

§ 1. はじめに

これまで中性子線回折はX線回折と共に液体金属の構造を調べる上で重要な測定手段であり、互いに相補的な関係で進められてきたが、最近、液体金属の構造測定における中性子線回折実験の精度向上に伴ない、X線回折実験結果との間に実験精度を越える差が見いだされるようになってきた。<sup>1,2)</sup>もちろん良く知られているように、中性子の散乱が、イオンの中心にいる原子核からの散乱であるのに対し、X線散乱は原子核をとりまく、イオン内の電子と価電子とからの散乱であることを考えれば差があるのは当然であるが、これまでは中性子回折実験の精度上の問題があり、 $\rho$ 近似としては同一として取り扱われてきた。

この相違に関しては約10年程前から Egelstaff らが<sup>3)</sup>三つの独立な構造測定方法、たとえば、X線、中性子線、電子線などを用いることにより、液体金属中での電子-イオン、電子-電子、イオン-イオンの相関を分離できる可能性を提唱してきたし、また、これを実現しようとする努力もなされてきた。<sup>2,4)</sup>

我々もこれまで、液体Zn, Sn, Pb, Biについて実験的に電子イオン相関を求める研究を行ってきた。<sup>6,7)</sup>以下§ 2では測定した中性子回折の結果をX線回折の結果と示し、§ 3では液体金属における電子-イオン相関の導出の理論的背景を、§ 4では得られた、電子-イオン相関からイオンのまわりの電子分布について述べる。

§ 2. 実験及び回折結果

石英容器に 試料を真空封入れ、各試料金属の融点直上で単色化された1 Åの波長を用い $6^\circ < 0.5^\circ > 40^\circ$ ,  $41^\circ < 1.0^\circ > 90^\circ$ のステップスキメンを行なって測定している。1点あたりのカウント数は $\rho$ 1ピーク付近で10万カウント以上、その他の所でも5万カウント程度をとり、統計精度をあげて測定している。液体Zn, Sn, Pb, Biについて測定した中性子線回折の結果をX線回折の結果<sup>5)</sup>と共に図1-4に示す。

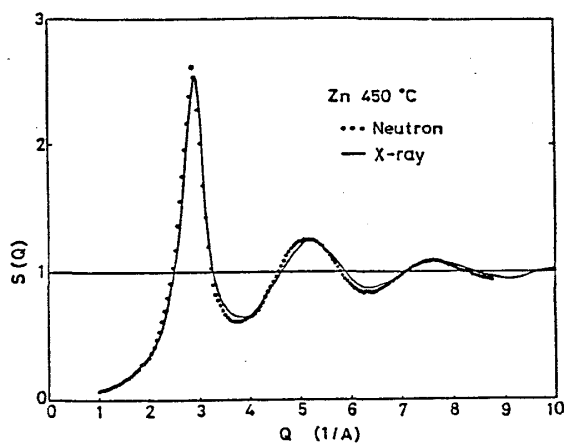


図1 液体Znの構造因子

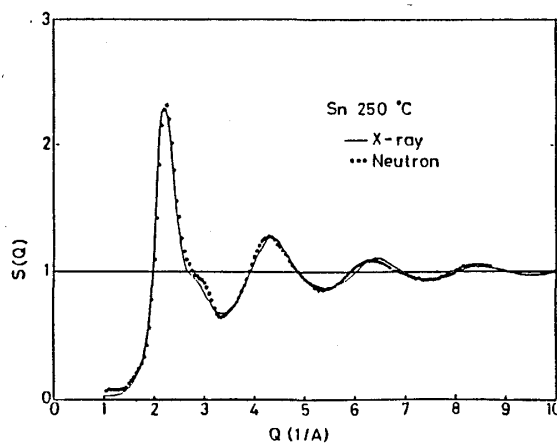


図2 液体Snの構造因子

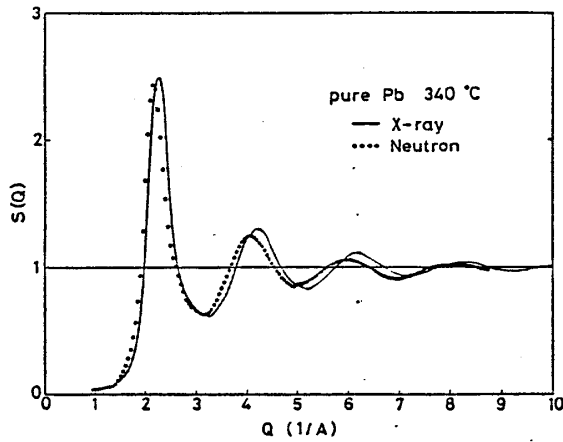


図3 液体Pbの構造因子

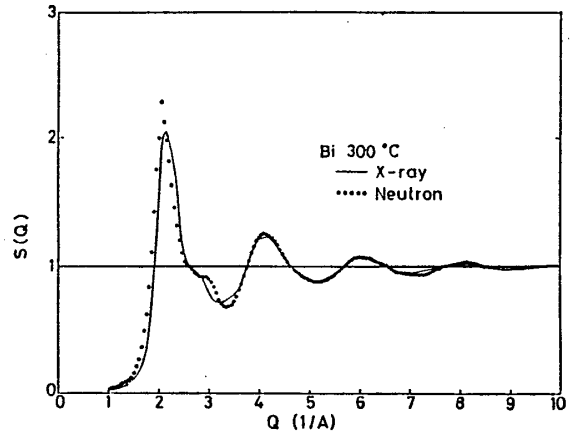


図4 液体Biの構造因子

図に見られるように、中性子線回折の結果がX線回折の結果と定性的には $S(Q)$ の振舞が一致するものの第1ピーク付近ではかなり異なっていることがわかる。たとえばZnの場合第1ピークを見るとX線回折の結果では非対称だが、中性子線回折の方は対称的である。Pbの場合はX線回折の第1ピークの方が対称的であるのに、中性子線回折の方は逆に非対称的である。また、SnやBiの場合には第1ピーク付近に加えてQの大きい方のshoulder部分にも大きな差が見られる。このような差はすべて、液体金属中での価電子分布の差による結果と考えられる。

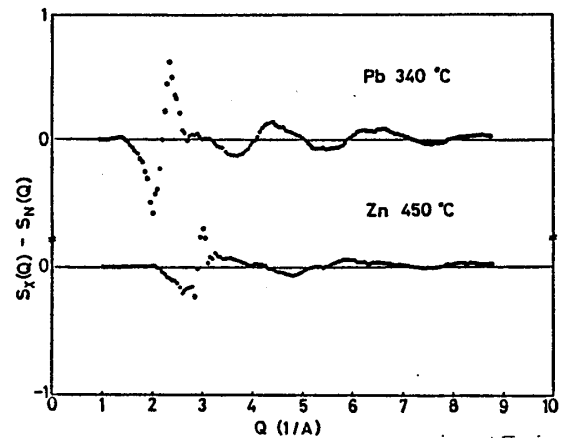


図5 液体ZnとPbの $[S_x(Q) - S_N(Q)]$

図5にZnとPbの場合のX線と中性子線回折の結果の差を示す。図からわかるように、この差は規則性を示唆する振動的様相を示している。次の節で液体金属のイオン-電子相関を導出する理論的背景について述べる。

### §3. 液体金属における電子-イオン相関の導出の理論的背景

液体金属を $N$ 個のイオンと $zN$ 個の価電子( $z$ :原子1個あたりの価電子数)から成る2元系と考える。これに入射した中性子はイオンの中心にいる原子核とのみ相互作用し、散乱されるから可干渉性の全散乱強度 $I_N^{coh}(Q)$

$$I_N^{coh}(Q) = N f_N^z(Q) \cdot S_N(Q) \quad (1)$$

と書くことができる。ここで $f_N(Q)$ は中性子の散乱振幅である。この時中性子の波長に比べて相互作用する核力の到達距離が非常に短いため、相互作用する原子核を点と見なすことが

でき、散乱振幅 $f_N(Q)$ は $Q$ に依存せず定数となる。

これを“ $b$ ”で表わすとイオンの中心にある原子核間の相関を表わす構造因子 $S_N(Q)$ は

$$S_N(Q) = I_N^{coh} / Nb^2 \quad (2)$$

と表わすことができる。

次にこの系のX線回折を考える。入射したX線は $N$ 個のイオン内の電子雲と $zN$ 個の価電子から散乱される。ここで液体中のイオンと電子の相関を表わす構造因子 $S_{\alpha\beta}(Q)$  ( $\alpha, \beta = i, e$ )としてAshcroft-Langreth型<sup>9)</sup>のものを用いて、可干渉性の全X線散乱強度 $I_x^{coh}(Q)$ は

$$I_x^{coh}(Q) = N [ f_i^2(Q) S_{ii}(Q) + 2z^{\frac{1}{2}} f_i(Q) S_{ie}(Q) + z S_{ee}(Q) ] \quad (3)$$

と表わされる。ここで $f_i(Q)$ はイオンの散乱因子である。(3)式の右辺[ ]内第1項で $S_{ii}(Q)$ はイオン間の相関を表わし、 $f_i^2(Q)$ はイオン内電子の空間的広がりを表わしているから $f_i^2(Q) S_{ii}(Q) = f_i^2(Q) S_N(Q)$ でおきかえることができる。

一方通常の液体金属のX線回折より構造因子は次式で得られる。

$$S_x(Q) = I_x^{coh}(Q) / N f_a^2(Q) \quad (4)$$

ここで、 $f_a(Q)$ は原子散乱因子である。(3)、(4)式から $S_x(Q)$ 又は $S_{ie}(Q)$ はそれぞれ

$$S_x(Q) = \frac{1}{f_a^2(Q)} [ f_i^2(Q) S_N(Q) + 2z^{\frac{1}{2}} f_i(Q) f_e(Q) + z S_{ee}(Q) ] \quad (5)$$

$$S_{ie}(Q) = \frac{1}{2z^{\frac{1}{2}} f_i(Q)} [ f_a^2(Q) S_x(Q) - f_i^2(Q) S_N - z S_{ee}(Q) ] \quad (6)$$

と書ける。ここで $S_x(Q)$ 導出に際して原子散乱因子 $f_a(Q)$ を用いているため(6)式に入っているが、測定される量としてはあくまで $I_x^{coh}(Q)$ である。事実、(6)式の[ ]内第1項は $I_x^{coh}(Q)/N$ となることに注意したい。

一方金属における電子-電子相関については長く研究されてきており<sup>9)</sup>伝導電子球殻の半径 $r_F$ とフェルミ波数 $k_F$ が与えられた場合の電子-電子の二体分布関数 $g_{ee}(r)$ 、あるいは $S_{ee}(Q)$ は計算されている。従って(6)式にX線及び中性子線回折による測定結果と理論的な値 $S_{ee}(Q)$ を用いて、 $S_{ie}(Q)$ を導出することができる。 $S_{ee}(Q)$ の見積りには内海一丸<sup>10)</sup>の結果を用いたが、その1例を図6に示す。ただ(6)式からわかるように、我々が取り扱った金属では $f_a(Q)$ 、 $f_i(Q)$ に比べて $z$ の値が

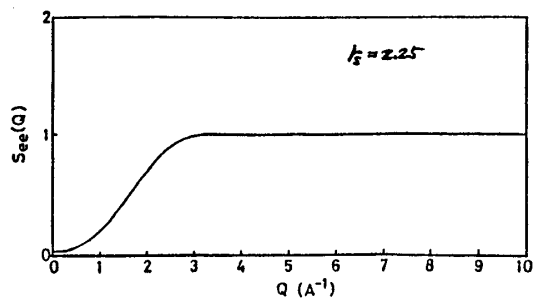


図6 電子-電子相関の構造因子

非常に小さく、 $S_{ee}(Q)$ を含む項の寄与は $Q$ の小さい領域を除いては非常に小さく、 $S_{ie}(Q)$ の主な振舞は $\times$ 線と中性子線の回折結果の差による。

$S_{ie}(Q)$ が得られたならイオン-電子相関の二体分布関数 $g_{ie}(r)$ は

$$g_{ie}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q^{-2} S_{ie}(Q) Q \sin(Qr) dQ \quad (7)$$

で与えられる。ここで $\rho_0 = zN/V_M$ であり、 $V_M$ はモル体積、 $N$ はアボガドロ数である。

#### §4. 電子-イオン相関と電子分布

液体SnとBiについて(6)式より得られた、イオン-電子の部分構造因子 $S_{ie}(Q)$ の結果を図7と8に示す。この得られた $S_{ie}(Q)$ は $S_N(Q)$ や $S_{ee}(Q)$ とは対称的にゼロのまわりで振動している。ZnやPbについても同様の結果が得られている。<sup>7)</sup>

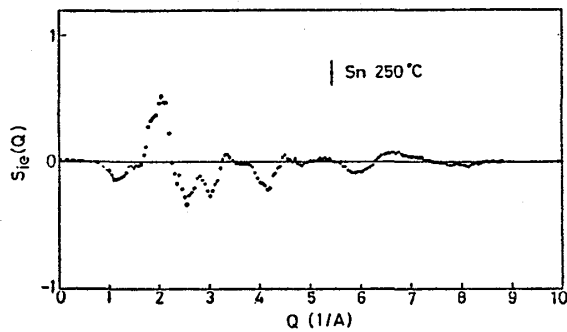


図7 液体Snの $S_{ie}(Q)$

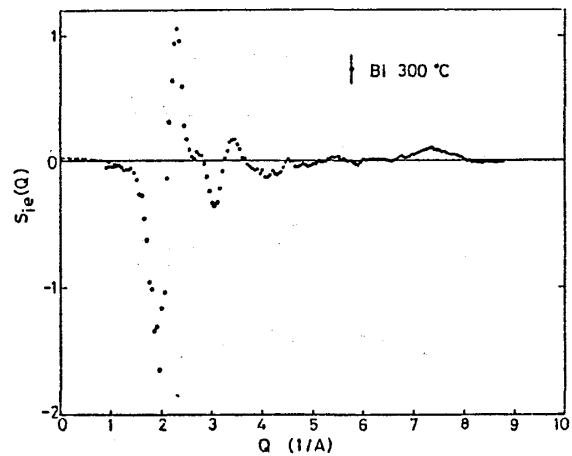


図8 液体Biの $S_{ie}(Q)$

これらの $S_{ie}(Q)$ から得られたイオン-電子の二体分布関数 $g_{ie}(r)$ を図9(a)から図12(a)に

示す。 $g_{ie}(r)$ の曲線を見ると $0.7\text{\AA}$ から $0.8\text{\AA}$ の間で急激に落ちゼロを切っているが、この距離がそれぞれ液体金属中における $Zn^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Pb^{4+}$ 、 $Bi^{5+}$ の各イオン半径に対応するものでPauling<sup>11)</sup>によって提案されたイオン半径の値とよく一致している。 $g_{ie}(r)$ の第1ピーク位置を $r_A$ 、最初の極小となる位置を $r_B$ 、第2ピーク位置を $r_C$ で示してある。 $r_A$ の位置はどの金属の場合も $1.05\text{\AA} \sim 1.10\text{\AA}$ 程度であるが、これは $r=0$ にあるイオンのまわりに来る電子雲の場所を示している。

ZnとPbの場合通常のイオンの動径分布関数から配位数が11~12個程度であるためこれらの液体中のイオン配位としてFCC格子を仮定し、(111)方向から見た場合のイオンの位置及び $g_{ie}(r)$ の結果をもとにイオンのまわりの等電子電荷密度分布(以下電子分布)の図を作った。これをそれぞれ図9(b)、10(b)に示す。Znの場合は隣接したイオン間で作られる部分が、電子分布の極小値となる。また、 $Zn^{2+}$ の直径( $1.48\text{\AA}$ )と最隣接原子間距離( $2.68\text{\AA}$ )との比が他の金属に比べて大きく、そのため価電子が高密度につめられている。その結果、イオンの最も外側における電子分布が球面から歪んだ形になっている。イオンのまわりの

電子数を動径分布関数から見積ると $r_B$ までの値が約1.7個で価電子数2に近い。

Pbでは図10(b)からわかるように、隣接したイオンで作られる部分に少し電荷が分布する。また、Pbイオンのまわりの電子数を見積ると $r_B$ まで約1.9個となるが、これは4個の価電子のうち約2個がイオンについて動き残りがそのイオンのすきま等に分布していることがわかる。

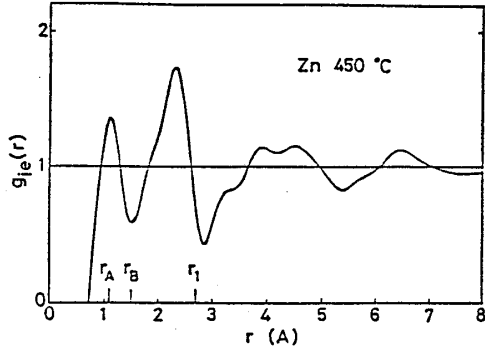


図9(a)

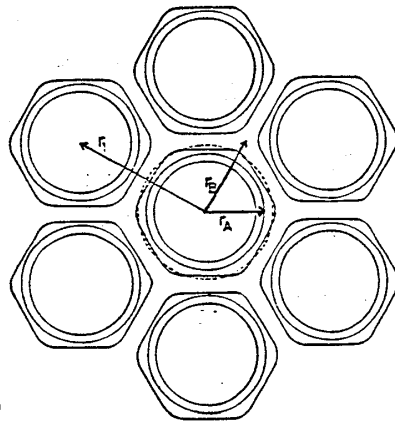


図9(b)

液体Znの $g_{ie}(r)$ と電子分布図

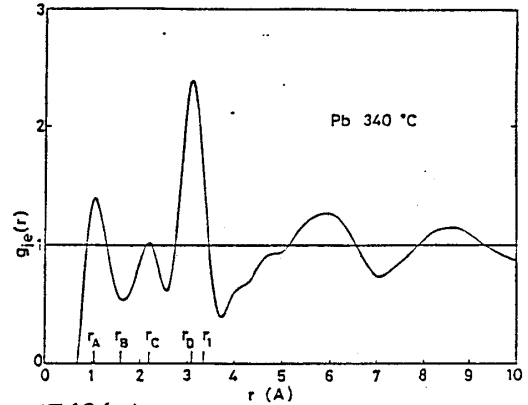


図10(a)

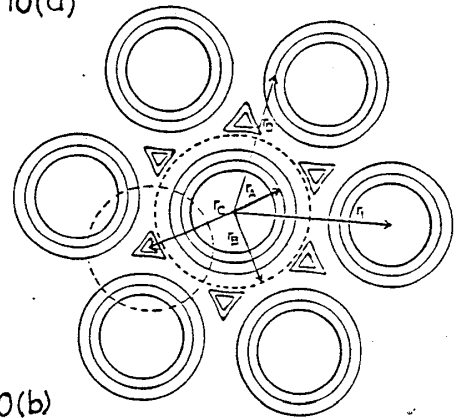


図10(b)

液体Pbの $g_{ie}(r)$ と電子分布図

$S_n$ と $B_i$ の場合、通常のイオンの動径分布関数から配位数が8~9個程度であるため、これらの液体のイオン配位にはBCC格子を仮定し、これと $g_{ie}(r)$ とから(110)方向から見た場合のイオンの位置とそのまわりの電子分布図を作った。これを図11(b)、12(b)に示す。 $S_n$ では11(b)からわかるようにイオンのまわりで電子が比較的広がった分布をしており、最隣接イオンのまわりの電子とは互いに重なり合う部分があること、また2隣接イオンとの間が相対的に電子分布の疎な領域になっていることがわかる。 $S_n$ イオンのまわりの電子数は $r_B$ まで約2.7個であるが、これは4個の価電子のうち3個近くがイオンの近くに広がって分布し、残りはすきまに分布していることを示している。

$B_i$ ではイオンのまわりの狭い領域に電子が分布し、最隣接イオンの間では電子分布が疎になっている。2隣接イオンとのすきまの部分にはPbの場合のように電荷が分布している。また、 $B_i$ イオンのまわりの電子数を見積ると $r_B$ までの値が約1.5個で残りの電荷は主として2隣接イオンとのすきまに分布する。

以上のように液体中でのII価のZnからV価のBiまで価電子数が系統的に変化した時の

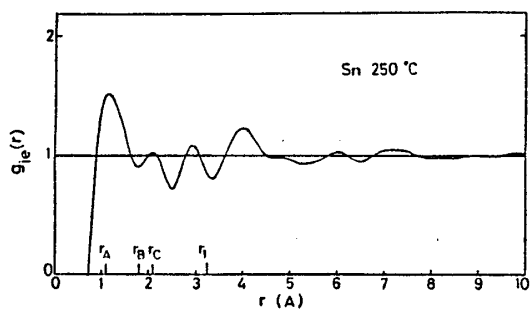


図 11(a)

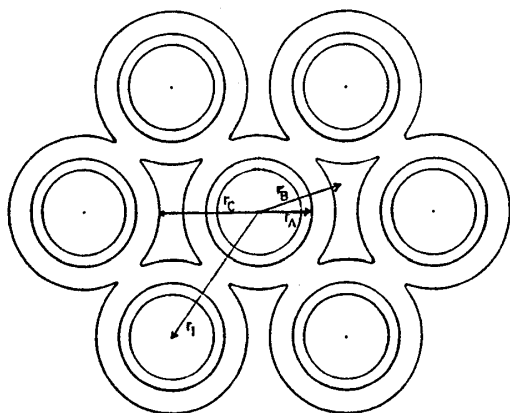


図 11(b)

液体Snの $g_e(r)$ と電子分布図

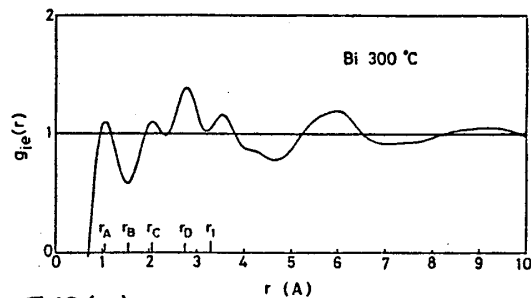


図 12(a)

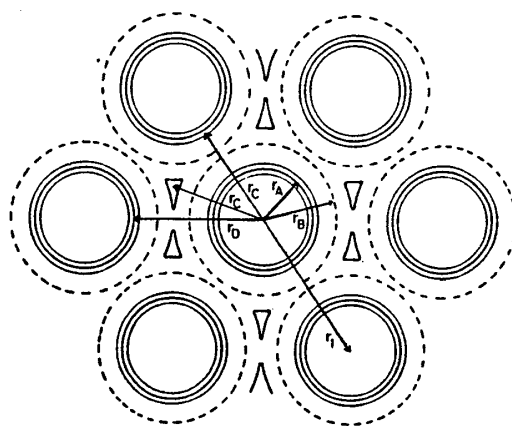


図 12(b)

液体Biの $g_e(r)$ と電子分布図

電子分布の違い及び同じ4価であるSnとPbの電子分布の違いなど非常に興味ある結果が得られた。

## § 5. おわりに

ここでは純金属液体におけるX線と中性子線回折の差から電子-イオン相関、電子分布を求める問題について述べたが、この差は純金属液体だけでなく、すでにLi-Pb液体合金系でオピークを中心として非常に大きい差が存在することが報告されている。<sup>12)</sup> この差は合金系での電荷移動による電子分布や化学結合状態を強く反映した結果であると考えられる。合金系の場合にはX線、中性子線のそれぞれの回折結果から独立に二元合金の部分構造因子を導出する必要があるがこの導出及び精度に問題が残されている。

しかし、中性子回折を単に構造解析の一手段としてだけでなく、今後はこのようにX線あるいは電子線などと組み合わせることにより液体合金におけるイオンのまわりの電荷分布、化学結合状態等の微細構造の知見を得るための積極的利用があることを訴えたい。

最後に、電子-イオン相関の問題について常に有益な助言、討論をしていただいている理学部、田巻繁教授に心から謝意を表します。また液体の構造について有益な助言をしていただいている東北大選研、早稲田嘉夫助教授及び中性子回折グループとして協力していただいている原田修治博士に感謝致します。

## References

- 1) H. Olbrich, H. Ruppertsberg and S. Steeb: Z. Naturforsch. 38a, 1328, (1983).
- 2) S. Steeb and P. Lamparter: J. Non-Cryst. Solids 61&62 237 (1984).
- 3) P. Egelstaff, N. H. March and N. C. McGill: Canad. J. Phys. 52 1651 (1974).
- 4) P. J. Dobson: J. Phys. C: Solid St. Phys. C11 L295 (1978).
- 5) Y. Waseda: "The Structure of Non-Crystalline Materials", (McGraw-Hill, New York, 1980).
- 6) S. Takeda, S. Tamaki and Y. Waseda: J. Phys. Soc. Japan 54 2552 (1985).
- 7) S. Takeda, S. Tamaki, Y. Waseda and S. Harada: J. Phys. Soc. Japan 55 184 (1986).
- 8) N. W. Ascroft and D. C. Langreth: Phys. Rev. 159 500 (1967).
- 9) See for example, S. Ichimaru: Rev. Mod. Phys. 54 1017 (1982).
- 10) K. Utsumi and S. Ichimaru: Phys. Rev. B22 5203 (1980).
- 11) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bonds", (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1939).
- 12) H. Ruppertsberg and H. Reiter: J. Phys. F: Met. Phys. 12 1311 (1982).