

Title	ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION ANALYSIS BY SR X-RAY DIFFRACTION -Application to CaFeO <sub>3</sub> and <sup>13</sup> C Diamond-
Author(s)	森本, 正太郎
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3113098">https://doi.org/10.11501/3113098</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	もりもと しょうたろう 森 本 正 太 郎
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 2 6 2 4 号
学位授与年月日	平成 8 年 5 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION ANALYSIS BY SR X-RAY DIFFRACTION —Application to CaFeO <sub>3</sub> and <sup>13</sup> C Diamond— 放射光 X 線回折を利用した電子密度分布解析 —CaFeO <sub>3</sub> と <sup>13</sup> C ダイヤモンドへの応用—
論文審査委員	(主査) 教授 山中 高光 (副査) 教授 張 紀久夫 教授 那須 三郎

## 論 文 内 容 の 要 旨

X線回折強度は、結晶内の電子密度分布に依存する。また放射光X線の利用により、精度の高い回折強度測定が可能となった。本論文では、CaFeO<sub>3</sub> および <sup>13</sup>C 同位体組成比の異なるダイヤモンドに対し、放射光X線回折を利用して電子密度分布解析を行った。CaFeO<sub>3</sub> について低温の「電荷不均化」状態での構造、ダイヤモンドについて価電子分布、非調和熱振動への <sup>13</sup>C 同位体効果を初めて明かにした。

近年、バラエティに富んだ物性を示す 3d 遷移金属酸化物をキーとして、物性と電子状態の関連についての興味が集まりつつある。中でも CaFeO<sub>3</sub> は珍しい原子価状態である 4 価の Fe イオンを含み、室温より低温で 3 価と 5 価への「電荷不均化」反応を起こすという特異な物性を示すことが知られている。

本論文では合成条件の検討により 0.06 mm 程度の単結晶を合成した。室温では斜方晶系の GdFeO<sub>3</sub> 型構造をとり、低温 (113 K) では単斜晶系の空間群 P2<sub>1</sub>/n に属する。低温の「電荷不均化」状態では Fe<sup>3+</sup> と Fe<sup>5+</sup> が NaCl 型の副格子を形成している。室温相において、FeO<sub>6</sub> がヤン・テラー効果を示さず電気伝導度が比較的高いことから、3d 電子の非局在化が強く示唆される。Fe<sup>4+</sup>-O 結合上に電子密度ピークがみられ、これが Fe<sup>4+</sup> の 3d 電子と O の 2p 電子の結合性軌道による寄与と考えられることから、Fe<sup>4+</sup> と O の間で共有結合性が強いことが示された。

ダイヤモンドは、最高の熱伝導度を示すことが知られる。近年 <sup>13</sup>C 同位体組成比の異なるダイヤモンドが合成され、物性への同位体効果に興味もたれている。

本論文では、まず格子定数の <sup>13</sup>C 同位体組成比による変化の詳細を明らかにした。原子近傍の荷電子密度分布を考慮する  $\alpha$  パラメータと非調和熱振動の解析を、天然組成のダイヤモンドと <sup>13</sup>C (を最も富化した) ダイヤモンドに対して行った。<sup>13</sup>C ダイヤモンドの方が天然組成のものに比べて、荷電子がより広がって分布している。また熱振動解析結果より導出した原子の有効ポテンシャルから、両組成ともに、3 次の非等方性非調和熱振動に対応する  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  方向の振動が大きく、<sup>13</sup>C ダイヤモンドの方がわずかに非調和性が小さいことが示された。

## 論文審査の結果の要旨

X線結晶構造解析はマクロな物性と電子状態との関連を議論する上で非常に有力な情報を提供することができる。上記の論文は結晶内の電子密度分布や格子振動を精密に解析をし、分子軌道論や及び熱伝導機構を解明することを対象にしている。本論文では高輝度で指向性の高く、さらに任意の波長を選択できる放射光の特徴を生かし、精度の高い解析を行い、顕著な結果を得た。

超高压装置を用いた高酸素状態で合成された  $\text{CaFeO}_3$  は珍しい高原子価状態の 4 価の Fe イオンを含む酸化物であり、室温で 4 価の状態であり、低温では 3 価と 5 価への「電荷不均化」反応を起こすと非常に特異な物性を有することが知られている。室温での非「電荷不均化」状態と、低温での「電荷不均化」状態における構造比較を行い、低温相では  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{5+}$  の秩序配列を明らかにしている。電子密度解析の結果から  $\text{Fe}^{4+}$  の 3d 電子と O の 2p 電子との間で共有結合性が強くなっていることを実験的に示し、結合軌道の変化を議論した。

ダイヤモンドは、最も硬くまた最高の熱伝導度を示す物質として知られる。近年、その物性への同位体効果が、実験的にも理論的にも興味をもたれている。高压合成された天然ダイヤモンド  $^{12}\text{C}$  と同位体  $^{13}\text{C}$  の固溶体  $^{12}\text{C}_{1-x}^{13}\text{C}_x$  の格子定数の同位体効果を明らかにし、 $10^{-5}$  Å の高精度の格子定数の変化を測定した。さらに単結晶精密構造解析で  $x$  パラメータを導入して、原子近傍の価電子分布についての同位体効果、また熱伝導度を左右する原子の非調和熱振動解析を行った。その結果熱振動に対する有効ポテンシャルを導出しその同位体効果について議論し、 $^{13}\text{C}$  同位体組成比による熱伝導変化の詳細を明らかにした。

以上二つの実験は放射光 X 線回折実験を用い、電子密度解析を物性的に興味深い 2 つの物質系に適用し、各々の系で新しい知見を得ている。よって審査の結果本論文を博士（理学）の学位論文として認める。