

博士学位論文

希土類を含む機能性複合酸化物の結晶学的研究

指導教官 石澤 伸夫 教授

名古屋工業大学大学院 工学研究科

未来材料創成工学専攻

平成17年度入学

学籍番号 15513301

小森 隆史

名古屋工業大学博士論文

甲第790号(課程修了による)

平成23年3月23日授与

第1章 序章	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の磁性	2
1.1.2 光アイソレータの原理	3
1.1.3 ファラデー効果の原理	5
1.1.4 Pr 置換 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の物性	6
1.1.5 Nd 置換 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の物性	10
1.1.6 酸素イオン導電性アパタイト	12
1.2 研究の目的	13
第2章 $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の単結晶 X 線構造解析	15
2.1 液相エピタキシー法 (LPE 法) を用いた $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の単結晶合成	15
2.2 試料の準備	16
2.3 X 線回折強度測定	17
2.3.1 方位行列の決定	17
2.3.2 同時反射回避条件 (Ψ -スキャン条件) の決定	18
2.3.3 測定	19
2.4 構造解析	22
2.4.1 吸収補正	22
2.4.2 構造決定	22
2.5 XAO 解析	25
2.5.1 原子軌道の選定	25
2.5.2 各軌道間での電気的中性条件	31
2.5.3 非調和熱振動解析における制約条件	32
2.5.4 球対称モデルでの精密化	34
2.5.5 非球対称精密化	35
2.6 結果と考察	38
2.6.1 構造解析	38
2.6.2 電子密度解析	41
2.6.3 非調和熱振動解析	46
2.7 まとめ	46

第3章 Pr₃Fe₅O₁₂の単結晶 X線構造解析	48
3.1 試料の準備	48
3.2 X線回折強度測定	49
3.2.1 方位行列の決定	49
3.2.2 同時反射回避条件（ Ψ スキャン条件）の決定	50
3.2.3 測定	51
3.3 構造解析	52
3.3.1 吸収補正	52
3.3.1 構造決定	52
3.4 XAO解析	55
3.4.1 原子軌道の選定	55
3.4.2 各軌道間での電気的中性条件	61
3.4.3 非調和熱振動解析における制約条件	61
3.4.4 球対称モデルでの精密化	64
3.4.5 非球対称精密化	64
3.5 結果と考察	67
3.5.1 構造解析	67
3.5.2 電子密度解析	72
3.5.3 非調和熱振動解析	77
3.5.4 Nd ₃ Fe ₅ O ₁₂ とPr ₃ Fe ₅ O ₁₂ の比較	78
3.5.5 Nd ₃ Fe ₅ O ₁₂ とPr ₃ Fe ₅ O ₁₂ の電子数解析結果に対する考察	84
3.5.6 Nd ₃ Fe ₅ O ₁₂ とPr ₃ Fe ₅ O ₁₂ の磁性と占有電子数に対する考察	88
3.5.7 Nd ₃ Fe ₅ O ₁₂ とPr ₃ Fe ₅ O ₁₂ の軌道エネルギーと占有電子数に対する考察	89
3.6 まとめ	91
第4章 SrPr₄(SiO₄)₃Oの自形と構造の関係	93
4.1 試料の合成	93
4.2 試料の同定	94
4.3 結果と考察	95
4.4 まとめ	100
第5章 総括	102
謝辞	103

第1章 序論

1.1 研究の背景

自動車、電機、機械など様々な産業において、セラミックス材料が使用され人々の生活を豊かなものとしている。特に、ネオジム磁石など希土類を使用した材料開発が盛んに行われており、その物性についての研究が数多く報告されている。本研究で取り上げた、複合酸化物もまた機能材料として有望であり、その物性を研究することは産業界にとっても有用である。

本研究のテーマは大きく二つに分かれており、一つが、光アイソレータなどへの応用が期待される $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (以下 NdIG) と $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (以下 PrIG) についての結晶学的研究、もう一つが酸素イオン導電体として応用が期待される $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ についてのフラックス法による合成と結晶学的研究である。

1.1.1 Nd₃Fe₅O₁₂ と Pr₃Fe₅O₁₂ の磁性

Nd₃Fe₅O₁₂ (以下 NdIG) と Pr₃Fe₅O₁₂ (以下 PrIG) は Y₃Fe₅O₁₂ (以下、YIG) と類似のガーネット型構造を持つ。ガーネット類 (化学式 3M₂O₃-5Fe₂O₃, M は Sm, Eu, Y などの希土類元素) などの複合酸化物は、強磁性金属のように自発磁化を示し、フェリ磁性を示すことが知られている^[1]。結晶を構成するイオンの磁気モーメントの総和が結晶の自発磁化に影響する。遷移金属イオンおよび希土類金属イオンの磁気モーメント^[2]を表 1-1 に示す。

表 1-1 遷移金属イオンおよび希土類金属イオンの磁気モーメント

		単位: μ_B				
		Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺ , Cr ²⁺	Fe ³⁺ , Mn ²⁺
m/ μ_B	実験値	1.8	2.8	3.8	4.9	5.9
$2\sqrt{S(S+1)}$	理論値	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

		単位: μ_B			
		Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
m/ μ_B	実験値	5.2	4.9	2.8	1.95
$2\sqrt{S(S+1)}$	理論値	4.90	3.87	2.83	1.73

		単位: μ_B						
		Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
m/ μ_B	実験値	2.5	3.6	3.8	-	1.5	3.6	7.9
$2\sqrt{S(S+1)}$	理論値	2.54	3.58	3.62	2.68	0.84	0	7.94

		単位: μ_B					
		Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺
m/ μ_B	実験値	9.7	10.5	10.5	9.4	7.2	4.5
$2\sqrt{S(S+1)}$	理論値	9.72	10.63	10.60	9.57	7.57	4.54

1.1.2 光アイソレータの原理

YIG は光通信用光ファイバのアイソレータ等に利用されており、NdIG と PrIG もまた同様の効果が期待されている。

光アイソレータは電磁波を一方向にだけ伝え、途中で反射して戻ってくる電磁波を防止する役割をもった電子部品である。携帯電話では、受信電波の異常反射から電子回路を守り、通信品質を球ける為利用されている^[3]。

光アイソレータは、磁気光学における「ファラデー効果」を応用したもので、1845年、ファラデーは直線偏光した光が磁界を加えた鉛ガラスを透過するとき、偏面向が回転する現象を発見した。ファラデー効果は光の進行方向を逆にしても元に戻らず、さらに偏波方向が回転する。これを応用することで反射光による影響をなくし、光を一方向だけに通すことが可能となる。(図 1-1)

原理図

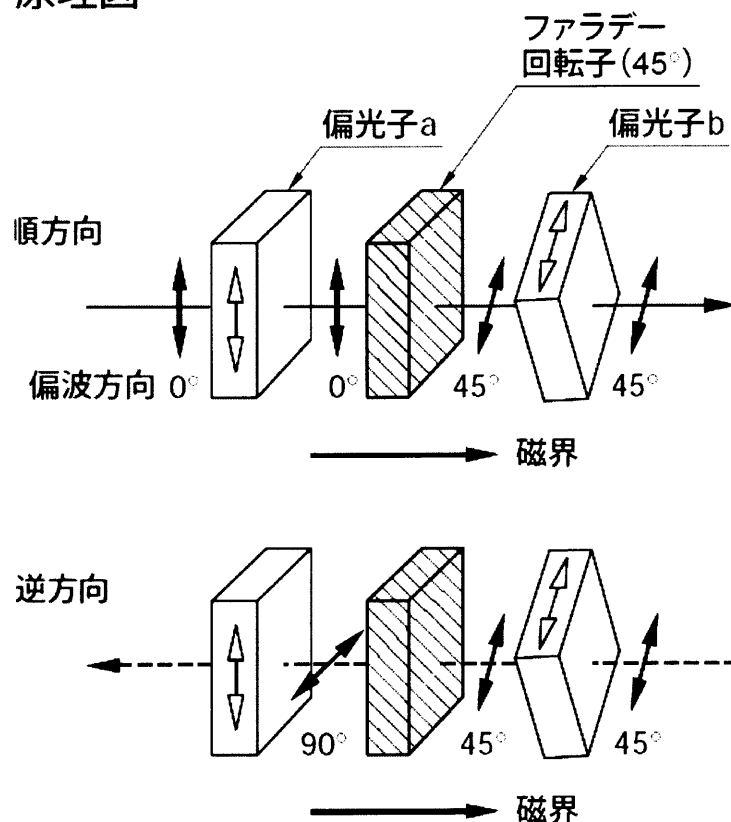


図 1-1 光アイソレータの原理図

光アイソレータのファラデー回転子の材料を選択するうえで重要な点は、使用波長でファラデー回転角が大きいことと透明度が高いことである。しかし、両方を満足する材料は限られており、初期の光アイソレータには YIG が用いられることとなった。YIG は量産性や小型化の面で難点があり、LPE 法（液相エピタキシー法）による Bi 置換希土類鉄ガーネットが最も優れた材料として現在使用されている。

ファラデー回転角は材料の厚さに比例し、単位厚さあたりの回転角をファラデー回転能という。従って、ファラデー回転能が大きいほど厚さを薄くでき小型化できる。

また、ファラデー回転角は自発磁化に比例することから、自発磁化の温度変化が重要になる。そこで、反対の温度係数を持つ組成との固溶体を作ることにより、温度依存性が小さい組成を採用している。希土類元素の違いによる自発磁化の違いを図 1-2 に示す。

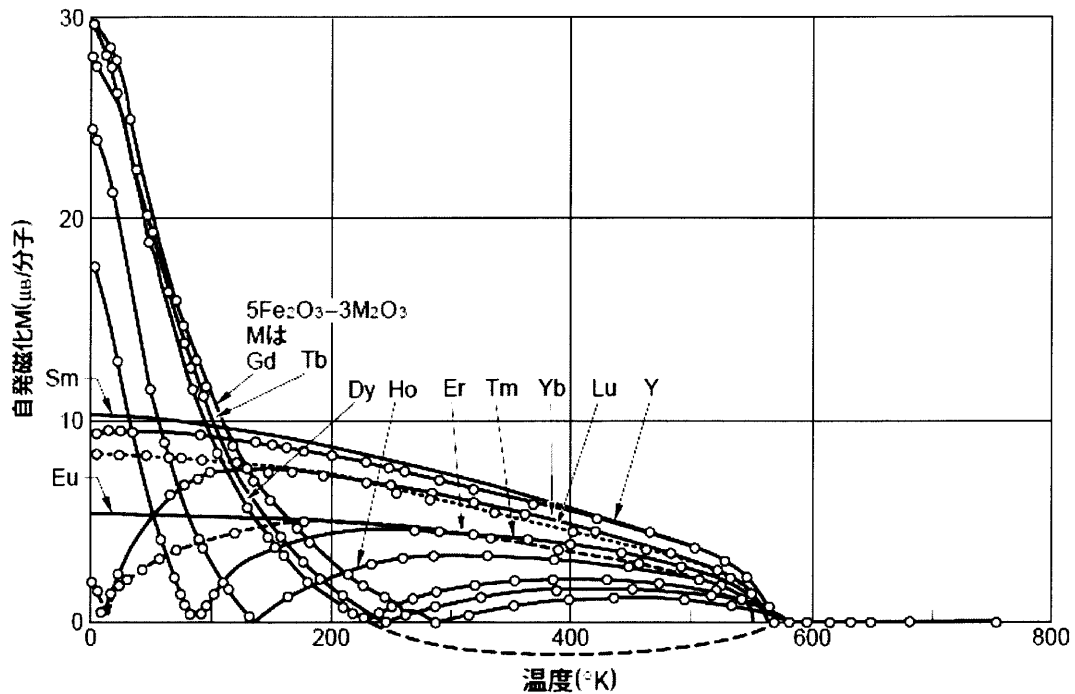


図 1-2 希土類鉄ガーネットの自発磁化と温度依存性

1.1.3 ファラデー効果の原理^[2]

ファラデー効果は偏光面が θ_F 回転することである。実験結果としては、

$$\theta_F = V d M \quad (1-1)$$

で表すことができる。ここで、 d は試料の厚みを、 M は磁化を、 V は波長に依存する Verdet 定数である。

ファラデー回転を表現するには、光と磁気の相互作用を示す誘電テンソルを使用することが最良と考えられている。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1-2)$$

等方性材料の場合、対角要素は同じ値を示し、Z 軸方向に磁場が印加されると、非対角要素の ε' が光電場の効果として X Y 成分に現れる。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon & \varepsilon' & 0 \\ -\varepsilon' & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (1-3)$$

上記の誘電テンソルの誘電率を量子論的に取扱うと次式のような分散式で表すことができる^[2]。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx}(\omega) &= 1 + \frac{Ne^2}{m \varepsilon_0} \sum_{n < m} (\rho_n - \rho_m) \frac{\langle n | f_x | m \rangle}{\omega_{mn}^2 - (\omega + i\gamma)^2} \\ \varepsilon_{xy}(\omega) &= 1 + \frac{iNe^2}{2m \varepsilon_0} \sum_{n < m} (\rho_n - \rho_m) \frac{\omega_{nm} (\langle n | f_+ | m \rangle - \langle n | f_- | m \rangle)}{\omega \{ \omega_{mn}^2 - (\omega + i\gamma)^2 \}} \end{aligned} \quad (1-4)$$

ここで、

N : 複素屈折率, ω : 振動数,

f : 状態 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への振動子強度

f_x : 直線偏光, f_+ : 右円偏光, f_- : 左円偏光

とした。

以上のことから、 m 状態から n 状態への遷移がファラデー効果に関係しており、各原子軌道の電子状態が重要な意味を持つことになる。本報告で取上げた、NdIG や PrIG も YIG の Y 原子を Nd や Pr で置換した材料であり、主に分光手法を用いた研究が報告されている。

1.1.4 Pr 置換 $Y_3Fe_5O_{12}$ の物性

YIG の Y を Nd や Pr などの希土類原子で置換した結晶のファラデー回転能を図 1-3 に示す^[4]。Nd や Pr のファラデー回転能が YIG と比較して小さくなっており、Pr の場合、Pr の増加に伴いさらに回転能が小さくなり、逆回転方向のファラデー回転能が大きくなる (図 1-4)^[5] (図 1-5)^[6]。これは Y に対して Pr のファラデー回転方向が逆になることが原因と考えられている^[6]。

Pr の電子遷移に対する影響を調べる目的で、Y を Pr で一部置換した $Y_3Al_5O_{12}$ (以下 YAG) と $Y_3Fe_5O_{12}$ (以下 YIG) について、光吸収スペクトルの結果が報告されている^[5]。この報告では Pr の原子内における $4f \rightarrow 5d$ 電子遷移が 4.2eV と 5.2eV に現れ、3.0eV には $Pr^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ への電子遷移が現れると報告されている^[5]。

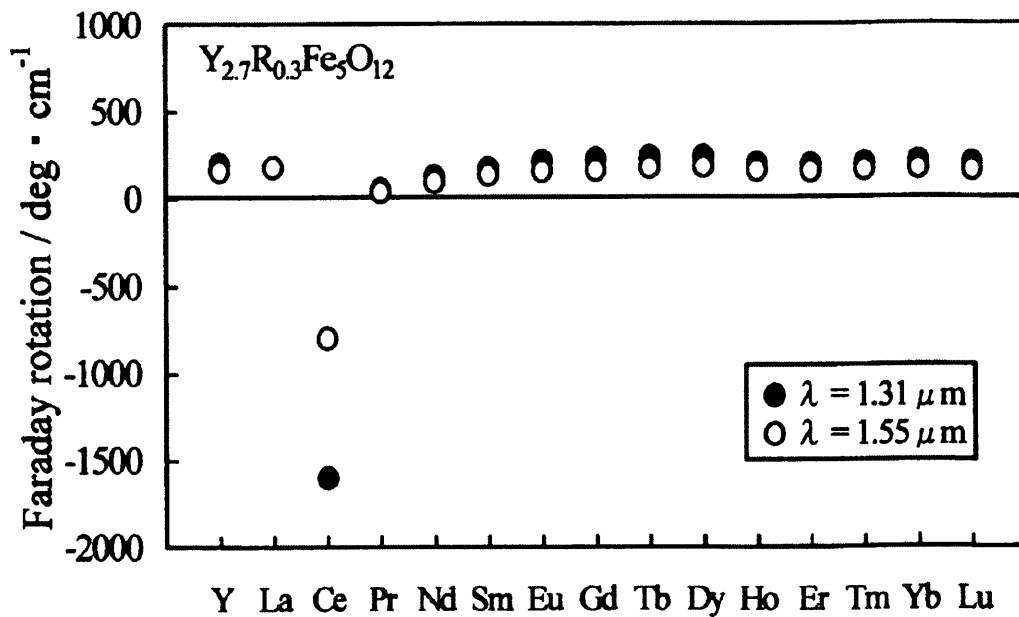


図 1-3 希土類鉄ガーネットのファラデー回転能

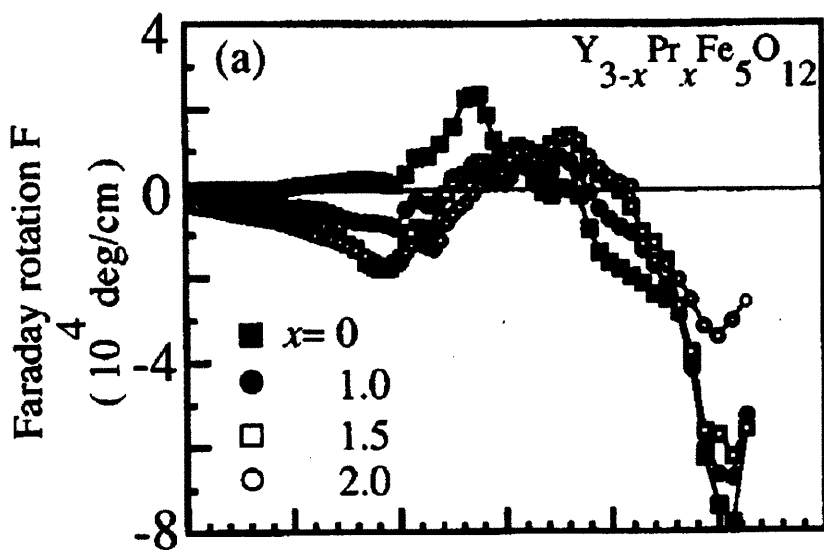


図 1-4 室温での Pr 置換 YIG のファラデー回転能

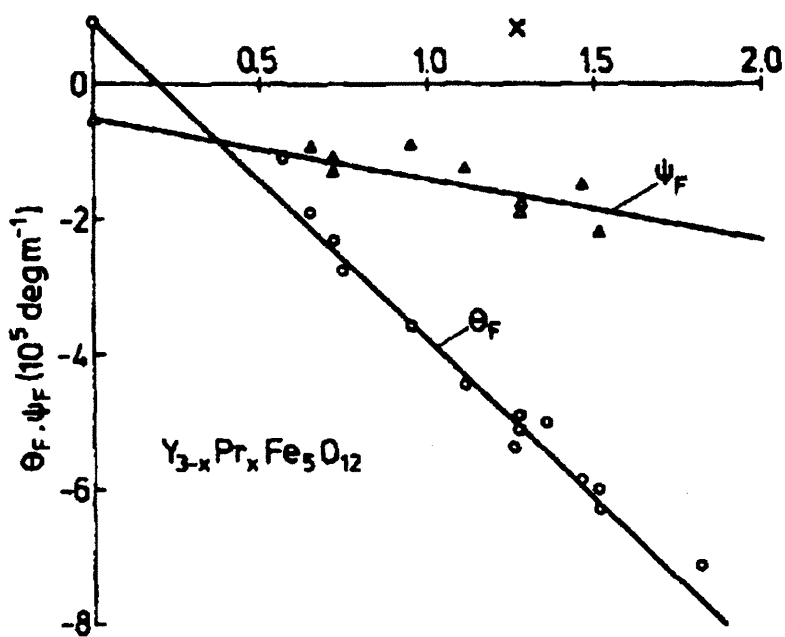


図 1-5 Pr 置換量と YIG のファラデー回転能の関係
($\lambda = 633\text{nm}$, $T = 297\text{K}$)

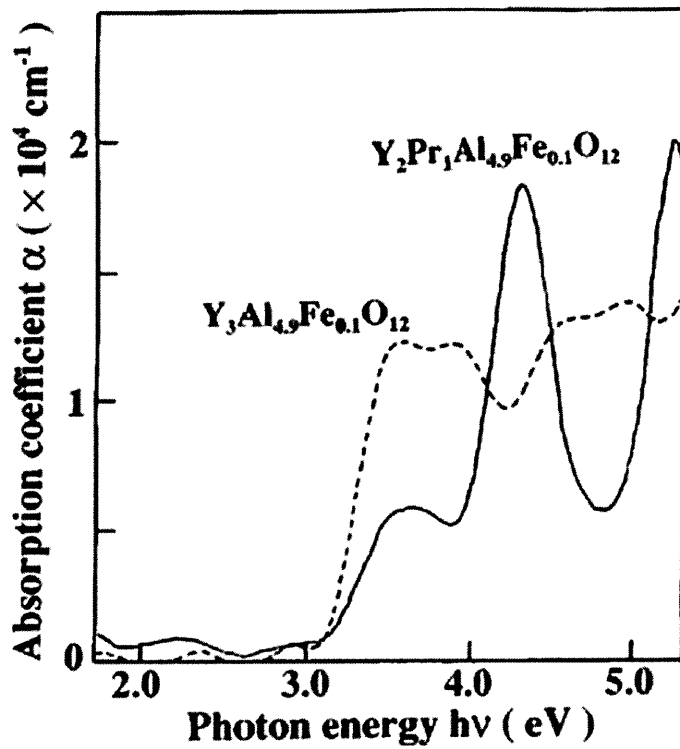


図 1-6 $\text{Y}_2\text{Pr}_1\text{Al}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{12}$ の室温における光吸収スペクトル ($\text{Y}_3\text{Al}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{12}$ を比較として同時プロット)

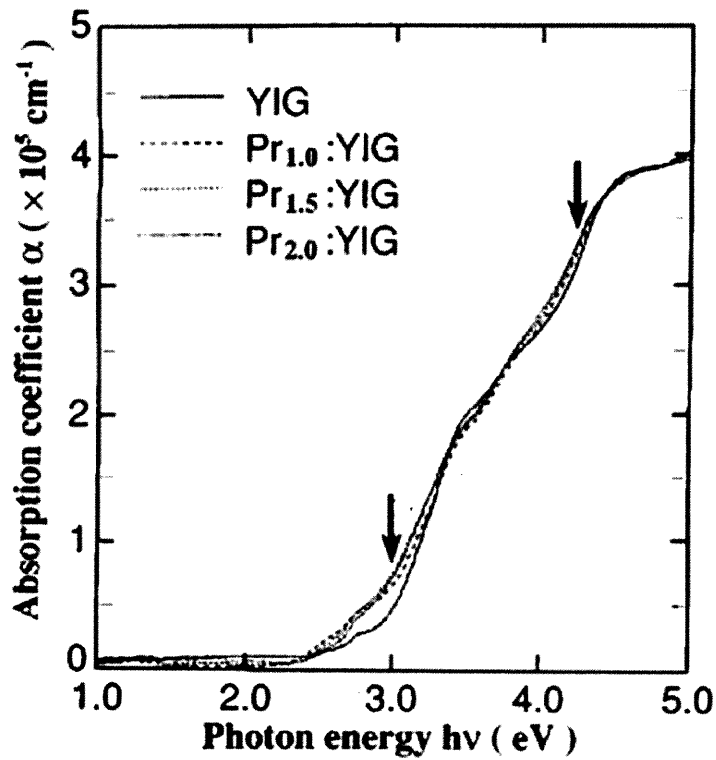


図 1-7 Pr 置換 YIG の光吸収スペクトル

また、Pr と Bi で置換した YIG のファラデー効果の報告^[7]から、Pr ならびに Bi の置換量がそれぞれ多くなるにつれ、逆回転方向のファラデー回転能が大きくなることが示されている^[6]。

さらに、Pr で置換した YIG のファラデー効果の温度変化が報告されており^[7]、低温になるにつれ、ファラデー回転能が大きくなる。

1.1.5 Nd 置換 Y₃Fe₅O₁₂ の物性

Nd 置換の YIG については、量子論的な検討がなされており、Nd³⁺イオンにおける 4f³ から 4f²5d への電子遷移がファラデー効果の主要因であると報告されている (図 1-8)^[8]。

また、Nd 置換の YIG に Fe の四面体サイトと八面体サイトを Co と Ge で置換した研究報告がされている。この報告では、結晶成長の温度がファラデー回転能に関係しているとされている (図 1-9)^[9]。

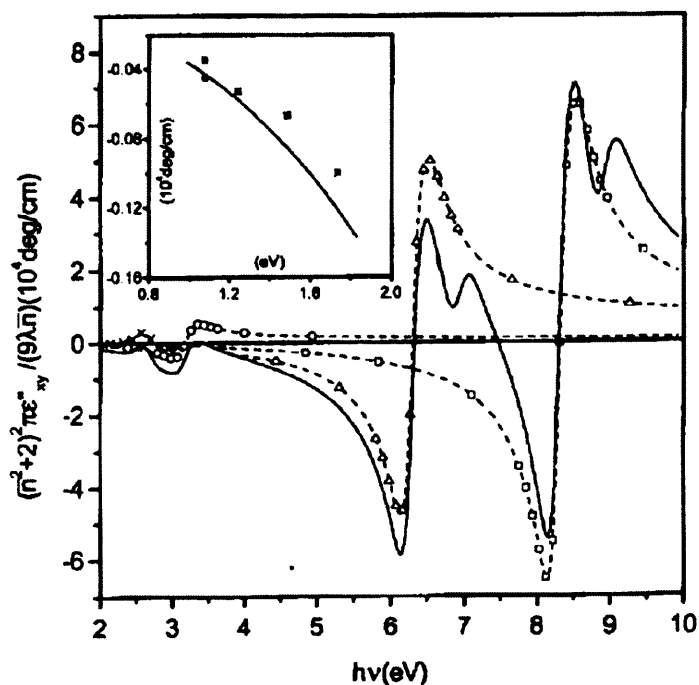


図 1-8 NdY₂Fe₅O₁₂ の光吸収スペクトル

Nd の 4f → 5d を仮定して計算

-×-× : 21200cm⁻¹

-○-○ : 24900cm⁻¹

-△-△ : 50200cm⁻¹

-□-□ : 66300cm⁻¹

実線 : 上記スペクトルの合算値

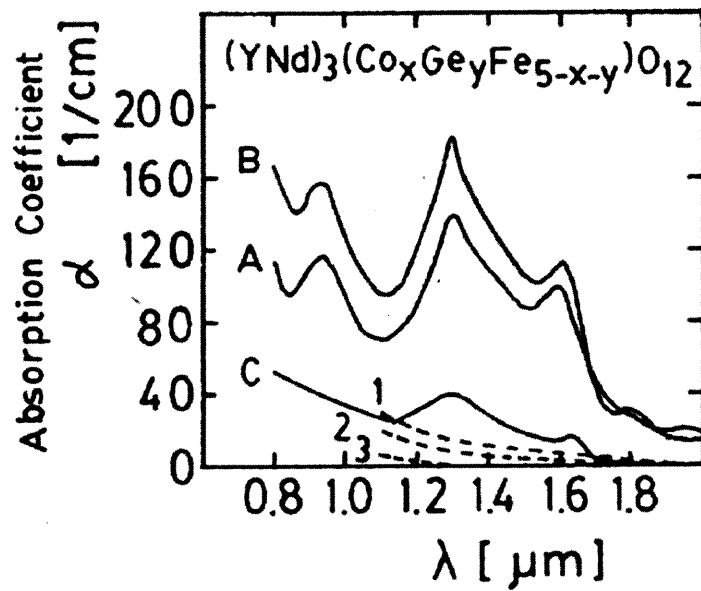


図 1-9 Co と Ge 置換 YNdIG の光吸収スペクトル

A) $T_g = 944^\circ\text{C}$, $\text{Co} = 0.014$

B) $T_g = 934^\circ\text{C}$, $\text{Co} = 0.016$

C) A) と B) の差分

1) YIG に含まれる Fe^{2+} $z=0.02$

2) YIG に含まれる Fe^{2+} $z=0.015$

3) YIG に含まれる Fe^{2+} $z=0.001$

1.1.6 酸素イオン導電性アパタイト

アパタイトは地球上に広く存在するリン酸カルシウム鉱物の一つで、化学式は $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ であらわされる。リン酸塩以外でも多くの化合物がアパタイト型構造をとり、これらはまとめてアパタイト超群と呼ばれる^[10]。アパタイト超群の一般式は、 $^{\text{x}}\text{M}_1^{\text{v}}\text{M}_2^{\text{vi}}\text{M}_3^{\text{iv}}(\text{TO}_4)_3\text{X}$ であらわされ、M 席に入る金属は Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} など、T 席に入る金属は P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , S^{6+} , B^{3+} など、X 席に入る陰イオンは F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{OH})^-$, O^{2-} などである。1995 年に Nakayama らは希土類 (Ln) を含むケイ酸オキシアパタイト $\text{Ln}_{5-x}(\text{PO}_4\text{O})_3\text{O}_y$ に高温で顕著な酸素イオン導電性があることを見出した^[11]。以来この系は材料研究者の高い注目を集め、多くの応用研究が行われている。

1.2 研究の目的

本研究の目的は二つあり、一つは $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造を単結晶 X 線構造解析法により決定し、さらに XAO 法により希土類元素の非調和熱振動や電子密度の異方性を決定することで、これら二つの材料の結晶構造と磁性ならびに電子状態との関係を調べることを目的とした。また、もう一つは、フラックス法で低温合成した $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ について、 SiO_4 四面体の密度の高い領域とゼロに近い領域とのコントラストや、その界面の平坦さから表面エネルギーの高低を推定することにより、結晶の自形について考察することを目的とした。

第 1 章参考文献

- [1] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics. J. Appl. Phys.* (1984). Maruzen.
- [2] 藤原毅夫. (2009). 物性物理学 : 数理工学社
- [3] 成宮義和, 岩塚信治, 山沢和人. (1998). *THE HOTLINE*. **82**, 1.
- [4] Sekijima, T. Kishimoto, H. Fujii, T. Wakino, K. & Okada, M. (1999). *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5874.
- [5] Gomi, M. & Toyoshima, H. (1997). *J. Appl. Phys.* **82**, 1359.
- [6] Hansen, P. Klages, C. P. & Premeika, J.P. (1986). *J. Appl. Phys.* **60**, 721.
- [7] Leycuras, C. Gail, H. Desvignes, J. M. Guillot, M. & Merchand, A. (1982). *J. Appl. Phys.* **53**, 8181.
- [8] Zhang, F. Yang, Y. Xu. J. H & Guillot, M. (2001). *Eur. Phys. J.* **20**, 165.
- [9] Itoh, A. Unozawa, K. Shinohara, T. Nakada, M. Inoue, F. & Kawanishi, K. (1985). *IEEE Trans. Magn.* **21**, 1672.
- [10] Pasero, M., Kampf, A. R., Ferraris, C., Pekov, I. V., Rakovan, J. & White, T. J. (2010). *European Journal of Mineralogy*. **22**, 163.
- [11] Nakayama, S., Kageyama, T., Aono, H. & Sadaoka, Y. (1995). *J. Mater. Chem.* **5**, 1801.

第2章 Nd₃Fe₅O₁₂の単結晶 X線構造解析

2.1 液相エピタキシー法 (LPE 法) を用いた Nd₃Fe₅O₁₂ と Pr₃Fe₅O₁₂ の単結晶合成

実験に用いた NdIG と PrIG の単結晶は、Fratello^[1]らによって合成されたものである。彼らは、NdIG や PrIG との結晶格子のミスマッチを小さくすることを目的として Sm₃(Sc₂Ga₃)O₁₂ 基板を用い、基板上に結晶をエピタキシャル成長させることで合成した。

基板は Czochralski 法で合成したものを使用し、液相のフラックスは PbO と B₂O₃ を 50 : 1 で混合したものを使用した。また、PrIG の合成には、Pr³⁺ と Pr⁴⁺ の混合荷数となる Pr₆O₂₂ を使用した。液相の組成を表 2-1 に示す。

表 2-1 で示した組成は、安定的に結晶化することが困難ではあるが、Chani と Balbashov らと同様の相境界で合成に成功した。合成が可能な理由として、準安定な液相線があることを日比谷^[2]が示しており、不均一な結晶成長速度が均一なオルトフェライトの核生成速度よりも速ければ、ガーネット型構造の NdIG と PrIG を合成できる。表 2-2 に溶液の飽和温度と溶融比を示す。表 2-2 の R1 は Fe₂O₃ に対する Nd₃O₃ と Pr₆O₆ のモル比を、R4 は NdIG と PrIG の溶液中の重量モル濃度を示している。

結晶化は飽和温度から 10°C 低い温度で 1 週間以上かけて行った。しかし、0.5mm 以上に結晶が厚くなると結晶が割れてしまうことから、割れた結晶を改めて種結晶として使用し 6mm × 5mm × 2mm まで結晶を成長させた。

合成した結晶がガーネット型構造であるかの確認は、X 線回折法を用い消滅則に基づいて行った。

表 2-1 Nd₃Fe₅O₁₂ と Pr₃Fe₅O₁₂ の液相組成

NdIG			PrIG		
	wt%	mol%		wt%	mol%
Nd ₃ O ₃	0.647	0.396	Pr ₆ O ₁₁	0.655	0.396
Fe ₂ O ₃	12.289	15.84	Fe ₂ O ₃	12.298	15.852
B ₂ O ₃	1.706	5.043	B ₂ O ₃	1.705	5.042
PbO	85.358	78.721	PbO	85.342	78.71

表 2-2 溶液の飽和温度と溶融比

Material	R1	R4	T _s garnet (°C)	T _s orthoferrite (°C)
PrIG	40	0.295	895 ± 2	895 ± 5
PrIG	60	0.266	822 ± 2	843 ± 8
PrIG	40	0.268	875 ± 2	845 ± 5
NdIG	40	0.268	900 ± 2	900 ± 5

2.2 試料の準備

測定に使用した NdIG の単結晶は、Fratello らが合成したものを使用した。結晶をカッターナイフで一辺 100 μm 程度の立方体に切り出し、ダイヤモンドペーストを電着した風圧式結晶整形装置（マルメライザー：図 2-1）で直径 50 μm の球体に整形した。これは、結晶の形状が球形であることにより、同時反射を避けた X 線回折測定や測定後の吸収補正を容易にするためである。この整形方法は Bond の考案した方法(1951 年)^[3]に基づいている。結晶の直径は光学顕微鏡で 100 倍に拡大した結晶像を撮像して求めた。

整形した結晶はアラルダイト（エポキシ樹脂系接着剤）にてガラス棒に固定し、ガラス棒はステンレス製チップにロウで固定した。この試料をゴニオメータヘッドに固定し、四軸回折計にマウントした（図 2-2）。

四軸回折装置の光軸調整は、入射 X 線が、コリメーター、ディテクターの前に置かれた 4 象限スリットを中心を通るように設定した。四軸回折計では 2θ , ω , χ , φ の 4 つの軸角度を任意に指定できるため、後述の同時反射効果を避けた高精度な測定が可能である。それぞれの軸の動作を図 2-3 に示す。

2.3 X線回折強度測定

2.3.1 方位行列の決定

解析用の測定は高エネルギー物理学研究所の装置を使用して行ったが、事前に研究室の装置を使用して方位行列を決定した。X線源は $\text{MoK}\alpha_1$ 線を用い、回折強度の強い低角 ($2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 程) で回折ピークを探し出し、逆格子点の指数付けを行った後、逆格子軸とその角度から、単位逆格子を仮定し、回折斑点の方位を決定した。仮定した単位逆格子が正しいかについては、探し出した回折ピークの指数が整数値で表現できることと、消滅則が成り立っていることから判断した。また、反射のロックアップカーブから結晶性の良し悪しを判断した。

次に $2\theta=80^\circ$ 付近のより高角での他より強度の大きな反射のピーク位置の測定をすることにより、より正確な方位行列を決定する。高角での反射を用いることが有利であることは、ブラッグの式を偏微分して得られる次式から理解できる。

$$|\Delta d/d| = \Delta\theta / \tan\theta \quad (2-1)$$

四軸回折装置の機械的角度読取り誤差 $\Delta\theta$ は回折角によらず一定であるため格子定数の相対誤差 $\Delta d/d$ は回折角が大きいほど小さくなるからである。本研究で用いた四軸回折計は ω 角の最小測定単位が 0.0025° であるため、その値を機器誤差と見積もれば、面間隔 d を格子定数 a で置き換えて、格子定数の誤差も算出されることになる。今回の測定条件では 10^{-4}\AA 辺りに誤差が生じる。

方位行列 (UB 行列) ^[4]とは、装置に固定される実験室座標系と結晶の逆格子ベクトルの関係を与える行列であるが、ここでの測定は $\text{MoK}\alpha_1$ 線のみを用いて測定する。 $\text{K}\alpha_1$ のみを用いるのは 80° 近辺では $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ 線による回折線のピークが分かれ正確な指数、角度の決定ができるためである。

2.3.2 同時反射回避条件 (Ψ - スキャン条件) の決定

同時反射の影響が最小となる測定をするために、四軸回折計用の四軸角 ($2\theta, \omega, \chi, \varphi$) を計算する必要がある。この計算には構造因子の計算値 F_0 が必要であるため、精密測定に入る前に同時反射を考慮せず $0^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ の範囲で予備測定を行った。

得られた反射のデータをプログラム *QNTAO* により球対称電子密度分布を仮定したモデル (以後球対称モデルと称する) で結晶構造の精密化までを行い、その結果を基にプログラム *RDEDIT* (田中清明により作成) を用いて 2θ が 105° までの反射の構造因子を計算した。求めた標準反射の構造因子 F_0 と、**2.3.1** で述べた方位行列を用いてプログラム *IUANGLE* ^[5] (田中清明により作成) によって各反射の同時反射の影響を避けた四軸角を計算した。

2.3.3 測定

高エネルギー物理学研究所の BL14A に設置された四軸回折計（理学 AFC-PF）を使用し、本測定を行った。有効測定範囲である $3^\circ \leq 2\theta \leq 105^\circ$ の範囲で回折強度を測定した。測定に際し、 0.67271 \AA の波長を選定した。入射 X 線の強度が時間と共に減衰することから、コリメータに入る前に、入射 X 線の強度を測定し、反射強度の補正を行った。

また、50 個の反射を測定する毎に、標準となる反射（ (880) 、 (808) 、 (088) 、 (20100) 、 (02010) 、 (10020) 、 (20200) 、 (02220) 、 (20020) ）のを測定し、入射 X 線の強度バラツキが大きくなっていないか、結晶が動いてしまい結晶方位がズレてしまっていないかなどの確認を行った。

実際、測定を中断せざるを得ない事態が発生したため、測定データ間のスケール合わせを解析の際に行った。

NdIG の場合、測定反射数は 6653 個、独立な反射は 1159 個であった。ここで、測定データ数とは構造因子がその統計誤差を 3 倍した値よりも小さかったものを除外した数である。

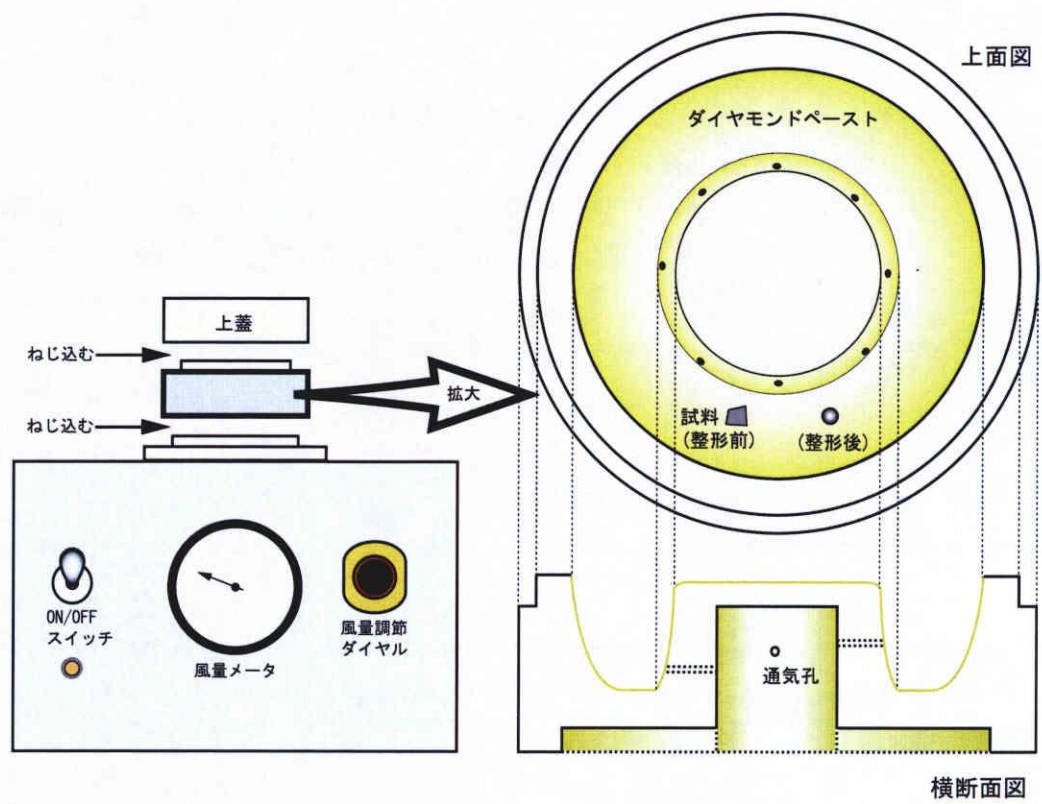


図 2-1 風圧式結晶整形装置 (マルメライザー)

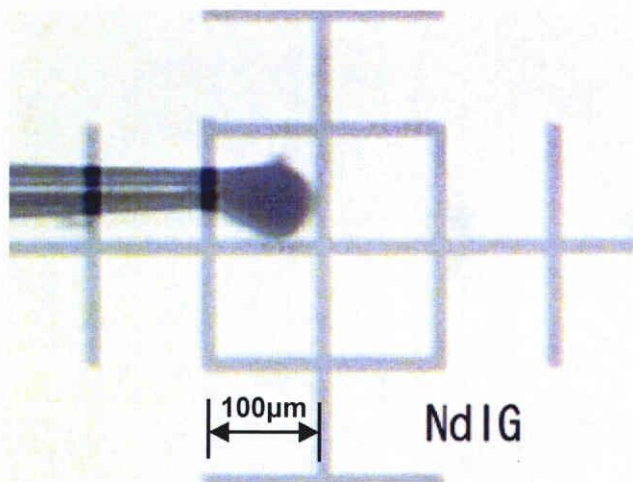
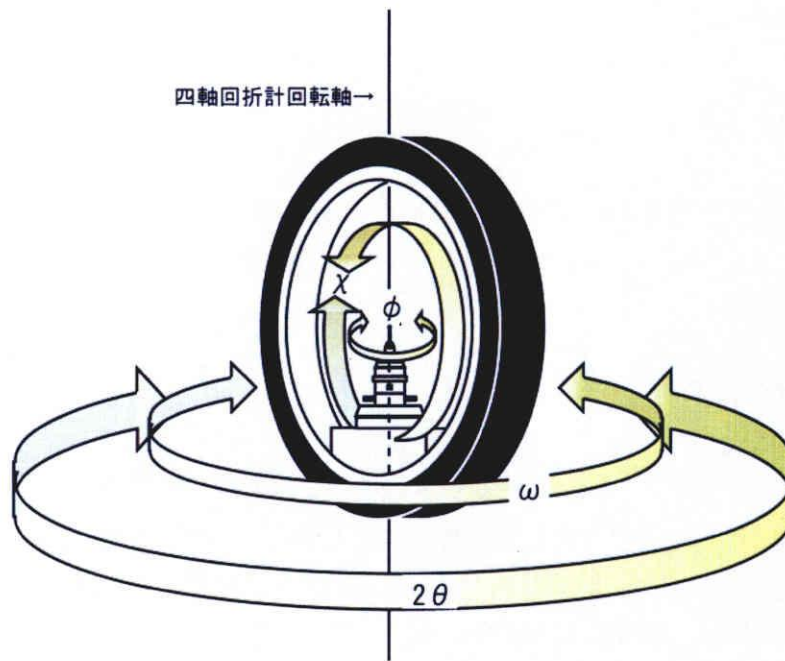


図 2-2 結晶の取付け



ω , χ , ϕ , 2θ 軸動作

圖 2-3 四軸回折計

2.4 構造解析

2.4.1 吸収補正

得られた反射強度の吸収効果補正は、結晶を真球と仮定してプログラム *RDEDIT* (田中清明により作成) を用いて吸収補正を行った。線吸収係数は佐々木教授 (東工大) の値^[6]を使用した。

2.4.2 構造決定

吸収補正後の測定データを使用し構造決定を行った。前章でも述べたように、既にガーネット型構造 (空間群 $Ia\bar{3}d$) であることが分かっていたことから、解析は原子位置の決定から始めた。解析プログラムは *QNTAO* を使用した。原子座標ならびに温度因子の拘束条件は、空間群の条件から決定した。原子座標の初期値は、既往の YIG の原子座標を使用した。解析条件ならびに解析結果を表 2-3 に示す。ここで、 FeO_6 八面体を構成する Fe を Fe1 とし、 FeO_4 四面体を構成する Fe を Fe2 とした (図 2-4)。

表 2-3 Nd₃Fe₅O₁₂ の解析条件と解析結果

温度 (K)	298					
結晶学的データ						
化学式	Nd ₃ Fe ₅ O ₁₂					
結晶系, 空間群	Cubic, Ia3d					
格子定数 a (Å)	12.6128(2)					
単位格子体積 V (Å ³)	2006.48(6)					
式量 Z	8					
密度 Dz (Mgm ⁻³)	5.985					
X線種	synchrotron					
線吸収係数 μ (mm ⁻³)	18.298					
資料形状, 色	球, 黒					
結晶半径 (mm)	0.025					
測定条件						
波長 (Å)	0.67271					
回折計	Four-circle (Rigaku AFC-PF)					
スキャンタイプ	Integrated intensities data from ω/2θ scans					
ωスキャン速度 (° /min ⁻¹)	2					
最大スキャン回数	10					
吸収補正タイプ	球					
最小吸収係数 T _{min}	0.5018					
最大吸収係数 max	0.5273					
全測定, 独立反射数	66,531,159					
反射データの判定基準	F > 3σ(F)					
最大測定角度 θ _{max} (°)	53.872					
標準反射	(8 8 0, 8 0 8, 0 8 8, 20 10 0, 0 20 10, 10 0 20, 22 20 0, 0 22 20, 20 0 22)					
	50反射ごとにこれら9反射を測定					
解析データ						
精密化対象	F					
解析に用いた変数の総数	23					
Nd周辺の電子密度の最大Δρ _{max}	1.61					
最小Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-1.75					
消衰補正のタイプ	B-C type-1 Gaussian anisotropic					
解析結果						
Rw	0.018					
原子座標	x	y	z			
Nd	0.125000	0.000000	0.250000			
Fe1	0.000000	0.000000	0.000000			
Fe2	0.375000	0.000000	0.250000			
O	-0.029295 (2)	0.053092 (2)	0.149342 (2)			
異方性温度因子 (Å ²)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Nd	0.00421 (1)	0.00525 (1)	0.00525 (1)	0	0	0.00121 (1)
Fe1	0.00501 (2)	0.00501 (2)	0.00501 (2)	-0.00024 (2)	-0.00024 (2)	-0.00024 (2)
Fe2	0.00442 (3)	0.00625 (2)	0.00625 (2)	0	0	0
O	0.00791 (8)	0.00880 (9)	0.00614 (7)	-0.00027 (7)	0.00102 (6)	0.00041 (7)
異方性消衰効果 (× 10 ⁻⁴ seconds)	z ₁₁	z ₂₂	z ₃₃	z ₁₂	z ₁₃	z ₂₃
	10.2(5)	10(2)	12(2)	1(1)	-0.5 (7)	-1(1)

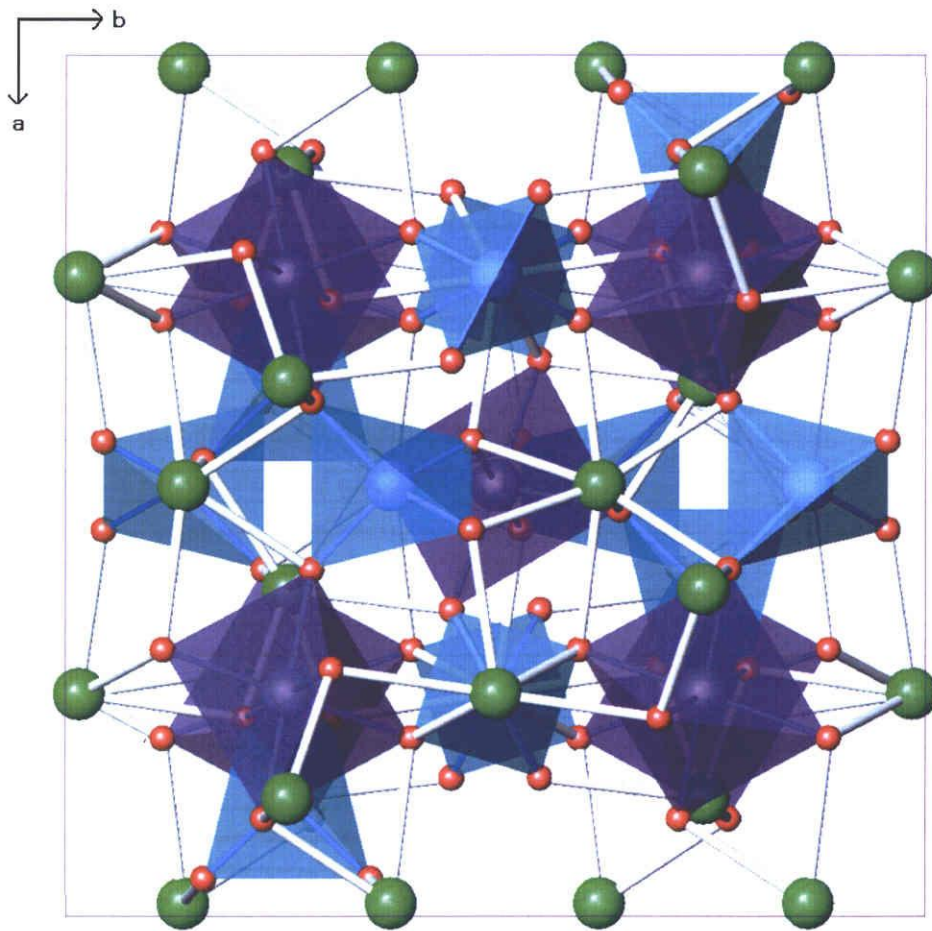


図 2-4 $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造

2.5 XAO 解析^[7]

2.5.1 原子軌道の選定

プログラム *QNTAO* を使用し、XAO 解析法を行った。XAO 解析を行う為には、原子軌道を仮定し原子散乱因子を計算により求める必要がある。本研究で取り扱った NdIG は、希土類原子の Nd を含んでおり、解析に使用する原子軌道の数が多くなる。また、*f* 軌道の電子を有していることから、スピン軌道相互作用を考慮した相対論的な取り扱いが望まれる。

XAO 解析では各原子軌道の電子占有率を解析することができることから、イオンモデルを仮定して初期条件とした。従って、Nd と Fe は+3 価、O は-2 価として解析を開始した。

Nd の動径部分 $R_n(\mathbf{r})$ はスピン軌道相互作用を考慮した相対論的な原子軌道波動関数 $\psi_k(\mathbf{r})$ を相対論 Dirac-Slater 法を取り込んだプログラム *HEX*^[8] によって計算した。ここで、 n は主量子数、 l は方位量子数、 k は原子軌道番号を表現している。また、波動関数は結晶場の影響を受けない状態での基底関数として計算した。動径部分の計算結果を **図 2-5** に示す。この波動関数をもとに、プログラム *SFRSCF*^[9] を用いてフーリエ-ベッセル展開し軌道毎の散乱因子を計算した。Fe と O は非相対論 Hartree-Fock 法に基づいて計算された Mann の原子軌道関数^[10] とそこから導かれた軌道毎の散乱因子を利用した。Mann の原子軌道関数を用いた動径部分の計算結果を **図 2-6** と **図 2-7** に示す。

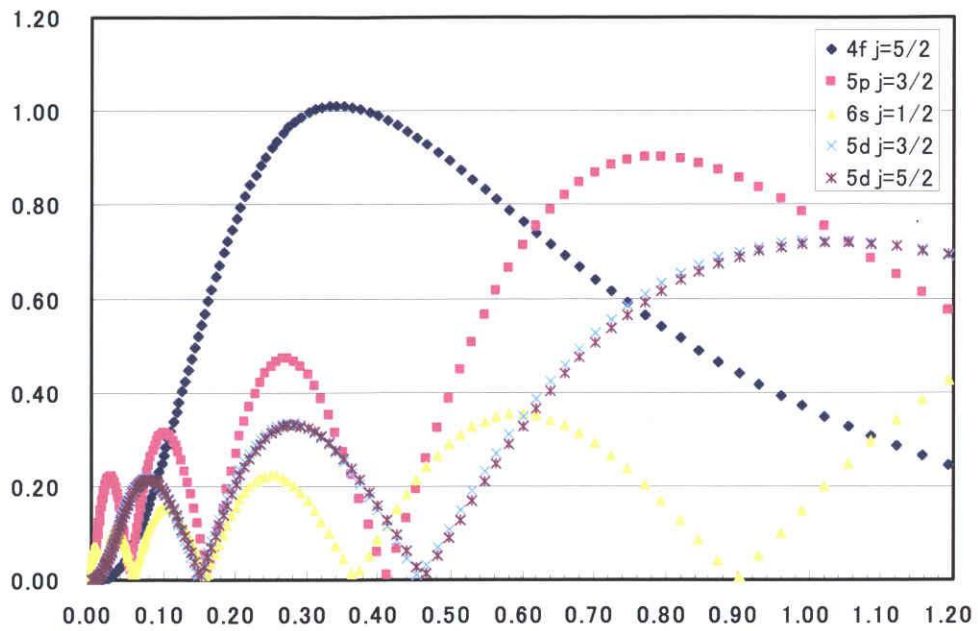


図 2-5 Nd^{3+} の動径分布

横軸は Å 単位で、原点を Nd 原子中心にとった。縦軸は存在確率密度を示す。

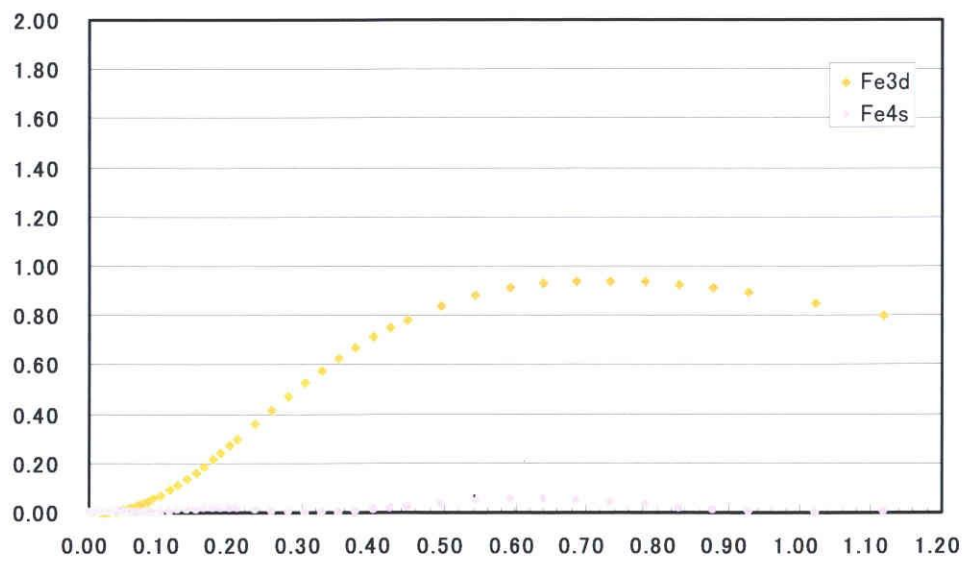


図 2-6 Fe^{3+} の動径分布

横軸は Å 単位で、原点を Fe 原子中心にとった。縦軸は存在確率密度を示す。

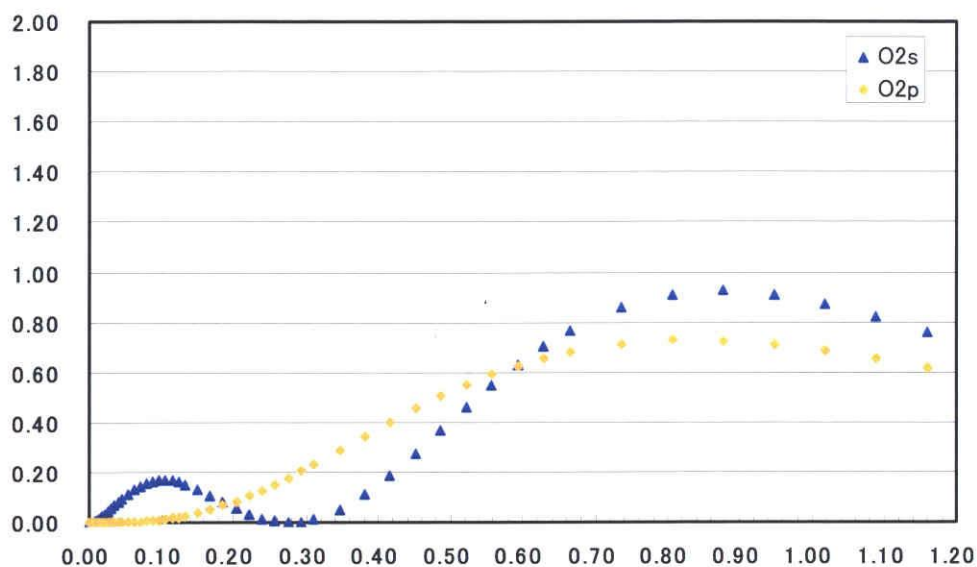


図 2-7 O²⁻ の動径分布

横軸は Å 単位で、原点を O 原子中心にとった。縦軸は存在確率密度を示す。

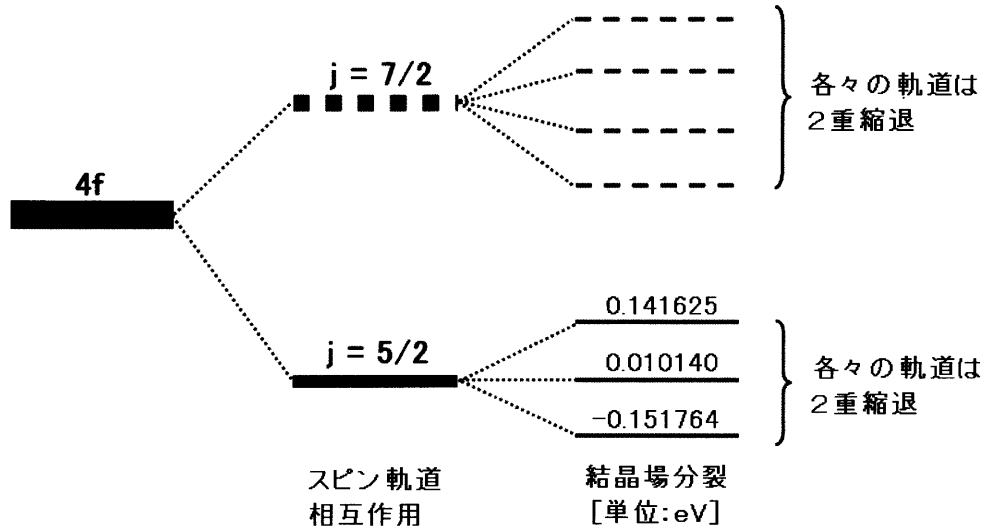
続いて、結晶場の影響を取り込むためにプログラム *WAVE03* 使用して、軌道間の拘束条件と結晶場分裂した際のエネルギー準位を計算した。Nd³⁺の点群は 222 であることから、この条件を満たすように周辺にイオン (O²⁻) を点電荷として配置し、静電ポテンシャル $v_{\text{cryst}}(\mathbf{r})$ を摂動として加えた結晶場ハミルトニアン Δ_{CEF} を仮定した。結晶場で分裂したエネルギー準位の状態 $|i\rangle$ とその固有エネルギー E_i は以下のような永年方程式を解くことで求めた^[11]。

$$\Delta_{\text{CEF}} |i\rangle = E_i |i\rangle$$

以下に結果を示す。(図 2-8) (図 2-9) (図 2-10) (図 2-11)

Nd 原子 (点群 222)

<4f 軌道>



<5p 軌道>

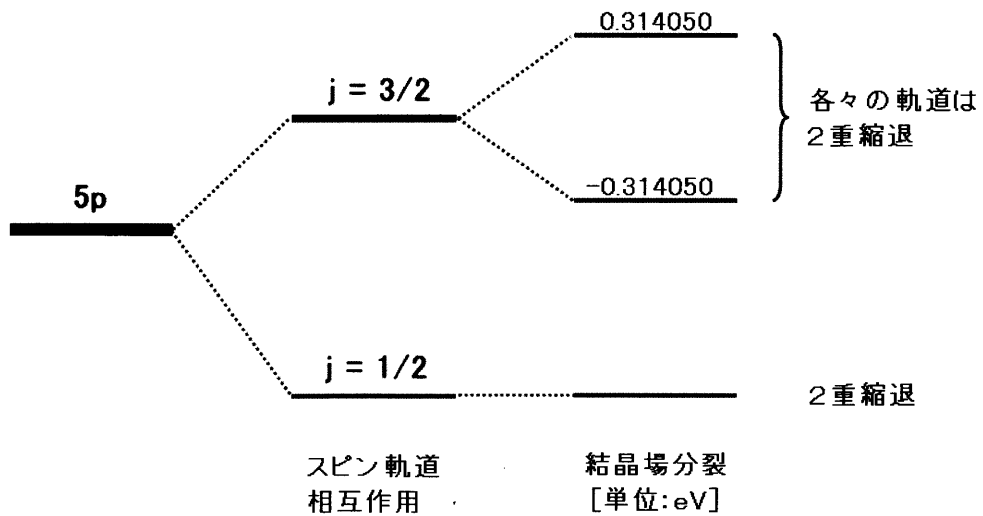


図 2-8 Nd の エネルギー分裂概略図

Fe1 原子 (点群 $\bar{3}$)

<3d 軌道>

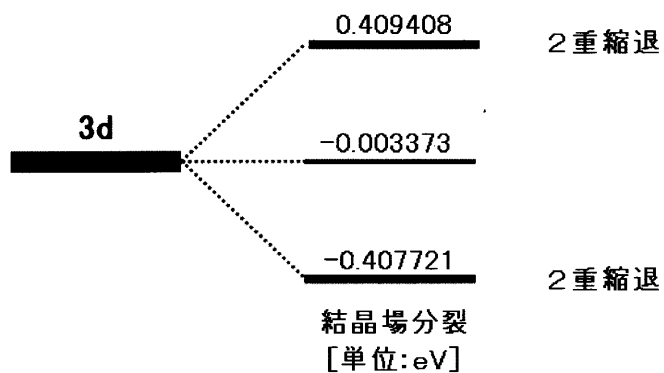


図 2-9 Fe1 のエネルギー分裂概略図

Fe2 原子 (点群 $\bar{4}$)

<3d 軌道>

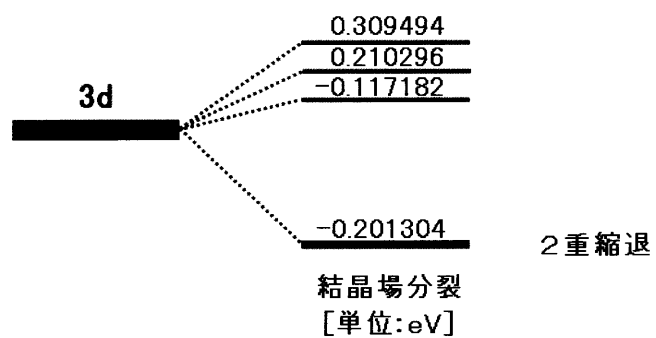


図 2-10 Fe2 のエネルギー分裂概略図

O原子 (点群 $\bar{1}$)

<2p 軌道>

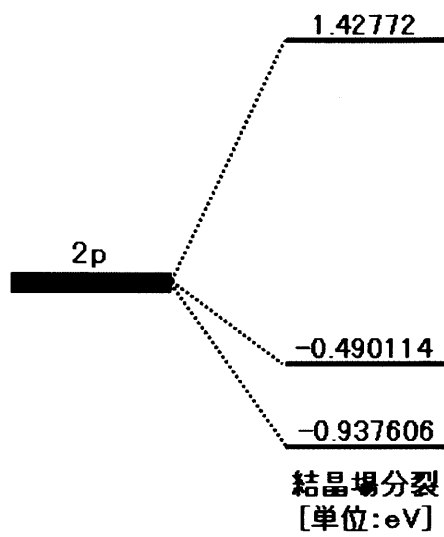


図 2-11 O の エネルギー分裂概略図

2.5.2 各軌道間での電気的中性条件

これらのそれぞれの軌道間において、電気的中性の条件を守る必要がある。今回の解析では次のような式で表わされる関係を保った。

$$\begin{aligned} &g_{Nd}[48+4n(5p_{3/2})+6n(4f_{5/2})+2n(6s_{1/2})]+g_{Fe1}[50+5n(3d)+n(4s)] \\ &+g_{Fe2}[50+5n(3d)+n(4s)]+g_O[2+n(2s)+n(2p_x)+n(2p_y)+n(2p_z)] \\ &=g_{Nd}Z_{Nd}+g_{Fe1}Z_{Fe1}+g_{Fe2}Z_{Fe2}+g_OZ_O \end{aligned}$$

(2-2)

ここで、 g_{Nd} , g_{Fe1} , g_{Fe2} , g_O はそれぞれ Nd, Fe1, Fe2, O の多重度である。また、 Z_{Nd} , Z_{Fe1} , Z_{Fe2} , Z_O はそれぞれ Nd, Fe1, Fe2, O の原子番号である。 $n(Y)$ は電子数であり、例えば、 $n(5p_{3/2})$ ならば $5p$ ($j=3/2$)の電子数を意味している。

2.5.3 非調和熱振動解析における制約

電子数と κ パラメータの精密化の後に加えられた非調和熱振動解析は田中・丸茂によって考案された方法^[12]を用いた。Nd, Fe1, Fe2, O の各原子は、それぞれ固有の対称席を持ち、Nd は 222, Fe1 は $\bar{3}$, Fe2 は $\bar{4}$, O は $\bar{1}$ の席にある。また、その対称に応じて熱振動の制約を受ける。以下に、この制約を取り入れた各原子の非調和熱振動ポテンシャル V を示す。

$$V_{Nd} = c_{123}u_1u_2u_3 + q_{1111}u_1^4 + q_{1122}u_1^2u_2^2 + q_{1133}u_1^2u_3^2 + q_{2222}u_2^4 + q_{2233}u_2^2u_3^2 + q_{3333}u_3^4 \quad (2-3)$$

$$V_{Fe1} = q_{1111}(u_1^4 + 2u_1^2u_2^2 + u_2^4) + q_{1133}(u_1^2u_3^2 + u_2^2u_3^2) + q_{3333}u_3^4 + q_{2223}(u_2^3u_3 - 3u_1^2u_2u_3) + q_{1131}(u_1^3u_3 - 3u_1u_2^2u_3) \quad (2-4)$$

$$V_{Fe2} = c_{311}(u_1^2u_3 - 3u_2^2u_3) + c_{123}u_1u_2u_3 + q_{1111}(u_1^4 + u_2^4) + q_{1122}u_1^2u_2^2 + q_{1133}(u_1^2u_3^2 + u_2^2u_3^2) + q_{3333}u_3^4 + q_{1112}(u_1^3u_2 - u_1u_2^3) \quad (2-5)$$

$$V_{O2} = c_{311}u_1^3 + c_{122}u_1u_2^2 + c_{133}u_1u_3^2 + c_{211}u_1^2u_2^2 + c_{222}u_2^3 + c_{233}u_2u_3^2 + c_{311}u_1^2u_3 + c_{322}u_2^2u_3 + c_{333}u_3^3 + c_{123}u_1u_2u_3 + q_{1111}u_1^4 + q_{1122}u_1^2u_2^2 + q_{1133}u_1^2u_3^2 + q_{2222}u_2^4 + q_{2233}u_1^2u_3^2 + q_{3333}u_3^4 + q_{1123}u_1^2u_2u_3 + q_{1131}u_1^3u_3 + q_{1112}u_1^3u_2 + q_{2223}u_2^3u_3 + q_{2231}u_1u_2^2u_3 + q_{2212}u_1u_2^3 + q_{3323}u_2u_3^3 + q_{3331}u_1u_3^3 + q_{3312}u_1u_2u_3 \quad (2-6)$$

ここで、 $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)$ は原子の平衡位置からの変位ベクトルを示しており、対称性を考慮して **図 2-12** のように振動軸を定めた。

非調和熱振動パラメータは高角の反射に深く関係している性質上、内殻に近く存在する 4f 軌道電子は強く非調和熱振動の影響を受けると考えられる。

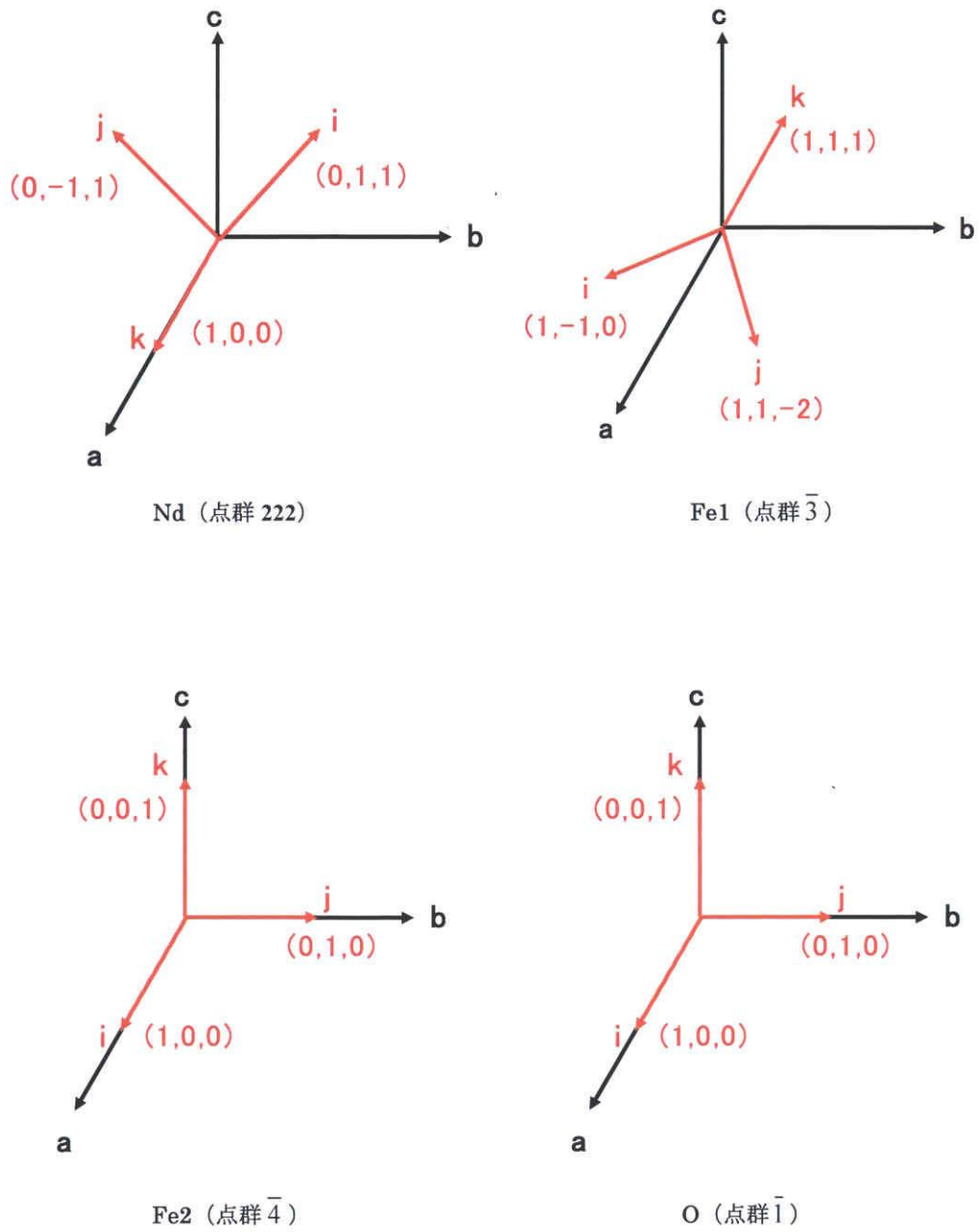


図 2-12 非調和熱振動の主軸

2.5.5 球対称モデルでの精密化

既に述べたように、同じ j 値または l 値をもつ副殻のすべての原子軌道に均等に電子を配置すると、その副殻の球状の電子密度分布ができる。Nd 原子では、 $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$ の 3 つの $4f$ 電子を基底状態である $4f(j=5/2)$ の軌道全てに均等に $1/2$ ずつ配置し、球状の電子密度分布を仮定する。 Nd^{3+} イオンは一般的に $6s$ 軌道から 2 個、 $4f$ 軌道から 1 個の電子が抜けた状態で仮定されるため、 $6s$, $5d$ 軌道に関しては電子を配置せず、また、励起状態である $4f(j=7/2)$ にも電子を配置しないこととした。Fe1 原子ならびに Fe2 原子では、 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ の 5 つの $3d$ 電子を均等に 1 個ずつ配置し、 $4s$ 軌道に関しては電子を配置せず、球状の電子密度分布を仮定した。O 原子の軌道では最外殻の $2p$ 軌道にそれぞれ 2 個の電子を均等に配置することで球状の電子密度を仮定した。この電子密度状態を維持したまま、スケール因子、座標、調和温度因子、等方性・異方性消衰効果 (Type-1) [13], [14], [15], [16] を順に加えながら精密化した。異常分散項は佐々木教授 (東工大) の値 [6] を使用し、Type-1 消衰効果は Thornley-Nelmes 分布関数 (Thornley & Nelmes, 1974 年) [13] を用いた理論 B-C Type-1 を仮定して解析を行った (Becker & Coppens, 1974 年 a, b, 1975 年) [14], [15], [16]。

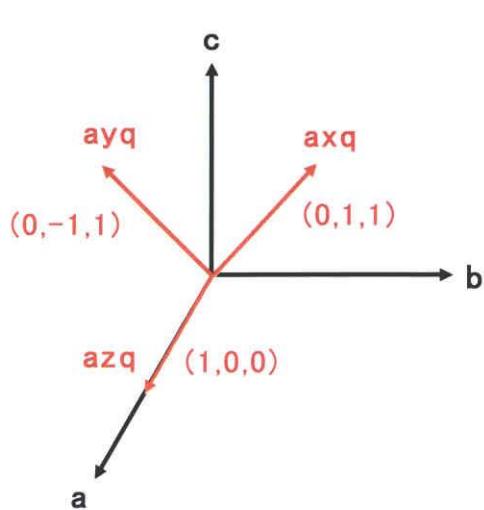
球対称精密化後に得られる差電子密度図は、測定によって得られた実際の電子密度分布状態から、球状の電子密度分布を引いたものとなるため、自然に存在する分布状態における異方性がそのままの形で現れる。よって、この先の原子軌道解析での結果を考察する上で重要な起点となる。

2.5.6 非球対称精密化

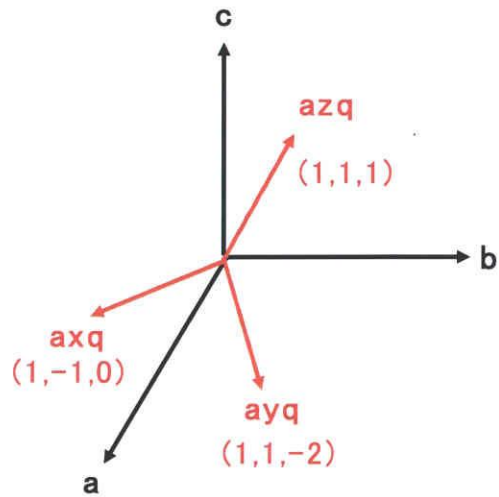
非球対称電子密度分布の解析は、原子軌道パラメータ（電子数, κ ）と非調和熱振動の解析を行った。それぞれの段階の後に差電子密度図を計算し、精密化に加えられるべき原子軌道パラメータ（電子数, κ ）を逐次導入し解析を進めた。

尚、電子数が各軌道の限界値（相対論的に計算した Nd の軌道では 1.0、非相対論的に計算した Fe1, Fe2, O の軌道では 2.0）を超えた場合はこれを上限値で固定し、逆に 0 より減少し続ける時はこれを 0 で固定し、精密化すべき変数から外した。本来これらは、変数とならないものであることから、他の変数と最小二乗解析時に異常な相関を生じ、他の変数を間違った値に導くためである。このように一旦は解析から外したパラメータも、時々、再び精密化に加えることで、それが本当に正しい判断であったのかを確認した。

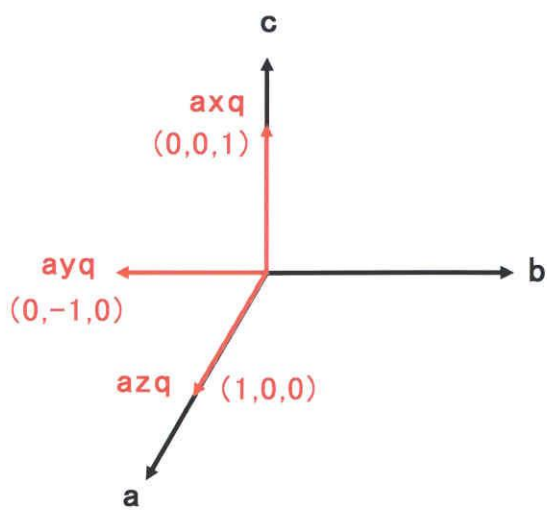
また、量子化軸を **図 2-13** のように定め解析を行った。



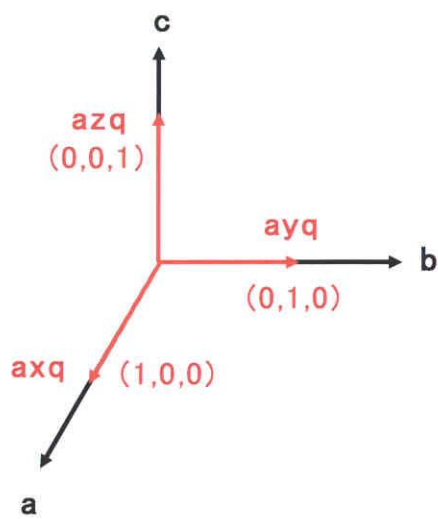
Nd (点群 222)



Fe1 (点群 $\bar{3}$)



Fe2 (点群 $\bar{4}$)



O (点群 $\bar{1}$)

图 2-13 量子化轴

表 2-4 Nd₃Fe₅O₁₂ の XAO 解析結果

解析結果								
	電子占有数	球対称精密化	非球対称精密化		電子占有数	球対称精密化	非球対称精密化	
Nd	$n(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	0.50	1.00(2)	Fe2	$n(3d_{yz})$	1.00	1.12(3)	
	$\kappa(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	1.00	1.18(2)		$\kappa(3d_{yz})$	1.00	1.00(2)	
	$n(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	0.50	0.57(3)		$n(3d_{z^2})$	1.00	1.17(4)	
	$\kappa(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	1.00	0.77(3)		$\kappa(3d_{z^2})$	1.00	1.04(4)	
	$n(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	0.50	0.99(2)		$n(3d_{(x^2-y^2)}+3d_{xy})$	1.00	1.20(4)	
	$\kappa(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	1.00	1.06(2)		$\kappa(3d_{(x^2-y^2)}+3d_{xy})$	1.00	0.98(3)	
	$n(5p_{5/2}+5p_{-1/2})$	0.50	0.78(4)		$n(3d_{(x^2-y^2)}+3d_{xy})$	1.00	1.07(4)	
	$\kappa(5p_{5/2}+5p_{-1/2})$	1.00	0.97(2)		$\kappa(3d_{(x^2-y^2)}+3d_{xy})$	1.00	0.97(3)	
	$n(5p_{5/2}+5p_{-1/2})$	0.50	1.00(3)		$n(4s)$	-	0.00	
	$\kappa(5p_{5/2}+5p_{-1/2})$	1.00	1.03(2)		$\kappa(4s)$	-	-	
	$n(6s_{5/2})$	-	0.00		c_{311}	-	-245800(2930000)	
	$\kappa(6s_{5/2})$	-	-		c_{123}	-	-121(23)	
	c_{123}	-	-31.5(11)		q_{1111}	-	-11(190)	
	q_{1111}	-	-190(9)		q_{1122}	-	0.00	
	q_{1122}	-	642(50)		q_{1133}	-	-230(804)	
	q_{1133}	-	1081(72)		q_{3333}	-	13.8(95)	
	q_{2222}	-	109(23)		q_{1112}	-	2772000(24830000)	
	q_{2233}	-	-2009(162)		Fe1	$n(3d_{yz}+3d_{zx}+3d_{xy})$	1.00	1.24(3)
	q_{3333}	-	-18(40)			$\kappa(3d_{yz}+3d_{zx}+3d_{xy})$	1.00	0.95(2)
	O	$n(2s)$	2.00			1.38(10)	$n(3d_{z^2})$	1.00
$\kappa(2s)$		1.00	0.99(2)	$\kappa(3d_{z^2})$		1.00	1.65(3)	
$n(2p_x)$		2.00	1.89(0)	$n(3d_{(x^2-y^2)}+3d_{yz}+3d_{xy})$		1.00	1.24(2)	
$\kappa(2p_x)$		1.00	0.92(1)	$\kappa(3d_{(x^2-y^2)}+3d_{yz}+3d_{xy})$		1.00	1.11(2)	
$n(2p_y)$		2.00	1.94(4)	$n(4s)$		0.00	0.00	
$\kappa(2p_y)$		1.00	0.92(1)	$\kappa(4s)$		-	-	
$n(2p_z)$		2.00	1.98(5)	q_{1111}		-	933(120)	
$\kappa(2p_z)$		1.00	0.91(1)	q_{1133}		-	-7889(903)	
c_{111}		-	9.14(11)	q_{3333}	-	1583(185)		
c_{122}		-	29.4(15)	q_{1131}	-	-2930(823)		
c_{133}	-	25.3(26)	q_{2223}	-	1003(534)			
c_{211}	-	22.3(17)						
c_{222}	-	26.11(8)						
c_{233}	-	-3.293(23)						
c_{311}	-	5.845(21)						
c_{322}	-	2.192(18)						
c_{333}	-	-24.26(18)						
c_{123}	-	-33.72(28)						
q_{1111}	-	-56.35(42)						
q_{1122}	-	697.2(149)						
q_{1133}	-	-590.2(246)						
q_{2222}	-	-86.19(31)						
q_{2233}	-	-242.6(193)						
q_{3333}	-	156.4(64)						
q_{1123}	-	440.4(291)						
q_{1131}	-	-299.6(158)						
q_{1112}	-	-205.0(114)						
q_{2223}	-	-291(122)						
q_{2231}	-	928.7(262)						
q_{2212}	-	-106.1(100)						
q_{3323}	-	216(170)						
q_{3331}	-	-72.87(191)						
q_{3312}	-	1143(316)						

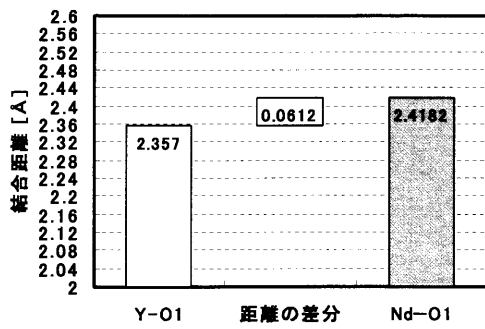
2.6 結果と考察

2.6.1 構造解析

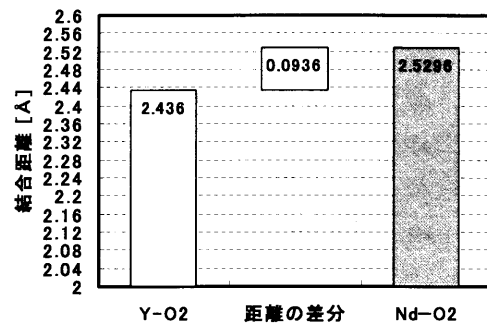
図 2-14 に Nd と O との結合距離を示した。NdIG は、Nd を中心として O が 8 配位十二面体を構成している。8 配位のうち、4 配位が 2.41820 (10) Å の結合距離 (Nd-O1) を持ち、残りの 4 配位が 2.52960 (10) Å の結合距離 (Nd-O2) を持つ。YIG の場合と比較すると、結合距離はそれぞれ、2.6%、3.8%伸びる。また、イオン半径から求めた距離^[22]と比較すると Nd-O1 の結合距離は計算値より 4.4%短くなっており、配位した O により圧縮された状態になっている。

図 2-15 に Fe1 と O との結合距離を示した。NdIG は Fe1 を中心として O が 6 配位し八面体を構成している。結合距離 (Fe1-O) は 2.03300 (10) Å であり、YIG の場合より若干 (0.8%) 結合距離が伸びる。また、イオン半径から求めた距離と比較すると 4.2%伸びている。続いて、結合角を比較したが、YIG の場合と比べ 1.9 度大きく、僅かに (2.3%) 大きくなることが分かった (図 2-16)。従って、Fe1 の場合、配位する O との距離が若干長くなり結合角が僅かに変化しただけで、八面体の形は殆ど変わらないと考えられる。

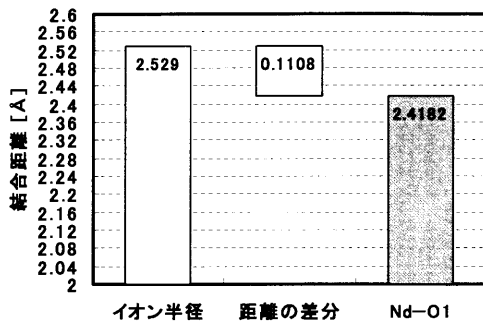
図 2-17 に Fe2 と O との結合距離を示した。NdIG は Fe2 を中心として O が 4 配位し四面体を構成している。結合距離 (Fe2-O) は 1.87550 (10) Å であり、YIG の場合より若干 (0.5%) 結合距離が伸びる。また、イオン半径から求めた距離と比較すると 4.2%伸びている。続いて、結合角を比較したが、YIG の場合と殆ど変わらないことが分かった (図 2-18)。従って、Fe1 の場合、配位する O との距離が若干長くなっただけで、四面体の形は殆ど変わらないと考えられる。



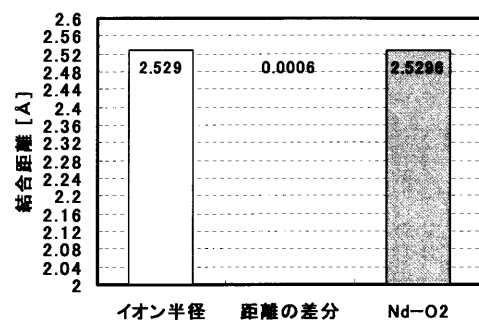
(a) Y - O1 と Nd - O1 との比較



(b) Y - O2 と Nd - O2 との比較

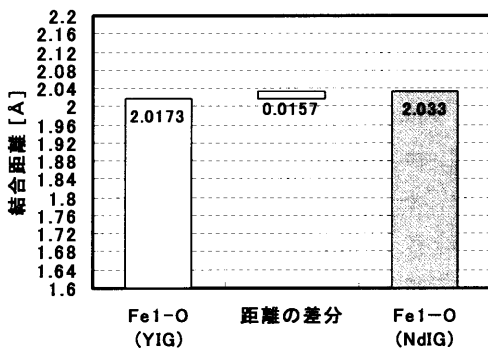


(c) イオン半径と Nd - O1 との比較

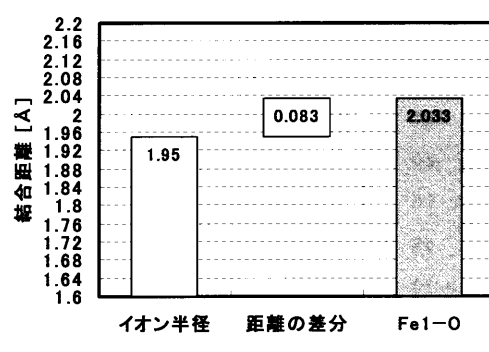


(d) イオン半径と Nd - O2 との比較

図 2-14 Nd と O との結合距離

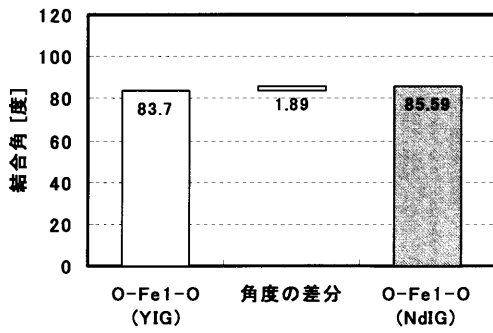


(a) YIG と NdIG の比較



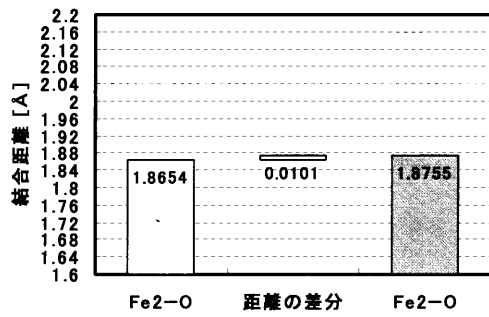
(b) イオン半径と Fe1-O の比較

図 2-15 Fe1 と O との結合距離

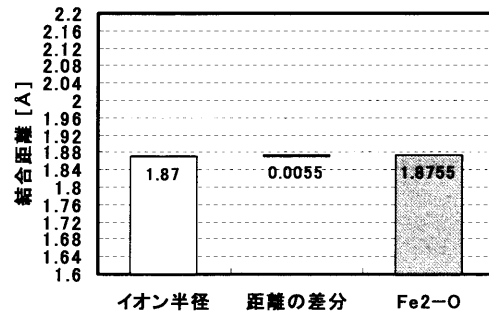


(c) YIG と NdIG の比較

図 2-16 Fe1 と O との結合角

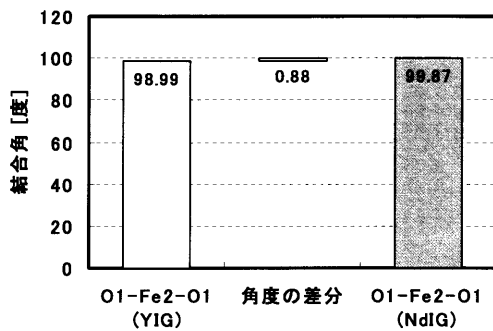


(a) YIG と NdIG の比較

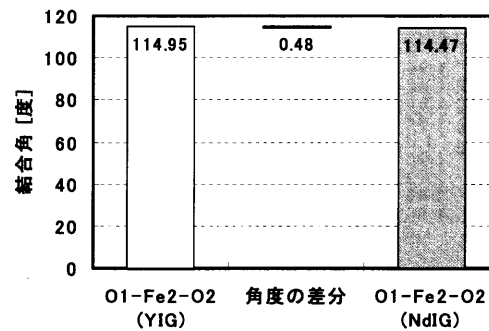


(b) イオン半径と Fe2-O の比較

図 2-17 Fe2 と O との結合距離



(c)-1 YIG と NdIG の比較



(c)-2 YIG と NdIG の比較

図 2-18 Fe2 と O との結合角

2.6.2 電子密度解析

球対称精密化では $4f(j=5/2)$ 軌道に $1/2$ の電子を均等に配置し、球対称の電子密度分布を成している。従って、測定した電子密度分布と球対称精密化モデルとの差が電子密度分布の異方性を示す。また、非球対称精密化ではこの電子密度分布の異方性を原子軌道パラメータ（電子数, κ ）で表現できることから、球対称精密化の場合と比べると、差電子密度分布の差が小さくなる。解析後の結果を以下に示す。

(**図 2-19**) (**図 2-20**) (**図 2-21**) (**図 2-22**)

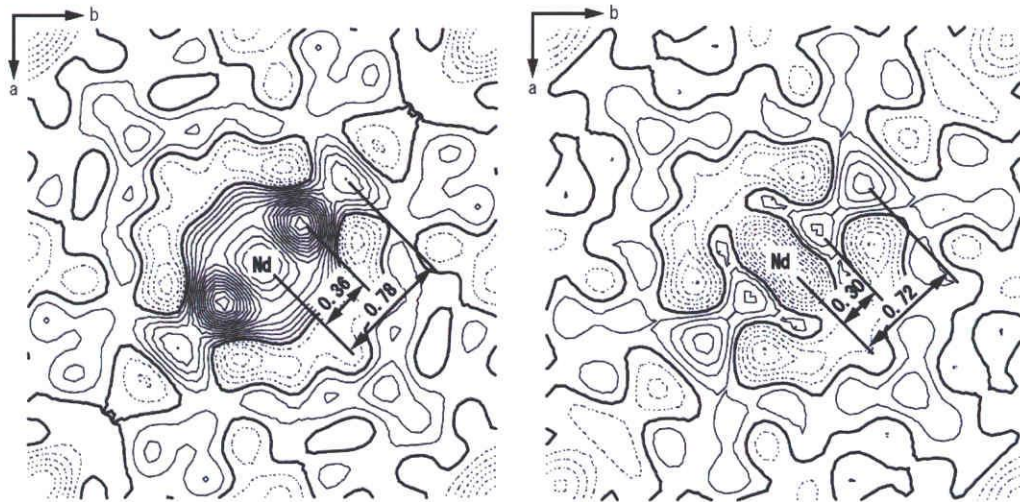
図 2-19 (a) において、Nd 中心から 0.36 \AA と 0.78 \AA の位置に正のピークが残っており、 0.36 \AA のピークを囲むように負の領域が存在している。球対称精密化と比較して非球対称精密化を施したことによりピークの高さは小さくなる。特に、Nd 中心から 0.36 \AA の正のピークに効果が現れている。この正のピークは、**図 2-5** で示した Nd^{3+} の中心からの距離と各軌道の存在確率密度から考えると、 $4f(j=5/2)$ と推定される。また、**図 2-19 (b)** において、 $4f(j=5/2)$ 軌道の占有電子数が増加していることから推定される。

図 2-20 (a) において、球対称精密化後では Fe1 中心に大きいピークがあり、Fe1 中心から 0.55 \AA の位置に負のピークが、 1.0 \AA の位置に正のピークが残っている。一方、非球対称精密化後では、Fe1 中心のピークと中心から 0.55 \AA の位置に負のピークは殆ど消えており非球対称精密化を施したことによる効果が現れたと考えられる。この Fe1 中心から 0.55 \AA に位置する正のピークは、**図 2-6** で示した Fe^{3+} の中心からの距離と各軌道の存在確率密度から考えると $3d$ 軌道の可能性がある。また、**図 2-20 (b)** において、 $3d$ 軌道の占有電子数が増加していることから推定される。

図 2-21 (a) において、球対称精密化後では Fe2 中心の残差と、Fe2 中心から 0.45 \AA の位置に正のピークが残っているが、非球対称精密化を施すことによりこれらの残差を無くすことができている。この Fe2 中心から 0.55 \AA に位置する正のピークは、**図 2-6** で示した Fe^{3+} の中心からの距離と各軌道の存在確率密度から考えると、上記と同様に $3d$ 軌道の残差と推定される。また、**図 2-21 (b)** において $3d$ 軌道の占有電子数が増加していることから推定される。

図 2-22 (a) において、非球対称精密化を施すことにより全体の残差を小さくすることができた。**図 2-21 (b)** において、 $2s$ と $2p$ 軌道の占有電子数が減少しており、特に O 中心の正のピークを小さくする効果があったと考えられる。但し、全体の残差からは軌道を同定することはできなかった。

Nd 原子 (点群 222)



(a) 球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 2.96 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -1.70 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

(b) 非球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 0.89 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -1.41 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

等高線は 0.2\AA^{-3} 毎に引いた。実線が正の値，破線が負の値，太い実線が 0 レベルを示す。

図 2-19 (a) Nd の 差電子密度図 ($z=1/2$, $(0\ 0\ 1)$ 面)

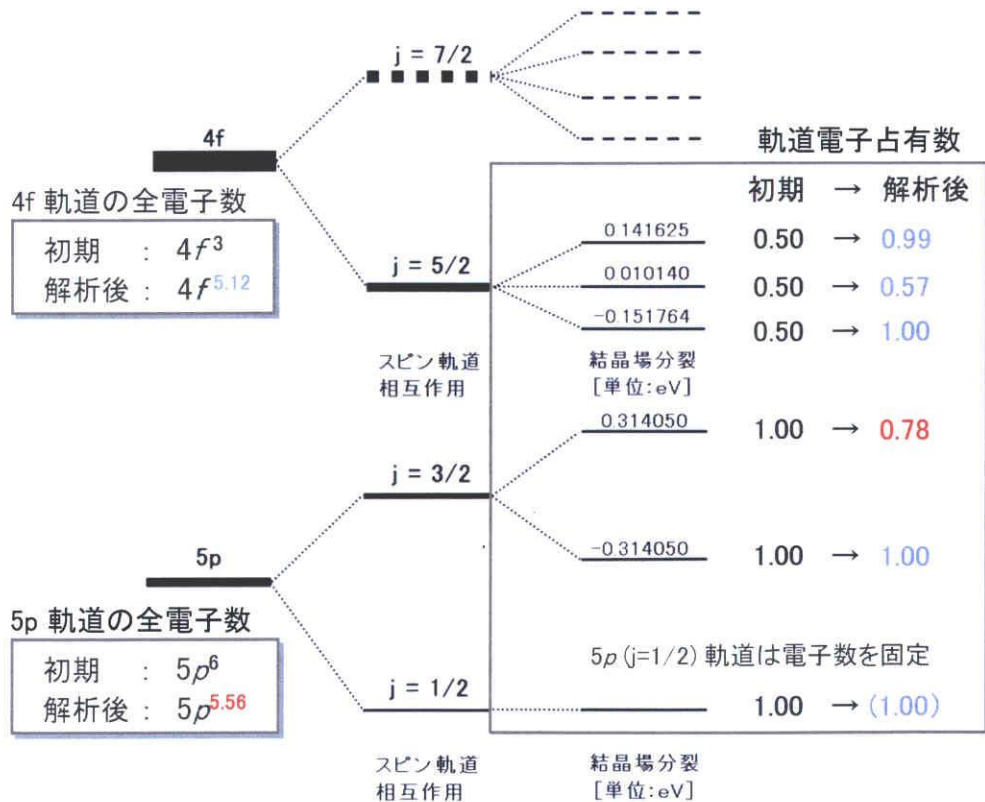
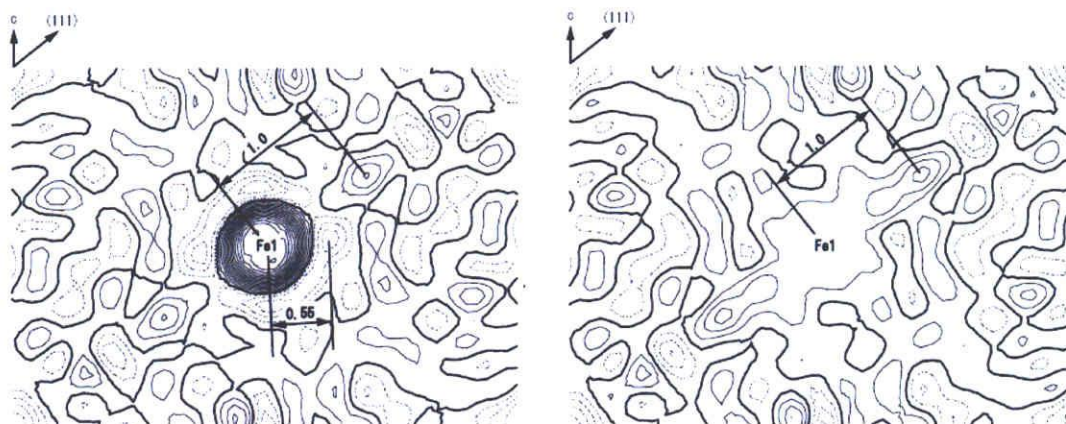


図 2-19 (b) Nd の 軌道占有電子数

Fe1 原子 (点群 $\bar{3}$)



(a) 球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\max} &= 2.83 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho_{\min} &= -1.28 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

(b) 非球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\max} &= 0.78 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho_{\min} &= -1.27 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

等高線は 0.2\AA^{-3} 毎に引いた。実線が正の値，破線が負の値，太い実線が 0 レベルを示す。

図 2-20 (a) Fe1 の 差電子密度図 ($z=0$, $(1 -1 0)$ 面)

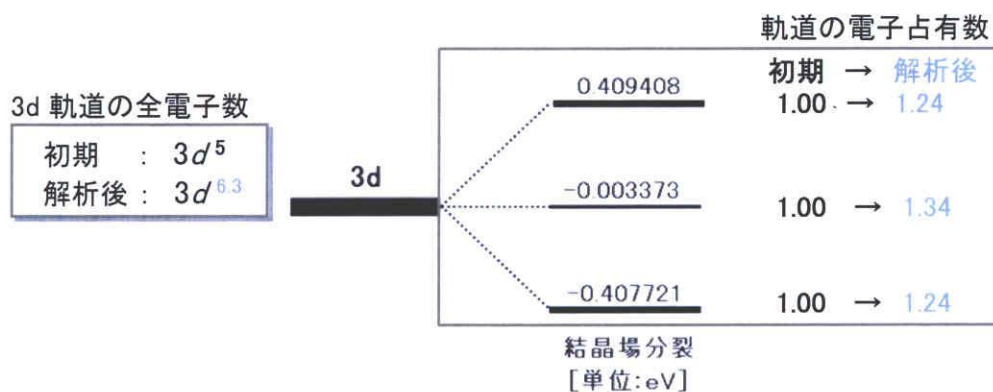
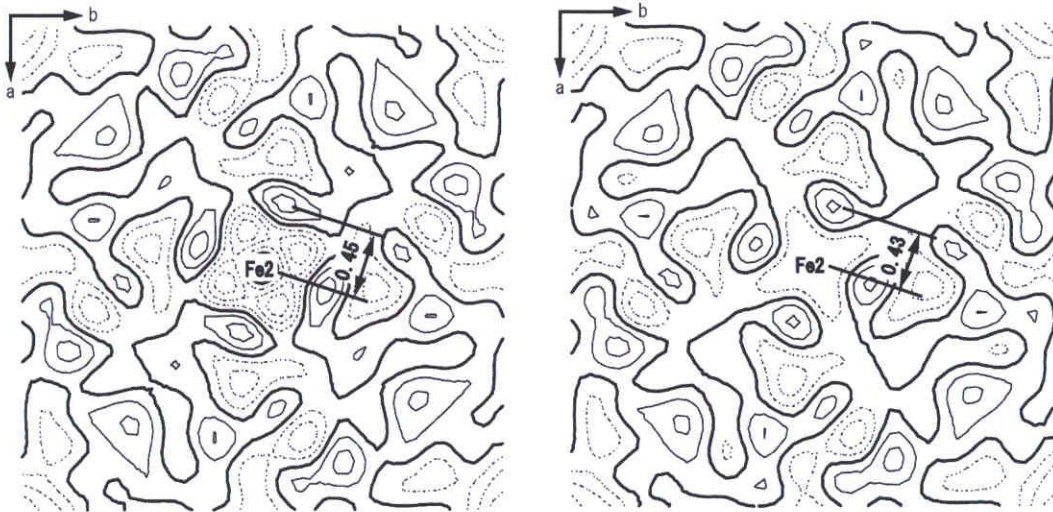


図 2-20 (b) Fe1 の 軌道占有電子数

Fe2 原子 (点群 $\bar{4}$)



(a) 球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 0.86 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -1.32 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

(b) 非球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 0.89 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -1.29 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

等高線は 0.2\AA^{-3} 毎に引いた。実線が正の値，破線が負の値，太い実線が 0 レベルを示す。

図 2-21 (a) Fe2 の 差電子密度図 ($z=1/2$, $(0\ 0\ 1)$ 面)

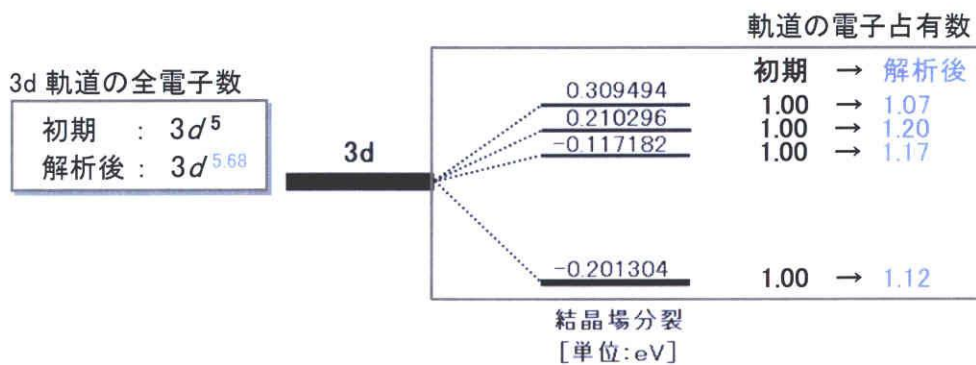
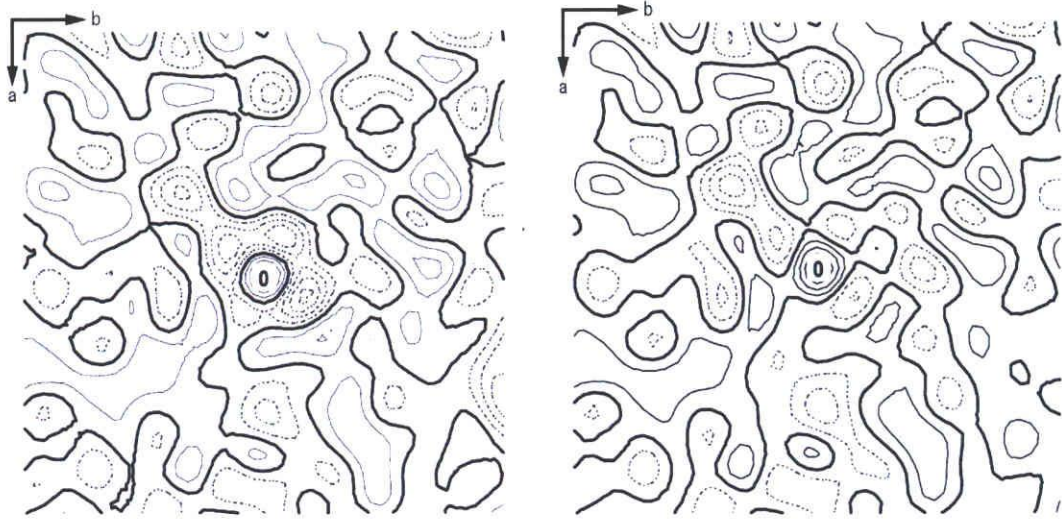


図 2-21 (b) Fe2 の 軌道占有電子数

O 原子 (点群 $\bar{1}$)



(a) 球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 2.83 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -1.28 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

(b) 非球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 0.62 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -1.00 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

等高線は 0.2\AA^{-3} 毎に引いた。実線が正の値，破線が負の値，太い実線が 0 レベルを示す。

図 2-22 (a) O の 差電子密度図 ($z=0.3$, $(0\ 0\ 1)$ 面)

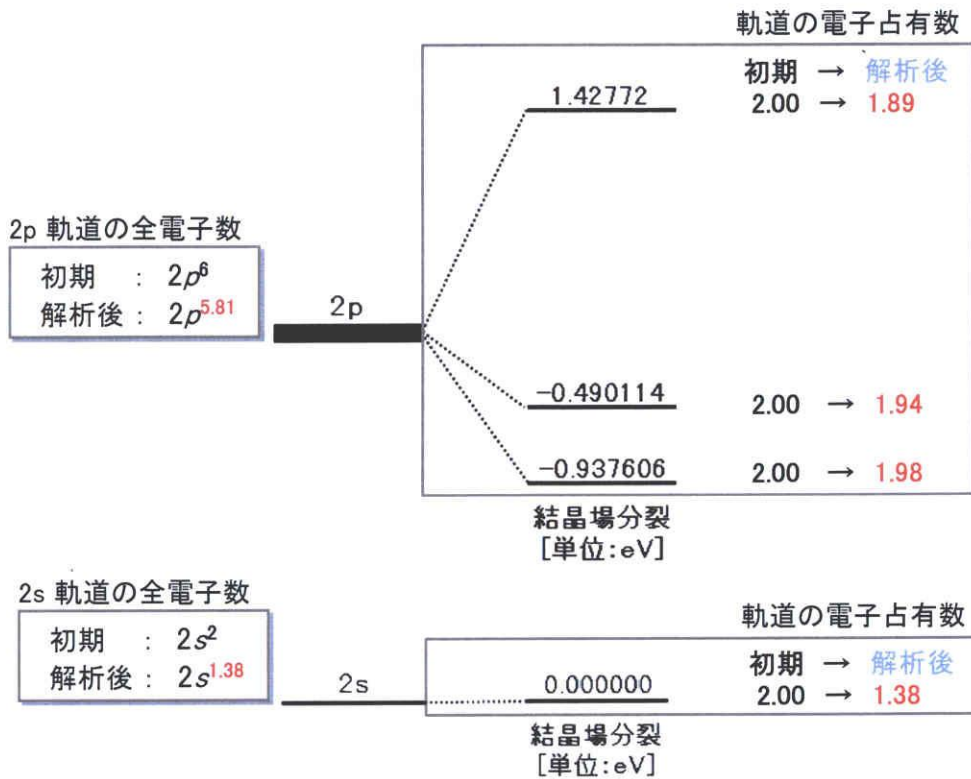


図 2-22 (b) O の 軌道占有電子数

2.6.3 非調和熱振動解析

各原子について非調和熱振動解析を行ったが Nd、Fe1、O については、特に大きな変化はない。一方、Fe2 は、 c_{311} に大きな負の値 ($-2458000 \times 10^{-12} \text{ erg}/\text{\AA}^3$) を、また q_{1112} に大きな正の値 ($27720000 \times 10^{-12} \text{ erg}/\text{\AA}^4$) を持つ。Fe2 は点群が $\bar{4}$ であることから、異方性温度因子の主軸方向以外 (U_{12} , U_{13} , U_{23}) の成分はゼロである。従って、 U_{11} 成分に 12 方向と 13 方向の電子密度残差を非調和熱振動成分として最小二乗フィッティングした可能性がある。

2.7 まとめ

これまでの結果から以下のようなことがわかった。

- (1) 構造解析から、YIG と NdIG の構造は殆ど変わらないことが分かった。特に、Fe と O で構成される四面体ならびに八面体の結合距離ならびに結合角の変化は小さい。Y が Nd に置換することで、NdIG の格子定数が大きくなるとともに、Nd-O 十二面体の Nd と O の結合距離が小さくなることによりガーネット構造を維持していると考えられる。
- (2) 電子密度解析から、Nd の $4f$ ($j=5/2$) 電子と推定できる残差密度を確認できた。また Fe1 ならびに Fe2 の $3d$ 電子と推定できる残差密度も確認することができた。但し、Nd と Fe1 においてピークの高さが減少しない残差も存在し、この原因が解析の問題であるのか測定によるものなのかについては今後の課題と考えられる。

第2章参考文献

- [1] Fratello, V. J., Brandle, C. D., Slusky, S. E. G., Valentino, A. J., Norelli, M. P. & Wolfe, R. (1986).
J. Crystal Growth. **75**, 281-283.
- [2] Hibiya, T. (1983). *J. Crystal Growth*. **64**, 499-504.
- [3] Bond, W. L. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 344-345.
- [4] Busing & Levie (1967). *Acta. Cryst* **22**, 457-464.
- [5] Tanaka, K., Kumazawa, S., Tsubokawa, M., Maruno, S. & Shirotnani, I. (1994). *Acta Cryst.* **A50**,
246-252.
- [6] Sasaki, S. (1989). *KEK Report*. **88**, 14.
- [7] Moon, R. M. & Shull, C. G. (1964). *Acta Cryst.* **12**, 805-812.
- [8] Liberman, D. A., Cormer, D. T. & Waber, J. T. (1971). *Comput. Phys. Commun.* **2**, 107-113.
- [9] Tanaka, K. & Ōnuki, Y. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 423-436.
- [10] Mann, J. B. (1968). Report LA3691. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.
- [11] Kamimura, H., Sugano, S. & Tanabe, Y. (1969). *Ligand field Theory and its Application*. Tokyo:
Syokabo.
- [12] Tanaka, K. & Marumo, F. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 631-641.
- [13] Thornley, F. R. & Nelmes, R. J. (1974). *Acta. Cryst* **A39**, 631-641.
- [14] Becker, P. J. & Coppens, P. (1974a). *Acta Cryst.* **A30**, 129-147.
- [15] Becker, P. J. & Coppens, P. (1974b). *Acta Cryst.* **A30**, 148-153.
- [16] Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.

第3章 Pr₃Fe₅O₁₂の単結晶 X 線構造解析

3.1 試料の準備

測定に使用した PrIG の単結晶は、Fratello らが合成したものを使用した。結晶をカッターナイフで一辺 100 μm 程度の立方体に切り出し、ダイヤモンドペーストを電着した風圧式結晶整形装置で直径 70 μm の球体に整形した。これは、結晶の形状が球形であることにより、同時反射を避けた X 線回折測定や測定後の吸収補正を容易にするためである。この整形方法は Bond の考案した方法(1951 年)^[1]に基づいている。結晶の直径は光学顕微鏡で 100 倍に拡大した結晶像を撮像して求めた。

整形した結晶はアラルダイト (エポキシ樹脂系接着剤) にてガラス棒に固定し、ガラス棒はステンレス製チップにロウで固定した。この試料をゴニオメータヘッドに固定し、四軸回折計にマウントした。

四軸回折装置の光軸調整は、入射 X 線が、コリメーター、ディテクターの前に置かれた 4 象限スリットの中心を通るように設定した。

3.2 X線回折強度測定

3.2.1 方位行列の決定

解析用の測定は高エネルギー物理学研究所の装置を使用して行ったが、事前に研究室の装置を使用して方位行列を決定した。X線源は $\text{MoK}\alpha_1$ 線を用い、回折強度の強い低角 ($2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 程) で回折ピークを探し出し、逆格子点の指数付けを行った後、逆格子軸とその角度から、単位逆格子を仮定し、回折斑点の方位を決定した。仮定した単位逆格子が正しいかについては、探し出した回折ピークの指数が整数値で表現できることと、消滅則が成り立っていることから判断した。また、反射のロックングカーブから結晶性の良し悪しを判断した。

次に $2\theta=80^\circ$ 付近のより高角での他より強度の大きな反射のピーク位置の測定をすることにより、より正確な方位行列を決定する。高角での反射を用いることが有利であることは、ブラッグの式を偏微分して得られる次式から理解できる。

$$|\Delta d/d| = \Delta\theta / \tan\theta \quad (3-1)$$

四軸回折装置の機械的角度読取り誤差 $\Delta\theta$ は回折角によらず一定であるため格子定数の相対誤差 $\Delta d/d$ は回折角が大きいくほど小さくなるからである。本研究で用いた四軸回折計は ω 角の最小測定単位が 0.0025° であるため、その値を機器誤差と見積もれば、面間隔 d を格子定数 a で置き換えて、格子定数の誤差も算出されることになる。今回の測定条件では 10^{-4}\AA 辺りに誤差が生じる。

方位行列 (UB 行列) ^[2]とは、装置に固定される実験室座標系と結晶の逆格子ベクトルの関係を与える行列であるが、ここでの測定は $\text{MoK}\alpha_1$ 線のみを用いて測定する。 $\text{K}\alpha_1$ のみを用いるのは 80° 近辺では $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ 線による回折線のピークが分かれ正確な指数、角度の決定ができるためである。

3.2.2 同時反射回避条件 (Ψ - スキャン条件) の決定

同時反射の影響が最小となる測定をするために、四軸回折計用の四軸角 (2θ , ω , χ , φ) を計算する必要がある。この計算には構造因子の計算値 F_0 が必要であるため、精密測定に入る前に同時反射を考慮せず $0^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ の範囲で予備測定を行った。

得られた反射のデータをプログラム *QNTAO* により球対称電子密度分布を仮定したモデル (以後球対称モデルと称する) で結晶構造の精密化までを行い、その結果を基にプログラム *RDEDIT* (田中清明により作成) を用いて 2θ が 136° までの反射の構造因子を計算した。求めた標準反射の構造因子 F_0 と、**3.2.1** で述べた方位行列を用いてプログラム *IUANGLE* ^[3] (田中清明により作成) によって各反射の同時反射の影響を避けた四軸角を計算した。

3.2.3 測定

高エネルギー物理学研究所の BL14A に設置された四軸回折計（理学 AFC-PF）を使用し、本測定を行った。有効測定範囲である $3^\circ \leq 2\theta \leq 136^\circ$ の範囲で回折強度を測定した。測定に際し、0.67271 Å の波長を選定した。入射 X 線の強度が時間と共に減衰することから、コリメータに入る前に、入射 X 線の強度を測定し、反射強度の補正を行った。

また、50 個の反射を測定する毎に、標準となる反射 ((880), (808), (088), (20100), (02010), (10020), (20200), (02220), (20020)) の強度を測定し、入射 X 線の強度バラツキが大きくなっていないか、結晶が動いてしまい結晶方位がズレてしまっていないかなどの確認を行った。

実際、測定を中断せざるを得ない事態が発生したため、測定データ間のスケール合わせを解析の際に行った。

PrIG の場合、測定反射数は 9351 個、独立な反射は 1728 個であった。ここで、測定データ数とは構造因子がその統計誤差を 3 倍した値よりも小さかったものを除外した数である。

3.3 構造解析

3.3.1 吸収補正

得られた反射強度の吸収効果補正は、結晶を真球と仮定してプログラム *RDEDIT* (田中清明により作成) を用いて吸収補正を行った。線吸収係数は佐々木教授 (東工大) の値⁴⁾を使用した。

3.3.2 構造決定

吸収補正後の測定データを使用し構造決定を行った。前章でも述べたように、既にガーネット型構造 (空間群 $Ia\bar{3}d$) であることが分かっていたことから、解析は原子位置の決定から始めた。解析プログラムは *QNTAO* を使用した。原子座標ならびに温度因子の拘束条件は、空間群の条件から決定した。原子座標の初期値は、既往の YIG の原子座標を使用した。解析条件ならびに解析結果を表 3-1 に示す。ここで、 FeO_6 八面体を構成する Fe を Fe1 とし、 FeO_4 四面体を構成する Fe を Fe2 とした (図 3-1)。

表 3-1 Pr₃Fe₅O₁₂ の解析条件と解析結果

温度 (K)	298					
結晶学的データ						
化学式	Pr ₃ Fe ₅ O ₁₂					
結晶系, 空間群	Cubic, Ia3d					
格子定数 a (Å)	12.6302(3)					
単位格子体積 V (Å ³)	2014.79 (8)					
式量 Z	8					
密度 Dz (Mgm ⁻³)	5.894					
X線種	synchrotron					
線吸収係数 μ (mm ⁻³)	17.41					
資料形状, 色	球, 黒					
結晶半径 (mm)	0.035					
測定条件						
波長 (Å)	0.67271					
回折計	Four-circle (Rigaku AFC-PF)					
スキャンタイプ	Integrated intensities data from ω/2θ scans					
ωスキャン速度 (° /min ⁻¹)	2					
最大スキャン回数	10					
吸収補正タイプ	球					
最小吸収係数 Tmin	0.413					
最大吸収係数 max	0.441					
全測定, 独立反射数	9351, 1728					
反射データの判定基準	F > 3σ(F)					
最大測定角度 θ max (°)	68.3					
標準反射	(8 8 0, 8 0 8, 0 8 8, 20 10 0, 0 20 10, 10 0 20, 22 20 0, 0 22 20, 20 0 22)					
	50反射ごとにこれら9反射を測定					
解析データ						
精密化対象	F					
解析に用いた変数の総数	17					
Nd周辺の電子密度の最大 Δρ max	2.52					
最小 Δρ min (e Å ⁻³)	-3.16					
消衰補正のタイプ	B-C type-1 Gaussian isotropic					
解析結果						
Rw	0.019					
原子座標	x	y	z			
Pr	0.125000	0.000000	0.250000			
Fe1	0.000000	0.000000	0.000000			
Fe2	0.375000	0.000000	0.250000			
O	-0.029622 (2)	0.052553 (2)	0.149166 (2)			
異方性温度因子 (Å ²)	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pr	0.00406 (2)	0.00594 (2)	0.00594 (2)	0	0	0.00111 (1)
Fe1	0.00512 (2)	0.00512 (2)	0.00512 (2)	-0.00023 (1)	-0.00023 (1)	-0.00023 (1)
Fe2	0.00411 (3)	0.00594 (2)	0.00594 (2)	0	0	0
O	0.00718 (8)	0.00829 (8)	0.00587 (7)	-0.00004 (6)	0.00080 (6)	0.00038 (6)
等方性消衰効果 (× 10 ⁻⁴ seconds)	0.255 (5)					

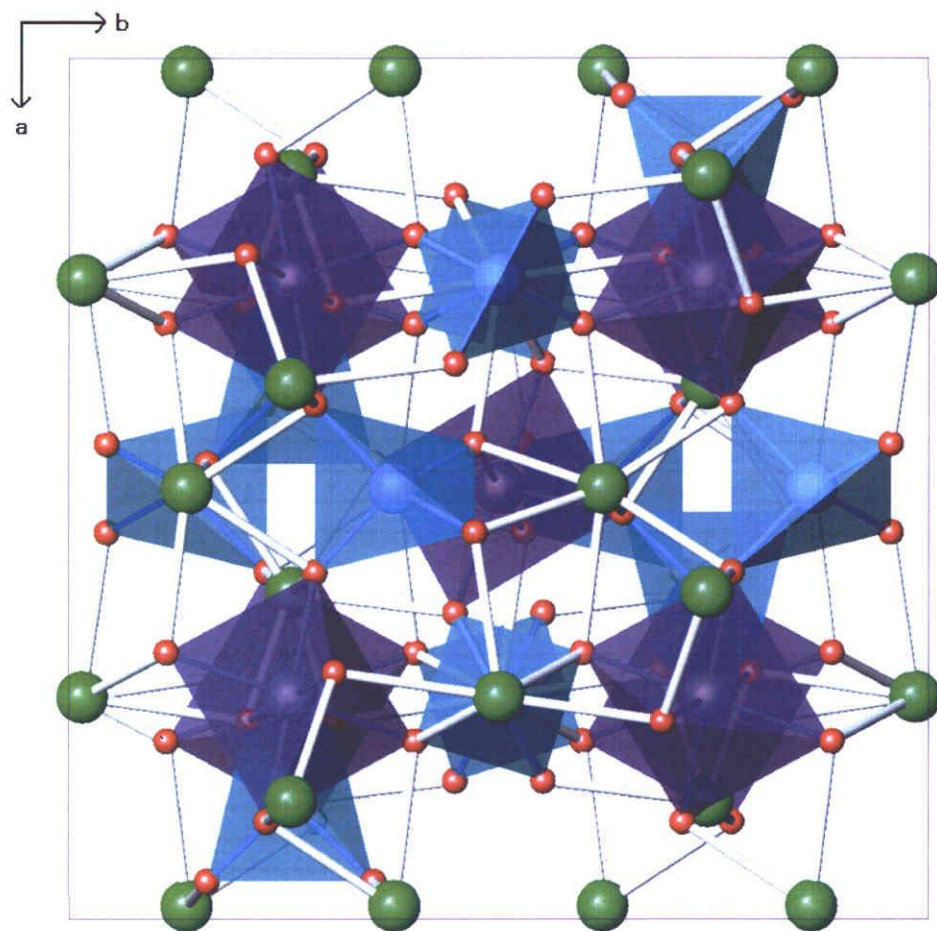


図 3-1 $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造

3.4 XAO 解析^[5]

3.4.1 原子軌道の選定

プログラム *QNTAO* を使用し、XAO 解析法を行った。前章で述べたと同様の方法で PrIG についても解析を行った。希土類原子の Pr は *f* 軌道の電子を有していることから、スピン軌道相互作用を考慮した相対論的な取り扱いを行った。また、各原子軌道の電子占有率を求めることを目的にイオンモデルを仮定して初期条件とした。従って、Pr と Fe は+3 価、O は-2 価として解析を開始した。

Pr の動径部分 $R_n(\mathbf{r})$ はスピン軌道相互作用を考慮した相対論的な原子軌道波動関数 $\psi_k(\mathbf{r})$ を相対論 Dirac-Slater 法を取り込んだプログラム *HEX*^[6] によって計算した。ここで、 n は主量子数、 l は方位量子数、 k は原子軌道番号を表現している。また、波動関数は結晶場の影響を受けない状態での基底関数として計算した。動径部分の計算結果を図 3-2 に示す。この波動関数をもとに、プログラム *SFRSCF*^[7] を用いてフーリエ-ベッセル展開し軌道毎の散乱因子を計算した。Fe と O は非相対論 Hartree-Fock 法に基づいて計算された Mann の原子軌道関数^[8] とそこから導かれた軌道毎の散乱因子を利用した。Mann の原子軌道関数を用いた動径部分の計算結果を図 3-3 と図 3-4 に示す。

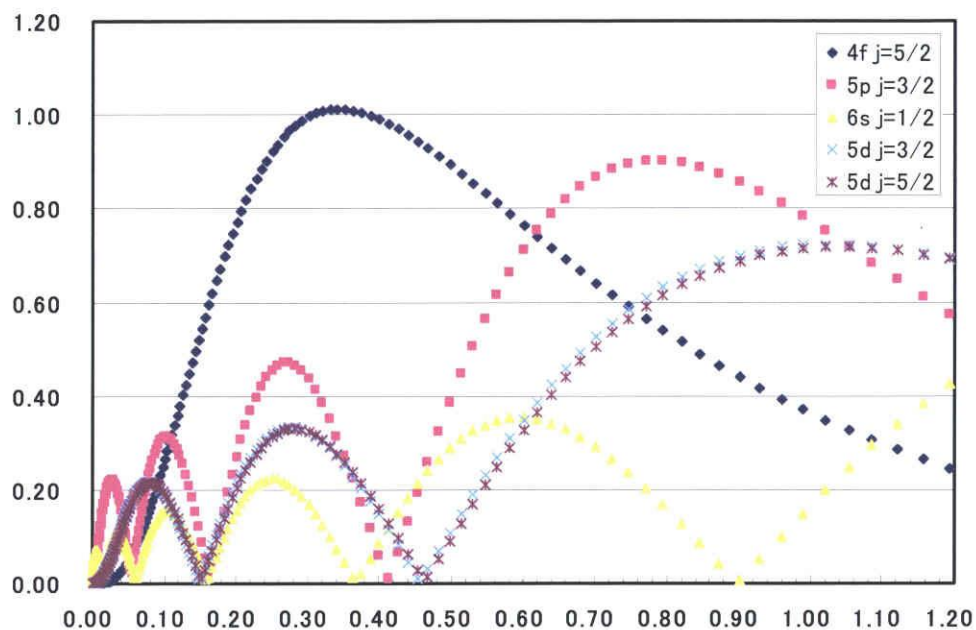


図 3-2 Pr³⁺ の動径分布

横軸は Å 単位で、原点を Pr 原子中心にとった。縦軸は存在確率密度を示す。

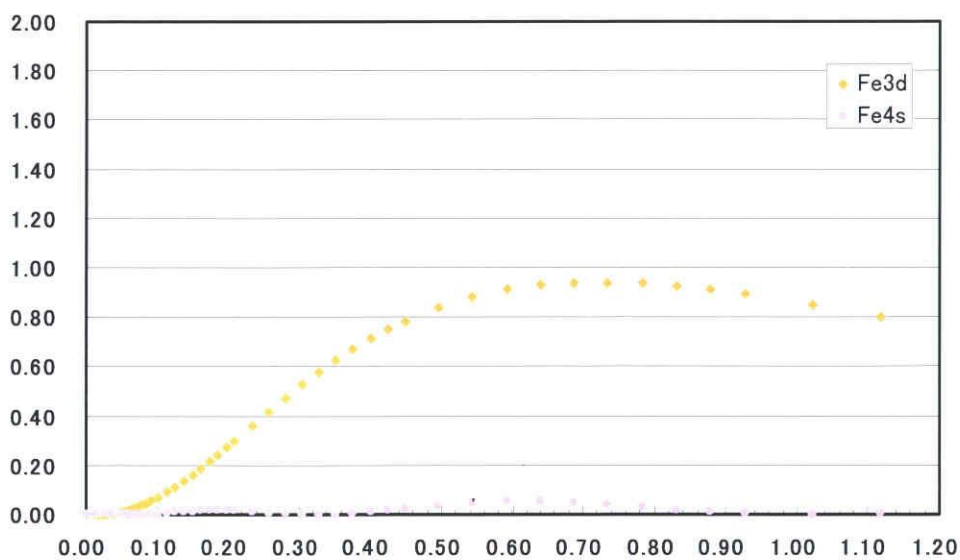


図 3-3 Fe³⁺ の動径分布

横軸は Å 単位で、原点を Fe 原子中心にとった。縦軸は存在確率密度を示す。

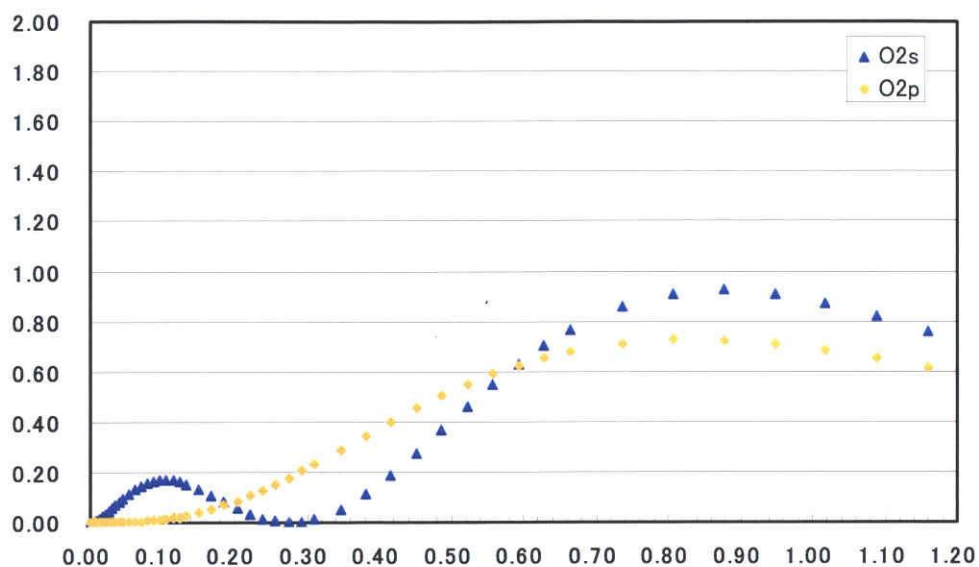


図 3-4 O²⁻ の動径分布

横軸は Å 単位で、原点を O 原子中心にとった。縦軸は存在確率密度を示す。

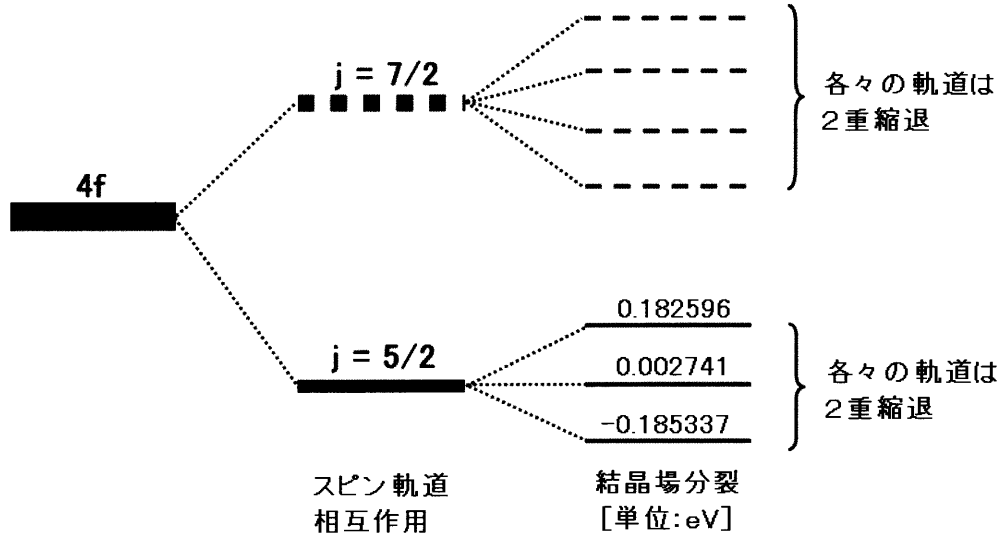
続いて、結晶場の影響を取り込むためにプログラム *WAVE03* 使用して、軌道間の拘束条件と結晶場分裂した際のエネルギー準位を計算した。Pr³⁺の点群は 222 であることから、この条件を満たすように周辺にイオン (O²⁻) を点電荷として配置し、静電ポテンシャル $v_{\text{crys}}(\mathbf{r})$ を摂動として加えた結晶場ハミルトニアン Δ_{CEF} を仮定した。結晶場で分裂したエネルギー準位の状態 $|i\rangle$ とその固有エネルギー E_i は以下のような永年方程式を解くことで求めた^[9]。

$$\Delta_{\text{CEF}} |i\rangle = E_i |i\rangle$$

以下に結果を示す。(図 3-5) (図 3-6) (図 3-7)

Pr 原子 (点群 222)

<4f 軌道>



<5p 軌道>

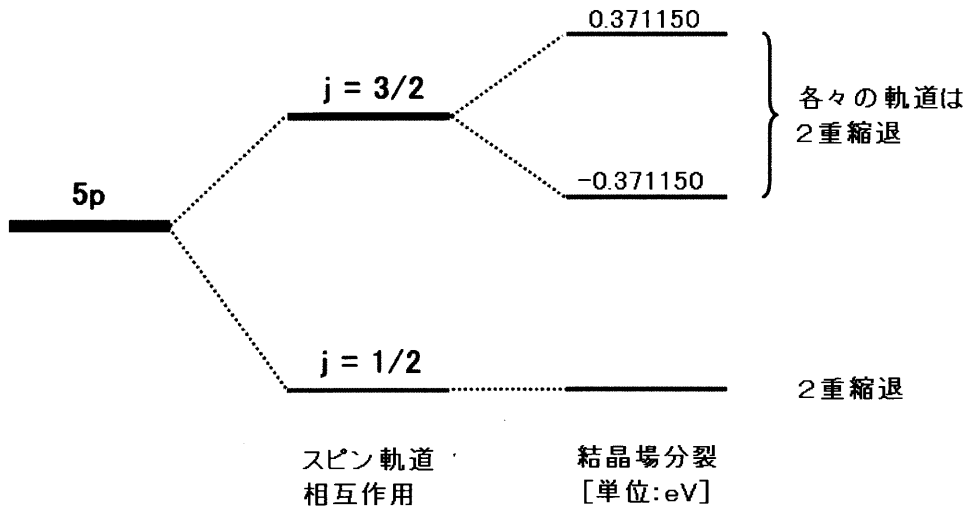


図 3-5 Pr の エネルギー分裂概略図

Fe1 原子 (点群 $\bar{3}$)

<3d 軌道>

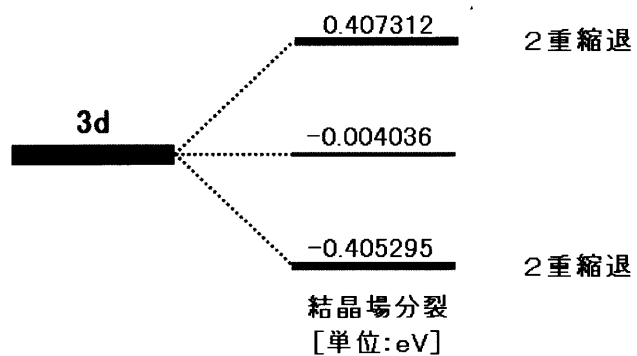


図 3-6 Fe1 の エネルギー分裂概略図

Fe2 原子 (点群 $\bar{4}$)

<3d 軌道>

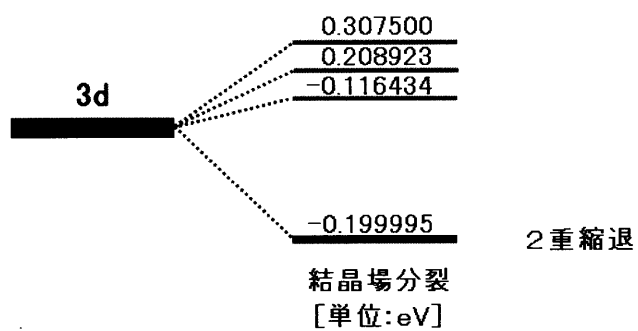


図 3-7 Fe2 の エネルギー分裂概略図

O原子 (点群 $\bar{1}$)

<2p 軌道>

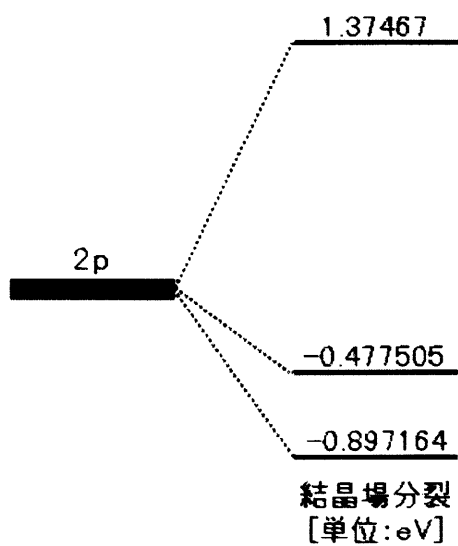


図 3-8 O の エネルギー分裂概略図

3.4.2 各軌道間での電気的中性条件

これらのそれぞれの軌道間において電気的中性の条件を守る必要がある。今回の解析では次のような式で表わされる関係を保った。

$$\begin{aligned}
 & g_{Pr}[48+4n(5p_{3/2})+6n(4f_{5/2})+2n(6s_{1/2})]+g_{Fe1}[50+5n(3d)+n(4s)] \\
 & +g_{Fe2}[50+5n(3d)+n(4s)]+g_O[2+n(2s)+n(2p_x)+n(2p_y)+n(2p_z)] \\
 & =g_{Pr}Z_{Pr}+g_{Fe1}Z_{Fe1}+g_{Fe2}Z_{Fe2}+g_OZ_O
 \end{aligned} \tag{3-2}$$

ここで、 g_{Pr} 、 g_{Fe1} 、 g_{Fe2} 、 g_O はそれぞれ Pr, Fe1, Fe2, O の多重度である。また、 Z_{Pr} 、 Z_{Fe1} 、 Z_{Fe2} 、 Z_O はそれぞれ Pr, Fe1, Fe2, O の原子番号である。 $n(Y)$ は電子数である。

3.4.3 非調和熱振動解析における制約

電子数と κ パラメータの精密化の後に加えられた非調和熱振動解析は田中・丸茂によって考案された方法^[10]を用いた。Pr, Fe1, Fe2, O の各原子は、それぞれ固有の対象席を持ち、Pr は $\bar{2}22$, Fe1 は $\bar{3}$, Fe2 は $\bar{4}$, O は $\bar{1}$ の席にある。また、その対称に応じて熱振動の制約を受ける。以下に、この制約を取り入れた各原子の非調和熱振動ポテンシャル V を示す。

$$\begin{aligned}
 V_{Pr} = & c_{123} u_1 u_2 u_3 + q_{1111} u_1^4 + q_{1122} u_1^2 u_2^2 + q_{1133} u_1^2 u_3^2 + q_{2222} u_2^4 \\
 & + q_{2233} u_2^2 u_3^2 + q_{3333} u_3^4
 \end{aligned} \tag{3-3}$$

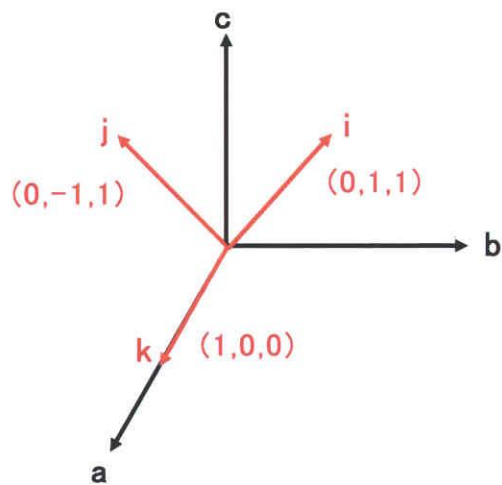
$$\begin{aligned}
 V_{Fe1} = & q_{1111} (u_1^4 + 2u_1^2 u_2^2 + u_2^4) + q_{1133} (u_1^2 u_3^2 + u_2^2 u_3^2) + q_{3333} u_3^4 \\
 & + q_{2223} (u_2^3 u_3 - 3u_1^2 u_2 u_3) + q_{1131} (u_1^3 u_3 - 3u_1 u_2^2 u_3)
 \end{aligned} \tag{3-4}$$

$$\begin{aligned}
 V_{Fe2} = & c_{311} (u_1^2 u_3 - 3u_2^2 u_3) + c_{123} u_1 u_2 u_3 + q_{1111} (u_1^4 + u_2^4) + q_{1122} u_1^2 u_2^2 \\
 & + q_{1133} (u_1^2 u_3^2 + u_2^2 u_3^2) + q_{3333} u_3^4 + q_{1112} (u_1^3 u_2 - u_1 u_2^3)
 \end{aligned} \tag{3-5}$$

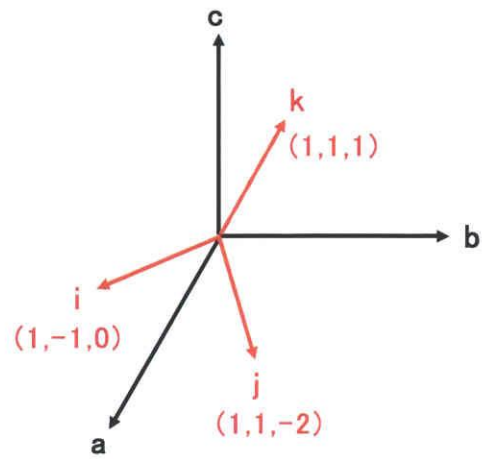
$$\begin{aligned}
V_{O2} = & c_{311}u_1^3 + c_{122}u_1u_2^2 + c_{133}u_1u_3^2 + c_{211}u_1^2u_2^2 + c_{222}u_2^3 \\
& + c_{233}u_2u_3^2 + c_{311}u_1^2u_3 + c_{322}u_2^2u_3 + c_{333}u_3^3 + c_{123}u_1u_2u_3 \\
& + q_{1111}u_1^4 + q_{1122}u_1^2u_2^2 + q_{1133}u_1^2u_3^2 + q_{2222}u_2^4 + q_{2233}u_1^2u_3^2 \\
& + q_{3333}u_3^4 + q_{1123}u_1^2u_2u_3 + q_{1131}u_1^3u_3 + q_{1112}u_1^3u_2 + q_{2223}u_2^3u_3 \\
& + q_{2231}u_1u_2^2u_3 + q_{2212}u_1u_2^3 + q_{3323}u_2u_3^3 + q_{3331}u_1u_3^3 + q_{3312}u_1u_2u_3
\end{aligned} \tag{3-6}$$

ここで、 $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)$ は原子の平衡位置からの変位ベクトルを示しており、対称性を考慮して図 3-9 のように振動軸を定めた。

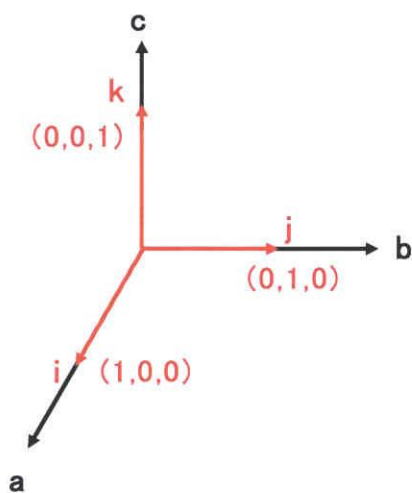
非調和熱振動パラメータは高角の反射に深く関係している性質上、内殻に近く存在する 4f 軌道電子は強く非調和熱振動の影響を受けると考えられる。



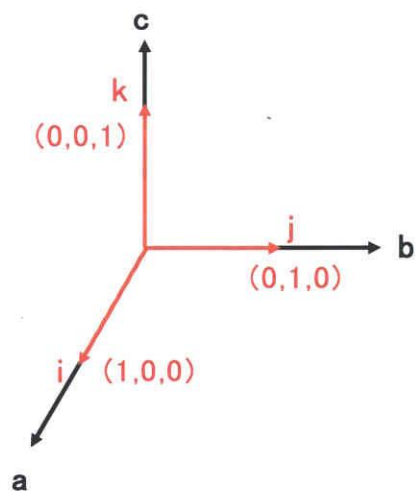
Nd (点群 222)



Fe1 (点群 $\bar{3}$)



Fe2 (点群 $\bar{4}$)



O (点群 $\bar{1}$)

図 3-9 非調和熱振動の主軸

3.4.4 球対称モデルでの精密化

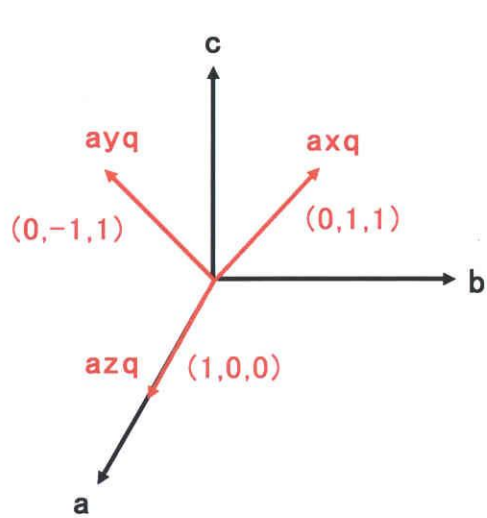
Pr 原子では、 $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$ の2つの4f電子を基底状態である4f($j=5/2$)の軌道全てに均等に1/3ずつ配置し、球状の電子密度分布を仮定する。 Pr^{3+} イオンは一般的に6s軌道から2個、4f軌道から2個の電子が抜けた状態で仮定されるため、6s, 5d軌道に関しては電子を配置せず、また、励起状態である4f($j=7/2$)にも電子を配置しないこととした。Fe1原子ならびにFe2原子では、 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ の5つの3d電子を均等に1個ずつ配置し、4s軌道に関しては電子を配置せず、球状の電子密度分布を仮定した。O原子の軌道では最外殻の2p軌道にそれぞれ2個の電子を均等に配置することで球状の電子密度を仮定した。この電子密度状態を維持したまま、スケール因子、座標、調和温度因子、等方性・異方性消衰効果(Type-1) [11], [12], [13], [14]を順に加えながら精密化した。異常分散項は佐々木教授(東工大)の値[4]を使用し、Type-1消衰効果はThornley-Nelmes分布関数(Thornley & Nelmes, 1974年) [11]を用いた理論B-C Type-1を仮定して解析を行った(Becker & Coppens, 1974年 a, b, 1975年) [12], [13], [14]。

3.4.5 非球対称精密化

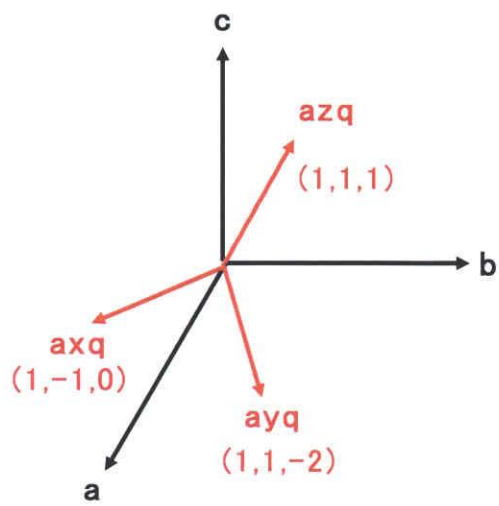
非球対称電子密度分布の解析は、原子軌道パラメータ(電子数, κ)ならびに、非調和熱振動の順番で解析を行った。それぞれの段階の後に差電子密度図を計算し、精密化に加えられるべき原子軌道パラメータ(電子数, κ)を逐次導入し解析を進めた。

尚、電子数が各軌道の限界値(相対論的に計算したPrの軌道では1.0、非相対論的に計算したFe1, Fe2, Oの軌道では2.0)を超えた場合はこれを上限値で固定し、逆に0より減少し続ける時はこれを0で固定し、精密化すべき変数から外した。本来これらは、変数とならないものであることから、他の変数と最小二乗解析時に異常な相関を生じ、他の変数を間違った値に導くためである。このように一旦は解析から外したパラメータも、時々、再び精密化に加えることで、それが本当に正しい判断であったのかを確認した。

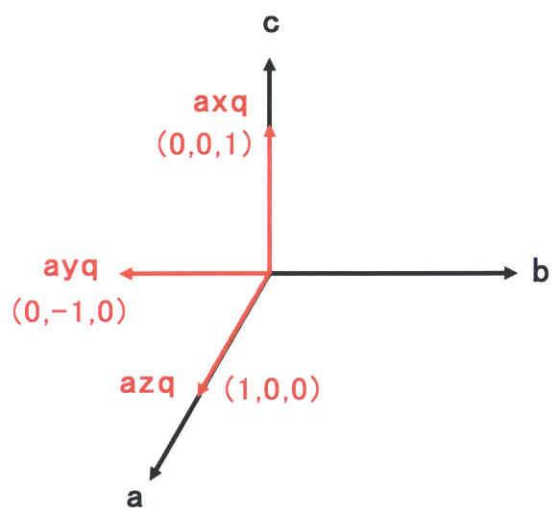
また、量子化軸を図3-10のように定め解析を行った。



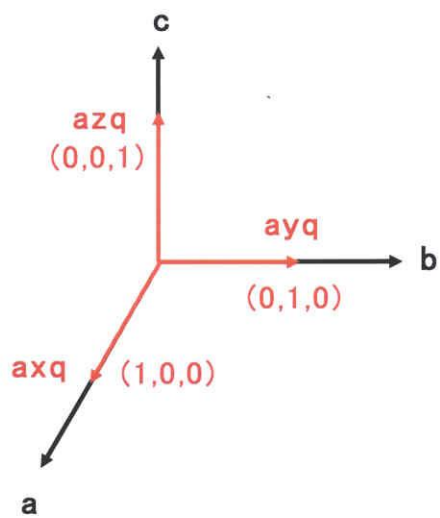
Nd (点群 222)



Fe1 (点群 $\bar{3}$)



Fe2 (点群 $\bar{4}$)



O (点群 $\bar{1}$)

图 3-10 量子化轴

表 3-2 Pr₃Fe₅O₁₂ の XAO 解析結果

解析結果								
	電子占有数	球対称精密化	非球対称精密化		電子占有数	球対称精密化	非球対称精密化	
Pr	$n(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	0.33	0.86(5)	Fe2	$n(5d_{yz})$	1.00	1.10(4)	
	$\kappa(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	1.00	1.44(13)		$\kappa(5d_{yz})$	1.00	1.18(4)	
	$n(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	0.33	0.42(4)		$n(5d_{z^2})$	1.00	1.16(5)	
	$\kappa(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	1.00	1.41(19)		$\kappa(5d_{z^2})$	1.00	1.11(5)	
	$n(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	0.33	0.77(4)		$n(5d_{(x^2-y^2)}+5d_{xy})$	1.00	1.07(5)	
	$\kappa(4f_{5/2}+4f_{3/2}+4f_{-1/2})$	1.00	1.50(9)		$\kappa(5d_{(x^2-y^2)}+5d_{xy})$	1.00	1.10(5)	
	$n(5p_{5/2}+5p_{-1/2})$	0.33	0.92(6)		$n(5d_{(x^2-y^2)}+5d_{xy})$	1.00	1.21(5)	
	$\kappa(5p_{5/2}+5p_{-1/2})$	1.00	0.96(4)		$\kappa(5d_{(x^2-y^2)}+5d_{xy})$	1.00	1.17(5)	
	$n(5p_{5/2}+5p_{-1/2})$	0.33	1.00(3)		$n(4s)$	0.00	0.00	
	$\kappa(5p_{5/2}+5p_{-1/2})$	1.00	0.96(4)		$\kappa(4s)$	-	-	
	$n(6s_{5/2})$	0.00	0.00		c_{311}	-	2114000(347000)	
	$\kappa(6s_{5/2})$	-	-		c_{123}	-	37.6(24)	
	c_{123}	-	-3.51(12)		q_{1111}	-	77.2(274)	
	q_{1111}	-	-145(10)		q_{1122}	-	0.00	
	q_{1122}	-	71.0(87)		q_{1133}	-	-389(1212)	
	q_{1133}	-	24.3(99)		q_{3333}	-	27.7(148)	
	q_{2222}	-	-27.4(31)		q_{1112}	-	7367000(2507000)	
	q_{2233}	-	42(28)		Fe1	$n(5d_{yz}+5d_{zx}+5d_{xy})$	1.00	1.29(4)
	q_{3333}	-	-24(70)			$\kappa(5d_{yz}+5d_{zx}+5d_{xy})$	1.00	1.20(4)
	O	$n(2s)$	2.00			1.46(8)	$n(5d_{z^2})$	1.00
$\kappa(2s)$		1.00	0.78(2)	$\kappa(5d_{z^2})$		1.00	1.44(8)	
$n(2p_x)$		2.00	1.86(0)	$n(5d_{(x^2-y^2)}+5d_{yz}+5d_{xy})$		1.00	1.13(3)	
$\kappa(2p_x)$		1.00	1.00(0)	$\kappa(5d_{(x^2-y^2)}+5d_{yz}+5d_{xy})$		1.00	1.25(3)	
$n(2p_y)$		2.00	1.97(4)	$n(4s)$		0.00	0.00	
$\kappa(2p_y)$		1.00	1.00(0)	$\kappa(4s)$		-	-	
$n(2p_z)$		2.00	1.92(4)	q_{1111}		-	153(176)	
$\kappa(2p_z)$		1.00	1.00(0)	q_{1133}		-	-1124(1292)	
c_{111}		-	-7.1(12)	q_{3333}	-	199(254)		
c_{122}		-	-2.1(16)	q_{1131}	-	-1264(989)		
c_{133}		-	4.5(28)	q_{2223}	-	140(585)		
c_{211}		-	-4.3(18)					
c_{222}		-	9.4(8)					
c_{233}		-	2.0(24)					
c_{311}		-	9.4(23)					
c_{322}		-	-10.8(19)					
c_{333}		-	-14.6(19)					
c_{123}		-	7.7(29)					
q_{1111}		-	1.5(45)					
q_{1122}		-	105.9(156)					
q_{1133}	-	-173.4(262)						
q_{2222}	-	-7.6(30)						
q_{2233}	-	-76.35(197)						
q_{3333}	-	44.01(66)						
q_{1123}	-	-183.2(310)						
q_{1131}	-	111.7(176)						
q_{1112}	-	67.29(124)						
q_{2223}	-	-74.251(127)						
q_{2231}	-	20.11(270)						
q_{2212}	-	-21.33(107)						
q_{3323}	-	167.8(180)						
q_{3331}	-	-136.7(208)						
q_{3312}	-	144.5(334)						

3.5 結果と考察

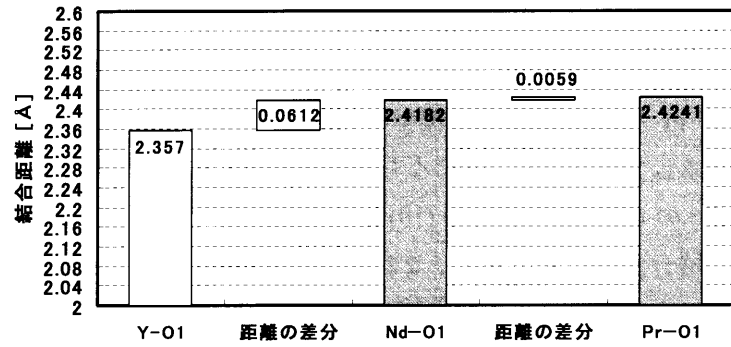
3.5.1 構造解析

図 3-11 に Pr と O との結合距離を示した。PrIG は、Pr を中心として O が 8 配位十二面体を構成している。8 配位のうち、4 配位が 2.42410 (10) Å の結合距離 (Pr-O1) を持ち、残りの 4 配位が 2.54010 (10) Å の結合距離 (Pr-O2) を持つ。YIG の場合と比較すると、結合距離はそれぞれ、2.8%、4.3%伸びる。また、イオン半径から求めた距離^[15]と比較すると Pr-O1 の結合距離は計算値より 4.8%短くなっており、配位した O により圧縮された状態になっている。YIG に対する PrIG の結合距離の変化は、NdIG の場合と同じ傾向を示しているが僅かに結合距離が伸びる。これは、イオン半径の違いを示しているものと考えられる。

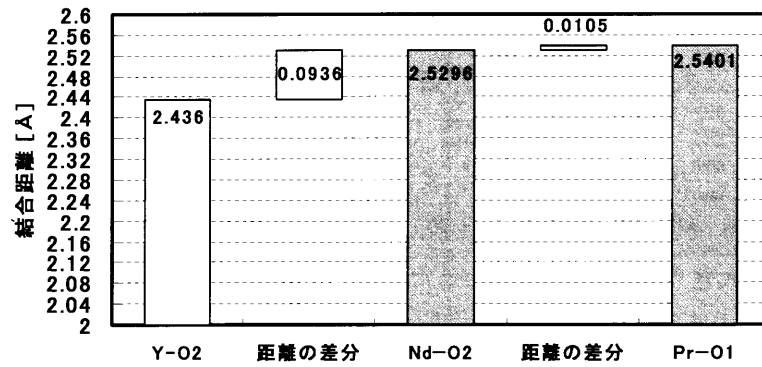
図 3-12 に Fe1 と O との結合距離を示した。PrIG は Fe1 を中心として O が 6 配位し八面体を構成している。結合距離 (Fe1-O) は 2.03220 (10) Å であり、YIG の場合より若干 (0.7%) 結合距離が伸びる。また、イオン半径から求めた距離と比較すると 4.2% 伸びている。続いて、結合角を比較したが、YIG の場合より 2.1 度大きく、若干 (2.6%) 結合角が大きくなることが分かった (図 3-13)。以上のことから、Fe1 の場合、配位する O との距離が若干長くなり結合角が僅かに変化するだけで、八面体の形は殆ど変わらないと考えられる。また、PrIG と NdIG を比較すると結合距離は殆ど差がないが、結合角は僅かに PrIG の方が大きい。

図 3-14 に Fe2 と O との結合距離を示した。PrIG は Fe2 を中心として O が 4 配位し四面体を構成している。結合距離 (Fe2-O) は 1.87450 (10) Å であり、YIG の場合より若干 (0.5%) 結合距離が伸びるが、イオン半径から求めた距離と比較すると殆ど変わらない。また、結合角においても、YIG の場合と変わらないことから (図 3-15)、四面体の形は YIG の場合と殆ど変わらないと考えられる。さらに、PrIG と NdIG について比較したが、結合距離と結合角に殆ど差がない。

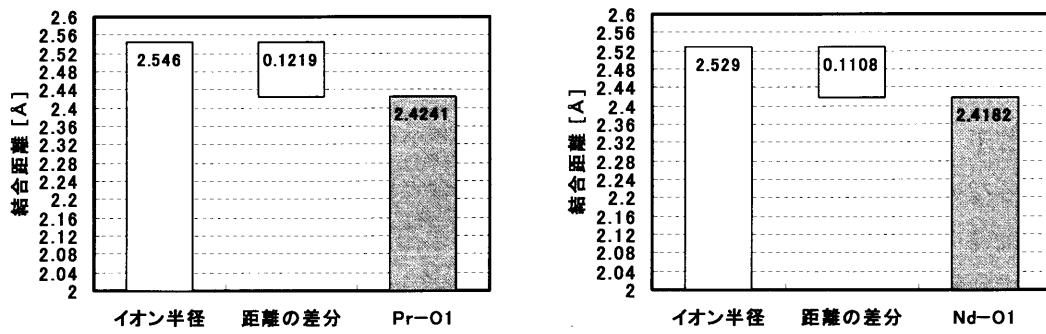
図 3-15 に Fe1-O-Fe2 の結合角を示した。結合角は 129.24 (1)度であり、YIG の場合より若干 (2.6%) 結合角が大きくなることが分かった。また、PrIG と NdIG を比較すると結合角は僅かに PrIG の方が大きい。



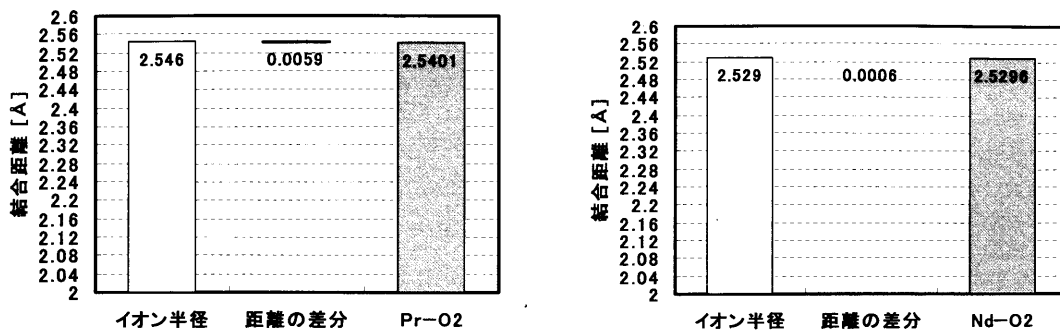
(a) Y - O1 と Pr-O1、Nd - O1 との比較



(b) Y - O2 と Pr - O2、Nd - O2 との比較

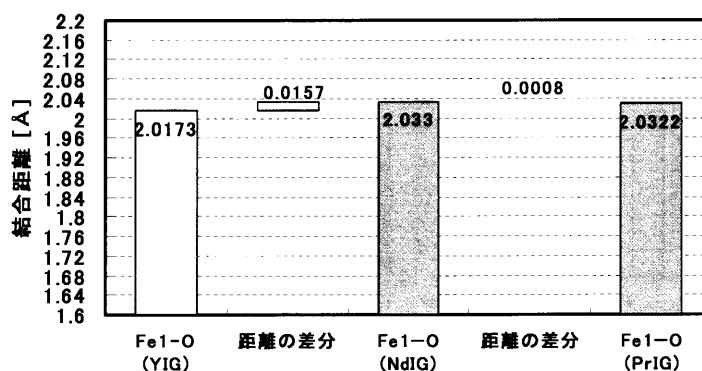


(c) イオン半径と Pr - O1、Nd - O1 との比較

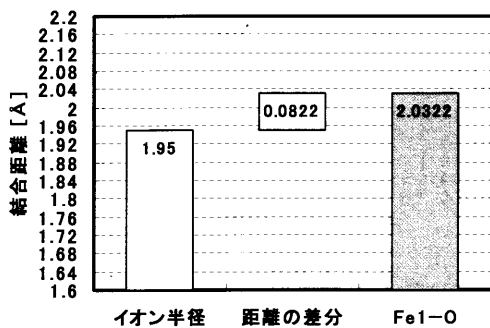


(d) イオン半径と Pr - O1、Nd - O1 との比較

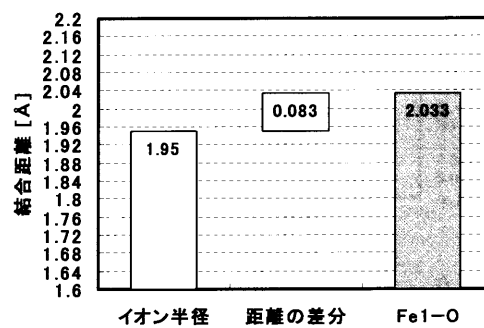
図 3-11 Pr と O との結合距離



(a) Fe1 - O における YIG と PrIG、NdIG との比較



(b)-1 イオン半径と Fe1-O (PrIG) の比較



(b)-2 イオン半径と Fe1-O (NdIG) の比較

図 3-12 Fe1 と O との結合距離

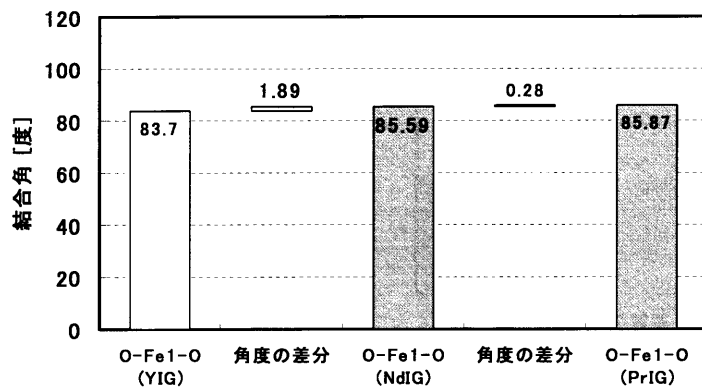
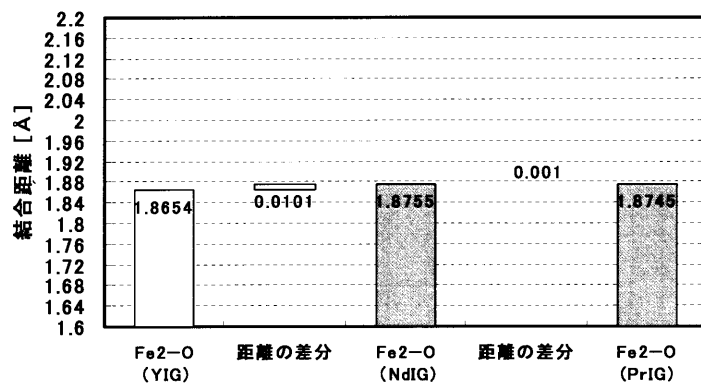
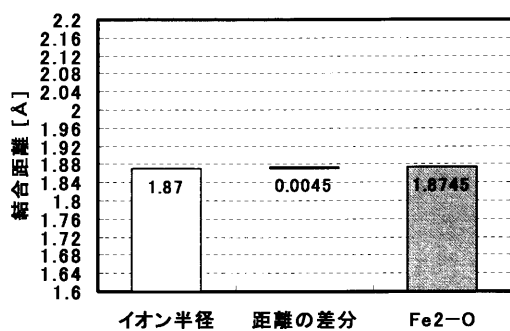


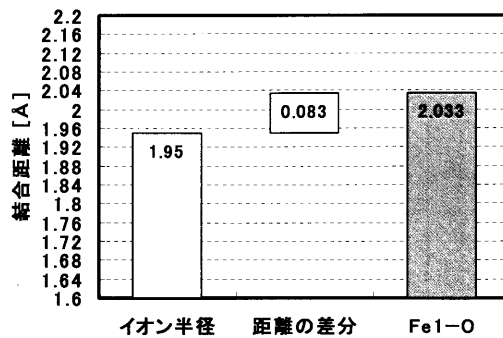
図 3-13 Fe1 と O との結合角



(a) Fe2 - O における YIG と NdIG、PrIG との比較

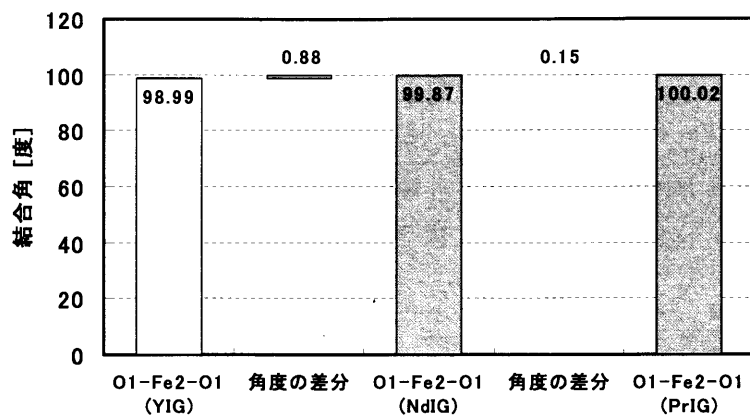


(b)-1 イオン半径と Fe2-O (PrIG) の比較

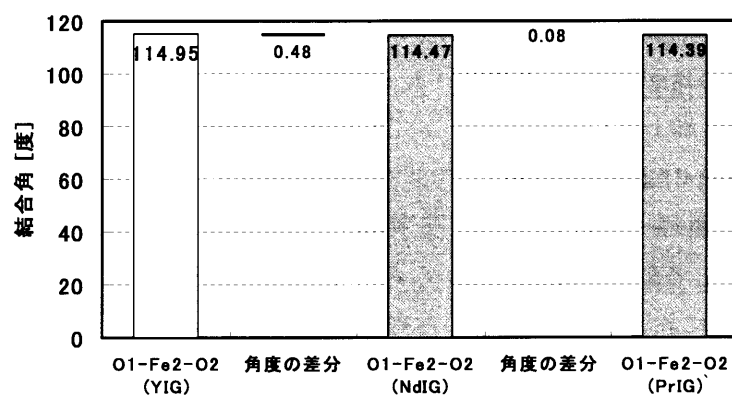


(b)-2 イオン半径と Fe2-O (NdIG) の比較

図 3-14 Fe2 と O との結合距離



YIG と NdIG の比較 (1)



YIG と NdIG の比較 (2)

図 3-15 Fe2 と O との結合角

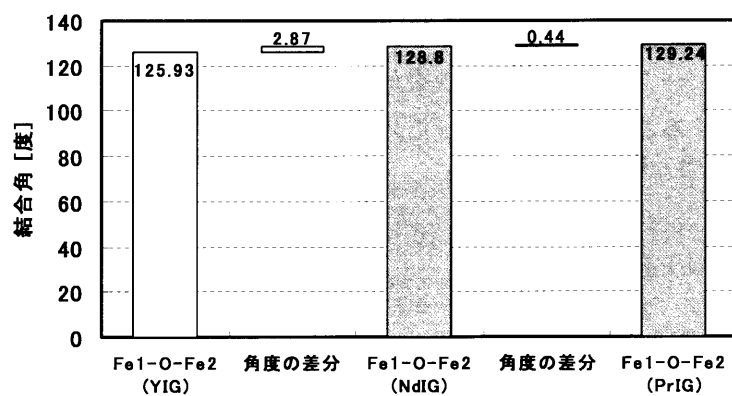


図 3-16 Fe1-O-Fe2 の結合角

3.5.2 電子密度解析

球対称精密化では $4f(j=5/2)$ 軌道に $1/2$ の電子を均等に配置し、球対称の電子密度分布を成している。従って、測定した電子密度分布と球対称精密化モデルとの差が電子密度分布の異方性を示す。また、非球対称精密化ではこの電子密度分布の異方性を原子軌道パラメータ（電子数, κ ）で表現できることから、球対称精密化の場合と比べると、差電子密度分布の差が小さくなる。解析後の結果を以下に示す。（**図 3-17**）（**図 3-18**）（**図 3-19**）（**図 3-20**）

図 3-17 (a) において、Pr 中心から 0.45 \AA の位置に正のピークが残っており、 0.45 \AA のピークを囲むように負の領域が存在している。球対称精密化と比較して非球対称精密化を施したことによりピークの高さは小さくなる。**図 3-2** で示した Pr^{3+} の中心からの距離と各軌道の存在確立から考えると、 $4f(j=5/2)$ と推定される。また、**図 3-17 (b)** において、 $4f(j=5/2)$ 軌道の占有電子数が増加していることから推定される。

図 3-18 (a) において、非球対称精密化後では、FeI 中心のピークと中心から 0.44 \AA の位置に正のピークが残っている。残存したピークは、**図 3-3** で示した Fe^{3+} の中心からの距離と各軌道の存在確立から考えると $3d$ 軌道の可能性がある。このことは、**図 3-18 (b)** において、 $3d$ 軌道の占有電子数が増加していることから推定される。

図 3-19(a) において、非球対称精密化を施すことにより全体の残差を小さくすることができた。**図 3-19 (b)** において、 $3d$ 軌道の占有電子数が増加していることから、特に Fe2 中心の負のピークを小さくする効果があったと考えられる。但し、全体の残差からは軌道を同定することはできなかった。

図 3-20 (a) において、非球対称精密化を施すことにより全体の残差を小さくすることができた。**図 3-20 (b)** において、 $2s$ と $2p$ 軌道の占有電子数が減少しており、特に O 中心の正のピークを小さくする効果があったと考えられる。但し、全体の残差からは軌道を同定することはできなかった。

Pr 原子 (点群 222)



(a) 球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\max} &= 2.15 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho_{\min} &= -2.77 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

(b) 非球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\max} &= 1.11 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho_{\min} &= -1.38 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

等高線は 0.2\AA^{-3} 毎に引いた。実線が正の値，破線が負の値，太い実線が 0 レベルを示す。

図 3-17 (a) Pr の 差電子密度図 ($z=1/2$, $(0\ 0\ 1)$ 面)

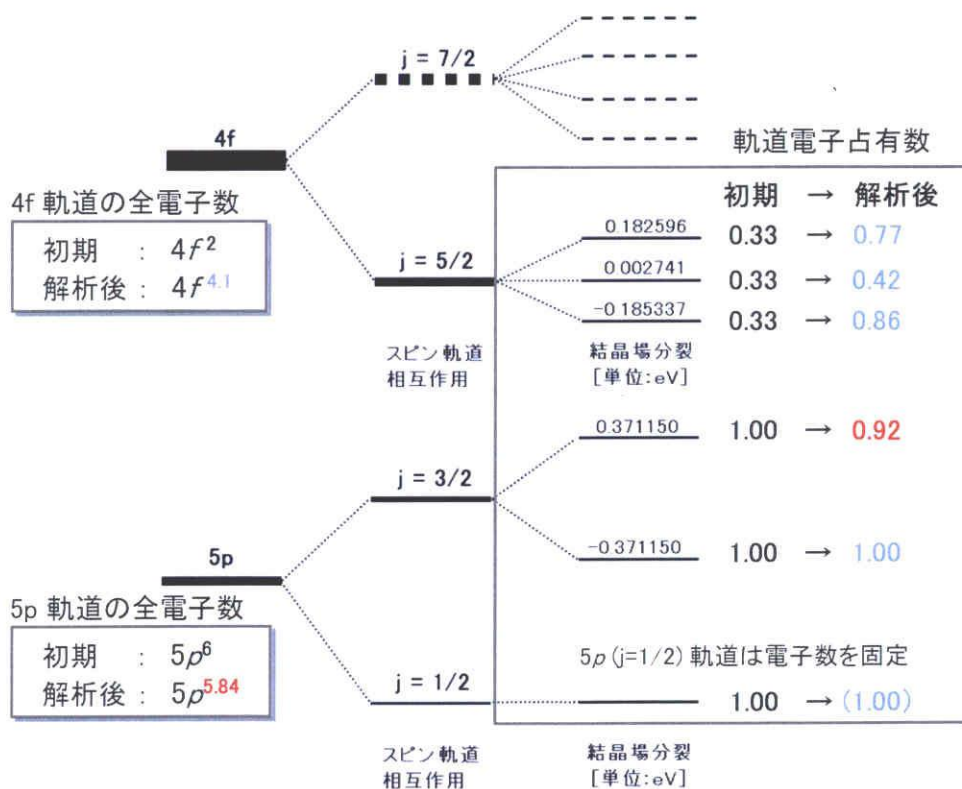
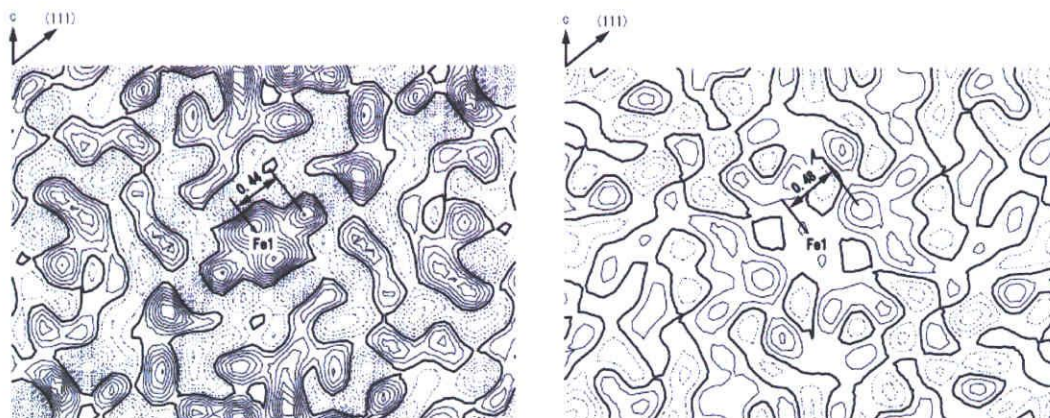


図 3-17 (b) Pr の 軌道占有電子数

Fe1 原子 (点群 $\bar{3}$)



(a) 球対称精密化後

(b) 非球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\max} &= 2.22 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho_{\min} &= -1.68 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\max} &= 0.78 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho_{\min} &= -1.24 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

等高線は 0.2\AA^{-3} 毎に引いた。実線が正の値，破線が負の値，太い実線が 0 レベルを示す。

図 3-18 (a) Fe1 の 差電子密度図 ($z=0$, $(1 -1 0)$ 面)

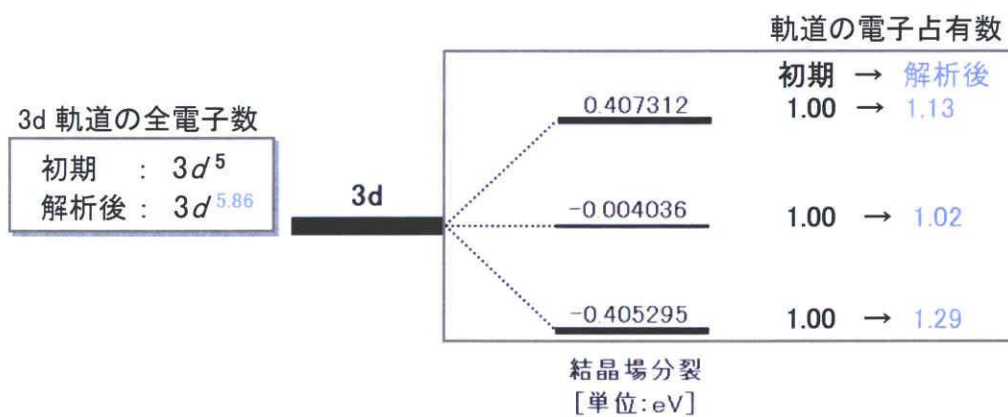
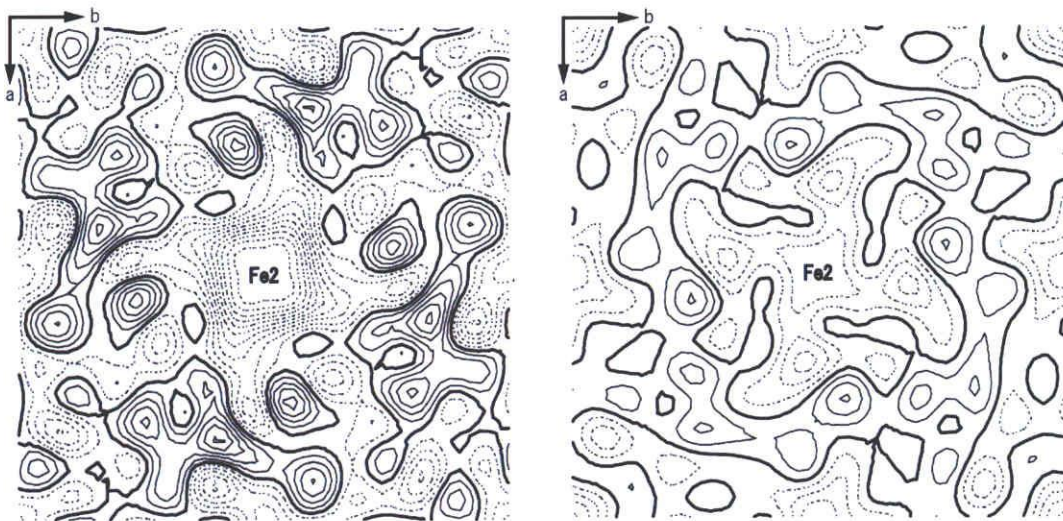


図 3-18 (b) Fe1 の 軌道占有電子数

Fe2 原子 (点群 $\bar{4}$)



(a) 球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 2.56 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -2.80 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

(b) 非球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 0.85 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -1.00 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

等高線は 0.2\AA^{-3} 毎に引いた。実線が正の値，破線が負の値，太い実線が 0 レベルを示す。

図 3-19 (a) Fe2 の 差電子密度図 ($z=1/2, (0\ 0\ 1)$ 面)

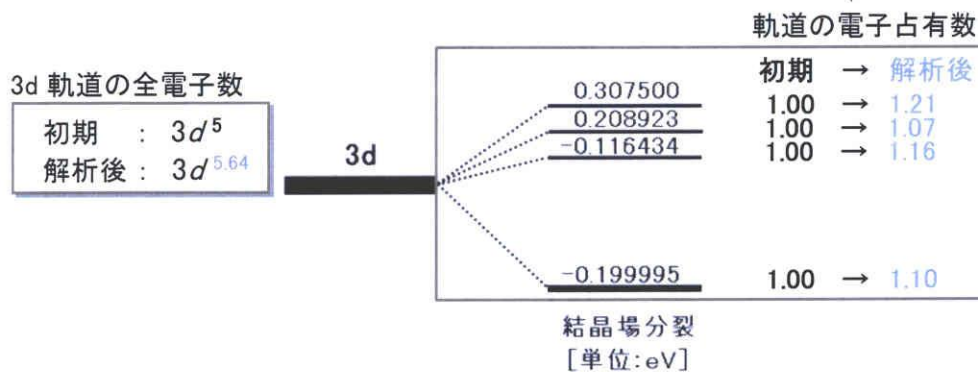
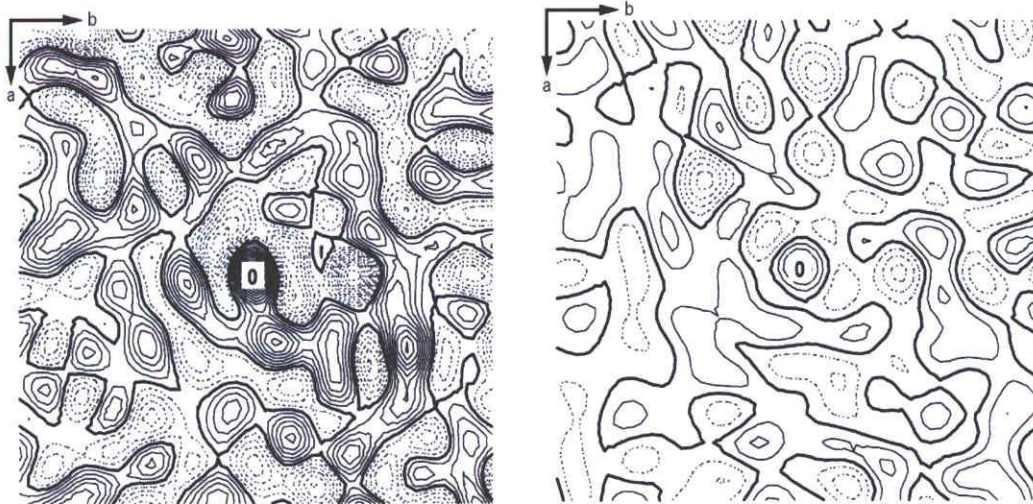


図 3-19 (b) Fe2 の 軌道占有電子数

O 原子 (点群 $\bar{1}$)



(a) 球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 2.56 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -2.80 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

(b) 非球対称精密化後

$$\begin{aligned} \Delta\rho \text{ max} &= 1.10 \text{ e}/\text{\AA}^3 \\ \Delta\rho \text{ min} &= -1.14 \text{ e}/\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

等高線は 0.2\AA^{-3} 毎に引いた。実線が正の値，破線が負の値，太い実線が 0 レベルを示す。

図 3-20 (a) O の 差電子密度図 ($z=0.3$, $(0\ 0\ 1)$ 面)

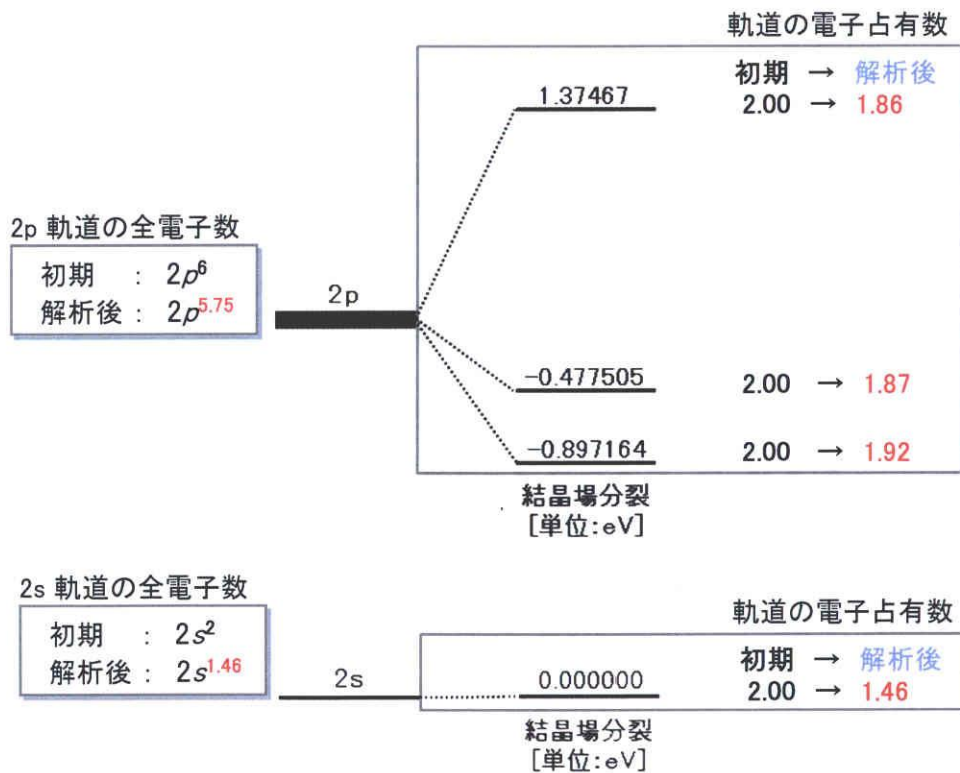


図 3-20(b) O の 軌道占有電子数

3.5.3 非調和熱振動解析

各原子について非調和熱振動解析を行ったが Pr、Fe1、O については、特に大きな変化はない。一方、Fe2 は、 c_{311} に大きな負の値 ($2114000 \times 10^{-12} \text{ erg}/\text{\AA}^3$) を、また q_{1112} に大きな正の値 ($73670000 \times 10^{-12} \text{ erg}/\text{\AA}^4$) を持つ。これは、NdIG と同じ傾向であり、 U_{11} 成分に 12 方向と 13 方向の電子密度残差を非調和熱振動成分として最小二乗フィッティングした可能性がある。

3.5.4 Nd₃Fe₅O₁₂ と Pr₃Fe₅O₁₂ の比較

電子数解析の結果をもとに、NdIG と PrIG の電子数の違いについて比較を行った。解析前後の電子数の変化を表 3-3 に示す。

図 3-21 において、Nd と Pr とともに Valence 電子数が増加している。Nd と比較して Pr の方が Valence 電子の増加量が多い。球対称モデルを仮定した場合、Pr³⁺イオンは Nd³⁺イオンよりも 1 個電子が少ないことから、非球対称精密化により Pr³⁺イオンの方に電子が多く流入したためと考えられる。

図 3-22 において、O の電子数が O²⁻イオンを仮定した場合より減少している。このことは、NdIG と PrIG は完全なイオン結晶ではなく、若干の共有結合性を示すものと思われる。

図 3-23 において、NdIG と PrIG は Fe1 の Valence 電子数が増加している。上述した、O からの電子供与によるものと考えられる。

図 3-24 において、図 3-23 と同様 Fe2 の Valence 電子数が増加している。上述した、O からの電子供与によるものと考えられる。

以上から、NdIG と PrIG との Valence 電子数の増減を比較すると、Nd と比較して Pr の方が電子数の増加が多いが (図 3-21)、O の電子数の減少は少ない (図 3-22)。Fe1 と Fe2 を比較すると、Fe2 の Valence 電子数の増加は NdIG と PrIG で同程度であるが (図 3-24)、Fe1 の Valence 電子数の増加は NdIG の方が多い (図 3-23)。従って、Nd が Pr を置換することにより、O の電子数を減少させ、Fe1 の Valence 電子数を増加させると考えられる。

さらに Valence 電子数を軌道毎に分けて比較してみると、Nd と Pr の 4f 電子数の増加は殆ど同じだが (図 3-25)、Pr の方が 5p 電子数の減少が少なく (図 3-26)、結果として Pr の Valence 電子数が多くなったと考えられる (図 3-21)。また、O の Valence 電子数の減少は 2s 電子 (図 3-27) と 2p 電子 (図 3-28) の両方から電子が流れでていることが分かる。Fe2 については上述したように、5d 軌道の電子数 (図 3-30) の増加は NdIG と PrIG で同程度であり、Nd が Pr を置換することによる変化は少ないと考えられる。以上から、Nd が Pr を置換することで、O の 2s 電子と 2p 電子ならびに Nd の 5p 電子が Fe1 の 3d 軌道 (図 3-29) に流入すると考えられる (図 3-31)。

表 3-3 Nd₃Fe₅O₁₂ と Pr₃Fe₅O₁₂ の電子数比較

			NdIG			
			初期	解析後	差分	
Nd	4f	j=5/2	0.5	0.99	0.49	
			0.5	0.99	0.49	
			0.5	0.57	0.07	
			0.5	0.57	0.07	
			0.5	1	0.5	
			0.5	1	0.5	
	小計			3	5.12	2.12
	5p	j=1/2 (固定)	1	1	-	
			1	1	-	
		j=3/2	1	0.78	-0.22	
1			0.78	-0.22		
1			1	0		
小計			6	5.56	-0.44	
合計			9	10.68	1.68	
価数			3	1.32		

			PrIG			
			初期	解析後	差分	
Pr	4f	j=5/2	0.33	0.77	0.44	
			0.33	0.77	0.44	
			0.33	0.42	0.09	
			0.33	0.42	0.09	
			0.33	0.86	0.53	
			0.33	0.86	0.53	
	小計			1.98	4.1	2.12
	5p	j=1/2 (固定)	1	1	-	
			1	1	-	
		j=3/2	1	0.92	-0.08	
1			0.92	-0.08		
1			1	0		
小計			6	5.84	-0.16	
合計			7.98	9.94	1.96	
価数			3	1.04		

			NdIG			
			初期	解析後	差分	
Fe1 (FeO ₆)	3d		1	1.24	0.24	
			1	1.24	0.24	
			1	1.34	0.34	
			1	1.24	0.24	
			1	1.24	0.24	
	小計			5	6.3	1.3
	4s		0	0	0	
小計			0	0	0	
合計			5	6.3	1.3	
価数			3	1.7		

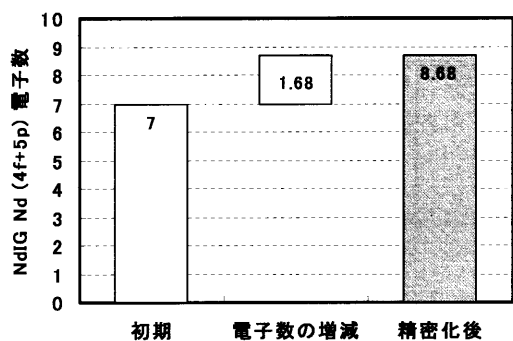
			PrIG			
			初期	解析後	差分	
Fe1 (FeO ₆)	3d		1	1.13	0.13	
			1	1.13	0.13	
			1	1.02	0.02	
			1	1.29	0.29	
			1	1.29	0.29	
	小計			5	5.86	0.86
	4s		0	0	0	
小計			0	0	0	
合計			5	5.86	0.86	
価数			3	2.14		

			NdIG			
			初期	解析後	差分	
Fe2 (FeO ₄)	3d		1	1.07	0.07	
			1	1.2	0.2	
			1	1.17	0.17	
			1	1.12	0.12	
			1	1.12	0.12	
	小計			5	5.68	0.68
	4s		0	0	0	
小計			0	0	0	
合計			5	5.68	0.68	
価数			3	2.32		

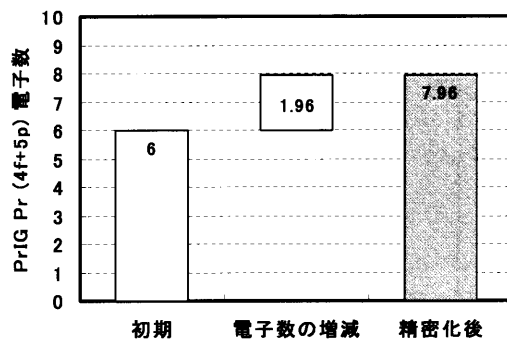
			PrIG			
			初期	解析後	差分	
Fe2 (FeO ₄)	3d		1	1.21	0.21	
			1	1.07	0.07	
			1	1.16	0.16	
			1	1.1	0.1	
			1	1.1	0.1	
	小計			5	5.64	0.64
	4s		0	0	0	
小計			0	0	0	
合計			5	5.64	0.64	
価数			3	2.36		

			NdIG		
			初期	解析後	差分
O	2s	小計	2	1.38	-0.62
			2	1.38	-0.62
	2p	小計	2	1.89	-0.11
			2	1.94	-0.06
			2	1.98	-0.02
	小計			6	5.81
合計			8	7.19	-0.81
価数			-2	-1.19	

			PrIG		
			初期	解析後	差分
O	2s	小計	2	1.46	-0.54
			2	1.46	-0.54
	2p	小計	2	1.86	-0.14
			2	1.97	-0.03
			2	1.92	-0.08
	小計			6	5.75
合計			8	7.21	-0.79
価数			-2	-1.21	

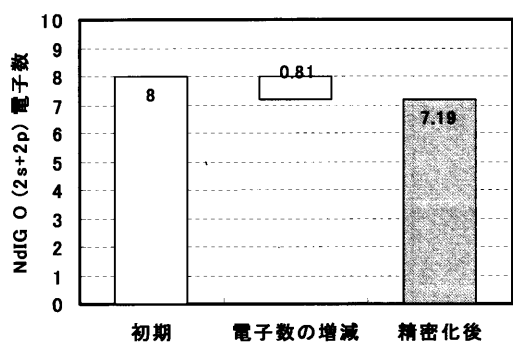


(a) Nd の Valence 電子数

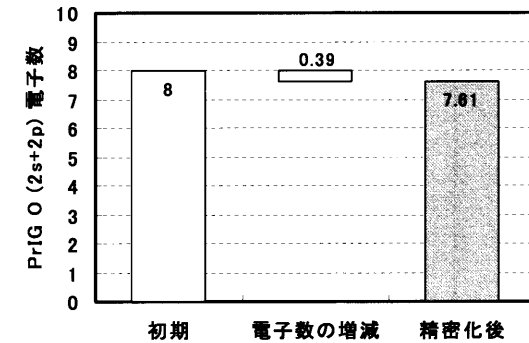


(b)Pr の Valence 電子数

図 3-21 Pr と Nd の Valence 電子数の比較

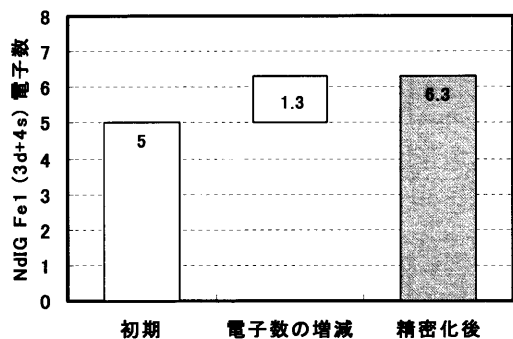


(a) NdIG の O の Valence 電子数

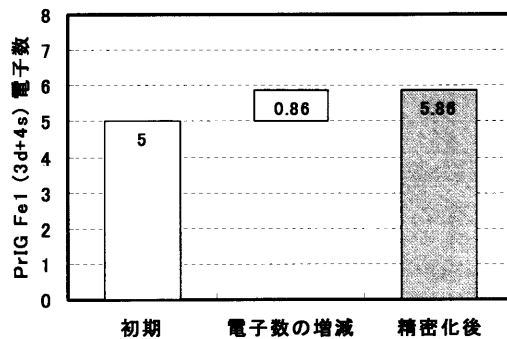


(b)PrIG の O の Valence 電子数

図 3-22 O の Valence 電子数の比較

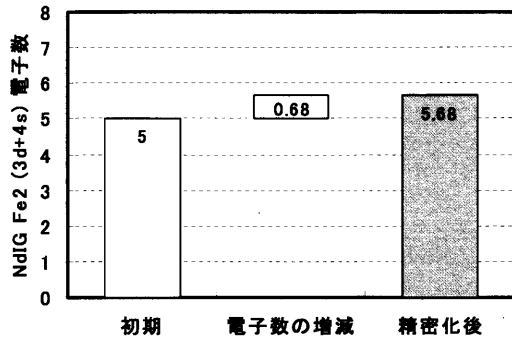


(a) NdIG の Fe1 の Valence 電子数

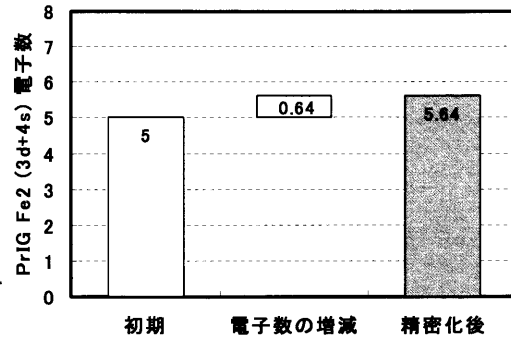


(b)PrIG の Fe1 の Valence 電子数

図 3-23 Fe1 の Valence 電子数の比較

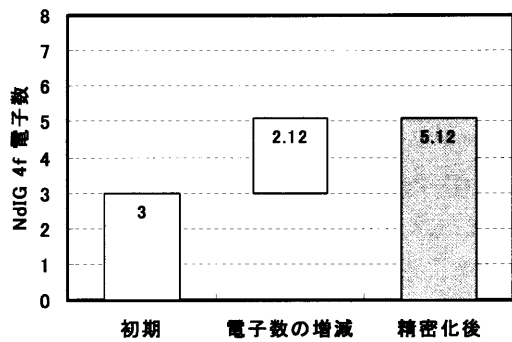


(a) NdIG の Fe2 の Valence 電子数

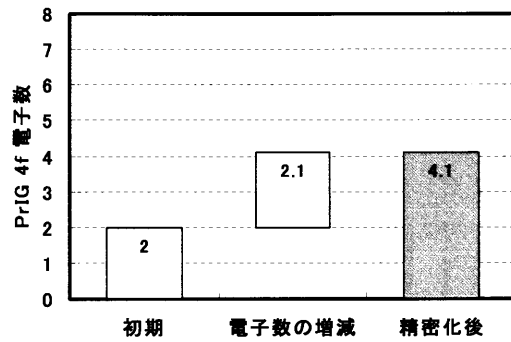


(b) PrIG の Fe2 の Valence 電子数

図 3-24 Fe2 の Valence 電子数の比較

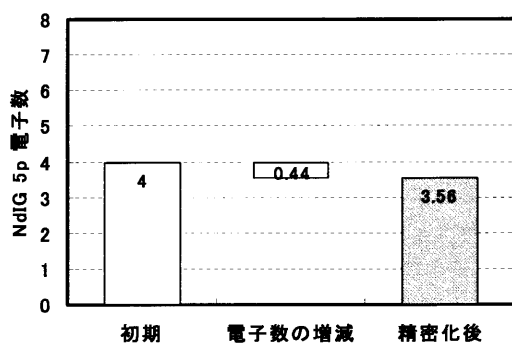


(a) NdIG の Nd 4f 電子数

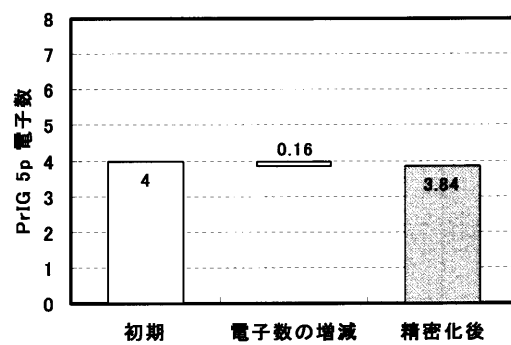


(b) PrIG の Pr 4f 電子数

図 3-25 Nd と Pr の 4f 電子数の比較

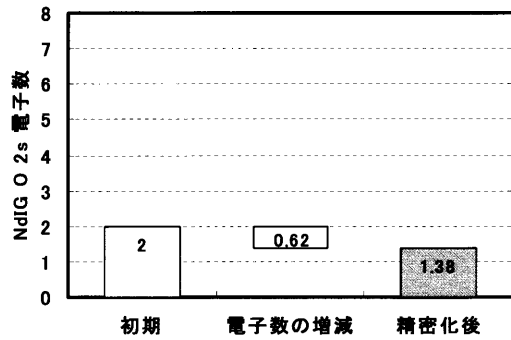


(a) NdIG の Nd 5p 電子数

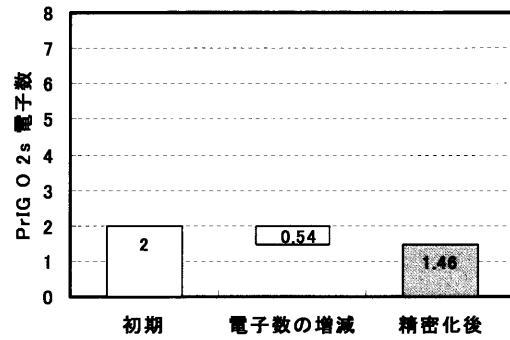


(b) PrIG の Pr 5p 電子数

図 3-26 Nd と Pr の 5p 電子数の比較

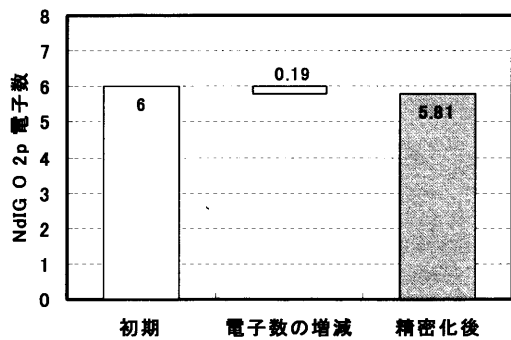


(a) NdIG の O 2s 電子数

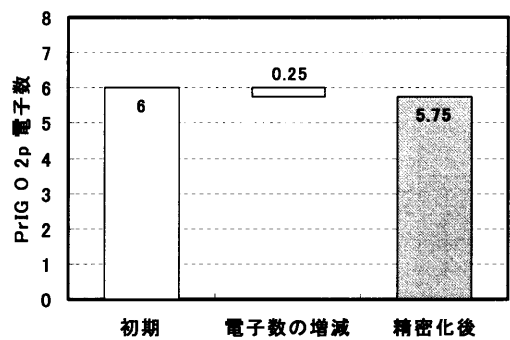


(b) PrIG の O 2s 電子数

図 3-27 NdIG と PrIG の O 2s 電子数の比較

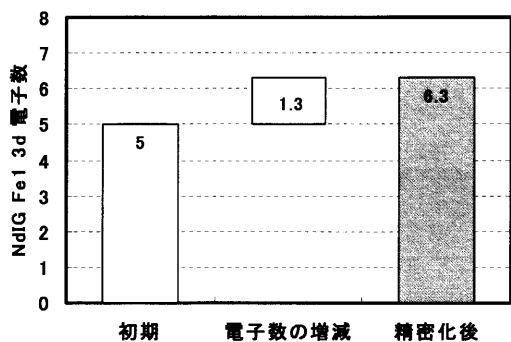


(a) NdIG の O 2p 電子数

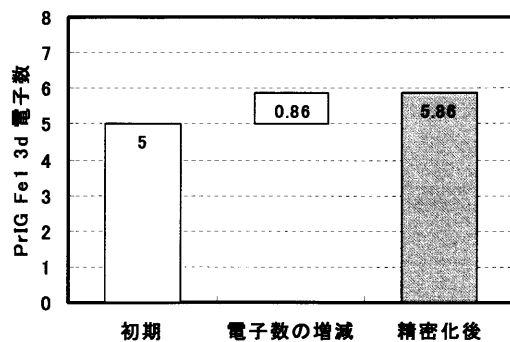


(b) PrIG の O 2p 電子数

図 3-28 NdIG と PrIG の O 2p 電子数の比較

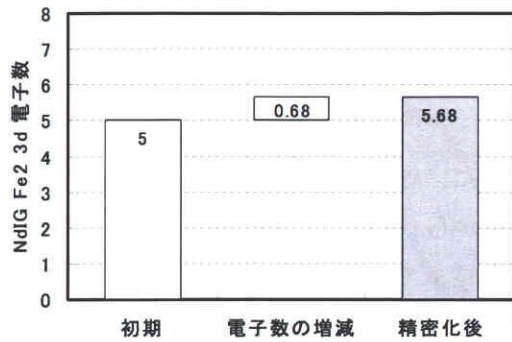


(a) NdIG の Fe1 3d 電子数

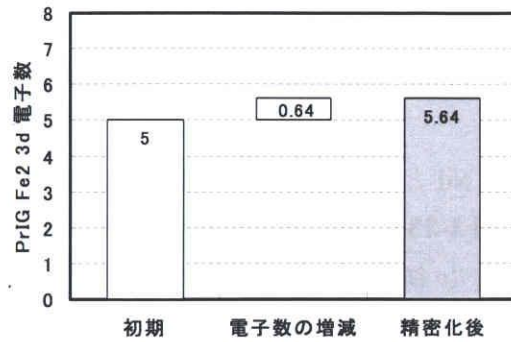


(b) PrIG の Fe1 3d 電子数

図 3-29 NdIG と PrIG の Fe1 3d 電子数の比較



(a) NdIG の Fe2 3d 電子数



(b) PrIG の Fe2 3d 電子数

図 3-30 NdIG と PrIG の Fe2 3d 電子数の比較

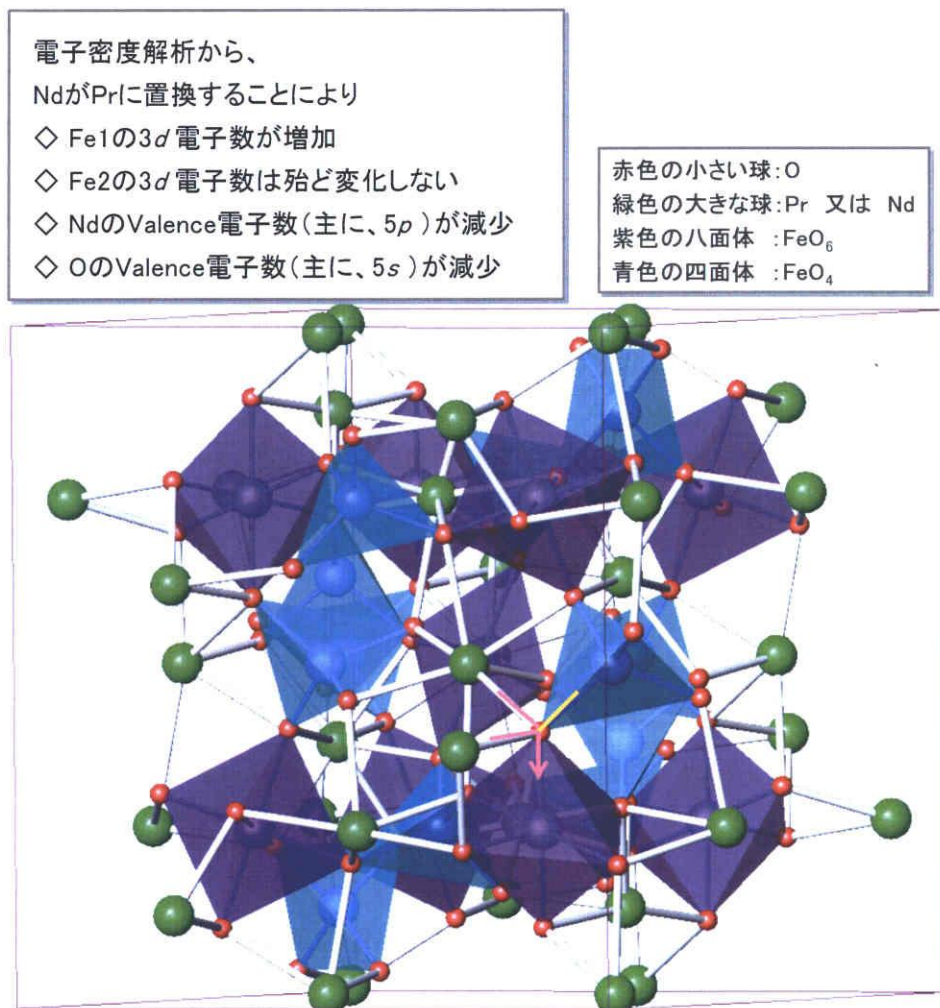


図 3-31 Nd 置換による電子流入の概念図

3.5.5 Nd₃Fe₅O₁₂ と Pr₃Fe₅O₁₂ の電子数解析結果に対する考察

電子数解析結果について動径分布関数を用いて考察を行った。

Nd と O の動径分布の重ね合わせを図 3-32 に、Pr と O の動径分布の重ね合わせを図 3-33 に示す。結合の中間距離の重ね合わせから、Nd または Pr の 5*p* 軌道と O の 2*s* と 2*p* 軌道との重なりが大きいことが分かる。従って、軌道間の相互作用は主に 5*p* 軌道と O の 2*s* と 2*p* 軌道の間で起こっていると考えられる。また、Fe1 と O の動径分布の重ね合わせを図 3-34 に示す。Fe1 の 3*d* 軌道と O の 2*s* と 2*p* 軌道との相関が大きいことが分かる。

以上から、Nd または Pr の 5*p* 軌道と Fe1 の 3*d* 軌道ならびに O の 2*s* と 2*p* 軌道との相関が電子数の変化に影響したと考えられる。

さらに、Nd と Pr との動径分布関数の違いを比較した結果を図 3-35 に示す。Nd と Pr の動径分布の違いは殆どないことが分かる。これは、動径分布関数が球対称モデルを仮定したものであり、各軌道を占有する電子の電子相関を含めていないことに起因するものと考えられる。

また、O の 2*p* 電子数より 2*s* 電子数の方が減少することが解析の結果から明らかとなったが、2*s* 軌道のエネルギー準位は 2*p* 軌道と比べ低く安定である (図 3-36)。従って、O の 2*s* 軌道から Fe1 の 3*d* 軌道に電子が直接流れでるのではなく、2*s* 軌道と 2*p* 軌道が混成することにより 2*p* 軌道を介して 2*s* 軌道の電子が 3*d* 軌道に流れでたと考えられる。中心原子 (Fe1) と配位子 (O) との結合間では、O の 2*s* 軌道と 2*p* 軌道の動径分布関数の形 (ピーク位置やその大きさ) が類似していることから、混成の可能性を推定できる (図 3-32) (図 3-33)。

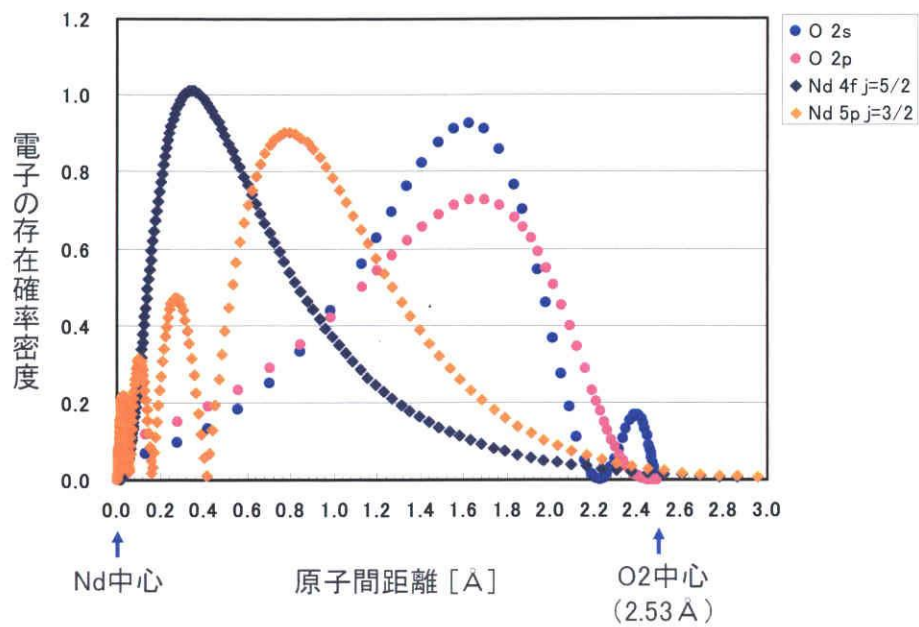


図 3-32 Nd と O の動径分布の重ね合わせ

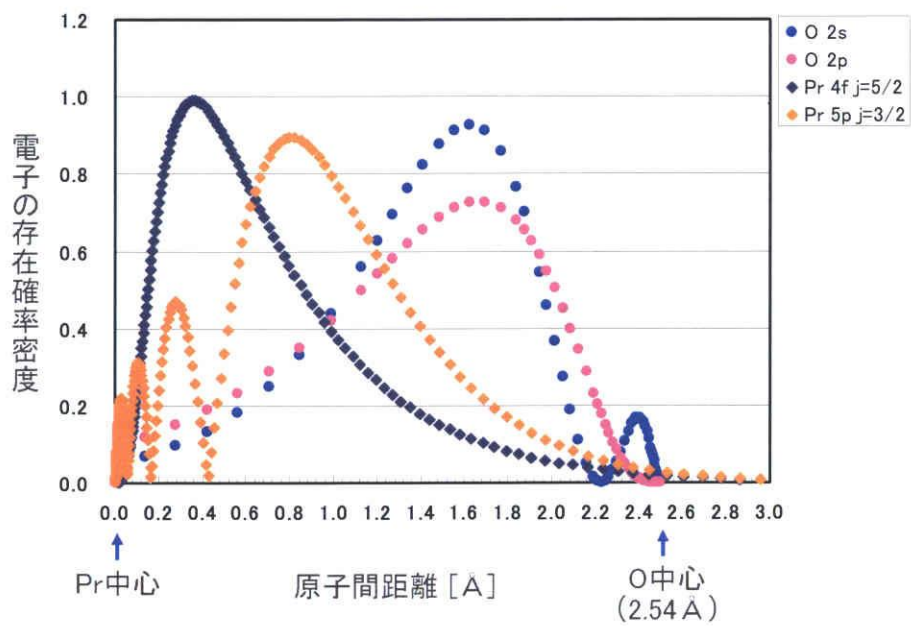


図 3-33 Pr と O の動径分布の重ね合わせ

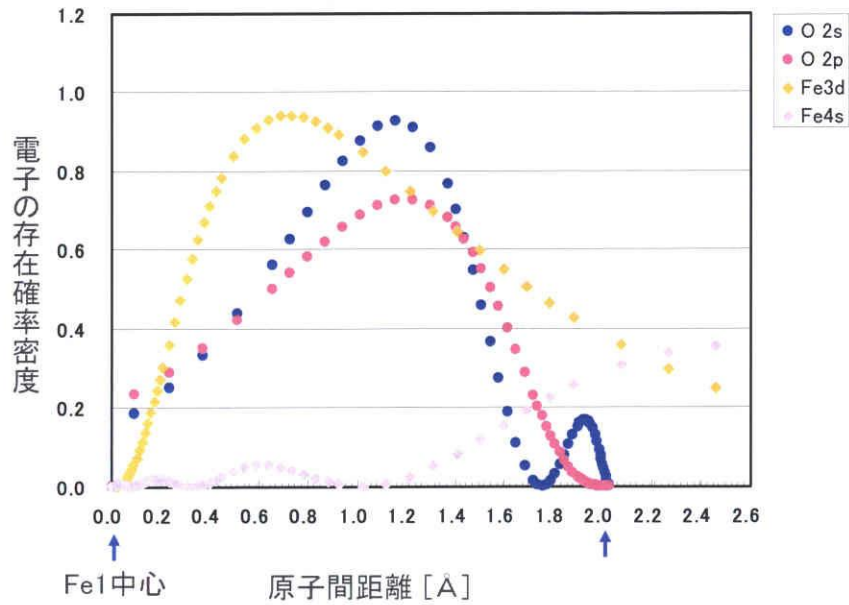


図 3-34 Fe と O の動径分布の重ね合わせ

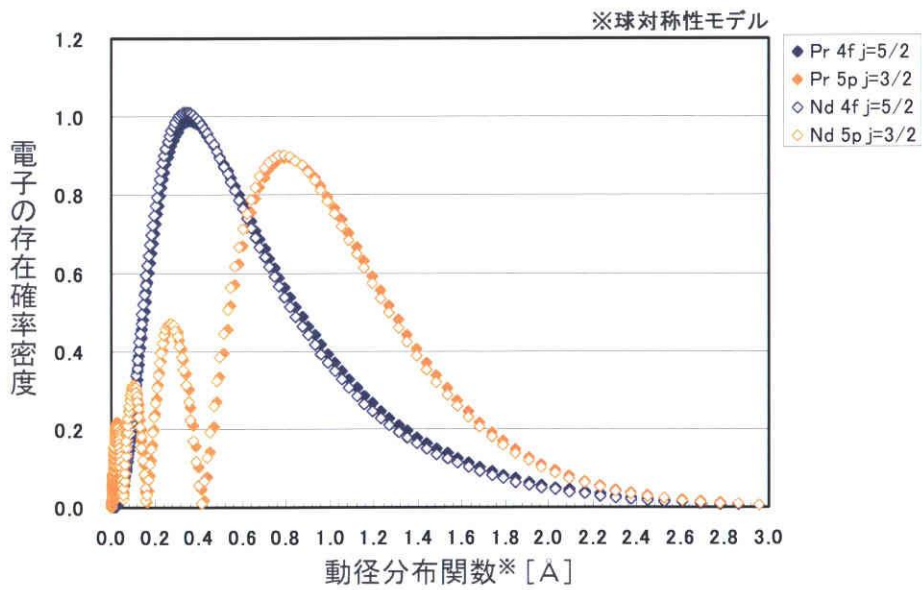


図 3-35 Nd と Pr との動径分布関数の比較

友田教授(東大)より引用

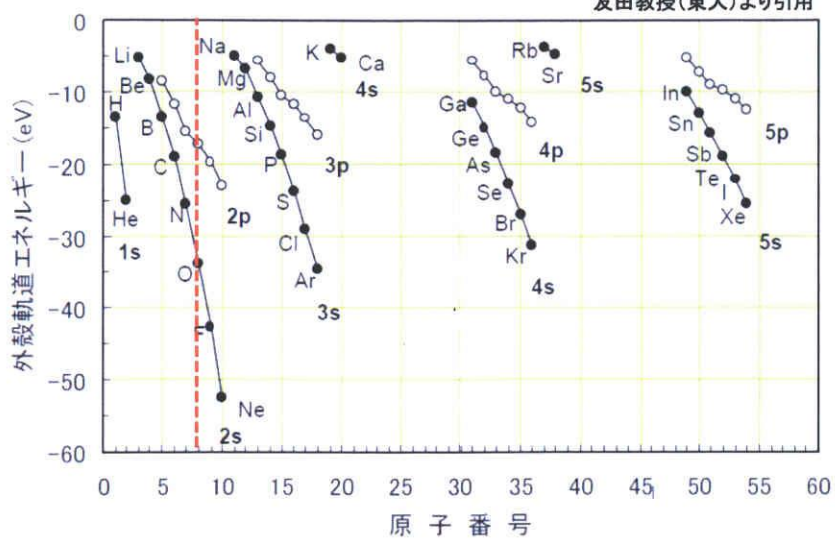


図 3-36 O の軌道エネルギー

3.5.6 Nd₃Fe₅O₁₂ と Pr₃Fe₅O₁₂ の磁性と占有電子数に対する考察

Fratello et al. (1986年)^[15] が報告した NdIG と PrIG の磁性測定結果を表 3-3 に示す。測定結果から PrIG と比べ NdIG の方が、飽和磁化 (4 π Ms) が大きくなっている。XAO 解析で得られた NdIG と PrIG の電子数を表 3-4 に示す。Fe1 の電子のスピンを上向きスピンとし、Nd 又は Pr のスピンの向きを Fe1 に平行とした場合の、上下スピンの電子数を比較した。上向きスピンを正とすると、NdIG の方が PrIG と比べ、上向きスピンの電子数が多い。結晶全体の磁性は、希土類原子 (Nd や Pr) の影響が大きいと予想されることから、希土類原子のスピンの向きが正確に分からないが、Fe1 と Fe2 だけの磁性を比較しても NdIG の方が PrIG と比べ上向きスピンの電子数が多いことが分かる。従って、Fratello らの磁性測定結果と同様のことが、XAO を用いた電子数解析結果からも定性的に表現することができると考えられる。

表 3-3 Pr₃Fe₅O₁₂ の XAO 解析結果

	4 π Ms (Oe)	Tc (°C)	K1 (× 10 ³) (erg/cm ³)	γ (MHz/Oe)
NdIG	2080	294	-180 ± 40	3.35
PrIG	2065	296	40 ± 20	3.27

表 3-4 Pr₃Fe₅O₁₂ の XAO 解析結果

	Fe1 (Octa) 16a 上向きスピン	Fe2 (Tetra) 24d 下向きスピン	Nd (or Pr) 24c 上向きスピン ^{※3}	(上段) Fe1+Fe2 (下段) Fe1+Fe2+Nd (or Pr)
NdIG	100.8	-136.3	— 256.3	-35.5 220.8
PrIG	93.8	-135.4	— 238.6	-41.6 197.0
磁性の向き (概念図)	↑↑↑↑ ↑↑↑↑ ↑↑↑↑ ↑↑↑↑	↓↓↓↓↓↓ ↓↓↓↓↓↓ ↓↓↓↓↓↓ ↓↓↓↓↓↓	↗↘↗↘ ↗↘↗↘ ↗↘↗↘ ↗↘↗↘	Fe1とNd (or Pr)のスピンの向きは全く同じではないが同じ方向として計算

Fe1 と Fe2 は 3d 電子数を、Nd (or Pr) は 4f 電子と 5p 電子の合計電子数を示す。

3.5.7 Nd₃Fe₅O₁₂ と Pr₃Fe₅O₁₂ の軌道エネルギーと占有電子数に対する考察

Nd ならびに Pr の 5*p* 軌道と O の 2*p* 軌道、Fe1 の 3*d* 軌道の軌道エネルギーと占有電子数を比較した結果を図 3-37 に示す。軌道エネルギーは配位子を点電荷として仮定した場合の結晶場分裂により求めた値である。Nd の 5*p* 軌道と Fe1 の 3*d* 軌道のエネルギー差は Pr の 5*p* 軌道と Fe1 の 3*d* 軌道のエネルギー差に比べて大きい。このことは、Pr³⁺→Fe³⁺への電子遷移に関する報告 (Gomi & Toyoshima, 1997 年) [16] と Nd³⁺→Fe³⁺への電子遷移に関する報告 (Zhang et al, 2001 年)[17] の結果からも推定することができる (表 3-5) (図 3-38)。また、O の 2*p* 軌道と Fe1 の 3*d* 軌道とのエネルギー差も同様に NdIG の方が PrIG よりも大きいことが分かる。各軌道を占有する電子数を比較すると、NdIG の方が初期値に対する電子数の変化が大きく電荷の偏りも大きい。さらに、5*p* 軌道と 3*d* 軌道のエネルギー差も大きいことから NdIG の方が PrIG と比べ電子が局在化していると考えられる。さらに、電子を受容する Fe1 の 3*d* 軌道は、PrIG と比べの占有電子数が多く、Nd からの遷移可能な電子数が少なくなることから、Pr³⁺→Fe³⁺への電子遷移に比べ Nd³⁺→Fe³⁺への電子遷移の方が遷移強度は弱くなると予想される。

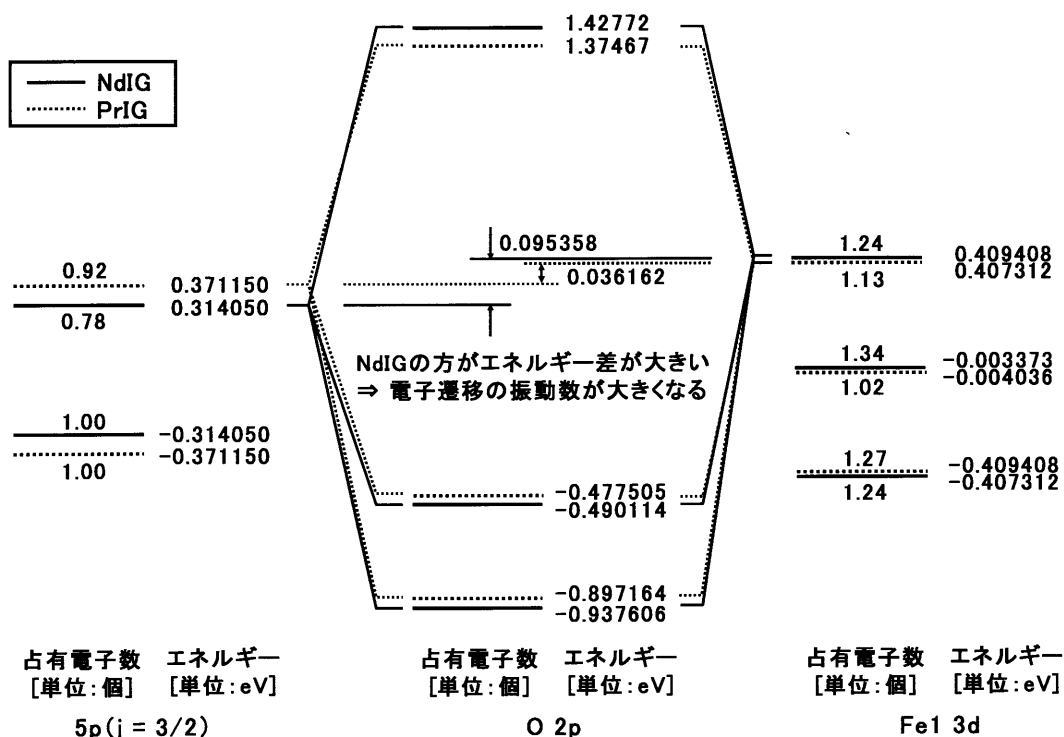


図 3-37 軌道エネルギーと占有電子数の比較

表 3-5 Pr₃Fe₅O₁₂ の XAO 解析結果

		cm ⁻¹	eV	参考文献
Nd: YIG	Nd ³⁺ → Fe ³⁺ 電荷移動遷移	27700	3.4	Zhang, F. et al (2001).
	Nd (4f ³ → 4f ² 5d) 原子軌道内遷移	39400	4.9	
Pr: YIG	Pr ³⁺ → Fe ³⁺ 電荷移動遷移	24194	3.0	Gomi, M. & Toyoshima, H. (1997).
	Pr (4f → 5d) 原子軌道内遷移	33871	4.2	
		41935	5.2	

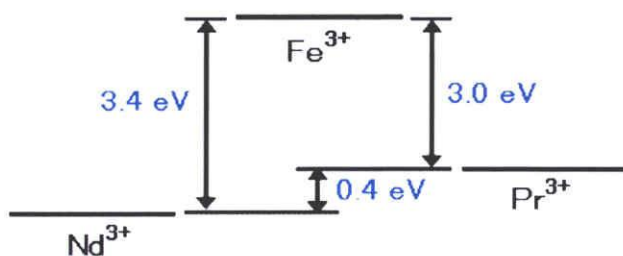


図 3-38 Fe³⁺ に対する Nd³⁺ と Pr³⁺ のエネルギー差

3.6 まとめ

これまでの結果から以下のようなことがわかった。

- 1) 構造解析から、YIG と PrIG の構造は殆ど変わらないことが分かった。特に、Fe と O で構成される四面体の結合距離ならびに結合角の変化は殆どなく、八面体の結合角が僅かに変化する。Y が Pr に置換することで、PrIG の格子定数が大きくなるとともに、Pr-O 十二面体の Pr と O の結合距離が小さくなり、Fe1-O-Fe2 の結合角を僅かに変化させることによりガーネット構造を維持していると考えられる。YIG に対する PrIG の結合距離の変化は、NdIG の場合と同じ傾向を示しているが僅かに Nd と O の方が Pr と O の結合距離伸びる。これは、イオン半径の違いを示しているものと考えられる。Fe と O で構成する四面体と八面体の構造の変化が小さいことから、Fe³⁺イオンの磁気モーメントは YIG の Fe³⁺イオンの磁気モーメントとほぼ同等と考えられる。従って、希土類原子 (Nd, Pr) の磁気モーメントの差異が結晶の磁気モーメントの差異を主に決定していると考えられる。
- 2) 電子密度解析から、Pr の 4f ($j=5/2$) 電子と推定できる残差密度を確認できた。また Fe1 の 3d 電子と推定できる残差密度も確認することができた。但し、Fe2 において、3d 電子のピークを確認することができなかった。この原因が解析の問題であるのか測定によるものなのかについては今後の課題と考えられる。
- 3) 電子数解析結果から、Nd が Pr に置換することにより Fe1 の 3d 電子数が増加し、Fe2 の 3d 電子数は殆ど変化しないことが分かった。Fe1 の 3d 電子数増加は、Nd の 5p 電子の減少と O の 2s と 2p 電子の減少によるものと考えられる。O の 2s 電子の減少は、2s 軌道と 2p 軌道が混成することにより 2p 軌道を介して 2s 軌道の電子が 3d 軌道に流れ得た可能性があると考えた。
- 4) 軌道エネルギーと占有電子数の関係から、Pr³⁺→Fe³⁺への電子遷移に比べ Nd³⁺→Fe³⁺への電子遷移の方がエネルギー差は大きく遷移強度は弱くなると予想した。遷移エネルギー差が大きくなることについては既往の報告^{[16][17]}の結果を支持している。

上記 1) で述べた、希土類原子 (Nd, Pr) と配位子 (O) の結合距離の変化や、Fe1 と O で構成する八面体の結合角や Fe1-O-Fe2 の結合角の僅かな変化は、上記 3) の電子の流れに起因するものと考えられる。以上のことから、希土類原子 (Nd, Pr) の磁気モーメントの差異が結晶の磁気モーメントの差異を主に決定するとともに、Fe1 の 5d 電子の磁気モーメントも電子数解析の結果から影響していると考えられる。

第3章参考文献

- [1] Bond, W. L. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 344-345.
- [2] Busing & Levie (1967). *Acta. Cryst* **22**, 457-464.
- [3] Tanaka, K., Kumazawa, S., Tsubokawa, M., Maruno, S. & Shirotani, I. (1994). *Acta Cryst.* **A50**, 246-252.
- [4] Sasaki, S. (1989). *KEK Report.* **88**, 14.
- [5] Moon, R. M. & Shull, C. G. (1964). *Acta Cryst.* **12**, 805-812.
- [6] Liberman, D. A., Cormer, D. T. & Waber, J. T. (1971). *Comput. Phys. Commun.* **2**, 107-113.
- [7] Tanaka, K. & Ōnuki, Y. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 423-436.
- [8] Mann, J. B. (1968). Report LA3691. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.
- [9] Kamimura, H., Sugano, S. & Tanabe, Y. (1969). *Ligand field Theory and its Application*. Tokyo: Syokabo.
- [10] Tanaka, K. & Marumo, F. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 631-641.
- [11] Thornley, F. R. & Nelmes, R. J. (1974). *Acta. Cryst* **A39**, 631-641.
- [12] Becker, P. J. & Coppens, P. (1974a). *Acta Cryst.* **A30**, 129-147.
- [13] Becker, P. J. & Coppens, P. (1974b). *Acta Cryst.* **A30**, 148-153.
- [14] Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.
- [15] Fratello, V. J., Brandle, C. D., Slusky, S. E. G., Valentino, A. J., Norelli, M. P. & Wolfe, R. (1986). *J. Crystal Growth.* **75**, 281-283.
- [16] Gomi, M. & Toyoshima, H. (1997). *J. Appl. Phys.* **82**, 1359.
- [17] Zhang, F. Yang, Y. Xu. J. H & Guillot, M. (2001). *Eur. Phys. J.* **20**, 165.

第4章 SrPr₄(SiO₄)₃Oの自形と構造の関係

4.1 試料の合成

(株)高純度科学研究所の純度99.9%の粉末試薬を用い試料の調整を行った。Pr:Si:Sr = 5:3:9:5とし、酸化プラセオジウム (Pr₂O₃) 1.643g、酸化ケイ素 (SiO₂) 0.359g、塩化ストロンチウム (SrCl₂) 3.006gを秤量し、30cm³の白金るつぼに入れて蓋をし、これをアルミナるつぼに入れて蓋をした。この二重るつぼを電気炉に入れ、空气中で毎分100℃の速度で加熱し、1100℃で6時間保持した。その後毎時20℃で700℃まで徐冷し、給電を断って炉冷した。フラックスは蒸留水で溶解除去した。

4.2 試料の同定

得られた結晶をガラスキャピラリの先端にマウントし、Mo K α 線を用いて単結晶 X 線回折実験を行い、試料を同定した。回折実験にはイメージングプレート回折計 (Rigaku, Rapid) および CCD 回折計 (Bruker, Smart Apex II) を用いた。試料の化学組成分析と形態の観察にはエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM7000F) を用いた。

4.3 結果と考察

得られた結晶はほぼ無色透明で柱状の形態をしており、長手方向は最大 $250\ \mu\text{m}$ 、径は最大 $20\ \mu\text{m}$ 、平均長さ約 $100\ \mu\text{m}$ 、平均径約 $10\ \mu\text{m}$ であった。図 4-1 と図 4-2 に結晶の SEM 写真を示す。X 線回折の結果から、結晶は六方晶系で、 $a=9.5999(1)\ \text{\AA}$ 、 $c=7.1388(1)\ \text{\AA}$ 、 $D_x=5.5\text{g/cm}^3$ のアパタイト型構造をとることが分かった。

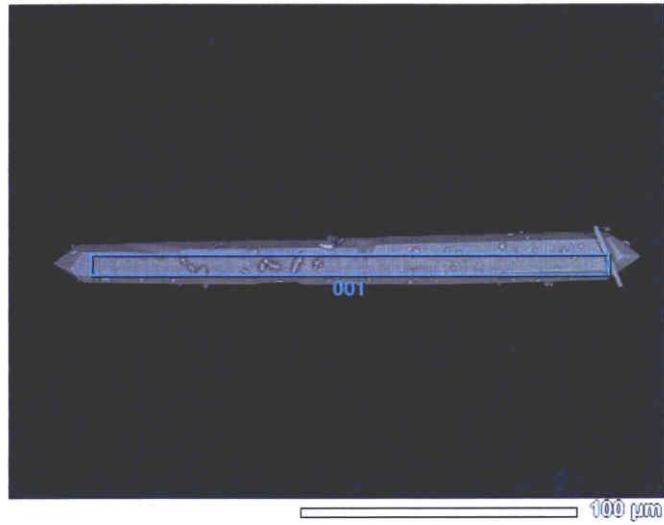


図 4-1

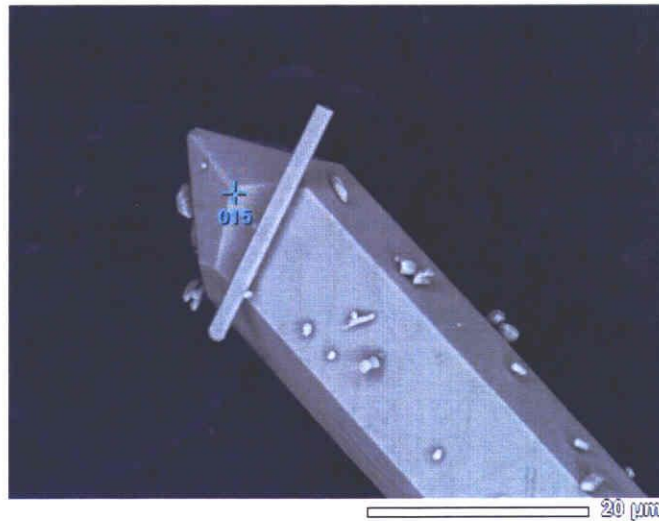


図 4-2

蛍光 X 線を用いた元素分析では面分析および点分析を併用し、種々の結晶の 8 点の分析値から Sr と Pr の比率を調べた。その結果 Sr:Pr 比は $1.04:3.96 \approx 1:4$ で、その誤差は ± 0.06 と見積もられた。その他の元素としては Si および O のみが有意に検出された。フラックス成分元素の Cl は誤差範囲で全く検出されなかった。従って、結晶の化学組成は、電気的中性条件を考慮すると、 $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (単位胞内に 2 分子を含む) と記述できることが分かった。これはリン酸カルシウム水酸アパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ のカルシウムを Sr および Pr で置換し、リン酸をケイ酸で置換し、水酸基を酸化物イオンで置換した、希土類・アルカリ土類系ケイ酸オキシアパタイトと慣用的に呼ばれる化合物の一つである。なお IUPAC の命名法によればこの物質は strontium tetrapraseodymium tris(silicate) oxide ということになる。

アパタイト型構造には図 4-3 に示すようにアルカリ土類あるいは希土類原子が入る M1 席と M2 席がある。M1 席は 3 回回転軸上にあつて酸素原子 9 個に配位し、M2 席は鏡映面上にあつて酸素 7 個に配位している。本結晶ではこれらの席への Sr と Pr 原子の入り方に特徴があり、M1 席には Sr と Pr がほぼ同数、M2 席はほぼ Pr 原子のみが入る^[1]。類似化合物の有無を無機結晶構造データベース (ICSD) から調べたところ、 $\text{CaLa}_4(\text{PO}_4)_3\text{O}$ を見出した^[2]。 $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ と $\text{CaLa}_4(\text{PO}_4)_3\text{O}$ の構造を比較すると、M1 席および M2 席へのアルカリ土類および希土類原子の占有の仕方も含めてほぼ同一であった。

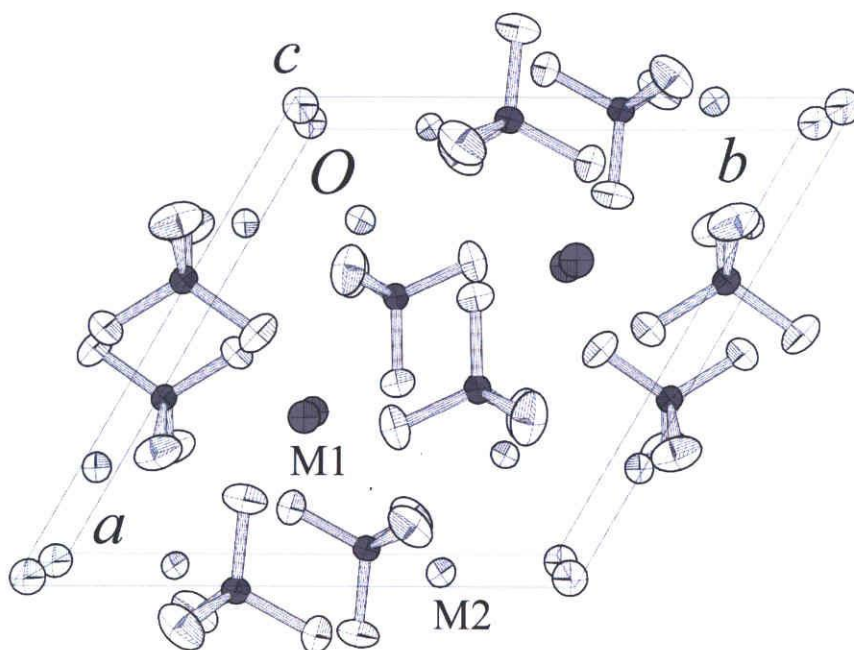


図 4-3

フラックス法で合成されたアパタイト結晶の多くは六方柱状であり、その側面は $\{10\bar{1}0\}$ で囲まれている。実際、NaCl をフラックスとして成長したバリウムリン酸塩素アパタイト、 $\text{Ba}_5(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ 、およびストロンチウムリン酸塩素アパタイト、 $\text{Sr}_5(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ 、では柱の側面は $\{10\bar{1}0\}$ 、柱の先端部は $\{10\bar{1}1\}$ で囲まれていると報告されている^[3]。今回、 SrCl_2 をフラックスとして成長した $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ もやはり六方柱状であり、その側面も $\text{Sr}_5(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ などと同様に $\{10\bar{1}0\}$ であるが、柱状先端部を形成する結晶面は $\text{Sr}_5(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ などと異なり、 $\{10\bar{1}1\}$ を c 軸の周りに 30 度回転した $\{11\bar{2}1\}$ 面であった。これらの晶相の違いを図 4-4 に示す。

NaCl をフラックスとして成長したバリウムおよびストロンチウムリン酸塩素アパタイトはいずれも数ミリメートルの大きさがあり^{[4][5]}。今回我々が合成したケイ酸オキシアパタイトに比べてけた違いに大きい。成長がすすむにつれて柱状晶の先端部の晶相が変化した可能性は否定できないが、それ以外にも、化学組成や合成法に由来する何か本質的な違いが晶相の変化に関与しているように思われた。

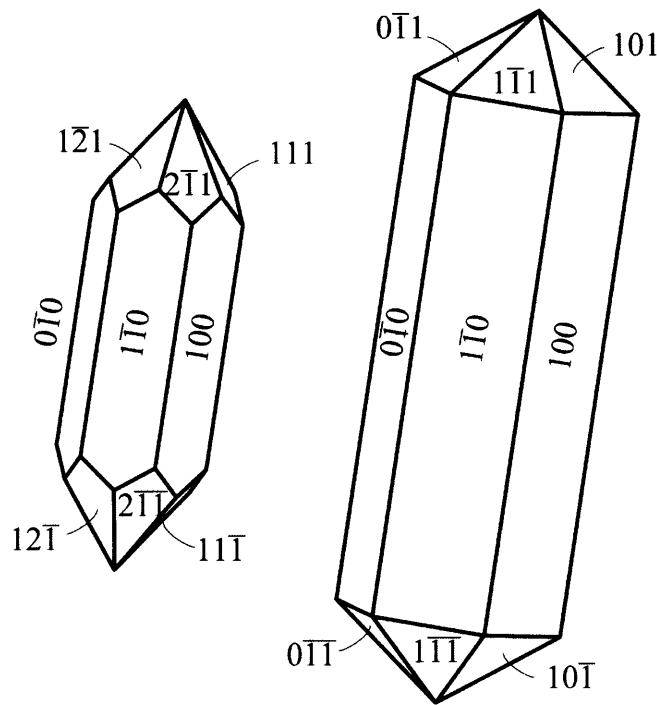


図 4-4

$\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の結晶構造を SiO_4 四面体に注目して c 軸方向から投影したものを図 4-5 に示す。結晶の空間群は $P6_3/m$ で、最も高い対称要素は 6_3 らせん軸である。この 6_3 軸は単位胞の原点 (0) を通る c 軸上にあり、その周りを M2 席にある 6 個の Pr と 12 個の SiO_4 四面体を取り囲む。この領域を A とし、その周りにあつて SiO_4 四面体の存在密度が比較的小さい領域を B とする。結晶中の原子密度の高い面の外側が表面になりやすいので、B 領域の外側面よりは A 領域の外側面が柱状結晶の側面になり易いと考えられる。

一方、柱状結晶の先端部分では、図 4-6 および図 4-7 で示すように、 $\{11\bar{2}1\}$ あるいは $\{10\bar{1}1\}$ に垂直な方向にそつて原子密度の濃淡の差の大きい領域が互層する。すなわちこれらの面が結晶の表面を構成しやすいと推定される。前者が SrCl_2 フラックスから育成されたリン酸塩素アパタイトであり、後者が NaCl フラックスから育成されたリン酸塩素アパタイトである^{[4][5]}。

両者の違いを更に詳しく見てみると、図 4-6 において $(\bar{1}2\bar{1}1)$ に垂直な方向に沿つて、四面体密度の高い領域とゼロに近い領域とのコントラストが明瞭である。一方、図 7 の $(01\bar{1}1)$ に垂直な方向にはそのコントラストがやや弱くなり、界面もデコボコしている。従つて、 $(\bar{1}2\bar{1}1)$ の方が $(01\bar{1}1)$ よりも表面エネルギー密度が小さいと思われる。しかしその差はおそらくわずかなもので、どちらの面が最終的に残るかはフラックス濃度や温度勾配など種々の条件に依存するのであろう。また、四面体型錯イオンの $[\text{SiO}_4]^{4-}$ と $[\text{PO}_4]^{3-}$ との電荷の違いも表面エネルギー密度に影響すると思われる。

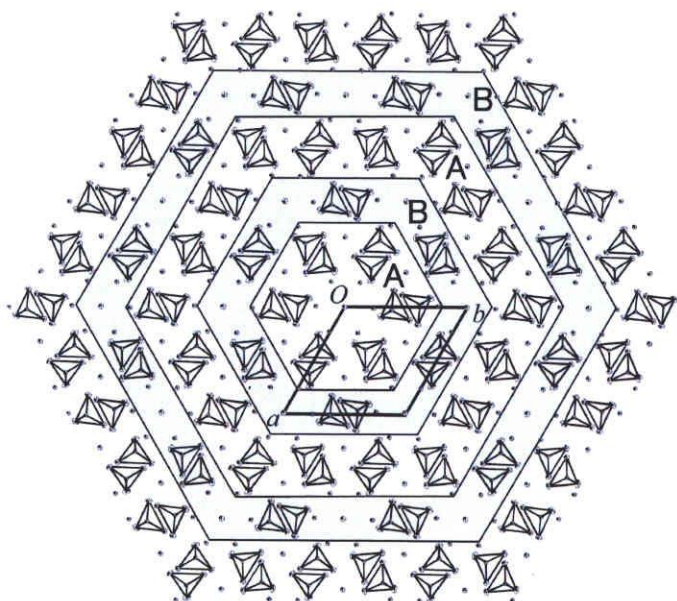


図 4-5

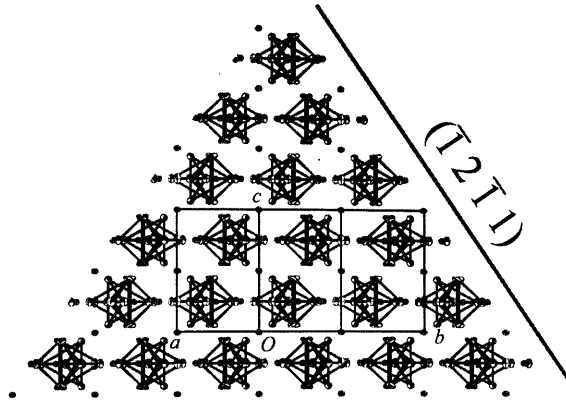


图 4-6

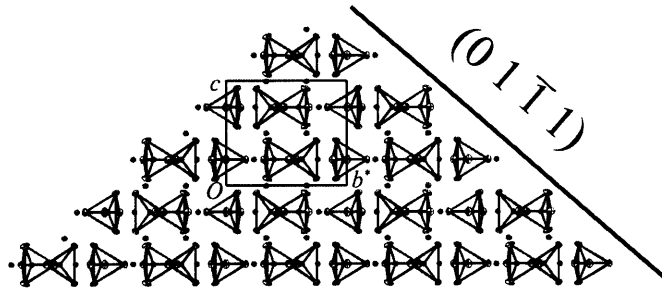


图 4-7

4.4 まとめ

塩化ストロンチウムをフラックスとして用い、 $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 単結晶をフラックス法で合成した。フローティングゾーン法やチョクラルスキー法など、融体から合成する従来のケイ酸オキシアパタイト単結晶の製造法に比べ、 1100°C という大変低い温度で良質の結晶ができることをはじめて示した。希土類ケイ酸オキシアパタイトは近年酸素イオン導電体として種々の応用が期待される物質であり、その低温合成は重要な意味をもつと思われる。また、合成した結晶の晶相は、いままでのフラックス法で合成されたリン酸塩素オキシアパタイトのそれとはやや異なっていた。その差異について構造的観点から考察した。

第 4 章参考文献

- [1] Kinoshita, T., Iwata, T., Bechade, E., Masson, O., Julien, I., Champion, E., Thomas, P., Yoshida, H., Ishizawa, N., & Fukuda, K. (2010). *Solid State Ionics*. **181**, 1024.
- [2] Sakakura, T., Kamoshita, M., Iguchi, H., Wang, J. & Ishizawa, N. (2010). *Acta Crystallogr. E*. **66**, 168.
- [3] Schroeder, L. W. & Mathew, M. (1978). *J. Solid State Chem.* **26**, 383.
- [4] Oishi, S., Michiba, N., Ishizawa, N., Rendon-Angeles, J. C. & Yanagisawa, K. (1999). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 2097.
- [5] Oishi, S., Mitsuya, M., Suzuki, T., Ishizawa, N., Rendon-Angeles, J. C., & Yanagisawa, K. (2001). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1635.

第5章 総括

第2章と第3章では、 $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の2種類の材料について単結晶X線回折法により電子密度分布を求め、電子の挙動を把握することに取り組んだ。構造解析の結果、FeとOで構成する、四面体ならびに八面体の構造はYIGのそれとほぼ同じ結合距離、結合角度であり、構造を維持していることが分かった。一方、Nd、PrともにYよりも原子半径が大きくなることにより、各原子を取り巻く8個のOの結合距離が伸びることが分かった。FeとOで構成する四面体と八面体の構造の変化が小さいことから、 Fe^{3+} イオンの磁気モーメントはYIGの Fe^{3+} イオンの磁気モーメントとほぼ同等と考えられる。従って、希土類原子(Nd、Pr)の磁気モーメントの差異が結晶の磁気モーメントの差異を主に決定していると推定した。

XAO解析の結果から、NdならびにPrのf電子と思われる電子密度の異方性を観測することができた。一方で、ゴーストピークと思われる残差密度がNd、Pr、Fe、Oの各原子に存在しており、定量的な解釈には課題が残った。

電子数解析結果から、NdがPrに置換することにより八面体を構成するFe1の3d電子数が増加し、四面体を構成するFe2の3d電子数は殆ど変化しないことが分かった。Fe1の3d電子数増加は、Ndの5p電子の減少とOの2sと2p電子の減少によるものと推定した。この電子の移動が、O-Fe1-OならびにFe1-O-Fe1の結合角の僅かな変化を引き起したと推定した。このことから、Fe1の5d電子の磁気モーメントが、結晶の磁気モーメントに対し僅かに影響すると推定した。

X線回折法では磁性を直接観測することができないことから、XAO解析では電子相関を考慮することができない。従って、磁気モーメントと電子数との因果関係を明確にすることは困難である。

しかしながら、XAO解析は量子化学に基づいて電子の異方性を解釈することのできる解析手段の一つであり、磁性材料を設計する上で有用な知見を与えるものと考えられる。分光学的な手法などを併用することにより材料開発の課題解決ができるものと思われる。

第4章では $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の自形と構造の関係では、塩化ストロンチウムをフラックスとして用い、 $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 単結晶をフラックス法で合成した。フローティングゾーン法やチョクラルスキー法など、融体から合成する従来のケイ酸オキシapatite単結晶の製造法に比べ、1100°Cという大変低い温度で良質の結晶ができることをはじめ示した。希土類ケイ酸オキシapatiteは近年酸素イオン導電体として種々の応用が期待される物質であり、その低温合成は重要な意味をもつと思われる。また、合成した結晶の晶相は、いままでのフラックス法で合成されたリン酸塩素オキシapatiteのそれとはやや異なっていることを示した。

謝辞

名古屋工業大学に入学して以来、実験、解析及び研究に関わる様々な知識の他、研究者としての在り方や生活面などにおいても細やかな指導をしていただきました指導教官である石澤伸夫先生ならびに田中清明先生に心よりお礼申し上げます。また、本研究に用いた良質な結晶を提供していただいた奥田高士先生（名工大）、高エネルギー物理学研究所での実験にご協力いただいた竹中康之先生（北教大）、本研究を審査していただいた福田功一郎先生（名工大）・安達信泰先生（名工大）、公私ともに助言をいただいた籠宮功先生（名工大）にもお礼を申し上げます。

長い研究生生活の中で、研究室のOBである蒔田良子氏、舟橋司朗氏、現メンバーである坂倉輝俊氏をはじめとする皆様には公私共にお世話になり、まことに感謝いたします。

最後に、長きにわたり学生生活を支え、理解していただいた家族に深くお礼申し上げます。