

博士論文

水素貯蔵物質 LiNH_2 のラマン散乱による研究

平成23年3月

広島大学大学院総合科学研究科

道越 明孝

博士論文

水素貯蔵物質 LiNH_2 のラマン散乱による研究

平成23年3月

広島大学大学院総合科学研究科

総合科学専攻

道越 明孝

概要

1. 背景

水素はクリーンなエネルギーとして注目されており、水素貯蔵物質の実用化研究が世界各国で強力に進められている。現在における日本の水素貯蔵材料研究の目標は、斬新な水素貯蔵材料とその反応機構を解明し、その成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供するとしている。本研究の対象物質 LiNH_2 (リチウムアミド) は、多種類の水素貯蔵物質が研究されている中で典型物質として研究されて来た。

2. 目的

LiNH_2 は、 LiH (リチウムハイドライド) と 200 °C 以上の温度で反応し、 Li_2NH (リチウムイミド) に変化し水素を排出する。この反応は可逆反応で反復利用可能な水素貯蔵物質となるなど反応状態が明らかにされている。しかしながら、この反応の微視的な反応機構はよく解っていない。そこで、本研究ではラマン散乱を用いて原子の運動状態を明らかにすることによって、 LiNH_2 の反応機構を原子レベルで解明することを第一の目的に研究することとした。

水素貯蔵物質は、反応性の改善が大きな課題となっている。反応性の改善のためミリング処理によるナノ粒子化、触媒の使用など多くの試行がなされている。反応性の一つの要因は、ナノ粒子化の試行に見られるように表面積と関連している。しかし、表面積効果についてもその機構には不明な点が多い。そこで、もう一つの研究目的として、ラマン散乱により反応性の表面積効果を明らかにすることを設定し、粉末試料の反応温度でのラマン散乱を測定し、結晶の反応と対比して解

析することとした。

3 . 単結晶 LiNH_2 の低温から 400 までの結果

ラマン散乱で物質の反応機構を解明するには、ラマン散乱測定で得られるスペクトルに観測されるその物質の原子振動ピークが、どういう振動であるかが解っていることが必須である。それは振動モードの帰属であるが、これまでの研究では単結晶の試料を用いていないため不十分であった。本研究で、始めて単結晶の LiNH_2 のラマン散乱を測定し、その偏光依存性から低エネルギー領域に観測される格子振動を含めて振動モードの帰属に成功した。

LiNH_2 の原子振動は、低エネルギー領域 ($100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) に Li と NH_2 の格子振動が観測され、 NH_2 の分子振動が 1500cm^{-1} 付近と 3300cm^{-1} 付近に観測される。従って、反応機構の解明には、 Li の格子振動と NH_2 の分子・格子振動に着目した温度変化の解析が重要となる。

LiNH_2 の反応機構を解明するために、反応温度領域だけでなく、室温 (300 K) から極低温の 4 K まで単結晶試料のラマン散乱温度変化の測定を行なった。その結果、先ず、 Li の格子振動が、温度低下と共にエネルギーが減少する特異性を示し、大きな振幅の非調和振動であることが分かった。ピーク幅の温度変化の解析でも、非調和振動であることを支持するものであった。次に、 Li と NH_2 の相互作用は、 Li の格子振動エネルギーの値から異常に弱いものと分かった。このことは、 Li と NH_2 が分離し易い状態にあることを示している。また、低エネルギー領域の 100 K 以下で新たなピークを観測した。これは、構造変化と結論するより NH_2 の状態変化に起因するものと考えらるべきであり、 NH_2 の回転が 100 K 以下で凍結するためと結論した。更に、 NH_2 分子の振動エネルギーの温度変化から、 NH_2 は温度上昇と共に結合長が伸び結合角が減少する、即ち、 NH_2 分子の大きさが増すことが分かった。

反応温度領域を含む室温から 400 で単結晶のラマン散乱温度変化の測定では、低エネルギー領域のスペクトルは、アンモニアを放出する 200 の反応開始温度でバックグラウンドが高くピークが分裂した。E

モードの格子振動のピークが2つのピークに分裂し縮退が解けていることが分かった。このことは、200 Kで結晶構造が歪み、対称性が低下していることを示している。また、結晶の場合、反応温度の200 Kから反応生成物であるLi₂NHが生成されているが、反応が結晶表面の薄い層のみで終了することが判明した。

4 . 粉末 LiNH₂ の室温から 400 K までの結果

室温から 400 K まで粉末のラマン散乱測定では、反応状態を示すバックグラウンドの変化などから、結晶より 50 K 程低温で反応を始めることが分かった。反応により Li₂NH に変わるが最終的に Li₃N (窒化リチウム) に変化することが分かった。また、粉末のスペクトルは結晶に構造歪みが起こった時のスペクトルに類似し、反応し易い状態であり、温度が高くなると振動エネルギーが結晶より低い値となり、結晶より格子の不安定性が増大していることなどが明らかになった。

5 . LiNH₂ の微視的反応機構

以上の結果、LiNH₂ が 200 K の反応温度以上でアンモニアを放出する機構は、次のようにまとめることができる。

- (1) 非調和で大振幅の Li の格子振動は、200 K の反応温度までその振動状態が継続する
- (2) NH₂ 分子の大きさは、温度上昇で反応温度まで継続的に増加し、結合角が減少する
- (3) NH₃ 放出温度では、結晶構造が正方晶から斜方晶以下の対称性に低下する
- (4) Li と NH₂ の相互作用が異常に小さく、上のような一連の変化が生じることで、N 原子と H 原子が結晶から離脱する

以上のように、この研究で、極低温から 400 K までのラマン散乱を測定し、LiNH₂ の原子の運動状態の変化を解明することができた。

6 . 論文の構成

本論文の各章ごとの要点は次のとおりである。

第1章「序論」では、研究の背景と目的について紹介した。

第2章「ラマン散乱」ではラマン散乱の理論、群論による振動モードについて紹介した。

第3章「原子振動」では、研究対象の LiNH_2 の原子振動解析に用いた理論について説明した。

第4章「実験方法」では、本研究で行なった実験の方法を説明した。

第5章「室温での LiNH_2 振動モードの帰属」では、単結晶の偏光依存性測定による、振動モードの帰属について説明した。

第6章「単結晶の室温以下の温度依存性」は、 LiNH_2 単結晶のラマンスペクトルを、3.4 K まで測定し得られた知見について述べた。

第7章「単結晶の反応温度領域の温度依存性」は、室温から 400 の温度範囲で測定し、得られた知見について述べた。

第8章「粉末試料の結果」は、粉末の反応時のラマン散乱を測定し、単結晶に対して反応性がどのように変化したかについて述べた。

第9章「まとめ」は、全体の要点をまとめて述べた。

目次

第1章	序論	5
1.1	研究の背景	5
1.2	LiNH ₂ 研究の狙い	13
第2章	ラマン散乱	17
2.1	ラマン散乱の古典論	17
2.2	ラマン散乱の量子論	20
2.3	群論	23
2.4	群論による LiNH ₂ の振動モード	27
2.5	LiNH ₂ ラマン散乱の偏光依存性と振動の帰属	33
第3章	原子振動	39
3.1	NH ₂ 型分子の分子振動	39
3.2	振動のポテンシャル	42
3.3	光学フォノンの崩壊過程	46
3.4	第一原理計算	49
3.5	スペクトル分解	50
第4章	実験方法	53
第5章	室温での LiNH₂ 振動モードの帰属	57
5.1	低エネルギー領域に観測される振動の帰属	59
5.1.1	偏光依存性測定による帰属の方法	59
5.1.2	帰属の検証 - 第一原理計算とスペクトル分解 -	63
5.1.3	振動の原子変位 - 第一原理計算 -	64
5.2	NH ₂ 分子振動の帰属	67
5.2.1	NH ₂ 変角振動の帰属	67

5.2.2	NH ₂ 伸縮振動の帰属	68
第 6 章	単結晶の室温以下の温度依存性	71
6.1	低エネルギー領域のラマン散乱	71
6.1.1	低温における新ピーク - NH ₂ 分子の回転運動凍結 -	72
6.1.2	振動エネルギーの温度変化 - Li の大振幅非調和振動 -	73
6.1.3	振動ピーク幅の温度変化	74
	格子振動のピーク幅とポテンシャルの非調和性	75
6.1.4	低温のみで観測される振動の帰属	79
6.2	NH ₂ 振動のラマン散乱	81
6.2.1	NH ₂ 振動エネルギーの温度変化	81
	H-N-H 結合の温度変化	81
6.2.2	NH ₂ 振動ピーク幅の温度変化	85
第 7 章	単結晶の反応温度領域の温度依存性	87
7.1	室温から 400 の低エネルギー領域のラマン散乱	87
7.1.1	低エネルギー領域スペクトルの温度変化	87
7.1.2	振動エネルギーの温度変化	90
7.1.3	Li-NH ₂ 間の弱い相互作用	91
7.1.4	反応温度での格子振動ピークの分裂	93
7.1.5	格子振動ピーク幅の温度変化	95
7.2	室温から 400 の N-H 振動のラマン散乱	99
7.2.1	NH 分子振動スペクトルの温度変化	99
7.2.2	振動エネルギーの温度変化	101
7.2.3	ピーク幅の温度変化	103
7.3	結晶表面での反応の終了	104
7.4	単結晶の低温から 400 のラマン散乱まとめ	104
第 8 章	粉末試料の結果	107
8.1	粉末測定背景と目的	107
8.2	低エネルギー領域のラマン散乱	108
8.2.1	低エネルギー領域のスペクトル	109

8.2.2	Li ₃ N の生成	111
	粉末と結晶のスペクトルの比較	114
8.2.3	振動エネルギーとピーク幅の温度変化	115
8.3	N-H 振動のラマン散乱	116
8.3.1	N-H 振動領域のスペクトル	116
8.3.2	NH ₂ 振動エネルギーとピーク幅の温度変化	118
8.4	粉末 LiNH ₂ の反応生成物	119
8.5	結晶と粉末の振動エネルギーとピーク幅	120
8.6	粉末 LiNH ₂ 加熱のまとめ	124
第9章 まとめ		127
付録A - 物質特性		133
付録B - ラマン散乱スペクトル集		135
B.1	結晶 LiNH ₂	135
B.2	粉末 LiNH ₂	143
B.3	各種関連物質	146
付録C - 室温の LiNH₂ 振動モードの帰属結果		147
付録D - NH₂ 振動エネルギー温度変化フィッティング		153
付録E - 結晶と粉末の温度変化まとめ		157
参考文献		163

第1章 序論

1.1 研究の背景

本研究の対象物質である LiNH_2 (リチウムアミド) は、水素貯蔵物質の典型物質として研究されている。水素貯蔵物質研究の背景には、水素エネルギーの活用という人類としての大きな方向性がある。本研究の背景について説明し、その意義と位置づけを述べる。

水素エネルギー活用の日本での取り組み

日本における水素エネルギー活用にむけた実施状況を、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) がまとめている。¹⁾ 平成22年度実施方針から本研究に関わる部分のまとめを以下に紹介する。

『資源に乏しい日本が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠であるとして、エネルギーイノベーションプログラムが制定され、水素に係わる技術開発はその一環としてなされている。』

NEDOで行なわれている開発の中で、特に本研究と関連する項目は、

- ・ 「水素先端科学基礎研究事業」:
液化・高圧化した状態における水素物性の解明並びに液化・高圧化による材料の水素脆化に関する基本原理の解明及び対策検討
- ・ 「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」:
水素貯蔵に関する基本原理の解明及び材料の応用技術に必要な基盤研究

- ・「水素ステーション機器要素技術」:(省略)

である。

これら3項目の中で、
本研究は、「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO-STAR)」²⁾と
関連している。

水素貯蔵材料先端基盤研究事業は、2007年度にスタートし現在五年計画の四年目である。中間評価においては、この事業は世界的にも注目される成果を出しつつあるととして高い評価を受けている。さらに、水素貯蔵材料の評価方法とその技術も世界をリードしていると認められている。

水素貯蔵材料先端基盤研究事業の目的は、
「水素貯蔵機構の基本原理を解明し、水素貯蔵材料の開発指針を提供する」となっている。

その意味するところは、水素エネルギー社会実現のため、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な、水素貯蔵に関する基本原理の解明、および材料の応用技術に必要な基盤研究の横断的实施により、その成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供する、と言うものである。

研究・運営体制は、
「金属系・非金属系・材料物性・計算科学・中性子散乱の5つの分野で連携する体制」としている。

研究を幅広い分野で横断的に行うため、5つのグループが相互に連携しながら、総合的かつ一体的な事業推進を図る。

研究・運営体制の5つの分野の内、「非金属系グループ」は広島大学が中心となって推進しているが、本研究と関連する分野である。非金属系水素貯蔵材料の基礎研究の目的として、次のように述べている。

「軽元素系水素化物 (LiH, NH₃, NaH, MgH₂, AlH₃, LiBH₄, NaBH₄, LiAlH₄, NaAlH₄, LiNH₂, Li₂NH 等) の質量水素密度は水素吸蔵合金に比べ大きく、圧縮水素を用いた高圧水素貯蔵システムに比べコンパクト化をはかることが可能です。しかし、これらの物質の水素吸蔵・放出速度(動力学)、反応温度(熱力学的安定性)は実用的な水素貯蔵材料

として不十分です。このような特性は従来の軽元素系水素化物のみでは達成できず、触媒や水素化物をナノレベルで複合化したナノ複合材料によって可能になるものと考えられています。本研究開発の目的は非金属系水素貯蔵材料（ナノ複合水素貯蔵材料）の反応機構を解明することによって、高性能水素貯蔵材料創製のための動力学と熱力学制御技術を開発することです」

以上のように、日本においては水素貯蔵材料の研究に対し、推進体制や目標を明確にしその達成に向け強力に推進されている。本研究の関連では、水素貯蔵物質の反応機構の解明が極めて重要であると述べられている。

米国の取り組み

世界に目を向けるとヨーロッパ、北米はもちろんであるが、アジア、オーストラリアなどで水素社会に向けた取り組みが行なわれている。米国は水素エネルギー社会に向けて強力に取り組んでおり、情報公開が十分になされているので、米国の水素貯蔵物質の開発状況について簡単に述べる。³⁾

米国では、2003年にブッシュ大統領が一般教書演説で、「水素燃料イニシアティブ」を発表したことから、水素エネルギー社会への取り組みが始まっている。

米国エネルギー省（DOE = Department of Energy）は、エネルギーに関わる全てのことが責務であるが、水素に関しては水素エネルギープログラム（Energy Hydrogen Program）を策定して進め方を明確にしている。水素製造方法、水素の輸送、水素の貯蔵、水素の工業化、燃料電池、安全性、標準化等について、2015年までの開発目標を具体的に定め研究を促進させている。また、水素開発計画（Hydrogen Posture Plan）を策定して、米国のエネルギーシステムを水素に移行させるための活動やマイルストーンを定めている。

水素貯蔵に絞って水素エネルギープログラムの内容を見ると、300マイル（約480 km）以上の走行において、現在の車に匹敵する、デ

ザイン、コスト、安全、効率、の車載用の水素貯蔵システムの研究開発に主眼をおいている。開発の重点項目は、高圧低温タンク、先進的物質（固体・液体）、基礎研究の3項目である。

この3項目の内、基礎研究については科学局（Office of Science）の基礎研究プログラムにおいて、研究の方向を次のように述べている。”斬新な貯蔵物質と斬新な技法の基礎研究の必要性に主眼を置き、多様なハイドライドやナノ構造の物質を含めて、広範囲の貯蔵物質が研究されるべきである。”また、水素運用の基礎研究要求事項（Basic Research Needs for the Hydrogen Economy）の詳細をみると、水素貯蔵物質の基礎研究（BASIC RESEARCH CHALLENGES FOR HYDROGEN STORAGE）について、車載用の10項目の詳細な目標値（FreedomCAR Hydrogen Storage System Targets）を掲げている。目標値のうち、次の2項目が注目される。

- ・ 水素質量貯蔵密度：
6 wt%（2010年）、9wt%（2015年）
- ・ システムコスト：
6 \$/kg/system（2010年）、3 \$/kg/system（2015年）

その上で、480 km以上走行での水素必要量が5-10 kgであることから、2015年の水素供給時間が5分以内であること、などを指摘している。

一方、エネルギー効率再生局（Office of Energy Efficiency and Renewable Energy）が2009年4月に見直した、技術計画の水素貯蔵物質の報告では、車載水素貯蔵システムの達成目標値として

- ・ 2010年まで
2 kWh/kg (6 wt%), 1.5 kWh/L, \$4/kWh.
- ・ 2015年まで
3 kWh/kg (9 wt%), 2.7 kWh/L, \$2/kWh.

としている。（なお、Wh：ワット時、L：リットルである）現状ではこの目標値に達していない、しかし、水素貯蔵物質の開発は、水素エネルギー社会構築に非常に重要な項目であると述べている。これへの対

応として、先進的な物質コンセプトの確認や研究開発戦略の策定のため、ノーベル賞や他の受賞科学者を含む「シンクタンク」会議を開催するなどにより、目標値の達成にアプローチするとしている。

以上は、水素貯蔵物質の分野について米国の取り組みの概略である。米国では、水素をエネルギーとする社会を構築するための取り組みについて、幅広い分野の具体的で詳細な情報が公開されている。米国でも、水素貯蔵物質が水素エネルギー社会構築のために必要とする目標に達していないため、基礎研究が非常に重要であることが指摘されている。水素エネルギー開発の国際的な動きで言えば、各国はお互いに国際会議などにより協力しながらも、開発競争を繰り広げているのである。

水素エネルギーの貯蔵形態

温室効果ガスや有毒ガスの排出削減や化石燃料の代替として、水素エネルギーがクリーンなエネルギーとして注目されている。

水素エネルギーの実用化には、水素の貯蔵と運搬技術の確立が必須であり、現在のところ、高圧気体、液体、水素貯蔵物質の3形態の貯蔵方法について研究が進められている。

高圧気体の水素容器は、車載容器として70 MPaを越える高圧容器が試用されているが、高圧による危険性が高い点が問題となっている。また、高圧にするためのエネルギー消費も非常に大きく、高圧に耐える素材を使わなければならないのでコスト高となる。

液体水素では、容量面での利点があるが、液化温度が-253 と極めて

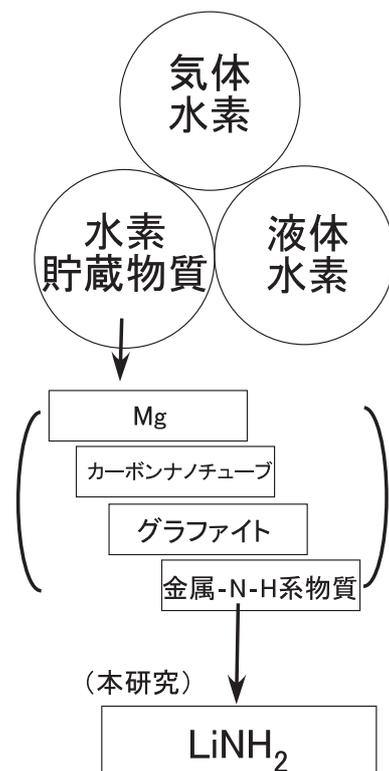


図 1.1: 研究対象物質の位置づけ

低いため、液化するために大きなエネルギーを必要とし、蒸発損失も大きな問題である。また、断熱素材を使用しなければならないので、それもコストを高める。

この問題の対応により容器自体が重量化し、容器の重量を軽減しながら安全性を確保することが課題となっている。特に乗用車への適用には、積載可能な容器の大きさも合わせて解決する必要がある。

水素貯蔵物質は、少容積で安全な水素の保管・運送方法として考えられているが、現在のところ車載用には重くかつ高価である。このため、軽元素系の水素貯蔵物質について低温で水素を吸収排出させるためのケーススタディを中心とした実用化研究が世界各国で行われている。⁴⁾

水素貯蔵物質の範疇では、Mg への水素の吸収排出、C (炭素) を使ったカーボンナノチューブやナノ構造のグラファイトへの水素吸蔵、金属として Li, Na, Mg, Ca を使った金属-N-H 系の物質などが盛んに研究されている。

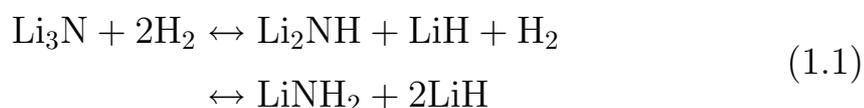
Mg は、原子状の水素を金属格子間位置に固溶して水素を蓄える吸蔵法である。機械的ミリング処理によって作られた Nb₂O₅ をドーブした MgH₂ は、4.5 wt% の水素を室温で吸蔵し、160 °C で放出する。⁵⁾

カーボン系材料は、水素を組織の表面または内部に吸着させるタイプである。10 気圧の水素雰囲気中で 80 時間ミリングしたナノ構造のグラファイトは、7wt% の水素を吸蔵する。⁶⁾ しかしながら、水素の放出温度が高い。ミリングしたグラファイトと LiH の混合物は 4.5wt% の水素を可逆的に吸収し、350 °C 以下で放出する。⁷⁾

金属-N-H 系物質

本研究の対象物質 LiNH₂ は、金属-N-H 系物質の一つである。金属-N-H 系物質についてこれまでの研究経緯を述べる。

2002 年に Chen 等⁸⁾ が Li₃N と H₂ の次の反応によって、Li₃N が最高 9.3 wt% まで水素を吸収して排出することを報告した。



そして、この反応において全く組成の異なる物質(反応式に示す Li_2NH , LiH , LiNH_2)に変化すると報告した。同時に、Ca-N-H システムについても同様に行って、1, 2, 13, 14 族の原子や遷移金属の中に、窒素化物、水素化物、アミド、イミドを持つものがあるので、金属-N-H系の物質による多くの水素貯蔵の見通しがあり得ると報告した。これ以来、金属-N-H系物質での化学反応による水素の吸収放出の研究が精力的になされて来た。

近年では研究対象となる物質も増加し、次のような軽元素系の物質で繰り返し使用できる水素貯蔵物質の研究が行なわれている。

LiNH_2 , LiAlH_4 ⁹⁾, LiBH_4 ¹⁰⁾⁻¹²⁾, NaAlH_4 ¹³⁾⁻¹⁵⁾, NaBH_4 ¹⁶⁾, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ¹⁷⁾⁻¹⁹⁾, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ²⁰⁾⁻²¹⁾

これら物質に関する特徴的な点は次のようなことである。 LiAlH_4 は10.6wt%の水素を吸蔵放出する物質で、室温から水素を放出し始める特徴がある。⁹⁾ LiBH_4 は、水素を13.5wt%と多量に含む物質として注目される。しかし水素放出温度が高い。その改善が必要であり、 MgH_2 との混合物による改善などの研究報告がなされている。¹¹⁾¹²⁾ NaAlH_4 は水素含有量が5.5wt%である。チタン系化合物の添加で150℃以上で反応し、水素化には60-150気圧を要する。¹⁴⁾¹⁵⁾ NaBH_4 は、加水分解の発熱反応で21wt%の水素を発生する。反応の高速化のため酸化金属でコーティングしたPtなど金属の触媒の使用研究などが報告されている。¹⁶⁾ $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ については、Li-Mg-N-Hシステムでの研究がなされている。数多くの場合が試されているが、例えばLiHとの混合では6.9wt%の水素容量を持つ。¹⁸⁾¹⁹⁾ $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ についても、Li-Ca-N-Hシステムでの研究がなされている。4.5wt%の水素容量を持つ。 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ は LiNH_2 や $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ よりも低温で NH_3 を発生する。²⁰⁾²¹⁾

研究対象とする水素貯蔵物質や開発の狙いは年々拡張しており、例えば、 LiNH_2 の反応で発生する NH_3 に注目して、 NH_3 を主体に置き、 NH_3 の電気分解、各種物質との反応を試みるなどの研究などがなされている。²²⁾ また、アンモニアボラン(NH_3BH_3 ABと略称される)は、加熱によって分解すると約20wt%もの水素を放出する水素貯蔵材料で、現在注目され盛んに研究されている。²²⁾

本研究の対象物質 LiNH_2

本研究でとり上げた LiNH_2 は、 Li-N-H 系水素貯蔵物質 ($\text{LiH}+\text{LiNH}_2$) の典型物質として研究されてきた。本物質の特性を付録 A にまとめる。本物質は、軽量でしかも再生利用可能ではあるが、反応温度が 200°C 以上であり、反応温度の低下や反応速度の高速化が求められている。そのため、触媒の使用²³⁾、機械的なミリング処理^{23),24)}、イオン原子の混入^{25),26)}、薄膜試料の製作²⁷⁾ など²⁸⁾ 多くの反応方法が研究されてきた。

本研究は、水素貯蔵物質の開発よりは、より基礎的な物性の解明に重点を置いているが、上に述べた反応速度や反応温度の改善のために行なわれた多くの研究について理解しておくことは重要である。本物質における水素貯蔵物質としての特徴を以下にまとめる。

・ LiNH_2 と LiH を 1:1 で混合しミリングした場合、水素は $180 - 400$ で放出され一定量の NH_3 の放出も伴う。機械的ミリングを施した LiNH_2 と LiH の混合物と施さない場合での、 H_2 と NH_3 放出特性を図 1.2 に示す。機械的ミリングした場合の方がより低温で H_2 を放出し NH_3 放出量が少ない。図示していないが、更に触媒として少量の TiCl_3 1mol% を混入させた混合物では、 $150 - 250$ で 5.5wt% の水素を放出し、 NH_3 の放出を伴わずに反応が終了する。また、 LiNH_2 のみを加熱し NH_3 の放出量を測定し、 NH_3 放出量が 300 から急激に増大するこ

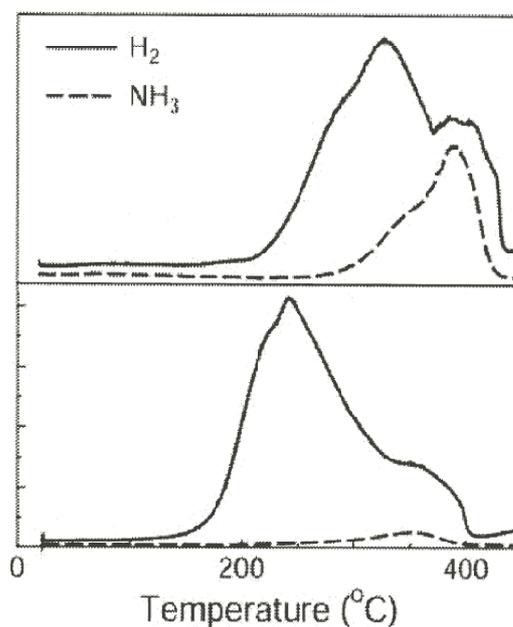


図 1.2: ミリング効果の例
 LiNH_2 と LiH 混合物の H_2 と NH_3 の放出
 上図: ミリングしない混合、下図: ボールミ
 リング処理の場合

とを観測している。(2004年 Ichikawa ら²³⁾)

・LiNH₂ からの水素放出反応はLiを陽イオンのMgで部分的に置換すると放出開始温度と放出終了温度が約50℃低下する。(2004年 Nakamori ら²⁵⁾)

・500 μm の薄膜 LiNH₂ では、水素放出温度が粉末に対し50℃低下した。(2004年 Nakamori ら²⁷⁾)

・水素化金属をアンモニアガスと反応させた金属 - アミドでは、反応速度は KH > NaH > LiH > CaH₂ > MgH₂ の順に早くなることが報告されている。この結果は、電気陰性度 K < Na < Li=Ca < Mg の順番とは逆である。一方、Mg(NH₂)₂ と Ca(NH₂)₂ は LiNH₂ より容易に分解し、より低温で NH₃ を放出する。(2006年 Leng ら²⁹⁾)

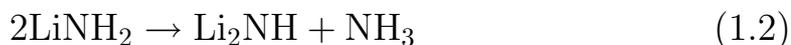
・LiNH₂ は H₂ と反応し LiH と NH₃ に分解する。この反応は、TiCl₃ を添加した場合でも、また LiH と混合した場合でも NH₃ の伝導性の活性化によって反応速度が速まる。(2008年 Leng ら³⁰⁾)

以上の研究により、水素貯蔵物質の特性の改善が進んで来てはいるが、更なる実用化研究の促進のためには基礎研究が必要になって来ている。LiNH₂ は、現在では直径が3~5 mm 程度の単結晶も作成され、結晶構造も明らかにされている^{34),35)} ので、LiNH₂ の微視的物性の研究の促進が期待される。本研究のラマン散乱では、単結晶の存在が不可欠であり、微視的特徴を明らかにする上で有効な物質と言える。

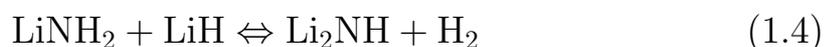
1.2 LiNH₂ 研究の狙い

LiNH₂ の水素放出反応と研究の狙い

これまでに LiNH₂ は、NH₃ (アンモニア) を媒介して水素を 200℃ 以上で発生する2段の反応となることが報告されている。²³⁾



この2段の反応それぞれは通常不可逆反応であるが、 LiNH_2 と LiH を混合し反応させることにより、次式に示す可逆反応となり、^{23),29)} 反復利用可能な水素貯蔵物質となる。



初段の反応(式1.2)はエンタルピーが 84 kJ/molNH_3 の吸熱反応で、二段目(式1.3)はエンタルピーが -39 kJ/molNH_3 の発熱反応である。第二段の反応は高速で、第一段の反応が NH_3 の放出速度を決定しており、全反応速度はこれにより制約を受けている。従って、第一段の反応機構を解明することは、本物質の水素貯蔵材料の研究として重要な点の一つと言える。特に、この反応での原子の動的性質は十分理解されているとは言えない。

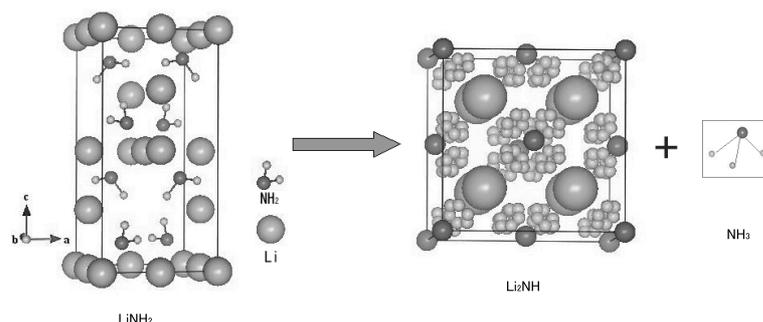


図 1.3: $\text{LiNH}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{NH}_3$ の反応による結晶構造の変化

(注) Li_2NH の小□は水素の存在し得る場所を示す

第1段の反応では、 LiNH_2 が Li_2NH への構造変化を伴いながらアンモニアを排出する。この結晶構造の変化を図1.3に示す。 Li_2NH における水素の存在位置はいくつかの説があり確定されていない。しかも、この変化が Li と NH_2 のどのような運動から生ずるかについて理解されていなかった。以上の理由から、本研究ではラマン散乱により、 LiNH_2 の反応と原子運動の相関を解明することを目的とした。

ラマン散乱によって、反応式(1.2) - (1.4)における微視的な原子の運動を解明するには、正確な振動モードの帰属を行って、原子振動の振動形を理解することが必要最低条件である。中でも、低エネルギー領域

に観測される格子振動は、反応への関与が大きいと思われるので、振動の帰属が非常に重要である。振動モードの帰属は、単結晶を用いたラマン散乱強度の偏光依存性の測定によってのみ可能である。また、物質の物性を微視的に明らかにするためには、温度変化に伴う原子の運動状態の変化を測定することが重要で、極低温における状態から高温の反応温度領域までの測定が必要である。

過去のラマン散乱による研究

これまでの LiNH₂ に関するラマン散乱の報告は、多くがスペクトルを測定することで LiNH₂ の同定に用いられてきた。そのため NH₂ 分子の伸縮振動のスペクトルの測定が大半を占めている。

ラマン散乱に関する重要な報告としては、次の2つの論文が挙げられる。Bohger ら³¹⁾ は、一部重水素化したものを含めた多結晶の LiNH₂ を用い、298K と 110K の温度で赤外吸収とラマン散乱を測定し、伸縮振動と変角振動モードの帰属を行っている。また、R. S. Chellappa ら³²⁾ は、ダイヤモンドアンビル高圧セル (DAC) を使って、粉末 LiNH₂ のラマン散乱スペクトルの圧力依存性を測定している。その中で、伸縮振動モードのみならず低エネルギー領域 (< 1200 cm⁻¹) を測定し振動の帰属を試みているが、採用した試料が粉末のためにピークの帰属は不十分となっている。加えて、圧力変化に伴うラマンスペクトルの変化から、10GPa 付近で構造変化を発見している。

本研究の要点

本研究は LiNH₂ の反応機構の解明を最終目的として以下に示す研究を行なった。

これまで、単結晶 LiNH₂ を用いたラマン散乱の研究はなされていないし、極低温での測定と振動エネルギーの温度依存性も測定されていない。本研究では、単結晶を用いて、ラマン散乱スペクトルを測定し、観測した全ての振動の帰属を行った。これには第一原理計算の結果を

参考にし、帰属やピークの原子振動形などに利用した。またスペクトルの温度変化を測定し、 LiNH_2 の Li の格子振動と NH_2 分子振動の特徴や反応温度領域での LiNH_2 の構造変化の有無を明らかにした。更に、実用化研究で盛んに行なわれている反応性の向上を目指した研究と関連して、粉末を用いた反応温度領域でのラマン散乱実験を行なった。粉末では反応性が高いことから、反応生成物の解明を行なった。

第2章 ラマン散乱

本研究の方法であるラマン散乱について、以下にその古典論と量子論の理論を述べる。⁴⁴⁾⁴⁵⁾

2.1 ラマン散乱の古典論

光が物質にあると反射・透過・散乱が生じる。透過光の一部は吸収されたり反射されたりする。

大部分の散乱光は入射光の振動数と同じ弾性散乱成分であるが、入射光と異なる振動数を持つ微弱な非弾性散乱光が含まれている。散乱光は、レーリー散乱、ブリルアン散乱、ラマン散乱と呼ばれる3つの成分からなる。レーリー散乱は、入射光と同じエネルギーの散乱光で弾性散乱である。ブリルアン散乱とラマン散乱は散乱光のエネルギーが入射光のそれと異なる非弾性散乱である。ブリルアン散乱は音波による散乱で、レーリー散乱の近傍に観測される。ラマン散乱は、これらの散乱から大きくエネルギーの離れたところに観測される。

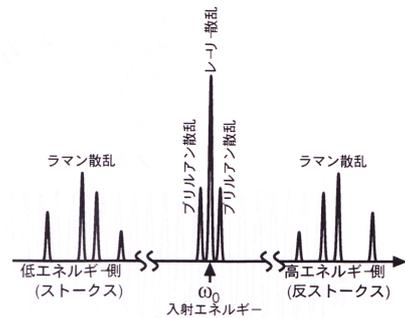


図 2.1: 散乱光スペクトル

散乱の概要

分子に電場がかかると、分子は電気分極し、電気双極子モーメント p を持つ。分子の分極率が時間的に変化しなければ、電気双極子モーメントの振動はかかった電場の振動と同じなので、散乱光の振動数は入

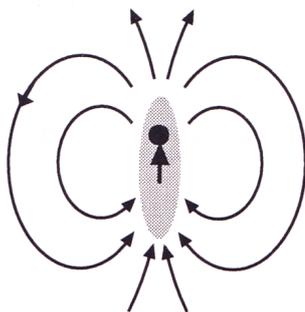


図 2.2: 双極子電場

ある瞬間の電場を示す。次の瞬間逆方向になる。

分子振動がなければレーリー散乱光を生じる。

分子振動があれば全体が分子振動の振動数で揺れ、ラマン散乱光が生じる。

射電場の振動数と一致する。この散乱過程はレーリー散乱と対応する。一方、分子が振動していて、この分子振動によって分極率が周期的に変化していれば、双極子電場は分極率に比例して生じるから、散乱された光の電場もこの振動数で変調を受ける。このような散乱光を分光すれば、入射光と同じ振動数のレーリー散乱に加えて、入射光の振動数から分子の振動数だけ正と負の方向にシフトした散乱光が観測される。これがラマン散乱である。

ラマン散乱の古典的な取り扱い

簡単のために、2原子分子について考える。いま振動数 ν の光が分子に当たったとする。分子の中の電子は、この光の電磁場の影響を受けて同じ振動数 ν で振動を始める。入射光による電場を

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.1)$$

で表すとすれば、これによって分子に誘起される双極子モーメント \mathbf{p} は

$$\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E} = \alpha\mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.2)$$

となる。ここで α は分子の分極率である。2原子分子が振動数 ν_1 で振

動していたとする。この2原子分子の原子間隔 r は、 l を振幅として

$$r = r_0 + l \cos 2\pi\nu_1 t \quad (2.3)$$

のように変化する。即ち平衡位置からの原子変位は、

$$\Delta r = l \cos 2\pi\nu_1 t \quad (2.4)$$

となる。分子の分極率 α は、原子間隔 r の関数であり、変位 Δr が小さい場合、分極率を Δr で展開し

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{\Delta r=0} \Delta r + \dots \\ &= \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{\Delta r=0} l \cos 2\pi\nu_1 t + \dots \end{aligned}$$

となる。この α の値を式 (2.2) に代入すれば、分子に誘起される双極子モーメントは次式で表される。

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \alpha_1 l \mathbf{E}_0 \{ \cos 2\pi(\nu + \nu_1)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_1)t \} \quad (2.5)$$

ここに

$$\alpha_1 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_{\Delta r=0} \quad (2.6)$$

である。この式によれば、分子から散乱される光は、レーリー散乱以外に $\nu + \nu_1$ 、 $\nu - \nu_1$ の2種類の振動数を持った光を含んでいることが分かる。通常、ラマン散乱は入射光エネルギー（レーリー散乱光）より低エネルギー領域を測定する。入射光エネルギーより低エネルギー側をストークス (Stokes)、高エネルギー側を反ストークス (Anti-Stokes) と呼ぶ。なお、ラマン散乱が生ずるために、式 (2.6) で示す $\alpha_1 \neq 0$ が必要条件である。

入射光で誘起された双極子は、ベクトル量であるので、分極率は行列表示となる。

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \\ E_{0z} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

この分極率テンソルは対称テンソルなので、独立な成分は6個であり、それらは

$$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx} \quad (2.8)$$

となる。これらは、 $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ の変換性を持つ。従ってこのような基底関数を持った既約表現（群論の項で後述する。基準振動のこと）はラマン活性である。

散乱光強度は、原子揺らぎによって誘起された双極子輻射電場の2乗に比例する。

$$I \propto (\mathbf{e}_s \cdot \hat{\alpha} \cdot \mathbf{e}_i)^2 I_0 = \sum_{\rho, \sigma=x, y, z} (e_s^\rho \alpha_{\rho\sigma} e_i^\sigma)^2 I_0 \quad (2.9)$$

$\mathbf{e}_s, \mathbf{e}_i$ は、散乱光と入射光の分極方向を示す単位ベクトルである。これより、散乱光強度は振動子の振幅の2乗に比例する。

2.2 ラマン散乱の量子論

ここではラマン散乱を量子論によって説明する。⁴⁴⁾⁴⁵⁾

光は、量子論的にはエネルギー $E = \hbar\omega$ を持つフォトンの集合として考える。波数ベクトル \mathbf{k} と光の電場方向を示す単位ベクトル \mathbf{e} (偏光ベクトル) で決まるモード $\mathbf{k}_\alpha, \mathbf{e}_\alpha$ に存在するフォノンの数を $n_{\mathbf{k}_\alpha \mathbf{e}_\alpha}$ と表すと、光の全体状態は

$$|n_{\mathbf{k}_1 \mathbf{e}_1}, n_{\mathbf{k}_2 \mathbf{e}_2}, \dots, n_{\mathbf{k}_\alpha \mathbf{e}_\alpha}, \dots\rangle \quad (2.10)$$

の状態ベクトルで表わされる。

一方、物質の状態については、始状態 $|m\rangle$ から終状態 $|n\rangle$ へ遷移する時に、 $\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i$ の入射光フォトンが1個消滅し $\mathbf{k}_s, \mathbf{e}_s$ の散乱光フォトンが1個生成する。物質とフォトンを含めた系全体としての始状態 $|i\rangle$ と終状態 $|s\rangle$ は

$$|i\rangle = |m\rangle |\dots, n_{\mathbf{k}_i \mathbf{e}_i}, \dots, n_{\mathbf{k}_s \mathbf{e}_s}, \dots\rangle \quad (2.11)$$

$$|s\rangle = |n\rangle |\dots, n_{\mathbf{k}_i \mathbf{e}_i} - 1, \dots, n_{\mathbf{k}_s \mathbf{e}_s} + 1, \dots\rangle \quad (2.12)$$

と物質と光の状態ベクトルの積で表される。

全系でのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_{int} \quad (2.13)$$

と書ける。ここで \mathcal{H}_e は物質の運動状態のハミルトニアンで

$$\mathcal{H}_e|m\rangle = \hbar\omega_m|m\rangle \quad (2.14)$$

$$\mathcal{H}_e|n\rangle = \hbar\omega_n|n\rangle \quad (2.15)$$

の固有方程式を満たす。 \mathcal{H}_r は光の状態を表すハミルトニアンで、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_r|n_{k_1e_1}, n_{k_2e_2}, \dots, n_{k_\alpha e_\alpha}, \dots\rangle = \\ \sum_{k_\alpha e_\alpha} \left(n_{k_\alpha e_\alpha} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{k_\alpha e_\alpha} |n_{k_1e_1}, n_{k_2e_2}, \dots, n_{k_\alpha e_\alpha}, \dots\rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる。ここで $\hbar\omega_{k_\alpha e_\alpha}$ は k_α, e_α の光子エネルギーであり、式(2.16)は零点エネルギー $-\frac{1}{2}\hbar\omega_{k_\alpha e_\alpha}$ を含めた全てのモードの光子エネルギーの総和を与える。 \mathcal{H}_{int} は相互作用ハミルトニアンでその主要項は

$$\mathcal{H}_{int} \sim \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_\alpha (\hat{a}_{k_\alpha e_\alpha} - \hat{a}_{k_\alpha e_\alpha}^\dagger) \quad (2.17)$$

の形で表される。これは双極子モーメント p と電場 E の相互作用エネルギー $p \cdot E$ を量子化した式である。 p は物質の双極子モーメント演算子、 $\hat{a}_{k_\alpha e_\alpha}^\dagger$ と $\hat{a}_{k_\alpha e_\alpha}$ は、光子の生成・消滅演算子で $k_\alpha e_\alpha$ の光子を一つ増やしたり減らしたりする。即ち、

$$\hat{a}_{k_\alpha e_\alpha}^\dagger |\dots, n_{k_\alpha e_\alpha}, \dots\rangle = \sqrt{n_{k_\alpha e_\alpha} + 1} |\dots, n_{k_\alpha e_\alpha} + 1, \dots\rangle \quad (2.18)$$

$$\hat{a}_{k_\alpha e_\alpha} |\dots, n_{k_\alpha e_\alpha}, \dots\rangle = \sqrt{n_{k_\alpha e_\alpha}} |\dots, n_{k_\alpha e_\alpha} - 1, \dots\rangle \quad (2.19)$$

となる。

ラマン散乱が生じる確率は、時刻 $t = 0$ において始状態 $|i\rangle$ にあった系が、時刻 $t = t$ において $|s\rangle$ になっている確率として、時間を含む摂動論によって計算できる。式(2.17)の相互作用ハミルトニアンは、光子の生成消滅演算子を光子1個の増減に対応する1次の形しか含んでいない。したがって入射光子と散乱光子の2個の光子が関与するラマン散乱は、中間状態 $|r\rangle$ を経由した2次の摂動によって可能となる。この中間状態としては、

$$|r_1\rangle = |e\rangle |\dots, n_{k_i e_i} - 1, \dots, n_{k_s e_s}, \dots\rangle \quad (2.20)$$

$$|r_2\rangle = |e\rangle |\cdots, n_{k_i e_i}, \cdots, n_{k_s e_s} + 1, \cdots\rangle \quad (2.21)$$

の2種類が考えられる。 $|r_1\rangle$ は物質の状態が $|e\rangle$ であり k_i, e_i の光子が1個減った状態、 $|r_2\rangle$ は物質の状態が $|e\rangle$ と同じで k_s, e_s の光子が1個増えた状態である。式2.11から式2.21までの諸式と時間を含む摂動論を用いるとラマン散乱過程の確率の表式が与えられる。

量子論では単位時間に単位面積を通過して流れる光子フラックス F

$$F = \frac{I}{\hbar\omega} \quad (2.22)$$

で光散乱の強さを表す。なお、 I は散乱光の強度で単位時間に単位面積を通過して流れる電磁エネルギーに相当する。散乱光の発生源から十分離れた位置 R で、球面波の散乱光を測定する場合には、ラマン散乱強度の量子論的表式は、

$$F_{k_s, e_s} R^2 = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{m \rightarrow n} F_{k_i, e_i} \quad (2.23)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{m \rightarrow n} = \frac{16\pi^4 \omega_s^3 \omega_i}{c^4} \left| \sum_{\rho, \alpha} (\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{e}_s) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{e}_i) \alpha_{\rho\sigma} \right|^2 \quad (2.24)$$

$$\alpha_{\rho\sigma} = \sum_{e \neq m, n} \left\{ \frac{\langle m | p_\sigma | e \rangle \langle e | p_\rho | n \rangle}{\hbar(\omega_e - \omega_m - \omega_i) - i\Gamma_e} + \frac{\langle m | p_\rho | e \rangle \langle e | p_\sigma | n \rangle}{\hbar(\omega_e - \omega_n + \omega_i) - i\Gamma_e} \right\} \quad (2.25)$$

と記述される。ここで $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{m \rightarrow n}$ は状態 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移によるラマン散乱の微分断面積、 $\boldsymbol{\rho}$ と $\boldsymbol{\sigma}$ は座標系の座標軸方向を示す単位ベクトルで、 $\alpha_{\rho\sigma}$ は分極率でラマン散乱テンソル α (式2.7)の $\rho\sigma$ 成分に対応する。 p_ρ と p_σ は物質の双極子モーメント p の ρ 及び σ 成分である。 Γ_e は共鳴条件($\omega_e - \omega_n - \omega_i = 0$)の下での $\alpha_{\rho\sigma}$ の発散を避けるために導入されたダンピング定数である。式(2.24)をKramers-Heisenberg-Diracの分散式と言い、これを導出した人名に由来する。

最後に得られた3式(2.23), (2.24), (2.25)からラマン散乱強度が次のように理解できる。式(2.23)で示されるように、散乱光強度は、入射光強度×散乱微分断面積となる。その微分断面積は式(2.24)のように、ラマン散乱テンソル、入射光、散乱光の各々について、方向成分毎の積を取ったものの和の2乗に比例する。さらに、ラマン散乱テンソル

の成分は、式 (2.25) のように、始状態 $|m\rangle$ から中間状態 $|e\rangle$ を経て終状態 $|n\rangle$ に遷移するという、ラマン散乱の量子論的解釈を与える形となっている。

本研究で、ラマン散乱強度の偏光依存性測定により研究対象の LiNH_2 の固有振動を帰属するが、その理論的基礎はラマン散乱強度の表式が式 (2.23) で示されることによる。

2.3 群論

本研究は、ラマン散乱を使って LiNH_2 を研究するわけであるが、 LiNH_2 にどの既約表現に属する基準振動が何個存在するかを知っておくことは、極めて重要である。結晶構造が知られていれば、群論によって可能となる。 LiNH_2 は結晶構造が分かっているので群論が利用できる。以下に群論⁴⁴⁾⁴⁶⁾と LiNH_2 への適用について述べる。

群の定義

群の定義：集合 G の元 $R_1, R_2, R_3, \dots, R_g$ のどの2個の元 R_i, R_j についても積 $R_i R_j$ が定義されており、次の4つの性質を満たしている時、集合 G を群と言う。

- 1 元は積に対して閉じている。すなわち、任意の2個の元 R_i, R_j の積 $R_i R_j$ が G に属する

- 2 結合律

$$(R_i R_j) R_k = R_i (R_j R_k) \quad (2.26)$$

が成り立つ

- 3 単位元の存在：集合 G の中には、全ての元 R_i に対して

$$E R_i = R_i E = R_i \quad (2.27)$$

を満たす単位元（恒等元） E が存在する。

- 4 逆元の存在：任意の元 R_i に対して

$$R_i R_i^{-1} = R_i^{-1} R_i = E \quad (2.28)$$

を満たす逆元 R_i^{-1} が集合 G の中に存在する。

g 個の元はどれも互いに異なるものである。元の個数 g を群の位数と言う。積は、対称操作の場合は2個の操作を連続して行なうことに相当する。積 $R_i R_j$ は、 R_j の操作を行なって次に R_i の操作を行なうという意味となる。点群においては、元 R_i が対称操作に相当する。

基準振動と群論

ラマンスペクトル中に観測されるピークは、物質を構成している原子が同じ振動数と位相で振動する基準振動である。無秩序に見えるどのような振動も基準振動の重ね合わせとなっているのである。基準振動は、分子であれば構成する原子の数と原子配置（それにより対称性が決まる）でその数と振動形が決まる。一般の場合は、原子の数が N 個の分子の場合 $3N-6$ 個の自由度に相当する基準振動が存在する。6個は、全体の並進と回転のそれぞれ3個の自由度に相当するもので原子振動ではない。振動エネルギーはスペクトルから得られるが振動形はスペクトルから直接には得られない。群論を用いると、基準振動の振動形をほぼ求めることができる。それは、基準振動が群論の既約表現と対応しているからである。

分子振動の基準振動について説明する。例として直線 A-B-A 型原子で結合方向の振動のみの場合で考える。図 2.3 のように、隣り合う原子がバネ定数 k でつながれ振動している。ある瞬間の変位が u_1, u_2, u_3 で、A 原子の質量を m 、B 原子の質量を M と

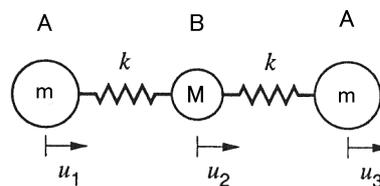


図 2.3: A-B-A 直線型分子の原子変位

運動方程式は、

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} m & & \\ & M & \\ & & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} k & -k & 0 \\ -k & 2k & -k \\ 0 & -k & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.29)$$

となる。これを対角化すると

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \omega_1 & & \\ & \omega_2 & \\ & & \omega_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.30)$$

と表され、ここに

$$Q_1 = \frac{mu_1 + Mu_2 + mu_3}{M + 2m}$$

$$Q_2 = u_1 - u_3$$

$$Q_3 = u_1 - 2u_2 + u_3$$

である。この例で求めた Q_1, Q_2, Q_3 が基準座標で、いわゆる主軸問題の解である。 Q が得られれば、交差項を含まないので各々の Q について独立に解くことができる。すなわち、各基準座標で閉じた運動方程式となっており、基準振動はお互いに直交している。このようにして求めた振動が基準振動で、基準振動が分子の持つ対称性に属する群の既約表現に対応する。従って、分子の対称性を記述する群を使って、その分子の基準振動を最初に述べた群論の定義の中の操作で取り扱うことができるのである。

なお、 Q_2 の変位を見ると u_1 が正の変位の時 u_3 が負の変位であるから、原子 A が右に動けば原子 B は左に動く。従って、この振動は対称伸縮モードの基準振動であることが分かる。同様に、 Q_3 について見ると反対称伸縮モードの基準振動と分かる。このように、既約表現により振動形も理解されることになる。

ラマン散乱で観測されるピークが物質の基準振動であり、基準振動が群論の既約表現に対応するので、群論による数学的処理を基準振動に適用できる。そこで、群論によって、物質の基準振動（既約表現）をどのように求めるかについて述べる。

既約表現とはそれ以上分解できない表現という意味を持つ。ここでは、既約表現を α で分けし $D^{(\alpha)}$ のように表す。既約表現は、それぞれの群により符号で区分されている。（ LiNH_2 の場合 A, B, E である）表現とは各元の演算の仕方を現したもので行列で表わされる。各元の

表現行列の対角成分の和（跡）をその表現の指標と呼ぶ。既約表現の指標は単純指標と呼ばれる。

群論において、単純指標は互いに直交性を持ち

$$\sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi^{(\beta)}(R_i) = g \delta_{\alpha,\beta} \quad (2.31)$$

を満たす。これを指標の第1種直交性という。既約表現 α の単純指標を $\chi^{(\alpha)}(R_i)$ のように表す、 R は元（対称操作）、 g は群の位数である。

次に、既約な表現に分解できる可約な表現を考えよう。可約な表現は結晶構造が分かれば算出できる。可約な表現は既約表現の直和で表され

$$D = \sum_{\alpha} q_{\alpha} D^{(\alpha)} \quad (2.32)$$

と書ける。 D は可約表現である。 q_{α} は $D^{(\alpha)}$ にかかる係数となっているが $D^{(\alpha)}$ の個数となる。 $D^{(\alpha)}$ は α で示される既約表現である。

従って、可約表現 D の指標は

$$\chi(R_i) = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(R_i) \quad (2.33)$$

と表される。

この式の α を β と読み替えて両辺に $\chi^{(\alpha)}(R_i)^*$ を掛けて R_i について加え、指標の第1種直交性（式2.31）を使うと

$$\begin{aligned} \sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi(R_i) &= \sum_{\beta} q_{\beta} \sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi^{(\beta)}(R_i) \\ &= \sum_{\beta} q_{\beta} g \delta_{\alpha\beta} \\ &= q_{\alpha} g \end{aligned}$$

となる。従って

$$q_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi(R_i) \quad (2.34)$$

となり、この式の q_{α} が可約表現を既約表現の和に表す時、各既約表現の個数を与える。つまり、既約表現に属す振動の本数が得られる。

これは重要な結論で、可約な表現が何らかの方法で得られれば、既約表現の指標とその可約表現の指標を使って、可約表現を既約表現の和で表すことが出来るということの意味する。このことを簡約又は既約分解と言う。なお、物質の結晶構造が分かれば可約表現を求めることが出来る。既約表現は、各元（対称操作）の表現（変換演算の仕方）が解っているから、振動による原子変位を群論を用いて計算することにより振動形も大体把握できる。このように、群論は振動の解析にとって強力な道具である。

2.4 群論による LiNH_2 の振動モード

本研究の対象物質である LiNH_2 の対称性について、群論を使った解析を行なっていく。先ず結晶構造を解析して、群論を適用するために可約表現を求める。 LiNH_2 は結晶構造が分かっているので、以下のように可約表現を求めることができる。

LiNH_2 の結晶構造は正方晶（tetragonal）で空間群は $I\bar{4}$ である。^{34),35)} 原子配置は次の通りである。

$$\text{Li1}(2a) : (0 \ 0 \ 0)$$

$$\text{Li2}(2c) : (0 \ 0.5 \ 0.25)$$

$$\text{Li3}(4f) : (0 \ 0.5 \ 0.001)$$

$$\text{N}(8g) : (0.2298 \ 0.247 \ 0.1147)$$

$$\text{H1}(8g) : (0.226 \ 0.1328 \ 0.1905)$$

$$\text{H2}(8g) : (0.394 \ 0.349 \ 0.1249)$$

Li原子は2a、2c、4fサイト、N原子は8gサイト、H原子は8gサイトを占めている。単位胞を図2.4に示す。この単位胞は体心立方格子で8分子が含まれる。従って、図に示す単結晶の結晶軸に対しこの結晶構造

である体心立方の基本並進ベクトルは次のようになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &: \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2}\right) \\ \mathbf{a}_2 &: \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{c}{2}\right) \\ \mathbf{a}_3 &: \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{c}{2}\right) \end{aligned}$$

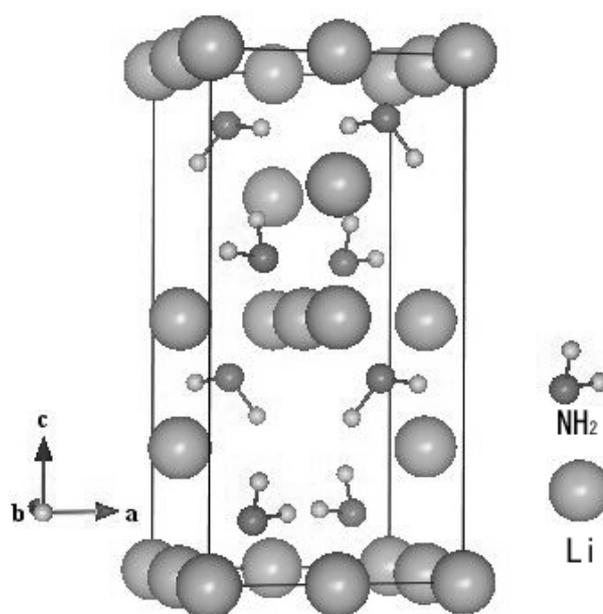


図 2.4: LiNH₂ の結晶構造

結晶構造：正方晶 空間群： $I\bar{4}$ $a = 5.03164 \text{ \AA}$, $c = 10.256 \text{ \AA}$

ラマン散乱では $k = 0$ の格子振動が活性となるので、いわゆるプリミティブセルの場合の格子振動を考えればよくなり、プリミティブセルに含まれるのは4分子となる。そのため、サイトごとの原子について並進操作で等価となる位置にある原子を除外する。

群論計算に用いたプリミティブセル中の原子は、

Li1 は	(0, 0, 0) にある	1 原子
Li2 は	$(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{2})$ にある	1 原子
Li3 は	$(0, \frac{a}{2}, 0.001c)$ と $(\frac{a}{2}, 0, -0.001c)$ にある	2 原子
N は	$(0.23a, 0.25a, 0.11c)$ と $(0.77a, 0.75a, 0.11c)$ と $(0.25a, 0.73a, 0.39c)$ と $(0.75a, 0.27a, 0.39c)$ にある	4 原子
H1 と H2 は	(省略)	8 原子

となる。従って、可約表現は各原子の x, y, z 方向の変位を並べた 16×3 個のベクトルとなり、これがどの既約表現に属しているかを求めることになる。表現の指標は表現行列の対角和（跡）であるから、対称操作に伴って対角項が変化しない原子を探すことになる。つまり対称操作によって、位置が動かない原子を探すことと同等である。 $\bar{14}$ の点群の対称操作は

$$E, S_4, C_2, S_4^3$$

の 4 種類で、これら対称操作を各原子に対して行なう。対称操作 E は、なにもしない操作なのでどの場合も原子は動かない。ほかの対称操作について、原子毎にみると、Li1 と Li2 は対称操作をした後、どの対称操作であっても適当な体心立方格子の基本並進ベクトルで元の位置に戻るので、対称操作で動かない原子と扱うことができる。Li3 は、 C_2 の対称操作では元に戻るが、 S_4, S_4^3 操作では並進操作で元に戻ることができない。NH₂ はどの対称操作でも元に戻らない。以上の結果をまとめると表 2.1 となる。

これで、対称操作による動かない原子の数は求まったので、次に回転操作に対する表現を決めて掛け合わせたものを簡約すれば、LiNH₂ の振動の既約表現（基準振動の数と対称性）が求まる。回転操作の指標は、空間の座標をある軸のまわりで回転させる時の変換行列を求めれ

表 2.1: 動かない原子の数

原子	E	S_4	C_2	S_4^3
Li_1	1	1	1	1
Li_2	1	1	1	1
Li_3	2	0	2	0
NH_2	12	0	0	0

ば、その対角和になる。すなわち、 (x, y, z) を (x', y', z') に回転操作で移す場合の変換は、

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

となり、対角和は $2\cos \theta + 1$ と求まる。なお、回映軸 S_4 と S_4^3 の場合は回転後に鏡映を取るので z 成分が符号を変える。(回反の場合は回転後空間反転するので全ての符号が変わる。) 従って、回転の指標は表 2.2 となる。

表 2.2: 対称操作の単純指標

E	S_4	C_2	S_4^3
3	-1	-1	-1

可約表現の指標は、動かない原子の数と回転の指標の積であるから、念のために書くと、 $LiNH_2$ の可約表現の指標は表 2.3 となる。次に可約表現を既約表現に分解することになるが、これは言い換えると可約表現にいくつかの既約表現が含まれているかを示すことになる。

可約な表現から既約表現を求めるには、 $LiNH_2$ 対称性から決まる群 $I\bar{4}$ の既約表現の指標表を使って算出する。 $I\bar{4}$ の既約表現の指標は表 2.4 のように与えられている。既約表現の個数を算出する式は前節 (26 ペー

表 2.3: 可約表現の指標

原子	E	S ₄	C ₂	S ₄ ³
Li1	3	-1	-1	-1
Li2	3	-1	-1	-1
Li3	6	0	-2	0
NH ₂	36	0	0	0

ジ) で求めたが次の通りである。

$$q_\alpha = \frac{1}{g} \sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi(R_i) \quad (2.36)$$

ここで q_α は、いま計算しようとしている既約表現 α の個数でゼロまたは正の整数となる。 g は、群の位数で群を構成する元の個数である。いまの場合は対称操作の種類 ($\bar{I}4$ は 4 種類) となる。群の対称操作は R_i で表わす。 $\chi^{(\alpha)}(R_i)$ は既約表現の指標を表わし、表 2.4 に示す。ここで α は A, B 及び E で示される既約表現の種類であり、 R_i (E, S₄, C₂, S₄³) の対称操作に対応する指標を指す。例えば、既約表現の指標表 (表 2.4) から、既約表現 A の対称操作 E の指標は 1 であるから、 $\chi^{(A)}(E)^* = 1$ となる。 $\chi(R_i)$ は表 2.3 に示されている可約表現の指標であり、求めた可約表現の指標を指す。つまり、各既約表現の単純指標と可約表現の指標を対称操作ごとに積をとり、総和を求め g で割ればよい。なお、表 2.3 の原子ごとにこの操作を行なうことによって、各原子ごとの振動モードの数が求められる。

表 2.4: $\bar{I}4$ の既約表現の単純指標

	E	S ₄	C ₂	S ₄ ³
A	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1
E ₁	1	i	-1	-i
E ₂	1	-i	-1	i

例として、Li1原子について、既約表現 A の対称操作 E の指標を使った場合の計算は、 g は元の数 4、 $\chi^{(A)}(E)^*$ として $I\bar{4}$ の既約表現の指標表から 1、 $\chi(E)$ として動かない原子の個数 1 と回転の指標 3 の積で求めた可約表現の指標 3 を用いて、対称操作 E に関しては $1 \times 3 = 3$ となる。同様に S_4 は - 1、 C_2 は - 1、 S_4^3 は - 1 となるので、

$$q_A = \frac{1}{4}(3 - 1 - 1 - 1) = 0 \quad (2.37)$$

と求まる。この例のように全ての既約表現の数を計算すると、既約表現 B の場合の q_B は 1、 E_1 と E_2 も 1 と求まる。 E_1 と E_2 は縮退しているので、Li1 の既約表現は $B+E$ となる。以下 Li2, Li3, NH_2 について計算すれば、 $LiNH_2$ の基準振動の全体が算出できる。

結果、波数がゼロ ($k=0$) の既約表現が

$$Li1 : B + E$$

$$Li2 : B + E$$

$$Li3 : A + B + 2E$$

$$NH_2 : 9A + 9B + 9E$$

$$\text{合計} : 10A + 12B + 13E$$

と合計 35 個求まる。A と B は一次元表現、E モードは 2 重縮退の 2 次元表現である。B + E に音響モードが 1 本ずつ含まれるので、振動モードは 33 個の振動になる。A, B, E はいずれもラマン活性である。なお、赤外活性モードは B と E なので、 $12B + 13E$ となる。

また、実験では 700cm^{-1} 以下にフォノンのピークが観測されるが、 $7A + 8B + 9E$ がフォノン領域の既約表現である。 NH_2 分子振動はもっと高エネルギー側に観測され、変角振動が $A + B + E$ で、対称伸縮と反対称伸縮振動の既約表現が各々 $A + B + E$ であり、合計 $3A + 3B + 3E$ が NH_2 分子振動のモードの数である。

2.5 LiNH₂ ラマン散乱の偏光依存性と振動の帰属

偏光依存性測定による帰属の方法

偏光条件は (i, s) で表し、 i は入射光の偏光方向で、 s は散乱光の偏光方向である。LiNH₂ の各既約表現のモードは次の偏光方向で観測される。

$$\begin{aligned}(x, x), (y, y), (z, z) &\rightarrow A \\ (x, y), (x + y, x - y) &\rightarrow B \\ (x, z), (y, z) &\rightarrow E\end{aligned}$$

ここで、 x 、 y 、 z は $[1,0,0]$ 、 $[0,1,0]$ 、 $[0,0,1]$ 方向となる。従って、結晶軸方向と偏光方向を合わせることにより、ラマン散乱の偏光依存性で観測されるピークの振動モードが決定できる。

結晶軸方向が不明な場合の帰属の方法

本研究で用いた試料のラマン散乱の偏光依存性測定の座標を、図 2.5 に示す。試料の c 軸は試料表面の法線方向から不明な角度 γ だけ傾斜している。結晶軸の方向が分かっていない場合は、以下に述べる散乱強度の角度依存性によって振動の帰属を行なうことになる。

入射光は試料の法線方向から入射し、後方散乱光を測定している。偏光方向は、入射光・散乱光ともに結晶表面に平行な面内にある。測定は2種類の偏光配置で行なった。それらを (HH) と (HV) で表し、H は入射光と同じ偏光方向を示し、V は H に垂直な方向を意味する。

この試料に対して以下の方向を次のように定義する。結晶軸の単位ベクトルを a 、 b 、 c とする。結晶表面の法線単位ベクトルを n 、結晶表面で結晶 c 軸に垂直な方向を x 方向としその単位ベクトルを x 、 x に垂直な方向を y とし、その単位ベクトルを y とすると、 $x \times y = n$ となる。 x -軸と H 方向の間の角度を θ とし、 x -軸と結晶 a 軸の間の角度を ϕ とする。

そうすると、結晶表面に取った座標の単位ベクトルは、結晶軸単位ベ

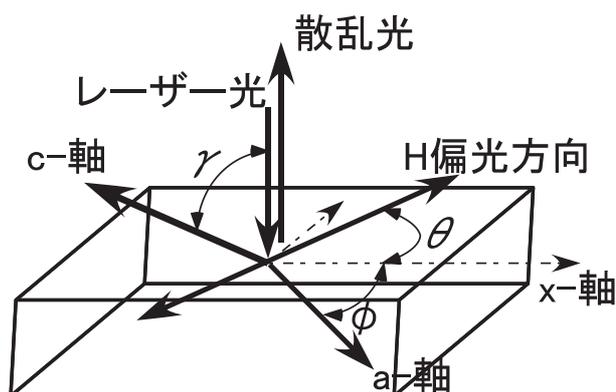


図 2.5: 実験配置図

γ : c -軸の傾斜角 θ : 試料の回転角度 ϕ : x 軸と結晶 a 軸のなす角度
H 偏光方向: 入射光の偏光方向

クトルを使って次のように表わすことができる。

$$\mathbf{n} = -\mathbf{a} \sin \gamma \sin \phi + \mathbf{b} \sin \gamma \cos \phi + \mathbf{c} \cos \gamma \quad (2.38)$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{a} \cos \phi + \mathbf{b} \sin \phi \quad (2.39)$$

$$\mathbf{y} = -\mathbf{a} \cos \gamma \sin \phi + \mathbf{b} \cos \gamma \cos \phi + \mathbf{c} \sin \gamma \quad (2.40)$$

入射光は直線偏光しておりその偏光方向を H とし、その垂直方向を V とすると

$$\mathbf{H} = \mathbf{x} \cos \theta + \mathbf{y} \sin \theta \quad (2.41)$$

$$\mathbf{V} = -\mathbf{x} \sin \theta + \mathbf{y} \cos \theta \quad (2.42)$$

となる。

ラマン散乱強度は、ラマン散乱の量子論の最後に示した3つの式(2.23), (2.24), (2.25) (ページ22)で表されるが、本研究では相対的な強度を取り扱うので次の式

$$I = \left(\sum_{\alpha\beta} E_{\alpha}^i R_{\alpha\beta} E_{\beta}^s \right)^2 \quad (2.43)$$

で表わす。 R はラマンテンソル、 E^i と E^s はそれぞれ入射光と散乱光の電場の強さである。 α と β は結晶軸の方向を示す。 LiNH_2 のラマン

テンソルは既約表現ごとに

$$A \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, B \begin{pmatrix} b & d & 0 \\ d & -b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, E \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

となる。

ラマン散乱強度の式 (2.43) は、試料の回転角度 θ を変数とする関数に変換できる。A モード、(HH) 偏光の場合について、試料回転角度 θ を変数とする強度の計算を例として示す。式 (2.43) は、

$$I_{A,HH}(\theta) = \left(\sum_{\alpha\beta} H_\alpha R_{\alpha\beta}^A H_\beta \right)^2 \quad (2.45)$$

となり、

$$\begin{aligned} I_{A,HH}(\theta) &= (aH_aH_a + aH_bH_b + cH_cH_c)^2 \\ &= (a + (c - a)H_c^2)^2 \\ &= (a + (c - a) \sin^2 \gamma \sin^2 \theta)^2 \\ &= (a + c_A \sin^2 \theta)^2 \end{aligned}$$

となる。係数は、 $c_A = (c - a) \sin^2 \gamma$ である。試料回転角度 θ を変数とするから、一般に係数には、ラマンテンソルの成分や試料の設置状態で決まる座標の間の角度を含んでいる。

同様の計算により、散乱強度の試料回転角度依存性は、(HH) と (HV) 偏光について A, B, E モードごとに次のようになる。

A モードの強度

$$I_{A,HH} = (a + c_A \sin^2 \theta)^2 \quad (2.46)$$

$$I_{A,HV} = r \frac{c_A^2}{4} \sin^2 2\theta \quad (2.47)$$

$$\text{ここに } \langle c_A = (c - a) \sin^2 \gamma \rangle \quad (2.48)$$

B モードの強度

$$\begin{aligned} I_{B,HH} &= c_B^2 \{ \cos 2D' (\cos^2 \theta - \cos^2 \gamma \sin^2 \theta) \\ &\quad + \cos \gamma \sin 2D' \sin 2\theta \}^2 \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$I_{B,HV} = r \frac{c_B^2}{4} \left\{ -(1 + \cos^2 \gamma) \cos 2D' \sin 2\theta + 2 \cos \gamma \sin 2D' \cos 2\theta \right\}^2 \quad (2.50)$$

$$\text{ここに} \left\langle \begin{array}{l} c_B = \sqrt{b^2 + d^2} \\ \tan 2D = \frac{d}{b} \\ D' = D - \phi \end{array} \right\rangle \quad (2.51)$$

E モードの強度

$$I_{E,HH} = c_E^2 (\sin^2 \gamma \sin^2 2\theta + \sin^2 2\gamma \sin^4 \theta) \quad (2.52)$$

$$I_{E,HV} = r c_E^2 \sin^2 \gamma (\cos^2 2\theta + \cos^2 \gamma \sin^2 2\theta) \quad (2.53)$$

$$\text{ここに} \left\langle c_E = \sqrt{e^2 + f^2} \right\rangle \quad (2.54)$$

c_A など同様な表示の記号は定数で、ラマンテンソルの成分は各モード毎に異なった値を取り、結晶表面の法線方向と結晶 c 軸とのなす角 γ , x 軸と結晶 a 軸とのなす角 ϕ を含む。 γ と ϕ は、試料の置き方を決めたら変更しない限り変わらない固定値である。 r は、(HH) 偏光の測定に対して (HV) 偏光測定の場合の強度比で実験装置の測定条件 (偏光板、1/2 波長板での強度低下など) で決まる値である。

本試料の場合は $[0,0,1]$ 方向が結晶表面の法線方向から不明な角度傾いているので、振動モードの帰属のためには連続した多くの方向の散乱強度を測定し、理論値との比較から γ を決定することになる。しかしながら、図 2.6 にいくつかのパターンを示すが、導出した強度の式は、係数の値で変化の仕方が大きく変わり、容易に帰属できないように見える。そこでいくつかのポイントを整理しておく。

第一に、E モードの変化パターンは特別である。強度の式において、係数 c_E は $\sqrt{e^2 + f^2}$ の形式でラマンテンソル成分の 2 乗と関連する値だけである。従って、式から解るように、試料の回転角度の変化に伴う散乱強度の変化は c -軸の傾斜角度 γ だけによって決まる。 γ は結晶 c -軸の結晶表面からの傾斜角度であるから試料配置が決まれば一定で、E モードはどのフォノンにおいても同じ強度変化パターンを示すことがわかる。要するに、図 2.6 を見ると多くの種類のパターンがありそうに見えるが、試料が同じであればどれか 1 種類の変化パターンを示すの

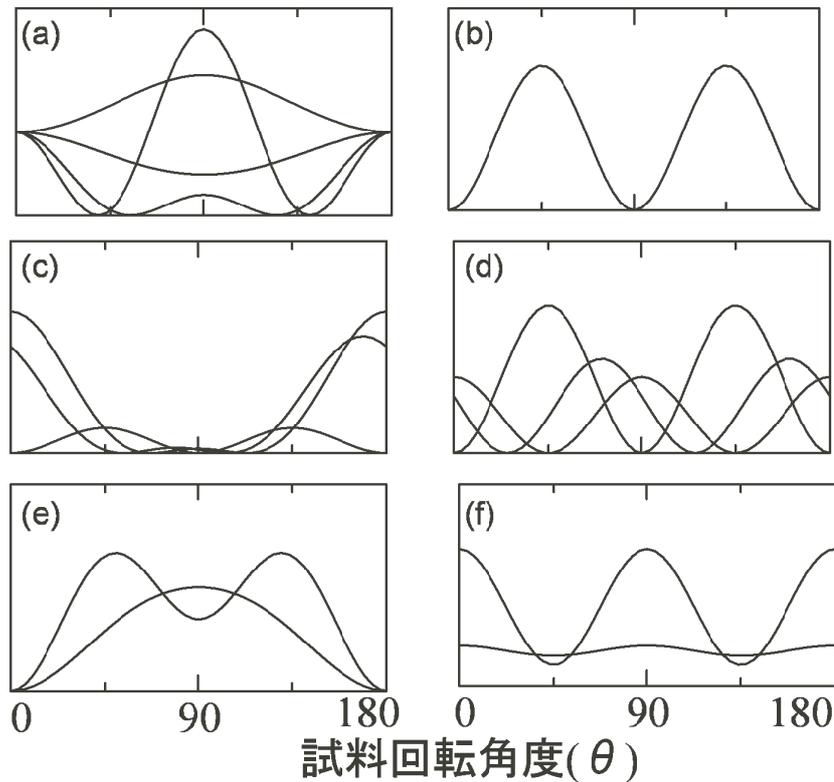


図 2.6: 試料回転方向によるラマン散乱強度の理論値

理論式の係数値を変えた場合のいくつかの強度変化のパターンを示す (a):A モード HH 偏光 (b):A モード HV 偏光 (c):B モード HH 偏光 (d):B モード HV 偏光 (e):E モード HH 偏光 (f):E モード HV 偏光

である。このことは、実験データから γ を決定することができることを意味している。実際、モードの帰属の節で説明するが、 γ は約 65 度であったので、図 2.6(e) の HH 偏光の E モードの変化パターンはピークが二つある形状のものだけになった。なお、HV 偏光は強弱の変化のパターンは同じである。

第二に、A モードの (HV) 偏光は、角度 θ の変化に対し 1 種類のパターンの強度変化を示す。これは、係数 c_A が 2 乗で入っており θ の変化に対する強度変化のパターンに影響を与えないためである。従って、モードの帰属を行なう際の一つの重要なデータとなる。しかしながら、B モードの (HV) 偏光の強度変化パターンの中にも同じ強度変化を示す場合があるので、この変化によってただちに A モードと決定することはできない。

第三に、A モードの (HH) 偏光と B モードの (HH), (HV) の場合、係数は個々の振動で変わるので強度変化のパターンも個々の振動で別々になってしまい、理論的に特別の特徴を示すことができない。

以上の強度変化パターンから、モードの帰属という観点で強度変化の違いを見る。E モードの場合は、 γ により決まった強度変化をすること、 γ が特別のケースでない限り A モードや B モードとの差異もあるので容易に帰属できる。A モードと B モードの違いについては、(HH) 偏光において試料の回転角度が 90° で強い強度を示す場合は A モードと帰属できる。(B モードは 90° 付近では相対的に強度が弱い。) 次に、強度のピークが試料の回転角 0° または 90° からずれている場合は B モードと帰属できる。これは、強度変化のパターンを見るだけで帰属ができることもあるということになる。

強度変化を数式で定式化できた本当の利点は、上に述べた特徴により目の子で行なえる帰属を、数式を使ってフィッティングにより確かめられることである。対象とする LiNH_2 のデータを実験で取得し、ここで述べた理論式による確認ができたことは、帰属結果に強い確実性を与えるものである。

第3章 原子振動

ここでは、本研究の中で必要となる原子の振動の基礎となる内容をまとめておく。

3.1 NH₂ 型分子の分子振動

LiNH₂ のラマン散乱スペクトルには、Li の格子振動とともに NH₂ 分子の変角振動と伸縮振動が観測される。結晶中の NH₂ 分子の運動は、周りの原子配置の影響を受け複雑なポテンシャル中での運動となっているが、実験結果の解析のため、NH₂ 分子振動を、分子内原子は互いに相互作用をしているが外場の影響がない、という単純化したモデルで解析を試みた。以下に NH₂ 型分子の分子振動について説明する。⁵⁴⁾

分子の場合、釣り合いの位置のまわりの原子振動のほかに、分子全体としての並進運動および回転運動が可能である。原子数を n とすると $3n$ の自由度のうち $3n - 6$ だけが振動に対応するので、原子数が 3 の NH₂ 分子の場合、3 個の振動が存在することになる。従って、分子振動では、はじめから並進運動と回転運動の 6 つの自由度を除外して考えればよい。ただし、格子中に束縛された LiNH₂ の場合には、並進・回転の自由度も振動として現れる。

並進運動を除外する条件は、分子の全運動量をゼロ（分子の慣性中心が動かない）とみなすことになる。即ち、重心が一定となることが条件となる。 a 番目の原子について、その原子の位置を

$$\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_{a0} + \mathbf{u}_a \quad (3.1)$$

と表す。ここに \mathbf{r}_a は原子の位置、 \mathbf{r}_{a0} は釣り合いの位置ベクトルで、 \mathbf{u}_a は釣り合いの位置からの変位ベクトルである。分子の全運動量ゼロの条件は、

$$\sum m_a \mathbf{r}_a = \text{const} \quad (3.2)$$

となる、 r_{a0} はつり合いの位置ベクトルであるから

$$\sum m_a r_{a0} = \text{const} \quad (3.3)$$

である。従って

$$\sum m_a u_a = 0 \quad (3.4)$$

となる。これは分子が移動しないことを意味する。

回転運動を除外する条件は、 u_a が微小変位であることにより、全角運動量がゼロという条件に帰着できる。即ち、微小変位 u_a の2次以上の項を無視すると、全角運動量は

$$M = \sum m_a r_{a0} \times \dot{u}_a = \frac{d}{dt} \sum m_a r_{a0} \times u_a \quad (3.5)$$

となり、この近似では全角運動量のゼロの条件

$$\sum m_a r_{a0} \times u_a = 0 \quad (3.6)$$

で、分子全体が回転していないことを示している。

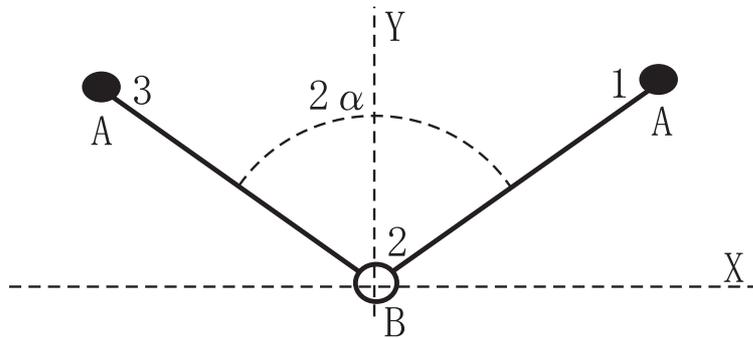


図 3.1: 三角形をした3原子分子

NH_2 型分子の振動数を、分子のポテンシャルエネルギーが原子間の距離と角度のみに依存する場合について求める。図3.1のように、この分子の原子を A, B, A とし番号を $1, 2, 3$ とふると、分子のポテンシャルは距離 $A-B$ 間、 $B-A$ 間、及び角 ABA だけとなる。 $A-A$ 間については距離が長いのでここでは考慮しない。質量を m_A, m_B ($\mu = 2m_A + m_B$: 分子の質量) とする。各方向の変位を $x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3$ 、 ABA のなす角度を 2α とし、系が平衡位置から外れた時、元に戻そうとする力の定数を、伸縮に対して k_1 、変角に対して k_2 とする。

まず式 (3.4) 及び (3.6) による条件は、

$$m_A(x_1 + x_3) + m_B x_2 = 0 \quad (3.7)$$

$$m_A(y_1 + y_3) + m_B y_2 = 0 \quad (3.8)$$

$$\sin \alpha (y_1 - y_3) - \cos \alpha (x_1 + x_3) = 0 \quad (3.9)$$

となる。A-B 間と B-A 間の変位距離 δl_1 と δl_2 は、

$$\delta l_1 = (x_1 - x_2) \sin \alpha + (y_1 - y_2) \cos \alpha \quad (3.10)$$

$$\delta l_2 = -(x_3 - x_2) \sin \alpha + (y_3 - y_2) \cos \alpha \quad (3.11)$$

で与えられ、角度 ABA 間の変化量 δ は、

$$\delta = \frac{1}{l} [(x_1 - x_2) \cos \alpha - (y_1 - y_2) \sin \alpha] + \frac{1}{l} [-(x_3 - x_2) \cos \alpha - (y_3 - y_2) \sin \alpha] \quad (3.12)$$

となる。ここで l は A-B 間の距離である。

次に、この分子のラグランジアンを求める。ラグランジアンは最小作用の原理で定義され、座標・速度・時刻を変数とするこの関数の時間積分が最小になるように、系が運動するという原理である。ラグランジアンは「運動エネルギー」 - 「ポテンシャルエネルギー」で与えられる。簡単な 1 個の質点の 1 次元の振動 (x -方向の運動) では、ポテンシャルエネルギー U は、力が微小変化の場合には $\frac{k}{2}x^2$ で近似されるので、ラグランジアン \mathcal{L} は、

$$\mathcal{L} = \frac{m\dot{x}^2}{2} - \frac{kx^2}{2} \quad (3.13)$$

となる。

ここで考えている A-B-A 型分子の場合のラグランジアンは、

$$\mathcal{L} = \frac{m_A}{2}(\dot{\mathbf{u}}_1^2 + \dot{\mathbf{u}}_3^2) + \frac{m_B}{2}\dot{\mathbf{u}}_2^2 - \frac{k_1}{2}(\delta l_1^2 + \delta l_2^2) - \frac{k_2 l^2}{2}\delta^2 \quad (3.14)$$

となる。

ここで、新しい座標

$$Q_a = x_1 + x_3, \quad q_{s1} = x_1 - x_3, \quad q_{s2} = y_1 + y_3 \quad (3.15)$$

を定義すると、

$$x_1 = \frac{1}{2}(\mathcal{Q}_a + q_{s1}), \quad x_3 = \frac{1}{2}(\mathcal{Q}_a - q_{s1}), \quad x_2 = -\frac{m_A}{m_B}\mathcal{Q}_a \quad (3.16)$$

$$y_1 = \frac{1}{2}(q_{s2} + \mathcal{Q}_a \cot \alpha), \quad y_3 = \frac{1}{2}(q_{s2} - \mathcal{Q}_a \cot \alpha), \quad y_2 = -\frac{m_A}{m_B}q_{s2} \quad (3.17)$$

となり、ラグランジアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \frac{m_A}{4} \left(\frac{2m_A}{m_B} + \frac{1}{\sin^2 \alpha} \right) \dot{\mathcal{Q}}_a^2 + \frac{m_A}{4} \dot{q}_{s1}^2 + \frac{m_A \mu}{4m_B} \dot{q}_{s2}^2 \\ & - \mathcal{Q}_a^2 \frac{k_1}{4} \left(\frac{2m_A}{m_B} + \frac{1}{\sin^2 \alpha} \right) \left(1 + \frac{2m_A}{m_B} \sin^2 \alpha \right) \\ & - \frac{q_{s1}^2}{4} (k_1 \sin^2 \alpha + 2k_2 \cos^2 \alpha) - q_{s2}^2 \frac{\mu^2}{4m_B^2} (k_1 \cos^2 \alpha + 2k_2 \sin^2 \alpha) \\ & + q_{s1} q_{s2} \frac{\mu}{2m_B} (2k_2 - k_1) \sin \alpha \cos \alpha \end{aligned} \quad (3.18)$$

となる。これから座標 \mathcal{Q}_a は、振動数

$$\omega_a^2 = \frac{k_1}{m_A} \left(1 + \frac{2m_A}{m_B} \sin^2 \alpha \right) \quad (3.19)$$

の反対称伸縮振動に対応することがわかる。座標 q_{s1}, q_{s2} の振動は、変角（はさみ）振動と対称伸縮振動で、振動数は

$$\omega^4 - \omega^2 \left\{ \frac{k_1}{m_A} \left(1 + \frac{2m_A}{m_B} \cos^2 \alpha \right) + \frac{2k_2}{m_A} \left(1 + \frac{2m_A}{m_B} \sin^2 \alpha \right) \right\} + \frac{2\mu k_1 k_2}{m_B m_A^2} = 0 \quad (3.20)$$

の根で求められる。

3.2 振動のポテンシャル

LiNH₂ の温度変化の測定で、一つの Li の格子振動が特異な温度依存性を示した。このことから、この振動を 4 次の非調和ポテンシャルの場での運動であると結論した。また、NH₂ 分子の振動の温度変化から H-N-H ボンドの温度変化を解析した。いずれも、原子振動のポテンシャルを扱う解析になった。個々の原子間相互作用の厳密な解析は出来ないで、定性的な解析をすることを重視したシミュレーションを行なっ

た。基本的な現象を解析するために、性質の良くわかった簡単化したポテンシャルを用いたシミュレーションを行なったので、その理論について述べる。それぞれの解析のし易さにより、モーソ型ポテンシャルとレナードジョーンズ型ポテンシャルを用いた。

(1) 非調和ポテンシャル

ここでは、モーソ型のポテンシャルを用いて非調和なポテンシャルによる振動について述べる。

原子振動は、力学系では安定なつりあいの位置の近くで行なう微小振動のモデルで考えることが出来る。自由度が1の系で考える。釣り合いの位置は、ポテンシャルエネルギー $U(q)$ が極小になる位置である。系がその位置から外れると、系を元へ戻そうとする力が生ずる。これが微小振動の系である。この場合、元に戻そうとする力は $-\frac{du}{dq}$ である。

釣り合いの位置を q_0 とする。釣り合いの位置からのずれが小さいとき、差 $U(q) - U(q_0)$ を $q - q_0$ のべきに展開して、非調和項を調べる。

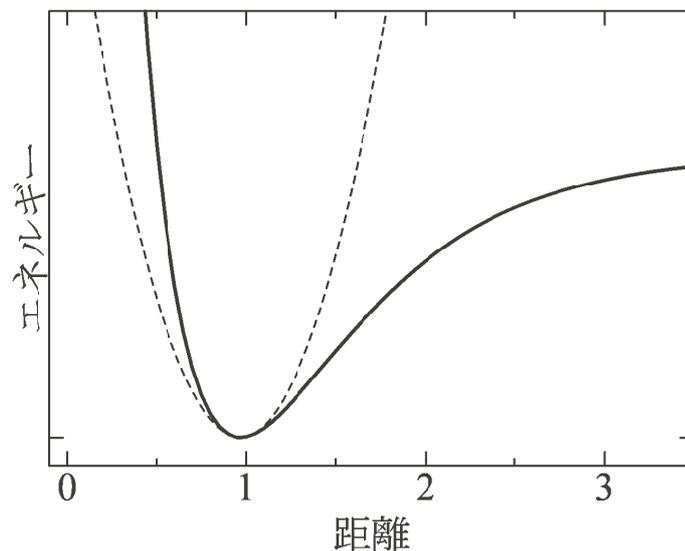


図 3.2: Morse 型ポテンシャル (実線) と調和ポテンシャル (破線)

モーソポテンシャルは、

$$U(q) = D(1 - e^{-a(q-q_0)})^2 \quad (3.21)$$

と表され、ポテンシャルは図 3.2 の実線のような形になる。破線が調和

振動のポテンシャルエネルギーであるが、釣り合いの位置近傍では両者はほぼ同じである。モースポテンシャルの式は、 $U(q_0) = 0$ であるから、ポテンシャルエネルギーを釣り合いの位置、即ち極小値を基準として測ることになる。 $q - q_0$ を x と置くと、 x は釣り合い位置からの変位となる。変数を x としたモースポテンシャルは、

$$U(x) = D(1 - e^{-ax})^2 \quad (3.22)$$

となる。これを ax のべきに展開すると、

$$U(x) = D \left\{ (ax)^2 - (ax)^3 + \frac{7}{12}(ax)^4 - \frac{1}{4}(ax)^5 + \frac{31}{360}(ax)^6 + \dots \right\} \quad (3.23)$$

となる。ゼロ次の項は極小値をエネルギーの基準値としたのでゼロで、一次の項は極小の位置の微分値であるからゼロとなり、展開式 (3.23) の最初の項 $((ax)^2)$ が2次の項である。2次の項が調和振動のポテンシャルを与え、それより高次の項が非調和項である。3次の非調和項は熱膨張の起源で、通常の場合、温度上昇で格子定数が増加することにより振動エネルギーを減少させる。4次の項は、符号がプラスで x^4 であるから必ずエネルギーが増加し、 x の値が大きい(振幅が大きい)とエネルギーの増大が顕著になる。

Liの振動は温度上昇によりエネルギーが増加した。このことは、Liの振動が4次のポテンシャルエネルギーを感じた大振幅の振動であると考えれば説明ができる。

(2) 釣り合い位置の変化による復元力の変化

LiNH₂ の NH₂ 振動は温度変化で振動エネルギーが変化する。振動エネルギーの温度変化は、温度による格子定数の変化に伴って N-H 間のボンド長が変化するためと想定される。振動エネルギーは振動方向の力の定数と関係しているから、ポテンシャルの変化がボンド長変化の主要な役割を担っているとして、変化の機構を解析した。以下、用いた解析を述べる。

ここでは、レナードジョーンズ型ポテンシャルを使って解析した。レ

レナードジョーンズ型ポテンシャルは、原子の間に働く引力と反発力（斥力）を表現するもので、我々の場合 N-H 間に働く力を評価するモデルとした。表式は次の通りである。

$$U(x) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right\} \quad (3.24)$$

ここに、 σ は原子の大きさ（平均的な原子間距離：2つの原子の半径の和）に対応するパラメータで、 ϵ は力の強さ（ポテンシャルの大きさ）を表す。また 12 乗の項が反発力、6 乗の項が引力を表す。原子間距離 x_0 を用いて表すと、

$$U(x) = \epsilon \left\{ \left(\frac{x_0}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{x_0}{x} \right)^6 \right\} \quad (3.25)$$

と表される。我々の場合、この式の x_0 にあたる N-H 間のボンド長（0.967 Å）が結晶構造の解析で分かっているのでこの式は有用である。

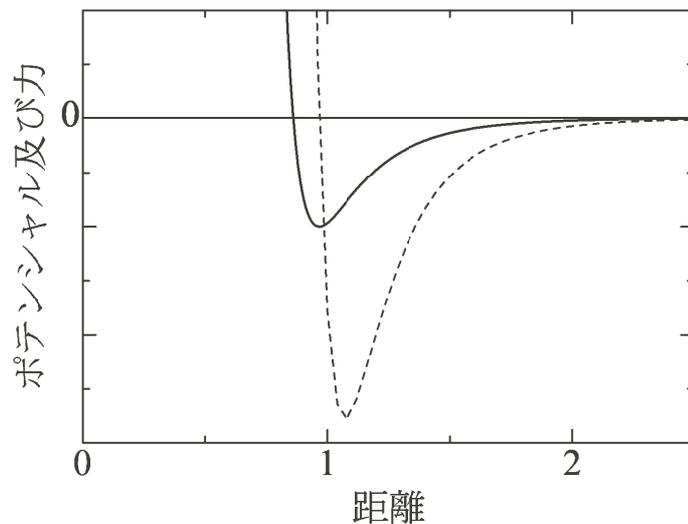


図 3.3: レナードジョーンズ型ポテンシャル（実線）と力（破線）
 $\epsilon = 1, x_0 = 0.967$ の場合

図3.3に $\epsilon = 1, x_0 = 0.967$ とした時のレナードジョーンズ型ポテンシャルを実線で示している。破線はこのポテンシャルによる力である。ポテンシャルによる力は、ポテンシャルの微分で得られ次のようになる。

$$F = -\frac{dU(x)}{dx} = 12\epsilon \left\{ \left(\frac{x_0^{12}}{x^{13}} \right) - \left(\frac{x_0^6}{x^7} \right) \right\} \quad (3.26)$$

微小振動はポテンシャルの極小値の近傍で振動している。図の y 軸がゼロと力の曲線が交わるところがポテンシャルの極値となっており、力はこの近傍ではプラスとマイナスに振れる。

ここでは、H原子の平衡位置が変化すると、力の大きさがどういう要因で変化するかを調べた。 x_0 での力の式の微係数が x_0 の近傍で微小変化した時の力の係수에比例するから、力の式の微係数を求める。

$$\frac{dF}{dx} = 12\epsilon \left\{ -13 \left(\frac{x_0^{12}}{x^{14}} \right) + 7 \left(\frac{x_0^6}{x^8} \right) \right\} \quad (3.27)$$

この式で $x = x_0$ のところでの微係数は

$$\left(\frac{dF}{dx} \right)_{x=x_0} = -72\epsilon \frac{1}{x_0^2} \quad (3.28)$$

となる。負号は原子間距離が長くなった時、元に戻す方向の力という意味で、力の大きさは絶対値で考えればよい。

釣り合い位置の変化に伴う力の変化は、レナードジョーンズ型ポテンシャルによれば原子間距離の2乗に反比例することが分かる。

温度変化に伴う NH_2 の N-H 振動エネルギーの変化を考察するにあたり、振動エネルギーが N-H ボンド長の変化に起因するとしてこの結論を用いて解析した。

3.3 光学フォノンの崩壊過程

格子間力の非調和性により、光学フォノンモードは他のフォノンモードとエネルギーの交換ができる。光学フォノンモードの緩和時間は、赤外吸収やラマン散乱、中性子散乱のような線幅の性質を決定する。⁵⁵⁾⁵⁶⁾⁵⁷⁾我々は、3.4K から 673 K (400) まで LiNH_2 スペクトルの温度変化を測定した。格子振動のスペクトルに見えるピーク幅の温度変化を解析するために用いた理論を以下に述べる。

ある非調和相互作用は、 $k = 0$ の光学フォノンが、大きさが同じで反対向きの2個のフォノンに崩壊することによる3次の非調和性に因っている。この相互作用は、ラマンスペクトルの1次の光学フォノンのピーク幅の一因となる。

シリコンのような1種類の原子の結晶について、波数 $k_0 = 0$ で振動数 ω_0 の1つの光学フォノンがあって、これが大きさが同じで向きが反対の運動量を持つ2つのフォノンに崩壊する場合を考える。2つのフォノンの波数ベクトルを k_1 と k_2 、振動数を ω_1 と ω_2 とする。エネルギー保存則と運動量保存則により、

$$\omega_0 = \omega_1 + \omega_2 \quad (3.29)$$

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0 \quad (3.30)$$

となる。

相互作用の強さは次の摂動ハミルトニアンに従う。

$$\mathcal{H}' = \sum_{\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{x}} \frac{1}{G} e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{x}} c(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) a(\mathbf{k}_0) a^\dagger(\mathbf{k}_1) a^\dagger(\mathbf{k}_2) \quad (3.31)$$

ここに、 G は結晶中の原子数、 $c(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ は3次の非調和性に関する係数、 a^\dagger, a は生成・消滅演算子である。生成・消滅演算子は次のように与えられる。

$$a_{N, N+1}^\dagger = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}} \sqrt{N+1} \quad (3.32)$$

$$a_{N, N-1} = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}} \sqrt{N} \quad (3.33)$$

ここで、 N はフォノン数、 M は原子の質量である。 \mathcal{H}' は式(3.30)により、 $k_1 = -k_2$ でない場合は消える。

摂動論から、モード k_0 の占有数の変化率が与えられ、 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_1 - \omega_2$ とすると、 n_0 を平衡状態の占有数、その変化量を δn_0 として次式となる。

$$\frac{d}{dt}(\delta n_0) = \frac{2}{t} \sum_{j_1, j_2, \mathbf{k}_1} \frac{c^2 \hbar^2}{M^3 \omega \omega' \omega''} \frac{1 - \cos \Delta\omega t}{\hbar^2 \Delta\omega^2} \quad (3.34)$$

$$[(n_0 + \delta n_0 + 1)n_1 n_2 - (n_0 + \delta n_0)(n_1 + 1)(n_2 + 1)]$$

ここに、和は k_1 の全モード、及び k_1 と k_2 の全ての偏光について行なう。 n_1, n_2 は2つのフォノンの占有数である。

平衡状態にある時の条件

$$n_0(n_1 + 1)(n_2 + 1) - (n_0 + 1)n_1 n_2 = 0 \quad (3.35)$$

を使って、式 (3.34) の右辺のカギカッコ内は

$$[(n_0 + \delta n_0 + 1)n_1 n_2 - (n_0 + \delta n_0)(n_1 + 1)(n_2 + 1)] = -\delta n_0(n_1 + n_2 + 1) \quad (3.36)$$

となる。

緩和の割合に含まれる項の式 (3.36) において、 n_1, n_2 は、光学モードとの相互作用におけるモード k_1 と k_2 の平衡状態での占有数である。振動数を

$$\omega_1 = \omega_2 = \frac{\omega_0}{2} \quad (3.37)$$

とした時、従って当然 $n_1 = n_2$ となるが、その時の温度 T の緩和レートの近似は、 $T = 0$ の時の緩和レートに次のファクターを掛け合わせたもので与えられる。

$$1 + \frac{2}{e^x - 1} \quad \text{ここに } x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} \quad (3.38)$$

従って、3フォノン過程のピーク幅 $\Gamma(T)$ の表式は次のようになる。

$$\Gamma(T) = A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) \quad (3.39)$$

A は $T=0$ の緩和率を与える係数である。

以上の3フォノン過程によるモデルでは、高温で差異が生じるということで、1個の光学フォノンが3つのフォノンに崩壊するプロセスへ拡張されている。この拡張のため式 (3.36) を書き換えて

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\delta n_0) = & -B[(\delta n_0 + n_0)(n_1 + 1)(n_2 + 1)(n_3 + 1) \\ & - (\delta n_0 + n_0 + 1)n_1 n_2 n_3] \end{aligned} \quad (3.40)$$

となる。

平衡の条件

$$n_0(n_1 + 1)(n_2 + 1)(n_3 + 1) - (n_0 + 1)n_1 n_2 n_3 = 0 \quad (3.41)$$

を使って書き換えると

$$\frac{d}{dt}(\delta n_0) = -B(n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_1 + n_1 + n_2 + n_3 + 1)\delta n_0 \quad (3.42)$$

となる。3フォノンへの崩壊の場合も2フォノンの場合と同じと仮定する。

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \frac{\omega_0}{3} \quad \text{従って} \quad n_1 = n_2 = n_3 \quad (3.43)$$

従って4フォノンプロセスでのピーク幅 $\Gamma(T)$ の表式は次のようになる。

$$\Gamma(T) = A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) \quad (3.44)$$

$$\text{ここに} \quad y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T} \quad (3.45)$$

AはT=0の3フォノンプロセスでの緩和率を与える係数であり、BはT=0の4フォノンプロセスでの緩和率を与える係数である。

以上が、格子間力の非調和性により、ラマン散乱のピーク幅に現れる温度変化のモデルである。

3.4 第一原理計算

第一原理計算によって、振動モード、振動エネルギー、振動の原子変位を算出した。実際に行なったのは、研究室の長谷川巧助教であるが、ここではその内容を簡単に紹介しておく。

フォノンエネルギーの計算は、ABINIT パッケージ^{47), 48)}によって行なった。このパッケージは、擬ポテンシャルと平面波基底を使って密度汎関数理論で、物質の電子構造を計算することができるものである。この計算においては、交換相関相互作用エネルギーに局所密度近似を適用した。⁴⁹⁾ フォノンエネルギーと原子変位は、波動ベクトル $k = 0$ を持つ原子変位の摂動を通して、密度汎関数摂動論⁵²⁾ で算出した。

結晶構造の初期値はSorbyら³⁵⁾によって得られた実験値を使った。原子位置は、格子定数を実験値に固定し全エネルギーが最小になるように最適値を決めた。その結果、原子位置は、Li3が(0, 0.5, 0.0076)、Nが(0.2256, 0.2479, 0.1141)、H1が(0.2250, 0.1167, 0.1909)、H2が(0.4078, 0.3379, 0.1221)と得られた。

計算のパラメータは次の通りである。平面波基底のカットオフエネルギーは、68 Ry (1 Ry = 13.6 eV)、逆空間のサンプリングメッシュは、

4x4x4 Monkhost-Pack grid⁵³⁾とした。これらのパラメータを使って、フォノンのエネルギーの精度を 3 cm^{-1} 以上で正確な計算値が得られるように設定した。

以上が第一原理計算の方法であるが、振動エネルギーの計算結果は、付録Cの振動の帰属結果まとめの表 C.1 (P147) に示す。振動エネルギーの値は、低温の実験結果と非常によく一致していた。従って、計算の信頼性は非常によいと考えられる。帰属において、試料回転での強度変化パターンだけではAモードとBモードの区別が付かない場合が1つの振動であったが、その決定に当たっては、この第一原理計算の結果を参考にして決定した。

また、低温で新たなピークを観測したがその帰属に当たっては、偏光依存性の測定がなされていないため試案ではあるが、第一原理計算の結果を使って帰属を行なった。

実験で得たピークを帰属し、第一原理計算の結果を参照しながら振動の原子の変位を導出した。

3.5 スペクトル分解

スペクトル分解は、スペクトルデータの実験値を最小二乗法で近似する方法である。最小二乗法に使った実験値は、(HH) 偏光と (HV) 偏光について 15° ずつ試料を回転して測定した各13個のスペクトルで、モデル関数は重み付けした3個のスペクトルの和である。この計算は、研究室の長谷川巧助教によって行なわれた。

計算の仕方は次のようになる。1つのスペクトルデータは、1100個の連続する振動エネルギーとそのラマン散乱強度を持っている。26スペクトルの1100個の実験データは最小二乗法で近似される。近似式は、3組の「スペクトルデータ」×「重み付けの係数」の和である。つまり、3個のスペクトルと、個々のスペクトルに対する重み付けの係数が、最小二乗法で算出される。

26個のスペクトルを $S_\theta(k)$ と表す。 θ は偏光別に 0° から 180° まで 15° おきに試料を回転させた角度で、 $S_\theta(k)$ は偏光別の各角度ごとのスペクトルを示す。変数 k は振動エネルギーである。したがって、 k で示される

S は、スペクトルデータにおける最初の振動エネルギー (k_1) から 1100 番目の振動エネルギー (k_{1100}) の強度値である。そして、これらは 3 個のスペクトルの線形結合で表わし、3 個のスペクトルを $d_j(k)$ ($j=1,2,3$) とすると、

$$S_\theta(k) \sim \sum_{j=1}^3 C_{\theta j} d_j(k) \quad (3.46)$$

となる。

ここに、 C は 26×3 のマトリックスであり、和を取る時の重み付け因子となっている。即ち、 θ で指定される C の要素は、試料回転角度 θ における $d_j(k)$ からの強度を与える。図 3.4 は、 $C_{\theta j}$ の変化を模式的に描いたものであるが、角度 θ の変化による $C_{\theta j}$ の変化は、前節で説明した HH 偏光の E モードの試料回転方向による散乱強度変化に類似している。このようなことが解れば、因子 $C_{\theta j}$ に乗算されるスペクトル d_j は E モードのピークが選択されていると考えるのが合理的である。

スペクトル分解で計算された、個々の 3 つのスペクトルは A モード、B (A 混合) モード、E モードのピークを持つものであった。我々は、このことをスペクトル分解から得られた重み因子 ($C_{\theta j}$) と、振動の帰属のため導出した各モードの試料回転角での強度を表す式 (2.46)- (2.53) (P35) からの結果を比較することによって確認することができた。

なお、今回のスペクトル分解で使用した実際のデータ数と、最小二乗法で算出されたデータ数は次の通りである。使用した実験データが 28,600 個で、求めたデータ数が、 C の 78 個と d の 3,300 個の計 3,778 個である。

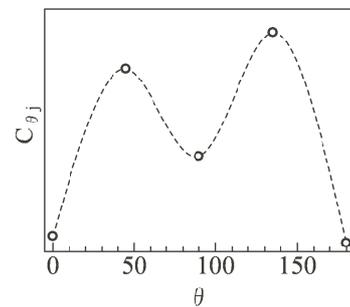


図 3.4: 重み付け因子の例
 θ による重み付け因子がこの図のように変化していると、HH 偏光の試料回転方向による散乱強度の E モードと同じような変化であるから、この因子にかかるスペクトルは E モードが選択されていると考えられる。

第4章 実験方法

試料（粉末と単結晶）

粉末の LiNH_2 試料は、純度 95% 以上で Sigma-Aldrich 社より購入したものを使用した。

単結晶試料は、広島大学先端物質科学研究科の先進機能物質研究センター（水素研究グループ）で作製された。単結晶の LiNH_2 は、粉末の LiNH_2 を用い、タンマン法 (Tamman 法) で育成された。³³⁾

LiNH_2 は、酸化や水との反応による試料のダメージを防止するため、Ar（アルゴン）雰囲気中に保存しなければならない。水素研究グループにおいては、高純度 Ar で満たされたグローブボックス中に保管している。

ラマン散乱実験には、グローブボックス内で機密の高い測定用セルに移し替える。単結晶の大きさは、長さで 1 ~ 5 mm 程度のものを使用した。振動モードの帰属に使った単結晶は、表面 1.5 × 1.0 mm 厚さ 1.0 mm 程度の単結晶である。

振動モード帰属のための偏光依存性測定

振動モード帰属のためには、単結晶の LiNH_2 を使う。 LiNH_2 は、Ar（アルゴン）雰囲気中に保存しなければならないので、実験に先立ち結晶軸の方向を調査できず、育成したままの状態での測定することになった。

このような試料の状態であるから、通常の結晶の測定で行なう結晶軸方向に合わせたレーザー光の照射が出来ず、簡便な方法で振動モードの帰属ができない。振動の帰属のため、試料を 15 度ずつ回転させ、回転角度ごとにラマン散乱強度の偏光依存性を測定した。振動モードの帰属は、結晶軸の方向、入射ビームの偏光方向、散乱光の偏光方向とに関

係するラマン散乱強度を理論的に評価することで正確に行なうことができた。また、この測定により試料の結晶軸方向を実験的に確定した。

この実験は、室温で測定し、顕微鏡を用いた顕微ラマン散乱測定を行なった。これにより、試料の同じ点を測定でき、試料を回転させる操作で回転角度を正確に決めることができる。なお、レーザーの焦点サイズは $5\text{-}10\mu\text{m}$ である。

低温から室温までの温度依存性

Ar 雰囲気中に閉じ込めた単結晶を使って、極低温から室温までのスペクトルの温度変化を測定した。温度範囲は 3.4 K から 300 K で、試料をクライオスタット内に置き、試料にレーザを照射する、マクロラマン散乱測定を行なった。マクロラマンのレーザーの焦点サイズは直径約 $150\mu\text{m}$ である。

室温から高温（ 400 K ）までの温度変化

室温以上のスペクトル測定では顕微ラマン散乱測定を行なった。結晶の場合は真空引しながら測定し、粉末では Ar（アルゴン）フローの中で測定した。

結晶の測定は、 5 K / 分で 400 K まで加熱しながらスペクトルの変化を測定した。試料を Ar 雰囲気中に閉じ込めたままで加熱すると、発生する NH_3 の分圧で反応が進まないことが分かっているため、真空引きしながら測定した。測定は低エネルギー領域と NH_2 伸縮振動領域の 2 箇所で行なった。低エネルギー領域は 100cm^{-1} から 700cm^{-1} のエネルギー幅の中で観測されるので、1 回の測定で可能なエネルギー範囲の中にある。低エネルギー領域測定では中心波数 400cm^{-1} と設定して測定した。 NH_2 伸縮振動領域の測定では中心波数 3200cm^{-1} での測定を行なった。測定に要する時間は一つの中心波数で約 10 分、その前後の調整時間が平均的に約 5 分を要し、その間温度が上昇する中での測定となる。この時間で温度変化のデータを有意に得るために、低エネルギー

領域のみ、伸縮振動領域のみと分けておのこの別試料により 400 まで測定した。変角振動の温度変化については、強度が非常に弱いため温度を 50 ごとに固定し、振動ピークが観測できるように測定した。中心波数は 1450cm^{-1} である。

粉末の測定は、約 20cc / 分の Ar フローで加熱し、50 ごとに温度を保持して測定した。粉末試料のラマン散乱は強度が弱く、解析可能なスペクトルを得るために長時間の測定が必要なために、この方法で測定した。Ar フローとしたのは、温度の安定的保持が容易なためである。真空での粉末の測定では、高温になると測定用ガラス窓への試料の付着が生じて測定が困難となるが、Ar フローの場合は可能となる。粉末の場合は温度を固定したので、ピークを観測する低エネルギーから 4000cm^{-1} までのエネルギー範囲全体を測定した。その所要時間は約 1 時間 20 分である。

ラマン散乱測定装置

以上のラマン散乱スペクトル測定における機器の測定条件は次の設定である。励起光は、波長 514.5 nm の直線偏光したアルゴンイオンレーザを使用した。入射光強度は、試料前で顕微ラマン測定の場合 2.5 mW であり、マクロラマン測定では 15 mW である。散乱光を triple-monochromator (JASCO, model NR-1800) で分光し、液体 N_2 で冷却した CCD (Princeton Instruments, model LN/CCD-1100-PB) で検出した。分光器のスリット幅は、第 1 スリットを $200\mu\text{m}$, 第 5 スリットを $500\mu\text{m}$, 高さを 2mm とした。

使用した CCD のエネルギー分解能は約 0.7cm^{-1} である。スリット幅と分光器の分解能は、回折格子の刻線数とカメラ鏡 (凹面鏡) の焦点距離で決まる機器の性能と、使用するレーザ光の波長に関係する。波長 514.5 nm の場合、スリットは $200\mu\text{m}$ で 1mm のスリット幅では 32cm^{-1} の幅となるので、実際に使用したスリット幅 $200\mu\text{m}$ では 6.4cm^{-1} となり、これがスペクトルの装置幅となる。LiNH₂ の場合には、各スペクトル幅はこの装置幅より大きかった。

第5章 室温でのLiNH₂ 振動モードの帰属

本研究の目的は、LiNH₂ (リチウムアミド) の、反応と原子運動の相関など反応機構の微視的解明に置いている。そのためにはLiNH₂ そのものの物性をよりよく理解することが重要である。我々は、反応温度での状態を調べる前に、室温と室温以下での物性の調査を行った。我々の研究ツールはラマン散乱であるから、ラマン散乱で得られたスペクトルが何を物語っているかを理解することが欠くべからざる要件となる。そこで、LiNH₂ ラマン散乱スペクトルに観測される原子振動のモードの帰属を第一に行なった。

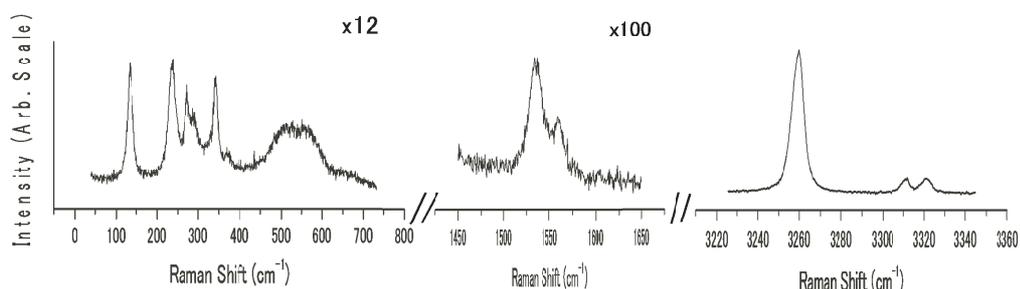


図 5.1: 単結晶 ラマンスペクトル

LiNH₂ のラマン散乱スペクトルには3つの領域でピークが観測される。

図 5.1 は、測定したラマン散乱スペクトルを3つのエネルギー領域に分けて示している。測定した全体スペクトルは、付録 B の図 B.1 (135 ページ) に掲載している。実際に観測されるピークの強度は、3200 から 3400 cm⁻¹ で観測される NH₂ の伸縮振動が最も強く、700cm⁻¹ 以下に観測される Li の格子振動および NH₂ の並進と回転振動のピークはその10分の1程度の強度になっている。1500 から 1600 cm⁻¹ に観測される NH₂ の変角振動は更にその10分の1程度である。図 5.1 は、各振動領域の強度が同じ程度になるように表示したものである。

観測したピークの振動モードの帰属について説明するが、始めにLiNH₂

の振動モードについて確認しておく。第2.4節(ページ27)で述べたように、 LiNH_2 の振動モードはA, B, Eの3種類で、その結晶構造と対称性から、群論により $10A + 12B + 13E$ と35個の振動が存在すると算出された。Eモードは2重に縮退している。B + Eが音響モードなので、ラマン散乱では33個のピークが観測されることになる。また、 $7A + 8B + 9E$ がフォノンの既約表現で、 NH_2 の振動は、変角振動、対称伸縮振動、反対称伸縮振動がそれぞれ、 $A + B + E$ の既約表現である。

帰属に関する過去の研究報告は、序論で述べたように、Bohgerら³¹⁾が、 NH_2 の伸縮振動と変角振動モードの帰属を行っている。また、R. S. Chellappaら³²⁾は、伸縮振動だけでなく低エネルギー領域 ($< 1200 \text{ cm}^{-1}$) を測定し、振動の帰属を試みているが、採用した試料が粉末のため正確な偏光依存性は測定できないので、観測した個々のピークの正確な帰属はできていない。なお、変角振動はダイヤモンドアンビル高圧セルを使ったので測定できていない。

帰属を正確に行なうためには、第2.5節(ページ33)に詳述したように、単結晶の偏光依存性測定が必須である。これまでの LiNH_2 のラマン散乱やIRによる研究において単結晶を使った報告がなく、従って正確な帰属が議論されている報告は無い。本研究は、初めての単結晶を使った研究であり、これから述べるように、実験とその解析により、理論に基づいて正確な帰属を行なうことができた。

今回の試料は、空気に曝すと変質するので、結晶軸方向が測定前に決定されてなかった。そのため、単結晶を使った測定であるが、簡単な方法で帰属を決定することが出来ず、試料を少しずつ回転させ回転角度ごとの偏光依存性を測定しなければならなかった。また、実験と帰属の理論による解析だけでなく、第一原理計算の結果も参考にした。理論的にはAモードとBモードの区別がつかない特別な場合があるが、実際、 LiNH_2 でもそのようなケースがあったので第一原理計算が有効であった。

5.1 低エネルギー領域に観測される振動の帰属

まず、 700 cm^{-1} 以下に観測されたピークの振動モードの帰属について述べる。なお、この領域を今後「フォノン領域」と呼ぶ。

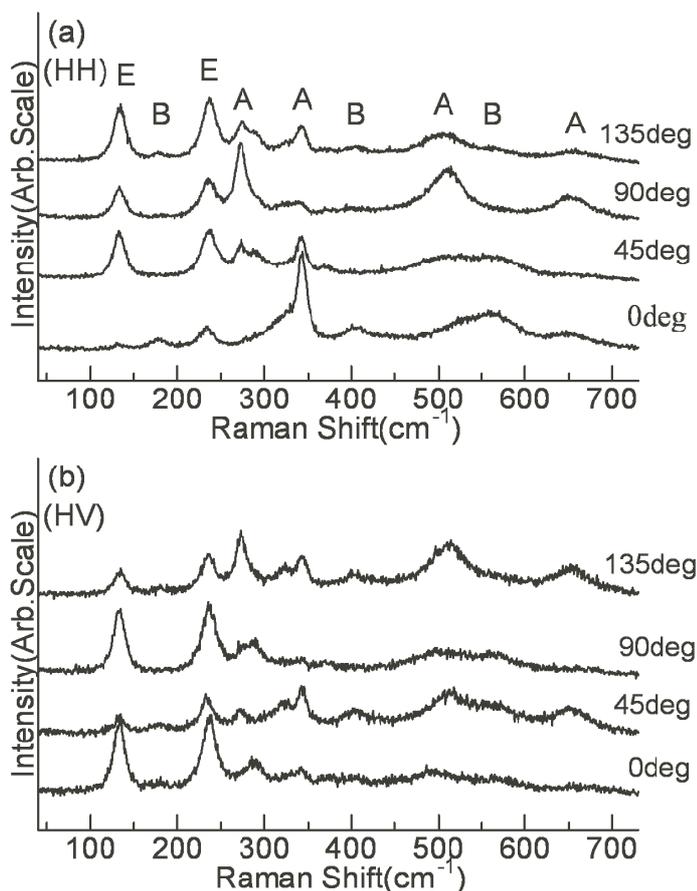


図 5.2: 単結晶 フォノン領域のラマンスペクトル

(a) : (HH) 偏光 (b) : (HV) 偏光
(室温・試料回転角度 45° 毎・A, B, E はモード)

5.1.1 偏光依存性測定による帰属の方法

フォノン領域の振動の帰属には、偏光 (HH) と (HV) について測定した各 13 個のスペクトルを使った。帰属の方法は、第 2.5 節 (33 ページ) に詳述しているが、ラマン散乱強度の偏光依存性について、計算によっ

て導かれた強度変化のパターンと実験値とを相互に比較することで行った。実験は、入射ビームを試料表面の法線方向から入射し、後方散乱光を測定している。入射ビームの偏光方向をHと表し、散乱光はそれと同方向Hと直角方向Vの2通りを測定した。従って偏光方向の表記は、(HH) 又は (HV) となる。さて、13個のスペクトルは、試料を 0° から 180° まで 15° おきに回転させて測定したスペクトルである。これは、偏光方向を変えて測定したのと同じことである。その内、 45° おきのスペクトルを図5.2に示す。(全てのスペクトルは付録B 136ページ参照) (a) は (HH) 偏光、(b) は (HV) 偏光のものである。スペクトルから分かるように、ピークの強度は試料の回転角度で変化しており、ある方向では観測されないが回転により次第に強くなるなどの変化が見える。このように、試料を回転させることにより、全体のピークの存在を明確に把握できる。図中、主なピークについて帰属したモードを偏光 (HH) のスペクトルに記載している。なお、帰属の結果の詳細は表C.1 (147ページ) に示している。

以下、帰属の方法について説明する。理解しやすいように、 133 cm^{-1}

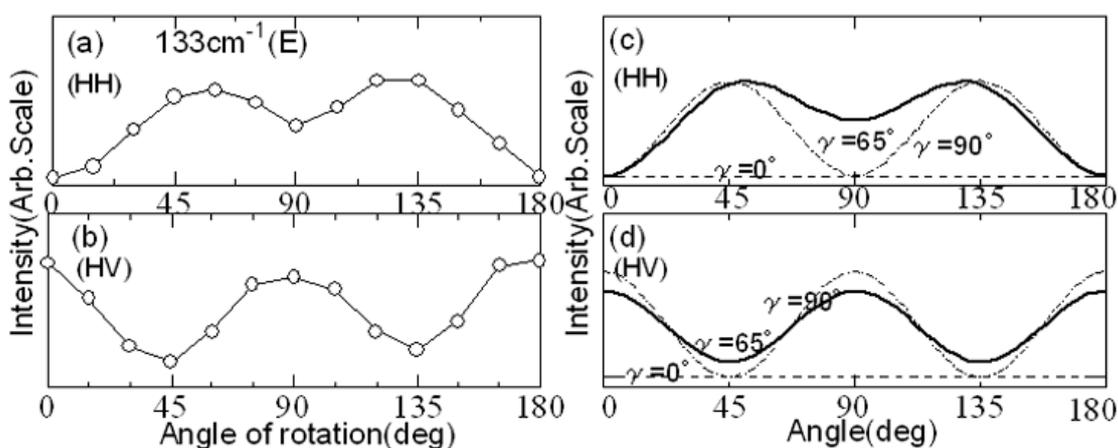


図 5.3: 133 cm^{-1} 振動の帰属

(a)(b): 強度変化 (実験値) (c)(d): 強度変化 (γ を変えた場合の計算値)

にピークを持つ振動の帰属手順を例示する。図5.3 (a) (b) は、試料の回転角度ごとの強度変化の実験結果を示している。

試料の回転角度の測り方は次のように行なった。実験の試料回転角度

の0度は、Eモードの振動を探し(HH)偏光の強度がゼロとなる方向を0度と決定する。偏光(HH)で角度0度するとき強度がゼロとなるのは、EモードとBモードの特別の場合だけだから、いくつかのピークで強度0となる方向を探せばよい。従って、最初はピークのモードが分かっていないので、角度を変えては測定を繰り返し、強度がゼロとなるピークを探すことになる。0度方向が決まれば以下に述べる手順で帰属を行なうことができる。

図5.3(c)(d)に、この振動に帰属したEモードの強度変化パターンの計算値を示す。Eモードの強度は、偏光(HH)及び(HV)毎に、第2.5節の式(2.52)と式(2.53)(36ページ)で与えられる。実験による強度変化は、計算値の中で $\gamma=65^\circ$ の場合の強度変化と同じとなった。

実際には、実験結果を計算式を用いてフィッティングし、計算式で用いる係数などのパラメータを決定した。Eモードの場合は、結晶c軸の結晶表面法線からの傾き γ をフィッティングで求めることができる。図5.4はフィッティングの結果を示す。フィッティング関数は、EモードHH偏光の試料回転角度を変数とするラマン散乱強度の式(第2.5節、式(2.52)(36ページ))を使う。これにより、パラメータ γ は 63.7° と得られた。このようにして、振動モードの帰属ができたとともに、ラマン散乱の測定前には決められなかった結晶軸の方向も決定できた。

以上はEモードの帰属の例であるが、A及びBモードの場合も帰属の手順は同じである。実際の帰属においては、強度が弱いとかモードが重なったいくつかのピークで、計算による強度変化のパターンと多少異なるものがあった。しかしながら帰属することについてはほとん

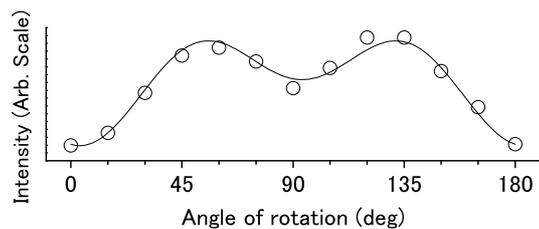


図5.4: 133cm^{-1} のフィッティング結果

は実験値、実線はフィッティング結果。

Eモードの強度変化の式でフィッティングし、結晶c軸の結晶表面法線からの傾き γ は 63.7° を得る。

ど問題にならない程度のものであった。そして1つのピークを除き全てのピークをこの方法で帰属できた。観測した全てのピークのフィッティング結果を付録C(147ページ)に示している。

帰属を行なった中で、実際に行なった特殊な場合の処置について2つの事例を述べる。

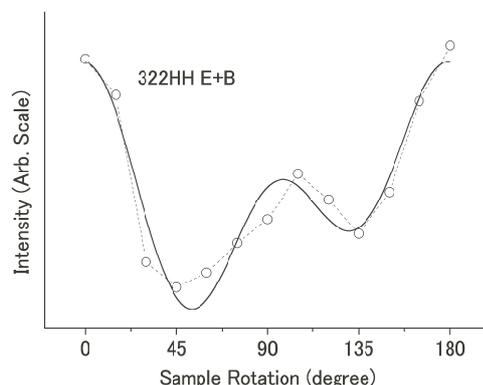


図 5.5: 322cm^{-1} BモードとEモードが重なったピーク

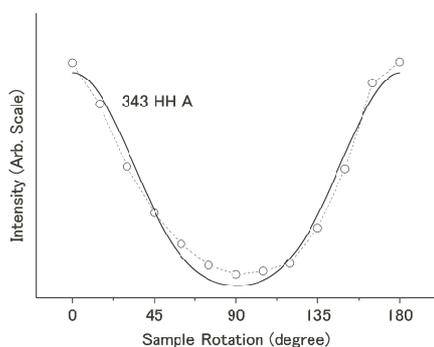


図 5.6: 343cm^{-1}
Aモードでフィット

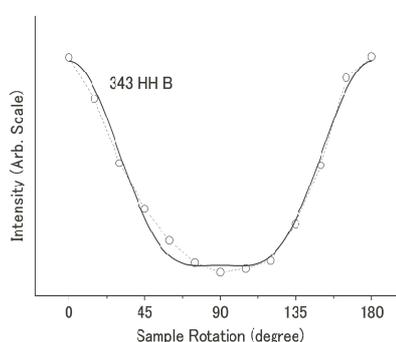


図 5.7: 343cm^{-1}
Bモードでフィット

図5.5に示す 322 cm^{-1} の振動モードは、試料の回転角度変化による散乱強度の変化が特異であったが、フィッティングによってBモードとEモードが重なったピークであることが判明した。なお、図は(HH)偏光の強度変化で、白抜きの○は実験データ、太い実線はフィッティング結果である。次の図は、 343 cm^{-1} の振動モードがフィッティングだけでは区別がつかない場合で、図5.6はAモード、図5.7はBモードでフィッティングした場合を示している。フィッティング結果を見ればどちらか

という A モードがよくフィットしているように見えるが、B モードでフィッティングした結果と比較した場合、これだけでいずれが正しいモードかを定めるのは難しい。そこで、他の振動ピークの帰属結果と第一原理計算を対照してみると、この振動周辺のピークは全て帰属が出来ており、A モードだけが帰属されずに残っていた。従って 343 cm^{-1} の振動は第一原理計算の結果を使って A モードと帰属した。

5.1.2 帰属の検証 - 第一原理計算とスペクトル分解 -

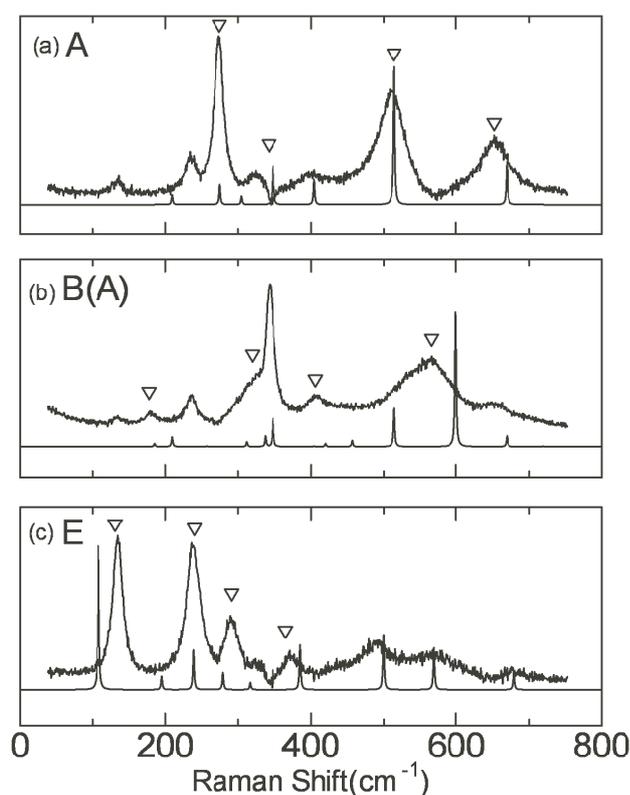


図 5.8: 第一原理計算とスペクトル分解

スペクトルはスペクトル分解で得られたスペクトル、線は第一原理計算の結果
(a):A モード (b):B(A 混合)モード (c):E モード (△ は主な帰属結果)

帰属をより確実なものにするための検証を行った。スペクトル分解を行い、第一原理計算と対比して振動モードの振り分けを調べた。(スペクトル分解の方法については3.5節、50ページを参照。) これら解析の

結果を図 5.8 に示す。

スペクトル分解で使用したデータは、帰属のために試料を 15° おきに回転して測定した、ラマン散乱強度の偏光依存スペクトル 26 個 ((HH) 偏光 (HV) 偏光ごとに各 13 個) である。これらデータを最小二乗法を使って、3 種類のスペクトルの重み付けした和で表わすようにフィッティングし算出する方法である。ここで得られた 3 個のスペクトルは、図 5.8 に示すように、A モード、B モード (A モードも混合)、E モードのピークが選択されていることが、重み付け因子の変化で解った。

スペクトル分解は、単に最小二乗法の計算をただけであるから、強度変化が各モードの理論値と異なっても当然のことであるが、今回の場合はそれぞれのモードの強度変化と合致していた。

図 (a), (b), (c) の 印は、それぞれ A, B, E モードについて偏光依存性により行なった帰属結果の主なものを示した。偏光依存性からの帰属結果とスペクトル分解で得たスペクトルとの対応は、よい一致を示している。第一原理計算との対比でも、よく一致している。特に E モードの場合、スペクトル分解で得られた強度と振動エネルギーは、第一原理計算の結果ともよく一致している。このように、スペクトル分解は単に最小二乗法による計算であるが、結果的に、算出された 3 個のスペクトルが、既約表現別にスペクトルを取り出すという物理的意味を持つ。この結果は帰属の正確性を支持するものである。

5.1.3 振動の原子変位 - 第一原理計算 -

各振動ごとの原子の変位は第一原理計算から得た。

700 cm^{-1} 以下のフォノン領域の振動は、Li と NH_2 の結合モードである。Li の振動は低エネルギー側に観測される。図に、比較的強度が強く、これ以降の議論の中でもよく取り上げる振動である 4 個の振動形を示している。この図は、結晶構造 (第 2.4 節、図 2.4 (28 頁)) と同じであるが、簡単のため Li だけを表示している。図の下段から第一層、第二層と呼ぶこととする。第五層は第一層と同じブラベー格子の位置である。結晶軸は結晶構造 (28 頁) に示す方向と同じであるが、 a 軸が

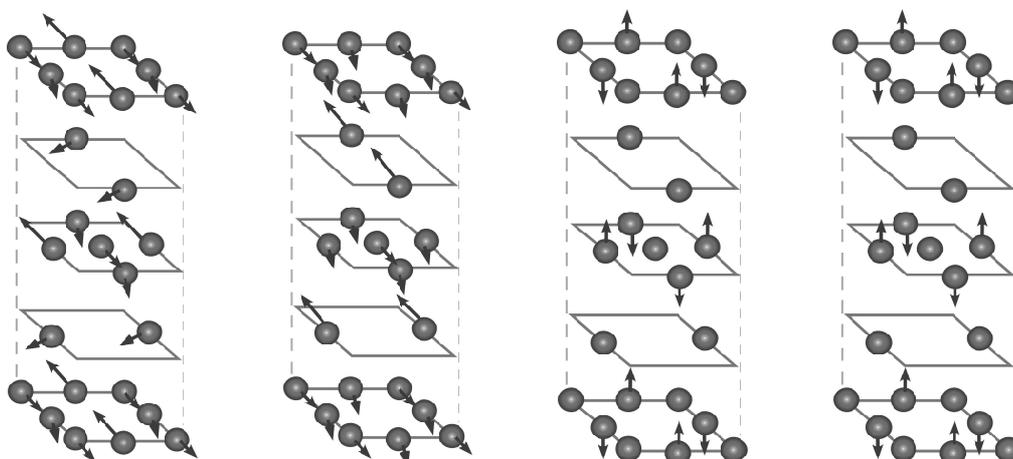


図 5.9: 133cm^{-1} E 図 5.10: 238cm^{-1} E 図 5.11: 273cm^{-1} A 図 5.12: 343cm^{-1} A

Li の振動形

第一原理計算から得た Li の格子振動の振動形。

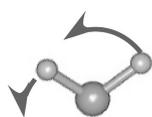
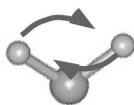
ラマン散乱で比較的強度の強いピークを観測するものの例。

E モードは Li が並ぶ平面内の変位となる。A・B モードは面外への変位となる。

層の水平面内の右方向、 b 軸が水平面内の奥向き方向、 c 軸が上方向である。Li は 3 種類のサイトを占めていて、結晶構造で説明したように Li1, Li2, Li3 と区分している。原子の変位の大きさ（振幅）は、振動モード毎にどの Li が大きいかが第一原理計算で算出されている。

図 5.9 に示す 133 cm^{-1} の振動は、最も低いエネルギーで E モードに帰属される。この振動における Li 原子の動きは、(001) 面内で動く振動である。第一層（最下段）は隣同士の列の Li が逆方向に動く、第二層は第一層に対して直角方向に動く、第三層（中間）は第一層と同様隣同士の列の Li が逆方向に動く。第四層は第二層と同じ方向であるが、Li の位置は 90° 回転した位置である。このモードでは、中央列の Li3 が大きな振幅を持つ。なお、当然ながら第五層は第一層と同じ動きである。

図 5.10 に示す 238 cm^{-1} の振動も E モードで、同一面内で Li 原子が動く。第一層内の Li はどれも同じ方向に動き、第二層の Li は第一層に対し逆方向に動く、第三層は第二層と逆方向に動く。このモードは Li2 の振幅が大きい。つまり、 133 cm^{-1} は、Li が一斉に層内の列毎に反対方向に動き（層間では直角方向）、 238 cm^{-1} は、層毎に反対方向に動く振動である。

図 5.13: 419cm^{-1} rocking図 5.14: 513cm^{-1} twisting図 5.15: 655cm^{-1} wagging

NH_2 振動の振動形

およそ 400cm^{-1} 以上のフォノン領域で NH_2 の回転振動が観測される。

計算された振動形は図のような完全な形ではない。

図 5.11 に示す 273cm^{-1} の振動と図 5.12 に示す 343cm^{-1} の振動はいずれも A モードで、(100) 面又は (010) 面で (c 軸方向の上下に) 動く振動である。 273cm^{-1} と 343cm^{-1} の原子の動きを詳しく見ると、結晶構造の時用いた記号で言えば Li_3 が上下に動く振動で、第一層では列毎に反対方向に動き、第三層では対応する位置の Li_3 が第一層のそれと反対向きに動く振動である。

Li 格子振動の B モードは、強いピークを示す振動が無いが、振動形は A モードと同様上下に動く振動である。

一方、 NH_2 のフォノン領域での振動は、大体 400cm^{-1} を境界の目安とし、並進的モードが低エネルギー側に、回転的モードが高エネルギー側に観測される。中間領域では混在しており、あくまでも 400cm^{-1} は目安である。 400cm^{-1} あたりより高いエネルギーの回転モードは、低い方のエネルギーから順にロッキング、ツイスティング、ワギングとなる傾向にある。これらの振動形を取る振動の例を図 5.13-図 5.15 に示す。第一原理計算によるこれら振動形は、周囲の原子の動きの影響により歪んだ振動形となっている。ユニットセルには 8 個の NH_2 が配置しているが、全てが同じ振動形となっていない場合がある。中には半数の NH_2 に変角 (はさみ) 振動に近い振動形が混じる振動もある。

5.2 NH₂ 分子振動の帰属

5.2.1 NH₂ 変角振動の帰属

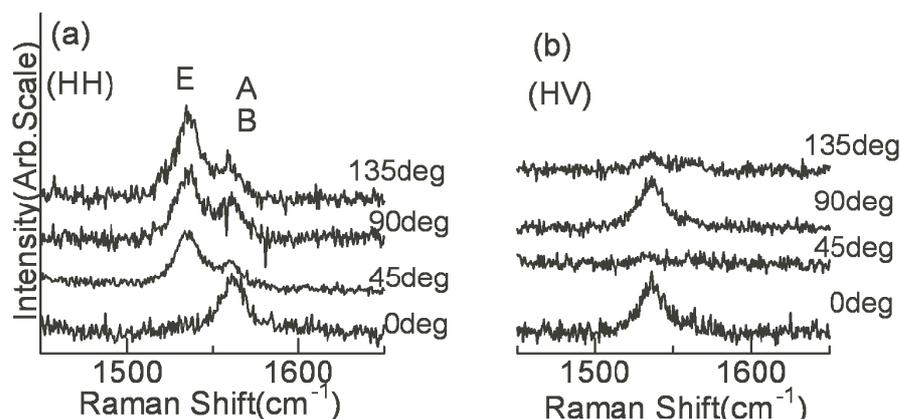


図 5.16: 変角振動のラマンスペクトル

(a): (HH) 偏光 (b): (HV) 偏光

(室温・試料回転角度 45° 毎)

NH₂ 分子の変角振動は、1500 から 1600 cm⁻¹ に観測される。図 5.16(a) に示すように、NH₂ 変角振動領域では、スペクトル中に 2 個のピークを観測した。(b) の (HV) 偏光では一個のピークしか観測されない。

変角振動の帰属においても、フォノン領域で述べたと同じようにラマン散乱強度の偏光依存性により帰属を行なう。しかしながら変角振動の種類が少ないので、簡便な方法で帰属ができる。即ち、群論により変角振動には A, B, E 3 種のモードが存在するので、各ピークを 3 種のどれかに区分することで帰属することができる。

エネルギーの低い方の振動 1536 cm⁻¹ は E モードに帰属した。図 5.16(a) のスペクトルからわかるように、偏光 (HH) では、試料の角度が 0° の時強度が 0 で他の角度では 0 でない。又図 (b) の偏光 (HV) では 0° で強く 45° で非常に弱い、そしてこのパターンを 90° ごとに繰り返している。試料回転に伴うこのような強度の変化は、この振動が E モードであることを示している。

1536 cm⁻¹ の振動が E モードであるから、もう一方の 1560 cm⁻¹ の振動は A か B、または A と B が重なり合っているのいずれかである。偏

光 (HH) の試料の回転角度 90° の強度は非常に小さいとは言えずかなりの強度がある。B モードの理論値は、 90° での強度は相対的に非常に弱いものであるから B モードだけではない。従って 1560 cm^{-1} の振動は A モードまたは A と B モードが重なり合っているのいずれかとなる。変角振動はもともとラマン散乱強度が弱く現状では明言はできないが、この領域に他のピークが明確には無いので A と B モードが重なっている可能性が最も大きい。

5.2.2 NH_2 伸縮振動の帰属

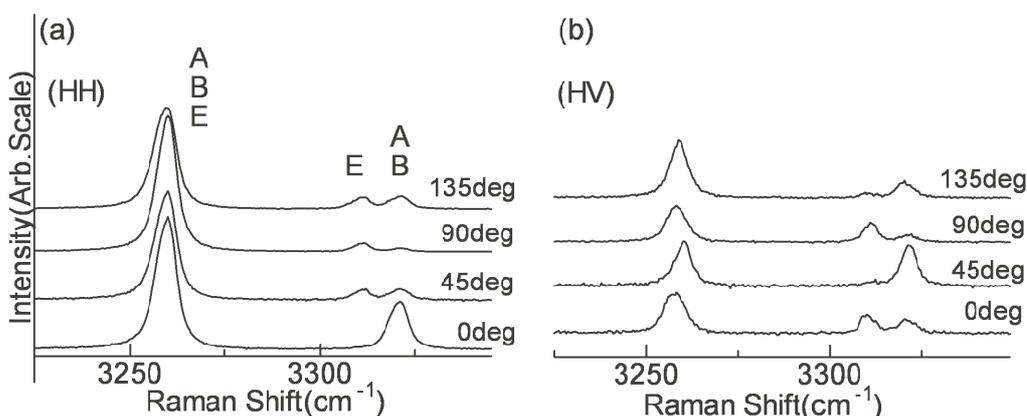


図 5.17: 伸縮振動のラマンスペクトル

(a): (HH) 偏光 (b): (HV) 偏光

(室温・試料回転角度 45° 毎)

NH_2 分子の伸縮振動は、 3200 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} に観測される。 NH_2 伸縮振動領域のスペクトルには、図 5.17 (a) (b) に示すように 3 本のピークが観測される。群論では、3 個の対称伸縮振動と 3 個の反対称伸縮振動、計 6 個の振動が存在する。それらはいずれも A, B, E モードである。

対称伸縮振動と反対称伸縮振動の区分はこれまでの研究で帰属がなされており、³¹⁾ 低エネルギー側が対称伸縮振動である。我々の実験でも、低エネルギー側の 3260 cm^{-1} が対称伸縮振動と帰属できる。それは 3260 cm^{-1} のピークが 3310 cm^{-1} や 3321 cm^{-1} のピークより強度

が強く、ラマン散乱では対称伸縮振動が反対称伸縮振動より強く観測されることに沿っている。また、通常、対称伸縮振動の方が反対称伸縮振動より低エネルギーであることとも合致している。これらはNH₂分子のような振動がラマン散乱測定で示す特徴である。更に第一原理計算の結果もこの帰属を与えている。

対称伸縮振動はA, B, Eの3モードが存在するが、スペクトルには一つのピークのみを観測した。しかし、試料を回転させながら測定したスペクトルでは、角度によりピーク位置が少し変化していることが分かった。この差はわずか2cm⁻¹であるが、一つのピークに見えるこのピークは2つのピークで構成している可能性がある。ラマン散乱強度の偏光依存性は、一見変化がランダムであるがA, B, Eの3モードの加重和でフィットしてみると、全体的な強度変化を表現できた。第一原理計算ではA, B, Eモード共ほとんど同じ振動エネルギーとなっている。また、伸縮振動は強いピークを示すものであるが、この近傍でピークを観測していない。このようなことを総合的に判断して、このピークは、A, B, Eモードが重なり合ったものと結論した。

反対称伸縮振動においては、2つのピークを観測した。低エネルギー側の3310 cm⁻¹の振動は、ラマン散乱強度の試料回転依存性の測定値が、計算値のEモードの強度変化パターンと同じ変化を示すことから、3310 cm⁻¹の振動はEモードに帰属できる。高エネルギー側の3321 cm⁻¹の振動は、AとBの重なりでフィッティングでき、他のピークが観測されないことからAモードとBモードが重なり合っていると結論できた。

反対称伸縮振動と、前節で述べた変角振動の帰属は、ピークがEモードとAとBの重なったものに分かれることが類似している。

第6章 単結晶の室温以下の温度依存性

振動の帰属により、ラマン散乱スペクトルに観測される振動ピークのモードが明確になり、測定で得たスペクトルを理解できるようになった。基底状態を知ることは、物質の物性理解に有用である。我々は、 LiNH_2 を極低温 (3.4 K) まで冷却してラマン散乱を測定した。

また、極低温から温度を上げた時の原子振動の温度変化が解れば、研究の目的である反応状態での原子振動をよりよく理解できると期待できる。そのため、3.4 K から温度を徐々に上げながら 50 K ごとのスペクトルを測定した。

温度変化のスペクトルは、試料をクライオスタットの中に設置し、マクロラマン散乱を測定した。マクロラマン散乱では、以下の理由により偏光方向の変化に対する散乱強度の変化を測定することができなかった。室温のスペクトルを、顕微ラマンで測定した回転角度別のスペクトルと比較すると、45度方向のスペクトル又は90度方向のスペクトルと類似のスペクトルである。その原因は、マクロラマン散乱の測定では、レーザーのスポットサイズが大きくなったことが原因で、複数のグレインを含んだラマン散乱光を測定するようになったためと想定される。それ故、スペクトルには各ピークの平均的な強度が観測されたものと考えられる。

6.1 低エネルギー領域のラマン散乱

フォノン領域における室温以下 100 K 毎のスペクトルの変化を図 6.1 に示す。(50K 毎の全スペクトルは付録 B.1、139 ページ参照)

図から分かる特徴的なことは、3.4 K のスペクトルに 印で示す通り、フォノン領域において 100 K 以下で新ピークが観測されること、振動エネルギーが温度と共に変化すること、ピークの形が温度の低下と共に

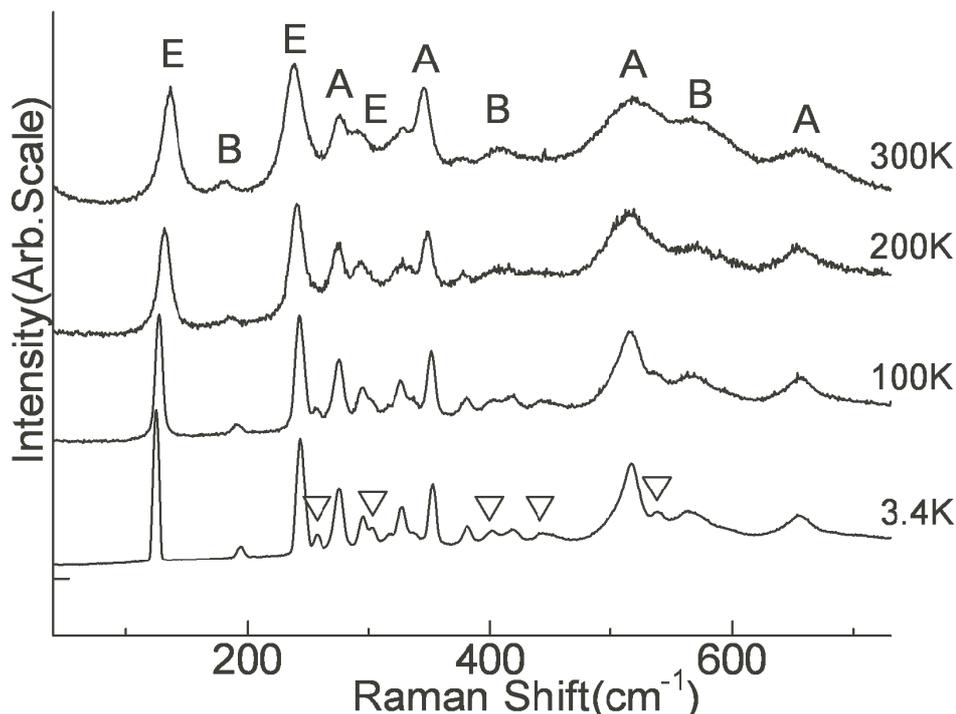


図 6.1: 室温以下フォノン領域スペクトルの温度変化
100 K 毎のスペクトル。 3.4 K の▽は 100 K 以下で観測される新ピーク

鋭くなることが上げられる。振動エネルギーの温度変化では、 133cm^{-1} の振動のみが温度の低下とともに振動エネルギーが減少するという、他の振動とは異なる温度依存性を示す。

以下にこれらスペクトル出現の要因について詳しく議論する。

6.1.1 低温における新ピーク - NH_2 分子の回転運動凍結 -

図 6.1 で分かるように、新ピークは 100 K 以下の温度で観測され、 455cm^{-1} の振動を除いて主ピークの裾に出現している。

主ピークの対称性を見ると、E モードばかりでなく A モード及び B モードがある。もし、主ピークの対称性が E モードだけであるなら、新ピークの起源は正方晶構造の a-軸または b-軸の変化によって縮退が解けたものと考えることができる。この場合は構造相転移が起きたことを意味する。しかしながら、A-対称性、B-対称性は 1 次元の既約表現

であるから、新ピークの起源を構造相転移で説明することはできない。他の新ピークの可能な起源として、 NH_2 分子の運動状態の変化と考えることができる。即ち、高温では NH_2 分子が回転しており、ラマン散乱では振動ピークとして観測されなかったものが、100 K 以下でその回転運動が凍結したことにより振動ピークとして現れたと考えるのが妥当と言える。ラマン散乱から得られたこの結論について確認するためには、NQR など他の実験による確認が必要で、今後の課題として残っている。

なお、新ピークの帰属を後の節で述べるが、帰属は第一原理計算を参照して行なった。そこでは、実験の振動エネルギーと第一原理計算のそれとの一致度が非常によいことが示される。第一原理計算は基底状態において計算されているので、それとの一致度がよいことは結晶の構造変化が無いと言うことを支持するものである。

6.1.2 振動エネルギーの温度変化 - Li の大振幅非調和振動 -

振動エネルギーが温度とともに変化しているが、その温度変化を図 6.2 に示す。

左はフォノン領域全体で、ほとんどの振動エネルギーは温度上昇と共にエネルギーが減少するかあまり変わらないかのいずれかである。ところが、右の図の低エネルギーモードのみを拡大すると、最も低いエネルギーの 133 cm^{-1} の Li の格子振動のみが、明らかに温度上昇と共に振動エネルギーが増加している。

振動エネルギーが温度上昇とともに減少するのは、温度によって格子定数の増大に伴う力の定数の減少によるもので、体積増加の効果として理解でき、この温度依存性が一般的である。これに対し、Li の振動は反対の特異な温度依存性を示している。この現象は、第 3.2 節 (42 頁) で述べたように、振動ポテンシャルの 4 次の項の効果が主要な場合と考えれば理解できる。しかも 133 cm^{-1} の振動は強いピークであるから、ピーク強度が振幅の 2 乗に比例することから大振幅の振動と考えられる。これと同様な現象は、カゴ状物質 (I 型クラスレート^{36),37),38)}、

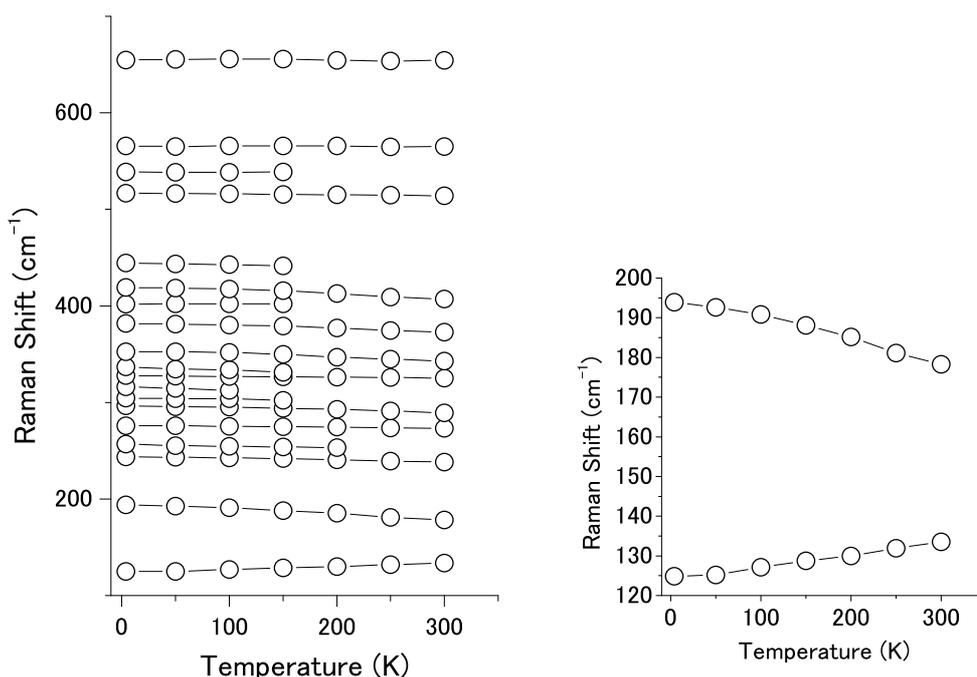


図 6.2: フォノン領域振動エネルギーの温度変化

左: フォノン領域全体 右: 低エネルギー部分 (拡大)

最も低いエネルギーの 133cm^{-1} の振動は、温度上昇でエネルギーが増加する

KOs_2O_6 ^{38),39)}、充填スクッテルダイト^{40),41)}、 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ^{38),42)}) 及び層状物質 CaAlSi ⁴³⁾ で観測され、振動エネルギーのこういった温度依存性は、4次の非調和効果ということで既に報告されている。

従って、 133cm^{-1} の Li の格子振動の温度変化は、Li の格子振動が非調和ポテンシャルの中での大振幅振動であることを示している。

6.1.3 振動ピーク幅の温度変化

格子振動ピーク幅は温度上昇とともに広がっているが、その温度変化を、図 6.3 に 3 例示している。幅は、低温ではゆっくり増加し 100 から 150 K 以上で増加率を増し、室温まで温度に比例して幅が広がるように見える。

図に示す 3 個の振動は、フォノン領域の中でも強いピークのものである。このような強い振動は、比較的 low エネルギーの振動で観測される。既に 64 ページの振動の原子変位で説明したように、これら 3 つの振動は Li の振動で、 133cm^{-1} は Li が隣同士の列毎に反対方向に振動する E

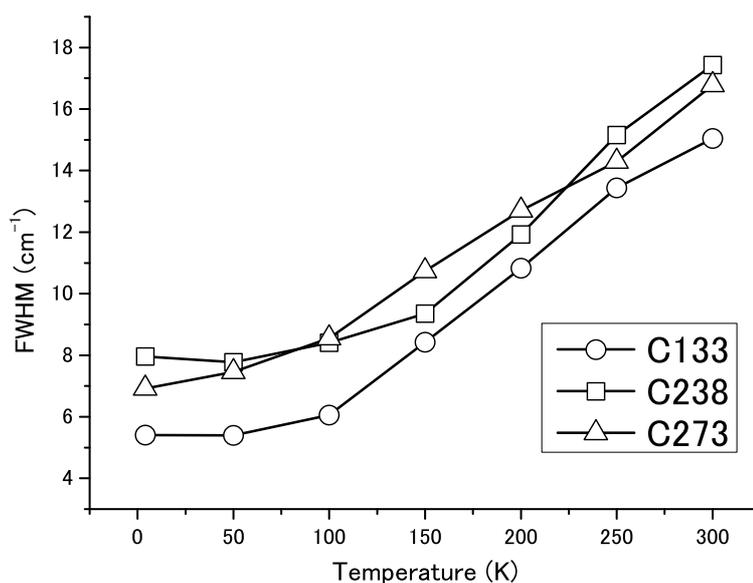


図 6.3: フォノン領域ピーク幅の温度変化

: 133cm^{-1} : 238cm^{-1} : 273cm^{-1}

ラマン散乱のピーク幅の温度変化は、緩和時間と関連している

モードで Li3 が大きく変位する、 238cm^{-1} は Li が層ごとに反対方向に振動する E モードで Li2 が大きく変位する、 273cm^{-1} は第一層と第三層にある上下の Li3 が上下逆方向に振動する A モードであった。

図中 印でプロットした振動は 133cm^{-1} の Li の振動で、エネルギーの温度依存性では他に比し逆になるという特異性を示した振動である。ピーク幅の温度依存性は他の 2 例と似た温度依存性を示している。しかしながら、これから述べる解析によると、4 次の非調和項の影響を受けたピーク幅の温度変化と考えられるものであった。

なお、図に示していない他のピークについては、強度が弱い、隣同士でピークの重なりがある、幅がブロードで重なりがあるなどにより、個々の振動についての幅の変化の読み取りが困難なため、図示していない。

格子振動のピーク幅とポテンシャルの非調和性

ラマン散乱のピーク幅は、光学モードの緩和時間と関連している。第 3.3 節 (46 ページ) にその理論を解説した。単純なプロセスとしては、1 個の光学フォノンが大きさが同じで反対向きの 2 個の低エネルギー音

響フォノンに崩壊する過程（3 - フォノン相互作用）で、これは振動ポテンシャルの非調和性に起因するフォノン - フォノン相互作用として生じる。デバイ温度以下ではこのモデルのみで実験結果をよく説明できるとした報告がある。⁵⁸⁾ また、このモデルは簡便ではあるがうまく実験値と適合しない場合があるとして、3個のフォノンを生じるような4 - フォノン相互作用に拡張されている。⁵⁷⁾

実際の結晶では、格子の熱的膨張を要因とするピーク幅の変化など他の要因が複合しており単純ではない。LiNH₂の場合、ピーク幅の温度変化をフォノン - フォノン相互作用として説明した報告はなされてない。LiBH₄の研究⁵⁹⁾で、3 - フォノン過程とそれ以外のものをひっくりめたものに分離して考察している。また、GaNとAlNでは⁶⁰⁾、格子の熱膨張に起因するものと非調和過程に分けて考察している。ここでは、LiNH₂に対し、4 - フォノン相互作用まで拡張した緩和過程と、それ以外のものに分けて考察した。このモデルをLiNH₂に適用するのは、LiNH₂の場合の3.4 Kのピーク幅がほぼ装置幅になっているので、ポテンシャルの非調和性の議論が容易となると考えた。

光学フォノンの振動エネルギーの温度変化は、3 - フォノン過程のモデルでは次のようになる。

$$\omega(T) = \omega_0 + C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) \quad (6.1)$$

ここに、 ω_0 は光学フォノン固有の振動数で x は $\hbar \omega_0 / 2k_B T$ である。Cは3 - フォノン過程の非調和性による振動エネルギー温度変化の $T = 0$ Kにおける係数である。なお、 133cm^{-1} の振動エネルギーの温度変化では、4 - フォノン過程（4次の非調和項）が主要であると解っているので x は $\hbar \omega_0 / k_B T$ を用いた。

一方ピーク幅については、ピーク幅 $(\Gamma(T))$ を、フォノン - フォノン相互作用による温度変化 $(\Gamma_P(T))$ とそれ以外による幅の変化に分けて次のように表す。

$$\Gamma(T) = \Gamma_P(T) + E \quad (6.2)$$

$$\Gamma_P(T) = A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) \quad (6.3)$$

式 (6.2) の E が 3 - フォノン過程と 4 - フォノン過程以外から生じる幅で装置幅分もこれに含まれる。式 (6.3) は、4 - フォノン過程までを含んだ近似によるピーク幅で、右辺第 1 項が 3 - フォノン過程、第 2 項が 4 - フォノン過程の項である。 y は $\hbar \omega_0 / 3k_B T$ で、 A と B は、それぞれ幅に対する 3 - フォノン過程の影響度と 4 - フォノン過程の影響度に相当する係数である。即ち、0 K におけるそれぞれによる光学フォノンのピーク幅の大きさの度合いと関係する。我々の LiNH_2 は、既に 133cm^{-1} の振動が 4 - 次の非調和効果が強い振動と解っているため、4 - フォノン過程まで拡張したモデルを用いた。

LiNH_2 のピーク幅のフィッティングによる解析

上に述べたモデルを LiNH_2 に適用して、振動エネルギーの温度変化が 4 次の非調和性を示した 133cm^{-1} の振動が、どのような緩和過程を示しているかを検証する。なお、ここで行なった幅の解析では、 133cm^{-1} の振動は他の振動とピークが重なることは無いが、 238cm^{-1} と 273cm^{-1} は、近い振動エネルギーの振動があり高温になるほど重なり合う。幅の解析では精度が非常に重要となるので、ピークの重なりが無い 133cm^{-1} の振動について解析した。

まず、光学フォノンの振動数 ω_0 を求めるために、式 (6.1) を使って振動エネルギーの温度変化をフィッティングした。その結果を図 6.4 に示す。

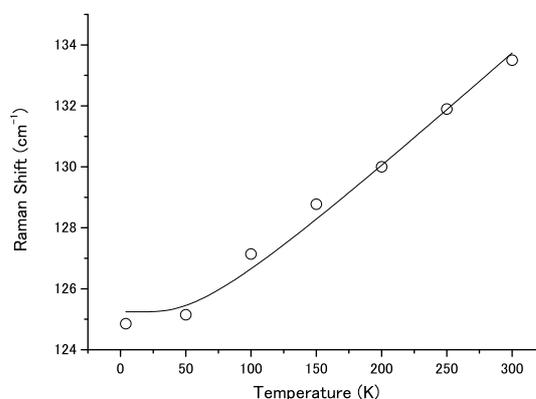


図 6.4: 133cm^{-1} 振動エネルギーの非調和崩壊のフィッティング

フィッティング結果、求まった係数は次の通り。

$$133\text{cm}^{-1} \text{ 振動エネルギーのフィッティング結果}$$

$$\omega_0 = 121.9 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad (\text{係数}) C = 3.4$$

0 K における振動固有の振動エネルギーの値 (ω_0) は、幅のフィッティングで使用する。

このフィッティングで決まった光学フォノンの振動数 ω_0 を使って、式 (6.2) によりピーク幅のフィッティングをした。その結果を図 6.5 に示している。

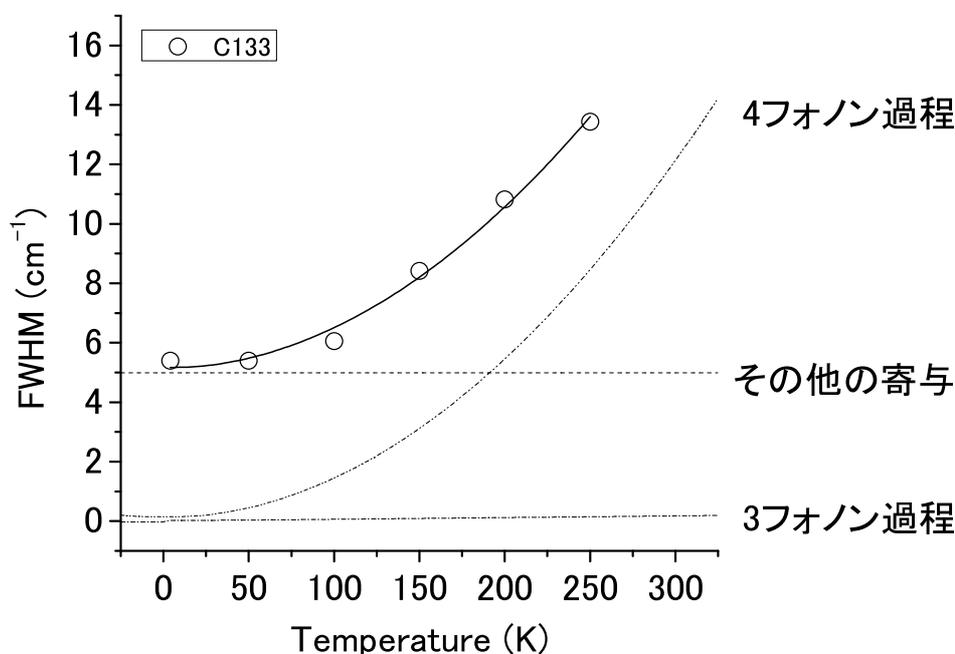


図 6.5: 133cm^{-1} ピーク幅の非調和緩和過程のフィッティング

ピーク幅の非調和崩壊フィッティングの図には、実線によるフィッティング結果とともに、フィッティング関数の第一項即ち光学フォノンの 3 - フォノン過程によるピーク幅への寄与を一点鎖線で、第二項の 4 - フォノン過程による寄与を二点鎖線で、それ以外の寄与を破線で個々に示した。フィッティングの結果は図からわかるように良好である。

求まった非調和緩和の係数は次の通りである。

133cm⁻¹ ピーク幅の非調和崩壊フィッティングパラメータ
(係数) A = 0.03 ; (係数) B = 0.15 ; (係数) E = 5.0
(A: 3 - フォノン緩和 B: 4 - フォノン緩和 E: その他)

ピーク幅の温度変化について、係数 A、B、E の大きさの比は 0 K での緩和過程の影響度であり、温度変化でのピーク幅変化の影響度は個々の変化を計算しなければ解らない。

フィッティングパラメータから T = 0 K でのフォノン - フォノン相互作用をみると、3 - フォノン過程がわずか (A が 0.03) で、4 - フォノン過程によるピーク幅の変化が主要 (B が 0.15) となっていることを示している。

フィッティング結果の図 6.5 で温度上昇による変化を見ると、100 K 以上では 4 - フォノン過程によるピーク幅の変化が全体変化の大勢を占めている。従って 133cm⁻¹ の振動は 4 - フォノン過程による緩和であると結論できる。また、フォノン - フォノン相互作用以外で一定の幅 (E が 5.0cm⁻¹) がある。

以上の結果、次の 2 点を指摘することができる。

まず、デバイ温度以下では、3 - フォノンプロセスでよく説明できるとの報告がある。LiNH₂ の場合はデバイ温度が 570 とされている⁶¹⁾ のにも関わらず、それより相当低い温度で、133cm⁻¹ が 4 - フォノン過程が主となっている。このことは、133cm⁻¹ の振動が、ピーク幅の温度変化においても、4 次の非調和ポテンシャル項が主要となる振動であることを示している。

次に、係数 E の値については、装置幅が 6cm⁻¹ 程度であるので、0 K では装置分解能だけになっていると言える。

6.1.4 低温のみで観測される振動の帰属

室温以下の温度領域で、LiNH₂ の原子振動がどのように変化するか測定したところ、100 K 以下の低温において、フォノン領域に新ピークが出現した。低温での測定では試料をクライオスタット内に入れ、マクロラマン散乱で測定したため、帰属に必要な、(HH) 偏光と (HV) 偏光での強度変化のデータを測定することが出来なかった。顕微の測定

とマクロの測定で異なる点は、主にはレーザー強度とスポットサイズであるが、偏光方向の違いによる強度の変化が観測されなかった大きな原因はスポットサイズであろう。結晶の中にグレインがあって広範囲の測定になったことが一因だと考えられる。従って、これらピークの帰属は重要であるが正確な帰属は本来不可能である。そのため、新たに観測されたピークについては、室温における帰属と第一原理計算の結果を総合し、最適と思えるモードの帰属を行った。以下に説明するように、帰属はかなり高い確度でなされたと考えている。

低温の帰属結果を付録の表 C.1 に示している。表に示すように、第一原理計算の振動エネルギーと低温での実験結果は一致度がよく、信頼性は高いと判断できる。室温のピークが低温のどのピークに対応するかについては、図 5.2 のフォノン領域スペクトルの温度変化により容易に判断できる。その結果、 445 cm^{-1} のピークを除き、新ピークは室温で帰属したピークとピークの間に出現していた。それゆえ第一原理計算の結果との対応から帰属できた。 445 cm^{-1} の帰属は、第一原理計算上で帰属がなされていない2つのモードのいずれかである可能性が残っている。第一原理計算では 457 cm^{-1} と 500 cm^{-1} が帰属されていなかったが、振動エネルギーのより近い 457 cm^{-1} の B モードと帰属した。いずれにしても、この方法による帰属は試案で、正確には偏光依存性のラマン散乱測定が必要である。

なお、第一原理計算と、低温における振動ピークの一一致度が非常によいということは、先に述べた 100 K 以下で NH_2 回転運動が凍結するという結論を支持するものである。即ち、第一原理計算は基底状態における振動エネルギーを算出しているから、低温において実験値の振動エネルギーとの一致度がよいと言うことは、結晶構造の変化が起きていないことを意味している。それゆえ、低温で新ピークを観測するのは構造相転移ではなく、 NH_2 の状態の変化と考えるべきことを示唆しており、低温における NH_2 回転運動の凍結という結論を支持するもう一つの結果である。

6.2 NH₂ 振動のラマン散乱

NH₂ 変角振動と伸縮振動領域について、室温から低温までのスペクトルの温度変化を、図 6.6 に示す。

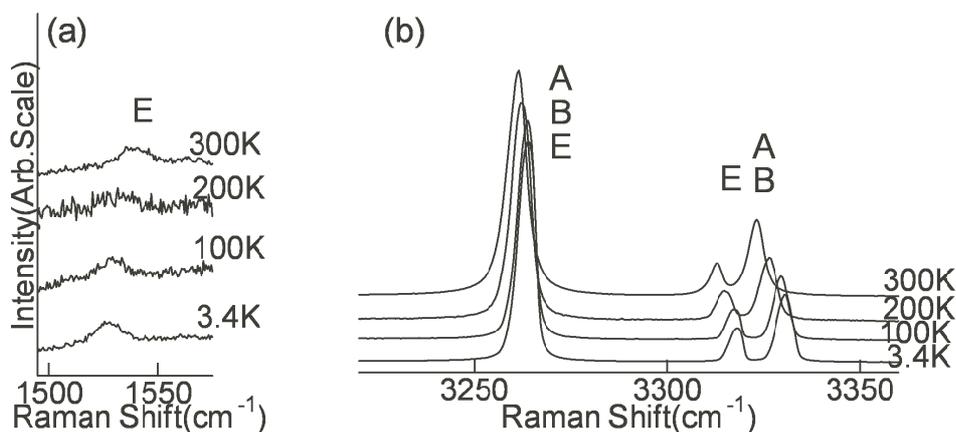


図 6.6: スペクトルの温度依存性

(a): 変角振動 (b): 伸縮振動

低温でピークはシャープになるが、フォノン領域で見られたようなピークの変角振動と伸縮振動で明らかに逆になっている。

6.2.1 NH₂ 振動エネルギーの温度変化

振動エネルギーの温度依存性を、図 6.7 に示す。図のように振動エネルギーの温度変化は、変角振動の振動エネルギーは温度上昇と共に増加し、伸縮振動の振動エネルギーは反対に減少している。変角振動と伸縮振動のこういった温度依存性は、H-N-H 結合の結合角と結合長が連続的な温度変化をしていることを示している。

H-N-H 結合の温度変化

振動エネルギーの温度変化が、変角振動と伸縮振動で正反対となる実験結果に対して、以下に述べる解析を行なった。

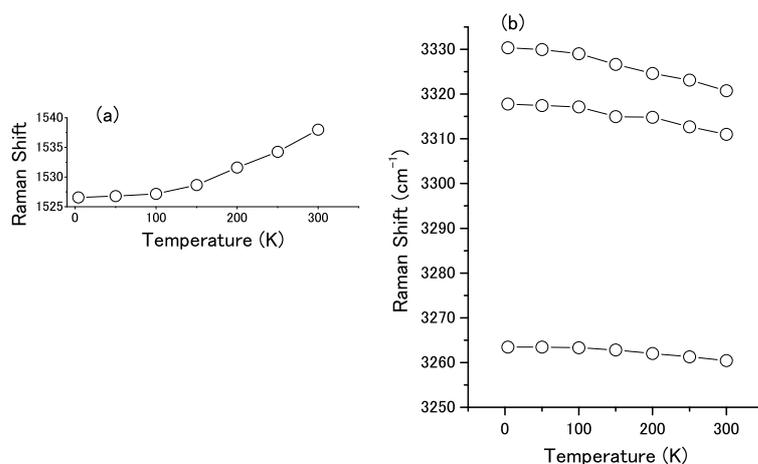


図 6.7: 振動エネルギーの温度依存性

(a) : 変角振動 (b) : 伸縮振動

変角振動の振動エネルギーは温度上昇とともに増加し、伸縮振動は減少する。

LiNH₂ 結晶の中の NH₂ 分子は、周囲の原子の影響を受けて複雑な状態になっている。しかしながら、実験で得た分子振動の温度変化の起源の手がかりを得る為に、ここでは NH₂ 分子（分子内原子は互いに相互作用をしているが外場の影響がない）の振動として考察することとした。この単純化した系による解析は、第 3.1 節（39 ページ）で既に述べた。

この解析では、原子の振動数を決める項は、原子の質量、伸縮するボンド方向の力の定数、変角方向の力の定数、H-N-H 3 原子の作る角度となっている。目的は振動エネルギーの温度変化の手掛かりを得ることであるから、NH₂ について、原子の質量は、H 原子として $m_H = 1 \times 1g/mol$ 、N 原子として $m_N = 14 \times 1g/mol$ を使用する。

反対称伸縮振動の振動数の二乗が

$$\omega_a^2 = \frac{k_1}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_N} \sin^2 \alpha \right) \quad (6.4)$$

と与えられ、対称伸縮振動と変角振動の振動数の二乗は、

$$\omega^4 - \omega^2 \left\{ \frac{k_1}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_N} \cos^2 \alpha \right) + \frac{2k_2}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_N} \sin^2 \alpha \right) \right\} + \frac{2\mu k_1 k_2}{m_N m_H^2} = 0 \quad (6.5)$$

の根として与えられる。この式を使って、実験で得られた振動エネルギー温度変化の値をフィッティングし、このモデルの各温度でのパラ

メーターを求めた。パラメータは、変角方向の力の定数 k_2 、伸縮方向の力の定数 k_1 及び H-N-H 間の角度 α である。使った実験データは、変角振動と対称伸縮振動及び反対称伸縮振動 E モードの各温度のエネルギー値である。フィッティングの結果を図 6.8 に示す。なお、フィッティング結果の詳細は、付録 D(153 頁) 参照。

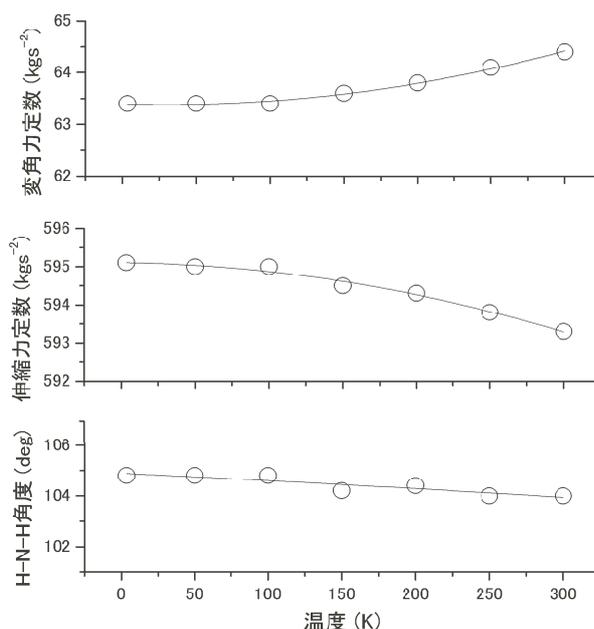


図 6.8: NH₂ 振動パラメータの温度変化

上から、変角振動方向の力の定数、伸縮振動方向の力の定数、H-N-H の角度

パラメータの温度変化は、100 K まで変化はほとんど無く 150 K から変化する。変角の力の定数は増加し、伸縮の力の定数は減少する、H-N-H の結合角は減少傾向を示す。フォノン領域では 100 K 以下で新ピークを観測するが、パラメータ温度変化が 100 K 以下で変化しないことと関連していると思われる。ここでの議論は NH₂ の振動状態の変化であるが、100 K 以下では、LiNH₂ の基底状態に近い状態が続いているとも考えられる。変角と伸縮の力の定数の変化は、図 6.7 に示したそれぞれの振動エネルギーの温度変化の実験値に似た変化をしている。

NH₂ 分子のボンド長とボンド角の温度変化

3.4 K では N-H の平衡位置が決まっていて、伸縮方向の力の定数も決

まっているとする。室温では平衡位置が少し伸びて力の定数も少し小さくなる。この力の定数の変化は、H原子の平衡位置がN原子に対してより遠くなったので、H原子が感じるポテンシャルエネルギーが弱くなったというモデルである。第3.2節(42頁)でレナードジョーンズ型ポテンシャルを用いて述べたように、原子が平衡位置から変位した場合、力の定数は原子間距離の2乗に反比例して変化すると考えればよい。

室温におけるN-Hボンド長はYang等³⁴⁾により0.967 と測定されている。上で述べたモデルを使って、実験結果から得られた力の定数の変化からH-N結合長の変化を試算した。

伸縮振動方向の力の定数は、フィッティングにより3.4 Kが595.1 kgs^{-2} 、室温が593.3 kgs^{-2} と算出されている。この値を使って、室温におけるボンド長に対する力の定数を基準として、3.4 Kのボンド長を評価した。

室温の場合、N-Hボンド長0.967、伸縮方向の力の定数593.3 kgs^{-2} を使って、力が原子間距離の逆数に比例することにより、

$$C \frac{1}{0.967^2} = 593.3 \quad (6.6)$$

と表すことが出来、種々のファクターを含んだ定数Cが決まる。

3.4 Kの場合は、計算で求めた伸縮方向の力の定数595.1 kgs^{-2} を使って

$$C \frac{1}{(0.967 + \delta r)^2} = 595.1 \quad (6.7)$$

と表記でき、 δr が平衡距離の移動量である。その結果、3.4 KにおけるN-Hボンド長は0.9655 と算出された。室温より0.0015 短くなり、率で0.15%減となる。

次に、温度上昇とともに変角振動の振動エネルギーが増加するという実験結果について考える。

実験結果は、フィッティングにより3.4 KのH-N-H角が104.8度、室温が104.0度と求まり、この間の温度変化でボンド角が0.8度減少した。率で0.8%である。シミュレーションでは角度 α を変化させた場合、H-N-Hの角度が増加すれば変角振動の振動数が増加する。このシミュレーションの結果は、変角振動の振動エネルギーは温度上昇とともに増加するのであれば、H-N-H結合角度は増加することになる。しかしなが

ら、フィッティングの H-N-H 結合角度は減少するので相反する。従って、力の定数の温度変化の方が振動エネルギーの温度変化の主要因になっていることを示す。変角方向の力の定数が温度上昇とともに増加する一因として、H-N-H 結合角の減少によって、H 原子間の距離が縮まり反発力が増加したことが想定される。

以上のモデルによる試算により、NH₂ 振動のボンドの変化は、低温から室温への約 300 K の温度変化に対して、ボンド長が長くなりボンド角は減少するという結果となった。NH₂ 分子の平衡位置は微小ではあるが連続的に変化することが分かった。

しかしながら、力の定数の変化で振動エネルギーが変化するモデルも、ボンド長の変化を定量的に評価するために設定した平衡位置の変化で力の定数が変化するモデルも、現実のものに対して大幅に単純化したものである。この結論を確認するためには、中性子散乱または X-線散乱による低温における N-H 間の位置の測定が必要である。

2本の NH₂ 反対称伸縮振動についてふれる。E 対称性のピークのエネルギーが、A と B 対称性のそれより低い。つまり、E は a-b 面内のゆらぎであり、A, B は c 方向のゆらぎであることを考えると、c 軸方向のゆらぎの方が周囲の原子によるポテンシャルが大きいことを示しており、ポテンシャルの異方性が存在することを示している。一方、変角振動には周囲の状況によらないので、この異方性は現れていない。

6.2.2 NH₂ 振動ピーク幅の温度変化

図 6.9 はピーク幅の温度変化である。ピーク幅では、変角振動が 15cm^{-1} と幅が広く、伸縮振動では $4\sim 5\text{cm}^{-1}$ と狭い。また伸縮振動の温度上昇に伴う幅の変化量は小さい。

さて、NH₂ 振動の室温以下でのエネルギー幅の温度変化に対しては、フォノン領域で使った非調和崩壊過程の理論は適用できない。つまり、ラマン散乱のスペクトルに現れる温度変化が、結晶の格子間力に起因する非調和な振動ポテンシャルにより、光学フォノンがより低エネルギー

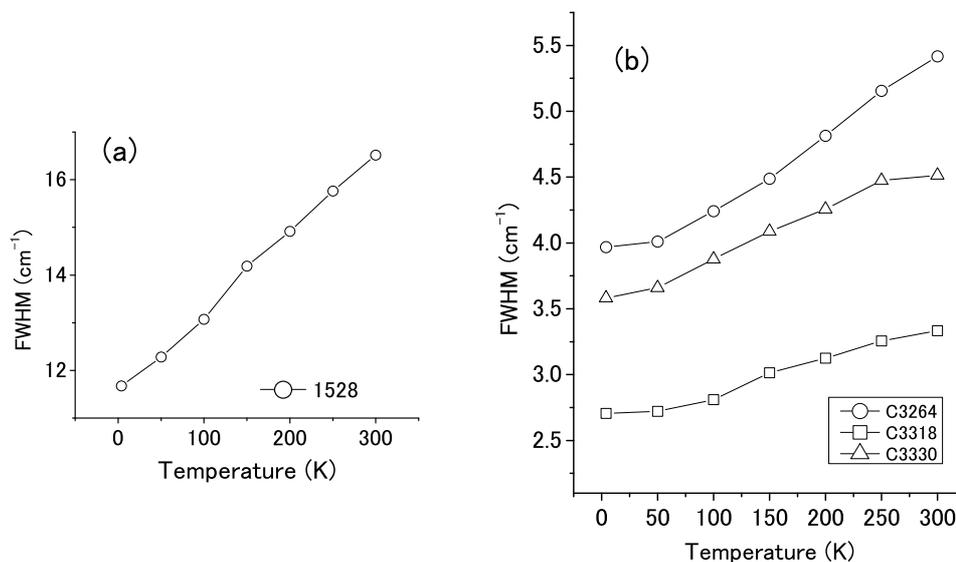


図 6.9: ピーク幅の温度変化

(a): 変角振動 (b): 伸縮振動

ギ-のフォノンに崩壊することから構築した理論だからである。例えば変角振動のピーク幅変化の実験値を、フィッティング関数で満足させるような振動数は $170 \text{ cm}^{-1} \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ であることが理論式より解る。変角振動の 1550 cm^{-1} とか伸縮振動の 3200 cm^{-1} の、高い振動数を持つ振動ではフィッティングは不可能である。

ピーク幅の変化は、変角振動は低温から 300 K まで直線的に増加している。伸縮振動は、50 K まで緩やかな増加で 100 K から増加率を増す。250 K から 300 K では増加率が減少する。伸縮振動の幅の変化は、格子振動の幅の変化に類似しているが、変角振動の変化とは異なっている。

第7章 単結晶の反応温度領域の温度依存性

7.1 室温から 400 の低エネルギー領域のラマン散乱

LiNH₂ は、200 ~ 400 で NH₃ を発生し Li₂NH に変化することが報告されている。²³⁾ 先行された実験では、使った試料は粉末であるが NH₃ 発生量の温度変化を詳細に調べている。²³⁾ 我々も同じ反応におけるラマン散乱を測定すれば、反応状態をよりよく理解できると考え、先行実験と同様の条件で実験を行なった。ここでは、単結晶の LiNH₂ について、常時真空引きの 3 ~ 10Pa の圧力下のセル中で、5 °C /分で温度を上げながら測定した。この測定条件の内、一つの要点は一定の温度上昇である。結晶の場合は変角振動を除いて短時間でスペクトルを測定できたので同一条件で行なった。また、低圧力に保つのは、発生する NH₃ の分圧を下げ反応を継続させるためである。我々の方が先行実験よりは高圧になっているが問題では無いと考えた。

7.1.1 低エネルギー領域スペクトルの温度変化

LiNH₂ 結晶のフォノン領域スペクトルの室温から 400 の温度変化を図 7.1 に示す。温度を一定の割合で連続的に上昇させたため、スペクトル 1 つの実質測定時間 5 分程度の中に温度は変化する。図に示した温度は中間の温度を表示し、測定の調整のための時間もかかり一定間隔になっていない。

スペクトルの特徴をまとめると次のようになる。

- ・室温から 100 までは徐々に高エネルギー側 (700cm⁻¹ 側) のバックグラウンドが増大して行く。

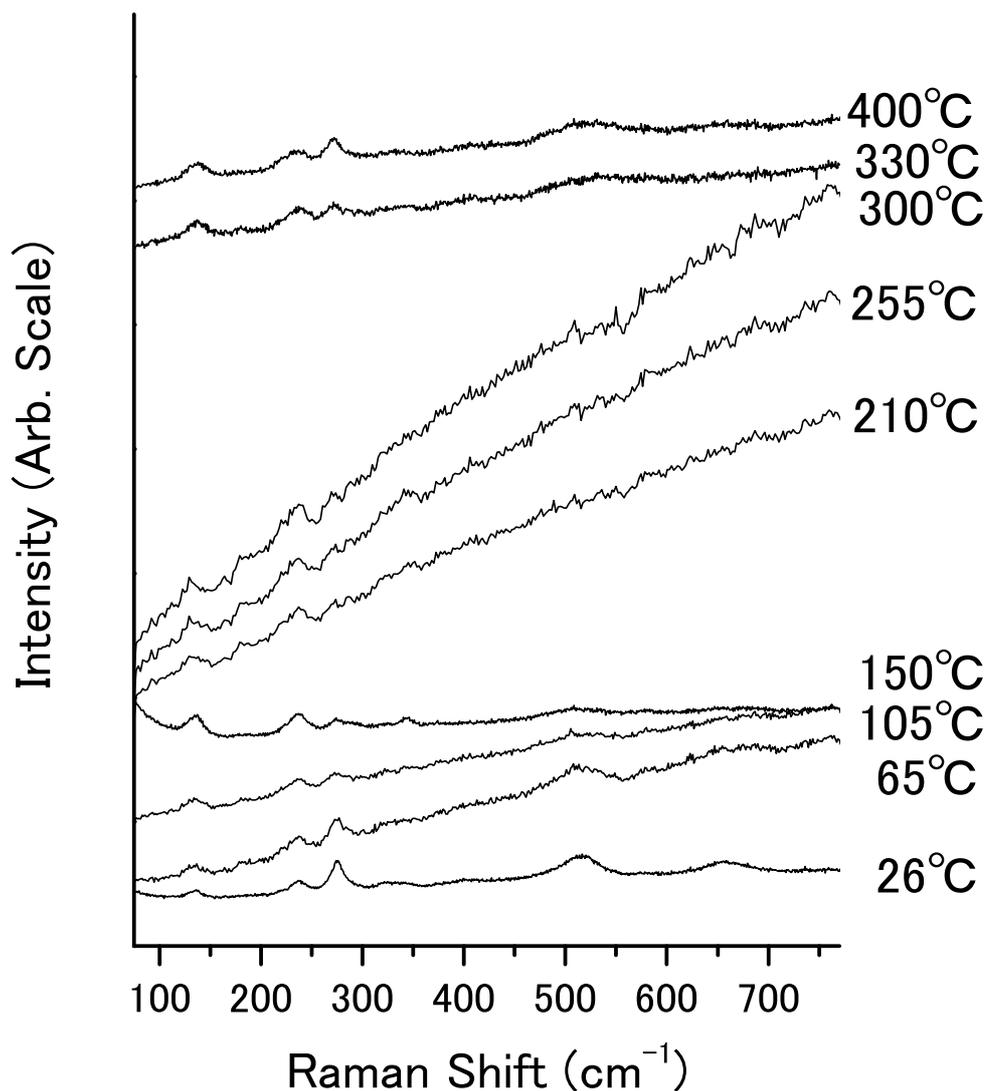


図 7.1: 室温から 400 のフォノン領域スペクトルの温度変化
 スペクトルが大きく 3つの温度領域に区分される。

- 150 ではバックグラウンドの無い(平らな)スペクトルになる。
- 室温と 150 で、 238cm^{-1} と 273cm^{-1} の振動はその強度比が逆転している。65 では室温の強度比と同様であるからそれから少し高い温度で変化が起きている。
- 500cm^{-1} 以上の NH_2 回転振動も 150 まででピーク幅がブロードになり強度が非常に弱くなる。
- 200 で急激なスペクトルの変化を観測した。この変化は試料を変えた何回かの測定で再現性を確認した。これ程の大きな変化は、200

で試料の状態が変わっていることを示している。

- ・ 200 から 300 までは高エネルギー側バックグラウンドが大きく、いくつかのピークが分裂している。
- ・ 330 以上では室温に近いスペクトルが再度観測された。この結果は、反応式で Li_2NH が生成されるとなっていることとは異なっている。

このようなスペクトルの変化から、反応状態を 3 つの温度領域に区分できる。

(1) 室温から 200 まで

この温度範囲では 80 前後でも状態の変化が起きている。

(2) 200 から 300 まで

バックグラウンドが増大し、弱いピークに分裂。

(3) 300 以上

300 以上で LiNH_2 のスペクトルが再現されるのは、結晶の場合は 300 程度で結晶表面の薄い部分のみで反応が終わりそれ以上は反応が進まず、内部の LiNH_2 のスペクトルが観測されているものと想定できる。

ラマン散乱のこのようなスペクトルの変化に対して、 LiNH_2 を加熱した時の NH_3 の放出量の報告²³⁾ を図 7.2 に示す。

この結果は、粉末の LiNH_2 を用いて 5 °C /分 で温度を上げ測定したものである。この図によると、50 を少し越えた温度から NH_3 の発生が始まっている。更に 150 からわずかに増加し、200 からは確実に発生している。300 からは急激な発生量となり 370 で大きなピークを示している。この状態を大別すると、

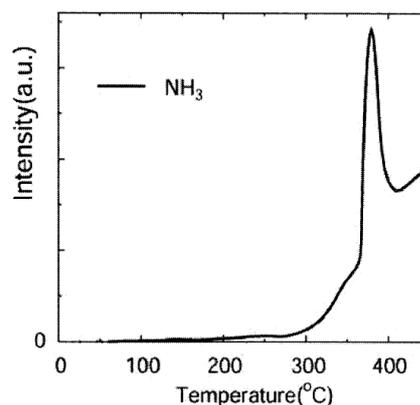


図 7.2: 粉末 LiNH_2 加熱 (5 °C /min) による NH_3 放出量²³⁾

- (1) 200 まで
- (2) 300 まで
- (3) 300 以上

に大別できる。

我々が測定したラマン散乱スペクトルの温度変化で区分した温度領域と、 LiNH_2 が NH_3 を放出する量の温度変化の領域は類似性が高く、両者は関連していると考えられる。

7.1.2 振動エネルギーの温度変化

スペクトルの概観から上に述べたような状態の区分が解るが、この領域の振動エネルギーとピーク幅の温度変化をしてみる。

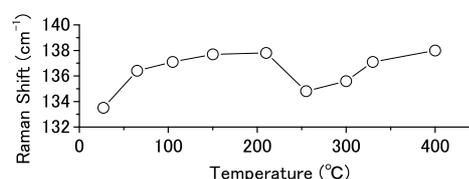
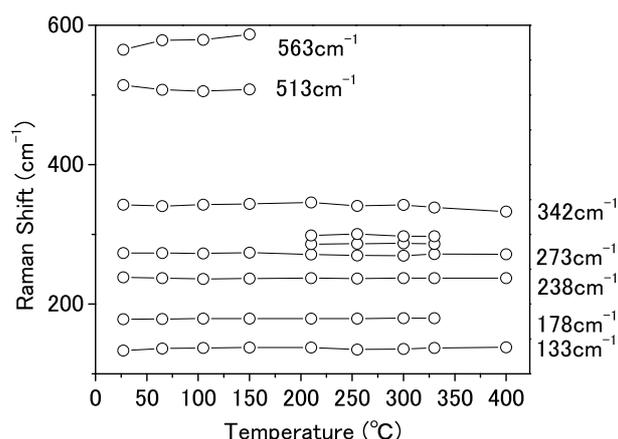


図 7.3: 振動エネルギーの温度変化 (フォノン領域) 図 7.4: 133cm^{-1} の温度変化 (目盛を拡大して表示)

図 7.3 に加熱によるフォノン領域のピークの振動エネルギーの温度変化を示す。スペクトルで見たように、200 以上ではバックグラウンドが増大しピークがわかりにくくなる。図には、その中で強い強度を示すピークのみ表示した。各温度の振動エネルギーはバックグラウンドを引いてピークのフィッティングを行うことにより決定した。 400cm^{-1} 以下の振動エネルギーの温度依存性は、室温から 400 の温度領域では目だった変化は無く温度上昇とともにほんの少し振動エネルギーが減

少している。反応温度領域であっても、フォノンの振動エネルギーがあまり変化していないことがわかった。

低温で異常な温度依存性を示した 133cm^{-1} の振動も室温以上では振動エネルギーの変化は小さくなる。然しながら、図 7.4 に 133cm^{-1} の振動エネルギーの変化を目盛を拡大して示しているように、室温以上では 200 まで振動エネルギーが緩やかであるが増加し、それ以上の温度では一旦減少するが再度増加する。このことは 133cm^{-1} の振動は、少なくとも 200 まで非調和ポテンシャルで大振幅の振動が継続していることを示している。

7.1.3 Li-NH₂ 間の弱い相互作用

133cm^{-1} の振動は、大振幅の非調和振動であることを示していた。そこで Li-NH₂ 間の相互作用について考察する。

2 原子分子の振動モデルでは、力の定数 k は次の式で与えられる。

$$k = (2\pi c\nu)^2 \mu \quad (7.1)$$

ここに、 c は光速、 ν は cm^{-1} 単位の振動数、 μ は換算質量である。

Li と NH₂ とで 2 原子分子モデルに適用し、振動エネルギー 133cm^{-1} の場合の力の定数を求める。Li の質量に $1.153 \times 10^{-23}g$ 、NH₂ の質量には $2.661 \times 10^{-23}g$ を使用し、換算質量は $0.804 \times 10^{-23}g$ となる。この結果、Li-NH₂ 間の力の定数 k は、 $0.05\text{mdyn}/\text{\AA}$ と求まる。

N-Li 間の原子間隔は、報告されている結晶構造³⁵⁾ から、最近接が Li3 と N 原子間で 2.042\AA である。図 7.5 とその部分拡大図 7.6 に各種 2 原子分子の原子間距離と力の定数との関連を示すが、結合長が伸びるに従って力の定数は減少する。が LiNH₂ の力の定数であるが、同じ 2\AA 程度の結合長では $2.5\text{-}3.5\text{mdyn}/\text{\AA}$ 程度の力の定数となっているが、LiNH₂ の Li-N 間の力の定数 $0.05\text{mdyn}/\text{\AA}$ は他に比較して非常に小さいばかりでなく、絶対値も非常に小さい。

なお、クーロン力から考察すると、電荷 q_1 と q_2 を持つ点電荷が距離 r 離れている平衡位置から微小変位した時の力を微小変位で展開すると、力の定数が r の微分係数になっている。クーロン力 F 、力の定数 k' と

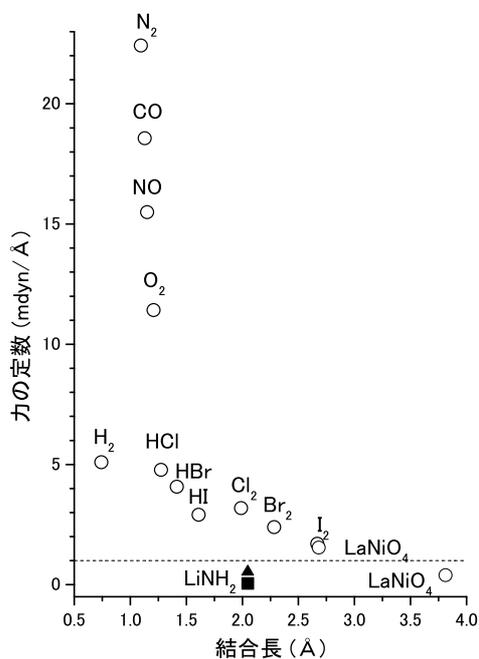


図 7.5: 2 原子分子の
結合長と力の定数

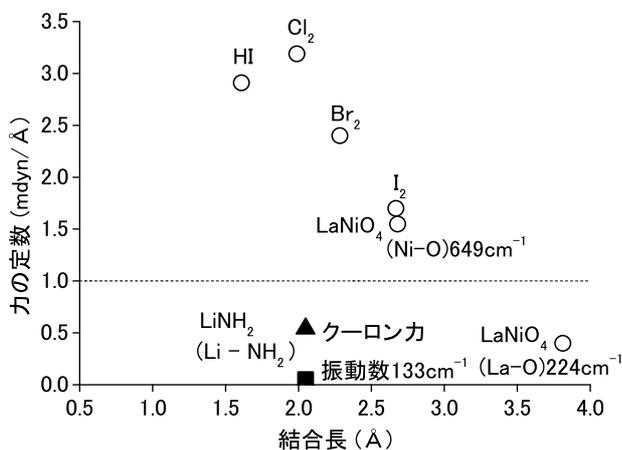


図 7.6: 拡大図
▲ : Li-NH₂ 間の力の定数
○ : Li が e, NH₂ が -e の
Li-NH₂ 間の力の定数

すると次の式で表される。

$$F = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{から} \quad k' = \frac{dF}{dr} = -\frac{q_1 q_2}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (7.2)$$

Li が e NH₂ が $-e$ の電荷を持っているとして、クーロン力から力の定数を算出すると、 $0.54 \text{mdyn}/\text{Å}$ となる。図には ▲印で示している。この値は、他の分子の力の定数 $2.5\text{--}3.5 \text{mdyn}/\text{Å}$ より相当小さいが、実験の振動エネルギー値から算出した力の定数 $0.05 \text{mdyn}/\text{Å}$ より大幅に大きく、Li と NH₂ の電荷がもっと小さいか結晶構造の中で力の定数を下げる要因があるものと考えなければならない。

Li と NH₂ との間の力の定数が異常に小さいことは、Li と NH₂ の相互作用が弱いため、両者が分離しやすい物質であることを示している。

7.1.4 反応温度での格子振動ピークの分裂

200 から 300 では振動ピークが分裂する。図 7.3 に示すように、 273cm^{-1} の振動付近ではそれまでピーク位置がはっきりしなかった 289cm^{-1} の振動に対応する幅広いスペクトルが、異なる 2 つの振動エネルギーのピークに分裂して観測されるようになった。この 150 から 200 へのスペクトルの変化は、 LiNH_2 が NH_3 を少量放出する温度に到達する温度で、反応状態を知るためには極めて重要な変化である。

200 以上のスペクトルに観測されるピークは、強度が弱く多数のピークに分裂する。なぜこのようなことが起きるかを考察する。200 では反応が起きているので物質中は複雑な状態になっていると考えられるが、スペクトル変化を起こす原因としては次のようなことがあげられる。

- ・ LiNH_2 から H 原子と N 原子が抜け出しつつあるので、結晶構造が一部変わったスペクトルが観測される。
- ・ 反応生成物になってしまった物質のスペクトルを観測している。
- ・ 表面から少し入ったところにあって反応に直接関与しない LiNH_2 が、加熱によって結晶構造が少し歪んだ状態を観測している。
- ・ バックグラウンドが大きくなってゆらぎ、観測ピークの強度が影響されたものを観測している。

物質状態としては複数の原因が想定されるから、いろいろな原因が重ね合わさったスペクトルが観測されていると思われる。

200 で格子振動の E モードが分裂：結晶構造が変化

ここでは、実験で得られたスペクトルの解析で手掛かりを得ようと試みた。そこで、ピークの温度変化がより解り易い基線を減算したスペクトルで詳しく調べる。図 7.7 に、スペクトル変化の一部である 150 から 255 の基線減算したスペクトルを示している。基線は、 400cm^{-1} 以下ではほとんど直線に近いと見ることが出来るが全体的には上に凸のふくらみがあるので、数点の位置を指定しスプラインで自動で算出させた。

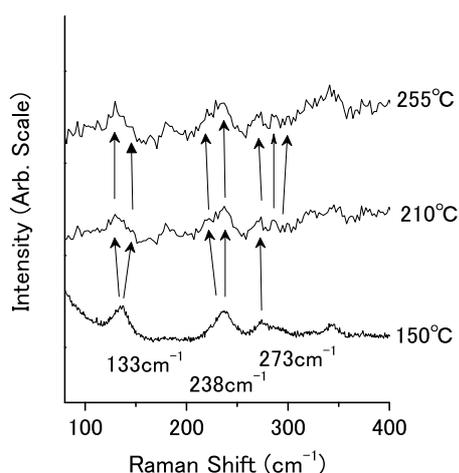


図 7.7: 200 前後のピークの分裂

133cm^{-1} と 238cm^{-1} の振動は、 150°C では1つのきれいなピークになっているが、 210°C のスペクトルでは形が乱れ、幅が広がりその中に2つのピークを含むようなスペクトルの形態になっている。 273cm^{-1} の振動を見ると、 150°C では 273cm^{-1} のピークに引き続いて 289cm^{-1} の振動が明確なピークがないまま裾に延びた状態で観測されている。これが 210°C のスペクトルになると3個のピークが観測され、 289cm^{-1} に対応する振動が2つに分裂したように見える。

このことを図 7.8 に 210°C の低エネルギー側のピークをフィッティングした結果を示す。これを見ると、Eモードの振動は、ピーク中に2つのピークを含む状態、または2つのピークに分裂している。図中、ピークが分裂していないのは、 178cm^{-1} のBモードの振動と 273cm^{-1} のAモードの振動である。このことは、Eモードの縮退が解け2つの振動に分裂したと考えられる。即ち、 LiNH_2 は反応の初期段階で急激に微小な構造変化が起きると言え、対称性が正方晶でなく斜方晶以下に低下している可能性を示している。

以上、格子振動のスペクトル変化から言えることとして、結晶は 200°C 前後でその結晶構造が少し変わり、表面状態の乱雑性がラマン散乱のバックグラウンドを大きくすると考えられ、この状態が 300°C 前後まで続くと言える。

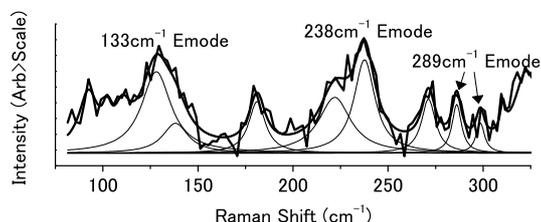


図 7.8: 210°C のフィッティング

NH₂ 回転振動の振動エネルギー-温度変化

フォノン領域の高エネルギー側に観測される NH₂ の回転振動で見ると、図 7.3 に示すように、513cm⁻¹ の振動は 150 K まで振動エネルギーが減少し、536cm⁻¹ の振動は逆に増加している。この 2 つの振動の振動形は 513cm⁻¹ は 8 つの NH₂ 分子がツイスト運動をし、536cm⁻¹ は 4 つの NH₂ 分子がツイスト、残り 4 つの NH₂ 分子が変角に類似した振動形をしている。低温から室温までの温度依存性では、伸縮振動は温度上昇で振動エネルギーが下がり、変角振動は上がっていた。ここでの振動エネルギーの温度変化も振動形が関係している可能性がある。また、いずれも 200 K 以上でピークが観測されなくなる。これは振動が消滅したためではなく、後述するように NH₂ 伸縮振動がこの温度領域でも残ることから、バックグラウンドが増大した為か、その他の原因ではっきりしなくなったと考えられる。

7.1.5 格子振動ピーク幅の温度変化

ピーク幅の温度変化について考察する。図 7.9 がフォノン領域ピーク幅の温度変化である。

ここに示したのは、強度が強くピーク幅の変化が読み取れる振動の結果であり、結果的にエネルギーの低い 3 個の振動であった。133cm⁻¹ と 238cm⁻¹ の振動は E モードで、200 K 以上でピーク内で分裂が起きているが、ここでは一つのピークとして扱った。330 K で不連続的に幅の大きさが変わってしまうのが目立つが、それまでの温度変化は興味深い。これらの内 238cm⁻¹ は 65 K から 100 K に変曲点があり 100 K から 200 K はなだらかでプラトー状態となる。210 K 付近に再度変曲点があり 300 K までピーク幅を拡大する。133cm⁻¹ と 178cm⁻¹ の場合はそれほど顕著ではないが類似の変化と見ることができる。

フォノン領域の低エネルギー振動のピーク幅の温度変化もまた、LiNH₂ 反応過程 (NH₃ 放出量の温度変化) に準じた変化を示している。150

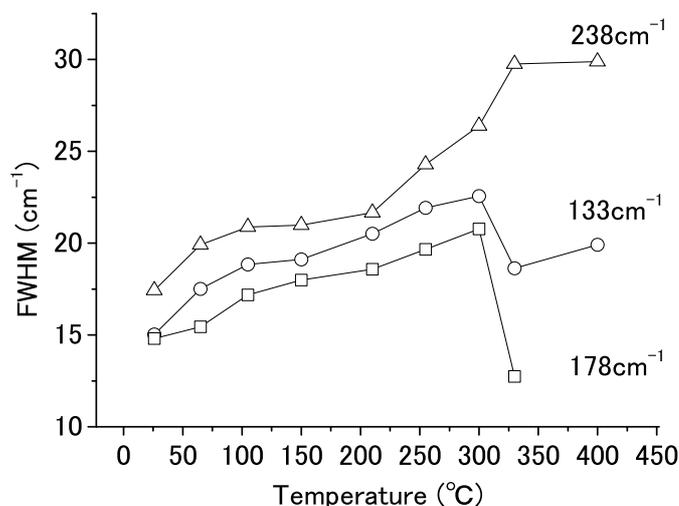


図 7.9: 室温から 400 °C のフォノン領域ピーク幅の温度変化
238cm⁻¹ は 100 °C から 200 °C でプラトーになる

までの NH₃ の放出がほんのわずかな温度範囲では、始めは幅が徐々に拡幅し中間で状態が変わりプラトー状態になる。中間で状態が変わる温度は、幅の場合 65 °C から 100 °C が変曲点である。200 °C からの NH₃ 放出が始まる温度で、ピーク幅は増大し始める。300 °C を越えると大量に NH₃ を放出し始めるが、この温度で幅が不連続な値になる。

つまり、振動のピーク幅は、バックグラウンドの温度変化及び振動スペクトルの変化 (E モードの分裂) と同様、室温から 400 °C までに NH₃ を放出する過程を示す状態変化と相関した変化を示している。

低温から 400 °C まで全温度域の格子振動ピークの幅

低温から室温のピーク幅の変化を、振動ピークの重なりの無い 133cm⁻¹ の振動で解析したが、その結果低温から室温までの温度変化は、4 次の非調和ポテンシャルでの振動であることを示していた。室温以上ではプラトー状態があるなど、幅の温度変化は一通りではない。ここでは低温から 400 °C まで通して、測定した全温度域のピーク幅の変化について調べる。

幅の温度変化が 3 - フォノン過程なのか 4 - フォノン過程なのかを調べる方法は、低温から室温までで行なった方法と同じである。最初のステップは振動の固有振動数をフィッティングによって求める。フィッティングの結果を図 7.10 に示すが、温度 300 K までよくフィットしている。

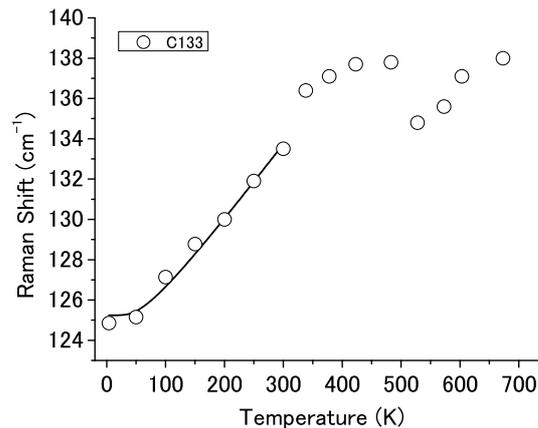


図 7.10: 133cm^{-1} 振動エネルギーのフィッティング

次のステップはピーク幅のフィッティングである。ピーク幅の温度変化を温度変化の傾向に差がある低温側と高温側に分けて別々にフィッティングした。図 7.11 に 133cm^{-1} のフィット結果を示す。

133cm^{-1} の振動は低温側は 250 K まででよくフィットし、高温側は 150 (423 K) から 300 (573 K) でフィットした。300 (573 K) 以上では 3 - フォノン過程や 4 - フォノン過程では表せない状態になっている。

フィット結果のパラメータは次の通り。

$$T = 0 \text{ K の固有振動数 } \omega_0 = 121.9 \text{ cm}^{-1}$$

133cm^{-1} ピーク幅の非調和崩壊フィッティングパラメータ

低温側 (係数) $A = 0.03$; $B = 0.15$; $E = 4.99$

高温側 (係数) $A = 1.55$; $B = 0.00$; $E = 3.44$

(A: 3 - フォノン緩和 B: 4 - フォノン緩和 E: その他)

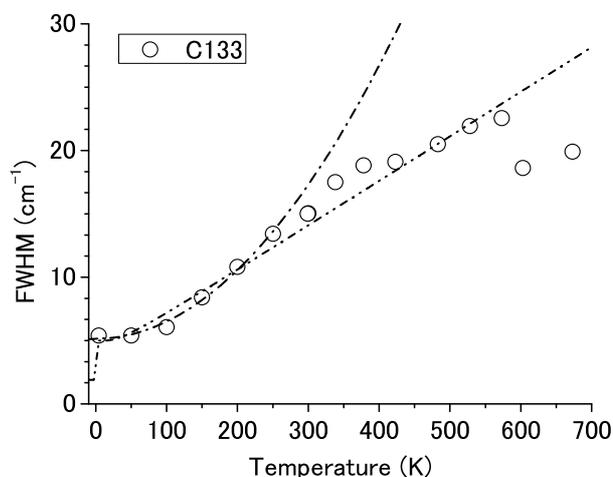


図 7.11: 133cm^{-1} ピーク幅の非調和崩壊のフィッティング

フィット結果の図には3 - フォノン過程と4 - フォノン過程の内訳を記入すると複雑になるので記入していない。 133cm^{-1} の振動は、低温の時はA : Bが0.03 : 0.15の比である、100 K以上でもBの効果が大勢(図に示していない)となっていて4 - フォノン過程の緩和であることを示した。この結果は、低温の温度依存性の時説明したのと同じである。150 から300 の高温では、B がゼロでA の係数のみに値があり3 - フォノン過程での緩和となっている。

幅の温度依存性をまとめると、 133cm^{-1} の振動は、極低温から室温まで4次の非調和緩和である。室温以上のピーク幅の温度変化が示した振動の緩和過程は、室温から200 はプラトー状態を含み非調和の式ではフィッティングできない状態となっている。ただし、振動エネルギーは200 までわずかながらエネルギーが増加しており、非調和振動が継続していることを示していた。 NH_3 を放出する温度の200 から300 は、3次または4次の非調和緩和で説明できる状態になり、幅の変化は3次の非調和緩和に変わった。300 以上では、幅の温度変化が少なく非調和緩和では説明できない状態になる。

なお、 133cm^{-1} の振動はEモードであり、200 以上でピーク内での分裂が起きている。ここではそれらを含めて一つのピークとして扱った。

また、係数 E は低温と高温で大きく変化していないので装置分解能で説明できる。

7.2 室温から 400 の N-H 振動のラマン散乱

結晶の室温から 400 における NH_2 分子の変角振動と伸縮振動のラマン散乱測定の結果について述べる。なお、この領域では NH_2 伸縮振動エネルギーより少し低いエネルギーの、 Li_2NH (リチウムイミド) の N-H 伸縮振動も観測できる。

7.2.1 NH 分子振動スペクトルの温度変化

図 7.12 に変角振動、図 7.13 に伸縮振動のラマン散乱スペクトルの温度変化を示す。

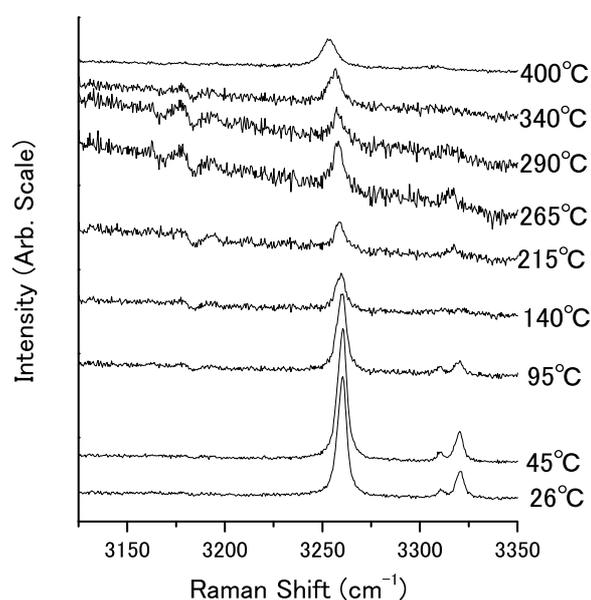
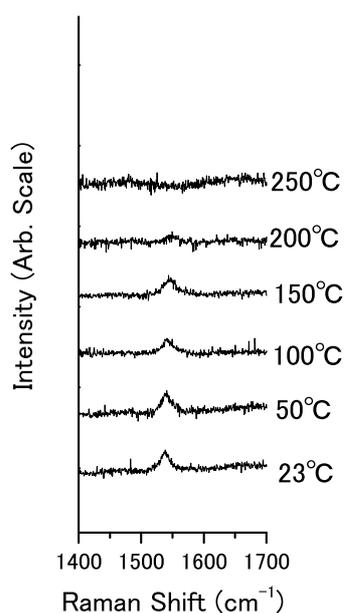


図 7.12: 変角振動の温度変化

図 7.13: 伸縮振動の温度変化

変角振動は、室温から 200 までピークが観測されるが 250 では観測されなくなる。変角振動は元々弱いピークなのでバックグラウンドが

増大する中で観測されなくなったものと考えられる。 3260cm^{-1} の対称伸縮振動は 400°C までどの温度でも観測される。一方反対称伸縮振動の 3310cm^{-1} は 190°C では観測されなくなり、 3321cm^{-1} は 290°C 以上で観測されなくなる。 NH_2 分子の振動は、変角振動やフォノン領域に観測される回転振動が高温で観測されなくなる。しかし、対称伸縮振動がどの温度領域でも観測されることから、 NH_2 分子が反応により消滅したのではなく振動状態が変化したか物質の状態が変化して振動ピークが観測されなくなったと考えることが妥当である。

LiNH_2 の NH_3 放出反応とスペクトルの変化の対応は、 200°C 以上でスペクトルの強度が弱くなっていることなど、スペクトルの概観上での変化は多少認められるがフォノン領域であったように明確な変化はない。

Li_2NH (リチウムイミド) の生成

図7.13の 3170cm^{-1} のピークは Li_2NH (リチウムイミド) のN-H振動に当たる。なお、 Li_2NH のスペクトルは付録B.3 (ページ146) に示しているが、特徴的なピークはN-H伸縮振動のみに観測される。

3170cm^{-1} の振動は、室温(26°C)では観測されないが、 95°C からわずかに観測され始め、 265°C から 340°C のスペクトルには明確に観測される。 400°C では観測されなくなる。ピーク強度を見ると、 265°C では強度が弱まって行く反対称伸縮振動と同程度の強度であるから、このことは一定量の Li_2NH の存在を示している。

ピークの強度変化は、フォノンのスペクトル変化と同様3つの温度範囲に分かれている。即ち、室温から 150°C までは微弱なピーク強度で、 200°C から 300°C は強いピークとなり、 300°C 以上では強度が弱まって行く。なお、この間 NH_2 対称伸縮振動も観測されている。結晶の場合は、加熱により徐々に Li_2NH に変化していくが、 400°C では Li_2NH は無くなり LiNH_2 が残るといった結果になった。

7.2.2 振動エネルギーの温度変化

振動エネルギーの温度変化を、図 7.14 の変角振動と図 7.15 の伸縮振動について示す。

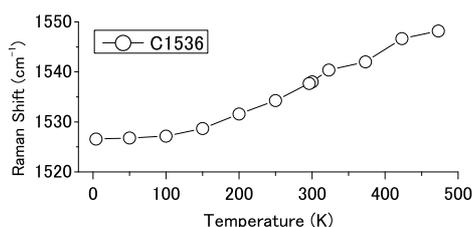


図 7.14: 変角振動エネルギーの温度変化

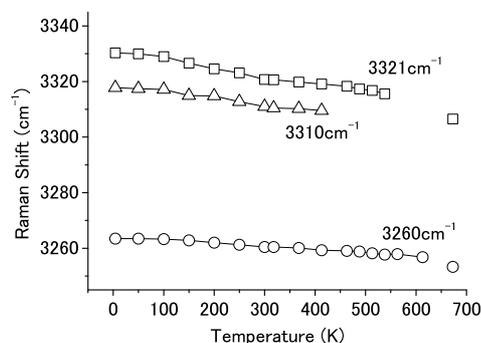


図 7.15: 伸縮振動エネルギーの温度変化

図は低温から 400 K (673 K) まで測定温度範囲全体を示している。変角振動は観測される 200 K (473 K) まで振動エネルギーが温度とともに増加し、伸縮振動は減少している。

フォノン領域の振動エネルギーが、室温以上では微かな温度変化しか示さないことに対し、NH₂ 分子の振動エネルギーは温度変化は少しゆるやかになるが変化を継続する。これは低温から室温までの解析で想定した、N-H ボンド長が長くなり H-N-H ボンド角が減少するという変化が継続していることを意味している。3.4 K から室温までの温度変化でボンド長とボンド角の変化を簡単なモデルにして定量化したが、その方法を室温以上に適用した。

振動エネルギーの式を使って、実験で得られた変角振動・対称伸縮振動・反対称伸縮振動 E モードの振動エネルギーを使ってフィッティングする。低温から 3 個全部のピークが観測される 150 K までの温度変化の値を使った。得られたパラメータ、変角方向の力の定数 k_2 ・伸縮方向の力の定数 k_1 ・H-N-H 間の角度 α を図 7.16 に示す。なお、フィッティング結果の詳細は、付録 D(153 頁) 参照。

3.4 K から室温までの結果は既に述べている。ここでは、室温から 150

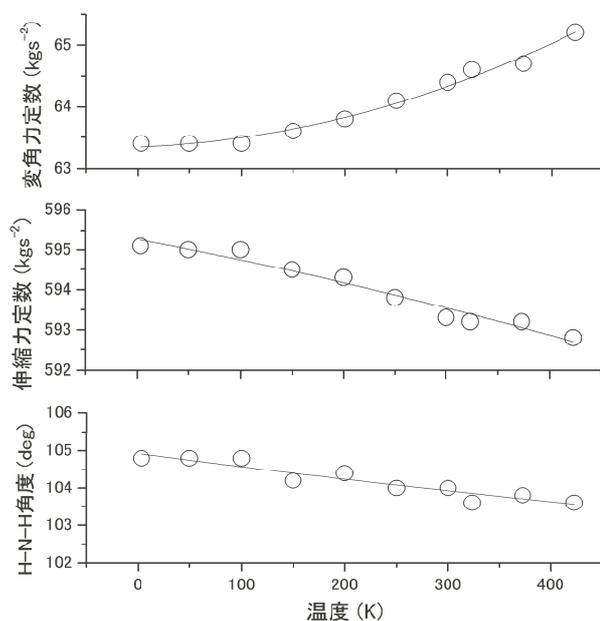


図 7.16: NH₂ 振動パラメータの温度変化

上から、変角振動方向の力の定数、伸縮振動方向の力の定数、H-N-H の角度

表 7.1: HN₂ 分子のボンド長とボンド角の温度変化

	3.4 K	→	室温	→	150	3.4K→150	の変化
ボンド長 ()	0.9655		0.9670		0.9674		0.002
ボンド角 (度)	104.8		104.0		103.6		1.2

までの変化を調べる。

まずボンド長であるが、低温から室温の変化で述べたように、H 原子と N 原子の平衡位置が伸びることにより力の定数が距離の二乗に反比例して減少することから算出する。フィッティングの結果、伸縮方向の力の定数 k_1 は 592.8 kgs^{-2} を得た。室温のボンド長が 0.967 で力の定数 k_1 が 593.3 kgs^{-2} であることをベースに、 150 のボンド長を計算すると、 0.9674 となり 0.0004 伸長する結果となった。

次にボンド角の変化であるが、フィッティングの結果、室温の 104 度から 150 で 103.6 度になり 0.4 度減少した。

低温から 150 までの H-N-H のボンド長とボンド角の変化をまとめ表 7.1 に示す。

7.2.3 ピーク幅の温度変化

ピーク幅の温度変化を図 7.17 に変角振動、図 7.18 に伸縮振動について示す。

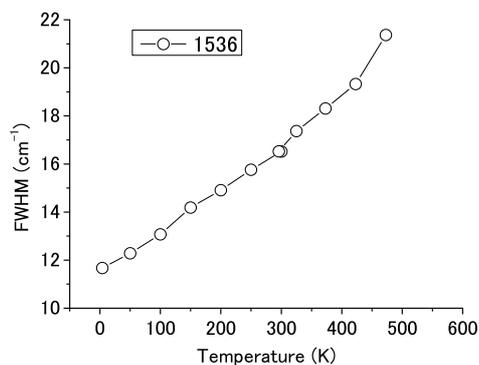


図 7.17: 変角振動ピーク幅の温度変化

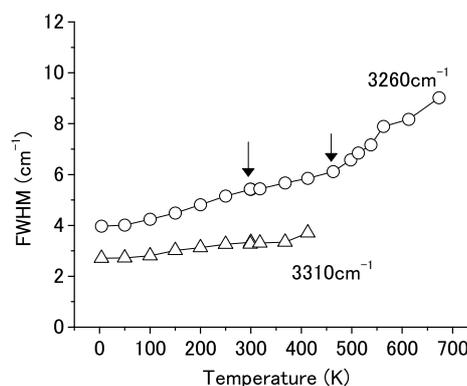


図 7.18: 伸縮振動ピーク幅の温度変化

温度範囲は 3.4 K から 400 K (673 K) まで測定温度範囲全体である。変角振動のピーク幅は低温から観測できる 200 K (473 K) までほぼ直線的に温度上昇と共に増加している。伸縮振動の内 3260cm^{-1} の対称伸縮振動は、フォノン領域の幅の温度変化と類似して、300 K (573 K) までの範囲でピーク幅の増加の仕方が 3 つの温度範囲に分かれている。即ち、図 7.18 に印で示す温度で幅の変化の仕方が変わる。低温から室温まで温度上昇と共にピーク幅が増加し、室温から 190 K (363 K) まで増加の程度がゆるくなり、190 K (363 K) から 300 K (573 K) まででは大きな増加を示す。ピーク幅の変化が 300 K (573 K) までに 3 ステップに分けられることは、フォノンの場合と同様の変化をしており、 LiNH_2 の温度特性と考えられる。 3310cm^{-1} の反対称伸縮振動は 190 K (363 K) 以上で観測されなくなるが、その温度まで温度上昇と共にピーク幅が増加している。

7.3 結晶表面での反応の終了

結晶 LiNH_2 の 400 でのスペクトルは、フォノン領域で室温と同様のスペクトルを観測し、伸縮振動領域では NH_2 対称伸縮振動を観測した。この結果だけを見ると、 LiNH_2 が反応して NH_3 を放出し Li_2NH に変化するというこれまでの報告に合わない。しかしながら、N-H 伸縮振動は 200 以上でかなりの強度で観測され、反応式で示されている Li_2NH が生成されている。

このような事実に対して、同じ試料を数度繰り返し実験を行なった。400 まで加熱すると、 LiNH_2 のスペクトルを観測する。その試料を室温まで温度を戻してラマン散乱を測定すると、室温の LiNH_2 のスペクトルが観測される。即ち、スペクトルが示すものは反応後も LiNH_2 のままであった。その試料を再度温度を上げながらスペクトルを観測すると、最初の加熱と同じようにスペクトルの温度変化を観測した。同じ結晶で4回の加熱処理をしても、多少はピーク強度が弱まるものの同様のスペクトル変化を観測できた。

このことから、単結晶の LiNH_2 を加熱し 400 まで温度を上げると、途中 Li_2NH が生成されるのは間違いないが、表面のみで LiNH_2 の分解反応を終わらせるような何かが生成されていると考えられる。生成物は 400 の高温で反応を進ませない状態で表面を覆い、室温まで温度が下がると表面から剥がれるか細かく裂けるような状態になるとすれば、このような結果が理解できる。また、観測されたスペクトルに LiNH_2 以外のピークが観測されていないので、生成された何かは強いピークを持たない物質か、あるいは微量でラマン散乱強度がほとんど無かったためであろう。300 以上で観測された室温と同様のスペクトルは、薄い表面の内側にある LiNH_2 のスペクトルであろう。

7.4 単結晶の低温から 400 のラマン散乱まとめ

結晶 LiNH_2 の低温から 400 までの温度変化をまとめると次のようになる。

・Liの格子振動エネルギーの特異な温度依存性は、大振幅の非調和振動を示す

最も振動エネルギーの低い 133cm^{-1} のLiの格子振動は、低温から温度上昇とともに振動エネルギーが増す。この温度依存性は特異で、4次の非調和効果であることが解った。このことにより、Liの振動は大振幅の非調和振動であると結論付けた。

・100 K 以下で新ピークを観測するのは、 NH_2 の回転振動が凍結するためと考えられる

フォノン領域の100 K 以下で新ピークが出現したが、この原因が構造相転移とは考えられず NH_2 の運動状態の変化に起因するものと考えられる。これにより、 NH_2 の振動が100K以下では凍結すると結論付けた。

・Liと NH_2 の相互作用が異常に弱く、Liと NH_2 が分離し易い状態にある

133cm^{-1} の振動エネルギーから算出できるLiと NH_2 の力の定数は、同程度の結合長を持つ2原子分子に比べ非常に小さく、Liと NH_2 が分離し易い状態にあることを示している。

・ NH_3 を少量発生する反応時には、結晶構造の歪みが起きている

少量の NH_3 放出温度(200 K から 300 K)で、フォノン領域のバックグラウンドが大きくなり分裂した弱いピークになる。このスペクトルが反応状態を示すものである。200 Kからの反応時のスペクトルでは、Eモードの格子振動ピークが分裂する。これは、結晶構造が非等方的に変形して歪み、縮退が解けたためである。

・反応で生成される Li_2NH の伸縮振動は100 K でわずかに観測され、 LiNH_2 の反応過程に沿った温度変化をする

3170cm^{-1} の Li_2NH のN-H伸縮振動は、100 K でわずかに観測され始め、250 K から 350 K ではやや強度が増し400 K では観測されなくなる。この強度の温度変化はフォノン領域のバックグラウンドの変化と似て、結晶 LiNH_2 の反応過程を表わしている。

・300 K 以上で LiNH_2 のスペクトルを観測するのは、結晶表面だけで反応が終了するため

単結晶の場合、300 K 以上で室温の LiNH_2 同様のスペクトルを観測し

た。同じ結晶で4回の加熱処理をしても、同様のスペクトル変化を観測できるので、表面のみで反応が終わるような何かが生成されていると考えられる。

・NH₂の振動エネルギーの温度変化は、温度上昇とともに変角振動は増加し伸縮振動は減少する。これは、H-N-Hのボンド長が伸びボンド角が減少するためと考えられる

ラマン散乱の振動エネルギーの温度変化と、結晶構造の測定値を元に、H-N-Hのみを取り出したモデルでボンド長とボンド角の温度変化を試算し、NH₂分子は温度上昇とともにその大きさを増し、H-N-Hボンド角が減少していると考えられる。

・格子振動のピーク幅の温度変化は、格子振動が4次の非調和効果の緩和であることを示している

ピーク幅の温度変化は、振動の緩和時間と関連している。振動エネルギーの低い133cm⁻¹の振動は低温から300 Kでは4次の非調和性による緩和過程を示した。格子振動は、ピーク幅の変化からも4次の非調和性を持つことが示された。

第8章 粉末試料の結果

8.1 粉末測定の背景と目的

本研究は、 LiNH_2 の物性を明らかにすることが水素貯蔵物質の開発促進に重要という考えで、単結晶を使った実験を行い、前の章までに述べたような物性を明らかにした。一方、水素貯蔵物質としての LiNH_2 には大きく2つの改善を要する事項がある。それは、反応温度の低下と反応速度の向上で、そのためミリング処理による表面積の拡大、触媒による反応の加速など序論で述べたように多くの試行的研究が行なわれている。

このように水素貯蔵物質の反応性の研究は重要な位置づけとなっている。単結晶による研究で、反応温度領域のスペクトルの変化から、いくつかの反応状態を明確に出来た。その中で反応が結晶表面で終わってしまうことが判明したわけであるが、反応性には表面積が関連していることは今までの研究でも明らかである。そこで、表面積を大きくした場合に反応性がどのような点で改善されるのかを確かめるため、粉末状の LiNH_2 で反応温度領域のラマン散乱を測定することとした。

水素貯蔵物質改善の試行的研究は、長時間ミリング処理したものの研究が既になされているが、本研究ではミリング処理した試料に加えて何も処理していない購入した粉末の LiNH_2 も使用した。それは、長時間ミリング処理し反応性がよりよいと解っている試料の場合、単結晶のスペクトルとは室温から既にラマン散乱スペクトルの差異が大きいことがわかり、反応の差異の解析が困難になる危惧が大きかったためである。我々は反応性に関わる表面積の効果を評価できる方がより有用な知見を得ることができると考えた。粉末の LiNH_2 による実験は、大きなかたまりの結晶に対し分割されて表面積が大きくなった場合、どのような違いがあるのかを明確にするのが目的であるから、温度範囲

は室温から反応温度領域の400 までの範囲で行なった。

8.2 低エネルギー領域のラマン散乱

粉末の場合は、ピーク強度が弱く長時間測定しなければ解析可能なスペクトルを取得できない。そのため、粉末の測定では加熱して50 おきに温度を固定し、ピークが観測されるエネルギー範囲全体を測定することとした。固定した温度でスペクトル全域の測定に要する時間は1時間20分程度である。また、真空引きでは温度を一定に保持することが難しく、Ar (アルゴン) フローの場合が安定に保持できたのでAr フローでの測定とした。

粉末 LiNH_2 の室温のフォノン領域スペクトルに観測される振動エネルギーを表8.1に示す。

表 8.1: 粉末と結晶のフォノン領域の振動エネルギー (室温 cm^{-1})

No 欄に記入無しは、粉末だけに観測されるピーク。

モード欄は、単結晶偏光依存性測定による帰属結果

No.	モード	粉末	結晶	第一原理	No.	モード	粉末	結晶	第一原理
		86.1			12	B		322.3	338
1	E	133.0	132.7	109	13	A	342.7	342.7	348
2	B	176.6	177.6	184	14	E	373.6	372.9	385
		199.9			15	A			404
3	E			195	16	B	403.5	406.2	419
4	A			210	17	B			457
5	E	235.1	237.8	239	18	E			500
6	B			257	19	A	507.9	513.3	515
7	A	266.6	272.7	275	20	E			569
8	E	291.6	289.1	279			538.0		
9	A			305	21	B	584.4	563.4	600
10	B		322.3	312	22	A	648.9	654.5	669
11	E		322.3	317	23	E			679
					24	B			719

既に帰属した結晶と併記している。室温におけるフォノン領域の振動エネルギーは、粉末と結晶でほぼ同じである。No. が空欄で粉末の欄に

のみ振動エネルギーを記載しているものは、粉末のみに観測された振動である。

8.2.1 低エネルギー領域のスペクトル

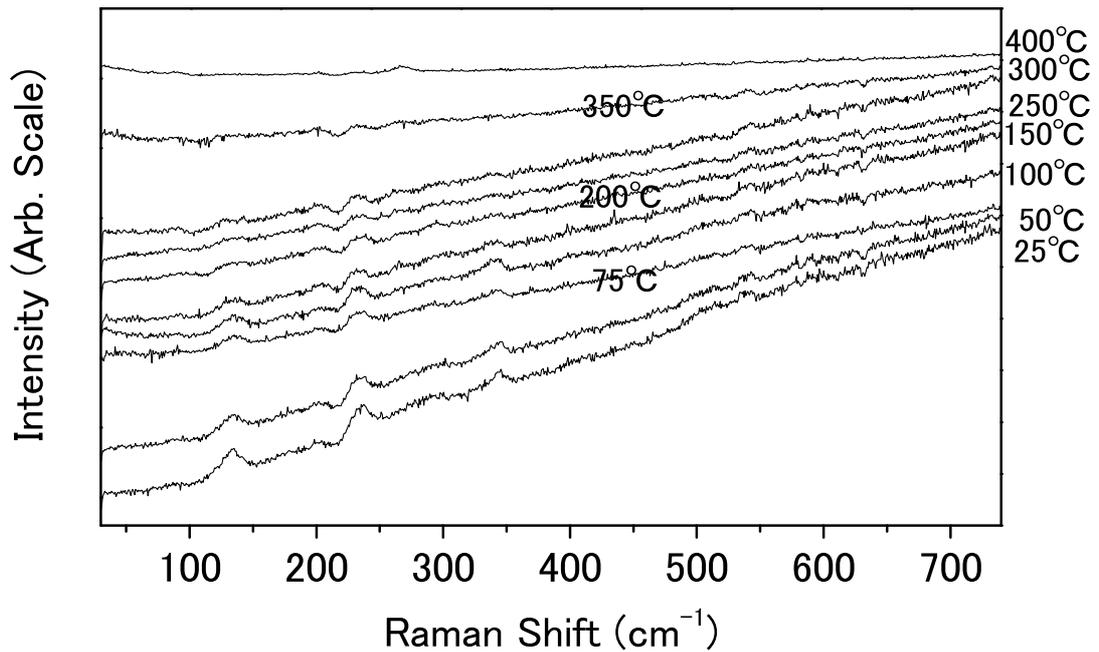


図 8.1: フォノン領域測定スペクトル

ピークの温度変化は解り難いが、バックグラウンドの変化は解り易い
75 と 300 以上の温度でバックグラウンドの状態が変化する

フォノン領域スペクトルの温度変化を図 8.1 に示す。測定した温度ごとの全域のスペクトルは付録 B.2 (143 ページ) に載せている。最初に、このスペクトルでバックグラウンドの変化を見る。バックグラウンドは、室温から徐々に変化し 75 でやや小さくなる、100 から 300 までバックグラウンドが大きい状態のままのスペクトルが続き、350 から再び減少し 400 で水平なスペクトルになる。

この全体像は、結晶の場合と比べるとバックグラウンドの変化がゆっくりとしていてかなり異なっている。しかしながら、結晶で 150 でバツ

クグラウンドが一旦低くなるが、その温度が 75 ~ 100 に対応しているようである。また、バックグラウンドが急激に大きくなる 200 が 150 に対応しているのと見ることが出来る。従って、粉末が結晶より 50 程度低い温度で反応が始まると思える。

300 以上のバックグラウンドの変化は、結晶が室温と同じようなスペクトルを示すことに対して、徐々にバックグラウンドが減少しているのが異なっている。これは、粉末の場合 LiNH_2 が反応を続けているためと考えることで理解できる。

基線減算後のスペクトル

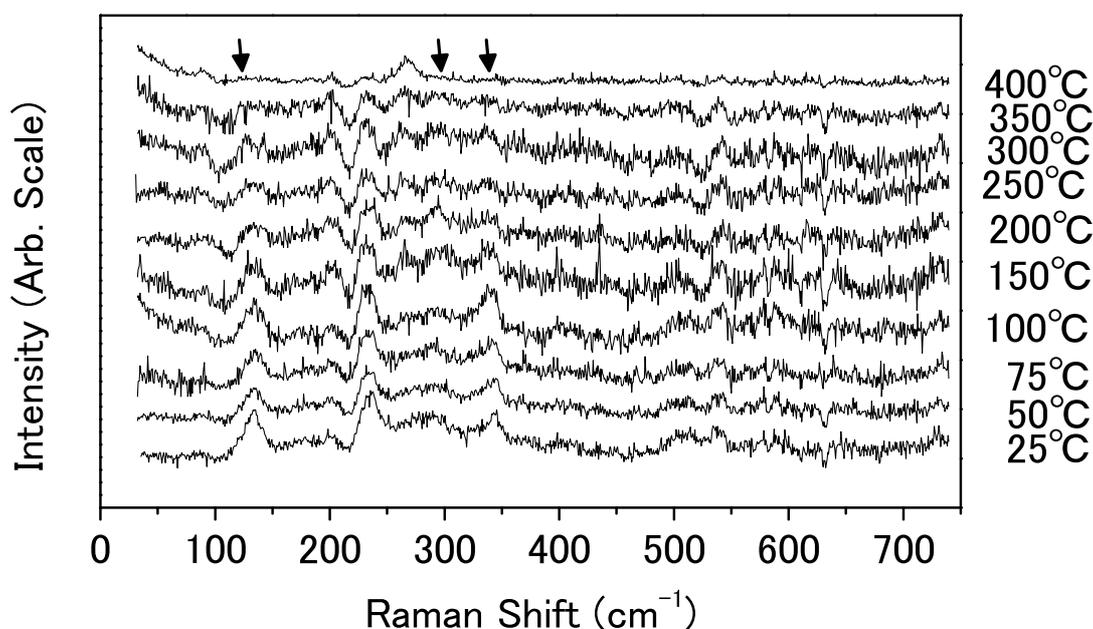


図 8.2: フォノン領域の基線減算後のスペクトル
で示す格子振動は 350 から 400 で消滅する

測定スペクトルは、バックグラウンドの変化は分かるが振動ピークの温度変化がよく解らない。基線減算後のスペクトルの変化を図 8.2 に示しているが、これだとバックグラウンド情報はなくなっているもののピークの温度変化は分かり易い。

矢印 () で示す 133cm^{-1} 、 289cm^{-1} 、 343cm^{-1} のピークが $350 \sim 400$ で観測されなくなる。これらは LiNH_2 格子振動であるから、 350 から 400 の間で結晶構造が変わったことを意味する。

400cm^{-1} 以上のスペクトルは、弱いピークが多数観測される。 400cm^{-1} 以上の振動エネルギーは NH_2 の回転振動であるから、 350 の NH_2 の伸縮振動などが観測される間は消滅していないはずなので、バックグラウンドの増大によって観測されなくなったと考えられる。 400 の生成物には少数のピークが観測される。

8.2.2 Li_3N の生成

図 8.3 は、粉末 LiNH_2 の室温と 400 、および 400 を 15 時間保

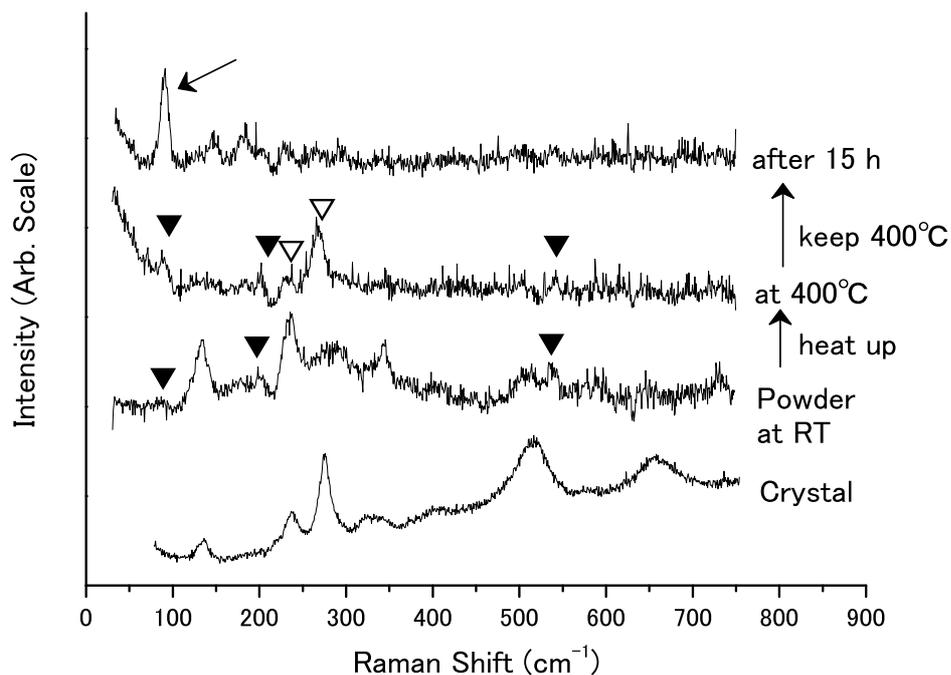


図 8.3: 粉末試料の加熱によるフォノン領域スペクトル変化

下から順に、結晶、粉末、 400 到達時、 400 を 15 時間保持後

400 到達時 : 結晶に無く粉末にある、 : 新ピーク

15 時間経過後 印: 強度が増すピーク

持した後で測定したスペクトルである。 400 到達時のスペクトルに観

測される主なピークに Δ を付している。400 cm^{-1} で生成物に変化しているとすれば、その物質のピークが出現する。 Δ は単結晶のスペクトルには無くて、粉末のスペクトルにのみ観測されるピークで、そのまま生成物のピークとなったものである。このことは、スペクトルの温度変化からピークの推移によって判断できる。粉末スペクトルの対応するピークに Δ を付した。 Δ は新たなピークである。

400 cm^{-1} を15時間保持した後(上段)のスペクトルに Δ を付した 90cm^{-1} のピークが強度を増していることが注目される。

最下段は結晶のスペクトルで、粉末との対比のために付した。室温において既に粉末と結晶試料で差異がある。このことから、粉末試料は購入時に純度95%以上であるが、室温の状態で加熱反応によって生成される物質を含んでいるか、室温程度の温度であっても非常にゆっくり反応が起こっている可能性も考えられる。

生成された物質を特定するため、関連物質のラマン散乱スペクトルを測定した。図8.4にそれら物質と生成物のフォノン領域のスペクトルを

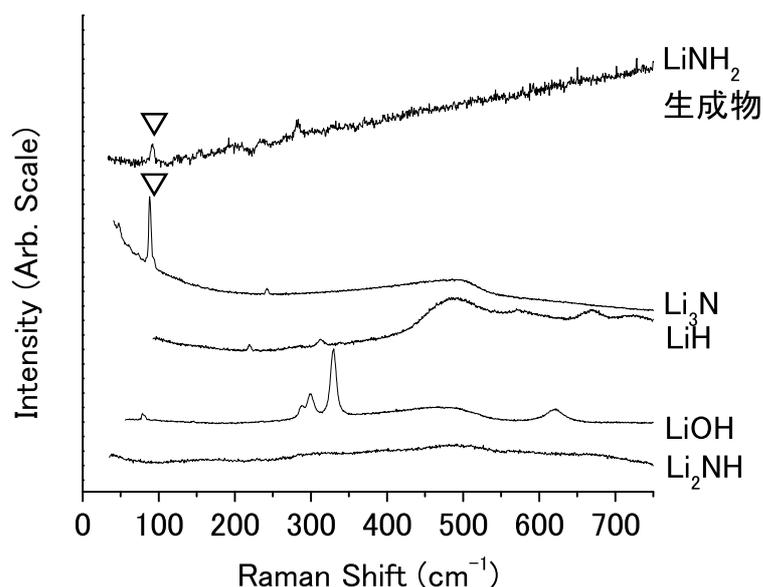


図 8.4: 生成物と関連物質

対比して示している。なお、これらスペクトルは室温のものである。関連物質全体スペクトルは、付録B.3(146ページ)に掲載している。

図に Δ で示すように 90cm^{-1} のピークが Li_3N のピークとほぼ一致している。 Li_3N には 245cm^{-1} に小さなピークが観測されたが生成物では

明確ではなかった。その他の関連物質では、生成物と一致するようなピークは観測されない。なお報告されている Li_2NH の生成²³⁾ については、この領域の Li_2NH のスペクトルはなだらかなスペクトルが観測されるだけなので確認できない。

Li_3N と一致する 90cm^{-1} のピークは、結晶では観測されないが粉末では室温から観測され 400 K まで残るピークである。同様のピークが粉末には 200cm^{-1} と 540cm^{-1} にある。しかし、このピークと一致する物質は無かった。

我々が測定した関連物質では、生成物に Li_3N を含む可能性があるが、他の物質については特定出来なかった。

Li_3N の生成過程

生成物中に Li_3N が存在し、フォノン領域の 90cm^{-1} のピークがそれを示していたので、 90cm^{-1} のピークの変化に着目して 400 K までの温度変化を明らかにするために、図 8.5 に、 90cm^{-1} の温度変化を示す。 90cm^{-1} のピーク位置を \uparrow で示している。

90cm^{-1} のピークは室温から 150 K まで弱いピークを観測し、200 K から 350 K まで少し強度が強まる。400 K でははっきりとしたスペクトルとなりピークの存在が明確になる。400 K のまま 15 時間経過後のスペクトルでは、はっきりと強いピークになる。

このようなピークの強度変化から、加熱による Li_3N の生成過程は次のようになっている。 Li_3N は加熱前から混入しているが、加熱により 200 K から生成され始める。400 K まではあまり増加しないが、400 K を保持し続けると時間が経過するに伴って量が増加する。

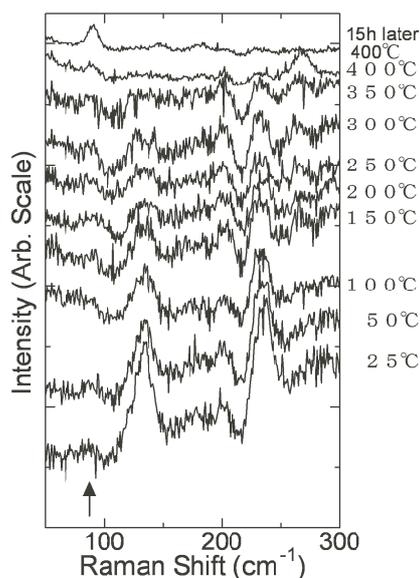


図 8.5: 90cm^{-1} の温度変化

粉末と結晶のスペクトルの比較

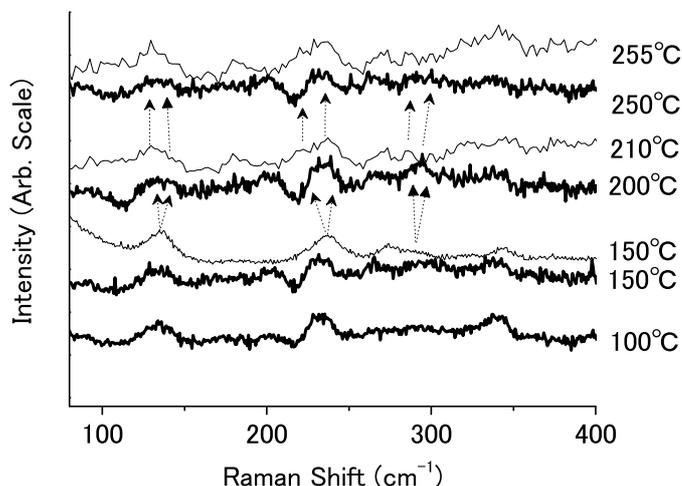


図 8.6: 200 前後のスペクトルの結晶との対比
結晶の 200 前後のピーク分裂のスペクトル(図 7.7)と
粉末のスペクトルを重ねて表示
太い実線が粉末、細い実線が結晶のスペクトル

結晶の場合、反応している 200 から 300 までのスペクトルは、弱い多数のピークに分裂している。(測定スペクトルは、88 ページの図 7.1 参照) そのスペクトルと粉末の室温から 300 までのスペクトルは類似している。この類似性を見る意味で、図 8.6 に、200 前後の基線減算後のスペクトルの温度変化を結晶の場合と対比して示す。図で太線が粉末のスペクトルである。

粉末のピークの状態は、室温のスペクトルから結晶の 200 以上のスペクトルと類似している。結晶の 200 から 300 は、 LiNH_2 が NH_3 を少量放出する温度範囲に相当する。粉末の場合、スペクトルの形状は、室温において既に、結晶の場合の反応状態に似た構造になっている。従って、結晶よりかなり低い温度で反応が始まる要素を持っていると考えられる。

一方、結晶では 200 で E モードのピークが分裂し結晶構造が変化したことが解っている。それらの状態を図中 印で示している。詳しく

は、図 7.8 (ページ 94) を参照。粉末の場合はそのようなピークの形状ではないので、結晶構造の対称性が更に落ちた物質が混在する可能性がある。更に分かることとして、粉末では結晶の振動エネルギーより少し低いエネルギーとなっている。このことについては、データ処理した結果を後の節で示す。

8.2.3 振動エネルギーとピーク幅の温度変化

図 8.7 に振動エネルギーの温度変化を示す。フォノン領域の振動エ

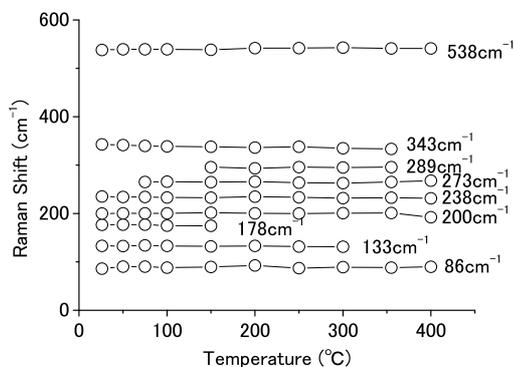


図 8.7: 粉末フォノン領域の
振動エネルギー

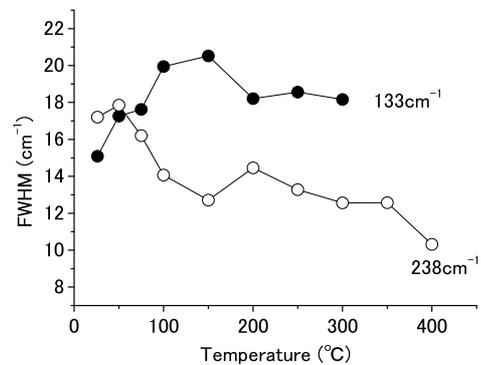


図 8.8: 粉末フォノン領域の
ピーク幅

ネルギーの温度変化は微小で、単結晶の場合と同様である。273 cm^{-1} と 289 cm^{-1} は 100 まで一つのピークのように連なって見える。150 以上では2つのピークに分裂する。

図 8.8 にピーク幅の温度変化を示す。強いピークの 133 cm^{-1} と 238 cm^{-1} の場合を示している。133 cm^{-1} の巾は、150 まで温度上昇で拡幅するがそれ以上の温度ではピーク幅は小さくなる。238 cm^{-1} は温度上昇とともにピーク幅は減少傾向を示す。結晶の場合、幅は温度上昇とともに拡幅していたが、粉末のこの変化は特異であり、粉末の特徴的な変化と言える。

8.3 N-H 振動のラマン散乱

NH₂ 分子振動は、変角振動と伸縮振動があるが、粉末試料の場合変角振動は強度が微弱なため測定できない。この節では、伸縮振動の温度変化について述べる。

8.3.1 N-H 振動領域のスペクトル

伸縮振動スペクトルの温度変化を図 8.9 に示す。

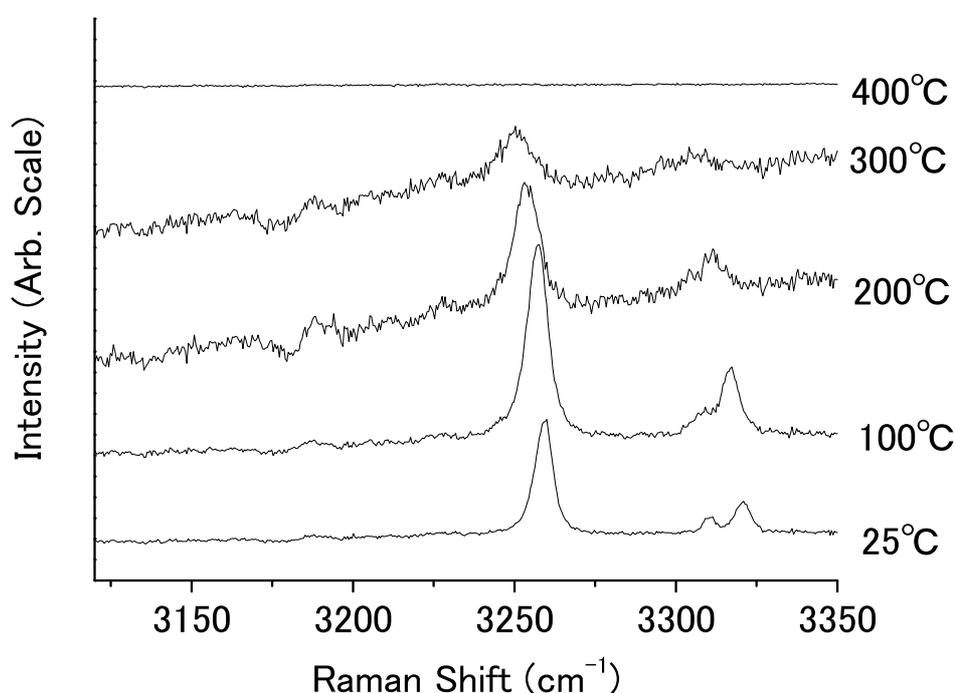


図 8.9: 粉末の伸縮振動スペクトルの温度変化

伸縮振動は、温度上昇とともに低エネルギー側にシフトし強度も弱くなる。400 ではピークは消滅する。反対称伸縮振動ではEモードの振動は200 を超えると観測されなくなり、A,Bモードも300 では微弱なピークとなる。この温度変化の過程は結晶の場合と類似している。対称伸縮振動は300 で観測されるが400 では観測されず、NH₂ が消滅したことを示している。

反応による Li₂NH の生成に伴い、N-H 伸縮振動が 3170cm⁻¹ に観測さ

れる。この振動は NH_2 に比べ弱いピークである。

Li_2NH の生成

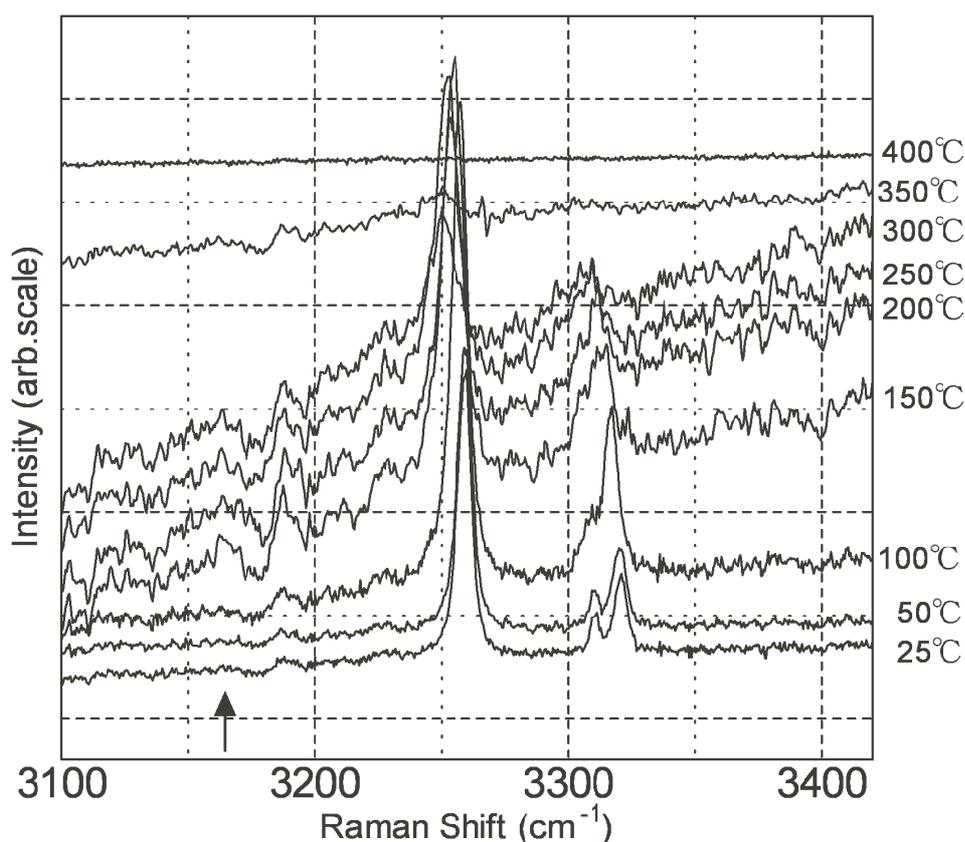


図 8.10: 粉末の 3170cm^{-1} に着目したスペクトルの温度変化
印は 3170cm^{-1} で Li_2NH の N-H 伸縮振動が観測されるエネルギーである

LiNH_2 は、 200°C から NH_3 を放出し Li_2NH に変わるとされている。 Li_2NH のラマン散乱スペクトルで特徴的なピークは、N-H 伸縮振動の 3170cm^{-1} に観測されるピークである。

そこで、 3170cm^{-1} を含む粉末の LiNH_2 の加熱時スペクトル変化を図 8.10 に示す。図のように、 Li_2NH のピークは LiNH_2 のピークに対して非常に弱い。

図中 印のある 3170cm^{-1} のエネルギー位置でピークを見ると、25 (室温) と 50 にはピークは見えない。100 では小さなピークが観測されている。150 から 350 までピークが観測される。この温度帯で Li_2NH が生成されていることが解る。

8.3.2 NH_2 振動エネルギーとピーク幅の温度変化

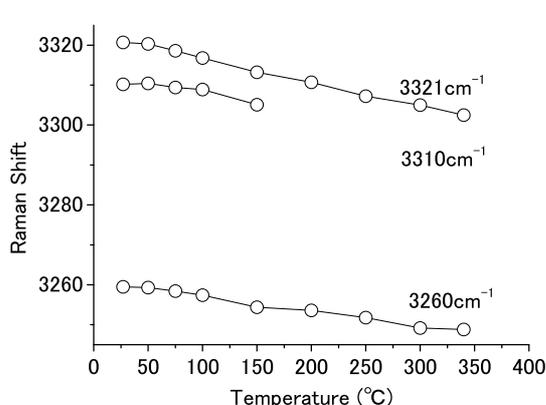


図 8.11: 粉末伸縮振動の
振動エネルギー

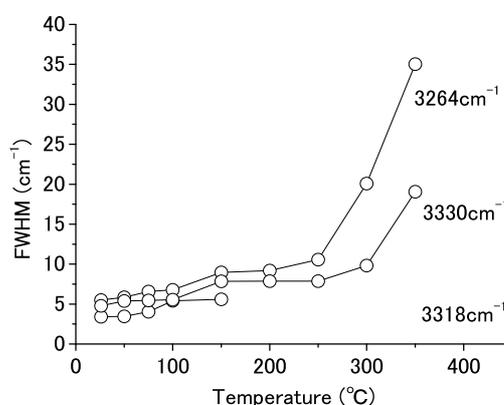


図 8.12: 粉末伸縮振動の
ピーク幅

NH_2 伸縮振動の振動エネルギーとピーク幅の温度変化を図 8.11 と図 8.12 に示す。

振動エネルギーは、温度上昇とともに低下し続ける。この変化は結晶の場合と同じである。格子の熱的膨張に伴って N-H 原子間距離が伸びたためと考えればよい。

ピーク幅は温度上昇とともに次第に大きくなり、150 (423 K) から 250 (523 K) までプラトー状態になる。フォノンのピーク幅がバラつきながらも小さくなる異常を示すのに対し、 NH_2 振動のピーク幅にはそのような異常は無い。300 (573 K) で幅が急激に大きくなり 350 (623 K) では更に幅広となる。400 (673 K) ではピーク自体が消滅する。300 (573 K) 以上でのピーク幅の急激な拡幅は、結晶の場合と比べて変化の大きさが異常に大きい。300 (573 K) 以上の

温度では NH_3 が多量かつ急激に放出される反応温度であるが、その量的変化との連動を想起させるような大きな幅の変化となっている。室温から 400 (673 K) の粉末の NH_2 伸縮振動のピーク幅の変化は、反応状態の変化を反映したような特徴的な変化をしている。

8.4 粉末 LiNH_2 の反応生成物

結晶の場合は、400 では元の LiNH_2 のスペクトルが観測された。それ故、結晶表面が反応し Li_2NH を生成しているが内部までの変化は起こっていないと結論した。粉末の場合は、400 で LiNH_2 とは異なるスペクトルをフォノン領域で観測し、 NH_2 分子振動は消滅した。(生成物の全体スペクトルを付録 B.17 (145 ページ) に付けている。3600 cm^{-1} 以上に OH 振動が観測されたが、400 から室温に温度を下げる段階でセルの隙間から空気がわずかに混入したものと考えている。)

粉末のこの変化がどの温度で起きているかは、スペクトルの変化で容易に判断できる。フォノン領域のスペクトルは、350 まで徐々にピークの強度が弱くなり、400 では明らかにそれまでのスペクトルとは別のピークを持つようになる。 NH_2 伸縮振動のピークは、対称伸縮振動が 350 まで観測され 400 で消滅する。バックグラウンドも 400 で小さくなる。このことから、 LiNH_2 は 350 から 400 の間で急激に反応生成物に変化したと言えるであろう。 LiNH_2 の融点は 370 とされているので、そのこととスペクトルの変化が対応している。

次に、反応生成物の一種である Li_2NH について考える。 Li_2NH は 200 から 350 まで N-H 伸縮振動のピークが観測される。結晶の場合は 400 で消滅するが、粉末の場合は 400 においても消滅したとは言い切れない。このことから、 LiNH_2 は 350 まで徐々に変化し Li_2NH と混在している。そして、 LiNH_2 は 400 で変化してしまうが、 Li_2NH は 400 で少量存在している可能性がある。

我々の実験では、最終生成物は Li_3N と考えられる。 Li_3N の存在を示す 90 cm^{-1} のピーク強度の変化から、 Li_3N は 200 から生成され 400 でも存在し、400 を保持している間にさらに生成される。400 以上

で残っている主たる物質が、 Li_2NH と Li_3N であると考えれば Li_2NH が分解して Li_3N に変化するということになる。図8.13は、粉末 LiNH_2 を

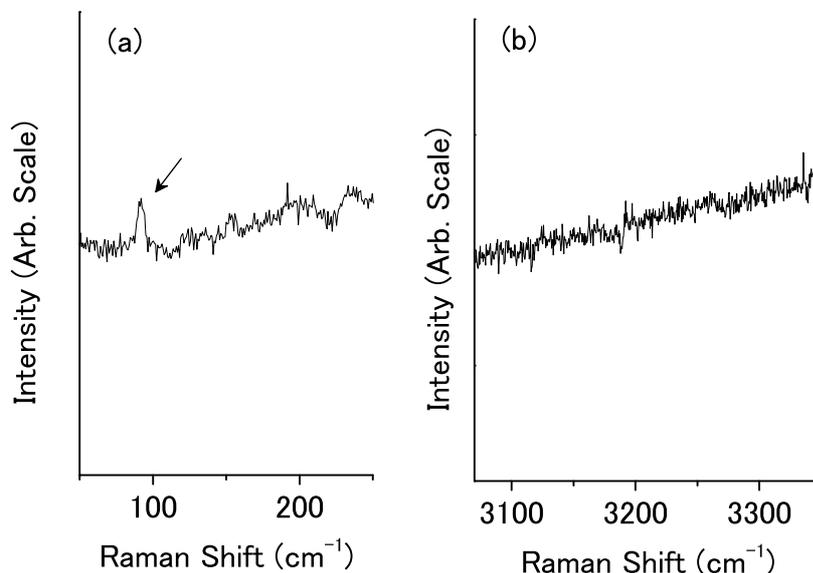


図 8.13: 粉末の最終生成物

(a) の 印は 90cm^{-1} で Li_3N の振動 (b) は N-H の伸縮振動領域でピークは無い

400 まで加熱し長時間 400 を保持した後室温に戻したスペクトルであるが、 90cm^{-1} のピークは観測され N-H 振動は観測されていない。

8.5 結晶と粉末の振動エネルギーとピーク幅

ここまで、粉末 LiNH_2 の室温から 400 までの実験結果について述べた。以下に結晶と粉末との振動エネルギーとピーク幅を対比して差異を調べる。

結晶と粉末の振動エネルギー比較

図 8.14 から図 8.16 に、強いピークの振動エネルギーの温度変化を示す。結晶は で、粉末は で示している。

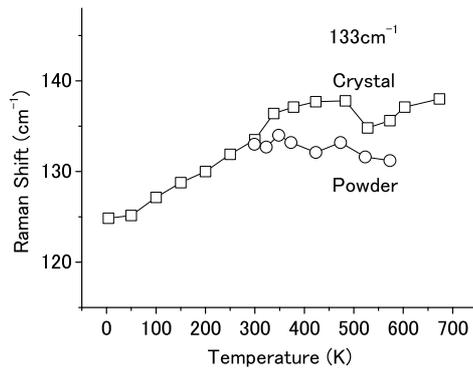


図 8.14: 振動エネルギー-温度変化
(133cm^{-1} 結晶() 対粉末())

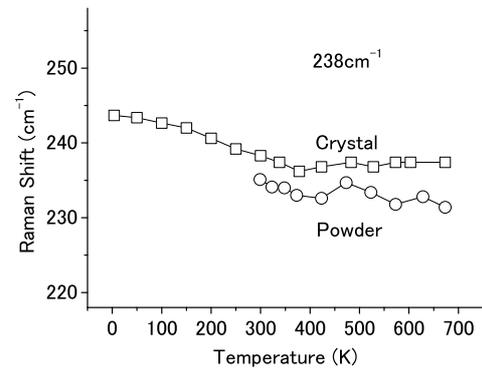


図 8.15: 振動エネルギー-温度変化
(238cm^{-1} 結晶() 対粉末())

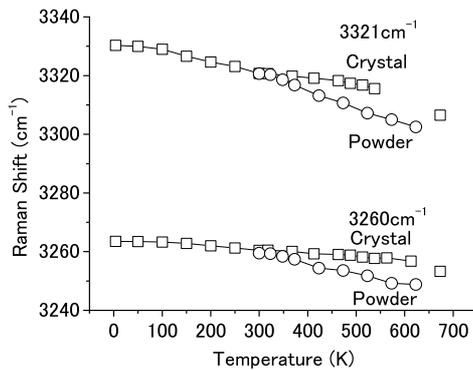


図 8.16: 振動エネルギー-温度変化
($3260, 3321\text{cm}^{-1}$ 結晶() 対粉末())

格子振動の 133cm^{-1} は、結晶では室温以下で温度上昇とともに振動エネルギーが増し特異性を示した振動で、 238cm^{-1} は振動エネルギーが減る通常の温度変化をする振動であった。結晶の場合 133cm^{-1} は、室温以上では 200 (500 K) まで振動エネルギーが緩やかであるが増加する。このことは 133cm^{-1} の振動は、非調和ポテンシャルでの振動が継続していることを示している。 238cm^{-1} は、室温以上ではそれまでの振動エネルギーの減少に対し、温度変化がほとんど無くなる。

粉末の場合両者とも温度上昇とともに振動エネルギーが減少し、特異性は無い。また、室温では粉末も結晶もほぼ同じ振動エネルギーであるが、高温では粉末のほうが結晶の振動エネルギーより低くなってい

る。結晶の場合の温度依存性は格子定数が長くなることから起きているわけであり、粉末も同じ理由によると考えると、同じ温度では粉末の方が結晶より格子定数が大きいと言える。

NH_2 伸縮振動の 3260cm^{-1} と 3321cm^{-1} の振動エネルギーは温度上昇とともに低下を続ける。結晶と粉末の振動エネルギーは、格子振動と同様で高温で粉末試料が結晶より下回った値となる。

結晶と粉末のピーク幅比較

次に格子振動のピーク幅の温度変化を、図8.17と図8.18に2例示す。

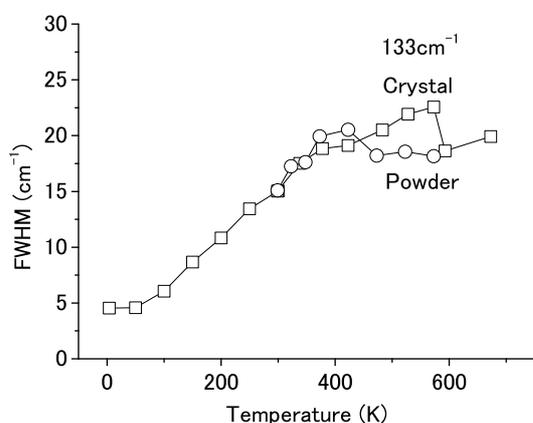


図 8.17: ピーク幅の温度変化
(133cm^{-1} 結晶 (□) 対粉末 (○))

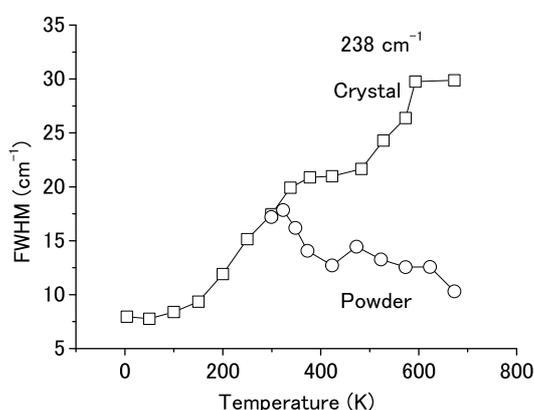


図 8.18: ピーク幅の温度変化
(238cm^{-1} 結晶 (□) 対粉末 (○))

ピーク幅の温度変化は、結晶と粉末で差異が大きい。

格子振動でみると、結晶では 300 (573 K) まで温度上昇でピーク幅が系統的に広がるが、粉末では室温から 150 (423 K) を頂点に減少傾向になる。温度上昇でピーク幅が減少するのは、結晶では無かった特異な変化である。次に述べる粉末の NH_2 伸縮振動の幅の変化も温度上昇で拡幅するので、格子振動の幅の変化だけが逆の変化をしていることになる。粉末の幅が小さくなる変化は興味深い変化であるがその原因は解らない。

図8.19に示すように、 NH_2 伸縮振動の幅の温度変化は、温度上昇とともに結晶も粉末も拡幅するのであるが、室温以上で粉末が大幅に幅を増す特徴がある。粉末の幅の変化は、 100 (373 K) まで徐々に拡

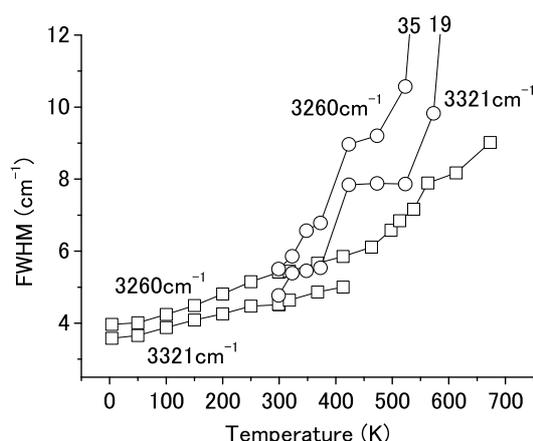


図 8.19: ピーク幅の温度変化
($3260, 3321\text{cm}^{-1}$ 結晶 (○) 対粉末 (□))

幅し 150 (423 K) で急激に拡大する。その後幅の変化は 250 (523 K) までは緩やかで 3321cm^{-1} はプラトー状態になり、 300 (573 K) で大幅な拡幅、 350 (623 K) では更に大幅に拡幅し、 400 (673 K) では消滅する。一方、結晶の場合は 150 (423 K) まで低温からの増加の仕方と同じ傾向で増加し、 200 (473 K) から 300 (573 K) までは増加率を増して増加する。

比較すると、幅の拡大が粉末では 150 (423 K) から一挙に生じているのに対し、結晶では 200 (473 K) 以上から徐々に発生している。この温度は LiNH_2 が NH_3 を放出し始める温度なので、幅が変化を始める温度が反応と関連すると考えれば、粉末が結晶より 50 ほど低い温度で NH_3 を放出し始めることを示している。また、粉末の場合 300 (573 K) 以上で NH_3 を多量に発生する温度になるという報告と、粉末伸縮振動のピーク幅が急激に拡大する結果とも一致している。幅の変化がゆるやかな結晶と違って、表面積が広がった粉末の反応時の幅の変化が特徴的である。

8.6 粉末 LiNH_2 加熱のまとめ

(1) スペクトル変化の特徴

- ・ 400 °C では LiNH_2 は生成物に変化する

粉末 LiNH_2 のスペクトルは 350 °C まで変化しながら観測されるが 400 °C では別のスペクトルに変化する。伸縮振動は 400 °C で消滅する。 LiNH_2 の融点が 370 °C であることと関連し 400 °C では LiNH_2 は別の生成物に変化したと考えられる。

- ・ NH_3 放出温度とフォノン領域のバックグラウンドの変化が関連するとして、粉末が結晶より約 50 °C 低い温度で反応する

フォノン領域のスペクトルは、室温から温度上昇で徐々にバックグラウンドが増加し、一旦バックグラウンドが小さくなる温度が、結晶では 150 °C、粉末では 75 ~ 100 °C である。この状態の後、 NH_3 を放出する反応が始まると考えられるので、粉末でこの反応が始まる温度が結晶より 50 °C 程度低いと考えられる。

- ・ 粉末の室温スペクトルは結晶の反応時のスペクトルに類似しているなどから、粉末は NH_3 を放出しやすい状態である

粉末のフォノン領域のスペクトルには、最初から生成物に残るピークが観測される。また、室温の段階から、結晶の 200 °C でピークが分裂したスペクトルと類似している。室温でもゆっくりと反応が進んでいる可能性も考えられる。

(2) 生成物

- ・ 生成物の Li_2NH は 200 °C から観測される

LiNH_2 の生成物は Li_2NH とされている。 Li_2NH は N-H 伸縮振動が 200 °C から観測され 350 °C でも残っている。

- ・ Li_3N は 200 °C から反応によって生成され、400 °C に到達しそのまま温度を保持すると生成反応が続く

400 °C のフォノン領域で観測される、粉末からの生成物のスペクトル

に、 90cm^{-1} のピークがある。これは Li_3N の振動ピークと一致した。 90cm^{-1} のピークは加熱前の試料でも観測される。 200 から少しピーク強度を増すので反応により生成され始めたと考えられる。 400 を長時間保持すると更に強度が強まるので、 Li_2NH が分解して Li_3N に変化したものと結論した。従って反応によっては、 $\text{LiNH}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{NH} \rightarrow \text{Li}_3\text{N}$ に変わると言える。

(3) 振動エネルギーとピーク幅の温度変化

・振動エネルギーの温度変化は粉末の方が結晶より低エネルギーに変化する。

室温から 400 の振動エネルギーは粉末が結晶より低い。その原因が温度による膨張だと考えると、粉末の方が同じ温度では格子定数が大きいと言える。

・粉末のフォノン領域のピーク幅の温度変化は特異

粉末のフォノン領域のピークのみが、温度上昇と共にピーク幅が小さくなる。この特異性の起きる原因は不明である。

・伸縮振動のピーク幅の変化は粉末が約 50 低温で反応が始まることを示している

NH_2 伸縮振動のピーク幅は室温からの温度上昇で、粉末の場合 150 で一挙に拡幅し、結晶では 200 から徐々に拡幅する。この温度も NH_3 を放出する反応が始まる温度と関連しており、粉末の方が結晶より 50 程度低いと考えられる。

・粉末の伸縮振動の 300 以上でのピーク幅の変化と、 NH_3 放出量の変化が類似している

結晶は 200 以上で緩やかに幅が広がって行くが、粉末は 300 から急激に幅が拡大し 350 では更に大幅な幅の拡大が起きる。粉末のこの変化は NH_3 を放出する量が 300 以上で急激に増大する反応と関連している。

第9章 まとめ

本研究で水素貯蔵物質 LiNH_2 に関して以下に述べる事項が解明された。

単結晶 LiNH_2 に関して解明された事項

単結晶の LiNH_2 を用いてラマン散乱の偏光依存性を測定し、観測した全てのピークの振動モードの帰属に成功した。帰属は第一原理計算によっても確認した。

3.4 K から 300 K の温度範囲でラマンスペクトルの温度変化を測定し、100 K 以下でフォノン領域において新ピークを観測した。これは、振動の対称性の考察から NH_2 分子の回転運動が 100 K 以下で凍結したものと結論付けた。

最も振動エネルギーの低い Li の振動は、温度上昇と共にそのエネルギーを増加させる。この振動エネルギーの温度依存性は特異であり、Li の振動が非調和で大振幅の振動であることを示している。

Li と NH_2 間の力の定数は、振動エネルギーが 133cm^{-1} であることから、異常に小さいものと分かった。これは、Li と NH_2 間の相互作用が非常に弱く、Li と NH_2 が分離し易い状態であることを示している。

NH_2 の変角振動は、振動エネルギーが温度上昇と共に増加する、一方、伸縮振動は減少する。これは温度上昇と共に結合角が減少し、結合長が伸長することを示している。

400 °C まで加熱した時、単結晶の試料では室温の LiNH_2 同様のスペクトルを観測する、同じ試料を再加熱しても同じ結果を得ることから、結晶表面のみで反応が終わると考えた。

反応温度の 200 °C から 300 °C では、 LiNH_2 から少量の NH_3 が放出されると報告されてきているが、この温度領域では、バックグラウンドが大きく弱いピークに分裂する。格子振動の E モードのピークが分裂してい

るので、縮退が解けたためで結晶構造が歪んだことを示している。またこの温度領域で Li_2NH の N-H 伸縮振動が観測されるので、 Li_2NH が生成されている。

粉末 LiNH_2 に関して解明された事項

粉末は、反応性の評価の目的で室温から 400 K までのラマン散乱スペクトルを測定した。

単結晶で分かった反応状態のスペクトルと粉末のその対比から、粉末の場合は約 50 K 低温から反応が始まっていることが解った。それはフォノン領域のバックグラウンドの変化及び伸縮振動のピーク幅の変化が起こる温度から評価した。

粉末では、350 K から 400 K の間に反応して、生成物が生ずる。これはフォノン領域のピークが別のものに変化し、 NH_2 伸縮振動が消滅状態となることで分かる。

粉末は、150 K ないし 200 K から反応し始めて Li_2NH に変化し、更に Li_3N に変化する。400 K では Li_2NH も残っていて、400 K の温度で保持すると Li_3N への変化が続く。90 cm^{-1} の Li_3N の振動のピークが温度上昇で強度を強め、400 K 保持で更に強いピークを観測することから結論した。

反応中のラマン散乱実験の問題

研究を通しての問題点として反応中のラマン散乱に絞って問題を挙げておく。温度を上げて LiNH_2 が反応中である場合でも、ラマン散乱はある程度の時間を掛けて測定をしなければ解読可能なスペクトルが得られない。また、反応時には、試料が動くなどの変化が起きるが、測定途中に変化を検知することが出来ず、対応処置が取れない。いずれも、再現性のある信頼できる実験データを得る上での問題である。

これに対しては、実験を繰り返して結果を比較検証することで対策とした。実験技法による解決策は思いついていない。

反応物質の測定データの解析も難しい問題である。実験データの解析はどんな場合も困難な問題であるが、本研究では反応中で測定をした

が、実験データの解析が限定的だった。解析は、通常行なう振動エネルギーの温度変化とピーク幅の温度変化を調べることに留まっている。散乱強度については、実験の問題で述べたように反応時の測定データの信頼度が低いと考え定量的な解析は行なわなかった。

もう一つのデータ解析の問題は、バックグラウンドの増加に関する解析である。今回の実験でバックグラウンドの増大は特徴的な変化で、その物理的説明をしたいところであるが出来なかった。表面構造の乱れがバックグラウンド増加と関係していると想定されるが、解析への糸口をつかめていない。

今後の課題と期待

本報告は LiNH_2 だけを対象に行なった研究である。この研究から Li と NH_2 間の原子間相互作用が異常に小さいことが得られた。これが水素放出反応とどのような関連があるかについて実験的に確立することが重要と考える。そのため今後の課題は、他の水素貯蔵物質における研究を通じてこのことを明らかにすることである。また、 LiNH_2 の研究で未解決の問題についても継続して研究する。

LiNH_2 の場合で残っている課題として、反応過程のより詳しい解明のため、温度による反応量変化、気体を含めた生成物の確認、表面積による反応性の効果について、粉末試料だけでなくミリング処理（粒子サイズ）による反応性の変化も実験による確認をしたい。

何かの真実を求めている人の為にこの研究が役立ってくれることを期待している。

謝辞

本研究は、広島大学水素貯蔵物質研究チームとの共同研究であり、多くの方々により長年蓄積された成果を使用させていただいた。この方々に心より感謝いたします。

私の所属する広島大学総合科学研究科の低温・光物性研究室（宇田川研究室）の宇田川眞行教授には、高齡で40年も前に大学を卒業した私を、大学院進学の時から迎えて下さり一からご指導いただきました。私の在学期間の後半は、研究室の責任者だけでなく副研究科長として学内の重責を担われ大変お忙しい中、研究の重点の置き方や進め方のみならず実験結果の考察などにも時間を割いていただきました。特に、実験結果の考察においては驚がく的な眼力を示され、実研究を通して研究の仕方・面白さを身に染み込ませるように教えて下さいました。論文の作成では英語表現に問題の多い私の草案を、論文と認められるものに変更していただき、その出来栄えに驚嘆したものです。私が学位を取得するという事は、自身考えもしていなかったのですが、ここにその申請をできるのは宇田川先生のご指導なくては有り得ないことでした。心より感謝申し上げます。

荻田典男准教授には、修士課程の指導教員を担当していただき、何もわからなかつた入学初期に一々ご相談させていただきました。研究室の実験ができるようになって、空気に曝してはならないという試料の特殊性から、実験器具作り・試料の準備で、荻田先生無しでは実験が一步も進まないような場面が多々ありました。その都度多くの場面で助力をいただき、成果に結びつくことができました。心より感謝申し上げます。

長谷川巧助教は、装置の機能や調整について精通されていて、実験でよい結果を得る基本を教えていただきました。それだけでなく具体的な調整までしていただいたものです。実験結果の解析方法について、

LiNH₂ 単結晶ラマン散乱のデータ分析を通して具体的に指導いただきました。この経験が私の実験結果解析のベースになりました。第一原理計算やスペクトル分解など、コンピュータ解析を行なっていただきましたが、これ無しではこの研究成果も得られないものでした。本当にありがとうございました。

研究室の学生では、人生の1年先輩である青山昌義さんが最大の影響を与えてくれた方です。ここまで学生を続けたのも青山さんと一緒なら出来るのではないかという、自身の非才を省みない「人頼み」の思い込みからでした。5年間常に引っ張ってくれた青山さんに感謝いたします。私の学生期間に、修士同期の小島隆介さん、1年後の鄭志旺さんとは一緒に授業を受けた仲間です。若い方々がよく勉強するのを頼もしく感じ励みにしていました。まだ先の長い人生、大成を祈ります。その後、修士課程の坂東永充さん、学部の長野克昭さんが研究室に来られ、ラマン散乱で研究をされることになり心強く感じています。

今は聖マリアンナ医大の高須雄一先生は、化学分野の造詣が深く修士の時にはアルコールの研究でよく教えていただきました。今回のLiNH₂の研究も化学反応に関することで、来学の時には貴重なご意見をいただきました。感謝申し上げます。

先端物質科学研究科の水素研究室は、小島由継教授と市川貴之准教授が引っ張っておられますが、私の研究に多くの配慮をいただきました。市川先生を通して、坪田雅巳先生や YunleiTeng さんには試料の準備など多大なお世話をいただきました。北大に移られた磯部繁人先生は、LiNH₂ 単結晶の製作者でこれ無しには私の研究は成り立ちませんでした。水素研究を通して国内外の研究会に出席させていただき、人を知り見聞を広めることができました。皆様方に感謝申し上げます。

この研究は、一部 NEDO ”Advanced Fundamental Research on Hydrogen Storage Materials” の、また文部科学省 ”Heavy Electrons” (No. 20102005) の支援を受けています。更に、広島大学の N-BARD と IAMR の支援を受けています。

付録 A - 物質特性

表 A.1: LiNH₂ と構成原子の融点・沸点・密度

	LiNH ₂	H	Li	N
分子量・原子量 (g/mol)	22.96	1.00794	6.941	14.0067
融点 ()	370	-259.14	180.54	-210.00
沸点 ()	430	-252.87	1342	-195.79
密度 (g/cm ³)	1.178	89.88	0.534	1251

表 A.2: 関連物質の融点・沸点・密度

	LiH	Li ₃ N	LiOH
分子量・原子量 (g/mol)	7.95	34.82974	23.95
融点 ()	680	813	462
沸点 ()	720		924 (分解)
密度 (g/cm ³)	0.82	1.270	1.46

付録B - ラマン散乱スペクトル集

B.1 結晶 LiNH_2

結晶 LiNH_2 試料回転角度によるラマン散乱スペクトル

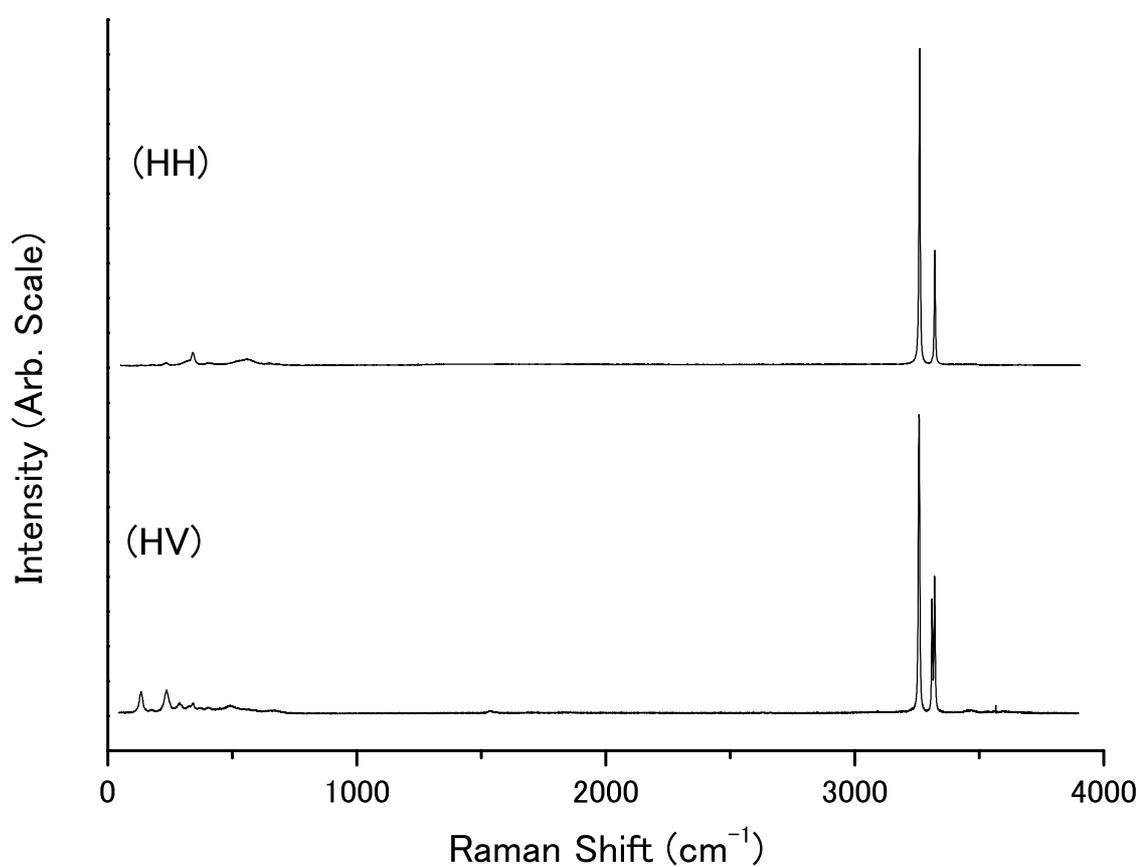


図 B.1: 結晶 LiNH_2 全体スペクトル

上: 偏光 (HH) 下: 偏光 (HV) 温度: 室温 試料の回転角度: 0度

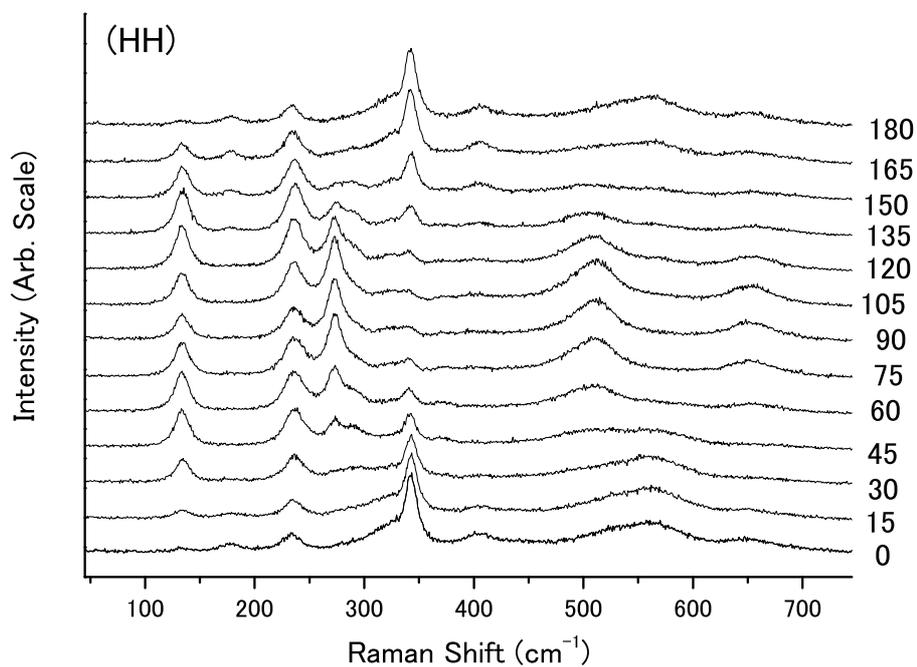


図 B.2: 結晶 フォノン領域 偏光 (HH) 右数字 : 試料の回転角度

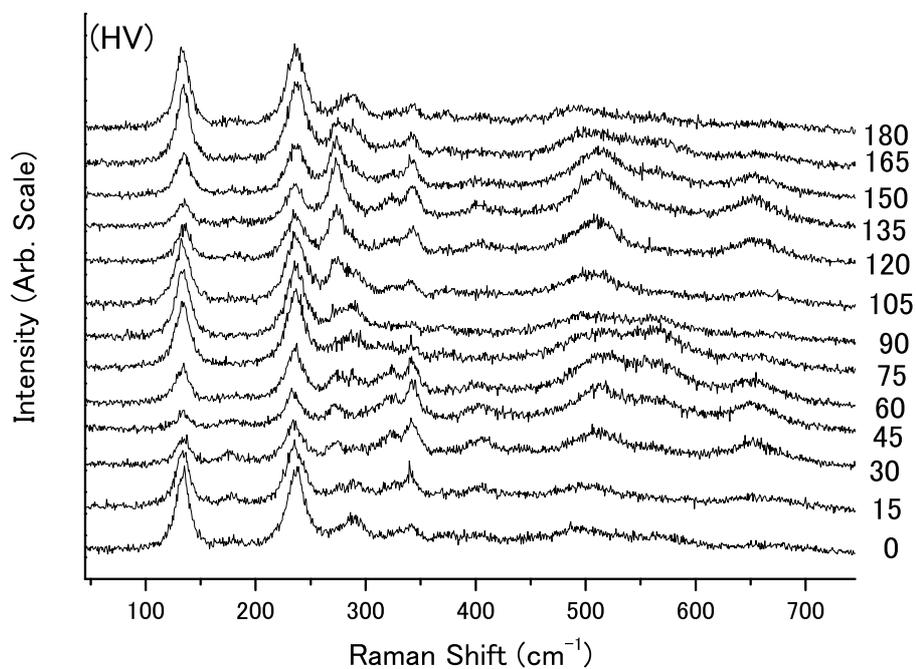


図 B.3: 結晶 フォノン領域 偏光 (HV) 右数字 : 試料の回転角度

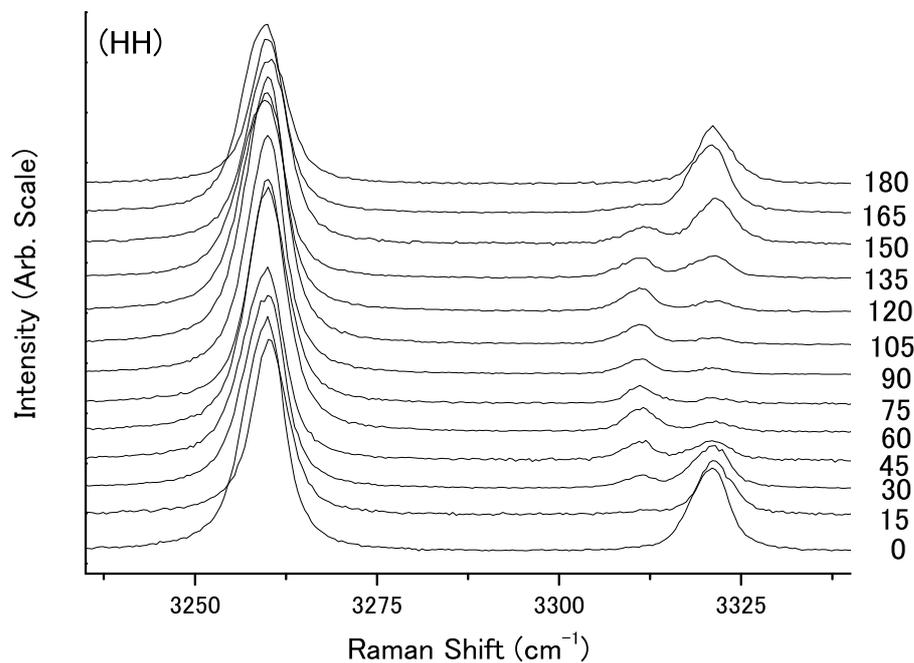


図 B.4: 結晶 NH_2 伸縮振動領域 偏光 (HH) 右数字: 試料の回転角度

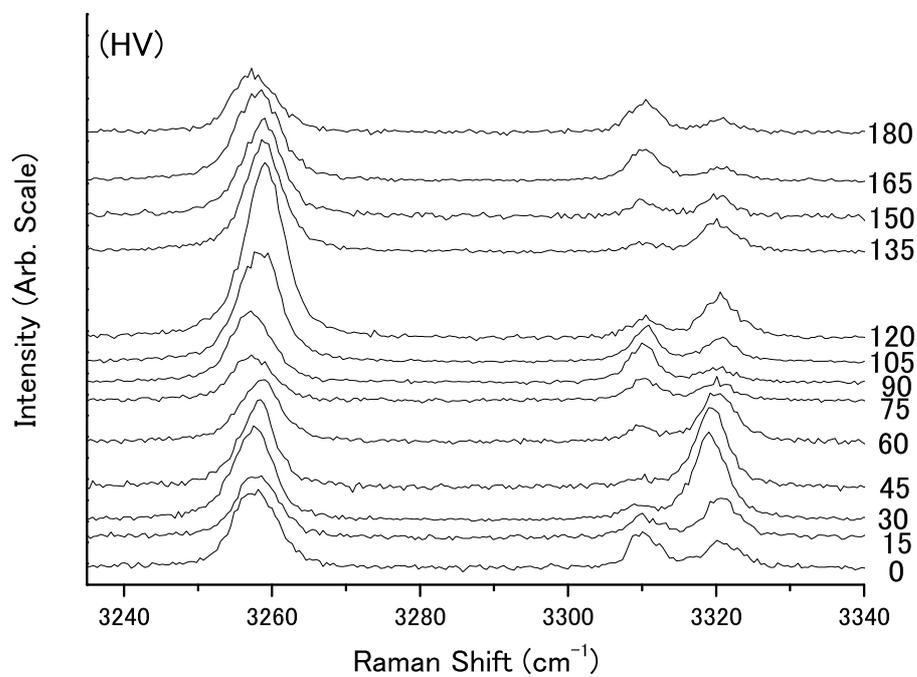


図 B.5: 結晶 NH_2 伸縮振動領域 偏光 (HV) 右数字: 試料の回転角度

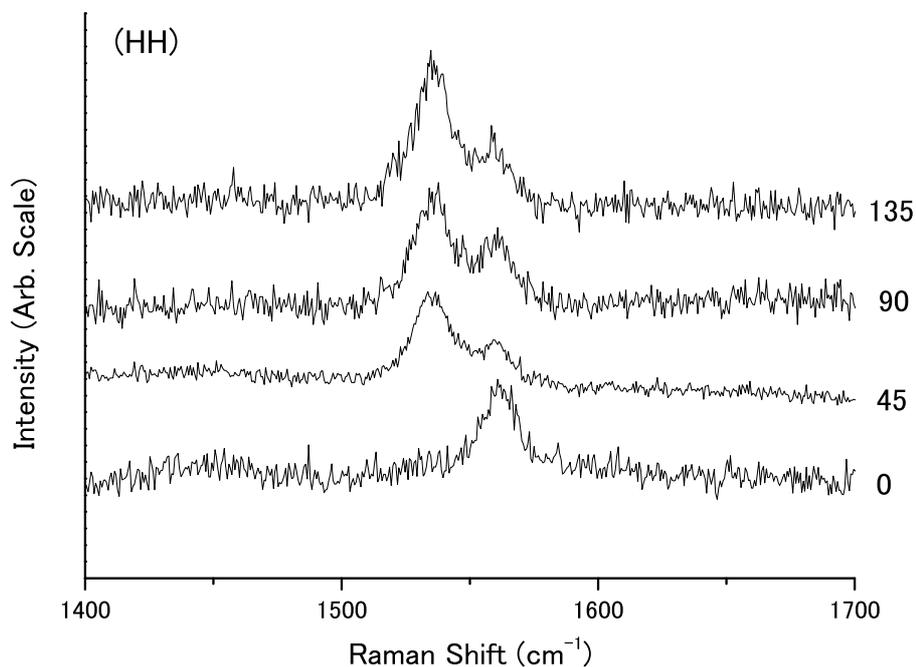


図 B.6: 結晶 NH_2 変角振動領域 偏光 (HH) 右数字: 試料の回転角度

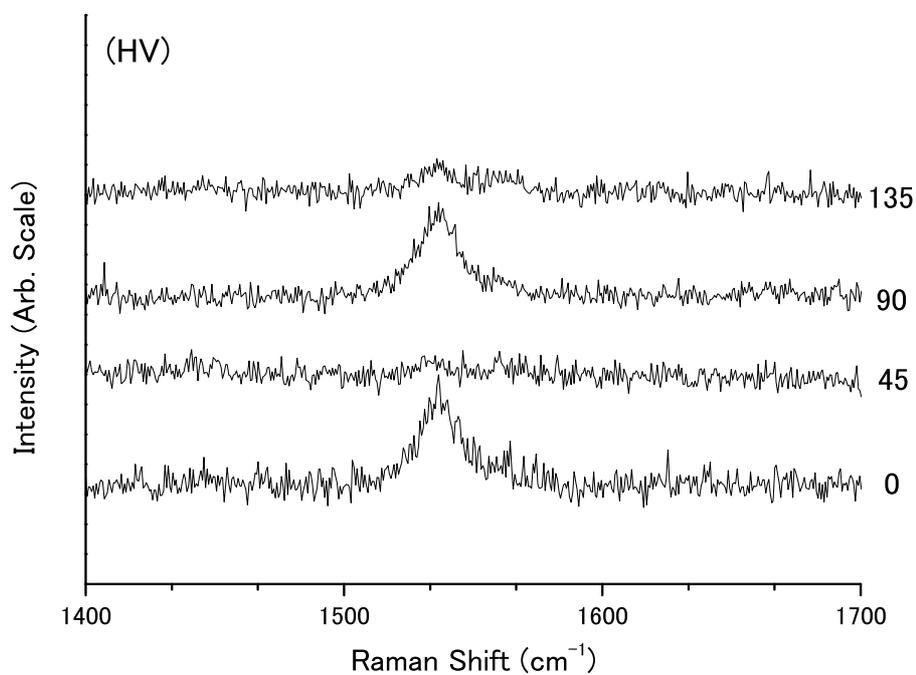


図 B.7: 結晶 NH_2 変角振動領域 偏光 (HV) 右数字: 試料の回転角度

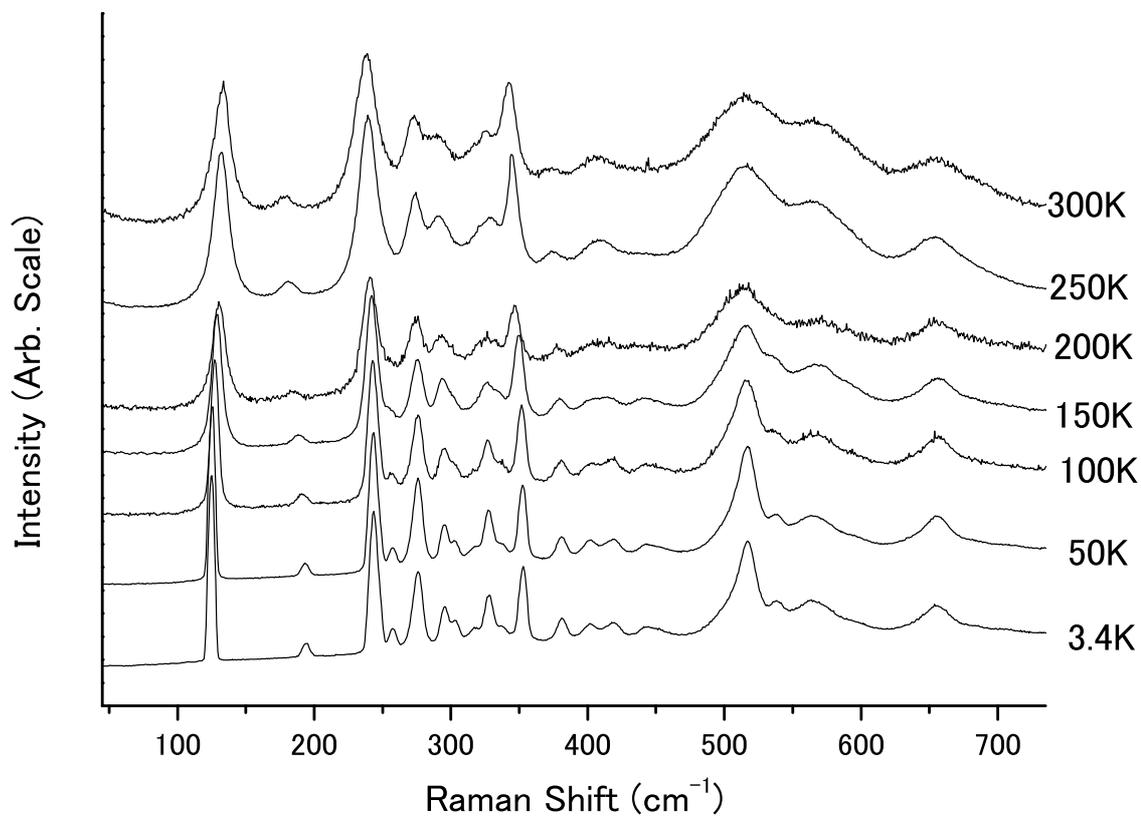
結晶 LiNH_2 室温以下のラマン散乱スペクトル

図 B.8: 結晶 フォノン領域 右数字: 温度

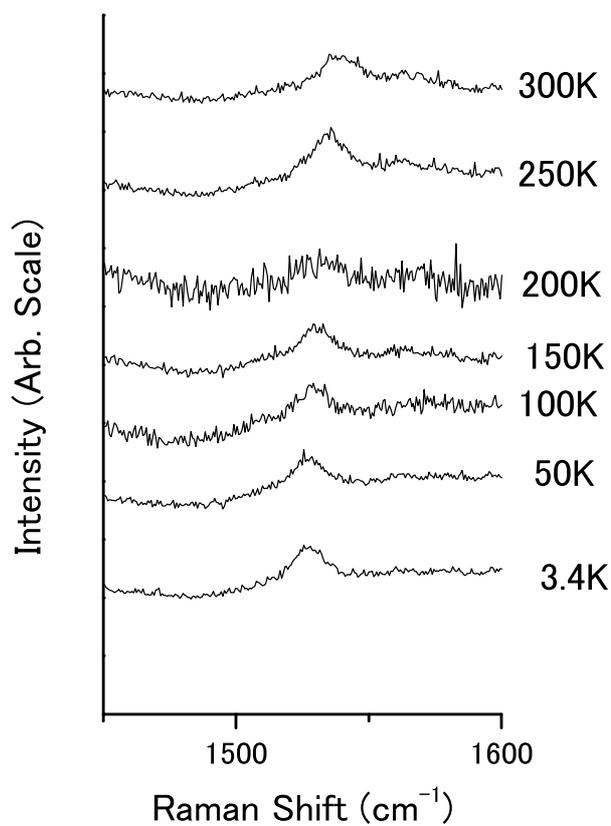


図 B.9: 結晶 NH_2 変角振動 右数字 : 温度

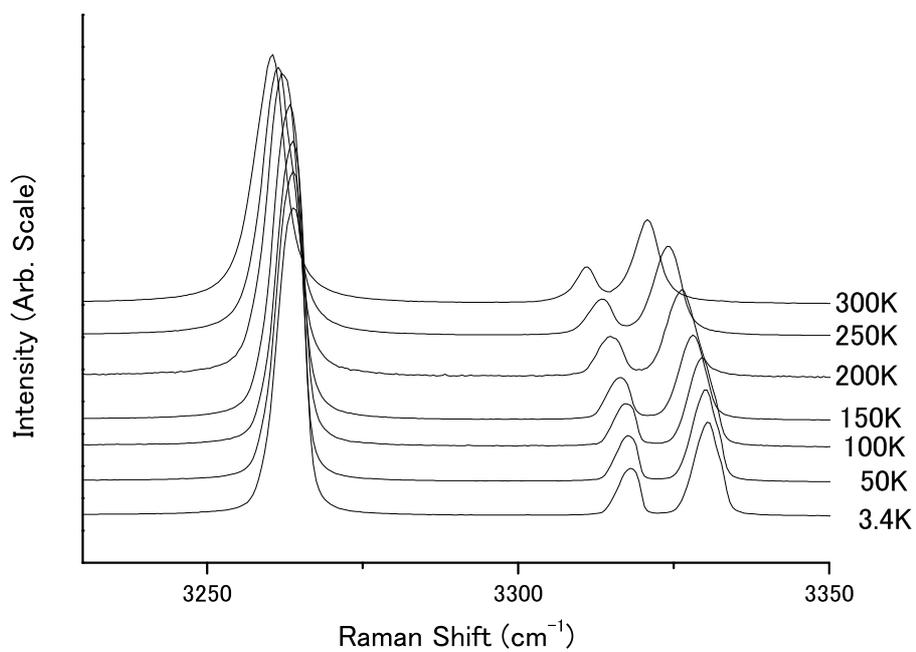


図 B.10: 結晶 NH_2 伸縮振動 右数字 : 温度

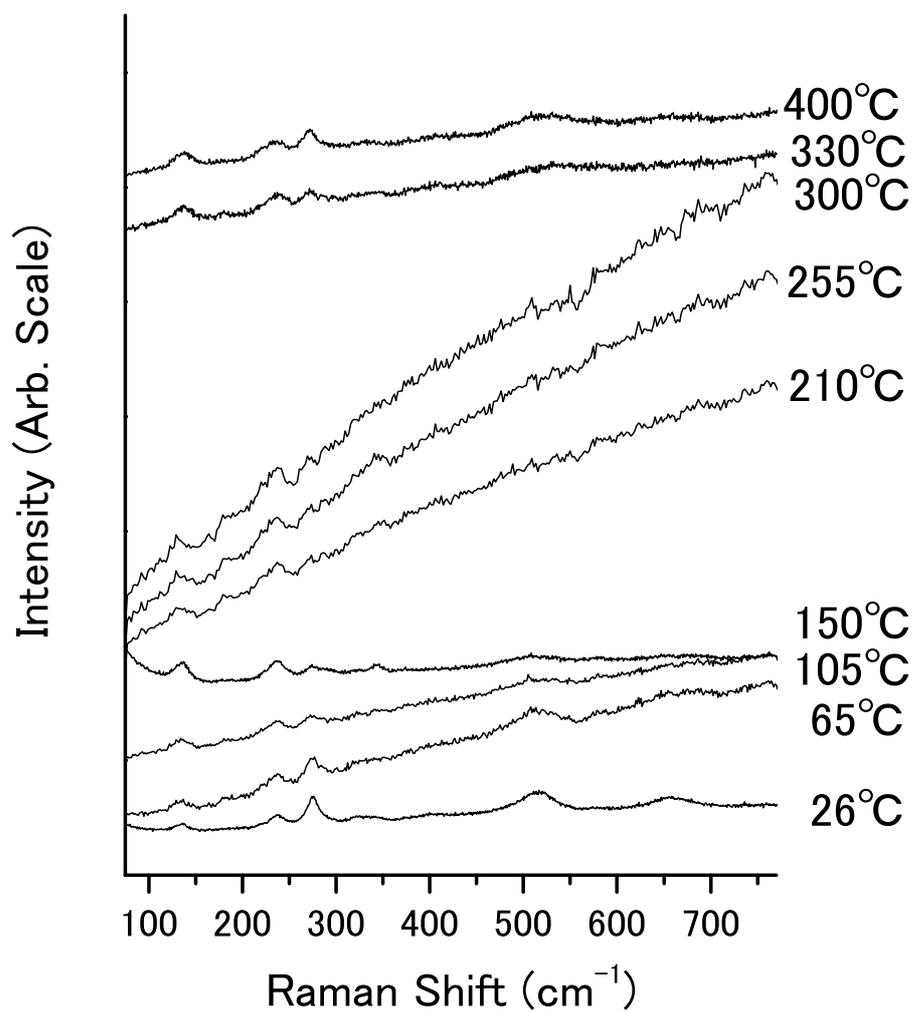
結晶 LiNH_2 室温-400 のラマン散乱スペクトル

図 B.11: 結晶 室温-400 フォノン領域スペクトル

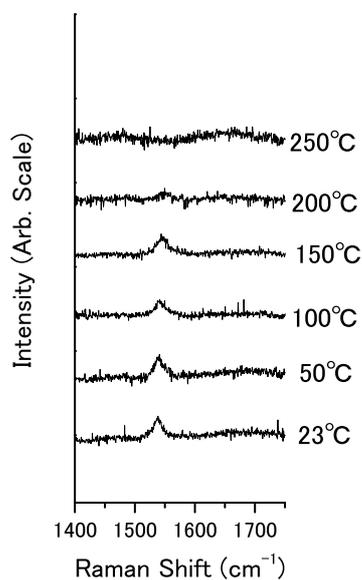


図 B.12: 結晶 室温-400 変角振動スペクトル

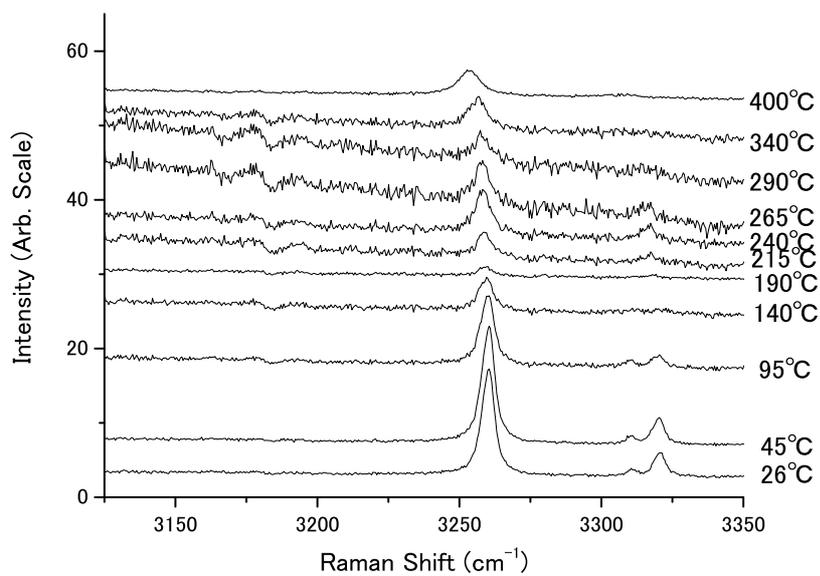


図 B.13: 結晶 室温-400 伸縮振動スペクトル

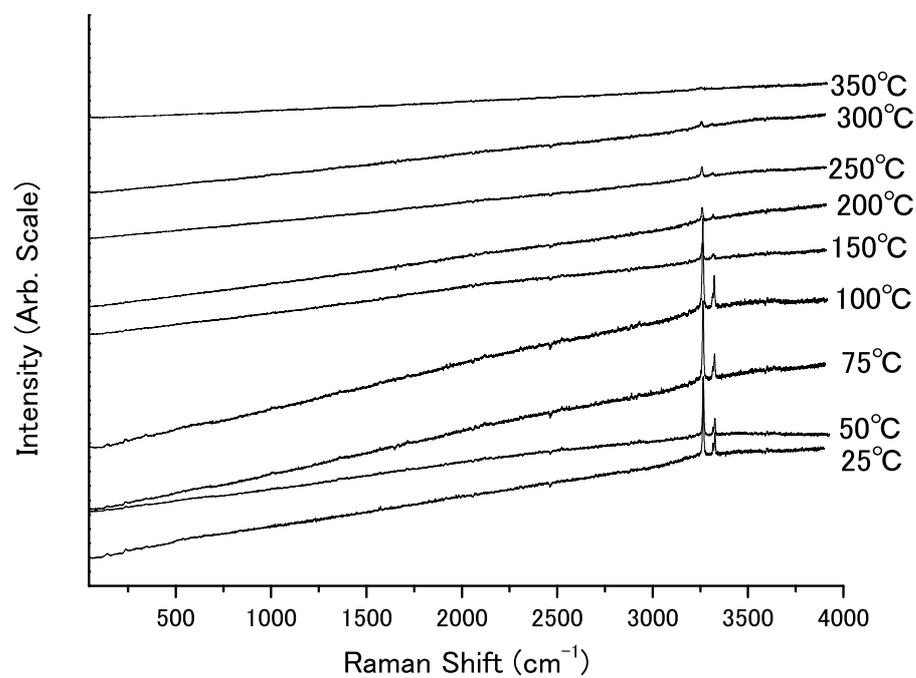
B.2 粉末 LiNH_2 粉末 LiNH_2 室温-400 のラマン散乱スペクトル

図 B.14: 粉末 室温-400 全体スペクトル

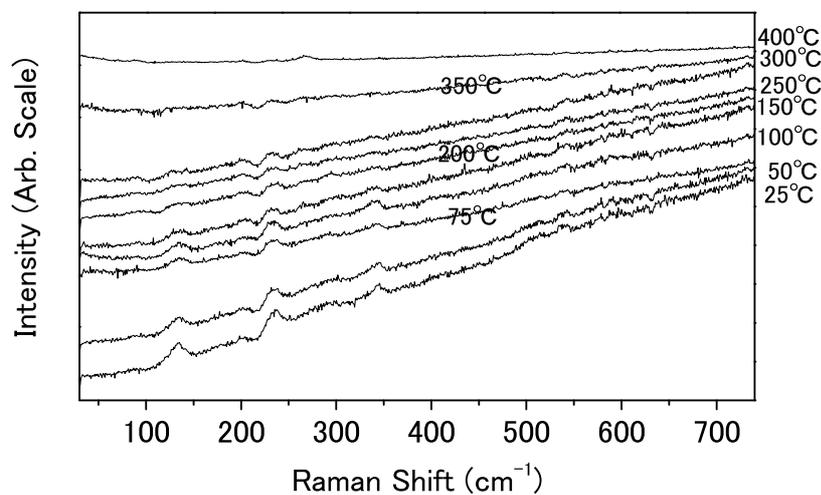


図 B.15: 粉末 室温-400 フォノン領域スペクトル

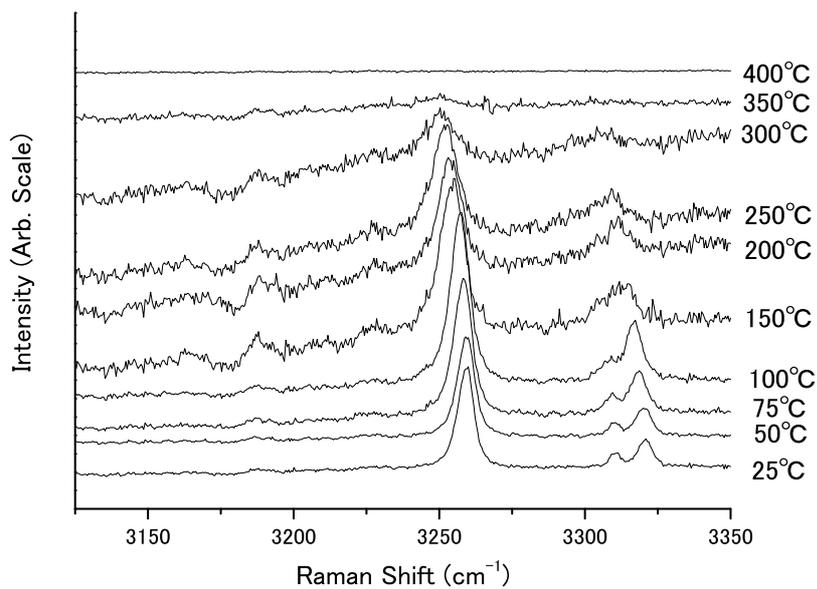


図 B.16: 粉末 室温-400 伸縮振動スペクトル

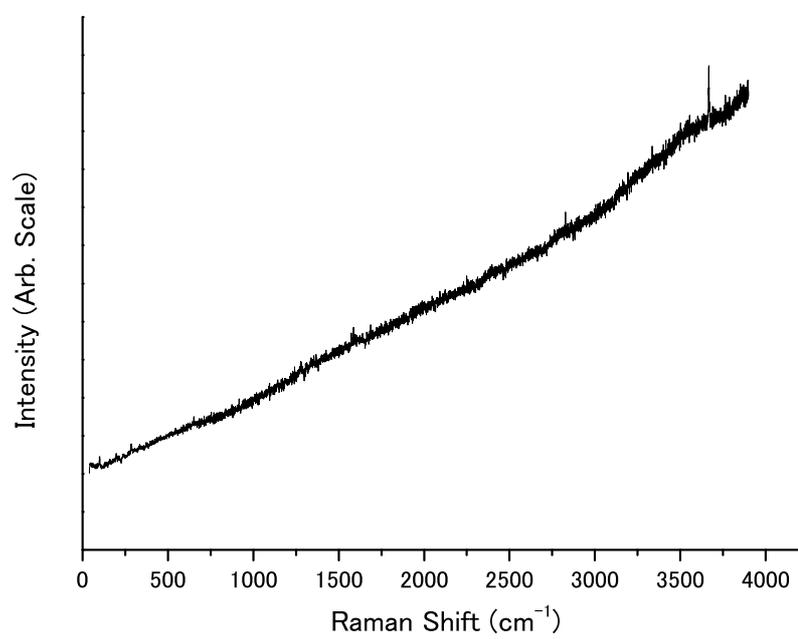


図 B.17: 生成物 (粉末 LiNH_2 加熱後)

B.3 各種関連物質

各種関連物質のラマン散乱スペクトル

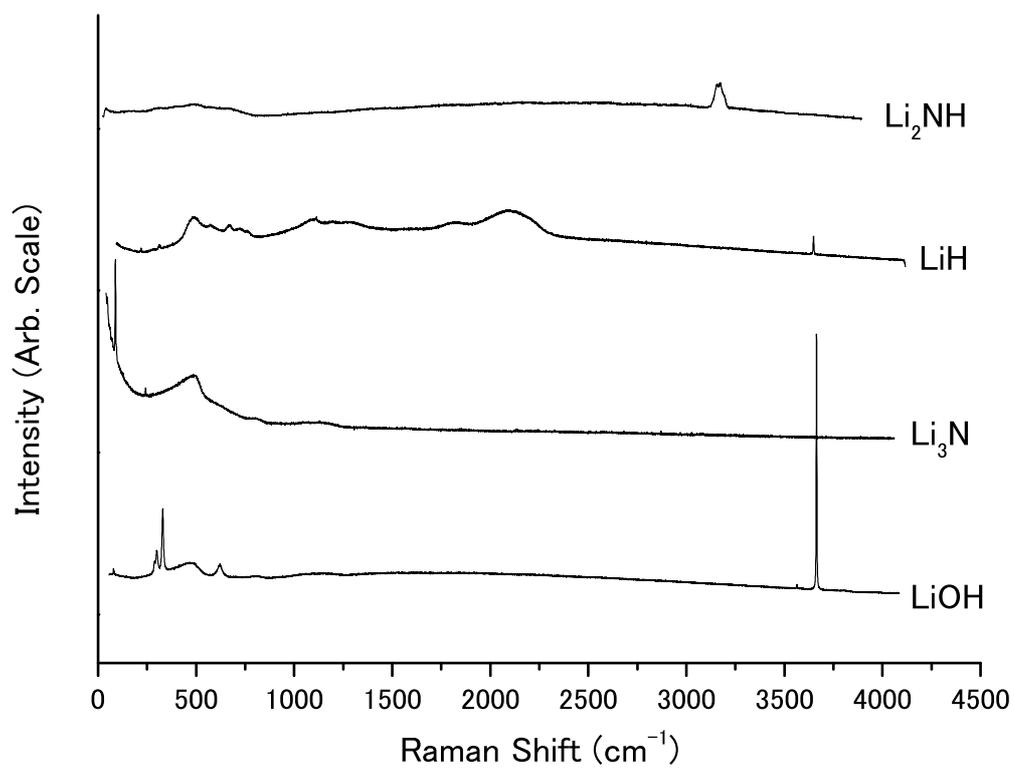


図 B.18: 各種関連物質のラマン散乱スペクトル

付録 C - 室温の LiNH₂ 振動モードの帰属結果

(1) 帰属結果の表

表 C.1 が帰属結果の表である。LiNH₂ の室温で観測される振動ピークを、単結晶を用いてラマン散乱の偏光依存性を測定することで帰属した。100 K 以下で観測される新ピークは第一原理計算を用いて帰属したもので試案である。

表 C.1: LiNH₂ 振動の帰属 (cm⁻¹)

MD: モード, RT: 室温, LT: 低温, cal: 第一原理計算

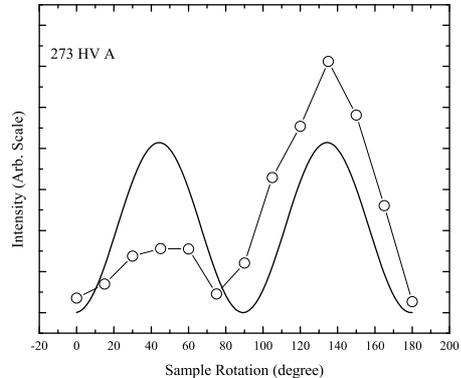
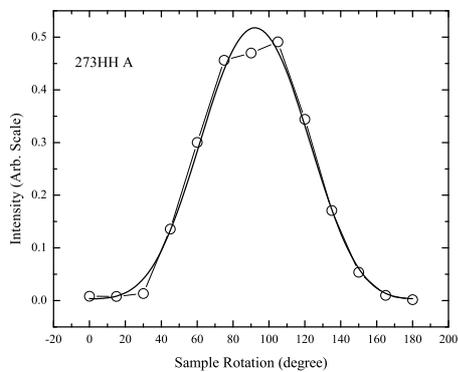
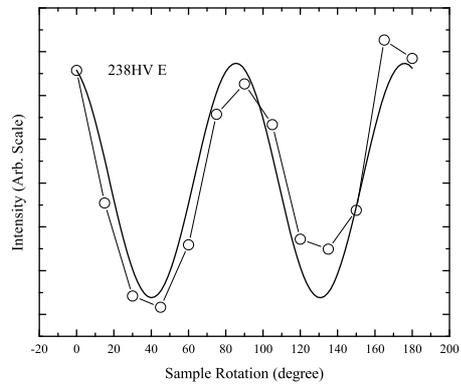
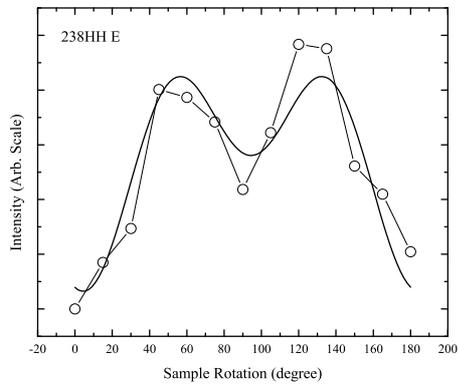
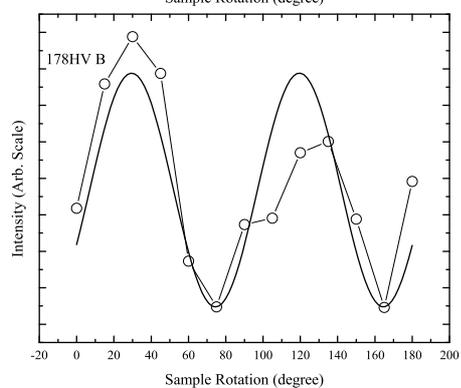
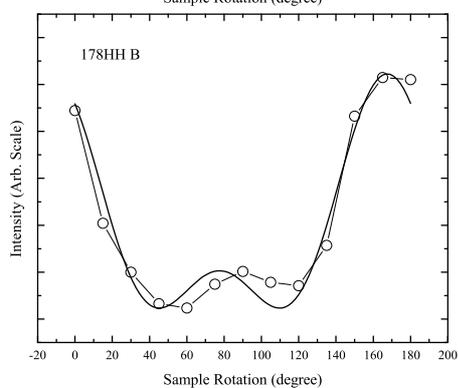
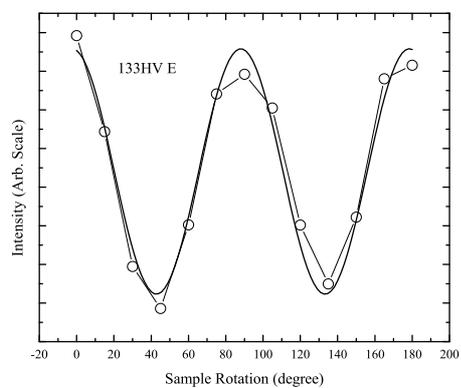
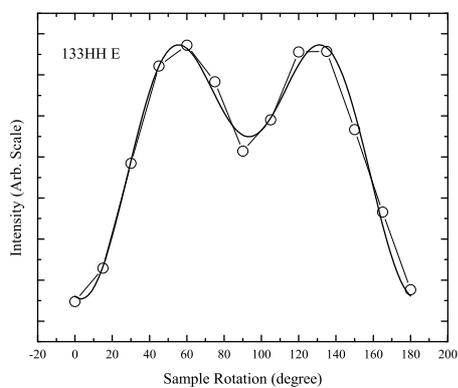
前後で同じ波数 (cm⁻¹) は、1つのピークに重なったモードである。

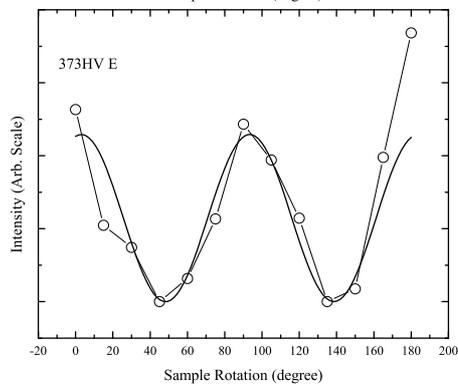
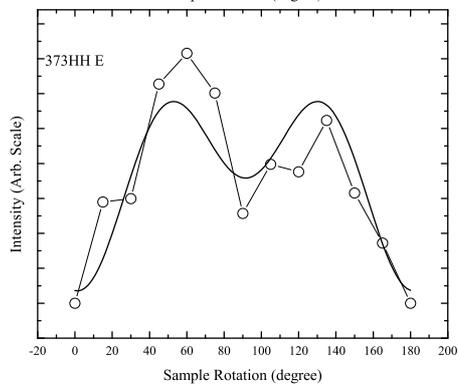
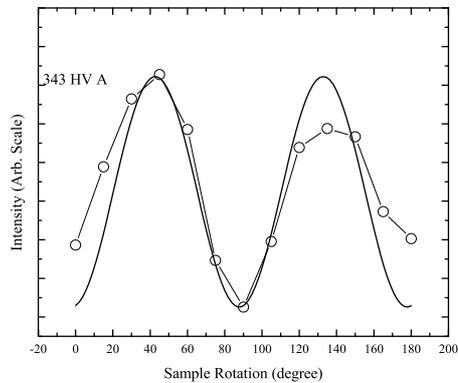
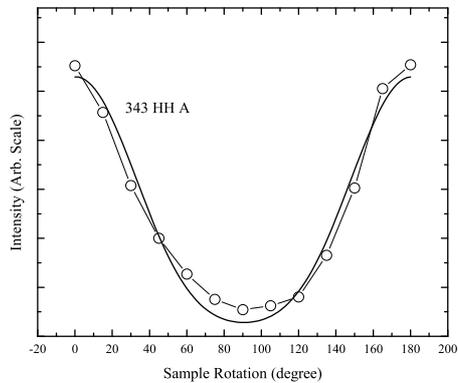
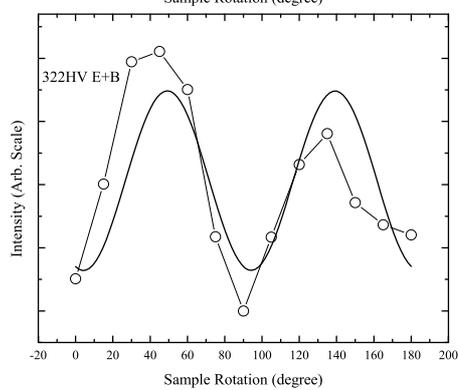
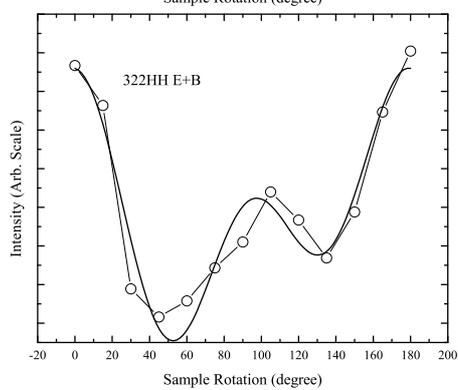
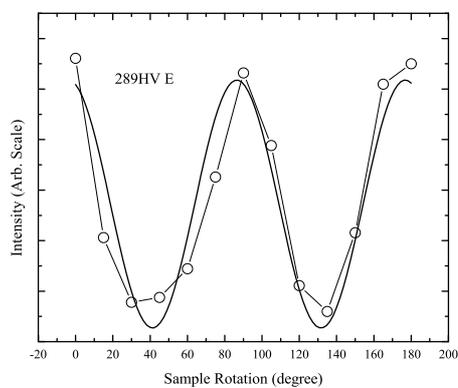
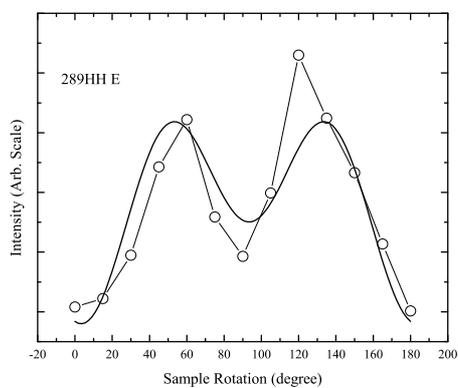
No.	MD	RT	LT	cal	No.	MD	RT	LT	cal	No.	MD	RT	LT	cal
1	E	132.7	125.1	109	12	B	322.3	337.0	338	23	E			679
2	B	177.6	194.5	184	13	A	342.7	352.3	348	24	B			719
3	E			195	14	E	372.9	381.5	385	25	E	1536	1528	1435
4	A			210	15	A		401.7	404	26	B	1560		1485
5	E	237.8	243.5	239	16	B	406.2	418.9	419	27	A	1560		1502
6	B		256.9	257	17	B		445.1	457	28	A	3260	3264	3257
7	A	272.7	275.9	275	18	E			500	29	E	3260	3264	3263
8	E	289.1	295.6	279	19	A	513.3	517.1	515	30	B	3260	3264	3265
9	A		303.4	305	20	E		538.8	569	31	E	3310	3318	3345
10	B	322.3	316.7	312	21	B	563.4	565.2	600	32	B	3321	3330	3346
11	E	322.3	328.6	317	22	A	654.5	655.8	669	33	A	3321	3330	3348

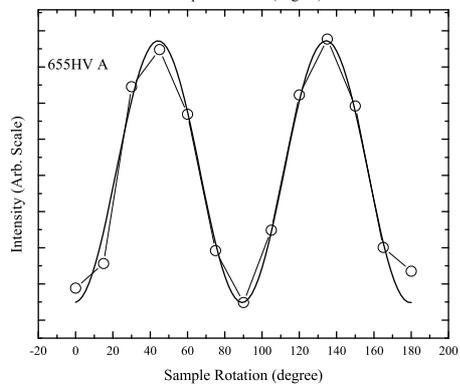
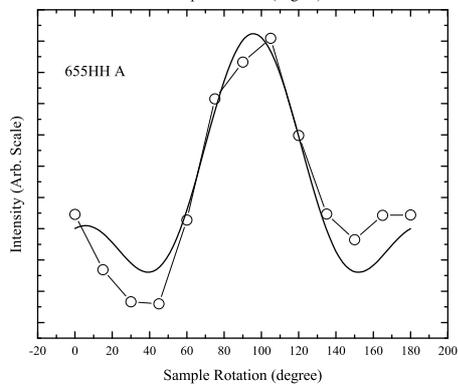
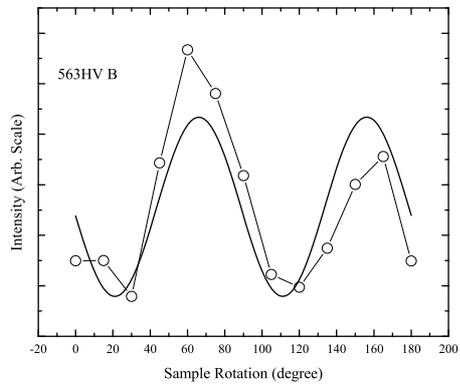
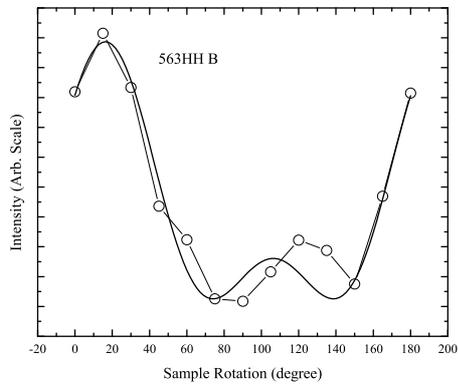
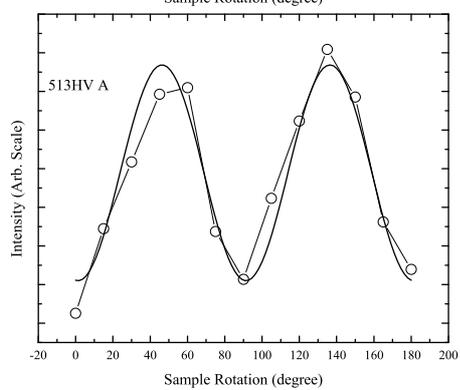
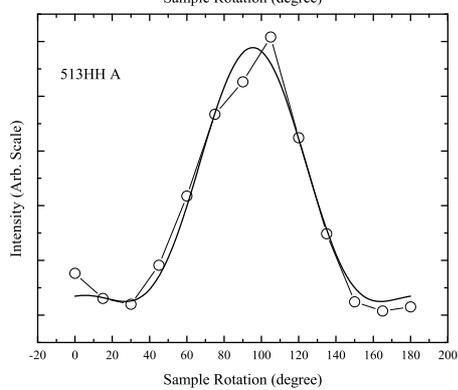
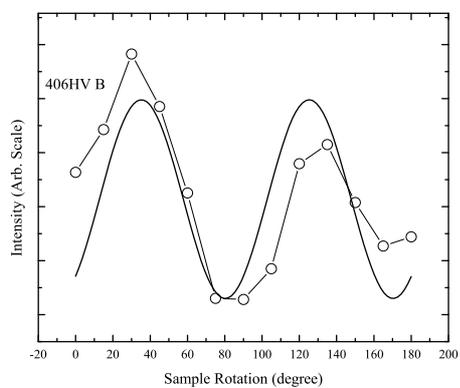
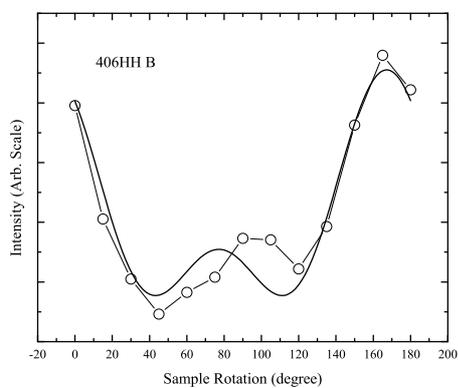
(2) 試料回転によるラマン散乱偏光依存性強度の変化とフィッティングのグラフ

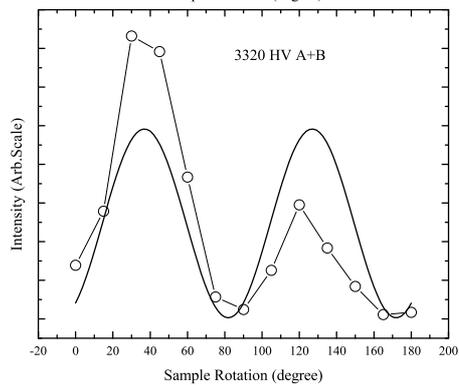
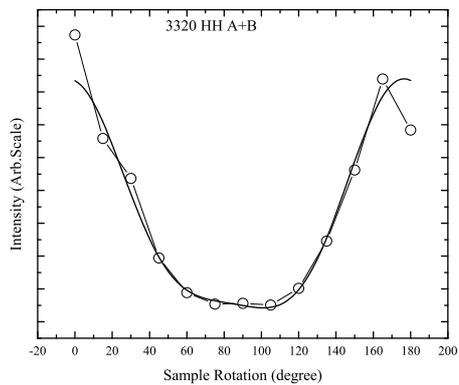
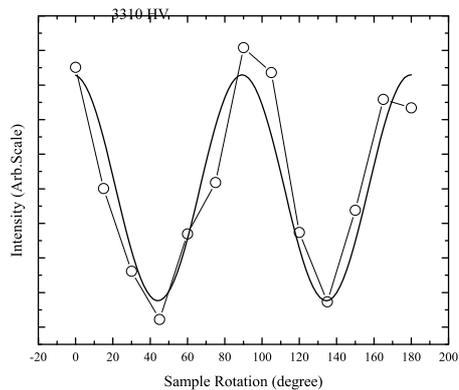
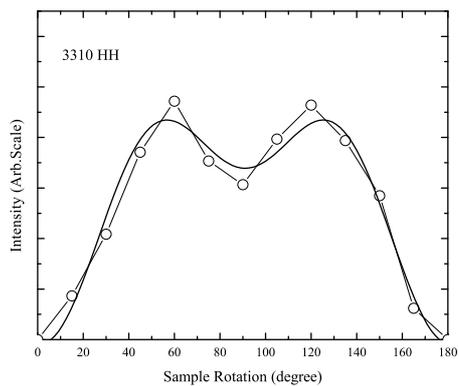
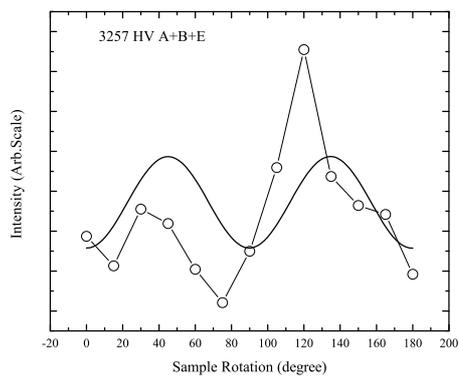
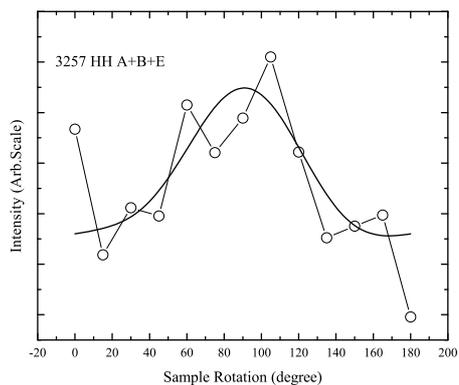
次ページ以降に、ピーク強度の弱い NH_2 変角振動を除いて全観測ピークの試料回転角度による強度変化と論理式でフィッティングした結果を示す。

各グラフには、ピークエネルギー及び測定した偏光方向、帰属したモードを記載した。白抜きの \square は測定値、太い実線は強度変化の論理式によるフィッティング結果である。









付録 D - NH₂ 振動エネルギー-温度変化フィッティング

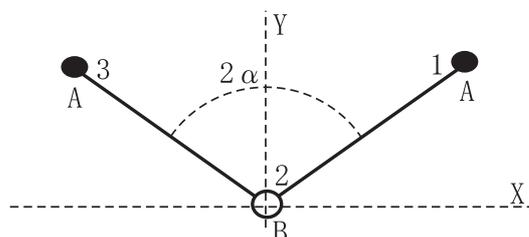


図 D.1: 三角形をした 3 原子分子

図のような三角形をした 3 原子分子の振動エネルギーは、反対称伸縮振動の振動数の二乗が

$$\omega_a^2 = \frac{k_1}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_N} \sin^2 \alpha \right) \quad (\text{D.1})$$

と与えられ、対称伸縮振動と変角振動の振動数の二乗は、

$$\omega^4 - \omega^2 \left\{ \frac{k_1}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_N} \cos^2 \alpha \right) + \frac{2k_2}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_N} \sin^2 \alpha \right) \right\} + \frac{2\mu k_1 k_2}{m_N m_H^2} = 0 \quad (\text{D.2})$$

の根として与えられる。

分子振動の振動数を決める項は、各原子の質量 m_X 、伸縮方向の力の定数 k_1 、変角方向の力の定数 k_2 、3 原子の作る角度 α である。 μ は分子の質量。NH₂ 分子に適用して、原子の質量は、H 原子 $m_H=1 \times 1\text{g/mol}$ 、N 原子 $m_N=14 \times 1\text{g/mol}$ を用いる。

この式を使って、振動エネルギー-温度変化の実験値をフィッティングし、各温度でのパラメーターを決めた。

表 D.1: NH₂ 振動エネルギー温度変化フィッティング
パラメーターの値

温度 (k)	結合角 (度)	伸縮 力の定数 (kgs ⁻²)	変角 力の定数 (kgs ⁻²)	残差 2 乗
3.4	104.8	595.1	63.4	0.578
50	104.8	595.0	63.4	0.330
100	104.8	595.0	63.4	0.080
150	104.2	594.5	63.6	0.331
200	104.4	594.3	63.8	0.063
250	104.0	593.8	64.1	0.652
300	104.0	593.3	64.4	0.478
323	103.6	593.2	64.6	0.208
373	103.8	593.2	64.7	0.083
423	103.6	592.8	65.1	0.371

表 D.2: NH₂ 振動エネルギー-温度変化フィッティング
 振動エネルギーの実験値とフィッティング結果
 単位 (cm⁻¹)

温度 (K)	実験値			フィッティング		
	変角振動	伸縮 (対称)	伸縮 (反対称)	変角振動	伸縮 (対称)	伸縮 (反対称)
3.4	1526.6	3263.5	3317.8	1527.3	3263.5	3317.6
50	1526.8	3263.4	3317.4	1527.3	3263.2	3317.3
100	1527.2	3263.3	3317.1	1527.3	3263.2	3317.3
150	1528.7	3262.8	3314.9	1529.2	3263.0	3314.8
200	1531.6	3262.0	3314.8	1531.8	3262.1	3314.7
250	1534.3	3261.3	3312.7	1535.0	3261.5	3312.5
300	1538.0	3260.4	3311.0	1537.4	3260.1	3311.1
323	1540.4	3260.5	3310.5	1540.6	3260.6	3310.1
373	1542.0	3260.1	3310.2	1542.0	3260.2	3310.5
423	1546.6	3259.3	3309.5	1546.6	3259.5	3309.0

付録 E - 結晶と粉末の温度変化まとめ

粉末と結晶について低温から 400 までの振動エネルギーとピーク幅を同一図上にまとめて表示した。図 E.1 が振動エネルギーで、図 E.2 がピーク幅である。状態変化が観測された温度を線で示している。 が結晶で が粉末である。結晶は全温度範囲で測定したが、粉末は室温から 400 までを測定している。

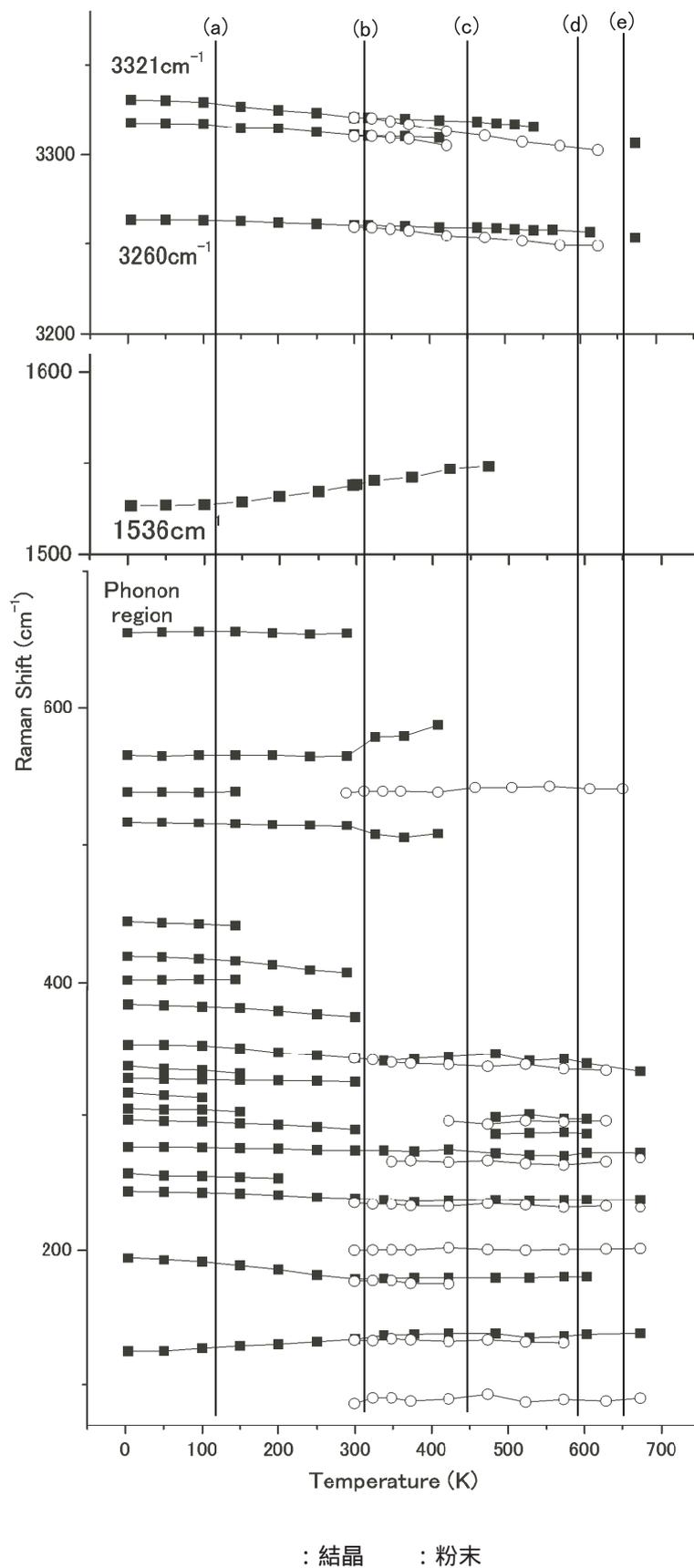


図 E.1: 振動エネルギーの温度変化 (結晶・粉末)

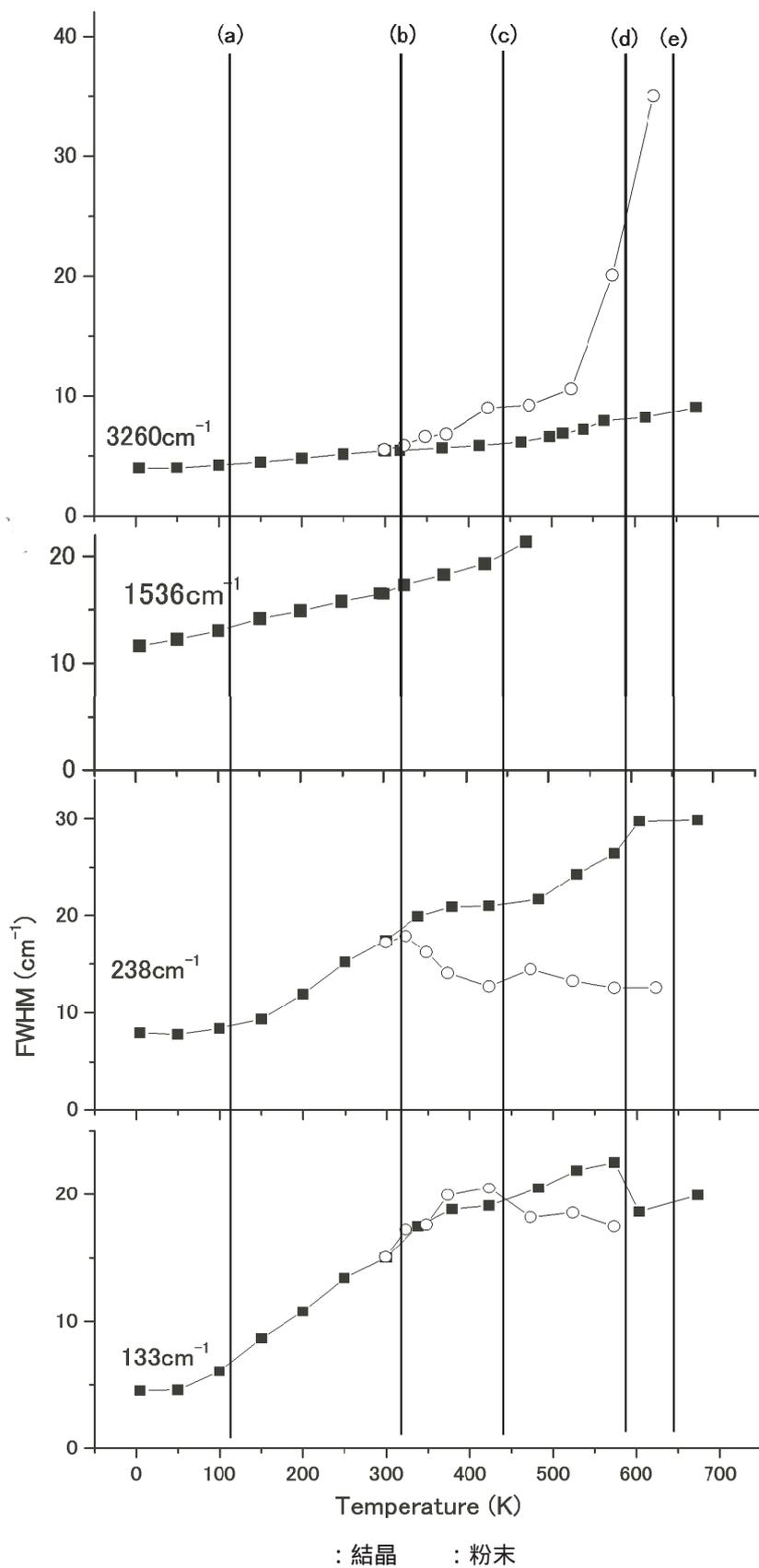


図 E.2: ピーク幅の温度変化 (結晶・粉末)

振動エネルギーの温度変化

(a)150K

- ・ 結晶：< 極低温 - 100K (一部は150K) > フォノン領域で新ピークが観測される。NH₂ の回転運動が凍結するため。
- ・ 結晶：< 低温 - 室温 > 最も振動エネルギーの低い 133cm⁻¹ の Li の振動は、温度上昇とともに振動数が増加する。Li が大振幅の非調和振動である。
- ・ 結晶：< 低温 - 室温 > NH₂ 変角振動の振動エネルギーが増加し伸縮振動の振動エネルギーが減少する。NH₂ ボンド長が伸長しボンド角が減少するためである。

(b)300K (室温)

- ・ 結晶：< 室温 > 300cm⁻¹ から 400cm⁻¹ のピークが観測できない。500cm⁻¹ 以上の NH₂ の回転振動エネルギーが変化する。
- ・ 結晶：< 70 - 80 > 238cm⁻¹ と 273cm⁻¹ の強度比が逆転する。
- ・ 粉末：< 75 - 100 > バックグラウンドの一時減少が起きる。(結晶は 150) 結晶より 50 は反応開始温度が低温になる。

(c)420K (150)

- ・ 結晶：< 150 > 400cm⁻¹ 以上のフォノン領域に観測される NH₂ の回転振動、1550cm⁻¹ の変角振動、3310cm⁻¹ の反対称伸縮振動の E モードの各ピークが観測されなくなる。
- ・ 結晶：< 室温 - 200 > 133cm⁻¹ の Li の振動は、わずかであるが振動数の増加が継続する。Li の大振幅非調和振動が継続している。
- ・ 結晶：< 200 - 300 > フォノン領域のスペクトルではバックグラウンドが大きくなりピークが分離し弱くなる。格子振動の E モードのピークが2つのピークに分裂する。

(d) 570K (300)

- ・ 結晶： < 300 - > 元の試料の LiNH_2 と同じ形状のスペクトルが観測される。結晶の場合、反応が表面の薄い層のみで終了するためである。

(e) 600K (350)

- ・ 結晶：粉末： < 室温 - 350 > フォノンの振動エネルギーの変化は少ない。変角振動と伸縮振動の振動エネルギーは低温からの変化を継続する。
- ・ 粉末： < 350 - 400 > 133cm^{-1} 、 289cm^{-1} 、 343cm^{-1} の振動ピークが消滅する。反応で結晶構造が変わるためである。
< 400 > 生成物の振動エネルギーに変わる。結晶に観測されず粉末のみに観測されるピークは 400 でも残り、 NH_2 伸縮振動は消滅する。

幅の温度変化

(a) 150K

- ・ 結晶： < 低温から 100 K > フォノン領域ピークの幅の変化が小さく 150K から増加率が大きくなる。
< 低温から 300 K > 133cm^{-1} のピーク幅は 4 次の非調和緩和を示す。

(b) 300K (室温)

- ・ 結晶： < 85 - 100 > 238cm^{-1} はピーク幅が変曲点となって、100 - 200 までプラトー状態になる。
- ・ 粉末： < 室温 - > 238cm^{-1} はピーク幅が減少する異常を観測する。

(c) 420K (150)

- ・ 結晶： < 210 > 238cm^{-1} のピーク幅はプラトーから再び変曲点となり、210 - 300 で再度拡幅する。
ピーク幅は 133cm^{-1} の場合 3 次の非調和緩和 (低温の 4 次から変わった) を示す。

(d) 570K (300)

- ・ 結晶 : < 300 > ピーク幅の変化が不連続になる。

(e) 600K (350)

- ・ 粉末 : < 室温から 350 > 133cm^{-1} は 150 まではピーク幅が拡幅するがそれ以上の温度では幅が小さくなる。 238cm^{-1} は幅が減少する。幅が温度上昇で減少するのは特異である。伸縮振動のピーク幅は徐々に大きくなるが、300 から 350 で急拡大する。

 Li_2NH の NH 振動 3170cm^{-1} の温度変化

- ・ 結晶 : < 95 > 微弱なピークを観測する。 LiNH_2 の分解が始まったため。150 までは微弱なピークである。
< 200 - 300 > ピークの強度が強くなる。
- ・ 粉末 : < 100 > 微弱なピークを観測する。100 以下ではピークは観測されない。
< 150 - 350 > ピークが観測される。

 Li_3N の 90cm^{-1} の振動の温度変化

- ・ 粉末 : < 室温 - > ピークを観測する。粉末試料に Li_3N が混在している可能性あり。
< 200 - 350 > ピークの強度を増す。反応により Li_3N が生成されたため。
< 400 > 強いピークを示す。400 を保持すると更に強いピークになる。 Li_3N が生成される反応が継続するため。

参考文献

- [1] NEDO:水素貯蔵材料先端基盤研究事業:基本情報 (URL <http://www.nedo.go.jp/activities/portal/p07002.html>) .
- [2] 水素貯蔵材料先端基盤研究事業プロジェクト WEB (URL <http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/index.html>) .
- [3] 米国 エネルギー省 Department of Energy - Homepage (URL <http://www.energy.gov/>) .
- [4] H. Fujii, and T. Ichikawa, *Physica B* **383**, 45-48 (2006).
- [5] N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino, and H. Fujii, *J. Alloys Comp.* **420**, 46-49 (2006).
- [6] S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Züttel, L. Schlapbach, and H. Fujii, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3093 (1999).
- [7] T. Ichikawa, H. Fujii, S. Isobe, and K. Nabeta, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241914 (2005).
- [8] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, and K.L. Tam, *Nature* **420**, 302 (2002).
- [9] J.K. Kang, J.Y. Lee, R.P. Muller, and W.A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **V121No.21**, 10623 (2004).
- [10] A.N. Kolmogorov, R. Drautz, and D.G. Pettifor, *Phys. Rev. B* **76**, 184102 (2007).
- [11] T. Nakagawa, T. Ichikawa, N. Hanada, Y. Kojima, and H. Fujii, *J. Alloys Comp.* **446-447**, 306 (2007).
- [12] J.K. Kang, S.Y. Kim, Y.S. Han, R.P. Muller, and W.A. Goddard, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 111904 (2005).

- [13] K.J. Gross, S. Guthrie, S. Takara, and G. Thomas, *J. Alloys compo.* **297**, 270 (2000).
- [14] R.A. Zidan, S. Takara, A.G. Hee, and C.M. Jensen, *J. Alloys compo.* **285**, 119 (1999).
- [15] B. Bogdanovic, and M. Schwickardi, *J. Alloys compo.* **253-254**, 1 (1997).
- [16] Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, and H. Hayashi, *International Journal of Hydrogen Energy* **27**, 1029 (2002).
- [17] Y. Song, and R. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 3778 (2009).
- [18] S. Isobe, T. Ichikawa, H. Leng, H. Fujii, and Y. Kojima, *J. Phys. Chem.* **69**, 2234 (2008).
- [19] Y. Nakamura, S. Hino, T. Ichikawa, H. Fujii, H.W. Brinks, and B.C. Hauback, *J. Alloys. Comp.* **457**, 362 (2008).
- [20] K. Tokoyoda, S. Hino, T. Ichikawa, K. Okamoto, and H. Fujii, *J. Alloys. Comp.* **439**, 337 (2007).
- [21] S. Hino, T. Ichikawa, H. Leng, and H. Fujii, *J. Alloys. Comp.* **319**, 62 (2005).
- [22] Information from Hydrogen Development Group in Hiroshima University , (2010).
- [23] T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, and H. Fujii, *J. Alloys compo.* **365**, 271 (2004).
- [24] Y. Kojima, and Y. kawai, *Chem. Commun.* , 2210 (2004).
- [25] Y. Nakamori, and S. Orimo, *J. Alloys compo.* **370**, 271 (2004).
- [26] Y. Nakamori, and S. Orimo, *Material Science and Engineering* **B108**, 48 (2004).

- [27] Y. Nakamori, T. Yamagishi, M. Yokoyama, and S. Orimo, *J. Alloys compo.* **377**, L1 (2004).
- [28] Y. Kojima, and Y. kawai, *J. Alloys compo.* **395**, 236 (2005).
- [29] H.Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe, and H. Fujii, *J. Pwer Source* **156**, 166 (2006).
- [30] H.Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, and H. Fujii, *J. Alloys compo.* **463**, 462 (2008).
- [31] J.P.O. Bohger, R.R. Essmann, and H. Jacobs, *J. Mol. Struct.* **348**, 325 (1995).
- [32] R.S. Chellapa, D. Chandra, M. Somayazulu, S.A. Gramsh, and R.J. Hemley, *J. Phys. chem. B* **111**, 10785 (2007).
- [33] S. Isobe, S. Ohnuki, W.I.F. David, M. Gutman, M.O. Jones, P.P. Edwards, T. Ichikawa, and Y. Kojima, This paper is in preparation.
- [34] J.B. Yang, X.D. Zhou, Q. Cai, W.J. James, and W.B. Yelon, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041914 (2006).
- [35] M.H. Sorby, Y. Nakamura, H.W. Brink, T. Ichikawa, S. Hino, H. Fujii, and B.C. Hauback, *J. Alloys Compo.* **428**, 297 (2007).
- [36] Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni, I. Ishii, T. Suzuki, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **74**, 174303 (2006).
- [37] Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni, and T. Takabatake, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 165503 (2008).
- [38] M. Udagawa, T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, K. Suekuni, M. A. Avila, T. Takabatake, Y. Ishi-kawa, N. Takeda, Y. Nemoto, T. Goto, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, C. Sekine, I. Shirotani,

- J. Yamaura, Y. Nagao, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, Suppl. A, 142 (2008).
- [39] T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, J. Yamamura, Y. Nagano, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **77**, 064303 (2008).
- [40] K. Iwasa, M. Kohgi, H. Sugawara, and H. Sato, *Physica B* **378-380**, 194 (2006).
- [41] S. Tsutsui, H. Kobayashi, J. P. Sutter, H. Uchiyama, A. Q. R. Baron, Y. Yoda, D. Kikuchi, H. Sugawara, C. Sekine, I. Shiro-tani, A. Ochiai, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, Suppl. A, 257 (2008).
- [42] T. Hasegawa, Y. Takasu, T. Kondou, N. Ogita, M. Udagawa, T. Yamaguchi, T. Watanabe, Y. Nemoto, and T. Goto, *J. Mag. Mat.* **310**, 984 (2007).
- [43] S. Kuroiwa, T. Hasegawa, T. Kondo, N. Ogita, M. Udagawa, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **78**, 184303 (2008).
- [44] 水島三一郎, 島内武彦, 赤外吸収とラマン効果, (共立出版).
- [45] 濱口宏夫, 平川暁子, ラマン分光法, (裳華房).
- [46] 小野寺嘉孝, 群論入門, (裳華房).
- [47] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bot-tin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, *Com-puter Phys. Commun.* **180**, 2582 (2009), X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Vei-then, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby,

- G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan, *Zeit. Kristallogr* **220**, 558-562 (2005).
- [48] The ABINIT code is a common project of the Universite Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors (URL <http://www.abinit.org>) , .
- [49] J. P. Perdew , and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [50] N. Troullier , and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [51] M. Fuchs, and M. Scheffler, *Computer Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
- [52] X. Gonze, *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
X. Gonze, and C. Lee, *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [53] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [54] ランダウ, リフシッツ, 力学 , (東京図書).
- [55] P.G. Klemens, *Phys. Rev.* **148**, 845 (1966).
- [56] P.G. Klemens, *Phys. Rev. B* **11**, 3206 (1975).
- [57] M. Balkanski, R.F. wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [58] P. Verma, S.C. Abbi, and K.P. Jain, *Phys. Rev. B* **51**, 16660 (1995).
- [59] A.-M. Racu, J. Schoenes, Z. Lodziana, A. Borgschulte, and A. Zuttel, *J. Phys. Chem. A* **112**, 9716-9722 (2008).
- [60] A. Link, K. Bitzer, W. Limmer, and R. Sauer C. Kirchner, V. Schwegler, and M. Kamp D.G. Ebling, and K.W. Benz *J. Appl. Phys. A* **86**, 6256-6260 (1999).
- [61] Paik, Private communication on Dr.Paik who belong to Hiroshima University , (2010).