

新規アルカリテルル酸塩 $A\text{HTeO}_4$ ($A = \text{Na, Rb, Cs}$) の中性子構造解析

宇都宮大学大学院 単躍進

1. Introduction

52 番の元素テルルは、プラス 6 価からマイナス 2 価まで様々なイオン状態を取ることができるため、多様な配位形状を呈するユニークな構造を持ち、イオン伝導性、強磁性、強誘電性など多彩な性質を示す化合物が多い。近年、我々は水熱合成法によりいくつかの新規アルカリテルル酸塩 ($A\text{HTeO}_4$ ($A = \text{Li, Na, Rb, Cs}$)) の合成に取り込んでいる。 LiHTeO_4 の結晶構造は単結晶構造解析と中性子回折測定から $P2_1(\text{No.4})$ の構造で精密化された。他のアルカリテルル酸塩は、室温での XRD パターンの再現性が良く、結晶系と格子定数が求められていたが、酸素や水素の位置が特定できず、構造モデル(空間群)の決定に至らなかった。そこで本申請では作製した新規アルカリテルル酸塩の中性子回折を行い、得られた測定データを粉末 X 線や放射光の解析結果と足し合わせて結晶構造解析を試みる。酸素や水素を含む構造モデルの構築や、テルル酸化物の結晶構造の知見を得ることが目的としている。

2. Experiment

2.1 試料

本申請の物質群の合成は $A_2\text{CO}_3$ ($A = \text{Na, Rb, Cs}$) と H_6TeO_6 を原料として用いた。Parr Instrument 社製 4749 モデルの水熱合成容器にそれぞれ特定の比率 ($\text{Te} : \text{Na} = 3 : 1$) の原料と純水 10 mL を封入し、 240°C で 24 時間加熱して合成を行った。水熱合成で得た NaHTeO_4 は結晶性が悪いため、水熱合成後に 350°C で 3 時間の熱処理を施した。

2.2 実験方法

水熱合成法で得たアルカリテルル酸塩は、バナジウム製のサンプルホルダーに充填し測定に用いた。測定は MLF BL20 iMATERIA にて室温、DF モードで行った。予備測定から各試料の回折強度を調査し、計数時間を見積もった後、本測定を行った。試料はリボルバー式の自動試料交換機を利用して交換した。得られた測定データを Z-Rietveld ソフトウェアによってリートベルト解析を行った。単結晶を得られていない NaHTeO_4 の構造モデルは、SPRING-8 の放射光 X 線回折データの指数付けと EXPO2014 ソフトウェアにより推定されたものを用いた。さらに softBV ソフトウェアを用いて BVS 法で水素原子位置を推定した。

3. Results

本申請の物質群 $A\text{HTeO}_4$ ($A = \text{H, Na, Rb, Cs}$) の中性子回折データを Fig.1 に示す。Fig.1 から分かるように、アルカリイオンのみ異なっているこの物質群は中性子回折パターンにまったく類似点がなく、結晶構造が完全に違うことが明らかである。本研究では、まず測定データの質が比較的良好な NaHTeO_4 について解析を検討した。検討に用いる構造モデルは、同試料の SPRING-8 の XRD データから EXPO2014 ソフトウェアで推定されたもの(空間群: $P2_1/c$, No.14)である。推定された結晶構造とその構造パラメータをそれぞれ Fig.2 と Table 1 に示す。プロトン(H^+)を考慮せずに中性子回折デー

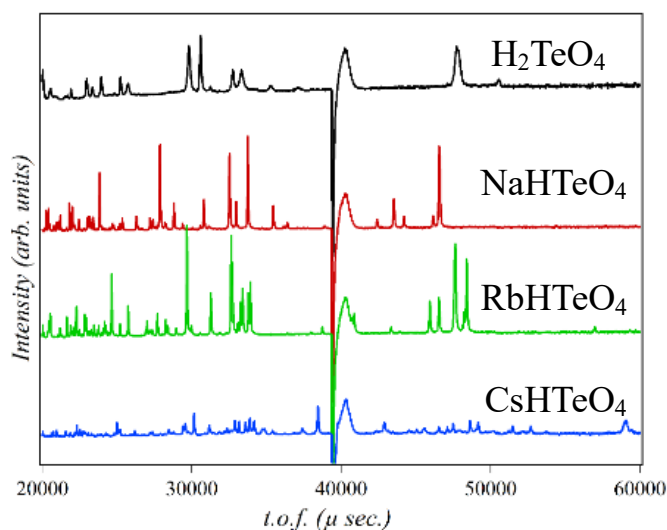


Fig.1 $A\text{HTeO}_4$ ($A = \text{H, Na, Rb, Cs}$) の中性子回折パターン

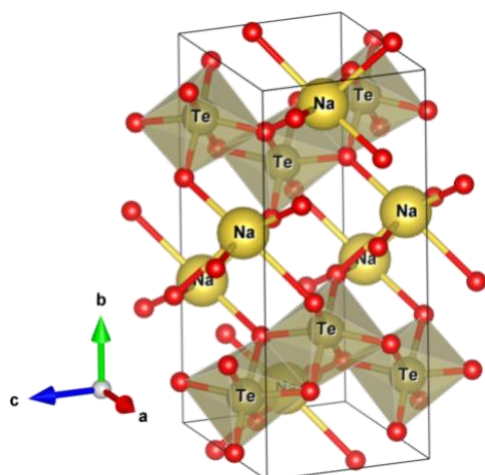


Fig.2 NaHTeO₄ の結晶構造モデル

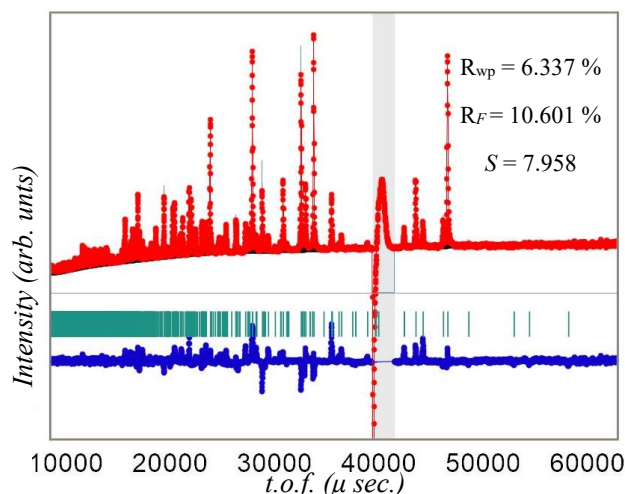


Fig.3 NaHTeO₄ の中性子回折データの
リートベルト解析結果(プロトン(H⁺)なし)

タのリートベルト解析結果は Fig.3 に示す。結晶構造にプロトンを入れないと、結晶構造の精密化ができないことが分かった。プロトン(H⁺)が結晶構造中酸化物イオンと結合すると考え、比較的離れている酸化物イオンの間にプロトン(H⁺)を配置してみた。プロトン(H⁺)がそれぞれ二配位である 2a, 2b と 2b, 2c 位置を占める可能性が高い。そこで、Adams らの softBV ソフトウェアで予想したプロトン(H⁺)を含む結晶構造の BVS の算出を行った(Table 1 を参照)。その結果、2b, 2c サイトにプロトン(H⁺)が位置した場合、O1 と H2 の BV 値がそれぞれ-1.69 と 0.29 になり理想の-2 と 1 からずれている。一方、2a, 2b サイトの場合、全てのイオンの BV 値が比較的に理想値に近く、構造の妥当性が高いことが示された。現在、Table 1 に示した構造モデルで中性子回折データのリートベルト解析を行なっている。

Table 1 NaHTeO₄ の結晶構造パラメータと結合価数

space group $P2_1/c$ (No.14)						
$a = 5.66093 \text{ \AA}$, $b = 11.96648 \text{ \AA}$, $c = 5.02389 \text{ \AA}$ and $\beta = 95.4290^\circ$						
atom	site	x	y	z	BV(2a, 2b)	BV(2b, 2c)
Te	4e	0.74950	0.17750	0.99980	6.03357	6.03357
Na	4e	0.24870	0.09810	0.49870	1.01789	1.01789
O1	4e	0.94200	0.07100	0.16860	-1.99590	-1.68922
O2	4e	0.54590	0.07480	0.82600	-1.94229	-1.93149
O3	4e	0.93860	0.20320	0.69970	-1.96668	-1.97324
O4	4e	0.56550	0.20470	0.30190	-2.03612	-2.03760
H1	2a	0.00000	0.50000	0.50000	0.91411	-
H2	2b	0.50000	0.50000	0.50000	0.86522	0.86522
(H3)	2c	0.00000	0.50000	0.00000	-	0.29497

4. Conclusion

新規アルカリテルル酸塩 $A\text{HTeO}_4$ ($A = \text{H, Na, Rb, Cs}$) の中性子回折測定を行った。NaHTeO₄ について、放射光 X 線回折データより推測された構造モデルを用いて、H を考慮しないリートベルト解析を試みた。さらに、BVS をベースにプロトン(H⁺)の位置探ってみた。2a と 2b の位置に可能性があると考え、これから一層解析を進めようと考えている。もし、理想な結果が得られてない場合、さらなる良質な試料の作製と異なる処理試料の比較などを通して構造を解明する。また、その他のアルカリテルル酸塩についても中性子回折データによる結晶構造解析にも取り組む。