

- 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)

の作る 4 面体の中心に電子密度のピークが観察された。MgNi₂ では、底面を共有する Ni 原子 4 面体の中心に電子密度のピークが見られたが、頂点を共有する 4 面体にはそれは見られなかった。以上の彼らの結果から、3 つの化合物では小原子四面体のつながり方によって電子密度分布に違いがあることが示されたが、その違いに関係づけられる結合形態の違いは明らかにされなかった。

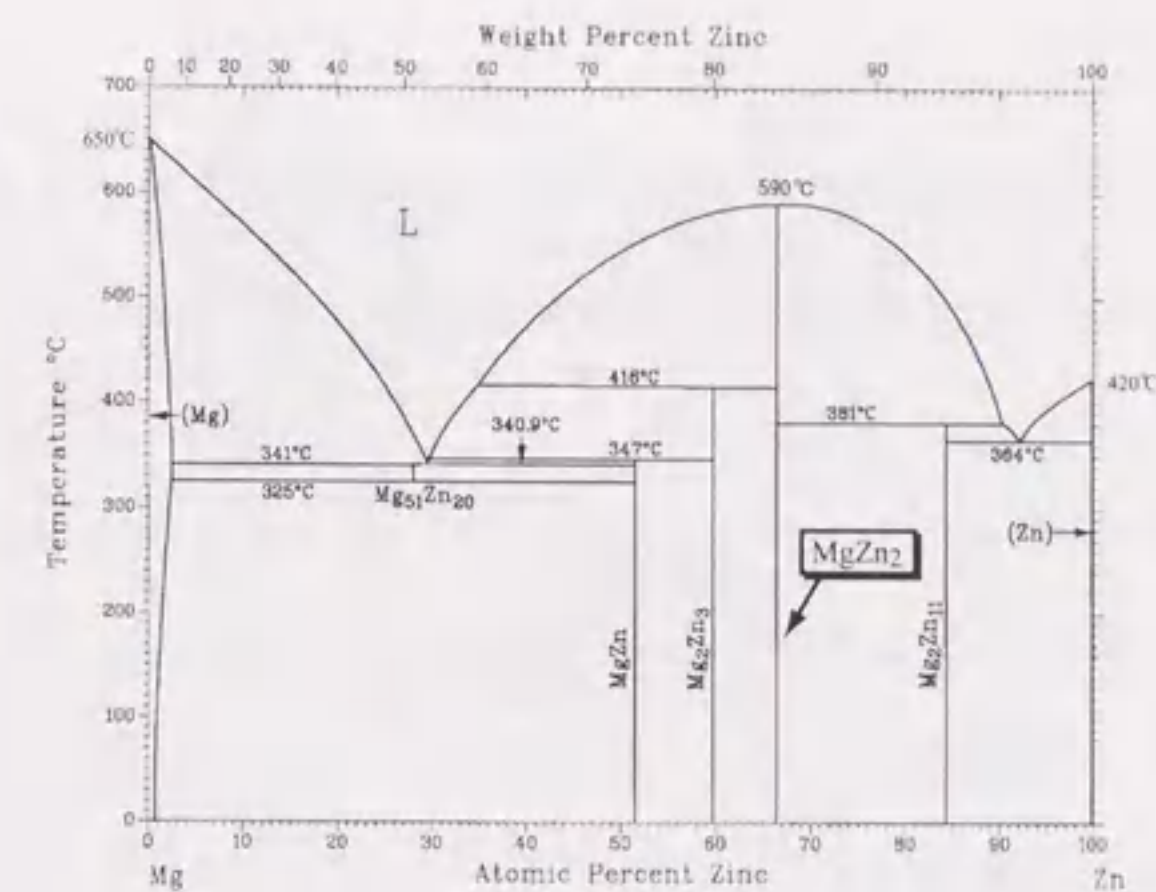
本章では Laves 相の基本構造とされている Mg ベースの化合物、MgZn₂、MgCu₂ および MgNi₂ の電子密度分布を MEM により求め、それらの結合形態を明らかにする。そのために高周波誘導溶解炉により試料を作製し、放射光を用いた高分解能粉末回折実験を行った。

5. 2 試料作製方法

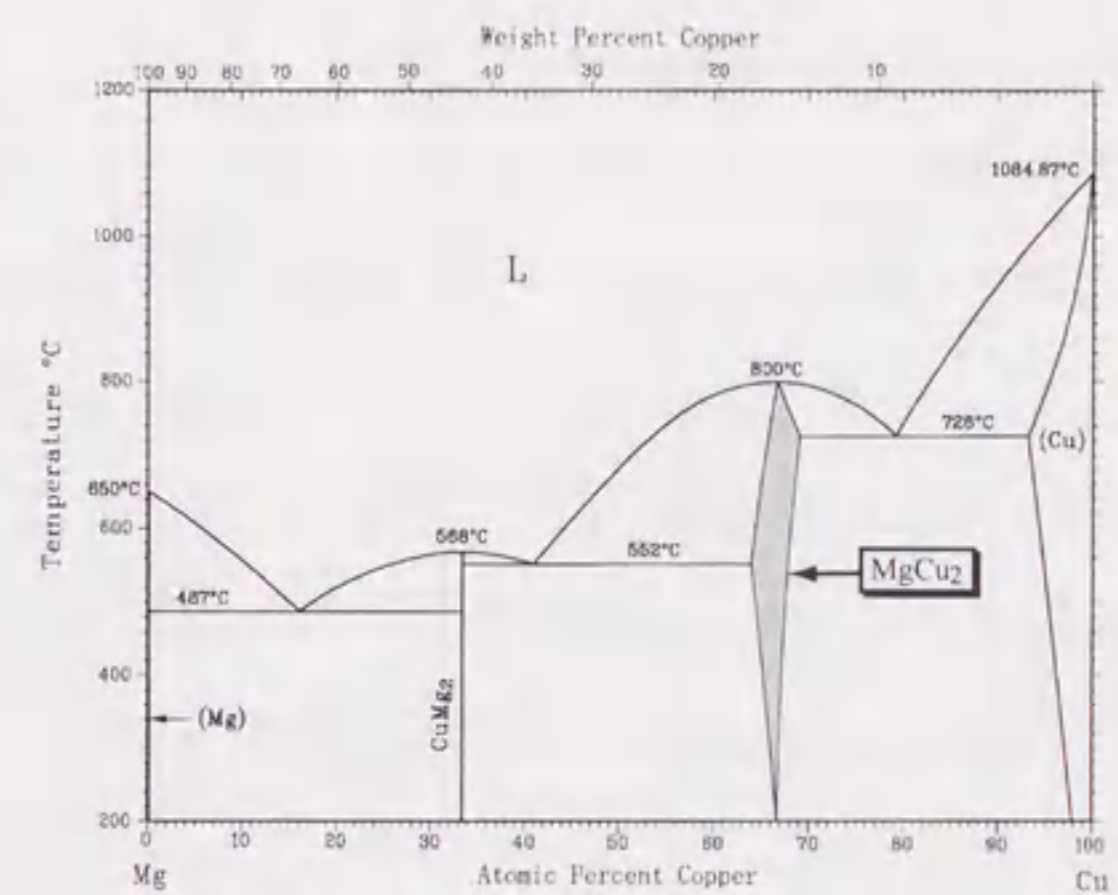
5. 2. 1 Laves 相金属間化合物試料の作製方法

Laves 相金属間化合物試料の作製には高周波誘導溶解炉を用いた。MEM による電子密度分布解析においては、ユニットセル内の総電子数を保存するように束縛をかけるので、試料の組成比がわかっていなければならない。図 5.1 に 3 つの化合物の系の平衡状態図を示す⁹⁾。MgZn₂ と MgNi₂ の固溶域は大変狭く、起立した線になっている。したがって、これらの相は得られればその組成はほとんど 1:2 になっていると考えて良いだろう。しかし、MgCu₂ は固溶域が 600℃で 3~5at.%あり相分離したり、あるいは、組成比が 1:2 から大きくずれる可能性がある。Mg や Zn は非常に蒸気圧が高い元素である。また、これらの金属の融点は、Mg;650℃、Zn;420℃、Cu;1085℃、Ni;1455℃であり、特に融点の差が大きな MgNi₂ の場合は高温において時間をかけて溶解、攪拌すると、Ni が溶けるまでに Mg はかなり蒸発してしまうと予想される。このような金属材料の蒸発は組成比のずれを生じ、また目的とする相が得られない可能性もある。したがって、これらの金属をできるだけ短時間で溶解して

Mg-Zn系



Mg-Cu系



Mg-Ni系

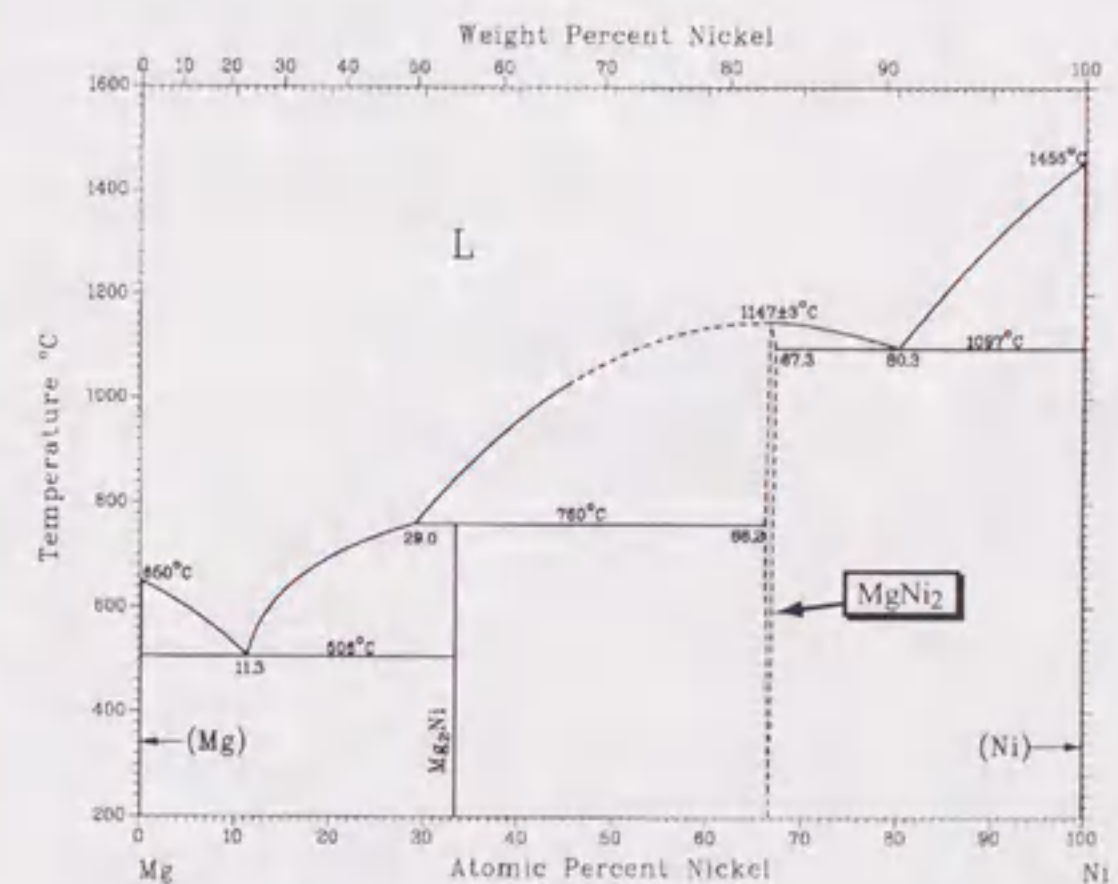


図5.1 Mg-Zn系, Mg-Cu系およびMg-Ni系の平衡状態図

攪拌するために本研究では高周波誘導溶解法を用いて試料を作製した。

図 5.2 に高周波誘導溶解炉の模式図を示す。材料は内径 50mm 深さ 120mm のグラファイトるつぼに入れ、それをさらに防熱用のアルミなるつぼに入れコイルの中にセットした。MgNi₂ はグラファイトるつぼを用いて作製したところできあがった試料中に Ni の炭化物の生成が確認された。これは Ni とグラファイトが高温（およそ 1500℃）で反応したためである。そこで、Ni 炭化物の生成を避けるためにグラファイトるつぼに代えて、Ni との反応性が低い CaO るつぼを用いて溶解した。

金属材料は市販の Mg（純度 99.9%;チップ）、Zn（99.999%;ワイヤー）、Cu（99.9999%;板）、Ni（99.98%;ボール）を用いた。材料の秤量ははじめに必要な量の Zn、Cu、Ni を秤量し、Mg チップの量で調整して目的の組成比になるようにした。金属材料の酸化を防ぐためと、蒸発をできるだけ抑えるために炉内は 1.0×10^{-5} Torr 程度に真空引きした後、わずかに減圧になる程度にアルゴンガスで置換した。Mg と Zn は融点がそれほど変わらないので、MgZn₂ はあらかじめるつぼに材料を混ぜて入れ溶解した。MgCu₂ では Mg の蒸発をできるだけ避けるために、Cu を溶解した後直ちに Mg を投入した。MgNi₂ では Mg と Ni の融点の差が 900℃ 近くあるので、あらかじめ Mg チップを厚さ 0.1mm の Ni 箔に包んで溶解し、Mg の蒸発を抑えた。また、蒸発を抑えるために溶解中はるつぼの上にはアルミ製のシャッターを置いた。いずれも材料が溶解して混ざり合っているのを窓から目視で確認した後、直ちに炉内に設置したグラファイト製のろうとでスチール製の鋳型に流し込んだ。そして、数 10℃ にまで降温した後、炉内からインゴットを取り出した。

得られたインゴットの形状は、直径 15mm、長さ 50~120mm であった。得られたインゴットの一部を粉碎して粉末 X 線回折パターンを測定し、目的の相ができていることを確認した。また回折線のブロードニングは特に見られず、ほとんど変化は認められなかったため、アニールは行わなかった。

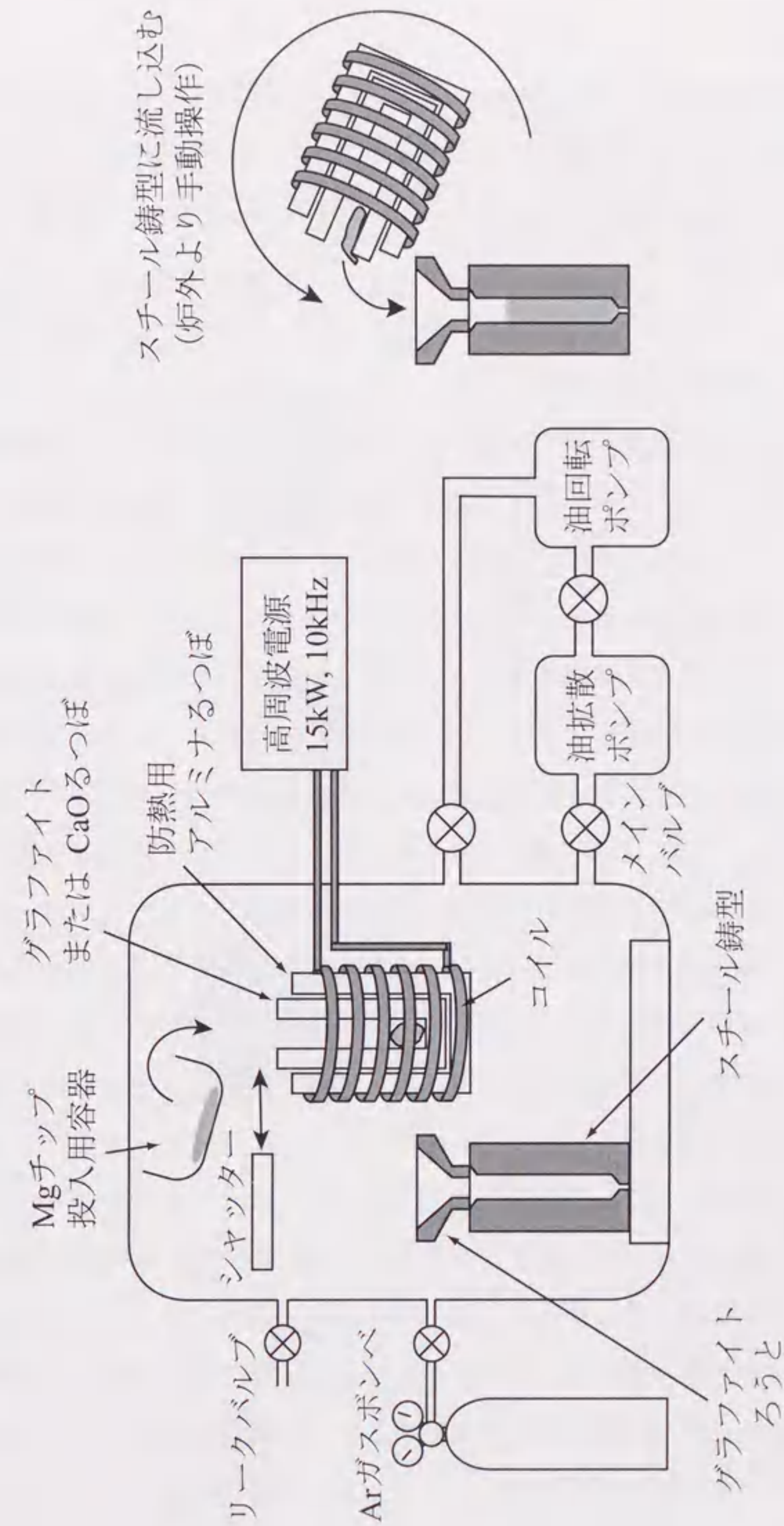


図5.2 試料作製に用いた高周波誘導溶解炉の概略図

また、3~5at.%の範囲の固溶域を持つ $MgCu_2$ については ICP (inductively coupled plasma) 発光分光分析により組成分析を行った。その結果、作製された試料の組成は $MgCu_{2.1}$ と推定され、目的の組成比に近い化合物が得られたことが確認できた。

5. 2. 2 粉末試料作製方法

Laves 相金属間化合物は硬くて脆いという普通の金属とは異なった性質を持つので、粉碎により粉末作製が可能である。インゴットはめのう乳鉢を用いて粉碎した。粉末回折用試料で重要なことのひとつは、粒径が揃っていることである。粒径を揃えるためには 3~5 μm のメッシュを用いて選別する方法があるが、この方法は試料作製の効率が悪く、反射法に必要な量の粉末を得るには時間がかかりすぎる。そこで、今回は効率が良く、比較的粒径が揃った粒子を得ることができる沈降法により粉末試料を作製した。沈降法は粒子の重さの違いによる沈降速度の違いを利用して、粒子サイズの揃った粉末粒子を選別する方法である。図 5.3 にその手順を示す。まず、インゴット表面の変色した酸化物を削り取り、それをめのう乳鉢で粉碎した。手触りが滑らかになるくらい十分に細かく粉碎した粉末をエタノール中に入れてかき混ぜる。しばらく放置し、液の対流がなくなって静かになってきたら底に沈降して溜まった大きな粒子を残してけん濁液を取り出して移す。さらにそれを放置し、粒子を沈降させ上澄みを取り除いていく。およそ 0.1 μm 以下の極端に粒径の小さな粒子はラウエ関数の広がりにつながる。回折線は各々の粒子に対するラウエ関数の重ね合わせにより構成されるのでこのような微粒子の混合により回折線は非常にブロードなものになる。そこで、このごく小さな粒子は、全ての粒子が完全に沈降する前のある程度濁った状態で上澄み液ごと取り除いた。最後に残った液のエタノールを蒸発させた後、粉末を回収する。

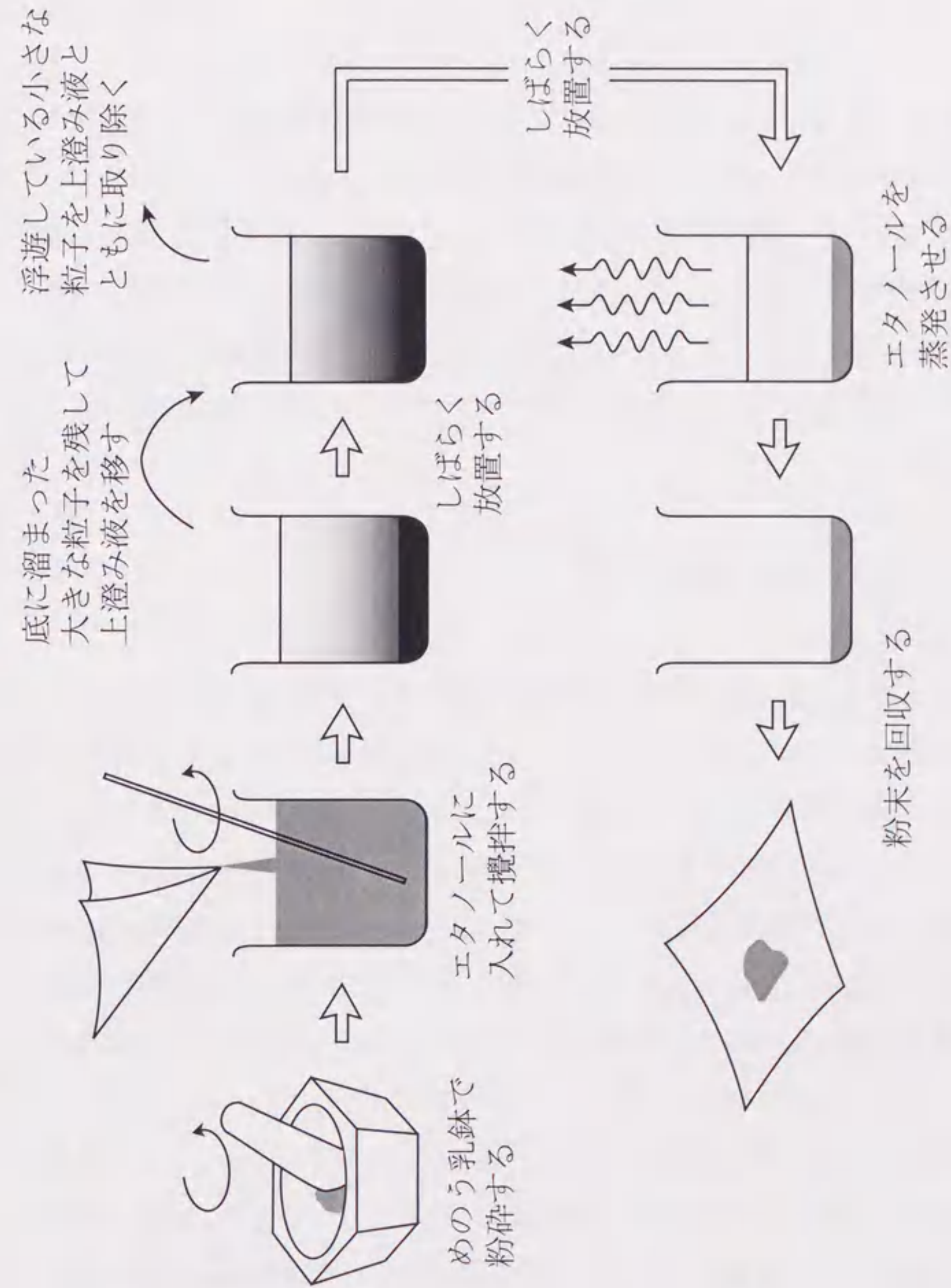


図5.3 沈降法による粉末試料の作製

このようにして得られた粉末試料は粉末 X 線回折計により測定し、主要な回折線のプロファイル測定することで、プロファイルのブロードニングがないかどうかをチェックする。また、 ω スキャンによりデバイリングの強度が均一になっているかを確認する。デバイリングの強度が均一でなく、大きな粒子が混ざっていると考えられる場合は、再度、めのう乳鉢で粉碎して一連の操作を行う。扱う試料の比重はそれぞれの試料で異なるので、けん濁液がどの程度澄んできたところで上澄み液を取り出すかなどのタイミングは経験に頼らざるを得ない。しかし、適当な時間を決めて系統的に作業を行えば、同様な試料に対していつも比較的粒子サイズの揃った良質な粉末試料が得ることができる。

5. 3 MgCu₂ の電子密度分布¹⁰⁾

5. 3. 1 実験

図 5.4 は MgCu₂ 111 反射の ω スキャンプロファイルである。放射光の平行ビーム光学系では、入射ビームの試料への照射面積は入射角度 α に対して $1/\sin\alpha$ に比例して小さくなっていく。そのため、入射角の小さな領域では ω スキャンプロファイルは右下がりではほぼ直線になる。粉碎により作製した金属粉末粒子は、鋭利な形状のものも多く混ざっているのである程度の強度変動は避けられない。この MgCu₂ の ω スキャンプロファイルの強度変動は NIST 強度標準試料に比べるとかなり大きい。回折強度測定には問題がない試料であると判断した。

粉末 X 線データの測定は、Photon Factory BL-4B₂ ステーションにおいて多連装アームを備えた高分解能粉末回折計により行った (第 3 章 3.3 節)。入射 X 線の波長は 0.9 Å と設定した。入射ビームはスリットで縦 1.0mm × 横 10.0mm のサイズに絞った。試料は直径 50mm、深さ 0.3mm の円形のステンレス製平板試料ホルダーに充填した。波長 0.9 Å に対する MgCu₂ の回折線のうち最も

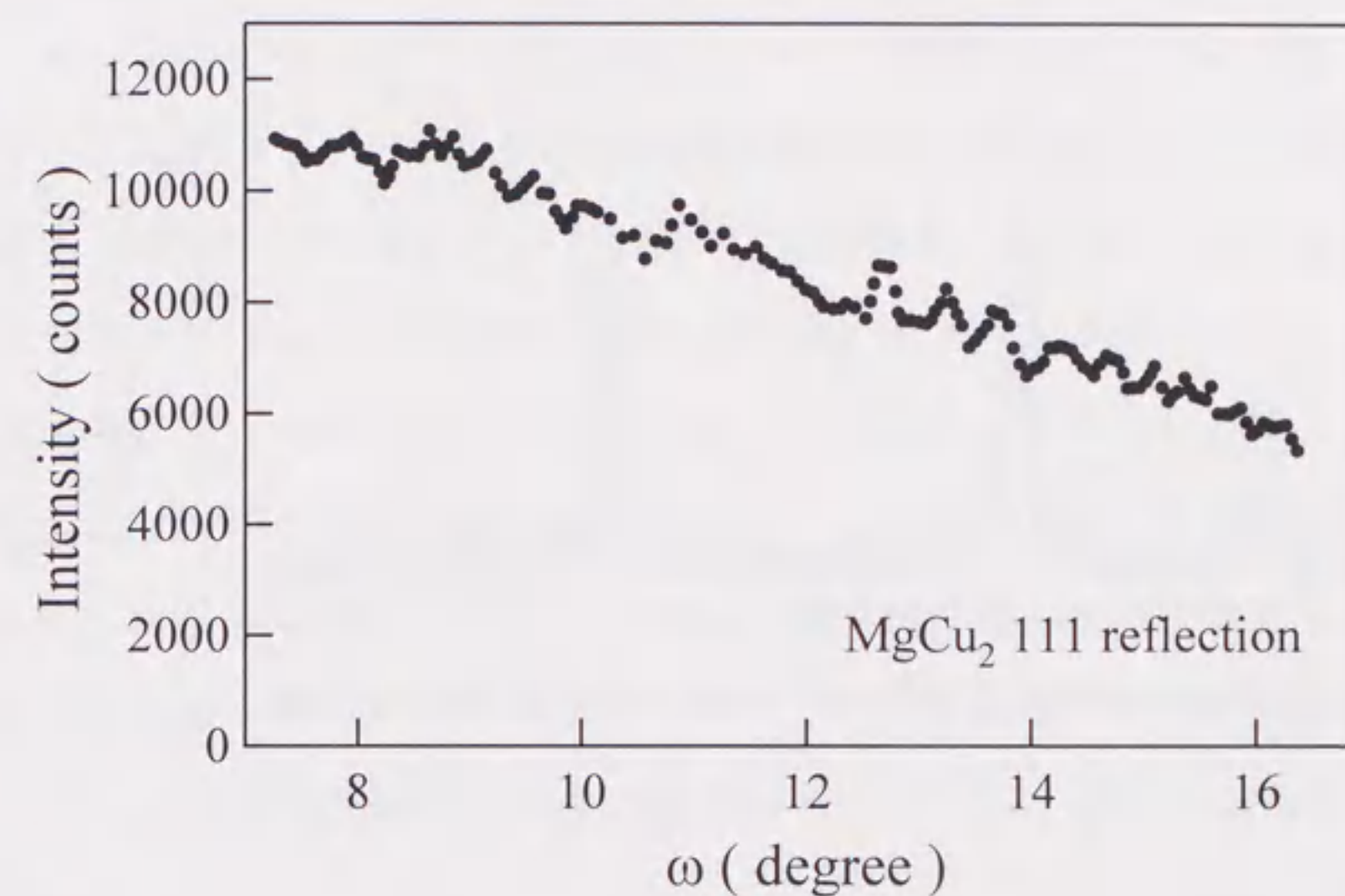


図5.4 MgCu₂ 111反射の ω スキャンプロファイル

低角の反射は 111 反射で $2\theta=12.72^\circ$ である。そこで、入射角は 7° とした。本測定の前にはあらかじめ 111 反射を測定したところ回折線の半値幅はおよそ 0.03° であった。したがって、スキャンのステップはひとつのプロファイルを構成するのに十分な測定点が得られるように 0.004° とした。スキャンの範囲は第 1 アーム (最も低角度側のアーム) で 2θ が $-2.0^\circ \sim 30.0^\circ$ とした。スキャンがマイナスの角度から始まるのは、複数のアームのデータを接続するために隣り合うアームの間でオーバーラップしてスキャンする角度範囲を作るためである。このスキャンにより全体で 2θ が $-2.0^\circ \sim 135^\circ$ の範囲を測定することができる。測定時間は 1 ステップに対して 3 秒とした。デバイリングの強度分布をできるだけ均一にするために測定中、試料板を回折面内で 1 Hz で回転させた。アナライザー結晶には Ge 111 平板結晶を用いた。

5. 3. 2 解析

多連装粉末回折計により得られた各アームの粉末回折データを接続して全回折パターンを得た。隣り合うアームが 1 本以上の回折線をオーバーラップして測定するように角度範囲を設定した。図 5.5(a) に第 3 アームと第 4 アームデータのオーバーラップした領域を示す。下段の残差を見るとよくわかるが、回折線のピーク位置がずれている。強度も少し異なっており、2 つのアームのデータは一致していない。これらのデータが一致するようにスケール因子やピークシフトのパラメータを見積もった。この作業は最小二乗法により行うこともできるが、S/N 比が悪い領域ではスケールリングを誤る可能性がある。実際にグラフを描いて比較することにより、パラメータを見積もった。求められたパラメータにより補正したデータを図 5.5(b) に示す。強度、ピーク位置ともに 2 つのデータがうまく重なっている様子がわかる。このような作業により接続された粉末回折パターンは(3.4)式により、入射角 7° における吸収に対する強度補正を行った。この結果、通常の θ - 2θ スキャンによ

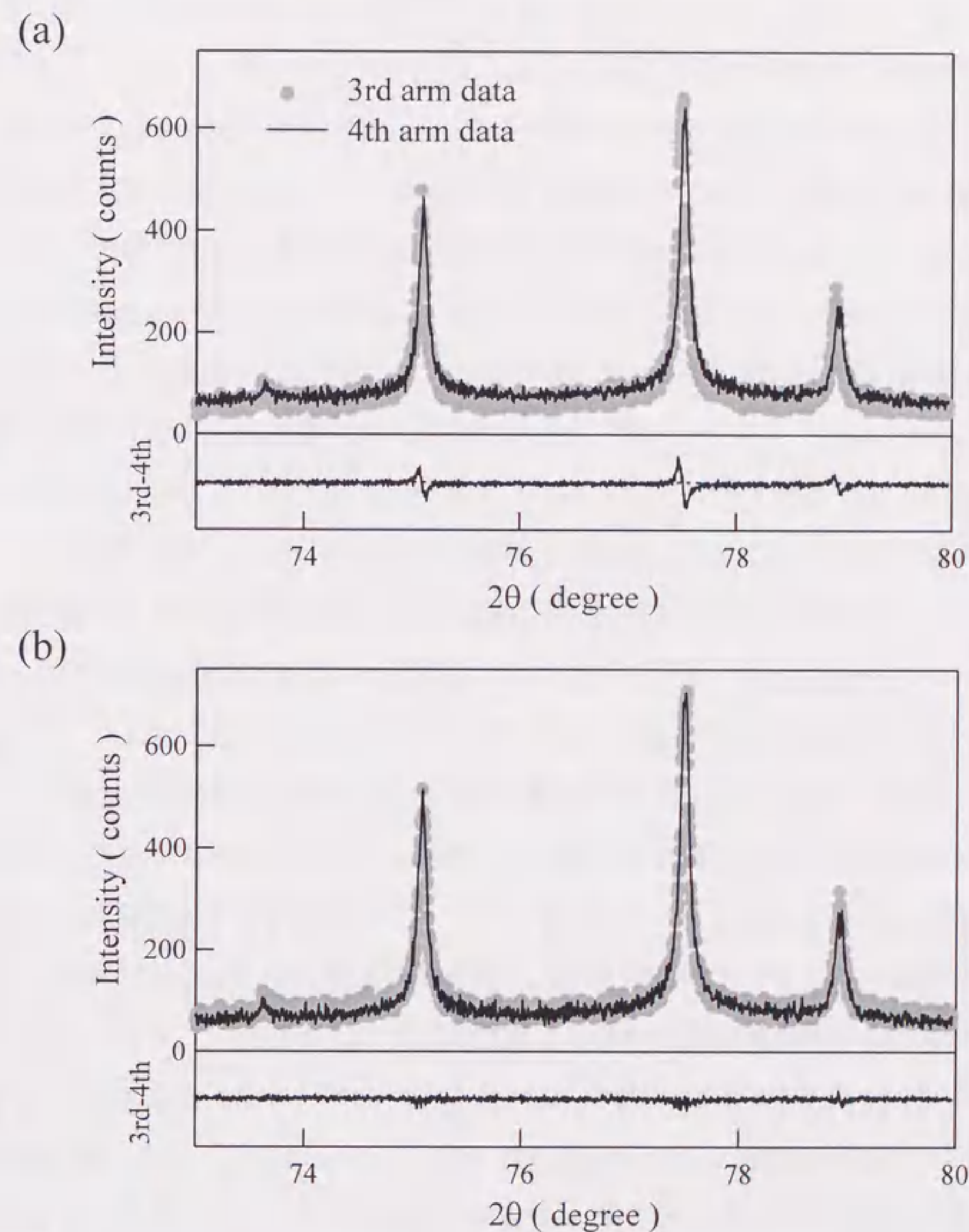


図5.5 多連装粉末回折計により測定した $MgCu_2$ データの各アームのデータ接続 第3アームデータと第4アームデータの (a) フィッティング前, (b) フィッティング後

り得られる粉末回折パターンに相当する粉末回折パターンが得られた。入射 X 線の波長は、NIST 強度標準試料 CeO_2 の粉末回折パターンのピーク位置から $0.89859(2)\text{\AA}$ と求められた。

得られた粉末回折パターンのすべての回折線は C15 型 MgCu_2 相として指数付けできた。次にこの粉末回折データに対して Rietveld 解析をおこなった。バックグラウンドは結晶アナライザーを用いたことにより中角度から高角度にかけて平坦で低くなっている。しかし、 2θ が 10° より小さな領域では非対称回折による吸収補正のため、低角度になるにつれて急激にバックグラウンドが上昇している。通常、粉末回折データの解析ではバックグラウンドは 1 次関数、2 次関数や三角関数などを組み合わせて表し、最小二乗法によりそのパラメータが決められる。しかし、最小二乗法では、例えば非常に強度の大きな回折線があった場合、そのプロファイルに引きずられてバックグラウンドの見積もりを誤ることがある。バックグラウンドを正確に引くことは、本研究において正確な積分強度を求めるためには大変重要である。そこで、本研究ではバックグラウンドのパラメータを、最小二乗法を用いないで、粉末回折パターンを詳細に見ながら試行錯誤によって求めた。そして、Rietveld 解析においてはバックグラウンドのパラメータは固定して精密化しないこととした。バックグラウンド関数は、低角度の立ち上がりを合わせるために 1 次関数に指数関数を組み合わせた関数を用いた。

MgCu_2 構造の空間群は $Fm\bar{3}m$ である。原子はすべて特殊位置にある。Ohba ら^{7,8)}の解析では温度因子は非等方性温度因子が使われていたが、原子の熱振動が等方的であるかどうかを、解析前に粉末回折パターンから知ることは難しい。そこで、モデルフリーな解析の立場から温度因子として等方性温度因子を用いた。選択配向は立方晶の対称性を考慮して、100, 110, 111 配向軸を試した結果、最も小さな R 因子を与えた 110 軸を配向軸とし、結晶粒子の形状を面状と仮定した。原子散乱因子の異常分散項は、Sasaki¹⁴⁾により計算

された値を用いた。波長 0.9\AA に対して、 $\text{Mg}; f' = 0.068, f'' = 0.060, \text{Cu}; f' = 0.079, f'' = 1.910$ である。

図 5.6, 5.7 に 111 反射および中角度 ($2\theta = 56^\circ \sim 71^\circ$), 高角度 ($2\theta = 104^\circ \sim 119^\circ$) の Rietveld 解析のフィッティング結果を示す。111 反射は最強線で、かつ最も低角の反射である。その回折線の半値幅は 0.023° であり、アナライザーを用いたことにより角度分解能の高いデータが得られたことがわかる。そして、111 反射のカウント数は 31000 カウントであった。アナライザーを用いた測定としては、比較的カウント数が得られていると思われる。強度の高いレベルで見ると高角度に至るまで全体的にうまくフィッティングがされているように見える。しかし、111 反射のフィッティング結果の低いレベルを見ると、回折プロファイルのすその部分に低角側、高角側ともに盛り上がりが見られ、この部分のフィッティングは必ずしも十分ではないことがわかる。この測定ではアナライザー結晶に Ge を用いている。Ge の K 吸収端の波長は 1.11658\AA であり、測定に用いた波長はその高エネルギー側の 0.9\AA である。また、このようなプロファイルの傾向は 111 反射だけでなく、他の反射にも見られることからこのプロファイルの盛り上がりは Ge からの蛍光 X 線に由来するものと考えられる。

このような異常なプロファイルの形状はプロファイル解析を曖昧にし、正確な積分反射強度を見積もるためには障害となる。今回の測定では回折線の重なりは、厳密に面間隔が等しくて重なる部分を除いてはほとんど問題にならない。しかし、蛍光 X 線の成分は少なからず積分強度に影響を与えているはずであるから、次に示す方法により蛍光 X 線の成分を取り除いて正味の結晶からの回折強度を求めることにした。

蛍光 X 線はその発生機構からわかるように方向性を持たないので、アナライザー結晶の、試料からの回折ビームが当たった部分からあらゆる方向に出

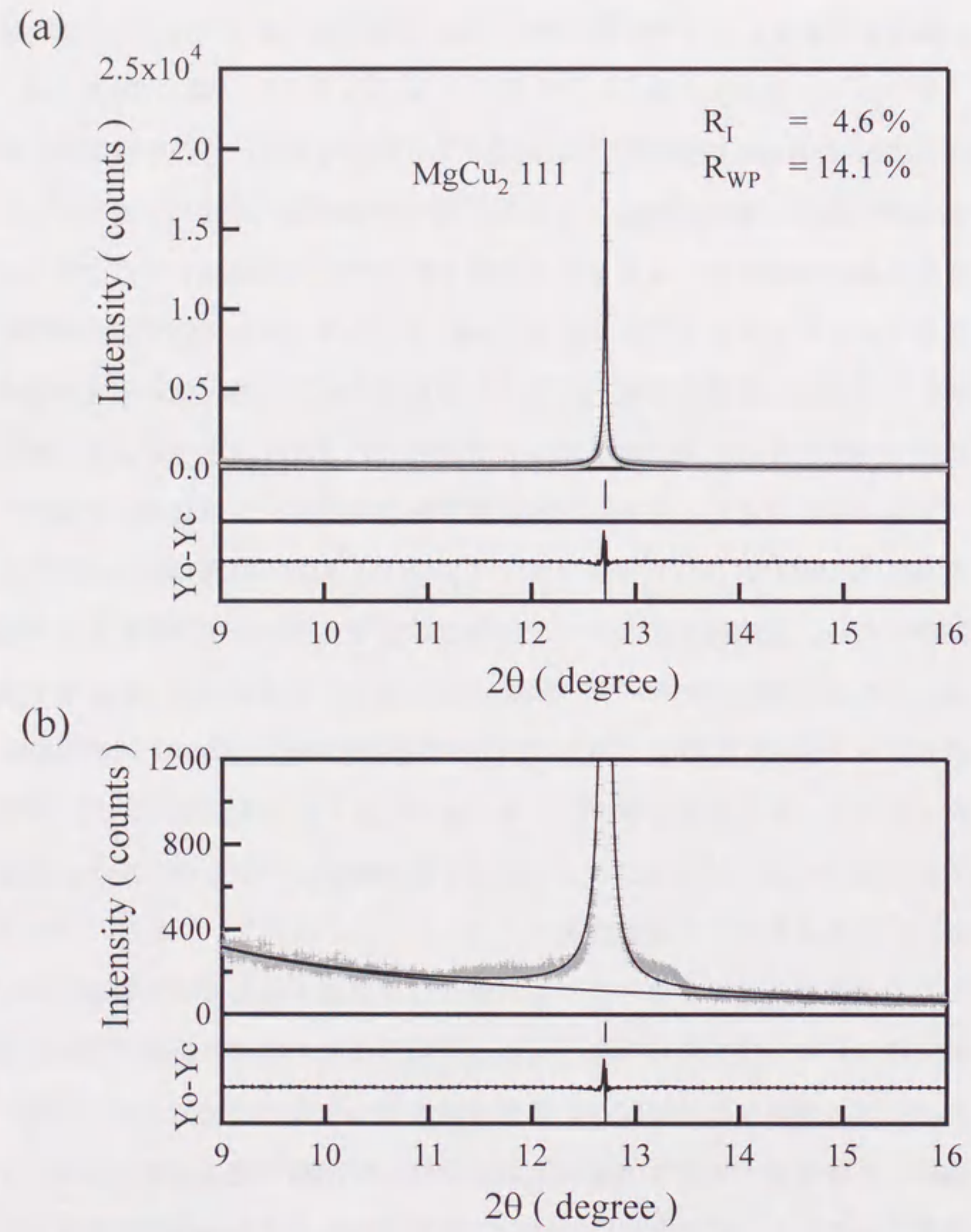


図5.6 MgCu_2 のRietveld解析のフィッティング結果
(a) 111反射, (b) 111反射の低いレベル

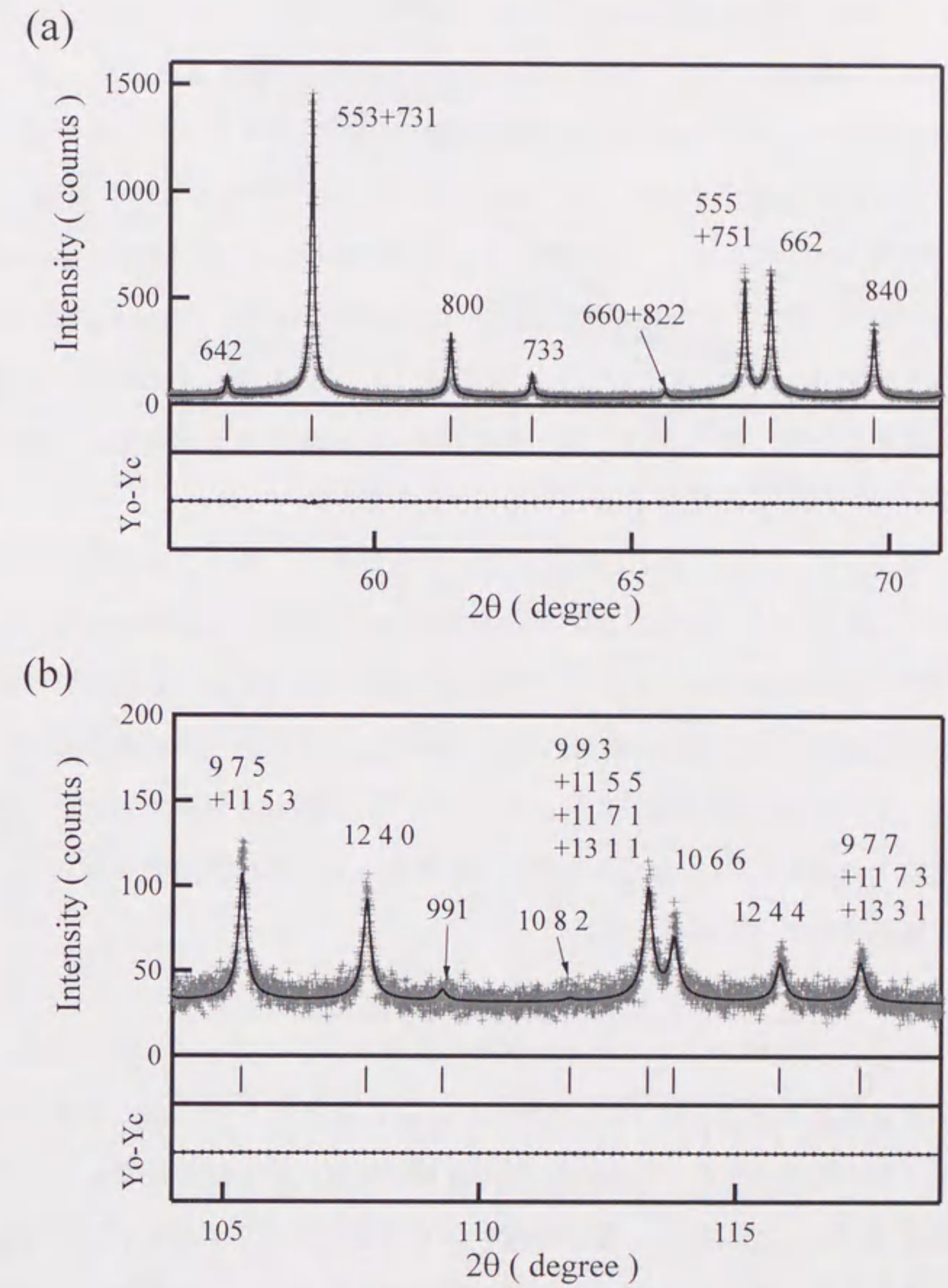


図5.7 MgCu_2 のRietveld解析のフィッティング結果
(a) $2\theta = 56^\circ \sim 71^\circ$ (b) $2\theta = 104^\circ \sim 117^\circ$

る(図 5.8(a))。その強度は Ge 結晶に入射したビームの強度に比例し, 図 5.8(b) に示すように試料の回折線とピーク位置を同じくしたブロードなプロファイルとして観測される。試料からの回折によるプロファイルと蛍光 X 線によるプロファイルをそれぞれ適当な解析関数を用いて表すことができれば, これらの成分は分離できるが, ここで観測されたプロファイルは少し複雑であり, プロファイル解析により分離することは大変難しい。蛍光 X 線による強度は Ge 結晶に入射した回折ビームの強度に比例するので, どの回折線においてもその成分の割合は同じである。そこで, ここでは Rietveld 解析から積分強度を求める際(第 2 章 2.2.3), それぞれの回折線の積分強度から一定の割合で蛍光 X 線による成分を差し引くことにする。

ここでは, 111 反射の回折プロファイルに対してプロファイルフィッティング法を用いて, 蛍光 X 線の成分を見積もることにした。図 5.9 に 111 反射のプロファイルフィッティングの結果を示す。蛍光 X 線による成分は太線で示してある。この解析の結果, 蛍光 X 線による散乱強度は試料からの回折強度の 0.2323 倍と見積もられた。したがって, Rietveld 解析から求めた積分強度に $1 / (1 + 0.2323) = 0.8115$ を乗じて試料からの正味の回折強度とし, そこから結晶構造因子や誤差を求めた。

図 5.10 に全体のフィッティング結果を示す。プロファイルの一致の良さを示す信頼度因子 R_{wp} は 14.3% と悪いが, これは蛍光 X 線による異常なプロファイルのためである。しかし, ブラッグ反射強度の一致の良さを示す信頼度因子 R_1 は 4.2% であり, 積分強度としてはそれほどフィッティングは悪くないと言える。表 5.1 に $MgCu_2$ の結晶構造データと Rietveld 解析により得られたパラメータを示す。

以上のようにして得られた結晶構造因子とその誤差を用いて, MEM 解析を行った。MEM の計算はユニットセルを $120 \times 120 \times 120$ 個のピクセルに等

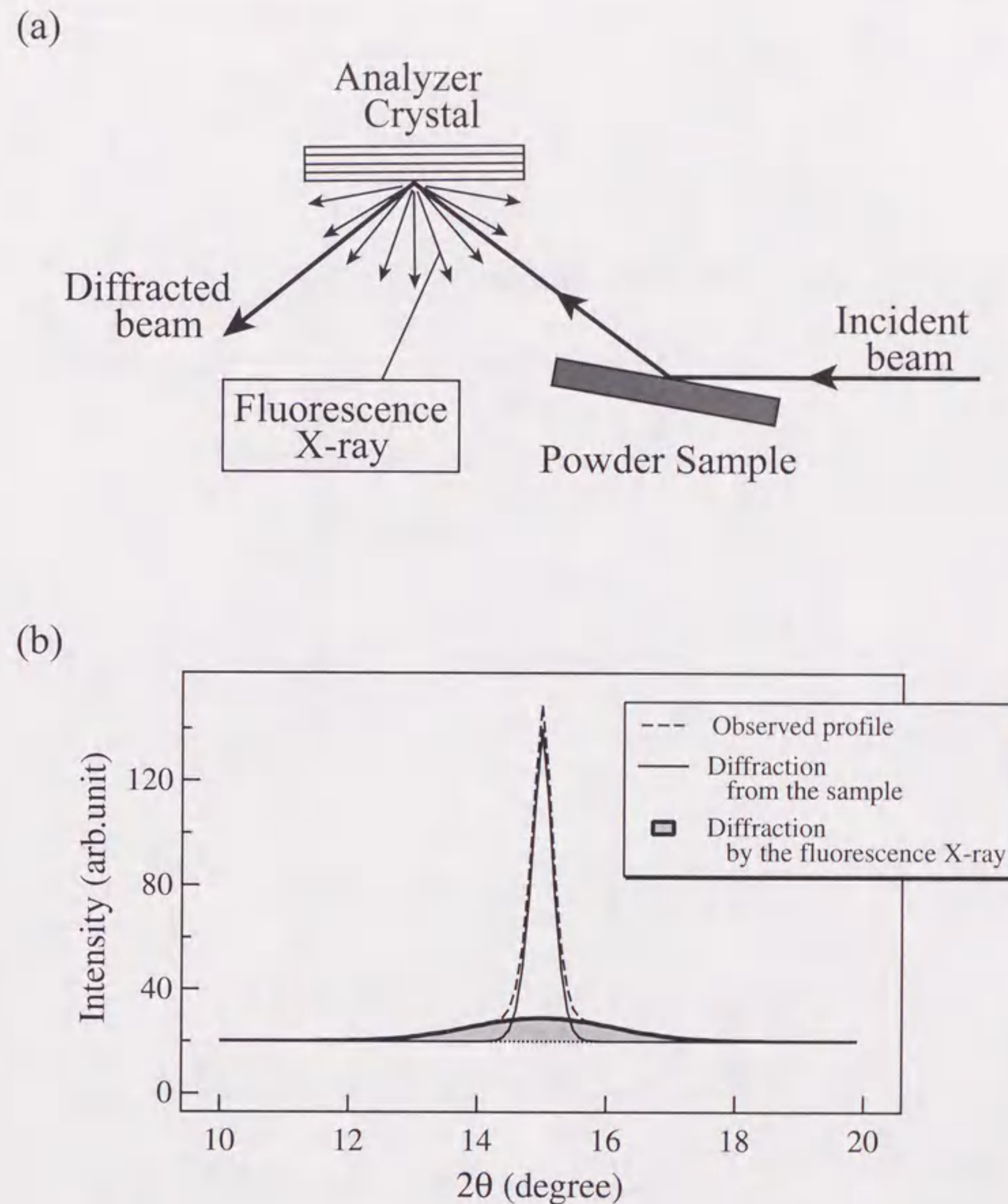


図5.8 アナライザ結晶からの蛍光 X 線の発生
(a) 蛍光 X 線の発生, (b) 観測されるプロファイル

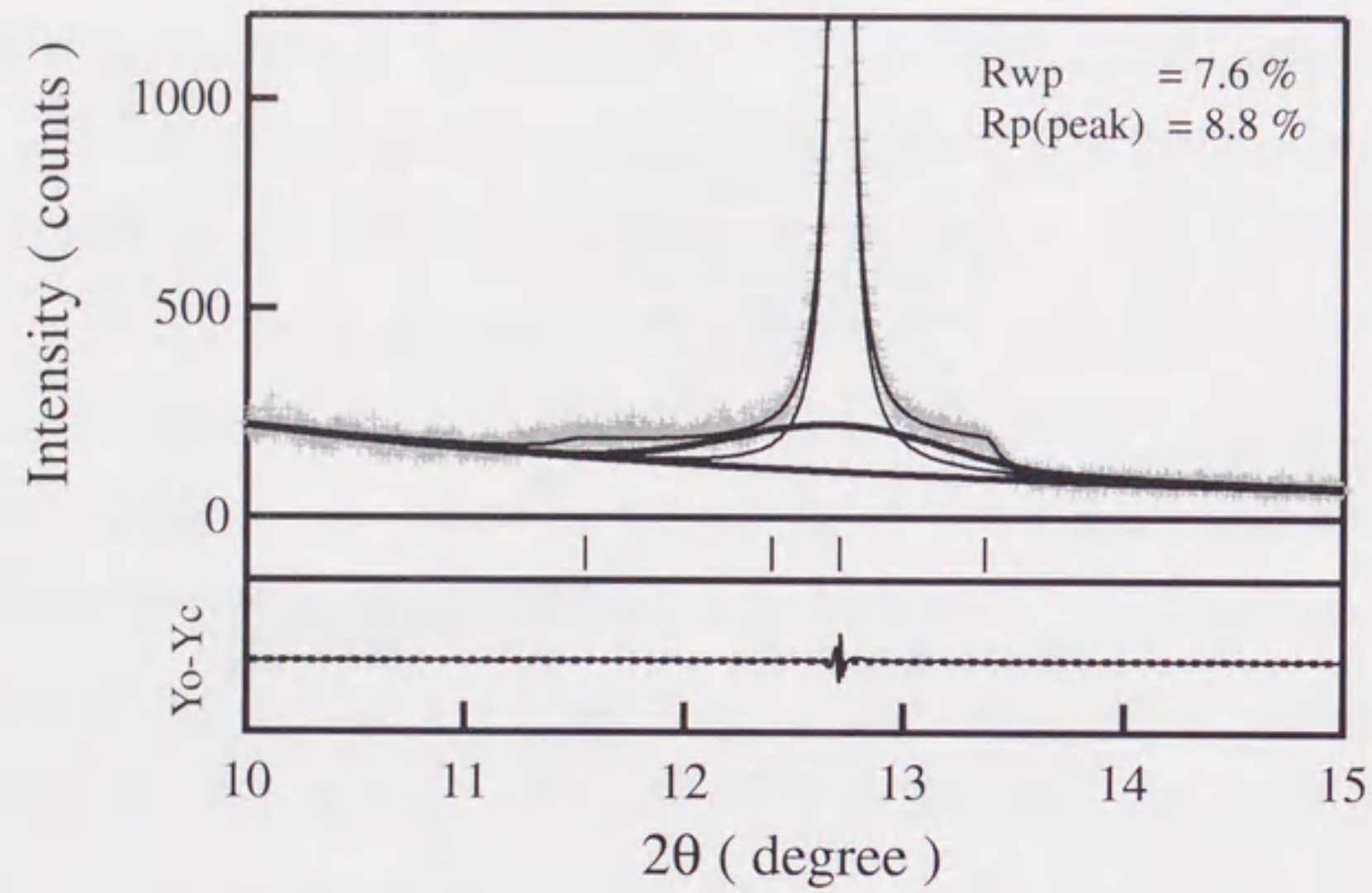


図5.9 MgCu₂ 111反射のプロファイルフィッティングのフィッティング結果

表5.1 MgCu₂の結晶データとRietveld解析により求められたパラメータ

Space group	$Fd\bar{3}m$	$a = 7.03525(1)[\text{\AA}]$			
Atom Site	x	y	z	B[\AA^2]	
Mg 8a	1/8	1/8	1/8	0.78(2)	
Cu 16d	1/2	1/2	1/2	0.823(5)	
Scale factor	0.0180(1)				
P.O.	$p_2 0.18(1)$				
$R_I = 4.6\%$, $R_{WP} = 14.1\%$					

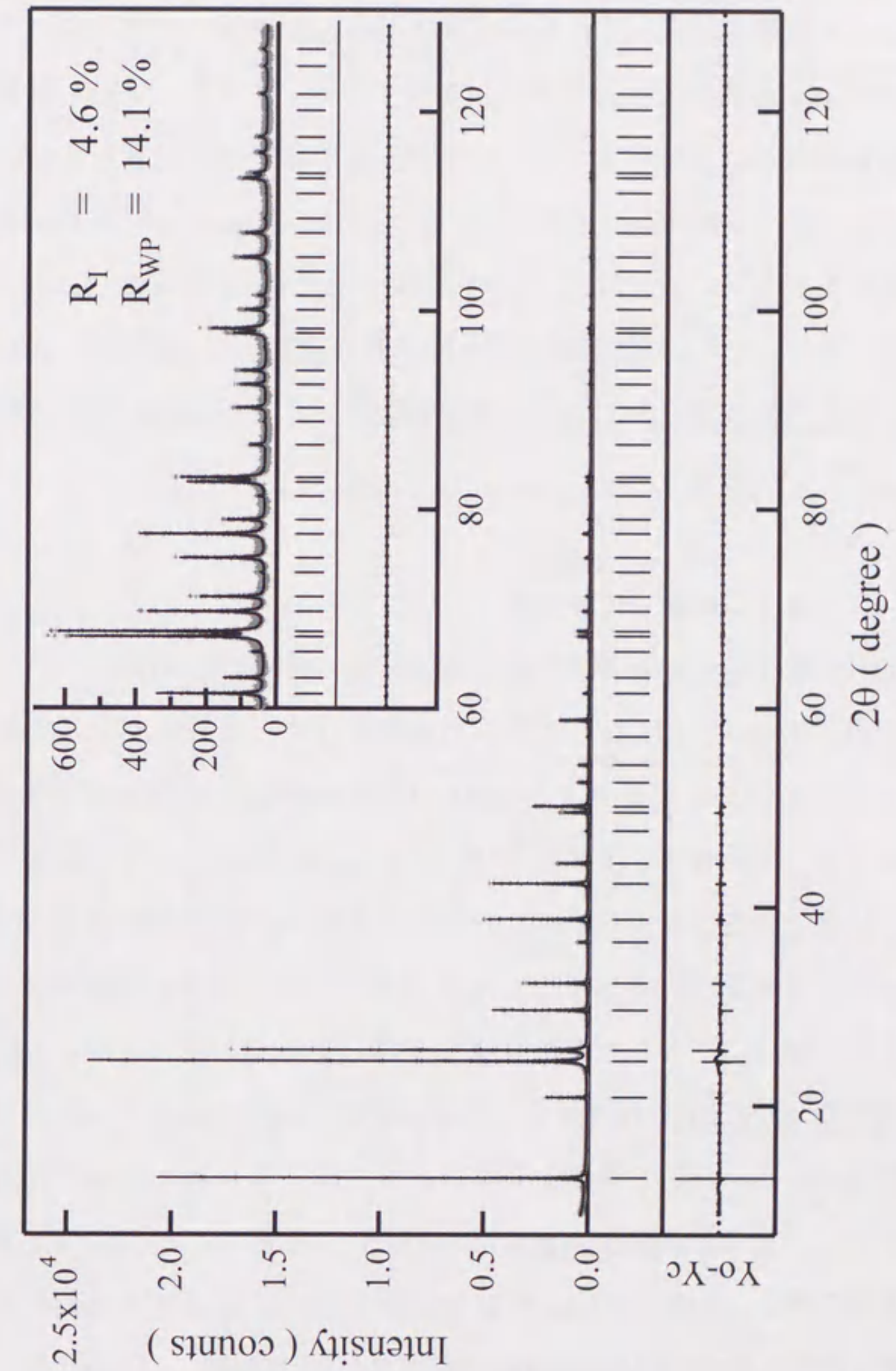


図5.10 MgCu₂のRietveld解析のフィッティング結果

分して行った。格子定数は Rietveld 解析により得られた値を用いた。ユニットセル内の総電子数は 560 個である。立方晶では面間隔が等しい回折線が完全に重なって観測される。これらの反射は Rietveld 解析の結果を用いて分離することによって個々の反射のデータを得ている。そこで、MEM 解析で与えた結晶構造因子に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 タイプデータの refinement を行った。図 5.11 に refinement による結晶構造因子の変化をグラフに示す。ここでは面間隔が完全に一致する 551 反射と 711 反射の値を示す。これらの結晶構造因子の収束の様子から 16 回目の refinement でほぼ一定の値に収束したとみなして最終結果とした。MEM 解析の信頼度因子 R_{MEM} は 3.9% であった。

5. 3. 3 MgCu₂の電子密度分布

図 5.12 に MgCu₂ の結晶構造 (C15 構造) を示す。C15 構造のユニットセルは立方晶であるが、図(a)のように $\langle 111 \rangle$ 軸を立てて六方晶でセルを取り直すと、C14 構造や C36 構造のような他の Laves 相構造と同様な層状構造と見ることができ、その構造を理解しやすい。Laves 相構造が 3 種類の原子面からなっていることを前に述べたが、はじめにこれらの原子面の中でカゴメネット面の MEM 電子密度分布を図 5.13 に示す。周囲の原子との関係がわかりやすいように図はユニットセルを拡張して描いてある。カゴメネット面は立方晶のセルでは $\{111\}$ 面に相当する。カゴメネット面は Cu 原子のみからなる原子面であり、Cu 原子の作る正三角形と正六角形からなる。図には実線でネットが示してある。MgCu₂ 構造では Cu 原子三角形の上下には、Cu 原子と Mg 原子が位置し、三角形はちょうど Cu 原子の作る 4 面体の底面に相当する。また、Cu 原子六角形の上には Mg 原子が位置する。

図 5.13(a)は電子密度の高い部分を示している。この図の電子密度分布のピ

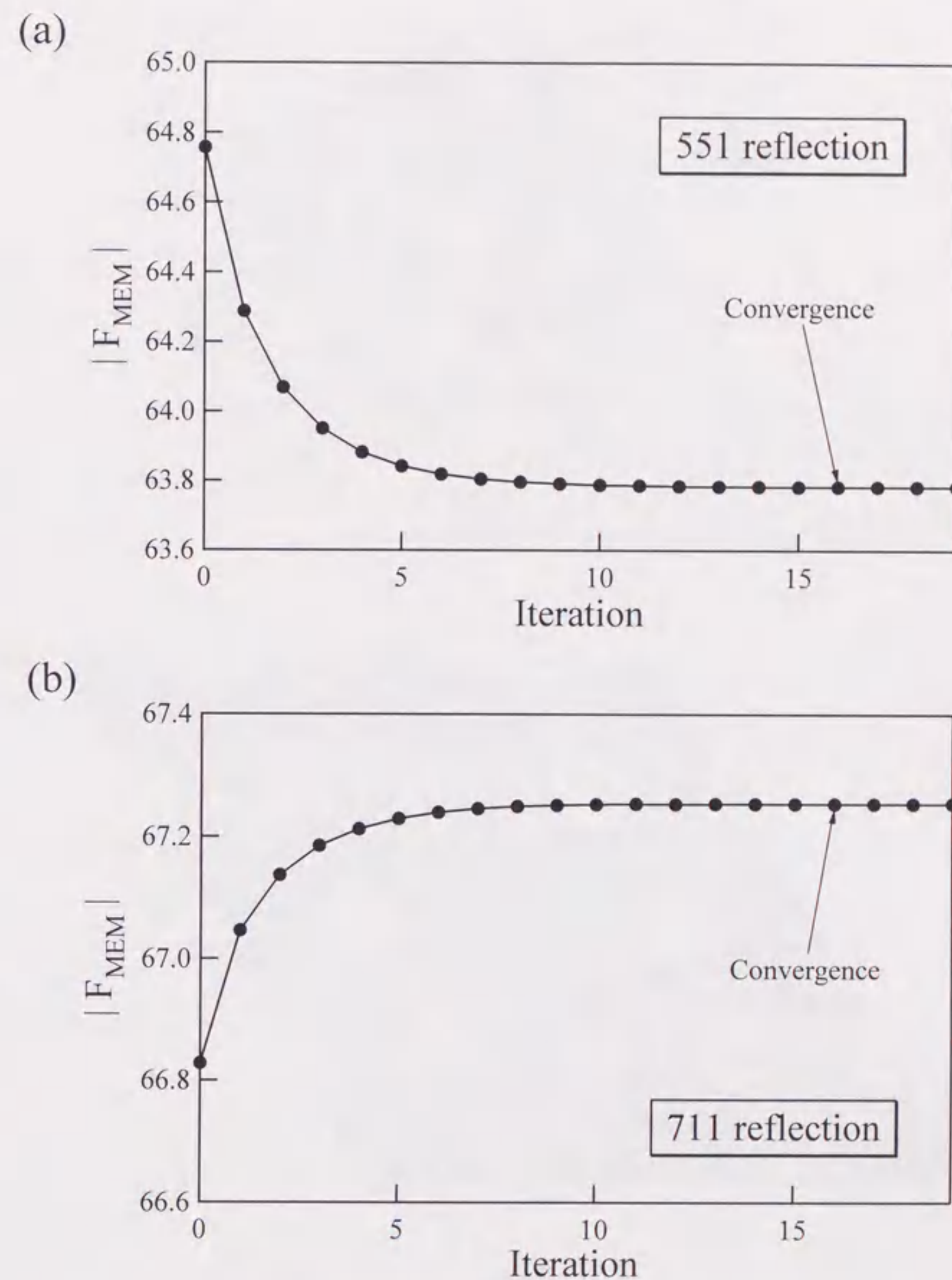


図5.11 MgCu₂のGタイプrefinementにおける (a) 551反射と (b) 711反射の結晶構造因子の変化

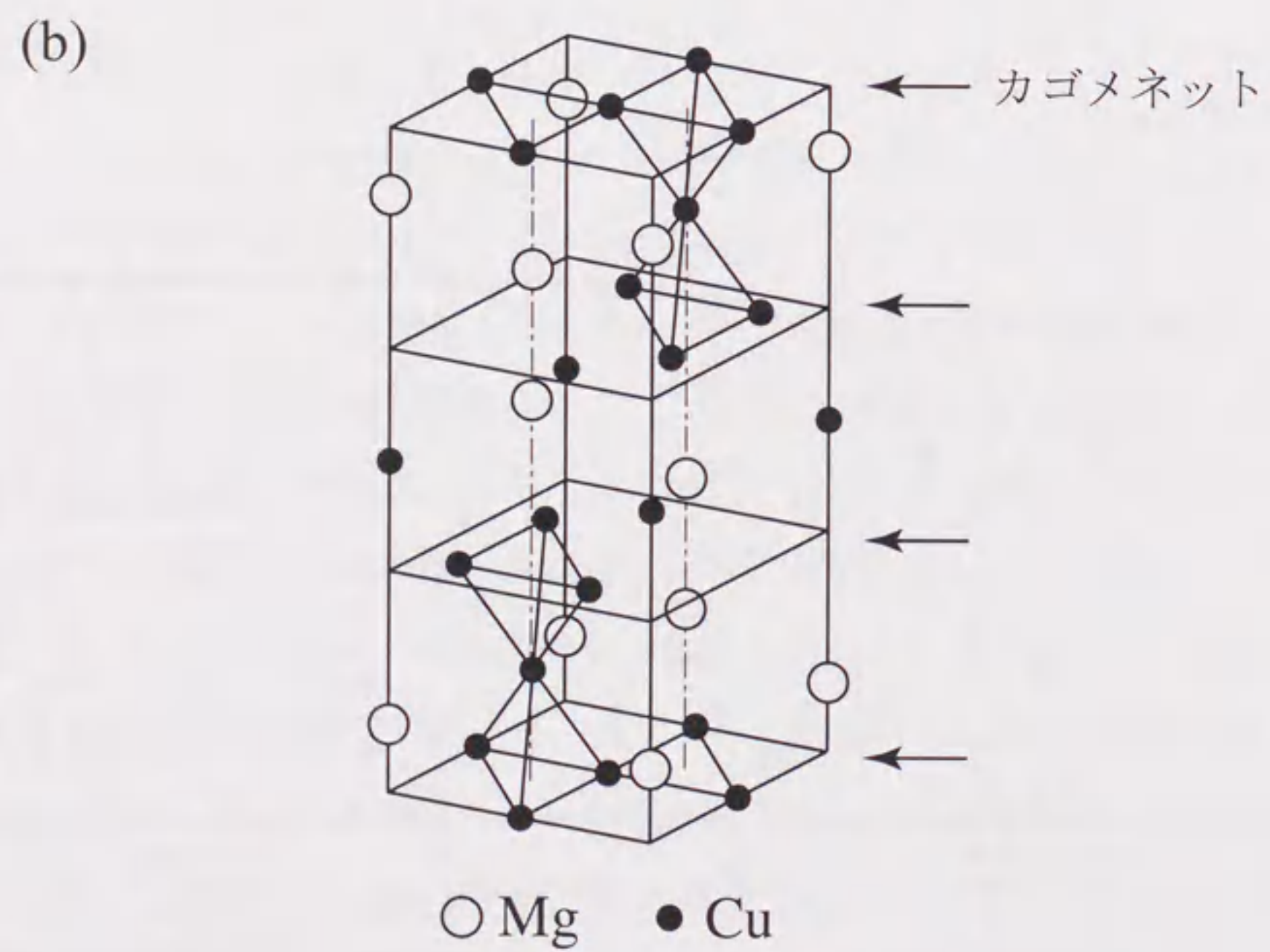
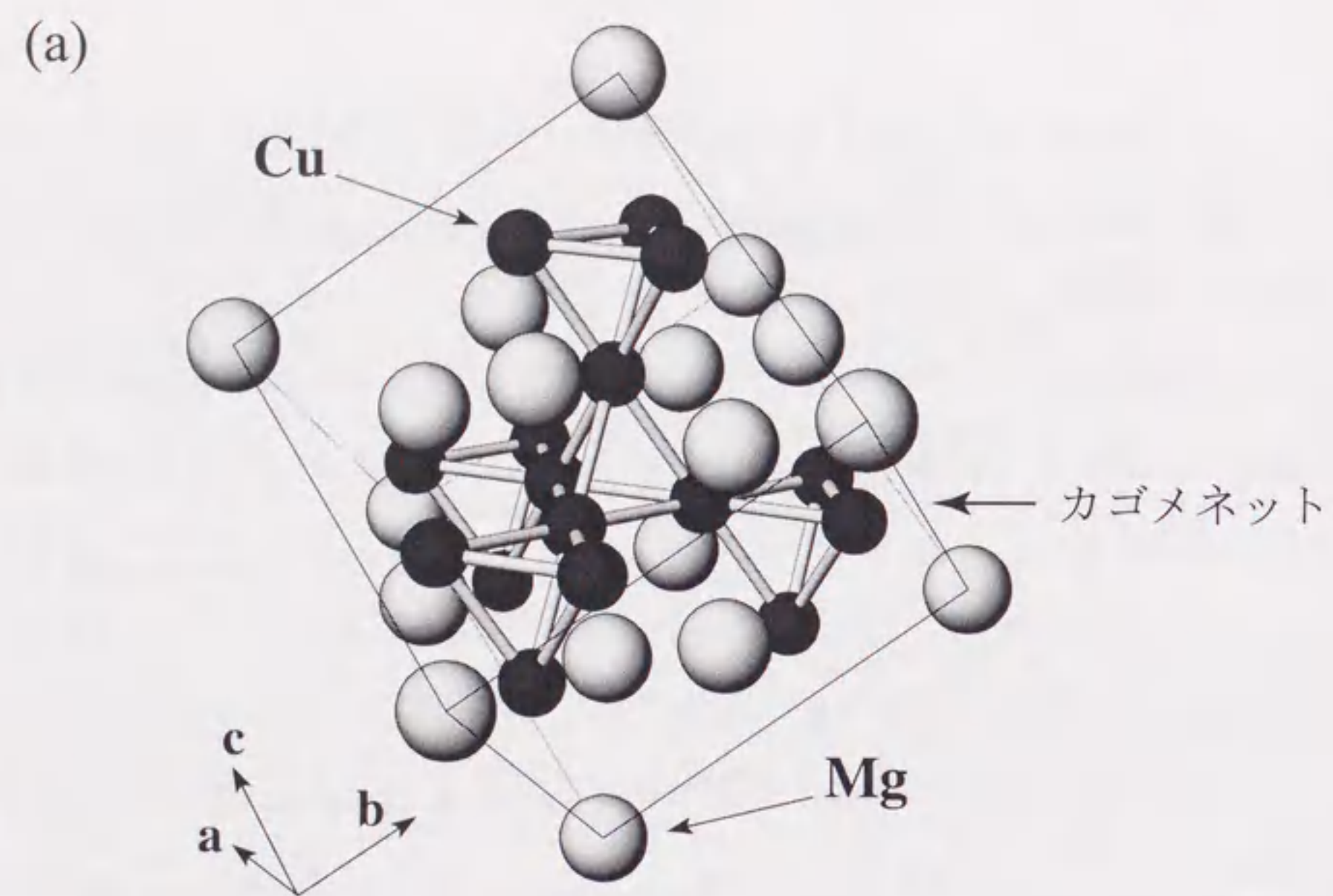


図5.12 MgCu_2 構造 (C15型構造)
(a) ユニットセル (b) Hexagonalセル

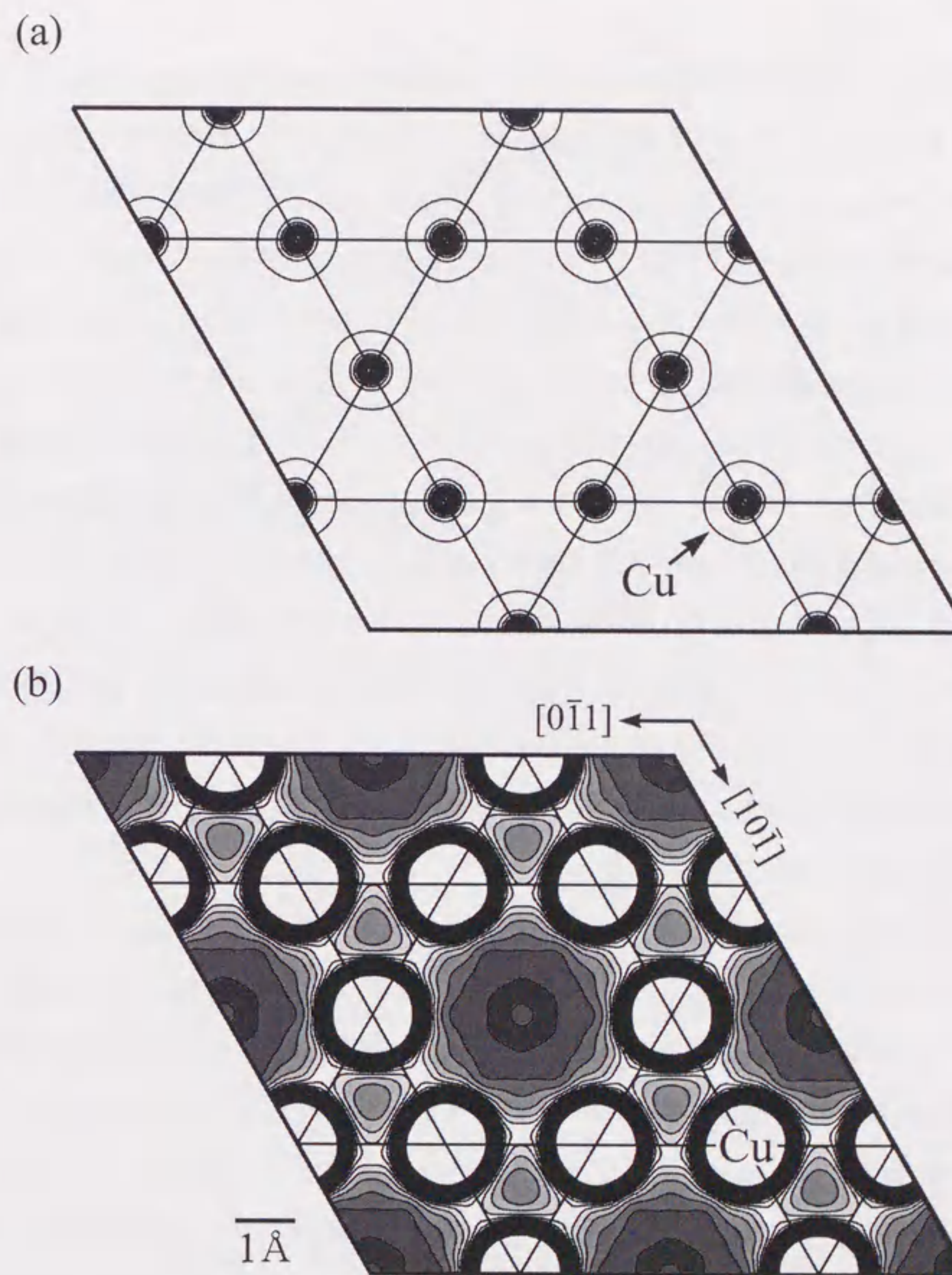


図5.13 MgCu_2 カゴメネット面のMEM電子密度分布
(a) $2.0 \sim 330.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $30.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
(b) $0.0 \sim 2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

ークは Cu 原子の位置を表していて、Cu 原子がカゴメネットを形成している様子がわかる。Cu 原子周りの分布は円形ではなく、六角形の中心の方向にわずかに変形していることがわかる。図 5.13(b)は電子密度が $2.0e\text{\AA}^{-3}$ 以下の低い部分のみを示してあり、コアの部分の電子密度は描いていない。また、図には電子密度が低くなるほど濃い色をつけてある。この電子密度分布図には、最隣接 Cu 原子間に電子密度分布の重なりが非常にクリアに観察される。このような電子密度分布の重なりは、それぞれの Cu 原子の原子軌道の重なりによるものと考えられる。そして、まさにカゴメネットに沿って最隣接 Cu 原子間に共有結合が存在することがわかる。カゴメネットは最密充填構造を考える上でよく登場する原子配列であるが、Laves 相金属間化合物 MgCu_2 においてカゴメネットは単に原子配列を表す幾何学的な概念ではなく、現実の結合そのものを表していることが明らかになった。一方、Mg 原子、Cu 原子のそれぞれの三角ネット面では、カゴメネット面に見られるような電子密度分布の重なりは観察されなかった。

さらに、この Cu 原子間の電子密度分布の様子を注意深く見ると、結合電子の鞍部の位置が少しシフトしていることがわかる。結合電子の分布はカゴメネットに沿う直線に対してジグザグになっている。このような詳細な電子密度分布の様子は、従来のフーリエ法を用いた解析法ではほとんど見ることができなかったものであるが、これまで MEM によって明らかにされた物質の電子密度分布のほとんどにおいて、結合電子は原子同士を結ぶ直線について対称な分布をもって存在している。しかし、ここで見られる Cu-Cu 結合は原子同士を結ぶ線上から六角形の中心の方向にシフトしており、非常に特異な結合形態であると言える。

次に、積層面に垂直な方向の電子密度分布を見るために図 5.14 に 110 面の MEM 電子密度分布を示す。縦方向は立方晶の 111 方向である。この方向は

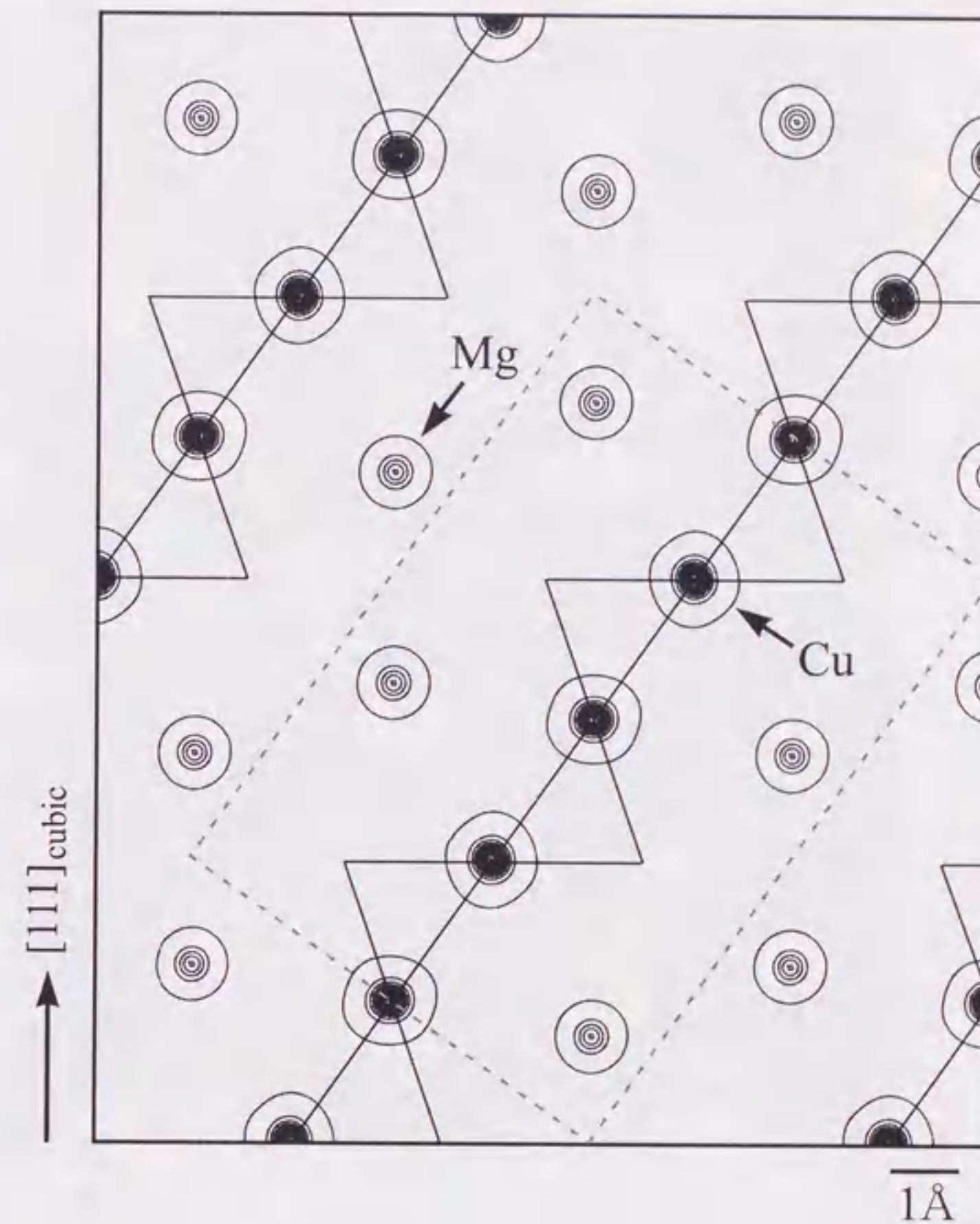


図5.14(a) MgCu_2 110面のMEM電子密度分布
 $2.0 \sim 330.0 e\text{\AA}^{-3}$, ステップ $30.0 e\text{\AA}^{-3}$
 破線はユニットセルを、実線はCu 4面体の断面を表している

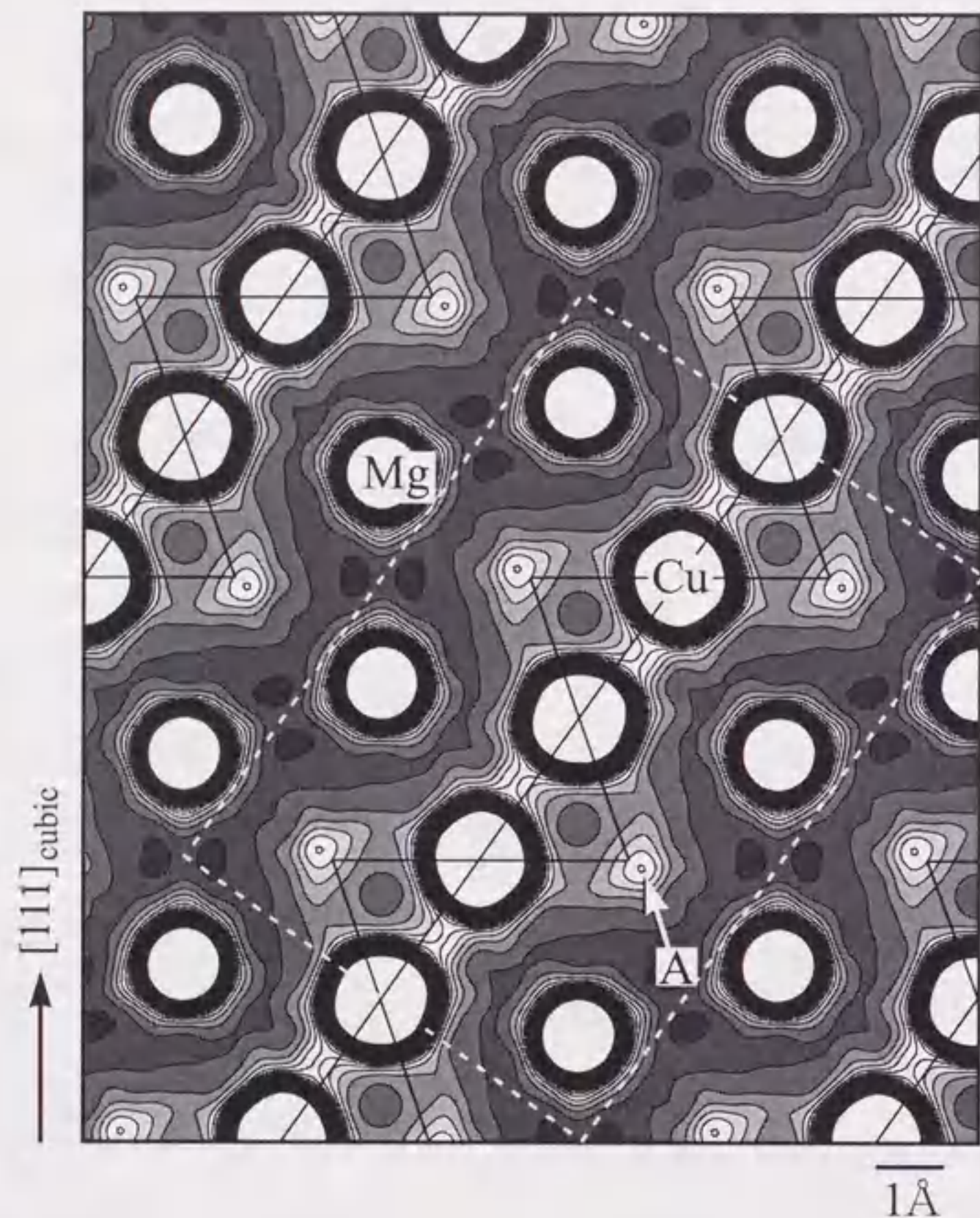


図5.14(b) MgCu_2 110面のMEM電子密度分布
 $0.0 \sim 2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
 破線はユニットセルを, 実線はCu 4面体
 の断面を表している

六方晶でセルを取ったときの c 軸方向にあたり, 積層軸の方向である。破線は立方晶でセルを取ったときのユニットセルを表している。110 面は Cu 原子がつくる 4 面体をちょうど 2 等分する面であり, 実線は Cu 原子 4 面体の断面を表している。電子密度分布の表し方は図 5.13 のカゴメネット面の場合と同様である。隣接する Cu 原子間にはカゴメネット面で見られたのと同様に電子密度分布の重なりが観察される。この Cu-Cu 結合は Cu 原子 4 面体の稜に沿った結合である。Cu-Cu 結合のそばに見られる電子密度のピーク (図中に矢印で A と示す) は, この面に垂直な Cu-Cu 結合の断面である。 MgCu_2 構造ではすべての Cu 原子は結晶学的に等価であるので, Cu-Cu 結合は 4 面体の稜に沿って電子的なネットワーク構造を形成していることになる。また, カゴメネット面で見られたのと同様に Cu 原子間の結合電子はシフトしている。110 面内で見ると結合電子は Mg 原子の方向にシフトしていて, あたかも結合電子が Mg 原子の方向に引き付けられているような分布になっている。

そして, Mg-Cu 原子間および Mg 原子間には Cu 原子間のような電子密度分布の重なりは観察されない。原子間における電子密度分布は比較的平坦であり, 金属結合的な電子密度分布の様相を呈している。

図 5.14(a)に示す電子密度分布の高い部分を見ると, Mg 原子は非常に丸い分布を持つものに対して, Cu 原子の電子密度分布はシフトした Cu-Cu 結合電子がシフトしている方向にわずかに変形しているように見える。カゴメネット面の場合と併せて考えて見ると, Cu 原子の電子密度分布は結合電子に引きずられて変形しているように見える。

次に Cu-Cu 結合の 3 次元的な分布の様子を見るために, 図 5.15 に等電子密度面で表した 3 次元の MEM 電子密度分布を示す。等電子密度のレベルは $0.44 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ である。図は 1 ユニットセル分を示してある。図の複雑化を避け, Cu-Cu 結合によるネットワークの様子をわかりやすく示すために, Mg 原子

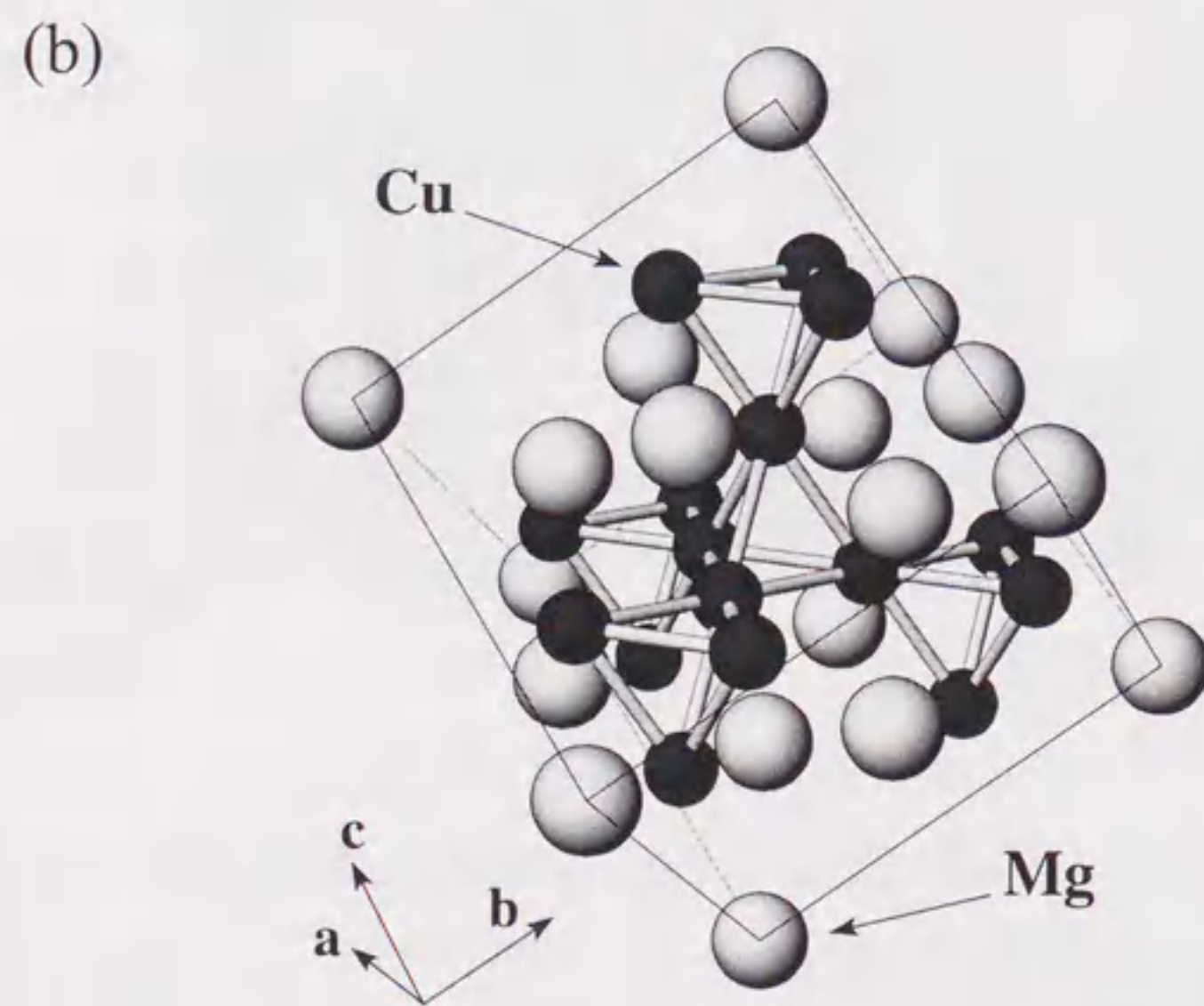
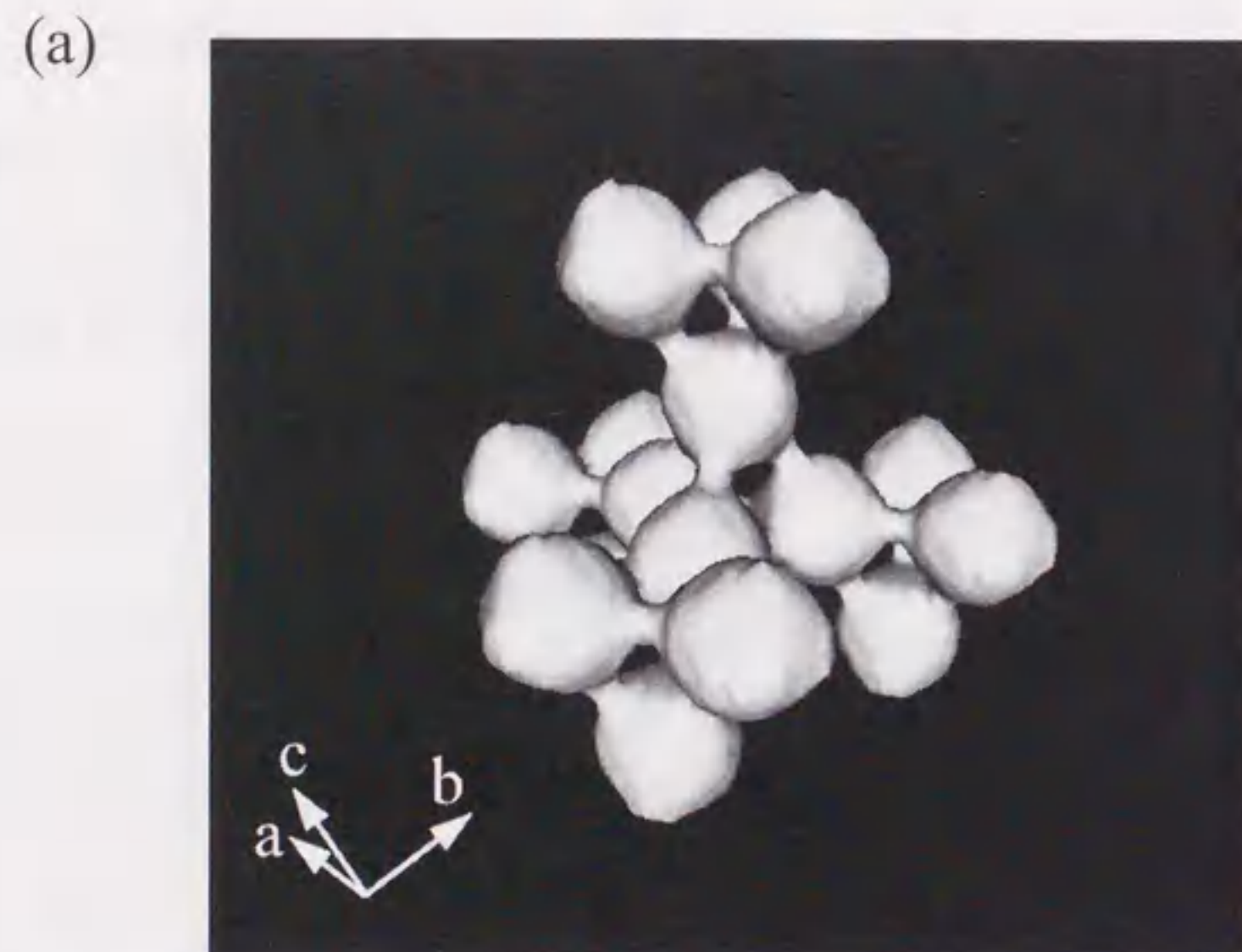


図5.15 (a) 等電子密度面により表した MgCu_2 のMEM電子密度分布
等電子密度のレベルは $0.44e \text{ \AA}^{-3}$
(b) MgCu_2 の結晶構造

の部分の電子密度分布は描いていない。この電子密度分布図と(b)に示す結晶構造図を比較すると良くわかるが、Cu-Cu 結合によるカゴメネットワークは立方晶の対称性を持ちながら縦横に交差して電子的な4面体ネットワークを形成していることが良くわかる。そして、 MgCu_2 において4面体ネットワークの結合は等方的であると言える。Mg原子はCu原子4面体ネットワークによってできる大きなholeの中心に位置する。逆にMg原子は周囲をCu原子のネットワークに取り囲まれていることがわかる。

5.4 MgZn_2 の電子密度分布¹⁰⁾

5.4.1 実験

粉末X線回折データはPhoton Factory BL-4B₂の高分解能粉末回折計を用いて測定した。入射X線の波長は 0.95 \AA とした。入射ビームはスリットで縦 1.0 mm ×横 10.0 mm のサイズに絞った。試料はサイズが 16 mm × 20 mm 、深さ 0.5 mm のガラス製平板試料ホルダーに充填した。測定は入射角固定の非対称 2θ スキャンにより行った。 MgZn_2 の波長 0.95 \AA に対する回折線のうち最も低角の反射は100反射で $2\theta=12.05^\circ$ であるので入射角は 7° とした。 MgCu_2 のデータで明らかのように、アナライザー結晶にGeを用いた場合、 0.95 \AA 付近の波長では蛍光X線による散乱がバックグラウンドにのり、回折プロファイルが大きく崩れてしまう。そこで、アナライザー結晶としてSi 111平板結晶を用いた。SiはGeに比べて結晶性が良いので、回折線の幅は若干細くなる。しかし、逆にごく限られた方向の回折ビームのみを回折するので回折強度としては、Geの場合の半分程度になってしまう。測定に用いる波長とアナライザー結晶の組み合わせにより、この強度減少はやむをえないが、本研究では回折ビームのカウント数を稼いで統計精度の高いデータを得ることは重要である。Photon Factoryの現在の実験モードは、12時間ごとに入射が行われるので1回の測定に利用できる時間は最大12時間となる。したがって、

1 ステップの測定時間を十分にとるためには、測定を複数に分けて行う方法が考えられる。しかし、放射光は入射ビームの変動の問題が常につきまとう。この問題を解決するために入射ビーム強度をモニタリングし、その強度により規格化する方法が用いられる。しかし、ビームダンプなどの突発的なトラブルが起こった場合、同じ条件で測定をしてもデータの接続が必ずしもうまくいかないことが起こりうる。多連装アームを用いる場合、6本のアームのデータを接続する必要がある、測定を複数に分けると接続する場所は2倍、3倍に増えていくことになる。データ接続の回数はできるだけ最小限に抑えたいので今回は次のような方法をとった。1ステップの測定時間を12時間のビームタイムを最大限に使えるような時間に設定して、同様な条件で複数のデータを測定し、それらのデータを足し合わせる方法である。ステップスキャンは第1アームで 2θ が $-2.0^\circ \sim 29.8^\circ$ の範囲をステップ 0.004° でスキャンした。このスキャンにより全体で 2θ が $-2.0^\circ \sim 154.8^\circ$ の範囲のデータを測定することができた。この角度設定で合計5本のデータを測定した。1ステップあたりの測定時間は、それぞれ2秒、3.5秒、3.2秒、3.5秒、3.5秒であり、合計15.7秒となる。平板試料板は測定中、試料面内で1Hzで回転させた。図5.16に最強線201反射のスキャンプロファイルを示す。極端に大きな強度の変動は見られないので強度測定に使用可能な試料と判断した。

5.4.2 解析

同じ角度範囲で測定された5つのデータを、まずモニター強度により規格化した。これらのデータの違いは、入射X線の強度と測定時間の違いと考えられる。図5.17に5つのデータを重ねて描いたグラフの一部を示す。強度はモニター強度により規格化した後、それぞれ適当なスケールリングをしてある。これらのデータはピーク位置、強度ともほとんど重なることを確認できた。そして、それぞれ5つのデータで同様な 2θ をもつデータを足し合わせてひと

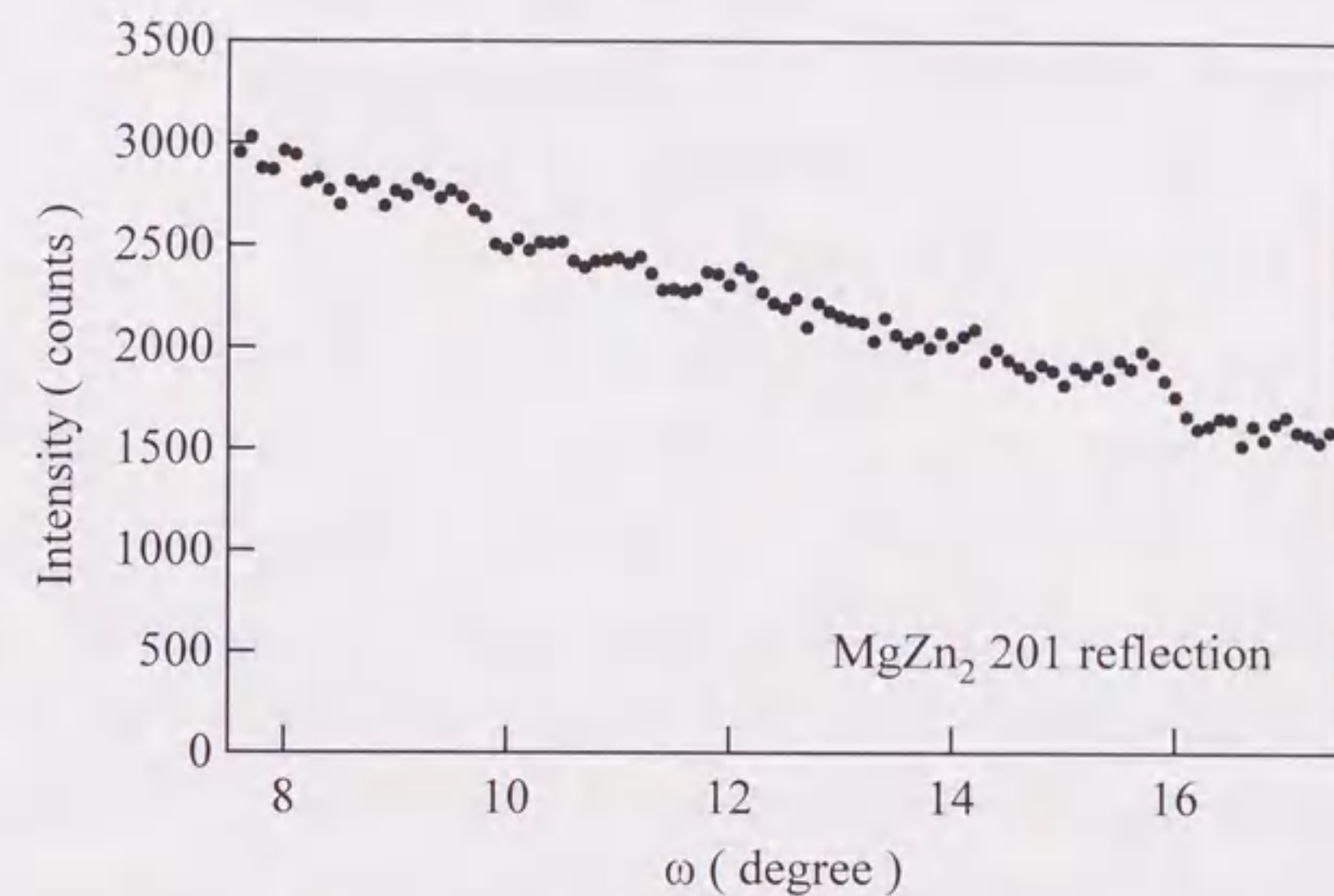


図5.16 MgZn₂ 201反射の ω スキャンプロファイル

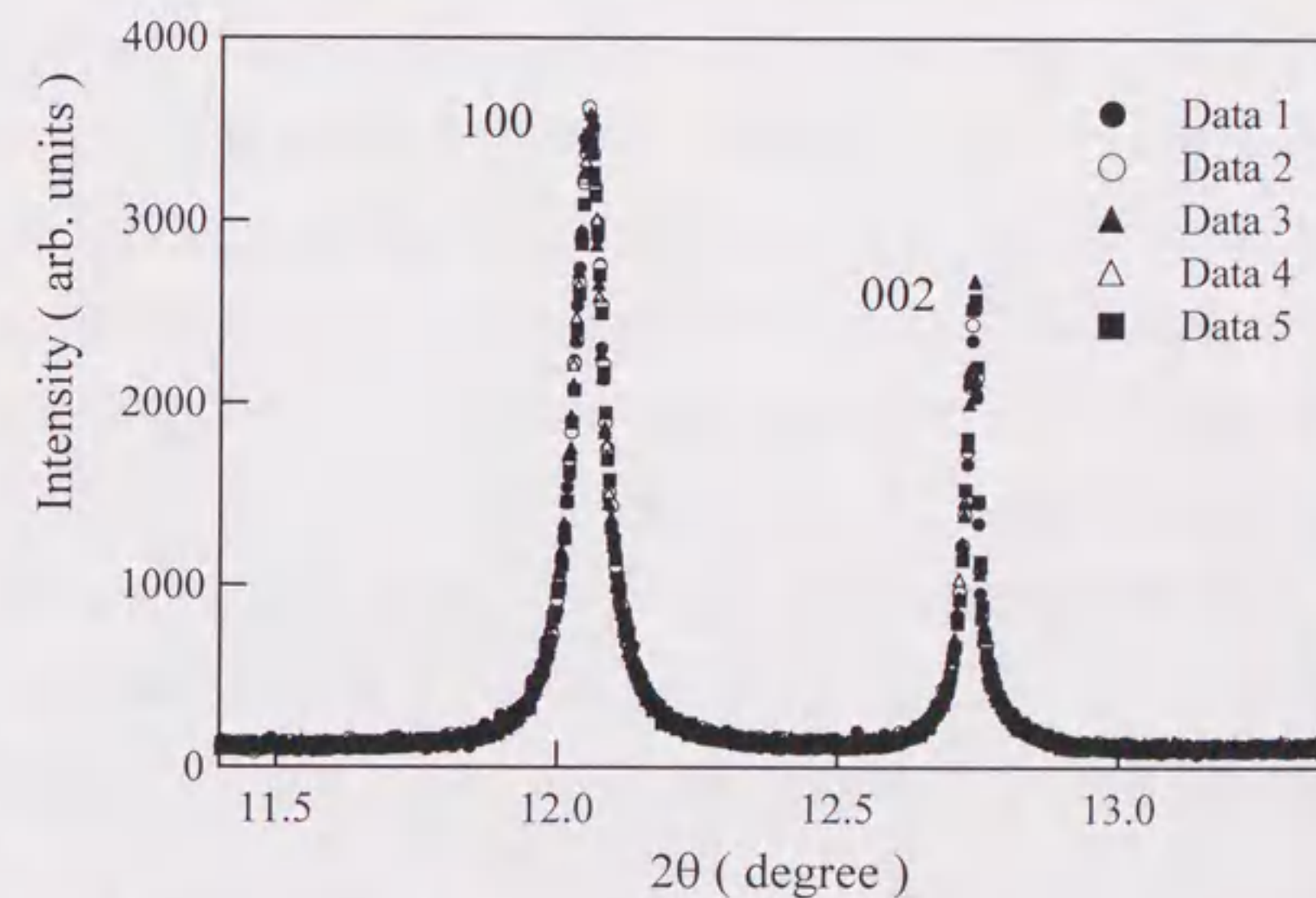


図5.17 同じ角度設定で測定したMgZn₂の5つの粉末回折パターン。強度はモニター強度により規格化した後、それぞれ適当なスケールリングをしてある。

つのデータセットを作った。MgCu₂の解析と同様な方法で6本のアームのデータを接続した後、入射角7°に対する吸収補正を行って解析データとした。入射X線の波長は、NIST強度標準試料CeO₂の粉末回折パターンのピーク位置から0.95119(3)Åと求められた。

図5.18にMgZn₂の最強線201反射付近(a); 2θ = 21.5° ~ 29.5°) および40°付近(b); 2θ = 36° ~ 44°)の粉末回折パターンを示す。最強線201反射のカウント数はおよそ22000カウントであり、MgCu₂の場合とほぼ同じカウント数になっている。回折線の半値幅は002反射で0.027°であった。回折線の半値幅は粉末試料の粒子サイズや歪などに依存するので単純に比較はできないが、Siアナライザーを用いたことでGeアナライザーの場合に比べて若干細かい回折線が得られている。観測されたほとんどの回折線はC14型MgZn₂相として指数づけができたが、2θ=26°付近をはじめとしていくつか不純物からの回折と思われるピークが見られる。これらはZnと同定された。試料作製において完全に混ざりきらなかった原材料のZnが試料中に残っているものと考えられる。回折強度としては最強線で比較するとMgZn₂のおよそ4%でかなり弱いですが、できるだけ信頼性の高い積分強度を得るために、2相混合のRietveld解析によって個々の相の回折プロファイルを分離した。2θが120°を超える角度領域ではデータの統計性が悪く、個々の回折線のプロファイルの情報が得られない。そこで解析には2θが121°以下のデータを用いた。MgZn₂構造の空間群はP6₃/mmcである。独立な座標パラメータは2つであり、6hサイトのZnはカゴメネット面の原子に相当する。温度因子は等方性温度因子を用いた。選択配向は粒子形状を針状と仮定し、配向軸は001軸とした。

ここで、再び図5.18の回折パターンを見ると、004、006反射は回折線の幅が他の反射に比べて極端に小さいことがわかる。図5.19(a)には図5.18(a)に

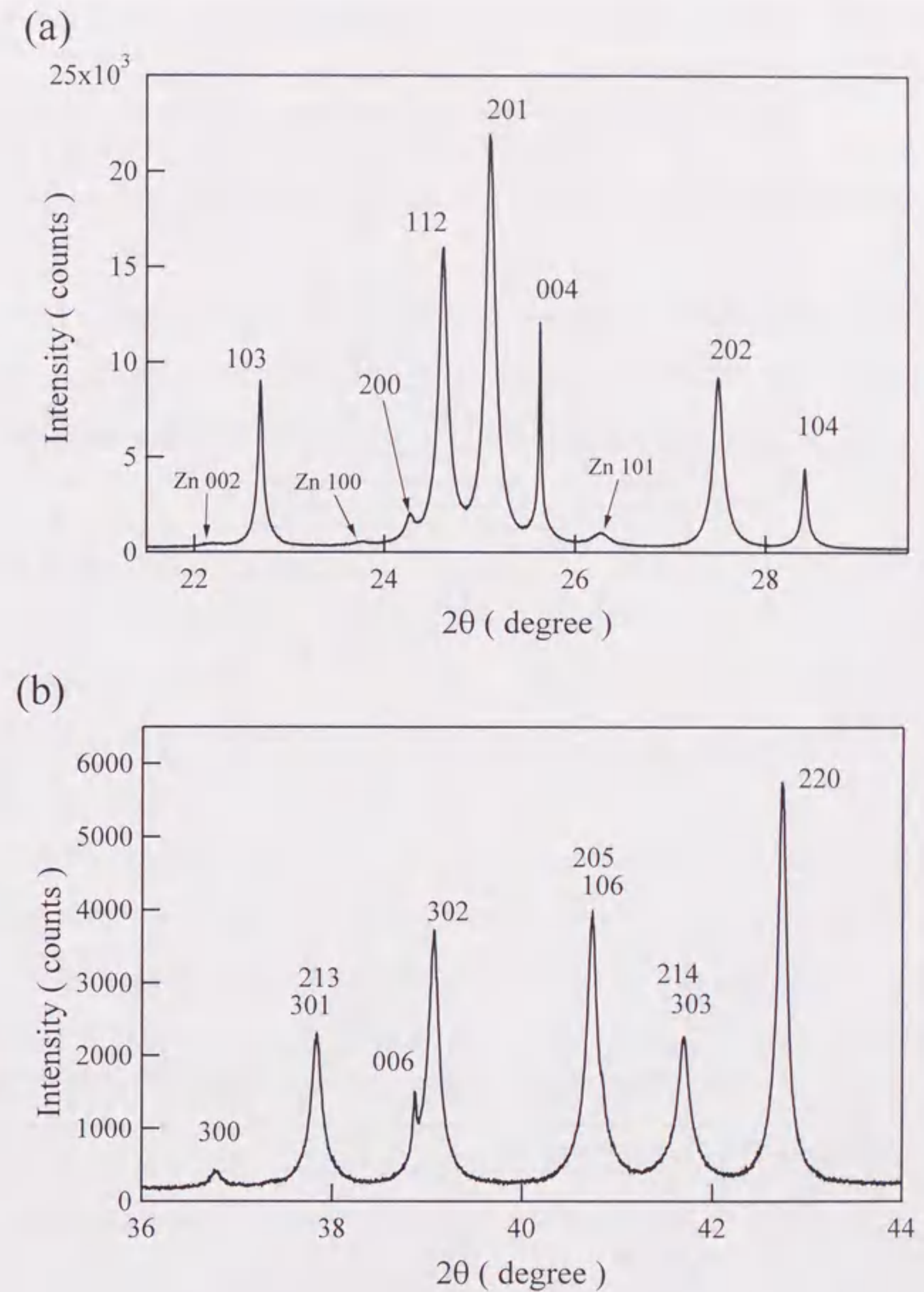


図5.18 MgZn₂の粉末回折パターン
(a) 2θ = 21.5° ~ 29.5° (b) 2θ = 36° ~ 44°

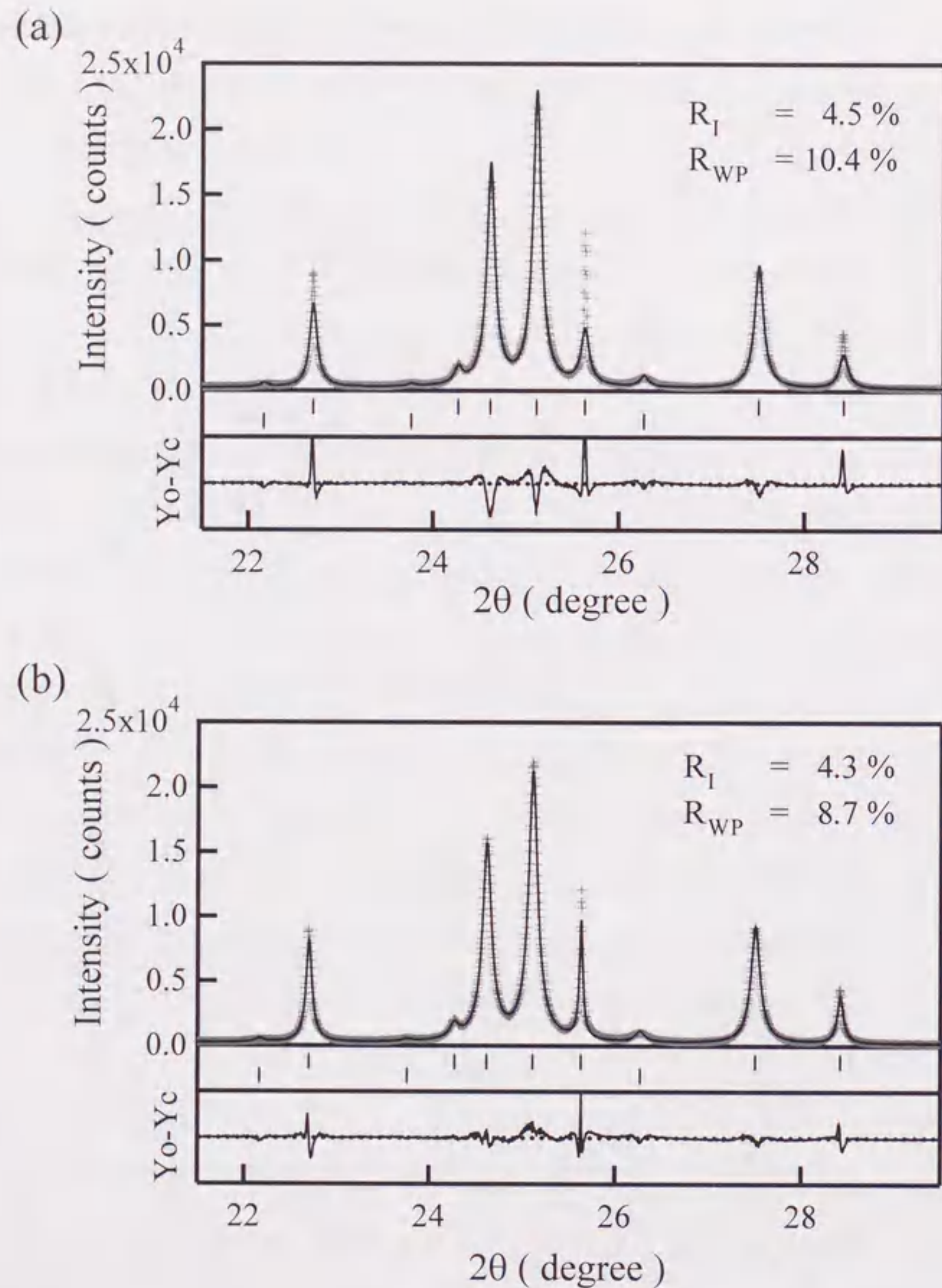


図5.19 MgZn₂のRietveld解析のフィッティング結果
半値幅を反射系列で(a)分類しない場合 (b)分類した場合

示した角度範囲の Rietveld 解析のフィッティング結果を示す。この段階で $R_1=4.5\%$, $R_{WP}=10.4\%$ である。002 反射は半値幅が計算プロファイルに比べて非常に細く、フィッティングが非常に悪くなっている。同様に 103, 104 反射もフィッティングが悪い。このような半値幅の不一致は他の角度領域でも見られた。

回折線の半値幅は普通は回折角の増加に伴って増加することが知られている。パターン分解法ではこの半値幅の変化を経験的な 2θ の関数を用いて表す。次式は半値幅を表す式のひとつで Caglioti¹²⁾の式と呼ばれるものである。

$$W = \sqrt{w_1 + w_2 \tan \theta + w_3 \tan^2 \theta} \quad (5.1)$$

W は半値幅、精密化されるパラメータは $w_1 \sim w_3$ である。この式は Rietveld 解析をはじめとしてパターン分解法に非常に良く用いられているものである。図 5.19(a)の Rietveld 解析ではこの式を用いたが、この1つの式だけでは MgZn₂ のすべての回折線の半値幅をうまく表すことはできない。半値幅が小さい反射は例えば、002, 004, 006 反射や 103, 104 反射であることから、半値幅は反射の系列によって異なっているように見える。そこで、反射の系列と半値幅の関係を調べるために、プロファイルフィッティング法により個々の回折線の半値幅を見積もった。回折線の重なりが深刻にならない 2θ が 90° までの角度範囲の回折線について半値幅を求めた。図 5.20(a)にプロファイルフィッティング法により求めた個々の回折線の半値幅を 2θ に対してプロットしたものを示す。この図からも半値幅をひとつの関数で表すことができないことは明らかである。

回折線の半値幅が反射系列により異なる要因はいくつか考えられる。それは例えば積層不整やあるいは結晶子の非等方的な形状によるものである。

Laves 相構造のような積層構造の場合、積層不整によりある特定の系列の半値幅が広がることが良く知られている。そこで、粉末 X 線回折に用いた試料に積層不整が多く存在するのかどうかを調べるために、粉末試料の電子顕

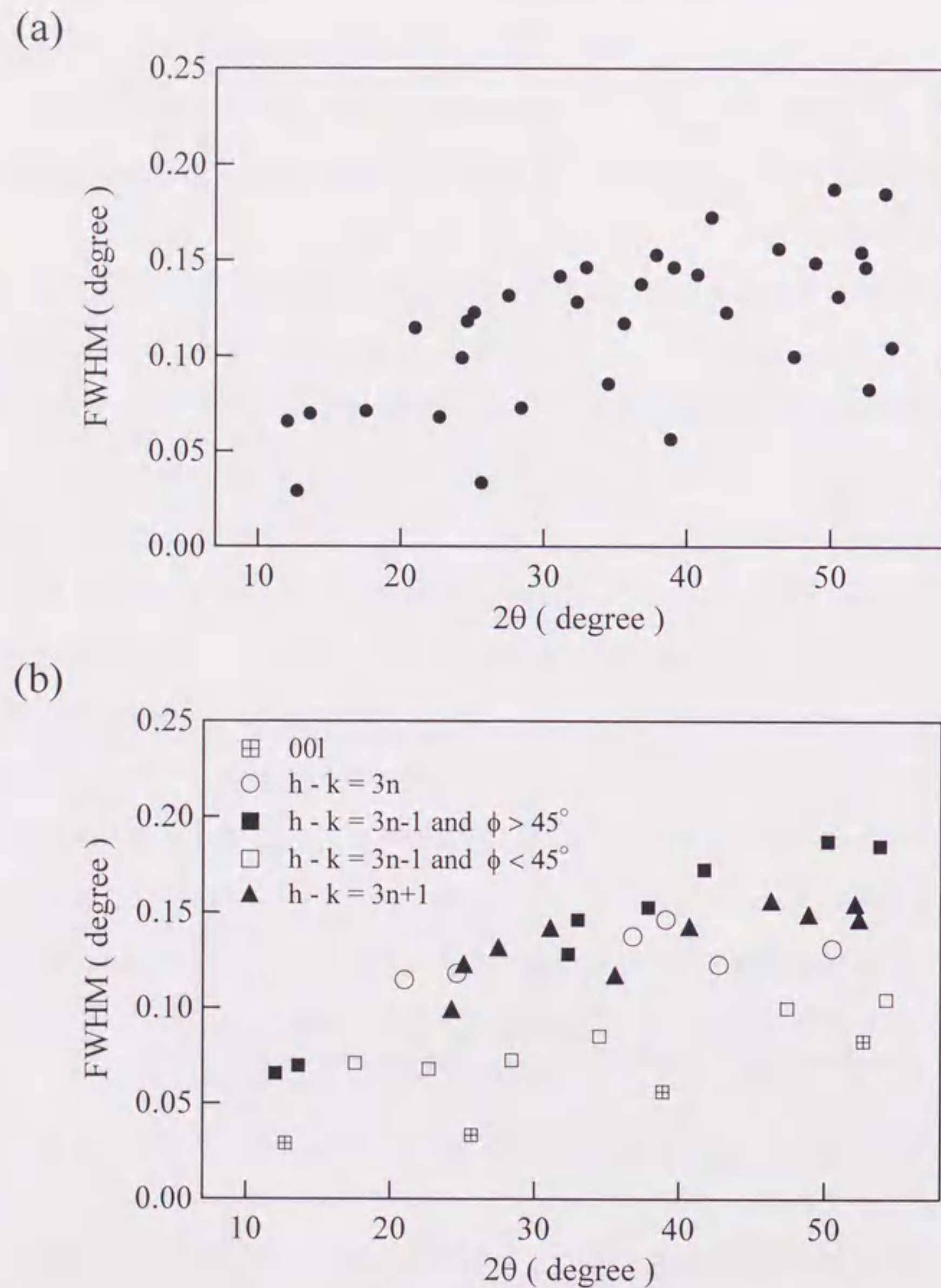


図5.20 プロファイルフィッティングにより求めた MgZn_2 の (a) 半値幅と (b) 反射系列による分類

顕微鏡観察を行った。図 5.21 は低倍率の電子顕微鏡像と同様な入射方向の電子回折図形である。電子顕微鏡観察は日立透過型電子顕微鏡 HF2000 を用いて加速電圧 200kV で行った。写真の縦方向が c 軸方向である。図 5.21(a)の電子顕微鏡像には ABAB の 2H 積層構造のコントラストが観察されているが、積層不整を表す目立った像のコントラストはほとんど見られない。また、積層不整がある場合には電子回折図形において、積層方向にストリークが観察されるが、図 5.21(b)の[010]方位の電子回折図形にはそのようなストリークは観察されない。他のいくつかの粒子についても同様な観察を行ったが、結果は同様であった。したがって、この粉末結晶にはプロファイルのブロードニングを起こすほど多くの積層不整は存在しないと判断した。そして、半値幅が反射系列により異なっている主な要因は後者の結晶子の形状によるものであると考えた。

半値幅の反射系列依存性をチェックした結果、 $00l$ 系列の反射からわかるように回折ベクトルの方向が[001]方向に近い反射は半値幅が狭くなっている傾向が見られた。そこで、まず反射を原子サイトに対する消滅則により分類し、さらに半値幅のばらつきが見られた $h-k=3n+1$ の反射については、回折ベクトルが[001]軸となす角度 ϕ の大きさにより 5 つに分類した。最終的に次に示す 5 つの系列に回折線を分類して (図 5.20(b)), 5 つの関数を使って Rietveld 解析を行った。

$$00l$$

$$h-k=3n$$

$$h-k=3n+1 \text{ かつ } \phi > 45^\circ$$

$$h-k=3n+1 \text{ かつ } \phi < 45^\circ$$

$$h-k=3n-1$$

この分類により行った Rietveld 解析のフィッティング結果を図 5.19(b)に示す。図 5.19 (a)と比較してわかるように半値幅を分類して解析したことにより個々

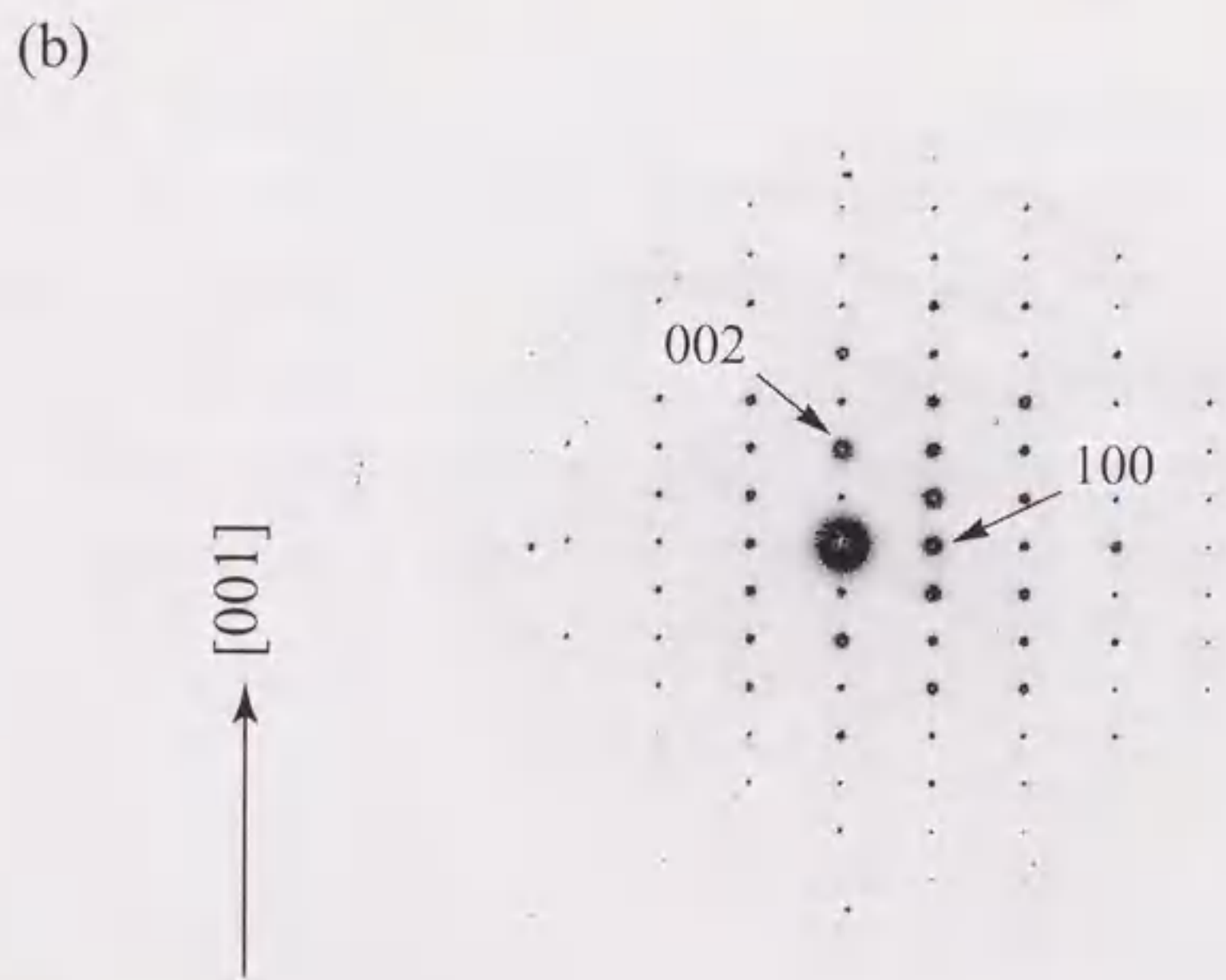


図5.21 MgZn₂粉末粒子の(a)電子顕微鏡像と(b)電子回折図形 ([010]方位)

の反射についてフィッティングに改善が見られる。信頼度因子は $R_1=4.3\%$ 、 $R_{wp}=8.7\%$ に改善した。最終的な全体のフィッティング結果を図 5.22 に示す。MgZn₂の結晶データと Rietveld 解析により求められたパラメータを表 5.3 に示す。この Rietveld 解析の結果から、実験データに基づいた積分強度を求め、 $\sin\theta/\lambda < 0.87 \text{ \AA}^{-1}$ の 237 個の結晶構造因子を得た。MEM 解析において、ユニットセルは $90 \times 90 \times 144$ のピクセルに等分して行った。MEM 解析の信頼度因子 R_{FMEM} は 3.6%であった。

5. 4. 3 MgZn₂の電子密度分布

図 5.23 に MgZn₂の結晶構造 (C14 構造) を示す。この構造では Zn 原子の作る 4 面体がカゴメネット面に対して鏡面对称になっている。Zn 4 面体は底面を共有して、いわゆる Double tetrahedra を形成し、これが c 軸方向に ABAB の 2H 積層構造を作っている。

はじめに、MgZn₂のカゴメネット面の MEM 電子密度分布を図 5.24 に示す。カゴメネット面は Zn(2)原子のみからなる原子面である。MgZn₂構造ではカゴメネットの Zn 三角形は 2 種類ある。図の A と示した位置の上下には Zn 原子が、B と示した位置の上下には Mg 原子が配置する。したがって、A を含む三角形は 2 つの Zn 4 面体により共有された底面である。六角形の上下には Mg 原子が配置している。電子密度分布の表し方は MgCu₂の場合と同様で、図 5.24(b)は電子密度の低いレベルのみを描いてある。比較のために電子密度のレベル、図の濃淡は MgCu₂と同様にしてある。このカゴメネット面内では最隣接 Zn 原子間に電子密度分布の重なりが観察され、Zn 原子間に共有結合が存在することがわかる。そして、結合電子は Zn 原子同士を結ぶ線上から六角形の中心の方向にシフトしている。また、Zn 原子周りの電子密度分布は Zn 六角形の中心の方向に変形していることがわかる。図 5.24(a)の電子密度の高い部分を見るとやはり Zn 原子周りの電子密度分布はわずかに変

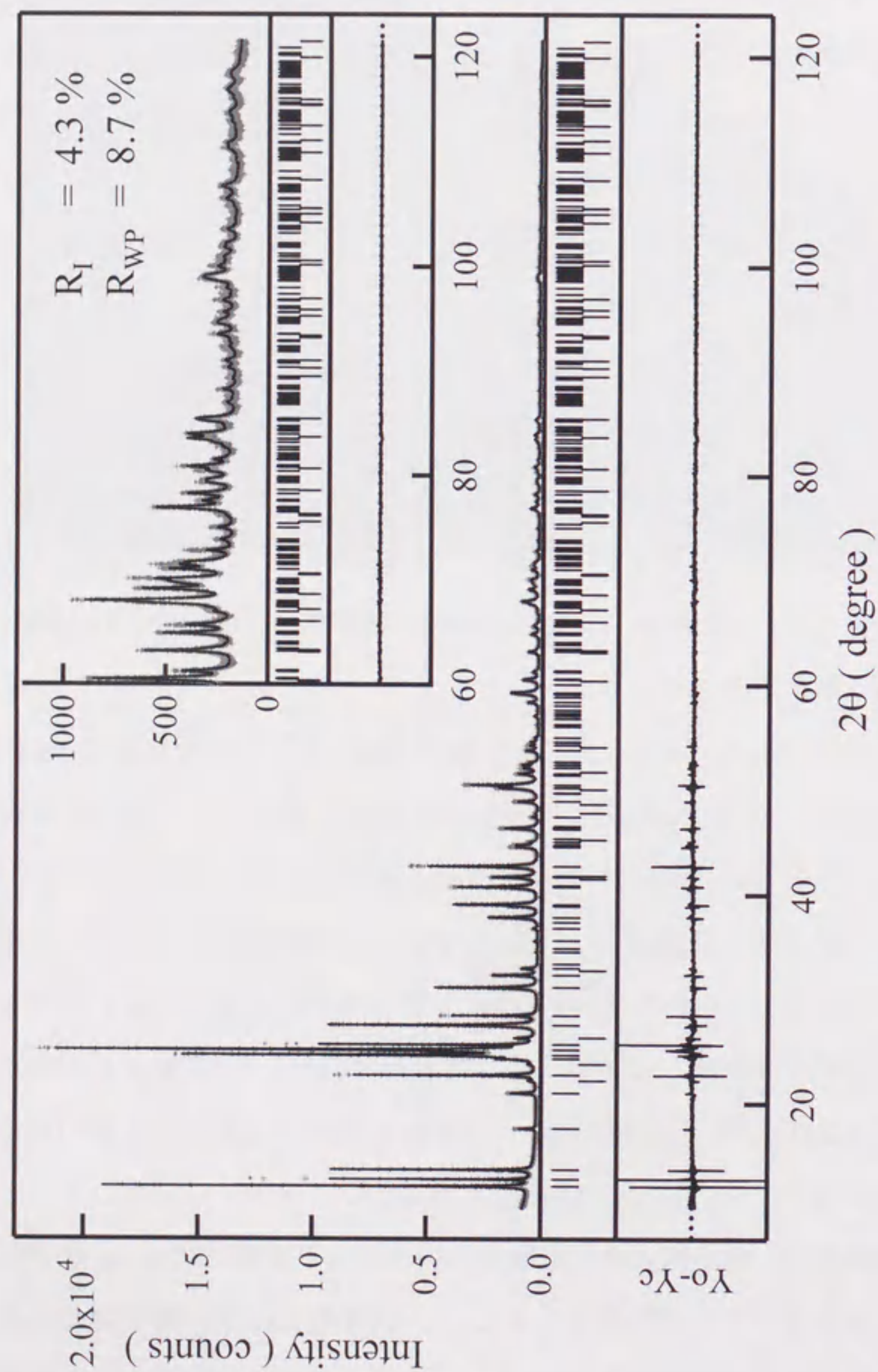


図5.22 MgZn₂のRietveld解析のフィッティング結果

表5.2 MgZn₂の結晶データとRietveld解析により求められたパラメータ

Space group $P6_3/mmc$ $a = 5.22385(2)[\text{\AA}]$ $c = 8.57470(4)[\text{\AA}]$

Atom	Site	x	y	z	B[\AA^2]
Mg	4f	1/3	2/3	0.0648(1)	0.83(2)
Zn(1)	2a	0	0	0	0.79(1)
Zn(2)	6h	0.8304(1)	2x	1/4	0.666(5)

Scale factor 0.02663(4)

P.O. p_1 0.487(4) p_2 0.93(2)

$R_1 = 4.2\%$, $R_{WP} = 8.7\%$

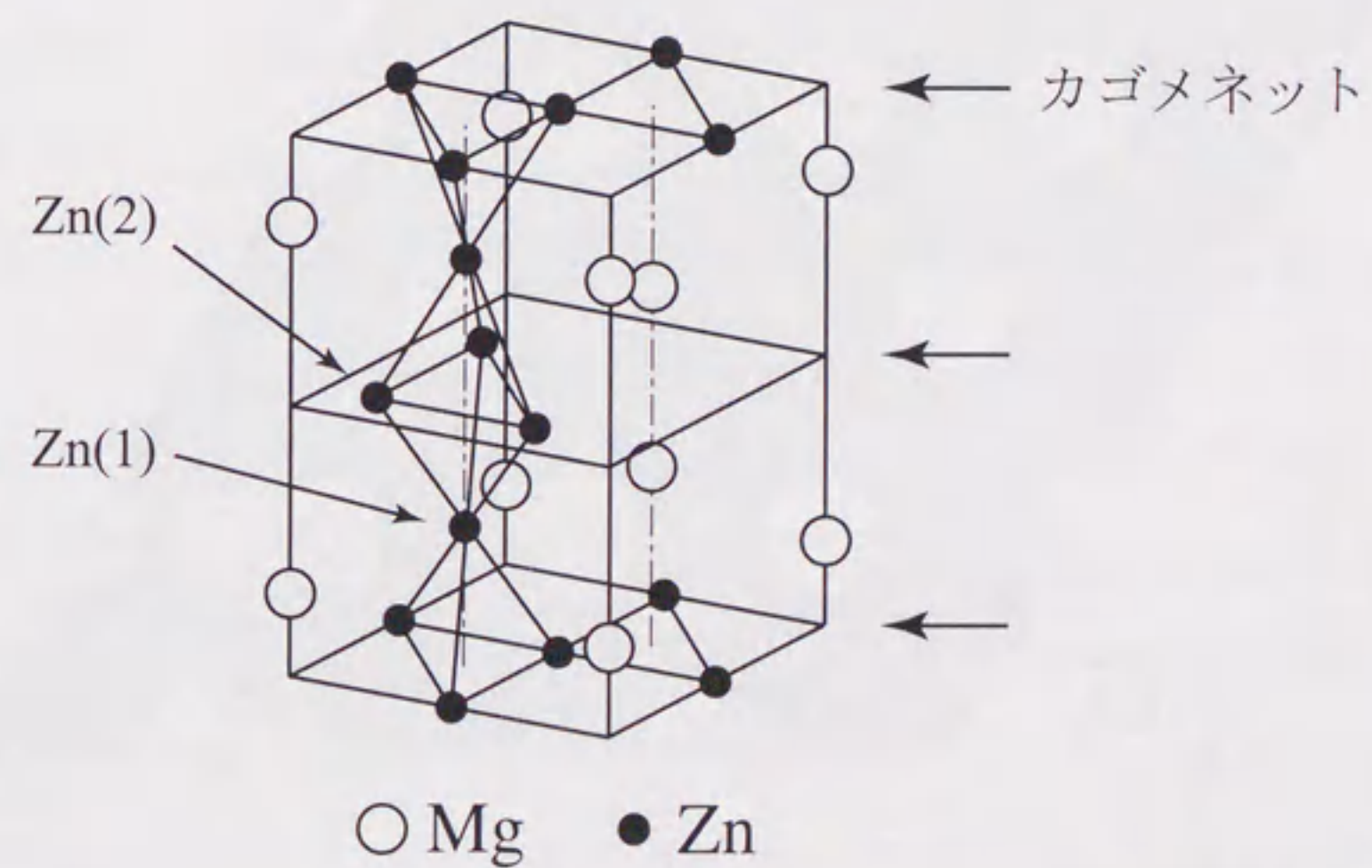


図5.23 MgZn₂構造 (C14型構造)

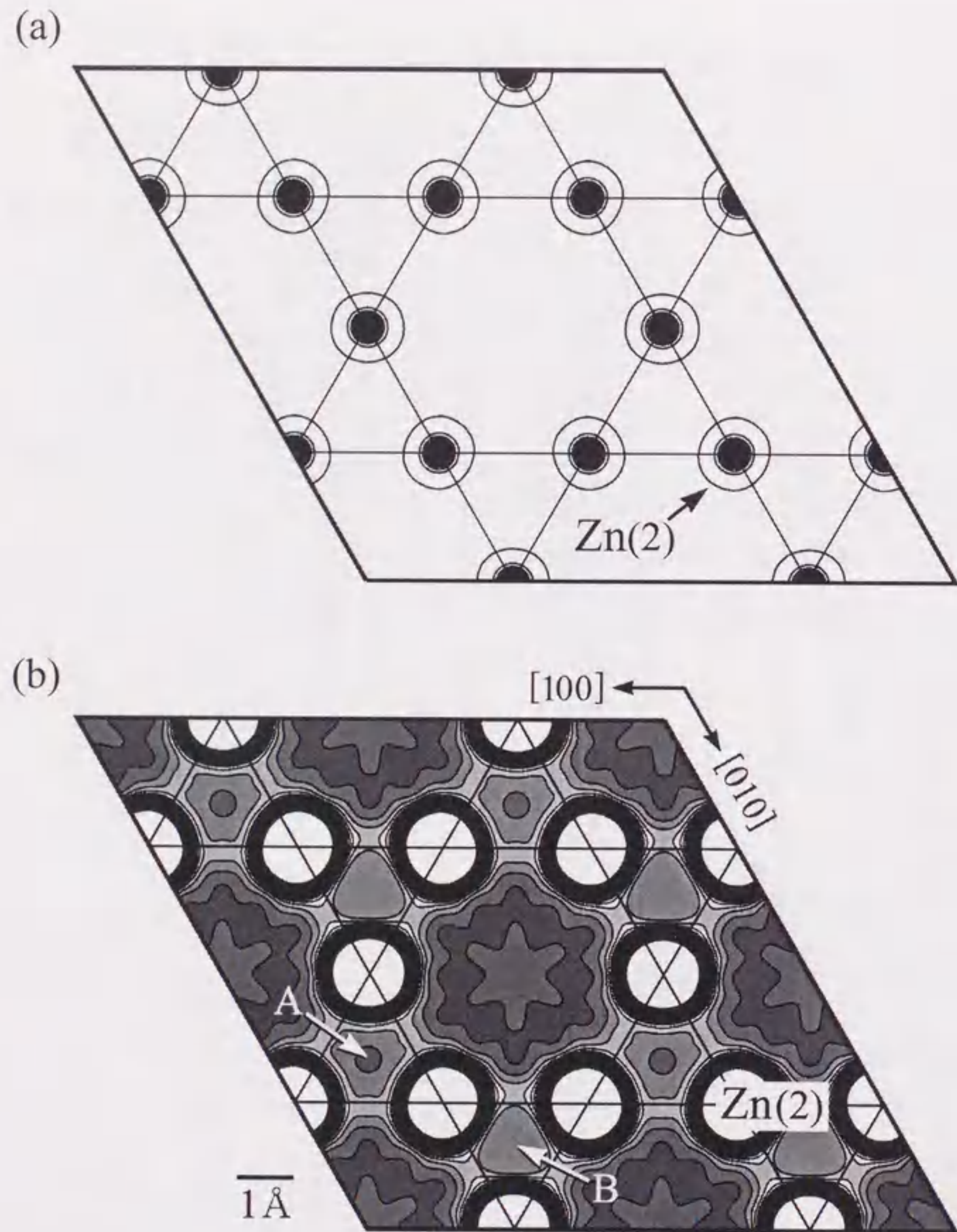


図5.24 MgZn₂ カゴメネット面のMEM電子密度分布
 (a) 2.0 ~ 380.0 eÅ⁻³, ステップ30.0 eÅ⁻³
 (b) 0.0 ~ 2.0 eÅ⁻³, ステップ 0.05 eÅ⁻³

形している。Zn(2)サイトの電子密度の高さは 378.74eÅ⁻³であった。これらの電子密度分布の様子は MgCu₂のカゴメネット面に見られたのと定性的には同じである。

次に図 5.25 に 110 面の電子密度分布を示す。図 5.14 に示した MgCu₂の 110 面との積層構造の違いが良くわかるようにユニットセルを拡張して示してある。破線はユニットセルを表している。110 面は Zn 4 面体を 2 等分する面であり、実線で描いた三角形は Zn 4 面体の断面を表している。110 面内でも最隣接 Zn 原子間には非常にクリアに共有結合が観察される。Zn-Zn 結合は Zn 原子 4 面体の稜に沿って電子的な 4 面体ネットワークを作り、それが c 軸方向にジグザグに 2H 積層構造のチェーンを作っている。図中に矢印で P, Q と示した電子密度分布のピークはカゴメネット面内の Zn-Zn 結合の断面である。P, Q で示した Zn-Zn 結合と R と示した Zn-Zn 結合では明らかに結合の強さが異なっていることがわかる。電子密度の高さは P が 0.31eÅ⁻³で、Q が 0.32eÅ⁻³であるのに対して、R は 0.42eÅ⁻³であった。したがって、カゴメネット面内の Zn-Zn 結合は面外の Zn-Zn 結合に比べてかなり弱く、共有結合性が弱いことがわかる。また、カゴメネット面と同様に Zn-Zn 結合電子の分布は Zn 原子サイトを結ぶ線上から Mg 原子の方向にシフトしている。電子密度の低いレベルを見ると、Mg-Zn 原子間あるいは Mg 原子間には電子密度の重なりがわずかにあるように見える。Mg 原子の電子密度分布は c 軸方向に若干変形している。Zn 原子周りの電子密度分布は Zn(1)原子, Zn(2)原子ともに c 軸方向に伸びているが、電子密度の高いレベルで見ると Zn(1)原子の分布はどちらかといえば c 軸方向に縮んでいる (図 5.25(a))。そして、原子間の電子密度分布は平坦で金属結合的であり、その最も低い電子密度の高さは 0.18eÅ⁻³であった。

次に Zn-Zn 結合の 3 次元的なつながりを見るために図 5.26 に等電子密度

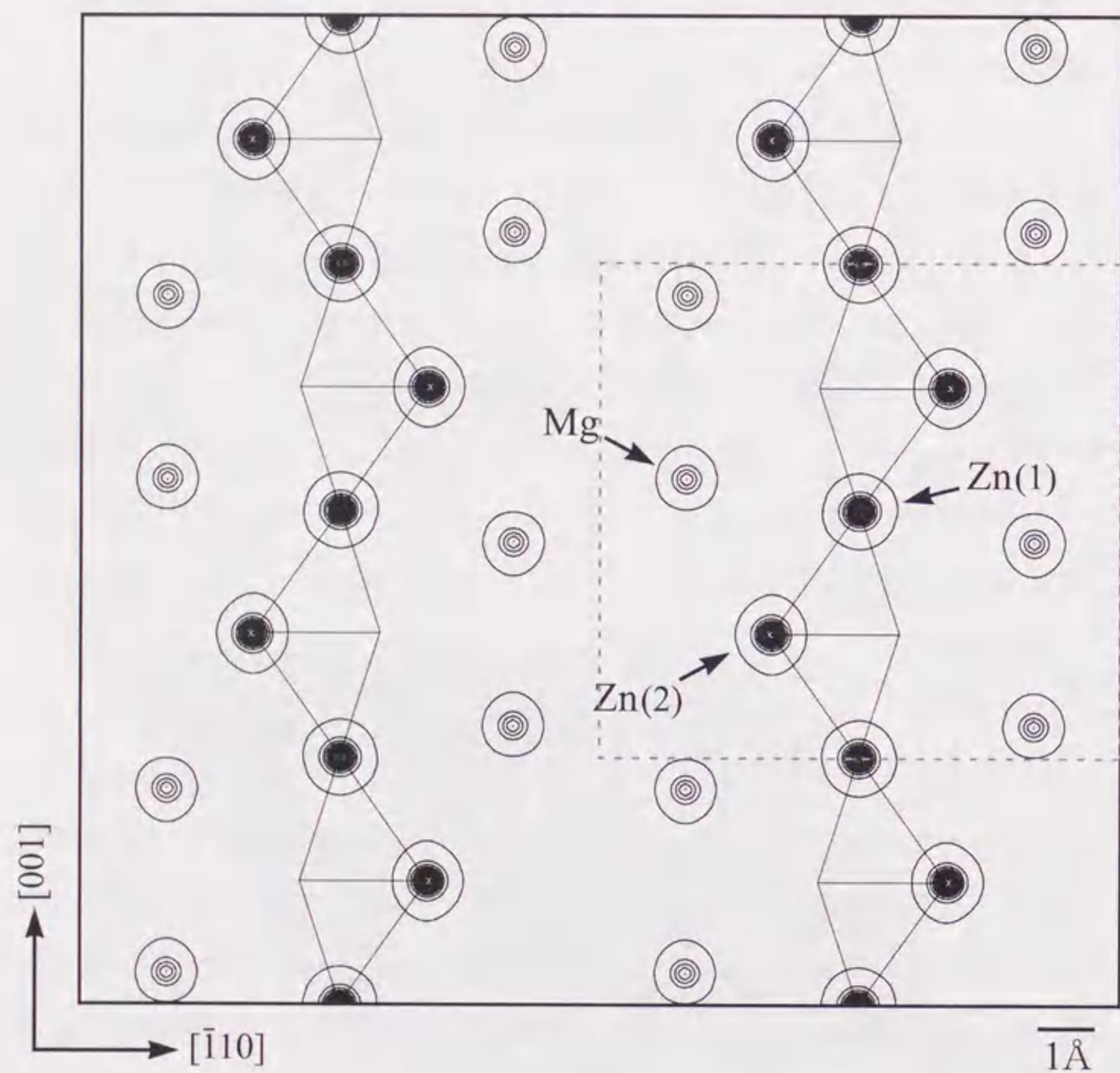


図5.25(a) MgZn_2 110面のMEM電子密度分布
 $2.0 \sim 380.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $30.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
 破線はユニットセルを, 実線はZn 4面体
 の断面を表している

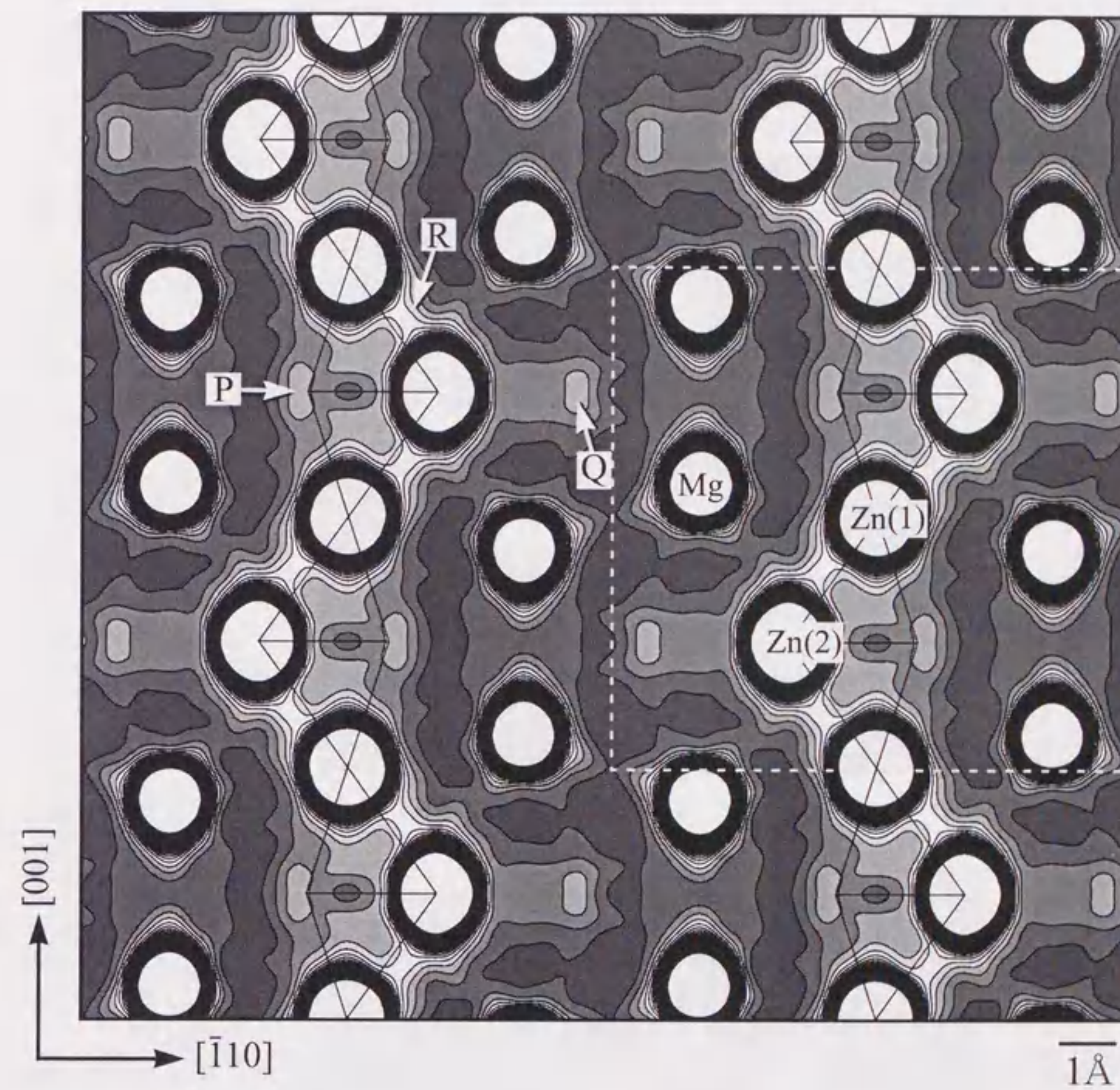
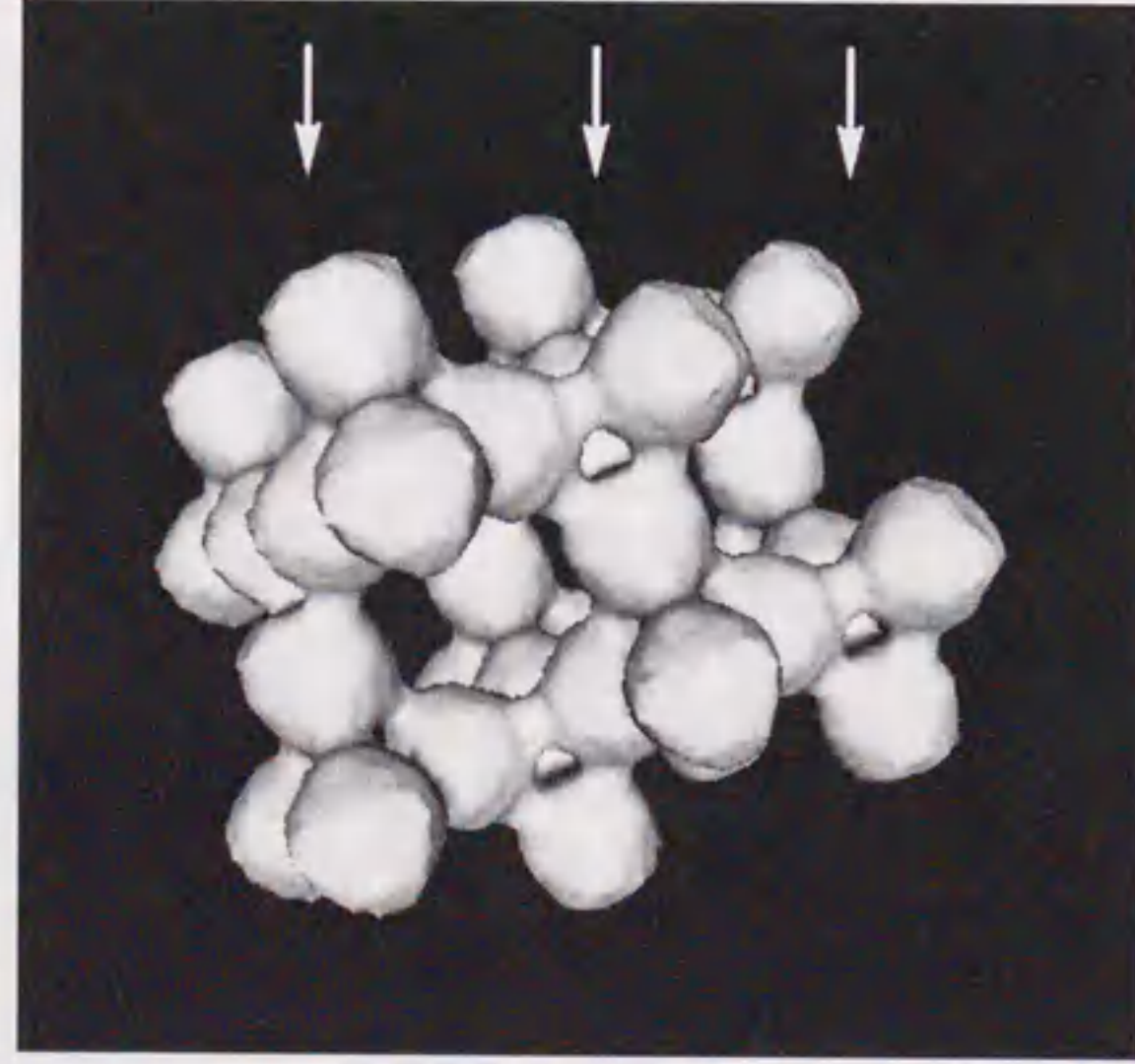


図5.25(b) MgZn_2 110面のMEM電子密度分布
 $0.0 \sim 2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
 破線はユニットセルを, 実線はZn 4面体
 の断面を表している

(a) MgZn₂



(b) MgCu₂

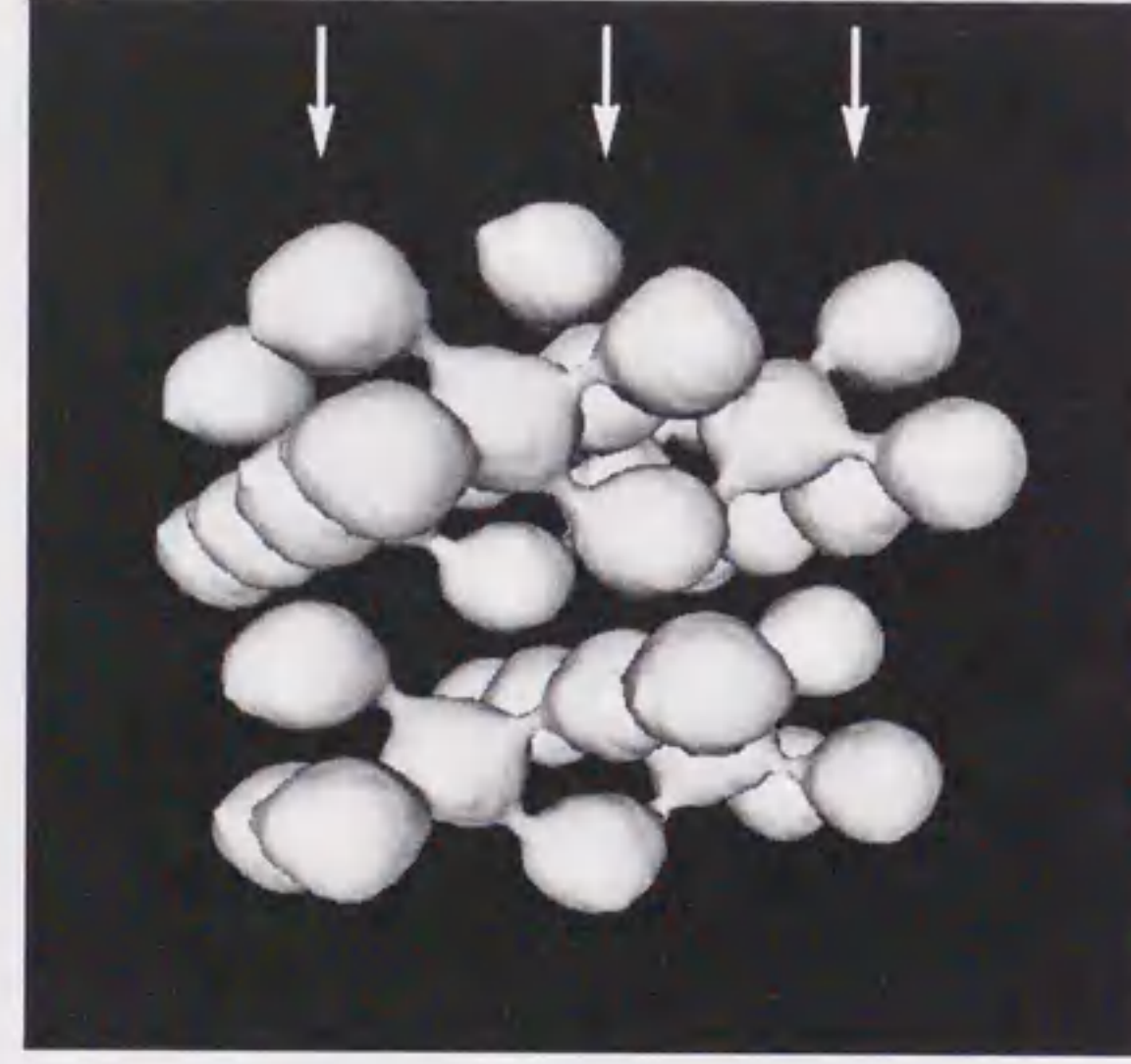


図5.26 等電子密度面により表した (a) MgZn₂ および (b) MgCu₂ の MEM 電子密度分布
 等電子密度のレベルは 0.39eÅ⁻³ である
 図は Cu または Zn ネットワークのみを示してあり, Mg は描いていない

面により表した 3 次元の MEM 電子密度分布を示す。比較のために改めて MgCu₂ の電子密度分布も併せて示す。これらの図は Zn 原子あるいは Cu 原子のつくるネットワークのみを示して、Mg 原子の部分の電子密度は描いていない。等電子密度のレベルはともに 0.39eÅ⁻³ である。同じ電子密度レベルで描くとカゴメネット面内の Zn-Zn 結合は見えなくなる。これらの電子密度分布を比較すると、MgCu₂ はすべての Cu-Cu 結合が等価であるため 4 面体ネットワークの結合は等方的であるが、それに対して MgZn₂ ではカゴメネット面内の結合が弱いために、4 面体ネットワーク結合は c 軸方向につながったチェーン状の構造をなし、それと平行して電子密度の希薄な領域が見られる。

5. 5 MgNi₂ の電子密度分布

5. 5. 1 実験

粉末 X 線回折データは Photon Factory BL-4B₂ の高分解能粉末回折計を用いて測定した。入射 X 線の波長は 0.95 Å とした。入射ビームはスリットで縦 1.0mm × 横 10.0mm のサイズに絞った。試料は直径 50mm, 深さ 0.2mm の円形のステンレス製平板試料ホルダーに充填した。測定は入射角固定の非対称 2θ スキャンにより行った。MgNi₂ の波長 0.95 Å に対する回折線のうち最も低角の反射は 002 反射で 2θ = 6.86° であるので、入射角は 5° とした。アナライザー結晶には Si 111 平板結晶を用いた。

ステップスキャンは第 1 アームで 2θ が -2.0° ~ 29.8° の範囲をステップ 0.006° でスキャンした。このスキャンにより全体で 2θ が -2.0° ~ 154.8° の範囲のデータを測定することができた。できるだけ統計精度の高いデータを得るために同様な測定条件で 3 本のデータを測定し、それらを足し合わせることにした。1 ステップあたりの測定時間はそれぞれ 6 秒で、合計 18 秒となった。平板試料板は測定中、試料面内で 1 Hz で回転させた。図 5.27 に最強

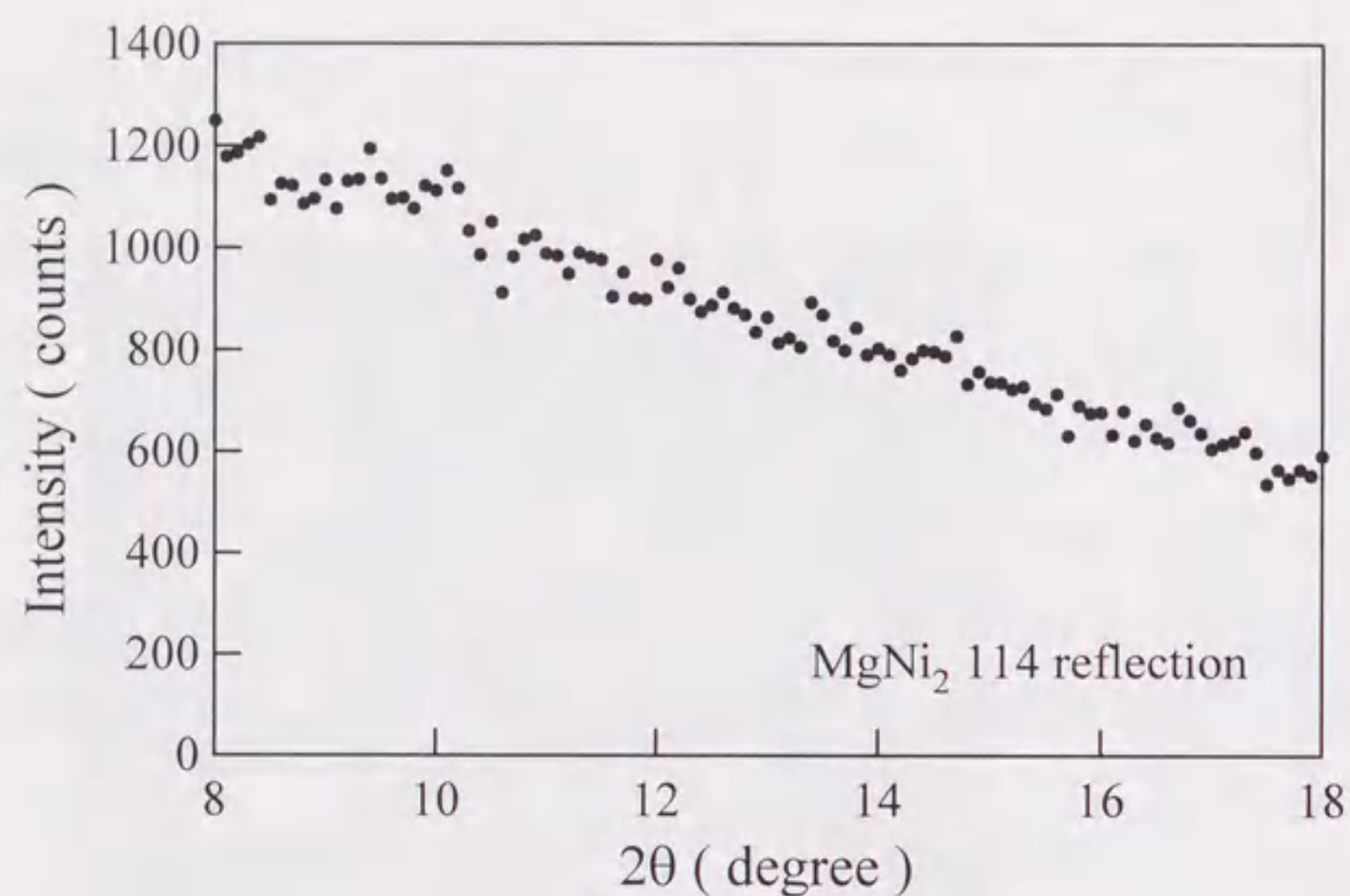


図5.27 MgNi₂ 114反射の ω スキャンプロファイル

表5.3 MgNi₂の結晶データとRietveld解析により求められたパラメータ

Space group	$P6_3/mmc$	$a = 4.82450(1)[\text{\AA}] \quad c = 15.8304(1)[\text{\AA}]$			
Atom	Site	x	y	z	B[\AA^2]
Mg(1)	4e	0	0	0.0929(1)	0.73(4)
Mg(2)	4f	1/3	2/3	0.8441(1)	0.53(3)
Ni(1)	6g	1/2	0	0	0.41(1)
Ni(2)	6h	0.1641(1)	2x	1/4	0.49(1)
Ni(3)	4f	1/3	2/3	0.12552(4)	0.44(1)
Scale factor	0.00773(1)				
P.O.	p_2 0.023(1)				
$R_1 = 3.6\%, \quad R_{wp} = 8.3\%$					

線 114 反射の ω スキャンプロファイルを示す。極端に大きな強度の変動は見られず、強度測定が可能な試料と判断した。

5. 5. 2 解析

同じ角度範囲で測定された 3 つのデータをまずモニター強度により規格化した後、適当なスケールリングをすることによって、これらのデータがほとんど重なることを確認した。そして、それぞれ 3 つのデータにおいて同様な 2θ をもつデータを足し合わせてひとつのデータセットを作った。MgCu₂ の解析と同様な方法で 6 本のアームのデータを接続した後、入射角 5° に対する吸収補正を行って解析データとした。入射 X 線の波長は、NIST 強度標準試料 CeO₂ の粉末回折パターンのピーク位置から $0.94785(2)\text{\AA}$ と求められた。

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。観測されたすべての回折線は C36 型 MgNi₂ 相として指数づけできた。 2θ が 140° を超える角度領域ではデータの統計性が悪く、個々の回折線のプロファイルの情報を得ることができない。そこで、Rietveld 解析には 2θ が 137.4° までのデータを用いた。

MgNi₂ 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表 5.3 に示す。MgNi₂ 構造の空間群は $P6_3/mmc$ である。独立な座標パラメータは 4 つある。Mg(1)、Mg(2) および Ni(3) の z 座標とカゴメネット面にある Ni(2) の x 座標である。温度因子には等方性温度因子を用いた。選択配向は粒子形状を針状と仮定し、配向軸は 001 軸とした。

図 5.28 に MgNi₂ の最強線 114 反射を含む $2\theta=22^\circ \sim 32^\circ$ と高角 $2\theta=80^\circ \sim 90^\circ$ の Rietveld 解析のフィッティング結果を示す。最強線 114 反射のカウント数はおよそ 19000 カウントであった。半値幅は 100 反射で 0.03° であった。図 5.29 に全体のフィッティング結果を示す。信頼度因子は $R_1=3.6\%$, $R_{wp}=8.3\%$ であった。この Rietveld 解析の結果から、実験データに基づいた積分反射強

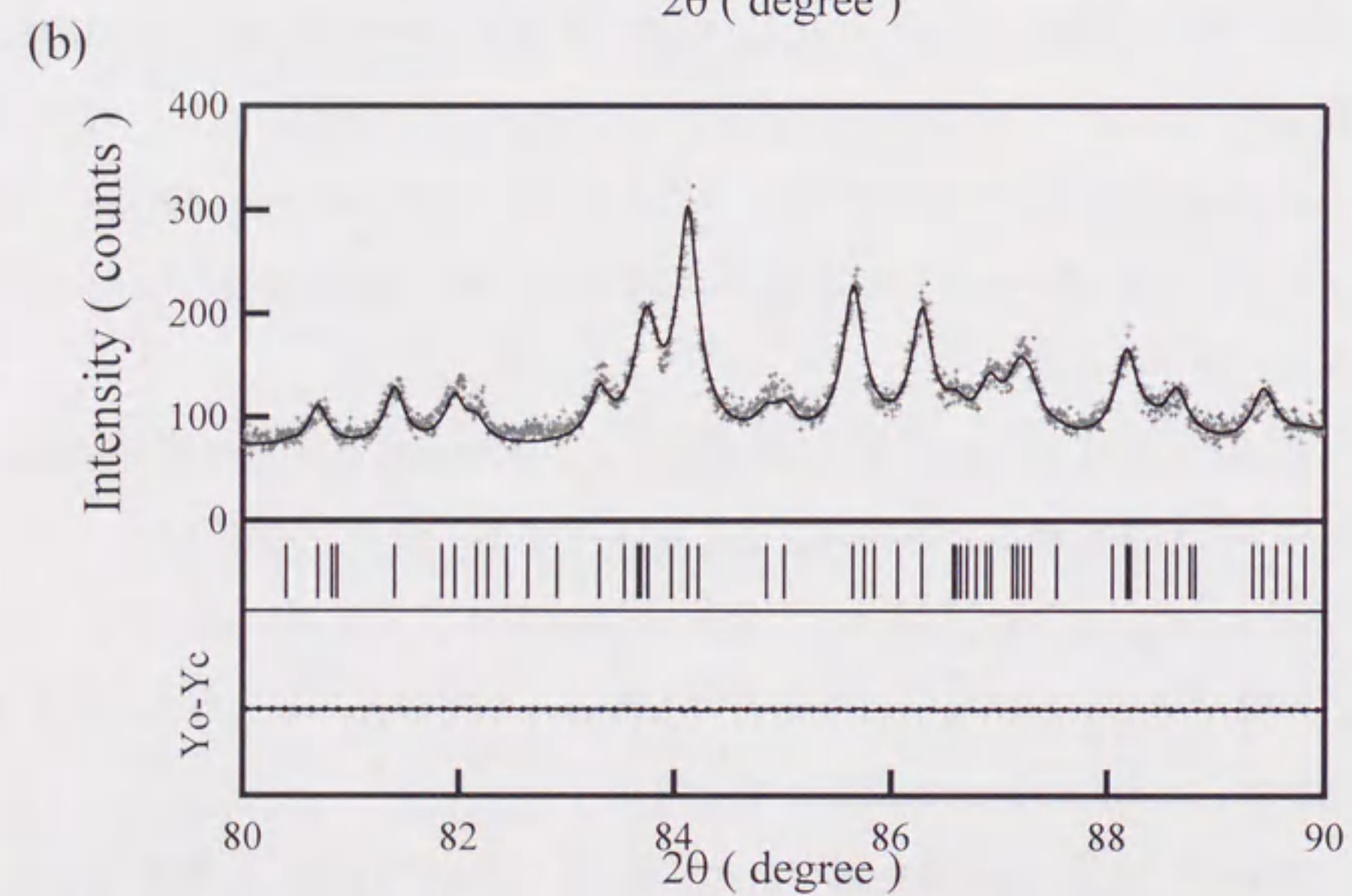
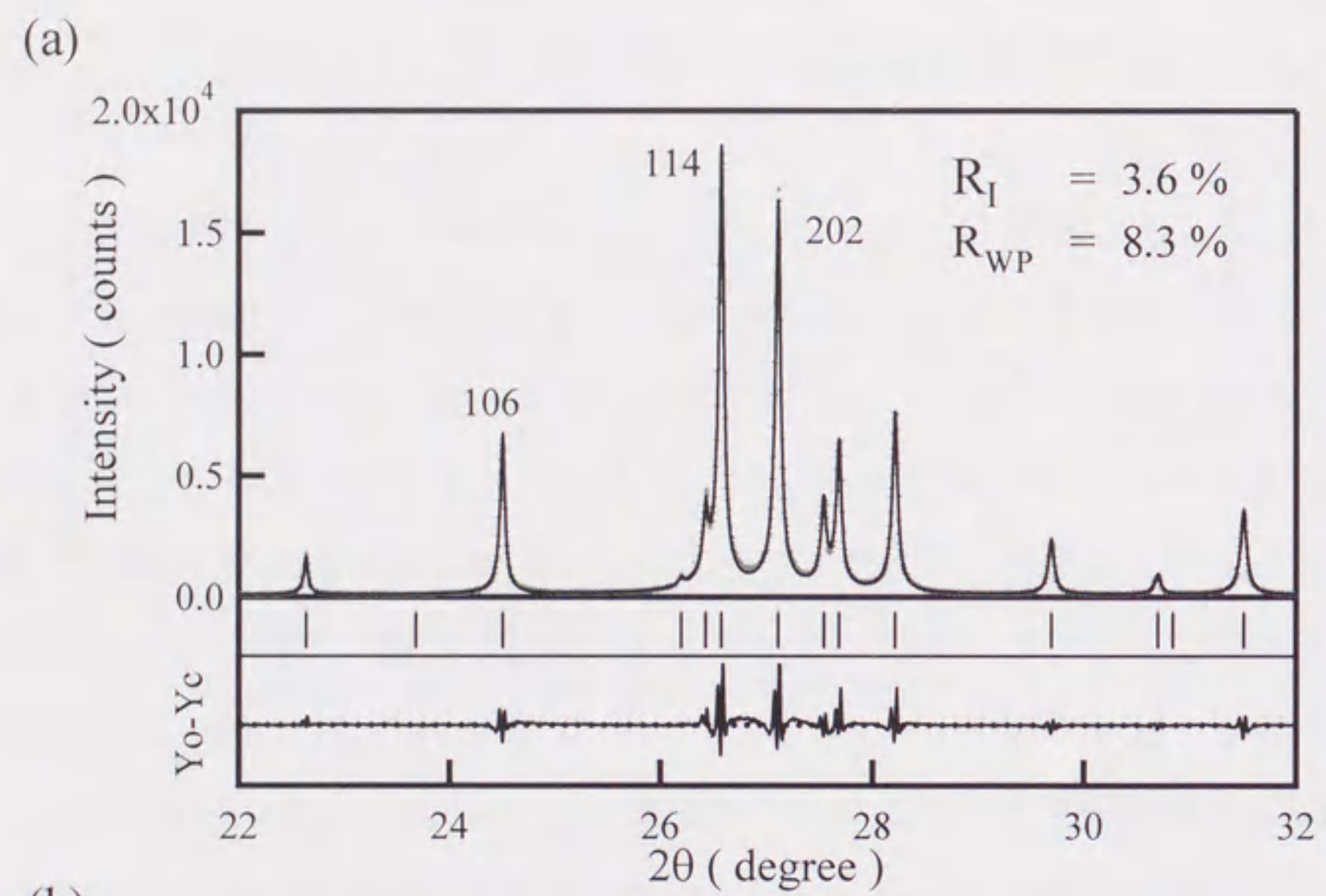


図5.28 MgNi₂のRietveld解析のフィッティング結果
(a) 2θ = 22° ~ 32° (b) 2θ = 80° ~ 90°

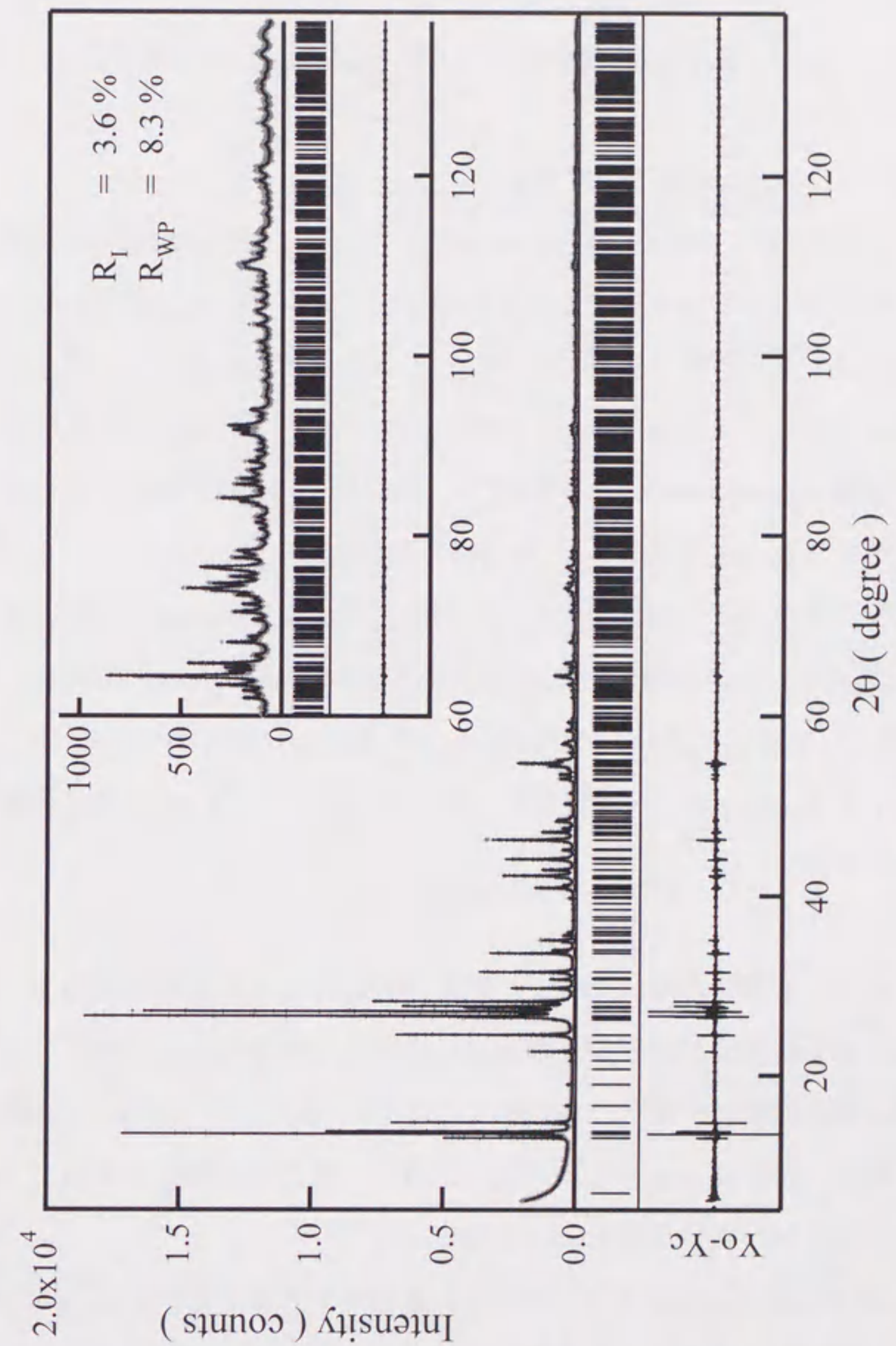


図5.29 MgNi₂のRietveld解析のフィッティング結果

度を求め、 $\sin\theta/\lambda < 0.96 \text{ \AA}^{-1}$ の 525 個の結晶構造因子を得た。MEM 解析はユニットセルを $60 \times 60 \times 144$ のピクセルに等分して行った。ユニットセル内の総電子数は 544 個である。MEM 解析の信頼度因子 R_{MEM} は 6.2% であった。

5. 5. 3 MgNi₂ の電子密度分布

図 5.30 に MgNi₂ の結晶構造 (C36 構造) を示す。Ni(1)原子と Ni(2)原子はそれぞれがカゴメネットを構成している。Ni(1)原子と Ni(3)原子とが作る 4 面体はカゴメネット面で頂点を共有し、その頂点共有原子について点対称な配置をしている。このような Ni(1)原子のカゴメネット面における積層は立方晶的積層 (cubic-sequence の積層) と呼ばれる。MgCu₂ 構造における積層は全てが c-sequence である。一方、Ni(2)原子と Ni(3)原子とが作る 2 つの 4 面体はカゴメネットで底面を共有して鏡面对称になり、Double tetrahedra を形成している。この積層を六方晶的積層 (hexagonal-sequence の積層) と呼ぶ。これは MgZn₂ に見られる積層の仕方である。MgNi₂ 構造ではこれら c-sequence と h-sequence が c 軸方向に交互にあらわれ、ABAC の 4H 積層構造になっている。

はじめに、2 種類のカゴメネット面の MEM 電子密度分布を図 5.31, 5.32 に示す。電子密度分布の表し方は MgCu₂ の場合と同様である。ただし、図の濃淡は、結合形態の特徴がわかりやすいように MgCu₂ や MgZn₂ とは変えてある。図は 2×2 ユニットセルを示してあり、両者が比較しやすいようにシフトしてネットの同じ位置を示してある。

図 5.31 は c-sequence のカゴメネット面の電子密度分布である。Ni(1)原子のみからなる正三角形と正六角形からなる。三角形のこの面の上下には Mg 原子または Ni(3)原子が位置する。図 5.31 (a)の電子密度の高い部分を見ると Ni(3)原子付近の電子密度はほとんど丸い分布をしている。図 5.31(b)の電子

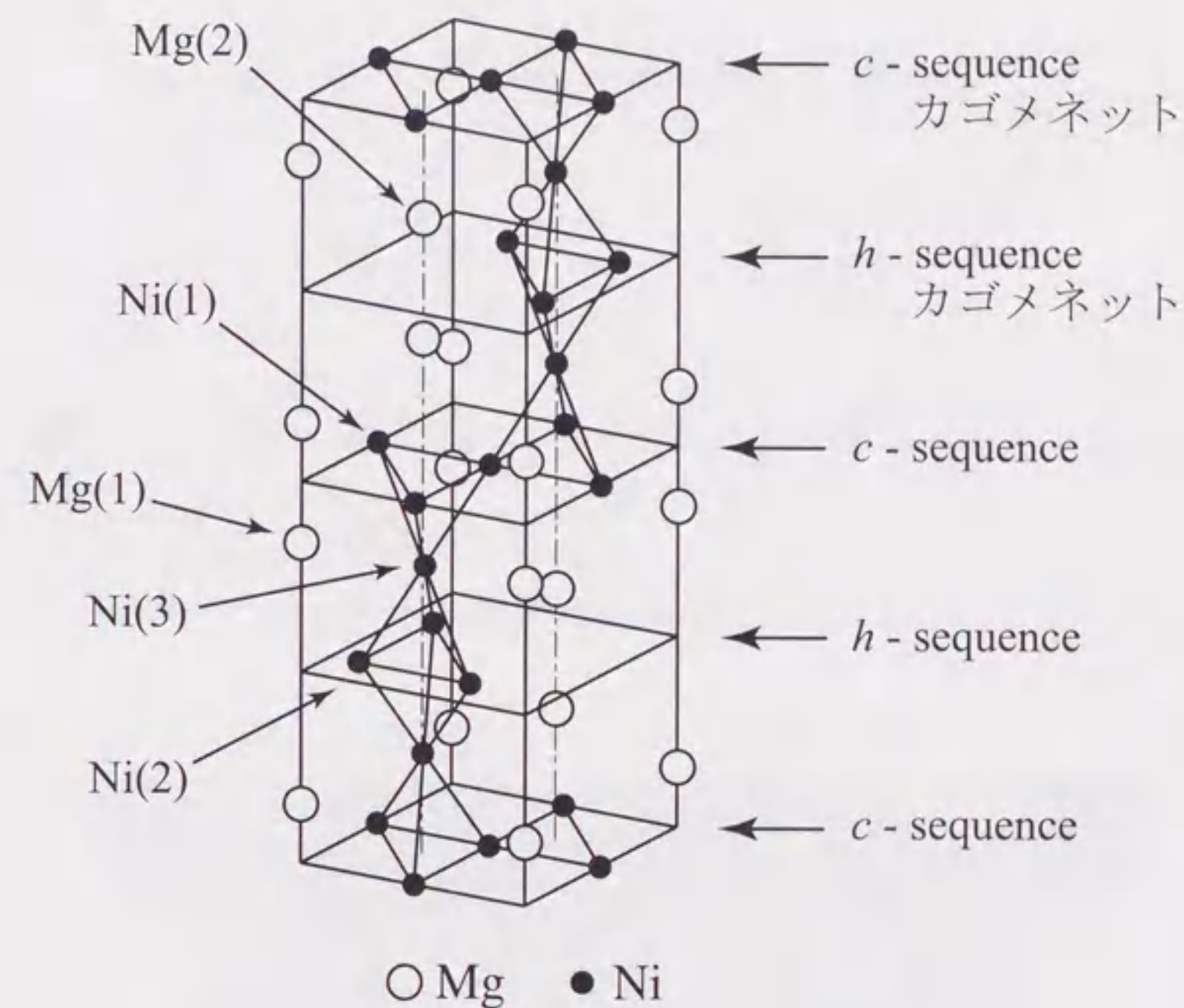


図5.30 MgNi₂構造 (C36型構造)

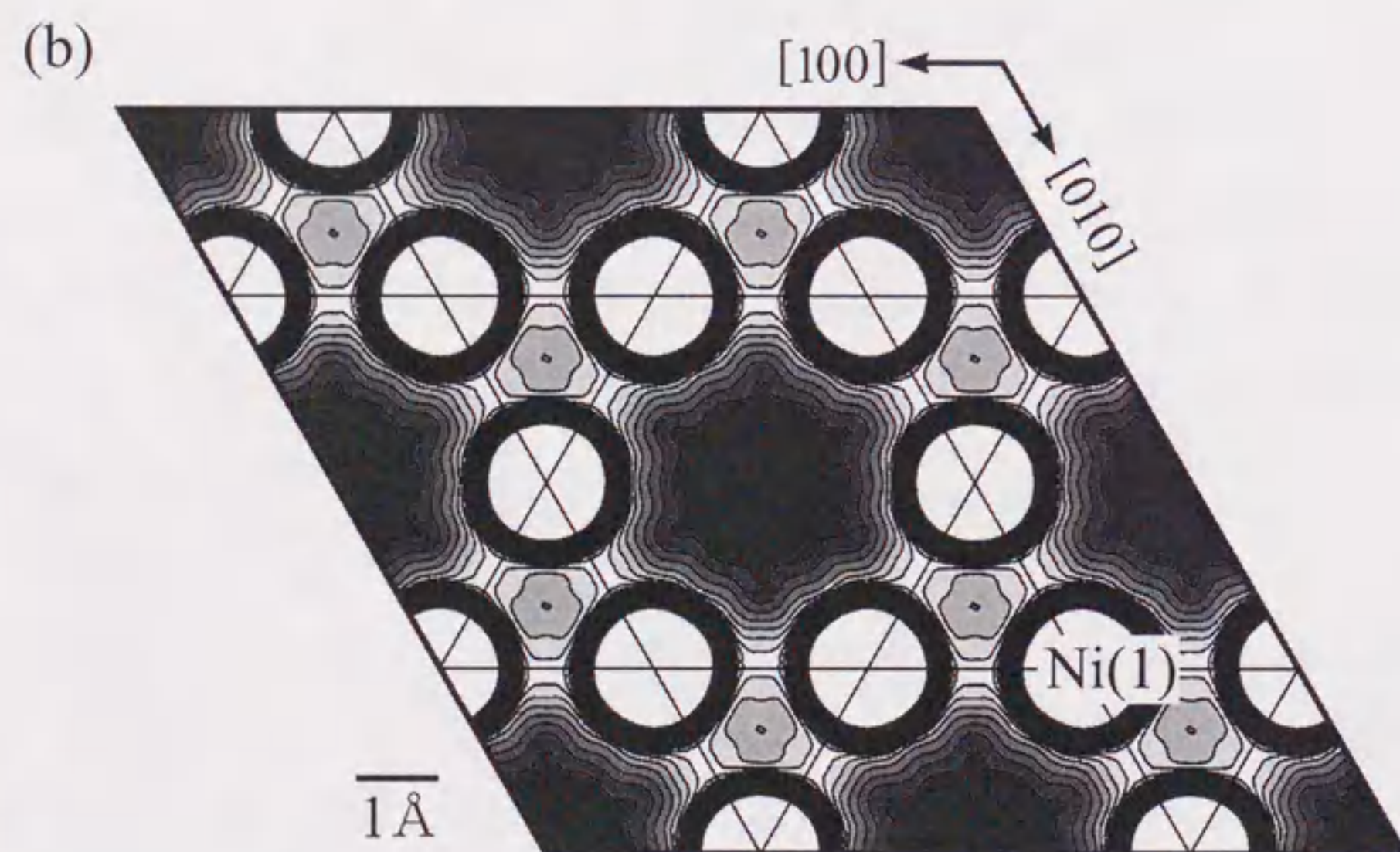
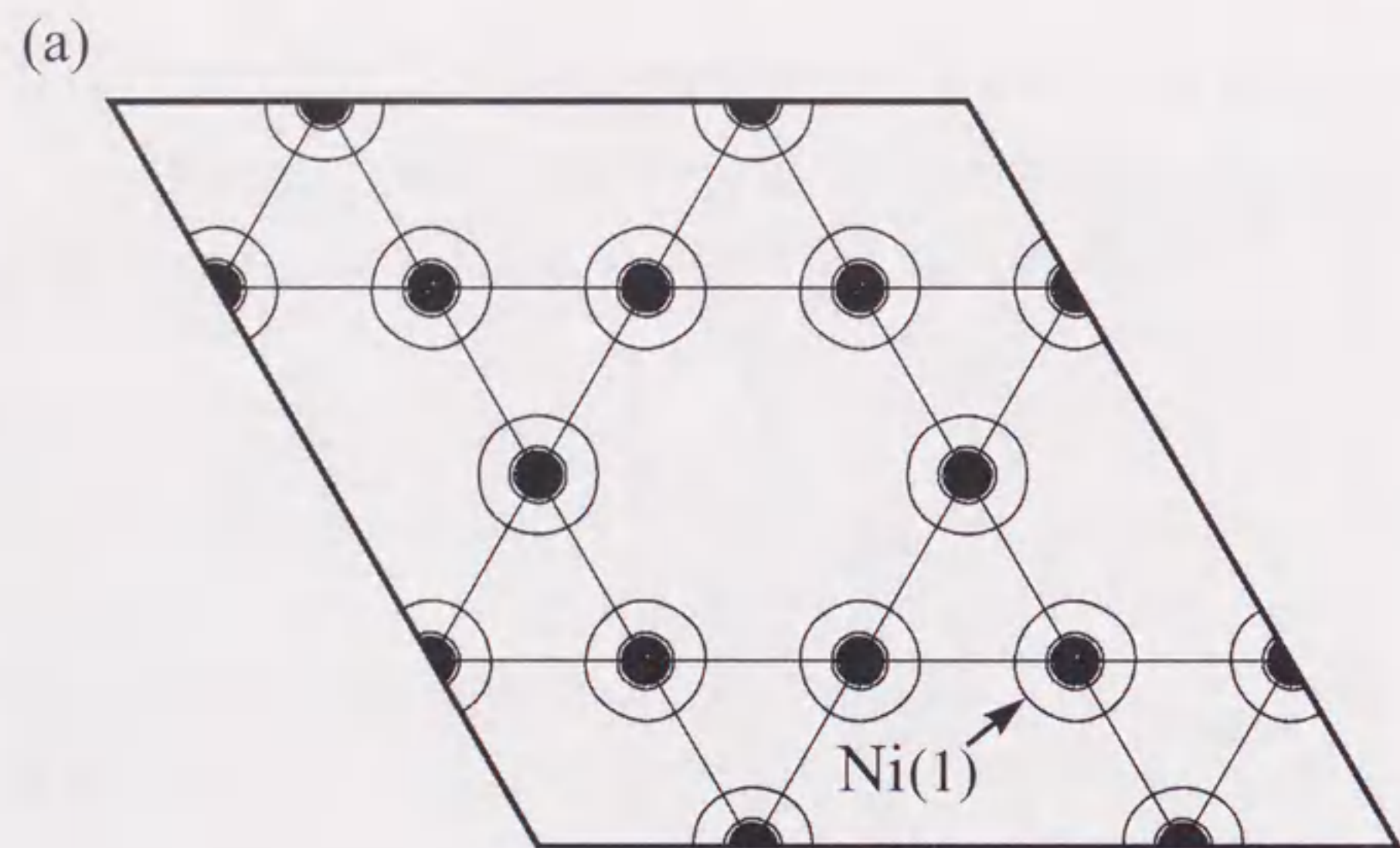


図5.31 MgNi₂の *c*-sequenceカゴメネット面のMEM電子密度分布
 (a) 2.0 ~ 560.0 eÅ⁻³, ステップ30.0 eÅ⁻³
 (b) 0.0 ~ 2.0 eÅ⁻³, ステップ 0.05 eÅ⁻³

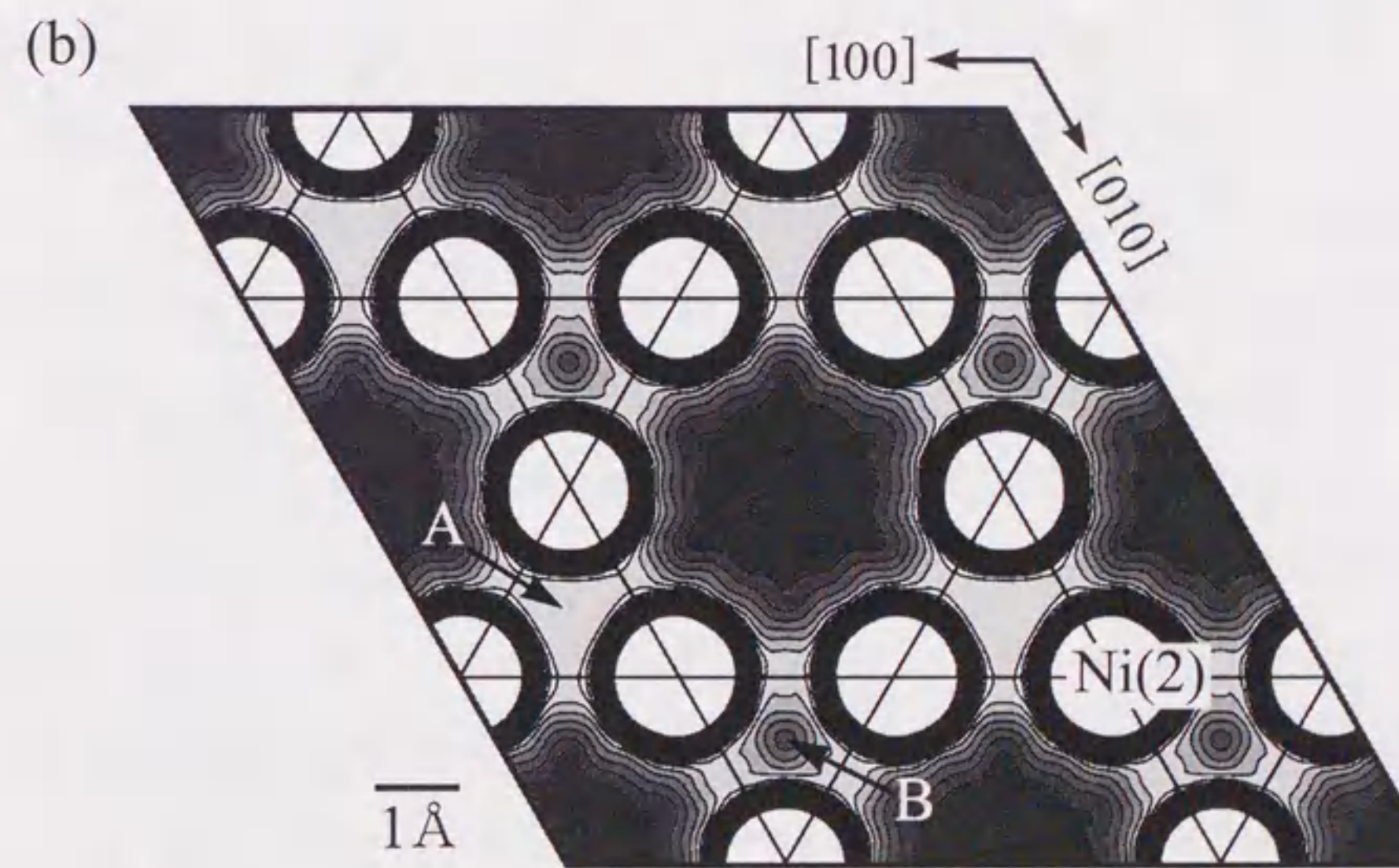
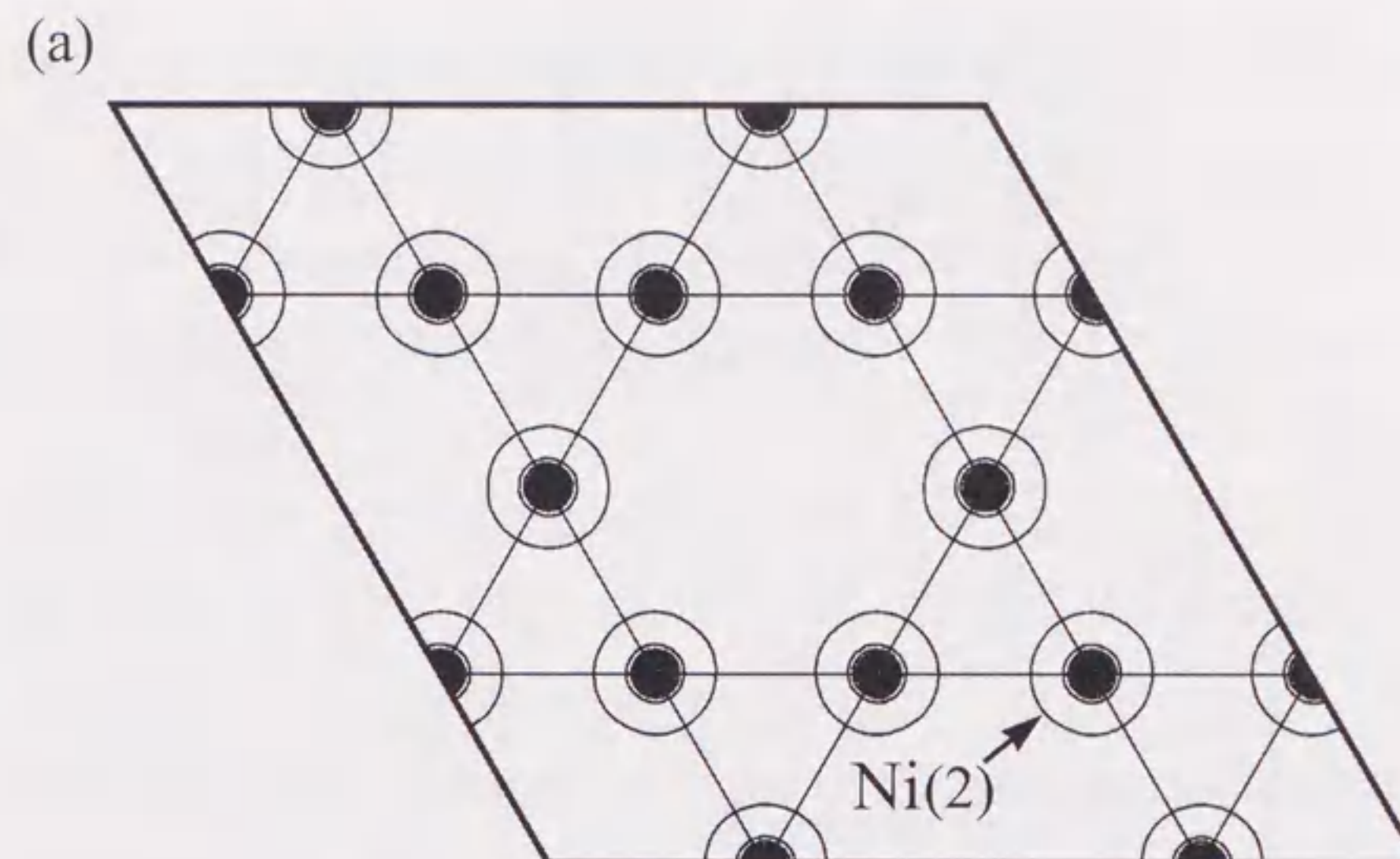


図5.32 MgNi₂の *h*-sequenceカゴメネット面のMEM電子密度分布
 (a) 2.0 ~ 560.0 eÅ⁻³, ステップ30.0 eÅ⁻³
 (b) 0.0 ~ 2.0 eÅ⁻³, ステップ 0.05 eÅ⁻³

密度の低いレベルでは最隣接 Ni(1)原子間に電子密度分布の重なりが観察され、カゴメネットに沿って Ni(1)原子間に強い共有結合が存在することがわかる。そして、わずかではあるが結合電子は Ni 原子を結ぶ線上から六角形の中心の方向にシフトしている。Ni(1)サイトの電子密度の高さは $558.40\text{e}\text{\AA}^{-3}$ であった。

図 5.32 は *h*-sequence のカゴメネット面の電子密度分布である。Ni(2)原子はこの面内でわずかにシフトして、カゴメネットがレギュラーなネットから変形している。シフトの大きさはおよそ 0.01\AA 程度であり、この図ではわからない程度の大きさである。図 5.32(a)の電子密度の高い部分では Ni(2)原子付近の電子密度はやはりほとんど丸い分布になっている。図 5.32(b)の電子密度の低いレベルを見ると、*c*-sequence のカゴメネット面と同様に最隣接 Ni(2)原子間に共有結合が存在することがわかる。図中に A と示す三角形の上下には Mg 原子が、B と示す三角形の上下には Ni(3)原子が位置する。A の三角形の部分は分布が散漫になっているため良くわからないが、B の三角形の部分では、Ni-Ni 結合電子の分布はわずかに六角形の中心の方向にシフトしている。Ni(2)サイトの電子密度の高さは $504.89\text{e}\text{\AA}^{-3}$ であった。

これらのカゴメネット面の電子密度分布の様子は MgCu_2 や MgZn_2 のカゴメネット面に見られたものと定性的には同じである。しかし、2 種類のカゴメネット面では Ni-Ni 結合の高さが若干異なっていて、*h*-sequence のカゴメネット面の方がわずかに Ni-Ni 共有結合が弱いことがわかる。

次に積層軸を含む 110 面の電子密度分布を図 5.33 に示す。前に示した MgCu_2 や MgZn_2 の 110 面と比較しやすいようにユニットセルを拡張して示してある。破線はユニットセルを表している。実線で描いた三角形は Ni 原子 4 面体の断面を表している。カゴメネット面とそれを挟む Mg 三角ネット面を単位として考えると ABAC の 4H 積層構造がよくわかる。図 5.33(a)の電子密度

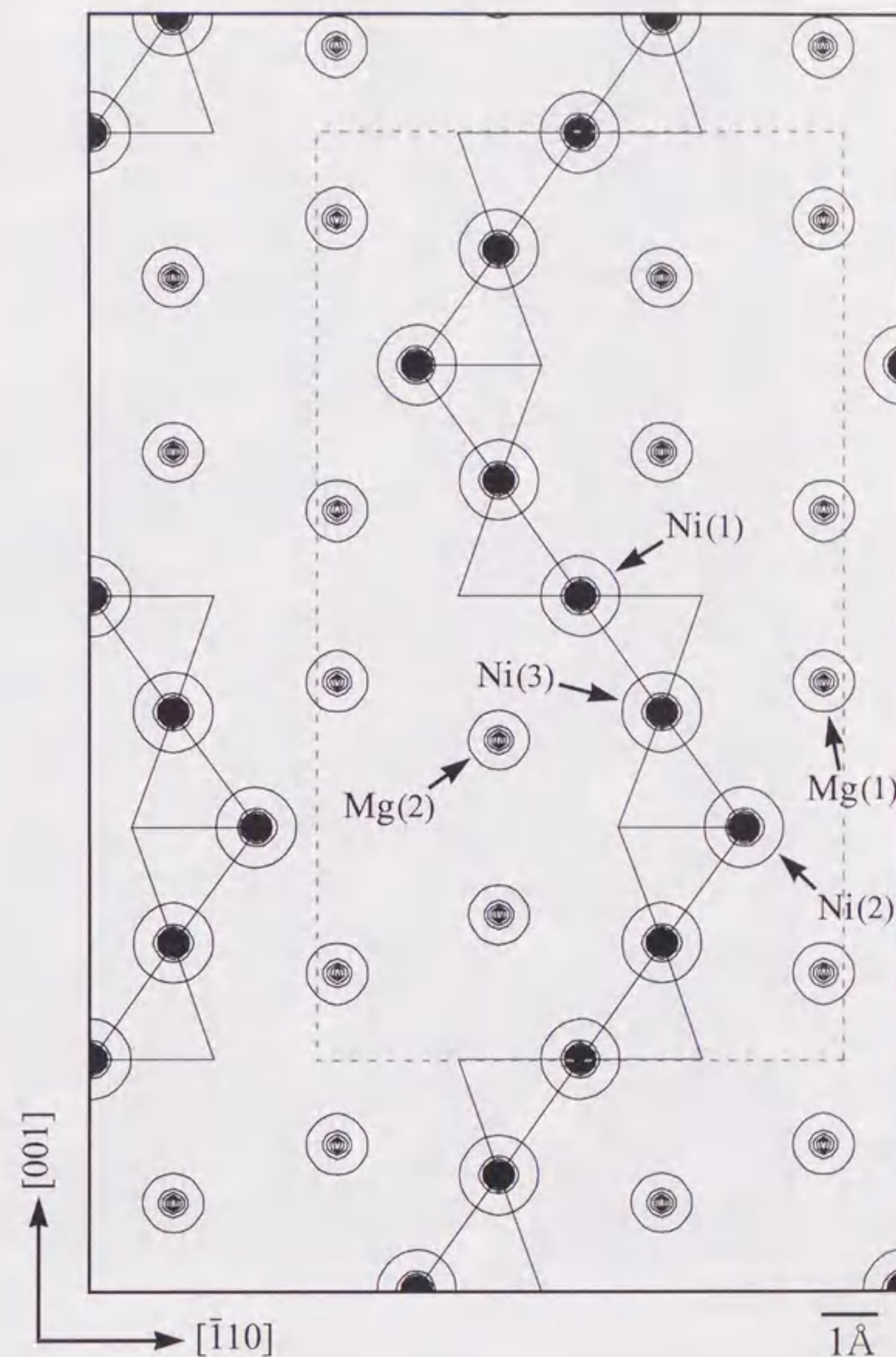


図5.33(a) MgNi_2 110面のMEM電子密度分布
 $2.0 \sim 560.0 \text{e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $30.0 \text{e}\text{\AA}^{-3}$
 破線はユニットセルを、実線はNi 4面体の断面を表している



図5.33(b) MgNi_2 110面のMEM電子密度分布
 $0.0 \sim 2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ステップ $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
 破線はユニットセルを, 実線はNi 4面体
 の断面を表している

の高い部分では Mg 原子, Ni 原子いずれの電子密度分布もほとんど丸くなっている。図 5.33(b)の電子密度の低い部分では, 最隣接 Ni 原子間に強い共有結合が観察される。この Ni-Ni 結合により 5 つの連なった Ni 原子がジグザグにつながっている様子が大変良くわかる。 MgCu_2 や MgZn_2 と同様に Ni-Ni 結合電子はいずれも Mg 原子の方向にシフトしている。Mg(1)原子, Mg(2)原子はともに他の Mg 原子や Ni 原子との間にほとんど結合を作らず, 原子間は平坦な自由電子的な電子密度分布になっている。原子間の最も低い電子密度の高さは $0.24 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ であった。

Ni-Ni 共有結合の電子密度分布を詳細に見ると, Ni(1)-Ni(3)結合と Ni(2)-Ni(3)結合ではその電子密度の高さがわずかに異なっているように見える。電子密度の高さは Ni(1)-Ni(3)結合では $0.59 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, Ni(2)-Ni(3)結合では $0.60 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ であり, Ni(2)-Ni(3)結合の方が共有結合がわずかに強いようである。

図中に矢印で P, Q, R と示した電子密度のピークはカゴメネット面内の Ni-Ni 結合の断面である。P, Q は *h*-sequence カゴメネットの Ni(1)-Ni(1)結合の断面であり, R は *c*-sequence カゴメネットの Ni(2)-Ni(2)結合の断面である。これらの電子密度のピークの高さはそれぞれ P, Q が $0.58 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, R が $0.61 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ である。P, Q の電子密度の高さと R のそれには違いがあり, これはカゴメネット面の電子密度分布で見られた *c*, *h*-sequence の共有結合の強さの違いである。しかし, Ni(1)-Ni(3)結合と R の結合電子の電子密度が同じ程度の高さであるのに対して, Ni(2)-Ni(3)結合と P, Q 結合では電子密度の高さが明らかに異なっていることは大変興味深い。つまり, *c*-sequence のカゴメネットを底面とする Ni 4 面体ではカゴメネット面内と面外で結合の強さは同じであるが, *h*-sequence のカゴメネットを底面とする Ni 4 面体ではカゴメネット面内の結合が面外の結合に比べて弱い。このような結合の異方性は MgZn_2 で見られたものと全く同じである。

次に Ni-Ni 結合の 3 次元的なつながりを見るために図 5.34 に等電子密度面

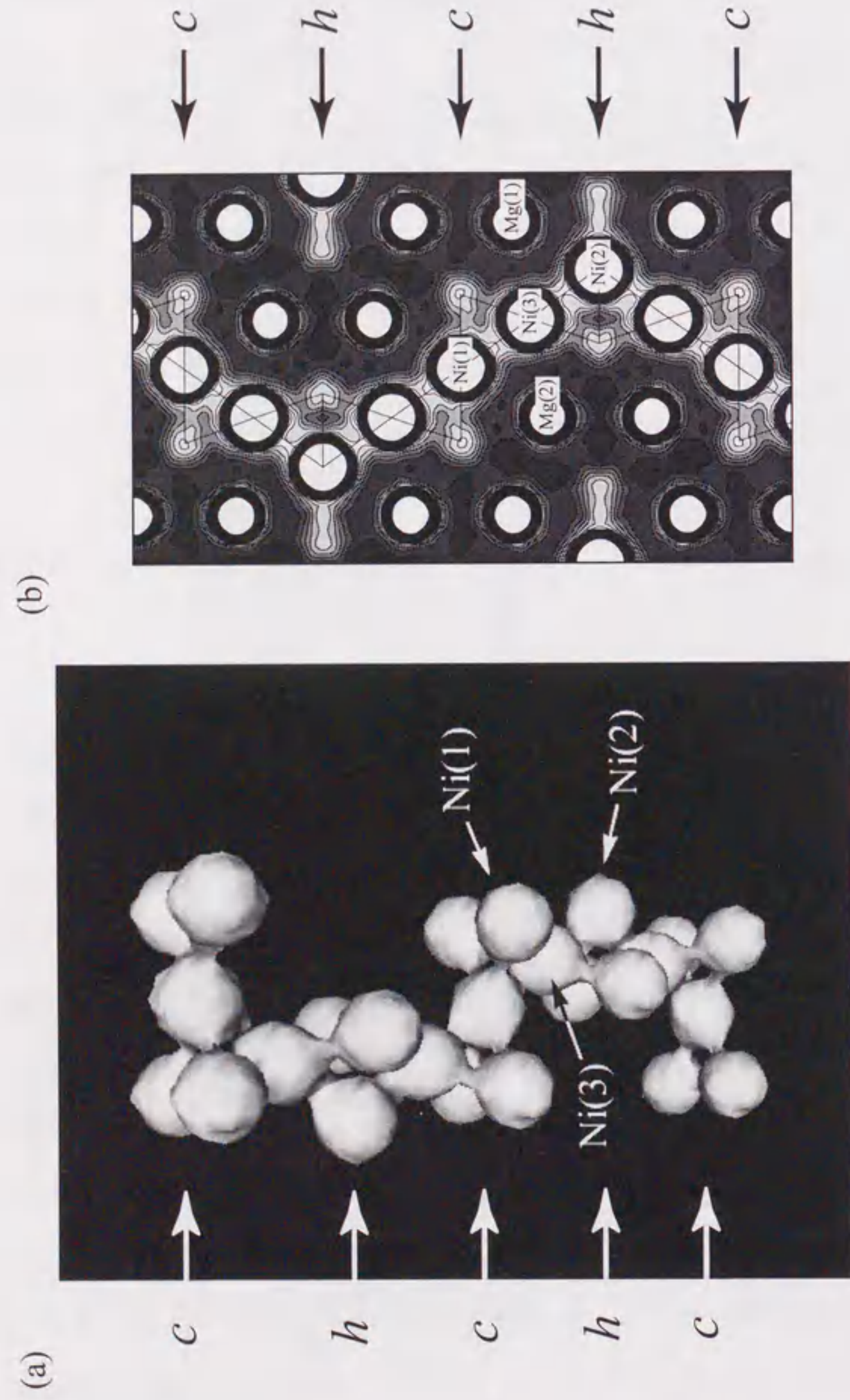


図5.34 (a) 等電子密度面により表した MgNi₂ のMEM電子密度分布
 図はNiネットワークのみを示してあり, Mgは描いていない
 等電子密度のレベルは 0.58 eÅ⁻³である
 (b) 110面のMEM電子密度分布

により表した 3 次元の MEM 電子密度分布を示す。等電子密度のレベルは MgCu₂ の場合と同様で 0.58eÅ⁻³である。この図は Ni 原子がつくるネットワークのみを示して、Mg 原子の部分の電子密度は描いていない。矢印で *c*, *h* と示したのはそれぞれ *c*-sequence, *h*-sequence のカゴメネットを指している。この図から Ni-Ni 結合は 4 面体ネットワーク構造を形成している様子が良くわかる。Mg 原子は Ni ネットワークのつくる hole の部分に位置する。そして, Double tetrahedra の底面である *h*-sequence のカゴメネット面の Ni(2)-Ni(2)結合が面外の Ni(2)-Ni(3)結合に比べて弱くなっている様子もわかる。

参考文献

- 1) Y.Komura, *Acta Cryst.*, **15** (1962) 770-778
- 2) R.L.Berry and G.V.Raynor, *Acta Cryst.*, **6** (1953) 178-186
- 3) R.P.Elliott and W.Rostoker, *Trans. AMS*, **50** (1958) 617-633
- 4) R.Haydock and R.L.Johannes, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **5** (1975) 2055-2067
- 5) P.Rennert and A.M.Radwan, *phys. stat. sol. (b)*, **79** (1977) 167-173
- 6) J.Hafner, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15** (1985) 1879-1893
- 7) T.Ohba, Y.Kitano and Y.Komura, *Acta Cryst.*, **C40** (1984) 1-5
- 8) T.Ohba, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **A48** (1984) 1-22
- 9) *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition (ASM International)*, (1996)
- 10) Y.Kubota, M.Takata, M.Sakata, T.Ohba, K.Kifune and T.Tadaki, *Supplement of Jpn. J. Appl. Phys.* in press.
- 11) S.Sasaki, Numerical Tables for Anomalous Scattering Factor Calculated by the Cromer and Liberman's Method :*KEK Report* (1989)
- 12) G.Caglioti, A.Paoletti and F.P.Ricci, *Nucl. Instrum.*, **3** (1958) 223-228

第6章 Laves 相金属間化合物における結合形態の特徴

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

第5章ではMEMにより求めた3つのLaves相金属間化合物 $MgZn_2$, $MgCu_2$ および $MgNi_2$ それぞれの電子密度分布について述べた。それらの電子密度分布をもとに本章では結合形態の特徴について述べる。

3つの化合物における結合形態の特徴としてまず挙げられることは、最隣接小原子間、すなわち、Zn-Zn, Cu-Cu, Ni-Ni 原子間に強い共有結合が見られることである。これまで、これら3つの金属間化合物の電子密度分布については Ohba ら¹²⁾の単結晶 X線回折による研究例があるが、彼らの結果では小原子4面体の中心に局在電子が存在し、それが積層構造と何らかの関係があるのではないかと考えられていた。これはおそらく測定方法によるデータの精度の問題と、差フーリエ合成において差し引くモデルの選び方などによって生じた結果ではないかと考えられる。本研究により、得られたMEM電子密度分布から、小原子4面体の中心に局在電子は存在せず、小原子間に強い共有結合が存在することが初めて明らかになった。

この共有結合により結ばれている小原子の副格子は最密構造をとり、4面体ネットワークを形成している。そして、この4面体の配置の仕方によってLaves相構造の特徴的な原子面であるカゴメネットが形成されている。カゴメネットは最隣接原子を結んでできるネットであり、結晶構造を理解する上で有用な、原子配列を表す一つの幾何学的な概念である。ところが、Laves相金属間化合物において、小原子間の結合はまさにカゴメネットに沿った結合であり、カゴメネットは単なる幾何学的概念ではなく、電子レベルの結晶構造そのものを表していることが明らかになった。そして、この結合は電子的にも4面体ネットワークを作っていることがわかった。

$MgCu_2$ のMEM電子密度分布において、Cu-Cu結合はCu原子間に局在し、また、Mg-Cu原子間には強い共有結合はほとんど見られないことからCu-Cu共有結合はCu原子の原子軌道に由来すると考えられる。Cuの基底状態の電子配置は $3d^{10}4s^1$ であり、 $MgCu_2$ 構造におけるCuの結合の数が6本であることを考えると、Cu-Cu結合には3d電子が関わっている可能性があると考えられる。このような事情は $MgZn_2$, $MgNi_2$ においても同様である。3d軌道にはよく知られているように5種類の軌道があるが、4面体の稜に沿った結合の方向はこれらの単純な3d原子軌道では表現できない。したがって、この4面体結合は混成軌道による結合と考えた方が良いでしょう。

一方、Hume-Rotheryらのグループ³⁾は、混成軌道と金属の結晶構造との幾何学的関係から、金属においては混成軌道により強い方向性をもつ共有結合が生じ得ることを指摘している。そして、彼らはFCCベースの結晶構造では p^3d^3 と記述される混成軌道による6方向に伸びた結合の存在の可能性を提唱している。この p^3d^3 混成軌道による結合の方向を示した図を彼らの論文から引用して図6.1に示す。

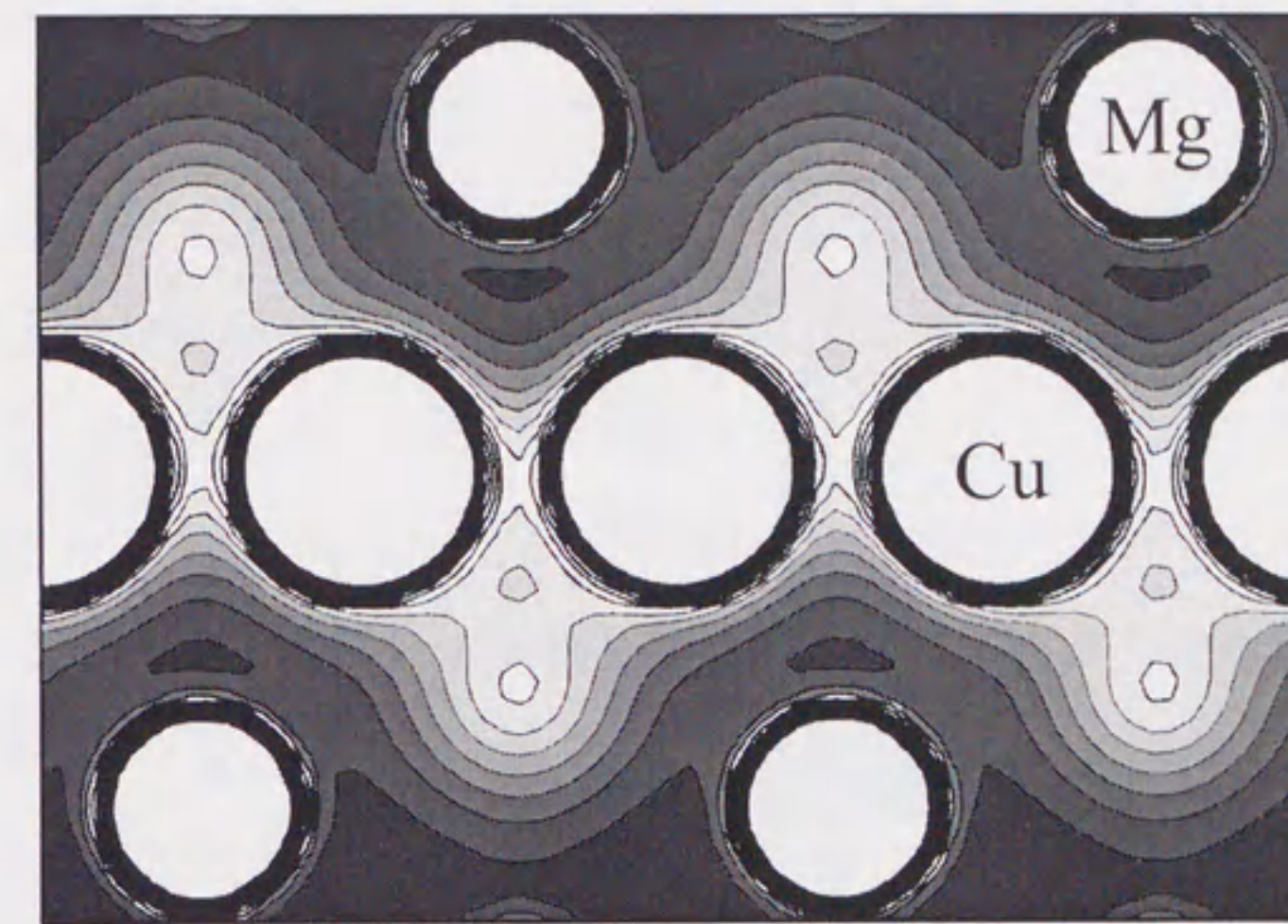
最近、HiroseとTanaka⁴⁾は第一原理計算により $MgCu_2$ の電子密度分布解析を行っている。彼らがFLAPW法によって求めた $MgCu_2$ の110面の電子密度分布を図6.2(a)に示す。この図にはCu原子間に電子密度分布の重なりが見られ、共有結合の存在が示唆される。したがって、彼らの結果は、本研究でMEM電子密度分布に見出されたCu-Cu共有結合の存在を指示していると考えられる。図6.3に彼らが求めた $MgCu_2$ におけるCu原子のp軌道およびd軌道の状態密度を示す。また、図の右には比較のためCu(FCC)の状態密度を描いてある。第4章で述べたように、Cuの電子密度分布には原子間に強い結合は見られず、電子密度分布は比較的平坦な自由電子モデル的な分布であると言える。つまり、 $MgCu_2$ の電子密度分布はCuとは明らかに異なっ



FIGURE 5. The trigonal antiprism (p^3d^3 hybrids), basic unit for the face-centred cubic structure.

図6.1 p^3d^3 混成軌道による結合の方向性
S.L.Altmann, C.A.Coulson and W.Hume-Rothery,
Proc. Roy. Soc. (London), A240 (1957) 145-159

(a)



(b)

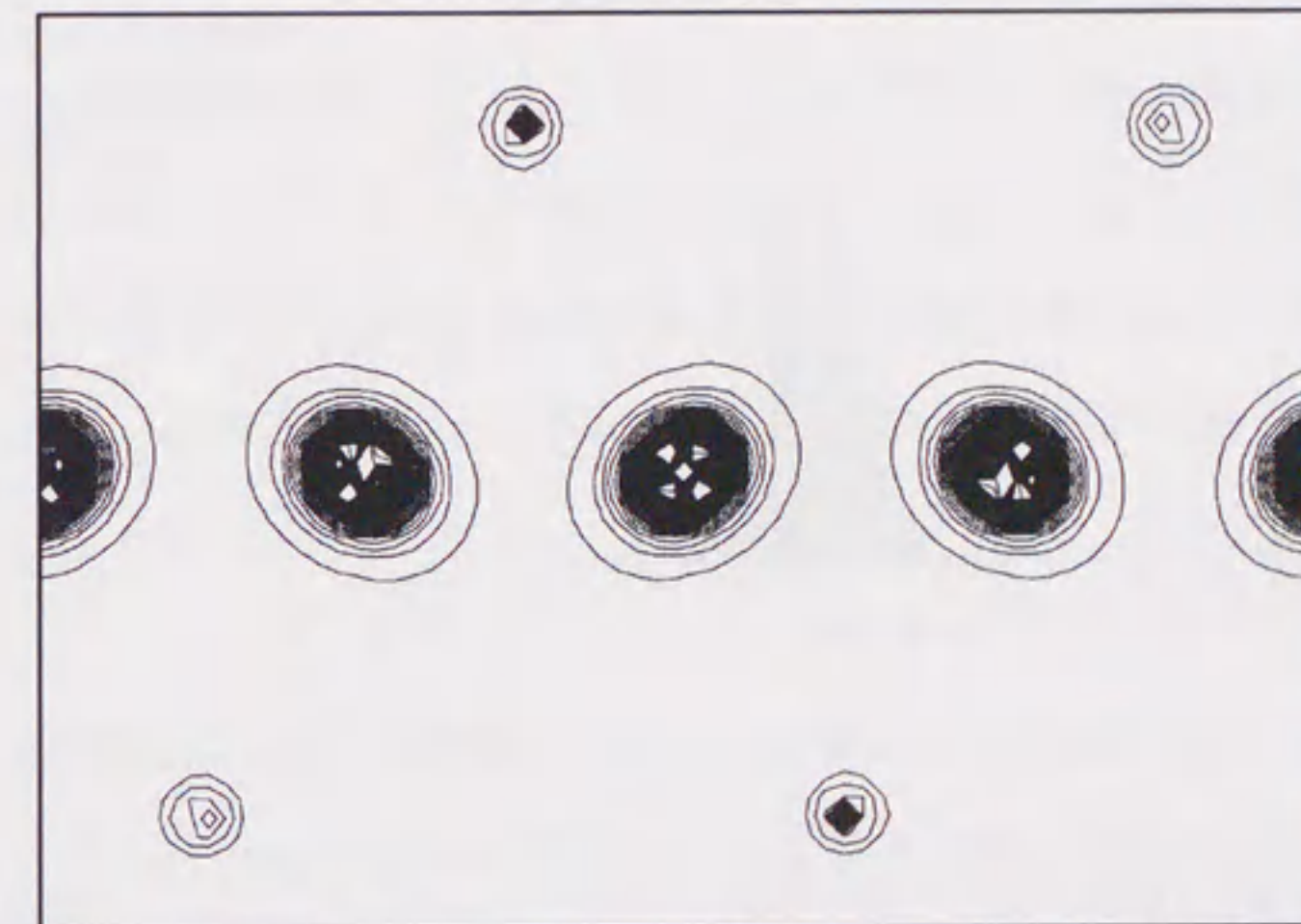


図6.2 FLAPW法により求められたMgCu₂ 110面の電子密度分布
(a) 全電子の電子密度分布
(b) -1.76~0 eVの電子により構成された電子密度分布
T.Hirose and H.Tanaka, private communication (1999).

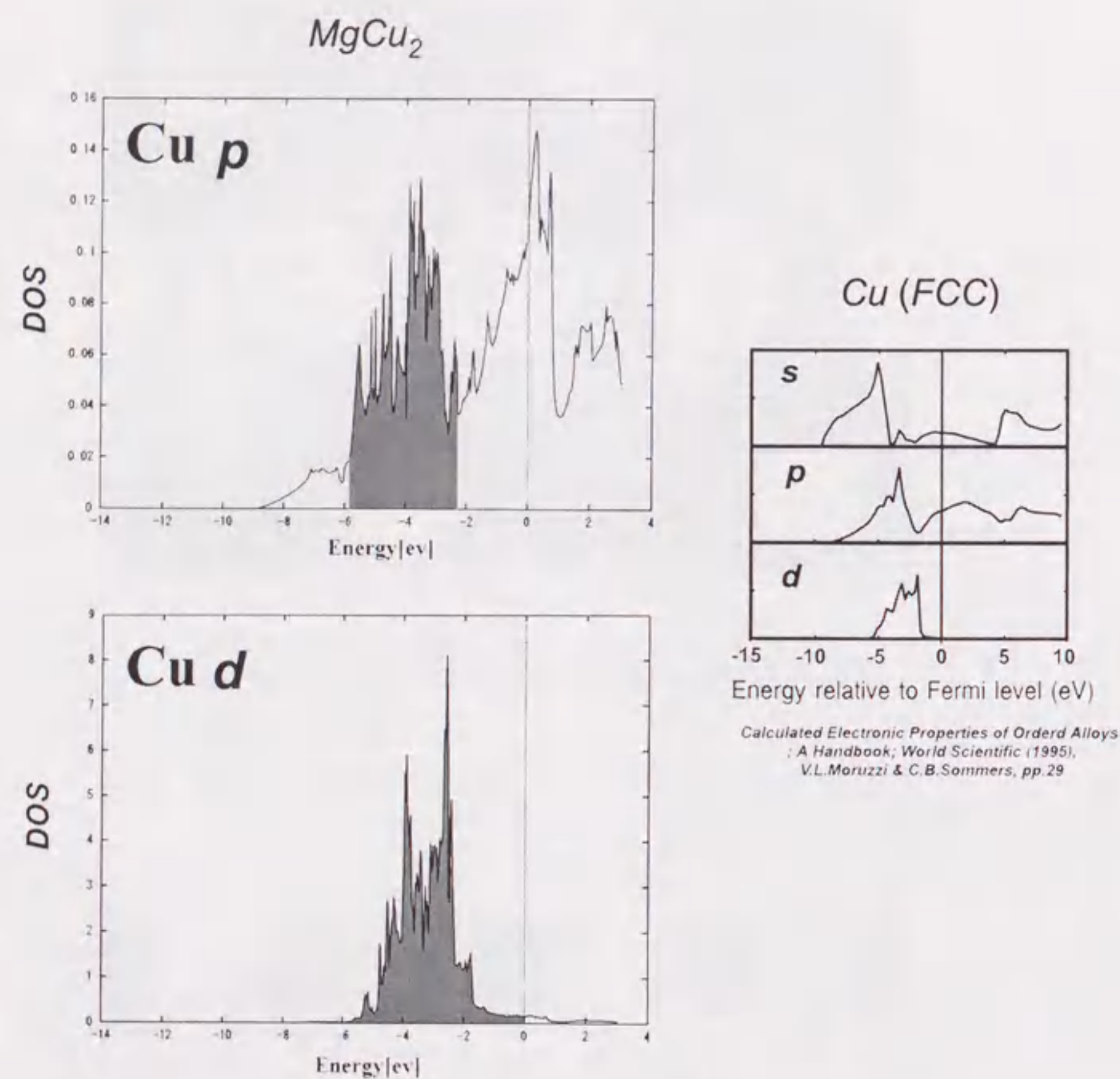


図6.3 FLAPW法により求められた MgCu_2 の p および d 軌道の状態密度
右には Cu (FCC) の状態密度を示してある。
T.Hirose and H.Tanaka, private communication (1999).

ている。状態密度を比較すると、 p 軌道の状態密度に顕著な違いが見られる。 Cu (FCC) は自由電子モデル的な状態密度になっているのに対して、 MgCu_2 における Cu の p 軌道は d 軌道と混成することによって $-2 \sim -6\text{eV}$ 付近に新たなピークを生じている。その結果、 p 軌道は 2 つのピークから成り、高エネルギー側のピークはフェルミレベル付近まで押し上げられている。このように状態密度で比較しても Cu の結合状態は MgCu_2 と FCC Cu で明らかに異なっていることがわかる。更に、予備的な解析結果ではあるが、彼らは -1.76eV から 0eV までのエネルギーをもつ電子のみで構成した電子密度分布も描いている (図 6.2(b))。この図では Cu 原子間に共有結合は現われていない。つまり、 p 軌道の状態密度における高エネルギー側のピークは、 Cu-Cu 結合にはほとんど関与していないと考えられる。以上のことから Cu 原子間の共有結合は p 軌道と d 軌道の混成軌道により生じた結合ではないかと考えられる。今後、理論計算の結果から更に、特定のエネルギーをもつ電子がそれぞれ実空間でどのような電子密度分布を構成するのかを詳細に調べることにより、どのような軌道成分が Cu-Cu 結合に関与しているのか具体的に明らかにすることが可能ではないかと考えられる。

MEM 電子密度分布には、同種原子間に共有結合が見られたのに対して、 Mg -小原子間、および Mg-Mg 原子間にはそのような強い結合は見られなかった。どちらかと言えばこれらの原子間の電子密度分布は比較的平坦で、自由電子モデル的な電子密度分布に見える。しかしながら、Fukunaga ら⁵⁾が行った軟 X 線分光の結果によれば、 MgCu_2 における $\text{Mg K}\beta$ のスペクトルには、結合、反結合を表す 2 つのピークが観察され、 Mg 原子は $3p$ 軌道が混成することにより周りの原子と共有結合を作っていることが示唆される。このような見方で、改めて MgCu_2 の 110 面の MEM 電子密度分布を見てみると、わずかながら Mg-Cu および Mg-Mg 原子間に共有結合が存在すると見ること

ができなくはない。また、第 1 原理計算による電子密度分布にも Mg-Cu 原子間にわずかな電子密度分布のつながりが見られる。MgZn₂ ではこの兆候は MgCu₂ に比べて、よりはっきり現れているように見える。すなわち、Mg-Zn および Mg-Mg 原子間に電子密度分布のつながりが観察される。MgNi₂ も同様にその兆候はわずかに見られる。MgCu₂ の場合、Mg の 3p 電子の数は Cu の 3d 電子に対してその割合が小さい。このため、電子密度分布においては Cu の 3d 電子が大きく寄与していると思われる結合電子の分布に Mg-Cu 結合の電子分布が埋もれてしまい、見えにくくなっているのではないかと考えられる。MEM 電子密度分布の詳細な分布についてどこまで議論できるかは、誤差の評価の問題も含めて、現状ではまだ明らかにはなっていない。しかしながら、わずかな結合の兆候が見られるように MEM 電子密度分布には、大変詳細な電子分布の情報までも現われているのかもしれない。

金属間化合物は異種金属間にできる化合物であるので、その言葉のイメージからは、もし化学結合が存在するならば、それは異種原子間に存在すると考えるであろう。しかし、3つの Laves 相金属化合物では異種原子間よりも、むしろ同種の遷移金属原子間に強い共有結合が見られることは大変興味深い結果である。

6. 2 構成原子の価数

3つの化合物における小原子間の共有結合には、結合のシフトが観察された、すなわち、結合電子の分布が原子を結ぶ直線上からずれているという特異な結合形態を持っていた。このシフトの方向は3つの化合物のほとんどすべての結合において、それに近接する Mg 原子へ向かう方向になっている。MgZn₂ と MgNi₂ の *h*-sequence のカゴメネット面では結晶構造の鏡面对称性によってシフトの方向が面内に制限されているが、概ね Mg 原子の方向と言って良いと思われる。したがって、結合電子は Mg 原子に引き付けられている

ように見える。そこで、Mg 原子に着目してその価数を求めてみることにする。

MEM は全電子の電子密度分布を求めているので、ある領域の電子密度を積算することによってその領域に存在する電子数を見積もることができる。したがって、原子付近に存在する電子をその原子に属する電子と考えれば、そこからその原子の価数を求めることが可能である。

Mg 原子は他の原子との間に強い共有結合を作らず、電子密度分布としては比較的孤立しているように見えるので、Mg 原子に属する領域は考えやすい。また、Mg 原子付近の電子密度分布はほぼ球状なので、その領域は原子位置を中心とする球と考えれば良い。しかしながら、電子密度分布は原子位置から離れるにつれてなだらかに減衰していくので厳密にその球の半径を決めることはできない。一方、Mg は+2 価の金属と考えられているので、本研究では逆に Mg の価数が+2 価になるような球の半径を見てみることにする。

図 6.4 には、MgCu₂ において Mg が+2 価になるような球の大きさを 110 面の MEM 電子密度分布に示してある。この半径はおよそ 1.1 Å であり、この電子密度のレベルでは Mg サイト付近に局在した電子をほぼカバーしていると言える。すなわち、Mg の価数はほぼ+2 価になっていると考えてもそれほどおかしくないと言えるだろう。ちなみに、原子の大きさを表すのによく用いられるものに原子半径があるが、図 6.4 には破線で原子半径でとった球の領域を示してある。原子半径は原子サイズから非常に大雑把に構造を考える上では有用である。しかし、例えば MgCu₂ の電子密度分布を見ると、原子半径が小さい Cu 原子(Pauling の原子半径⁹⁾; 1.276 Å)の方が Mg 原子(1.598 Å)に比べて電子密度分布の広がりが大きいことがわかる。電子密度分布の広がりはその原子がもつ電子数にも依存するが、少なくとも通常、原子半径から計算される原子の大きさとは対応していないことがわかる。

同様な方法で MgZn₂, MgNi₂ における Mg の価数を検討した。図 6.5, 6.6

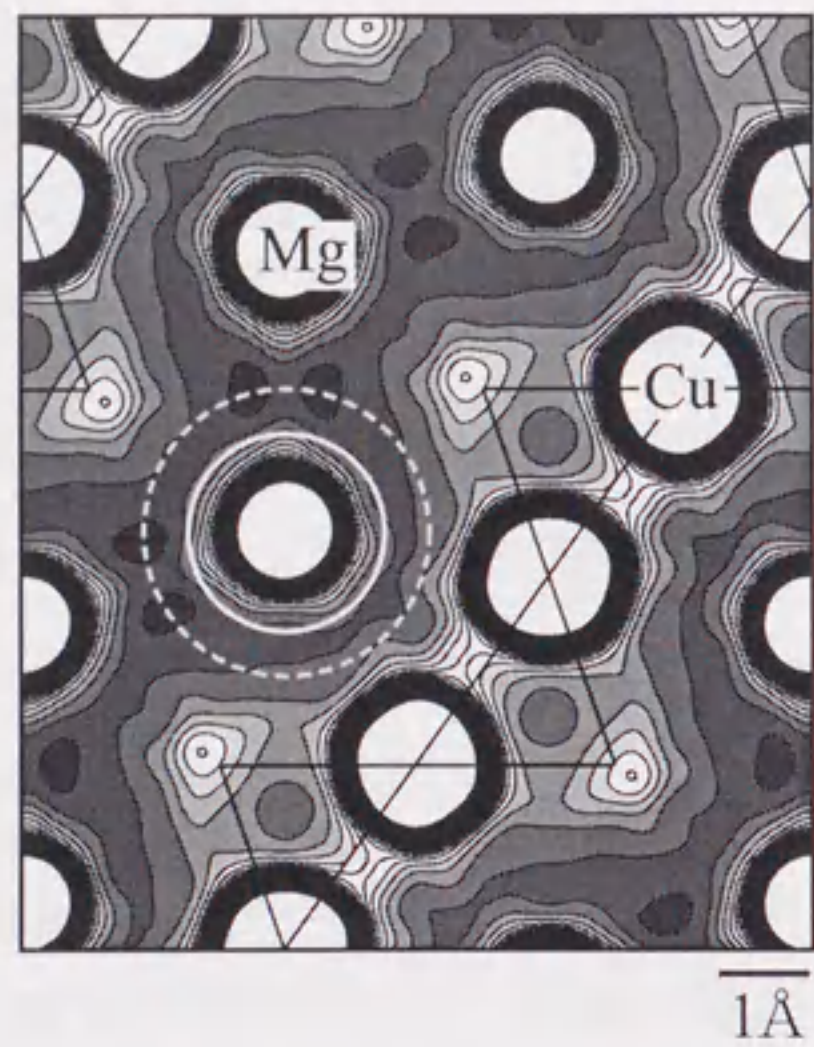


図6.4 MgCu_2 においてMgが+2価になる領域（白い実線の円）
破線はPaulingのイオン半径（ 1.598 \AA ）でとった領域

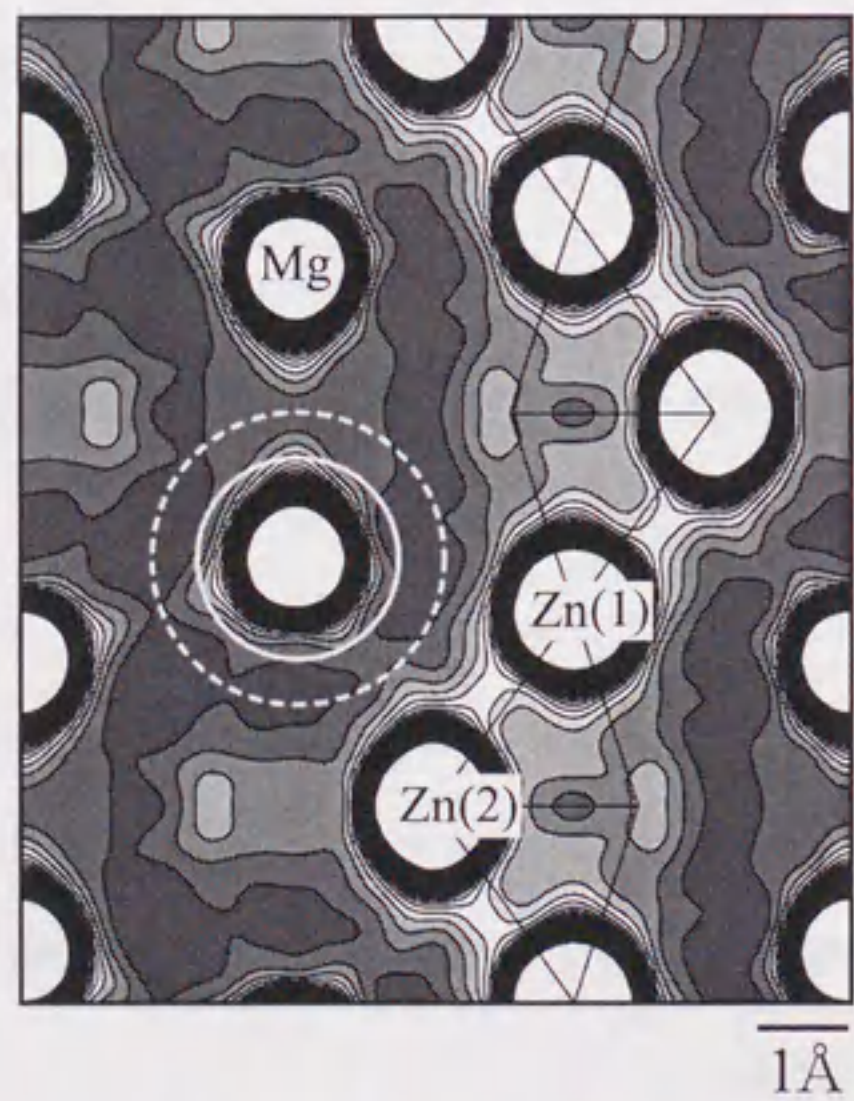


図6.5 MgZn_2 においてMgが+2価になる領域（白い実線の円）
破線はPaulingのイオン半径（ 1.598 \AA ）でとった領域

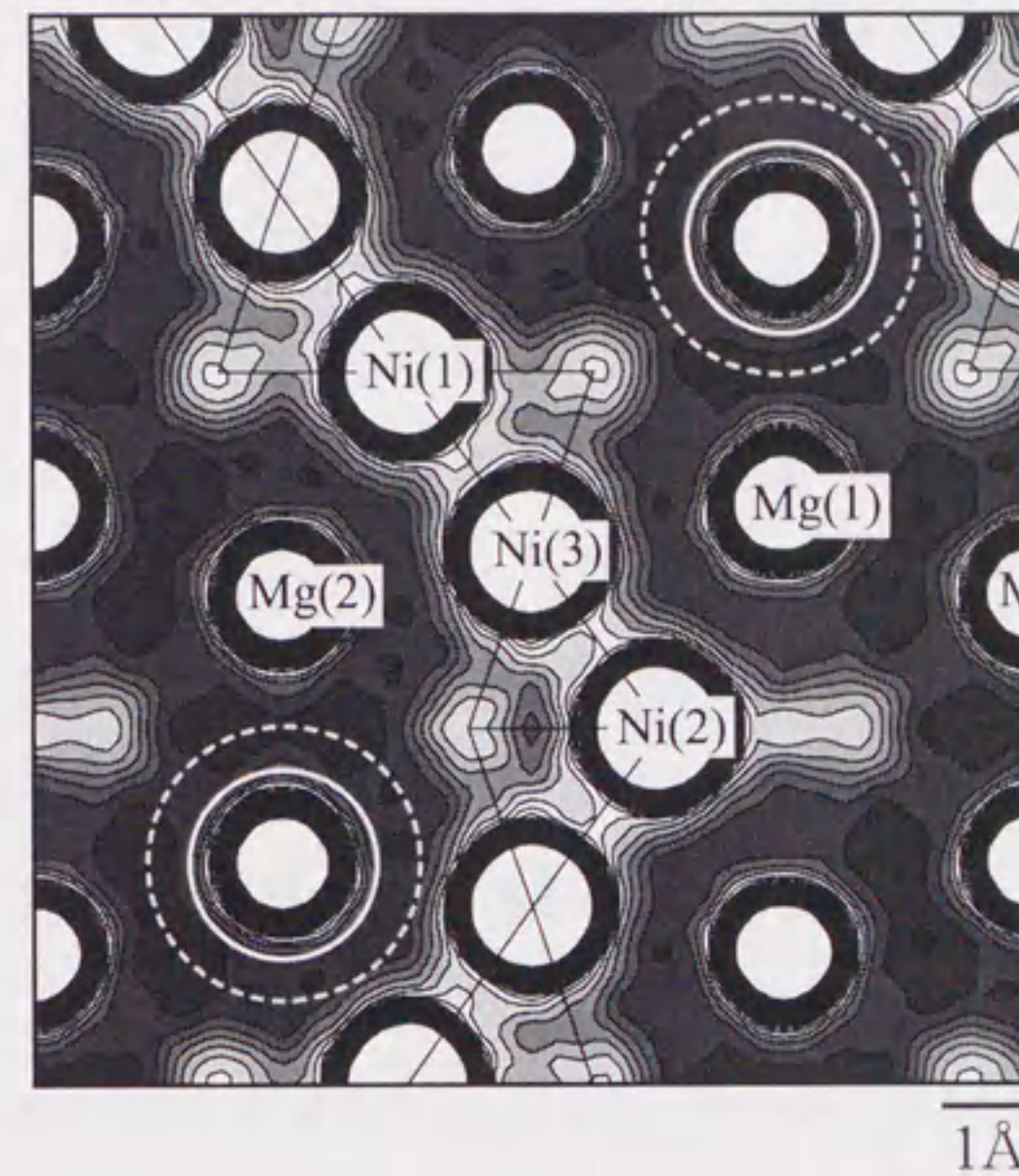


図6.6 MgNi_2 においてMgが+2価になる領域（白い実線の円）
破線はPaulingのイオン半径（ 1.598 \AA ）でとった領域

にそれぞれの Mg が+2 価になる領域を示す。その結果、 MgCu_2 と同様に MgZn_2 、 MgNi_2 においても Mg の価数はおよそ+2 価数と考えて良さそうである。

以上のように3つの化合物では、いずれも Mg はおよそ+2 価のイオンになっていると考えられ、そして、結合電子は Mg 原子の方向にシフトしていた。これらを併せて考えると、結合電子のシフトは、Mg 原子と結合電子の間にクーロン相互作用が働いた結果起こったのではないかと考えられる。

一方、小原子は強い共有結合を作っているためそれぞれの原子の価数を求めることは難しい。そこで、大変大雑把ではあるが、共有結合電子を小原子に属する電子として、それぞれの小原子の価数を求めると、Zn は+1.9、Cu は+1.2、Ni は+1.2 となった。これらの値は境界の取り方により大きく変わるので誤差は 0.5~1.0 近くあると考えられる。これらの値は、Zn と Cu は電子濃度の議論で通常用いられている価数+2、+1 とほぼ同じである。Ni の価数は 0 として扱われているが、MEM 電子密度分布からはおよそ+1 と求められた。このことから小原子は 1 個ないし 2 個の電子を出して、なおかつ残りの電子によって共有結合を作っていると考えられる。一方、小原子間の共有結合の強さは 3 つの化合物では異なっていて、 $\text{MgNi}_2 > \text{MgCu}_2 > \text{MgZn}_2$ の順に強くなっている。

Rennert と Radwan⁷⁾は MgZn_2 では Mg から Zn に電荷移動があることを示している。Ohba ら¹²⁾は更に MgCu_2 では Cu から Mg に、 MgNi_2 では Ni から Mg に電荷移動があることを示している。電子の分布は空間的にかなり広がっているので、電子がどの原子に属するとみなすかその境界を明確に決めることはできない。そのため、電子密度分布から精密な電荷移動の量を求めることはできない。しかし、彼らが MgZn_2 で、Mg から Zn へ電荷移動があると示しているのは、Zn 原子近傍に存在する電子の数が多いことを示していて、 MgZn_2 は共有結合に関与している広がった分布をもった電子が比較的少ない

ということを表しているのかもしれない。つまり、彼らが求めている電荷移動は、共有結合に関与している電子の数に関係した値を見ているのではないかと推測される。

6. 3 カゴメネットの変形と結合形態の特徴

MgZn_2 ではカゴメネット面の Zn(2)原子は面内でわずかにシフトしてカゴメネットが変形している。このシフトの大きさは、Rietveld 解析により精密化された 6h サイトの x 座標の値から計算できるが、実際の Zn(2)原子の位置は Rietveld 解析から得られた位置と必ずしも一致していない可能性がある。ここでは得られた電子密度のピーク位置から Zn(2)原子の位置を求める。図 6.7(a)にカゴメネット面の MEM 電子密度分布を示すが、6h サイトの Zn(2)原子の一つは対称性の要請から直線 AB 上に位置する。そこで、図 6.7(b)のように線分 AB 上の 1 次元の電子密度分布を切り出して、プロファイルフィッティング法により Zn(2)原子の位置を求める。線分 AB の長さを 1 とすれば座標 x の値がそのまま求められる。図 6.8 に線分 AB 上の 1 次元の電子密度分布に対してのプロファイルフィッティングの結果を示す。この結果得られたピーク位置から $x=0.8305(1)$ と求められた。この値は、Rietveld 解析により精密化された値と同じであった。そして、図 6.9 にカゴメネットの変形の様子を模式的に示す。実線が交差する点に Zn(2)原子が位置し、黒丸はカゴメネット面の上下に Zn(1)原子が配置していることを表している。Zn(2)原子はそれぞれ矢印で示した方向にシフトしている。シフトの大きさは x パラメータから 0.013 Å と求められたが、これは Zn-Zn 原子間距離のおよそ 0.5%であり、この図に表現してもわからないくらいの大きさである。

同様なカゴメネットの変形は MgNi_2 においても見られる。 MgNi_2 では h-sequence のカゴメネットが変形している。また、Ni(3)原子も z パラメータを持っている。 MgZn_2 の場合と同様な手法により一般位置にある原子の座標を

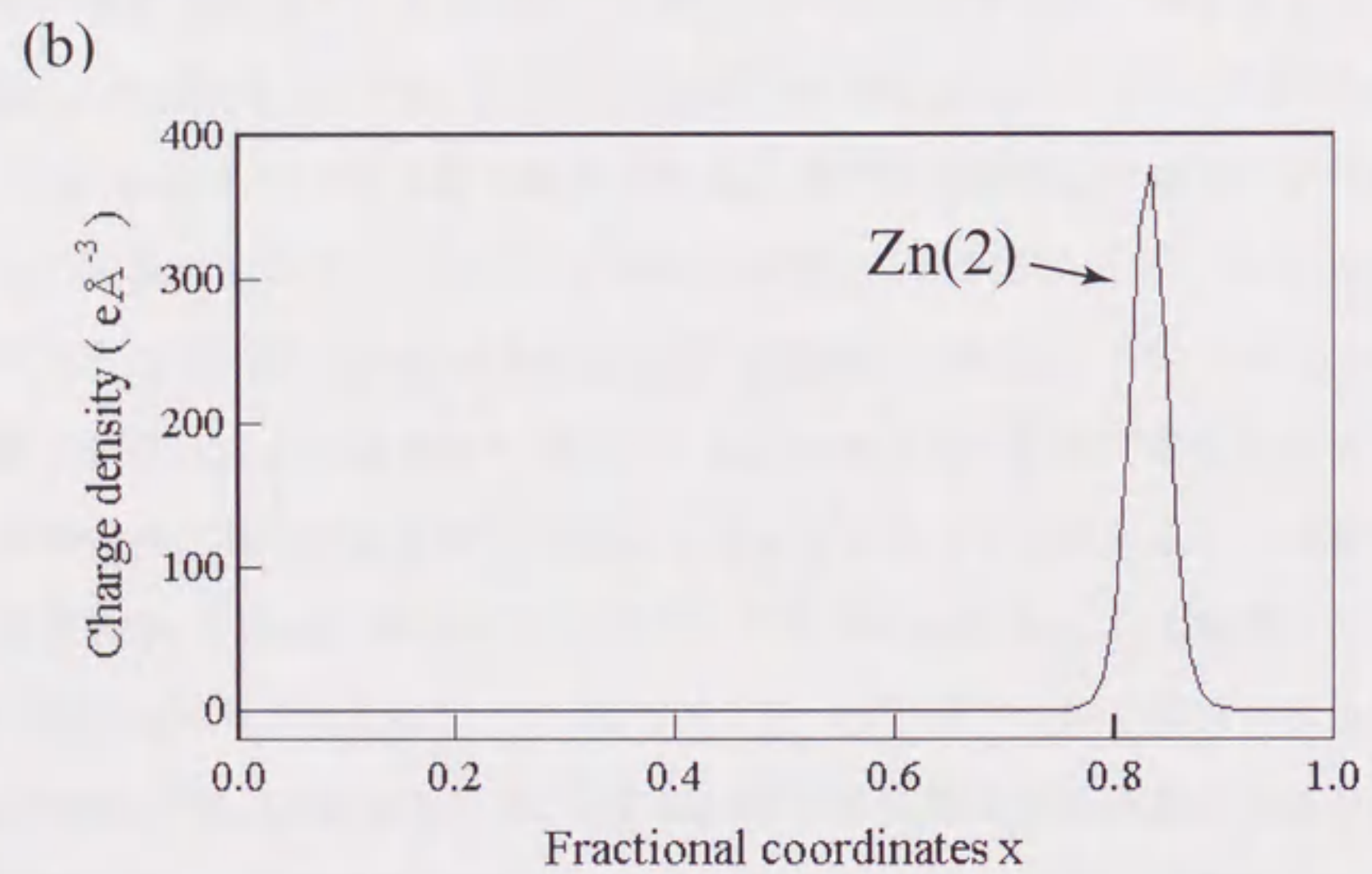
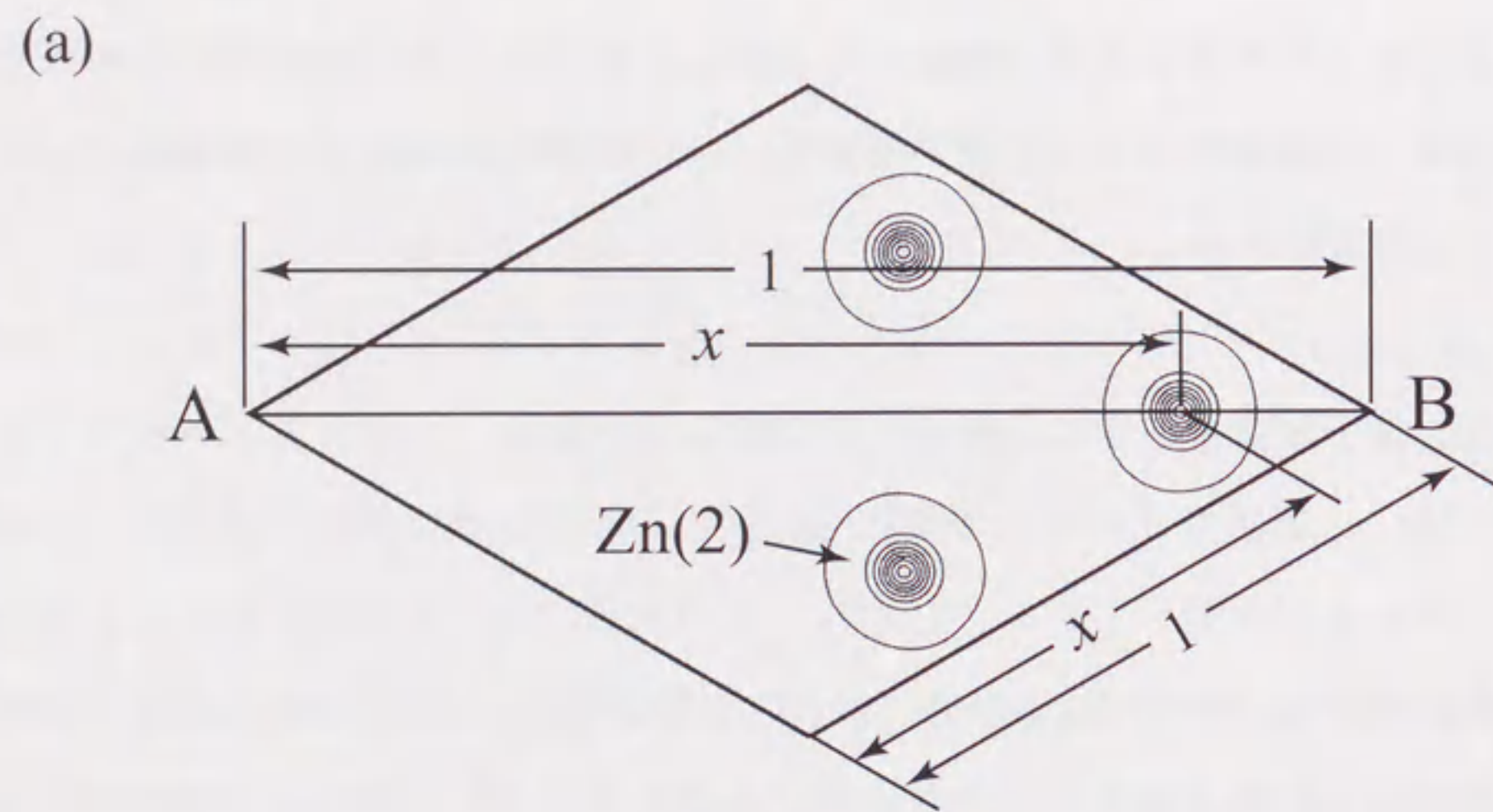


図6.7 MgZn₂カゴメネット面のMEM電子密度分布
 (a) 2次元電子密度分布
 (b) 線分ABに沿ったの1次元電子密度分布

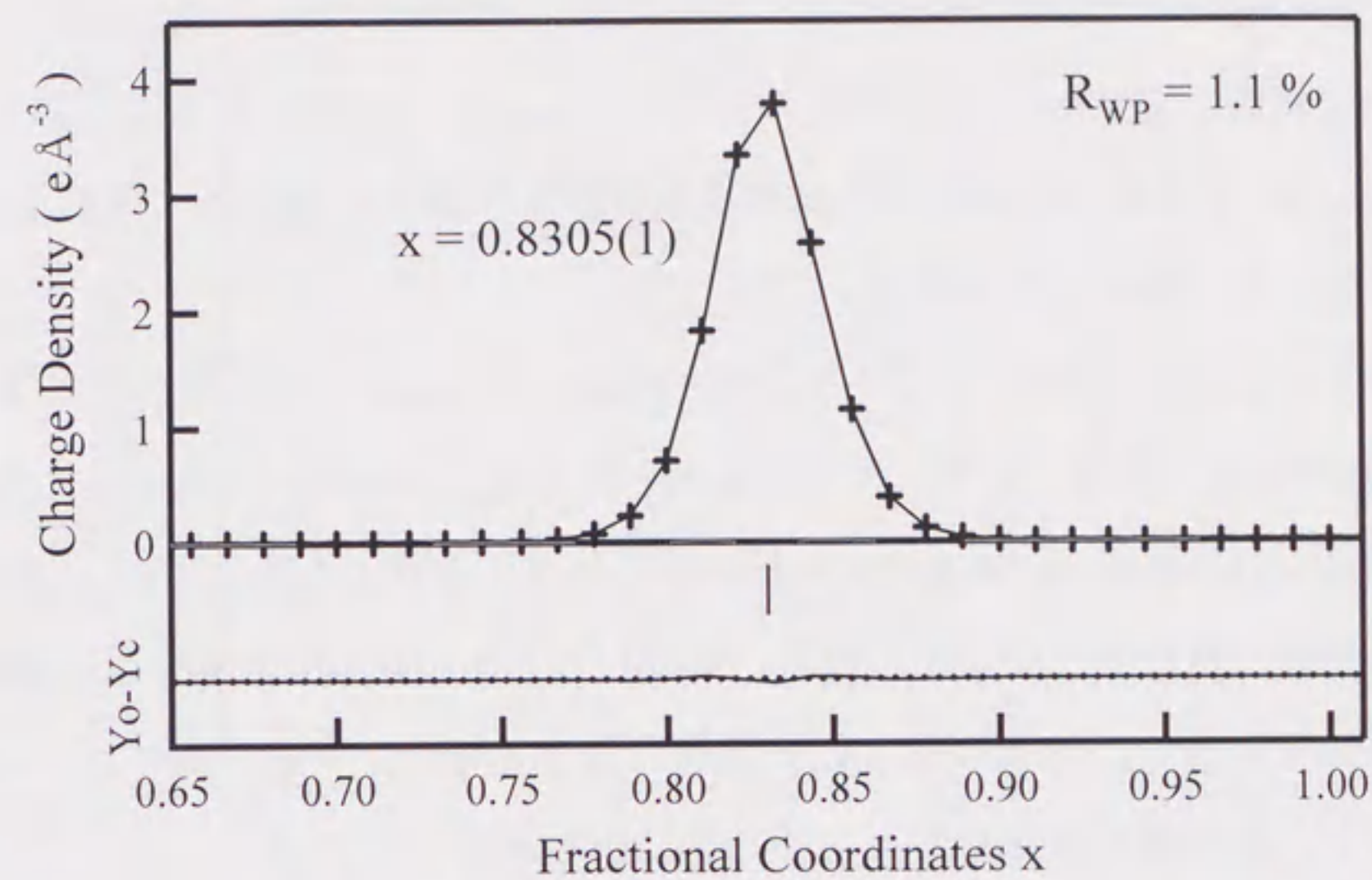


図6.8 MgZn₂カゴメネット面の1次元電子密度分布のプロファイルフィッティングの結果

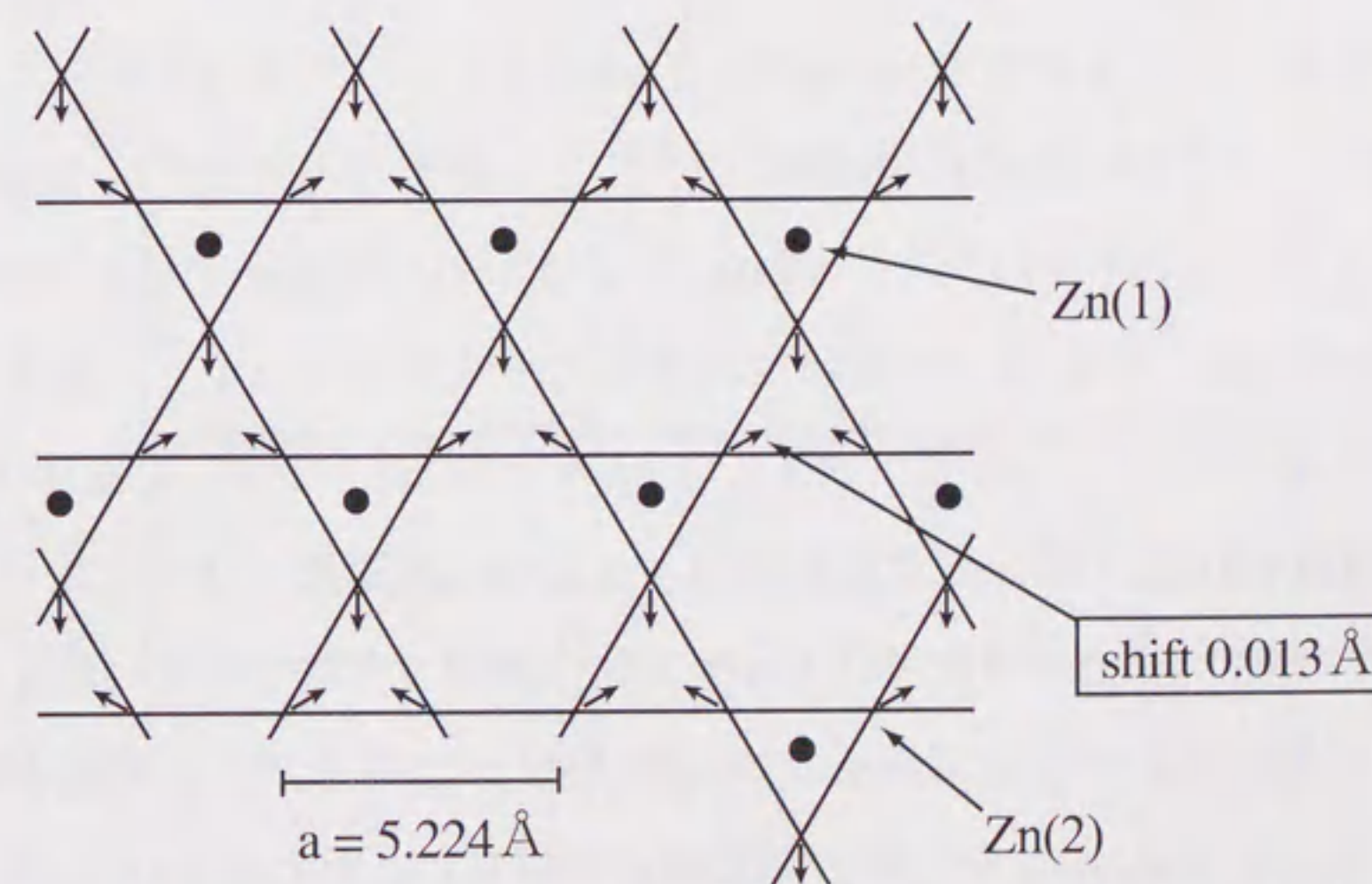


図6.9 MgZn₂カゴメネット面におけるZn(2)原子のシフト
 Zn(2) 6h ($x, 2x, 1/4$) $x = 0.8305(1)$
 (Cf. regular net ; $x = 0.8333$)

電子密度分布から求めた。図 6.10 に Ni(2)および Ni(3)原子の座標パラメータを求めるためのプロファイルフィッティングの結果を示す。Ni(2)原子の x パラメータは 0.1636(5), Ni(3)原子の z パラメータは 0.1257(2)と求められた。

図 6.11 にそれぞれ求められた原子座標から計算した Zn 原子間および Ni 原子間の原子間距離を示す。

はじめに MgZn_2 についてであるが, Double tetrahedra の共有された 4 面体の底面の Zn 三角形は広がって大きくなっている。Double tetrahedra において Zn(2)-Zn(2)の距離は Zn(1)-Zn(2)の距離に比べて大きくなっていて, Zn(1)原子同士の距離は小さくなっている。すなわち, Double tetrahedra は c 軸方向に縮んでいることがわかる。HCP 構造に対応させて c/a 値で表すと, 1.6142 となり, 理想値 1.6333 に比べて明らかに小さくなっている。

MgNi_2 構造では Ni 原子がつくる 4 面体は 2 種類あり, 一方は c -sequence のカゴメネットを底面とする 4 面体で Ni(3)原子と Ni(1)原子からなる (これを 4 面体 T_1 と呼ぶことにする)。もう一方は変形した h -sequence のカゴメネットを底面とする 4 面体で Ni(3)原子と Ni(2)原子からなる (これを 4 面体 T_2 と呼ぶことにする)。2 つの 4 面体 T_1, T_2 を比較すると, まず 4 面体の高さが異なっていることがわかる。4 面体 T_1 では Ni(1)-Ni(3)原子間の方が底面内の Ni(1)-Ni(1)原子間に比べて距離がわずかに長くなっていて, 4 面体は縦にわずかに伸びている (c/a 値で表すと 1.6499 となる)。一方, 4 面体 T_2 では逆に Ni(2)-Ni(3)原子間の方が底面内の Ni(2)-Ni(2)原子間に比べて長くなっている。つまり, Ni(2)原子のカゴメネット面内のシフトによって Ni 4 面体の底面の三角形が広がって大きくなり, 同時に Ni(3)原子同士の距離が短くなって, Double tetrahedra が c 軸方向に縮んでいることがわかる (c/a 値で表すと 1.6020 となる)。 MgNi_2 の電子密度分布において Ni(1)-Ni(3)結合が Ni(2)-Ni(3)結合に比べてわずかに弱くなっているように見えるのは, Ni Double tetrahedra が c 軸方向に縮んでいることと矛盾ない結果であると言える。

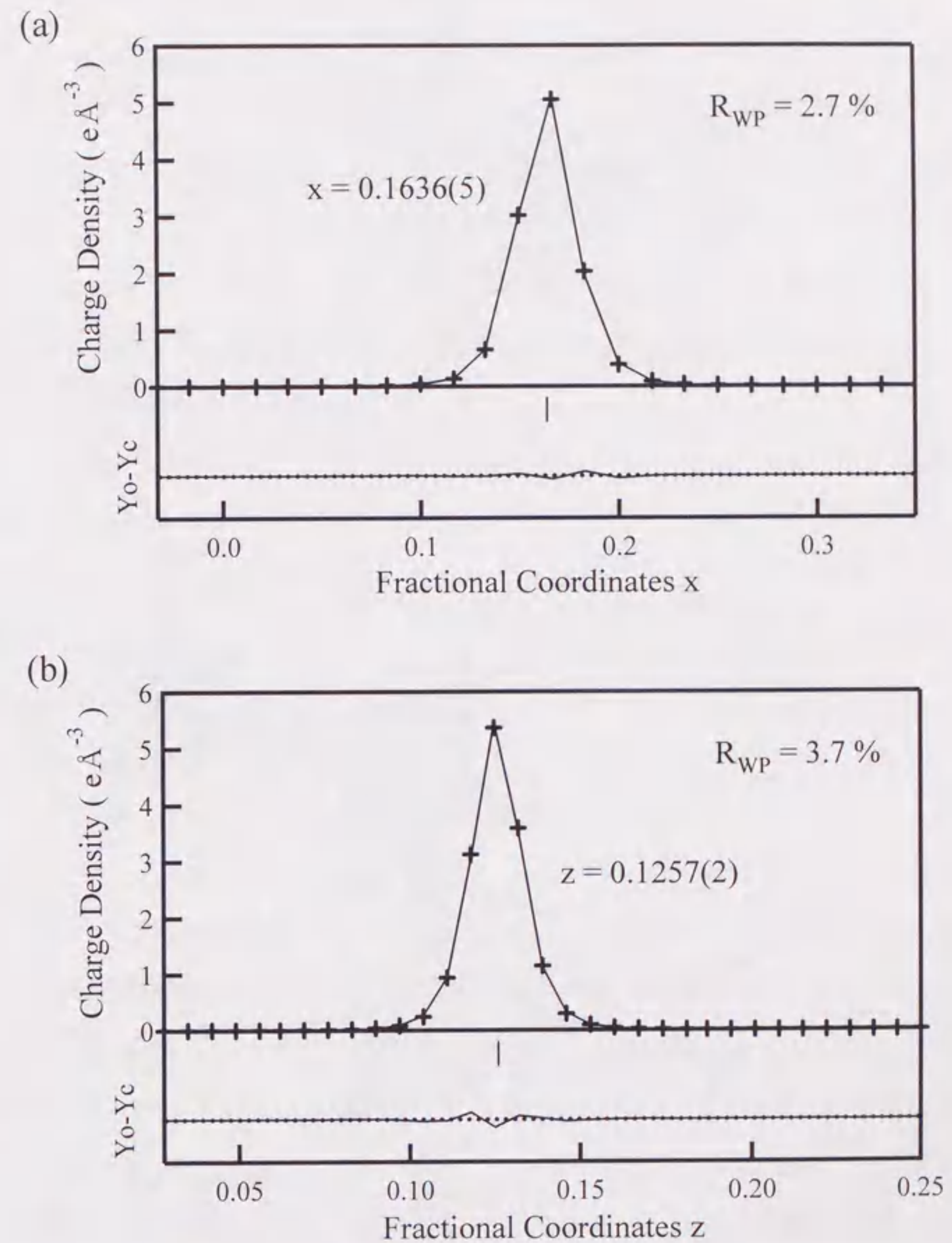
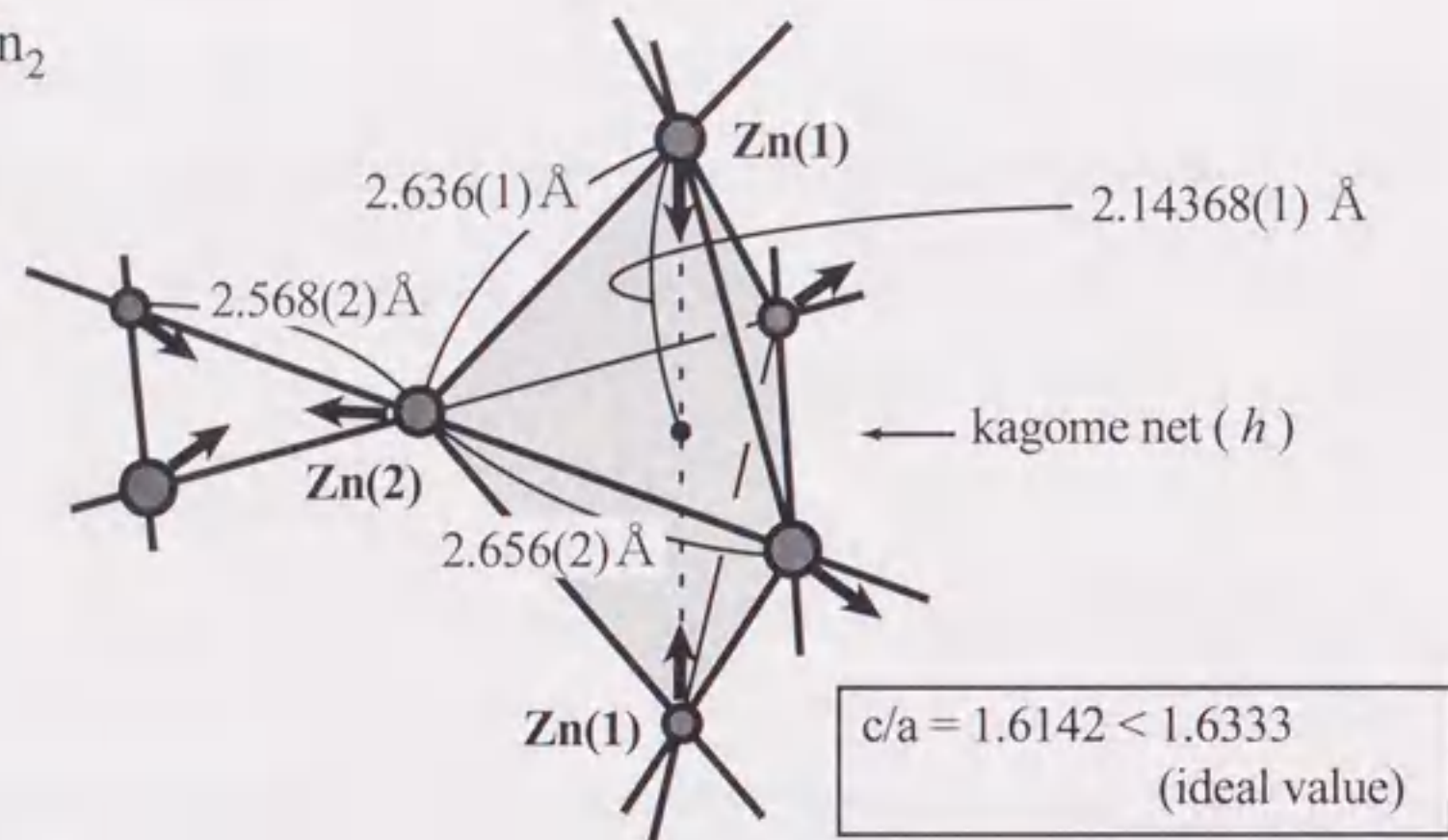
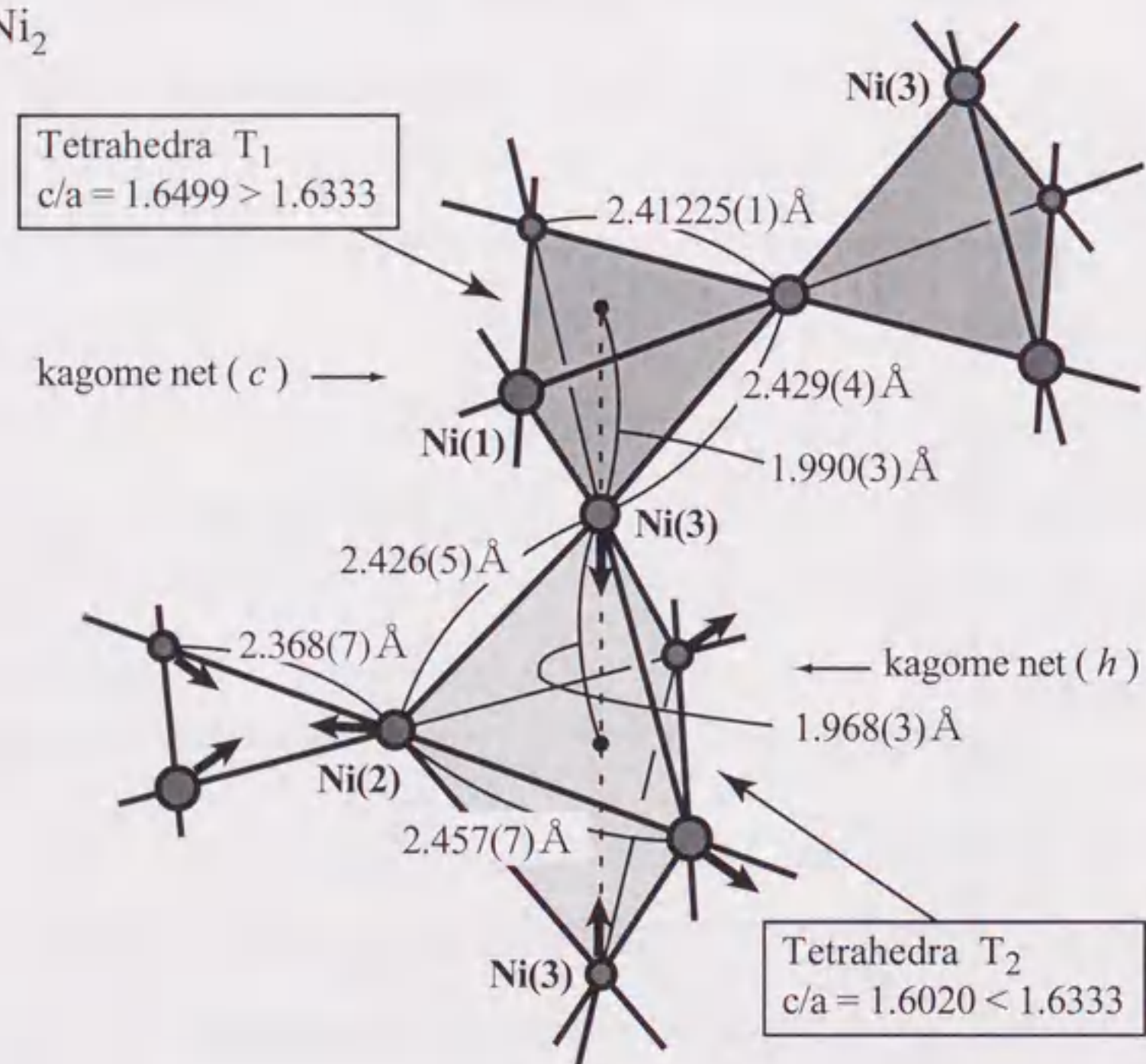


図6.10 MgNi_2 の1次元電子密度分布のプロファイルフィッティングの結果
(a) カゴメネット面内のNi(2)原子 (b) Ni(3)原子

(a) MgZn₂(b) MgNi₂図6.11 (a) MgZn₂ および (b) MgNi₂における小原子の原子間距離

6. 4 4面体ネットワーク構造と結合形態の関係

6. 1において Laves 相化合物における結合形態は小原子間の共有結合が作る4面体ネットワーク構造と特徴づけられた。しかし、詳細に電子密度分布を見ると、それぞれの化合物ではカゴメネット面における結合に違いが見られた。ここで、再び3つの化合物における小原子4面体のネットワーク構造の違いに着目してみる。図6.12には3種類のLaves相の基本構造における小原子4面体のネットワーク構造を模式的に示してある。4面体の頂点にそれぞれの小原子が位置する。

はじめに、すべてのCu-Cu結合が結晶学的に等価である(b)のMgCu₂について考える。MgCu₂構造は、c-sequenceのカゴメネットのみから構成され、すべてのCu原子4面体は頂点を共有してつながっている(図中にAと示す部分)。つながった2つの4面体は共有される頂点のCu原子に対して点対称の配置をしている。そして、MgCu₂では非常に強い共有結合ができています。

一方、(a)のMgZn₂構造では、カゴメネットはすべてh-sequenceのカゴメネットであり、Zn4面体がカゴメネット面で底面を共有してDouble tetrahedraを形成している(図中にBと示す部分)。そして、Zn原子の配置はカゴメネット面について鏡対称になっている。これは110面の電子密度分布でMgCu₂とMgZn₂の積層構造を比較してみるとよくわかる。MgCu₂ではABCABCの真っ直ぐな積層によってすべてのCuサイトで4面体は頂点共有のつながりになっているが、MgZn₂ではABABのジグザグの積層で、積層が折れ曲がる部分でカゴメネットはh-sequenceになっている。このh-sequenceのカゴメネットでは、カゴメネットおよび4面体の変形があり、また、面内の共有結合が弱くなっていた。しかし、MgZn₂においてもZn4面体が頂点共有でつながるZn(1)サイトではMgCu₂と同様に強い共有結合ができています。その結果、Znの4面体ネットワークはMgCu₂と比べるとc軸方向にチェーン状につながったネットワークとなっている。

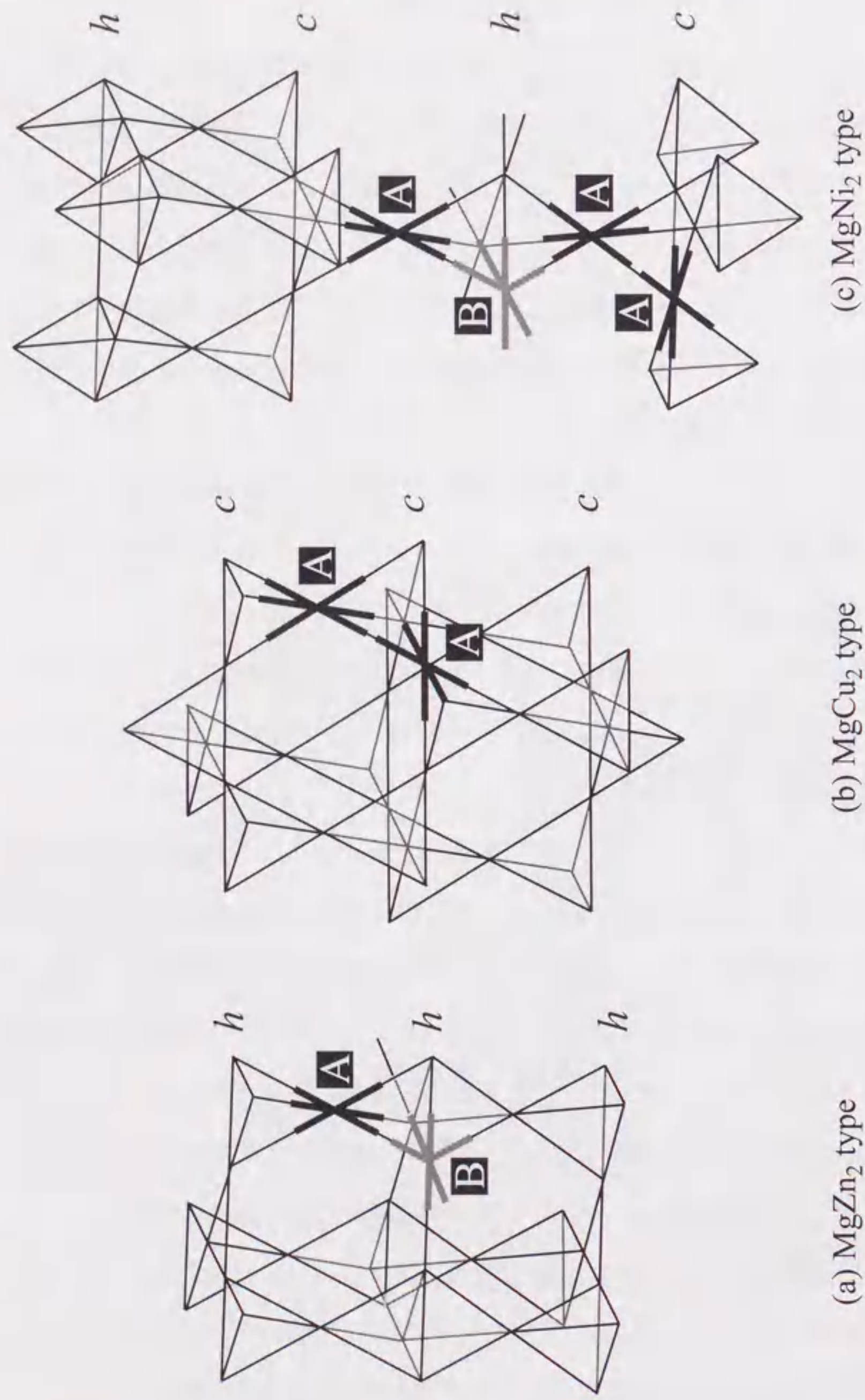


図6.12 Laves相構造における小原子4面体のつながり
c, *h*はそれぞれ*c*-sequence, *h*-sequenceのカゴメネットを示している

MgCu₂ と MgZn₂ の結合形態をふまえて(c)の MgNi₂ 構造における 4 面体のつながり方を考えてみる。MgNi₂ 構造は ABAC の 4H 積層構造を持つ。ABA の積層部分は MgZn₂ で見られる *h*-sequence の積層であり、4 面体がカゴメネットに底面を共有している。一方、BAC の積層部分は *c*-sequence の積層であり、4 面体は頂点を共有してつながっている。そして、電子密度分布からわかるように、4 面体が頂点を共有してつながる部分 (A と示す部分) では強い共有結合が見られる。*c*-sequence のカゴメネットは変形していない regular なカゴメネットであり、4 面体 T₁ は T₂ に比べるとほとんど変形していない regular な 4 面体であると言える。それに対して、*h*-sequence のカゴメネットでは、MgZn₂ のカゴメネットと同様に、カゴメネットおよび 4 面体の変形が見られ、面内の共有結合が弱くなっていた。

以上のように、本研究によって積層構造が異なる 3 つの Laves 相金属間化合物 MgCu₂, MgZn₂ および MgNi₂ において結合形態に違いがあることが初めて明らかになった。その特徴を簡単にまとめると次のようになる。

最隣接小原子間の共有結合が作る電子的な 4 面体ネットワークにおいて、4 面体が頂点共有でつながる部分ではいずれも強い共有結合が存在する。それに対して、4 面体が底面共有でつながっている MgZn₂ および MgNi₂ の *h*-sequence のカゴメネットでは共に、カゴメネットが変形し、それを挟んで作られる Double tetrahedra が *c* 軸方向に縮んでいる。また、それと同時にカゴメネット面内の共有結合が他の結合に比べて弱くなっている。

6. 5 共有結合の強さ

図 6.13 に再び、3 つの化合物 MgCu₂, MgZn₂, MgNi₂ の 110 面の電子密度分布を示す。第 5 章で示した MgNi₂ の電子密度分布は結合形態の特徴がわかりやすいように MgCu₂, MgZn₂ とは濃淡のつけ方を変えてあった。ここでは

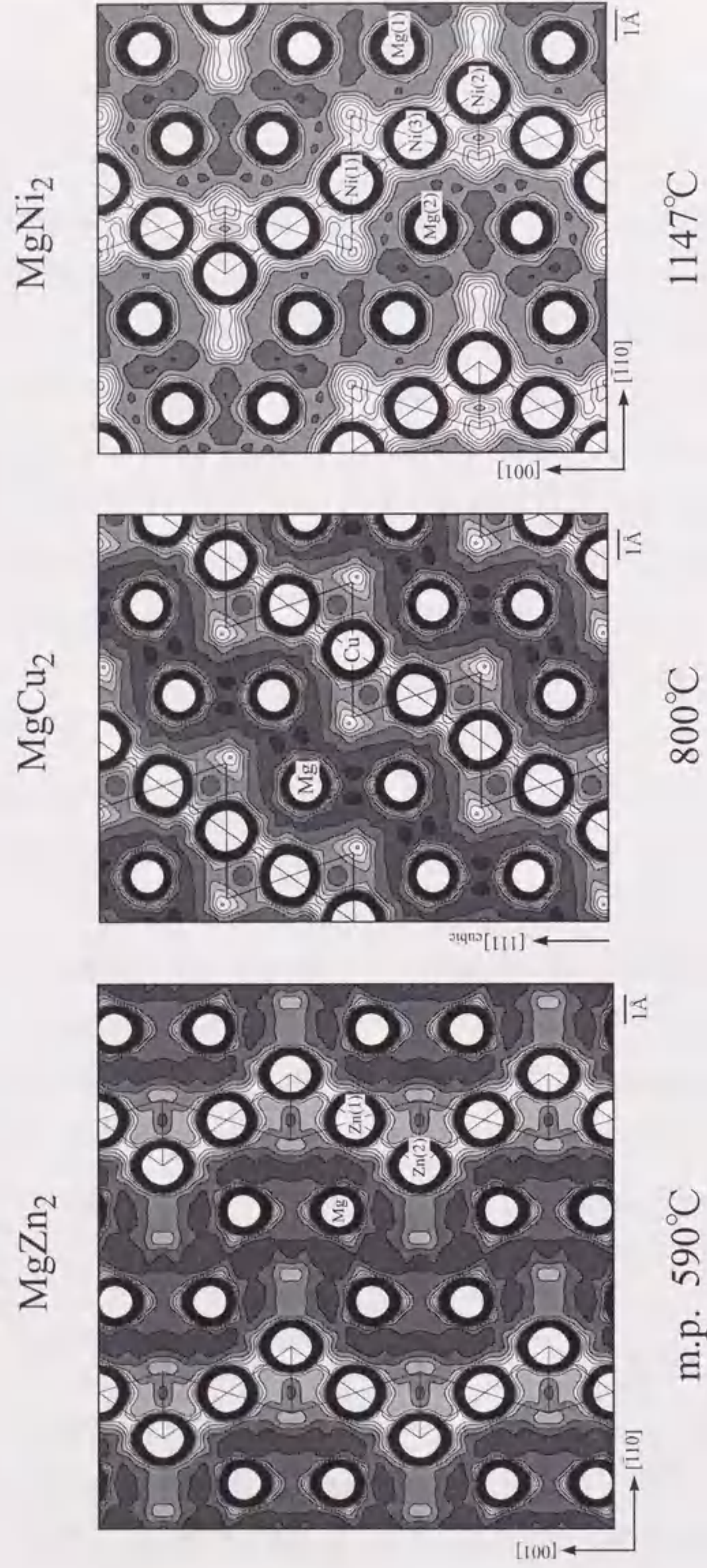


図6.13 MgZn₂, MgCu₂ および MgNi₂ 110面のMEM電子密度分布
電子密度が同じレベルは、同じ濃さで描いてある。
図の下には、それぞれの融点が示してある。

すべて、同じ電子密度のレベルは同じ濃さで描いてある。これら3つを比較すると小原子間の共有結合の強さが明らかに異なっていて、 $\text{MgNi}_2 > \text{MgCu}_2 > \text{MgZn}_2$ の順に強くなっていることがわかる。また、比較的平坦な原子間の電子密度のレベルも $\text{MgNi}_2 > \text{MgCu}_2 > \text{MgZn}_2$ の順に高くなっている。 MgNi_2 は他の2つに比べて結合電子も原子間に分布した電子も大変多いことがわかる。このような共有結合の強さの違いは、これらの化合物の結合力あるいは凝集力の違いを反映していると考えられる。例えば、結合力に関する物性値として融点を比較してみると、融点は $\text{MgNi}_2 > \text{MgCu}_2 > \text{MgZn}_2$ の順に高い。また、硬さも同様な順になっていて、これは粉末試料作製の際、粉碎のしやすさからも確認された。

Komuraら⁸⁾、LavesとWitte⁹⁾が行った電子濃度と結晶構造の関係の議論では、電子濃度の違いとは最外殻電子の電子数の違いであると言える。このとき各原子の価数はそれぞれMgを+2、Znを+2、Cuを+1、Niを0として扱っている。Niが電子を1個も出していないというのは考えにくい、Niを0として扱うとうまく整理できるということである。MEM電子密度分布から求められた価数とKomuraらが用いた価数とは対応していない。つまり、MEMにより明らかにされた結合形態の違いはKomuraらが議論した電子濃度の違いとは直接結びつけることができないようである。むしろ、MEM電子密度分布から推測すると、結合形態の違いは共有結合の強さ、別の言い方をすれば、結合に関与している電子の数と関係があるように見える。このような議論には、もう少し多くの化合物を系統的に調べる必要がある。もちろん、定量的な扱いの方法については今後検討が必要ではあるが、本研究によって、外殻電子の電子数という情報だけではなく、結合の強さという新しい情報を加えた議論が今後可能になっていくと考えられる。

参考文献

- 1) T.Ohba, Y.Kitano and Y.Komura, *Acta Cryst.*, **C40** (1984) 1-5
- 2) T.Ohba, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **A48** (1984) 1-22
- 3) S.L.Altmann, C.A.Coulson and W.Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A240** (1957) 145-159
- 4) K.Hirose and H.Tanaka, private communication (1999)
- 5) T.Fukunaga, H.Sugiura, N.Takeuchi and U.Mizutani, *Phys.Rev. B*, **54** (1996) 3200-3210
- 6) L.Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry 3rd edition (Correll Univers)* (1960) p.p.400-404
- 7) P.Rennert and A.M.Radwan, *phys. stat. sol.(b)*, **79** (1977) 167-173
- 8) F.Laves and H.Witte, *Metallwirtschaft*, **15** (1936) 840-842
- 9) Y.Komura, M.Mitarai, A.Nakaue and S.Tsujimoto, *Acta Cryst.*, **B28** (1972) 976-978

第7章 総括

7.1 本研究の成果

金属間化合物は、構成元素とは全く異なった性質を持っている。その性質は、例えば、形状記憶効果を示す Ti-Ni 化合物や、磁性材料としてよく知られている Ne-Fe-B 化合物を始めとして大変様々であり、新しい機能材料として実用化されているものも少なくない。このような金属間化合物の多様な性質が、豊富な元素の組み合わせの種類に依っているのはもちろんであるが、それらの性質が構成元素とは全く異なっていることから、その結合形態は構成元素とは異なっていることが予想される。すなわち、結合形態の多様性が種々の興味深い多様な性質を生んでいるのではないかと考えられる。しかしながら、このような金属間化合物の結合形態は、その研究例が少なく、ほとんど明らかにされていないと言っても良い。そこで、本研究では、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した。

結合形態を調べる方法として、結合に関わる電子の分布を直接観察する電子密度分布解析は大変有力な方法である。近年 Sakata ら^{1,2)}により開発されたマキシマムエントロピー法 (MEM) は、従来の電子密度分布解析法に比べて高分解能の電子密度分布を得ることが可能で、原子間に存在する電子を観察するのに大変優れた方法であると考えられる。しかしながら、MEM を用いて金属間化合物の結合形態を調べた研究は今までに全く例がなかった。

先に述べた目的のために本研究では、大強度で平行ビーム、シングレットビームといった優れた性質を持つ放射光を用い、アナライザー結晶を用いた高分解能粉末回折により精度の高い回折データを測定し、それを MEM により解析して電子密度分布を得た。

Laves 相^{3,4)}は、それに分類される 200 種類以上の化合物が知られていて、金属間化合物の中で最も大きなグループを作っている。本研究では数ある金属間化合物のうち最も代表的なものとして Laves 相を選び、さらに Laves 相の中でも 3 種類の基本構造とされている MgZn_2 、 MgCu_2 および MgNi_2 を調べた。

また、複雑な結晶構造を持つ金属間化合物の研究に先立ち、比較的簡単な結晶構造を持つ単体金属について電子密度分布解析を行った。単体金属においても結合形態に着目した電子密度分布解析による実験的研究はこれまで Be を除いてほとんど例がなかった。本研究では、HCP 構造を持つ単体金属で格子定数比 c/a 値が最も小さな Be、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 について調べた。また、これら HCP 金属の参照物質として c/a 値が理想値をとる FCC 構造をもつ単体金属 Cu についても調べた。

第 1 章では、金属間化合物の特徴を概観し、電子密度分布解析の手法について述べた後、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、本研究で用いたマキシマムエントロピー法による具体的な計算方法を述べ、その後、粉末回折データから電子密度分布を求める一連の解析方法について述べた。

第 3 章では、電子密度分布解析のための回折データの測定方法について述べた。結合電子を観察するためには、信頼性が高いデータを得ることが大変重要である。そのために、大強度や平行ビーム光学系などの数々の優れた特性を持つ放射光を用いた粉末回折実験が必要である。本章では、イメージングプレートを用いた Debye-Scherrer 法⁵⁾について述べた後、多連装計数系を

備えた高分解能粉末回折計⁶⁾の概念からその測定データの処理方法まで述べた。

第 4 章では、HCP 構造を持つ単体金属 Be、Mg および Zn の電子密度分布について述べた。3 種類の金属の電子密度分布のいずれにも Tetrahedral サイト付近に結合電子の存在が認められた。この結合電子は Basal plane 内で 3 中心結合によりハニカムなネットワーク構造をなしていることが明らかになった。幾何学的な考察からこの結合は sp^2 混成軌道によるものと解釈された。個々の電子密度分布では、Be においては、 sp^2 混成軌道に加えて c 軸方向に sp 混成軌道の成分が認められ、この成分が c/a が小さくなっている原因の一つであると考えられる。一方、Mg では c 軸方向の混成軌道成分は見られない。Zn では逆に Basal plane 内の成分が優位であり、Basal plane 内の原子間距離が短くなり、 c/a 値が大きくなっていると解釈できる。以上のように同じ HCP 構造を持つ単体金属においても結合形態に違いがあることが明らかになった。さらに、参照物質として調べた FCC 構造を持つ単体金属 Cu では、原子間に結合を示唆する電子の分布は観察されなかった。また、MEM という手法が、金属の電子密度分布解析においても十分その威力を発揮することがわかった。

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た。これらの化合物の電子密度分布には、最隣接小原子 (Zn, Cu, Ni) 間に強い共有結合が観察された。この結合は Laves 相構造を特徴づけているカゴメネットに沿った結合であり、電子レベルで 4 面体ネットワークを形成していることがわかった。さらにこの結合電子の分布は原子を結ぶ線上から Mg 原子の方向にシフトしているという特異な結合形態をもつこともわかった。一方、Mg-小原子間および Mg-Mg 原子間には小原子間

のような強い共有結合は見られなかったが、電子密度の低いレベルにはわずかに結合の存在の兆候が見られた。以上は3つの化合物に共通に見られた特徴であり、3つのMgベースLaves相化合物における結合形態の特徴と考えられる。

逆に3つの化合物の電子密度分布における違いとしては、カゴメネット面内の共有結合の強さに違いが見られた。MgCu₂では全ての結合においてその強さは同じであるが、MgZn₂ではカゴメネット面内の結合が面外のそれに比べて弱くなっていることがわかった。そして、MgZn₂構造とMgCu₂構造がもつ積層構造を両方併せ持ったMgNi₂においては、*h*-sequenceのカゴメネット面内の共有結合が弱くなっているのに対して、*c*-sequenceのカゴメネットは面内外ともに結合の強さは同じであった。

第6章では、第5章で得られたLaves相金属間化合物の電子密度分布からそれらの結合形態の特徴について考察した。3つのLaves相金属間化合物の結合形態は最隣接小原子間の共有結合が作る4面体ネットワーク構造と特徴づけられた。HiroseとTanaka⁷⁾が第1原理計算により求めたMgCu₂の電子密度分布にも最隣接Cu原子間に共有結合が見られ、理論的にも共有結合の存在が確認された。また、彼らが求めた状態密度からCu-Cu結合は*p*軌道と*d*軌道の混成による結合であることが示唆された。一方、異種原子間あるいはMg原子間には強い結合はほとんど見られなかった。しかし、軟X線分光の結果から示唆されるMg-小原子間の共有結合の存在の兆候はわずかではあるがどの電子密度分布にも観察された。また、いずれの化合物にも見られた結合電子のシフトは、結合電子とMg原子の間にクーロン相互作用が働いた結果起こったのではないかと考えられる。

そして、4面体ネットワーク構造と結合形態の関係に着目すると、4面体が頂点共有でつながる部分では強い共有結合が観察されることがわかった。

MgCu₂ではすべての4面体が頂点共有している。これに対して、4面体が底面で共有されているMgZn₂やMgNi₂の*h*-sequenceのカゴメネットの部分では、いずれもカゴメネットおよび4面体の変形があり、また、カゴメネット面内の共有結合が弱くなっていた。しかし、MgZn₂とMgNi₂においても頂点共有でつながる部分ではいずれもMgCu₂のように強い共有結合が観察された。3つの化合物の電子密度分布を比較すると、小原子間の共有結合の強さが異なっていて、MgNi₂>MgCu₂>MgZn₂の順に強いことがわかった。この結合の強さは、これらの化合物の結合力の大きさを表しているのではないかと考えられる。例えば、結合力と関係が深い融点はMgNi₂>MgCu₂>MgZn₂の順に高くなっていて、結合の強さに比例している。

以上のように、本研究により、これまで知られていなかったLaves相金属間化合物における結合形態が、放射光粉末回折により精度の高い回折データを得て、MEMという電子密度分布解析法を用いることによりはじめて明らかになった。また、今回用いた放射光とMEMを組み合わせた電子密度分布研究の手法が金属間化合物の結合形態を調べる方法として大変有効であることが明らかになった。そして、電子密度分布から得られる結合形態、あるいは結合の強さといった情報と、物性とを結びつけていくことは今後の重要な課題であると考えられる。

7. 2 将来の展望

金属間化合物における結合形態を調べるために、本研究ではLaves相金属間化合物の中でMgベースの基本構造をもつ3つの代表的な化合物を選んだが、Laves相金属間化合物には、遷移金属を含まない化合物や、希土類金属を含む化合物など大変多くの種類がある。例えばFe系やBe系の他のLaves相化合物、あるいは、Komuraらによって見出された基本構造以外の長周期

を持つ Laves 相化合物⁸⁻¹¹⁾において、その結合形態の特徴がどのようなになっているのか、今回見出された結合形態とは異なっているのか興味深い。また、MgZn₂-MgCu₂ 系 Laves 相は、加圧すると、より hexagonarity (積層順序のうち六方晶的積層の割合) の低い構造へ相変態することが報告されている¹¹⁾。このような圧力による構造変化に対して結合形態がどのように変化するのも大変興味深い。

本研究では3つの Laves 相金属間化合物における結合形態を明らかにすることができたが、これはまだ金属間化合物における結合形態のほんの一面が明らかになったに過ぎない。はじめに述べたように金属間化合物は種類が豊富で大変多様な性質を持っているので、結合形態もそれぞれ異なっていると考えられる。例えば、ニチノールと呼ばれる Ti-Ni 系金属間化合物は形状記憶合金として実用化されているが、この特性を担っているのは熱弾性型マルテンサイト変態であることが知られている。形状記憶特性は添加元素の種類と量に対して敏感に変化することが実験的に明らかにされているがその機構についてはわかっていない。このような化合物において添加元素により結合形態に違いがあるのか、また変態前後で結合形態がどのように変わっているのか調べることは重要であると考えられる。そして、今後、多様な金属間化合物の物性を理解していく上で、このような電子密度分布解析による結合形態の研究は、電子論的なアプローチをする一つの手段として大変重要であると考えられる。

参考文献

- 1) M.Sakata and M.Sato, *Acta Cryst.*, **A46** (1990) 263-270
- 2) M.Sakata, R.Mori, S.Kumazawa, M.Takata and H.Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **23** (1990) 526-534
- 3) F.Laves and H.Witte, *Metallwirtschaft*, **14** (1935) 645-651

- 4) J.B.Friauf, *Phys. Rev.*, **29** (1927) 34-40
- 5) K.Honda, M.Goto and M.Kurahashi, *Chem. Lett.*, (1990) 13-16
- 6) H.Toraya, H.Hibino and K.Ohsumi, *J. Synchrotron rad.*, **3** (1996) 75-83
- 7) K.Hirose and H.Tanaka, private communication, (1999)
- 8) Y.Komura, *Acta Cryst.*, **15** (1962) 770-778
- 8) Y.Komura, M.Mitarai, A.Nakaue and S.Tsujimoto, *Acta Cryst.*, **B28** (1972) 976-978
- 9) Y.Komura, A.Nakaue and M.Mitarai, *Acta Cryst.*, **B28** (1972) 727-732
- 10) Y.Komura and K.Tokunaga, *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 1548-1554
- 11) 中上明光, 井上勝彦, 池田孜, 第15回高圧討論会講演要旨集, (1973) 237

Appendix 本論文に用いられている文字, 記号の定義

r	ユニットセル内における座標
k	逆格子ベクトル
$\rho(r)$	座標 r における電子密度
$\tau(r)$	座標 r における事前電子密度
$\rho(r)$	座標 r における確率密度
$\tau(r)$	座標 r における事前確率密度
$F_{\text{obs}}(k)$	逆格子ベクトル k に対する観測結晶構造因子
$F_{\text{calc}}(k)$	$\rho(r)$ から計算された逆格子ベクトル k に対する結晶構造因子
σ_F	$F_{\text{obs}}(k)$ の誤差
$G_{\text{obs}}(j)$	オーバーラップした j 番目の回折線の観測平均結晶構造因子
$G_{\text{calc}}(j)$	オーバーラップした j 番目の回折線の計算平均結晶構造因子
m_j	j 番目のオーバーラップした回折線の多重度
σ_G	$G_{\text{obs}}(j)$ の誤差
N_1	独立な回折線の数
N_2	オーバーラップした回折線のグループの数
V	ユニットセルの体積
C	束縛関数
λ	Lagrange の未定剰数
$Q(\lambda)$	束縛条件付き情報エントロピー
$F_0 = F_{\text{calc}}(0)$	ユニットセル内の総電子数
$Y_o(i), Y_c(i)$	i 番目の測定点における回折強度 (o, c はそれぞれ実験データと計算値を表す)
$I_o(k), I_c(k)$	逆格子ベクトル k に対する積分反射強度
s	スケール因子
$(L \cdot P)$	ローレンツ偏向因子
$A(k)$	逆格子ベクトル k に対する吸収因子
f_j	j 番目の原子の原子散乱因子
r_j	j 番目の原子の原子位置
$P(k)$	逆格子ベクトル k の反射に対する選択配向補正因子
$\phi(k)$	逆格子ベクトル k の反射と選択配向ベクトルとのなす角
p_1, p_2	選択配向補正パラメータ
μ	X線に対する試料の線吸収係数

謝 辞

本研究を進めるにあたり研究室分属以来, 懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました名古屋大学工学研究科教授坂田誠先生ならびに島根大学総合理工学部助教授高田昌樹先生に心から感謝の意を表します。

そして, 本論文をまとめるにあたり, 貴重なご助言とご指導を賜りました名古屋大学工学研究科教授水谷宇一郎先生, 同教授田中信夫先生ならびに応用物理学教室の諸先生方に心から感謝の意を表します。

Laves 相試料作製にあたり高周波誘導溶解炉を使わせていただき, また, 有益なご助言とご討論, ご指導をいただきました帝京大学理工学部助教授大庭卓也先生に心から感謝の意を表します。

理論的側面からのご助言とご討論をしていただきました島根大学総合理工学部助教授田中宏志先生に心から感謝の意を表します。

また, 名古屋大学在学中, 日ごろより有益なご助言とご指導をいただきました名古屋大学名誉教授原田仁平先生に心から感謝いたします。

大阪女子大学に赴任以来, 有益なご助言, ご討論と激励をいただき, かつ公私にわたり全面的なバックアップをしてくださいました大阪女子大学理学部教授唯木次男先生ならびに同助教授木船弘一先生に心から感謝いたします。

放射光における粉末回折実験に際し, ご指導とご協力をいただきました名古屋工業大学セラミックス研究施設教授虎谷秀穂先生, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所教授大隈一政先生, 同田中雅彦博士, 名古屋工業技術研究所奥寺浩樹博士, 筑波大学教授坂部知平先生, 北海道大学理学研究科助教授中川敦史先生, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所渡辺信久先生に深く感謝いたします。そして, 放射光における実験は, 高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory Program Advisory Committee のもと

に行われました。ここに感謝の意を表します。

放射光における実験ならびにデータ解析においてご指導とご協力いただきました名古屋大学工学研究科西堀英治氏に深く感謝いたします。

プラズマアーク溶解法により作製した粉末試料を提供いただきました日新製鋼株式会社宇田雅広博士に深く感謝いたします。

試料の組成分析をしていただきました大阪大学産業科学研究所教授弘津禎彦先生ならびにいわき明星大学助教授中田芳幸先生に深く感謝いたします。

粉末試料の電子顕微鏡観察にご協力いただきました大阪府立産業技術総合研究所藤田直也博士に深く感謝いたします。

データ解析において特にプログラムに関してご指導いただきました高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中性子科学研究施設熊沢紳太郎博士、ならびに、日ごろより実験、解析においてご協力いただきました北里大学理学部山村滋典氏、名古屋大学工学研究科池田智弘氏をはじめとする名古屋大学坂田研究室関係者の皆様に心から感謝いたします。

最後に大阪女子大学に赴任して以来、様々な面からご協力と激励をいただきました同大学名誉教授山本克巳先生をはじめとする学科の先生方、ならびに唯木研究室、木船研究室、山本研究室の皆様に心から感謝いたします。

1999年

久保田 佳基

