希土類金属水素化物における圧力誘起構造相転移と長周期構造

日本原子力研究開発機構 町田晃彦, 綿貫 徹, 青木勝敏

Akihiko MACHIDA, Tetsu WATANUKI and Katsutoshi AOKI: Pressure-Induced Structural Transition and Long-Period Structures of Rare-Earth Metal Hydrides

Pressure-induced structural transition of rare-earth metal hydride, YH_3 , has been investigated by synchrotron radiation X-ray diffraction experiments. We observed the pressure-induced structural transformation from the hexagonal metal lattice into an fcc one through an intermediate state, which appears in the wide pressure span of 12 ~ 22 GPa. The obtained X-ray diffraction patterns in the intermediate state are represented by long-period structures, e.g. $27R$, of the yttrium metal lattice. These long-period structures are interpreted in terms of the periodic arrangements of hexagonal-type and fcc-type stacking layers of the yttrium metals. Such structural transition is considered to be characteristic for rare-earth metal hydride.

1. はじめに

水素は化学的に活性な元素で、ほとんどの金属と反応し金属水素化物を形成することが古くから知られている。物質中に侵入した水素は周りの原子とある化学結合を作るが、その結合様式は相手の元素種や水素の位置する格子間位置によっても変わる。一般的に金属とはイオン結合、共有結合、金属結合など多様な結合を形成する。水素と金属との反応については古くから多くの研究がなされていたが、近年、物質科学的な興味から再び脚光を浴びている。その1つの契機になったのが、1996年に発表された希土類金属における可逆的な水素誘起の金属-絶縁体転移である。¹⁾ この研究ではイットリウム、ランタン薄膜において金属光沢をもつミラーが、水素化によって3水素化物を形成すると可視光に対して透明になることが示されている。金属格子の作る八面体サイトに位置する水素の1s軌道と希土類金属のd軌道との混成がバンドギャップの形成を担うという理解はされているが、²⁾ 解釈についてはいまだ議論が続いている。このように格子間水素が物性に大きく絡んでいることを示され、外場によって水素と金属の相互作用をコントロールし、新たな現象を見出す試みがなされている。例えばイットリウム水素化物 YH_3 においては圧力によって格子を圧縮することにより、絶縁体-金属転移^{3),4)} や構造相転移^{4),6)} が観測されるなど、水素-金属相互作用による多様な現象が出現することも次第に明らかになってきた。

本稿では、著者らが行っている希土類金属水素化物の高圧力下における構造研究で発見した長周期構造⁷⁾ について紹介する。特に典型例である YH_3 における実験結果をもとに、高圧力下でどのような周期構造が形成されるかに重

点を置いて説明したい。そして、最後に著者らの興味でもある物性・電子状態との関係についても簡単に述べたい。

2. 希土類金属水素化物の構造

まずは本稿で紹介する希土類金属水素化物の結晶構造について述べておきたい。希土類金属は水素と反応しやすい金属であり比較的容易に水素化物を形成することが知られている。化学量論的組成として2水素化物 (RH_2) と3水素化物 (RH_3) が存在することが知られており、水素/金属比が3/1となる高密度水素化物の典型である。

RH_2 ではそのほとんどが立方晶構造 (空間群 $Fm\bar{3}m$) である。金属原子は面心立方格子を組み、水素は金属格子の作る四面体サイトを占有している。一方、 RH_3 では立方晶または六方晶のいずれかを形成する。ランタン、セリウムなど大きな金属で構成される場合、空間群は RH_2 と変わらず、八面体サイトを水素が占有することで RH_3 を形成する。一方で、イットリウムなどの小さい金属の場合は、3水素化物になると六方晶構造となる。このとき、積層シーケンスはイットリウム金属と同じ $abab\cdots$ であるが、 c 軸方向に格子が大きく伸びた構造となる。また八面体サイトの水素原子はサイトの中心ではなく、 c 軸方向に大きく変位し金属の六方格子面の近傍に位置している。⁸⁾ 水素原子の正確な位置や空間群に関しては、中性子回折実験⁸⁾ や振動スペクトル実験⁹⁾ の測定結果から異なるモデルが提案されているが、いまだ決定するに至っていない。イットリウム系に関して、結晶構造の模式図を図1に、格子定数^{9),11)} を表1に示す。水素化に伴い c 軸方向へ大きく伸長するが、六方格子面はほとんど変わらない。これは図1からもわかるとおり、水素原子は金属の六方格子面の間に位置することから、定性的に理解できる。

図1 Y, YH₂, YH₃の結晶構造. (Crystal structures of Y-metal, YH₂, and YH₃.)

表1 イットリウムとその水素化物の格子定数. (Lattice constants of yttrium metal and its hydrides.)

	a (Å)	c (Å)	c/a	Ref.
Y	3.6474 (7)	5.7306 (8)	1.5711	[10]
YH ₂	5.2085 (3)		1.6330	[11]
YH ₃	3.6712 (5)	6.6068 (8)	1.7996	[9]

3. 六方晶希土類金属水素化物の圧力誘起相転移

六方晶構造をもつRH₃は前節で述べたとおり、格子間に浸入した水素によって c 軸方向へ伸びた構造となっている。75 at %もの水素を含む高密度水素化物では高圧力で格子を圧縮することによって構造がどのように変化するか興味がもたれるところである。これまでにいくつかの高圧実験が行われており、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使用したX線回折実験では六方晶から立方晶への構造相転移が観測されている。^{5,6)} 立方晶の構造は金属格子が面心立方格子を組んでおり、常圧におけるLaH₃と同じ構造である。YH₃に関しては10 GPa 辺りで相転移が始まり、立方晶への転移が完了するのはおよそ20 GPa である。およそ10 GPa という広い圧力領域にわたって構造相転移が進行するのだが、この遷移領域の構造について低圧相と高圧相の二相共存モデルがまずは提唱された。⁵⁾ 六方晶-立方晶構造相転移はほかの六方晶RH₃でも観測されており、^{12),13)} 相転移圧力は小さい金属のものほど高くなり、金属のイオン半径に対してほぼ直線の関係となる。

われわれの行った実験では、圧力誘起六方晶-立方晶構造相転移は二相共存状態を経るのではなく、新たな構造の

中間相の存在を示唆している。次項でYH₃における中間相の構造について紹介したい。

4. 六方晶-立方晶構造相転移の中間相

放射光X線回折実験はSPring-8の原子力機構ビームラインBL22XUの実験ハッチ1に設置されているDAC用回折計¹⁴⁾を利用して行った。市販のイットリウム金属箔から切り出した小片を高密度水素流体とともにDACへ封入し水素化したものを試料とした。水素流体は水素供給源であると同時に擬静水圧を与える圧力媒体としての役割もある。DACへの水素充填は物質・材料研究機構に設置されているガス充填装置¹⁵⁾を利用し、1800気圧の水素流体を封入している。0.5 GPaでの回折パターンは単相のYH₃であった。また今後、構造モデルに関しては基本的に水素は無視して話を進めることにする。

それでは加圧によって得られた中間相の回折パターンを詳細に見てみたい。図2に示すように11.4 GPaまで回折パターンは六方晶構造のものであるが、12.3 GPaになると大きく変化する。転移の初期過程において注目すべきは002反射の消失、 $h0l$ 反射のブロードニングが起こることである。これは c 軸方向の六方格子面の積層シーケンスの乱れによるものと考えられる。その後、新たな回折線が出現し、徐々に立方晶へと変化していく。新たに出てきた回折線、例えば13 GPa以上で8.4°付近に出現した回折線の線幅は、転移前11.4 GPaにおける101反射の線幅と比べても遜色ない。これはいったん乱れた積層シーケンスが再構成され、新たな秩序が形成されたことを示唆している。一方で六方晶構造の110反射に注目すると、中間状態を経てブロードにはなるが連続的に立方晶の220反射へと変化する。

立方晶の軸を図1におけるRH₂のように六方晶にとれば立方晶の(202)と六方晶の(110)は等価であることが見て取れる。またこの結晶面間隔は六方格子面のサイズを表しているため、構造相転移に関係なく連続的に変化することは、六方格子面は加圧に伴って一様に収縮することを示している。すなわち、六方格子面内で変調がないものとするれば、六方晶から立方晶へのイットリウム副格子の変化は、単に六方格子面の積層シーケンスの変化を考えればよいことになる。

ここで、積層シーケンスを表すために abc 表記では煩雑であるため、 $h-k$ 表記を使って表すことにする。¹⁶⁾ h 層は六方晶型、 k 層は立方晶型の配置を表している。 abc 表記との対応でいうと、 a 層に注目したとき、 bab または cac の配列をしているものが h 層、 bac , cab の配列をしているものが k 層である。 $h-k$ 表記の利点は積層構造を表すのにわかりやすいことである。例えば、希土類金属で見られる積層構造である二重六方最密充填構造 $dhcp$ (4H), Sm-type (9R)の積層シーケンス $abac \dots$, $ababcbac \dots$ はそれぞれ

図2 YH₃ の中間相における X 線回折パターン. (X-ray diffraction patterns of the intermediate state of YH₃.)

図3 YH₃ の 14.0 GPa における X 線回折パターンと 2H, 9R, 4H, 3R 構造のシミュレーションパターン. (X-ray diffraction patterns at 14.0 GPa and simulated patterns of the 2H, 9R, 4H, and 3R structures.)

(*kh*)₂, (*kh**h*)₃ と書ける. Sm-type のように一見, 複雑な構造も (*kh**h*) というサブユニットが積層方向へ 3 回繰り返されてユニットセルを構築しているということが簡単に理解できる.

六方晶の積層シーケンス (*h*)₂ から立方晶の積層シーケンス (*k*)₃ への中間状態は, *h* 層と *k* 層の割合を変えることで表されるだろう. ここで参考となるのは, 母体金属であるイットリウム金属の高圧構造である. イットリウム金属は常温常圧で六方最密充填構造 (2H) であるが, 高圧下で構造相転移を起こし Sm-type (9R), dhcp (4H) 構造を経て面心立方構造 (3R) になることが知られている. すなわち, この構造変化を *h-k* 表記で書けば, (*h*)₂ → (*kh**h*)₃ → (*kh*)₂ → (*k*)₃ となり, *k* 層の割合が段階的に増えていくことで六方最密充填構造から面心立方構造へ変化していることがわかる. それでは YH₃ の中間相においてもイットリウム金

図4 YH₃ の 14.0 GPa における X 線回折パターンと長周期構造のシミュレーションパターン. (X-ray diffraction patterns at 14.0 GPa and simulated patterns of the long-period structures.)

属と同じ積層シーケンスの構造が形成されるだろうか. 図3に典型的な中間状態の回折パターンと (*h*)₂, (*kh*)₂, (*kh**h*)₃ および (*k*)₃ のシーケンスでシミュレーションを行ったパターンを示す. シミュレーションは面内の格子定数 $a = 3.5 \text{ \AA}$, 積層面間隔は一定とし $3.0 \text{ \AA}$ で計算している. 図を見て明らかとなり, それぞれのシミュレーションパターン単独, または足し合わせでも実験の回折パターンを再現できない. したがってイットリウム金属の高圧構造とは異なる積層シーケンスを考える必要がある.

中間相の構造モデルを決めるために, *h* 層と *k* 層のユニットセル中での構成比を変えた積層構造で回折パターンのシミュレーションを行い, 実験の回折パターンとの比較を行った. しかし, その組み合わせは無数に存在し, すべてのパターンを調べることは不可能である. そこで, 以下に示すルールに基づいて, 積層シーケンスが簡単な構造について回折パターンのシミュレーションを行った.

(1) *h-k* 表記でのユニット中で一方の層の数を一定とし, もう一方の層の数を変える.

(2) 層の数を増やすときは, 同じ層と連続するようにする.

また, 14.0 GPa 以上では圧力に対して徐々に回折パターンが立方晶のものに変化していくため, 中間相は 3 回回転軸をもつ構造であると推測される. そこで, 3 回回転軸をもつ構造を中心にいくつかの組み合わせでシミュレーションパターンを計算し, 実験パターンとの比較を行った.

図5 YH₃の17.9 GPaにおけるX線回折パターンと長周期構造のシミュレーションパターン。(X-ray diffraction patterns at 17.9 GPa and simulated patterns of the long-period structures.)

2種類の層の比率が変わると、回折パターンがどのように変化するだろうか。図4に14.0 GPaでの回折パターンといくつかのシミュレーションパターンを示す。ここに示すシミュレーションパターンは $a = 3.5$ Å、積層面間隔は一定(3.0 Å)として計算している。15R, 18R, 24R, 27R, 33R, 45R構造はサブユニット中で4層の連続した h 層と、それぞれ1, 2, 4, 5, 7, 11層の k 層で表されるパターンを示している。15R, 18R構造では実験結果との一致は良くない。さらにサブユニット中の k 層を増やすと、24R, 27R, 33Rでは特に高角側でパターンの形状の一致が良くなるが、45Rになると再び一致が悪くなる。比較の結果、これらのシミュレーションパターンの中では27R構造が実験結果に最も近い回折パターンを与えることがわかった。しかしながら低角側の強度の一致は良くない。これは選択配向の影響または六方格子面が積層方向に変位している可能性が考えられる。

また(hhhhhhhhh)3の27R構造から h 層を減らし、3層の h 層と5層の k 層からなるユニットの積層構造は8層からなるサブユニットが2回繰り返される16H構造となり、3回回転軸をもたない。図4の一番下が(hhhhhhhhh)2の16H構造のシミュレーションパターンであるが、実験結果との一致は良くない。したがって14.0 GPaでの構造モデルとしては確かに3回回転軸をもつ27R構造のほうが良い。

さらにより高圧の回折パターンでも同様に比較を行った。図5は17.9 GPaにおける回折パターンとそれに対するシミュレーションパターンである。シミュレーションは $a = 3.49$ Å、積層面間隔は2.94 Åで計算している。14.0 GPaで最も一致が良かった(hhhhhhhhh)3の27R構造で計算を

図6 YH₃の14.0 GPaおよび17.9 GPaにおけるX線回折パターンのリートベルト解析結果。(Results of rietveld refinements with the long-period structural models.)

表2 YH₃中間相の構造パラメーター。(Structural parameters determined for the intermediate state of YH₃.)

P (GPa)	Atom	Coordinates	Parameters	
14.0	Y	$3a(0, 0, 0)$	$a(\text{\AA})$	3.5146(8)
		$6c(0, 0, z)$	$c(\text{\AA})$	81.455(6)
		$6c(0, 0, z)$	z	0.1095(1)
		$6c(0, 0, z)$	z	0.1830(2)
		$6c(0, 0, z)$	z	0.2620(1)
		$6c(0, 0, z)$	z	0.3694(1)
		R_{wp}		1.64
		R_t		1.09
17.9	Y	$3a(0, 0, 0)$	$a(\text{\AA})$	3.4920(4)
		$6c(0, 0, z)$	$c(\text{\AA})$	79.21(2)
		$6c(0, 0, z)$	z	0.1130(2)
		$6c(0, 0, z)$	z	0.1887(2)
		$6c(0, 0, z)$	z	0.2962(3)
		$6c(0, 0, z)$	z	0.4063(2)
		R_{wp}		1.90
		R_t		0.64

行ったパターンを一番下に示す。この構造モデルで計算されたパターンは明らかに実験結果と一致しない。これは中間相の積層構造が圧力に対して単に圧縮されているのではなく、確かに積層シーケンスも変化していることを示唆している。17.9 GPaでは14.0 GPaよりも k 層の割合が増えているはずであるので、 h 層はユニット中に2層として計算を行った。18R, 21R, 27R, 39Rはそれぞれユニット中の k 層が4, 5, 7, 11層の構造である。一見して k 層の割合が増加してもパターンの形状には大きな変化は見られない。ピーク位置は積層シーケンスが変わると若干シフトするので、実験パターンと比較した結果、(hhhhhhhh)3の27R構造が最も一致が良かった。

図7 YH₃の14.0 GPaおよび17.9 GPaにおける長周期構造の一部。(Parts of the long-period structures at 14.0 GPa and 17.9 GPa.) 矢印は金属面の変位の方向。

14.0 GPa, 17.9 GPaの回折パターンについて、シミュレーションから示唆された構造モデル、それぞれ(hhhhhkkkk)₃, (hhkkkkkk)₃の積層シーケンスをもつ27R構造を用いてリートベルト解析を行った。結果を図6に示す。シミュレーションパターンとの強度の一致が良くなかった低角側のパターンも六方格子面の積層方向への変位と選択配向の影響を考慮することでほとんど再現ができる。得られた構造パラメーターを表2に示す。

六方格子面の変位とh層およびk層との関係はどうなっているだろうか。図7に14.0 GPaの(hhhhhkkkk)₃, 17.9 GPaの(hhkkkkkk)₃の積層構造の一部を示す。矢印は変位の方向を示している。14.0 GPaの場合、図7に示すようにk層では面間隔dが平均値よりも狭くなる方向に変位し、h層およびhとk層の境界ではdが平均値よりも広くなるものと狭くなるものが存在する。17.9 GPaの構造でも傾向は同じである。ここで異なる積層構造での比較を容易にするため、2H構造のc/aに相当する量(2×d/a)での比較を行った。14.0 GPaでは長周期構造としての平均値(2×(c/27)/a)は1.717であるが、5層のk層の部分に着目するとc/aの平均値は1.653であり、それ以外の部分での平均値は1.768となる。17.9 GPaの場合も同様に5層のk層の部分とそれ以外の部分でのc/aの平均値はそれぞれ、1.655, 1.700であり、いずれの圧力でもk層の部分は立方晶での値1.633に近いことがわかる。これは、中間状態における長周期構造の連続したk層部分は圧力によらずその形成時からほとんど立方晶構造であることを示唆している。これは、図8にc/aの圧力変化を示す。白丸、白四角はそれぞれ5層のk層とそれ以外での平均値である。低压相の六方晶構造では、c/aは加圧に伴って1.798から1.780まで

図8 YH₃のc/a比の圧力変化。(Pressure variation of c/a ratio of YH₃.)

～1%減少する。これは六方格子面の積層方向に若干圧縮されやすいことを示している。中間状態への転移に伴って急激にc/aが減少し、～22 GPaで立方晶での値1.633となる。14.0 GPaではh層およびhとk層の境界付近における平均のc/aは転移直後の値とほとんど変わらない。したがって14.0 GPaでのc/aの減少分はほとんど面間隔の狭いk層が形成されたことに起因する。h層の積層構造では水素－水素間の原子間距離が最も近い面共有の四面体サイトが存在するため、おそらくはクーロン反発によって圧縮されにくい。17.9 GPaでの積層シーケンスのようにh層の数が少なくなると、圧縮されるようになると考えられる。

12～22 GPaの間で観測されたほかの回折パターンもh層とk層の比を変えることで表せるであろう。そこですべてのパターンについてシミュレーションパターンとの比較を行い、2つの層の比が圧力に対してどのように変化するかを調べた。サブユニット中のh層, k層の数をn_h, n_kとしたとき、k層の割合n_k/(n_h + n_k)を圧力に対してプロットしたものが図9である。エラーバーは計算をしたパターンのうち実験と近いパターンを与える範囲を示している。k層の割合は中間状態への転移直後に急激に増加し、14.0 GPaで0.56まで到達する。その後は徐々に増加し、17.9 GPaで0.78, そして22 GPaで1.0になる。このように中間状態は長周期の積層構造が形成され、その積層シーケンスが加圧に伴い10 GPaの圧力幅で徐々に立方晶へと近づくことが見てとれる。

11 GPaから13 GPaにわたって観測された回折パターンの大きな変化は、h層からk層へ積層シーケンスの再構成が急激に進むためであると考えられる。k層が増加し3回回転軸をもつ構造へと変わるために、積層シーケンスの大きな乱れを伴う再構成が起こるのであろう。イットリウム金属も六方最密充填構造(2H)からSm-type(9R)へ二相共存領域を経て転移するが、YH₃とは異なり積層シーケンスの再構成に伴う乱れを示す回折パターンは現れない。

図9 YH₃の中間相における k 相の割合の圧力変化.
(Pressure variation of $n_k/(n_h + n_k)$ of YH₃.)

これはYH₃では格子間に水素が存在することによって四面体サイトおよび八面体サイトの再配列を伴う水素-イットリウム間の混成軌道の組み替えが生じるために、水素の存在がブレーキとなりイットリウム金属のように六方格子面のスライドがスムーズに進まないためであると推測される。

5. 長周期構造と物性との関係

長周期構造の出現する中間状態は電子状態も大きく変わることが知られている。常温常圧ではYH₃はバンドギャップが ~ 2 eVの絶縁体であるが、中間状態で急激に圧力に対してバンドギャップが減少するのである。六方晶構造ではバンドギャップの圧力変化が -0.02 eV/GPaであるが、中間状態では -0.14 eV/GPaと7倍の速さで減少する。⁴⁾ これは希土類金属3水素化物のバンドギャップが八面体サイトを占有している水素原子の1s軌道と金属の d 軌道との軌道混成によって決まることに起因していると考えられる。六方晶では金属面近傍に位置していた水素原子が、立方晶では八面体サイトの中心に位置するようになるため、中間状態では八面体サイト内で水素原子が変位している過程であると定性的には説明される。この変位によって混成軌道も変化したことがバンドギャップの急激な減少の一因と考えられる。

実際に八面体サイトの水素原子の加圧に伴う変位はラマン散乱から示唆されている。ラマン散乱は金属格子中の水素原子の振動状態を限定的ではあるが知ることができる。ラマン散乱では中間相で八面体サイトの水素原子の振動モードのソフト化および消失が観測されている。⁴⁾ これは水素原子が変位しラマン不活性となる八面体サイト中心に位置するようになったことを示唆している。

また、 $400 \sim 1500$ cm⁻¹の広い波数領域にわたってブロードなピークが観測されており、これは h 層、 k 層の境界における八面体サイトにおいて水素原子位置の多重安定点が発生し、水素原子位置の無秩序化が誘起されたためで

あると考えられている。このようなH原子の変位や無秩序化は金属との混成軌道、結合状態に影響を与えるため、電子状態だけでなく、長周期構造が出現する背景になっている可能性は十分にある。

今後、中性子回折実験による水素原子位置を含めた中間状態の構造研究を計画している。X線では決定できない水素原子位置の変化が明らかになれば、特異な長周期構造や電子状態変化の起源に迫れるものと期待している。

6. おわりに

本稿では希土類金属水素化物であるYH₃の高圧下における六方晶-立方晶転移の中間相構造として提唱した長周期構造について紹介した。金属の六方格子面の長周期積層シーケンスを仮定することで、実験結果を再現する構造モデルを得ることができた。六方晶-立方晶転移の中間相における構造変化は h 層と k 層の構成比の変化で記述できる。その構成比が圧力に対して徐々に変化することは希土類金属では見られない変化であり、 c 軸方向に大きく伸長している構造や格子間水素と金属との軌道混成、化学結合のために金属面のスライドの動きにブレーキがかけられているためであると推測される。このことは、通常は観測することができない金属面のスライド動作のスナップショットとして捉えることが可能かもしれない。中間相の積層シーケンスの変化をさらに詳細に明らかにする必要があるだろう。

また、今回紹介した長周期構造とその構造変化は水素化物に特有なものであると考えられる。こうした長周期構造が形成される起源、積層シーケンスの変化による水素-金属結合の切断・再構成、格子間サイト内の水素原子の変位による金属との化学結合の変化と中間相で見られる急激な電子状態の変化との関係の解明など、高密度水素化物の構造物性研究としての興味は尽きない。金属格子間に高密度に存在する水素原子が当然重要な役割を果たしているであろう。今後、中性子を利用して実際に水素位置の変化、水素原子の動きに着目した研究への展開をすることで、水素の役割が明らかになっていくことを期待している。

なお本研究で行った回折パターンのシミュレーション、リートベルト解析はRIETAN-2000¹⁷⁾を使用して行った。

謝 辞

本研究において、DACへの水素充填実験は物材機構の竹村謙一博士との共同研究である。また、放射光実験にご助力いただいた元原子力機構博士研究員の太田彩子博士（現新潟大学）、長周期構造についてご助言をいただいた物材機構の小野田みつ子博士にはここに感謝の意を示します。

なお本稿で紹介した高圧力下の構造研究の一部は科研費基盤A (17204032)、若手研究B (17740239)の援助のもとに実施されたものである。

文 献

- 1) J. N. Huiberts, R. Griessen, J. Rector, R. Wijngaarden, J. Dekker, D.G. de Groot and N. Koeman: *Nature (London)* **380**, 231 (1996).
- 2) A. Fujimori, F. Minami and N. Tsuda: *Phys. Rev. B* **22**, 3573 (1980).
- 3) A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Nakano and K. Takemura: *Phys. Rev. B* **73**, 104105 (2006).
- 4) T. Kume, H. Ohura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki and K. Takemura: *Phys. Rev. B* **76**, 024107 (2007).
- 5) T. Palasyuk and M. Tkacz: *Solid State Commun.* **133**, 477 (2005).
- 6) A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, T. Ikeda, K. Aoki, S. Nakano and K. Takemura: *Solid State Commun.* **138**, 436 (2006).
- 7) A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, K. Aoki and K. Takemura: *Phys. Rev. B* **76**, 052101 (2007).
- 8) T. J. Udovic, Q. Huang and J. J. Rush: *J. Phys. Chem. Solid* **57**, 423 (1996), T. J. Udovic, Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin and J. J. Rush: *Phys. Rev. B* **59**, 11852 (1999), T. J. Udovic, Q. Huang, R. W. Erwin, B. Hjörvarsson and R. C. C. Ward: *Phys. Rev. B* **61**, 12701 (2000).
- 9) V. K. Fedotov, V. E. Antonov, I. O. Bashkin, T. Hansen and I. Natkaniec: *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 1593 (2006).
- 10) F. H. Spedding, A. H. Daane and K. W. Herrmann: *Acta Cryst.* **9**, 559 (1956).
- 11) J. N. Daou and P. Vajda: *Phys. Rev. B* **45**, 10907 (1992).
- 12) T. Palasyuk and M. Tkacz: *Solid State Commun.* **130**, 219 (2004), T. Palasyuk and M. Tkacz: *Solid State Commun.* **133**, 481 (2005).
- 13) A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Nakano and K. Takemura: *J. Alloys Compd.* **446-447**, 598 (2007).
- 14) T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, A. Ohmura, H. Kaneko, K. Aoki, T. J. Sato and A. P. Tsai: *Philos. Mag.* **87**, 2905 (2007).
- 15) K. Takemura, P.Ch. Sahu, Y. Kunii and Y. Toma: *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3873 (2001).
- 16) H. Jagodzinski: *Acta Crystallogr.* **2**, 201 (1949).
- 17) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **321-324**, 198 (2000).

プロフィール

町田晃彦 Akihiko MACHIDA
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan
e-mail: machida@spring8.or.jp
最終学歴：名古屋大学大学院工学研究科博士課程
専門分野：固体物性
現在の研究テーマ：金属水素化物の構造と物性
趣味：読書

綿貫 徹 Tetsu WATANUKI
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan
e-mail: wata@spring8.or.jp
最終学歴：東京大学大学院理学系研究科博士課程
専門分野：固体物理学
現在の研究テーマ：準結晶の構造と物性
趣味：杖鼓

青木勝敏 Katsutoshi AOKI
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan
e-mail: k-aoki@spring8.or.jp
最終学歴：東京大学大学院理学系研究科博士課程
専門分野：高圧科学
現在の研究テーマ：金属水素化物の構造・電子・磁気転移
趣味：水泳