

氏名(本籍)	たか はし やす ひこ 高橋 靖彦 (京都府)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第1,880号		
学位授与年月日	平成10年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	工学研究科		
学位論文題目	X線結晶構造解析による希土類六硼化物の研究		
主査	筑波大学教授	理学博士	大嶋 建一
副査	筑波大学教授	理学博士	大成 誠之助
副査	筑波大学教授	理学博士	浅野 肇
副査	筑波大学助教授	工学博士	喜多 英治
副査	無機材質研究所 主任研究官	理学博士	岡村 富士夫

論文の内容の要旨

結晶を構成する原子の電子分布を精密に決定することは物性を議論する上で重要となる。本研究ではX線結晶構造解析における短波長の利用により、従来では測定不可能な領域の高次の反射の測定が可能になったため、物性的に興味をもたれている一連の希土類六硼化物単結晶に適用した。その結果、多量の積分反射強度の測定からフーリエ合成による打ち切り効果の改善により、電子密度分布を精度良く求めることが可能になった。一方、差フーリエ合成法では、反射数を増やすほど結合電子の分布を観測する事が困難であることが判った。このことより、解析の際、目的に応じて考慮する反射の数を返る必要がある。また、構造解析パラメーターは $\sin \theta / \lambda < 1.3$ 程度の反射数を取り入れれば決定できることが判った。以下ではそれらの結果を順次示す。

1) まず、希土類六硼化物単結晶の構造解析パラメーターの中の原子の平均二乗変位を比較した。室温における硼素原子の変位の大きさは相手の希土類原子の種類に依存しないことが判った。また、希土類原子の変位は、イオン半径と格子定数の値に密接な関係がある事が系統的な測定より示した。特に、3価のイオンを持つ希土類六硼化物ではイオン半径の減少に格子定数の減少が伴わず、希土類原子の周りの空間的な広がりが増加して、その変化が平均二乗変位量に大きな影響を与えている事が明らかになった。

2) 積分強度の温度変化の実験から、デバイモデルを用いて希土類原子及び硼素原子のデバイ温度を求めた。希土類原子の値は原子番号増加と共に減少すること、硼素原子の値は相手の希土類原子に関係ないことが判明した。

3) フーリエ合成による電子分布の比較から、希土類原子の電子密度分布の大きさと、平均二乗変位量の大きさに関係があることを示した。一方、差フーリエ合成により希土類原子のもつ4f電子による電子密度分布の異方向性を観測できなかったが、硼素原子間の共有結合による電子密度分布の観測は再現性をもって観測することが出来た。

審査の結果の要旨

本論文ではX線結晶構造解析を用いて特異な性質を持つ希土類六硼化物の構造解析パラメーターの中の原子の

平均二乗変位の振る舞いを調べ、さらには物性量の一つであるデバイ温度を求め、原子番号依存性を調べたことは高く評価出来る。また、フーリエ合成を用いての構成原子の電子分布を高精度で求めたことは物性を議論する上で今後貢献することであろう。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。