

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249092

研究課題名(和文)全構造・全元素・全吸収端内殻励起スペクトル計算法の確立による物質計測の新展開

研究課題名(英文) Development of the core-loss spectrum calculation method for all structures, elements, and edges.

研究代表者

溝口 照康 (Mizoguchi, Teruyasu)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70422334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,600,000円

研究成果の概要(和文)：「究極の分析法」とも称されてきたELNES/XANESスペクトルは十分に解釈されてこなかった。特に、電池や磁性体、ガラスといった先進材料への適用は困難であった。本研究課題は3つの目標、つまり、1) 粒子間相互作用の定量的理解、2) XMCD/EMCD計算法の確立、3) 1,000原子ELNES/XANES計算の達成、を目指して行われてきた。3年間の研究において、1)～3)の研究目標を十分に達成することが出来、「全構造・全元素・全吸収端のELNES/XANES理論計算」を確立することが出来たといえる。本申請研究で達成した成果により、今後先進材料の構造解析が革新的に高精度化されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：ELNES and XANES are known to be “the ultimate analysis”. However, their spectral features have not been well interpreted. Especially, the interpretation for battery, magnet, and glass materials have accompanied great difficulties. Here, the aims of this project is following three subjects: namely 1) understanding the multi particle interactions, 2) development of XMCD/EMCD calculation method, and 3) establishing the 1,000 atoms ELNES/XANES calculation. By this project, those aims were well achieved. We believe that this project paves the way for the detailed understanding of the advanced materials.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：電池 ガラス 磁性体 ELNES XANES 第一原理計算 吸収端近傍微細構造 内殻励起スペクトル

1. 研究開始当初の背景

機能発現に関わる特異な原子配列と電子構造を定量的に理解することができれば、材料設計指針を構築することが可能になり、高機能・新物質の開発が格段に加速される。原子配列と電子構造を解析する分析手法の中でも、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて測定される電子線エネルギー損失分光の吸収端近傍微細構造 (ELNES) は高い空間分解能を有している。さらに高輝度 X 線を用いて測定される X 線吸収端近傍微細構造 (XANES) は高い時間分解能と検出感度を有している。これら ELNES/XANES は組成、配位環境、化学結合、電子状態に関する情報を有しており、機能発現に関わる特異な原子配列と電子構造を高い空間分解能・時間分解能・検出感度で分析することのできる“究極の分析法”ともいべき強力な材料分析法である。しかし、参照物質のスペクトルと比較する旧来の指紋照合法ではスペクトルを十分に解釈できず、ELNES/XANES が持つ原子配列や電子構造の情報は十分に活用されてこなかった。

そのような状況の中、代表者の溝口らは電子の遷移過程で内殻軌道に生じる電子ホール (内殻空孔) の重要性を世界に先駆けて明らかにし、ELNES/XANES 理論計算の基礎を確立した。また、メンバーの池野らは第一原理多粒子計算手法の開発を行い、遷移金属元素やランタノイドに現れるホワイトラインスペクトルを定量的に再現することに世界で初めて成功した。さらに、溝口と田村らは複雑な原子配列の計算に有効な、高速かつ高精度な ELNES/XANES 理論計算手法の開発にもいち早く取り組み、スペクトル形状と化学シフトの両方を再現することに成功している。

つまり本研究グループが ELNES/XANES 理論計算を先導してきた。

2. 研究の目的

一方で我々がこれまで開発してきた世界トップレベルの ELNES/XANES 理論計算手法を用いても、電池や磁性体、蛍光体といった先進材料から取得されたスペクトルを定量的に計算できない。

例えばリチウムイオン電池の Li K 端や遷移金属 $M_{2,3}$ 端の測定は盛んに行われているが、それらの吸収端の計算に必要な二粒子効果、多粒子効果、結晶効果のすべてを考慮した計算は皆無である。

また磁性体の磁性解析に入射光の円偏光を用いた磁気二色性 (MCD) ELNES/XANES スペクトルが用いられているが、その計算には外部磁気と隣接原子の配置換相互作用を考慮する必要があり、第一原理計算は皆無である。

さらに、ガラス等の蛍光体では発光元素の解析に ELNES/XANES が用いられているが、アモルファス構造や不規則固溶体の計算に

は 1,000 原子規模のモデルが必要であり、実現されていない。

これらの ELNES/XANES を定量的に計算できれば、先進材料の構造解析が革新的に高精度化される。

以上から、『全構造・全元素・全吸収端スペクトル計算法の確立』を目的とした。

3. 研究の方法

本申請研究では以下の 3 つのテーマについて進める。それぞれの研究手法は以下のようになっている。

1) 系統的 1 粒子・2 粒子・多粒子計算による最適 ELNES/XANES 計算法の探索

どの元素のどの吸収端で如何なる計算手法が適しているのかは明らかになっていない。そこで 1 粒子・2 粒子・多粒子計算を系統的に行い、ELNES/XANES 理論計算における最適理論計算手法 (1 粒子, 2 粒子, 多粒子) と計算条件を決定する。

2) 複雑原子配列における多粒子計算と磁気円二色性 (MCD) 計算の実現

磁気円二色性 (XMCD, EMCD) ELNES/XANES 計算のためには複数励起元素を含む多粒子計算を行う必要がある。本申請研究ではこれまでに開発してきた独自コードを拡張し、複雑原子配列モデルからの多電子計算及び、MCD 計算を実現する。

3) 1,000 原子 ELNES/XANES 計算の実現

不規則固溶体やアモルファスには数百原子~千原子クラスの計算が必要となる。本申請研究では我々が開発してきた高速・高精度 ELNES/XANES 計算法をさらに拡張・最適化し、1,000 原子モデルの計算を実現する。

以上の研究により、全ての物質の構造に含まれる全元素種の全ての吸収端を計算する『全構造・全原子・全吸収端スペクトル計算』を実現する。また、計算スペクトルを検証するための正確な実験スペクトルの測定も行う。

4. 研究成果

上記 3. のように本申請研究では 3 つのテーマを進めてきた。それぞれのテーマにおいて得られた成果は以下のようになっている。

1) 最適スペクトル計算法探索のための系統的 1 粒子・2 粒子・多粒子計算

初期段階においては蓄電池応用に重要な Na- $L_{2,3}$ 端について、1 粒子計算と 2 粒子計算を系統的に行い、その再現性を比較した。その結果、2 粒子計算効果が物質によって大きく異なることを見出した。さらに、電子構造を詳細に解析した結果、2 粒子効果と電子構造との相関性を見出し、最適スペクトル計算法探索についての知見を得た。

さらに、ELNES/XANES 理論計算を実用材料に適用する際には、格子の乱れの影響を加味する必要がある。一方で、格子歪がスペクトル

ル計算に与える影響は分かってない。そこで1粒子・多粒子計算における格子歪の効果調べた。その結果、乱れた構造における最適スペクトル計算法に関する知見を得るとともに、生体材料や電子材料における重要な知見を得ることに成功した。

後期においては、2粒子効果を定量的に調べた。その結果、同じ吸収端でも2粒子効果が大きく変化し、さらにその指標となる電子構造を突き止めた。同知見は最適な計算法を探索する上で非常である。さらに、これまで2粒子効果が不要と考えられてきた高エネルギー吸収端においても、一部の化合物でその効果が顕著になること、さらにその原因を究明した。これはこれまでの常識を覆す結果であり、ELNES/XANESを活用する上で重要な知見を得ることができた。

2) 複雑原子配列および磁気円二色性(MCD)における多粒子計算法の開発

二電子積分は6次元空間積分となり、また被積分関数が原点付近で発散することから数値積分が困難であった。そこで、平成27年度において相対論的原子軌道間の積を多重極展開を用いて近似し、フーリエ空間で積分を実行した。この開発により角度成分を解析的に積分し、動径方向成分を一次元の数値積分として計算することが可能となった。本手法により大幅な高速化と高精度化が同時に達成された。

さらに、大規模モデルを用いた多粒子計算法の確立を目指して直接配置間相互作用法(direct-CI)法の開発を行った。Davidson法、Green関数法と共に、ハミルトニアン行列の要素を必要な時にon-the-fly計算する手法を開発し、使用メモリを大幅に削減することができた。また、磁気円二色性(MCD)の計算に関して、ハミルトニアンにZeemannエネルギーを含む配置間相互作用計算法を開発した。これにより、磁場依存性を計算することが可能となり、磁気構造を解析することが可能となった。

これらの成果をもとに、これまでに開発した計算手法を、遷移金属複合酸化物におけるXMCDの理論解析へと適用した。本研究で開発した配置間相互作用計算により実験的に観測されるXMCDスペクトルを定量的に再現することができた。

3) 1,000原子モデルのELNES/XANES理論計算法の確立

初期段階においては電気四重極遷移も含んだ計算コードを開発し、使用メモリ量および通信メモリを最小限に抑えるチューニングを行った。同手法を用いて500原子で構成されたガラスモデル中における、遷移金属のK端の計算を行い、プレエッジ強度を定量的に計算することに成功した。同手法の開発により、ガラスや不規則固溶体のような複雑系における局所環境解析の精度が格段に向上

されることが期待される。

プログラムの省メモリ化と高並列化処理を行うとともに、数値計算ライブラリの最適化を行うことによる計算速度の向上を図った。具体的には、実行時の主メモリ量および通信メモリ量を大幅に削減するための改良を行い、504原子からなるガラスモデル計算が可能となった。現時点では少し計算時間がかかるものの、全原子スペクトル計算等の系統的な計算が十分に可能であることを確認した。

電気四重極遷移も含んだ計算コードを利用し、内殻正孔と伝導帯との相互作用という観点から各ピークの起源を解釈することを試みた。その結果プレエッジ領域を統一的に理解する手法を確立した。

また、使用メモリ量および通信メモリ量の最適化を行い、後期段階において1,024原子のELNES/XANES計算をすることに成功した。同手法を用いることで格子欠陥やアモルファスから取得されるスペクトルの正確な計算が可能になると期待できる。

以上のように、本研究課題は3つの目標達成、つまり、1)粒子間相互作用の定量的理解、2)XMCD/EMCD計算法の確立、3)1,000原子ELNES/XANES計算の達成、を目指して行われてきた。3年間の研究において、1)~3)の研究目標を十分に達成することが出来、「全構造・全元素・全吸収端のELNES/XANES理論計算」を確立することが出来たといえる。

本研究課題では積極的に外部発表を行っており、**3年間の研究期間中に学術論文78報、学会発表を144件**行ってきた。現在も投稿中、執筆中の論文が多数ある。これらの成果は国内外で評価されており、**招待総説を国際論文に2報、国内論文に1報執筆しており、また、学会への招待講演を54件**行ってきた。

さらに、本申請研究では当初検討してなかった情報科学手法を用いた解析技術も積極的に取り入れることで、新たな成果が生まれつつある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計78件)

[招待総説] "Basics and applications of ELNES calculation",

H. Ikeno and T. Mizoguchi,

Microscopy, in press.

[招待総説] "Excitonic, vibrational, and van der Waals interactions in electron energy loss spectroscopy"

T. Mizoguchi, T. Miyata, and W. Olovsson

Ultramicroscopy, in press.

"Strong excitonic interactions in the oxygen

K-edge of perovskite oxides"
K. Tomita, T. Miyata, W. Olovsson, and T. Mizoguchi
Ultramicroscopy, 178 (2017) 105-111.

"A valence state evaluation of a positive electrode material in a Li-ion battery with first-principles K- and L-edge XANES spectral simulations and resonance photoelectron spectroscopy"
K. Kubobuchi, M. Mogi, M. Matsumoto, T. Baba, C. Sato, T. Yamamoto, T. Mizoguchi, H. Imai
J. Appl. Phys., 120, 142125-1-13 (2016).

"Magnetic Structures of FeTiO₃-Fe₂O₃ Solid Solution Thin Films Studied by Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism and ab Initio Multiplet Calculations"
H. Hojo, K. Fujita, H. Ikeno, T. Matoba, T. Mizoguchi, I. Tanaka, T. Nakamura, Y. Takeda, T. Okane, and K. Tanaka
Appl. Phys. Lett., 104, 112408-1-4 (2014).

" Impact of local strain on Ti-L_{2,3} electron energy-loss near-edge structures of BaTiO₃: a first-principles multiplet study"
S. Ootsuki, H. Ikeno, Y. Umeda, Y. Yonezawa, H. Moriwake, A. Kuwabara, O. Kido, S. Ueda, I. Tanaka, Y. Fujikawa, and T. Mizoguchi,
Microscopy 63 (2014) pp. 249-254.

「第一原理計算の基礎と EELS 計算への応用」池野豪一, 溝口照康,
顕微鏡 Vol. 50 (2015) 1-7

"Ab-Initio Multiplet Calculations of Fe-L_{2,3} X-ray Absorption Spectra in LiFePO₄ and FePO₄"H. Ikeno,
Mater. Trans. 56, pp.1448-1451 (2015).

"Enhanced Si-O Bond Breaking in Silica Glass by Water Dimer: A Hybrid Quantum-Classical Simulation Study", T. Kouno, S. Ogata, T. Shimada, T. Tamura, and R. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn, 85, 054601-1-9 (2016).

H. Ikeno, "First-principles analysis of X-ray magnetic circular dichroism for transition metal complex oxides", Journal of Applied Physics 120, art. no. 142104, pp. 1-7 (2016).

T. Tamura, M. Kohyama, S. Ogata,
Combination of first-principles molecular dynamics and XANES simulations for LiCoO₂-electrolyte interfacial reactions in a Li-ion battery, submitted

"Low phonon energies and wideband optical windows of La₂O₃-Ga₂O₃ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique"

K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto, T. Kawashima
Scientific Reports 7, 45600-1-9 (2017).

他 66 件

〔学会発表〕(計 144 件)

T. Mizoguchi
[Invited] "Theoretical ELNES: Excitonic and Vibrational calculations"
Frontier of electron microscopy for materials science (FEMMS) 2015, Lake Tahoe, USA, 2015, 9/18

T. Mizoguchi
[Plenary talk] "Atomic scale investigation of amorphous materials using STEM, ELNES, and theoretical calculations"
International conference on Electron Microscopy and 36th Annual Meeting of Electron Microscopy Society of India (EMSI), Mumbai, India, 2015, 7/10

溝口照康
[招待] 「EELS スペクトルの第一原理計算」
第 30 回分析電子顕微鏡討論会 幕張メッセ, 千葉, 2014 Sep. 2

Teruyasu Mizoguchi
[Invited] "Grain Boundary Informatics: Virtual Screening and Bayesian inference"
5th International Symposium on Advanced microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), Nagoya, 5/12. 2016
他 140 件

〔図書〕(計 3 件)
"産業応用を目指した無機・有機新材料創製のための構造解析技術"
シーエムシー(2015)
ISBN 978-4-7813-1070-1
第 7 章 1 節 「数値解析：第一原理計算の基礎と構造解析への応用」執筆担当

"XAFS/EELS 局所構造解析"
情報機構発行(2014)
ISBN 978-4-86502-071-7
第 3 章 3 節 「EELS 計測の実際」および
第 3 章 4 節 「EELS 測定データの解析手法」執筆担当

"Scanning Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials ~Basics of Imaging and Analysis~"
Nobuo Tanaka Ed. (2014)
Chapter 8 "Density Functional Theory for ELNES in STEM-EELS" Page 257-280
Teruyasu Mizoguchi
Imperial College Press, ISBN-13: 978-1848167896

〔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

<http://www.edge.iis.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

溝口照康 (Mizoguchi, Teruyasu)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70422334

(2) 研究分担者

池野豪一 (Ikeno, Hidekazu)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構

ナノ科学・材料研究センター・特別講師

研究者番号：30584833

田村友幸 (Tamura, Tomoyuki)

名古屋工業大学・工学研究科・助教

研究者番号：90415711

増野敦信 (Masuno, Atsunobu)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00378879

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし