水素化物, $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}(\text{D})_{1-x}$ 中の水素および重水素の存在状態

梶 谷 剛* 川 瀬 智 博**
山 田 和 芳*** 平 林 真*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 9 (1986), pp. 769-777

Site Occupation and Local Vibration of Hydrogen Isotopes in Hexagonal $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}(\text{D})_{1-x}$

Tsuyoshi Kajitani*, Tomohiro Kawase**, Kazuyoshi Yamada*** and Makoto Hirabayashi*

A structure analysis of $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ has been carried out to determine the deuterium trap sites by neutron powder diffraction with the Rietveld profile analysis. It is revealed that the deuterium atoms are located at octahedral ($2b$) sites surrounded by six Ti atoms in the crystal structure of $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$, space group $\text{P6}_3/\text{mcm}$. Local vibration spectra of hydrogen in $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ measured by neutron inelastic scattering support this result; the energy eigenvalue of the primary vibration mode is found at 7.53 kJ/mol (78 meV). The hole radius and the spring constant of the Ti-H(D) bond are discussed.

(Received April 11, 1986)

Keywords: $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$, $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$, neutron diffraction, neutron inelastic scattering, deuterium location, hydrogen vibration

I. 緒 言

六方晶系の $\text{ZrO}_{0.4}$ と $\text{TiO}_{0.3}$ における水素同位体の侵入位置について、務川、梶谷および平林⁽¹⁾は $\text{ZrO}_{0.4}$ ($a=0.323$, $c=0.513$ nm) では四面体格子間位置 (t -サイト) に、一方 $\text{ZrO}_{0.4}$ よりも格子定数のやや小さい $\text{TiO}_{0.3}$ ($a=0.295$, $c=0.468$ nm) では八面体格子間位置 (o -サイト) を水素同位体が占有すると報告している。この研究によって、化学的に似た性質をもった六方晶結晶中であっても、立方晶の場合と同様に、格子間位置の広さに応じて、水素同位体が t -サイトを占めることも、 o -サイトを占めることもあることがわかった。また、 $\text{TiO}_{0.3}$ のような Ti 基合金では、 α -Ti と同様に、水素同位体は t -サイトよりも o -サイトに捕獲され易いことも示唆された。

本研究は六方構造の化合物、 Ti_5Si_3 の (重) 水素化物中における水素同位体の占有位置と局在振動エネルギーを決定することを目的とした。 Ti_5Si_3 は Mn_5Si_3 型 (あるいは D8_8

型) 結晶構造をもっている。 Mn_5Si_3 型構造は比較的多くの金属-半金属間化合物 (Nowotny 相⁽²⁾とも呼ばれる) に見られる。Mn は他の遷移金属と置換でき、また Si は Al, Ga, Ge, Sn, Sb および Pb と置換できる。Pietrokowsky と Duwez⁽³⁾により、 Ti_5Si_3 , Ti_5Ge_3 および Ti_5Sn_3 は同一の Mn_5Si_3 型構造をもつことが示されている。ただし、 $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ の順で化合元素のイオン半径が増大するとともに格子定数は増大し、軸比 c/a 比は減少する傾向がある。

Fig. 1 には Ti_5Si_3 (空間群 $\text{P6}_3/\text{mcm}$) の結晶構造を模式的に示した。図の上半分に C 軸から見た投影図を示す。Ti は $6g(x\ 0\ \frac{1}{4})x \sim 0.25$ 位置と $4d(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0)$ 位置にあり、Si は $6g(x\ 0\ \frac{1}{4})x \sim 0.60$ 位置にある。 Ti_5Si_3 の格子定数は O, Mo, Al, あるいは Ca のような不純物の混入に敏感であるが、高純度 Ti を用いた結晶の格子定数は $a=0.7444$, $c=0.5143$ nm と報告されている⁽⁴⁾。Nowotny⁽²⁾は Mn_5Si_3 構造の o -サイト、すなわち $2b(0\ 0\ 0)$ 位置にイオン半径の

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院生、現在：住友電気工業株式会社 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai. Present address: Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka)

*** 東北大学理学部原子核理学研究施設 (The Nuclear Science Laboratory, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai)

Fig.1 Crystal structure of Ti_5Si_3 , showing a hexagonal unit cell. Three interstitial sites are indicated. A, B, and C-sites are $2b(000, 00\frac{1}{2}), 4c(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4})$ and $6f(\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ sites, respectively.

小さい半金属元素 (例えば B) が入りうることを示した。

水素同位体はこの 0-サイトを含めて 3 種類の格子間位置を占める可能性がある。2b 位置を A-サイトと呼び、4c ($\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$) 位置を B-サイト、また 6f ($\frac{1}{2}00$) 位置を C-サイトと呼ぶことにすると、各サイトでの最隣接原子間距離は、A-サイトでは 0.225 nm (H-Ti)、B-サイトでは 0.129 nm (H-Ti)、そして C-サイトでは 0.150 nm (H-Si) となる。これを見ると、A-サイトと C-サイトに水素同位体は捕獲される可能性があるが、B-サイトではそれが困難であることがわかる。A-サイトは元来、水素よりも大きな半金属元素でも収容するから、水素同位体を容易に収容することが予想される。一方 C-サイトでは最隣接 Si との距離が無機化合物に見られる Si-H 原子間距離 0.148 nm⁽⁵⁾ よりも長く、Si のイオン半径 (~ 0.12 nm) も小さいことから水素同位体の侵入サイトになる可能性がある。C-サイトに入りうる剛球の半径、すなわち孔径 (hole size)、は最隣接距離から Si のイオン半径を差し引いた値 ($r=0.036$ nm) になるが、この値は Westlake⁽⁵⁾ の提唱している安定な水素化物を生成するための臨界径 ($r_c=0.037\sim 0.039$ nm) よりも僅かに小さい。しかし、A と C-サイトに同時に水素が侵入した場合でも、H-H 間距離は 0.373 nm であり Switendick⁽⁷⁾ の提唱する H-H 原子間距離に関する臨界値 (0.21 nm) よりも十分長い。

最近、McColm ら⁽⁸⁾ は D_{8h} 型の結晶構造をもつ Y_5Si_3 が最高 $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{H}_{6.3}$ までの組成領域で水素ガスを吸蔵することを報告した。McColm らは、 $\alpha\text{-Y}_5\text{Si}_3\text{H}_{1.0}$ 、 $\beta\text{-Y}_5\text{Si}_3\text{H}_{2.0}$ および $\gamma\text{-Y}_5\text{Si}_3\text{H}_x$ ($x>4$) の 3 種の水素化物が存在し、それらの水素化物の結晶構造はそれぞれ、 D_{8h} 型構造を基本構造とする超格子 ($a_{ss}=\sqrt{3}a_{\text{basic}}$, $c_{ss}=3c_{\text{basic}}$)、および斜方晶であることを示した。しかし、水素の侵入位置の決定までには至らなかった。

以下の節では $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ の粉末試料における水素の局在振動モードのエネルギー固有値を中性子非弾性散乱実験によって決定した結果と、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ と Ti_5Si_3 の結晶構造を中性子および X 線回折によって解析した結果とについて述べる。水素の局在振動のエネルギー固有値は、水素の占有位置周辺の局所的環境を敏感に反映するから、結晶中の水素存在位置を決定する上に重要な情報になる。

II. 実験方法

Ti_5Si_3 試料はスポンジ Ti (99.5%) と純 Si (99.999%) をアルゴンアーク炉中で、水冷銅ハース上で繰返し溶解し調製した。ボタン状試料を機械的に粉碎して粉末試料を作成した。 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ と $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ 試料はジーベルツ法によって調製した。すなわち、100 メッシュの Ti_5Si_3 粉末を 10^{-6} Pa で 770 K に加熱して活性化した後、精製した H_2 、あるいは D_2 ガスと反応させた。

$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ の中性子非弾性散乱実験は、東北大学原子核理学研究施設において Be フィルターを用いた飛行時間 (Time of Flight) 型のパルス中性子散乱装置⁽⁹⁾によって行った。粉末は 85 mm $\times$ 110 mm $\times$ 3 mm の平らなアルミニウム製容器に収納した。非弾性散乱装置のエネルギー分解能は、9.65 kJ/mol (100 meV) の中性子エネルギーに対して約 0.39 kJ/mol (4 meV) である。

中性子回折実験には、日本原子力研究所研究用原子炉 (JRR-2) に設置された中性子回折装置 (KID) と東北大学原子核理学研究施設に設置された TOF 型回折装置を用いた。Fig. 2 は小野寺と山田⁽¹⁰⁾によって建設された TOF 型回折装置の平面図である。中性子は図の上部から下方に飛行する。中性子検出器は散乱角 (2θ) 90° と 150° の位置に時間焦点法によって並べられている。粉末試料は、直径 15 mm、長さ 80 mm のバナジウム製円筒容器に入れて測定する。KID 中性子回折装置では、直径 10 mm、長さ 40 mm のバナジウム製容器を用い、 θ - 2θ 方式にて散乱角 0.1° のステップスキャンモードで測定した。

X 線回折実験は 350 メッシュの粉末試料を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線を入射線とし、アナライザー結晶を用いて $\text{K}\beta$ 線と蛍光 X 線を除去し、毎分 0.5° の連続 θ - 2θ スキャンモードによって測定した。

θ - 2θ スキャン方式によって得られた X 線および中性子回折強度分布は泉⁽¹¹⁾によって作られた Rietveld 法⁽¹²⁾のプ

Fig. 2 Horizontally cut-away section of TOF diffractometer⁽¹⁰⁾.

ログラム (RIETAN) によって解析した。TOF 型回折装置によって得られた回折強度分布は Von Dreele, Jorgensen および Windsor⁽¹³⁾ によって作られた Rietveld 法のプログラム (TOFLS) によって解析した。この TOFLS と類似のプログラムは、最近村田ら⁽¹⁴⁾ によって Ta_2D の TOF 型中性子回折強度分布の解析に用いられている。

III. $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ における局在振動モード

Fig. 3 (a) に $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ の中性子非弾性散乱強度分布を示す。図の縦軸は散乱強度、横軸は中性子の飛行時間であり、左側が高い中性子エネルギーに対応する。Fig. 3 (b) は、Fig. 3 (a) の中性子非弾性散乱強度から求めた水素の局在振動モードの状態密度, $g(\omega)$, を示す。 $g(\omega)$ には $7.53 \pm 0.39 \text{ kJ/mol}$ ($78 \pm 4 \text{ meV}$) の第 1 ピークが現われており、半値幅は 3.9 kJ/mol (40 meV) である。第 2 のピークが約 15.44 kJ/mol (160 meV) に現れているが、これは局在振動の第 2 次高調波成分に相当している。

$g(\omega)$ は次のようにして求める。フォノン、あるいは局在振動、を 1 量子つくるのに対応した非干渉性中性子非弾性散乱微分断面積は次式で表わされる⁽¹⁵⁾。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\pi dE}\right)_{\text{incoh}}^{\text{inel}} = \frac{N\sigma_i}{8\pi M} \frac{K'}{K} |Q|^2 \exp\{-2W\} \frac{g(\omega)}{\omega} \{n(\omega) + 1\} \quad (1)$$

ここで、 σ_i : 非干渉性散乱断面積
 N : 散乱をおこす原子の数
 M : 散乱を起こす原子の重さ

Fig. 3 (a) Neutron inelastic scattering intensity vs. flight time spectrum of $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ at room temperature. Abscissa corresponds to kinetic energy transfer of neutrons. (b) Density of states, $g(\omega)$, of localized thermal vibration of hydrogen atom.

$n(\omega)$: Bose 因子 $1/[\exp(\hbar\omega/K_B T) - 1]$

K' : 散乱中性子の波数

K : 入射中性子の波数

Q : 散乱ベクトルの絶対値

W : Debye 因子

Debye 因子は $g(\omega)$ を含んでおり、次式で表わされる。

$$W = \frac{\hbar |Q|^2}{4M} \int_{-\omega_m}^{\omega_m} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega} n(\omega) \quad (2)$$

ここで、 ω_m は局在振動の上限の周波数である。 $g(\omega)$ の計算では、まず、適切と思われる Debye 因子、 W , を仮定して式 (1) に代入し、実験で得た散乱スペクトルと比較する。その際、 $g(\omega)$ は実験で得たスペクトルに等しいと仮定する。実験で得た散乱スペクトルを再現できる $g(\omega)$ を逐次選択してゆくが、仮定された $g(\omega)$ を式 (2) に代入して、その都度 Debye 因子も更新し、式 (1) と式 (2) を同時に満足する $g(\omega)$ を決定する。

このようにして決定された $g(\omega)$ から水素の熱振動の平均自乗振幅 $\langle u^2 \rangle$ を求め $6.8 \times 10^{-4} \text{ nm}^2$ を得た。重水素と水素が同様に結晶中で調和振動していると仮定すると、

重水素の平均自乗振幅はこの値の $\frac{1}{2}$ となり、温度因子、 $B=8\pi^2\langle u^2 \rangle$ 、は $2.68 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ になる。この値は次節で回折実験から得た温度因子と比較する。

解析の結果得た局在振動のエネルギー固有値、 7.53 kJ/mol (78 meV)は務川ら⁽¹⁾が $\text{TiO}_{0.3}\text{H}_{0.1}$ について報告した 8.30 kJ/mol (86 meV)に近い値になっているが Hempelmann ら⁽¹⁶⁾が報告した 600 K における $\alpha\text{-TiH}_{0.07}$ 中の水素の局在振動のエネルギー固有値 10.18 kJ/mol (105.5 meV)よりも多少低い。 $\text{TiO}_{0.3}\text{H}_{0.1}$ と $\text{TiH}_{0.07}$ において、水素はo-サイトに侵入していることが知られているから、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ においても水素はo-サイト、すなわちA-サイト、に侵入していると考えられる。また、水素の局在振動ピークがほぼ1本であることから、水素を囲む局所的環境

は等方的であることがわかる。 Ti_5Si_3 のA-サイトは確かに等方的であり、妥当な結果である。

IV. 粉末X線および中性子回折

Fig.4 (a)-(d)はそれぞれ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ のX線回折、 θ - 2θ スキャン方式で測定した中性子回折、および $2\theta=90^\circ$ と 150° にて測定した TOF 中性子回折の結果である。 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ と比較するために、 Ti_5Si_3 粉末の回折実験も行い、Fig.5 (a)-(d)に示す回折強度分布を得た。この強度分布を Rietveld 法によって解析した。これは最小自乗法によって回折強度分布を精度良く再現できる結晶学的パラメーターを求める方法であり、最小自乗法によって極小化が計られ

るものは次式で示す各測定点における測定値と計算値の差の自乗和である.

$$S = \sum_i W_i \{y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})\}^2 \quad (3)$$

ここで, W_i は統計的加重, $y_i(\text{obs})$ は測定値, $y_i(\text{cal})$ は計算値である. W_i はブラッグ反射強度に比例するように選んである. X線と中性子回折によって得た回折強度分布をプログラムパッケージ, RIETAN⁽¹¹⁾と TOFLS⁽¹³⁾によって解析した.

各回折強度分布から独自にすべての結晶学的パラメータを決定することを選び, 各回折実験の特質に応じて決定するパラメータを選んだ. すなわち, X線回折強度分布からは格子定数, Ti および Si の位置パラメータと温度因子とを決定し, θ - 2θ スキャン方式の中性子回折強度か

らは重水素の位置と占有確率を決定し, TOF 中性子回折強度からは重水素の温度因子を決定した. これは, X線回折強度に対する重水素の寄与は無視できるほど小さいこと, θ - 2θ スキャン方式の中性子回折では低指数の反射強度が正確に測定できること, また TOF 中性子回折によって高指数の反射強度が正確に測定できるからである.

このようにして決定した $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ と Ti_5Si_3 の結晶構造に関するパラメータを Table 1 に示す. 3種類の残差(信頼度)因子, すなわち, 構造因子に対する R_f , 積分反射強度に対する R_B , および散乱強度分布曲線に対する R_p を Table 1 中に示した. また散乱強度分布曲線に現れた回折ピークの数と, それに含まれる独立反射の数は8から130の範囲である. Fig.4 と 5 に示した散乱強度分布を滑

Fig.4 Diffraction spectra of $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$, θ - 2θ X-ray (a) and neutron (b) and TOF neutron at $2\theta=90^\circ$ (c) and $2\theta=150^\circ$ (d). Each data-point of the TOF spectra (c and d) corresponds to $\Delta t=8\mu\text{s}$ of time channel. Solid curves are fitted by Rietveld method.

らかに結ぶ曲線は、このようにして決定した数値を用いた計算結果である。

決定された $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ 中の Ti と Si の原子位置は基本的には Ti_5Si_3 中の Ti と Si のそれと同じである。重水素は前節で予想されたように A-サイト、すなわち $2b(000)$ サイトにだけ侵入している。また、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ の c 軸は Ti_5Si_3 に比較して 0.3% 伸びているが a, b 軸は反対に 0.16% 縮んでいる。従って、重水素の侵入による結晶の体積膨張は 0.03% となり、実験誤差以内で膨張はないといえる。重水素の温度因子, B, は $1.96 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ であるが、これは前節で述べた水素の局在振動モードの測定から予想された値, $2.68 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ よりも若干小さい。

$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ 粉末試料についても X 線回折強度測定を行っ

たがその強度分布は $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ のものとほぼ一致した。 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ 粉末試料の中性子回折は、水素による強い非干渉性散乱により S/N 比が著しく小さくなると予想されるので、実施しなかった。

V. 考 察

$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ 中の水素の局在振動モードのエネルギー固有値として 7.53 kJ/mol (78 meV) をえた、この値は前述したように、 $\text{TiO}_{0.3}\text{H}_{0.1}$ 中の水素の局在振動モードのエネルギー固有値⁽¹⁾に近いが $\text{TiH}_{0.07}$ のそれ⁽¹⁶⁾よりも明らかに低い。重水素あるいは水素が存在する A-サイトの孔径は格子定数と原子半径から推定することができ、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ においては $r=0.0784 \text{ nm}$ である、一方、600 K における α -

Fig.5 Diffraction spectra of Ti_5Si_3 , θ - 2θ X-ray (a) and neutron (b) and TOF neutron at $2\theta = 90^\circ$ (c) and $2\theta = 150^\circ$ (d). Solid curves are fitted by Rietveld method.

$\text{TiH}_{0.07}$ の o -サイトでは $r=0.0594$ nm である, もしも水素と第1隣接 Ti 原子との原子力定数 (atomic force constant) が孔径に反比例していると仮定すると, $\text{TiH}_{0.07}$ における水素の局在振動のエネルギー固有値, 10.18 kJ/mol (105.5 meV) から計算される $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.9}$ のそれは 7.71 kJ/mol (79.9 meV) になる. この値は実験値とよく一致する.

次に水素とその第1隣接原子のチタンとの間の Ti-H 結合のバネ定数を, 水素が古典的な Einstein 振動子であると仮定して, 水素の局在振動のエネルギー固有値から算出してみる. 水素の周囲の幾何学的な原子配列から, C 面内の2重に縮退している振動は $m\omega^2=2.018$ K のエネルギー固有値をもっている. ただし, m は水素の質量, K はバネ定数である. c 軸方向の振動モードは $m\omega^2=1.963$ K の

エネルギー固有値をもつ事になる. 実験値 $\hbar\omega=7.53$ kJ/mol (78 meV) が, これらの値の重み付平均値であるとする, 求めるバネ定数は $K=1.18 \times 10^4$ mN/m (dyn/cm) になる.

この値は ZrH_2 ⁽¹⁷⁾ および CeH_2 ⁽¹⁸⁾ 中の水素の局在振動のエネルギー固有値から求めたバネ定数の $1/2$ から $1/4$ 程度である. ZrH_2 や CeH_2 は立方晶 CaF_2 型構造の結晶であり, 水素はその t -サイトに侵入している. TiH_2 と ZrH_2 中の水素の局在振動のエネルギー固有値がほぼ同じ 13~14 kJ/mol である⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾ 事から, Ti-H 結合手のバネ定数は Zr-H 結合手のそれとほぼ同じ値になる筈である. この値と $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.9}$ に対する前記の値との差の原因は, 水素が t -サイトを占めているか, o -サイトを占めているかという事ではなく, 水

Table 1 Crystallographic data of Ti_5Si_3 and $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ determined at room temperature. Residuals (R_f , R_B and R_p) and number of diffraction peaks and of contained Bragg reflections are listed for each experimental method.

		$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$			Ti_5Si_3		
Atomic coordinate	Ti(1) 6g	0.2487(3)	0	1/4	0.2473(9)	0	1/4
	Ti(2) 4d		1/3	2/3	0	1/3	2/3
	Si 6g	0.6029(2)	0	1/4	0.6063(9)	0	1/4
	0.9D 2b	0	0	0			
Debye parameter, B (10^{-2}nm^2)	Ti	0.11(13)			0.17(8)		
	Ti	0.11(13)			0.17(19)		
	Si	0.29(3)			0.81(12)		
	D	1.96(28)					
Lattice parameters(nm) $a=b$ c		0.74492(2)			0.74610(3)		
		0.51682(1)			0.51508(1)		
Residuals(%)		R_f	R_B	R_p	R_f	R_B	R_p
X-ray		7.5	10.0	17.2	12.7	16.2	17.2
θ -2 θ neutron		9.5	18.4	6.1	3.7	5.3	5.2
TOF neutron							
$2\theta = 90^\circ$		5.9	5.5	5.2	3.9	6.3	5.3
150°		5.4	8.2	3.8	7.6	9.2	4.4
Number of peaks and reflections		peaks	reflections		peaks	reflections	
X-ray		30	130		30	120	
θ -2 θ neutron		15	49		21	55	
TOF neutron							
$2\theta = 90^\circ$		8	22		13	22	
150°		20	55		22	58	

素原子に対する第2隣接原子の与える弾性相互作用による考えられる。 CaF_2 型構造の水素化物では水素に対する第2隣接原子は水素であり、しかもその原子間距離は第1隣接原子間距離の約1.15倍である。一方、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}(\text{H})_{0.9}$ では第2隣接原子はSiであり、原子間距離は第1隣接原子のものの2倍以上ある。従って、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}(\text{H})_x$ $x=0.83\sim 0.9$ では第2隣接原子の与える弾性相互作用は無視できる程度であると考えられる。従って、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ におけるTi-H原子間のバネ定数が CaF_2 型の水素化物のそれより小さいことは理解でき、その値 $1.18\times 10^4\text{ mN/m}$ はTi-H結合手固有のものとして信頼に足るものであると考えられる。

Table 1に示した3種類のR-因子、 R_f , R_B および R_p の中で、X線回折に関する値は比較的大きい。これはX線回折ピークの形が中性子回折のピークに比較して大変に鋭く、しかも散乱角に依存した半値幅の変化も大きいためである。これがピーク形状に関する近似関数(Gauss関数とLorentz関数を加えたもの)の選択をむづかしくしている。X線回折に関するR因子が大きいの主な理由は、このような技術的な点にあると考えられる。それに対して、中性子回折に関する低いR因子は中性子回折ピークの半値幅が広いことに関係している。

以上の結果得られた $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ の結晶構造は、Westlake⁽⁶⁾の提唱する安定な金属水素化物に関する臨界孔径 $r_c=0.037\sim 0.039\text{ nm}$ の値が妥当なものであることを示してい

る。この臨界孔径の値を基準にすると同じ Mn_5Si_3 構造をもつ化合物 Ti_5Ge_3 ($r=0.030\text{ nm}$)と Ti_5Sn_3 ($r=0.018\text{ nm}$)のC-サイト、 $6f(\frac{1}{2}00)$ には水素同位体は侵入できないことが推論される。

VI. 結 論

六方晶化合物 Ti_5Si_3 に侵入した水素同位体の格子間位置を粉末中性子回折によって決定した。粉末中性子回折によって得た散乱強度分布をRietveld法によってプロファイル解析した結果、水素同位体は八面体位置、すなわち $2b(000)$ サイトに、侵入することが明らかになった。

粉末試料を用いてX線および中性子回折を行い、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ ではTi原子は $6g(x0\frac{1}{4})$ $x=0.2487$ と $4d(\frac{1}{3}\frac{2}{3}0)$ 位置とにあり、Si原子は $6g(x0\frac{1}{4})$ $x=0.6029$ 位置にあることがわかった。 Ti_5Si_3 結晶は重水素を吸収して、C軸方向にわずかに伸びるが、a, b軸方向に縮み、体積変化がほとんどないことがわかった。

$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.83}$ の示す水素の局在振動のエネルギー固有値は 7.53 kJ/mol (78 meV)であり、Ti-H結合手のバネ定数は $1.18\times 10^4\text{ mN/m}$ (dyn/cm)程度であると推定された。また、局在振動の状態密度を計算する過程で、水素の熱振動に関する平均自乗振幅を求め、 $\langle u^2 \rangle = 6.8\times 10^{-4}\text{ nm}^2$ をえた。

Westlakeによって提唱された安定な金属水素化物中の水素の占有位置に関する臨界孔径の値は、妥当であることが示された。粉末試料を用いた結晶構造解析にはプロファイル解析法が有効であることを示した。

プログラム“RIETAN”による構造解析に協力を惜まなかった東北大学大学院生 沼倉 宏氏に感謝します。TOF中性子回折データの解析に用いたプログラム“TOFLS”は米国Argonne国立研究所のF.J.Rotella博士から提供されたものであり、その使用を許可されたことに感謝します。

本研究は文部省科学研究費補助金によって一部援助されたものであることを記し、謝意を表します。

文 献

- (1) S.Mukawa, T.Kajitani and Hirabayashi: J. Less-Common Met., **103**(1984), 19.
- (2) H.Nowotny: *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, Ed. by P.A. Beck, Plenum Press, New York, (1963), p.179.
- (3) P.Pietrokowsky and P.Duwez: Trans. AIME, **191**(1951), 772.
- (4) J.Quakernaat and J.W.Visser: High Temp.-High Press., **6**(1974), 515.
- (5) *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol.3 The International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, (1962), p.264.
- (6) D.J.Westlake: J. Less-Common Met., **75**(1980), 177.

-
- (7) A.C.Switendick : Zeit.Phys. Chem. Neue Folge, **117** (1979), 89.
- (8) I.J.McColm, V.Kotroczo, T.W.Button N.J.Clark and B.Brueer : J.Less-Common Met., **115** (1986), 113.
- (9) 渡辺 昇, 古坂道弘, 三沢正勝 : 東北大学核理研究報告, **12** (1979), 72.
- (10) 小野寺重文, 山田和芳 : ibid., **17** (1984), 71.
- (11) 泉 富士夫 : 日本結晶学会誌, **27** (1985), 23.
- (12) H.M.Rietveld : J.Appl. Cryst., **2** (1969), 65.
- (13) R.B.Von Dreele, J.D.Jorgensen and C.G.Windsor : ibid., **15** (1982), 581.
- (14) H.Murata, H.Asano, F.Izumi, S.Tomiyoshi, H.Iwasa, S.Sato and N.Watanabe : Trans. JIM, **26** (1985), 795.
- (15) W.Marshall and S.W.Lovesy : *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, (1971), p.87.
- (16) R.Hempelmann, D.Richter and B.Streizker : J. Phys. F, **12** (1982), 79.
- (17) E.L.Slaggie : J.Phys.Chem.Solid, **29** (1968), 923.
- (18) P.Vorderwisch, S.Hautecler and H.Peckers : Phys. Status Solidi, (b), **65** (1974), 171.
- (19) D.H.Sanderson and S.J.Cocking : *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, Vol.2, IAEA Viena, (1963), p.265.
-