

論文審査の結果の要旨

氏名 細井 慎

本論文は、金属結合と共有結合が共存・競合するⅢ族元素を主体とする固体中の電子密度分布を、軌道放射光を用いた粉末 X 線回折測定と Rietveld 法と最大エントロピー法を組み合わせた解析法 (MEM/Rietveld 法) により求め、特異な化学結合の特徴を明らかにしたものである。特異な化学結合に起因した複雑な構造の結晶への適用方法を確立し、化学結合制御による材料設計の可能性を検討している。論文は 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、背景となる従来の研究について概観し、本研究の目的、本論文の構成について述べている。Ⅲ族元素は、周期表で金属結合を作る元素と共有結合を作る元素の境界に位置し、固体中のサイト環境により金属結合から共有結合までの幅広い性格の結合を実現する。特に正 20 面体クラスターは、中心原子の有無等の僅かな違いにより、Ⅲ族元素にとって金属結合にも、共有結合にも適した構造になり得る。金属結合と共有結合の共存は、フェルミ・エネルギー (E_F) 付近に擬ギャップを形成し、熱電変換材料として期待できる。ボロン (B) の正 20 面体クラスター固体で、アルミニウム (Al) の固体と同様に金属結合-共有結合転換が起こるかどうかは興味深く、熱電変換性能向上との関連も考えられる。また、正 20 面体対称性は周期性と共存できないため、クラスター固体と呼ばれる複雑な構造にならざるを得ない。そこで、本研究は、複雑な構造の結晶における MEM/Rietveld 法による化学結合の評価法を確立し、Ⅲ族元素が作る特異な化学結合を観察し、金属結合-共有結合転換を用いた化学結合制御による材料設計の可能性を検討することを目的としている。

第 2 章は実験・解析方法であり、本研究で用いた、軌道放射光を用いた粉末 X 線回折実験、Rietveld 解析、最大エントロピー法について述べている。また、相補的な情報を得るために使用した、X 線近吸収端構造 (XANES) 測定と、密度汎関数法を用いた全ポテンシャル線形補強平面波 (FLAPW) 法による第一原理バンド計算についても述べている。

第 3 章では、 Al_3V 結晶と α -Ga 結晶の電子密度分布を測定し、第一原理計算の結果と合わせることで、金属結合と共有結合の共存と擬ギャップ形成の相関を明らかにしている。 Al_3V 結晶では c 軸に垂直な層内の Al 原子と V 原子間を電子密度の高い部分が繋ぎ共有結合と考えられ、状態密度には E_F 付近に擬ギャップが存在する。 α -Ga 結晶ではただ 1 個の最近接原子間を電子密度の高い部分が繋ぎ、 E_F 付近に擬ギャップも存在し、2 原子分子の金属と考えられる描像を確かめた。

第 4 章では、B の正 20 面体クラスター固体である α -および β -菱面体晶ボロンの電子密度分布を測定し、その特異な共有結合を明らかにしている。クラスター内 3 中心結合は、両結晶および前者の派生結晶において共通して観測された。クラスター間 2 中心結合の屈曲方向は、クラスターの擬 5 回軸 (クラスターが結合の手を出す方向) と菱面体の格

子軸（隣のクラスターに向かう方向）のずれ方によって決まり、派生結晶における原子鎖の挿入等により反転する。これは正 20 面体クラスターが単に結晶構造を理解するための単位ではなく、固体への凝集において重要な役割を持っていることを意味している。

第 5 章では、 β -菱面体晶ボロンに様々な金属をドーピングした場合の、電子密度分布と状態密度の変化を調べ、Li、Mg ではリジッドバンド的に電子がドーピングされ、V では金属結合-共有結合転換が起きることを明らかにしている。V は正 20 面体の中心と同じ最近接 B 原子 12 個を持つサイトのみにもドーピングされ、その周囲の B 原子間の電子密度が減少する。これは共有結合が弱くなったことを意味し、また、V と B の軌道混成により周囲の B の部分状態密度のエネルギー・ギャップが小さくなり、金属結合-共有結合転換が起きたと考えられる。そして、熱電性能向上の実験結果を定性的に説明することに成功した。

第 6 章は、総括である。

付録 A には、複雑な結晶構造を持つ正 20 面体クラスター固体に MEM/Rietveld 法を適用した結果の様々な解析条件依存性を検討した結果がまとめられている。本論文の議論は、結果の解析条件に依存しない部分について行われている。

なお、本論文第 3、4、5 章は、兵藤宏、根津暁充、金泓基、永田智啓、桐原和大、曾我公平、木村薫、加藤健一、高田昌樹、等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上本論文は、III 族元素を主体とする固体の特異な化学結合の特徴を明らかにし、化学結合の制御による材料設計の可能性を切り開いた点で、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士（科学）の学位を授与できると認める。