

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620009

研究課題名(和文)水素の量子性による電子状態における断熱近似の破れ

研究課題名(英文)Adiabatic approximation violation on electronic structure due to quantum effect of hydrogen

研究代表者

関場 大一郎 (SEKIBA, Daiichiro)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20396807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>とMg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub>の電子状態を放射光を用いて比較研究を行った。Fe2p電子をフェルミ面直上の空状態に共鳴励起し、X線の非弾性散乱成分を観察した。ddギャップに相当する2.6eVの電子ラマン散乱の他に、100meV程度の振動ラマン散乱を観察できた。振動ラマン散乱はFe-HまたはFe-Dの対称伸縮モードが主成分であり、それは2倍の同位体効果から支持される。振動ラマン散乱はフィッティングにより第2励起状態まで同定することができた。この系で電子とフォノンの結合が非常に強いことを示唆している。電子ラマンにも大きな同位体効果が観察できたが、その帰属にはさらなる研究が必要である。

研究成果の概要(英文)：A comparative study on the electronic structure between Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> and Mg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub> was made by means of synchrotron radiation. The resonant excitation from Fe2p to unoccupied states, which induces inelastic X-ray scatterings, was used. We observed 2.6 eV Raman shift ascribed to the electronic Raman scatterings and also the vibronic Raman scatterings with ~ 100 meV shifts. A vibronic scattering can be attributed to the Fe-H or Fe-D symmetric stretch mode due to the clear isotope effect with the factor of root mean square of 2. The second excitation also appears on the spectra. This implies the strong electron-phonon coupling in this system. A large isotope effect is also seen on the electronic Raman shift. The origin is, however, still an open question, which requires further experiments.

研究分野：固体の電子状態

キーワード：水素 断熱近似 軟X線発光分光 軟X線ラマン散乱 第一原理計算

### 1. 研究開始当初の背景

水素は最も軽く、最も多く存在する元素である。生体関連の分子でも水の他にも普遍的に表れるほか、固体の内部でもその軽元素性ゆえに特異な振る舞いをする事が知られている。固体内では水素の原子核が波動関数として広がりを持つ。固体の物性は通常、電子状態で説明されるが、現在の第一原理計算では水素の原子核の波動関数を取り扱うことはしない。また、仮に大規模な計算を行って取り扱うことができたとしても、比較対象となる実験データが存在しないという問題があった。

### 2. 研究の目的

本研究では水素の原子核の波動関数の効果を電子状態の変化として直接観察し、理論と直接比較できるデータの取得を目的とした。水素を多量に含み、かつ構造の良く定義された  $Mg_2FeH_6$  およびその重水素化物について中心金属を元素選択的に電子状態観察できる内殻励起分光を適用した。これにより並進対称性を保った固体の第一原理計算および錯イオンに注目したクラスター計算の両方と比較ができることを狙った。

### 3. 研究の方法

実験方法として SPring-8 の BL07LSU の超高分解能軟 X 線発光分光を用いた[1]。試料としては  $Mg_2FeH_6$  およびその重水素化物  $Mg_2FeD_6$  を用いた。この系は 2 価の Fe の周りにヒドリド ( $H^-$ ) が 6 配位した  $[FeH_6]^{4-}$  という錯イオンが物性を決めているとされる。共鳴軟 X 線非弾性散乱 (RIXS) では元素選択的に電子状態を決定できるため錯イオンを持つ試料との相性がよい。本研究では Fe2p の電子を共鳴励起し、配位子場で生じた dd ギャップを測定した。ここで、Fe の周りに 6 配位した水素を H と D で比較すると、ド・ブロイ波長が単純には 2 倍異なるため水素の原子核の波動関数の広がり電子状態 (この場合は dd ギャップの大きさ) に与える影響を引き出せると考えた。原子核の波動関数の影響は固体中の水素のゼロ点振動のエネルギー (~ 100 meV) よりも小さいと素朴に期待される。そこで超高分解能化された BL07LSU の性能が活かされると考えた。試料は東北大学の折茂研にて高純度の粉末として作製し、参加しないように配慮した形でビームラインにセットした。

### 4. 研究成果

図 1 は入射光のエネルギーが 707.2 eV で取得された  $Mg_2FeH_6$  の発光スペクトルである。707.2 eV のところに弾性散乱の鋭いピークが観察されるほか、705 ~ 706 eV にかけてブロードなピーク、704.4 eV を中心にした強度の大きい鋭いピークが観察される。それぞれ電荷移動の多体効果によるピーク、dd 励起に対応した電子ラマン散乱のピークとアサイン

される。観察された dd ギャップの値、2.6 eV は東北大学の高木らによって行われた第一原理計算のそれとよく一致する。 $Mg_2FeD_6$  との比較実験では、電子ラマンシフト量において、D 体の方が H 体よりも 60 ~ 100 meV 大きい結果となり、いわゆるケミカルプレッシャーと呼ばれる格子定数の変化と熱膨張係数による補正を考慮しても説明できない値となった。期待していたよりも異常に大きな同位体効果が得られたが、これは最も単純な原子核の波動関数効果では説明できない。より定量的な議論を進めるためには錯イオンの原子結合距離の温度依存性などを中性子散乱などを用いて正確に決定していく必要がある。

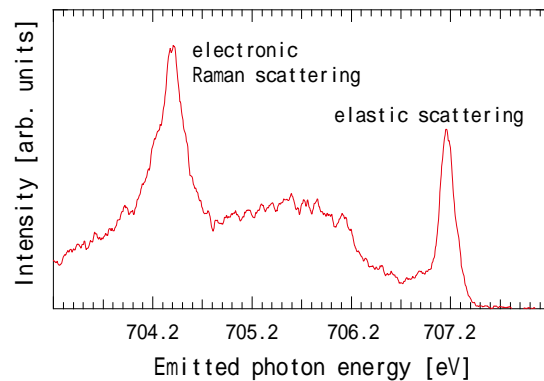


図 1  $Mg_2FeH_6$  の軟 X 線発光スペクトル。入射光のエネルギーは 707.2 eV。

図 2 に入射光のエネルギーが 709.2 eV のときに得られた  $Mg_2FeH_6$  および  $Mg_2FeD_6$  の弾性散乱付近のスペクトルを示す。横軸は弾性散乱のエネルギーを原点にとった。H 体で見られたエネルギー損失 226 meV が可視光ラマン散乱および中性子非弾性散乱で過去に報告のあった Fe-H 対称伸縮モードのエネルギー 232.2 meV に近いこと、H 体と D 体でのエネルギー損失の比が 1.39(5) と 2 にほぼ一致することから、これらのスペクトル構造を振動ラマンに帰属するのが妥当と考える。フィッティングにより、H 体では 485 meV 付近に、D 体では 382 meV 付近にも弱い信号が見つかった。これらは誤差の範囲内で第 2 振動励起と帰属するのが自然である。多重励起状態まで観察できているように見えることから、この物質において電子とフォノンの結合が大きいことが示唆される[2]。

図 3 に入射光のエネルギーを 708.7 eV から 0.5 eV ずつ大きくしながら取得した  $Mg_2FeH_6$  の軟 X 線発光スペクトルのうち、弾性散乱付近を拡大したものを示す。内殻電子の共鳴励起先を 0.5 eV ずらすだけで弾性散乱付近のスペクトル構造が大きく変化することが分かる。これらの励起先には X 線吸収分光 (XAS) においても肩やピーク状の構造が表れており、特徴的な非占有状態が存在することを示唆している。観察されたピーク、やの帰属は現時点では明らかではないが、エネル

ギー的には折れ曲がりモードや並進運動モードに近い。少なくとも、特定の振動モードとそれに対応する電子状態に強い結びつきがあることを示している。今後 XAS と発光スペクトル(XES)両方を説明する半経験的なフィッティング計算を行うことで電子状態のスペクトルの帰属をある程度行うことができるだろう。その電子状態の持つ対称性からやの帰属も明らかにできると期待される。

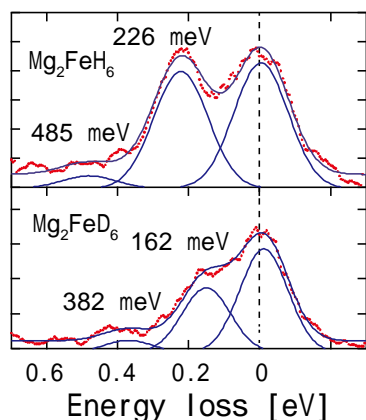


図2 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>およびMg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub>において得られた弾性散乱ピーク付近の非弾性散乱構造。

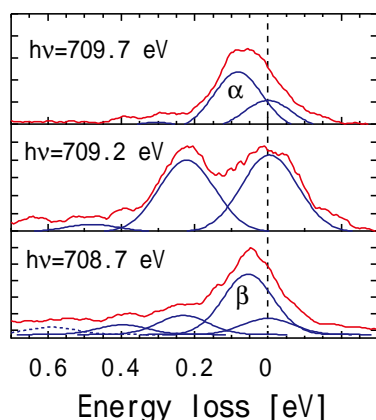


図3 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>およびMg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub>において得られた弾性散乱ピーク付近の非弾性散乱構造。入射光のエネルギーを0.5 eVずつ変化させて取得したときの変化を示す。

- [1] Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, and M. Oshima, Rev. Sci. Instrum. 83, 013116 (2012).
- [2] L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, and J. van den Brink, EPL 95, 27008 (2011).
- [3] 次節の発表論文参照。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)  
[1] “Multi-phonon excitation in Fe 2p RIXS on Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>”, K. Kurita, D. Sekiba, I. Harayama, K. Chito, Y. Harada, H. Kiuchi, M. Oshima, S. Takagi, M. Matsuo, R. Sato, K. Aoki, S. Orimo, Journal of Physical Society of Japan, 84 (2015) 043201.

[2] “Dehydriding Process and Hydrogen-Deuterium Exchange of LiBH<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub> Composites” G. Li, M. Matsuo, K. Aoki, T. Ikeshoji, S. Orimo, Energies 8 (2015) 5459-5466. <http://www.mdpi.com/1996-1073/8/6/5459/html>

[3] “Dehydriding property of NaBH<sub>4</sub> combined with Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>” G. Li, M. Matsuo, S. Deledda, B.C. Hauback, S. Orimo, Mater. Trans. 55 (2014) 1141-1143. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MG201404>

[4] “Dehydriding property of LiBH<sub>4</sub> combined with Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>” G. Li, M. Matsuo, S. Deledda, R. Sato, B.C. Hauback, S. Orimo Mater. Trans. 54 (2013) 1532-1534. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2013145>

〔学会発表〕(計7件)  
[1] 2014年10月21-22日、「水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会」第1回研究会、仙台  
ホウ素 - 鉄系錯体水素化物の脱水素化特性評価  
李 関 喬, 松尾元彰, S. Deledda, B.C. Hauback, 折茂慎一

[2] 2014年8月28-29日、第9回水素若手研究会、那覇  
ホウ素 鉄系錯体水素化物の脱水素化特性評価  
李 関 喬, 松尾元彰, S. Deledda, B.C. Hauback, 折茂慎一

[3] 2014年7月21-25日、The 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems、Manchester (イギリス)  
Dehydriding Property of Metal Borohydrides Combined with Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>  
G. Li, M. Matsuo, S. Deledda, B.C. Hauback,

S. Orimo

[4] 2014 年 7 月 21-25 日、The 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems、Manchester (イギリス)  
Complex transition metal hydrides incorporating covalent and ionic hydrogen  
T.D. Humphries, G. Li, M. Matsuo, S. Takagi, M.H. Sorby, T. Sato, B.C. Hauback, S. Orimo

[5] 2014 年 3 月 21-23 日、日本金属学会第 154 回春期大会、東京  
ホウ素 - 鉄系錯体水素化物の脱水素化特性に対する陽イオンの作用  
李 関 喬, 松尾元彰, S. Deledda, B.C. Hauback, 佐藤豊人, 折茂慎一

[6] 2014 年 2 月 16-21 日、8th International Symposium "Hydrogen & Energy", 広州 (中国), "Dehydrogenating property of  $\text{LiBH}_4$  combined with  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ "  
G. Li, M. Matsuo, S. Deledda, R. Sato, T. Sato, B.C. Hauback, S. Orimo

[7] "Ultra high resolution resonance inelastic soft X-ray scattering for  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ ", K. Kurita, D. Sekiba, I. Harayama, K. Chito, Y. Harada, H. Kiuchi, C. Sakai, M. Oshima, K. Sodeyama, Y. Tateyama, R. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, SLAC National Accelerator Laboratory Menlo Park, California, USA, 11-16 August, 2013.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tac.tsukuba.ac.jp/~sekiba/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

関場 大 一 郎 (SEKIBA, Daiichiro)  
筑波大学・数理物質系 講師  
研究者番号：20396807

### (2) 研究分担者

原田 慈 久 (HARADA, Yoshihisa)  
東京大学・物性研究所 准教授  
研究者番号：70333317

松尾元彰 (MATSUO, Motoaki)

東北大学・金属材料研究所 講師  
研究者番号：20509038

### (3) 連携研究者

福谷 克 之 (FUKUTANI, Katsuyuki)  
東京大学・生産技術研究所 教授  
研究者番号：10228900

折茂 慎 一 (ORIMO, Shinichi)  
東北大学・金属材料研究所 教授  
研究者番号：40284129

館山 佳 尚 (TATEYAMA, Yoshitaka)  
物質・材料研究機構 MANA 独立研究者  
研究者番号：70354149

袖山 慶 太 郎 (SODEYAMA, Keitaro)  
物質・材料研究機構 NIMS ポスドク研究員  
研究者番号：40386610