

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04634

研究課題名(和文)非弾性中性子散乱の精密理論計算と実験の多次元スペクトル照合による水素局所環境分析

研究課題名(英文)Hydrogen local environment analysis by combining the experimental and non-empirical inelastic neutron spectra on multi-dimensional spaces

研究代表者

巽 一徹 (Tatsumi, Kazuyoshi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究主幹

研究者番号：00372532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、非弾性中性子散乱(INS)の非経験的理論計算/実験スペクトルのエネルギーと運動量の多次元空間での照合に基づく水素局所環境分析法を開発し、水素吸蔵合金LaNi₅Hxに応用することである。水素原子の量子核効果が調和近似で言及困難な系での水素原子の局所環境を解明する。空間対称性を考慮した水素原子核量子状態計算に基づくINS理論計算コードを作製し、Ti₃Sb/Ti₂Sb水素化物、LaNi₅水素一次固溶体の実験INSと本計算結果を比較し、水素の局所環境を分析した。主要ピーク構造全てを計算モデルで説明でき、水素の局所環境の分析に同計算手法が有力であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

軽元素水素はX線や電子線では散乱断面積が小さく、中性子散乱を用いた分析が有効であるが、金属系ではその非弾性中性子散乱スペクトルを解釈するうえで調和近似では困難な場合があった。これに対し、水素原子核の量子状態を顕著に計算する方法が提案されていた。本研究は、系の空間対称性を利用しその計算を効率化した。さらに過去の計算では説明できなかったLaNi₅Hx水素一次固溶体のピークを説明する原子配列モデルを考案し、この計算手法が実験を再現するのみならず、材料分析を行うに足る予測力を持つことを示した。同計算手法の高度化・整備により、INSによる水素分析の進展が今後期待される。

研究成果の概要(英文)：This study aims to develop the hydrogen local environment analysis method by combining experimental inelastic neutron spectra and non-empirical theoretical spectra on the energy and momentum transfer space, applying the method to LaNi₅Hx hydrogen absorbing materials. This study tries to elucidate the local environments of the hydrogen atoms in the system where the hydrogen nuclear quantum effect is not explained within the harmonic approximation. I made an INS calculation code based on a hydrogen nuclear quantum state calculation considering space symmetries of the system. I compared the theoretical INS of the present method with the experimental for Ti₃Sb and Ti₂Sb hydrides and a LaNi₅ hydrogen primary solid solution. Then, I analyzed the local environments of the hydrogen in these systems. The theoretical calculation explained the whole main peaks. The present calculation method combined with experimental INS is found promising to analyze hydrogen incorporated in metallic materials.

研究分野：材料科学

キーワード：水素 非弾性中性子散乱 局所環境分析 原子核量子状態 第一原理計算

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属材料における水素原子の分析

水素2次電池の負極材料としてLaNi₅基合金は実用されているが、材料のマクロ特性を合理的に制御するうえで水素サイトは重要で基礎的な情報であり、その解明が待たれている：①一次固溶体相の水素の占有する結晶学的サイトは一意的に決定できていない。INSのエネルギースペクトルからも水素サイトは検討されてきたが、水素の量子核効果を精密に扱った非経験的な理論計算は1つのサイトで行われたのみで、実験との比較検討が十分なされていない。②残留水素サイトは原子レベルで不明である。水素吸蔵脱離時に生成する格子欠陥に水素が捕捉されていることが3次元アトムプローブ観察より示されているのみである。

(2) 金属材料中の水素のINSの理論計算

結晶構造が単純なfcc/bcc金属中の水素に対して、水素の量子核効果を精密に扱ったINS理論計算が行われている。その手続きを示す：i) 第一原理計算で求めた水素原子核のポテンシャルを含むハミルトニアン行列の対角化により水素原子核量子状態 ϕ を求める。ii) 非干渉性非弾性中性子散乱強度分布に比例する動的構造因子 $S(\mathbf{Q}, E)$ を次式より得る。

$$S(\mathbf{Q}, E) = \sum_f \int |\phi_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \phi_f(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \delta(E - E_f + E_i) \quad (1)$$

ここで、 ϕ_i と ϕ_f は水素原子の始状態と終状態の実空間 \mathbf{r} 上の波動関数、 E_i と E_f はそのエネルギー固有値、 \mathbf{Q} は散乱ベクトル、 E は散乱エネルギーである。水素原子核のポテンシャルの非調和性を精密に扱える点、フォノン-中性子散乱断面積の高次展開項である多フォノン過程を高量子数の ϕ_f として近似なく含める点、単結晶特定 \mathbf{Q} 及び粉末試料での計測にも容易に対応できる点でこの方法は優れている。中性子実験施設が提供するINS計算コードは一般的な物質系及び計測法を重視しており、フォノン展開式を粉末近似するため上述の3点は欠けている。

(3) パルス中性子実験施設及び

計算ハードウェアの状況

第一原理計算コードや計算機ハードウェアは向上し続けており、上述の「水素原子核精密量子状態INS計算」の実用水素吸蔵材料への応用は十分可能と言える。連続試料回転及び多重エネルギー計測システムにより所属施設のINSビームラインは散乱強度の4次元(\mathbf{Q}, E)分布を高効率に取得できる。適当なステップ幅のヒストグラムとしてこの強度分布は通常扱われるが、その各次元の最適ステップ幅推定法を研究代表者は実装し、実験強度分布形状が統計的に有意かデータ駆動的に推定できる。最終設計目標の中性子源出力1MWを所属施設は令和元年度に達成し、入射中性子線の高輝度化により水素吸蔵合金一次固溶体の $S(\mathbf{Q}, E)$ の4次元分布の全容を実験的に捉えられるようになりつつある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、水素原子核のシュレディンガー方程式精密解に基づいた非弾性中性子散乱動的構造因子理論計算を任意の結晶構造で系統的に行えるようにし、非弾性中性子散乱の計算・実験によりLaNi₅水素吸蔵合金中の水素の局所環境を解明することである。水素原子核のポテンシャル形状が複雑で大きく調和近似から逸脱する対象系において非弾性中性子散乱データの多次元性を活かして水素のサイトを同定する。

3. 研究の方法

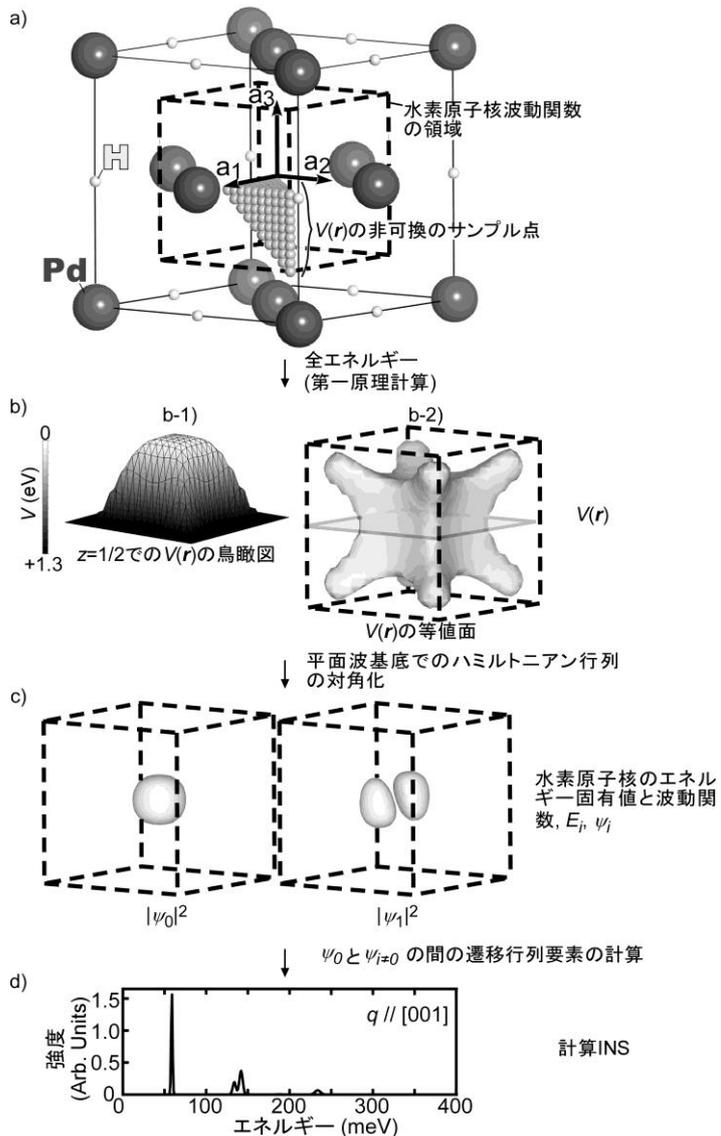


図1. 水素原子核量子状態NS計算フロー(例: PdH)。

(1) 理論 INS 計算コードの実装

第一原理計算での全エネルギーを用いて水素原子核のポテンシャル V を求め、その水素原子核のシュレディンガー方程式の解を計算し、この解に基づいて INS の理論スペクトルを計算する一連の計算に必要なコードを実装した。計算の手続きのフローを図1に示す。以下、図1の a) から d) を説明する。a) 水素が導入される宿主結晶単位胞内での水素原子核のポテンシャル V のための、系の空間対称操作に関して非可換なサンプリング点。これらの点は小さな灰色球で示しており、 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 の3つのベクトルで張る領域の非可換領域内のメッシュグリッド上にある。b) $(1/2, 1/2, 1/2)$ の位置の水素原子をサンプリング点の1つに移動させた原子配列についての第一原理計算での全エネルギーから V を作成する。c) 基底状態及び3重縮退した第一励起準位の1つの状態の水素原子核密度の等値面。d) フェルミの黄金律に基づいて計算した理論 INS スペクトル。

(2) 本理論計算と実験との対比による水素局所環境分析

よく定義された水素化物での既報の実験 INS のピークのエネルギー位置を本計算結果と比較し、本計算方法の精度を踏まえたうえで、 $\text{Ti}_2\text{Sb}/\text{Ti}_3\text{Sb}$ 水素化物及び LaNi_5 水素一次固溶体での既報の実験 INS と本計算での理論 INS を対比し、含まれる水素の局所環境について調査した。

4. 研究成果

(1) よく定義された金属水素化物での INS ピークのエネルギー位置

PdH , NbH (β 及び γ 相) の既報の実験及び計算での INS ピークのエネルギー位置と本計算結果とを対比した。本計算と実験との誤差は8%未満であった。既報の計算の場合より、本計算での結果のほうがより実験値に近い傾向があった。これは、本計算では空間対称操作を利用しサンプリング点の密度が既報より密にとっているためと考えられる。

(2) 水素の局所環境分析への応用

調査した実験との誤差の範囲内で実験 INS と理論 INS との対比による水素の局所環境を調査した。 Ti_2Sb 水素化物では、水素原子位置が c 軸方向に変位した位置が計算で安定となり、その水素原子核の存在確率分布は c 軸方向により大きくなっていった。これらの計算での結果は、実験解析されている温度因子と関連した。 Ti_3Sb においては、主要ピーク位置は本計算で再現するものの、実験にみられる微小強度の分布を説明するうえで、隣接する4つの水素サイトに渡って水素原子核の量子状態を求めることが今後の課題として残された。さらに、そのような空間的に広がった水素原子核の量子状態のもとで、周囲の金属原子の格子緩和も計算で考慮することで、その安定性を計算から調べることも課題として見出された。 LaNi_5 の一次水素固溶体の INS については、これまで説明できなかったピークを説明できる図2の欠陥モデルを提案した。この欠陥の計算での形成エネルギーは3 eV と高く、本研究結果での欠陥モデルと類似の局所環境を有しエネルギー的により安定な原子配列モデルが、実験 INS 及びこの系における水素の状態をより理解するために必要であることが示唆された。

(3) 今後の高度化

以下の3つの方向で計算の高度化を継続する：

機械学習原子間ポテンシャルを用いることで、第一原理計算に要する時間が省かれるとともに、水素原子核の量子効果を顕わに考慮したうえでの周囲の原子の格子緩和を計算で求めることが可能である。これに基づき、現状の計算では説明できない INS のスペクトル構造の解明や、水素の局所環境の精密化が期待される。

ハミルトニアン行列の対角化を、より高速なルーチンに置き換えることで、さらに計算時間は短縮されるものと期待される。

開発された手法は、エネルギー以外に Q 空間においても比較されることで、さらに信頼性が獲得できる(例えば単結晶での $S(Q, E)$ の Q 上の強度分布)。

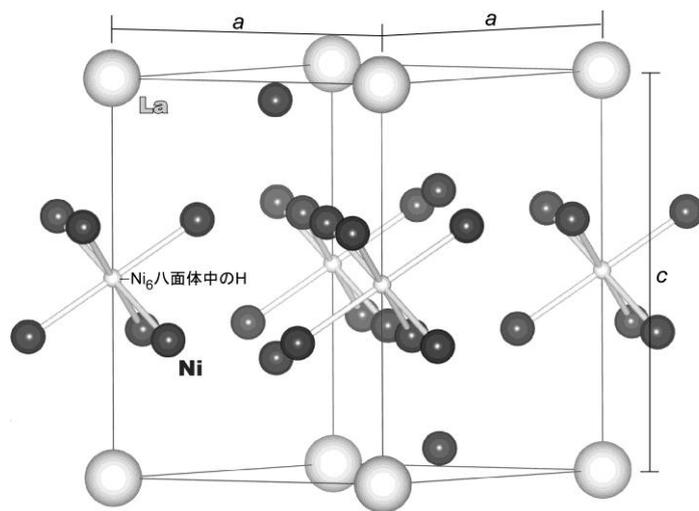


図2. LaNi_5 水素一次固溶体の INS を説明する欠陥モデル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kazuyoshi Tatsumi, Takuya Okudaira, Maiko Kofu, Piotr Rozyczko	4. 巻 -
2. 論文標題 Analyses of hydrogen local environments in metals and intermetallic compounds using inelastic neutron scattering calculations based on first-principles hydrogen adiabatic potentials	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tatsumi Kazuyoshi, Inamura Yasuhiro, Kofu Maiko, Kiyonagi Ryoji, Shimazaki Hideaki	4. 巻 55
2. 論文標題 Optimization and inference of bin widths for histogramming inelastic neutron scattering spectra	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 533 ~ 543
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S1600576722003624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 巽 一蔵
2. 発表標題 先進的材料計測データへの機械学習手法の活用
3. 学会等名 アドバンス・シミュレーション・セミナー2021（招待講演）
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 巽 一蔵、松浦 直人、山田 武、稲村 泰弘、川北 至信、島崎 秀昭
2. 発表標題 中性子準弾性散乱解析への可変幅カーネル密度推定の適用
3. 学会等名 日本中性子科学会2023年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 巽 一蔵
2. 発表標題 中性子材料計測データへの機械学習手法の活用
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 巽 一蔵、青木 裕之、酒井 健二、粉川 広行
2. 発表標題 MLFでの機械学習手法の活用の試み
3. 学会等名 MLFシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuyoshi Tatsumi
2. 発表標題 Data-driven density estimation on neutron inelastic and quasi-elastic scattering data
3. 学会等名 ANSTO/J-PARC WS: Computational Environment
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 巽 一蔵
2. 発表標題 先進的材料計測データへの機械学習手法の活用
3. 学会等名 アドバンス・シミュレーション・セミナー2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スウェーデン	欧州核破砕源			