

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740354

研究課題名(和文) 高圧下 X 線共鳴磁気散乱法の開発と磁性鉱物の磁気構造解析

研究課題名(英文) Development of resonant X-ray magnetic scattering method under high pressure and magnetic structural analysis of minerals

研究代表者

奥部 真樹 (Okube, Maki)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号：10397060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000 円

研究成果の概要(和文)：磁性鉱物の詳細な結晶学的磁気構造解析をめざし、X線共鳴磁気散乱を用いた磁気構造解析の実験的及び理論的研究及び高圧下への拡張の試みを行った。結晶中の配位環境による共鳴効果の差異を反映した異常散乱因子を得るため、マグネタイト(Fe_3O_4)について、占有席の違いを区別したFeの異常散乱因子及び磁氣的異常散乱因子を実験的に求めた。X線共鳴磁気散乱強度のエネルギー依存性から、Feの3d電子の状態密度を求め、Aサイトのe、t₂軌道、Bサイトのt_{2g}、e_g軌道をとる磁性電子のエネルギー差が実験的に求められた。拡張差フーリエ法を用いて磁性電子のみをマッピングした磁性電子密度分布を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：The experimental and theoretical development of the resonant X-ray magnetic scattering (RXMS) analysis was performed with the aim of applying it to crystallographic magnetic structural studies. Accurate estimation of the anomalous scattering factor f' and the anomalous magnetic scattering factor f_m'' was carried out for magnetite to quantify resonant effect associated with different coordination environments of iron ions in crystals. By examining the energy dependence of the resonant magnetic peaks, the density of state of unpaired 3d electrons of iron was evaluated site-selectively. The energies of electrons in e and t₂ orbitals of ions in A site as well as t_{2g} and e_g orbitals of ions in B site were obtained experimentally. The magnetic electron density distribution map was obtained using extended difference Fourier analysis.

研究分野：地球惑星関連物質のX線構造解析

キーワード：X線共鳴磁気散乱 マグネタイト 磁気構造

1. 研究開始当初の背景

近年では原子より更に本質的な粒子である電子のスピン状態や相互作用などが地球惑星物質の物理的・化学的性質に大きく影響しており、且つ極限環境下では特に重要な情報を与えることが明らかになりつつある。しかし、地球惑星物質の高圧下における今までの議論の多くは、バルクの物性値の変化などの巨視的で間接的な方法に基づいており、スピンを含む電子の振る舞いをも考慮した結晶学的情報は限られているのが現状である。磁性関連研究のための手法としては、メスバウアー、NMR、SQUID など幾つもの方法があるが、X線や中性子などの放射線は特に電子スピンの敏感なプローブである。中性子は磁気モーメントを直接観測することが可能であることから、これを用いた中性子線磁気散乱法は最も強力な磁気構造解析手段として利用されている。一方、X線はスピンと直接的な相互作用はせぬものの、これを用いたX線磁気散乱法は、磁気モーメントと軌道磁気モーメントを区別した解析が可能であるなど、他の手法からは得難く且つ中性子磁気散乱法とは相補的な情報を得ることができる。

X線共鳴磁気散乱法は1985年のX線共鳴磁気散乱の発見以来、放射光を用いた磁気構造研究に多く用いられてきた手法である。しかしこれまでのX線共鳴磁気散乱を用いた研究では、ある特定の反射の偏光解析による部分的な磁気構造情報の議論に用いられる場合が多く、3次元的に結晶学的な磁気構造情報を求めるのに用いられた例はない。X線共鳴磁気散乱法の特徴としては、(1)目的元素の情報を選択的に得られる、(2)微小試料の測定が可能、(3)軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントを区別して観測できる、(4)中性子線磁気散乱に比べ桁以上高い空間分解能、などが挙げられ、目的とする元素の磁性電子に目標を絞った、ピンポイントの磁気的情報を得ることが可能である。特に地球惑星物質中に含有される鉱物には、複数の元素が結晶学的に等価な席を占有するような固溶体も多い。このような場合に中性子散乱法ではそれぞれの元素の寄与を区別して解析することは容易ではないが、X線を用いることにより元素の種類を選択できるなどターゲットを絞った解析を行うことができる。また地球惑星物質試料には、隕石や地殻物質から採取された鉱物など μm サイズでしか採取できない希少試料が多くある上、高圧などの極限条件下における実験では限られた試料スペースで実験を行う必要もあり、上述のX線共鳴磁気散乱法の特徴は非常に大きな利点である。

2. 研究の目的

結晶内における磁気的相互作用と電荷的相互作用は相関が深く、磁気構造解析からは磁性電子に関する情報のみならず電子軌道秩序や配位子場に関する情報を得ることができる。申請者らは、X線共鳴磁気散乱を用いた3次元磁気構造解析により、元素や結晶学的占有サイトを選択しての磁気構造解析などを試み、その有用性を示してきた。そこで本研究では、これをさらに発展させ、(1)占有サイトの配位環境を考慮したX線磁気構造解析法の開発、(2)高圧下磁気構造解析への拡張を目指した研究を行った。

3. 研究の方法

X線波長が可変である必要があるため、実験には放射光施設を使用した。X線吸収円二色性(XMCD)とX線共鳴磁気散乱を併用し、右円偏光及び左円偏光X線それぞれについて、X線共鳴磁気散乱強度データの測定を行った。得られた強度データには、電荷散乱と磁気散乱、両方の情報が含まれるため、左右円偏光で得られた積分強度の差をとることで磁気散乱の寄与のみ含んだデータが得られる。この磁気散乱強度のみを用い磁気構造解析を行った。X線エネルギーの選択により、元素や価数、磁性電子に関するサイト選択的な情報を得ることができる。得られたデータを解析し、精密な磁気構造解析を行った。

4. 研究成果

X線吸収に伴う共鳴現象を利用すると、化合物中の特定の元素のみに着目した構造解析を行うことができる。共鳴散乱を利用した精密構造解析の精度を上げるためには、原子散乱因子の異常散乱項($f=f_0+f'+if''$ の f' と f'')を厳密に考慮する必要がある。共鳴散乱の解析において、異常分散項の値は文献(インターナショナルテーブル等)より引用されることが多いが、それらの情報は孤立原子を想定した計算による値であり、実際の結晶中で原子が受ける影響(結晶場など)は反映されていない。化合物中における電子状態は吸収現象を通じて異常散乱因子に反映しておらず、配位環境を考慮した精密な構造解析を行うためには、配位環境による共鳴効果の差異を反映した異常散乱因子を用いることが求められる。そこで代表的な磁性鉱物であるマグネタイト(Fe_3O_4)について、占有席での違いを区別したFeの異常散乱因子の決定を行った。得られた異常散乱因子を用いた解析結果の一例を図1に示す。マグネタイトのXANES測定を行い、スペクトル中のpre-edgeに關与する波長(図1(a)の $E_{\text{on}} = 7.1082\text{keV}$, $\lambda = 1.7442 \text{ \AA}$)及びオフ

ピーク(図 1(a)の $E_{\text{off}} = 7.1051, \lambda = 1.7449 \text{ \AA}$)の2波長で3次元 Bragg 反射強度を測定した。解析には最小二乗法プログラム RADY を使い、精密化によって異常散乱因子を求めた。最小二乗法の解析では、残差因子が最小となる極小値が存在し、適切な異常散乱因子が求められた。得られた2波長の異常散乱因子は、A と B サイトそれぞれで、 $f' = -7.063$ と -6.971 ($\lambda = 1.7442 \text{ \AA}$)、 $f' = -6.822$ と -6.709 ($\lambda = 1.7438 \text{ \AA}$)であり、Ni フェライト(スピネル構造)に関し Fe 吸収端近傍での X 線吸収スペクトルから Kramers–Kronig を用いて求められた値と矛盾しない結果が得られた。この異

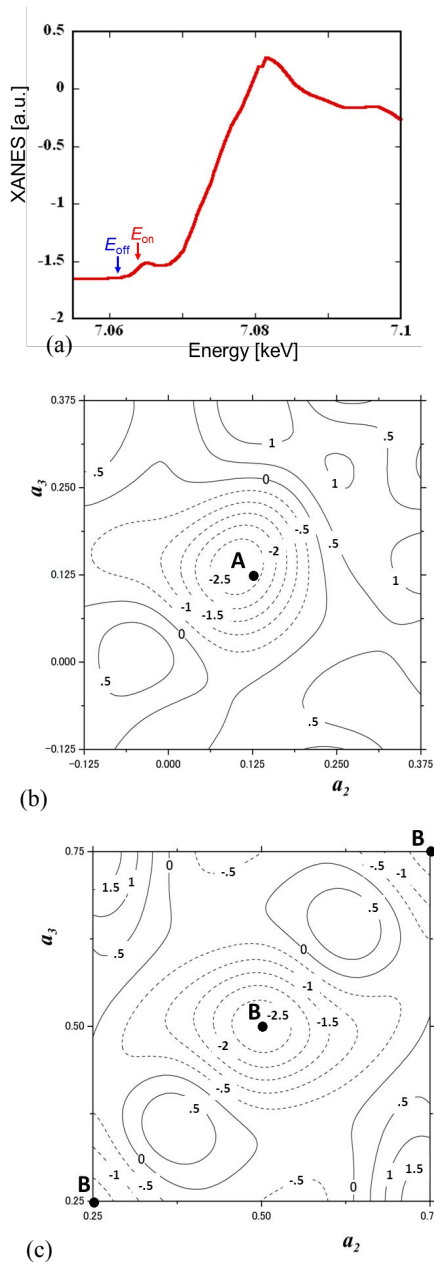


図 1：マグネタイトの XANES スペクトルに現れる pre-edge ピークに關与する電子のみを抜き出した電子密度分布。(a)XANES スペクトル (b)A サイト(c)B サイト

常散乱因子を利用することで、結晶構造因子を与える構造モデルがより正確になり、Fe 原子周りの精密な電子密度分布を求めることができた。図 1(b)及び(c)は拡張した差フーリエ法を用いて得た Fe_3O_4 の電子密度分布である。 $E_{\text{on}} - E_{\text{off}}$ として pre-edge ピークに關与した電子のみを抜き出したで電子密度分布が得られた。 Fe_3O_4 の pre-edge の起源に関しては、長らく議論がなされていたが、本研究により A,B 両サイトからの寄与があることが示された。

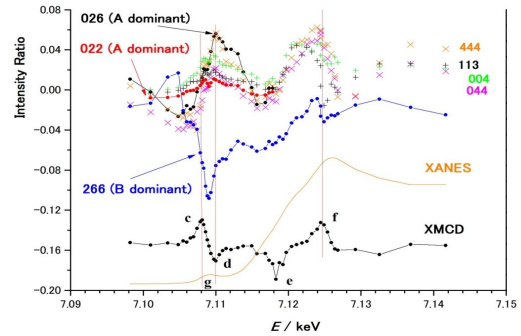


図 2：左右円偏光の X 線共鳴散乱強度差のエネルギー依存性

上記のように電荷散乱の異常散乱因子(f' と f'')を求めたのに加え、共鳴効果の磁氣的寄与を求める方法を理論的及び実験的に検討し、結晶学的に異なるサイトを占有する Fe イオンを区別した磁氣的異常散乱因子 f''_m の決定を試みた。マグネタイトの Fe K 吸収端近傍で、幾つかの反射について、左右円偏光における X 線強度の差(非対称度 ΔR)を算出し、そのエネルギー依存性を求めた。測定した反射は、それぞれ A サイトと B サイトへの寄与の割合が異なっており、そのウエイトを考慮して解析することにより、同一元素(ここでは Fe)の構造中での占有サイト(4 配位 A サイト或いは 6 配位 B サイト)を区別して磁氣的異常散乱因子

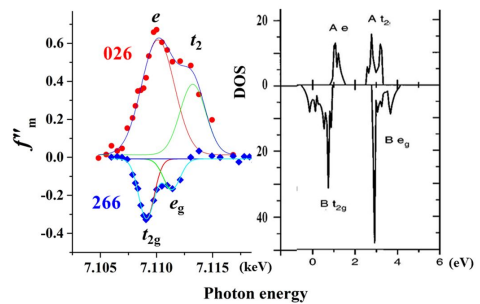


図 3：026 および 266 反射の f''_m のエネルギー依存性と LSDA^[1]による状態密度(DOS)との比較。

[1]Anisimov et al., *PRB*, 54 7, 4387

を実験的に見積もることができた。

得られた磁氣的異常散乱因子のエネルギー依存性を解析し、A サイトおよび B サイト、それぞれを占有する Fe の磁性電子の状態密度を議論した。結果は第一原理計算による報告[1]と相反せず、A サイトの e_g , t_{2g} 軌道、B サイトの t_{2g} , e_g 軌道をとる磁性電子のエネルギー差を実験的に求めた。また、拡張差フーリエ法を用い、磁性電子のみの電子密度分布の可視化に成功した。

結果、A、B サイト共に、鉄と酸素の間にピークを持つような、磁性電子密度分布を得ることができた。特に $E = 7.1097\text{keV}$ は、Fe の K 吸収端近傍において、A サイトと B サイトの寄与の極性(スピンの方向)の差がゼロになるエネルギーであり、XMCD では差がキャンセルアウトされ磁氣的応答を示さない。このエネルギーで、磁性電子密度分布解析がなされたことは、X 線磁気共鳴散乱法による磁気構造解析の有用性を示していると言える。得られた電子密度分布に関しては結果を考察中であるが、解析をより詳細に進めた後、理論計算の結果との比較も含めて報告する予定である。

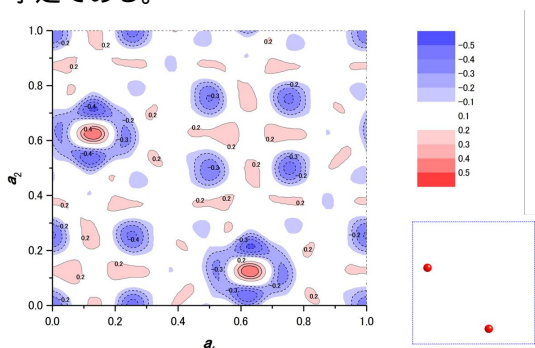


図 4 : A サイトの磁氣的寄与の分布図@E = 7.10907 keV

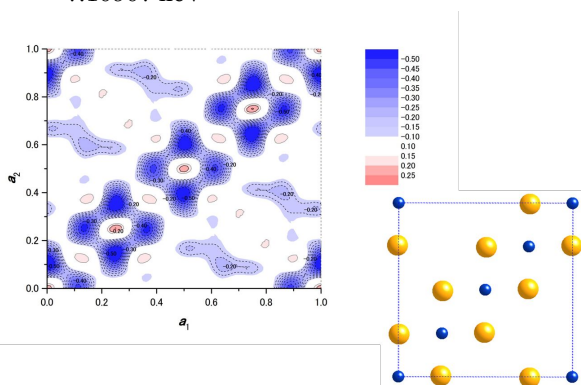


図 5 : B サイトの磁氣的寄与の分布図@E = 7.10907 keV

X 線共鳴磁気散乱の高圧力下への展開の試みに関しては、現段階ではデータ測定の開始段階に至ったばかりである。これまでに、非磁性材料の CuBe を用いた Merrill-Basset 型ダイヤモンドアンビルセル、及び試料部の外部磁場発生用の磁石の設計及び作成を行った。マグネタイト単結晶を用いて、 $0.7 \text{ \AA} \sim$

1.7 \AA までの波長での逆空間の拡張に伴う測定可能領域の検証、ダイヤモンドを通しての左右円偏光での強度の減衰の検証を行っているが、データ測定については、使用予定のビームラインにおける回折計の不調やビームタイムの大幅削減もあり、予定通りの実験をこなせておらず、当初の計画よりも進展が遅れる結果となった。今後継続して高圧下での測定及び解析を行う予定である。

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 17 件)

[1] Selective chlorine evolution catalysts based on Mg-Doped nanoparticulate ruthenium dioxide, D. F. Abbott, V. Petrykin, M. Okube, Z. Bastel, S. Mukerjee and P. Krttil, *Journal of The Electrochemical Society*, **162(1)**, H23-H31 (2015). 査読有

[2] Site-specific electronic structures of ferrimagnetic Fe_3O_4 measured by resonant X-ray magnetic scattering, M. Okube and S. Sasaki, *Journal of Applied Crystallography*, **47**, 1387-1394 (2014). 査読有

[3] 共鳴散乱と結晶構造解析, 奥部真樹, 佐々木聡, 日本結晶学会誌, **56**, 3, 158-165 (2014). 査読有

[4] Topologically Sensitive Surface Segregations of Au-Pd Alloys in Electrocatalytic Hydrogen Evolution, M. Okube, V. Petrykin, J. E. Mueller, D. Fantauzzi, P. Krttil, T. Jacob, *ChemElectroChem*, **1**, 1, 207-212 (2014). 査読有

[5] Single-crystal metastable high-temperature C2/c clinoenstatite quenched rapidly from high temperature and high pressure, A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, M. Okube and T. Katsura, *Acta Crystallographica*, **B69**, 541-546 (2013). 査読有

[6] Surface Stability of Pt_3Ni Nanoparticulate Alloy Electrocatalysts in Hydrogen Adsorption, H. Hoffmannova, M. Okube, V. Petrykin, P. Krttil, J. E. Mueller and T. Jacob, *Langmuir*, **29**, pp 9046-9050 (2013). 査読有

[7] Local structure of iron in tektites and natural glass: An insight through X-ray absorption fine structure spectroscopy, L. Wang, A. Yoshiasa, H. Arima, M. Okube, T. Hiratoko and K. Sugiyama, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **108(5)**, 288-294 (2013). 査読有

[8] Temperature dependence of pre-edge features in Ti K-edge XANES spectra for ATiO_3 (A = Ca and Sr), A_2TiO_4 (A = Mg and Fe), TiO_2 rutile and TiO_2 anatase, T. Hiratoko, A. Yoshiasa, T. Nakatani, M. Okube, A. Nakatsuka and K. Sugiyama, *Journal of Synchrotron Radiation*, **20**, 641-643 (2013). 査読有

[9] Local structure of Co doped RuO_2

nanocrystalline electrocatalytic materials for chlorine and oxygen evolution, V. Petrykin, K. Macounová, M. Okube, S. Mukerjee and P. Krtil, *Catalysis Today*, **202**, 63-69 (2013). 査読有

[10] Spin orientation in (Ti-Mn) Ba ferrite estimated from resonant X-ray magnetic scattering, M. Okube, A. Kinoshita, J. Yoshizaki, T. Toyoda and S. Sasaki, *Journal of Physics: Conference series*, **425**, 102005 (2013). 査読有

[11] Accurate Determination of Anomalous Scattering Factor near Fe K Absorption Edge, M. Okube and S. Sasaki, *Journal of Physics: Conference series*, **425**, 202002 (2013). 査読有

[12] Effective pair potential for Ca-O bonds in CaGeO₃ polymorphs, A. Koganemaru, A. Yoshiasa, L. Wang, T. Nakatani, A. Nakatsuka, M. Okube, H. Arima and K. Sugiyama, *Journal of Physics: Conference Series*, **430**, 012068 (2013). 査読有

[13] XAFS study on Ca local structure in natural glasses and tektite, T. Tobase, L. Wang, A. Yoshiasa, M. Okube, T. Nakatani, Y. Hayasaka and H. Isobe, *Journal of Physics: Conference Series*, **430**, 12070 (2013). 査読有

[14] Local structure of Titanium in natural glasses probed by X-ray absorption fine structure, L. Wang, A. Yoshiasa, M. Okube, T. Nakatani, Y. Hayasaka and H. Isobe, *Journal of Physics: Conference Series*, **430**, 012121 (2013). 査読有

[15] Local structure of magnetite and maghemite and chemical shift in Fe K-edge XANES, H. Okudera, A. Yoshiasa, K. Murai, M. Okube, T. Takeda, S. Kikkawa, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **107**, 127-132 (2012). 査読有

[16] Local structure of Zn in Cretaceous-Tertiary boundary clay from Stevns Klint, M. Okube, S. Sasaki, A. Yoshiasa, L. Wang, T. Nakatani, H. Hongu, K. Murai, A. Nakatsuka, R. Miyawaki, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **107**, 192-196 (2012). 査読有

[17] Residual-density mapping and site-selective determination of anomalous scattering factors to examine the origin of Fe K pre-edge peak of magnetite, M. Okube, T. Yasue and S. Sasaki, *Journal of Synchrotron Radiation*, **19**, 759-767 (2012). 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

[1] X 線共鳴磁気散乱を用いた Fe₃O₄ の電子密度分布解析

奥部真樹・佐々木聡第 3 回物構研サイエンスフェスタ, 2015 年 3 月 17 日~18 日, つくば国際会議場, 茨城県

[2] マグネタイトの FeK 共鳴磁気散乱と電子密度分布, 奥部真樹・佐々木聡, 平成 26 年度日本結晶学会年会, 2014 年 11 月 1 日~3 日, 東京大学, 東京都

[3] Distribution of mixed-valence ions in Mn_{1+x}Fe_{2-x}O₄ ferrites, Yoshio Aoyagi, Maki Okube and Satoshi Sasaki, 23rd Congress and general assembly of the International Union of Crystallography, 5-12 August 2014, Canada, Montreal

[4] Site-specific RXMS study on the magnetic electron of magnetite, Maki Okube and Satoshi Sasaki, 23rd Congress and general assembly of the International Union of Crystallography, 5-12 August 2014, Canada, Montreal

[5] Magnetic electron density in Fe₃O₄ examined by RXMS at Fe K edge, Satoshi Sasaki, Maki Okube and Shunichi Takayasu, 23rd Congress and general assembly of the International Union of Crystallography, 5-12 August 2014, Canada, Montreal

[6] Resonant X-ray magnetic scattering study of Ti-Mn-doped Ba ferrites, Yo Sasaki, Maki Okube, Satoshi Sasaki and Takeshi Toyoda, 23rd Congress and general assembly of the International Union of Crystallography, 5-12 August 2014, Canada, Montreal

[7] Substitution effect in high-T_c mercury-based cuprate superconductor, Ryutaro Matsumura, Maki Okube and Satoshi Sasaki, 23rd Congress and general assembly of the International Union of Crystallography, 5-12 August 2014, Canada, Montreal

[8] Energy-dependent study of resonant X-ray magnetic scattering, Maki Okube and Satoshi Sasaki, The 2013 Asian crystallographic Association meeting, 7-10 December 2013, 香港科技大学, 香港

[9] X 線共鳴磁気散乱法によるマグネタイトのフェリ磁性の研究, 奥部真樹・佐々木聡, 平成 25 年度日本結晶学会年会, 2013 年 10 月 12 日~13 日, 熊本大学, 熊本県

[10] Pressure dependence of the elastic constant of cadmium telluride by synchrotron x-ray thermal diffuse scattering, Maki Okube, Daisuke Ohtsu and Satoshi Sasaki, 51st European High Pressure Research Group, 1-5 September 2013, London, UK

[11] X 線共鳴磁気散乱を用いた異常散乱因子の席選択的決定, 奥部真樹・佐々木聡, 第 1 回物構研サイエンスフェスタ, 2013 年 3 月 14 日~15 日, つくば国際会議場, 茨城県

[12] マグネタイト Fe₃O₄ の席選択的異常散乱因子の決定と電子分布, 奥部真樹・佐々木聡, 平成 24 年度日本結晶学会年会, 2012 年 10 月 25 日~26 日, 東北大学, 宮城県

[13] Accurate Determination of Anomalous

Scattering Factor near Fe K absorption
Edge, Maki Okube and Satoshi Sasaki, 11th
International Conference on Synchrotron
Radiation Instrumentation, 9-13 July 2012,
Lyon, France.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

奥部 真樹(OKUBE MAKI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助
教

研究者番号：10397060