

未知物質の探索に関する研究

2001

無機材質研究所研究報告書第118号

目 次

要旨

1. 研究の概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究の概要	1
1.3 研究グループの構成員	3
1.4 研究会	3
1.5 執筆担当	3
2. 電子状態の研究による物質の構造予測に関する研究	4
2.1 はじめに	4
2.2 計算方法	4
2.3 計算結果	4
2.4 まとめ	7
3. 電子状態の研究による物質の物性予測に関する研究	13
3.1 はじめに	13
3.2 磁性半導体 EuSe の束縛励起子磁気ポーラロンとルミネセンスに関する研究	13
3.3 EuSe に於ける自己局在磁気ポーラロンの可能性に関する研究	14
3.4 Eu 過剰 EuSe での高密度伝導電子状態の異常な振舞いと磁性に関する研究	16
3.5 磁化の熱揺らぎを考慮した希薄磁性半導体中の束縛磁気ポーラロンの研究	17
3.6 おわりに	19
4. 固体内結合理論の構築に関する研究	20
4.1 はじめに	21
4.2 強束縛モデルに関するプログラム開発	21
4.3 LiV_2O_4 の電子構造	22
4.4 梯子型超伝導体	24
4.5 内殻 XPS の電子エネルギー損失構造の解析	24
4.6 謝辞	25
5. 新しい無機イオン交換体のデザインおよび創製の研究	27
5.1 はじめに	27
5.2 新化合物 $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ の合成とイオン交換特性	27
5.3 化合物 $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の合成とイオン交換特性	31
5.4 その他の新化合物	33
5.5 まとめと今後の展望	33
6. 新しい酸化物イオン伝導体のデザインおよび創製に関する研究	35
6.1 はじめに	35
6.2 実験方法	36

6. 3	結果と検討	36
6. 4	結論	40
7.	ホモロガス化合物の結晶構造と新物質探索	42
7. 1	ホモロガス化合物の結晶構造	42
7. 2	新物質探索	43
8.	新しい無機/有機複合体のデザインおよび創製の研究	46
8. 1	はじめに	46
8. 2	ナノシート状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体に関する研究	46
8. 3	層状ケイ酸塩/クマリン複合体に関する研究	48
9.	結晶構造の解析・評価による物質データの体系化に関する研究	50
9. 1	はじめに	50
9. 2	Mn についての研究	50
9. 3	Fe についての研究	50
9. 4	Co についての研究	52
9. 5	Ni についての研究	54
10.	ネットワークを利用した物質データ流通手法に関する研究	58
10. 1	はじめに	58
10. 2	所内ネットワークの更新	58
10. 3	省際ネットワークへの接続	60
10. 4	セキュリティ対策	60
10. 5	金属材料技術研究所とのネットワークの統合	60
10. 6	将来の展望と今後の課題	61
11.	残された問題と将来展望	62
12.	研究成果	64
12. 1	発表論文	64
12. 2	特許出願	67
12. 3	受賞・表彰	67

Abstract

This report describes the results of research activities of the Center for Creating New Materials in the second research period from 1996 to 2001. This center was intended for search, creation and estimation of physical property of mainly new materials by experimental and theoretical methods. Moreover, data collection useful for creating new materials was also one of the main purposes of our center.

Chapter 2 reports the results studied on electronic structures of various compounds, such as metals, transition metal carbides, transition metal nitrates etc. For these calculation, norm - conserving pseudopotential data were used and new data were added in this database.

Chapter 3 reports the results of theoretical study on physical properties of magnetic semiconductors and diluted magnetic semiconductors. For example, luminescence in EuSe and EuTe was explained by using a new magnetic polaron model. Temperature dependence of its spectrum width was also explained theoretically.

Chapter 4 reports the results studied on electronic structures and properties of various compounds, such as LiV_2O_4 , $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, SrTiO_3 etc. These studies also report new calculation programs

and methods developed for these materials.

Chapter 5 reports the results studied on design and creation of new inorganic anion exchangers, such as $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$, $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, etc. These studies report their synthesis, structure, ion exchange reaction etc.

Chapter 6 reports the results studied on design and creation of new oxide ion conductors, such as $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5$ system ($\text{M}=\text{V}, \text{P}$). These studies report their synthesis, structure, phase, conductive property, etc.

Chapter 7 reports the results studied on the structure of some of the homologous series compounds, $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ and a new compound, $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{MgO}_{22}$.

Chapter 8 reports the results studied on design and creation of new inorganic / organic compounds such as polysilicate / organic ammonium composites and phyllosilicate / coumarin composites. These studies report their synthesis, structure, chemical and physical properties, etc.

Chapter 9 reports the results studied on construction of database. These studies report crystal chemistry of silicate compounds containing Me, Fe, Co, Ni.

Chapter 10 reports construction, operation, and management of a network system of our institute.

第1章 研究の概要及び構成

1.1 はじめに

未知物質探索センターは化学結合、反応理論の新たな構築、及び、既知化合物のデータの体系化をはかり、系統的に未知物質の物性予測、及、探索、創性を行うことを目的として平成2年6月に発足し、平成8年3月に上記研究を終了した。

そして同年4月から平成13年3月までの5カ年計画で未知物質探索センターの第二期研究がスタートした。第二期では理論的及実験的手法による未知物質の探索を研究の目標にかかげた。

この目的にそった研究を進めるために、理論、合成、データベースの三つの分野でそれぞれのテーマを設定した。理論分野のテーマは「固体内結合状態の解明、構造予測、及、物性予測に関する理論的研究」、合成分野のテーマは「未知物質創性のデザイン及合成に関する研究」、データベース分野のテーマは「物質データの体系化に関する研究」である。

1.2 研究の概要

第2、3、4章は理論分野、第5、6、7、8章は合成分野、第9、10章はデータベース分野のテーマである。

第2章では、「電子状態の研究による物質の構造予測に関する研究」について記してある。この研究では、理論的立場からの未知物質の探索（物質設計）を最終目標とし研究を進めている。ノルム保存擬ポテンシャルデータベースNCPS2K（最新版）を用いて、第一原理分子動力学計算を行ない、バルク、表面等、様々な系の安定構造や電子状態（バンド構造、電荷密度分布、仕事関数等）を求めた。さらに具体的に記すと、(1)Ga, In, Tlの高圧構造における電子状態の計算。(2)遷移金属炭化(001)表面の構造最適化とその電子状態の計算。(3)遷移金属窒化物(001)表面の構造最適化とその電子状態の計算、及び前述の炭化物表面系との比較。(4)ノルム保存擬ポテンシャルデータベースの更新(NCPS95→NCPS97→NCPS2K)。(5)第一原理分子動力学計算プログラムの並列化、高速化。(6)ウェブページによる研究成果、情報の公開、などを行った。

第3章では、電子状態の研究による物質の物性予測に関する研究の一環として「磁性半導体及び希薄磁性

半導体の物性に関する理論的研究」について記してある。この研究では、磁性半導体中のキャリアーと局在スピンの相互作用に依って生ずる現象の理論的解明と機能探索を目的とした。3.2節では、磁性半導体Euカルコゲナイドの光吸収後に観測される発光が、大きな格子緩和を伴った光誘起局在磁気ポーラロンモデルにより定性的及び定量的にも理解可能な事が示されている。3.3節ではEuSeでの自己局在磁気ポーラロンの存在の可能性が、また3.4節では、EuSeに於ける低温での非金属－金属転移に高密度自己磁気ポーラロンの存在が大きな役割を担っている事を明確にした。一方、希薄磁性半導体に関しては、3.5節でこの系に重要な局在スピンの熱揺動の効果を取り入れた束縛磁気ポーラロンの新しい計算方法を提案し、実験結果の解析及び高温でのガウス近似との比較をとうして、計算方法の妥当性及び熱揺動の効果の重要性を示した。

第4章では固体内結合理論の構築に関する研究の一環として、遷移金属酸化物を主な対象として、「第一原理電子構造計算手法に基づく固体内結合理論に関する研究」について記してある。5年間で扱った物質は、f電子が存在しないにも関わらず重い電子系と似た性質を示すスピネル型酸化物 LiV_2O_4 、2次元 CuO_2 面を有しないが擬一次元的構造（鎖と梯子）を持つ新しい種類の超伝導物質 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ 、MBEで単相合成が可能な物質で2枚の CuO_2 面間の距離が可変な高温超伝導体関連物質 Pb-32n2 、典型的なペロブスカイト型化合物の SrTiO_3 、 BaTiO_3 等である。これらの物質の電子構造を第一原理的手法を用いて計算し、その物理的性質を解析した。解析に必要なプログラムは随時作成した。例えば、強束縛モデルに関するプログラムやフェルミ速度やホール係数を求めるプログラムを構築した。

第5章では、「新しい無機イオン交換体のデザイン及創製に関する研究」について記してある。この研究では陰イオン、特にハロゲンイオンに対して交換能を持つ無機イオン交換体の創製とその反応性を明らかにすることを目的とした。5.2節で化合物 $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ の合成、構造、各種条件下でのイオン交換反応、反応機構等について述べられている。そこでは $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ がハロゲンイオン、特に塩化物イオンやヨウ化物イオ

ンに対して優れたイオン交換体であること、また交換体としてだけでなくイオンの固定化体としても優れていることを示した。又、この特性を放射性ヨウ素 I-129 の除去及固定化に利用出来る事を示した。5.3節で化合物 $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の合成、各種条件下でのイオン交換反応、反応機構等について述べられている。ここではこの化合物がハロゲンイオン特に沸化物、塩化物及ヨウ化物イオンに対して優れたイオン交換体であることを明らかにした。反応生成物は鉛を含まないので環境にやさしく、資源の再利用を考慮に入れた非放射性元素の除去に適している。

第6章では「新しい酸化物イオン伝導体のデザイン及創製に関する研究」について記してある。具体的には $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5$ 系 ($\text{M}=\text{V}, \text{P}$) について研究した。この系では、従来報告されてきた、 M_2O_5 が15モル%付近の相は、組成、結晶系および格子定数に矛盾が見られた。本研究では、まず、単一相を構成する組成の検討を行い、その結果、V と P の両化合物ともに14.815モル% M_2O_5 の組成、すなわち $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ であり、共に同形の化合物であると結論された。両化合物ともに約950°Cで一致溶解するので、単結晶を育成し、それを四軸X線回折計で検討した結果、結晶系は三斜晶系に属し、単位胞は擬面心立方晶を副格子とする超格子を形成していることが判明した。電子顕微鏡による結晶構造像からその構造の概略を求めた。 $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ はまた、酸化物イオンの良伝導体であることも確認された。しかし、特定の温度で、伝導度とイオンの輸率ともに、V の化合物のほうがP の化合物よりも高い値を示した。さらに、V と P の両化合物は完全固溶体を形成し、それら固溶体も酸化物イオンの良伝導体である事を明らかにした。

第7章の研究に於いては、「新しい多元系酸化物のデザインおよび創製の研究」の一環として、ホモロガス化合物 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ (m : 自然数) の変調構造についてと $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-BO}(\text{B:Mg,Zn})$ で発見された新物質 X1相について記してある。ホモロガス化合物 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ は、二種類の層のうち $(\text{Zn,M})\text{O}$ 層において特異な三角波状の原子の配列が観察されていたが、どのような原因でそのような配列がおきるのかが不明であった。そこで $(\text{Zn,M})\text{O}$ 層の構成イオン M を置換することにより変調の変化を調べて、その変化が構成イオン M のイオン半径に依存することを明らかにした。またその変調を含めた結晶構造は4次元空間群で記述できると、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-BO}(\text{B:Mg,Zn})$ で発見された新物質 X1相の理想組成は、 $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{MgO}_{22}$ であること、この化合物

の結晶構造は、パイロクロア $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型の類似構造であることを明らかにした。さらに $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$ 系にも同型とみられる化合物が得られた。

第8章では「新しい無機/有機複合体のデザイン及創製」について記している。8.2節では、有機ケイ素化合物、シリカゾル及無機塩を出発原料として、ナノシート状の「ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体」を合成し、熱重量分析、XRD パターン及びアルコール処理前後の複合体の変化等をもとにその構造を考察した結果について記してある。複合体中には、アルキルアンモニウム側鎖を持つ「ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体」とある程度の規則性を持った有機ケイ素化合物の重合層が存在して、さらに、重合層が複合体の両側に存在し、ナノシート状の「ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体」の全体の構造を形成している構造モデルを提案した。この新しい構造モデルは従来にない新しい概念で捉えなければ説明できない全く新しい構造であり、この構造をうまく利用すると応用面での可能性も大きく広がるであろう。

また、8.3節では、クマリン骨格を持つ有機ケイ素化合物を用いて層状ケイ酸塩/クマリン複合体の合成を試み、蛍光特性を示す複合体を得た結果について記してある。複合体の蛍光特性は色素単体とは異なり、複合化により機能が多様化出来る可能性を示唆した。

第9章においては、物質データの体系化に関する研究の一環として、「結晶構造の解析・評価による物質データの体系化に関する研究」について記している。原子に固有の性質として、イオン半径と電気陰性度とを選び、これらが物差しとして使用できるよう、精密化をはかることを目的として、 Mn,Fe,Co,Ni などを含有する珪酸塩を主な例として、結晶構造データの解析・評価をすすめ、 Mn,Fe,Co,Ni が結晶場の強さにより、それぞれ複数種の電子状態をとることを明らかにした。

Si-O 距離に基づく電気陰性度の測定は、これまで Sc, Ti, V, Cr など d 電子の少ない原子、あるいは Zn, Ga, In など d 軌道の満たされた原子について系統的に試みられてきた。この方法は Mn,Fe,Co,Ni などに対しても、電気陰性度の結晶場依存性を明らかにするうえで、有効な手法であることが明らかとなった。また、得られた結果から、広い圧力条件下で単一相とされていた化合物が、 Mn,Fe,Co,Ni の状態変化を反映して同形相転移を引き起こしていることを明らかにするか、あるいは予測した。

第10章に於いては、ネットワークの運用・管理に関しては、ネットワーク利用の増大に対応するために、

所内ネットワークを更新した。新ネットワークは、ギガビットスイッチを中心としたスター型の構成をとっており、各建屋間には、1Gbpsの帯域を確保するとともに、障害の発生に備えて冗長性を持たせてある。对外接続に関しては、接続先を省際ネットワークに変更するとともに、ファイアウォールの増強等セキュリティを強化した。また、2001年4月に予定される統合に備えて、金属材料技術研究所との間を、ギガビットイーサネットによって直接接続した。

1.3 研究グループの構成員

総合研究官

小玉 博志（平成8年4月～平成13年3月）

主任研究官

大橋 晴夫（平成8年4月～平成13年3月）

梅原 雅（平成8年4月～平成13年3月）

渡辺 昭輝（平成8年4月～平成12年3月）

赤羽 隆史（平成10年4月～平成13年3月）

小林 一昭（平成8年4月～平成13年3月）

新井 正男（平成8年4月～平成13年3月）

中村真佐樹（平成8年4月～平成13年3月）

研究員

藤井 和子（平成12年4月～平成13年3月）

客員研究官

大阪 俊明（平成8年4月～平成12年3月）

金田 保則（平成8年4月～平成13年3月）

嶋田 志郎（平成8年4月～平成13年3月）

山本 一雄（平成12年4月～平成13年3月）

1.4 研究会

未知物質探索研究会

第2回 平成11年8月2日「未知物質探索の最近の研究について」

第2回 平成12年7月14日「未知物質探索センター計算部門の最近の展開、他」

1.5 執筆担当

第1章：小玉 博志

第2章：小林 一昭

第3章：梅原 雅捷

第4章：新井 正男

第5章：小玉 博志

第6章：渡辺 昭輝

第7章：中村真佐樹

第8章：藤井 和子

第9章：大橋 晴夫

第10章：赤羽 隆史

第11章：小玉 博志

第2章 電子状態の研究による物質の構造予測に関する研究

2.1 はじめに

筆者は、1991年4月に未知物質探索センターに所属して以来、一貫して第一原理電子状態計算手法を用いて、物質（固体、表面、界面等）の安定構造とその電子状態を求める研究を行ってきた。

最終的な目標は、理論的な未知物質の探索である。しかし現実問題として、真の意味での第一原理計算による未知物質の探索は、内外を含めていまだ達成されているとは言えないのが現状である（部分的、限定的な成果は存在する）。

筆者は、この5年間でその目標へ一歩でも近づくべく研究を遂行し、本研究報告書でその内容と成果及び問題点について述べるつもりである。

2.2 計算方法

基本的な計算方法（第一原理分子動力学法+擬ポテンシャル）に関しては、前回の報告（“未知物質の探索に関する研究（第1報）”，無機材質研究所研究報告書第92号，5頁の2.2節“計算方法”）と同じである。

今回(1996～2000年度)，計算方法に関して新たに試みたこととして以下の事柄が挙げられる。

- (1) 遷移金属 (d 電子) の計算に対応するための本格的な改良
- (2) f 電子を価電子とする系を扱えるための改良
- (3) 仕事関数, 双極子モーメントの計算の導入 (表面系)
- (4) 磁性問題への本格的対応
- (5) GGA の導入 (現在テスト中)
- (6) スピン軌道相互作用へのアプローチ (事実上頓座)
- (7) 有限温度計算へのアプローチ (調査, 検討中)

次節 (計算結果) から、上記をも踏まえて説明を行なっていく (注: 紙数の関係で、全ての事柄については言及していない)。

2.3 計算結果

2.3.1 Ga, In, Tl の高圧構造における電子状態

Ga, In, Tl は、Al と同じ 3 族に属する元素で、特徴として浅い内殻 d 電子を持っている (Al には内殻 d 電子はない)。Ga, In, Tl に常圧の状態から圧力を加えていくと、この浅い内殻 d 軌道と、すぐ上の価電子 s 軌道がだんだんと接近していく。そしてある圧力のところで

内殻 d 軌道と価電子 s 軌道が接触し、更に高圧にすると混ざり合っていく。

擬ポテンシャル+平面波基底を用いた第一原理分子動力学計算手法を使って、圧力による、内殻 d 軌道、価電子 s 軌道の挙動の変化についての計算を試みた。Ga は、浅い内殻 3d 軌道があり、その上に価電子 4s 軌道がある。同様にして、In には内殻 4d 軌道、価電子 5s 軌道、Tl には内殻 5d 軌道、価電子 6s 軌道がそれぞれある。計算の結果、内殻 d 軌道と価電子 s 軌道が接触する転移圧は、それぞれ、79GPa, 120GPa, 10GPa, であった^{1,2)}。

更に、Ga に関しては、内殻 3d 軌道を考慮した擬ポテンシャルと、考慮しない擬ポテンシャルを用意し、内殻 d 軌道と価電子 s 軌道の重なりが、構造相転移³⁾の原因となり得るか調べた。計算の結果、3d 軌道を考慮しない擬ポテンシャル (この場合計算では、内殻 d 軌道と価電子 s 軌道の重なりは起こらない) を使用しても、構造相転移が起こることを確認した。これは構造相転移は、内殻 d 軌道と価電子 s 軌道の重なりが直接的原因でないことを示している。事実として、内殻 d 軌道と価電子 s 軌道が接触するエネルギー位置は、フェルミ面よりずっと下で起こり、これが構造相転移に何らかの寄与をすることはほとんどあり得ない。

J. S. Tse 先生の指摘⁴⁾から、s-d 混成からくる寄与についても検討したが、FLAPW法 (Wien97コード、詳細は参考文献2参照) の計算から、その寄与もほとんどないことが判明した。

尚、Ga に関しては、無機材研の新井 (全電子手法による計算)、竹村 (高圧実験) 両氏との共同研究²⁾である。

2.3.2 遷移金属炭化物表面の計算

遷移金属炭化物は、非常に硬く、融点も高い材料として有名である。また最近、冷陰極材料としても注目されている。また、遷移金属炭化物の電気的性質は純然たる金属である。

岩塩構造を持つ遷移金属炭化物において、その (001) 理想表面は無極性面となっている。一般に、岩塩構造の (001) 無極性面においては、陽イオン (遷移金属原子が相当) と陰イオン (炭素が相当) がランプリング

を起こす。これまでの理論計算^{5,6,7,8)}では、遷移金属炭化物(001)表面最外層の原子がランプリングを起こす場合、いずれの原子が真空側に変位し、いずれの原子が基板側に変位するかについて決着をみていなかった。

加えて、これまでの計算は、その精度や計算方法に不十分な点があった。例えば、構造最適化が行なわれていなかったり(または不十分)、計算が経験的な手法によるもので精度に問題があったりした。そこで、第一原理分子動力学手法を用いて、遷移金属炭化物(001)表面の構造最適化とその電子状態を求める計算を試みた⁹⁾。

扱った系は、TiC, NbC, ZrC, HfC, TaC の5つである。これらのバルク及び(001)表面の計算を行なった。まずバルクにおいて、平衡格子定数と体積弾性率を求めた(表2.1参照)。計算による結果は実験値と良い一致を示している。このバルクの結果を元にして、(001)表面の構造最適化を行なった。表面の計算においては、スーパーセル+スラブ近似を用い、スラブ層は9層とし、それと同じ厚さの真空層を想定したスーパーセルを考えた。セルの大きさは 1×1 で、スーパーセル内のスラブは遷移金属原子9個、炭素原子9個(合計で18個)からなる。

スラブ層の厚さ(面間距離)はバルクの計算で求めた平衡格子定数を用い、理想表面を構造最適化の出発構造とした。但し、 1×1 構造なので、表面に垂直な方向のみ原子が動くことができ、表面に水平な方向へは、セルのサイズの制限(周期的境界条件による)から動くことはできない。しかし、ランプリングによる構造の変化は表面に垂直方向の変化のみに着目すればよいので、計算結果にこの制限は影響を与えない。

このランプリング構造で問題となっているのは、前述の通り(001)表面最外層で遷移金属と炭素のいずれの原子が真空側に変位し、いずれの原子が基板側に変位しているかである。計算の結果、今回扱った全ての系で、炭素原子が真空側に変位し、遷移金属原子(Ti, Nb, Zr, Hf, Ta)は基板側に変位した。この結果は、(FP) LMTO 法による理論計算結果^{5,6)}と定性的に一致する。変位に関しての結果は表2.2を参照されたい。表2.2で、 ϵ , $\Delta\epsilon$ の定義は参考文献9, r_1 , r_2 の定義は参考文献10を参照されたい。結果は、LEED, MEIS 等の実験結果^{11,12,13,14)}と定性的に合っている。特に LEED¹⁴⁾によるものとは定量的にも良く一致している。また、理想表面、構造最適化表面全ての場合で、表面電子状態は金属的であった。

更に、(001)理想表面、構造最適化表面における仕

事関数(結果は表2.3を参照)と双極子モーメントを求めた。理想表面と構造最適化した表面での仕事関数の値の変化をみると、扱った系全てについて、構造最適化した表面での仕事関数の値の方が大きくなった。当初、この原因として構造最適化による真空側への電子の再分布が原因と考えたが、次の節で扱う遷移金属窒化物表面の計算結果から、電子の再分布だけでは説明が不十分であることが判明した。これに関しての説明は次の節で行なう。

2.3.3 遷移金属窒化物表面の計算

遷移金属炭化物と同様に遷移金属窒化物も超硬材料、高融点材料として有用で、表面系においても、炭化物表面と同じく冷陰極材料の有力な候補として注目されている。また陰イオン部分を、炭素から窒素に変えてみて、物性がどのように変わるかについても興味があり、遷移金属窒化物表面系の計算を試みた¹⁰⁾。

扱った系は、TiN, NbN, ZrN, TaN, HfN の5つである。遷移金属炭化物と同じく、(001)表面系の 1×1 構造について、構造最適化とその電子状態を第一原理分子動力学手法を用いて行った。構造は、炭化物と同じく全て岩塩構造として計算を行った。このため、窒化物表面系の計算条件は、基本的に炭化物表面の場合と同じである。

バルクにおける、平衡格子定数と体積弾性率の値は表2.1にある。表面系の構造最適化計算(含む電子状態計算)の結果以下のことが判明した。

- (1) 表面最外層の原子の変位は、窒素原子が真空側に変位し、遷移金属原子が基板側に変位した。この傾向は遷移金属炭化物表面の場合と定性的に同じである。変位の値は表2.2参照。
- (2) 変位の大きさは、全ての場合で遷移金属炭化物表面の場合より大きかった(表2.2参照)。
- (3) バルク、表面系とも電子状態は金属的であった。
- (4) 仕事関数の値は、理想表面、構造最適化表面において、TiN の場合を除いて、構造最適化表面での値の方が小さくなった。この結果は、先の遷移金属炭化物表面の結果(理想表面での値が小さくなる)と異なる。表2.3参照。

(1), (3) に関しては定性的に遷移金属炭化物表面の場合と一致をみるが、(2), (4) は遷移金属炭化物表面での場合と異なる結果を与えている。(2)の結果は、価電子数が4から5となり、また窒素の電気陰性度の方

が炭素より大きいことにより陰イオン性が増し、イオンとしての大きさが炭素より大きくなる。これによりランプリングの度合いが強くなるのが原因である。(4)の結果は、理想表面⇔構造最適化表面での電子の電荷密度の真空側への再分布だけでは、仕事関数の変化を説明できないことを示している。

(4)に関して、電子の電荷密度以外に、原子の核の部分（イオン芯：正電荷）からの寄与を考慮するため、表面の双極子モーメントの計算を行なった。双極子モーメントは、スーパーセル+スラブモデルにおいて、スラブ層の中心から真空層の中心までの積分から求める。求めた結果は、表2.4参照。尚、双極子モーメントの値は、その絶対値には意味がなく、相対的な関係(数値変化)にのみ意味がある。

双極子モーメントの計算結果から、遷移金属炭化物表面での値は、求めた全ての系で、理想表面より構造最適化表面の方が小さくなった（値が負の値であることを注意）。これに対し、遷移金属窒化物では、TiNでは、構造最適化表面の値が小さくなるが、それ以外の系では、大きくなることが判明した。

これは、TiN 以外の遷移金属窒化物表面では、電子の電荷密度（負電荷）の再分布より、イオン芯（正電荷：窒素）の位置の真空側への変位による寄与がより大きいことを示している。そして、このイオン芯による寄与は、仕事関数をより小さくさせるように働く。

以上の結果から、理想表面⇔構造最適化表面の仕事関数の変化を議論するためには、電子の電荷密度だけでなく、イオン芯からの寄与も重要であり、これを無視する訳にはいかないことが判明した。

2. 3. 4 共同研究によるもの

神奈川工科大学の山本氏との共同研究により、以下の系の計算が行なわれた。

- (1) BN/C 界面系の第一原理分子動力学計算¹⁵⁾
- (2) TaB₂, HfB₂, WB₂ (遷移金属ホウ化物) 表面系の第一原理分子動力学計算^{16,17)}

2. 3. 5 ノルム保存擬ポテンシャルデータベース (NCPS97, NCPS2K) の構築

ノルム保存擬ポテンシャル(ノルム保存型とも言う)データベース NCPS95を1997年度に NCPS97に更新(バージョンアップ¹⁸⁾)し、更に2000年度に NCPS2K に更新した。これにより、約70余りの元素の擬ポテンシャルが用意できたこととなる。

本擬ポテンシャルの作成開始から既に5年以上経ち、

擬ポテンシャルの配布も当初はフロッピーだったものが途中から CD-R による配布となり、更に日本語版は自動インストーラーが添付されるまでとなっている。更に、NCPS2K では希ガスのポテンシャルも加えたため、現時点で希土類元素などの重元素を除けば周期表のほぼ全ての元素の擬ポテンシャルを用意できたことになる。

既に前回の未知探報告書に NCPS95の成果として、NCPS95に収録された様々な元素とその化合物のバンド構造図集を添付したが、今回も引き続き、NCPS97, NCPS2K において新たに加わった元素を中心に、46個に及ぶバンド構造図を本文末に添付する。紙数の関係で、図は大変小さなものに圧縮されて表示されている。後述の筆者ウェブサイト上にあるページ、<http://aml.nims.go.jp/staff/kobayak/Table/table.html> で通常の大きさのバンド構造図を閲覧することが可能である。必要ならば適宜そちらを参照して欲しい。

2. 3. 6 第一原理分子動力学プログラムの並列化

1995年から、第一原理分子動力学プログラムの並列化へのアプローチを開始した。この年から東京大学物性研究所の共同利用スーパーコンピューターシステム（富士通 VPP500：分散メモリー型ベクトル並列スーパーコンピューター）が利用可能となり、まず手始めにこのマシン上でのプログラムの並列化に着手した。

(VPP500での並列化)

VPP でのプログラムの並列化は、並列化を指示する注釈行をプログラム中に挿入することによって行なわれる。指示が注釈行を使う形となっているため、既存のプログラムをそのまま並列化対応させることが可能で、かつ並列化したプログラムは、スカラー計算機上でも動かせるようにすることも可能である。筆者の第一原理分子動力学計算プログラムも、VPP 用に並列化(k 点並列、バンド並列)され、既存のスカラーマシンでも従来通り動かすことができるようになっている。並列化効率としては、k 点並列で、6 倍/8 PE 並列、バンド並列で、4～5 倍/8 PE であった。問題は、並列化指示行形式が、VPP 独自のもののため、VPP 以外の並列マシンでは、この並列化プログラムを並列動作させることができない(富士通の AP シリーズは除く)ことである。

(SX 4 での並列化)

更に、日本電気の共有メモリー型ベクトル並列スーパーコンピューター SX 4 上で、第一原理分子動力学プログラムの並列化を行なった。これも VPP と同じく、

並列化は、並列化指示行を注釈行としてプログラム中に挿入する形式で行なわれる。尚、本研究は、原研との共同研究であり、並列化に関しては原研（現在、㈱日本電気）の渡部氏の多大な支援を頂いた。並列化は、k 点並列のみで、効率はチューンアップが十分ではないので、VPP ほど良好ではない¹⁹⁾。また、VPP と同じく、並列化の指示形式は SX 独自のもので、他の並列計算機では並列動作しない。

（OpenMP による並列化）

OpenMP は SMP (Symmetric Multi Processing) マシン上で並列化を実現する共通仕様で、並列化は V P P, S X と同じく、並列化指示行を注釈行としてプログラム中に挿入することによって実現される。なお SMP マシンとは、(厳密ではないが)共有メモリ型のマシンのことである。

具体的な並列化作業は、DEC (現 COMPAQ) 及び、SGI (シリコングラフィックス) の SE、技術者の協力と支援のもとに行なわれた (計算機導入のためのベンチマークテストの一貫として行なわれた)。

OpenMP の強みは、上記 VPP, SX での並列化が独自仕様だったのに対し、OpenMP は SMP マシン (共有メモリ型マシン) 共通の仕様になっていることである。これにより OpenMP によって並列化されたプログラムは、原則として OpenMP が動くマシン上ならいつでも並列動作可能である (勿論、従来のスカラマシン上でも問題なく動かせるようにすることも可能)。現在、OpenMP によって並列化された第一原理分子動力学プログラム (k 点並列) が、COMPAQ の AlphaServer GS140 上で並列動作可能であることを確認している。

2. 3. 7 研究成果のウェブページによる公開

1996年5月末に、筆者は無機材研ウェブサイト下、ノルム保存擬ポテンシャルデータベース (NCPS95: 当時) の広報と筆者研究成果及び、筆者の研究に関わる (主にバンド計算関連) 情報を掲載したウェブページを立ち上げた。同年7月8日にはアクセスカウンターを設置し、現在 (2001年1月16日の段階) アクセス数は3万を越え、非常に充実したサイトとして運営が続いている。

本ウェブページの第一の目的は、NCPS95 (後に97, 2 K へと発展) 関連の広報及び保守情報を NCPS95 (97, 2 K) ユーザーに知らせることである。更に、バンド計算関連の様々な情報を蓄積し、広く内外に公開している。バンド計算関連情報としては、“バンド計算関連重要論文”、“バンド計算関連新着論文”、“これまでバン

ド計算された物質関連論文の情報”、“内外のバンド計算関連研究者のマップ (リンク集)”、“バンド計算の歴史” 等がある。また、全部ではないが日本語ページにほぼ相当する英語によるページも用意してある。

また具体的なバンド計算プログラム (筆者が手掛けた第一原理分子動力学プログラム: 一部筆者以外によるルーチンも含む [許諾済みのもののみ]) の公開とその解説、並列化の手順・方法に関する情報も公開している。

本ウェブサイトの第二の目的として、これらのバンド計算関連情報を踏まえて、バンド計算を中心とした学術情報の“ポータルサイト”を目指すことである。この目的も着々と進行しつつあり、今後が期待される。

尚、当該サイトのアドレスは、

<http://www.nirim.go.jp/~kobayak/>

であるが、2001年4月の独立行政法人化に伴いアドレスが変更となる予定で、遅くとも2001年10月以降は、上記アドレスは無効となる。

新 ア ド レ ス は、<http://aml.nims.go.jp/staff/kobayak/> である。

2. 4 まとめ

前回報告書及び、今回上記に挙げたようにバルク (含む高圧条件下)、表面、界面などの様々な系の計算を行なった。しかしいまだ物質の設計や、未知物質の探索という究極の目標にはほど遠い。但し、この問題は、ここだけではなく、広く内外で共通の問題であり、確かに新物質探索に向けたアプローチ^{20,21)}がなされていて、限定的な成功を納めた例も存在するが、全くゼロからの第一原理理論による物質設計は現在でも遠い夢と言わざるを得ない。

新世紀を向かえ、理論計算による新 (未知) 物質探索、物質設計が到達すべき、或いは挑戦すべき最重要テーマであることは疑いないと言える。

また、計画として予定していながら、未だ達成できていない事柄 (有限温度問題やスピン軌道相互作用へのアプローチ) も存在する。これは、当初の予想以上に、問題が難しく、現在の筆者の力量では容易に解決をみない問題であることが判明したためである。筆者としては、これらへの挑戦を諦めた訳ではなく、将来の課題として位置付け、今後も問題解決へ向けた試みを続ける予定である。

謝 辞

ノルム保存擬ポテンシャル作成プログラムは、JRCAT

Table 2.1: Calculated bulk properties

Bulk	Present [\AA][GPa]	Exp. ²²⁾ [\AA]	Dev. [%]
TiB	4.50 186		
TiC	4.33 262	4.33	0.0
TiN	4.25 282	4.238 ²³⁾ 288 ²⁴⁾	+0.2
TiO	4.27 238	4.177 ²⁵⁾	+2.2
TiF	4.58 103		
TaC	4.46 342	4.46	0.0
HfC	4.59 258	4.64	1.1
NbC	4.48 312	4.47	+0.2
ZrC	4.66 239	4.70	0.9
TaN	4.42 341		
HfN	4.49 300	4.53	0.9
NbN	4.43 334	4.391 ²⁶⁾	+0.9
ZrN	4.57 260	4.58	0.2

Calculated bulk properties (equilibrium lattice constants[\AA], bulk moduli[GPa]) and deviation of the present work and experiment²²⁾ for the lattice constant [%]. The 'pc' and 'np' indicate that the partial core correction is considered and not considered, respectively.

Table 2.3: Calculated work function

	Relaxed	Unrelaxed	Theory	Exp.
TiB		4.93		
TiC	4.62	4.19	4.7 ⁷⁾	3.8 ²⁸⁾
TiN	3.25	3.03		2.92 ²⁹⁾
TiO		3.27		
TiF		3.35		
TaC	4.16	3.85	4.24(3.86) ⁶⁾	4.3 ³⁰⁾
TaN	3.45	3.79		4.0 ²⁹⁾
HfC	4.28	3.86		4.5 ³⁰⁾
HfN	2.79	3.13		3.85 - 3.90 ²⁹⁾
NbC	4.26	3.85		4.2 ³⁰⁾
NbN	3.33	3.59		3.92 ²⁹⁾
Nb(bcc)	4.01	4.08		3.99 ²⁹⁾
ZrC	4.30	3.94		4.0 ³⁰⁾
ZrN	2.79	2.84		2.92 ²⁹⁾
Zr(fcc)	4.34	4.15		3.9 ²⁹⁾

Calculated work function [eV] for transition metal carbide surfaces. The 'pc' and 'np' indicate that the partial core correction is considered and not considered, respectively. The '49Ry' indicates the energy cutoff is 49 Ry. A value of 3.86 eV⁶⁾ in the parentheses is for the unrelaxed surface.

Table 2.2: Calculated surface structure

	ϵ	$\Delta\epsilon$	r_1	r_2
TiC	-0.6	6.6	0.14	0.032
TiC(64k)	-0.6	5.7	0.12	0.029
TiC(49Ry)	-0.9	6.6	0.14	0.039
TiC(Exp, LEED) ¹⁴⁾			0.14	
TiN	1.4	9.8	0.21	0.005
TiN(64k)	1.6	9.2	0.20	0.021
TiN(Other theory) ²⁷⁾			0.179	0.028
TaC	-0.8	10.3	0.23	0.052
TaC(49Ry)	-1.0	10.2	0.21	0.064
TaC(Exp, LEED) ¹⁴⁾			0.2	
TaN	3.3	16.9	0.37	-0.20
HfC	1.9	5.7	0.13	0.051
HfC(64k)	1.9	5.0	0.11	0.048
HfC(Exp, LEED) ¹⁴⁾			0.11	
HfN	1.4	9.4	0.21	0.022
NbC	-1.2	9.6	0.22	0.078
NbC(Exp, LEED) ¹⁴⁾			0.16	
NbN	2.6	13.4	0.30	-0.13
ZrC	0.6	5.1	0.12	0.050
ZrC(64k)	0.4	4.5	0.10	0.044
ZrN	1.3	8.9	0.20	0.017

Calculated surface structure for ϵ [%], $\Delta\epsilon$ [%], displacement of outward(D_C) for Carbon[a.u.] and displacement of inward(D_{TM}) for transition metal(TM)[a.u.] toward the vacuum side, and difference height[a.u.] of outward carbon and inward TM atoms(D_{C-TM}). The 'pc' and 'np' indicate that the partial core correction is considered and not considered, respectively. The '49Ry' indicates the energy cutoff is 49 Ry.

Table 2.4: Calculated surface dipole moment

	relaxed	ideal
TiC	-0.114328 (4.62)	-0.113079 (4.19)
TiN	-0.122870 (3.25)	-0.122838 (3.03)
TaC	-0.133570 (4.16)	-0.132752 (3.85)
TaN	-0.140991 (3.45)	-0.141923 (3.79)
ZrN	-0.116243 (2.79)	-0.116244 (2.84)
HfN	-0.121628 (2.79)	-0.122385 (3.13)

Calculated surface dipole moment[a.u.](Tentative). A value of the work function (eV) indicates in the parentheses.

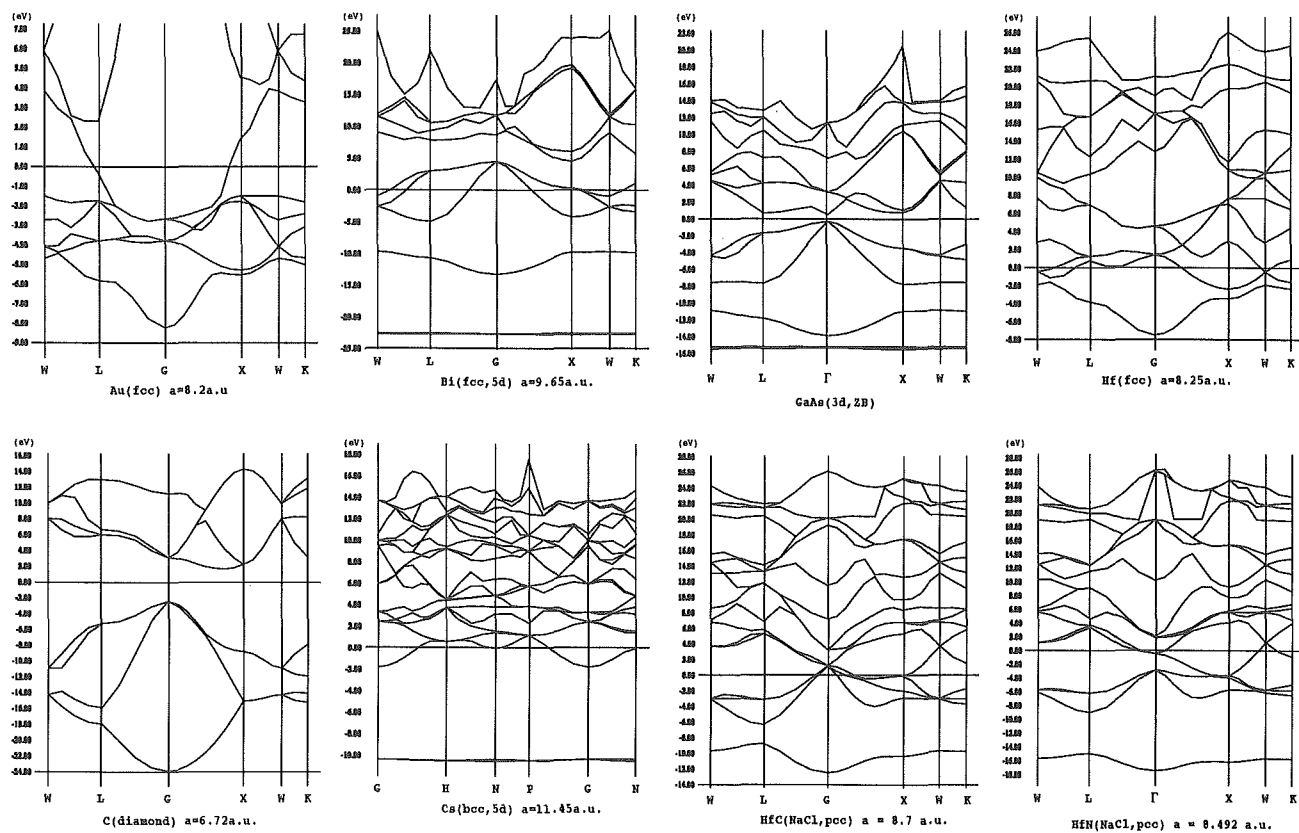


Fig. 2.1 Au, Bi, C, Cs

Fig. 2.2 GaAs, Hf, HfC, HfN

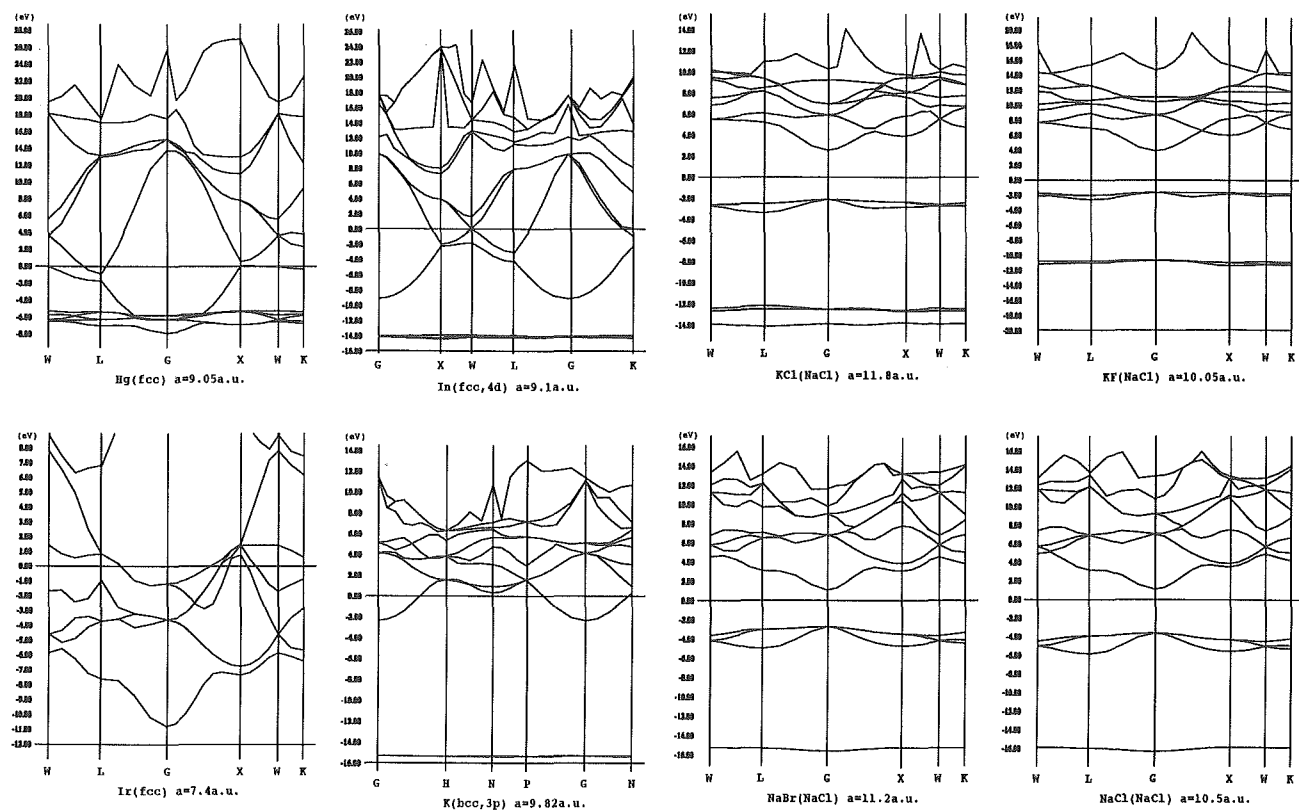


Fig. 2.3 Hg, In, Ir, K

Fig. 2.4 KCl, KF, NaBr, NaCl

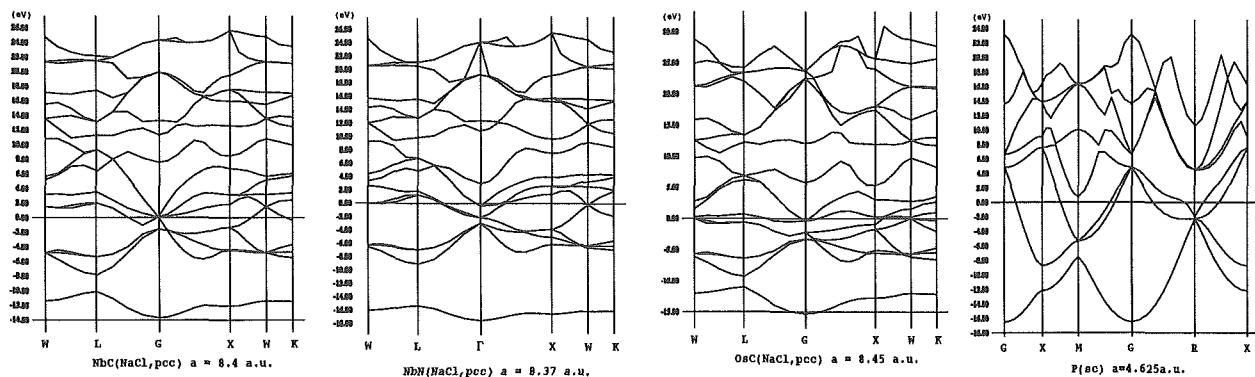


Fig. 2.5 NbC, NbN, O, Os

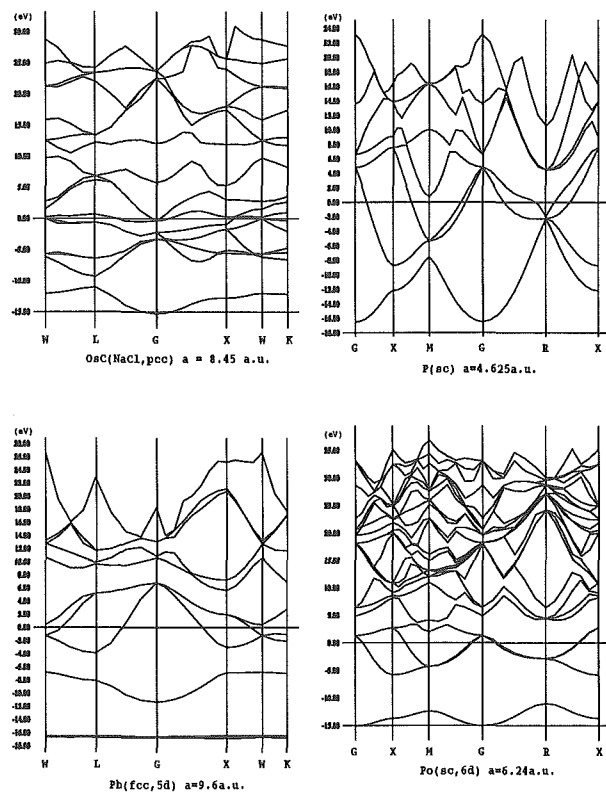


Fig. 2.6 OsC, P, Pb, Po

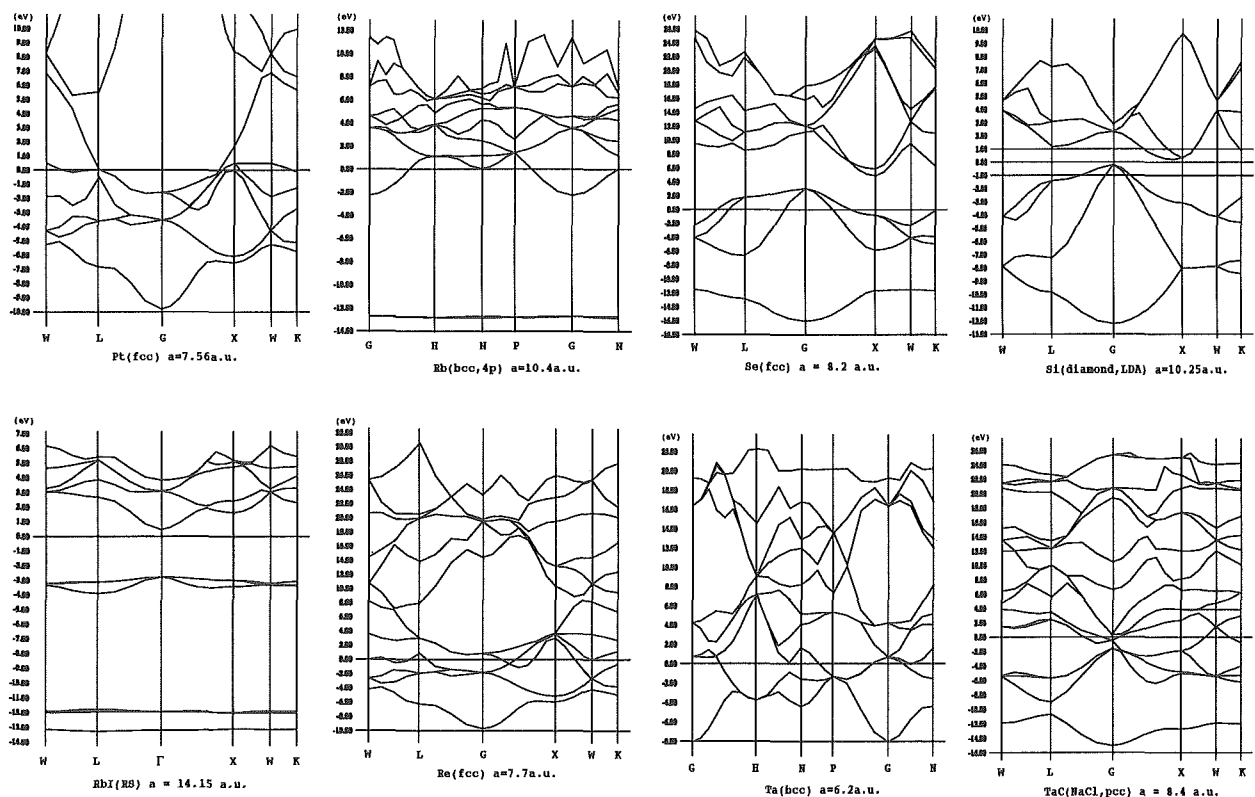


Fig. 2.7 Pt, Rb, RbI, Re

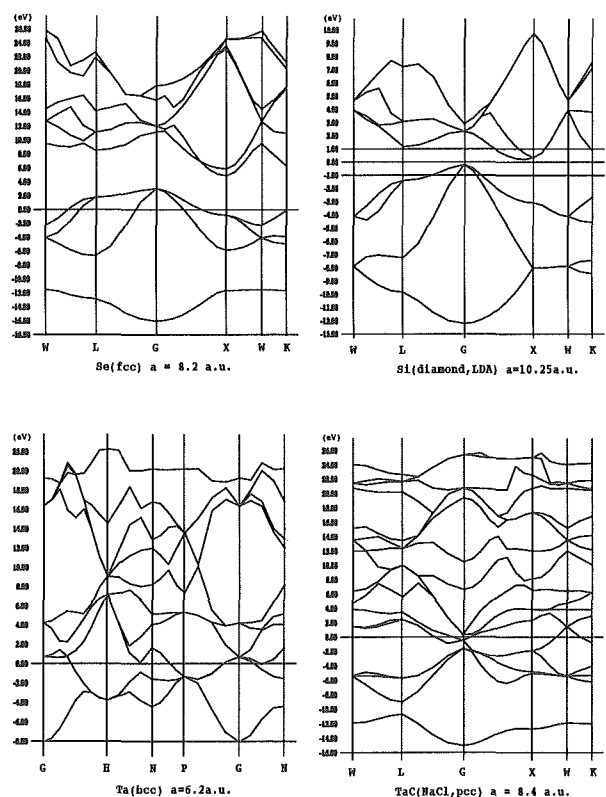


Fig. 2.8 Se, Si, Ta, TaC

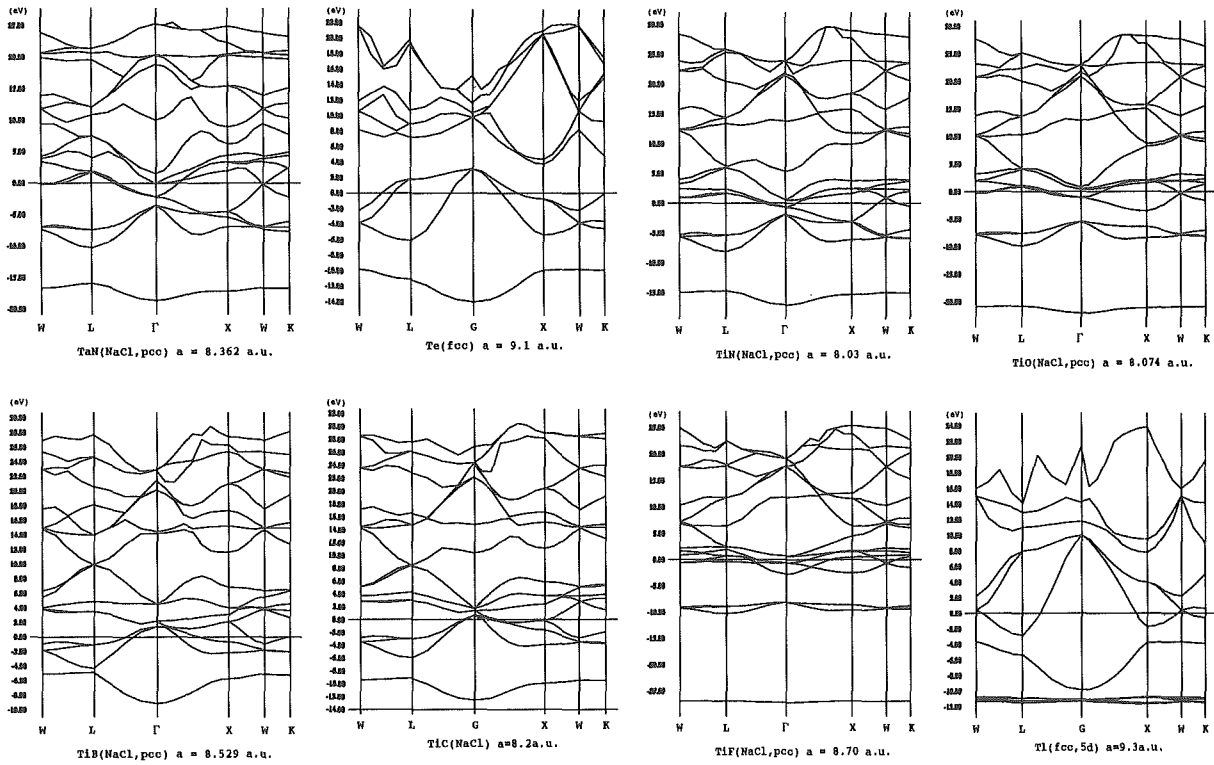


Fig. 2.9 TaN, Te, TiB, TiC

Fig. 2.10 TiN, TiO, TiF, Ti

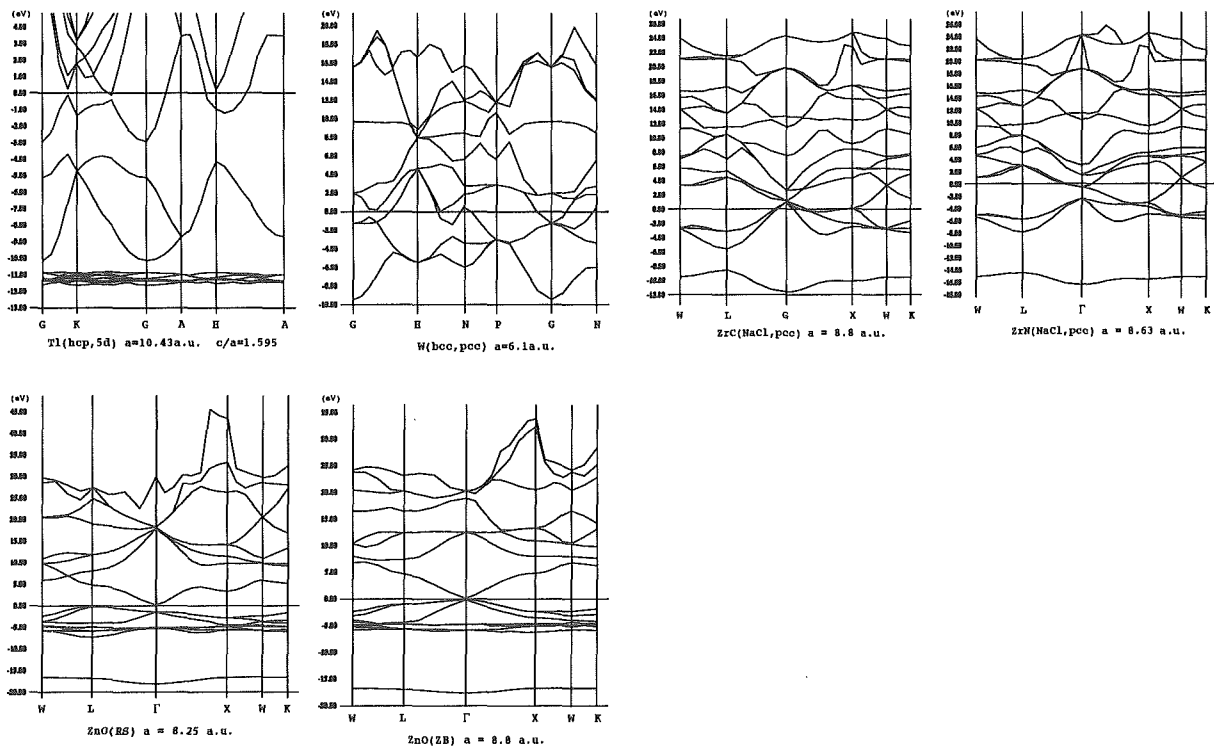


Fig. 2.11 Tl, W, ZnO(RS), ZnO(ZB)

Fig. 2.12 ZrC, ZrN

の森川氏によるものです。遷移金属炭化物、窒化物表面で求められた仕事関数の計算部分は、神奈川工科大学の山本氏によって作成されたものを使用しています。

研究遂行の上で、無機材研の新井氏（未知探）をはじめ、未知探メンバー諸氏の的確な助言と協力に深く感謝する次第です。

第一原理分子動力学計算用プログラムの並列化には、原研の渡部氏（現㈱日本電気、SX 関連）、DEC（現 COMPAQ、OpenMP 関連）、SGI（シリコングラフィックス、OpenMP 関連）の協力と支援を頂きました。ここに深く感謝します。

計算は、主に無機材質研究所の共通マシン、DEC AlphaServer2100 4/200、Compaq AlphaServer GS140、物性研スーパーコンピュータシステム（共同利用）の VPP500（富士通）、及びその後継機（日立の SR8000、SGI2800）、原研（CCSE）の VPP300（富士通）、SX 4（日本電気）等を利用して行われた。

参考文献

- 1) K. Kobayashi, to be published in 'The Review of High Pressure Science and Technology', Vol. 7 (1998), 196.
- 2) K. Takemura, K. Kobayashi and M. Arai, Phys. Rev. B58 (1998), 2482.
- 3) 参考文献 2 の "Introduction" 及び, "References" 参照
- 4) J. S. Tse, Private communication.
- 5) D. L. Price, J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3375.
- 6) D. L. Price, J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. B48 (1993) 15301.
- 7) E. Wimmer, A. Neckel and A. J. Freeman, Phys. Rev. B31 (1985) 2370.
- 8) K. E. Tan, A. P. Horsfield, D. Nguyen Manh, D. G. Pettifor and A. P. Sutton, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 90.
- 9) K. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39, No. 7B (2000), 4311.
- 10) K. Kobayashi, Surface Science 493 (2001) 665.
- 11) M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1293.
- 12) Y. Kido, T. Nishimura, Y. Hoshino, S. Otani and R. Souda, Phys. Rev. B61 (2000) 1748.
- 13) G. R. Gruzalski, D. M. Zehner, J. R. Noonan, H. L. Davis, R. A. Didio and K. Muller, J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 2054.
- 14) M. Tagawa, M. Okukawa, T. Kawasaki, C. Oshima, S. Otani and N. Nagashima, Phys. Rev. B63 (2001) 673407.
- 15) K. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Ando, M. N.-Gamo, R. Souda and I. Sakaguchi, to be published in Proceedings of the Diamond 97 ("Diamond and Related Materials 7 (1998), 1021").
- 16) K. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Kawanowa and R. Souda, Phys. Rev. B60 (1999), 15617.
- 17) H. Kawanowa, K. Yamamoto, S. Otani, K. Kobayashi, Y. Gotoh and R. Souda, Surface Science 463 (2000), 191.
- 18) K. Kobayashi, Computational Material Science 14 (1999), 72.
- 19) 渡部弘, 小林一昭, 新井正男, "第一原理分子動力学プログラムの並列化", JAERI-Data/Code 2000-19 (日本原子力研究所)
- 20) A. Y. Liu and M. L. Cohen, SCIENCE, Vol. 245, 25 August (1989), 841.
- 21) H. Yoshida and T. Yamamoto, phys. stat. sol. (b)202 (1997), 763.
- 22) L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides (Academic, New York, 1971).
- 23) N. Schoenberg, Acta Chem. 8 (1954), 213.
- 24) V. A. Gubanov, A. L. Ivanovsky and V. P. Zhukov, Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- 25) A. R. West, "Basic solid state chemistry", Kodansha Scientific (Japanese edition)
- 26) P. Villars and L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (American Society of Metals, Metals Park, OH, 1985).
- 27) M. Marlo and V. Milman, Phys. Rev. B62 (2000) 2899.
- 28) C. Oshima, M. Aono, S. Zaima, Y. Shibata and S. Kawai, J. Less-Common Metal 82 (1981) 69.
- 29) Y. Saito, S. Kawata, H. Nakane, H. Adachi, Applied Surface Science 146 (1999) 177.
- 30) T. Aizawa, Rep. of National Institute for Research in Inorganic Materials, No. 81 (1994), p. 27 [in Japanese] .

第3章 電子状態の研究による物質の物性予測に関する研究

一磁性半導体及び希薄磁性半導体の物性に関する理論的研究一

3.1 はじめに

近年結晶作成技術の進展により、従来の Eu カルコゲナイドに代表される磁性半導体に加えて、(Cd, Mn)X (X=S, Se, Te) で代表される II-VI 族希薄磁性半導体、(Ga, Mn)As で代表される III-V 族希薄磁性半導体のバルク試料及びその超構造や、磁性体/半導体ヘテロ構造が作成可能となり、所謂磁性半導体分野の研究対象が著しく拡大した^[1]。これらの材料は半導体と磁性体との融合により生ずるキャリアと磁性スピンとの相互作用に由来する、電子、光、磁気デバイスとしての可能性に大きな期待がかかっている。この様な状況を鑑み、本研究では磁性半導体及び希薄磁性半導体中のキャリアと局在スピンとの相互作用に依って生ずる諸現象の理論的解明と機能探索を目的とした以下の理論的研究を実施した。

- (1) 磁性半導体 EuSe での束縛励起子磁気ポーラロンとルミネセンスに関する研究^[2]。
- (2) EuSe に於ける自己局在磁気ポーラロンの可能性に関する研究^[3]。
- (3) Eu 過剰 EuSe での高密度伝導電子状態の異常な振舞いと磁性に関する研究^[4]。
 - (i) キャリア誘起磁気秩序に関する研究^[5]。
 - (ii) 高密度自己局在磁気ポーラロンと非金属-金属転移の研究^[6]。
- (4) 磁化の熱揺らぎを考慮した希薄磁性半導体中の束縛磁気ポーラロンの研究^[7]。

上記の内、(1)により EuSe 及び他の Eu カルコゲナイドの光吸収後の発光に関する特徴^[2,8]が、大きな格子緩和を伴った光誘起局在磁気ポーラロンモデルにより定性的及び定量的にも理解可能な事を示した。また(2)-(3)により Eu 過剰 EuSe に於ける低温での非金属-金属転移に高密度な自己局在磁気ポーラロンの存在が大きな役割を担っている事を明確にした。一方、希薄磁性半導体に関しては、(4)により、この系に重要な局在スピンの熱揺動の効果を取り入れた束縛磁気ポーラロンの新しい計算方法を提案した。揺らぎをガウス分布として近似できる場合での比較や、実験結果の解析を

とうして計算方法の妥当性、及びこの系での熱揺動効果の重要性を示した。

以下、順を追って解説しますが、これらの研究は概ね既に論文として公表されているため^[2-8]、ここでは研究の背景および研究成果の概要を示すに留める事にしたい。個々の計算方法や詳細に関しては、それぞれの論文を参照していただければ幸いである。

3.2 磁性半導体 EuSe の束縛励起子磁気ポーラロンとルミネセンスに関する研究^[2,8]

EuX (X=S, Se, Te) の 1.4eV 付近の発光機構に関しては諸説が存在し、定性的理解に於てさえ混乱状態にあった^[9-11]。このため、1990年代に入り、Eu カルコゲナイドの吸収・発光の問題を実験的に再検討しようという問題意識に基いた研究が、阪大基礎工のグループにより開始された^[12,13]。彼らのデータを検討しながら、最終的には、吸収の際に生成された 4f ホールの周囲に大きな格子緩和を伴った光誘起局在磁気ポーラロンモデルを用いて発光機構の解明を試みた。その結果、ストークスシフト、発光スペクトル幅等の発光データを定性的定量的に理解するためには、磁気ポーラロン効果と同時に、格子緩和の重要性が結論された。Fig.3.1 に、発光スペクトルの温度変化の計算結果と実験結果^[12]の比較を、Fig.3.2には格子緩和と対応する発光スペクトル幅の温度変化の計算及び実験結果^[12]を示した。これ等から、格子緩和を伴った束縛励起子磁気ポーラロンモデルで実験結果が良く説明される事がわかる。

一方、カルコゲン依存性に注目すると、ストークスシフトの大きさ、発光スペクトル幅の大きさの程度に関しては大きな依存性は見られない。しかし最近の実験に依れば、Fig.3.3に示す様に発光スペクトル幅の温度変化に強いカルコゲン依存性が見い出されている^[12]。この原因も、母体の磁気秩序が、強磁性(EuS)、メタ磁性(EuSe)、反強磁性(EuTe)と異なるため、磁気ポーロン状態の波動関数の広がり温度変化に磁気秩序の相違が反映され、誘起される格子緩和の温度変化がカルコゲンにより異なるためとして理解される事を示した。この事から、5d 電子の関与する束縛磁気ポーラロン状

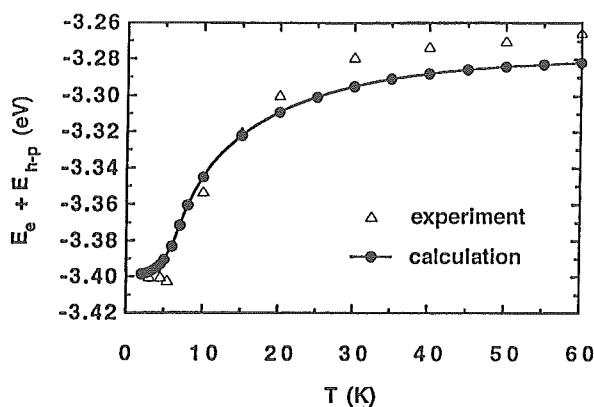


Fig. 3.1 The calculated emission energy [2] is compared with the experimental one[12]. The emission energy is calculated as $E_e + E_{h-p} - E_f$, where E_e is the energy of the excited electron in the bound magnetic polaron state, E_{h-p} is the hole-phonon interaction energy due to the lattice relaxation around the hole and E_f is the one electron energy of the f -level [2,8]. Since E_f may be nearly constant with temperature, the temperature dependence of $E_e + E_{h-p}$ shown in the figure represents the temperature dependence of the emission energy. It is seen that the emission energy shifts to the lower energy with decreasing temperature. E_f is chosen in such a way that the calculated emission energy at 2K fits to the observed one at the same temperature.

態の波動関数の広がり温度変化を発生スペクトル幅の温度変化から直感的に知る事が出来る。この意味では、束縛磁気ポーロン状態の波動関数の広がり温度変化を実験から解析した初めての例であろう。この一連の研究^[2,8]により、Eu カルコゲナイドの発光機構の解釈に、格子緩和を伴った光誘起局在磁気ポーロンモデルの重要性が明確になった。尚、この研究の一部は、既に無機材料研究所研究報告書第92号、未知物質の探索に関する研究(第一報)^[14]にも報告されているので興味のある方は参照して戴きたい。

3.3 EuSe に於ける自己局在磁気ポーロンの可能性に関する研究^[3]

光励起等により伝導帯に励起された電子は母体の局在スピンと相互作用する。その結果、自分の周囲に局在スピンの分極を誘起し、ミクロな強磁性的なドメインを形成すると、電子はその中に束縛されてしまう状況が起こり得る。この状態は自己局在磁気ポーロンと呼ばれる^[15]。この様な状態が実現すると、磁氣的、電気的な性質が大きく変化する。例えば、光励起により高密度に磁気ポーロンを作れば、磁気ポーロン

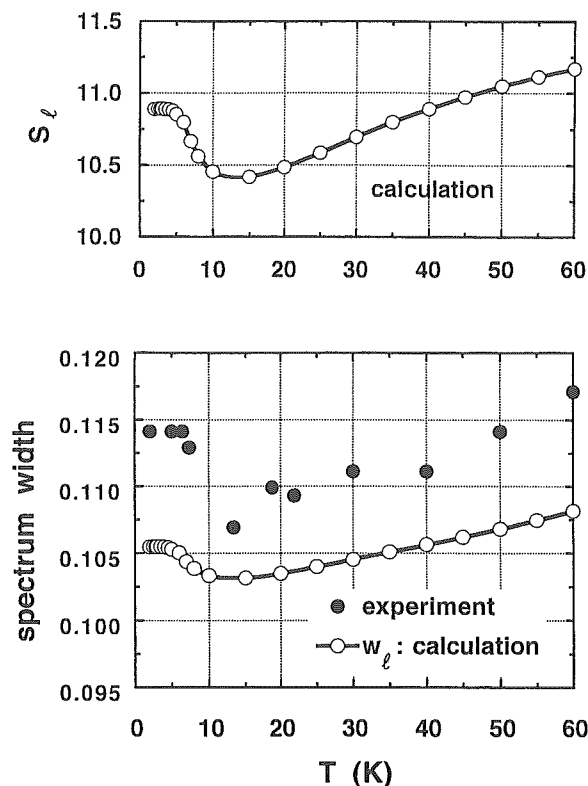


Fig. 3.2 The calculated Huang-Rhys factor s_l , which shows the magnitude of the lattice relaxation, is plotted as a function of temperature T in the upper part, while in the lower part the calculated spectrum width of the luminescence w_l due to the lattice displacement is shown together with the observed spectrum width[12] as a function of T .

を核として強磁性転移を引き起こす可能性も出現する。そのため、基礎応用の両面に於て関心が持たれている。以前、反強磁性体 EuTe に関して、自己局在磁気ポーロンの可能性を検討したが、自己局在の実現に関しては否定的であった^[15,16]。今回は EuSe での自己局在磁気ポーロンの可能性を検討した。EuSe では、最近接間と次最近接間の f スピン同士の相互作用が殆ど打ち消すため、自己局在磁気ポーロンの存在の可能性が EuTe と比較してはるかに大きい。しかし、EuSe の磁気構造は複雑で、そのため正確な f スピン間の相互作用の大きさは未定であった。最近、ようやく f スピン間の相互作用が福間等により実験的に決定された^[17]ので、それを用いて自己局在磁気ポーロンの状態と安定化エネルギーを計算した。計算に必要な伝導帯の底の有効質量 (m^*) 及び $d-f$ 交換相互作用 (IS) の値は、バンド計算による値^[18]を参考にした。

まず、温度が 1.8K 以下の反強磁性 NSNS 相では、 $m^*/m_e=0.4$, $IS=0.2\text{eV}$ 程度で安定な自己局在磁気

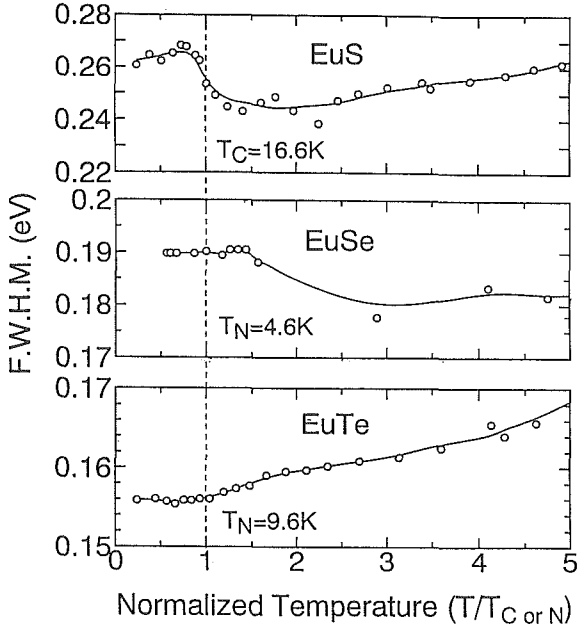


Fig. 3.3 The half width of the photoluminescence band, H , for EuS(ferromagnet), EuSe(metamagnet) and EuTe (antiferromagnet) observed in the experiment[12] is shown as a function of temperature normalized by each magnetic ordering temperature. This peculiar behavior can be also explained well by the present model. Note that the half-width in this figure, H , is related to the half-width in Fig.3.2, w_i , with $H = 2\sqrt{\ln 2} w_i = 1.665 w_i$.

ポーラロンが得られる事がわかった。この時の自己局在磁気ポーロンの半径は Fig.3.4に示す様に trapped center を中心として格子定数の2～3倍程度あり、その球内の局在スピンは殆ど完全に強磁性的に揃ってしまう。従って、1個の自己局在磁気ポーロンに付随する磁気モーメントは、 $\sim 2000 \times g\mu_B$ と極めて大きい。絶対零度での計算から求めた自己局在磁気ポーロンの安定条件を Fig.3.5に示した。結合エネルギー E_B の値が正の領域で自己局在磁気ポーロンは安定に存在する。1.8K-3.8K の NNS 相と呼ばれるフェリ磁性相では、free state の band の底が反強磁性 NSNS 相より下がるので、安定条件はもう少し厳しくなる。計算から求めた安定条件から判断して、EuSe での一個の自己局在磁気ポーロンの実現はかなり期待されそうである。

今の処、一個の自己局在磁気ポーロンを観測したという報告はない。そこで関連する既存の実験と比較したい。まず EuSe での光励起後の緩和状態が考えられる^[9,11,12,13]。この場合は、4f ホールからのクーロン引力に束縛された束縛磁気ポーロン状態となっており、

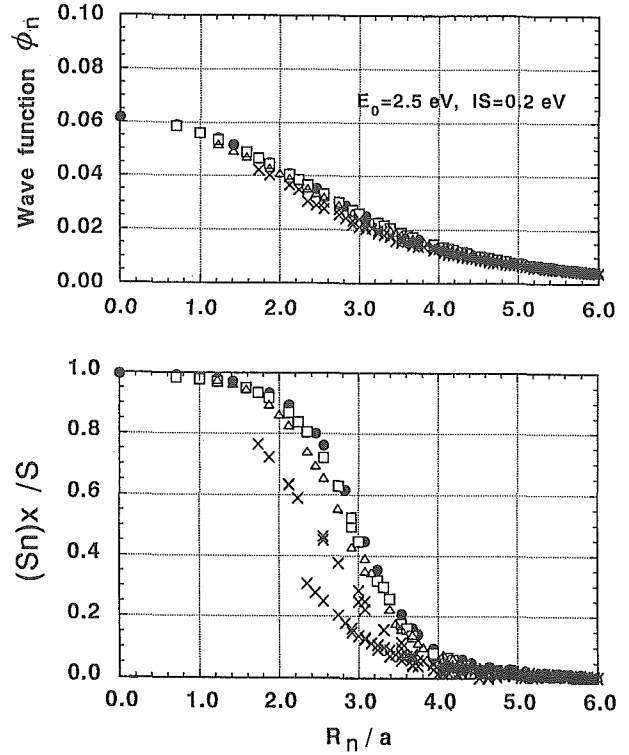


Fig. 3.4 The state of the single magnetic polaron in EuSe: the amplitude of the electron wave function ϕ_n and the x -component of f -spin S_{nx} at each lattice site are shown as a function of R_n/a in which a is the lattice constant. The direction of the sublattice of the localized f -spin without carrier is taken as the z -axis. The state is shown for $R_n/a \leq 6.0$, while the calculation is performed within $R_n/a = 9.0$. It is seen that the magnetic polaron is a kind of large polaron with radius of 2~3 lattice constant and the localized f -spins within the polaron are aligned nearly ferromagnetically to the x -axis.

はじめから電子を束縛するポテンシャルが用意されている。しかし、EuTe と比較すると EuSe では誘起された強磁性磁気モーメントが相当に大きいことが実験から結論され、計算と矛盾しない。次いで Eu 過剰 EuSe での実験^[19]が考えられる。この場合、問題のキャリアは伝導帯を占めていると推測され、自由な磁気ポーロンの性質は概ね保たれていると思われる。計算結果と Eu 過剰 EuSe^[19]及び Eu 過剰 EuTe^[20]の実験結果を比較検討すると、Eu 過剰 EuSe では、高密度な自己局在磁気ポーロン状態か、そうでなくとも、高密度な自己局在磁気ポーロン状態に限りなく近い状態が観測されている可能性が強い事が結論される。この事は、EuSe での自己局在磁気ポーロンの存在の可能性、従って計算結果の妥当性を示している。高密度な自己局在磁気ポーロン状態に関してはこの後3.4節で詳しく触れる。

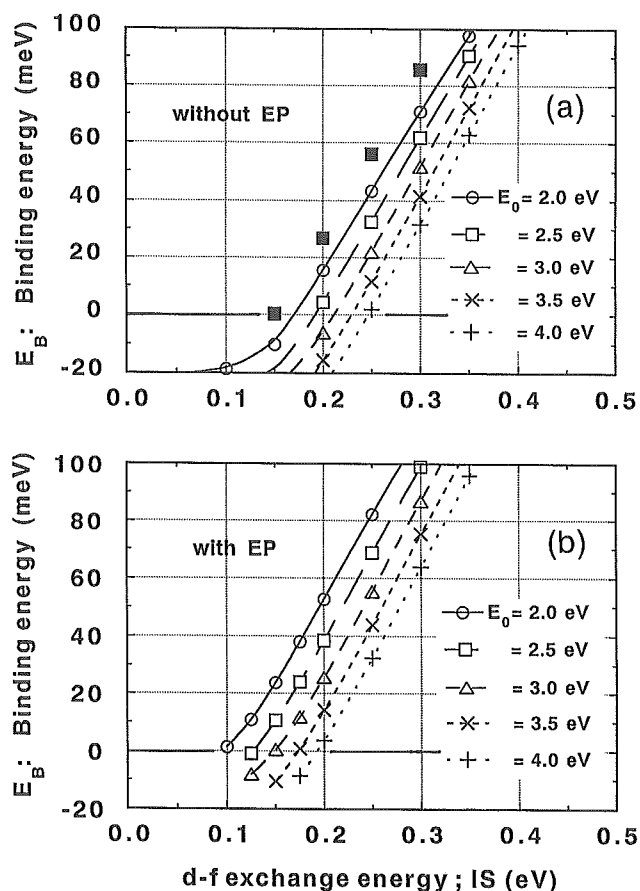


Fig. 3.5 The binding energy E_B for the self-trapped magnetic polaron in EuSe is shown as a function of the d - f exchange interaction for the several cases of the band width E_0 relevant to EuSe. The upper part (a) is the case without the electron-phonon (EP) interaction, while the lower part (b) is the case with the EP interaction. The binding energy E_B without the BQEX interaction is shown in (a) by ■ only for $E_0=2.5$ eV, for comparison. In the case of EuSe, E_0 is estimated as 2.5-3.0 eV, while the d - f exchange interaction is estimated to be 0.20-0.25 eV.

3. 4 Eu 過剰 EuSe での高密度伝導電子状態の異常な振舞いと磁性に関する研究^[4-6]

伝導電子濃度が $10^{18}/\text{cm}^3 \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 個存在する Eu 過剰 EuSe は 70K 以上の温度領域で金属的伝導を示す。一方、低温領域、例えば 4.2K では抵抗値が $10^7 \Omega \text{cm}$ 以上となり伝導電子が極めて強い局在状態にある事を示している。また、上記伝導電子濃度領域に於ても、伝導電子濃度が僅か数倍程度増加するだけで、低温での抵抗値が 10 桁も減少し金属状態に転移する。この様に Eu 過剰 EuSe は低温領域に於て極めて異常な伝導現象を示している^[19]。この異常性は伝導電子の有効質量や d - f 交換相互作用の値が EuSe と極く近い Eu 過剰

EuTe^[20]と比較しても際立っている。これ等の実験結果は 1970 年代に報告されたものの物理的な機構は今だ明確でない。そのため、この節では、低温領域における伝導電子濃度の変化に伴う異常性に着目し、EuSe 中に高密度に伝導電子を導入した場合、伝導電子系と局在スピン系との相互作用により、どのような現象が期待されるかを考察する。

最初に、金属的伝導を示す濃度領域に着目し、キャリアー誘起磁気秩序に関して考察した。即ち、伝導電子状態が結晶全体に一樣に広がっている場合、キャリアーと局在スピンとの相互作用によりどのような磁気秩序が可能かを調べた。その結果、絶対零度で伝導電子濃度が $10^{18}/\text{cm}^3 \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ の領域では、キャリアーの存在しない場合の磁気秩序である NSNS 反強磁性状態が、cant 状態を経由して強磁性状態に転移し得る事がわかった。EuSe の場合、 f スピン間の相互作用に、 $(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2$ 型の相互作用が存在するため、cant 状態の存在は必ずしも安定にならない。そこで、EuSe の特徴をより反映していると思われる反強磁性 \rightarrow フェリ (NNS) \rightarrow 強磁性相転移を想定し、前述の cant 状態を含め、Fig.3.6 に示す様な磁気秩序に関して全エネルギー計算を実行し、どのような磁気秩序が伝導電子濃度と共に実現するかを示す相図を作成した。Fig.3.7 は、こうして求めた

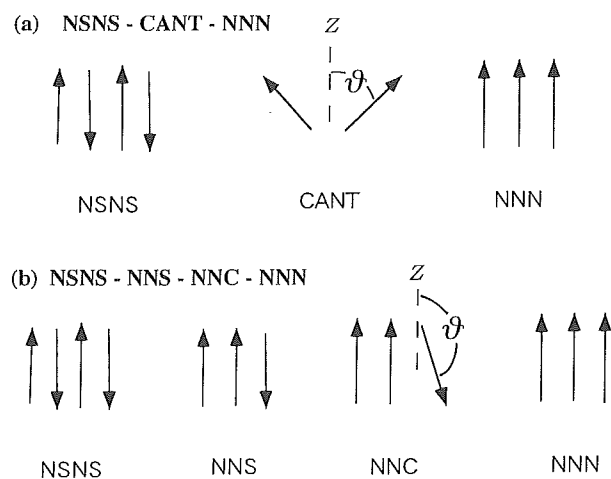


Fig. 3.6 Two types of the magnetic transition discussed in Sec. 3.4 is schematically shown. (a) is the NSNS-CANT-NNN transition, while (b) is the NSNS-NNS-NNC-NNN transition. The NSNS means the antiferromagnetic ordering in EuSe without carrier, CANT is the canted ordering, NNN is the ferromagnetic ordering, and NNS is the ferrimagnetic one. The canted angle of f -spin, θ , is shown for CANT and NNC. The dashed vertical line shows the z -axis.

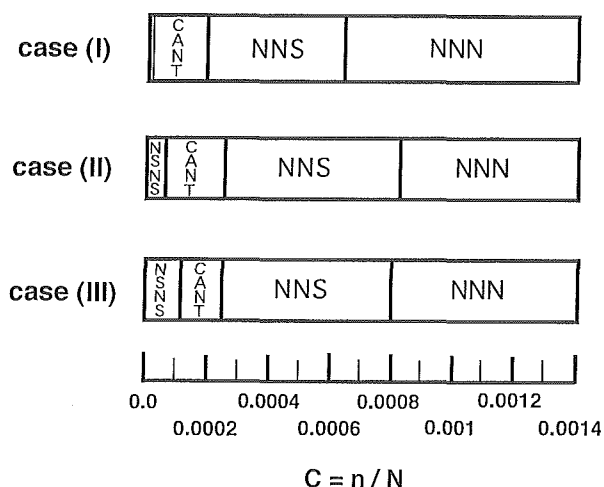


Fig. 3.7 The calculated carrier-induced magnetic phase diagram in EuSe is shown for the three-valley case as a function of the carrier concentration $C = n/N$. The three cases (I)-(III) relevant to EuSe are studied as discussed in Ref.5.

典型的な磁気相図である。それによれば、EuSe ではキャリア誘起磁気秩序転移の結果、伝導電子濃度が $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ の領域で局在スピンの強磁性状態が実現し得るとの結論を得た。この状態では伝導電子密度は空間的に一様で結晶全体に広がっており、金属的伝導が期待される。

次に、絶縁体的な伝導を示す領域に注目し、この領域での伝導電子状態を調べた。その結果、伝導電子濃度が上記強磁性転移濃度よりも薄い領域では、伝導電子が空間的に一様に広がった状態は不安定になり、多くの磁気ポーラロンが結晶のあちこちに局在した、高密度な磁気ポーラロン状態が安定に存在し得る事が示された。例えば、伝導電子濃度が $10^{18}/\text{cm}^3$ の領域で、伝導電子の有効質量を $0.45m_e$ 、d-f 交換相互作用の大きさを、 $IS = 0.20 \text{ eV}$ [18] とし、磁気ポーラロン状態が周期的に形成されていると仮定すれば、高密度な自己局在磁気ポーラロン状態が伝導電子の一樣状態と比較して約 20~30 meV 程度安定であるとの結論を得る。Fig.3.8 に、計算から求めた高密度磁気ポーラロン状態の単位格子内の様子を示した。結晶中に Fig.3.8 の状態が高密度に実現している。伝導電子密度の局在の度合いから判断してこの領域では絶縁体的伝導が期待される。この様に Eu 過剰 EuSe の非金属-金属転移には高密度自己磁気ポーラロンの存在が大きく関与している事が明らかにされた。

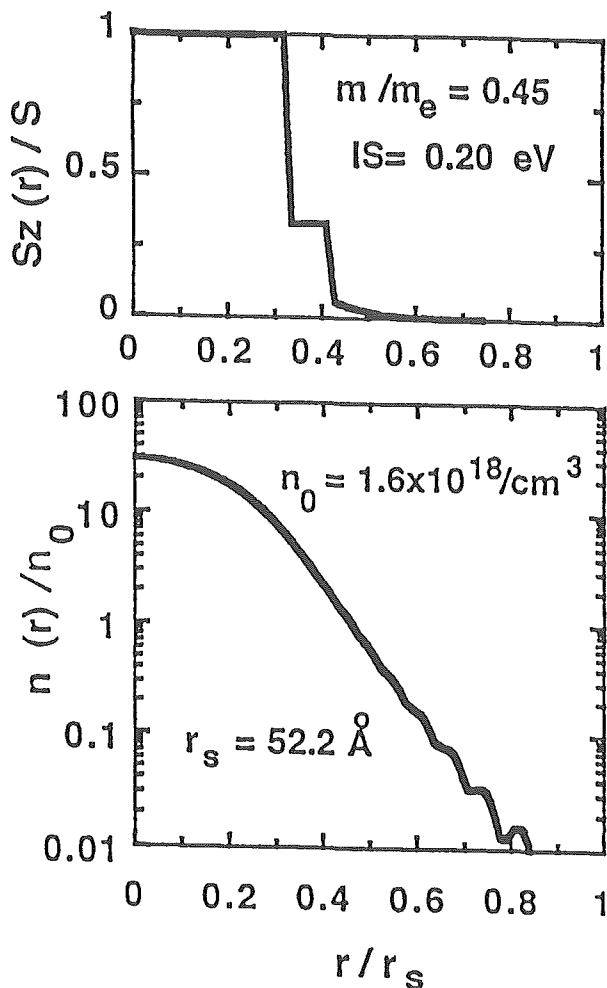


Fig. 3.8 The dense self-trapped magnetic polaron state within the unit cell for EuSe. The upper shows the localized f -spin state, and the lower the completely polarized electron density normalized by n_0 . The x -axis is the distance from the trapped center normalized by the radius of the Wigner-Seitz sphere (r_s).

3.5 磁化の熱揺らぎを考慮した希薄磁性半導体中の束縛磁気ポーラロンの研究^[7]

陽イオンの一部を磁性イオンで置換した希薄磁性半導体 (Cd, Mn)X ($X = \text{S, Se, Te}$) のドナー電子のスピントリップラマン散乱の実験は、ドナー電子のスピンの周囲の Mn スピンの分極の影響を受けて零磁場に於てもゼーマン分裂している事を示している^[21-23]。このゼーマン分裂の大きさを以下、spin-splitting と呼ぶ。この様にドナー電子のスピンの周囲の磁性イオンの影響を受けてゼーマン分裂し、かつ周囲の磁性イオンのスピンを分極する状態は束縛磁気ポーラロン状態と呼ばれ、磁性半導体 Eu カルコゲナイドの磁性および伝導現象の理解のため 1960 年後半から 1980 年代に亘って盛んに研究された^[24,25]。しかし、Eu カルコゲナイドの研究

で使用された平均場(分子場)近似を(Cd, Mn)Xに適応すると、観測された spin-splitting の温度変化を定量的のみならず定性的にも説明出来ない。

希薄磁性半導体では、Eu カルコゲナイドと異なり、磁性イオンの濃度が薄く、極低温に於いてさえ自発磁化が存在しないため、磁化の熱揺動の効果が低温から重要になる。そこで、この研究では磁性スピンの古典スピンの場合に、磁化の熱揺動の効果を取り入れた束縛磁気ポーラロンの新しい計算方法を提案した。希薄磁性半導体での束縛磁気ポーラロンの取り扱いに関しては、熱揺らぎを考慮した2～3の理論が既に存在する^[26-29]が、他の多くは分子場近似による取り扱いというのが現状である。既存の揺らぎを考慮した理論は励起子や、分子磁気ポーラロン等の複合系への適応は難しく拡張は成功していない。一方、分子場近似は、直感的に物理を理解し易いが、通常揺らぎは考慮されていない。そこで、分子場近似を基礎にし、それを拡張する事により揺らぎを取り入れる拡張分子場近似とも言えるべき計算方法を提案した。揺らぎを考慮するには、揺らいだ状態を全て取り入れれば良いわけだが、それはそう簡単でない。そこで、考察している問題に特徴的と思われる揺らぎを含む集団を仮定し、かつ揺らぎを記述する関数の中に変分パラメータを導入する方法を提案した。導入した変分パラメータは、揺らぎを考慮した全フリーエネルギーを極小にする様に決定する。

この新しい計算方法の妥当性をチェックするため、既に実験結果の存在する electron-type 束縛磁気ポーラロンのゼーマン分裂の大きさ (spin-splitting)、その温度変化、及び熱揺らぎの尺度となるスピンスワップラマン散乱のスペクトルを計算し、実験^[21-23]と比較した。その結果、拡張分子場近似による計算結果は、これらの物理量の実験結果を定性的にもそして概ね定量的にも説明出来る事が示された。例として $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.05$) の spin-splitting の温度変化を Fig.3.9 に示した。計算結果と実験結果^[21-23]のかなり良い一致が図から確認出来る。また Fig.3.10 には、ラマン散乱のスペクトルの計算結果を示した。0.5K の計算結果から、スペクトルのピーク位置は 9.2cm^{-1} 、半値幅は 2.45cm^{-1} と求まる。これも実験^[23]と良く一致しており、新しい計算方法の妥当性を示していると思われる。

上記の例は、計算の妥当性を実験との比較により示したわけであるが、高温の極限で揺らぎをガウス分布として近似出来る場合に関して、ガウス分布による結果と新しい計算方法との結果を比較した。数値的比較ではあるが、両者は高温の極限で良く一致し、再び妥

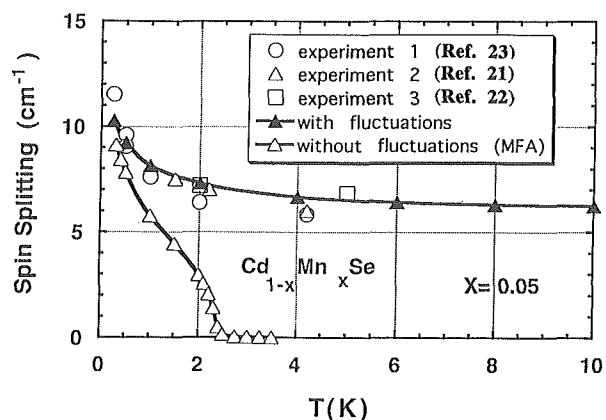


Fig. 3.9 The spin-splitting of the electron-type bound magnetic polaron state calculated with and without the fluctuation of magnetization is shown for $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ as a function of temperature. The result without the fluctuation is shown by \triangle , while the result with the fluctuation calculated by the method in Sec.3.5 is shown by \blacktriangle . The experimental data after Refs.21-23 are shown for comparison. The calculated result with the fluctuation explains well the experimental result.

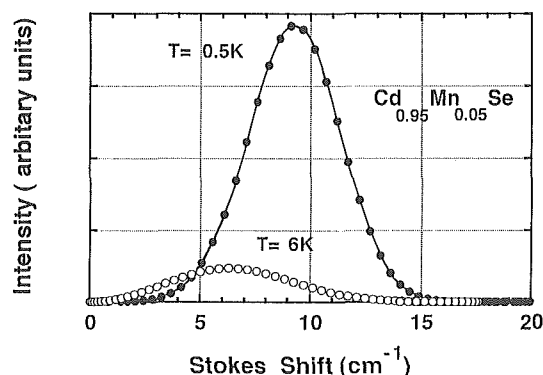


Fig. 3.10 The spin-flip Raman scattering spectrum calculated at 0.5 and 6 K for $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ is shown as a function of the Stokes shift, or the spin-splitting. The calculated result explains well the experimental result [23].

当性が示された。こうして、新しい計算方法は、エネルギーに関しては、低温から高温の領域までをカバー出来る事が示された。

この方法は、誘起された磁化の飽和効果が重要になる hole-type 束縛磁気ポーラロンにもそのまま適応可能である。そこで、hole-type 束縛磁気ポーラロンの場合も計算し、electron-type との相違を検討した。hole-type 束縛磁気ポーラロンの特徴は、ポーラロン内部の Mn スピンが低温で飽和する事で、磁気ポーラロン状態、

spin-splitting の大きさ及び揺らぎのスペクトル形状等に磁化の飽和効果を反映する結果が得られている。Hole-type 束縛磁気ポーラロンでは、ラマン散乱の実験は今の処報告されておらず、詳細な実験との比較は、将来の問題である。

3. 6 おわりに

以上の議論から、磁性半導体中のキャリアーと局在スピンのミクロな相互作用が物質のマクロな性質として顕在化し、現実に観測されている様子が示されたと思う。また、磁気ポーラロンが単なる概念でなく、実態を伴った存在であることも実験との比較から理解できたと思う。EuSe の磁性、伝導、発光の研究に大分時間を費やした理由は、磁気ポーラロンと物性との関連を調べるうに EuSe が恰好な物質であったからである。磁気ポーラロンも提案から20~30年を経てようやく物性の中で市民権を得た様に思われる。最初の計画では、希薄磁性半導体の研究にもっと多くの時間を割く予定であった。しかし、上述の様に多くの時間を EuSe に費やしたため、希薄磁性半導体に関しては、磁化の熱揺動の効果を取り入れた新しい計算方法を提案し、束縛磁気ポーラロンに適応した段階で解散を迎えた。希薄磁性半導体の励起子磁気ポーラロンへの適応も将来の課題となってしまった。磁化の熱揺らぎの効果は従来応用上注目されなかった。通常の磁性体も常磁性状態では磁化の熱揺らぎが支配的なわけで、基礎応用の両観点から磁化の熱揺らぎを見直すべきかも知れないと考えている。

参考文献

[1] 例えば、文部省科学研究費重点領域研究、スピン制御による半導体超構造の新展開「スピン制御半導体」平成9年度研究成果報告書。
 [2] M.Umehara, J. Magn. Magn. Mater. **187**,177 (1998).
 [3] M.Umehara, Phys. Rev.**B54**, 5523 (1996).
 [4] M.Umehara, J. Magn. Magn. Mater. **177-181**,1101 (1998).
 [5] M.Umehara, Phys. Rev.**B60**, 445 (1999).
 [6] M.Umehara, Phys. Rev.**B63**, 134405 (2001).
 [7] M.Umehara, Phys. Rev.**B61**, 12209 (2000).
 [8] M.Umehara, Phys. Rev.**B52**, 8140(1995).
 [9] See for example, P.Wachter, Handbook on the

Physics and Chemistry of Rare Earths, Chap.19, p.507, edited by K. A. Gschneidner and L.Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979); CRC Crit. Rev. Solid State Sci. **3**, 189 (1972).

[10] T.Kasuya, CRC Crit. Rev. Solid State Sci. **3**, 131 (1972).
 [11] 例えば, P. Streit, Phys. Kondens. Materie **15**, 284 (1973).
 [12] R.Akimoto, M.Kobayashi, and T.Suzuki, J.Phys.Soc. Jpn. **63**, 4616(1994).
 [13] R.Akimoto, M.Kobayashi, and T.Suzuki, J.Phys. Condens.Matter **8**, 105 (1996).
 [14] 梅原雅捷, 無機材質研究所研究報告書第92号, 未知物質の探索に関する研究 (第一報), p.26.
 [15] M.Umehara and T.Kasuya, J. Phys.Soc.Jpn. **33**, 602 (1972).
 [16] M.Umehara, J. Phys.Soc.Jpn. **50**, 1082 (1981).
 [17] H.Fukuma, T.Komatsubara, T.Suzuki, E Kaldis and T.Kasuya, J.Phys. Soc. Jpn. **54**, 3067 (1985).
 [18] S.J.Cho, Phys.Rev. **B1**, 4589 (1970).
 [19] Y.Shapira, S.Foner, and N.F.Oliveira, Jr., and T.B. Reed, Phys. Rev. **B10**, 4765 (1974).
 [20] Y.Shapira, S.Foner, and N.F.Oliveira, Jr., and T.B. Reed, Phys.Rev. **B5**, 2647, (1972).
 [21] M. Nawrocki, R. Planel, G.Fishman, and R. R.Galazka, Phys. Rev. Lett. **46**, 735 (1981).
 [22] D.L.Peterson, D.U.Bartholomew, U.Debska, A.K.Ramdas, and S. Rodriguez, Phys. Rev. **B32**, 323 (1985).
 [23] E.D.Isaacs, D.Heiman, M.J.Graf, and B.B.Goldberg, Phys.Rev.**B37**, 7108 (1988).
 [24] Kasuya and A.Yanase, Rev. Mod. Phys. **40**, 684 (1968).
 [25] T.Kasuya, Proc.10th Int.Conf. Phys. Semiconductors, 1970 (The United States Atomic Energy Commission, 1970) p.243.
 [26] T.Dietl and J.Spalek, Phys. Rev. Lett. **48**, 355 (1982); Phys. Rev.**B28**, 1548 (1983).
 [27] J.Warnock and P.A.Wolff, Phys.Rev.**B31**, 6579 (1985).
 [28] S.M.Ryabchenko and Yu.G.Semenov, Sov. Phys.JETP **57**, 825 (1983).
 [29] W.E.Hagston, T.Stirner, P.Harrison, O.F.Holbrook, and J.P.Goodwin, Phys.Rev. **B50**, 5264 (1994).

第4章 固体内結合理論の構築に関する研究

4.1 はじめに

遷移金属酸化物を主な対象として、第一原理電子構造計算手法に基づく固体内結合理論に関する研究を行った。5年間で扱った物質は、f電子が存在しないにも関わらず重い電子系と似た性質を示すスピネル型酸化物 LiV_2O_4 ¹⁾、2次元 CuO_2 面を有しないが擬一次元的構造(鎖と梯子)を持つ新しい種類の超伝導物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ²⁾、MBEで単相合成が可能な物質³⁾で2枚の CuO_2 面間の距離が可変な高温超伝導体関連物質 Pb-32n2 、典型的なペロブスカイト型化合物の SrTiO_3 、 BaTiO_3 等である。なお、これらの一部は振興調整費との関連により実施した研究である。

コンピュータープログラムの改良を進めながら、上記物質の電子構造を第一原理的手法を用いて計算し、その物理的性質を解析した。計算にはウィーン工科大学の K. Schwartz 教授らによって開発された FLAPW 法を用いるプログラム WIEN97⁴⁾、マックスプランク研究所の O. K. Andersen 教授らによって開発された LMTO 法のプログラム TB-LMTO4.6等を利用した。解析に必要なプログラムは随時作成した。例えば、強束縛モデルに関するプログラム、フェルミ面を3次元で描写するためのプログラム、フェルミ速度やホール係数を求めるプログラム等である。これらも5年間の研究成果の一部である。

以下、4.2節で強束縛モデルに関するプログラム開発について解説し、作成したプログラムを用いて研究した LiV_2O_4 の成果を4.3節で報告する。4.4節以降ではそれ以外の成果について概説する。

4.2 強束縛モデルに関するプログラム開発

4.2.1 序

第一原理電子構造計算によって求めたエネルギーバンドを強束縛モデルにより近似するプログラムを開発した。このプログラムは4.3節で報告する LiV_2O_4 の電子構造を解析する際に利用した。

固体内の電子状態を各原子に局在した少数の原子軌道の線形結合で表すことを強束縛近似と呼ぶ。各原子軌道は φ_{RLi} と原子を表す添字 R, 角運動量 $L=(l,m)$ 、及びそれ以外の自由度を表す i の3つの添字で識別される。簡単のため1つの角運動量に1種類の原子軌道を

用いる事にする。原子軌道 φ_{RL} を基底としたときのエネルギー固有値はハミルトニアン H に対する行列要素

$$H_{RL,R'L'} = \langle \varphi_{RL} | \hat{H} | \varphi_{R'L'} \rangle$$

と重なり積分

$$S_{RL,R'L'} = \langle \varphi_{RL} | \varphi_{R'L'} \rangle$$

を用いて固有値方程式 $\mathbf{H}\mathbf{u} - \epsilon\mathbf{S}\mathbf{u}$ を解くことにより求めることができる。したがって、原子軌道 φ_{RL} と上記の行列要素を決定すれば、固体内の電子構造を表すモデルを構成した事になる。これを強束縛モデルと呼ぶ。

強束縛モデルを用いることにより電子相関を取り込んだ様々な近似計算が可能になるが、多くの場合には経験的方法により強束縛モデルが構成される。しかし、元々の電子構造が特徴的な性質を持つ場合には、その性質を再現するように強束縛モデルを構成する必要がある。本研究ではこのような観点から、第一原理計算の結果を用いて強束縛モデルを構築するプログラムを開発した。

第一原理計算の結果から強束縛モデルを求める方法は種々存在するが、本研究では計算によって得られたエネルギー固有値を再現するように強束縛モデルのパラメーター $H_{RL,R'L'}$, $S_{RL,R'L'}$ を最小2乗法により決定した。具体的には、まずブリルアンゾーン内に適当に分布させた N_k 個の k 点 $\{\mathbf{K}_i\}$ に対してエネルギー固有値 $\epsilon_n(\mathbf{K}_i)$ を第一原理計算によって求める。次に、適当な強束縛モデルによりエネルギー固有値 $\tilde{\epsilon}_n(\mathbf{k}_i; \mathbf{H}, \mathbf{S})$ を求め、2乗誤差

$$Er(\mathbf{H}, \mathbf{S}) = \sum_{i,n} w(\epsilon_n(\mathbf{k}_i)) \{ \epsilon_n(\mathbf{k}_i) - \tilde{\epsilon}_n(\mathbf{k}_i; \mathbf{H}, \mathbf{S}) \}^2$$

を最小にするようにパラメーターを決定する。 $w(\epsilon)$ は適当な重み関数である。

各行列要素は以下の形に近似する。オンサイト ($R=R'$) の行列要素は、

$$H_{RL,RL} = \epsilon_{RL} \delta_{LL'}, \quad O_{RL,RL} = \delta_{LL'}$$

とハミルトニアン⁵⁾の非対角要素を無視し、各原子軌道は規格化されているとする。 $R \neq R'$ の近接原子間行列要素の角度依存性には Slater と Koster によって与えられた表式⁵⁾を用い、Slater-Koster パラメーター

$$V_{ll';m}(V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}, \dots)$$

により飛び移り積分を表現し、重なり積分も同様のパラメーター

$$O_{ll';m}(O_{ss\sigma}, O_{sp\sigma}, O_{pp\sigma}, O_{pp\pi}, \dots)$$

で記述する。

4. 2. 2 プログラムの構成

プログラムは C++ で記述した。テスト及びデバッグ用のルーチンを含めるとソースコードは約 1 万行である。

(1) プログラム tb

与えられたパラメーターを用いて強束縛モデルでエネルギー固有値を計算するプログラム tb を作成した。入力するデータは結晶構造、強束縛モデルのパラメーター、k 点のリストである。入力ファイルの例を Fig.4.1 に示す。データは begin 行と end 行により分割された独立したセクションから構成され、各セクションのデータは行単位でプログラムに読み込まれる。各セクションの詳細を説明する。

(a) lattice セクション

単位胞の構造を指定する。キーワード“alat”に続いて格子定数を指定し、“plat”に続いて 3 つの基本単位ベクトルを指定する。

(b) atoms セクション

単位胞内の原子位置を指定する。1 行が 1 つの原子に対応し、最初の単語が原子種を識別するためのラベル、続いて原子位置を記述する。対称性で等価でない原子には異なるラベルを用いる必要がある。(例 Si1, Si2 等)

(c) specs セクション

各原子種に関する情報を記述する。1 行が 1 つの原子種に対応する。最初の単語が原子種のラベルであり、続いて強束縛モデルに取り込む原子軌道の種類とオンサイトエネルギーを記述する。原子軌道の種類には軌道角運動量のラベル s,p,d を用い、特殊な場合として立方晶場中での d 電子の分裂を扱うために t2g, eg を指定できる。

(d) transfer セクション

近接原子間の飛び移り積分に関するパラメーターを設定する。1 行が 1 種類の飛び移り積分を表す。1, 2 番目の単語がどの原子種間の飛び移り積分

```
begin lattice
  type F
  alat 5.0 5.0 5.0
  plat 0.0 0.5 0.5
        0.5 0.0 0.5
        0.5 0.5 0.0
end
begin atoms
  si 0 0 0
  si 0.25 0.25 0.25
end
begin specs
  si s -13.55 p -6.52
end
begin transfer
  si si 1 Vss_s -2.03 Vsp_s 2.55 Vpp_s 4.55 Vpp_p -1.09
end
begin kpoints
  0.5 0.5 0.5 L
  (Part of k point data are omitted.)
  0.9 0.9 1.0
  1.0 1.0 1.0 GAMMA
end
```

Fig. 4.1 Input data for program “tb”.

かを指定し、3 番目の単語で与えられた原子種間のうち何番目の近接原子間に関するものかを指定する。続いて飛び移り積分の Slater-Koster パラメーターを指定する。

(e) overlap セクション

近接原子間の重なり積分に関するパラメーターを transfer セクションと同様な形式で指定する。

(f) kpoints セクション

エネルギー固有値を計算する k 点のリストを与える。1 行が 1 つの k 点を表す。k 点の座標を示す 3 つの数値とオプションの k 点の名前からなる。

(2) プログラム tbfit

(1) で説明したプログラム tb を元に、最小 2 乗法により強束縛モデルのパラメーターを決定するプログラム tbfit を作成した。まず tb と同じ形式の入力データと第一原理計算によって得られたエネルギー固有値を参照データとして読み込み、強束縛モデルによって計算したエネルギー固有値との 2 乗誤差を求め、誤差を最小にするパラメーターを powell 法を用いて計算する³⁾。

飛び移り積分や重なり積分を考慮する近接原子範囲や、可変にするパラメーターの選び方により、1 つの構造に対しても様々な強束縛モデルを考えることができる。プログラム内部の少数のルーチンを書き換えることにより、任意の強束縛モデルに対応できる形に構成した。書き換えるルーチンは Fig. 4.2 に示した 1 つのファイル set_to.cc にまとめた。このファイルの中でまず可変となるパラメーターの数を変数 IPARA に指定する。次に、set_trsfr, set_ovrlp ルーチンで配列 xpara

```

#include "set_para.h"

const int IPARA_TRSFR = 10;

const int IPARA_OVRLP = 4;

const int IPARA = IPARA_TRSFR + IPARA_OVRLP;

void set_trsf(double *xpara, vector< Transfer> &trsfr, TB_Lattice &latt1)
{
    map<string, AtomKind>::iterator it = latt1.specs.find("Si");
    AtomKind *akind = &(*it).second;
    (*akind).clear();
    (*akind).push_back_basis("s", xpara[1]);
    (*akind).push_back_basis("p", xpara[2]);
    trsfr.clear();
    {
        Transfer atrs("Si", "Si", 1);
        atrs.Vss_s = xpara[3];
        atrs.Vsp_s = atrs.Vps_s = xpara[4];
        atrs.Vpp_s = xpara[5];
        atrs.Vpp_p = xpara[6];
        trsfr.push_back(atrs);
    }
}

void set_ovrlp(double *xpara, vector< Transfer> &ovrlp)
{
    // omitted.
}

```

Fig. 4.2 Part of source code for the program "tbfit"

に格納された可変パラメーターからとび移り積分と重なり積分を計算する部分を記述する。これらのルーチンを書き換えることにより任意の強束縛モデルに対応することが可能である。

4. 2. 3 計算例

結晶シリコンについて、第一原理計算によってもめたエネルギー固有値を tbfit により内挿した。ブリルアンゾーン全体に等間隔に分布させた216個のk点(非等価なk点は16個)を用いた。価電子帯の上限をエネルギーのゼロとし、2 eV 以下のエネルギー固有値の誤差が最小になるようにパラメーターを求めた。原子軌道としてはs軌道とp軌道を含め、飛び移り積分に関しては第2近接まで、重なり積分は第1近接まで取り込んで計算を行った。最小化の初期値は文献2の数値を参考にして決定した。

得られた強束縛モデルを用いて計算したエネルギーバンドを第一原理計算の結果と比較したのが Fig. 4.3 である。価電子帯については、ほぼ第一原理の結果を再現しているが、伝導帯の一致は良くない。この原因の1つは、最小化の条件を主に価電子帯に限ったためと考えられる。また、価電子帯に比べて伝導帯の状態はより空間的に広がっており、今回の計算で無視した長距離の飛び移り積分や重なり積分の影響が重要になることと、s, p 以外の原子軌道も考慮する必要になる

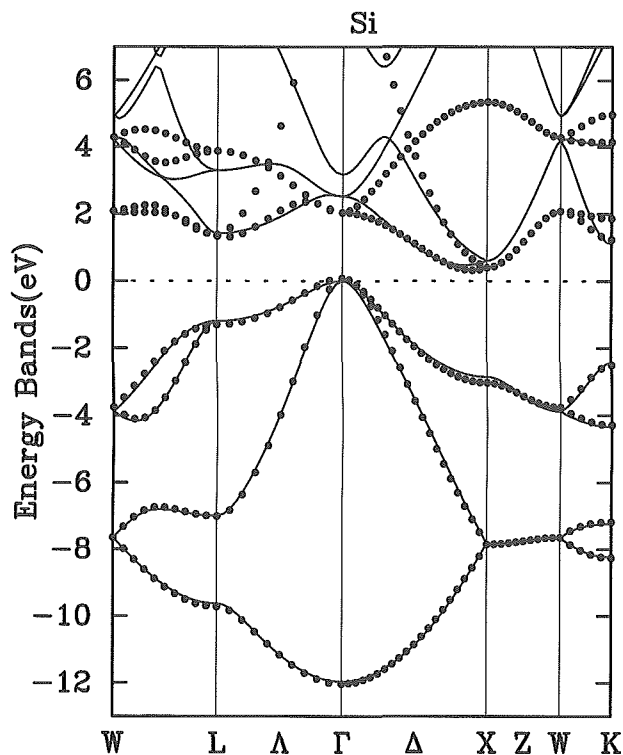


Fig. 4.3 Comparison of energy bands for crystal silicon. Solid lines represent those obtained by the first-principles calculation using WIEN97. The dots are from tight-binding fits.

ためと考えられる。

以上より、今回作成した tbfit は長距離の飛び移り積分や重なり積分が重要でないバンドに関しては有用な情報を引き出すことが確認できた。

4. 3 LiV₂O₄の電子構造

4. 3. 1 序論

スピネル型酸化物 LiV₂O₄は金属的伝導を示すことが知られていた。1997年にこの物質の低温での物性が S. Kondo らによって報告され注目を集めた¹⁾。彼等の報告によると、高温ではキュリーワイス則に従う帯辞率が 50K 程度以下では一定の値に近付き、極低温では局在モーメントが消失した通常のフェルミ流体的な振る舞いを示す。比熱係数 γ は $T = 1$ K で 0.42 J/mol K^2 となり、通常の金属が示す mJ/mol K^2 程度の値と比べると数百倍の大きな値となっていることが示された。ランダウのフェルミ流体論によると電子比熱係数は有効質量に比例するので、 γ の増大は電子が数百倍に“重く”なっていることを表す。また、帯磁率と比熱の比で定義されるウィルソン比は1.7程度となる。これらの性質は、一部の希土類・アクチノイド化合物が示す重い電

子系の特徴に似ており、f 電子を含まない初めての重い電子系として注目を集めた。

希土類・アクチノイド化合物では局在 f 電子と伝導電子との近藤効果によって重い電子系が生じる。 LiV_2O_4 ではバナジウムの d 電子が伝導を担い、単純に考えると局在スピンの存在しないために通常の重い電子系のシナリオを用いることができない。したがって、 LiV_2O_4 では新しい機構により重い電子系が実現されている可能性がある。この発見を契機として、重い電子の起源を明らかにするために、実験・理論両面での研究が盛んに行われた。

本研究では、出発点としての電子構造を明らかにするために第一原理に基づく電子構造計算を行った結果について報告する。まず、状態密度から予測される電子比熱係数を計算し、実際に LiV_2O_4 が重い電子系としての特徴を持つか評価する。次に、フェルミエネルギー近傍に寄与するバンドを調べ、重い電子系への起源と関係する可能性のある特徴を考察する。また、希土類・アクチノイド化合物の重い電子系では第一原理計算によるフェルミ面の形状がドハースファンアルフェン効果の実験とよく一致する等の事が知られているので、本研究ではフェルミ面の形状や有効質量についても計算を行った。

重い電子系の起源には電子間相互作用が重要な役割を果たす可能性が高い。電子構造計算では電子間相互作用が充分に取り込まれていないので、第一原理計算によって得られた電子構造を再現する強束縛ハミルトニアンを構築しモデル計算への橋渡しを目指した。

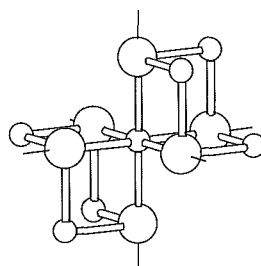
4. 3. 2 計算の詳細

LiV_2O_4 は格子定数 $a=8.24 \text{ \AA}$ の面心立方晶のスピネル型構造をしており、 $\text{Fd}3\text{m}$ の空間群の対称性を持つ。単位胞内の原子位置を Table 4.1 にまとめる。リチウムとバナジウムは対称性によって決まる位置に存在し、酸素は 1 つの自由度 u で指定される位置にある。パラメーター u が 0.25 ならばバナジウムのまわりの 6 個の酸素が完全な正八面体を構成するが、X 線による構造解析²⁾によると $T=50\text{K}$ で $u=0.26112$ となりわずかに歪んでいる。この歪みの様子を誇張して描いたのが Fig. 4.4 である。歪みがなければバナジウムは局所的には立方対称の位置にあり d 電子は 2 重縮重の $e_g(\text{O}_h)$ 軌道と 3 重縮重の $t_{2g}(\text{O}_h)$ 軌道に分裂していると考えられる。Fig. 4.4 に示した歪みが存在すると $t_{2g}(\text{O}_h)$ 軌道は 2 重縮重した $e_g(\text{D}_{3d})$ 軌道と 1 重縮重の $a_g(\text{D}_{3d})$ 軌道に分裂することになり、この物質の電子構造に何らかの影響

Table 4.1: Atom positions of LiV_2O_4 ($u=0.26$)

Atom	positions	x	y	z
Li	8a	1/8	1/8	1/8
V	16d	1/2	1/2	1/2
O	32e	u	u	u

(a) $u = 0.25$



(b) $u = 0.28$

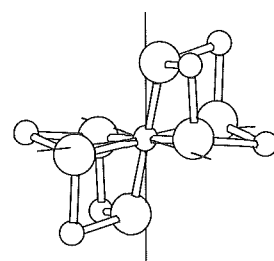


Fig. 4.4 Local environments around a vanadium atom in LiV_2O_4 .

を及ぼすと考えられる。

計算は密度汎関数法に対する局所密度近似の範囲で、フルポテンシャル LAPW 法によるプログラム WIEN97 を用いて行った。SCF 計算には既約ブリルアンゾーン内に最大 256 個の k 点を使用した。マフィンティン球の半径は、リチウム、バナジウム、酸素のすべてに対して $R=1.6a.u.$ に選んだ。カットオフ波数 K は $RK=8.0$ とし、約 2000 個の基底関数を用いて計算した。

4. 3. 3 計算結果

得られた状態密度を Fig. 4.5 に示す。バナジウムの d バンドは $t_{2g}(\text{O}_h)$ と $e_g(\text{O}_h)$ の 2 つの分裂し、フェルミエネルギーは低エネルギー側の $t_{2g}(\text{O}_h)$ バンド内に位置する。 $t_{2g}(\text{O}_h)$ バンドから低エネルギー側に 2 eV 離れた位置に酸素の p バンドが存在する。酸素の p 軌道はバナジウムの d 軌道との混成によりフェルミエネルギー近傍の状態密度にも寄与している。この計算から見積もったフェルミエネルギーでの状態密度 $D(E_F)$ は 15 states/eV.cell である。この値は同型の化合物 LiTi_2O_4 に対する計算結果 $D(E_F)=9.1 \text{ states/eV.cell}$ に比べて大きな値となる。これは、フェルミエネルギーが状態密度のピークの近くに位置するためと考えられる。このピークの起源については後述する。状態密度 $D(E_F)$ から見積もった電子比熱係数 γ は $0.024 \text{ J/(K}^2\text{mol)}$ となり、実験で観測される値 $0.42 \text{ J/(K}^2\text{mol)}$ に比べると 1/17 程度の値になる。電子構造計算に取り込まれていない

フォノンや電子間相互作用の多体効果による電子比熱の増強は高々数倍になることが多く、この物質のような20倍近い不一致は異常であり、ランタノイドや希土類化合物の重い電子系と共通する特徴を持っていることがわかる。

重い電子系の起源を考察するには、フェルミエネルギー近傍の電子構造の特徴を調べる必要がある。前述したように、フェルミエネルギーのわずかに高エネルギー側に状態密度のピークが存在する。このピークの特徴を調べるためにバナジウムの部分状態密度をd軌道の各対称性の成分に分割した。フェルミエネルギーは立方晶場中でdバンドが分裂して作られた $t_{2g}(O_h)$ 軌道によるサブバンド内に位置するが、 $t_{2g}(O_h)$ 軌道をさらに $a_g(D_{3d})$ 軌道と $e_g(D_{3d})$ 軌道に分類するとフェルミエネルギー近傍のピークにはFig. 4.5に示したように a_g 軌道からの寄与が大きい。 $e_g(D_{3d})$ 軌道が $t_{2g}(O_h)$ バンド内に広く分布するのに対して、 $a_g(D_{3d})$ 軌道はフェルミエネルギー近傍の狭い領域のみに分布し、状態密度にピークを作る。Fig. 4.6(a)にフェルミエネルギー近傍のエネルギーバンドを示す。丸の大きさは各波動関数の持つバナジウムの $a_g(D_{3d})$ 軌道の重みに比例する。この図からも $a_g(D_{3d})$ 軌道は分散の少ない狭いバンドを構成することがわかる。

4. 3. 4 考察

前節で説明したフェルミエネルギー近傍の狭い $a_g(D_{3d})$ バンドがこの物質の電子構造の特徴である。バナジウム近傍の酸素位置の歪みとの関連を調べるために $u=0.25$ として酸素が理想的な正八面体位置に存在する構造についても同じ手法で電子構造を求めた。得られたエネルギーバンドをFig. 4.6(b)に示す。Fig. 4.6(a)と比較するとわかるように、酸素が理想的な位置にある場合には $a_g(D_{3d})$ 軌道から派生したバンドはより広範囲に分布する。したがって、 $a_g(D_{3d})$ 軌道のバンド幅が狭く局在性が強くなる原因は、バナジウム近傍の局所的酸素位置によると考えられる。

3つの $t_{2g}(O_h)$ 軌道から分裂した軌道のうち、 $a_g(D_{3d})$ 軌道のバンド幅が狭いことは、この軌道に対してオンサイトの電子間相互作用が強く働くことを示唆しており、各バナジウム原子に対して $a_g(D_{3d})$ 軌道に上向きまたは下向き電子が1個占有される状態が実現される可能性がある。もし、このような状態が実現されれば $a_g(D_{3d})$ 軌道の電子は局在スピンとして働く事になり、 $e_g(D_{3d})$ 軌道の電子との近藤効果により重い電子系が生じる可能性がある。

Annisimov⁹⁾らはLDA+Uを用いて計算を行い、 $a_g(D_{3d})$ 軌道が局在モーメントとして振る舞うことを主張し、近藤効果によって重い電子系が生じるシナリオに沿った計算を行った。しかし、この機構による物理量の検証は進んでおらず。確定的な形で決着は付いていない。

電子相関を考慮した計算への橋渡しをするために、4.2節で説明したtbfitを用いて強束縛モデルの構築を試みた。取り込む原子軌道は酸素のp軌道とバナジウムのd軌道である。結晶場によるオンサイトエネルギーの分裂は $t_{2g}(O_h)$ と $e_g(O_h)$ に関しては考慮したが、 $a_g(D_{3d})$ と $e_g(D_{3d})$ に関しては無視した。第3近接程度までの飛び移り積分と第一近接までの重なり積分を考慮した結果をTable 4.2にまとめる。得られたエネルギーバンドを第一原理による結果と比較したのがFig. 4.7である。4.2節に示した結晶シリコンの場合に比べると第一原理計算との一致は良くない。この原因の1つには、Slater-Kosterパラメーターを用いた角度依存性がこの物質では正しくない可能性も挙げられる。角度依存性を別の形で決定することができれば、必要となるパラメーターを減少させることができる可能性もあり、今後の課題である。

4. 4 梯子型超伝導体

$Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ は高圧下(1.5-3Gpa)で超伝導体になる²⁾。従来の高温超伝導物質とは異なり、この物質は CuO_2 面を持たず、一次元的な Cu_2O_3 梯子型構造と CuO_2 鎖型構造を有する。この物質の電子構造を非経験的手法を用いて計算し¹¹⁾、フェルミエネルギー近傍のバンドには、 Cu_2O_3 梯子型構造と CuO_2 鎖型構造の双方から独立した寄与があることを示した。梯子型構造からのバンドは1次元のバンドが梯子間の弱い相互作用により分裂した形をしている。梯子内、梯子間の電子の飛び移り積分を求め、梯子に平行方向と垂直方向との間の異方性を定量的に見積もった。また、変調構造¹⁰⁾の効果を一部取り込んで計算し、梯子層、鎖層のホールの分布に関して調べた。変調構造を考慮すると梯子層内のホールは僅かに増加し、ホールの分布に対して構造歪が重要であることが確認できた。

4. 5 内殻XPSの電子エネルギー損失構造の解析

内殻準位XPSの高バインディングエネルギー側に現れるバックグラウンドの原因の一つは、励起された電子が固体内を通過する際の散乱によりエネルギーを失うためである。本研究では第一原理計算によって得ら

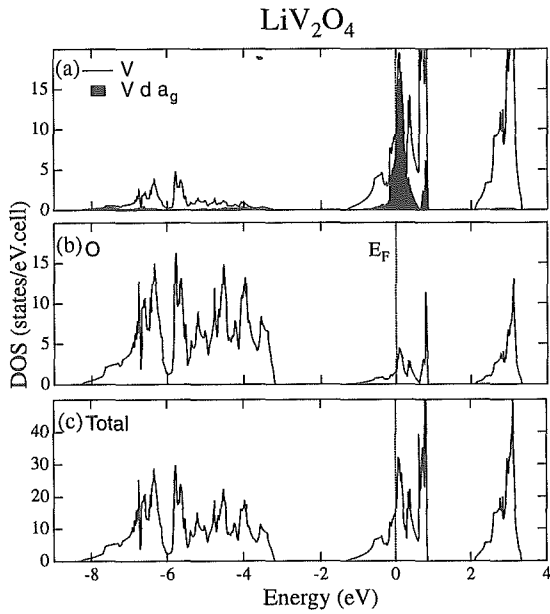


Fig. 4.5 Total and partial densities of states (DOS) for LiV_2O_4 . (a) vanadium and (b) oxygen partial densities of states. (c) is total density of states. Filled area in (a) represent the partial density of states of vanadium ag orbitals..

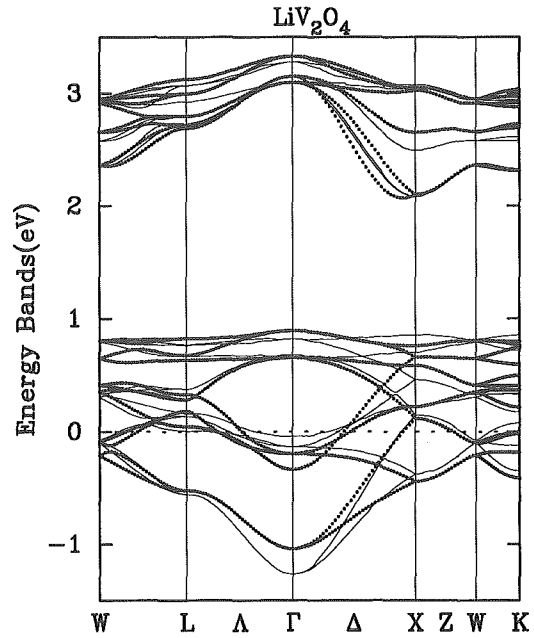


Fig. 4.7 Comparison of energy bands for LiV_2O_4 . Solid lines represent those obtained by the first-principles calculation using WIEN97. The dots are from tight-binding fits.

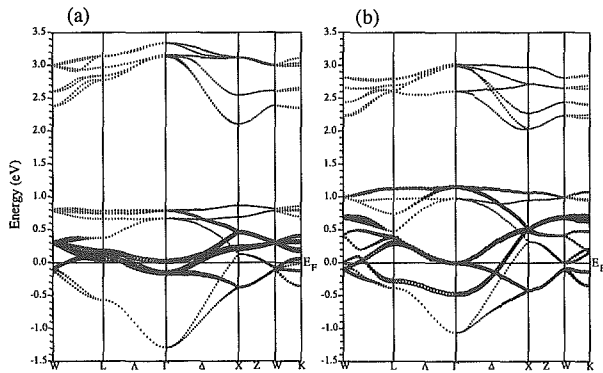


Fig. 4.6 Energy bands of LiV_2O_4 near Fermi energy. (a) actual structure and (b) ideal structure with $u=0.25$. The sizes of data points are proportional to the weights of wavefunctions projected on to the vanadium ag orbitals..

れる誘電関数によりバックグラウンドの解析を試みた¹²⁾。

最も簡単な近似では、損失関数は誘電関数 ϵ を用いて $-\text{Im}[1/\epsilon]$ となる。MgO, Al_2O_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 に関して、バンド間遷移から誘電関数 $\epsilon(k=0, \omega)$ を求め、実験で得られたスペクトルとの比較を行った。低エネルギー側の構造は実験結果と定性的な一致を示し、バックグラウンドの構造がバンド間遷移の影響を受けていることを示している。高エネルギー

Table 4.2: The transfer and overlap integrals (Slater-Koster parameters) for LiV_2O_4 . The transfer integrals are in unit of eV and overlap integrals are dimensionless. They are obtained by fitting the energy bands on 72 k -points in the irreducible wedge of the Brillouin zone. Vanadium d orbitals (t_{2g} and e_g) and oxygen p orbitals were included in the basis sets and their diagonal energies were determined by the fitting as $E_{t_{2g}} = -0.30\text{eV}$, $E_{e_g} = 0.79\text{eV}$, $E_p = -4.61\text{eV}$.

Type		$d(\text{\AA})$	$V_{pd\sigma}$	$V_{pd\pi}$	$O_{pd\sigma}$	$O_{pd\pi}$
O - V	1st	1.98	-1.97	0.92	0.042	-0.027
		3.43	0.17	-0.14		
		3.62	0.14	-0.12		
	3rd	4.57	-0.02	0.02		
		4.72	-0.01	0.02		
			$V_{pp\sigma}$	$V_{pp\pi}$	$O_{pp\sigma}$	$O_{pp\pi}$
O - O	1st	2.68	0.77	-0.19	-0.033	0.020
		2.92	0.65	-0.16	-0.028	0.017
		3.15	0.56	-0.14	-0.024	0.015
	2nd	3.96	0.14	-0.05		
		4.29	0.12	-0.05		
			$V_{dd\sigma}$	$V_{dd\pi}$	$O_{dd\sigma}$	$O_{dd\pi}$
V - V	1st	2.91	-0.57	0.12	-0.119	0.104

側にあるピークは、酸素の $2s$ からのバンド間遷移の影響とプラズモンの寄与が考えられる。

4. 6 謝辞

4.2, 4.3節にまとめた内容は筑波大学常次宏一助教授

と共同で実施した研究の成果である。4.5節の内容は九州工業大学の古曳重美教授，超微細構造解析ステーションの福島整主任研究官，吉川英樹主任研究官との共同研究の成果であり，東北大学金属材料研究所奥正興助教授と早稲田嘉夫教授には一部の実験に関して協力していただいた。

参考文献

- 1) S. Kondo et al, Phys. Rev. Lett. 78, 3729 (1997); S. Kondo et al, Phys. Rev. Lett. 79, 4866 (1997).
- 2) M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, and K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn., **65**, 2764 (1996).
- 3) Sumio Ikegawa and Yuichi Motoi, Appl. Phys. Lett. 68, 2430 (1996). Sumio Ikegawa and Yuichi Motoi, Phys. Rev. B61, 6334 (2000).
- 4) P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology 1997. [Improved and updated UNIX version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Tricky, in Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).]
- 5) J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- 6) Walter A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", (Dover Publications INC., New York, 1989).
- 7) William H. Press et al, "Numerical Recipes in FORTRAN Second Edition", 406, (Cambridge University Press, 1992)
- 8) V. I. Anisimov et al, Phys. Rev. Lett. 83, 364 (1999)
- 9) E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, Phys. Rev. B45, 5744 (1992); M. Sigrist, T. M. Rice, F. C. Zhang, Phys. Rev. B449, 12058 (1994); H. Tsunetsugu, M. Troyer, and T. M. Rice, Phys. Rev. B51, 16456 (1995).
- 10) T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, and A.W. Hewat, J. Phys. Soc. Jpn., **66** (1997).
- 11) M. Arai, H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B56, R4305 (1997).
- 12) Shigeru Kohiki, Sei Fukushima, Hideki Yoshikawa, and Masao Arai, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 2856 (1997); Shigemi Kohiki, Masao Arai, Hideki Yoshikawa, and Sei Fukushima, Phys. Rev. B56, 14572(1998); Shigemi Kohiki, Masao Arai, Hideki Yoshikawa, Sei Fukushima, Masao-ki Oku, and Yoshio Waseda, Phys. Rev. B62, 7964 (2000)

第5章 新しい無機イオン交換体のデザインおよび創製の研究

5.1 はじめに

本研究では各種工業廃液や原子力発電にともなって生ずる放射性陰イオン、特にハロゲンイオンの除去や固定化を目的として、新しい陰イオン交換体の合成や反応機構の解明を中心とした研究を行った。中でも放射性ヨウ化物イオンの除去および固定化に有効な陰イオン交換体の開発研究に多くの時間を割いた。

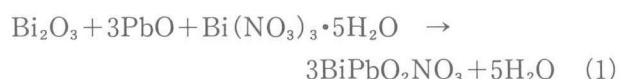
5.2 新化合物 $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ の合成とイオン交換特性¹⁾

5.2.1 はじめに

放射性ヨウ化物イオン、特に I-129 は半減期が 1600 万年と気が遠くなるほど長い。しかもこの固化体を地中処分しようとするれば、強還元状態で長期間安定でなければならない。この条件をクリアーする候補物質の一つとして $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ を開発した。

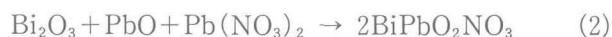
5.2.2 $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ の合成

出発物質として市販の試薬、 Bi_2O_3 、 PbO 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた。これらの試薬を 1 : 3 : 1 のモル比で計量し、乳鉢で良く混合した。この混合粉末を白金カプセルに封入して圧力容器に入れ加熱し反応させた。反応式は下記の様に書き表される。



反応 (1) は室温では進まないため加熱する必要があるが、密閉状態で加熱しないと NO_3 がどんどん分解、放出されるので、白金カプセル中にこれを入れ溶封した。大気圧下で加熱すると気化成分がカプセル内の圧力を上昇させ、カプセルを破壊する恐れがあるので、圧力容器を用いてこれを防いだ。100°C~450°C で加熱したが、200°C 以上で純粋の $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ が得られた。反応終結に必要な加熱時間は温度によって異なる。350°C では 3 時間で充分であった。

さらに、出発物質の組み合わせを変えても合成出来た。 Bi_2O_3 、 PbO 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を出発物質として用いた。この場合の反応式は下記の様に表される。



実験の方法は前者と全く同様に行った。この場合、前者より反応性が低く、300°C 以上の加熱でなければ純粋な $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ を得られなかった。

加熱後、反応生成物を急冷して取り出し、粉末 X 線回折 (XRD) パターンによって同定した。生成した $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ は白色粉末で良く結晶化していた。結晶の SEM 写真を Fig. 5.1 に示す。結晶は板状で、表面が非常になめらかである。

5.2.3 $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ の構造

$\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ の XRD パターンは BiPbO_2I や $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ のそれと良く似ており、これらの化合物が同型構造を持っている事を示唆した。後者二つの化合物の構造については既に報告されているので、これを参考にして構造解析を行った。その結果、 $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ は正方晶系に属し、格子定数 $a = 3.9710 \text{ \AA}$ 、 $c = 14.817 \text{ \AA}$ であった。XRD パターンのピークの指数づけを行ったところ、実験値と計算値が良い一致を示した。これらのデータを Table 1 に示す。観察されたピーク全てに指数づけができ、この事は合成された化合物が純粋な事を示している。

5.2.4 水溶液中のヨウ化物イオンとの反応²⁾

$\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ とヨウ化物イオンとの反応を pH1 と 13 の溶液中で調べた。また反応はそれぞれの溶液について 25°C と 50°C で行った。実験結果を Fig. 5.2 と Fig. 5.

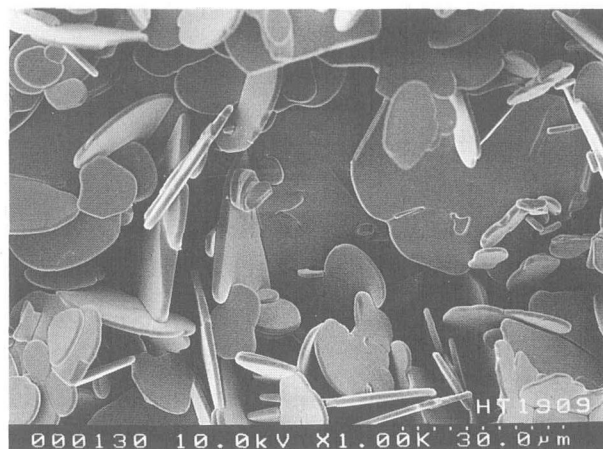


Fig. 5.1 SEM photograph of $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ crystals

3 に示す。

Fig. 5.2 は pH1, Fig. 5.3 は pH13 の溶液中での反応の結果を示している。二つの図のパターンはかなり異なっている。Fig. 5.2 では反応速度が極めて大きく、15 分以内に反応が完了している。しかし一定値を示している最小濃度 (5 ~ 6 %) は Fig. 5.3 の値 (0.1% 以下) に比べて、さほど小さな値ではない。これは HNO_3 を用いて pH1 を出現しているため高濃度の NO_3^- イオンが溶液中に存在し、これがヨウ化物イオンの減少を妨害していると考えられる。Fig. 5.2 で温度による違いは観察されなかった。一方、Fig. 5.3 では反応速度は温度に依存しており、温度が高ければ速度も速いことを示している。又 Fig. 5.3 で、平衡最小濃度到達に要する時間は Fig. 5.2 に比べてより大きい。さらに、Fig. 5.3 での平衡最小濃度は Fig. 5.2 のそれに比べてかなり小さい。これら二つの図の違いは $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ とヨウ化物イオンとの反応機構が二つの溶液中で異なっていることを示唆している。ここで反応機構を論ずる前に、イオン交換体の性能評価に便利なイオン交換容量 (イオン交換体 1g 当たり交換したイオンのグラム当量数) について記述しよう。

$\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ のヨウ化物イオンに対するイオン交換容量を pH の関数として測定した結果を Fig. 5.4 に示す。25°C, 50°C, 75°C の温度で測定した。曲線 1, 2, 3 がそれぞれの温度に対応している。もしイオン交換反応が (3) 式に従って進みと仮定するとイオン交換容量の計算値は最大 1.96 meq (ミリグラム当量) / g になる (Fig. 5.4 で点線で挿入してある)。



Fig. 5.4 で、イオン交換容量は 50°C 以下では pH1 付近と 13 付近で最大値を示し、しかもそれら二つの pH 付近でのみ大きな値を示すが、75°C では pH2, 3 を除いた全 pH 領域で大きな値を示している。

次に反応のメカニズムについて考察する。pH13 の溶液中の反応生成物が BiPbO_2I と未反応の $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ との混合物であることから、反応は (3) 式で表わされるイオン交換反応であると結論づけられる。pH1 の溶液中の反応生成物の XRD パターンは出発物質 $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ のそれとほとんど変わらない。ただ、同定できない小さなピークが新たに多数観察された。これを熱分析して Fig. 5.5 の様な結果を得た。400°C 付近の減量でヨウ素の蒸発が観察されるがその前後で試料の XRD のパターンに変化がなかった。さらに、600°C 付近の減

Table 1 X-ray diffraction data for $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$

(h k l)	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs}}(\%)$
0 0 2	7.410	7.412	60
1 0 1	3.836	3.837	20
0 0 4	3.705	3.702	5
1 0 3	3.095	3.094	100
1 1 0	2.808	2.808	32
1 1 2	2.626	2.626	9
0 0 6	2.470	2.468	16
1 0 5	2.375	2.374	13
1 1 4	2.238	2.237	11
2 0 0	1.986	1.986	15
2 0 2	1.918	1.918	6
1 0 7	1.868	1.867	5
1 1 6	1.855	1.853	22
0 0 8	1.852		
2 1 1	1.763	1.763	7
2 0 4	1.750	1.749	3
2 1 3	1.671	1.671	24
2 0 6	1.548	1.546	10
1 1 8	1.546		
2 1 5	1.523	1.520	10
1 0 9	1.521		
2 2 0	1.404	1.404	4
2 2 2	1.380	1.379	2
2 1 7	1.361	1.360	2
3 0 3	1.279	1.278	4
3 1 0	1.256	1.256	4
2 2 6	1.221	1.220	3
3 0 5	1.209	1.207	7
1 1 12	1.130	1.129	2
3 1 6	1.119	1.119	6

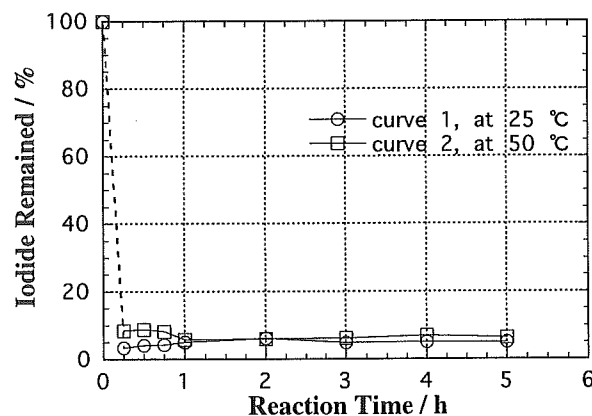


Fig. 5.2 Extent of reaction in NaI solution adjusted pH to 1 by using HNO_3 .

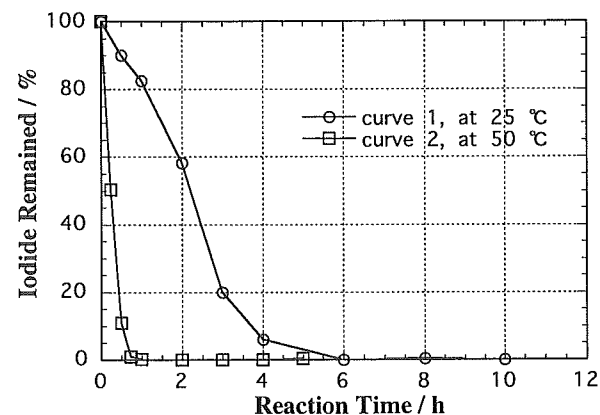


Fig. 5.3 Extent of reaction in NaI solution adjusted pH to 13 by using NaOH .

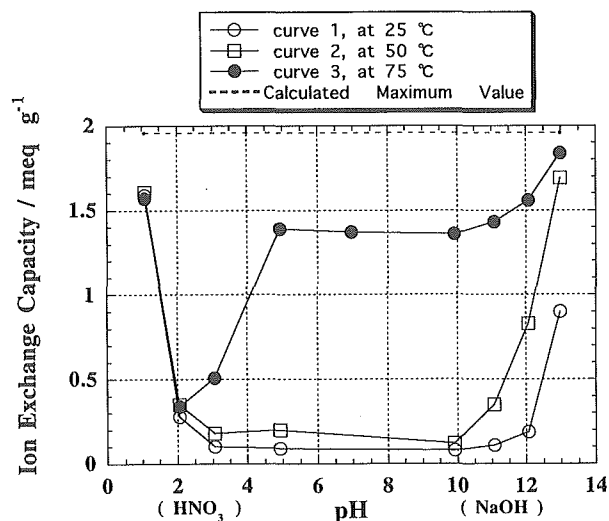


Fig. 5.4 Ion exchange capacity of iodide ion in solution adjusted pH to various values.

量は $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ の分解である。

以上の結果から、pH1ではヨウ化物イオンは結晶表面に吸着しているか、あるいは表面付近には同定出来ない化合物が少量生成していると推定される。

5. 2. 5 溶液中の塩化物イオンとの反応³⁾

$\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ と塩化物イオンとの反応を pH1 と 13 の溶液中で調べた。また反応はそれぞれの溶液について 25°C の温度で行った。実験結果を Fig. 5.6 と 5.7 に示す。

Fig. 5.6 は pH1, Fig. 5.7 は pH13 の溶液中での反応の結果を示している。Fig. 5.6 の曲線 1 と 2 は 0.1 と 0.05 mol dm^{-3} の NaCl 溶液に対する結果であるが、反応終了時に溶液中に残留する塩化物イオン濃度が大きく違っている。これは 0.1 mol dm^{-3} 溶液中の塩化物イオンに対してイオン交換体の量が不十分だったからではない。交換体の量を二倍にしても残留塩化物イオンの濃度はほとんど変わらなかった。前述したように、pH1ではもともと溶液中に大量の NO_3^- イオンが存在しており、ここに新たに Cl^- と交換した NO_3^- イオンが加わるとそれらが塩化物イオンの吸着反応を妨害する方向に働くものと考えられる。しかし Fig. 5.7 の曲線 1 と 2 ではそのような結果は観察されていない。この事はヨウ化物イオンの場合と同様、反応のメカニズムの違いによって説明される。pH13 溶液中での反応生成物は BiPbO_2Cl のみが観察される一方 pH1 溶液中での反応生成物は、同定できない少量の化合物の生成が観察されるものの、基本的には出発原料 $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ である。これはヨウ化物イオン場合と同様、pH1では主として吸着反応、pH13ではイオン交換反応によって塩化物イオンが固定

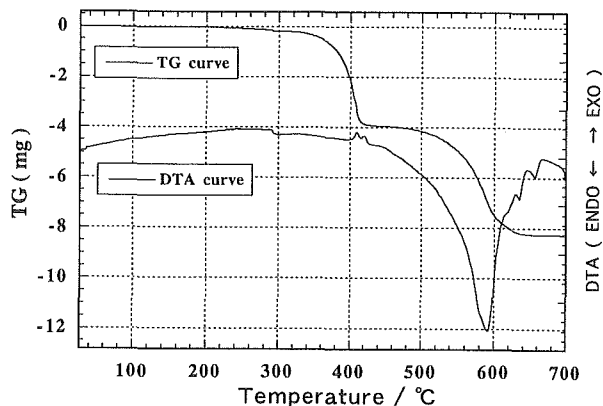


Fig. 5.5 TG-DTA curves of solid produced in solution adjusted pH to 1.

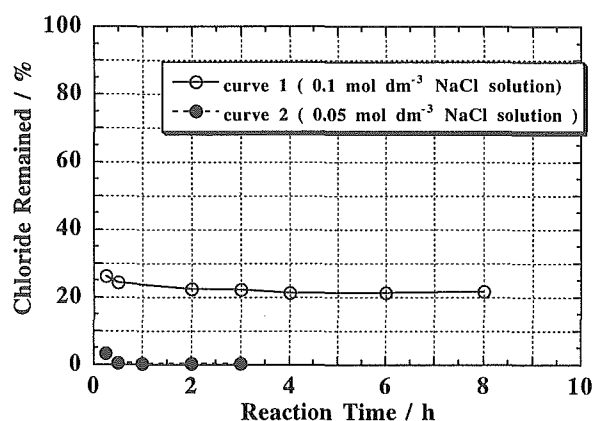


Fig. 5.6 Extent of reaction in NaCl solution adjusted pH to 1 by using HNO_3 .

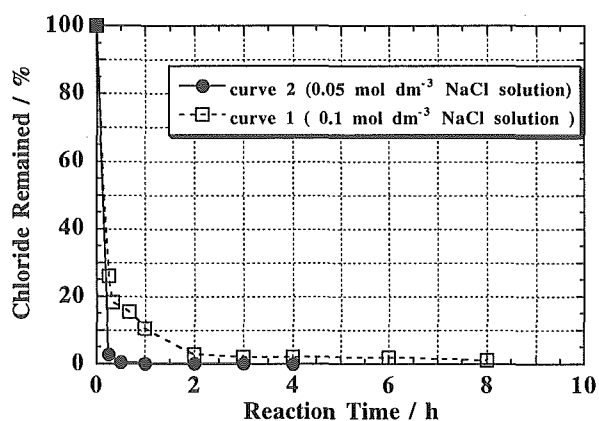


Fig. 5.7 Extent of reaction in NaCl solution adjusted pH to 13 by using NaOH.

化したと説明できる。ここでは省略するが、熱分析のデータからもこれをうらづけることができた。

$\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ の塩化物イオンに対するイオン交換容量を pH の関数として測定した結果を Fig. 5.8 に示す。25°C, 50°C, 75°C の温度で測定した。曲線 1, 2, 3 がそれぞれの温度に対応している。もしイオン交換反

応が(4)式に従って進みと仮定すると、イオン交換容量の計算値は最大1.96meq/gになる (Fig. 5.8 で点線で挿入してある)。

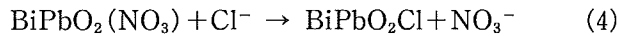


Fig. 5.8 で、イオン交換容量は pH1付近と13付近で最大値を示し、75°Cではそれ以外の pH 領域でも多少大きな値を示している。

5. 2. 6 水溶液中のフッ化物イオンとの反応⁴⁾

$\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ とフッ化物イオンとの反応はこれまでの結果とは異なることも予想された。何故なら、存在が知られている化合物 BiPbO_2X の X は I, Br, Cl であり、F は含まれていない。反応するかしないか、反応するとすればどのような条件下でどのような化合物を生成するのか、興味深いところである。又、反応性の違いがあればそれを利用してフッ化物イオンとその他のハロゲンイオンとの分離に利用出来る。

フッ化物イオンとの反応を25°C, pH1, 6.5, 13の溶液中で行ったところ、Fig. 5.9, Fig. 5.10 のような結果を得た。75°Cでの実験結果も比較のために一点だけ書きこんである。Fig. 5.9 は pH1での結果である。反応は極めて速く進んだ。又反応終結後の残留フッ化物イオンの濃度はかなり減少した。このような結果は前述のハロゲンイオンの場合と一見類似している。しかし反応後の生成物の XRD のパターンを調べてみると、生成物は β 相 ($\text{BiF}_3 + 20\text{mol \% Bi}_2\text{O}_3$) と名づけられた

Bi-O-F 系の化合物であった。つまり、反応は吸着ではなく化学反応であった。

鉛が溶液中に溶け出している可能性があるので ICP 分析で調べたが、無視できる程の量しか溶解していなかった。可能性としては化合物、 $\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_x\text{F}_{2-x}$ (solid solution) として固体として存在している可能性がある。

Fig. 5.10 は pH6.5と13での結果であり、ほとんど同一の結果であったので、一枚の図で示してある。フッ化物イオンの初期濃度は実験誤差範囲でしか変動していない。

$\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ のフッ化物イオンに対するイオン交換容量を pH の関数として測定した結果を Fig. 5.11 に示す。

ハロゲンイオンの混合溶液を用いてイオン分離の実験を行った。0.1mol の ($\text{NaI} + \text{NaF}$) 又は ($\text{NaCl} + \text{NaF}$) 溶液に $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ を作用させると99.8%のヨウ化物イオン、99.9%の塩化物イオンが除去できた。

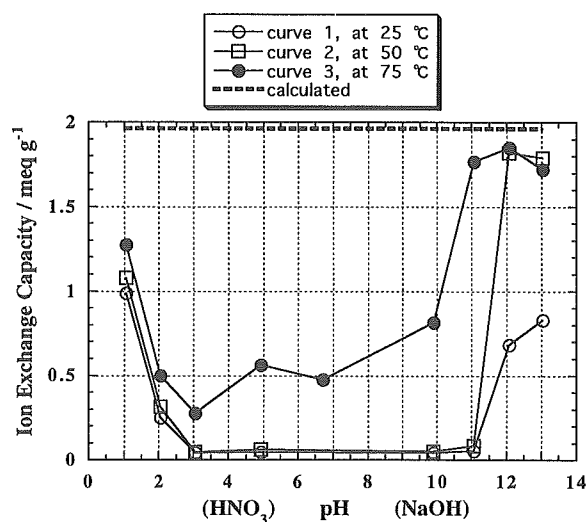


Fig. 5.8 Ion exchange capacity for chloride ion in solution adjusted pH to various values.

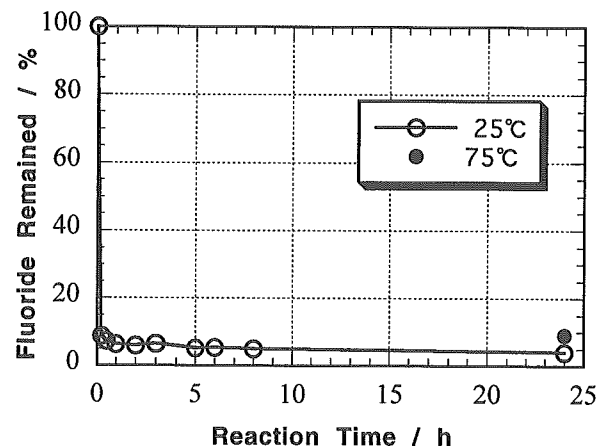


Fig. 5.9 Extent of reaction in NaF solution adjusted pH to 1 by using HNO_3 .

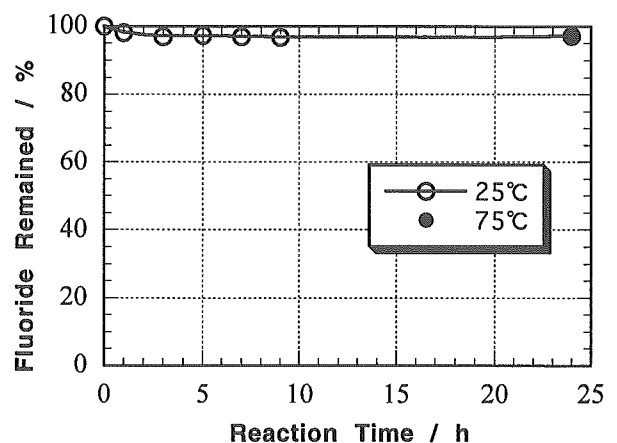


Fig. 5.10 Extent of reaction of NaF solution adjusted pH to 6.5 and 13 by using NaOH .

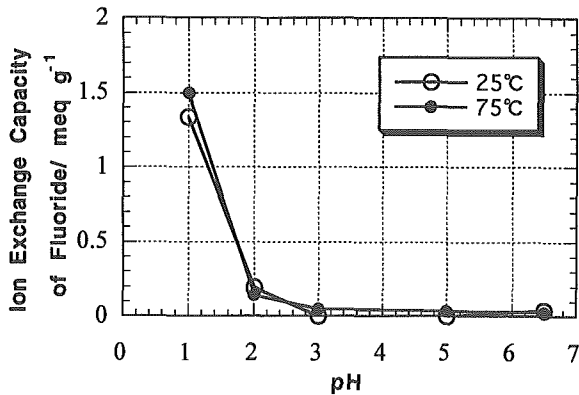


Fig. 5.11 Ion exchange capacity of fluoride ion in solution adjusted pH to various values.

フッ化物イオンはそのまま残留した。

5. 2. 7 模擬廃液中のI⁻との反応⁵⁾

BiPbO₂(NO₃)が溶液中のヨウ化物イオンを良く除去することが明らかになったので、使用済み核燃料の廃液と同じ核種の成分、濃度を含むコールド模擬廃液を用いてヨウ化物イオンとの反応を調べた。この模擬廃液には高濃度のNO₂⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻イオンが含まれており(合計で400g/L)、この他にI、Al、Ru、Ce、Sr、Ca、Mgなど多数の核種が含まれている。pHも14で相当過酷な条件である。ヨウ化物イオンの濃度は $1.18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ である。

反応の進み具合を調べた結果をFig. 5.12に示す。25°Cと50°Cで測定したが、温度による違いはほとんど認められなかった。反応終了後の残留ヨウ化物イオンの濃度が初期濃度の約10%あり、前節での反応の結果と比べるとかなり高い。反応生成物をX線回折と熱分析で

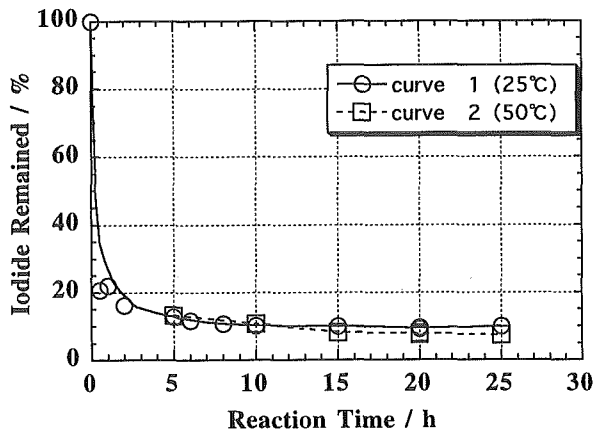


Fig. 5.12 Extent of reaction in simulated radioactive liquid waste, iodide remaining vs. reaction time.

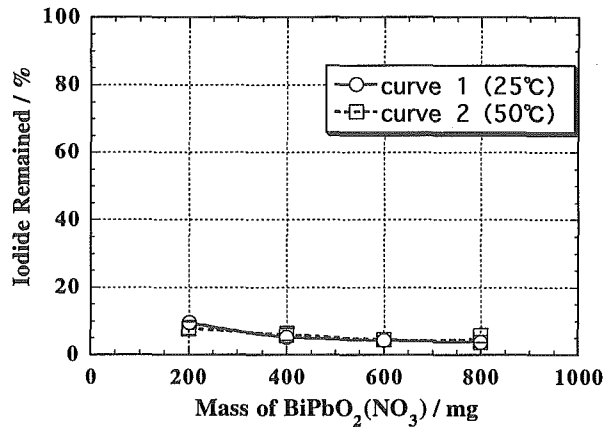


Fig. 5.13 Relation between iodide remaining in solution and mass of BiPbO₂(NO₃).

調べてみた。その結果高濃度のCO₃²⁻イオンがBiPbO₂(NO₃)結晶の表面で反応してヨウ化物イオンの反応を妨害していることが明らかとなった。

又、反応に用いるBiPbO₂(NO₃)の量を変えて残留するヨウ化物イオンの量を調べてみた。結果をFig. 5.13に示す。量が増加すると、イオン濃度が多少減少するものの、その値はほぼ一定となる。これは大量に共存しているNO₃⁻イオンがI⁻イオンが減少するのを妨げる方向に作用するものと思われる。

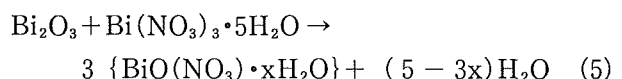
5. 3 化合物BiO(NO₃)・0.5H₂Oの合成とイオン交換特性^{6,7)}

5. 3. 1 はじめに

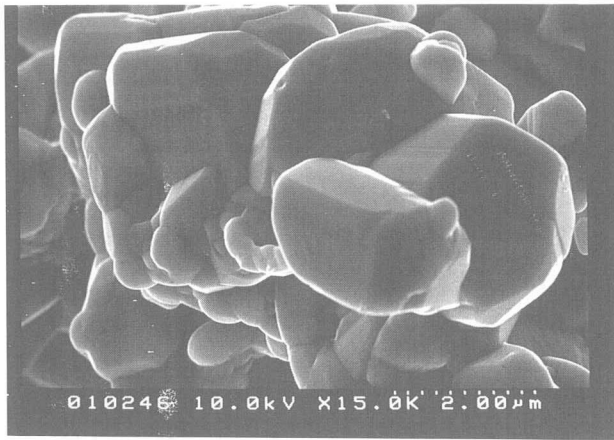
前述の化合物BiPbO₂(NO₃)は放射性ハロゲンイオンを除去して長期間固化体として保存するには最適である。しかし、これを非放射性のハロゲンイオンに用いるのは最適とは言えない。何故なら、この化合物が鉛元素を含んでいるからである。反応後の鉛の処置が問題となる。従って、非放射性ハロゲンイオンの除去には鉛を含まない新たなイオン交換体BiO(NO₃)・0.5H₂Oを開発した。

5. 3. 2 BiO(NO₃)・0.5H₂Oの合成

市販の試薬、Bi₂O₃とBi(NO₃)₃・5H₂Oとを1:1のモル比で混合し、室温で反応させた。反応は次式で表される。



粉末X線構造解析とTG-DTA/MS解析, 組成分析

Fig. 5.14 SEM photograph of $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ crystals.

との併用によって、反応生成物を観察した。XRDのパターンとxの値が一定になったとき、反応が終了したと判断した。xの値を元素分析で決定した。反応終了後のxの値は0.5となった。結晶のSEM写真をFig. 5.14に示す。

$\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系に属する単一相としてこれまで四つの化合物、 $\text{BiNO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BiNO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BiNO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, BiONO_3 が報告されている。この内、 $\text{BiNO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{BiNO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ は構造解析がなされている。後者は本研究で合成した物質と同じ組成であるが製法も構造も異なっている。本研究で合成した化合物の構造解析は為されなかった。従って、これが先に報告されている化合物の多型なのか、準安定化合物なのか結論づけることは出来なかった。

5. 3. 3 水溶液中の I^- , Cl^- , F^- との反応

反応が平衡に到達する様子を最初に調べた。pH1, 6, 13の三種類の溶液中でのヨウ化物イオン、塩化物イオン、フッ化物イオンとの反応を25°Cで調べた結果をFig. 5.15, 5.16, 5.17に示してある。交換材1グラムについて反応したハロゲンイオンのミリモル数を時間の関数として表示している。

次に、各々のハロゲンイオンについてのイオン交換容量をpHの関数として測定した。結果を図18に示してある。

最後に、反応のメカニズムについて考察する。議論を I^- , Cl^- イオンの場合と F^- イオンの場合との分けて進める。

最初に I^- , Cl^- イオンの場合について論ずる。反応生成物を反応液から分離して室温で乾燥した後、そのXRDパターンを調べた。その結果、pH1~12での反応生成物は BiOX ($\text{X}=\text{I}, \text{Cl}$)のみであった。このことから、イオン交換反応は次式に従って行われたと仮定できる。

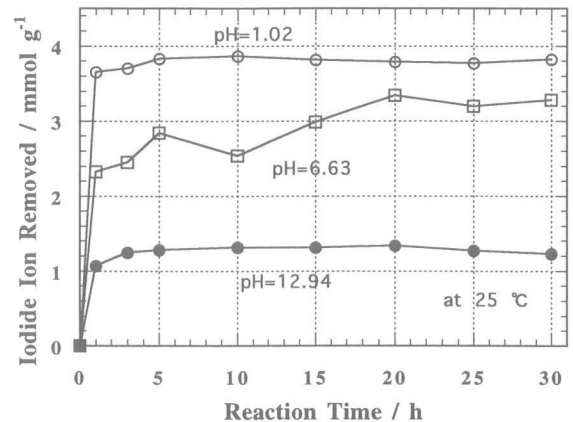


Fig. 5.15 Iodide ion exchanged as a function of time.

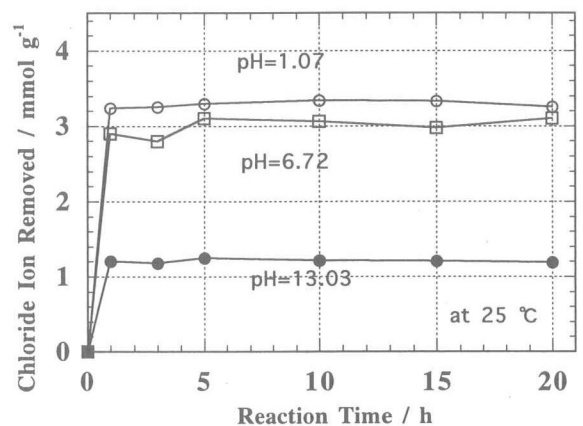


Fig. 5.16 Chloride Ion exchanged as a function of time.

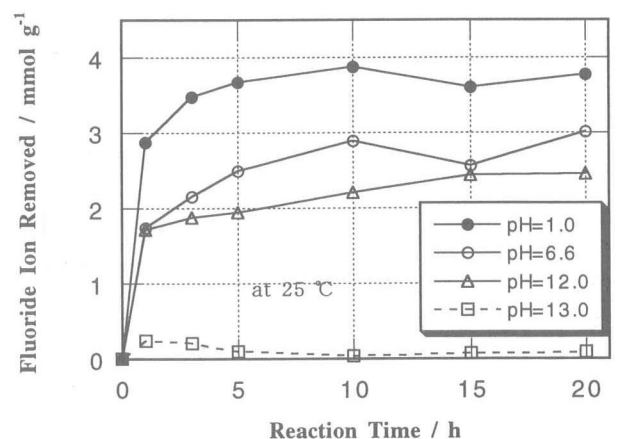
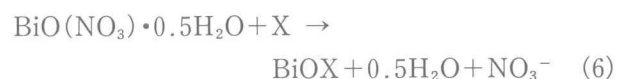


Fig. 5.17 Fluoride ion exchanged as a function of time.



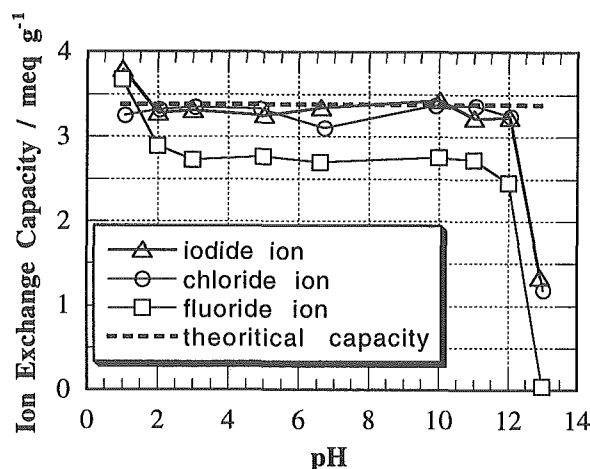
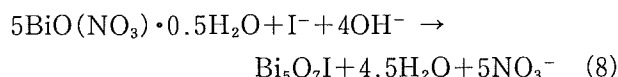
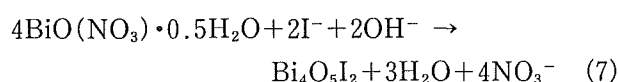


Fig. 5.18 Ion exchange capacity of halide as a function of solution pH.

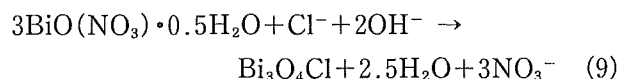
(6)式によって反応が進む場合、イオン交換容量の理論値は最大3.38meq/gである。この値はヨウ化物イオンについて pH2~12で得られた実験値3.29meq/g、塩化物イオンについて pH1から12で得られた実験値3.30 meq/g と良い一致を示している。

pH13の溶液中での反応はより複雑であった。I⁻イオンとの場合の反応生成物には BiOI の他に Bi₄O₅I₂ と Bi₅O₇I が共存した。このことから pH13では次式の反応も進んだものと思われる。



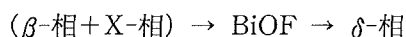
(7)式や(8)式での反応ではイオン交換容量の計算最大値は3.38meq/gの半分以下である。

pH13での Cl との反応生成物は Bi₃O₄Cl と Bi₂O₂(CO₃) との混合物であった。BiOCl は生成しなかった。Bi₃O₄Cl の生成反応は次式で表される。又、Bi₂O₂(CO₃) の生成はハロゲンイオンの吸着を著しく妨害する。



次にフッ化物イオンとの反応について論ずる。pH2~12の溶液中での反応では、生成物は BiOF であった。従って、反応は(6)式の X=F で置き換えた式で表される。但し、pH12では生成物に少量の Bi₂O₂(CO₃) が混入し

ていた。pH13の溶液中ではイオン交換反応は行われなかった。イオン交換体は分解して Bi₂O₃ と Bi₂O₂(CO₃) の混合物に変化していた。この pH で安定な化合物は Bi-O-F 系には存在しない事を示している。pH1での反応生成物は BiOF ではなくて、それよりフッ素元素をより多く含んだ組成の化合物である。そのため、ここでのイオン交換容量は(5)から計算される最大値 (3.38 meq/g) より大きな値 (3.67meq/g) になったものと考えられる。この化合物は β-相と X 相の混合物で、加熱によって熱分解し、次式で表されるような変化をした。



X 相は本研究で始めた取り上げた相であるが、詳細については紙面の都合で省略する。オリジナルレポートを参考にされたい⁷⁾。

5. 4 その他の新化合物の合成

本研究期間中に、前述の二つの新化合物の他にも新規な化合物を二つ合成した。一つは BiCaO₂(NO₃) であり、もう一つは AgBi₆O₈Cl₃ である。前者は BiPbO₂(NO₃) と類似の構造を持つ化合物で、その特性について現在研究中である。後者は物性的に興味深い物性を示すがイオン交換能を持たないのであまり詳しく調べていない。

5. 5 まとめと今後の展望

これまで述べてきた研究は基礎的研究で、これを実用に結びつけるには、さらに多くの研究が必要である。I-129を含む廃棄物は地層処分を行うことが検討されている。地層処分の環境はこれまでの実験条件とは異なり極めて強い還元雰囲気であり、しかも雨水や海水の流入なども予想されている。実用化の為にイオン交換材や固定化体についてそのような地質環境条件化での安定性についての研究が必要条件である。幸いにも日揮株式会社技術研究所の雨夜氏を中心とするグループの方がこの研究に関心を寄せて下さり、実用化を目指した研究を平成11年度から共同研究としてスタートすることが出来た。これまで多くのデータをとることができ、その成果は特許や国際会議における発表⁹⁾などとして実りつつある。これらの研究については本報告書で記述していない。平成12年度から経済産業省の主導で産官学の勉強会がスタートし、数年後のホット試験を目指して「ヨウ素固定化技術高度化開発委員会」が発足した。今後この分野の研究の重要性はますます増大し、研究速度も加速されるものと思われる。我々

の共同研究は今後も継続する予定である。また基礎的研究も終了した訳ではなく、イオン交換材の改良や、安易で大量生産が可能な製法の開発、さらに、より優れた新しいイオン交換材の開発など、重要で興味深い研究課題は山積しており、平成13年度以降も、出来る限り残された課題の解決に向かって全力をそそぐ予定である。

参考文献

- 1) 小玉博志 公開特許公報 特開平9-52715 (1997)
- 2) H.Kodama, Progreess in Ion Exchange: Advancements and Applications, p-39 (Edited by A.Dyer, M.J.Hudson and P.A.Williams, The Royal Society of Chemistry, Information Services, 1997)
- 3) H.Kodama, in Proc. of the ICIE95 Conference, Takas-matu Japan, p-285 (1995)
- 4) H.Kodama and Nalan Kabay, to be published in Solid State Ionics
- 5) H.Kodama, Czechoslovak J. Physics, 49, Suppl S1, 971 (1999)
- 6) H.Kodama, in Advances in Ion Exchange for industry and Research, p-191 (Edited by P.A. Williams and A. Dyer, The Royal Society of Chemistry, Information Services, 1999)
- 7) Nalan Kabay and Hiroshi Kodama, Solv. Extr. Ion Exch., 18, 583 (2000)
- 9) Takayuki Amaya, Atsushi Mukunoki, Mamoru Shibuya, and Hiroshi Kodama, to be published in the Proce.of the24'th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Sydney Australia (2000)

第6章 新しい酸化物イオン伝導体のデザイン及び創製に関する研究

—— 酸化ビスマス(Bi_2O_3)と五酸化化合物(M_2O_5 ; $\text{M}=\text{P}, \text{V}$)の二成分系での相平衡 ——

6.1 はじめに

酸化ビスマスの高温安定相は δ 相^{1,2)}と命名されており、酸素欠損の蛍石型構造³⁾をもち、非常に高い酸化物イオン伝導度⁴⁾を示すことが知られている。しかしながら、高温安定相の存在温度領域は730～825°C^{1,2)}であり、冷却過程で絶縁体である低温相へ転移してしまうために、ジルコニア(ZrO_2)の場合と同様に、他の酸化物を添加することにより、高温安定相を低温域まで安定化することが多くの研究者によって試みられた。その結果、希土類酸化物の添加が有効であると確認され⁵⁻⁹⁾、安定化が実現されたかに思われたが、実際は希土類酸化物の添加により、蛍石型構造の高温安定相が急凍凍結されたのであり、低温領域で保持すると蛍石型構造の相は分解または相転移してしまい、安定化は見かけ上のものであることが判明した。とりわけ、酸化ビスマスと酸化イットリウム(Y_2O_3)の系は多くの研究者¹⁰⁻¹⁴⁾によって検討されたが、それは誤った平衡状態図¹⁵⁾に基づいたためである。現著者によって確立された正しい平衡状態図¹⁶⁾をFig. 6-1に示す。図より明らかに、 δ で示された酸化ビスマスの高温安定相固溶体は限られた領域に存在し、安定化は不可能であることが認められる。

一方、酸化ビスマスと五酸化バナジウム(V_2O_5)の系に現れる中間化合物 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ ¹⁷⁾の高温安定相が優れた酸化物イオン伝導を示すことが見出された。¹⁸⁾構造解析の結果によれば、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の高温安定相は Bi_2O_2 層と $\text{VO}_{3.5}$ 層とが交互する正方晶系の層状構造であり、 $\text{VO}_{3.5}$ 層内の酸素が伝導に寄与しているとされた¹⁹⁾。 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の組成では、高温安定相は冷却過程で可逆的に低温相へ転移してしまうが、バナジウム原子を銅原子あるいはコバルト原子等で置換すると高温安定相が室温まで安定化されることが判明し、それら安定化された $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ はBIMEVOXシリーズ¹⁸⁾と呼ばれ、500°C付近で高い酸化物イオン伝導を示すために、広く研究されている。

$\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ が酸化物イオンの良伝導体であることに鑑み、Fig. 6-2に示された既往の Bi_2O_3 と V_2O_5 の二成分系平衡状態図²⁰⁾から、他のビスマス・バナジウム複酸化物相でも、酸化物イオン伝導を有することが期待される。

したがって、本研究では Bi_2O_3 と V_2O_5 の二成分系に見られるいくつかの相を検討した結果、15モル% V_2O_5 付近の組成で電気伝導度の高いことが判明したので、この相について、既報の結果²⁰⁻²⁶⁾を調査したところ、Table 6-1に示すように組成と格子定数に関して矛盾のあることが判明した。また、バナジウム原子をリン原子で置換した場合も、同形の化合物の存在が認められたが、この場合もTable 6-1に掲げた従来²⁷⁻³⁴⁾の結果は矛盾に満ちたものである。したがって、本報告では Bi_2O_3 - V_2O_5 系と Bi_2O_3 - P_2O_5 系とについて問題としている相の組成と結晶構造を詳細に再検討した。さらに酸化物イオン伝導体の観点からも詳細に調べた。同時に、

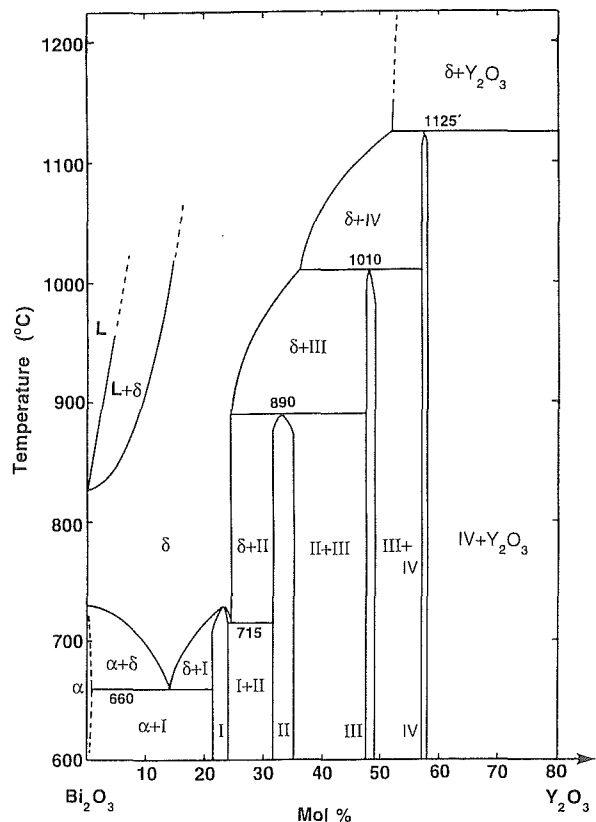
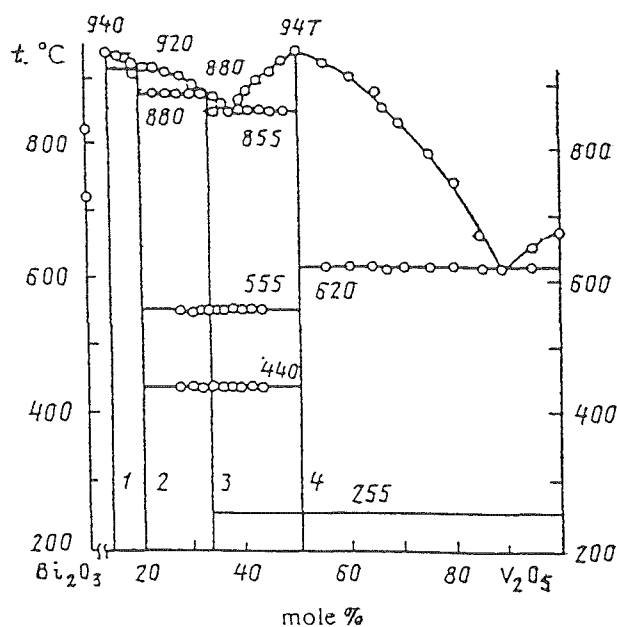


Fig. 6-1: Phase relations in the system Bi_2O_3 - Y_2O_3 . I, II, III, and IV represent the low-temperature stable intermediate phases with the composition of $x=0.215-0.24$, $0.315-0.35$, $0.475-0.49$ and $0.57-0.58$, respectively, in $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5}$. L=liquid, $\alpha=\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (low-temperature stable form) and $\delta=\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (high-temperature stable form).

1) $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, 2) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, 3) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, 4) BiVO_4 .Fig. 6-2: Partial phase diagram of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ²⁰⁾.Table 6-1: Summary of previous work for phase(s) around 12-22 mol% M_2O_5 in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{P}, \text{V}$).

Source	Composition (mol %) P_2O_5 content	Formula	Lattice parameters (a, b, c (Å), α, β, γ (°))
(27)	16.667	$\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{14}$	$a=19.642, b=11.441, c=21.131, \beta=112.37$
(28)	16.667	$\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{14}$	
(29)	14.706	$\text{Bi}_{12}\text{P}_2\text{O}_{41.2}$	$a=21.108, b=11.415, c=22.737, \beta=122.06$
(30, 31)	14.706	$\text{Bi}_{12}\text{P}_2\text{O}_{41.2}$	
(32)	15	$\text{Bi}_{11}\text{P}_2\text{O}_{40}$	$a=19.634, b=11.426, c=21.135, \beta=112.34$
(33)	22.5	$\text{Bi}_{11}\text{P}_2\text{O}_{40}$	$a=19.649, b=12.031, c=24.341, \beta=111.81$
(34)	12.5	$\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{14}$	
Source	V_2O_5 content	Formula	Lattice parameters (a, b, c (Å), α, β, γ (°))
(21)	12.5	$\text{Bi}_4\text{VO}_{11}$	$a=19.720, b=11.459, c=80.160, \beta=90.5$
(22)	22.222	$\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}$	
(20)	14.286	$\text{Bi}_{11}\text{V}_2\text{O}_{43}$	$a=19.720, b=11.459, c=10.02, \beta=90.5$
(23)	20	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	
	12.5	$\text{Bi}_4\text{VO}_{11}$	$a=19.720, b=11.459, c=10.02, \beta=90.5$
	16.667	$\text{Bi}_4\text{VO}_{11}$	
	22.222	$\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}$	a family of triclinic structures from IIa to III: e.g., for the IIIa phase, $a=11.7, c=23.9, \alpha=\beta=57.8, \gamma=60.0$
(24, 25)	14.286	$\text{Bi}_{11}\text{V}_2\text{O}_{43}$	
	20	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$a=20.023, b=11.668, c=20.472, \alpha=90.0, \beta=107.13, \gamma=90$
	22.222	$\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}$	
(26)	14.286	$\text{Bi}_{11}\text{V}_2\text{O}_{43}$	

バナジウムとリンの二種の原子間で完全に混合する全域固溶状態となることも見出した。

6. 2 実験方法

使用した試薬は99.9%純度の Bi_2O_3 と V_2O_5 さらに特級の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ である。組成が $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5+x}$ (ここで、 M は V または P である) となるように出発試薬を秤量するが、組成領域 x を $0.1\sim 0.25$ とした。精秤した試薬をメノウの乳鉢中で十分混合し、白金ルツボに充填し、電気炉中で 850°C で50時間、固相反応させた。反応後、ルツボを電気炉から取り出し室温へ急冷した。生成物をメノウ乳鉢中で粉碎し、 $\text{CuK}\alpha$ 入射線による粉末X線回折(RIGAKU, RINT2000)で分析した。固相反応を平衡にもたらすために、同様な反応条件で2～3回の熱処理を繰り返した。

M が V の場合と P の場合で得られたそれぞれの目的

生成物同志の固溶、すなわち $\text{Bi}_{1-x}(\text{V}, \text{P})_x\text{O}_{1.5+x}$ を検討するために、 $\text{V}/(\text{V}+\text{P})$ が $0.25, 0.5, 0.75$ となるように秤量・混合した試料を上記と同様の手順で 830°C で80時間、さらに 840°C で60時間加熱した。

目的生成物の組成は化学分析により確認した。ビスマスの含量はEDTAによるキレート滴定により、リンの含量はモリブデン・ブルーによる比色法で、バナジウムの含量は過酸化水素との反応に基づいた原子吸光法で行った。

目的生成物の結晶系と概略の格子定数を検討するために、単結晶の育成を以下の手順で行った。粉末生成物を白金ルツボに充填して電気炉中に静置し、毎時 100°C で 1000°C まで昇温し、2時間保持した後、毎時 4°C の速度で 400°C まで冷却し、その後、炉中で自然放冷した。育成された単結晶のなかから、偏光顕微鏡下で均一な結晶片を選択し、四軸単結晶回折装置(Enraf-Nonius CAD4)に取付けた。得られた結果から、最小二乗法による計算処理で精密な格子定数を求めた。

結晶構造を検討する目的で、単結晶の電子線回折パターンと同時にその結晶構造像を透過型電子顕微鏡(JEOL, JEM-2000EX)で観察・記録した。

目的生成物の密度はガス・ピクノメーター(Micromeritics, Accupyc 1330)で測定した。使用した試料の量は約20gであった。

電気伝導度は焼結体ペレットについて直流二端子法によって測定した。焼結体のサイズは直径14mmで、厚さが約3mmであり、その両面に銀ペーストを塗布して電極とした。

酸化物イオンの輸率は焼結ペレットを介して酸素濃淡電池を構成し、その起電力を測定することによって求められた。ペレットのサイズは直径が18mmで、厚さが約4mmである。アノード・ガスとしては空気を、カソード・ガスとしては純酸素ガスを用いた。

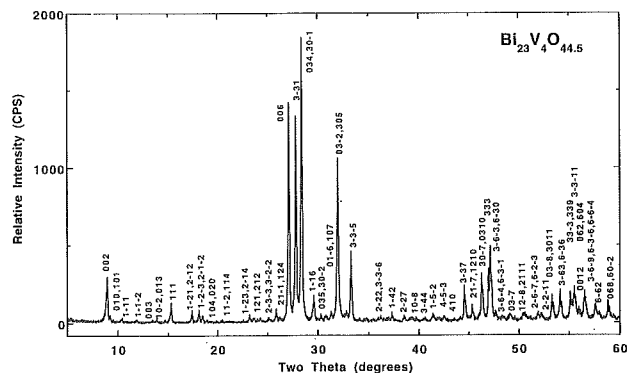
熱的挙動は示差熱分析装置(RIGAKU, TG-8120)により検討した。試料容器は白金であり、標準試料は α -アルミナを使用した。測定は空気中で、昇降温速度は毎分 5°C を採用した。

6. 3 結果と検討

化学式 $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5+x}$ に従って組成 x を変化させてゆくことにより、 M が V と P の両方ともに $x=0.14815$ (14.815モル% M_2O_5)、すなわち $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ の場合に単一相が得られた。14.815モル% M_2O_5 の組成から外れると、別の相との混合物となることが観察された。図6-3に $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ の粉末X線回折パターンを示すが、

Table 6-2: Lattice Parameters of $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ ($\text{M}=\text{P}, \text{V}$).

	$\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$	$\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$
a (Å)	11.545	11.366
b (Å)	11.547	11.369
c (Å)	20.665	20.453
α (°)	76.27	77.535
β (°)	87.51	86.214
γ (°)	119.82	119.565
V (Å ³)	2278.8	2198.0

Fig. 6-3: The room-temperature X-ray powder diffraction patterns of $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ using Cu K α radiation.

$\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ でも同一の回折パターンが得られることから、両化合物は同形であると考えられる。

上記の単一相について、その化学分析結果は、 $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ では Bi_2O_3 が 85.17 ± 0.01 モル％、 V_2O_5 が 14.83 ± 0.04 モル％で、 $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ では Bi_2O_3 が 85.18 ± 0.05 モル％、 P_2O_5 が 14.82 ± 0.01 モル％であった。この結果から、出発秤量組成はそのまま生成物組成となっていることが解り、固相反応中の組成の変動は無視できるほど小さいといえる。

単結晶のX線回折結果は $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ の場合に、三斜晶系の対称性で、概略の格子定数は $a=11.36 \text{ Å}$ 、 $b=11.36 \text{ Å}$ 、 $c=20.45 \text{ Å}$ 、 $\alpha=77.5^\circ$ 、 $\beta=86.2^\circ$ 、 $\gamma=119.5^\circ$ であった。 $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ の単結晶では双晶の存在のため、測定は不可能であった。したがって、リンの場合に得られた上記の結果に基づいて、精密な格子定数の算出を行い、その結果をTable 6-2に示す。Fig. 6-3に記載されたミラー指数はTable 6-2の値から求められた。

実測の密度は $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ では $8.303(1) \text{ g cm}^{-3}$ 、 $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ では $8.507(1) \text{ g cm}^{-3}$ である。これらの密度の値と表6-2の単位胞体積とから三斜晶系の単位胞に含まれる式量数(Z)を求めることが可能である。その結果、 $Z=2(\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5})$ となる。

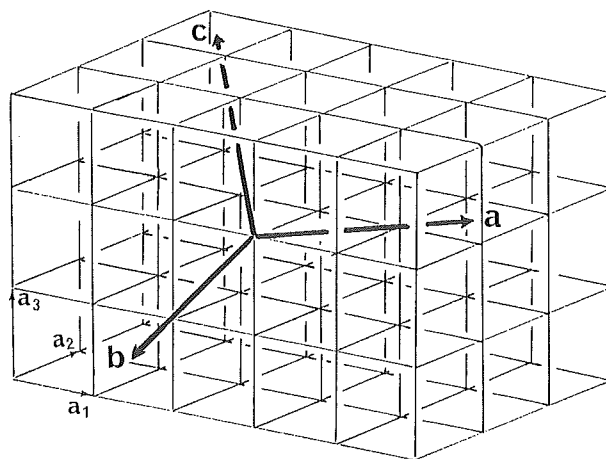
Fig. 6-3に示された回折パターンは、三斜晶系の格子(a, b, c)が擬面心立方晶格子($a' \approx 5.5 \text{ Å}$)を副格子とする超格子を形成していることを示唆している。副格子に由来する基本回折線のミラー指数を $h'k'l'$ とし、対応する三斜晶系のミラー指数を hkl とすれば、これら両者の比較から、相互の結晶軸関係を求めることができる。その結果を擬面心立方晶格子から三斜晶系の格子への変換行列の形で表すと、 $(3/2, 3/2, 0)/(-3/2, 0, -3/2)/(-5/2, 5/2, 1)$ となる。これらの軸関係を

図6-4に示す。ここで、 $a=b \div (3\sqrt{2}/2)a'$ さらに $c \div (3\sqrt{6}/2)a'$ となる。

上記、変換行列の行列式の値を計算すれば13.5となる。この値は三斜晶系格子の単位胞体積が副格子の体積の13.5倍であることを意味している。他方、擬面心立方晶副格子の単位胞には4個の陽イオンが含まれるので、三斜晶系格子の単位胞体積には $4 \times 13.5 = 54$ 個の陽イオンが存在することになる。この結果は $Z=2(\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5})$ と一致することになり、前述の格子定数の妥当性を示している。また、超格子は陽イオンの秩序配列のために生じたものと結論される。

Fig. 6-5に $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ の示差熱分析の結果を示す。約 950°C で一致溶融し、多形転移は観察されなかった。 $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ の場合も同様の熱挙動を呈し、同温度で一致溶融する。

固溶体、 $\text{Bi}_{23}\text{V}_{4-4x}\text{P}_{4x}\text{O}_{44.5}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$)は容易に形成され、その粉末X線回折パターンは図6-3と同様であり、精密な格子定数を組成 x に対してプロットするとFig. 6-6に示すような変化をする。すなわち、

Fig. 6-4: Schematic representation of the unit-cell axis relations between the triclinic cell (a, b, c) and the pseudo-fcc subcell (a_1, a_2, a_3). Cations might occur at about all pseudo-cubic corners and face centers.

化合物 $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ は M が V と P のあいだで全域固溶体をつくり、格子定数の変化はヴェガードの法則に従

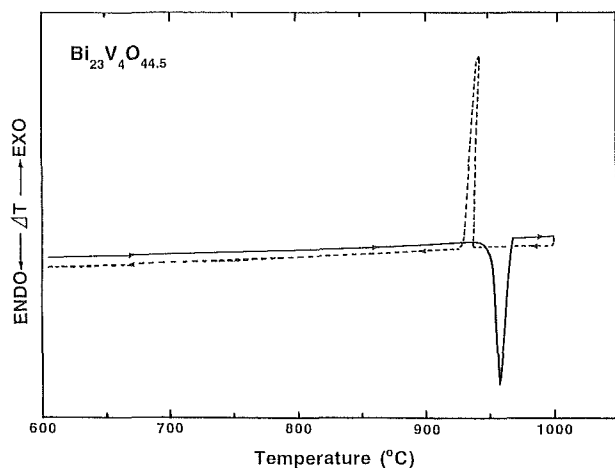


Fig. 6-5: DTA curve in the heating and cooling cycle for $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$.

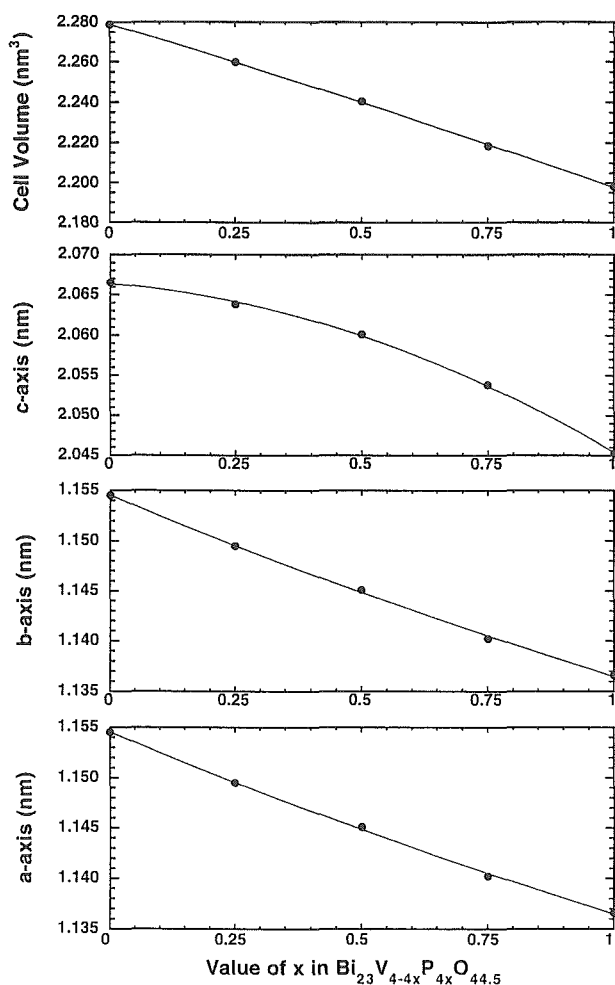


Fig. 6-6: Variation of lattice parameters (a, b and c) and cell volumes of $\text{Bi}_{23}\text{V}_{4-4x}\text{P}_{4x}\text{O}_{44.5}$ with composition x.

っている。

Fig. 6-7は $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ で得られた (010) 面上に投影された結晶構造像であり、黒い部分が陽イオンの位置である。本図と前述の結果【①結晶系は三斜晶系である。但し、空間群は $\text{P}\bar{1}$ (No.2) であると仮定する。②54個の陽イオン (46個のビスマス原子と 8 個のリン原子) はすべて13.5個の擬面心立方晶格子の隅または面心の位置に存在する。】に基づいて結晶構造を検討した。すなわち、すべての原子は等価点 $2i$ の位置に割り当てられた。結果は Table6-3に掲げられたように、ビスマス原子は23組の $2i$ 位置、リン原子は 4 組の $2i$ 位置、酸素原子は54組の $2i$ 位置を占める。特に酸素原子に関しては、【①擬面心立方晶格子は酸素欠損型の螢石型格子に類似している。②リン原子は正四面体状に欠損の無い四個の酸素原子に囲まれている。】という二つの仮定を基に、その座標を見積もった。Fig. 6-7の像を吟味するために、陽イオンのみを (010) 面に投影した場合を Fig. 6-8(a) に、シルエット状で表示した場合を図6-8(b) に示

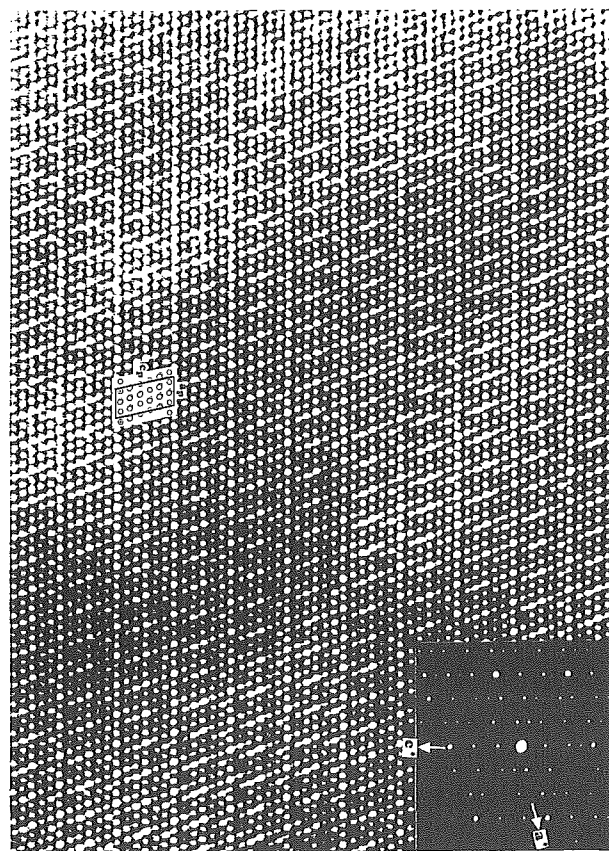
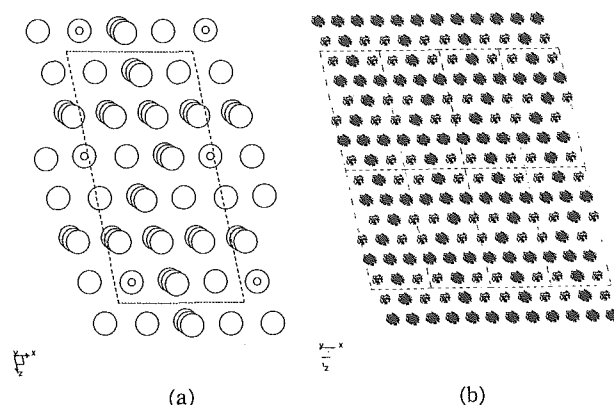


Fig. 6-7: High-resolution transmission electron microscope image of $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ in the [010] orientation. Insets: the unit cell outline ($a_p = a \sin \gamma = 9.89 \text{ \AA}$, $c_p = c \sin \alpha = 19.97 \text{ \AA}$, $\beta_p = 180^\circ - \beta^* = 78.28^\circ$, and symbols are as in Fig. 6-8(a) and the corresponding electron diffraction ($\beta^* = 101.72^\circ$).

Table 6-3: Proposed atomic coordinates for $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$.

Atom	y	x	z
Bi(1)	0.194	0.722	0.083
Bi(2)	0.274	0.836	0.259
Bi(3)	0.306	0.944	0.417
Bi(4)	0.250	0.500	0.250
Bi(5)	0.028	0.722	0.583
Bi(6)	0.107	0.836	0.759
Bi(7)	0.385	0.725	0.592
Bi(8)	0.441	0.836	0.759
Bi(9)	0.496	0.947	0.926
Bi(10)	0.194	0.056	0.083
Bi(11)	0.226	0.164	0.241
Bi(12)	0.028	0.389	0.583
Bi(13)	0.306	0.278	0.417
Bi(14)	0.083	0.500	0.750
Bi(15)	0.361	0.389	0.583
Bi(16)	0.139	0.611	0.917
Bi(17)	0.417	0.500	0.750
Bi(18)	0.472	0.611	0.917
Bi(19)	0.059	0.164	0.741
Bi(20)	0.337	0.053	0.574
Bi(21)	0.139	0.278	0.917
Bi(22)	0.393	0.164	0.741
Bi(23)	0.448	0.275	0.908
P(1)	0.194	0.389	0.083
P(2)	0.306	0.611	0.417
P(3)	0.139	0.944	0.917
P(4)	0.028	0.056	0.583
O(1)	0.097	0.861	0.042
O(2)	0.153	0.972	0.208
O(3)	0.292	0.917	0.125
O(4)	0.431	0.861	0.042
O(5)	0.486	0.972	0.208
O(6)	0.097	0.528	0.042
O(7)	0.042	0.083	0.875
O(8)	0.166	0.999	0.834
O(9)	0.203	0.073	0.944
O(10)	0.375	0.083	0.875
O(11)	0.014	0.694	0.292
O(12)	0.153	0.639	0.208
O(13)	0.259	0.517	0.111
O(14)	0.431	0.528	0.042
O(15)	0.036	0.853	0.444
O(16)	0.241	0.703	0.389
O(17)	0.347	0.694	0.292
O(18)	0.486	0.639	0.208
O(19)	0.125	0.917	0.625
O(20)	0.264	0.861	0.542
O(21)	0.403	0.806	0.458
O(22)	0.461	0.703	0.389
O(23)	0.319	0.972	0.708
O(24)	0.458	0.917	0.625
O(25)	0.000	0.001	0.666
O(26)	0.017	0.147	0.056
O(27)	0.014	0.361	0.292
O(28)	0.153	0.306	0.208
O(29)	0.259	0.297	0.111
O(30)	0.431	0.194	0.042
O(31)	0.069	0.472	0.458
O(32)	0.241	0.483	0.389
O(33)	0.347	0.361	0.292
O(34)	0.486	0.306	0.208
O(35)	0.125	0.583	0.625
O(36)	0.278	0.556	0.499
O(37)	0.403	0.472	0.458
O(38)	0.039	0.297	0.111
O(39)	0.181	0.694	0.792
O(40)	0.319	0.639	0.708

O(41)	0.458	0.583	0.625
O(42)	0.203	0.853	0.944
O(43)	0.375	0.750	0.875
O(44)	0.036	0.073	0.444
O(45)	0.208	0.083	0.375
O(46)	0.347	0.028	0.292
O(47)	0.125	0.250	0.625
O(48)	0.184	0.147	0.556
O(49)	0.403	0.139	0.458
O(50)	0.042	0.417	0.875
O(51)	0.181	0.361	0.792
O(52)	0.319	0.306	0.708
O(53)	0.222	0.444	0.001
O(54)	0.375	0.417	0.875

Fig. 6-8: All cations of $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ projected parallel to $[010]$.

(a) Large circles indicate bismuth atoms and small ones are phosphorus atoms and (b) the same projection in silhouette.

す。この結果を Fig. 6-7と比較すると非常によく似通っていることが認められる。次に、酸素原子を含めた場合の結晶構造を示すと、Fig. 6-9のようになる。さらに、構造全体の妥当性を検討するために、X線回折強度を計算し、実測値と比較した。Fig. 6-10に示された結果から Table 6-3の原子座標は実際の場合に非常に近いことが理解される。

Fig. 6-11に $\text{Bi}_{23}\text{V}_{4-4x}\text{P}_{4x}\text{O}_{44.5}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)の電気伝導度のアレニウス・プロットを示す。この結果より、バナジウムがリンよりも伝導度を高めていることが認められる。同様な傾向は固溶体 $\text{Bi}_7(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_{13}$ に於いても、組成 x (但し x は $0\sim 0.5$ である) による電気伝導度の変化でも観察されている³⁴⁾。

電気伝導度が酸化物イオンによるものかどうかを検討するために、 $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ と $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ について酸素濃淡電池の起電力測定結果から求めた酸化物イオンの輸率を Fig. 6-12に示す。 $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ のほうが $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ よりも輸率が大であり $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ が優れた酸化物イオン伝導体であると云える。このことは、BIMEVOX シリーズの存在からも推定されることである。

一般に、酸化物イオンの良伝導体は面心立方晶、体

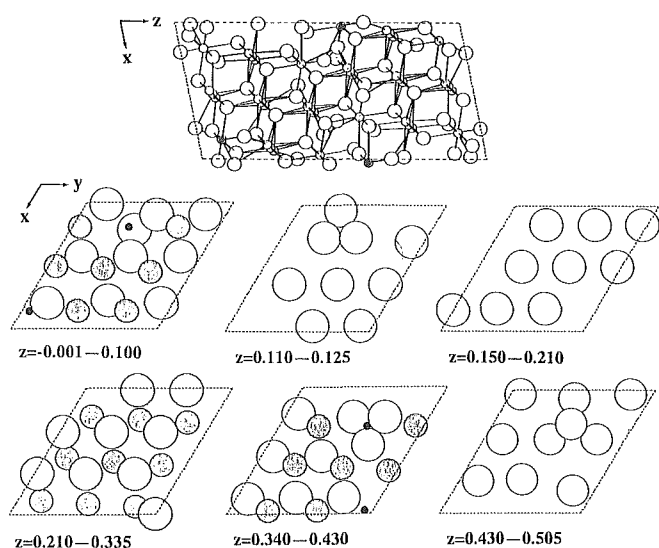


Fig. 6-9: Projected crystal structure of $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$. The upper is the projection of the unit cell parallel to $[010]$. The lower is a series of cross sections in half the unit cell viewed down along $[001]$: solid circles denote phosphorus atoms, shaded circles are bismuth atoms, and open circles are oxygen atoms with an average site occupancy factor of 0.75 except the oxygen atoms which surround phosphorus atoms tetrahedrally.

心立方晶等と、対称性が高いのであるが、 $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ では最も低い対称性である三斜晶系である。それにもかかわらず、とりわけ $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ が非常に高い酸化物イオン伝導を示している。通常、酸素原子はそれ自身の結晶学的に等価な空格子点を介して移動するものと考えられている。したがって、上記の結晶構造から、酸素原子の動きを検討してみる。まず、三斜晶系の結晶格子は螢石型(AX_2 , ここでAは陽イオン, Bは陰イオンを意味する)格子の副格子から成っているとの仮定から導かれているので, $(46\text{Bi}+8\text{M})$ 個の陽イオンに対して, $2 \times 54 = 108$ 個の酸素原子のための格子点が存在することになる。また, M原子を正四面体状に囲む酸素原子は欠陥を生ずることも, 移動することもないという仮定から, $4 \times 8 = 32$ 個の酸素原子は固定される。したがって, 可動酸素原子は $2 \times 44.5 - 32 = 57$ 個となる。一方, 酸素原子が移動に利用可能な格子点は $108 - 32 = 76$ 個となる。だから, 可動酸素原子の平均の格子点占有率は $57/76 = 75\%$ となる。さらに, 76個の可動酸素原子は38組の $2i$ 位置に割り当てられ, $2i$ 位置の2個の酸素原子は対称心で関係付けられている。しかしながら, $2i$ で結ばれる等価な酸素原子間の距離は三斜晶系の格子定

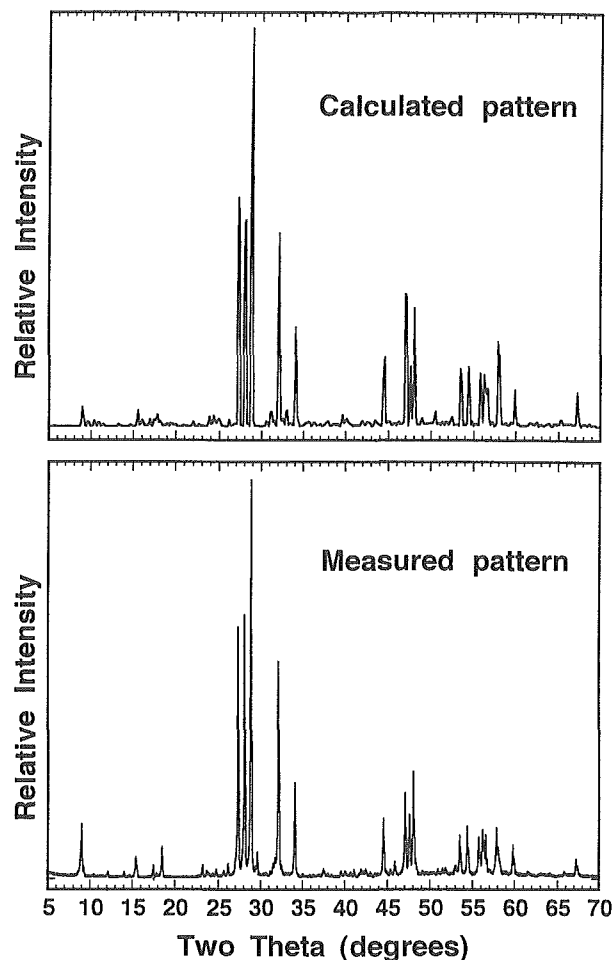


Fig.6-10: Observed and calculated powder diffraction patterns of $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$. The upper curve is the calculated pattern based on the atomic coordinates in Table 6-3. The lower curve is the observed pattern which was measured using Cu $K\alpha$ radiation (50kV/24mA).

数を考慮すれば明らかのように、ホッピングするためには余りにも離れ過ぎている。そのため、 $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ での酸化物イオン伝導機構の検討は今後の課題である。

6. 4 結論

化合物 $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{P}$)は, 約 950°C で一致溶解し, 擬面心立方晶格子を副格子とする三斜晶系の超格子構造をもち, 酸化物イオンの良伝導体である。

参考文献

- 1) E.M. Levin and R.S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A68, 189 (1964).
- 2) H.A. Harwig and A.G. Gerards, Thermochim. Acta 28, 121 (1979).

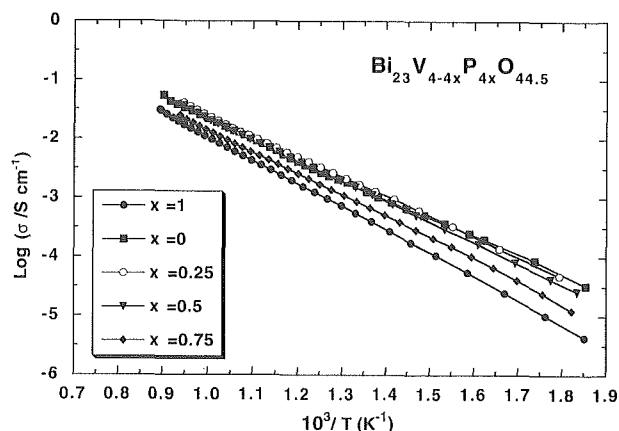


Fig. 6-11: Arrhenius plots of electrical conductivity σ of $\text{Bi}_{23}\text{V}_{4-4x}\text{P}_{4x}\text{O}_{44.5}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) measured in air.

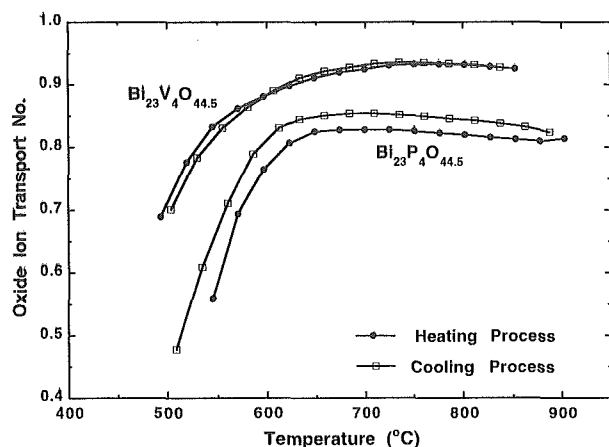


Fig. 6-12: Variation of oxide-ion transport number with temperature for $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$.

- 3) H.A. Harwig, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 151 (1978).
- 4) T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, J. Appl. Electrochem. 2, 97 (1972).
- 5) T. Takahashi and H. Iwahara, Mater. Res. Bull. 13, 1447 (1978).
- 6) G.T. Cahen, T.G.M. van den Belt, J.H.W. de Wit and G. H.J. Broers, Solid State Ionics 1, 411 (1980).
- 7) J.C. Boivin and D.J. Thomas, Solid State Ionics 3/4, 457 (1981); 5, 523 (1982).
- 8) M.J. Verkerk and A.J. Burggraaf, Solid State Ionics 3/4, 463 (1981).
- 9) H. Iwahara, T. Esaka and T. Sato, J. Solid State Chem. 39, 173 (1975).
- 10) T. Takahashi, H. Iwahara and T. Arao, J. Appl. Electrochem. 5, 187 (1975).
- 11) T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. 7, 299 (1977).

- 12) J.H.W. de Wit, T. Honders and G.H.J. Broers, "Fast Ion Transport in Solids," p.657 (North-Holland, Amsterdam, 1979).
- 13) C. Wang, X. Xu and B. Li, Solid State Ionics 13, 135 (1984).
- 14) W.N. Lawless and S.L. Swartz, Phys. Rev. B28, 2125 (1983).
- 15) R.K. Datta and J.P. Meehan, Z. Anorg. Allg. Chem. 383, 328 (1971).
- 16) A. Watanabe, Solid State Ionics 86-88, 1427 (1996).
- 17) A.A. Bush and Yu.N. Venevtsev, Russ. J. Inorg. Chem. 31, 769 (1986).
- 18) F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse and G. Nowogrocki, Solid State Ionics 28-30, 529 (1988).
- 19) F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse and G. Nowogrocki, Solid State Ionics 40/41, 934 (1990).
- 20) Ya. N. Blinovskov and A.A. Fotiev, Russ. J. Inorg. Chem. 32, 145 (1987).
- 21) N.P. Smolyaninov and I.N. Belyaev, Russ. J. Inorg. Chem. 8, 632 (1963).
- 22) T.V. Panchenko, V.F. Katov, V.Kh. Kostyuk, N.A. Truseeva and A.V. Shmal'ko, Ukr. Fiz. Zh. (Russ.edn.) 28, 1091 (1983).
- 23) M. Touboul and C. Vachon, Thermochim. Acta 133, 61 (1988).
- 24) W. Zhou, J. Solid State Chem. 76, 290 (1988).
- 25) W. Zhou, J. Solid State Chem. 87, 44 (1990).
- 26) S. Kashida and T. Hori, J. Solid State Chem. 122, 358 (1996).
- 27) L.H. Brixner and C.M. Foris, Mater. Res. Bull. 8, 1311 (1976).
- 28) V.V. Volkov, L.A. Zhreb, Yu.F. Kargin, V.M. Skorikov and I.V. Tananaev, Russ. J. Inorg. Chem. 28, 568 (1983).
- 29) K. kurbanov, E.S. Dosmagambetov, R. Uecker, D. Schultze and A.A. Kaminskii, Phys. Stat. Sol. (a) 98, K79 (1986).
- 30) V. Trnovcova', D. Jakes, T. Sra'mkova', D. Schultze and R. Uecker, "Extended Abstracts of SSI-7 (1989)" p.134.
- 31) V. Trnovcova', Private communication.
- 32) T. Gue'dira, Doctorate thesis, L'Universite' des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1989).
- 33) J.P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant and J.C. Boivin, J. Chim. Phys. 88, 1933 (1991).
- 34) J.P. Wignacourt, M. Drache and P. Conflant, J. Solid State Chem. 105, 44 (1993).

第7章 ホモロガス化合物の結晶構造と新物質探索

層状構造をもつホモロガス化合物(InMO_3)(ZnO) $_m$ の変調構造解析について、 In_2O_3 - TiO_2 - ZnO 系において発見された新物質 X 1 相についての固溶領域と結晶構造について報告する。

7.1 ホモロガス化合物の結晶構造

ホモロガス化合物 $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ (m :自然数) は、六

配位位置に In(III) が入った InO_2 層と五配位位置に Fe(III) と Zn(II) が入った MO 層 ($M = (\text{Fe}, \text{Zn})$) との2種類の層が c 軸方向に重なった構造をしている¹⁾。

$\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=1, 4, 5, 6$) の単結晶構造解析の結果によると、五配位位置に Fe(III) と Zn(II) が入った MO 層の内の Fe(III) と Zn(II) との配置はランダムになっている²⁾。Fig. 7.1 と Fig. 7.2 に $m=1$ と 6 の場合の $[\bar{1}10]$ 方向から見た図を示した。

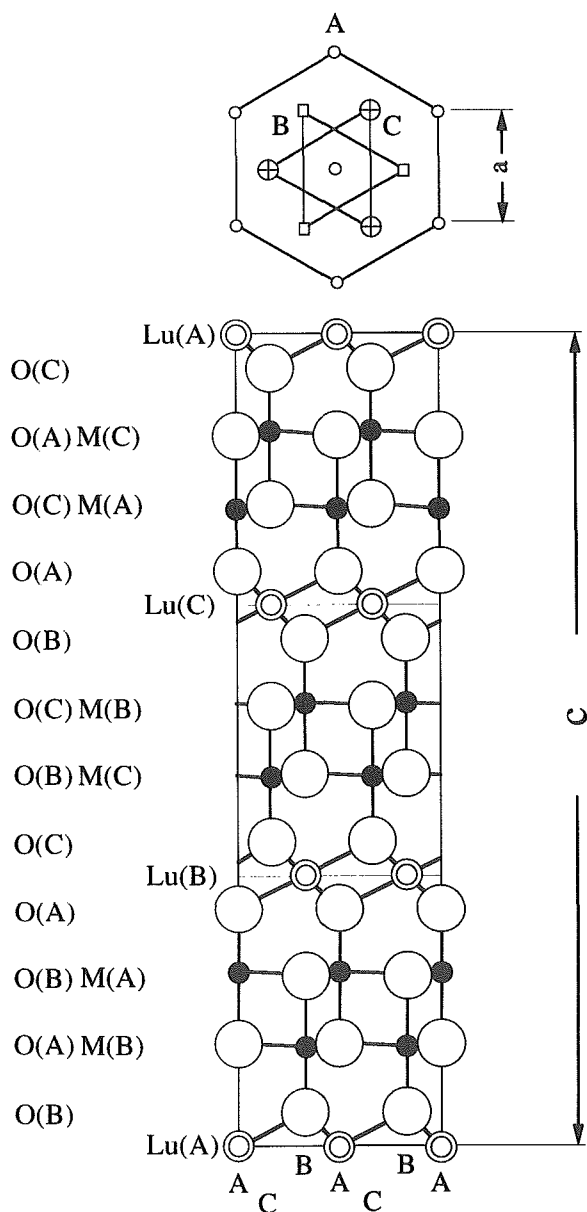


Fig. 7.1 $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})$ の結晶構造 A, B, C は図の上部の三角格子を表わす。

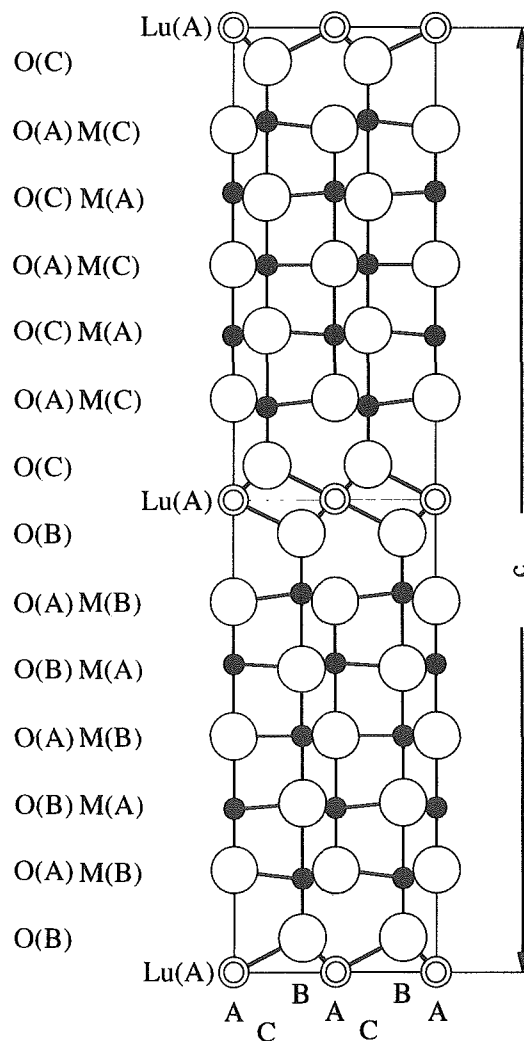


Fig. 7.2 $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_4$ の結晶構造 A, B, C は三角格子を表わす。

電子顕微鏡の結晶像によると、ホモロガス化合物 $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ (m :自然数)の結晶を $[\bar{1}10]$ 方向よりみると、六配位位置に In(III) が入った InO_2 層と五配位位置に Fe(III) と Zn(II) が入った MO 層のコントラスト以外に、 MO 層内に三角波の形をした強いコントラストが見つかった。この三角波コントラストは、分析電子顕微鏡により Fe(III) イオンがその三角波領域に集まっていることにより生じていることが判明している³⁾。

この三角波領域のコントラストが、イオン半径を代えた結晶を観察することによりどのように変化するかについて調べた。また、結晶の逆格子像を観察すると変調構造を示す衛星反射が見られることから、どのような多次元空間群を取るかについて調べた。

7. 1. 1 変調構造の構成イオン依存性

五配位位置に Fe(III) と Zn(II) が入った MO 層の構成イオンのうち、 Fe を $\text{Al, Ga, In, (In}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})$, $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ に置き換えた化合物 $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ の観察を行い変調構造の有無・三角波の有無・三角波の周期について調べた。

$\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{13}$ の場合、三角波が現われなかった。その他の場合は変調構造と三角波が観測され、その三角波の周期は $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ の順に小さくなった。つまり MO 層の構成イオンの平均イオン半径が大きくなるほど周期が小さくなった。Fig. 7.3にそのイオン半径 r_m と周期 T との関係を示した⁴⁾。

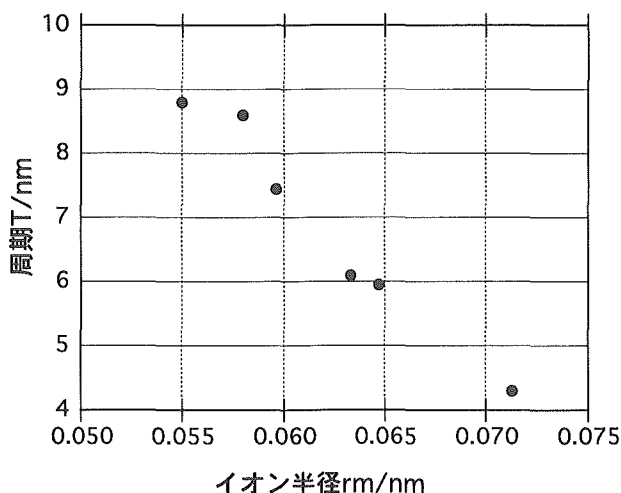


Fig. 7.3 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_{13}$ における Zn/M-O 層を構成する M イオンのイオン半径と層内に現われる三角波の周期 T との関係

7. 1. 2 変調構造周期の枚数依存性

三角波の現われる MO 層の構成イオンの種類を変化させずに枚数を増やした場合の変調周期 T についても調べた。この場合、化合物 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ において m を増やすことになる。 m と変調周期 T の関係をFig. 7.4に示した。この図の意味は、三角波の傾き α (図を参照)は m に依らないことを示している。 $m=99$ の場合の $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{99}$ の場合にも同じ傾きが観察されたことから、三角波を構成するイオンによってその変調周期が決定すると推測される⁵⁾。

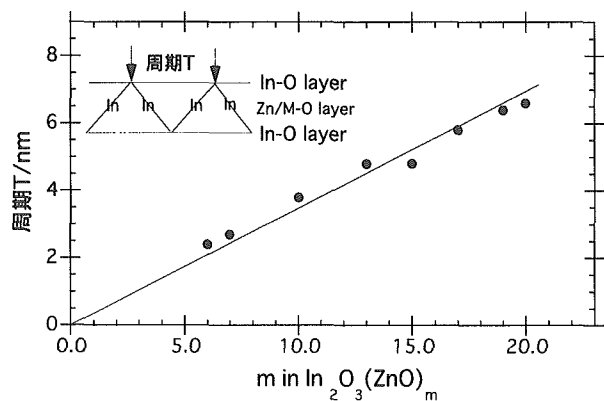


Fig. 7.4 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ の ZnO の組成 m に対する Zn/M-O 層内に現われる三角波の周期 T との関係

変調構造の空間群を決定するために、さまざまな領域から逆格子像を観察した。その結果、ある大きさ (200 nm 程度) のドメインからなるものがあってそのドメイン内で1方向に変調が入っていることが判明した。したがってこの結晶は4次元の空間群で記述できるとした。このドメインの大きさは化合物 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ の場合 m が大きくなるにしたがって大きくなる傾向が見られた⁵⁾。

7. 2 新物質探索

固体酸化物において、酸化数三価のインジウムイオン In(III) は、配位数4,5,6とさまざまな配位をとることのできるイオンである。インジウムを含む複合酸化物は、透明電極ITOを代表としてさまざまな興味深い電氣的・光学的特性をもっている。

第一報⁶⁾に於いて三価のインジウムイオン In(III) を含む $\text{In}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の相平衡および結晶構造について報告した。さらに三価イオン M(III) を含む M_2O_3 を、四価イオン Ti(IV) を含む TiO_2 を端成分にした $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}$

TiO₂-ZnO 系および In₂O₃-TiO₂-MgO 系について報告したが、未知の結晶相 X1と X2の固溶域と結晶構造については推定したのみであった。

最初に、前回の報告 In₂O₃-TiO₂-MgO 系で推定した X1相の相図上の固溶域および結晶構造について記述する。

次に、In₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂系の相平衡および X1相結晶構造をもつ新化合物 In₃Ti₂FeO₁₀について記述する。

最後に、X1相結晶構造をもつ新化合物 In₃Ti₂AO₁₀と In₆Ti₆BO₂₂について紹介する。

7. 2. 1 In₂O₃-TiO₂-MgO 系の相平衡

In₂O₃-TiO₂-MgO 系の1350°Cと1100°Cに於ける相平衡図を Fig. 7.5と Fig. 7.6に示した⁷⁾。

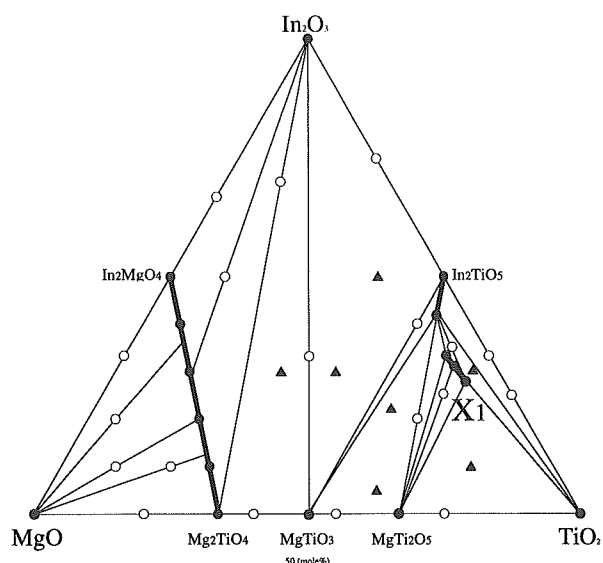


Fig. 7.5 1350°CにおけるIn₂O₃-TiO₂-MgO系の相平衡図 ●は単一相を, ○は二相共存点を, ▲は三相共存点をそれぞれ表わす。

1350°Cに於ける相平衡図の特徴

二成分系の In₂O₃-TiO₂系には In₂TiO₅が, TiO₂-MgO 系には Mg₂TiO₄ (スピネル構造)と MgTiO₃ (イルメナイト構造)と MgTi₂O₅ (擬ブルッカイト構造)とが, MgO-In₂O₃系には MgIn₂O₄ (スピネル構造)が存在する。

三成分の化合物として、スピネル構造の固溶体が Mg₂TiO₄と MgIn₂O₄との間に、In₂TiO₅の固溶体が MgTi₂O₅の方向にそれぞれ存在する。

新化合物の In₆Ti₆MgO₂₂ (X 1 相)の固溶体が In₆Ti₆MgO₂₂から In₂Ti₁₇Mg₃O₆₇までの間に存在する。

1110°Cに於ける相平衡図の特徴

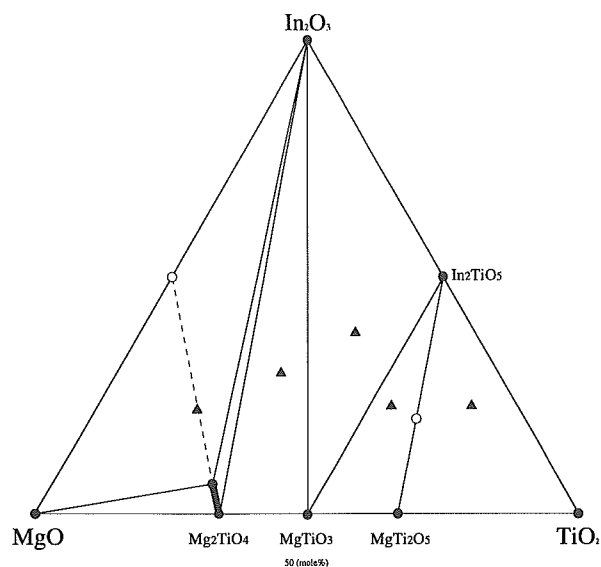


Fig. 7.6 1100°CにおけるIn₂O₃-TiO₂-MgO系の相平衡図 ●は単一相を, ○は二相共存点を, ▲は三相共存点をそれぞれ表わす。

二成分系の In₂O₃-TiO₂系には In₂TiO₅が, TiO₂-MgO 系には Mg₂TiO₄ (スピネル構造)と MgTiO₃ (イルメナイト構造)と MgTi₂O₅ (擬ブルッカイト構造)とが存在する。MgO-In₂O₃系には複酸化物がない。

三成分の化合物として、スピネル構造の固溶体が Mg₂TiO₄から MgIn₂O₄の方向に存在する。

7. 2. 2 In₂O₃-TiO₂-Fe₂O₃系1100°Cの相平衡

In₂O₃-TiO₂-Fe₂O₃系の1100°Cに於ける相平衡図を Fig. 7.7に示した⁸⁾。

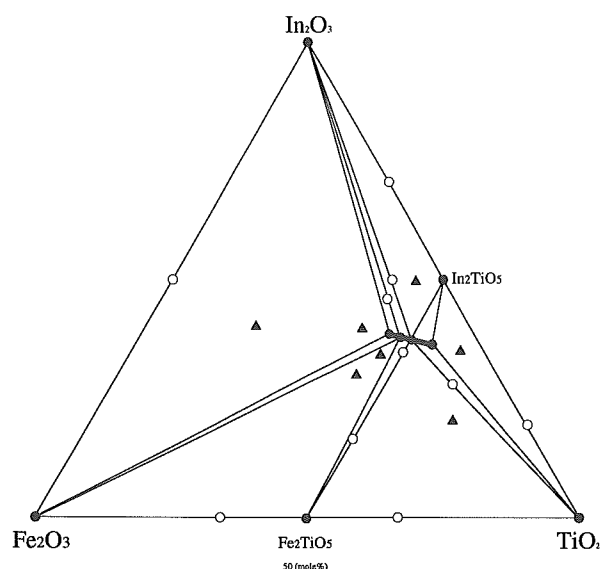


Fig. 7.7 1100°CにおけるIn₂O₃-TiO₂-Fe₂O₃系の相平衡図 ●は単一相を, ○は二相共存点を, ▲は三相共存点をそれぞれ表わす。

1100°Cに於ける相平衡図の特徴

二成分系の In_2O_3 - TiO_2 系には In_2TiO_5 が, TiO_2 - Fe_2O_3 系には MgTi_2O_5 (擬ブルッカイト構造) が存在する。 Fe_2O_3 - In_2O_3 系には複酸化物がない。

三成分の化合物として, $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ (in mole) と $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 2$ (in mole) とを結ぶ線上の $\text{In}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{15}$ から $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$ までの間に新化合物 (X 1 相) の固溶体が存在する。

7. 2. 3 新化合物 $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ と $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$

前節で述べた In_2O_3 - TiO_2 - MgO 系に存在する新化合物 (X 1 相) $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$ の一部のイオン $\text{Mg}(\text{II})$ を Mn , Co , Ni , Cu , Zn に置き換えた化合物 $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ を合成した。化合物の相図での位置を Fig. 7.8 に示した。

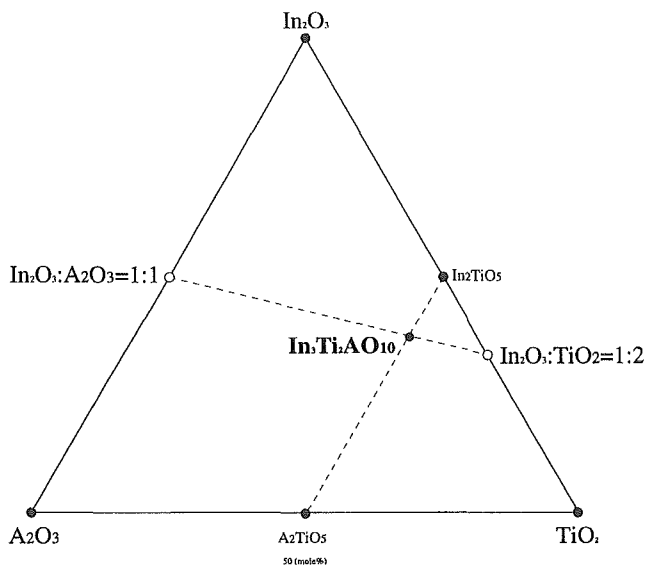


Fig. 7.8 新化合物 $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ ($\text{A}:\text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}$) (X 1 相) が In_2O_3 - TiO_2 - A_2O_3 系に出現する位置

In_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 系に存在する新化合物 (X 1 相) $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{FeO}_{22}$ の一部のイオン $\text{Fe}(\text{III})$ を Al , Cr , Mn , Ga に置き換えた化合物 $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ を合成した。化合物の相図での位置を Fig. 7.9 に示した⁹⁾。

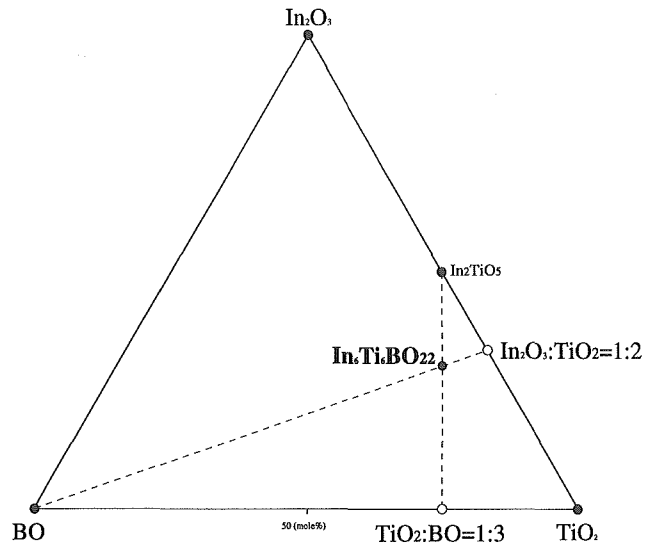


Fig. 7.9 新化合物 $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ ($\text{B}:\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) (X 1 相) が In_2O_3 - TiO_2 - BO 系に出現する位置

参考文献

- 1) M.Nakamura, N.Kimizuka, and T.Mohri, J.Solid State Chem. 86, 16-40 (1990)
- 2) M.Isobe, N.Kimizuka, M.Nakamura, and T.Mohri, Acta Crystallogr. Sect.C 50, 332-336 (1994).
- 3) N.Uchida, Y.Bando, M.Nakamura, N. Kimizuka, J. Electron Microsc. 43, 146-150 (1994)
- 4) C. Li, Y.Bando, M.Nakamura and N.Kimizuka, Z. Kristallogr. 214, 528-533 (1999).
- 5) 李春飛, 板東義雄, 中村真佐樹, 君塚昇, ホモロガス化合物 $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ [$\text{R}=\text{In}, \text{Fe}$; $\text{M}=\text{In}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}$; m =自然数] の変調構造の電子顕微鏡観察, 固体物理, 35, 23-32 (2000).
- 6) 「未知物質の探索に関する研究(第1報)」科学技術庁 無機材質研究所 研究報告書 第92号 (1996)
- 7) N.Kimizuka, F. Brown, M.J.R.Flores, M.Nakamura, Y. Michiue and T.Mohri, J.Solid State Chem. 150, 276-280 (2000).
- 8) F. Brown, M.J.R.Flores, N.Kimizuka, Y.Michiue, M. Onoda, T.Mohri and M.Nakamura and N.Ishizawa, J. Solid State Chem. 144, 91-99 (1999).
- 9) F. Brown, N.Kimizuka, Y.Michiue, T.Mohri, M.Nakamura, M.Orita, K.Morita, J.Solid State Chem. 147, 438-449 (1999).

第8章 新しい無機/有機複合体のデザインおよび創製の研究

8.1 はじめに

無機/有機複合体は、光機能性等の特性を有する有機分子の固体素子化¹⁾や石油製品を代替出来得る素材²⁾の創製等が期待でき、活発な研究が行われている。もし、無機部分と有機部分を共有結合により複合化出来れば、無機部分と有機部分の間での電子の授受が期待出来る等新素材としての可能性が大きく広がるし、材料科学の見地からも非常に興味深い。

そこで、筆者らは無機部分の結晶構造の生成時に無機/有機間の共有結合を持つクラスターイオンまたは分子の存在が重要であると考えて研究を行っている。まず、モデル化合物として層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の合成を行った³⁾。また、反応条件によっては1つの方向について非常に薄い複合体が得られることもわかった。概要については既に報告³⁾したが、本研究にて構造をさらに検討したところ、従来の層状ケイ酸塩/有機物複合体とは構造が全く異なり、有機側鎖を持つケイ酸塩/有機物複合体部と有機ケイ素の重合物の層からなる全く新しい構造を持つことが明かとなったので8章2節で述べる。

また、蛍光特性を示す色素であるクマリン誘導体が層状ケイ酸塩の層間に存在する層状ケイ酸塩/クマリン複合体の創製も試みたので8章3節で述べる。

8.2 ナノシート状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体に関する研究

8.2.1 はじめに

本節では、1つの方向について非常に薄いナノシート状のケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体について報告する。スメクタイト⁴⁾や層状のチタン酸塩⁵⁾が水溶液中で剝離し、非常に薄い物質が得られることは報告されているが、調査した範囲内ではこれらの剝離物質は水溶液中または懸濁液中で得られており、乾燥状態で得られた例はい。前報³⁾では、層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の構造を持ち、積層枚数が非常に少ないため1つの方向について非常に薄くなると考えていたが、本研究で新たに熱分析データ等も加え詳細に検討しなおしたところ、図8.1に示す様なアルキルアンモニウム部分を側鎖に持つケイ酸塩層/アルキルアンモニウム複合体部とアミノシランが重合した重合物層

からなる複合体であると考えられることが明らかになった。Fig. 8.1に示ような構造は今まで全く考えられて来なかった概念でなければ説明できない新しい構造であるし、構造が明らかになったことで例えばイオン交換体等応用面の可能性も大きく広がったので改めて報告する。

8.2.2 ナノシート状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の合成

シリカゾル (Ludox[®] HS-30 Du Pont 製)、ジメチルオクタデシル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライド (東レ・ダウ コーニング シリコーン(株)製) (図8.2, 以下 ODTOP と呼ぶ)、LiF 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ゲルまたは市販の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 試薬を用いた。シリカゾルと ODTOP を混合し、室温で反応させた。シリカゾル表面の OH 基と ODTOP のメトキシ基が加水分解・重縮合し Si-O-Si-C 結合を生成すると考

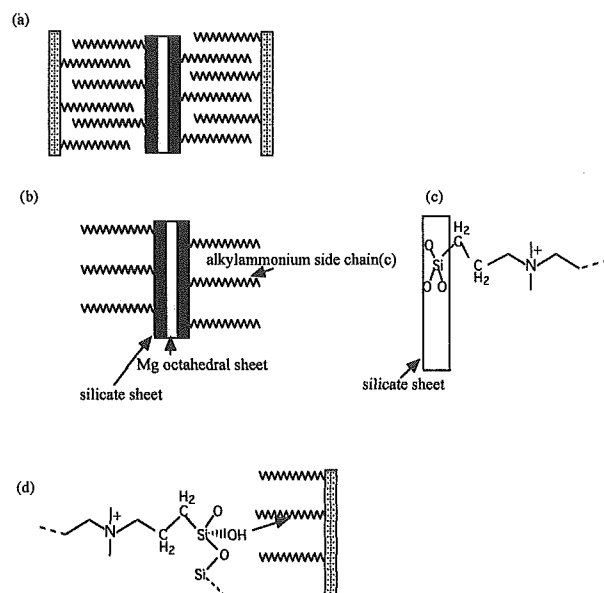


Fig. 8.1 Schematic structure of silicate/alkylammonium nano-sheet hybrid.

(a) silicate/alkylammonium nanosheet hybrid.

(b) silicate/alkylammonium part of silicate/alkylammonium nanosheet hybrid.

(c) alkylammonium side chain of silicate/alkylammonium part.

(d) polymerized aminosilane part of silicate/alkylammonium nanosheet hybrid.

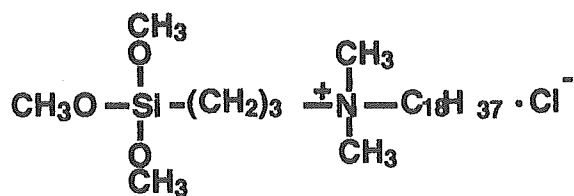


Fig. 8.2 The chemical formula of octadecyldimethyl (3-trimethoxysilyl-propyl) ammonium chloride.

えられる。ODTOP：シリカゾルの混合比はモル比で1：1とした。但し、シリカゾルのモル比の計算には SiO_2 の式量を代用した。残りの試薬を加えた後、混合物を水熱反応させ目的の試料を得た。

8. 2. 3 ナノシート状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の構造

Fig. 8.3に得られた試料の粉末 X 線回折 (XRD) パターンを示す。粉末 XRD 測定は粉末 X 線回折計 (理学 ㈱製 Rint-2000S) を用いて行った。低角側 (4.3~1.0 nm 付近) にオシレーションを描く X 線回折プロファイルが見られた。X 線回折強度は以下の式で近似できる⁵⁾。

$$I(\theta) = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \cdot F^2(\theta) \cdot \sin^2(2\pi N d \sin \theta / \lambda) / \sin^2(2\pi d \sin \theta / \lambda)$$

θ は散乱角, N は積層枚数, d は面間隔, λ は入射 X 線の波長である。 N が 8 枚以下の時第 3 項のラウエ関数が振動し X 線プロファイルはオシレーションを描く。Fig. 8.3の様に乾燥粉末状態で非常に薄い物質が得られたことがわかった。

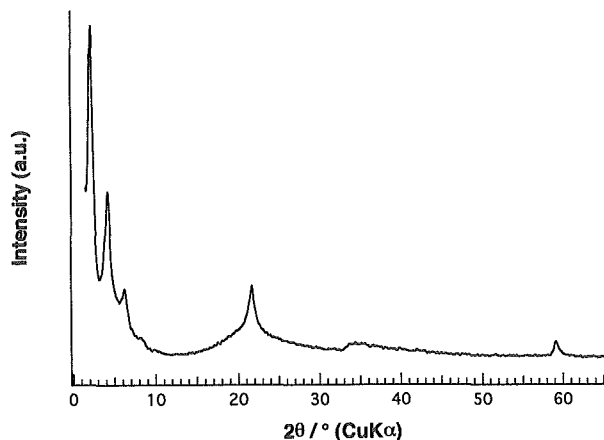


Fig. 8.3 X-ray powder diffraction pattern of silicate/alkylammonium nanosheet hybrid.

XRD 及び固体²⁹Si CP (クロスポーラリゼーション)/MAS (マジックアングルスピンニング) NMR スペクトルから、得られた試料の無機部分がスメクタイト類似の構造をとっていることが示された。

熱重量分析から得られた試料中に約20wt%の有機部分が存在することが明かとなった。熱分析は、小玉総合研究官に測定して頂いた。測定にはマックスインス製示差熱天秤 TG-DTA2000を用いた。有機部分の構造は、前報³⁾の様に、固体¹³C CP/MAS NMR スペクトルから、ODTOP のメトキシシリル基以外すなわち、 $-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ の式で表されるアルキルアンモニウム構造であることがわかっている。

無機部分と有機部分との複合化挙動を考察する前に、有機溶媒で処理した時の複合体の変化について述べる。メタノールやイソプロピルアルコール等、ODTOP の重合物を容易に溶解する溶媒で複合体を処理すると、面間隔が約2.0nm に減少するとともに、 $d=0.4\text{nm}$ 近傍の XRD 反射が消失したが、高角側のケイ酸塩構造に起因する反射は処理前後で変化しなかった。一方ベンゼンやヘキサンのように ODTOP の重合物を溶解しにくい溶媒で処理すると面間隔はほとんど変化しなかった。この傾向から、これらの変化は複合体中に存在する ODTOP の重合物が除去されたことに起因するのではないかと考え、処理前後の元素分析を研究支援室 矢島 祥行氏に依頼した。元素分析の結果、Si 元素量及び C 元素量の変化量の割合が、ODTOP の重合物中の Si 元素量と C 元素量の割合とよく合った。このことから、目的のナノシート状複合体中に ODTOP の重合物が含まれていることがわかった。次に、アルコール処理後の試料にはケイ酸塩部分が含まれている。また、元素分析の結果からアルコール処理後の試料にも有機物が含まれていることが示されている。さらに、既報³⁾で、述べた様に複合体中ではケイ酸塩部分と共有結合を介して複合化したアルキルアンモニウム基の存在が示されている。これらのことから、アルコール処理後の試料は、Fig. 8.1(b)の様にケイ酸塩層とケイ酸塩層から Si-C 共有結合を介して側鎖状にのびたアルキルアンモニウム基からなっていると考えられる。ナノシート状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体は図 8.1(b)に模式的に示した構造を持つケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体部の両側に Fig. 8.1(d)に模式的に示した構造をもつシート状のジメチルオクタデシル (3-トリメトキシシリルプロピル) アンモニウムクロライドの重合物が存在する Fig. 8.1(a)に示した様な構造と

なっていると考えられる。

8. 2. 4 まとめ

ナノシート状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の構造の詳細を検討した結果、Fig. 8.1のような構造モデルが提案出来ることがわかった。Fig. 8.1の様な構造はこれまでのケイ酸塩/有機物複合体で提案されていた構造とは相当異なり、ナノシート状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体が非常に特異な構造を持つことがわかった。構造モデルが明らかになり、例えばイオン交換体等への応用の可能性が大きく広がった。

8. 3 層状ケイ酸塩/クマリン複合体に関する研究

8. 3. 1 はじめに

クマリン色素は蛍光特性を有する有機色素であり溶液状態では既に色素レーザーとして実用化されている。無機物との複合化による固体素子化が期待される。

8.1項で述べた層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の研究で開発した合成方法を用いてクマリン色素と層状ケイ酸塩の複合体の創製を試みた。その結果、蛍光特性を有する複合体が得られ、さらに複合化により機能が多様化できる可能性も示されたので報告する。クマリン色素と無機物の複合化は、遠藤らによるサポナイトとの複合化⁶⁾や SiO_2 キセロゲルとの複合化⁷⁾などの報告例も有るが、本研究では特徴的な蛍光特性を有する複合体が得られた。

8. 3. 2 層状ケイ酸塩/クマリン複合体の合成

7-(3-トリエトキシシリルプロピル)-O-(4-メチルクマリンウレタン) (以下 derCounm と呼ぶ) をシリカゾル (Ludox HS-30, Du Pont 製), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及び LiF (和光純薬 (株) 製) と反応させ目的の試料を得た。出発試薬の混合比はモル比で (derCounm + Ludox): $\text{Mg}(\text{OH})_2$:LiF=1.52:1:0.02とし、derCounm のケイ素に対するモル比 (z) は 0.02 または 0.06 とした。ここで、Ludox のモル比の算出には SiO_2 の式量を代用した。derCounm は Suratwala らの方法⁷⁾に従って合成した。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は粉末試薬 (高純度化学研究所製)、または $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ゲル⁸⁾を用いた。合成条件は、テフロン内筒入りの耐圧容器で 70~150°C, 3 日間または、還流条件下で 1~4 日間とした。

得られた試料の XRD パターン、固体²⁹Si NMR スペクトル、TEM 像、電子回折及び IR スペクトルの結果から 80°C 以上で層状ケイ酸塩構造が形成されることがわかった。また還流条件下でも層状ケイ酸塩構造が形成

された。

次に、試料中の有機部分であるが、IR スペクトル、UV-Vis スペクトル及び元素分析の結果から反応温度 80°C 及び還流条件下で得られた試料中にはクマリン骨格が存在することがわかった。一方、反応温度 150°C で得られた試料では、IR スペクトルから derCounm の分解を示唆する結果が得られた。以上の結果から、反応温度 80°C 及び還流条件下で層状ケイ酸塩/クマリン複合体が得られることがわかった。

さらに、層状ケイ酸塩構造をとる無機部分とクマリン骨格を持つ有機部分の関係について述べる。層状ケイ酸塩部分の層間距離は約 1.5nm でありスメクタイトの空気中での底面間隔より広く何らかの物質が層間に存在するのでないかと考えられる。また遠藤ら⁶⁾の報告では、クマリンをサポナイトの層間にインターカレートした複合体の底面間隔は 1.3~1.85nm である。これらのことから、有機部分は無機部分の層間に存在するのではないかと考えられる。また、層間の広がりがあり大きくないことから有機部分は層状ケイ酸塩部分にほぼ平行に存在しているのではないかと考えられる。

8. 3. 3 層状ケイ酸塩/クマリン複合体の蛍光特性

Fig. 8.4 に 80°C で得られた複合体の蛍光スペクトルを示す。 λ_{ex} は励起波長を示す。385nm 及び 440nm 付近に蛍光の極大が見られた。7-ヒドロキシ 4-メチルクマリンの電氣的に中性な種は 385nm 付近に、陽イオン化した種は 415nm 及び 430nm 付近に、陰イオン化した種は 455nm 付近に蛍光極大を示すことが報告されている⁹⁾。図 8.4 の 385nm 付近の発光は電氣的に中性な種に

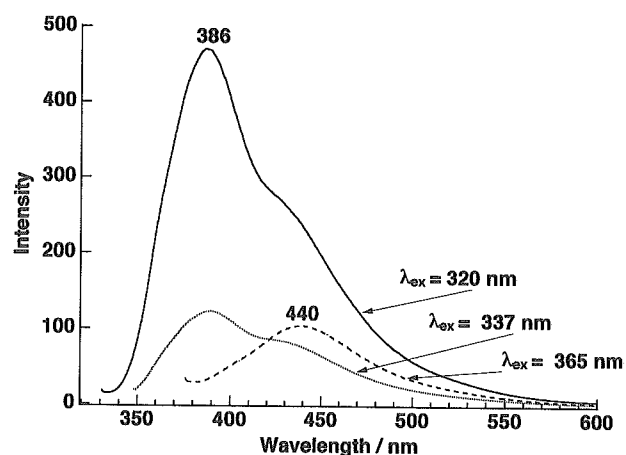


Fig. 8.4 Fluorescence spectra phyllosilicate/coumarin composites obtained at 80°C for 3 days ($z=0.06$). λ_{ex} expresses the excited wavelength.

起因すると考えられる。溶液状態の色素の蛍光発光において、極性の高い溶媒中で色素は双極子-双極子相互作用を受けるが、 (π, π^*) 遷移の場合励起状態の方が基底状態より安定化されやすく、極性の高い溶媒中では蛍光極大波長がレッドシフトすることが知られている⁷⁾。複合体中で有機部分は層状ケイ酸塩部分の層と層の間に存在すると考えられ、層状ケイ酸塩の表面酸素及び SiOH 基との相互作用により、安定化されている可能性が高い。これらのことから、440nm 付近の蛍光は陽イオン化したクマリン骨格に起因するのではないかと考えられる。共有結合を介した安定化の効果も考えられるが、現時点では層状ケイ酸塩/クマリン複合体については複合化挙動が完全には解明されておらず明言できない。440nm 付近に蛍光極大を示す複合体は既に報告⁷⁾されているが、同一の複合体で電気的に中性な種と陽イオン化した種が共存している例は調査した範囲内では報告されておらず、非常に興味深い。

8. 3. 4 まとめ

層状ケイ酸塩/クマリン複合体の合成を試み蛍光特性を有する複合体を得た。また、複合体中のクマリン部分については、電気的に中性な種と陽イオン化された種との共存が示唆され、複合化による機能の多様化の可能性を示唆する興味深い結果が得られた。

謝辞

工業技術院（現 産業技術総合研究所）物質工学技術研究所基礎部 林 繁信研究室長に、高分解能固体核磁気共鳴測定装置をお借りし、また測定方法をはじめ核磁気共鳴測定に関わる事柄をひろくご指導頂き、感謝致します。また、研究支援室 矢島 祥行氏並びに竹之内 智氏に試料の元素分析をして頂き、同室 室長補佐 北見 喜三氏並びに同室 倉嶋 敬次氏に透過型電子顕微鏡観察及びご指導頂き、感謝致します。

参考文献

- 1) T.Fujita, N.Iyi, T.Kosugi, A.Ando, T. Deguchi and T. Sota, Clays and Clay Minerals, **45**, No.10, 77 (1997).
- 2) Ohta,S. and H.Nakazawa, Applied Clay Science,**9**, 425 (1995).
- 3) “無機材質研究所研究報告書第”, 109号, p27 (2000).
- 4) P.H.Nadeau, M.J.Wilson, W.J.McHardy and J.M.Tait, Nature, 923 (1984).
- 5) T.Sasaki, M.Watanabe, H.Hashizume, H.Yamada and H.Nakazawa, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 229 (1996).
- 6) T.Endo,T, N.Nakada, T. Sato and M.Shimada, J.Phys. Chem.Solid. **50**,No.2, 133 (1989)
- 7) T.Suratwala. Z.Gardlund, K.Davidson and D.R.Uhlmann, Chem.Mater. **10** 190 (1998)
- 8) K.A.Carrado, P.Thiyagarajan, R.E.Winans and R.E. Botto, Inorg.Chem., **30** 794 (1991).

第9章 結晶構造の解析・評価による物質データの体系化に関する研究

9.1 はじめに

原子に固有の性質として、イオン半径と電気陰性度とを選び、これらが物差しとして使用できるように、結晶構造の解析・評価をとうして、精密化をはかった。第一報（報告書第92号：1996年）に引き続き、本報ではMn, Fe, Co, Niなどの遷移金属元素の有効イオン半径と電気陰性度の結晶場依存性につき検討した。電気陰性度の測定法の概略は本研究所報告書第42号（1985年）及び第92号（1996年）に紹介済みである。

9.2 Mn についての研究

(Na,Ca)(V,Mn)Si₂O₆キ石固溶体の結晶構造解析を行い、この系においてはMnの濃度がうすい場合には球状、濃度が濃い場合には非球状の2種類のMn(2+)が存在することを明らかにした。Fig. 9.1にM1-M1距離の組成依存性を示す。NaVSi₂O₆成分に富むキ石固溶体のM1-M1距離より外挿されるCaMnSi₂O₆のM1-M1距離はおよそ3.18 Åである。これは球状Mnを含有するとしたCaMnSi₂O₆キ石におけるM1-M1距離にあたる。構造精密化されたCaMnSi₂O₆キ石におけるM1-M1距離はFig. 9.2に示すようにこれよりも短く、FeやCoにおけるように非球状であることを示唆する。Fig. 9.3にM1-O距離の組成依存性を示す。直線的な変化はMnの有効イオン半径が区別されないことを示す。 d_{br-nbr}

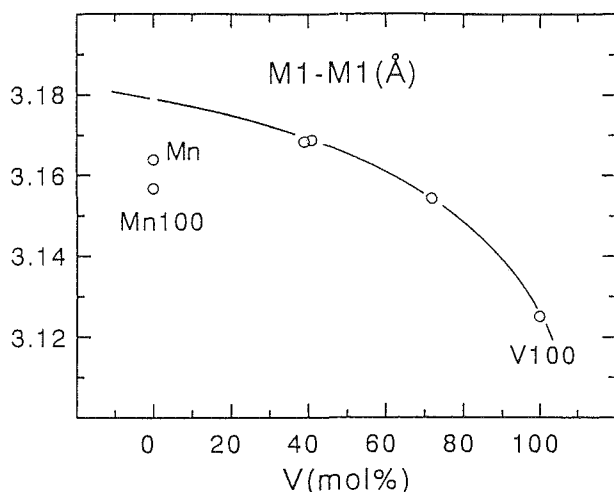


Fig. 9.1 (Na,Ca)(V,Mn)Si₂O₆キ石固溶体におけるM1-M1距離の化学組成依存性

の組成依存性もFig. 9.4に示すように直線的な変化をしめす。これより、電気陰性度は区別されず、ポーリングの尺度でともに1.4である。

x線を用いた電子密度分布解析では、MnTiO₃⁽¹⁾におけるMnは球状、MnO⁽²⁾, Mn₂SiO₄⁽³⁾, MnCO₃⁽⁴⁾におけるMnは非球状との報告がある。

既報のMn₂SiO₄オリビンの格子定数の圧力依存性⁽⁵⁾を再検討したところ、図5に示されるように、7GPa付近において（主にb軸の）不連続な変化が認められた。Ca,Mg,Fe,Co,Niの各種オリビンの格子定数とMnオリビンのそれとを比較検討した結果、x線を用いた電子密度分布解析結果⁽³⁾とは矛盾するが7GPa以下の低圧下では球状のMn、7GPa以上の高圧下では非球状のMnが存在する。

CaMnSi₂O₆キ石の格子定数は主にa軸の長さを異にする2種類が認められる。これは後述(9.4.2.)する、生成条件を反映しての「凍結度の違い」によるものではなく、アニール処理実験は相互に変化する可能性を示す。詳細は現在のところ不明である。

9.3 Fe についての研究

既報のCaFeSi₂O₆キ石の結晶構造の圧力依存性⁽⁶⁾を

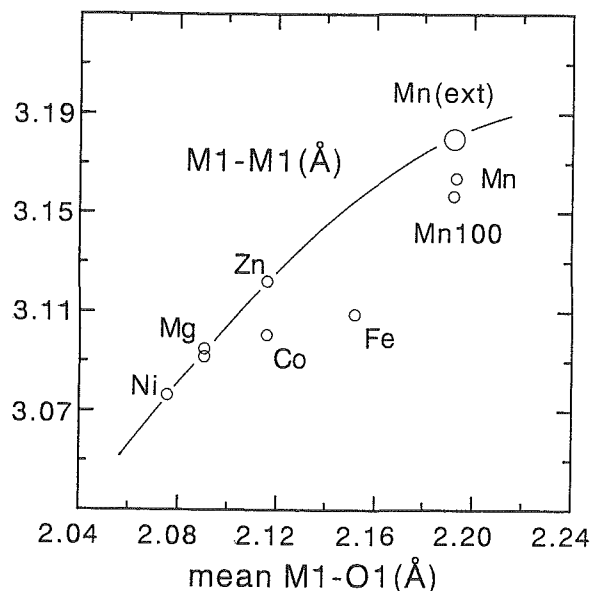


Fig. 9.2 CaM(2+)Si₂O₆キ石におけるM1-M1距離とM1-O1距離との相関性

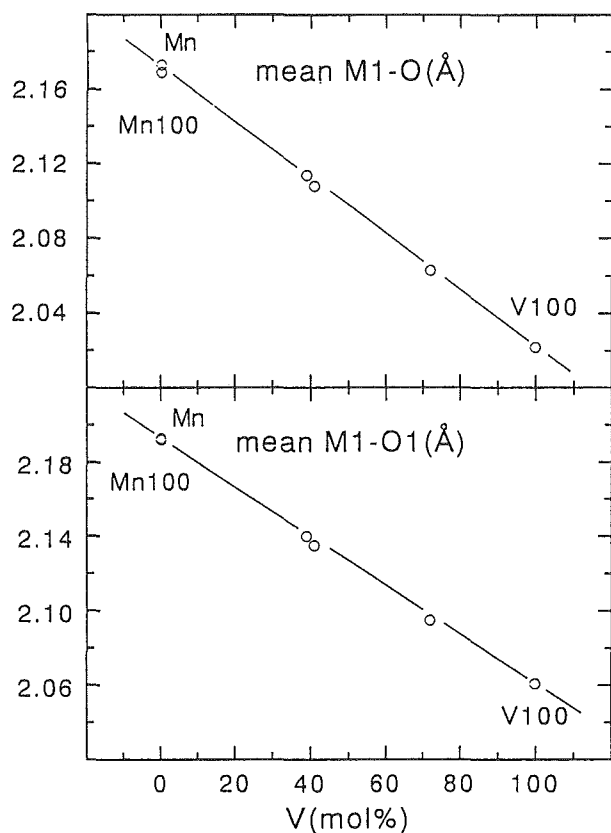


Fig. 9.3 (Na,Ca)(V,Mn)Si₂O₆キ石固溶体における平均M1-O距離ならびに平均M1-O1距離の化学組成依存性

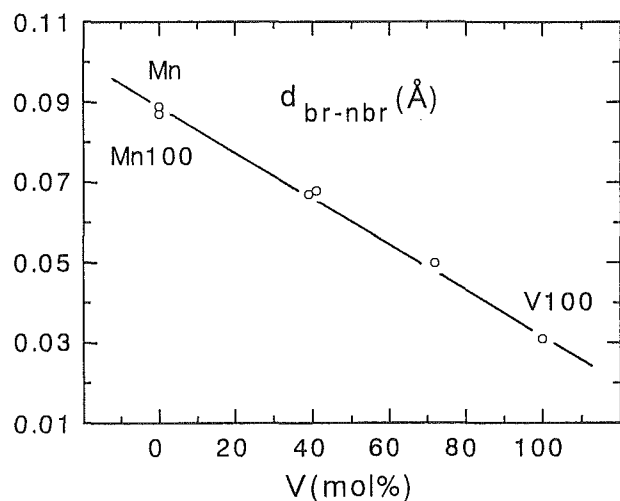


Fig. 9.4 (Na,Ca)(V,Mn)Si₂O₆キ石固溶体における d_{br-nbr} の化学組成依存性, ただし $d_{br-nbr} = \text{mean} \langle \text{Si-O}(\text{br}) \rangle - \text{mean} \langle \text{Si-O}(\text{nbr}) \rangle$ である

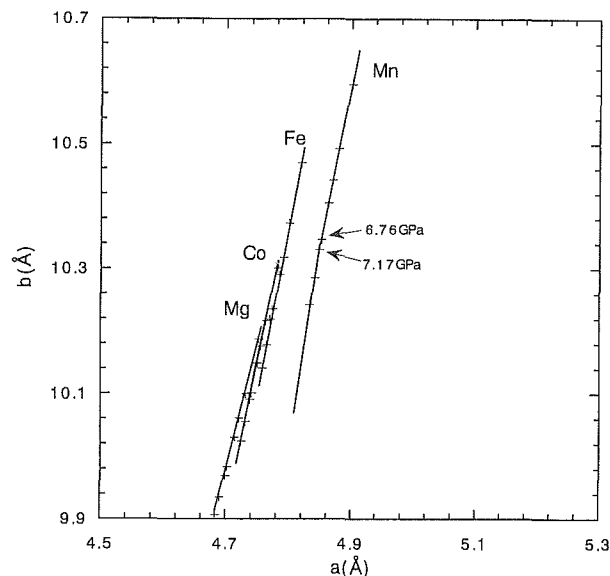


Fig. 9.5 M₂SiO₄オリビン(M=Mn,Fe,Co,Ni)における a 軸と b 軸の圧力依存性

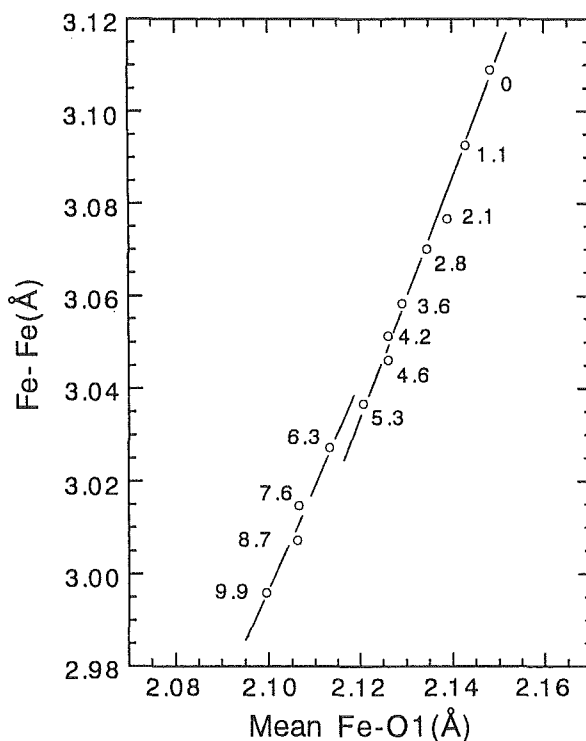


Fig. 9.6 CaFeSi₂O₆キ石におけるFe-Fe距離と平均Fe-O1距離の圧力依存性

再検討したところ, Fig. 9.6に示すように, Fe-Fe 距離対平均 Fe-O1距離のプロットにおいて, 約6GPa 付近に不連続な変化が認められた。Fig. 9.7に示すように Si-O 結合距離の圧力依存性も同じ圧力で不連続な変化を示した。 d_{br-nbr} の変化を検討したところ高压側で Fe の電気陰性度が増加していることが判明した。相転移点

の高压側では Fe の反結合軌道の電子が(圧力増加による酸素の接近を避けるかたちで)減少し, 遮蔽定数が小さくなるため, 電気陰性度が増加している。ポーリングの尺度で Fe,Co,Ni の電気陰性度をそれぞれ 1.65,1.75,1.85と修正した目盛り⁽⁷⁾において, Fe の電気陰性度は低压側で1.65, 高压側で1.82の値を示す。

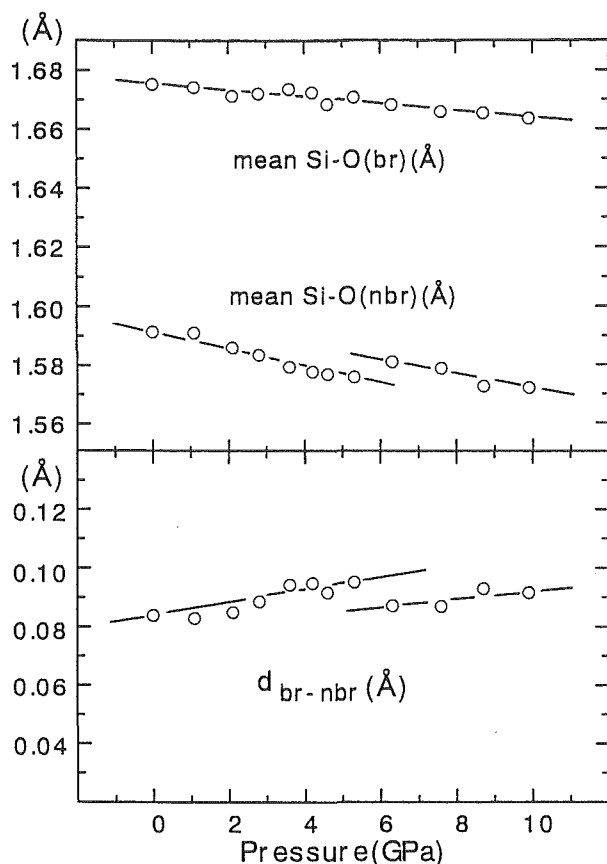


Fig. 9.7 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ キ石における平均Si-O(br)距離と平均Si-O(nbr)距離ならびにそれらの差 (d_{br-nbr}) の圧力依存性

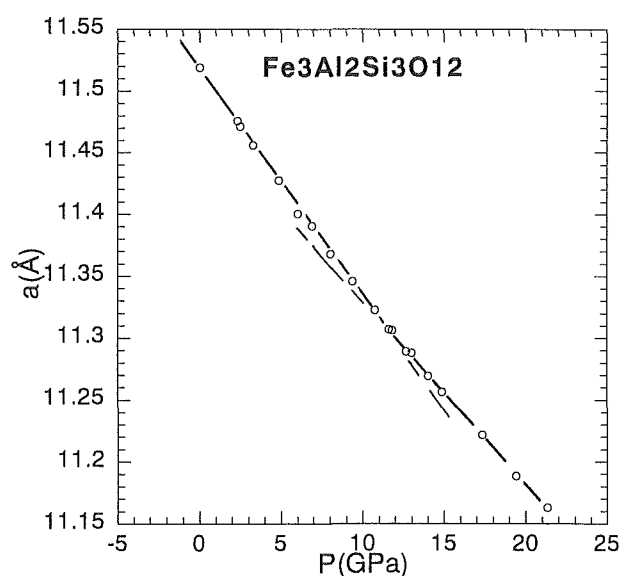


Fig. 9.8 $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ガーネットの格子定数 (a 軸) の圧力依存性

再検討の結果はさらにチャージ・ディストリビューション (CD) 法を用いて検討され、相転移の存在は別の角度からも確かめられた⁽⁸⁾。

$\text{M}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) ガーネットにおける Si-O 距離は M の電子密度と電気陰性度とに依存する^(9,10,11)。ところが $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ガーネットにおける Si-O 距離について、常温 1 気圧下で、1.628 Å⁽¹²⁾と 1.6352(4) Å⁽¹³⁾の 2 種類が報告されている。このガーネットは 1 気圧では安定域を持たず高压相であるが、凍結度の違いにより 2 種類の結晶構造の報告があるとする、高压下では相転移が観察される可能性がある。この視点にたつて既報の $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ガーネットの格子定数の圧力依存性⁽¹⁴⁾を再検討したところ図 8 に示すように 10.5 GPa 付近に不連続な変化が認められた。高压側と低压側とで Fe の電子状態が変化しそのことが原因となって Si-O 距離が不連続に変化することが予想される。Si-O 結合距離の圧力依存性は格子定数の圧力依存性よりも鮮明に相転移の存在を示すであろう。

9. 4. 1 Co についての研究

$\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ガーネットの構造解析^(10,15)を試みたところ、構造の異なる 2 種類ガーネットが存在することが明らかになった。8 配位席を占める Co の電子状態が異なるため、遮蔽定数の違いを反映し Si-O 結合距離よりもとめた電気陰性度は 1.8 と 1.6 であった (この場合の電気陰性度は、論文の書かれた時点での、修正以前を目盛りによる)。

既報の、4 配位席に Co を含む $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ メリライトの結晶構造^(16,17,18)を検討したところ、ガーネットの場合と同様に 2 種類の構造が認められ、Si-O 距離より Co の電気陰性度は 1.8 と 1.6 と推定された。ちなみに 4 配位席が 2 重になった結晶場が 8 配位席である。

これらの構造解析は、いずれも 1 気圧・室温で行われている。高压下で合成された結晶は、条件によって凍結度が異なり、1 気圧下の解析であっても高压下の結合状態に関する情報を提供する場合がある。すなわち、ガーネットの場合、高压下の Co の電子状態が 1 気圧・室温まで保存されている訳ではないが、3 次元的パッキングが束縛しあって、各々の結合距離、結合角が低压型のそれに変わるには、かなりの時間や温度を時として必要とするため、高压下の情報が提供されたのである。

すなわち、高压・強結晶場の場合、反結合軌道を占める電子が減少し遮蔽定数が小さくなり、8 配位 (あるいは 4 配位) の Co の電気陰性度は 1.8、低压・弱結晶場の場合、反結合軌道を占める電子が増加し遮蔽定数が大きくなり、電気陰性度は 1.6 となる。

9.4.2 凍結度について

相転移を伴わない場合でも、高压合成物と低压合成物とでは、1気圧における結晶構造解析の結果が、すなわち配位多面体の形態が、異なる場合がある。3次元のパッキングが束縛しあって生じる差異で、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ はその一つの例⁽¹⁹⁾である。平均陽イオン陰イオン距離には違いはないが、多くの場合陰イオン陰イオン距離が異なる。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ^(20,21)や $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ^(20,22)で報告されている格子定数の変異も、相転移ではなく、生成条件の違いおよび凍結度の違いを反映しているものであろう。

9.4.3 形の科学について

冒頭に述べたようにイオン半径と電気陰性度とを選び、結晶構造の解析・評価をとうして、それらが物差しとして使用できるよう精密化をはかることが本章のテーマであった。それはいわば結合距離や結合角を(イオン半径、電気陰性度、電子密度、配位数などへの依存性として)腑分けの方法で検討する立場であった。けれどもイオン性や共有性が混ざっていて腑分けが難しい場合がある。

たとえばアルミノ珪酸塩ガーネット($\text{M}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}$)の場合、CoやCdのデータが追加されるまでは、多くの性質が2価陽イオンの半径に関係づけられてきた。けれども $\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ^(10,15)や $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ⁽²³⁾の結晶構造の精密化によって既知の相関性は破れること、電子密度や電気陰性度の影響を考慮することなしにはデータの体系化が困難なことが明らかとなった。アルミノガーネットの場合、Fig. 9.9に示す関係性が全ての置換体にたいし成立するが、こうしたシステムに特有の関係性を見いだすことが、多種類の化学種置換体のデータを体系化する際のテーマの一つとなろう。

また結合距離を腑分けの方法ではなく、結合距離間の相関性をもとに、まるごと処理し、構造の形について検討することの意義が前述のチャージ・ディストリビューション(CD)法により示めされた。オリビン(M_2SiO_4 ; $\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)はイオン性と共有性が混ざっており、多くの関心が払われてきた席選択率はMイオンのイオン半径と電気陰性度とに依存する^(24,25)。Fig. 9.10は $(\text{Mg}, \text{M})_2\text{SiO}_4$ オリビンにおける席選択率とCD法によりとまる端成分オリビン M_2SiO_4 の酸素の電荷の関係性である。オリビンにおける結合距離や結合角は個々に異なった関係性をもってイオン半径や電気陰性度に依存する。一般に相似形ではない

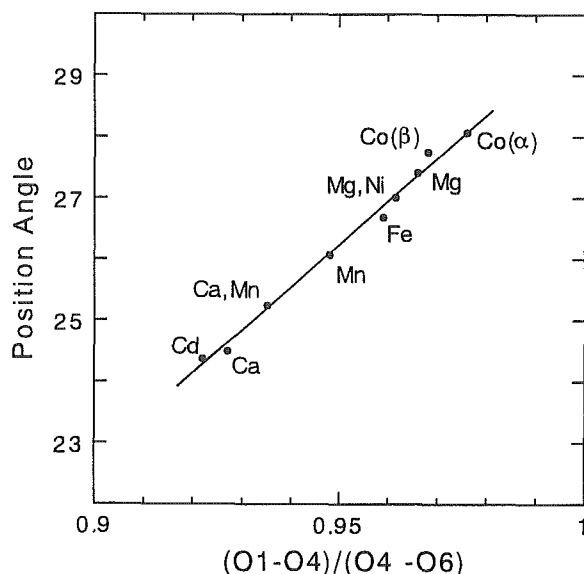


Fig. 9.9 アルミノ珪酸塩ガーネットにおける(O1-O4)/(O4-O6)比とテトラヘドラル・ポジション・アングルとの相関性

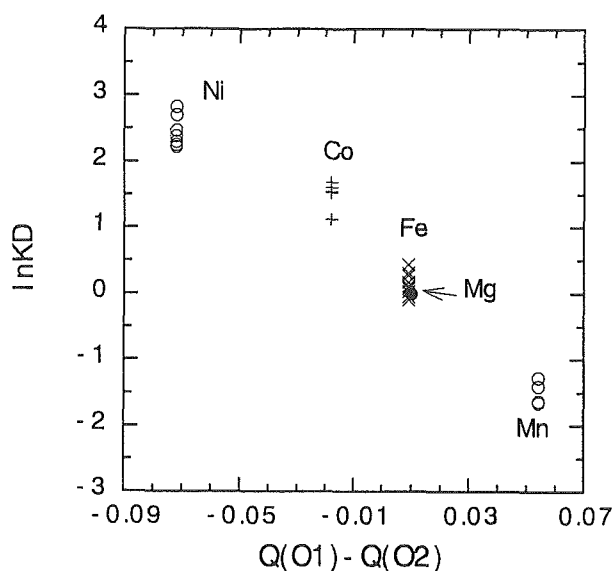
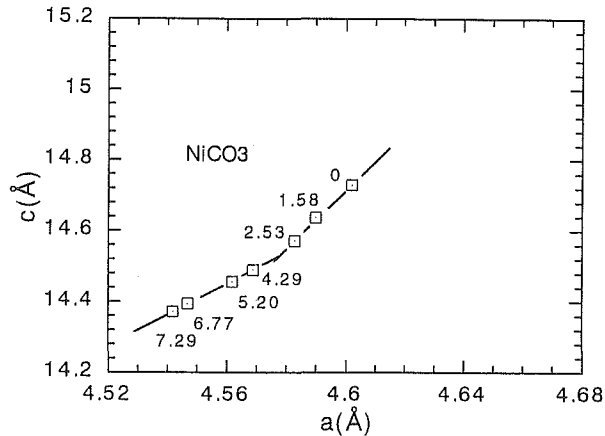
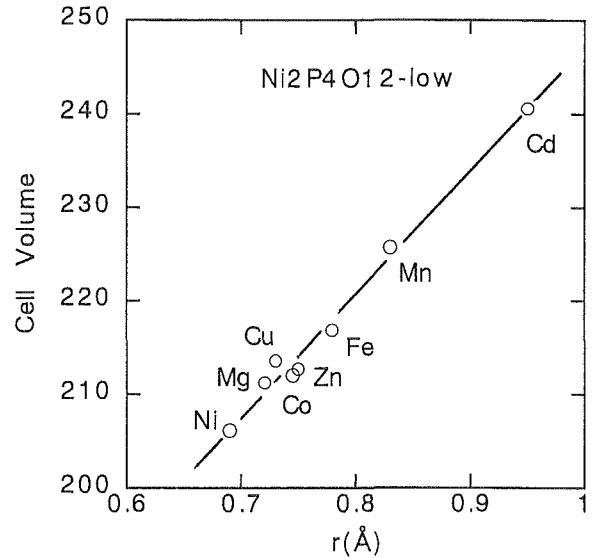
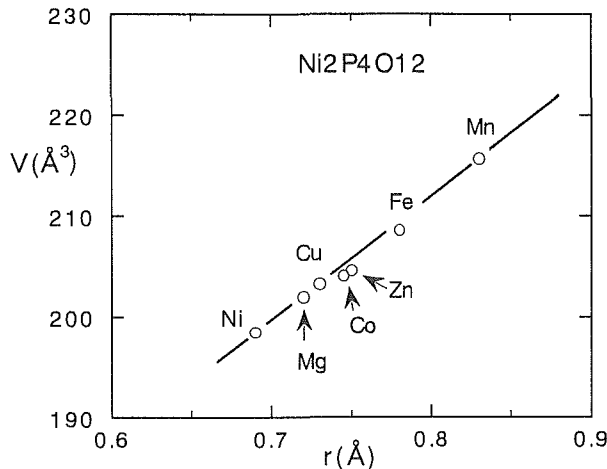


Fig. 9.10 $(\text{Mg}, \text{M})_2\text{SiO}_4$ オリビン($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)における席選択率とチャージ・ディストリビューション(CD)法によりとめた $Q(\text{O}1)$ および $Q(\text{O}2)$ の差との相関性

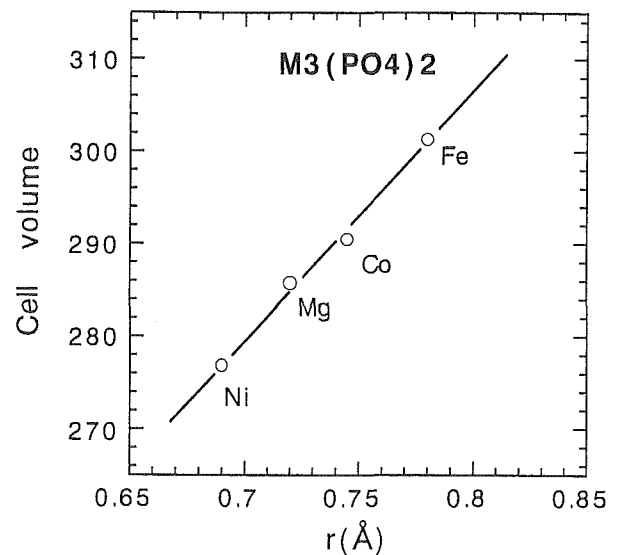
化学種置換体の結晶構造(結晶の形)にCD法をあてはめもとまる酸素の電荷には、陽イオン陰イオン間の距離を決定する結合の性質が反映され、オリビンの場合にはMイオンのイオン半径と電気陰性度とが影響する。酸素の電荷とはとりあえずの呼び方であり、まるごとの形の研究もCD法に限ったものではない。ただこうした取扱い方も多種類の化学種置換体のデータを体系化する際のテーマの一つとなろう。

Fig. 9.11 NiCO_3 におけるa軸とb軸の圧力依存性Fig. 9.13 低圧型 $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}$)のcell volumeのイオン半径依存性Fig. 9.12 高圧型 $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}$)のcell volumeのイオン半径依存性

9.5 Ni についての研究

斜方キ石, MSiO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$), における陽イオンの分布(席選択率)の検討により, $\text{Ni}(2+)$ の有効イオン半径は強い結晶場では 0.69 \AA , 弱い結晶場では 0.71 \AA と変化すると推察される^(24,26)。

$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Sc}, \text{Ni})\text{Si}_2\text{O}_6$ キ石固溶体の合成を 1 気圧⁽²⁷⁾ および 6 GPa ⁽²⁸⁾ で試みたところ, 1 気圧では連続固溶体が形成され, 6 GPa では, 不混和領域の存在が認められた。これらは Ni が 1 気圧では 0.71 \AA タイプ, 6 GPa では 0.69 \AA タイプをとることが原因となって引き起こされものと推察される。すなわち, Cr をふくむ単斜キ石に広く認められる不混和現象⁽²⁹⁾ が Cr と同じ対称性を持つ 0.69 \AA タイプの Ni を含む系において生じている。このことは $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ キ石が圧力下で相転移することを予想させる。

Fig. 9.14 $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}$)のcell volumeのイオン半径依存性

既報の $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ キ石の相図(温度対圧力図)⁽³⁰⁾を再検討したところ, 20 kb を境に融点の圧力依存性が変化すると認められ, 高圧側の相境界線を外捜すると 1 気圧における融点はおおよそ 1475° となる。 CaMSi_2O_6 キ石 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) の 1 気圧における安定温度(融点ないし部分溶融点)は M のイオン半径が大きくなるとともに高くなる。すなわち $\text{Mn}(r=0.83 \text{ \AA})=830^\circ$, $\text{Fe}(r=0.78 \text{ \AA})=965^\circ$, $\text{Co}(r=0.745 \text{ \AA})=1240\text{--}1275^\circ$, $\text{Ni}(r=0.71 \text{ \AA})=1340^\circ$ である。高圧下の相境界線

より求めた値は $\text{Ni}(r=0.69 \text{ \AA})=1475$ 度となり、先のデータと調和的である。すなわち $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ が 20 kb 付近で相転移を引き起こすとの予想を支持する。

既報の NiCO_3 の格子定数⁽³¹⁾の圧力依存性を再検討したところ、Fig. 9.11 に示すように 3 GPa 付近において不連続な変化が認められた。また既報の Ni_2SiO_4 スピネルの U パラメータ⁽³²⁾の圧力依存性は 4 GPa において急激な変化を示す。これらはともに Ni が高压下で 0.71 Å タイプから 0.69 Å タイプへと変化することを示唆する。

なお 0.69 Å タイプの Ni は $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Fig. 9.12, 9.13), $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (Fig. 9.14), NiWO_4 (Fig. 9.15) などにおいて認められ、0.71 Å タイプの Ni は $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ (Fig. 9.16), $\text{CaNiGe}_2\text{O}_6$ (Fig. 9.17), NiCO_3 (Fig. 9.18), NiTiO_3 (Fig. 9.19), Ni_2SiO_4 (Fig. 9.20), NiSO_4 (Fig. 9.21), LiNiPO_4 (Fig. 9.22) などにおいて認められる。後者は高压下で前者に相転移すると推察される。

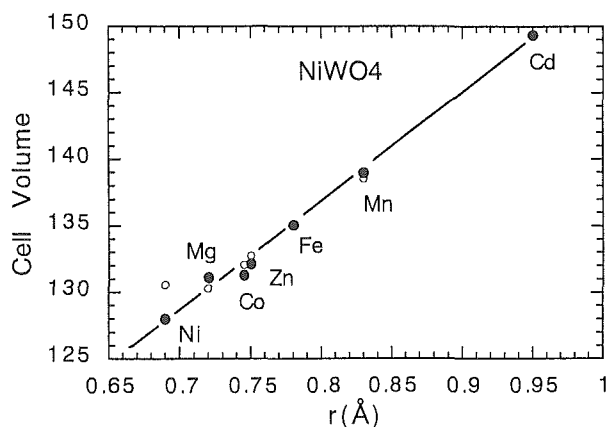


Fig. 9.15 MWO_4 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}$) の cell volume のイオン半径依存性

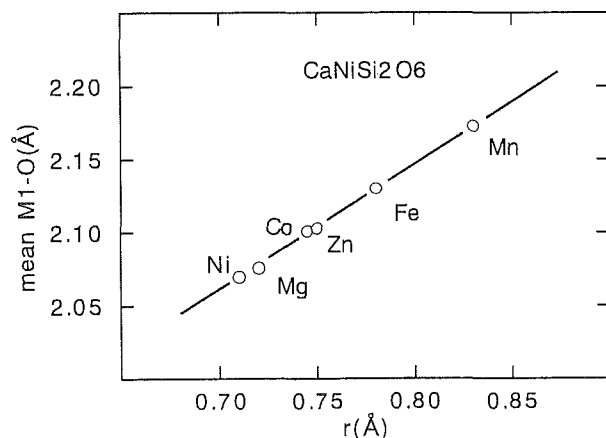


Fig. 9.16 CaMSi_2O_6 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) における平均 M-O 距離のイオン半径依存性

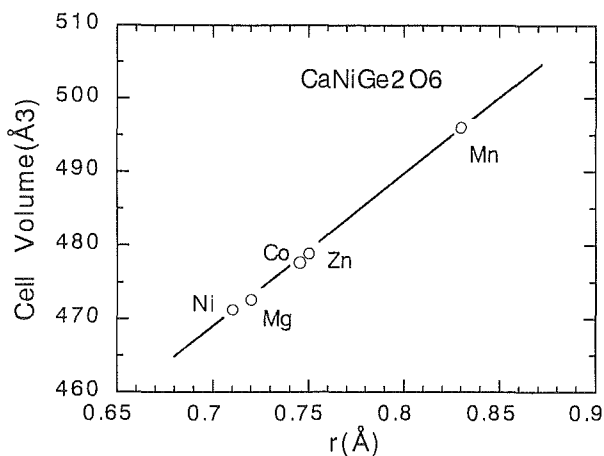


Fig. 9.17 CaMGe_2O_6 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}$) の cell volume のイオン半径依存性

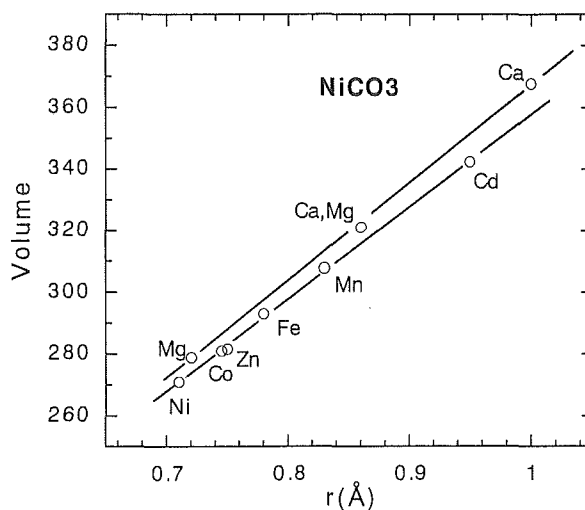


Fig. 9.18 MCO_3 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) の cell volume のイオン半径依存性。電子密度の違いにより Ca, CaMg, Mg は別の系列を構成する。

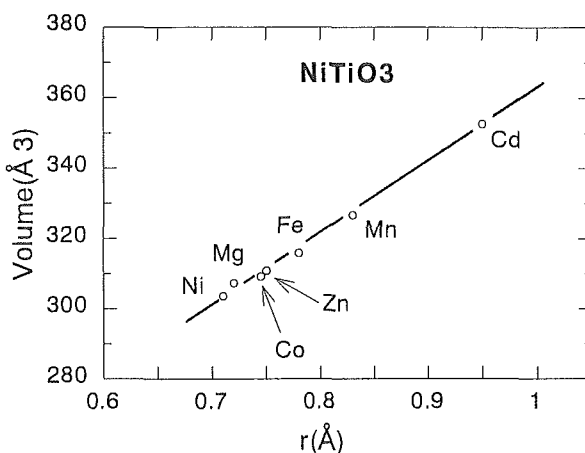


Fig. 9.19 MTiO_3 ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}$) の cell volume のイオン半径依存性

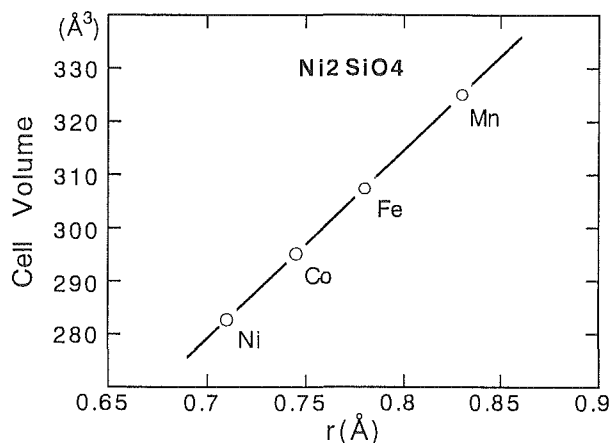


Fig. 9.20 M_2SiO_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni) の cell volume のイオン半径依存性

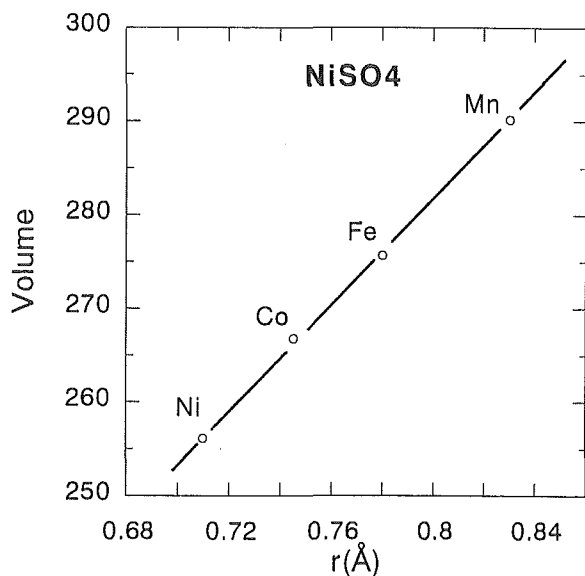


Fig. 9.21 MSO_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni) の cell volume のイオン半径依存性

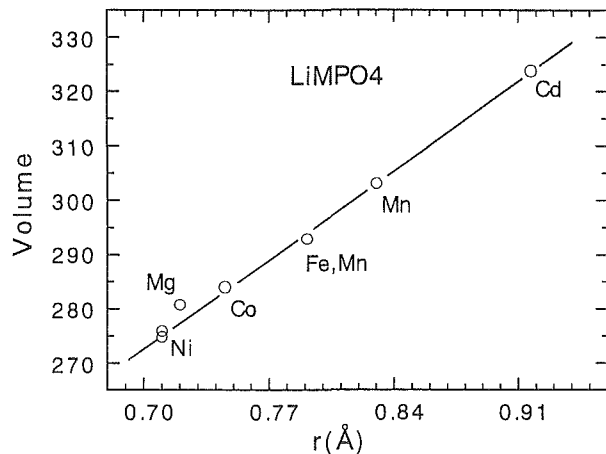


Fig. 9.22 $LiMPO_4$ (M=Cd, Mn, Fe, Co, Ni) の cell volume のイオン半径依存性

参考文献

- 1) K.Kidoh, K.Tanaka and F.Marumo, Acta Cryst., B40, 329 (1984).
- 2) S.Sasaki, K.Fujino and Y.Takeuchi, Proc. Jpn. Acad., Ser.B, 55, 43 (1979).
- 3) K.Fujino, S.Sasaki, Y.Takeuchi and R.Sadanaga, Acta Cryst., B37, 513 (1980).
- 4) E.N.Maslen, V.A.Streltsof, N.R.Streltsova and N.Ishizawa, Acta Cryst., B51, 929 (1995).
- 5) L.Zhang, Phys. Chem. Minerals, 25, 308 (1998).
- 6) L.Zhang, H.Ahsbahs, S.S.Hafner and A.Kutoglu, Am. Min., 82, 245 (1997).
- 7) H.Ohashi, Thermochimica Acta, 111, 185 (1987).
- 8) M.Nespolo, G.Ferraris and H.Ohashi, Acta Cryst., B55, 902 (1999).
- 9) H.Ohashi, J.Jpn.Assoc.Min.Petr.Econ.Geol., 75, 254 (1980).
- 10) H.Ohashi, T.Fujita and T.Osawa, J.Jpn.Assoc.Min.Petr.Econ.Geol., 76, 58 (1981).
- 11) H.Ohashi, T.Osawa and K.Tsukimura, J.Jpn.Assoc.Min.Petr.Econ.Geol., 80, 499 (1985).
- 12) G.A.Novak and G.V.Gibbs, Am. Mineral., 56, 791 (1971).
- 13) T.Armbruster, C.A.Geiger and G.A.Lager, Am. Mineral., 77, 512 (1992).
- 14) L.Zhang, H.Ahsbahs, A.Kutoglu and C.A.Geiger, Phys. Chem. Minerals, 27, 52 (1999).
- 15) H.Ohashi, T.Osawa and A.Sato, Acta Cryst., C51, 2213 (1995).
- 16) M.Kimata, N. Jb. Miner. Abh., 146, 221 (1983).
- 17) H.Ohashi, J.Jpn.Assoc.Min.Petr.Econ.Geol., 79, 235 (1984).
- 18) K.Hagiya, M.Ohmasa and K.Iishi, Acta Cryst., B49, 172 (1993).
- 19) H.Ohashi, T.Osawa and A.Sato, Acta Cryst., C50, 838 (1994).
- 20) J.R.Clark, D.E.Appleman and J.J.Papike, Mineral. Soc. Am. Spec. Pap., 2, 31 (1969).
- 21) L.Levien and C.T.Prewitt, Am. Mineral., 66, 315 (1981).
- 22) M.Cameron, S.Sueno, C.T.Prewitt and L.L.Papike, Am. Mineral., 58, 594 (1973).
- 23) H.Ohashi, T.Osawa and K.Tsukimura, J.Jpn.Assoc.Min.Petr.Econ.Geol., 80, 499 (1985).
- 24) H.Ohashi, National Institute for Research in Inorganic

- Materials, Research Report No.61, 49 (1990). (Allied Publishers, New Delhi, 1997).
- 25) K.Tsukimura and S.Sasaki, Phys. Chem. Minerals, 27, 234 (2000). 29) H.Ohashi and T.Fujita, J.Jpn.Assoc.Min.Petr.Econ. Geol., 82, 211 (1987).
- 26) H.Ohashi, J.Min.Petr.Econ.Geol., 84, 329 (1989). 30) B.B.Higgins and M.C.Gilbert, Am.J.Sci., Cooper Vol.273 -A, 511 (1973).
- 27) H.Ohashi, J.Jpn.Assoc.Min.Petr.Econ.Geol., 83, 440 (1988). 31) J.Zhang and R.Reeder, Am.Min., 84, 861 (1999).
- 28) H.Ohashi, T.Osawa and M.Kimura, "Geochemical studies in synthetic and natural rock systems", p42 32) L.W.Finger, R.M.Hazen and T.Yagi, Am. Min., 64, 1002 (1979).

セキュリティ的にも問題がある。4)1991年当時設置した部分については、劣化が始まっており、徐々に故障が増加してきている。5)故障が起きた場合の代替手段がまったく考慮されておらず、障害が発生した場合は、修理ができるまで、その部分についてはネットワークが使用できなくなってしまう。近年、電子メールによる連絡などが、業務の主要部分で利用されるようになってきており、このことは、大きな問題を引き起こす可能性がある。

これらの問題点に加えて、2001年4月に予定される金属材料技術研究所との統合を控え、構内ネットワークのレベルを、できるだけ合わせる必要があった。そこで、平成11年度の補正予算により、構内ネットワークの全面的な更新を行った。更新後の、ネットワークの構成をFig. 10.2に示す。新ネットワークの構成および特徴は、以下の通りである。1)通信のプロトコルは、TCP/IPとAppleTalkを基本とする。2)基

本的にスター型のギガビットイーサネットにより構成する。3)研究本館219号室にバックボーンスイッチを、各建屋にエッジスイッチを置き、バックボーンスイッチとエッジスイッチの間は光ファイバー接続として、1 Gbpsの帯域を確保する。バックボーンスイッチは64 Gbpsのスループットを持ち、10/100/1000 Mbpsでのフルワイヤスピードスイッチングが可能である。エッジスイッチは、17.5 Gbpsのスループットを持ち、48個の10/100 Mbps自動認識イーサネットポートを有している。4)バックボーンスイッチは、2台で冗長構成とし、無停止でシステムの保守が可能な構成とするとともに、各スイッチについて電源と管理用CPUを二重化して、高い信頼性を確保している。5)バックボーンスイッチとエッジスイッチの間は2系統の冗長構成となっており、メインパスに障害が発生しても、自動的にリダンダントパスに切り替わることにより、業務に支障を来さないようになっている。6)各実験室な

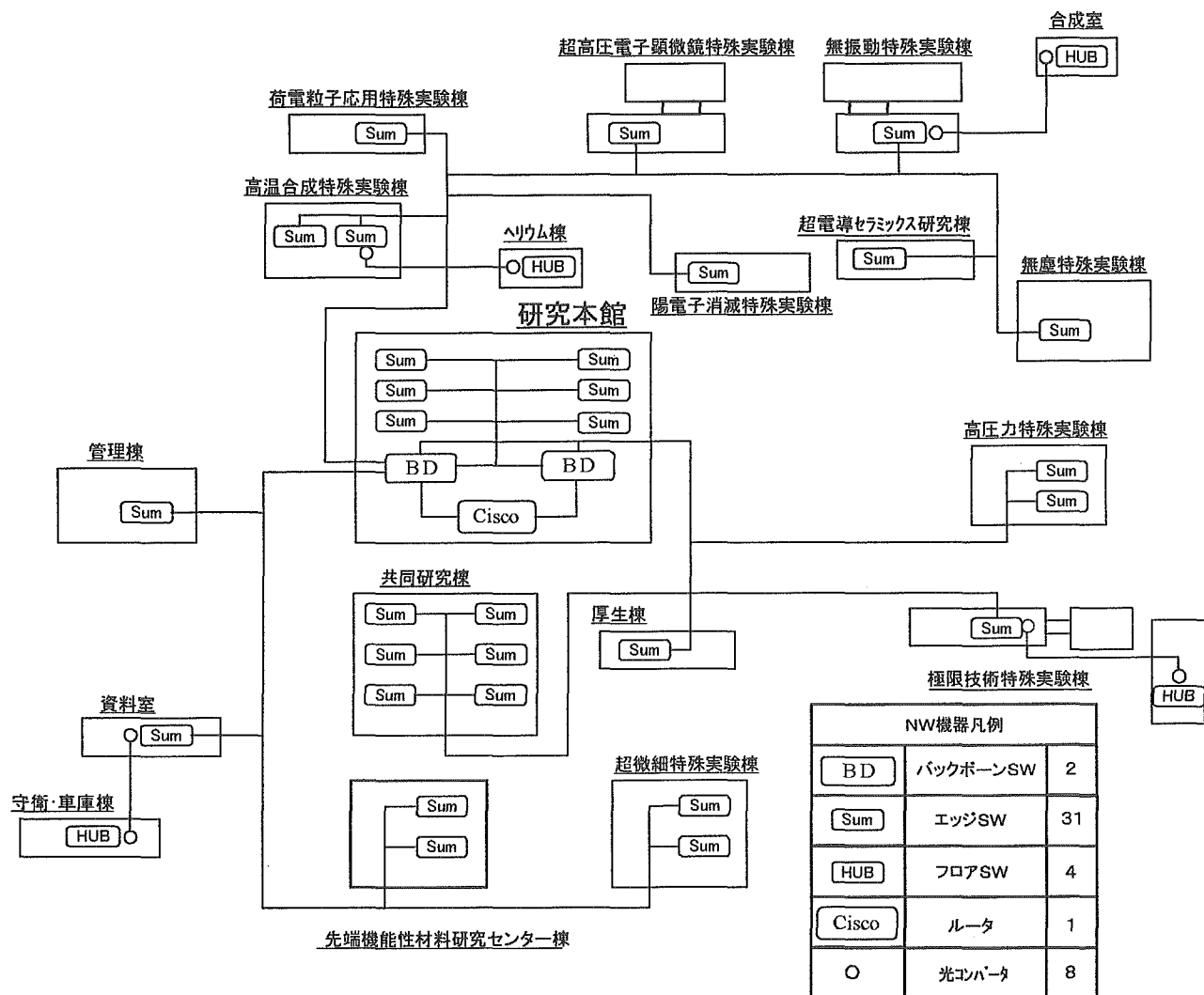


Fig. 10.2 更新後のネットワーク構成図

どには、フロアスイッチを配備し、フロアスイッチとエッジスイッチの間は、100Mbps の帯域を確保している。7)フロアスイッチの各ポートは、10Mbps/100Mbps の自動切り替えとなっており、高速性を確保するとともに、既存の低速機器の使用にも支障がないようになっている。8) VLAN (仮想ネットワーク) の構成が可能な仕様となっている。9) ネットワーク管理装置により、保守・運用が容易になっている。10) 建屋間の光ファイバー接続には、空気圧送方式のパイプケーブルを使用し、将来の機能拡張が容易にできるようになっている。

更新後、ほぼ1年を経過するが、小さな問題は幾つか起きているものの、全体としては、ほぼ順調に稼働している。但し、今後の課題として残ったもの、あるいは、可能性があれば、改善すべき点としては、以下のような点が上げられる。

1) 建屋の内部に、エッジスイッチを設置するのに適した場所がほとんどなかった。このため、実験室内部に設置したところ(研究本館、高温棟、高圧棟)も多い。また、ユーティリティスペースに配置したところ(荷電粒子棟、先端棟、超微細棟、共同棟等)では、設置するための十分なスペースがとれなかったり、電源がないために近隣の実験室から電源ととっているところも多い。このため、実験室内の電源が切られてしまうと、エッジスイッチも止まってしまったり、夏には、温度が上昇しすぎる等の問題が起きている。建屋そのものの改修は困難であり、当面、改善の余地はあまり無いが、今後新しい建屋の建設にあたっては、十分な配慮が必要である。2) VLAN 機能については、金属材料技術研究所とレベルを揃えるという意味で導入しているが、現状では使用していない。3) 一部のプリンタ等で、10Mbps/100Mbps の自動切り替えに対応できないような状況が見られ、これらのポートについては、ハブを間に入れるか、フロアスイッチの当該ポートを10Mbps に固定するなどの措置により対応している。4) AppleTalk 用のルータは、予算的な都合があって、1台しか導入していない。また、当該機器の仕様上、バックボーンスイッチに障害が発生した場合には、自動的に切り替わることができず、手動で経路を切り替える必要がある。

今回のネットワークの更新は、補正予算ということで、4ヶ月弱という短期間に、仕様の決定から、入札、工事の全てを終わらなくてはならないという点で、非常に困難なものであった。何とか、所定の期間に工事を終了できたのは、会計課の方々の特別な配慮、金属

材料技術研究所ネットワーク担当者の方々の協力、工事を担当した NTT 東日本の方々の努力に負うところが大きい。ここに記して感謝したい。

10.3 省際ネットワークへの接続

無機材質研究所ネットワークのインターネット接続は、1993年10月に宇宙開発事業団経由で TISN (東京大学国際理学ネットワーク) に接続したのが最初である。1994年度に、科学技術庁本庁及び科学技術庁傘下の研究機関を接続する STA ネットワークが運用を開始したので、これに接続し、1996年には TISN への接続を停止し、それ以後は、STA ネットワークを通じてインターネットに接続してきた。しかしながら、STA ネットワークは、自立したネットワーク組織ではなく、科学技術振興調整費プロジェクトとして開始されていた省際ネットワークを通してインターネットに接続する形をとっていた。この組織的な二重構造を解消するために、STA ネットワークは、事実上解消することとなり、1998年6月に省際ネットワークの筑波ネットワークオペレーションセンタ (NOC) に直接接続することとなった。この時の回線は、512kbps の専用線であった。その後、ネットワークの利用の増加にともない、2000年には、15Mbps の ATM 接続に切り替え現在に至っている。

10.4 セキュリティ対策

無機材質研究所のネットワークは、TISN 経由でインターネット接続を開始した最初の時期から、内部ネットワークとインターネットを直接に接続せず、セキュリティ面について配慮した要塞ホストのみをインターネットに直接接続されるセグメントに配置し、内部ネットワークとの間には FireWall を置く構成をとってきた。特に、1995年度には、内部ネットワークにプライベートアドレスを使用するようにして、内部ネットワークのセキュリティを更に強化した。2000年1月、科学技術庁の WEB ページが改竄される事件が起き、これを契機として、ネットワークセキュリティに対する要求が、更に高まった。無機材質研究所においても、これまでの要塞ホスト方式から、公開サーバ類を別のゾーンに配置する DMZ 方式に変更するとともに、ネットワークのモニタ機能等を強化した。

10.5 金属材料技術研究所とのネットワークの統合

無機材質研究所は、2001年4月の独立行政法人化にともない、金属材料技術研究所と統合されることとな

っている。統合後のネットワークの効率化を目指して、2000年12月に、金属材料技術研究所のネットワークとの間を、光ファイバーによって直接に接続した。両研究所のバックボーンスイッチ同士を各々1Gbpsの帯域を有する二重の光ファイバーで接続し、各研究所の構内と同じネットワークの容量と冗長性を確保した。

10.6 将来の展望と今後の課題

無機材質研究所のネットワークは、2001年4月には、物質・材料研究機構のネットワークの一部となる。ネットワークのハードウェアについては、ほぼ、同じレベルにすることができ、直接接続もできたが、今後、ユーザアカウント、ホストデータベースの結合など、統合に向けて行うべき作業は多い。更に、ネットワークの運用の実態は、両研究所間でかなり大きな差があるため、これを調整していくことが、必要となっている。

材料研究を進める上でのネットワークの重要性は、今後もますます大きくなっていくものと思われる。無機材質研究所におけるネットワークの運用・管理は、有志によるボランティア的な活動からスタートしたと

いう事情もあって、必ずしも、十分なものとは言えない。運用のための労働力・経費の不足のために、研究情報の効率的な収集や発信という点からみれば、十分なサービスが提供できたとは言いがたい。特に、研究情報の発信という面については、広報委員会や企画課などとの協力体制が整っていたとは言えず、速報性のある情報を提供できたとは言いがたい。また、分散コンピューティングとかネットワーク上でのデータベースの構築など、今後の発展が期待される分野についても、ほとんど手をつけることができなかった。物質・材料研究機構におけるネットワークの運用・管理の体制は、まだ明確なものとなっていないが、今後もネットワークの重要性はますます増大することが予想され、技術的にも、より高度な活用が期待されている。この実現のためには、ネットワークの管理・運用体制の充実が必須である。

参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第91号 p64 (1996)

第11章 残された問題と将来展望

未知物質探索センターでは未知物質の探索を専門のかなり異なる複数の分野から追及した。従って残された問題と将来展望もテーマによってかなり異なるので、テーマごとに述べる。

第2章の研究に於ては、バルク、表面など様々な系を、いろいろな条件下で計算を行なってきたが、いまだ物質の設計や、未知物質の探索という究極の目標に到達したとはいえない。しかし新世紀を迎え理論計算による新（未知）物質探索、物質設計が、到達すべき挑戦すべき最重要テーマであることは疑いなく、目標達成のためには、更なるプログラムの整備、高速化、擬ポテンシャルデータベースの充実、新手法の開発が必要である。

第3章の研究に於ては、磁性半導体中のキャリアと局在スピンのミクロな相互作用がマクロな物性として顕在化し、観測されている事を示したが、磁気ポーラロンが関与している場合の伝導度の定量的な導出は今後の課題として残った。一方、希薄磁性半導体に関しては、磁化の熱揺動に関する新たな計算方法を提案し、束縛磁気ポーラロンに適応した段階で解散を迎えた。当初計画していた励起子磁気ポーラロン等への適用も今後の課題である。

第4章の研究に於ては、第一原理計算の結果より強束縛モデルを構築する手法に関しては、現在のところエネルギーバンドを精度よく再現するためには多くのパラメーターが必要になってしまう。このために強束縛モデルが一意に決定できない点や、得られた強束縛モデルを他の近似計算に利用しにくい点が残された問題である。今後、パラメーターの数を減らす工夫をするとともに第一原理計算の結果から誤差を最小にする手順を踏まずに直接的な方法で強束縛モデルを構築する手法の導入を試みる。第一原理計算にも高速化や信頼性の向上等の様々な問題が残されており、今後も長期的な視野で改良を進めてゆく予定である。

第5章の研究に於ては、基礎的分野での研究が相当進展したことを示した。今後は成果の実用化が重要な課題となる。これにそなえて平成10年度から実用化を目指した研究も日揮株式会社と共同でスタートさせた。平成12年度には経済産業省の主導で産官学で構成される「ヨウ素固定化技術高度開発委員会」が発足し、こ

の研究の重要性は増大しつつある。また基礎的研究も終了した訳ではなく、イオン交換材の改良や、安易で大量生産が可能な製法の開発、さらに、より優れた新しいイオン交換材の開発など、今後解決すべき研究課題は山積している。

第6章の研究に於ては、化合物 $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ は $\text{M} = \text{As}^{5+}$ の場合にも安定に存在することが、予備的な実験で確認されているので、今後、 $\text{Bi}_{23}\text{As}_4\text{O}_{44.5}$ の酸化物イオン伝導特性と V や P の化合物との固溶を検討する必要がある。 $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ はかなり優れた酸化物イオン伝導体であるが、実用に結びつくためには伝導度と輸率共に、さらに高い値であることが望ましい。他の酸化物の添加により、その特性を高めることが可能と考えられる。

第7章の研究に於ては、ホモロガス化合物 InMO_3 (ZnO)_m (m:自然数) については、その変調構造を変化するパラメータを見つけることができたが、そのパラメータの物性に対する影響を調べることができなかった。しかし、m の大きな化合物においてもこの変調構造が保たれることから、酸化亜鉛 ZnO に不純物を添加して作成した素子の結晶化学に一つの視点をあたえたのではないと思われる。また新物質 X1 相 $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{MgO}_{22}$ は、パイロクロア型の類似構造をもち多数の置換型および固溶体を得られたことから、新たな化合物群として新電子機能素子材料として期待がされる。

第8章の研究に於ては、ナノシート状のケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体については、構造が明らかになったことで、複合部の有機側鎖と重合層の有機鎖が異なる複合体の創製等将来展望が広く開けた。また、複合体中の Li^+ イオンや塩化物イオンに着目しイオン交換体としての可能性を検討する必要がある。また、層状ケイ酸塩/クマリン複合体では複合化により機能が多様化出来る可能性が示唆されたので、さらに研究をすすめる必要がある。

第9章の研究に於ては、Mn, Fe, Co, Ni などが結晶場の強さにより、それぞれ複数種の電子状態をとることを明らかにした。結晶場の強さは、オリジナルなデータにおいては凍結法を用いて制御された。この手法は高压合成技術の伝承の困難さにより近い将来、廃れてしまう可能性がある。他方、高压下での結晶構造解析

および精密化がそれを補う形で今後はデータを供給するであろう。ただしそのためには、明確な問題意識と良質な結晶および十分なマシン・タイムが必要である。

第10章の研究に於ては、無機材質研究所のネットワークについて記したが、本年4月には、物質・材料研究機構のネットワークの一部となる。今後、統合に向けて行うべき作業は多い。更に、その運用の実態は、両研究所間でかなり大きな差があるため、調整してい

くことが、必要となってくる。また、分散コンピューティングとかデータベースの構築など、今後の発展が期待される分野についても、ほとんど手をつけることができなかった。今後もネットワークの重要性はますます増大することが予想され、技術的にも、より高度な活用が期待されている。この実現のためには、その管理・運用体制の充実が必須である。

第12章 研究成果

12. 1 発表論文

- K. Kobayashi, "Construct a Database for Norm Conserving Pseudo-potentials", in Proceedings of the International Workshop on Computer Modeling and Simulation for Materials Design (CMSMD'96), 96 (1996).
- K. Yamamoto and K. Kobayashi, "First-principles studies for the α -Sn/InSb (111)A heterojunction interface", Surface Science, 357-358, 340 (1996).
- 小林一昭, "第一原理分子動力学法と擬ポテンシャルデータベースと物質設計" 日本計算工学会論文集, 1, 47 (1996).
- 小林一昭, "自己相互作用補正を考慮したノルム保存擬ポテンシャルによる一原理電子状態計算", 日本計算工学会論文集, 2, 279 (1997).
- K. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Ando, M. N.-Gamo, R. Souda and I. Sakaguchi, "Electronic structure of the diamond/boron-nitride interface", Diamond and Related Materials, 7, 1021 (1998).
- T. Kawai, K. Watanabe and K. Kobayashi, "Ab initio study on interaction between carbon atom and Si(100) surface in strong electric fields", Ultramicroscopy, 73, 205 (1998).
- K. Kobayashi, "Electronic Structures of Ga and In under High-Pressure Conditions", to be published in 'The Review of High Pressure Science and Technology, 7, 196 (1998).
- 小林一昭, "エンドユーザーによる VPP, SX でのバンド計算プログラムの並列化", 日本計算工学会論文集, 3, 55 (1998).
- K. Kobayashi, "Norm-conserving pseudopotential database (NCPS97)", Computational Material Science, 14, 72 (1999).
- K. Takemura, K. Kobayashi and M. Arai, "High-pressure bct-fcc phase transition in Ga", Phys. Rev., B58, 2482 (1998).
- K. Watanabe, M. Shindo, K. Tada and K. Kobayashi, "Structures and Electronic Properties of $\{n\}C_{5-n}$ Clusters in Electric Fields", Jpn. J. Appl. Phys., 38, No. 9A, 5270 (1999).
- 小林一昭, "バンド計算とは", Computer Today, 9, No. 93, 36 (1999).
- K. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Kawanowa and R. Souda, "Difference in the outermost layer between TaB₂(0001) and HfB₂(0001)", Phys. Rev., B60, 15617 (1999).
- 小林一昭, "固体物理とバンド計算と計算機", 物性研究, 73, No. 2, 393 (1999).
- K. Kobayashi, "First-principles study of the surface electronic structures of transition metal carbides", Jpn. J. Appl. Phys., 39, No. 7B, 4311 (2000).
- 渡部弘, 小林一昭, 新井正男, "第一原理分子動力学プログラムの並列化", JAERI-Data/Code 2000-19 (日本原子力研究所).
- H. Kawanowa, K. Yamamoto, S. Otani, K. Kobayashi, Y. Gotoh and R. Souda, "ARUPS study of graphitic boron terminated WB₂(0001) surface", Surface Science, 463, 191 (2000).
- K. Kobayashi, "First-principles study of the TiX (X=B, C, O, N and F) surfaces", in Proceedings of The 3rd Japan-Korea Joint Workshop (JK2000), in press.
- M. Umehara, "Possible self-trapped magnetic polaron in EuSe", Phys. Rev., B54, 5523 (1996).
- M. Umehara, "Bound magnetic exciton polaron accompanied by large lattice displacement and luminescence in EuSe", J. Magn. Magn. Mater., 187, 177 (1998).
- M. Umehara, "Anomalous dense conduction electron state and magnetism in Eu-rich EuSe", J. Magn. Magn. Mater., 177-181, 1101 (1998).
- M. Umehara, "Anomalous dense conduction-electron state and magnetism in EuSe: Homogeneous electron state and carrier-induced magnetic ordering", Phys. Rev., B60, 445 (1999).
- M. Umehara, "Theory for the bound magnetic polaron in diluted magnetic semiconductors by a

- modified molecular-field approximation”, Phys. Rev., B61, 12209 (2000).
- M.Umehara, “Dense self-trapped magnetic polarons and nonmetal-metal transition in Eu-rich EuSe”, Phys. Rev., B63, 134405 1 (2001).
- Shigeru Kohiki, Sei Fukushima, Hideki Yoshikawa, and Masao Arai, “Energy Loss Structure in X-Ray Photoemission Spectra of Single Crystalline LiNbO_3 , LiTaO_3 , MgO and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 2856 (1997).
- Masao Arai and Hirokazu Tsunetsugu, “Electronic Structures of $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ”, Phys. Rev., B 56, R4305 (1997).
- Shigemi Kohiki, Masao Arai, Hideki Yoshikawa, and Sei Fukushima, Electron-energy-loss function of LiTaO_3 and LiNbO_3 by x-ray photoemission spectroscopy: Theory and experiment, Phys. Rev., B57, 14572(1998).
- Y. Hayakawa, S. Kohiki, Masao Arai, S. Fukushima, H. Yoshikawa, M. Oku, and F. Shoji, “Electronic structure and electrical properties of amorphous OsO_2 ”, Phys. Rev., B59, 11125 (1999).
- Masao Arai and Hirokazu Tsunetsugu, Electronic Structures of chain-ladder compound $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, Comp. Mat. Sci., 14, 159 (1999).
- Shigemi Kohiki, Masao Arai, Hideki Yoshikawa, and Sei Fukushima, Energy-loss structure of X-ray photoelectron spectra of MgO and Al_2O_3 , J. of Phys. Chem., B103, 5296 (1999).
- Shigemi Kohiki, Masao Arai, Hideki Yoshikawa, Sei Fukushima, Masaoki Oku, and Yoshio Waseda, Energy-loss structure in core-level photoemission satellites of SrTiO_3 , $\text{SrTiO}_3\text{:La}$, and $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$, Phys. Rev., B62, 7964 (2000).
- H.Kodama, The removal and solidification of iodide ion using a new inorganic anion exchanger, Progreess in Ion Exchange: Advancement and Applications, 39-47 (Edited by A.Dyer, M.J.Hudson and P.A.Williams, The Royal Society of Chemistry, Information Services, 1997).
- H.Kodama, The removal and solidification of chloride ion using a new inorganic anion exchanger, in Proceedings of the ICIE95 Conference, Takas-matu Japan, 285-290(1995).
- H.Kodama and Nalan Kabay, Reactivity of inorganic anion exchanger $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ with fluoride ions in solution, in Solid State Ionics, 141-142 (2001) 603-607
- H.Kodama, Removal of iodide ion from simulated radioactive liquid waste. Czechoslovak J. Physics, 49, Suppl S1, 971-977 (1999).
- H.Kodama, The removal of iodide and chloride ions from solution using bismuth oxide nitrate, in Advances in Ion Exchange for Industry and Research, 191-198 (edited by P.A. Williams and A.Dyer, The Royal Society of Chemistry, Information Services, 1999).
- Nalan Kabay and Hiroshi Kodama, Ion exchange properties of $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ towards fluoride ions, Solv. Extr. Ion Exch., 18, 583-603 (2000).
- Takayuki Amaya, Atsushi Mukunoki, Mamoru Shibuya, and Hiroshi Kodama, Study of $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ for I-129 fixation under reducing conditions. in press in the Proceedings of the 24th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Sydney Australia 2000.
- A. Watanabe, “Preparation of a New Triclinic Phase Based on a Pseudo-fcc Subcell in the Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{and Y}$)”, J. Solid State Chem., 124, 287-291(1996).
- A. Watanabe, “Phase Equilibria in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$: no Possibility of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Stabilization”, Solid State Ionics, 86-88, 1427-1430(1996).
- M. Drache, P. Conflant, S. Obbade, J.P. Wignacourt and A. Watanabe, “Stability, Thermal Behavior, and Crystal Structure of Ion Ordered $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1.5}$ Phases ($\text{Ln}=\text{Sm-Dy}$)”, J. Solid State Chem., 129, 98-104(1997).
- A. Watanabe, “ $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$ ($\text{M}=\text{P}$ and V): New Oxide-Ion Conductors with Triclinic Structure Based on a Pseudo-fcc Subcell”, Solid State Ionics, 96, 75-81(1997).
- A. Watanabe and Y. Kitami, “An Outline of the Structure of Oxide-Ion Conductors $\text{Bi}_{23}\text{V}_{4-4x}\text{P}_{4x}\text{O}_{44.5}$ ($0 \leq x \leq 1$)”, Solid State Ionics, 113-115, 601-606 (1998).
- G.A. Tompsett, N.M. Sammes, Y.Zhang and A. Watanabe, “Characterization of $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-and P}_2\text{O}_5\text{-Doped Bismuth Oxides by X-Ray Diffraction$

- tion and Raman Spectroscopy”, *Solid State Ionics*, 113-115, 631-638 (1998).
- A. Watanabe, Y. Kitami, S. Takenouchi, J.-C. Boivin and N. Sammes, “Polymorphism in $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$ ”, *J. Solid State Chem.*, 144, 195-204 (1999).
- J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit and A. Watanabe, “Crystal Structure of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, the $n=2$ Member of the Homologous Series (Bi_2O_2) $\text{B}_n^{\text{VI}}\text{O}_{3n+1}$ of Cation-Deficient Aurivillius Phases”, *J. Mater. Chem.*, 9, 1319-1322 (1999).
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, M. Onoda and N. Kimizuka, Modulated Structures of Homologous Compounds $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Ga; } m=\text{Integer}$) Described by Four-Dimensional Superspace Group, *J. Solid State Chem.*, 139, 347-355 (1998).
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, K. Kurashima and N. Kimizuka, Structure analysis of new homologous compounds $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=\text{integer}$) by high-resolution analytical transmission electron microscopy, *Acta. Cryst.*, B55, 355-362 (1999).
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, High-resolution electron microscopy of a modulated structure in $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=\text{In, Fe, Ga, and Al; } m=\text{integer}$): effect of solid solution formation, *Z. Kristallogr.*, 214, 528-533 (1999).
- F. Brown, M. J. R. Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri and M. Nakamura and N. Ishizawa, Phase Relations in the System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 1100°C in Air, *J. Solid State Chem.*, 144, 91-99 (1999).
- C. Li, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, Antiphase Modulated Structure of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{15}$ Studied by High-Resolution Electron Microscopy, *J. Solid State Chem.*, 142, 174-179 (1999).
- F. Brown, N. Kimizuka, Y. Michiue, T. Mohri, M. Nakamura, M. Orita, K. Morita, New Compounds $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$, $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$, and Their Solid Solutions ($A:\text{Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; } B:\text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn}$): Synthesis and Crystal Structures, *J. Solid State Chem.*, 147, 438-449 (1999).
- N. Kimizuka, F. Brown, M. J. R. Flores, M. Nakamura, Y. Michiue and T. Mohri, The Phase Relations in the System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ at 1100 and 1350°C, *J. Solid State Chem.*, 150, 276-280 (2000).
- 床次正安, 中村真佐樹, 結晶の原子的構造の決定法 (1), 固体物理, 33, 746-756 (1998).
- 床次正安, 中村真佐樹, 結晶の原子的構造の決定法 (2), 固体物理, 33, 894-900 (1998).
- 床次正安, 中村真佐樹, 結晶の原子的構造の決定法 (3), 固体物理, 34, 91-98 (1999).
- 床次正安, 中村真佐樹, 結晶の原子的構造の決定法 (4), 固体物理, 34, 506-518 (1999).
- 李春飛, 板東義雄, 中村真佐樹, 君塚昇, ホモロガス化合物 $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ [$R=\text{In, Fe; } M=\text{In, Fe, Ga, Al; } m=\text{自然数}$] の変調構造の電子顕微鏡観察, 固体物理, 35, 23-32 (2000).
- H. Ohashi, T. Osawa and A. Sato, “Crystal structures of $(\text{Li, Na})\text{GaSi}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes”, *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, 91, 401-407 (1996).
- H. Ohashi, T. Osawa and M. Kimura, “Immiscibility phenomena in the $\text{NaScSi}_2\text{O}_6\text{-CaNiSi}_2\text{O}_6$ pyroxene system at 6 GPa pressure”, In *Geochemical studies on synthetic and natural rock systems*. Allied Publishers Ltd., 42-47 (1997).
- M. Akasaka, H. Ohashi and I. Shinno, “Distribution of trivalent Al, Fe and Ga ions in synthetic calcium tchermak-type clinopyroxenes”, In *Geochemical studies on synthetic and natural rock systems*. Allied Publishers Ltd., 166-181 (1997).
- M. Nespolo, G. Ferraris and H. Ohashi, “Charge distribution as a tool to investigate structural details: meaning and application to pyroxenes”, *Acta Cryst.*, B55, 902-916 (1999).
- M. Nespolo, A. Sato, T. Osawa and H. Ohashi, “Synthesis, crystal structure and charge distribution of InGaZnO_4 . X-ray diffraction study of 20 kb single crystal and 50 kb twin by reticular merohedry”, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 151-165 (2000).
- T. Akahane, “An electrostatically-focussed positron beam for surface studies”, *Appl. Surface Sci.*, 149, 54 (1999).
- T. Akahane, M. Fujinami, K. Ohnishi and T. Sawada, “Defect study on Si implanted with B and BF_2 ions by coincidence Doppler Broadening measurements”, *Mat. Sci. Forum*, in press.
- M. Fujinami, T. Sawada and T. Akahane, “Defect studies in semiconductors”, *Mat. Sci. Forum*, in press.

12.2 特許出願

銀ビスマス系化合物とその製造法

特許第3049310（出願日97/09/26）

小玉博志，中村真佐樹

無機陰イオン交換性に優れた含水ビスマス化合物とその製造法

特許第2949227（出願日98/06/30）

小玉博志，中村真佐樹

ビスマス・カルシウム化合物とその製造法

特許第2949232（出願日98/08/06）

小玉博志

放射性ハロゲン含有廃棄物固化体およびその処分法

特願平11-225852（出願日99/08/09）

渋谷 守，雨夜隆之，小玉博志

使用済みヨウ素吸着材からヨウ素を溶離する方法

特願平2000-254058（出願日00/08/24）

渋谷 守，雨夜隆之，小玉博志

ビスマス複酸化物とその製造方法

特願平9-72706（出願日97/03/10）

渡辺昭輝

五酸化化合物とビスマス酸化物からなる複酸化物間の全域固溶体とその製造法

特願平10-178095（出願日98/06/10）

渡辺昭輝，北見喜三，竹之内 智

セリウム・バナジウム酸化物化合物からなる電気伝導材料

特願平11-24863（出願日99/02/02）

渡辺昭輝，竹之内 智

電気伝導性セリウム複酸化物セラミックスとその製造法

特願第3113913（出願日99/05/27）

渡辺昭輝

酸化物イオン電道体用ビスマス・タングステン・コバルト酸化物系およびビスマス・タングステン・ニオブ酸化物系の固溶体およびその製造法

特願2000-6054（出願日00/01/11）

渡辺昭輝

蛍光特性を発現する新規層状ケイ酸塩/色素複合体及其の製造方法

特願2001-79359（出願日01/3/19）

藤井和子，林 繁信

12.3 受賞・表彰

業績表彰（平成8年5月）渡辺昭輝

ビスマス系酸化物の相平衡と結晶化学に関する研究
注目発明（平成9年4月）

ビスマス化合物，その製造法と無機陰イオン交換体
小玉博志，渡辺昭輝

発 行 日 平成14年 2 月 28 日

無機材質研究所研究報告書第118号
未知物質の探索に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番
電 話 0298-58-5616
F A X 0298-55-2142
