

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20540464

研究課題名（和文） 遷移金属化合物中での電子密度分布と非調和ポテンシャルの実証的研究

研究課題名（英文） Research of electron density and anharmonic potential in transition-metal oxide

研究代表者

奥寺 浩樹 (OKUDERA HIROKI)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：50401881

研究成果の概要（和文）：

遷移金属酸化物、特に鉄及びチタン酸化物について、結晶構造中での電子状態とその変化について仔細に検討した。紫外線照射により光触媒機能を発現するアナターズ型 TiO<sub>2</sub> について紫外線照射の有無による電子密度分布の変化を検出し、その変化は第一原理に基づく電子軌道計算の結果と一致した。鉄-チタン酸化物（含チタン磁鉄鉱）については少量のチタンドーピングによる鉄-酸素間距離の急激な変化を検出した。この変化は鉄-酸素間の結合様式の違い（電子状態の変化）で説明される。

研究成果の概要（英文）：

Changes in electron state in crystal structure were investigated in detail in Fe and Ti oxides. Difference in electron density distribution in anatase-phase TiO<sub>2</sub> with and without UV irradiation agreed well with the result of first-principal molecular-orbital calculations for LUMO and HOMO in the structure. In Ti-doped magnetite specimens, Fe-O distance in the structure changed abruptly with a little doping of Ti, which could be explained as a change in bonding nature of Fe and O with Ti-doping in the structure.

交付決定額

（金額単位：円）

|         | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2008 年度 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |
| 2009 年度 | 200,000   | 60,000    | 260,000   |
| 2010 年度 | 100,000   | 30,000    | 130,000   |
| 年度      |           |           |           |
| 年度      |           |           |           |
| 総計      | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：鉱物学・結晶学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 ・ 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：鉱物物理

## 1. 研究開始当初の背景

本研究では物性の組成に対する敏感さを利用し、微量の鉄欠損を有する試料と微量の鉄以外の遷移金属をドーピングした試料とを準備し比較すれば、物性に直接関係する電子を結晶内電子密度分布の変化として検出でき

るのではないかという考えに基づく。鉄酸化物、特に磁鉄鉱については鉄の欠損に伴うフェルバー転移の様態の変化（電子-フォノン相互作用の変化）を磁化率測定により検出したうえで、結晶構造の精密解析から物性と結晶内電子分布の対応付けができるのではないかと考えられた。

一般に結晶では結晶格子で回折したX線を新たな入射線とした回折（多重回折、多重反射）が生じ、対称性の高い結晶ではこれが回折強度に与える影響は無視できない。現状より更に精密な議論を行うにあたっては、この多重回折の影響を排除したデータを収集する必要があった。

## 2. 研究の目的

本研究は粉末X線回折強度測定、単結晶X線回折強度測定、XAFS測定、及びそれらのデータの解析により、物性と結晶内電子密度との相関を実証的に明らかにすることを目的とした。より具体的には、Tiドーピング磁鉄鉱と鉄欠損型磁鉄鉱について、鉄欠損量、Tiドーピング量の僅かな増加による物性の大きな変化を電子密度分布の変化と直接結び付けることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究を開始するにあたり、試料準備のための単結晶合成装置を導入した。この単結晶合成装置を用い、チタンのドーピング量を変えた磁鉄鉱を複数合成した。それらの結晶を試料として用い、単結晶X線回折強度データに基づいた精密構造解析からチタンドーピングが鉄原子の電子状態に及ぼす影響、具体的には3d軌道電子が占める電子軌道の変化を検出することを試みた。チタンを含まないが鉄が欠損している組成の磁鉄鉱についても単結晶試料を準備した。これらの試料では鉄の欠損量が増すにつれて低温相への転移温度が低下しつつ転移温度自体も曖昧になることが既に分かっているので、これらの試料についても電子密度分布の仔細な検証を行うことで鉄の3d軌道の縮退の様態を明らかにすることを試みた。

これらの研究についての予察的な研究として鉄の欠損量が多い磁鉄鉱と銅をドーピングした磁鉄鉱の粉末試料を合成し、リートベルト解析を実施した。また、ヘマタイト、マグヘマイトを含めた多様な鉄系酸化物についてEXAFS解析とXANES解析を実施し、それらの電子状態の相違について検討した。

チタン酸化物については、光触媒機能を有するアナタース相TiO<sub>2</sub>について紫外線照射下での電子密度分布と紫外線照射のない状態での電子密度分布を比較し、第一原理に基

づく分子軌道計算の結果と比較することで光触媒機能に關与する電子軌道を実験的に検証した。ルチル相TiO<sub>2</sub>についても精密構造解析を実施し、チタン原子の非調和振動の検出を試みた。

## 4. 研究成果

鉄欠損型磁鉄鉱粉末試料についてのリートベルト解析では電子密度分を高精度で決定することは難しいが、従来推定されるのみであった陽イオン分配を広い組成範囲で決定することができた。銅をドーピングした磁鉄鉱については、今回初めて十分に低い温度(100°C以下)で粉末試料を合成し、これについてのリートベルト解析を行う事に成功した。これまで、低温では銅イオンが八面体席のみを占めるであろうことが高温での実測からの外挿により予想されていたが、今回の結果によりそれが証明されたといえる。

鉄欠損型磁鉄鉱、ヘマタイト、マグヘマイトを含めた多様な鉄系酸化物についてEXAFS解析とXANES解析を実施し、それらの電子状態の相違について検討した。従来第一近似的には吸収端位置をもって価数の相違と配位環境の歪みを評価していたが、吸収端での吸収プロファイルの微細構造を検討したところ、吸収の極大位置と微分プロファイルの両方を用いて評価する必要がある事が示された。この内容は平成21年度(2009年度)夏に国際会議にて公表済みである。

チタン酸化物は磁鉄鉱とは異なる結晶構造を取るが、磁鉄鉱と同様に陽イオン過剰/欠損型の構造を取ることがある。又、アナタース型TiO<sub>2</sub>では紫外線照射により表面に正孔と余剰電子が発生し、光触媒活性を示すことが知られている。これについての単結晶X線回折実験を行い、第一原理に基づく電子軌道計算の結果と照合したところ、両者は良く一致した。これは光触媒活性を示す物質について電子構造の変化の最初の観測例となった。今後の研究への影響の観点から言えば、これは単結晶X線回折の手法によりごく僅かな電子構造の変化を検出する事が可能である事を確認したことに留まらず、本申請による研究に内在する測定誤差の定量的な評価ともなった。

ルチル型TiO<sub>2</sub>の結晶構造、電子状態、原子変位の非調和性について詳細に検討した。

ルチル型 TiO<sub>2</sub> については酸素欠損量 (Ti 3d 軌道での電子の過剰)、と色彩と関係が従来言われていた「深青色濃度 = 酸素欠損量」という単純なものではなく、これは着色心の種類 (位置) に依存していて定比組成近傍では色彩 (深青色濃度) と酸素欠損量の関係が逆転することがあることが示された。この結果は 2010 年度の国内学会で発表された。

平成 22 年度には鉄欠損型磁鉄鉱とチタンをドーブした磁鉄鉱の単結晶試料を調製し、それらの精密構造解析を実施した。

鉄欠損型磁鉄鉱、チタンドーブ磁鉄鉱の両者とも結晶構造内の四配位陽イオン位置 (A 席) は鉄によって完全に占められており、陽イオンの欠損とチタンの占有は六配位陽イオン位置 (B 席) にのみ見られた。

鉄欠損型磁鉄鉱での B 席鉄イオンの原子変位量の異方性は欠損量の増加に伴い有意に減少し、格子振動モードと Verwey 転移の様態 (磁化率の変化) との相関が確認された。しかし、B 席周辺の電子密度分布には有意な変化は観測できず、電気伝導率の変化との相関を示すには至らなかった。

磁鉄鉱での B-O 距離は他のイオン性結晶内での Fe-O 距離に比較して有意に短いことが何度か報告されている。チタンドーブ磁鉄鉱についてチタンドーブ量と原子間距離との相関を精査したところ、Ti を 2% ドーブした試料で B-O 距離の急激な増加が観測された。本研究で確認された原子間距離の急激な変化は、B 席を占める鉄原子の電子状態と電気伝導性との相関を明確に示すものである。これらの研究成果は平成 23 年の国際結晶学会にて発表される。

本研究では試料の調製、結晶合成装置の立ち上げ、測定装置の維持管理と運転などで様々な苦労があったが、当初目論んでいた異種遷移金属原子を含んだ磁鉄鉱についての精密構造解析に留まらず、TiO<sub>2</sub> 系についての電子密度解析までも実施することができた。それらの研究を開始しかつ完了するに当たっては本申請で購入した物品が不可欠であったことは言うまでもない。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Mika Niinou, Hiroki Okudera, Re-investigation of structure of vanadinite, Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl: libration of VO<sub>4</sub> tetrahedron and anisotropic ADPs of Cl, *Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series* 6 (2010) 722 査読有.

② Akihiro Ida, Kuniaki Kihara, Hiroki Okudera, Shuuhei Fujinami, X-ray study and molecular dynamics computer simulation on melanophlogite, *Acta Mineralogical Petrographica Abstract Series* 6 (2010) 818 査読有.

③ 奥寺 浩樹, 鱒淵 友治, 吉川 信一. 希土類ケイ酸塩酸素アパタイト中の酸化物イオン伝導経路, *日本結晶学界誌* 53 (2010) 86-90 査読有.

④ 木原 國昭, 奥寺 浩樹. 鉱物の焦電性と原子の非調和熱振動, *日本結晶学界誌* 53 (2010) 30-35 査読有.

⑤ Kenichi Ito and Hiroki Okudera. Electron density distribution in anatase (TiO<sub>2</sub>) under UV-irradiation: Observation and calculation. *Acta Crystallographica Section A*, 64 (2008) C531 査読有.

[学会発表] (計 9 件)

① 川合 康平, 奥野 正幸, 奥寺 浩樹, 田崎 和江. フランボイダルパイライトの微細形態. 日本結晶学会, 2010 年 12 月 5 日, 大阪大学 (大阪府).

② 宮下 千尋, 奥寺 浩樹, 奥野 正幸. ルチル相 TiO<sub>2</sub> の精密構造解析. 日本鉱物科学会, 2010 年 9 月 24 日, 島根大学 (島根県).

③ 新納 美加, 奥寺 浩樹, 奥野 正幸. バナジナイト Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl の構造の再検討、特に VO<sub>4</sub> 四面体の秤動と Cl の異方性温度因子について. 日本鉱物科学会, 2010 年 9 月 24 日, 島根大学 (島根県).

④ 古田 昂大, 王 玲, 奥部 真樹, 武田 隆史, 奥寺 浩樹, 吉朝 朗. Fe K 端 XAFS 法によるテクタイトの局所構造解析. 日本鉱物科学会, 2010 年 9 月 24 日, 島根大学 (島根県).

⑤ 川嶋 道久, 奥野 正幸, 奥寺 浩樹. GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの機械的粉碎による構造変化. 日本鉱物科学会, 2010 年 9 月 25 日,

島根大学（島根県）.

⑥ Akihiro Ida, Kuniaki Kihara, Hiroki Okudera, Shuuhei Fujinami, X-ray study and molecular dynamics computer simulation on melanophlogite, 20<sup>th</sup> General Meeting of the International Mineralogical Association, 27 August 2010, ELTE Budapest (Hungary).

⑦ Mika Niinou, Hiroki Okudera, Re-investigation of structure of vanadinite,  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ : libration of  $VO_4$  tetrahedron and anisotropic ADPs of Cl, 20<sup>th</sup> General Meeting of the International Mineralogical Association, 24 August 2010, ELTE Budapest (Hungary).

⑧ Hiroki Okudera, Ken-ichi Murai, Akira Yoshiasa, Maki Okube, Takashi Takeda, Shinichi Kikkawa. Local structure of  $Fe_3O_4$  and  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  with a defect spinel structure, XAFS14, 14<sup>th</sup> International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, 28 July 2009, Camerino, Marche (Italy).

⑨ Kenichi Ito and Hiroki Okudera, Electron density distribution in anatase ( $TiO_2$ ) under UV irradiation: Observation and calculation. XXI Congress of the International Union of Crystallography, 28-29 August 2008, Grand-Cube Osaka, Osaka (Japan).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

奥寺浩樹 (OKUDERA HIROKI)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：50401881