Hydrogenomics

第15回 水素量子アトミクス研究会 / 第1回ハイドロジェノミクス研究会

日時：2018年11月15日（木）13:00 - 16日（金）16:10
場所：東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト 1階多目的ホール
(http://www.fc.u-tokyo.ac.jp/accessmap/)

共催：
TIAかけはし「計算科学と融合した水素観測技術の高度化と水素科学の推進」
新学術領域「ハイドロジェノミクス：高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成」

世話人：大友季哉（KEK），関場大一郎（筑波大学），武田良彦（NIMS），中村優美子（産総研），福谷克之（東京大学），常行真司（東京大学）

■招待講演者:

秋山 英二　（東北大）「水素脆化に及ぼす水素侵入の影響とその抑止のための表面構築の可能性」

板倉 明子　（NIMS）「オペランド水素顕微鏡による金属表面の水素観察」

上田 顕　（東大）「水素ダイナミクスを有する新しい有機伝導体の合成と構造、物性」

小倉 正平　（東大）「PdAu合金表面における水素吸収と同位体交換反応」

小柳津 研一　（早大）「創蓄電デバイスの設計に向けた水素貯蔵高分子の高性能化」

折茂 慎一　（東北大）「高密度水素化物の材料科学
－新学術領域 ハイドロジェノミクス への展開－」

國貞 雄治　（北大）「TiN中の水素の拡散」

齋藤 寛之　（量研機構）「放射光その場観察を利用した新規水素化物の高温高圧合成」

榊 浩司　（産総研）「水素貯蔵材料の耐久性と局所構造」

志賀 基之　（原子力機構）「水素の量子効果を考慮した第一原理計算」

島 隆則　（理研）「多金属ヒドリド錯体による新規反応プロセスの開拓」

土屋 旬　（愛媛大）「地球深部における含水鉱物の分解と氷の存在状態」

本田 孝志　（KEK）「水素の量子トンネル振動を用いた励起状態の観測手法」

第15回 水素量子アトミクス研究会 / 第1回ハイドロジェノミクス研究会 プログラム

11月15日（木）

		開始	講演時間	氏名	所属	題目
		13:00	0:10	Opening		
1	招待講演	13:10	0:30	折茂慎一	東北大	高密度水素化物の材料科学 －新学術領域 ハイドロジェノミクスへの展開－
2	招待講演	13:40	0:30	島　隆則	理研	多金属ヒドリド錯体による新規反応プロセスの開拓
3	招待講演	14:10	0:30	板倉明子	NIMS	オペランド水素顕微鏡による金属表面の水素観察
4	招待講演	14:40	0:30	小倉正平	東大	PdAu合金表面における水素吸収と同位体交換反応
5	招待講演	15:10	0:30	秋山英二	東北大	水素脆化に及ぼす水素侵入の影響とその抑止のための表面構築の可能性
		15:40	0:20	休憩		
6	招待講演	16:00	0:30	土屋　旬	愛媛大	地球深部における含水鉱物の分解と氷の存在状態
7	招待講演	16:30	0:30	齋藤 寛之	量研機構	放射光その場観察を利用した新規水素化物の高温高圧合成
8	一般講演	17:00	0:25	町田晃彦	量研機構	水素雰囲気下における放射光X線その場構造観察
9	一般講演	17:25	0:25	河江達也	九大	温度200Kで水素、重水素吸蔵したPdの超伝導転移
10	一般講演	17:50	0:20	夏谷由美子	岩手大	高圧下における数層グラフェンの水素化に関する研究
11	一般講演	18:10	0:20	髙橋　陸	岩手大	π電子系炭素がもたらす水素の高密度化

11月16日（金）

		開始	講演時間	氏名	所属	題目
12	一般講演	9:15	0:25	武安光太郎	筑波大	芳香族分子ベース触媒での吸着水素がアクティベートする酸素還元反応
13	一般講演	9:40	0:25	熊田高之	原子力機構	水素核偏極技術を用いた中性子回折法への展開
14	一般講演	10:05	0:25	宮内直弥	物材機構	オペランド水素顕微鏡による表面処理効果の比較
		10:30	0:10	休憩		
15	一般講演	10:40	0:20	笹原悠輝	東工大	$TiH_{2-\delta}$エピタキシャル薄膜の伝導キャリアの水素組成依存性
16	一般講演	11:00	0:20	長屋勇輝	東大	スピン偏極水素原子ビームの開発: 水素原子ビーム速度分布の測定
17	一般講演	11:20	0:20	笹川裕矢	東大	光脱離を用いた水素分子のPd(210)表面における核スピン転換解析
18	一般講演	11:40	0:20	小澤孝拓	東大	Pdナノ薄膜中における水素の量子拡散の観測
		12:00	1:00	昼食		
19	招待講演	13:00	0:30	小柳津 研一	早大	創蓄電デバイスの設計に向けた水素貯蔵高分子の高性能化
20	招待講演	13:30	0:30	上田 顕	東大	水素ダイナミクスを有する新しい有機伝導体の合成と構造、物性
21	招待講演	14:00	0:30	榊浩司	産総研	水素貯蔵材料の耐久性と局所構造
22	招待講演	14:30	0:30	國貞雄治	北大	TiN中の水素の拡散
23	招待講演	15:00	0:30	本田孝志	KEK	水素の量子トンネル振動を用いた励起状態の観測手法
24	招待講演	15:30	0:30	志賀 基之	原子力機構	水素の量子効果を考慮した第一原理計算
		16:00	0:10	Closing		

高密度水素化物の材料科学 －新学術領域ハイドロジェノミクスへの展開－

Materials Science of High-Density Hydrides
－Toward the Scientific Research on Innovative Areas HYDROGENOMICS－

折茂慎一 [1]
[1] 東北大学 材料科学高等研究所／金属材料研究所
Shin-ichi ORIMO[1]
[1] WPI-AIMR／Institute for Materials Research, Tohoku University

材料中の水素は、ほぼ中性（H^0）の状態、電子を貰ったヒドリド（H^-）や電子を失ったプロトン（H^+）に近い状態、そして共有結合（$H^{cov.}$）の状態、など多様な存在（結合）状態を示します。他の元素にはみられないこの柔軟な結合自由度によって、水素は周期表のほとんどの元素と結合するとともに、無機・有機そして固相・液相・気相を含む無数の反応に関与します。この結合自由度に注目した基盤研究のひとつとして、錯体水素化物（Complex Hydride）をはじめとした高密度水素化物の合成ならびにその物性解明と機能性付与に関する研究を進めています。

錯体水素化物では、水素は最近接の金属・非金属元素と共有結合することで高密度水素を含む錯イオン（$[BH_4]^-$や$[FeH_6]^{4-}$、など）を形成し、この錯イオンがリチウムやマグネシウムなどと結合して安定化します。還元剤として知られていた錯体水素化物を新たな視点で研究対象とすることで、高密度水素貯蔵やマイクロ波吸収だけでなく、最近では高速イオン伝導も含めたエネルギー関連機能の研究が活発化しています。講演では、特に錯体水素化物での高速イオン伝導性を発見した経緯や材料開発動向、そして“水素化物ルネサンス”とされる全固体二次電池を中心とする蓄電デバイスへの応用や社会実装の可能性に関してお話します。

さらに、これらの研究に基づいて本年度に設置された科研費・新学術領域研究「ハイドロジェノミクス：高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成」に関してご説明致します（Fig. 1, ウェブサイトもご参考下さい https://www.hydrogenomics.jp）。

Fig. 1　科研費・新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」の研究コンセプト.

多金属ヒドリドクラスターによる新規反応プロセスの開拓

Development of new chemical transformations by multinuclear hydride clusters

島　隆則 [1,2]

[1] 理研侯有機金属化学研究室, [2] 理研環境資源科学研究センター

Takanori Shima[1,2]

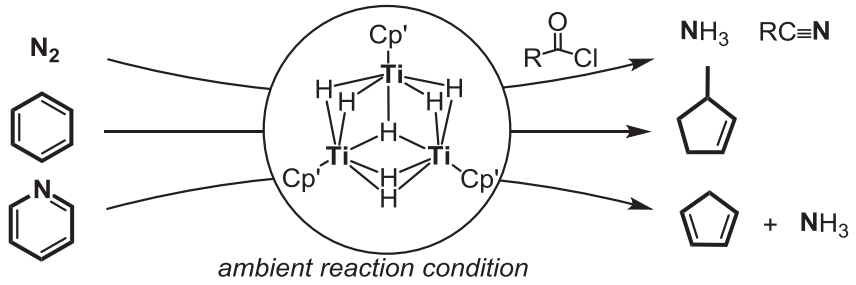
[1]RIKEN Organometallic Chemistry Laboratory

[2]RIKEN Center for Sustainable Resources Science

本講演では、複数の金属―ヒドリドサイトによる特異な協奏機能が期待できる、多金属ヒドリドクラスターによる窒素分子や芳香族化合物などの温和な条件下での活性化と有効変換についてこれまでの成果を述べるとともに、多金属ヒドリドを用いた様々な安定小分子の物質変換プロセスの開拓について、今後を展望したいと思う。

ヒドリドクラスターを用いた新物質変換反応の開発の一環として、これまでに立体的に嵩高いシクロペンタジエニル配位子を有する三核チタンヒドリドクラスターの合成に成功した。[1] このヒドリドクラスターと窒素分子を反応させたところ、新たな電子剤やプロトン源を必要とせずに、常温・常圧で窒素分子の窒素－窒素結合の切断、窒素－水素結合の形成に成功した。また、反応プロセスについて理論計算も含め詳細に検討し、本反応では複数のチタン―ヒドリド種が協奏的に窒素分子を還元・水素化していることを見出した。

また、窒素分子の活性化で得られた四核チタンイミド/ニトリド錯体がカルボン酸塩化物と温和な条件で反応し、様々なニトリル化合物を選択的に与えることを明らかにした。[2] 反応で生じたチタン塩化物は、再び原料としてリサイクルできることも判明した。本研究は、多核チタンヒドリドクラスターが窒素分子の活性化と含窒素有機化合物への直接的な変換に有効であることを示しており、今後、この系を用いた様々な窒素分子変換反応の開発が期待される。さらに、チタンヒドリドクラスターを用いた常温でのベンゼン環の炭素－炭素結合の切断と骨格変換 [3]、ピリジン類の水素化脱窒素反応 [4]なども実現した。



1) a) T. Shima, S. Hu, G. Luo, X. Kang, Y. Luo, Z. Hou, *Science* **2013**, *340*, 1549. b) B. Wang, G. Luo, M. Nishiura, S. Hu, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1818.
2) M. M. Guru, T. Shima, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12316.
3) S. Hu, T. Shima, Z. Hou, *Nature* **2014**, *512*, 413.
4) S. Hu, G. Luo, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, *Nature Commun.* **2017**, *8*, 1866.

オペランド水素顕微鏡による金属表面の水素観察

Hydrogen Visualization on a Metal Surface by Operando Hydrogen Microscope

板倉明子 [1]，宮内直弥 [1]，岩澤智也 [1,2]，村瀬義治 [1]，矢ヶ部太郎 [1]，高木祥示 [3]
[1] 物質・材料研究機構, [2] 筑波大学, [3] 東邦大学
A.N. Itakura[1], N. Miyauchi[1], T. Iwasawa[1,2], Y. Murase[1], T. Yakabe[1] and S. Takagi[3]
[1] National Institute for Materials Science
[2] University of Tsukuba, Graduate School of Pure and Applied Science
[3] Toho University, Department of Physics

金属中での水素の挙動は，水素脆化をはじめ社会にとって重要な研究課題であるが，水素挙動を直接観察して存在を可視化することは，水素という元素の特性や実験的な制約から容易とはいえない．我々は電子遷移誘起脱離(Desorption Induced by Electronic Transition)の手法を用い，表面に存在する水素を非破壊でその位置情報とともに観察する手法を開発した．市販の走査型電子顕微鏡を改造し，試料背面から水素を供給することで長時間の DIET 測定を可能にし，微小信号の積算を可能にしたほか，時間応答性，温度依存性，供給ガスの調整(水・酸素・他の雰囲気ガスの影響調査)を行えることから，オペランド水素顕微鏡と名づけた [1,2].

オペランド水素顕微鏡による測定の一例として，構造材料であるステンレス鋼中の水素の拡散・透過の実験を紹介する. 冷間加工によりマルテンサイト転位をいれたオーステナイト鋼(SUS304 厚さ 100 μm，結晶粒径 100 μm)の背面を重水素に曝露し，時間経過と共に表面に湧出した重水素を，電子励起で脱離させ，位置情報とともにパルスカウントした．図 1 は二次電子(SEM)像，透過開始時刻か 50 時間積算した水素像, 2 時間後の水素像である. 視覚の補助として, 結晶の境界に手描きの黒線を引いた．SEM 像と水素マップ(50 時間積算)を比較すると，結晶粒ごとに水素の透過量が異なっていることがわかる．マルテンサイト転位は SEM 像で暗い線になって現れることが知られており，中央上部の暗い結晶粒や，中央の粒の暗い部分からの水素透過が目立つ．しかしながら，右上の粒は SEM 像で明るいが水素の湧き出しが大きい．SEM 画像からの判断以上の構造の判断が必要である．また，時間により結晶粒の明暗と水素透過の関係が反転することもわかっている. たとえば SUS304 鋼の母材構造であるオーステナイト構造内の水素の拡散係数からは，水素が 100 μ m を透過するのに数時間を要するが，結晶粒界の集まった部分では，わずか 2 時間のところで水素透過が見られた(図中白丸部)．この信号は長時間積算後には粒内の透過に埋もれて見えなくなった．今後，オペランド水素顕微鏡の水素画像化と時間分解を構造解析と比較することにより，金属中の水素挙動解明の一端になると期待する．

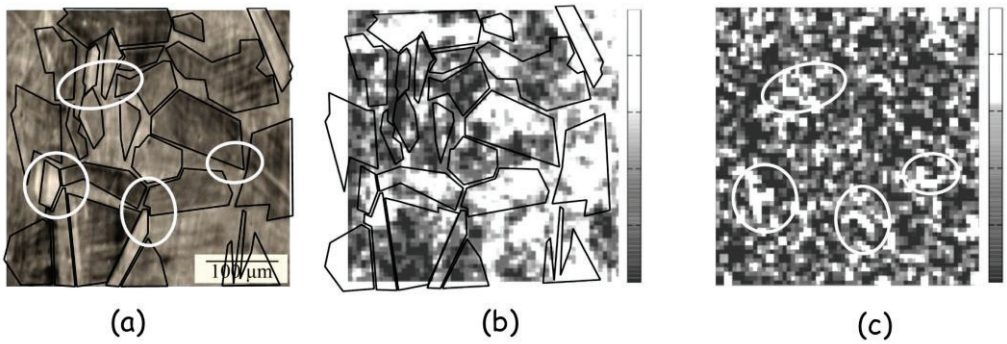


図 1　(a)SUS304 鉄鋼の SEM 像 (b)同位置の水素像(50 時間積分)　(c)水素像(2 時間前後の微分値)

1) N.Miyauchi,et al., Scripta Materialia **144** (2018) 69–73
2) 中村明子他，特開 2017-187457

PdAu 合金表面における水素吸収と同位体交換反応

Hydrogen absorption and isotope exchange reaction on PdAu alloy surfaces

小倉正平[1]，福谷克之[1]
[1] 東大生研
Shohei Ogura[1], Katsuyuki Fukutani[1]
[1] Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

水素のエネルギー利用には水素吸蔵材料を利用した水素貯蔵や水素純化膜による水素精製が必要である．パラジウム(Pd)はその材料として期待されているが，水素の Pd 表面から内部への侵入過程が遅く，吸収を速める工夫が求められていた．我々は Pd(110)単結晶表面に Pd と金(Au)の合金層を作製して昇温脱離法(TDS)と共鳴核反応法(NRA)を用いて表面近傍での水素の振る舞いを調べた. Au の表面濃度が約 40%の場合に水素の吸収速度が純粋なパラジウムに比べて 40 倍以上加速されることを発見し，これまで水素吸収を阻害すると考えられていた Au と合金化することにより水素の侵入速度が加速されることを明らかにした[1]. 第一原理計算により水素の表面近傍でのエネルギーダイアグラムを計算し，Au と合金化することにより表面に吸着した水素が不安定化され，試料内部への拡散障壁が相対的に低くなることで水素の侵入速度が加速されることを示した．さらに角度分解紫外光電子分光(ARPES)を用いて表面電子状態を測定し，Pd 由来の電子状態変化から表面水素の不安定化を説明した．

また試料中に吸収された水素は表面に吸着した水素とは異なる反応性を示し，炭化水素の水素化反応においては表面に吸着した水素ではなく吸収された水素が水素化反応を起こすことが知られており，反応の活性や選択性を向上させる研究がなされている．我々は単結晶 $Pd_{70}Au_{30}$(110)中に吸収された水素または重水素と表面に吸着したブテン(C_4H_8)との反応を TDS により調べ, この表面では Pd 表面とは異なりブタン(C_4H_{10})への水素化反応は全く起こらず，水素-重水素(H-D)交換反応が選択的に起こることを見出した[2]．また二重結合位置の異なる *cis*-2-ブテンと 1-ブテンで同様の反応生成物分布が観測されることを明らかにした. さらに高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)を用いたブテンの吸着状態の測定により，H-D 交換反応が二重結合を保ったメカニズムで起こり，1-ブテンが反応中に *cis*-2-ブテンへと不可逆的に変換することで *cis*-2-ブテンと同様の反応生成物分布を示すことを明らかにした[3].

参考文献

[1] K. Namba, S. Ogura et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 115, 7896 (2018).
[2] S. Ogura et al., J. Phys. Chem. C 119, 23973 (2015).
[3] S. Ogura et al., J. Phys. Chem. C, in press, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06964.

水素脆化に及ぼす水素侵入の影響とその抑止のための表面構築の可能性

The effect of hydrogen uptake on hydrogen embrittlement and possible way to tailor surface to avoid hydrogen entry

秋山英二[1], 北條智彦[1]
[1] 東北大学金属材料研究所
Eiji Akiyama[1], Tomohiko Hojo[1]
[1] Institute for Materials Research, Tohoku University

応力負荷条件下で用いられる各種金属材料に侵入した水素は微量でも水素脆化現象を引き起こす。よく知られる例としては高強度鋼の水素脆化が挙げられ、特に引張強度が 1200 MPa を超えたあたりから水素脆化感受性は高まり、引張強度が増すに連れて顕著になることが知られている。ボルトやワイヤ、あるいは自動車用鋼板の強度向上の需要が増すにつれ、また今日の水素エネルギー利用の推進に伴う使用材料の安全・安心の観点からも水素脆化は重要な課題となっている。

例えば高力ボルトのような場合の水素の侵入は比較的マイルドな大気腐食に起因し、侵入量はわずか 0.1 mass ppm と微量でありながら、この水素が破壊を誘起する。大気腐食環境では温湿度や表面状態の時間変化が大きく、例えば酸性溶液浸漬条件や、高圧水素に曝された条件とは異なり水素のフガシティーが時間変化するうえ、侵入水素量も小さいという困難が伴うが、筆者らは、この大気腐食環境における水素の侵入挙動を明らかにするために、大気腐食を模擬した加速試験であるサイクル腐食試験や、実環境での大気暴露試験により侵入した水素を水素昇温脱離分析によって調べるとともに、その微量水素が破壊に及ぼす影響を検討してきた。また、侵入水素の流束を透過水素の酸化電流の形で求める電気化学的水素透過試験を用いて水素侵入の時間変化をモニタリングし、腐食の進行によって生成する錆層の生成とそれに伴う下地との界面付近の pH の低下が水素侵入を促進することや、大気汚染物質が水素侵入促進に及ぼす影響を明らかにしてきた。講演ではまずこれらの結果について概説する。

水素脆化は、応力、材料、水素量の３つの影響因子により支配されると考えられ、水素脆化を抑制する方策としては部品の形状を変えて応力集中を低減すること、また材料に関しては水素による破壊に対する耐性の高い組織を創ることが挙げられる。さらに、水素を制御することが挙げられ、前述の観点からは腐食の抑止、pH の低下の抑止、電位の貴化による水素イオンの還元反応の抑制および、水素還元反応が起こっても金属中に侵入することを妨げることができる表面を構築することの有効性が考えられる。ここではこれらを達成することが期待される導電性高分子コーティングの可能性について考察する。

地球深部における含水鉱物の分解と氷の存在状態

First principles determination of the dissociation phase boundary of a dense hydrous magnesium silicate, phase H ($MgSiO_4H_2$) and the existence of high pressure phase of ice in the deep Earth's interior

土屋　旬[1,2], 梅本幸一郎[2]
[1] 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, [2] 東京工業大学地球生命研究所
Jun Tsuchiya[1], Koichiro Umemoto[2]
[1] Geodynamics Research Center (GRC), Ehime University
[2] Earth-Life Science Institute (ELSI), Tokyo Institute of Technology

地球内部に存在する水はマグマの生成や岩石の流動特性など地球内部ダイナミクスに重要な影響を与えている。地球内部に存在し得る水の質量は最大で地球表層を覆う海水の数倍から数十倍とも見積もられている。水は現在も少しずつプレートの沈み込みにより地球内部へと運ばれていると考えられており、地球深部を含むグローバルな水の循環経路を解明する研究が行われている。

水は含水鉱物として沈み込むプレート中に存在し、結晶構造相転移を繰り返しながら、地球深部へ運ばれる。これら一連の高密度含水マグネシウムケイ酸塩（DHMS）鉱物は、発見された順にA相、B相、D相などアルファベットを用いて名づけられている。近年、第一原理シミュレーションに基づき、40 GPa付近でD相が異なる結晶構造をもつ新たな含水鉱物に相転移し、下部マントル深さ約1200 kmまで水を輸送しうることが報告された。この含水相は$MgSiO_4H_2$組成をもつ含水鉱物であり、実験によっても発見されH相と名付けられた。

このH相はDHMS相の中で最も高圧条件まで安定であるが、第一原理計算により温度0 K, 約52 GPaで$MgSiO_3$ブリッジマナイトとH_2Oに分解することが予想されている。本研究はこのH相の高温高圧下における分解相境界を、密度汎関数摂動論および準調和近似を用いてH相、ブリッジマナイトと氷のギブス自由エネルギーを比較することにより見積もった。高温高圧条件下においてH_2Oは氷VII相が安定であり、この相では水素が無秩序配置するため、自由エネルギー計算には$16H_2O$分子を含むスーパーセルを用い水素の配置エントロピーを考慮した。その結果、H相の分解圧力は52 GPaから約60 GPaまで増加する結果が得られた。さらに最近報告された氷の融解曲線と比較した結果、H相の分解によって生じたH_2Oは、超イオン固体をとる可能性が考えられる。氷の超イオン固体においては水素が流体のようにふるまうため、下部マントルにおいて鉱物との反応がどのように起こるかなど、今後解明するべき点が多い。

放射光その場観察を利用した新規水素化物の高温高圧合成

High-pressure and high-temperature syntheses of novel hydrides using in situ synchrotron radiation x-ray diffraction measurements

齋藤 寛之[1,2], 森本 勝太[1,2], 宇野 和仁[1,2], 谷上 真惟[1,2], 談儀 和祐[1,2], 町田 晃彦[1], 綿貫 徹[1,2], 佐藤 豊人[3], 高木 成幸[3], 折茂 慎一[3,4], 池田 一貴[5], 大友 季哉[5]
[1] 量研, [2] 兵庫県立大, [3] 東北大金研, [4] 東北大 WPI-AIMR, [5] KEK 物構研
Hiroyuki SAITOH[1,2], Masahiro MORIMOTO[1,2], Kazuhito UNO[1,2], Mai TANIKAMI[1,2], Kazuhiro DANGI[1,2], Akihiko MACHIDA[1], Tetsu WATANUKI[1,2], Toyoto SATO[3], Shigeyuki TAKAGI[3], Shin-ichi ORIMO[3,4], Kazutaka IKEDA[5], Toshiya OTOMO[5]
[1]QST, [2]Univ. of Hyogo, [3]IMR, Tohoku Univ. [4]WPI-AIMR, Tohoku Univ. [5]IMSS, KEK

筆者らは水素化物を形成しないと考えられてきたアルミニウム合金の水素化物を探索している。1万気圧以上の高圧下では水素の化学ポテンシャルが急増するため、常圧下では水素化しない金属も水素化されることが期待できる。放射光粉末 X 線回折その場観察により結晶構造変化を観察することで、未知の水素化反応を探索し、それを利用した新規水素化物の合成研究を進めている。最近、アルミニウムと 3d 遷移金属からなる合金の水素化物を複数得ることに成功した。アルミニウム合金水素化物を得るための条件を明らかにすることを目指して研究を進めている。

常圧下で作製した合金の粉末、または、金属の混合粉末を室温で所定の圧力まで加圧した後に所定の温度まで加熱し水素流体中に保持した。高温高圧の発生にはキュービック型マルチアンビルプレスを用いた。高温高圧下の水素化には深井らによって開発された方法を用いた[1]。試料の水素化による結晶構造の変化を SPring-8 BL14B1 において粉末 X 線回折法によりその場観察した。水素化反応後の試料は高圧下で室温まで冷却した後、減圧し常温常圧下に回収した。

fcc 類似の規則構造を有する Al_3M (M=Ti, Zr, Nb, Ta)、および、bcc 類似の規則構造を有する AlNi では 9 万気圧以上の高圧下で水素固溶体を形成したものの、常圧下に水素化物を回収することはできなかった。Al_2Cu 型構造の Al_2Cu 合金では 9 万気圧以上で侵入型水素化物を形成し、水素化物 Al_2CuH を準安定状態で常圧下に回収することが可能であった。これらに対して Al—Cr, Al—Mn, Al—Co の系では、合金とは別の金属格子構造を有する新規水素化物が生成し常温常圧下に回収された。このような結晶構造変化から、これらの水素化物は単純な侵入型とは異なるものと推察された。さらに水素化物の結晶構造に共通点があることを示す予備的な結果が得られており、それらがアルミニウム合金水素化物を得るための条件の一つになっているのかを明らかにすべく、分析を進めている。

本研究は JSPS 科研費 JP18H05513 の助成をうけ、東北大学金属材料研究所における共同研究（16K0079, 17K0026, 18K0032）、ならびに高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中性子共同利用 S1 型実験課題(2014S06)のもとで実施しました。

参考文献: [1] Y. Fukai and N. Okuma: Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L1256 (1993).

水素雰囲気下における放射光 X 線その場構造観察

In-situ structural studies under hydrogen environment using synchrotron radiation x-rays

町田 晃彦[1], 前島 尚行[1,†], 綿貫 徹[1], 榊 浩司[2], Hyunjeong Kim[2], 中村 優美子[2]
[1] 量研, [2] 産総研
Akihiko Machida[1], Naoyuki Maejima[1,†], Tetsu Watanuki[1],
Kouji Sakaki[2], Hyunjeong Kim[2], Yumiko Nakamura[2]
[1] QST, [2]AIST
[†] Present affiliation: Rikkyo Univ.

金属水素化物、特に侵入型の水素化物は失活化処理等によって大気中で水素化物の状態を保持できるものも存在するが、通常、水素が金属に固溶したあるいは水素化した状態は水素圧力下で保持される。また、水素圧力によってその水素濃度が制御できるため、「その場観察」を実施することで、水素化物の状態あるいは水素化・脱水素化過程における状態の変化を観測することが可能になる。X 線回折測定では水素の状態は観測することができないが、格子間サイトに侵入した水素によって誘起される金属格子構造の変化を捉えることで状態の変化を調べることが可能である。我々は SPring-8 ビームライン BL22XU において、放射光 X 線を利用した金属水素化物の構造研究を展開している。BL22XU に設置されているダイヤモンドアンビルセル回折計を利用し、(1)超高水素圧力下 X 線回折による新規構造水素化物の探索[1]、(2) 水素ガス雰囲気下その場かつ時分割放射光 X 線回折測定による平衡状態および過渡的な構造変化の研究を実施している[2,3]。後者については X 線全散乱から得られる原子二体分布関数（atomic Pair Distribution Function; PDF）による、局所構造（周期平均構造からのずれ）変化についても研究を実施している。

(1)についてはダイヤモンドアンビルセルを利用し、主に希土類金属水素化物に対して数十 GPa までの圧力領域における X 線回折測定を実施し、長周期積層構造の形成と圧力による積層シーケンスの変化を明らかにした。また、(2)については $La(Ni,M)_5$（M=Al, Sn）で、水素化物が形成される過程においてそれよりも水素濃度が少ない中間状態が過渡的に形成されることを明らかにした。我々が進めている水素雰囲気下における放射光 X 線回折による精密な構造測定はこのように新たな構造特性を明らかにする有効な手法であり、金属水素化物の物性、機能性発現の理解にとって重要な知見を与える。

参考文献

[1] A. Machida *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 051210 (2007).
[2] 町田晃彦 他, 日本金属学会誌 **79**, 124 (2015).
[3] K. Sakaki *et al*., J. Appl. Cryst. **51**, 796 (2018).

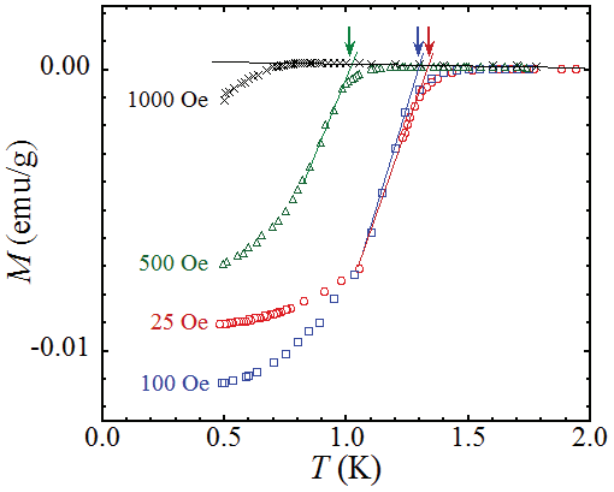
温度 200K で水素、重水素吸蔵した Pd の超伝導転移

Superconducting transition in Pd hydride and deuteride prepared by a low temperature absorption method

河江達也[1]、司文[1]、川崎洋輔[1]、高田弘樹[1]、稲垣祐次[1]
[1] 九州大学大学院工学研究院
Tatsuya Kawae[1], Si Wen[1], Yousuke Kawasaki[1], Hiroki Takata[1], Yuji Inagaki[1]
[1] Faculty of Engineering, Kyushu University

超高圧下の硫化水素において T~200K の超伝導が発見されて以来、水素化物における超伝導が大きな注目を集めている。パラジウム水素化物(PdHx)および重水素化物（PdDx）は水素濃度(x=H/Pd)が約 0.75 以上になると、常圧でも超伝導転移するため古くより活発に研究されてきた[1]。この PdH(D)x の超伝導は、濃度 x が同じ場合は水素より重水素化物の方が転移温度が高くなるなど興味深い性質が見つかっているのだが、トンネル分光等の微視的測定はほとんど実施されていない[2]。この大きな理由として、試料作製、低温冷却、測定を連続して行うことが難しい点が上げられる。我々は山室教授グループの実験[3]を参考に、試料作製、低温冷却、測定を連続して行うことに成功し、その超伝導を観測できたので報告する[4]。

試料は Pd 粒子(直径 1~2μm)を用いる。この試料を自作の ^{3}He インサートに取り付けて、カンタムデザイン社製 SQUID 磁束計に組み込んで磁化を測定する。水素(重水素)吸蔵は T = 200K の温度で約 1 気圧の環境下で実施した。水素吸蔵とともに Pd 金属が示す大きな磁化は抑制されて行き、水素吸蔵が終了すると磁化の変化はなくなりほぼ一定になる。この後、水素吸蔵した試料を T~25K まで冷却し、その温度で装置内の水素を排気、^{3}He ガスに置換して低温に冷却し磁化を測定した。図は $PdH_{0.82}$ 直流磁化率の磁場依存性である。この結果から明らかなように、T~1.3K 以下の低温で反磁性信号が出現し、磁場の増加とともに反磁性出現温度が低温にシフトしている。以上よりこれが超伝導転移に起因する信号であることがわかる。講演では重水素吸蔵実験も含め、結果について詳細に報告する。



$PdH_{0.82}$ 磁化率の磁場依存

[1] T. Skoskiewicz, Phys. Stat. Sol. (a) 11, K123 (1972).
[2] A. Eichler et al., SSC. **17**, 213 (1974).
[3] H. Akiba *et al.,* Phys. Rev. B **92**, 064202 (2015).
[4] Y. Inagaki *et al.,* J. Phys. Soc. Jpn に掲載予定..

高圧下における数層グラフェンの水素化に関する研究

Study on hydrogenation of few-layer graphene under high pressure

夏谷由美子[1]，中野智志[2]，中山敦子[3]
[1] 岩手大院総合科学, [2] 物質・材料研究機構，[3] 岩手大理工
Natsuya Yumiko[1], Satoshi Nakano[2], Atsuko Nakayama[3]
[1] Div. of Sci. and Eng., Graduate School of Arts and Sci., Iwate Univ.
[2] Ultra-High Pressure Proc. Gr., Nat'l Inst. for Mat. Sci., (NIMS)
[3] Math. Sci. and Phys., Faculty of Sci. and Eng., Iwate Univ.

グラフェン[1]はゼロギャップ半導体であるため、電子デバイスに応用するにはさらなる開発が必要である。グラファン[2]はグラフェンの炭素と水素が結合した 2 次元炭化水素で、バンドギャップをもつことで注目されている。理論計算から、グラファン上の水素は他の官能基に容易に置換されるため [3]、グラファンの化学修飾によりデバイス開発が促進すると考えられている。

水素とグラファイトを一緒に加圧するとき、1GPa 以下の圧力では、層間距離が縮む一方で、ハニカム格子の長さは等方的に伸びる [4]。密度汎関数計算の結果は、10GPa を超える圧力で C-H 結合が生じることを示した[5]。これにヒントを得て、圧力や温度、積層数を制御すれば、グラファンが合成できると考えた。本研究では、グラファンの生成と炭素−水素結合機構を明らかにすることを目的とし、積層数が自明なグラフェンを用いて水素中で加圧し、ラマンスペクトルの圧力依存性を調べた。グラフェンは 1 層につき 2.3%の可視光を遮蔽する[6]ことから、数層グラフェンが転写された DA と、なにも転写されていない DA のラマンスペクトル強度を比較することで、積層数を求めている[7]。

水素―7 層グラフェンのラマンスペクトルの圧力依存性を図 1 に示す。G バンドのラマンシフトの圧力依存性は、5GPa 以下でベルカーブ状に変化し、3.17GPa でラマンシフトが最大値を示した。5GPa 以上で G バンドは圧力と共に増加し、16GPa 以上でピークが非対称化後、分裂した。水素の回転振動、伸縮振動の圧力依存性は、G バンドの圧力依存性と共鳴する挙動を示し、相互の振動状態に影響するほどの強い相互作用が、炭素−水素間で働いていることを示唆する。

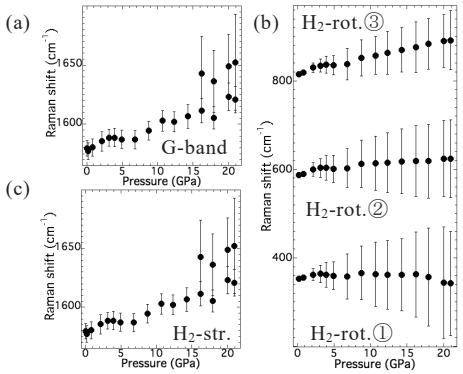


図 1 水素−7 層グラフェンの (a) G バンド、水素の(b)回転振動と(c)伸縮振動のラマンシフトの圧力依存性

[1] Novoselov et al., Science 306, 666 (2004). [2] Sofo et al., Phys. Rev. B, 75, 153401 (2007). [3] Sun et al., Nature commun. 2, 559 (2011). [4]石動他、第 52 回高圧討論会要旨集(2011), [5]藤久他、第 54 回高圧討論会講演要旨集 2A09 (2013). [6] Nair et al., Sicience, 320, 1308 (2008), [7] Nakayama at al., Appl. Phys. Lett. 107, 231604 (2015).

π電子系炭素がもたらす水素の高密度化

Densification of hydrogen induced by π-electron system of carbon

高橋　陸[1]，中野智志[2]，中山敦子[3]
[1] 岩手大院総合科学, [2] 物質・材料研究機構，[3] 岩手大理工
Riku Takahashi[1], Satoshi Nakano[2], Atsuko Nakayama[3]
[1] Div. of Sci. and Eng., Graduate School of Arts and Sci., Iwate Univ.
[2] Ultra-High Pressure Proc. Gr., Nat'l Inst. for Mat. Sci., (NIMS)
[3] Math. Sci. and Phys., Faculty of Sci. and Eng., Iwate Univ.

グラファイトは、グラフェンが交互積層した層状物質である。π電子が自由に運動することから、層間に収容された原子や分子は、電荷移動相互作用により新規な電子状態を示す[1]。グラファイト構造をもつメソカーボンマイクロビーズと水素を同時に加圧した実験では、1 GPa 以下の圧力においてハニカム格子の僅かな増大が見出され、水素のインターカレーションに伴うグラファイトの圧力誘起構造変化が示唆された[2]。水素は極めて安定な分子で、水素を金属化するには 495 GPa の圧力が必要とされるが[3]、π電子の影響を受けることで、水素単体に比べてより低い圧力で金属化すると期待できる。本研究では、室温において水素中でグラファイトを加圧し、水素がグラファイトに与える影響を調べた。

高配向性熱分解グラファイトを室温で水素と共に 55GPa まで加圧し、ラマン分光法により振動状態の圧力変化を観察した。水素の伸縮振動モード ν_{H_2}、グラファイトの G バンドのラマンシフトの圧力変化を図 1 に示す。3.8、5、10、16 GPa で G バンドのラマンシフトの圧力依存性に異常が見られた。

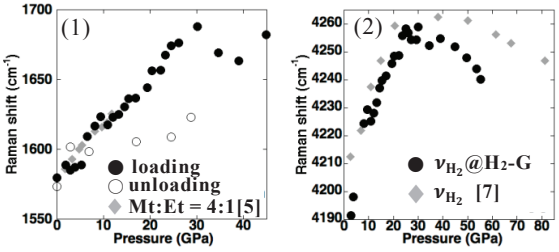


図 1　水素-グラファイトの G バンド(1)とν_{H_2}(2)の圧力依存性.

5.7 kbar では、水素の固化[4]、16 GPa ではグラファイトの相転移[5]に伴う振動状態の変化が現れたと考えられる。一方、3.8 GPa、10 GPa で観察される異常は、メタノール–エタノール混合液（体積比 4:1）で加圧した結果[6]では観察されないことから、水素とグラファイトが共存するときに見られる固有の変化であると考えられる。ν_{H_2}の値は、圧力上昇と共に増大するが、25 GPa 以上では減少することが観察された。水素単体を加圧した Xiaoli ら[7]の結果と比較すると、ν_{H_2}の値が減少に転じる圧力は、水素–グラファイトのほうが 10 GPa 以上も低いことが明らかになった。これは、グラファイトの共存が水素の振動に大きく影響していることを示唆する。

[1] E. R. White et al, Nature comm. 8. 1969 (2017), [2] 石動裕也他、第５２回高圧討論会要旨集 (2011), [3] R. P. Dias et al., Science 355, 715 (2017), [4] H. K. Mao et al., Science 203, 1004 (1979), [5] W. Utsumi et al, Science 252, 1542 (1991), [6] K. Syassen et al., Phys. Rev. B 39, 12598 (1989), [7] X. Huang et al., Chin. Phys. B 25, 3 (2016).

芳香族分子ベース触媒での吸着水素がアクティベートする酸素還元反応

Oxygen reduction reaction on aromatic-molecule-base catalysts activated by adsorbed hydrogen

武安光太郎[1]，下山雄人[1]，古川萌子[1]，Santosh. K. Singh[1]，中村潤児[1]
[1] 筑波大数理物質
K. Takeyasu[1], Y. Shimyama[1], M. Furukawa[1], S. K. Singh[1], J. Nakamura[1]
[1] University of Tsukuba

酸素還元反応（ORR）として，水素燃料電池のカソード極反応である４電子還元反応（$O_2+4H^++4e^-\rightarrow 2H_2O$）と H_2O_2 の生成方法として期待される２電子還元反応（$O_2+2H^++2e^-\rightarrow H_2O_2$）がある．ORR 触媒としては，高価で埋蔵量の限られる白金が活性を示すが，その代替触媒として窒素ドープカーボン触媒が注目されている．我々のグループでは，窒素ドープカーボン中のピリジン型窒素が ORR 活性点を形成することを特定し [1]，さらに最近，ピリジン型窒素含有分子を HOPG に吸着させることで，活性点を均一に形成できることを示した [2]．本研究では窒素ドープカーボン触媒の高活性化に向けた設計指針を確立していくために，どのような局所構造を持つピリジン型窒素含有分子が活性であるかを示し、さらにその機構を明らかにすることを目指す。

異なる局所構造を持つピリジン型窒素含有分子を数種類用意し，これらの分子をカーボンブラック担体に吸着させることで触媒を作製した．各触媒の酸素還元反応活性を 0.1 M の H_2SO_4 中で測定したところ，1,10-フェナントロリンや，キノキサリンおよびジピリドフェナジンのように，アームチェアー型でかつ対向する２つの窒素原子を有する分子の活性が高いことが明らかになった．反応は２電子還元によって進行しており，本触媒は H_2O_2 生成触媒として高い機能を有していることが分かった．対向する窒素原子が２電子還元に対して活性な原因を解明するために，反応機構に関する調査を行った．X 線光電子分光によって，電位印加前後の触媒の N 1s 軌道を調べたところ，反応前には 399.4 eV に単一のピークが観測されたが，0.8 V 印加時には 401.6 eV にも新たなピークが観測された．これは，硫酸溶媒中でピリジニウム（$N\text{-}H^+$）化していた窒素が，電位印加によってさらに N-H となったことを示唆している．これに続く反応機構に迫るために DFT 計算を行った．すると，実際に N が水素化していない状態では酸素分子は吸着することができず，N-H となることで分子上の不対電子軌道（SOMO）と酸素分子の π*（LUMO）がカップリングし，酸素分子が N に隣接する炭素原子上に吸着できるようになることが分かった．さらに，吸着した酸素分子がプロトンと電子を受け取って OOH となったあと，H_2O_2 として脱離する際に活性化障壁が存在することが分かった．OOH は窒素原子に近づきながら H を受け取るように反応するため，活性化障壁の高さが N-H 上の SOMO の電子密度に依存することが考えられる．実際に，実験的に得た各分子の活性を，DFT 計算によって見積もった N-H 上の SOMO の電子密度に対してプロットすると，正の相関があることが分かった．

[1] D. Guo et al., Science, 351, 361 (2016). [2] R. Shibuya et al., ChemCatChem 10, 2019 (2018).

水素核偏極技術を用いた中性子回折法への展開

Proton hyperpolarization for polarized neutron scattering

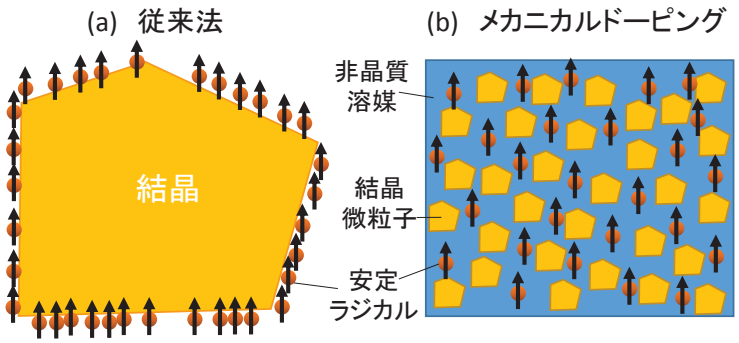
熊田高之
原子力機構物質セ
Takayuki Kumada
Mat. Sci. Res. Ctr., JAEA

核偏極中性子散乱法は、中性子の水素に対する散乱能が互いのスピン自由度に強く依存した性質を用いた複合材料の構造解析手法である。試料中の水素核偏極度に依存して変化する複数の偏極中性子散乱パターンから、複合材料における成分毎の構造とその位置関係を決定できると言った特徴を持つ。本手法は、これまで小角散乱法と組みあわせて複合材料のナノ構造解析に用いられてきたが、最近では我々らによって反射率法とくみあわせて多層膜材料の構造解析に用いるなど新たな展開が示されている。

そのような背景の下、我々は、

1. 結晶試料の核偏極を実現する。
2. 核偏極法を回折法に展開する。
3. ハイドロジェノミクスで扱う水素機能性材料に展開する。

というロードマップを描いている。1.については、山形大学[Miura et al., Proc. Sci. (PSPT2017)]で最近開発されたメカニカルドーピング法を用いる（下図）。2.については来春の J-PARC のマシンタイムで実証実験を行う。3.については、正負に核偏極時の散乱曲線の差分を取ることにより、水素を構成成分に持たない機能性材料由来の散乱成分を取り除き、その中に含まれる水素の信号のみを選択的に取り出すことができると考えている。2.の結果を見ながら順次展開していく予定である。



(a) 従来法では核偏極の媒体となるフリーラジカルが析出してしまう結晶試料は偏極できない.
(b) メカニカルドーピング法では結晶ナノ微粒子とフリーラジカルの疑似的な混合状態を作り核偏極を実現する.

オペランド水素顕微鏡による表面処理効果の比較

Effect of the Surface Treatment visualized by Operando Hydrogen Microscope

宮内直弥[1]，岩澤智也[1,2]，村瀬義治[1]，矢ヶ部太郎[1]，高木祥示[3]，板倉明子[1]
[1] 物質・材料研究機構, [2] 筑波大学大学院数理物質科学研究科， [3] 東邦大学理学部
N. Miyauchi[1], T. Iwasawa[1,2], Y. Murase[1], T. Yakabe[1], S. Takagi[3] and A.N. Itakura[1]
[1] National Institute for Materials Science
[2] University of Tsukuba, Graduate School of Pure and Applied Science
[3] Toho University, Department of Physics

金属中での水素の挙動は水素脆化をはじめ社会にとって重要な研究課題であり，また超高真空環境を構築したときの主成分も水素であることから，水素の吸着や透過を阻害する表面処理の開発は古くから行われていた．我々は電子遷移誘起脱離(Desorption Induced by Electronic Transition)の手法を用い，表面に存在する水素を非破壊でその位置情報とともに観察するオペランド水素顕微鏡を開発した[1,2]．オペランド水素顕微鏡は，試料背面から水素を供給して長時間の測定を可能としたことも特徴だが，複数の試料を並列に並べて同条件・同時に比較できるということも特徴である．残留ガスの影響を受けやすい水素の測定においては，同一の視野で比較できることは大きな利点の一つである．

耐食処理として開発されたステンレス鋼表面の酸化クロム偏析処理は，腐食が抑制されるだけではなく，酸素，水，炭素系ガスの吸着が抑制され，真空容器の内面処理として利用した場合，初期排気速度が大きくなりかつ到達圧力の向上も見られた[3]．未処理の表面に比較すると水素の放出も抑制されることが推測されることから，同時計測のできない排気測定ではなく，オペランド水素顕微鏡により同一視野での計測を試みた．

図 1 は試料配置の模式図である．電解研磨したステンレス鋼試料と，同一試料に酸化クロム偏析処理を施した二つを並べ，上部から二次電子像(SEM 像)および DIET 水素像を測定した．図 2 は SEM 像とそこからの水素放出である．試料面全体を見ると酸化クロム処理により表面からの水素放出が，未処理のものの 1/3 程度に減少していることがわかる(ラインスキャン A-B 参照)．一方，SEM 像において複数の傷が見えるのだが，その傷位置の一部から大量の水素が湧出していることがわかった．酸化クロム処理をしない表面の放出量よりも大きくなっていることから(ラインスキャン C-D 参照)，水素放出を阻害している酸化クロム層が拡散バリアとなり，その下に水素がたまっている可能性，傷付近の材料中での水素の濃度勾配が，平面全体から水素が放出可能な電解研磨表面とは異なり，そのため水素移動流束が大きくなっている可能性，偏析現象により偏析膜直下の元素比率が変わり，水素の拡散係数が変わっている可能性などが考えられる．

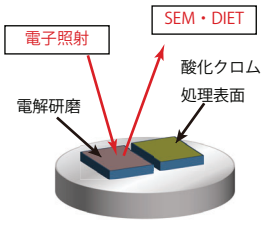


図 1　試料模式図

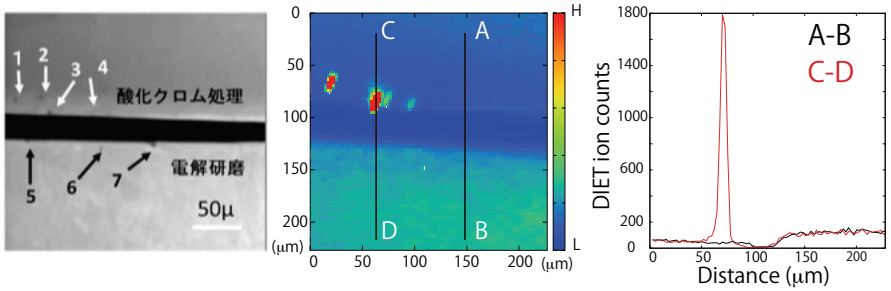


図 2　SEM 像と同位置の DIET 水素マップ，A-B,C-D の水素のラインスキャン(右)

1) N.Miyauchi, et al., Scripta Materialia **144** (2018) 69–73
2) 中村明子他，特開 2017-187457
3) A.N. Itakura, et al., Vacuum and Surface Science **61** (2018) 675-680

$TiH_{2-\delta}$エピタキシャル薄膜の伝導キャリアの水素組成依存性

Hydrogen composition dependence of conduction carriers in $TiH_{2-\delta}$ epitaxial thin films

ᵒ笹原悠輝[1]、清水亮太[1,2]、西尾和記[1]、大口裕之[3]、小倉正平[4]、
折茂慎一[3,5]、福谷克之[4]、一杉太郎[1]
[1]東工大物質理工、[2]JSTさきがけ、[3]東北大AIMR、[4]東大生産研、[5]東北大金研[3]
ᵒY. Sasahara[1], R. Shimizu[1,2], K. Nishio[1], H. Oguchi[3], S. Ogura[4], S. Orimo[3,5],K. Fukutani[4], and T. Hitosugi[1]
Tokyo Tech[1], JST-PRESTO[2], Tohoku Univ.[3,5], Univ. of Tokyo[4]

[序]: 金属水素化物は高温超伝導[1]などの興味深い物性を示すことから、次世代エレクトロニクス材料への応用が期待されている。我々のグループではそのような応用を見据え、LiH[2]やTiH_2[3]のエピタキシャル成長を報告してきた。しかしながら、金属水素化物の詳細な電子物性の研究報告は少ない。そこで本研究では、物質中の水素組成と電子物性の関係に着目し、水素組成の異なるエピタキシャル薄膜を用いて$TiH_{2-\delta}$の電子輸送特性について調べたところ、水素欠損に起因した余剰電子キャリアの生成を見出したので報告する。

[実験]: $TiH_{2-\delta}$薄膜は反応性マグネトロンスパッタ法により作製した[3]。基板温度を150ºC、アルゴン分圧を1.0 Paに固定し、水素分圧を0 Pa(背圧)から0.15 Paまで変化させて成膜を行った。ターゲットには金属Ti(直径2インチ)を、基板にはMgO(100)、(110)、Al_2O_3(001)を用い、DC 100 Wで15分間成膜した(膜厚: ~100 nm)。薄膜の構造評価にはX線回折、水素組成の定量と深さ分布解析には核反応分析法を用いた。電子輸送特性評価として、4 - 300 Kにおける四端子抵抗とHall効果を測定した。

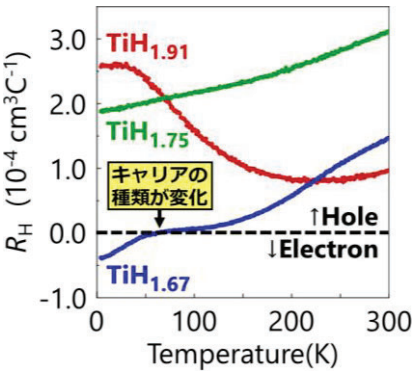


Fig. 1 $TiH_{2-\delta}$薄膜の Hall 係数(R_H)の温度依存性

[結果]: 水素組成の異なる$TiH_{1.91}$、$TiH_{1.75}$、$TiH_{1.67}$エピタキシャル薄膜におけるHall係数の温度依存性をFig. 1に示す。$TiH_{1.91}$、$TiH_{1.75}$は全温度領域で正孔伝導であったのに対し、$TiH_{1.67}$は60 K付近にキャリアの極性反転が見られ、室温付近では正孔伝導、低温領域では電子伝導であることがわかった。さらに、$TiH_{2-\delta}$の水素欠損量(δ)と4 KにおけるHall係数の関係を調べたところ(Fig. 2)、極低温におけるHall係数の値が薄膜の水素組成に依存し、$\delta > 0.3$の薄膜が低温において電子伝導を示すことがわかった。すなわち、低温領域における電子伝導性の起源は物質中の水素欠損に由来すると考えられる。

以上の結果は、化学量論的なTiH_2が本質的に正孔伝導であり、水素欠損の導入により余剰電子キャリアが生成することを示唆している。

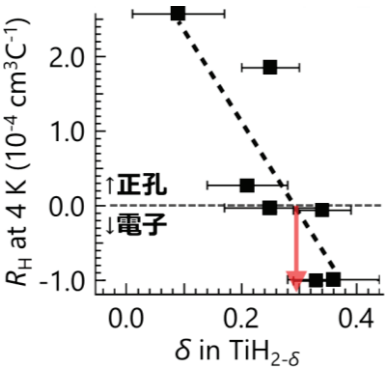


Fig. 2 $TiH_{2-\delta}$薄膜の水素欠損量(δ)と4 K における Hall 係数(R_H)の関係

参考文献
[1]: Drozdov *et al.*, *Nature*, **525**, 73 (2015).
[2]: Oguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 211601 (2014).
[3]: Shimizu, Sasahara *et al.*, *APL Mater.*, **5**, 086102 (2017)

スピン偏極水素原子ビームの開発: 水素原子ビーム速度分布の測定

Development of spin-polarized atomic hydrogen beam:
Velocity distribution measurement of the atomic hydrogen beam

長屋 勇輝[1], 小倉 正平[1], 福谷 克之[1]
[1] 東大生研
Yuki Nagaya[1], Shohei Ogura[1], Katsuyuki Fukutani[1]
[1] IIS, Univ. Tokyo

固体表面の磁性や表面における水素分子の生成メカニズムを解明するために，スピン偏極原子状水素ビームの開発を行っている[1]. 2.45 GHz のマイクロ波放電により水素分子を原子に解離させ，六極磁石を用いて水素原子のスピンを選別することで，スピン偏極水素原子ビームを得る．今回ビームチョッパーを作製し，飛行時間計測法(TOF)を用いて六極磁石の位置最適化に必要な水素原子ビームの速度分布の測定を行ったので，その結果を発表する．

本研究では，マイクロ波放電により得られる連続的な水素原子ビームをビームチョッパーによりパルスビームにすることで，ビームの飛行時間分布を計測した．今回作製したビームチョッパーは, 直径 140 mm, スリット幅 3.14 mm, 回転数 300 Hz である．波長約 243 nm のレーザーを用いて 1s→2s の 2 光子共鳴励起による (2+1)REMPI を行い, 生成した水素イオンをマイクロチャンネルプレートにより検出した．図 1 に得られた飛行時間分布を示す．

得られるシグナルの強度 $I(t)$ は $I(t) = \int_0^t S(t-\tau)\cdot g(\tau)\,d\tau$ に従う．ここで，$S(t)$ はチョッパーによるビームのゲート関数，$g(t)$ は真の飛行時間分布で

$$g(t) \propto \frac{1}{t^4} \exp\left[-\frac{m\left(\frac{L}{t}-v_s\right)^2}{2k_B T_S}\right]$$

である[2]．ただし，L は飛行距離で L = 325 mm である．最小二乗フィッティングの結果, ビーム全体の並進速度 v_S と温度 T_S はそれぞれ v_S = 1663 m/s, T_S = 37.9 K となった．水素原子ビームの最確速度

$$v_{mp} = \frac{1}{2}\left(v_s + \sqrt{v_s^2 + 12\frac{k_B T}{m}}\right)$$

は 2.1×10^3 m/s となる．

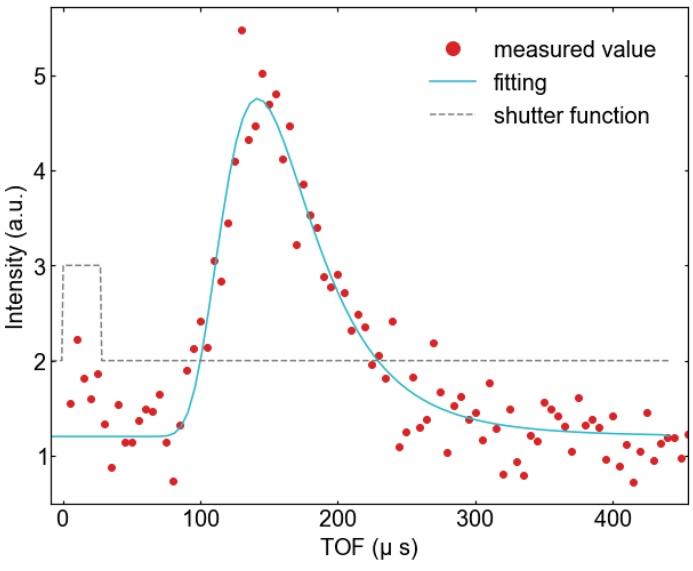


図 1: 水素原子ビームの飛行時間分布.

参考文献
[1] S. Ogura et al., J. Vac. Soc. Jpn 54, 192 (2011).
[2] G.Scoles, Atomic and Molecular Beam Methods Vol1, Oxford University Press, N.Y. (1988).

光脱離を用いた水素分子の Pd(210)表面における核スピン転換解析

Analysis of nuclear-spin transition of molecular hydrogen on Pd(210) surface using photo-stimulated desorption method

笹川裕矢 [1]，Dmitry Ivanov[1]，大野　哲 [1]，福谷克之 [1, 2]
[1] 東大生産研, [2] 原研先端基礎研）
Yuya Sasakawa[1], Dmitry Ivanov[1]，Satoshi Ohno[1]，Katsuyuki Fukutani[1, 2]
[1] Inst. Indust. Sci., Univ. of Tokyo
[2] Adv. Sci. Res. Center, JAEA

1. はじめに

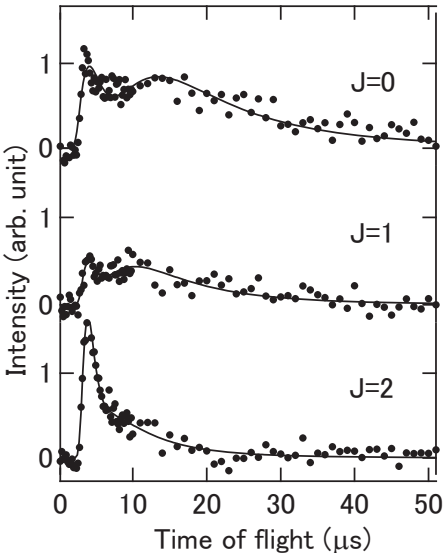
全核スピン I の異なる 2 種類の水素分子は気相においてそれぞれ独立の分子として振る舞うが, 固体表面への吸着を介すことで互いの転換が促進されることが知られている[1]. 近年, Pd(210)表面上の分子状化学吸着状態において，時定数 1 s 以下の速い転換が示唆された[2]. 本研究では光脱離および多光子共鳴イオン化法を利用し，この系における高効率の転換について解析を進めた.

2. 実験方法

実験は超高真空(~10^{-7} Pa)および低温(<80 K)下で行った．Pd(210)清浄表面に水素分子を曝露し，一定時間後に脱離させ，多光子共鳴イオン化法(λ~200 nm)による回転分光を行う．今回新たに脱離方法としてレーザー(λ=532 nm)による光脱離を採用し, 吸着水素の回転分布を非断熱的に取り出して測定することを試みた．またこの方法を用いることで表面滞在時間を μs オーダーで制御することができ，1 s 以下の転換時間の実測が可能となる.

3. 結果

光脱離水素分子の回転状態を測定したところ回転量子数 J=0-5 の状態が観測された．これは吸着による異方性ポテンシャルの影響と考えられる．右図は脱離分子の飛行時間スペクトルである．J=0，1 の分子はいずれも 2 つの速度成分を持つのに対し J≧2 は主に 1 成分で表されることがわかった．オルソ-パラ比は 0.36 と測定された．重水素を用いて同様の実験を行うと，そのような 2 成分は観測されなかった. このときオルソ-パラ比は 5.38 であった．さらに解析を進めていったところ，水素分子の脱離方向は表面垂直方向に対して非対称な分布があることが判明した.



参考文献

[1] K. Fukuatni et al., Prog. Surf. Sci. 88, 279 (2013).
[2] S. Ohno et al., Phys. Rev. B 97, 085436 (2018).

Pd ナノ薄膜中における水素の量子拡散の観測

Observation of quantum diffusion of hydrogen in Pd ultrathin film

小澤孝拓 [1]，笹原悠輝 [2]，清水亮太 [2]，小倉正平 [1]，一杉太郎 [2]，福谷克之 [1]
[1] 東大生研，[2] 東工大物質理工学院
Takahiro Ozawa[1], Yuki Sasahara[2], Ryota Shimizu[2], Shohei Ogura[2], Taro Hitosugi[2], Katsuyuki Fukutani[2]
[1] Inst. Indust. Sci., Univ. of Tokyo
[2] School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Tech.

ミューオンや水素のような軽い粒子は，低温では金属中をトンネル効果によって拡散すると考えられている[1]．Kondo 理論によると，その温度依存性は温度のべき乗に比例するとされる[2]．スピン緩和を用いた観測ではミューオンが低温で量子拡散することが確かめられている[3]．しかし低温下での水素の拡散を直接することは難しく，水素の低温における振舞は明らかでない．我々は水素吸蔵サイトや濃度分布の不可逆的な変化によって電気抵抗が変化することに着目し，Pd ナノ薄膜中における水素の拡散を観測してきた．本研究では軽水素と重水素の場合を比較する．

試料は Glass 基板上にスパッタ成膜した Pd10 nm 薄膜を用いた．試料温度 7 K で水素イオンを照射して作製した準安定状態の緩和を抵抗変化として検出し，その緩和速度から水素の拡散頻度を求めた．図 1 に軽水素，重水素それぞれの拡散頻度の温度依存性を示す．低温領域で重水素の拡散が抑制されていることがわかる．トンネル確率は質量に依存するため，これは低温における量子拡散を示す証拠の一つである．本講演では同位体効果の結果から水素の拡散機構とその温度依存性について議論する．

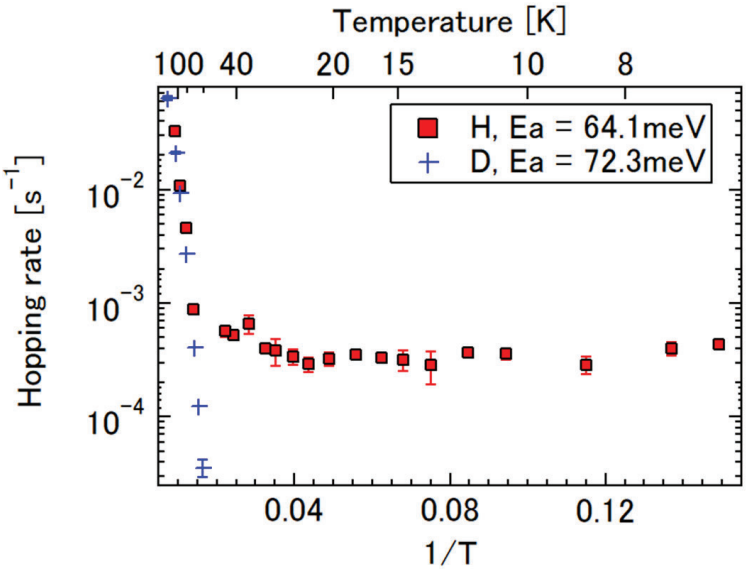


図 1. 抵抗測定から求めた Pd 薄膜中における水素の拡散速度の温度依存性.

[1] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System, Springer Series in Materials Science (2005). [2] J. Kondo, Physica B+C 125B (1984) 279. [3] R. Kadono *et al.*, Phys. Rev. B 39. 1 (1989) 23.

創蓄電デバイスの設計に向けた水素貯蔵高分子の高性能化

Hydrogen Storage Polymers for Energy Conversion and Storage Devices

小柳津研一
早大理工
Kenichi Oyaizu
Department of Applied Chemistry, Waseda University

水素の可逆的な貯蔵を可能とするキャリヤ有機分子の特徴として酸化還元活性な分子に着目し、電解水素化によって室温付近で動作する新しい水素キャリアとして実証するとともに、有機分子の特徴を活かして高分子拡張した樹脂型キャリヤを確立した。固体化・小型化にも適応できるパワー密度を有し、高分子化により汎用プラスチックのような安定性、安全性、利便性を持った機能材料として展開している。

我々は有機物を電極活物質に用いた有機二次電池に関する研究で、酸化還元活性な高分子による可逆・定量的かつ高密度の電荷貯蔵に関する原理を確立している。本研究では、有機分子の特徴として見いだした電子授受に基づく電荷貯蔵機構をプロトン授受へ拡張し、水素付加・脱離が高分子固体でも生起することを明らかにした。揮発・漏れ、毒性が無く、また貯蔵安定性が高い樹脂ならではの利点を、水素の可逆的貯蔵・脱離を可能とする有機材料の設計手法と組合せることにより、安定度高く可逆的に水素貯蔵する高分子を見いだした。

フルオレノン、キノン、キナルジンなどをキャリア部位として繰り返し単位あたりに置換した高分子（図）は、自立膜や分散微粒子の形態で、水素化・水素発生の高い定量性と繰返し劣化なく生起するサイクル特性を示した。より高い水素貯蔵密度を有するポリビニルアルコールなどの多様な高分子にも展開できることを明らかにした。

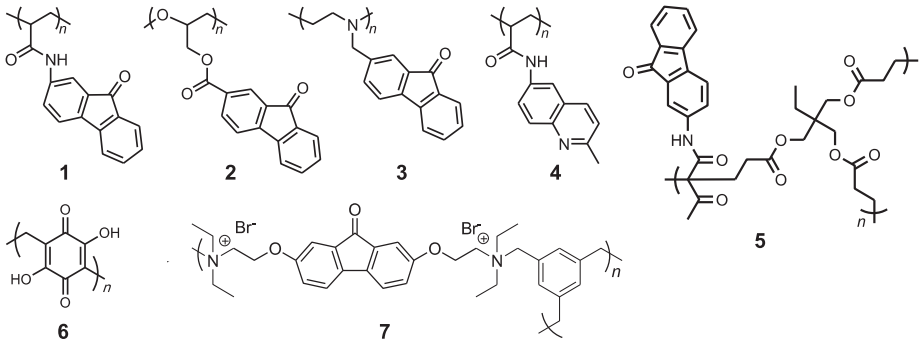


図　定量的かつ可逆的な水素化・水素発生を担うポリマーの例.

1) R. Kato, K. Yoshimasa, T. Egashira, T. Oya, K. Oyaizu, H. Nishide, *Nature Commun.*, **7**, 13032 (2016).
2) R. Kato, T. Oya, Y. Shimazaki, K. Oyaizu, H. Nishide, *Polym. Int.*, **66**, 647-652 (2017).

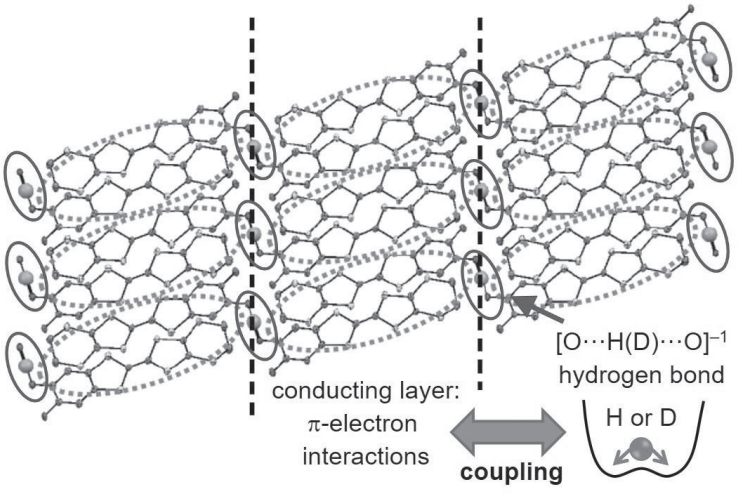
水素ダイナミクスを有する新しい有機伝導体の合成と構造、物性

Synthesis, Structures, and Properties of New Organic Conductors with Hydrogen Dynamics

○上田　顕，森　初果
東京大学物性研究所
Akira Ueda, Hatsumi Mori
The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

π共役系有機分子を構成成分とする結晶性固体は、有機分子の高い設計性、柔軟性、構造多様性に由来する多様な集積構造・電子構造を形成し、電気伝導性や磁性、誘電性、光学特性などの多彩な物性・機能を示す。例えば有機伝導体は、テトラチアフルバレン (TTF) などのπ電子ドナー分子を用いることで作成することができるが、ドナー分子に各種の官能基を導入したり、組み合わせる対アニオン分子を変えることで、集積構造・電子構造は大きく変化し、金属的性質や超伝導性などの電気伝導性を中心とした多様な物性・機能が現れる。

このような背景のもと我々は、水素結合、特に水素結合を介したプロトンの移動や授受、秩序-無秩序化などの「水素ダイナミクス」に着目し、これを活用した新しい有機伝導体の開発研究に取り組んでいる。本発表では、その代表例である κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X = H, D]（図）およびその類縁物質に関する結果を中心に、物質開発の観点から我々の最近の研究成果について紹介したい [1–7]。特筆すべきことに、この系は従来の有機伝導体とは異なり伝導層間に水素結合を有しており（右図）、この水素結合中の水素の動的挙動・ダイナミクスが伝導層内のπ電子相互作用と競合・連動することで、これまでにない特異な相転移・物性スイッチング現象 [1-3] や量子常誘電-量子スピン液体状態 [4, 5] が発現した。



本発表内容は、下記論文共著者との共同研究で得られたものであり、共著者の皆様に深く感謝申し上げます。

[1] T. Isono, A. Ueda, K. Takahashi, H. Mori, et al., Nature Commun. **4**, 1344 (2013). [2] A. Ueda, H. Mori, et al., J. Am. Chem. Soc. **136**, 12184 (2014). [3] A. Ueda, H. Mori, et al., Chem. Eur. J. **21**, 15020 (2015). [4] T. Isono, A. Ueda, S. Uji, H. Mori, et al., Phys. Rev. Lett. **112**, 177201 (2014). [5] M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, et al., Nature Commun. **8**, 1821 (2017). [6] K. Yamamoto, A. Ueda, H. Mori, M. Tachikawa, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 29673 (2016). [7] A. Ueda, Bull. Chem. Soc. Jpn. **90**, 1181 (2017).

水素貯蔵材料の耐久性と局所構造

Cyclic durability and local structure in hydrogen storage materials

榊浩司[1]、Hyunjeong Kim[1]、松村大樹[2]、町田晃彦[3]、綿貫徹[3]、池田一貴[4]、大友季哉[4]、Eric Majzoub[5]、水野正隆[6]、寺下尚克[7]、久保和也[8]、秋葉悦男[9]、中村優美子[1]
[1]産総研, [2]原研, [3]量研機構, [4]高エネ研, [5]UMSL, [6]阪大, [7]日本重化学工業, [8]日本製鋼所, [9]九大
K. Sakaki[1], Hy. Kim[1], D. Matsumura[2], A. Machida[3], T. Watanuki[3], K. Ikeda[4], T. Otomo[4], Eric Majzoub[5], M. Mizuno[6], N. Terashita[7], K Kubo[8], E. Akiba[9], Y. Nakamura[1]
[1]AIST, [2]JAEA, [3]QST, [4]KEK, [5]UMSL, [6]Osaka U., [7]JMC, [8]JSW, [9]Kyushu U.

水素吸蔵合金を利用する際、重要となる特性として、有効水素移動量と繰り返し耐久性がある。これらは水素の占有状態と関係しているため、水素占有サイトの金属配列や水素位置を知ることは重要である。そこで、バナジウム系 BCC 合金や $Mg_{2-x}Pr_xNi_4$ の局所構造観察を行い、水素占有サイトの原子配置を調べるとともに、耐久性と格子欠陥の相関を調べた。

バナジウム系 BCC 合金は水素を吸蔵すると、CaF_2 構造の 2 水素化物を形成する。本研究で対象とした $V_{0.10}Ti_{0.35}Cr_{0.55}$、$V_{0.50}Ti_{0.20}Cr_{0.30}$ および $V_{0.80}Ti_{0.08}Cr_{0.12}$ でもX線及び中性子回折パターンのリートベルト解析で CaF_2 構造であることを確認した。しかしながら、中性子全散乱から得られた二体分布関数を解析したところ、1.8Å近傍の金属―水素相関ピークが CaF_2 構造では説明できなかった。そこで、それぞれの金属組成の Special Quasi-random Structure (SQS)モデル(図(a))を作成し、解析を行った。構造最適化後の SQS を用いることで、金属―水素相関ピークを再現できた。この構造モデルから原子間距離分布を抽出した結果、図(b)に示すように、水素は 4 面体の中心ではなく、Cr 原子側に近い位置を占有していることが明らかとなった。また、1 水素化物の結晶構造はリートベルト解析の結果 BCT 構造であったが、放射光X線全散乱から得られた二体分布関数の第一、第二ピークをこの BCT 構造モデルでは再現できなかった。一方で、$VH_{0.5}$ モデルのように原子位置をひずませることで、二体分布関数を再現できた。このように BCC 合金では金属原子や水素原子は平均構造からずれた位置を占めることを発見した。

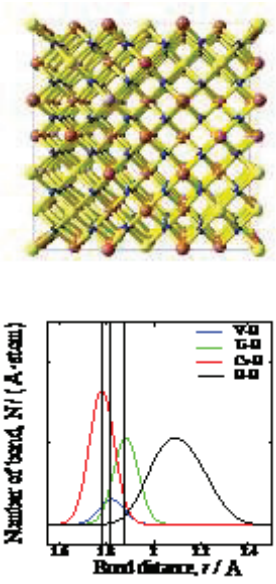


図　$V_{0.10}Ti_{0.35}Cr_{0.55}D_2$ の解析に用いた SQS モデル($V_{11}Ti_{38}Cr_{59}H_{216}$)(a)と構造最適化後の原子間距離分布(b)

当日は C15b 構造の $Mg_{2-x}Pr_xNi_4$ の水素化物でみられた平均構造と局所構造の違いも紹介するとともに、BCC 合金および $Mg_{2-x}Pr_xNi_4$ の局所構造と耐久性の相関についても紹介する。

本研究は、NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」、文科省 光・量子融合連携研究開発プログラム、文科省 ナノテクノロジープラットフォーム、日本原子力研究開発機構施設供用利用課題、KEK 中性子共同利用 S 型実験課題の下に行われた。

TiN 中の水素の拡散

Hydrogen Diffusion in Nanocrystalline TiN

國貞雄治
北大院工 エネマテ
Yuji Kunisada
Center for Advanced Research of Energy and Material, Faculty of Engineering, Hokkaido University

近年深刻化する環境問題や化石燃料枯渇への不安から，水素をエネルギーキャリアとして用いた水素エネルギー社会の実現を目指し積極的な研究が行われている．現在，簡便な水素貯蔵・輸送方法として，メタノール，メチルシクロヘキサン，ギ酸，アンモニアなどの水素化物やバイオマスを用いた貯蔵・輸送方法が検討されている．これら物質から水素を取り出す場合，様々な副生成物が発生するため，水素分離膜が必要となる．高い水素透過特性を持つパラジウムは水素分離膜として有望であるが，非常に高価(約¥3,500/g)である．そこで本研究では，材料中の粒界が水素の拡散経路となることに着目し，セラミックス水素透過膜の開発を目指し研究を行なった．[1] セラミックス材料として，高い水素遮蔽特性を有し真空機器用材料のコーティング材として用いられている TiN に着目した．

ターゲット材に Ti を用いて窒素雰囲気中で RF スパッタリングを行い，メソポーラス Al_2O_3 上に TiN 薄膜を作製し，水素透過試験を行なった．また，密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算を用い，TiN 薄膜中での水素の拡散機構を調査した．水素の拡散障壁の計算には Climbing Image Nudged Elastic Band 法を用いた．

作製した TiN 薄膜の断面 TEM 観察を行なったところ，TiN 薄膜はナノ結晶質であることが明らかとなった．基板温度を変化させた場合，基板温度が高い方が TiN 結晶粒のサイズは大きくなった．また，図 1 に示すように選択的な水素透過特性を有し，水素分離膜として利用可能であることがわかった．このとき，室温領域で Pd を超える水素透過特性を占めした．第一原理電子状態計算から，水素は TiN ナノ結晶中では電子を受け取り，ヒドリドイオンとして拡散することを明らかにした．また，同様の水素透過特性はナノ結晶質 HfN でも確認されている．[2]

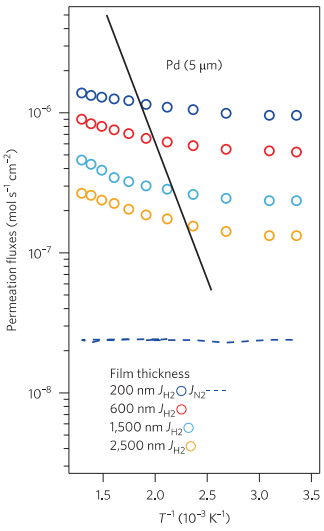


図 1 TiN ナノ結晶中での水素の拡散特性．比較のため，Pd 中の水素の拡散特性も示す．

[1] C. Kura, Y. Kunisada, E. Tsuji, C. Zhu, Hi. Habazaki, S. Nagata, M. Patrick Müller, R. A. De Souza, Y. Aoki, Nature Energy 2 (2017) 786-794.
[2] C. Kura, S. Fujimoto, Y. Kunisada, D. Kowalski, E. Tsuji, C. Zhu, H. Habazaki, Y. Aoki, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 2730-2741.

水素の量子トンネル振動を用いた励起状態の観測手法

KEK 物構研 [1]、KAERI[2]
本田孝志 [1]、平賀晴弘 [2]

水素吸蔵合金や有機化学におけるプロトン伝導といったものを始め、水素における物性は多く研究されている。近年では、H_3S における 203 K の超伝導転移点の発見[1,2]というのも記憶に新しいと思われる。

水素化物や有機化学という分野だけでなく、酸化物にヒドリド（水素陰イオン）を置換した酸水素化物における水素誘起物性も注目されている。ヒドリド置換鉄系超伝導体 LaFeAs(O,D)における新しい超伝導相の発見が例に挙げられる[3]。

水素の特性として、物性への寄与だけでなく物理量を測定するプローブとして利用することが可能であることが近年わかってきた[4-5]。微量軽水素の量子トンネル振動の寿命を観測することで、超伝導ギャップといった電子励起やスピン密度波といった磁気励起等の情報を得ることが可能と予想される。

本講演では水素のプローブとしての一面を紹介し、今後の進展を含め有用性に関して議論する。

[1] A. P. Drozdov et al., Nature **525**, 73 (2015).
[2] M. Einaga et al., Nature Phys. **12**, 835 (2016).
[3] M. Hiraishi et al., Nature Phys. **10**, 300 (2014).
[4] 平賀晴弘ら、2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ、茨城、2016 年 3 月
[5] J. Yamaura, H. Hiraka et al. (in preparation)

水素の量子効果を考慮した第一原理計算

First Principles Calculations Including Quantum Effects of Hydrogen

志賀基之
日本原子力研究開発機構
Motoyuki Shiga
Japan Atomic Energy Agency

軽元素である水素の原子核は量子効果（粒子と波動の二重性）が強く、物質中で零点振動とトンネリングを起こす性質が知られている。近年、有限温度における原子核の量子揺らぎを理論的に考慮した経路積分分子動力学法が確立し[1,2]、電子と原子核からなる物質系を丸ごと量子論で扱う第一原理計算が登場した[3-5]（図１）。最近では、超並列計算機とそれに対応したソフトウェア開発[6]が急速に発展したおかげで、分子クラスター系ばかりでなく、液体、固体などの凝集系、複雑な生体分子系の計算も可能になりつつある[7,8]。これにより、原子核の量子効果が広範な水素関連物質の構造、エネルギー、分光学的スペクトルなどの諸物性や、水素・プロトン移動などを含む化学反応特性、重水素置換による同位体効果に影響を及ぼすことが次々と明らかになってきた。本講演では、経路積分分子動力学法の理論的基礎から最新の応用計算までを簡単に紹介した上で、今後の発展可能性について私見を述べてみたい。

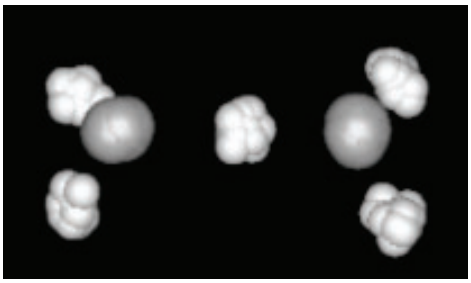


図１：プロトン化水二量体（$H_2O_5^+$）に対する経路積分分子動力学計算の応用例 [9]

[1] D. Chandler, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* 74, 4078 (1981).
[2] M. E. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* 99, 2796 (1993).
[3] D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 104 (1996).
[4] M. Shiga, M. Tachikawa, S. Miura, *J. Chem. Phys.* 115, 9149 (2001).
[5] M. Shiga, *Ref. Mod. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.* (2018).
[6] PIMD https://ccse.jaea.go.jp/ja/download/pimd/index.jp.html など
[7] M. Machida, K. Kato, M. Shiga, *J. Chem. Phys.* 148, 102324 (2018).
[8] H. Kimizuka, S. Ogata, M. Shiga, *Phys. Rev. B* 97, 014102 (2018).
[9] M. Tachikawa, M. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 11908 (2005).