

氏名（本籍）	久野 敬司（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第538号
学位授与日付	平成30年3月25日
専攻	環境エネルギーシステム専攻
学位論文題目	高圧力下における金属水素化物の Raman 散乱測定による結晶構造の研究 (High-pressure Raman spectroscopic study of metal hydrides)
学位論文審査委員	(主査) 教授 杉浦 隆 (副査) 教授 佐々木 重雄 准教授 松岡 岳洋

論文内容の要旨

水素は Pauling scale で 2.2 の電気陰性度を有し、全元素の中で中位の値である。その結果、結合する原子（分子）によって電子を介した相互作用が異なるため、形成した水素化物は多様な物性現象を引き起こす。それら水素化物の生成メカニズムや物性を理解する上で重要なことは、結晶格子中の水素原子（分子）の位置および水素原子（分子）とその周囲にある原子との相互作用を明らかにすることである。現在、高圧力下にある物質の結晶構造研究に用いられる実験手段として X 線回折 (XRD)、中性子線回折 (ND)、Raman 散乱、赤外吸収などの分光測定がある。しかし、水素原子の X 線散乱能が極めて小さいことから、XRD は水素化物の結晶構造における水素原子位置の情報を正確に知るための決定的手段にはなりにくい。また ND では、高圧力下での実験に高度な技術が必要である上、現状では到達圧力が 30 GPa 程度以下に限られている。一方、Raman 散乱および赤外吸収測定では XRD や ND のような問題はなく、結晶構造および原子（分子）の対称性を反映したスペクトルを得ることができ、水素化物中の水素の状態を知るのに有効な手段である。

本研究では Raman 散乱測定を主たる観測手段として用い、これに放射光 XRD およびメスバウアー分光測定を組み合わせることによって、(i) 高温高圧下で合成した新奇リチウム水素化物 LiH_x ($x > 1$) の圧力下での結晶構造変化と結晶中に内包される水素分子の存在状態、および(ii) ユロピウム水素化物 (EuH_x) の、高圧力水素雰囲気下における結晶構造変化と水素化過程の解明を行う。また、これらの研究によって、従来の XRD のみに依存した水素化物の高圧力下構造決定法の問題点を解決し、高圧 XRD と高圧 Raman 分光法の融合による構造およびその物性解明への新たな道を示す。

(i) 新奇リチウム水素化物 LiH_x ($x > 1$) について

LiH_x は $x = 6$ のとき、負に帯電した水素分子を内包し、その超伝導転移温度は 300 GPa で 82 K に達すると予想されている。しかし LiH_x ($x > 1$) の合成に成功した例はこれまでになく、 LiH が唯一安定な組成として知られていた。本研究では Li と H_2 をダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) に封入し、5 GPa において 1800 K まで加熱することで LiH_x の合成に成功した。この LiH_x について 182 GPa までラマン散乱測定を行い、34 GPa から 182 GPa の圧力領域に 4 つの結晶構造相が存在することを発見した [α 相 (34 – 140 GPa), β 相 (34 – 90 GPa), γ 相 (90 – 140 GPa), δ 相 (140 GPa –)]。 α 相では、水素のラマンスペクトルが固体水素 (H_2) の分子内伸縮振動モードよりも高い振動数で出現することから、水素分子の状態で結晶中に内包されることが分かった。また、希ガス水素化物の中性水素分子の振動数およびその圧力依存性との比較から、水素分子の分子内伸縮振動モード振動数は水素分子間距離と水素分子の配位数に依存することを見出した。その結果、 α 相中において水素分子の周囲には 6～8 個の水素分子が配位していると結論した。アルカリ金属水素化物中にある水素分子の振る舞いを 100 GPa を超える圧力まで明らかにした研究例は他になく、同時に高温高圧条件が新奇水素化物合成に有効な手段であることを示した。

(ii) ユロピウム水素化物 EuH_x について

これまで EuH_x を高圧水素雰囲気下で圧縮すると、 $Pnma$ (EuH_x -I 相, $x = 2$) \rightarrow $P6_3/mmc$ (EuH_x -II 相, $x = 2$) \rightarrow $I4/m$ (EuH_x -III 相, $x > 2$) \rightarrow $I4/mmm$ (EuH_x -IV 相, $x = 3$) と多段の構造相転移を起こすと考えられていた。また、I 相と IV 相では、Eu 原子の価数はそれぞれ 2 価 (Eu^{2+}) と 3 価 (Eu^{3+}) の状態にあることが明らかにされていた。Eu の価数と結晶構造の変化は Eu からの電子供与によって水素分子 (H_2) が分子解離し、 H^- イオンとして結晶中に取り込まれることによって起こる。 Eu^{2+} は磁気モーメントを持つが、 Eu^{3+} は磁気モーメントを持たないため、I 相から IV 相へ変化する過程において価数混合状態が実現すれば、新奇な磁性や量子臨界点の発現などが期待される。そこでラマンおよびメスバウアー分光測定によって、高圧水素雰囲気下にある EuH_x について、以下の (a) - (c) を明らかにした。(a) II 相において結晶格子内の八面体サイトにある水素原子は非対称位置を占有している。(b) XRD より Eu 原子の位置から $I4/mmm$ 構造 (IV 相) と考えられた 9.2

GPa 以上の圧力領域において、IV 相と異なる 3 つの相[V 相 (9.2 – 12.4 GPa), VI 相 (12.4 – 14.4 GPa), VII 相 (14.4 – 16.0 GPa)と命名]が存在し、IV 相へは 16 GPa 以上で構造変化する。V 相から IV 相に至る構造変化時の格子定数変化は XRD で捉えられないほど小さい。(c) III 相は Eu^{2+} と Eu^{3+} が 9:1, V 相では 1:9 の割合で存在する価数混合状態にあり、VI 相において Eu^{3+} への価数変化が完了する。以上の結果から I 相 \rightarrow III 相 \rightarrow V 相 \rightarrow VI 相の構造変化は原子間距離、水素量 x , Eu の価数の変化によって生じ、VI 相 \rightarrow VII 相 \rightarrow IV 相の構造変化は原子間距離の変化のみによって誘起されることを見出した。

本成果はラマン散乱とメスバウアー分光測定を組み合わせることで金属水素化物の水素化過程を詳細に明らかにした初めての研究である。また、ラマンおよびメスバウアー分光測定と XRD の組み合わせにより、より詳細な金属水素化物の構造解析および物性研究の新しい展開を提示するとともに、明らかにした結晶構造変化と価数変化の相関は、今後の高圧磁性研究の基礎データになることも期待される。

論文審査結果の要旨

金属水素化物において水素原子は圧力誘起の金属絶縁体転移、超伝導転移、金属原子の価数変化に伴う磁性転移などの諸物性現象に大きな役割を果たしていると考えられる。故に、金属水素化物中の水素原子の位置およびその電子状態を知ることは、金属水素化物の生成過程およびそれら諸物性現象を解明する上で大変重要な意味をもつ。しかしながら、水素原子の電子密度が非常に小さいため、これまでの XRD 測定による構造解析で得られた水素原子の位置および電子状態の結果は推測の域を越えていないのが現実であった。

本申請論文は、リチウム水素化物、ユウロピウム水素化物に対して高圧 XRD 測定と高圧ラマン散乱分光測定を合わせて行うことによって、これまで見出すことができなかった水素原子または分子の位置情報の新しい知見を与え、超高圧力による新奇のリチウム水素化物の創製、水素原子の位置および状態の変化によるユウロピウム水素化物の新たな圧力誘起構造変化を発見している。ユウロピウム水素化物においては、さらにメスバウアー分光測定を行い、水素原子がユウロピウム原子と相互作用を起こし、高圧力下でユウロピウム原子が構造変化とともに 2 価から 3 価の状態に価数変化し、磁性が徐々に変化する可能性も見出している。本申請論文の成果は、金属水素化物に対するラマン散乱およびメスバウアー分光測定と XRD 測定の組み合わせが、より詳細な金属水素化物の構造および物性の解明の可能性を有することを示すとともに、超高圧力による新しい金属水素化物の創製および金属水素化物が引き起こす様々な物性現象を解明するための礎になることが期待できる。

以上の成果は博士後期課程学位を取得するに十分であり、また環境エネルギーシステム専攻の「学位論文の基礎となる学術論文に関する判定基準」を満たしていることから、審査は合格とする。

最終試験結果の要旨

最終試験において、高圧力下で生成したリチウム水素化物およびユウロピウム水素化物における水素分子または原子の状態とその研究の意義、ラマン散乱分光、メスバウアー分光、XRD 測定の組み合わせによる金属水素化物の構造および圧力誘起構造変化とそれら金属水素化物中水素の状態の解明法等、博士研究論文に対する学術的諮問を行った。

論文提出者は、それぞれについて博士課程における研究成果を踏まえながら、リチウム水素化物における水素分子の振動数が金属水素化物における水素の状態すなわち分子のかイオンののかを示していること、金属原子の種類による水素化の差異に関すること、ラマン散乱分光、メスバウアー分光、XRD 測定の組み合わせは金属水素化物の詳細構造決定の可能性が高いこと、メスバウアー分光が適用できない核種に対する価数の変化、原子の配位は将来的に ND 測定が期待されていること等の明確な回答を行っている。したがって、最終試験は合格と判定した。

発表論文（論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ）

1. Heating of Li in hydrogen: possible synthesis of LiHx , K. Kuno, T. Matsuoka, T. Nakagawa, Y. Ohishi, K. Shimizu, K. Takahama, K. Ohta, M. Sakata, Y. Nakamoto, T. Kume, and S. Sasaki, High Pressure Research, **35**(1), pp.16-21 (2015).
2. Lithium polyhydrides synthesized under high pressure and high temperature, T. Matsuoka, K. Kuno, K. Ohta, M. Sakata, Y. Nakamoto, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, T. Kume, and S. Sasaki, J. Raman. Spectrosc, **48**(9), pp.1222-1228 (2017).