

| | |
|---|---|
|  MLF Experimental Report | 提出日 Date of Report |
| 課題番号 Project No. 2012PM0010 実験課題名 Title of experiment 重水素化しないプロトン導電性層状リン酸塩の結晶構造解析と プロトン運動の解明 実験責任者名 Name of principal investigator 高橋東之 所属 Affiliation 茨城大学 | 装置責任者 Name of responsible person 石垣徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL No. 20) 実施日 Date of Experiment 2012/11/22-23 |

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

| |
|--|
| 1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. |
| $NH_4AlHP_3O_{10}$ |

| |
|---|
| 2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) |
| Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. |
| <p>$NH_4AlHP_3O_{10}$ 粉末試料を直径 6mm のバナジウムセルに大気中で封入し、回折測定に供した。測定は iMATERIA において行い、測定時間による解析精度の変化を明らかにするために、260kW 出力に対して 20 分から最大 180 分まで時間を増しながら積算データを出力した。</p> <p>図 1 は 180 分の測定時間に対する SE バンクデータの Z-Rietveld 解析結果である。以前に測定した $Pb_2HP_3O_{10}$ と比較して格子中の水素が多いため、水素の非干渉性散乱によるバックグラウンドが上昇しているが、Rwp は 2.10%まで収束した。層状構造をもつことから、BS バンクでは低指数の回折線が測定できないこと、一方では LA バンクは d の小さな領域での再現に困難があり、SE バンクでの解析がもっとも</p> |

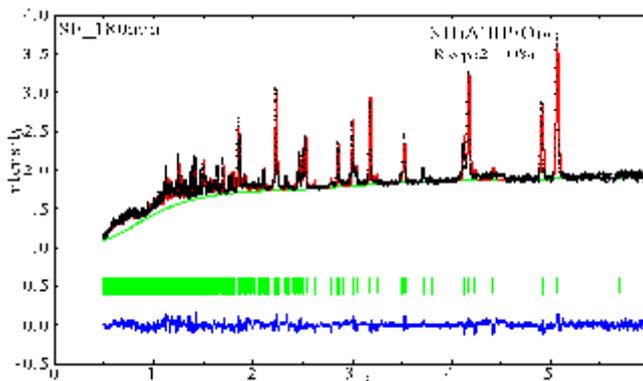


図 1 $NH_4AlHP_3O_{10}$ の Rietveld 解析

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

良好な結果が得られた。また、測定時間に関しては 20 分の測定でも一応の結果は得られたが、後に述べる通り、構造パラメータの妥当性は十分ではなかった。

図 2 に $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造を示す。空間群は $\text{P2}/a$ 、格子定数 a, b, c はそれぞれ 11.638、4.920、8.723 Å であり、 β は 119.345 であった。いずれの試料においても測定時間の増加とともに R 因子は低下するが、得られた原子パラメータの妥当性を明らかにするため PO_4 四面体の OPO 角、 PO 距離や OH 距離、 NH_4 四面体の HNH 角などを導出し、検討を行った。

図 3 は OH 距離の測定時間依存性である。 $\text{Pb}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ 系では 26 分での測定データからほぼ一定の値を示しているのに対して、 $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$ は 45 分までは大きく揺らぎ 90 分程度の測定から安定している。他のパラメータでも同様の傾向を示している。これは格子中の水素が多くなることでバックグラウンドが増加することに起因すると考えられ、このことから $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$ で信頼性のあるデータを得るためには J-PARC の 260kW 出力で 90 分程度の測定時間が必要と考えられる。これを一般化するために、バックグラウンドの揺らぎの標準偏差を求めたところ、揺らぎの標準偏差は測定時間のほぼマイナス 2 分の 1 乗に比例し、構造中の水素の数に比例した。これは $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$ で 90 分のデータでは標準偏差が 0.04 となる。作業仮説として、バックグラウンドの揺らぎの標準偏差が 0.04 以下になるようなデータが得られれば、重水素化なしでも構造解析が可能であることが提案される。今後、今回得られた仮説を他の系において実証することが必要である。

今回は Z-Rietveld 単独での解析を行ったが、Z-MEM が利用可能になればさらに解析精度の検証が進むものと思われる。また、解析時点での Z-Rietveld には原子間相関に対する拘束条件が実装されていないが、プロトンは OH 、 NH 、 CH など固有の配置をとることを考えると、Z-Rietveld プログラムのバージョンアップにより、このような拘束条件のもとで解析できるようになれば、さらに短時間の測定でも非重水素化合物の構造決定が可能になることが期待される。

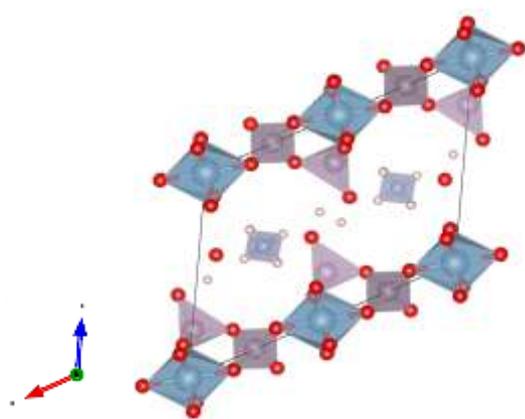


図 2 $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造

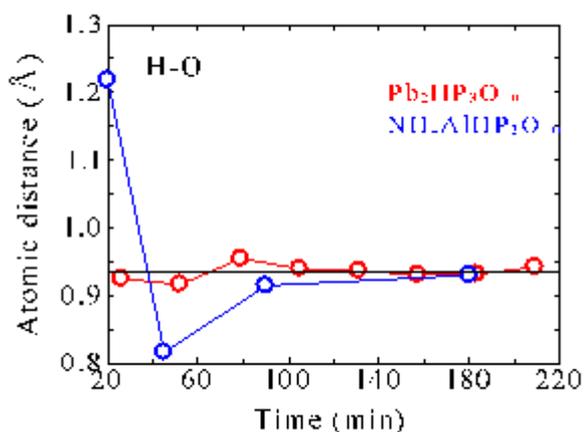


図 3 OH 距離の測定時間依存性