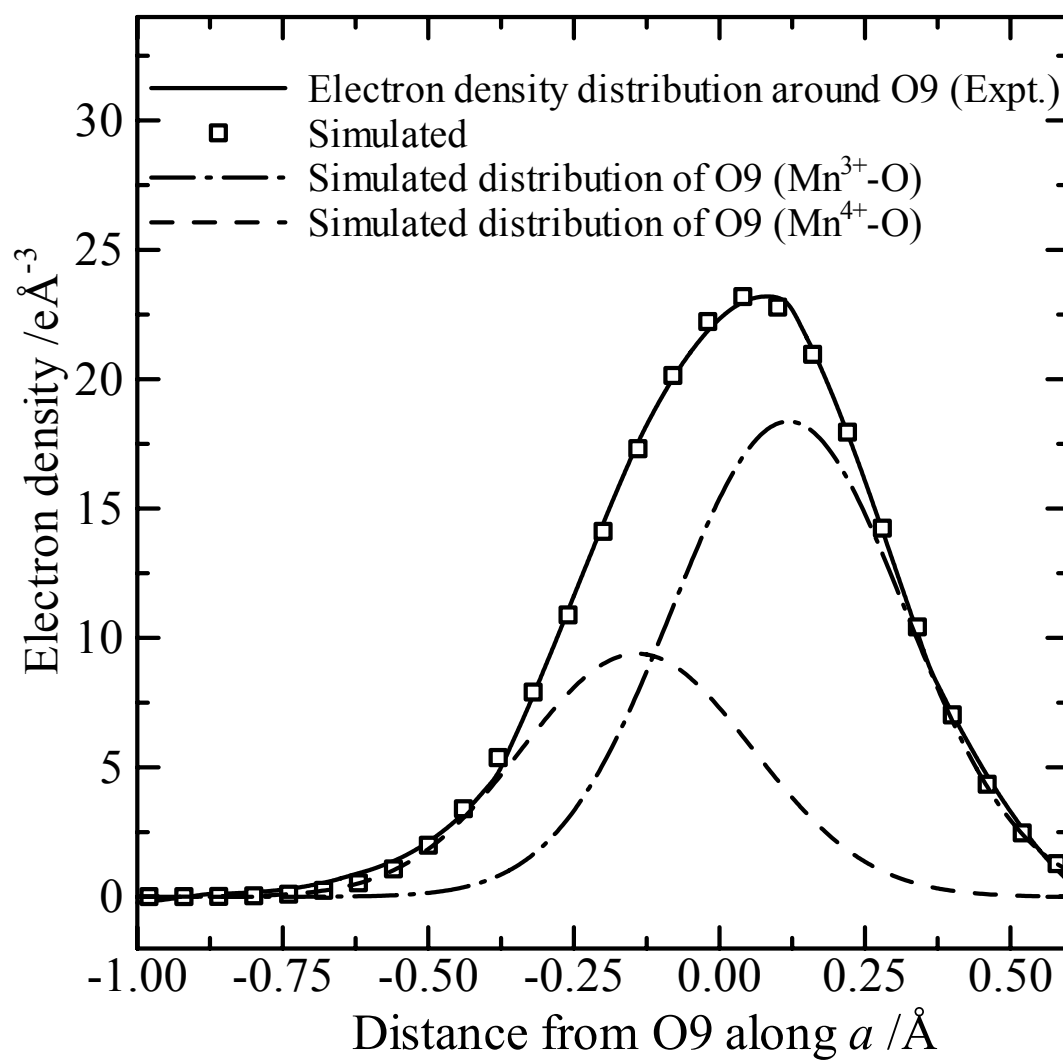


Fig. 3.6. Electron density profile of O9 along the Mn2-O9 bond direction parallel to a axis.

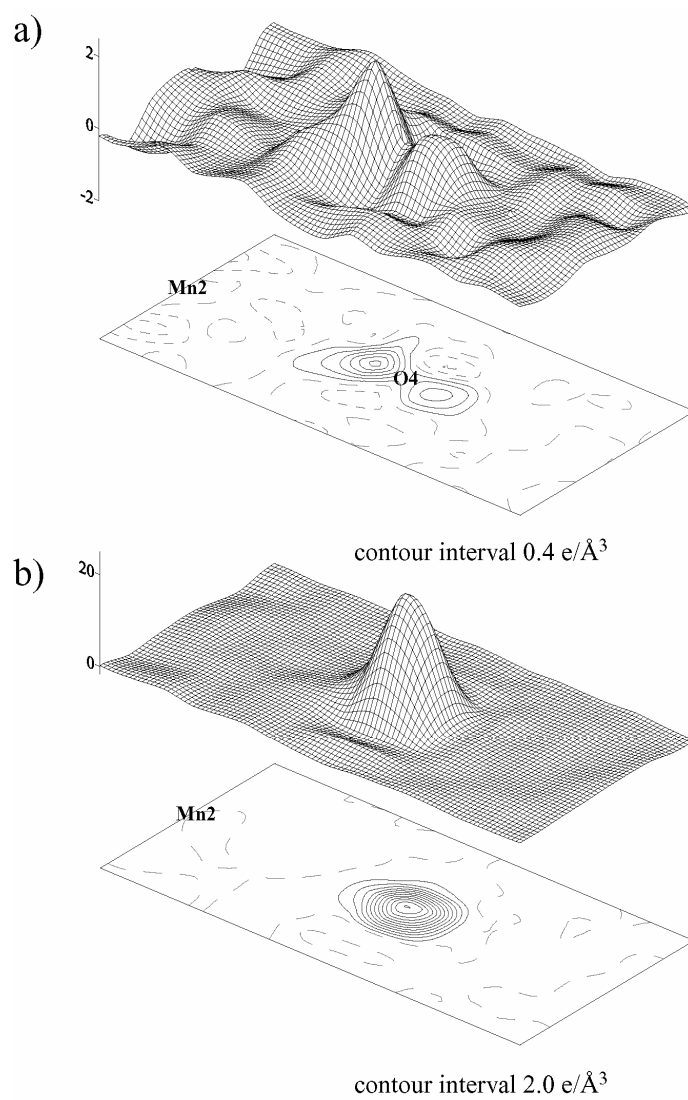


Fig. 3.7. Difference Fourier maps of a $(\bar{1}10)$ section around O4, a) refined using isotropic displacement parameters and b) calculated without O at O4.

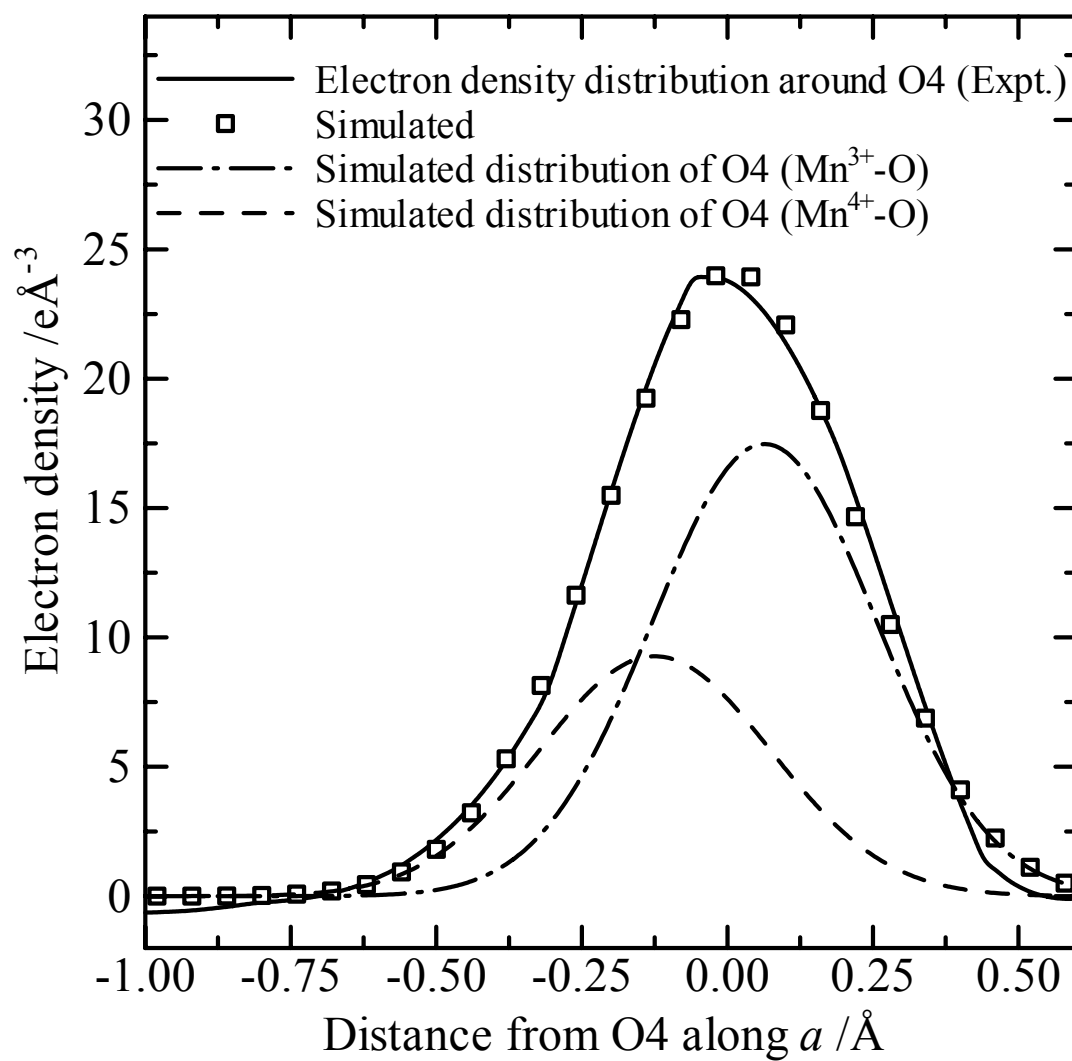


Fig. 3.8. Electron density profile of O4 along the Mn2-O4 bond direction parallel to a axis.

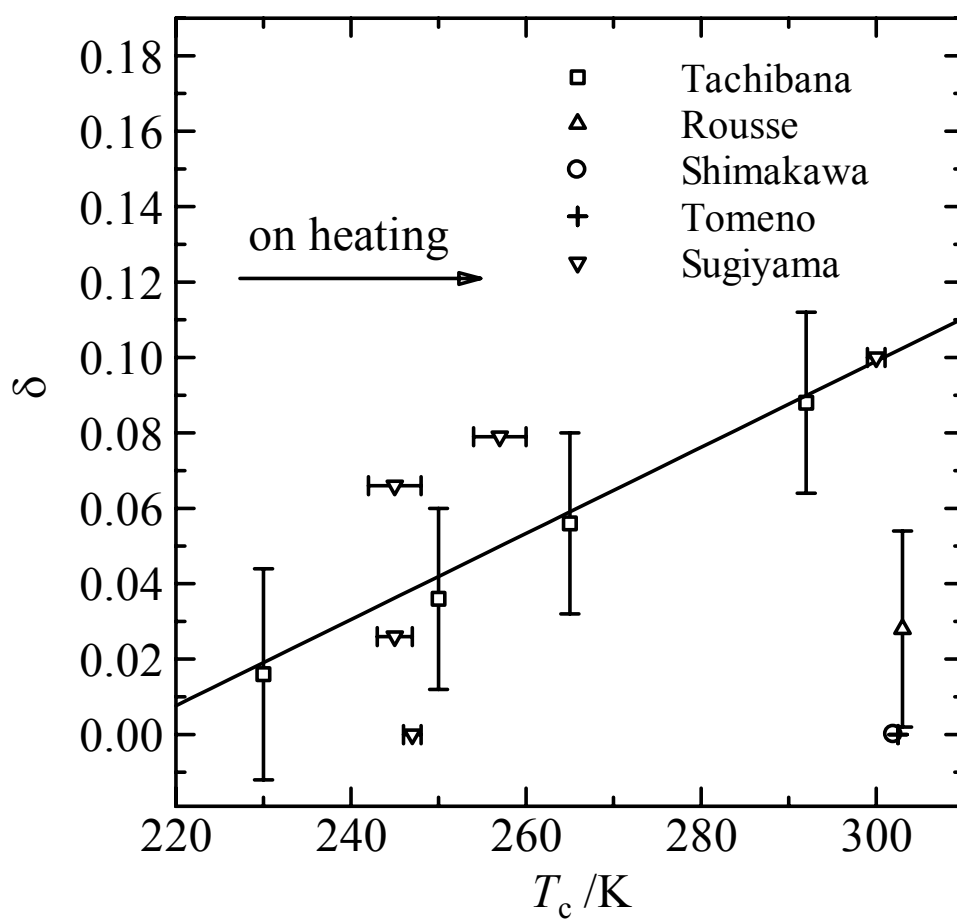


Fig. 3.9. The relationship between the phase transition temperature T_c and oxygen nonstoichiometry δ .

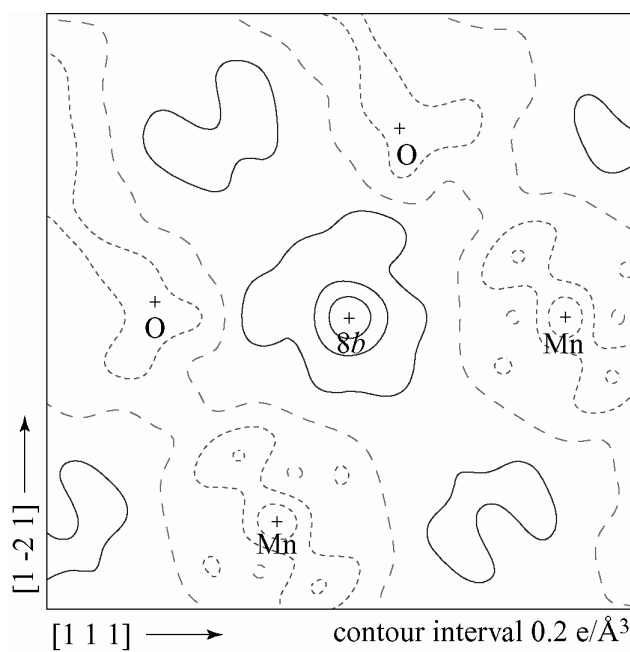


Fig. 3.10. Difference Fourier map of a $5.0 \times 5.0 \text{ \AA}^2$ section with $0.2 \text{ e / \AA}^3$ contour intervals calculated from the 96g model.

Chapter 4.

分子動力学法による Li 拡散機構の解明

Chapter 4 分子動力学法による Li 拡散機構の解明

4.1. 分子動力学法

結晶・ガラス・液体を構成している全ての原子の座標と速度を時間の関数として得ることができれば、通常の実験結果と合わせて、その物質のもつ性質がよく理解できる。実験的にはこのようなことは難しい。例えば X 線回折では、結晶格子内の原子の座標は時間平均および単位胞で空間平均されている。XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) や他の分光学的な方法では、原子や分子に関するエネルギー的な情報を与えてくれるが、三次元構造は直接には得られない。

分子動力学 (MD : Molecular Dynamics) 法は、いくつかの仮定のもとで原子の座標と速度を時間の関数として同時に得ることができ、MD 系を構成する全ての原子の個々の動きを直接追うことができるという利点をもつ。しかしながら、計算機上ではいかなる架空の系でも作り出せることから、結果の解釈には実験的な裏づけが必須である。MD 計算より得られる量としては、①温度・圧力・時間などに依存した構造、②二体相関関数、積算配位数と動径分布関数、結合角度相関、③X 線・中性子回折強度およびその干渉関数および二体干渉関数、④拡散・粘性などの輸送挙動、⑤融解・結晶化・相転移などの挙動、⑥赤外・ラマンなどの分光学的性質、⑦熱力学的性質が挙げられる。

4.1.1. 粒子の動かし方

MD 法では、ある時間 t における粒子 i の位置 $R_i(t)$ がわかる。ニュートンの第二法則より、質量 m_i の粒子に働く力 $F_i(t)$ は

$$F_i(t) = m_i \frac{d^2 R_i(t)}{dt^2} \quad (4.1)$$

であたえられる。微小時間 Δt 後の位置 $R_i(t + \Delta t)$ と、 Δt 前の位置 $R_i(t - \Delta t)$ は Taylor 展開によりそれぞれ式(4.2)、(4.3)で近似することができる。

$$R_i(t + \Delta t) = R_i(t) + \dot{R}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{R}_i(t)(\Delta t)^2}{2!} + \frac{\ddot{\ddot{R}}_i(t)(\Delta t)^3}{3!} + \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (4.2)$$

$$R_i(t - \Delta t) = R_i(t) - \dot{R}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{R}_i(t)(\Delta t)^2}{2!} - \frac{\ddot{\ddot{R}}_i(t)(\Delta t)^3}{3!} + \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (4.3)$$

式(4.2)と(4.3)を加えると、

$$R_i(t + \Delta t) = 2R_i(t) - R_i(t - \Delta t) + \ddot{R}_i(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) + \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (4.4)$$

ここで $O((\Delta t)^4)$ は Δt が十分に小さければ無視できる。従って

$$R_i(t + \Delta t) = 2R_i(t) - R_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i}(\Delta t)^2 \quad (4.5)$$

が導かれる。式(4.5)から明らかなように、時刻 t および $t - \Delta t$ における位置と時刻 t における $F_i(t)$ を知ることができれば、 $t + \Delta t$ における位置が計算できる。この操作を次々と繰り返すことで、粒子の軌跡を追うことができる。

4.1.2. 力 F_i の計算

原子間相互作用は二体、三体、 $\dots$ 、 N 体力で表される。従って N 粒子系の全ポテンシャルエネルギーは、式(4.6)で示したようにそれぞれのポテンシャルの総和で表される。

$$U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum u_2(r_i, r_j) + \sum u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (4.6)$$

ここで r_i は粒子 i の位置であり、 $\sum$ は $i < j$ や $i < j < k$ の (i, j) 、 (i, j, k) の組み合わせについての和である。本研究では三体力以上の項は考慮せず、二体ポテンシャルを用いた。粒子 i と粒子 j の距離を r_{ij} 、その間の二体ポテンシャルを $u_{ij}(r_{ij})$ で表記する。二体ポテンシャル $u_{ij}(r_{ij})$ が与えられると二体間の力 F_{ij} は、ポテンシャルの微分によって式(4.7)で記述される。

$$-F_{ij} = \vec{u}_{ij}(r_{ij}) = \vec{i} \frac{\partial u_{ij}(r_{ij})}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial u_{ij}(r_{ij})}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial u_{ij}(r_{ij})}{\partial z} \quad (4.7)$$

ここで $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ はそれぞれ x 、 y 、 z 方向の単位ベクトルである。従って粒子 i に働く力 F_i は j についての総和 $F_i = \sum_j F_{ij} \ (i \neq j)$ となる。

4.1.3. MD 計算で用いられる原子間ポテンシャル

全エネルギーや各原子間に働く力は、量子力学的には原子配置に対する電子構造から計算される。一方、MD 計算で用いられる原子間ポテンシャルでは電子レベルで考えずに、分子間力や原子間力を現実の系に近づくように試行錯誤的に決定するのが主流である。LiMn₂O₄ についてはいくつかのポテンシャル関数とパラメータが提案されている。Cygan ら [1] は式(4.8)で与えられる Lennard-Jones 型のポテンシャル関数を用いた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.8)$$

ここで、第一項はクーロン項、第二項は近接反発項、第三項は van der Waals 項である。 z_i 、 z_j はイオンの電荷で、 e は電気素量、 r_{ij} は原子 i と原子 j 間の距離を表す。Ammundsen ら[2,3] や Tachibana ら[4] は近接反発の項を式(4.9)で与えられる Born-Mayer 型のポテンシャル関数を用いた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.9)$$

ここで A_{ij} と ρ_{ij} は反発力の大きさと距離による減衰を規定するパラメータである。Suzuki ら[5] は Born-Mayer 型の近接反発項を拡張した式(4.10)で与えられる Gilbert-Ida 型[6]のポテンシャル関数を用いた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 \times (b_i + b_j) \exp\left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right] \quad (4.10)$$

ここで f_0 は定数で、 a と b はそれぞれ原子の大きさと硬さを表すパラメータである。Kaneko ら[7] や Nakayama ら[8] は $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}$) のポテンシャル関数として、Morse ポテンシャル項を加えた式(4.11)を用いた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + D\{\exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2\exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)]\} \quad (4.11)$$

ここで、第四項は共有結合をポテンシャルの方向性を無視し、Morse 型関数で表したものである。 r_{ij}^* は真空中のイオン分子におけるイオン対の平衡原子間距離程度の値が用いられる。 D はポテンシャルの深さ、 β は形状を決めるパラメータである。

上述したポテンシャルパラメータの文献値を Table 4.1 から Table 4.4 に、Li-O および Mn-O のポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 4.1 から Fig. 4.3 に示した。MD 計算において重要なのは、用いたポテンシャルが現実の系を再現していることであり、ポテンシャルの選択が成功の鍵を握っている。ポテンシャルの妥当性については実験的に得られた物性との比較により判断されるが、本研究では①Li および O 原子の分布、②時間および空間平均した原子座標、③格子定数とその温度依存性などの理由から Gilbert-Ida 型のポテンシャルを使用した。Fig. 4.4 および Fig. 4.5 には M-O (M は Li または Mn) ポテンシャルにおけるクーロン力および近接反発力の寄与を示した。ポテンシャルの深さはクーロン引力と関係していることがわかる。Lennard-Jones および Born-Mayer 型に比べて Gilbert-Ida と Gilbert-Ida+Morse 型のポテンシャル井戸が浅いのは、 z_i に用いた値が公式電荷ではなく実効電荷だからである。極少値の位置の違いは近接反発力の立ち上がり方と関係している。

4.2. 実験

4.2.1. 分子動力学計算モデル

モデル 1

XAS 実験により LiMn_2O_4 は混合原子価化合物であることが報告されている[9-12]。高温相での空間群は $Fd\bar{3}m$ (origin choice 2) [13-15]で、16d 席には Mn^{3+} および Mn^{4+} が同等の確率で

存在していると考えられている。MD 計算では $16d$ 席に Mn^{3+} と Mn^{4+} を同等の確率でランダム配置した MD セルを作成し、モデル 1 とした。モデル 1 の MD 単位胞の大きさはおよそ $33 \times 33 \times 33 \text{ \AA}^3$ で、これは LiMn_2O_4 の格子 ($a \approx 8.25 \text{ \AA}$) の $4 \times 4 \times 4$ に相当する。この MD 単位胞には O 原子が 2048 個、Mn 原子が 1024 個 ($\text{Mn}^{3+} : 512, \text{Mn}^{4+} : 512$)、Li 原子が 512 個含まれる。初期座標は粉末中性子回折により報告されている Fong ら[13]の値を用いた。MD 計算プログラムは Kawamura らによって開発された MXDORTO[16]を使用した。用いたポテンシャル関数は式(4.12)で表される Gilbert-Ida 型[6]の二体ポテンシャルである。

$$U_{ij}(r_{ij}) = z_i z_j e^2 / r_{ij} + f_0 \times (b_i + b_j) \exp\left[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)\right] \quad (4.12)$$

第一項はクーロン項、第二項は近接反発項である。 z_i, z_j はイオンの実効電荷で、 e は電気素量、 r_{ij} は原子 i と原子 j 間の距離を表す。 f_0 は定数 ($4.1868 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$) で、 a と b はそれぞれ原子の大きさと硬さを表すパラメータである。各パラメータについては Suzuki らによって報告されている値を用い、Table 4.5 に示した[5]。原子運動の計算には Verlet 法[17]、静電相互作用の計算には Ewald 法を適用した[18]。Ewald 実空間のカットオフ半径は MD 基本セルの半分とし、短距離力のカットオフ半径は $7.5 \text{ \AA}$ とした。温度と圧力の制御はそれぞれ、原子の速度と格子定数のスケーリングにより行なった。計算時間ステップ間隔は 2 fs 、NTP アンサンブルを用い、圧力は 0.1 Mpa 、温度は種々である。

モデル 2

バルクの電気伝導の性質は $\text{Mn}^{3+}(\text{t}_{2g}^3 \text{e}_g^1)$ の e_g 電子のホッピングによる熱活性過程が支配的である[19]。そこで MD 計算のモデル 2 では、Mn の電荷が 100 ps 以降、 40 ps 毎に電気的中性を保ってランダムに変化するモデルを採用した。その他のパラメータや計算手法はモデル 1 と同じである。

モデル 3

第 1,2,3 章で述べたように LiMn_2O_4 は室温付近で相転移し、低温相では Mn の電荷は部分的に整列している。そこで MD 計算のモデル 3 では、低温相と同様に Mn の電荷を秩序的に整列させた。MD 単位胞はおよそ $3a \times 3a \times 3a$ (ここで a は高温相における格子定数 $a \approx 8.25$ Å) でこれは低温相の格子の $1 \times 1 \times 3$ に相当する。MD 単位胞には O 原子が 864 個、Mn 原子が 432 個、Li 原子が 216 個含まれる。低温相における空間群は $Fddd$ で、Mn は $16d$ 席×1、 $32e$ 席×4 の合計 5 箇所に位置している。その内 Mn^{3+} に近い席は $16d$ 席×1 と $32e$ 席×2 で、 Mn^{4+} に近い席が $32e$ 席×2 である。実際には Mn^{3+} に近い 3 つの席の間においても有効電荷は異なるが、本研究ではこれら 3 つの席が等価であると近似し、かつ電気的中性を満足させるために Mn^{3+} の有効電荷を +1.4 から +1.5 に変更した (Table 4.5)。

モデル 4

LiMn_2O_4 中の構造の乱れは Mn 混合原子価に起因すると考えられる[9-12]。Mn 混合原子価が構造の乱れに与える影響を調べるためには、全ての Mn の原子価が等価であるような架空の系との比較が必要であると考え、モデル 4 とした。モデル 4 の MD 計算での $\text{Mn}^{3.5+}$ のポテンシャルパラメータは Mn^{3+} と Mn^{4+} の平均値を用いた (Table 4.5)。MD セル中の各原子数はモデル 1 およびモデル 2 と同様で、MD セルの大きさは高温相 LiMn_2O_4 の格子 ($a \approx 8.25$ Å) の $4 \times 4 \times 4$ である。

モデル 1 から 4 を要約すると以下のようなになる。

- モデル 1 : Mn の電荷を電気的中性を保って乱数配置 (時間的変調なし)
- モデル 2 : Mn の電荷を 100ps 以降 40ps 毎に再乱数配置
- モデル 3 : Mn の電荷を低温相と同様に秩序的に配置

- モデル 4 : Mn の電荷が全て等価であると仮定

モデル 1 およびモデル 2 における Mn^{3+} および Mn^{4+} の配置は乱数発生プログラムによって作成した。モデル 1 については 5 種類の乱数を用いて MD 計算を行い、使用した乱数による依存性が少ないことを確認した。

4.3. ポテンシャルパラメータの検討

用いたポテンシャル関数およびパラメータは Suzuki らによって報告されている文献値から引用したが、確認のためにポテンシャルの妥当性について再検討した。ポテンシャルの妥当性の評価は、格子定数、原子座標、格子の熱膨張、圧縮率などが実際の系を再現することにより行われる。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) における格子定数の x 依存性は Suzuki らによって確認されているので、本研究では LiMn_2O_4 の格子の熱膨張および原子座標が現実の系を再現しているかを確認した。Fig. 4.6 に粉末 X 線回折から得られた格子定数[20]とモデル 1 の MD 計算から得られた格子定数の温度依存性を示す。MD 計算の結果は $80\text{ps} < t \leq 100\text{ps}$ の間の 10000 ステップについての a 軸、 b 軸、 c 軸長の平均値である。MD 計算から得られた LiMn_2O_4 の格子の熱膨張は、粉末 X 線回折実験の結果を良く再現している。300K における格子定数と原子座標の MD 計算値と文献値[13, 14]を Table 4.6 に載せた。MD 計算での格子定数と原子座標は、系が緩和した後の $100\text{ps} < t \leq 120\text{ps}$ 間の 10000 ステップについての平均値である。MD 計算から得られた格子定数 $a = 8.25(1)\text{\AA}$ は文献値 $a = 8.2468(2)\text{\AA}$ および $a = 8.2483(6)\text{\AA}$ を良く再現できている。また原子座標についても MD 計算と文献値の間に良い一致が見られた。

このように $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) における格子定数の x 依存性および LiMn_2O_4 における格子定数、原子座標、格子の熱膨張は、使用したポテンシャル関数とパラメータが原子間に働

く実際の力をよく再現していることを示していた。

4.4. LiMn_2O_4 の構造の乱れ

Ishizawa ら[21]は室温における $\text{LiMg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ の放射光粉末 X 線回折データを用い、Mn 原子を $16d$ 席に、O 原子を $32e$ 席に置き、Li を含めずに差フーリエ合成をおこなって電子密度分布を計算した。Fig. 4.7 にその差フーリエ合成図を示し、特徴を以下にまとめた。

- (1) Li はスピネル構造中の本来の位置である $8a$ 席から $\langle 111 \rangle$ 方向にその電子密度分布のローブを張り出し、熱振動に関する大きな非調和項をもつか、あるいは $8a$ 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に $0.14 \text{ \AA}$ 離れた 4 つの位置に統計的な分布をもって存在している。
- (2) O 原子も Li と同様に、熱振動の大きな非調和項をもつか、あるいは本来の $32e$ 席近傍に統計的な分布をもって存在している。
- (3) スピネル構造では本来空席である八面体配位の $16c$ 席からおよそ $0.35 \text{ \AA}$ 離れたところに電子密度分布の極大が観測された。すなわち、金属原子の一部がスピネル本来の位置を飛び出している。またその位置は八面体型空席の中心である $16c$ 席からわずかに離れている。

また Verhoeven ら[22]は $\text{Li}[\text{Mn}_{1.96}\text{Li}_{0.04}]\text{O}_4$ の NMR 測定より、一部の Li が本来空席である $16c$ 席にも存在していることを報告している。Fig. 4.8 に Verhoeven らが報告した NMR スペクトルを載せた。

このようにスピネル型リチウムマンガン酸化物においては、全ての Li や O 原子が理想的なスピネル配置をしている訳ではなく、理想位置の周りや本来空孔である $16c$ 八面体内に分布している。第 4.4 節では LiMn_2O_4 の構造の乱れについて、MD 計算と既往の報告を比較し

考察する。

4.4.1. Li 原子の乱れと熱振動

本項では Li の位置の乱れについて、モデル 1 の結果に基づいて考察する。Fig. 4.9 は MD 計算から得られた 8a-16c 拡散路に沿った($\bar{1}10$)面の Li の頻度分布である。頻度分布の作成は MD セル中の Li を並進および回転操作により同一四面体に重ね合わせることで行った。MD 計算から得られた Li の頻度分布と粉末 X 線回折から得られた電子密度分布の形状には一致する点が多く、電子密度分布の特徴(1)および(3)が MD 計算結果にも見られる。特徴的な部分を Fig. 4.9 の A、B で示し、MD 計算から得られた Li の分布の特徴を以下にまとめる。

- (A) Li の頻度分布はスピネル構造中の本来の席である 8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に張り出しをもっている。
- (B) スピネル構造では本来空席である八面体配位の 16c 席からおよそ 0.38 Å 離れた位置に Li の存在確率の極大をもつ。

Fig. 4.10 は動径方向に沿った Li の頻度分布である。動径方向の頻度分布は、100ps $< t \leq$ 120ps の 10000 ステップについて、理想的位置である 8a 席からの変位より求めた。この頻度分布は体積で規格化していないので、 $r = 0$ に強いピークをもつ確率密度分布とは異なる。そのため 0.16 Å に観測されたピークは純粋に、この距離に変位している Li の数が最も多いことを示している。Fig. 4.11 には 100ps $< t \leq$ 120ps の Li の平均座標を同一四面体に重ねて表示した。Fig. 4.10 および Fig. 4.11 から分かるように、およそ 90% の Li は四面体の中心である 8a 席ではなく、そこから 0.16 Å 変位した位置に統計的に分布している。更に残りの 10% の Li 原子は四面体から飛び出しており、その位置は 8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に 1.40 Å (16c 席か

らは 0.38 Å) 離れている。16c 席近傍の Li の頻度分布および電子密度分布の形状が類似していることから、X 線回折から得られた差電子密度分布の特徴(3)は Li の寄与によるものであると考えられる。

X 線回折法から得られる電子密度分布は時間および空間平均されているので、電子密度の特長(1)が、Li の非調和的な熱振動によるものであるか、または異なった平衡位置で調和的に振動している Li の重ね合わせによるものであるかを判断することは難しい。そこで、MD 計算の結果を用い、全 Li の頻度分布 $F(x)$ がどのような種類の熱振動から形成されるかを調べることでこの問題を検討した。全 Li の頻度分布 $F(x)$ は、式(4.13)に示したように $g(\bar{x})$ と $h(x)$ のコンボリューションで表すことができる。

$$F(x) = \int g(\bar{x}) \cdot h(x - \bar{x}) d\bar{x} \quad (4.13)$$

ここで、 $g(\bar{x})$ は時間平均された Li の座標の分布、 $h(x)$ は $\bar{x}$ の周りで振動している 1 つの Li についての空間座標の分布である。Fig. 4.12 に、全 Li の分布の x 成分である $F_{obs}(x)$ を実線で、時間平均座標の分布 $g(\bar{x})$ を棒グラフで示した。 $g(\bar{x})$ について見ると、8a 席自身ではなく、そこから僅かに離れた 2 つの位置にピークをもっている。同様な傾向が $g(\bar{y})$ 、 $g(\bar{z})$ にも見られ、これは Li 原子の変位が $\langle 111 \rangle$ 方向であることを示している。従って、Fig. 4.10 に見られた 0.16 Å のピークは、8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に変位した Li によるものである。 $F(x)$ と $g(\bar{x})$ で注目すべき点は、多くの Li 原子がおおよそ 0.16 Å 離れた位置で振動しているにも関わらず、熱振動 $h(x)$ の効果を加えた $F(x)$ は 8a 席に極大を示すことである。従って、平均として MD セルは $Fd\bar{3}m$ の対称性をもった単位胞に類似しており、これは X 線回折でおこる時間および空間平均と同じである。 $F(y)$ および $F(z)$ についても同様に、各分布は Fig. 4.13 に示した。 $F(y)$ および $F(z)$ も 8a 席に中心をもつ分布によって形成されている。

このように、MD 計算結果は $Fd\bar{3}m$ 対称を満足し、「Li 原子は 8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に 0.16

Å 変位している」という MD 計算の結果は、X 線回折で挙げた特徴(1)の「8a 席から<111>方向に 0.14 Å 離れた 4 つの安定位置に統計的に分布する」という考察に一致する。また X 線回折での特徴(3)である「金属原子の一部がスピネル本来の位置を飛び出している。またその位置は八面体型空席の中心である 16c 席からわずかに離れている」という考察についても、一部の Li が四面体席を飛び出しているという結果で説明でき、Verhoeven ら[22]の報告した Li が 16c 席に存在するという報告とも一致する。

X 線回折での特徴(1)の「Li の非調和的な熱振動」の可能性については、特定の Li 原子の空間座標の時間変化を追跡することにより検討した。Fig. 4.14 は 0.16 Å および 1.40 Å 変位した典型的な Li (MD セル中での番号はそれぞれ 3561 と 3297) についての頻度分布である。頻度分布は $100\text{ps} < t \leq 120\text{ps}$ において統計をとることにより得た。Li3561 は $\Delta x \approx \Delta y \approx \Delta z \approx 0.09$ Å 付近で振動しており、その頻度分布 $h(x)$ 、 $h(y)$ 、 $h(z)$ はおよそ 0.17 Å の半値幅をもつ Gauss 型関数で近似することができる。一方、Li3297 は $\Delta x \approx 0.75$ Å、 $\Delta y \approx \Delta z \approx 0.85$ Å の付近で振動しており、頻度分布は Li3561 に比べわずかにブロードな 0.22 Å の半値幅をもつ Gauss 型関数で近似することができる。これは、Li3297 が Li3561 に比べ広く浅いポテンシャル井戸の中で振動していることを意味している。ここで、これら 2 つの Gauss 型関数が全ての Li の典型であることを確認するために、2 つの Gauss 型関数を式(4.13)の $h(x - \bar{x})$ であると仮定して計算値 $F_{calc}(x)$ を求めた。四面体内に存在する全ての Li の熱振動が Li3561 と同じ型、四面体から飛び出した Li については Li3287 と同じ型であると仮定した。四面体の内外については 8a 席からボトルネックまで距離である 0.64 Å を基準とした。Li3561 および Li3297 の熱振動をあらわす Gauss 型関数は式(4.14)より求めた。

$$h(x - \bar{x}) = A \cdot \exp \left[\frac{-(x - \bar{x})^2}{B^2} \right] \quad (4.14)$$

Li3561 について得られた A および B パラメータはそれぞれ 1172 および 0.0959、Li3297 についてはそれぞれ 883 および 0.127 である。計算された $F_{calc}(x)$ を Fig. 4.12 に破線で示した。計算値 $F_{calc}(x)$ は実測値 $F_{obs}(x)$ をよく再現しており、 $F(x)$ の実測は調和振動している Li 原子の重ね合わせによって近似することができた。これにより、MD セル中の Li はそれぞれの安定位置の周りで調和的に振動していることが確認された。従って、MD 計算で得られた Li の頻度分布の $\langle 111 \rangle$ 方向への張り出しは、8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に 0.16 Å 変位した位置で調和的に熱振動している Li 原子の重ね合わせからなり、MD 計算結果は X 線回折の特徴(1)で考えられた 2 つの可能性のうち、「8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に 0.14 Å 離れた 4 つの位置に統計的な分布をもって存在している」を強く支持していた。

Li が 8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に変位する原因は Mn の混合原子価に関連していると考えられるが、これについては第 4.4.2 項で触れる。

4.4.2. O 原子の乱れと熱振動

本項では O 原子の位置の乱れについて、モデル 1 およびモデル 4 の結果に基づいて考察する。Fig. 4.15 は MD 計算から得られた Mn-O の二体相関関数および積算配位数である (計算方法は Appendix B に記した)。Mn-O の二体相関関数は 1.82 Å と 1.98 Å に極大値をもち、これは 1.82 Å に極大値をもつ $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ の二体相関関数と 2.00 Å に極大値をもつ $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ の二体相関関数から構成されている。また積算配位数はいずれも 6 でこれはスピネル構造を満足している。分布がゼロに落ち着いた 2.7 Å 以下で Mn-O 結合長の平均値を計算すると $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$: 2.04 Å、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$: 1.85 Å となる。Shiraishi ら[11]は EXAFS $k^3\chi$ のフーリエ変換から動径分布を求め、高温相 LiMn_2O_4 における $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ および $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ の結合長はそれぞれ 1.98 Å、1.88 Å であると報告した。この結果は我々の MD 計算結果とほぼ一致している。また Mn-O 結合長が 1.6 Å から 2.7 Å の間に幅広い分布をもっていることは、第 2 章で述べた O 原子位

置に乱れをもつ高温相 LiMn_2O_4 の構造と矛盾しない。

O 原子の理想位置からの変位は Mn 混合原子価に起因すると考えられ、全ての Mn が同一の電荷をもつ仮想的な系の MD 計算 (モデル 4) を行うことで Mn 混合原子価が構造の乱れに及ぼす影響を検討した。モデル 4 の平均格子定数は $a = 8.1825(4) \text{ \AA}$ となり X 線回折およびモデル 1 の MD 計算結果に比べて僅かに小さくなった。これはモデル 4 が仮想的な系であり、現実の LiMn_2O_4 の構造と異なるためと考えられる。Fig. 4.15 に示した $\text{Mn}^{3.5+}\text{-O}$ の第一近接殻の二体相関関数は $1.93 \text{ \AA}$ に中心をもつ半値幅 $0.065 \text{ \AA}$ の比較的シャープな Gauss 型の分布で近似することができた。また Mn-O の周期性は $3.3 \text{ \AA}$ および $3.6 \text{ \AA}$ の第二近接殻でも保たれている。Fig. 4.16 にはモデル 4 から得られた O 原子の理想的スピネル配置からの動径方向の変位の頻度分布を示した。O 原子は粉末 X 線回折[13]から得られた理想位置から $0.05 \text{ \AA}$ の位置に分布しているが、このずれは仮想的な $\text{Mn}^{3.5+}$ を用いたためであり、O 原子が統計的分布をしているためではない。これらの結果は、全ての Mn の電荷が均一である場合には O 原子は理想的スピネル構造から乱れないことを示しており、これは構造の乱れが観測された既往の報告と矛盾する。言い換えれば、X 線回折[21]、XAS[9-12]、ラマン散乱[23]、電子回折像[21]によって報告されている構造の乱れは Mn の混合原子価に起因していると考えられる。O 原子だけでなく Li 原子についても同様に考えることができる。Fig. 4.16 にはモデル 4 から得られた Li の動径方向の頻度分布を示した。モデル 1 の場合と異なり、Li の分布は $8a$ 席に極大をもち、四面体の外には分布をもたない。従って、 $8a$ 席から $\langle 111 \rangle$ 方向への変位は Mn の混合電荷によって引き起こされたと考えることができる。

Fig. 4.17 はモデル 1 およびモデル 4 から得られた Mn-Mn の二体相関関数である。モデル 1 の Mn-Mn 間の周期性はおよそ $9.0 \text{ \AA}$ の長距離でも維持されており、Mn 混合原子価による Mn の位置の乱れは小さい。しかしながら、モデル 4 に比べると僅かにピーク形状がブロードになっており Mn 原子位置にも僅かな乱れが存在すると考えられる。実際第 4.6 節で示すように Mn 席の静的な平均二乗変位 msd_{stat} はおよそ $0.01 \text{ \AA}^2$ である (熱振動を表す $\text{msd}_{\text{therm}}$

もおおよそ $0.01 \text{ \AA}^2$).

O 原子の配位環境に注目すると、O 原子は Fig. 2.20 に示したように 1 つの Li と 3 つの Mn によって四面体的に配位されている。Mn 席には Mn^{3+} または Mn^{4+} がランダムに分布しているので、O 原子の変位は近接 Mn の電荷分布に依存すると考えられる。そこで、近接 Mn の電荷分布が O 原子の変位に及ぼす影響を調べた。O 原子周りのクラスターを $[\text{OMn}_3\text{Li}]^{n+}$ で表記すると、Mn の電荷によって $n = 8, 9, 10, 11$ の 4 種類に場合分けが可能である。これから 4 つの場合について理想的スピネル配置からの O 原子の変位を計算し、頻度分布を Fig. 4.18 に示した。各分布は個数で重み付けをしている。O 原子の変位はおおよそ $0.12 \text{ \AA}$ 付近に中心をもつ分布と、 $0.22 \text{ \AA}$ 付近に中心をもつ分布に分かれている。 $0.12 \text{ \AA}$ 付近のピークは $n = 8, 11$ で 3 つの Mn が全て Mn^{3+} または Mn^{4+} によって構成される場合、 $0.22 \text{ \AA}$ 付近のピークは $n = 9, 10$ で Mn^{3+} と Mn^{4+} が混合している場合である。MD 計算の結果は、同一の電荷をもつ Mn に配位される場合に比べて、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が混在するかたちで配位される場合の方が、理想的スピネル構造からの O 原子の変位が大きいことを示していた。変位距離の妥当性については第 5 章でも触れるが、MD 計算で得られた座標より計算した結晶構造因子を使って精密化した O 原子の理想位置からの変位は $0.147 \text{ \AA}$ で、これは第 2 章の X 線回折実験より得られた値 $0.124 \text{ \AA}$ と比較しても妥当な値である。Fig. 4.16 と Fig. 4.18 の動径方向の頻度分布を比較しても明らかなように Mn が混合原子価であると O 原子の位置に大きな変位が観測されることが明らかとなった。

Fig. 4.19 には O248 ($n = 11$) と O329 ($n = 10$) についての頻度分布を示した。計算方法は Li の場合と同様である。O248 は $\Delta x \approx \Delta z \approx 0.04 \text{ \AA}$ 、 $\Delta y \approx 0.08 \text{ \AA}$ の周りで振動しており、その頻度分布 $h(x)$ 、 $h(y)$ 、 $h(z)$ はおおよそ $0.085 \text{ \AA}$ の半値幅をもつ Gauss 型関数で近似することができる。O329 は $\Delta x \approx 0.12 \text{ \AA}$ 、 $\Delta y \approx \Delta z \approx 0.14 \text{ \AA}$ の周りで振動しており、その頻度分布 $h(x)$ 、 $h(y)$ 、 $h(z)$ はおおよそ $0.081 \text{ \AA}$ の半値幅をもつ Gauss 型関数で近似することができる。従って、O 原子も Li と同様に、理想位置から僅かに変位した平均位置の周りで調和的に振動してい

ることが明らかとなった。第 2 章では、理想的スピネル構造を用いた精密化において、その差フーリエ合成図の O 原子周りには $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に 3 つの残差電子密度が観測された。これは、MD 計算と同様に調和的に熱振動している O 原子の統計的分布による可能性の他に、非調和熱振動による影響も考えられる。この問題については第 5 章でも検討するが、MD 計算で得られる 10000 ステップの座標データから計算した結晶構造因子 $F_{md}(hkl)$ を用いて得られた差フーリエ合成図には、X 線回折と同様に $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に残差電子密度が観測された。MD 計算結果は、X 線回折で得られた残差電子密度が統計的に分布した O 原子によるものであることを示唆していた。

Fig. 4.20 には Mn2049 (Mn^{3+}) と Mn2650 (Mn^{4+}) の頻度分布を示した。計算方法は Li および O 原子での場合と同様である。Mn2049 は $\Delta x \approx \Delta y \approx -0.05 \text{ \AA}$ 、 $\Delta z \approx 0.01 \text{ \AA}$ の周りで振動しており、その頻度分布 $h(x)$ 、 $h(y)$ 、 $h(z)$ はおよそ $0.10 \text{ \AA}$ の半値幅をもつ Gauss 型関数で近似することができる。Mn2650 は $\Delta x \approx 0.06 \text{ \AA}$ 、 $\Delta y \approx 0.03 \text{ \AA}$ 、 $\Delta z \approx 0.02 \text{ \AA}$ の周りで振動しており、その頻度分布 $h(x)$ 、 $h(y)$ 、 $h(z)$ はおよそ $0.084 \text{ \AA}$ の半値幅をもつ Gauss 型関数で近似することができる。従って、Mn 原子も Li と O 原子と同様に、理想位置から僅かに変位した平均位置の周りで調和的に振動していることが明らかとなった。Fig. 4.21 には Mn 原子について、式(4.13)で計算される $F(x)$ 、 $F(y)$ 、 $F(z)$ を示す。 $F(x)$ 、 $F(y)$ 、 $F(z)$ は $16d$ 席に極大をもち、MD セルの平均として $Fd\bar{3}m$ の対称性をもった単位胞に一致している。

4.5. LiMn_2O_4 の構造の乱れと Li の拡散

Iguchi ら[19]は高温相 LiMn_2O_4 中での電気輸送の性質は、 e_g 電子のスモールポーラロンによるホッピング伝導が支配的であると報告した。Rodríguez-Carvajal ら[24]は中性子回折によって、低温相では LiMn_2O_4 の Mn の電荷は部分的に整列していることを報告した。Verhoevern ら[22]は $\text{Li}[\text{Mn}_{1.96}\text{Li}_{0.04}]\text{O}_4$ の NMR 測定より、Li の自己拡散は高温相でのみ観測され、Mn の

電荷整列と Li の拡散の間には相関があることを述べた。本節では、Li の拡散と Mn の電荷および四面体の歪みとの相関について考察する。用いる MD 計算はモデル 1、モデル 2、モデル 3 である。

4.5.1. Mn の電荷と Li の拡散

酔歩理論に従うと、拡散している原子の平均二乗変位は時間に対して直線的に増加し、拡散しない場合は一定となる (Appendix C)。Fig. 4.22 はモデル 1 からモデル 3 の Li の平均二乗変位の時間変化である。モデル 1 の平均二乗変位は $0\text{ps} < t < 40\text{ps}$ の間におよそ $0.27\text{\AA}^2$ まで増加し、その後は 300ps まで一定である。つまり、初期緩和が終了した後の Li は安定位置の周りで振動しているのみで、更なる拡散は起こらない。一方、モデル 2 での Li の平均二乗変位は、Mn の電荷の再分配の度に増加し、およそ $10\text{ps} < t < 20\text{ps}$ 以内で一定となっている。Mn の電荷が秩序的であるモデル 3 の平均二乗変位はモデル 1 やモデル 2 に比べて $0.02\text{\AA}^2$ とかなり小さく、Li の拡散は起こらなかった。これは Verhoeven らの報告と一致している。Fig. 4.23 は $300\text{ps} < t \leq 320\text{ps}$ 間の Li の動径方向の頻度分布である。モデル 1 の分布は $100\text{ps} < t \leq 120\text{ps}$ の分布 (Fig. 4.10) と比較してほとんど変化していないのに対し、モデル 2 では 5 回の Mn の電荷の再分配によって $6.0\text{\AA}$ にまで分布が広がったことがわかる。第一ピークの中心位置はモデル 1 とモデル 2 とともに $0.16\text{\AA}$ である。モデル 3 の Li の分布は $0.12\text{\AA}$ に中心をもつ単一の分布からなり、 $0.60\text{\AA}$ 以内で頻度はゼロとなっている。Fig. 4.24 から Fig. 4.26 には $300\text{ps} < t \leq 320\text{ps}$ の拡散路に沿った $(\bar{1}10)$ 面の頻度分布を示した。モデル 1 の拡散路に沿った Li の頻度分布は $100\text{ps} < t \leq 120\text{ps}$ (Fig. 4.9) とほとんど変化していない。一方モデル 2 では隣接する $8a$ 席や第二近接の $16c$ 席にまで拡散しており、Li の拡散が $8a$ - $16c$ 鎖に沿っていることがはっきりと分かる。これらの MD 計算からは、

- (1) Mn の電荷分布の変更は必然的に配位酸素の位置の変更を伴いうこと (第 4.4.2 項)、
- (2) 酸素原子の位置の変化は Li の安定位置の更新に強い影響を与えること、
- (3) 更新された安定位置に Li がジャンプした後は、Li はその位置の周りではほぼ調和的に振動するのみで、更なるジャンプは起こらないこと、
- (4) Li が継続的な拡散をするにはジャンプの度に Li の第二近接殻にある Mn の電荷の変化が必要であること、
- (5) 結晶内の Mn の電荷を適当な時間間隔でシャフリングすることにより Li の擬似拡散状態をつくり出すことができること、

などが明らかとなった。MD 計算の結果は、Mn の電荷の変更つまり Mn^{3+} の e_g 電子のホッピングに導かれるように Li の拡散が起こることを示している。これは、電子-格子相互作用に基づくスモールポーラロンの移動に Li イオンが連携していることにほかならない。

Iguchi ら[19]は、(1)Verhoeven らが報告した Li のジャンプに必要な活性化エネルギー $0.5 \pm 0.1 \text{ eV}$ ではバルクの電気伝導を説明できないこと、(2)Munakata らの報告した化学拡散係数 $D = 2.5 \times 10^{-5} \exp(-0.26/k_B T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ から計算できる 340K におけるイオン伝導度 $\sigma = 2.6 \times 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ は、バルクの電気伝導度 $\sigma = 1.6 \times 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のおよそ 15 パーセントであることを報告し、高温相 LiMn_2O_4 における電気輸送の性質は e_g 電子のスモールポーラロンによるホッピング伝導が支配的であることを報告している。これは、Li の拡散が Mn の電荷の時間的変調に導かれるように進行するという我々の結果と矛盾しない。

4.5.2. 四面体の歪みと Li の拡散

本項では Li の拡散と LiO_4 四面体の歪みの相関について考察する。歪みの指標としては、Werner H. Baur らが考案した DI 値 (Distortion Indices) を用いた[25]。DI 値は以下の式によっ

て定義される。

$$DI(MO) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{MO_i - MO_m}{MO_m} \right)^2 \quad (4.15)$$

$$DI(OO) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{OO_i - OO_m}{OO_m} \right)^2 \quad (4.16)$$

$$DI(OMO) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{OMO_i - OMO_m}{OMO_m} \right)^2 \quad (4.17)$$

ここで MO_i は $8a$ 席 (四面体から飛び出す Li が存在するので M は Li の位置ではなく理想的なスピネル配置である $8a$ 席とした) から O 原子までの距離、 OO_i は四面体の稜の長さ、 OMO_i は O- $8a$ -O の角度、 m は平均値をあらわし、 N は計算に用いた四面体の数 $\times 10000$ である (10000 ステップの座標を用いて計算を行ったため)。これら MO、OO、OMO の定義については Fig. 4.27 に模式的に示した。DI 値の計算は、Li が四面体を占有している場合 (occupied) と、Li が飛び出し空になった四面体 (unoccupied) を区別し、全四面体について平均した。モデル 1 からモデル 3 について得られた DI 値は Table 4.7 に載せた。モデル 3 では全ての Li が四面体内に存在しているので、Li が飛び出した場合の DI 値はない。モデル 1 とモデル 2 について、Li が四面体を占有している場合および空になった場合の DI 値はそれぞれ $DI(MO) \approx 0.0025$ 、 $DI(OO) \approx 0.0025$ 、 $DI(OMO) \approx 0.0039$ 、および $DI(MO) \approx 0.0050$ 、 $DI(OO) \approx 0.0041$ 、 $DI(OMO) \approx 0.0047$ であり、Li が四面体から飛び出す時には LiO_4 四面体の歪みが大きいことがわかる。一方、モデル 3 では $DI(MO) \approx 0.0017$ 、 $DI(OO) \approx 0.0014$ 、 $DI(OMO) \approx 0.0020$ と LiO_4 四面体の歪みは小さい。従って、統計的には LiO_4 四面体の歪みが大きい時に Li は

拡散し易いと考えられる。Table 4.8 は、モデル 2 の MD 計算において Mn の電荷の変更前後で Li が四面体から飛び出した特定の 4 つの四面体についての DI 値である。Table 4.8 から分かるように、Li が四面体の外に飛び出す場合には、DI 値が増加している。このように、Li の拡散と四面体の歪みには相関があることが分かったので、次に歪みのかたちについて考察する。

Li が 8a 四面体から 16c 八面体にジャンプするには、3 つの O 原子によって形成される四面体の面 (ボトルネック) を通過する必要がある。Fig. 4.28 に示したように、ボトルネックの大きさを外接円の半径 R として定義し、Li が通過した面を I、Li がジャンプした四面体で Li が通過しなかった残りの面を II、Li が四面体内に留まっている場合の面を III としてボトルネックの大きさを計算した (Table 4.9)。Li が通過した面 I の大きさは $1.987(14)\text{\AA}$ で、この値は Shannon のイオン半径表[26]から見積もられる Li が通過するのに最低限必要な大きさ $1.97\text{\AA}$ ($\text{Li}^+ : 0.59\text{\AA}$ 、 $\text{O}^{2-} : 1.38\text{\AA}$) と誤差範囲で一致していた。また面 II の大きさは $1.895(7)\text{\AA}$ 、面 III の大きさは $1.903(2)\text{\AA}$ で共に面 I に比べて $0.1\text{\AA}$ 程小さい。Li がジャンプした四面体の DI 値が大きいのは四面体の面のひとつが広げられるからであり、Li は拡大したボトルネックを通過して拡散すると考えられる。第 4.4.2 項で述べたように、O 原子の変位は隣接する Mn の電荷分布に強く依存している。従って、四面体の歪みやボトルネックの拡大は周辺の Mn の電荷と密接に関係しており、モデル 2 でのみ Li の擬似的拡散が観測された結果と整合的である。

このような四面体の歪みは、第 2 章で決定した高温相の O 原子座標にも現われている。X 線回折で得られた高温相の座標をもとにボトルネックの大きさを計算すると、 $1.814\text{\AA} < R < 1.880\text{\AA}$ の範囲に分布し、O 原子の位置によって様々な形の四面体の歪みが可能である。MD 計算結果に比べてボトルネックの大きさが小さいのは、MD 計算では MD 単位胞に含まれるおよそ 2000 個の O 原子が独立であるにも関わらず、X 線解析ではそれらの分布を 96g 席という 1 つのサイトで表したことに関係していると思われる。実際、第 5 章で述べる MD 計

算を用いて得られた 96g 席の O 原子の座標からは $1.842 \text{ \AA} < R < 1.920 \text{ \AA}$ という値が得られる。低温相では Mn の電荷はほぼ秩序的であるので、Li の四面体の歪みは 4 種類に限定される (X 線から得られた独立な Li は 4 箇所であるため)。MD 計算での DI 値がモデル 3 で小さく、また Li の拡散が起こらなかった原因は、Mn の電荷が秩序的に配列することによって O 原子の変位が限定され、歪みの増加とボトルネックの拡大が起こらないためだと考えられた。

4.6. 温度依存性

構成原子の平均二乗変位 (msd : mean square displacement) の時間変化は、 $t = t_0$ における各原子の位置に対して

$$msd(t) = \overline{|r(t) - r(t_0)|^2} \quad (4.18)$$

で計算した。ここで、右辺のオーバーラインは MD セルに含まれる全ての同一原子種についての平均をあらわしている。Fig. 4.29 には $100\text{K} \leq T \leq 600\text{K}$ の温度での Li の msd を示した。各温度での Li の msd は 300K と同様に、 $0\text{ps} < t < 40\text{ps}$ 間で緩和し、その後は一定となっている。従って、Li の msd の温度依存性からは、少なくとも 400K 以下において (Mn の電荷の変更がないかぎり) Li の拡散はほとんど起こらないことがわかる。Fig. 4.30 には 300K における各原子種についての msd の時間変化を示した。Mn と O の msd も時間に対して一定であり、拡散は起こっていない。ここで Li の $0.27 \text{ \AA}^2$ という値は、Mn や O 原子の値に比べて大きい。これは式(4.18)から求めた msd が、理想位置の周りの準安定位置に統計的に分布した Li の寄与を含んでいることから生じている。そこで、静的乱れによる寄与と熱振動による寄与を別々に見積もるために msd_{stat} および msd_{therm} を式(4.19)および式(4.20)で定義した。

$$msd_{stat}(t) = \overline{\left| \langle r(t) \rangle_{stat} - r(t_0) \right|^2} \quad (4.19)$$

$$msd_{therm}(t) = \overline{\left| r(t) - \langle r(t) \rangle_{stat} \right|^2} \quad (4.20)$$

ここで、 $\langle r(t) \rangle_{stat}$ は $100\text{ps} < t \leq 120\text{ps}$ における各原子についての時間平均した位置、オーバーラインは同種の原子で平均したこと表している。 msd_{stat} と msd_{therm} の定義については模式的に Fig. 4.31 に示した。各原子種についての msd_{stat} と msd_{therm} の温度依存性をそれぞれ Fig. 4.32 と Fig. 4.33 に示す。全ての原子種について msd_{stat} は msd_{therm} に比べて大きく、 msd における主成分が msd_{stat} であることがわかる。また Mn および O 原子の msd_{stat} は温度に対して一定であり、静的な原子位置の乱れが温度に依存しないことがわかる。Li の msd_{stat} が温度に伴って増加している原因は、拡散した Li の個数に関係している。Fig. 4.34 は拡散した Li の個数の温度依存性を示している。ここで、 $8a$ 席から $0.64\text{\AA}$ 以上に変位した (ボトルネックまでの距離) Li を拡散したものと定義した。拡散した Li の個数は 125K までは一定で、その後は単調に増加している。これら拡散した Li の寄与を msd_{stat} に含めないで計算した結果が Fig. 4.35 である。これは $8a$ 席近傍に存在する Li のみの静的な乱れを示しており、ほぼ $0.03\text{\AA}^2$ で一定となっている。Li の msd_{stat} は O 原子に比べて小さくなり、この結果は X 線回折から得られた結果と比較しても妥当である。従って、Li の静的な乱れもまた温度に依存しないことがわかった。原子の熱振動は温度の上昇に伴って増加するのが通常であり、 msd_{therm} の値が温度に比例して増加している結果と整合的である。

このように、 msd_{stat} および msd_{therm} の解析からは、 msd の主成分は msd_{stat} であり、この静的な構造乱れは温度にほとんど依存しないことがわかった。また Li の拡散は温度依存性を示したことから、Mn の電荷の変更とそれに伴う局所構造の変形の他に、熱活性過程による Li のホッピングも Li 拡散機構のひとつであることが明らかとなった。

4.7. ポテンシャル曲線に基づく Li の拡散機構の解明

スピネル構造中の $8a$ - $16c$ を結ぶ拡散路に沿った Li のポテンシャル曲線を知ることは簡単ではない。なぜなら、Li の移動とともに周囲の原子位置も少しずつ変化しているからである。また Li を取り囲む Mn 原子の電荷が一律でないことも、ポテンシャル曲線の形を多種多様にしている。本節では、Mn の電荷が一律であると仮定する平均場近似から考察をはじめ、Mn の電荷分布によるポテンシャル曲線の変形や、Li の拡散に伴うポテンシャル曲線の計時変化について考察し、Li のポテンシャル曲線から Li の拡散を捉えていく。

4.7.1. 平均場を仮定した Li のポテンシャル曲線

スピネル構造を Li を中心として見てみると、Fig. 4.36 に示すように Li には $3.42 \text{ \AA}$ の位置に 12 個の Mn が籠状に配位し、 $16c$ 席にはそのうちの 6 個が $2.92 \text{ \AA}$ に六員環状に配位している。ここで全ての Mn の電荷が $+3.5$ であるような平均場近似により、周りの全ての原子が動かないという仮定のもとに $8a$ - $16c$ 拡散路に沿った Li のポテンシャルエネルギーを計算した。ポテンシャル曲線の計算には MD 計算プログラムである MXDORTO[16]のサブプログラムを使用した。ポテンシャル関数は式(4.12)、Mn のパラメータは Table 4.5 の $\text{Mn}^{3.5+}$ を使用した。静電相互作用の計算には Ewald 法を適用した。Ewald 実空間のカットオフ半径は MD 基本セルの半分とし、短距離力のカットオフ半径は $7.5 \text{ \AA}$ とした。Fig. 4.37 の黒線は理想的スピネル配置における Li のポテンシャル曲線である。Li のポテンシャル曲線は $8a$ 席から $16c$ 席に向かって増加してゆき、最も安定なサイトは $8a$ 席で、これは理想的スピネル構造を満足している。しかしながら $8a$ - $8a$ 間に鞍点は存在しない。一方、これまで述べてきたように一部の Li は四面体席から飛び出しているので、隣接する $8a$ 席に Li が存在しない場合も考えられる。その場合のポテンシャル曲線は Fig. 4.37 の灰色の線で示したように、前者とかがちが大きく異なっている。四面体内における準安定サイトは $8a$ 席からおよそ 0.1

Å の位置で、八面体内での安定サイトは 16c 席である。この場合、四面体内よりも八面体内の方が僅かに安定で、ジャンプに必要な活性化エネルギーはおよそ 0.5eV である。この値は他の文献値[22]と比較しても妥当な値である。また Fig. 4.34 で示したように Li の拡散個数に温度依存性が観測されることも整合的で、隣接 Li が存在しない場合には熱活性過程で Li の拡散が進行すると考えられる。2 つのポテンシャル曲線を比較しても明らかなように、隣接 Li の有無が Li の拡散に大きく影響していることがわかった。このようなポテンシャル曲線の違いは Li 同士のクーロン斥力に起因している。

4.7.2. Mn に異なる電荷を仮定した Li のポテンシャル曲線

第 4.7.1 項では全ての Mn が等価である平均場を仮定した。実際には Mn の電荷は Mn^{3+} または Mn^{4+} であるので、配位する Mn の電荷の分布ごとに Li のポテンシャル曲線のかたちは異なる。本項では MD 計算中にジャンプした特定の Li に注目して、拡散前後のポテンシャル曲線や Mn の電荷の分布の比較から Li の拡散機構を考察する。ポテンシャル曲線の計算は第 4.7.1 項とほぼ同じで、ポテンシャル関数は式(4.12)、Mn のパラメータは Table 4.5 の Mn^{3+} と Mn^{4+} を使用した。静電相互作用の計算には Ewald 法を適用した。Ewald 実空間のカットオフ半径は MD 基本セルの半分とし、短距離力のカットオフ半径は 7.5 Å とした。MD セル中で 3308 と番号をつけた Li は $0\text{ps} < t < 30\text{ps}$ の間に隣接する 16c 八面体内に移動していた。Fig. 4.38 に 0ps (全ての原子が理想的スピネル配置をしている) における Li3308 に近接する Mn の電荷の分布を示した。Li3308 には Mn^{3+} と Mn^{4+} が各 6 個ずつ配位している。8a-16c を結ぶ全ての拡散方向 i から iv についてポテンシャル曲線を計算し、Fig. 4.39 に示した。ポテンシャル曲線から明らかなように、Li3308 は非対称なポテンシャル井戸の中に置かれている。拡散方向 ii から iv は 8a 席から 16c 席に向かってポテンシャルエネルギーが増加し、これは平均場近似における傾向と一致している。拡散方向 i については 8a 席から 16c

席に向かってポテンシャルエネルギーが減少し、1.3 Å 付近で極少となる。このポテンシャル曲線からは Li が i 方向に拡散することが容易に予測でき、実際 Fig. 4.38 に示した 100ps 後の平均構造では Li3308 は四面体を飛び出している。Fig. 4.40 に示したように、100ps における Li3308 のポテンシャル曲線は周辺原子の構造緩和により、1.5 Å に極少をもつ比較的なだらかな勾配のポテンシャル井戸となっている。従って Li3308 は、第 4.4.1 項で述べた「四面体から飛び出した Li は、16c 席から僅かに変位した位置で比較的大きな熱振動をしている」という Li の典型である。安定位置が 16c 席からの変位している理由は、隣接 Li とのクーロン斥力によるものと考えられる。

ここで拡散した i 方向にある 16c 席に近接している 6 個の Mn の電荷に注目すると、 Mn^{3+} が 4 つ、 Mn^{4+} が 2 つである (Fig. 4.38 の丸で囲んだ部分)。従って平均電荷は +3.33 となり +3.5 に比べて小さい。Mn の電荷の変更によって拡散した全ての Li について、拡散前後でこれら 6 個の Mn の平均電荷の分布を調べると拡散前後で違いが見られた。拡散前の分布を Fig. 4.41、拡散後の分布を Fig. 4.42 に示した。拡散前の 6 個の Mn の平均電荷は +3.5 であるのに対して、拡散後には +3.3 に還元されている。この結果は、近接 Mn の平均電荷の減少が Li 拡散の一因であることを示しており、平均電荷の減少は Li-Mn 間に働くクーロン斥力が低下することに等しい。従って、Li3308 で観測された 16c 席近傍でのポテンシャルエネルギーの極少は、Li-Mn クーロン斥力の低下により引き起こされたと考えられる。+3.5 から +3.3 への還元は $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 1$ であった 6 個の Mn の内の 1 つが Mn^{4+} から Mn^{3+} に変わったことに相当する。従って、統計的解釈からは、Li の拡散は Mn^{3+} の e_g 電子のホッピングとカップリングして進行すると考えられた。

4.7.3. ポテンシャル曲線の時間変化

第 4.7.1 項では平均場近似を用いたポテンシャル曲線から、隣接 Li の有無が Li の拡散に

影響することを述べた。また第 4.7.2 項では周辺 Mn の電荷分布と相関して Li が拡散することを述べた。本項では、Mn の電荷変更によって Li が拡散することによって、その Li に隣接する Li がどのような影響を受けるかを調べた。Fig. 4.43 は、モデル 2 の MD 計算で電荷を変更した直後の時間 $180.1\text{ps} \leq t \leq 180.65\text{ps}$ における Li3130 のポテンシャル曲線の時間変化を示している。Fig. 4.43 の右側は 180.1ps、180.4ps、180.65ps における原子の位置を示している。180.1ps $\leq t \leq$ 180.4ps における Li3130 のポテンシャル曲線は 8a 席から 16c 席に向かって増加している。これは平均場で求めた一般的な Li に見られるポテンシャル曲線と同じ傾向である。Li3130 に近接していた Li (図中の真ん中の Li) は 180.4ps で八面体にジャンプした。それに伴い Li3130 のポテンシャル曲線のかたちも変化をはじめ、180.6ps でポテンシャル勾配が逆転し、180.65ps で八面体への移動を完了した。このポテンシャル曲線の形状の変化は、隣接していた Li のジャンプに続く周辺の原子配置の緩和と Li-Li 間のクーロン斥力の低下によって引き起こされたと考えられる。従って、Li3130 の拡散は、Li-Li 間に働く動的相関によって起こったと考えられる。

4.7.4. Li 拡散機構のまとめ

Mn の電荷分布、LiO₄ 四面体の形状、ポテンシャル曲線から検討した Li の拡散機構は少なくとも Fig. 4.44 に示すような 2 つのプロセスで進行すると考えられる。

1. ある Li に隣接している 4 つの Li のうちの 1 つが他の八面体にジャンプし、周辺の原子配置の緩和や Li-Li 間のクーロン斥力の低下が起こる。これに伴うボトルネックの形状やポテンシャルエネルギーの変化と相関して Li は拡散可能となる。
2. Mn³⁺ の e_g 電子が熱活性過程で Mn⁴⁺ に遷移する。これに伴い O 原子の安定位置や Li-Mn のクーロン斥力が更新される。この更新が、ボトルネックの拡大やポテンシャルエネ

ルギーを低下させ、Li は拡散可能となる。

これまで、Li-Mn スピネルにおける Li の拡散は $8a$ 席と $16c$ 席と利用した単純なホッピングであると考えられてきた。周りの格子が変形しないものとするれば、格子間原子は与えられた周期ポテンシャルの中で振動することになる。2 個の平衡位置の間にはポテンシャル障壁があつて、粒子がこの鞍点を通り抜けるためには e_a 以上のエネルギーをもたなければならない。粒子はポテンシャルの井戸の中で熱振動で揺られていて、ジャンプの試行を繰り返しているうちに、ある確率でジャンプに成功する。統計力学的な考え方に基づけば、温度 T の湯浴に接している粒子が、ある大きなエネルギー e_a 以上になる確率は $\exp(-e_a/kT)$ に比例する。このような統計力学的な考えに基づく Li の拡散機構の模式図を Fig. 4.45 に示した。格子間位置 A にいる原子が格子間位置 B にジャンプするためには e_a 以上の活性化エネルギーが必要である。LiMn₂O₄ では、Mn 席が全て等価であると仮定する限りにおいては、 $16c$ 席に準安定サイトはなく、Li が置かれているポテンシャル井戸を模式的に描けば Fig. 4.46 のようになる。全ての $8a$ 席には Li が占有しており、Li-Li 間の距離 r_{ij} がゼロに近づけばクーロン斥力は無限にまで増加する。実際には、Mn の電荷分布によってポテンシャル井戸の形は変形され、 $16c$ 席近傍に準安定サイトが生まれ Li は拡散可能となる。Li_xMn₂O₄ ($0 \leq x \leq 1$) においては x の減少に伴ってポテンシャル井戸の形は大きく変わることが予測できる。Fig. 4.47 は $x=0$ である λ -MnO₂ における $8a$ - $16c$ 鎖に沿った Li のポテンシャルエネルギー曲線である。Fig. 4.47 からは、Li 濃度が少ない場合、Li は安定位置である $8a$ と準安定位置である $16c$ 席に極少値をもつ周期ポテンシャルの中で振動することがわかる。Fig. 4.46 には λ -MnO₂ 中における Li のポテンシャル井戸の模式図を示した。模式的に描いた Li のポテンシャル井戸からは、Li 濃度の減少が Li のジャンプに必要な活性化エネルギーを減少させるように思われる。しかしながら Li 濃度の減少は同時に等しい数の Mn³⁺ の e_g 電子を減少させるので、Li の拡散機構はこれら 2 つの寄与の相関として考えることができそうである。

第 4 章の参考文献

- [1] R. T. Cygan, H. R. Westrich, and D. H. Doughty, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **496** (1998) 109.
- [2] B. Ammundsen, J. Roïère, and M. S. Islam, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 8156.
- [3] B. Ammundsen, G. R. Burns, M. S. Islam, H. Kanoh, and J. Roïère, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 5175.
- [4] M. Tachibana, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, N. Morita, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **69** (2002) 997.
- [5] K. Suzuki, Y. Oumi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. Kikuchi, N. Yamazaki, and M. Mita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 4318.
- [6] Y. Ida, *Phys. Earth Planet. Interiors* **13** (1976) 97.
- [7] M. Kaneko, S. Matsuno, T. Miki, M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, and K. Kawamura, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1727.
- [8] M. Nakayama, M. Kaneko, Y. Uchimoto, M. Wakihara, and K. Kawamura, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 3754.
- [9] S. Suzuki, M. Tomita, S. Okada, and H. Arai, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 1851.
- [10] B. Ammundsen, D. J. Jones, J. Rozière, and G. R. Burns, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2799.
- [11] Y. Shiraishi, I. Nakai, T. Tsubata, T. Himeda, and F. Nishikawa, *J. Solid State Chem.* **133**, (1997) 587.
- [12] H. Yamaguchi, A. Yamada, and H. Uwe, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8.
- [13] C. Fong, B. J. Kennedy, and M. M. Elecombe, *Zeitschrift für Kristallographie* **209**

(1994) 941.

- [14] J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3246.
- [15] J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *J. Cryst. Growth* **229** (2001) 405.
- [16] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange #026 (private communication).
- [17] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98.
- [18] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **64** (1921) 253.
- [19] E. Iguchi, Y. Tokuda, H. Nakatsugawa, and F. Munakata, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 2149.
- [20] 金子真弓、修士論文、東京工業大学、(2003).
- [21] N. Ishizawa, D. du Boulay, M. Hayatsu, S. Kuze, Y. Matsushima, H. Ikuta, M. Wakihara, Y. Tabira, and J. R. Hester, *J. Solid State Chem.* **174** (2003) 167.
- [22] V. W. J. Verhoeven, I. M. de Schepper, G. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, E. M. Kelder, J. Schoonman, and F. M. Mulder, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4314.
- [23] C. M. Julien, and M. Massot, *Materials Science and Engineering B* **97** (2003) 217.
- [24] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, and M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4660.
- [25] Werner H. Baur, *Acta Cryst. B* **30** (1974) 1195.
- [26] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) 751.

その他の参考文献

- [27] 深井有、現代人の物理 3 拡散現象の物理 朝倉書店 (1988).

- [28] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solid*, McGraw-Hill Book Company, New York, NT, 1963, pp.47-54.
- [29] 平尾一之、河村雄行、パソコンによる材料設計、裳華房 (1994).
- [30] 河村雄行、パソコン分子シミュレーション—分子動力学実験入門—、海文堂 (1990).
- [31] 岡田勲、大澤映二、分子シミュレーション入門、海文堂 (1989).
- [32] 神山新一、佐藤明、分子動力学シミュレーション、朝倉書店 (1997).

Table 4.1. Lennard-Jones potential parameters for ion interaction [1].

Interatomic pair	$A_{ij} / \text{kJ } \text{\AA}^{12}$	$B_{ij} / \text{kJ } \text{\AA}^6$
Li-O ²⁻	141382	0
Mn ³⁺ -O ²⁻	195681	13
Mn ⁴⁺ -O ²⁻	525395	8728
O ²⁻ -O ²⁻	4138809	2832

Table 4.2. Born-Mayer potential parameters for ion interaction [2-4].

Interatomic pair	A_{ij} / eV	$\rho_{ij} / \text{\AA}$	$C_{ij} / \text{eV } \text{\AA}^{-6}$
Li-O ²⁻	426.48	0.3000	0
Mn ³⁺ -O ²⁻	1267.5	0.3214	0
Mn ⁴⁺ -O ²⁻	1317.0	0.3163	0
O ²⁻ -O ²⁻	22764.3	0.1490	43.0

Table 4.3. Gilbert-Ida potential parameters for ion interaction [5].

Atoms	Z_i	$a_i / \text{\AA}$	$b_i / \text{\AA}$
Li	+1.0	1.043	0.080
Mn ³⁺	+1.4	1.038	0.070
Mn ⁴⁺	+2.4	0.958	0.070
O	-1.2	1.503	0.075

Table 4.4. Gilbert-Ida plus Morse potential parameters for ion interaction [7,8].

Atoms	Z_i	$a_i / \text{\AA}$	$b_i / \text{\AA}$	$C_{ij} / \text{eV \AA}^{-6}$
Li	+1.0	1.0010	0.08	0.80
Mn ³⁺	+1.6500	0.8519	0.10	0.0
Mn ⁴⁺	+2.2000	0.8189	0.10	0.0
O	-1.2125	1.9265	0.18	20.0

Ion pair	D	B	r^*
Mn ³⁺ -O	9.53	2.00	2.00
Mn ⁴⁺ -O	12.21	2.00	2.00

Table 4.5. Potential parameters for LiMn_2O_4 [5].

Atoms	Z_i	$a_i / \text{\AA}$	$b_i / \text{\AA}$
Model 1 and model 2			
Li	+1.0	1.043	0.080
Mn^{3+}	+1.4	1.038	0.070
Mn^{4+}	+2.4	0.958	0.070
O	-1.2	1.503	0.075
Model 3			
Mn^{3+}	+1.5	1.038	0.070
Model 4			
$\text{Mn}^{3.5+}$	+1.9	0.998	0.070

Table 4.6. Unit cell parameters and atomic positions.

	Lattice parameter / $\text{\AA}$		
	MD	Expt.[13,14]	
	8.25(1)	8.2468(2)	8.2483(6)
Atoms	$x = y = z$ (MD)	$x = y = z$ (Expt.)	$x = y = z$ (Expt.)
Li	0.12496	0.125	0.125
Mn^{3+}	0.50056	0.5	0.5
Mn^{4+}	0.49943	0.5	0.5
O	0.26303	0.2625(1)	0.26320(18)

Table 4.7. Distortion indices of total average for all tetrahedra.

	Li	DI(MO)	DI(OO)	DI(OMO)
Model 1	occupied	0.0024	0.0024	0.0038
	unoccupied	0.0051	0.0040	0.0047
Model 2	occupied	0.0025	0.0025	0.0040
	unoccupied	0.0049	0.0042	0.0047
Model 3	occupied	0.0017	0.0014	0.0020
	unoccupied	-	-	

Table 4.8. Distortion indices of tetrahedra which experienced Li migration.

Tetrahedra	Li	DI(MO)	DI(OO)	DI(OMO)
1	occupied	0.0020	0.0026	0.0043
	unoccupied	0.0030	0.0012	0.0029
2	occupied	0.0020	0.0023	0.0057
	unoccupied	0.0085	0.0024	0.0060
3	occupied	0.0032	0.0012	0.0041
	unoccupied	0.0053	0.0035	0.0049
4	occupied	0.0043	0.0013	0.0019
	unoccupied	0.0075	0.0055	0.0037

Table 4.9. Statistics of the bottleneck size.

Tetrahedral faces	$R / \text{\AA}$
Face I (Li passed)	1.987(14)
Face II (unsuccessful)	1.895(7)
Face III (Li locked)	1.903(2)

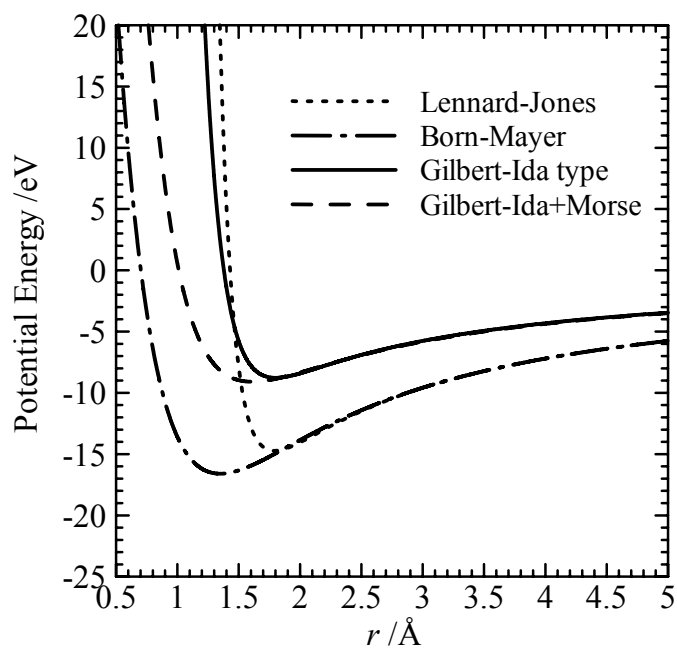


Fig. 4.1. Interatomic potential curves for Li-O.

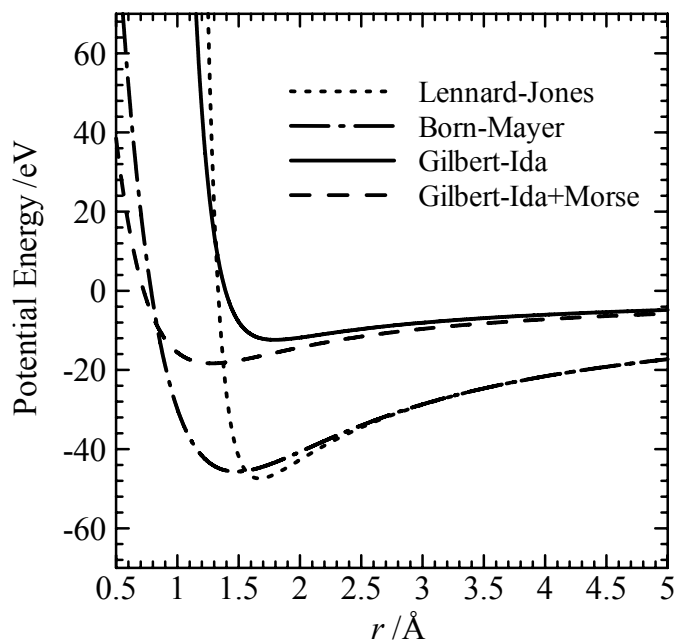


Fig. 4.2. Interatomic potential curves for Mn^{3+} -O.

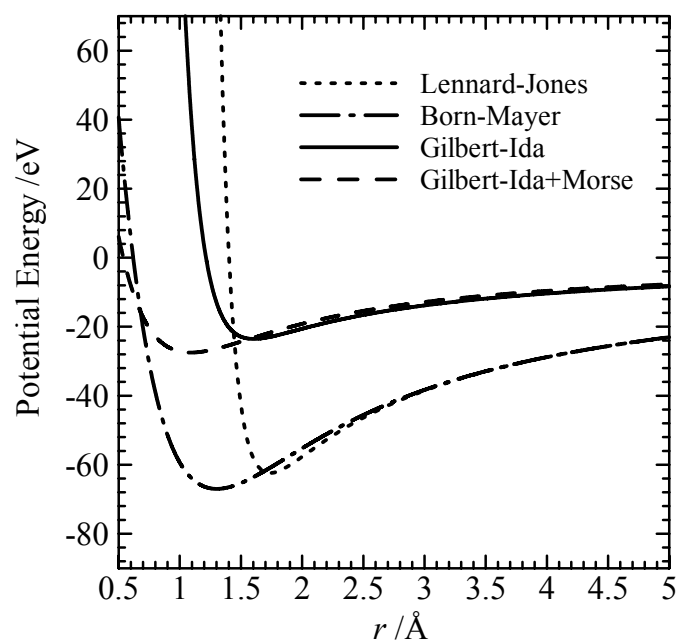


Fig. 4.3. Interatomic potential curves for Mn^{4+} -O.

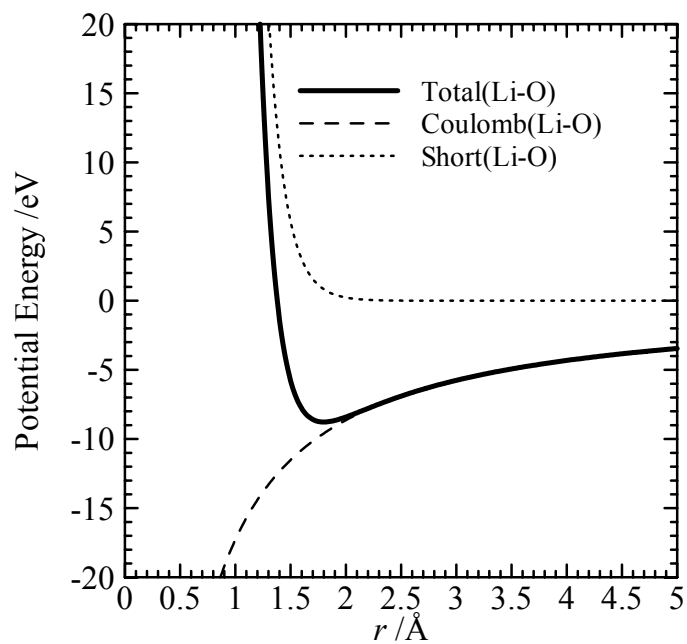


Fig. 4.4. Interatomic potential curves for Li-O.

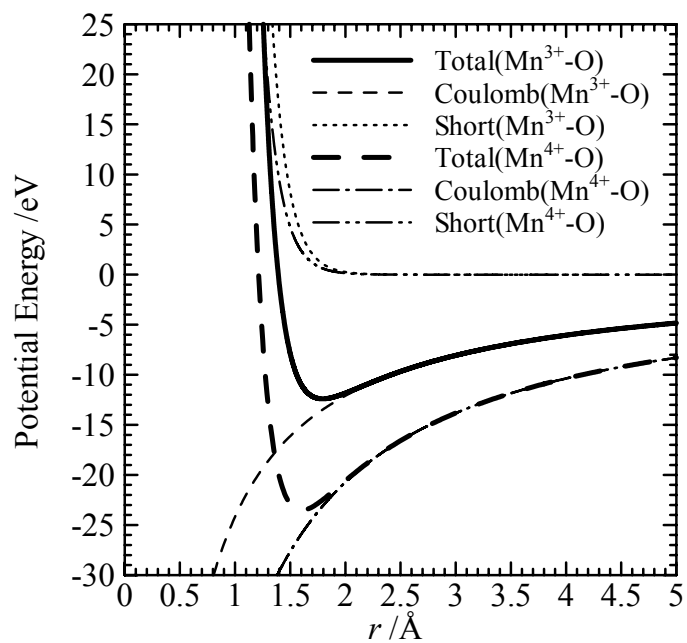


Fig. 4.5. Interatomic potential curves for Mn-O.

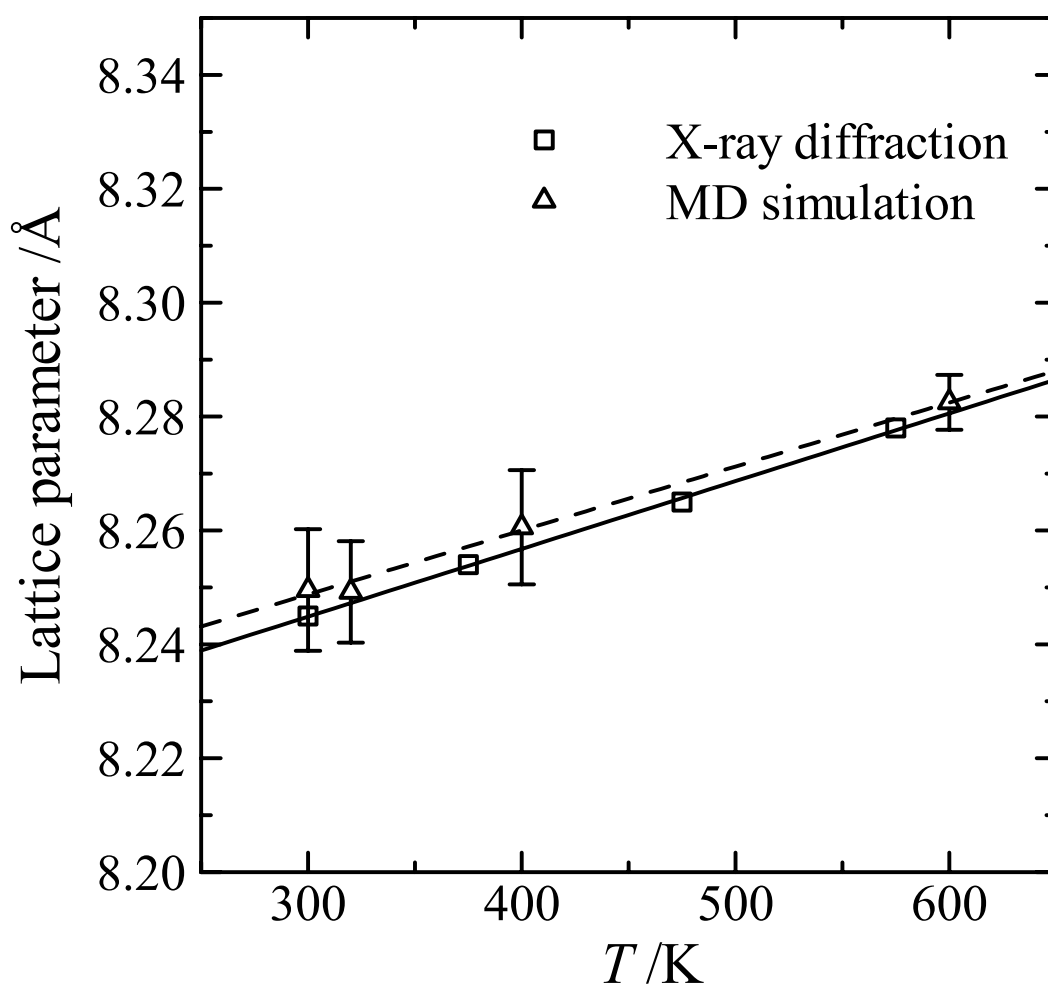


Fig. 4.6. Temperature dependence of lattice parameters in LiMn_2O_4 , obtained from the powder X-ray diffraction experiments [20] and the MD simulations (model 1).

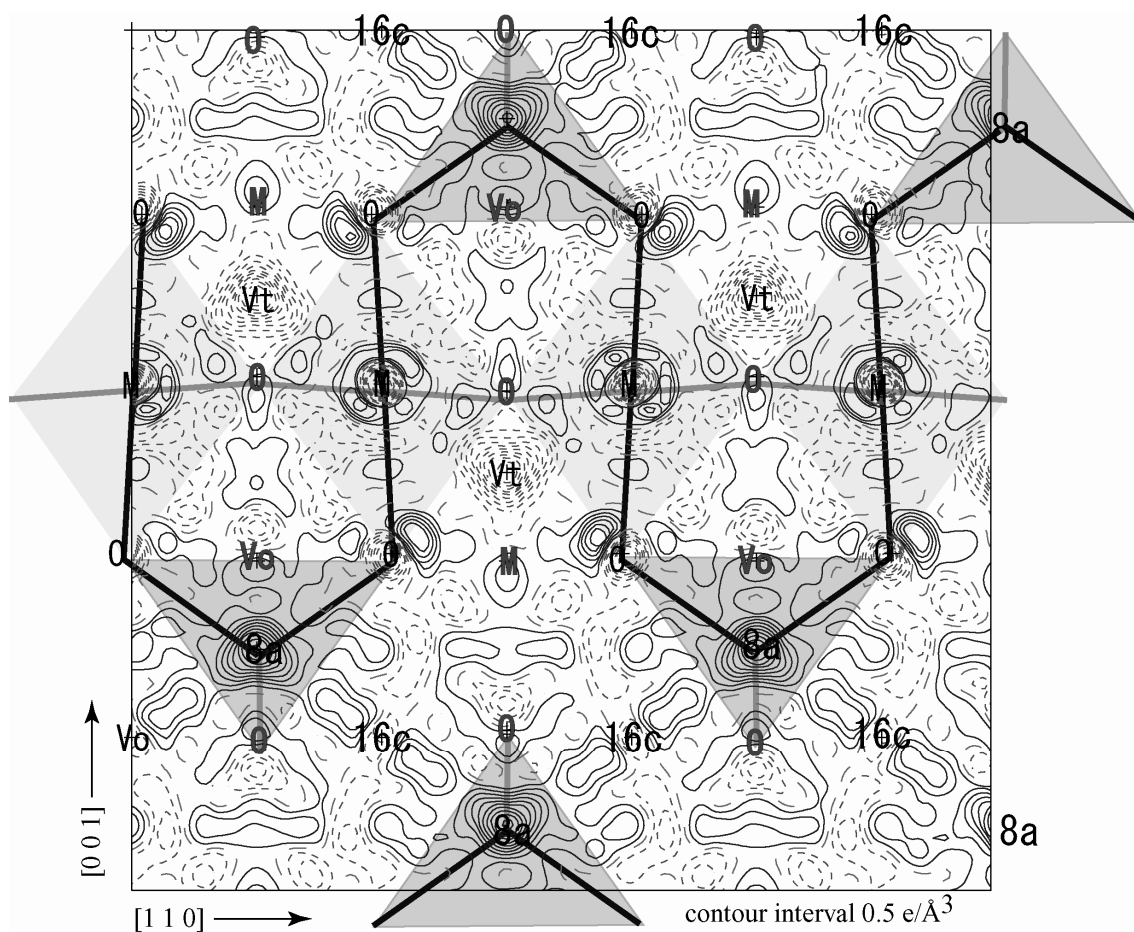


Fig. 4.7. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.5 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the ideal spinel model. Solid and dashed lines denote positive and negative levels, respectively. The atoms and bonds on the plane are marked in black and those close to but not exactly on the plane in gray. Projections of MnO_6 octahedra and LiO_4 tetrahedra are shown in pale colors [21].

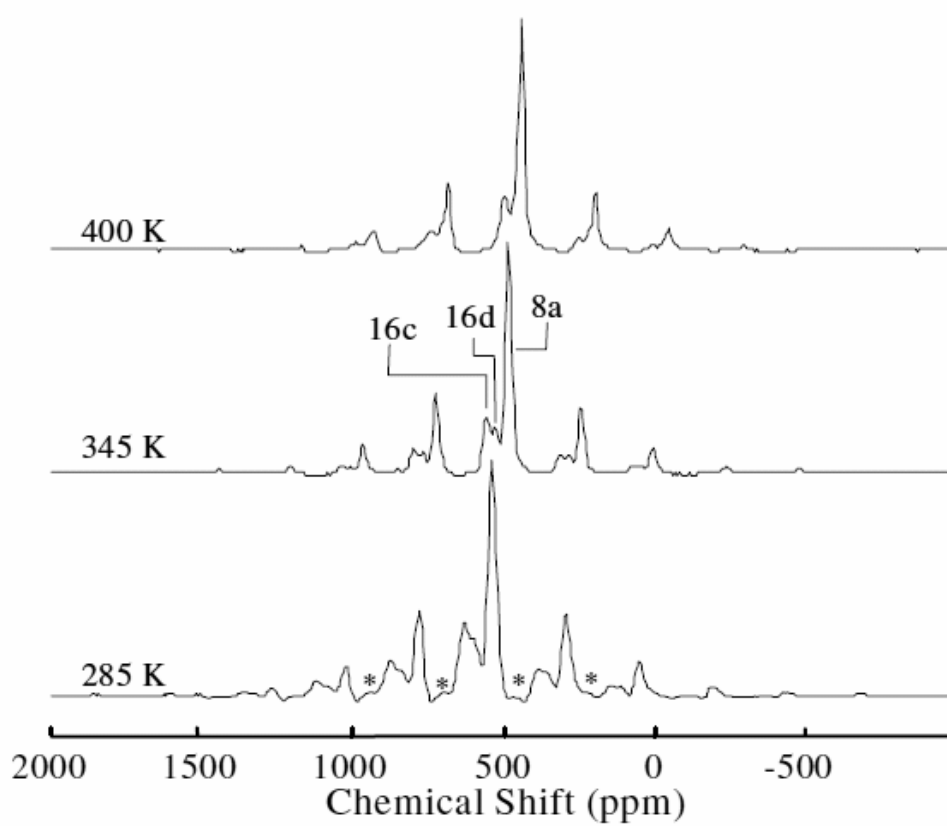


Fig. 4.8. ^7Li -MAS-NMR spectra of $\text{Li}[\text{Mn}_{1.96}\text{Li}_{0.04}]\text{O}_4$ as a function of temperature [22].

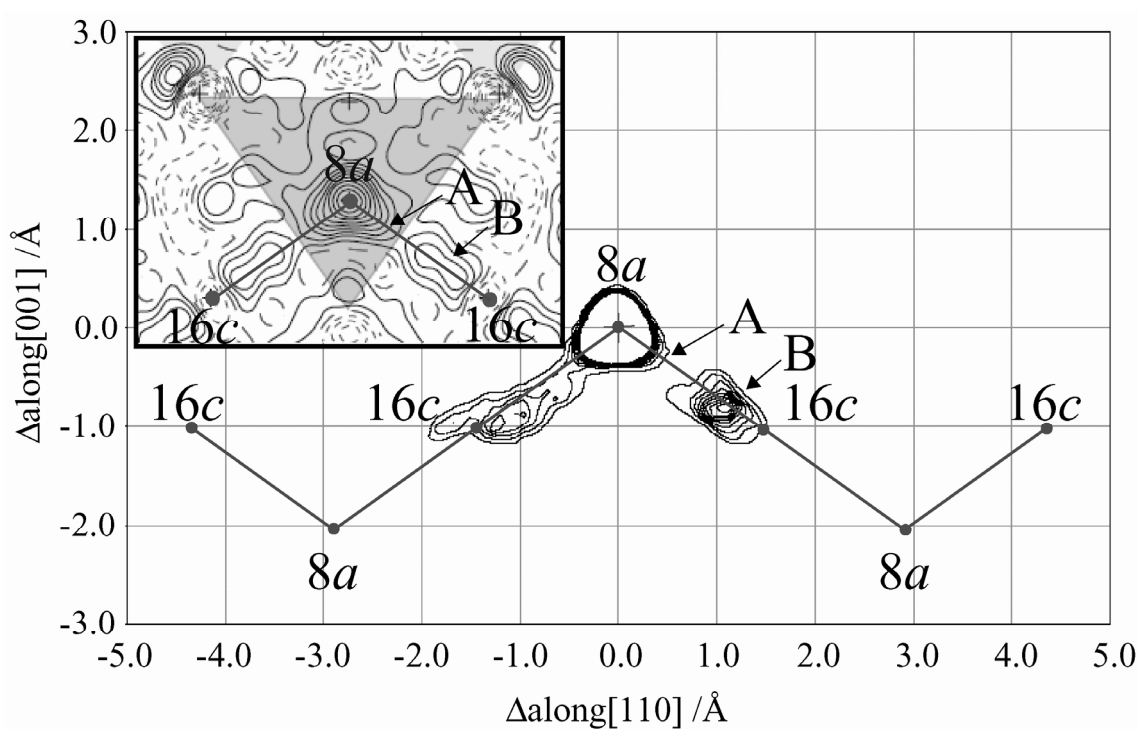


Fig. 4.9. Distribution of Li atoms on $(\bar{1}10)$ obtained from the molecular dynamics simulation (model 1). The inset shows the experimentally obtained difference electron density distribution [21].

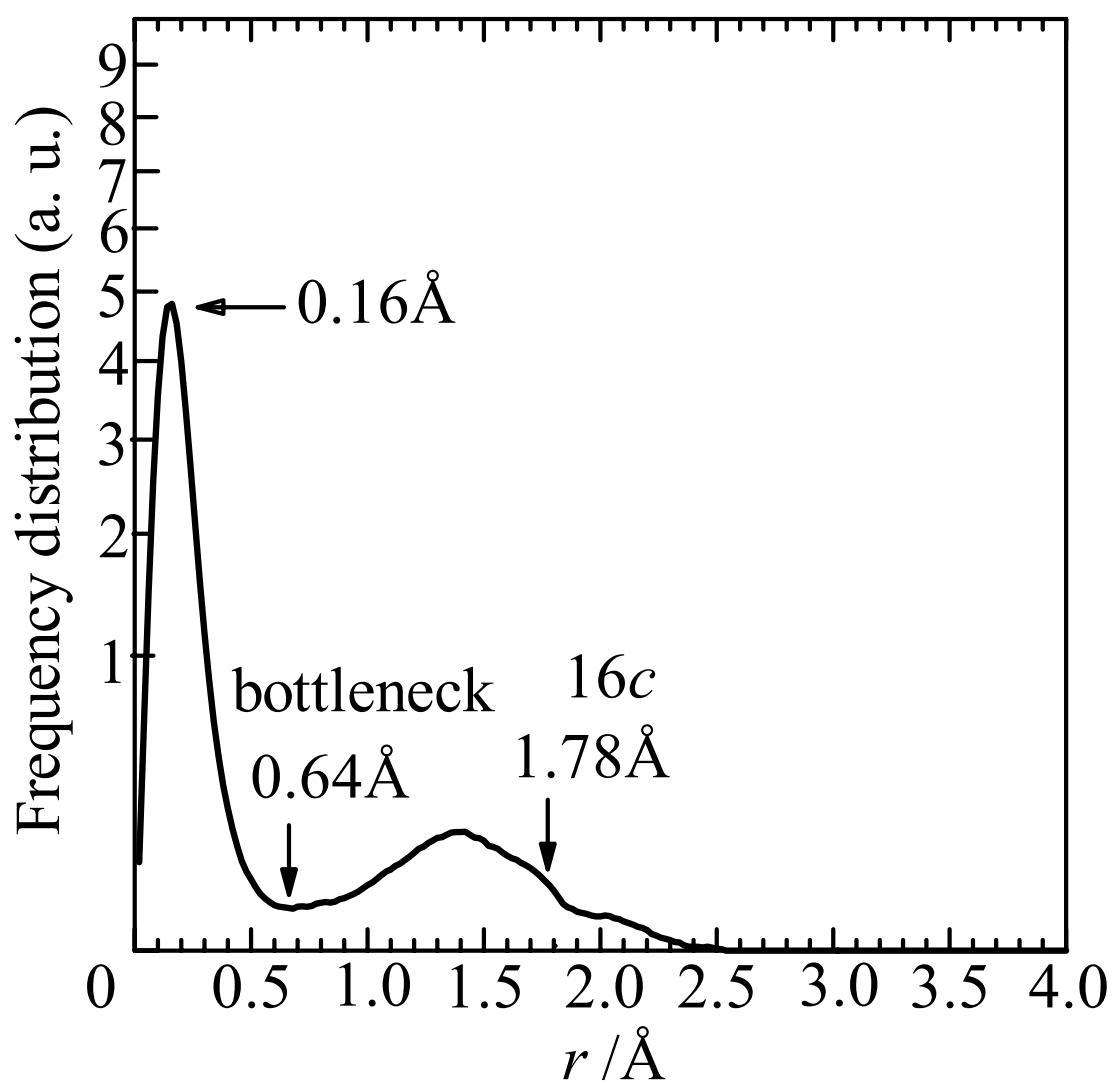


Fig. 4.10. Frequency distribution of the displacements of 512 Li atoms as a function of distance r from $8a$ of the $Fd\bar{3}m$ lattice.

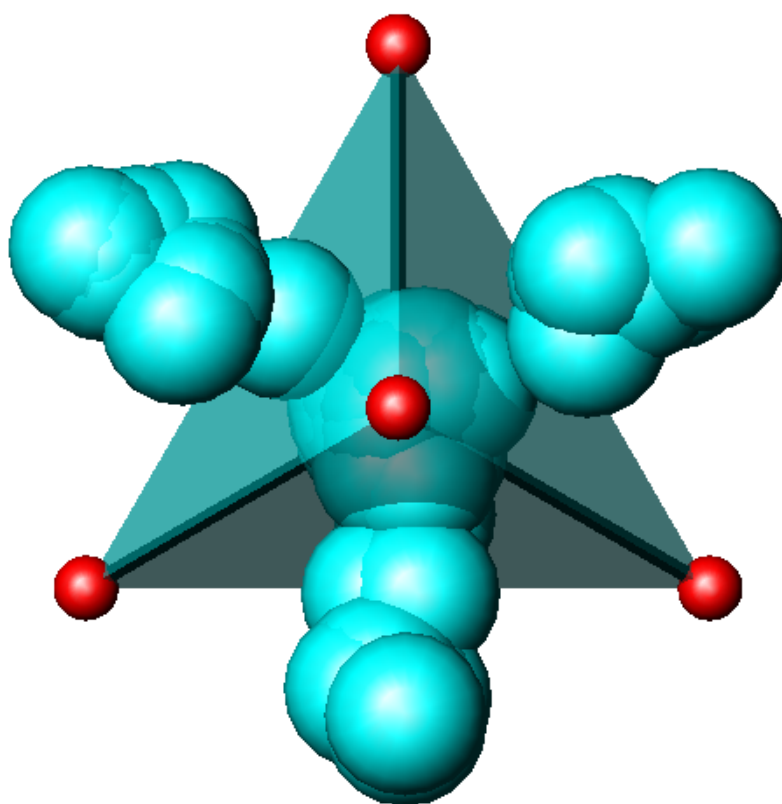


Fig. 4.11. Spatially superimposed distribution of Li atoms in LiMn₂O₄ obtained by molecular dynamics simulation.

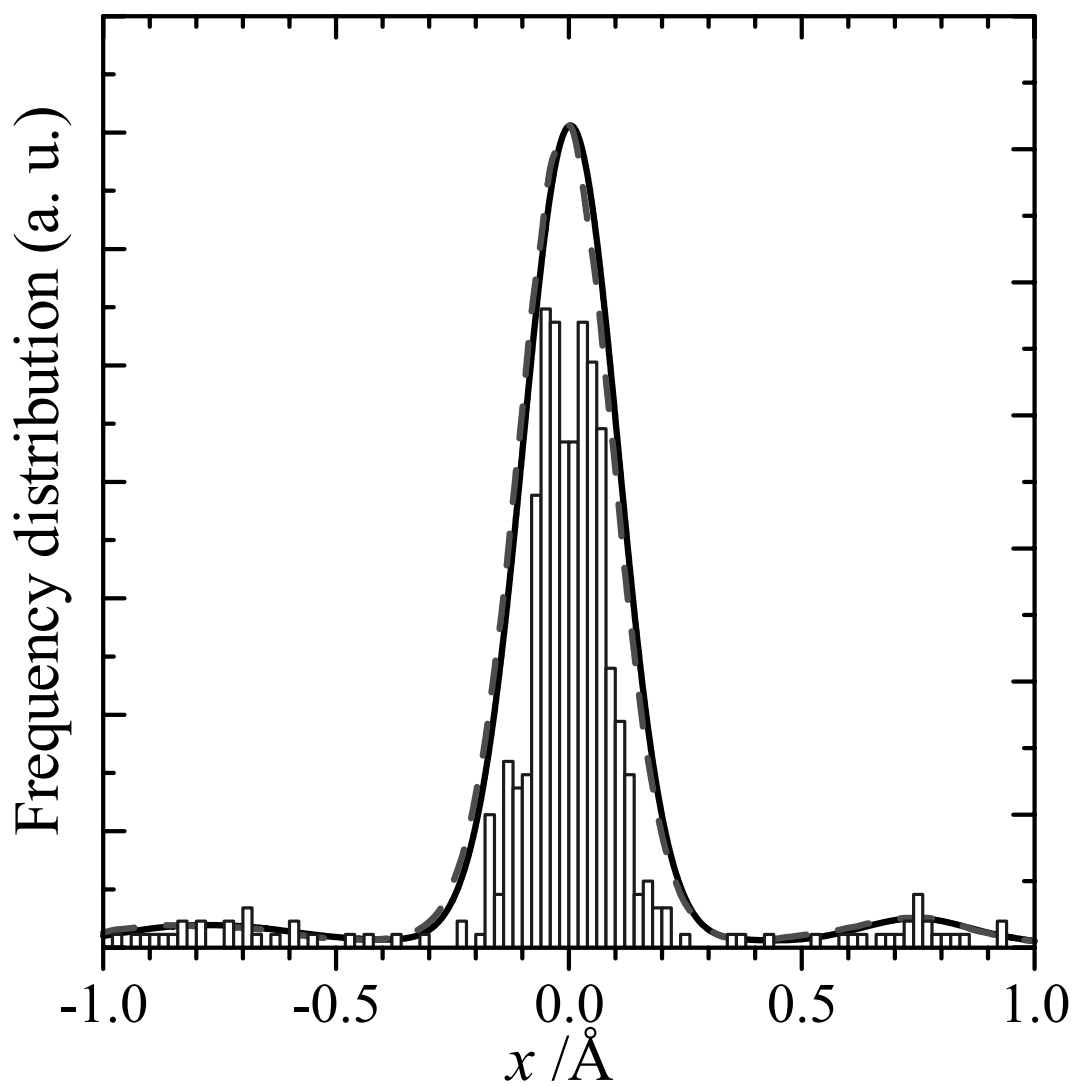


Fig. 4.12. Observed distribution of Li atoms along the x axis. $F_{obs}(x)$ (solid line), $g(\bar{x})$ (vertical bars), and $F_{calc}(x)$ calculated from equation (4.13) and (4.14) (broken line).

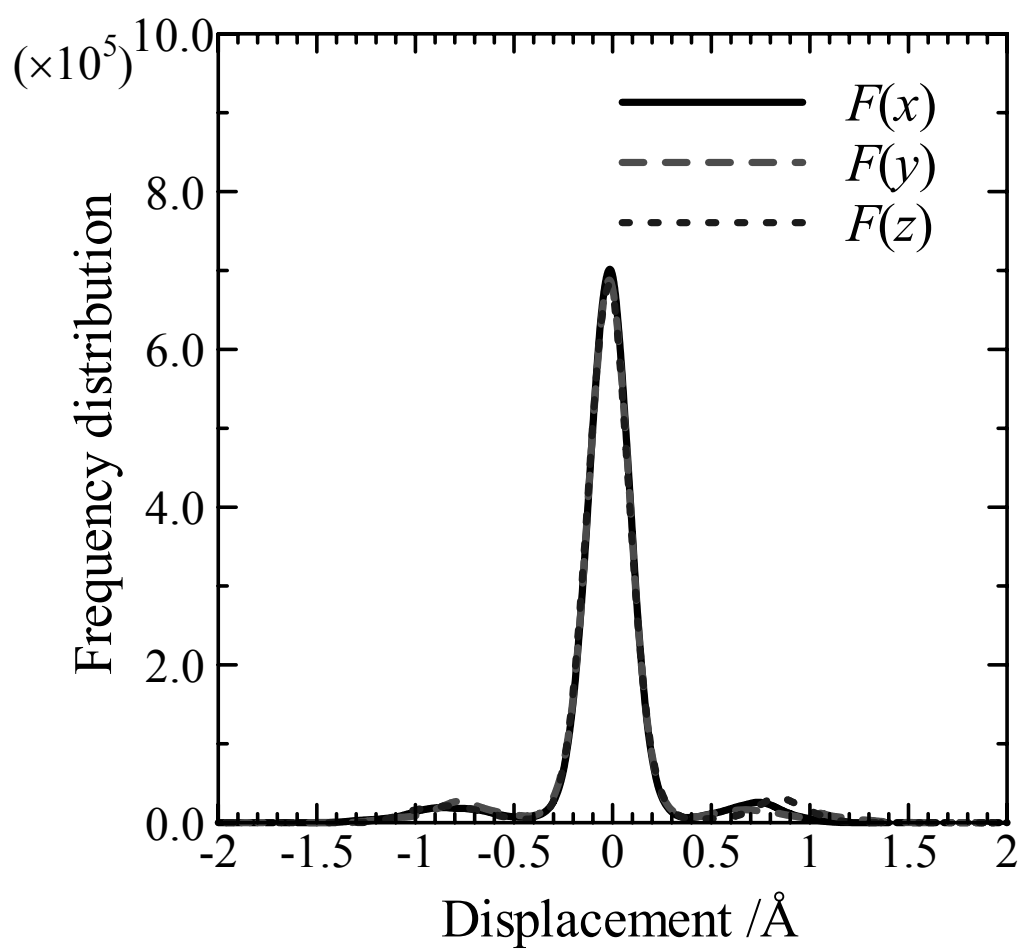


Fig. 4.13. Frequency distribution of all Li atoms as a function of the displacements Δx , Δy , Δz from initial positions.

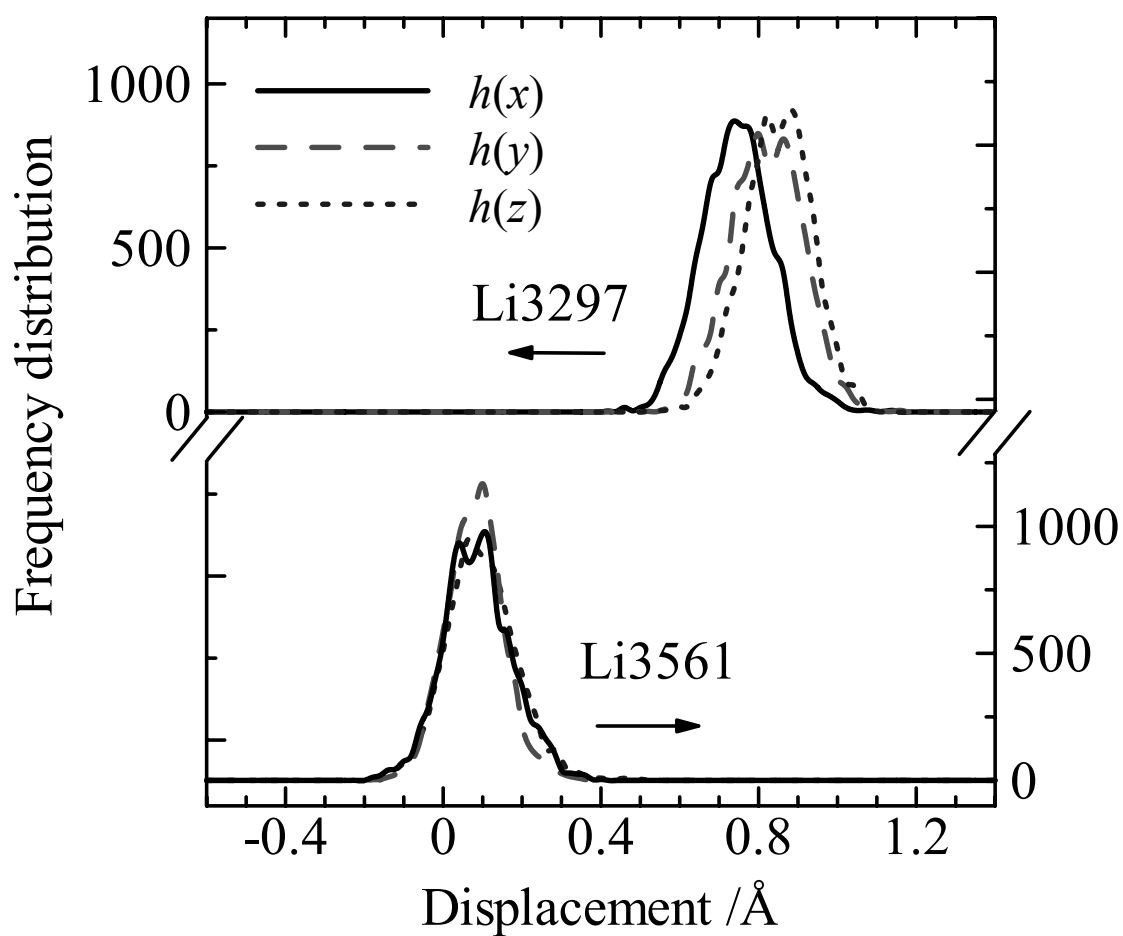


Fig. 4.14. Frequency distribution of Li3561 in a tetrahedral cage and of Li3297 out of the cage. The displacements Δx , Δy and Δz along the principal axes are referred to their positions at $8a$ of the $Fd\bar{3}m$ lattice.

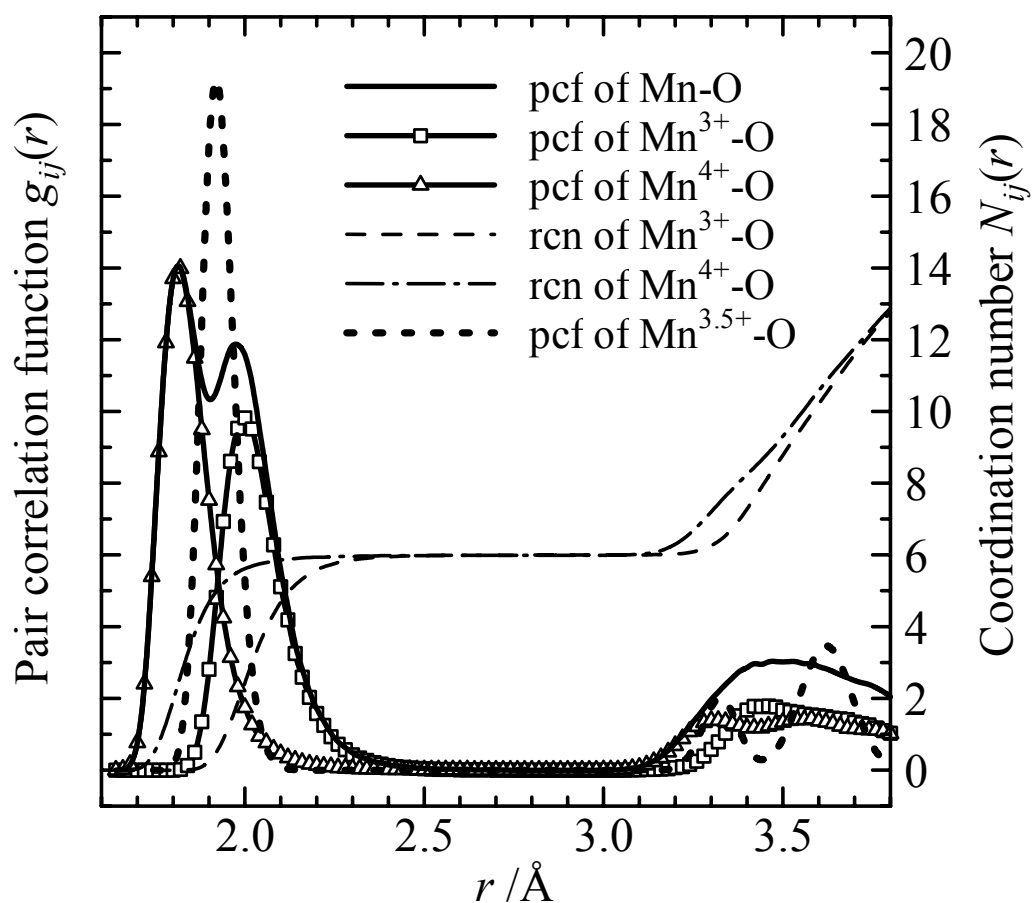


Fig. 4.15. Pair correlation function (pcf) of Mn-O and running coordination number (rcn) at 300 K.

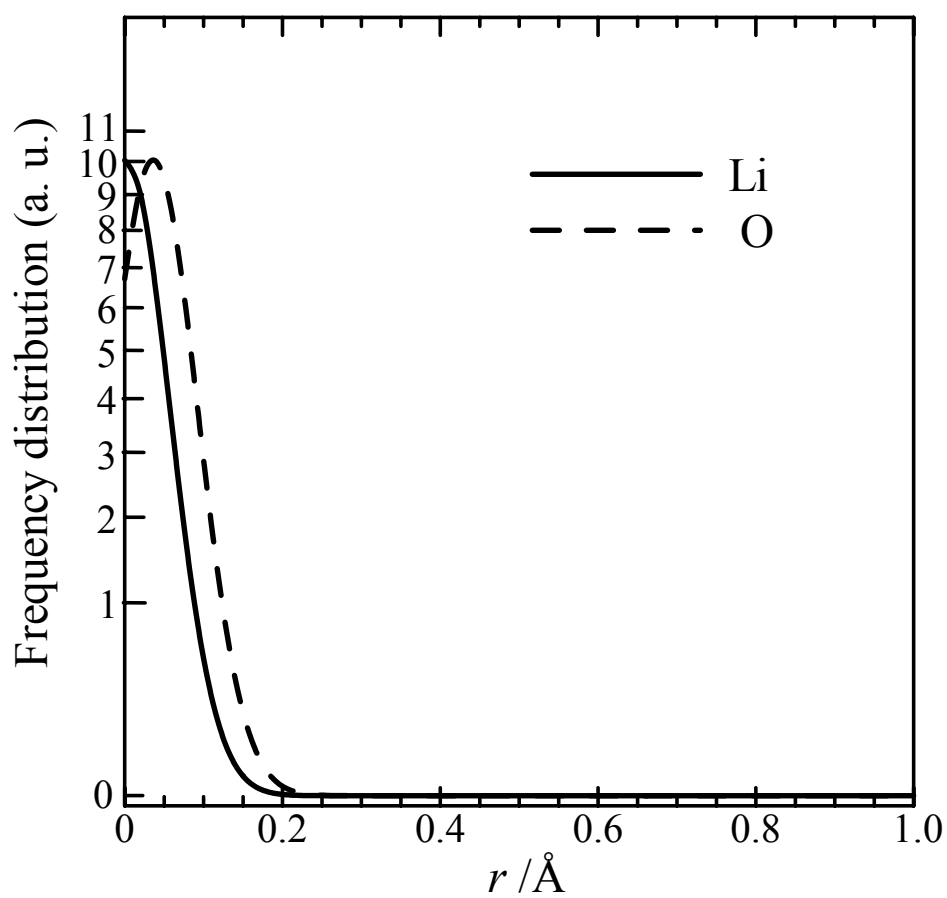


Fig. 4.16. Frequency distribution of the displacements of Li and O assuming a single oxidation state of 3.5 for all Mn from respective ideal positions.

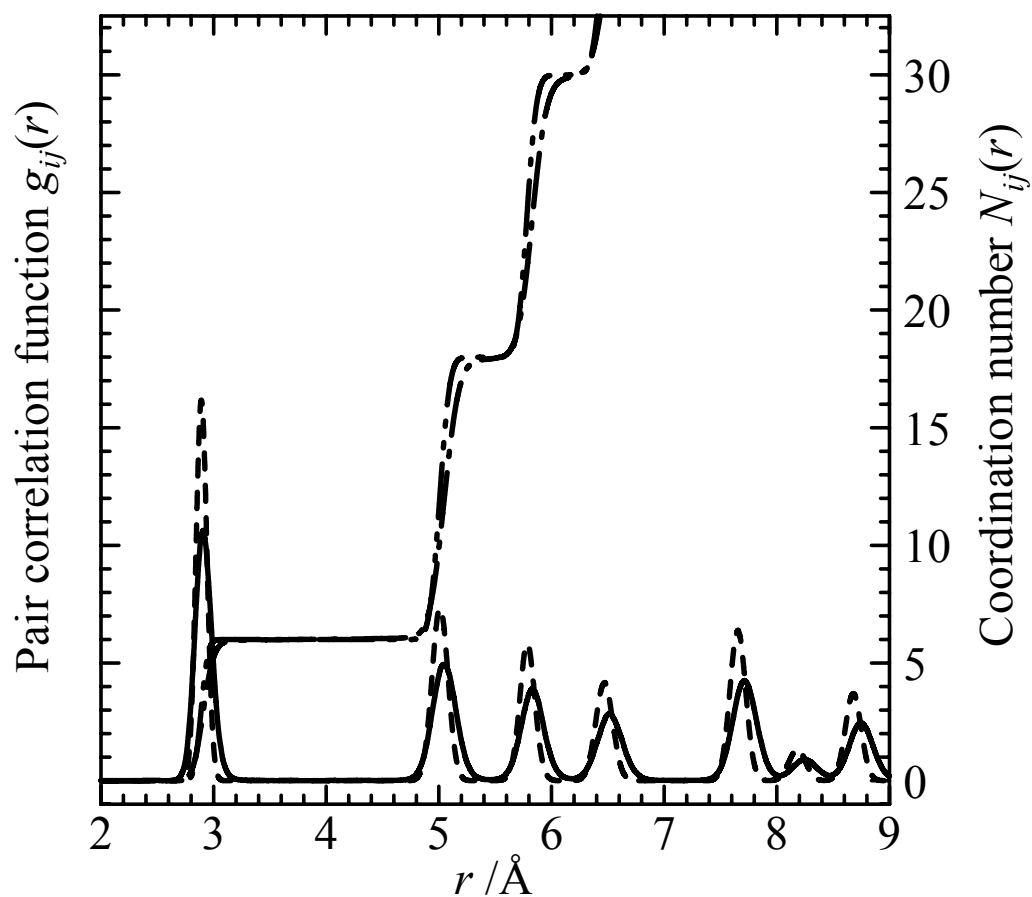


Fig. 4.17. Pair correlation function (pcf) of Mn-Mn and running coordination number (rcn) at 300 K, obtained from model 1 and model 4. Pcf for model 1 (solid), pcf for model 4 (dash), rcn for model 1 (dash dot dash), rcn for model 4 (dash dot dot dash).

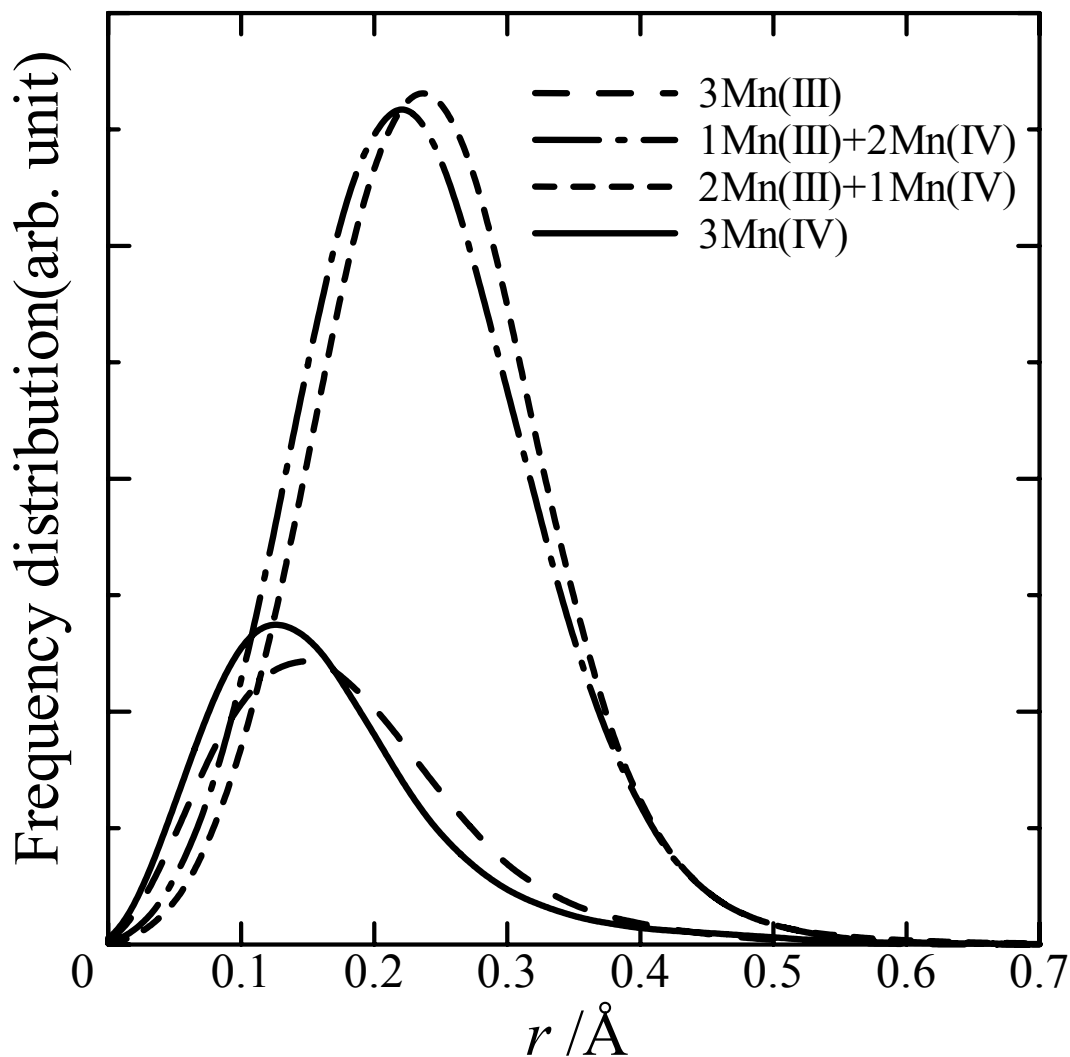


Fig. 4.18. Frequency distribution of the displacements of O atoms in four different coordination tetrahedra composed of one Li and three Mn with the oxidation states of III and IV, as a function of distance r from the ideal $32e$ site in $Fd\bar{3}m$. The distributions are weighted by the number of O atoms in each group.

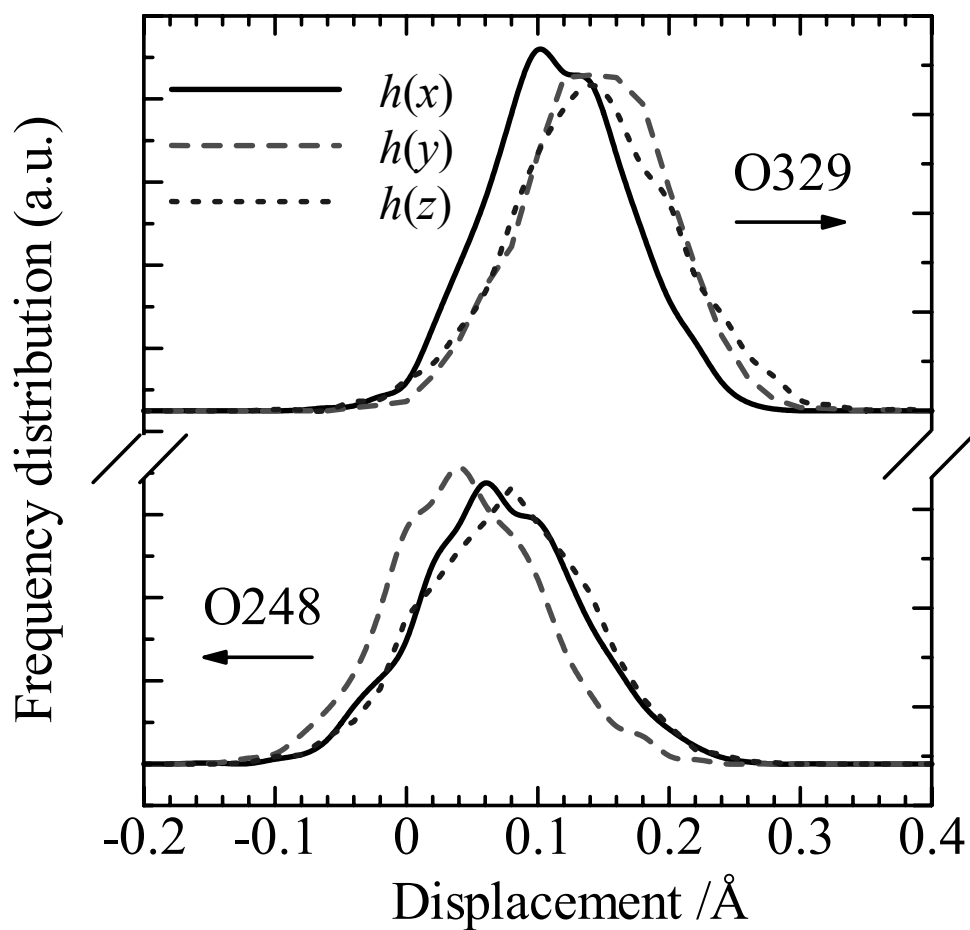


Fig. 4.19. Frequency distribution of O248 surrounded by three Mn^{4+} and one Li, and O329 surrounded by one Mn^{3+} , two Mn^{4+} and one Li. The displacements Δx , Δy and Δz along the principal axes are referred to their positions at $32e$ of the $Fd\bar{3}m$ lattice.

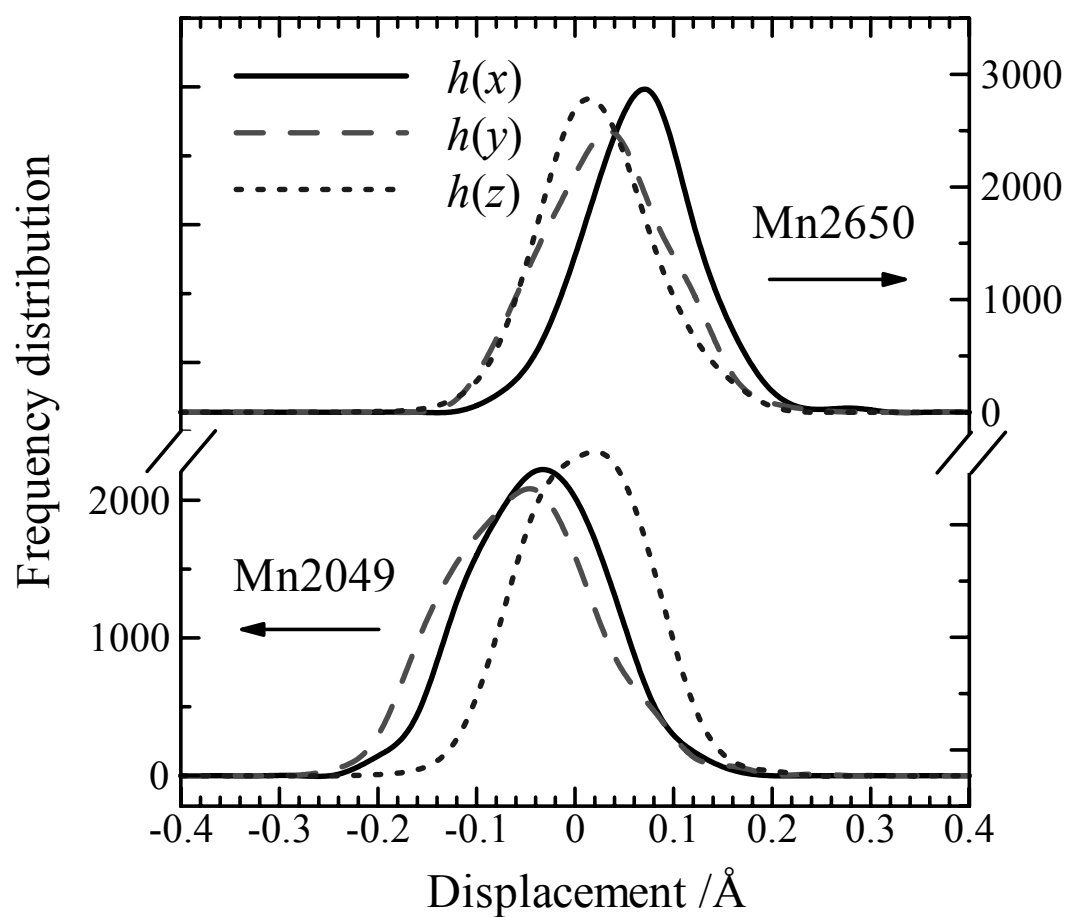


Fig. 4.20. Frequency distribution of Mn2049 (Mn³⁺) and of Mn2650 (Mn⁴⁺). The displacements Δx , Δy and Δz along the principal axes are referred to their positions at $16d$ of the $Fd\bar{3}m$ lattice.

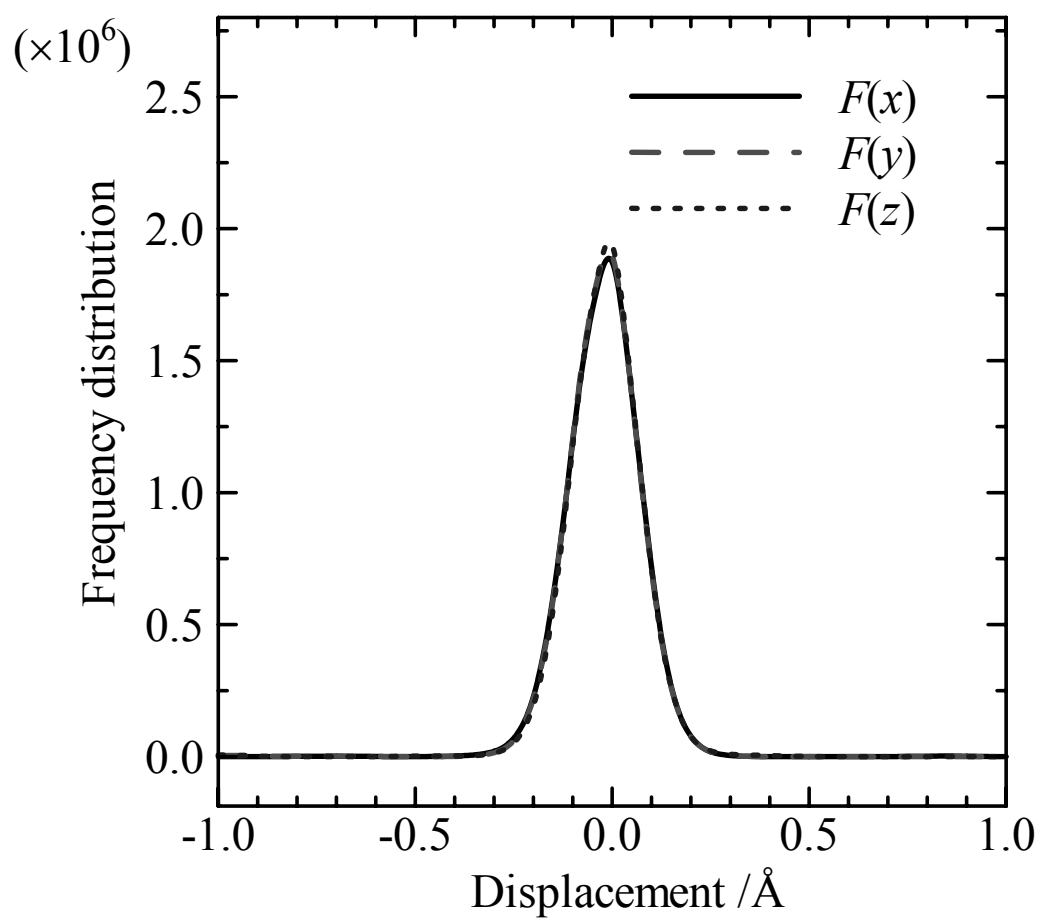


Fig. 4.21. Frequency distribution of all Mn atoms as a function of the displacements Δx , Δy , Δz from initial positions.

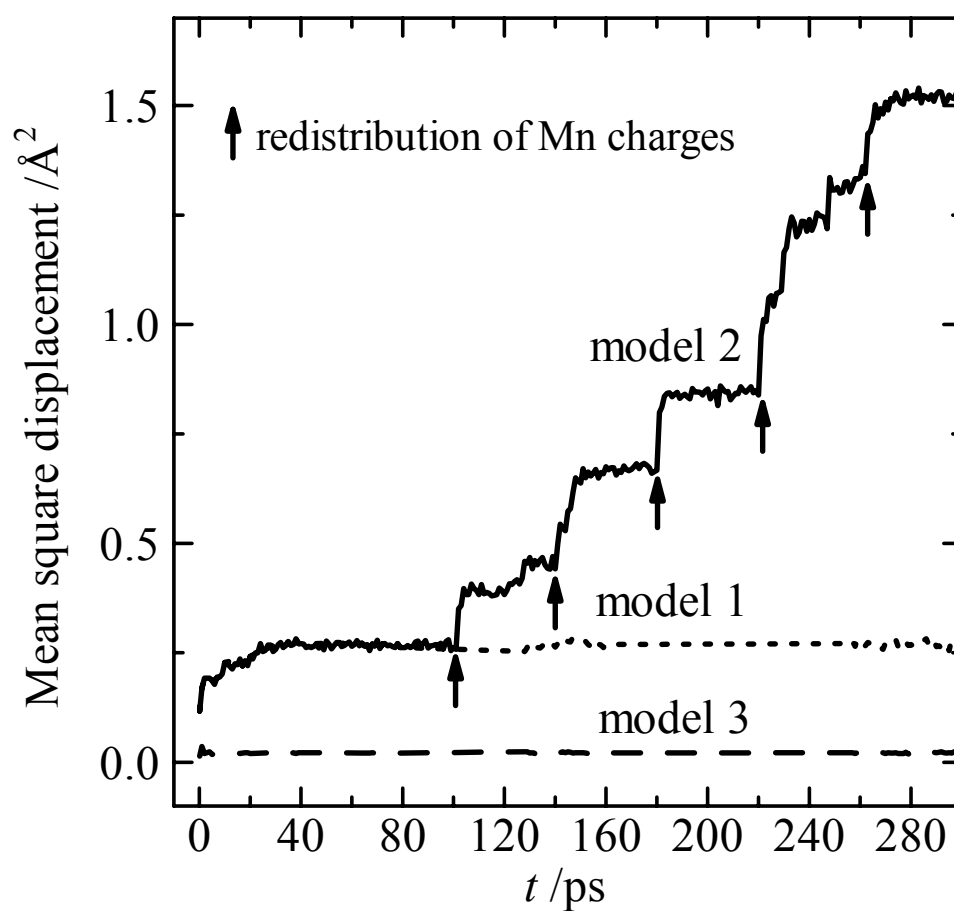


Fig. 4.22. Mean square displacements of Li atoms.

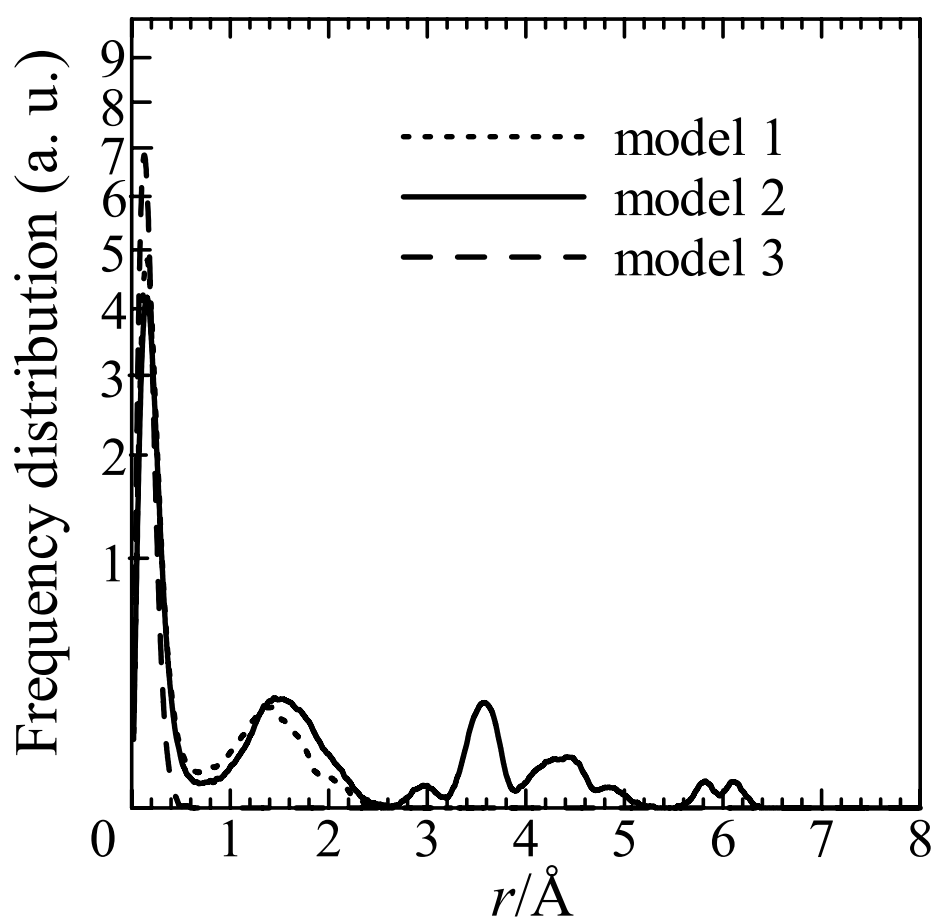


Fig. 4.23. Frequency distribution of the displacements of all Li atoms as a function of distance r from $8a$ of the $Fd\bar{3}m$ lattice.

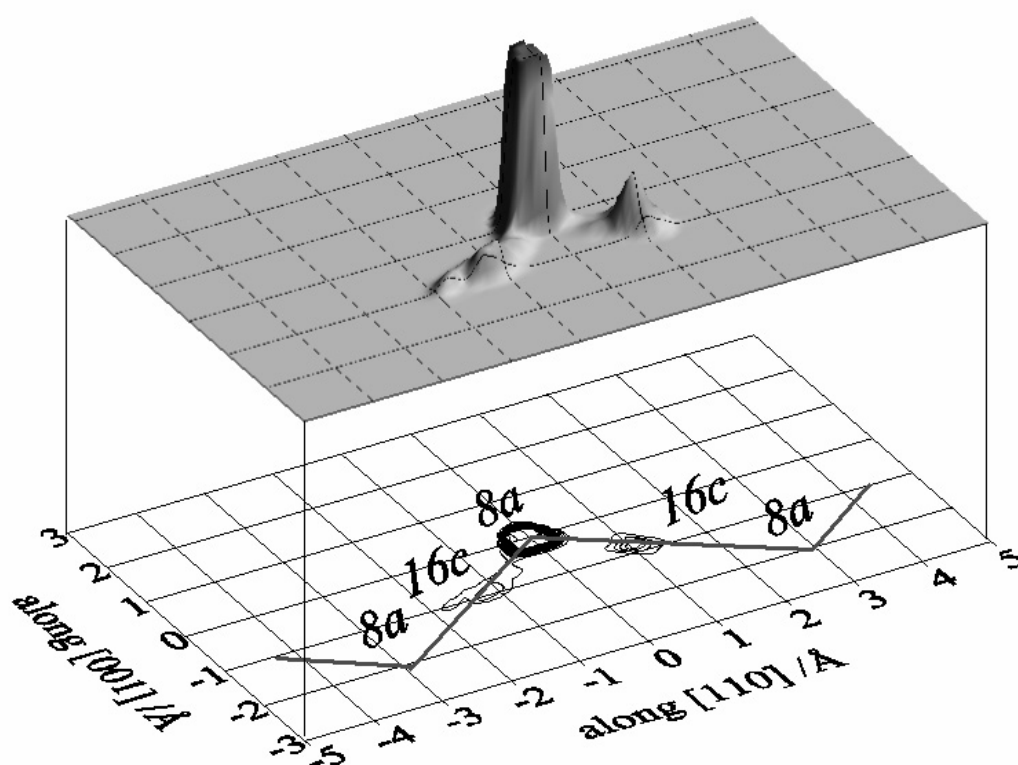


Fig. 4.24. Frequency distribution of all Li atoms on $(\bar{1}10)$ plane obtained from model 1.

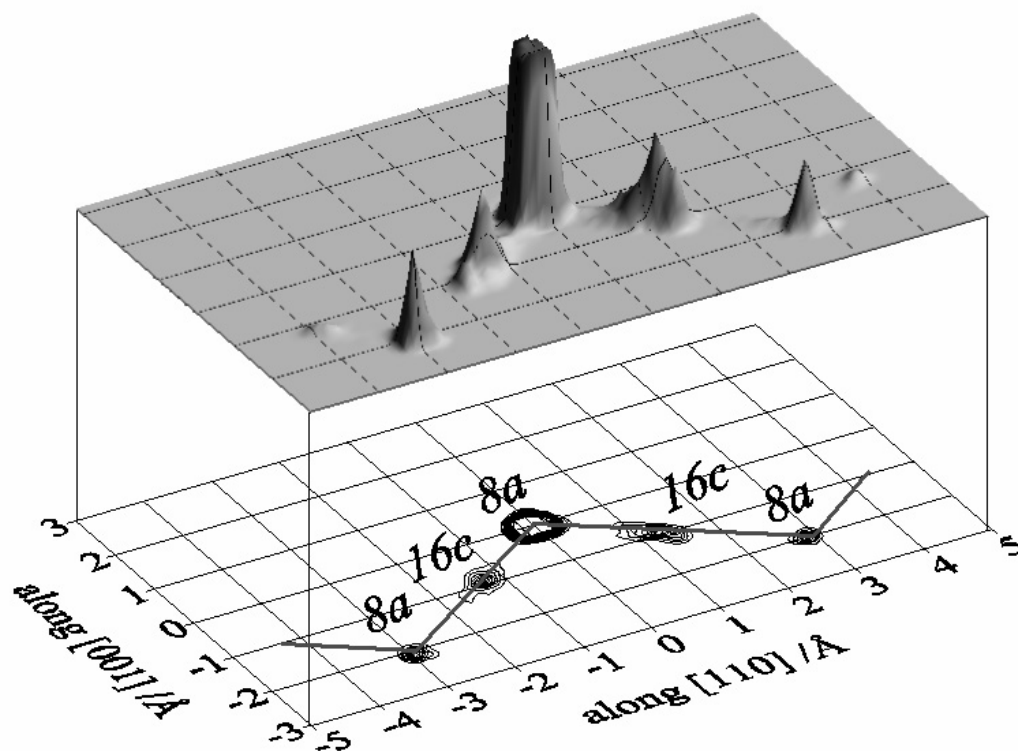


Fig. 4.25. Frequency distribution of all Li atoms on $(\bar{1}10)$ plane obtained from model 2.

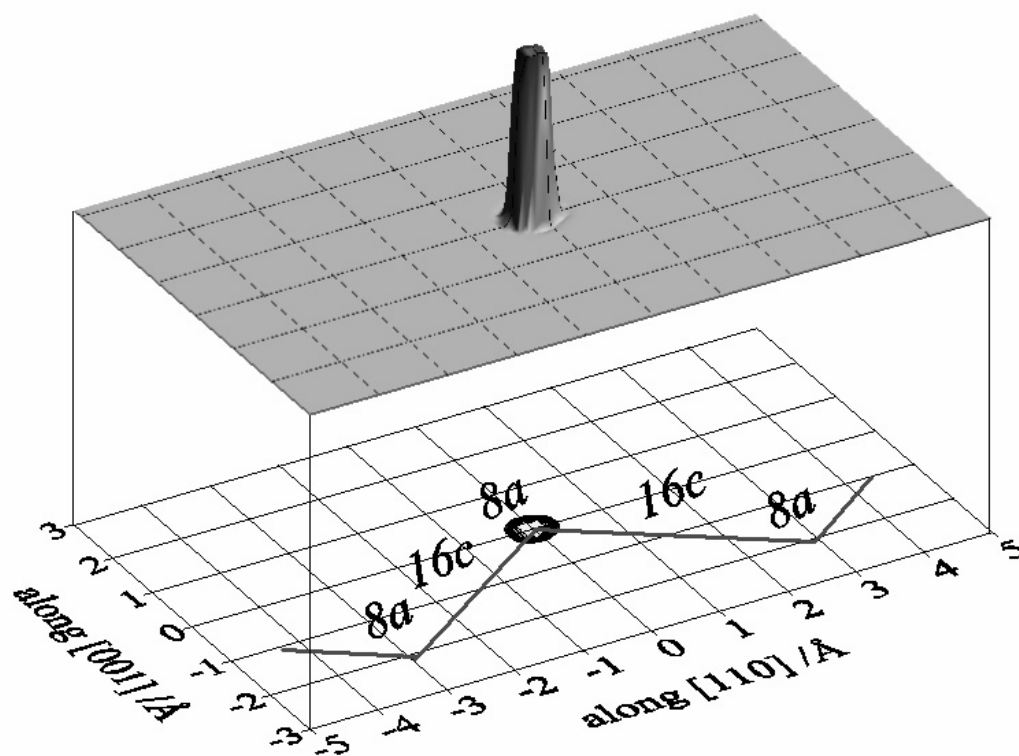


Fig. 4.26. Frequency distribution of all Li atoms on $(\bar{1}10)$ plane obtained from model 3.

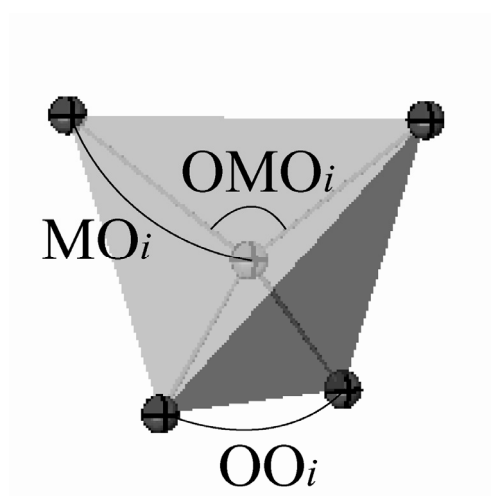


Fig. 4.27. A schematic drawing defining MO_i , OMO_i and OO_i .

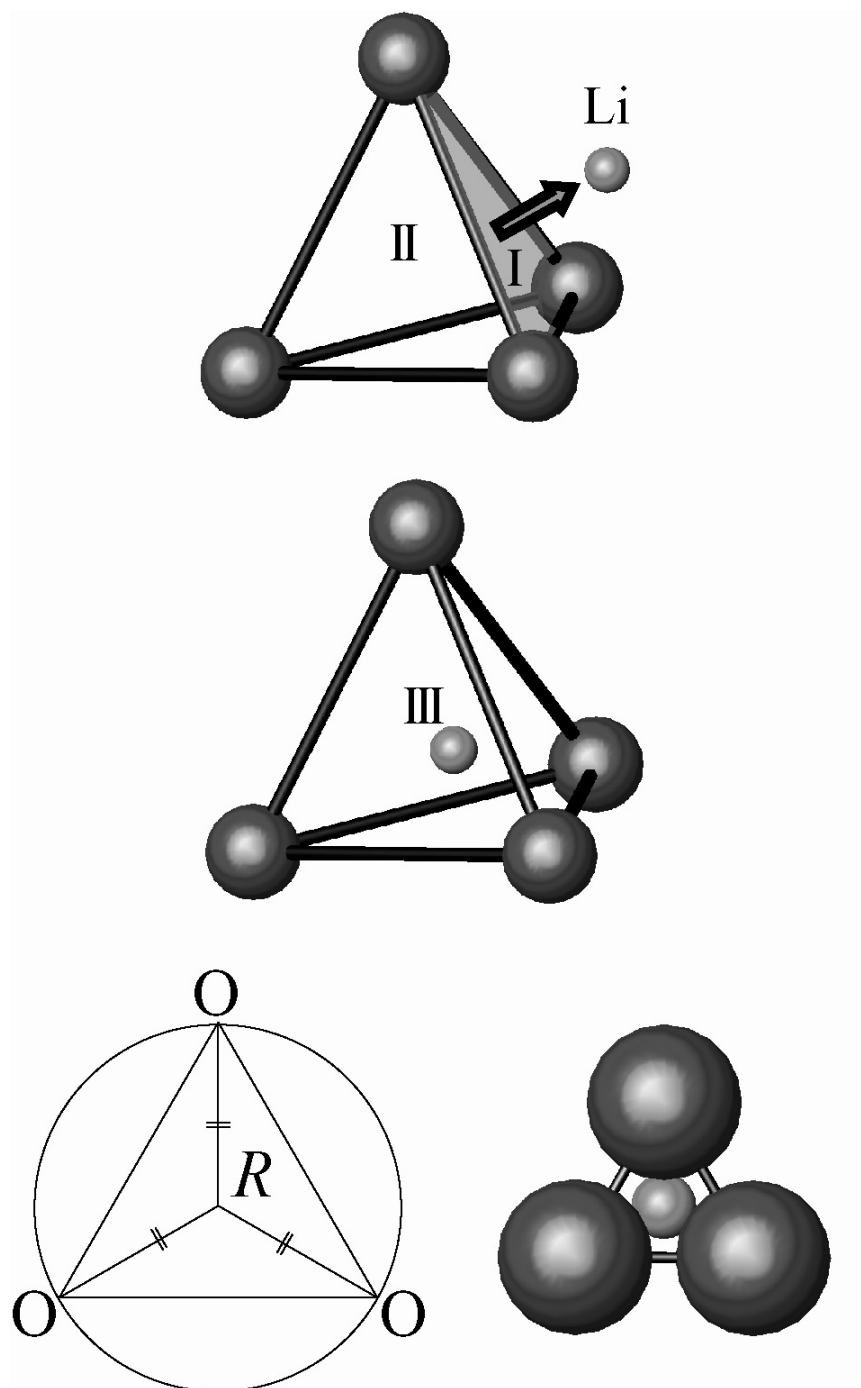


Fig. 4.28. Schematic drawings defining the bottlenecks and size of bottleneck.

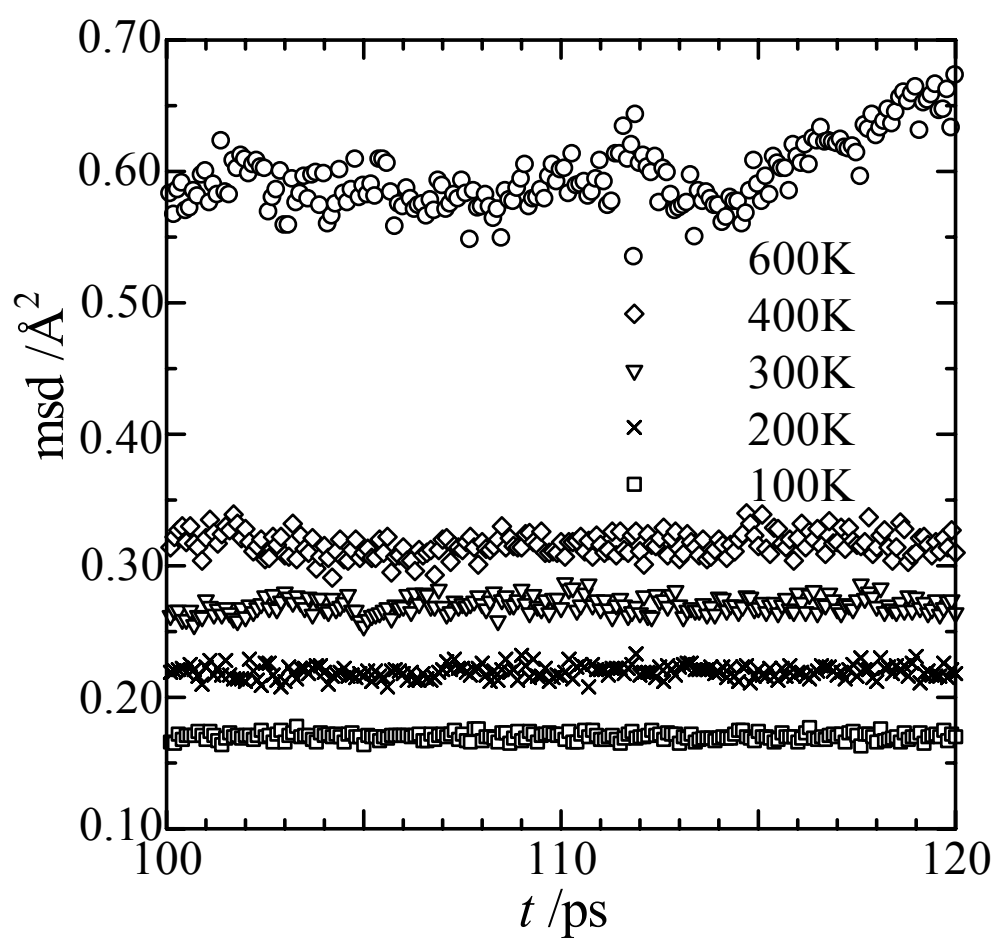


Fig. 4.29. Mean square displacements of Li in LiMn_2O_4 at various temperatures as a function of time after relaxation (model 1).

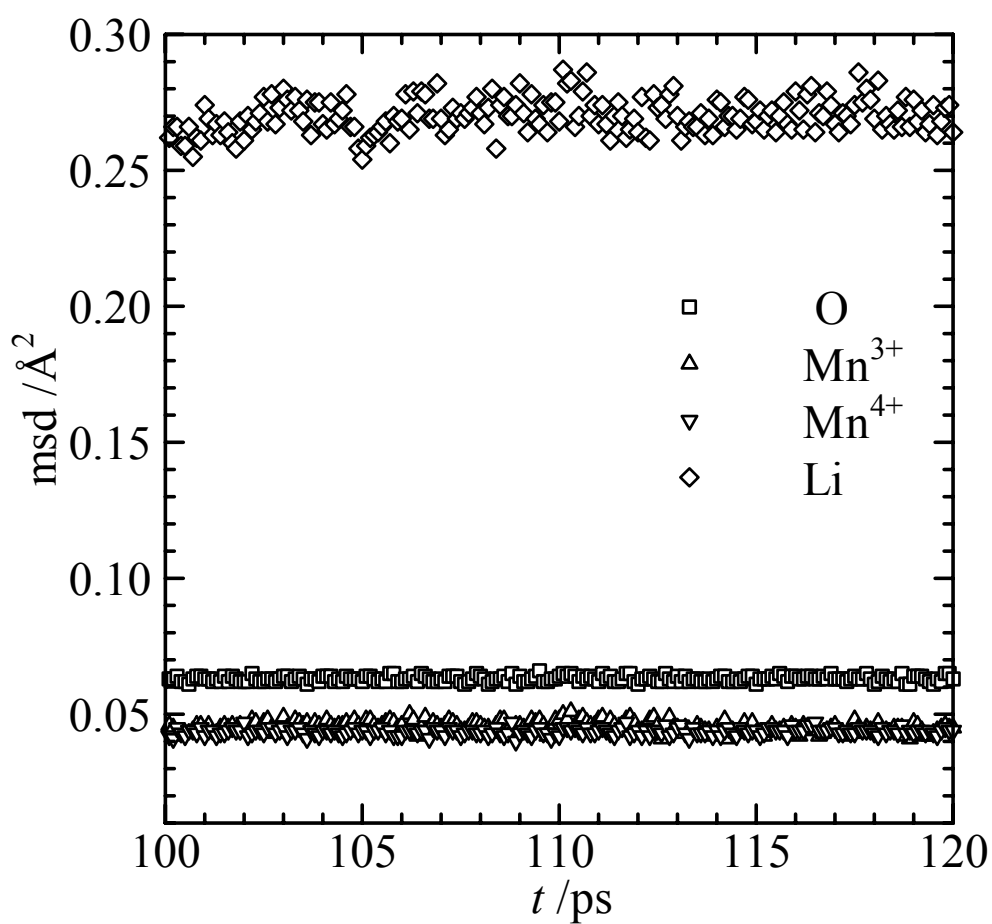


Fig. 4.30. Mean square displacements of each atom between 100 and 120 ps. During this time, Li ion hopping does not take place.

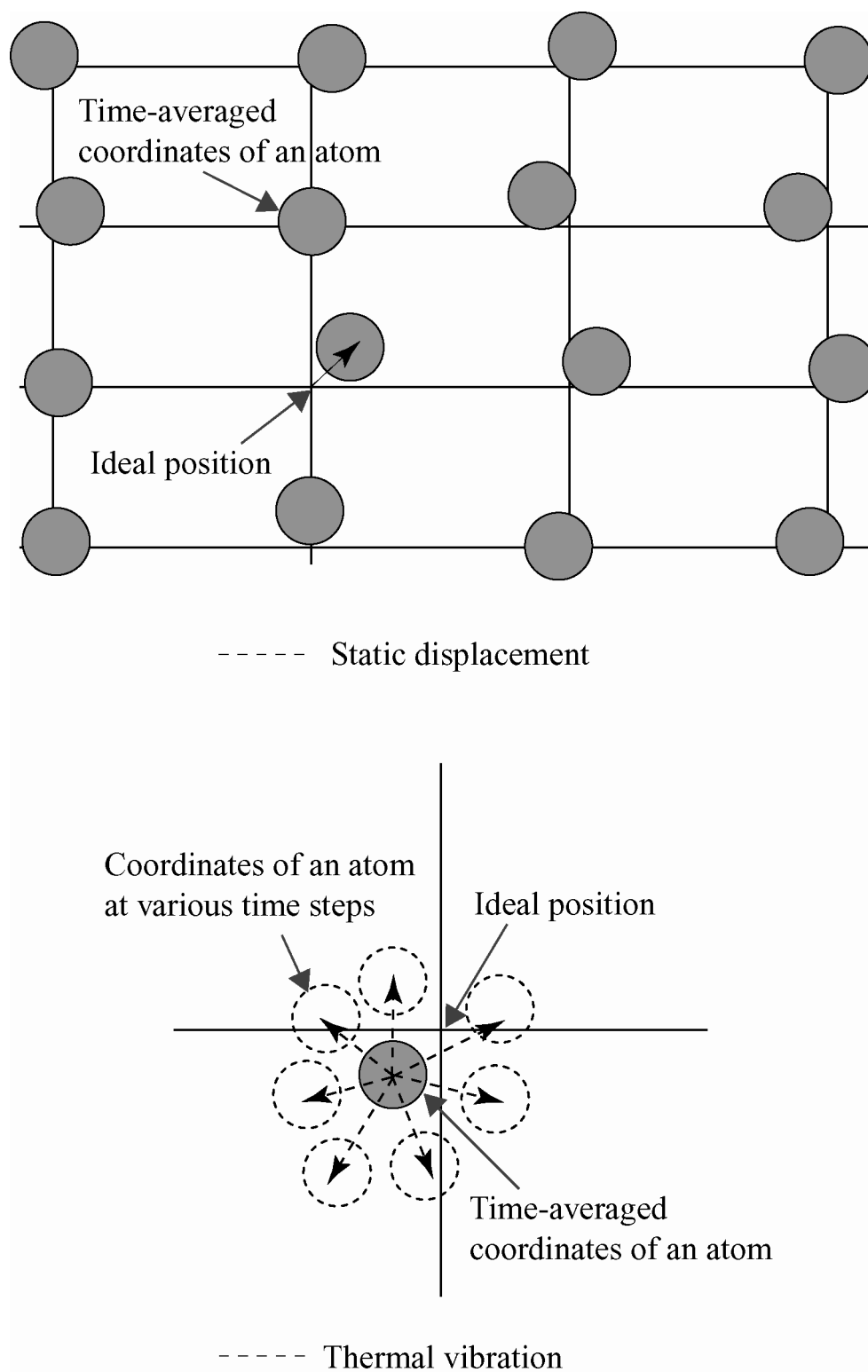


Fig. 4.31. A schematic drawing defining thermal vibration and static displacement.

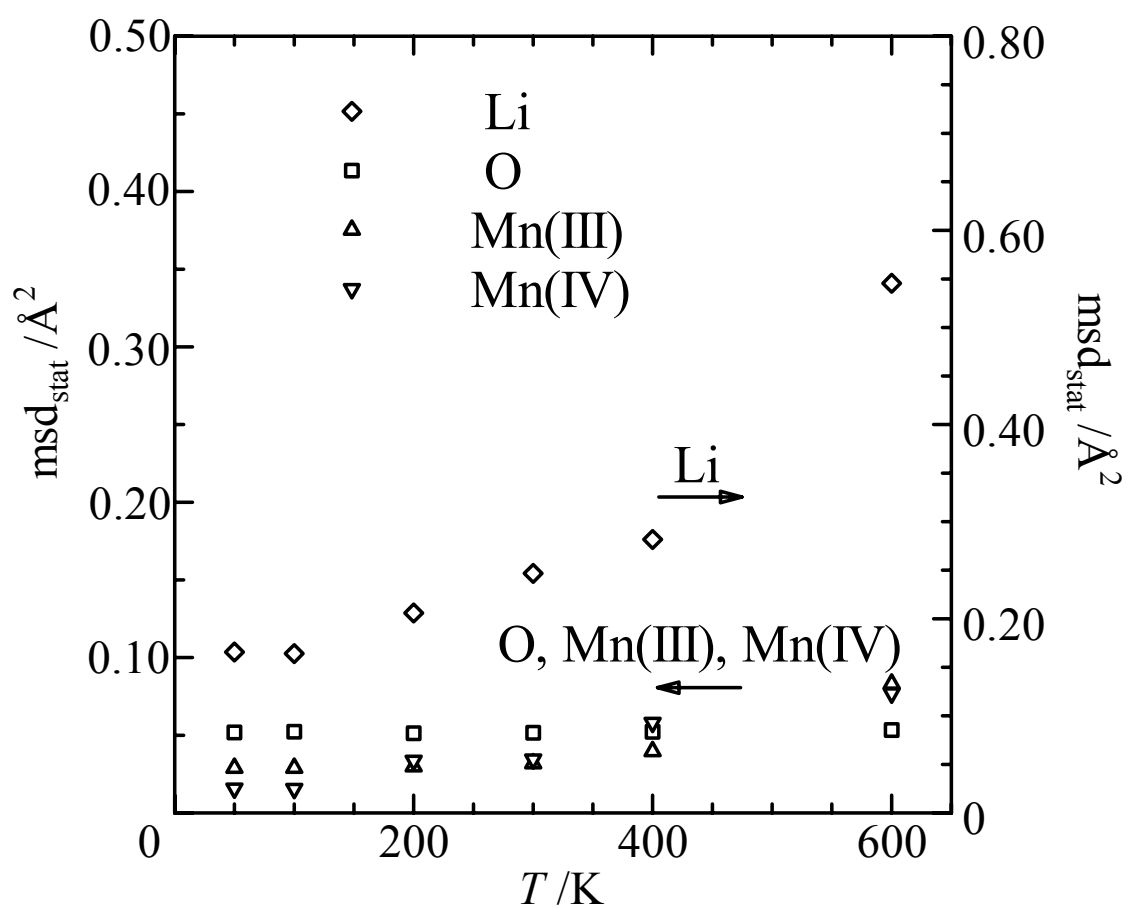


Fig. 4.32. Changes of static components of the mean square displacement in LiMn_2O_4 with temperature (model 1).

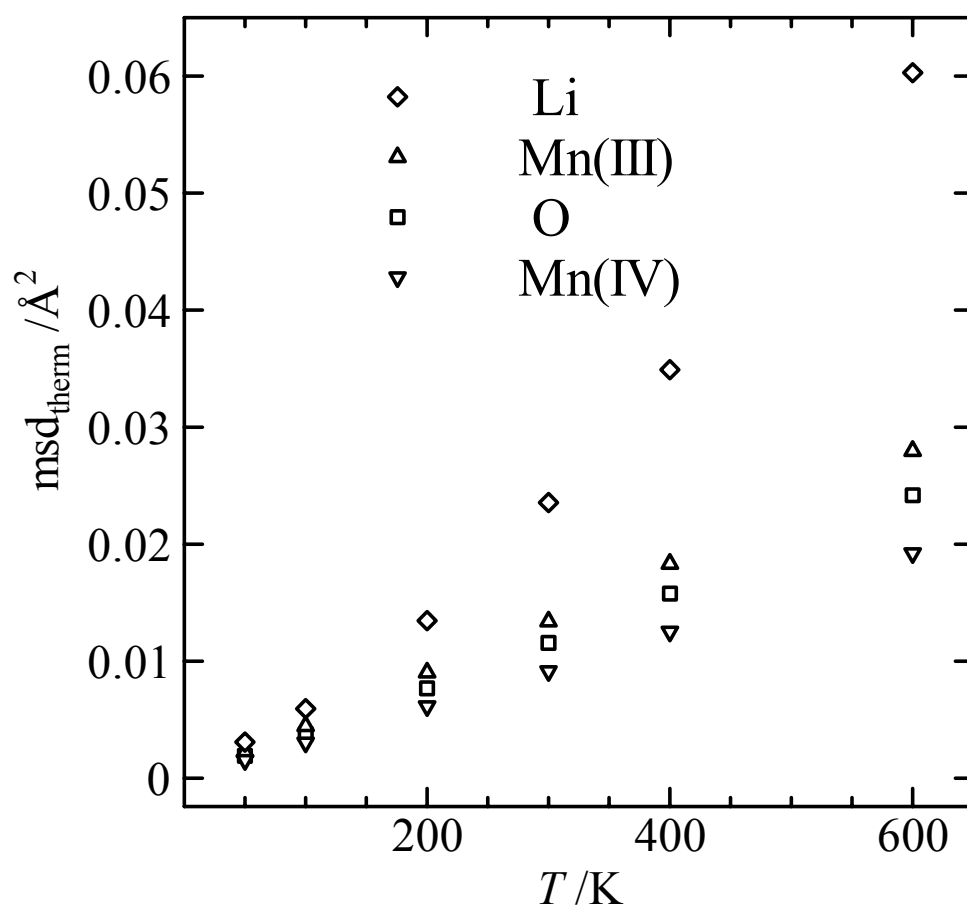


Fig. 4.33. Changes of thermal components of the mean square displacement in LiMn_2O_4 with temperature (model 1).

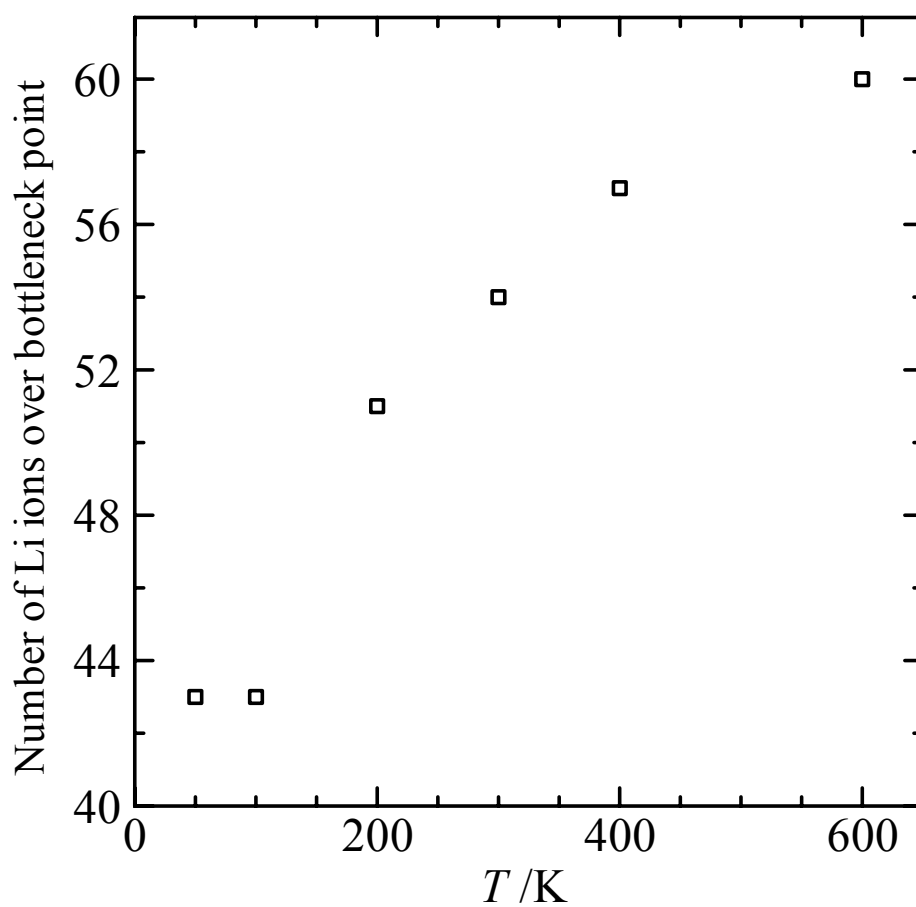


Fig. 4.34. Temperature dependence of the numbers of Li atoms which hop through the tetrahedral bottleneck point (model 1).

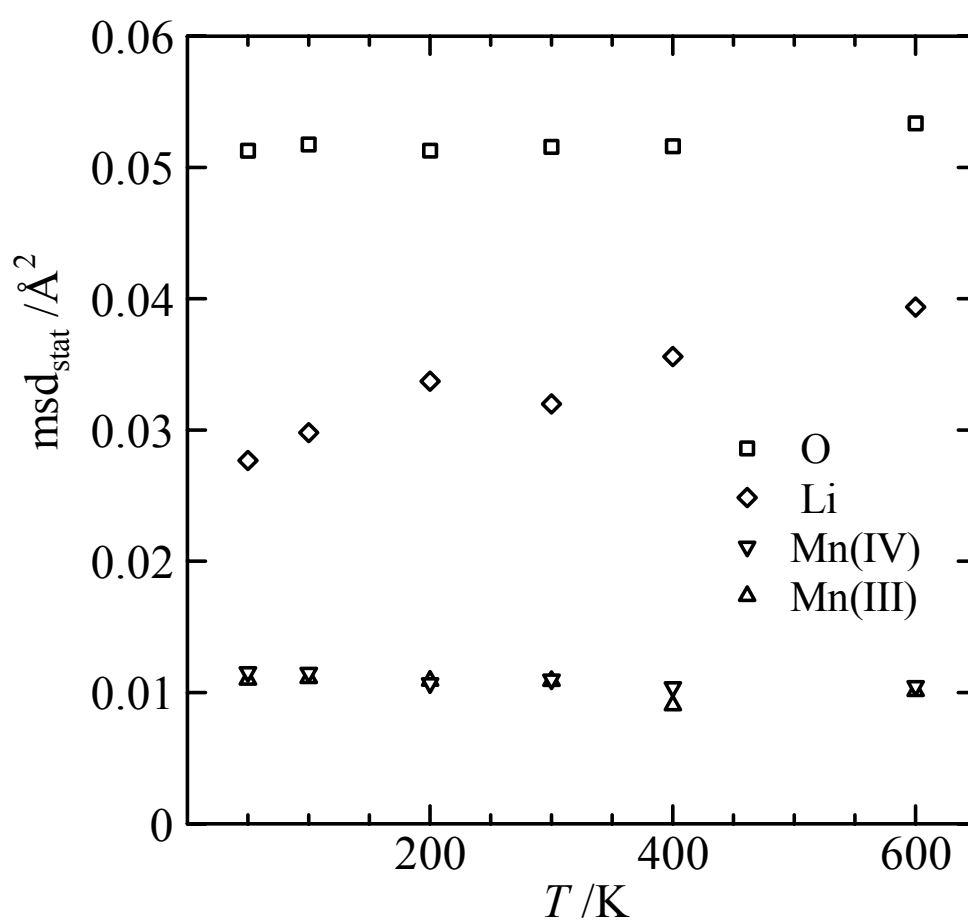


Fig. 4.35. Temperature dependence of the static components of the mean square displacement in LiMn_2O_4 after excluding the atoms which hopped out from the coordinating polyhedra (model 1).

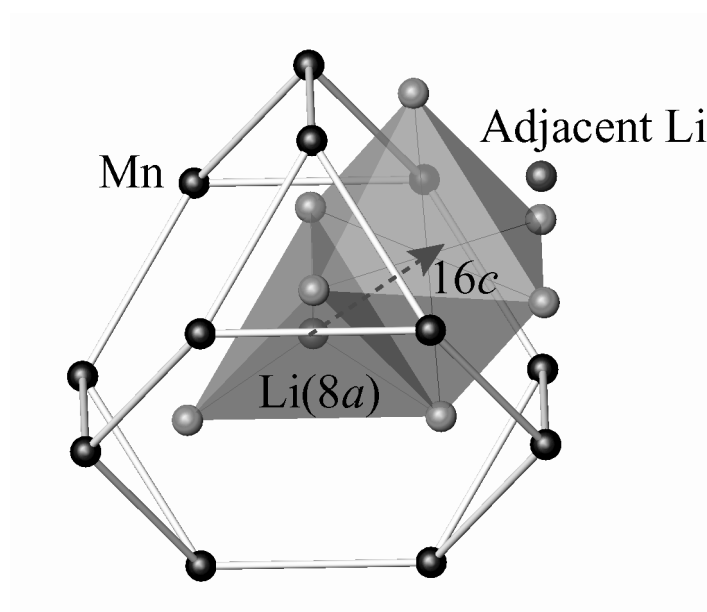


Fig. 4.36. Second nearest coordination of Mn atoms around 8a and 16c sites in lithium manganese spinel. White sphere show oxygen atoms.

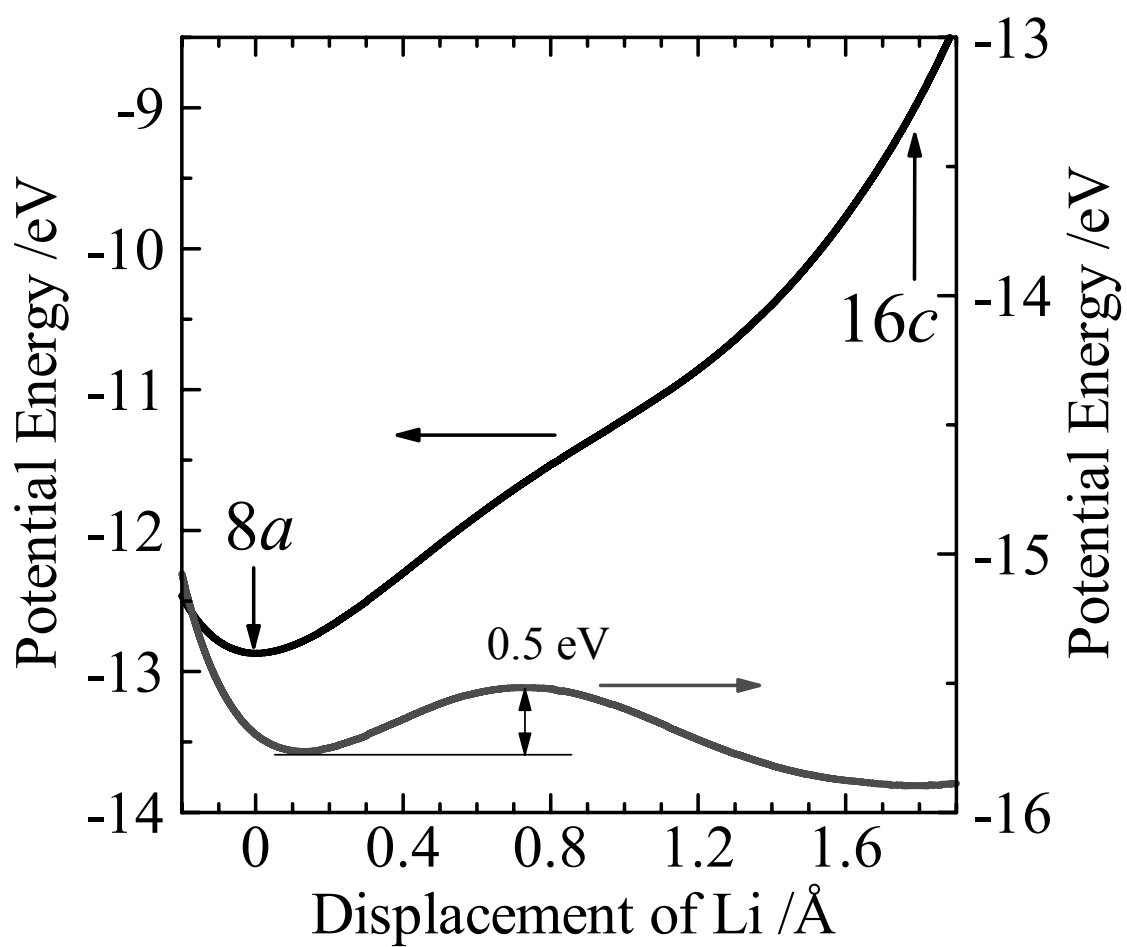


Fig. 4.37. Potential curves of Li as a function of distance from $8a$ toward $16c$, assuming +3.5 for all Mn valences.

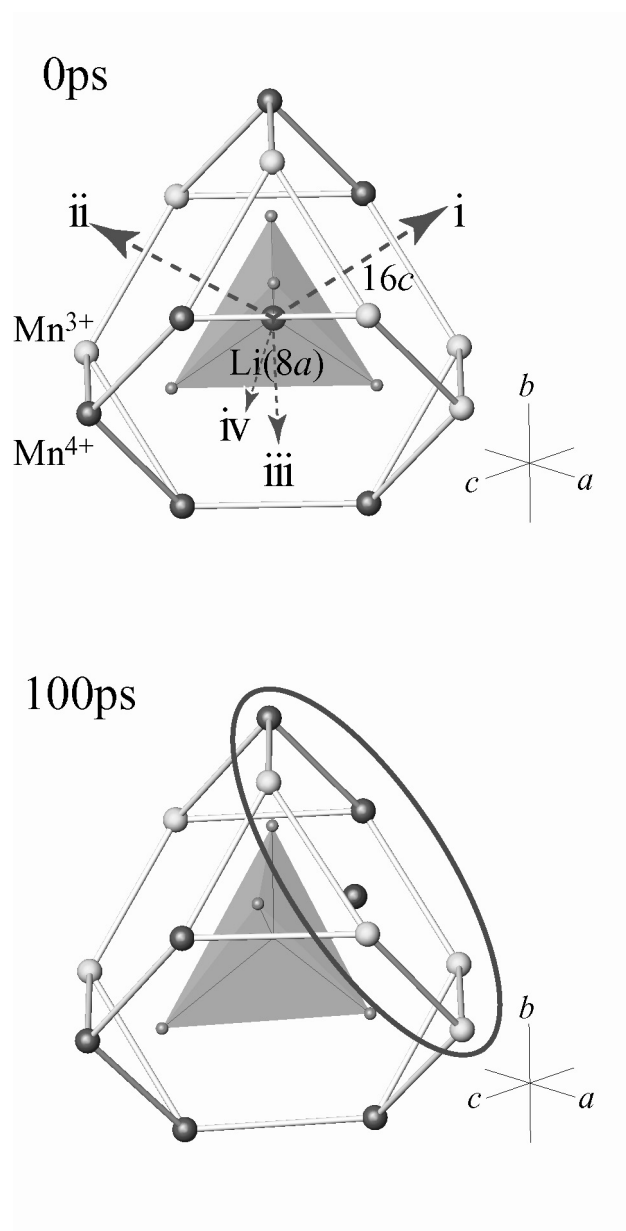


Fig. 4.38. Distribution of Mn valences around Li3308 at 0 ps (top) and at 100 ps (bottom).

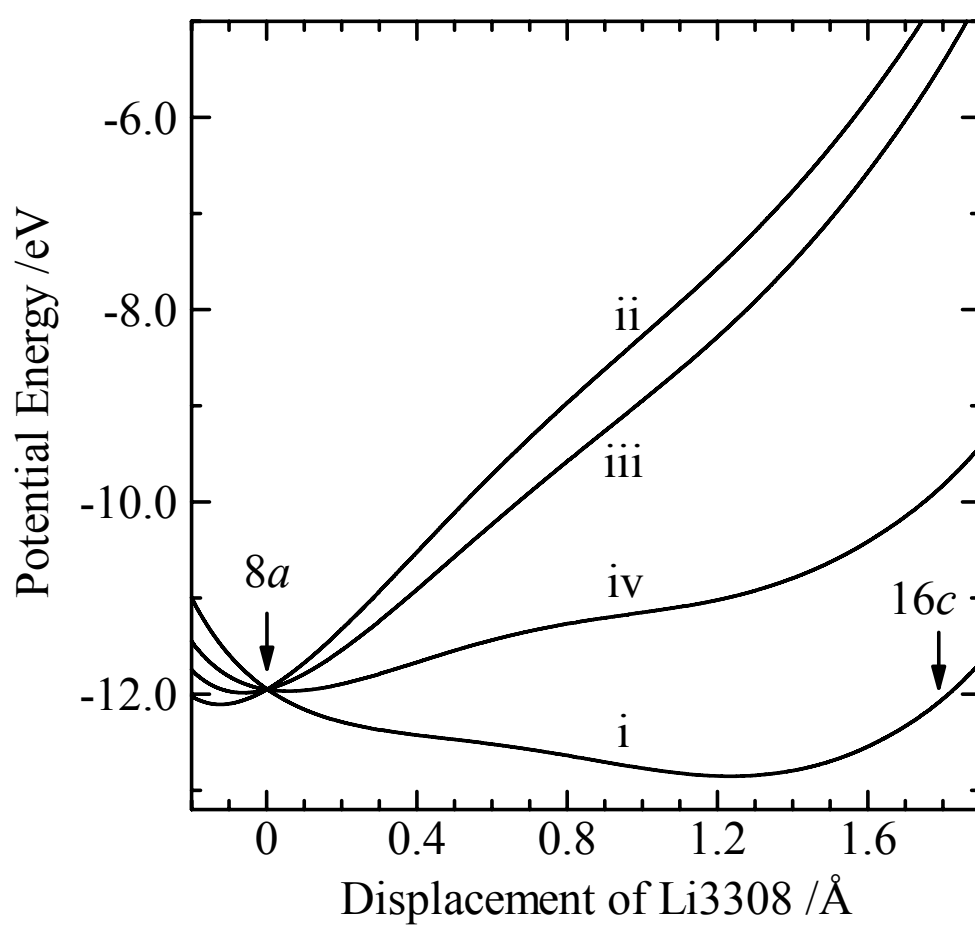


Fig. 4.39. Four potential curves of Li3308 as a function of distance from $8a$ toward $16c$, assuming mixed valance for Mn.

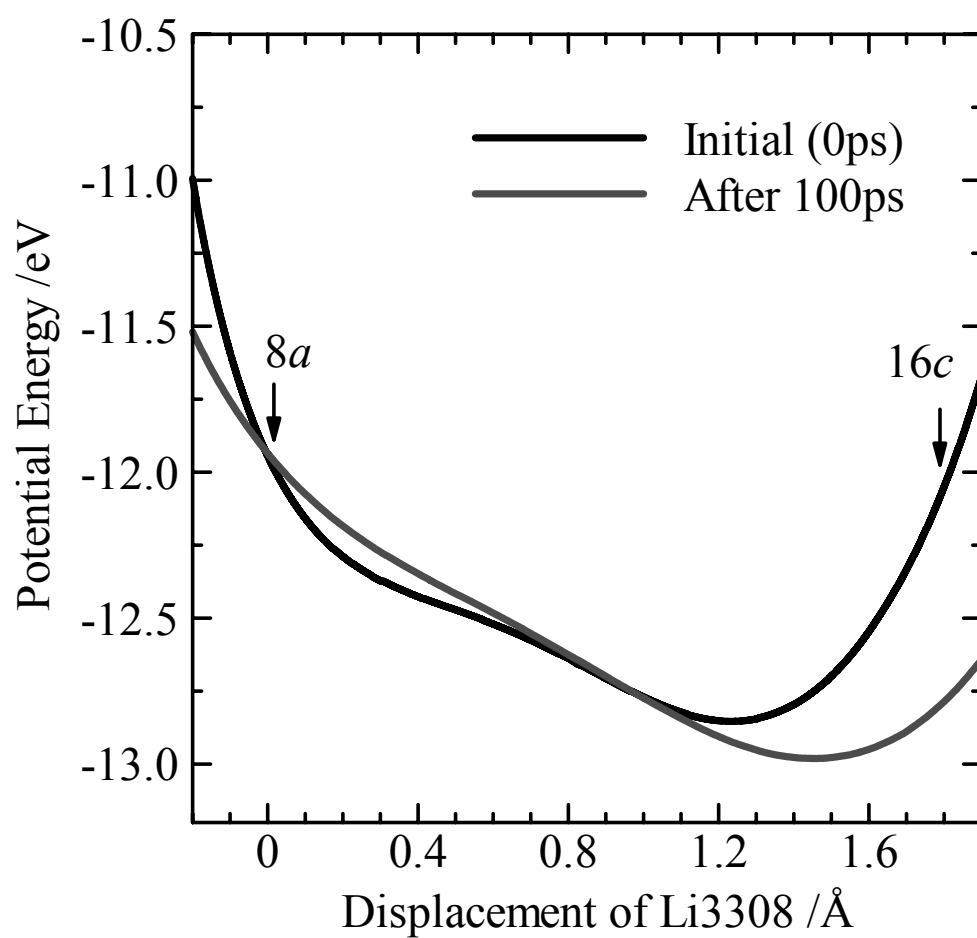


Fig. 4.40. Potential curves of Li3308 as a function of distance from $8a$ toward $16c$, assuming mixed valance for Mn.

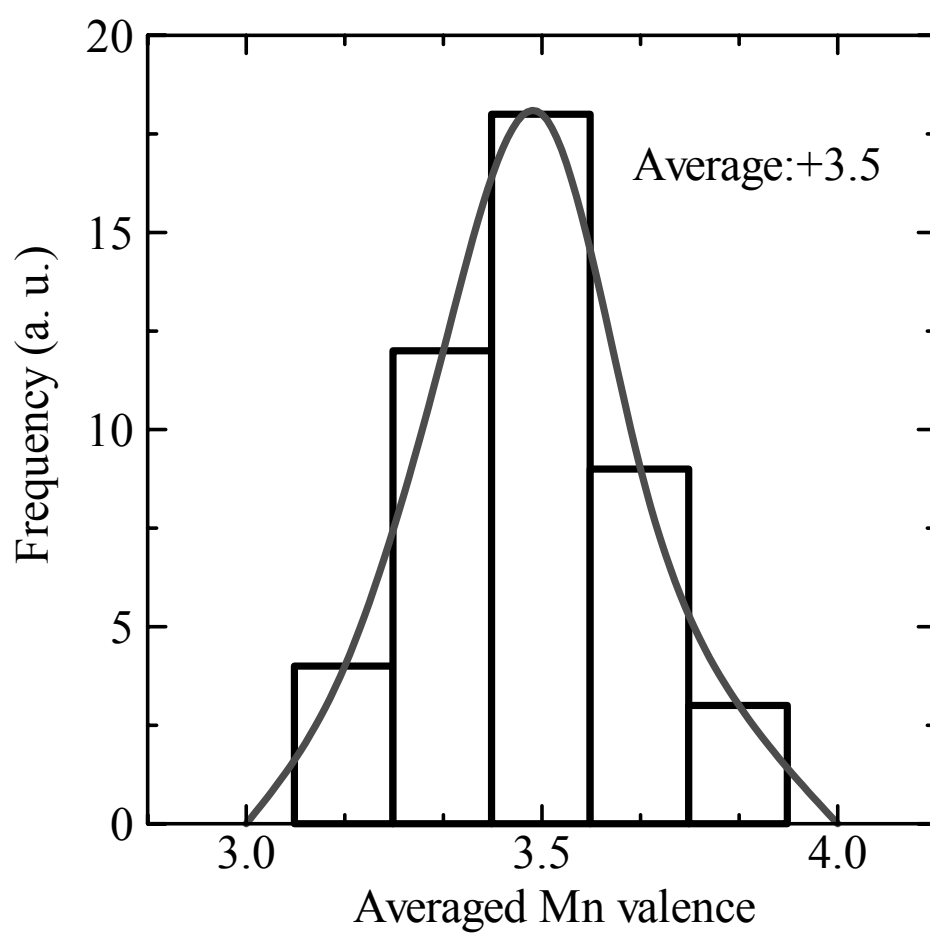


Fig. 4.41. Frequency distribution of the averaged valences of 6 Mn coordinating the 16c octahedron before Li migration.

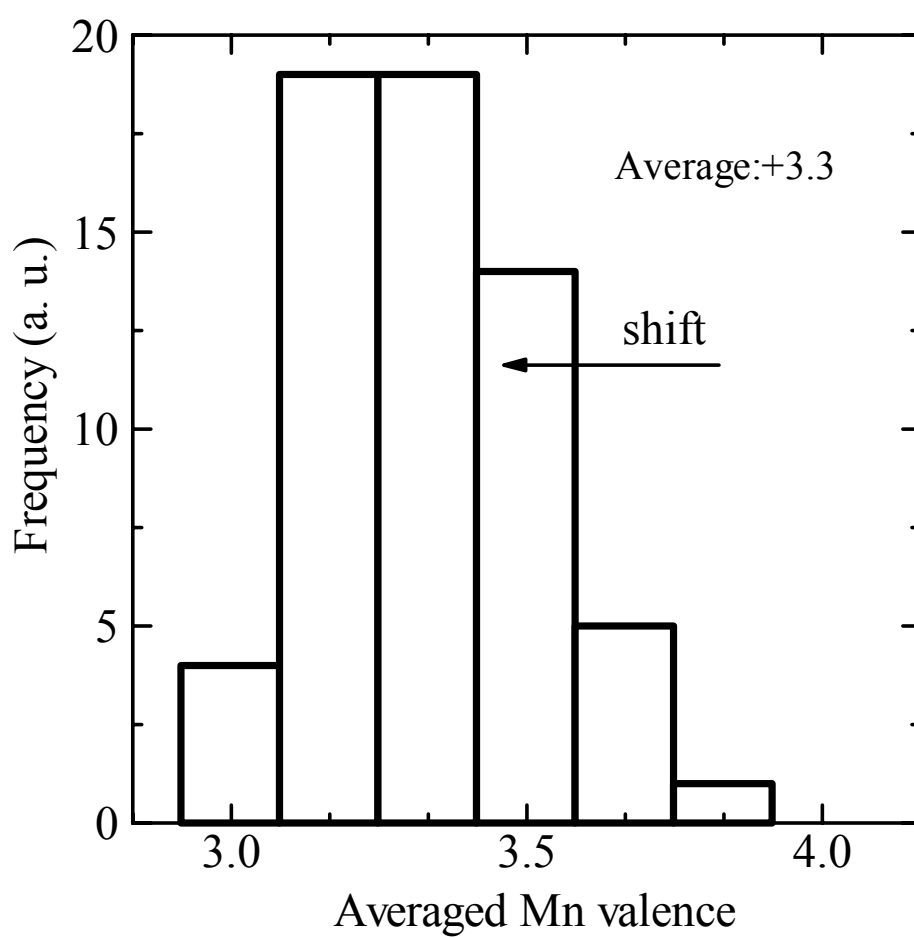


Fig. 4.42. Frequency distribution of the averaged valences of 6 Mn coordinating the 16c octahedron after Li migration.

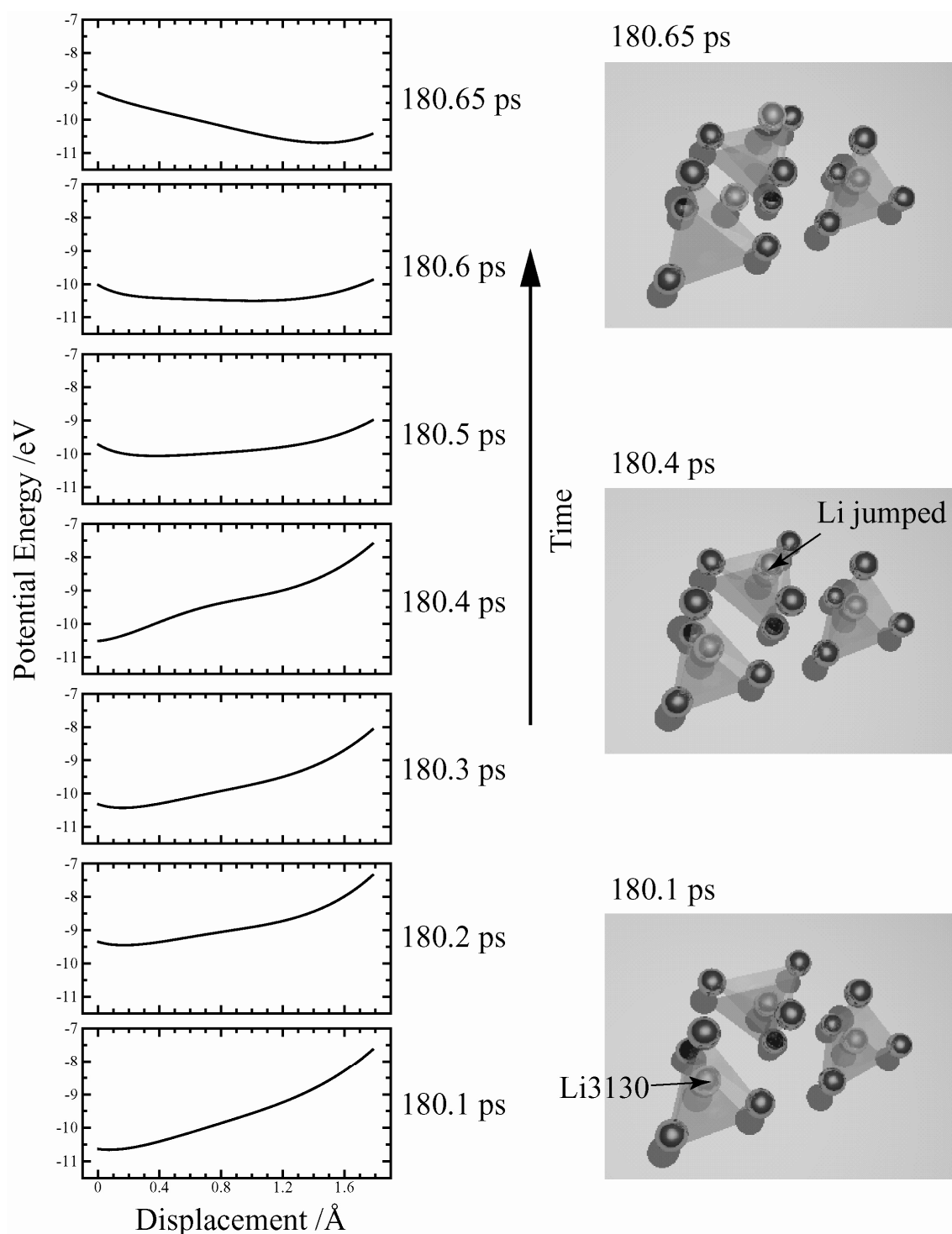


Fig. 4.43. Time dependence of potential curves for Li3130 and local structures at 180.1, 180.4 and 180.65 ps.

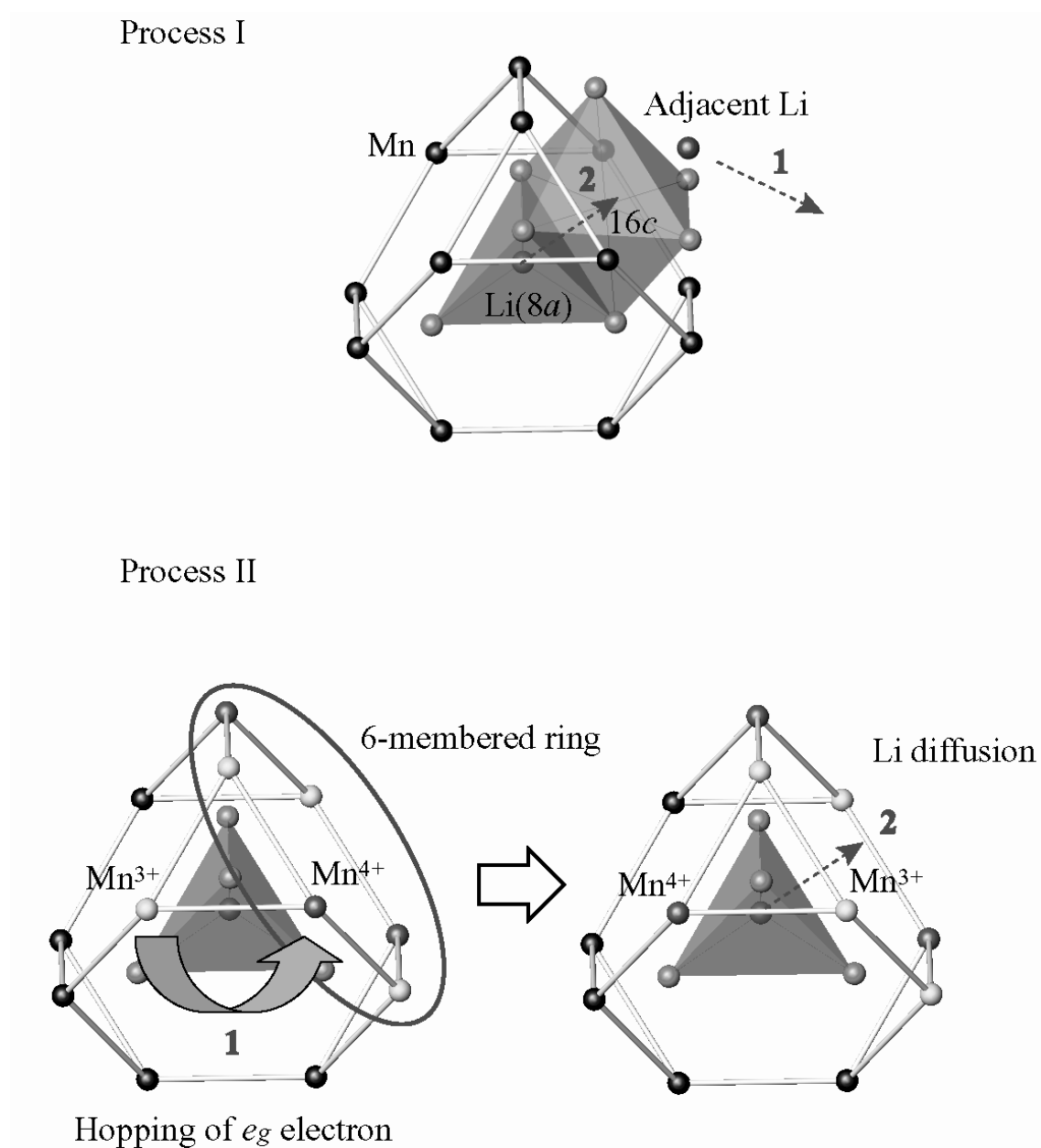


Fig. 4.44. Lithium diffusion processes in LiMn_2O_4 .

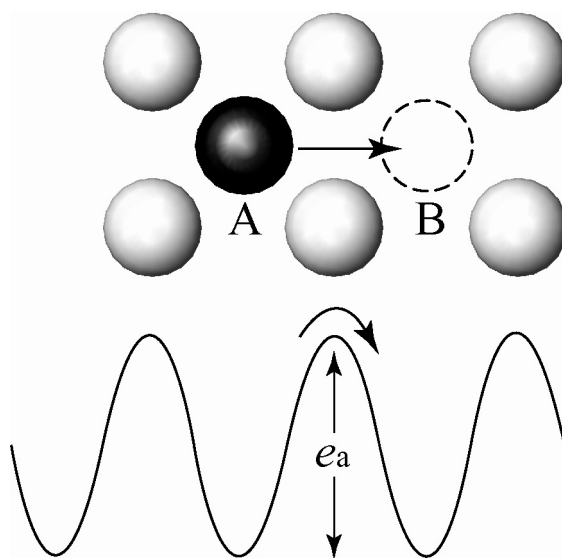


Fig. 4.45. A schematic drawing of the activation energy for a hopping atom.

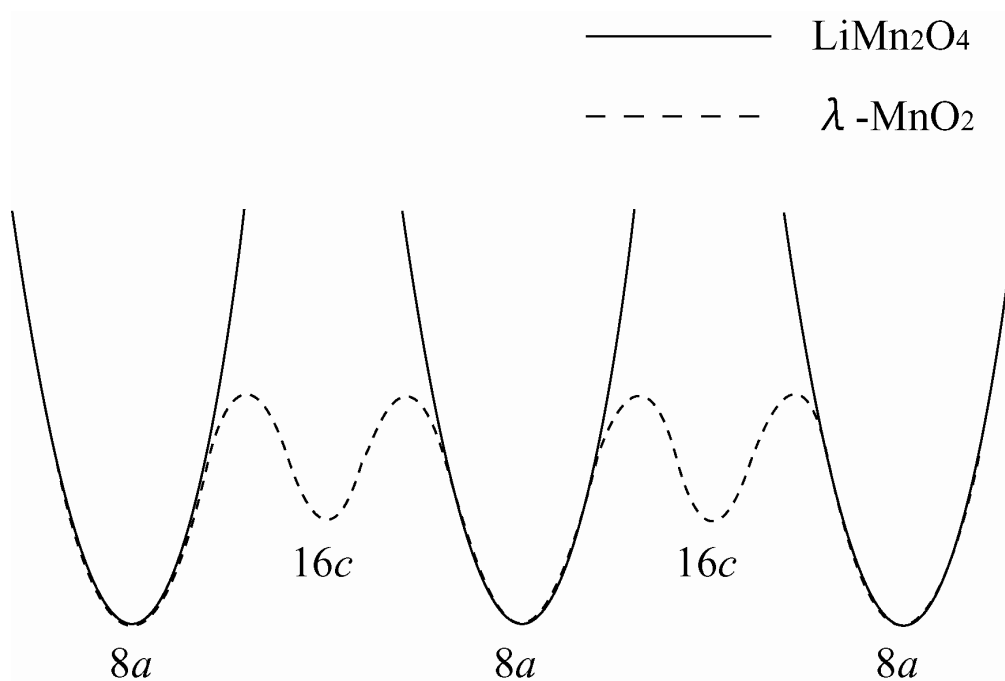


Fig. 4.46. A schematic drawing of the potential well of Li along the $8a$ - $16c$ tie line in LiMn_2O_4 (solid line) and $\lambda\text{-MnO}_2$ (broken line).

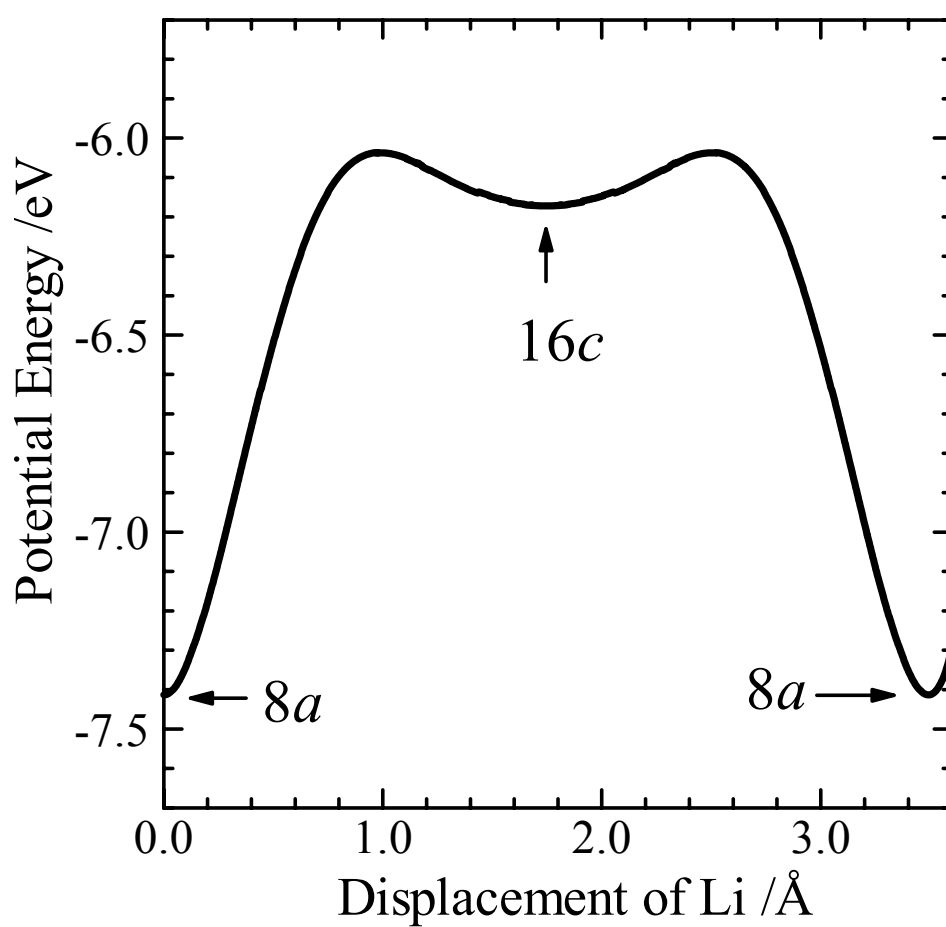


Fig. 4.47. Potential energy profile of Li along the $8a$ - $16c$ tie line in λ -MnO₂ (assuming Gilbert-Ida type potential function).

Chapter 5.

分子動力学計算から得られる結晶構造
因子

Chapter 5 分子動力学計算から得られる結晶構造因子

X 線回折法から得られる差フーリエ合成図では、球対称モデル $F_c(hkl)$ からの電子密度の変形が観測される。この差フーリエ合成図には、原子位置の統計的分布（構造の乱れ）や化学結合による電子密度の変形などが含まれる。一方、MD 計算で時間毎に集められた膨大な数の座標データから結晶構造因子 $F_{md}(hkl)$ を求め、これを観測値 $F_o(hkl)$ として差フーリエ合成を行えば、得られる結果は純粋に構造の乱れによる電子密度の変形のはずである。本章では、構造の乱れが差フーリエ合成図にどのような形で現われるかを検討し、 $F_{md}(hkl)$ から求めた差フーリエ合成図と X 線回折の結果を比較することで、第 2 章で考察してきた実験結果の解釈の妥当性を検討し、 LiMn_2O_4 中に含まれる構造の乱れについての考察を行う。またフーリエ合成において問題となる、「級数打ち切り誤差」や「仮定した位相 ($\varphi_o = \varphi_c$) による誤差」についても検討する。

5.1. 結晶構造因子の計算

MD 計算から得られた原子座標データを用いて結晶構造因子 $F_{md}(hkl)$ を計算した。MD 計算で得られた 1 ステップの座標から、式(5.1)によって結晶構造因子を計算できる。

$$F_{md}(t, hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp[2\pi i \{hx_n + ky_n + lz_n\}] \quad (5.1)$$

ここで、 t は時間、 N は MD 単位胞に含まれる原子の数 (3584 個)、 f_n は原子 n の原子散乱因子、 x_n 、 y_n 、 z_n は分率座標である。1 ステップでの $F_{md}(t, hkl)$ を、 $100\text{ps} < t \leq 120\text{ps}$ の 10000 ステップについて平均し、 $4a \times 4a \times 4a$ ($a \approx 8.25 \text{ \AA}$) の MD 単位胞を $a \times a \times a$ の結晶学的単

位胞に変換して $F_{md}^i(hkl)$ とした (MD 単位胞中の Mn の電荷は擬似乱数を用いて分布させた。ここで i は、 i 個目の MD 単位胞であることを意味する)。これは、回折実験でおこる時間平均および空間平均と原理的に等価であるとみなすことができる。MD 計算では $16d$ 席に Mn^{3+} と Mn^{4+} を同等の確率でランダムに配置した。使用した擬似乱数による依存性を少なくするために、異なる 5 種類の乱数を用いた MD 計算を行い、各 MD 計算について $F_{md}^i(hkl)$ を計算した。異なる乱数を用いた MD 計算間の差異を見積もるために、式(5.2)を定義して等価反射の一致具合を確認した。

$$F_{md}(hkl) = \frac{\sum F_{md}^i(hkl)}{N}$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{md}^i(hkl) - F_{md}(hkl)|}{\sum F_{md}^i(hkl)} \quad (5.2)$$

ここで N は等価反射の数である (5 回の MD 計算の平均なので $N = 5$)。289 個の独立な反射 ($\lambda = 0.75 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{max}} = 88.72^\circ$) について得られた R_{int} は 1.3 パーセントであり、5 回の MD 計算間の結晶構造因子には用いた乱数による依存性が少ないことを確認した。

5.2. LiMn_2O_4 の構造の乱れ

MD 計算から得られた $F_{md}(hkl)$ を観測値 $F_o(hkl)$ とし、通常の X 線結晶構造解析と同様にして構造の精密化を行った。第 2 章で述べた放射光 X 線回折実験と比較するために、解析には $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda = 0.75 \text{ \AA}$, $2\theta = 130^\circ$) の範囲の $F(hkl)$ を用いた。初めに理想的スピネルモデルを用いて構造の精密化を行った。得られた信頼度因子は 236 個の独立な反射に対して $R_F = 0.0135$ であった。解析の詳細は Table 5.1 に、原子座標および原子変位パラメータは Table

5.2 に、結合長は Table 5.3 に載せた。格子定数は $100\text{ps} < t \leq 120\text{ps}$ における a 軸、 b 軸、 c 軸長の平均値から $8.25(1)\text{\AA}$ とした。Li-O および Mn-O 結合長はそれぞれ $2.006(1)\text{\AA}$ および $1.944(2)\text{\AA}$ で、これは放射光 X 線回折 (Table 2.5) から得られた $1.980(1)\text{\AA}$ 、 $1.957(1)\text{\AA}$ と比較しても妥当である。Fig. 5.1 および Fig. 5.2 に $(\bar{1}10)$ 面および 3 回回転軸に垂直な面の差フーリエ合成図を示す。X 線回折 (Fig. 2.15, Fig. 2.16, Fig. 2.23, Fig. 2.25) と同様に、O 原子の周りには $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に $0.6\text{ e}/\text{\AA}^3$ の正の残差電子密度が観測され、MD 計算の結果も O 原子の変位が $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向であることを示していた。MD 計算において O 原子は平衡位置の周りでほぼ調和的な熱振動をしていることは第 4 章で確認した。従って、 $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に見られた残差電子密度は O 原子の非調和熱振動によるものではなく、統計的分布によるものと考えられる。そこで、放射光 X 線回折の場合と同様に 96g モデルを用いて精密化を行った。解析結果の詳細は Table 5.4 に、原子座標と原子変位パラメータは Table 5.5 に、結合長は Table 5.6 に載せた。 $(\bar{1}10)$ 面および 3 回回転軸に垂直な面の差フーリエ合成図を Fig. 5.3 および Fig. 5.4 に示す。信頼度因子は $R_F = 0.0106$ に向上し、理想的スピネルモデルにおいて $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に観測された残差電子密度も消失している。O 原子の原子変位パラメータは $0.0224(2)\text{\AA}^2$ から $0.0135(4)\text{\AA}^2$ に減少した。これは原子変位パラメータに含まれていた静的乱れの寄与が取り除かれたためと考えることができる。実際、改善された $0.0135(4)\text{\AA}^2$ という値は、Fig. 4.33 で示した O 原子の $\text{msd}_{\text{therm}}$ の温度依存性から線形近似して得られる 320K での値 $0.013\text{\AA}^2$ に一致している。また 96g モデルから得られた放射光 X 線回折の結果 $0.0132(6)\text{\AA}^2$ と一致している (Table 2.7)。

精密化された Mn-O 結合長は $1.885(3)\text{\AA} \times 2$ 、 $2.073(3)\text{\AA} \times 1$ の 2 種類で、放射光 X 線回折での $1.912(1)\text{\AA} \times 2$ 、 $2.073(3)\text{\AA} \times 1$ とほぼ一致した結果が得られた。しかしながら、二体相関関数 (Fig. 4.15) から求めた実空間における Mn-O 結合長は $1.85\text{\AA} \times 1$ ($\text{Mn}^{4+}\text{-O}$)、 $2.04\text{\AA} \times 1$ ($\text{Mn}^{3+}\text{-O}$) であるので、96g モデルは Mn-O 結合長の比を完全には再現できていない。また理想的スピネルモデルにおける O 原子の位置と 96g 席との距離は $0.147\text{\AA}$ であり、この値は

Fig. 4.35 に示した msd_{stat} の値 $0.05 \text{ \AA}^2$ ($0.224 \text{ \AA}$) と比較しても小さい。この原因は、MD 単位胞中で独立に運動している 2048 個の O 原子の静的乱れを 96g 席という 1 つの結晶学的サイトであらわしたことによるものと思われる。

信頼度因子や O 原子周りの残差電子密度は、O 原子を 32e 席に置くよりも 96g 席に統計的に分布させる方がより現実の構造の乱れを再現していることを示している。第 2 章では、放射光 X 線回折データを用いて、より複雑な構造モデルを使って O 原子の乱れを検討した。例えば、2 箇所の 96g 席に O1、O2 として置くモデル (Table 2.17) や 32e 席に O1、96g 席に O2 として置くモデル (Table 2.20) である。 $F_{\text{md}}(hkl)$ を用いて、これら 2 つのモデルを仮定した構造の精密化を試みたが、どちらのモデルも O1-O2 間の相関が強く、原子座標や原子変位パラメータを決定することができなかった。従って、より単純なモデルである 96g 席に O 原子を統計的に分布させたものが現実の乱れた構造を過不足なく表現するモデルと考えられる。

次に Li の乱れについて検討する。96g モデルから得られた差フーリエ合成図 (Fig. 5.3) には、①Li 原子の周りに $-0.4 \text{ e/\AA}^3$ の残差、②16c 席 (Vo) の周りに $0.4 \text{ e/\AA}^3$ の残差電子密度が観測されている。第 4 章で述べた通り MD 計算では、およそ 90 パーセントの Li 原子が四面体席を占有し、残りの 10 パーセントは四面体席を飛び出している。従って、これらの残差は Li の分布に起因すると考えられる。そこで、MD 計算で得られた実空間の Li 原子の分布に基づいて、90 パーセントの Li を 8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に変位させ (32e 席)、残りの 10 パーセントを 16c 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に変位させた位置 (32e 席) に置いて構造の精密化を行った。解析の詳細を Table 5.7 に、原子座標と原子変位パラメータを Table 5.8 に、 $(\bar{1}10)$ 面の差フーリエ合成図を Fig. 5.5 に示す。信頼度因子は $R_F = 0.0080$ であり、Li の位置をより正しくモデル化したことで僅かに向上し、Fig. 5.3 に見られた残差電子密度①および②は消失した。Fig. 5.6 に Li および O 原子を統計的に分布させた結晶構造を示した。四面体内の Li は 8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に $0.10 \text{ \AA}$ 変位した位置、16c 八面体内の Li は 16c 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に 0.26

Å 変位した位置に分布している。放射光 X 線回折データを用いて精密化された Li の位置は $8a$ 席から 0.13 Å であり (Table 2.10)、放射光 X 線回折と MD 計算の間に良い一致がみられた。放射光 X 線回折データから得られた差フーリエ合成図 (Fig. 2.15, Fig. 2.18) には、 $16c$ 席近傍の Li の存在を示唆する残差電子が観測されなかった。これについては次節で検討する。

MD 計算の残差電子密度は構造の乱れが原因で現われたものが主体であり、化学結合などによる電子密度の変形に起因する残差は含まれない。一方、X 線回折から得られる電子密度には化学結合などによる電子密度の変形に起因する残差も含まれる。例えば遷移金属の場合には配位子を避ける方向 (d_{xy} 軌道方向) に正の残差、配位子方向に負の残差が観測されることが知られている[1]。本研究においても Mn^{4+} および Mn^{3+} が含まれるため、同様の電子密度の変形が観測される可能性がある。しかしながら、MD 計算と放射光 X 線回折の結果の類似性を考えると、少なくとも高温相 LiMn_2O_4 においては d 電子に起因した電子密度の変形はほとんど観測されず、むしろ構造の乱れによって生じた残差電子密度の寄与が大きいと考えられた。

5.3. 拡散路に沿った Li の分布

Ishizawa ら[2]は $\text{LiMg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ における放射光粉末 X 線回折データの解析において、構造モデルに Li 原子を含めないで差フーリエ合成を行うという手法 (Mn_2O_4 モデルと呼ぶ) を用いて Li の分布を調べた。本節では同様の手法を用いて、 LiMn_2O_4 の放射光 X 線回折データおよび $F_{md}(hkl)$ から Li の分布について検討する。

Fig. 5.7 と Fig. 5.8 はそれぞれ放射光 X 線回折および $F_{md}(hkl)$ データを用いて、 MnO_2 モデルから得られた $(\bar{1}10)$ 面の差フーリエ合成図である。差フーリエ合成において Mn および O 原子の座標と原子変位パラメータは理想的スピネルモデルで得られた値に固定した (Table

2.4, Table 5.2)。Li を構造モデルに含めないことで、差フーリエ合成図には多くの残差電子密度が観測されるようになったが、それらが観測される位置は基本的に放射光 X 線回折と MD 計算で一致していた。これは、構造モデルから計算される結晶構造因子と位相の僅かな違いに起因している。しかしながら、Li の分布に関しては非常に重要な情報を与えてくれる。

Li の拡散路である 8a-16c 席に沿った残差電子密度から Li の分布について検討する。Fig. 5.7 および Fig. 5.8 には 16c 席近傍に $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ の残差電子密度が観測されている。これは 16c 席から $\langle 111 \rangle$ 方向に $0.28 \text{ \AA}$ の位置で、この位置は第 5.2 節で決定した Li2 の位置に対応している。Fig. 5.9 には Fig. 5.7 および Fig. 5.8 の矢印で示した 8a-16c 席に沿った残差電子密度分布を示した。8a-16c 席に沿った残差電子密度の形状は放射光 X 線回折と MD 計算の間で類似している。16c 席近傍の残差電子密度分布は放射光 X 線回折、MD 計算ともに、 $1.5 \text{ \AA}$ と $2.1 \text{ \AA}$ 付近にピークの中心をもつ 2 つの分布の重なりによって構成されている。放射光 X 線回折の方が MD 計算に比べてピークがブロードであり、結果として 16c 席での極少値が大きくなっている。放射光 X 線回折の結果が MD 計算の結果と類似していることから、本研究で用いた LiMn_2O_4 サンプルにおいても MD 計算と同様の Li の分布をしていると考えられる。

$\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ (MD, 独立な反射の数 : 4052 個) の範囲に含まれる構造因子を用いると、16c 席での残差電子密度はマイナスの値となる。16c 席自身に Li が存在しないという結果は Kanno ら[3]の LiMn_2O_4 の粉末中性子回折、Ishizawa ら[1]の $\text{LiMg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ の放射光粉末 X 線回折の報告とも一致している。

5.3.1. 仮定した位相が電子密度分布に与える影響

以上の考察では、8a-16c 席に沿った残差電子密度から Li の分布について検討してきた。しかしながら、Fig. 5.7 および Fig. 5.8 には Vt で示した 2 つの独立な空孔四面体空席にも残

差電子密度が観測され、これについても考察の必要がある。電子密度分布 ρ_o は式(2.5)より求められるが、位相項 φ_o は知ることができなので、計算の際には $\varphi_o = \varphi_c$ と仮定している。Fig. 5.10 は理想的スピネルモデル (LiMn₂O₄ モデルと呼ぶ) から計算される φ_c を使って得られる ρ_o (MD, LiMn₂O₄ モデル, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$)、Fig. 5.11 は Mn₂O₄ モデルを使って計算される φ_c を使って得られる ρ_o (MD, Mn₂O₄ モデル, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) である。 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲のデータを用いているのでフーリエ級数打ち切りの影響は極めて小さい (第 5.3.2 項参照)。2 つのモデルから得られる $\Delta\rho$ および ρ_o (Fig. 5.1, Fig. 5.8, Fig. 5.10, Fig. 5.11) から空孔四面体に関して次のことがわかる。

- 1) LiMn₂O₄ モデルの $\Delta\rho$ (Fig. 5.1, MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) の空孔四面体位置には電子はほとんど存在しない。
- 2) 同様に、LiMn₂O₄ モデルの ρ_o (Fig. 5.10, MD, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) の空孔四面体位置には電子はほとんど存在しない。
- 3) しかし、Mn₂O₄ モデルの ρ_o (Fig. 5.11, MD, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) では φ_c の不確実性によって正負の電子密度が空孔四面体位置に観測される。
- 4) 類似の特徴が同じ Mn₂O₄ モデルの $\Delta\rho$ (Fig. 5.8, MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) にも観測される。

MD 計算の結果を実空間で直接調べると空孔四面体席に Li は存在しない。すなわち、3) および 4) で述べた空孔四面体位置のピークは真の構造とは無関係の偽のピークである。また 1) と 2) からこの偽のピークはフーリエ級数の打ち切り誤差によるものではないことがわかる。従って、この問題は位相を決定しているモデルの正確さの度合い、すなわち φ_c の確度に起因している。一方、Fig. 5.10 および Fig. 5.11 からは、 φ_c の違いが 16c 席近傍の電子密度に与える影響が小さいことが見てとれ、Li の統計的分布に関しては Mn₂O₄ モデルが正しい情報を与えることがわかる。

MD 計算の結果を考慮すると、放射光 X 線回折の結果の解釈から曖昧さを取り除くことができる。1)と 4)は放射光 X 線回折 (Fig. 2.15, Fig. 5.7) にもあてはまり、 Mn_2O_4 モデルにおいて、空孔四面体席 (Vt) に観測される残差電子密度が ρ_c の確度に起因した偽のピークであること、また 16c 席近傍についてはその影響が小さく Li の分布に関して正しい情報を与えていること、などがわかる。

5.3.2. フーリエ級数打ち切り誤差が電子密度分布に与える影響

本項では、Li のような軽原子が 16c 席近傍に少数だけ統計的に分布するような場合の情報を、フーリエ合成によってどの程度知ることが可能であるかを検討する。式(2.5)で与えられる電子密度 ρ_o は、 h 、 k 、 l の値を無限までとることを前提としている。実際の計算ではどこかで打ち切る必要があり、そのために電子密度に関する情報が多少なりとも損なわれるはずである (Appendix A)。この様子について調べた。

$\sin\theta/\lambda < 1.00$ 、 1.21 および $3.33 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲に含まれる $F_{md}(hkl)$ (独立な反射の数はそれぞれ 141 個、236 個、4052 個) から得られた 8a-16c 席に沿った電子密度分布の実測値 ρ_o を Fig. 5.12 に、電子密度分布の計算値 ρ_c を Fig. 5.13 に、残差電子密度 $\Delta\rho (= \rho_o - \rho_c)$ を Fig. 5.14 に示す。いずれも、 LiMn_2O_4 モデルを用いて精密化された原子位置や熱振動振幅などに関する構造パラメータを位相値の計算に用いている。

この構造モデルではすべての Li が 8a 席に存在すると仮定しているため、Li の存在しない 16c 席付近での ρ_c はほぼゼロになるはずである (近傍原子の電子分布の広がりから必ずしも完全にゼロにはならないこともありうる)。実際、 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ のデータを用いて計算された ρ_c の分布 (Fig. 5.13, 実線) は 16c 席近傍でほぼ平坦であり、打ち切り誤差の影響を免れている。しかし同じ位相を用いて計算された ρ_o の分布 (Fig. 5.12, 実線) には 16c 席から $\pm 0.28 \text{ \AA}$ の位置に電子密度の極大が観測される。これは残差電子 $\Delta\rho$ の分布 (Fig. 5.14,

実線) をみるより明瞭である。この分布は、MD 計算から実空間で直接的に求められた Li の頻度分布とよく対応している。一方、 $\sin\theta/\lambda < 1.00 \text{ \AA}^{-1}$ および $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$ のデータから得られる ρ_c の分布 (Fig. 5.13, 破線および点線) は、16c 席近傍で波を打っており、フーリエ級数の打ち切り誤差の影響を受けている。 ρ_o (Fig. 5.12, 破線および点線) も波を打っているが、この波は、打ち切り誤差と構造モデルの問題の両方の影響を受けている。このように $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ という非常に多くのデータを用いれば、電子密度分布から直接 16c 席近傍にわずかに分布した Li の情報を知ることが可能である。 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ という範囲に含まれるすべての回折データを実験的にもれなく正確に収集するのは大変なことである。放射光実験で用いた波長 $0.75 \text{ \AA}$ の X 線では、限界球をはるかに超えていて理論的に無理である。この範囲を測定するには、波長を $0.3 \text{ \AA}$ まで短くして、なおかつ 2θ が 180° ぎりぎりまで測定しなければならない。更に高角における回折強度は弱いので、回折データの精度の問題も残る。

式(2.6)の差フーリエ合成法で得られる $\Delta\rho$ は、仮定した構造モデルが正しければ、打ち切り部分はほぼキャンセルされて級数打ち切りによる影響はほとんど現れない。たとえ仮定した構造モデルがわずかに違っていても、 $\Delta\rho$ の分布は ρ_o にくらべて級数打ち切りの問題からほとんど免れる。Fig. 5.15 で示した $\Delta\rho$ (Mn_2O_4 モデル, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) が Fig. 5.12 の ρ_o (LiMn_2O_4 モデル, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) の形状と良く類似していることから、 Mn_2O_4 モデルを用いた差フーリエ合成法が、フーリエ級数打ち切り誤差の影響を小さくしかつ Li の分布に関して正確な情報を与えていることがわかる。残差電子密度 $\Delta\rho$ の $\sin\theta/\lambda$ 依存性 (Fig. 5.15) は小さく、 $\sin\theta/\lambda < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ という比較的低角のデータのみでも、Li の分布に関して $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ と類似の結果を得ることができることがわかる。

フーリエ級数の打ち切り誤差と Li の分布に関する上記の議論は、1) 全ての原子の座標が既知である、2) $F_{md}(hkl)$ の値をフーリエ級数打ち切り誤差を無視できる範囲まで拡大して使用できる、3) $F_{md}(hkl)$ の値には X 線回折実験で大きな問題となる「測定誤差」あるいは「実

験誤差」が含まれまい、という MD 計算の恩恵にあずかって進めることができた。

次に MD 計算の結果を考慮し、放射光 X 線回折の結果を解釈する。Fig. 5.16 および Fig. 5.17 に放射光 X 線回折データから得られた 8a-16c 席に沿った ρ を示す (LiMn₂O₄ モデル)。電子密度の形状は MD 計算と類似しており、フーリエ級数打ち切りの影響を受けている。Fig. 5.18 と Fig. 5.19 に LiMn₂O₄ モデルおよび Mn₂O₄ モデルから得られた $\Delta\rho$ を示す。LiMn₂O₄ モデルから得られた $\Delta\rho$ には Li の分布に起因する 16c 席近傍の過剰電子が観測されていない。これは MD 計算の結果 (Fig. 5.14, MD) と異なっていた。現時点では、これは回折データが何らかの系統的な実験誤差を僅かに含むことに起因していると考えている。一方、Mn₂O₄ モデルから得られる $\Delta\rho$ は MD 計算の結果と類似しており、 $\sin\theta/\lambda$ 依存性も小さいことがわかった。仮定した位相 φ_c の違いが 16c 席近傍の電子密度に与える影響は小さく、Li の分布を知る上で Mn₂O₄ モデルが優れていることは既に述べた。従って、実際の Li の分布は Mn₂O₄ モデルから求められた残差電子密度分布により正確に反映されていると思われる。

5.4. Mn および O 原子周辺の電子密度分布

本節では Mn および O 原子周辺の電子密度分布について検討する。Fig. 5.3 に示す残差電子密度③は、MD 計算で考察した全てのモデル (Fig. 5.1, Fig. 5.3, Fig. 5.5, Fig. 5.8) において観測され、その大きさは $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3 \sim 1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ である。X 線回折においては、Mo K α を光源とした全てのモデル (Fig. 2.23, Fig. 2.24)、放射光 X 線回折においては Mn₂O₄ モデル (Fig. 5.7) でのみ観測されている。この残差電子密度は $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ (MD, LiMn₂O₄ モデル) に含まれる構造因子を用いても観測されることから、フーリエ級数打ち切り誤差ではない。また Mn₂O₄ モデルにおいても観測されることから、仮定した位相に起因したものでもないと考えられる。第 5.2 節において、96g モデルは O 原子の乱れをうまく説明するモデルであるが、Mn の混合原子価に起因した Mn-O の結合長の比を完全には再現できていないことを述べた。

従って、残差電子密度③は O 原子の乱れを示唆していると思われる。

Mn 原子周辺には、Fig. 5.3 に示す残差電子密度④が観測されている。この残差電子密度は $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ に含まれる構造因子を用いても観測されることから、フーリエ級数打ち切り誤差ではない。MD 計算における実空間の座標からは Mn 席にも僅かな乱れが観測されている。静的乱れの寄与を表す msd_{stat} はおよそ $0.01 \text{ \AA}^2$ (Fig. 4.35) である。従って、Mn 原子周辺には構造の乱れを示唆する残差電子密度が観測されることが予測できる。しかしながら、同様な残差電子密度はモデル 4 の MD 計算 (全ての Mn 原子価に 3.5 価を仮定したモデル) の結果にも観測されている。モデル 4 の MD 計算から得られた差フーリエ合成図を Fig. 5.20 に示す。実空間において、モデル 4 の MD 計算からは理想的スピネル構造からの静的な乱れは観測されていない。これは Li および O 原子周辺に残差電子密度が観測されていないことから明らかである。モデル 4 の結果を考慮すると、Mn 原子周辺に観測される残差電子密度④は Mn 原子位置の乱れを示唆するものではないように思われる。残差電子密度が観測される理由については現在検討中であり、実空間における Mn 原子の運動を詳細に検討する必要がある。また、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 $\text{Mn}^{3.5+}$ 原子に対して仮定したポテンシャルパラメータについて、より厳密な吟味も必要であろう。

5.5. 分子動力学法と X 線回折法を併用する有用性

MD 計算では、1)全ての座標が既知である、2)フーリエ級数打ち切り誤差が無視できる範囲まで拡大して構造因子を計算できる、という利点をもつ。欠点としてはポテンシャル関数およびパラメータが経験的である点が挙げられる。X 線回折における利点は、実際の結晶から観測値を得ているという点が挙げられる。欠点としては、1)実験誤差・測定誤差が含まれること、2)フーリエ級数打ち切りの問題、が挙げられる。フーリエ合成は測定反射数やデータの精度に影響を受ける。そのため、実験誤差が含まれたり、消衰効果や吸収といった

補正を必要とする回折実験においては結果の解釈に多義性が残る。一方、 $F_{md}(hkl)$ は構造の乱れや原子の動きが明らかな座標データから計算される値である。従って、フーリエ合成に対する寄与が少ない Li のような軽原子でも、その原子の分布がフーリエ合成図にどのような影響を与えるかを知ることが可能である。本研究では、結晶内における Li の分布を知るために、Li を構造モデルに含めないで差フーリエ合成を行うという手法を用いた。この手法では、構造モデルから計算される構造因子と位相の不確実性により、Li に起因するものの以外に多くの残差電子密度が観測される。実空間における全ての原子座標が既知である MD 計算の結果を考慮すれば、観測される残差が、原子の存在を示す真のピークであるか、構造モデルの問題に起因した偽のピークであるかを判断することは容易である。2つの手法を組み合わせることで、双方の利点と欠点を吟味し、結果の解釈から曖昧さを取り除いていくことで構造物性に関する正しい理解に近づくことができる。このことは絶対的に信用できるデータを得ることが難しい実験科学的アプローチにとって重要な意味をもつ。LiMn₂O₄だけでなく、構造の乱れをもつような無機化合物の構造物性を調べる上で同様なアプローチが極めて有用であると考えられる。

第5章の参考文献

- [1] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press (1997).
- [2] N. Ishizawa, D. du Boulay, M. Hayatsu, S. Kuze, Y. Matsushima, H. Ikuta, M. Wakihara, Y. Tabira, and J. R. Hester, *J. Solid State Chem.* **174** (2003) 167.
- [3] R. Kanno, A. Kondo, M. Yonemura, R. Gover, Y. Kawamoto, M. Tabuchi, T. Kamiyama, F. Izumi, C. Masquelier, and G. Rousse, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 542.

その他の参考文献

- [4] 桜井敏雄、X線結晶解析、昇華房 (1967).
- [5] 桜井敏雄、X線結晶解の手引き析、昇華房 (1983).
- [6] 日本結晶学会、結晶解析ハンドブック、共立出版 (1999).
- [7] C. Giacovazzo *et al.*, *Fundamentals of crystallography second edition*, Oxford University Press (2002).
- [8] S. Sasaki, KEK Report 90-16. National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba 7-26, Japan (1990).
- [9] *International Tables for Crystallography Vol. C* (2004).
- [10] S. R. Hall, D. du Boulay, and R. Olthof-Hazekamp (2000). Editors. *Xtal3.7*. University of Western Australia, Perth: Lamb. URL: <http://Xtal.crystal.uwa.edu.au/>.

Table 5.1. Results of refinement for the ideal spinel model.

Refinement	
Refinement on	F
R_F (reflections)	0.0135 (236)
S	0.700
Parameters	8
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00001
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0.79 e $\text{\AA}^{-3}$ / -0.87 e $\text{\AA}^{-3}$

Table 5.2. Atomic positions and displacement parameters obtained from the ideal spinel model using the $F_{md}(hkl)$ at 320 K ($a = 8.25(1)\text{\AA}$).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Li	0.125	0.125	0.125	0.0150(8)
Mn	0.5	0.5	0.5	0.00740(3)
O	0.26538(7)	x	x	0.0224(2)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.0150(8)	U11	U11	0	0	0
Mn	0.00740(3)	U11	U11	-0.00109(2)	U12	U12
O	0.0224(2)	U11	U11	-0.0058(2)	U12	U12

Table 5.3. Bond lengths calculated from the ideal spinel model.

Interatomic pair	Bond length / $\text{\AA}$
Li-O	2.006(1)
Mn-O	1.944(2)

Table 5.4. Results of refinement for the 96g model.

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F (reflections)	0.0106 (236)
S	0.574
Parameters	11
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00007
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0.64 e $\text{\AA}^{-3}$ / -0.45 e $\text{\AA}^{-3}$

Table 5.5. Atomic positions and displacement parameters obtained from the 96g model using the $F_{md}(hkl)$ at 320 K ($a = 8.25(1)\text{\AA}$).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Li	0.125	0.125	0.125	0.0178(6)
Mn	0.5	0.5	0.5	0.00741(2)
O	0.2727(1)	x	0.2507(2)	0.0135(4)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li	0.0178(6)	U11	U11	0	0	0
Mn	0.00741(2)	U11	U11	-0.00109(2)	U12	U12
O	0.0143(3)	U11	0.0119(6)	-0.0030(2)	-0.0002(3)	U12

Table 5.6. Bond lengths calculated from the 96g model.

Interatomic pair	Bond length /Å
Li-O	2.011(2)
Mn-O	$1.885(3) \times 2$
Mn-O	$2.073(3) \times 1$

Table 5.7. Results of refinement for the model in which O atom is located at 96g site and Li atoms are at two 32e sites.

<i>Refinement</i>	
Refinement on	F
R_F (reflections)	0.008 (217)
S	0.477
Parameters	17
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.00011
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0.65 e $\text{\AA}^{-3}$ / -0.32 e $\text{\AA}^{-3}$

Table 5.8. Atomic positions and displacement parameters obtained from the model in which O atom is located at 96g site and Li atoms are at two 32e sites ($a = 8.25(1)\text{\AA}$).

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Occupancy
Li1	32e	0.118(3)	x	x	0.008(4)	0.225
Li2	32e	0.018	x	x	0.009(8)	0.025
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	0.00736(2)	1
O	96g	0.2727(1)	x	0.2508(2)	0.0136(3)	0.333

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Li1	0.008(4)	U11	U11	-0.001(2)	U12	U12
Li2	0.009(8)	U11	U11	0.003(9)	U12	U12
Mn	0.00736(2)	U11	U11	-0.00109(2)	U12	U12
O	0.0143(2)	U11	0.0120(4)	-0.0031(2)	-0.0003(2)	U12

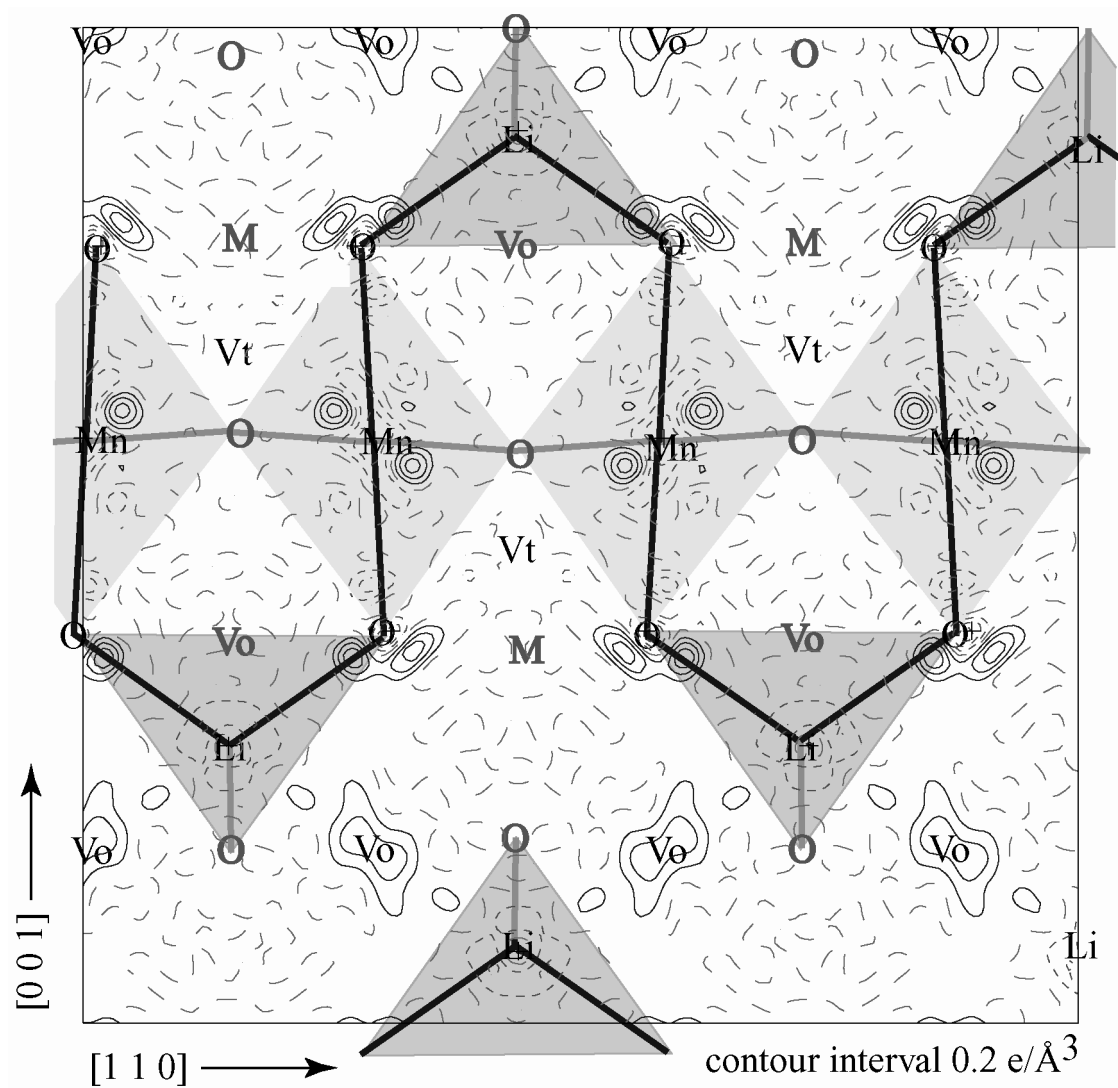


Fig. 5.1. Difference Fourier map of a $10 \times 10\ \text{\AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.2\ \text{e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the ideal spinel model (MD). Solid and dashed lines denote positive and negative levels, respectively. The atoms and bonds on the plane are marked in black and those close to but not exactly on the plane in gray. Projections of MnO_6 octahedra and LiO_4 tetrahedra are shown in pale colors.

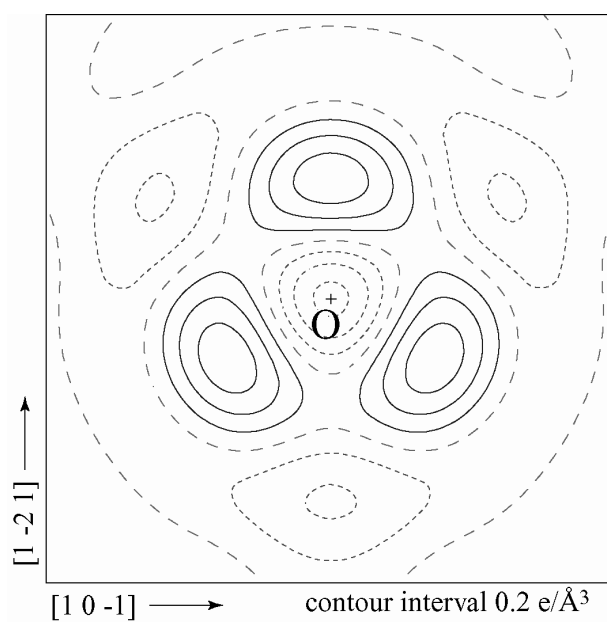


Fig. 5.2. Difference Fourier map of a $1.5 \times 1.5\ \text{\AA}^2$ section perpendicular to three-fold axis at $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $0.2\ \text{e}/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the $F_{md}(hkl)$. The O atom was assumed at $32e$ site with full population.

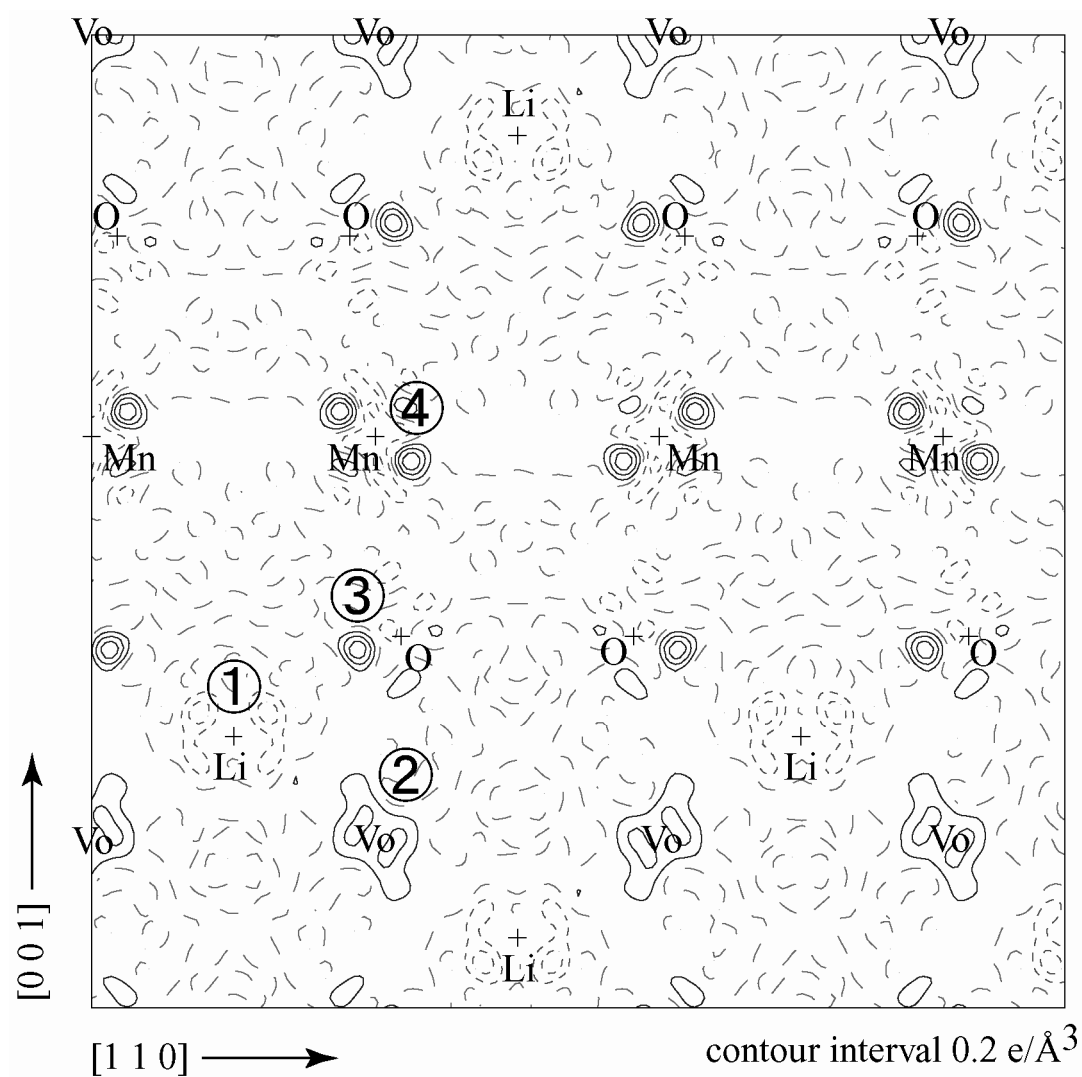


Fig. 5.3. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with 0.2 e/ $\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the $F_{md}(hkl)$. The O atoms were assumed at 96g sites in $Fd\bar{3}m$ with 1/3 population.

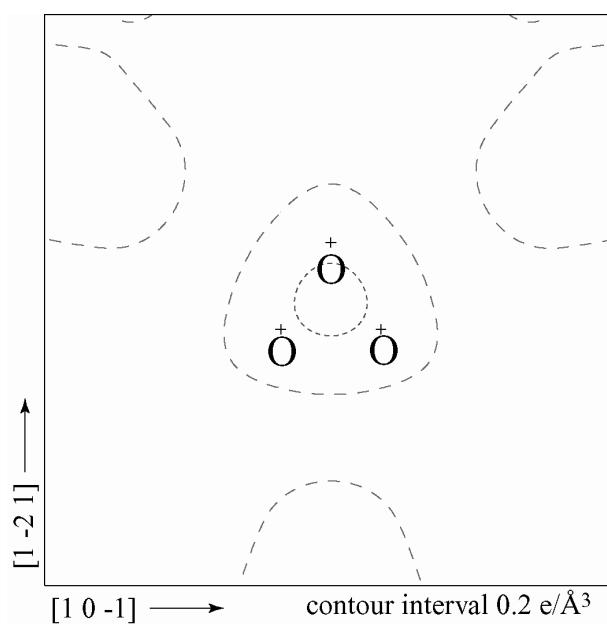


Fig. 5.4. Difference Fourier map of a $1.5 \times 1.5\ \text{\AA}^2$ section perpendicular to three-fold axis at $32e$ site of $Fd\bar{3}m$ with $0.2\ e/\text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the $F_{md}(hkl)$. The O atoms were assumed at $96g$ sites with $1/3$ population.

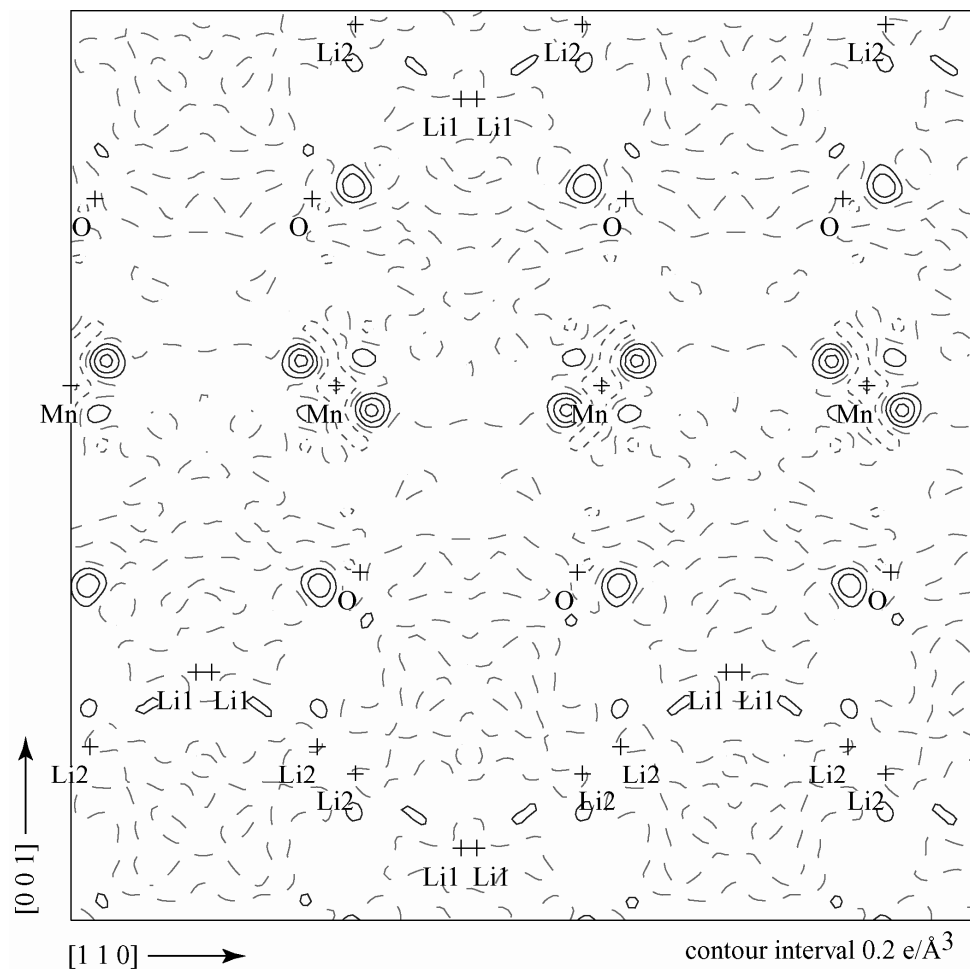


Fig. 5.5. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.2 \text{ e} / \text{\AA}^3$ contour intervals, calculated from the $F_{md}(hkl)$. The structure model was assumed in which Li atoms were located at two $32e$ sites and O atoms were located at $96g$ sites.

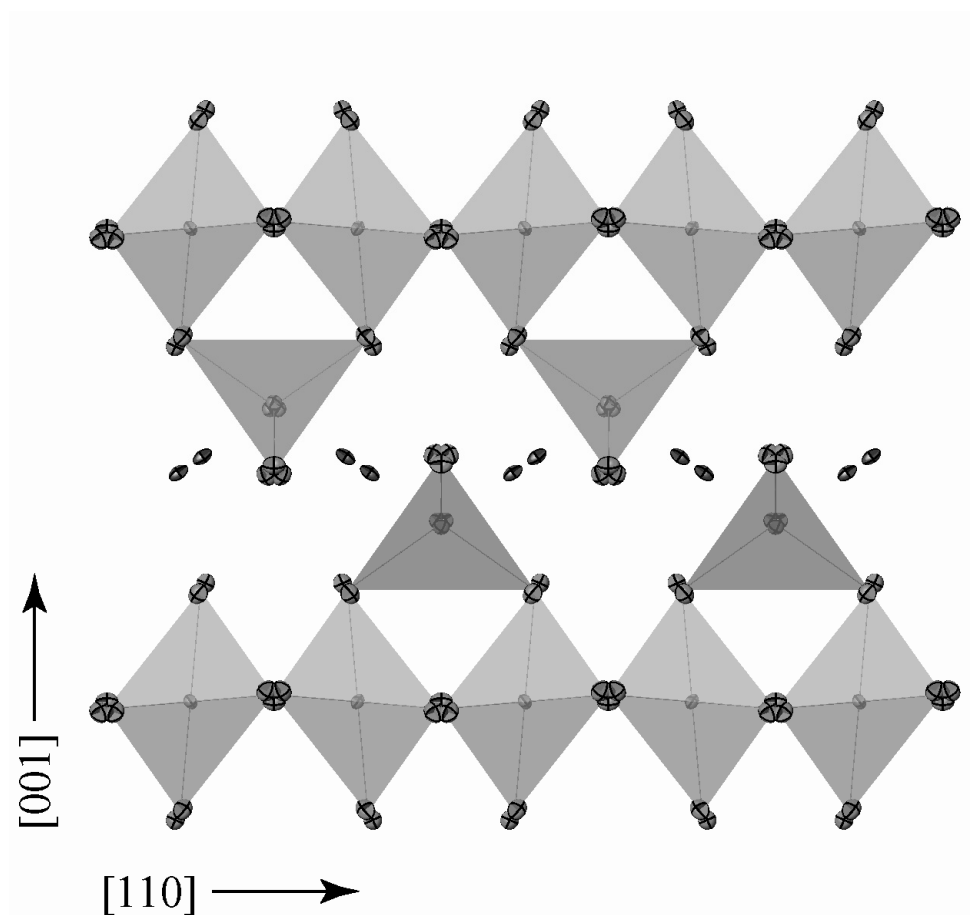


Fig. 5.6. Structure of LiMn_2O_4 obtained from MD simulation at 320 K. Thermal ellipsoids were drawn at 50 % probability level.

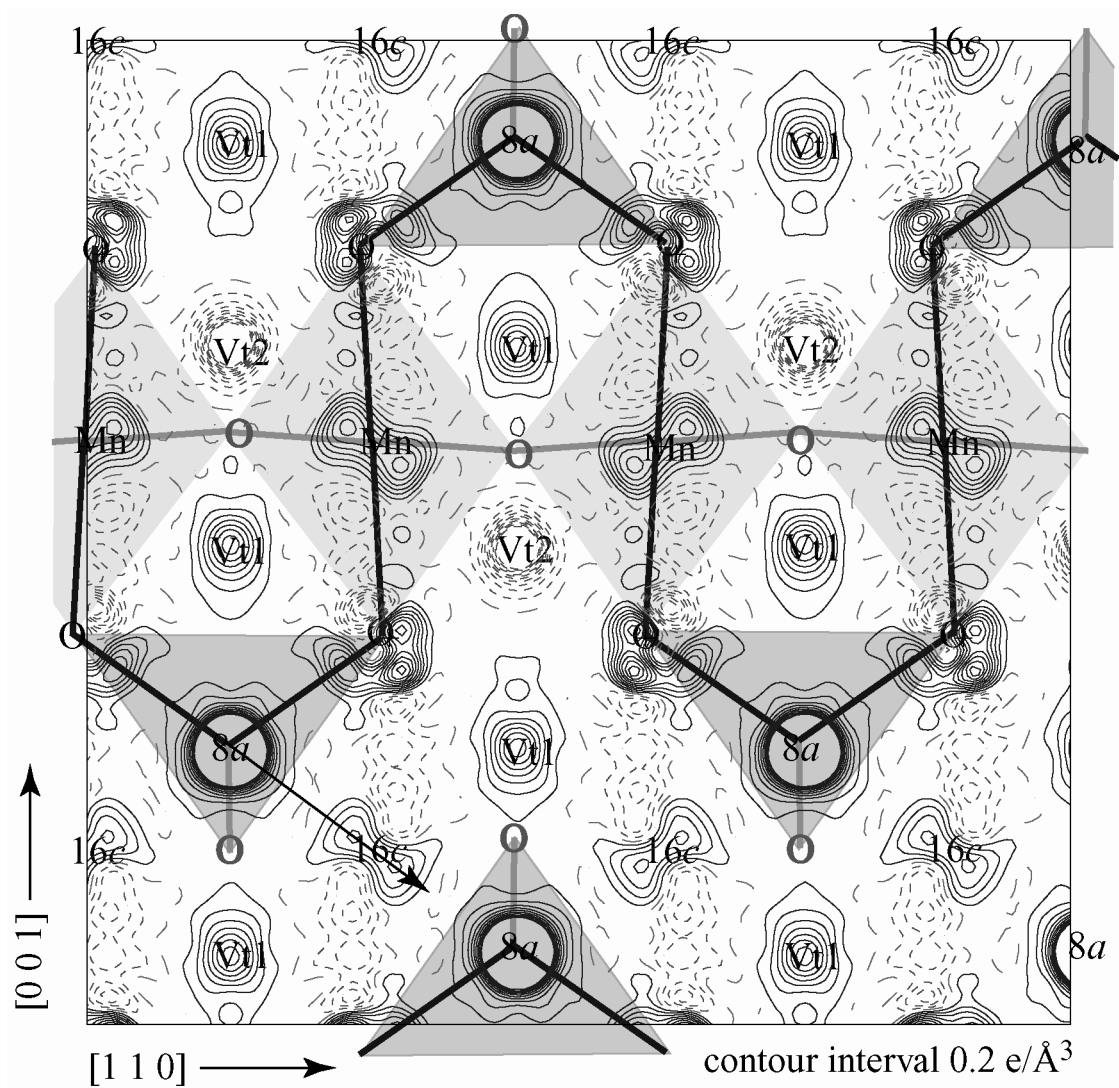


Fig. 5.7. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$, obtained from the synchrotron X-ray diffraction. The structure model which excludes Li atoms was assumed.

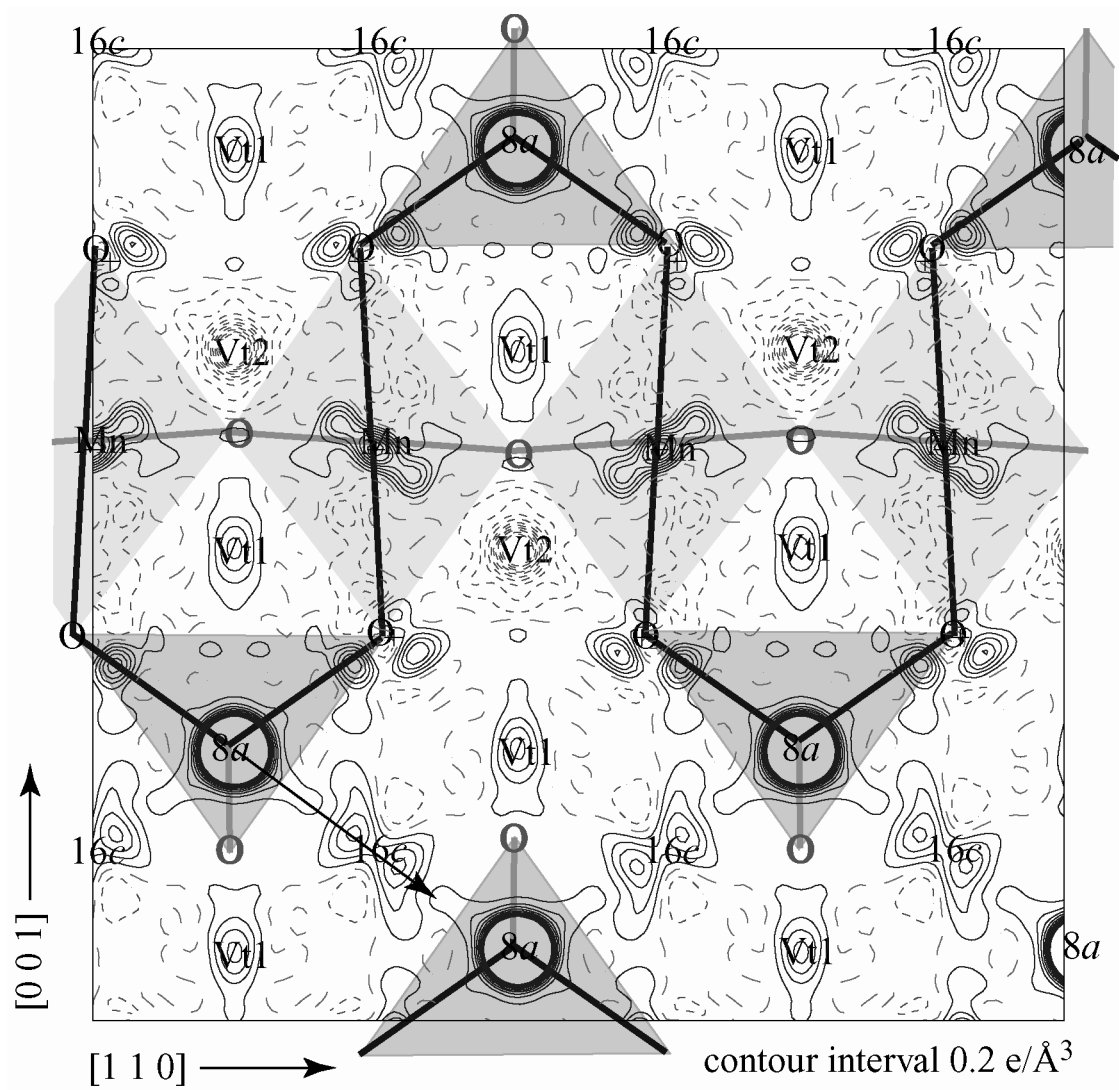


Fig. 5.8. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$, calculated from the $F_{md}(hkl)$. The structure model which excludes Li atoms was assumed.

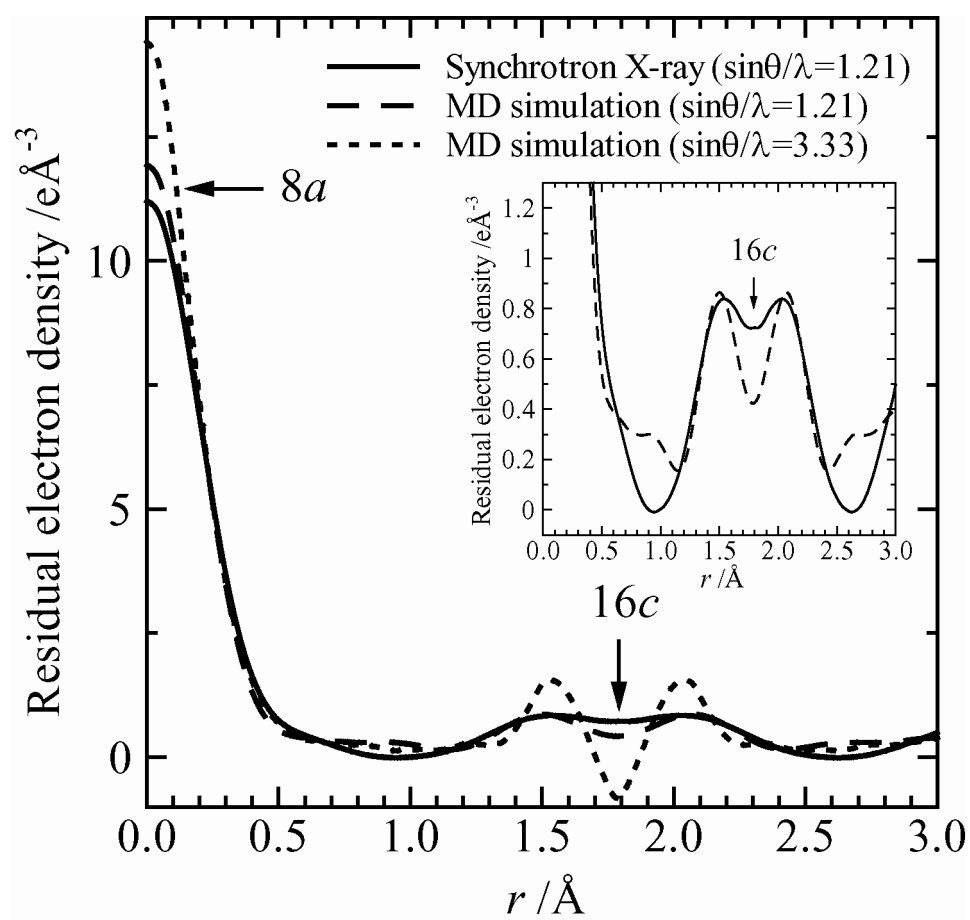


Fig. 5.9. Changes of residual electron densities with distance r from $8a$ through $16c$ site.

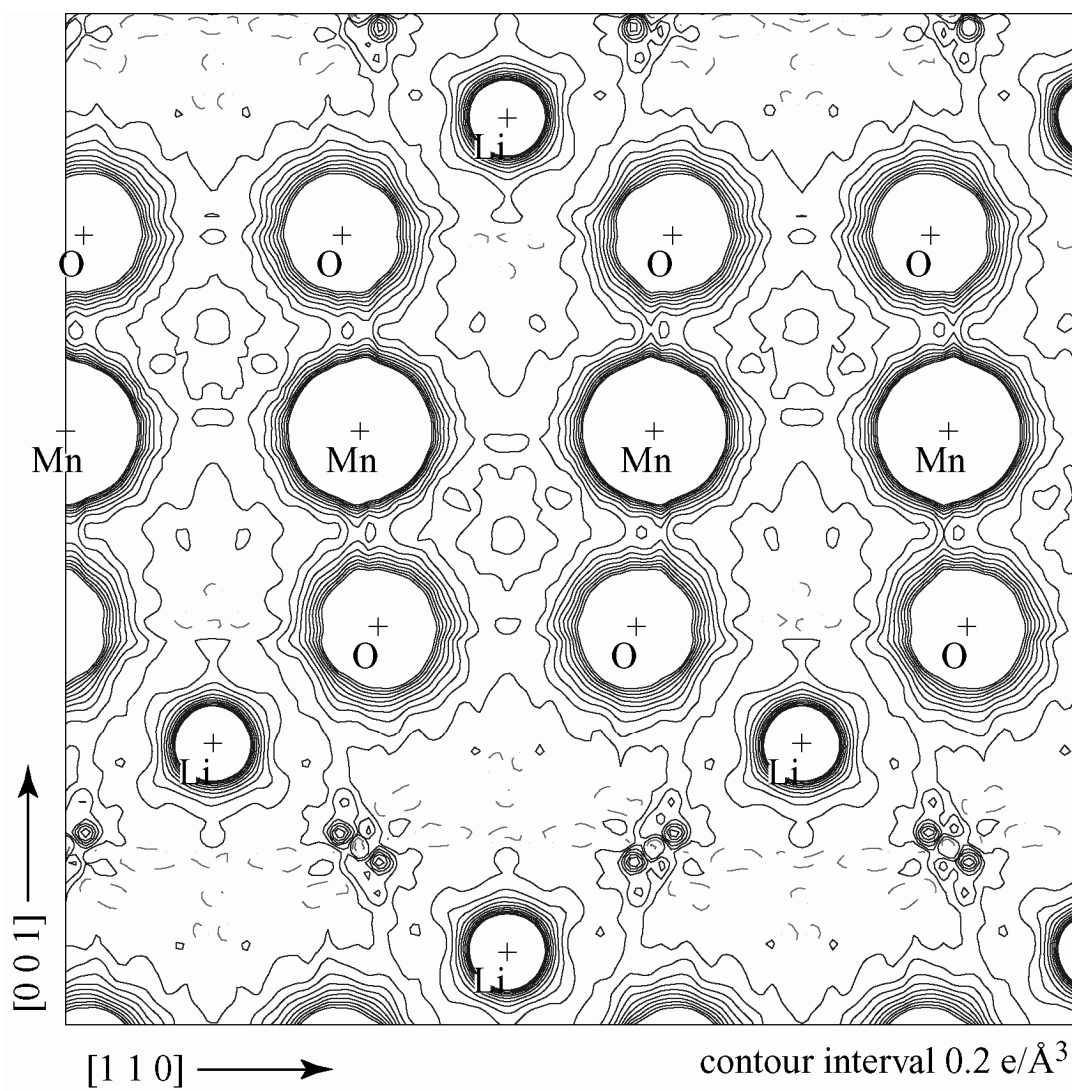


Fig. 5.10. Fourier map (ρ_o map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.2 \text{ e / \AA}^3$ contour intervals, calculated from the LiMn_2O_4 model structure (MD data, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$).

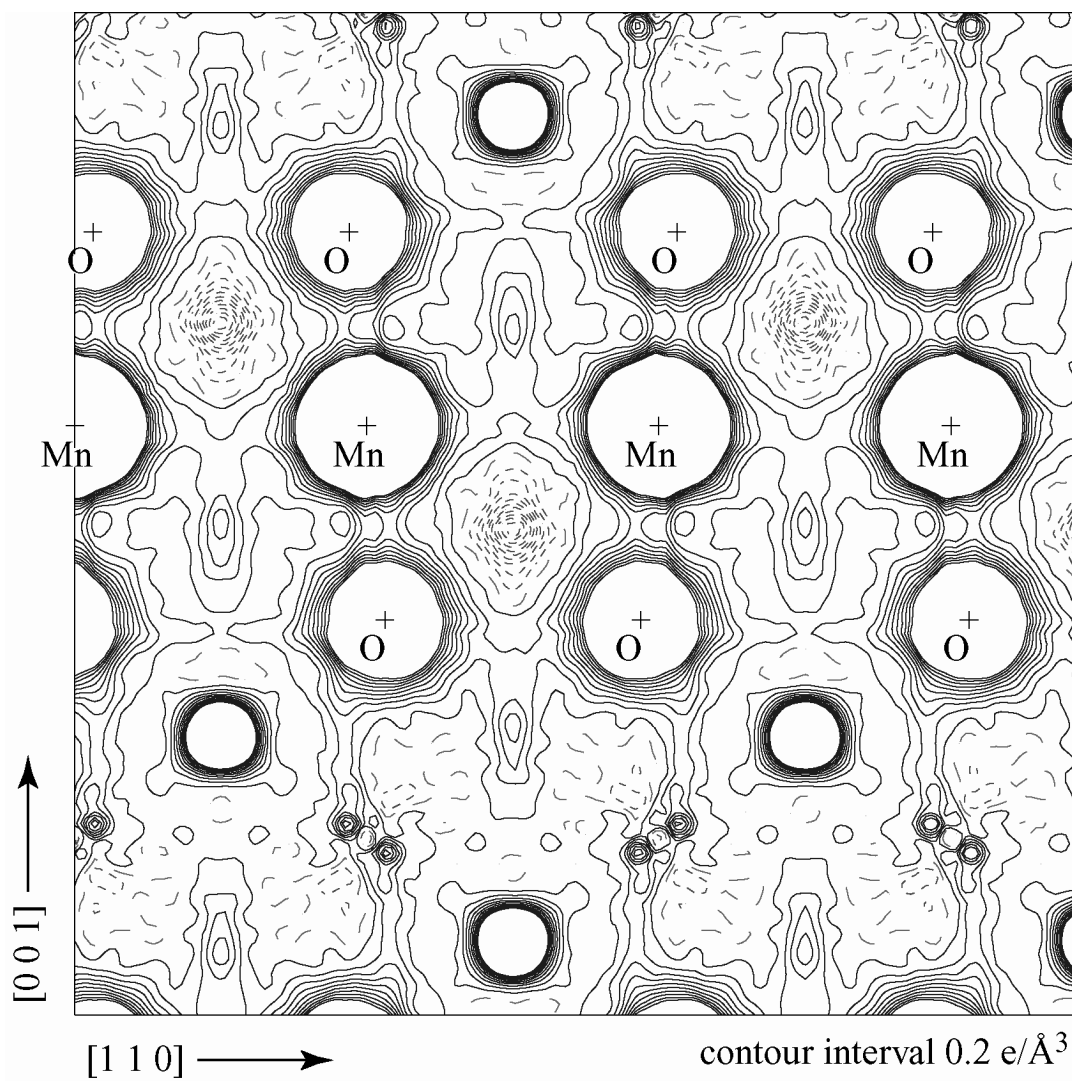


Fig. 5.11. Fourier map (ρ_o map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$ with $0.2 \text{ e / \AA}^3$ contour intervals, calculated from the Mn_2O_4 model structure eliminating Li atoms (MD data, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$).

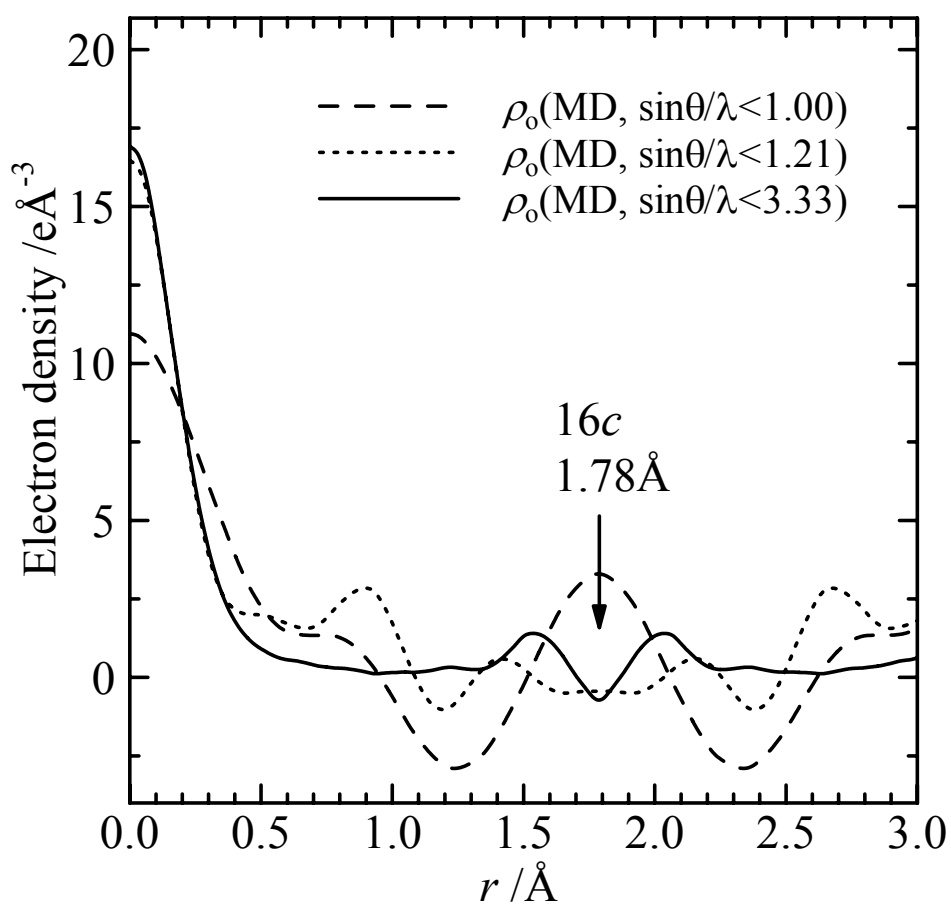


Fig. 5.12. Observed electron density distribution ρ_o along the $8a$ - $16c$ tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and $3.33 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn_2O_4 model structure.

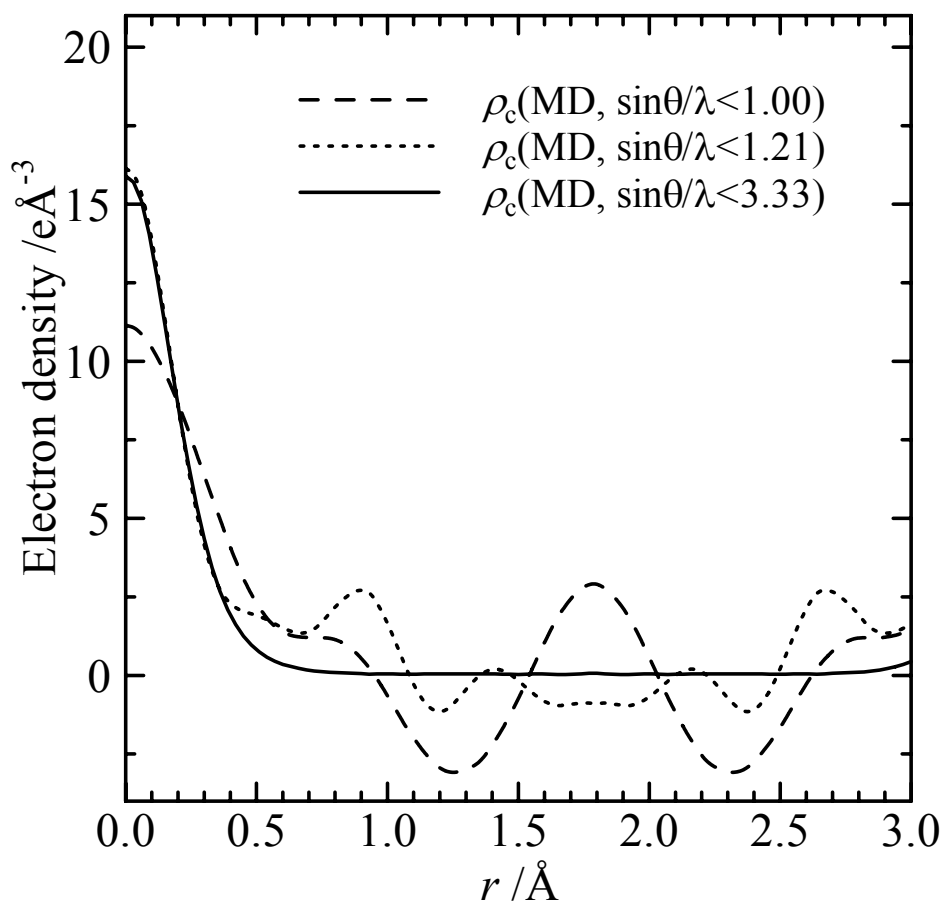


Fig. 5.13. Calculated electron density distribution ρ_c along the $8a-16c$ tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and $3.33 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn_2O_4 model structure.

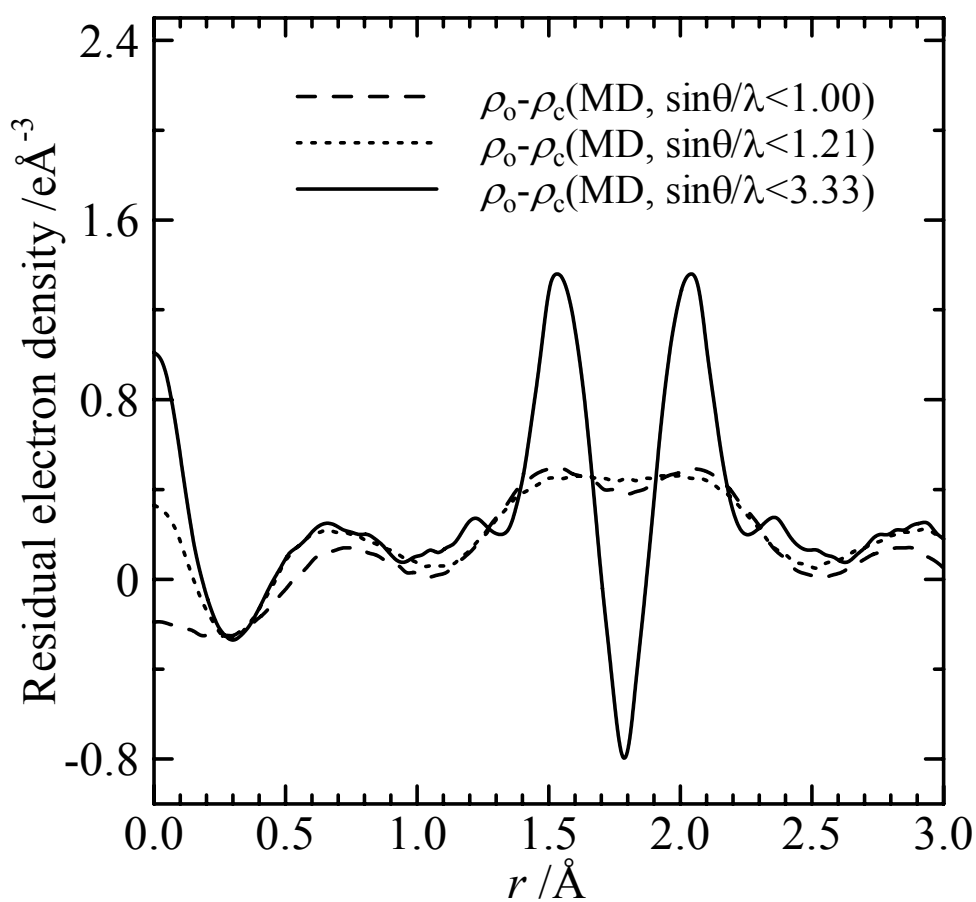


Fig. 5.14. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the $8a$ - $16c$ tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and $3.33 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn_2O_4 model structure.

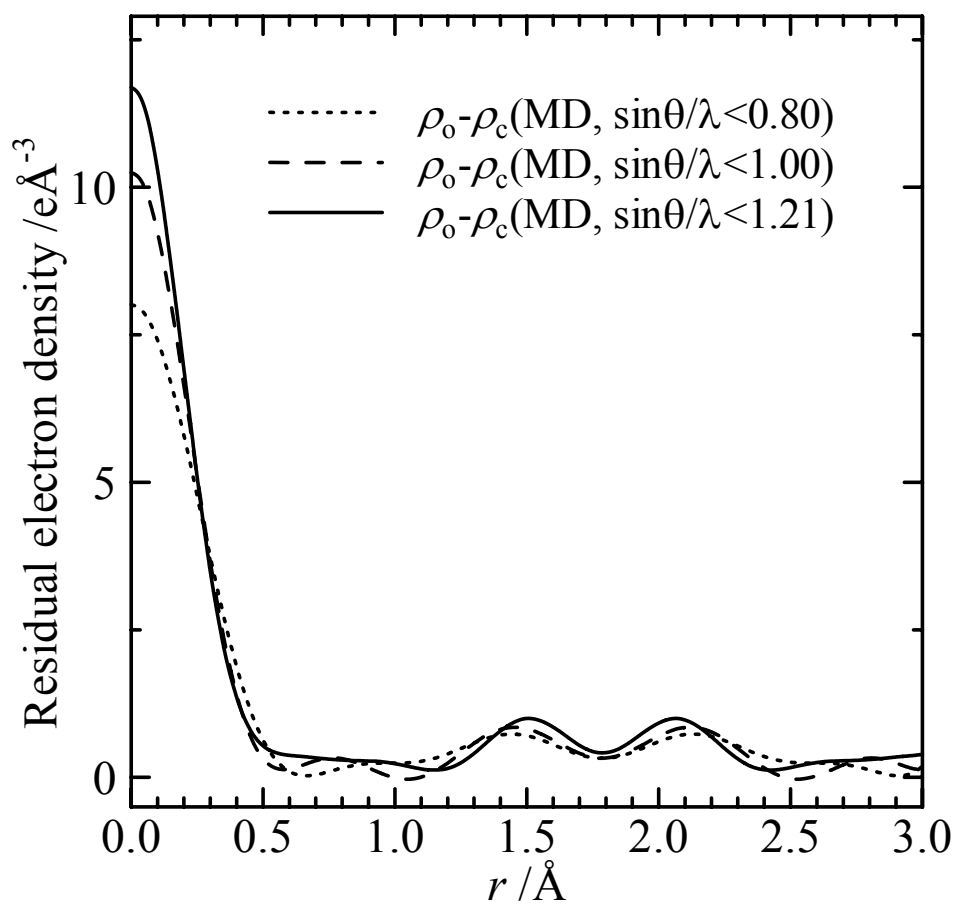


Fig. 5.15. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the 8a-16c tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 0.80$ (dotted line), 1.00 (dashed line) and 1.21 $\text{\AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the Mn_2O_4 model structure eliminating Li atoms.

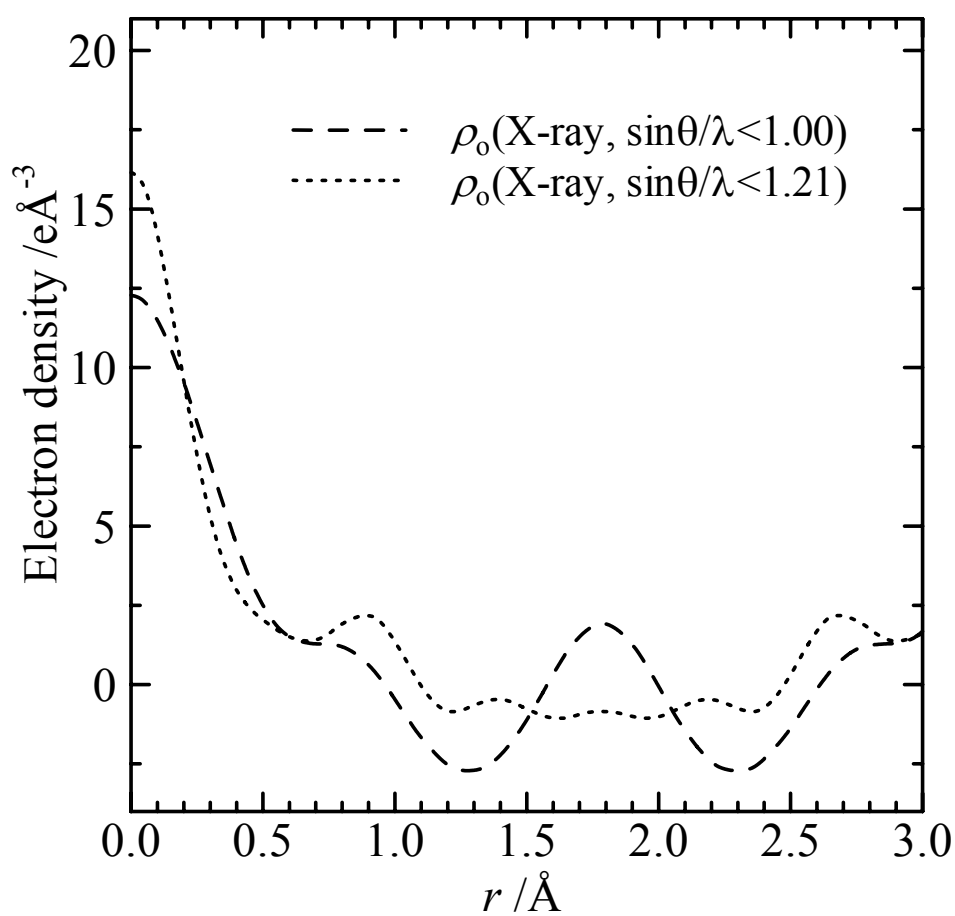


Fig. 5.16. Observed electron density distribution ρ_o along the $8a-16c$ tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line) and $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn_2O_4 model structure.

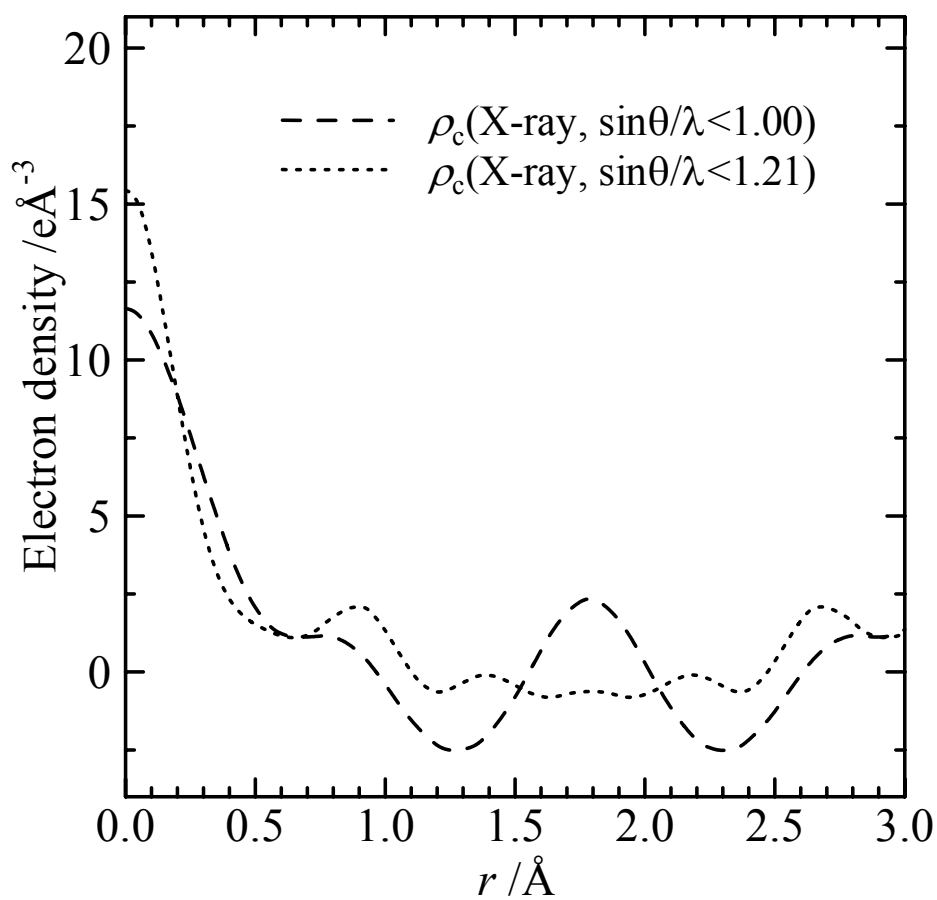


Fig. 5.17. Calculated electron density distribution ρ_c along the $8a$ - $16c$ tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line) and $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn_2O_4 model structure.

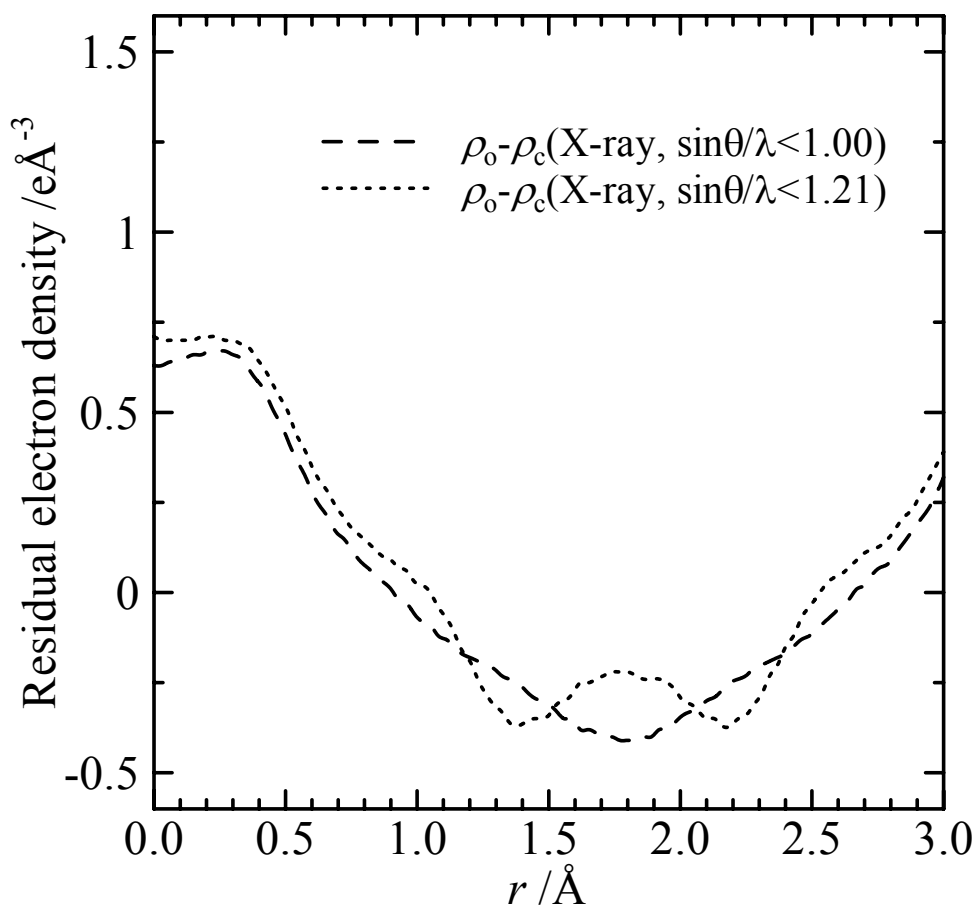


Fig. 5.18. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the $8a-16c$ tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line) and $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn_2O_4 model structure.

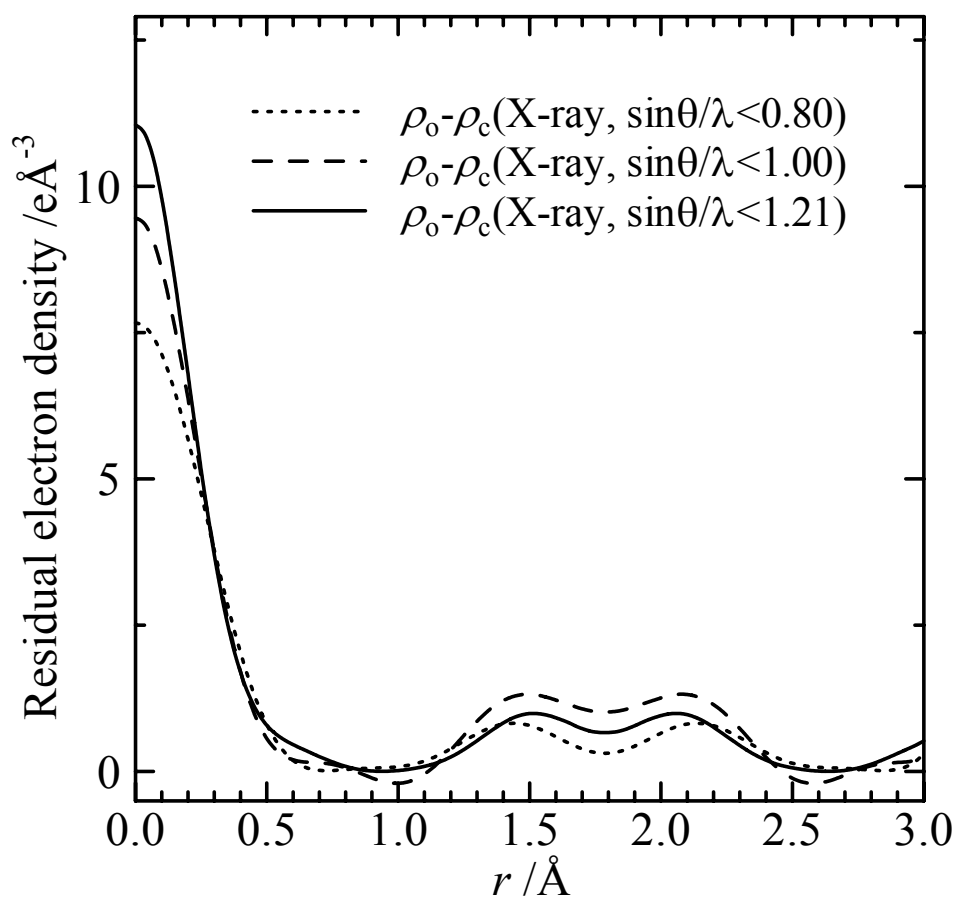


Fig. 5.19. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the $8a$ - $16c$ tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 0.80$ (dotted line), 1.00 (dashed line) and $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the Mn_2O_4 model structure eliminating Li atoms.

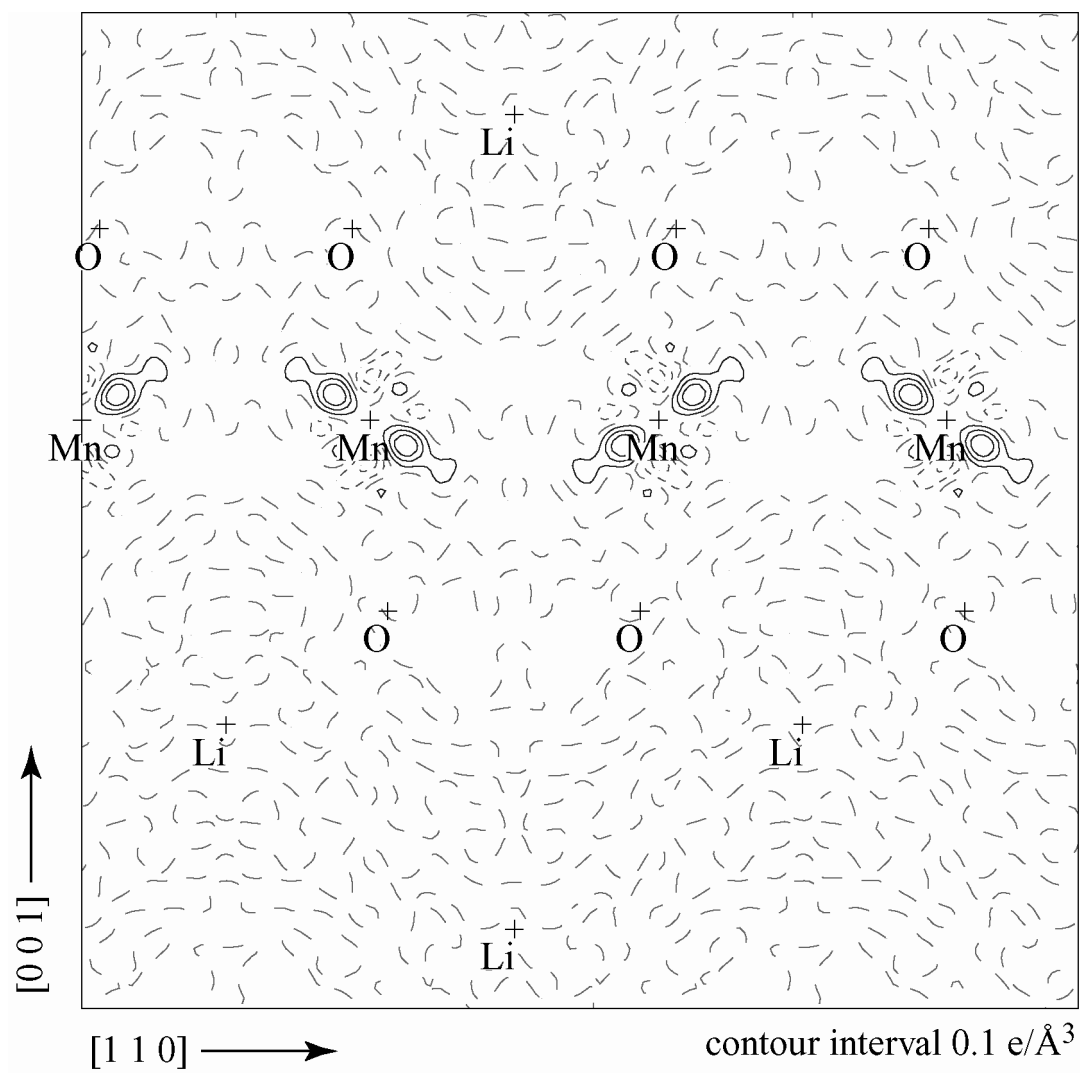


Fig. 5.20. Difference Fourier map of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to $(\bar{1}10)$, obtained from the MD data assuming a single oxidation state of 3.5 for all Mn atoms ($\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$).

Chapter 6.

総括

Chapter 6 総括

本論文では、スピネル型リチウムマンガン酸化物の構造の乱れおよび Li の拡散について X 線回折法・分子動力学法をもちいて検討した。

第 1 章「序論」ではスピネル型リチウムマンガン酸化物について、これまで明らかとなっている点や問題として残っている点を指摘し、本論文の目的について述べた。

第 2 章「X 線回折法による高温相 LiMn_2O_4 の構造解析」では、320K の放射光 X 線回折データを用いて高温相の構造精密化を行った。初めにフラックス法により育成された単結晶 LiMn_2O_4 の相転移温度を調べ、本研究に用いたサンプルの相転移温度は降温度過程で 294(1)K、昇温過程で 310(1)K であることを確認した。理想的スピネルモデルを用いて差フーリエ合成を行うと、O 原子周辺には $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に正の残差電子密度が観測され、これは O 原子が統計的な分布をもって存在していることを示唆していた。O 原子位置を残差が観測された $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に変位させて (96g 席) 構造精密化を行うと残差電子密度は消失し、信頼度因子は大幅に向上した。96g 席は理想的スピネル配置から $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に 0.124 Å 変位した位置で、Mn-O 結合長は 1.912(1) Å $\times$ 2 と 2.073(3) Å $\times$ 1 の 2 種類に分かれた。この値は EXAFS によって報告されている既往の文献と比較しても妥当であった。このように、O 原子を 96g 席に置くことで、電子密度の実測を過不足なく説明することができた。

第 3 章「X 線回折法による低温相 LiMn_2O_4 の構造解析」では、297K および 230K の放射光 X 線回折データを用いて低温相の構造精密化を行った。297K における原子座標は基本的に既往の報告と一致していたが、本研究では全ての独立な原子に対して異方性の原子変位

パラメータを適用でき、そこから構造に関する新たな知見を得た。Mn2 に配位している O4 および O9 の原子変位パラメータの U_{11} 成分は他の O 原子に比べて大きく、230K においても温度依存性をほとんど示さなかった。原子変位パラメータは温度の低下とともに小さくなるのが通常であり、O4・O9 の U_{11} (a 軸方向) が温度依存性を示さないことは、これらの値が熱振動を反映したものではなく、 a 軸方向に沿った O4・O9 の統計的分布の影響によるものであることを示唆していた。 a 軸方向に沿った O4・O9 の電子密度分布は非対称で、中心位置が異なる 2 つのガウス型関数の和で表すことができた。それぞれの中心から Mn2 までの距離は $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ 、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ の結合長に対応していた。プロファイルの積分比は 2 : 1 で、これは Mn2 の Bond Valence Sum の値 3.34 とよく一致していた。このように、低温相における電荷の規則配列の不完全性が O4・O9 原子の統計的分布として現われていた。

第 4 章「分子動力学法による Li 拡散機構の解明」では、 LiMn_2O_4 の構造の乱れと Li の拡散機構について調べた。 LiMn_2O_4 において、10 パーセントの Li は四面体から飛び出し、 $16c$ 席から $\langle 111 \rangle$ 方向におよそ $0.38 \text{ \AA}$ の位置に分布していた。残りの 90 パーセントの Li は、 $8a$ 席から $\langle 111 \rangle$ 方向におよそ $0.16 \text{ \AA}$ の位置に統計的に分布していた。O 原子は $32e$ 席から $0.12 \text{ \AA} \sim 0.22 \text{ \AA}$ の範囲に統計的に分布していて、その変位距離は配位している Mn の電荷に依存することが分かった。Mn 原子価が等価である仮想的な系の MD 計算を行うと、Li 原子や O 原子の統計的な分布は観測されず、この結果は構造の乱れが Mn 混合原子価に起因していることを示唆していた。O 原子位置の乱れは Li の拡散とも関係していて、Li が拡散するときには、3 つの O 原子によって形成されるボトルネックが広げられていた。Mn の電荷を適当な間隔でシャフリングすることによって Li の擬似拡散状態をつくり出すことができ、Mn の電荷の時間的変調と Li の拡散が相関していることが分かった。低温相と同様に Mn の電荷を規則的に配列させると Li の拡散は起こらなかった。これら MD 計算から得られた結果は、Li の自己拡散が高温相で観測されて低温相では観測されないという既往の報告と一致して

いた。

また Li の拡散を $8a$ - $16c$ に沿ったポテンシャル曲線から検討した。Mn 原子価が等価であるような平均場近似を用いると、Li が置かれているポテンシャル井戸は $8a$ 席から $16c$ 席に向かってポテンシャルエネルギーが増加してゆき、 $16c$ 席に極少は存在しなかった。一方、拡散方向の隣接 Li が存在しない仮定の下では $16c$ 席にも極少が現れ、この場合には熱活性過程で Li の拡散が可能になると考えられた。隣接 Li が存在していても、Mn が混合原子価の場合には、隣接する Mn の電荷の配置によってポテンシャル井戸の形が変わり、 $16c$ 席近傍が極少となる場合が生じる。Li の拡散は $16c$ 席に近接している 6 個の Mn の電荷と強く関連していて、これら 6 個の Mn の平均電荷が +3.5 から +3.3 に還元された場合に Li の拡散が起こりやすいことが明らかとなった。

第 5 章「MD 計算から得られる結晶構造因子」では、MD 計算から得られた座標を用いて結晶構造因子 $F_{md}(hkl)$ を計算し、これを観測値として通常の X 線結晶構造解析と同様の精密化を行った。理想的スピネルモデル用いて差フーリエ合成を行うと、O 原子の周りには放射光 X 線回折と同様に $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に正の残差電子密度が観測された。MD 計算において O 原子は平衡位置の周りではほぼ調和的に振動しているので、観測された残差電子密度は O 原子の統計的分布によるものと考えられた。O 原子の位置を $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向に変位させ、 $96g$ 席に置くと O 原子周辺の残差電子密度は消失した。O 原子を $96g$ 席として統計的に分布させたモデルは、 $32e$ 席に置くモデルよりも実際の構造の乱れを再現しており、これは放射光 X 線回折の結果と一致していた。

放射光 X 線回折の $F_o(hkl)$ と MD 計算の $F_{md}(hkl)$ を用いて、Li を構造モデルに含めないで差フーリエ合成を行った。 $8a$ - $16c$ 席に沿った残差電子密度分布は放射光 X 線回折と MD 計算の間で類似しており、フラックス法により育成された LiMn_2O_4 サンプル中においても Li イオンが MD 計算に類似した分布を持っていることが示唆された。

第 6 章「総括」では、本論文を総括した。

多くの無機結晶は 3 次元的に積み重なった単純な原子の規則配列により形成されたと考えられてきた。近年では、放射光 X 線を利用することで実験精度が向上し、より詳細な結晶構造を知ることが可能となってきた。また計算科学からのアプローチを併用することで結果の解釈がより鮮明になる。スピネル型リチウムマンガニ酸化物については、XAS などによって Mn-O 結合長の違いといった構造の乱れが 2 次元的にあらわされていた。本研究では、放射光 X 線回折法によって初めて構造の乱れを 3 次元であらわすことができた。また分子動力学法からも同様な結果が得られ、X 線回折の結果の妥当性が示された。分子動力学計算から得られる $F_{md}(hkl)$ を用い、X 線回折の結果と直接比較することで、実験データから Li の分布に関する情報を引き出すことができた。

Li の拡散に関しては、空孔間を Li がジャンプするという単純なものではなく、Mn-O 間の相互作用に起因したボトルネックの拡大や、Li-Mn 間または Li-Li 間のクーロン斥力と関連していることがわかった。

このように結晶中の構造の乱れや原子の拡散を考える上で、X 線回折法と分子動力学法を併用して考察することが有効であることを示した。

Appendix.

A. フーリエ合成

1次元のフーリエ合成は、

$$\rho(x) = F(0) + 2 \sum_{h=1}^{\infty} F(h) \cos(2\pi hx) \quad (\text{A-1})$$

と書くことができる。ここでは簡略化のために cosine の項だけを用いた場合を示している。

Fig. A-1 には、 $F(0)=3$ 、 $F(1)=2$ とした場合の $\rho(x)$ を示した。この $\rho(x)$ は原点に幅の広い原子がある結晶のように見える。この分布に $F(2)=2$ という項を付け加えると $\rho(x)$ は Fig. A-2 のようになる。ここでは、 $x = 1/2$ にもう一つのやや小さい原子が加わっているように見える。 h の数を多く加えるとより細かい山がでてくるので、 h の数を十分多く取り、正しい $F(h)$ の値が得られればどんな形の $\rho(x)$ でも表すことができる。ただし、cosine の項だけでは原点に対して左右対称の形しか出ないので、これに sine の項を加えれば任意の周期関数 $\rho(x)$ を表すことができる。一般に h 、 k 、 l の値が大きくなると $F(hkl)$ の値も小さくなる。原子の乱れといった詳細な情報を得たいときには、放射光 X 線を利用するなど高精度の回折データが必要となる。

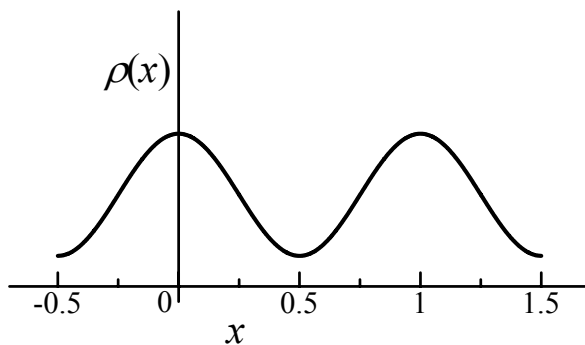


Fig. A-1. $\rho(x) = 3 + 4 \cos(2\pi x)$

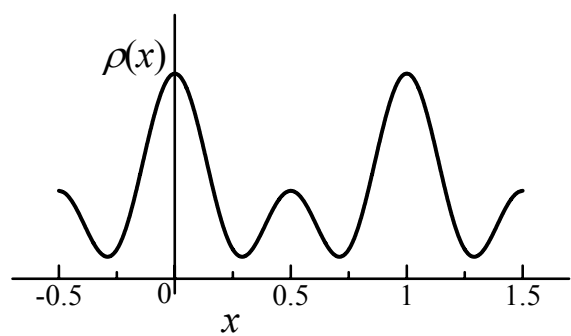


Fig. A-2. $\rho(x) = 3 + 4 \cos(2\pi x) + 4 \cos(4\pi x)$

Appendix.

B. 二体相関関数と積算配位数の計算

MD 計算における二体相関関数 (pair correlation function) は式(B-1)で計算される。

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i N_j} \sum_i^{N_i} \frac{n_{ij}(r - \Delta r/2; r + \Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (\text{B-1})$$

ここで、 N_i 、 N_j はそれぞれ体積 V 中の i 、 j の粒子数である。 $n_{ij}(r - \Delta r/2; r + \Delta r/2)$ は粒子 i を中心とした半径範囲 $r - \Delta r/2$ から $r + \Delta r/2$ の球殻内に存在する粒子種 j の数である。

また積算配位数 (running coordination number) は距離の関数としての配位数であり式 (B-2)で計算される。

$$N_{ij}(r) = 4\pi\rho_j \int_0^r r'^2 g_{ij}(r) dr' \quad (\text{B-2})$$

ここで、 ρ_j は粒子 j の平均数密度である。

C. 平均二乗変位と酔歩理論 (Random-walk)

1 つの原子が原点から出発して n 回ジャンプする場合、原点と原子の最終位置を結ぶベクトルを R_n とすると R_n は式(C-1)として書ける。

$$R_n = r_1 + r_2 + r_3 + \cdots + \sum_{i=1}^n r_i \quad (\text{C-1})$$

ここで r_i は個々のジャンプ距離を表すベクトルである。 R_n の大きさを知るには式(C-1)を二

Appendix.

乗すれば良い。

$$R_n \cdot R_n = r_1 \cdot r_1 + r_1 \cdot r_2 + r_1 \cdot r_3 + \cdots + r_1 \cdot r_n + r_2 \cdot r_1 + r_2 \cdot r_2 + \cdots + r_2 \cdot r_n \\ + \cdots + r_n \cdot r_1 + \cdots + r_n \cdot r_n$$

一般に $r_i \cdot r_{i+j}$ と $r_{i+j} \cdot r_i$ は同じであるので、 R_n^2 は式(C-2)のように書ける。

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i \cdot r_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} r_i \cdot r_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} r_i \cdot r_{i+2} + \cdots \\ = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i \cdot r_{i+j} \quad (C-2) \\ = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |r_i| |r_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}$$

ここで $\cos \theta_{i,i+j}$ は2つのベクトルのなす角である。

リチウムマンガンスピネル内で、Li イオンは空孔機構で拡散するのでジャンプ距離 r_i と r_{i+j} は等しい。従って式(C-2)は式(C-3)として書くことができる。

$$R_n^2 = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right) \quad (C-3)$$

この式(C-3)は n 回ジャンプ後のある原子の原点からの距離を示している。 R_n^2 の平均を求め
るためには、全ての原子について考えなくてはならない。それぞれの原子について r^2 の量
は等しいが、 R_n^2 は異なっている。従って、平均の R_n^2 の平均を求めるには式(C-4)を計算す
ればよい。

Appendix.

$$\overline{R_n^2} = \bar{n}r^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1} \sum_{i=1} \cos \theta_{i,i+j} \right) \quad (\text{C-4})$$

もしも個々のジャンプの方向がそのすぐ前のジャンプの方向と全く関係が無く、かつ全ての方向のジャンプベクトルが全く同等の確率で起こるならば、どの $\cos \theta_{i,i+j}$ をとってみても同一の頻度で正と負が現れる。従って二重和を含む項の平均値はゼロとなる。そうだとすると、

$$\overline{R_n^2} = \bar{n}r^2 \quad (\text{C-5})$$

このように、平均二乗変位はジャンプ回数に比例する。

ジャンプ回数は時間に比例して増加していく。従って、Li イオンのホッピングが起こっている間は、平均二乗変位は時間に比例して増加していく。

本論文に関する原著論文

1. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa: “Structural disorder along the lithium diffusion pathway in cubically-stabilised lithium manganese spinel.II. Molecular dynamics calculation” ; *J. Solid State Chem.* 174, 175-181 (2003). (第 2, 4 章)
2. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa: “Behavior of Li in LiMn_2O_4 : Molecular dynamics study” ; *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Supplement 112[5], S658-S662 (2004). (第 2, 4 章)
3. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa: “The effect of mixed Mn valences on Li migration in LiMn_2O_4 spinel: A molecular dynamics study” ; *Applied Physics Letters*. 84[4], 529-531 (2004). (第 4 章)
4. K. Tateishi, K. Suda, D. du Boulay, N. Ishizawa, and S. Oishi: “ LiMn_2O_4 - A spinel-related low temperature modification -” ; *Acta Cryst.* E60, i18-i21 (2004). (第 3 章)
5. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa: “Disorder in LiMn_2O_4 high temperature phase” ; *Acta Cryst. Sect. B*, in preparation (2005). (第 2 章)
6. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa: “Comparison of structure factors obtained from X-ray and molecular dynamics analyses” ; *Acta Cryst. Sect. B*, in preparation (2005). (第 5 章)

解説・総説

1. 石沢伸夫、立石賢司: “微小トンネル中の原子の拡散－リチウムマンガンスピネルの場合－” ; Ceramic Data Book 2003, 31, 54-58 (2003).
2. N. Ishizawa, and K. Tateishi: “How does Li migrate in solid? - A case study for lithium manganese spinel - ” ; Annual Report of the Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Vol 3 15-22 (2004).
3. K. Tateishi, and N. Ishizawa: “Partial Charge Ordering in LiMn_2O_4 Spinel” ; Photon Factory Activity Report 2003 Highlights, 25-26 (2004).
4. N. Ishizawa, and K. Tateishi: “Structural disorder and Li-diffusion mechanism of Li-Mn spinel by X-ray and molecular dynamics studies” ; Proceedings of the 3rd Symposium on Powder Diffraction Method - New Aspects Achieved by Powder Method -, in press (2005).
5. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa: “The effect of Fourier series truncation errors on the electron density distribution of LiMn_2O_4 - Examination using the molecular dynamics simulation and the synchrotron X-ray data -” ; Annual Report of the Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, in press (2005).

本論文に関する国際会議での発表

1. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa; “Molecular dynamics simulations of LiMn_2O_4 spinel” XIX Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Geneva, Swiss, *Acta Cryst.* **A58** (Supplement), C269 (2002).
2. K. Tateishi, D. J. du Boulay, and N. Ishizawa; “The effect of mixed Mn valences on Li migration in LiMn_2O_4 : A molecular dynamics simulations” AsCA’03 Conference, Broome, 108 (2003).
3. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa; “Behavior of Li in LiMn_2O_4 Structure: Molecular dynamics study” The 5th International Meetings of Pacific Rim Ceramic Societies, Nagoya, 152 (2003).
4. N. Ishizawa, D. du Boulay, K. Tateishi, K. Suda, and S. Oishi; “ $3\times 3\times 3$ superstructure of lithium manganese spinel” AsCA’04: The Sixth Conference of the Asian Crystallographic Association, Hong Kong, PO183 (2004).
5. K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa; “Lithium diffusion in lithium manganese spinel” AsCA’04: The Sixth Conference of the Asian Crystallographic Association, Hong Kong, PO205 (2004).

謝辞

本研究は、東京工業大学 応用セラミックス研究所 石沢研究室および名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター 石沢・井田研究室で行われました。

本研究の遂行と論文の完成において、石沢伸夫 教授には研究を始めた当初より 5 年間にわたって多大なるご指導を賜りました。研究生生活をとおして、知識や経験を身に付ける多くの機会を与えていただき、また研究に取り組む姿勢を勉強させて頂きました。心より感謝致します。東京工業大学 阿竹徹 教授には指導教官として 1 年半にわたりご指導と協力を頂きました。深く感謝致します。名古屋工業大学での研究生生活では、井田 隆 助教授にご助言を頂きました。深く感謝致します。

本論文の審査および完成にあたり貴重な意見をいただきました東京工業大学 菅野了次 教授、山田淳夫 助教授、和田昭英 助教授、川路 均 助教授に深く感謝致します。

本研究は、多くの方々のご助言と協力により遂行しました。信州大学 大石修治 教授には本研究における試料を提供して頂きました。放射光 X 線回折データの測定は高エネルギー加速器研究機構の岸本俊二 助教授、田中雅彦 博士の協力のもとに行われました。Douglas du Boulay 博士には、論文作成と構造解析における貴重な助言と協力を頂きました。東京工業大学 河村雄行 教授には分子動力学プログラムを提供していただきました。深く感謝致します。

研究生生活全般にわたり数々のご指導を頂いた東京工業大学 川路勝美 (旧姓 須田) 技官、名古屋工業大学 日比野 寿 技官、石沢研究室の皆様、また公私にわたり心の支えとなっていた皆様方に心より感謝いたします。

最後に、家族の理解と協力で深く感謝致します。

2005 年 2 月

立石 賢司