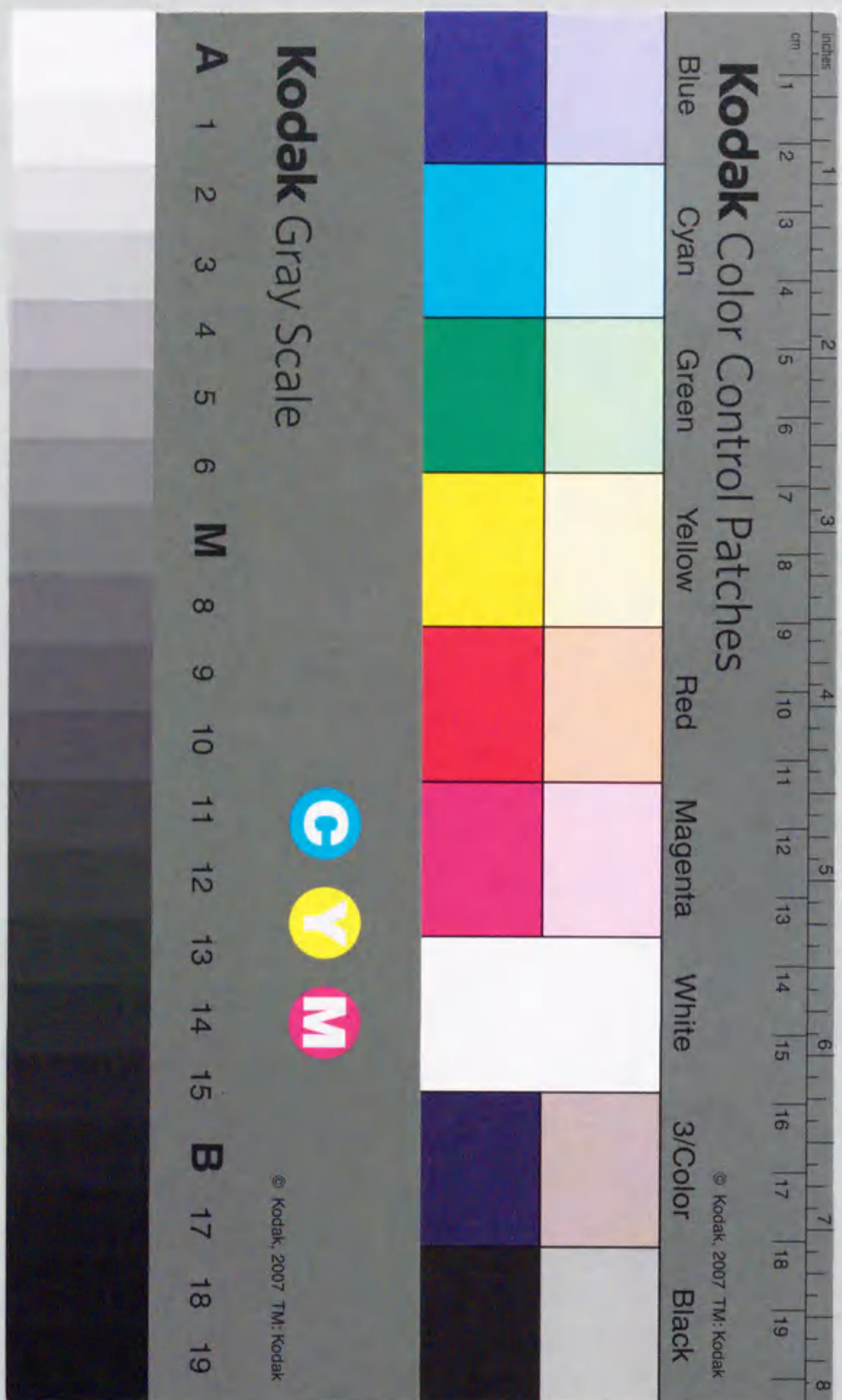


報告番号 第 5022 号

Laves 相金属間化合物の
精密電子密度解析

久保田 佳基



①

Laves 相金属間化合物の
精密電子密度解析

久保田 佳基

目次

第1章 序論	1
1.1 金属間化合物の特徴	1
1.2 単体金属の結晶構造	2
1.3 金属間化合物の結晶構造	7
1.4 Laves相金属間化合物	9
1.5 従来の電子密度分布解析法	17
1.6 マキシмумエントロピー法	18
1.7 本研究の目的	20
参考文献	22
第2章 マキシмумエントロピー法による電子密度分布解析	25
2.1 マキシмумエントロピー法	25
2.2 粉末回折データの解析方法	32
2.2.1 プロファイル解析	32
2.2.2 プロファイルフィッティング法と最小二乗法による解析法	32
2.2.3 MEMとRietveld法を組み合わせた解析法	35
参考文献	43
第3章 放射光による粉末X線回折実験	45
3.1 MEMによる電子密度分布解析のための実験方法	45
3.1.1 信頼性の高い積分強度	45
3.1.2 粉末回折法	46
3.1.3 放射光粉末回折	48
3.2 イメージングプレートを用いた放射光粉末回折実験	52
3.2.1 軽元素を主成分とする粉末試料の回折強度測定	52
3.2.2 イメージングプレートを検出器としたDebye-Scherrer法	53
3.3 多連装アームを備えた粉末回折計による放射光粉末回折実験	56
3.3.1 結晶アナライザーを用いた高分解能粉末回折法	56
3.3.2 平行ビーム光学系による非対称回折法	57
3.3.3 多連装アームを備えた高分解能粉末回折計	61
3.3.4 多連装アームのデータの接続	64
3.3.5 非対称回折に対する回折強度補正	68
3.4 実験室系における粉末X線回折実験	70
参考文献	74

第4章 単体金属の電子密度分布	75
4.1 緒言	75
4.2 プラズマアーク溶解法による粉末試料作製	79
4.3 Beの電子密度分布	80
4.3.1 実験	80
4.3.2 解析	82
4.3.3 Beの電子密度分布	88
4.3.4 <i>s</i> , <i>p</i> 混成軌道による結合電子	90
4.4 Mgの電子密度分布	94
4.4.1 実験	94
4.4.2 解析	94
4.4.3 Mgの電子密度分布	100
4.5 Znの電子密度分布	103
4.5.1 実験	103
4.5.2 解析	105
4.5.3 Znの電子密度分布	106
4.6 FCC金属Cuの電子密度分布	110
4.6.1 実験	110
4.6.2 解析	113
4.6.3 Cuの電子密度分布	113
4.7 HCP金属における結合形態の特徴	117
参考文献	121
第5章 Laves相金属間化合物の電子密度分布	123
5.1 緒言	123
5.2 試料作製方法	124
5.2.1 Laves相金属間化合物試料の作製方法	124
5.2.2 粉末試料作製方法	128
5.3 MgCu ₂ の電子密度分布	130
5.3.1 実験	130
5.3.2 解析	132
5.3.3 MgCu ₂ の電子密度分布	142
5.4 MgZn ₂ の電子密度分布	151
5.4.1 実験	151
5.4.2 解析	152
5.4.3 MgZn ₂ の電子密度分布	161

5.5 MgNi ₂ の電子密度分布	169
5.5.1 実験	169
5.5.2 解析	171
5.5.3 MgNi ₂ の電子密度分布	174
参考文献	183

第6章 Laves相金属間化合物における結合形態の特徴	184
6.1 同種原子間の結合がつくる4面体ネットワーク構造	184
6.2 構成原子の価数	190
6.3 カゴメネットの変形と結合形態の特徴	195
6.4 4面体ネットワーク構造と結合形態の関係	201
6.5 共有結合の強さ	203
参考文献	206
第7章 総括	207
7.1 本研究の成果	207
7.2 将来の展望	211
参考文献	212

Appendix	214
----------------	-----

謝辞	215
----------	-----

第1章 序論

1. 1 金属間化合物の特徴

今日、我々の身の回りには大変多くの金属材料が存在している。これらの材料の多くは単体の金属ではなく、複数種類の元素からなる合金である。合金とは、2種類以上の金属が原子的スケールで混ざり合った固体または液体で金属的性質を持つものを指す。合金には、ある原子の結晶の中に別の原子が溶け込んでできる固溶体と、構成原子がそれぞれ決まった格子点に規則的に配列している規則合金がある。そして、規則合金の中で融点まで規則的な配列が保たれているものを金属間化合物、それに対して規則・不規則相変態をするものを規則合金と呼ぶ。このような合金の分類の仕方は研究者によって様々であり、固溶体と規則合金を一般に合金と呼ぶ場合もあるが、ここでは広義に金属間化合物も含めて合金と呼ぶことにする。また、凝集の形においては、最近ではアモルファス固体や準結晶といった結晶の周期性を持たない物質が発見され、その特異な構造や物性に着目した研究が精力的に行われている。

金属間化合物とは、「複数種類の金属からなる化合物で構成元素とは全く異質の相」のことを指すが、今日では広義に、少なくとも1つの構成元素が金属である化合物と解釈されている。金属間化合物の最大の特徴は、その性質が構成元素と全く異なっている点である。例えば、機械的性質においては、構成元素の単体金属は軟らかく、粘いのに対し、その化合物は一般的に硬くて脆いという性質を持っている。また、種々の金属間化合物が示す特異な性質を挙げてみると、高融点や高硬度といった構造材料としての性質や、超伝導や形状記憶効果、水素吸蔵効果、超イオン導電性などの機能材料としての性質など非常に多岐にわたっている。

このような多様な金属間化合物の性質は、一つは言うまでもなく構成元素

(Face-Centered Cubic) 構造, HCP (Hexagonal Close Packed) 構造, または BCC (Body-Centered Cubic) 構造である。ところで, この周期律表を概観してみると, 特定の結晶構造が部分部分にかたまって出現していることがわかる。例えば, FCC 構造は Au, Ag などの貴金属を含む 9~11 族付近に, HCP 構造は 3~4 族, 7~8 族, 12 族付近, BCC 構造は 1 族, 5~6 族, そして, 14 族にはダイヤモンド型構造が見られるという具合にである。周期律表は元素の外殻電子の電子配置について整理されている。したがって, このことは外殻電子の電子状態と結晶構造の間に密接な関係があることを示唆していると考えられる。外殻電子状態と結晶構造を結びつける試みとして, 例えば, Brewer¹⁾は金属の結晶構造が原子 1 個あたりの結合に関与している s 軌道および p 軌道の数に依存していると考え, 結晶構造出現の規則性を説明しようとした。価電子数を n とすると外殻電子配置が,

$d^{n-1}s$ のときに BCC 構造
 $d^{n-2}sp$ のときに HCP 構造
 sp^2 のときに FCC 構造

になるというルールである。しかしながら, 例えば, Ca, Sr, は FCC 構造をとり Ba は BCC 構造をとるなど, すべての元素についてこの規則が必ずしも当てはまっているわけではない。

価電子の電子状態を調べる方法としては, de Haas-van Alphen 効果や陽電子消滅によるフェルミ面形状の測定や, 光電子分光法などがあげられる。また種々のバンド計算による理論的研究もそのひとつである。しかし, 電子密度分布解析はそのような方法の中で, 価電子そのものを見ることができ最も直接的な方法であると考えられる。一般的に簡単な金属の電子密度分布の様子は「自由電子に近い電子モデル(Nearly Free Electron model)」^{2,3)}で表現される。図 1.2 に NFE モデルによる電子密度分布を模式的に示す。このモデル

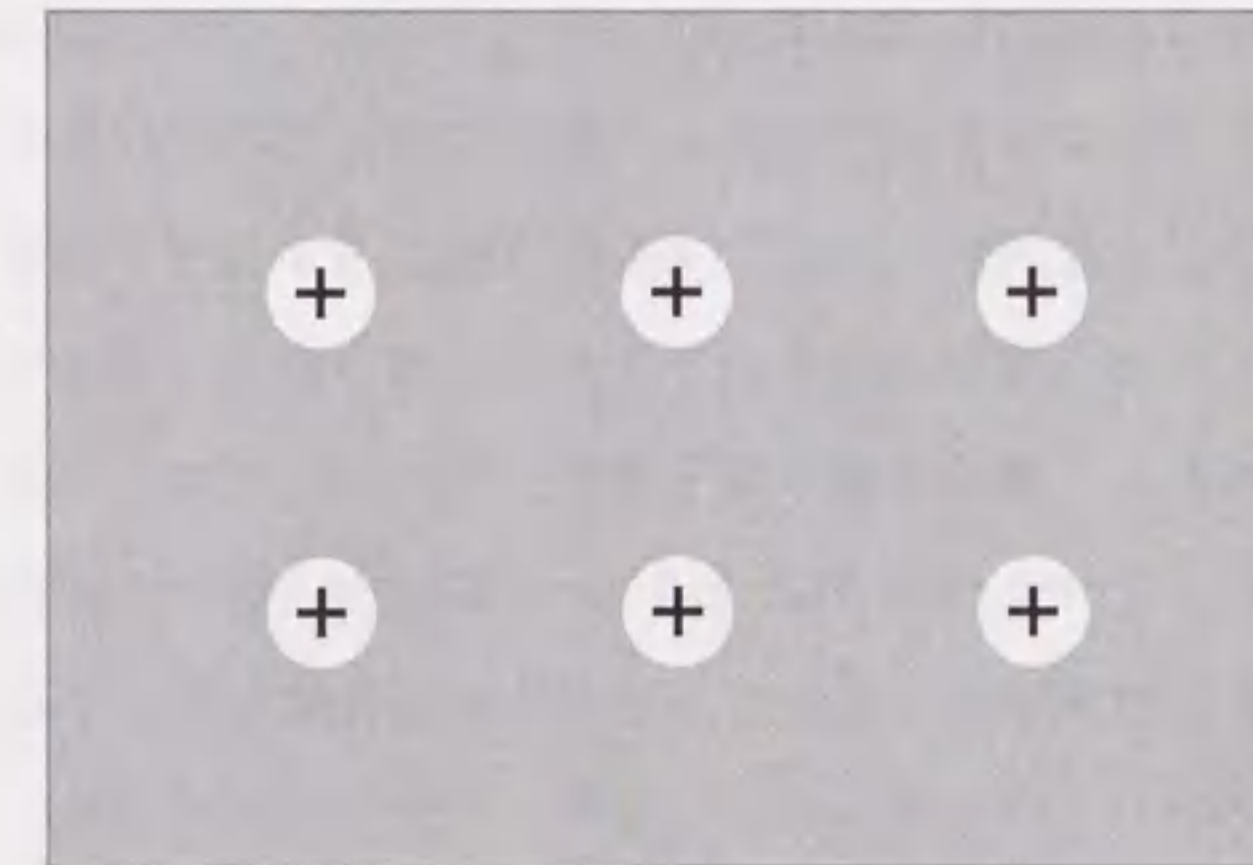


図1.2 自由電子に近い電子モデル (Nearly-Free Electronモデル) による金属の電子密度分布の模式図

白丸に+印は+のイオンコアを表している。グレーの部分は伝導電子が自由に動き回り一様に分布している。

において伝導電子は特定の場所に束縛されることなく原子間を自由に動き回ることができ、それが正に帯電したイオンコアを結びつけているというイメージで説明される。Na, K などのアルカリ金属の電子密度分布は NFE モデルを用いて比較的よく表されると言われているが、実際にはこのような金属は非常に少ないと考えられる。例えば遷移金属では d 電子が結合に関与するため、その電子密度分布は NFE モデルから予想されるものよりかなりずれてくると考えられる。単体金属の電子密度分布に関しては、いくつかの理論的研究^{4,5)}はあるが、その実験的研究は Be を除いて非常に例が少なく、金属における結合形態は実験的には未だほとんど明らかにされていないと言えるだろう。

Be は HCP 構造を持つ金属の中で、格子定数の比 c/a 値が最も小さい金属である ($c/a = 1.5681$)。このことに着目して電子密度分布の X 線回折や γ 線回折などによる実験的研究、およびバンド計算による理論的研究が精力的に行われた。それらについては第 4 章で述べることにするが、これらの研究に共通する結果としては、Be 原子 4 面体の中心 (Tetrahedral サイト; 以後 T サイトと呼ぶ) 近傍に s 軌道と p 軌道の混成によると考えられる局在電子が見られるということである。そして、この結合電子が Be の c/a 値が剛体球の最密充填モデルにおける理想値 1.6330 よりかなり小さくなっている原因であると解釈されている。しかし、T サイト近傍の電子の詳細な分布の様子、そして、混成軌道のタイプについてはその解釈が研究者により異なっている。その異なる原因のひとつに電子密度分布解析の手法の問題があると言える。これらの電子密度分布の研究のほとんどは、差フーリエ合成法を用いている。この手法は現在でも広く用いられている電子密度分布解析法であるが、得られる電子密度分布が差し引く構造モデルの影響を受けやすいということと、いわゆるフーリエ級数の打ち切り効果のために電子密度に波打った分布が現れる

という問題を含んでいる。このために原子間の結合電子について議論する場合に任意性が出てくることが否めない。

以上のように、Be の電子密度分布に関する研究は数多くあるが、従来のフーリエ法を用いた解析では電子レベルの結晶構造は完全に明らかにされたとは言にくい。そして、他の単体金属にいたっては少なくとも実験的にはほとんど手がつけられていないと言っても良いだろう。

1. 3 金属間化合物の結晶構造

前節では単体金属の電子レベルの結晶構造について述べた。複数種類の元素からなる金属間化合物ではその種類は格段に多くなり、現在知られている化合物だけでおよそ百数十種類にもおよぶ。金属間化合物では当然、異種原子間の相互作用があることが考えられ、その結晶構造、価電子状態も単体金属とはずいぶん異なっていると考えられる。

金属間化合物は、その生成の要因、すなわち、結晶構造に対して支配的な因子によって分類することができる。それらの主な因子は次の 3 つである^{6,7)}。

1) 原子サイズ因子: 原子サイズの異なる複数種類の原子が結晶の対称性を満たしながら、その寸法比を上手く活かして充填構造をとることによりひずみエネルギーを利得する場合である。これまでの金属の原子レベルでの結晶構造解析においては原子サイズが結晶構造を考える上での大きな空間的制限として働いていたように思われる。それは金属結合が方向性を持たない結合であるという特徴から、金属原子を剛体球として扱うことで結晶構造をうまく理解することができたからであると考えられる。また、単体金属に FCC 構造、HCP 構造、BCC 構造のような充填率の高い結晶構造を有する元素が多いのは、これらの金属がより密な結晶構造をとるように充填している傾向が強いことを示しており、結晶構造を支配する因子として原子のサイズが少なからず影響していることを示していると考えられる。

2) エネルギーバンド因子; 結晶構造が電子濃度 (1 原子あたりの価電子数; e/a) により変化するという経験則は Hume-Rothery 則としてよく知られていて, ブリルアンゾーンでのフェルミ面の詰まり方により結晶構造の違いが現れる。エネルギーバンド因子が支配的であると考えられている代表的な物質として, Cu-Zn 系合金があげられる。

3) 電気化学的因子; 電気陰性度が大きく異なる物質の間では, イオン化した原子間の静電エネルギーの利得により相が安定化する。Zintl 相と呼ばれる金属間化合物の出現にはこの因子が大きく寄与していると考えられている。

以上が金属間化合物の結晶構造を支配する主な因子と考えられているものであるが, 実際にはこれらのうちの一つの因子だけが結晶構造を決定していることはなく, 複数の因子が絡み合っ、て, 金属結合, 共有結合, イオン結合といった種々の結合形態を有する結晶構造が出現すると考えられる。

金属における結合に関して Hume-Rothery らのグループ⁸⁾は次のように述べている。金属においては価電子数が少ないときは金属的結合が形成されるが, 価電子数が増えるとすべての価電子が自由電子的にはならず, 混成軌道を形成することによって特定の原子間に局在して共有結合的な結合が現れることがある。このような結合には強い方向性をもつものがあり, それによって複雑な結晶構造が出現する可能性があるとして述べている。

原子間結合に関する情報は例えば, 弾性率の異方性から知ることができる。弾性は, 応力によって平衡位置から変位してエネルギー的に不安定になった原子が元の平衡位置に戻ろうとすることにより起こる。したがって, 弾性は原子間の結合と深い関係があり, 弾性率の異方性は結合の方向性を示すことになる。Tanaka ら⁹⁾は Ti-Al 金属間化合物の単結晶弾性率測定から結合の強さの異方性について議論し, Ti-Ti 原子間の結合が有意であることを示して

いる。この方法は, 弾性率を通して間接的に結合の情報を得ようとするものである。

これまでの金属の結晶構造解析においては, X 線回折線回折や電子線回折, あるいは高分解能電子顕微鏡観察などの手法により, 原子レベルの結晶構造, すなわち原子配列を知ることが主な目的であった。現在では, 実験・解析技術の進歩により, ユニットセルに 1000 個以上の原子を含む大きく, かつ, 複雑な結晶構造まで解析が可能である。つまり, これまでの研究により, 金属の原子レベルの結晶構造はかなりの部分が明らかにされてきたと言えるであろう。しかしながら, 価電子状態が結晶構造と密接に関わっていることを示唆するいくつかの実験事実があるにもかかわらず, その結合形態に関する研究は未だほとんどなされていない。

1. 4 Laves 相金属間化合物

Laves 相は AB_2 の組成を持ち, 構成原子 A, B の原子半径比がおおよそ 1.2 付近の値を持つ元素の間に形成される金属間化合物である。Laves 相に分類される金属間化合物の種類は極めて多く, 現在知られている化合物でおおよそ 200 以上もあり, 金属間化合物の中で最大のグループを作っている。Laves 相という名称は, その結晶構造を精力的に研究した F. Laves¹⁰⁾の名に因んで付けられた。

Laves 相には $MgZn_2$, $MgCu_2$, $MgNi_2$ に代表される 3 種類の基本構造が知られている (図 1.3)^{10,11)}。 $MgZn_2$ (C14) 構造は六方晶 (空間群 $P6_3/mmc$; 2H), $MgCu_2$ (C15) 構造は立方晶 ($Fd\bar{3}m$; 3C), $MgNi_2$ (C36) 構造は六方晶 ($P6_3/mmc$; 4H) である。ここで, $MgCu_2$ のユニットセルは立方晶であるが, 積層に着目して $\langle 111 \rangle$ 方向を立ててとして六方晶系でユニットセルをとると, $MgZn_2$ や $MgNi_2$ と類似した積層構造と見ることができる。図 1.3 からわかるように,

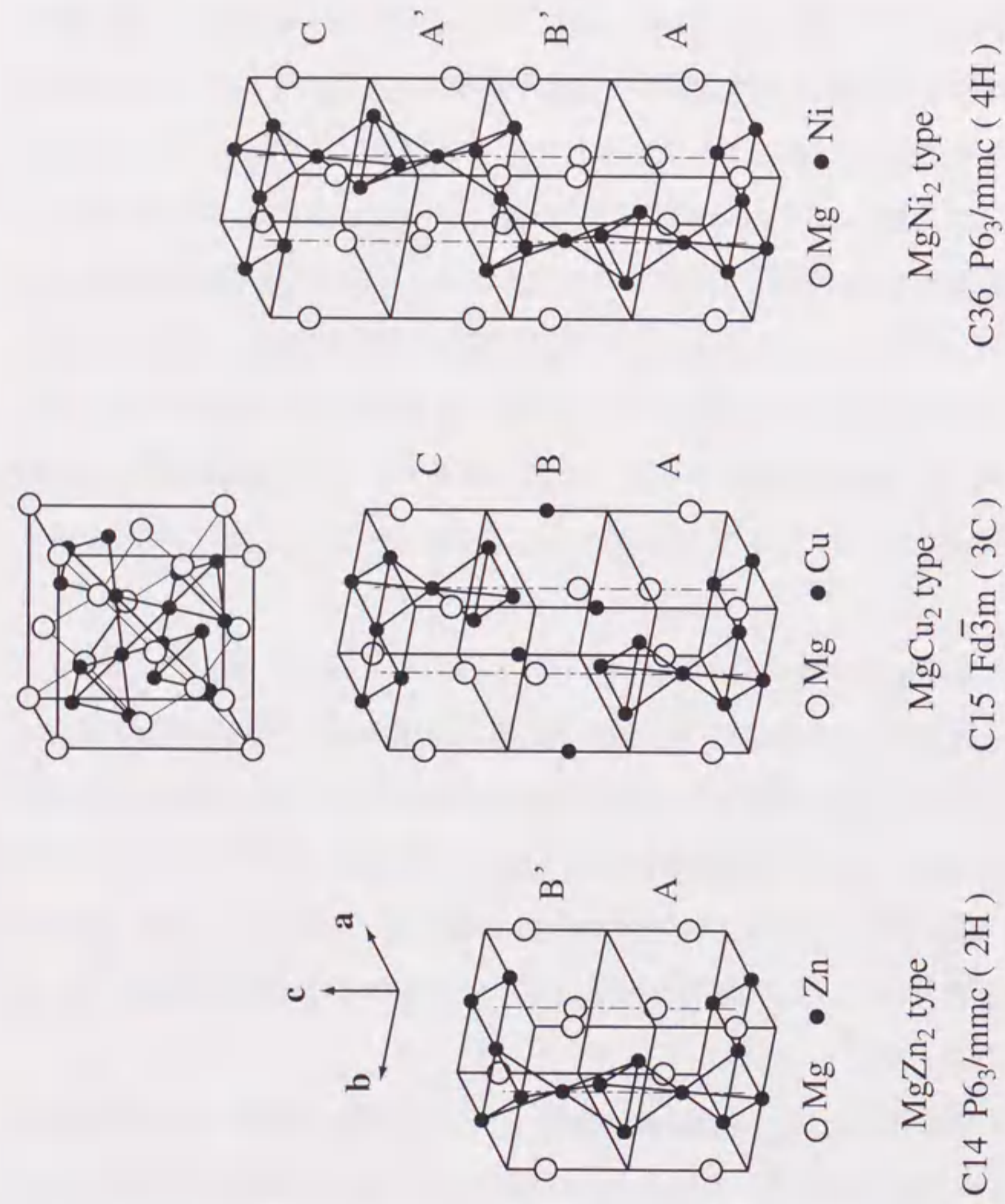
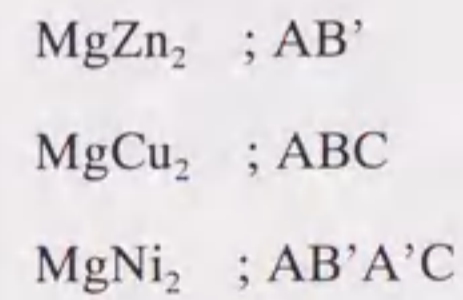


図1.3 Laves相の3種類の基本構造

これらの結晶構造は類似したユニットの積層の仕方の違いによりそれぞれ2層、3層、4層構造となっている。また、これらは積層の数と結晶系によりそれぞれ、2H, 3C, 4Hと表される。ここで、HはHexagonal, CはCubicを表し、例えば、MgZn₂は2層のHexagonalで2Hと表す。

Laves相構造は、小原子(B原子)のカゴメネット^{12,13)}、A原子、B原子それぞれの三角ネットの3種類の原子面からなる。小原子とは原子半径が相対的に小さい原子(B原子)のことであり、ここでは遷移金属原子Zn, Cu, Ni原子を指す。図1.4にカゴメネットの模式図を示す。カゴメネットはLaves相構造を特徴づける原子面で、三角形と六角形からなるネットである。カゴメネットは、Laves相以外にもσ相¹⁴⁾などの種々の結晶構造内に見られる原子面である。B原子のカゴメネット、それを挟む2枚のA原子三角ネットおよびB原子の三角ネットを一組のユニットと考えると、Laves相構造には、図1.5に示す6種類のユニットがあることになる。Komura¹⁵⁾はこれらのユニットの積層の仕方には規則性があり、それぞれのユニットに重なるユニットは図1.6のようなケースに限られることを示した。このことは結晶構造を形成する際に原子の大きさによる配列に制限があることを示している。Laves相の3種類の基本構造はこれらのユニットの積層の仕方により次のように表される。



Laves相構造の注目すべき特徴は構成原子の充填の仕方である。原子の剛体球モデルを用いると、A, Bそれぞれの原子が占める副格子は最密構造を形成する(図1.7)。すなわち、A原子同士、そして、B原子同士が接触している。しかし、A原子とB原子は互いに接触しない。Laves相構造におけるこのような異種原子によるある種の最密充填構造では、その理想的な原子半

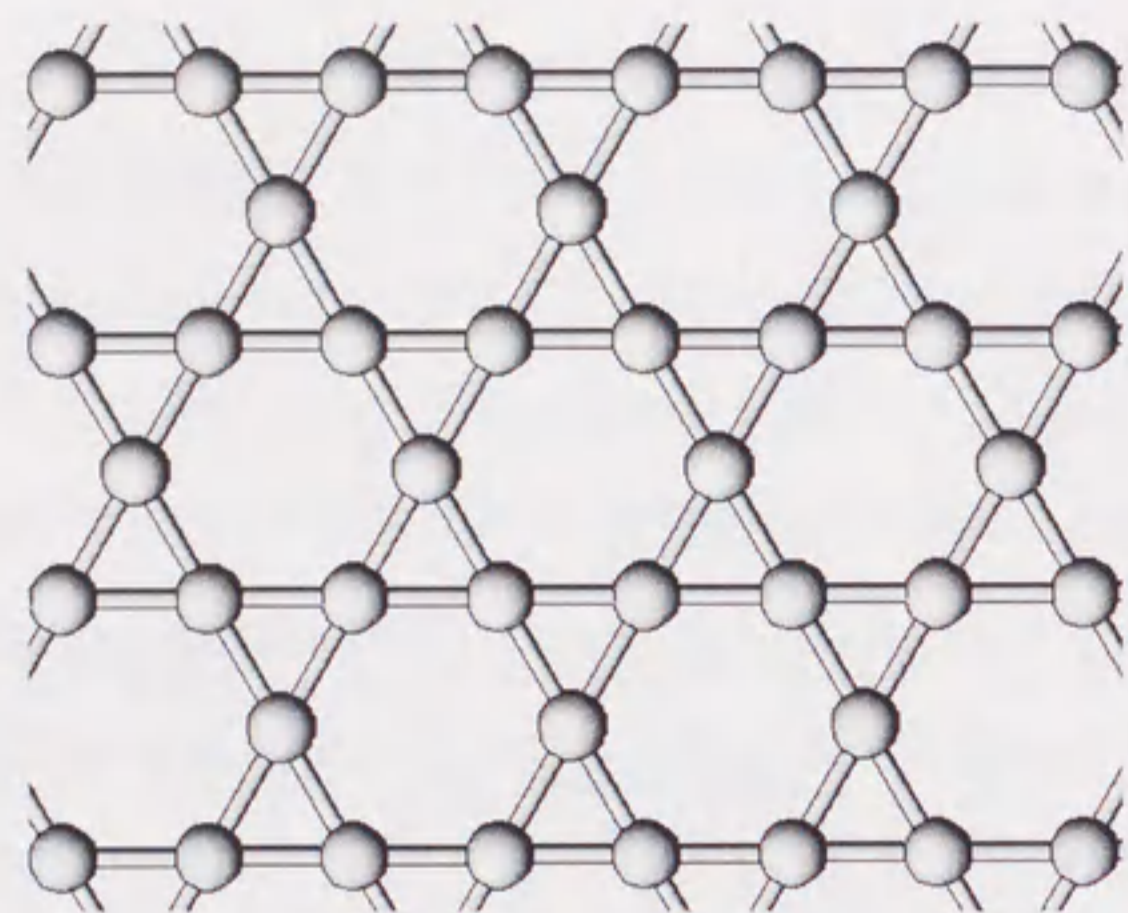


図1.4 カゴメネット

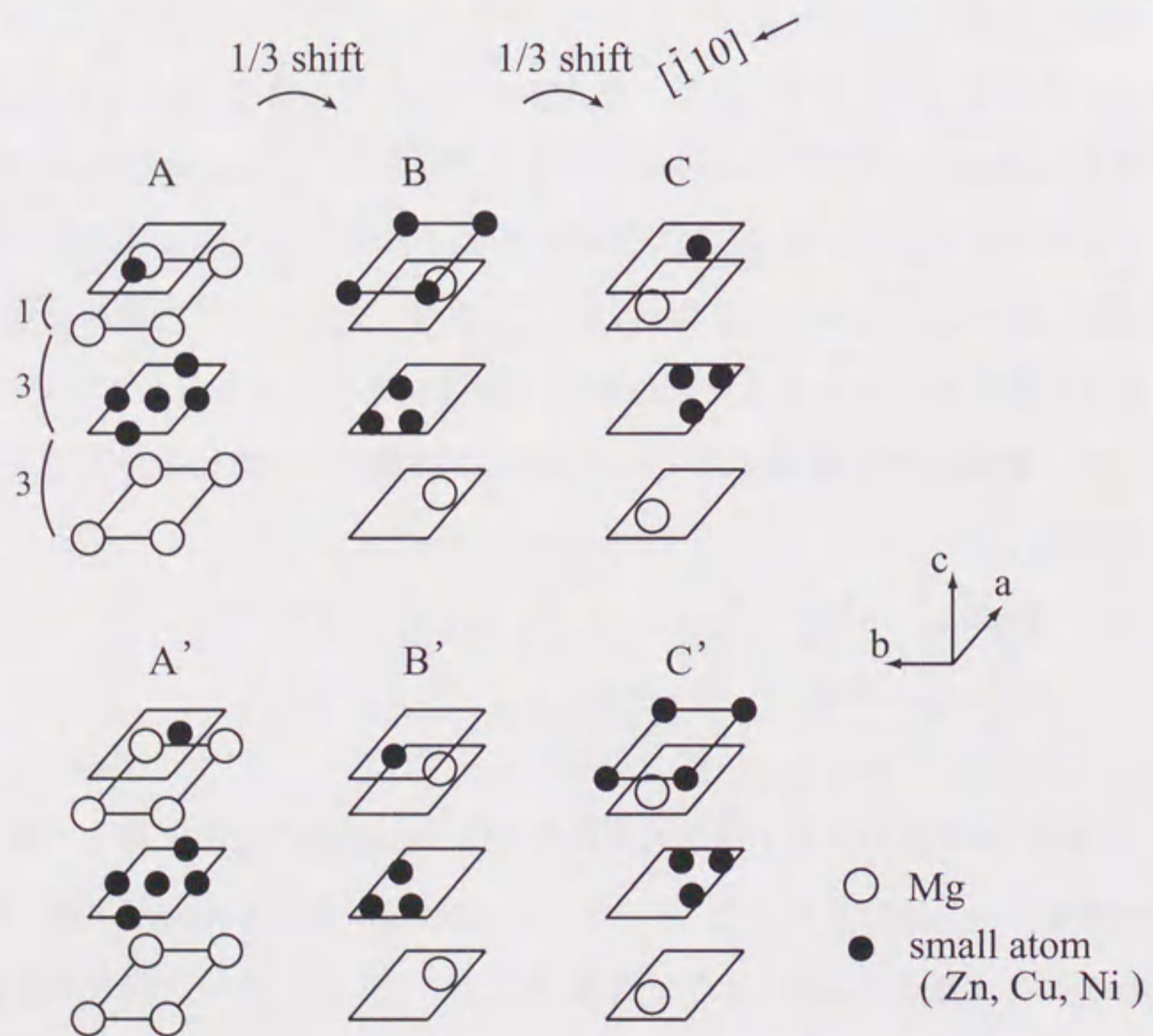


図1.5 Laves相構造における6種類の構造ユニット

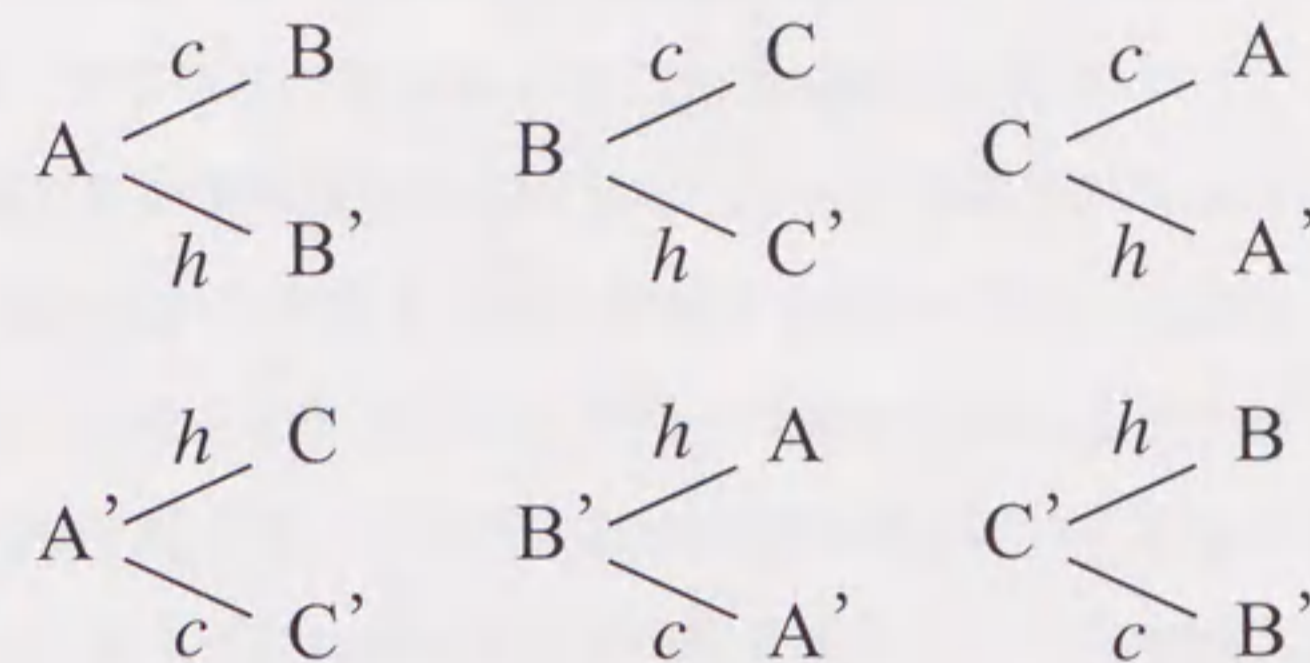


図1.6 構造ユニットの積層順序

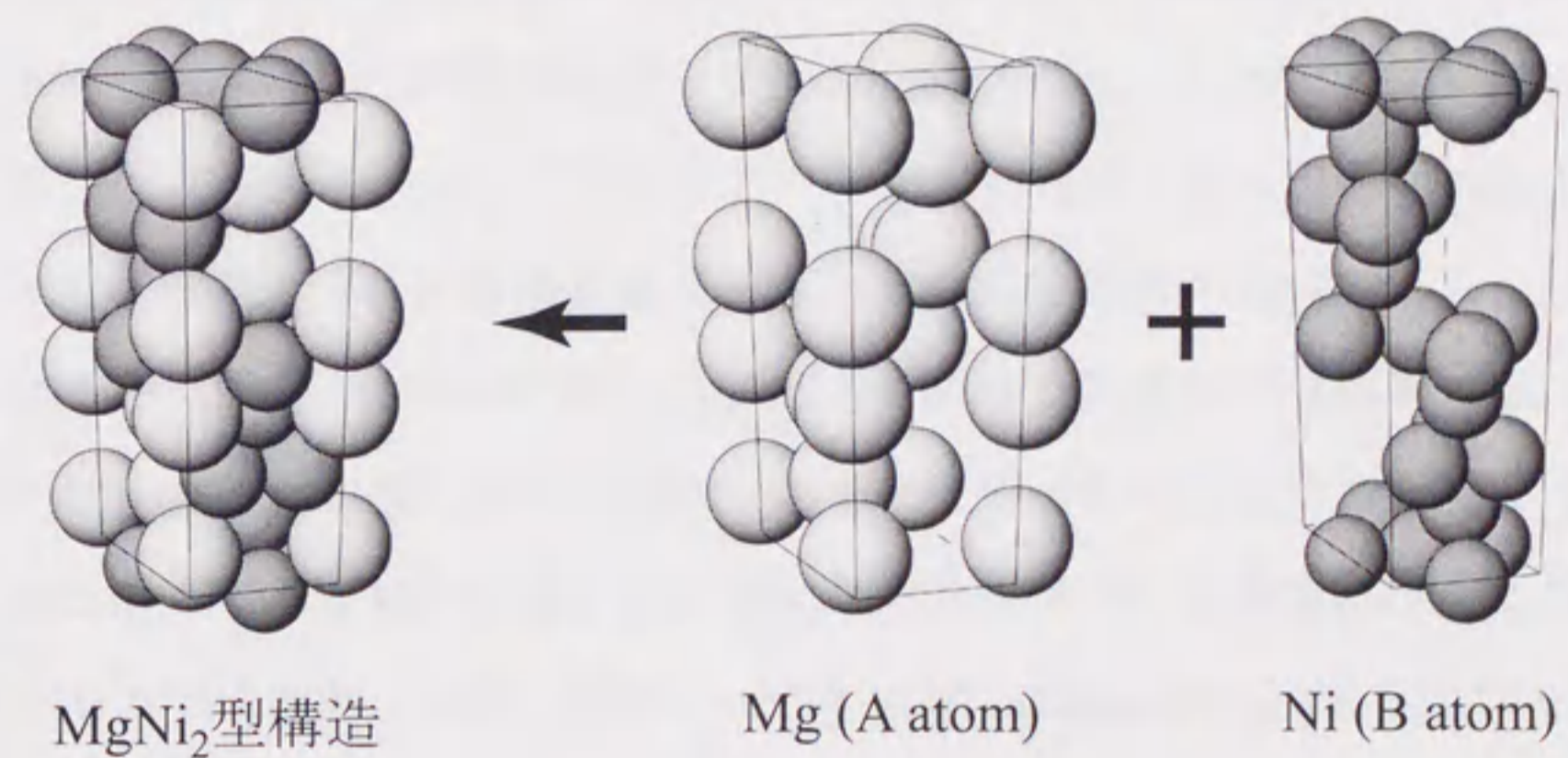


図1.7 MgNi₂型構造の構成

径比は $\sqrt{3}/2 \sim 1.225$ となる。Laves は、金属原子集合体は配位数の大きな、より密な構造をとる傾向が強く、結晶構造は原子サイズに大きく依存すると考えた。そして、その傾向は異種原子との化合物でも失われず、Laves 相においては原子サイズが結晶構造を支配している主な因子であると説明した¹⁰⁾。また、Laves 相は近年注目を集めている準結晶やその近似結晶にみられる Frank-Kasper 相^{12,13)}と呼ばれる相の一種でもある。Frank-Kasper 相は 4 面体ユニットのみで構成される結晶構造を持ち、そして、配位数が 12 や 16 の高配位数の配位多面体を持ち、充填構造の基本系とも考えられる。このことも Laves 相が最密充填構造に類似した結晶構造的特徴を持っていることを示しているものと言える。

Laves 相は Laves や Friauf らによってその結晶構造が明らかにされ、また、その生成に原子サイズが大きく関わっていると考えられ、サイズ因子化合物の典型として認識された。しかし、次に 3 つの異なった積層構造の違いが何によって決まるのかという点に注目が集まり、理論的な面からの研究が精力的に進められるようになった。

Berry と Raynor¹⁶⁾は原子半径比に着目し積層構造の違いを説明しようとした。原子半径比が理想値に近いときは $MgZn_2$ 構造になり、そこから外れると $MgCu_2$ 構造になるというものである。それに対して、Elliott と Rostoker¹⁷⁾は、結晶構造に支配的な因子は原子半径比ではなく、価電子濃度であるとした。さらに、Haydock と Johannes¹⁸⁾は、タイトバインディング法により 3 つの Mg ベース Laves 相の状態密度を求め、電子濃度が支配的であることを示した。実際の Laves 相化合物では、原子半径比は理想的な値 1.225 ではなく、その値付近で幅を持っている。原子半径比について、種々の Laves 相の構造を整理すると、必ずしも原子半径比と 3 種類の結晶構造の出現頻度との間に関係は見出されない。Rennert と Radwan¹⁹⁾は、Shaw モデルポテンシャルを用いて、

格子定数比や座標パラメータとしてエネルギー計算を行い、 $MgZn_2$ では Mg から Zn への電荷移動があることを指摘した。

一方、以上のような理論的な研究が進められる中、Laves と Witte²⁰⁾は、電子濃度 e/a 、すなわち 1 原子当たりの価電子数に着目し、 $MgCu_2$ と $MgAl_2$ の 2 種類の合金の割合を変化させることにより e/a 値の異なった擬 2 元合金を作製し、それらの結晶構造を系統的に調べた。その結果、 e/a 値の変化に対して生成する 3 種類の基本構造が変化することを示した。同様に Komura ら²¹⁾は基本構造となっている 3 つの Mg ベース Laves 相化合物同士の擬 2 元合金について、単結晶 X 線回折により結晶構造を調べた。図 1.8 に Komura らの結果を整理した図を示す。図には横軸の電子濃度 e/a 値に対して各々の擬 2 元合金において生成する結晶構造が示してある。この図から明らかのようにほぼ同様な e/a 値を持つ合金が同様な結晶構造を持つことが実験的に明らかにされた。さらに彼らは一連の研究の中で 3 つの基本構造以外にも、6H, 8H, 9R, 10H などの長周期の積層構造があることを発見した^{15,21-23)}。これらの長周期構造は基本構造の場合と同様なユニットから構成されることと、各々の構造が電子濃度の等しい領域に出現することが示された。

これらの実験事実が示されて以来、Laves 相はサイズ因子化合物としての性格だけでなく、一種の電子化合物とも考えられるようになった。いくつかの理論的研究においても、電子濃度が結晶構造を決める重要な因子であるという見解が示された。しかしながら、それ以上、積層構造の違いに関して明快な説明はされていない。そして、電子濃度と結晶構造の関係から、3 種類の積層構造では結合形態に違いがあることが期待されるが、結合形態に着目した Laves 相の電子密度分布の研究は Ohba ら^{24,25)}の単結晶 X 線回折による研究があるものの、それ以外には実験的研究ほとんど例がない。

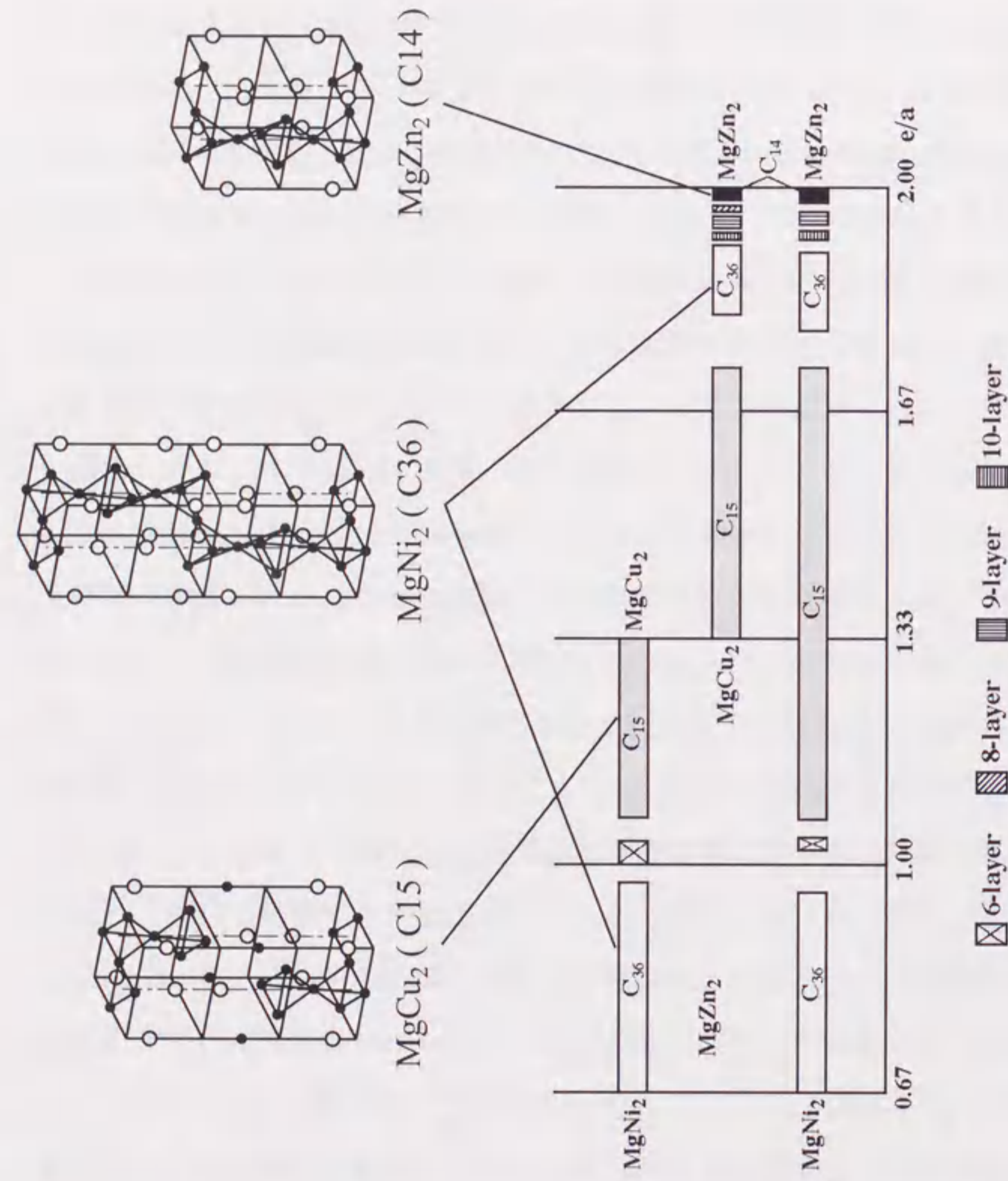


図1.8 MgZn₂, MgCu₂およびMgNi₂の擬2元合金における電子濃度に対する結晶構造の変化¹⁹⁾

1.5 従来の電子密度分布解析法

これまで電子密度分布解析の基本的な方法としてフーリエ法が広く用いられてきた。結晶構造因子はユニットセル内の電子密度 $\rho(r)$ のフーリエ変換として(1.1)式のように書ける。ここで、式に現れる記号の説明は Appendix A に示す。

$$F(k) = V \int_{\text{cell}} \rho(r) \exp(-2\pi i k \cdot r) dv \quad (1.1)$$

(1.1)式の逆変換は、

$$\rho(r) = V^{-1} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F(k) \exp(2\pi i k \cdot r) \quad (1.2)$$

となり、この式により結晶構造因子から電子密度分布が得られる。ここで、 $F(k)$ は、逆格子点においてのみ値をもつので(1.2)式は級数和で表している。(1.1)式はユニットセル内について積分を行うので厳密に成り立つ式である。しかし、(1.2)式の級数和は逆空間のすべての逆格子点についてとらなければならない。これらの逆格子点は無数にあり、実際の実験ですべての結晶構造因子を求めることは不可能である。そこで、限られた数の結晶構造因子を用いて(1.2)式により電子密度分布を求める。この場合、与えられなかった結晶構造因子はその値を0(ゼロ)として扱うことになり、その結果、いわゆるフーリエ級数の打ち切り効果の影響により、電子密度分布には細かな変調を受けた波打った分布が生じる。当然のことながらこのことは興味ある原子間の電子密度分布を観察するには大きな障害となる。もし、 k の大きなところまで回折データが得られれば、打ち切り効果の影響はほとんど問題なくなり真の分布に近い電子密度分布が得られるはずである。しかし、そのためには膨大な数の回折反射を精度よく測定しなければならないわけで、そのような高精度のデータを得ることは大変困難である。そこで、打ち切り効果の問題を軽減できる方法として差フーリエ合成法が用いられる。差フーリエ合成法では、実験データとモデルから計算される結晶構造因子との差分に対してフ

ーリ工法を用いることにより、モデルとして用いる電子密度分布との差の成分を見る。このとき用いる原子散乱因子のモデルによって、例えば自由原子モデルを用いれば球対称な分布からの変形電子密度分布が、そして、内殻電子の原子散乱因子を用いれば価電子密度分布を得ることができる。逆格子ベクトルの大きな領域の回折データは、後方散乱の成分が多いので原子の内殻電子の寄与が大きいと考えられる。逆に言えば結合電子などの情報の寄与は少ないと考えられるので、実験データとモデルからの計算データとの差分の値は非常に小さくなると考えられる。差フーリエ合成法により、打ち切り効果の影響はかなり軽減されるが、本質的にはその影響はなくなるわけではない。また、この方法は、差し引きするモデルの選び方により得られる電子密度分布の様子が大きく変わってしまうことが多く、モデルの影響を大変受けやすい方法であると言える。

1. 6 マキシマムエントロピー法

マキシマムエントロピー法 (MEM) は情報理論から発展した方法で、いわゆる逆問題の解法としてよく用いられている方法である。Sakata らはこの方法を精密結晶構造解析に応用し、X 線回折データから結晶構造モデルを仮定することなくモデルフリーで高分解能の電子密度分布を得る方法を開発した^{26,27)} (図 1.9)。MEM では電子密度分布に対して情報エントロピーを定義する。情報エントロピーは曖昧さの指標であり、エントロピーが大きいということはここでは電子密度分布がより平坦であることを表す。MEM はデータとして与えられた結晶構造因子にその誤差の範囲内で一致する結晶構造因子を出すことができる電子密度分布の中で最も情報エントロピーの大きなすなわち最も平坦なものを解として推定する方法である。そして、与えられなかったデータについてもその値を推定するので、フーリエ級数の打ち切り効果の影響をほとんど受けない電子密度分布が得られる。また、構造モデルと

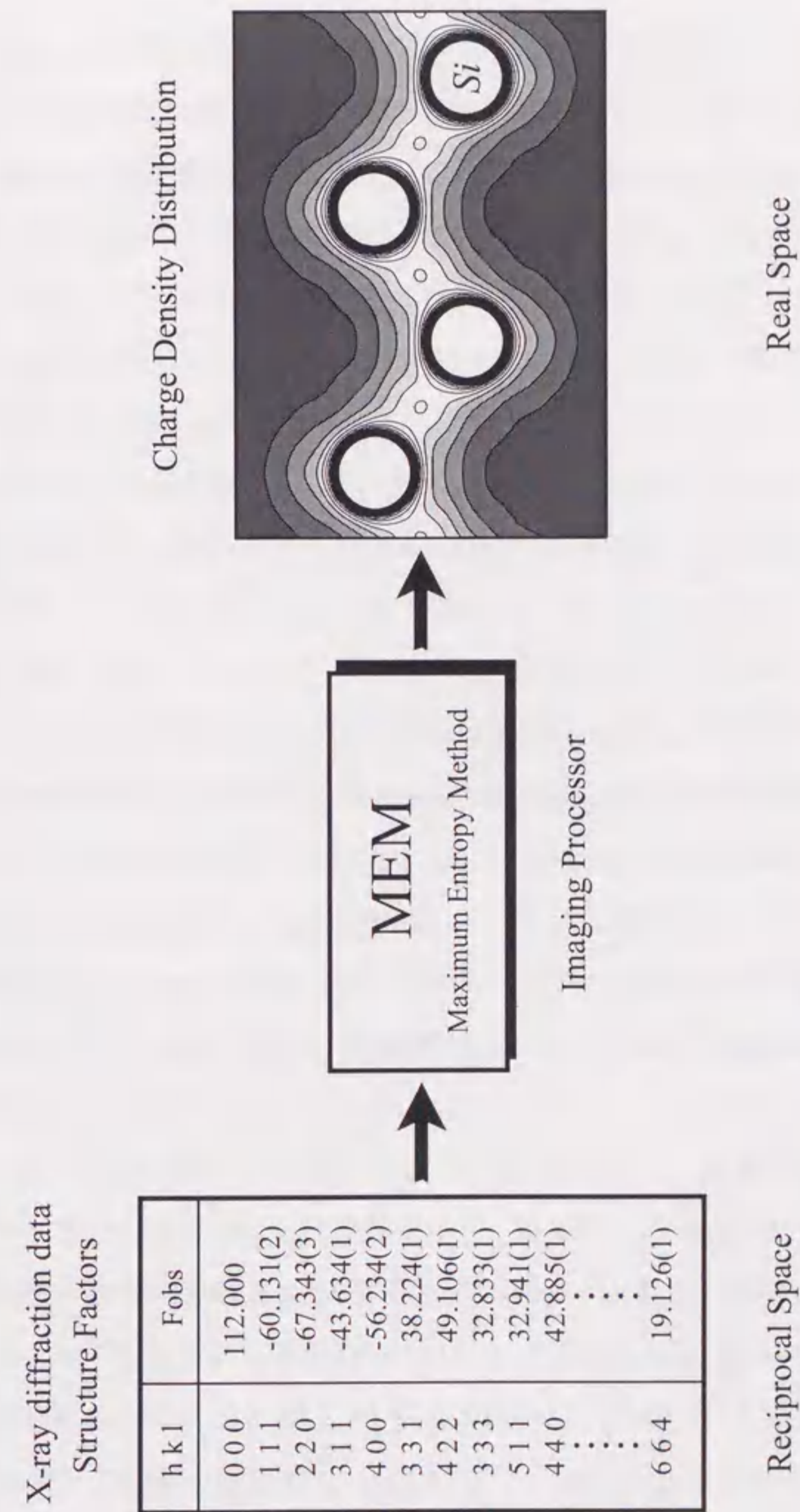


図1.9 マキシマムエントロピー法

の差分ではなく、全電子での解析をするので、構造モデルの選び方から生じる任意性がない。MEMによる実際の計算方法については第2章で述べる。

これまで、Sakataらは、MEMを用いて種々の物質における結合形態を明らかにするとともに、MEMが電子レベルの結晶構造解析法として大変優れていることを示してきた。例えば、共有結合性結晶 $\text{Si}^{26,28}$ 、ダイヤモンド²⁸⁾、 $\text{TiO}_2(\text{rutile})^{29}$ 、 $h\text{-BN}^{30}$ があげられる。氷 (I_h)³¹⁾、 KDP^{32} では水素結合の様子が明らかにされた。またTakataらにより、MEMにRietveld法を組み合わせた全く新しい電子密度分布解析法が開発され、近年注目を集めているフラーレン化合物の構造解析にも成功をおさめている^{33,34)}。Fujihisara³⁵⁾は高压化における固体ヨウ素の分子解離の様子を明らかにした。最近では、低温や高压といった極限条件下での結合状態についての研究がされはじめており、従来の精密結晶構造解析にはない新しい知見が得られることが期待される。

MEMによる金属の電子密度分布解析の例はまだないが、もともと金属における結合形態には金属結合が基本にあり、それに加えて例えばHume-Rotheryらのグループが提案するような共有結合性をもった結合形態が観察される可能性がある。このような原子間に広がった電子の分布を詳細に見る方法としてMEMは従来の方法に比べて大変優れていると考えられる。

1.7 本研究の目的

以上に述べてきたように、構成原子とは全く異なった金属間化合物の様々な性質は、元素の組み合わせの種類の豊富さに加えて、結合形態の多様性と密接に関わっていると考えられる。しかしながら、金属間化合物における結合形態が実際どのようなものかについては、これまでほとんど明らかにされていない。マキシマムエントロピー法(MEM)はモデルフリーで高分解能の電子密度分布が得られる方法であり、結合に関わる原子間の電子を観察するには、従来の電子密度分布解析法に比べて大変優れていると考えられる。

そこで、本研究では、今までほとんど知られていなかった金属間化合物における結合形態を実験的に明らかにすることを目的とする。そして、本研究が金属間化合物の物性研究に対して有用な新しい知見を提供し、その発展に寄与することができれば幸いである。

この目的のために、放射光による粉末回折実験を行い、統計精度が高く、かつ高分解能の粉末回折データを測定する。そして、得られた回折データをMEMにより解析することによって電子密度分布を求める。そして、このような放射光とMEMを用いた金属間化合物の結合形態の研究はこれまで全く例がない。

本研究では複雑な結晶構造を持つ金属間化合物に先立ち、まず簡単な結晶構造を持つ単体金属の電子密度分布解析を行う。単体金属の中でHCP構造を持つ3種類の単体金属の中で、格子定数比 c/a 値が最も小さなものとしてBe、 c/a 値が剛体球の最密充填モデルの理想値に近い値を持つMg、 c/a 値が極端に大きなZnを対象とする。また、これらのHCP構造の参照物質として同様に最密充填構造であるFCC構造を持つ単体金属Cuについて調べる。CuはZnと電子数が1つだけ異なる元素であるので、HCP構造とFCC構造における結合形態の違いを比較しやすいと考えられる。

本研究では最も代表的な金属間化合物としてLaves相化合物を調べる。Laves相に分類される化合物はこれまでに200種類以上が確認され、金属間化合物の中で最大のグループを形成している。そして、Laves相金属間化合物の中でも基本構造とされているMgベースの化合物、 MgZn_2 、 MgCu_2 および MgNi_2 について調べる。これらは電子数が一つずつ異なるZn、Cu、NiとMgの化合物である。そして、Komuraらによって示された、MgベースLaves

相における結晶構造と電子濃度との関係は、3つの積層構造の違いが小原子（遷移金属原子）の価電子状態によっていることを示唆していると考えられる。したがって、それぞれの積層構造においては結合形態に違いがあることが期待される。このような点で、これらの化合物は金属間化合物における電子レベルの結晶構造を調べるには格好の物質であると考えられる。

以上のような背景と目的とともに、本論文は以下の構成からなっている。

第1章では、上述のように金属間化合物の特徴を概観し、本研究の目的を述べている。

第2章では、粉末回折データからマキシマムエントロピー法により電子密度分布を求める一連の解析方法について述べる。

第3章では、放射光による粉末回折実験の方法について述べる。

第4章では、HCP構造を持つ単体金属 Be, Mg, Zn および FCC 構造を持つ単体金属 Cu の電子密度分布について述べる。

第5章では、Laves 相金属間化合物 $MgZn_2$, $MgCu_2$ および $MgNi_2$ の電子密度分布について述べる。

第6章では、3種類の Laves 相金属間化合物における電子密度分布からその結合形態について考察する。

第7章では、本研究で得られた結果を総括した後、将来の展望について述べる。

参考文献

- 1) L.Brewer, *Science*, **161** (1968) 115-122
- 2) A.Sommerfeld, *Z. Physik*, **47** (1928) 1
- 3) A.Sommerfeld and H.Bethe, *Handbuch der Physik*, **24/2** (1933) 386
- 4) J.Hafner, *Solid State Comm.*, **27** (1978) 263-268

- 5) S.T.Inoue and J.Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35** (1973) 677-683
- 6) 竹内栄編, 「非科学量論的金属化合物」丸善
- 7) 和泉修, 「金属間化合物」産業図書
- 8) S.L.Altmann, C.A.Coulson and W.Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A240** (1957) 145-159
- 9) K.Tanaka, T.Ichitsubo, H.Inui, M.Yamaguchi and M.Koiwa, *Phil. Mag. Lett.*, **73** (1996) 71-78
- 10) F.Laves and H.Witte, *Metallwirtschaft*, **14** (1935) 645-651
- 11) J.B.Friauf, *Phys. Rev.*, **29** (1927) 34-40
- 12) F.C.Frank and J.S.Kasper, *Acta Cryst.*, **11** (1958) 184-190
- 13) F.C.Frank and J.S.Kasper, *Acta Cryst.*, **12** (1959) 483-499
- 14) G.J.Dichens, A.M.B.Douglas and W.H.Taylor, *Acta Cryst.*, **9** (1956) 297-303
- 15) Y.Komura, *Acta Cryst.*, **15** (1962) 770-778
- 16) R.L.Berry and G.V.Raynor, *Acta Cryst.*, **6** (1953) 178-186
- 17) R.P.Elliott and W.Rostoker, *Trans. AMS*, **50** (1958) 617-633
- 18) R.Haydock and R.L.Johannes, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **5** (1975) 2055-2067
- 19) P.Rennert and A.M.Radwan, *phys. stat. sol. (b)*, **79** (1977) 167-173
- 20) F.Laves and H.Witte, *Metallwirtschaft*, **15** (1936) 840-842
- 21) Y.Komura, M.Mitarai, A.Nakaue and S.Tsujimoto, *Acta Cryst.*, **B28** (1972) 976-978
- 22) Y.Komura, A.Nakaue and M.Mitarai, *Acta Cryst.*, **B28** (1972) 727-732
- 23) Y.Komura and K.Tokunaga, *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 1548-1554
- 24) T.Ohba, Y.Kitano and Y.Komura, *Acta Cryst.*, **C40** (1984) 1-5
- 25) T.Ohba, *J.Sci.Hiroshima Univ.*, **A48** (1984) 1-22
- 26) M.Sakata and M.Sato, *Acta Cryst.*, **A46** (1990) 263-270
- 27) M.Sakata, R.Mori, S.Kumazawa, M.Takata and H.Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **23** (1990) 526-534

- 28) M.Takata and M.Sakata, *Acta Cryst.*, **A52** (1996) 287-290
- 29) M.Sakata, T.Uno, M.Takata and R.Mori, *Acta Cryst.*, **B48** (1992) 591-598
- 30) S.Yamamura, M.Takata and M.Sakata, *J. Phys. Chem. Solids*, **58** (1997) 177-183
- 31) M.Sakata, M.Takata, H.Oshizumi, A.Goto and T.Hondo, *Physics and Chemistry of Ice* (New York:Plenum) (1992) p.p.62-68
- 32) S.Yamamura, M.Takata, M.Sakata and Y.Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67** (1998) 4124-4127
- 33) M.Takata, B.Umeda, E.Nishibori, M.Sakata, Y.Saito, M.Ohno and H.Shinohara, *Nature (London)*, **377** (1995) 46-49
- 34) M.Takata, E.Nishibori, B.Umeda, M.Sakata, E.Yamamoto and H.Shinohara, *Phys. Rev. Letters*, **78** (1997) 3330-3333
- 35) Y.Fujihisa, Y.Fujii, M.Sakata, M.Takata, Y.Kubota, K.Takemura and O.Shimomura, *Recent Trends in High Pressure Research*, edited by A.K.Singh (Oxford & IBH Pub. Co., New Delhi), (1992) 145-147

第2章 マキシмумエントロピー法による電子密度分布解析

2.1 マキシмумエントロピー法

マキシмумエントロピー法 (Maximum Entropy Method ; MEM) は, もともと情報理論から発展した推定方法で画像処理の分野をはじめとして, いわゆる逆問題の解法としてよく用いられている^{1,2,3)}. Sakata らはこの方法を精密結晶構造解析に応用し, X線回折データから構造モデルを用いることなくモデルフリーで高分解能の電子密度分布を得る方法を開発した^{4,5)}. フーリエ法では(1.2)式を用いるため, フーリエ級数の打ち切り効果によって電子密度分布に波打った分布が生じ, 観測したい原子間の結合電子や電子密度分布の変形の情報を得ることが大変難しい. MEM では厳密に満たすことのできる基本式(1.1)式のみを用い, また, 測定されなかったデータについてもその値を推定するので, 打ち切り効果の影響をほとんど受けない高分解能の電子密度分布を得ることができる.

X線回折実験で得られる測定値は, 単結晶を用いたペンデル縞の干渉縞を測定する方法などの特殊な場合を除くと, そのほとんどが結晶からの回折線の積分反射強度である. 運動学的回折理論によれば積分反射強度は結晶構造因子の2乗に比例するので, 位相決定の問題を別とすれば, 積分反射強度にローレンツ偏向因子などの補正を行い, 結晶構造因子を得ることができる. MEM に与えるデータは結晶構造因子とその誤差である. MEM では電子密度分布に対して情報エントロピーを定義する. 情報エントロピーは電子密度分布のあいまいさを表す尺度で, エントロピーが大きい状態はより電子密度分布が平坦であることを表している. 電子密度分布に関して何も情報が与えられない状態では最大のエントロピーを与える分布は, 完全に平坦な電子密度分布である. MEM は与えられた結晶構造因子に誤差の範囲内で一致する結晶構造因子を与える電子密度分布のうち, 最もエントロピーが高い, すな

わち最も平坦な電子密度分布を解と推定する方法である。したがって、与えられたデータの持つ情報以上の電子密度分布の構造をできるだけ出さないようにするので、この方法はデータの持つ情報を最大限に引き出していると言えるだろう。

ここではマキシムエントロピー法を用いて結晶構造因子から電子密度分布を求める方法について示す。本研究では Collins⁶⁾の理論にしたがって Sakataらにより導出された方法を用いる。ここで用いる情報エントロピーは情報理論において Shannon⁷⁾が示した「あいまいさ」の定義からなるエントロピーに由来している。彼が定義した情報エントロピー S_s は、ある事象 i が起こる確率 p_i に対する情報量 $-\ln p_i$ の期待値として、

$$S_s = -\sum_i p_i \ln p_i \quad (2.1)$$

と表される。この情報エントロピーは、その表式が熱力学のエントロピーの表式と似ていることからエントロピーという言葉が用いられているが、熱力学のエントロピーと関係づけて考える必要はなく、ここでは電子密度分布の凹凸の情報を表す幾何学的なエントロピーと言うべきものである。

そして、Jayes⁸⁾は確率分布 $\{p_i\}$ に対して、事前情報として確率分布 $\{m_i\}$ が与えられている場合、情報エントロピー S_j は条件付きエントロピーとして、

$$S_j = -\sum_i p_i \ln \frac{p_i}{m_i} \quad (2.2)$$

と表されることを示した。すなわち、条件付きエントロピーは事前情報の分 $-\ln m_i$ だけ少ない情報量の、確率 p_i に対する期待値として定義される。電子密度分布解析では、確率分布 $\{p_i\}$ 、 $\{m_i\}$ は次に示す、実際の電子密度を規格化した確率密度 $\rho'(r)$ 、 $\tau'(r)$ の分布に相当する。ここで、 $\tau(r)$ は事前情報である電子密度を表す。

$$\rho'(r) = \frac{\rho(r)}{\sum_r \rho(r)}, \quad \tau'(r) = \frac{\tau(r)}{\sum_r \tau(r)} \quad (2.3)$$

電子密度分布 $\rho(r)$ や $\tau(r)$ は本来、連続的な関数であるが、実際の計算においては離散的な関数として扱う。そのため、分母は積分ではなく、級数和で表してある。そして、 $\sum_r \rho'(r) = \sum_r \tau'(r) = 1$ となることは明白である。本研究では Janes の表式により情報エントロピー S を $\rho'(r)$ 、 $\tau'(r)$ を用いて次のように定義する。

$$S = -\sum_r \rho'(r) \ln \frac{\rho'(r)}{\tau'(r)} \quad (2.4)$$

この情報エントロピーを用いて、実験データに合致した電子密度分布の中で最もエントロピーの高い確率分布を得る。そこで、誤差の範囲内で実験データに合致するという条件を満たすために次のような束縛関数 C を定義する。

$$C = \frac{1}{N_1 + N_2} \left(\sum_k \frac{|F_c(k) \sqrt{P(k)} - F_o(k)|^2}{\sigma_F(k)^2} + \sum_j \frac{|G_c(j) - G_o(j)|^2}{\sigma_G(j)^2} \right) \quad (2.5)$$

ここで、

$$F_c(k) = V \sum_r \rho(r) \exp(-2\pi i k \cdot r) \quad (2.6)$$

$$G_c(j) = \sqrt{\frac{\sum_k m_k |F_c(k')|^2 P(k')}{\sum_k m_k}} \quad (2.7)$$

(2.6)式は本来、ユニットセルについての積分であるが、実際の計算ではユニットセルをピクセルに分割して行うので、ここでは級数和により表す。(2.5)式の第1項は位相既知の結晶構造因子に関する束縛条件である。第2項は分離できない重なった反射の結晶構造因子に関する束縛条件である。このよう

な分離できない反射を本研究では G タイプデータと呼ぶことにする。G タイプデータは(2.7)に示されるような平均化した結晶構造因子について実験データとの比較がされる。誤差論から C は 1 になることが期待される。 $P(k)$ は 1 軸性の選択配向補正因子であり、粉末粒子の形状によって次のように表される⁹⁾。

$$P(k) = \begin{cases} p_1 + (1-p_1)\exp\{-p_2\phi(k)^2\} & (\text{plate}) \\ p_1 + (1-p_1)\exp\{-p_2(\pi/2 - \phi(k))^2\} & (\text{needle}) \end{cases} \quad (2.8)$$

以上で情報エントロピーと束縛関数の表式が定義された。目的は(2.6)式の束縛条件のもとに情報エントロピーが最大になる時の電子密度分布を求めることである。ここでは最大値条件を求めるために Lagrange の未定剰数法を用いる。束縛条件付き情報エントロピー Q は次のようになる。

$$Q(\lambda) = -\sum_r \rho'(r) \ln \frac{\rho'(r)}{\tau(r)} + \frac{\lambda}{2}(C-1) \quad (2.9)$$

ここで、 λ は Lagrange の未定剰数である。上式を最大にする解は、

$$\frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \rho'(r)} = 0 \quad (2.10)$$

により求められ、

$$\rho(r) = \exp \left[\ln \tau(r) + \frac{\lambda F_0}{N_1 + N_2} \left\{ \sum_k \frac{|F_c(k) - F_o(k)|}{\sigma_F(k)^2} \exp(-2\pi i k \cdot r) + \sum_j \frac{|G_c(j) - G_o(j)|}{\sigma_G(j)^2} \sum_{m_k} m_k F_c(k') \sqrt{P(k')} \exp(-2\pi i k' \cdot r) \right\} \right] \quad (2.11)$$

が得られる。(2.11)式は両辺に $\rho(r)$ を含む超越方程式であり、これを直接解くことはできない。そこで、これを解くために逐次解法を用いる。 $F_c(k)$ は

本来、(2.6)式により $\rho(r)$ から計算されるが、逐次計算において $\rho(r)$ は直前の計算で得られた $\tau(r)$ とは、大きく異なっていないと考えられるので、ここでは近似的に $\rho(r)$ の代わりに $\tau(r)$ をフーリエ変換して得られた

$$F_c(k) = V \sum_r \tau(r) \exp(-2\pi i k \cdot r) \quad (2.12)$$

を $F_c(k)$ として用いて逐次計算を行う。この近似は 0-th order single pixel approximation (ZSPA) と呼ばれ、その妥当性については Kumazawa ら¹⁰⁾により証明されている。

(2.11)式の計算は、空間群の対称性を考慮することにより非対称単位についてのみ行う。そして、総電子数保存則を満たすために逐次の計算において(2.11)から計算された $\rho(r)$ に次のような規格化定数 C_T を乗じて規格化を行う。

$$C_T = \frac{F_0}{V \sum_r \rho(r)} \quad (2.13)$$

以上のようにして逐次計算を行い、束縛関数 C の値が 1 より小さくなったところで収束したものとみなしてそのときの $\rho(r)$ を MEM の解とする。図 2.1 に MEM による電子密度分布の逐次解法の流れを示す。

また、得られた電子密度分布と与えたデータとの整合性を表す信頼度因子を結晶構造因子を用いて次のように表す。

$$R_{MEM} = \sqrt{\frac{\sum_k \left[\frac{|F_c \sqrt{P(k)} - F_o(k)|^2}{\sigma_F(k)^2} \right] + \sum_j \left[\frac{|G_c(j) - G_o(j)|^2}{\sigma_G(j)^2} \right]}{\sum_k \left[\frac{F_o(k)^2}{\sigma_F(k)^2} \right] + \sum_j \left[\frac{G_o(j)^2}{\sigma_G(j)^2} \right]}} \quad (2.14)$$

Sakata らの方法のひとつの特徴は、初期分布 $\tau(r)$ に均一な電子密度分布を用いる点である¹¹⁾。経験的に MEM により得られる電子密度分布は初期分布に依存することが知られている。したがって、解析結果の任意性をなくするために、初期分布として均一な分布を用いる。なぜなら、均一な電子密度分

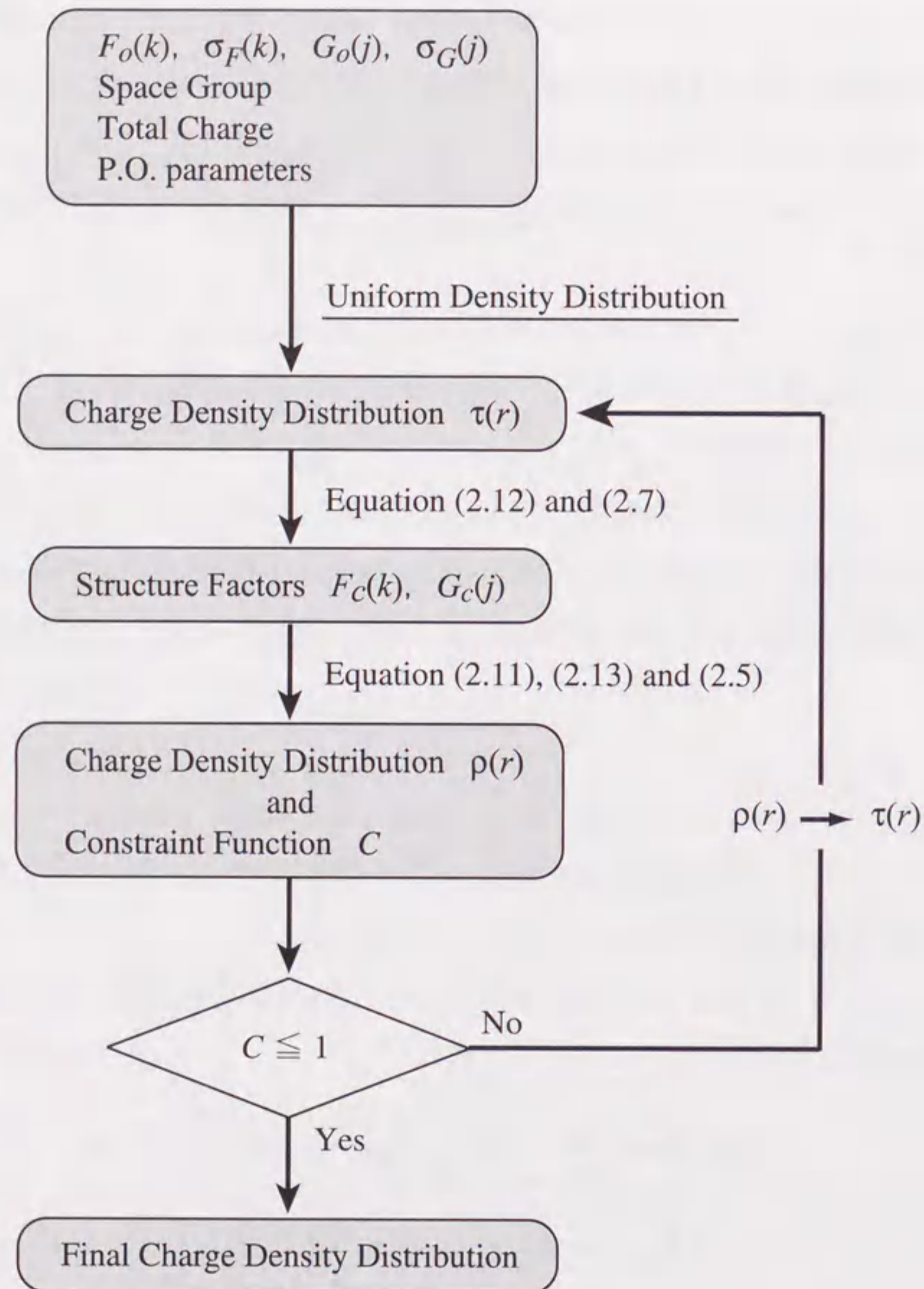


図2.1 MEMによる電子密度分布の逐次解法

布はユニットセルのどの部分に電子が多く存在するかといった情報を全く指摘することのできない、最もあいまいな電子密度分布であるからである。ちなみに、初期分布として自由原子モデルにより計算されたモデル電子密度分布を用いる方法も提案されている。高圧下での粉末回折データのように非常に限られた20~30個の少ないデータに対してMEMを適用する場合、初期分布として均一分布を用いると、解析の初期段階から電子密度分布にゴーストが出現することがよくある。これは実験データから計算される電子密度分布と初期分布とがあまりにかけ離れているためであり、このような場合、球対称な自由原子モデルの電子密度分布を初期分布として用いる手法がとられている¹²⁾。

次に、MEMにより得られる電子密度分布について注意をひとつ述べておく。MEMは限られた測定データを用いてできるだけ平坦な電子密度分布を解として推定するので、原理的にMEMの電子密度分布は厳密には真の電子密度分布にはなり得ない。もちろんデータ数が増えていけばより真の電子密度分布に近づいていくが、高角のデータは後方散乱の成分の寄与が大きいため、その寄与は主にコアの部分の分布に現れると考えられる。したがって、コアの電子密度分布は真の分布に近い分布であるとは限らない。しかし、いま我々が興味を持っている原子間の結合電子や伝導電子の分布の寄与は前方散乱に多く含まれ、比較的低角の回折データによってかなりの部分がきまっているということが最近の研究によりわかってきた。したがって、高角のデータが与えられなければ、コアの詳細な電子密度分布を議論することは難しいが、低角のデータを精度良く求めることができれば、電子密度が低い部分の分布について分解能に応じた議論が可能であると考えられる。

2. 2 粉末回折データの解析方法

2. 2. 1 プロファイル解析

粉末 X 線回折データの解析におけるひとつの課題は、回折プロファイルから個々の回折線の積分強度を正確に見積もることである。したがって、特に高角度において重なった回折線の積分強度を個々の反射に分離することが重要である。そのために通常、粉末回折データの解析にはプロファイル解析によるパターン分解法が用いられる。パターン分解法は回折パターンを個々の回折線のプロファイル関数の重ねあわせによって構成し、測定データとのフィッティングを最小二乗法により行う方法である。すなわち、これは回折線のプロファイルを詳細に解析することによって個々の回折プロファイルの情報を得て回折線の分離をする方法である。

回折プロファイルは、粉末試料の粒径や結晶内の歪によって決まる回折線の広がりや実験装置の光学系などの条件によって決まる。その要因は多岐にわたり実験方法にも大きく依存するため、理論的に回折プロファイルを表す関数は提案されていない。そこで、プロファイル関数には経験的に観測された回折プロファイルをうまく表すことができる解析的な関数を用いる。プロファイル関数としてよく用いられている関数にはスプリット型 Pearson VII 関数¹³⁾や擬 Voigt 関数¹⁴⁾などがある。プロファイル関数はいくつかの関数を試して、その中で粉末回折データに最もよく合うものを採用する。本研究ではいずれの解析においてもスプリット型 Pearson VII 関数を用いた。

パターン分解法には、積分強度に構造モデルから計算された値を用いる Rietveld 法¹⁵⁾や、積分強度を構造モデルに依存しない独立なパラメータとして扱うプロファイルフィッティング法¹⁶⁾やポーリー法¹⁷⁾などがある。

2. 2. 2 プロファイルフィッティング法と最小二乗法による解析法

ここでは、プロファイルフィッティング法と最小二乗法により結晶構造因

子を求め、MEM により電子密度分布を求める方法を述べる。図 2.2 に解析の流れを示す。まず、粉末 X 線回折データをプロファイルフィッティング法により解析し、個々の反射の積分強度を求める。そして、最小二乗法によりスケール因子を求め、そのスケール因子を用いて積分強度から結晶構造因子を得る。MEM により結晶構造因子から電子密度分布を求める。

プロファイルフィッティング法¹⁶⁾は結晶構造モデルを用いないパターン分解法のひとつである。プロファイルフィッティング法で精密化されるパラメータは、個々の回折線の積分強度、ピーク位置、半値幅、減衰率、非対称パラメータ、バックグラウンドパラメータなどである。この方法では、これらのパラメータがお互いの回折線に依存しない独立なパラメータとして精密化される点の特徴である。したがって、回折線の重なりが深刻でない場合は非常に柔軟に回折パターンとのフィッティングができ、MEM のモデルフリーな解析の立場にフィットした解析方法と考えられる。

次に、最小二乗法によって得られた積分強度からスケール因子を求める¹⁸⁾。運動学的回折理論では回折ベクトル k に対する積分強度 $I(k)$ は次式のように表される。

$$I(k) = s \cdot |F(k)|^2 \cdot (L \cdot P)_k \cdot A(k) \cdot m_k \cdot P(k) \quad (2.15)$$

$$F(k) = \sum_j f_j \exp \left[-B_j \left(\frac{\sin \theta_k}{\lambda} \right)^2 \right] \exp(2\pi i k \cdot r_j) \quad (2.16)$$

ここでは、プロファイルフィッティングで得た積分強度と(2.15)式により結晶構造モデルから計算される計算強度とを最小二乗法によりフィッティングする。この最小二乗法において精密化されるパラメータは、スケール因子、原子座標、温度因子パラメータ、選択配向パラメータなどである。ローレンツ偏向因子、吸収因子は対称性や幾何学的な計算により自動的に決まる因子である。原子座標や温度因子は結晶構造因子に含まれるパラメータなので、積分強度から結晶構造因子を得るときに特に重要なのはスケール因子を決め

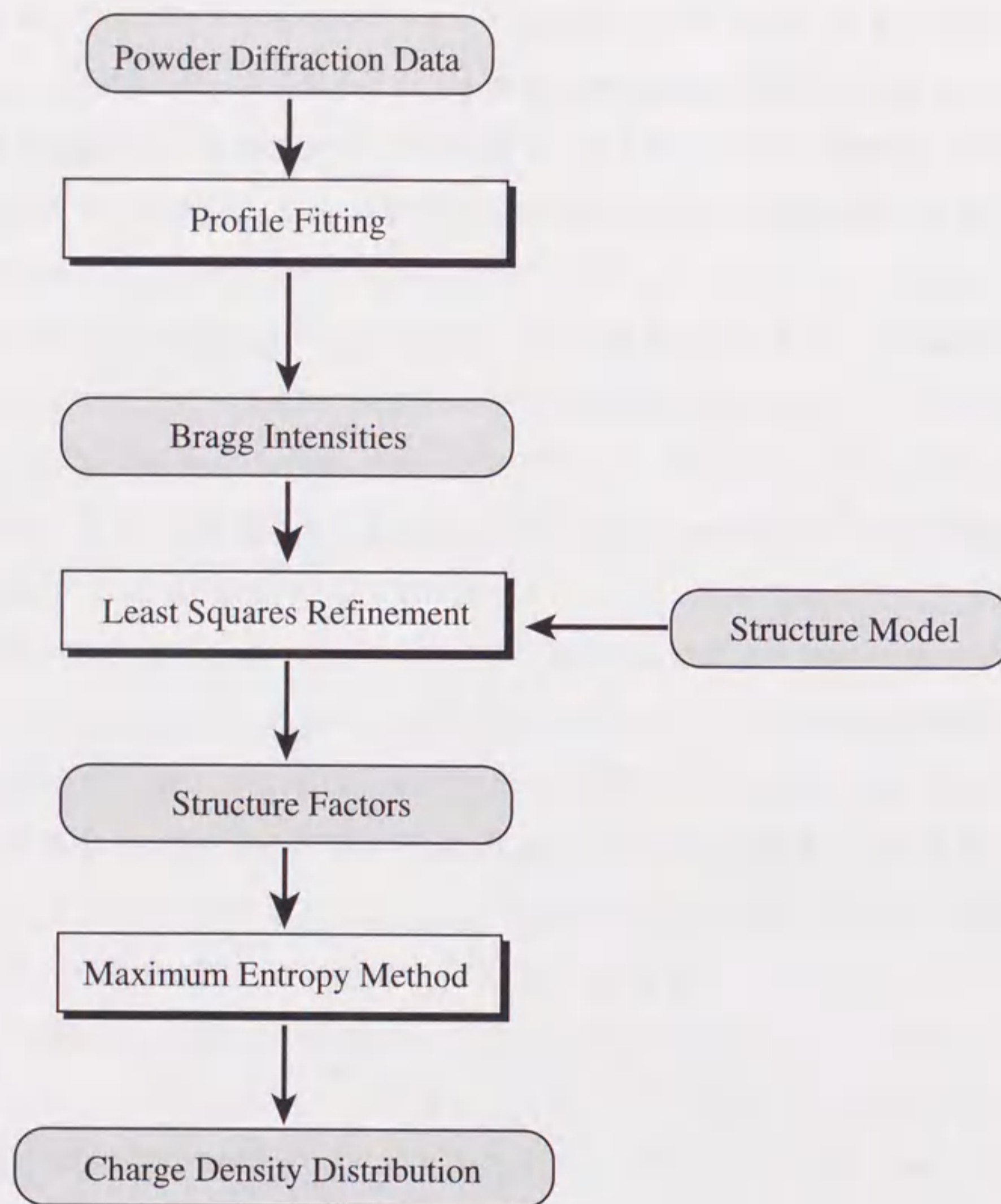


図2.2 プロファイルフィッティング法とMEMによる電子密度分布解析

ることである。

結晶構造因子 $F(k)$ は結晶構造に依存する値なので、ここでは結晶構造モデルを用いる必要がある。これはモデルフリーな解析の立場にはそぐわないと思われるかもしれない。しかし、ここで扱う物質はその基本構造はすでにわかっている。そして、結合電子などによる自由原子モデルからのずれは非常に小さいので、自由原子モデルを用いてもかなりうまくフィッティングすることができる。また、スケール因子は他のパラメータとの相関が小さいので、値が決まりやすい。そして、スケール因子の値は MEM によって得られる電子密度分布に対してそれほど敏感ではないことが明らかにされている⁹⁾。したがって、スケール因子を求めるのに構造モデルを仮定した最小二乗法を用いることは問題がないと考えられる。

最後にスケーリングにより得られた結晶構造因子とその誤差を用いて、MEM により電子密度分布を求める。実験データの誤差は統計理論により、実際に測定された総カウント数の平方根をもって積分強度の誤差とし、そこから誤差の伝播を考慮し、結晶構造因子の誤差を得る。MEM の計算にはプログラム MEED¹⁹⁾を用いる。

2. 2. 3 MEM と Rietveld 法を組み合わせた解析法

Sakata らによって MEM の電子密度分布の研究が始められた当初は、前節で述べたモデルフリーなプロファイルフィッティング法と最小二乗法による方法が用いられていた。しかし、MEM がより複雑な結晶構造をもつ物質に応用されていくうちに、パターン分解法を用いて分離が困難なために電子密度分布解析が行き詰まるというケースが出てきた。例えばそのひとつは、非常に強度の弱い反射が他の反射と重なり合い、妥当な強度を見積もることができない場合である。このような強度の弱い反射は多くの場合、結晶構造に依存して特定の系列の反射に偏って出現する。また、斜方晶や正方晶におい

て、ある格子定数が他の格子定数の整数倍に近い場合、やはり特定の系列の反射が非常に近い位置に現れ、重なり合うことがある。これらのケースでは系統的な情報の欠落あるいはあいまいさは電子密度分布を歪ませたり、物理的に意味のないゴーストピークを生んだりすることが多い。これらの問題は粉末法を用いている以上、避けられない問題であるが、その問題を解決するための方法として、TakataらはMEMにRietveld法を組み合わせた新しい電子密度分布解析法を開発した²⁰⁾。図2.3にその解析の流れを示す。

Rietveld法¹⁵⁾は最小二乗法により、構造モデルから計算される粉末回折パターンを実験で得られた粉末回折パターンにフィッティングし、構造モデルのパラメータを精密化する方法である。この方法は例えば、試料の温度や圧力、組成比などの変化に対する、格子定数や原子座標などのパラメータの系統的な変化を調べるのに大変優れており、酸化物超伝導体の結晶構造解析にその威力を発揮したのを契機に非常に幅広く用いられるようになった。この方法を適用するにはもちろん用いる構造モデルが正しいことが必要条件となる。しかし、Rietveld法は構造モデルを用いる解析法であるため、モデルフリーなMEMとは結びつきにくいと思われるかもしれない。

Rietveld法では結晶構造モデルから粉末回折パターンを計算するときX線回折強度を計算する。このとき用いられる原子散乱因子は、原子が他の周りの原子の影響を全く受けないと仮定した、いわゆる自由原子モデルの原子散乱因子である。統計精度の高い測定データであれば、自由原子モデルの原子散乱因子を用いてもR因子で2~3%程度までうまくフィッティングすることができる。しかしながら、実際の結晶において原子は自由原子ではない。結晶内の原子は周りの原子との間に共有結合を作ったり、電子のやり取りをしてイオンになったりすることによって凝集しているため、原子散乱因子は自由原子モデルのそれとは違ったものであるはずである。Rietveld解析のR因子がわずか2~3%にまでフィッティングができるということは、自由原子

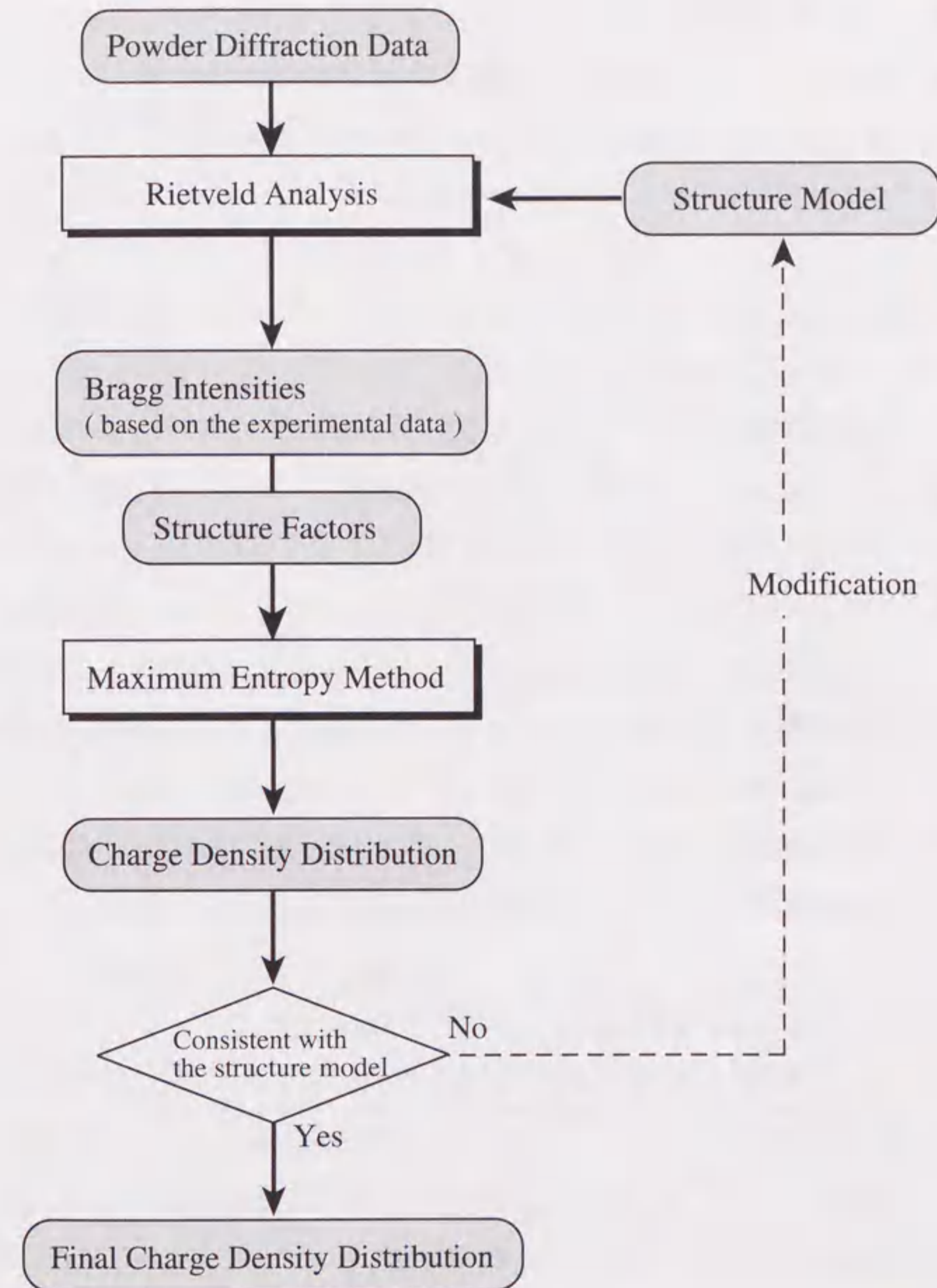


図2.3 MEMとRietveld法を組み合わせた電子密度分布解析法

からのずれが観測される回折強度に与える影響が非常に小さいということを表している。しかし、そのずれの情報は個々の回折線に必ず入っているはずである。電子密度分布解析ではこのような情報まで引き出すことによって詳細な結合状態が明らかにされるのである。

Takata らは Rietveld 解析を利用して回折プロファイルを分離し、実験データに含まれている情報をすべて取り込む積分強度の導出方法を考案した。その方法を次に述べる。図 2.4(a)には Rietveld 解析のフィッティング結果の一部を示してある。+のマークは実験データを表している。実線は自由原子モデルの原子散乱因子を用いて構造モデルから計算されたプロファイルである。この図では実験データと計算プロファイルは合っていない。この不一致は、例えば自由原子モデルからのずれによるものと考えられる。この場合、2つの回折線がその部分で重なり合っているが、これらを分離してそれぞれの回折線の積分強度を求めたい。そこで、次に示す式(2.17)により、各 2θ において観測された強度を、その同じ 2θ における2つの回折線の Rietveld 解析の計算強度比で分ける。この操作を各 2θ のデータに対して施す。

$$Y1_{obs}(2\theta) = Y_{obs}(2\theta) \times \frac{Y1_{calc}(2\theta)}{Y1_{calc}(2\theta) + Y2_{calc}(2\theta)} \quad (2.17)$$

$Y2_{obs}(2\theta)$ についても同様である。この操作の結果、図 2.4(b)に示すように回折強度は実線で示された1と2の反射に振り分けられた。この手法は回折線が何本重なっていても、そして、回折線の位置が完全に重なる場合においても原理は全く同じで、実験データの回折強度を余すことなく取り込んで個々の反射の積分強度を得ることができる。図 2.5 に $MgCu_2$ のデータにおいて実際にこの方法により積分強度を導出した例の一部を示す。

このようにして得られた積分強度は Rietveld 解析で求められたスケール因子を用いて結晶構造因子に変換される。結晶構造因子の位相は Rietveld 解析

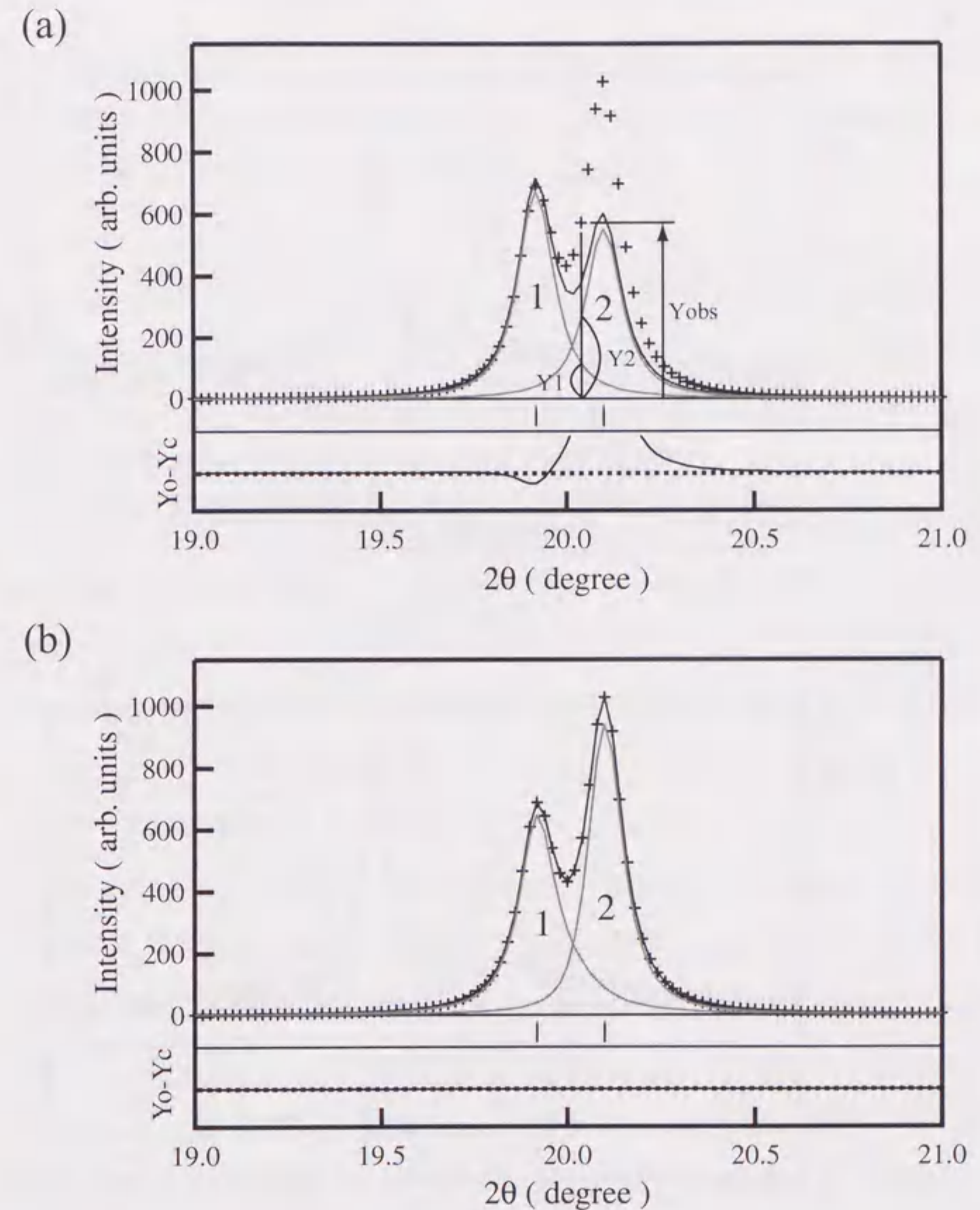


図2.4 Rietveld解析の結果から実験データに基づいた積分強度を導出する方法
(a) Rietveld解析のフィッティング結果
(b) 計算強度比により分離した結果

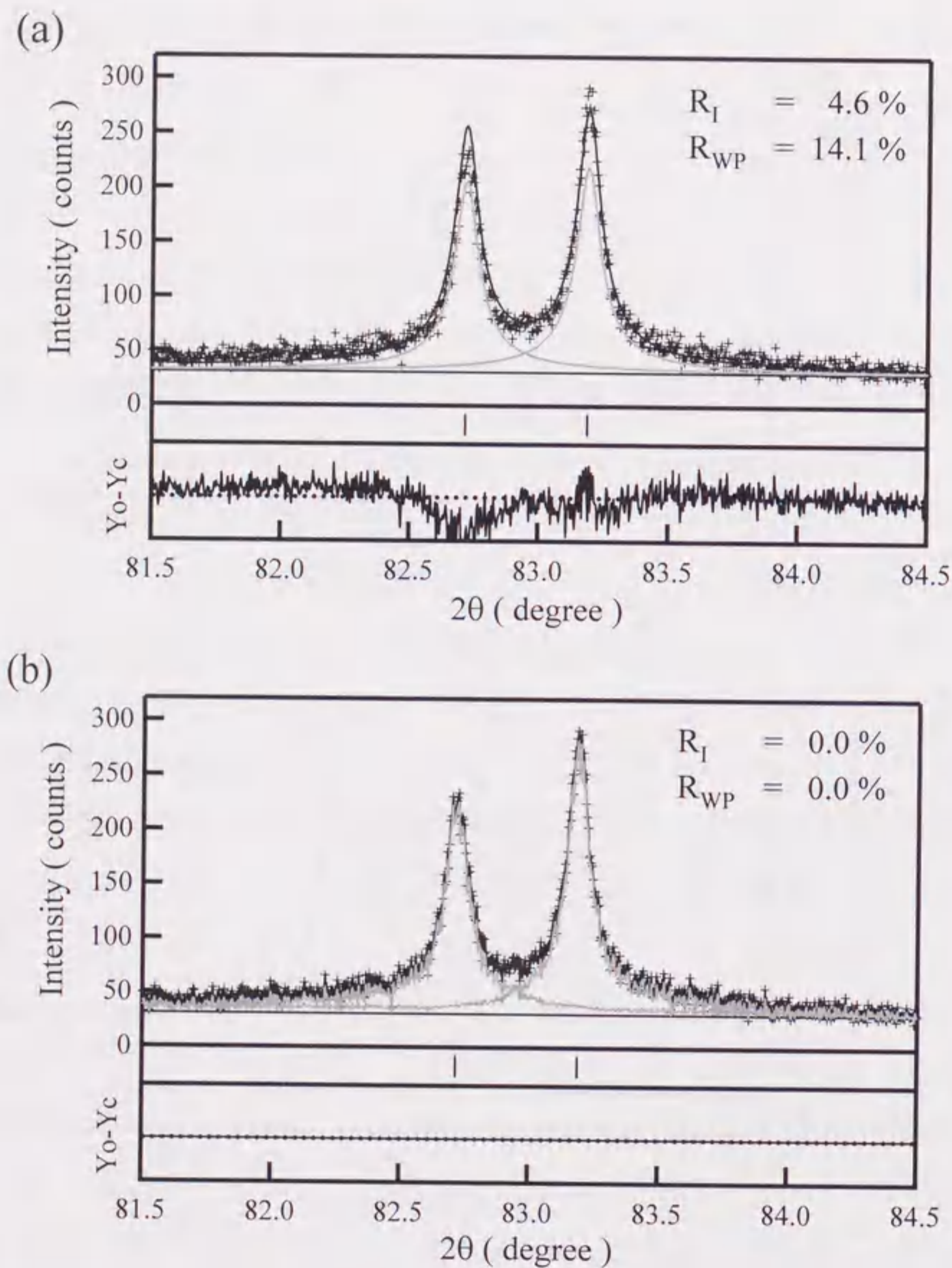


図2.5 MgCu₂データにおけるRietveld解析の結果からの積分強度の導出
 (a) Rietveld解析のフィッティング結果
 (b) 計算強度比により分離した結果

により得られた計算値の位相を与える。また、統計理論より、実際に測定された総カウント数の平方根をもって積分強度の誤差とし、そこから誤差の伝播を考慮して結晶構造因子の誤差を得る。そして、得られた結晶構造因子とその誤差を用いてMEMにより電子密度分布を求める。

Rietveld解析では構造モデルを仮定して解析を行うが、MEMにより求めた電子密度分布はRietveld解析に用いた構造モデルとコンシステントでなければならない。そこで、まず1回目のMEM解析で得られた電子密度分布がRietveld解析に用いた構造モデルが表す特徴と矛盾しないものかどうか比較する。ここで言う特徴とは、原子位置や熱振動の異方性などの原子レベルの結晶構造のことを指している。これらが一致している場合はその結果を最終結果とするが、異なっている場合は図2.3のフローチャートに破線で示すように、MEM電子密度分布を基に構造モデルを再検討し、再びRietveld解析を行う。そして、MEMの電子密度分布が構造モデルとコンシステントになるまで一連の計算を繰り返し行う。

また、立方晶によく見られるケースとして、例えば、333反射と511反射のように面間隔が完全に重なる場合がある。これらは2.1で述べたGタイプデータのひとつである。この場合、回折プロファイルから個々の反射の情報を得ることはできない。これは粉末法の原理上どうしても避けられないことである。上に示した積分強度のとり方は実験データに基づいているが、回折線のプロファイルを分離する際、自由原子モデルにより計算された値を用いているため、厳密には実際の積分強度とは異なっているはずである。このような回折プロファイルがほとんど重なってしまう反射についてはMEMの逐次解析により、セルフコンシステントな電子密度分布を求める。Rietveld解析からMEM解析に至る1回目の解析では、Rietveld解析の結果を用いてプロファイルを分離し、反射1と反射2の積分強度を求めた。2回目以降はMEM

が推定した結晶構造因子から積分強度を求め、その比により反射 1 と 2 を分離する。そして、そこから結晶構造因子を求め、再度 MEM の計算を行う。これを繰り返すことにより電子密度分布はセルフコンシステントなものに近づいていく。そして、それぞれの反射の結晶構造因子がそれぞれ一定値に収束したところで最終結果とする。このセルフコンシステントな電子密度分布を得るための逐次計算を G タイプ refinement と呼ぶことにする。

現在までに MEM の電子密度分布解析に適用された物質は、基本構造、すなわち原子位置についてはほぼわかっているケースが多かった。しかし、最近では、この手法は構造モデルの構築が難しいとされるフラレン化合物の構造解析に適用され、セルフコンシステントな解析法の特徴を活かして、金属内包フラレンの内包構造や詳細なケージの構造まで明らかにすることが可能になっている^{20,21)}。

最後に、Rietveld 解析におけるフィッティングの程度を示す信頼度因子を次のように定義しておく。式中の文字、記号は Appendix に示す。

Bragg 反射強度の一致の良さを表す信頼度因子 R_I ,

$$R_I = \frac{\sum_k |I_o(k) - I_c(k)|}{\sum_k I_o(k)} \quad (2.18)$$

粉末回折パターンの一致の良さを表す信頼度因子 R_{WP} ,

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_o(i) - Y_c(i))^2}{\sum_i w_i Y_o(i)^2}} \quad (2.19)$$

ここで、 w_i は重みで $w_i = 1/Y_o(i)$ である。

本研究では HCP 単体金属 Be と Mg を除いて、MEM と Rietveld 法を組み合わせた解析法により電子密度分布解析を行った。そして、計算には MEM による電子密度分布解析のために開発されたプログラム MEED¹⁹⁾を用いた。

参考文献

- 1) S.F.Gull and G.L.Daniel, *Nature*, **272** (1978) 686-690
- 2) F.Gull and J.Skilling, *IEEE Proc.*, **131F** (1984) 646-659
- 3) R.N.Silver, D.S.Sivia and J.E.Gubernatis, *Phys. Rev.*, **B41** (1990) 2380
- 4) M.Sakata and M.Sato, *Acta Cryst.*, **A46** (1990) 263-270
- 5) M.Sakata, R.Mori, S.Kumazawa, M.Takata and H.Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **23** (1990) 526-534
- 6) D.M.Collins, *Nature (London)*, **298** (1982) 49-51
- 7) C.E.Shannon, *The Mathematical Theory of Communication*, *Bell Syst. Tech. J.*, **27** (1948) 379-473
- 8) E.T.Jaynes, *IEEE Trans. Syst. Sci. Cybern.*, **SSC-4** (1968) 227-241
- 9) H.Toraya and F.Marumo, *Mineral. J.*, **10** (1981) 211-221
- 10) S.Kumazawa, M.Takata and M.Sakata, *Acta Cryst.*, **A51** (1995) 47-53
- 11) 坂田誠, 高田昌樹, 固体物理, **26** (1991) 31-35
- 12) 藤久裕司, KEK Proceedings 「粉末回折法討論会: 放射光粉末回折の最前線」 (1997) 70-72
- 13) H.Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **23** (1990) 485-491
- 14) G.K.Wertheim, M.A.Butler, K.W.West and D.N.E.Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.*, **11** (1974) 1369-1371
- 15) H.M.Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2** (1968) 65-71
- 16) H.Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **19** (1986) 440-447
- 17) G.S.Pawley, *J. Appl. Cryst.*, **14** (1981) 357-361

- 18) G.Will, M.Bellotto, W.Parrish and M.Hart, *J. Appl. Cryst.*, **16** (1988) 611-622
- 19) S.Kumazawa, Y.Kubota, M.Takata, M.Sakata, and Y.Ishibashi, *J. Appl. Cryst.*, **26** (1993) 453-457
- 20) M.Takata, B.Umeda, E.Nishibori, M.Sakata, Y.Saito, M.Ohno and H.Shinohara, *Nature (London)*, **377** (1995) 46-49
- 21) M.Takata, E.Nishibori, B.Umeda, M.Sakata, E.Yamamoto and H.Shinohara, *Phys. Rev. Letters*, **78** (1997) 3330-3333

第3章 放射光による粉末 X線回折実験

3.1 MEMによる電子密度分布解析のための実験方法

3.1.1 信頼性の高い積分強度

一般的に X 線回折データにおいて、結合電子の寄与は原子付近に存在する多数の電子の寄与に比べて小さい。そのため結合電子の情報を引き出すためには信頼性の高い積分強度を得ることが大変重要となる。信頼性の高いデータが重要であることはどのような手法においても当然のことであるが、MEMによる電子密度分布解析では、その程度は他の手法以上に厳しく考えなければならない。MEMは構造モデルを用いることなく、誤差の範囲内で実験データに合致する電子密度分布を推定する方法である。このことは、従来の差フーリエ合成法において得られる電子密度分布の構造モデル依存性の問題を解決し、MEMは実験データが表すありのままの電子密度分布を観察するという立場にフィットした方法であると言える。このモデルフリーな解析法という特徴ゆえに、得られる電子密度分布には与えた実験データの情報が直接反映される。回折理論からわかるように電子密度分布の情報は、特定の回折線にではなくすべての回折線に含まれている。しかし、例えば、回折データの中に整合性の悪いデータが含まれていると電子密度分布に波打った分布やあるいはゴーストピークが現れたりすることがよくある。また、データセットが不完全な場合、すなわち一部のデータが欠落している場合も同様なことが起こり得ることが知られている¹⁾。いわゆる原子レベルでの構造解析ではこのようなごく僅かの異常なデータの影響は解析結果に現れにくいと考えられるが、MEMによる電子密度分布解析ではそれが大変現れやすいと考えられる。

3. 1. 2 粉末回折法

一般的に X 線回折データの測定は、粉末法よりも単結晶法の方が精度の高いデータが得られると考えられている。そのため、電子密度分布解析のように精密なデータ測定が必要な場合には、単結晶を得ることが困難な物質以外では単結晶法が用いられることが多い。粉末法において一番の不利な点は回折角が大きくなるにつれて回折線が激しく重なり合って、個々の反射の積分強度を正確に見積もることが困難になるからである。しかしながら、単結晶法が粉末法に比べてすべての点において勝っているとは言えない。

単結晶を用いる方法としては、ペンデル縞の間隔を測定して結晶構造因子を得る方法があるが、このような測定が可能な完全性の高い単結晶を得ることは大変難しい。一般的には 4 軸回折計を用いた方法か振動写真法などによる方法がとられる。これら単結晶法における問題の一つは X 線の吸収の問題である。単結晶法では各々の反射の回折条件が見たされる方向に回折されてきた強度を測定する。試料として用いる単結晶が球形でないときは回折する方向によって X 線の吸収の仕方が異なってしまう。そして、試料のサイズが大きい場合、あるいは X 線のエネルギーが低い場合には、X 線の吸収による回折強度の減衰が起こる。X 線の吸収は用いる X 線のエネルギーに対する試料の吸収係数および試料の大きさや形状によって決まる。したがって、試料の形状を正確に知ることができれば吸収補正は原理的に正確に行える。そこで通常は試料の形状を円柱状や球状に整形する。しかし、現実には結晶試料を真球に近い形状に整形することは大変難しい。そして、試料の形状を正確に測定することも容易ではない。

単結晶法におけるもう一つの問題は消衰効果である。単結晶では結晶の完全性が高い場合、動力学的回折効果によって回折強度が著しく低下する。X 線回折において原子間の結合電子や原子周りの変形した電子分布の情報は、

比較的的回折角の小さな反射からの寄与が大きいと考えられる。それは低角の反射は前方散乱成分の割合が多いからである。したがって、結合電子を見るためには低角度の回折データをできるだけ精度良く測定することが重要である。ところが、消衰効果の影響は回折角の小さな反射に大きく現れる。消衰効果を補正する方法は、例えば、Becker と Coppens の方法^{2,3)}がよく知られているが、その補正は低角の反射の積分強度に対して、場合によっては 50% 以上の補正をすることがあり、また、それは構造モデルに依存した補正をすることになる。本研究では、構造モデルに依存した低角の反射への大きな強度補正はぜひとも避けたい。

X 線の吸収と消衰効果の問題を避ける方法としては試料のサイズを小さくする方法が考えられる。試料サイズが非常に小さければ、X 線の吸収の回折角依存性が無視できるようになる。また、消衰距離（およそ数 μm ～ 数十 μm ）以下のサイズの結晶を用いれば、結晶内での多重散乱が起こる前に回折波が試料から出て行くので消衰効果の影響が無視できる。しかし、試料サイズの減少は逆に回折強度のうえでは不利である。回折強度は散乱体の体積に比例するからである。そのために放射光のような強力な X 線源を用いたサブミクロンサイズの微小結晶の X 線回折実験も試みられている⁴⁾。しかし、微小結晶の場合、試料位置を定める方法や、試料に入射する正味のビーム強度のモニタリング方法に大変な困難が伴う。

回折理論からわかるように電子密度分布の情報は、特定の回折線だけではなくすべての回折線に含まれているはずであり、その点では単結晶法と何ら変わりはないはずである。したがって、粉末法でも精度の高い回折データを測定することができれば精密な電子密度分布を求めることは可能である。粉末法は、先に述べた単結晶法における不利な点を解決することができる。吸収の点では反射法を用いる場合、平板試料では幾何学的な計算により吸収

補正が比較的正確に行える。特に対称反射の場合、吸収は回折角に依存しないので補正の必要はない。また、通常、粉末回折に用いられる粉末試料の粒径は $3\sim 5\mu\text{m}$ が適当であると言われている。このサイズは消衰距離に比べて小さいので粉末法では消衰効果の影響は実際上無視できる。粉末法では回折線の重なりの問題があるが、これについては放射光の出現と近年の高分解能粉末X線回折法の進歩とによりかなりカバーできるようになってきたと言える。単結晶法と粉末法を比較したとき、モデルフリーな解析の立場から、構造モデルに依存した補正による曖昧さが大きい単結晶法に比べて粉末法の方が MEM による電子密度分布解析には適切であると考え、本研究では粉末法により X 線回折データの測定を行った。

3. 1. 3 放射光粉末回折

粉末法において信頼性の高いデータを得るためには、測定においてどのような点に注意が必要であるかを考えてみる。

第 1 には統計精度の高いデータを得ることである。X線回折では結晶から回折してくるフォトンのカウント数がデータとして得られる。統計理論からこのような統計量の揺らぎはカウント数の平方根で与えられるので、カウント数が多いほど揺らぎの割合は小さくなり、データの確からしさが増すことになる。強度の弱い回折線では、測定データの統計的揺らぎに対する回折によるシグナルの割合 (S/N 比) が小さいと、回折ビームのシグナルが揺らぎの中に埋もれてしまい、その情報が得にくくなる。したがって、カウント数を稼ぐことによってできるだけ S/N 比の大きなデータを得ることが重要である。そのためには、測定時間を稼ぐことと強力な X 線源を用いることにより、全体として測定されるフォトンの絶対数を多くすることが必要である。

第 2 には角度分解能の高いデータを得ることである。粉末回折法では回折角が大きくなるにつれて回折線の重なりが激しくなる。特にユニットセルが

大きな結晶では逆格子ベクトルのユニットが小さくなり、回折線の間隔が非常に詰まってくるので回折線の重なりは深刻になる。粉末回折法ではいかにしてこれらの重なった回折線を個々の反射に分離して、その積分強度を見積もるかが重要な課題のひとつである。

回折線の重なりが生じる主な要因としては次のようなものが挙げられる。

1. 試料の結晶構造、格子定数と測定に用いる X 線の波長の関係
2. 粉末試料の粒径、および粉末結晶内の歪による回折線の広がり
3. 装置の分解能関数による広がり

まず 1 については、測定に用いる X 線の波長を長くすれば回折線の間隔は広げることができるが、波長は必要とする電子密度分布の分解能によって決められる。つまり、どのくらいの大きさの逆格子ベクトルまでのデータを測定する必要があるかによって決められるので、回折線の重なりはある程度以上は避けられなくなる。これは粉末回折法を用いる場合の限界を与えるものである。

2 は粉末試料そのものに依存するものである。ミクロン以下の粒子サイズを持つ微結晶では、ラウエ関数の広がりによって回折線の幅が広がる。また、結晶内に歪が多く存在する場合にも回折線の幅が広がる。これらは、粒子サイズの極端に小さな粒子を選別して取り除くことと、適当な熱処理をすることにより結晶内の歪を取り除くことで改善される。

3 は、用いる X 線源の性質や光学系、実験装置の性能に依存するもので、ビームの発散が小さな光源を用いたり、高分解能測定が可能な回折装置を用いることにより、もともとの回折線の幅をできるだけ狭くすることが必要である。

以上に示したような統計精度が高く、かつ角度分解能の高いデータを得るために放射光は大変優れた特徴を持っている。以下に放射光のもつ特徴と電

電子密度分布解析における利点について述べる。

1) 大強度； 放射光の最大の特徴は、強度が大変強いことである。放射光は、通常の実験室で用いる回転対陰極型発生装置の X 線に比べておよそ 3 桁以上大きな強度が得られるので、統計精度の高いデータを必要とする電子密度分布解析では大変有利である。また、X 線源の強度が強いことは、逆に考えれば微量の試料に対してもかなりの回折強度が得られるので、十分な量の良質な粉末試料が得にくい物質に対しても強度測定が可能である。

2) 平行ビーム； 入射ビームの発散はそのまま回折ビームの発散へと影響を与える。放射光のビームは非常に平行性が高く、例えば、Photon Factory BL-4B₂ ステーションの偏向磁石光源からのビームの発散は、垂直方向に 0.4mrad、水平方向に 5mrad 程度である。この平行性の高いビームを用いれば、実験室系に比べて非常に半値幅の小さな回折プロファイルが得られる。

3) シングレットビーム； 実験室系で回転対陰極型発生装置や封入管型発生装置で単色の X 線を用いる場合は、普通、特性 X 線を用いる。特性 X 線の波長は金属ターゲットの種類によって決まり、ターゲットとしては Cu (波長 1.5418Å) や Mo (0.7107Å) がよく用いられている。通常用いられる特性 X 線は非常に近い波長を持つ $K\alpha_1$ 線、 $K\alpha_2$ 線の 2 つの成分からなるため回折プロファイルはダブルレットになる。放射光ビームはモノクロメータを用いれば、単波長の X 線が得られるのでシングレットの回折プロファイルが得られる。シングレットビームは解析上の回折線の重なりの問題に対して、ダブルレットビームに比べて大変有利な特徴である。

4) 波長の選択性； 放射光は広いエネルギースペクトル分布を持っている。Photon Factory では数 keV から数十 keV のエネルギーを持つ X 線が利用可能であり、任意の波長で測定が可能である。

ここで、測定に用いる X 線の波長の選択について述べる。波長を決めるひとつの基準は、得られる電子密度分布の分解能がどのくらい必要かである。

電子密度分布の分解能を測定に用いる最小の面間隔によって表すならば、どのくらいの面間隔までのデータが必要であるかと言いかえられる。MEM は測定されないデータについてはその値を推定するので、打ち切り効果の影響のほとんどない電子密度分布を導出することができるが、電子密度分布についてなにか議論をする場合、もともと測定データに含まれていない情報までもを言うことは難しい。この点に関しては、フーリエ法も MEM も同じであると言える。電子密度分布解析の場合、ひとつの目安は原子間距離の半分の距離である。例えば、我々が見ようとしているのは原子間の結合である。原子と原子の間のどこに電子が存在するのかを議論するためには原子間距離の 1/2 の分解能が必要である。もうひとつは X 線の吸収の問題である。試料に含まれる元素の吸収端近傍の高エネルギー側では内殻電子が励起されるために X 線の吸収が起こり、それに伴って、試料から蛍光 X 線が発生する。この蛍光 X 線はバックグラウンドを高くし、回折データの S/N が非常に悪くなる。金属ターゲットを用いた場合、使える波長が制限されるため、試料と分解能との兼ね合いによってはこのような状況が避けられない場合がある。たとえば、 $CuK\alpha$ 線は鉄の K 吸収端の高エネルギー側にあるため、Fe を含んだ試料を測定する場合、S/N が悪くなってしまう。放射光は波長選択性により、X 線の吸収と必要な分解能を考慮した最適な条件での測定を可能にする。

以上示した放射光のもつ数々の特徴は、精密な回折強度測定には大変有効なものばかりであり、MEM による電子密度分布の研究において必要不可欠なものであると言える。以下の節では本研究で用いる放射光の特徴を活かした粉末回折法について述べる。

3. 2 イメージングプレートを用いた放射光粉末回折実験

3. 2. 1 軽元素を主成分とする粉末試料の回折強度測定

Be や Mg などの軽金属では 1 原子のもつ電子数が少ないために、試料への X 線の進入深さが大きくなる。そのため、反射法ではかなりの試料の厚みが必要になり、信頼性の高い反射強度を得るのが大変困難になる。このような軽元素を主成分とする物質に対しては透過法による測定が有効である。

透過法では試料による X 線の吸収効果を考えなければならない。X 線の吸収は試料形状を正確に知ることができれば、原理的に正確な計算が可能である。通常の Debye-Scherrer 法では吸収の計算が容易にできるように円柱状の試料を用いる。粉末試料はガラスキャピラリーに充填するか、あるいは円柱状に試料を整形するなどの方法をとる。本研究では吸収補正からくるデータのあいまいさをできるだけ避けるために、吸収の影響が無視できるような条件を考える。

X 線の吸収効果は試料サイズと用いる X 線のエネルギーの関係によって決まる。吸収の影響を小さくするひとつの方法は高エネルギーの X 線を用いることである。しかし、エネルギーを高くすることは回折線の重なりを増加することになり、それほど高い角度分解能が得られない写真法の場合は解析が困難になる。また、吸収が小さいということは裏を返せば回折の効率が低いということであり、エネルギーの増大とともに回折強度は弱くなってしまふ。したがって、X 線のエネルギーを高くして吸収効果を軽減する方法はあまり融通が効かない方法であると言える。

もうひとつの方法は試料サイズを小さくすることである。同じエネルギーの X 線に対しては、試料サイズを小さくすることによって吸収係数の角度依存が測定角度範囲内で無視できるくらいにすることが可能である。例えば、平均粒径がおおよそ 2~3 μm の Be 粒子を内径 0.3mm のガラスキャピラリーに充填率 30%で充填した場合、X 線の波長 1.0 \AA に対する吸収補正值は回折角

が 0° と 180° ではわずか 0.01%の違いであり、積分強度の測定精度を 1%程度と考えればそれに比べて無視できるほど小さくなる。

本研究では吸収補正による積分強度のあいまいさをできるだけ避けるために、用いる試料の X 線エネルギーに対する吸収補正が無視できるような試料サイズに設定した。そして、X 線の吸収が小さい微量の試料からでも統計精度の高い強度測定がすることができる方法として、本研究では Be および Mg の粉末回折データの測定に、X 線源として放射光を用い、イメージングプレートを検出器とした Debye-Scherrer 法⁵⁾を用いた。

3. 2. 2 イメージングプレートを検出器とした Debye-Scherrer 法

イメージングプレート(IP; Imaging Plate)は光輝尽発光を利用した 2 次元放射線検出器である⁶⁾。IP は 5 桁にわたる広いダイナミックレンジを持ち、また入射 X 線量に対する応答の直線領域が広いことから、弱い X 線に対しても強度を敏感にとらえることが可能で X 線強度の定量測定に大変優れた検出器である。本研究ではこれらの IP の特徴を最大に活かして、放射光を線源とし IP を検出器とした Debye-Scherrer 法⁵⁾により粉末回折データ測定を行った。

この方法の最大の特徴は測定データの統計精度が非常に高いことである。統計精度の高いデータを得るためには測定時間を長くすれば良いわけであるが、放射光の共同利用実験の限られたビームタイムでは、測定時間はかなり限られたものになる。ステップスキャン法で 1 つの測定点に対してかけられる測定時間はスキャンのステップにもよるが、例えば、24 時間のビームタイムでは、 2θ が 150° までの範囲をステップ 0.01° で測定すると 1 ステップあたり 6 秒足らなくなる。放射光で 6 秒の測定時間は実験室に比べればかなりの強度になるが、回折強度が弱い場合にはもっと強度を稼ぐ必要がある場合がある。Debye-Scherrer 法は写真法であるので、すべての角度範囲におい

て同時に測定がされる。したがって、24時間のビームタイムがあれば、1ステップにつき24時間の測定をするのと同様な非常に統計精度の高いデータ測定ができる。そして、すべての回折線について同時に測定がなされるので入射X線の強度変動のモニタリングの問題がなく、例えば、不意のビームダンプなどによる測定の中断も問題にならない。

もうひとつは、測定時間が長くできるということに依っていることではあるが、この方法では測定に必要な試料の量が非常に少なくすむ。およそ数mgの試料があれば測定が可能であり、良質な試料が十分に得られないような場合には大変有効である。それに加えて、写真法であるのでデバイリングの強度分布が直接観察でき、一見して試料の粒度の様子も特徴である。

逆にこの手法の不利な点を上げるならば、角度分解能があまり良くないということである。角度分解能はカメラ半径を大きくすることで向上できるが、これは空気散乱によりバックグラウンドが高くなるなどの問題がある。回折線の半値幅はPhoton Factory BL-6A₂において測定されたものでおよそ0.1°であり、結晶アナライザや長尺ソーラースリットを用いた場合に比べるとかなり劣る。しかし、この不利な点を差し引いて考えてもMEMによる電子密度分布ではデータの統計精度の高さは魅力である。角度分解能の点で一つ触れておくと、一昨年より共同利用実験がスタートしたSpring-8は20~100keVの高エネルギーでの回折実験がひとつの目玉である。放射光の発散はX線のエネルギーが高くなるにつれて小さくなるので、角度分解能の向上と飛躍的な強度の向上が期待され、IPを用いたこの実験法の可能性は大きく広がると考えられる⁷⁾。

IPを用いた放射光粉末回折実験はPhoton Factoryのタンパク質構造解析ビームラインBL-6A₂において行った。図3.1に実験装置の模式図を示す。IPはサイズが40×20cmであり、1ピクセルの画素サイズが100ミクロンであ

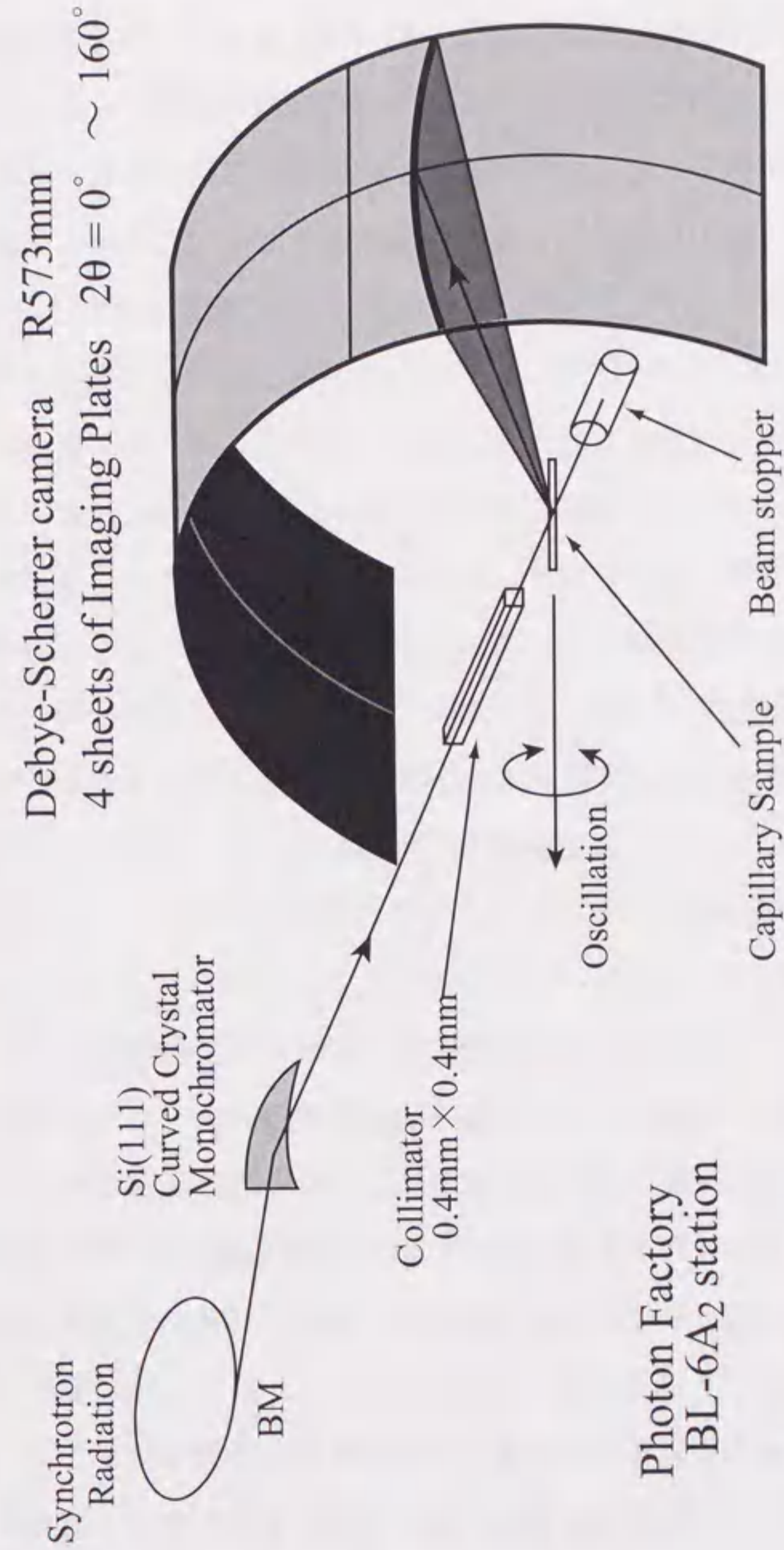


図3.1 Photon Factory BL-6A₂におけるイメージングプレートを用いた実験装置の概略図

る。角度分解能を上げるために、もともと BL-6A₂ に準備されているカメラより半径が大きくより大きな角度まで測定できるカメラを用いる必要がある。そこで、名古屋大学工学部応用物理学教室工作室で独自に作製したカメラ半径 573mm の大型デバイセラーカメラを Photon Factory に持ちこみ、BL-6A₂ の装置に取り付けて測定を行った。このカメラ半径では IP 上で 1mm が 2θ の 0.01° の相当する。4 枚の IP を並べて 2θ で 160° の角度範囲を測定可能である。IP をカメラにセットする際には IP のつなぎ目に回折線があたらないように位置を考慮した。空気散乱をできるだけ抑えるためにカメラ内は He ガスを流して測定を行う。粉末試料は内径 0.3mm の SiO₂ ガラスキャピラリーに充填し、デバイリングができるだけ均一になるように測定中はおよそ 180°/分で振動させた。入射 X 線は偏向電磁石 (Bending Magnet) からの放射光を Si 111 湾曲モノクロメータにより単色化し、0.4×0.4mm² のコリメーターをとおして試料を完全に覆うように照射した。また、特に低角度でのバックグラウンドを軽減するために試料直後に鉛で裏打ちした円筒形のダイレクトビームストッパーを取り付けた。

3. 3 多連装アームを備えた粉末回折計による放射光粉末回折実験

3. 3. 1 結晶アナライザーを用いた高分解能粉末回折法

本研究で扱う MgNi₂ は c 軸の格子定数が 16Å 近くにも及ぶ大きなユニットセルをもつ物質である。このような物質の粉末回折では回折線の間隔が詰まり高角度での回折線の重なりは大変深刻になる。例えば、MgNi₂ の場合、波長 0.95Å では 2θ が 130° までの範囲に回折線がおおよそ 500 本も現れる。これでは、通常の実験室系では解析に十分な質のデータは到底測定できない。そのため、回折プロファイルから個々の回折線の情報を得るために、より高分解能の粉末回折実験が必要である。

角度分解能向上のひとつの有力な方法として結晶アナライザーを用いる方

法がある。この方法は試料からの回折ビームをアナライザー結晶で回折させた後カウンターで計数する。通常、アナライザー結晶には Si や Ge などの完全性の高い単結晶が用いられる。したがって、アナライザー結晶の厳しい回折条件を満たすごく限られたビームだけをカウンターでとらえるために非常に幅の狭い回折プロファイルが得られる。しかし、逆にアナライザー結晶の回折条件が厳しいため回折強度は著しく減少してしまうという不利な点がある。

良く知られたもうひとつの方法は、長尺ソーラースリットを用いる方法である。長尺ソーラースリットは金属製の薄いブレードをわずか 0.1~0.2mm の間隔をおいて平行に積み重ねて作ったもので、ブレードの間隔によって決まる開口角以内の角度を持つビームだけを通過させることができる。したがって、開口角に相当する角度分解能が得られ、かつ回折強度のロスが少ないという利点がある。しかし、この分解能はブレードの平坦性と平行性を出す技術が大変難しい。Takata らが作製した長さ 300mm、スリット幅 0.2mm の長尺ソーラースリットは PF で使用実績があり⁸⁾、その角度分解能は 0.07 度程度である。角度分解能ではアナライザーには到底かなわないが、2~3 桁大きな強度が得られることは大変魅力的である。

本研究では、Laves 相金属間化合物の粉末回折データの測定において、より角度分解能の高い測定が可能な結晶アナライザーを用いる方法をとった。そして、高い角度分解能を得ると同時にできるだけ統計精度の高いデータを得るためには、放射光の利用がぜひとも必要である。

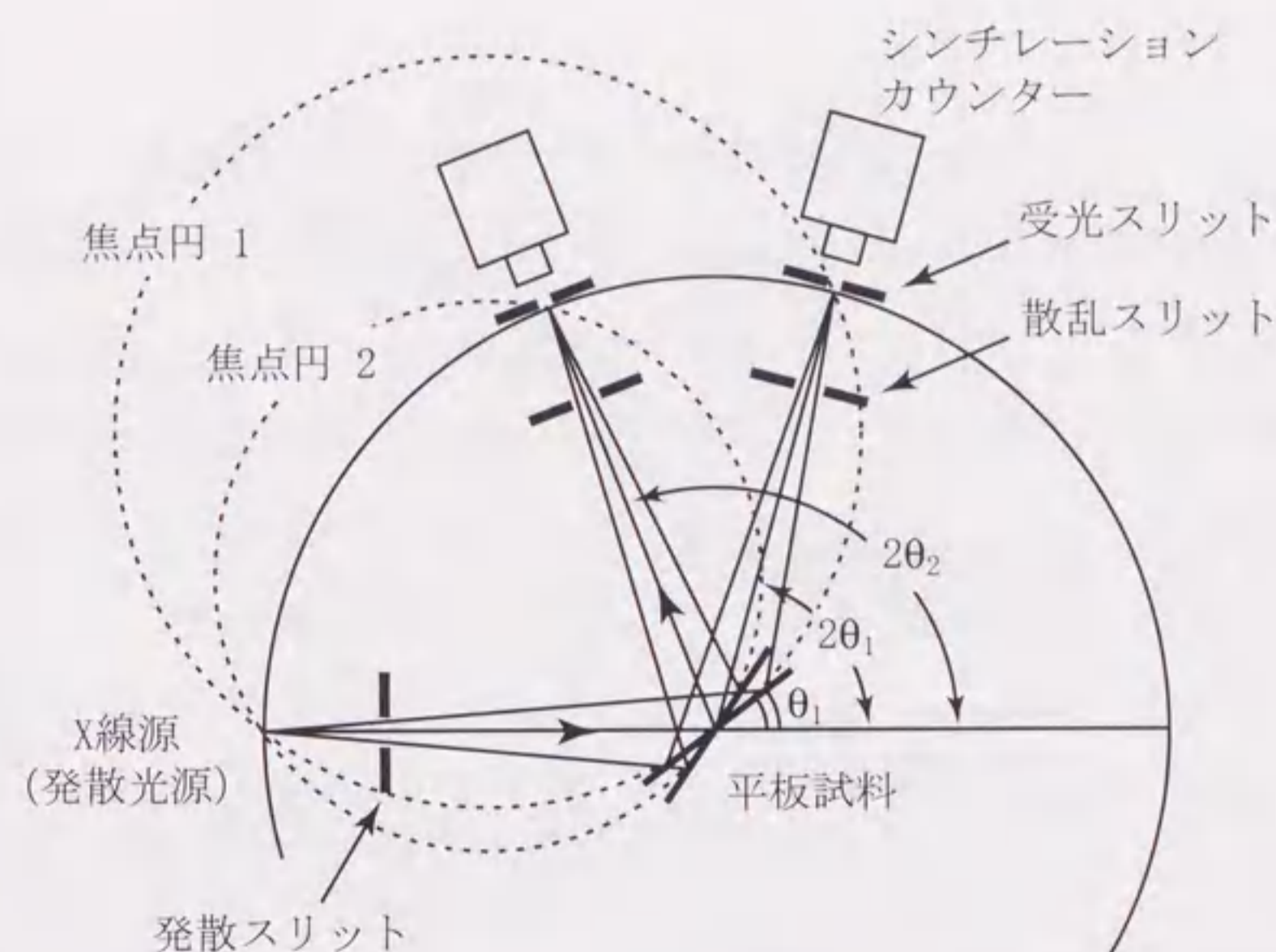
3. 3. 2 平行ビーム光学系による非対称回折法

実験室系の発散ビームを用いた実験では、通常、集中法幾何学に基づいた光学系で測定が行われる。この光学系では X 線源からの発散ビームが試料で回折して再びフォーカスする位置にカウンターを置いて計数する (図 3.2(a))。

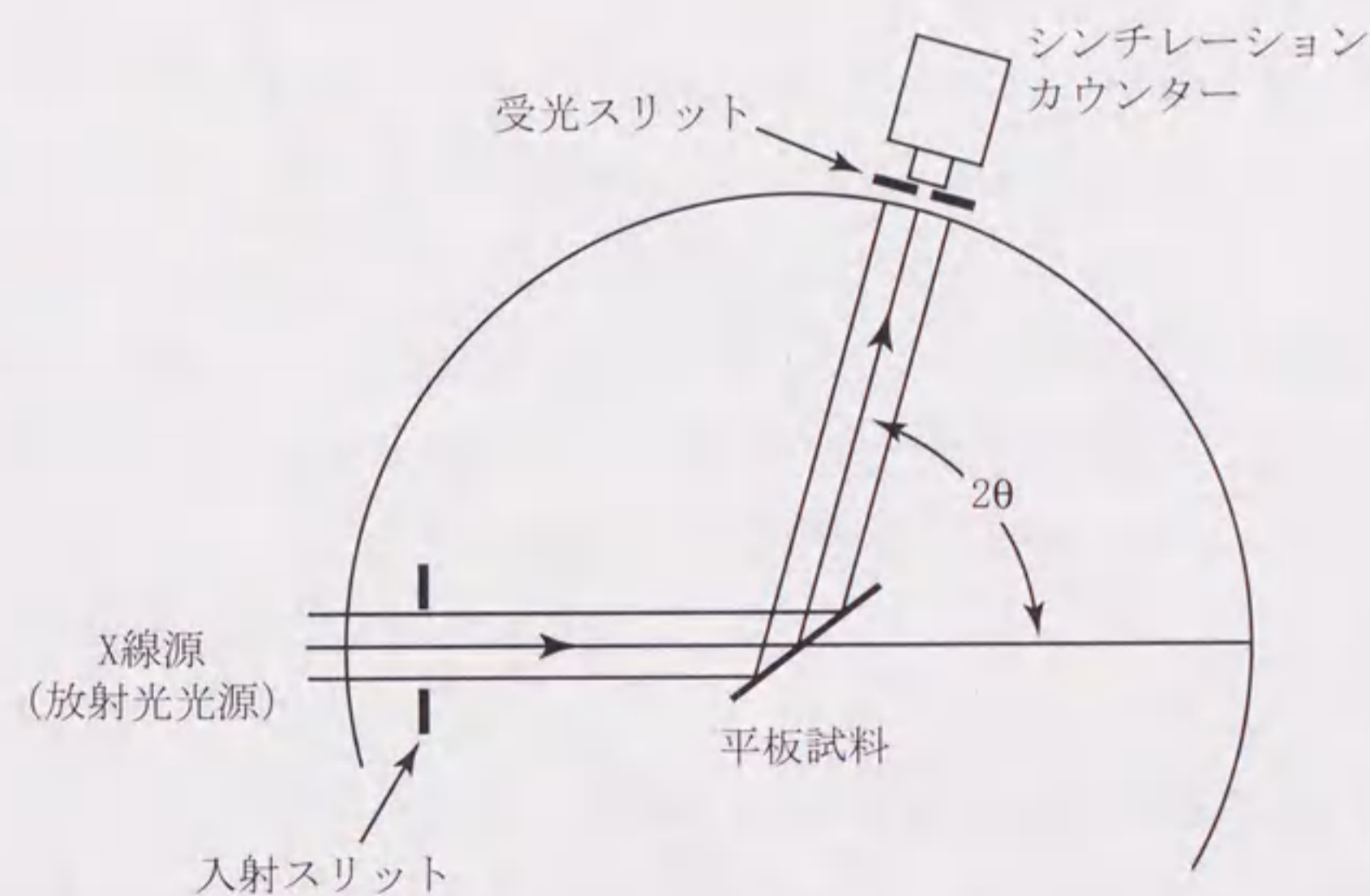
このようなフォーカスの条件は円周角の定理より、入射 X 線に対する試料面の角度 θ に対してカウンターの角度を 2θ の関係になるようにスキャンすることで実現される。したがって、発散ビーム系で θ - 2θ の条件が満たされない場合は、回折ビームはフォーカスしないので回折線が広がり、回折プロファイルが崩れてしまう。しかし、放射光の平行性の高いビームではフォーカスの問題を考えなくて良い (図 3.2(b)) ので θ - 2θ の条件に束縛されることはなく、非対称回折による測定が可能である。また、X 線源と試料、カウンターの距離も自由に変えることが可能である。

平行ビーム光学系でアナライザ結晶を用いた測定法は、入射ビームの強度分布に依存しない対称性の高いプロファイルが得られるという特徴を持っている。放射光は平行ビームであると言ってもわずかな発散を持っている。そして、強度向上のためにわずかに発散したビームを X 線ミラーを用いて集光する。BL-4B₂ の場合、半円筒形の X 線ミラーが使用されているが、このようなミラーの形状は矩形ではない湾曲したビーム形状を与える。受光スリットを用いた場合は、回折プロファイルはこの強度分布を反映した非常に非対称性の高いものになってしまう。しかし、アナライザ結晶を用いたときは事情が異なる。アナライザ結晶で回折された全てのビームは常に同時にカウンターで計数されるので、入射ビームに強度分布があってもそれに依存しない対称性の高い回折プロファイルが得られる (図 3.3)。さらにこれは非対称回折の場合でも同様である。図 3.4 に示すように対称回折の場合も非対称回折の場合もアナライザ結晶の回折条件が満たされるのは同時である。したがって、非対称回折においても対称回折と同様な対称性の高いプロファイルが得られる。

以上のことから、平行ビーム光学系では非対称回折で、しかも対称性の高い回折プロファイルを得ることができる。このことは従来のシングルアームによる θ - 2θ スキャンとは異なった新しい高分解能粉末回折法を可能にする。



(a) 集中法



(b) 平行ビーム法

図3.2 集中法と平行ビーム法における光学系

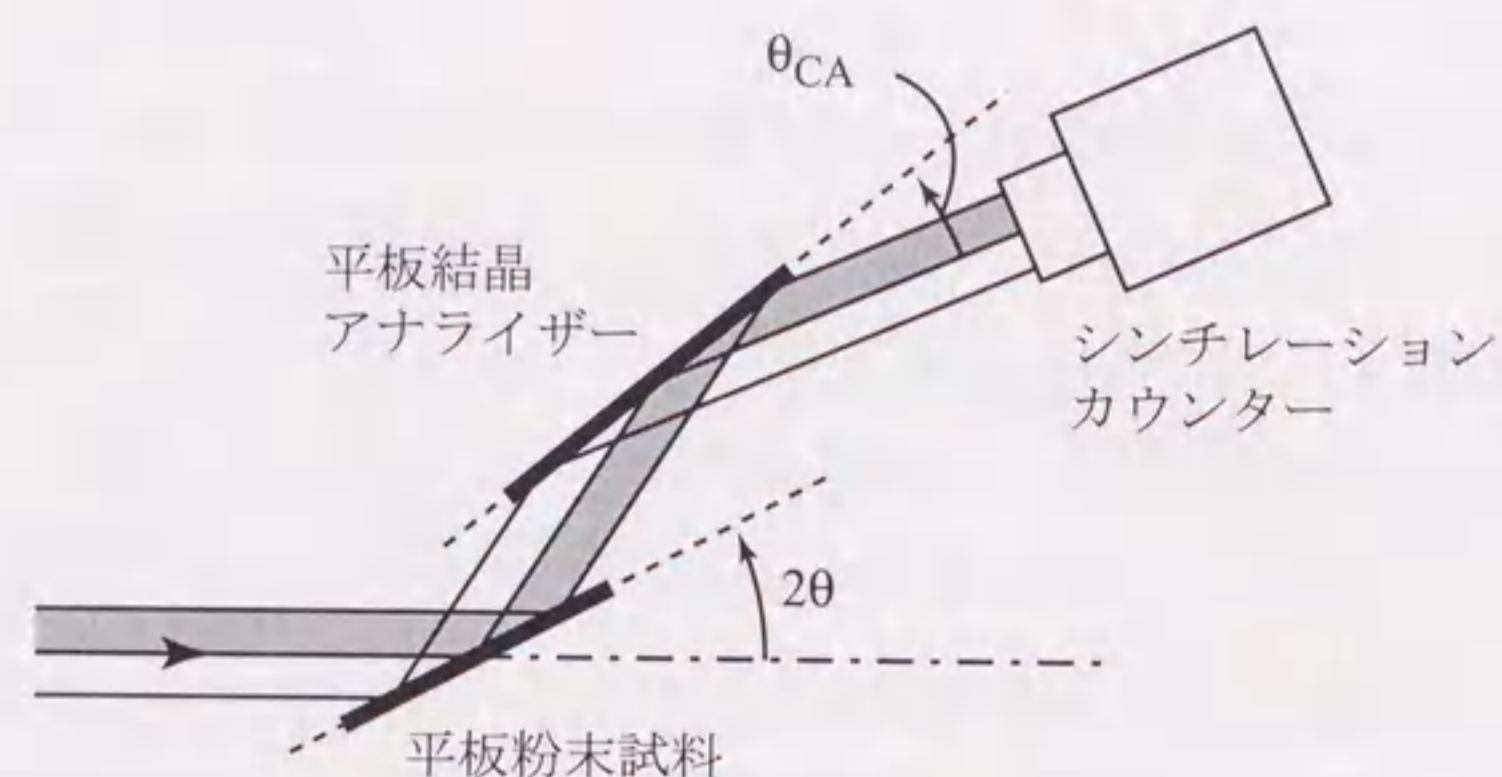


図3.3 平板結晶アナライザを用いたスキャン図はビーム強度に分布がある場合を表している、色の濃い部分はビーム強度が強い

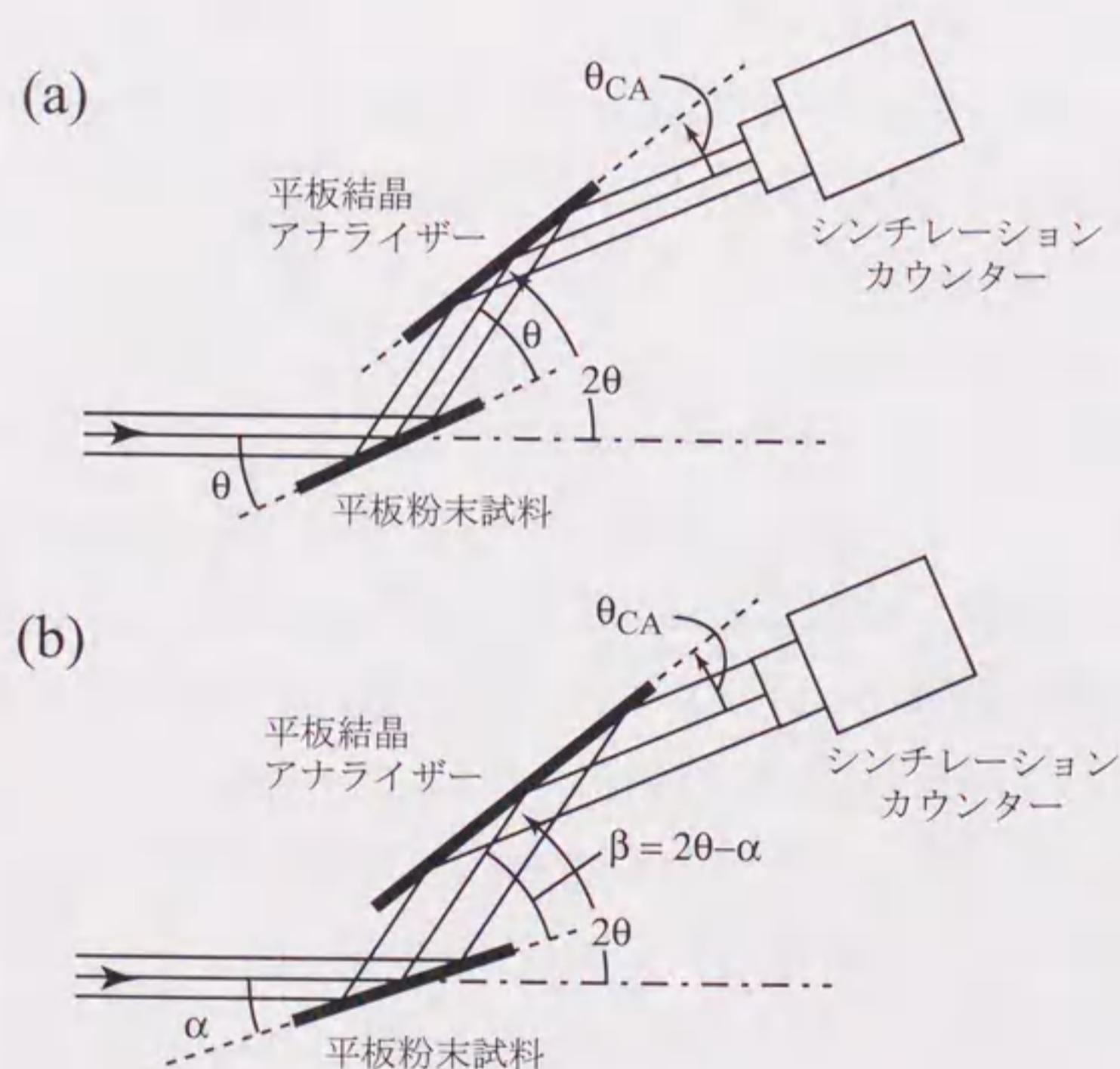


図3.4 (a)対称 θ - 2θ スキャン および (b)入射角固定非対称 2θ スキャン

3. 3. 3 多連装アームを備えた高分解能粉末回折計

結晶アナライザを用いた測定では、半値幅が非常に小さな回折プロファイルが得られる。しかし、半値幅が減少すると一つのプロファイルを構成する測定点の数が少なくなるため、ステップスキャンのステップを細かくとらなければならない。そして、測定点の増加によって膨大な測定時間が必要となる。一つのプロファイルを構成する測定点の数は少なくとも10点程度必要である。したがって、例えば半値幅が 0.1° であれば、ステップは少なくとも 0.004° 程度に小さくしなければならぬので、 2θ で 150° までの測定をするには1ステップ1秒の測定でも10時間以上必要である。1ステップ10~20秒の測定ともなれば、これは通常のカウンター法では現実的な時間ではない。

アナライザ結晶を用いた平行ビーム光学系が非常に対称性の高いプロファイルを作ることができ、それが非対称回折の場合でも可能であるということは、試料を固定した状態でアームをどの角度に置いて良いことを表す。このような平行ビームならではの特徴を活かすことによって、複数のアームを用いて同時にデータを測定することを可能になる。これは高分解能化による測定時間増加の問題を解決することが可能であり、このような観点からToraya⁹⁾らは、多連装計数系を備えた高分解能粉末回折計（以下、多連装粉末回折計と呼ぶ）を制作した。

図3.5に、Photon Factory BL-4B₂ステーションの光学系と多連装粉末回折計の模式図を示す。この装置は6本のカウンタアームを持ち、これらが同時に試料からの回折ビームを計数することにより、短時間でホールパターンを測定することができる。

BL-4Bの偏向電磁石から発生した放射光は、Si(111)面2結晶モノクロメータで単色化した後、半円筒形X線ミラーにより集光される。さらにビーム

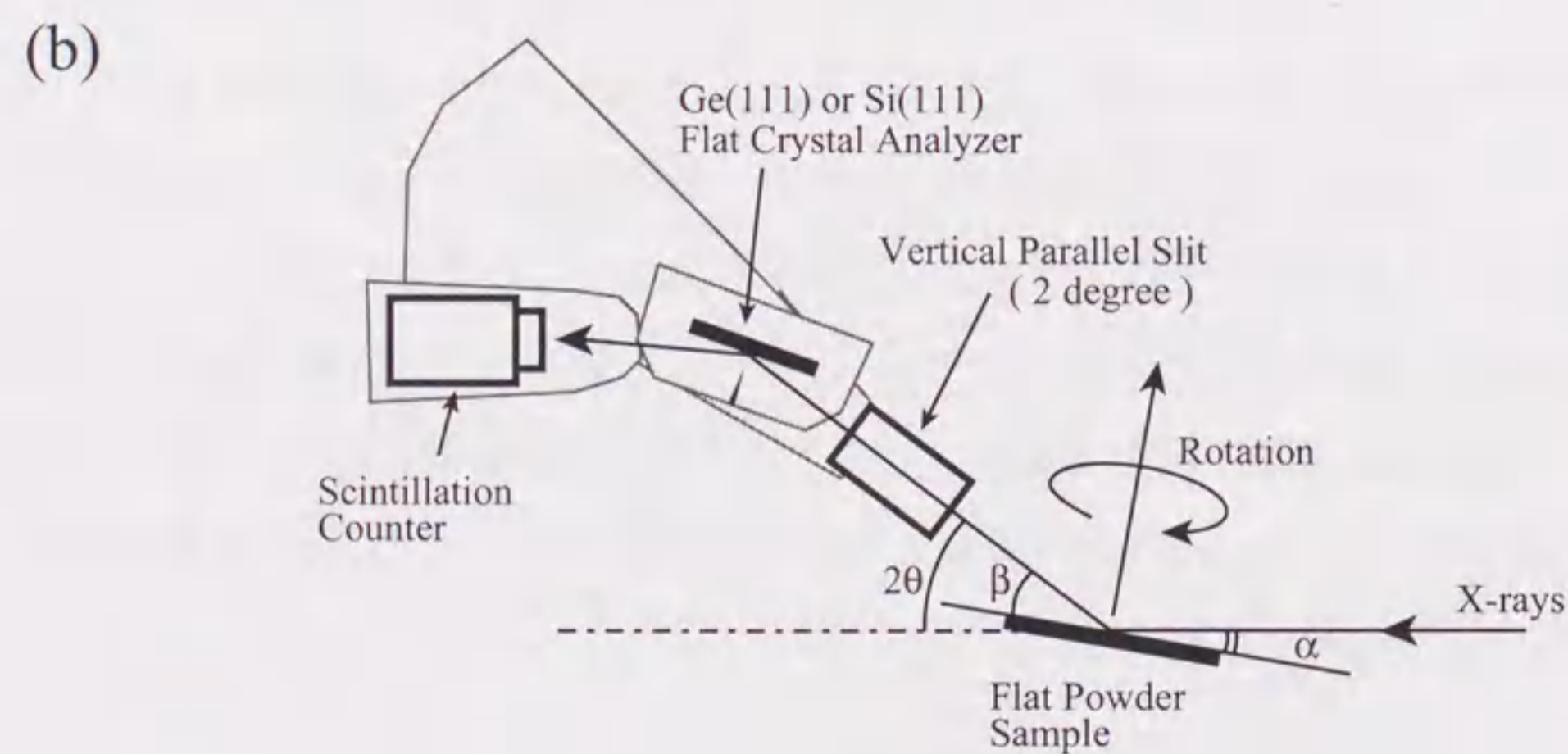
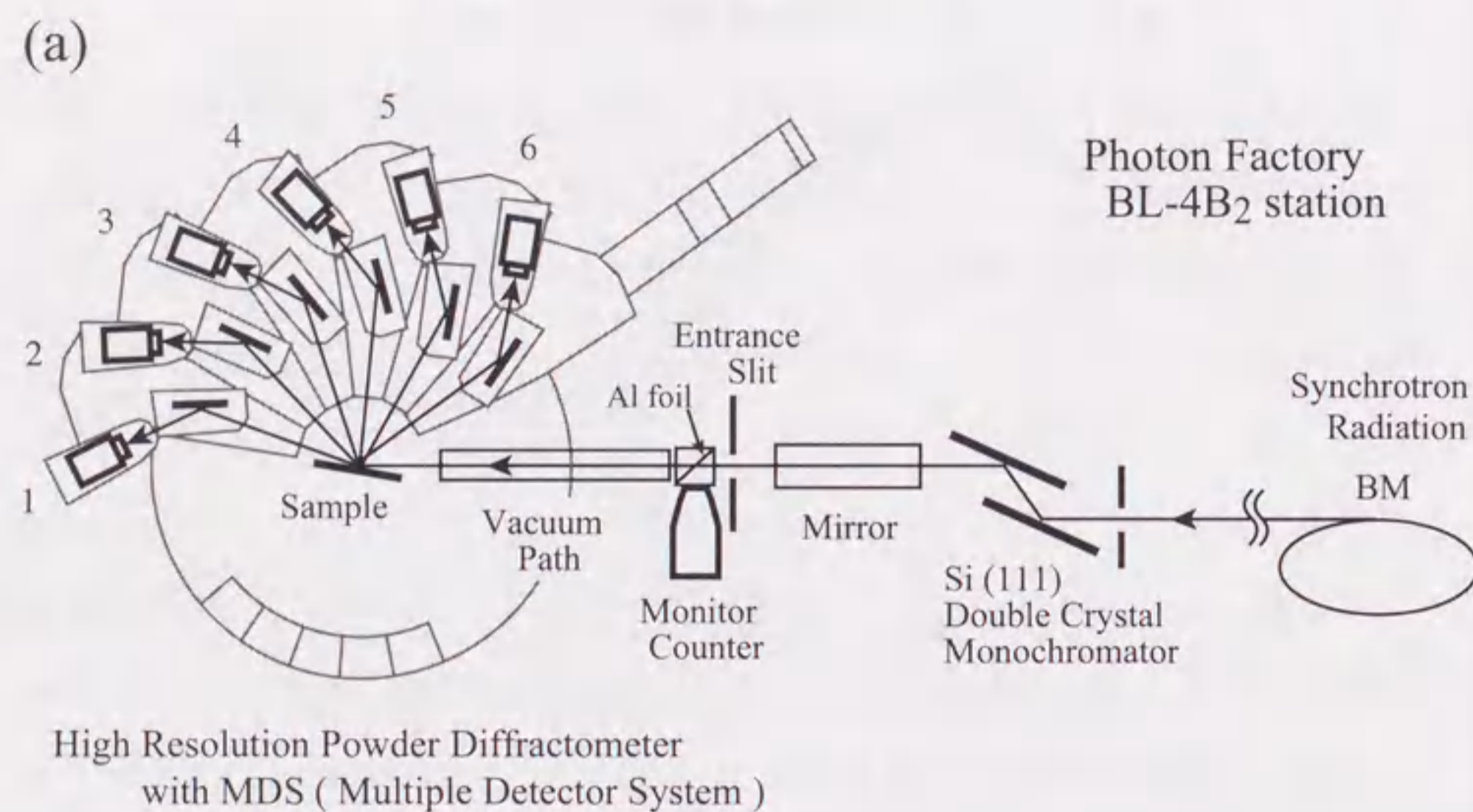


図3.5 Photon Factory BL-4B₂ステーションの実験装置の概略図
 (a) 多連装アームを備えた高分解能粉末回折計と光学系
 (b) カウンターアーム部分の拡大図

は実験ハッチ内でスリットにより実際に測定に使われるサイズに切り出される。入射X線強度をモニタリングするために、ビームパス上に置いたアルミニウム箔からの散乱ビームをシンチレーションカウンターで測定し、これをモニター強度とする。モニターカウンターに入射するX線の強度は非常に強いのでカウンターの前にはスリットを挿入して減衰してある。空気散乱をできるだけ抑えるためにモニターと試料の間にはカプトンで封止した真空パスを置いた。

6つのカウンターアームは25°ずつ間隔をおいて円形の2θベースに取り付けられていて、一体となって動く。各々のカウンターアームの拡大図を図3.5(b)に示してある。試料から回折されたビームは、回折面に垂直方向の発散を抑えるために平行スリット(開口角2°)をとおした後、結晶アナライザーで回折させシンチレーションカウンターで計数する。アナライザー結晶には、用いるX線の波長と角度分解能、回折強度を考慮してSi 111 または Ge 111 平板結晶が使用できるようになっている。また、アナライザー結晶の回折におけるバックグラウンドをできるだけ抑えるためにアナライザー結晶の横にはエッジを立ててある。平板試料はデバイリングの強度をできるだけ均一にするために試料面内で回転できる機構になっている。

測定は、入射角固定の非対称2θスキャンにより行う。試料は入射ビームに対して角度αに固定され、2θスキャンにより6本のカウンターで同時に回折強度を測定する。各カウンターの間隔は25°なので25°の範囲のスキャンを行えば、150°の角度範囲を測定することができる。この装置を使って、シングルアームのθ-2θスキャンと同じステップで測定すれば、同じ時間で6倍のカウント数が得られることになる。入射ビームのサイズおよび入射角αは、ビームが試料から溢れないように、かつ回折ビームがアナライザー結晶から溢れないように設定する。

3.3.4 多連装アームのデータの接続

図 3.6 は各カウンターによって測定される角度範囲を示している。各カウンターは 25° 間隔に取り付けられているので、 25° のスキャンを行えば、全回折パターンを測定可能である。しかしながら、隣り合うカウンターのデータを接続するためには、オーバーラップして測定する領域をつくる必要がある。そして、データ接続における曖昧さをできるだけ小さくするために隣り合うアームが同一の回折線を測定するような角度範囲の設定にする。図 3.7 に多連装回折計により測定された MgCu_2 の粉末回折データを示す。各カウンターアームのオーバーラップした角度範囲がわかるように、y 軸の強度をずらして描いてある。

各アームで測定したデータは、シンチレーションカウンターの計数効率の違いや放射光の入射 X 線強度の減衰などにより強度や角度位置がずれてしまう。図 3.8(a) は多連装粉末回折計で測定した MgZn_2 のデータの、第 1 アームおよび第 2 アームのオーバーラップさせて測定した角度範囲のデータを重ねて描いてある。それぞれのデータは入射 X 線強度について規格化してある。しかしながら、図のように回折線の強度が異なっている。ピーク位置のずれはこの図ではわからない程度の小さなものである。これらのデータは同一の回折線を測定したものであるから重ならなければならない。図 3.9 にはオーバーラップした回折線の模式図を示してある。ここでは、(i-1) 番目のデータに対して図に示す 3 つのパラメータを用いてこれらのデータが重なるようにする。 S_i はスケール因子、 ΔB_i はバックグラウンドの高さ、 $\Delta 2\theta_i$ はピーク位置のずれを表している。これらのパラメータは最小二乗法によりプロファイルをフィッティングすることにより求めることができるが、強度の低いレベルでの微妙な接続のミスを防ぐために、今回は直接グラフを観察しながら、試行錯誤により各パラメータを決めた。その結果、図 3.8(b) に示すように 2 つのデータを重ねることができた。これらの 2 つのアームのデータは、重な

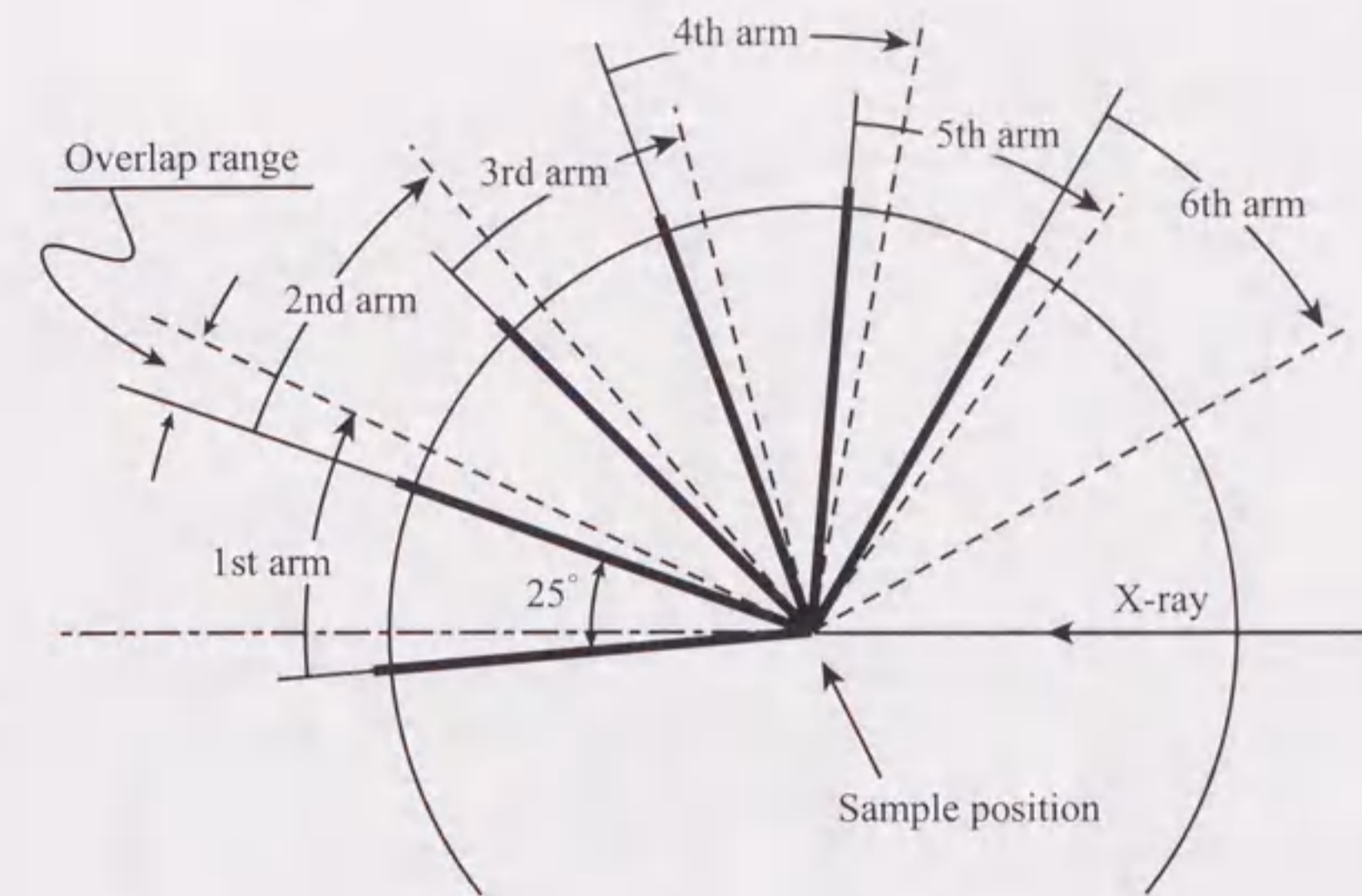


図3.6 多連装粉末回折計の各カウンターアームの測定範囲

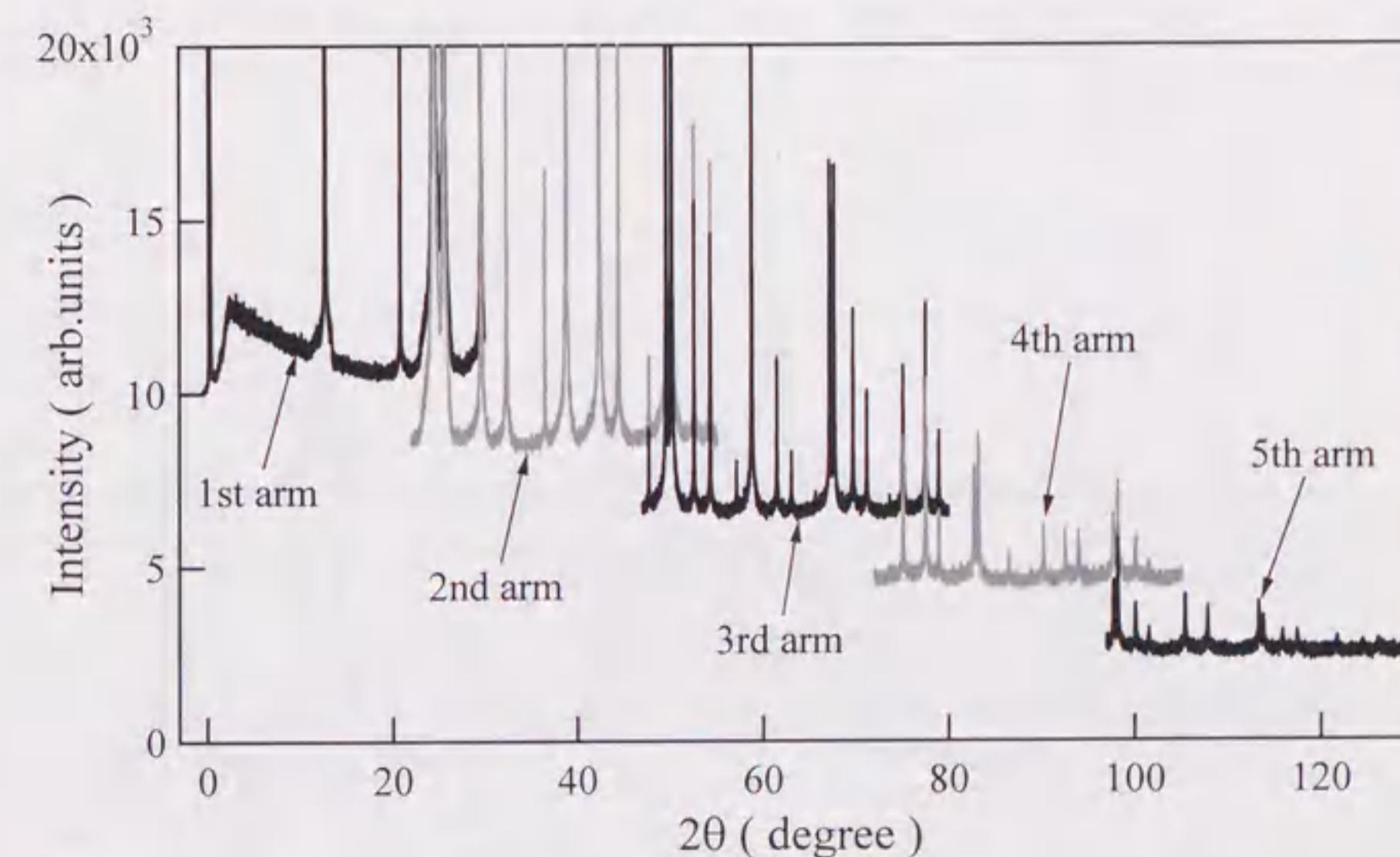
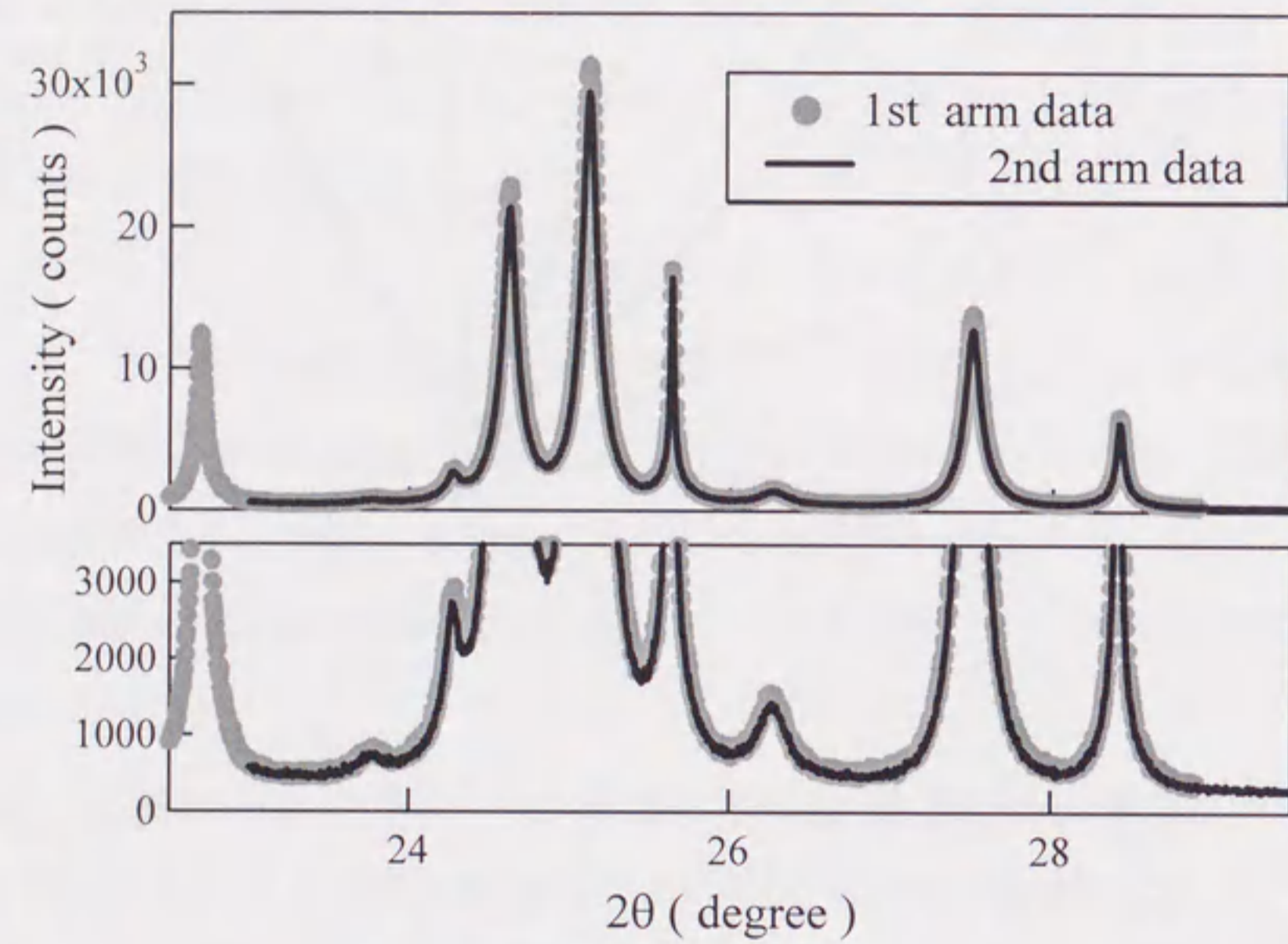


図3.7 多連装粉末回折計により測定された粉末回折データ各カウンターアームのオーバーラップした角度範囲がわかるようにy軸はずらして描いてある

(a) Raw data



(b) Calibrated data

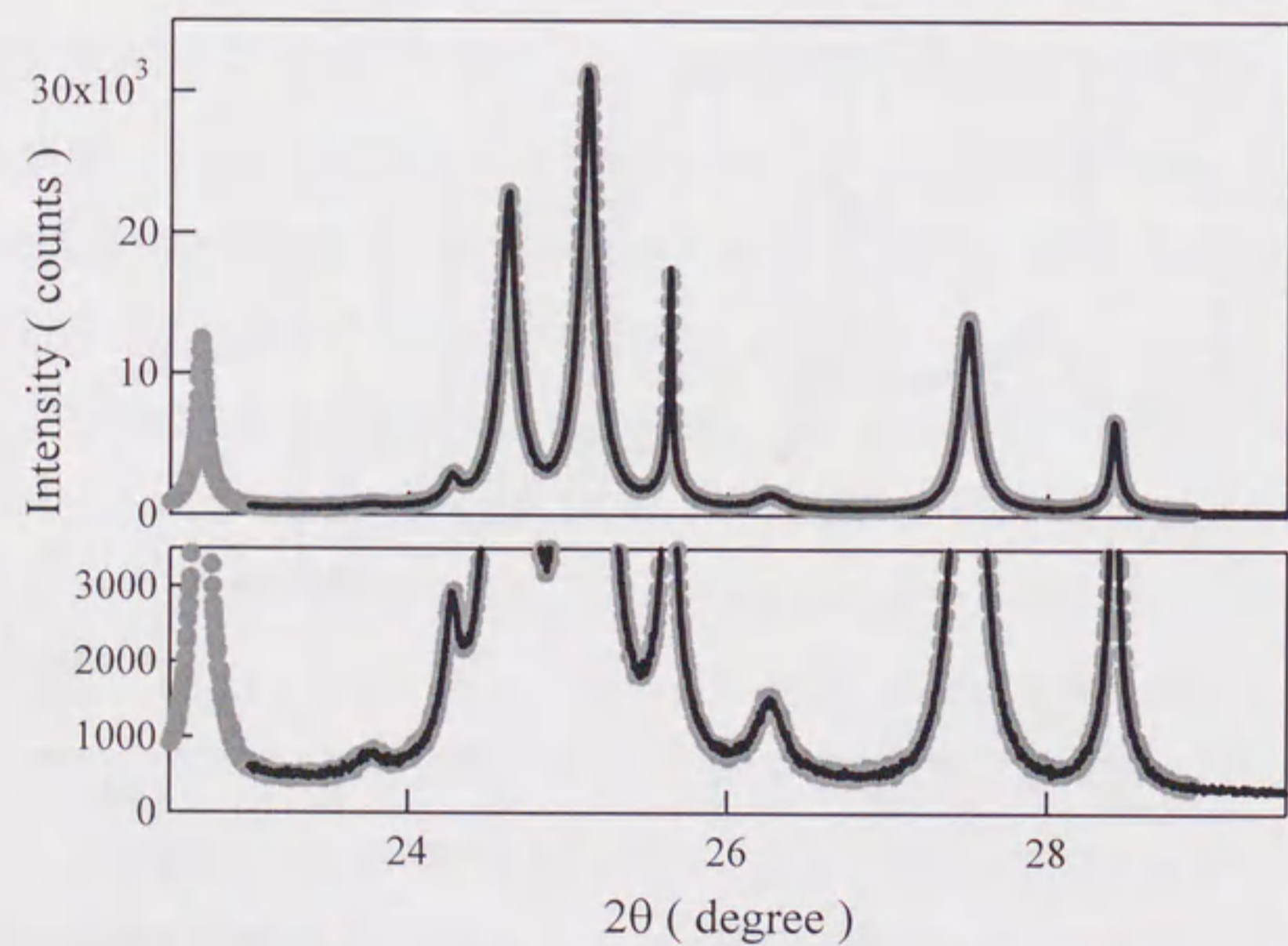


図3.8 多連装粉末回折計の各カウンターアームのデータ接続 (a) 生データ (b) 補正されたデータ

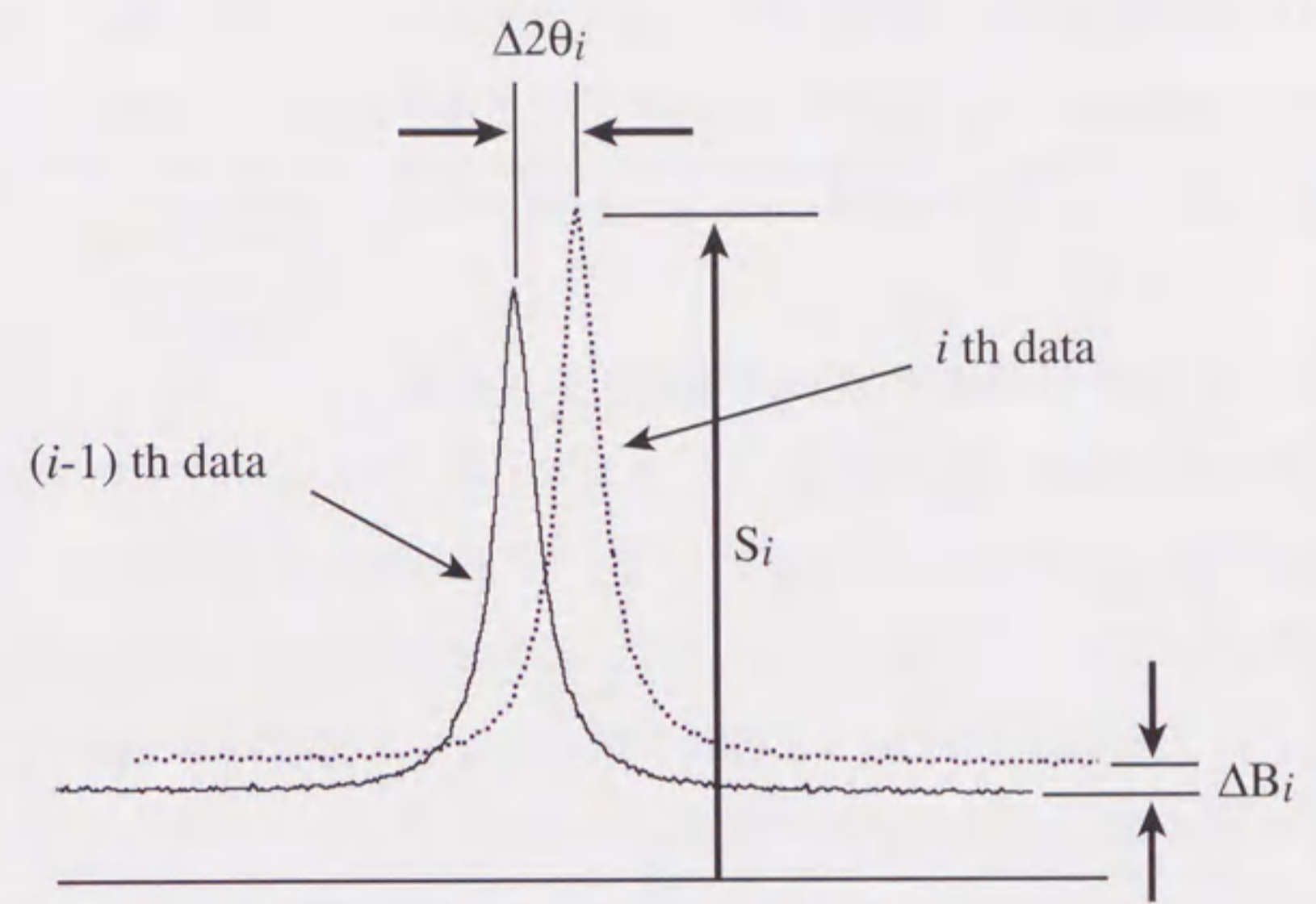


図3.9 データ接続のフィッティングに用いるパラメータ

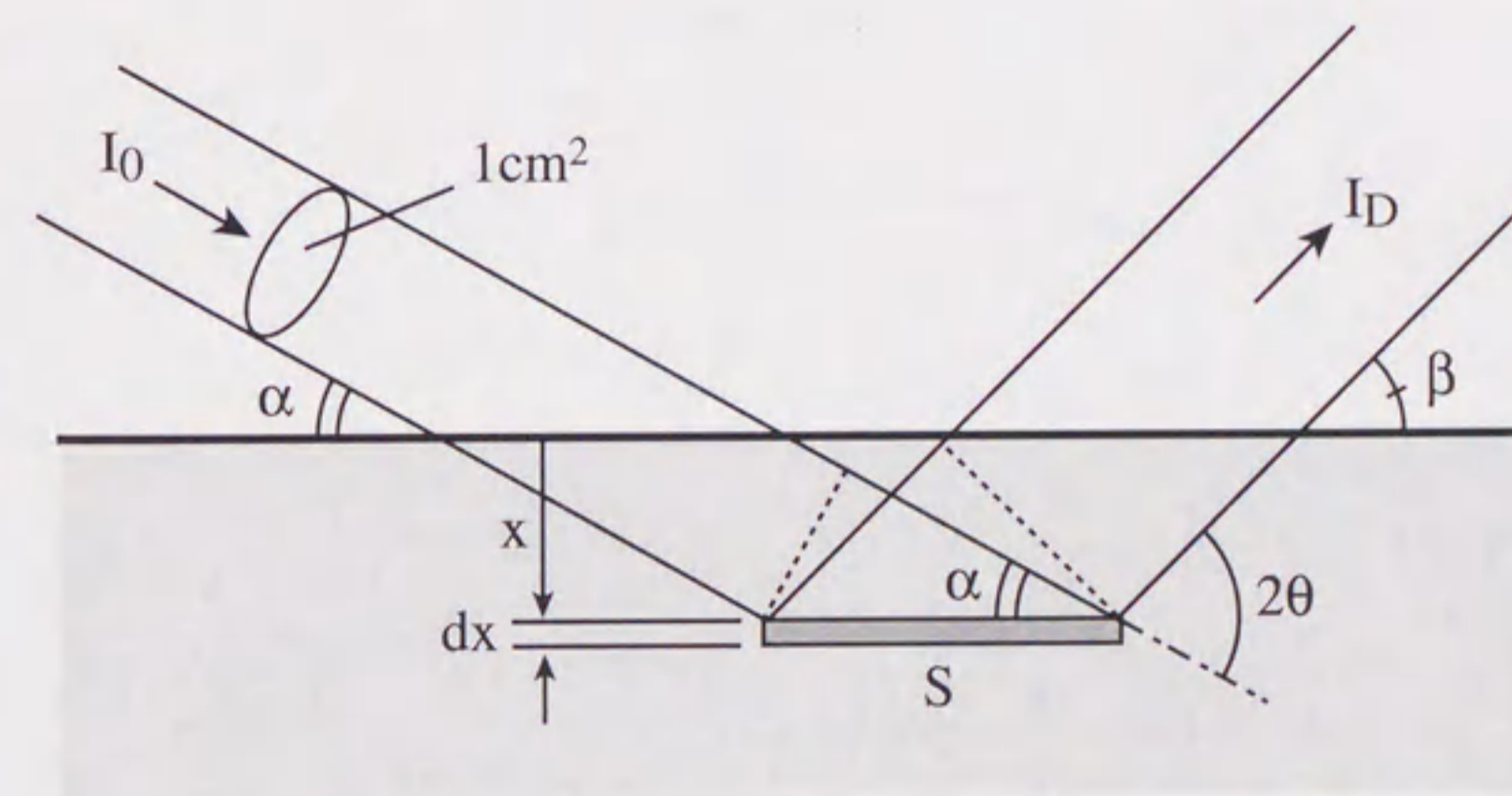


図3.10 平板試料による回折

った角度範囲で高角度側のデータを採用することにより、ひとつの回折パターンに接続される。第1アームのデータを基準として、このような作業を第2, 第3アームと順に行い、一つの全回折パターンを得た。

3. 3. 5 非対称回折に対する回折強度補正

非対称回折により測定したデータでは、高角度になるにつれて回折強度が対称回折の場合に比べて増加していく。これは回折角の増加に伴ってX線の吸収が小さくなるためである。逆に、低角度においては回折強度が小さくなる。このような回折角に対する回折強度の変化は試料内でのX線のパスを計算することで幾何学的に計算できる。

図3.10に示すように入射X線強度 I_0 に対し、深さ x のところにある微小体積 Sdx の領域からの回折強度 I_D を考える。入射角, 回折角を α, β とすれば, X線が通過する試料内のパスは $(1/\sin\alpha + 1/\sin\beta)x$ と書けるので, 微小領域 dv からの回折強度 dI_D は,

$$\begin{aligned} dI_D &= I_0 \exp\left\{-\mu\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\beta}\right)x\right\} Sdx \\ &= \frac{I_0}{\sin\alpha} \exp\{-\mu'x\} dx \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\text{ここで, } \mu' = \mu\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\beta}\right)$$

したがって,

$$I_D^{AS} = \int_0^\infty dI_D = \left[-\frac{1}{\mu'} \exp(-\mu'x) \right]_0^\infty = \frac{I_0}{\mu\left(1 + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\right)} \quad (3.2)$$

対称回折の場合は, $\alpha = \beta$ であるので, 回折強度 I_D^S は

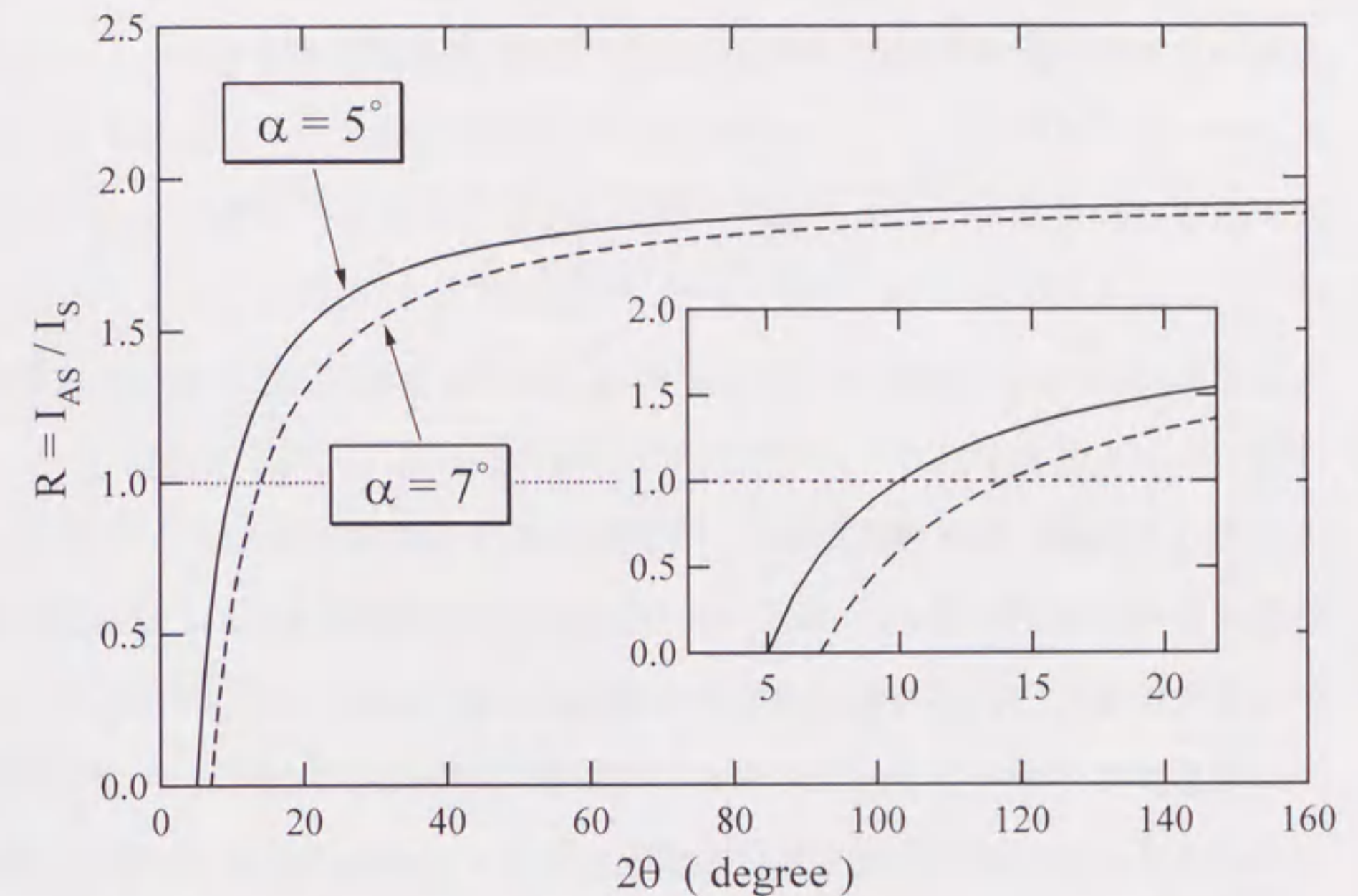


図3.11 入射角固定非対称2θスキャンによる回折強度の変化
図は入射角 α が 5° と 7° の場合を示してある

$$I_D^s = \frac{I_0}{2\mu} \quad (3.3)$$

となり、対称回折の強度に対する非対称回折強度の割合 R は

$$R = \frac{I_D^{AS}}{I_D^A} = \frac{2}{1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}} = \frac{2}{1 + \frac{\sin \alpha}{\sin(2\theta - \alpha)}} \quad (3.4)$$

と書ける。(3.4)式の R を 2θ に対してプロットすると図 3.11 のようになる。グラフには入射角 α が、 7° の場合と 5° の場合が示してある。 R の値は 2θ が入射角近くの値から急激に増加し、入射角 α の 2 倍のところでちょうど 1 となる。このとき対称反射の条件、すなわち $\theta = 2\theta$ の関係が成り立つ。入射角 α が小さくなるにつれて補正値は大きくなる。入射角は小さい方が試料内のパスの長さが長くなるので試料の厚さの点で有利である。しかし、グラフからわかるように R は角度の減少に伴い急激に小さくなるため、入射角の増加は低角度でバックグラウンドの立ち上がりを大きくすることになる。また、入射角が小さすぎると入射 X 線が試料からあふれてしまう。したがって、入射角は試料の厚さが許す範囲内でできるだけ大きくした方が良く考えられる。

各アームのデータを接続して得られた回折パターンに、入射角に対する非対称回折の強度補正因子 R を用いて強度補正をする。この結果得られた回折データは通常対称回折による θ - 2θ スキャンで測定したものと同一扱いで解析ができる。

3.4 実験室系における粉末 X 線回折実験

本研究において Zn および Cu の粉末回折データは実験室系において通常のステップスキャン法により測定した。

図 3.12 に Zn の粉末回折データ測定に用いた実験装置の概略図を示す。この装置はリガク電機製の回転対陰極型 X 線発生装置 RU-300 に 2 軸のディフ

ラクトメータを組み合わせた装置である。発生装置の出力は 55kV-240mA である。入射 X 線として発生装置からの CuK α 線をグラファイト 002 面平板結晶のモノクロメータで単色化した X 線を用いた。集中光学系の条件になるようにモノクロメータと回折計の距離が決めてあり、ディフラクトメータ半径は 260mm である。空気散乱をできるだけ抑えるために、試料横に鉛箔を貼ったアルミニウム製のバッフルを取り付け、また、ビームパスをなるべく試料に近づけるようにした。発散スリットは $1/2^\circ$ 、受光スリットは 0.1mm とした。

図 3.13 に Cu の粉末回折データ測定に用いた実験装置の概略図を示す。実験は名古屋大学超強力 X 線実験施設において行った。この装置は回転対陰極型 X 線発生装置 RU-1500 に 4 軸回折計 AFC-5 (いずれもリガク電機製) を組み合わせた装置である。発生装置の出力は 47.5kV-1000mA とした。ターゲットは Mo であり、グラファイト 002 面平板結晶モノクロメータで単色化された MoK α 線を $1 \times 2\text{mm}^2$ のコリメータで絞って試料に入射する。空気散乱をできるだけ抑えるために、鉛箔を貼ったアルミニウム製のバッフルを試料横に取り付けた。受光スリットは 1mm とした。

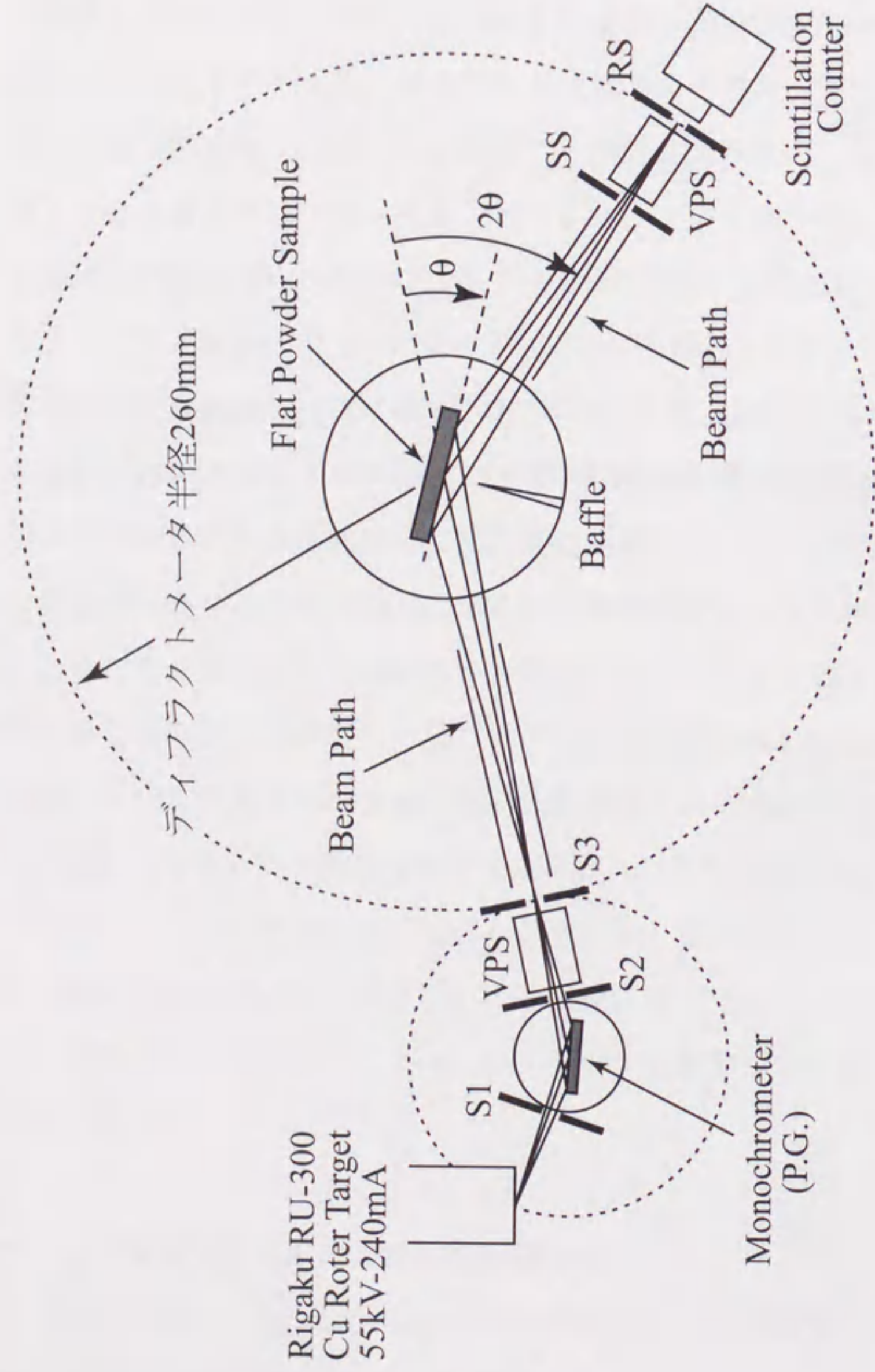


図3.12 回転対陰極型発生装置RU-300によるX線回折装置の概略図

S1: 2mm S2: 2mm S3: 1.5mm SS: 0.8mm RS: 0.2mm

名古屋大学
超強力X線実験施設

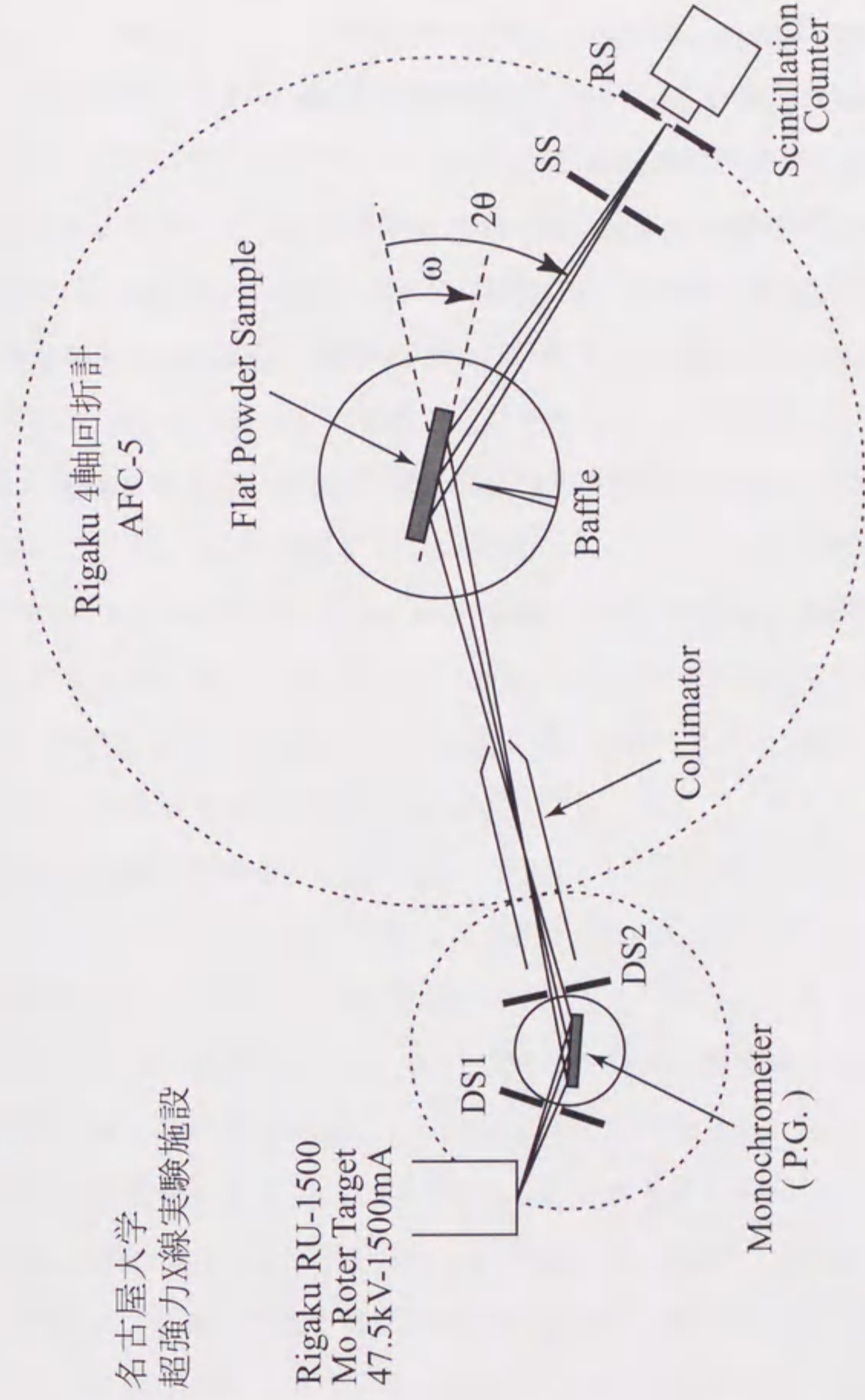


図3.13 回転対陰極型発生装置RU-1500によるX線回折装置の概略図

DS1: $2 \times 2\text{mm}^2$ DS2: $2 \times 2\text{mm}^2$ Collimator: $1 \times 2\text{mm}^2$

SS: $2 \times 8\text{mm}^2$ RS: $1 \times 8\text{mm}^2$

参考文献

- 1) M.Takata and M.Sakata, *Acta Cryst.*, **A52** (1996) 287-290
- 2) P.J.Becker and P.Coppens, *Acta Cryst.*, **A30** (1974) 129-147
- 3) P.J.Becker and P.Coppens, *Acta Cryst.*, **A30** (1974) 148-153
- 4) 大隈一政, 日本結晶学会誌, **39** (1997) 78-82
- 5) K.Honda, M.Goto and M.Kurahashi, *Chem.Lett.*, (1990) 13-16
- 6) 神谷伸夫, 雨宮慶幸, 宮原諄二, 日本結晶学会誌, **28** (1986) 350-356
- 7) M.Takata, T.Masuda, E.Nishibori, N.Machida and M.Sakata, *Spring-8 Annual Report* (1997) 268
- 8) S.Yamamura, M.Takata, M.Sakata and Y.Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67** (1998) 4124-4127
- 9) H.Toraya, H.Hibino and K.Ohsumi, *J. Synchrotron rad.*, **3** (1996) 75-83

第4章 単体金属の電子密度分布

4.1 緒言

単体金属には FCC 構造, HCP 構造あるいは BCC 構造を持つものが非常に多いことには前に触れたが, これらはいずれも充填率の高い構造である。FCC 構造は最密充填構造で充填率は 74% である。HCP 構造は理想的な最密充填構造では充填率 74% である。BCC 構造は充填率 68% である。剛体球モデルを適用するならば, 単一種類の原子からなる充填構造では格子定数の比はある理想的な値になる。HCP 構造では格子定数比 c/a の値は $\sqrt{8/3} \sim 1.6330$ となる (図 4.1)。FCC 構造は理想的な最密充填構造であり, ユニットセルを六方晶的にとれば c/a は理想値 1.6330 となる。しかし, HCP 構造をもつ単体金属では表 4.1 に示すように c/a 値は金属によって様々な値を持つことが知られている。例えば, c/a 値が小さな金属として Be, 比較的理想的に近い金属としては Mg が挙げられる。Zn と Cd は他の金属に比べて大変大きな値を持ち, これらはもはや最密充填構造とは言えない。もし, これらの HCP 単体金属の結合形態が自由電子モデル的であるならば, 金属原子は剛体球的に扱うことが可能であり, c/a 値はすべて理想値 1.6330 になると考えられる。しかし, 実際に表 4.1 のように c/a 値が様々であることはこれらの金属の結合に異方性があることを示している。Zn や Cd については熱振動の異方性に着目した中性子線回折や X 線回折による実験的研究¹⁻⁵⁾があるが, もちろん, 熱振動の異方性は結合の異方性と密接に関係していると考えられる。しかしながら, 結合形態に着目した電子密度分布の研究は Be を除いてほとんど例がない。

これまで, Be の電子密度分布については, 実験的にも理論的にも非常に多くの研究がされている。その理由は, ひとつは Be 原子の持つ電子数が 4 個と少なくバンド計算がやり易かったからである。もうひとつは価電子数が 2 個であり, 全体の電子数に対して価電子数の割合が多いので, 価電子の情

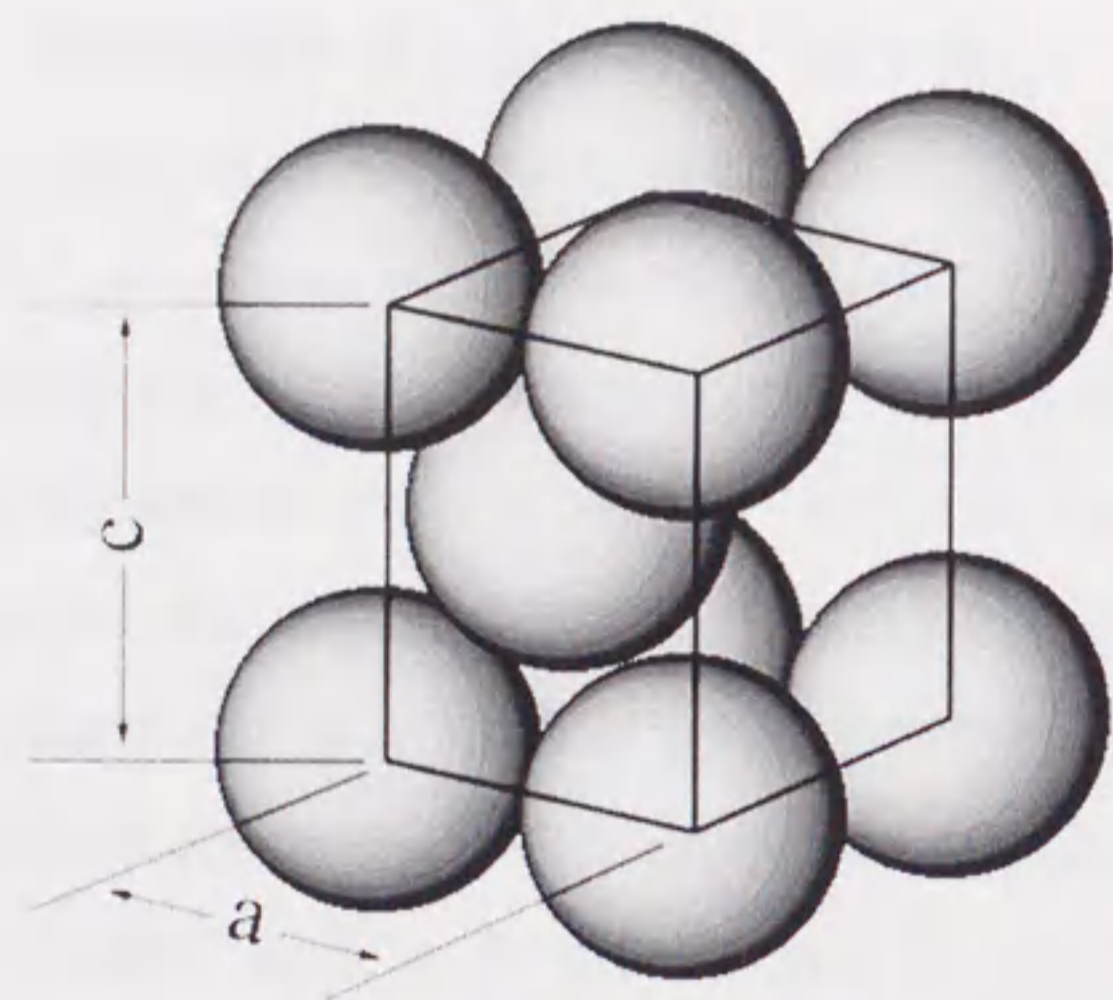


図4.1 HCP構造 (Hexagonal Close-Packed Structure)

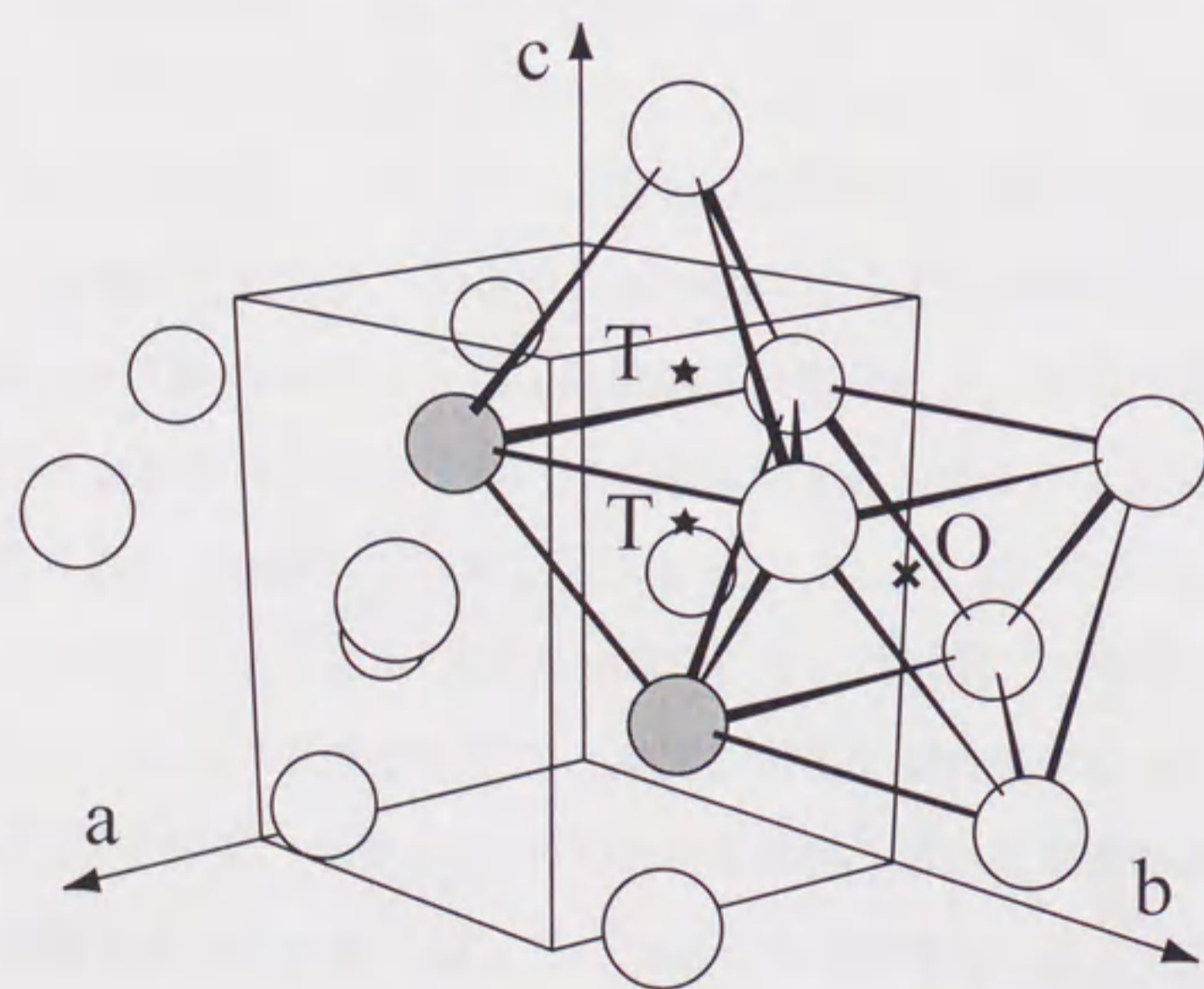


図4.2 HCP構造におけるTetrahedral(T)サイトおよびOctahedral(O)サイト

表 4.1 HCP 単体金属の格子定数

Atom	a [Å]	c [Å]	c / a
Cd	2.9787	5.6166	1.8856
Zn	2.6646	4.9461	1.8562
Ideal value for the sphere packing model			1.6333
Mg	3.2089	5.2101	1.6236
Co	2.5071	4.0695	1.6232
Re	2.7609	4.4576	1.6145
Tc	2.7407	4.3980	1.6047
Tl	3.4566	5.5248	1.5983
Zr	3.232	5.147	1.593
Sc	3.308	5.267	1.592
Gd	3.636	5.783	1.590
Ti	2.9508	4.6855	1.5879
Lu	3.5098	5.5666	1.5860
Ru	2.700	4.275	1.583
Hf	3.198	5.061	1.583
Tb	3.6010	5.6936	1.5811
Os	2.7353	4.3191	1.5790
Dy	3.5929	5.6524	1.5732
Tm	3.5426	5.5708	1.5725
Y	3.6509	5.7388	1.5719
Er	3.5588	5.5874	1.5700
Ho	3.5773	5.6158	1.5698
Be	2.2858	3.5843	1.5681

報が得やすいと考えられたからである。Be の電子密度分布の研究は Brown⁶⁾が行った単結晶 X 線回折データの絶対測定に始まったと言えるだろう。彼女は 27 のブラッグ反射データから求めた原子散乱因子を Hartree-Fock 波動関数と Orthogonal Plane Wave(OPW)法による理論計算値の両方と比較した。そして、 $2p$ 的なキャラクターを持つタイトバインディング波動関数を提案した。Inoue と Yamashita⁷⁾は Augmented Plane Wave(APW)法により電子密度分布を計算し、Tetrahedral サイト (T サイト) 近傍に c 軸に沿って原子を結ぶ線上に局在した電子分布があることを示した。そしてその局在電子は s , p 軌道の混成によるものと解釈した。図 4.2 に HCP 構造における Tetrahedral サイト (T サイト) および Octahedral サイト (O サイト) を示す。Stewart⁸⁾は Brown のデータを用いて、多極子展開による電子密度分布解析を行った。得られた価電子密度マップには T サイト近傍にピークが見られ、一方、O サイト近傍は電子が希薄になっていることが示された。これらの結果は Inoue と Yamashita の計算結果とよく一致しており、T サイト近傍の結合電子が c 軸に沿って Be 原子を結びつけているために c/a の値が理想値より小さくなっていると結論づけている。Yang と Coppens⁹⁾も Brown のデータを差フーリエ合成法により解析して、自由原子モデルからの deformation 電子密度マップや価電子密度マップを求めた。彼らは T サイト近傍に局在した結合電子を sp^2 または sp 混成軌道によるものと解釈した。そして、 sp 混成軌道の成分が sp^2 混成軌道の成分に比べて優位であり、そのために c/a 値が小さくなっていると結論した。Larsen ら¹⁰⁾は単結晶 X 線回折により精度の高いデータを測定し、それまでの他の研究者たちによるデータとの詳細な比較を行った。彼らは T サイト付近の結合電子を sp^3 混成軌道に基づく電子分布であると解釈した。

以上のように、Be の電子密度分布に関する研究は大変多いが、従来のフーリエ法による解析では解析結果にかなり任意性があり、その結合形態は本当に明らかにされたとは言にくい。

本章では、単体金属における結合形態を明らかにするために、 c/a 値の異なる 3 種類の HCP 単体金属 Be, Mg, Zn と FCC 単体金属 Cu の電子密度分布を MEM により求める。HCP 金属の代表として、 c/a 値が理想値に比べて小さな Be, 理想値に近い Mg, 理想値より大きな Zn を調べる。Be, Mg についてはイメージングプレートを検出器とした放射光粉末回折法により粉末回折データを測定し、プロファイルフィッティング法と最小二乗法により結晶構造因子を得て、MEM により電子密度分布を求めた。Zn と Cu はプラズマアーク溶解法により作製した超微粒子を実験室系でカウンター法により測定し、MEM と Rietveld 解析を組み合わせた解析法で電子密度分布を求めた。

4. 2 プラズマアーク溶解法による粉末試料作製

粉末回折用試料は、めのう乳鉢を用いて粉砕により作製するのが一般的である。しかし、金属では延性という性質のために粉砕により微粉末を作製することができない。もうひとつの問題は応力を加えたときに結晶内に歪が生じることである。これは回折線のブロードニングを生じ、解析を非常に困難にすることになる。以上のように、金属材料は回折強度測定に耐えうる粉末試料の作製に大変な困難があるため、粉末回折法による精密構造解析の研究は少ない。

Zn, Cu は、日新製鋼新材料研究所でプラズマアーク溶解法¹¹⁾により作製された超微粒子を用いた。この超微粒子はアルゴンと水素の混合ガス雰囲気中でアーク放電により水素ガスプラズマ中に生じた超微粒子を差動排気により取り出し、回収して得たものである。この方法は一種のガス中蒸発法であり、球状の粒子が得られることと、粒子のサイズのコントロールが可能であるという特徴がある。粉末回折法では、粉末粒子の形状が異方性を持つ場合

は試料を充填したときに、特定の方向に向きの揃った粒子の割合が多くなる。その結果デバイリングの強度に偏りができ、回折強度が大きく変わってしまう。配向の仕方は粒子がどのようなファセットを持つかに強く依存しているが、粒子の形状が球に近ければ、粒子の向きがランダムになるので配向は非常に少なくなる。以上のようにこの方法では、配向が少なく、粒径が2~3mm程度で揃った、回折強度測定に適した粉末粒子を作ることが可能である。

4.3 Beの電子密度分布¹²⁾

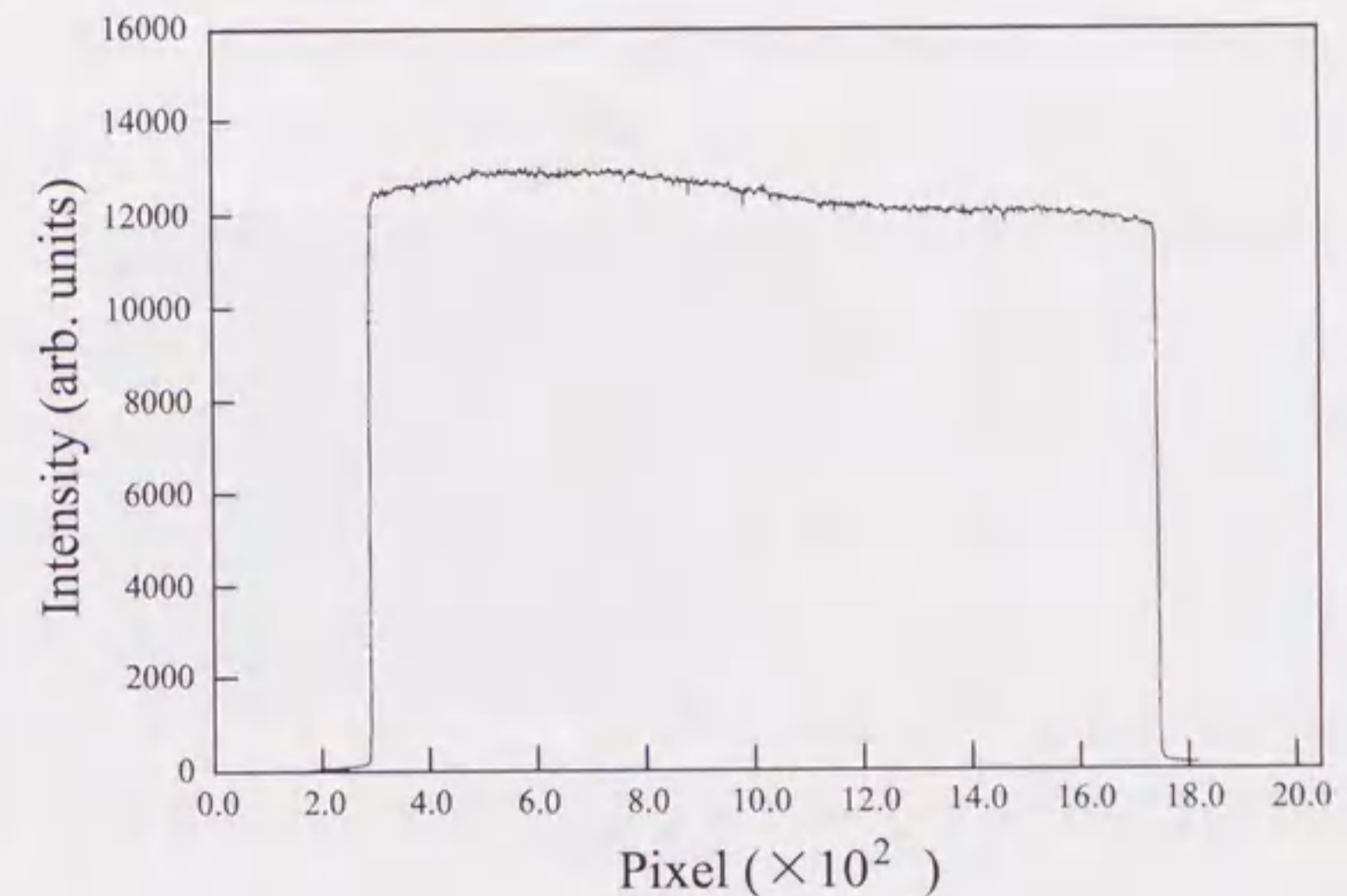
4.3.1 実験

Be粉末試料は純度99%の市販の粉末を用いた。粉末は400メッシュをとおして、平均粒径が十数 μm 以下の粒子だけを選別し、内径0.3mmの SiO_2 ガラスキャピラリに充填した。

図4.3に測定に用いたBe粉末試料の101反射のデバイリング強度プロファイルと電子顕微鏡写真を示す。グラフの横軸はIPのピクセル数、縦軸はデバイリング上の強度を表している。このプロファイルはデバイリングの曲率が小さな反射において、動径方向に垂直な線上のデータをプロットして得た。したがって、プロファイルはほぼ平坦になる。この線上の強度の揺らぎが小さいことからデバイリング強度分布の均一性が高いことがわかる。つまり、この粉末試料には粒度の極端に異なった粒子は含まれていないことがわかる。また、電子顕微鏡写真から見積もったBe粒子の平均粒径はおよそ $3\mu\text{m}$ である。写真では粒径、形状ともに多少ばらつきがあるが、デバイリング強度の均一性からこの粉末試料は回折強度測定に耐えうるものであると判断した。

粉末X線回折実験は、Photon Factory BL-6A₂ステーションにおいて、第3章3.2節で述べたIPを用いたDebye-Scherrer写真法により行った。入射X線の波長はAuのK吸収端を利用して 1.04\AA と設定した。入射ビームは 0.4mm

(a)



(b)

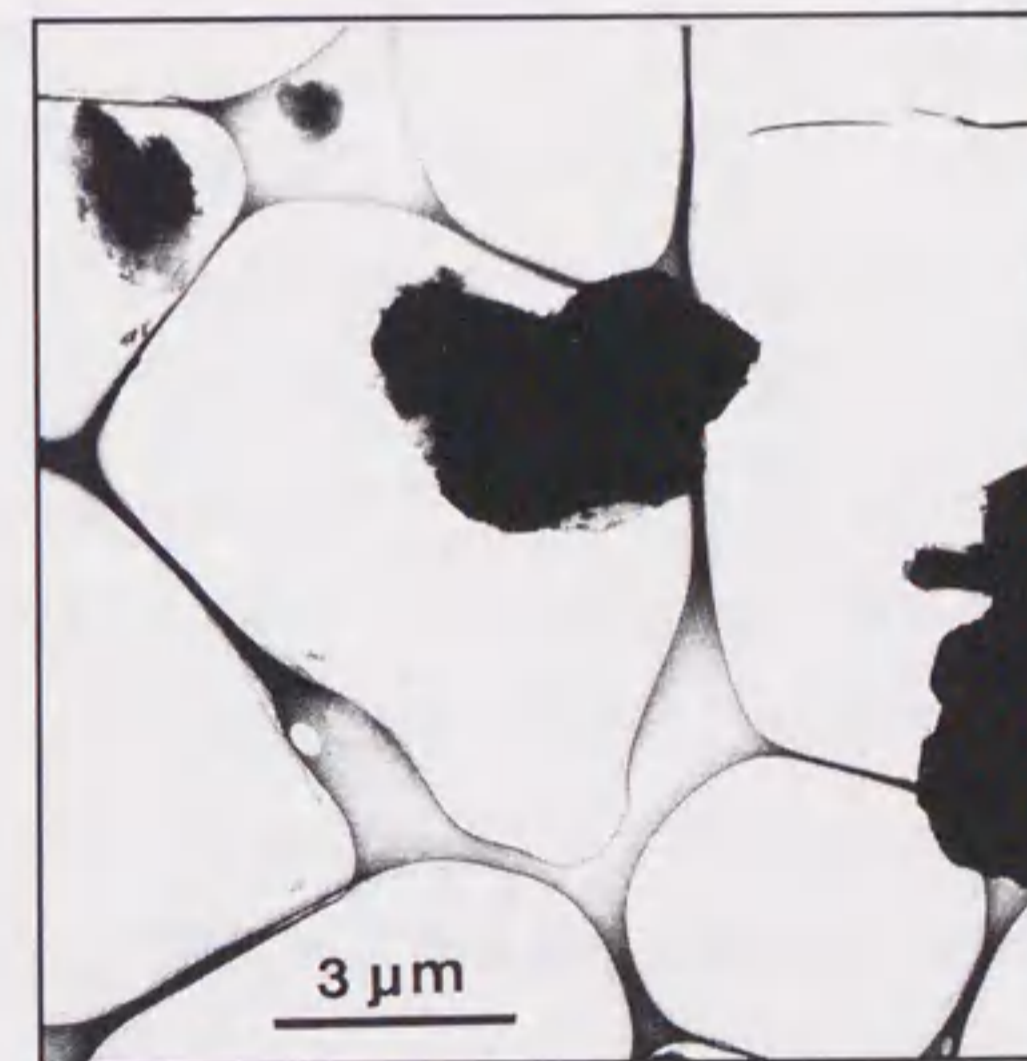


図4.3 Be粉末試料の(a)デバイリング強度プロファイルと(b)電子顕微鏡写真

×0.4mm の矩形のコリメータをとおし、試料を完全にカバーするように照射した。デバイリング強度をできるだけ均一にするためにキャピラリー試料は測定中 180°/分で振動させた。IP は 4 枚並べてカメラにセットし、2θが 160°までの範囲を測定した。本測定に先立ち、10 分程度の露出時間でテスト測定を行い、IP の読み取り可能なレンジぎりぎりの強度が測定できるような時間を見積もった。その結果、露出時間は 5 時間とした。この時間は通常、BL-6A₂ステーションで行われているタンパク質の回折強度測定でかける露出時間に比べはるかに長い時間である。また、2θのゼロ点を知るために、測定後にビームストッパーをはずして 0.1 秒の露出でダイレクトビームをマークした。IP の読み取りは、ダイナミックレンジを最大に使い、かつ全体のフォトンのカウント数を稼ぐために Latitude 4, Sensitivity 400 で行った。

4. 3. 2 解析

粉末回折パターンは、IP の赤道線上で幅 100 ピクセルのデータを積分して得た (図 4.4)。100 ピクセルという幅は赤道線からはずれたところでの偏向因子の補正がほとんど無視できる範囲である。

図 4.5 に得られた Be の粉末回折パターンを示す。粉末試料からの回折ピークは SiO₂ ガラスキャピラリーからのブロードなハローパターンの上に重なって観察されている。観察されたすべての回折ピークは HCP Be として指数付けできた。最強線 101 反射のカウント数は、およそ 130000 カウントであった。また、回折線の半値幅は最低角の 100 反射で 0.086° であった。放射光と IP を用いた測定により、高角においても統計精度の高いデータが測定されていることがわかる。2θが 40°, 80°, 120° 付近の回折パターンの切れ目は、並べた 4 枚の IP の継ぎ目である。この回折データには深刻な回折線の重なりはないのでプロファイルフィッティング法と最小二乗法による解析法を用いることにした。

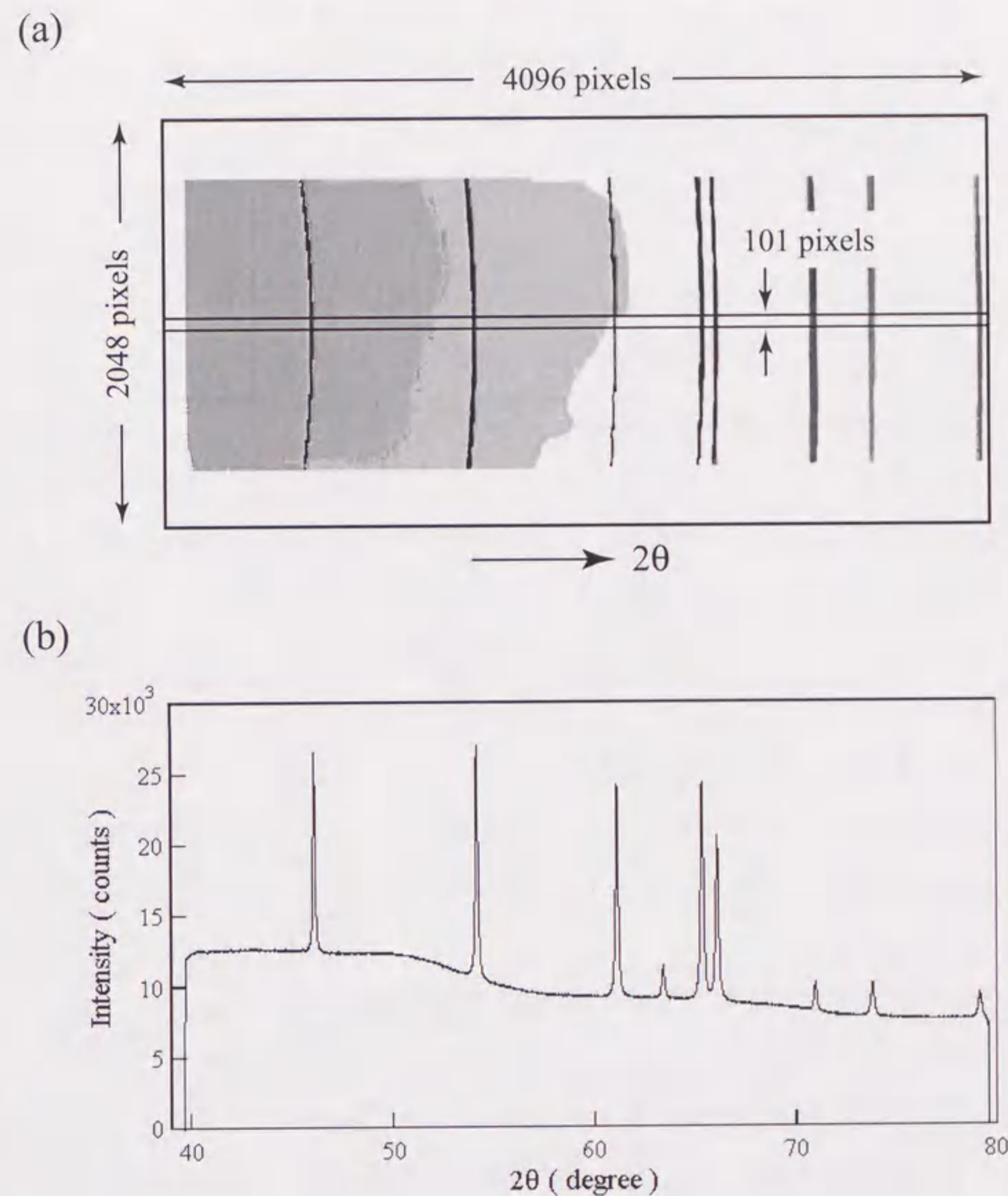


図4.4 IPデータからの粉末回折プロファイルの導出
(a) IPデータ (b) 得られた粉末回折プロファイル
図はBeの2枚目のIPデータ

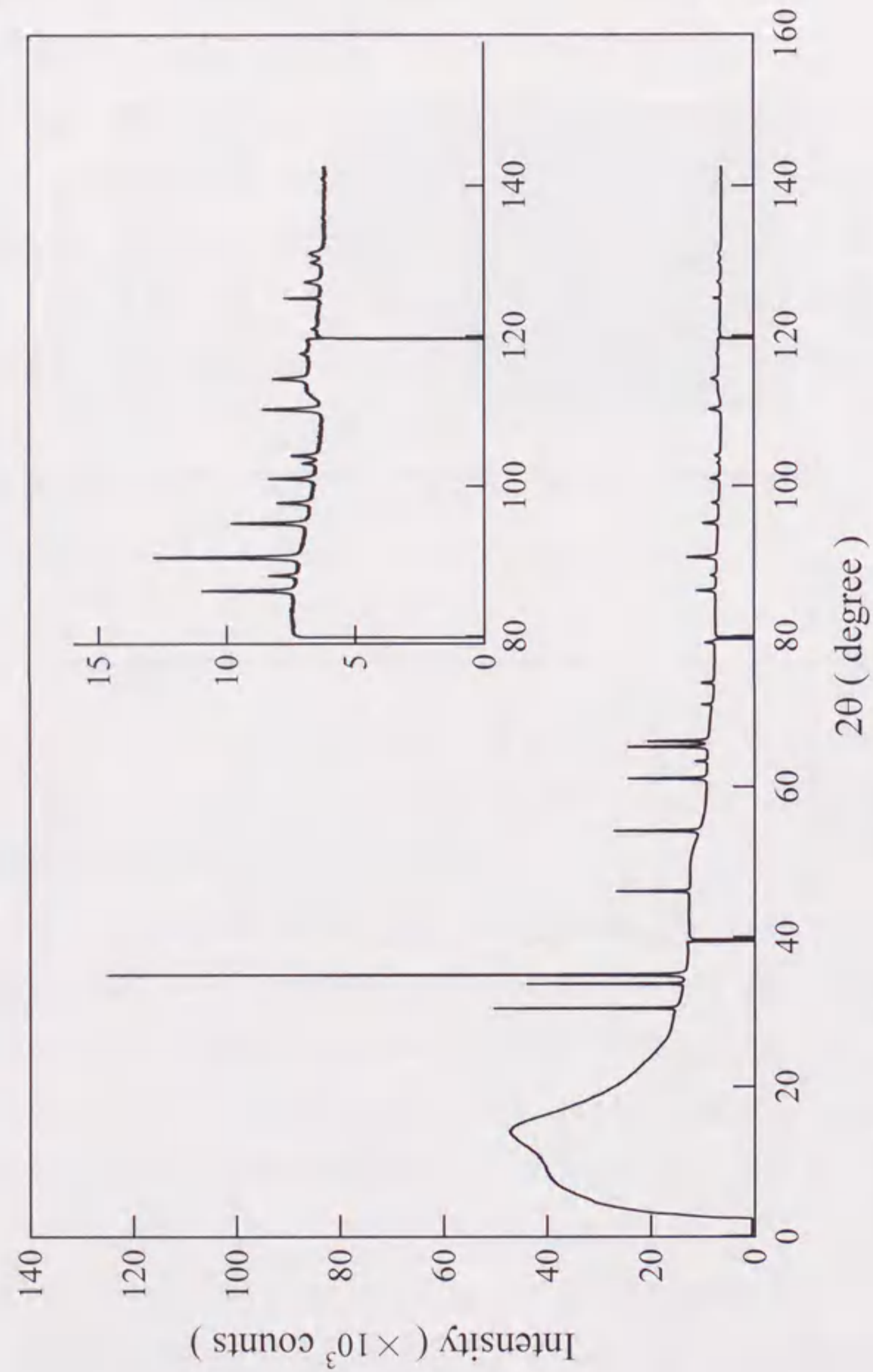


図4.5 放射光でイメージングプレートを用いて測定したBeの粉末回折パターン

図 4.6 に Be の低角および高角におけるプロファイルフィッティングのフィッティング結果を示す。+のマークは実験データを示している。実線は計算プロファイルである。下に示した縦の棒は回折線のピーク位置を表している。下段には実験プロファイルと計算プロファイルの差分がプロットしてある。SiO₂ ガラスのハローパターンのためにバックグラウンドが平坦にはなっていないが、この解析ではそれぞれの回折線のある部分部分でそれぞれフィッティングを行うので、バックグラウンドは近似的に 1 次関数または 2 次関数で引いた。プロファイルの一致の度合いを示す信頼度因子 Rp(peak)は低角において 2.6%であり、大変うまくフィッティングされていることがわかる。高角では回折ピークの強度に対して揺らぎが大きいため Rp(peak)が大きくなっているが、回折線の重なりがほとんどなく、積分強度としてはうまく見積もることができていると思われる。2θが 115° 付近にバックグラウンドの盛り上がりが見られる。これはカメラの内壁にビームがあたり散乱されたものと考えられるが、大きなバックグラウンドの変動のために積分強度の見積もりを誤る可能性がある。そこで、解析には 2θが 110° までの 20 本の回折線を用いることにした。これらは $\sin \theta / \lambda$ で表すと 0.76 \AA^{-1} 以下の範囲の回折線である。

このようにして得られた積分強度を最小二乗法によりフィッティングしてスケール因子を求めた。格子定数は Pearson Handbook¹³⁾に掲載されている値、 $a=2.2858 \text{ \AA}$, $c=3.5843 \text{ \AA}$ を用いた。原子散乱因子は International Tables for X-ray Crystallography IV¹⁴⁾に掲載されている近似多項式により計算した自由原子モデルの値を用いた。異常分散項には、Sasaki により計算された値を用いた¹⁵⁾。波長 1.04 \AA に対して $f''=0.001$, $f''=0.001$ である。精密化するパラメータは、スケール因子、Be の温度因子、選択配向補正パラメータである。温度因子は等方性の温度因子をもちいた。選択配向は針状の形状を仮定し、配向軸は結晶構造を考慮して 001 軸とした。最小二乗法によりフィッティングされた

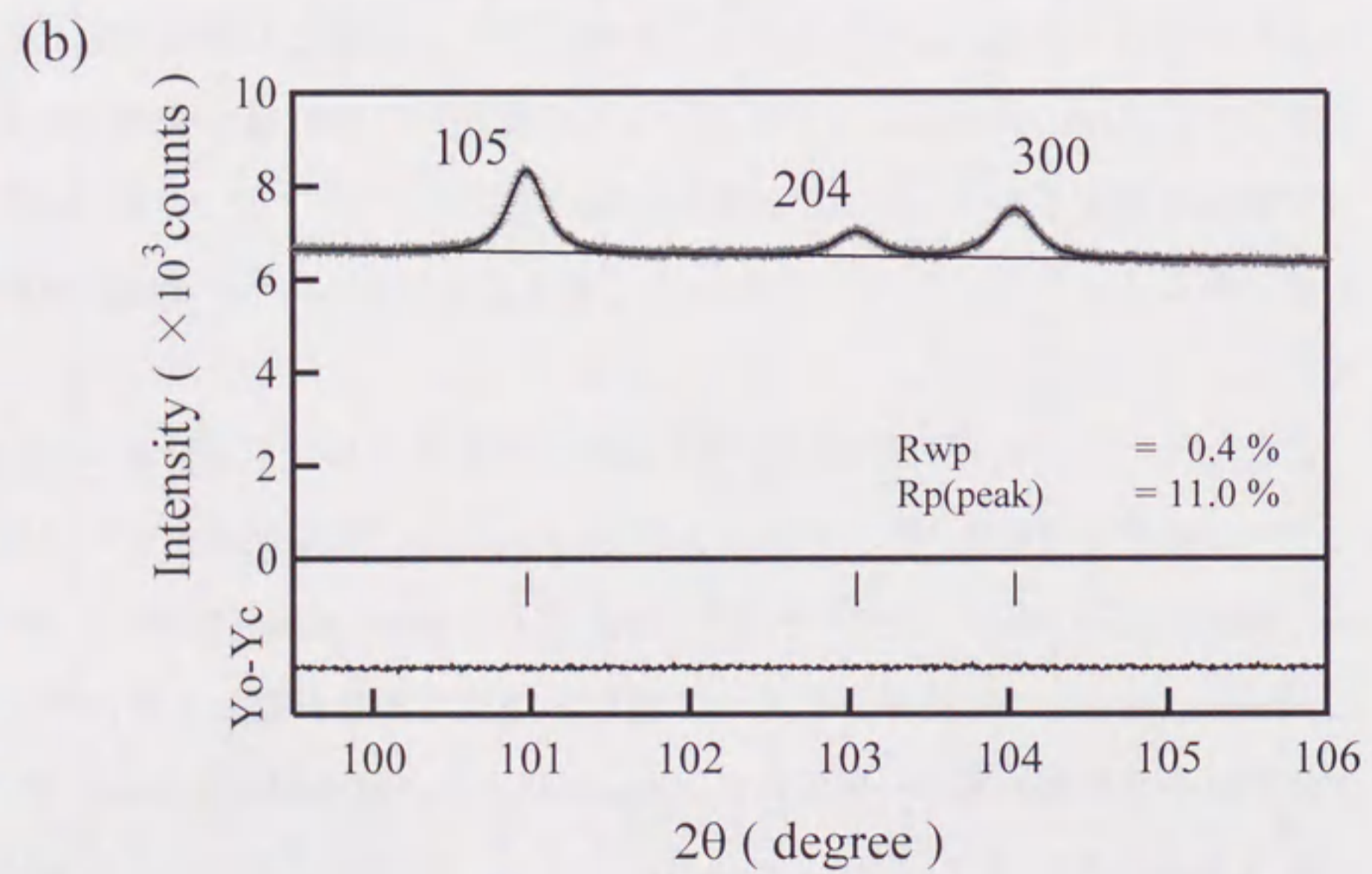
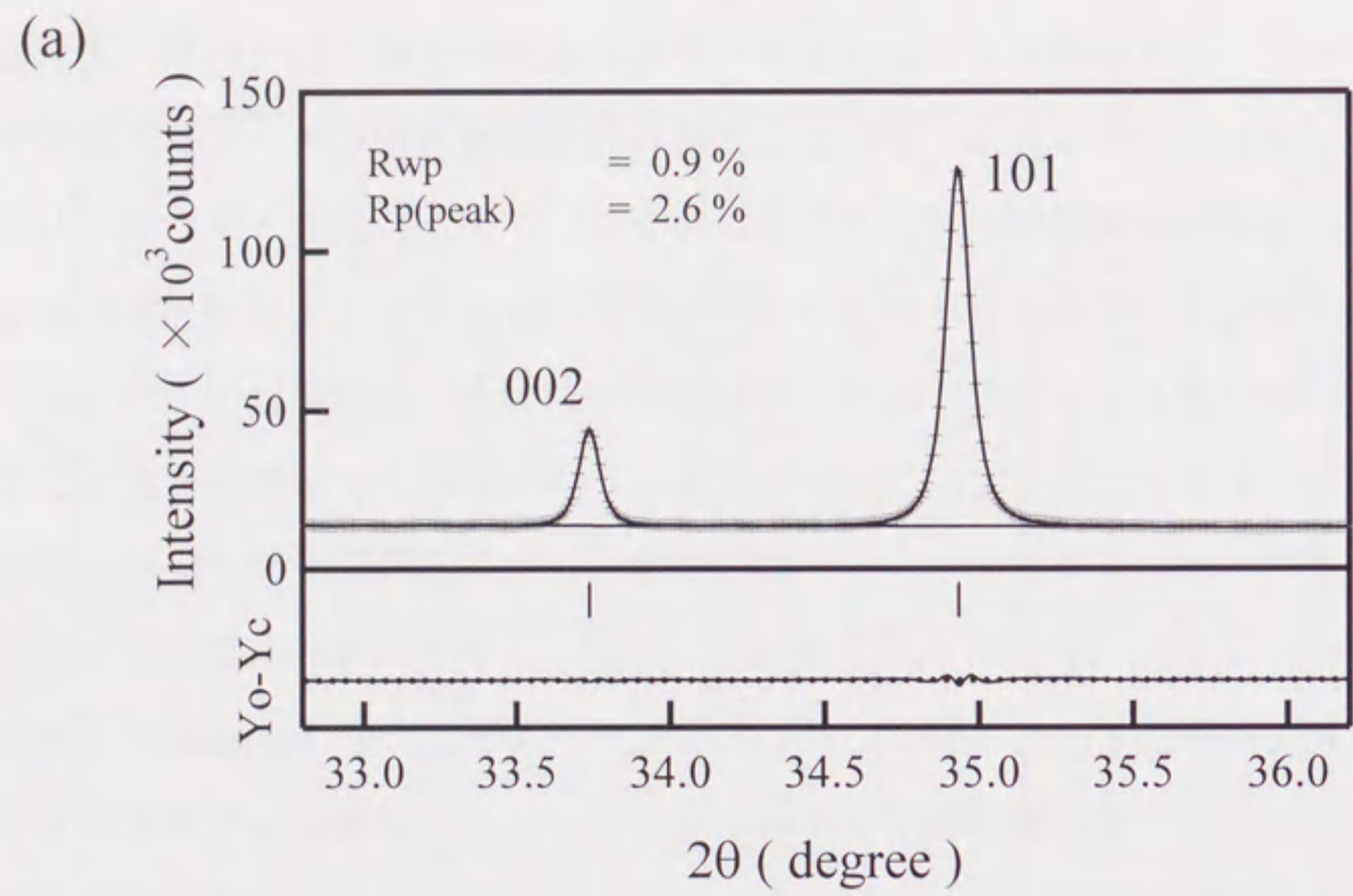


図4.6 Be粉末回折データのプロファイルフィッティングの結果

表 4.2 Be の結晶データと最小二乗法により求められたパラメータ

Space group $P6_3/mmc$ $a = 2.2858[\text{\AA}]$, $c = 3.5843[\text{\AA}]$

Site	x	y	z	B[\AA^2]
2c	1/3	2/3	1/4	0.43(3)

Scale factor 42(1) P.O. p_1 0.85(2), p_2 2.8(8)
WR = 2.7 %

パラメータを表 4.2 に示す。最小二乗法により求めたスケール因子を用いて積分強度から個々の反射の結晶構造因子を求めた。結晶構造因子には HCP 構造に対して計算された位相を与えた。

MEM 解析は、ユニットセルを $60 \times 60 \times 96$ のピクセルに等分して計算した。このピクセル数は各辺の格子定数にほぼ比例した値にしてあり、ピクセルの形が極端に異方的にならないようにした。MEM 解析の信頼度因子 R_{MEM} は 1.6% であった。

4. 3. 3 Be の電子密度分布

図 4.7 に MEM により求めた Be 110 面の電子密度分布を示す。110 面は HCP 構造において結晶学的に興味のあるサイト、すなわち、原子サイト、T サイト、O サイトがすべて含まれている面である。図 4.7(a)には電子密度の高い部分を示してある。これはコアに近い部分の電子密度分布を表しており、いわゆる原子レベルの結晶構造を表している。原子サイトの最も高い電子密度は $51.68 e \text{ \AA}^{-3}$ であった。110 面内では原子サイト近傍の電子密度分布は非常に丸くなっていることがわかる。

図 4.7(b)は電子密度の低い部分のみを描いてあり、コアの部分の電子密度は描いていない。そして、電子密度が低くなるにつれて濃い色をつけてある。この電子密度分布でまず特徴的なことは、T サイト近傍に電子密度のピークが観察されることである。この位置は向かい合った 2 つの Be 原子 4 面体がつくる hole の中心である。この局在電子のピークの電子密度は $0.33 e \text{ \AA}^{-3}$ である。さらに詳細に電子密度分布を見ると、Be 原子を c 軸方向に結ぶ線の上に Be 原子の両側に（図中に矢印で A と示す）電子密度のピークが見られることがわかる。一方、この図の 2 つの原子は第 1 近接原子に当たるが、第 1 近接原子間は電子密度分布が低く、結合を示唆する電子分布は観察されない。さらに、O サイトをとおり c 軸に沿った領域は電子密度が非常に低くなって

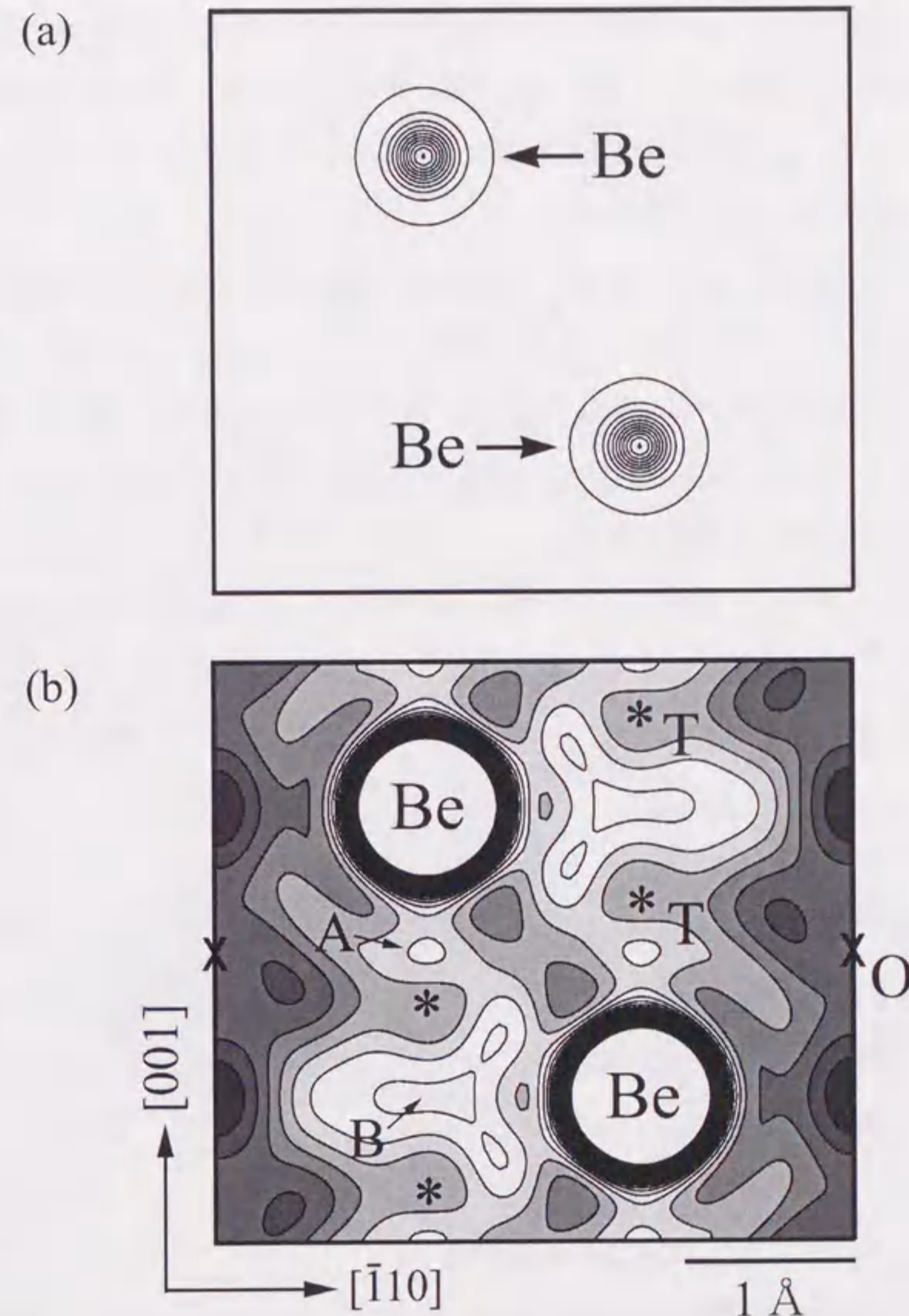


図4.7 Be 110面のMEM電子密度分布
 (a) $1.0 \sim 51.0 e \text{ \AA}^{-3}$, ステップ $5.0 e \text{ \AA}^{-3}$
 (b) $0.0 \sim 1.0 e \text{ \AA}^{-3}$, ステップ $0.025 e \text{ \AA}^{-3}$

いることがわかる。この領域の最も低い電子密度は $0.15\text{e}\text{\AA}^{-3}$ であった。以上の電子密度分布の様子から 110 面内では、T サイト近傍の局在電子は-110 方向に隣接する Be 原子と結合し、また、c 軸方向では局在電子をとおして Be 原子が結ばれていることがわかる。

次に図 4.8 に原子サイトをとおり 110 面に垂直な 001 面の電子密度分布を示す。図の表し方は 110 面と同様である。この図は 2×2 ユニットセルを示してある。電子密度が高い部分では 110 面と同様に原子付近の電子密度分布は丸くなっている。図中の T、O と示した位置は、T サイトおよび O サイトをこの面に投影した位置を表している。T と示す位置に電子密度のピークが見られる。このピークは 110 面で見られた T サイト近傍の局在電子と同じものである。この局在電子は 001 面内で、3 中心結合をつくり 3 つの Be 原子を結び付けていることがわかる。逆に O と示した位置は電子密度が低くなっている。

以上の 110 面と 001 面の電子密度分布から、その特徴をまとめると次のようになる。Be 原子がつくる向かい合った 2 つの 4 面体の隙間に局在電子が存在する。この局在電子は、C 面内では 3 中心結合を作り、電子レベルではハニカムなネットワーク構造をなしている。また、この電子は 110 面内では c 軸方向に並ぶ Be 原子同士も結び付けている。

4. 3. 4 s, p 混成軌道による結合電子

原子間に局在する電子密度分布のピークは Non-Nuclear Maximum (NNM) あるいは Non-Nuclear attractors と呼ばれる。NNM は金属における電気伝導を考える上で大変重要であると考えられるため、いくつかの単体金属において NNM が存在するか否かを明らかにするために理論研究がされた。Gao ら¹⁶⁾ はクラスター計算により、アルカリ金属 Li, Na に NNM が存在すると指摘したが、後に Na の NNM は解析において生じた Artifact であることが示され

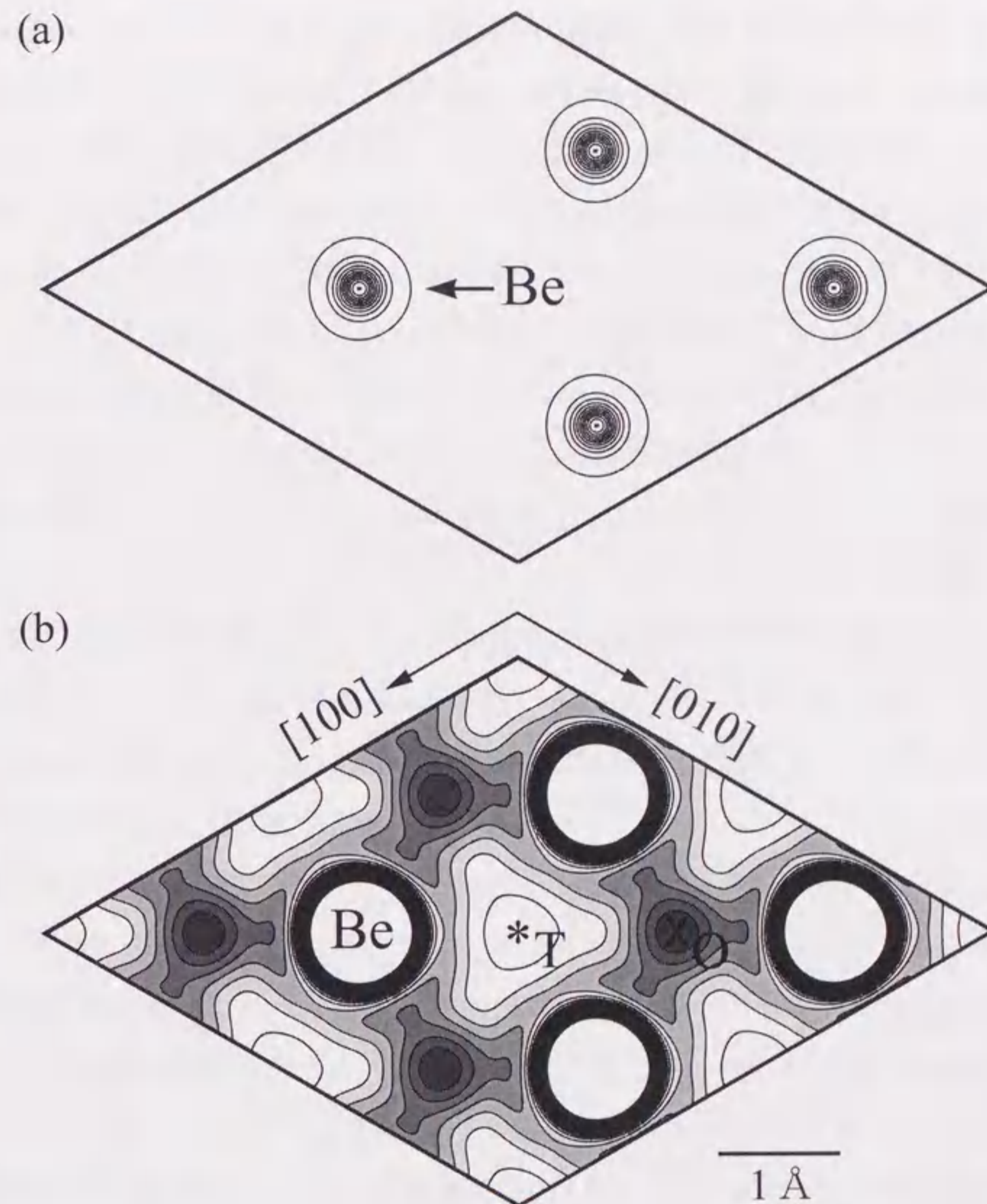


図4.8 Be 001面のMEM電子密度分布
図は 2×2 ユニットセルを描いてある
(a) $1.0 \sim 51.0\text{e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $5.0\text{e}\text{\AA}^{-3}$
(b) $0.0 \sim 1.0\text{e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.025\text{e}\text{\AA}^{-3}$

た¹⁷⁾。BeにおいてNNMの存在を理論的に予測した研究としては、例えば、InoueとYamashita⁷⁾、Dovesiら¹⁸⁾、Chouら¹⁹⁾、Rossら²⁰⁾の研究が挙げられる。実験的研究ではStewartをはじめとするX線回折による電子密度分布の研究において、価電子密度分布によってNNMの存在が示されている。最近の研究でIversenら²¹⁾はLarsenらの単結晶X線回折データ¹⁰⁾をMEMおよび多極子展開法の2つの方法により解析し、NNMの存在を示している。今回MEMにより得られた結果は、BeにおいてNNMの存在を支持するものである。そして、この結果はNNMに関する情報を一切用いないモデルフリーな解析により得られたものなので、恣意性がなくより信頼性が高いと考えられる。

Tサイトの局在電子の詳細な分布の様子に着目すると、それは研究者によってかなり異なっている。Iversenらの電子密度分布には、BeがつくるDouble tetrahedraの中心付近に電子密度のピークが見られるのに対して、InoueとYamashitaやStewart、YangとCoppensの電子密度分布では、電子密度のピークは中心付近ではなく、Be原子に近いところに位置している。今回得られたMEMの電子密度分布を見ると、Tサイトの局在電子は、C面内で3中心結合を作っている成分(図4.7(b)に矢印でBと示す)とc軸方向に原子を結ぶ成分の2つの成分(Aと示す)からなっていると見ることができる。それらの結合の方向性を考えると、前者は sp^2 混成軌道、後者は sp 混成軌道によるものと解釈できる。図4.9に sp^2 混成軌道および sp 混成軌道の形状の模式図を示す。

ここで、重要なことは sp 混成軌道の成分が少なからずあるということである。図4.7(b)にAと示した部分の電子密度の高さは $0.31e\text{\AA}^{-3}$ である。電子密度のピークの位置は過去の研究により示されているものとほぼ同じである。電子密度の高さは、それぞれStewart; $0.33e\text{\AA}^{-3}$ 、YangとCoppens; $0.37e\text{\AA}^{-3}$ 、InoueとYamashita; $0.32e\text{\AA}^{-3}$ である。これらは価電子密度であるから全電子の解析

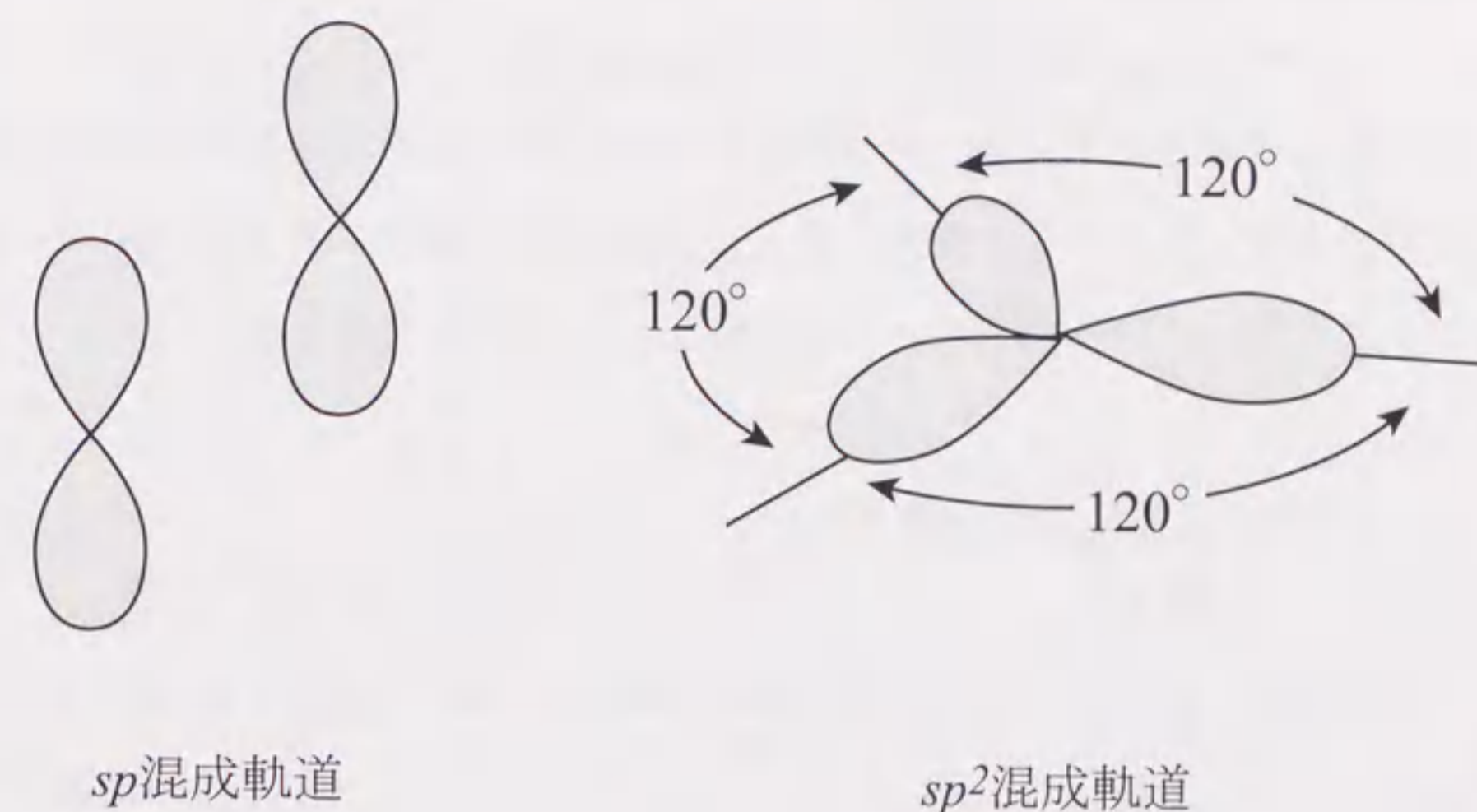


図4.9 sp および sp^2 混成軌道の模式図

をしている本研究の結果とは厳密には同じものではないが、電子密度はほぼ同じ程度の高さになっている。Yang と Coppens は、Be の c/a 値が理想値より小さいのは、 sp 混成軌道の成分が sp^2 混成軌道のそれに比べて大きいためであると結論づけている。今回得られた電子密度の高さからは sp^2 混成軌道の方が優勢であるように見えるが、 sp 混成軌道の成分の存在は Be の c/a 値が小さくなっている原因の一つになっているものと推測される。

4. 4 Mg の電子密度分布²²⁾

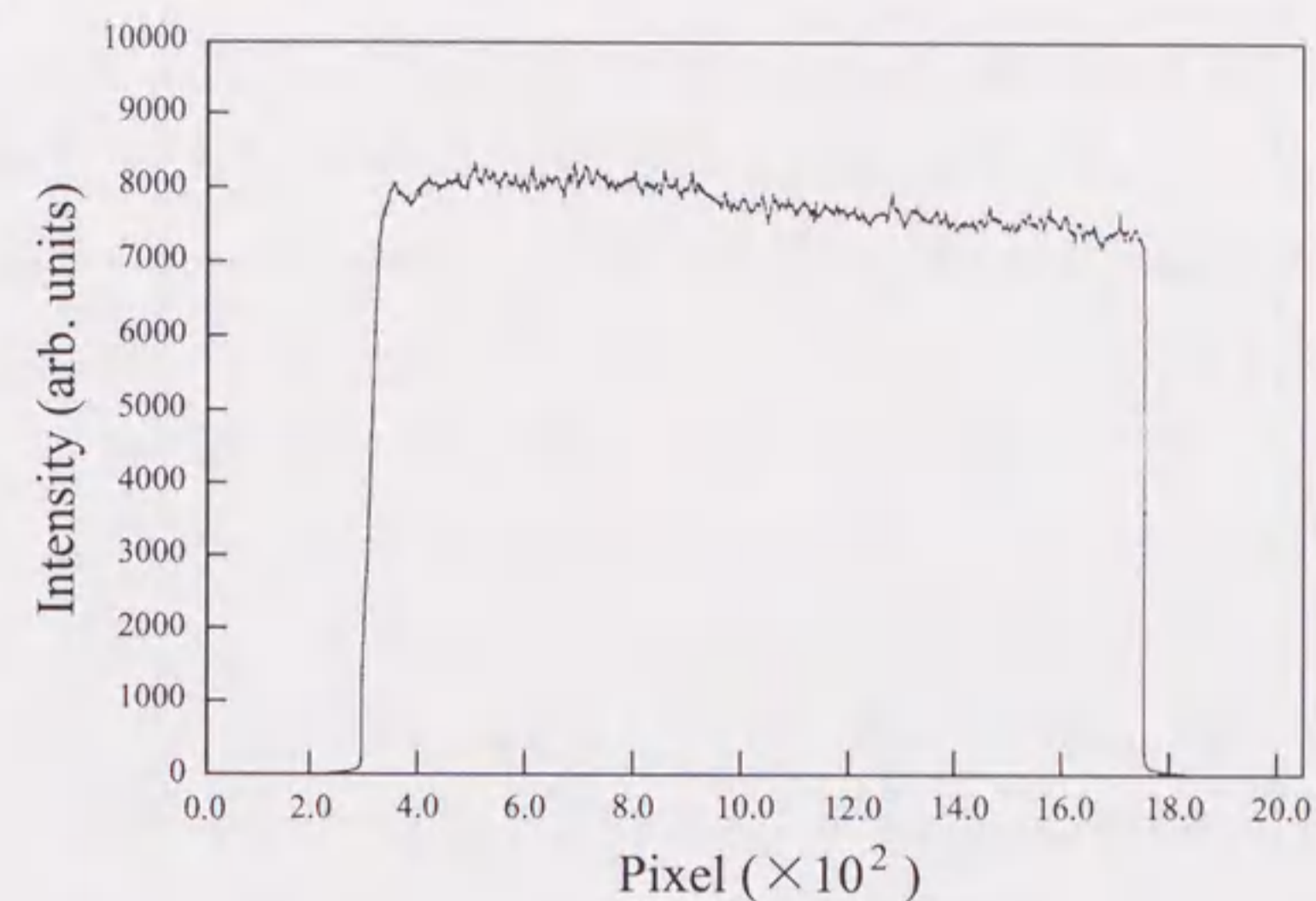
4. 4. 1 実験

粉末試料は純度 99.9% の市販の粉末を用いた。Be の場合と同様に 400 メッシュにとおした粉末を SiO_2 ガラスキャピラリーに充填した。図 4.10 に用いた Mg 粉末試料の 101 反射のデバイリング強度プロファイルと電子顕微鏡写真を示す。電子顕微鏡写真から Mg 粒子は平均粒径がおよそ $5\mu m$ であり、細長い形状をしている。デバイリング強度にはわずかに変動が見られるが、回折強度測定には問題ないレベルであると判断した。入射 X 線の波長をはじめとした実験装置の条件や IP の読み取り条件などは Be の場合と同様である。IP の露出時間は 1 時間とした。

4. 4. 2 解析

図 4.11 に Mg の粉末回折パターンを示す。最強線 101 反射のカウント数はおよそ 110000 カウントであった。Be の回折パターンと比較すると、 SiO_2 ガラスキャピラリーからの散乱に対して Mg の回折線の強度の割合が大きいことがわかる。これは Mg 原子の持つ電子数が Be 原子に比べて多いことを表していると考えられる。回折線の半値幅は最低角の 100 反射で 0.055° であった。Mg の回折データにも深刻な回折線の重なりはほとんどないのでプロファイルフィッティング法と最小二乗法による解析法を用いることにした。

(a)



(b)

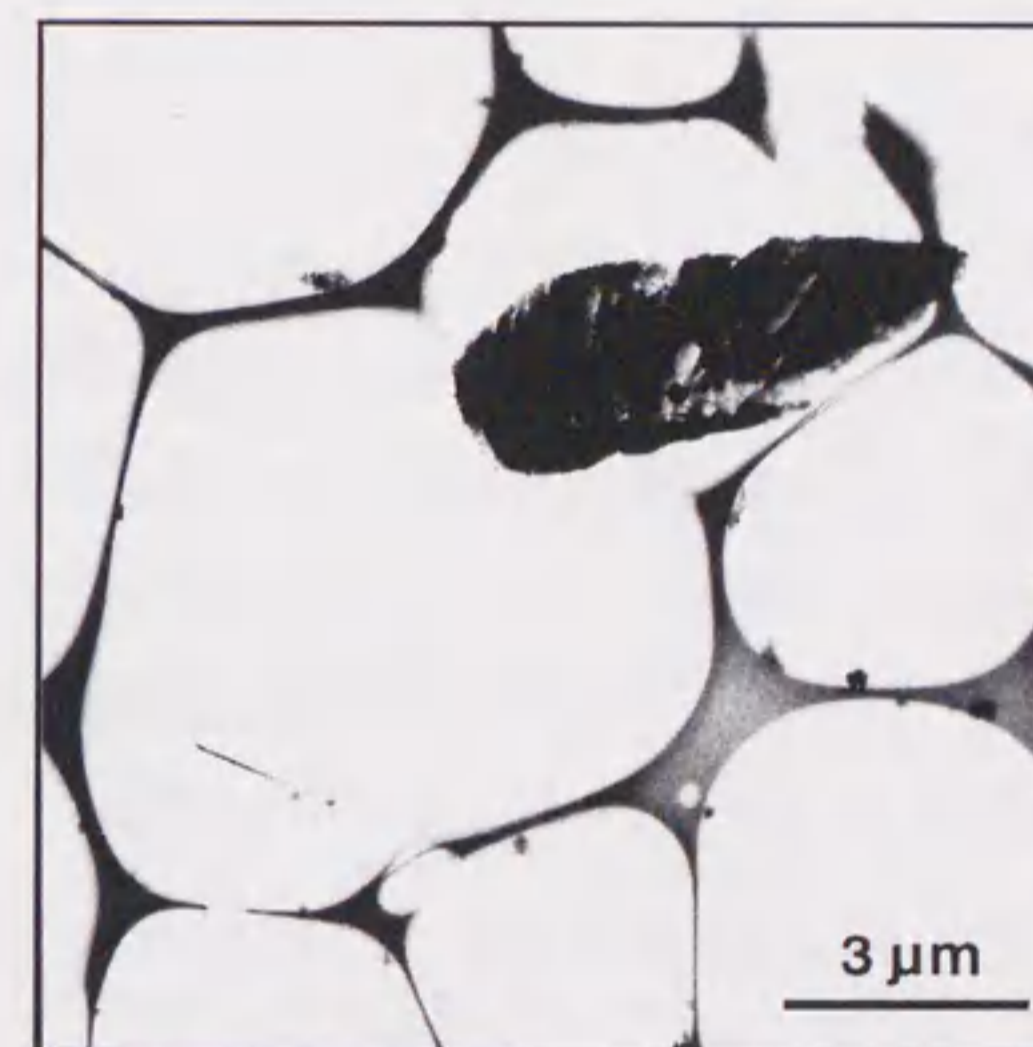


図4.10 Mg粉末試料の(a)デバイリング強度プロファイルと(b)電子顕微鏡写真

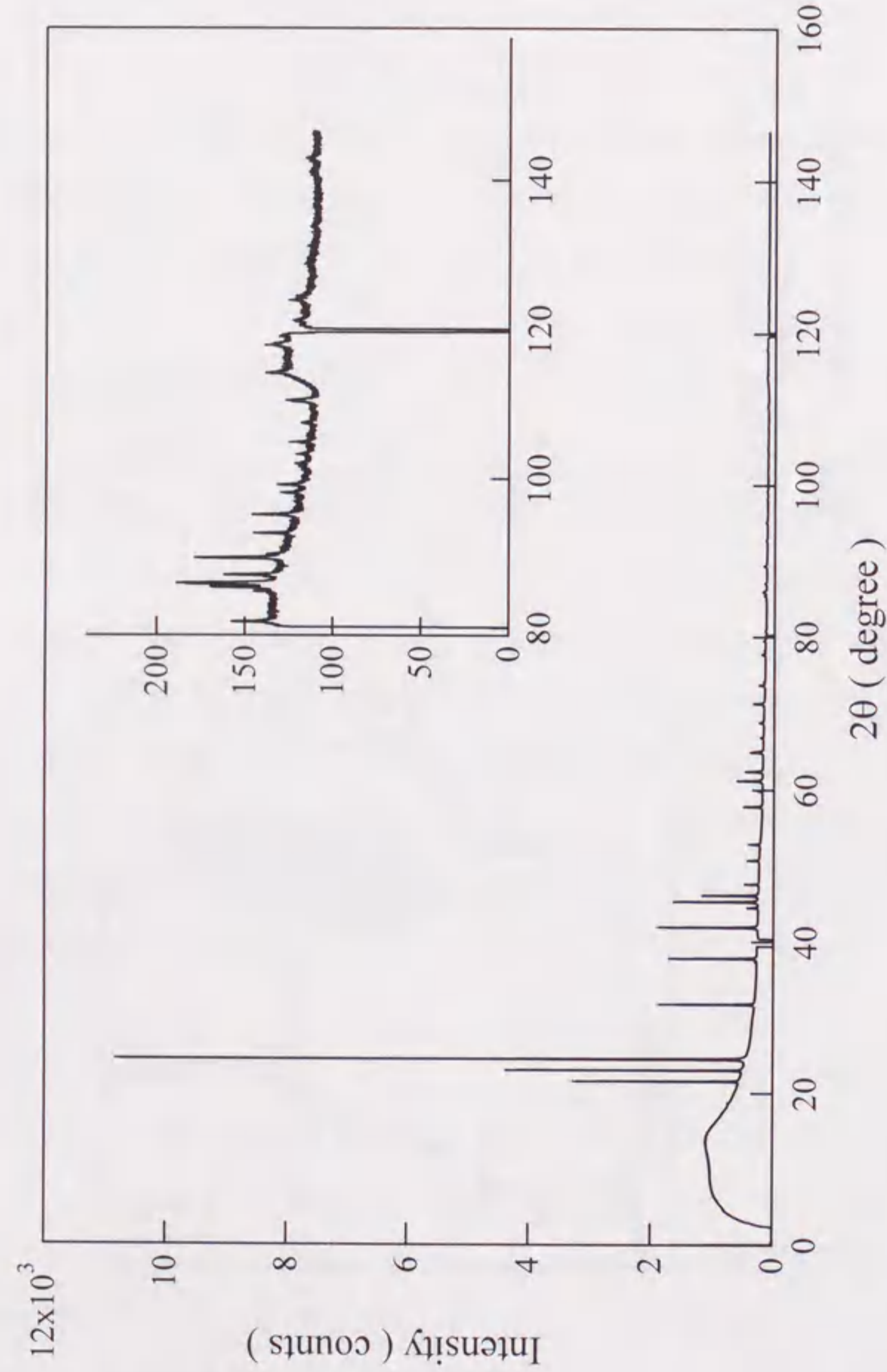


図4.11 放射光でイメージングプレートを用いて測定したMgの粉末回折パターン

図 4.12 に Mg の低角と中角度で回折線の重なった部分のプロファイルフィッティングのフィッティング結果を示す。105 反射と 212 反射はこのデータで唯一回折線が近接しているところである。Rp(peak)は 4.3%であり、フィッティングはうまくいっているが、それぞれの反射の積分強度が正確に分離されているかは曖昧さが残る。そこで、これらの反射については、G タイプデータとして、両方の反射を合わせた積分強度や結晶構造因子を用いて解析を行う。そして、MEM 解析においてよりセルフコンシステントな電子密度分布を得るために G タイプ refinement を行い最終的な電子密度分布を得ることにした。2θが 115° 付近には Be の場合と同様にバックグラウンドの盛り上がりが見られる。また、2θが 80° 以上のデータは統計精度が悪いため、弱い回折線では正確に積分強度を見積もることが困難である。そこで、解析には 2θが 80° までの 26 本の回折線を用いることにした。これは $\sin \theta/\lambda$ で表すと 0.61 \AA^{-1} 以下の範囲の回折線である。

得られた積分強度を最小二乗法によりフィッティングし、スケール因子を求めた。格子定数は Pearson Handbook に掲載されている値、 $a=3.2089 \text{ \AA}$ 、 $c=5.2101 \text{ \AA}$ を用いた。異常分散項は $f''=0.088$ 、 $f''=0.080$ を用いた。精密化するパラメータは、スケール因子、Mg の温度因子、選択配向補正パラメータである。温度因子は等方性の温度因子を用いた。選択配向は面状の形状を仮定し、配向軸は 001 軸とした。最小二乗法によるフィッティングパラメータを表 4.3 に示す。最小二乗法により求めたスケール因子を用いて積分強度から個々の反射の結晶構造因子を求めた。結晶構造因子には HCP 構造に対して計算された位相を与えた。MEM 解析はユニットセルを $60 \times 60 \times 96$ のピクセルに等分して計算した。図 4.13 に G タイプ refinement による 105 反射と 212 反射の結晶構造因子の値の変化の様子を示す。横軸は refinement の回数、縦軸は結晶構造因子の絶対値を示してある。refinement を繰り返すにつれてそれぞれの値が収束していく様子がわかる。この解析では 7 回目で値が収束し

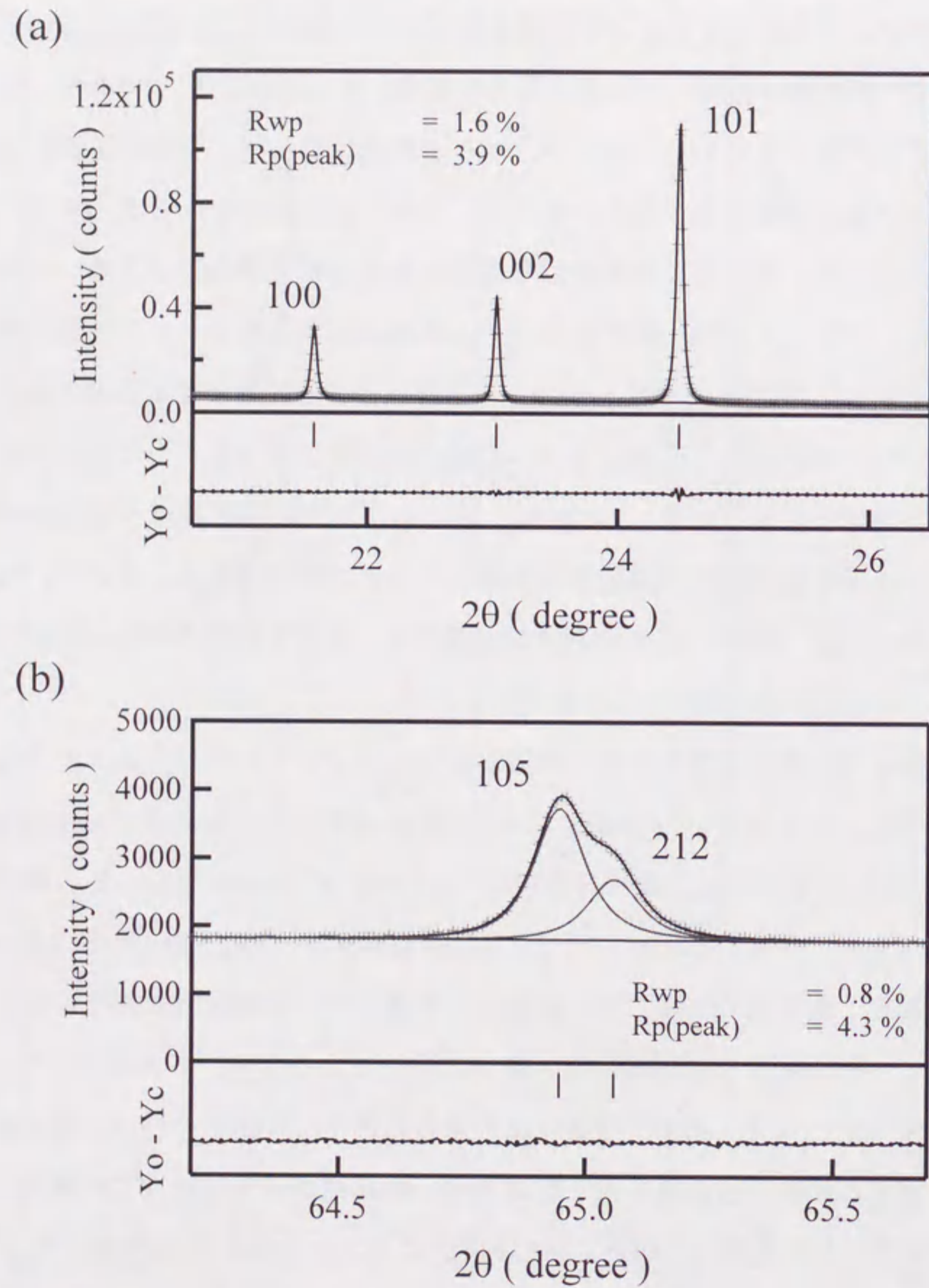


図4.12 Mg粉末回折データのプロファイルフィッティングの結果

表4.3 Mgの結晶データと最小二乗法により求められたパラメータ

Space group $P6_3/mmc$ $a = 3.2089[\text{\AA}]$, $c = 5.2101[\text{\AA}]$

Site	x	y	z	B[\AA^2]
2c	1/3	2/3	1/4	1.35(5)

Scale factor 1.53(2)

P.O. p_1 0.86(1), p_2 1.7(4)

WR = 2.1 %

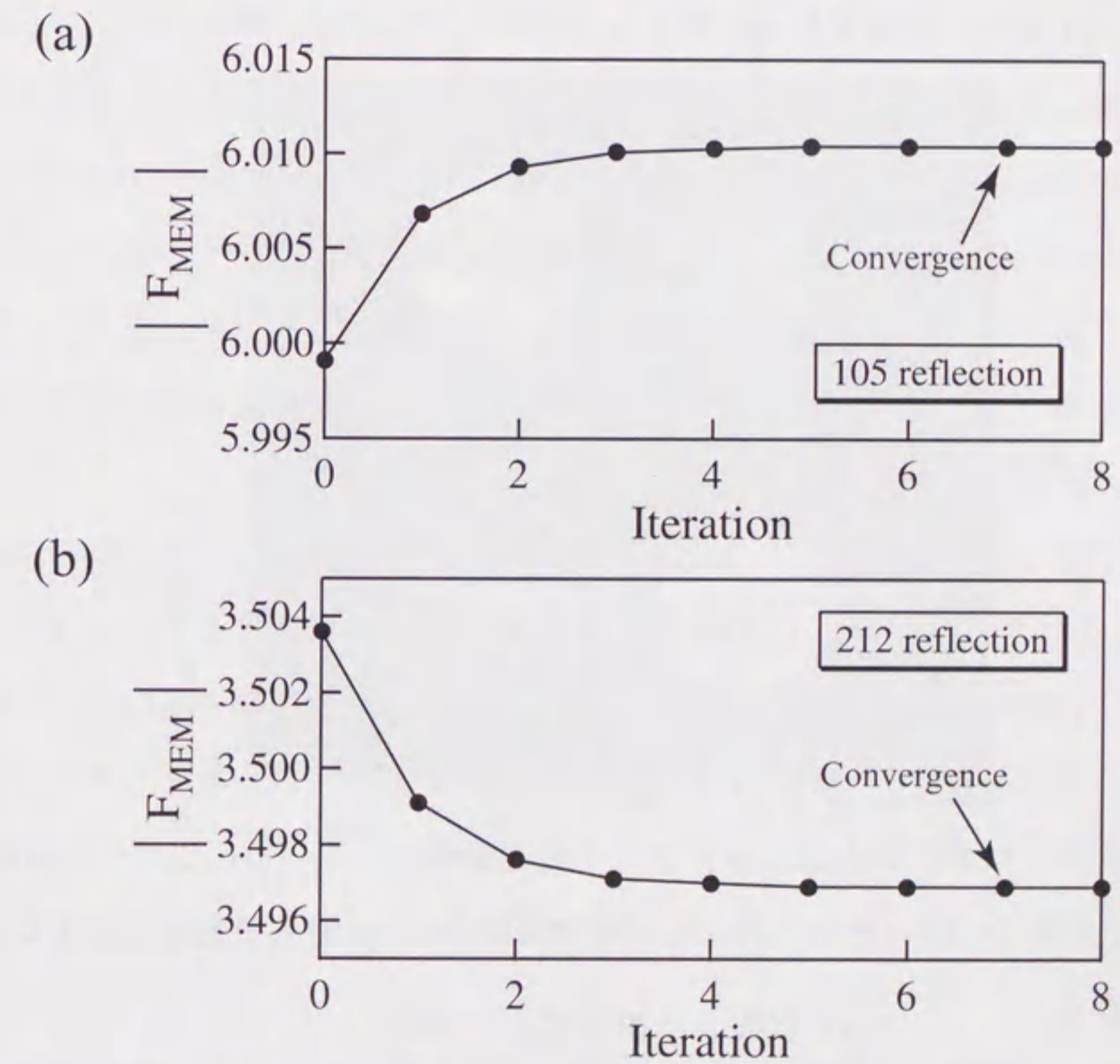


図4.13 MgのGタイプrefinementにおける(a)105反射と(b)212反射の結晶構造因子の変化

たと判断して、最終的な結果とした。MEM の信頼度因子 R_{MEM} は 2.0%であった。

4. 4. 3 Mg の電子密度分布

図 4.14 に MEM により求めた Mg の 110 面の電子密度分布を示す。電子密度分布の表し方は Be の場合と同様である。電子密度が高い部分は非常に丸い分布になっている。原子サイトの電子密度は $72.84\text{e}\text{\AA}^{-3}$ であった。図 4.14(b) の電子密度の低い部分を見ると、T サイト近傍に電子密度のピークが見られる。その電子密度の高さは $0.21\text{e}\text{\AA}^{-3}$ であった。T サイトの電子は 110 面内で同じ 110 方向に隣接する Mg 原子とつながっていることがわかる。そして、この面に見られる第 1 近接 Mg 原子間には結合を示唆するような電子の分布は見られない。また、Be の電子密度分布において c 軸に沿って原子の両側に見られた電子密度のピークは Mg では見られない。つまり、Mg では c 軸方向に原子同士を結びつけるような電子の分布は見られない。また、c 軸方向に O サイトを結ぶ領域は電子密度が低くなっている。最も低い部分の電子密度の高さは $0.07\text{e}\text{\AA}^{-3}$ であった。

次に図 4.15 に 001 面 (C 面とも呼ぶ) の電子密度分布を示す。図の示し方は Be の場合と同様で、T、O と示した位置はそれぞれ T サイト、O サイト位置をこの面に投影した位置である。この面内でも電子密度の高い部分は非常に丸い分布をしている。T サイト近傍の電子は 3 中心結合を作っていて、電子レベルではハニカムなネットワーク構造を形成している。この 3 中心結合は Be の場合に述べたのと同様に、その形態から sp^2 混成軌道によるものと解釈できる。

T サイト近傍に結合電子が見られるという点で Be と Mg の電子密度分布には共通性がある。しかし、Mg の電子密度分布が Be のそれと異なっている点は、Mg では c 軸方向に伸びる結合電子の sp 混成軌道の成分が見られない

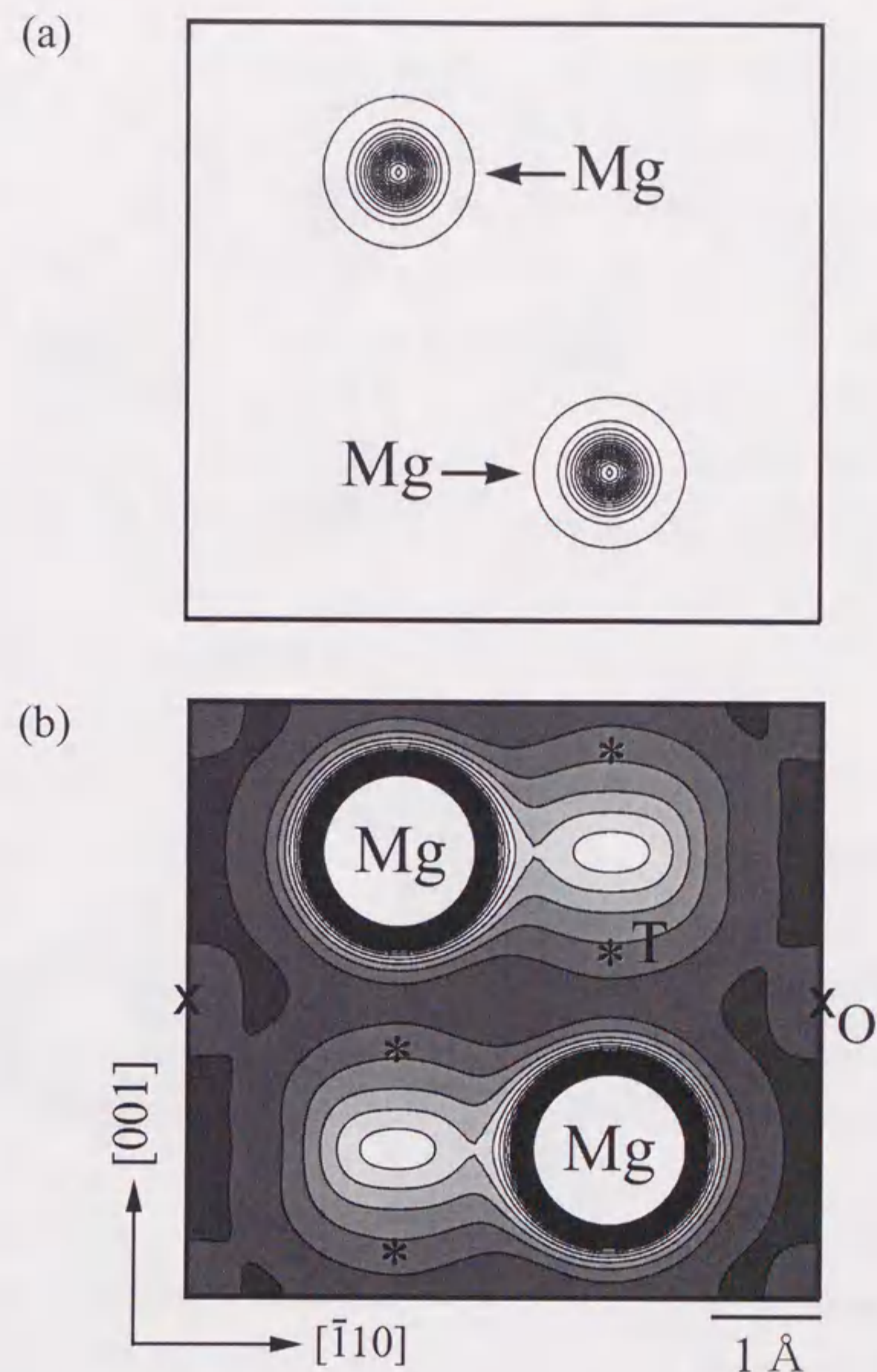


図4.14 Mg 110面のMEM電子密度分布
 (a) $1.0 \sim 71.0\text{e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $5.0\text{e}\text{\AA}^{-3}$
 (b) $0.0 \sim 1.0\text{e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.025\text{e}\text{\AA}^{-3}$

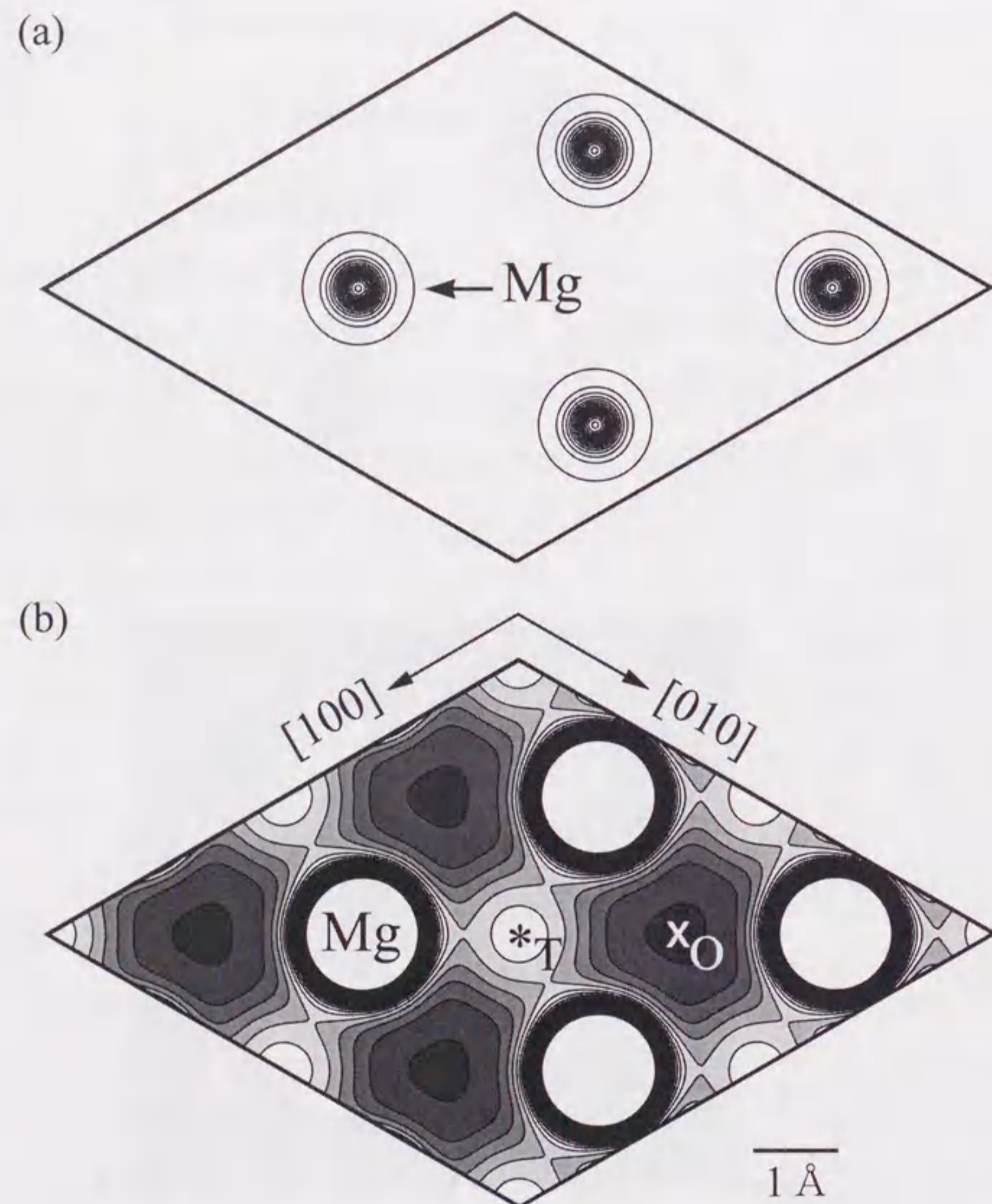


図4.15 Mg 001面のMEM電子密度分布
 図は2×2ユニットセルを描いてある
 (a) $1.0 \sim 71.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $5.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
 (b) $0.0 \sim 1.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.025 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

ことである。すなわち、C面同士を結びつけるような電子の分布はなく、Mgは電子レベルでは層状の構造を持っている。それから、もうひとつの相違点は原子間における電子密度の高さがBeに比べて全体的に低いことである。このことは逆にBeの方が金属結合的な分布をしている電子が多いを示していて、Beが非常に硬い金属であり、凝集エネルギーがMgに比べて非常に大きいことと関係が深いと考えられる。

以上のことからMgの電子密度分布は、Tサイトの局在電子がC面内で作るハニカムネットワーク構造と電子的な層状構造と特徴づけられる。

4.5 Znの電子密度分布

4.5.1 実験

Znの粉末回折データは、実験室系において通常の θ - 2θ ステップスキャンにより測定した。発生装置の出力は55kV-240mAとした。入射X線はグラファイト002面の平板結晶のモノクロメータで単色化したCuK α 線を用いた。粉末試料は寸法が20mm×16mm、深さ1mmのアルミニウム製の平板試料板に充填した。ステップスキャンは、 2θ が 20° から 150° の範囲をステップ0.02度でスキャンした。できるだけ統計精度の高いデータを得るために測定時間は1ステップにつき100秒とした。

Zn粉末試料は日新製鋼新材料研究所においてプラズマアーク溶解法により作製された超微粒子を用いた。図4.16に用いたZn粉末試料の ω スキャンプロファイルと電子顕微鏡写真を示す。 ω スキャンはカウンターを回折線のピーク位置に固定して試料をスキャンする。このスキャンによりデバイリングに沿った強度が測定できる。スキャンにおける試料からのX線のあふれのため ω スキャンプロファイルは θ - 2θ の関係が成り立つところで最大値をとる山形の曲線になる。この曲線上の強度の揺らぎが小さいことからデバイリングの強度分布の均一性が高いことがわかる。電子顕微鏡写真から見積もった

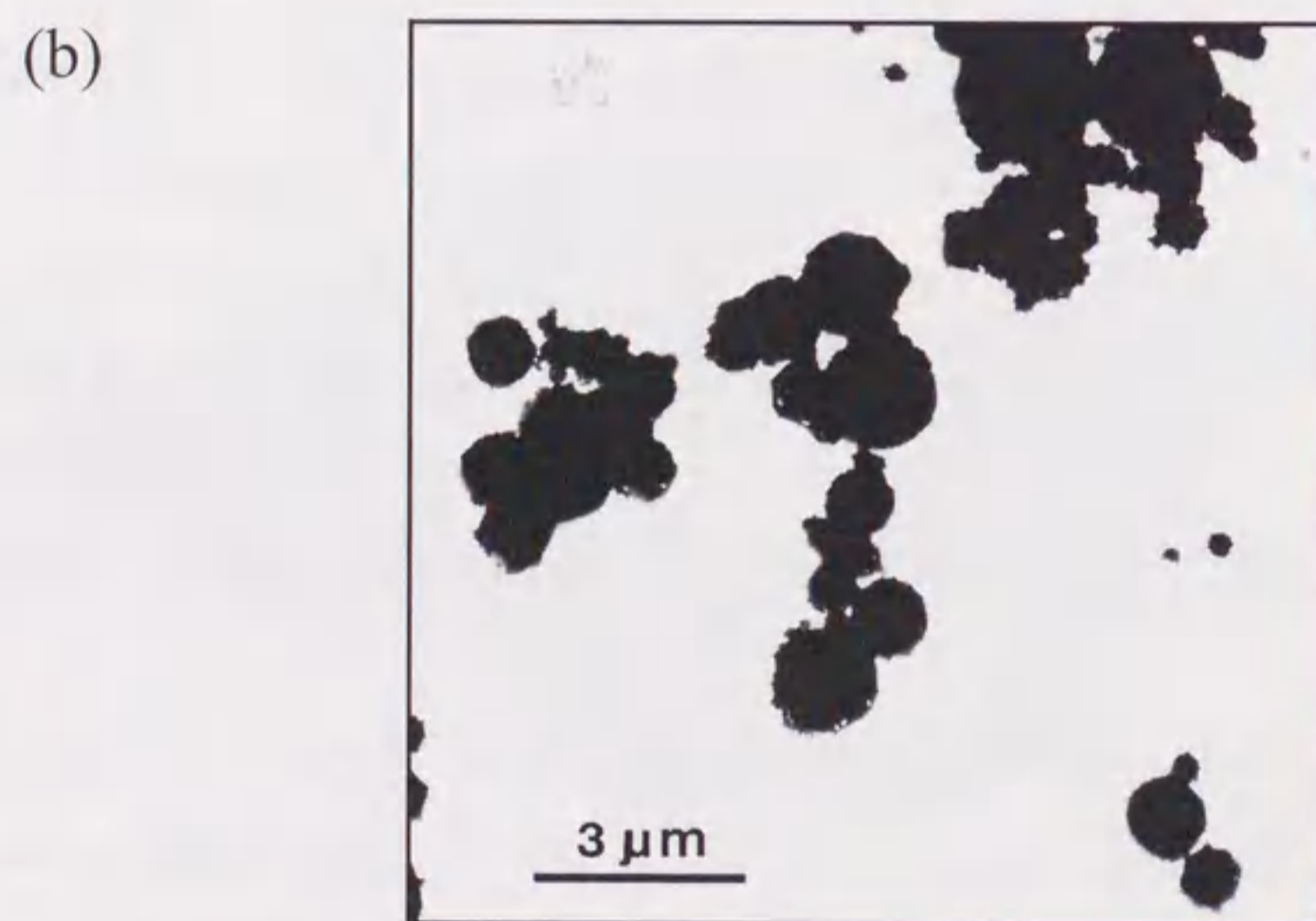
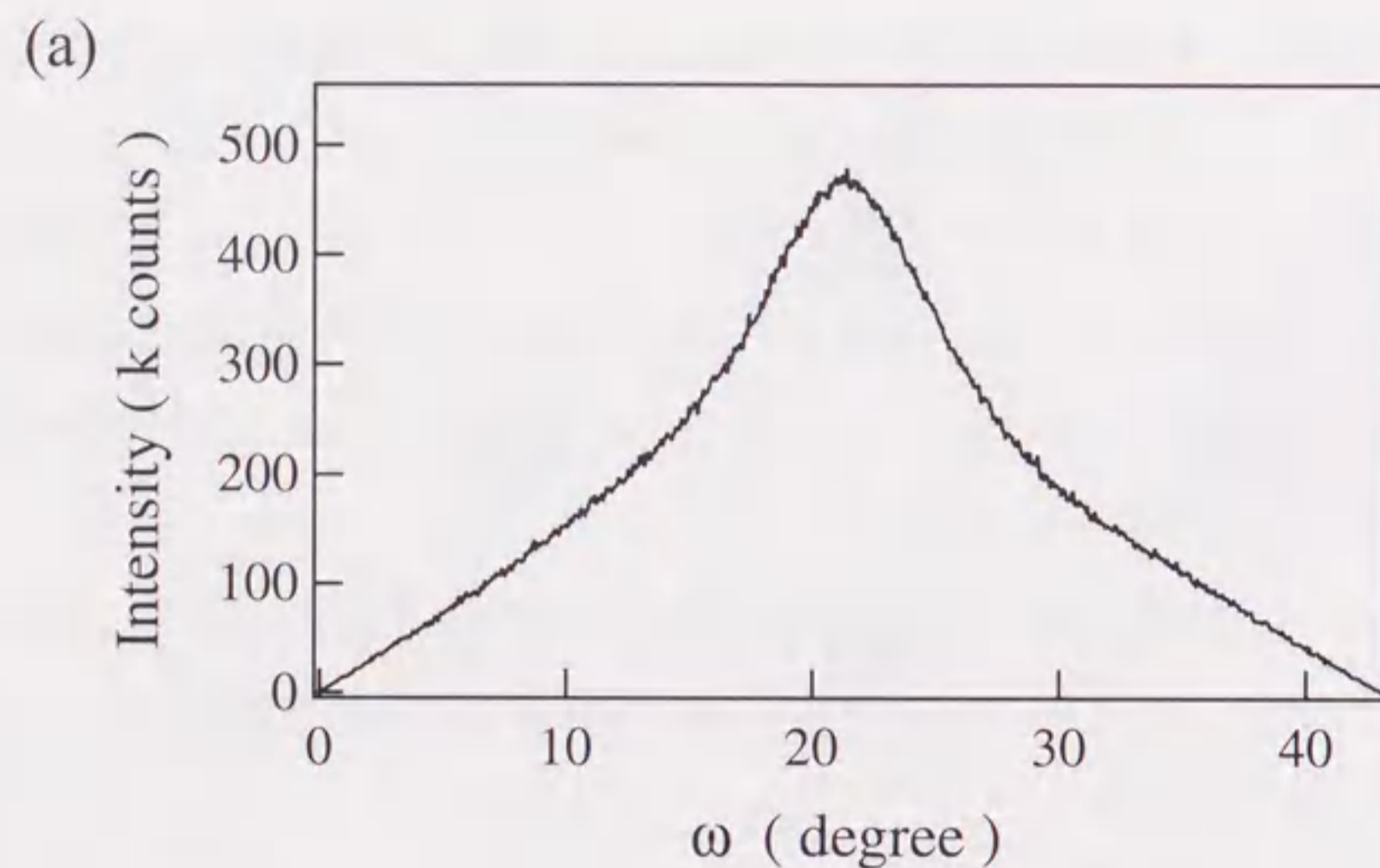


図4.16 Zn粉末試料の(a)デバイリング強度プロファイルと(b)電子顕微鏡写真

Zn 微粒子の平均粒径はおよそ $1\sim 2\mu\text{m}$ である。粒径に多少のばらつきがあるが、形状はほとんど球形をしていることがわかる。デバイリング強度の均一性からこの粉末試料は強度測定に耐えうるものであると判断した。

4. 5. 2 解析

Zn の粉末回折パターンには HCP 構造をもつ Zn のピークの他に酸化物のものと思われる回折ピークが見られた。これらのピークは Zinc blend 型構造の ZnO と同定できた。ZnO の回折ピークには Zn の回折ピークと大変近い角度に現れるものがあり、プロファイルフィッティング法によりこれらの回折ピークを分離することは困難である。そこで、MEM と Rietveld 解析による方法で電子密度分布を得ることとした。Rietveld 解析において、選択配向は面状の粒子の形状を仮定し、配向軸は 001 軸とした。異常分散項は Zn; $f' = -1.614$, $f'' = 0.677$, O; $f' = 0.046$, $f'' = 0.032$ を用いた。温度因子は等方性温度因子を用いて解析したが、その結果得られた電子密度分布では、Zn 原子付近の分布が c 軸方向にかなり変形していた。これは等方性温度因子を用いるのが適切ではないことを示している。Zn は熱振動の異方性が大変大きいことが知られていて、例えば、Vahvaselka ら⁴⁾の中性子線回折データの解析によれば、非等方性温度因子のパラメータが $U_{11} = 0.0113(2)[\text{\AA}^2]$, $U_{33} = 0.0279(3)[\text{\AA}^2]$ と求められている。そこで、非等方性温度因子を用いて Rietveld 解析からやり直すこととした。ところが、非等方性温度因子パラメータは選択配向補正パラメータと相関が大変強く、最小二乗法ではパラメータが極端に小さくなったりあるいは負の値になったりした。ここでは非等方性温度因子と選択配向補正の両パラメータをそれぞれある適当な値に固定して他のパラメータだけを精密化する。そして、両パラメータをそれぞれ少しずつ変化させ同様な精密化をおこない、最もフィッティングの良いパラメータの組み合わせを探索した。その結果、選択配向パラメータが 0.0 の時に最も小さな R 因子を与えた。こ

これは Zn 微粒子の形状がほとんど球状であることを考えれば妥当な結果であると言えるかもしれない。

図 4.17 に Zn の低角および高角における Rietveld 解析のフィッティング結果を示す。最強線 101 反射のカウント数はおよそ 1600k カウントであった。また、回折線の半値幅は最低角の 002 反射で 0.088° であった。回折線は $\text{CuK}\alpha_1$ と α_2 の二重線になっている。回折線の位置を示すバーは、上側が Zn を、下側が ZnO を示している。解析には 2θ が 142° までの 20 本の回折線を用いることにした。これらは $\sin \theta/\lambda$ で表すと 0.76 \AA^{-1} 以下の範囲の回折線である。図 4.18 に全体のフィッティング結果を示す。信頼度因子 $R_1=2.9\%$, $R_{wp}=7.2\%$ であり、フィッティングはうまくされていることがわかる。表 4.4 に Zn の結晶データと Rietveld 解析により精密化されたパラメータを示す。MEM 解析は、ユニットセルを $60 \times 60 \times 96$ のピクセルに等分して計算した。MEM の信頼度因子 R_{MEM} は 6.2% であった。

4. 5. 3 Zn の電子密度分布

図 4.19 に MEM により求めた Zn の 110 面の電子密度分布を示す。電子密度分布の表し方は Be の場合と同様である。電子密度の高い部分を見ると Zn 原子付近の分布は c 軸方向に大きく変形していることがわかる。これは熱振動が c 軸方向に大きいことを表している。原子サイトの電子密度は $281.29e \text{ \AA}^{-3}$ であった。電子密度の低い部分を見ると、T サイト近傍に電子密度のピークが見られる。その電子密度の高さは $0.34e \text{ \AA}^{-3}$ であった。この局在電子はこの面内で隣接する Zn 原子と結合を作っていることがわかる。そして、第 1 近接 Zn 原子間には結合を表す電子の分布は観察されない。また、O サイトを c 軸方向に結ぶ領域は電子密度が希薄になっている。この低いレベルで見ると Zn 原子から局在電子の方向に電子分布が大変大きく膨らんでいることがわかる。そして、c 軸方向にも多少変形していることがわかる。先に触

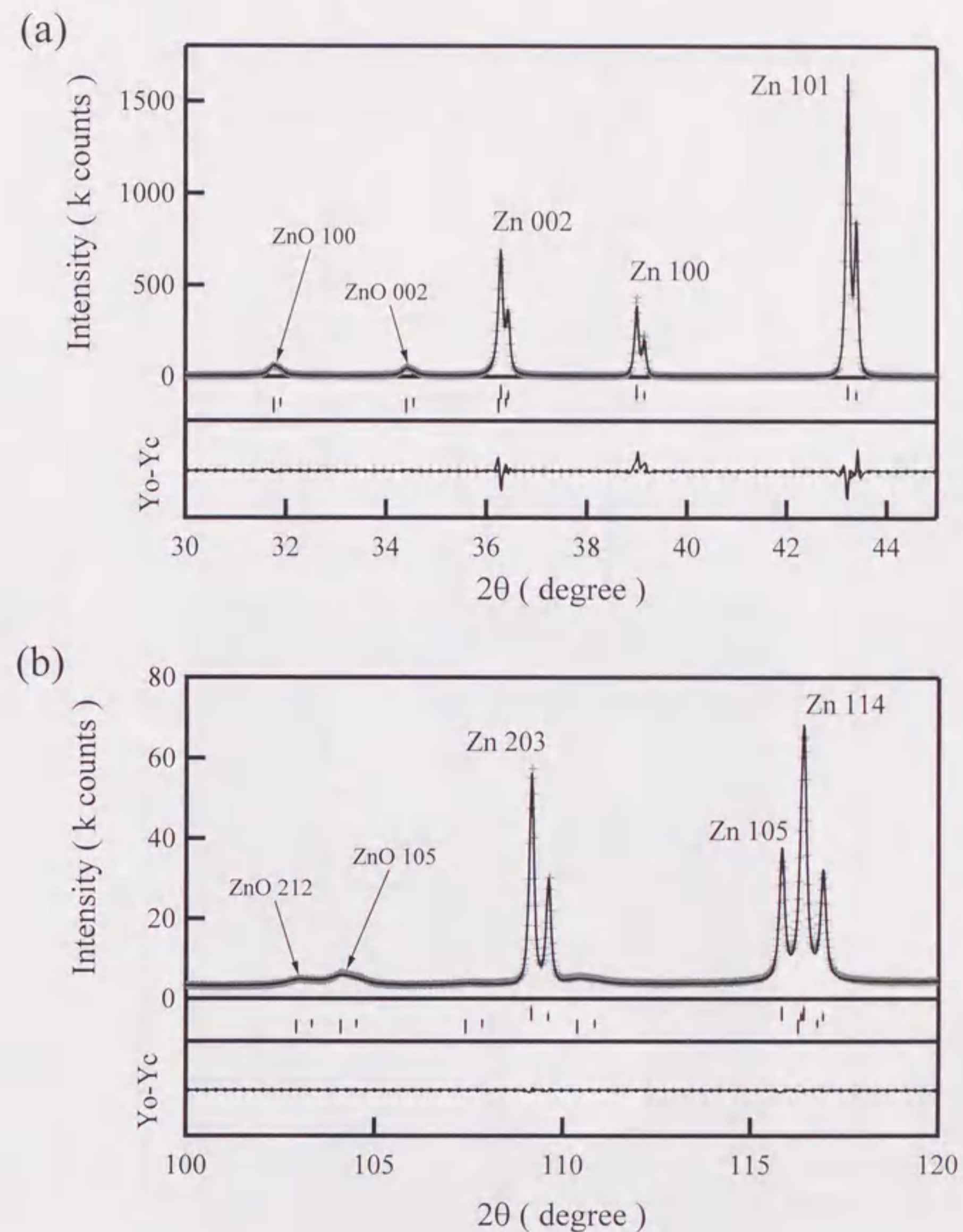


図4.17 ZnのRietveld解析のフィッティング結果

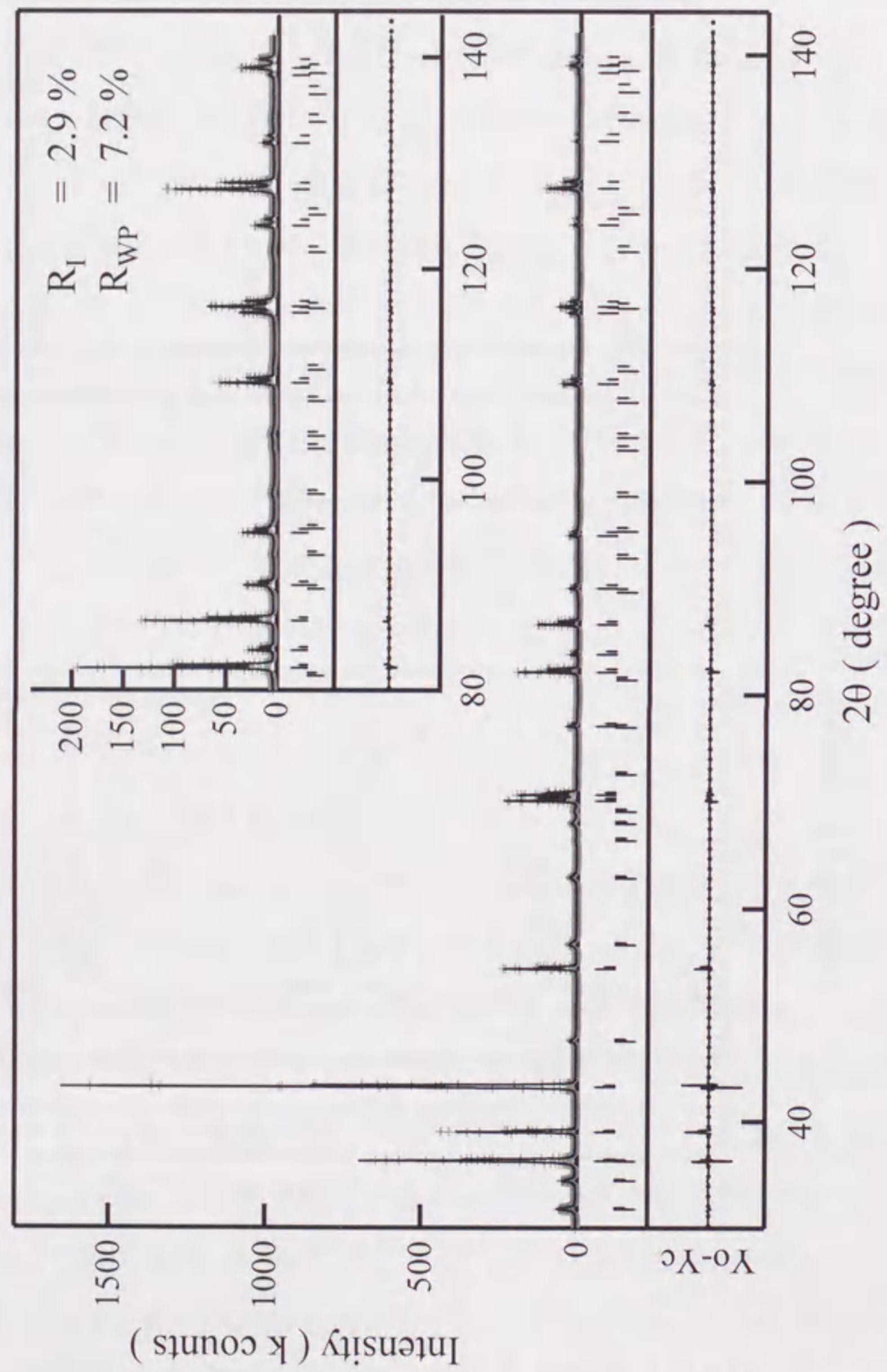


図4.18 ZnのRietveld解析のフィッティング結果

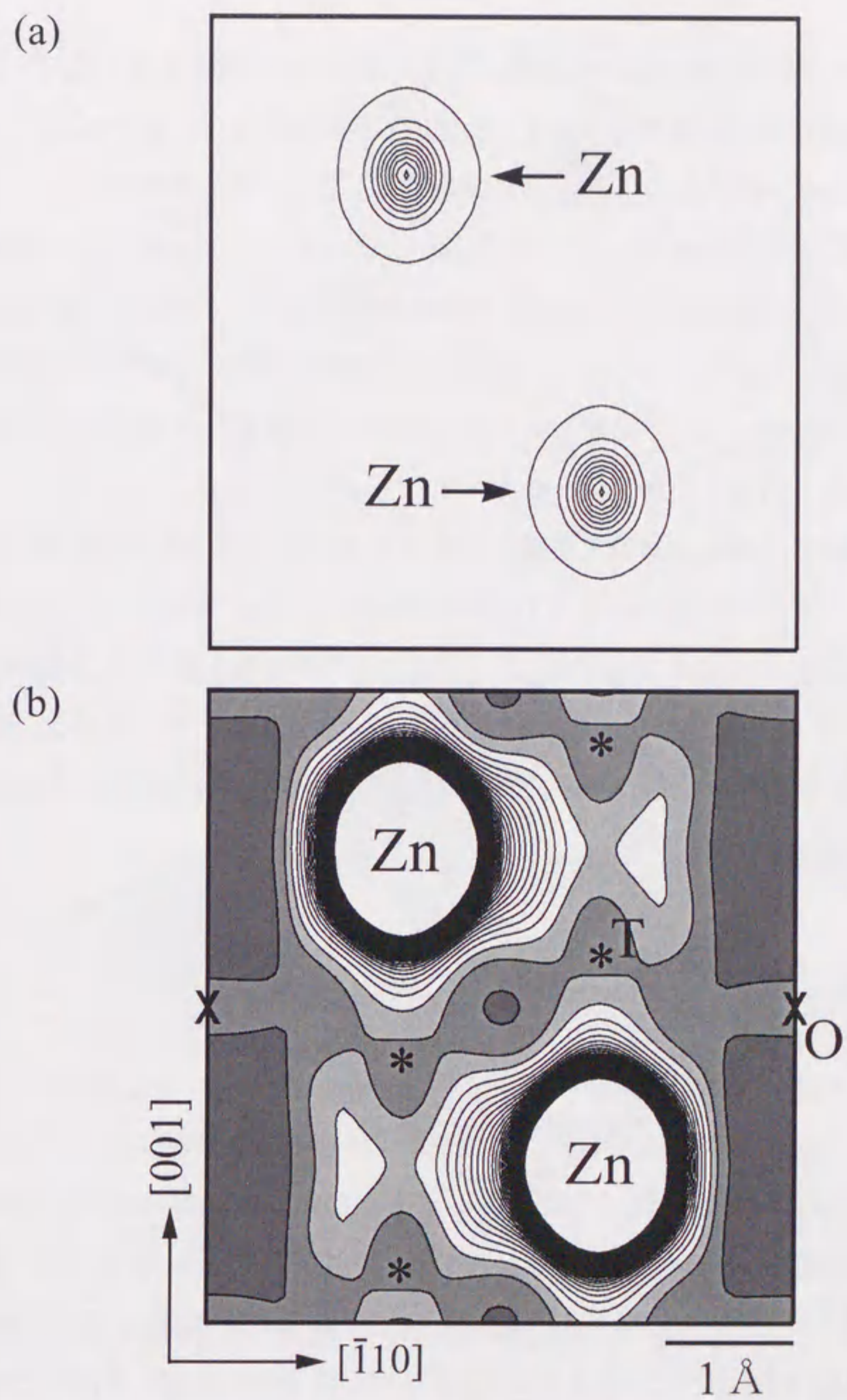


図4.19 Zn 110面のMEM電子密度分布
 (a) $4.0 \sim 280.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $30.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
 (b) $0.0 \sim 4.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

れたように Zn は c 軸方向の熱振動が大変大きく、電子密度分布に見られた c 軸方向の変形成分は熱振動によるものである可能性がある。したがって、この成分が Be や Mg のように sp 混成軌道によるものと直ちに判断することはできない。この問題は例えば、中性子線回折データから MEM により直接求められる原子核密度分布によって、電子密度分布の変形が熱振動によるものか否か判断することができる。Zn についての原子核密度分布の研究はまだされていないが、ここでは少なくとも c 軸方向に比べて -110 方向の方が変形が非常に大きいことは明らかである。

次に図 4.20 に 001 面の電子密度分布を示す。T サイト近傍の局在電子は 001 面内では 3 つの Zn 原子と 3 中心結合をつくり、ハニカムなネットワーク構造を形成していることがわかる。そして、Zn 原子に近い部分では電子分布は T サイトの方向に大きく変形して三角形になっていることがわかる。この結合は Be や Mg の場合と同様に幾何学的な考察から sp^2 混成軌道によるものと解釈できる。

4. 6 FCC 金属 Cu の電子密度分布

4. 6. 1 実験

Cu 粉末試料は日新製鋼新材料研究所においてプラズマアーク溶解法により作製された超微粒子を用いた。この微粒子は電子顕微鏡観察から平均粒径およそ $0.15\mu\text{m}$ のほぼ球形の粒子であることがわかった。Cu の粉末回折データは、実験室系において通常の θ - 2θ ステップスキャンにより測定した。実験は名古屋大学超強力 X 線実験施設において、回転対陰極型 X 線発生装置 RU-1500 に 4 軸回折計 AFC-5 (いずれもリガク電機製) を組み合わせた装置を用いて行った。発生装置の出力は 47.5kV - 1000mA とした。X 線はグラファイト 002 面平板結晶モノクロメータで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線を $1\times 2\text{mm}^2$ のコリメータで絞り試料に入射した。粉末試料は寸法が直径 16mm 、深さ 2.5mm

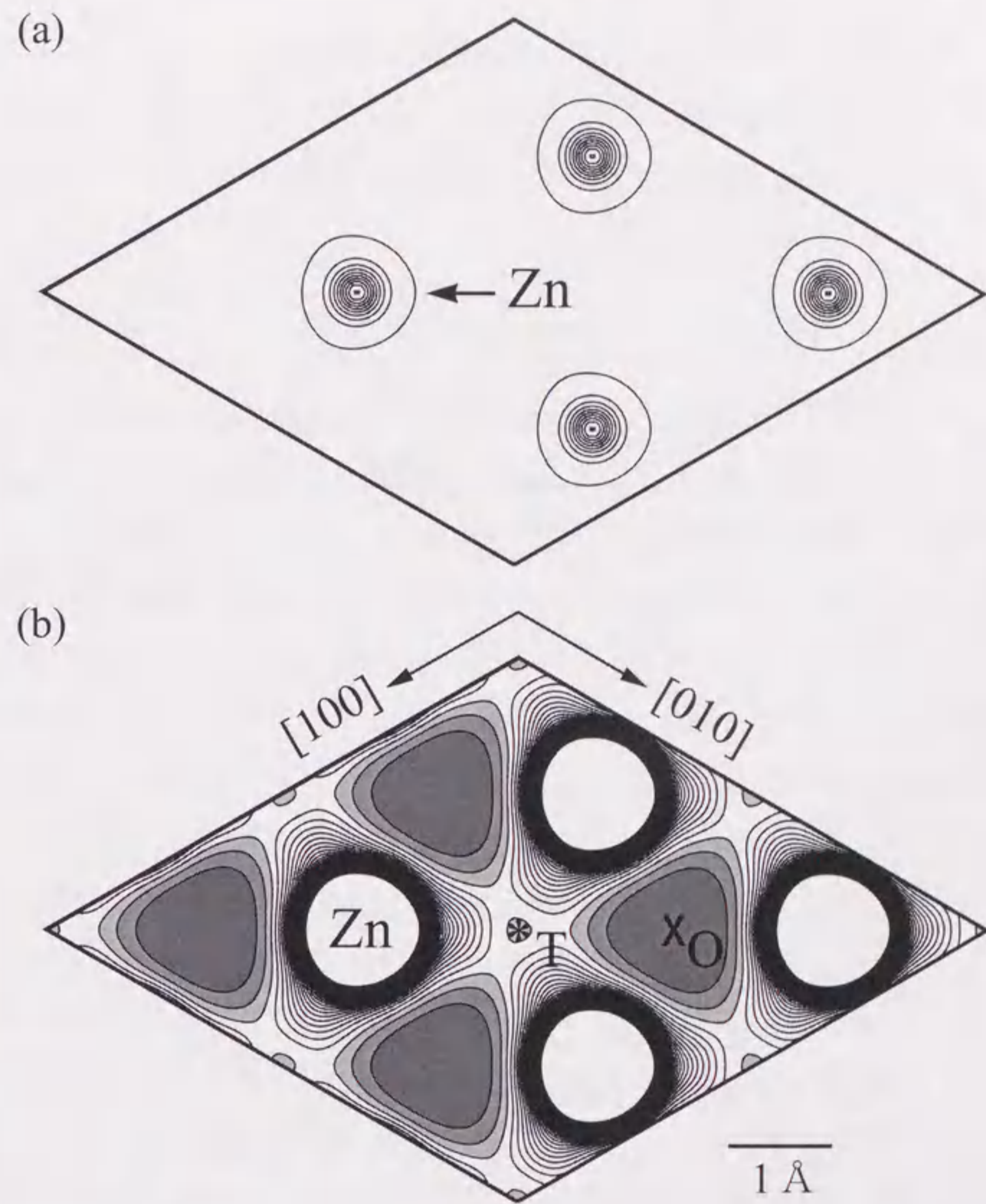


図4.20 Zn 001面のMEM電子密度分布
図は 2×2 ユニットセルを描いてある
(a) $1.0 \sim 280.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $30.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
(b) $0.0 \sim 4.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

表4.4 Znの結晶データと最小二乗法により求められたパラメータ

Space group $P6_3/mmc$ $a = 2.66611(1)[\text{\AA}]$, $c = 4.94926(2)[\text{\AA}]$

Site	x	y	z	$U_{11}[\text{\AA}^2]$	$U_{33}[\text{\AA}^2]$
2c	1/3	2/3	1/4	0.074(2)	22.0

Scale factor 1.044(2)

$R_{WP} = 7.2\%$, $R_1 = 2.9\%$

表4.5 Cuの結晶データと最小二乗法により求められたパラメータ

Space group $Fd\bar{3}m$ $a = 3.6152(1)[\text{\AA}]$

Site	x	y	z	$B[\text{\AA}^2]$
2c	0	0	0	0.47(2)

Scale factor 0.0272(1)

$R_{WP} = 5.4\%$, $R_1 = 3.2\%$

のアルミニウム製の平板試料板に充填した。ステップスキャンは 2θ が 16° から 100° の範囲をステップ 0.02° で行った。測定時間は 1 ステップにつき 30 秒とした。

4. 6. 2 解析

電子密度分布は MEM と Rietveld 解析を組み合わせた解析法により求めた。Rietveld 解析において温度因子は等方性温度因子を用いた。異常分散項は $\text{MoK}\alpha$ 線の波長 0.7107\AA に対する値, $Zn; f' = 0.261$, $f'' = 1.267$ を用いた。図 4.21 に Rietveld 解析のフィッティング結果の一部を示す。観測されたすべての回折線は FCC 構造の Cu として指数づけできた。最強線 111 反射のカウント数はおよそ 120000 カウントであった。また、回折線の半値幅は最低角の 111 反射で 0.165° であった。図 4.22 に全体の Rietveld 解析のフィッティング結果を示す。信頼度因子 $R_1 = 3.2\%$, $R_{WP} = 5.4\%$ であった。表 4.5 に Cu の結晶データと Rietveld 解析により精密化されたパラメータを示す。解析には 2θ が 79° までの 16 本の反射の結晶構造因子を得た。これらは $\sin\theta/\lambda$ では 0.87\AA^{-1} 以下の範囲の回折線である。MEM 解析はユニットセルを $60 \times 60 \times 60$ のピクセルに等分して計算した。MEM の信頼度因子 R_{MEM} は 7.4% であった。

4. 6. 3 Cu の電子密度分布

図 4.23 に MEM により求めた Cu 110 面の電子密度分布を示す。FCC 構造は $\langle 111 \rangle$ 方向を立てて六方晶的にユニットセルをとると積層構造とみることができ、HCP 構造と比較がしやすい。Cu 110 面は積層方向の $\langle 111 \rangle$ 方向を上にとって表示してある。電子密度分布の表し方は Be の場合と同様である。電子密度の高い部分を見ると Cu 原子付近の分布はほぼ円形になっていることがわかる。原子サイトの電子密度の高さは $517.2e\text{\AA}^{-3}$ であった。そして、電子密度の低い部分を見ると Cu 原子間には結合を示唆する電子密度分布は

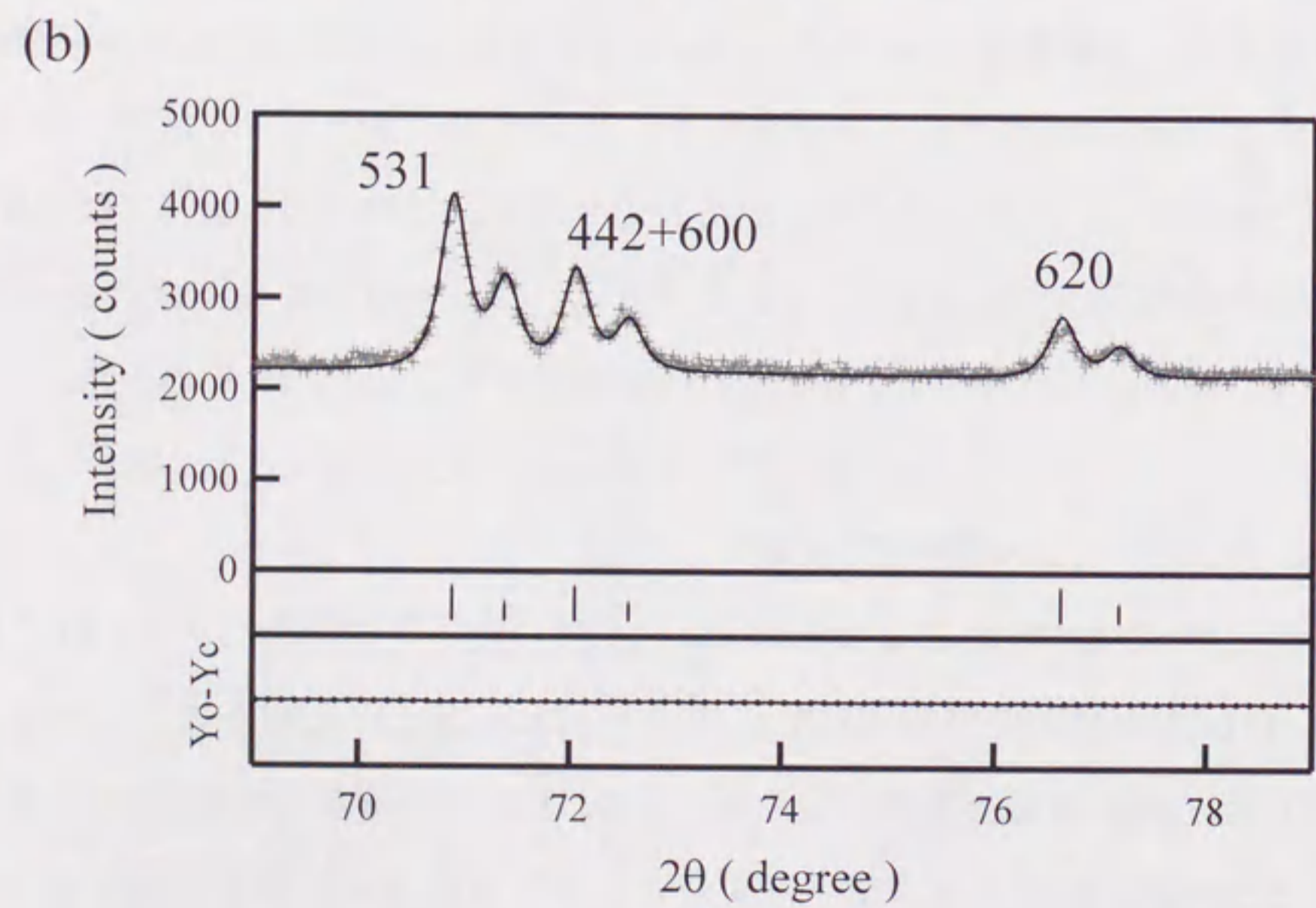
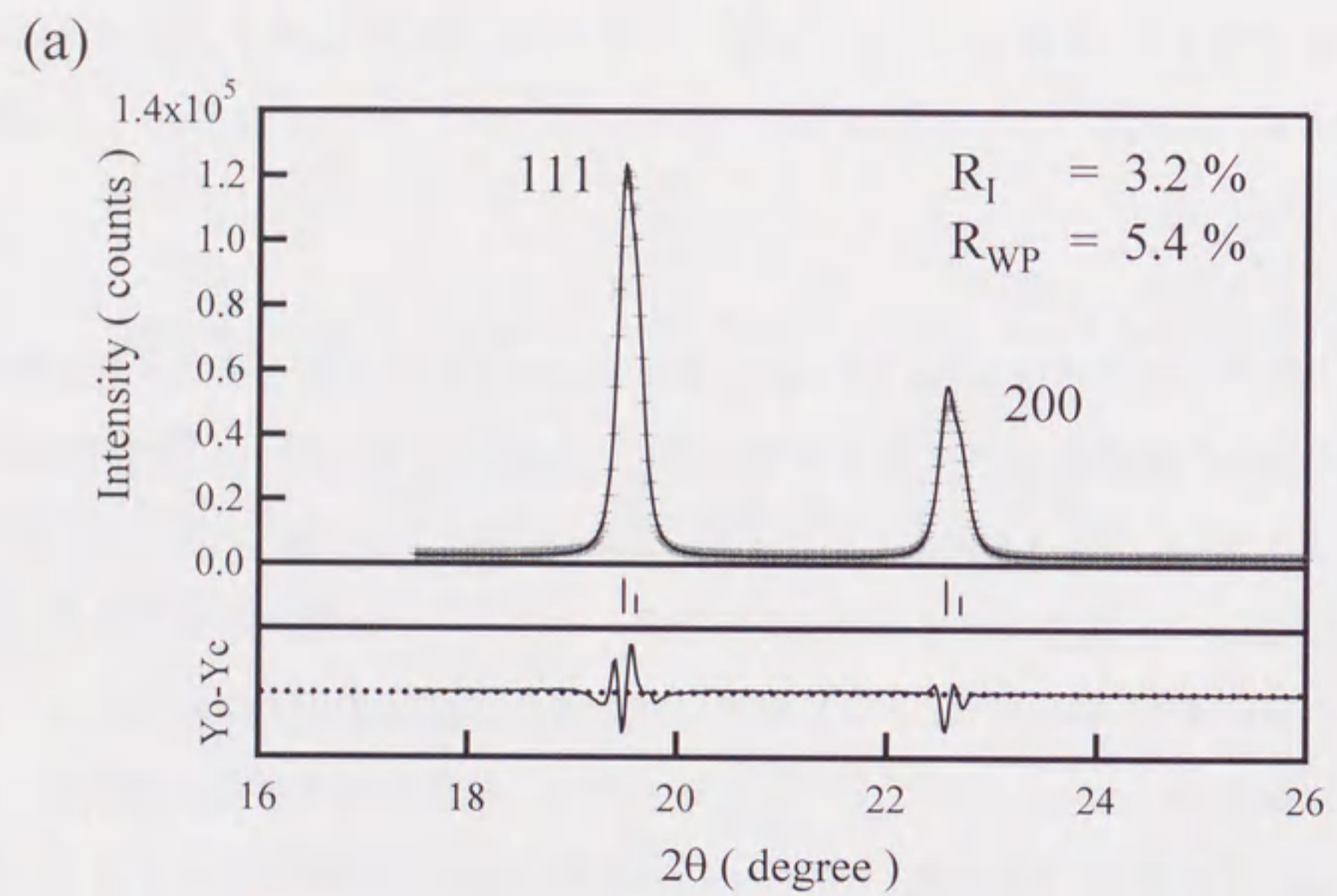


図4.21 CuのRietveld解析のフィッティング結果

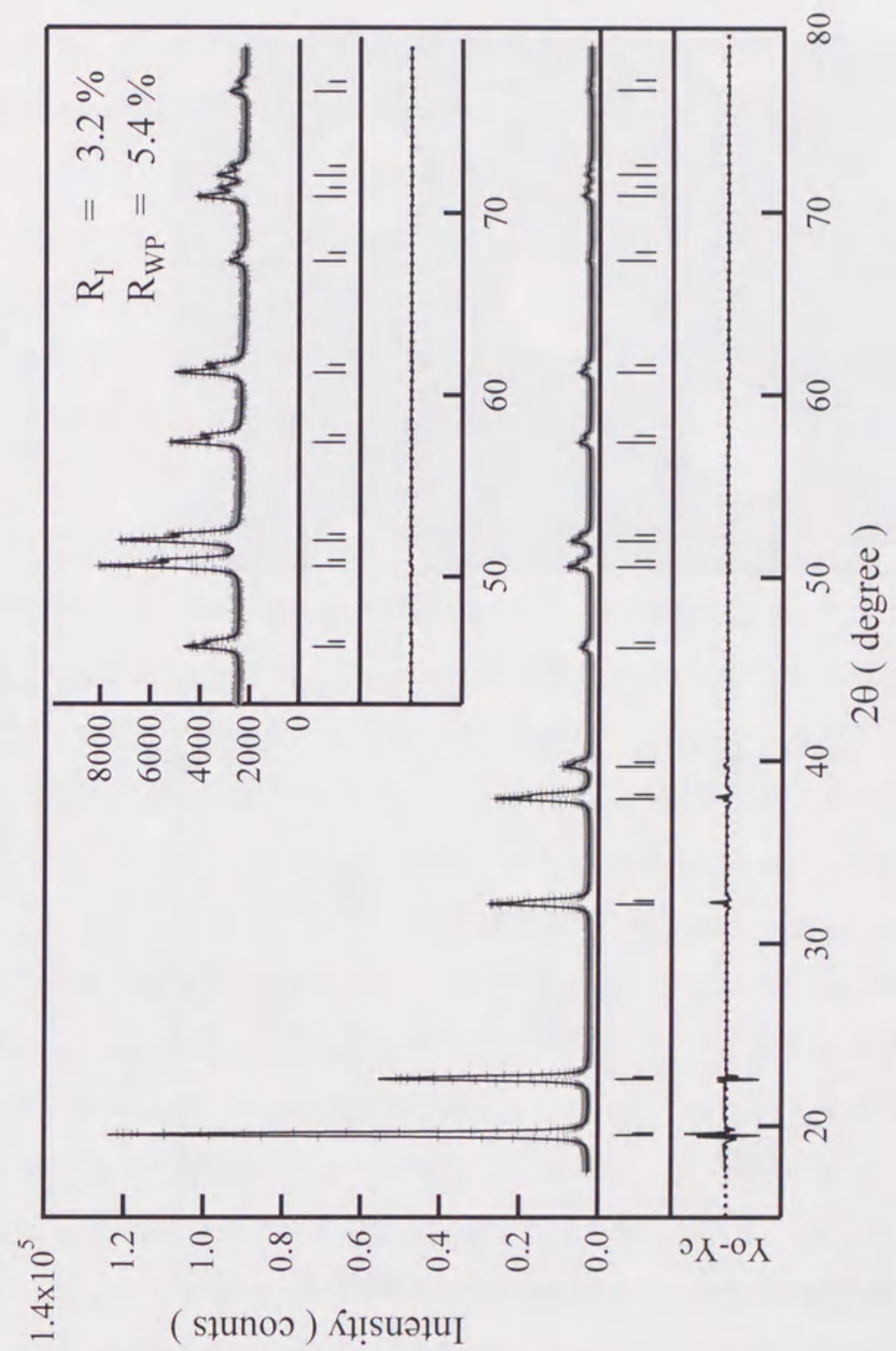


図4.22 CuのRietveld解析のフィッティング結果

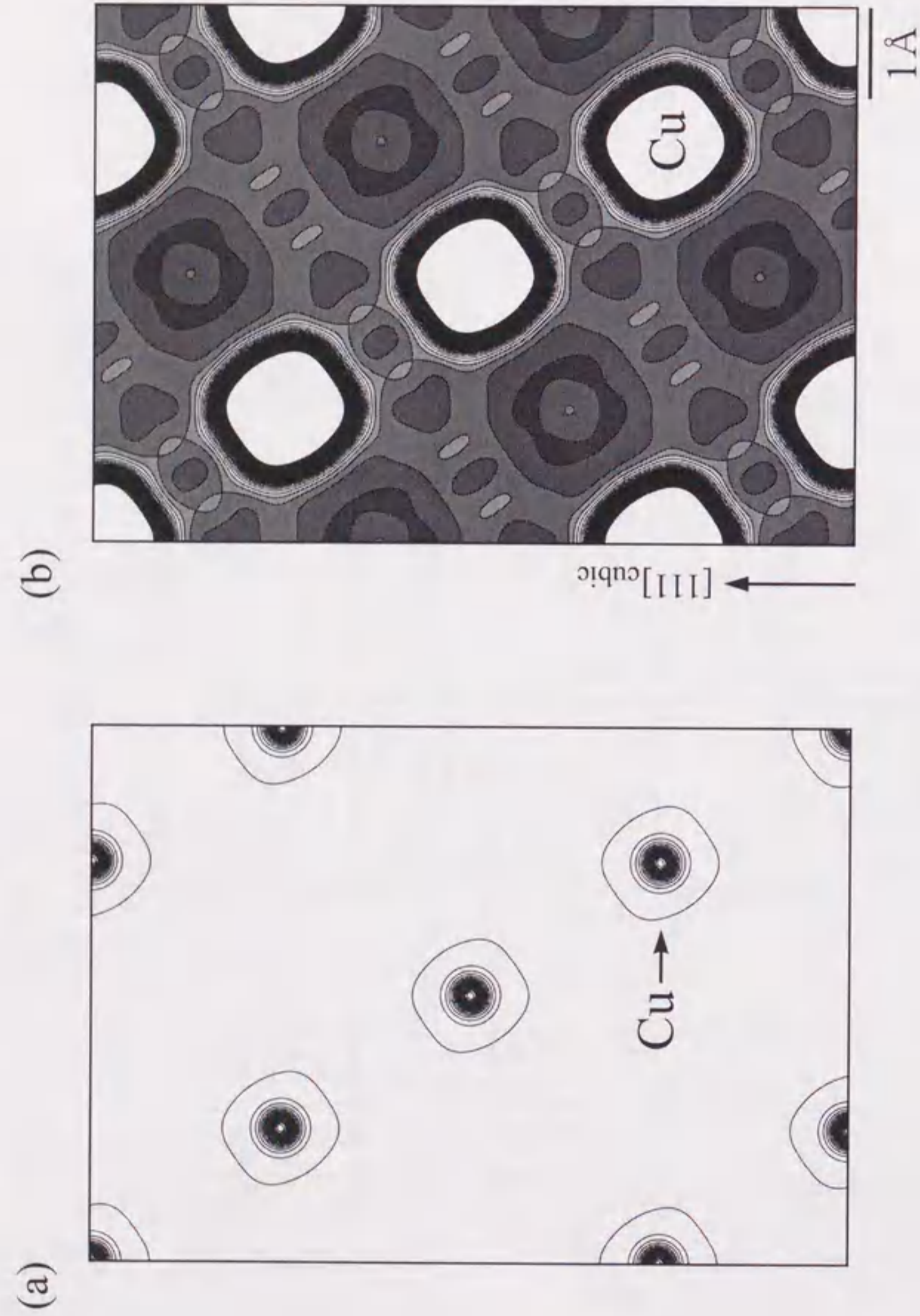


図4.23 Cu 110面のMEM電子密度分布
 (a) $4.0 \sim 520.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $30.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
 (b) $0.0 \sim 4.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

見られず、比較的平坦な金属結合的な分布していることがわかる。原子間の最も低い電子密度の高さは $0.09 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ であった。

次に 110 面に垂直な断面である 111 面の電子密度分布を図 4.24 に示す。この面は HCP 構造の 001 面と同様な原子配列をもつ積層面である。この面内においても原子間に結合は見られず電子密度分布は比較的平坦になっていることがわかる。

以上のことから FCC 単体金属 Cu の電子密度分布には、原子間に結合を示唆する電子の分布は見られず、原子間の電子密度分布は比較的平坦な金属結合的な分布になっていることがわかった。

4. 7 HCP 金属における結合形態の特徴

本節では、3つの HCP 単体金属の電子密度分布の特徴について述べる。

3つの HCP 単体金属 Be, Mg, Zn の電子密度分布に見られる共通の特徴としては、まず、T サイト近傍に局在電子が存在することである。この局在電子は C 面内で原子と結合を作っているが、この結合電子は原子同士を結ぶ線上にはなく、3つの原子の中央に位置して 3 中心結合を作っている。この結合電子によって C 面内ではハニカムな構造を持つ電子的ネットワークが形成されている。幾何学的な考察から、この結合は面内で 3 方向に伸びる方向性を持つ sp^2 混成軌道によるものと解釈できる。そして、C 面内と同様に 110 面内でも最隣接原子間は電子密度が低くなっている。また、O サイトをとおり c 軸に沿って電子密度の低い領域が繋がっている。以上に述べた共通の特徴は HCP 単体金属に特有な結合形態であると考えられる。c/a 値が理想値に近い Mg の電子密度分布はこれらの特徴をもつ HCP 単体金属の典型と言えるだろう。図 4.25 に等電子密度面で表した Mg の MEM 電子密度分布を示す。

一方、FCC 単体金属 Cu では原子間に局在した電子密度分布は見られず、

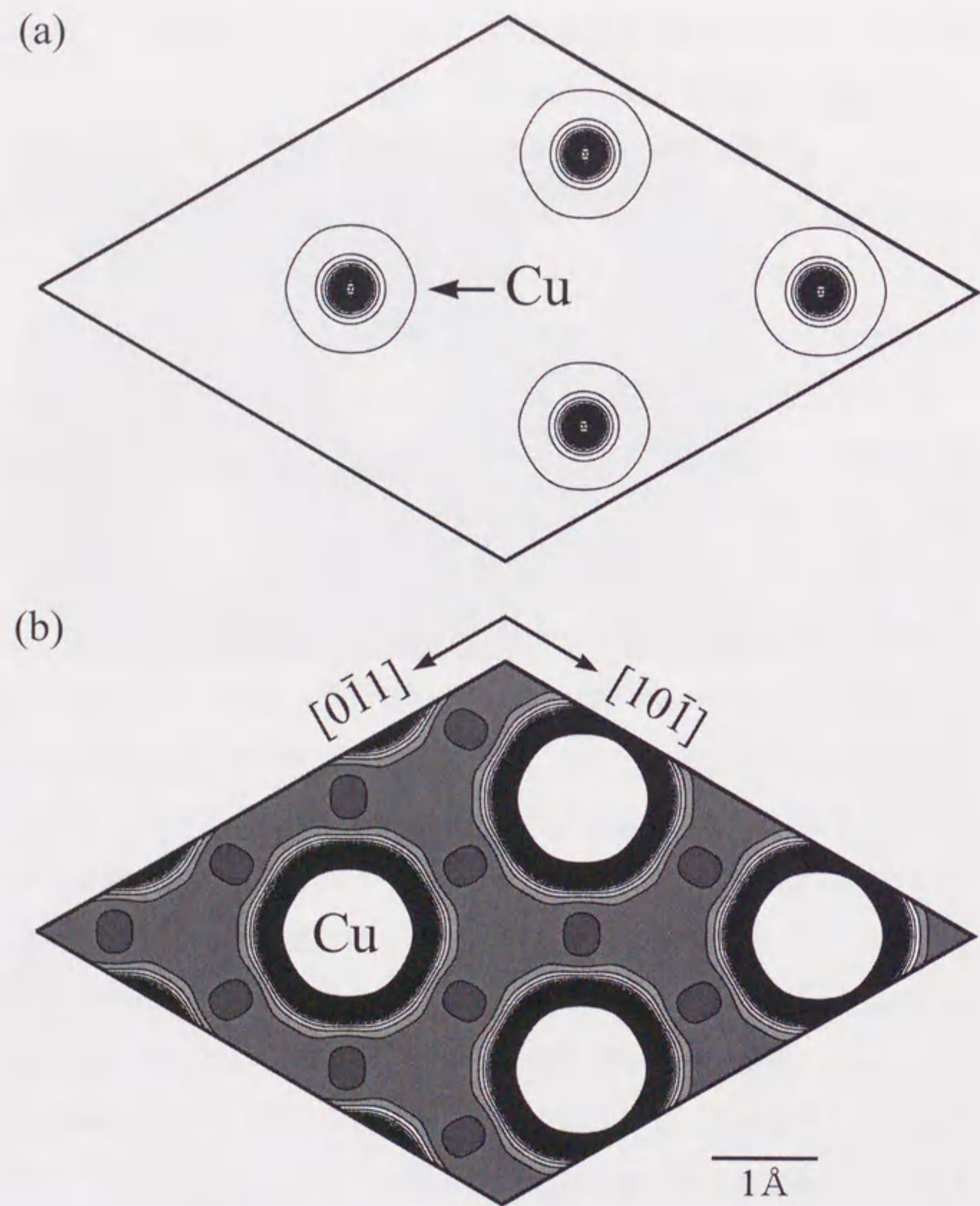


図4.24 Cu 111面のMEM電子密度分布
 (a) $4.0 \sim 520.0 \text{ e\AA}^{-3}$, ステップ 30.0 e\AA^{-3}
 (b) $0.0 \sim 4.0 \text{ e\AA}^{-3}$, ステップ 0.1 e\AA^{-3}

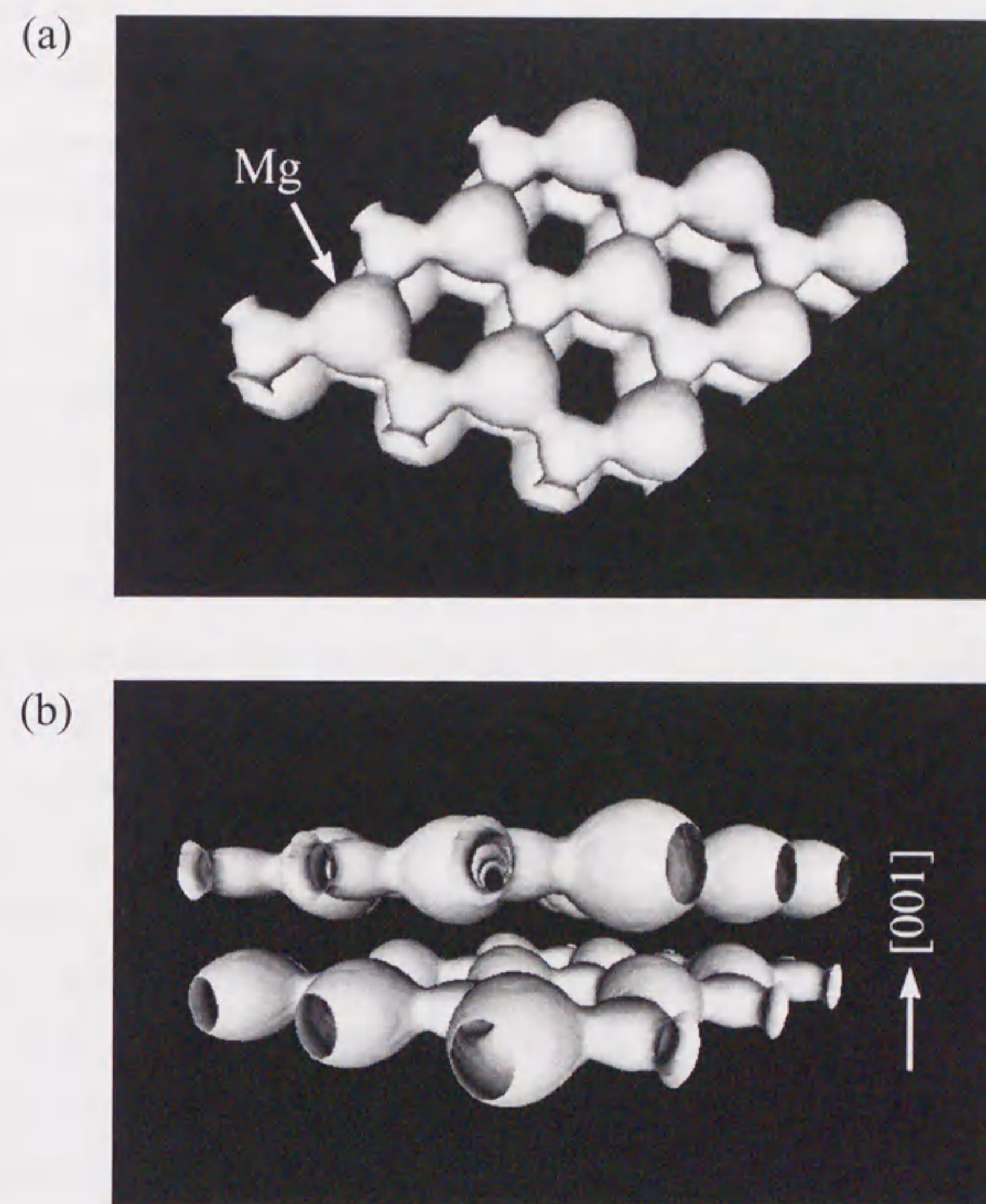


図4.25 等電子密度面により表したMgのMEM電子密度分布 (a) Overview, (b) Sideview
 等電子密度のレベルは 0.15 e\AA^{-3} である

金属結合的な電子密度分布になっている。FCC 単体金属は Cu の例しかない
のでこの電子密度分布の特徴が FCC 単体金属に特有のものであると断定は
できない。しかし、HCP 単体金属と FCC 単体金属はどちらも最密充填構造
でありながら積層順の違いによって結合形態の違いが見られることは大変興
味深いことである。

では、次に 3 つの HCP 単体金属 Be, Mg, Zn における結合形態の違いを
考えてみる。その違いは T サイト近傍の結合電子の詳細な分布に見られる。
Be の電子密度分布には、C 面内で 3 中心結合を作っている sp^2 混成軌道の成
分に加えて、c 軸方向に sp 混成軌道によると考えられる成分が観察された。
このことと c/a 値の理想値からのずれを関係づけて考えてみると、Be は sp
混成軌道成分の寄与によって c/a 値が小さくなっていると説明できる。そし
て、Mg には sp 混成軌道の成分が全く見られず、 c/a 値は理想値に近い値に
なっている。Zn は c 軸方向の熱振動の成分が大変大きいので、電子密度分
布の c 軸方向の変形成分が sp 混成軌道に由来するものかどうかは判断しか
ねる。しかし、C 面内の sp^2 混成軌道による成分が Be や Mg に比べて大変大
きく、この成分の寄与によって C 面内の原子間距離が縮まり c/a 値が大き
くなっていると考えれば説明がつく。

以上のように MEM の電子密度分布から明らかにされた HCP 単体金属に
おける結合形態の違いは、混成軌道の観点から、格子定数比 c/a 値という原
子レベルの構造の違いに関係づけられた。

参考文献

- 1) E.Rossmannith, *Acta Cryst.*, **A34** (1978) 497-500
- 2) E.Rossmannith, *Acta Cryst.*, **B40** (1984) 244-249
- 3) M.Merisalo and F.K.Larsen, *Acta Cryst.*, **A35** (1979) 325-327
- 4) A.Vahvaselka, *Acta Cryst.*, **A36** (1980) 1050-1057
- 5) G.Kumpat and E.Rossmannith, *Acta Cryst.*, **A46** (1990) 413-422
- 6) P.J.Brown, *Phil. Mag.*, **26** (1972) 1377-1393
- 7) S.T.Inoue and J.Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35** (1973) 677-683
- 8) R.F.Stewart, *Acta Cryst.*, **A33** (1977) 33-38
- 9) Y.W.Yang and P.Coppens, *Acta Cryst.*, **A34** (1978) 61-65
- 10) F.K.Larsen and N.K.Hansen, *Acta Cryst.*, **B40** (1984) 169-179
- 11) M.Uda, *Nano Structured Materials*, **1** (1992) 101-106
- 12) M.Takata, Y.Kubota and M.Sakata, *Z. Naturforsch.*, **48a** (1993) 75-80
- 13) *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, by P.Villars
and L.D.Calvert, American Society for Metals (1985)
- 14) *International Tables for X-ray Crystallography IV*, Birmingham:Kynoch press
(1974)
- 15) S.Sasaki, Numerical Tables for Anomalous Scattering Factor Calculated by the
Cromer and Liberman's Method :KEK Report (1989)
- 16) W.Cao, C.Gatti, P.J.Macdougall and R.F.W.Bader, *Chem. Phys. Lett.*, **141** (1987) 380-
385
- 17) K.E.Edgecombe, V.H.Smith and F.Muller-Plathe, *Z. Naturforsch. Teil A*, **48** (1993)
127-133
- 18) R.Dovesi, C.Pisani, F.Ricca and C.Roetti, *Phys. Rev. B*, **25** (1982) 3731-3739
- 19) M.Y.Chou, P.K.Lam and M.L.Cohen, *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 4179-4185

- 20) R.B.Ross, W.C.Ermler, C.W.Kern and R.M.Pitzler, *Int. J. Quantum Chem.*, **41** (1992) 733-747
- 21) B.B.Iversen and F.K.Larsen, M.Souhassou and M.Takata, *Acta Cryst.*, **B51** (1995) 580-591
- 22) Y.Kubota, M.Takata and M.Sakata, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5** (1993) 8245-8254

第5章 Laves 相金属間化合物の電子密度分布

5.1 緒言

Laves 相金属間化合物は, Komura ら¹⁾によって結晶構造と電子濃度 e/a との間に密接な関係があることが明らかにされて以来, 一種の電子化合物と考えられるようになった。Laves 相の基本構造とされている $MgZn_2$, $MgCu_2$ および $MgNi_2$ の違いは電子数が1つずつ異なる Zn, Cu, Ni 原子の違いと見ることができ, Komura らによって示された Laves 相構造と電子濃度の関係は, 3つの積層構造の違いが小原子の価電子状態によっていることを示唆していると考えられる。したがって, それぞれの積層構造においては結合形態に違いがあることが期待される。このような結合形態の観点から3つの Laves 相構造においてどのような違いがあるのかを調べるために多くの理論的研究がなされた²⁻⁶⁾。価電子の結合形態を調べるのに電子密度分布解析は大変直接的な方法であるが, Laves 相の電子密度分布についての実験的研究は Ohba ら^{7,8)}の単結晶 X 線回折による研究以外にはほとんど例がない。

Ohba らは, Laves 相の基本構造である Mg ベースの化合物 $MgZn_2$, $MgCu_2$ および $MgNi_2$ の単結晶 X 線回折データを収集し, 結晶構造解析を行った。その結果, 価電子の占有率解析より構成原子間に電荷移動があることが示された。電荷移動は $MgZn_2$ では Mg から Zn へ, $MgCu_2$ と $MgNi_2$ では Cu, Ni から Mg へ起こり, 移動の方向が異なっている。Rennert と Radwan⁹⁾の理論計算では $MgZn_2$ において Mg から Zn へ電荷移動があることが示されている。また, 差フーリエ合成により求められた電子密度分布図から, 六方晶的積層 (h -sequence と呼ぶ) をしている部分のカゴメネットでは, 原子周りの電子密度分布が球対称からずれて変形している。一方, 立方晶的積層 (c -sequence と呼ぶ) をしている部分のカゴメネットでは, そのような電子密度分布の変形は見られなかった。そして, $MgZn_2$, $MgCu_2$ では小原子 (Zn または Cu)