

2012/02/17 物性研研究会@本郷

金属水素化物の軟X線発光分光に向けて

筑波大学数理物質系 関場大一郎
物質・材料研究機構 袖山慶太郎

はじめに

Mgと遷移金属の金属間化合物
ex. Mg-Ni, Mg-Ti, etc.



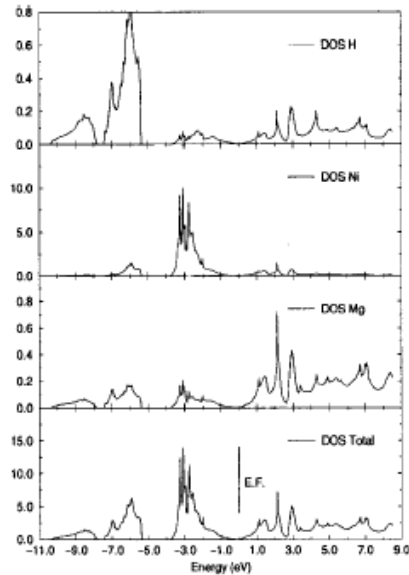
典型的な水素貯蔵材料



Mg_2Ni
金属



Mg_2NiH_4
絶縁体



tetrahedrally distorted square planar

Garcia et al., PRB, 59 (1999) 11746

物性を理解するには電子状態と
結晶構造の解明が不可欠。

多くの理論計算が報告されている一方、
実験による検証はほとんどなされていない。

これまでの準備状況

Mg_2Ni と Mg_2NiH_4 の電子状態を直接測定する
方法論の確立と解析

測定手法

試料： 基板上にスパッタ成膜した Mg_2Ni ($t = 50 \text{ nm}$)および水素化物

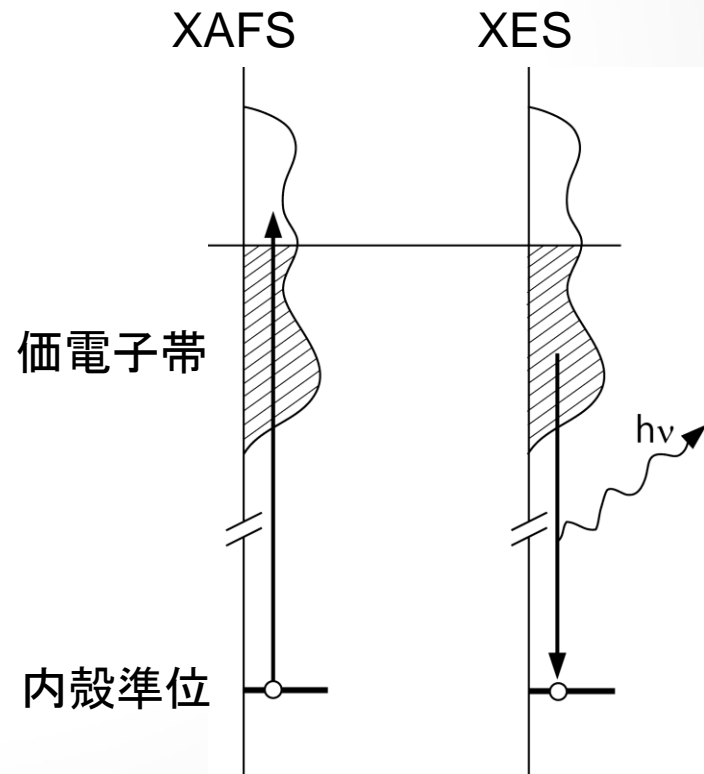
問題点： 真空中に置くと速やかに水素を放出してしまう。



通常の光電子分光が使えない。

- ・X線吸収分光法 (XAFS)
価電子帯の空状態のDOSを反映
スペクトルの振動は結晶構造を反映
- ・X線発光分光法 (XES)
価電子帯の占有状態のDOSを反映
電子ラマンも見える時がある。

貫通力の高いX線を用いた
Photon-in Photon-out の手法のため
1気圧の雰囲気中でも測定可能。
元素選択的に電子状態を把握できる。

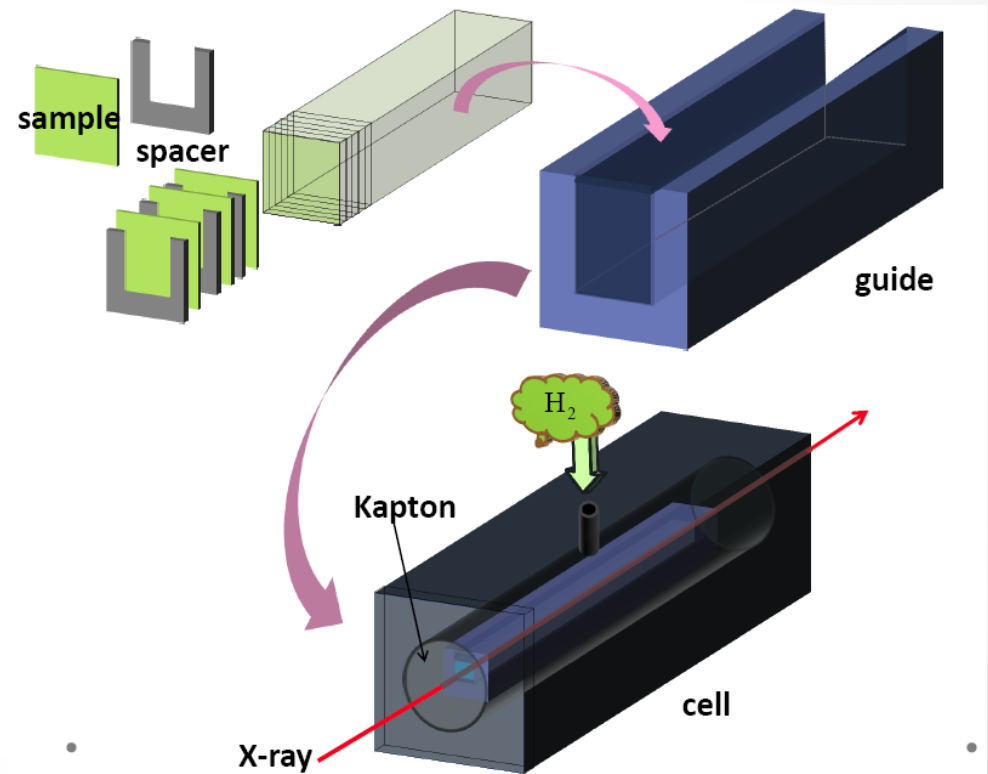
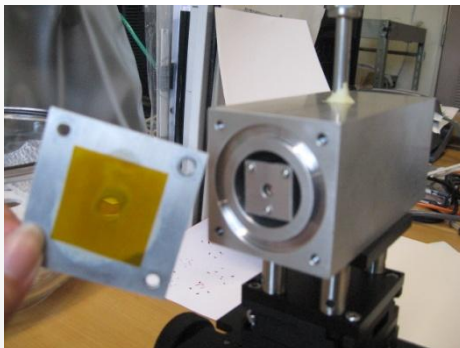
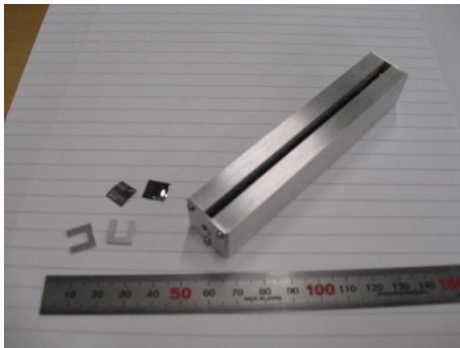


実験方法

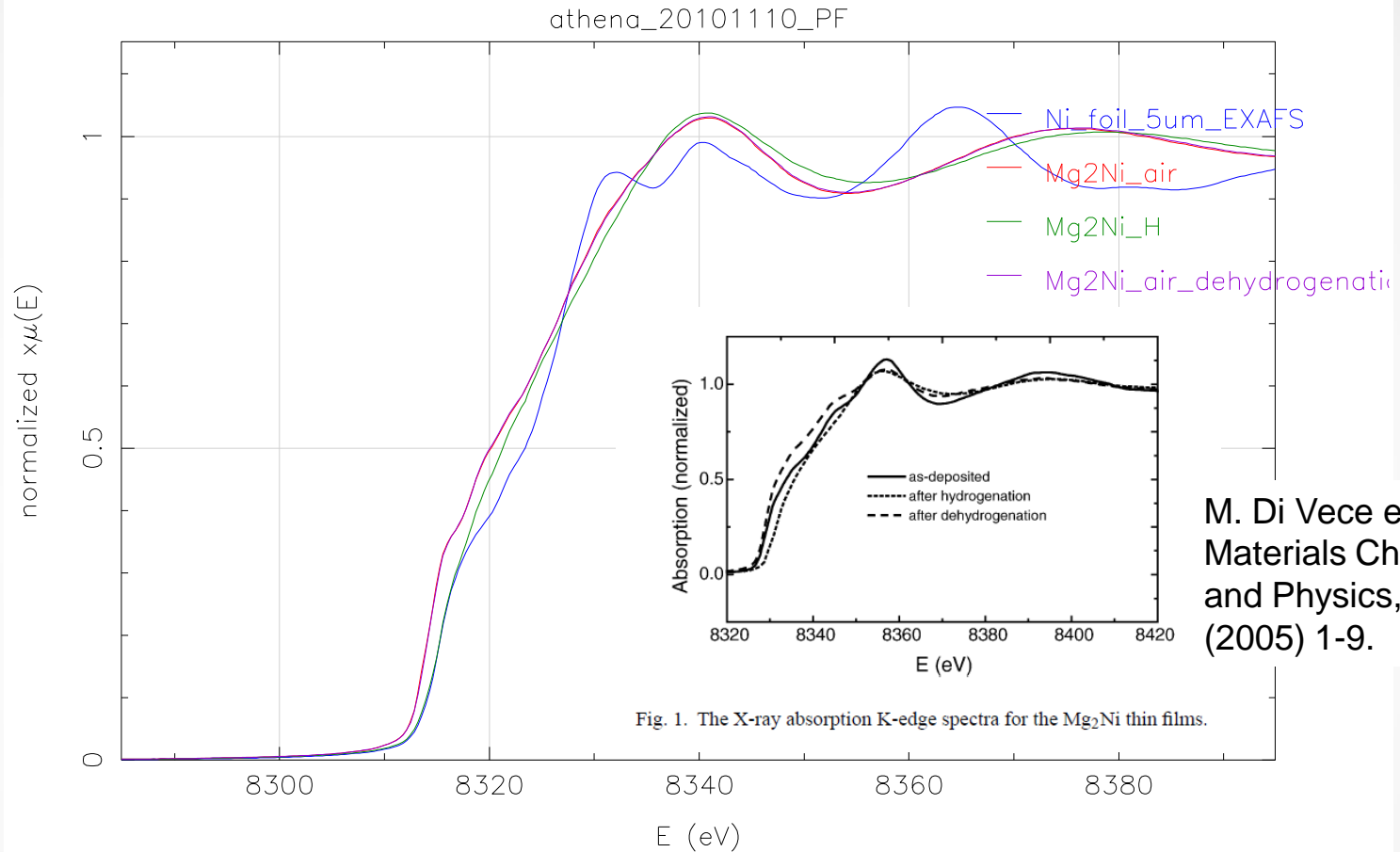
試料: カプトン箔 ($t = 7.5 \mu\text{m}$) 両面上に Mg_2Ni ($t = 50 \text{ nm}$) + Pd (5 nm) を
スパッタ成膜 → 100枚

KEK-PF BL7C or 9C にて Ni K-edge (8.331 keV) を測定
1気圧の大気中と水素雰囲気中で測定を繰り返した。

透過法を採用

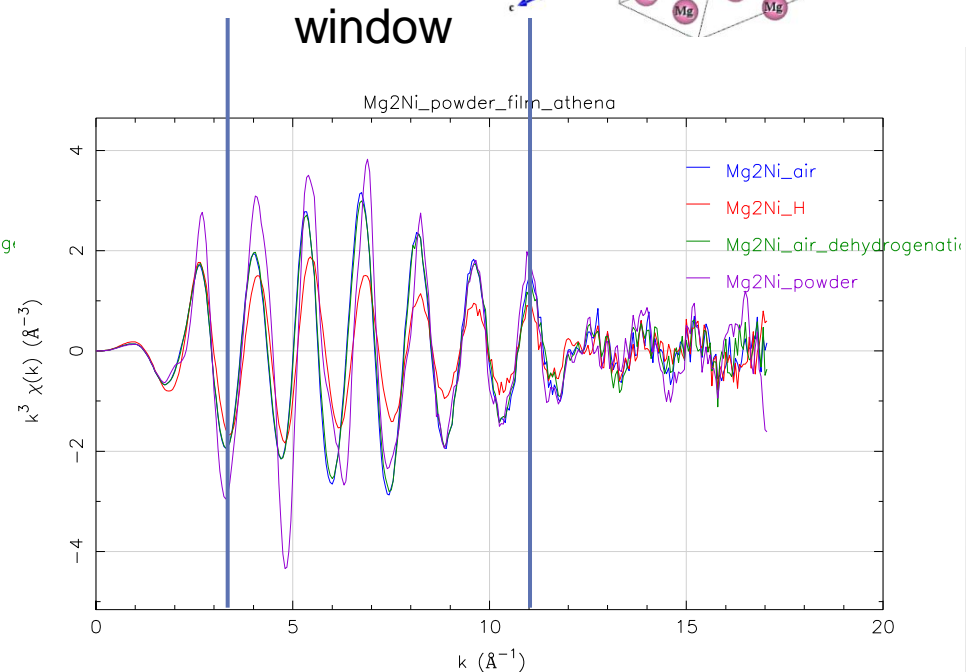
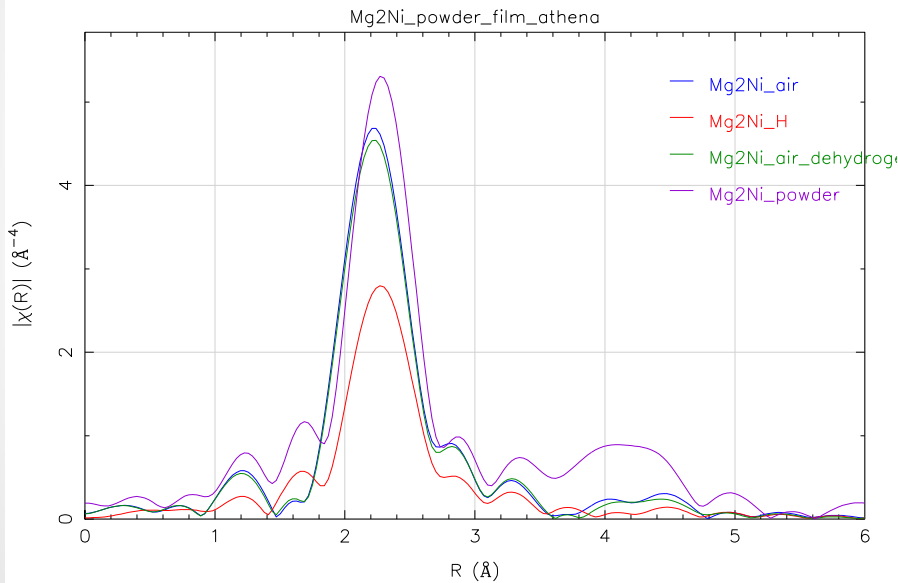
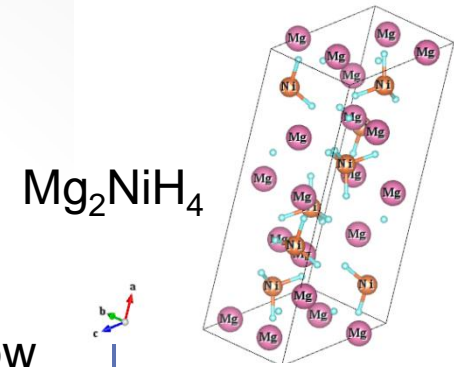
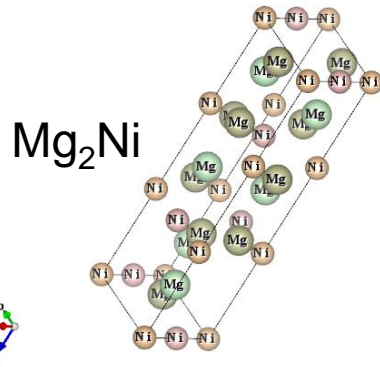


Mg₂NiH₄のXANES



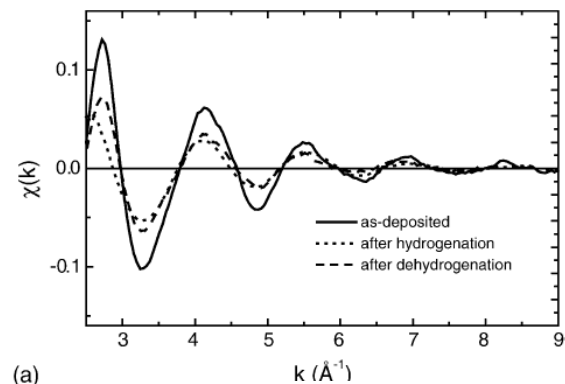
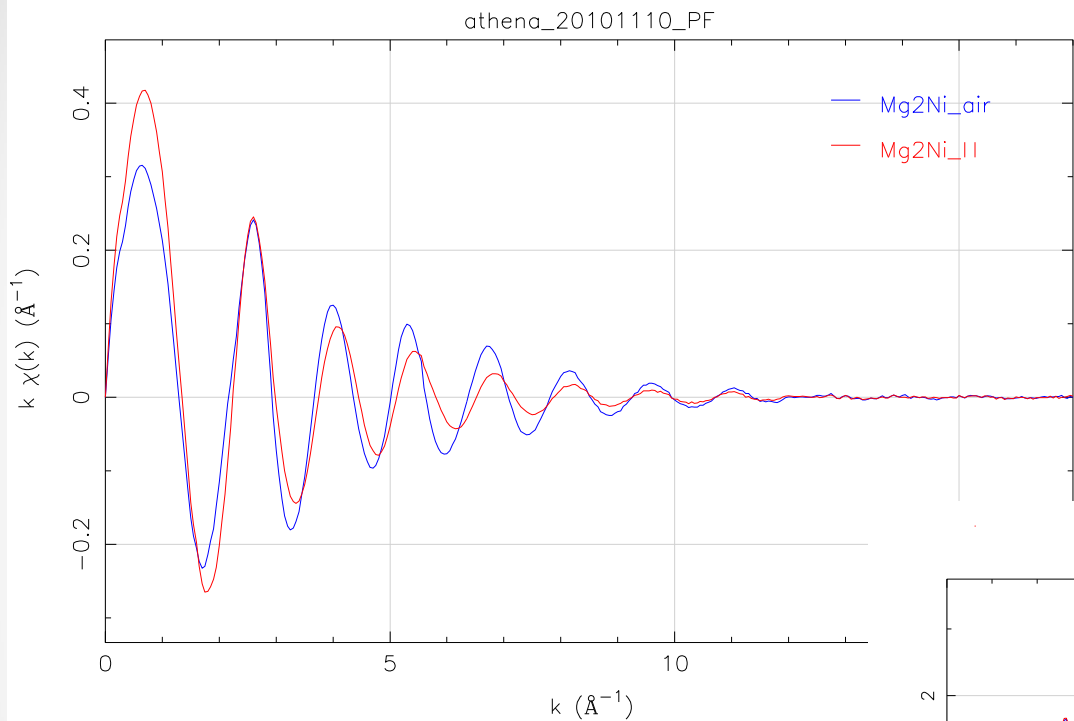
- ・水素化することにより吸収端が高エネルギー側に ~ 1 eVシフト
(水素化後が純Niと同程度)
- ・過去の報告 ($t = 200$ nmを使用)では脱水素化後に電子状態が元に戻って
いなかったが、今回 ($t = 50$ nmを使用)は完全に元に戻った。

Mg₂Ni & Mg₂NiH₄のEXAFS



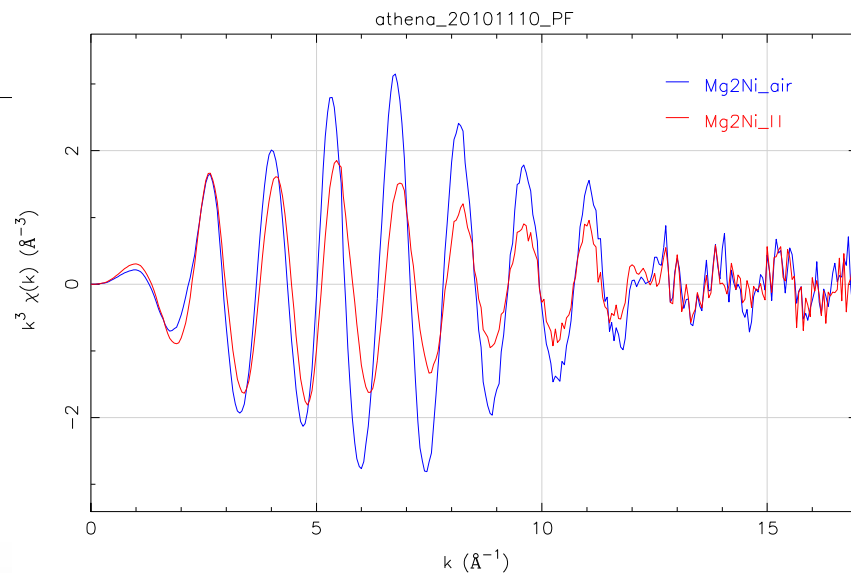
- ・最近接原子間距離はMg₂Ni単結晶粉末よりスパッタ膜の方が小さくなった(?)
(フーリエ変換をかける生データの領域を調整しても結果はあまり変わらない。)
- ・水素化により最近接金属までの距離は大きくなった。コンシステントな結果
(水素からの反射波はほとんどないとされる。)

Mg₂Ni & Mg₂NiH₄のEXAFS (2)

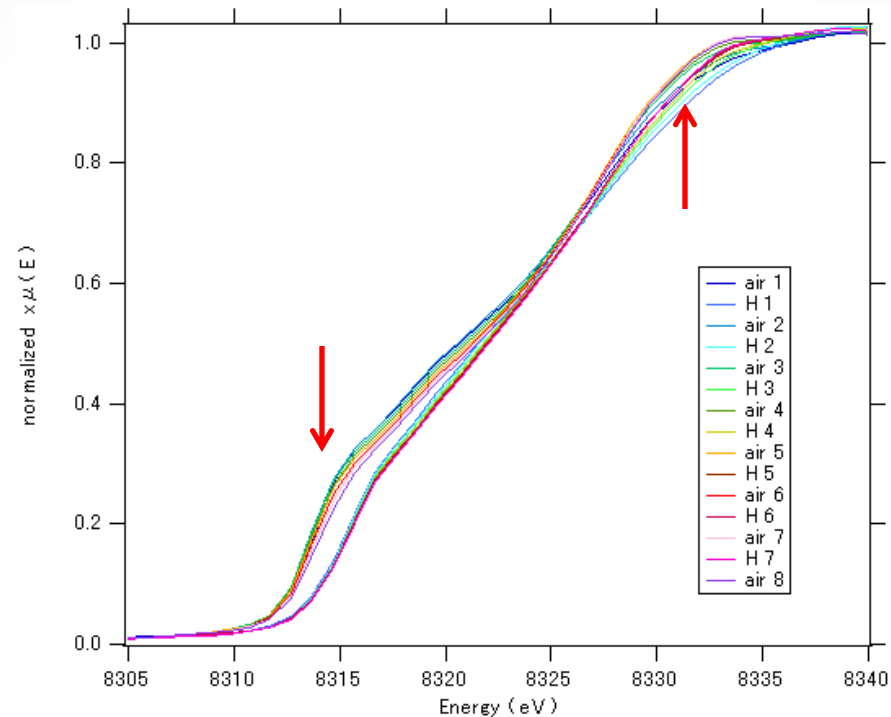


M. Di Vece et al.
Materials Chemistry and
Physics, 91 (2005) 1-9.

過去の報告では波数8(\AA^{-1})程度までのデータしか得られていないが、今回の手法では12程度まで解析可能なデータが得られた。



繰り返し測定によるXANESの変化

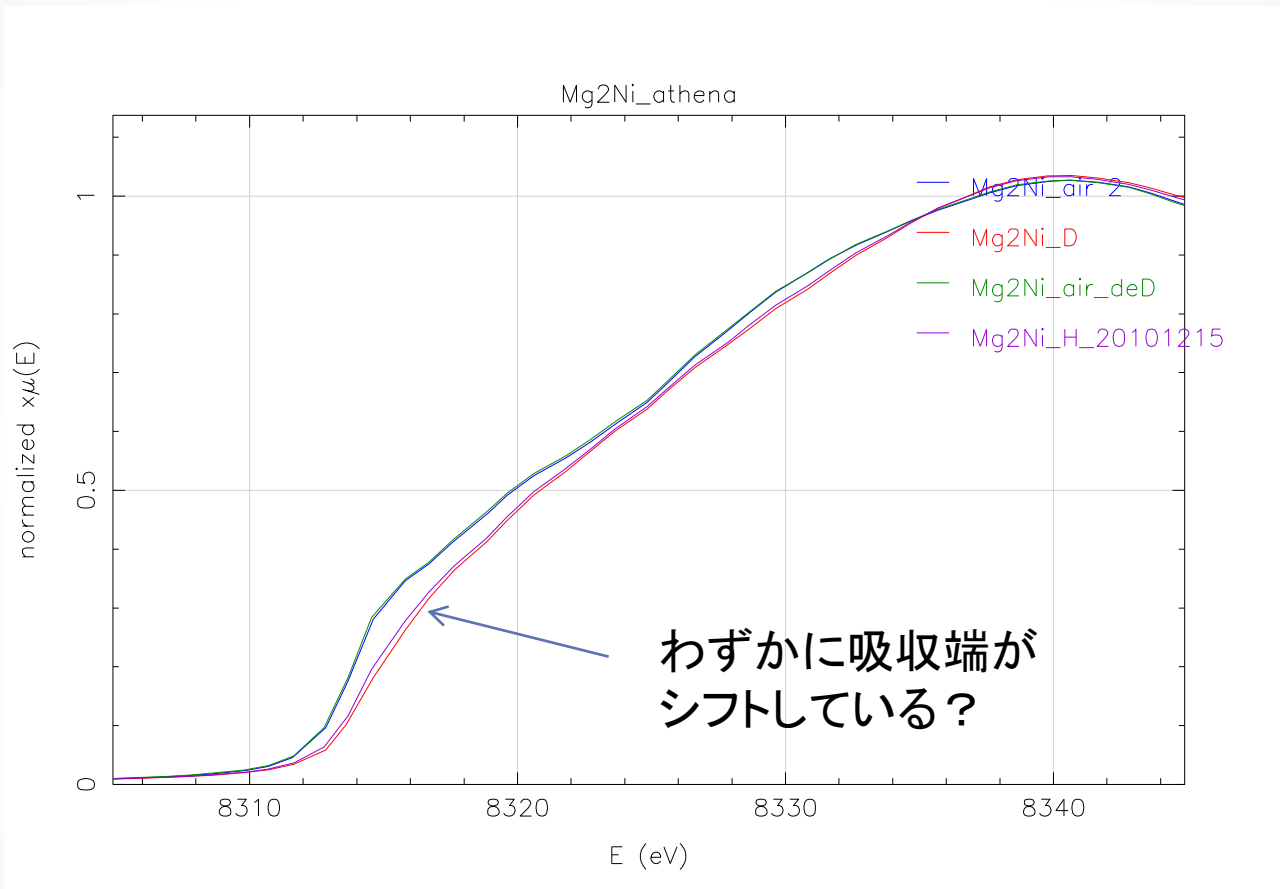


- ・水素の吸・放出を8回繰り返すと脱水素化時にXANES領域でスペクトルが変化
- ・水素化時は比較的であるがほとんど変化しない。
- ・EXAFS領域ではほとんど変化しない
- ・吸収端の位置はほとんど変化せず、Niの価数もあまり変化していない。



最近接原子の距離と数は変化せず、配位する方向だけが少しずつ変化。
最安定な結晶構造へと移っているのか？ → XRDを行う予定。

Mg₂NiH₄とMg₂NiD₄のXANES



分解能ぎりぎりなので断定はできない。次に示すように電子状態が変化しているとは普通は考えない。ノイズ？
構造変化の履歴？

In-situ 超高分解能軟X線発光分光に期待すること

水素の量子性が電子状態に与える影響を実験的に調べられないか？
ボルン・オッペンハイマー近似を超えた枠組みへの挑戦。

固体中水素の量子性がマクロな物性に顔を出すことがある。プロトンが波動関数になっている。

ex. Pdバルク中の拡散係数: $D > H$

拡散や振動、表面からの脱離など、イオンそのものが動く場合にはHとDの間に単なる同位体効果以上のものが現れるが、電子状態そのものは全く変わらないとされている。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

換算質量

$$m = \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{m_e}{\frac{m_e}{M} + 1}$$

HでもDでも1にくらべて十分小さい。

プロトン波動関数を考慮に入れた場合

Cu(100)上の水素原子の波動関数
PRB (2007) by Ozawa

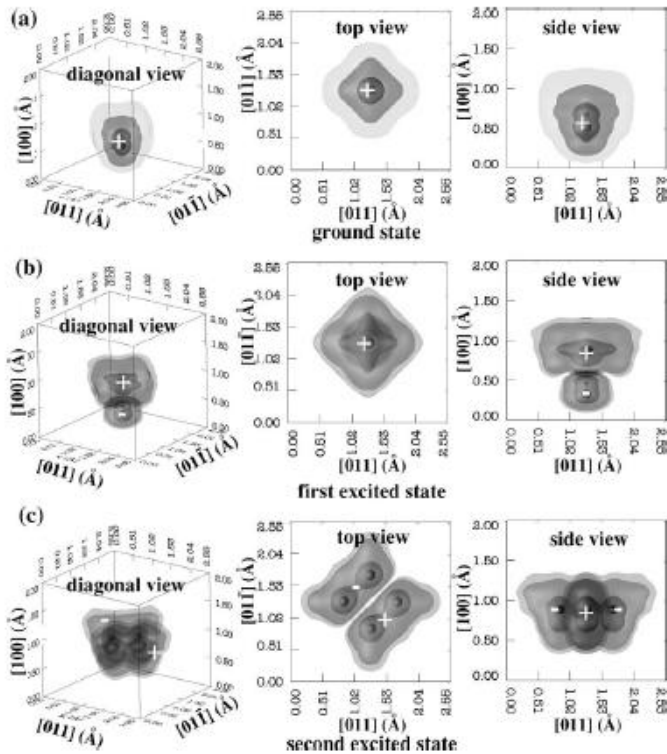


FIG. 3. Wave function at the (a) ground state, (b) first excited state, and (c) second excited state for H atom motion on Cu(100), taken from a diagonal view, top view (along the $[100]$ axis) and side view of (along the $[01\bar{1}]$ axis). The labels “+” and “-” indicate the positive and negative valued regions of wave functions, respectively. The absolute value of the wave function increases with increasing isosurface shading depth.

水素を固定してGGAで電子状態計算

↓
電子の分布が決定される

↓
電子分布を固定して水素位置を動かして
全エネルギーの変化を決定 = PESの導出

↓
得られたPESを用いてシュレーディン
ガー方程式を解けば陽子の波動関数が得
られる。

先の換算質量の議論にはプロトンが波動関数として広がりを持つ効果が入っていない。これにより電子状態は変化するか？

NO+MO (Nuclear Orbital + Molecular Orbital) 法

$$\Psi_{\text{HF}}^e = \|\varphi_i \varphi_j \cdots \varphi_k\|, \quad (7)$$

$$\Psi_{\text{HF}}^n = \|\varphi_I \varphi_J \cdots \varphi_K\|. \quad (8)$$

One can easily derive the HF equations to determine both NO and MO as follows:

$$\hat{f}^e \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (9)$$

$$\hat{f}^n \varphi_I = \varepsilon_I \varphi_I, \quad (10)$$

where

$$\hat{f}^e = \hat{t} + \sum_i^{\text{elec}} (\hat{J}_i - \hat{K}_i) + \sum_I^{\text{nuc}} \hat{J}_I, \quad (11)$$

$$\hat{f}^n = \hat{t} + \sum_I^{\text{nuc}} (\hat{J}_I - \hat{K}_I) + \sum_i^{\text{elec}} \hat{J}_i. \quad (12)$$

MO+NOではじめて
入ってくる項

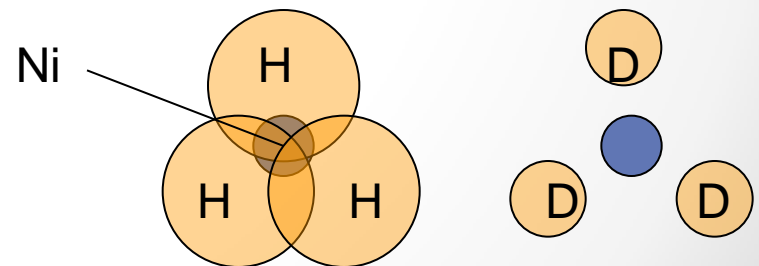
クーロン相互作用

交換相互作用

By 早稲田大学 中井研

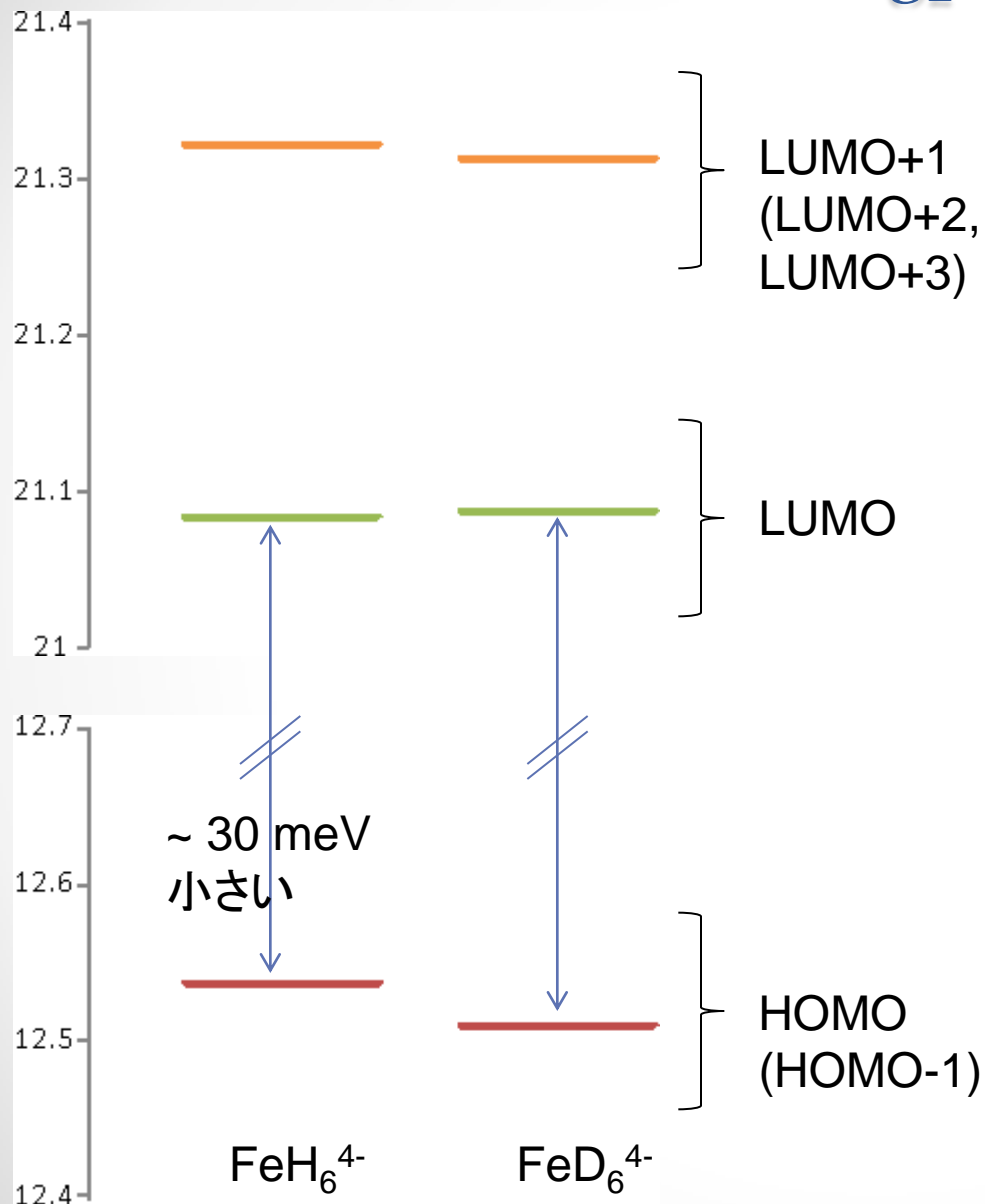
水素分子のハミルトニアン
の模式図

electron	0	
0	H ₁	0
	0	H ₂

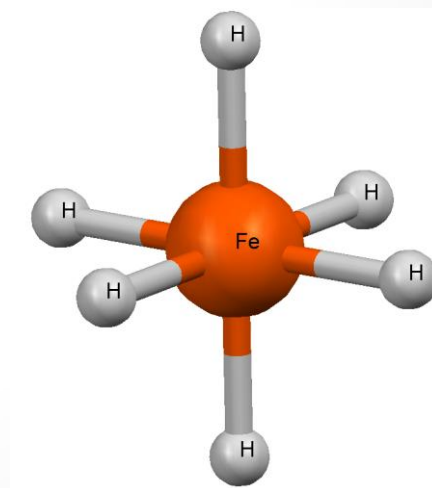


錯イオンのNiH₄⁴⁻やFeH₆⁴⁻はシンプル
で扱いやすい対象である。

NOMO/HF法によるMg₂FeH₆の電子状態計算



NOMO/HF法
 6-31G(d,p) (電子)
 Even-tempered 7s7p (原子核)
 Hamiltonian行列: 237次元
 電子: Fe 39次元(5s4p2d1f)
 H 30次元(2s1p × 6)
 原子核: H 168次元(7s7p × 6)



まとめと今後の予定

- ・ 50 nm厚の試料で透過法XAFS (Ni K-edge)を行える試料ホルダーの作製に成功した。過去の研究より飛躍的に精度の高いEXAFSデータを取得した。
- ・ 50 nm厚の試料では水素化前と脱水素化後のEXAFS振動は測定精度内で完全に一致し、200 nmのものとは比べて劣化が抑制されていることが分かった。
- ・ 軽水素と重水素ではXANESに変化らしきものが観察された。
- ・ NOMOの計算では FeH_6^{4-} と FeD_6^{4-} でHOMO-LUMOギャップに30 meVの差が示唆された。
- ・ Mg_2FeH_6 と Mg_2FeD_6 について超高分解能軟X線発光分光を進めていく。