

## Pd/ZrO<sub>2</sub> ナノコンポジット材料の水素吸蔵過程における局所構造観察

課題責任者：中川雅由 第一熱研株式会社  
共同執筆者：江村修一 大阪大学 産研  
実験参加者：荒地良典 関西大学 工学部

### §1 研究背景・目的

昨今、環境・エネルギー問題で水素エネルギーは注目を浴びている。それは、燃焼過程あるいはその燃焼結果において環境に悪影響を与える物質が全くでないからである [1]。本研究課題のパラジウムは典型的な水素吸蔵金属である。しかし、バルク状態でのその吸蔵量はそれ程多くない。ナノサイズの粒子にして初めて実用的な規模で吸蔵する [2, 3]。

水素吸蔵合金に関してはさまざまな方向から多数の報告があるが [1]、水素吸蔵過程での精密な構造変化を直接観測した報告はまだ少なく、特にナノサイズクラスターに関してはほとんどない。一方で、これまでに水素吸蔵合金として実用化されている金属間化合物がいくつか報告されている。例えば、TiFe [4]，TiCr<sub>2</sub> [5]，LaNi<sub>5</sub> [6]，Mg<sub>2</sub>Ni [7] などである。その中で特に、六方晶系に属するLaNi<sub>5</sub>は 1598Kの融点まで構造相変態がなく、構造上熱的に安定な物質である。その上で水素吸蔵速度が速く、水素吸蔵能も大きいという特徴を持つ事からいち早く実用化されている。吸蔵された水素位置に関しても、重水素を使った中性子線回折により水素位置に関する詳しい研究がされている [8, 9]。他方、最近ではカーボンナノチューブなど炭素系材料が多量の水素を吸蔵するとの報告も少なからず出てきた [10, 11]。パラジウムにおける水素吸蔵に関しても数多くの研究が報告されている [12-20]。その中で特に興味深いのは、Eastmanらによるバルク状(粗粒子)パラジウムとナノ結晶状パラジウムに関する異なった水素化過程の報告である。粒子サイズが減少するにつれて水素の固容量が増加するが、ナノ結晶状パラジウムにはバルク状とは吸蔵量においてわずかにギャップがあり、その特異性を述べた論文である [12]。水素吸蔵一般については参考文献 [1] に詳しく述べられているので参照されたい。

タイトルの中にあるここでの(重)水素吸蔵とは、化学反応による(重)水素化合物の生成ではなく、固体中の適当な隙間に(重)水素を置いていくというものであるが、この(重)水素吸蔵に関する研究はこの四半世紀の間に大きな回転を見せた。高密度に(重)水素を吸蔵する物質の多様な展開、またかつ吸蔵量の大幅な増加などである。その結果は、MH 電池の例に見られるように、(重)水素吸蔵システムを用いた実用化装置の出現に反映されている。今後さらに多方面にわたりその応用面が広がっていくだろう。実用化に際しては、吸蔵量の母体との重量比が問題になってくる。それゆえ、現在の応用面における研究の主流は、軽量元素の探索に注がれている。その際たるもの

は、カーボンナノチューブの壁に(重)水素を吸蔵させるという物である。しかしながら、現在では多くの研究の結果、当初に思ったほど吸蔵されない事が分かり研究は下火になっている。

本報告では、まず $ZrO_2$ に分散させたナノサイズに微細化したパラジウムクラスターの重水素吸蔵の過程における“ナノクラスターパラジウム”の格子変化を、1970年代初頭に始まった比較的新しい構造解析の研究手段であり、X線吸収分光の一種であるXAFS法を用いて実現した成果について述べる。次いで、解析結果に基づいてパラジウムfcc構造中での重水素の位置について議論を行なう。重水素の拡散過程についても定性的ながら量子論的に取り扱って議論をした。ところで、局所構造解析としてXAFS法が活用されてからおよそ35年が経ち、各研究分野でその特徴を生かし構造解析手段として用いられてきてはいるが、まだ一般に十分周知されているかという言い難いのでXAFSに関して概略説明を付録に示しておく。

## § 2 実験方法並びにスペクトル解析方法

### 2.1 XAFS 測定とそのスペクトル解析法

XAFS スペクトルは、BL19B2 で測定した。本ビームラインは通常の Si (111) 面を回折(分光)格子とする 2 結晶分光器を有するラインである。パラジウムの K 吸収端 (24350eV) 近傍の X 線吸収スペクトルは通常透過法で観測した。以下に測定条件について記す。入射 X 線ならびに透過 X 線は、それぞれアルゴン (50%) と窒素 (50%) の混合ガス、およびアルゴンガス 100% を充填したイオンチャンバーによってその強度をモニターした。SPring-8 では加速エネルギーが 8GeV と高いため放出される光 (X 線) のエネルギーも高く、回折結晶面での回折される高次光 (Si (111) あるいは Si (311) 面ではその消滅則により 2 次光は回折しなく高次光の最初の次数は 3 次である。) が無視できない。それ故、その高次光を除去するために 2 枚のミラーを挿入した。後方に挿入したミラーは、試料への入射 X 線を試料位置で集光する役目も担っている。本測定においても湾曲率をコントロールすることによって入射 X 線を試料位置で集光した。入射 X 線のサイズは、縦 1mm、横 ~ 3mm、の短冊形になるように試料前の 4 現象スリットによって整形した。この時の分解能は、パラジウムの K 吸収端 (24350eV) エネルギー位置において ~5eV である。入射 X 線のエネルギー校正は、標準的な Cu メタルの pre-edge、Si (111) に対して  $8978.78\text{eV} = 12.7185^\circ$  として校正を行った。エネルギー (eV) - 角度変換に際して、結晶の面間隔は  $3.13551\text{Å}$  を用いた。スペクトルのサンプリング時間は、微小な変化まで検出できるように S/N 比を上げるために一点 5 秒かけて測定し、一つの X 線吸収スペクトルを観測するために要した時間は約 2 時間 30 分であった。測定はすべて室温で行った。

得られた X 線吸収スペクトルは、理学電機製の解析ソフト「REX2000」を用いて解析を行った。吸収スペクトルのバックグラウンドは Victoreen 関数によって差し引き、XAFS (k) 振動の抽出には立方スプライン関数を用いた。ここで、k は光電子の波数 (単位は  $\text{Å}^{-1}$ ) を示す。解析の最初のステップであるフーリエ変換は、抽出した XAFS (k) 振動に  $k^3$  乗のウェイトを掛け、 $k=1.2 - 15.0\text{Å}^{-1}$  の範囲で変換を行った。Pd-Pd 間の距離並びに配位数、温度因子等の諸物理量の精密解析のために、得られたフーリエ変換のスペ

クトルを 1.83 – 3.03 Å の範囲で逆フーリエをかけ、そのスペクトルをカーブフィッティング法により精密解析した。フィッティングを行なう際の用いたデータベースは、MacKaleによって構築されたものである。ここでの原子間距離の精度は±0.01 Å である。

## 2.2 試料作製

XAFS測定用試料のナノコンポジットPd/ZrO<sub>2</sub>原材料は、東北大学金属科学研究所の井上研究室で山浦博士によって合成された。作成の詳細は文献[2、21、22]を参照されたい。ここでは概略を述べるにとどめる。まず、アモルファスZr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>をArガス雰囲気中で金属ジルコニウムと金属パラジウムを合成比率に混ぜた混合金属粉末を熔融して合成した。次に、553Kで24時間空気中に放置し、酸化させる事によってZrO<sub>2</sub>の中に、パラジウムナノクラスターとして分離した組織を持つ粉末を造成した。その組織形態は、本XAFS測定においても確認している。最後に、粒子径をそろえるために 10<sup>-7</sup>Torrの真空中 423Kにて 48 時間ベークを行なった。これら一連の処理で得られたナノサイズパラジウムクラスターの表面近傍が酸化物様である事も、本XAFS測定で確認した。それゆえ、今回の実験では、重水素吸蔵試料については前処理として 400Kにて水素還元処置を施し、酸化様状態を取り除いた。電顕観察によって、パラジウムクラスターのサイズはおおよそ 5nmであった。電顕観測をみる限りサイズのバラつきは小さいようである。また、このように処理した試料の水素吸蔵量は、10 気圧下で 323Kにおいて 2.4 質量% (H<sub>2</sub>/Pd)、423Kで 2.2 質量% (H<sub>2</sub>/Pd) と山浦らによって見積もられている[2]。

以上のように準備した試料を厚さ 1.0mm、間隔(隙間)0.1mmの石英のベッセル(Fig. 1)に超音波をかけながら導入して、その状態で石英ベッセルを 8 x 10<sup>-7</sup>Torrの真空中に引き約 400Kの温度にて 24 時間放置した。その後、ベッセルの温度を室温に戻し、0.2MPaの圧力をかけ重水素を試料に導入した。これに引き続き、やはり 400Kに加熱して重水素を真空排出した試料も用意した。この試料における残留重水素の量は直接計測したわけではないが、本試料におけるXAFS解析により得たPd-Pd間の距離並びに観測スペクトルの卓越した再現性からXAFS測定での検出限界以下である。リサイクル度を観察するために更に、再度室温に戻し重水素を同じ圧力下で再導入した試料も作成した。

それらを真空封入状態で放射光施設に携行した。今回 XAFS 観測用に主に用意した試料をまとめると、

1. as-grown試料を 400Kで 24 時間真空引きした試料 (Vac)
2. as-grown 粉末を水素還元した試料
3. 室温において 0.2Mpaの圧力をかけて重水素を十分に吸蔵させた試料 (D<sub>1st</sub>)
4. 一度重水素を吸蔵した後、400Kで重水素を放出した試料 (D-Vac)
5. 再度重水素をD<sub>1st</sub>と同じ条件の室温・0.2Mpaの圧力下で十分に吸蔵させた試料 (D<sub>2nd</sub>, 重水素の吸蔵-放出のサイクルを観るため)
6. 参照試料として、パラジウムブラック (Pd-black)



Fig. 1. Photograph of the sample vessel which is mounted on cell fixer. The sample powder of 5 – 10 μm is inserted in the gap of 100 μm of the vessel in support of ultrasonic apparatus.

- 7. 参照試料としてパラジウム箔 (Pd-foil)
- 8. 参照試料として、酸化パラジウム (PdO)

1 から 5 の試料は、放射光施設において真空中での熱処理や重水素充填などの諸工程が出来ないので、すべて研究室で個別に試料ベッセルに封入して携行したものである。以上参照試料も含めて 8 試料の X 線吸収スペクトルを測定した。カッコ内の記号は、今後試料状態を特定するための記号を与えてある。以後結果等においてこれらの記号を用いて試料の状態を示す。試料 2 に関しては、スペクトルおよび解析結果は試料 4 と全く同じ結果を与えたので、特に本報告では何も言及しない。

### § 3 XAFS 解析と XANES

#### 3.1 動径分布関数

上述のように電子顕微鏡で観測したナノサイズのパラジウムクラスターを有する試料の粉末回折パターンにおいては、パラジウムナノクラスターによる急峻なピークを見つけることが出来なかった。それは、おそらくそのクラスターサイズが明確な coherent diffraction を起こさせるにはかなり小さく、また、表面近傍と内部では若干の格子定数の揺らぎがあるため明確なピークと成らなかったのではないかと推測している。さらに、後で詳しく述べるように今回の実験で判明した成果ではあるが、パラジウムナノクラスターは、 $ZrO_2$  の中空にクーロン反発力によって浮遊している状態にある。そのために、クラスター全体がゆっくり大きく振動している可能性が大きく、その結果、大きな Debye-Waller factor が回折強度を減少させているかもしれない。それゆえに、このような状態に対して大きな威力を発揮する XAFS 法を試みた。

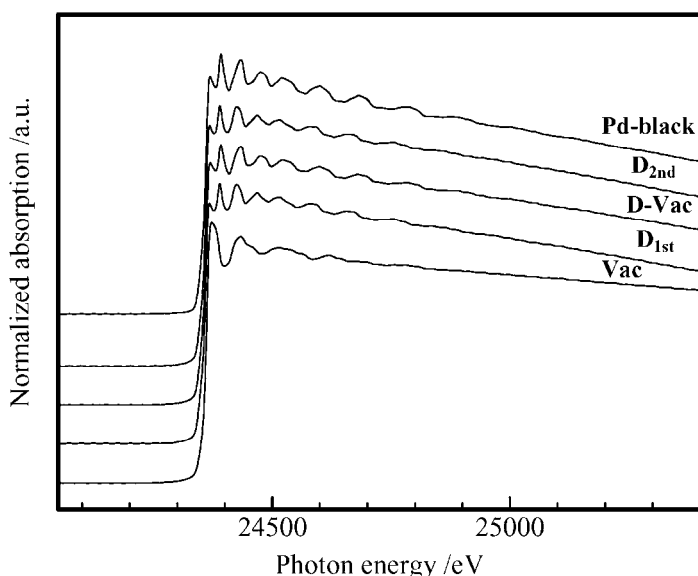


Fig. 2. X-ray absorption spectra of as-grown (Vac), D-absorbed ( $D_{1st}$ ), D-desorbed (D-Vac), D-reabsorbed ( $D_{2nd}$ ) and Pd-black specimens. The background is removed by a Victoreen function. Each spectrum is normalized in its absorption intensity.

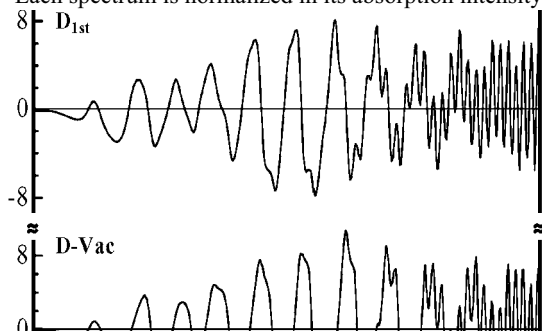


Fig. 2 にいくつかの試料について、パラジウムの K 吸収端 (24350 eV) 近傍の X 線吸収スペクトルを示す。Fig. 2 において、それらのスペクトルはそのバックグラウンドを生データから Victoreen 関数によって差し引き、比較を容易にするためにスペクトルの吸光度を 1 に規格化してある。Vac を除いていずれのスペクトルも一見しただけでは大きな違いが観られないが、良くみると振動の周期が D-Vac、Pd-black と  $D_{1st}$ 、 $D_{2nd}$  では異なる。 $D_{1st}$ 、 $D_{2nd}$  の方がより短周期である。Vac は他の試料のスペクトルと異なる様相をしている。更に細かくみると Pd-black の振動の振幅が他の試料よりも大きい。これらは、XAFS 振動部分を抽出するとよりはっきりする。それ

をFig. 3 に $k=1.2 - 16.5 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲にわたって示す。XAFS振動の抽出は第2節で述べたように標準的な方法で行なっており、慣習に従って波数 $k$ の大きなところの情報をフーリエ変換により反映させるために、波数 $k$ に3乗のウェイトを掛けている。全スペクトル共通の形態として、XAFS振動の振幅は $k = 8 \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$ の所で最大になり、これより波数の小さいところで一度くぼみ、波数の高いところでは単調に減衰している。包絡線のパターンは散乱原子に大きく依存するが、このような包絡線の形は、散乱原子が中重元素(原子番号でおよそ30~60番目あたりの原子)の典型的なパターンである。振動形態について注視すると、その周期、振動の微細な形において、 $D_{1st}$ と $D_{2nd}$ は細部にわたって全くと言って良いほど同一であり、D-VacとPd-blackも両者で同じ形態を示す。ただ、Pd-blackの方がD-Vacと比較して約2倍の振幅を持つ。 $D_{1st}$ と $D_{2nd}$ の振幅はさらに弱い。

Fig. 4 にそのXAFS振動をフーリエ変換した動径分布関数を与える。横軸はあるパラジウム原子から見た距離を意味する。ここでフーリエ変換は  $1.2 - 15.0 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で行った。本来なら試料 $D_{1st}$ と $D_{2nd}$ の場合、第一近接原子は重水素である可能性が高いので、そうならば、パラジウムと重水素の原子半径から荒く見積もって約  $1.2 \sim 1.7 \text{ \AA}$ あたりにピークが出てくるはずであるが、残念ながら軽すぎて見えない。(  $1 \text{ \AA}$ より短いところにいくつかの小さいヒープが認められるが、物理的にこのような短い結合距離が考えられないため、一般にゴーストとよばれるピークである。このようなゴーストは、機械的測定誤差あるいは電氣的ノイズがスペクトルに乗っているため、またフーリエ変換時の打ち切り効果として現れXAFS解析等フーリエ変換を用いる解析では避けられないものである。) 図の  $2.4 \text{ \AA}$ あたりの顕著なピークはパラジウム格子において隣のパラジウムに相当する。つまり、パラジウムfcc格子のPd-Pd結合距離である。ただし、位相の補正を行っていないので、この図の距離は正確な核間距離を与えていない。これら一連の動径分布関数において $D_{1st}$ 、 $D_{2nd}$ の試料の第一ピークがほぼ完全に重なっている。この両者は、同一の試料で重水素を出し入れしたわけではなく、別々に用意した試料であり、観測される吸収強度も試料の正確な密度(厚み)が異なる故違っている。

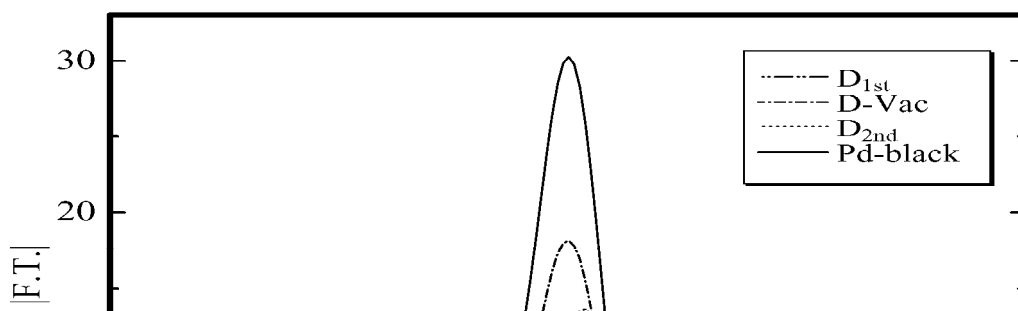


Fig. 4. Fourier transformation of figure 3's spectra. They give radial distribution functions (RDF). One sharp peak for each spectrum locates at  $2.4 \text{ \AA}$ . Note that the dominant peak around  $2.4 \text{ \AA}$  clearly shifts to shorter distance by evacuating the specimen from  $D_{1st}$  to D-Vac, and that the re-injection state ( $D_{2nd}$ ) completely shows elongation to the same distance of  $D_{1st}$ . The both RDF of  $D_{1st}$  and  $D_{2nd}$  completely overlap.

このことは、重水素の充填・放出のサイクルが完全になされることを意味している。この重水素を十分に充填した試料 ( $D_{1st}$  と  $D_{2nd}$ ) のピーク位置は、パラジウムブラック (Pd-black) と重水素を放出した試料 (D-Vac) よりわずかではあるが長距離にある。重水素を充填することによってパラジウム格子が膨張したことを意味し、単純な単一ピークに見えるのでその膨張は等方的であろう。 $2.4 \text{ \AA}$  のピークはPd-blackが一番強く、ついでD-Vacとなり重水素を充填した試料 ( $D_{1st}$  と  $D_{2nd}$ ) が一番弱い。ピーク強度 (積分強度) は、散乱原子の種類や近接原子の数 (配位数) に依存する。本試料Pd-black、D-Vac、 $D_{1st}$  と  $D_{2nd}$  場合、 $2.4 \text{ \AA}$  のピークに対して散乱原子はパラジウムであり、全試料とも配位数はfcc構造の 12 配位と同じである。(5nmのナノサイズクラスターパラジウムが他の結晶構造を採るということは、1nm以下の場合には別としてそのサイズからいって到底考えられない。また、XAFSの精密解析からもそのような兆候は見られない。) それ故、これらの違いは、Debye-Waller (温度因子) に起因すると考えられる。このことについては、もう少し詳しく後で述べる。

ここで、ナノサイズパラジウムクラスターが  $ZrO_2$  中でおかれている状況を振り返れば、少し奇妙なことに気がつく。Fig. 4 の  $\sim 5 \text{ \AA}$  までの動径分布関数において、はっきりしたピークは  $2.4 \text{ \AA}$  あたりにつき一つしかない点である。5nm粒径のクラスターの場合、その表面に出ている原子の割合は粒塊全体のおよそ 30% である (Pd-Pdの原子間距離 =  $2.73 \text{ \AA}$  として)。ナノクラスターは母体の  $ZrO_2$  中に分散しているので、ナノクラスター粒塊の表面にある全体の 30% のパラジウムは、 $ZrO_2$  の酸素かジルコニウムに接触 (隣接) しているはずである。それならば、それに相当するピークが検出されても良いはずであるが、しかし、Fig. 4 にはそれらしきピークは見当たらない。もし、酸素ならPdOのPd-Oの距離  $2.03 \text{ \AA}$  から考えて  $1.6 \sim 1.7 \text{ \AA}$  辺りに、Zrなら  $2.4 \text{ \AA}$  より長いところにそれほど強くなくてもピークが観測されてもおかしくない。そのことは何を意味するのか。ナノパラジウム粒塊と  $ZrO_2$  の間に広い間隙があることを意味するのではないだろうか。後の 3.3 節で述べるように、ナノサイズパラジウムクラスター形成するクラス

ター表面のパラジウムが隣接のZrO<sub>2</sub>中の酸素あるいはジルコニウムと化学結合をしている兆候が見られない(化学結合を反映して、吸収の立ち上がりはシフトするが、それが見られない(Fig. 6))。この事実も、上記の仮説を支持する。その間隙が、1Åあるいは2Åなら上記のように動径分布関数にピークが観測されてくるが、ピークが見あたらない以上、間隙は3Å以上大きいであろう。3Åより長い場合、全体の30%のパラジウムのみが母体のZrO<sub>2</sub>と接触(隣接)しているこの系では酸素の検出は難しい。後方散乱因子の強いZrなら弱いながらもピークが出てくるかもしれない。以上のことより結局、ZrO<sub>2</sub>に分散している5nmサイズのナノパラジウムクラスターは、母体のZrO<sub>2</sub>の中空に浮かんでいるというイメージができてくる(空中ボールあるいは浮遊ボール)。浮遊させる力はいうまでもなくお互いが持つ外殻電子のクーロン反発力である。このことはクラスター全体が圧力下にあること意味している。なぜそのような状況ができたかと言えば、アモルファス合金Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>から酸化させて形成したナノコンポジットPd/ZrO<sub>2</sub>のナノパラジウムクラスターは酸化様状態であり、クラスターの最外縁は酸素で囲まれている。その酸素を水素還元で取り除いたため、ナノパラジウムクラスターとの間に間隙ができたと考えるのが妥当であろう。クラスター自身も還元で酸素を取り除かれたためその直径は小さくなっているはずである。その結果、間隙は広がる。ただし、この間隙空間には重水素の安定位置(ポテンシャルの谷)ないだろうと思われる。このことに関しては後の研究が待たれる。

### 3.2 カーブフィッティング (精密解析)

一連の物理量を正確に把握するための精密解析は次のステップであるカーブフィッティング法によってなされる。フィッティング範囲は $k=1.8\text{Å}^{-1} \sim 16.1\text{Å}^{-1}$ と比較的広く取った。その結果を表1にまとめて与えておく。後方散乱因子や位相因子等はMcKale構築のデータベースを使用した。また、近接原子の種類は本研究ではパラジウムと分かっているので、フィッティングに際してははじめから与えておいた。配位数は本来ならば変化させるのであるけれど、ここでは便宜上12に固定した。Fig. 5にフィッティングの度合いを示すために逆フーリエスペクトルを示す。実線がフィッティングで得られた値をもとに計算されたXAFS振動を与え、波線が1.83Å ~ 3.03Åの範囲を逆フーリエした実測値を示す。Fig. 5は例としてD-VacとD<sub>1st</sub>のそれを与えているが、それぞれ実測と計算値がほぼ良くあっていることを示している。その結果、表に掲げた値は十分に信頼できる値である。

まずこの表よりパラジウム格子は、重水素吸蔵により0.08 ~ 0.09Å延びることが分かる。フィッティングが単一シェルで十分うまく行っていることから、この膨張はユニホームであると考えられる。つまりパラジウム格子の対称性を保ったまま格子が延びていることを示している。もし、そうでなければ2シェルモデルなどの多シェルモデルでのフィッティングとなるが、実際には、それほどR-factorの減少は見られなかった。ただし本研究での検出限界は±0.01Åであるのでその程度かそれより小さい変形は分からない。

Table 1. Structure parameters of nano-composite Pd/ZrO<sub>2</sub> obtained from a curve-fitting method using one shell model. The fitting range is 1.83 ~ 3.03 Å in R space. Here d= Pd – Pd distance,

$\sigma$  = Debye-Waller factor.

	C.N.	$d$ (Pd-Pd) / Å	$\sigma$ / Å <sup>2</sup>	$R$ / %
(a): D <sub>1st</sub>	12.0	2.82	0.080	1.69
(b): D-Vac	12.0	2.73	0.075	1.27
(c): D <sub>2nd</sub>	12.0	2.82	0.082	2.02
(d): Pd-black	12.0	2.74	0.069	1.29

$$R (\%) = \frac{\sum \{k^3 \chi_{obs} - k^3 \chi_{cal}\}^2}{\sum \{k^3 \chi_{obs}\}^2}$$

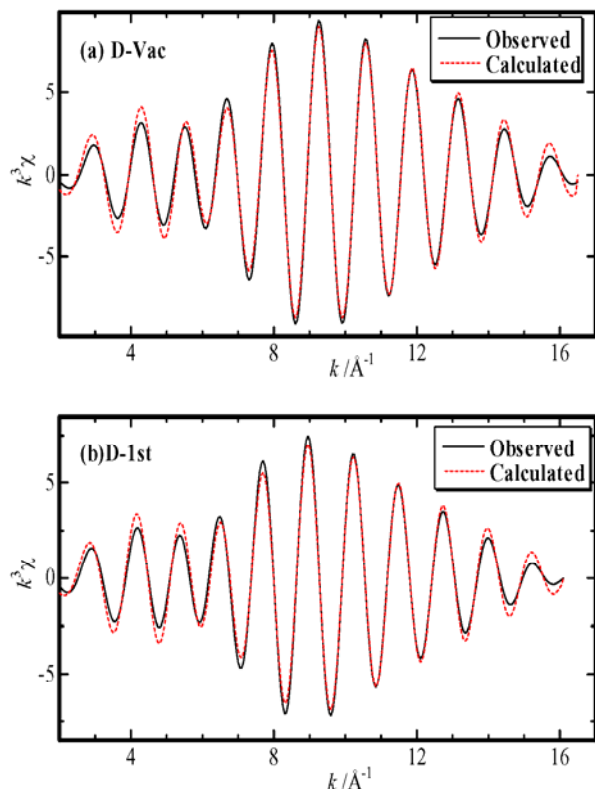


Fig. 5. Representative curve-fitting results of D-Vac and D<sub>1st</sub> in the range of 1.83 ~3.03 Å. Broken lines show the observation and solid lines are calculation. The agreement of both spectra is good.

つまり、言い換えるとナノサイズクラスターの結合力が、サブミクロンサイズのPd-blackよりおよそ9%弱いことを示している。重水素を抜いたD-Vac試料より重水素を充填したD<sub>1st</sub>(D<sub>2nd</sub>)のわずかに大きなDebye-Waller factorは、同サイズの故両者の硬度は同じと考えてよく、Debye-Waller factorの違いは静的な乱れによるものと考えた方がよい。したがって、その違いは、一様に重水素がナノサイズパラジウムクラスター内に完全に貫入しているのではなく、表面近傍あるいはクラスターの芯部分のいずれかに重水素が充填されていない部分が存在することを示唆している。その結果、Pd-Pd間の距離に多少のバラツキが生じているのではないだろうか。もし、芯部分に重水素が入っていないとする仮説は、バルクよりサブミクロンの微粒子であるPd-blackの方がより重水素を吸蔵し、更に粒子の径が小さいナノクラスター方が、サ

表から改めて確認できるようにPd-blackとD-VacおよびD<sub>1st</sub>とD<sub>2nd</sub>はそれぞれほぼ同じ物理量を示している。ただ、Fig. 5の動径分布関数からも見て取れるようにPd-blackのDebye-Waller factor(温度因子)がかなり小さい。Debye-Waller factorは、結合距離のバラツキの程度を表す指標である(付録も参照せよ)。そのバラツキの原因には2種類あり、一つは格子振動による動的なバラツキ、他の一つは歪などによる静的な揺らぎである。格子がrigidである理想的な場合はゼロである。静的揺らぎか動的変動かは、温度変化を観測すれば直ちに分かる。格子振動による動的なバラツキの場合、振幅が大きいですなわち軟らかければ、やはり結合距離のバラツキが大きくなるゆえDebye-Waller factorも大きくなる。サブミクロンサイズのPd-blackの方がナノサイズのパラジウムクラスターよりDebye-Waller factorが小さいのは、サブミクロンサイズのPd-blackの方が硬いことを意味する。その程度はおおよそ9%である。



ブミクロンのPd-blackより多く吸蔵するという観測事実と符合する (Ref. 25, Volume 29 のFig. 5 を参照)。もちろん、試料内のクラスター間、あるいは一つのクラスター内で重水素の貫入(吸蔵)にバラつきがあり、それによってパラジウム間の結合距離に揺らぎが生じてDebye-Waller factor が大きくなったとも考えられる。しかし、その場合 $D_{1st}$ と $D_{2nd}$ のスペクトル形状そしてそのスペクトルの解析結果の諸物理量が誤差内で完璧に一致している事の説明に苦慮する。つまり、そのような吸蔵量のバラつきは偶然に起きるもので、これほど見事なまでの再現性があるとは思えない。 $D_{1st}$ と $D_{2nd}$ は異なる固体試料なのに、測定スペクトルをフーリエ変換した動径分布関数のこの見事な一致は、何か明瞭な物理的要因で重水素の貫入量が規制されていると考えた方がはるかにreasonableである。

### 3.3 XANES

次に鋭い立ち上がり近傍のスペクトル、通称 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) について概観する。この部分はパラジウムの電子状態を反映しており、注目している原子のイオン化価数などの同定にも用いる。Fig. 6 にas-grown試料であるVac、 $D_{1st}$ 、D-Vac、 $D_{2nd}$ 、そしてPd-blackのXANESスペクトルを掲げる。やはり、吸光度は1に規格化してある。Vac以外の4試料ともスペクトルの形状と立ち上がりエネルギーはほぼ同じである。特に吸収端の立ち上がりはPd-blackがやや高エネルギー側にシフトを見せているが本測定の分解能内で一致している。一般に、原子のイオン化価数が高くなるに従って吸収端は高エネルギー側にシフトを起す。例えばユーロピウムの2価と3価では約7eVも3価が高エネルギーシフトを示す事が報告されている [23]。重水素を吸蔵してもその吸収端の立ち上がりにシフトがみられないという事は、吸蔵された重水素とパラジウムとは価数変化を伴う化学結合が生じていないことを示唆している。一步譲

って、化学結合があってもそれは非常に弱いものであろう。言い換えると、ナノサイズパラジウムクラスターは重水素吸蔵に際してもその金属状態に変化しないということである。このことが、ナノコンポジットPd/ZrO<sub>2</sub>系において重水素の吸蔵・放出を容易にしている理由かもしれない。しかし、この推察は更なる他方面からの詳細な実験・考察を必要とする。吸収端立ち上がりより少々高エネルギーサイド(24360eV~24420eVにかけて)では、D-Vacと重水素を吸蔵した試料 $D_{1st}$ と $D_{2nd}$ (この両者ではスペクトルは全く重なっていることに注意)間では若干の差異が認められる。これは、X線の吸収で励

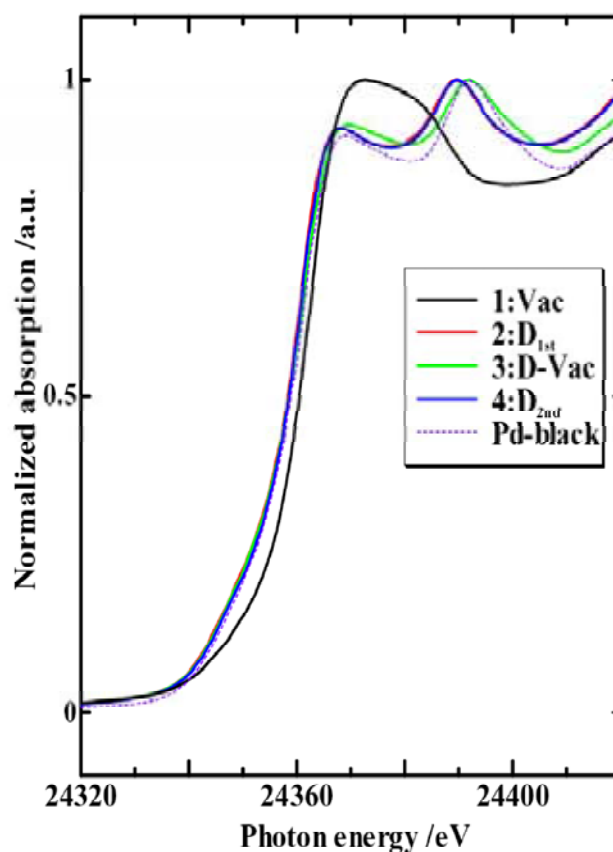


Fig. 6. XANES spectra of Vac,  $D_{1st}$ , D-Vac,  $D_{2nd}$ , and Pd-black. Here, each spectrum is also normalized in its absorption intensity for easy comparison.

起され放出光電子の近接原子による散乱過程の違いを現しているものと考えられる。XANES領域では、光電子の運動エネルギーが小さいので、わずかな散乱ポテンシャルの存在でも光電子の状態はかなりの影響を受ける。D-Vacは重水素を放出した後であるゆえ、パラジウムの周りには重水素が無く、放出光電子は隣のパラジウムのポテンシャルによってのみ散乱される。一方で、重水素を吸蔵した試料の方は、光電子はまず最初に重水素のポテンシャルの影響を弱いながらも受ける。スペクトルの細かい違いはそこから来るのではないかと推測している。吸収強度を規格化した両者の吸収スペクトルからその差を取ったスペクトルをFig. 7に示すが、その差スペクトルの中には重水素による散乱の有無の違いが隠れているはずである。図の振動構造は、主にXAFS振動関数における周期の差から出てくる項 $\sin[2k(r_1 + r_2)/2]$ を現しているが、吸収端直後の24360eV~24420eVあたりは、少々不自然な変化を呈している。ここで $r_1=2.73\text{ \AA}$ 、 $r_2=2.82\text{ \AA}$ である。水素(重水素)の後方散乱因子は急速に減衰するので、重水素による散乱効果は吸収端直後にしか現れない。したがって、この部分がおそらく重水素による散乱効果かもしれない。現在差フーリエ解析等による更なる精密解析を実行中である。いずれにせよ、エネルギーの高いEXAFS領域では、光電子の持つ運動エネルギーは大きく、重水素のような軽元素の些細な散乱ポテンシャルは素通りしてしまい、スペクトルに微塵もその兆候が出てこない事は明らかである。XANESスペクトルの精密解析は、将来的に構造解析としてのXAFS法の欠点を補う可能性がある。

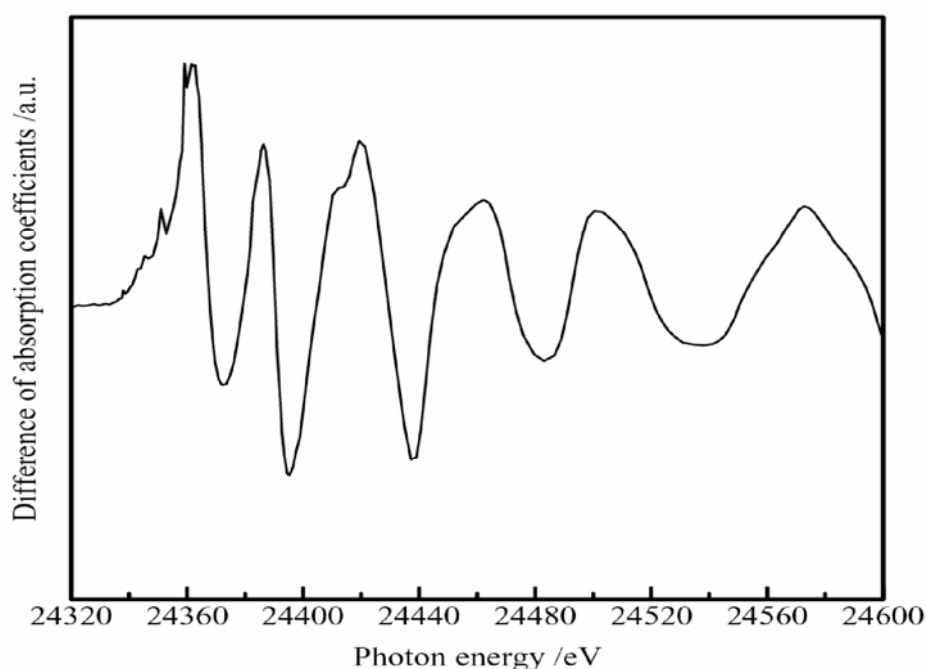


Fig. 7. Difference spectrum of D-Vac and D<sub>1st</sub>.

最後に本題からそれる嫌いがあるが、金属のナノテクノロジーにとって重要な知見と考えるので、Vac試料とPdOを比較検討した結果を述べる。一般に、金属表面に限らず多くの物質の表面が空気に曝されるとただちに数ナノメートルの深さで酸化されるということは広く知られていることであるが、本試料においては、合成したアモルファス $Zr_{65}Pd_{35}$ からパラジウムのナノクラスターを、分離した構造組織として作製するために553Kに昇温して意識的に酸化を促している。その結果、本来ならパラジウムは埋め込まれた形になるので直接大量に酸素に曝されることは無いが、それでも幾ばくかは酸素に曝され、パラジウムクラスターも表面は酸化様状態に変化した模様である。(553Kでは、通常バルクパラジウム粒子は酸化してPdOにはならない。それでも、数nmの表面層は酸化される。)この場合クラスターサイズが5nmと小さいのでほとんどのパラジウムが酸化様状態に変化したと考えられる。そのことは、Fig. 6のVac(as-grown 試料を真空引きしただけの試料)のXANESスペクトルだけが他の試料より大きく異なる事より推察できる。それを更に明確にみるために市販のPdO粉末のXAFSスペクトルと比較した。Fig. 8にVacとPdOのXANESスペクトルを示す。両者の形はかなり似ている。若干の違いはナノサイズクラスターの芯の部分は酸化されずに金属状態のパラジウムが残っているためであろう。XAFS解析でもそれが認められる。このことについては、別の機会に詳しく述べる予定である。

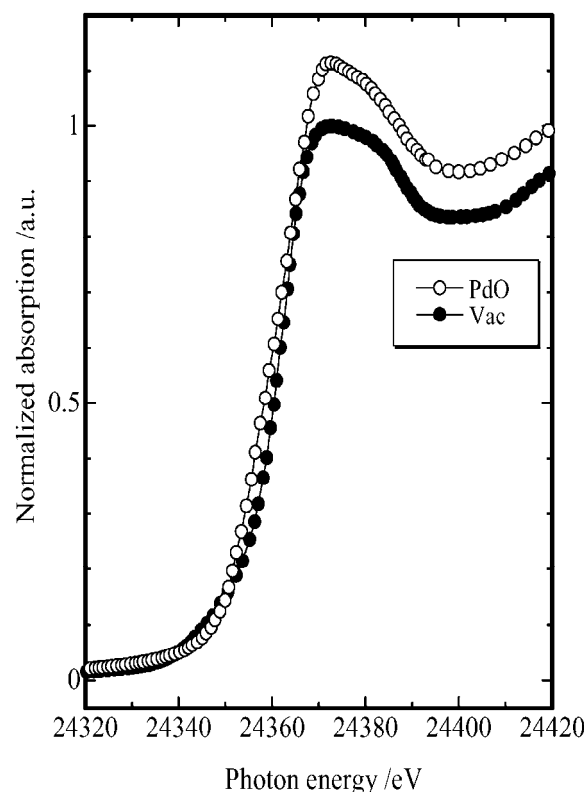


Fig. 8. XANES spectra of Vac and PdO.

## § 4 吸蔵モデルと考察

### 4.1 吸蔵モデル

XAFS解析はナノサイズパラジウムクラスターが重水素を吸蔵すると、パラジウム格子の対称性を維持したまま、つまり等方的に格子が広がる(膨張)事を明らかにした。この事は、パラジウムのfcc格子の中に入る重水素の数を限定する。つまり対称性を維持するためには重水素は、一個、四個、と八個であり、それぞれfcc格子の真ん中(八面体位置)に一個、各等価な八面体位置に一個の合計四個、そして各四面体位置に一つの合計八個あるいは互い違いの配置に四個が考えられる。その他の数ではどうしてもfcc格子が扁平になる。重水素の吸蔵量[2]から一個は考えられなく(最近、Si中の水素に関して単位格子中に複数個占有した方がより安定といった第一原理計算もある。また、まだ初期計算であるが、重水素はパラジウムユニットセルの中で一個では不安定で八個が安定であるという方向性が出てきている[24]。)重水素吸蔵量

(吸蔵量の重量比 2.4%は[2]、約 Pd:D = 1:1 である。つまりパラジウム fcc 格子に四個の重水素)そして剛体球モデルからも最も reasonable なモデルは四個である。後に述べる等価な八個の四面体位置間のトンネリングを考慮するならば四面体位置も可能である。四個のモデルは、荒田らによって提唱されている吸蔵モデル“Pycnodeuterium”モデル [25] とほぼ同等である。そのモデルを改良再掲したものが、Fig. 9 である。もう少し、論理的に議論を進めよう。まず、重水素を吸蔵した試料で中心の八面体位置での剛体球モデルでの間隙は、1.18 Å と見積もることが出来る。そこに直径 1 Å 強の重水素が入ると、この重水素にとって 1.18 Å の間隙はルーズに見える。しかも、 $\langle 111 \rangle$  方向にはさらに大きな隙間 (4.07 Å) が見えてくる。重水素の電子状態は 1s で球状をしていることを考慮すると、このような場合、Ref. 26 – 28 に論じられているように局所格子不安定性が起き、中心は安定位置ではない[29]。パラジウム中の重水素原子に対してもこの局所格子不安定性が生じている可能性が高い。その結果、重水素原子は中心の八面体位置からずれたところにポテンシャルの安定位置を見出す。本試料の場合、 $\langle 111 \rangle$  とその等価な方向が最も考えやすい。したがって、四個の重水素が、等価な八個の四面体方向位置を正四面体構造でもって占有していると思われる。但し、その位置は正確な正四面体点ではなく、かなり中心の正八面体点の方向に偏っているだろう。

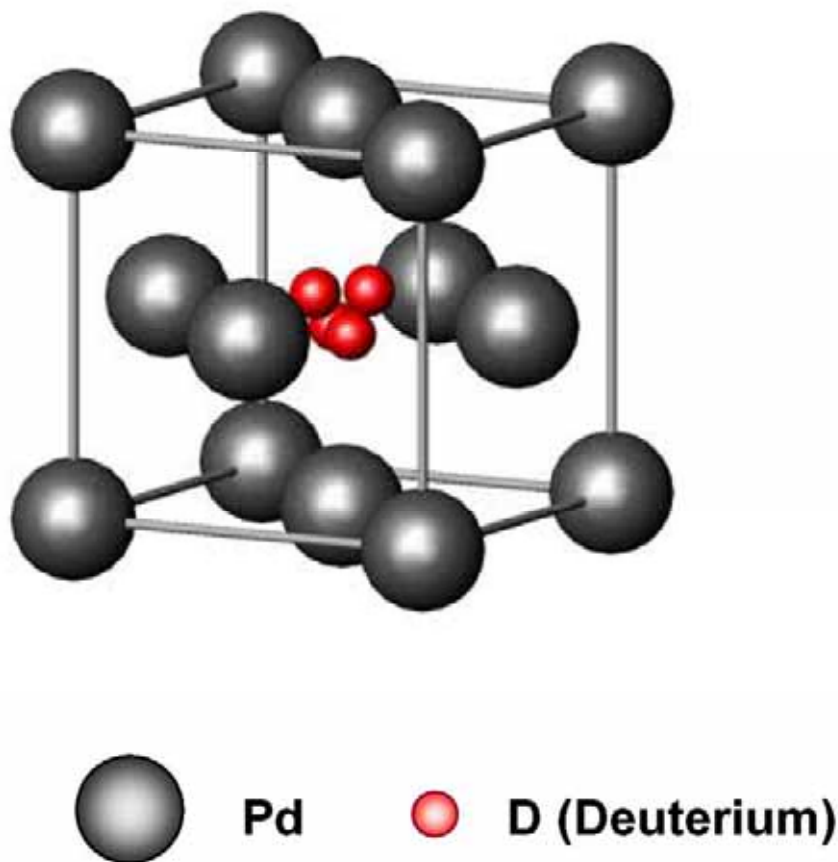


Fig. 9. Model of position of Deuterium in Pd fcc lattice.

このように二個の原子のポテンシャルが近接して存在すると、そのポテンシャル間をトンネリング現象が起こる。その確立は、二個のポテンシャルの障壁の高さと幅に依存する。パラジウム中の水素間のそのバリアは 226meV であるという報告もあり、かなり低い[30]。因みに室温は約 26meV である。そのトンネリング現象によって近接、さらに確率は低くなるがもう少し離れた重水素どうしが同じ位置に重なる、量子論的に言えば重水素の波動関数が重なり合う。場合によっては、八個の等価な四面体位置を 0.5 の重水素が一様に占めている可能性もある[31]。重水素はボゾンであるゆえ、同じエネルギー順位にいくらでも入りうる。論理的にちょっと飛躍があるが、そのような状況下で外から何がしかの、例えば数 GHz 程度の超音波(トンネリング現象を直接観測する手段としてよく超音波吸収が用いられる[32]。)によって、重水素をトンネル準位間において励起をするといった刺激を与えると核融合が起きるかもしれない[30, 33]。あるいは、何もしなくてもトンネリングの確率分だけで核融合が起こっているかもしれない。

## 4.2 拡散モデル

話は前後するが、パラジウム格子中の重水素の拡散について定性的に議論する。前項の XAFS 解析ならびに XANES スペクトルからナノサイズパラジウム中で重水素は、パラジウム原子と化学結合せずに擬似四面体位置(pseudo-tetrahedral site)に貫入していることが分かった。それでは、どのようにしてパラジウム格子の中に入っていくのだろうか。結論は、電子—格子作用によりパラジウムの格子が僅かに開き、その隙間を重水素がすり抜けていき、最終的にパラジウムの fcc 格子の擬似四面体位置(pseudo-tetrahedral site)に合計四つ収まる。重水素の電子の一部が格子振動を介してパラジウムの方へ移り、その結果系全体のエネルギーが下がり、重水素は移動しやすくなる。電子—格子相互作用のハミルトニアンは、

$$H' = \sum \langle \Phi_{\Gamma\gamma}(\mathbf{q}) | (\partial V(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_{\Gamma\gamma}) / \partial \mathbf{Q}_{\Gamma\gamma})_{\mathbf{Q}_{\Gamma\gamma}=0} | \Phi_{\Gamma\gamma}(\mathbf{q}) \rangle \mathbf{Q}_{\Gamma\gamma} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{Q}_{\Gamma\gamma}$  は規約表現  $\Gamma$  の  $\gamma$  成分の基準座標、 $V$  は系のポテンシャル、 $\Phi_{\Gamma\gamma}(\mathbf{q})$  は電子の波動関数、 $\mathbf{q}$  は電子の座標を表す。式(1)の直感的な物理的意味は、重水素の電子のいくぶんかをパラジウム格子を形成しているパラジウム原子(複数)とやり取りをして、パラジウム格子の変形を促すというものである。当面考えている系全体のハミルトニアンは、

$$H = \sum \{ p^2/2m + V(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) + \mathbf{S}(s, \ell) \} + \sum \{ P^2/2M + U(\mathbf{Q}) \} + H' \quad (2)$$

となる。ここで、第一項目は電子の運動エネルギー、第二項目は電子のポテンシャルエネルギー、第三項目はスピン・軌道相互作用を現し、第四項目は核の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを示す。式(2)は、式(1)の  $\sum \langle \Phi_{\Gamma\gamma}(\mathbf{q}) | (\partial V(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_{\Gamma\gamma}) / \partial \mathbf{Q}_{\Gamma\gamma})_{\mathbf{Q}_{\Gamma\gamma}=0} | \Phi_{\Gamma\gamma}(\mathbf{q}) \rangle$  の項が全対称表現以外でゼロでない表現が一つでもあれば、相互作用の結果重水素が近づくとパラジウム格子は基準座標(表現) $\mathbf{Q}$ の形に従って変形を起こし、パラ

ジウム格子の作るポテンシャルに新たなミニマムが出来、重水素はそこに落ちていくということの意味している。その現象を繰り返し、次々と重水素はパラジウムの格子を進んでいくものと思われる。そして、重水素の拡散に伴う格子の変形運動は、その格子を起点として周りに緩やかな格子振動(熱)として伝わっていく。以上により定性的ながら荒田提唱のlattice quake modelの論理化を計った。重水素を吸蔵する際に、わずかながら(～10°C)試料の温度上昇が見られるが、そのことはこのモデルを指示している。

## §5 まとめ

重水素を吸蔵させた5nmサイズのパラジウムクラスターの局所構造解析を、比較的新しい研究手法であるXAFS法によって行なった。観測したXAFSスペクトルの解析結果並びにその結果に基づいた議論により得られた結論を箇条書きにまとめると、

- 重水素を吸蔵するとパラジウム間の結合距離は、約0.08 ～ 0.09 Å増える。
- しかし、対称性は変化しない。すなわち単純にパラジウムのfcc構造が等方的に膨張しているだけである。このことは、重水素が対称性の低いところに入ると当然パラジウムの格子はひずみ、その対象性を下げる事になるので、重水素は対称性の高い点に入ることを示唆している。
- パラジウムfcc格子内に重水素が入る個数は、等方的膨張という観測結果から一個、四個、六個そして八個に限定される。局所格子不安定性より、体積占有率を考慮すると四個が最もreasonableである。しかし、等価なポテンシャルの谷間間のトンネリングが可能なら八個まで入る可能性もある。
- 重水素のパラジウム格子内での位置は、中心の八面体位置に近い四面体位置の可能性が大きい。(擬似四面体位置(pseudo-tetrahedral site)、Pycnodeuterium modelの改良型。)
- 重水素の吸蔵・放出において、XANESスペクトルに立ち上がりに変化がないことより、吸蔵重水素はパラジウム元素と強い化学結合で結びついていない。
- Pd-blackとナノクラスターのXANESスペクトルにおいてもエネルギーシフトが見られないことから、5nmサイズのパラジウムクラスターのパラジウムも隣接する母体のZrO<sub>2</sub>と化学結合をしていない。
- 吸蔵/放出は、XAFS検出限界内で完全にreversibleである。見事な再現性を示す。
- 出発原料におけるパラジウムクラスターは、いわゆる表面が酸化された時の酸化物の状態に近い。これはXANESスペクトルの形状から明らかである。XAFS解析は、さ中心にPd金属状態も残っていることを示唆している。ただし、Pd-0の距離は純粋なバルクPd0のそれと異なる。
- 原材料は重水素により還元されることより、ZrO<sub>2</sub>に分散しているナノサイズパラジウムクラスターはXAFS検出限界内で完璧にパラジウム金属状態になっている。それは、バルクの状態とさほど異ならない。粒径5nmサイズは微粒子状態でサイズ効果がおきるにはサイズとしては、大きすぎることを示唆している。
- XAFSスペクトルの解析から得られた5nmサイズのパラジウムクラスターのDebye-Waller factorがPd-blackのそれより大きいのは、クラスターサイズが小さ

くなると柔らかくなる事を示している。その程度は、Debye-Waller factorの値から今回測定したサブミクロンサイズのPd-blackと比較して約10%である。(Pd-Pd間の結合力の10%減少)

- 一方、重水素を吸蔵したパラジウムクラスターの方が、放出したクラスターよりDebye-Waller factorが僅かに大きいことは、5nmサイズのパラジウムクラスターはクラスター全領域に重水素を吸蔵しているのではなく、芯の部分に吸蔵していない所があることを示唆している。
- 重水素の拡散はトンネル過程ではなく、電子-格子相互作用の結果、格子振動の助けを借りて重水素の電子をパラジウム原子とやり取りしながら進んでいく。
- 5nmサイズのパラジウムクラスターは、電子間のクーロン反発力によってZrO<sub>2</sub>の中空に浮かんでいる可能性が高い。ZrO<sub>2</sub>とパラジウムクラスター間の隙間は3Å以上であろう。その場合、5nmサイズのパラジウム粒塊自身が相当な圧力下にあることになる。

以上は、XAFSスペクトルの解析から得られた明確な事実と、それに基づいた議論からの推測の結果を書き出したものである。

## 謝辞

本研究は、学士院会員“荒田吉明”大阪大学名誉教授(文化功労者(平成18年度文化勲章受章))が進める研究課題の一環として行なったものである。本研究の出発原料は東北大学金属材料研究所の井上研究室から供給を受けた。井上明久教授ならびに実際に製作された山浦助手に厚く御礼申し上げます。本研究のXAFSで得られた結果に対し山崎(学士院会員)、神山(高エネルギー加速器研究機構)、髯本(原子力研究開発機構)、ハルヨ(原子力研究開発機構)の各氏から有益なコメントおよび議論を頂いた。ここに厚く御礼を申し上げます。0.05 ~ 0.1mmの隙間を持つX線吸収スペクトル測定用の試料セルは、大阪大学産業科学研究所のガラス工作班の松川氏によって製作された。難しい工程にもかかわらずすばやく製作していただき感謝いたします。

## [付録] XAFS の概略

[執筆責任：江村修一]

XAFS(X-ray Absorption Fine structure)とはX線領域における光吸収スペクトルに現れる振動的な微細構造のことを指すが、それがなぜ現れるのか、そしてそれから何が分かるのかを簡単に記載する。まず現象として指摘しなければならないのは、XAFS振動はX線吸収強度の入射X線エネルギーに依存した変動である点である。言い換えれば、照射X線によって励起された電子の行き先(終状態と呼ぶ)の状態がエネルギー依存を持ち、それによって遷移確立が変化するという事である。物質に光を照射するとそのエネルギーによっては電子が励起される。それがX線の場合、原子核の束縛エネルギーを超えての励起が生じる。原子核の束縛エネルギーから解放されて飛び出した電子を光電子と呼ぶが、光電子の持つエネルギーは大雑把に[吸収X線の持つエネルギー]-[束縛エネルギー]である。今仮にX線を吸収する原子の周りは、堅固な壁で覆われていて、原子を飛び出した光電子はその壁を透過できず跳ね返されるとすると、光電子が安定に存在できる状態(エネルギーレベル)は光電子の波長を $\lambda$ (あるいは波

数を  $\kappa$ ）、吸収原子の核と壁との距離を  $r$  とすると、 $2r = n\lambda$ （あるいは、 $2r = 2n\pi / \kappa$ ）の条件を満たす飛び飛びの波長  $\lambda$  の時だけである（これは箱の中の電子の状況と全く同じである。）。したがって、光電子のエネルギーがこの条件を満足するときのみ X 線の吸収が起きる。これは物理現象的には、核と壁の間で光電子の波の干渉が生じて定在波状態という状態が出現するときのみ電子が、その状態に遷移して吸収が起こることを意味する。この条件を満足しない波長では、電子は X 線を吸収して原子から飛び出す、安定状態ではないので直ちに同じ波長の X 線を放出して元の状態に戻る、いわゆる、X 線の散乱現象である。実際は壁ではなく原子であり、周りを覆っているわけではないので、光電子のほとんどがさらに外に飛んで行きほんの一部（数%程度）が跳ね返されるので、このような共鳴吸収的なスペクトルにはならず正弦波的に吸収強度が変動するだけである。付録文末に、上で述べたことを図と式を使って記述した模式図でもって示す。

現象としてはまったく同じことが、数千オングストロームから数ミクロンの薄膜の可視、紫外あるいは赤外の吸収測定で観測される。一例を Fig. 10 に示しておく。これは、入射光と薄膜と基板との界面で反射した光（通常屈折率の違いから 5%程度が反射される）が干渉した結果である。振動の周期長より薄膜の厚みを割り出すのに使われるが、これは吸収原子と散乱原子の結合距離を見積もるのとまったく同じである。

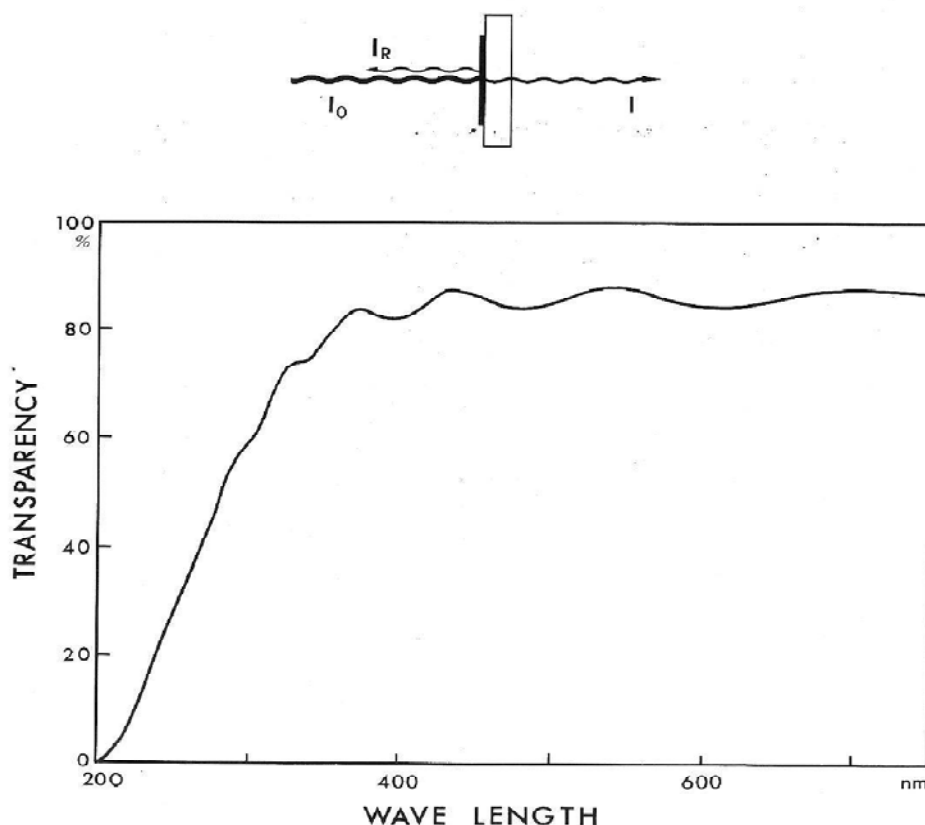


Fig. 10. Absorption spectrum of GaN thin foil on  $Al_2O_3$ . Oscillation pattern appears as a result of interference of the incident light with reflecting light from the interface between the film and the substrate. This is essentially the same as XAFS oscillation as phenomenon.



結局、取り扱う波の波長と同程度の距離(長さ)を調べるのに、これらの方法が有効であるということである。XAFS の生じる物理現象そのものが深く理解できると、理論的ではなく現象の観察より XAFS スペクトルに対する数式によるおおよその表示が可能になる。そのことを以下に示そう。もしくは、量子力学的を駆使して導出された公式の一つ一つの項の明確な物理的意味を示そう。

XAFS 公式は量子力学を駆使して、

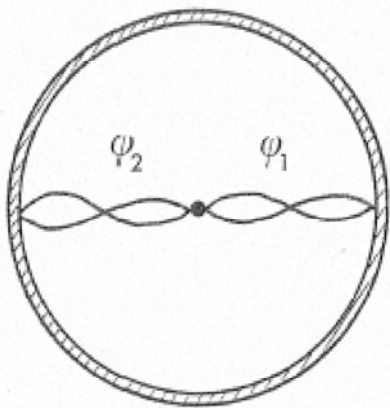
$$\chi(\kappa) = -3 \sum \{NA(\kappa) / \kappa r^2\} \sin(2\kappa r + \delta_1(\kappa) + \delta_2(\kappa)) \exp(-\sigma^2 \kappa^2) \exp(-2r/\lambda(\kappa)) \quad (A)$$

と与えられている[34]。X線励起によって飛び出した光電子が跳ね返される強度は、跳ね返す原子の種類に依存する。跳ね返すのは原子が持っている電子のポテンシャルであるから、多くの電子を持っている重たい原子の方が、原子半径も大きいことから一般に強い。つまり、跳ね返り方は、原子によって異なる。(注1：光電子の飛び出し、跳ね返り(散乱)という言い方は物理的には良い表現とは言いがたい。正確には、吸収原子も含めて回りの原子が作るポテンシャル空間において(光)電子のとる状態に、より重たい散乱原子のポテンシャルの方が大きな影響を与える。しかし、ここでは習慣に従って跳ね返りという表現を使う。)したがって当然公式には散乱原子を特定するタームが無くてはならない。それが後方散乱因子と呼ばれる $A(\kappa)$ である。跳ね返す原子の数が多いほど、飛び出した電子の状態はより大きく影響を受ける。その結果XAFS振動は強く観測されることになる。当然比例すると考えるのが当たり前であるから、跳ね返す原子数すなわち配位数として $N$ が入っている。X線の吸収そして電子の励起には方向性が無いので、原子を飛び出した光電子の波は四方八方飛んでいく。そのときの光電子の波動関数は一点から飛び出していくのであるから当然球面波状であると考えべきである。したがって、距離 $r$ のところでの存在確立は $1/(4\pi r^2)$ に比例する。分母の $r^2$ は、そこから出てくる。正弦関数は観測スペクトルの形状から推察できる。正弦関数の中の $2\kappa r$ は既に述べた。 $\delta_1(\kappa)$ と $\delta_2(\kappa)$ は補正項であるが、光電子はあくまでも電子のポテンシャルによって散乱されるので、現象を熟考すると気がつくように、吸収原子と散乱原子の間で出来る擬似定常波状態は正確に吸収原子核と散乱原子核の距離を反映していない。一方で、我々が、diffraction法との比較で知りたい距離は吸収原子核と散乱原子核の距離である。その両者をつなぐためには $\delta_1(\kappa)$ と $\delta_2(\kappa)$ なる補正項を正弦関数の中に導入しなければならない。前者は吸収原子の電子のポテンシャルによる補正、後者が散乱原子の電子のポテンシャルによる補正を表している。

測定物質での知りたい原子間距離は、その物質内全てにおいて同じではない。格子振動により瞬間的に揺らいでいるし、格子欠陥等による歪のためばらつきが生じている。これら原子間距離の揺らぎはdiffractionの場合、入射X線の可干渉性を阻害し結果的に反射強度を弱めるが、同じようにXAFS振動においてもその同位相性を阻害してXAFS強度を弱める。このことは、距離 $r$ を少しづつずらした正弦関数 $\sin(2\kappa r)$ をいくつか重ね合わせて合成を行なうと明瞭にわかる。そしてそれが指数関数的であることはシミュレーションより推測できる。もちろん理論的に導出できるわけであるが。指数関数の第一項目がそれである。光の吸収—発光現象は、電子が一旦励起状態

に上がる。そして一般にその励起状態に滞在する時間が比較的長いのでそれほど問題にする必要はないが、XAFS 現象はやはり散乱現象を基本とするので比較的短時間で終わる。そうすると、よく知られているように時間とエネルギー間の不確定性原理に由来する問題が出てくる。その結果、XAFS スペクトル全体の形状は歪んでくる。そのタームが第二の指数関数である。量子力学の基本原則に由来するために、この項は直感的には把握し難い。

現在ではもっぱら動径分布関数から分かるように一次元的な構造解析であるが、XAFS の擬似定常波モデルを深く考察すると、XAFS スペクトルから動径分布だけではなく立体構造も解析できそうである。一方、XANES エネルギー領域においても、注意深く解析する事によって新規な展開が望めそうである。本文にも記述したが、このエネルギー領域ではいくつかの散乱ポテンシャルが交叉しているため、光電子が取り得る状態は複雑である。EXAFS のエネルギー領域では水素のような軽元素による散乱ポテンシャルは弱すぎて微塵も吸収スペクトルに反映しないけれど、XANES の領域では光電子の波長は長く、水素のような小さく弱い散乱ポテンシャルでも光電子と相互作用を引き起こし、吸収スペクトルに幾ばくかの影響を与えるだろう。XANES 領域を従来の方法と異なる方法で精密に解析すれば水素の位置に関する情報が得られるかもしれない。

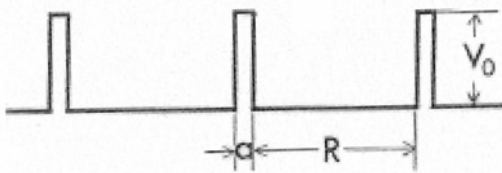


$$H\phi = \epsilon\phi$$

$$H = -\frac{p^2}{2m} + V(r)$$

$$V(r) = 0, \quad r < R, \quad r > R+a$$

$$V(r) = V_0, \quad R < r < R+a$$



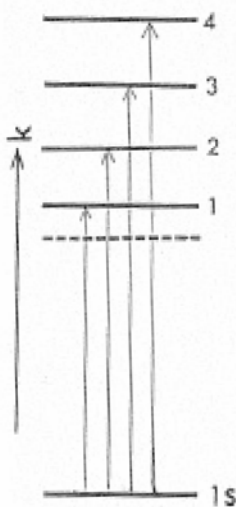
$$r < R, \quad R \gg a \approx 0$$

$$\phi(r) = A \exp(ik \cdot r) - B \exp(-ik \cdot r)$$

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$r > R+a \approx R$$

$$\phi(r) = C \exp(ik \cdot r)$$



$$V_0 \rightarrow \infty \text{ の時 } \left(\frac{B}{A}\right) = 1$$

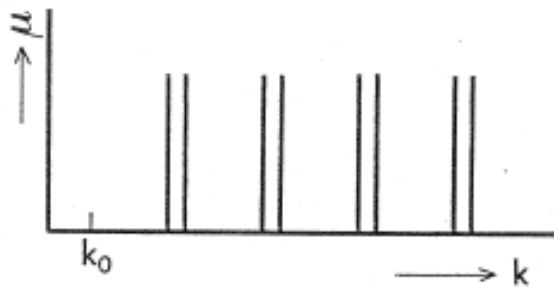
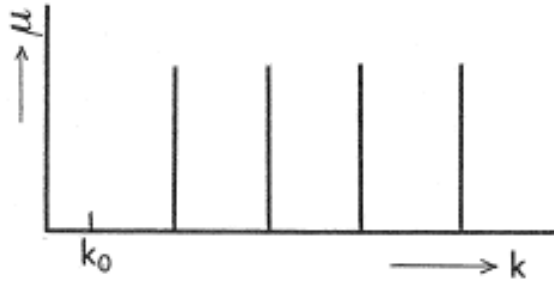
$r = a$  と  $r = R$  で  $\phi(r) = 0$  の境界条件より

$$\phi(r) = A \sin\left(\frac{n\pi}{R} r\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

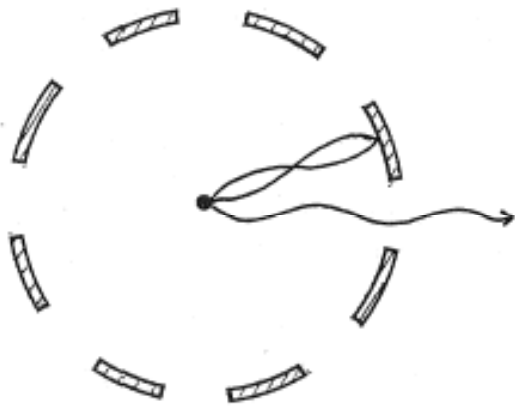
固有値

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 \quad \therefore k = n \frac{\pi}{R}$$

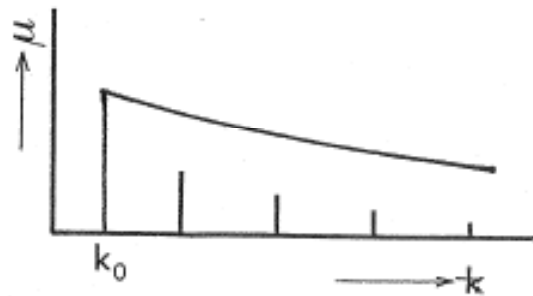
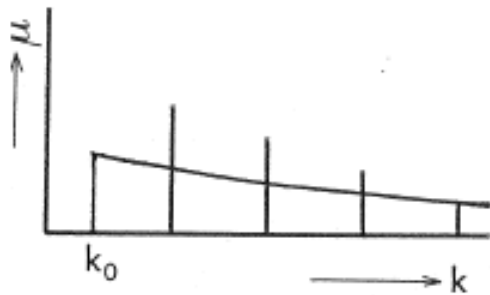
$$P_{if} \propto \left| \langle i | \varepsilon \cdot r | A \sin \frac{n\pi}{R} r \rangle \right|^2$$



$$\psi_1 \pm \psi_2$$



$$\Psi = D \exp(ik \cdot r) + E \psi_1$$



## 引用文献・注釈

- 1) 深井有、田中一英、内田裕久著 材料学シリーズ「水素と金属 – 次世代への材料学 –」、内田老鶴圃、東京、1998年12月。
- 2) S. Yamaura, K. Sasamori, H. Kimura and A. Inoue, *J. Mater. Res.*, **17**(2002)1329.
- 3) Y. Arata and Y.C.Zhang, *proc. Jpn. Academy.* **70** Ser.B (1994) 106.
- 4) R. Wiswall, “*Hydrogen in Metals II*”, Springer, Berlin (1978) 201.
- 5) J.J.Reilly, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **117** (1979) 155.
- 6) G.D. Snadrock, J.J. Murray, M.L. `pst and J.B. Taylor, *Mat. Res. Bull.*, **17** (1982) 887.
- 7) J.J. Reilly and R.H. Wiswall, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 2220, *ibid*, **7** (1968) 2254.
- 8) A. Percheron-Guégan, C. Lartigue and J. C. Achard, *Journal of the Less-Common Metals*, **74**, (1980) 1-12.
- 9) C. Lartigue, A. Le Bail and A. Percheron-Guegan, *Journal of the Less-Common Metals*, **129** (1987) 65-76.
- 1 0) A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, and M.J. Heben, *Nature*, **386**,(1997) 377
- 1 1) P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K.L. Tan, *Science*, **285**, (1999) 91.
- 1 2) J.A. Eastman, L.J. Thompson, and B.J. Kestel, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 84.
- 1 3) A. Züttel, Ch. Nützenadel, G. Schmid, D. Chartouni and L. Schlapbach, *J. Alloys Compd.*, **293-295** (1999)472.
- 1 4) W. C. Chen and Brent J. Heuser, *J. Alloys Compd.*, **312** (2000)176.
- 1 5) T. Yokoyama, and T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 2052.
- 1 6) N. Nishimiya, T. Kishi, T. Mizushima, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, *J. Alloys Compd.*, **319** (2001)312.
- 1 7) A. Pundt, C. Sachs, M. Winter, M.T. Reetz, D. Fritsch, and R. Kirchheim, *J. Alloys Compd.*, **293-295** (1999) 480.
- 1 8) A. Pundt, C. Sachs, M. Winter, M.T. Reetz, D. Fritsch, and R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. B*, **108** (2004) 19.
- 1 9) S.Kishore J.A.Nelson, J.H.Adair, and P.C.Eklund. *J. Alloys Compd.*, **389** (2005) 234.
- 2 0) J.Haglund, F.F.Guillermot, G.Grimvall, and M.Korling, *Phy. Rev. B*, **48** (1993) 11685.
- 2 1) H.M.Kimura, A.Inoue, and T.Masumoto, *Mater. Lett.*, **14** (1992) 232.
- 2 2) H.M.Kimura, K.Asami, A.Inoue, and T.Masumoto, *Corros. Sci.*, **35** (1993) 909.
- 2 3) Y. Takabayashi et al., *Chem. Lett.*, (1997) 1019.
- 2 4) 白井氏 (大阪大学産業科学研究所) との private communication
- 2 5) Y. Arata and Y-C. Zhang : *J. High Temp. Soc. Jpn.*, **23** (1997) 1 – 56 (Special issue), *ibid.* **29** (2003) 1 – 44 (Special issue).
- 2 6) S. Nagasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981) 1570 and *ibid* **52** (1982) 898.
- 2 7) S. Emura, S.Gonda, Y.Matsui, H.Hayashi, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 3280.
- 2 8) S. Emura, K. Shirai, and Y. Kubozono, *Physica Scripta* **T115** (2005) 507.
- 2 9) 静電気力だけを考えると球対称ならびに立方対称の場合、中心位置が一番ポテンシャルの低い (高い) 所である。
- 3 0) Y.Fukui and H.Sugimoto, *Adv. in Physics*, **34** (1984) 263.
- 3 1) 最近の筆者たちの実験によると、飽和充填でなく部分的充填でもパラジウムの原子間距離は飽和充填と同じ量すなわち 0.08~0.09Å開くことがわかった。このことは、トンネリングモデルを強く支持している。詳細は次回のビームタイムが得られれば報告したい。
- 3 2) V. Narayamamurti and R. O. Pohl, *Rev. Mod. Phys.*, **42** (1970) 201.
- 3 3) Y.Arata and Y-C Zhang, *proc. Japan Acad.*, **78**, Ser.B (2002) 63.
- 3 4) Boon. K. Teo, “EXSAFS: Basic Principles and data Analysis” in *Inorganic Chemistry Concepts* **9**, Springer-Verlag, Tokyo, 1986