

## 新博士紹介

1. 氏名 久保田佳基 (大阪女子大学)
2. 論文提出大学 名古屋大学
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月日 1999年9月
5. 題目 「Laves 相金属間化合物の精密電子密度解析」
6. 使用施設 (ビームライン) KEK-PF BL-4B<sub>2</sub>
7. 要旨

金属間化合物は、結晶構造のみならず、物理的性質においても構成元素とは全く異なった性質を持っている。そして、組み合わせる元素の種類によって金属間化合物には多種多様な性質が現われる。この多様な性質は構成元素の性質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と予想される。即ち、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。したがって、金属間化合物の物性を理解する上で、結合形態を明らかにすることは大変重要であると考えられる。しかしながら、金属間化合物の結合形態に関する実験的研究は大変例が少なく、今日までほとんど明らかにされていないと言っても良い。本研究は金属間化合物の多様性を担っていると考えられる結合形態を実験的に明らかにすることを目的とし、代表的な金属間化合物である Laves 相化合物の電子密度分布解析を行った。

Laves 相は AB<sub>2</sub> 型の金属間化合物であり、Laves 相には MgZn<sub>2</sub>, MgCu<sub>2</sub> および MgNi<sub>2</sub> に代表される 3 種類の基本構造がある。これらは積層順序の違いにより特徴づけられ、それぞれ 2, 3, 4 層の積層構造である。また、これらの Mg ベース Laves 相の擬 2 元合金の構造研究より、遷移金属原子の価電子状態と積層構造とが密接に関わっていることが示唆され<sup>1)</sup>、積層構造の違いによって結合形態の違いが見られるのではないかと予想される。本研究では Laves 相の中でも特に基本構造とされている MgZn<sub>2</sub>, MgCu<sub>2</sub> および MgNi<sub>2</sub> を調べた。

電子密度分布解析は通常 X 線回折データを用いてなされるが、回折データへの結合電子の寄与は、内殻電子のそれに比べて大変小さい。また、結合電子のように原子間に広がった電子分布の情報は前方散乱へ大きく寄与するので、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。そこで、本研究では消衰効果の補正を必要としない粉末法により回折データを測定した。粉末回折では高角度において重なった回折線のデータを個々の回折線に分離することが重要となる。以上のように本研究においては、統計精度が高く、高分解能の粉末回折データを測定することが最も重要であり、そのためには、大強度であり、平行性が高く、単色ビームであるなどの優れた特性を持つ放射光を線源として用いたデータ測定は必要不可欠なものである。

一方、近年、マキシマムエントロピー法 (MEM) を用

いた新しい電子密度分布解析法が開発された<sup>2,3)</sup>。MEM は誤差を含んだ限られた数の結晶構造因子を統計的に処理することによって、構造モデルを用いることなく、直接、全電子の電子密度分布を推定することができる。この方法は、フーリエ級数の打ち切り効果の影響を受けにくいので、従来のフーリエ法に比べて分解能が非常に高い電子密度分布が得られ、原子間の結合電子の分布を観察する方法として大変優れている。

試料は、高周波誘導溶融炉により作製したインゴットをめのう乳鉢で粉碎した後、沈降法により粒度の揃った粉末を選り分けた。粉末回折データは KEK-PF ビームライン BL-4B<sub>2</sub> の多連装計数系を備えた高分解能粉末回折計<sup>4)</sup>を用いて測定した。電子密度分布は得られた粉末回折データから MEM/Rietveld 法<sup>5)</sup>により求めた。

Figure 1 に MgCu<sub>2</sub> のカゴメネット面の MEM 電子密度分布を示す。この図は電子密度の低い部分を示しており、原子周りの電子密度が非常に高い部分は省略してある。また、電子密度が低くなるほど濃い色をつけてある。カゴメネットは Laves 相構造を特徴づける原子面のひとつであり Cu 原子の三角形および六角形から成っている。この図から、最隣接 Cu 原子間にはカゴメネットに沿って強い共有結合が存在することが明らかになった。そして、カゴメネットは 3 次元的に交差し、Cu-Cu 結合は Fig. 2 に示されるように電子的な 4 面体ネットワークを形成し

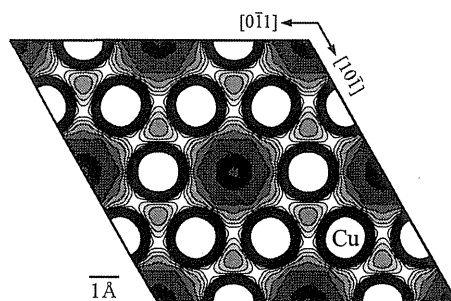


Figure 1. The MEM charge density map of kagomé net plane for MgCu<sub>2</sub>. Contour lines are drawn from 0.0 to 2.0 eÅ<sup>-3</sup> with 0.05 eÅ<sup>-3</sup> intervals.

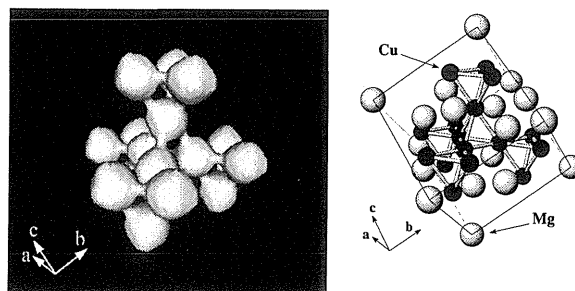


Figure 2. The MEM charge density map of the Cu network for MgCu<sub>2</sub> by an equi-contour surface. Mg atoms are not drawn in this map. The equi-contour level is 0.44 eÅ<sup>-3</sup>.

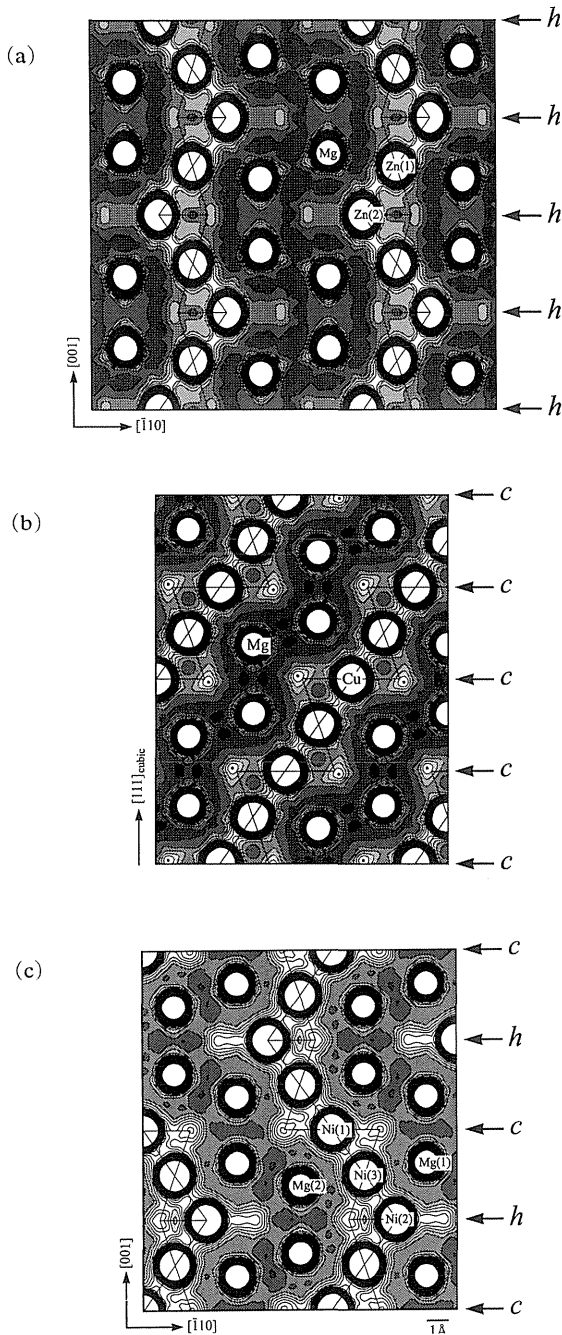


Figure 3. The MEM charge density maps of (110) plane for (a)  $\text{MgZn}_2$ , (b)  $\text{MgCu}_2$  and (c)  $\text{MgNi}_2$ .

ていることがわかった。また、Hirose と Tanaka<sup>6</sup>が第一原理計算により求めた  $\text{MgCu}_2$  の電子密度分布においても Cu-Cu 結合の存在が示され、MEM により見出された Cu 原子間の共有結合の存在は理論的にも支持されている。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。さらに Fig. 1 を詳細に見ると、この結合電子の分布は原子を結ぶ線上からわずかにシフトしているという特異な結合形態を持つこともわかった。結合電子のシフトの方向は隣接す

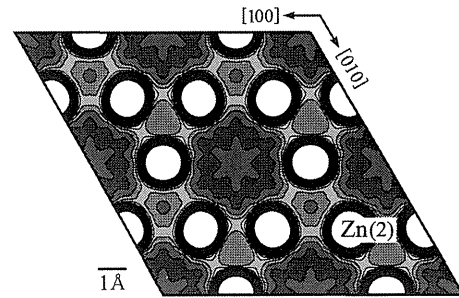


Figure 4. The MEM charge density map of kagomé net plane for  $\text{MgZn}_2$ .

る Mg 原子の方向に対応していることがわかり、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。

Figure 3 に 3 つの化合物の (110) 面の MEM 電子密度分布を示す。この面は積層軸を含んだ面であり、小原子 (遷移金属原子) 4 面体の断面を実線で表してある。この図からわかるように最隣接小原子間の共有結合が作る電子的な 4 面体ネットワーク構造は  $\text{MgZn}_2$  や  $\text{MgNi}_2$  にも同様に見られ、これらの Mg ベース Laves 相化合物の結合形態の特徴と考えられる。逆に 3 つの化合物の違いは、カゴメネット面内の共有結合の強さに見られた。  $\text{MgCu}_2$  では全ての Cu-Cu 結合においてその強さは同じであるが、Fig. 3(a) と Fig. 4 を見るとわかるように  $\text{MgZn}_2$  ではカゴメネット面内の共有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。ここで、4 面体ネットワークの構造に着目してみる。Figure 3 右の矢印はカゴメネットの位置を示していて、 $h$  と  $c$  はそれぞれ 4 面体が底面共有でつながる積層 ( $h$ -sequence; 六方晶的積層) と頂点共有でつながる積層 ( $c$ -sequence; 立方晶的積層) を表している。  $\text{MgCu}_2$  では全てのカゴメネットが  $c$ -sequence,  $\text{MgZn}_2$  では全て  $h$ -sequence である。即ち、 $h$ -sequence カゴメネットでは面内の共有結合が弱くなっていると言える。以上をふまえて、 $\text{MgZn}_2$  構造と  $\text{MgCu}_2$  構造がもつ積層構造の特徴を併せ持った  $\text{MgNi}_2$  を見てみると、確かに  $h$ -sequence のカゴメネット面内の共有結合が弱くなっていた。以上のことから、4 面体が頂点共有でつながる部分ではカゴメネット面内、面外にかかわらずいずれも強い共有結合が観察された。一方、底面共有でつながる部分ではカゴメネット面内の共有結合が弱くなっていることがわかった。

また、Fig. 3 において 3 つの化合物を比較してみると小原子間の共有結合が  $\text{MgNi}_2 > \text{MgCu}_2 > \text{MgZn}_2$  の順に強いことがわかる。この共有結合の強さはこれらの化合物の凝集エネルギーの大きさの違いを反映しているのではないかと考えられる。例えば、凝集エネルギーと関係が深い融点は  $\text{MgNi}_2 (1147^\circ\text{C}) > \text{MgCu}_2 (800^\circ\text{C}) > \text{MgZn}_2 (590^\circ\text{C})$  の順に高くなっていて、電子密度分布図に見られた共有結合の強さに比例していることがわかった。

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、放射光と MEM を組み合わせた電子密度分布研究の手法により初めて明らかになった。そして、3つの化合物では積層構造の違いによって結合形態に違いがあることがわかった<sup>7,8)</sup>。また、結合形態にとどまらず、例えば、結合の強さといった物性に関わる情報を電子密度分布から引き出すことは今後の重要な課題であるが、この手法はその可能性を十分持っていると考えられる。

#### 参考文献

- 1) Y. Komura et al.: *Acta Cryst.* **B28**, 976 (1972).
- 2) M. Sakata and M. Sato: *Acta Cryst.* **A46**, 263 (1990).
- 3) M. Takata and M. Sakata: *Acta Cryst.* **A52**, 287 (1996).
- 4) H. Toraya et al.: *J. Synchrotron rad.* **3**, 75 (1996).
- 5) M. Takata et al.: *Nature (London)* **377**, 46 (1995).
- 6) K. Hirose and H. Tanaka: private communication (1999).
- 7) Y. Kubota et al.: *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **38-1**, 456 (1999).
- 8) Y. Kubota et al.: *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1253 (2000).

(受付番号01062)

一口メモ

## 万 作

マンサク科の落葉灌木で、山地に自生し高さが3m程になる。黄色のマンサクの花の形は2cm位の花卉が少しよれて細長く、4枚程が一つになり、数個づつがかたまっている。マンサクと言う名は山里で百花に先駆けて咲くので「まず咲く」より由来した説や、豊年万作に通ずるからという説もある。花の後に出来る楕円形の葉は大きく、左右非対称である。

いよいよ21世紀が始まりました。世の中IT一辺倒で、インターネットにより、その日の出来事すべてが一瞬のうちに世界中を駆け巡ります。しかし、その情報の判断には時間が必要です。そんな時には建物の外に出て、近くを散策すれば、日だまりに早春のかわいらしい野の花を見つめることが出来ます。心のゆとりは発想の転換により、難題・難問の解決に通ずるでしょう。

(No. 37, K. Ohshima)

