東京大学物性研究所短期研究会

「固体における水素の科学」

開催日時：２００５年１１月２４日（木）午後１時－１１月２５日(金)
開催場所：東京大学物性研究所　（東大柏キャンパス）
６階大講義室(口頭発表)，６階ラウンジ（ポスター）

◆提案者：
福谷克之（東大），青木勝敏（原研），池田　進（KEK），久保田　実（東大），
杉本秀彦（中央大），常行真司（東大），吉信淳（東大）

◆内容：
水素を中心として分野横断型の研究会を開催する。たとえば、金属・半導体・誘電体など固体における水素の性質・物性との関連、固体水素の物性、表面・気相での水素の関わる化学反応、イオン伝導体におけるプロトン伝導など。日頃議論する機会の少ない、異分野研究者交流の場としたく、多くの方の講演・参加を歓迎する。

プログラム （口頭発表）：

■11 月 24 日(木)

13:00　開会の挨拶(福谷克之)
13:05　鹿内文仁(高エネ研)
「水素結合型誘電体の中性子によるプロトン伝導解析」
13:30　上村　洸(東京理科大)
「水素結合物質におけるプロトン誘起による超イオン伝導機構と強弾性」
13:55　八木駿郎（北大電子研）
「水素結合型誘電体の光散乱」
14:20　清水克哉(阪大極限科学研究センター)
「固体水素の高圧実験」
14:45　長柄一誠(阪大基礎工)
「固体水素の理論の現状」

15:10-15:30 coffee break

15:30　新倉弘倫(カナダ国立研究機構・科学技術振興機構さきがけ)
「アト秒精度での重水素分子振動波束の測定と制御」
15:55　立川仁典(横浜市大・JST さきがけ)
「水素系の量子シミュレーション」
16:20　山崎敏光(理研)
「反陽子ヘリウム原子分子の低温における水素分子との化学反応」
16:45　秋葉悦男(産総研)
「水素貯蔵材料の現状と将来」
17:10　岩村康弘(三菱重工)
「重水素透過による Pd 多層膜上での元素変換(仮)」

17:35-20:00
Poster 1min presentation（6 階大講義室）
[懇親会] ＋ Poster Session (6 階ラウンジ)

■11 月 25 日(金)

9:30　並木　章(九州工業大学)
「シリコン表面と水素原子の反応キネティクス」
9:55　加藤浩之(理研)
「Si(001)表面での水分子反応における水素結合ネットワークの役割」
10:20　原田晶子(広島大学生物圏科学研究科)
「ナノ構造化グラファイトにおける水素放出の第一原理シ ミュレーション」

10:45-10:55 coffee break

10:55　香内　晃(北大・低温研)
「アモルファス氷表面における CO と水素原子の反応」
11:20　関谷　博(九州大)
「水素結合二量体における複合的トンネル効果」
11:45　松崎禎市郎(理研)
「トリチウム固体中の蓄積^{3}Ｈｅへの負ミュオン移行率の温度依存性」

12:10-13:10 lunch

13:10　下村浩一郎(高エネ研)
「ワイドギャップ半導体の n 型電気伝導性起源についての μSR 法による研究」
13:35　久保田実(物性研)
「有限温度領域での超流動と PdH(D)x 系の水素状態相図」
14:00　山川浩二(愛媛大工)
「Pd-H(D)合金の電気抵抗変化」
14:25　青木勝敏(原研)
「希土類金属水素化物の電子転移」
14:50　深井　有(中央大)
「まとめ」

ポスター(11 月 24 日)：

P01 館山佳尚, J. Blumberger, M. Sprik, 大野隆央　（物材機構, ペンシルバニア大学, ケンブリッジ大学）
「新規第一原理計算手法による水溶液中の酸化還元反応解析」
P02 石井洋典、柴山義行、白浜圭也　（慶応大理工）
「ナノ多孔質ガラスに閉じ込められた過冷却水素の固化圧力測定」
P03 ストラッサー　パトリック　（ＫＥＫ物構研）
「Muon Transfer Reaction Studies in Solid Hydrogen and Deuterium Films with Argon Ions Implanted Non-Uniformly」
P04 林愛子 1, 志賀基之 2,1, 立川仁典 1,3　（1 横浜市大院, 2 原研, 3 JST PRESTO）
「Ab initio 経路積分法による二水素結合クラスターおよびその同位体効果の解析」
P05 山脇 浩、藤久 裕司、竹谷 敏、坂下 真実、千勝 雅之、本田 一匡　（産総研 計測フロンティア研究部門）
「高圧下における固体酸 CsHSO4 のプロトン伝導と構造」
P06 刈谷　奏 1, 牛田考洋 1, 北野利明 1, 熊田高之 2, 熊谷　純 1　（1 名大院工, 2 原子力開発機構基礎セ）
「4.2 Kγ 線照射固体パラ水素中 H_2^+コアクラスターの減衰挙動及び その機構」
P07 熊谷　純 1, 刈谷　奏 1, 稲垣宏樹 1, 北野利明 1, 熊田高之 2　（1 名大院工, 2 原子力開発機構基礎セ）
「照射固体パラ水素中に生成する $H_2^+(H_2)_n(o\text{-}D_2)_{2-n}$(n = 0, 1, 2)の ESR 観測とその解析 」
P08 広田幸二 1　大石陽次郎 2　金沢育三 3　福谷克之 4 野沢清和 5　小森文夫 6　（123 東学大物理　4 東大生研　56 東大物性研）
「低速陽電子ビームによる Ni(111)水素吸着層の研究」
P09 北幸海[1]、前園涼[2,3]、立川仁典[1,3]　（1 横市大総合理学研究科　2 物質・材料研究機構 3 JST さきがけ）
「多成分量子モンテカルロ法による陽電子化合物の理論的解析」
P10 宇田川太郎 1, 立川仁典 1,2　（1 横市大院理　2 JST-さきがけ）
「核・電子の量子効果を考慮した多成分密度汎関数理論(MC_DFT)の開発」
P11 今井彰夫 1, 原田修治 2, Andriy Penzev3, 久保田実 3　（1 新潟大自, 2 新潟大工属, 3 東大物性研）
「低温度領域下におけるパラジウム中の水素の動的振舞い；捻じれ振り子実験から」
P12 西山樟生 1, 下村浩一郎１、西山純江１、髭本亘 2、久保謙哉３　（1 高エ研, 2 原研, 3 ICU）
「２次元水素結合系四角酸中の μSR」

P13 赤木和人 1，加藤浩之 2，川合真紀 2，常行真司 1　（1 東大院理, 2 理研）
「Si(001)表面における水分子の解離反応および H/D 交換反応：水素結合形成による反応性変化の理論計算による検討」
P14 中西寛 1，笠井秀明 1，福谷克之 2，岡田美智雄 3　（1 阪大院工，2 東大生研，3 阪大院理）
「Ｉｒ(111)上の吸着水素原子間の相互作用」
P15 尾澤伸樹，Tanglaw Roman，中西　寛，笠井秀明　（阪大院工）
「Cu(100)及び Cu(110)表面における水素原子の量子状態」
P16 余語覚文 A，西内満美子 A，福見敦 A,B，黎忠 A,B，小倉浩一 A，織茂聡 A，加道雅孝 A，匂坂明人 A，林由紀雄 A，森道昭 A，A. PorozhkovA，大道博行 A，中村衆 A,C，岩下芳久 C，野田章 C，大石祐嗣 D，名雪琢弥 D，藤井隆 D，根本孝七 D　（日本原子力研究開発機構　関西光科学研究所 A 放射線医学総合研究所 B 京都大学化学研究所 C 電力中央研究所 D ）
「超短パルス高強度レーザーによる固体薄膜からの高速プロトン発生」
P17 福田宗行 1,2，久保田実 1　（1 東大物性研, 2 現日立中研）
「ガラス基板上 He の「不活性原子膜」の精密捻り振子実験による２次元相図」
P18 佐久間怜，常行真司　（東大院理）
「新しい第一原理計算手法による固体水素バンドギャップの圧力変化」
P19 鈴木涼，Markus Wilde，松本益明，福谷克之　（東大生研）
「Y 単結晶薄膜の水素化における結晶成長温度依存性」
P20 荒木秀明 1，坂牧由梨 1，原田修治 2，久保田実 3　（1 長岡高専, 2 新潟大工, 3 東大物性研）
「パラジウム－水素系の低温異常」
P21 藤原理悟，二木かおり，河内泰三，福谷克之，岡野達雄　（東大生研）
「磁性不純物を含む Ag 表面でのオルソ・パラ転換機構の解明と純オルソ水素生成装置の作成」
P22 二木かおり，藤原理悟，松本益明，福谷克之，岡野達雄　（東大生研）
「Cr_2O_3 のオルソ-パラ転換と磁場効果解明に向けたレーザー共鳴誘起蛍光法の開発」
P23 松本益明 1，小倉正平 1，福谷克之 1，岡野達雄 1，岡田美智雄 2　（1 東大生研, 2 阪大院理）
「低速電子回折法の動力学的解析による Ir(111)清浄表面および水 素吸着表面構造の研究」

Oral 11/24 PM01

水素結合型誘電体の中性子によるプロトン伝導解析

Neutron Powder Diffraction Study on Hydrogen-bonded Protonic Conductor

鹿内 文仁[1], 鬼柳 亮嗣[2], 富安 啓輔[1], 米村 雅雄[3], 岩瀬 謙二[1], Dyah Sulistyanintyas[1], Tuerxun Wuernisha[1], 森 一広[4], 石垣 徹[5], 筑紫 格[6], 池田 進[1], 神山 崇[1]

[1]高エネ研, [2]IPNS, [3]茨大院理工, [4]KUR, [5]JAEA, [6]千葉工大工

Fumihito Shikanai[1], Ryoji Kiyanagi[2], Keisuke Tomiyasu[1], Masao Yonemura[3], Kenji Iwase[1], Dyah Sulistyanintyas[1], Tuerxun Wuernisha[1], Kazuhiro Mori[4], Toru Ishigaki[5], Itaru Tsukushi[6], Susumu Ikeda[1] and Takashi Kamiyama[1]

[1]Institute of Material Science, High Energy Accelerator Organization

[2]Intence Pulsed Neutron Source, Argonne National Laboratory

[3]Institute of Applied Beam Science, Ibaraki University, [4]Kyoto University Research Reactor Institute

[5]Photon and Ion-Beam Applied Research Sector, Japan Atomic Energy Agency

[6]Life and Environmental Science, Chiba Institute of Technology

化学式が$M_3X(YO_4)_2$ (M=K, Rb, Cs, X=H, D, Y=S, Se)で表される物質の多くは室温以上で相転移し、室温と比較して 2〜3 桁高い電気伝導度を示す。電気伝導度の変化はプロトンの移動によると考えられており、近年、燃料電池の固体電解質として工業的に注目されると共に固体内のプロトン移動現象として科学的な観点からも脚光を浴びている。これらの物質の結晶構造は 2 つのYO_4四面体と１つの水素（重水素）が水素結合によってYO_4-X-YO_4ダイマーを形成しており、ダイマー同士の間には水素結合が存在しない。また、ダイマーは単斜晶の*ab*面に平行に整列しておりレイヤーを形成している。伝導性の変化を説明するモデルとして、高温相においてダイマー内の水素結合が切れ、隣接する 3 つの等価なYO_4四面体の１つと水素結合を再形成することを繰り返すことでレイヤー内をプロトンが移動するモデルが考えられている。

我々は$K_3H(SeO_4)_2$の相転移およびプロトン伝導のメカニズムを明らかにする目的で温度 298 K, 413 Kにおいて粉末中性子回折実験を行い結晶構造の変化を調べた。また、マキシマムエントロピー法（MEM）によりそれぞれの温度でのプロトンの密度分布を求めた。室温において水素結合距離（O-O間）2.522(2) Åでダイマーを形成していたSeO_4四面体は 413 Kにおいて隣接する 3 つのSeO_4四面体と等確率で水素結合しており、水素結合距離は 2.595(9) Åであった。また、ダイマー間のO-O間距離も 295 Kでの原子間距離と良く一致しており、短時間または局所構造としては室温相の構造をとっていることが明らかとなった。MEM解析の結果、１つの水素結合あたりのプロトンの密度は 298 Kでは約 87 % が水素結合内に集中しているのに対し、413 Kでは約 21 % に低下してた。また、413 Kではレイヤー間においても約 13 % のプロトン密度が得られた。298 Kに対するプロトン密度の増減はよく一致しており、高温相でのフレンケル欠陥の存在が示唆される。

Oral 11/24 PM02

水素結合型物質におけるプロトン誘起による超イオン伝導機構と強弾性

Mechanism of Proton-induced Superionic Conduction in Hydrogen-Bonded Materials and Ferroelasticity

上村　洸、　池畑　誠一郎、松尾　康光, 羽取　純子
Hiroshi Kamimura, Seiichiro Ikehata, Yasumitsu Matsuo, and Junko Hatori
（東京理科大・理学部・応用物理）

Abstract

Hydrogen-bonded materials, whose nature is closely related to the behavior of protons in hydrogen-bonds, exhibit a number of interesting phenomena. From this standpoint considerable attention has recently been paid to the role of protons in ionic conduction in various hydrogen-bonded systems. In this context we have recently been working on the superionic conduction in $M_3H(XO_4)_2$ [M=K, Rb, Cs and X=S, Se] type dielectric crystals. These materials exhibit a ferroelastic phase transition at high temperature such as 400K, and an anomalously large increase of electrical conductivity of a single crystal has been observed near the phase transition temperature Tc. Further, above Tc ionic conductivity is very high along a layer plane so that these materials are called superionic conductors. In this talk the mechanism of superionic conduction just below and above Tc is discussed, based on our recent theoretical and experimental results. In the first part of the talk the key features of the conduction mechanism in the high temperature "superionic" phase are clarified. Those are; (1) two kinds of ionic states, $H_2XO_4^{(+e)}$ and $XO_4^{(-e)}$ are formed thermally by breaking of the hydrogen-bonds; (2) $H_2XO_4^{(+e)}$ and $XO_4^{(-e)}$ ionic states move coherently from an XO_4 tetrahedron to a distant XO_4 as the result of successive proton tunneling among the hydrogen bonds. Calculated mobility is 10 to 100 times larger than that of the nearest neighbor hopping, and thus calculated conductivity is very high of the order of $10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$ at Tc, consistent with experimental results. In the second part of the talk the mechanism of conduction below and at the phase transition Tc is discussed. Just below Tc, it is suggested that by the precursor effect of the phase transition, the ferroelasic phase consists of the mixture of superionic regions in which the distances between XO_4 tetrahedrons are the same and of the insulating regions in which XO_4's form XO_4-H-XO_4 dimers by hydrogen-bonds. As a result the superionic region contributes to the ionic conductivity for T<Tc and the propagation of superionic regions along the electric field leads to the $(Tc-T)^{-1/2}$ power law in the temperature dependence of conductivity just below Tc. From the present result we will suggest that the occurrence of the ferroelastic phase is due to the competition between the decrease of kinetic energy by the successive proton tunneling and the increase of elastic energy by the deformation of hydrogen bonds.

References related to the present work:

T. Ito and H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn*. **67** (1998) 1999-2007

H. Kamimura and S. Watanabe, *Phil. Mag*. **81** (2001) 1011-1019

H. Kamimura, Y. Matsuo, S. Ikehata, T. Ito, M. Komukae, and T. Osaka, *physica, status solidi* **241**, 61-68 (2004)

Y. Matsuo, J. Hatori, Y. Nakashima, S. Ikehaa, Sol.St. Commun. **130**, 269 (2004)

Y. Matsuo, J. Hatori, Y. Yoshida, K. Saito, S. Ikehata, Solid St. Ionics **176**, 2461 (2005)

Oral 11/24 PM03

水素結合型誘電体のラマン散乱

八木駿郎[1]，笠原 勝[1]，ポー・カウン[2]，島　徹[3]
[1] 北大電子研, [2] ヤンゴン大（ミャンマー），[3]富士通
Toshirou Yagi[1], Masaru Kasahara[1], Pho Kaung[2] and Tohru Shima[3]
[1] Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan
[2] Department of Physics, Yangon University, Yangon, Myanmar
[3] Fujitsu Co Ltd.. Obihiro, Japan

固体の物性に果たす水素の役割を明らかにするためには、水素結合個々の性質を解明するばかりでなく、水素結合間の相互作用を明らかにすることが重要である。また、多くの誘電体結晶は無色透明で可視光において吸収が無く、レーザー光を用いたラマン散乱等により物質中の格子振動あるいは分子振動のダイナミクスを精度良く観測できる。このことを利用して、本研究では、水素結合ネットワークを持たない孤立型水素結合誘電体 $K_3H(SO_4)_2$ およびその水素Hを一部重水素Dで置換した混晶 $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$（x＝0～1）のラマン散乱スペクトルを観測し、H結合とD結合の間の水素結合間相互作用を調べた。その結果、水素結合に直接結びつく HSO_4 イオンの運動を示す ν_2 スペクトルが、Dの濃度xに顕著に依存することが明らかになった。すなわち、図１に示すように HSO_4 イオンの内部振動は、DSO_4 イオンや SO_4 イオンのものに比べて、顕著なx依存性を示す。また、図２に示すように、それらの温度依存性にも特異な差が現れた。更に、スペクトル幅から得られる、HあるいはDの運動の特性時間の異常増大の温度依存性にも顕著な差が観測された。これらの結果より、H結合はD結合より”soft”であると結論された。

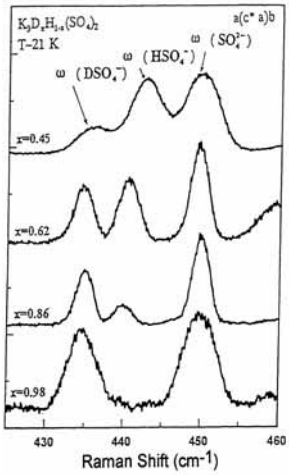


図１. HSO_4, DSO_4, SO_4 イオンの ν_2 スペクトル．xはDの濃度.

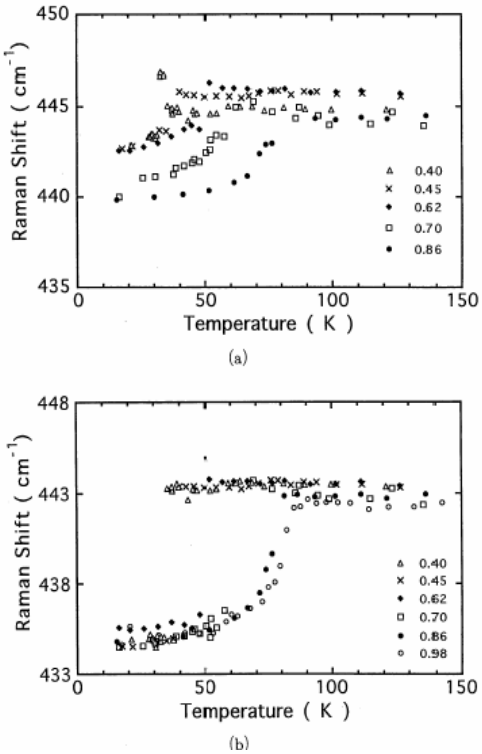


図２．HSO_4 イオンの振動数(a)と DSO_4 イオンの振動数(b)の温度依存性．数字はDの濃度x．

【参考文献】

1) P. Kaung, M. Kasahara and T. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn. 65(1996)1114.
2) T. Shima, M. Kasahara, P. Kaung and T.Yagi:J.phys.Soc.Jpn.65(1996)1102.

固体水素の高圧実験

Experiments in Solid Hydrogen under High Pressures

清水克哉
大阪大学極限科学研究センター
Katsuya Shimizu
Research Center for Materials Science at Extreme Conditions

もっとも単純で基本的な元素である水素が示す物性は、多様な物質が示す現象・機能の根本的理解に我々を導いてくれるはずである。しかし未だにその高密度状態－高々地球の中心圧力程度－にあるとされる金属状態の検出はもとより、信頼できる実験データの蓄積も不十分であり、現在の高圧研究者にとって金属水素の実現は究極のターゲットのひとつであるといえる。

水素の金属化は Wigner らによって当時では未踏の超高圧力であった 25 GPa（1 GPa は約 1 万気圧）で起こると予測された[1]。しかしその後実験技術が進歩し、その予測値が低すぎたことが明らかになってきた。超高圧力の発生にはダイヤモンドを使ったダイヤモンドアンビルセル（DAC）が用いられる。近年 DAC によって高圧研究を先導してきた米国カーネギー研究所の Mao らによって、水素の金属化の兆候を伝える論文が発表された。圧力測定用のルビー粉末の隙間に黒色化した水素が見えるというものである[2]。この結果に対しては実験上の問題などを指摘して異論も唱えられたが未だ結論は出ていない。最近の報告でも 320 GPa において赤みを帯びた水素の写真とともに金属化の兆候が示され、金属化圧は約 450 GPa と予測されている[5]。

一方、ガス銃を用いた動的圧縮によっては高温高圧の水素の金属流体が得られている[3]。これによると 150 GPa、2000 K には液体ではあるものの金属状態とされ、木星などの巨惑星の内部構造の解明に寄与したとされる。しかし DAC による静的実験とのクロスチェックはまだなされていない。水素が超高圧状態では低温度においても液体状態をとる可能性が示唆され、またその金属については超流動または超伝導状態であるとの理論予測が最近発表された[4]。ますます静的実験による金属水素の詳細な物性測定の実現が待たれる状態にあるといえる。しかし 450 GPa は現在のところ到達が極めて困難とされる圧力値であり、何らかの実験的なブレークスルーが必要であろう。講演では上記の固体水素の金属相の探索実験を紹介したうえで、我々が進めている電気抵抗測定による金属水素の直接検証に向けた開発研究の状況も紹介したい。

参考文献

[1] Wigner, E. & Huntington, H. B., J. Chem. Phys. **3** (1935) 764.
[2] Mao, H. K. & Hemley, R. J., Science **244** (1989) 1462.
[3] Weir, S. J. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1860.
[4] Babaev, E. *et al.*, Nature **431** (2004) 666.
[5] Loubeyre, P. *et al.*, Nature **416** (2002) 613.

Oral 11/24 PM05

固体水素の理論の現状

長柄一誠（阪大基礎工)、長尾和多加（東北大通研)、竹沢智樹（舞鶴高専）

水素はこの宇宙の最も多い構成物質である。数にして総原子数の９０％、質量にして４分の３を占ると考えられている。水素（H）原子は原子核を構成するプロトン１個と電子１個で出来ている。同位体には原子核に中性子が１個加わった重水素（D)、２個加わった３重水素（T）があるが、３重水素は自然界にはほとんど存在しない。次世代エネルギーとしての核融合は D-T 反応を利用するが、燃料の D は海水中にあり、また T は Li の反応から作られる。（海水中に Li は十分存在している。）同位体質量が２倍、３倍の元素は他にはない。水素は常温、常圧では原子が２個くっついて水素分子を形成し、気体である。水素分子は同種の粒子としてのプロトンの統計性からオルソ水素とパラ水素が存在する。温度を下げると 20.38K で液体になり、13.92K で水素分子の固体が出来る。この固体水素の融点は圧力をかけると急に上昇し、５万気圧では常温を超える。５万気圧以上かかったダイヤモンドアンビル・セルの中では常温で固体である。

常圧での固体水素は４重極ガラスの問題、オルソ-パラ混晶の問題等を除いて研究は終焉に近づいているといえるかも知れない。圧力下での固体水素は最初宇宙物理の分野で巨大惑星に関する興味から研究が行われていた。８０年代に入り高圧技術の発達と共に地上での実験が可能になり、理論、実験ともに実に多くの研究者が、圧力下での物性を予測あるいは解明すべく挑戦し、その挑戦は現在でも続いている。しかし解明はまだ殆どされていないと言っても良い。

ウイグナーとハンティントンによる金属水素の予言は多くの研究者の興味を引いた。超高圧下の水素分子固体では一つの原子から見て、分子内の相手の原子までの距離と隣の分子に属する水素原子までの距離の差は殆ど無くなり、従って分子を形成している理由がなくなり分子解離をして、アルカリ金属と同じように半分満ちたバンドを作り金属化するというものであった。それから７０年の月日が過ぎたがまだ我々は金属になった水素を見ていない。後に分子結晶のままでの金属化の可能性も予言されているが、爆縮によりルビジュウームに近い電気抵抗値を観測したという報告を除いて、静的な圧縮により金属化を観測したという報告は確実なものがまだない。

しかし最近の実験技術の向上、計算機性能の向上に伴う大規模計算は圧縮水素に対して着実にその包囲網を狭めている。最近の圧縮固体水素の実験をふまえながら、何が水素の理論的研究を難しくしているのか、どのような手法で理論的研究が行われているのか、現在理論はどこまで圧縮固体水素の物性にせまっているのか、そして残されている多くの課題について報告する。

Reference:

１）I. Goncharenco and P. Loubeyre, Nature **435**, 1206 (2005).
２）P. Loubeyre, F. Occelli, and R. LeToullec, Nature **416**, 613 (2002).
３）S. A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, and G. Galli, Nature **431** (2004).
４）C. Pierleoni, D. M. Ceperley, and M. Holzmann, Phys. Rev. Lett. **93**, 146402-1(2004).
５）H. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu, and T. Miyake, Nature **404**, 259 (2000).

Oral 11/24 PM06

アト秒精度での水素分子振動波束の測定と制御

Vibrational wave packet dynamics of D_2^+ with attosecond time resolution

新倉弘倫
カナダ国立研究機構/ 科学技術振興機構さきがけ
Hiromichi Niikura
[1] National Research Council of Canada, PRESTO/JST

強いレーザー電場を分子に照射すると、内部の電子波動関数の一部がトンネルイオン化し、連続状態に放出される。この電子波束は、レーザーの一周期以内に電場によって揺り戻され元の分子と再衝突する。この再衝突過程を利用して、分子の振動運動や分子軌道、および分子内電子波束の時間発展等をアト秒の精度で測定することが出来る。本研究では、重水素分子イオンの振動運動を 1.7fs-4.5fs の時間領域で 200 アト秒・0.05 オングストロームの時間分解能で測定した。また、8fs のレーザーパルスを用いて重水素分子イオンの振動波動関数の時間発展を、0~70fs の時間領域で 2fs の時間分解能で測定した。さらに、振動波束が進むに従ってポテンシャル曲面をレーザー電場で歪めることで、重水素分子イオンの解離過程を制御し、分子結合の切断に伴う振動波動関数の時間発展を実時間で測定した。

Oral 11/24 PM07

水素系の量子シミュレーション

Quantum simulation for hydrogen systems

立川仁典 [1,2]、石橋宏章 [1]、林愛子 [1]、志賀基之 [3,1]
[1] 横浜市立大学大学院国際総合科学研究科、[2] JST さきがけ、[3] 日本原子力研究開発機構
Masanori Tachikawa[1,2], Hiroaki Ishibashi[1], Aiko Hayashi[1], and Motoyuku Shiga[3,1]
[1] Yokohama-city University, [2]JST PRESTO, [3]JAERI

水素結合系やプロトン（水素）移動反応など、多くの化学反応過程において原子核の量子力学的性質が重要であることが見出されるようになった。我々は電子核混合系を量子力学的に取り扱うために、分子軌道の概念を多成分系に拡張させた「多成分(multi-component)分子軌道法」の開発[1]、および断熱近似のもとで核の量子効果に経路積分法を、電子状態に非経験的分子軌道法を用いる「第一原理経路積分分子動力学（*ab initio* PIMD)法」の開発[2]を行ってきた。本報告では、水溶液中での H^+, OH^-移動で重要な役割を果たすと言われている $H_5O_2^+$, $H_3O_2^-$[3][4]に対し、*ab initio* PIMD 法による核の量子効果を含めた計算結果を示し、核の量子効果が及ぼす骨格構造変化、電子状態緩和、さらに H/D 同位体効果を中心に考察する。

図 1 に(a)$H_5O_2^+$, (b)$D_5O_2^+$における、酸素間距離(R_{OO})および二つの OH 距離の差(δR_{OH*})に関する二次元分布を示す。ポテンシャルの評価には、MP2/6-31++g**を用いた。従来の第一原理計算で $H_5O_2^+$を計算すると、酸素原子間の中心に水素原子が位置した構造が最も安定となった。原子核を量子力学的に扱った結果を見ると、$H_5O_2^+$における水素結合プロトン（図 1(a)）は、$D_5O_2^+$（図 1(b)）に比べてより大きく広がっているのがわかる。また $H_5O_2^+$の R_{OO} 期待値は、$D_5O_2^+$の R_{OO} 期待値よりも長くなった。これは単一井戸ポテンシャルにおける、OH 方向の非調和性に由来するものである。図 1(c), (d)に $H_3O_2^-$と $D_3O_2^-$の結果を示す。平衡構造では、酸素間の水素原子は片方の酸素原子に偏った構造が最安定となった。重水素化した $D_3O_2^-$でも、同様に、水素原子が片方の酸素原子に偏った分布が得られた（図 1(d)）。一方 $H_3O_2^-$では、酸素原子間の中心付近になだらかなピークが現れ（図 1(c)）、古典的な安定構造とは異なった分布を示した。また $D_3O_2^-$の R_{OO} 期待値は、$H_3O_2^-$の R_{OO} 期待値よりも長くなった。これは重水素化により水素結合距離が長くなるといった Ubbelohde 効果に対応する。

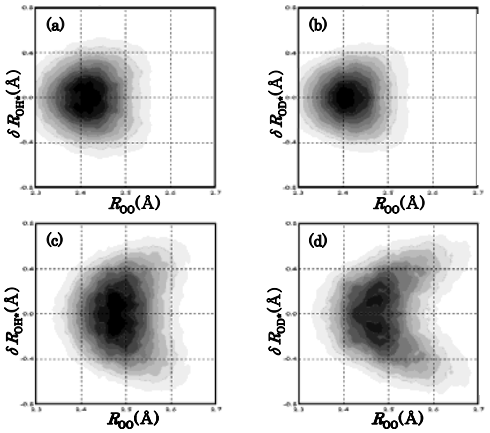


Figure 1. Two dimensional distribution of (R_{OO}, $\delta R_{OH(D)*}$) for (a) $H_5O_2^+$, (b) $D_5O_2^+$, (c) $H_3O_2^-$, and (d) $D_3O_2^-$. The peak positions (R_{OO}, $\delta R_{OH(D)*}$) are around (2.42, 0.00) and (2.41, 0.00) for (a) $H_5O_2^+$ and (b) $D_5O_2^+$, while around (2.47, 0.00) and (2.48, ±0.15) for (c) $H_3O_2^-$, and (d) $D_3O_2^-$, respectively.

当日は、等電子系である $N_2H_7^+$, $N_2H_5^-$の結果も報告する。

[1] M. Tachikawa, **Chem. Phys. Lett.** *360*, 494 (2002). M. F. Shibl, M. Tachikawa, O. Kuhn, **Phys. Chem. Chem. Phys.** *7*, 1368 (2005). [2] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, J. Chem. Phys. 115, 9149 (2001). M. Tachikawa and M. Shiga, **J. Chem. Phys**. *121*, 5985 (2004). [3] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, and M. Parrinello, **Science**, *275,* 817 (1997). [4] M. Tachikawa and M. Shiga, **J. Am. Chem. Soc. (Communication),** *127*, 11908-11909 (2005).

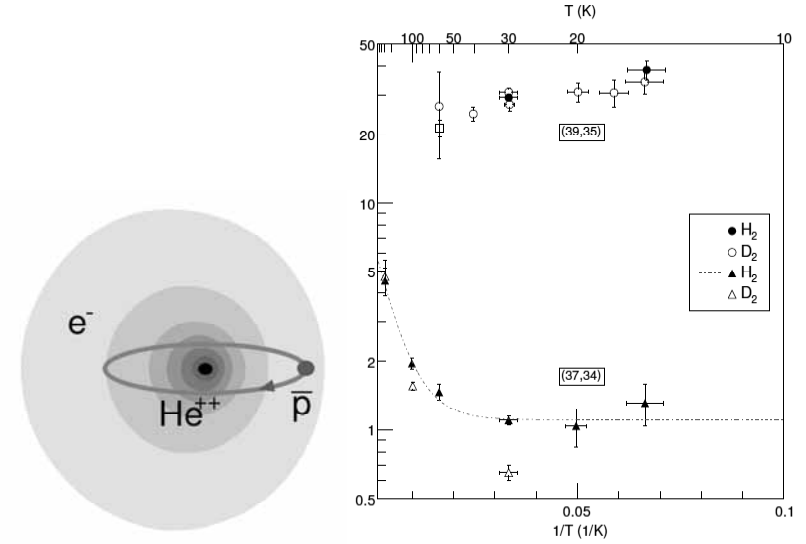
Oral 11/24 PM08

反陽子ヘリウム原子分子の低温における水素分子との化学反応

Chemical Reactions of Antiprotonic Helium Atomolecule
with Hydrogenic Molecules at Low Temperatures

山崎敏光
理化学研究所、東京大学大学院理学系研究科,
Toshimitsu Yamazaki
RIKEN and University of Tokyo

反陽子ヘリウム原子分子は、１９９１年に日本で発見された［1］異常な長寿命原子で、それ以後、CERN の低エネルギー反陽子蓄積リングからのビームを使い、そのレーザー分光が発展した［2］。これは、ヘリウム原子の電子の一つが反陽子に置き換わったもので、反陽子は極めて大きな主量子数、角運動量　(n,l)~ (39,38)を持つため、ゆっくりと運動している。図に示すように、そのような状態での反陽子は原子状態にあるばかりでなく、ヘリウム原子核と「二原子分子」的センターをつくる。このような「原子分子」は化学的に見ると“さまざまな内部構造の「核」を持つ水素原子”と見なせる。この“奇妙な水素”の水素分子などとの化学反応が、レーザー分光の方法により各状態を見分けて観測されるようになった［3］。特に、興味あるのは、反応にエネルギー障壁のある状態は高温でアーレニウス型の温度依存性を示すが、５０度以下では一定値になる、という量子トンネル効果があらわになる。一方、障壁を持たない状態は温度が下がるにつれて反応断面積が増加する傾向が見られる。ウィグナーの閾則との関係が議論されている。



[1] M. Iwasaki et al., Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1246,
[2] T. Yamazaki et al., Nature **361** (1993) 238; T. Yamazaki et al., Phys. Rep. **366** (2002) 183.
[3] T. Yamazaki et al., Chem. Phys. Lett. **265** (1997) 137; B. Ketzer et al., Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1671; B. Juhasz et al., Chem Phys. Lett. **379** (2003) 91; to be published.　.

Oral 11/24 PM09

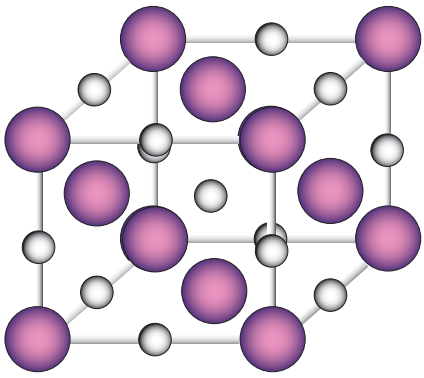
水素貯蔵材料の現状と将来

Hydrogen Storage Materials

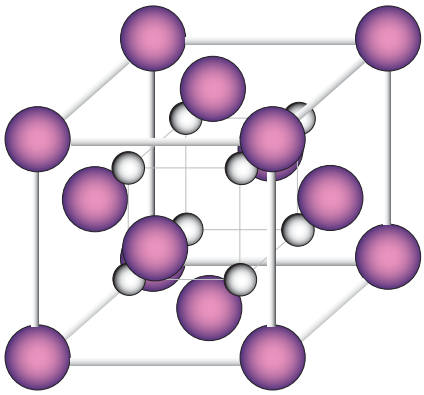
秋葉悦男
産総研
AKIBA, Etsuo
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

燃料電池および水素エネルギーが注目を集めるようになって間もなく十年が経過しようとしている。水素エネルギーはクリーンな燃料であると一般には理解されているが、それは皮相的な見方に過ぎない。水素は様々な種類の一次エネルギー（エネルギー資源）から製造することが可能な二次エネルギー（エネルギー媒体）である。二次エネルギーは大別すると電力と燃料になるが、水素は唯一、電力と相互変換可能な燃料である。燃料である水素は貯蔵が可能であることが電力に無い利点である。しかし、ガソリンのような化石資源由来の液体燃料に比べて、水素は常温では気体であるためエネルギーの体積密度がほぼ３桁小さい。そのため、水素を現在の燃料と遜色ない体積密度で貯蔵輸送する技術の開発が、水素エネルギー経済を成立させるためには必要不可欠であると認識されている。

水素貯蔵材料なかでも、合金系材料（水素吸蔵合金）では水素吸蔵前の結晶構造と吸蔵後の水素化物の構造が水素吸蔵特性の多くを決めていると言っても過言ではない。具体的には水素吸蔵量と水素平衡圧力がその中でも重要な特性である。中性子回折法は、水素を含めた結晶構造解析のほぼ唯一の方法である。本講演では、当グループで行ってきた中性子回折および中性子散乱をもちいた水素吸蔵合金の結晶構造解析の結果を紹介すると共に、最近、水素との相互作用が注目されている欠陥と水素貯蔵材料の関係に関しても触れることとしたい。



Mono-hydride
(NaCl-type)



Di-hydride
(CaF_2-type)

図　BCC 構造を持つ Ti-V-Mn 合金の一水素化物(H/M=1)と二水素化物(H/M=2)の結晶構造
（大きな丸が金属原子（Ti, V, Mn がランダムに固溶)、小さな丸が水素原子）

重水素透過による Pd 多層膜上での元素変換

Elemental Transmutation induced by Deuterium Permeation through Multilayer Pd Complex

岩村康弘 [1], 伊藤岳彦 [1], 坂野充 [1] ,山崎紀子 [1],寺田靖子 [2], 栗林志頭真 [1],
石川哲也 [3], 笠木治郎太 [4]
[1] 三菱重工業㈱ 先進技術研究センター、[2] 高輝度光科学研究センター、
[3] 理化学研究所播磨研究、[4] 東北大学原子核理学研究施設
Yasuhiro Iwamura[1], Takehiko Itoh[1], Mitsuru Sakano[1], Noriko Yamazaki[1], Yasuko Terada[2],
Shizuma Kuribayashi[1], Tetsuya Ishikawa[3], Jirohta Kasagi[4]
[1]Advanced Technology Research Center, Mitsubishi Heavy Industries, ltd., [2]JASRI,
[3]RIKEN-Harima, [4]Laboratory for Nuclear Science, Tohoku University

CaO と Pd の混合層を有する Pd 多層膜に重水素を透過させた場合の Pd 多層膜表面での元素変化を観測した。Cs を Pd 多層膜に添加した試料を真空容器内に設置し、Cs を添加した面に重水素ガス、その反対の面を真空状態にすると、重水素ガスが Pd 多層膜表面で解離し、Pd 多層膜中を重水素が透過していく。この際、真空容器内に取り付けた XPS で Pd 多層膜の表面を経時的に観測すると、重水素の透過と共に Cs が減少し、代わりに Pr が出現してくる(1)。Pd は 25mm X25mmX0.1mm のサイズで、温度は 70℃程度、重水素ガスの圧力は１気圧である。重水素ガスの代わりに軽水素ガスを用いた場合や、Pd 膜の CaO と Pd の混合層が無い場合には、Cs の減少・Pr の出現が共に観測されない。また、深さ方向分布計測の結果から、変換現象は表面から 10nm 程度の非常に薄い領域でおきている可能性が高い。

この現象をさらに検証・確証するため、SPring-8 の BL37XU ラインに透過実験装置を持ち込み、ＸＲＦによって現象を観測している。現在までの所、透過前に存在しなかったＰｒが重水素透過後に検出されている。また、SPring-8 での実験によって生成物 Pr は均一に存在しているのではなく、空間分布があることや、従来検出されていなかった Pr 以外に La あるいは Ba と考えられるピークの存在などが明らかになってきている。現在、表面組織と生成物の分布に相関があるかどうかについて検討を行っており、今後生成物の時間変化や空間分布についてさらに検討していく予定である。

また、この変換現象は Cs に限ったものではなく、Sr や Ba を添加した際にも観測されている。これまでに全く同様な方法で Cs の代わりに Sr を添加した場合には、重水素を透過させるにつれて Sr が減少し、Mo が出現してくる。この Mo の同位体比を SIMS で分析したところ、天然の Mo とは異なる同位体比を持っていた。Ba を添加した場合には Sm が観測され、SIMS で分析すると ^{150}Sm が最も多かった。Ba は質量数 138 が最も多いため、質量数 137 を濃縮した Ba を添加して透過で実験を行った所、SIMS で 149 の質量数が最も大きいことが判明した。

[文献]

(1)Y. Iwamura, M. Sakano and T. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002), pp. 4642-4648.

Oral 11/25 AM01

シリコン表面と水素原子の反応キネティクス

Kinetics study of D abstraction by H on Si surfaces

並木章、稲永征司、A. F. Khan, 竹尾明
九工大
A. Namiki, S. Inanaga, A. F. Khan, and A. Takeo
Kyushu Institute of Technology

シリコン表面に吸着した水素原子は気相水素原子により引き抜かれ、H_2分子として脱離する。この反応は、アモルファスシリコン薄膜のプラズマ CVD においてその表面反応を制御する上でとりわけ重要である。気相原子と表面原子を識別する為に、吸着水素Hを重水素 D で置き換える。

引き抜き反応のタイプには、直接引き抜き反応（abstraction：ABS）と間接引き抜き反応（adsorption-induced-desorption: AID）の２種類の反応タイプが存在する、

$$H(g) + D(ad) \rightarrow HD(g) \quad : \quad ABS,$$

$$H(g) + D(ad) \rightarrow D_2(g) \quad : \quad AID.$$

これまでの研究でそのキネティクスについては基本的な事は分かってきている；

（１）ABS 反応は吸着 D に関して２次反応であり、AID 反応は４次反応である。

（２）両反応とも入射 H フラックスに関しては１次の反応である。

討議事項

（１） 時間応答 [1)]

H(g)ビームをパルス化し、発生する HD(g) 及び D_2(g)の時間応答から ABS と AID 反応のキネテクスを調べた。その結果、HD 分子の生成は入射 H ビームのパルス波形に追随して起こり、反応時間は大変短い。それに対して、D_2 分子の時間発展はHビームに追随する速い過程と、Hビームが遮断された後でも起こる遅い過程が存在し、反応過程は複雑である。温度効果の実験などから AID 反応は(2x1)-H monohydride 表面に過度的に生成された (3x1)-H dihydride ドメインで起こる。

（２）レート方程式 [2)]

これまでのキネテクスの知識を総括して、Si(100)表面に水素原子が吸着し、又その吸着原子を引き抜きながら一定状態になる過程に対してレート方程式をたて、表面への水素取り込みと引き抜きを表面温度をパラメータにして計算した。計算結果は実験による引き抜き反応の温度依存性の結果と良く一致し、キネテクスモデルの妥当性を確認した。

1） S. naga et al. Surf. Sci. in press
2） S. Inanaga et al. J. Vac. Sci. Technol. A. 23, 1471(2005)

Oral 11/25 AM02

Si(001)表面での水分子反応における水素結合ネットワークの役割

Role of the hydrogen-bonding network in promoted water reactions on Si(001)

加藤浩之 [1]，赤木和人 [2]，常行真司 [2]，川合真紀 [1,3]
[1] 理研, [2] 東大院理, [3] 東大院新領域
Hiroyuki S. Kato[1], Kazuto Akagi[2], Shinji Tsuneyuki[2], Maki Kawai[1,3]
[1] RIKEN Discovery Research Institute
[2] Graduate School of Science, University of Tokyo
[3] Graduate School of Frontier Science, University of Tokyo

水は、日常的にもっとも多く接する分子であり、その振る舞いを明らかにすることは、物理化学はもとより、合成化学、生物化学、大気化学、宇宙空間における化学進化など様々な分野に関連する重要なテーマである。水が示す特異的な性質の多くは、水素結合ネットワークの形成に起因している。本研究では「表面（界面）における水分子の解離反応や H/D 交換反応が水分子の凝集によって促進される」という現象を取り上げ、水分子の反応における水素結合ネットワークの役割について検討している。

Si(001)表面での水分子反応実験は、全て超高真空下（2×10^{-8} Pa 以下）で行った。Si(001)試料は、液体窒素で 90 K 以下に冷却することができて、分子状の水を表面に凝集させることができる。実験では、試料温度の制御によって、水素結合がある場合と無い場合を作り分け、水素結合ネットワークの役割を、端的に比較検討することができた。測定手法としては、反応物の生成量に関する測定をＸ線光電子分光法(XPS)、生成物の同定を高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)、反応前後の顕微観察を走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて行った。また、当反応系は、原子レベルで制御された理想的な系であるので、第一原理計算を適用して、反応過程の詳細を吟味することが可能であった。

清浄な Si 表面には、反応性の高いダングリングボンドがある。室温における水分子の反応では、解離片の H と OH が、隣接するダングリングボンドをランダムに終端するため、最終的に離散的にダングリングボンドが残留する。我々は、水分子をこの表面に一旦凝集させ、室温まで加熱することで、水分子が離散的に残るダングリングボンドを効率よく終端する反応を見出した。これについて、理論計算による解析を行ったところ、孤立した分子が解離反応を起こすには、約 2eV ものエネルギー障壁が存在するのに対し、凝集した水分子では、その障壁が、0.1eV にも満たないことが確認された。

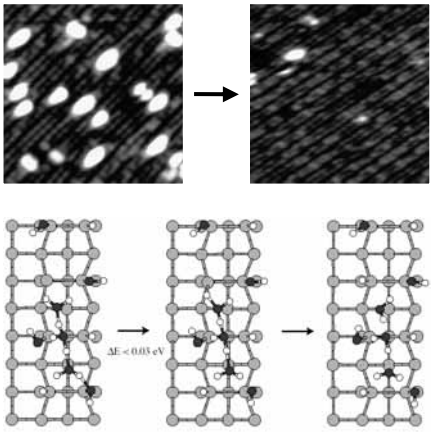


図. 水素結合ネットワークを介して、残存ダングリングボンドが反応する様子。STM像と理論計算結果。

ナノ構造化グラファイトにおける水素放出の第一原理シミュレーション

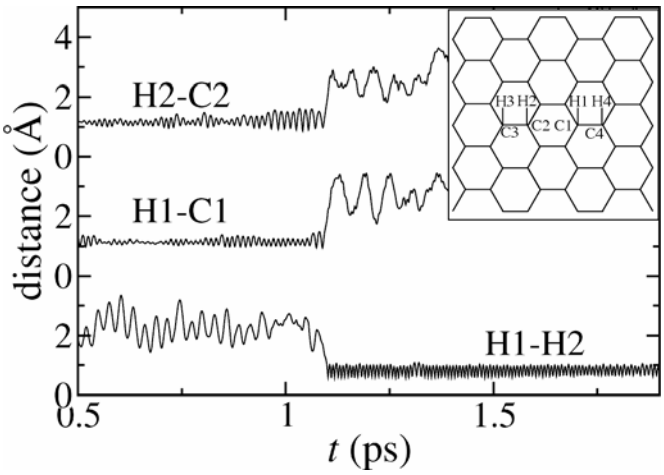
ab initio Simulation for Desorption of Hydrogen Atoms in Nanostructured Graphite

原田晶子 [1]，下條冬樹 [2]，星野公三 [3]
[1] 広大生物圏, [2] 熊本大理, [3] 広大総合科
Akiko Harada[1], Fuyuki Shimojo[1], Kozo Hoshino[3]
[1] Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University
[2] Faculty of Science, Kumamoto University
[3] Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

水素は環境にやさしいエネルギー源として注目され、水素の貯蔵方法も含めて研究が進められている。水素の貯蔵方法に関して、近年、実験により水素雰囲気中でグラファイトを粉砕して得られるナノ構造化グラファイトに多量の水素が吸蔵されることが示された。水素吸蔵物質は、吸蔵量が多いことや軽量であることが応用上大切でありこの実験結果は重要だが、水素がナノ構造化グラファイトに吸蔵・放出される際のミクロな機構は明らかになっていない。

最近、我々はグラファイトの層間に吸着した水素原子が放出されるミクロな機構を調べるため温度1727℃での第一原理分子動力学シミュレーションを行い、水素原子がグラファイトから脱離する素過程を明らかにした[1]。

図に、炭素-水素および水素-水素原子間距離の時間変化を示す。右上の挿入図は、シミュレーションに用いたスーパーセル(炭素原子 128 個、水素原子 4 個)内の 4 層のグラファイト面のうち、水素原子が吸着したグラファイト面を表す。シミュレーション開始時には、水素原子 H1,H2,H3,H4 はそれぞれ炭素原子 C1,C2,C3,C4 と結合しており、原子間距離 1Å付近で振動している。約 1.1ps 後に H1-C1,H2-C2 間の距離は増加し、同時に H1-H2 間の距離は約 0.8Åに減少する。これは水素原子 H1,H2 がグラファイトから脱離し水素分子を形成したことを示す。形成された水素分子は、グラファイト層間をかなり自由に運動するが、これは水素分子がグラファイトの外に放出される可能性があることを示している。さらに、系の電子状態を調べることにより、脱離の過程で炭素-水素-水素-炭素の 4 原子間の電子密度が同程度になる”bridge state”を経由することが明らかになった。



この結果は、グラファイトに吸蔵された水素が高温で水素分子として放出される過程をシミュレーションではじめて再現したものであり、炭素系物質における水素の吸着・放出の研究の進展に寄与すると期待される。

[1] A.Harada, F.Shimojo and K.Hoshino: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005)2270.

Oral 11/25 AM04

アモルファス氷表面における CO と水素原子の反応

Hydration and deuteration of CO on amorphous water ice

渡部直樹 [1]，日高 宏 [1]，長岡明宏 [1]，○香内 晃 [1]
[1] 北大・低温研
Watanabe, N.[1], Hidaka, H.[1], Nagaoka, A.[1], Kouchi, A.[1]
[1] Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

星間分子雲中の固体微粒子表面に固体として存在する水，ホルムアルデヒド，メタノール等は，低温での表面原子反応によって生成されたと考えられてきたが，実験的な研究は限られていた．私たちは， CO 分子への水素原子逐次付加反応，CO→HCO→H_2CO→CH_3O→CH_3OH…(1)，に着目し実験的な研究を行ってきた．ところで，最近 H_2CO や CH_3OH などの星間分子に，重水素が極度に濃集していることが見つかり注目をあびている（たとえば，CH_2DOH/CH_3OH～0.3．宇宙存在度は $D/H=10^{-5}$）．今回は，a) アモルファス H_2O 氷が下地として存在するかどうかで，反応(1)がどうなるか，b) CO 分子への D 付加反応はどの程度の速度で進行し，星間分子の D 濃集を説明できるかどうかを議論する．

超高真空容器中の Al 基板を He 冷凍機で 8-20K に冷却し，純粋な CO，CO-H_2O 混合物を蒸着した．それに，マイクロ波放電で生成した H，D 原子(～30K)を照射し，組成の変化を FTIR でモニターした．H, D 原子のフラックスは～$5x10^{14}$ 個 $cm^{-2}s^{-1}$ であった．

純粋な CO に H を照射した場合，反応(1)は 8-10K までは，比較的速く進行したが，15K 以上では反応は起らなかった．いっぽう，CO-H_2O 混合物では，反応(1)は 20K まで起った．このことは，アモルファス H_2O 氷が何らかの触媒的な働きをしている可能性を示唆する（単に，H の付着係数を増加させているだけかもしれないが）．(CO→HCO の反応速度定数)／(H_2CO→CH_3O の反応速度定数)=k_1(H)/k_3(H)=2 であった．

純粋な CO および CO-H_2O 混合物に D を照射した場合も，定性的には H 照射の場合と同様な傾向を示した．しかし，反応速度は全般的に小さく，k_1(D)/k_1(H)～0.1 であった．この結果を用い，反応 CO→HCO がトンネル反応であるとみなし，非対称 Eckart ポテンシャルを用いると，反応 CO→HCO の活性化エネルギーを推定することができた．

k_1(D)/k_1(H)～0.1 であるという結果は，重水素が極度に濃集している星間分子の生成を，単純な CO への D 付加では説明できないことを意味している. そこで, CO へ H と D を同時に照射する実験を 10K で行った．その結果，H_2CO や CH_3OH の D 体が，星間分子で観測されている値を説明できるくらい生成されることが明らかになった．さらに，D 体の生成機構を明らかにするために，H_2CO+D, CH_3OH+D, D_2CO+H, CH_3OH-d_n+H の実験も行った. この結果, H_2CO や CH_3OH の D 体は, H_2CO→HDCO→D_2CO, CH_3OH→CH_2DOH→CHD_2OH→CD_3OH のような H-D 置換反応で形成されることが明らかになった．

Oral 11/25 AM05

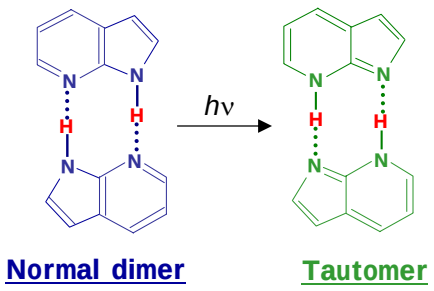
二重水素結合系における複合的トンネル効果

（九大院理）　○関谷　博、迫田憲治

[序]　DNA 塩基対などの二重水素結合をもつモデル分子系の二重プロトン移動(ESDPT)は、長年注目されて来た。最近、我々は、10 年来論争されてきた 7－アザインドール二量体($7AI_2$)の ESDPT 反応機構が協奏的機構である明確な実験的証拠を提出した。同時に、二つのプロトンの運動における協同効果などこれまで注目されていない ESDPT の新しい側面を見出した [1-3]。$7AI_2$ のような二重水素結合系においては、プロトン移動のトンネル効果だけではなく、励起移動におけるトンネル効果が観測される。ここでは、二つの複合的トンネル効果について紹介したい。

[実験]　超音速ジェット冷却された $7AI_2$ 及び重水素置換体の電子スペクトルの測定を行った。また、ピコ秒レーザーで、励起状態単一振電準位の減衰を共鳴多光子イオン化分光によって測定した [3]。

[結果と考察]　重水素置換されていない $7AI_2$-*hh* 及び NH 基を重水素置換した二量体を用いて ESDPT 速度の H/D 同位体効果を測定した。1 個の NH 基を D 置換した $7AI_2$-*hd* の ESDPT 速度は/60、2 個の NH 基が ND 基に置換された $7AI_2$-*dd* の反応速度は、$7AI_2$-*hh* の 1/720 である。このような顕著な同位体効果はトンネル効果による。ESDPT における同位体効果が 1 個のプロトン移動よりもかなり大きいことは、ポテンシャル曲面の形状が二重プロトン移動と単一プロトン移動では非常に異なることによる。$7AI_2$-*hh* 及び $7AI_2$-*dd* の S_1-S_0 遷移には一系列しか観測されない。エキシトン相互作用によって振電状態が二重に分裂した場合には、gerade 対称をもつ状態への一光子遷移が禁制であるためである。しかしながら、$7AI_2$-*hd* の電子スペクトルには、励起が一つのモノマーユニットに局在化するために二つの電子遷移系列が観測される（図１）。これらの結果から、$7AI_2$ の励起移動は、Förster 機構の weak coupling case に分類される [2]。この場合、励起移動座標に沿ったポテンシャルは二極小型となり、多次元的なトンネル効果によって振電状態の分裂が生じる。$7AI_2$-*dd* のゼロ点振動準位の二重陽子移動時間と励起移動時間は、それぞれ 1 ns、3 ps と決定された。したがって、１回の二重陽子移動の間に局在的に励起されたモノマーユニットのスイッチングが数 100 回生じることになる。このような複合的なトンネル効果の解明は、新しい研究課題である。



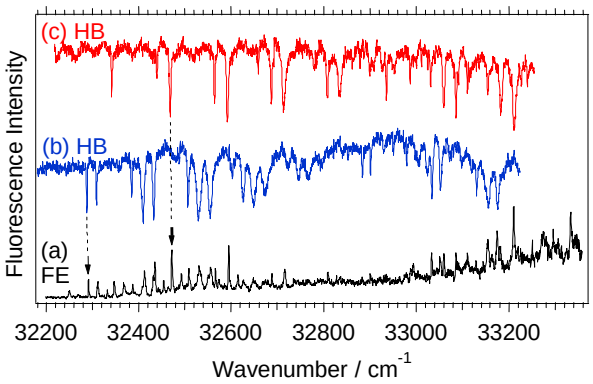


図１．(a)$7AI_2$-*hh*/-*hd*/-*dd* が混ざった試料の励起スペクトル。(b)、(c)は $7AI_2$-*hd* と $7AI_2$-*dd* のホールバーニングスペクトル。

1) H. Sekiya, K. Sakota, *Bull. Chem. Soc.* (Accounts) in press.
2) K, Sakota, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2718 (2005); *J. Phys. Chem. A* **109**, 2722 (2005).
3) K. Sakota, C.Okabe, N. Nishi, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5245 (2005).

Oral 11/25 AM06

トリチウム固体中の蓄積^{3}Ｈｅへの負ミュオン移行率の温度依存性

Temperature dependence of muon transfer rate to the accumulated ^{3}He in T_2 solid observed in the muon catalyzed t-t fusion process.

松崎禎市郎,石田勝彦,河村成肇[A],今尾浩士[AB],松田恭幸,岩崎雅彦,永嶺謙忠[C],加藤岑生[D],須貝宏行[D],中村哲[E],瓜谷章[F],原野英樹[F],G.H.Eaton[G]
理研,高エ研[A],東大理[B], California 大[C],原研[D],東北大理[E],産総研[F],RAL[G]
T. Matsuzaki, K. Ishida, N. Kawamura[A], H. Imao[AB], Y. Matsuda, M. Iwasaki, K. Nagamine[C], M. Kato[D], H. Sugai[D], S.N. Nakamura[E], A. Uritani[F], H. Harano[F], G.H. Eaton[G]
RIKEN, KEK[A], U. Tokyo[B], Univ. California Riverside[C], JAERI[D], Tohoku U.[E], AIST[F], RAL[G]

理化学研究所は、英国 Rutherford Appleton 研究所 ISIS 施設内に理研-RAL ミュオン施設を建設し、そこで得られるパルス状大強度負ミュオンビームを用いてｄ-ｔ系および t-t 系のミュオン触媒核融合実験を行っている。この度、トリチウム（T_2）固体標的を用いてミュオン触媒 t-t 核融合実験を行った。

負ミュオンはトリチウム固体標的中に止まると ｔμ原子を形成し、さらに ｔμ原子は固体中で熱化しながら T_2分子と衝突し ttμ分子を形成する。t-t 核融合反応はその分子内で起こり、負ミュオンは再び自由になってミュオン触媒核融合過程を繰り返す。

一方、ｔμ原子は、固体中で熱化しながら固体中に蓄積した^{3}Ｈｅ（トリチウム崩壊生成物）と衝突し、３体の束縛状態である ｔ^{3}Ｈｅμ分子を形成した後に、負ミュオンはｔ原子から^{3}Ｈｅ原子へと移行してμ^{3}Ｈｅ原子を生成する。

この実験では、トリチウム固体標的温度を５K-２０K の範囲で変化させ、t-t 核融合率とミュオン移行率の温度依存性を測定した。その結果、t-t 核融合率には顕著な温度依存性は見られなかったが、ミュオン移行率には興味ある温度依存性が観測された。観測したミュオン移行率は２０K から１５K への温度下降に伴っては理論予測通りに上昇するが、１４K から１１K へと温度を下げるに従い減少した。現在、この現象の解明を進めているところであるが、トリチウム固体中での^{3}Ｈｅ蓄積サイト、^{3}Ｈｅ蓄積過程、ｔμ原子の熱化過程、ｔμ原子と^{3}Ｈｅとの衝突確率、トリチウム固体結晶構造、等の温度依存性を検討する必要があると考える。

講演では、ミュオン触媒 t-t 核融合実験や実験結果について報告し、一つのモデルを用いて実験で得られたミュオン移行率の温度依存性を解釈することを試みる。

Oral 11/25 PM01

ワイドギャップ半導体の *n* 型電気伝導性起源についてのμSR 法による研究

μSR study on the origin of *n* type conductivity in wide gap semiconductors

下村浩一郎 [1], 門野良典 [1], 西山樟生 [1], R.L.Lichiti[2]
[1] 高エネ研, [2] テキサス大
Koichiro Shimomura [1], Ryosuke Kadono[1], Kusuo Nishiyama[1], R.L.LIchiti[2]
[1] KEK ISMS Muon Science Laboratory
[2] Department of Physics, Texas Tech University

我々が日々実感しているように、現代生活は半導体を使いこなす技術の上にますます深く依存するようになっている。もちろん、現在主に使われているシリコンを基盤にした技術は既に成熟したものだが、より高速で、より低電力で、あるいはより過酷な条件で使えるものを、といった半導体材料の開発とその物性制御は依然として最先端の研究課題である。半導体の物性制御で一番重要なのはその伝導性の制御であるが、よく知られているように半導体の伝導性は非常にわずかの不純物で敏感に変わるため、そのような不純物原子の半導体結晶中における電子状態の理解は半導体物理の主要なテーマの一つである。そのなかでも次世代オプトエレクトロニクス、光触媒の母材料として、窒化ガリウム(GaN)、酸化亜鉛（ZnO)、二酸化チタン（TiO_2）などのワイドギャップ半導体は近年、広く注目を集めている物質群である。

本講演では、これらの半導体において長年謎とされてきた、ｎ型電気伝導性起源について水素がドナーとなる可能性を示唆する最近のμSR 法による研究結果について紹介する。[1-3]

参考論文

1. K. Shimomura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 255505 (2002)
2. K. Shimomura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 135505 (2004).
3. K. Shimomura *et al.*, Physca **B** in press

Oral 11/25 PM02

有限温度領域での超流動と PdH(D)x 系の水素状態相図

Occurrence of Finite Temperature Range Superfluidity and $PdH(D)_x$ Phase Diagram

久保田実 [1]、荒木秀明 [2]、原田修治 [3]
[1] 東大物性研, [2] 長岡高専、[3]新潟大工
Minoru Kubota [1], Hideaki Araki[2], Shuji Harada[3]
[1]ISSP, Univ. Tokyo, [2] Nagaoka Natin. College Techn., [3] Dep. of Eng., Niigata Univ.

高密度系での超流動現象は、これまでヘリウムの二つの同位体 ^{4}He 及び ^{3}He の液体、そして金属等の伝導電子系で研究されて来た。1995 年に実現、発見された稀薄気体系での超低温でのボーズ凝縮は、統計性によって起る量子凝縮相転移と粒子間の相互作用によって引き起こされる気液固体等の相転移との関係に着いて新たな視点を蘇らせた。1960 年代末から盛んに議論され、一時は多数の実験的取り組みがなされた固体水素でのボーズ凝縮と超流動観測の試みが、その当時は「見えざる本番」の序曲となり得たのは、昨年の固体ヘリウムでの超流動発見によってである。本講演では、ヘリウムと電子系以外の系でボーズ凝縮や超流動現象が起きうるのか、我々がこの 7-8 年に亘って研究して来た二つの系について紹介すると共に、両者に共通する有限温度領域で起る「超流動に似た現象」について報告する。これらの現象が本物の超流動であるかどうかの判定は今なお、多くの理論並びに実験研究の展開を必要としている。一つは、ガラス基盤上の He 薄膜の系で、２次元超流動として良く知られる KT 転移がおこるよりも更に薄い単原子膜程度の「不活性層」と呼ばれて来た層での２次元相図と「超流動に似た現象」1]であり、もう一方は、PdH(D)x 系の所謂 50K anomaly と呼ばれる現象の周辺での出来事である。

これまでに知られている電荷を持たない系での超流動現象は、全て、ある転移温度 Tc 以下絶対零度まで超流動現象が続く。これは、理想系で起るボーズ凝縮現象と軌を一にするものである。電子系で見ればある有限温度領域でのみ起る超伝導現象は、超伝導と磁性があい拮抗する様な系で re-entrant superconductivity として知られている。磁化が顔を出さないヘリウム系であっても粒子間の相互作用によって起る気液固体の三態変化と量子凝縮現象が本質である超流動とは、入れ子になりうる事は想像がつく。が、実際にこれらを議論したものは最近まで皆無であった 2]。ここでは、最近我々が見いだした PdHx 系での Tp 以上で起る有効質量減少の観測と、1]で見られた矢張りある有限温度領域でのみ出現する「超流動に似た現象」を対比し、新たな超流動の可能性に付いて議論したい。PdHx 系では、これまで我々は水素濃度によって直線的に変化する相境界を比熱ピーク温度から見いだしたし、また、そのピークの大きさが、あたかも vacancy の密度に比例して大きさが変化する事を見いだしている。超流動や、ボーズ凝縮と関連している現象が起きているとすれば、必ず臨界温度が我々が見た Tp 以上の温度で見つかるはずである。これを見つける実験的試みと、高温異常は、この系では大変小さくて見い出すのが困難であろうという議論とを紹介する。

Oral 11/25 PM03

Pd-H(D)合金の電気抵抗変化

Electrical resistivity change of Pd-H(D) alloys

山川 浩二
愛媛大工
Kohji Yamakawa
Faculty of Engineering, Ehime University

水素を添加した Pd には”50K 異常”と呼ばれる 50K 近傍で種々の物性たとえば電気抵抗、比熱、ホ-ル係数などが異常な振る舞いをする現象がある。これらの異常な振る舞いは中性子回折による研究から格子間位置にランダムに分布していた水素(重水素)がオーダリングすることに起因することが判明している。電気抵抗は一般的には水素(重水素)のオ-ダーリングと共に減少するべきと考えられるがオーダリングの初期に実際には増加している。以前報告したようにこの Pd 中の水素(重水素)のオ-ダリングによる電気抵抗増加はオ-ダリング初期のみに限られる。比較的に低温領域での等温焼鈍では電気抵抗は極大値を取った後、減少する。すなわち、水素(重水素)の場合もオーダリングすると電気抵抗は減少すると結論できる。

水素(重水素)のオーダリングの初期の電気抵抗増加の原因を明きらかにするために種々の降温速度、昇温速度での電気抵抗変化を測定した。結果の 1 例を図 1(a),(b)に示す。同一試料を、(a)では同じ速度 10K/min で冷却後、また(b)では 0.1K/min で冷却後、種々の速度で昇温して得られた電気抵抗曲線である。昇温速度が遅い場合に曲線は 2 個の極大を持つことが明らかである。(従来は 1 個の極大のみが報告されていた)　また、(a)図と(b)図で同一の試料、同一の昇温速度にもかかわらず異なった曲線になる。これらの結果はオ-ダ-領域の核生成及びそれらの成長で矛盾なく説明できる。

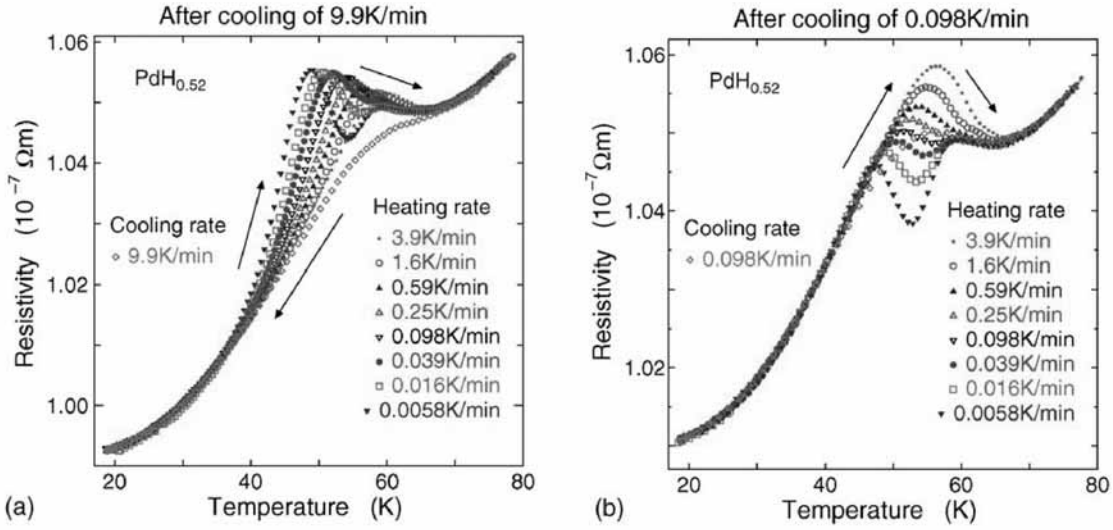


図 1　同一試料を異なる冷却速度で冷却した後の、種々の昇温速度での電気抵抗曲線

Oral 11/25 PM04

希土類金属水素化物の電子転移

Electronic Transition in Rare-earth Metal Hydrides

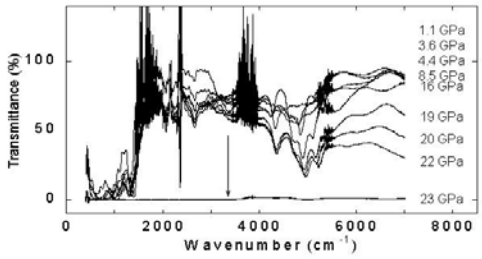
青木勝敏[1], 町田晃彦[1],大村彩子[1],綿貫徹[1],中野智志[2],竹村謙一[2]
[1] 原研機構, [2] 物材機構
K. Aoki[1], A. Machida[1], A. Ohmura[1], T. Watanuki[1], S. Nakano[2], K. Takemura[2]
[1] JAEA, [2] NIMS

希土類金属（La, Y)は水素化反応によって絶縁体に転移することが知られている。水素原子は hcp もしくは fcc 金属格子の四面体サイトをまず占有し（MH_2)、次に八面体サイトを占有する（MH_3)。金属-絶縁体（M-I)転移は 3 水素化物形成過程で起こり、バンドギャップ～2eV の可視光領域で透明な絶縁体が生成する。3 水素化物の電子バンド構造計算による M-I 転移の機構解明研究は転移が発見された 1996 年以降、精力的に行なわれているが～2eV のギャップ形成の再現には成功していない。

高圧実験の目的は二つである。絶縁体である 3 水素化物を加圧し、金属格子の収縮あるいは構造転移に伴う光学ギャップを測定し、構造と電子状態の関係を系統的に調べることが一番目の目的である。二番目の目的は、より高い圧力下で 3 水素化物のバンドギャップを閉じ、金属状態を実現することである。ｓ(H)-ｄ(Y)混成によってギャップが開いて絶縁体になる、というバンド計算の結果から、高圧下でバンドオーバーラップによって出現する金属は水素の 1s 軌道がフェルミ面形成に関与した「1s 金属」として特徴付けられるであろう。

ダイヤモンドアンビルセル（DAC)を用いて、流体水素と金属の高圧反応による水素化物の合成と X 線回折による高圧結晶構造測定および光吸収測定による水素-金属結合状態と電子遷移状態の観測を、Sc,Y, La を対象に室温下、～50 GPa までの圧力領域で行なった。その中で、YH_3は 10 GPa 付近で hcp-fcc の構造相転移を、さらには高圧 fcc 相は 23 GPa で I-M 転移を起すことが観測されている。

YH_3の I-M 転移は、バンドギャップが圧力上昇に伴って連続的にではなく、23GPa で不連続に閉じるという特徴を持つ。さらに、転移前後で fcc 金属格子の構造変化は無く、格子定数の不連続な変化も観測されていない。従って、I-M 転移の機構としては水素原子位置の不連続変位による s-d 混成状態の変化が考えられる。金属格子を保ったまま水素原子の変位による電子転移は光照射によるスイッチング現象などの可能性を含んでおり、興味が持たれる。ラマン散乱測定による転移前後の水素原子振動状態の測定など、実験による機構解明を今後目指していく。



YH_3 の赤外透過スペクトルの圧力変化。23 GPa で不透明になる。

P01

新規第一原理計算手法による水溶液中の酸化還元反応解析

Redox reactions in aqueous solution by new ab-initio molecular dynamics methods

館山佳尚 [1], J. Blumberger [2], M. Sprik [3], 大野隆央 [1]
[1] 物材機構, [2] ペンシルバニア大学, [3] ケンブリッジ大学
Y. Tateyama[1], J. Blumberger[2], M. Sprik[3], T. Ohno[1]
[1] National Institute for Materials Science
[2] Department of Chemistry, University of Pennsylvania
[3] Department of Chemistry, University of Cambridge

溶液中の酸化還元反応は電池、腐食、触媒、光合成など最近注目されている様々な現象の重要な素過程である。我々はこれまで酸化還元反応の中でも特に電子移動反応に着目し、その反応において重要となる酸化還元電位や再配置エネルギーなどの諸物理量及び反応の微視的過程を予言できる新しいタイプの第一原理計算手法の開発及びその精度実証を行い、一定の成果をあげてきた。[1]　それらの手法—「グランドカノニカル第一原理 MD 手法」及び「第一原理 MD 手法＋エネルギーギャップ則」—は、従来の電子移動理論の研究でよく用いられている線形応答仮定や溶媒の連続体モデル・分子の点電荷モデルといった近似を原理的に超えるものとなっており、そこで得られる結果は電子移動反応に関する基礎的理解の進展に大いに寄与することが期待されている。

このような電子移動に加えてプロトン移動もまた溶液中の酸化還元反応の重要な要素である。我々は最近このプロトン移動の関連する溶液中の電子移動反応の諸物理量の計算にも取り組み始めた。本発表ではその一環として行った、水溶液中での水分子の解離が絡んだ遷移金属錯体の酸化還元反応に対して、上記の新規第一原理計算手法を用いて行った解析について、その手法論も交えながら報告する。

[1] Y. Tateyama, J. Blumberger, M. Sprik, and I. Tavernelli, J. Chem. Phys. vol. 122, article no. 234505 (2005).

P02

ナノ多孔質ガラスに閉じ込められた過冷却水素の固化圧力測定

Measurements of freezing pressure of supercooled liquid H_2 confined in a nano-porous glass

石井洋典，柴山義行，白浜圭也
慶応大理工
Yosuke Ishii, Yoshiyuki Shibayama and Keiya Shirahama
Department of Physics, Keio University

水素(H_2)は質量が小さいため低温ではヘリウムよりも強い量子効果が期待されるが、現実には分子間相互作用のため固化が起こり、顕著な量子性は観測されない。しかし液体水素の固化を抑制して過冷却液体状態を保つことができれば、低温でボース・アインシュタイン凝縮(BEC)および超流動を起こす可能性が指摘されている[1]。これまで、水素を孔径 6–8 nm 程度の細孔をもつ多孔質ガラス(Vycor)に閉じこめることで 9–11K 程度までの過冷却が報告されているが、BEC や超流動を示す結果は得られていない[2]。

我々は、より低温まで過冷却させて量子液体状態を実現することを目的として、直径 2.5 nm のナノ細孔を有する多孔質ガラス(Gelsil)に閉じこめた水素(p-H_2)の圧力測定を行っている。圧力からは多孔質ガラス中水素の圧力温度相図(固液転移線)を決定でき、BEC や超流動転移に関する知見が得られると考えている。

圧力測定は、多孔質ガラスを入れたベリリウム銅製密閉型試料セルとヘリウムクライオスタットを用いて行う。セルの一端はダイアフラム型圧力計になっており、多孔質ガラス中水素の圧力を直接測定できる。実験では、まず 15 K に保たれた触媒セルでオルソ‐パラ変換を施した p-H_2 をセルに導入し、導入管内の水素を冷却することで固化させて管をブロックし、セル内の水素のモル数が一定の状態にする。その後冷却・昇温を行い、圧力を測定する。

測定結果の一例を図 1 に示す。まずセル内のバルク水素の固化が起こり、固液共存線に沿って圧力が低下する。バルク水素の固化が終了すると圧力は固液共存線を離れ、更に冷却すると 11.6 K(A 点)および 9.4 K(B 点)で圧力に異常(ディップ)が見られる。この圧力異常は昇温時には見られなかった。

この異常の原因を調べるため、セルに多孔質ガラスの代わりに同じサイズの銅ブロックを入れ、セル内にバルク水素のみ存在する状況でも測定を行った(図 2)。この場合、多孔質ガラスで見られた圧力異常は観測されなかった。従って圧力の異常は多孔質ガラスに閉じこめられた水素によるものであると結論されるが、その詳細については検討中である。

[1]V. L. Ginzburg and A. A. Sobyanin, *Sov. Phys. JETP Lett.*, **15**, 242 (1972).
[2]R. H. Torii *et. al.*, *Phys. Rev. B*, **41**, 7167 (1990); D. J. Brewer *et. al.*, *J. Low. Temp. Phys.*, **101**, 317 (1995); M. Schindler *et. al.*, *Phys. Rev. B*, **53**, 11451 (1996).

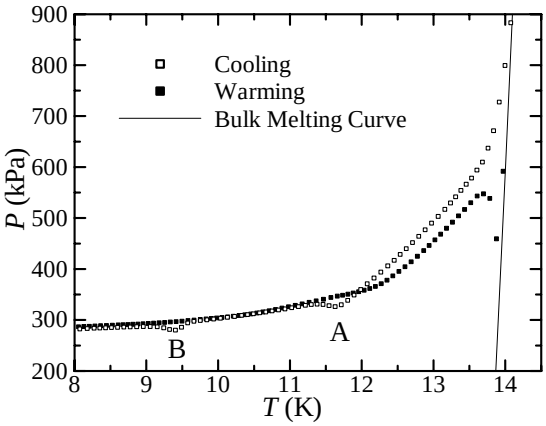


図 1 多孔質ガラスを入れた場合の圧力変化

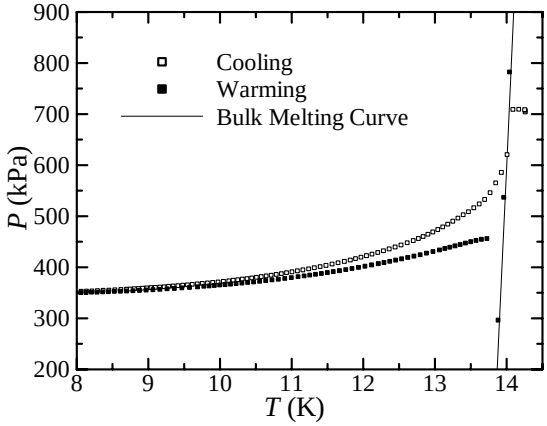


図 2 銅ブロックを入れた場合の圧力変化

P03

Muon Transfer Reaction Studies in Solid Hydrogen and Deuterium Films with Argon Ions Implanted Non-Uniformly

ストラッサー パトリック[1]、松崎禎市郎[2]、石田勝彦[2]、松田恭幸[2]、岩崎雅彦[2]、永嶺謙忠[3]
[1]高エ研、[2]理研、[3]California 大
P. Strasser[1], T. Matsuzaki[2], K. Ishida[2], Y. Matsuda[2], M. Iwasaki[2], and K. Nagamine[3]
[1] Muon Science Laboratory, IMSS, KEK
[2] Advanced Meson Science Laboratory, RIKEN
[3] University of California Riverside

At the RIKEN-RAL Muon Facility, an experiment was developed to perform X-ray spectroscopy with muonic atoms formed from ions implanted in solid hydrogen films. This project is part of an experimental program to extend muonic atom spectroscopy to the use of nuclear beams, including in the future RI beams, to produce radioactive muonic atoms.
This experimental setup was first used to investigate solid state effects in pure solid deuterium appearing in the scattering of muonic deuterium atoms (dμ) at low energy. A series of measurements were performed with argon ions implanted non-uniformly in pure solid deuterium films to study the diffusion process of dμ atoms by varying the distance between each implantation region. Even with an non-uniform target, very strong muon transfer μAr(2→1) X-rays at 644 keV can be detected. Because of the strong reduction of the Bragg cross-section at low dμ collision energy in solid deuterium, the dμ atom mean-free-path is strongly increased, resulting in a very long diffusion length. A dμ atom diffusion length of nearly 20 μm could be extracted, which is consistent with the predicted value based on calculated cross-sections.
Similar measurements are now in progress with a pure solid hydrogen film. The latest experimental developments will be reported.

Ab initio 経路積分法による二水素結合クラスター およびその同位体効果の解析

H/D isotope effect on the dihydrogen bond
by *ab initio* path integral molecular dynamics simulation

○林愛子 [1]，志賀基之 [2,1]，立川仁典 [1,3]
[1] 横浜市大院, [2] 原研, [3] JST PRESTO
Aiko Hayashi[1], Motoyuki Shiga[2,1], Masanori Tachikawa[1,3]
[1] Graduate school of Science, Yokohama-city University, [2] JAERI, [3] JST PRESTO

【序】近年、CH···π 型や二水素を含めた新たなタイプの水素結合が注目を集めている。その中でも我々は $N^{\delta-}H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}Be^{\delta+}$といった二水素結合を持つ $NH_4^+\ldots BeH_2$ を解析してきた[1]。他にも C や Li を含んだ $C_2H_2\cdots HLi$ といった二水素結合系も報告されている。LiH の関与する分子間力は二水素結合だけでなく、π···Li 結合も見出されている。そこで本研究では、アルカリ金属に対する $C_2H_2\cdots HM$ (M=Li, Na, K) の構造、電子状態の変化を解析する。さらに、*ab initio* 経路積分法を用いて、温度効果、量子効果および同位体効果の影響も解析する。

【方法】$C_2H_2\cdots HM$ (M=Li, Na, K)における平衡構造および遷移状態の構造最適化を MP2/6-311++G**レベルで行った。さらに核の量子効果を考慮するために、*ab initio* 経路積分（PIMD）法[2]を用いた。PIMD 法では、核の量子性を量子的 Boltzmann-Gibbs 統計に従って古典粒子の集まり（ビーズ）として表現する。計算には、Δt=0.1fs で 10000steps の熱平衡状態に達した後、40000steps 分の核配置をサンプリングした。温度は 300K に設定し、電子状態は MP2/6-311++G**レベルで評価した。

【結果】構造最適化した $C_2H_2\cdots HM$ (M=Li, Na, K) の様々な構造を図 1 に示す。M=Li, Na の場合では、(I)のような二水素結合型よりも(II)のπ···M 結合型の方が安定であることがわかった。一方、M=K の場合、(II)は遷移状態であり、(IV)のような最安定構造が見出された。これは KH 分子が LiH 分子に比べて分極が大きくなり、H···H の二水素結合とπ···K の結合といった 2 つの結合によって、安定化したためと考えられる。

また PIMD 法では核の温度効果、量子効果を考慮することによって、M=Na の場合でも(IV)のように二水素結合も形成するということがわかった。H/D 同位体効果の結果は当日発表する。

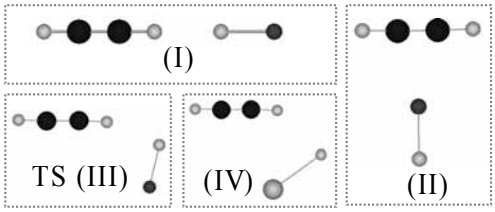


Figure 1. Schematic illustration of different possible geometries of $C_2H_2\cdots HM$ (M=Li, Na, K) system (equilibrium and TS geometries).

[1] A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 54 (2005).
[2] M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Chem. Phys.* **121**, 5985 (2004).

高圧下における固体酸 $CsHSO_4$ のプロトン伝導と構造

Protonic conductivity and structure of solid acid $CsHSO_4$ under high pressure

山脇 浩、藤久 裕司、竹谷 敏、坂下 真実、千勝 雅之、本田 一匡
産総研 計測フロンティア研究部門
Hiroshi Yamawaki, Hiroshi Fujihisa, Satoshi Takeya, Mami Sakashita,
Masayuki Chikatsu and Kazumasa Honda
RIIF, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

硫酸水素塩などの無機固体酸は電荷キャリヤとなる水素イオンを自ら有するプロトン伝導体である。その伝導機構は、硫酸四面体イオンの回転と水素結合を介したプロトン移動の 2 つの過程から成ると考えられており、四面体イオン間距離や水素結合ネットワークなどの結晶構造とプロトン伝導速度は密接に結びついていると考えられる。硫酸水素セシウム（$CsHSO_4$）は典型的な固体酸プロトン伝導体であり、常圧では II 相(単斜晶)から超プロトン伝導相である I 相(正方晶)へ 140℃で転移することが知られている[1,2]。高圧下においてもいくつもの相の出現が報告され、超プロトン伝導の可能性が示唆されている高圧相もある[3]。しかし、相境界は明確でなく、提唱されている空間群も信頼できる結果とはいえない。我々は、温度–圧力相図、構造の圧力変化を明らかにし、各相におけるイオン伝導性を測定することで、プロトン伝導と構造の関係を明らかにすることを目的としている。高圧下でのラマン散乱スペクトルや粉末 X 線回折測定により、文献で報告されていた $CsHSO_4$ の各相の相転移圧力を改め、新しい相を発見するなど新しい温度–圧力相図を作成している。圧力による室温 II 相の構造変化からは四面体イオンの向きが変わり近接酸素間距離の順序が入れ替わる事などが明らかとなり、構造変化とプロトン伝導性との関係に興味がもたれる。現在、高圧下での $CsHSO_4$ 各相の構造決定とイオン伝導測定を進めている。

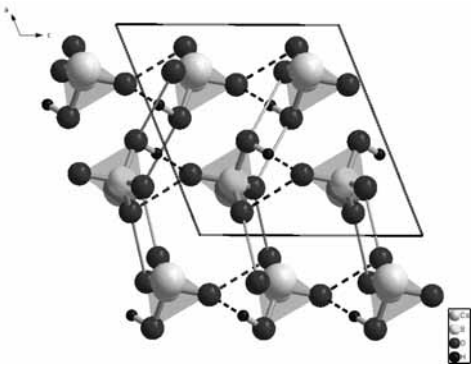


Fig. 1 Structure of $CsHSO_4$ phase II at 1.9 GPa and room temperature.

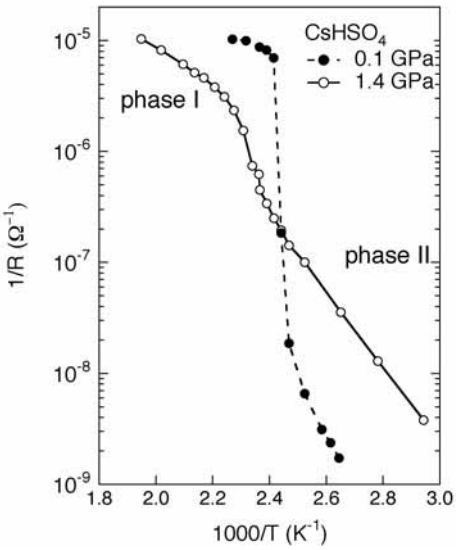


Fig. 2 Relative change in the ionic conductivities of $CsHSO_4$ at 0.1 GPa and 1.4 GPa.

参考文献

[1] A. I. Baranov et al., JETP Lett. 36, 459 (1982).

[2] T. Norby et al., Solid State Ionics 77, 105 (1995).

[3] E. G. Ponyatovskii et al., JETP Lett. **41**, 139 (1985).

P06

4.2 K γ 線照射固体パラ水素中 H_2^+コアクラスターの減衰挙動及びその機構

Decay behavior and mechanism of H_2^+ core cluster in γ-ray irradiated solid p-H_2 at 4.2 K

刈谷　奏[1]，牛田考洋[1]，北野利明[1]，熊田高之[2]，熊谷　純[1]
[1] 名大院工，　[2]原子力開発機構基礎セ
S.Kariya[1], T.Usida[1], T.Kitano[1], T.Kumada[2], J.Kumagai[1]
[1]Nagoya Univ., [2]JAEA

【緒言】1996 年に宮崎らは 4.2 K γ 線照射固体パラ水素(p-H_2)中に 4 本の ESR シグナルを観測し、それらを H_2^-によるものと同定した。その後これらのシグナルは H_2^- , $H_2^+(H_2)_2$ のどちらでも説明がつき、同定には至らなかった。2004 年に我々は o-D_2(I = 0, 2)を高純度 p-H_2 に添加し、o-D_2 によるクラスター起因の超微細構造の観測の有無から同定を試みた。その結果、従来観測されていた 4 本の ESR シグナル以外に新たに複数の多重線の観測に成功し、宮崎らが報告した 4 本線を $H_2^+(H_2)_2$ であると同定した。この 4 本のシグナルは D_2 を添加すると速く減衰する。宮崎らはこの減衰機構を H_2^-から電子バブルへの変換と考えていたが、H_6^+となった今､新たな機構の解明が必要となった｡本研究では o-D_2 添加により新たに観測された各 ESR シグナルの減衰挙動から生成化学種の同定を試み、また減衰機構についても考察したので報告する。

【実験】測定用石英セルに para-H_2(合成核スピン I = 1) ,He(0.1%) , ortho-D_2(1, 8%,I = 0,2)を封緘し、4.2 K で γ 線を 2.88 kGy 照射後、ESR 測定した(JEOL RE1X)。

【結果と考察】図１において観測された各 ESR シグナルの減衰速度を比較すると、B, C, D の 3 種類に分類でき、その速度は B > C > D となった。この減衰挙動の相違、及びシグナル解析から D_2 未添加の場合でも観測されたシグナル(B1～2)を H_6^+、o-D_2 を添加した場合観測されたシグナル C1～7、D1～4 をそれぞれ H_2^+(p-H_2)(o-D_2)、H_2^+(o-D_2)$_2$ と同定した。o-D_2 を添加したサンプルにおいて、H_6^+の減衰速度定数は 32×10^{-5} s^{-1}、H_2^+(p-H_2)(o-D_2)では 8.9×10^{-5} s^{-1}、H_2^+(o-D_2)$_2$ では 3.7×10^{-5} s^{-1}と o-D_2 の置換数が多くなるほど減衰が遅くなる。従って、H_6^+の両端の H_2 が順に D_2 へ置換されているものと推察される。一方、H_2^+(o-D_2)$_2$ の減衰については、照射固体水素の主生成物である水素原子と反応して、H_3^+と 2 o-D_2 になっていると考えている。

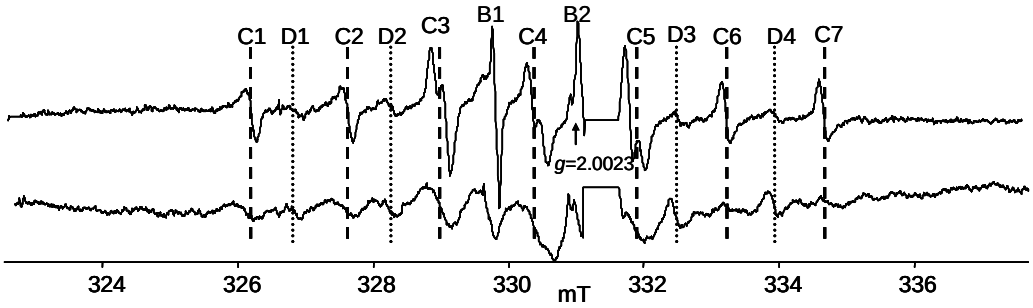


図１． γ 線照射 o-D_2 (1.8%) –He(0.1 %)混合固体パラ水素の ESR スペクトル

P07

照射固体パラ水素中に生成する $H_2^+(H_2)_n(o\text{-}D_2)_{2-n}$ (n = 0, 1, 2)の ESR 観測とその解析

Experimental observation of $H_2^+(H_2)_n(o\text{-}D_2)_{2-n}$ (n = 0, 1, 2) in γ-irradiated solid parahydrogen

熊谷　純[1], 刈谷　奏[1], 稲垣宏樹[1], 北野利明[1], 熊田高之[2]
[1]名大院工, [2]原子力開発機構基礎セ
J. Kumagai[1], S. Kariya[1], H. Inagaki[1], T. Kitano[1], T. Kumada[2]
[1]Nagoya Univ., [2]JAEA

1995-96 年に宮崎等は 4.2 K の γ 線照射固体パラ水素中に4本の ESR シグナルを観測し、これらを para, ortho-H_2^- と同定した。H_2^- の状態は不安定で気相では存在しない。固体水素中に最も簡単な分子アニオンである H_2^- が存在するという報告は理論家からも注目されたが、報告された g 値が H_2^- であることと矛盾すること、超微細結合定数の値が、計算で求めた $H_2^+(H_2)_2$ の値と非常に良く一致するなどの報告が相次いで出された。しかし、実験による宮崎等の報告の検証は行われていない。もし $H_2^+(H_2)_2$ が生成しても両端の H_2 がパラ水素の場合は合成核スピンが0であるから超微細構造が観測できず、化学種を同定は難しい。本研究では、オルソ重水素(o-D_2 : I= 0, 2)を高純度パラ水素に添加した。o-D_2(I= 2)の置換した $H_2^+(H_2)$(o-D_2)又はが H_2^+(o-D_2)$_2$生成していれば、o-D_2による超微細構造の現れた ESR シグナルが観測されるはずである。一方アニオン種ならば、クラスター形成に由来する超微細構造は見られないはずである。以上の考えに基づき、ESR 測定用セルに p-H_2 と He(0.1 %)と o-D_2(1.3 %)を封緘後、試料を液体 He (4.2 K) に浸して固体パラ水素を作成し、名大コバルト 60 γ 線照射施設にて照射後に ESR 測定を行った。D_2を添加していない系では*で示した4本線しか観測されないが、o-D_2 添加によって他に新たな多重線を観測し、o-$H_2^+(H_2)$(o-D_2)及び o,p-H_2^+(o-D_2)$_2$ と同定できた (図1)。o-$H_2^+(H_2)$(o-D_2)においては、 p-H_2 と o-D_2 では質量が異なるために非対称となり、中心の o-H_2^+の不対電子分布は2つの H 上で異なるものになることもわかった。本研究で観測されたシグナルは、D_2^- や H_2^- のような単分子アニオンでは解釈不可能であり、宮崎らの報告した ESR シグナルは、H_2^- ではなく H_2^+(p-H_2)$_2$ カチオンクラスターであることが明らかになった。

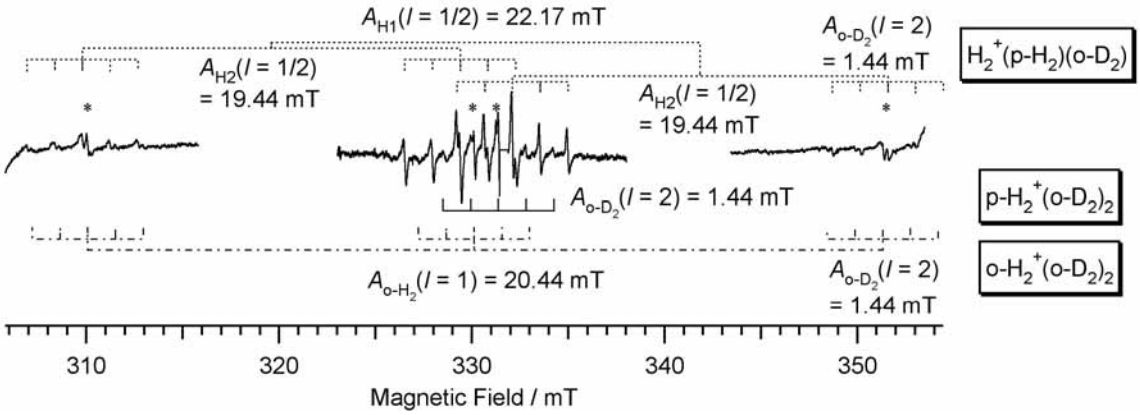


図1　4.2 K γ 線照射 p-H_2- o-D_2(1.3 %)-He(0.1 %)の ESR スペクトル

P08

低速陽電子ビームによる Ni(111)水素吸着層の研究

The study of adsorbed hydrogen on Ni(111) surface by slow positron beam

広田幸二[1]　大石陽次郎[2]　金沢育三[3]　福谷克之[4]　野沢清和[5]　小森文夫[6]
[123]東学大物理　[4]東大生研　[56]東大物性研
K.Hirota[1] Y.Oishi[2] I.kanazawa[3] K.Fukutani[4] K.Nozawa[5] F.Komori[6]
[123]Department of Physics, Tokyo Gakugei University
[4]Institute of Industrial Science, University of Tokyo
[5]Department of Physics, University of Tokyo

固体表面における表面の吸着原始の動的挙動の現象の解明は、表面科学の重要な課題のひとつである。とりわけ、固体表面と水素の相互作用については、科学的、工業的に興味深い。陽電子消滅オージェ電子分光(PAES),反射高速陽電子回折(PHEPD),陽電子誘起イオン脱離といった陽電子を用いた研究手法は、陽電子が表面研究における強力なプローブであることを示している。本研究では、再放出陽電子のエネルギー分布測定を行った。低速陽電子ビームラインを用い、輸送過程で単色とした陽電子を試料に入射させる。加速エネルギーは 2KeV とし、試料にはイオンスッパタリング、フラッシングを繰り返し、よく清浄した Ni(111)と、水素吸着 Ni(111)について比較評価した。試料に正電位をかけ、試料前にグラウンドレベルのメッシュを置くことで、試料表面からの正荷電粒子はメッシュ方向に加速される。その延長上にチャンネルトロンを設置することで、正荷電粒子である再放出陽電子についての測定が可能となっている。またチャンネルトロン直前に設置した電位可変メッシュにより、再放出陽電子のエネルギー分析を行う。清浄表面と水素吸着表面を比較したとき、水素吸着表面において水素吸着効果による陽電子仕事関数の変化を確認しその値を見積もることが出来た。

P09

多成分量子モンテカルロ法による陽電子化合物の理論的解析

○北幸海 *、前園涼 **,†、立川仁典 *,†
* 横市大総合理学研究科、** 物質・材料研究機構、†JST さきがけ

Yukiumi Kita*, Ryo Maezono**,† and Masanori Tachikawa*,†
*Graduate School of Integrated Science, Yokohama City University
** Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science
† Precursory Research for Embryonic Science and Technology,
Japan Science and Technology Agency

電子の反粒子である陽電子は、電子と衝突するとそのスピン状態に応じて、2∼3 個の光子を放出し消滅する (対消滅)。この光子を検出することで物質の性質を探る陽電子消滅法は、構造欠陥や固体表面等の結晶に対する解析や、原子・分子の電子状態を探るプローブ等の物性研究への応用から、陽電子断層撮影法 [PET: Positron Emission Tomography] 等の医学・生理学への応用まで、非常に幅広い応用が行われている [1]。固体や液体に入射された陽電子は、対消滅を起こす前に電子散乱やフォノン励起によりエネルギーを失って周囲と熱平衡に達する。この陽電子の衝突によりエネルギーが蓄積された領域 (陽電子スパー) 内では、イオン化や励起原子・分子の生成、電子と陽電子が結合したポジトロニウム [Ps] 形成、および Ps と電子受容体の Ps 化合物形成など、様々な反応が進行する事が知られているが、陽電子が結合した事による電子状態の変化や構造変化等に対する知見は、十分明らかにはなっていない。

陽電子を理論的に取り扱う手法としては、多成分分子軌道 [MCMO] 法が良く用いられる [2]。MCMO 法は、プロトン・陽電子といった軽い粒子の量子効果を直接取り込むために、電子に対する分子軌道の概念をそれらの粒子にも拡張させたものである。陽電子を“ 正電荷を持った粒子 ”に置き換える事により、MCMO 法による陽電子化合物の理論計算を行う事が可能となる。しかし従来の手法では、電子–プロトン相関に比べて電子–陽電子相関を十分取り込む事が難しく、電子–陽電子相関を正しく記述し得る、十分正確な波動関数が必要である事が報告されている [3]。第一原理量子モンテカルロ [QMC] 法、特に拡散モンテカルロ [DMC] 法は、系の正確な波動関数を記述する手法として、現在最も有望な候補である [4][5]。本研究の研究目的は、この DMC 法を電子だけでなく多成分系に拡張した、多成分量子モンテカルロ法 [MCQMC] の開発を行う事である。発表では [LiH;e^+] 系や [CH_3^-;e^+] 系に適用する試みについて報告を行う。

Reference: [1] 日本アイソトープ協会、陽電子計測の科学 (1993)、立川仁典・季村峯生・L. Pichl「陽電子と分子の結合と高精度 PET スキャン」現代化学（東京化学同人), vol.414, 44-50 (2005).(in Japanese) [2] P. E. Cade and Abbas Faradel, J. Chem. Phys. **66** 6(1977) [3] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi; J. Phys. Chem. **100** 6057(1996) [4] K. Hongo, R. Maezono, Y. Kawazoe, H. Yasuhara, M.D. Towler and R.J. Needs J. Chem. Phys., **121**, 7144 (2004) [5] B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr. and P. J. Reynolds, “ Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry ” (World Scientific, 1994)

P10

核･電子の量子効果を考慮した多成分密度汎関数理論(MC_DFT)の開発

Development of Multi-component Density Functional Theory

○宇田川太郎[1], 立川仁典[1,2]
[1] 横市大院理, [2] JST-さきがけ
Taro Udagawa[1] and Masanori Tachikawa[1,2]
[1] Graduated School of Science, Yokohama-City University, [2] JST-PRESTO

【Introduction】 水素結合系や水素移動反応に代表されるように、水素は幅広い領域で重要な役割を担っており、特に水素原子核自身の量子性が重要であることが見出されるようになった。我々は現在までに、分子軌道の概念をプロトンなどの軽い粒子に拡張した多成分分子軌道(Multi-component molecular orbital:MC_MO)法を開発し[1]、C-H···O型水素結合における幾何学的同位体効果の理論的予測[2]など、様々な応用計算を実行してきた。MC_MO法では核を量子力学的に取り扱うため、平均場近似を超えるためには電子相関のみならず電子－核相関、核－核相関といった興味深い多体効果を新たに考慮する必要がある。このような多体効果を取り込むため、我々は既にMP法やCI法[3]を適用したが、精密解への収束性や莫大な計算量といった課題が浮上してきた。そこで本研究では、このような多体効果を効率的に取り込むために、密度汎関数理論を多成分系に拡張する、多成分密度汎関数理論(MC_DFT)の開発を試みる。

【Theory】 プロトンを量子力学的に取り扱う場合のハミルトニアンは、以下のようになる。

$$H = -\sum_{i=1}^{Ne}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\sum_{i=1}^{Ne}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{Ne}\sum_{j>i}^{Ne}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{p=1}^{Np}\frac{1}{2M_p}\nabla_p^2 + \sum_{A=1}^{M}\sum_{p=1}^{Np}\frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{p=1}^{Np}\sum_{q>p}^{Np}\frac{1}{r_{pq}} - \sum_{i=1}^{Ne}\sum_{p=1}^{Np}\frac{1}{r_{ip}} \quad (1)$$

ここで添え字*e, p*は、それぞれ電子とプロトンに関する項を示す。多成分Hartree-Fock(HF)法では、全波動関数を電子波動関数とプロトン波動関数の積で表す。通常の分子軌道法と同様に、HF方程式に基底関数展開を導入することにより、多成分Roothaan方程式が導出される。電子、プロトンに対するRoothaan方程式を同時に解くことで、電子だけでなくプロトンをも量子力学的に取り扱った場合のエネルギー、波動関数が求められる。

MC_DFT法では、電子相関については既存の汎関数で評価する。また、核－核相関は寄与が小さいため、無視することが可能となる。しかしながら電子－核相関は無視できず、電子－核相関用の新たな汎関数を作成する必要がある。そこで本研究ではColle-Salvetti型関数を用いたLYP相関関数[4]に着目する。LYP相関関数では、電子相関に関してHFの1体および2体の縮約電子密度を用いる。これを電子－核相関へと拡張し、相関エネルギーの各パラメータをfittingしなおすことによって、電子－核相関をも評価することが可能になると期待される。さらにMC_MO法とMC_DFT法を組み合わせることにより、MC_BH&HLYP法を定義する。この場合のFock演算子は

$$f_{MC_BH\&HLYP} = (f_{MC_HF} + f_{MC_BLYP}) * 0.5 \quad (2)$$

となる。現在は、プログラムの開発を行っている最中であり、結果については当日発表する。

[1] M. Tachikawa, K. Mori, K. Suzuki, and K. Iguchi, **Int. J. Quantum Chem.** *70*, 491-501 (1998), M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi, **Chem. Phys. Lett.** *290*, 437-442 (1998). [2] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, U. Nagashima, **Chem. Phys. Lett.** *389*, 236-240 (2004). [3] M. Tachikawa, **Chem. Phys. Lett.** *360*, 494-500 (2002), M. Tachikawa, H. Sainowo, K. Iguchi, and K. Suzuki **J. Chem. Phys.** *101*, 5925-5928 (1994). [4] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, **Phys. Rev. B** *37*, 785-789 (1988).

P11

低温度領域下におけるパラジウム中の水素の動的振舞い；捻じれ振り子実験から

Dynamical behavior of hydrogen in palladium in low temperature region by means of torsional oscillator method

今井彰夫[1], 原田修治[2], Andriy Penzev[3], 久保田実[3]
[1] 新潟大自, [2] 新潟大工属, [3]東大物性研
A. IMAI[1], S. HARADA[2], A.PENZEV[3], M. KUBOTA[3]
[1] Grad. Sch. Sci.&Tech., Niigata Univ, [2] Fac. Eng. Niigata Univ, [3] ISSP Univ of Tokyo

パラジウムは水素を多量に吸蔵する金属であり、水素はPdのOサイト格子間を占める。この水素の特徴として、質量が軽いため量子効果が顕著に現れる。例えば、低い温度でも大きな拡散係数を持つことから、水素の量子効果は比較的高い温度まで現れると考えられる。また、水素の高濃度領域においては、波動関数の系全体に亘る重なりにより、量子凝縮が起こることが期待される。これまで我々はPd中の水素の状態を調べるため、水素化によるエントロピーの変化に関する情報を比熱の精密測定により得てきた。低温度領域において55K異常と呼ばれる現象が知られ、この現象はこれまでPd中水素の規則-不規則転移によるものだと考えられてきた。しかしながら、我々の比熱測定で得られた比熱のピークの温度依存性とエントロピーの変化の解析から、従来の考え方では説明できないことが分かった[1)]。だが、比熱から水素原子の量子的な運動状態に関する情報を分離することは困難であり、この実験結果からだけでは、水素の状態についての明確な結論が得られない。そこで、水素の運動状態を直接観測するために、超流動の研究に使用されてきた高感度捻じれ振り子(Torsional-Oscillator、以下TO) を用い研究を行っている。これまでに行ったTOの予備実験から、55K異常が現れる温度以上において水素の有効質量が軽くなる方向への共振周波数のシフトと、このシフトに対応する温度での Q値の鋭い低下から大きなエネルギー散逸が認められている。しかしながら、この予備実験はGEワニスを用いて試料を固定して行ったものであり、十二分な注意を払ってはいるが、試料の取り付けが一定せず、再現性に問題があった。そこで、この問題を改善し、再現性の良い測定を行うことを目的とした。

他方、近年、固体状態の^{4}Heにおいて超流動現象が認められるとの実験的な報告がM.Chan等によりなされた[2)]。さらに、D.E.Galli等により、固体He中の空格子と格子間He原子の対がこの有限温度での超流動に対して、重要な役割を担うことが理論的な立場から報告されている[3)]。金属中の水素の状態は固体^{4}Heとは異なるが、高濃度状態での水素原子に対し、量子統計に由来する巨視的な量子現象が期待される。発表ではこれらの測定結果から、Pd中の水素の運動状態について議論を行いたい。

この実験は、東京大学物性研究所・久保田研究室との共同利用プログラムで行われた。

(1)H. Araki, S. Harada, M. Kubota, J. Phys. Chem. Sol. 61(2005)1490-1492
(2) E. Kim and M. H. W. Chan, Nature **427** (2004) 225.
(3)D. E. Galli, L. Reatto, J. Low Temp. Phys. **124** (2001) 197

2次元水素結合系四角酸中のμSR

μSRin in 2-Dimensional Hydrogen Bonding System: Squaric Acid

西山樟生 [1]，下村浩一郎 [1]、西山純江 [1]、髭本亘 [2]、久保謙哉 [3]
[1] 高エ研, [2] 原研, [3] ICU
K. Nishiyama[1], K. Shimomura[1], S.W.Nishiyama[1],W. Higemoto[2], K. Kubo[3].
[1] Muon Science Laboratory, IMSS, KEK
[2] Advanced Science Research Center, JAERI
[3] International Christian University

四角酸は非常に２次元性の強い水素結合系としてよく知られている。軽い水素の同位体であるミュオンの四角酸中における占有位置、拡散などの挙動を明らかにするために単結晶の四角酸を標的とし、ゼロ磁場μSR 法を用いて、ミュオンスピンの緩和の温度変化の測定を行った。
その結果低温において,ミュオンは水素と結合していない酸素と結合しμ-O ボンドを形成するが、３００K では本来水素の入っているサイトに入れ替わって入っていることが、核磁気双極子による幅の結晶軸依存性の計算と実験（図１）から明らかになった。また低温の占有位置からのミュオンの移動は１００K から始まっており、２２０K 近傍で双極子幅またはミュオン緩和が最小になっている。水素の秩序化の温度３８０K 前後で緩和に変化が見られているが、核磁気双極子幅の計算からは、説明できていない。

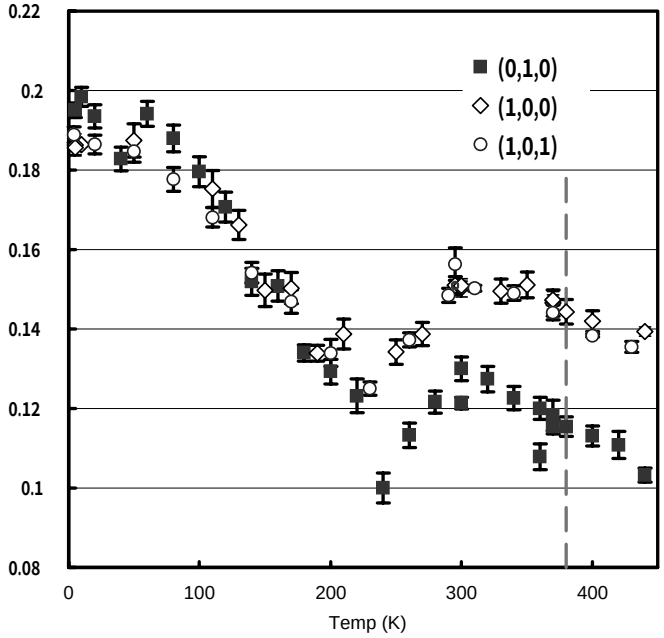


図１、四角酸中のミュオンの緩和幅

Si(001)表面における水分子の解離反応および H/D 交換反応：水素結合形成による反応性変化の理論計算による検討

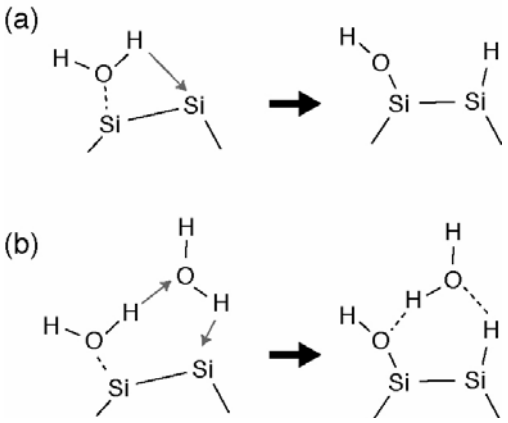
Dissociation of Water Molecules and H/D Exchange Reaction on Si(001) Surface : Hydrogen Bond Formation and Change in Reactivity

赤木和人 [1]，加藤浩之 [2]，川合真紀 [2]，常行真司 [1]
[1] 東大院理, [2] 理研
Kazuto Akagi[1], Hiroyuki Kato[2], Maki Kawai[2], Shinji Tsuneyuki[1]
[1] Department of Physics, University of Tokyo
[2] Riken

水素結合は水分子同士を結び付けるだけでなく、それ自身がプロトンの伝達経路として働きうる点で興味深い。このプロトン伝達は、水分子の HOMO-LUMO と強く相互作用できる分子軌道を持つ溶質分子や固体表面と接触したとき、あるいは水素結合ネットワークにおいて H と OH の数のバランスが崩れたときに著しく活発になり、「水分子集団」として化学反応性が大幅に増す。

Si(001)清浄表面は表面科学の分野ではよく用いられる試料である。また、水分子は真空容器の汚染物質であり、 Si(001)清浄表面でも容易に解離吸着して欠陥を生成するため嫌われがちな物質である。しかし、水分子の Si(001)清浄表面での解離吸着の進行を詳細に調べてみると、水分子が集団を作ったときに反応性を増すメカニズムが明らかになってきた。このとき、反応前の水素結合では酸素-酸素間距離の 10%以上の短縮と、この酸素-酸素間でプロトンが感じるポテンシャルの平坦化を伴う強い変性が生じていることは特徴的である。

今回われわれは、(1)低温で表面に水分子を凝集させると、室温の真空条件下での場合と比べて残存した孤立 dangling bond の数が減少するという実験結果や、(2)水の解離吸着で生じた Si(001)表面の Si-OH は、 Si-H と異なり、凝集した水分子との間で H/D 交換反応を容易に起こすという実験結果に対し、密度汎関数計算による理論的アプローチを行ない、凝集した水分子間に形成される水素結合の役割に注目した議論を行なう。



図：水分子の (a)単分子過程による解離吸着と (b) 2 分子過程による解離吸着。後者のエネルギー障壁は前者のそれに比べて著しく低下する。

「Ir（111）上の吸着水素原子間の相互作用」

Interactions between hydrogen atoms adsorbed on Ir(111) surfaces

中西寛[1]，笠井秀明[1]，福谷克之[2]，岡田美智雄[3]
[1]阪大院工，[2]東大生研，[3]阪大院理
H. Nakanishi[1], H. Kasai[1], K. Fukutani[2], M. Okada[3]
[1]Department of Applied Physics, Osaka University
[2]Institute of Industrial Science, University of Tokyo
[3]Department of Chemistry, Osaka University

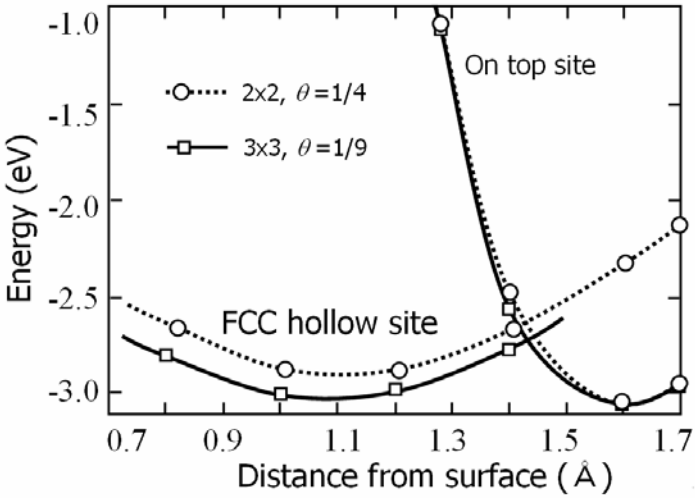


図. I r(111)表面で水素原子が受けるポテンシャルエネルギー

これまで、金属表面に吸着した水素の量子状態を実験[1]、理論計算[2-5]の両面から調べてきた。計算では、水素原子の位置座標の関数とした電子・イオンコア系のトータルエネルギーを密度汎関数理論をもとにした第一原理計算で求め、水素の運動におけるポテンシャルエネルギー超曲面とし、そのポテンシャル超曲面上の水素原子の量子状態を求めた。Pt(111)表面上の水素原子について零点振動（基底状態）の運動量分布の計算結果[3]は、共鳴核反応（NRA）による測定結果とよく一致した。しかし、Ir(111)表面上の水素原子については、HREELS で観測されている振動モードに対応する励起状態は計算結果[5]に存在したが、零点振動の表面垂直方向の運動量分布は、計算結果の方が NRA の実験結果よりブロードな分布を示していた。

図中の点線は先の計算に用いた水素のポテンシャルエネルギー（被覆率θ＝1/4 に相当）である。ポテンシャルエネルギーが最も低くなる、オントップサイトに水素原子が局在し、表面垂直方向に強く束縛されるため運動量分布がブロードになっていたものと思われる。実線は、θ＝1/９まで下げた場合のポテンシャルエネルギーの計算結果である。オントップサイトでは、あまり変化がないが、ＦＣＣフォローサイトでのエネルギーが、下がっているのが分かる。ＦＣＣホローサイト周りに水素原子が存在すれば、閉じ込め効果が緩和することにより表面垂直方向の運動量分布は、NRA による測定結果が示すとおりナロー化するものと考えられる。講演では、ここで示唆されるＦＣＣフォローサイトでの吸着水素間相互作用について考察する。

[1] K. Fukutani, et al., Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 116101.
[2] K. Nobuhara, et al., J. Appl. Phys. **91** (2002) 1855.
[3] K. Nobuhara, et al., Surf. Sci. **507-510**(2002) 82.
[4] K. Nobuhara, et al., Surf. Sci. **493**(2001)271.
[5] K. Nobuhara, et al., J. Appl. Phys. **96** (2004)5020.

Cu(100)及び Cu(110)表面における水素原子の量子状態

Quantum states of hydrogen atom on Cu (100) and (110) surfaces

尾澤　伸樹，Tanglaw Roman，中西　寛，笠井　秀明
阪大院工
Nobuki Ozawa, Tanglaw Roman, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai
Department of Applied Physics, Osaka University

近年、水素の動的振る舞いは実験・理論共に積極的に研究されている。また、水素は他の元素と異なり、その質量の小ささから顕著に量子効果を示すため、それに伴う非局在化、またそれに及ぼす同位体効果なども研究されている[1-3]。本研究では、まず Born-Oppenheimer 近似の枠内で水素原子が Cu(100)及び Cu(110)表面から受けるポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface: PES)を密度汎関数理論による第一原理計算を用いて構築し、その PES 上での水素原子の運動の波動関数及び固有エネルギーを計算し、水素原子の量子状態を解析した。その結果、水素原子は Cu(100)上では基底状態で Hollow(HL)サイトに強く局在し(図 1)、励起状態ではエネルギーが増加するに従って HL サイトを中心に波動関数が広がっていく。一方、Cu(110)上では Short-Bridge(SB)サイトを中心に Pseudo-Three-fold(PT)サイトにかけて局在し(図 2)、励起状態では SB サイトを中心とした振動モードと Long-Bridge(LB)サイトを中心とした振動モードの二種類が存在している。また、同位体原子の Cu(100)と Cu(110)における量子状態を計算すると、その波動関数及び固有エネルギーは異なる特徴を持った振動状態を示す結果となった。本講演ではこれらの結果及びメカニズムについて報告する。

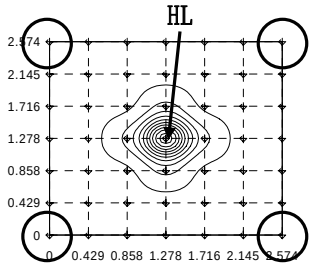


図 1　Cu(100)表面上における水素原子の波動関数
縦軸及び横軸はユニットセルに対応した座標
○は第一層 Cu 原子をあらわしている

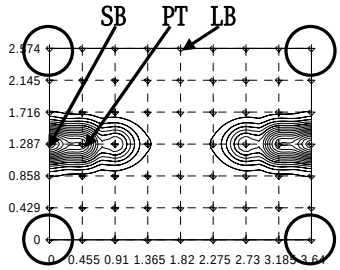


図 2 Cu(110)表面上における水素原子の波動関数
縦軸及び横軸はユニットセルに対応した座標
○は第一層 Cu 原子をあらわしている

[1] Y. Miura, et al., Surf. Sci. 507-510 (2002) 838.
[2] K. Nobuhara, et al., J. Appl. Phys. 96 (2004) 5020.
[3] N. Ozawa, et al., Surf. Sci. submitted

超短パルス高強度レーザーによる固体薄膜からの高速プロトン発生

Fast Proton generation from a thin foil irradiated by ultra-short high intensity laser pulses

余語覚文[A], 西内満美子[A], 福見敦[A,B], 黎忠[A,B], 小倉浩一[A], 織茂聡[A], 加道雅孝[A], 匂坂明人[A], 林由紀雄[A], 森道昭[A], A. Porozhkov[A], 大道博行[A], 中村衆[A,C], 岩下芳久[C], 野田章[C], 大石祐嗣[D], 名雪琢弥[D], 藤井隆[D], 根本孝七[D]

[A]原子力機構, [B]放医研, [C]京大化研, [D]電中研

A. Yogo[A], M. Nishiuchi[A], A. Fukumi[A B], Z. Li[A B], K. Ogura[A], S. Orimo[A], M. Kado[A], A. Sagisaka[A], Y. Hayashi[A], M. Mori[A], A. Porozhkov[A], S.V. Bulanov[A], T. Esirkepov[A], H. Daido[A], S. Nakamura[AC], Y. Iwashita[C], A. Noda[C], Y. Oishi[D], T. Nayuki[D], T. Fujii[D] and K. Nemoto[D]

[A] Japan Atomic Energy Agency

[B] National Institute for Radiological Science

[C] Institute For Chemical Research, Kyoto University

[D] Central Research Institute of Electric Power Industry

集光強度が 10^{18} W/cm^2 を超える短パルス高強度レーザーを薄膜ターゲットに照射すると、レーザー光電場の１周期で電子が相対論的エネルギーまで加速される。このとき生成されるプラズマは相対論的プラズマと呼ばれており、硬 X 線、高速電子、高速イオンの発生といった数々のユニークな現象が起こる。我々はイオン加速器の小型化を目指して、レーザープラズマ駆動イオン加速器の開発研究を進めている。

近年の研究[1,2]では、パルス幅 100fs 以下の高強度レーザーパルスを厚さ数ミクロンの金属薄膜に照射することで、薄膜の裏面方向に MeV 級エネルギーのプロトンビームが発生することが実験的に明らかになった。このとき加速されたプロトンは、薄膜表面に存在する不純物分子に起因するものと考えられる。しかしながら、現在までの研究では、薄膜の物性や表面の状態に注意を払った研究はほとんど無い。シミュレーション計算[3]では、清浄な金属薄膜の表面にナノメートル以下のごく薄い水素層を付加すると、60MeV 程度のプロトンが発生することが示された。今後、実験的により高エネルギーのプロトン加速を実現するためには、固体での水素の性質・物性を考慮した薄膜の製作が不可欠であると考える。

本発表では、日本原子力研究開発機構関西光科学研究所、および電力中央研究所横須賀研究所で行ったイオン加速実験の結果を報告する。ここでは集光強度 $9\mathrm{X}10^{18}$ W/cm^2 のレーザーパルスを厚さ５μm の銅薄膜に照射することで、最大エネルギー1.5MeV のプロトンを得た。このほか、金属薄膜の表面をポリスチレンで被覆した二層ターゲットを用いた実験結果など、薄膜製作の現状について紹介する。

[1] K. Matsukado *et al*., Phys Rev. Lett. **91**, 21501 (2003)

[2] A.J. Mackinnnon *et al*., Phys Rev. Lett. **88**, 45003 (2002)

[3]T. Esirkepov *et al*., Phys Rev. Lett. **89**, 175003 (2002)

P17

ガラス基板上 He の「不活性原子膜」の精密捻り振子実験による2次元相図

He 2D phase diagram studied by high precision torsional oscillator experiment

福田宗行 [1,2], 久保田実 [1]
[1] 東大物性研, [2] 現日立中研
Muneyuki FUKUDA[1,2], Minoru KUBOTA [1]
[1] Institute for Solid State Physics, Univ. Tokyo
[2] present address: Central ResearchLab., Hitachi, co. Ltd.

固体表面上に形成された He 原子薄膜は理想的２次元系として様々な基礎物理学の研究の場を提供している[1]。相転移の最も理想的なものと考えられ臨界現象の研究に盛んに使われる３次元系での超流動転移は、基本的にはボーズ・アインシュタイン凝縮という量子統計性から理想気体系で起る有限の温度で起る相転移と関連づけられる。一方、粒子間の相互作用で起る気液固体間の相転移は、ヘリウム以外の物質では飽和蒸気圧下でも観測される。ヘリウムは例外で加圧しないと固体が出来ない。しかしこれは、基盤上に形成される２次元系では異なり、ヘリウム 4 であっても気体液体固体の３態が存在する事が最近の実験で確かめられた[2]。2 次元の超流動転移はボーズ凝縮ではなしにコスタリッツ・タウレス(KT)転移[3]で通常説明される。KT 超流動転移と２次元気液固体の３態の関係は、Dash により指摘され[4]、いくつかの実験的取り組みもなされたが、これまで明らかになって来なかった[5]。一方、経験的に様々な固体の表面に形成される He 薄膜は固体の van der Waals 引力によって決まる膜厚 n_c まで「不活性な固体」が形成され、その上に２次元液体超流動膜が出来ると考えられて来た[6]。

我々は、高安定、高感度の捻り振り子法を用い、ガラス基盤上の He「不活性層」を注意深く研究した。「空」のセルで観測した後、He 膜厚を~1/5~1/10 原子層に対応するくらいづつ、吸着させ、anneal した後約 50mK の最低温まで冷やしゆっくり昇温しながら観測を行った。この不活性層が実は、２次元固体気体共存領域と、気液固体の３態が共存する密度・温度線が存在し、その温度以上に気液共存状態と考えられる状態を見いだした。実はこの相で有効質量の減少を観測した。この原因としては次の事柄が考えられる。1). 超流動現象、2). 薄膜の基盤からの脱離(3D 気化)、3). Slippiga 等の新しい 2 次元現象。3). には２次元系内での「蒸発」現象も考えられるが、２次元気体の粘性についての議論は著者は知らない。３D 蒸発現象の違いから相図を提案する。また、超流動の可能性に付いて議論する。

1]. See for ex. Fukuda, et. Al. Phys. Rev. B71, (2005) 212502 and references therein.
2]. R. Ramos and O. Vilches, J. Low Temp. Phys. 134, 55-60. (2004) and ref. therein.
3]. Kosterlitz and Thouless, J. Phys. C5, L124 (1972), C6, 118 (1973).
4]. J. G. Dash, Phys. Rev. Lett. 41, (1978) 1178.
5]. Crowell and Reppy, Phys. Rev. B53, (1996) 2701.
6]. Csathy, Reppy, Chan, Phys. Rev. Lett. 91, (2003) 235301.

P18

新しい第一原理計算手法による固体水素のバンドギャップの圧力変化

Pressure dependence of the band gap in solid hydrogen calculated with a new ab-initio approach

佐久間怜、常行真司
東大院理
R. Sakuma and S. Tsuneyuki
University of Tokyo

固体水素は低圧では分子状の絶縁体であるが、圧力を加えていくことで金属への転移が起こると期待されている。しかし高温を除き、実験的にはいまだ金属化は成功しておらず、その転移圧力や転移機構は実験家や理論家の興味の的となっている。実験で到達することの難しい超高圧下の状態については第一原理計算からの理論予測が期待されるが、現在広く用いられている計算手法である LDA（局所密度近似）はバンドギャップを過小評価するという欠点のためにギャップの閉じる圧力について信頼のできる値を求めることができない。そこで我々は今回、我々のグループで現在開発中の新しい第一原理手法であるトランスコリレイティッド法(Transcorrelated 法) [1]を分子状固体水素に適用し、バンドギャップの圧力依存性を計算した。トランスコリレイティッド法はもともと量子化学の分野で提唱された波動関数ベースの手法であり [2]、その要点は Jastrow-Slater 型波動関数を用いて多体ハミルトニアンの相似変換を行うことで電子相関を含んだ有効ハミルトニアンに基づいた計算を行うというものである。相似変換されたハミルトニアンは電子間のクーロンポテンシャルの遮蔽効果や近距離の相関をすでに含んでいるため、単一の Slater 行列式のみを用いた計算でも結果は Hartree-Fock 法に比較して劇的に改善される。今回はさまざまな計算手法をつかってバンドギャップの圧力依存性が議論されている mhcp 構造の分子状固体水素の計算を行ったところ、エネルギーギャップは電子密度の減少ともに線形に減少し、金属への転移密度は 0.4 mol/cm^{3}と予想された。これは半導体のバンドギャップを計算する標準的な手法である GW 近似 [3]や Exact Exchange (EXX)法 [4]の計算結果と良い一致を示している。

[1]. N. Umezawa and S. Tsuneyuki, Int. J. Quantum Chem. **91**, 184 (2003), J. Chem. Phys. **119**, 10015 (2003).
[2]. S.F. Boys and N.C. Handy, Proc. R. Soc. A**309**(1969).
[3]. H. Chacham and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **66**, 64 (1991).
[4]. M. Städele and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **84**, 6070 (2000).

Y 単結晶薄膜の水素化における結晶成長温度依存性

Growth temperature dependence of hydrogenation of single-crystal yttrium thin films

鈴木 涼[1], ビルデ マーカス[1], 松本 益明[1], 福谷 克之[1]
[1] 東大生研
R. Suzuki[1], M. Wilde[1], M. Matsumoto[1], K. Fukutani[1]
[1] Institute of Industrial Science, University of Tokyo

イットリウム水素化物(YH_X)は、水素吸収量に応じて格子を hcp (x < 0.4, α相)から fcc (x = 2, β相)へと変形させ、電気光学特性を可逆的に変化させることが知られている。これまでに我々は W(110)基板上に作製した Y(0001)単結晶薄膜を水素曝露し、0<x<2 の水素吸収量範囲での Y 薄膜の水素化過程を共鳴核反応法で研究してきた。膜厚 20nm の Y 単結晶薄膜を $1x10^{-3}$ Pa の水素雰囲気中に曝露して水素化させた場合、水素曝露量あたりの水素吸収量変化で定義される水素吸収速度が、水素曝露時の薄膜温度に依存することが確認された。

今発表では、Y 単結晶薄膜の水素吸収速度の結晶成長温度依存性について研究した結果を報告する。異なる基板温度で成長させた Y 単結晶薄膜を 300 K に加熱して $5x10^{-4}$ Pa の水素雰囲気中に曝露した際の水素吸収量変化を Fig.1 に示す。結晶成長時の基板温度が増加するに従って水素吸収速度が低下する様子が見られる。

固体内部に吸収された水素は、結晶粒内か結晶粒界を経路として拡散する。Y 内部での水素の拡散は、水素吸収量が低い領域においては水素単体の拡散現象として扱うことができるが、水素吸収量の大きい領域においては格子の変形を伴う。そのため、結晶粒内の水素拡散のエネルギー障壁は結晶粒界を拡散する場合に比べて大きくなることが見込まれる。これまでの原子間力顕微鏡を用いた研究で、Y 単結晶薄膜成長時の基板温度が上昇することで結晶粒径が増加する結果が報告されている。本研究の結果から、水素吸収速度の成長温度依存性が、結晶粒径の変化に起因することが示された。吸収水素深さ分布の測定結果と併せて、Y 単結晶薄膜の水素化モデルについて議論する。

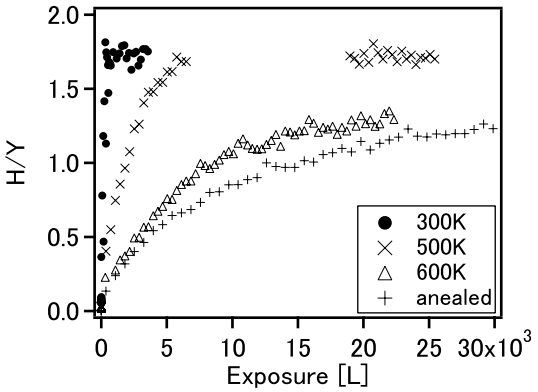


Fig.1: 成長温度が異なる厚さ 20 nm の Y(0001)薄膜を 300 K に保って水素曝露した際の深さ 7 nm の地点での水素吸収量変化

電気抵抗率で見た高濃度パラジウム-水素系の低温異常

Low Temperature Anomaly of Palladium-Hydrogen System

荒木秀明 [1]，坂牧由梨 [1]，原田修治 [2]，久保田実 [3]
[1] 長岡高専, [2] 新潟大工, [3] 東大物性研
Yuri Sakamaki[1], Hideaki Araki[1], Shuji Harada[2], Minoru Kubota[3]
[1] Nagaoka National College of Technology
[2]Fac. of Eng., Niigata Univ.
[3]ISSP, Univ. of Tokyo

パラジウム-水素系(PdH*x*)の比熱や電気抵抗率は，過去にその超伝導転移に関連して水素濃度 0.7＜*x*≦1 の試料に対して 1.5K から 10K の測定が報告されているほか，50K anomaly と呼ばれる 55K 付近の比熱・抵抗率異常ピークに関連して水素濃度 0≦*x*≦0.75 の試料に対して 40K から 200K の限られた水素濃度，温度範囲で報告されてきた[1]。

パラジウム-水素系は低温下においても金属中での水素の拡散が存在し、その機構は量子トンネル効果によることが知られている[2]。我々はこのような状態にあるパラジウム中の水素に着目し、低温下の高密度に吸蔵された水素の波動関数のオーバーラップによる新たな量子現象の探索や内部エネルギーの変化を得るために低温度領域からの広範囲な温度領域にわたる比熱の測定を行ってきた。その結果，二相領域である*x*≦0.6572の試料では55K付近にピークを持ち，*x*＞0.6572の試料では，そのピークは水素濃度の増加に伴いピーク温度が55Kから85Kへと高温側へシフトすることを報告した[3,4]。より高い水素濃度に対して，この異常ピーク温度がどのように変化するのか興味深い。しかし，比熱測定では0.5Kから120Kまでが測定範囲となっており、120K以上での水素に関する情報が得られていないことや試料の取り付け時の水素濃度保持が課題となっていた。そこで本研究では，高水素濃度試料での低温異常を高温度領域まで調べることを目的として抵抗率測定を行った。抵抗率測定においても高水素濃度試料では異常ピーク温度が水素濃度に依存して高温度側へシフトすることが予想される。また，抵抗率測定では，測定セルへの試料の取り付けが容易なため，より高水素濃度試料に対する測定が可能である。

PdH*x* 試料は, φ0.50mm の Pd 線(99.95%)を 0.1N-H_2SO_4 中で電気化学的方法により水素吸蔵を行い，水素吸蔵前後の質量の差から水素濃度を見積もった。比熱から得られている異常ピーク温度の水素濃度依存性と比較することで，パラジウム-水素系の低温異常の起源について議論したい。

[1] Eds. G. Alefeld and J. Völkl, *Hydrogen in Metals II*, Springer-Verlag, (1978)
[2] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer, (2005)
[3] H. Araki, S. Harada and M. Kubota, J. Phys. Chem. Solids, **66** (2005) 1490.
[4] H. Araki et al., J. Low Temp. Phys., **134** (2004) 1145.

Cr_2O_3 のオルソ･パラ転換と磁場効果解明に向けたレーザー共鳴誘起蛍光法の開発

Ortho-Para Conversion on Cr_2O_3 Surfaces and Development of Laser-Induced Fluorescence of H_2: for the Analysis of Magnetic-Field Effects on Ortho-Para Conversion

藤原理悟，二木かおり，河内泰三，福谷克之，岡野達雄
東京大学生産技術研究所
M. Fujiwara, K. Niki, T. Kawauchi, K. Fukutani, T. Okano
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

水素分子は，合成核スピンが 1 のオルソ水素と 0 のパラ水素に分類され，波動関数の対称性からオルソ水素は回転量子数 J が奇数，パラ水素は偶数をもつ．水素分子が気体として存在する場合，オルソ-パラ間の転換確率はきわめて低い．しかし水素分子が表面に物理吸着した場合には，表面との相互作用により，オルソ-パラ転換が生じることがわかっている．さらに，磁性体表面では磁場を印加することで, 水素分子のオルソ-パラ転換率を操作できることが予測されている［1］．これまで我々は，共鳴イオン化法を用いて，表面でのオルソ-パラ転換の研究を行ってきた．そこで磁場効果が期待される Cr_2O_3 表面での自然転換時間を測定し，273±40s と見積もった．しかし磁場効果の実験を行うためには，荷電粒子を測定する共鳴イオン化法は適さない．そこで磁場効果観測に向けて，レーザー共鳴誘起による水素分子の蛍光測定法の開発を行った．

水素分子は，基底状態（$X^1\Sigma^+_g$）から~12eV 上に励起状態（$E,F^1\Sigma^+_g$）をもつ．励起エネルギーが回転量子数ごとに異なるため，共鳴励起を利用してオルソ水素とパラ水素を弁別することができる．共鳴イオン化法では, E,F 状態へ励起された分子を一光子吸収によりイオン化することで検出する．一方，水素分子は E,F 状態より~1eV 下に $B^1\Sigma^+_u$ 状態をもつ．このため E,F 状態の分子は，一光子発光により B 状態へ緩和することが期待される．今回開発した方法ではこの発光を検出する．E,F 状態への励起は，~201nm の波長を用いて二光子吸収共鳴過程により実現し，このとき検出される蛍光は~1116nm と考えられる．

実験の詳細は次の通りである．合成石英セル(サイズ：27×27×70mm)に高純度水素ガスを注入し，セル中央に励起レーザーを集光した際に発光する蛍光を測定する．生じる蛍光は，波長 720nm 以下吸収のシャープカットフィルタを介して Si-APD で検出した．セル内の水素圧力は 3×10^4Pa とし，励起レーザーパルス 10Hz, ~201nm を用いた．Si-APD の逆バイアスは 359.5V とした. 蛍光強度を励起光の波長に対してプロットした結果を図 1 に示す．二光子励起過程を考慮し, 蛍光強度はシグナルを励起光強度の 2 乗で割った値で示した．J =0～3 の共鳴波長に相当する値で, 発光強度の極大が見られ, 期待された $B^1\Sigma^+_u \leftarrow E,F^1\Sigma^+_g$ の発光が観測されたと考えられる．それぞれのピークをガウス関数にあてはめ, 得られたピーク値よりボルツマンプロットを行うと, 回転温度は 383K と見積もられる．

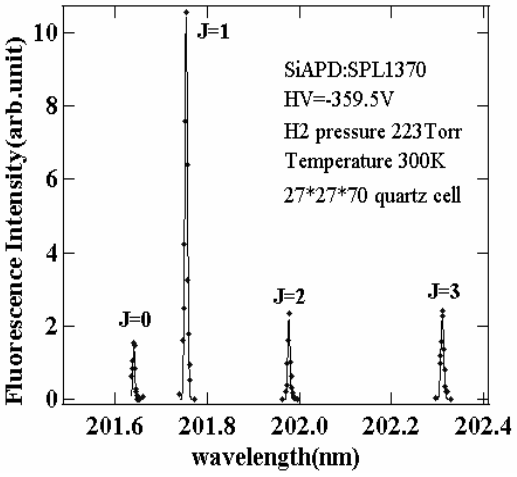


図 1.水素分子のレーザー誘起蛍光スペクトル

[1]S. Paris and E. Ilisca, J. Phys. Chem. A 103(1999)4964.

磁性不純物を含む Ag 表面での オルソ･パラ転換機構の解明と 純オルソ水素生成装置の作成

Mechanism of ortho-para conversion on Fe-deposited Ag surfaces and clarification of o-p conversion mechanism

二木かおり，藤原理悟，松本益明，福谷克之，岡野達雄
K. Niki, M. Masanori, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano
Inst. Industrial Sci., Univ. of Tokyo

固体表面上に物理吸着した水素のオルソーパラ転換は,核スピンと基盤電子系や局在スピンとの相互作用を解明するモデルとして注目されている。これまでわれわれの研究室では、光励起脱離と多光子共鳴イオン化法を組み合わせることで貴金属表面、磁性不純物の存在する表面上での精度ある実験を可能にし、転換機構を明らかにした[1]。

今回磁性不純物の o-p 転換への影響を調べた。Cu 基板上に 30nm の Ag を蒸着後 8K で試料表面に 30L 水素を曝露し, 光誘起脱離水素分子を多光子共鳴イオン化法により回転量子数別に弁別測定し，オルソ・パラ率の時間変化を調べた。表面は，いずれも超高真空下 8K で Ag とＦｅを蒸着し作成した。①Fe を蒸着(0.3nm)、②①の上に Ag(30nm)を蒸着し、それぞれの表面でのオルソ・パラ転換時間τの測定を行った。その結果 Fe(0.3nm)/Ag ではτ=150s、Ag/Fe(0.3nm)/Ag ではτ=12s となった。Fe(0.3nm)/Ag 表面で Ag 表面より転換が加速されること，Ag/Fe(0.3nm)/Ag 表面で転換が最も早くなることがわかった

一方、オルソ・パラ分離は表面への水素分子の吸着エネルギー差を利用する吸着分離法によっておこなうことができる[2]。吸着媒である活性アルミナを分離最適温度 20K に冷却し、平衡状態下で水素分子を吸着させる。その際に吸着エネルギーの大きなオルソ水素が選択的に吸着するため分離が可能となる。装置は冷却タンク、活性アルミナを満たした分離セル、多光子共鳴イオン化法を用いる測定部からなる。今回作成した装置では室温の水素を活性アルミナに吸着する際の急激な度上昇を防ぐために冷却用水素タンクを作成し、温度上昇を 1K 以下に抑えた。実験は以下の手順で行った。10torr の水素を 118K に冷却した冷却タンクを通過させ一時冷却し､20K の分離セルに導入する。活性アルミナを 70K に昇温度し脱離した水素をチャンバーに集積し回転量子数別に水素分子の強度を測定する。

脱離分子のオルソ･パラ濃度は測定開始直後 20K で 1:1､12 分後 60K で 2:1 になった。温度の上昇とともにオルソ･パラ比が大きくなったことから吸着エネルギーの違いによる分離が可能であることがわかった。

[1] K. Fukutani et al., Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 096103
[2] C. M. Cunningha et al, J. Am. Chem. Soc. 80 (1957) 2382

P23

低速電子回折法の動力学的解析による

Ir(111)清浄表面および水素吸着表面構造の研究

Dynamical low-energy electron diffraction analyses of Clean and H-adsorbed Ir(111) surfaces

松本　益明[1]，小倉　正平[1]，福谷　克之[1]，岡野　達雄[1]，岡田　美智雄[2]

[1] 東大生研, [2] 阪大院理

Masuaki Matsumoto[1], Syohei Ogura[1],Katsuyuki Fukutani[1], Tatsuo Okano[1], Michio Okada[2]

[1] Institute of Industrial Science, University of Tokyo

[2] Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

水素は金属表面で配位数の多いサイトに解離吸着すると考えられており、Ir(111)表面では3 配位のホローサイトとなるはずだが、高分解能電子損失分光法(HREELS)の実験結果から、水素は低被覆率で非局在化し、高被覆率では 1 配位オントップサイトに吸着するという報告がなされている[1]。本研究では低速電子回折法(LEED)の動力学的解析法を用いて Ir(111)の清浄表面と 1000 L (1L= 1.33x10-4Pa•s) 水素吸着表面についての構造解析を試みた。

Ir(111)清浄表面及び水素吸着表面の LEED パターンはどちらも 1x1 であった。従って基本的には緩和のみが起きると仮定して、第 1-2 層間距離(d_{12})、第 2-3 層間距離(d_{23})、第 3-4 層間距離(d_{34})および水素吸着表面では水素-Ir 原子間距離の垂直成分($d_{H\text{-}Ir}$)のパラメータを使用し、動力学的な計算結果と実験結果の比較因子（ペンドリーの R-factor: R_p）が最小となるように最適化を行った。清浄表面について最適化した結果を Fig.1 に示す。5 本の I-V 曲線の R_p の平均は 0.13 と、かなり良い一致が得られた。その時のパラメータは d_{12}=0.2207nm であり、表面の層間距離がバルクの値（0.2217nm）からほとんど変化していない結果が得られた。水素吸着表面の解析では、電子の散乱断面積が小さいため水素の吸着位置の決定はできなかったが、基板については d_{12}=0.2230nm とわずかに外側へ緩和することが分かった。ただし緩和は非常に小さく、これは Ni(111)面や Ir(100)面が水素の吸着により、再構成して大きくバックリングしていることとは非常に対照的で、Ir(111)表面が水素吸着によりほとんど影響を受けないことを示唆している。

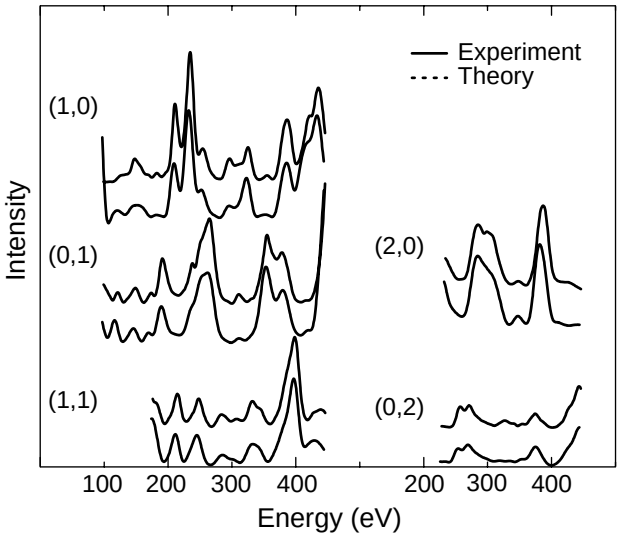


Fig.1　最適条件での実験及び計算 I-V 曲線の比較

[1] C.J. Hagedorn, M.J. Weiss, W.H. Weinberg, Phys. Rev. B 60 (1999) R14016.

Rh(111)における第一層水分子のエネルギー･キネティクス･微視的状態

The First Layer of Water on Rh(111) : Energy, Kinetics and Microscopic states

紅谷篤史 [1]，山本達 [1,2]，向井孝三 [1]，山下良之 [1]，吉信淳 [1]
[1] 東大物性研, [2] 現スタンフォード放射光施設
A. Beniya[1]，S. Yamamoto[1,2]，K. Mukai[1]，Y. Yamashita[1]，J. Yoshinobu[1]
[1] The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo
[2] present address : Stanford Synchrotron Radiation Laboratory

金属表面と水分子の相互作用は、電気化学・腐食・不均一触媒の観点から重要であり、現在までに多くの研究がなされてきた。しかし、金属表面に吸着した第一層目の水分子については、原子レベルでの構造や挙動など数多くの問題が残されている。本研究では Rh(111)表面に作製した水(D_2O)単分子層について、昇温脱離法(TPD)、赤外反射吸収分光法(IRAS)、スポットプロファイル分析型低速電子回折(SPA-LEED)を用い調べた。

実験は超高真空下(～5×10^{-11}Torr)で行った。水単分子層は水分子を Rh(111)清浄面に 20K で蒸着後、～145K でアニールすることで作製した。測定は全て 20K で行った。

右下図は Rh(111)表面に作製した水単分子層の IRAS スペクトルの被覆率依存性である。被覆率が 0.17 では、2694cm^{-1} に鋭いピークが観測された。このピークは、ヘキサマーを構成単位とした二次元島内に存在する水分子の孤立水酸基の伸縮振動と帰属される[1]。また、2195cm^{-1} の幅広いピークは基板側に水素原子を向けた水分子の OD 伸縮振動であると帰属した。低被覆率においては($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°の LEED 像が得られたことから基板に整合した水分子層が形成されていると考えられる。ここで、Rh(111)面の格子定数は六方晶氷の格子定数より若干大きいため、基盤に整合した構造をとるためには分子間距離が氷内部に比べ大きくなる必要があり、よりフラットな水分子層であると考えられる。被覆率が増加するにつれ,2694cm^{-1} のピーク強度は減少し 2723cm^{-1} に新たなピークが現れた。このピークは氷表面の孤立水酸基と同じ振動数であることから、被覆率が増加するにつれ氷表面と同じバイレイヤー水分子層になったと考えられる。この他、飽和被覆率での孤立水酸基を持つ水分子と基板側を向いた水分子の比率、TPD の被覆率依存性について議論する。

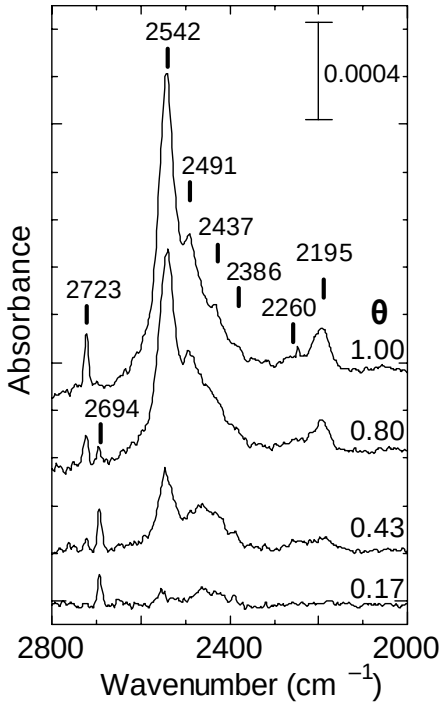


Fig. IRAS spectra of D_2O layer on Rh(111) as a function of coverage

[1]S. Yamamoto et al., J.Phys.Chem.B, 109(2005)5816