

金属水素化物のコンプトン散乱

水崎壮一郎・山本勲・山口益弘
 平岡望[^]・伊藤真義[^]・桜井吉晴[^]
 横浜国立大学大学院工学研究科
 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5
[^](財)高輝度光科学研究センター
 679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

Study of Metal Hydrides by Compton Scattering

Souichiro Mizusaki, I. Yamamoto and M. Yamaguchi
 Graduate School of Engineering, Yokohama National University
 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501
 N. Hiraoka, M. Itou and Y. Sakurai
 Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8,
 1-1-1 Kouto, Mikazuki, Sayo, Hyogo 678-5198

The Compton profiles for PdH_x and its host metal Pd have been determined from Compton Scattering of 115keV by synchrotron radiation. The momentum resolution of 0.14 ~ 0.17a.u is much higher than previous experiments. The difference profiles between PdH_x and Pd are compared with theoretical Compton profiles from the electronic structure by LDA-FLAPW calculation.

Key words: metal hydride, Compton profile, band calculation, electronic structure

1. はじめに

近年、大気汚染、人口爆発、森林破壊や資源エネルギーなどの地球環境が大きな社会問題になっている。特に資源エネルギーにおいては石油などの化石燃料の枯渇化が深刻な問題であり、次世代エネルギーの研究・開発が非常に精力的に行われている。現在、次世代エネルギーとして注目する動きがある。しかし、水素は気体であるためにその輸送・貯蔵が困難であるとともに、非常にコストがかかっている。そこで水素吸蔵合金に関心が集まっている[1]。

水素吸蔵合金はさまざまな分野で実用化されている。ところが、高濃度の水素を吸蔵した水素吸蔵合金(金属水素化物、合金水素化物)の電子構造は実験的には完全には解明されていない。

このような背景から、我々は高濃度に水素吸蔵した金属水素化物の電子構造をコンプトン散乱という測定法を

用いて解析を試みた。分光学的手法では試料表面から数nmの深さまでの領域の電子状態を測定することしかできない。つまり、表面物性の解析には威力を発揮する。それに対しコンプトン散乱では試料表面から深さ最大数mmまでの電子運動量分布を直接測定することが可能である。これは、測定物質の表面ではなく物質固有の電子構造を調べることが可能であることを意味する。試料内部を観測できるので、測定試料の形態に大きな制約が無いという利点にもなる。また、コンプトン散乱では水素雰囲気中における測定が可能であることも利点として挙げられる。

本論文ではPd単結晶とその水素化物のコンプトンプロファイルを測定し、金属水素化物の電子構造を調べた。

2. コンプトン散乱

コンプトン散乱は固体中の電子の運動量を直接観測できる方法として1920年代から行われてきた[2-3]。物質に

よってコンプトン散乱した光子のエネルギーは、散乱前の物質中で電子が持っている運動量に強く影響を受ける。つまり、散乱光子エネルギー(E)を測定することにより、固体中の電子運動量分布 $n(p)$ を測定することができる。散乱光エネルギー(E)をエネルギー保存則と運動量保存則から求めると

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{mc^2(1 - \cos\theta)}} + \frac{\hbar\mathbf{K} \cdot \mathbf{p} / m}{1 + \frac{E_0}{mc^2(1 - \cos\theta)}} \quad (1)$$

となる。 E_0 は入射 X 線エネルギー、 \mathbf{K} は散乱ベクトル、 \mathbf{p} は散乱前の物質中の電子の運動量、 θ は散乱角、 m は電子の静止質量である。散乱ベクトル方向をZ方向とする。式(1)の第一項は物質中の静止状態の電子にエネルギーを与えることによる散乱光エネルギーの減少を示している。第2項が重要で電子が運動量を持つために起るドップラー効果を示している。また、 \mathbf{K} と \mathbf{p} が内積になっている。つまり、ベクトル \mathbf{K} 方向(Z方向)に平行な電子の運動量成分 p_z を与えている。散乱光エネルギー E を観測することは、電子運動量分布のZ成分 p_z の分布を観測することに対応づけられる。電子運動量密度 $n(\mathbf{p})$ を用いると

$$J(p_z) = \iint_{-\infty}^{+\infty} n(\mathbf{p}) d p_x d p_y \quad (2)$$

とあらわされ、 J をコンプトンプロファイルと呼んでいる。式(2)のようにコンプトン散乱実験は基底電子状態の運動量分布を直接定量的に測定できる特徴をもつ。また、 N を物質の総電子数とすると式(3)が成り立ち、規格化条件として用いられる。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J(p_z) d p_z = N \quad (3)$$

3. コンプトンプロファイルの測定

コンプトン散乱測定は Spring-8(兵庫県西播磨)の BL08W ビームラインにおいて行った。測定には高分解能スペクトロメータを用いた[4]。入射放射光は用いて 115keV であり、散乱角は 165° であった。コンプトン散乱ピークは 80.2keV の位置にあった。また、運

動量分解能は PdH_x については 0.14a.u、Pd では 0.17a.u であった(1a.u= a_0/\hbar : a_0 ボーア磁子)。

Pd 金属は FCC 構造であり 4d 軌道に 10 個の価電子をもつ。水素は Pd に水素原子として吸蔵され、常温では O-サイトに無秩序に配列する。理想的には PdH_x 最大水素組成は 1 であり NaCl 構造になる。

測定試料 Pd 単結晶は直径 12mm、厚さ 1mm、純度 99.9% をフルウチ化学から購入した。超音波洗浄、質量測定の後、反応管に封入し 630K で活性化処理を行った。Pd 水素化物は α 相、 β 相と二相共存領域 $\alpha + \beta$ 相を持つ。測定において 2 相共存による結晶格子歪の影響を避けるため、水素化は二相共存領域の臨界温度以上で行い、自然冷却して β 相にした。水素組成は圧力組成等温曲線及び質量変化より求めた。各試料 PdH_x の水素組成 x は (100) が 0.62、(110) が 0.71、(111) が 0.74 であった。

測定では試料をゴニオ台に固定しチャンバー内に設置した。PdH_x の測定の際は測定中に水素組成変化が起らないようにチャンバー内を水素雰囲気にした。測定は室温で行い、各試料約 35000 カウントを得られた。PdH_x の測定後、PdH_x から水素を脱蔵し Pd の測定を行った。Pd の測定ではチャンバー内を真空にし、各試料約 70000 カウントを得た。

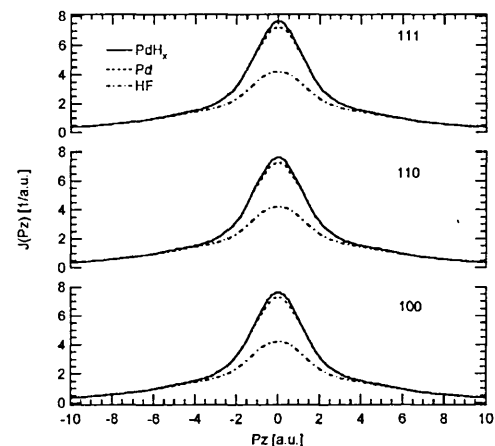


図 1 実験コンプトンプロファイル
HF は閉殻電子の寄与を示す

得られた測定結果より、測定装置固有のバックグラウンド、エネルギー分光器のエネルギー依存性、試料による光電効果、多重散乱の補正を行った。得られた実験コンプトン散乱を式(3)に基づいて規格化を行った。積分範囲は -10a.u から +10a.u で、各電子数は Pd(100)、

(110)、(111)ともに40.45を用いた。PdH_xでは(100)は41.07、(110)は41.16、(111)は41.19をそれぞれ用いた。Pdの各電子数はBiggsら[5]によるハートリーフォック計算による結果を用いた。PdH_xの電子数はPdの電子数に実験水素組成 *x* の電子数を足し合わせて求めた。図1に得られた実験コンプトンプロファイルを示した。各方位で水素化の影響を見ることが出来た。

4. 実験差分プロファイル

水素化の影響を詳しく考察するために差分プロファイル $\Delta J(P_z)$

$$\Delta J(p_z) = J_{hydrid}(p_z) - J_{host}(p_z) \quad (4)$$

を求めた。得られた実験差分プロファイル $\Delta J(P_z)$ を図2に示した。図より2つの重要なことが示された。1つは、電子の運動量(*p_z*)が0から±2a.u.までの範囲で水素化の影響が見られた。2つ目は差分プロファイルの形状に異方性が見られた。(111)では形状が凸型であるのに対して、(100)では形状が凹型で半値幅も(111)に比べ広い結果が得られた。実験差分プロファイルを詳しく検討するために、バンド計算により計算コンプトンプロファイルを求めた。

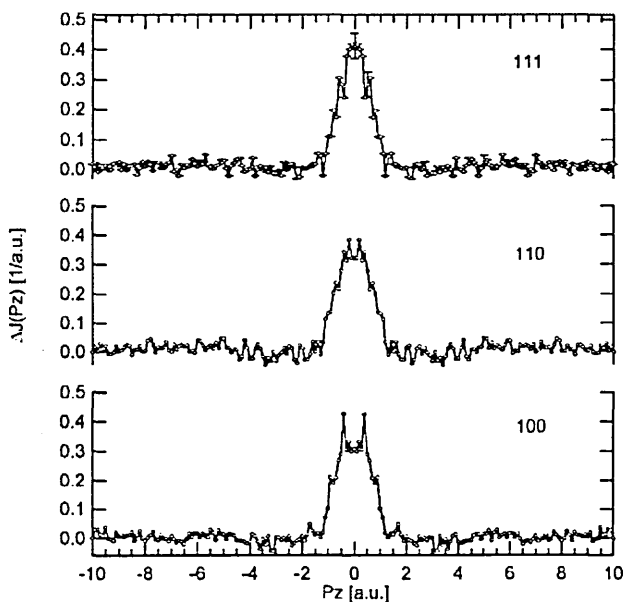


図2 実験差分コンプトンプロファイル(数点に実験誤差を示した)

5. 計算コンプトンプロファイル

計算はLDA-FLAPW(浜田 東京理科大)を使用した。計算で用いた結晶ポテンシャルエネルギーは交換相互作用を局所密度近似に基づいて求めた。ポテンシャル形はマフィンティン型を用いた。バンド構造に基づいたハミルトニアン問題をFLAPW法によってセルフコンシステントに解いた。

PdはFCC構造(Space grope No. 255)である。4d軌道電子を結晶中の価電子とした。結晶格子を3.89 Å、マフィンティン半径を2.1a.u.、マフィンティン球から漏れる内殻電子数を0.003以下にした。

PdH_x中のH原子は無秩序的にO-サイトに配列しているために、バンド計算が非常に困難である。そのため、H原子が秩序配列しているPdH(NaCl結晶構造)で計算を行った。Pdを2aサイトに、H原子を2bサイトに配置した。結晶格子定数を4.02Åとした。価電子はPdが全ての4d軌道電子、H原子が1s電子と設定した。マフィンティン半径はPd原子が2.51a.u.、H原子が1.5a.u.に設定した。Pdと同じようにマフィンティン球から漏れる内殻電子数を0.003以下にした。

初期状態計算を行った後、FLAPWでセルフコンシステントに計算を行った。計算終了後、E-K曲線(エネルギー電子状態数分散曲線)、とDOS曲線を求めた。

図3と図5には今回計算で求めたPdとPdHのE-K分散曲線を逆格子空間の代表的な対称点・対称軸に対して示した。フェルミエネルギー準位(E_F)を計算し、E_Fを基準にエネルギーをeVで示した。

更に図4、図6にPdとPdHのDOS曲線を示した。PdHではdバンドの下の-11から-6eVにPdとHによるM-H結合が生じている。A. C. Switendickら[6]やD. A. Papaconstantopoulosら[7]による従来の計算ではM-H結合がフェルミエネルギー準位から7~8eV下に存在すると示唆されてきた。今回の計算は従来と同じく7~8eVに存在することが確認された。更にフェルミエネルギー準位がPdよりPdHが高くなっている。

得られた計算結果(波動関数)より、運動量空間にフーリエ変換をして電子運動量分布 $n(p)$ を求めた後に、各方位のコンプトンプロファイルを求めた。図7にコンプトンプロファイル計算結果を示した。計算においても-2から+2a.u.の範囲で水素化の影響をみる事ができた。そこで計算差分コンプトンプロファイルを求め、実験差分プロファイ

ルと比較検討を行った。

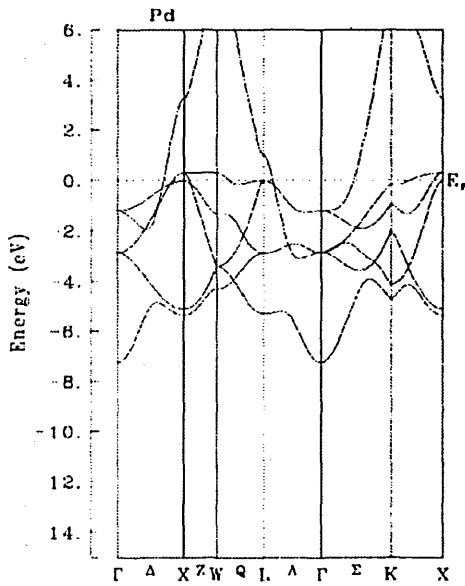


図 3 Pd のバンド構造(E-k 分散曲線)

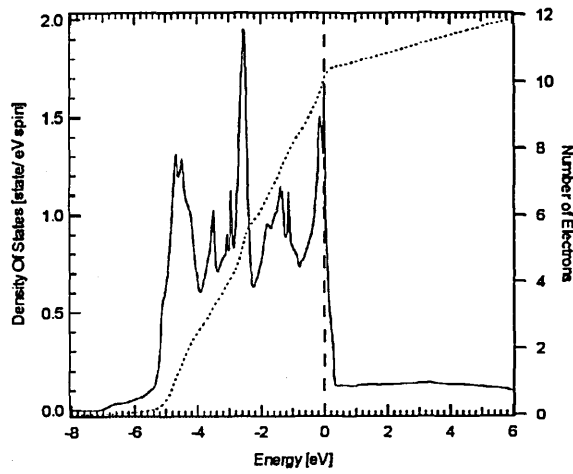


図 4 Pd の DOS 曲線

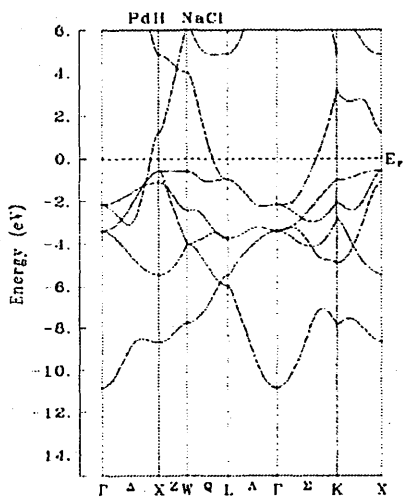


図 5 PdH のバンド構造(E-k 分散曲線)

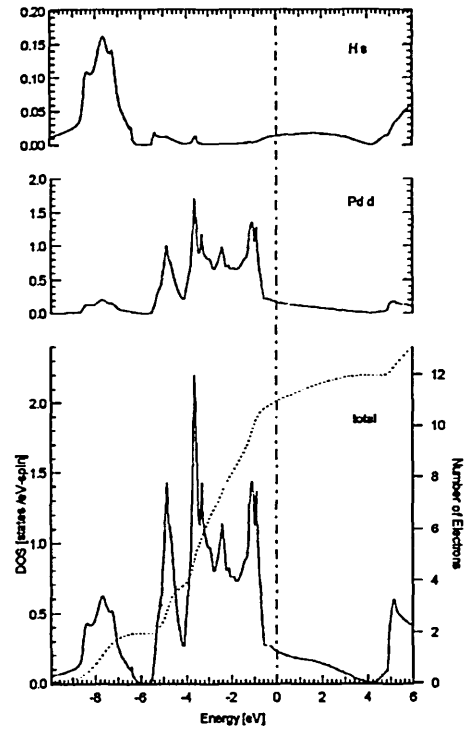


図 6 PdH の DOS 曲線

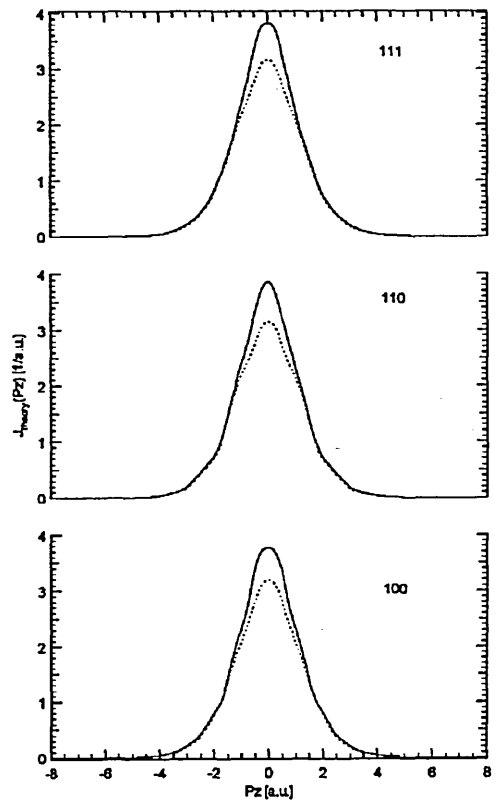


図 7 計算コンプトンプロファイル《価電子のみ》実線がPdH、破線がPdを示す

6. 考察

6.1. 差分プロファイルの比較

水素化の影響を考察するために実験差分プロファイルと計算差分プロファイルと比較した結果を図8に示した。ここで、計算差分プロファイルの面積は水素電子1個に対応しているため、実験水素組成に対応するように計算差分プロファイルの面積を規格化した後に比較を行った。比較をした結果、実験と計算差分プロファイルが一致した。つまり、本計算法によって、PdH_xの電子構造を再現していると判断できる。ここで差分プロファイルについて更に詳しく検討を行う。

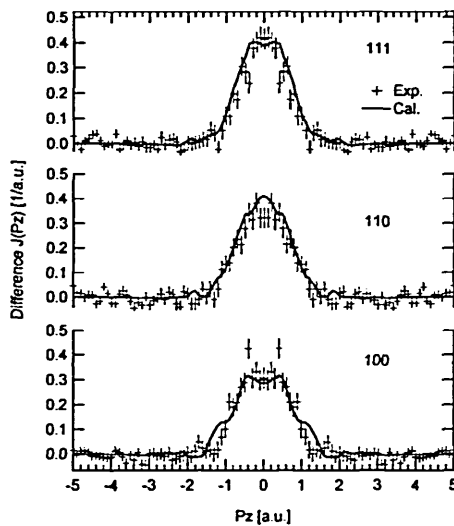


図 8 実験と計算差分プロファイルの比較

6.2 差分プロファイルについて

はじめに、計算差分プロファイルの面積を実験組成電子数に規格化して、実験プロファイルと一致したことについて述べる。コンプトン散乱は試料表面から数 mm までの電子運動量分布を測定しているため、コンプトンプロファイルは試料表面から数 10 個の単位胞中電子の運動量を観測していることになる。特に今回は約240nmほどの深さまで X 線が進入している。そのため無秩序的な配列でも、運動量分布は測定では平均化され秩序構造と同じ運動量分布になったと考えられる。

次に差分プロファイルについて述べる。得られた差分プロファイルはPdH_xとPdの電子構造の変化を反映していると推定する。この2つの変化が差分プロファイルに反映されていると考えられる。差分コンプトンプロファイルはフ

エルミエネルギー準位以下の電子構造の差を示している。特に、PdHのDOS曲線において-10から-6eV付近に広がるM-H結合と、Pdにおけるdバンドのエネルギー幅の変化が差分プロファイルに大きく影響を与えていると考えられる。

この影響を検証するために各バンドインデックスのコンプトンプロファイルを算出した。つまり、バンドインデックス毎の差分を取る事で全体の差分プロファイルに対する寄与を分析した。バンドインデックスとは各K点に対してエネルギーの低い順にindexを付けたものである。

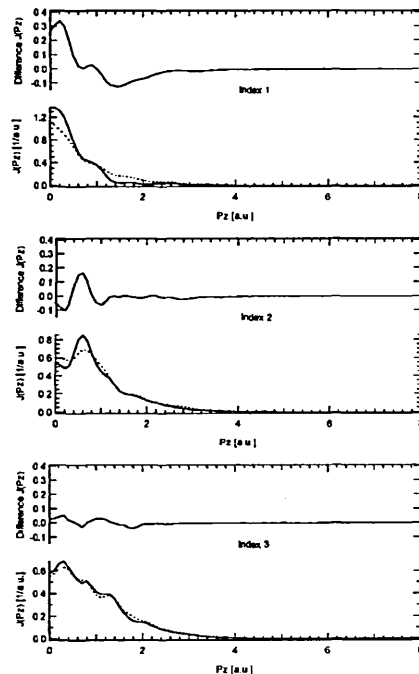


図 9 [100] インデックス 1、2、3のコンプトンプロファイル(下図 実線がPdH、破線がPd)と差分プロファイル(上図)。

(100)方位を例に結果を図9と図10に示した。各方位に共通して差分の大きさが index1 と6が非常に大きく、index2と5はそれに比べてやや小さい傾向が現れた。index3と4は差分が小さく、特にindex3ではPdとPdHのコンプトンプロファイルがほぼ一致していた。このためPdHのindex1と6の電子構造の変化が差分プロファイルに大きく影響していると考えられる。

PdHのindex1は図5ではエネルギー範囲は-11から-6eV付近に分布している。このエネルギー範囲は図6のDOS曲線よりM-H結合に対応している。Index1の差分はM-H結合によりPdHの状態数がPdより増加したため

コンプトンプロファイルの差分が大きくなっていると考えられる。

Index6 はフェルミエネルギー準位付近(-1から0eV)のバンドを示しており、DOS 曲線ではこのバンドの対応するエネルギー範囲はフェルミエネルギーの変化に対応していると考えられる。PdHのフェルミエネルギー準位がPdより上昇したために状態数が増加し差分が増加したと考えられる。

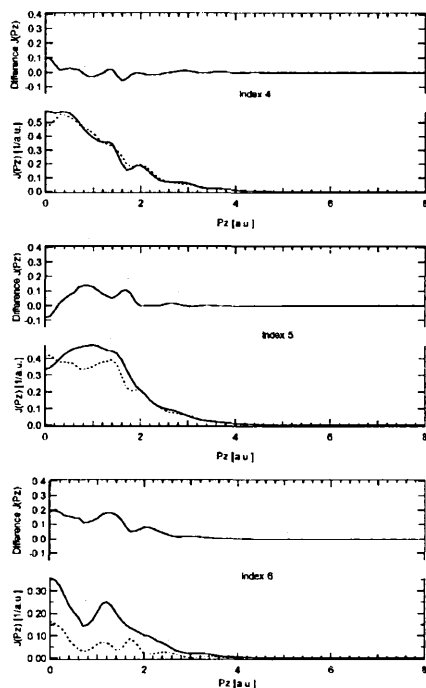


図 10 [100] インデックス 4、5、6

以上より、差分プロファイルはバンド構造の変化、特にM-H 結合とフェルミエネルギー準位の変化が強く影響しており、実験差分プロファイルはまさにその証拠であると考えられる。

7 まとめ

PdとPdHの実験コンプトンプロファイルを現在得られる最高精度で得た。運動量分解能はそれぞれ 0.17a.uと0.14a.uであった。実験コンプトンプロファイルより差分プロファイル(実験差分プロファイル)を求めたところ、 $P_z=0$ から2a.uの範囲で水素化の影響が見られ、差分プロファイルの形状に異方性があった。

一方、第一原理によってPdとPdHの電子構造を計算し、それぞれの計算コンプトンプロファイルを求めた。この計算コンプトンプロファイルより計算差分プロファイルを求め

た。

水素化の影響を実験差分プロファイルと計算差分プロファイルを比較し考察した。比較した結果差分プロファイルの形状が一致した。

より差分コンプトンプロファイルを分析するために、各バンド index の計算コンプトンプロファイルと計算差分プロファイルを算出した。この結果、index1、index5、index6 の変化が大きく差分プロファイルに影響していることがわかった。このことは E-K 曲線と DOS 曲線から判断すると、index1 の差分プロファイルがPdのdバンドの下に存在するM-H 結合が形成された証拠であると考えられる。また、index5、index6 の差分プロファイルがフェルミエネルギー準位変化の証拠と考えられる。このため、実験差分コンプトンプロファイルは水素化による電子構造の変化を示していることになり、M-H 結合とフェルミエネルギー上昇によるものだと結論される。

ここではPdとPdHのバンドインデックスに着目して差分コンプトンプロファイルの議論を行った。この議論を更に進めるためには、PdH中のPdと、水素のプロファイルを個別に計算、バンド毎のプロファイルの計算、エネルギー幅ごとのプロファイルの計算等が望まれる。

参考文献

- [1] 深井 有、田中 一英、内田 裕久;"水素と金属"、内田老鶴圃、1998
- [2] M. J. Cooper; Rep. Prog. Phys., 48, 415 (1985)
- [3] R. Lässer and B. Lengeler; Phys.Rev.B, 18, 637-643(1978)
- [4] Nozomu HIRAOKA, PhD thesis, 2001, Himeji Institute of Technology.
- [5] F. Biggs, L. B. Mendelsohn and J. B. Mann, At. Data Nucl. Data Tables 16, 201(1975)
- [6] A. C. Switendick; J. Less-Common Met., 130, 249 (1987)
- [7] D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, E. N. Economou and L. L. Boyer; Phys.Rev.B, 17, 141-150(1978)