



# 弾性・非弾性散乱データ同時解析による計測物質科学の創成

著者	西堀 英治
発行年	2018
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00158914">http://hdl.handle.net/2241/00158914</a>

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13660

研究課題名(和文) 弾性・非弾性散乱データ同時解析による計測物質科学の創成

研究課題名(英文) Development of measurement based materials science by simultaneous analysis of elastic &amp; inelastic scattering

研究代表者

西堀 英治 (NISHIBORI, Eiji)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10293672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ダイヤモンドや単体金属などの構造が比較的単純な物質を対象に、放射光X線回折で得られる粉末回折パターンから、Bragg反射強度だけでなく熱散漫散乱などの様々な散乱も同時に解析することで、静的、動的な精密構造を観測する手法の開発を行った。特に熱散漫散乱の大きい単体金属アルミニウムについて、フォノンに由来する熱散漫散乱の温度変化を観測するとともに、自由電子ガスモデルからのずれを示すわずかな電子密度の変調を観測することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed an analytical method to determine both dynamic and static structure from powder diffraction profiles of simple structure materials such as diamond and pure metals. Bragg intensities, thermal diffuse scattering, and Compton scattering, etc were used for the analysis.

We successfully measured the temperature dependence of thermal diffuse scattering due to phonon for aluminum which shows relatively large amount of diffuse scattering. We also observed very small amounts of electron accumulation in charge density from Bragg intensities. We succeeded to detect weak modulation of charge density by the present developed method.

研究分野：放射光X線回折

キーワード：放射光X線回折 弾性散乱 非弾性散乱 電子密度解析 フォノン分散 熱散漫散乱 Bragg反射 コンプトン散乱

## 1. 研究開始当初の背景

放射光科学の進展により、物質にX線を照射しその散乱を解析するX線散乱の研究が広がりを見せている。特に物質中の電子の運動量密度分布を観測するコンプトン散乱やフォノンを観測する非弾性散乱などがエネルギー変化を観測する散乱法が活発化した。また、電子散乱に比較して $10^6$ 分の1といわれるスピンの散乱も観測されるようになった。これを可能にしたのは、実験室光源の1億倍を超える輝度を達成した放射光の登場であり、その後の第三世代の挿入光源によってさらに100倍以上の高輝度化が達成され、それまでは観測例が限られてきた各種散乱法での観測が定常的に行われるようになってきた。

コンプトン散乱などのデータ解析では第一原理計算との比較が行われる。用いられる第一原理計算は、無機の固体材料の場合、密度汎関数法が多い。密度汎関数法では、エネルギー最小の条件の基で電子密度を最適化する。こうして得られた結果のエネルギーと電子密度に基づき、コンプトンプロファイルやフォノン分散が計算される。

電子密度分布はX線散乱で最も高い精度で観測可能な物理量である。結晶のX線回折では電子密度のフーリエ級数を観測する。この電子密度分布を利用してコンプトンプロファイルやフォノン分散を算出できれば、すべて観測に基づき、固体物理学的情報を実験のみから抽出できると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、その輝度向上によって原子・電子配置から、電子運動量密度、フォノン分散、スピン状態、原子核配置など観測対象が拡張し続けている放射光X線散乱を対象に、観測から有限温度における物質の機能予測・設計を可能とする学理基盤を回折法による電子密度分布に基礎をおいて構築する。その目的のために高エネルギーX線回折パターンに含まれる、コンプトン散乱、熱散漫散乱、原子核散乱をも含めて抽出する解析法について第一原理計算との連携により検討・開発する。この手法の開発から観測可能な固体物理学的情報を最大限に引き出すことを目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では、放射光X線散乱実験による実験値をベースに第一原理計算から得られる情報と同様の固体物理学的情報を抽出する手法開発を行った。(A)全電子および擬ポテンシャルの第一原理計算ソフトウェアと計算のための計算機一式を納入する。(B)ダイヤモンドの散乱データを利用して得られるべき散乱パターンの観測の状況を調査する。具体的な方法は以下となる。

(1)第一原理計算ソフトウェアと計算のための計算機システムの構築

第一原理計算ソフトウェア WIEN2k と CRYSTAL14 を購入し、計算を行うための PC クラスタ一式を納入した。コストを抑えるため

安価な PC に Linux をインストールし、インテルのコンパイラをインストールすることで計算機納入のコストを抑えた。WIEN2k については自信でコンパイルを行いインストールした。CRYSTAL はパイナリでインストールした。

(2)計算によるフォノンの分散と熱散漫散乱の導出

文献調査を最大限に実施し、フォノンの分散から熱散漫散乱を計算する方法を模索した。この得られるべき散乱データを算出し、申請者が有するデータと比較した。

(3)各種散乱を補正した超精密電子密度分布解析

ダイヤモンドとアルミニウムの超高分解能 X 線回折データを測定し、精密電子密度の観測を進めた。熱散漫散乱の補正やコンプトン散乱の除去を理論、実験の両面から行い、精密な構造因子観測に努めた。

## 4. 研究成果

4-1. アルミニウムとダイヤモンドの精密解析のための温度変化放射光粉末 X 線回折データ測定

SPring-8 の粉末 X 線回折ビームライン BL02B2 にて本研究で使用するアルミニウムとダイヤモンドの精密粉末 X 線回折データを測定した。Bragg 散乱だけでなく熱散漫散乱、コンプトン散乱も観測可能な高精度なデータを得るには、広い逆空間範囲をカバーする測定を行う必要がある。この実現には短波長な高エネルギー X 線の利用が必須である。これまで、SPring-8 の BL02B2 では、波長 35KeV の X 線利用が限界とされてきた。本研究を推進するためにビームライン担当者の協力を得て、37KeV の高エネルギー X 線の利用をスタディを含めて行った。最終的に、十分に実用に耐える精度のデータを 37KeV で得る方法を確立することに成功した。この 37KeV の X 線を利用してアルミニウムとダイヤモンドの粉末回折データを測定した。

アルミニウムの試料は高純度化学研究所の純度 99.9% である。粒径は 3 $\mu$ m を使用した。Al の粉碎は、展性と試料の歪みの防止のため行わなかった。Al 粉末は、Ar ガスと共にリンデマンガラス製のキャピラリへ封入した。キャピラリの外径は 0.4 mm とした。

回折実験では、最初に室温で 5 分の予備測定を行い、イメージングプレート (IP) 検出器のカウント数が飽和する時間を算出した。本測定の低角側の測定時間は飽和時間の 70% とした。高角側の弱い強度の測定を精度良く行うため、検出器を高角側に移動させたデータも測定した。この高角データの測定時間は低角データの 4 倍とした。測定時間は低角側で 30 分、高角側で 120 分であった。測定温度は、30 K、100 K、200 K、300 K、400 K、500 K、600 K とした。30 K では He ガス吹付け装置を使用した。その他の温度では窒素ガス吹付け装置を使用した。

図 1. にアルミニウムの高角領域のデータの拡大図を示す。30K から 300K について含まれる Bragg 反射数と、分解能  $d$  の値も併せて示した。

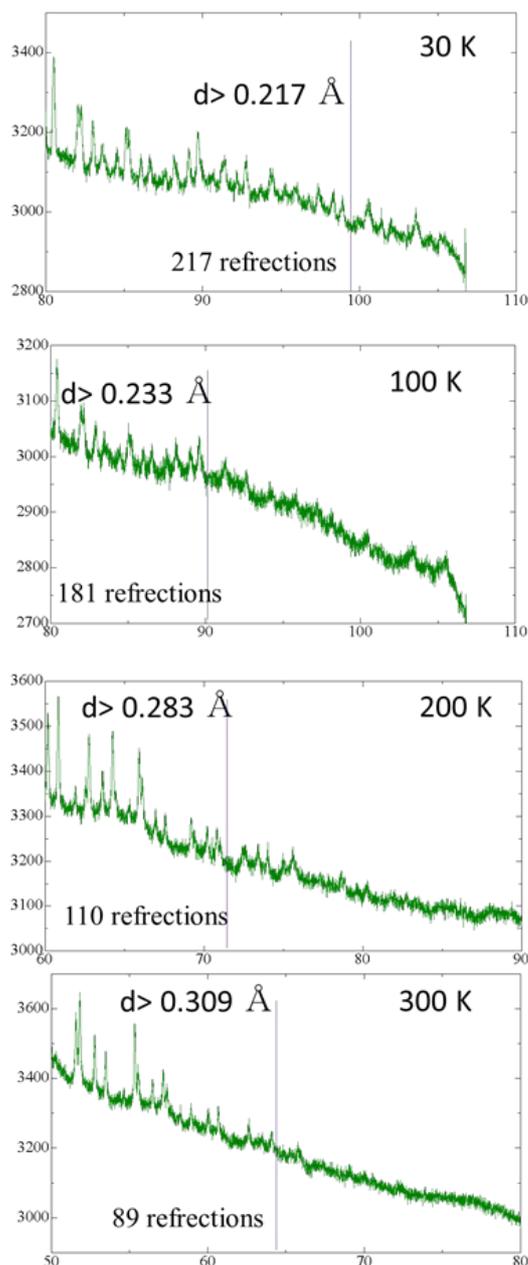


図 1 アルミニウムの回折パターンの温度変化（高角領域）

デバイ温度が 400K 付近のアルミニウムでは、温度によるパターンの変化が激しく、高角の強度が著しく減衰する様子がわかる。アルミニウムについては、この減衰とバックグラウンド形状の変化から 1) 低温データを利用した精密電子密度解析と 2) 熱散漫散乱の見積もりとフォノン分散の関係の導出を主な目的として研究を進めた。

ダイヤモンドの試料はニラコ製ダイヤモンド粉末 粒径、6-12  $\mu\text{m}$  を使用した。試料は 0.4mm のリンデマンガラスキャピラリーに

封入した。温度 300 K、800 K で測定を行った。温度変更には窒素ガス吹き付け装置を使用した。各温度において、回折計 2 角度  $0^\circ$ 、 $19^\circ$ 、 $35^\circ$  で 3 種類の 2 次元回折データを測定した。露光時間は回折計角度  $0^\circ$  で 20 分、 $19^\circ$  で 80 分、 $35^\circ$  で 320 分とした。各温度でのこれら 3 種類のデータは、30 mm 幅のスリットを使用し一枚の IP に記録した。それぞれの 2 次元データに対し、積算幅を 51 pixel、401 pixel として 1 次元データを作成した。

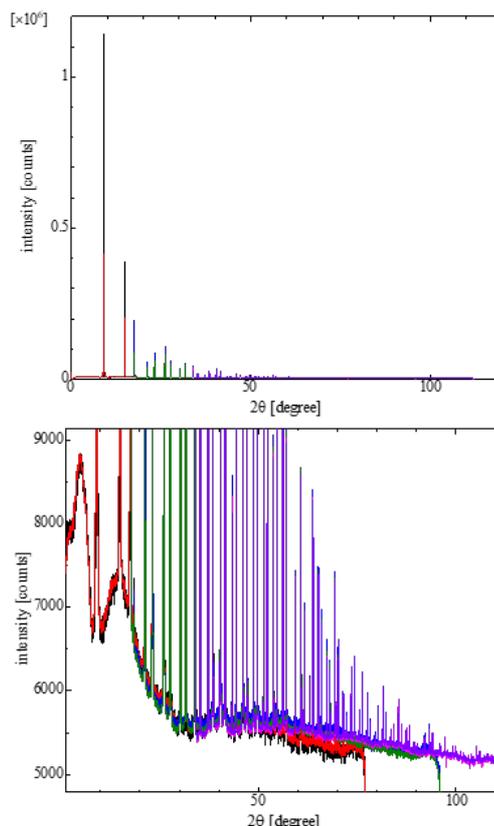


図 2 ダイヤモンド 300K の回折データ

図 2 に 300 K 測定データのプロファイルを示す。(a)は全体図、(b)はバックグラウンドの拡大図である。横軸は回折角  $2\theta$ 、縦軸は強度である。黒線は回折計角度  $0^\circ$ 、積算幅 51 pixel、赤線は回折計角度  $0^\circ$ 、積算幅 401 pixel、青線は回折計角度  $19^\circ$ 、積算幅 51 pixel、緑線は回折計角度  $19^\circ$ 、積算幅 401 pixel、ピンクの線は回折計角度  $35^\circ$ 、積算幅 51 pixel、紫の線は回折計角度  $35^\circ$ 、積算幅 401 pixel の一次元データである。各データの回折角と強度の比率を調整して示した。積算幅が 401 pixel のデータは、51 pixel のデータと比較して、デバイリングの半径が小さい低角でピーク形状が非対称に広がる。その影響がみられなくなる  $2\theta = 48^\circ$  より高角の反射において目視で黒線に合うように他のデータを定数倍したところ、赤線は 1/7.8 倍、青線は 1/3.89 倍、緑線は 1/30.1 倍、ピンクの線は 1/16 倍、紫の線は 1/124.02

倍で一致した。(b)からバックグラウンドはすべての角度でほぼ一致した。

図3に800 K測定データのプロファイルを示す。(a)は全体図、(b)はバックグラウンドの拡大図である。横軸は回折角  $2\theta$ 、縦軸は強度である。黒線は回折計角度  $0^\circ$ 、積算幅 51 pixel、赤線は回折計角度  $0^\circ$ 、積算幅 401 pixel、青線は回折計角度  $19^\circ$ 、積算幅 51 pixel、緑線は回折計角度  $19^\circ$ 、積算幅 401 pixel、ピンクの線は回折計角度  $35^\circ$ 、積算幅 51 pixel、紫の線は回折計角度  $35^\circ$ 、積算幅 401 pixel の一次元データである。各データの回折角と強度の比率を調整して示した。積算幅が 401 pixel のデータは、51 pixel のデータと比較して、デバイリングの半径が小さい低角でピーク形状が非対称に広がる。その影響がみられなくなる  $2\theta = 48^\circ$  より高角の反射において、目視で黒線に合うように他のデータを定数倍したところ、赤線は 1/7.87 倍、青線は 1/3.94 倍、緑線は 1/30.9 倍、ピンクの線は 1/16.1 倍、紫の線は 1/126.4 倍で一致した。(b)からバックグラウンドはすべての角度でほぼ一致した。

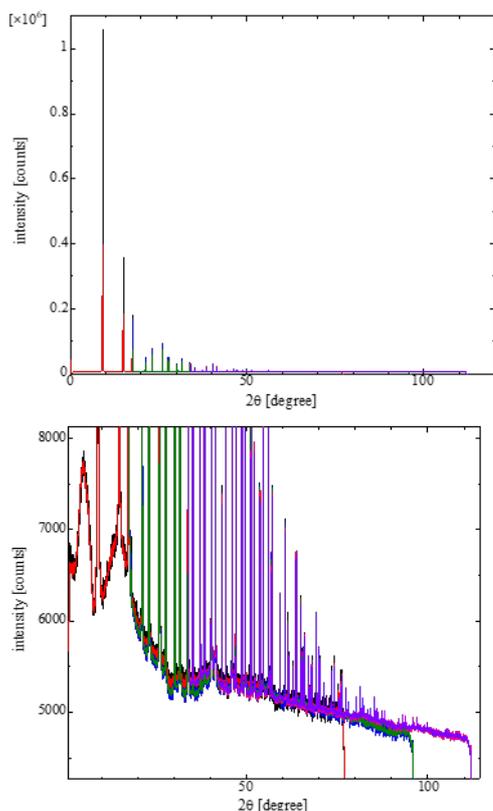
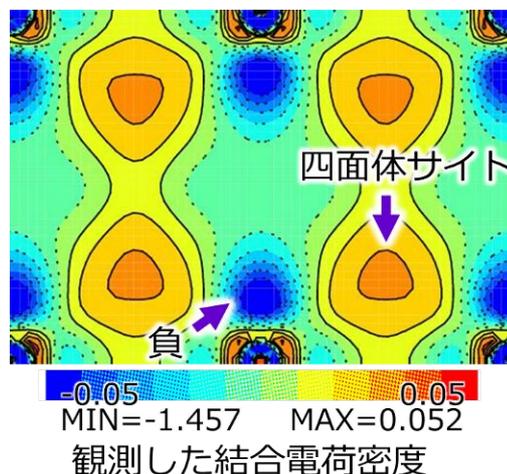


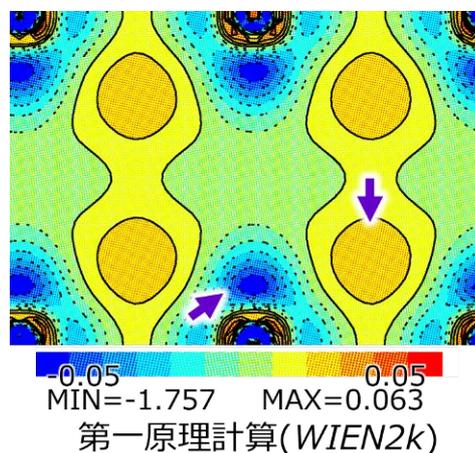
図3 ダイヤモンド 800K の回折データ

ダイヤモンドのデータはこれまでに SPring-8 (Acta Cryst. 2007) や Petra-III (Acta Cryst. 2014) で測定されてきた粉末回折データを大幅に凌駕する逆空間分解能を6種類のデータを組み合わせることで達成していた。そこで、このデータについては、

超精密電子密度解析に使用することとした。



(a) 観測値



(b) 第一原理計算

図4 アルミニウムの変形電子密度分布

#### 4-2 アルミニウムの低温データを利用した精密電子密度分布計測

アルミニウムの結合の電荷密度は、機械的性質を支配するため大きな注目を浴びている [P. N. H. Nakashima et al., Science 331, 1583 (2011); S. Ogata et al., Science 298, 807 (2002)]. アルミニウムは、工業製品でもっともよく使われる非鉄金属である。アルミニウムの物性の起源の理解は、基礎科学だけでなく産業でも重要である。Nakashima らは、アルミニウムの結合電荷密度とヤング率の相関を示した。Ogata らは、アルミニウムの結合の特徴と理想的なせん断強度の相関を示した。本研究では測定した構造因子から、アルミニウムの精密な電荷密度観測を行った。

図4に多極子展開解析を利用して決定したアルミニウムの変形電子密度分布を示す。(111)面の等高線図を示しており、図の上部と下部に原子位置が存在する。自由原子モデルからのずれを示す変形電子密度分布には FCC 格子の四面体サイトの中心にわずかな

電子密度の集積が観測された。これは、第一原理計算にも観測されており、非常にわずかな自由電子ガスモデルからのずれを電子密度分布として放射光高分解能回折データから観測することに成功した。

#### 4-3 アルミニウムの温度変化データを利用した熱散漫散乱の見積もり

図5にアルミニウムの100Kと300Kの粉末回折データのバックグラウンド部分の拡大図を示す。赤が300K黒が100Kである。反射の煤の部分に熱散漫散乱によるブロードなピークが観測されている。これを計算から導き解析することを試みた。

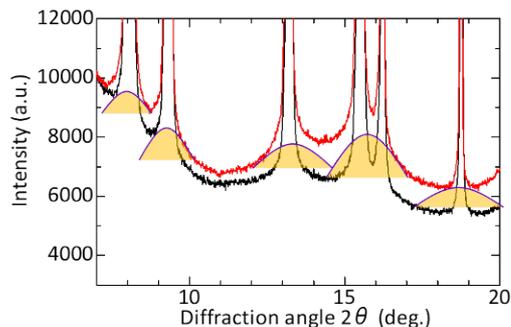


図5 300Kと100Kのアルミニウムの回折データのバックグラウンド部分

単原子 fcc 結晶に対する Herbstein (1955)の式は以下で与えられる。

$$\frac{I_{TD}}{N I_e f^2 (1 - e^{-2M})} = \frac{(3/\pi)^{\frac{2}{3}}}{6 \left\{ \phi(\chi) + \frac{1}{4} \chi \right\}^x} \frac{1}{\sum_{hkl} x_{hkl}^2} \ln \left\{ \frac{\sinh \frac{1}{2} \chi}{\sinh \left[ \frac{1}{2} \chi \left( \frac{1}{3} \pi \right)^{\frac{1}{2}} |x - x_{hkl}| \right]} \right\}$$

ここで、 $I_{TD}$  は粉末 X 線回折での 1 次の熱散漫散乱の強度、 $N$  は試料中の原子数、 $I_e$  は 1 電子あたりの Thomson 散乱の強度、 $f$  は原子散乱因子、 $2M$  は Debye 因子、 $j_{hkl}$  は多重度、 $x=2a \sin \theta / \lambda$  で  $a$  は格子定数、 $x_{hkl}=2a \sin \theta_{hkl} / \lambda$  で指数の偶奇が混合しない各反射における  $x$  の値、 $\chi=\Theta/T$  で  $\Theta$  は Al の Debye 温度 402 K、 $T$  は測定温度、 $\phi(\chi)$  は Debye 関数である。

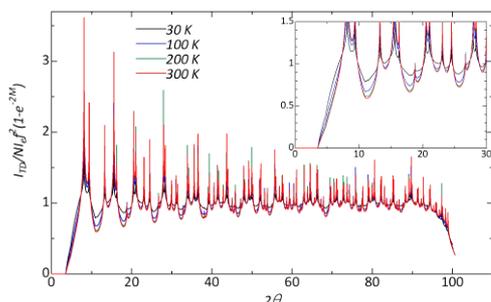
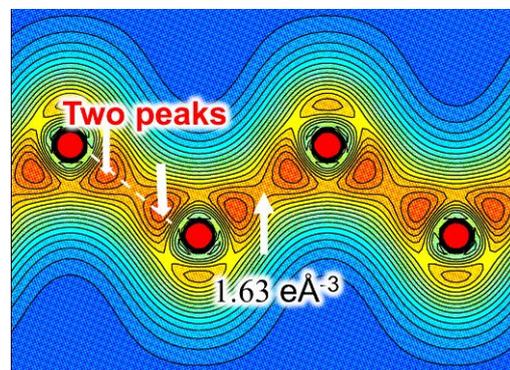


図6 計算により求めた熱散漫散乱

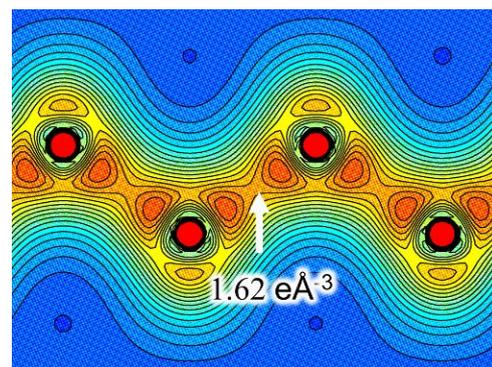
図6に  $2\theta = 0.01 \sim 100^\circ$  の範囲での計算した強度パターンを示す。横軸は回折角  $2\theta$ 、縦軸は式(1)の左辺である。黒の実線は、30 K、青の実線は 100 K、緑の実線は 200 K、赤の実線は 300 K を示す。内装図は  $2\theta=0.0 \sim 30^\circ$  での拡大図を示す。 $2\theta$ での強度の変化は、粉末 X 線回折での強度の変化より小さく、低角と高角で約 10:1 である。このパターンと図5の比較から熱散漫散乱を表せていることがわかる。この計算によって 100K 以下の低温データには熱散漫散乱が含まれないことも分かった。

#### 4-4 ダイヤモンドの超精密電子密度分布解析

ダイヤモンドについては、観測データから構造因子を求め、多極子展開解析により電子密度解析を進めた。前例のない  $d > 0.2 \text{ \AA}$  の高分解能データによって、共有結合は当然のことながら、動径関数の違いの決定など量子力学的基礎を再構築可能な精密な電子密度分布を計測することに成功した。



300K



800K

図7 ダイヤモンドの観測値電子密度分布

図7に観測データからもとめたダイヤモンドの電子密度分布を示す。300Kと800Kの結果を合わせて示した。強い共有結合の様子が明瞭に観測できる。また、原子間には理論で予測される Two Peaks が明瞭に観測されている。温度の効果を取り除いた電子密度分布から、ダイヤモンドの温度効果は熱振動の補正で十分に補正可能な調和振動的成分が主であることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Tsuchiya Mizuho, Sakamoto Ryota, Shimada Masaki, Yamanoi Yoshinori, Hattori Yohei, Sugimoto Kunihisa, Nishibori Eiji, Nishihara Hiroshi, -IminoBODIPY oligomers: facilely accessible -conjugated luminescent BODIPY arrays. Chem. Comm. 53, 2017, 7509-7512. DOI: 10.1039/c7cc03279j
2. Tsukamoto Takamasa, Aoki Risa, Sakamoto Ryota, Toyoda Ryojun, Shimada Masaki, Hattori Yohei, Kitagawa Yasutaka, Nishibori Eiji, Nakano Masayoshi, Nishihara Hiroshi, Mechano-, thermo-, solvato-, and vapochromism in bis (acetato- 10)[4 -(4-(diphenylamino phenyl)](2,2 :6 ,2 -terpyridine-3N,N ,N )zinc(ii) and its polymer. Chem. Comm. 53, 2017, 9805-9808. DOI: 10.1039/c7cc05022d

〔学会発表〕(計 4 件)

1. Tomoaki Sasaki, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, Ultra-high reciprocal resolution X-ray diffraction of Al and Cu. 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Aug. 2017, Hyderabad, India.
2. Yuka Deguchi, Eiji Nishibori, Bo Iversen, Accurate structures of diamond under high- pressure and temperature. 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. Aug. 2017, Hyderabad, India.
3. 佐々木友彰・笠井秀隆・西堀英治, 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, 平成 29 年度日本結晶学会年会, 2017/11 広島
4. 出口裕佳・西堀英治・Bo Iversen, 量子結晶学によるダイヤモンドの精密構造決定, 平成 29 年度日本結晶学会年会, 2017/11 広島

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[www.u.tsukuba.ac.jp/~nishibori.eiji.ga/](http://www.u.tsukuba.ac.jp/~nishibori.eiji.ga/)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

西堀 英治 (NISHIBORI Eiji)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 10293672