

Ⅲ族金属が作る特異な形態の共有結合の観察

実験責任者 : 細井 慎 (東京大学、0013243)

1. 背景と実験目的

Ⅲ族元素は周期律表において金属元素と非金属元素のちょうど中間に位置しており、単体ではボロンのみが半導体で、他の元素は金属である。しかし、Al系近似結晶内ではAl原子間に共有結合が観測されるなど、Ⅲ族元素は金属元素であっても共有結合性の固体を形成する可能性があることがしばしば指摘されてきた。また、その結合の形状は通常の共有結合の形状とは大きく異なることが密度汎関数法等による理論計算から予測されている。我々は過去にその1つの例として、ボロン正20面体クラスター内外の3中心結合に対し、MEM/Rietveld法によって解析した電子密度を三次元的に描画することで可視化し、その特殊な形状を実験的に明らかにした。また、同じくMEMによる電子密度分布解析から、Al系近似結晶におけるAl₁₂クラスターは中心元素の有無によってその結合性が転換するという興味深い性質があることが分かっている。

本研究では、半導体元素であるボロンとは異なり、一般には金属結合およびイオン結合により固体を形成されると考えられる金属元素に関しても、これらが共有結合を形成することを確かめ、その結合が有する特異性を観察することを目的とした。理論計算によって特殊な形状の共有結合の存在が示唆されているものとして、本研究ではまずAl₃V系合金と、 α -Gaという2つのⅢ族元素から成る系に対し、結合の形状を評価した。共有結合の形状評価にはMEM/Rietveld法による電子密度分布解析を用いる。現在計算から予想されている事実として、Al₃Vにおいては金属原子間Al-Vに屈曲する共有結合が存在するということが挙げられる[1]。結合の屈曲はボロン正20面体クラスター間にも存在し、その起源は結晶格子軸の方向と、クラスターから延びる強い指向性を持つ軌道が僅かに異なる方向を向くためであることがすでに我々の研究によって確かめられている。Al₃Vはクラスター固体ではないが、Alのsp³軌道とVのd⁴軌道の混成により結合の屈曲が生じると予想されている。もう1つの研究対象になる α -Gaに関しては、金属でありながら融点が約300Kという非常に低い温度にあるという特徴が知られている。しかし、沸点は2700Kと非常に高く、液体で存在する温度領域が非常に広い。このようなことから、結合性が特殊であろうことは容易に想像でき、実際に固体内で金属結合と共有結合が混在し、言わば「分子金属」のような結合形態をしていることが計算結果から示唆されている[2]。Gaは最近接のGa原子のうち1つのみと共有結合を形成してGa₂の「分子」を作り、その「分子」同士が金属結合をして固体を形成するというのである。しかし、

Gaが実際に共有結合を形成しているか実験的に確かめられたことは無く、結合性については未知のままであった。このように、III族元素の結合性はその物性とも深い関係があることが予測されながら、未知の部分が多い。これをMEM/Rietveld法により明らかにすることが、本研究の目的である。

2. 実験方法

MEM/Rietveld解析を実行するのに十分な統計性を有するXRDデータを取得するため、この測定に適したビームラインBL02B2にてXRDデータを所得した。装置のレイアウトはイメージングプレートと大型デバイセラーを用いたBL02B2の標準的なレイアウトで行い、測定波長は 0.5\AA 、測定 2θ 範囲は $10^\circ\sim 75^\circ$ とした。測定温度は Al_3V は常温で、 $\alpha\text{-Ga}$ については溶融の恐れがあるため低温(90K)で行った。

測定する試料は、 Al_3V については標準試薬をアーク溶解したものを、比較用の単体V試料および $\alpha\text{-Ga}$ については標準試薬をそのまま用いた。

3. 結果① Al_3V

取得したXRDデータを図1に示した。Rietveld解析におけるR値は $R_{\text{wp}}=3.57\%$ 、 $R_{\text{I}}=2.62\%$ であり、MEM解析をするにあたって十分低いR値であるといえる。

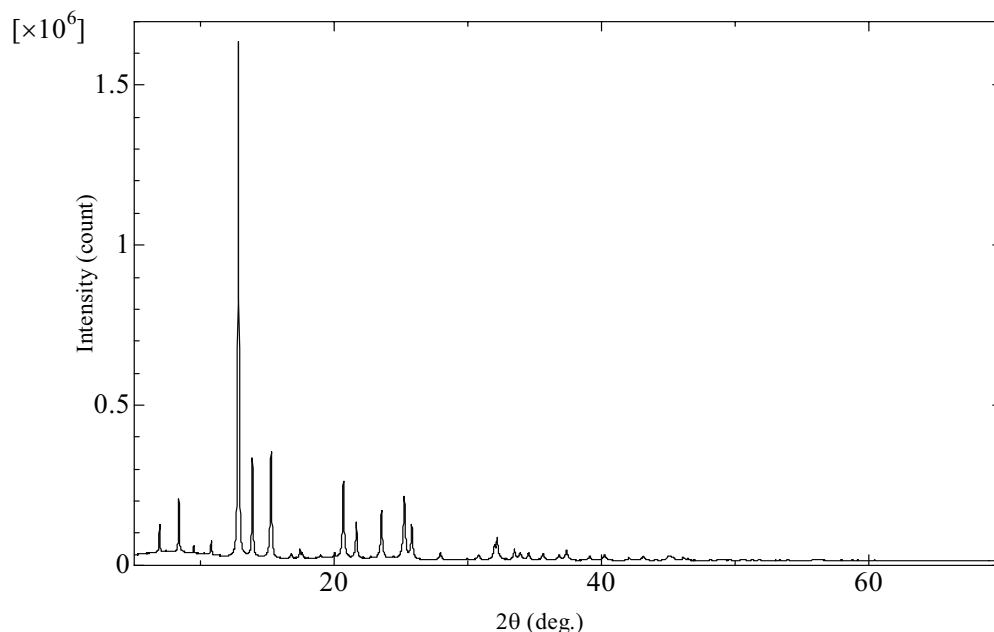


図1：取得した Al_3V のXRDパターン

Al₃Vの構造と計算から予想された屈曲結合の様子を図2に示した。

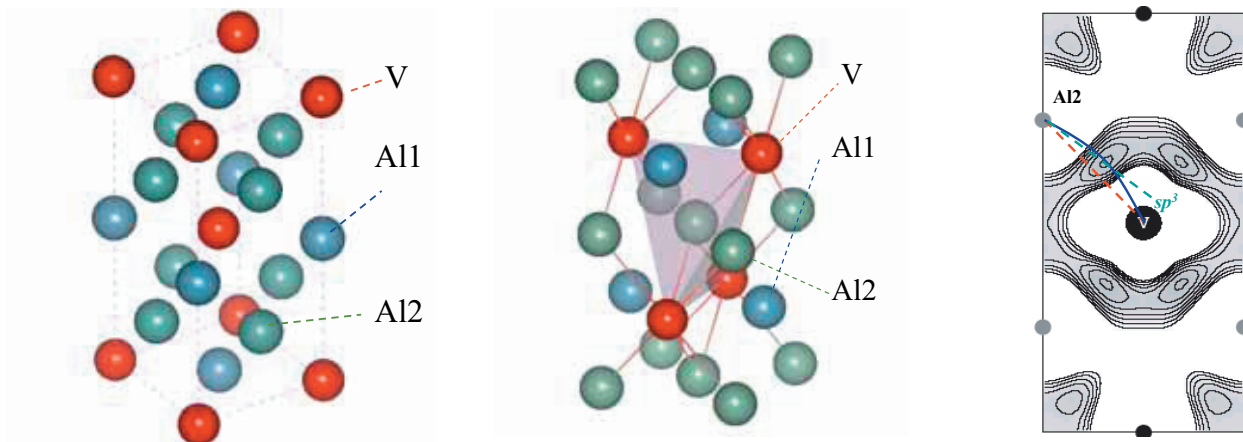


図2：Al₃Vの結晶構造およびKrajciらによる200面の差電子密度[1]。Al2に対してVは4配位だがsp³方向とは異なる(正四面体4配位でない)。電子密度の極大はsp³方向に生じると計算では予測される。

実際にMEM解析を行ったところ、MEM解析のR値はR=1.91%、R_w=1.05%であった。得られた電子密度図を図3に示す。

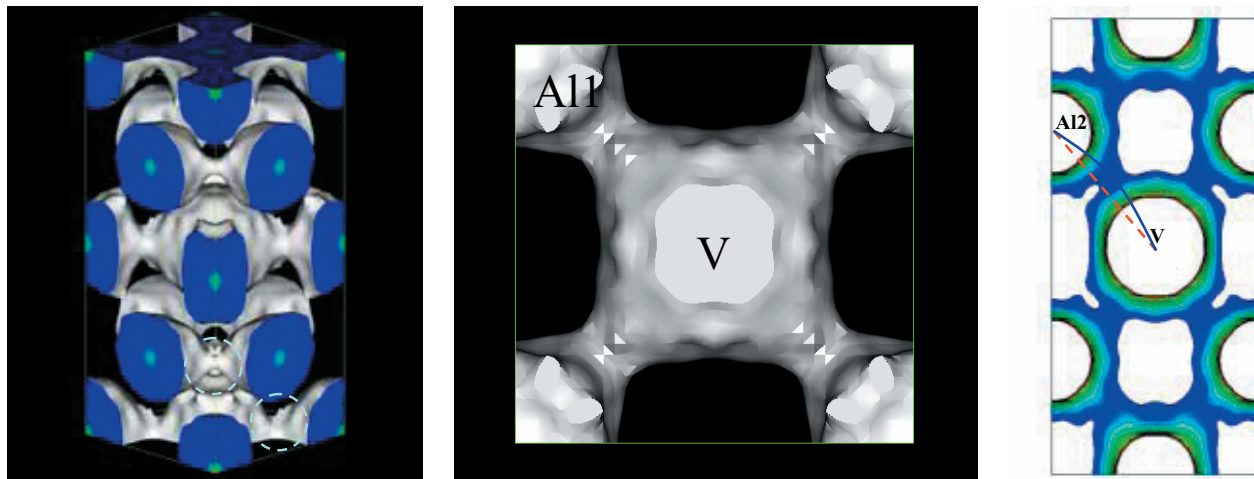


図3：Al₃Vの等電子密度面(0.50e/Å³)と200面のContour map。V-Al1、Al2-Al2間に共有結合が観測される。V-Al2の結合はそれよりも弱いですが、若干の屈曲が予測の通り観測される。

単体のV、Alの原子間における電子密度と比較して、点線で囲んだ部分には高い電子密度が見られ、Al1-V間、あるいはAl2-Al2間には、金属原子同士であるにもかかわらず強い共有結合が存在していることが分かる。(金属V,Al単体における等電子密度面は0.50e/Å³のレベルで共有結合が観測されない)

屈曲が予想される Al2-V 間の電子密度はこれよりも低く弱い結合であると考えられるが、計算で予想される屈曲の傾向は見て取れた。このように Al3V は金属元素のみから構成されているにもかかわらず、共有結合ネットワークを構成することが分かった。また、結合の屈曲などの特殊な傾向も実際に観測された。今後は電気伝導性についても実験を試みたい。

4. 結果② α -Ga

実際に観測された XRD パターンを図 4 に示す。

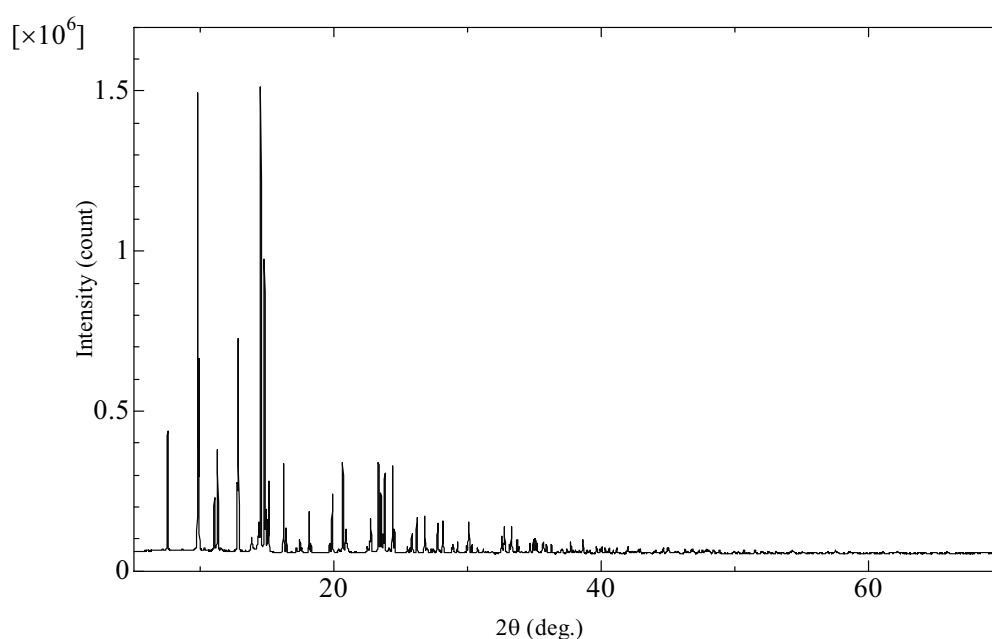


図 4 : 取得した α -Ga の XRD パターン

若干の不純物相を含むが、Rietveld解析によるR値は $R_{wp}=1.64\%$ 、 $R_l=2.04\%$ であり、MEM解析をするにあたって十分低いR値であるといえる。

MEMのR値は $R=2.43\%$ 、 $R_w=1.53\%$ であった。

α -Ga は Ga の常温常圧相であり、以下に示すような結晶構造を持つ。この結晶構造において最近接原子の数はただ 1 つであり、Ga₂ の分子構造を示唆している。第一原理計算でも最近接原子間の中点においては高い電子密度が予想され、やはり分子同士が金属結合をしているようなモデルを示唆している。このような「分子金属」的なモデルは、融点が非常に低い(300K)わりに沸点が非常に高い(2670K)、電気伝導性に異方性が存在する、等の Ga の特徴をよく説明できるという観点からも支持されているが、実際に電子密度が観測された例は無い。そこで、今回 MEM/Rietveld 法を応用し、原子間に電子

密度が存在するかどうかを確かめることを試みた。Ga-Ga 間の共有結合を観測するのがこの研究の目的であるが、 α -Ga の結晶構造と計算によって予測される 100 面内の電子密度分布を図 5 に、今回の実験で得られた電子密度図を図 6 に示した。

見ると、最近接原子間の電子密度は予想されているよりも非常に低く、ある程度の結合の可能性はあるものの、非常に弱いものであることが分かった。また、第二近接原子の間にも共有結合性の電荷が観測できる。

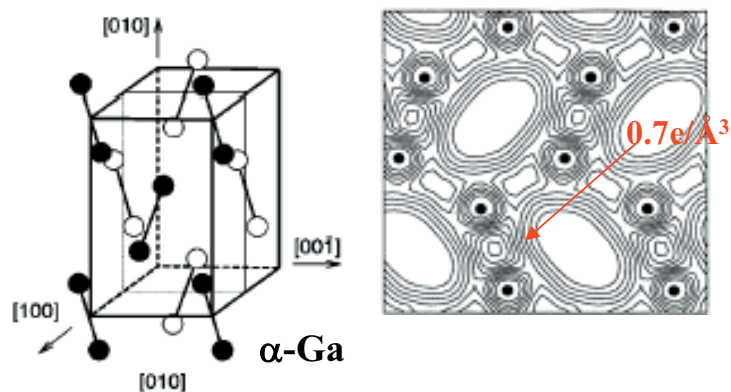


図 5 : α -Ga の結晶構造と計算によって予測される 100 面内の電子密度分布[2]

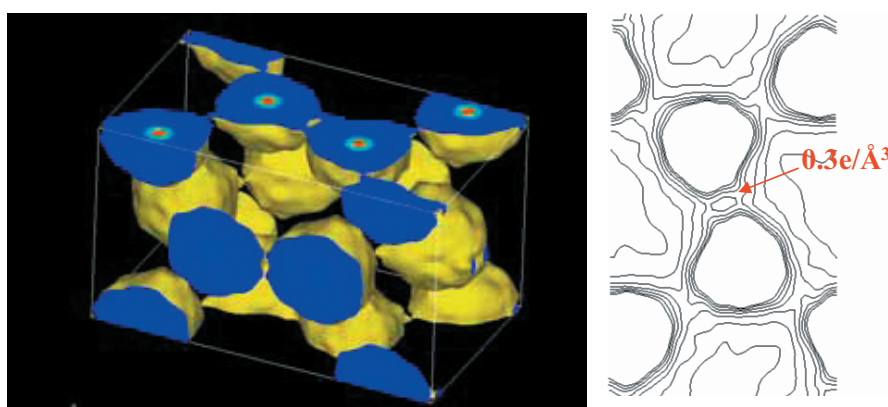


図 6 : α -Ga の等電子密度面($0.28e/\text{\AA}^3$)と 100 面の Contour map。共有結合は予測より弱い。

予想に反したひとつの原因としては、90K の低温においても原子の運動が影響していることがあげられる。原子振動により最近接原子は第一、第二近接原子の中で移り変わるので、電子密度が平均化され、第一近接原子の間にのみ本来持つはずの結合が薄まってしまったものと考えられる。このことは Rietveld 解析の等方性原子変位パラメータが低温にもかかわらずあまり小さくならないことから推測される。

[1] M. Krajci *et al.* *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 1865 (2002)

[2] Ch. Sphøndergard *et al.* *Phys. Rev. B* **67** 205105 (2003)