

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二、三の非酸化物系無機化合物の電子密度分布
Title(English)	Electron density distribution of several non-oxide inorganic materials
著者(和文)	久世智
Author(English)	
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5657号, 授与年月日:2004年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5657号, Conferred date:2004/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成十五年度 学位論文

二、三の非酸化物系無機化合物の 電子密度分布

Electron density distribution of
several non-oxide inorganic materials.

東京工業大学

総合理工学研究科 物質電子化学専攻

久世 智

Electron density distribution of several non-oxide inorganic materials.

Satoru Kuze

Department of Electronic Chemistry,
Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology

Abstract

Electron density distributions, the changes in structure and their relationship to the physical properties were investigated for single crystals of several non-oxide inorganic materials.

To verify the bond character of MnS_2 , single crystal X-ray diffraction using synchrotron radiation and molecular orbital calculations were carried out. From the experiment, an accumulation of electron density was found at a short distance from the line connecting Mn and the first neighbour S. The calculated difference charge density maps have similar features to the observed difference Fourier map. The results suggested that $3d$ atomic orbitals of Mn atoms, and $3p\pi$ bonding orbitals and $3p\pi^*$ antibonding orbitals of S_2 molecules were admixed together. This could rationally explain the feature of the electron density distribution.

The low-temperature structures of the colquiriite-type fluorides LiCaAlF_6 , LiSrAlF_6 and $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ have been investigated by single crystal x-ray diffraction. Molecular orbital calculations were also carried out using cluster models based on the obtained structures. The crystallographic c axis at 120 K in LiSrAlF_6 and $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ became slightly elongated with respect to the 300 K lattice and the structure became more distorted. In contrast, there was uniform lattice parameter contraction in LiCaAlF_6 and the structure changed minimally between 300 K and 120 K.

The nature of symmetry changes associated with phase transitions in stibnite, Sb_2S_3 , has been investigated by powder and single crystal X-ray diffraction techniques. A change in the thermal expansivity due to the phase transition was found for Sb_2S_3 from the powder X-ray diffraction experiments. The extinction rules at several temperatures defined from single crystal X-ray diffraction experiments implied follows. Above 420 K stibnite (I) is centrosymmetric $Pbnm$. Stibnite (II) is stable between 290 and 420 K and is acentric $P2_1nm$. Below 290 K stibnite (III) is stable and systematic absences indicate that this phase is monoclinic $P2_1$, Pm or triclinic $P1$, while the cell dimensions remain geometrically orthorhombic.

目次

第 1 章 序論	1
1. 1 背景	2
1. 1. 1 非酸化物系無機化合物	2
1. 1. 2 電子密度分布	4
1. 2 本研究に用いる手法の概要	5
1. 2. 1 X 線回折法	5
1. 2. 2 分子軌道法	8
1. 3 本研究の目的	12
第 2 章 MnS_2 の電子密度分布の分子軌道計算による検証	15
2. 1 本研究の背景および目的	16
2. 1. 1 Pyrite 型 MnS_2 の構造に関する既往の研究	16
2. 1. 2 Pyrite 型 MnS_2 の電子状態に関する既往の研究	17
2. 1. 3 本研究の目的	20
2. 2 単結晶 X 線構造解析による電子密度分布の実測	20
2. 2. 1 試料の準備	20
2. 2. 2 格子定数の測定	21
2. 2. 3 放射光 X 線による回折強度の測定	21
2. 2. 4 構造解析	22
2. 3 分子軌道計算	24
2. 3. 1 $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターの計算	24
2. 3. 2 $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ クラスターの計算	25
2. 4 結果と考察	26
2. 4. 1 単結晶 X 線回折実験の結果	26
2. 4. 2 実験より得た MnS_2 の電子密度分布	26
2. 4. 3 DV-X α 法を用いた分子軌道計算の結果	27
2. 4. 4 理論計算より得た MnS_2 の電子密度分布	27
2. 4. 5 理論計算より得た分子軌道の解釈	28
2. 4. 6 理論計算より得た MnS_2 の分子軌道から考察される結合状態	32
2. 4. 7 理論計算より得た MnS_2 の状態密度(Density of state)の解釈	34
2. 4. 8 結論	35

第3章 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 単結晶の構造の温度変化と物性の関係 67

3. 1 本研究の背景および目的	68
3. 1. 1 Colqiriite 型 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の物性に関する既往の研究	68
3. 1. 2 Colqiriite 型 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の構造に関する既往の研究	69
3. 1. 3 本研究の目的	70
3. 2 単結晶 X 線構造解析による室温および低温の結晶構造の実測	70
3. 2. 1 試料の準備	70
3. 2. 2 放射光 X 線による格子定数の測定	71
3. 2. 3 放射光 X 線による回折強度の測定	71
3. 3 分子軌道計算	72
3. 3. 1 $\text{Li}^+_6\text{Ca}^{2+}_3\text{Al}^{3+}_6\text{F}^-_{30}$ および $\text{Li}^+_6\text{Sr}^{2+}_3\text{Al}^{3+}_6\text{F}^-_{30}$ クラスターの計算	72
3. 4 結果と考察	73
3. 4. 1 格子定数	73
3. 4. 2 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の 300K、120K それぞれの構造の概要	73
3. 4. 3 金属フッ素八面体の構造と、その温度変化	75
3. 4. 4 DV-X α 法を用いた分子軌道計算の結果	78
3. 4. 5 理論計算より得た LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の分子軌道の解釈	79
3. 4. 6 理論計算より得た LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の電子密度分布	80
3. 4. 8 まとめ	82

第4章 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ 固溶体結晶の構造の温度変化 103

4. 1 本研究の背景および目的	104
4. 1. 1 Colqiriite 型の固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の物性に関する既往の研究	104
4. 1. 2 Colqiriite 型の固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の構造に関する既往の研究	104
4. 1. 3 本研究の目的	105
4. 2 単結晶 X 線構造解析による室温および低温の結晶構造の実測	105
4. 2. 1 試料の準備	105
4. 2. 2 放射光 X 線による格子定数の測定	106
4. 2. 3 実験室光源による室温での回折強度の測定	106
4. 2. 4 放射光 X 線による低温での回折強度の測定	107
4. 3 結果と考察	107
4. 3. 1 格子定数	107
4. 3. 2 固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の室温、120K それぞれの構造の概要	108

4. 3. 3	金属フッ素八面体の構造と、その温度変化	109
4. 3. 4	X 線回折実験から得られた電子密度分布	110
4. 3. 5	まとめ	111
第 5 章 Sb_2S_3 の相転移と低温構造		127
5. 1	本研究の背景および目的	128
5. 1. 1	Sb_2S_3 に関する既往の研究	128
5. 1. 2	Sb_2S_3 の構造に関する既往の研究	128
5. 1. 3	本研究の目的	130
5. 2	X 線回折実験	131
5. 2. 1	試料の準備	131
5. 2. 2	粉末 X 線回折実験による各温度での格子定数の決定	131
5. 2. 3	単結晶 X 線回折実験による消滅則の確認	132
5. 2. 4	単結晶 X 線回折実験による逆格子空間の対称性の確認と構造解析	133
5. 3	分子軌道計算	133
5. 3. 1	Sb1 を中心とした SbS_7 クラスターの計算	134
5. 3. 2	Sb2 を中心とした SbS_7 クラスターの計算	134
5. 4	結果と考察	135
5. 4. 1	粉末 X 線回折計の zero 点補正值の温度変化	135
5. 4. 2	粉末 X 線回折による Sb_2S_3 の格子定数	135
5. 4. 3	単結晶 X 線回折実験による消滅則の確認	136
5. 4. 4	単結晶 X 線回折実験による低温での空間群の決定	138
5. 4. 5	単結晶 X 線回折実験による低温での Sb_2S_3 の構造解析	139
5. 4. 6	DV- $X\alpha$ 法を用いた分子軌道計算の結果	141
5. 4. 7	理論計算より得た分子軌道の解釈	142
5. 4. 8	理論計算より得た Sb_2S_3 の電子密度分布	144
2. 4. 9	結論	145
第六章 総括		177
6. 1	総括	178
6. 2	本論文に関する原著論文	182
6. 3	本論文に関する国際会議における発表	183
6. 4	本論文に関するその他の発表	184
6. 4	その他の論文等	185

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 背景

1.1.1 非酸化物系無機化合物

無機化合物は、アルミナやシリカなどのように金属元素と非金属元素の組み合わせ、あるいは窒化ホウ素のように非金属原子同士の組み合わせから成り立っている。そして、その原材料は我々の住む地球のごく表面、すなわち地殻に求められている。地殻に含まれる元素の割合はクラーク数 (Clarke et. al., 1924^{[1])} として知られているが、もっとも多い元素は酸素であり、ついでケイ素、アルミ、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムと続く。これらの中で圧倒的に多い元素はやはり酸素であり、今日さまざまな酸化物が実用的に用いられている。酸素が地殻中に豊富であるというばかりでなく、空気中に約 2 割含まれているために、酸化物は大がかりな雰囲気制御なしに容易に合成することができることも有利な点である。したがって酸化物に関する研究例は非常に多い。

その一方、金属のカルコゲン化物やハロゲン化物は、金属酸化物と異なる性質を示すものが多く、さまざまな応用分野でその有用性が指摘されている。硫黄、セレン、テルルの三元素は互いによく似た性質をもち、カルコゲンと呼ばれる。カルコゲンとは鉱物をつくる元素という意味であることからわかるように、天然鉱物中には黄鉄鋼、黄銅鉱、閃亜鉛鉱などのような比較的なじみの深いカルコゲン鉱物が数多く存在する。酸化物ではイオン結合が支配的であるのに対して、カルコゲン化合物ではイオン性に加えて、共有性がかなりの割合で混在してくる。その傾向は硫化物、セレン化物、テルル化物の順に強くなる。結合状態と電子状態は密接な関係があるので、類似した酸化物と硫化物でも物性が大きく異なる場合がしばしば存在する。たとえば Sb_2O_3 のバンドギャップは 4.31 eV で絶縁体であるのに対して、 Sb_2S_3 のそれは 1.64 eV で半導体となる。

このような物性の違いは、酸素の $2p$ 軌道よりも硫黄の $3p$ 軌道の方がエネルギーが高く、空間分布も大きいという違いから生じていると推測できる (Kyono et. al., 2002^[2])。また共有結合には方向性があるため、カルコゲン化合物の結晶構造は単純な球充填モデルだけでは説明できない場合がしばしば生じ、イオン性の強い酸化物の構造との類似性はほとんどない。たとえば MnO_2 結晶はイオン性が高いため rutile 型構造をとり (Baur et. al, 1971^[3])、 Mn^{4+} と O^{2-} で構成されているとみなされている (Appelo et.al., 1999^[4])。ところが MnS_2 は pyrite 型構造をとり (Chattopadhyay et. al., 1991^[5])、 Mn^{2+} と $(\text{S}^-)_2$ で構成されているとみなされている (Goodenough et. el., 1972^[6])。

またフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチンの五元素は互いによく似た性質をもち、ハロゲンと呼ばれる。ハロゲンとは塩をつくる元素という意味であることからわかるように、天然の固体にはホタル石、岩塩などのような比較的なじみの深いハロゲン化合物が数多く存在する。ハロゲンは He、Ne、Ar 以外のすべての元素と化合物をつくり、陽性の元素とはイオン結合性、比較的陰性の元素とは共有結合性の化合物となる。とくに存在量の最も多いフッ素は電気陰性度が最も大きく、金属酸化物と比べて金属フッ化物はイオン性が強く、ヤーン・テラー効果や結晶場理論などの観点から金属原子の電子状態への影響が大きい。酸素と同周期で隣となるフッ素は価数が異なるにも関わらず、興味深いことに MnF_2 は MnO_2 と同じく rutile 型構造をとる (Baur, 1976^[7])。ところが Mn の $K\beta$ 線の X 線放射は、 MnO_2 よりも MnF_2 の方が高エネルギー側にシフトし、鋭いピークを示すといった違いがみられる (Qian et. al., 2000^[8])。また酸化物に比べて、フッ化物の方が亀裂の無い大きな単結晶が得やすくバンドギャップが大きいなどの光学材料としての特性が優れているため (Fukuda et. al., 1999^[9])、この 10 年ほど注目される無機化合物となっている。

このように非酸化物系無機化合物には興味深い性質を示すにもかかわらず、酸化物に比べて知識の体系化が十分になされているとはいいがたい。とくに電子密度分布

に関する研究例は少ない。

1. 1. 2 電子密度分布

物質の特性や機能性は、核反応が関与する場合を除くと、ほとんどすべてその電子状態によって決まる。電子状態は原子スケールのミクロな性質を支配するものであるので、これを基礎として統計力学的な考察をすることにより、マクロな性質も議論できることになる。したがって電子状態は物質科学、あるいは材料科学において最も基礎的で重要なものである。

物質の電子状態は、電子のエネルギーと空間分布状態(電子密度分布)によって記述され、理論的には **Schrödinger** 方程式(より厳密には **Dirac** 方程式)を解くことによって得られる。この方程式は古典力学におけるエネルギー保存則を表す $E=T+U$ (T : 運動エネルギー、 U : ポテンシャルエネルギー)という方程式に対応しているので、電子の問題に適用すると、電子のエネルギー状態がわかることになる。またシュレディンガー方程式は電子が波動として運動するとみるので、この方程式から波動関数がわかる。波動関数の絶対値の二乗は、その位置での存在確率、すなわち電子密度分布を表している。

電子状態を実験的に得る場合、電子のエネルギーと空間分布は異なる手法によってなされる。まず電子は波動関数で表される軌道を運動すると考えると、軌道電子のエネルギー状態は、X 線や紫外・可視光の吸収や発光スペクトルから軌道間の電子遷移を計算することによって得ることができる。また電子密度分布は、X 線構造解析によって得られる構造因子 F をフーリエ変換して得ることができる。また近年、電子顕微鏡を用いて局所的な電子密度分布を得ることも可能となっている (Streltsov et. al, 2001^[10])。

そして実験的に得た電子密度分布とその占有率を調べることによって結合状態を

議論したり (Lecomte et. al., 1986^[11]; Lie et. al., 1988^[12])、電子密度分布から結晶場分裂についての研究を行ったり (Stevens et. al., 1979^[13])、分子の幾何学的な状態についての議論などもなされている (Koritsanszky et. al., 1996^[14])。また電子密度分布の解析から、分子間の相互作用についての研究も行われている (Espinosa et. al., 1998^[15])。このように電子軌道状態を検討することによって結合状態や電子状態、構造安定性や物性の発現機構について議論することができる。

1.2 本研究で用いる手法の概要

1.2.1 X線回折法

X線の発見はそれまで外形による分類学であった結晶学に、結晶構造の解明という分野をもたらした。X線を使用して結晶構造を調べる場合、X線に対して使用できる光学素子はほとんどなく、光学顕微鏡や電子顕微鏡のように回折像を観察するというような利用はできない。結晶構造解析でもっとも一般的な手法は回折法である。これは結晶構造中の2次元的な点の配列が散乱面として働き、Braggの式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

の条件を満たす際に回折現象が起こることを利用したものである。式 1.1 中の d は散乱面の間の面間隔、 θ はX線の入射角、 n は任意の整数で λ はX線の波長である。

回折法における反射 X 線の強度 $I(hkl)$ は式 1.2 で得られる。

$$I(hkl) = K L p |F(hkl)|^2 \quad (1.2)$$

式中の K は尺度因子、 L はローレンツ因子そして p は偏光因子と呼ばれる。 $F(hkl)$ は結晶構造因子または単に構造因子と呼ばれるもので、

$$F(hkl) = \sum_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1.3)$$

で計算される。 f_j は原子の種類 j に依存する X 線散乱因子で $\sin\theta/\lambda$ の関数である。

また、 T_j は原子 j の温度因子で x_j, y_j および z_j は原子 j の単位胞中の座標を表す。総和は単位胞中にある原子の全てに対して行われる。結晶構造因子は

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{k}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}^* \quad (1.4)$$

$$F(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (1.5)$$

の式で実空間における電子密度と関係づけられる。式 1.4 中の $\rho(\mathbf{r})$ は実空間の座標 $\mathbf{r}$ における電子密度を表している。式 1.5 中の $F(\mathbf{k})$ 中の $\mathbf{k}$ は逆空間であることを明確にするために、 hkl の代わりに用いた。実験的な回折線はミラー指数 hkl で決まる格子面から 1.1 式にしたがって回折し、逆空間でとびとびの座標 hkl で観測される。式 1.4 と 1.5 の関係はフーリエ変換-逆フーリエ変換の相互関係があり、回折強度測定というのは $|F(hkl)|$ を通じて実空間における電子密度分布を観測していることにほかならない。X 線は原子核ではなく電子と相互作用を起こすため、X 線で決定される原子座標は電子密度の重心位置である。また、電子数の多い重原子の方が X 線に対する散乱能が大きく、軽原子の散乱能は相対的に小さい。酸化物系において酸素などの軽原子の位置を精度良く決めたい時には、X 線のこのような性質は弱点となる。それに対して中性子回折では、中性子が電子に比べて質量が大きいため周囲の電子とは相互作用を起こさず原子核の周囲の磁気モーメントで散乱される。そのため、原子座標を原子核の位置として決定することができる。しかし近年の精密な X 線構造解析では、H や Li などの軽原子の位置や乱れを精密に決定することを可能にしている。

原子 j の X 線に対する原子散乱因子 f_j は

$$f_j(\mathbf{k}) = f_j^0(k) + \Delta f_j' + i\Delta f_j'' \quad (1.6)$$

で記述される。 $f_j^0(k)$ は式 1.7 で計算され k の関数である。

$$f_j^0(\mathbf{k}) = \int_{Atom} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (1.7)$$

$\rho(r)$ を球対称と仮定すれば $f_j^0(k)$ も球対称である。この値はほとんど全ての原子について理論的に計算され *International Tables For Crystallography Vol. C* (1992) に収められている。式 1.6 の第 2 項および第 3 項は異常分散項と呼ばれ、ほぼ k によらず波長のみの関数である。

本研究の構造解析において結果の評価に使用される R/wR (Reliability Factor/Weighted Reliability) 因子は、測定強度 $I(hkl)$ より求められる観測値 $|F_o(hkl)|$ と結晶構造モデルからの計算値 $F_c(hkl)$ の差として

$$F_c(hkl) = \sum f_j(k) T_j \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (1.8)$$

$$R = \frac{\sum ||F_o(hkl)| - |F_c(hkl)||}{\sum |F_o(hkl)|} \quad (1.9)$$

$$wR = \left\{ \frac{\sum \{w(hkl) (|F_o(hkl)|^2 - |F_c(hkl)|^2)\}}{\sum w(hkl) |F_o(hkl)|^2} \right\}^{1/2} \quad (1.10)$$

で定義される。1-(9)式中の重み $w(hkl)$ は $1/\sigma^2 F(hkl)$ で定義され、 R と wR 因子が小さいほど計算モデルと実際の構造の一致が良いことを示す。また式 1.10 中の $|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|$ を $\Delta F(hkl) \exp(i\varphi_c)$ を式 1.4 に代入すると、

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum \Delta F(hkl) \exp(i\varphi_c) \exp[-2\pi i(hx_c + ky_c + lz_c)] \quad (1.11)$$

となり、差電子密度が得られる。 $\exp(i\varphi_c)$ は計算モデルから算出される位相項である。本研究でたびたび出てくる差フーリエ合成図は式 1.11 によって求められる。ただし実験的に得られるのが $F_o(hkl)$ ではなく $|F_o(hkl)|$ であり、 $F_o(hkl)$ の真の位相を知ることはできないため、計算によって得られる位相項 $\exp(i\varphi_c)$ で代用する。 $\Delta\rho(r)$ は観測値 $|F_o(hkl)|$ と計算値 $|F_c(hkl)|$ の差分による電子密度分布を表し、残差密度分布、差フー

リエ合成図と呼ばれる。

1.2.2 分子軌道法

原子核や電子といった粒子の運動は Schrödinger 方程式

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.12)$$

を解くことで得られる。ここで H は全ハミルトニアンで運動エネルギーを表す演算子とポテンシャルエネルギーの和であり、 E は全エネルギー（固有値）、 Ψ は波動関数（固有関数）である。原子や分子中の電子を扱うような場合には、一般に Born-Oppennheimer 近似（断熱近似）を用いて原子核と電子の自由度を分離して扱う。この近似は、原子核が電子よりもはるかにゆっくり運動しているという事実に基づいている。つまり原子核が運動しても、すぐに電子はそれに追従し、あたかも原子核が静止しているかのように近似できるので、原子核の運動エネルギーおよび原子核間の反発ポテンシャルを切り離して、電子系を独立に扱うことができる。このため Schrödinger 方程式および波動関数は、電子のみを扱って、

$$H^{el} \Psi^{el} = \varepsilon \Psi^{el} \quad (1.13)$$

ε : 全電子系のエネルギー

$$H^{el} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2) - \sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_v e^2}{r_{iv}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j < i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.14)$$

となり、Schrödinger 方程式はこの式における電子の運動量 p_i に

$$p_i = -i\hbar \nabla_i = -i\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial x_i} + i \frac{\partial}{\partial y_i} + i \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \quad (1.15)$$

の置き換えを行うことで得られる。

原子が複数集まった系での電子の運動は、多中心の Schrödinger 方程式が与えられるが、一般にその解は解析的に求めることはできない。よって直感的に解り易く、か

つ良い近似として、原子集合体の波動関数を各原子軌道の重ねあわせで記述する。

これを分子軌道法(Molecular Orbital Method)、あるいは原子軌道の線形結合で分子軌道を表すので LCAO 法(Linear Combination of Atomic Orbitals method)と呼ぶ。

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \chi_i(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

ここで $\chi_i(\mathbf{r})$ は原子軌道関数、 c_i は分子軌道を形成する時のそれらの係数である。つまり係数 c_i の値を求めることによって分子軌道を決定することができる。

n 個の原子軌道から形成される分子軌道計算は、 n 個の係数 c_i を決定することに相当している。これは Schrödinger 方程式を変分原理に基づいて解くことで行われ、このとき n 行 n 列の行列式の解として n 組の係数 c_i と、固有関数としての分子軌道 $\phi(\mathbf{r})$ 、固有値としてのエネルギー ε が求まる。

分子中の電子状態の計算は、分子に対する Schrödinger 方程式を解く問題となる。つまり一電子方程式

$$h_k(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1) \quad (1.17)$$

を解いて分子軌道 ϕ を求めればよい。分子軌道法では $\phi_k(\mathbf{r})$ をいくつかの関数の線形結合として表すことにより、Schrödinger 方程式式 1.17 の解 $\phi_k(\mathbf{r})$ を求めることができる。このとき関数として平面波のような非局在化した関数を用いる方法と、原子位置に局在化した原子基底関数を用いる LCAO 法がある。前に述べたように後者では一電子波動関数は原子基底関数 χ を用いて

$$\phi_k(\mathbf{r}_1) = \sum_i c_{ik} \chi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.18)$$

と表される。ここで係数 c を変分法によって決めれば分子軌道を決定できる。

X α ポテンシャルとは式 1.14 に加わる電子のスピンを考慮する項で、Slater(1951^[16])によって提案された交換相互作用を電子密度 ρ の 1/3 乗で近似し、各

原子毎に最適の係数 α を導入する以下のようなポテンシャル項である。

$$V_{xc} = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho(r_1) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (1.19)$$

ここで α の値は自由電子ガスでは 2/3 となる。また今日、多くの原子について最適な α の値が求められ、軽原子から重原子まで、0.75 から 0.69 の間で α の値が変化することが見いだされている。(本研究で用いた DV-X α 法では一般的な値として 0.7 が広く用いられている。)

X α ポテンシャルを用いた分子軌道法としては K. H. Johnson (1970^[17]) らによる multiple scattering (MS, 多重散乱)-X α 法(または scattering wave, SW 法ともいう)、および Ellis ら (1970^[18]) によって提案され、Adachi ら (1976^[19]) によって実用化された discrete variational (DV)-X α 法が広く用いられている。以下では本研究に用いた DV-X α 法について述べる。

DV-X α 法でもやはり分子軌道は LCAO で表される。通常の分子軌道計算においては基底関数として、解析的に積分可能な Slater 型軌道(STO)や Gauss 関数型軌道(GTO)が用いられるが、これらの関数は単体では負の位相をもたないなどの点で最適な原子基底関数とは異なる。DV-X α 法では変分法における積分を数値的に行うため、これら解析的な関数で表現される軌道に制限されずに最適な原子基底関数(水素様の原子軌道関数)を使える特徴がある。この方法では空間のとびとびの点(discrete point)で変分原理

$$h_k(r_1) \phi_k(r_1) = \epsilon_k \phi_k(r_1) \quad (1.20)$$

が成り立つということにもとづいているために discrete variational 法と呼ばれる。三次元空間に幾つかのサンプル点を選び、その各点で式 1.20 が成り立つことから、その点での原子軌道やポテンシャルの値を求めて各点の重みをかけて全サンプル点について和をとる。

実際の計算においてはクラスターに 2000-100000 点程度のサンプル点を置いて、

一原子あたり数百から数千点のサンプル点での積分を行う。この積分点は通常の三次元空間積分法と比べると少ないのであるが、実際にはこの程度の積分点で一電子エネルギー値は約 0.1eV 以下の精度で求めることができる。このように DV 法では比較的少ない積分点数でも十分な積分精度が得られる。これは次の理由による。関数 $f(x)$ が演算子 $Q(x)$ の固有関数である場合、つまり

$$Q(x)f(x) = qf(x) \quad (1.21)$$

を満たしている場合には

$$\int f(x)Q(x)f(x)dx = q \sum f(x)f(x) \quad (1.22)$$

より

$$q = \frac{\int f(x)Q(x)f(x)dx}{\sum f(x)f(x)} \quad (1.23)$$

となるが、右辺が正確な $Q(x)$ の固有値であることに注意すると、 $f(x)$ が正確な固有関数である場合は、原理的にはたった一点だけでの積分でも正しい q を求めることができることがわかる。同様に DV- $X\alpha$ 法では LCAO 近似の各原子軌道が原子核付近では固有関数になっているため、積分精度が向上し数百の積分点で精度の高い固有値を得ることができる。しかしながら力や双極子モーメントなどの計算では原子軌道がそれらの固有関数になっていないため、同程度のサンプル点では積分精度が上がらず、このことが DV- $X\alpha$ 法で全エネルギーを十分な精度で計算できない一因ともなっている。

固体中から計算可能な大きさの一部の原子集合(クラスター)を切り出し、それを分子軌道計算の対象とする計算法をクラスター法と呼び、DV- $X\alpha$ 法による分子軌道計算では、この方法を用いる。クラスター法は固体であれ液体であれ任意の原子配列について計算可能であるという長所を持っている。ただしクラスター周辺部の分子軌道(波動関数)、電子密度分布については信頼性が低いという短所がある。

分子軌道計算による電子密度分布は、波動関数の二乗が電子の存在確率を表し、各軌道に一個の電子が占有するという一電子近似であることから解析的に得ることができる。つまり計算の結果として得られた分子軌道の波動関数を二乗し、エネルギー準位の低い軌道から順に、その分子(場合によってはクラスター)の含む電子数の軌道を重ね合わせることによって得ることができる。

1.3 本研究の目的

この章の冒頭で述べたように非常に多くの研究が報告されている金属酸化物と比較して、非酸化物系無機化合物はさまざまな分野での有用性が指摘されているにもかかわらず、知識の体系化が十分になされているとはいいがたい。とくに金属のカルコゲン化物は酸素と同族元素によって構成されているにもかかわらず、その多くが金属酸化物と異なる性質を示す。また金属のフッ化物は酸素と価数の異なるフッ素によって構成されているにもかかわらず、金属酸化物と同じ構造をもつ場合もある。しかし同じ構造でも異なる物性を示す。このような非酸化物系無機化合物に関する、基礎的な知見を得ることは重要な課題である。

従来行われてきたような実験(回折法や分光法)による情報からは、一般に、現象の全体像を見ることはできるが個々の事象を定量的に扱うことが難しかった。たとえば測定された電子密度分布の偏りなどの現象が、どの原子のどんな軌道のどれだけの寄与によるものかといった問題を定量的に解釈することが難しかった。このような問題を扱うためには、理論から定量的に現象を扱うことのできる理論計算が有効である。

そこで本研究では、興味深い性質を示す二、三の硫化物およびフッ化物単結晶について、実験的な手法である X 線回折法と、理論的な手法である分子軌道法を用いて結晶内の電子密度分布を詳細に調べ、構造変化や物性との関係を明らかにすることを目的とした。

参考文献

- [1] F.W.Clarke and H.S.Washington, *United States Geological Survey, Bulletin* **770**, 841 (1924).
- [2] A. Kyono, M. Kimata, M. Matsuhisa, Y. Miyashita and K. Okamoto: *Phys. Chem. Minerals* **29**, 254- (2002).
- [3] W. H. Baur and A. A. Khan, *Acta. Cryst.*, **B27**, 2133-2139 (1971).
- [4] C. A. J. Appelo and D. Postma, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **63**, 3039-3048 (1999).
- [5] T.Chattopadhyay, Th.Brückel, P. Burlet, *Phys. Rev. B* **44**, 7394-7402 (1991).
- [6] J. B. Goodenough, *J. Solid State Commun.* **5**, 144-152 (1972).
- [7] W. H. Baur, *Acta. Cryst.*, **B32**, 2200-2204 (1976).
- [8] Q. Qian, T. A. Tyson, C. C. Kao, J. P. Rueff, F. M. F. deGroot, M. Croft, S. W. Cheong, M. Greenblatt and M. A. Subramanian, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 457-460 (2000).
- [9] T. Fukuda, K. Shimamura, V. V. Koshurikhin, V. I. Chani, B. M. Epelbaum, S. L. Baldochi, H. Takeda and A. Yoshikawa, *J. Mater. Sci.: Mater. Elect.* **10**, 571-580 (1999).
- [10] V. A. Streltsov, P. N. H. Nakashima, A. W. S. Johnson, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 2109-2117 (2001)
- [11] C. Lecomte, R. H. Blessing, P. Coppens and A. Tabard, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6942-6950 (1986)
- [12] N. Li, P. Coppens and J. Landrum, *Inorg. Chem.* **27**, 482-488 (1988)
- [13] E. D. Stevens, M. L. Delucia and P. Coppens, *Inorg. Chem.* **19**, 813-820 (1980)
- [14] T. Koritsanszki, J. Buschmann and P. Luger, *J Phys. Chem.* **100**, 10547-10553

(1996)

[15] E. Espinosa, E. Molins and C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170-173 (1998)

[16] J. C. Slater, *Physical Review* **81**, 385-390 (1951).

[17] K. H. Jonson and F. C. Smith Jr., *Physical Review Letters* **24**, 139-142 (1970)

[18] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Physical Review* **B2**, 2887-2898 (1970).

[19] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, *J Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875-883 (1978).

参考図書

Fundamentals of Crystallography, edited by C. Giacovazzo, International Union of Crystallography (1992)

International Table for Crystallography vol. C mathematical, Physical and Chemical Tables, edited by A. J. C. Wilson, International Union of Crystallography (1992)

Molecular Quantum Mechanics, P. W. Atkins and R. S. Friedman, Oxford University press (1997)

桜井敏夫, X 線結晶解析, 裳華房 (1967)

桜井敏夫, X 線結晶解析の手引き, 裳華房 (1983)

足立裕彦, 量子材料化学入門, 三共出版 (1991)

足立裕彦、岩沢美佐子, DV-X α 法による電子状態計算, 三共出版 (1996)

足立裕彦、森永正彦、那須三郎, 金属材料の量子化学と量子合金設計, 三共出版 (1997)

小和田善之、田中功、中松博英、水野正隆, はじめての電子状態計算, 三共出版 (1998)

第 2 章

MnS_2 の電子密度分布の 分子軌道計算による検証

第 2 章 MnS_2 の電子密度分布の分子軌道計算による検証

2.1 本研究の背景および目的

2.1.1 Pyrite 型 MnS_2 の構造に関する既往の研究

MnS_2 は pyrite 型構造を持つ常磁性の半導体である。

遷移金属ジカルコゲン化合物 (TX_2 あるいは TX_2Y 、ここで X, Y は S, Se, Te といった VIb 族元素) の多くは pyrite (黄鉄鉱) 型構造、marcasite (白鉄鉱) 型構造、arsenopyrite (硫と鉄鉱) 型構造を持つ。それらはさまざまな電氣的そして磁氣的特性によって、多くの研究が行われてきた。Pyrite の構造を Fig. 2.1 に示す。

Pyrite 型構造は塩化ナトリウム構造と深い関係がある。つまり NaCl の Na 原子 (原点および面心) を Mn 原子に、また Cl 原子 (体心および辺の中点) を S_2 分子に置き換えることによって pyrite 型構造が得られる。このとき S_2 分子はある秩序をもって格子軸に対して傾いている。

Pyrite 型 MnS_2 について室温における単結晶 X 線回折、および低温から常温においての中性子回折による構造解析(Chattopadhyay, et. al., 1991a^[1]) が行われている。この報告では結合距離の温度依存性、そしてスピン相関に関して議論されている。Mn – S 結合距離は温度に対してほぼ直線的に増加するのに対して、S – S 結合距離は温度に対してほぼ一定である。

Pyrite 型 MnS_2 の磁氣的構造について中性子回折法による報告 (Hastings, et. al., 1959^[2]; Chattopadhyay, et. al., 1991b^[3]) と磁氣的秩序について交換摂動法を用いた理論計算による報告(van Kalker, et. al., 1978^[4])さらに Mössbauer 共鳴による報告 (Saeed Khan, et. al., 1983^[5])によると、 MnS_2 の pyrite 型相は、Néel 温度 ($T_N=48.2\text{K}$) で反強磁性相転移し、それ以下では磁気モーメントと垂直方向に化学的単位胞の 2 倍の格子を持ような、第三種 (AF3) の反強磁性秩序を持つことが述べられている。これら

の報告における磁化率から、Mn 原子が高スピン $3d^5$ 配置を持つことが確認されている。

反強磁性相転移についての研究(Hastings, 1976^[6]; Chattopadhyay, et. al., 1984^[7])によると、この相転移は一次であると報告されている。

低温における磁化率の測定(Lin, et. al., 1968^[8])の結果によると、Mn 原子ひとつあたりの磁気モーメントは約 $5 \mu_B$ であると報告され、ここでは pyrite 型 MnS_2 が本質的にイオン性化合物であろうということが述べられている。Mn の電気陰性度は 1.5、S のそれは 2.5 であり、その差は 1.0 である。したがって MnS_2 内の Mn-S 結合はイオン性が高いと想像するのは容易である。

一方で pyrite、marcasite、arsenopyrite 型構造をもつ遷移金属ジカルコゲン化合物についての Mössbauer 共鳴による研究(Kjekshus, et. al., 1971^[9])において、遷移金属原子と非金属原子の間の相互作用は共有結合性であると述べられている。しかしこの報告では、遷移金属原子の d 軌道と S_2 分子の π^* 反結合性軌道の間での π 逆結合 (π back-bonding) の存在は否定されている。

高圧下での X 線回折の報告(Chattopadhyay, et. al., 1985^[10], 1986^[11])から、pyrite 型 MnS_2 は 76GPa の体積弾性率を伴って容易に圧縮可能であることが示された。そして圧縮による効果は、約 14GPa において大きな体積収縮を伴って (15%) pyrite 型から、 S_2 分子がすべて c 軸方向に配向した marcasite 型相への構造転移を誘起する。メスバウアー共鳴の研究(Bargeron, et. al., 1971^[12])からは、この構造転移によって Mn 原子の $3d$ 電子が高スピン配置から低スピン配置へ変化すると述べている。

磁氣的構造に関する報告と比較すると、pyrite 型 MnS_2 についての電子的構造の報告はあまり多くはない。

2. 1. 2 Pyrite 型 MnS_2 の電子状態に関する既往の研究

Mn 原子は $3d$ 軌道に高スピン状態の 5 個の電子を持つので (高スピンの $3d^5$ 配置)、Mn 原子周囲の電子密度分布は球対称になることが予測される。しかし一方で、低スピン状態をとる他の遷移金属化合物において、その電子の非球対称分布によってかき消されてしまう情報を、Mn 化合物についての測定から得られると考えられる。

Pyrite 型構造を持つ遷移金属ジカルコゲン化合物のうち FeS_2 (低スピン $3d^6$ 配置)、 CoS_2 (低スピン $3d^7$ 配置)、 NiS_2 ($3d^8$ 配置) の電子状態については、X 線回折実験によるいくつかの報告がなされている。

FeS_2 の電子密度分布についての報告 (Stevens, et.al., 1979^[13] & 1980^[14]) では、X 線回折実験から差フーリエ合成図 (Fig. 2.2) を描きその電子密度分布より、 FeS_2 における Fe 原子の $3d$ 軌道は、軌道の正八面体型の結晶場分裂による t_{2g} 軌道 (量子化軸を各 S_2 分子方向にとったとき、 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道が三重縮退した軌道) が主に占有されていることが確認されたと述べられている。またポピュレーション解析も行われ、Fe 原子の電子数からは本来空であるはずの e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 軌道が二重縮退した軌道) にもわずかな電子が存在することが示唆された。

CoS_2 と NiS_2 の電子密度分布についての報告 (Nowack, et. al., 1991^[15]) でも、差フーリエ合成図の基本的特徴は FeS_2 と共通している。この報告においても e_g 軌道の電子数が理想的な整数値よりいくぶん大きな値となっており、遷移金属原子の軌道と S 分子の軌道との共有結合性の重なりによるものと結論付けられている。

MnS_2 の電子状態に関する研究報告は少ないものの、いくつか報告されている。

カルコゲン化合物の結合機構に関する報告 (Brostigen, et. al., 1970^[16]) において、pyrite 型 MnS_2 のバンドギャップが約 1eV 弱であると述べられている。またエネルギー準位の全体的な特徴も報告 (Goodenough, et. el., 1972^[17]) されている。

LMTO-ASA (Liner Muffin Tin Orbital Atomic Sphere Approximation) 法からの計算による、フェルミ準位前後 10eV に対する pyrite 型 MnS_2 , FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , CuS_2 , ZnS_2

の電子構造も報告(Temmerman, et. al., 1993^[18])されている。この報告における MnS_2 の状態密度(DOS)では、Mn 原子の $3d$ 軌道の DOS が大きい領域で S 原子の $3p$ 軌道の DOS も大きく、これらの共有結合性相互作用は容易に起こると述べられている。しかしながら、この報告ではバンド構造の形と状態密度の関係について言及されておらず、また電子の上向きスピンと下向きスピンの間の区別がなされていない。

MnS_2 についての非経験的手法による研究(Tappero, et. al., 1998^[19])も報告されている。この報告では U-HF (unrestricted Hartree-Fock) 法と DFT-LDA(Density Functional Theory - Local density Approximation)法による分子軌道計算が行われ、各原子の結合距離、結合角について最適化された値と実験による値を比較することによって、二種の計算法の有効性を検討している。この報告では結合距離についての再現性は LDA 法が優れ、結合角の再現性は HF 法が優れていると述べられている。またスピン相関を考慮した状態密度とバンド構造も示され、HF 法からはイオン結合性の絶縁体という物性が再現されていたと述べられている。(一方 LDA 法からは共有結合性の導体であるような結果となっていた。) さらに電子密度分布についても議論され、そこでは Mn 原子は球状の電子密度分布を持ちつつ第一近接の S 原子の方向へ分極している。一方 S 原子周辺では Mn 原子の方向へ過剰の電子が存在し、最近接の S 原子の方向はむしろ電子が不足していた。そして Mn-S 間の相互作用はわずかに共有結合性を持つイオン結合であり、S-S 間は強い反結合性であると述べられている。

当研究室においても上木ら(平成 6 年度修士論文)によって、pyrite 型 MnS_2 について放射光を用いた単結晶 X 線回折実験が行われ、得られた電子密度分布について Mn 原子と S_2 分子の結合状態に関する観点から議論がなされた。上木らの解析結果において Mn 原子周囲に電子密度の偏りが見られ、そこでは Mn 原子の $3d$ 軌道のうち e_g 軌道と S_2 分子の $3p\pi^*$ 軌道と相互作用であるという、一般的な pyrite 型カルコゲン化合物に見られるような結合状態(after Tossel, et. al., 1981^[20] & 1983^[21])によるもの

と結論付けられた。

以上 pyrite 型 MnS_2 についての報告があるが、実験結果より得られた精密な電子密度分布と理論計算とを対応させ、その電子密度の由来や結合状態についての定量的な考察はいまだ行われていない。

2.1.3 本研究の目的

本研究では MnS_2 について当研究室の上木らが行った単結晶 X 線回折実験の測定データに基づいて改めて電子密度分布解析を行い、得られた電子密度分布と DV- $X\alpha$ 法を用いた理論計算による結果との比較検討を行う。そして電子密度分布の由来と、Mn 原子、 S_2 分子の結合状態について定量的に解釈することを目的としている。

2.2 単結晶 X 線構造解析による電子密度分布の実測

MnS_2 の単結晶 X 線回折実験は当研究室の上木らによって行われた。

本研究では上木らによって測定されたデータを、構造解析プログラム Xtal3.7 を用いて改めて解析を行った。(上木らは 1995 年に完全マトリックス最小二乗プログラム linkt88 を用いて解析を行っている。)

2.2.1 試料の準備

測定に用いられた MnS_2 は青森県の恐山で採取された天然の結晶 (Hauerite) で、国立科学博物館の加藤昭教授より提供されたものである。

MnS_2 は水に弱いので大きな結晶粒から試料を削り出し、ボンド法で球形に整形した直径 100 μm と 36 μm の試料を用意した。単結晶 X 線回折実験には直径 36 μm

の試料を用いた。試料をガラス製のキャピラリーにつける際、通常と同じくアラルダイトを使用した。空気中の水分を遮断するために結晶全体をアラルダイトでコーティングした。

直径 100 μm の試料について写真法による結晶性および空間群の確認が行われた。ワイセンベルグ・カメラによる回転写真から、結晶が双晶ではなく、結晶性も比較的良好であると判断された。

2.2.2 格子定数の測定

当研究室の理学電機製 AFC5 型四軸回折計を用いて格子定数の測定および回折強度の仮測定が行われた。使用した X 線は回転対陰極 X 線源による Mo-K α 線 ($\lambda=0.71071\text{\AA}$) で、付加電圧ならびに電流はそれぞれ 50kV、150mA であった。

5 1 1 反射およびその等価反射計 24 個 ($2\theta < 35^\circ$) を用いて格子定数を精密化した。その結果、 $a=6.1070(3)\text{\AA}$ であった。この値は従来の報告 $a=6.104(2)\text{\AA}$ (Chattopadhyay, et. al., 1992^[22]) と誤差範囲で一致していた。

2.2.3 放射光 X 線による回折強度の測定

MnS₂ の結晶学的データおよび実験条件を Table 2.1 に示す。

回折強度の測定は茨城県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ビームライン 14A (以下 BL14A) に設置されている水平型四軸回折計 (Satow & Iitaka, 1989^[23]) を用いて行われた。

モノクロメータによって放射光から取り出した単色光は、金属の特性 X 線と比較すると波長の信頼性が劣る。そこで実験室系の Mo-K α 線で求めた MnS₂ の格子定数の値と放射光を用いて得た値を比較することによって、放射光の値を校正した。その結果、X 線回折実験に用いた X 線の波長は $\lambda=0.75091\text{\AA}$ であった。放射光の強度は、

ストレージリングに陽電子を入射した直後から常に減衰し続ける。その補正係数を測定するために、試料よりも入射側に $\text{N}_2\text{-Ar}$ ガスのイオン・チャンバーを置いた。回折 X 線の計数には Na-I シンチレーションカウンターを使用した。

2. 2. 4 構造解析

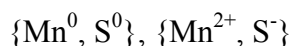
これまでに pyrite 型構造をもつさまざまな化合物の構造解析が行われ、その空間群が $Pa3(\text{No.205})$ であることが報告されている。

空間群 $Pa3$ は Table 2.1 に示す消滅則を持つが、禁制反射の総数が多くないため、測定は全反射 (14921 個) について行われた。

本研究における MnS_2 の X 線回折実験のデータの中には、明らかなピーク形状を持つ禁制反射も存在した。しかしこれらが特に系統的に現れているわけでもなく、また測定された禁制反射についてフリーデルの法則もまったく成り立っていなかった。そこで pyrite 型の理想的な構造 (空間群 $Pa3$) を仮定してデータを編集し、構造解析を行った。構造パラメータの精密化には構造解析プログラム Xtal3.7 を用いた。

(1) プログラム STARTX により格子定数、空間群、単位胞中の分子数 Z 、原子数、原子散乱因子および異常分散項 f' 、 f'' を入力した。

解析に使用する原子散乱因子としては、中性の場合とイオン化した場合の二組が考えられる。



MnS_2 の構成単位は一般的に Mn^{2+} と S_2^{2-} であると考えられているため、イオン化した場合の原子散乱因子を用いるべきであろう。しかし S^{-} に関する資料がないため、中性の場合の原子散乱因子を使用した。結晶中におけるイオンの真の電荷は、形式電荷よりもはるかに小さいという報告もあるので、この選択は解析には大きく影響を与えるものではないと考えられる。したがって Mn 原子と S 原子が、球対称で

電氣的に中性であると仮定した。異常分散項 f' , f'' は、Sasaki(1988^[24])の表から引用した。

- (2) プログラム DIFDAT により測定データを読み込んだ。
- (3) プログラム ABSORB により吸収補正を行った。ここで必要な線吸収係数の値は Sasaki(1990^[25])の表を参照して計算したところ、 81.17cm^{-1} であった。
- (4) プログラム ADDREF により強度 I を構造因子 F に換算した。
- (5) プログラム SORTRF により空間群 $Pa3$ における等価反射の平均化を行った。この際 $3\sigma(|F|) > |F|$ の反射を取り除いた。
- (6) プログラム ADDATM により Mn、S の初期座標を入力した。この座標は上木らによって得られた値を用いた。
- (7) プログラム CRYLSQ により scale 因子と Mn、S 原子それぞれの温度因子は異方性温度因子を適用し、各原子について等方性の二次消衰効果を考慮してパラメータの精密化を行った。二次消衰効果の補正には Becker&Coppens(1974^[26], 1974^[27])による、モザイク方向の分布を考慮する Type I とモザイクの大きさを考慮する TypeII とがあるが、より信頼度因子 (R-factor) が小さい値となった TypeI を適用した。またモザイクの方向分布としてはガウス分布とローレンツ分布が考えられるが、同様の理由からガウス分布を仮定した。

一般に化合物の組成比は簡単な整数となるが、カルコゲン化合物に関しては古くから不定比化合物の存在が指摘されてきた。本研究での MnS_2 においても陽イオン欠陥と陰イオン欠陥を仮定して構造パラメータの精密化を行った。その結果 Mn 原子 1 個に対して S 原子が 2.002 個となったが、構造パラメータ、信頼度因子、差フーリエ図ともに化学量論組成を仮定した結果と差がなかった。そこで化学組成は誤差範囲で MnS_2 であるとみなし、S 欠陥を考慮しなかった。

2.3 分子軌道計算

本研究では非経験的分子軌道法である DV- $X\alpha$ 法を用いた。

SCAT プログラムパッケージ (Adachi, et. al., 1978^[28]) を用いて pyrite 型 MnS_2 のクラスターについて計算を行った。

使用した計算機は、1998 年 5 月に自作した (部品を集めて組み上げた) PC-AT 互換機 (中央演算素子は Intel 社製 PentiumII プロセッサ 400MHz を 2 個) である。オペレーションシステムは Red Hat Linux 4.2(kernel 2.2.1)+PJE、プログラムコンパイラは egcs-1.1.1(FORTRAN77)を用いた。

2.3.1 $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターの計算

はじめに MnS_2 の pyrite 型構造の中から、Mn 原子を中心として 6 個の S_2 分子が x 軸、y 軸、z 軸上にそれぞれ載ったような正八面体様のクラスターモデル (以下 $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスター) を用いて計算を行った。このクラスターの模式図を Fig. 2.3 に示す。各原子の座標は単結晶 X 線構造解析の結果から得た値を用いた。この $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターについて各原子の電荷やスピン考慮の有無、マーデルング場の考慮の有無といった、さまざまな条件下で計算を行った。それらの計算のうち、以下では実験結果をもっとも良く再現した条件での計算について述べる。

実験結果をもっとも良く再現した計算条件は、各原子の初期の電荷を Mn 原子は $+0.5e$ ($\text{Mn}^{0.5+}$)、S 原子は $-0.25e$ ($\text{S}_2^{0.5-}$) とし、 $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターを含む単位胞に対して各軸方向へ正負ともに 4 倍のマーデルング場を考慮し、対称性を C_i とした場合であった。この計算において用いた原子軌道は、Mn 原子は $(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)$ 、S 原子は $(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)$ である。

SCF 計算の収束によって得られた分子軌道について、SCAT プログラムパッケージ 付属の周辺プログラムを用いて有効核電荷、有効共有結合電荷(bond overlap population)、電子密度分布、状態密度分布を求めた。また得られた分子軌道のポピュレーション解析も行った。

2.3.2 (Mn)₆S₂ クラスターの計算

つぎに MnS₂ の pyrite 型構造の中から、S₂ 分子を中心として 6 個の Mn 原子がそれぞれ x 軸、y 軸、z 軸上に載ったような正八面体様のクラスターモデル (以下(Mn)₆S₂ クラスター) を用いて計算を行った。このクラスターの模式図を Fig. 2.4 に示す。各原子の座標は単結晶 X 線構造解析によって得た値を用いた。

この(Mn)₆S₂ クラスターについて各原子の電荷やスピン考慮の有無、マーデルング場の考慮の有無といった、さまざまな条件での計算を行った。それらの計算のうち、以下では実験結果をもっとも良く再現した条件での計算について述べる。

実験結果をもっとも良く再現した計算条件は、各原子の初期の電荷を Mn 原子は +0.5e (Mn^{0.5+})、S 原子は -0.25e (S₂^{0.5-}) とし、Mn(S₂)₆ クラスターを含む単位胞に対して各軸方向へ正負ともに 4 倍のマーデルング場を考慮し、対称性を Ci とした場合であった。この計算において用いた原子軌道は、Mn 原子は(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)、S 原子は(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)である。

SCF 計算の収束によって得られた分子軌道について、SCAT プログラムパッケージ 付属の周辺プログラムを用いて有効核電荷、有効共有結合電荷(bond overlap population)、電子密度分布、状態密度分布を求めた。また得られた分子軌道のポピュレーション解析も行った。

2.4 結果と考察

2.4.1 単結晶 X 線回折実験の結果

Table 2.2 と Table 2.3, Table 2.4 に Xtal3.7 による解析の結果を示す。得られた構造パラメータは上木らの linkt88 による解析結果と同様であり、過去の報告 (Chattopadhyay, et. al., 1992^[22]) と誤差範囲内で一致していた。

Table 2.5 において本研究での解析結果に対する信頼度因子 (R-factor) と、以前、当研究室において上木らによって行われた解析結果とを列挙した。本研究の解析結果の方がやや信頼度因子が改善している。

2.4.2 実験より得た MnS₂ の電子密度分布

Fig. 2.5 は MnS₂ 結晶における電子密度分布を Mn 原子と S₂ 分子を含む 011 面上の差フーリエ合成図である。赤の等高線は正 (モデルに対して電子が過剰に存在する)、緑は 0、青は負 (モデルに対して電子が不足している) を表す。また等高線の間隔は $0.10\text{e}/\text{\AA}^3$ である。

全体的に見ると比較的平坦であると言えるが、原子位置周辺に $0.3\text{--}0.5\text{e}/\text{\AA}^3$ 程度の残差ピークが存在する。これは解析の際に原子を球対称の中性原子として取り扱う近似が、必ずしも正しくないことを示している。すなわち、結晶内の結合はかなり共有性であることが予測される。

Mn 原子近傍の電子密度に着目すると、Mn 原子と第一近接の S 原子を結ぶ線上から第二近接の S 原子の方向にわずかに外れた位置に、有意な正のピーク ($0.49\text{e}/\text{\AA}^3$) が存在する。また S 原子の周囲に着目すると、第一近接の Mn 原子の方向ばかりでなく、第二近接の Mn 原子の方向にも正のピークが見られる。

したがって Mn 原子と S₂ 分子の間には何らかの相互作用が存在すると予想される。そして、その相互作用には Mn 原子と第一近接の S 原子の間だけでなく、第二近接の

S 原子も関与していると考えられる。

この相互作用の実体を分子軌道計算から明らかにする。

2.4.3 DV-X α 法を用いた分子軌道計算の結果

Mn(S₂)₆ クラスターの SCF 計算は 345 回で収束し、最終的な電子の移動量は 0.00006e であった。各原子の正味の電荷(Net charge)は Mn 原子 0.374e、Mn 原子に対して第一近接の S 原子-0.185e、第二近接の S 原子-0.294e となった。また有効共有結合電荷(bond overlap population)は Mn—_{1st}-S (Mn 原子と第一近接の S 原子間) で 0.352、Mn—_{2nd}-S (Mn と第二近接の S 原子間) で 0.001、S—S (S 原子間) で 0.878 であった。

一方(Mn)₆S₂ クラスターの SCF 計算は 32 回で収束し、最終的な電子の移動量は 0.00002e であった。各原子の正味の電荷は Mn 原子 0.530e、S 原子-0.341e となった。また有効共有結合電荷は Mn—_{1st}-S で 0.327、Mn—_{2nd}-S で 0.003、S—S で 0.715 であった。各クラスターの正味の電荷(Net charge)と有効共有結合電荷(bond overlap population)を Table 2.6、Table 2.7 に示した。

2.4.4 理論計算より得た MnS₂ の電子密度分布

分子軌道計算より得られた Mn(S₂)₆ クラスターの電子密度分布図を Fig. 2.6 に示した。等高線の間隔は 0.10e/Å³ である。また差電子密度図を Fig. 2.7 と Fig. 2.8 に示した。赤の等高線は正 (計算前の電子配置に対して電子が過剰)、青は負 (計算前の電子配置に対して電子が不足) を表す。また等高線の間隔は Fig. 2.7 では実験から得た差フーリエ合成図と比較するため 0.10e/Å³、Fig. 2.8 では 0.025 e/Å³ である。

また(Mn)₆S₂ クラスターの計算より得た電子密度図を Fig. 2.9 に、差電子密度図を Fig. 2.10 に示した。赤の等高線は正、青は負を表す。等高線の間隔は Fig. 2.9 では

$0.10\text{e}/\text{\AA}^3$ 、Fig. 2.10 では $0.025\text{e}/\text{\AA}^3$ である。

得られた電子密度分布図 Fig. 2.6 および Fig. 2.9 では、どちらのクラスターにおいても S 原子の周囲の電子密度が第一近接および第二近接の Mn 原子の方向にのびた長円形になっていることが特徴的である。これは Fig. 2.11.a に示す Tappero, et. al.(1998)の報告と一致している。

実験から得た差フーリエ合成図 Fig. 2.5 と理論計算から得た差電子密度図を比較すると、多くの一致する特徴が見られた。完全に一致しない理由のひとつは、実験結果は室温での電子密度分布を表しており、一方計算結果はあくまで絶対零度における状態を表しているという違いによると考えられる。

差フーリエ合成図 Fig. 2.5 の Mn 原子近傍において、Mn 原子と第一近接の S 原子を結ぶ線上から第二近接の S 原子の方向にわずかに外れた位置に存在する正の残差ピークは、差電子密度図 Fig. 2.7 においても同じ位置、同じ高さで存在した。S 原子周囲についても、第一近接の Mn 原子の方向ばかりでなく、第二近接の Mn 原子の方向にも正のピークが見られた。これらの特徴は Fig. 2.11.b に示す Tappero, et. al, (1998)の LDA 法による計算結果とも類似している。

以上より、実験から得た差フーリエ図と理論計算から得た差電子密度図との、多くの特徴的な一致は、本研究における分子軌道計算の結果が、現実の系に対して妥当なものであることを裏付けていると言える。

2.4.5 理論計算より得た MnS_2 の分子軌道の解釈

DV- $X\alpha$ 法 SCAT プログラムパッケージでの分子軌道計算から得られた分子軌道は、エネルギー準位 (固有値) の低い順に番号がふられている。本論文ではその番号を波動関数の識別に用いている。)

$\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターについての計算結果より得られた分子軌道のうち、下向きスピン

の軌道 88 の波動関数の等高線図を Fig. 2.12 に示した。

また $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターの価電子近傍のエネルギー準位図を Fig. 2.21 に示す。Fig. 2.21 において左側の列が計算より得られた分子軌道のエネルギー準位を表し、赤が上向きスピン、青が下向きスピンの軌道である。実線の軌道は電子に占有され、破線の軌道は空である。右側の列はそれぞれ Mn 原子の $3d$ 軌道、第一近接の S 原子の $3p$ 軌道、第二近接の S 原子の $3p$ 軌道の寄与の割合を線の幅で表している。

エネルギー準位図 Fig. 2.21 に示されている分子軌道のうち、S 原子の $3p$ 軌道の寄与をもつ軌道の構成要素を Table 2.8 に列挙した。

Fig. 2.21 で特徴的なのは Mn 原子の $3d$ 軌道で上向きスピンの分子軌道はすべて空であり、結晶場理論から予測されるように t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂していることである。また下向きスピンの分子軌道は S_2 分子の軌道との混成による分子軌道の幾つかに分散して寄与し、高スピン状態にあることも特徴的である。

まず Fig. 2.21 における上向きスピンの分子軌道についての詳細を述べると、それぞれ -4.5eV から -3.9eV 付近の 6 個の軌道は S_2 分子の $3p\sigma$ 結合性軌道、 -3.5eV から -2.5eV 付近の 12 個の軌道は S_2 分子の $3p\pi$ 結合性軌道、 -1.1eV から 0.3eV 付近の 12 個の軌道は S_2 分子の $3p\pi^*$ 反結合性軌道である。また 1.7eV 付近の 3 個の軌道は Mn 原子の $3d$ 軌道のうち t_{2g} 軌道、 2.9eV 付近の 2 個の軌道は Mn 原子の $3d$ 軌道のうち e_g 軌道である。 3.5eV から 3.9eV 付近の 6 個の軌道は S_2 分子の $3p\sigma^*$ 反結合性軌道である。

次に Fig. 2.21 を下向きスピンの軌道に注目して見ていくと、 -5eV から 1eV 付近にかけて 35 個の分子軌道 (82-116 番) が存在し、ここは 6 個の S_2 分子の $3p\sigma$ と $3p\pi$ 、 $3p\pi^*$ と Mn の $3d$ 軌道から形成される分子軌道に相当する。

例えば軌道 88 は Fig. 2.12 に示すような波動関数の形状を持ち、この分子軌道は Mn 原子の $3d$ 軌道 36%、第一近接の S 原子の $3p$ 軌道 43%、第二近接の S 原子の

3p 軌道 17%から構成されている結合性の分子軌道である。4eV 付近の 6 個の軌道は S₂ 分子の 3p σ* 軌道である。

この Mn(S₂)₆ クラスタについての計算結果で得られたエネルギー準位図 Fig. 2.21 においては、下向きスピンの 0eV 付近の軌道までしか電子に占有されていないが、このエネルギー準位の構造を、MnS₂ の倍数分のクラスタに対応させて考えると、1.1eV 付近の 116 軌道 (Mn 原子の 3d 軌道と S₂ 分子の 3p π および 3p π* によって構成される) まで電子に占有された状態となる。このとき Mn 原子の上向きスピンの 3d 軌道 (t_{2g} 軌道) との間の約 0.7eV の空隙がバンドギャップに相当すると考えられる。これは MnS₂ のバンドギャップが約 1eV 弱であるという報告(Brostigen, et. al., 1970^[16])と整合的である。

一方(Mn)₆S₂ クラスタについての計算結果より得られた分子軌道のうち、下向きスピンの軌道 133、134、135、137、138、169、170、207 の波動関数の等高線図を Fig. 2.13 から Fig. 4.20 に示した。

また(Mn)₆S₂ クラスタの価電子近傍のエネルギー準位図を Fig. 2.22 に示す。この図を見る限り、Mn 原子は低スピン状態にあるように錯覚してしまいがちであるが、これは S₂ 分子に対して Mn 原子の数が多いクラスタを用いたためである。この計算で得られたエネルギー準位の構造を、MnS₂ の倍数分のクラスタに対応させて考えると、Mn 原子は高スピン状態にあることが確認できるのだが、この点は後に述べる。

エネルギー準位図 Fig. 2.22 に示されている分子軌道のうち、S 原子の原子軌道の寄与をもつ軌道の構成要素を Table 2.9 に列挙した。

まず Fig. 2.22 における上向きスピンの軌道についての詳細を述べると、-3eV 付近の軌道 136 は S₂ 分子の 3p σ 結合性軌道、-2.7eV 付近の軌道 139 と 140 は S₂ 分子の 3p π 結合性軌道、-0.7eV 付近の軌道 171 と 172 の S₂ 分子の 3p π* 反結合性軌道

である。また 3.1eV 付近の軌道 179 は S_2 分子の $3p\sigma^*$ 反結合性軌道と Mn 原子の $3d$ 軌道との結合性分子軌道、3.4eV から 4.0eV 付近の 29 個の軌道は Mn 原子の $3d$ 軌道、4.8eV 付近の軌道は S_2 分子の $3p\sigma^*$ 反結合性軌道と Mn 原子の $3d$ 軌道との反結合性分子軌道である。

次に Fig. 2.22 の下向きスピンの軌道についての詳細を述べると、それぞれ-3.8eV 付近の軌道 133 (Fig. 2.13) と 134 (Fig. 2.14) は S_2 分子の $3p\pi$ 結合性軌道と Mn 原子の $3d$ 軌道のうち e_g 軌道との結合性分子軌道、-3.6eV 付近の軌道 135 (Fig. 2.15) は S_2 分子の $3p\sigma$ 結合性軌道と Mn 原子の $3d$ 軌道のうち t_{2g} 軌道との混成による分子軌道、-2.7eV 付近の軌道 137 (Fig. 2.16) と 138 (Fig. 2.17) は S_2 分子の $3p\pi^*$ 反結合性軌道と Mn 原子の $3d$ 軌道のうち e_g 軌道との結合性分子軌道、-2.0eV から -1.4eV 付近の 28 個の軌道は Mn 原子の $3d$ 軌道 (主に t_{2g} 軌道)、-0.7eV 付近の軌道 169 (Fig. 2.18) と 170 (Fig. 2.19) は S_2 分子の $3p\pi^*$ 反結合性軌道と Mn 原子の $3d$ 軌道のうち e_g 軌道との反結合性分子軌道である。また 1.2eV から 2.3eV 付近の 6 個の軌道は Mn 原子の $4s$ 軌道、4.0eV 付近の軌道 207 (Fig. 2.20) は S_2 分子の $3p\sigma^*$ 反結合性軌道である。

例えば軌道 133 は Fig. 2.13 に示すような波動関数の形状を持ち、この分子軌道は Mn 原子の $3d$ 軌道 21%、 S_2 分子の $3p\pi$ 結合性軌道 60%、から構成されている結合性の分子軌道であり、軌道 137 は Fig. 2.16 に示すような波動関数の形状を持ち、この分子軌道は Mn 原子の $3d$ 軌道 57%、 S_2 分子の $3p\pi^*$ 反結合性軌道 29%、から構成されている結合性の分子軌道である。そして軌道 170 は Fig. 2.19 に示すような波動関数の形状を持ち、この分子軌道は Mn 原子の $3d$ 軌道 38%、 S_2 分子の $3p\pi^*$ 反結合性軌道 23%、から構成されている反結合性の分子軌道である。

この $(Mn)_6S_2$ クラスターについての計算結果で得られたエネルギー準位図 Fig. 2.22 においては、3.4eV 付近の軌道まで電子が占有しているが、このエネルギー準位

の構造を、 MnS_2 の倍数分のクラスターに対応させて考えると、 -2.0eV から -1.4eV 付近の Mn 原子の $3d$ 軌道 (ここは MnS_2 の倍数分のクラスターでは t_{2g} 軌道によってのみ構成される) まで電子に占有された状態となる。このことから Mn 原子の高スピン状態を再現することができ、またバンドギャップは -1.0eV 付近の約 0.7eV の空隙に相当すると考えられ、 MnS_2 のバンドギャップが約 1eV 弱であるという報告(Brostigen, et. al., 1970^[16]) と整合的である。

2. 4. 6 理論計算より得た MnS_2 の分子軌道から考察される結合状態

$\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターの計算結果をみると、上向きスピンの分子軌道のうち Mn 原子の $3d$ 軌道が寄与する分子軌道は、ほぼ原子軌道のまま存在し、 S_2 分子との結合に関与していないことは明らかである。下向きスピンの分子軌道をみると、Mn 原子の $3d$ 軌道と S_2 分子の $3p\sigma$ 軌道、 $3p\pi$ 軌道、 $3p\pi^*$ 軌道の寄与する分子軌道が幅広いバンドを形成している。このことから MnS_2 における Mn 原子と S_2 分子の結合は、Mn 原子の $3d$ 軌道と S_2 分子の $3p\sigma$ 軌道、 $3p\pi$ 軌道、 $3p\pi^*$ 軌道によって構成されると予測された。この結合機構を Fig. 2.23 に示した。

ただし Fig. 2.21 と Fig. 2.22 を見比べて判るように、 $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターの計算では、Mn 原子に対して S_2 分子の数が過剰なので、 S_2 分子による軌道が重なりあって、厳密な解釈がしにくい。一方の $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ クラスターの計算では S_2 分子が少ないので、 S_2 分子による軌道がハッキリと区別できる。

$(\text{Mn})_6\text{S}_2$ クラスターの計算結果においても、Mn 原子の $3d$ 軌道のうち上向きスピンの軌道はほぼ原子軌道のまま存在し、 S_2 分子との結合に関与していないことは明らかである。下向きスピンの分子軌道をみると、Mn 原子の $3d$ 軌道のうち e_g 軌道と S_2 分子

の $3p\pi$ 軌道、 $3p\pi^*$ 軌道の寄与する結合性および反結合性分子軌道を形成している。また Mn 原子の $3d$ 軌道のうち t_{2g} 軌道はほぼ原子軌道のまま存在し、バンドを形成している。このことから MnS_2 における Mn 原子と S_2 分子の結合は、Mn 原子の $3d$ 軌道のうち e_g 軌道と S_2 分子の $3p\pi$ 軌道、 $3p\pi^*$ 軌道によって構成されると予測された。注目すべきは、この分子軌道のうち S_2 分子の $3p\pi$ 軌道が大きな割合を占める軌道 133、134 が、 S_2 分子の $3p\sigma$ による軌道 135 より低いエネルギー準位を持っていることである。このことは、この構造における分子軌道の形成が、より安定なものであることを支持している。この結合機構を Fig. 2.24 に示した。

Fig. 2.11 に示した Tappero(1998)による非経験的分子軌道法からの MnS_2 の電子密度図(a)、差電子密度図(b),(c)、スピン密度図(d)と比較してみる。これらの図は本研究における DV-Xa 法からの結果と類似している。Tappero らは LDA 法より得た差電子密度図 Fig. 2.11.b における S 原子間の電子の減少から、「S—S 間は反結合性である」と結論付けている。

しかし本研究の結果 (Fig. 2.7, Fig. 2.8, Fig. 2.10) にも見られる S 原子間の電子の減少は、S 分子の $3p\pi^*$ 反結合性分子軌道が Mn 原子の $3d$ 軌道と相互作用することによって、S 原子の周囲で Mn 原子の方向に電子が局在し、球状分布に対して相対的に減少していることを示しているためと考えられる。したがって S 原子間の電子の減少は反結合性軌道から電子を奪い、より安定な結合性をもたらしている可能性がある。

本研究の結果における有効共有結合電荷の値も強い共有結合性を示しており、Fig. 2.6、Fig. 2.9 の電子密度分布図を見ても明らかなように S 原子間には結合電子が存在している。また Fig. 2.11.a の電子密度分布においても S 原子間に電子が十分存在している。

Fig. 2.25 に Goodenough(1972)の報告した MnS_2 のバンド構造を示す。本研究におけるエネルギー準位図では Fig. 2.25 に示されるような Mn 原子の $4s$ 軌道、 $4p$ 軌道と S 原子の $3s$ 軌道、 $3p$ 軌道との混成は見られなかった。しかしこのことは本研究における計算結果が現実と矛盾することを意味していない。むしろ Fig. 2.25 において Mn 原子の $3d$ 軌道が原子軌道のまま存在し、エネルギー準位のより離れた Mn 原子の $4s$ 軌道、 $4p$ 軌道と S 原子の $3s$ 軌道、 $3p$ 軌道によってバンド (分子軌道?) が形成されるという Goodenough 報告の方が定性的に見ても不合理のように考えられる。

Fig. 2.32 に Tossell(1981)によって説明された、pyrite 構造を持つカルコゲン化合物の結合機構を示す。そこでは中心金属原子と陰イオン分子との結合は、中心金属原子の d 軌道のうち陰イオン分子の方向を向く e_g 軌道と、陰イオン分子の π^* 反結合軌道によって形成されると述べられている。しかし本研究の結果からは MnS_2 においては、 S_2 の π^* 反結合軌道だけでなく、 π 結合軌道も結合に関与していると考えられる。

2.4.7 理論計算より得た MnS_2 の状態密度(Density of state)の解釈

$\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ クラスターの計算より得られた状態密度を Fig. 2.26 に示し、その各軌道の寄与を Fig. 2.27 に示した。Fig. 2.27 はそれぞれ **a** に Mn 原子の $3d$ 軌道、**b** に Mn 原子の $4s$ 軌道、**c** に第一近接の S 原子の $3p$ 軌道、**d** に第二近接の S 原子の $3p$ 軌道、**e** に合計の状態密度が示されている。

ここで特徴的なことは S 原子の $3p$ 軌道の状態密度は上向きスピンと下向きスピンのエネルギー的な差がほとんど見られないのに対して、Mn 分子の $3d$ 軌道も $4s$ 軌道も、上向きスピンと下向きスピンのエネルギーに差が見られることである。この点で Fig. 2.31 に示す Tappero, et. al. (1998)の報告とよく類似している。

(Mn)₆S₂ クラスターの計算より得られた状態密度を Fig. 2.28 に示し、その各軌道の寄与を Fig. 2.29 に示した。Fig. 2.29 はそれぞれ **a** に S 原子の 3*p* 軌道、**b** に Mn 原子の 3*d* 軌道、**c** に Mn 原子の 4*s* 軌道、**d** に合計の状態密度が示されている。

これらは Mn(S₂)₆ クラスターについての状態密度と同様の特徴を持ち、さらに 0eV 付近で状態密度がほとんど無くなる部分があるという特徴がある。この点で Fig. 2.30 に示す Temmerman, et. al. (1993) の報告や、Fig. 2.31 に示す Tappero, et. al. (1998) が LDA 近似で求めた結果とよく類似している。

2.4.8 結論

X 線回折実験より得た電子密度分布から、MnS₂ 中の Mn 原子周辺は高スピン状態であることから予測される球状な電子密度分布ではなく、偏りが有ることが解った。また S 原子周辺の電子密度分布は Mn 方向へ伸び、S 方向に縮んだ分布が見られた。これらは理論計算からも同様の結果が得られたので、確かな事実であると考えられる。

Mn 原子は第一近接の S のみと相互作用しているわけではなく、第二近接の S 原子とも相互作用している。理論計算より得られた分子軌道を詳細にみることにより、Mn 原子の 3*d* 軌道のうち e_g 軌道と S₂ 分子の 3*p* π 軌道、3*p* π* 軌道によって構成されると結論付けられ、電子密度分布に見られる偏りもこれに起因すると考えられる。この結合機構の模式図を Fig. 2.33 に示した。

参考文献

- [1] T.Chattopadhyay, Th.Brückel, P. Burlet, *Phys. Rev. B* **44**, 7394-7402 (1991a)
- [2] J. M. Hastings, N. Elliott, L. M. Corliss, *Phys. Rev.* **115**, 13-17 (1959)
- [3] T.Chattopadhyay, P. Burlet, P. J. Brown, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 5555-5561 (1991b)
- [4] G. van Kalker, R. Block, L. Jansen, *Physica B* **85**, 259-269 (1977)
- [5] M. A. Saeed Khan, V. H. McCann, J. B. Ward, R. J. Pollard, *J. Phys. C* **16**, 4011-4022 (1983)
- [6] J. M. Hastings, L. M. Corliss, *Phys. Rev. B* **14**, 1995-1996 (1976)
- [7] T.Chattopadhyay, H. G. von Schnering, H. A. Graf, *Solid State Commun.* **50**, 865-867 (1984)
- [8] M. S. Lin, H. Hacker Jr, *Solid State Commun.* **6**, 687-689 (1968)
- [9] A. Kjekshus, D. G. Nicholson, *Acta Chem. Scand.* **25**, 866-876 (1971)
- [10] T.Chattopadhyay, H. G. von Schnering, *J. Chem. Phys. Solids* **46**, 113-116 (1985)
- [11] T.Chattopadhyay, H. G. von Schnering, W. A. Grosshans, *Physica B* **139&140**, 305-307 (1986)
- [12] C. B. Barger, M. Avinor, H. G. Drickamer, *Inorg. Chem.* **10**, 1338-1339 (1971)
- [13] E. D. Stevens, P. Coppens, *Acta Cryst. A* **35**, 536-539 (1979)
- [14] E. D. Stevens, M. L. Delucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **19**, 813-820 (1980)
- [15] E. Nowack, D. Scharzenbach, T. Hahn, *Acta. Cryst. B* **47**, 569-650 (1991)
- [16] G. Brostigen, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2993-3012 (1970)
- [17] J. B. Goodenough, *J. Solid State Commun.* **5**, 144-152 (1972)
- [18] W. M. Temmerman, P. J. Durham, D. J. Vaughan, *Phys. Chem. Miner.* **20**, 248-254 (1993)

- [19] R. Tepper, I. Baraille, A. Lichanot, *Phys. Rev. B* **58**, 1236-1242 (1998)
 - [20] J. A. Tossell, D. J. Vaughan, J. K. Burdett, *Phys. Chem. Minerals* **7**, 177-184 (1981)
 - [21] D. J. Vaughan, J. A. Tossell, *Phys. Chem. Minerals* **9**, 253-262 (1983)
 - [22] T. Chattopadhyay, H. G. von Schnering, R. F. D. Stansfield, G. J. McIntyre, Z. *Kristallogr.* **199**, 13-24 (1992)
 - [23] Y. Satow, Y. Iitaka, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2390 (1989)
 - [24] S. Sasaki, *KEK Report*, 88-I4 (1988)
 - [25] S. Sasaki, *KEK Report*, 90-I6 (1990)
 - [26] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst. A* **30**, 129-147 (1974)
 - [27] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst. A* **30**, 148-153 (1974)
 - [28] H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 874-883 (1978)
- 上木正聡, 東京工業大学平成 6 年度修士論文

参考図書

International Table for Crystallography vol. A space-group Symmetry,

edited by T. Hahn, International Union of Crystallography (1992)

足立裕彦, 量子材料化学入門, 三共出版

足立裕彦, 岩沢美佐子, DV-X α 法による電子状態計算, 三共出版

足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎, 金属材料の量子化学と量子合金設計, 三共出版

小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆, はじめての電子状態計算, 三共出版

Table 2.1. Crystal data and experimental conditions.

crystal shape	spherical $\varphi=36\mu\text{m}$
space group	cubic, $Pa\bar{3}$ (No.205)
extinction rule (neglected in the measurement)	$hk0(h=\text{odd}), h00(h=\text{odd})$ $0kl(k=\text{odd}), 0k0(k=\text{odd})$ $h0l(l=\text{odd}), 00l(l=\text{odd})$
cell dimension (by Mo K α)	$a=6.1070(3) \text{ \AA}$
cell volume	$V_{\text{cell}}=227.76(3) \text{ \AA}^3$
cell contents	$Z=4$
ρ_{calc}	3.706 g/cm^3
μ	81.17 cm^{-1}
radiation	SR, $\lambda=0.75091 \text{ \AA}$
monochromator	Si 111
beam diameter	0.1 mm
temperature	293 K
scan mode, width	$2\theta / \omega$ -scan, 2.0° in ω
$(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	$1.25 (0^\circ < 2\theta < 138^\circ)$
range of h, k, l	$-15 < h, k, l < 15$
number of reflections (measured / independent / refined)	14921 / 715 / 539

Table 2.2. Atomic coordinates.

Atom	Site	Coordinates		
		x	y	z
Mn	4a	0	0	0
S	8c	0.40108(4)	0.40108(4)	0.40108(4)

Table 2.3. Displacement parameter.

Mn	$U_{11}=U_{22}=U_{33}=0.01117(4)$ $U_{23}=U_{31}=U_{12}=0.00023(4)$
S	$U_{11}=U_{22}=U_{33}=0.00895(4)$ $U_{23}=U_{31}=U_{12}=-0.00034(4)$

Table 2.4. Extinction parameter.

Extinction type	Type I (Gauss distribution)
g (Refined)	697.4
Minimum Extinction	0.86 (0 0 2)

Table 2.5. Reliability factor.

	Our result	Ueki et. al. (1995)
R-factor	0.01181	0.0119
wR-factor	0.01106	0.0122

Table 2.6. Net charge of atoms from MO calculations.

Input		Result of $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster	Result of $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ cluster
Mn	0.50000	0.374	0.530
_{1st} -S	-0.25000	-0.185	-0.341
_{2nd} -S	-0.25000	-0.294	-0.341

Table 2.7. Bond overlap population from MO calculations.

	Result of $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster	Result of $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ cluster
Mn – _{1st} -S	0.352	0.327
Mn – _{2nd} -S	0.001	0.003
S – S	0.878	0.715

Table 2.8. Energy and orbital components of down spin Mn(S₂)₆ cluster.

level	Energy (eV)	Mn 3d	1st-S 3p	2nd-S 3p	S-S	contributing orbitals of Mn 3d (%)
116	1.08864	0.185	0.514	0.256	π^*	dx2-y2(10.6) dz2(3.3)
115	1.01168	0.175	0.518	0.258		dx2-y2(4.3) dz2(8.7)
114	0.51767	0.033	0.349	0.576	π^*	dxy(1.2)
113	0.35068		0.394	0.558	π	
112	0.21345		0.379	0.572	π	
111	0.19175	0.028	0.433	0.488	π	dzx(2.0)
110	0.15226		0.402	0.544		
109	0.07851	0.036	0.44	0.469		dyz(1.7) dxy(1.9)
108	-0.03981		0.207	0.700	π^*	
107	-0.09700		0.241	0.665	π^*	
106	-0.14341		0.209	0.696		
105	-0.59170	0.001	0.025	0.858	π^*	
104	-1.05731	0.274	0.051	0.636	π	dx2-y2(37.0) dzx(0.2) dz2(0.2)
103	-1.14038	0.235	0.085	0.631	π	dx2-y2(0.4) dzx(1.1) dz2(21.0) dyz(0.6)
102	-1.80890	0.352	0.257	0.364		dx2-y2(8.1) dzx(0.2) dyz(3.6) dxy(23.3)
101	-1.86510	0.209	0.373	0.394		dzx(4.6) dz2(6.4) dyz(8.6) dxy(1.2)
100	-1.93102		0.469	0.493	π	
99	-1.97508	0.498	0.213	0.247		dzx(20.8) dz2(0.5) dxy(14.5)
98	-2.06543		0.579	0.377	π	
97	-2.10983		0.565	0.396	π	
96	-2.20313	0.402	0.32	0.239	σ	dx2-y2(3.6) dzx(5.2) dyz(12.0) dxy(19.4)
95	-2.23597	0.52	0.253	0.193	σ	dzx(26.0) dz2(5.7) dyz(19.3) dxy(1.0)
94	-2.47958		0.567	0.374	π	
93	-2.49767		0.56	0.376	π	
92	-2.68844	0.037	0.534	0.356	σ	
91	-2.88861		0.618	0.293	π	
90	-3.19869	0.354	0.453	0.157	π	dx2-y2(4.0) dzx(10.4) dyz(12.7) dxy(8.2)
89	-3.31659		0.535	0.374	σ	
88	-3.35435	0.361	0.434	0.168	π	dx2-y2(28.9) dzx(2.7) dyz(2.3) dxy(1.6)
87	-3.48940	0.396	0.397	0.165	π	dzx(1.9) dz2(37.0) dxy(0.6)
86	-3.54828		0.522	0.357	π	
85	-3.63037		0.532	0.350	σ	
84	-3.65714	0.354	0.350	0.251	σ	dzx(3.7) dz2(4.2) dyz(16.3) dxy(7.8)
83	-3.68878	0.397	0.349	0.217	σ	dx2-y2(5.4) dzx(13.0) dz2(8.6) dxy(12.5)
82	-4.36589	0.012	0.539	0.178	σ	

Table 2.9. Energy and orbital components of (Mn)₆S₂ cluster.

level	spin	Energy (eV)	S ₂ 3 <i>p</i> (%)	Mn 3 <i>d</i> (%)	contributing orbitals of Mn 3 <i>d</i> (%)	Mn 4 <i>s</i>
207	DOWN	4.00896	50σ*	1		0
179	UP	3.11391	21σ*	65	dzx(14) dxy(13) dyz(13)	1
172	UP	-0.64184	71π*	8		10
171	UP	-0.69386	71π*	8		10
170	DOWN	-0.71481	23π*	38	dz2(17) dx2-y2(8)	34
169	DOWN	-0.76181	21π*	40	dx2-y2(19) dz(8)	35
140	UP	-2.62268	81π	4		8
139	UP	-2.68486	81π	4		8
138	DOWN	-2.73238	29π*	58	dz2(21) dx2-y2(11)	8
137	DOWN	-2.76700	29π*	57	dx2-y2(21) dz2(14)	8
136	UP	-3.03558	90σ	2		2
135	DOWN	-3.62905	74σ	17	dxy(5) dyz(5) dzx(5)	4
134	DOWN	-3.77441	59π	22	dz2(13) dx2-y2(3)	12
133	DOWN	-3.83051	60π	21	dx2-y2(12) dz2(3)	12

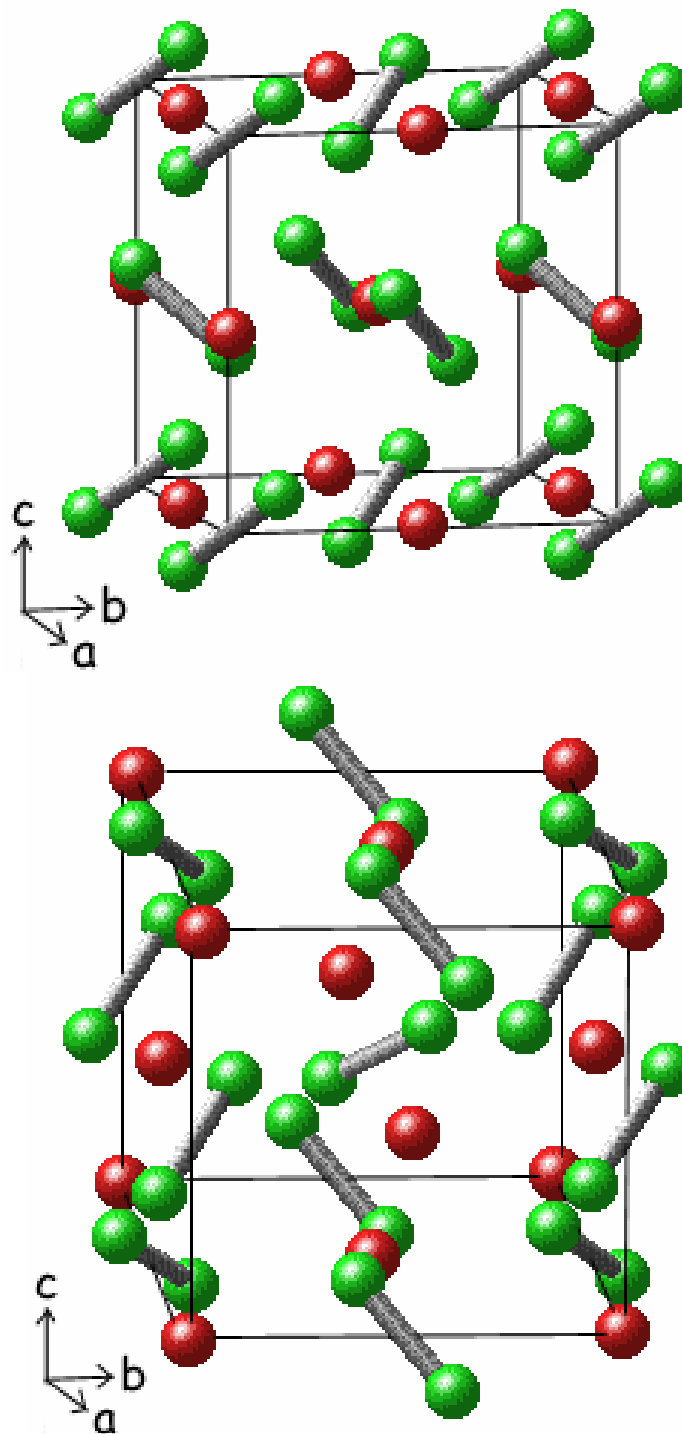


Fig. 2.1. Pyrite structure with Mn atoms (red) and S₂ molecules (green).

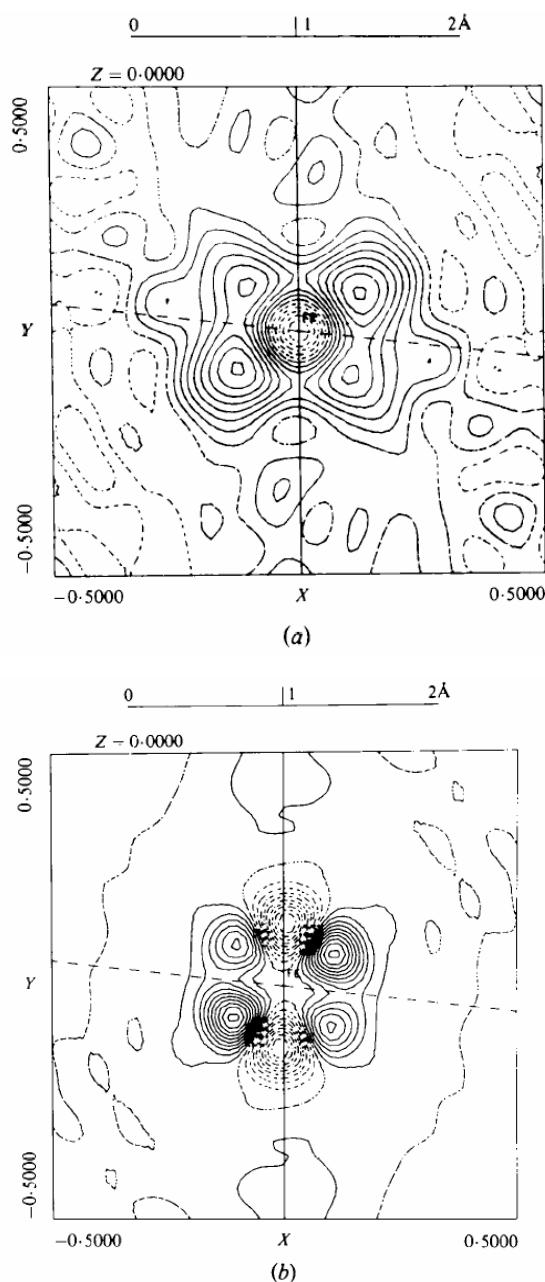


Fig. 2.2. Difference fourier map of FeS₂ (after Stevens, et. al., 1979^[13]). (a) experimental density. Contour interval is 1.2eÅ⁻¹. (b) Model density given by the refined multipole populations including thermal smearing. Contour interval is 0.2eÅ⁻¹. The plane is defined by three points: the iron position, the position of one of the sulfur atoms, and the midpoint of the line joining the other sulfur atoms.

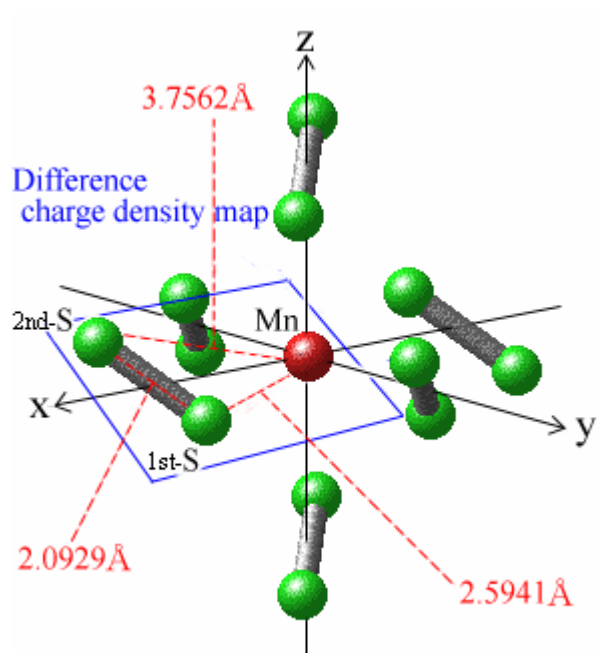


Fig. 2.3. $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster model

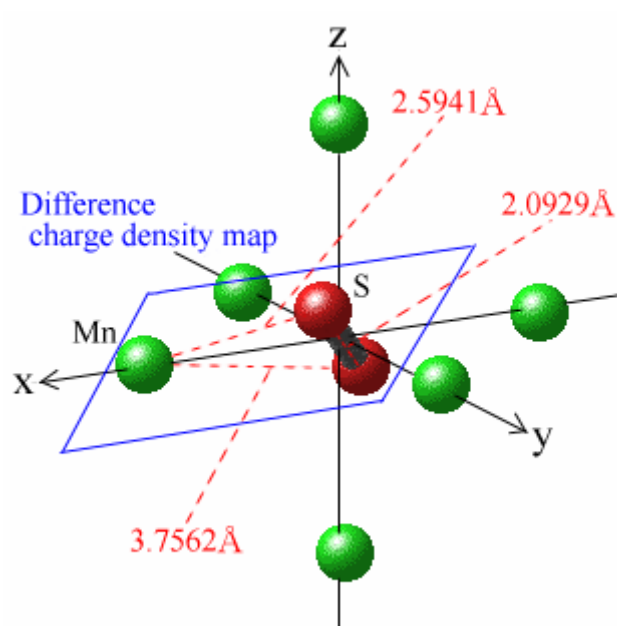


Fig. 2.4. $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ cluster model

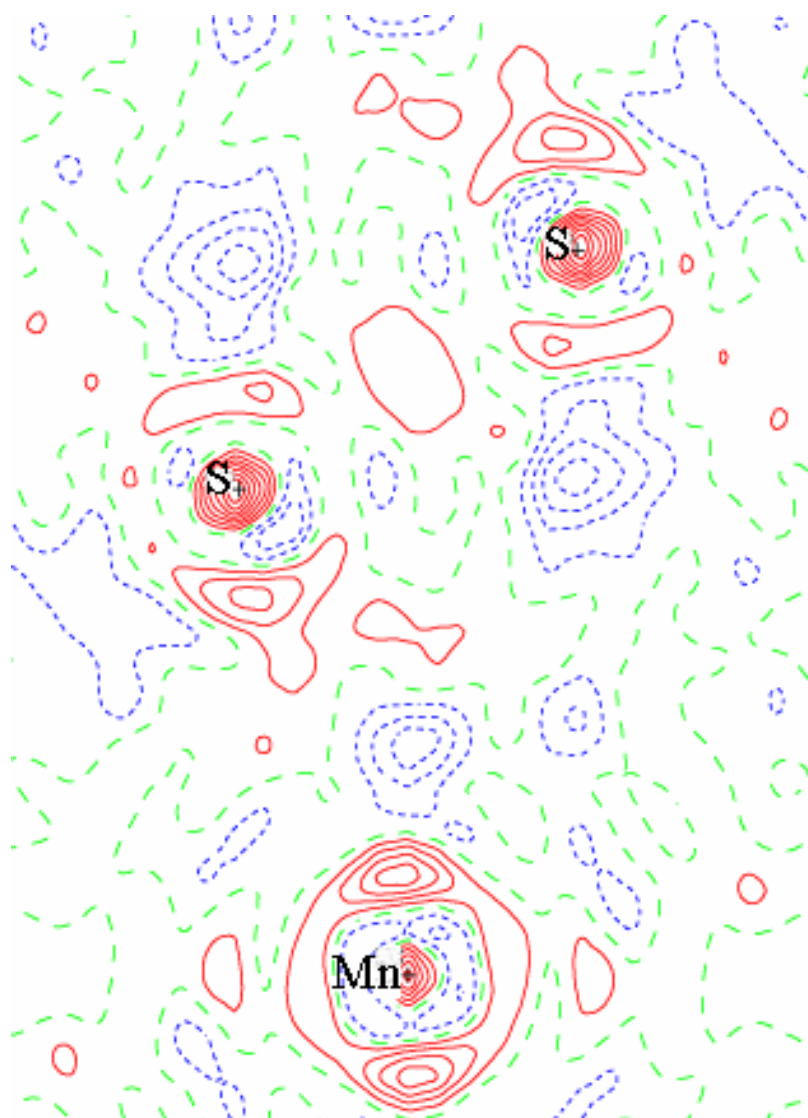


Fig. 2.5. Difference fourier map of MnS₂ in the section including a S-S bond obtained from X-ray diffraction experiment. Contour interval is $0.1\text{e}/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively. Green line indicates zero level.

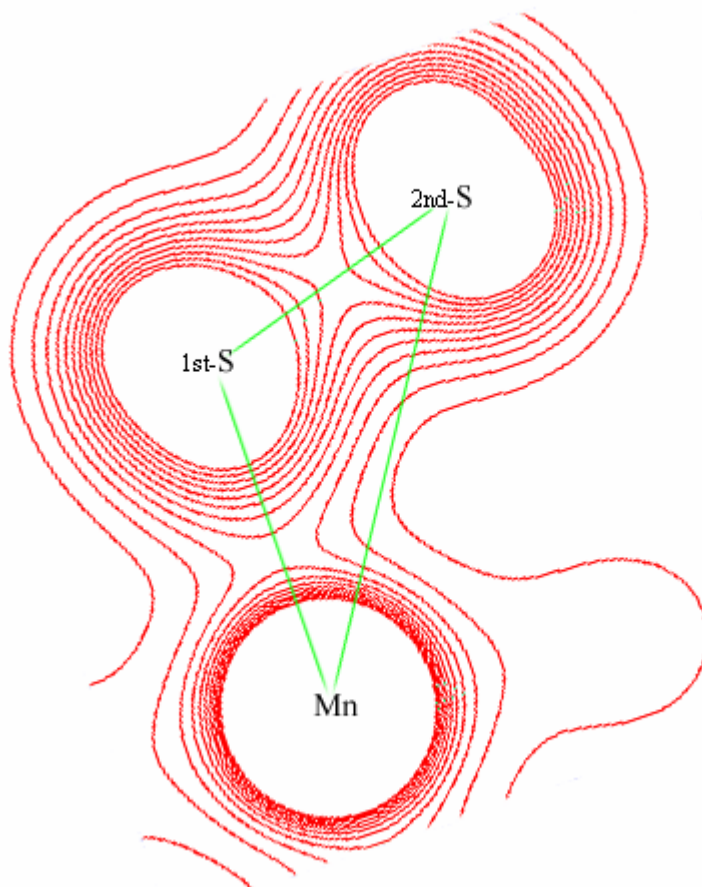


Fig. 2.6. Charge density map for Mn(S₂)₆ cluster in the section including a S-S bond obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is 0.1e/Å³.

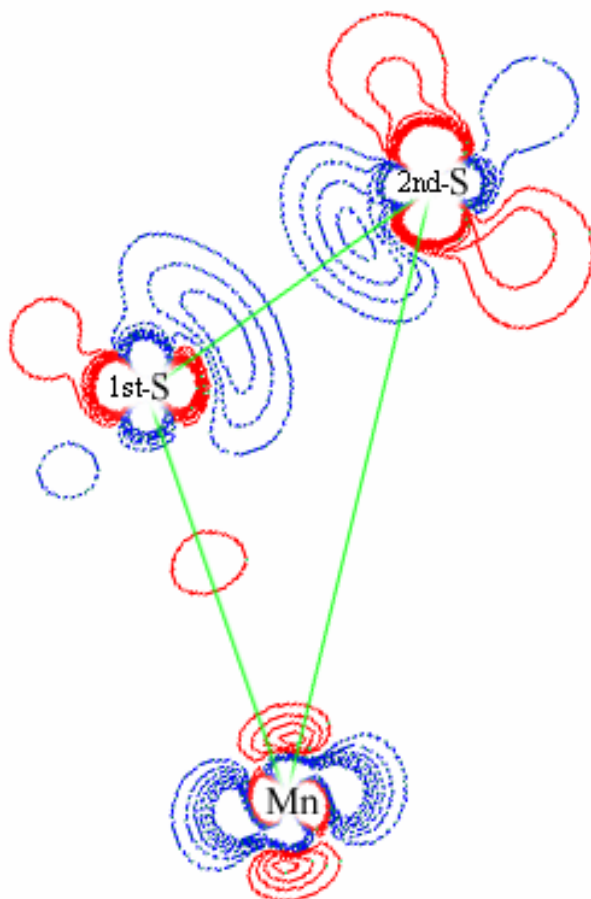


Fig. 2.7. Difference charge density map for $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster in the section including a S-S bond obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.1e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

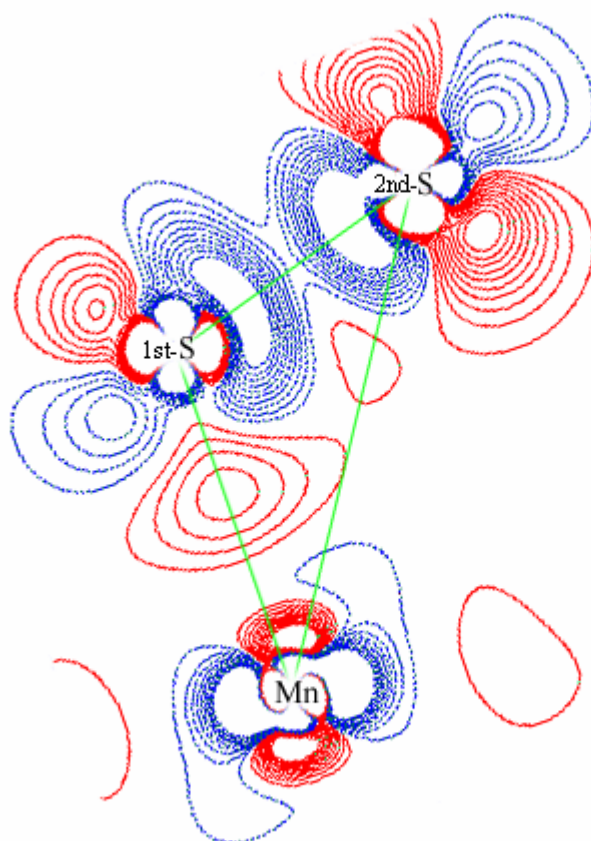


Fig. 2.8. Difference charge density map for $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster in the section including a S-S bond obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

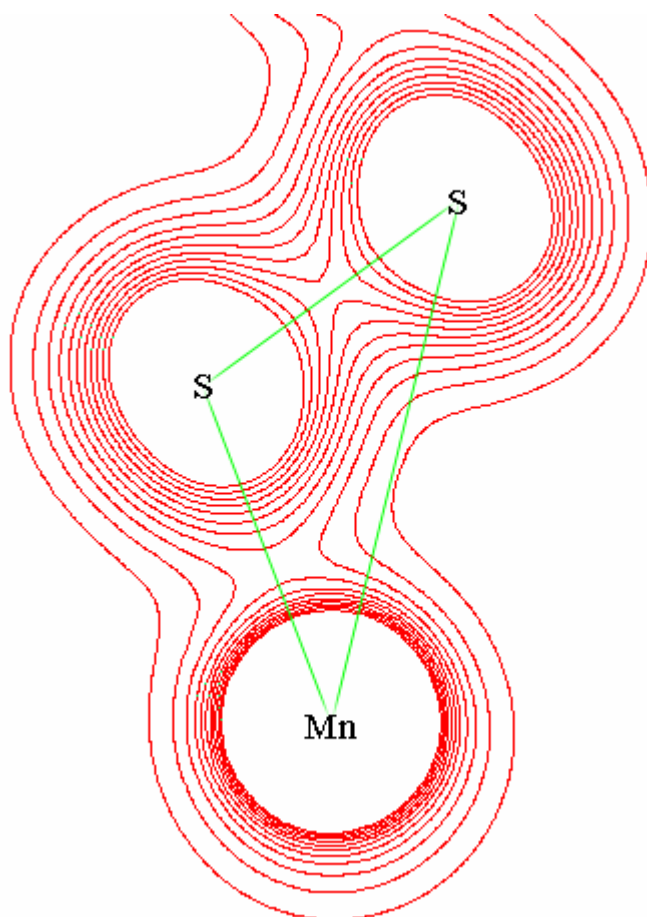


Fig. 2.9. Charge density map for (Mn)₆S₂ cluster in the section including a S-S bond obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is 0.e/ Å³.

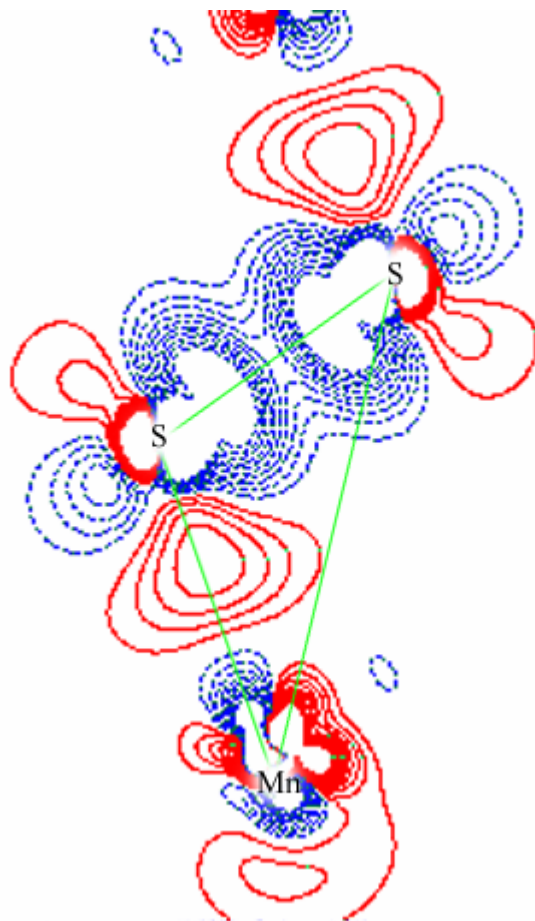


Fig. 2.10. Difference charge density map for $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ cluster in the section including a S-S bond obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

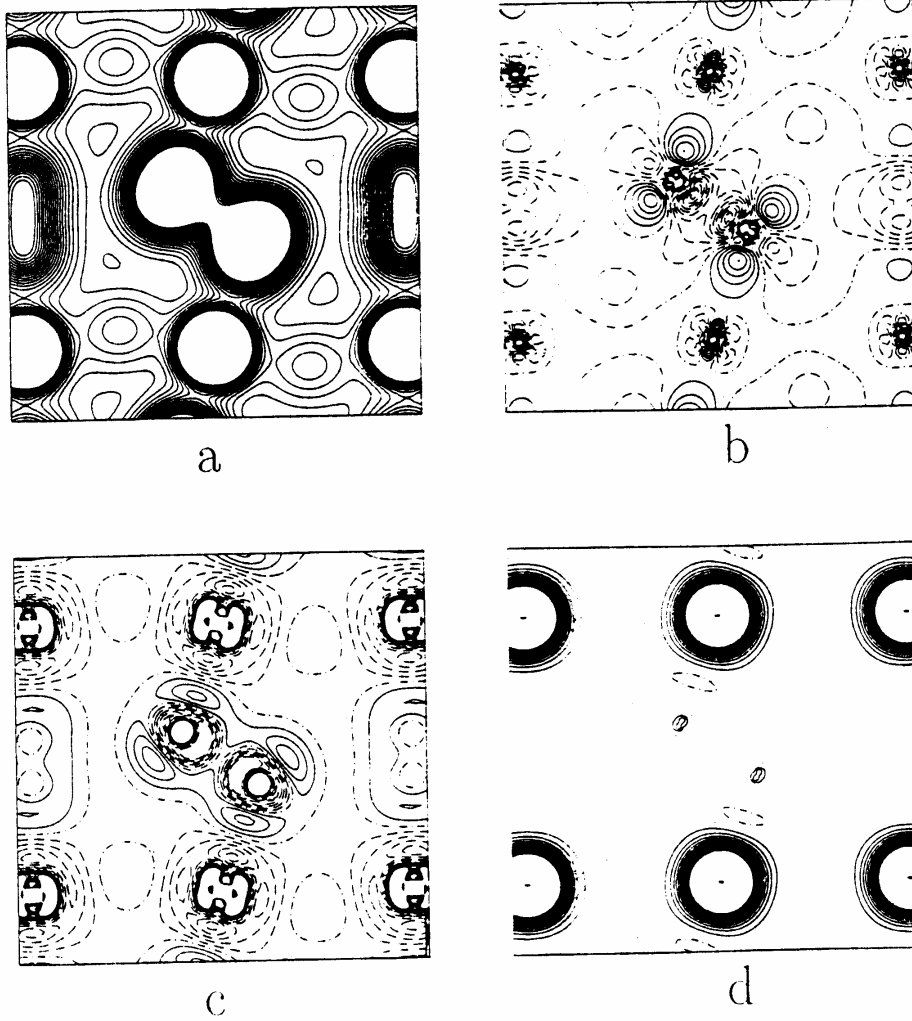


Fig. 2.11. Electron density Distribution in MnS_2 (Tappero, et. al., 1998^[19]). (a) Total electron density. (b) Difference (bulk minus superposition of ionic charge distributions) electron charge density. (c) Difference (HF minus LDA) electron charge density. (d) Total spin density. Full and dashed lines correspond to positive and negative isodensity curves, respectively. and dashed-dotted line is for a zero density. The interval of isodensity curves is 0.005 a.u. except in (c) where it is 0.002 a.u..

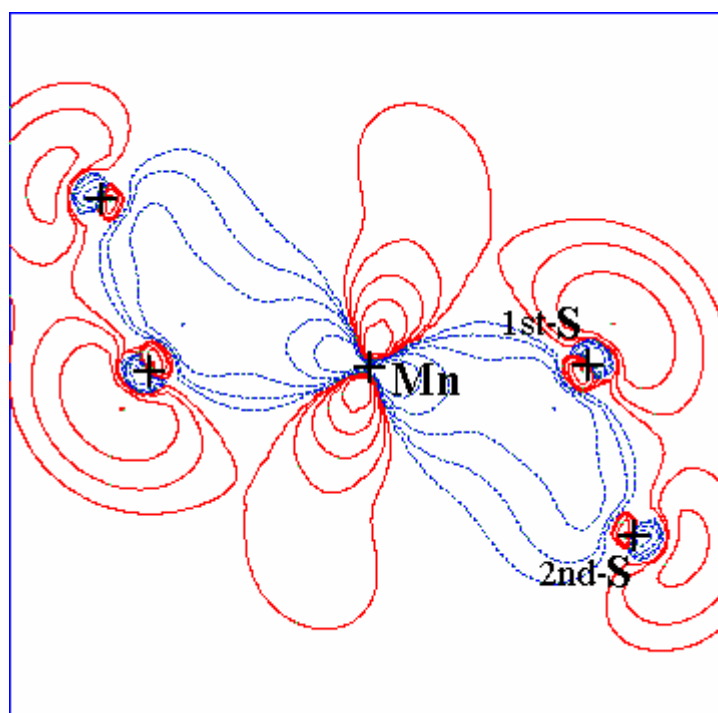
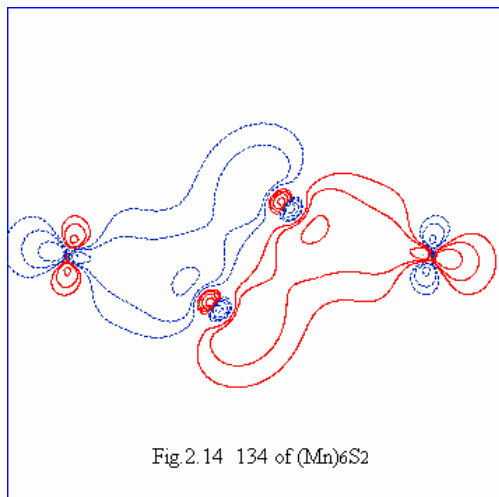
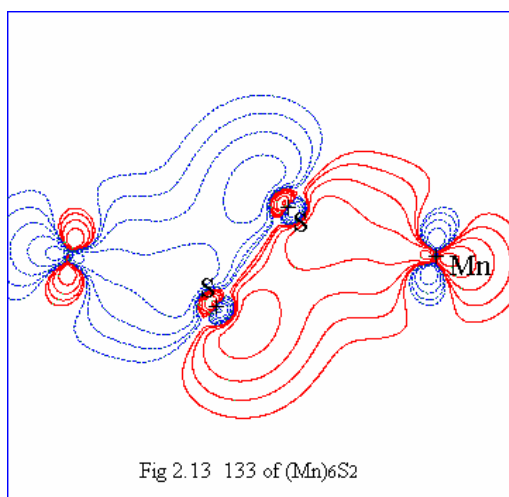


Fig. 2.12. Contour map of 88th wave function of $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster. Contour intervals are $\pm 0.01 \times 2^n$ ($n=1,2,3,\dots$). Red and blue lines indicate positive and negative phases, respectively.



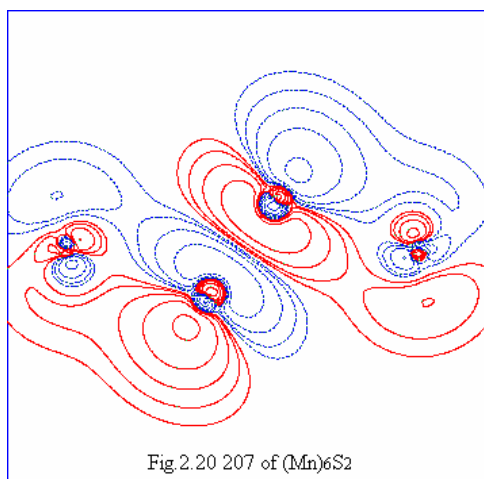
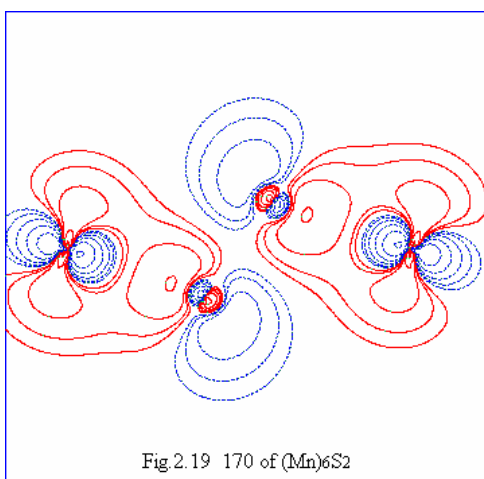
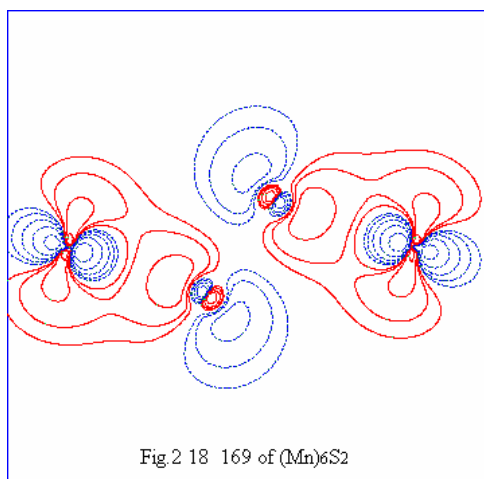
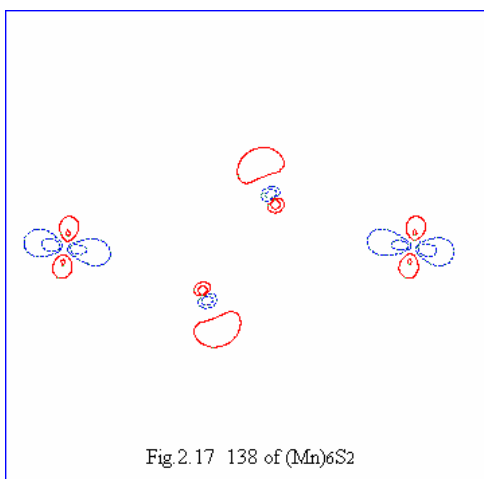
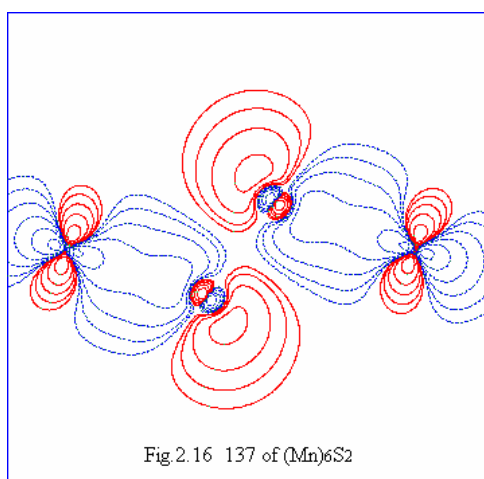
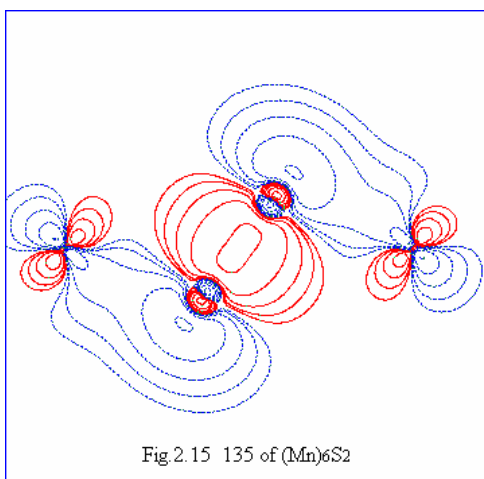


Fig. 2.13–2.20. Contour map of various wave function of (Mn)₆S₂ cluster. Contour intervals are $\pm 0.01 \times 2^n$ ($n=1,2,3,\dots$). Red and blue lines indicate positive and negative phases, respectively.

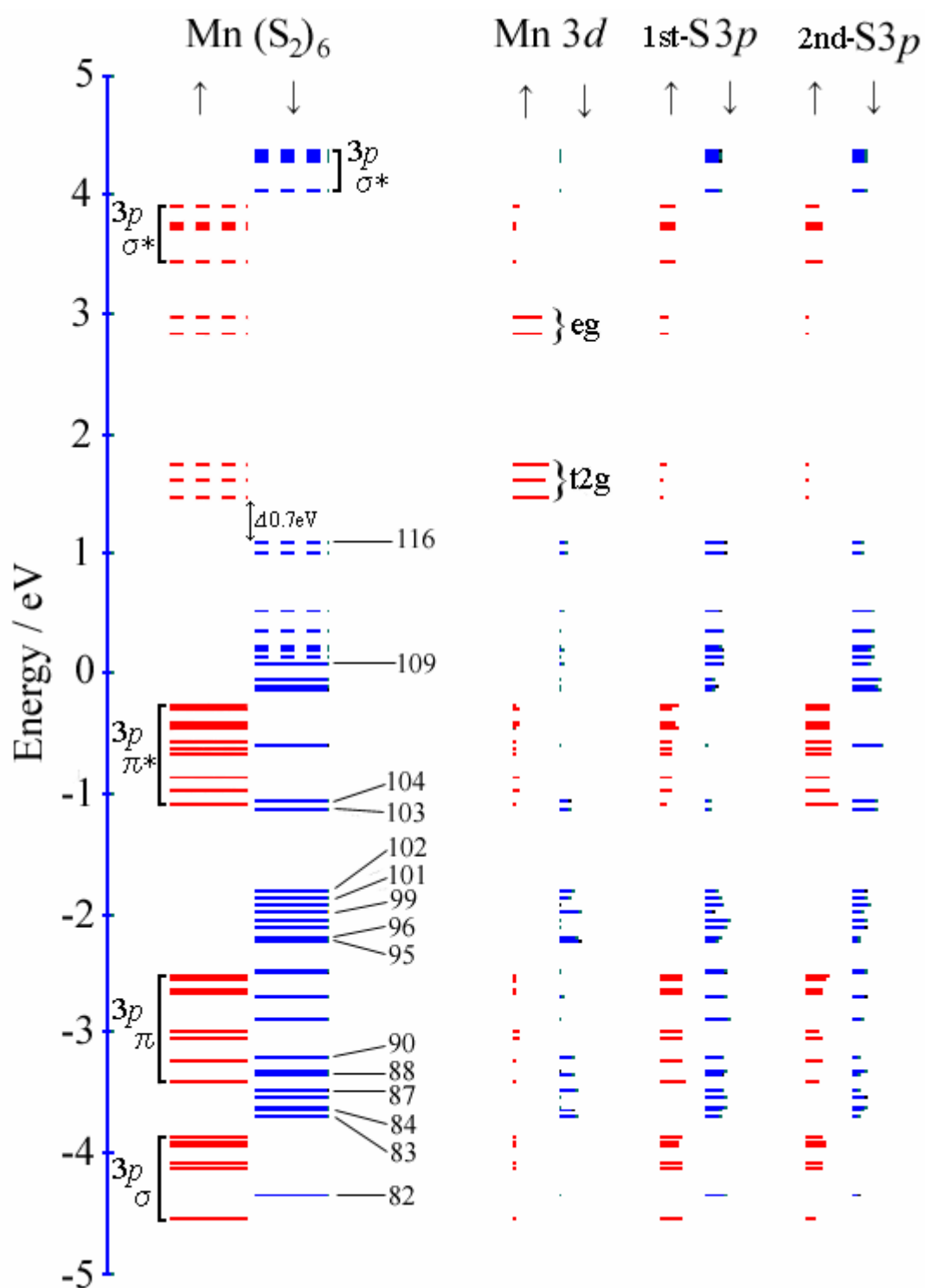


Fig. 2.21. Level structure of molecular orbitals of $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster (leftmost), and their population diagram (right).

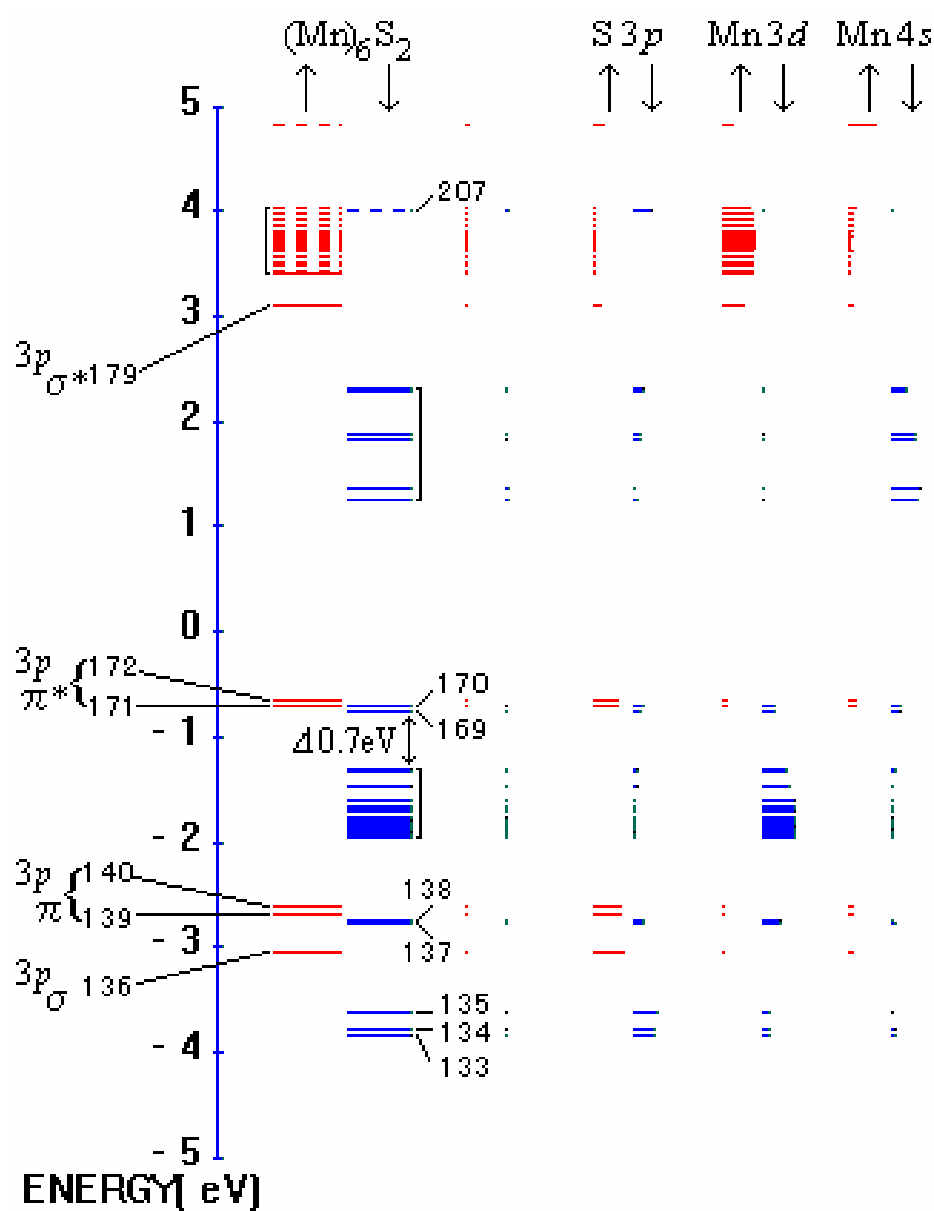


Fig. 2.22. Level structure of molecular orbitals of $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ cluster (leftmost), and their population diagram (right).

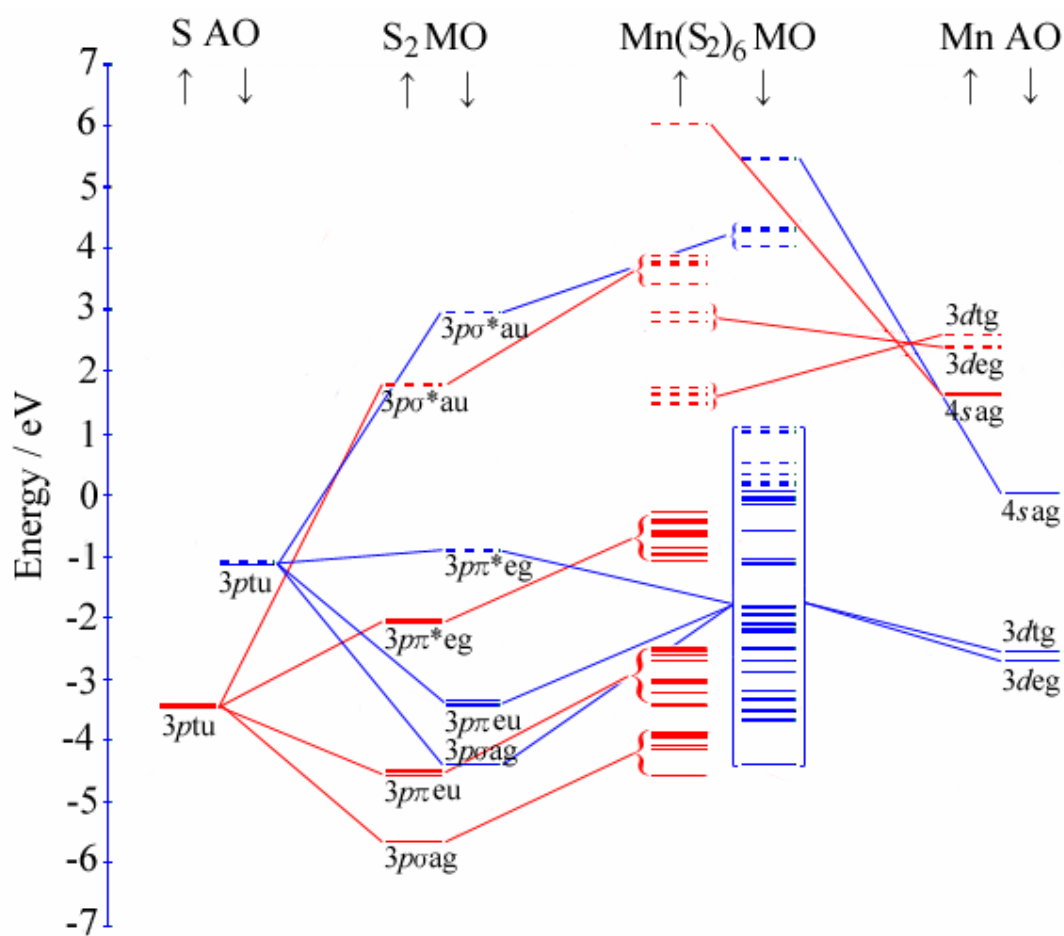


Fig. 2.23. Level structure of the molecular orbitals of $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ and S_2 clusters, and atomic orbitals of Mn and S.

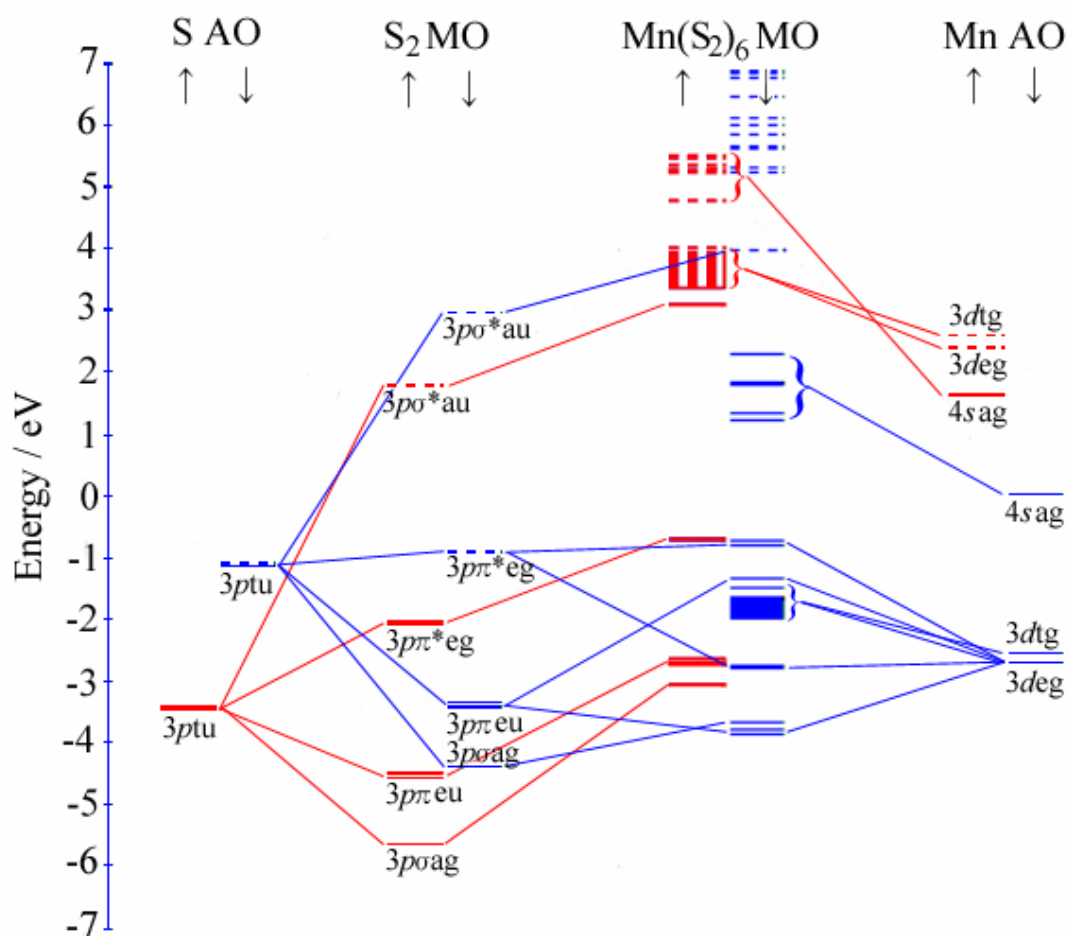


Fig.2.24. Level structure of the molecular orbitals of $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ and S_2 clusters, and atomic orbitals of Mn and S.

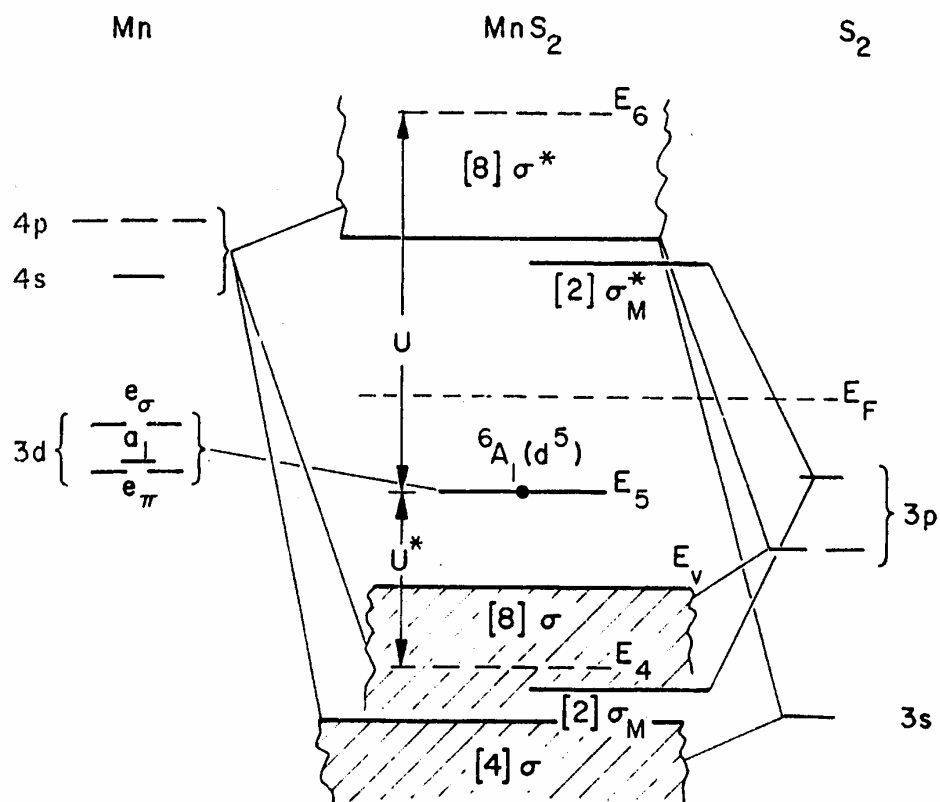


Fig. 2.25. Band structure in MnS_2 (after Goodenough, 1972^[17])

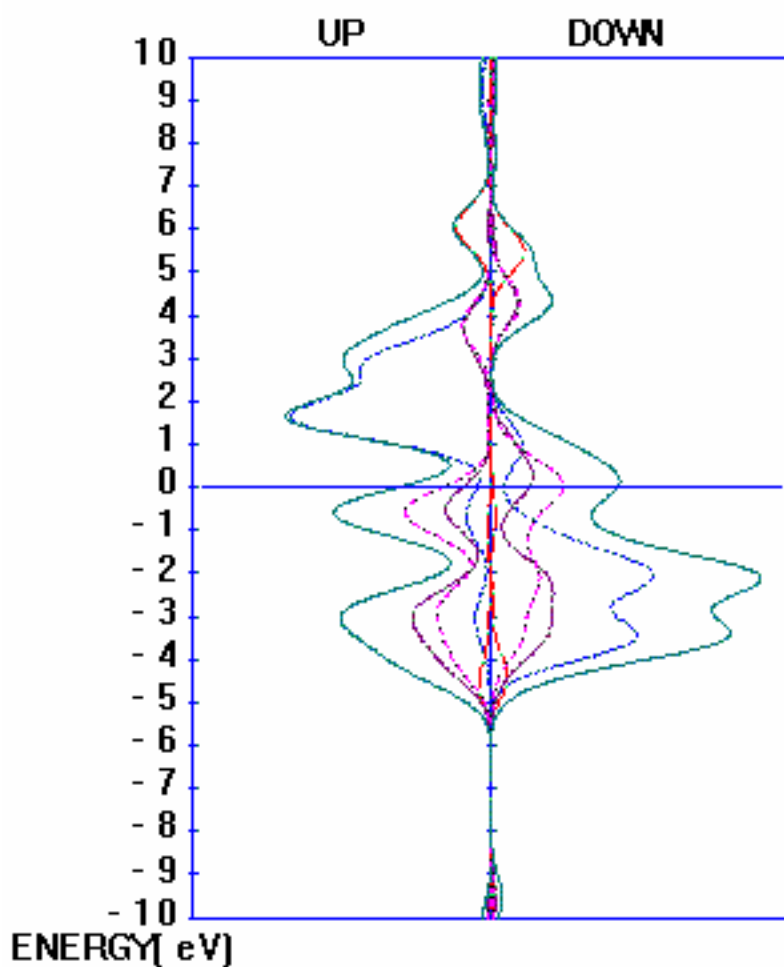


Fig. 2.26. Density of states (DOS) for $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster. Blue, red, purple and violet lines indicate Mn 3d, 4s, $_{1\text{st-S}} 3p$ and $_{2\text{nd-S}} 3p$ orbitals, respectively. Green line indicates the total DOS.

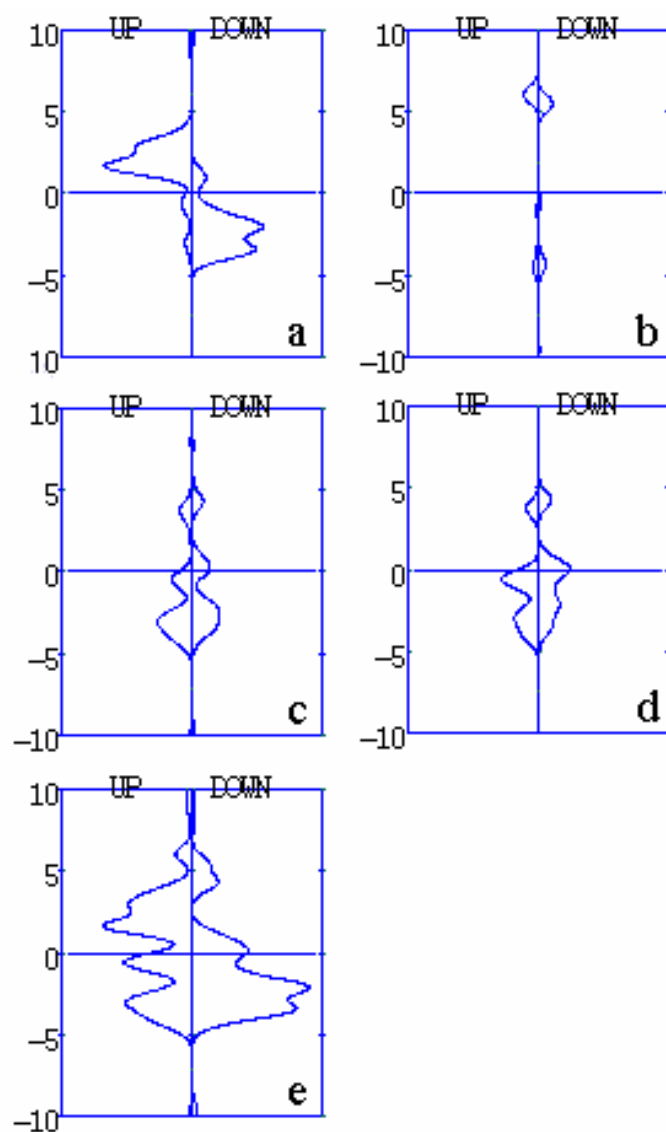


Fig. 2.27. Density of states (DOS) for $\text{Mn}(\text{S}_2)_6$ cluster. (a), (b), (c) and (d) are for Mn 3d, 4s, $_{1\text{st-S}} 3p$ and $_{2\text{nd-S}} 3p$, respectively. (e) is the total DOS.

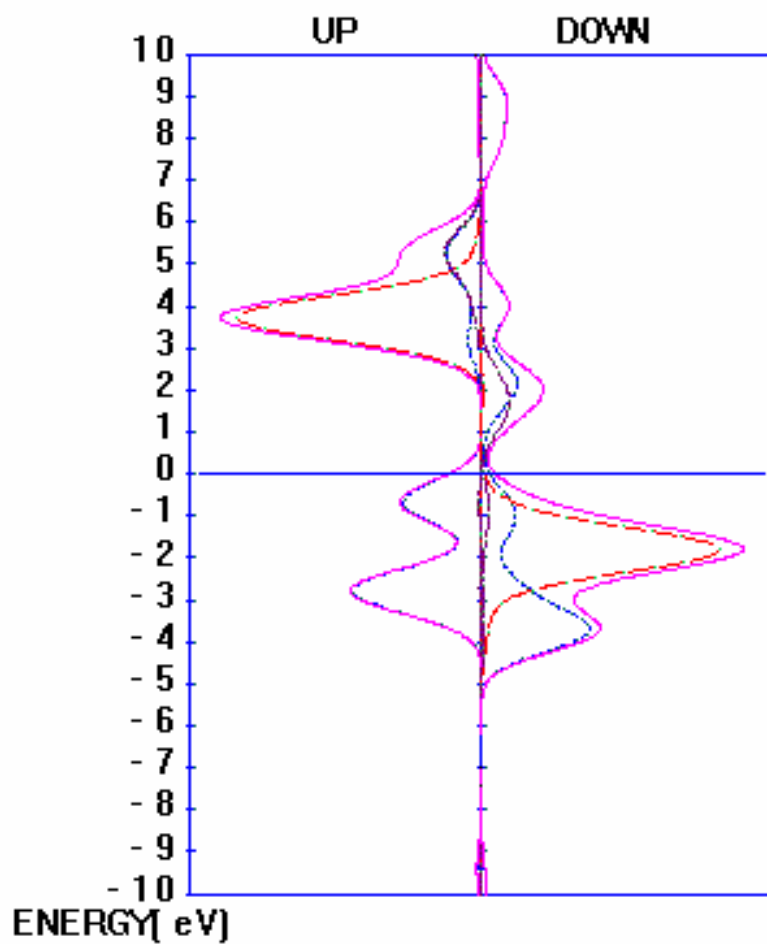


Fig. 2.28. Density of states (DOS) for $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ cluster. Blue, red and purple lines indicate S 3p, Mn 3d and 4s orbitals' DOS, respectively. Violet line indicates the total DOS.

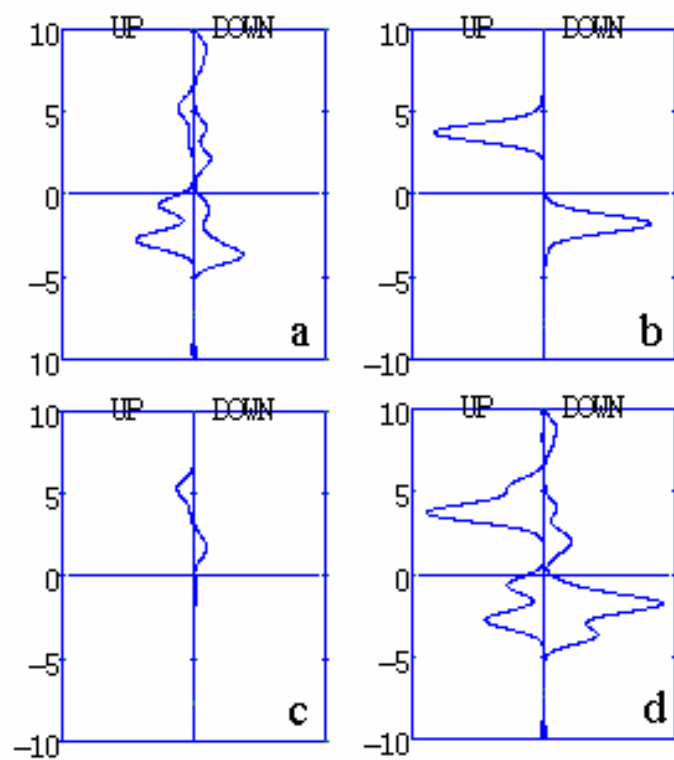


Fig. 2.29. Density of states (DOS) for $(\text{Mn})_6\text{S}_2$ cluster. (a), (b) and (c) are S 3p, Mn 3d and 4s. (d) is the total.

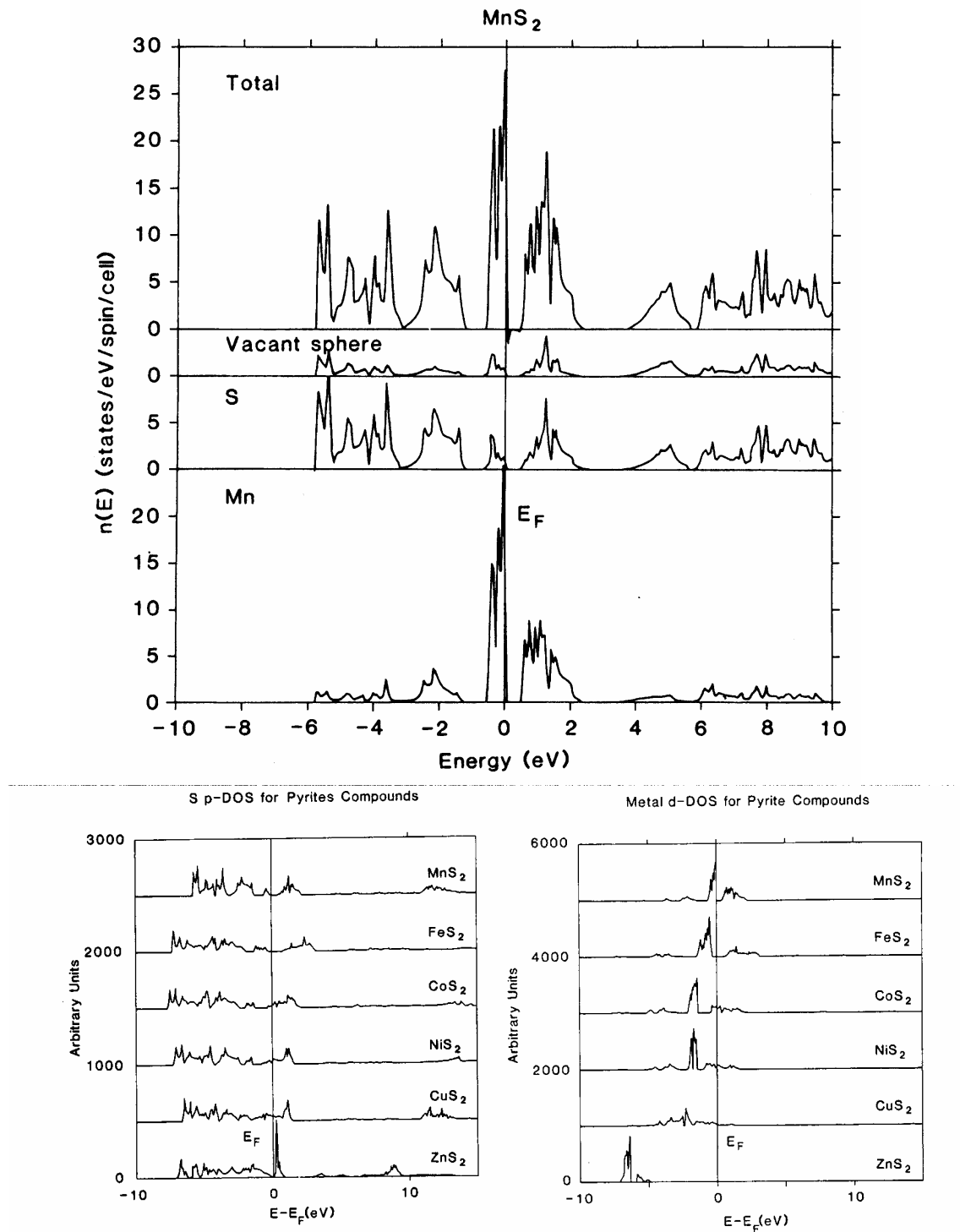


Fig. 2.30. Density of states (DOS) in MnS_2 and Contribution orbital (after Temmerman, et.al., 1993^[18]).

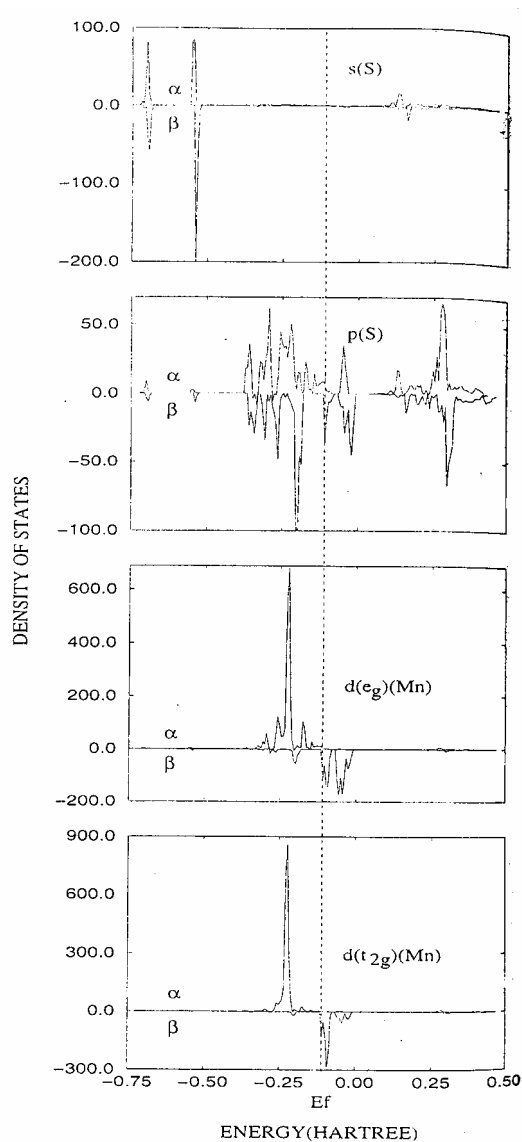
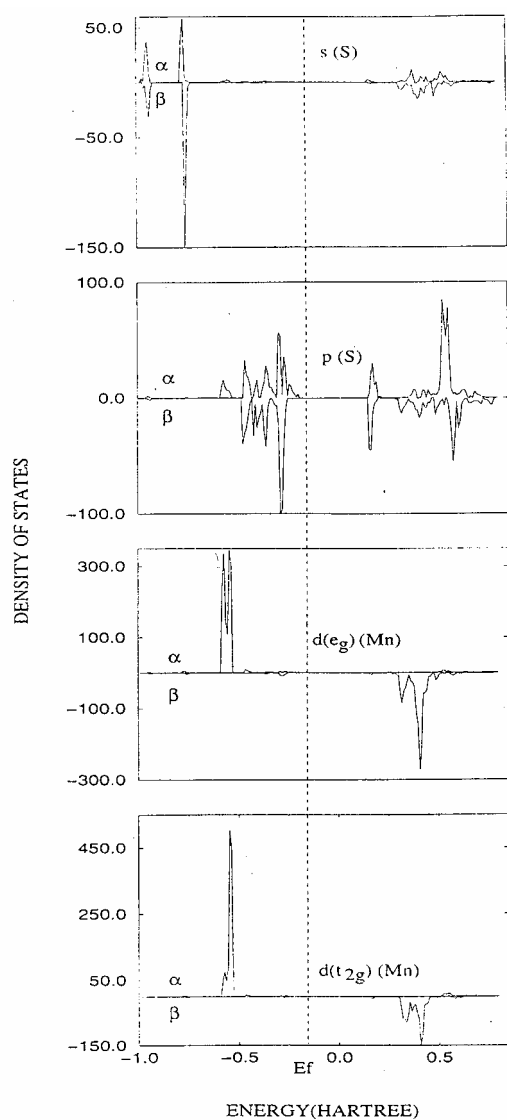


Fig. 2.31. Density of states (DOS) in MnS_2 by HF and LDA calculations (after Tappero, et.al., 1998^[19]).

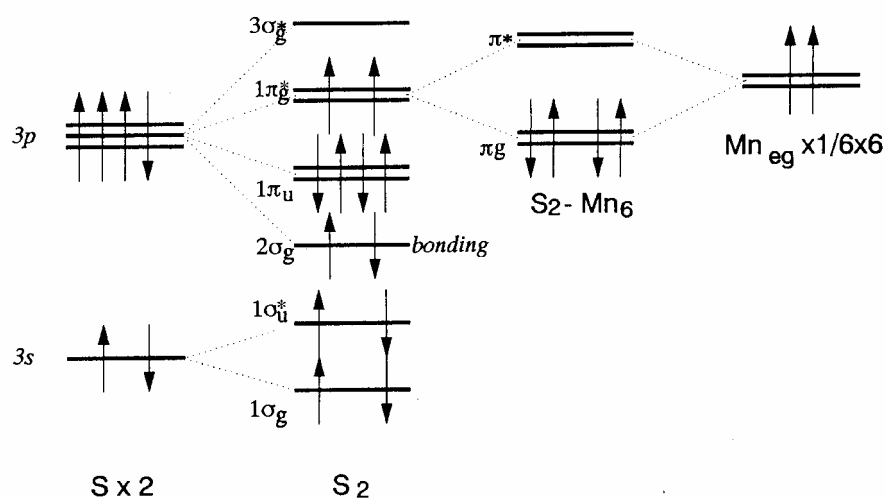


Fig. 2.32. Bonding scheme in pyrite-type compounds (after Tossel, et. al., 1981^[20]).

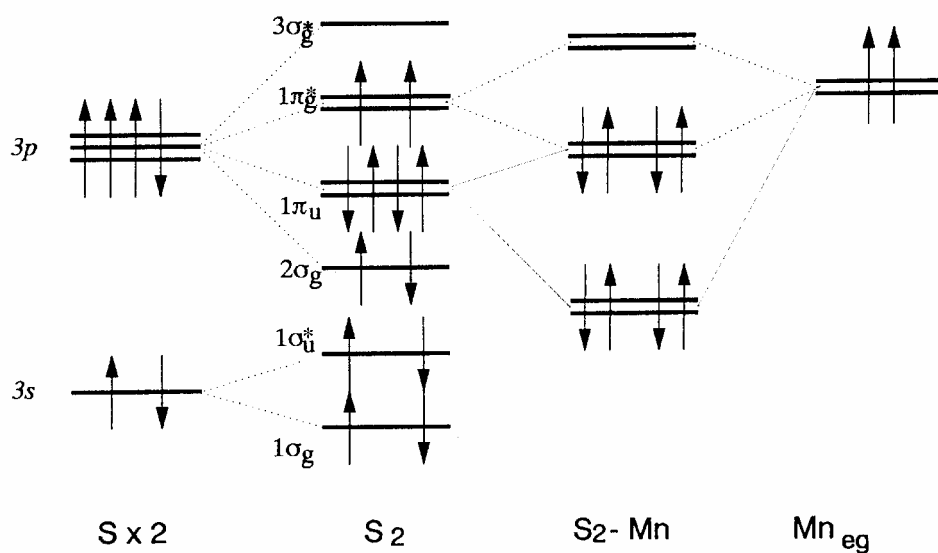


Fig. 2.33. Bonding scheme in MnS₂ (present study).

第 3 章

LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ 単結晶の 構造の温度変化と物性との関係

第3章 LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ 単結晶の構造の温度変化と物性との関係

3.1 本研究の背景および目的

3.1.1 Colquiriite 型 LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ の物性に関する既往の研究

Colquiriite 型構造(Fig. 3.1, Fig. 3.2)をもつフッ化物、LiCaAlF₆ (LiCAF) および LiSrAlF₆ (LiSAF) は、波長可変レーザーホスト材料として期待されている結晶化合物である。一般に固体レーザーは、気体レーザーなどに比べて高出力、高効率、小型で長寿命という実用上で重要な特性を備えている。LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ のレーザー発振は Al サイトに Cr³⁺を添加した場合に近赤外領域、LiCaAlF₆ で 720～840 nm (Payne et. al., 1988^[1]; 1989^[2])、LiSrAlF₆ で 780～1010 nm (Stalder et. al, 1991^[3]) の領域で発光する。また Ca サイトに Ce³⁺を添加した LiCaAlF₆ では(この化合物では電荷補償のために Li サイトに欠陥が生じる)、290 nm をピークとする紫外領域でのレーザー発振をすることが報告されている (Dubinskii, 1993^[4])。

Cr³⁺を添加した LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ における近赤外領域での発光は、空間群 $P\bar{3}1c$ の 2d サイトの Al 原子に置き換わった Cr³⁺イオンの 3d-3d 軌道間の遷移によるものであると説明されている (Lee et. al. 1989^[5])。一般にこのタイプの遷移は、g から g への同じパリティ間の遷移であるので、ラポルテの選択則 (Laporte selection rule) によると禁制となる。しかし、これらの物質中では、寄与する 3d 軌道の対称性が結晶構造の局所的な歪みによって崩れているため、禁制にならないと考えられている。

Cr³⁺を添加した LiCaAlF₆ の励起寿命は 77 K において 190 μs、室温において 156 μs というように、温度の上昇とともに短縮している。一方 LiSrAlF₆ では 77 K で 67 μs、273 K において 70 μs というように、ほとんど一定であることが報告されている (Payne et. al. 1989^[6]; Stalder et. al. 1992^[7])。これを Fig. 3.3 に示した。また電子スピン共鳴(ESR)の測定から、Cr³⁺によって Al の一部が置換されている LiCaAlF₆ の AlF₆ 八面体は、室

温よりも低温において c 軸方向に伸びており、逆に LiSrAlF_6 の Cr^{3+}F_6 八面体は低温よりも室温で c 軸方向に伸びていると推測されている (Yamaga et. al., 1999^[8])。

3. 1. 2 Colquiriite 型 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の構造に関する既往の研究

LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の室温における結晶構造は、同形であり、どちらも Fig. 3.1 および Fig. 3.2 に示すような三方晶の空間群 $P\bar{3}1c$ である。

室温における構造的な研究から、 LiSrAlF_6 における Cr が置換した AlF_6 八面体の O_h 対称からの静的なひずみが LiCaAlF_6 よりも大きいことが判っている。このことから LiSrAlF_6 においてラポルテの選択則を大きく緩和し、より短い励起寿命をもたらしていると推測されている (Schaffers et. al., 1991^[9])。

Fig. 3.1 は、室温における LiCaAlF_6 の結晶構造である。この構造中では、すべての金属原子は 6 個のフッ素原子に八面体型に囲まれている。 LiCaAlF_6 における Ca 原子および LiSrAlF_6 における Sr 原子は、 c 軸方向に伸びたフッ素八面体の中心に位置しており、そのサイトの対称性は D_{3d} である。Al 原子は、 c 軸に平行な 3 回軸上にあり、 D_3 対称の歪んだフッ素八面体の中心に位置している。この AlF_6 八面体は 3 回回転軸方向に潰れた形状をしている。また Li 原子は、Al 原子よりもさらに歪んだフッ素八面体の中心に位置しており、その局対称性も D_3 である。これら AlF_6 八面体と LiF_6 八面体は稜を共有して交互に連なっており、中心に孔の空いた六角形の環を形成している。そして結晶構造中では六角形の環が網状に広がった層となっている (Fig. 3.2)。一方、Ca 原子あるいは Sr 原子は、孤立した CaF_6 八面体または SrF_6 八面体の層を形成している。

このような構造をもつ LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 について、室温における構造の報告は多少あるものの (Viebahn, 1971^[10]; Bolotina et. al, 1993^[11]; Ono et. al., 2001^[12])、低温における構造の報告はなされていない。

3.1.3 本研究の目的

レーザー材料として知られる LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 は同型の結晶構造をもつ化合物であるが、低温から室温にかけての物性の温度変化が異なることが報告されている。一般に、このような物性変化と構造変化は深く関係している。しかし、これらの化合物については、室温における結晶構造が報告されているだけである。そこで本研究では LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 について、室温および低温において単結晶 X 線回折実験を行い、それぞれの構造を決定する。そして得られた構造にもとづいて、物性の温度変化と結晶構造との関係を考察する。

3.2 単結晶 X 線構造解析による室温および低温の結晶構造の実測

高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 BL14A における水平型四軸回折計を用いて、 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 単結晶の回折強度収集を行った。このデータについて構造解析プログラム Xtal3.7 を用いて解析し、結晶構造を決定した。

3.2.1 試料の準備

測定に用いられた LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 単結晶は、秋田大学工学資源学部の小玉展宏教授より提供されたものである。これらの試料はフッ化リチウム (LiF)、フッ化カルシウム (CaF_2) あるいはフッ化ストロンチウム (SrF_2) そしてフッ化アルミニウム (AlF_3) を出発物質として Czochralski (引き上げ) 法で合成された。得られた単結晶を粉碎し、ボンド法で球形に整形した直径 100 μm の試料と、一辺が約 15 μm の試料を準備した。

LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 について、直径 100 μm の試料を用い、イメージングプレ

ート (IP) 回折計を用いた結晶性および空間群の確認を行った。IP の画像から、結晶が双晶ではなく、結晶性も良好であると判断した。これらの試料について EDAX 社製 EAGLE μ -Probe を用いてエネルギー分散型の蛍光 X 線分析を行ってみたところ、純物によるスペクトルは観測されなかった。

3.2.2 放射光 X 線による格子定数の測定

高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設ビームライン 14A (以下 BL14A) における水平型四軸回折計(Satow & Iitaka, 1989^[13])を用いて格子定数の測定を行った。使用した X 線は波長 0.75031 Å に単色化した放射光である。試料の温度は Oxford 社製の換装窒素ガス吹き付け装置を用いて、設定温度 ± 0.1 K の間に制御された。格子定数は 3 4 10 反射、4 3 10 反射、4 5 6 反射および 5 4 6 反射のそれぞれ等価反射を合計 24 個 ($79^\circ < 2\theta < 92^\circ$) 用いて精密化した。

3.2.3 放射光 X 線による回折強度の測定

LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ の 300 K と 120 K における結晶学的データおよび実験条件を Table 3.1 に示す。回折強度の測定もまた高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設の BL14A に設置されている水平型四軸回折計を用いて行った。モノクロメータによって放射光から取り出した単色光は、金属の特性 X 線と比較すると波長の信頼性が劣る。そこで Si 単結晶標準試料の格子定数を放射光で測定し、文献値と比較することによって、放射光の波長を校正した。その結果、X 線回折実験に用いた X 線の波長は $\lambda = 0.80480$ Å であった。この波長は Sr 原子の K 吸収端 (0.76973 Å) を避けるために選択した。放射光の強度は、ストレージリングに陽電子を入射した直後から常に減衰し続ける。その補正係数を測定するために、試料よりも入射側に N₂-Ar ガスのイオン・チャンバーを置き入射強度をモニターした。回折 X 線の計数には強い回折

X 線も直接計数でき、受光効率が 75%の 8ch 型 APD (avalanche photodiode point detector) を使用した(Kishimoto et al. 1998^[14])。試料の温度は Oxford 社製の乾燥窒素ガス吹き付け装置を用いて、設定温度 ± 0.1 K の間に制御された。

3.3 分子軌道計算

それぞれの結晶構造における電子密度分布を調べるために、本研究では非経験的分子軌道法である DV-X α 法を用いた。SCAT プログラムパッケージ (Adachi, et. al., 1978^[15]) を用いて colquiriite 型 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 のクラスターについて計算を行った。

3.3.1 $\text{Li}_6^+\text{Ca}_3^{2+}\text{Al}_3^{3+}\text{F}_{30}^-$ および $\text{Li}_6^+\text{Sr}_3^{2+}\text{Al}_3^{3+}\text{F}_{30}^-$ クラスターの計算

X 線構造解析から得られた原子座標に基づいて、colquiriite 型構造の中から Ca 原子あるいは Sr 原子を中心として、全体で電荷が中性となるような $\text{Li}_6^+\text{Ca}_3^{2+}\text{Al}_3^{3+}\text{F}_{30}^-$ あるいは $\text{Li}_6^+\text{Sr}_3^{2+}\text{Al}_3^{3+}\text{F}_{30}^-$ クラスターモデルを用いて計算を行った。このクラスターの図を Fig. 3.4 に示す。各原子の座標は単結晶 X 線構造解析の結果から得た値を用いた。これらのクラスターにおいて各原子の初期電荷を形式電荷 (Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Al^{3+} 、 F^-) としスピン考慮、マーデルング場の考慮した条件での計算について述べる。

マーデルング場はクラスターを含む単位胞に対して各軸方向へ正負ともに 4 倍を考慮した。この計算において用いた原子軌道は、Li 原子については $1s^2 2s^0 2p^0$ 、Ca 原子については $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0 4p^0$ 、Sr 原子については $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^0$ 、Al 原子については $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 3d^0$ 、S 原子については $1s^2 2s^2 2p^6$ である。

SCF 計算の収束によって得られた分子軌道について、SCAT プログラムパッケージ

付属の周辺プログラムを用いて有効核電荷、有効共有結合電荷(bond overlap population)、軌道のエネルギー準位、電子密度分布を求めた。

3.4 結果と考察

3.4.1 格子定数

Table 3.1 に格子定数を示した。Ca 原子の半径の方が Sr 原子よりも小さいことから予測される通り、LiSrAlF₆ よりも LiCaAlF₆ の格子定数の方が小さい値となっている。それぞれの結晶に対して、温度の下降にともなって格子定数が収縮している。例外は LiSrAlF₆ の *c* 軸が 300 K で 10.2173(8)Å であるのに対し 120 K で 10.2354(8)Å となっている点で、低温でわずかに伸びている。

また回折強度の測定において、LiSrAlF₆ では温度の低下に伴って観測される反射の数が減少していた。

3.4.2 LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ の 300K、120K それぞれの構造の概要

放射光による回折強度データにもとづいて、Xtal3.7 プログラムパッケージ(Hall et. al, 1995^[16])を用いて構造解析を行った。LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ の 300 K と 120 K における各原子の座標と等方性温度因子を Table 3.2 に、異方性温度因子を Table 3.3 に示した。この構造解析では信頼度因子 (R-factor) の値が、いずれのデータについても 3%程度であり、構造決定するには十分な精度の結果であった。しかし残念ながら電子密度分布について議論するには不十分な精度である(一般に信頼度因子が 1%台の高精度であれば、実験的に得られた電子密度分布にも信頼がおける。)。そこで電子密度分布については後で述べるように、得られた構造に基づいて分子軌道計算を行って得ることとした。

この LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の結晶構造中では、どの金属原子もすべて空間群 $P\bar{3}1c$ における対称性の高い特殊位置に存在するので、その平均位置や異方性の原子変位パラメータ (温度因子) は非常に制限されている。とくに異方性温度因子は 3 軸に平行な軸まわりに等方的な対称性をもつ。唯一、F 原子だけが位置的な制限のない一般位置を占有する。そして最も大きな U_{eq} の値をもつことから証明されるように、最も大きな位置的自由度をもっている。構造中に 15 個の変数があるうち、9 個がフッ素に属している。Table 3.2 には F の原子座標の温度変化は LiCaAlF_6 と LiSrAlF_6 どちらも、最大で軸長の 0.001 までの変化であることが示されている。一方、同じ温度における LiCaAlF_6 と LiSrAlF_6 の間での違いは 10 倍、最大で軸長の 0.01 までである。

それぞれの実験から決定した異方性温度因子は Table 3.3 に示す。Li 原子を除いて、120 K における実験で得た U_{ij} は、300 K の約半分の値になっている。唯一、Li の U_{12} における傾向の違いは、この原子では原子番号が低く、質量が小さいためと考えられる。どの結晶に対しても、精密化された原子座標や異方性温度因子に、妙なふるまいは見られない。

原子間距離とそのなす角度を Table 3.4 に示した。これらの値は既往の文献と一致する (Ono et.al. 2001; Schaffers et. al. 1991^[12]; Viebahn 1971^[10])。 LiCaAlF_6 と LiSrAlF_6 における、どの Al – F 距離も、温度に対してほとんど一定である。これらの結合は、構造中で最も短く、最も強い結合である。このことは構造変化に関して、 AlF_6 八面体が堅い (動かず残る) ということを意味する。 LiSrAlF_6 における Sr – F 結合長は、 LiCaAlF_6 の Ca – F 結合よりも約 0.15 Å 長い。これは Shannon ら(1976^[17])の報告した Ca と Sr のイオン半径の違い、 Ca^{2+} イオンの 1.14 Å と Sr^{2+} イオンの 1.32 Å との差 0.18 Å に近い値である。それぞれの結合は 120 K において明らかに収縮している。Ca – F は 0.0032(7) Å、Sr – F は 0.0037(8) Å だけ収縮している。一方で Li – F 結合は、 LiCaAlF_6 では 0.0079(7) Å 収縮しており、 LiSrAlF_6 では 0.0084(8) Å 収縮している。

Table 3.4 に示した結合角の 90° からの変位は、八面体の変形の影響を反映している。それぞれの実験において $F-Al-F$ の角度は 90° からのずれが最も少ない。そして $F-Ca/Sr-F$ の角度も同様である。しかし LiF_6 の $F-Li-F$ の角度のずれは、 $LiCaAlF_6$ で約 13° 、 $LiSrAlF_6$ では約 15° である。このことから AlF_6 八面体が、この構造の骨格となっていることが言える。

3.4.3 金属フッ素八面体の構造と、その温度変化

それぞれの金属フッ素八面体を通る 3 回軸に垂直な平面に、同時に載る F 原子がなす正三角形の間の距離を、八面体の高さ「 h 」と定義する (Fig. 3.5)。Table 3.5 には、それぞれの実験における全ての金属フッ素八面体の高さ「 h 」の値を示した。 LiF_6 八面体と AlF_6 八面体が稜共有して層を形成しているので、「 h 」の値は同じ値になる。そしてそれら LiF_6 、 AlF_6 の高さは、 $LiCaAlF_6$ と $LiSrAlF_6$ どちらの構造中でも温度に対してほとんど一定である。また $LiCaAlF_6$ における CaF_6 八面体の高さは、300 K で $2.7653(13)\text{\AA}$ 、120 K で $2.7653(13)\text{\AA}$ というように、ほぼ一定である。ところが $LiSrAlF_6$ における SrF_6 八面体では、300 K における $3.0345(8)\text{\AA}$ から 120 K における $3.0450(8)\text{\AA}$ へと、温度の低下とともに高さが増加している。単位胞内に二個の SrF_6 八面体があるので、この低温での増加分の和は、 $LiSrAlF_6$ の c 軸の変化分 $0.018\text{\AA}$ とよく対応する。したがって $LiSrAlF_6$ において低温で c 軸が伸びる現象は、 SrF_6 八面体の c 軸方向への延伸が支配していると言える。このことから AlF_6 八面体が構造的に堅く、構造の骨格をなしていると考えられる。 $LiCaAlF_6$ の CaF_6 八面体の高さが変化していないのは、 $LiCaAlF_6$ の c 軸の変化分が $0.0003(13)\text{\AA}$ と、極めて小さい値であることとよく対応している。

この 3 回軸に沿った方向の八面体の高さの変化は、Megaw ら(1975^[18])によって定式化された表記を用いて、等しい辺の長さをもつ正八面体からの変位として見積もるこ

とができる。3 回軸に垂直な平面に、同時に載る F 原子同士の距離の平均を l として、等しい辺の長さをもつ正八面体の高さ h_i は、 $l \times \sqrt{2/3}$ である。したがって正八面体からの変位は、以下の式で定式化された八面体の変化 ζ によって評価することができる。

$$1 + \zeta = h / h_i = (h / l) \times \sqrt{3/2} \quad (3.1)$$

$\zeta < 0$ のとき、その八面体は 3 回軸方向につぶれており、逆に $\zeta > 0$ のときは伸びている。それぞれの金属フッ素八面体についての値を Table 3.5 に示す。これらの値から LiF_6 八面体は、どの実験結果でも約 15% つぶれている。これに対して CaF_6 および SrF_6 八面体は、それぞれおよそ 8% と 14% 伸びている。これらの値は室温から低温への変化にともなって、 LiCaAlF_6 では 0.2% しか増加していないのに対して、 LiSrAlF_6 では 0.9% も増加している。Yamaga ら(1999^[8])の電子スピン共鳴(ESR)の測定から、 Cr^{3+} によって一部の Al が置換されている LiCaAlF_6 の AlF_6 八面体は、 c 軸方向につぶれていると予測している。このことは定性的には一致しており、我々の構造解析の結果でも、およそ 2% つぶれていた。一方 LiSrAlF_6 の AlF_6 八面体も、 c 軸方向におよそ 1% つぶれていた。しかし温度変化に関しては、どちらの化合物における AlF_6 八面体も、温度の低下とともにより c 軸方向につぶれるという結果となっており、ESR の結果から予測されていた構造変化とは異なっていた。

多面体を含む構造の歪みを議論するにはさまざまな方法があるが、多面体の歪み方の目安として、多面体の頂点の座標のふるまいを調べる方法を用いる。

それぞれの金属フッ素八面体を通る 3 回軸に垂直な平面に同時に載る F 原子がなす正三角形同士の 3 回軸についてのねじれ角 (Fig. 3.6) を、八面体のねじれ角 $[\theta]$ と定義する。この θ の値は、正八面体であれば 60° となる。まず LiCaAlF_6 における CaF_6 八面体および LiSrAlF_6 における SrF_6 八面体は 300 K でも 120 K でも、ねじれ角 θ の値は 60° と一致した値となっている。このことは、これらの八面体が必ずしも正八面体というわけではなく、サイトの対称性が D_{3d} であることからの必然であり、実際これ

らの八面体はむしろ 3 回軸 (c 軸) 方向に伸びた形状をしている。そしてレーザー発振の機能に大きく寄与する AlF_6 八面体についての θ の値は、Table 3.5 に示すように LiCaAlF_6 では 300 K の 64.14° から 120 K の 64.36° へと、温度の低下とともに大きくなっている。このことから LiCaAlF_6 では低温の方が AlF_6 八面体の構造が乱れており、レーザー発振の励起寿命に寄与する遷移確率が高いと推測できる。しかし Payne らの (1989^[6]) らの報告した室温付近で励起寿命が短くなる特性とは矛盾している。

一方の LiSrAlF_6 では 300 K で 67.84° 、120 K で 67.81° であり、温度による変化が小さく、低温でねじれ角はむしろわずかに緩和していた (Fig. 3.7)。

多面体の変形を定量的に見積もる方法に、Baur ら (1974^[19]) が提案した歪み指数 (DI) がある。これは中心金属を挟む配位子の結合角についての歪み指数を求める式である。

$$DI = (\sum |\phi - \phi_i|) / n\phi_i \quad (3.2)$$

ここで ϕ はそれぞれの結合角、 ϕ_i は正多面体の結合角の理想値 (四面体であれば 109.4° 、八面体であれば 90°) そして n は結合角の数である。それぞれの化合物についての AlF_6 八面体の歪み指数値は、Table 3.5 に示すように低温で大きくなっている。これは Yamaga ら (1999^[8]) の予測とは異なっている。 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 において、 LiF_6 八面体は高温で、より歪みが大きくなっている。しかし $(\text{Ca/Sr})\text{F}_6$ 八面体は高温で、より歪みが小さくなっている。

結合角の歪み指数の値からは、 LiCaAlF_6 における AlF_6 八面体は、120 K よりも 300 K の方がより正八面体に近いと言える。一方 LiCaAlF_6 の励起寿命は低温よりも室温で小さくなっている。おそらく室温において増加した熱振動が、正八面体の対称性からの十分な平均的ズレをもたらし、ラポルテの選択則の緩和を促進しているのであろう。 LiSrAlF_6 では、温度の低下とともに熱振動が小さくなるときに構造の歪みが増大していることから、温度に依存しない励起寿命が補完的な機構でもたらされているよう

ある。

イオン性の結晶格子における構造的な異常や欠陥を見積もる方法として、Brown ら(1985^[20])は Bond Valence sum (以下 BVS) を提案した。その BVS の定義は以下の式である。

$$BVS = \sum \exp[(r_0 - r_{ij})/0.37] \quad (3.3)$$

ここで r_0 は、それぞれの陽イオン－陰イオンの結合距離についての経験的に得られた値である(Brese et. al., 1991^[21])。そして r_{ij} は陽イオンと j 番目に配位している陰イオンとの距離である。LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ における BVS の値は、公式原子価の値に近いものであった。ただし Ca 原子についての BVS の値は、Sr 原子のそれよりもわずかに小さい値であった。このことが格子定数の温度変化の違いに反映しているのかもしれない。また F 原子の BVS の値も、LiCaAlF₆ の方が LiSrAlF₆ よりも小さい値になっている。このような BVS の値の傾向は、後に述べる、分子軌道計算から得られた各原子の正味の電荷 (Net Charge) の値と同様の傾向を示していた。

3.4.4 DV-X α 法を用いた分子軌道計算の結果。

まず本研究において Ca 原子を中心とした Li⁺₆Ca²⁺₃Al³⁺₆F⁻₃₀ クラスタ (以下 LiCaAlF₆ クラスタ) と Sr を中心とした Li⁺₆Sr²⁺₃Al³⁺₆F⁻₃₀ クラスタ (以下 LiSrAlF₆ クラスタ) の二種類について、単結晶 X 線回折実験から求めた 300 K および 120 K の結晶構造に基づいて原子を配置して、それぞれの計算を行った。ところが LiCaAlF₆ クラスタ、LiSrAlF₆ クラスタとも、300 K と 120 K の計算結果に違いは見られなかった。これはあまりに構造変化が微少であるため、近似の多い分子軌道法では分解能が足りないようであった (DV-X α 法は基底関数に水素様原子軌道を用いるため、比較的に空間部分の再現精度が高い計算法であるにもかかわらず。)。このため以下では LiCaAlF₆、LiSrAlF₆ とも 120 K における構造にもとづいたクラスタ計算の結果のみに

ついて述べ、両者を比較する。

LiCaAlF₆ クラスターの SCF 計算は 30 回で収束し、最終的な電子の移動量は 0.00012e であった。収束後の各原子の正味の電荷(Net charge)は Li 原子で 0.821e、Ca 原子で 1.764e、Al 原子で 1.890e、F 原子で-0.705e となった。

LiSrAlF₆ クラスターの SCF 計算は 28 回で収束し、最終的な電子の移動量は 0.00010e であった。収束後の各原子の正味の電荷(Net charge)は Li 原子で 0.821e、Sr 原子で 1.903e、Al 原子で 1.884e、F 原子で-0.729e となった。

これらの正味の電荷(Net charge)の値は Table 3.5 に、BVS (Bond Valence Sum) と並べて示した。分子軌道計算の結果は共有結合性を考慮した値となるので、正味の電荷の値の方が BVS の値よりも小さいが、各原子ごとの傾向は同様の結果となっている。つまり Li 原子と Al 原子についての正味の電荷の値は、LiCaAlF₆ と LiSrAlF₆ で近い値となっているが、F 原子は LiSrAlF₆ の方が大きな値をもち、Ca 原子よりも Sr 原子の方が大きな電荷を持っているという結果である。したがって LiCaAlF₆ の方が共有結合性が強く、LiSrAlF₆ の方がイオン結合性が強いと推測できる。

3.4.5 理論計算より得た LiCaAlF₆ および LiSrAlF₆ の分子軌道の解釈

LiCaAlF₆ クラスターの価電子帯近傍のエネルギー準位図を Fig. 3.8 に示す。Fig. 3.8 において左側の列が計算より得られた分子軌道のエネルギー準位を表し、赤が上向きスピン、青が下向きスピンの軌道である。実線の軌道は電子に占有され、破線の軌道は空である。右側の列はそれぞれ Ca 原子の 3*p* 軌道、F 原子の 2*s* 軌道、2*p* 軌道、Al 原子の 3*s* 軌道、Li 原子の 2*s* 軌道の寄与の割合を線の幅で表している。Fig. 3.8 で特徴的なのは、価電子帯が周辺の F 原子の 2*p* 軌道で占められていることである。そして Ca 原子の 3*p* 軌道と F 原子の 2*s* 軌道のエネルギー準位が-20eV 付近にかたまって存在し、混成していることである。これら中心の Ca 原子と第一近接の F 原子の有効共

有結合電荷 (Bond Overlap Population) の値は 0.021、つまり結合次数が 0.021 の共有結合性をもっていた。

一方 LiSrAlF_6 クラスターの価電子帯近傍のエネルギー準位図を Fig. 3.9 に示す。Fig. 3.9 において右側の列はそれぞれ Sr 原子の $4p$ 軌道、F 原子の $2s$ 軌道、 $2p$ 軌道、Al 原子の $3s$ 軌道、Li 原子の $2s$ 軌道の寄与の割合を線の幅で表している。Fig. 3.9 において、価電子帯が周辺の F 原子の $2p$ 軌道で占められていることは、 LiCaAlF_6 クラスターの結果と同様である。しかし Sr 原子の $4p$ 軌道は、Ca 原子の $3p$ 軌道よりもずっと高いエネルギーを持ち、 -20eV 付近の F 原子の $2s$ 軌道とは混成していない。これら中心の Sr 原子と第一近接の F 原子の有効共有結合電荷 (Bond Overlap Population) の値は -0.022 、つまり負の値をもつので非共有結合性 (反結合性) であった。

3.4.6 理論計算より得た LiCaAlF_6 および LiSaAlF_6 の電子密度分布

分子軌道計算より得られた LiCaAlF_6 クラスターの差電子密度図を Fig. 3.10 に示した。等高線の間隔は $0.025\text{e}/\text{\AA}^3$ である。赤の等高線は正 (計算前の電子配置に対して電子が過剰)、青は負 (計算前の電子配置に対して電子が不足) を表す。この Fig. 3.10 はクラスターの中心の Ca 原子と最近接の F 原子を二つを含む面における差電子密度を表している。この Fig. 3.10 において Ca 周辺では電子不足となっており、F の周囲では Ca 原子の方向に過剰な電子が分布している。

また LiCaAlF_6 クラスターについて Al 原子を中心とした、最近接の F 原子を二つ含む面の差電子密度図を Fig. 3.11 に示した。この Fig. 3.11 でも F 原子周辺の電子密度分布は、 AlF_6 八面体の外側に偏って分布している。これらの過剰な電子は、分布の形状とエネルギー準位図から推測できる分子軌道の状態から、F 原子の $2p$ 軌道であると考えられる。 LiCaAlF_6 の構造中では AlF_6 八面体と LiF_6 八面体のなす層から、層間方向に F 原子の過剰な電子が張り出したような分布となっている。

一方の LiSrAlF_6 クラスターの電子密度分布図を Fig. 3.12 に示す。この Fig. 3.12 はクラスターの中心の Sr 原子と最近接の F 原子を二つを含む面における差電子密度を表している。この Fig. 3.12 において Sr 周辺では電子過剰となっている点が、 LiCaAlF_6 クラスターの Ca 原子の場合と逆の傾向である。また F の周囲では Sr 原子の方向に過剰な電子が分布しており、これは LiCaAlF_6 クラスターの場合と同じ傾向であるが、F 原子周辺の電子は LiSrAlF_6 クラスターの場合の方がより過剰に存在している。

LiSrAlF_6 クラスターについて Al 原子を中心とした、最近接の F 原子を二つ含む面の差電子密度図を Fig. 3.13 に示す。この Fig. 3.13 でも F 原子周辺の電子密度分布は、 AlF_6 八面体の外側に偏って分布している。これらの過剰な電子は、分布の形状とエネルギー準位図から推測できる分子軌道の状態から、F 原子の $2p$ 軌道であると考えられる。したがって LiSrAlF_6 の構造中でも AlF_6 八面体と LiF_6 八面体のなす層から、層間方向に F 原子の過剰な電子が張り出したような分布となっている。

以上の LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の電子密度を比較すると、F 原子周囲の電子密度分布が Ca 原子あるいは Sr 原子方向、つまり AlF_6 八面体と LiF_6 八面体のなす層から、層間方向に過剰な電子が張り出したような分布となっている点が共通している。一方 Ca 原子周辺は電子不足、Sr 原子周辺では電子過剰となっている点では大きく異なる。また F 原子周辺の過剰な電子の密度分布のピークが、 LiSrAlF_6 クラスターでより高い。これは Table 3.5 に示す正味の電荷 (Net Charge) や Bond Valence Sum (VBS) における傾向とよく一致している。

このような分子軌道計算の結果から、 LiSrAlF_6 において低温の c 軸長が伸びる現象は、 LiSrAlF_6 結晶の方がイオン性が高いために F 原子が過剰な電子を多くもち、その電子が AlF_6 八面体と LiF_6 八面体のなす層から層間方向に分布しているため、層間の静電反発によって引き起こされると考えられる。とくに Sr–F 間の距離は低温で収縮しているので、それによる静電反発を緩和するため、 SrF_6 八面体の形状が低温で細く

なりながら c 軸方向に伸びるという変形をしている (Fig. 3.14)。

3.4.7 まとめ

LiSrAlF_6 の c 軸を除いて、いずれの格子定数も、300 K から 120 K への温度の低下とともに短縮していた。 LiSrAlF_6 の c 軸は、300 K での 10.2173(8) Å から 120 K での 10.2354(8) Å へと、低温側で有意に伸びていた。

構造解析の結果からは、 LiCaAlF_6 における AlF_6 八面体は、120 K よりも 300 K の方がより正八面体に近いと言える。一方 LiCaAlF_6 の励起寿命は低温よりも室温で小さくなっている。室温において増加した熱振動が、正八面体の対称性からの十分な平均的ズレをもたらし、ラポルテの選択則の緩和を促進していると推測した。一方 LiSrAlF_6 では、温度の低下とともに熱振動が小さくなるときに構造の歪みが増大していることによって、温度に依存しない励起寿命がもたらされていると考えられる。

分子軌道計算から、 LiSrAlF_6 において低温の c 軸長が伸びる現象は、 LiSrAlF_6 結晶の方がイオン性が高いために F 原子がより過剰な電子をもち、その電子が AlF_6 八面体と LiF_6 八面体のなす層から層間方向に分布しているため、層間の静電反発によって引き起こされることが考えられる。とくに Sr–F 間の距離は低温で収縮している、それによる静電反発を緩和するため、 SrF_6 八面体の形状が低温で細くなりながら c 軸方向に伸びるという変形をしている (Fig. 3.14)。

参考文献

- [1] S. A. Payne, L. L. Chase, H. W. Newkirk, L. K. Smith, *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 2243-2252 (1988)
- [2] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, H. W. Newkirk, *J. App. Phys.*, **66**, 1051-1056 (1989)
- [3] M. Stalder., B. H. T. Chai and M. Bass, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 216-218 (1991)
- [4] M. A. Dubinskii, V. V. Semashko, A. K. Naumov, R. Y. Abdulsabirov and S. L. Korableva, *Laser Phys.* **3**, 216-217 (1993)
- [5] H. W. H. Lee, S. A. Payne, L. L. Chase, *Phys. Rev.*, **B39**, 8906-8914(1989)
- [6] S. A. Payne, L. L. Chase, G. D. Wilke, *J. Lumin.*, **44**, 167-176 (1989)
- [7] M. Stalder, M. Bass, B. H. T. Chai, *J. Opt. Soc. Am.*, **B9**, 2271-2273 (1992)
- [8] M. Yamaga, B. Henderson, K. Holliday, T. Yoshida, M. Fukui, K. Kindo, *J. Pys. :Condens. Matter*, **11**, 10449-10510 (1999)
- [9] K. I., Schaffers and D. A. Keszler, *Acta. Cryst.*, **C47**, 18-20 (1991)
- [10] V. W. Viebahn, *Z. anorg. allg. Chem.*, **386**, 335-339 (1971)
- [11] N. B. Bolotina, B. A. Maksimov, V. I. Simonov, S. I. Derzhavin, T. V. Uvarova and V. V. Apollonov, *Kristallografia*, **38**, 43-50 (1993)
- [12] Y. Ono, K. Nakano, K. Shimamura, T. Fukuda and T. Kajitani, *J. Crystal. Growth*, **229**, 505-509 (2001)
- [13] Y. Satow and Y. Iitaka: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2390-2393 (1989)
- [14] S. Kishimoto, N. Ishizawa and T.P. Vaalsta: *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 384-391 (1998)
- [15] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, *J Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875-883 (1978)
- [16] S. R. Hall, G. S. D. King and J. M. Stewart, *Xtal 3.4 User's Manual* (1995)
- [17] R. D. Shannon, *Acta. Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976)

- [18] H. D. Megaw and C. N. Darlington, *Acta. Cryst.*, **A31**, 161-173 (1975)
- [19] W. H. Baur, *Acta Cryst.* **B30**, 1195-1215 (1974)
- [20] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**, 244-247 (1985)
- [21] N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta. Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991)

参考図書

International Table for Crystallography vol. A space-group Symmetry,

edited by T. Hahn, International Union of Crystallography (1992)

小林喬郎, 固体レーザー, 日本分光学会

大津元一, 入門レーザー, 裳華房

足立裕彦, 量子材料化学入門, 三共出版

足立裕彦, 岩沢美佐子, DV-X α 法による電子状態計算, 三共出版

足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎, 金属材料の量子化学と量子合金設計, 三共出版

小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆, はじめての電子状態計算, 三共出版

Table 3.1. Crystal data and experimental conditions.

	LiCaAlF ₆ 300K	LiCaAlF ₆ 120K	LiSrAlF ₆ 300K	LiSrAlF ₆ 120K
Size (μm ³)	17.4×15.4×7.7	←	17.4×17.4×9.7	←
Lattice parameters				
<i>a</i> (Å)	5.0081(2)	4.9952(2)	5.0848(1)	5.0692(1)
<i>c</i> (Å)	9.6433(13)	9.6430(13)	10.2173(8)	10.2354(8)
Space group	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1c$
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D</i> (gcm ⁻³)	2.981	2.996	3.419	3.434
Absorption coefficient (cm ⁻¹)	23.69	23.80	28.67	28.80
Sinθ/λ _{MAX}	1.126	1.126	1.126	1.126
Radiation	SR	SR	SR	SR
Wavelength (Å)	0.8048	0.8048	0.8048	0.8048
2θ range (°)	1 - 130	1 - 130	1 - 130	1 - 130
Measured area	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	0 ≤ <i>l</i> ≤ 22	0 ≤ <i>l</i> ≤ 22	0 ≤ <i>l</i> ≤ 24	0 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections				
measured	5117	5315	5917	5870
independent [<i>F</i> >3σ(<i>F</i>)]	614	627	725	740
<i>R_F</i>	0.0322	0.0211	0.0328	0.0354
<i>R_{wF}</i>	0.0353	0.0209	0.0316	0.0313

Table 3.2. Fractional atomic coordinates and isotropic atomic displacement parameters.

Atom	Site		LiCaAlF ₆ 300K	LiCaAlF ₆ 120K	LiSrAlF ₆ 300K	LiSrAlF ₆ 120K
Li	2c (1/3 2/3 1/4)	U _{eq} (Å ²)	0.015(2)	0.012(2)	0.021(2)	0.011(2)
Ca / Sr	2b (0 0 0)	U _{eq} (Å ²)	0.0083(1)	0.00495(7)	0.01137(8)	0.00556(8)
Al	2d (2/3 1/3 1/4)	U _{eq} (Å ²)	0.0069(2)	0.0045(1)	0.0092(2)	0.0049(3)
F	12i	x	0.3767(2)	0.3764(1)	0.3880(2)	0.3868(2)
		y	0.0310(2)	0.0300 (1)	0.0317(2)	0.0305(2)
		z	0.14336(7)	0.14338(4)	0.14850(6)	0.14874(6)
		U _{eq} (Å ²)	0.0121(3)	0.0071(2)	0.0176(4)	0.0090(3)

Table 3.3. Anisotropic atomic displacement parameters.

	$U_{11} (\text{\AA}^2)$	$U_{22} (\text{\AA}^2)$	$U_{33} (\text{\AA}^2)$	$U_{12} (\text{\AA}^2)$	$U_{13} (\text{\AA}^2)$	$U_{23} (\text{\AA}^2)$
Li						
LiCaAlF ₆ 300K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.022(2)	0.0062(8)	0	0
LiCaAlF ₆ 120K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.013(1)	0.0054(5)	0	0
LiSrAlF ₆ 300K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.025(2)	0.0098(9)	0	0
LiSrAlF ₆ 120K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.014(2)	0.0049(8)	0	0
Ca / Sr						
LiCaAlF ₆ 300K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.0071(1)	0.00445(4)	0	0
LiCaAlF ₆ 120K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.00492(7)	0.00248(2)	0	0
LiSrAlF ₆ 300K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.00897(7)	0.00628(3)	0	0
LiSrAlF ₆ 120K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.00534(7)	0.00283(3)	0	0
Al						
LiCaAlF ₆ 300K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.0076(2)	0.00330(8)	0	0
LiCaAlF ₆ 120K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.0056(2)	0.00195(5)	0	0
LiSrAlF ₆ 300K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.0107(2)	0.00424(8)	0	0
LiSrAlF ₆ 120K	2U ₁₂	2U ₁₂	0.0065(2)	0.00206(8)	0	0
F						
LiCaAlF ₆ 300K	0.0116(2)	0.0098(2)	0.0130(2)	0.0040(2)	-0.0049(2)	-0.0017(2)
LiCaAlF ₆ 120K	0.0066(1)	0.0059(1)	0.0082(1)	0.0026(1)	-0.0022 (1)	-0.0006(1)
LiSrAlF ₆ 300K	0.0167(3)	0.0130(3)	0.0194(2)	0.0048(2)	-0.0084(2)	-0.0016(2)
LiSrAlF ₆ 120K	0.0084(2)	0.0067(3)	0.0103(2)	0.0026(2)	-0.0037(2)	-0.0005(2)

Table 3.4. Selected interatomic bondlengths (Å) and angles (°).

	LiCaAlF ₆ 300K	LiCaAlF ₆ 120K	LiSrAlF ₆ 300K	LiSrAlF ₆ 120K
Li – F (Å)	2.0095(7) × 6	2.0016(4) × 6	2.0205(7) × 6	2.0121(8) × 6
Ca/Sr– F (Å)	2.2807(7) × 6	2.2775(4) × 6	2.4294(8) × 6	2.4257(8) × 6
Al – F (Å)	1.8055(7) × 6	1.8053(4) × 6	1.8062(8) × 6	1.8071(8) × 6
Al – Ca/Sr (Å)	3.7646(2) × 6	3.7588(2) × 6	3.8914(1) × 6	3.8876(1) × 6
F – F /LiF ₆ (Å)	2.9903(7) × 6	2.9746(4) × 6	3.0034(8) × 6	2.9873(8) × 6
F – F /LiF ₆ (Å)	2.4825(7) × 3	2.4791(4) × 3	2.4480(8) × 3	2.4478(8) × 3
F – F /LiF ₆ (Å)	2.8984(7) × 3	2.8892(4) × 3	2.9760(8) × 3	2.9614(8) × 3
F – F /(Ca/Sr)F ₆ (Å)	3.1419(7) × 6	3.1347(4) × 6	3.2864(8) × 6	3.2706(8) × 6
F – F /(Ca/Sr)F ₆ (Å)	3.3069(7) × 6	3.3048(4) × 6	3.5789(8) × 6	3.5830(8) × 6
F – F /AlF ₆ (Å)	2.5703(7) × 6	2.5701(4) × 6	2.5613(8) × 6	2.5642(8) × 6
F – F /AlF ₆ (Å)	2.4825(7) × 3	2.4791(4) × 3	2.4480(8) × 3	2.4478(8) × 3
F – F /AlF ₆ (Å)	2.5910(7) × 3	2.5936(4) × 3	2.6506(8) × 3	2.6504(8) × 3
F – Li – F (°)	96.15(3) × 6	95.98(2) × 6	96.02(3) × 6	95.86(3) × 6
	92.30(3) × 3	92.39(2) × 3	94.86(3) × 3	94.77(3) × 3
	76.29(3) × 3	76.53(2) × 3	74.58(4) × 3	74.93(3) × 3
F – (Ca/Sr) – F (°)	92.93(3) × 6	93.03(2) × 6	94.88(3) × 6	95.22(3) × 6
	87.07(3) × 6	86.97(2) × 6	85.12(3) × 6	84.78(3) × 6
F – Al – F (°)	90.76(4) × 6	90.77(2) × 6	90.31(4) × 6	90.38(4) × 6
	91.71(4) × 3	91.84(2) × 3	94.40(4) × 3	94.33(4) × 3
	86.86(4) × 3	86.73(2) × 3	85.33(4) × 3	85.26(4) × 3

Table 3.5. Characteristic parameters.

	LiCaAlF ₆ 300K	LiCaAlF ₆ 120K	LiSrAlF ₆ 300K	LiSrAlF ₆ 120K
BVS :Li	1.0470	1.0690	1.0190	1.0417
Net Charge :Li	0.82014	0.82088	0.81734	0.82142
<i>h</i> :LiF ₆ (Å)	2.0563	2.0563	2.0741	2.0727
1+ ζ :LiF ₆	0.8424	0.8466	0.8466	0.8496
θ :LiF ₆ (°)	72.51	72.45	75.96	75.64
DI :F-Li-F	7.864×10^{-2}	7.728×10^{-2}	8.978×10^{-2}	8.767×10^{-2}
BVS :Ca/Sr	1.8527	1.8677	2.0129	2.0337
Net Charge :Ca/Sr	1.76294	1.76380	1.90362	1.90320
<i>h</i> :(Ca/Sr)F ₆ (Å)	2.7653	2.7652	3.0345	3.0450
1+ ζ :(Ca/Sr)F ₆	1.0779	1.0805	1.1316	1.1405
θ :(Ca/Sr)F ₆ (°)	60	60	60	60
DI :F-(Ca/Sr)-F	3.256×10^{-2}	3.367×10^{-2}	5.422×10^{-2}	5.800×10^{-2}
BVS :Al	2.9943	2.9957	2.9949	2.9976
Net Charge :Al	1.89026	1.89022	1.88748	1.88400
<i>h</i> :AlF ₆ (Å)	2.0563	2.0563	2.0741	2.0727
1+ ζ :AlF ₆	0.9803	0.9800	0.9923	0.9899
θ :AlF ₆ (°)	64.14	64.36	67.84	67.81
DI :F-Al-F	1.769×10^{-2}	1.847×10^{-2}	2.692×10^{-2}	2.731×10^{-2}
BVS :F	0.9823	0.9887	1.0045	1.0105
Net Charge :F	-0.70460	-0.70486	-0.73184	-0.72878

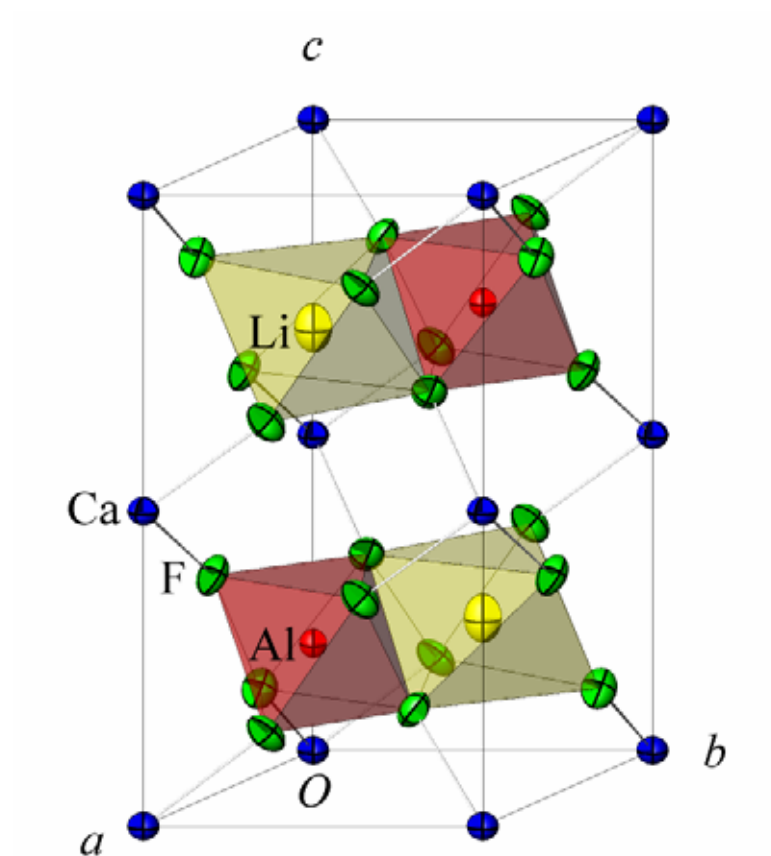


Fig. 3.1. The structure of LiCaAlF_6 at 300K with Ca (blue), Al (red), Li (yellow) and F atoms (green).

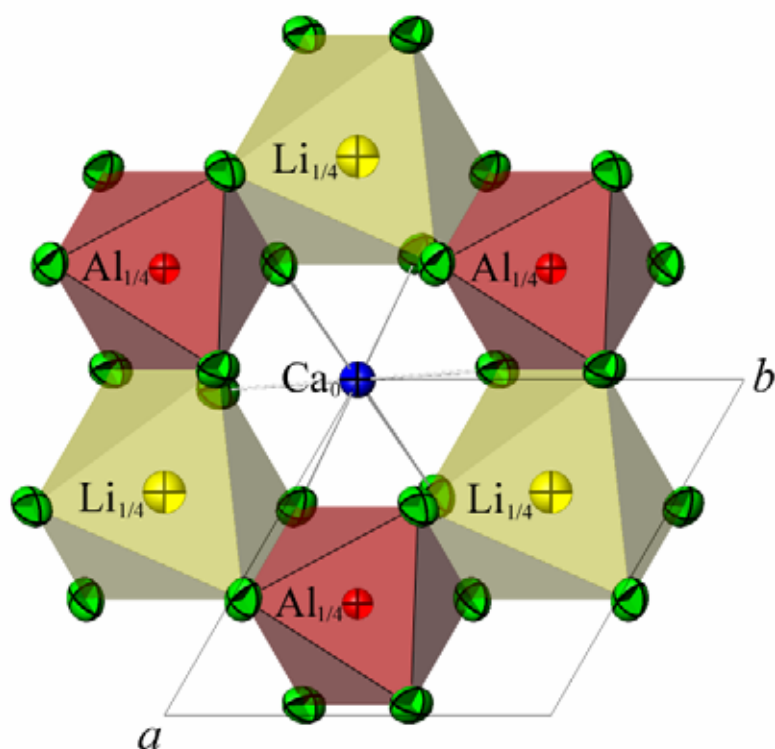


Fig. 3.2. Colquiriite structure; *c*-axis projection of LiCaAlF_6 at 300K. AlF_6 (red) and LiF_6 (yellow) octahedra share edges. The CaF_6 octahedron share corners with AlF_6 and LiF_6 octahedra.

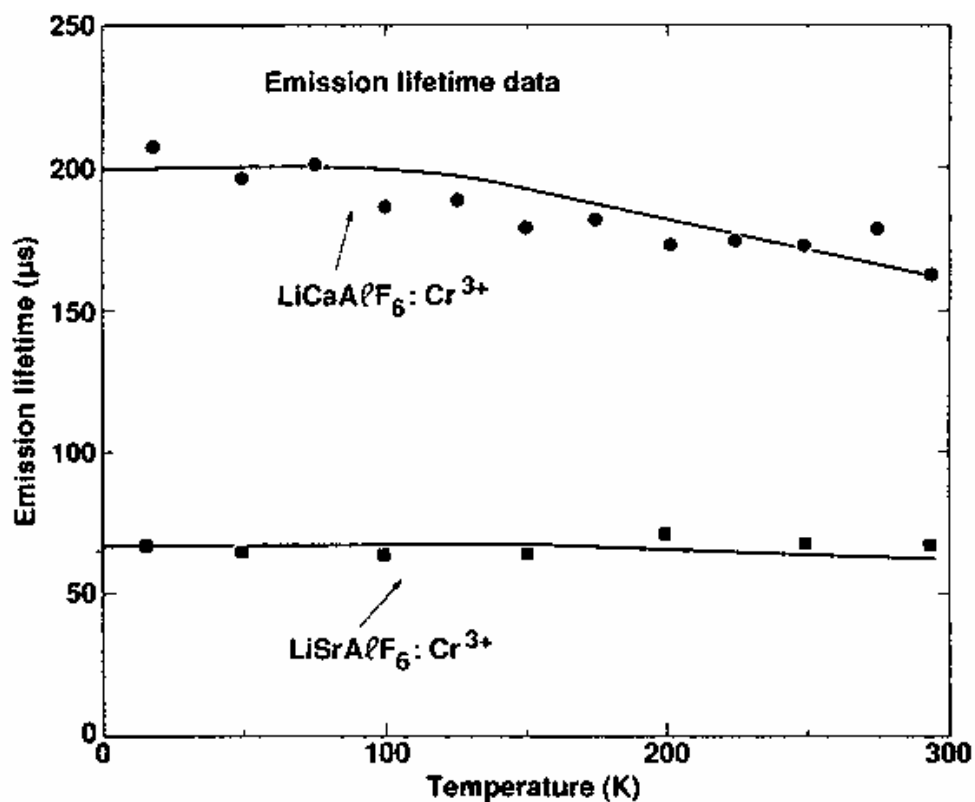


Fig. 3.3. Emission lifetime ($\tau/\mu\text{s}$) versus temperature (T/K) for LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 (after Payne et. al., 1989^[6]). Circles and rectangles indicate LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 , respectively.

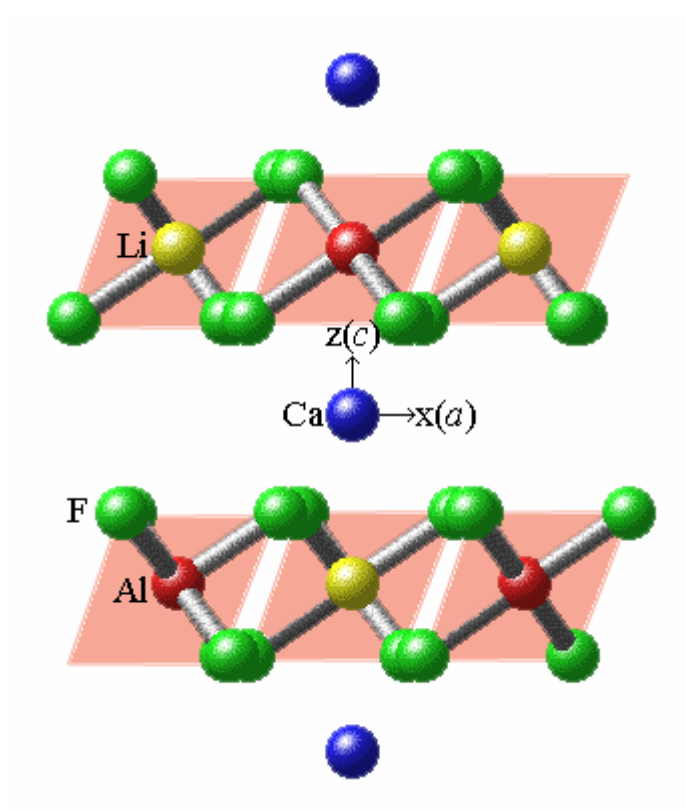


Fig. 3.4. $\text{Li}^+_6\text{Ca}^{2+}_3\text{Al}^{3+}_6\text{F}^-_{30}$ cluster model with Li^+ ions (yellow), Ca^{2+} ions (blue), Al^{3+} ions (red) and F^- ions (green).

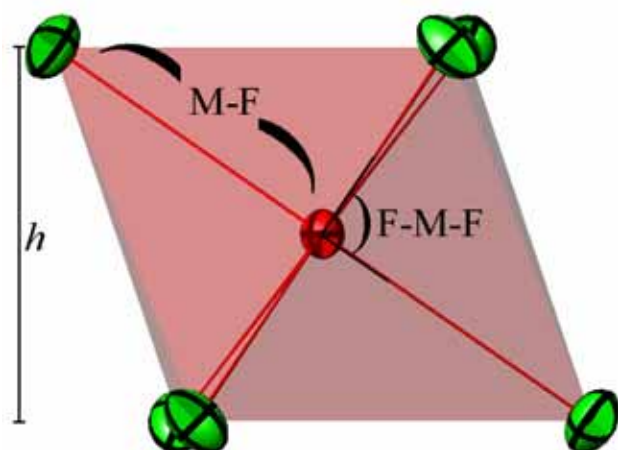


Fig. 3.5. Definition of h . The “ h ” is a height of octahedron along the c -axis direction, M-F is a bond length, F-M-F is a bond angle.

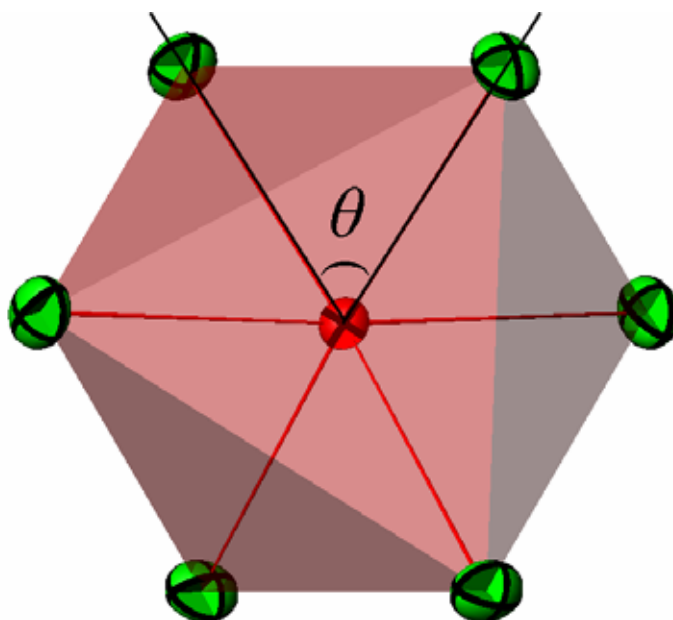


Fig. 3.6. Definition of θ . The “ θ ” is a rotation angle of octahedron around the c -axis.

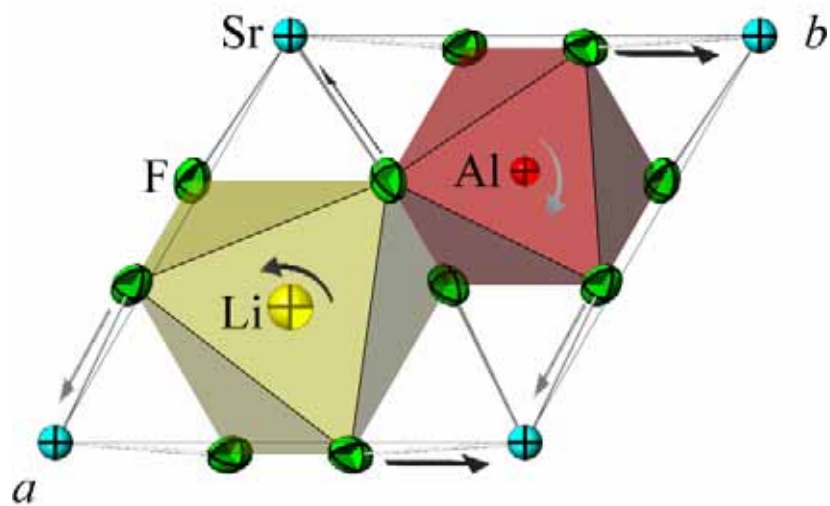


Fig. 3.7. Distortions of AlF_6 octahedron (red) and LiF_6 octahedron (yellow) at 300K and 120K.

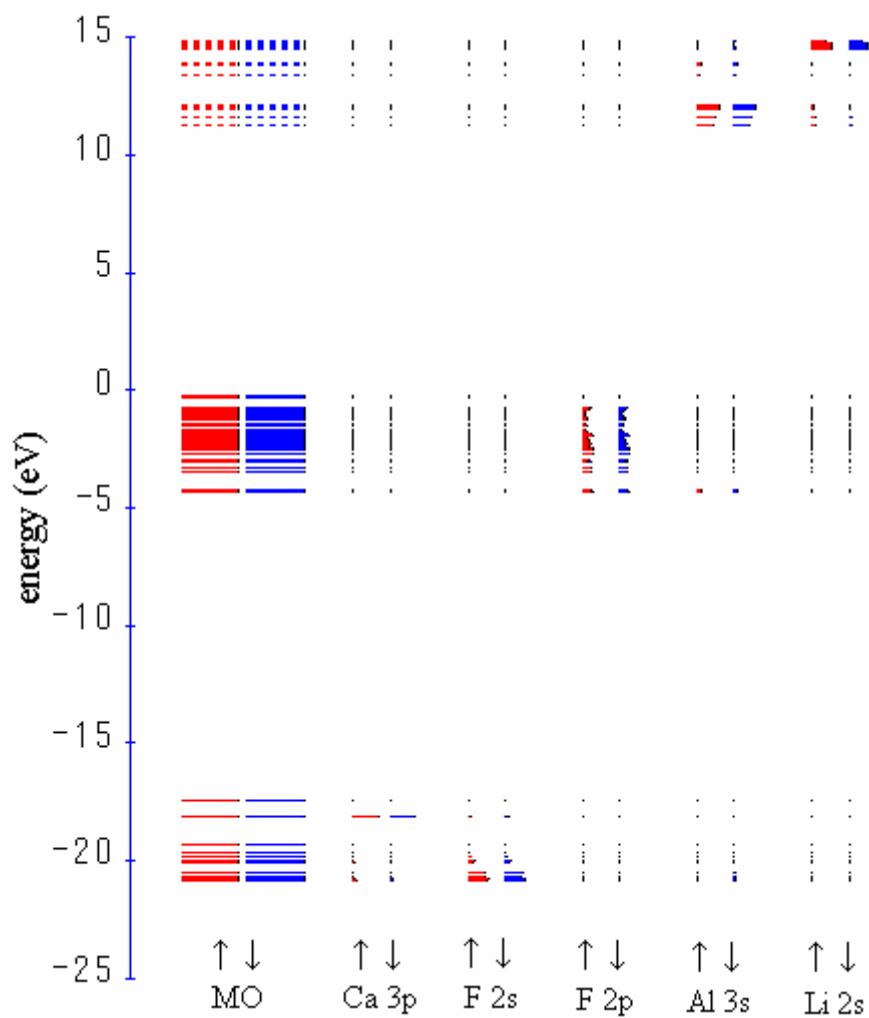


Fig. 3.8. Level structure of molecular orbitals of Ca centered LiCaAlF_6 cluster (leftmost), and their population diagram (right).

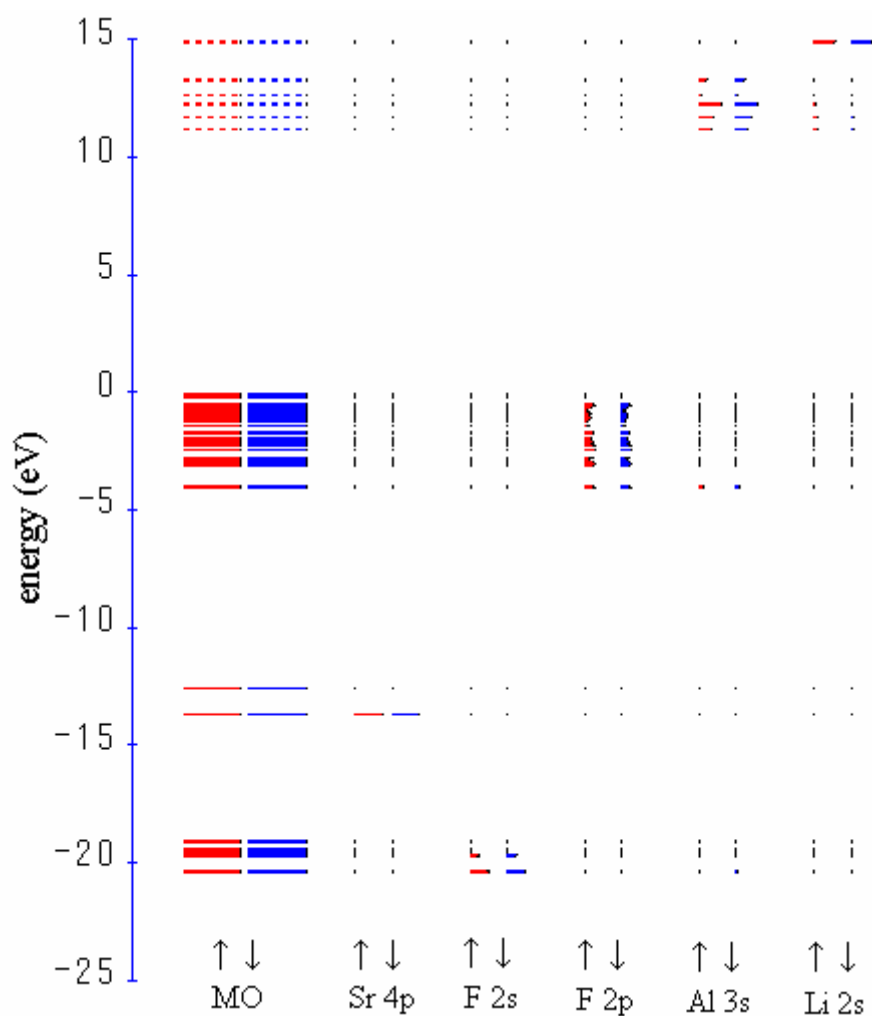


Fig. 3.9. Level structure of molecular orbitals of Sr centered LiSrAlF_6 cluster (leftmost), and their population diagram (right).

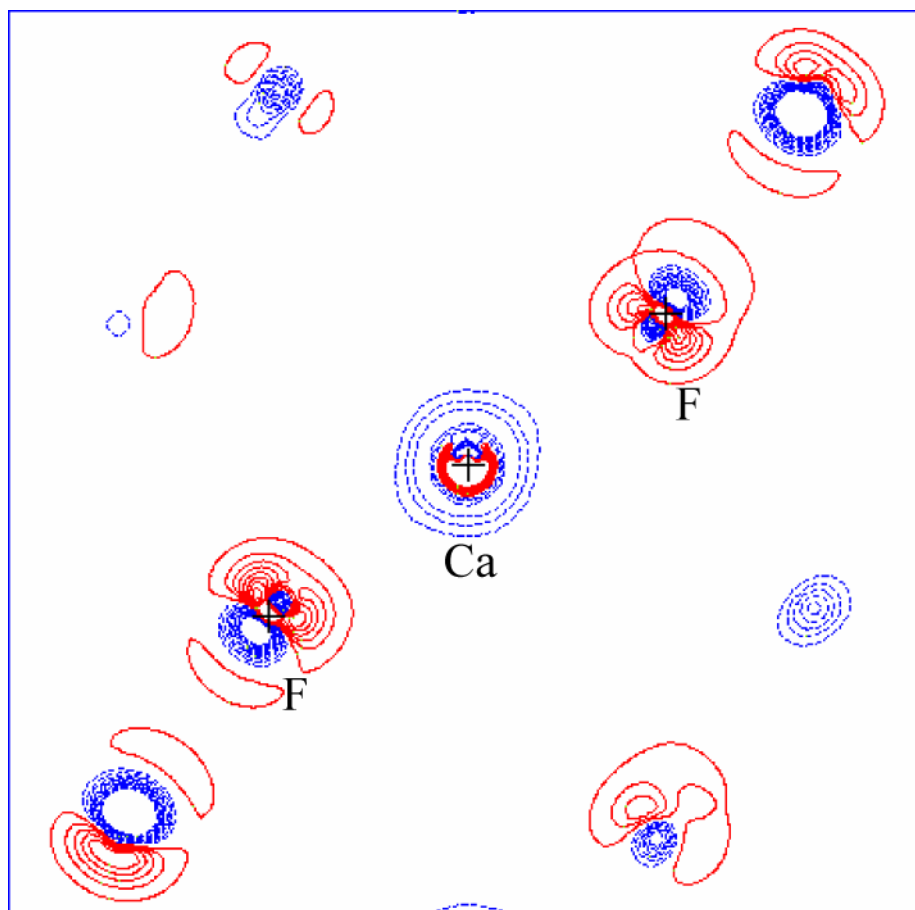


Fig. 3.10. Difference charge density map for LiCaAlF_6 cluster in the section including Ca atom and F atoms obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

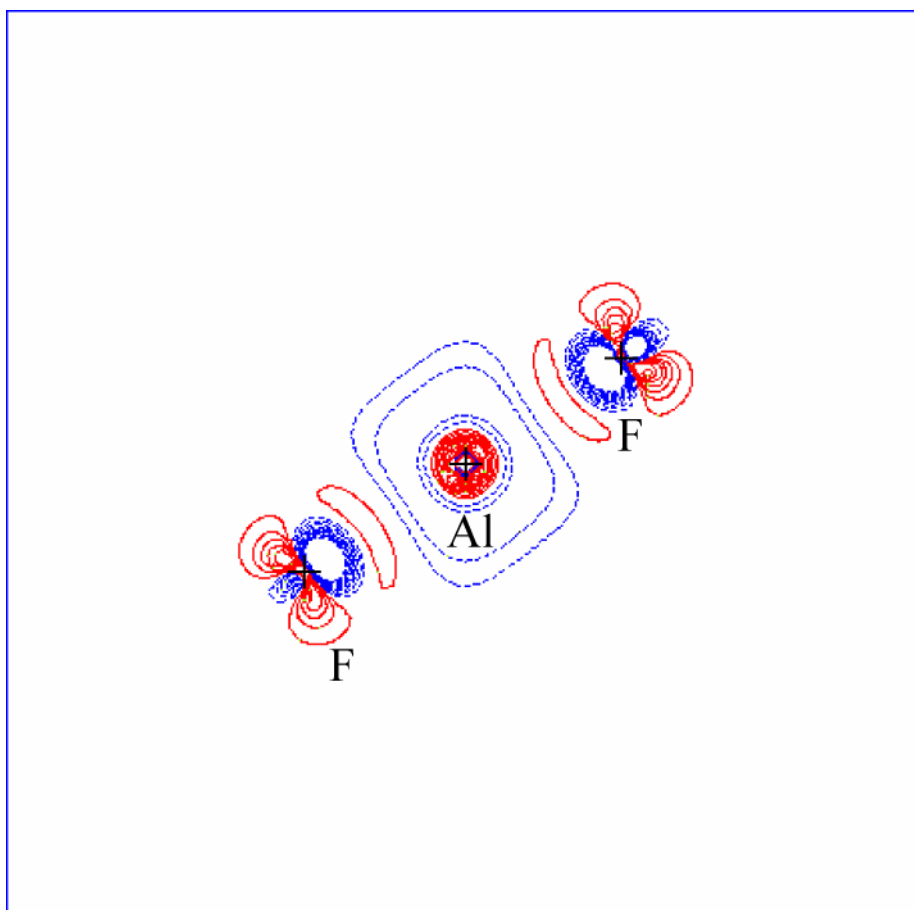


Fig. 3.11. Difference charge density map for LiCaAlF₆ cluster in the section including Al atom and F atoms obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

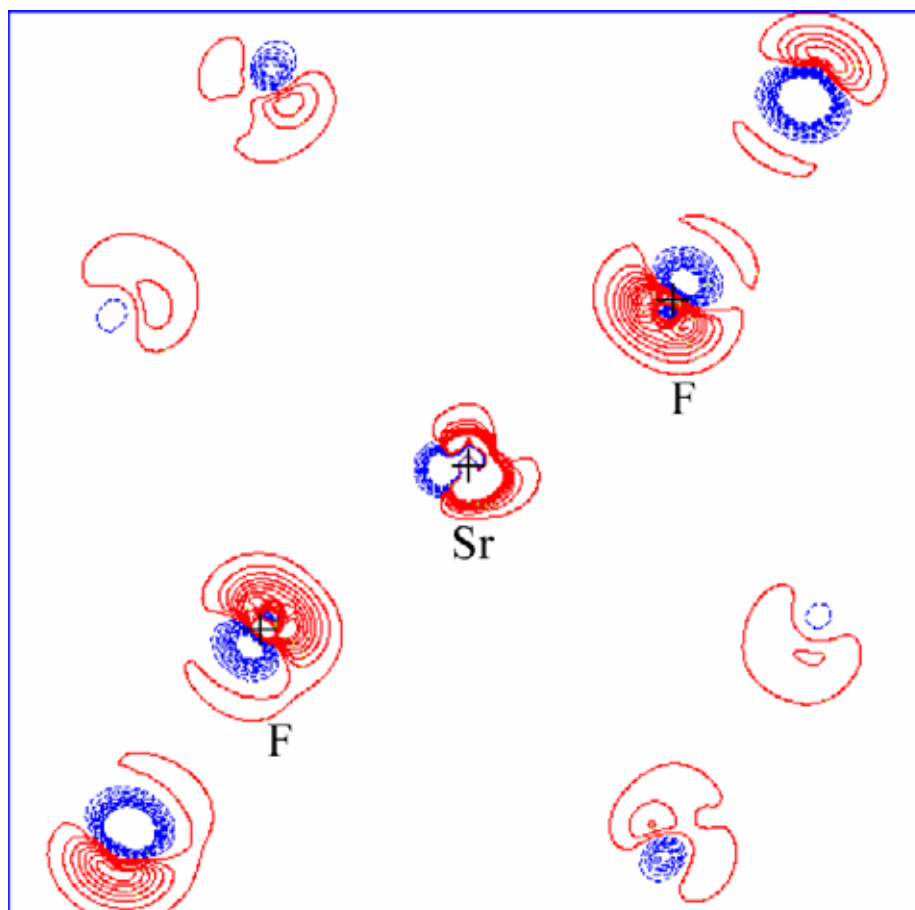


Fig. 3.12. Difference charge density map for LiSrAlF_6 cluster in the section including Sr atom and F atoms obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

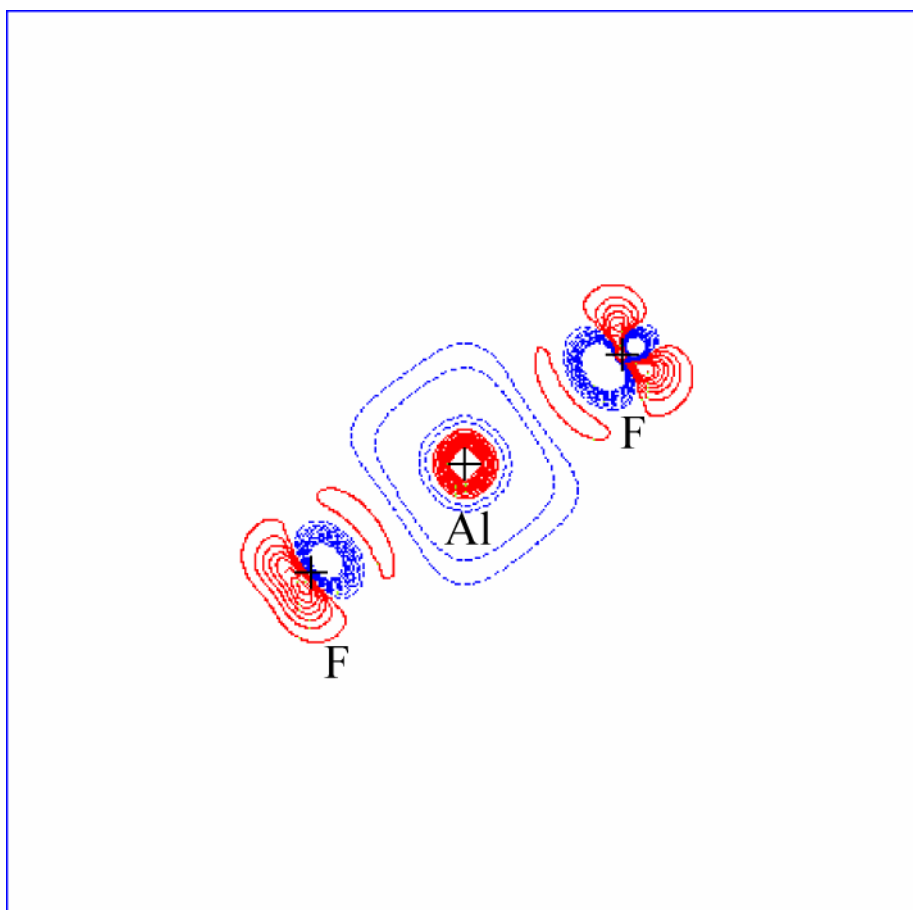


Fig. 3.13. Difference charge density map for LiSrAlF₆ cluster in the section including Al atom and F atoms obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

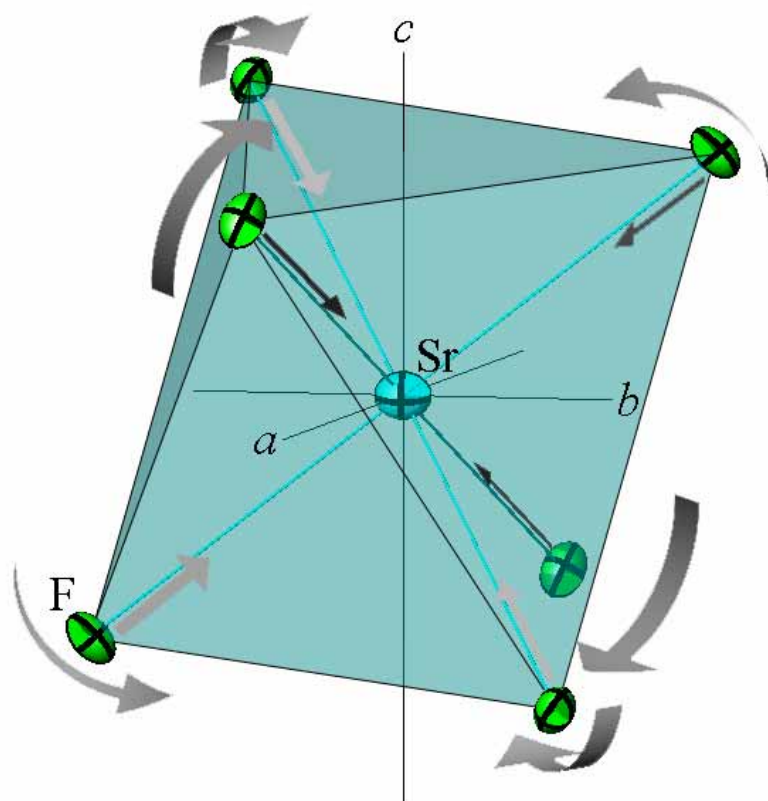


Fig. 3.14. Distortion of SrF_6 octahedron in LiSrAlF_6 from 300K to 120K.

第 4 章

$\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ 固溶体結晶の 構造の温度変化

第4章 $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6$ 固溶体結晶の構造の温度変化

4.1 本研究の背景および目的

4.1.1 Colquiriite 型の固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の物性に関する既往の研究

第3章で述べた LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の間の組成をもつ固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ (LiSCAF) もまた Colquiriite 型構造をもち、波長可変レーザーホスト材料として期待されている化合物結晶である。レーザー発振は Al サイトに Cr^{3+} を添加した場合に近赤外領域、750～1000nm の領域で発光する。この物質は LiCaAlF_6 結晶の機械的強度と、 LiSrAlF_6 結晶の広いレーザー発振波長という特性を合わせ持たせるために、Chai ら (1992^[1]) によって開発されたものである。その報告において、Ca と Sr の組成比が 2:8 であるのは、Czochralski (引き上げ) 法で合成する際にクラック無しに得られる組成比がこの 2:8 のみであったためと述べられている (Holliday et. al., 1998^[2])。この組成は、融液と結晶の組成が一致したコングルエントメルト組成で、この $\text{Li}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{AlF}_6$ 系の固溶体では融点が最低となっている (Chai et. al., 1992^[1])。

また電子スピン共鳴 (ESR) の測定から、 Cr^{3+} によって一部の Al が置換されている $\text{Cr}^{3+}:\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の AlF_6 八面体は、 LiCaAlF_6 や LiSrAlF_6 と異なり、室温においても低温においても、ほとんど変形せず正八面体に近い形状であると推測されている (Yamaga et. al., 1999^[3])。

4.1.2 Colquiriite 型の固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の構造に関する既往の研究

$\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の結晶構造は、低温も室温も報告されていない。しかし LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 と同形であり、第3章の Fig. 3.1 および Fig. 3.2 に示すような三方晶の空間群 $P\bar{3}1c$ であろうと推測されている (Viebahn, 1971^[4]; Schaffers et. al., 1991^[5]; Bolotina et. al, 1993^[6]; Ono et. al., 2001^[7])。

第 3 章で述べたように、固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の端成分のひとつである LiCaAlF_6 は室温から低温への温度変化に対してほとんど構造変化せず全体的に縮んでいるのに対して、もうひとつの LiSrAlF_6 では低温で c 軸が伸びるという特異なものである。

4. 1. 3 本研究の目的

レーザー材料として知られている固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ についての構造はまったく報告されていない。おそらく LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 と同型の結晶構造をもつ化合物であると予測されるが、第 3 章で述べたように LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の低温から室温にかけての温度変化にともなく構造の変化は異なっていた。そこで本研究では $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ について、室温および低温において単結晶 X 線回折実験を行い、それぞれの構造を決定する。そして得られた構造と LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の構造との関係を考察する。

4. 2 単結晶 X 線構造解析による室温および低温の結晶構造の実測

高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 BL14A に設置されている水平型四軸回折計と本研究室に設置されている Rigaku 社製 AFC5 四軸回折計を用いて、 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ 単結晶の回折強度収集を行った。このデータについて構造解析プログラム Xtal3.7 を用いて解析し、結晶構造を決定した。

4. 2. 1 試料の準備

測定に用いられた $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ 単結晶は、秋田大学工学資源学部の小玉展宏教授より提供されたものである。この試料はフッ化リチウム (LiF)、フッ化カルシウム

(CaF₂)、フッ化ストロンチウム (SrF₂) そしてフッ化アルミニウム (AlF₃) を出発物質として Czochralski (引き上げ) 法で合成された。得られた単結晶を粉碎し、ボンド法で球形に整形した直径 180 μm の試料と、約 80 μm の試料を準備した。この他に直径 100 μm の試料について、イメージングプレート (IP) 回折計を用いて結晶性および空間群の確認を行った。IP の画像から、結晶が双晶ではなく、結晶性も良好であると判断した。これらの試料について EDAX 社製 EAGLE μ-Probe を用いてエネルギー分散型の蛍光 X 線分析を行ってみたところ、不純物によるスペクトルは観測されなかった。

4. 2. 2 放射光 X 線による格子定数の測定

高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設ビームライン 14A (以下 BL14A) に設置されている水平型四軸回折計 (Satow & Iitaka, 1989^[8]) を用いて室温 (300 K) および 120 K における格子定数の測定を行った。使用した X 線は波長 0.75031 Å の放射光である。試料の温度は Oxford 社製の乾燥窒素ガス吹き付け装置を用いて、設定温度 ±0.1 K の間に制御された。格子定数は 3 4 10 反射、4 3 10 反射、4 5 6 反射および 5 4 6 反射のそれぞれ等価反射、合計 24 個 (79 ° < 2 θ < 92 °) を用いて精密化した。

4. 2. 3 実験室系光源による室温での回折強度の測定

Li(Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlF₆ の室温における結晶学的データおよび実験条件を Table 4.1 に示す。回折強度の測定は本研究室に設置されている Rigaku 社製の四軸回折計を用いて行った。実験に用いた X 線は回転対陰極を用いた Ag-Kα 線で、波長は λ = 0.560834 Å である。出力は 50kV、180mA で用いた。回折 X 線の計数にはシンチレーション・カウンタを用い、強度の強い回折線に対しては入射側アッテネータを用いて強度を和らげ、積分強度を算出する段階で補正を行った。

4.2.4 放射光 X 線による低温での回折強度の測定

$\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の 120 K における結晶学的データおよび実験条件もまた Table 4.1 に示す。回折強度の測定は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設の BL14A に設置されている水平型四軸回折計を用いて行った。

モノクロメータによって放射光から取り出した単色光は、金属の特性 X 線と比較すると波長の信頼性が劣る。そこで Si 単結晶標準試料の格子定数を放射光で測定し、文献値と比較することによって、放射光の波長の値を校正した。その結果、X 線回折実験に用いた X 線の波長は $\lambda = 0.75031 \text{ \AA}$ であった。放射光の強度は、ストレージリングに陽電子を入射した直後から常に減衰し続ける。その補正係数を測定するために、試料よりも入射側に $\text{N}_2\text{-Ar}$ ガスのイオン・チャンバーを置き入射強度をモニターした。回折 X 線の計数には強い回折 X 線も直接計数でき、受光効率が 75% の 8ch 型 APD (avalanche photodiode point detector) を使用した (Kishimoto et al. 1998^[9])。試料の温度は Oxford 社製の乾燥窒素ガス吹き付け装置を用いて、設定温度 $\pm 0.1 \text{ K}$ の間に制御された。

4.3 結果と考察

4.3.1 格子定数

Table 4.1 に $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の 300 K と 120 K における格子定数を示した。この $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ でも温度の下降にともなって a 軸は収縮している。そして c 軸は 300 K で $10.0981(6) \text{ \AA}$ であるのに対し 120 K で $10.1107(7) \text{ \AA}$ となっており、低温でわずかに伸びている。

Fig. 4.1 および Fig. 4.2 は Sr 原子の含有率を横軸にとり、第 3 章で述べた LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の結果も含めて、それぞれの a 軸長および c 軸長の変化を表すグラ

フである。300 K から 120 K へ移行するときに、どの物質の a 軸も約 0.05 Å だけ収縮している。しかし Sr 原子の含有率に対する変化は一次関数ではないようである。一方 Fig. 4.2 から c 軸は Sr 原子を含まない LiCaAlF_6 は温度の変化に対して変化がほとんど変化せず、Sr 原子を含む物質は低温で伸びていた。この c 軸の低温での伸び幅は Sr 原子の含有率と比例している。また c 軸長と Sr 原子の含有率の関係も線形であった。

4. 3. 2 固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の室温、120K それぞれの構造の概要

それぞれ放射光および実験室系光源による回折強度データにもとづいて、Xtal3.7 プログラムパッケージ (Hall et. al, 1995^[16]) を用いて構造解析を行った。固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の室温および 120 K における各原子の座標と等方性温度因子を Table 4.2 に、異方性温度因子を Table 4.3 に示す。この構造解析では信頼度因子 (R-factor) の値が、室温のデータについては 1.8% 程度であり、構造を決定するには十分な精度の結果であった。しかし残念ながら電子密度分布について議論するには十分な精度である (一般に信頼度因子が 1% 前後の高精度であれば、実験的に得られた電子密度分布にも信頼がおける)。一方、低温のデータについては信頼度因子が 1.3% 程度と非常に精度の高い解析を行うことができた。このため実験的に得られる電子密度分布については、低温の結果についてのみ述べる。

この $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の結晶構造中では、どの金属原子もすべて空間群 $P\bar{3}1c$ における対称性の高い特殊位置に存在するので、その原子位置や異方性原子変位パラメータ (温度因子) の自由度は非常に制限されている。とくに異方性温度因子は 3 回軸に平行な軸のまわりに等方的な対称性をもつ。フッ素原子だけが位置的な制限のない一般位置を占有する。そして最も大きな U_{eq} の値をもつことから明らかなように、最も大きな位置的自由度をもっている。このように構造中に 15 個の変数があるうち、9

個がフッ素に属している。

Table 4.2 にはフッ素原子の座標の温度変化が $0.0013(1)a$ までの変化であることが示されている。フッ素原子の x 座標と y 座標は温度の低下とともに小さい値となっており、 z 座標が大きな値となっている。このことから固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の構造中で $(\text{Ca}/\text{Sr})\text{F}_6$ 八面体の形状は低温で c 軸に垂直な方向に収縮し、 c 軸に平行な方向に伸びるという第 3 章で述べた LiSrAlF_6 と同様の变化 (Fig. 3.14) をしていることが推測できる。

それぞれの実験から決定した異方性温度因子は Table 4.3 に示されている。ここでは例外なく、120 K での実験の U_{ij} は、300 K の約 $2/3$ 程度になっている。どの結晶に対しても、精密化された原子座標や変位パラメータに、妙なふるまいは見られない。

原子間距離とそのなす角度を Table 4.4 に示した。これらの値は第 3 章の Table 3.4 に示す LiCaAlF_6 と LiSrAlF_6 に対する値と比較して、 $\text{Li}-\text{F}$ 間距離が長いという点を除いて、両者の中間でかつ LiSrAlF_6 寄りの値である。温度変化に関しては、どの原子間距離も低温において縮んでいた。 $\text{Al}-\text{F}$ 間距離の温度変化が最も小さいことは LiCaAlF_6 と LiSrAlF_6 の場合と同様であった。しかし $\text{Al}-\text{F}$ 間距離は LiSrAlF_6 と同様に $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ においても低温で伸び、これは Sr 原子の固溶による影響と考えられる。

Table 4.4 に示した $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の結合角もまた、第 3 章の Table 3.4 に示した LiCaAlF_6 と LiSrAlF_6 についての値と比較してみると、 LiSrAlF_6 と似た傾向を示していた。

4.3.3 金属フッ素八面体の構造と、その温度変化

第 3 章で定義した金属－フッ素八面体の高さ「 h 」(Fig. 3.5)、ねじれ角「 θ 」(Fig. 3.6)、歪み指数 (DI) の固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ について求め、それらを Table 4.5 に

示す。

まず高さ「 h 」の値については第 3 章で述べた LiSrAlF_6 と同様に、固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ における $(\text{Ca}/\text{Sr})\text{F}_6$ 八面体も、300 K における $2.9804(6)\text{\AA}$ から 120 K における $2.9877(7)\text{\AA}$ へ、温度の低下とともに値が増加していた。一方、 LiF_6 および AlF_6 八面体の値も LiSrAlF_6 同様に低温でわずかに減少していた。したがって固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ においても低温で c 軸が伸びる現象は、 SrF_6 八面体の c 軸方向への延伸が関与していると言える。

つぎにレーザー発振の機能に大きく寄与する AlF_6 八面体のひずみについて調べた。固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ では、ねじれ角「 θ 」の値は 300 K の 66.99° から 120 K の 67.09° へと、温度の低下とともに大きくなっている。このことから固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ では低温の方が AlF_6 八面体の構造が乱れており、レーザー発振の励起寿命に寄与する遷移確率が高いと推測できる。さらに歪み指数 (DI) の AlF_6 八面体に関する値を見ても、低温で大きくなっている。これは Yamaga ら(1999^[3])の温度に対して変化しないという予測とは異なっている。一方 $(\text{Ca}/\text{Sr})\text{F}_6$ が低温で歪みが大きく、逆に LiF_6 八面体が 300 K において歪みが大きくなるという傾向は、第 3 章で述べた LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 と同様であった。

構造解析の結果は、固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の構造が第 3 章で述べた LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の中間に位置し、どちらかというとも LiSrAlF_6 に近いことを示唆している。また温度変化も LiSrAlF_6 のそれに類似していた。Fig. 4.3 に、120 K における固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の単位胞の図を示した。

4.3.4 X線回折実験から得られた電子密度分布

固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の 120 K における回折強度データによる構造解析は精度が高く、差フーリエ合成図を作成して電子密度について考察することができる。

まず Fig. 4.4 に(1 1 0)面での差フーリエ合成図を示す。等高線の間隔は $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ である。赤の等高線は正 (真空中での孤立原子を仮定した電子配置に対して電子が過剰)、青は負 (真空中での孤立原子を仮定した電子配置に対して電子が不足) を表す。また第3章で述べた LiSrAlF_6 の分子軌道計算の結果から、同じ(1 1 0)面の差電子密度分布図を出力し、Fig. 4.5 に示す。Fig. 4.4 で、「Ca」と書かれている場所は Ca/Sr サイトであり実際には 80%の割合で Sr 原子が存在しており、この Ca/Sr サイト周辺には過剰な電子が存在していることがわかる。これは Fig. 4.5 に示す Sr 原子を中心とした理論計算による電子密度分布と見比べて、Sr 原子周辺の電子密度分布が c 軸方向に伸びている点や、F 原子周辺の過剰な電子が Ca/Sr サイトの方向に偏っている点がよく対応している。しかし Fig. 4.4 の F 原子周辺は電子不足となっており、理論計算から得られた Fig. 4.5 とは異なる傾向を示した。

次に Ca/Sr サイトと Li サイト、Al サイトを含む(1 -1 0)面での差フーリエ合成図を Fig. 4.6 に示す。この Fig. 4.6 において Li 原子や Al 原子周辺は電子不足の状態となっており、Sr 原子周辺では電子過剰な状態となっている。そして c 軸に垂直な Sr-Sr 間にも、 c 軸に平行な Sr-Sr 間にも残差ピークが見られた。また第3章で述べた LiSrAlF_6 の分子軌道計算の結果から、同じ(1 -1 0)面の差電子密度分布図を出力し、Fig. 4.7 に示す。これら実験的に得られた Fig. 4.6 と理論的に得られた Fig. 4.7 を見比べると、Sr 原子周辺の過剰な電子密度分布が c 軸方向に広がっている点と、Al 原子周辺で電子不足となっている点が共通する特徴であるが、Li 原子周辺では実験では電子不足、理論計算では電子過剰という逆の傾向を示していた。

第三章で述べた理論計算の結果において、構造中の過剰な電子が LiF_6 および AlF_6 八面体層の外側に向かって張り出すという傾向は、実験的に得たこの固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の差電子密度分布において Sr-Sr 間に残差ピークが残ることと対応していると考えられる。従って固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ でも低温で c 軸が伸びるという

現象は、 LiF_6 および AlF_6 八面体層の外側に張り出す電子密度同士の静電反発によると考えられる。

4.3.5 まとめ

固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の格子定数の値は温度の下降にともなって a 軸は収縮している。 c 軸は 300 K で $10.0981(6)\text{\AA}$ であるのに対し 120 K で $10.1107(7)\text{\AA}$ となっており、低温でわずかに伸びていた。第 3 章で述べた LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の格子定数と合わせて考えると、300 K から 120 K への温度の低下に伴って、どの物質でも a 軸は約 $0.05\text{\AA}$ だけ収縮している。しかし Sr 原子の含有率に対する変化は一次関数ではないようであった。一方の c 軸は Sr 原子を含まない LiCaAlF_6 では温度の変化に対して変化がほとんど変化せず、Sr 原子を含む物質は低温で伸びていた。また c 軸長と Sr 原子の含有率の関係も線形であった。

構造解析の結果から固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の構造は、第 3 章で述べた LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の中間であり、むしろ LiSrAlF_6 に近い形状をしている。また構造の温度変化も LiSrAlF_6 と類似していた。

第三章で述べた理論計算の結果において、構造中の過剰な電子が LiF_6 および AlF_6 八面体層の外側に向かって張り出すという傾向は、実験的に得たこの固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ の差電子密度分布において Sr – Sr 間に残差ピークが残ることと対応していると考えられる。従って固溶体 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ でも低温で c 軸が伸びるという現象は、 LiF_6 および AlF_6 八面体層の外側に張り出す電子密度同士の静電反発によると考えられる。

参考文献

- [1] B. H. T. Chai, J. L. Lefaucheur, M. Stalder and M. Bass, *Optics Letters*, **17**, 1584-1586 (1992)
- [2] K. Holliday, D. L. Russell, J. F. H. Nicholls, B. Henderson, M. Yamaga and T. Yoshida., *App. Phys. Lett.*, **72**, 2232-2234 (1998)
- [3] M. Yamaga, B. Henderson, K. Holliday, T. Yoshida, M. Fukui, K. Kindo, *J. Pys. :Condens. Matter*, **11**, 10449-10510 (1999)
- [4] V. W. Viebahn, *Z. anorg. allg. Chem.*, **386**, 335-339 (1971)
- [5] K. I., Schaffers and D. A. Keszler, *Acta. Cryst.*, **C47**, 18-20 (1991)
- [6] N. B. Bolotina, B. A. Maksimov, V. I. Simonov, S. I. Derzhavin, T. V. Uvarova and V. V. Apollonov, *Kristallografia*, **38**, 43-50 (1993)
- [7] Y. Ono, K. Nakano, K. Shimamura, T. Fukuda and T. Kajitani, *J. Crystal. Growth*, **229**, 505-509 (2001)
- [8] Y. Satow and Y. Iitaka: *Rev. Sci. Instrum.* 60, 2390-2393 (1989)
- [9] S. Kishimoto, N. Ishizawa and T.P. Vaalsta: *Rev. Sci. Instrum.* 69, 384-391 (1998)
- [10] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, *J Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875-883 (1978)
- [11] S. R. Hall, G. S. D. King and J. M. Stewart, *Xtal 3.4 User's Manual* (1995)

参考図書

International Table for Crystallography vol. A space-group Symmetry,

edited by T. Hahn, International Union of Crystallography (1992)

小林喬郎, 固体レーザー, 日本分光学会

大津元一, 入門レーザー, 裳華房

足立裕彦, 量子材料化学入門, 三共出版

足立裕彦、岩沢美佐子、DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算、三共出版

足立裕彦、森永正彦、那須三郎、金属材料の量子化学と量子合金設計、三共出版

小和田善之、田中功、中松博英、水野正隆、はじめての電子状態計算、三共出版

Table 4.1. Crystal data and experimental conditions.

	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ room temp.	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ 120K
Size (μm ³)	φ180	φ80
Lattice parameters		
<i>a</i> (Å)	5.0738(1)	5.0589(1)
<i>c</i> (Å)	10.0981(6)	10.1107(7)
Space group	<i>P</i> $\bar{3}$ 1 <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{3}$ 1 <i>c</i>
<i>Z</i>	2	2
D (gcm ⁻³)	3.334	3.350
Absorption coefficient (cm ⁻¹)	54.4	116.6
Sinθ/λ _{MAX}	1.366	1.208
Radiation	Ag Kα	SR
Wavelength (Å)	0.560834	0.75031
2θ range (°)	1 - 100	1 - 130
Measured area	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 0 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections		
measured	19159	6765
independent [<i>F</i> > 3σ(<i>F</i>)]	515	1093
R _F	0.0176	0.0129
R _{wF}	0.0093	0.0106

Table 4.2. Fractional atomic coordinates and isotropic atomic displacement parameters.

Atom	Site		Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ room T.	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ 120K
Li	2 <i>c</i> (1/3 2/3 1/4)	U _{eq} (Å ²)	0.0170(13)	0.0121(4)
Ca/Sr	2 <i>b</i> (0 0 0)	U _{eq} (Å ²)	0.01104(5)	0.006038(15)
Al	2 <i>d</i> (2/3 1/3 1/4)	U _{eq} (Å ²)	0.00927(17)	0.00578(5)
F	12 <i>i</i>	<i>x</i>	0.38598(10)	0.38512(4)
		<i>y</i>	0.03213(11)	0.03089(4)
		<i>z</i>	0.1457(4)	0.14775(2)
		U _{eq} (Å ²)	0.0182(2)	0.01009(5)

Table 4.3. Anisotropic atomic displacement parameters.

	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ room temp.	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ 120K
Li		
U_{11}	$2U_{12}$	$2U_{12}$
U_{22}	$2U_{12}$	$2U_{12}$
U_{33}	0.0195(17)	0.0158(6)
U_{12}	0.0079(6)	0.00513(16)
U_{13}	0	0
U_{23}	0	0
Ca/Sr		
U_{11}	$2U_{12}$	$2U_{12}$
U_{22}	$2U_{12}$	$2U_{12}$
U_{33}	0.00792(5)	0.004984(18)
U_{12}	0.00630(2)	0.003282(7)
U_{13}	0	0
U_{23}	0	0
Al		
U_{11}	$2U_{12}$	$2U_{12}$
U_{22}	$2U_{12}$	$2U_{12}$
U_{33}	0.0119(2)	0.00762(7)
U_{12}	0.00397(7)	0.00243(2)
U_{13}	0	0
U_{23}	0	0
F		
U_{11}	0.0170(2)	0.00914(5)
U_{22}	0.0137(3)	0.00731(5)
U_{33}	0.0196(2)	0.01169(6)
U_{12}	0.00454(18)	0.00251(4)
U_{13}	-0.00712(14)	-0.00262(4)
U_{23}	-0.00267(14)	-0.00158(4)

Table 4.4. Selected interatomic bondlengths (Å) and angles (°).

	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ room temp.	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ 120K
Li – F (Å)	2.0210(5) ×6	2.01240(18) ×6
Ca/Sr– F (Å)	2.4006(5) ×6	2.3974(2) ×6
Al – F (Å)	1.8048(5) ×6	1.80532(19) ×6
Al – Ca/Sr (Å)	3.8671(1) ×6	3.8626 (1) ×6
F – F /LiF ₆ (Å)	3.0072(5) ×6	2.9905(2) ×6
F – F /LiF ₆ (Å)	2.4540(5) ×3	2.4523(2) ×3
F – F /LiF ₆ (Å)	2.9631(5) ×3	2.9503(2) ×3
F – F /(Ca/Sr)F ₆ (Å)	3.0072(5) ×6	2.9905(2) ×6
F – F /(Ca/Sr)F ₆ (Å)	3.2718(5) ×6	3.2769(2) ×6
F – F /AlF ₆ (Å)	2.5616(5) ×6	2.5634(2) ×6
F – F /AlF ₆ (Å)	2.4540(5) ×3	2.4523(2) ×3
F – F /AlF ₆ (Å)	2.6352(5) ×3	2.6364(2) ×3
F – Li – F (°)	96.15(2) ×6	95.978(7) ×6
	94.29(2) ×3	94.280(8) ×3
	74.77(2) ×3	75.078(8) ×3
F – (Ca/Sr) – F (°)	94.472(16) ×6	94.729(8) ×6
	85.528(16) ×6	85.271(7) ×6
F – Al – F (°)	90.42(2) ×6	90.465(9) ×6
	93.78(2) ×3	93.801(9) ×3
	85.67(2) ×3	85.560(9) ×3

Table 4.5. Characteristic parameters.

	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ room temp.	Li(Ca _{0.2} Sr _{0.8})AlF ₆ 120K
h :LiF ₆ (Å)	2.0687(6)	2.0676(7)
$1+\zeta$:LiF ₆	0.8425	0.84678
θ :LiF ₆ (°)	75.31	75.10
DI :F-Li-F	8.839×10^{-2}	8.655×10^{-2}
h :(Ca/Sr)F ₆ (Å)	2.9804(6)	2.9877(7)
$1+\zeta$:(Ca/Sr)F ₆	1.2138	1.2236
θ :(Ca/Sr)F ₆ (°)	60	60
DI :F-(Ca/Sr)-F	4.969×10^{-2}	5.254×10^{-2}
h :AlF ₆ (Å)	2.0687(6)	2.0676(7)
$1+\zeta$:AlF ₆	0.9891	0.9879
θ :AlF ₆ (°)	66.99	67.09
DI :F-Al-F	2.486×10^{-2}	2.548×10^{-2}

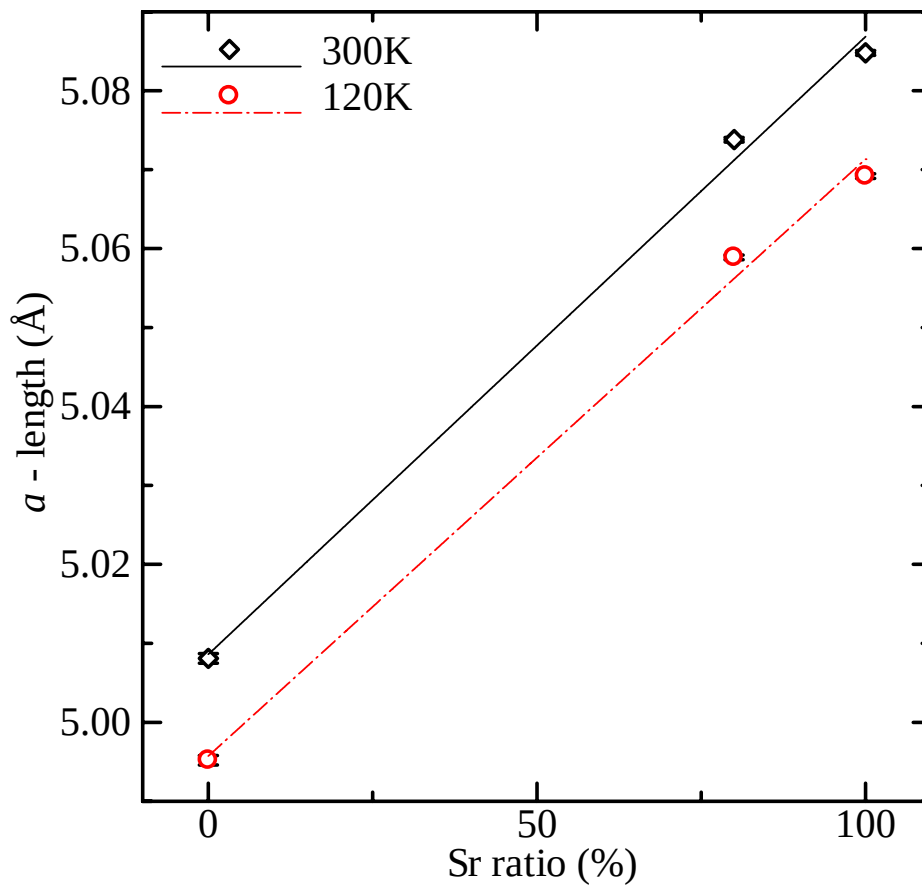


Fig. 4.1. The relationship between the cell parameter a and Sr ratio x in $\text{Li}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{AlF}_6$. Diamonds (black) and circles (red) indicate 300 and 120K, respectively.

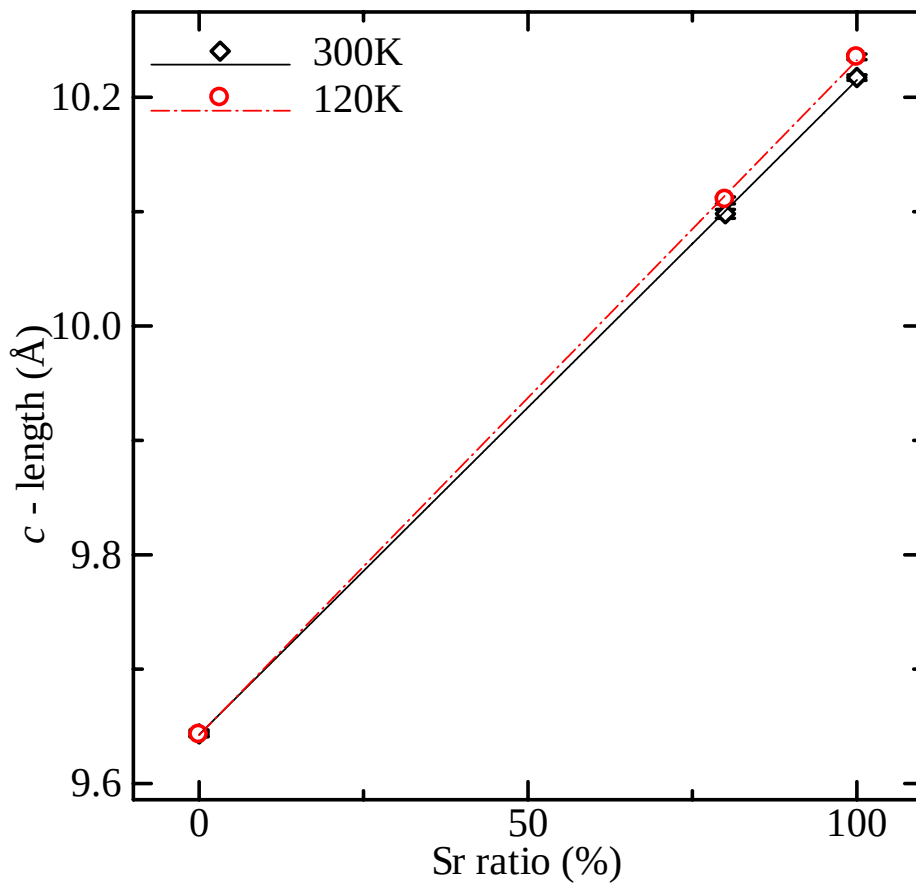


Fig. 4.2. The relationship between the cell parameter c and Sr ratio x in $\text{Li}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{AlF}_6$. Diamonds (black) and circles (red) indicate 300 and 120K, respectively.

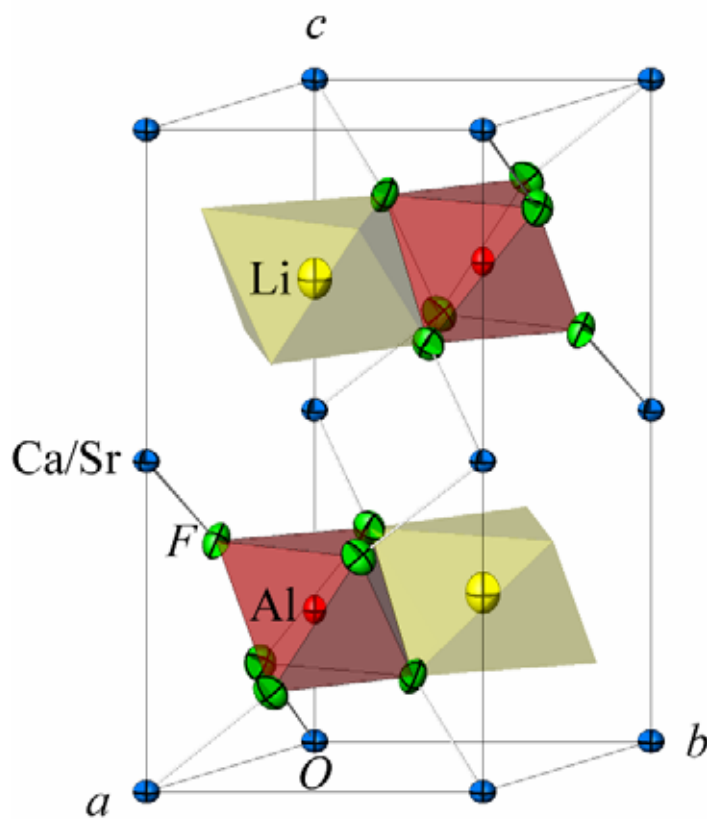


Fig. 4.3. Unit cell of $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ at 120K with Ca/Sr (blue), Al (red), Li (yellow) and F atoms (green).

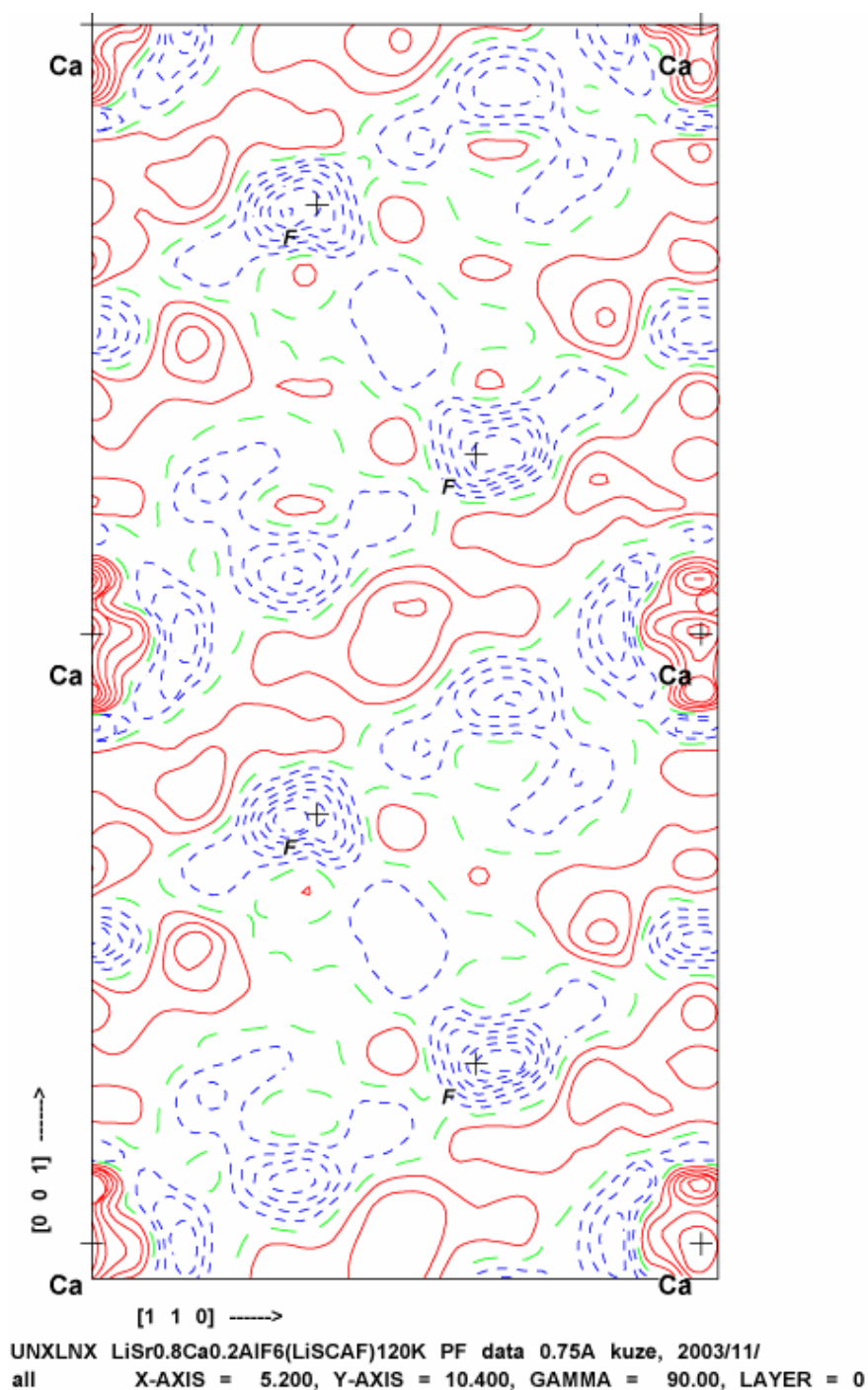


Fig. 4.4. Difference Fourier map of $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ on (1 1 0) plane obtained from X-ray diffraction experiment. Contour interval is $0.1\text{e}/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively. Green line indicates zero level.

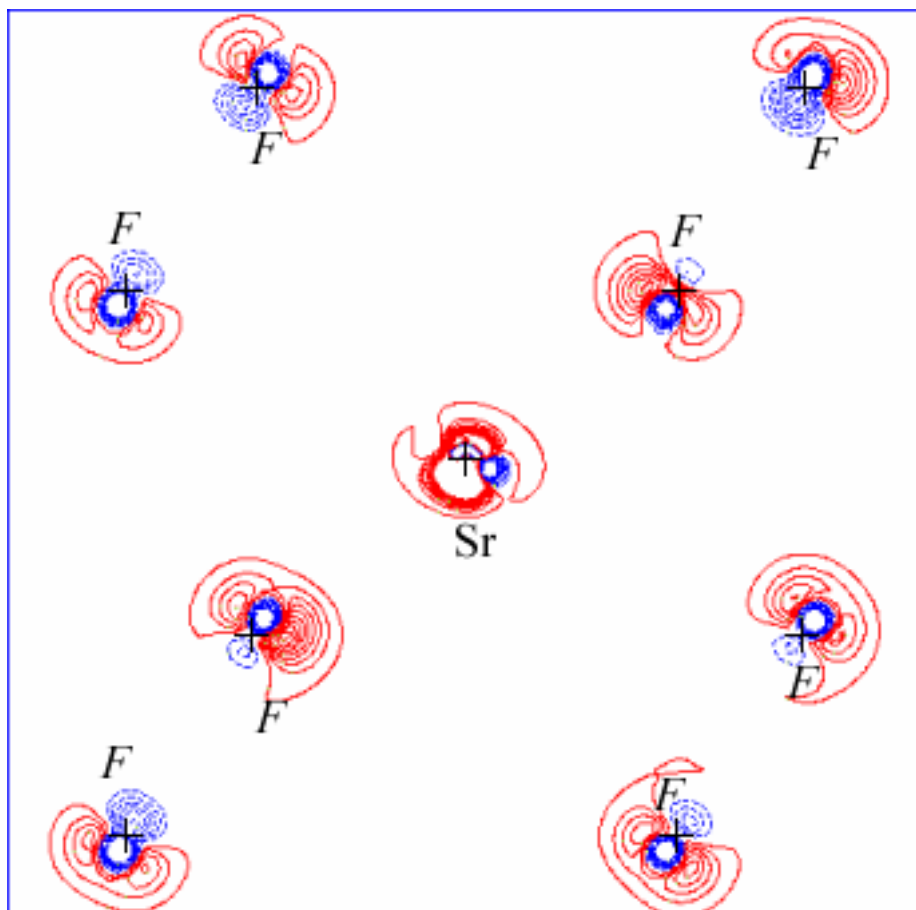


Fig. 4.5. Difference charge density map for LiSrAlF_6 cluster on (1 1 0) plane obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

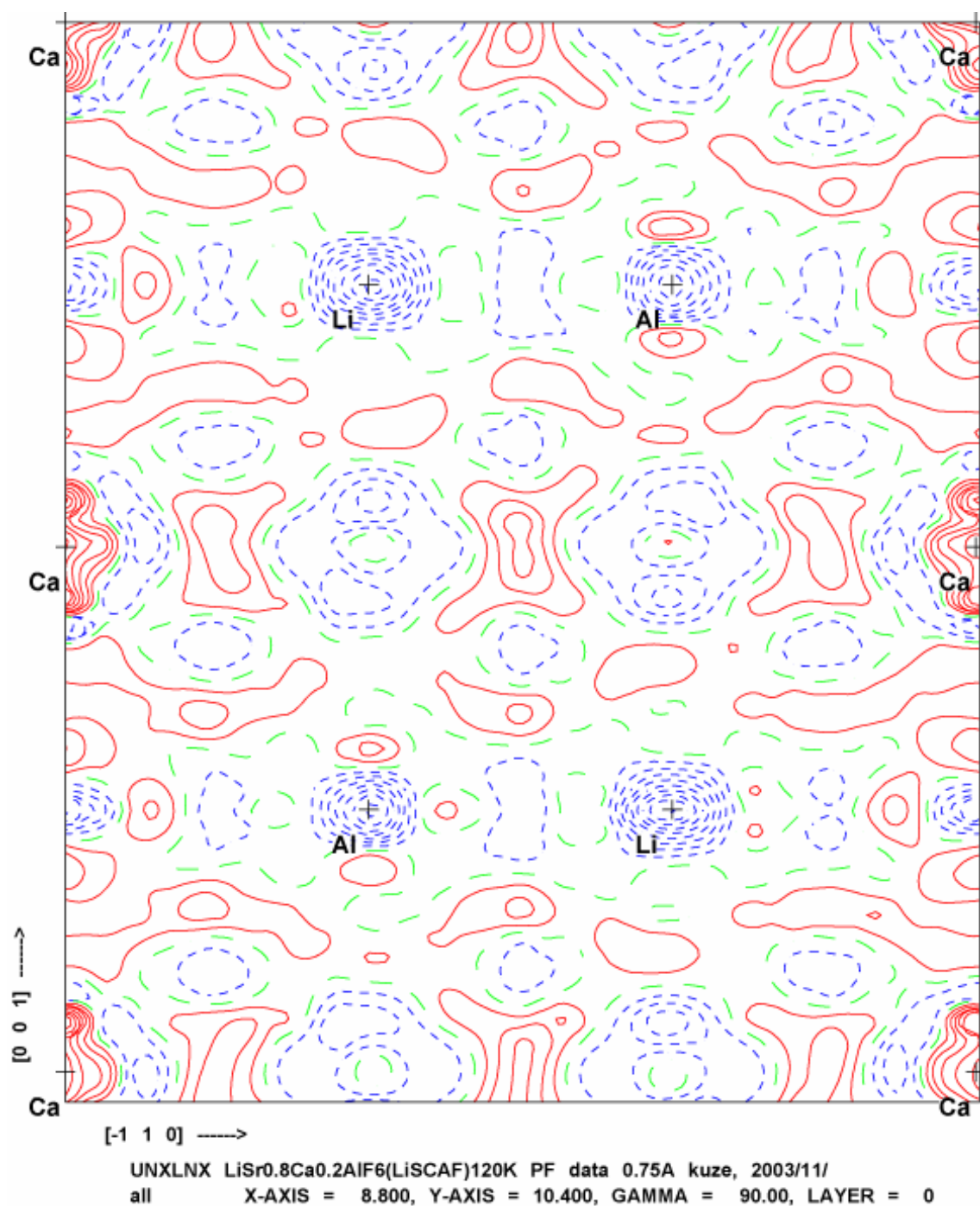


Fig. 4.6. Difference Fourier map of $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ on $(1 \ -1 \ 0)$ plane obtained from X-ray diffraction experiment. Contour interval is $0.1\text{e}/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively. Green line indicates zero level.

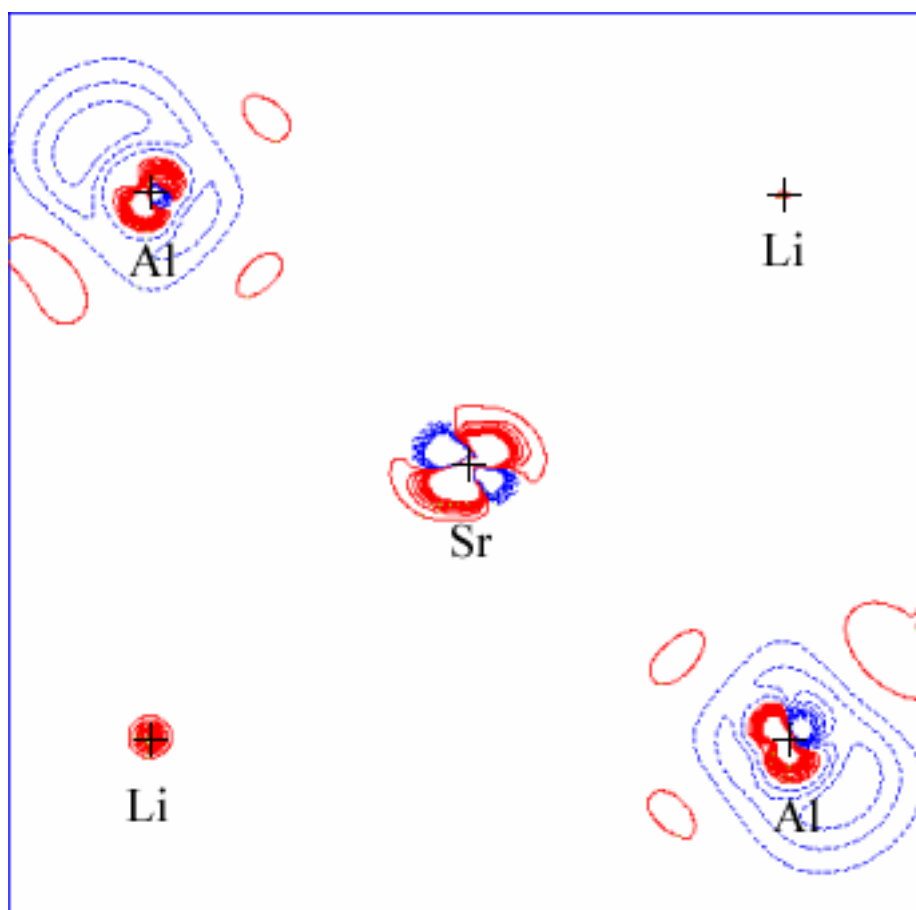


Fig. 4.7. Difference charge density map for LiSrAlF_6 cluster on $(1\ -1\ 0)$ plane obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025\text{e}/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

第 5 章

Sb_2S_3 の相転移と低温構造

第5章 Sb_2S_3 の相転移と低温構造

5.1 本研究の背景および目的

5.1.1 Sb_2S_3 に関する既往の研究

Stibnite (輝安鉱)、 Sb_2S_3 は、最も一般的で地球上に広く分布しているアンチモン鉱物である。人類にとって古くから馴染みのある鉱物であり、例えば古代エジプトでは、その金属光沢を放つ粉末がアイシャドウと用いられた。また近代では、その柔らかい (硬度 2) 性質のために活字の材料として用いられたりしている。この物質は天然では熱水脈中で生じ、広い温度範囲で形成される。しかし熱的に安定な最高温度は 829K である (Anthony et al. 1990^[1]; Vaughan and Craig 1978^[2])。

近年、 Sb_2S_3 は、その温度変化に対して非晶質や多結晶の異なる物性を活用して、光学電気デバイス材料の候補として注目を集めている (Arun and Vedeshwar 1996^[3]; El Zawawi et al. 1998^[4]; Rajpure and Bhosale 2000^[5]; Farid and Bekheet 2000^[6])。

Arun ら(1996^[3])は、CD-R のような WORM(Write Once Read Many)光学記録媒体として応用できる、435K 付近での非晶質から結晶状態への不可逆変化を報告した。また Rajpure ら (2000^[5]) は、再充電可能な光電化学蓄電池の極性交換可能な光電極として、 Sb_2S_3 半導体の電子を放出し正孔を生じる性質を活用した。そして古くはビデオンと呼ばれるテレビカメラの受光デバイスとしての応用も知られている。このような応用における物理的および化学的な機構を完全に理解するためには、精密な構造の情報が非常に重要である。

5.1.2 Sb_2S_3 の構造に関する既往の研究

輝安鉱(Sb_2S_3)の室温での構造は、従来、Fig. 5.1 に示すような対称中心をもつ空間群 $Pbnm$ の斜方晶 ($a = 11.23$, $b = 11.31$, $c = 3.84$ Å) として解析されてきた。

(Hofmann 1933^[7]; Scavnicar 1960^[8]; Bayliss and Nowacki 1972^[9]; McKee and McMullan 1975^[10])。近年、Kyono ら(2002^[11])も、低温におけるこの物質の構造を、同じ空間群として報告している。

しかし Grigas と Karpus (1967^[12]) による誘電率の測定から 290.7 K において、自発分極の値が 5×10^{-2} から 1.0×10^{-2} Cm⁻² への減少をとまう一次の相転移現象が報告されている。その後 Orliukas と Grigas (1974^[13]) によって別の一次の相転移が発見され、その相転移によって 420K 以上の温度の Sb₂S₃ では自発分極が完全に失われている。Fig. 5.2 に Grigas ら (1976^[14]) の報告した、誘電率と自発分極の温度変化の図を示した。420 K 以上で自発分極をもたないことから、空間群 *Pbnm* でつじつまの合う構造中の対称中心は、高温相においてのみ存在すると言える。二つの相転移温度は、270-340K 付近と 420-290K 付近の非常に広がった範囲ではあるものの、超音波測定や圧電性の測定からも報告され、この結晶において室温および低温で対称中心が無いことも示されている (Samulionis et al. 1974^[15]; Rinkevichius and Mikalkevichius 1967^[16])。さらに Lukaszewicz ら (1997^[17]) は、320K における Sb₂S₃、Stibnite(II)が *P2₁nm* の対称性をもつことを確認した。一方で彼らは高温における Sb₂S₃、stibnite(I)の構造が、すでに報告されている物性に従って *Pbnm* であると予測を述べている。しかしながら低温における Sb₂S₃、stibnite(III)の構造と対称性は、いまだに解明されていない。

Fig. 5.1 に示す stibnite(I)の構造は、*c* 軸に平行な無限に連なる(Sb₂S₃)分子鎖から構成されている。単位胞の中には四本の分子鎖が通っており、それらは二量体を形成して二本ずつ組みになっている。単位胞に含まれる二本の[(Sb₂S₃)_∞]₂ 分子は、*c* 軸方向に互いに軸長の 1/2 だけずれて存在している。ひとつの[(Sb₂S₃)_∞]₂ 二量体の内部では、Sb 原子と S 原子が 2.52 あるいは 2.54 Å という短い共有結合で違いにむすびついている (McKee and McMullan, 1975^[10])。また隣り合う分子鎖の Sb 原子と S 原子は弱くむすびつき、その Sb – S 間距離は 3.11 から 3.64 Å 程度である。さらに Sb 原子の 5s

軌道の孤立電子対が、分子鎖の間の空間に c 軸に垂直な方向に拡がっており、その Sb 原子の $5s$ 軌道が隣の分子鎖の S 原子の軌道と重なっていると報告されている (Kyono et al. 2002^[11])。

420 K 以上における空間群 $Pbnm$ の stibnite(I)では、単位胞内に四本の (Sb_2S_3) 分子を含み、それらは結晶学的に等価である。この温度以下における空間群 $P2_1nm$ の stibnite(II)では対称中心の消滅によって、 $[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_\infty]_2$ 二量体を構成する $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_\infty$ 分子鎖が構造的に二種類に分かれる。これは対称中心の消失によって二量体の末端の S 原子の座標が、 c 軸に垂直な $a - b$ 面内でわずかに変位するためである。Petzelt と Grigas (1973^[18]) の遠赤外線実験に関する報告では、室温付近での stibnite(II)から stibnite(III)への相転移において、さらなる対称性の崩壊は生じないであろう、と述べられている。

5. 1. 3 本研究の目的

Sb_2S_3 についての物性の測定から、290 K 付近で相転移が報告されている。とくに注目したい現象は、この相転移によって自発分極が大きくなっているということである。このことは、この相転移において何らかの静的な構造変化が生じているという証拠に違いない。ところが、この相転移点よりも低温側での結晶構造は、依然として未知のままである。

そこで本研究では粉末 X 線回折法および単結晶 X 線回折法を用いて、 Sb_2S_3 の低温の構造がどのようなものであるかを調べることを目的とする。また分子軌道計算を行うことによって、その構造中の化学結合の状態や電子密度分布などを求め、この構造変化のメカニズムについて考える。

5.2 X線回折実験

本研究では粉末 X 線回折法を用いて、温度変化にともなう格子定数の変化を測定した。また放射光を用いた単結晶 X 線回折実験によって、従来報告されている空間群における消滅則に反するような非常に弱い回折強度を測定した。

5.2.1 試料の準備

測定に用いられた Sb_2S_3 試料はルーマニアの Baia Sprie (Felsőbánya) で採取された天然の結晶で、南オーストラリア博物館の Allan Pring 博士より提供されたものである。試料の純度は、EDAX 社製 EAGLE μ -Probe エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置と、Philips 社製 PW2404 波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて確認した。

粉末 X 線回折実験には、粉碎して乳鉢ですりつぶした微細粉末に、内部標準試料として Si 粉末を混入させたものを用いた。

Sb_2S_3 結晶は(0 1 0)面で劈開性があるうえに硬度 2 と非常にもろいので、粉碎した試料から適当な大きさのかけらを拾い出し、キャピラリーにつけて単結晶 X 線回折実験に用いた。このようにして準備した単結晶試料は、四軸型回折計に載せる前にイメージングプレート (IP) 回折計を用いて結晶性を確認し、結晶の方位を決定してから用いた。しかし 130 個あまり準備した試料のうち、結晶性が良好で実際に実験に用いることができたものは 10 個程度であった。

5.2.2 粉末 X線回折実験による各温度での格子定数の決定

Philips 社製 PW3050 粉末 X 線回折計を用いて、格子定数の温度依存性を調べた。X 線は Cu $K\alpha$ 線、40kV – 30mA で用い、スキャンスピードは 2θ 軸に関して $0.6^\circ/\text{min}$ 、そして 1° の散乱スリット、 0.02° の受光スリットを用いた。粉末 X 線回折パターンは、 2θ で 10 から 60° までの範囲を 0.02° のステップで測定することによって得た。試料の温度

制御は Philips 社製 TTK450 温度制御モジュールを回折計に取り付けて行った。試料台は常に熱電対によってモニターされ、設定温度の ± 1 K 以内に制御されていた。

粉末 X 線回折パターンは、100 K から 470 K の範囲のいくつかの温度において測定した。とくに 200 K から 350 K では 10 K 毎に測定した。温度を変化させた時の速度は 10 K/min、そして粉末 X 線回折パターンの測定前に、試料が熱平衡に達するように 10 分間保持した。既知の珪素の熱膨張係数 (Batchelder and Simmons 1964^[19]) と JCPDS からの標準 Si の格子定数を用いて、温度とともに変化する粉末 X 線回折計の zero 点の補正値を、各温度において決定した。すべての変数の精密化は *FULLPROF* – 2000 プログラムパッケージ (Rodriguez-Carvajal 1993^[20]) を用いて計算した。試料に含まれる Si からの反射のみを用いて zero 点の補正値を決定し、全反射を用いてバックグラウンドの補正をした後、 Sb_2S_3 の格子定数とプロファイル・パラメータの精密化を行った。このとき各原子の座標は、Kyono ら (2002^[11]) によって決定された値を固定値として用いた。

5. 2. 3 単結晶 X 線回折実験による消滅則の確認

低温における空間群を特定するために助けとなる消滅則を決定するために、単結晶 X 線回折実験を行った。測定は茨城県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ビームライン 14A (以下 BL14A) に設置されている水平型四軸回折計 (Satow & Iitaka, 1989^[21]) を用いて行った。モノクロメータによって放射光から取り出した単色光は、特性 X 線と比較すると波長の信頼性が劣る。そこで Si 単結晶標準試料の格子定数を放射光で測定し、文献値と比較することによって、放射光の波長の値を校正した。その結果、X 線回折実験に用いた X 線の波長は $\lambda = 0.75035 \text{ \AA}$ であった。放射光の強度は、ストレージリングに陽電子を入射した直後から常に減衰し続ける。その補正係数を測定するために、試料よりも入射側に $\text{N}_2\text{-Ar}$ ガスのイオン・チャンバー

を置き入射強度をモニターした。回折 X 線の計数には強い回折 X 線も直接計数でき、受光効率が 75% の 8ch 型 APD (avalanche photodiode point detector) を使用した (Kishimoto et al. 1998^[22])。試料の温度は Oxford 社製の乾燥窒素ガス吹き付け装置を用いて、設定温度 ± 0.1 K の間に制御された。

回折条件に従って回転させた結晶からの反射プロファイルは、 ω 角で 1.5° の 2θ - ω スキャンで測定した。異なる温度、異なる時刻で測定したデータを比較するために、それぞれの反射の回折強度は、入射側でモニターした強度を用いて補正した。

5.2.4 単結晶 X 線回折による逆格子空間の対称性の確認と構造解析

Sb_2S_3 について低温における逆空間の対称性を調べ、低温における空間群と結晶構造を決定するために回折強度データの収集を行った。実験は消滅則の確認を行ったのと同じく BL14A における水平型四軸回折計を用いた。測定温度は 200 K で、 $2\theta < 90^\circ$ の範囲を全空間、全ての反射の回折強度を計測した。構造解析は Xtal3.7 プログラムパッケージ (Hall et. al., 1995^[23]) を用いて行った。

5.3 分子軌道計算

構造変化の駆動力についての考察のための知見を得るために、本研究では非経験的分子軌道法である DV- $X\alpha$ 法を用いた理論計算を行った。

SCAT プログラムパッケージ (Adachi, et. al., 1978^[24]) を用いて計算を行った。 Sb_2S_3 の結晶構造中で、Sb 原子には S 原子が 3 配位している $[(\text{Sb}_2\text{S}_3)_\infty]_2$ 分子鎖の外側の Sb1 と 5 配位している分子鎖の内側の Sb2 の二種類が存在する。そこで分子軌道計算には 3 配位 (Sb1) を中心とした SbS_7 クラスタ (Fig. 5.3) と 5 配位 (Sb2) を中心とした SbS_7 クラスタ (Fig. 5.4) を用いることにした。

5.3.1 Sb1 を中心とした SbS₇ クラスターの計算

はじめに Sb₂S₃ の低温構造の中から、Sb1 原子を原点として 7 個の S 原子を周辺に配置したクラスターモデル (以下 Sb1 クラスター) を用いて計算を行った。このクラスターの模式図を Fig. 5.3 に示す。この Fig. 5.3 には Sb1 原子と、配位した 3 個の S 原子との間に結合を示す棒を書き込んである。各原子の座標は単結晶 X 線構造解析の結果から得た値を用いた。この Sb1 クラスターについて各原子の初期電荷を形式電荷 (Sb³⁺、S²⁻) としスピン考慮、マーデルング場を考慮した条件での計算について述べる。

マーデルング場はクラスターを含む単位胞に対して各軸方向へ正負ともに 4 倍を考慮した。この計算において用いた原子軌道は、Sb 原子については $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^0$ 、S 原子については $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$ である。

SCF 計算の収束によって得られた分子軌道について、SCAT プログラムパッケージ付属の周辺プログラムを用いて有効核電荷、有効共有結合電荷 (bond overlap population)、軌道のエネルギー準位、波動関数の形状、電子密度分布を求めた。

5.3.2 Sb2 を中心とした SbS₇ クラスターの計算

Sb₂S₃ の低温構造の中から、Sb2 原子を原点として 7 個の S 原子を周辺に配置したクラスターモデル (以下 Sb2 クラスター) を用いて計算を行った。このクラスターの模式図を Fig. 5.4 に示す。この Fig. 5.4 には Sb2 原子と、配位した 5 個の S 原子との間に結合を示す棒を書き込んである。各原子の座標は単結晶 X 線構造解析の結果から得た値を用いた。この Sb2 クラスターについて各原子の初期電荷を形式電荷 (Sb³⁺、S²⁻) としスピン考慮、マーデルング場を考慮した条件での計算について述べる。

マーデルング場はクラスターを含む単位胞に対して各軸方向へ正負ともに 4 倍を考慮した。この計算において用いた原子軌道は、Sb 原子については

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4 4d^{10} 5s^2 5p^0$ 、S 原子については $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$ である。

SCF 計算の収束によって得られた分子軌道について、SCAT プログラムパッケージ付属の周辺プログラムを用いて有効核電荷、有効共有結合電荷(bond overlap population)、軌道のエネルギー準位、波動関数の形状、電子密度分布を求めた。

5.4 結果と考察

5.4.1 粉末 X 線回折計の zero 点補正值の温度変化

本研究で測定した各温度での 2θ が 10° から 60° の範囲の粉末 X 線回折パターンには、内部標準試料 Si の回折線が、 $1\ 1\ 1$ 反射、 $2\ 2\ 0$ 反射、 $3\ 1\ 1$ 反射の三本だけが観測された。既知の Si の熱膨張係数 (Batchelder and Simmons 1964^[19]) と JCPDS からの標準 Si の格子定数を用いて、各温度での Si 単結晶の格子定数を求めた。その値を固定値として観測された三本の回折線へのフィッティングを行って得た、各温度での粉末 X 線回折計の zero 点を Table 5.1 に示す。また Fig. 5.5 では、これらの値を温度に対してプロットした。

Fig. 5.5 から明かなように粉末 X 線回折計の zero 点は、温度とともに 2θ 値で 0.05° もの範囲を変化していた。

5.4.2 粉末 X 線回折による Sb_2S_3 の格子定数

粉末 X 線回折実験から、 100 K から 470 K までの温度範囲で、 Sb_2S_3 の格子定数を決定した。これらの値を Table 5.2 に示した。

a 軸、 b 軸そして c 軸の格子定数ともそれぞれ、温度の上昇にともなって一様に大きくなっていく。しかしながら我々の研究目的にとって最も重要な特徴は、Fig. 5.6 と Fig. 5.7 に示すように a 軸と b 軸の両方の格子定数について、温度に対する格子定数の変

化率が 290 K 付近において、かすかだが検知しうる変化をしていることである。よりかすかではあるが、 c 軸についても同様の変化が生じているように見える (Fig. 5.8)。熱膨張率における変化は、すでに報告されている電子的あるいは構造的な相転移の証拠である。格子定数の熱膨張率が変化する温度は、Grigas ら(1967^[12])の報告した相転移温度、290.7 K とよく一致している。

観測されたそれぞれの格子定数の温度依存性の違いは、 c 軸に平行に(Sb_2S_3)分子が無限に連なっている結晶構造の本質と照らし合わせて、もっともらしいものである。 c 軸に沿って繋がっている(Sb_2S_3) $_{\infty}$ 分子の内部で、Sb – S 間の短くて強い共有結合は、きわめて堅くふるまい、この c 軸に沿った方向での格子の膨張を支配、制限している。一方、共有結合に比べてかなり長く、弱い分子鎖間の結合は、 c 軸に垂直な $a - b$ 面内にある。この結合は距離が長く、ポテンシャルの浅い結合であり、Sb 原子 $5s$ 軌道の孤立電子対と S^{2-} イオンとの間の静電反発を含んでいる。このような反発力と弱い引力の間の相互作用は、温度に依存する変化に対して影響を受けやすい。このため Fig. 5.6 と Fig. 5.7 に示す a 軸と b 軸の格子定数の変化において見られる膨張率の変化とつじつまが合う。つまり低温で縮もうとする(Sb_2S_3) $_{\infty}$ 分子鎖間の距離を、Sb 原子の $5s$ 軌道の孤立電子対と S^{2-} イオンとの反発が抑制するために、 a 軸および b 軸方向での変化率が小さくなるのである。このような観測された変化が相転移に反映しているならば、この相転移は純粋に電子的のみのものではなく、構造的な転移でもあることが予測された。

5.4.3 単結晶 X 回折実験による消滅則の確認

相転移を示す多くの物質では低温での格子の対称性が低下する。つまり、相転移前に結晶学的に等価であった原子が転移温度以下では等価でなくなる場合がある。もし相転移が、映進や回反对称の崩壊をもたらすならば、それらは高い対称性におけ

る消滅則をも崩壊させることが観測されるにちがいない。報告されている高温における stibnite(I)の構造は空間群 $Pbnm$ をとり、 a 軸、 b 軸、 c 軸それぞれに平行に 2_1 螺旋軸が含まれている。また b -映進に相当する a 軸に垂直な反転鏡映面と、 n -映進に相当する b 軸に垂直な反転鏡映面が存在している。中温相 stibnite(II)について報告されている構造は、 b -映進が崩壊した空間群 $P2_1nm$ である (Lukaszewicz et al. 1997^[17])。

X線回折において a 軸に垂直に b -映進が存在する場合の消滅則では、指数が $0\ k\ l$ 系列の反射では k が奇数のものが消滅する。このことが stibnite にたいして本当かどうかを見るために、単結晶 X 線回折法を用いてさまざまな温度で、指数が $0\ k\ l$ 系列で k が奇数の反射を測定した。

その結果のひとつである $0\ 1\ 4$ 反射についての図を Fig. 5.9 に示した。技術的な問題で 295 K と 280 K については低角側の一部のデータが測定できなかったが、 $0\ 5\ 2$ 反射 (Fig. 5.10) のような同じ系列の他の反射も同様の傾向を示した。また $0\ 1\ 1$ 反射 (Fig. 5.11) のように温度依存性がわずかに異なる反射も観測された。これらの反射強度は弱いけれども、他の強い反射が同時にエバルト球上に載ってしまったために生じる多重散乱による強度ではないことを、 Ψ スキャンによって確認した。よって、これらの反射の存在は、それぞれの温度において空間群 $Pbnm$ の b -映進対称が崩壊していることを意味する。これは Lukaszewicz ら (1997^[17]) が提案している空間群 $P2_1nm$ への対称性の低下と合致する。

次に b 軸に垂直な n 映進面の存在を確認するために、指数が $h\ 0\ l$ 系列で $h+l$ が奇数の反射を測定した。その結果 Fig. 5.12 に示す $-4\ 0\ -1$ 反射のように、低温でいくつかの反射についての回折強度が観測された。したがって低温の stibnite(III)において b 軸に垂直な n -映進の対称要素は失われている。

さらに a 軸に平行な 2_1 螺旋軸の存在を確認するために、指数が $h\ 0\ 0$ 系列で h が奇数の反射を測定した。すると Fig. 5.13 に示す $5\ 0\ 0$ 反射で、弱いながらも回折強度

が観測された。よって低温の stibnite(III)において a 軸に平行な 2_1 螺旋の対称要素は失われている。

この他に、 b 軸および c 軸それぞれに平行な 2_1 螺旋軸の存在を確認するために、指数が $0k0$ 系列で k が奇数の反射と $00l$ 系列で l が奇数の反射を測定した。しかしこれらの反射については回折強度が観測されなかった。ただ一つ Fig. 5.14 に示す 050 反射は 295 K および 280 K では反射が存在しているが、200 K では消えてしまっている。すなわち低温の stibnite(III)において b 軸に平行な 2_1 螺旋および c 軸に平行な 2_1 螺旋の対称要素は失われていない。よって Sb_2S_3 結晶の低温相 (stibnite(III)) では、 $0k0$ 系列で k が奇数の反射と $00l$ 系列で l が奇数の二種類の消滅則が残っていた。

これらを根拠にすると、 Sb_2S_3 の低温における構造は、明らかに室温以上で報告されている空間群 $P2_1nm$ よりも低い対称性のものであると言える。

a 軸に沿った対称要素が消滅していることから、この構造は単斜晶であり、この場合に最も高い対称性をもつ空間群は、対称中心をもつ $P112_1/m$ である。しかし Grigas ら (1976^[14]) が自発分極を観測していることから、この空間群である可能性はない。よって 290 K 以下で生じる stibnite(III)という Sb_2S_3 結晶の低温構造は単斜晶の空間群、 $P12_11$ 、 $P112_1$ あるいは $P11m$ のいずれか、あるいは三斜晶である。

5.4.4 単結晶 X 回折実験による低温での空間群の決定

放射光による 200K における Sb_2S_3 の回折強度データに基づいて、逆空間における回折強度の対称性を調べるため、Xtal3.7 プログラムパッケージ (Hall et. al., 1995^[23]) を用いて、いくつかのラウエ群を仮定した場合における等価反射の強度の一致具合を示す $R\text{-int}$ の値を比較した。この値は小さいほど、その場合の対称性による等価反射の強度の一致具合が良く、そのラウエ群がもっともらしいと言える。

従来 Sb_2S_3 の構造について報告されている空間群 $Pbnm$ 、 $P2_1nm$ はともに斜方晶

(orthorhombic) の格子をもつものなので、本研究ではそれよりも低い対称性の格子についてのみ調べた。Table 5.3 に得られた R-int の値を示す。最も大きな値は従来報告されている空間群の orthorhombic (斜方晶) を仮定した場合の 0.0646 であった。また最も小さい値は triclinic (三斜晶) を仮定した場合の 0.0122 であるが、この格子を仮定した場合は逆空間において等価な点が、フリーデル則に従う一組しかないので値が小さくて当然である。むしろ前の 5. 4. 3 節で述べたように Sb_2S_3 について低温で二種類の消滅則が残っていることから、なんらかの対称要素をもつような三斜晶系よりも高い対称性の空間群である可能性が高いと考えられる。

Table 5.3 に示した monoclinic (単斜晶) の R-int のうち、 b 軸を特異と仮定した場合が 0.0296 という最も小さい値となる。この値にくらべて a 軸を特異とした場合の 0.0624 や c 軸を特異とした場合の 0.0585 という値はだいぶ大きい。したがって低温での Sb_2S_3 についての X 線回折実験において、逆空間における反射強度の分布は、 k 軸 (b^* 軸) に垂直な鏡映面をもつ対称性を仮定することが、一番もっともらしい。

前の 5. 4. 3 節で述べた Sb_2S_3 の低温における消滅則から予測される空間群 $P12_11$ 、 $P112_1$ あるいは $P11m$ はいずれも単斜晶であるが、 b 軸が特異となるものは $P12_11$ のみである。よって低温における Sb_2S_3 (stibnite(III)) の構造は、空間群 $P12_11$ であると考えられる。

5. 4. 5 単結晶 X 回折実験による低温での Sb_2S_3 の構造解析

放射光による 200 K における Sb_2S_3 の回折強度データについて、Xtal3.7 プログラムパッケージ (Hall et. al., 1995^[23]) を用いて構造解析を行った。実験条件などを Table 5.4 に示す。この構造解析は、空間群 $P12_11$ を仮定して行った。得られた原子座標や等方性温度因子などを Table 5.5 に、異方性温度因子を Table 5.6 示す。この構造解析での信頼度因子の値は Table 5.4 に示した通り 3% 程度であり、構造決定するには十分

な精度の結果であった。しかし残念ながら電子密度分布について議論するには十分な精度である(一般に信頼度因子が1%台の高精度であれば、実験的に得られた電子密度分布にも信頼がおける)。そこで電子密度分布については後で述べるように、得られた構造に基づいて分子軌道計算を行って得ることとした。

従来報告されてきた Sb_2S_3 の空間群 $Pbnm$ では単位胞に含まれる4個の Sb_2S_3 分子は全て等価なものであった。しかし Table 5.5 に示すように低温における空間群 $P12_11$ では、単位胞に含まれる Sb_2S_3 分子は Sb1、Sb2、S1、S2、S3 によって構成される分子と、Sb3、Sb4、S4、S5、S6 によって構成される分子の2種類、2個ずつに分かれている。 b 軸に平行な2回螺旋の対称要素は、それぞれの分子の中心を通っていた。

また Table 5.6 に示されている異方性温度因子の値は、いずれも Sb 原子の値の方が S 原子よりも10倍くらい大きな値であった。一般に同じ温度(同じ内部エネルギー)のもとでは軽い元素ほど運動しやすいはずであるから、この結果は Sb 原子の平均位置が統計的に分布している可能性を示しており、そのことが信頼度因子(R-factor)の値が小さくならない原因と考えられる。

対称性の低下によって構造中にどのような変化が起きたのかを見るために Table 5.7 と Table 5.8 に Sb1、Sb2、S1、S2、S3 によって構成される分子と、Sb3、Sb4、S4、S5、S6 によって構成される分子それぞれの原子間距離と結合角を示した。Sb1 原子をとりまく S 原子との結合距離に比べて、空間群 $Pbnm$ の場合に等価に相当する Sb3 原子をとりまく S 原子との結合距離は縮んでいる傾向がみられた。それぞれの分子内の結合角も、空間群 $Pbnm$ を仮定した場合に等価に相当する部分は、すべて異なる値となっていた。

これらの変化を視覚的に判りやすいように変位の方向を矢印で書き加えた、低温における Sb_2S_3 の単位胞の図を Fig. 5.15 に示す。Sb1、Sb2、S1、S2、S3 によって構成される分子を基準としたとき、Sb3、Sb4、S4、S5、S6 によって構成される分子の Sb 原子

は大きく b 軸の正の方向へ変位し、S5、S6 原子が大きく b 軸負の方向へ変位していた。これらの変位が、 Sb_2S_3 の自発分極を生じさせていると考えられる。ただし、これらの原子座標にもとづいて計算した自発分極の値は $3.296 \times 10^{-3} \text{Cm}^{-2}$ となり、Grigas ら (1976^[14]) の報告した値 (Fig. 5.2) よりも一桁も小さかった。

そこで、本研究に用いた Sb_2S_3 試料を切り出した鉱物標本の一部を用いて、東京工業大学応用セラミックス研究所阿竹徹研究室において、誘電率と熱容量の温度依存性の測定を行った。その結果得られた誘電率の温度依存性を Fig. 5.16 に、熱容量の温度依存性を Fig. 5.17 にそれぞれ示した。いずれの図においても Grigas ら (1976^[14]) の報告した Fig. 5.2 における変化、すなわち 290 K 付近における相転移に相当するような変化は見られなかった。従って本研究で用いた Sb_2S_3 試料は、Grigas ら (1976^[14]) の試料と較べて、もともと低温における自発分極の値が小さい可能性も考えられる。

5.4.6 DV-X α 法を用いた分子軌道計算の結果

Sb1 クラスターの SCF 計算は 29 回で収束し、最終的な電子の移動量は 0.00009e であった。収束後の各原子の正味の電荷(Net charge)は Sb1 原子で 1.255e、Sb1 原子に対して第一近接の S2 原子で -1.960e、第二近接の S3 原子で -1.713e、第三近接の S1 原子で -1.562e、さらに隣接分子鎖に含まれる S3 で -1.805e、S5 (隣の分子鎖の S5 原子) で -1.692e となった。また有効共有結合電荷(bond overlap population)は Sb1—S2 (Sb 原子と第一近接の S2 原子間) で 0.3928、Sb1—S3 (Sb1 と第二近接の S3 原子間) で 0.3017、Sb1—S1 (Sb1 と第三近接の S1 原子間) で 0.1420、さらに隣接する分子鎖間にかかる Sb1—S3 (Sb1 と隣の分子鎖の S3 原子間) で 0.0305、また Sb1—S5 (Sb1 と隣の分子鎖の S5 原子間) は 0.1350 であった。

一方 Sb2 クラスターの SCF 計算は 27 回で収束し、最終的な電子の移動量は

0.00007e であった。収束後の各原子の正味の電荷は Sb2 原子で 1.329e、Sb2 原子に対して第一近接の S1 原子で-1.651e、第二近接の S3 原子で-1.706e、第三近接の S4 原子 (二量体を形成する相手側分子の S4 原子) で-1.680e、さらに隣接分子鎖に含まれる S5 (隣の分子鎖の S5 原子) で-1.954e となった。また有効共有結合電荷(bond overlap population)は Sb2—S1 (Sb 原子と第一近接の S1 原子間) で 0.4294、Sb2—S3 (Sb2 と第二近接の S3 原子間) で 0.2759、Sb2—S4 (Sb2 と第三近接となる二量体を形成する相手側分子の S4 原子間) で 0.1984、さらに隣接する分子鎖間にかかる Sb2—S5 (Sb2 と隣の分子鎖の S5 原子間) は 0.0583 であった。

各クラスターの正味の電荷(Net charge)と有効共有結合電荷(bond overlap population)を Table 5.9、Table 5.10 に示した。

5.4.7 理論計算より得た Sb₂S₃ の分子軌道の解釈

DV-X α 法 SCAT プログラムパッケージでの分子軌道計算から得られた分子軌道は、エネルギー準位 (固有値) の低い順に番号がふられている。本論文ではその番号を波動関数の識別に用いている。

Sb1 クラスターの価電子帯近傍のエネルギー準位図を Fig. 5.18 に示す。Fig. 5.18 において左側の列が計算より得られた分子軌道のエネルギー準位を表し、赤が上向きスピン、青が下向きスピンの軌道である。実線の軌道は電子に占有され、破線の軌道は空である。右側の列はそれぞれ Sb1 原子の 5s 軌道、5p 軌道、第一近接の S2 原子の 3p 軌道、第三近接の S1 原子の 3p 軌道、第二近接の S3 原子の 3p 軌道、隣接する分子鎖の S5 原子の 3p 軌道、隣接する分子鎖の S3 原子の 3p 軌道の寄与の割合を線の幅で表している。

Fig. 5.18 を一目みて特徴的なのは、価電子が周辺の S 原子の 3p 軌道で占められていることである。Sb1 原子の 5s 軌道は分子軌道の 66 番目に主に含まれ、S 原子の

3p バンドの下側に存在する。Sb1 の原子と S 原子の 3p バンドの間のギャップは 1.578eV であった。この値は Kyono ら(2002^[11])が報告した 1.64eV に近い値である。66 番の分子軌道は主に Sb1 原子の 5s 軌道と、最近接の S2、S3 原子の 3p 軌道から構成されている。そして隣の分子鎖の S 原子からの軌道の寄与は最大でも 0.62%と、無視できるほど小さい値であった。

Sb1 クラスターについての計算結果より得られた分子軌道のうち、Sb 原子の 5s 軌道が主に寄与する波動関数 66 の等高線図を Fig. 5.19 に示した。この図において Sb 原子の 5s 軌道と近接の S3 原子の 3p 軌道との間に、結合性の相互作用があることがわかる。一方、隣の分子鎖の S5 原子および S3 原子とも、一見すると結合性の相互作用をしているように見えるが、実際にはこれらの原子からの軌道の寄与は極めて小さい。したがって分子鎖の外側の Sb1 原子と隣の分子鎖の S 原子の間では、Kyono ら(2002^[11])が推測したような軌道の混成は存在しなかった。

一方 Sb2 クラスターの価電子帯近傍のエネルギー準位図を Fig. 5.20 に示す。Fig. 5.20 において右側の列はそれぞれ Sb2 原子の 5s 軌道、5p 軌道、第二近接の S3 原子の 3p 軌道、第一近接の S1 原子の 3p 軌道、隣接する分子鎖の S5 原子の 3p 軌道、第三近接となる S4 原子の 3p 軌道の寄与の割合を線の幅で表している。

Fig. 5.20 でも特徴的なのは、価電子帯が周辺の S 原子の 3p 軌道で占められていることである。このクラスターでも Sb2 原子の 5s 軌道は分子軌道の 66 番目に主に含まれ、S 原子の 3p バンドの下側に存在する。Sb2 の原子と S 原子の 3p バンドの間のギャップは 2.916eV であり、Sb1 クラスターの場合の倍近い値であった。66 番の分子軌道は主に Sb2 原子の 5s 軌道と、最近接の S1、S3 原子の 3p 軌道から構成されている。S4 原子 (二量体を形成する相手側分子の S1 原子) の 3p 軌道の寄与は 2.5%程度という小さい値であった。そして隣の分子鎖の S5 原子からの軌道の寄与は最大でも 0.41%と、無視できるほど小さい値であった。

Sb2 クラスターについての計算結果より得られた分子軌道のうち、Sb 原子の 5s 軌道が主に寄与する波動関数 66 の等高線図を Fig. 5.21 (S5 – Sb2 – S5 を含む面) に示した。この図において Sb 原子の 5s 軌道と近接の S1 原子の 3p 軌道との間に、結合性の相互作用があることがわかる。また Fig. 5.21 では隣の分子鎖の S5 原子とも、一見すると結合性の相互作用をしているように見えるが、実際にはこれらの原子からの軌道の寄与は極めて小さい。したがって分子鎖の外側の Sb2 原子と隣の分子鎖の S 原子の間でも、Kyono ら(2002^[11])が推測したような軌道の混成は存在しなかった。

5.4.8 理論計算より得た Sb₂S₃ の電子密度分布

分子軌道計算より得られた Sb1 クラスターの差電子密度図を Fig. 5.22 に示した。等高線の間隔は 0.025e/Å³ である。赤の等高線は正 (計算前の電子配置に対して電子が過剰)、青は負 (計算前の電子配置に対して電子が不足) を表す。この図は Sb1 原子を含む c 面における差電子密度を表しており、Sb1 原子の周囲では分子鎖間の方向 (S3 の方向) に過剰な電子が広く分布している。これは Sb 原子の 5s 軌道の孤立電子対であると考えられる。また Sb2 クラスターの差電子密度図を Fig. 5.23 に示した。この図は Sb2 原子を含み、隣の分子鎖の S5 原子を二つ含む平面における差電子密度を表しており、Sb2 原子の周囲では分子鎖間の方向 (S5 の方向) に過剰な電子が広く分布している。これもまた Sb 原子の 5s 軌道の孤立電子対であると考えられる。

このように分子軌道計算から得られた Sb₂S₃ 結晶内における Sb 原子付近の電子密度分布は、いずれも分子鎖の外側に広く広がる部分をもっている。しかし Sb 原子の原子軌道と、隣接する分子鎖の S 原子の原子軌道の間には、有意な軌道の混成は存在していない。したがって Sb 原子周辺の過剰な電子と、電気陰性度の高い隣接する分子鎖の S 原子は、互いに静電的な反発力をうけると考えられる。この静電反発によって格子の収縮が妨げられ、低温で熱膨張率が小さくなるような構造相転移を起こすと考

えられる。

5.4.9 結論

粉末 X 線回折の結果から得られた Sb_2S_3 の格子定数の温度依存性において、 a 軸および b 軸について熱膨張率の変化が 290 K 付近で見られた。この 290 K という温度は、電気的物性の測定から報告されている相転移点とよく一致する。したがって Sb_2S_3 の 290 K 付近での相転移は、構造変化をともなうことが明らかとなった。

つぎに単結晶 X 線回折実験による消滅則の確認において、指数が $0\ k\ l$ 系列で k が奇数の反射および $h\ 0\ l$ 系列で $h+l$ が奇数の反射の存在が低温で確認された。よって Sb_2S_3 の低温における構造は、すくなくとも従来報告されている空間群 $Pbnm$ や $P2_1nm$ ではない。

低温における回折強度の逆空間における分布と対称性を調べてみると、 h 軸 (b^* 軸) に垂直な鏡映面をもつラウエ対称であった。このことと、低温でなお残る消滅則から、 Sb_2S_3 分子の原子座標を合理的に説明できる空間群は $P12_11$ であった。したがって Stibnite(III)の構造は、単斜晶の $P2_1$ であると推定された。

構造解析の結果、低温では対称性の低下から単位胞内に 2 種類の Sb_2S_3 分子が存在していた。片方の分子の形状を基準とすると、もう一方の分子内では Sb 原子は大きく b 軸の正の方向へ変位し、S 原子が大きく b 軸負の方向へ変位していた。これらの変位が、 Sb_2S_3 の自発分極を生じさせていると考えられる。

分子軌道計算より Sb_2S_3 構造中では、報告されているような Sb 原子の 5s 軌道の孤立電子対と、隣の分子鎖中の S 原子の軌道との混成は存在しなかった。しかし Sb 原子近傍に残る過剰な電子は、分子鎖の外側に向かって偏って存在していた。したがってこれらの電子と負の電荷をもつ隣の分子鎖の S 原子との静電反発によって格子の収縮が妨げられ、低温で熱膨張率が小さくなるような構造相転移を起こすと考えられる。

参考文献

- [1] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. Bladh and M. C. Nichols: *Handbook of Mineralogy*, Vol. 1 (1990) 558.
- [2] D. J. Vaughan and J. R. Craig: *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*.(1978)
- [3] P. Arun and A.G. Vedeshwar: *J Appl. Phys.* **79** (1996) 4029.
- [4] I.K. El Zawawi, A. Abdel-Moez, F.S. Terra and M. Mounir: *Thin Solid Films* **324** (1998) 300.
- [5] K.Y. Rajpure and C.H. Bhosale: *Materials Chemistry and Physics* **64** (2000) 70.
- [6] A.M. Farid and A.E. Bekheet: *Vacuum* **59** (2000) 932.
- [7] W. Hofmann: *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 225.
- [8] S. Scavnicar: *Z. Kristallogr.* **114** (1960) 85.
- [9] P. Bayliss and W. Nowacki: *Z. Kristallogr.* **135** (1972) 308.
- [10] D.O. McKee and J.T. McMullan: *Z. Kristallogr.* **42** (1975) 447.
- [11] A. Kyono, M. Kimata, M. Matsuhisa, Y. Miyashita and K. Okamoto: *Phys. Chem. Minerals* **29** (2002) 254.
- [12] J. Grigas. and A. Karpus: *Kristallografia* **12** (1967) 719.
- [13] A. Orliukas and J. Grigas: *Kristallografia* **19** (1974) 880.
- [14] J. Grigas, L.A. Zadorozhnaya, V.A. Liachovitskaya and A. Orliukas: *Lietuvos Fiz. Rinkinys* **16** (1976) 833.
- [15] V. Samulionis, A. Orliukas and J. Grigas: *Fiz. Tviurd. Tela* **16** (1974) 206.
- [16] V. Rinkevichius and M. Mikalkevichius: *Fiz. Tviurd. Tela* **9** (1967) 2997.
- [17] K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stepien-Damm, J. Grigas and A. Kajokas: *Polish J. Chem.* **71** (1997) 390.
- [18] J. Petzelt and J. Grigas: *Ferroelectrics* **5** (1973) 59.

- [19] D.N. Batchelder and R.O. Simmons: *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2324.
- [20] J. Rodriguez-Carvajal: *Physica B* **192** (1993) 55.
- [21] Y. Satow and Y. Iitaka: *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 2390.
- [22] S. Kishimoto, N. Ishizawa and T.P. Vaalsta: *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 384.
- [23] S. R. Hall, G. S. D. King and J. M. Stewart, Xtal 3.4 User's Manual (1995)
- [24] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 874.

参考図書

International Table for Crystallography vol. A space-group Symmetry,
 edited by T. Hahn, International Union of Crystallography (1992)

B.A. ストルコフ、A.P. レヴァニューク、強誘電体物理入門、吉岡書店

宮下精二、相転移・臨界現象、岩波書店

足立裕彦、量子材料化学入門、三共出版

足立裕彦、岩沢美佐子、DV-X α 法による電子状態計算、三共出版

足立裕彦、森永正彦、那須三郎、金属材料の量子化学と量子合金設計、三共出版

小和田善之、田中功、中松博英、水野正隆、はじめての電子状態計算、三共出版

Table 5.1. Zero-offset of Philips PW3050 at each temperature.

Temperature (K)	zero-offset on 2θ (°)
100	0.0115
130	0.0027
160	-0.0005
190	-0.0017
210	-0.0050
230	-0.0069
250	-0.0070
270	-0.0059
290	-0.0007
310	0.0026
320	0.0038
330	0.0047
340	0.0080
350	0.0134
370	0.0220
390	0.0310
410	0.0366
430	0.0392
450	0.0402
470	0.0397
500	0.0377
530	0.0306

Table 5.2. Cell parameters of Sb_2S_3 at each temperature.

Temp.(K)	a (Å)	σ_a (Å)	b (Å)	σ_b (Å)	c (Å)	σ_c (Å)
100	11.217002	0.000937	11.301928	0.000912	3.827590	0.000247
150	11.220925	0.000968	11.304710	0.000947	3.828845	0.000255
200	11.227257	0.000958	11.309061	0.000926	3.831001	0.000247
210	11.227975	0.000948	11.309408	0.000923	3.831138	0.000245
220	11.229089	0.000941	11.310257	0.000921	3.831577	0.000245
230	11.229747	0.000963	11.310942	0.000936	3.831943	0.000249
240	11.230650	0.000925	11.311481	0.000910	3.832450	0.000244
250	11.231519	0.000961	11.312546	0.000942	3.833017	0.000251
260	11.231998	0.000956	11.312356	0.000941	3.833462	0.000249
270	11.232574	0.000939	11.313542	0.000926	3.833723	0.000246
280	11.233549	0.000935	11.314370	0.000918	3.834174	0.000242
290	11.234696	0.000937	11.315464	0.000928	3.835106	0.000246
300	11.236921	0.000912	11.316964	0.000911	3.835315	0.000242
310	11.238585	0.000927	11.318635	0.000920	3.836257	0.000245
320	11.240932	0.000938	11.319581	0.000939	3.836647	0.000249
330	11.242607	0.000960	11.321057	0.000964	3.836921	0.000254
340	11.242915	0.000968	11.323410	0.000969	3.837883	0.000256
350	11.245119	0.000952	11.325167	0.000952	3.838757	0.000253
390	11.254685	0.000987	11.333786	0.000983	3.841587	0.000263
430	11.260840	0.001007	11.339643	0.000995	3.843793	0.000267
470	11.263444	0.001003	11.341247	0.000989	3.845324	0.000266

Table 5.3. R-int value of each lattice for the diffraction data at 200K.

lattice	R-int
orthorhombic	0.0646
<i>a</i> unique monoclinic	0.0624
<i>b</i> unique monoclinic	0.0296
<i>c</i> unique monoclinic	0.0585
triclinic	0.0122

Table 5.4. Crystal data and experimental conditions
of Sb₂S₃ at 200K.

	Sb ₂ S ₃ 200K
Size (μm ³)	80×20×20
Lattice parameters	
<i>a</i> (Å)	11.2156(1)
<i>b</i> (Å)	11.2975(5)
<i>c</i> (Å)	3.8310(0)
β (°)	89.9963(18)
Space group	<i>P</i> 12 ₁ 1
<i>Z</i>	4
<i>D</i> (gcm ⁻³)	4.648
Absorption coefficient (cm ⁻¹)	1.345
Sinθ/λ _{MAX}	0.942
Radiation	SR
Wavelength (Å)	0.750356
2θ range (°)	1 - 90
Measured area	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Reflections	
measured	13640
independent [<i>F</i> >3σ(<i>F</i>)]	3105
<i>R</i> _F	0.0314
<i>R</i> _{wF}	0.0323

Table 5.5. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement atomic parameters of Sb₂S₃ at 200K.

atom	x / a	y / b	z / c	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Sb1	0.0759(1)	0.31699(4)	0.0001(3)	0.0105(4)
Sb2	0.7863(1)	0.4372(2)	0.5002(3)	0.0130(4)
S1	0.8726(4)	0.2384(5)	0.499(1)	0.012(2)
S2	0.1903(5)	0.4128(5)	0.502(1)	0.011(1)
S3	0.9419(4)	0.4961(4)	-0.001(1)	0.009(1)
Sb3	0.5759(1)	0.75847(4)	0.5000(3)	0.0111(4)
Sb4	0.2851(1)	0.6382(2)	-0.0002(4)	0.0152(4)
S4	0.3724(4)	0.8377(5)	0.000(1)	0.010(1)
S5	0.6872(5)	0.6625(5)	-0.002(1)	0.011(1)
S6	0.4414(4)	0.5810(5)	0.501(1)	0.013(2)

Table 5.6. Anisotropic atomic displacement parameters of Sb₂S₃ at 200K.

atom	$U_{11} (\text{\AA}^2)$	$U_{22} (\text{\AA}^2)$	$U_{33} (\text{\AA}^2)$	$U_{12} (\text{\AA}^2)$	$U_{13} (\text{\AA}^2)$	$U_{23} (\text{\AA}^2)$
Sb1	0.0097(4)	0.0117(5)	0.0101(4)	-0.0008(4)	-0.0009(4)	-0.0001(3)
Sb2	0.0185(5)	0.0100(4)	0.0104(3)	0.0034(4)	0.0003(3)	-0.0011(4)
S1	0.005(1)	0.015(2)	0.015(2)	0.000(1)	-0.002(1)	0.002(1)
S2	0.007(1)	0.016(2)	0.011(1)	-0.004(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
S3	0.011(1)	0.006(1)	0.009(1)	0.001(1)	-0.000(1)	-0.001(1)
Sb3	0.0096(4)	0.0136(5)	0.0100(4)	0.0013(4)	-0.0009(4)	-0.0001(3)
Sb4	0.0117(4)	0.0138(5)	0.0202(4)	-0.0030(5)	-0.0022(4)	-0.0014(5)
S4	0.013(2)	0.008(2)	0.008(1)	-0.001(1)	-0.000(1)	0.001(1)
S5	0.008(1)	0.012(2)	0.012(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
S6	0.004(1)	0.019(2)	0.015(2)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.002(1)

Table 5.7. Bondlengths of Sb_2S_3 at 200K.

bonds	length (Å)	bonds	length (Å)
Sb1 – S2 _i	2.543(6)	Sb3 – S5 _i	2.525(5)
Sb1 – S2 _{ii}	2.551(6)	Sb3 – S5 _{ii}	2.536(5)
Sb1 – S3	2.520(5)	Sb3 – S6	2.509(5)
Sb2 – S1	2.445(6)	Sb4 – S4	2.457(6)
Sb2 – S3 _i	2.673(5)	Sb4 – S6 _i	2.673(5)
Sb2 – S3 _{ii}	2.677(5)	Sb4 – S6 _{ii}	2.677(5)
Sb2 – S4 _i	2.845(5)	Sb4 – S1 _i	2.840(5)
Sb2 – S4 _{ii}	2.847(5)	Sb4 – S1 _{ii}	2.845(5)

Table 5.8. Bondangles of Sb_2S_3 at 200K.

bonds	angle (°)	bonds	length (°)
S2 _i – Sb1 – S2 _{ii}	97.53(18)	S5 _i – Sb3 – S5 _{ii}	98.41(17)
S2 _i – Sb1 – S3	87.62(16)	S5 _i – Sb3 – S6	87.35(17)
S2 _{ii} – Sb1 – S3	87.72(16)	S5 _{ii} – Sb3 – S6	87.42(17)
S1 – Sb2 – S3 _i	88.24(16)	S4 – Sb4 – S6 _i	87.70(16)
S1 – Sb2 – S3 _{ii}	88.36(16)	S4 – Sb4 – S6 _{ii}	87.76(16)
S3 _i – Sb2 – S3 _{ii}	91.46(14)	S6 _i – Sb4 – S6 _{ii}	91.44(15)
Sb1 _i – S2 – Sb1 _{ii}	97.53(19)	Sb3 _i – S5 – Sb3 _{ii}	98.41(19)
Sb1 – S3 – Sb2 _i	100.85(17)	Sb3 – S6 – Sb4 _i	101.6(2)
Sb1 – S3 – Sb2 _{ii}	100.96(17)	Sb3 – S6 – Sb4 _{ii}	101.6(2)
Sb2 _i – S3 – Sb2 _{ii}	91.46(14)	Sb4 _i – S6 – Sb4 _{ii}	91.44(15)
S1 – Sb2 – S4 _i	83.26(17)	S4 – Sb4 – S1 _i	83.26(17)
S1 – Sb2 – S4 _{ii}	88.34(16)	S4 – Sb4 – S1 _{ii}	88.34(16)
S3 _i – Sb2 – S4 _i	91.32(14)	S6 _i – Sb4 – S1 _i	91.32(15)
S3 _{ii} – Sb2 – S4 _{ii}	91.46(14)	S6 _{ii} – Sb4 – S1 _{ii}	91.44(15)

Table 5.9. Atomic charges of cluster models.

	Sb1 cluster	Sb2 cluster
Sb1	1.225e	--
Sb2	--	1.329e
S1	-1.562e	-1.651e
S2	-1.960e	--
S3	-1.713e	-1.706e
S4	--	-1.680e
2nd neighbor S3	-1.805e	--
2nd neighbor S5	-1.692e	-1.954e

Table 5.10. Bond overlap populations of cluster model.

	Sb1	Sb2
S1	0.1420	0.4294
S2	0.3928	--
S3	0.3017	0.2759
S4	--	0.1984
2nd neighbor S3	0.0305	--
2nd neighbor S5	0.1350	0.0583

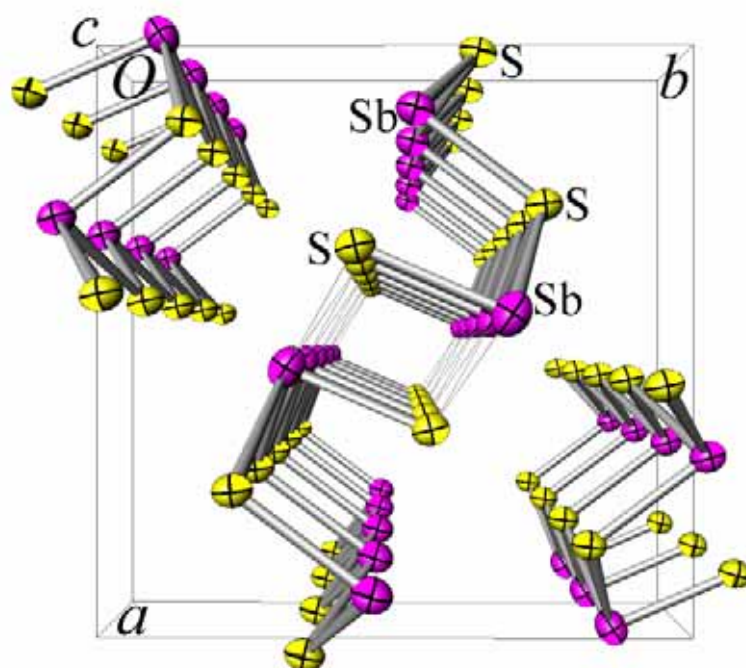


Fig. 5.1. A perspective view of the crystal structure of Sb_2S_3 , c -axis projection.

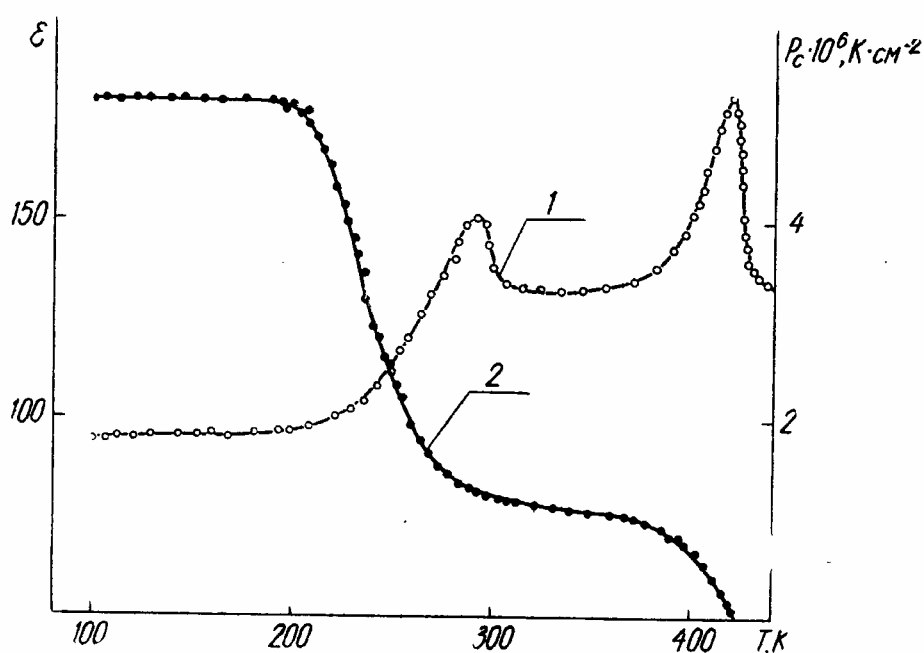


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ (1) и P_c (2) вдоль оси [001] кристалла Sb_2S_3 .

Fig. 5.2. Temperature dependency of dielectric permittivity (1) and spontaneous polarization (2) of Sb_2S_3 (after Grigas et. al., 1976^[14]).

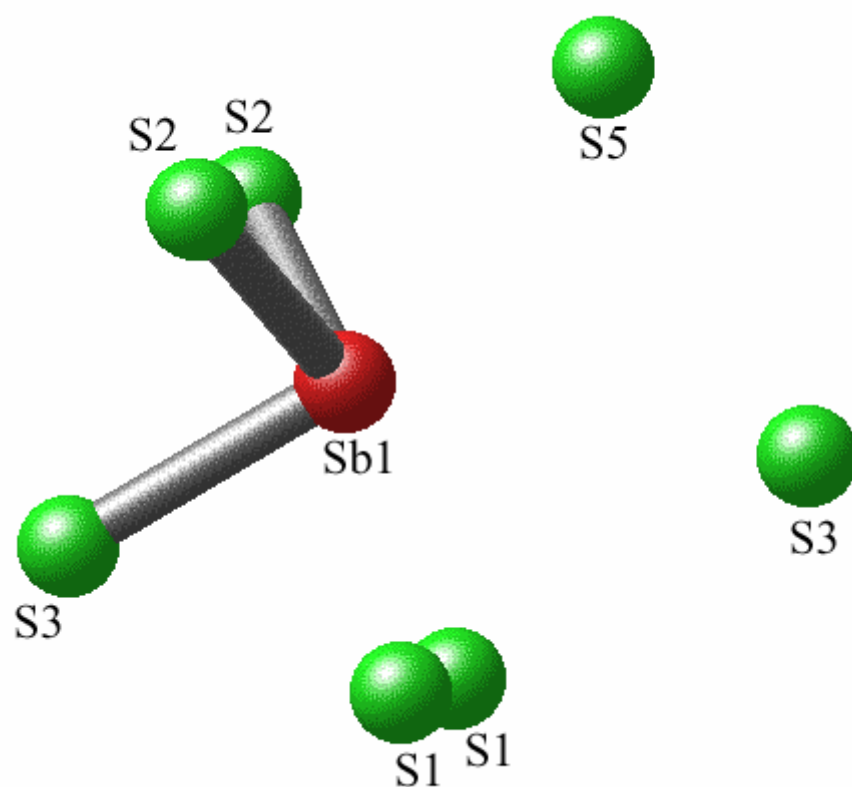


Fig. 5.3. Sb1centered SbS₇ cluster model.

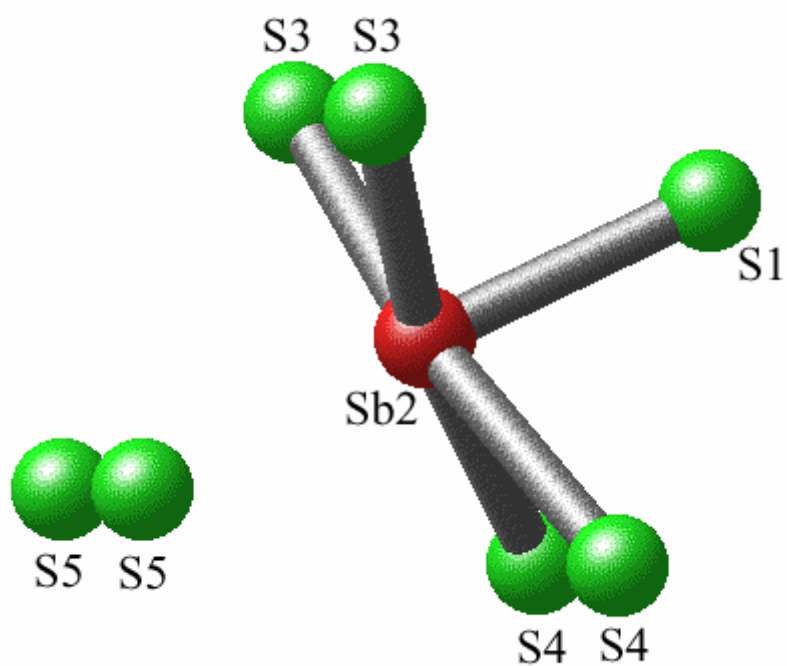


Fig. 5.4. Sb2 centered SbS₇ cluster model.

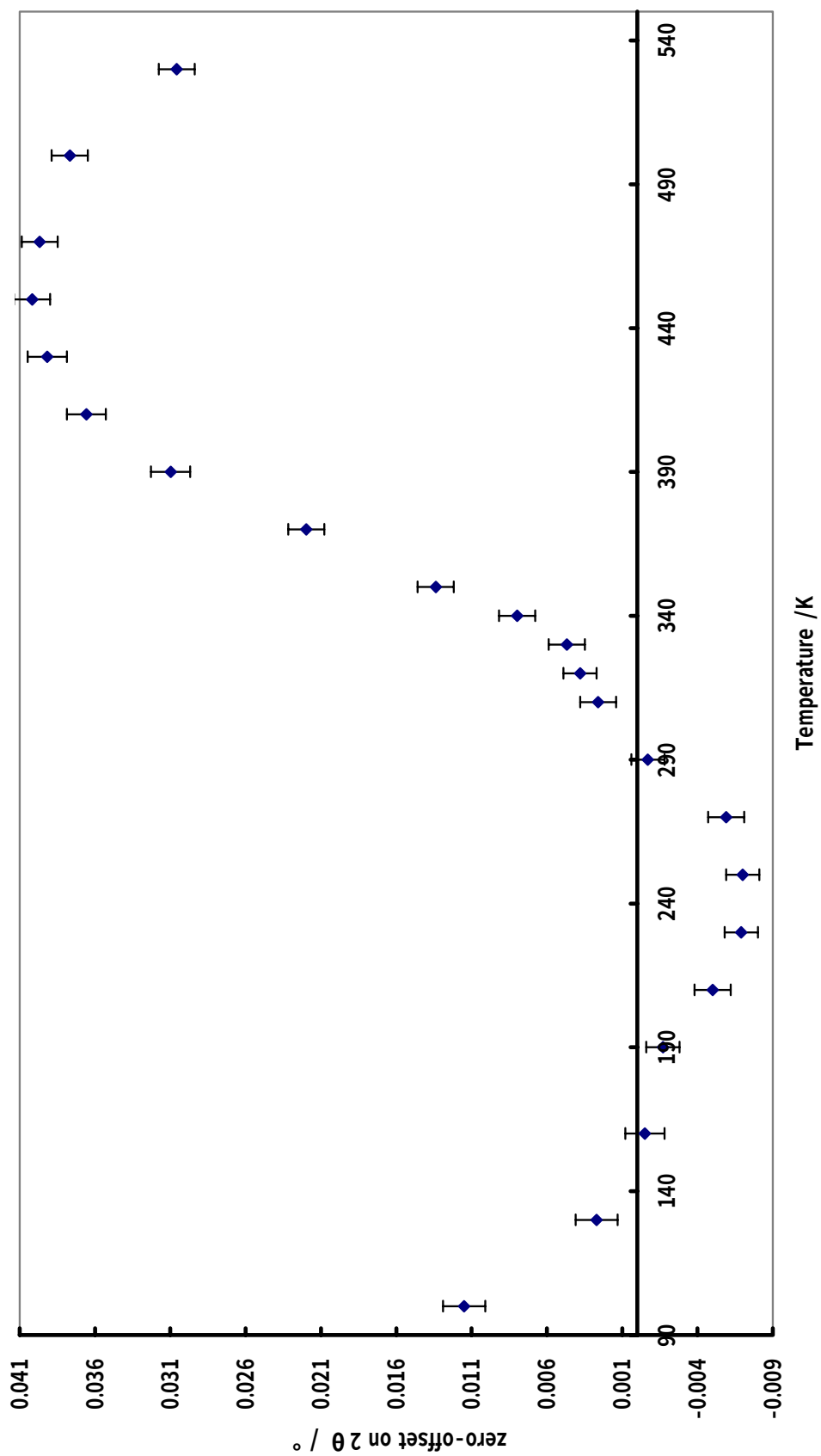


Fig. 5.5. Temperature dependency of zero-offset errors.

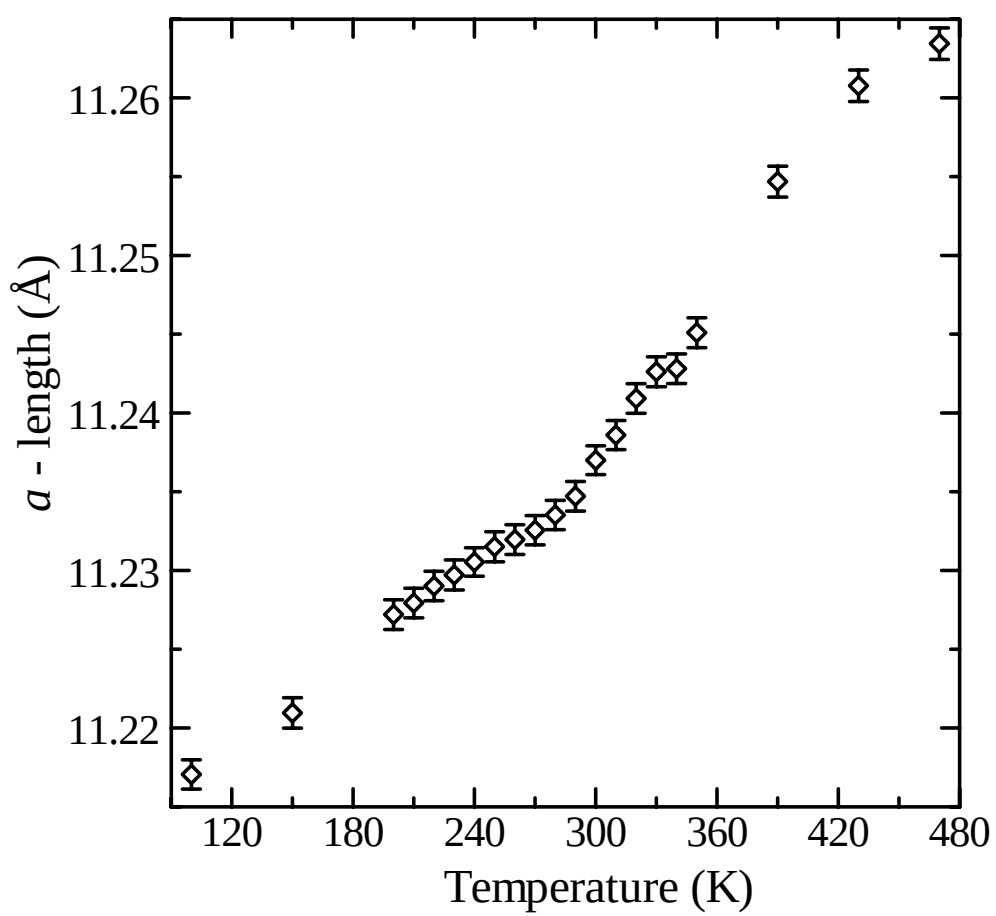


Fig. 5.6. Temperature dependency of cell parameter a .

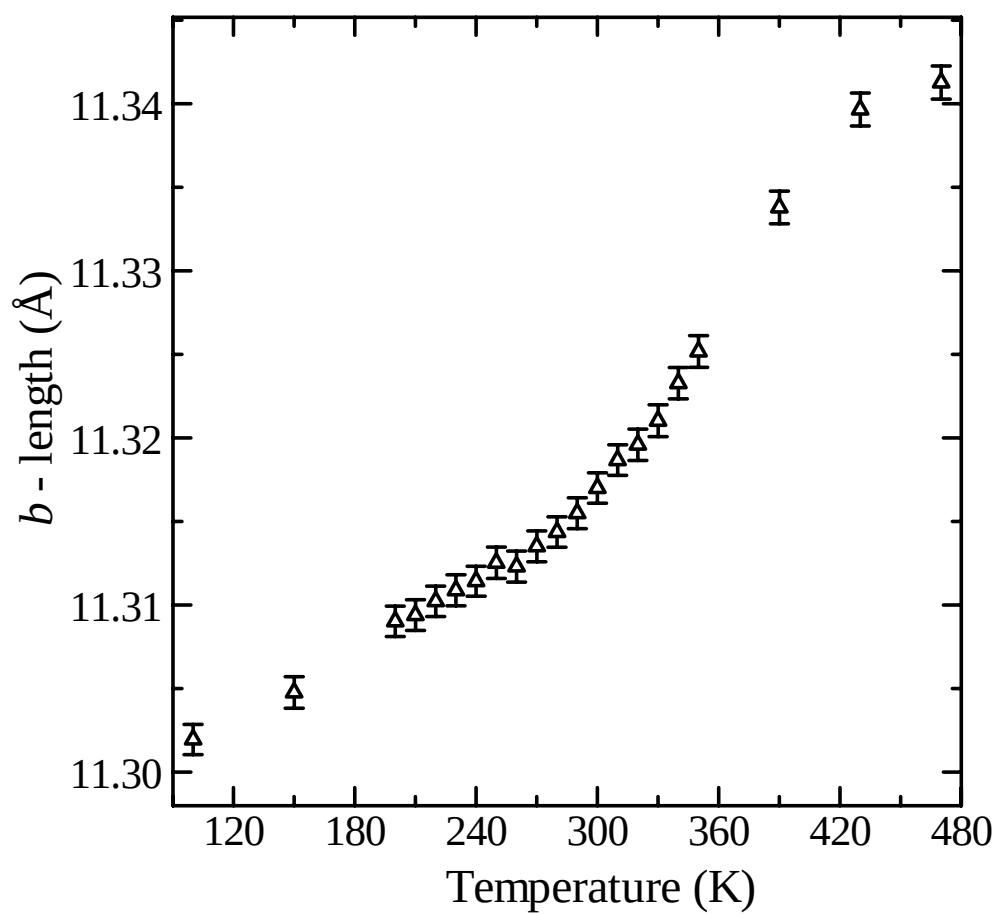


Fig. 5.7. Temperature dependency of cell parameter b .

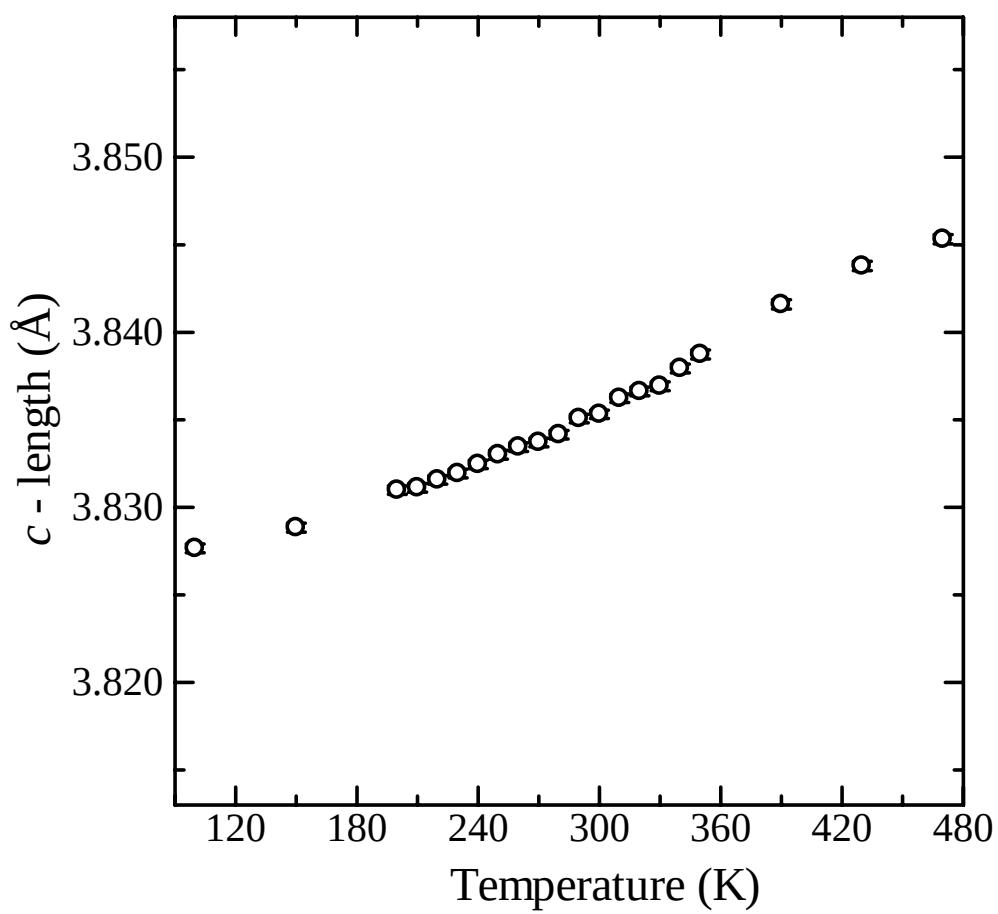


Fig. 5.8. Temperature dependency of cell parameter c .

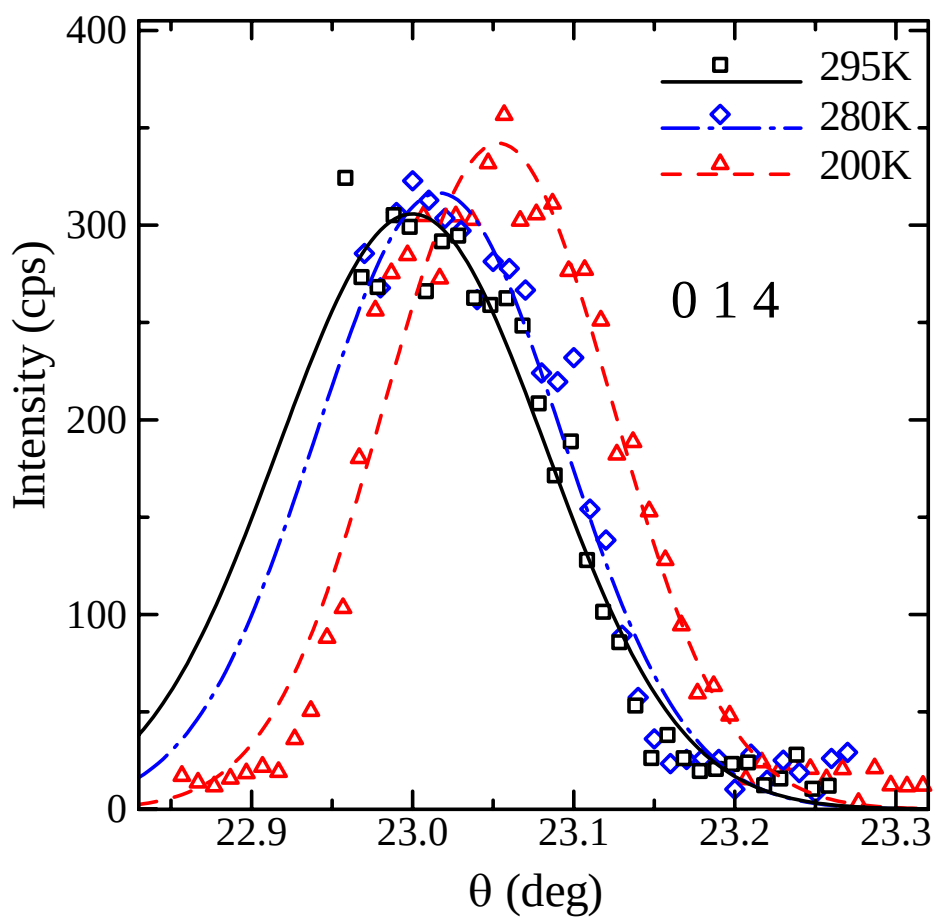


Fig. 5.9. Variation of peak profile with temperature for reflection 0 1 4.

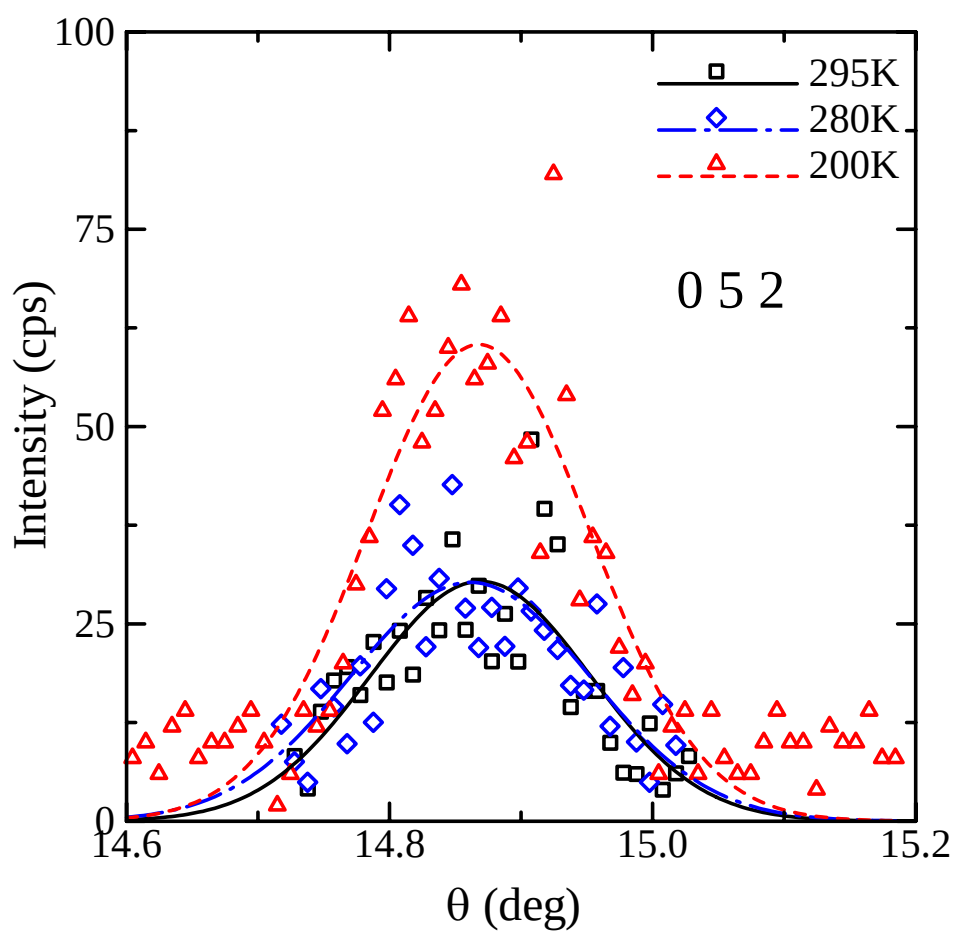


Fig. 5.10. Variation of peak profile with temperature for reflection 0 5 2.

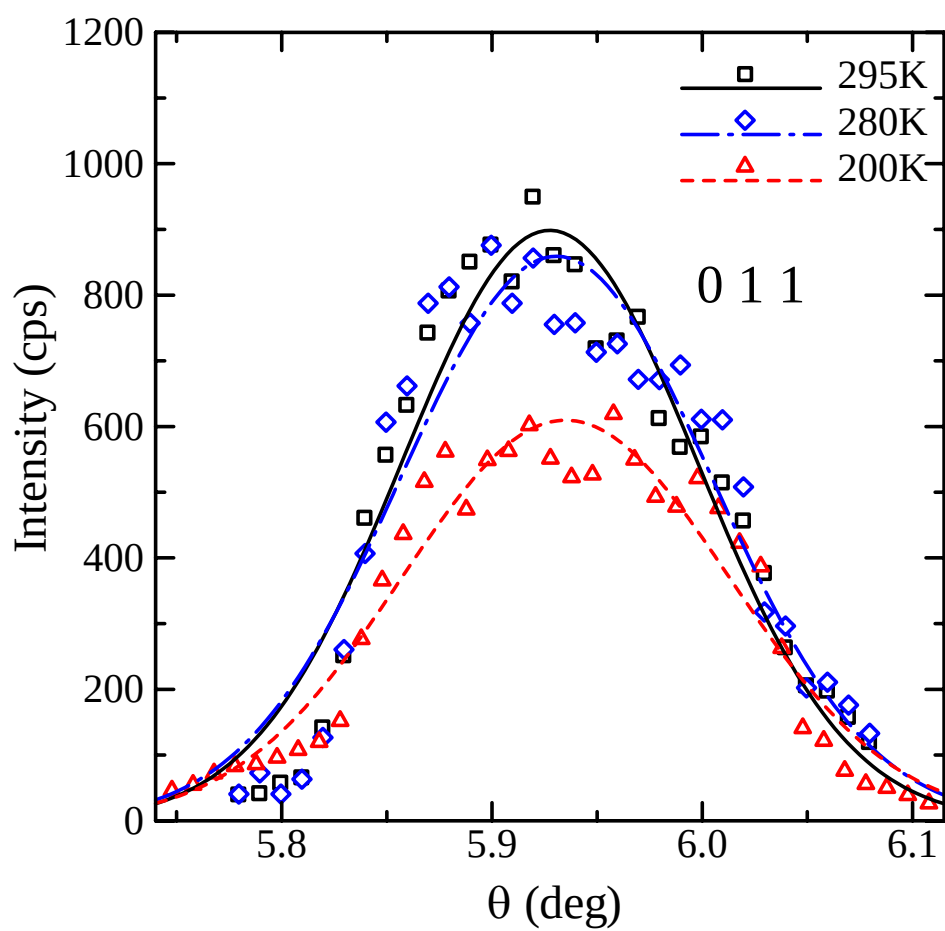


Fig. 5.11. Variation of peak profile with temperature for reflection 0 1 1.

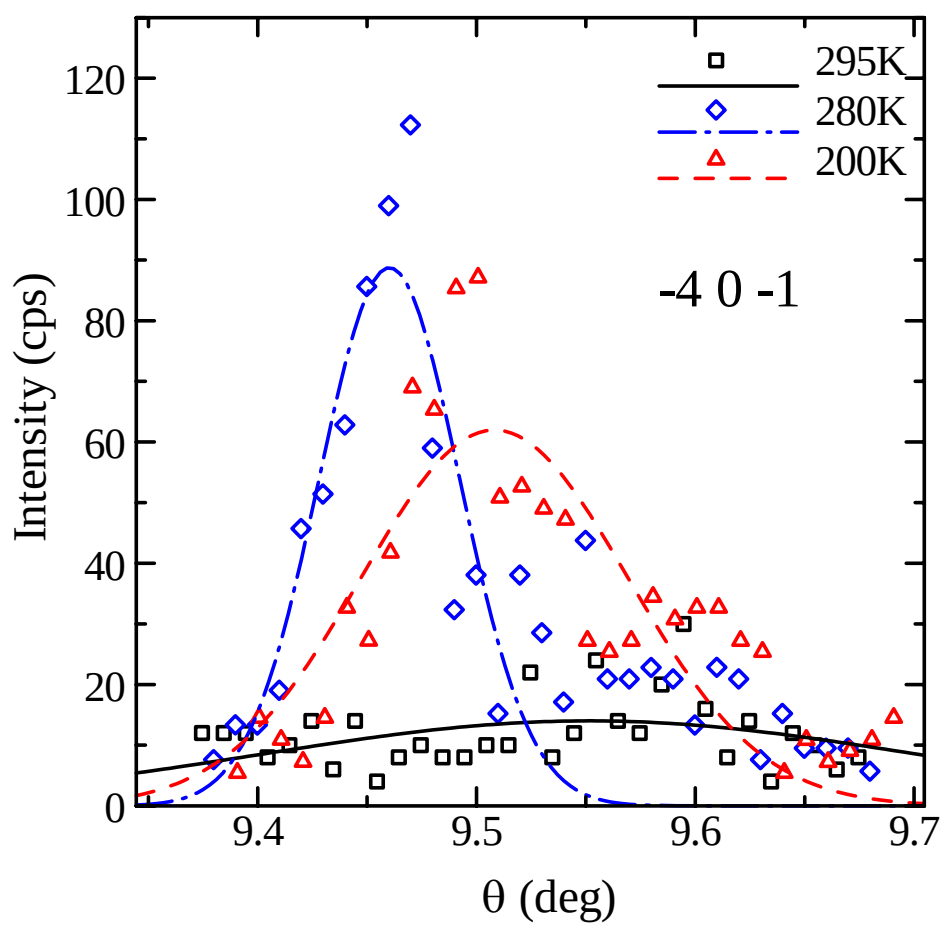


Fig. 5.12. Variation of peak profile with temperature for reflection $-4\ 0\ -1$.

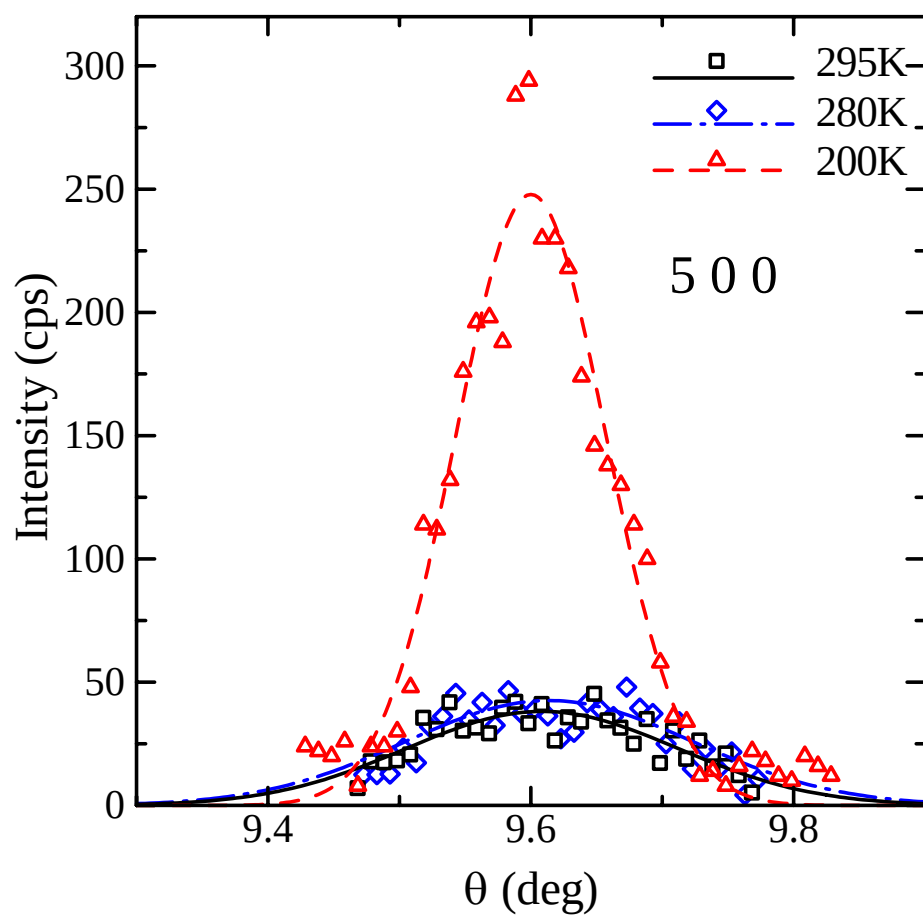


Fig. 5.13. Variation of peak profile with temperature for reflection 5 0 0.

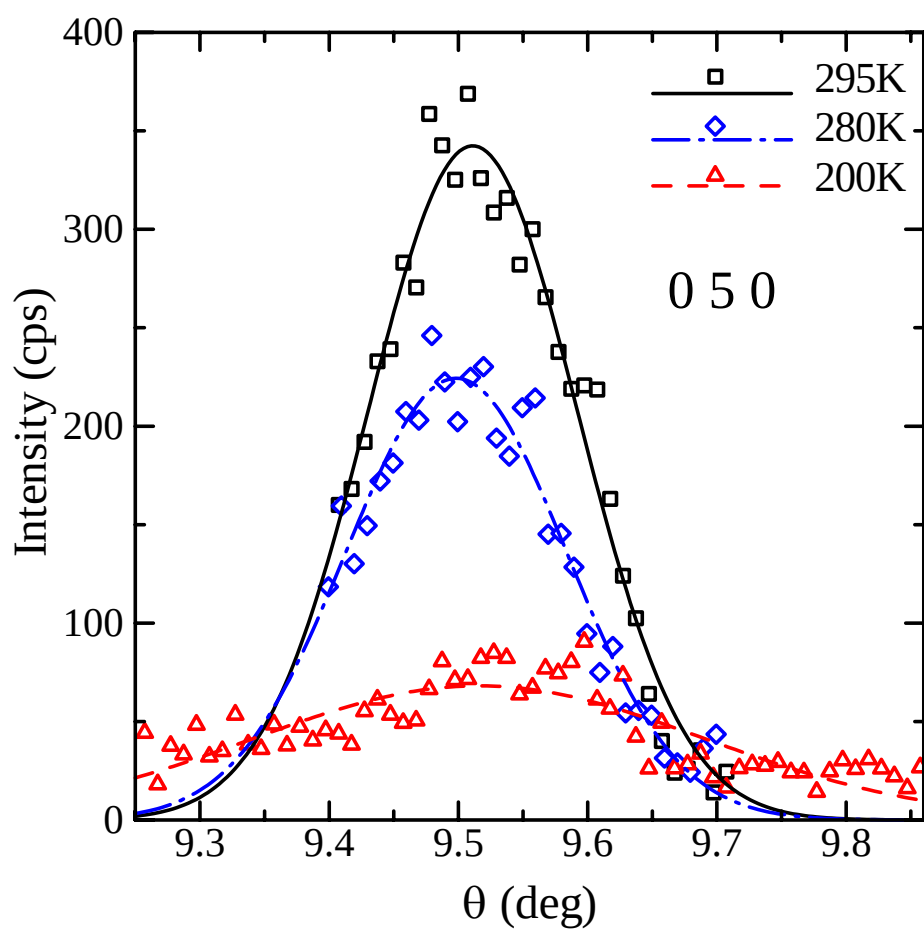


Fig. 5.14. Variation of peak profile with temperature for reflection 0 5 0.

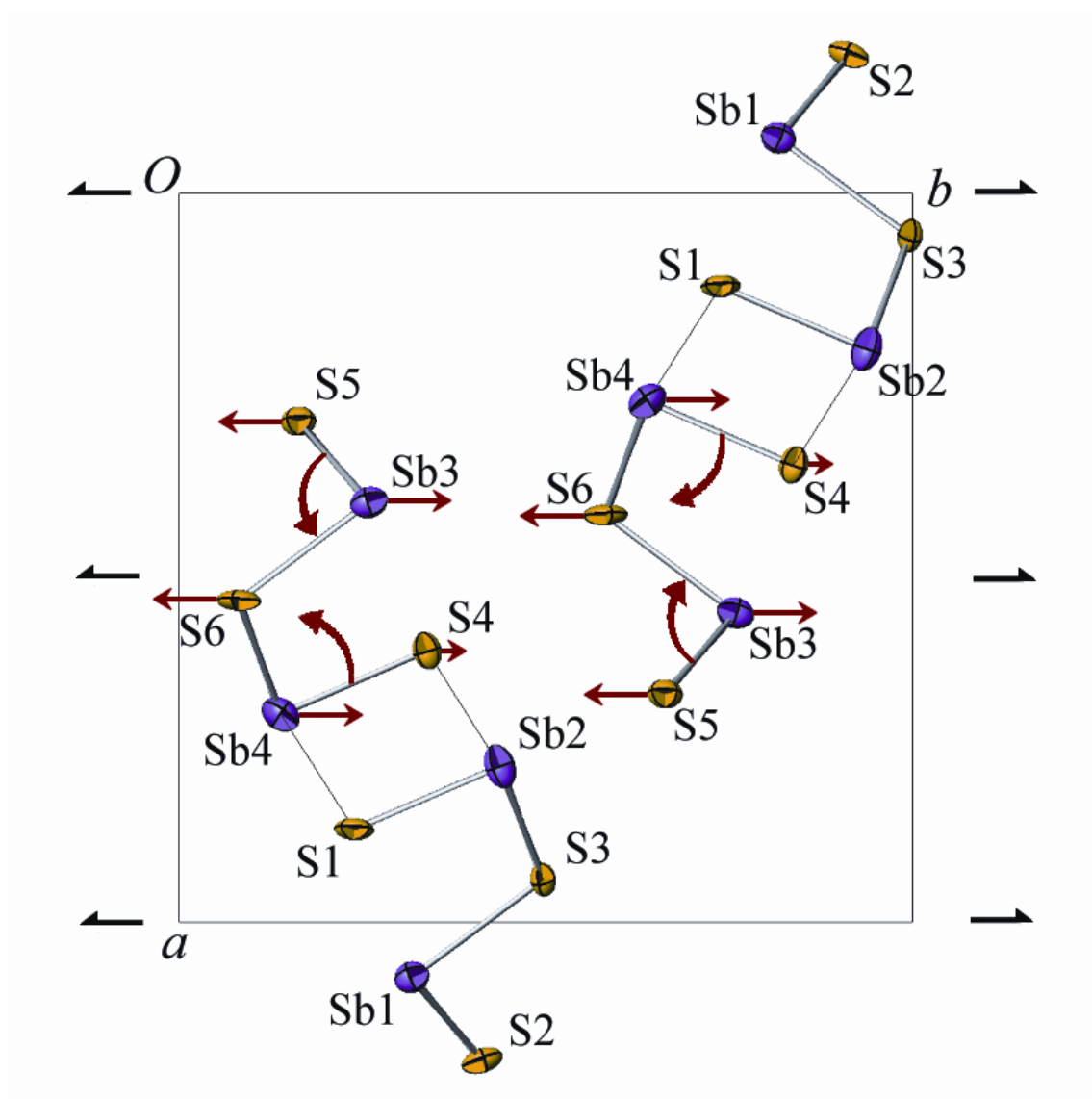


Fig. 5.15. Crystal structure of Sb_2S_3 at 200K in c -axis projection. Arrows indicate the shift direction of each atom.

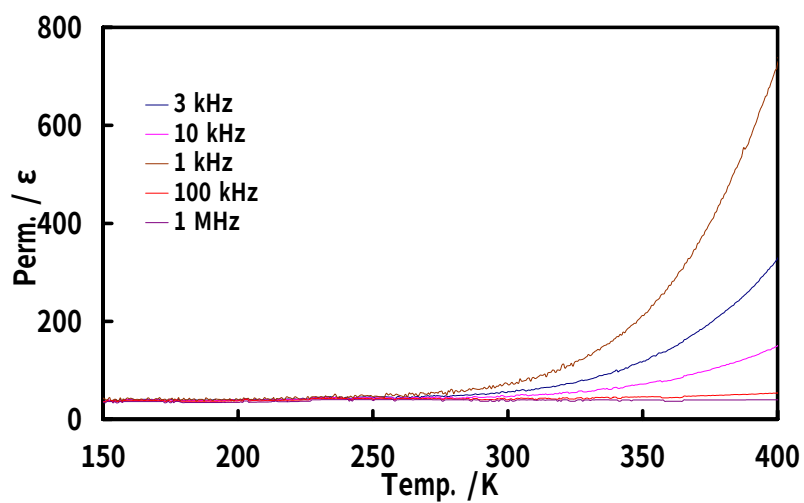


Fig. 5.16. Temperature dependency of permittivity in Sb_2S_3 parallel to c -axis.

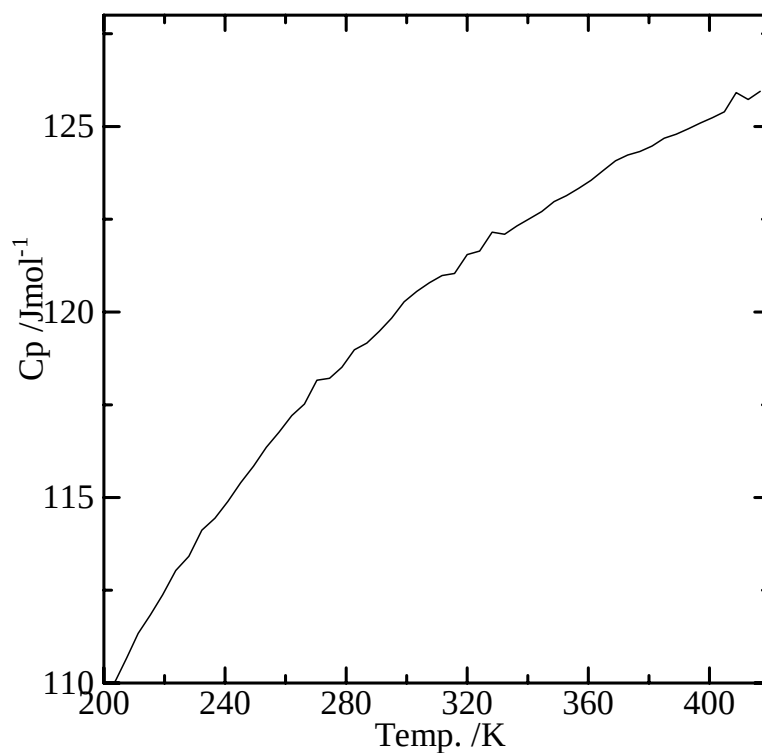


Fig. 5.17. Temperature dependency of heat capacity in Sb_2S_3 .

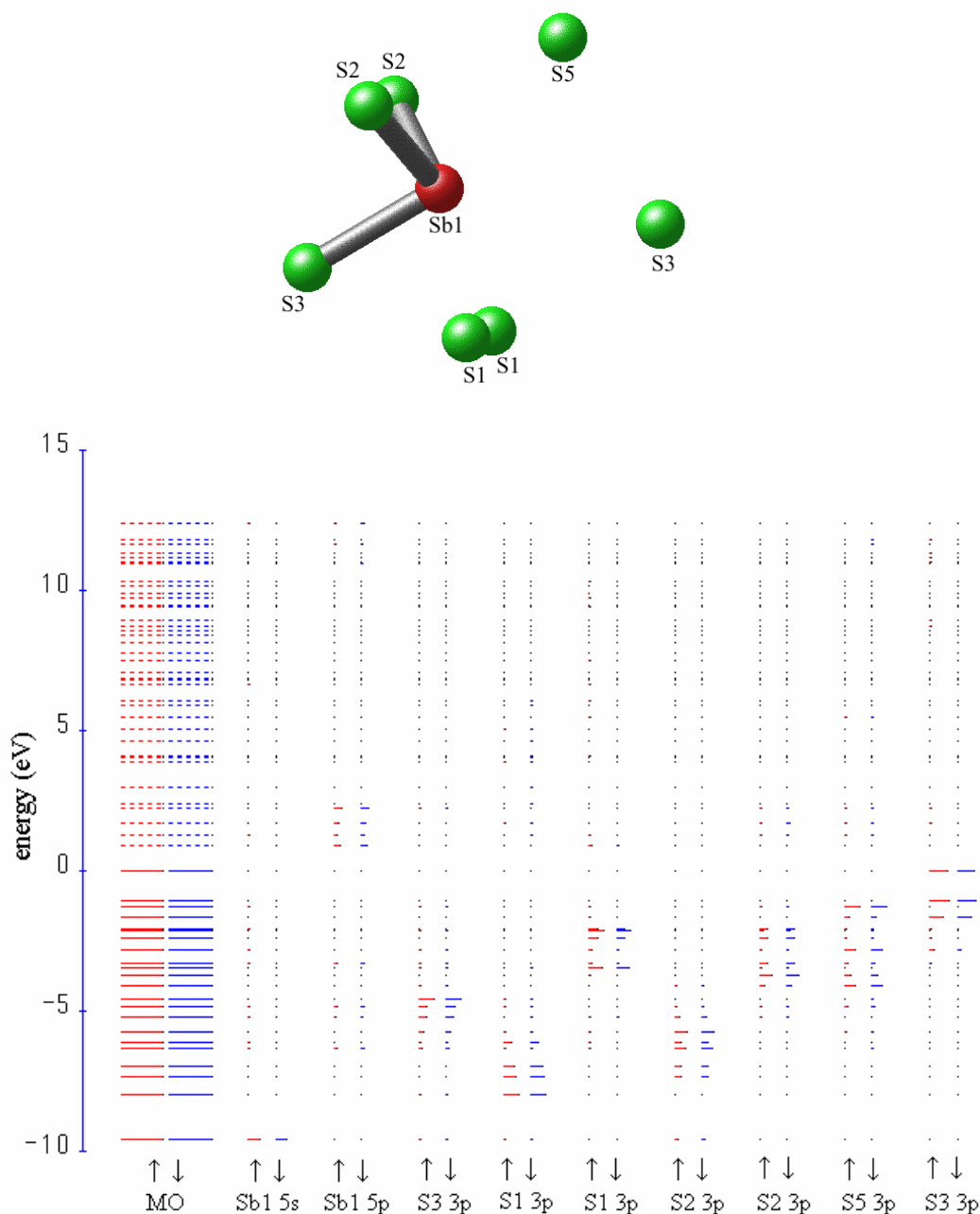


Fig. 5.18. Level structure of molecular orbitals of Sb1 centered SbS₇ cluster (leftmost), and their population diagram (right). The cluster model is depicted above.

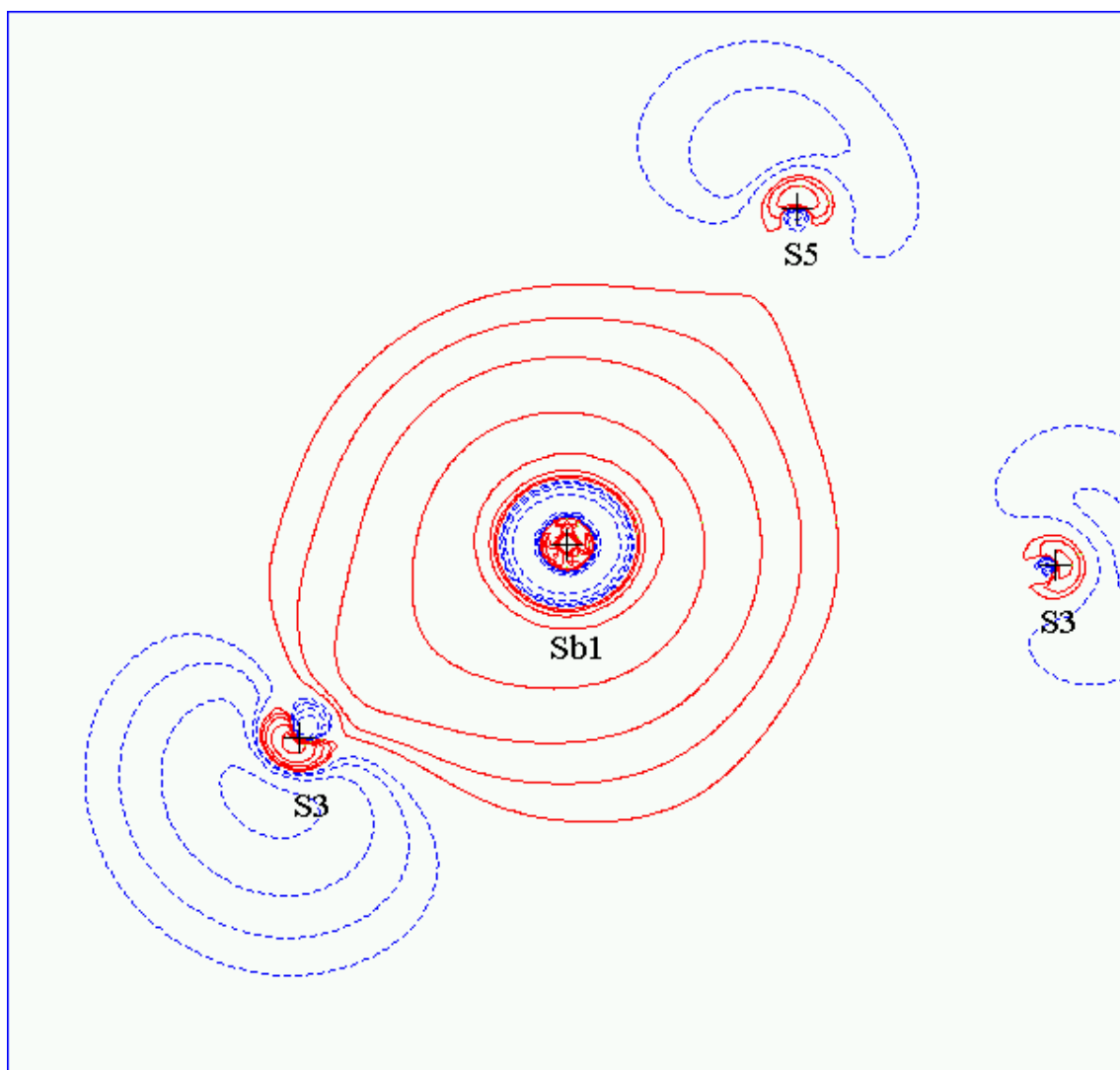


Fig. 5.19. Contour map of 66th wave function of Sb1 centered SbS_7 cluster in a - b plane including Sb1 atom. Contour intervals are $\pm 0.01 \times 2n$ ($n=1,2,3,\dots$). Red and blue lines indicate positive and negative phases, respectively.

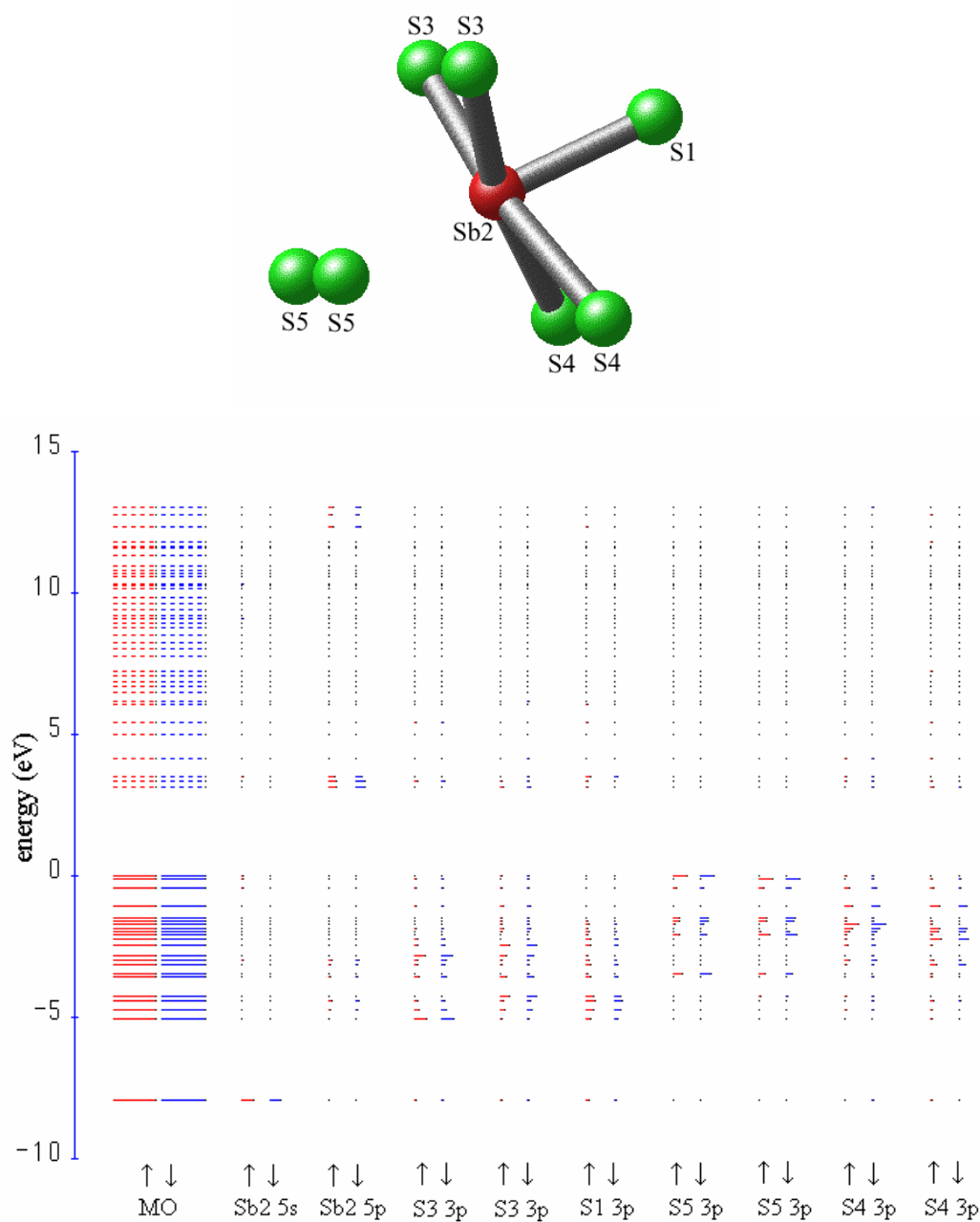


Fig. 5.20. Level structure of molecular orbitals of Sb2 centered SbS₇ cluster (leftmost), and their population diagram (right). The cluster model is depicted above.

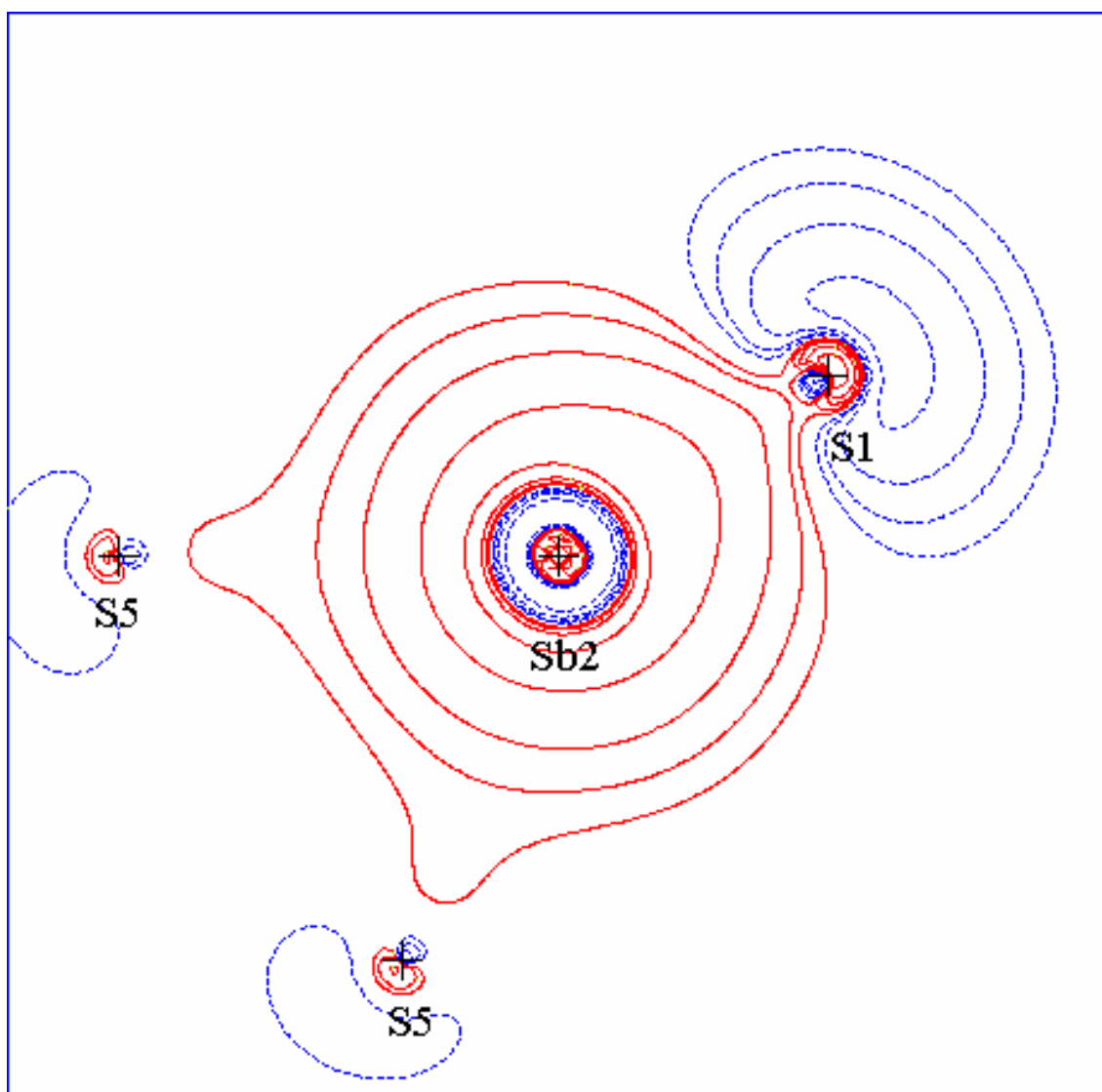


Fig. 5.21. Contour map of 66th wave function of Sb2 centered SbS₇ cluster in the section including Sb2 and S5 atoms. Contour intervals are $\pm 0.01 \times 2n$ ($n=1,2,3,\dots$). Red and blue lines indicate positive and negative phases, respectively.

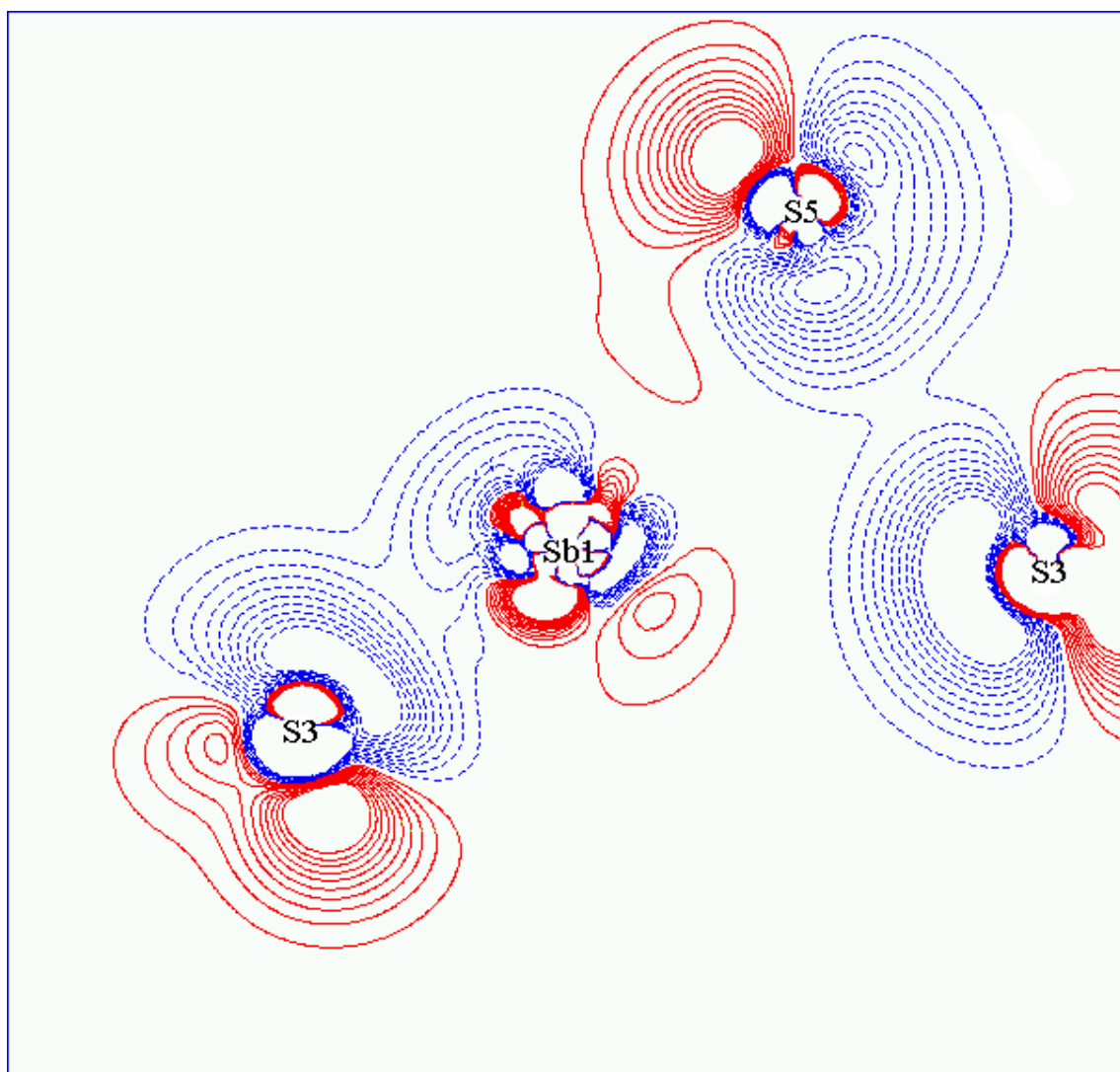


Fig. 5.22. Difference charge density map for Sb1 centered SbS_7 cluster in a - b plane including Sb1 atom obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is $0.025e/\text{\AA}^3$. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

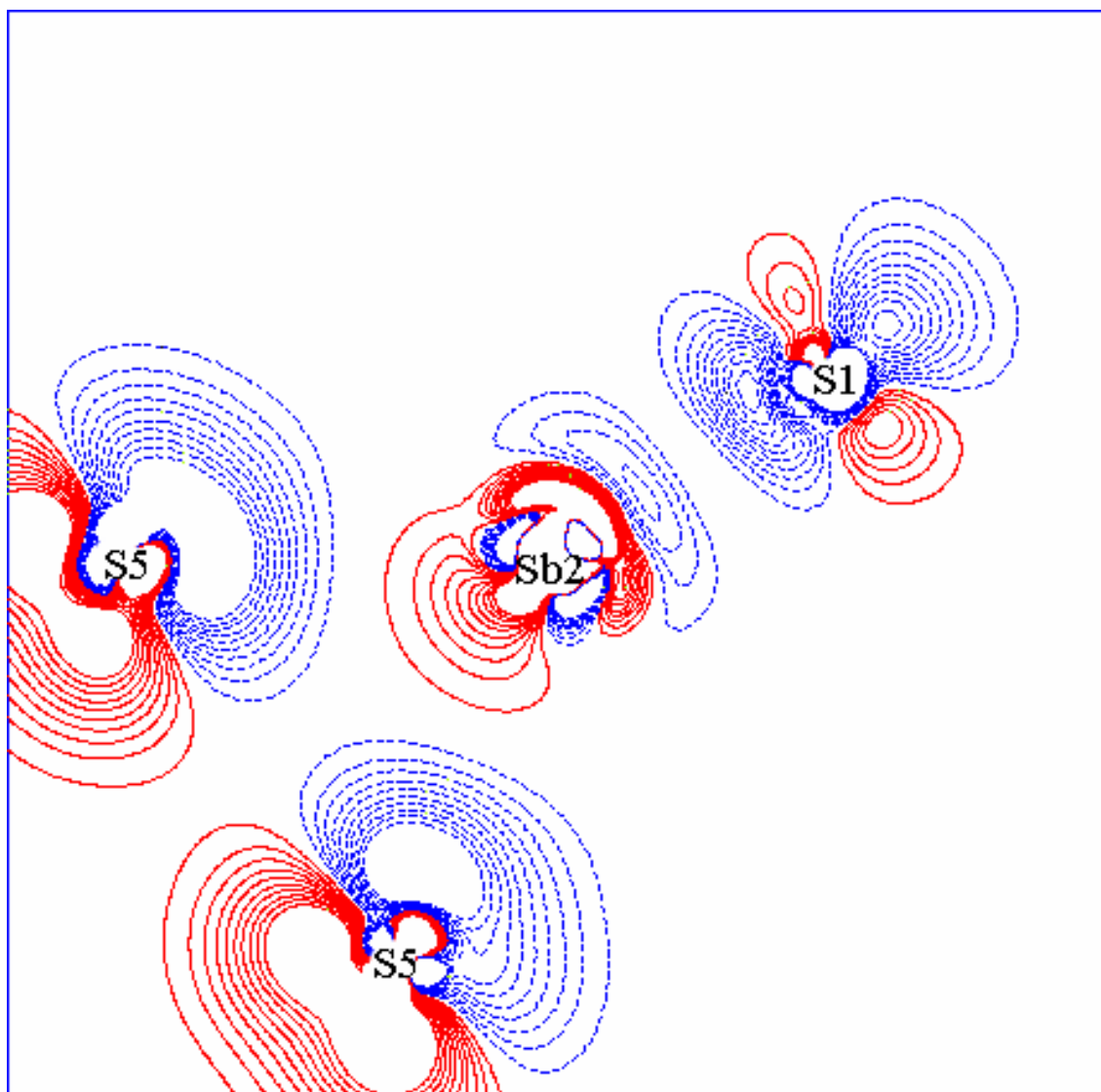


Fig. 5.23. Difference charge density map for Sb2 centered SbS₇ cluster in the section including Sb2 and S5 atoms obtained by molecular orbital calculations. Contour interval is 0.025e/Å³. Red and blue lines indicate excess and depleted charges, respectively.

第 6 章

総括

第6章 総括

6.1 総括

本研究では、興味深い性質を示す二、三の硫化物およびフッ化物単結晶について、回折法を用いた実験的研究と分子軌道法を用いたシミュレーションを行い、結晶内の電子密度分布を詳細に調べ、構造変化や物性との関係を明らかにすることを目的とした。

第1章「序論」では本研究の背景と実験手法、目的について述べた。

第2章「 MnS_2 の電子密度分布の分子軌道計算による検証」では、pyrite型構造をもつ MnS_2 結晶内の電子密度分布と結合状態の解明について述べた。まず放射光X線回折実験から得られた電子密度分布を調べ、Mn原子とその第一近接S原子を結ぶ線からわずかに外れた位置に過剰電子密度の山を見いだした。この結晶においてMnは $3d^5$ 高スピン状態をとるが、実測された電子密度分布は原子軌道理論に基く従来の考え方からは説明のできないものであった。また S_2 二原子分子の周囲では、Mn原子方向に向かって過剰電子密度の山が存在する一方、S-S結合の中心では結合に起因する過剰電子の山は見当たらなかった。これらの実験結果を理論的に検証するため、分子軌道計算を使って MnS_2 結晶中の電子状態を調べた。その結果、価電子帯の分子軌道はMn原子の $3d$ 軌道と第一近接のS原子の $3p$ 軌道だけから構成されるのではなく、第二近接のS原子の $3p$ 軌道も含まれていることがわかった。このシミュレーションから得られた計算電子密度分布は実験結果とよく対応する特徴を示した。すなわち、Mn原子の $3d$ 軌道のうち、 S_2 二原子分子方向に広がる dx^2-y^2 軌道と dz^2 軌道の二つと S_2 分子の π 結合性および π^* 反結合性分子軌道との混成による分子軌

道の形成が、観測された電子密度分布に顕著に反映していると考えられた。無機結晶中における遷移金属原子の周りの電子密度分布は、従来は原子軌道を用いて説明されてきた。しかし、カルコゲン化物のように共有性の高い無機結晶ではこれでは不十分であり、分子軌道を用いた解釈が必要であることを明らかにしたのは本研究がはじめてである。

第3章「 LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 単結晶の構造の温度変化と物性との関係」では、colquiriite 型構造をもつ LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 の 300K および 120K における結晶構造を放射光単結晶X線回折法によって調べた結果について述べた。まず格子定数の測定結果から、 LiSrAlF_6 の c 軸長が 300K よりも 120K で大きな値となり、 c 軸は負の熱膨張係数を示すことを明らかにした。次に構造解析の結果から、両結晶の AlF_6 八面体は低温で、より歪んだ形状をとること、 LiSrAlF_6 の SrF_6 八面体の構造は低温で c 軸方向に伸びることなどを明らかにした。さらに分子軌道計算の結果から得られた電子密度分布に基づいて構造変化の機構を考察し、フッ素原子周辺の偏った電子密度による AlF_6 層間の静電反発の顕在化が低温変形の主たる要因であると推定した。

第4章「 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ 固溶体単結晶の構造の温度変化」では、第3章で述べた化合物の固溶体である $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ 単結晶の室温および 120K での結晶構造を調べた結果について述べた。まず $\text{Ag K}\alpha$ 線を用いた単結晶X線回折実験を行って室温における構造を調べ、つぎに放射光X線回折実験を行って 300K および 120K での格子定数、および 120K での構造を調べた。その結果、 $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ でも LiSrAlF_6 と同様に c 軸長が 300K よりも 120K で大きな値となること、すなわち c 軸が負の熱膨張係数をもつことを明らかにした。第3章で述べた端成分結晶の結果とあわせ、この固溶体では Sr 含有率と c 軸長の温度変化がほぼ線形の関係をもつことを明らか

にした。

第 5 章「 Sb_2S_3 の相転移と低温構造」では、 $[\text{Sb}_4\text{S}_6]$ 分子鎖が平行に並ぶ構造をもつ Sb_2S_3 結晶の 290K 付近の相転移について X 線回折法を用いて調べた。まず種々の温度において粉末 X 線回折実験を行い、 a 軸と b 軸の格子定数の温度依存性が 290K 付近で変化していることを見出した。つぎに放射光を用いた単結晶 X 線回折実験を行って低温における回折斑点のプロファイル調べた結果、従来報告されてきた空間群では禁制となる反射が低温で存在すること、観測された回折斑点の出現則は指数が $0\ k\ 0$ 系反射で $k=2n$ 、 $0\ 0\ l$ 系反射で $l=2n$ の二種類であることを明らかにした。さらに放射光を用いた単結晶 X 線回折実験によって回折強度データの収集を行い、低温における逆空間の対称性を調べた。その結果、回折強度の分布には有意な精度で b 軸に垂直な鏡映対称性がみられた。これらの結果を総合し、 Sb_2S_3 の低温構造は b 軸を特異軸とする単斜晶系で、その空間群は $P12_11$ であると結論した。回折強度データを用いて構造解析を行った結果、低温では主に Sb 原子と S 原子の b 軸方向への変位によって対称性の低下が生じていることを明らかにした。この構造を元に分子軌道計算を行い、結合状態と電子密度分布を調べた。その結果、隣接する $[\text{Sb}_4\text{S}_6]$ 分子鎖間には共有結合は殆ど存在せず、Sb 原子の孤立電子対に起源をもつ過剰な電子密度が分子鎖間に広がっていることを明らかにし、この電子密度が構造変化に大きな役割を果たしていると推論した。

第 6 章「総括」では本論文を総括した。

本研究で扱った非酸化物無機化合物のうち硫化物の特徴としては、硫黄と近接の金属原子との間に共有結合を形成するという点である。従来、電子密度分布から予測

される化学結合は、電子が過剰な部分が結合性で不足した部分が反結合性であると判断されてきたが、本研究では必ずしもそうではないことが明らかとなった。電子密度分布と化学結合には密接な関係があるものの、その発現要因となる分子軌道の状態を考慮することによって正確な情報が得られる。また共有結合を形成しない部分では、電荷の偏った部分同士の静電反発によって、構造変化がもたらされることも予測された。

またフッ化物の特徴としては、化合物中の結合はイオン性が強く、フッ素原子と金属原子の軌道の重なりは小さいことが挙げられる。しかし各イオン周辺の電子密度分布は球対称ではなく、本研究における実験および理論計算の結果からそれぞれ方向性をもっていることが明らかとなった。この電子密度の偏りが、温度による構造変化の要因であると推論した。

このように本研究では、結晶構造中の電子密度分布から結合状態や構造を支える要因（静電反発など）を調べるうえで、X線回折実験だけでなく理論計算と合わせた考察が有効であることを示した。

6.2 本論文に関する原著論文

- [1] Charge density study of MnS_2 by synchrotron X-ray diffraction and DV- $X\alpha$ method.
Satoru Kuze and Nobuo Ishizawa
Bulletin of the Society for Discrete Variational $X\alpha$ **13**, 46-50 (2000). (第2章)
- [2] X-ray diffraction evidence for a monoclinic form of stibnite, Sb_2S_3 , below 290 K.
Satoru Kuze, Douglas du Boulay, Nobuo Ishizawa, Atsushi Saiki and Allan Pring
American Mineralogist, in press. 2004. (第5章)
- [3] Structures of LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 at 120K and 300K by synchrotron X-ray single-crystal diffraction.
Satoru Kuze, Douglas du Boulay, Nobuo Ishizawa, Nobuhiro Kodama, Mitsuo Yamaga and Brian Henderson
submission to *Journal of Solid State Chemistry*, Dec. 2003. (第3章)
- [4] $\text{Li}(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlF}_6$ at 120K and 300K.
Satoru Kuze, Douglas du Boulay, Nobuo Ishizawa and Nobuhiro Kodama
submission to *Acta Crystallographica Section C*, Dec. 2003. (第4章)

6.3 本論文に関する国際会議における発表

- [1] Bond Characters of MnS_2 by Synchrotron X-ray Diffraction and Molecular Orbital Calculations.
S. Kuze, N. Ishizawa & M. Ueki
Collected Abstracts, International Union of Crystallography XVIII Congress and General Assembly, Glasgow, Scotland, *Acta Crystallographica* **A55**(Supplement), 520 (1999). (第2章)
- [2] Improvement of the Precision and Accuracy of Electron Density Analyses Using Synchrotron Radiation.
N. Ishizawa, B. E. Etschmann, S. Kuze, M. Hayatsu, J. R. Hester, T. P. Vaalsta and S. Kishimoto
Proceedings of International Workshop on the Use of High-Precision, High-Resolution Analysis Methods of Electron State of Solids, 85-88 (2000). (第2章)
- [3] Structures of LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 at 120 and 300 K by synchrotron X-ray single crystal diffraction
S. Kuze, D. J. du Boulay, N. Ishizawa & N. Kodama
Collected Abstracts Vol. II, International Union of Crystallography XIX Congress and General Assembly, Geneva, Swiss, *Acta Crystallographica* **A58**(Supplement), C338 (2002). (第3章)
- [4] Structural study of phase transition in Sb_2S_3 .
Satoru Kuze, Nobuo Ishizawa, Atsushi Saiki and Allan Pring
The 5th International meeting of Pacific Rim Ceramics Societies, Nagoya, Japan, 294 (2003). (第5章)

6.4 本論文に関するその他の発表

- [1] MnS_2 の電子密度分布の実測と分子軌道法による検証.
久世智、石沢伸夫
日本化学会第 78 春季年会、千葉、講演予稿集(I) 596 (2000). (第 2 章)
- [2] 放射光による MnS_2 の電子密度分布の実測と分子軌道法による検証.
久世智、石沢伸夫
第 13 回 DV- $X\alpha$ 研究会、京都 (2000). (第 2 章)
- [3] 放射光を用いた LiMAIF_6 ($M=\text{Ca, Sr}$) の低温構造解析.
久世智、石沢伸夫、小玉展宏
日本結晶学会 2001 年度年会、名古屋、講演予稿集 66 (2001). (第 3 章)
- [4] Sb_2S_3 の構造と相転移
久世智、石沢伸夫、佐伯淳、Allan Pring
日本結晶学会 2002 年度年会、東京、講演予稿集 34 (2002). (第 5 章)

6.5 その他の論文等

- [1] Virtually extinction-free single-crystal diffraction using small crystals
- Superstructure of triclinic $\text{LiCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -
Nobuo ISHIZAWA, Reiko YAMASHITA, Satoru KUZE, Masato HAYATSU,
Katsumi SUDA, Barbara ETSCHMANN, Douglas DU BOULAY, Shuji OISHI,
James HESTER and Shunji KISHIMOTO
Photon Factory Activity Report 2000, Part B Users' Report: 18, part B, 129 (2001).
- [2] Structural disorder along the lithium diffusion pathway in cubically stabilized lithium manganese spinel, I. Synchrotron X-ray studies.
Nobuo Ishizawa, Douglas du Boulay, Masato Hayatsu, Satoru Kuze, Yuta Matsushima, Hiromasa Ikuta, Masataka Wakihara, Yasunori Tabira and James R. Hester
Journal of Solid State Chemistry 174, 167-174 (2003).
- [3] Electron density distribution of $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ by single crystal synchrotron X-ray diffraction and molecular dynamics simulation.
Nobuo Ishizawa, Satoru Kuze, Kenji Tateishi, and Katsumi Suda
The proceedings for the 28th ISTC Japan Workshop on Frontiers of X-ray Diffraction Technologies in Russia/CIS, December 4, 2003, Nagoya, 73-81 (2003).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、ご指導を賜りました東京工業大学応用セラミックス研究所助教授（現 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター教授）石澤伸夫先生に深く感謝いたします。また本論文をまとめるにあたってご指導を賜りました東京工業大学応用セラミックス研究所教授 阿竹 徹先生に深く感謝いたします。

Colquiriite 型フッ化物単結晶をご提供くださり、多くの有益なご助言を賜りました秋田大学工学資源学部材料工学科教授 小玉展宏先生に深く感謝いたします。粉末 X 線回折実験および蛍光 X 線分析実験において援助いただき、さまざまなご助言を賜りました東京工業大学総合分析支援センター助手（現 富山大学工学部物質生命システム工学科助教授）佐伯 淳先生に深く感謝いたします。

本論文を審査いただき有益なご助言を賜りました東京工業大学総合理工学研究科物質電子化学専攻教授 菅野了次先生、東京工業大学資源化学研究所教授 堂免一成先生、同助教授 和田昭英先生、東京工業大学応用セラミックス研究所助教授 川路 均先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、また研究生活全般にわたり数々のご指導、ご助言を賜りました東京工業大学応用セラミックス研究所技官 須田勝美さんに深く感謝いたします。

さらに本研究を始めた当初より公私にわたって数々のご援助、ご助言をいただきました石澤研究室の皆様にご心よりお礼を申し上げます。

平成 16 年 3 月 久世 智