六ホウ化ランタン (LaB_6) の電子密度分布

山村 滋典 高田 昌樹 坂田 誠 (名大工) D. E. Cox R. Papoular (BNL)

ホウ素を含む化合物は、多種多様な物質が知られている。たとえば、2元金属ホウ化物では、ほとんどの金属についてホウ化物が知られ、金属とホウ素の組成比は、4:1から1:66と多様である。また、ジボラン(B_2H_6)にみられるような電子不足分子では、3中心結合(多中心結合)と呼ばれる特異な結合を形成する。このような特徴をもつホウ化物におけるホウ素の結合特性を解明するために、ホウ化物の電子密度分布を系統的に調べている。ホウ素のような特異な系では、電子密度分布が固体効果などによる影響を受け、予想し得ない分布をしている可能性がある。そのような系に対して、構造モデルを用いずに解析を行うことができるマキシマム・エントロピー法(MEM)は、有用な手法であると考えられる。これまで、シリコン(Si)等の解析からMEMが物質の結合状態を探る有力な手段であることを示してきた。本研究では、六ホウ化ランタン(LaB_6)を取り上げ、MEMにより電子密度分布を明らかにすることを試みた。結晶構造は図1に示したように、単純立方格子の各格子点をLa、体心位置を6個のホウ素からなる B_6 八面体が占めている。このような構造をもつ LaB_6 の結合状態を明らかにするため、MEMにより電子密度分布を求めた。

解析には、消衰効果等の補正を必要としない粉末X線回折データを用いた。本研究では、実験室系で回転対称極を用いた実験(実験1)とアメリカのブルックヘブン国立研究所(BNL)の放射光を用いた実験(実験2)を行った。実験1のデータは、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、平板試料を用いた反射法により測定した。実験2のデータは、0.70Åと実験室系に比べ波長の短いX線を使用し、試料を直径0.25mmのガラスキャピラリーに充填して測定を行った。これらの粉末回折データをプロファイル・フィッティング法により個々の回折線に分離し積分強度を求めた。得られた積分強度を結晶構造因子に変換し、実験1からは23データ、実験2からは81データを求めた。

実験2のデータによる解析結果として、図2(a)及び(b)に、(002)面及び(110)面の電子密度分布を示す。図2(a)は、 B_6 八面体を二分割する面であり4個のホウ素が位置している。この図から、ホウ素が電子による八面体のネットワークを形成していることが分かった。一方、図2(b)より、各ホウ素は、同一八面体内の4個のホウ素だけでなく、隣接する八面体の1個のホウ素とも結合し、合わせて5個のホウ素と結合して三次元的なネットワークを形成していることが明らかになった。この八面体同士における結合について注目してみると、結合電子のピークは、ホウ素原子間を結ぶ直線上になく、ホウ素間の結合に曲がりが存在することが分かった。さらに、*印で示した八面体のネットワークにおける電子密度のピークは3角面の中心にあり3中心結合の存在を示唆している。ただし、詳細に電子密度分布を検討したところ、このピークは、三つのホウ素の中心位置を結んで作られる平面内ではなく、八面体の外側に離れた位置に存在していることが明らかになった。このような結合の描像は、非常に特異なものであるが、実験1においても同様な結果が得られていること、及び、同じ構造を持つ六ホウ化カルシウム(CaB_6)の実験室系による解析においても、構造モデルを仮定していないにもかかわらず、結果は定性的に一致したことから、これらの描像がホウ素の特異な結合を反映したものであると思われる。

図1. LaB_6 の結晶構造

図2. LaB_6 の電子密度分布

等高線は、0.2~4.0の範囲を0.2e/Å³間隔で描いてある。