

氏名(本籍) やまもと かずき 山本一樹(新潟県)

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 博乙第1,074号

学位授与年月日 平成7年3月23日

学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当

審査研究科 工学研究科

学位論文題目 短波長X線による結晶内電子密度分布の研究

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 末野重穂

副査 無機材質研究所主任研究官 理学博士 岡村富士夫

副査 筑波大学助教授 工学博士 喜多英治

副査 筑波大学教授 理学博士 大成誠之助

## 論 文 の 要 旨

結晶の物性の多くが、電子と直接的に、また、間接的に関係している。従って、結晶単位胞内の電子密度分布は、結晶の性質を強く反映している。そこで、結晶中の真の電子密度分布が得られるならば、電子軌道モデルやバンド構造モデルなどの理論を通して物性を検討でき、また、より優れた理論の構築が狙える。ここで、「真」の分布とは、実験的には「高精度、高分解能」な分布を求めることに他ならない。

さて、電子密度分布の実験的な導出は、一般に、X線回折により得られる構造因子 $F(h)$ のフーリエ変換として求められる。そこで、通常使用される $\text{MoK}\alpha$ -X線(0.7107Å)よりも、遥かに波長の短い $\text{WK}\alpha$ -X線(0.2090Å)の使用により、高次指数の反射の積分強度まで測定でき、両間隔の小さい構造因子が検出可能になり、高分解能性が達成される。

実験に使われるX線発生装置は、200KV(2KW)が可能であり、あらゆる原子のK-X線を発生可能である。そこで、ターゲットにW(タングステン)を使い、加速電圧を150KeV~160KeVとし、 $\text{WK}\alpha$ 線( $\text{K}\alpha_1$ 線:0.2090Å)を発生させ、モノクロメーターなしで、Ge-SSDのみにより、 $\text{K}\alpha$ 線の単色化を行う。研究の主要部分は、 $\text{WK}\alpha$ 線を使った単結晶X線回折による角度分散型積分強度測定により、高精度な構造因子の絶対値を高次反射まで測定し、マキシマムエントロピー法による解析から、高精度・高分解能な電子密度分布を作り出すことである。ここで、マキシマムエントロピー法は、データの誤差内で一致する電子密度分布の中で、最もエントロピーの高い分布を推定する方法である。

固体はその物性上、最も簡単には、ボンド的(結合論的)分類とバンド的(電子論的)分類がなさ

れる。ボンド的には、分子間結合的、共有結合的、イオン結合的、金属結合的などの様式に分類される。しかし、実際の結晶中では、結合様式は唯一のものではなく、中間的性質の場合や、異なる結合性が共存している場合が一般的である。

そこで、極程度の両極端な物質、C, Si, Ge, 及び、NaCl について実験し、電子密度分布を推定した。さて、C, Si, Ge の電子密度分布図上では、原子間にある  $sp^3$  共有結合に伴う電子密度分布が明らかに見受けられ、金属度が増す順に、その電子密度分布が減少している。得られた電子密度分布は、以前に為されてきた多くの理論的計算例と定量的にも良く一致している。これにより、C, Si, Ge に対して、室温では、最も高精度・高分解能な電子密度分布を推定できた。一方、NaCl の電子密度分布からはイオン性度が0.945であることが計算され、両イオンのイオン半径の差がほとんど低電子密度領域の差であることが明らかにされた。

また、 $MB_6$  ( $M$ =金属原子; Y, La, Ce, Gd) は、ホウ素の共有結合と金属原子の  $f$  軌道の局在性を調べるために、解析された。 $MB_6$  はホウ素の正八面体と金属イオンが CsCl 構造をとっている。 $4f$  軌道の分布は原子中心から  $0.3 \text{ \AA}$  のところで最も存在確立が高く、 $1.0 \text{ \AA}$  でほとんど無くなり、 $5s$  軌道と  $5p$  軌道により遮蔽されている。この  $4f$  軌道を有効に検出するためには高分解能性が必要であり、 $WK \alpha$  線でなければ難しい。さて、 $4f$  軌道に対して、 $4f$  の無い  $La^{+3}$  と半閉殻の  $Gd^{+3}$  は球対称な電子密度分布を持つが、部分的に軌道を占める  $Ce^{+3}$  は、立方体配座中で分裂した準位の  $\Gamma_8$  に従った分布を持つことが期待されたが、熱振動の影響で明確ではなかった。しかし、動径方向の平均では、 $4f$  電子が検出された。ホウ素に注目すると、八面体間の結合と八面体中の結合の差異が電子密度分布図上で明らかで、前者の方が2つのホウ素間だけの強い結合だが、後者は八面体全体で共鳴状態にあることが分かった。

## 審 査 の 要 旨

著者は短波長 X 線を使用して、高精度で高分解能な電子密度分布を作り、その分布から固体の物性を評価しようとする目的の実験を行った。その結果、短波長 X 線の利用技術、高分解能なデータから電子密度分布の導出法、得られた電子密度分布の解析法の確立と、実際の応用例を行なった。このことは今後の精密 X 線構造解析から物性の理解と理論的考察に多いに役立つと思われる。

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。