

リチウム-13族元素系液体合金における電子挙動と 化学結合についての研究

学位論文内容の要旨

本研究の目的は、リチウム-13 族元素系合金の液体状態の電子状態、化学結合および液体構造を解明することである。液体状態では、結晶構造をとる必要がある固体状態とは異なり、原子の持つ固有の性質の反映としての化学結合形成を組成の連続的変化により考えることが可能である。したがって、液体状態における化学結合の解明は重要である。

本研究では、金属間化合物を形成するリチウム-13 族元素系合金について、Li-Tl, Li-Ga および Li-In 系の液体状態を対象に、金属間化合物と類似の化学結合が融体中でも安定に存在するか、また、存在するならばどのような挙動を示すかについて実験的および理論的研究によって明らかにすることを目的としている。実験的研究としては、液体合金の微視的物性として、 ^7Li 核 NMR ナイトシフト、およびスピン-格子緩和時間、 T_1 の測定を実施した。さらに、ナイトシフトの解析に必要な物性であり、かつ、熱力学的基本量であるモル体積の精密な測定を実施した。これにより、金属間化合物を形成する合金の液体状態における電子的および熱力学的物性の特徴を実験的に明らかにした。理論的研究としては、アルカリ金属-13 族元素系合金について、経験的方法から金属間化合物形成の推定、および結晶構造の予測を行った。さらに、固体電子状態の第一原理計算を実施し、非経験的な手法によって、固体状態から液体状態への変化に伴う電子状態変化についての示唆を得た。これに基づいて金属間化合物を形成する合金系が融体中で金属間化合物を反映した化学結合を形成する可能性について議論した。以上の研究から得られた知見を以下に示す。

- 1) Li-Tl, Li-In および Li-Ga 合金の液体状態の ^7Li ナイトシフトは、金属間化合物を形成している組成範囲で、電荷移動効果により相対的に小さな値を示す。Li-In および Li-Ga 合金では、In および Ga 組成が 30 at% 以上ではほぼ一定の値となった。しかし、Li-Tl 合金系のみが 50 at% Tl 組成以上の領域でナイトシフトの増加を引き起こすバックドネーション現象があることを見出した。さらに、スピン-格子緩和時間、 T_1 に関しても同様に、Li-In および Li-Ga 合金では、In および Ga 組成が 30 at% 以上ではほぼ一定であった。しかし、Li-Tl 合金のみ 50 at% Tl 組成以上の領域のナイトシフト測定で見られたバックドネーションが T_1 の減少を引き起こした。
- 2) ナイトシフトおよび T_1 をより詳しく解析するために、ナイトシフトに密接に関連した物性であるモル体積の測定を行った。非常に活性の高いリチウム-13 族元素系合金において、アル

キメダスダブルシンカー法を用いることによって精度良く液体状態の密度を測定することに成功した。Li-Tl, Li-In および Li-Ga 合金のモル体積は、固相で金属間化合物を形成する組成域では顕著な体積収縮を示した。また、部分モル体積を見積もった結果、13 族元素の部分モル体積は、13 族元素組成 50 at%以上ではほぼ一定である。それ以下の組成範囲では13 族元素組成の減少と共に急激に減少し、Ga および Tl 純粋状態の極限では負の部分モル体積となった。この13 族元素の部分モル体積の組成依存性は、Li から13 族原子への電荷移動効果によるものであり、顕著な液体状態の体積収縮は電荷移動効果で形成される金属間化合物と同様の化学結合の形成によって引き起こされていると考えられる。

3) 測定したモル体積を使ってナイトシフトをより詳しく解析することにより、 ^7Li 核付近における伝導電子密度を見積もった。Li-Ga および Li-In 合金の伝導電子密度は Li-Tl 合金の伝導電子密度より小さい。すなわち、電荷移動効果の程度は Li-Ga および Li-In 合金系の方が Li-Tl 合金系より大きいことが判明した。また、伝導電子密度においても Li-Tl 合金のみバックドネーション現象が見られた。

4) 液体 Li-Tl 合金のバックドネーション現象は、固相における結晶構造の安定性および状態図における金属間化合物の形成組成域の違いと密接な関係があると考えられる。そこで、固体電子状態の第一原理計算を実施した。1:1 組成における Li-Tl 合金は CsCl 型(体心立方)構造が安定であった。一方、Li-Ga 合金は Zintl 相(NaTl 型構造)が安定であった。この構造における原子間の結合性を決定した。Li₅₀Tl₅₀ 合金での Li-Tl および Tl-Tl 間はイオン性の結合であった。Li₅₀Ga₅₀ 合金では、Li-Ga 間はイオン性の相互作用であり、Ga-Ga 間はイオン性結合であるが共有結合性も持つことを明らかにした。また、計算結果と結晶における諸相の出現条件の推定を合わせて考えると、アルカリ原子より13 族原子の原子半径が大きい場合では、電荷移動効果により負に帯電した13 族原子の距離が近いため、13 族原子アニオンの電子雲が重なる。このために、イオン性の金属となる。アルカリ原子と13 族原子の原子半径がほぼ等しい場合は、電荷移動効果により負に帯電した13 族原子が3次元ネットワークを形成するのに適した距離となる。このため、13 族原子間の結合はイオン性であるが共有結合性も帯びていて安定性が高い。アルカリの方が13 族原子の半径より大きい場合、13 族原子アニオンの距離が離れすぎているために結合が形成されない。このために、二液相分離傾向が出現することを明らかにした。

5) Li-Tl 合金のみでナイトシフトにおけるバックドネーション現象や、 T_1 の減少が見られることは、Li-Tl 合金の金属間化合物の構造が Li-Ga および Li-In 合金のそれと異なることによると考えられる。すなわち、Li-Tl 合金の1:1 組成の金属間化合物は CsCl 型構造であるのに対し、Li-In および Li-Ga 合金では Zintl 相(NaTl 構造)であることが原因と考えられる。この結晶相における構造の違いが、融体中における化学結合の安定度に影響を及ぼしていると考えられる。Zintl 相においては、Li 原子からより電気的に陰性である13 族原子へ電子が移動する電荷移動効果によって、負に帯電した13 族原子は C, Si および Ge 原子と等電子配置になる。したがって、13 族原子陰イオンはダイヤモンド型構造を形成する。この隙間に正に帯電した Li 原子が入り込む。液体中では、Zintl 相中のダイヤモンド型構造の断片が安定に、広い組成範囲で存在すると考えられ、ナイトシフトおよび T_1 は組成を変化させてもほとんど変化しない。しかし、CsCl 型構造をもつ Li-Tl 合金においては、Tl 濃度 50 at%以上の組成域では、安定な金

属間化合物が固体状態には存在しない。したがって、Li-Tl 合金における Tl 濃度 50 at% 以上の組成域では、CsCl 型構造の LiTl の結合は液体状態において破壊される傾向にある。この結果、Li 原子から Tl 原子へ移動していた電子が逆に Tl 原子から Li 原子へ戻る。このため、ナイトシフトにおけるバックドネーション現象、および T_1 の減少が見られる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	武田	定
副査	教授	日夏	幸雄
副査	教授	稲辺	保
副査	教授	鈴木	孝紀
副査	助教授	伊丹	俊夫

学位論文題名

リチウム-13族元素系液体合金における電子挙動と 化学結合についての研究

液体状態では、周期構造に規制された結晶状態とは異なり、液体組成の連続的な変化に伴って、原子の持つ固有の性質の反映としての化学結合を形成することが可能である。したがって、液体状態における化学結合の解明は重要である。

本論文では、金属間化合物を形成するリチウム-13族元素系合金について、Li-Tl, Li-Ga および Li-In 系の液体状態を対象に、金属間化合物と類似の化学結合が融体中でも安定に存在するか、また、存在するならばどのような組成依存性を示すかについて実験的および理論的研究によって明らかにすることを目的としている。実験的研究としては、液体合金の微視的物性を解明するために、 ^7Li 核 NMR ナイトシフト、およびスピン-格子緩和時間 T_1 の測定を行なった。さらに、ナイトシフトから伝導電子密度を求めるために必要な物理量であり、かつ熱力学の基本量であるモル体積を精密に測定した。これにより、金属間化合物を形成する合金の液体状態における電子のおよび熱力学的性質の特徴を実験的に明らかにした。理論的研究としては、アルカリ金属-13族元素系合金について、経験的方法により金属間化合物の形成を推定し、その結晶構造を予測した。さらに固体電子状態の第一原理計算を行ない、固体状態から液体状態への変化に伴う電子状態変化についての示唆を得た。これに基づいて金属間化合物を形成する合金系が融体中で金属間化合物を反映した化学結合を形成する可能性について議論した。以上の研究から、具体的には以下の知見を得た。

1) Li-Tl, Li-In および Li-Ga 合金の液体状態の ^7Li ナイトシフトは、固相で金属間化合物を形成する組成範囲で、Li から 13 族元素への電荷移動効果により相対的に小さな値を示す。Li-In および Li-Ga 合金とは異なり、Li-Tl 合金系のみが 50 at% Tl 組成以上の領域でナイトシフトの増加を引き起こすバックドネーション現象があることを見

出した。スピン-格子緩和時間 T_1 は、Li-Tl 合金のみで 13 族元素組成 50 at%以上の領域で減少することを見出した。この結果もバックドネーションが Li-Tl 合金系でのみ起こることを示している。

2) 非常に活性の高いリチウム-13 族元素系合金において、アルキメデスダブルシンカー法を用いることによって精度良く液体状態の密度を測定することに成功した。Li-Tl, Li-In および Li-Ga 合金のモル体積は、固相で金属間化合物を形成する組成域では顕著な体積収縮を示した。また、部分モル体積を見積もった結果、13 族元素の部分モル体積は、13 族元素組成 50 at%以上ではほぼ一定である。それ以下の組成範囲では 13 族元素組成の減少と共に急激に減少し、13 族元素が純粋状態の極限では負の部分モル体積となった。この 13 族元素の部分モル体積の組成依存性は、Li から 13 族原子への電荷移動効果によるものであり、顕著な液体状態の体積収縮は電荷移動効果で形成される金属間化合物と同様の化学結合の形成によって引き起こされていると考えられる。

3) 以上の実験結果をもとに、 ^7Li 核付近における伝導電子密度を見積もった結果、13 族元素高濃度側では、Li-Ga および Li-In 合金の伝導電子密度に比べ、Li-Tl 合金の伝導電子密度が大きいことを見出した。

4) 上記の結果は、Li-Tl 合金でのみ電荷移動の変化により化学結合の性質が変化することを示している。 ^7Li 核近傍における伝導電子密度の違いにより、下記の A) ~ C) の 3 つの構造をとると考えられる。A) リチウム-13 族元素系液体合金の 0~20 at%13 族元素濃度領域では、Li は溶媒和構造をとっており、純粋 Li のモル体積と比較すると収縮している。B) 20~50 at%13 族元素濃度領域では、Li-Tl 合金および Li-Ga, Li-In 合金の伝導電子密度は低密度である。したがって、この領域では、Li から 13 族元素へ電子が移動しており、13 族元素は負に帯電し、Zintl 型 (NaTl 型) の化学結合が形成されることが考えられる。C) 50~100 at%13 族元素濃度領域では、Li-Ga および Li-In 合金は、伝導電子密度が 20~50 at%Ga, In 領域と変わらないために Zintl 型の化学結合が維持される。一方、Li-Tl 合金では、20~50 at%Tl 領域で Li から Tl へ電子が移動するが、50~100 at%Tl 領域では、Tl 原子の負の帯電がやや減少するため、Zintl 型から CsCl 型へ化学結合の変化が起こっていると考えられる。

このように、申請者は、リチウム-13族元素系合金の融体という、活性で測定が困難な合金液体中における化学結合形成およびその液体組成依存性の解明に挑戦した。その結果、13族元素Tl, Ga, Inすべてについて、リチウムとの合金の融体について20~50 at%13族元素濃度領域で、13族元素は負に帯電しZintl型の化学結合を形成していることを見出した。さらにLi-Tl合金でのみ、50~100 at%Tl領域でZintl型からCsCl型へ化学結合の変化が起こることを見出した。申請者のこの成果は、基礎的な研究が遅れていたこの研究分野に、大いに貢献するものとして評価される。また本論文の一部は、国際的に権威のある学術雑誌にすでに公表されている。以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。