

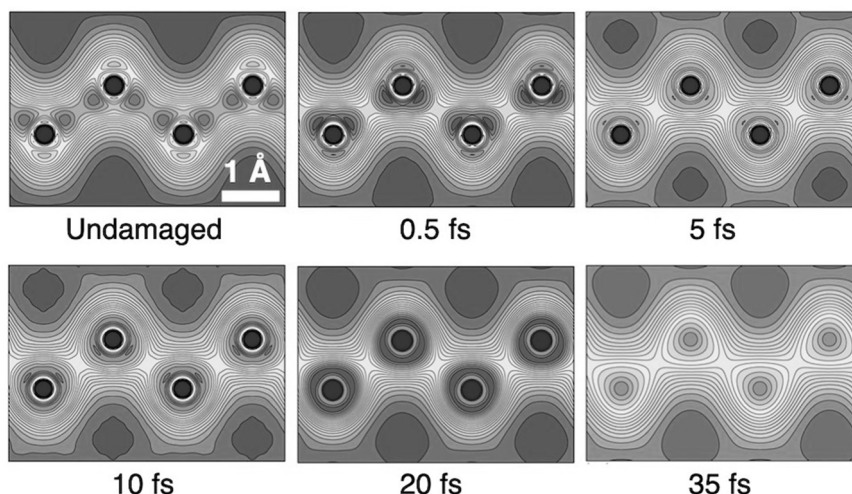
## IX-6. 構造科学グループ

教授	西堀 英治
教授	Iversen, Bo (海外教育研究ユニット招致)
教授	Overgaard, Jacob (海外教育研究ユニット招致) (2020年5月1日～)
助教	笠井 秀隆
助教	Galica, Tomasz (2021年3月16日～)
大学院生	4名 (数理物質科学研究科後期課程2名、前期課程2名)

放射光を利用した回折法による構造計測に基づき新たな物質科学の開拓を目指し研究を進めている。大型放射光施設 SPring-8 にて、パートナーユーザー課題と長期課題を、SACLA でも利用課題を実施し、放射光 X 線回折で国内外の先導する研究を進めた。本年度は、コロナ禍であったが、オンラインを駆使した国際共同研究などを推進し、10 報を超える原著論文成果があった。それらのうち、いくつかについて下記に記述する。

### 【1】高強度 X 線が引き起こす特殊な融解現象

—X 線と物質との相互作用を 1000 兆分の 1 秒単位で可視化—  
理研、ドイツ DESY、JASRI と共同で X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設「SACLA」を用いて、高強度 X 線を物質に照射した際に起こる融解過程をフェムト秒(1000 兆分の 1 秒)オーダーの高い時間分解能で可視化することに成功した。その結果、この過程が熱エネルギーの増加によって引き起こされる通常の融解ではなく、原子間ポテンシャルの変化によって生じる特殊な融解であることを明らかにした。

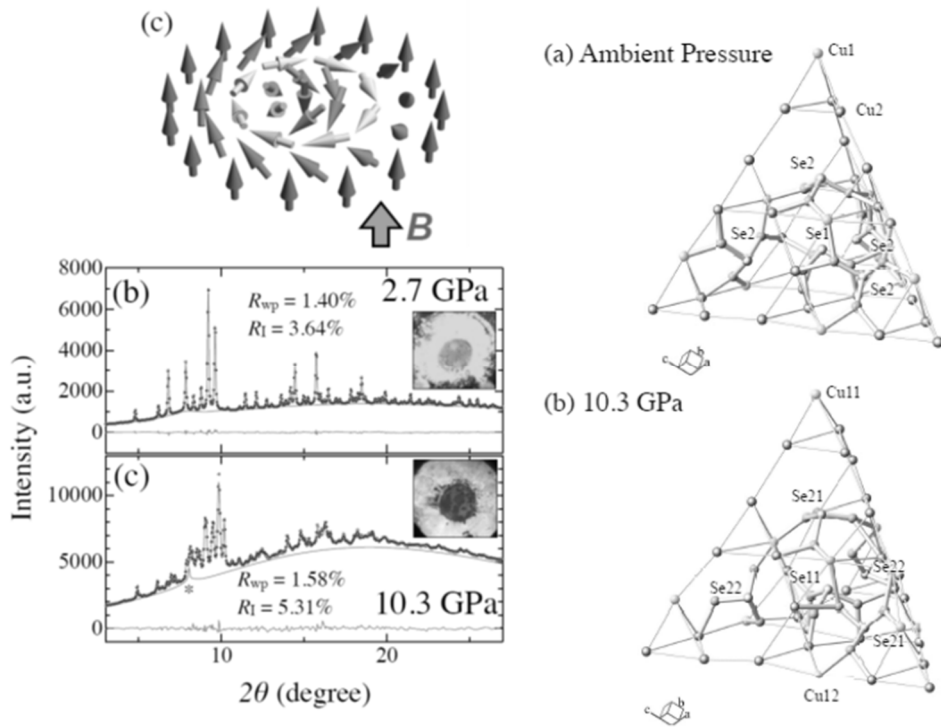


この成果は *Physical Review Letter* に掲載されるとともに、理研、筑波大、JASRI 共同でプレスリリースが行われた。また、ドイツ DESY でもプレスリリースが行われた。

### 【2】スキルミオン発現物質の高圧相の構造決定

絶縁体スキルミオン発現物質として注目を集める  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  において、10GPa の高圧領域で構造相転移とそれに伴うスキルミオン転移温度の上昇が報告され注目を集めている。SPring-8 を利用した高圧 X 線回折実験と、遺伝的アルゴリズムを駆使した構造解析によって高圧相の構造を決定することに成功した。50 サイト以上の原子サイトを有する複雑な高圧相が遺伝的アルゴリズム

で明瞭に明らかにされた。



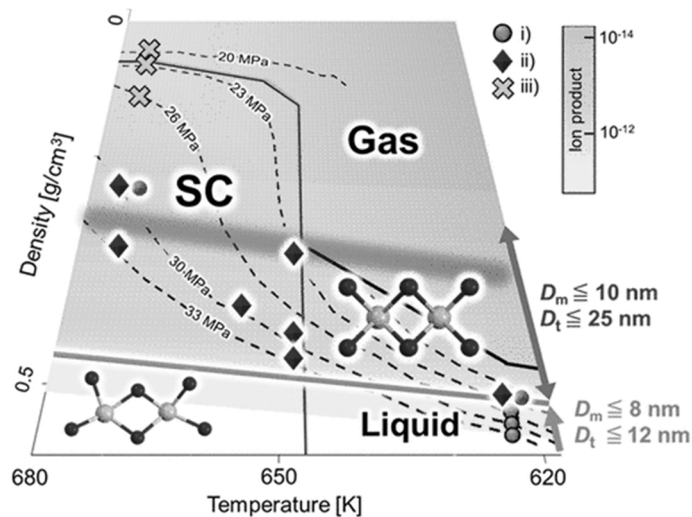
**【3】** 圧力で熱電変換材料の大振幅原子振動をコントロール～熱電変換の高効率化に道筋～

広島大、九州大と共同で、熱電変換材料として期待される硫化銅鉛物テトラヘドライトの低い熱伝導率をもたらす大振幅原子振動を圧力によって制御することに成功した。

圧力下での大振幅原子振動の振舞いを調べるために、テトラヘドライトの3万気圧までの圧力下における比熱を測定し、さらに、SPring-8においてダイヤモンドアンビルセルを用いて測定した高圧 X 線回折により、結晶構造の圧力変化を調べた。その結果、比熱の温度変化から求めた大振幅原子振動を引き起こすのに必要なエネルギーが、加圧すると低下することが分かった。このことは、加圧により S 原子が Cu 原子に及ぼす化学的圧力が高まると、より低いエネルギーで大振幅原子振動が起こることを示している。

**【4】** 正方晶および単斜晶  $ZrO_2$  ナノ粒子の成長条件

単斜晶相と正方晶相の  $ZrO_2$  ナノ粒子の合成は、水熱合成法により様々な条件で報告されている。合成後に取り出したナノ粒子の結晶相と合成条件の関係は、温度・圧力・試料水溶液の濃度等で説明することは今のところできていない。本研究では SPring-8 にて、ナノ粒子水熱合成のその場観察実験を行った。



水の密度や誘電率が臨界点( $T = 647 \text{ K}$ ,  $P = 22 \text{ MPa}$ )近傍で大きく変化することに着目し、回折データの測定条件における水の物性を調べた。水の物性の中で  $\text{H}^+$ および  $\text{OH}^-$ イオン濃度の指標である水のイオン積と単斜晶、正方晶のスケール因子の変化が相関することがわかった。

#### 【5】SPring-8におけるパートナーユーザーおよび長期課題の活動

SPring-8において、粉末回折ビームライン BL02B2 でパートナーユーザーに指定され活動を行っている。また2019年から、単結晶X線回折ビームライン BL02B1 で長期課題を進めている。

今年度は、4月の緊急事態宣言から6月末までSPring-8の一般利用が停止となったため、前半の期間に実験を行うことができなかった。これらのマシンタイムは10月以降に全て回されることになった。海外ユーザーが来日できないため、オーフス大学の実験については、サンプルを受け取って筑波大学グループで行う体制を確立し、10月から2021年2月まで5回のマシンタイムを遂行した。これにとまない、パートナーユーザー課題、長期利用課題ともに2020年度で終了の予定が2021年8月まで延長された。

#### 【6】海外教育研究ユニット招致

デンマーク・オーフス大学融合材料研究センター (Aarhus University Centre for Integrated Materials Research: iMAT) のセンター長 Bo Iversen 教授を筑波大学海外教育研究ユニット招致のPIとして招致し研究を進めている。今年度よりユニットの名称変更が行われ新しいPIとして Jacob Overgaard 教授が着任した。2021年3月16日には副PIの Tomasz Galica 助教が着任している。

#### <論文>

(査読論文)

1. Ichiro Inoue, Yuka Deguchi, Beata Ziaja, Taito Osaka, Malik M. Abdullah, Zoltan Jurek, Nikita Medvedev, Victor Tkachenko, Yuichi Inubushi, Hidetaka Kasai, Kenji Tamasaku, Toru Hara, Eiji Nishibori, and Makina Yabashi, "Atomic-Scale Visualization of Ultrafast Bond Breaking in X-Ray-Excited Diamond", Phys. Rev. Lett. 2021, 126, 117403
2. Florian Kleemiss, Erna K Wieduwilt, Emanuel Hupf, Ming W Shi, Scott G Stewart, Dylan Jayatilaka, Michael J Turner, Kunihisa Sugimoto, Eiji Nishibori, Tanja Schirmeister, Thomas C Schmidt, Bernd Engels, Simon

- Grabowsky. "Similarities and differences between crystal and enzyme environmental effects on the electron density of drug molecules" *Chem. Euro. J.* 2021, 27, 3407-3419
3. E. Nishibori, S. Karatsu, C. Terakura, N. Takeshita, M. Kinoshita, S. Ishiwata, Y. Tokura, and S. Seki, "Structural analysis of high-pressure phase for skyrmion-hosting multiferroic Cu<sub>2</sub>OSeO<sub>3</sub>.", *Phys. Rev. B* 2020, 102, 201106(R)
  4. Sanna Sommer, Espen Drath Bojesen, Nina Lock, Hidetaka Kasai, Jorgen Skibsted, Eiji Nishibori and Bo Brummerstedt Iversen, "Probing the validity of the spinel inversion model: a combined SPXRD, PDF, EXAFS and NMR study of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *Dalton Trans.*, 2020,49, 13449-13461.
  5. Ufuk Erkilic, Hyun Goo Ji, Eiji Nishibori, Hiroki Ago, "LOne-step vapour phase growth of two-dimensional formamidinium-based perovskite and its hot carrier." *Phys.Chem.Chem.Phys.*,2020,22, 21512
  6. Kazunori Umeo, Koichiro Suekuni, Toshiro Takabatake, Eiji Nishibori, "Pressure-induced quenching of planar rattling in Cu<sub>10</sub>Zn<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> studied by specific heat and x-ray diffraction measurements" *Phys. Rev. B*, 2020, 102, 100302(R) 2020
  7. Rina Takagi, Hiro Gangi, Kazuya Miyagawa, Eiji Nishibori, Hidetaka Kasai, Hitoshi Seo, Biao Zhou, Akiko Kobayashi, and Kazushi Kanoda, " Multiorbital antiferromagnetic metal induced by intramolecular self doping" *Phys. Rev. Research*, 2020, 2, 033321
  8. Masaki Nishio, Masaki Shimada, Kenichiro Omoto, Toyotaka Nakae, Hiroaki Maeda, Mariko Miyachi, Yoshinori Yamanoi\*, Eiji Nishibori, Naofumi Nakayama, Hitoshi Goto, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Mineyuki Hattori, Keiko Jimura, Shigenobu Hayashi, and Hiroshi Nishihara "Selective Formation and SHG Intensity of Noncentrosymmetric and Centrosymmetric 1,1,2,2-Tetramethyl-1-(4-(N,N-dimethylamino)phenyl)-2-(2'-cyanophenyl)disilane Crystals under External Stimuli," *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 32, 17450-17458.
  9. Tomoki Fujita, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, "Ion Product Scale for Phase and Size Selective Crystal Growth of Zirconia Nanoparticles" *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20, 5589-5595
  10. Kenichiro Omoto, Toyotaka Nakae, Masaki Nishio, Yoshinori Yamanoi\*, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, Takaki Mashimo, Tomohiro Seki, Hajime Ito, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, Naofumi Nakayama, Hitoshi Goto, and Hiroshi Nishihara, "Thermosaliency in Macrocyclic-Based Soft Crystals via Anisotropic Deformation of Disilanyl Architecture", *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 12651-12657
  11. Hirotaka HARA, Chao-Nan XU, Ruiping WANG, Xu-Guang ZHENG, Maiko NISHIBORI and Eiji NISHIBORI," Control of crystal structure and performance evaluation of multi-piezo material of Li<sub>1-x</sub>NaxNbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2020, 128, 518-522
  12. A. Malaspina, Anna A. Hoser, Alison J. Edwards, Magdalena Woinska, Michael J. Turner, Jason R. Price, Kunihisa Sugimoto, Eiji Nishibori, Hans-Beat Burgi, Dylan Jayatilaka and Simon Grabowsky, "Hydrogen atoms in bridging positions from quantum crystallographic refinements: influence of hydrogen atom displacement parameters on geometry and electron density", *CrystEngComm*, 2020,22, 4778-4789
  13. Lei Miao, Ying Peng, Dianhui Wang, Jihui Liang, Chaohao Hu, Eiji Nishibori, Lixian Sun, Craig A. J. Fisher and Sakae Tanemura, "Characterisation of the temperature-dependent M1 to R phase transition in W-doped VO<sub>2</sub> nanorod aggregates by Rietveld refinement and theoretical modelling", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020,22, 7984-79
  14. Kota Matsumoto, Hideyuki Kawasoko, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori and Tomoteru Fukumura, "Increased electrical conduction with high hole mobility in anti-ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi via oxygen intercalation adjacent to Bi square net", *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116, 191901

<学会発表>

#### 国内会議

1. 藤田知樹・笠井秀隆・西堀英治「放射光粉末回折法その場観察による正方晶および単斜晶  $ZrO_2$  ナノ粒子の成長条件」第34回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、オンライン、2021年1月9日
2. 中村隆之介、田知樹・笠井秀隆・西堀英治「次元制御された  $SnO_2$  ナノ構造体の水熱合成その場観察」第34回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、オンライン、2021年1月9日
3. 藤田知樹・笠井秀隆・西堀英治「正方晶および単斜晶  $ZrO_2$  ナノ粒子の成長条件」日本結晶学会令和2年度年会、(オンライン、2020年11月27-28日)

#### <外部資金>

1. 2019年～2022年度 科学研究費補助金・国際共同研究強化(B)「国際規模の先端量子ビーム利用による次世代回折構造研究」500万円 代表者 西堀 英治
2. 2020年～2021年度 科学研究費補助金・新学術領域研究(公募研究)「ソフトクリスタルの放射光その場構造観測」500万円 代表者 西堀 英治
3. 2018年～2020年度 科学研究費補助金・若手研究「実験電子密度による層状遷移金属ダイカルコゲナイドの層間相互作用の研究」400万円 代表者 笠井 秀隆