

水素吸蔵合金 Mg_2NiH_x の電子構造の研究

宮武太一*、水崎壮一郎、佐藤尚俊、伊藤真義[†]、山本勲、櫻井吉晴[†]、山口益弘

横浜国立大学大学院工学研究院、[†](財)高輝度光科学研究センターSPring8 (JASRI)

Study for the electronic structure of Mg_2NiH_x by Compton scattering

T. Miyatake, S. Mizusaki, N. Sato, M. Ito[†], I. Yamamoto, Y. Sakurai[†], M. Yamaguchi

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

[†] Experimental Facilities Division JASRI

Compton profiles for metal hydrides Mg_2NiH_x ($x=2, 4(HT), 4(LT)$) and the host compound Mg_2Ni were measured by high-resolution Compton scattering with 115keV synchrotron radiation. Difference Compton profiles between the hydrides and the host compound were compared with theoretical Compton profile calculated by the LDA-FLAPW method, showing the influence of the absorbed hydrogen on the electronic structure.

Key words: Metal hydride, Mg_2Ni , Electronic structure, Compton scattering

1. まえがき

金属水素化物 Mg_2NiH_x はその軽量かつ高水素吸蔵量から実用水素吸蔵材料として期待されている。しかしその基礎物性に関しては十分に解明されていない。そこで我々は Mg_2Ni 水素化物の電子構造を解明するためにコンプトン散乱の測定を行った。

母合金 Mg_2Ni の結晶構造は六方晶であり、水素化物 Mg_2NiH_4 は立方晶である高温相(HT)から 510K で単斜晶である低温相(LT)に転移する^[1]。高温相では金属格子は蛍石(CaF_2)型構造をとり、立方体の頂点に位置する Mg 原子の周りに NiH_4 が並んだ構造になっている。また、低温相では蛍石構造が歪んだ単斜晶になることが報告されている^[2]。

高温相(HT)では、その H 原子の位置が 24e サイトを無秩序に占めると考えられており、H 原子が様々な位置する構造でのバンド計算が行われている。Gupta らは、Ni-3d と H-1s との強い結合状態と Ni-3d の非結合状態にエネルギーギャップがあることを導き、蛍光 X 線スペクトルの実験結果と比較している^[3]。近年の理論計算によれば、フェルミ準位付近の電子構造は Ni 原子周りの H 原子の配置に大

きく依存し、Ni-3d と H-1s の混成によって特徴づけられ^[4]、HT と LT とはよく似た電子構造であると報告されている^[5]。

2. コンプトン散乱

コンプトン散乱は電子の運動量分布を直接観測できる手法である。水素化物とその母合金から得られた運動量分布(コンプトンプロファイル)の差分をとることにより、水素化による電子構造への影響について知ることができる。本報告では実験結果を理論計算と比較して考察する。

物質によってコンプトン散乱した光子のエネルギーは、散乱前の物質中の電子がもつ運動量に影響を受ける。したがって、散乱光エネルギー E を測定することで固体中の電子運動量 p を知ることができる。ここでエネルギー保存則と運動量保存則から

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

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運動量、 θ は散乱角、 m は電子の静止質量である。第 1 項は電子にエネルギーを与えた結果による散乱 X 線のエネルギーの減少を表している。第 2 項は電子の運動によって生ずるドップラー効果を表している。ここで、 \mathbf{K} と \mathbf{p} が内積であることに注目すると、ベクトル \mathbf{K} 方向(z 軸方向とする)に平行な電子の運動量成分 p_z を与えていることが分かる。エネルギー E の散乱光を観測する確率は電子が p_z の運動量を持つ確率に比例する。電子運動量密度 $n(\mathbf{p})$ を用いると、

$$J(p_z) = \iint n(\mathbf{p}) d p_x d p_y \quad (2)$$

と表され、 J をコンプトンプロファイルという。通常、コンプトンプロファイルは物質の単位化学式あたりの電子数で規格化する。

3. 実験方法

測定試料の多結晶 Mg_2NiH_x (水素組成 $x=0, 2, 4(\text{HT}), 4(\text{LT})$)は、活性化処理を行った後に水素組成を体積法で調整した。 $\text{Mg}_2\text{NiH}_4(\text{HT})$ は 623K で 4MPa の水素雰囲気中で準備し、273K まで急冷した。また、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_4(\text{LT})$ は同条件で水素化し、室温まで徐々に下げることにより LT に相転移させた。準備した粉末試料は直径 10mm の厚さ約 5mm のペレット状に圧縮してサンプルホルダーに封入した。

コンプトン散乱の測定は大型放射光実験施設 SPring-8(兵庫県西播磨)のビームライン BL08W にて、高分解能スペクトロメータを用いて行った。入射光エネルギーは 115keV、散乱角は 165° 、コンプトン散乱ピークは 80.2keV、運動量分解能は 0.15a.u. (1a.u.= $1.99 \times 10^{-24} \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)であった。試料チャンバー内は He で置換し、室温で測定を行った。各試料について約 36 時間測定を行い、散乱スペクトルのピーク位置でおよそ 12 万カウントを得た。測定装置のバックグラウンド、エネルギー分光器の効率、試料による光電効果、および多重散乱を考慮して生データを補正した。コンプトンプロファイルは -10 ~ +10a.u. の範囲で電子数に規格化した。

4. 理論計算

実験コンプトンプロファイルとの比較を行うため、LDA-FLAPW 法で電子構造の理論計算を行った。対象としたのは、母合金 Mg_2Ni と $\text{Mg}_2\text{NiH}_4(\text{HT})$ についてである。

$\text{Mg}_2\text{NiH}_4(\text{HT})$ の H 原子は空間群 Fm3m の 24e サイトに位置し、Ni 原子周りの正八面体の頂点 6 個のうち 4 個を無秩序に配列していると考えられる。我々はこの無秩序を考慮して H 原子が 24e サイトを秩序的に満す Mg_2NiH_6 を考え、その結果を 4/6 倍した。このモデルは実際の無秩序分布している構造と厳密には異なるが、電子構造の出発点としては有効である。

5. 結果と考察

母合金 Mg_2Ni と水素化物 $\text{Mg}_2\text{NiH}_x(x=2, 4(\text{HT}), 4(\text{LT}))$ の実験コンプトンプロファイルを図 1 に示す。

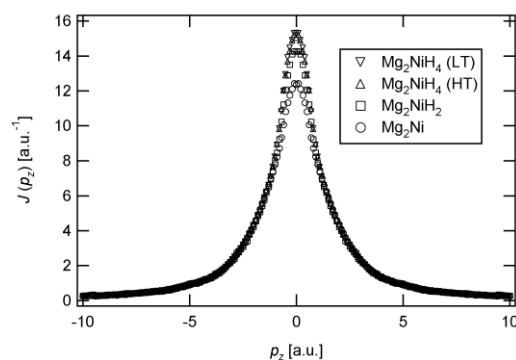


図 1. 母合金 Mg_2Ni と水素化物 $\text{Mg}_2\text{NiH}_x(x=2, 4(\text{HT}), 4(\text{LT}))$ の実験コンプトンプロファイル

内殻電子の運動量分布が大きく影響する裾野($\pm 5 \sim 10 \text{a.u.}$)では、すべてのプロファイルが一致している。また、ピークの高さは水素組成に比例している。次に水素化による電子構造への影響をみるため、水素化物 $\text{Mg}_2\text{NiH}_x(x=2, 4(\text{HT}), 4(\text{LT}))$ それぞれのプロファイルと母合金 Mg_2Ni のプロファイルとの差分を取った。差分プロファイルは $\Delta J(p_z)$ は

$$\Delta J(p_z) = J_{\text{hydride}}(p_z) - J_{\text{host}}(p_z) \quad (3)$$

で表され、図 2 に示した。

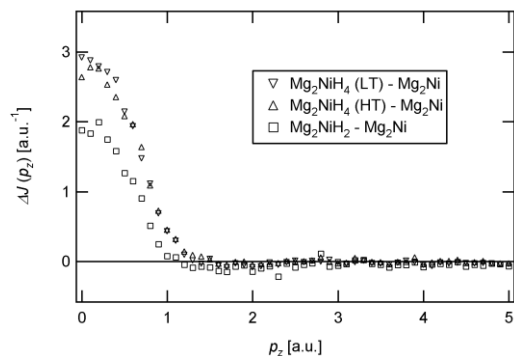


図 2. Mg₂Ni 水素化物と母合金との実験差分プロファイル

ここで、統計誤差は図のマークよりも小さい。差分プロファイルにより吸蔵した水素の振る舞いだけを取り出すことができる。図2によれば、Mg₂NiH₄(HT, LT)は差分プロファイルが 1.5a.u.付近まで、Mg₂NiH₂は 2.5a.u.付近までだけに現れている。このことは、水素化による電子構造への影響は価電子帯だけに限られていることを示している。Mg₂Niでは価電子帯は Ni-3d と Mg-2p 軌道によるバンドなので、H-1sは Ni-3d あるいは Mg-2p とだけ結合している。また、ピーク付近では各差分プロファイルが明らかに異なっている。特に HT と LT が同じ水素組成にもかかわらず、その差分プロファイルが異なっていることは結晶構造の違いにより電子構造が異なっていることを表している。

次に、Mg₂NiH₆の電子状態密度(DOS)を図3に示す。ここで、バンド構造は金属的になっている。Mg₂NiH₄(HT)は実際には半導体であるので、計算結果はフェルミ準位付近については十分に再現できていない。

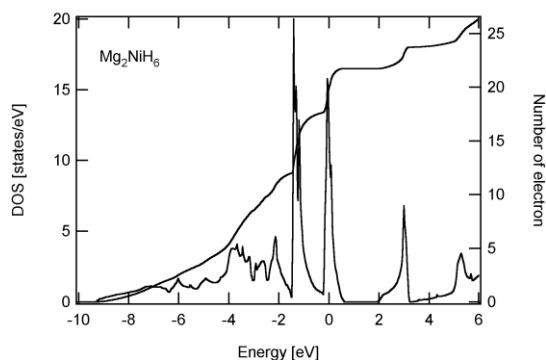


図 3. Mg₂NiH₆ の DOS

図4に Mg₂NiH₄(HT)の実験差分プロファイルと、Mg₂NiH₆の計算差分プロファイルとの比較を示す。また、H-1sの Hartree-Fock 計算コンプトンプロファイル⁶⁾を図5に示す。ここで Mg₂NiH₆の計算差分プロファイルと H-1s 計算コンプトンプロファイルは Mg₂NiH₄(HT)との比較のために電子数を4に規格化した。

Mg₂NiH₄(HT)の実験差分プロファイルと Mg₂NiH₆の計算差分プロファイルは、ピーク付近の形が少し異なるが比較的よく一致している。Mg₂NiH₆と Mg₂NiH₄(HT)とは電子数の異なる物質であるが、よく似た電子運動量分布を示したと言える。

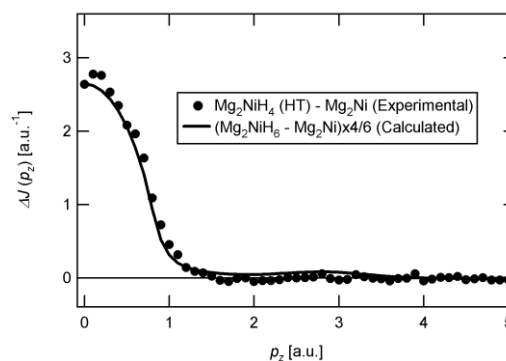


図 4. Mg₂NiH₄(HT)の実験差分コンプトンプロファイルと Mg₂NiH₆の計算差分プロファイルとの比較

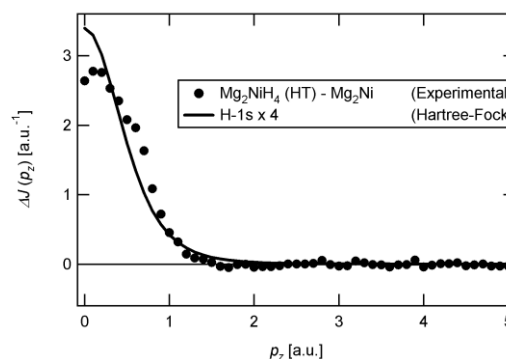


図 5. Mg₂NiH₄(HT)の実験差分コンプトンプロファイルと Hartree-Fock 計算プロファイルとの比較

Mg₂NiH₄(HT)の実験差分プロファイルと H-1sの計算プロファイルと比較すると形が異なっているため、水素化物中の H-1s は明らかに Mg₂Ni の価電子の影響を受けていると言える。

6. まとめ

母合金 Mg_2Ni と水素化物 Mg_2NiH_x ($x=2, 4$ (HT), 4(LT)) のコンプトンプロファイルを実験的に得た。水素化物と母合金の差分プロファイルによれば、 Mg_2NiH_2 、 Mg_2NiH_4 (HT)、および Mg_2NiH_4 (LT) の水素化による電子構造への影響は価電子帯に限られていることが分かった。

Mg_2NiH_4 (HT) の実験差分コンプトンプロファイルと Mg_2NiH_6 の理論差分プロファイルを比較したところ、運動量空間における電子構造は良く似ていた。

参考文献

- [1] Z. Gavra, M. H. Mintz, G. Kimmel, Z. Hadari : Inorg. Chem. 18, 3595 (1979).
- [2] P. Zolliker, K. Yvon, J.D. Jorgensen, F. J. Rotella : Inorg. Chem. 25, 3590 (1986).
- [3] M. Gupta, E. Belin, and L. Schlapbach : J. Less-Common Met. 103, 389 (1984).
- [4] G. N. Garcia, J. P. Abriata, J. O. Sofu : Phys. Rev. B 59, 11746 (1999).
- [5] W. R. Myers, L-W. Wang, T. J. Richardson, and M. D. Rubin : J. Appl. Phys. 91, 4879 (2001).
- [6] F. Biggs, L. B. Mendelsohn, J. B. Mann : ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLE, 16, 201 (1975).