

氏名(本籍地)	栗田 圭輔
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 7243 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	

内殻励起分光による遷移金属 Fe, Co, Ni 水素化物の電子状態と局所構造に関する研究

主査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木正洋
副査	筑波大学教授	工学博士	喜多 英治
副査	筑波大学講師	博士(理学)	関場大一郎
副査	東京大学准教授	博士(工学)	原田 慈久

## 論 文 の 要 旨

水素は、量子性が高く、特異な電気陰性度をもつことから、水素を配位子とした金属錯体は、基礎、応用の両面から興味を持たれている物質である。特に、遷移金属水素化物、 $Mg_2MH_x$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) は、様々な特異な物性が理論的に予想されているものの、実験的な検証がほとんど行われていない。本研究では、物質内部まで深く透過し、表面酸化物等の影響を受けず、バルクとしての性質を正確に計測することが可能なX線をプローブとして、その原子構造と電子状態を計測し、その結果から、これらの物性を深く理解することを目的とする。

本研究では、KEK-PF あるいは SPring-8 といった先進的な放射光施設によって供給される、単色性に優れた高い強度のX線による内殻励起を元にした分光を行う。内殻励起分光のもつ元素選択性により、多数の水素が配位しているアニオンの中心金属の電子状態を選択的に観察することができる。また、このようなX線は、透過性が高いため、雰囲気や表面酸化物等の影響を受けずに、実環境下での、物質のバルクとしての性質を高い精度で計測することが可能となる。本研究では、(1)  $Mg_2NiH_4$  については、水素雰囲気を制御することによって水素の吸収、放出を繰り返し、その雰囲気下、実時間でX線吸収分光(XAS)を実施し、電子状態と原子構造の変化に関する情報を得た。また、(2)  $Mg_2FeH_6$ 、 $Mg_2CoH_5$  に関しては、XAS、X線発光分光(XAE)に加えて、共鳴非弾性X線散乱(RIXS)を実施し、電子状態の他、水素の量子性に起因する特異な現象の観測を試みた。

XAS は、X線のエネルギーを走査すると、X線エネルギーが、電子が占有している内殻の軌道と電子がフェルミ準位近傍の占有していない準位のエネルギー差と一致したところで吸収が始まり(吸収端)、さらにエネルギーが高まると発生する光電子が周辺の原子と散乱することにより、周辺の原子の影響を受けて、吸収スペクトルは複雑なエネルギースペクトルを示す。これにより、フェルミ準位近傍の状態密度に加

えて、内殻が励起された原子の周辺の原子の幾何的配置に関する情報が得られる。また、RIXS は、Fe3d 軌道のように、フェルミ面にギャップがある場合、X線によって内殻が非占有準位に共鳴的に励起する。このとき、ここでできた内殻の空準位に 3d 軌道の占有準位から電子が遷移し、これに伴った光子の放出が起こる。この過程において、照射するX線のエネルギーを変化させながら、放出されるX線のエネルギースペクトルを計測する。この時の照射と放出の光子のエネルギー差に注目する。これは、配位子場によって分裂した、本来双極子遷移が禁止されている Fe3d 軌道間の遷移(dd 遷移)に対応する。この過程においては、電子数が保存されているため、これによって dd 遷移に関するエネルギー分解能の極めて高い計測が可能となる。

#### (1) Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> について

Mg<sub>2</sub>Ni と Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> は、水素の吸収、放出により可逆的に遷移する。これを利用して調光ミラーへの応用が期待されている。水素の高速な吸収、放出は表面からの浅い層に限定されるため、膜厚は 50 nm 程度が望ましい。一方、X線の吸収量を考えると、10 μm 程度の膜厚が必要である。そのため、カプトンフィルム基板両面に 50 nm の薄膜を堆積させたものを、スペーサを介して 100 枚重ね実験に使用した。この試料に水素の供給、排気を繰り返しながら XAS 計測を行った。

水素の吸収、放出を繰り返すことにより、構造が変化し、粉末 Mg<sub>2</sub>Ni 試料に近づくことを確認した。

#### (2) Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> について

配位子場の水素と重水素の同位体効果に注目し、Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> (H体)とともに Mg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub> (D体)を準備し、RIXS 計測を実施した。このとき、弾性散乱とともに、弾性散乱から約 2.8 eV 低いエネルギーで散乱される非弾性散乱を観測した。このエネルギー差は、この材料の dd ギャップに対応する。

弾性散乱ピークの近傍には、特定の励起エネルギーの場合に、共鳴的にフォノン励起に対応した非弾性散乱ピークを観測した。このエネルギー差は、D体とH体による違いが、その質量の差に対応することを確認した。

dd ギャップに対応するピークシフトにもD体とH体の間で大きな差が観測された。その一部は、水素が重水素に置き換わったことによる格子定数の変化で説明できるが、それでは説明できない成分が残った。これは、水素原子核を古典粒子とみなすボルン・オープンハイマー近似の破れを示唆するものである。この可能性を検証すべく、ボルン・オープンハイマー近似を用いない場合に予想される同位体シフトの大きさを概算し、観測されたエネルギー差と同程度であることを確認した。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

両者の研究は、特性の優れた、あるいは実験に相応しい試料を準備し、単色性に優れた励起光を照射し、RIXS においては、さらに、極めて高い分解能で放出された光子のエネルギー分解能の極めて高いエネルギースペクトルを得たことが重要であった。さらに、ここで得られた結果は、注意深い緻密な解析を行うことによって、意味を持つものである。発表後の質疑応答においては、この点について、特に、測定分解能、エネルギー原点の決め方、ピーク形状、ノイズの起源を含め、多面的に、集中的に討論が行われた。その結果、これらのポイントが、本研究で求められる条件を満たすものである事が確認された。これによって、本論文の主張の正当性が確認されるとともに、著者の高い能力が示された。

ここで得られた結論は、 $Mg_2NiH_4$  については、調光ミラーとして応用する場合の基礎的知見となるだけでなく、材料劣化の機構も含め、極めて高い意義を有するものである。一方、 $Mg_2FeH_6$  については、他の方法では計測する事が困難な、結晶場における dd 遷移の詳細を理解する上での重要な知見を提供する。さらに、従来、無批判に成立を信じている、物性物理学におけるボルン・オープンハイマー近似の有効性について議論をはじめの出発点となるもので、極めて大きな波及効果を有することが明らかになった。本学位論文の高い価値を示すものである。

#### 〔最終試験結果〕

平成27年2月20日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。