

博士論文の要約

専攻名	電子・物理工学専攻
学籍番号	201230116
学生氏名	栗田圭輔
学位名	博士（工学）
指導教員	佐々木正洋

博士論文題目 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

近年、水素を配位子とした金属錯体が注目を集めている。過去にはエネルギー源としての水素を安全かつ高密度で貯蔵するための水素吸蔵合金として精力的な研究がなされていた。しかし主要な用途である自動車に搭載するためには重量や水素放出エンタルピーの面でガソリンの効率には及ばないことが分かり、その方面での研究は一部を除いてほぼ終了している。一方、水素の持つ普遍性、軽元素性（量子性）、特異な電気陰性度により、水素を配位子とした金属錯体は基礎、応用の両面から依然としてユニークな研究対象となっている。本研究では Mg_2MH_x (M は遷移金属) という一連の金属水素化物を具体的な対象とし、放射光を用いた各種内殻励起分光によってその原子構造と電子状態を調べ、新しく得られた知見をもとに物性を議論する。

研究対象は 2 つの Mg^{2+} イオン（カチオン）と MH_x^{4-} （アニオン）からなる。カチオンを Mg の同族元素である Ca や Sr に変えたものも作製が可能とされる。また、アニオンの中心金属は本研究の対象である Fe 、 Co 、 Ni などが典型であり、それぞれ H の配位数は 6、5、4 となる。これら 3 つの金属水素化物は比較的軽く、またクラーク数において上位を占めるため、応用をにらんで電子状態についても多くの第一原理計算が報告されてきた。一方で、配位子なしでは固溶しない金属の組み合わせであり、良質な試料の作製や単結晶の作製が難しい。そのため光電子分光といった実験室系での電子状態観察は困難であり、理論先行の物質である。また、ユニークな電気陰性度により、水素は配位子として見た場合、電子のドナーとなってプロトンとして存在する場合もあれば、アクセプターとなってヒドリドと呼ばれる負イオンになる場合もあり、その状態は環境によって連続的に変化する。

本研究では国内の先端的な放射光施設によって供給される X 線を用いて錯体水素化物の電子状態測定を試みた。 X 線を用いた内殻励起分光には金属水素化物の研究において主に 2 つのメリットがある。(1) 内殻励起分光の持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。複数の第一原理計算によって、研究対象となる金属水素化物の電子状態は孤立したアニオンのクラスターモデルが有効理論であり、カチオンは電子の供給源として平均場とみなせることが分かっている。アニオンの中心金属の電子状態を観察することは実験と理論の比較を容易にすることができる。(2) X 線は紫外線に比べて透過力が高いため、水素の雰囲気中といった実環境での測定を可能とする一方、粉末を固めたペレットを測定する際にも表面の薄い酸化膜の影響を排除してバルクの情報を得ることができる。これらのメリットを活かし、 Mg_2NiH_4 に対しては実環境下での K 殻に対する X 線吸収分光 (XAS) を行い、水素の吸収・放出の繰り返しによる電子状態、原子構造の変化を直接決定した。 Mg_2FeH_6 、 Mg_2CoH_5 に対しては L 殻に対す XAS の他、 X 線発光分光 (XES)、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) を行ったので報告する。

XAS は X-ray absorption Spectroscopy の略であり、各種内殻励起分光の基本となる。励起の対象となる準位のうち、遷移金属でよく用いられるのは $1s$ と $2p$ であり、それぞれ K 殻、 L 殻と呼ばれることも多い。試料に照射する X 線のエネルギーを走査していく際、フォトンのエネルギーが $1s$ 電子と $2p$ 電子の結合エネルギーに一致したところで電子がフェルミ面上に励起され、フォトンの吸収が起こる (図 1(a)参照)。横軸をフォトン・エネルギー、縦軸を吸収係数としたとき、 K 殻や L 殻の結合エネル

ギーに相当するところで吸収係数に鋭い立ち上がりが観察され、それぞれ K 吸収端、L 吸収端などと呼ばれる。吸収端近くの吸収係数の振る舞いはフェルミ面近傍の励起状態の様子を反映する一方、吸収端から離れたエネルギーでも吸収係数の振動が見られることが多く、これは原子構造を反映する。前者のスペクトル構造を NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) とよび、後者を EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ。本研究では最初に Mg_2NiH_4 に対する EXAFS の結果を示す。Ni の K 吸収端は 8331 eV 付近にみられる。KEK-PF の BL7 を用い、金属間化合物である Mg_2Ni が水素を吸収、放出を繰り返す際に電子状態と原子構造（初期状態はスパッタ成膜によるアモルファス構造）が変化する様子をその場観察することに成功した。

XES は X-ray emission spectroscopy の略であり、XAS によって生じた内殻のホールを主に価電子帯付近の電子が埋める際に発する X 線を分光する手法である(図 1(b)参照)。XAS の主構造がフェルミ面直上の非占有状態の状態密度 (DOS : Density of State) を反映するのに対し、XES はフェルミ面直下の DOS を強く反映する。本研究で用いる試料のように、フェルミ面付近にギャップがあり、かつクラスターモデルが有効理論の場合、XAS と XES の結果はどちらも内殻励起状態とその緩和過程を反映する。双方を良く説明するようなパラメータを半経験的な計算から求めることで、価電子帯における中心金属と配位子のエネルギー準位を精度よく求められる。本研究では Fe の周りに対称性よく H が 6 配位する Mg_2FeH_6 の L 吸収端に対して上記の解析を行った。実験は SPring-8 の東京大学アウトステーション、BL-07LSU にて行った。

RIXS は Resonant Inelastic soft X-ray scattering の略であり、XES の特殊な場合とみなすことができる。本研究では Mg_2FeH_6 に対する結果を報告する。 Mg_2FeH_6 のようにクラスターモデルが有効で、かつ Fe3d の結晶場分裂によってフェルミ面にギャップがある場合、入射 X 線の光子・エネルギーを走査していく過程でフェルミ面の上にある空準位（アニオンの LUMO のようなもの）に共鳴的に電子を励起することがある。その後、同一原子内で HOMO にあった電子が内殻を埋めて発光する場合を考える。そのとき始状態と終状態を比較すると、どちらも内殻にホールはなく、光子が HOMO から LUMO に電子を励起した電子ラマン散乱過程となっていることが分かる (図 1(c)参照)。通常の変換遷移では禁制の $d-d$ 励起を直接観察できるという点で軟 X 線を用いた RIXS は極めてユニークなツールである。終状態において内殻にホールが残らないことにより、不確定性原理によるエネルギー分解能の低下が生じない。そのため入射光の単色性と分光器がエネルギー分解能を決める。本研究では東京大学の原田らが開発した超高分解能発光分光装置を用いることで Mg_2FeH_6 の $d-d$ 励起をとらえたので報告する。

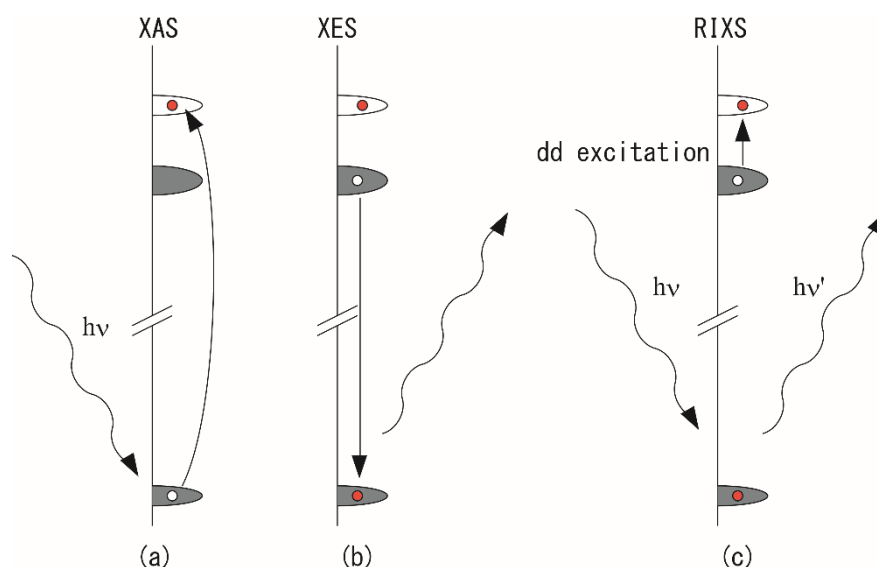


図 1 (a) XAS、(b) XES および(c) RIXS におけるエネルギー・ダイアグラム。