

EELS スペクトルの計算機シミュレーション  
Computer simulation of EEL Spectrum

京都大学 化学研究所 複合ナノ解析化学 根本 隆

### 研究成果概要

電子エネルギー損失分光法(EELS 法) を走査透過型電子顕微鏡法(STEM 法) と組み合わせると、非常に高い空間分解能をもった分光を行うことが出来る。試料に電子が透過するとき、試料中の電子を励起すると、それに対応したエネルギー損失が起こるため、1 nm オーダー以下の局所的な電子の状態を推定することができ、結晶中の1原子サイトの電子状態を解析することも可能である。しかし、一方でスペクトルの解釈にあたっては、その励起過程の推定と量子科学計算によるシミュレーションを行い、解釈を行っていく必要がある。本課題では結晶中の原子の熱振動がスペクトルに与える影響に着目してシミュレーションを行った。計算対象は主としてチタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムであり、X 線結晶構造解析結果をベースにフローズンフォノンモデルによる計算を行った。これは、原子の熱振動に対応した様々な変位について、対応するスペクトルの計算を行い、多数の変位に対応するスペクトルを合成して実測スペクトルと比較することにより、熱振動の解析を行う手法である。

### 計算の内容

本年は、結晶中の特定の原子サイトの熱振動を EELS を用いて分析する手法の開発を目指し、主に ALAMODE / VASP ソフトウェアパッケージを利用して計算を行った。

予備計算は研究室所有の PC で行い、精度を高めるため複数の温度における各 10000 個の変位構造モデルをベースにした計算をスーパーコンピュータで実施した。

### 結果

現時点の結果としては、チタン酸ストロンチウムについては実測スペクトルに近いシミュレーション結果が得られており、熱振動楕円体による異方的熱振動のモデルが等方的熱振動モデルと比べてよりよい近似となっていることが明らかとなった。また、熱振動の温度依存性とスペクトル変化の関係も高い精度で対応付けられており、得られた実測スペクトルが局所的な熱振動を反映していることが裏付けられた。

一方で、チタン酸バリウムについては、あまり良い近似が得られておらず、実測スペクトルの再現には至っていない。原因の一つとしては、チタン酸バリウムが室温付近に相転移点を持ち、X 線結晶構造解析による平均構造と電子顕微鏡による局所構造が一致しないことが指摘されている物質であり、実際の構造・熱振動が計算に用いた文献の構造と一致していないことによる可能性もあると考えている。そのため、今後、計算科学的手法で熱振動モデル自体の構築を行う必要があると考えられる。