

金属材料の電子密度分布からの機能構造相関抽出法の開発

所属：筑波大学 数理物質系 物理学域

助成対象者：西堀 英治

共同研究者：笠井 秀隆

概要

本研究では、単体金属材料であるアルミニウムの放射光 X 線を用いた電子密度解析を行い、アルミニウムの機械的特性であるヤング率と密接に関連する、電子の四面体サイトでのわずかな集積を定量的に観測することに成功した。アルミニウムの良質な試料を利用して、当初目的である分解能 $d > 0.217 \text{ \AA}$ のデータ測定に成功した。このデータを多極子展開解析および非調和熱振動解析によって解析することで、アルミニウムの自由電子ガスモデルからのずれを示す電子密度のわずかな移動を検出することに成功した。現在、第一原理計算との比較により、定量的な金属材料の特性と観測された電子密度の関係を調べている。

abstract

We have quantitatively observed electron accumulations at tetrahedral sites of aluminum from high-resolution synchrotron radiation X-ray diffraction data. We have measured extraordinarily high resolution diffraction data with $d > 0.217 \text{ \AA}$. We analyzed the data by multipole refinement and an-harmonic thermal vibration analysis. We have succeeded to observe small deviation of charge density from free electron gas model. Now, we are doing the investigation of relationships between theory and observation.

研究内容

「背景」

銅やアルミニウムなど一般的に使用される金属の量子力学スケールの電子構造とその機械的特性との関連は、金属電子論が構築されて50年以上すぎ100年近くたった現在においても明らかにされておらず、その解明は将来に向けての課題の一つである。金属材料の疲労や破壊の特性を電子密度分布から解明しようとする研究がアメリカのマークエバハートらによって進められている。彼が一般向けに書いた”Why Things Break “は日本語で”物が壊れるわけ “の著名で翻訳され出版されている。彼の研究は、第一原理計算から求めた電子密度分布を R. W. F. Bader の開発した電子密度のトポロジカル解析 [1] により解析し、金属の機能を電子密度から予測することに成功している。 [2]

一方で、観測においても SPring-8 などの放射光 X 線の発展は著しく、これまでは全く観測できなかった精密な X 線回折データを測定し、詳細な原子・電子配列構造の観測が可能となった。実際、最先端の X 線電子密度研究では、電子密度のトポロジカル解析は実験データに対しての利用が始められており、分子性材料などではその機能予測への貢献が始められている。2013 年には我々の共同研究者でもある M. A. Spackman と C. Gatti がスウェーデン王立科学アカデミーよりグレゴリー・アニモフ賞を実験電子密度の解析法の進展の研究で授与されている。我々は、日本でほとんど唯一の実験電子密度のトポロジカル解析に精通した研究者であり、金属産業を有する日本で金属材料を対象にした実験電子密度の研究は必要であると考えられる。

「目的」

本研究の目的は、金属材料の放射光 X 線回折データの電子密度解析から材料の機能を効果的に高めるための学理の構築である。単体金属材料の X 線による研究の歴史は古く、1950、1960 年代に大量の文献が存在する。一方で、この分野は、その後、放射光利用が活性化しても放射光を使って原子配列や電子密度を詳細に調べ直すことはほとんど行われてこなかった。現在は組織観測が主に行われている。X 線強度が 10 桁近く向上した現在の最先端 X 線光源で観測し直すことで、これまで検出されてこなかった学理の発見を目指す。

具体的な試料として、銅 (Cu) とアルミニウム (Al) を選択して研究を進めた。これらを最初の試料として選んだ理由は、Ogata らは、Al と Cu での空孔型積層欠陥のエネルギー (i -SFE) と理想的なせん断強度に対する第一原理計算の電子密度分布との関連を発見し注目を集めていたためである。 [3] しかしながら、銅は積層不整が多いサンプルしか得ることができなかったため、今

年度は Al に絞って研究を進めた。Al に関しては、P. Nakashima らにより、4 面体サイトでの電子の集積と Young 係数との関連が報告されている。[4]この研究は、構造因子観測において低角領域だけなら最も精度が高い測定が可能と言われる収束電子線回折法が用いられていた。この研究の検証と、現在の最先端放射光データの精度の確認にとって最良と考え Al の研究を進めた。

「結果」

・放射光 X 線回折実験

高純度化学研究所の Al 粉末を試料として使用した。粒径は $3\mu\text{m}$ で純度は 99.9% である。Al 粉末は、Ar 雰囲気下のグローブボックスを使用し Ar ガスと共にリンデマンガラス製のキャピラリーへ封入した。キャピラリーの外径は 0.4 mm とした。

粉末 X 線回折の実験は、大型放射光施設 Spring-8 のビームライン BL02B2 に設置された大型 Debye-Scherrer カメラを用いた透過法で行った。検出器にはイメージングプレート (IP) を用いた。測定時の回折計の 2θ 軸を $2\theta=0^\circ$ と 30° に設定し、2 種類のデータで $2\theta=0\sim 110^\circ$ までの広い範囲を測定するように努めた。測定波長は 0.328 \AA に設定した。測定温度は 30K とし、測定時間は低角側で 27 分、高角側で 108 分とした。

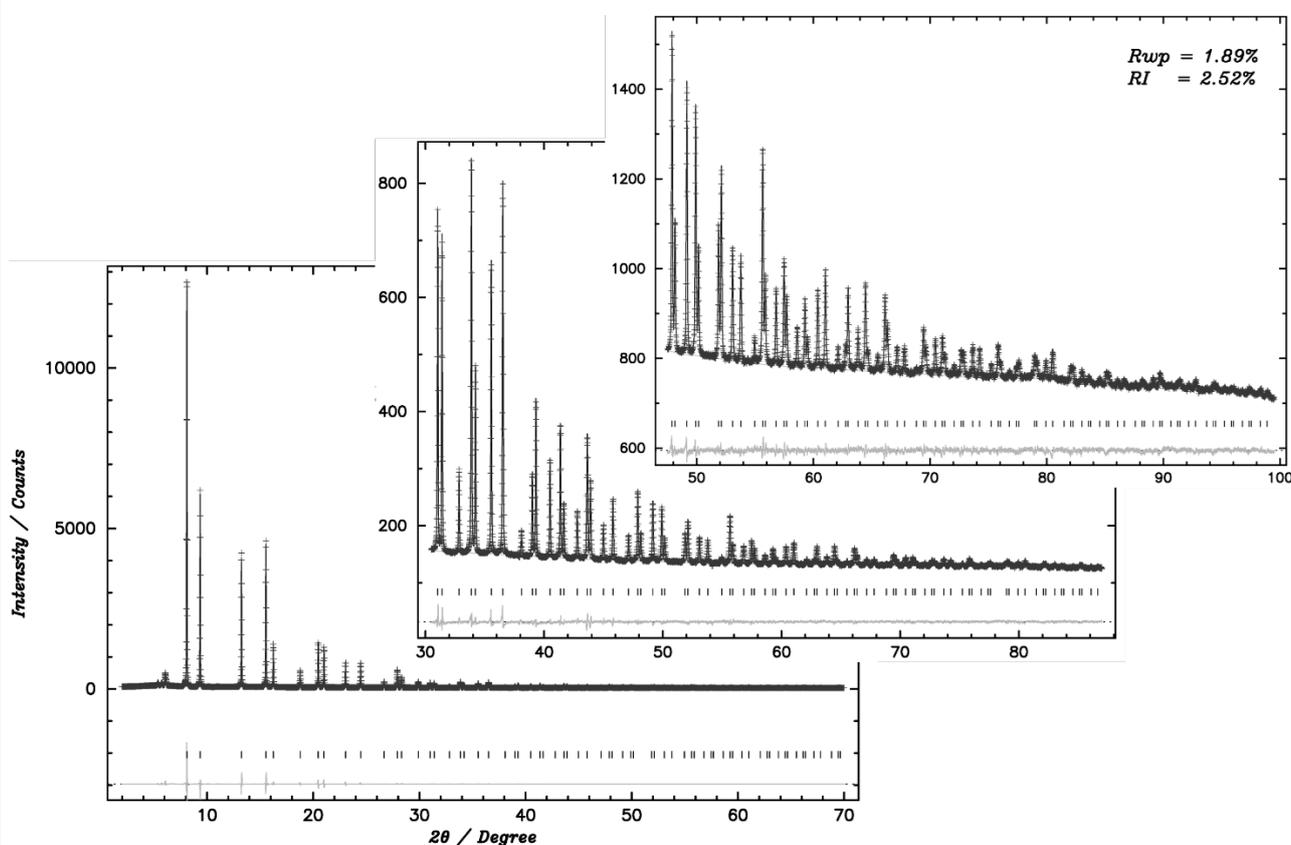


図 1 Spring-8 で測定した Al の回折パターンの Rietveld 解析の結果

得られた回折パターンの Rietveld 解析による解析結果を図 1 に示す。回折角度 100° までのピークの観測に成功した。逆空間で示した分解能は $d > 0.217 \text{ \AA}$ に達し、世界最高分解能の AI のデータ収集に成功したと言える。このデータから、217 本の観測構造因子の抽出に成功し、その後の電子密度解析に用いた。

・電子密度解析

得られた観測構造因子を用いて多極子展開法 [5] による電子密度解析を行った。また、第一原理計算との比較から、最終的な機能の議論へとつなげるために第一原理計算ソフトウェア WIEN2k にて電子密度分布を計算するとともに、その電子密度分布から WIEN2k の機能により X 線構造因子を計算し、この構造因子を多極子展開解析により解析した。WIEN2k の計算条件はフルポテンシャルの LAPW (FLAPW) を利用した。またマフィンティン半径と計算に用いる波数の最大値の積 $R^{\text{MT}} K_{\text{max}}$ は 7.0 とした。

多極子展開の結果、実験値 WIEN2k とともに 0.1 電子程度の自由電子モデルからの電子密度の変形を検出することに成功した。どちらの結果も、4 面体サイトに電子密度の集積が観測され、8 面体サイトから電子密度が減少することが観測された。これは、P. N. Nakashima らの報告に訂正的に一致しており、放射光粉末 X 線回折が単体金属の機能と電子密度の相関を考察可能な高精度電子密度を得るのに適した方法であることを立証できた。

「今後」

収束電子線回折法で観測され、第一原理計算によっても予測された 4 面体サイトでの電子の集積を放射光粉末 X 線回折で観測することに成功した。一方で、低角反射しか測定できない収束電子線回折や温度の効果の入っていない第一原理計算では検出できない非調和熱振動のパラメータも精度よく決定することに成功した。今後は、この非調和熱振動パラメータとフォノンとの関係の抽出、熱伝導との関連の抽出を目指して解析を進める。データの温度依存性も測定してあるため、電子密度、熱振動の温度依存性を解明することを目指す。また、今回の研究によって、単体金属の 1 電子以下の微量な電子も汎用性の高い放射光粉末 X 線回折実験で観測可能であることが分かった。一方で金属試料は積層不整など試料自体に問題がある場合も多いため試料の選定が重要であることも判明した。今後継続的に試料を変えての研究を進めることで金属の特性の量子力学的な理解につながっていくことが十分に期待できる。本研究はこうした糸口をつかめたことで大きな一歩を踏み出せたと考えられる。

引用文献

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* (Clarendon, Oxford, 1990).
- [2] M. E. Eberhart, *Acta Mater.* **44**, 2495 (1996).
- [3] S. Ogata et al., *Science* **298**, 807 (2002).
- [4] P. N. H. Nakashima et al., *Science* **331**, 1583 (2011).
- [5] N. K. Hansen & P. Coppens. *Acta Cryst.* **A34**, 909 (1978).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

執筆準備中

[口頭発表]

“超高分解能放射光粉末法によるアルミニウムの結合電荷密度” 佐々木 友彰・笠井秀隆・西堀英治、日本結晶学会平成 29 年年会、平成 29 年 11 月 23 日～24 日

[ポスター発表]

“超高分解能放射光粉末法によるアルミニウムの結合電荷密度” 佐々木 友彰・笠井秀隆・西堀英治、日本結晶学会平成 29 年年会、平成 29 年 11 月 23 日～24 日

“Ultra-high reciprocal resolution X-ray diffraction of Al and Cu” T. Sasaki, H. Kasail, and E. Nishibori. Congress and General Assembly of the International Union of crystallography. 22-28, August 2017, Hyderabad, India.

[その他]

該当なし