

氏名・(本籍)	おかむらきよひと 岡村清人
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第199号
学位授与年月日	昭和45年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻修了
学位論文題目	長周期規則格子合金における原子変位のX線 回折による研究
論文審査委員	(主査) 教授小川四郎 教授渡辺伝次郎 助教授岩崎博

論 文 目 次

- § 1. 序 論
- § 2. 研 究 方 法
- § 3. 研 究 結 果
- § 4. 考 察
- § 5. 本研究における主要点

論 文 内 容 要 旨

§ 1 序 論

長周期規則格子合金の研究は主として電子線回折, X線回折の立場から行なわれてきた。しかしながらそれらの研究は長周期合金の結晶構造の模型をたてただけで, 一部の合金を除いて, 詳細な原子配列を決定するにいたっていない。即ち回折像における問題点である, 基本格子反射の周囲に衛星反射が生ずること, 分裂した一对の規則格子反射の間に強度の非対称が存在すること, 等を定性的な立場からしか議論していないことである。

最近, 長周期規則格子合金の安定性について理論的見地から盛んに研究されている。このような時点でこの合金における結晶構造の問題点を詳細に解明することはこの合金の安定機構の理論的考察をさらに前進させる意味からも重要なことである。

本研究においては, 合金の性質のやや異なったCuAu II とCu₃Pd(α'')をとりあげ, X線回折法により精密結晶構造解析を行ない, 長周期規則格子合金の原子配列を正確に決定し, 更に配列状態と安定性との関連の有無を調べることを目的とする。又, 長周期合金の原子核位置に関する情報を得るために補足的な実験としてPd₃Mnをとりあげた。

§ 2 研 究 方 法

結晶構造解析に使用した合金試料はすべて良質の単結晶である。Tammann - Bridgman法により単結晶を作製し, 適当な腐食液により構造解析に使用できる大きさにした。モリブデン対陰極からの特性X線を使用し, ワイセンベルク法, 単結晶カウンター法により解析に必要な反射強度を求めた。

構造解析の方法としてはフーリエ合成法を採用し, 又結晶構造解析の精密化のために最小二乗法を使用した。長周期合金には規則度の乱れの存在が予想されたので, 最小二乗法を行なう際, そのような乱れの度合を求めるために原子の占有確率を原子座標, 温度因子と同時に決定できるような解析法を開発し活用した。構造解析に要する諸計算はNEAC 2230用の既成のプログラム又はNEAC 2200用の新しいプログラムによって行なった。

§ 3 研 究 結 果

3.1 CuAu II の場合

CuAu II のワイセンベルク写真におけるHKO型反射の強度測定を行ない, 得られた観測強度を用いてフーリエ合成を行なった結果, 原子が面心型基本格子点からわずかに変位していること, 逆位相境界近傍で規則度の若干の乱れが存在することが判った。原子座標, 温度因子及び金原子の占有確率の具体的な値を求めた。逆位相境界近傍における原子は大きく変位しており, 銅原子席の原子は0.075 Åの大きさと境界に近付き, 金原子席の原子は0.048 Åだけ境界から離れる方向に変位

している。一方規則度の乱れの度合は、境界近傍の銅原子席では $0.78 \text{ Cu} + 0.22 \text{ Au}$ で、金原子席では $0.71 \text{ Au} + 0.29 \text{ Cu}$ である。逆位相領域の中央部では原子の変位量は小さく、規則度の乱れも少ない。又原子面間隔の変化も観測された。逆位相境界において面間隔はもっとも大きく伸びており、伸びの大きさは 0.02 \AA である。

3.2 $\text{Cu}_3 \text{Pd}(\alpha'')$ の場合

一次元長周期規則格子合金 $\text{Cu}_3 \text{Pd}(\alpha'')$ のワイゼンベルク写真法と単結晶カウンター法により得られた HOL 型反射の強度を用い、フーリエ合成、最小二乗法による精密化等の手段によって原子配列を決定した。その結果逆位相境界近傍の原子が一番大きく変位している。しかしながらその大きさは他の合金と比較して小さい。例えば銅原子席の原子は逆位相境界から 0.014 \AA の大きさで遠ざかり、パラジウム原子席の原子は 0.013 \AA の変位量で境界の方向に近付く。この原子変位は逆位相の起こる方向に垂直な、銅原子とパラジウム原子で構成される逆位相境界近傍の面内で起こっている。規則度の乱れもこの面内で起こっており、銅原子のみで構成される面内の原子には原子変位も規則度の乱れも存在しない。規則度の乱れの度合は銅原子席の原子では $0.92 \text{ Cu} + 0.08 \text{ Pd}$ 、パラジウム原子席では $0.94 \text{ Pd} + 0.06 \text{ Cu}$ であった。なお面間隔の変化は観測されなかった。

§ 4 考 察

4.1 CuAu II の場合

得られた結果から CuAu II における一對の分裂した規則格子反射の間の強度の非対称（高角度側の方が低角度側より強い）と衛星反射の存在は周期的な原子変位と面間隔の変化で説明できることが明らかになった。この原子変位の存在は里 - Toth の長周期合金の安定化理論を用いた岩崎 - 平林 - 小川による考察によって説明することができる。一方、原子変位の大きさと方向は立木による CuAu II の原子変位に関する理論的計算から得られたものと半定量的に一致する。どちらの理論が原子変位の存在理由をより十分に説明しているかどうかは不明である。規則度の乱れが存在しているが、この現象は立木 - 寺本による CuAu II の安定化についての理論で計算された規則度の変化と定性的に一致している。

上述の如く正規組成の CuAu II には周期的な原子変位と規則度の乱れが存在しているが、この現象は Cu-48\%Au においても大きさの程度は異なるが同様に観測され、 CuAu II 合金特有な現象であることが明らかになった。

4.2 $\text{Cu}_3 \text{Pd}(\alpha'')$ の場合

$\text{Cu}_3 \text{Pd}(\alpha'')$ における一對の分裂した規則格子反射の強度の非対称は $\text{Au}_3 \text{Cd}$, CuAu II と異なって低角度側の方が高角度側より強いが、このことは重い原子（パラジウム原子）が逆位相境界に近付き、軽い原子（銅原子）が境界から遠ざかるという結果を与えることが結晶構造解析によっ

て判明した。この原子変位の方向は CuAu II におけるものと逆センスであるが、やはり岩崎—平林—小川による考察で同様に説明される。

原子の規則度の乱れは逆位相の起こる方向に垂直な、しかも異種原子で作られる面内でのみ起こっていることは、不規則化が先ずこの面内で生ずることを意味する。

この合金では逆位相の起こる周期 M は 3.5 であって非整数値をとる。実験結果と皆川—柿木の計算結果と比較することにより $M = 3.5$ の構造は $L1_2$ 型単位胞が C 軸方向に 4 コ連なる領域とその領域と逆位相関係にある、 $L1_2$ 型単位胞が 3 コ連なる領域とが均一に規則的に混合している構造と仮定してもよいことが判明した。

4.3 長周期型合金の原子変位

本研究から一連の長周期合金に原子変位が存在することがわかったが、この様な原子変位は多くの長周期金属間化合物にも存在している。原子変位の存在する長周期型合金においては、逆位相の起こる方向に垂直な、しかも異種原子で作られる面が波打つように原子が変位している。

立木は CuAu II の原子変位の大きさと方向を最隣接原子間反発相互作用エネルギーを用いて計算したが、一連の合金における原子変位の大きさは立木の反発相互作用で説明できることが定性的に示された。

4.4 原子核の変位

今までに述べてきた原子変位は X 線回折の実験より得られたものである為、電子雲の変位を意味している。原子核も共に変位しているかどうかを調べる為に Pd_3Mn の粉末中性子回折を行ない、単結晶 X 線回折の結果と比較した結果、原子核と電子雲は一体となって変位していることが明らかになった。

§ 5 本研究における主要点

- ① 本研究を行なうことができたのは、合金単結晶を作製し、それを腐食液で調製することによって構造解析に使用できるような良質の単結晶を得ることができたからである。特に Pd_3Mn の単結晶を始めて作製することに成功した。
- ② 最小二乗法による結晶構造の精密化を行なう際、パラメータとして原子座標、温度因子のほかに原子の占有確率を導入し、それらを同時に決定できる方法を開発したことによって規則度の乱れの実体が明らかになった。
- ③ 一連の長周期規則格子合金の精密結晶構造解析を行なったことにより、これ等の合金における格子変調の実体が明らかになった。原子変位は長周期規則格子合金に特有の性質であると考えられる。
- ④ この原子変位は岩崎—平林—小川の考えで説明することができるが、一方 CuAu II の場合には、

立木の理論的計算値と半定量的に一致している。これ等二つの説明は立場を異にしておりどちらの説明がより適当であるかどうかは不明である。

- ⑤ 原子変位の方向は電子数と原子数の比 z/A が1より大きい小さいかによって異なることを見出した。
- ⑥ 周期的な原子変位は長周期規則格子合金に存在するばかりでなく長周期金属間化合物にも存在する。これ等の合金における原子変位はCuAuⅡに関する立木理論から定性的に説明できることが示された。
- ⑦ 原子変位は原子核と電子雲との一体となつての変位を意味するものであることが明確となった。

本研究の内容は以下の4編の論文に発表した。

- (1) Periodic Displacements of Atoms in CuAuⅡ Kiyohito OKAMURA, Hiroshi IWASAKI and Shiro OGAWA, J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 1616.
- (2) Lattice Modulation in the Long Period Ordered Alloys Studied by X-Ray Diffraction. Ⅱ. CuAuⅡ Kiyohito OKAMURA, Hiroshi IWASAKI and Shiro OGAWA, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 569-579.
- (3) Periodic Displacements of Atoms in Binary Alloys with Anti-Phase Domains Kiyohito OKAMURA, J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 1362.
- (4) Lattice Modulation in the Long Period Ordered Alloys Studied by X-Ray Diffraction. Ⅲ. Cu₃Pd(α'') Kiyohito OKAMURA, J. Phys. Soc. Japan 28 (1970).

なお参考論文として次の1編がある。

Nuclear Magnetic Relaxation in V Alloys with Ti and Fe Yoshika MASUDA and Kiyohito OKAMURA, J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 1249.

論文審査結果の要旨

本研究の目的は長周期規則格子合金 Cu Au II 及び $\text{Cu}_3 \text{Pd} (\alpha'')$ においてそれ等の X 線回折図形における規則格子反射の一对の分裂成分の強度に非対称を生ずる原因である周期的原子変位を測定し、これ等の合金構造の安定機構の理論的研究と関連して考察することにある。合金単結晶を製作し、主としてワイセンベルク法によって多数の反射を得、その強度を測定した。これよりフーリエ合成法によって電子密度分布の投影図を得、原子変位の方向を定めた。次に最小二乗法を用いて原子変位の大きさを定めたが、この時原子座標、温度因子のみならず、各格子点における原子の占有確率をも決定した。 Cu Au II については基本面心格子の格子点よりの変位の程度は逆位相境界で最も大きく Cu が 0.075 \AA 、Au が 0.048 \AA の程度であり、 $\text{Cu}_3 \text{Pd} (\alpha'')$ では Cu が 0.014 \AA 、Pd が 0.013 \AA であった。変位の方向は両合金で相反しており、 Cu Au II では重原子が境界より遠ざかり、軽原子はこれに近づくのに反し、 $\text{Cu}_3 \text{Pd} (\alpha'')$ ではその反対であった。何れの合金でも境界の近傍で規則度の乱れが見られた。尚 Cu Au II では長周期方向に面間隔の周期的な変動があり、これが主格子反射に付随する衛星反射出現の原因になっていることが判明した。

上述の周期的原子変位の存在は最近隣接原子コア間の反撥相互作用を考慮した理論で説明されるが、実験で得られた原子変位の方向も正方晶の軸比を媒介として理論的に説明される。これは又一原子当りの価電子数を媒介としても説明されるものである。

尚、本研究では長周期規則格子合金のみならず、長周期金属間化合物をも取り上げ、これ等における原子変位は、成分金属原子の原子半径の差に関連しており、これも亦理論と人体において一致することを見た。又補足的に $\text{Pd}_3 \text{Mn}$ における X 線測定及び中性子回折測定をも行い、核外電子と共に原子核も変位していることを明かにした。

以上、本研究によって得られた新しい知見は Cu Au II 及び $\text{Cu}_3 \text{Pd} (\alpha'')$ における周期的原子変位の方向と大きさを明かにし、規則格子反射分裂の強度非対称、衛星反射の出現を説明した点であるが、特に原子席の占有確率を最小二乗法で決定した点、変位の方向を軸比又は一原子当りの電子数を媒介として説明した点、及び原子変位量を成分金属の原子半径の差に関連せしめた点等が独創的な点である。以上の研究結果は、理学博士の学位論文として合格と認められる。