

複合アニオン化合物の結晶構造と電子密度分布

(名工大院・JSPS 特別研究員 DC) ○坂野 広樹・(名工大院) 浅香 透・福田 功一郎

【緒言】近年、アニオン席に複数種類の元素を含む化合物が注目されている。これらの化合物は酸化物とは異なる特性を発現する可能性がある。しかし、単結晶の合成が困難であるなどの理由で、これまで詳細な結晶構造が報告されていない化合物が多く存在する。そういった化合物の結晶構造は X 線粉末回折法 (XRPD) で評価できる。さらに最大エントロピー法 (MEM) と MEM に基づくパターンフィッティング (MPF) 法の併用で、構造モデルのバイアスが取り除かれた 3 次元電子密度分布 (EDDs) を決定し、妥当性を検証できる。また、原子スケールの空間分解能をもつ環状暗視野走査透過型電子顕微鏡法 (ADF-STEM) で原子配列を直接観察し、局所構造を解析できる。今回は XRPD と ADF-STEM を用いて、 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ の不規則構造と $\text{Al}_5(\text{O},\text{C})_6$ の未知構造を決定した。

【実験方法】化学両論組成の試薬を混合し、加熱することで焼結体を得た。一部の試料を粉砕し、XRPD パターンを収集した。回折プロファイル強度は、入射側にヨハンソン型 $\text{Ge}(111)$ モノクロメータを装備した光学系で、 $\text{CuK}\alpha_1$ を入射 X 線に用いて測定した。 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ の測定にはデバイ - シェラー型光学系を、 $\text{Al}_5(\text{O},\text{C})_6$ の測定にはブラッグ - プレンターノ型光学系を使用した。焼結体の別の部分を Ar イオンビームで研磨し、球面収差補正装置を装備した走査透過型電子顕微鏡で観察した。

【結果と考察】 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ を目的に合成した試料の XRPD パターンは、全ての回折線を一種類の単位胞で指数付けできた。晶系は三方晶系、六方格子表示で $a = 0.301 \text{ nm}$ 、 $c = 4.19 \text{ nm}$ が得られた。得られた格子定数を基に、ル・ベール法で積分強度を抽出した。空間群を $R\bar{3}m$ として、チャージフリッピング法で EDDs を推定し、一部の (Si, Al) 席が分割原子モデルで表される不規則構造モデルを構築した。MPF 法で決定した EDDs (Fig. 1) と STEM で観察された原子配列は、リートベルト法で精密化した構造モデルとよく一致し、不規則構造モデルの妥当性を確認した。

$\text{Al}_5(\text{O},\text{C})_6$ を目的に合成した試料の XRPD パターンを指数付けし、直接法で初期構造モデルを構築した。構造パラメータをリートベルト法で精密化した結果、一部の Al 席-(O,C)席間の距離が比較的短くなった。Al-O 間の原子間距離は Al-C 間よりも短く [1,2]、該当する (O,C) 席には O の濃集が予測された。O/C 比を精密化し、O の濃集を確認した。MPF 法で決定した EDDs も O の濃集を強く支持した。ADF-STEM で観察された原子カラムは、構造モデルの原子配列と一致した (Fig. 2)。リートベルト法で精密化した構造パラメータから、マルチスライス法で各席に対応する領域が示す輝度の高低をシミュレートした結果、観測された輝度とよく一致し、構造モデルの妥当性を検証できた。

【引用文献】 [1] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976). [2] T. M. Gesing and W. Jeitschko, Z. Naturforsch. B, 50.2, 196 (1995).

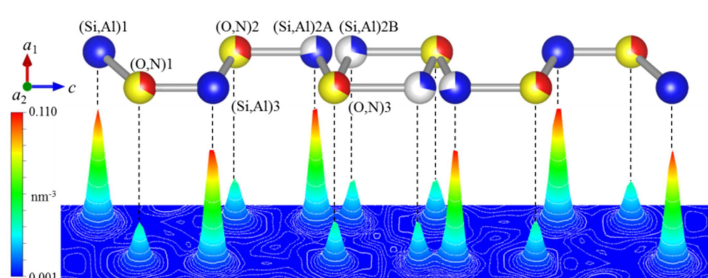


Fig. 1. A bird's eye view of electron densities for $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ on the plane parallel to (110).

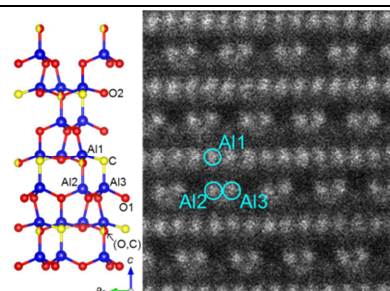


Fig. 2. Refined structural model of $\text{Al}_5(\text{O},\text{C})_6$ (left) and ADF-STEM image taken along the $[1\bar{1}0]$ -zone axis.