

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

# 高調波発生を用いて金属の異方性を可視化

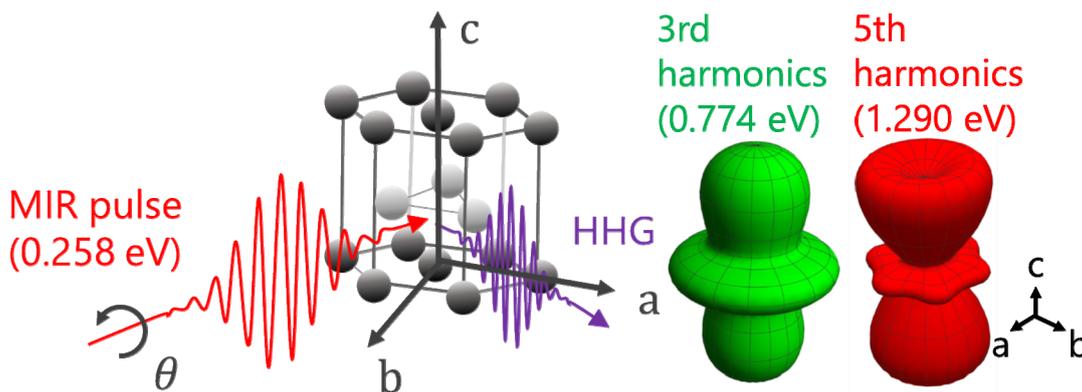
構造材料等に応用されるチタン単結晶において、結合の異方性を可視化することに成功

## 本研究のポイント

- ・ 高次高調波発生を用いてチタンにおける金属結合の異方性の可視化に成功
- ・ 三次元の様々な方位に対する異方性を統一的に解析することが可能に
- ・ 今後、力学特性をはじめとしたさまざまな物理特性の異方性解明に期待

## 【研究概要】

横浜国立大学の片山郁文教授、武田淳教授、首藤健一准教授、草場哲助教（研究当時）、北島正弘研究員、高階君佳大学院生（研究当時）、岸岡あかり大学院生（研究当時）、海保美砂大学院生、神奈川県立産業技術総合研究所の玉置亮常勤研究員、物質・材料研究機構の長尾忠昭教授、Thien Duc Ngo 研究員、京都大学の内田健人助教、田中耕一郎教授、JAXA の松永哲也准教授の研究グループは、軽量の構造材料として知られる金属チタンの単結晶に赤外線短パルスレーザーを照射することによって、入射波の3倍、5倍のエネルギーを持つ高調波が発生することを見出しました。その偏光依存性は結晶の3次元異方性を強く反映しており、結合強度に関連する情報を有していることから、本手法は材料の力学特性をはじめとした様々な物理特性の異方性を解明する評価手法として期待されます。これらの結果は、Springer Nature 社の発行するオープンアクセス誌、Communications Physics 誌にて2024年12月18日に掲載されました。



## 【社会的な背景】

金属材料はその適度な剛性と延性、また電気を通す性質などから、インフラやモビリティ、デバイスなどに幅広く活用されている我々の社会に必要な不可欠な材料です。中でもチタンは軽量でありながら高い強度を持つことから、航空機やエンジンなどの材料として活

用されており、また生体との適合性が良好であることから、歯科をはじめとした医療分野の材料としても利用されています。しかしながら、チタンは六方晶の結晶構造をとり、異方性を有することから自在な加工が困難である等の問題がありました。このような弱点を解決するために、微量の異元素を添加した合金材料なども研究されており、異方性の消失や固溶強化などの効果が実証されていますが、そのメカニズムを解明するためには電子状態にまで立ち戻って物理的性質を理解することが必要とされています。特に電子状態の異方性を簡便に計測できる手法の開発が望まれていました。

一方で光科学の分野では、赤外の光パルスを固体物質に照射することによって、照射した光の整数倍のエネルギーを持つ高調波が発生する、高次高調波発生という現象が注目されていました。この実験手法はこれまでは主に、半導体や絶縁体を対象に適用されてきており、物質の電子状態や、原子間の結合状態を反映した応答が現れることが明らかとなっていました。一方で、金属においては自由電子が存在するために入射光が遮蔽され、高調波の発生が抑制されるのではないかと考えられ、あまり研究が進んでいませんでした。

### 【研究成果】

本研究ではこのような中で、物質中の電子散乱時間よりも速い周期をもつ赤外線領域のパルス光を、金属材料の一つであるチタン単結晶に照射することによって、チタン単結晶から3次、および5次の高調波を観測することに成功しました。また、励起光の偏光を回転させ高調波の発生強度をマッピングすることによって、これらの高調波の3次元の方位依存性を明らかにしました。様々な方向を向いた単結晶ドメインで方位依存性を計測し、それらの結果が単一の非線形感受率テンソルを用いて統一的に記述できることを見出しました。これらの研究によって、高次高調波発生が、金属材料においても異方性を計測する手法として活用できることを示しました。

さらに、観測された高調波発生機構を解明するために、第一原理計算によるバンド構造の計算結果を用いてバンド内電流とバンド間遷移の寄与を明らかにする研究を行い、チタンにおいてはこれらの両方が高調波発生に寄与していることを明らかにしました。この結果は、今後合金化等による電子状態の変化を高調波から理解する上で重要な知見をもたらすものです。

### 【今後の展開】

今回の研究により、金属材料の一つであるチタン単結晶において、電子状態の異方性が高次高調波の結晶方位依存性から計測できることがわかりました。本手法は十分な大きさの結晶であれば、固溶強化した合金や、ハイエントロピー合金系などにも適用することが可能であるほか、力学的な刺激のもとでの電子状態の計測なども可能であり、力学特性と電子状態の相関を解明する研究につながるものと考えられます。また、金属でも高次高調波が観測できることが明らかとなったことは、高次高調波発生が構造材料のみならず、超

伝導体や磁性金属、半金属など様々な金属系における電子状態を評価するために適用できることを示しており、高調波発生を用いた研究の対象物質を広げる重要な成果であると言えます。

### 【謝辞】

本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業（課題番号：JP-22K18322、22H01820、17H06124、21H05017、22K03484）、生体医歯工学共同研究拠点、軽金属奨学会、日本金属学会フロンティア研究助成の支援・助成を受けて行われました。

### 【用語解説】

〔用語1〕高次高調波発生：物質に対して強いレーザー光を照射することによって、もとの周波数の整数倍の周波数を持つ電磁波が発生する現象。とくに損傷閾値近傍の十分強い光強度では、高い次数の高調波が観測できる場合があることが知られており、そのメカニズムの解明や、分光分析への応用が研究されている。

〔用語2〕固溶強化：ある金属材料に別の金属原子を固溶させることで、材料の力学特性を強くなる現象のこと。固溶する金属によって強化するかどうかや、その度合いが異なるが、その理解のためには、原子によって異なる電子状態や結合強度の情報を得ることが必要不可欠である。

〔用語3〕バンド構造：結晶中の電子が取り得るエネルギーの、電子の速度（波長・波数）に対する依存性。結晶中には周期性が存在するために、バンド構造にも周期性があり、第一原理計算などの手法を用いて求めることができる。バンド構造を理解することで、高調波応答をはじめ様々な物理特性の起源を電子状態から記述することが可能になる。

〔用語4〕ハイエントロピー合金：5種類以上の金属を高い割合で混ぜあわせることによって合金化した固溶体金属のこと。金属の組み合わせは膨大な自由度があるが、場合によっては極めて高い強度や触媒性能が得られる等、材料開発の観点で注目されている。

### 【論文情報】

掲載誌：Communications Physics

論文タイトル：Three-Dimensional Bonding Anisotropy of Bulk Hexagonal Metal Titanium Demonstrated by High Harmonic Generation

著者：Ikufumi Katayama, Kento Uchida, Kimika Takashina, Akari Kishioka, Misa Kaiho, Satoshi Kusaba, Ryo Tamaki, Ken-ichi Shudo, Masahiro Kitajima, Thien Duc Ngo, Tadaaki Nagao, Jun Takeda, Koichiro Tanaka and Tetsuya Matsunaga

DOI：<https://doi.org/10.1038/s42005-024-01906-0>

本件に関するお問い合わせ先

横浜国立大学工学研究院 教授 片山郁文

045-339-3695 katayama-ikufumi-bm@ynu.ac.jp