

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2017

課題番号：15KK0168

研究課題名（和文）遷移金属水素物の電子状態に着目した水素吸蔵特性の解明（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Investigation of hydrogenation properties focusing the electronic states in transition metal hydrides(Fostering Joint International Research)

研究代表者

石松 直樹 (Ishimatsu, Naoki)

広島大学・理学研究科・助教

研究者番号：70343291

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,800,000円

渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究ではESRFの高圧X線分光の研究者S. Pascarelliの研究グループに滞在し、彼女らが管理するエネルギー分散型X線吸収分光のビームラインで金属水素化物の高圧下X線分光測定を行った。特にCo金属水素化物のEXAFSを高圧水素雰囲気下で測定し、hcp構造における水素の超格子構造の有無を調べた。解析の結果、超格子構造はなく、水素はhcp格子中をランダムに占有することが分かった。その他、ラーベス相化合物の水素誘起磁気転移やレーザー加熱実験に参加し、エネルギー分散型の特性を生かしたESRFでの戦略を理解した。高圧X線分光測定と高圧物性に関する議論を進め交流を深めた。

研究成果の概要（英文）：I stayed at the ESRF and collaborated with S. Pascarelli and her research group to study the local structure and magnetic states of metal hydride system by using X-ray absorption technique. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of CoH_x were measured at the Co K-edge under high pressure and at room temperature. The structural change of the Co sublattice from hcp to fcc via hydrogenation was analyzed quantitatively from the viewpoint of the local structure around Co. A model of randomly occupied hydrogen atoms accurately reproduced the experimental EXAFS profiles, indicating that the hydrogen atoms are located randomly in the Co sublattice. I also performed XAS studies of Laves phase compounds and laser-heating experiments to understand the advantages and disadvantages of the energy-dispersive x-ray optics. Fruitful discussion about material science under high pressure using XAS was achieved with the group of S. Pascarelli during the stay at ESRF.

研究分野：高圧下のX線吸収分光

キーワード：X線吸収分光 高圧力 金属水素化物

1. 研究開始当初の背景

d 電子が半分以上満たされる more than half の遷移金属元素は、常圧で水素化する 4d 遷移金属の Pd を例外として容易に水素化しない。Pd 以外の遷移金属の水素化には GPa 領域の高圧水素雰囲気が必要である。一方で、GPa 領域の高圧水素雰囲気でも水素化できれば、多くの水素化物が得られることはもちろん、高濃度水素化物の出現、水素化による磁性や電気伝導特性が変化など興味深い物性が見られる。GPa 領域の物性測定には放射光が有用である。本研究では ESRF での X 線吸収分光 (XAS) ビームラインを使用して、金属水素化物の物性測定を推進した。

本研究で用いる XAS は元素と電子殻を選択した構造解析と電子状態の解析が可能であり、金属水素化物の物性研究にも有用である。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使えば、XAS を高圧下に拡張した物性研究を進めることができる。本研究では、フランスの第三世代放射光施設 European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) のエネルギー分散型 XAS ビームラインの ID24 を使い、ID24 を管理する S. Pascarelli との国際共同研究を計画した。ID24 は最近、時分割測定および高圧を中心とする極端条件下の XAS 専用装置にアップグレードされた。ここでは DAC を使った高圧下の XAS 測定が高いレベルで進められている。特に A. Dewaele による 2014 年に Fe の二水素化物と三水素化物の発見は、地球内殻の主成分が Fe の水素化物と予測されることから、高い注目を集めている。一方で、金属水素化物については XAS による電子状態の研究は行われていない。このため、申請者が S. Pascarelli を中心とする ID24 のスタッフと共同研究を行い、高圧下 XAS 測定によって金属水素化物の電子状態の解析を進めさせる意義は大きいと考えた。

2. 研究の目的

本研究では ESRF の ID24 を用いて、主に Co の水素化過程、およびラーベス相化合物 GdCo₂ の水素化による 2 段階の磁気転移に関する高圧下 XAS 測定を行った。また S. Pascarelli を中心とする ID24 のスタッフと議論し、いくつかの共同研究を行った。ここでは Co 水素化物の結果について述べる。

Co は 3 GPa 以上の水素雰囲気において二段階の水素化過程を経て CoH となる。まず、hcp 構造の Co 格子内に水素が占有し、CoH_{0.5} まで水素充填される。次に、約 5 GPa で Co 副格子が hcp 構造から fcc 構造へ構造相転移すると同時に、NaCl 型の CoH が生成される。325 で水素化された CoH_{0.5} では、Co 副格子の (0001) 面間を二層毎に水素が占める超格子構造が中性子回折によって報告されている。しかし、超格子構造の出現は室温では確認されていない、また、Co 副格子の hcp から fcc への構造変化に対して、水素原子がど

のように寄与するかも明らかではない。そこで、本研究では室温で Co K-edge の X 線吸収微細構造 (EXAFS) を測定し、Co 近傍の局所構造を解析した。その結果から、超格子構造の有無を調べ、構造相転移と水素占有位置の関係を EXAFS で考察した。

3. 研究の方法

試料は厚み 4 μm の Co 箔を用い、加圧 DAC を用いた。物質・材料研究機構のガス充填装置を用いて、DAC 内に圧媒体として水素ガスを初期圧 180 MPa で封入した。この水素ガスは水素供給源としての役割もある。二段階の水素化が観測される 7.81 GPa までの圧力領域について、 $E - E_0 < 0.45$ keV ($k < 10.5$ Å⁻¹) のエネルギー領域で EXAFS を室温で測定した。EXAFS の解析にはソフトウェア athena と artemis を用いた。

4. 研究成果

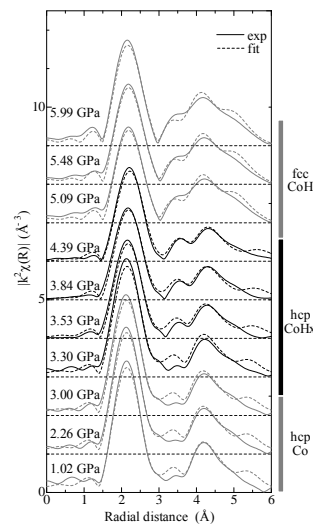
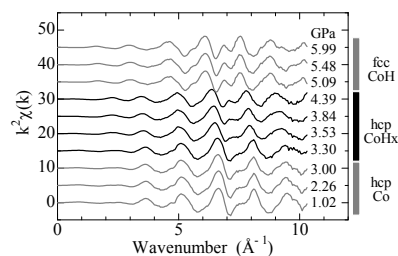


Figure1:(上)Co の水素化過程における EXAFS 振動の圧力変化 (下)CoH_x の Co K-edge EXAFS 振動のフーリエ変換(動径分布関数)。破線はフィットの結果を表す。

Figure 1 の上図に今回、得られた EXAFS 振動を示す。3.30 GPa から 4.39 GPa の圧力領域において EXAFS 振動の低エネルギー側へのシフトが観測された。このシフトは、水素化に伴った Co 格子の膨張に因る。また、4.39 GPa と 5.09 GPa の間で EXAFS 振動のプロファイルが大幅に変わっていることから構造相転移していることがわかる。

Figure 1 の下図にフーリエ変換によって得ら

れた動径構造関数とプロファイルフィッティングの結果を示す。動径構造関数の 2.2 Å と 4.2 Å のピークが長距離側にシフトしていることから水素化による Co 副格子の膨張が見てとれる。また、水素化に伴い 3.5 Å に新たなピークが出現している。arthemis の sum 機能を用いたシミュレーションによって、このピークも格子の膨張に起因していることがわかった。中性子回折実験で報告された超格子構造を仮定した場合、Co 副格子には cl と cs の二種類の(0001)面間隔が存在し、cl, cs は c 軸方向に交互に分布する。本研究では散乱 path の c 軸成分の長さを cl と cs を用いて表現することで、超格子構造を仮定した EXAFS 解析を行った。

解析の結果、得られた cl と cs の差は 0.04 Å であり、中性子実験で報告された 0.2 Å もの cl と cs の差と比較して十分小さいことが分かった。今回得られた cl と cs の値は誤差範囲内に収まっていたため、室温で水素化された CoH_x は超格子構造を持たず、水素は Co 格子八面体内をランダムに占有している可能性がある。このため、水素の有無に関わらず(0001)原子面の相互滑りによって hcp 構造から fcc 構造へと構造相転移する水素化過程が示唆される。この結果は 2017 年に北京で行われた高圧力に関する国際会議 AIRAPT17 で発表され、論文を投稿中である。

最後に、今回の ESRF 滞在と国際共同研究で得られた知見として、ESRF ID24 のエネルギー分散型光学系について述べたい。X 線吸収実験の光学系にはエネルギー分散型とエネルギー走査型の 2 種類があるが、この滞在と実験を通じて、エネルギー分散型光学系の長所と短所が私にとって明確になった。エネルギー分散型の最大の特徴は、広いエネルギー領域の吸収スペクトルを、ms オーダー以下でも取得できることである。このため、温度の揺らぎが大きく短時間の加熱しかできないレーザー加熱実験や、レーザー衝撃圧縮実験に特に有効である。実際、ID24 はこの方向性で、近年、目覚ましい成果を挙げている。一方で X 線の集光度合いと測定できるエネルギー範囲がトレードオフとなる点は、高圧実験では問題となる。試料の小さい高圧実験では測定できるエネルギー範囲が狭くなり、試料に対してビームが大きいため、試料の厚みの均一性が常圧よりもスペクトルの精度向上に効いてくる。このため、静的な圧力実験ならば、日本を代表するエネルギー走査型の SPring-8 のビームラインの方が精度のよいスペクトルが得られることが分かった。ESRF でもエネルギー走査型のビームラインも存在するが、高圧に適したビームラインが少ないために ID24 には、エネルギー分散型を必要としない多くの高圧課題が行われている。2019 年に予定される ESRF の upgrade ではこの現状が改善されるようであり、改修前に ESRF の現状に触れられたことは大きな収

穫であった。今後も S. Pascarelli らとの共同研究を継続する予定である。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[雑誌論文](計 4 件)

1. Relationship between element-selective electronic states and hydrogen absorption properties of Pd-M (M = Ru, Rh, Ag, and Au) alloys

Kanako Fujii, Naoki Ishimatsu, Hiroshi Maruyama, Tatsuya Shishidou, Shinjiro Hayakawa, and Naomi Kawamura

Phys. Rev B **95**, 024116 (2017) [7 pages](査読有)

2. High-Pressure Hydrogen Induced Spin Reconfiguration in GdFe₂ Observed by ⁵⁷Fe Polarized Synchrotron Radiation Mossbauer Spectroscopy with Nuclear Bragg Monochromator

T. Mitsui, Y. Imai, N. Hirao, T. Matsuoka, Y. Nakamura, K. Sakaki, H. Enoki, N. Ishimatsu, R. Masuda, M. Seto

J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 123707 (2016) [5 Pages] (査読有)

3. Applications of nano-polycrystalline diamond anvils to X-ray absorption spectroscopy under high pressure

N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Maruyama, H. Sumiya and T. Irifune

High Pressure Research **36**, 381-390 (2016) (査読有)

4. X 線磁気円二色性によるラーベス相 RFe₂ (R=Y, Gd) 水素化物の高圧下の磁気状態の研究 (XMCD Study of Magnetic States in Laves Phase RFe₂ (R=Y, Gd) Hydrides under High Pressure)

石松 直樹, 圓山 裕, 河村 直己, 水牧 仁一朗, 中野 智志, 三井 隆也, 中村 優美子, 榎 浩司, 榎 浩利

The SPring-8/SACLA Research Report 04-01_2012A1385 (2016) (査読有)

[学会発表](計 9 件)

1. 第 78 回分析化学討論会 (2018, 招待講演) X 線吸収分光法でみる Pd 基合金の元素選択的な水素吸蔵特性

石松直樹

2. 1st international workshop of Emergent Condensed-Matter Physics 2018 (ECMP2018) (2018)

「EXAFS local structural analysis of amorphous phase transition under high pressure in type I clathrate compound

Eu8Ga16Ge30」

K. Yokoyama, N. Ishimatsu, H. Maruyama, T. Onimaru, T. Takabatake, K. Suekuni, N. Kawamura, M. Mizumaki, S. Tsutsui, T. Ina, T. Watanuki, T. Iriune, V. Cuartero, O. Mathon, S. Pascarelli

3. GRC 1st NPD Workshop ナノ多結晶ダイヤモンドの超高压科学への応用 (2018)
「EXAFS による元素選択的な局所構造解析への NPD アンビルの利用：現状と今後の展望」
石松直樹

4. 第 58 回高压討論会 (2017)
「X 線吸収分光法による Co の圧力誘起水素化過程の局所構造解析」
鳥生泰志, 石松直樹, 横山溪, 圓山裕, 中野智志, V. Cuartero, R. Torchio, O. Mathon, S. Pascarelli

5. 高压物質科学研究会 (2017, 招待講演)
「ESRF XAFS/XMCD ビームライン BM23 と ID24 での圧力下実験の報告」
石松直樹

6. 第 20 回 XAFS 討論会 (2017)
「クラスレート化合物 X8Ga16Ge30 (X=Eu, Sr, Ba) の Ge K 端及び Eu K 端 EXAFS 解析」
横山溪, 石松直樹, 鳥生泰志, 圓山裕, 加藤盛也, 岩崎駿, 鬼丸孝博, 高島敏郎, 末國晃一郎, 河村直己, 水牧仁一郎, 筒井智嗣, 伊奈稔哲, 綿貫徹, 入船徹男, V. Cuartero, O. Mathon, S. Pascarelli

7. 第 20 回 XAFS 討論会 (2017)
「エネルギー分散型 EXAFS 測定による Co の圧力誘起水素化過程の局所構造解析」
鳥生泰志, 石松直樹, 横山溪, 圓山裕, 中野智志, V. Cuartero, R. Torchio, O. Mathon, S. Pascarelli

8. 27th ESRF User Meeting (2017)
「Hydrogenation process and local structure of CoHx under high pressure studied by EXAFS」
Naoki Ishimatsu, Taishi Toryu, Kei Yokoyama, Hiroshi Maruyama, Satoshi Nakano, Vera Cuartero, and Sakura Pascarelli

9. ESRF Magnetism Meeting (2016 invited)
「Magnetism of metal hydrides under high pressure: X-ray spectroscopic studies」
Naoki Ishimatsu

〔図書〕(計 1 件)

1. 「XAFS の基礎と応用」
講談社
日本 XAFS 研究会 (共著) 2017 年 全 352 ペ

ージ (担当 214 ~ 217 ページ)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石松 直樹 (ISHIMATSU, Naoki)
広島大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 70343291

(2) 研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕
S. Pascarelli

The European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)・Matter of Extremes group
・Leader of Matter of Extremes group