

ナトリウム-アルミニウム系錯体水素化物の高強度中性子全散乱測定による構造解析

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・池田一貴

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・大友季哉

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・大下英敏

総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科・藤崎布美佳

東北大学・金属材料研究所・佐藤豊人

東北大学・金属材料研究所・松尾元彰

東北大学・金属材料研究所・折茂慎一

1. はじめに

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) に建設された高強度全散乱装置 (NOVA) は高い中性子フラックスを利用した実験が可能である。これまで、 AlH_3 (AlD_3) 粒子表面に存在するわずか数%の Al_2O_3 [1] や、秒単位で進行する Pd の水素化過程 (Pd (金属) \rightarrow α - $\text{PdD}_{0.3}$ (水素固溶相) \rightarrow β - $\text{PdD}_{0.7}$ (水素化物相)) の検出に成功してきた。すなわち、NOVA は中性子散乱測定による水素位置に関する構造情報の取得と、放射光 X 線回折測定と同等の検出限界を実現している [2]。これは J-PARC における世界最高レベルのパルス中性子源と NOVA の様々なバックグラウンド低減技術を組み合わせることにより可能となっている。

NaAlH_4 は数 mol% の Ti 系触媒を添加することで水素吸蔵放出反応 ($\text{NaAlH}_4 \rightleftharpoons 1/3\text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2/3\text{Al} + \text{H}_2$) の速度が 10 倍程度促進されるが [3]、反応機構は未だ解明されていない。本研究では、空孔の生成・拡散が上述の反応に関与していることを想定して、(その場) 中性子回折測定および構造解析を実施した。

2. 研究経過

LiAlD_4 と AlCl_3 を用いた液相反応により AlD_3 を合成し [4]、 NaD と混合して重水素雰囲気中でミリング処理 (0.3 MPa D_2 , 5 h) することにより NaAlD_4 を得た [5]。さらに、6 mol % の TiCl_3 を添加してミリング処理 (0.1 MPa He, 3 h) を行った。試料をバナジウム製の常圧セルに封入して、NOVA において室温での中性子回折測定を実施した。また、試料を単結晶サファイア製の耐圧セルに封入し、温度を 393 K に保持した状態で重水素ガス圧力を 0~10 MPa の範囲で変化させながらその場中性子回折測定を実施した。

3. 研究成果

室温における中性子回折曲線の Rietveld 解析結果から、 TiCl_3 添加した NaAlD_4 では Al サイトの約 3% が Ti に置換されており、D サイトの約 4% に欠損が生じていることが示唆された (図)。また、重水素吸蔵放出反応に対するその場中性子回折測定により、 NaAlD_4 から Na_3AlD_6 への可逆的な構造変化を確認した。

4. まとめ

高強度全散乱装置 (NOVA) により NaAlD_4 のその場中性子回折測定を行った。Ti 系触媒の添加により促進される水素吸蔵放出反応に関連する元素置換および欠損の情報が得られた。バックグラウンドを低減したその場中性子散乱測定データの局所構造解析を併用した構造解析を引き続き実施する。また、放射光科学研究施設 (PF) の高輝度 X 線を利用した NaAlH_4 の X 線吸収微細構造スペクトルから得られる Al 周囲の化学結合性に関する情報と合せて、 NaAlH_4 における固相水素吸蔵放出反応の機構解明に取り組む。

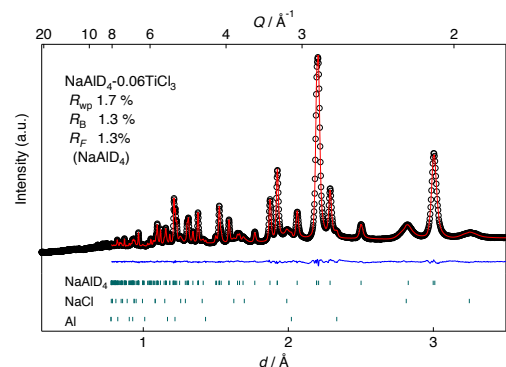


図 NOVA で測定した $\text{NaAlD}_4\text{-}0.06\text{TiCl}_3$ の中性子回折曲線と Rietveld 解析結果。

- [1] K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.-W. Li, S. Semboshi, S. Orimo, *Mater. Trans.*, 52 (2011) 598.
 [2] 大友季哉, 池田一貴, 大下英敏, 鈴谷賢太郎, までりあ, 52 (2013) 346.
 [3] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.*, 253 (1997) 1.
 [4] K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Biemann, A. Züttel, C.M. Jensen, S. Orimo, *Nanotechnology*, 20 (2009) 204004.
 [5] T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, S. Orimo, *Mater. Trans.*, 50 (2009) 182.

高性能 Ge モノクロメーター結晶の開発

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・金子耕士

研究分担者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・山内宏樹、長壁豊隆、脇本秀一
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・平賀晴弘、
東北大学・多元物質科学研究所・木村宏之、東北大学・金属材料研究所・大山研司

1. はじめに

中性子は、静的・動的構造の研究に有効なプローブとして基礎科学から応用に至る広範な分野で活用されている。一方で、放射光等と比べそのビーム強度の弱さが難点である。この弱点を補うため、様々な光学系の改良が進められ、その一環として本研究では、モノクロメーターの開発を進めている。世界最高性能を誇るパルス中性子源が本格稼働をする中、定常中性子源の非弾性散乱装置には、1 データ点における高い品質が求められ、その実現に向けて、高輝度、高調波混入の抑制に加え、ビーム強度や波長、幅における、高い柔軟性が求められる。この点で高次反射の存在しない Ge 結晶は、PG と比べて反射能は劣るものの、高調波の問題がなく、モノクロメーターとして有効である。Ge 結晶そのものは結晶性が良すぎるため、使用にはモザイクを悪くするホットプレス処理が必要で、これが単色化結晶としての質を左右している。これまでの3年間において、金研に蓄積されたノウハウを活かし、高分解能型と高強度型、2つの異なるタイプの Ge モノクロメーター結晶の開発を進めてきた。

2. 研究経過

昨年度までにホットプレスした高分解能型結晶について、現状国内では評価出来ないため、韓国の研究用原子炉にて調べた。結果をもとに、共同研究者間でホットプレス条件の精査を進め、高分解能型及び高強度用それぞれについて、(1)結晶サイズ、(2)ホットプレス温度、(3) 圧力(4)プレス方法等の条件を定めた。決定した条件のもと、12月~2月にかけて計7枚の Ge 結晶のホットプレスを行って、処理した結晶について、韓国で評価を行った。

3. 研究成果

これまでのホットプレス及び中性子を用いたモザイク評価結果から、高分解能型のモザイク $\sim 0.15^\circ$ に向けたホットプレスパラメーターとして、(1)モノクロメーターサイズに加工済みの結晶(100 mm x 20 mm) (2) 750°C (3) 36 MPa (4) 30 秒間のプレス後すぐに圧を開放、との条件を定めた。また今回新たに高強度用として、より大きなモザイク $\sim 0.4^\circ$ を目指し、過去のデータを元に、(2)温度 800°C 、もしくは (3) 圧力 50MPa にあげ、プレス後の処理を(4) 650°C まで加圧維持、に変更し、処理を行った。これまでにプレスした結晶について、モザイク幅と強度の関係をまとめた結果を図1に示す。高分解能型として処理した結晶について、モザイク 0.15° の結晶を再現性良く得ることが出来た。また温度、または圧力を変化させることで、目標に近い 0.3° 程度のモザイクの導入に成功し、大幅な強度増加を実現した。また今回のモザイクの範囲では、モザイク幅と強度に線形関係があることを明らかにした。これにより、モノクロメーターの要求仕様に応じて、ホットプレスを行うための基礎データが整えることが出来た。

4. まとめ

これまでの結果から、研究用原子炉 JRR-3 の 3 軸分光器 TAS-2 において高分解能型及び高強度用として実用するためのモノクロメーター結晶のホットプレス条件を決定することが出来た。さらに、多様なニーズに応えることを可能にする、プレス条件の基礎データをそろえることが出来た。

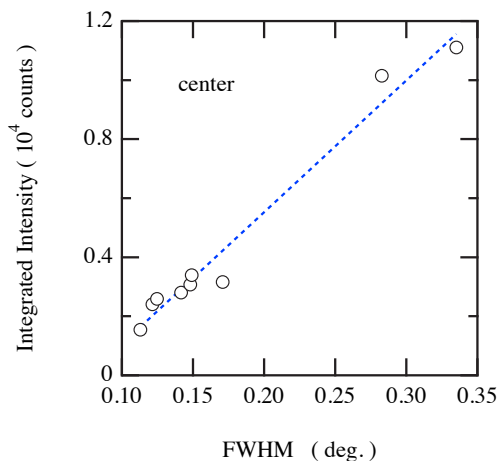


図1 ホットプレスした Ge(311)のモザイク及び積分強度。

研究課題名 電子ネマチック揺らぎによる光散乱理論

研究代表者名

(独) 物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット量子物性 山瀬博之

研究分担者名

東北大学金属材料研究所 量子ビーム金属物理学研究部門 藤田全基

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導機構の背後には、反強磁性相関、電荷秩序相関、軌道カレントの秩序相関、電子ネマチック相関等、マルチな相関が存在していることが明らかにされつつある。また、最近、鉄系高温超伝導体でも、反強磁性相関以外に電子ネマチック相関の存在が示唆された。電子ネマチック相関が、高温超伝導機構の新たな可能性として浮上してきただけでなく特異な物性発現にも深く関わっていることから、多くの研究者の興味を引きつけている。電子ネマチックとは、電子系において方向対称性のみが低下した新しい量子状態であり、超伝導や磁性と同様な自発的対称性の破れに伴うものである。電子ネマチックとして電荷の自由度を起源とする「電荷ネマチック」と軌道成分を起源とする「軌道ネマチック」がある。前者は銅酸化物超伝導体、後者は鉄系超伝導体で生じている可能性が議論されている。自発的対称性の破れの概念が物質科学にとって極めて重要であることは周知の通りである。それ故に、電子ネマチックの学理形成もまた物性論の中で重要な位置を占め、新しいパラダイムを切開くことが期待される。しかし、これまでの電子ネマチックの報告は間接的な観測例であるため、幅広い物質に普遍的に適用出来、かつ電子ネマチックを直接的に観測する手段を確立することが急務である。本研究では、電子ネマチックを記述する相関関数がラマン散乱で直接観測出来ることに着目し、ラマン散乱理論を構築することで電子ネマチックを微視的に検証する手段を確立する。

2. 研究経過

電子ネマチックの特徴の一つはフェルミ面上にギャップが開かないことである。その状態でのラマン散乱理論は、電子の自己エネルギー効果を陽に取り込んで構築する必要があるため、一般には難しい理論テーマとして知られている。しかし、申請者は既に単バンドモデルでの電荷ネマチック揺らぎに対するラマン散乱理論の構築に成功した[PRB 83, 115116 (2011)]。本研究では、この理論を基に、軌道ネマチックを扱うミニマルモデル、つまり、鉄の d_{yz} と d_{zx} 軌道を含んだ2バンドモデルへの拡張を行い、鉄系高温超伝導体に対して実験を先導する理論的基盤を与えた：研究成果(1)。

更に本研究期間中に、鉄系超伝導体のネマチック揺らぎを観測した、というラマン散乱実験が報告され[PRL 111, 267001 (2013)]、 B_{1g} の偏光配置に対してセントラルモードが現れるが、 B_{2g} の偏光配置では現れない、という我々の理論的予言と一致していることが確認された。したがって、鉄系超伝導体においてネマチック揺らぎの存在が微視的な観点から支持されたと言える。一方で、セントラルモードの現れるエネルギースケールが理論的予言よりも10倍弱大きい、という定量的不一致も浮上した。

ラマン散乱によるネマチック揺らぎの微視的観測は、「ネマチック揺らぎは本当に高温超伝導機構になり得るのか、その場合はどのような超伝導性が導かれるのか」という、更に一步踏み込んだ疑問を投げかけた。そこで、この問題に答えるため、軌道ネマチック揺らぎのみを取り込み、極低温まで十分な精度を保って、電子の自己エネルギーを含めてEliashberg方程式を解くことに挑戦した。その結果、フェルミポケット内の軌道ネマチックの揺らぎによって強結合超伝導が導かれること、したがってフェルミ面のネスティングは本質的に重要ではないこと、さらに転移温度は鉄系超伝導体で観測されたものと同程度かそれ以上になり得ること、クーロン斥力による超伝導抑制は比較的弱いことが分かった：研究成果(2)。

3. 研究成果

- (1) H. Yamase, R. Zeyher, Phys. Rev. B **88** 125120-1 – 125120-11 (2013)
- (2) H. Yamase, R. Zeyher, Phys. Rev. B **88** 180502(R)-1 – 180502(R)-5 (2013)

4. まとめ

鉄系超伝導体におけるネマチック揺らぎは多くの研究者の興味を引き、とてもホットな話題を提供している。この現状を鑑みて上記の研究を更に発展させたいと考えている。特に、「2. 研究経過」で触れたラマン散乱実験と理論との定量的不一致は、単にパラメータを変えるだけでは解決出来ないことから、より現実的な電子の自己エネルギー効果を考慮するか、または軌道ネマチック揺らぎ以外の揺らぎが混じっている可能性を追求するなどして、より踏み込んだ研究につなげたい。

研究課題名

金属水素化物の超高分解能軟 X 線発光分光

研究代表者名

筑波大学数理物質系 関場大一郎

研究分担者名

筑波大学数理物質科学研究科	栗田圭輔
東北大学金属材料研究所	折茂慎一
東北大学金属材料研究所	高木成幸
東北大学金属材料研究所	松尾元彰

1. はじめに

本研究では水素系の錯体である Mg_2FeH_6 とその重水素体 Mg_2FeD_6 についてその電子状態を調べることを目的とした。この物質は 2 つの Mg^{2+} イオンと FeH_6^{4-} 錯イオンからなる物質で、 FeH_6^{4-} 錯イオンがある程度電子状態的に孤立していることから化学的な直感が働きやすい。水素が元素の中で最も軽量なため、固体中で波動関数として存在していることが知られている。物質を構成するイオン核が点電荷でなく波動関数として空間中に広がっている場合、現代電子論の基礎となっているボルン・オッペンハイマー近似がどの程度有効なのかは自明ではない。本研究では質量が 2 倍異なり、大きな同位体効果が期待される Mg_2FeH_6 と Mg_2FeD_6 に電子状態の違いが検出されるかどうかを調べ、ボルン・オッペンハイマー近似の有効範囲を検証することとした。実験には SPring-8 の放射光による内殻分光の一つである軟 X 線発光分光を用い、理論解析には VASP による第一原理計算と、そこから導かれた断熱ポテンシャル内での H と D の波動関数計算により行った。

2. 研究経過

Mg_2FeH_6 に関しては折茂研究室にて作製実績があったが、 Mg_2FeD_6 の作製に関しては初めての試みであった。作製に関しては折茂研の設備、経験・発案により、折茂研のスタッフが行った。具体的には MgH_2 および Fe をミリングした後、加熱しながら水素雰囲気中で Mg_2FeH_6 を作製した。D 体の作製においては、 MgD_2 という標準試料が存在しないため、 Mg_2FeH_6 と同様の方法はとれなかった。そこで Mg_2FeH_6 を脱水素化した後、重水素雰囲気中で加熱することにより Mg_2FeD_6 を作製した。作成された試料は互いに H と D の混入が検出限界以下であり、非常に良質なものとなった。

これまでに 2 回、SPring-8 の BL07LSU (東大アウトステーション) にて軟 X 線発光分光を行った。 $\text{Fe}2p$ の内殻励起に対して発光分光の分解能は 100 meV であり、実験条件としては試料、分光器とも世界最高レベルのものを揃えることができた。

3. 研究成果

軟 X 線発光分光では内殻電子をフェルミ面の上の空状態に共鳴的に励起してやることで、RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering) という現象が起きる。錯イオンの Fe の場合は 710 ~ 720 eV の放射光を入射することで RIXS 測定を行うことができる。RIXS 条件にしてやることで内殻の寿命 (>1 eV) に縛られることなく 10 meV 程度の精度でフェルミ面近傍の電子状態を議論できる。この物質の場合には Fe の周りに 6 配位した H の影響で d 状態が結晶場分裂しており、そのエネルギー差だけ非弾性散乱された光子が観測される。これを軟 X 線ラマン散乱、エネルギーロスラマンシフトとも呼ぶ。本実験ではエネルギーロスなしで散乱された弾性散乱とラマン散乱の差として 2.8 eV の明瞭なラマンシフトが確認された。

4. まとめ

金研において良質な Mg_2FeH_6 と Mg_2FeD_6 を作製してもらい、超高分解能軟 X 線発光分光測定を行った。どちらの試料でも 2.8 eV 程度の明瞭なラマンシフトを観測した。D 体の方が常に数 10~100 meV 程度ラマンシフトが大きいという現象が再現良く観察された。これが直接ボルン・オッペンハイマー近似の破れにつながるかどうかは慎重に解析をする必要がある。例えば、D は振動エネルギーが小さいために D 体の格子定数は小さくなる傾向がある。これをケミカル・プレッシャーと呼ぶ。この場合 Fe と D の距離が Fe と H の距離より短くなるため、結晶場分裂が大きくなると予想される。現在のところ、熱膨張係数を考慮することでこの問題を解決できるか、温度依存の実験をすることで調べている。