Single crystal X-ray diffraction studies of the cationic configuration and electron density distribution in magnetite

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16001

氏　　名	奥 寺 浩 樹
生 年 月 日	
本　　籍	岩手県
学 位 の 種 類	博士（学術）
学 位 記 番 号	博甲第158号
学位授与の日付	平成８年３月25日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第４条第１項）
学位授与の題目	Single crystal X-ray diffraction studies of the cationic configuration and electron density distribution in magnetite （単結晶X線回折法による磁鉄鉱中の陽イオン分配と電子密度分布の研究）
論文審査委員	（主査）　松 本 崧 生 （副査）　木 原 國 昭，関 崎 正 夫 　　樋 渡 保 秋，大 政 正 明

学位論文要旨

Summary Structural parameters, electron density distribution and their thermal changes in the high temperature phase of magnetite have been studied on natural specimens by *in situ* single crystal X-ray diffraction method in the temperature range 126 - 1069 K. The deformation density distribution and site preference of cation vacancy have also been investigated on synthetic, stoichiometric specimens and synthetic, cation-deficient specimens, respectively, at room temperature. The coordinate of oxygen remains nearly constant at $x = 0.2549(1)$ below approximately 600K, but it increases with increasing temperature above this temperature. This characteristic behavior of the oxygen coordinate suggests that the cation disordering over the tetrahedral (*A*) and octahedral (*B*) cation sites occurs above 600 K. At lower temperatures the *B* atom prefers to vibrate along [111], but this preference is reduced with temperature rise up to 630 K, above which the mean square displacement normal to [111] becomes dominant. Observed deformation density distribution at 297 K suggests covalent character of the cation-anion bonds and electron transfer between the *B* atoms *via* bridging oxygen atoms. The residual electron densities after the structure refinements are located on the *B*-O bond in the vicinity of the *B* site. Results of the structure refinements on the cation-deficient specimens indicate that the cation vacancy does not distribute randomly but prefers to occupy the *B* site even at a high temperature.

磁鉄鉱（Fe_3O_4）は天然に豊富に産する鉱物であり，その磁気的な性質（フェリ磁性）や室温で高い電気伝導性を示すことから研究例も多い。結晶中には二種類の陽イオン席（四面体席，*A*席と八面体席，*B*席）と一種類の陰イオン席（O席）があり，*A*席は三価の鉄イオンが，*B*席は二価と三価の鉄イオンが等確率で占めている。その高い電気伝導率は電子が結晶のイオン性を保ちつつ結晶内の八

面体席間を飛び移るために生じると考えられてきた。しかし，結晶のバンド構造の計算〔Yanase A. & Siratori K. (1984) *J. Phys. Soc. Jpn,* **53,** pp. 312-317〕や電気伝導率の測定〔Degiorgi L., Wachter P. & Ihle, D. (1987) *Phys. Rev.,* **35,** pp. 9259-9264 ; Todo S., Siratori K. & Kimura S. (1995) *J. Phys. Soc. Jpn.,* 64, pp. 2118-2126〕は，バンド伝導の寄与が大きい事を示している。又，中性子線回折実験〔Rakhecha V.C. & Satya Murthy N.S. (1978) *J. Phys.* C : *Solid State Phys.,* **C11,** pp. 4389-4404〕や上述のバンド計算の結果は，結晶中の鉄－酸素間の結合が高い共有結合性を有する事を示している。高温条件下では，温度の上昇にともない *A* 席と *B* 席の間での陽イオン分配の無秩序化が進行する事が示唆されているが〔Wu C.C. & Mason T.O. (1981) *J. Am. Ceram. Soc.,* **64,** pp. 520-522 ; Todo, Siratori & Kimura (1995)〕，600 K 以下の領域での陽イオン分布は明確ではない。更に，陽イオン欠損を含む磁鉄鉱における陽イオン席の空席の分布をX線を使って決定した例は報告されていない。又，磁鉄鉱結晶中の電子密度分布を観測値を使って議論した報告はない。

本研究では，（a）天然結晶，（b）陽イオン欠損量を調整した合成結晶，（c）定比組成を有する合成結晶，の３種類の試料を用い，構造パラメーターの精密化と電子密度分布の検討を行った。構造解析には四軸自動回折計を用いて測定した単結晶からのX線回折強度を使用した。結果の詳細と結論を以下に述べる。

(1)：天然結晶を用いた 126-1069K での構造の精密化

格子定数，酸素原子座標，及び各原子の熱振動による平均二乗変位量は温度の関数として変化した（酸素原子の座標と熱振動については126 K に於いて異常な増加を観測した）。773 K 以下の温度領域についてこれらのパラメーターの可逆性を確認した。酸素原子座標は約600 K 以下の温度領域では $x = 0.2549(1)$で一定であり，それ以上の温度領域では温度の上昇とともに増加する（図１）。この変化は *A*-*B* 間での陽イオン分布の無秩序化が600 K 以上の温度領域において進行する事を示唆する。

B 席原子の平均二乗変位量は特徴的な変化を呈す。低温では *B* 席原子は〔111〕方向に大きく振動するが，この熱振動の異方性は温度の上昇とともに減少し，630 K 以上ではそれに垂直な方向への振動が卓越するようになる（図２）。又，*A* 席原子と酸素原子の熱振動の様相は AO_4 四面体の秤動的な振動を仮定したときに期待されるものと一致する。

観測された原子間距離をスピネル構造における理想的なイオン半径の〔O'Neill, Hugh St. C. & Navrotsky A. (1982), *Am, Mineral.,* **68,** pp. 181-194〕や，bond-valence scheme から計算される原子間距離と比較すると，*A*-O 距離は長く，*B*-O 距離は短い。磁鉄鉱の高い電気伝導性にも関わらず，隣接する *B* 席電子間の距離が金属的な相互作用を起こし得る最大の原子間距離と比較してもさらに大きいことと，*B*-O 距離が短くなっていることから，電子は *B* 席間を酸素原子の電子軌道を経由して移動していることが推察される。

(2)：鉄の欠損量を制御した試料を用いた陽イオン席間での空席の分布の決定と，鉄の欠損が構造パラメータに及ぼす影響

融点に近い温度（1540℃）から急冷した試料においても，陽イオン欠損は *B* 席に濃集する（図３）。つまり，高温での陽イオン欠損の無秩序分布〔Nakamura A., Yamaguchi S., Fueki K. & Mukaibo T. (1979), *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **52,** pp. 1019-1026〕は生じない。鉄の欠損量の増加に伴う平均二乗変位量の増加と，*B* 席原子における熱振動の異方性の減少が観測された。つまり，*B* 席原子の〔111〕方向への振動量は鉄欠損量が増加してもほとんど増加しない。これは，*B* 席原子の〔111〕方向への大きな平均二乗変位量が *B* 席の Fe^{2+} と Fe^{3+} のカップリングに起因する事を示すのかもしれない。

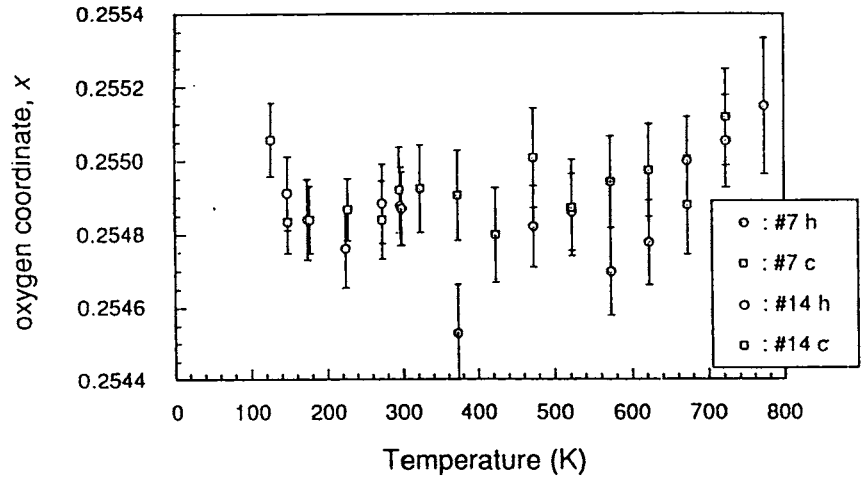


図1　温度の変化に伴う酸素原子座標の変化。測定した3つの天然試料（#7, #8, #14）のうち，2つについての結果（#7, #14）を示す。添え字hとcはそれぞれ昇温実験と降温実験についての値であることを示す。

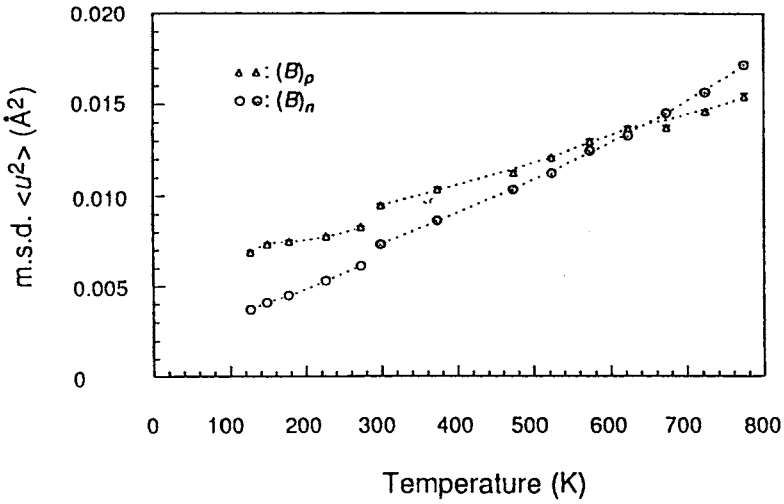


図2　*B*席を占める鉄原子の，熱振動楕円体の主軸方向への平均二乗変位量の変化。*p*と*n*の添え字はそれぞれ〔111〕とそれに垂直な方向への変位量である事を示す。昇温実験と降温実験での差が殆ど無視できるので一方の結果のみ示した。E.s.d（1σ）は記号に隠されている。白ヌキ：#14, 降温。網付：#7，昇温。

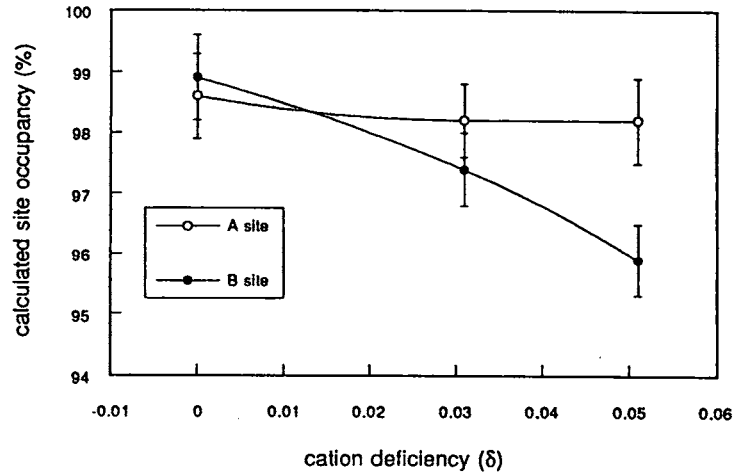


図3　合成結晶での実際の鉄欠損量δ（$Fe_{3-\delta}O_4$と表記したときの）と，構造精密化による各陽イオン席の席占有率の計算値の比較。

(3)：定比組成合成試料を使った，構造精密化後の残差電子密度分布と変形密度分布（deformation density distribution）の観測

構造精密化の後の残差電子密度分布を調べたところ B 席周辺の正の残差電子密度は B-O 結合上に観測された。イオン性の強い結晶であれば結合の無い方向への正の残差電子密度の出現が予想されるのだから，これは磁鉄鉱をイオン性の強い結晶と捕えることへの明らかな反証であろう。

Deformation density の計算方法は Vincent M. G., Yvon K., Güttner A. & Ashkenazi J. (1980), *Acta Crystallogr.*, **A36,** pp. 803-808 に依った。Deformation density（図4）の分布に見られるように，A-O 間と B-O 間での二組の原子間における結合の性質の違いが示唆された。図4においては，A 席位置と B 席位置に見られる負の密度と酸素原子位置の周辺の正の密度はそれら原子がイオン化している事を示す。正の密度は主に酸素原子周辺に見られ，A 席に面した位置と B_4O_4 準立方体の稜と面内に濃集している。両者とも Fe3d 軌道と O2p 軌道の混成による共有結合軌道にある電子密度に対応すると考えられる。A-O 間については σ 結合と π 結合の両方の寄与があると思われるが，B-O 間については結合軌道は d 軌道的な性格が強い σ 結合軌道であろう。B-O 結合上以外の密度が特に B_4O_4 面内で大きい。隣接する B 席の間には，これらの席に入る鉄原子が金属的な結合をしていることを示唆するような密度の分布は見当たらない。中間位置にある弱い正の密度でさえ B-B 間に直接の金属的な結合に依るものとは考えにくく，電子の移動は鉄原子間の直接の金属結合に依るよりは酸素を経由している事が考えられる。但し，伝導帯に相当する d-p 混成軌道を図中に特定することは出来なかった。これは，変形密度分布図が殆ど総ての価電子帯の電子密度の重ね合せを含むのに対し，電気伝導に関与する電子は B 席一つあたり½個しかなく，他の軌道の電子密度に埋没しているからと思われる。

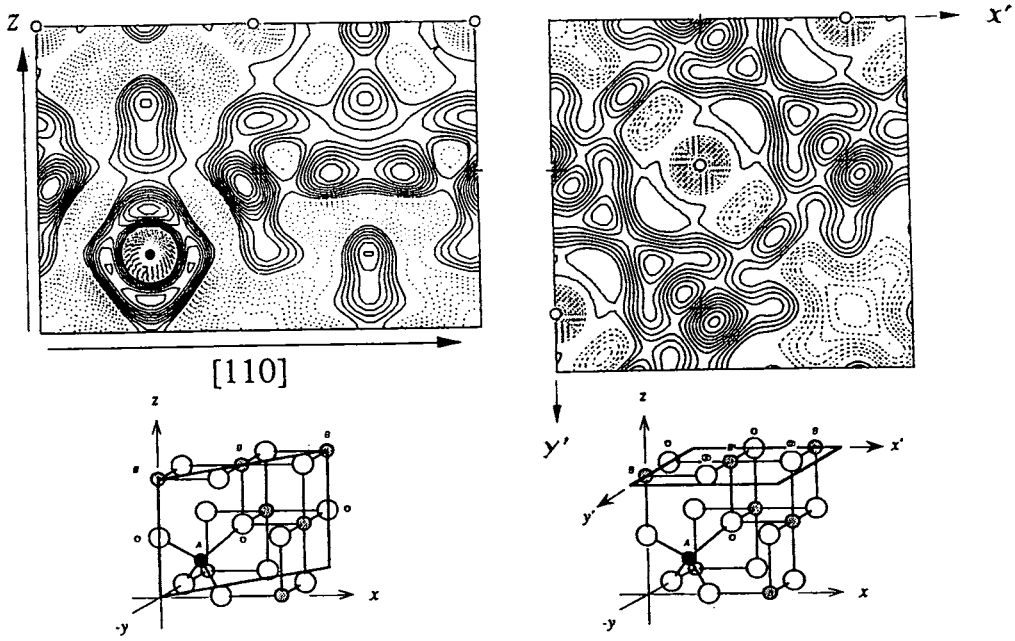


図4 結晶構造内での電子密度分布の異方性（電子密度が球対称であると考えたときからのずれ）。実験は定比組成を有する合成試料を用い，室温で行われた。等高線はそれぞれ±0.02, 0.04, …, 0.2 eÅ^{-3}。0 eÅ^{-3} に対応する等高線は省略してある。破線は負の等高線を表わす。黒丸，白丸，＋印はそれぞれ A 席，B 席，O 席の位置を示す。

学位論文の審査結果の要旨

各審査委員が提出論文を個別に審査し，平成８年２月１日に第１回論文審査会を開催し，改良の望ましいところを本人に伝えた。また２月６日に行なわれた口頭発表の後に開催した第２回審査委員会で協議し，以下の通り判定した。

本論文は単結晶Ｘ線回折法を用いて，磁鉄鉱（Fe_3O_4）の結晶構造を温度や空席濃度を変えて系統的に決定したものである。本研究では，ａ）天然結晶，ｂ）定比組成を有する合成結晶，ｃ）陽イオン欠損量を調整した合成結晶の３種類の試料を用い，単結晶Ｘ線回折強度を用いて構造パラメーターの精密化と電子密度分布の検討を行なった。

主要な結果：

１）天然結晶の126 - 1069 K での結晶構造の精密化。格子定数，酸素原子座標，各原子の熱振動による平均２乗変位量は温度の関数として変化する。酸素原子座標は約600 K 以下では $x=0.2549$ で一定であり，それ以上では温度上昇とともに増加する。Ｂ席原子（２，３価鉄）の熱振動は630 K 以下では〔111〕方向に大きく振動するが，それ以上ではそれに垂直な方向への振動が卓越するようになる。

２）定比組成を有する合成結晶の構造精密化と残差，変形電子密度分布より，*A*-O，*B*-O 間での密度分布の違いが観測され，この２組の原子間の結合の性質の違いが示された。

３）鉄の欠損量を制御した試料での解析で，陽イオンの欠損は *B* 席に濃集することが明らかになった。

以上の研究は磁鉄鉱の結晶構造，電子密度分布について詳細な知見をもたらしたもので，博士に値する研究成果であると認める。