

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) |
| 助教 | 笠井 秀隆 |
| 助教 | Hathwar, Venkatesha Rama(海外教育研究ユニット招致) ~H. 30 9/30 |
| 助教 | Pal, Rumpa(海外教育研究ユニット招致) H. 31 11/1~ |
| 大学院生 | 6名 |

【 1 】 コルーサイト熱電変換材料の構造研究

エネルギー問題の解決法として、光・熱・振動などを利用する発電技術の研究開発が盛んに行われている。熱電発電は、熱電材料（固体）を用いて未利用廃熱を電力として回収する技術であり、省スペース・長寿命などの長所がある。高効率な熱電発電には、ゼーベック係が大きく、電気伝導率は高く、熱伝導率は低い材料が必要である。

九州大学の末國准教授を中心としたグループは環境にやさしい硫化銅ベースの熱電材料の開発を進めてきた。この過程で $\text{Cu}_{26}\text{M}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M}:\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 表されるコルーサイトが高い特性を示すことを見出した。

この系には、格子定数 $a=10.8\text{\AA}$ の Order 相と、 $a=5.4\text{\AA}$ の Disorder 相が存在することが知られていた。熱電特性を調べると、Order 相に特性の異なる 2 種類が存在することが判明した。

この違いを調べるために大型放射光施設 SPring-8 で温度変化粉末 X 線回折実験を行った。その結果、Order 相に格子定数が約 0.1\AA 異なる 2 種類が存在することが明らかになった。2 種類のうち 1 種類の構造は既に知られていた。発見された新しい相の構造決定を行った。

マキシマムエントロピー法を駆使した解析により、Order 相には存在しない新しいサイトが存在する新構造を決定することに成功した。(図 1)

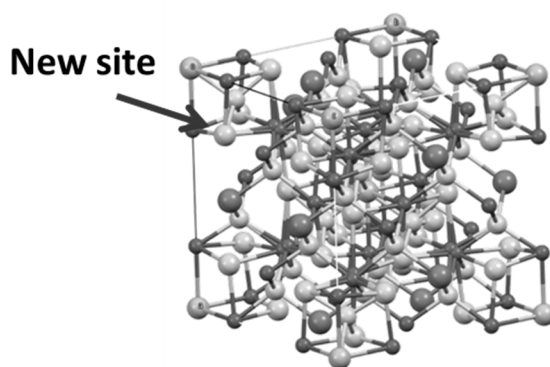


図 1 決定されたコルーサイトの新構造

明らかにされた新構造を含めて物性を考えると、熱電度などの熱電物性の違いが説明で

きることが分かった。

【 2 】 アルミニウムにおける電子分布の自由電子近似からのわずかな差の検出

アルミニウムは、非鉄金属の中で最大の産出量をもち、窓のサッシから飛行機の部品まで幅広い産業応用をもつ重要な金属である。これまでの金属や合金の機械的性質の研究は、結晶の格子欠陥や組織構造と結び付けられてきた。しかしながら、格子欠陥や組織構造を持たない理想的な金属の性質は、量子力学的に決定されるべきである。

2000 年以降、計算科学や測定技術の進歩により、単純金属の電子分布と機械的性質との関係を量子力学的に理解しようと研究が進められている。特に、2011 年にアルミニウムの収束電子線回折で観測された電子分布において四面体サイトにおける電子の僅かな集積が、ほぼ自由な電子 (Nearly free electron :NFE) 近似で求めた電子分布からのずれとして観測された。この電子分布は第一原理計算でも予測され、現在、機械的性質との関係が提案されている。

2011 年の研究では、収束電子線回折による電子分布の観測には、構造因子のうち最低次の 2 本のみが利用された。結晶全体の電子分布を表すには、最低次の 2 本のみでは不十分であるが残り全て NFE 近似と同じという仮定の基で電子分布が決定された。そこで本研究は、放射光を用いれば 200 本を超える構造因子の精密測定が可能なることに着目し、これを用いた電子分布の観測を行った。

SPring-8 の BL02B2 の大型デバイ・シェラーカメラで、30 K、波長 0.328 Å の条件でアルミニウムの粉末 X 線回折のデータを測定した。また、リートベルト法と多極展開法の組み合わせにより、アルミニウムの電子分布を観測した。第一原理計算によりアルミニウムの電子分布を求め、観測値と比較した。

図 2 に、実験と理論計算でのアルミニウムの金属結合の電子分布を示す。どちらの結果でも、図中にアルミニウムの四面体サイトに、電子の集積によるピークが存在する。このピークは収束電子線回折や過去の理論計算で発見された電子の集積と一致した。ピークの高さを比較すると、実験の方が理論よりもわずかに高い値を示すことが分かった。

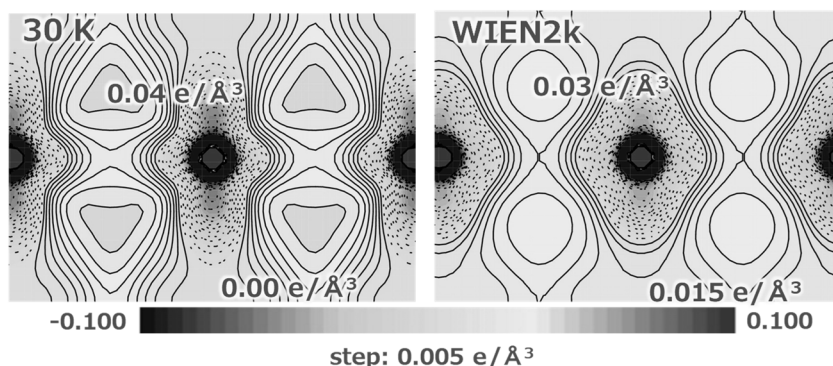


図 2. 実験と理論計算でのアルミニウムの金属結合の電子分布

この高さの差の起源を調べるため、実験の金属結合の分布から計算の金属結合の分布を引いた分布を求めた（図 3）。これによると、アルミニウムの原子周りに、電子の集積による対称的な配置のピークが存在した。この形状は原子軌道と類似していた。さらに、構造因子の値を詳細に調べたところ、構造因子も原子軌道的なモデルの値に近いことがわかった。アルミニウムは、自由電子のような伝導電子が結晶中に存在するモデルで理解されてきたが、そのヤング率やせん断応力などの機械的特性は力を加える方向によって異なることが知られている。方向性を持った電子分布は、こうした機械的特性に説明を与えることを可能する。

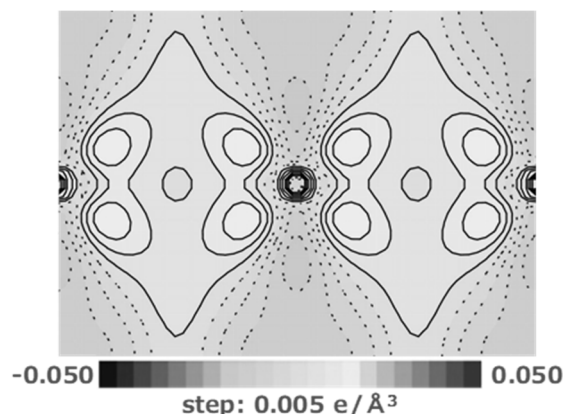


図 3. 実験と理論の結合電子の差密度分布

【 3 】 IP データの補正に基づく 800K におけるダイヤモンドの結合電子の観測

X 線回折で測定される Bragg 反射強度は、電子密度の Fourier 係数である構造因子の 2 乗に比例する。電子密度を信頼度因子 $R=0.5\%$ で決定するため、Bragg 反射強度を 1.0% 以上の精度で決定する必要がある。Bragg 反射強度は角度の増加に伴い減少する。最強線およびその数万分の 1 の反射強度を、同じ精度で測定する必要がある。イメージングプレート(IP)はこれらの点で優れた検出器である。 10^6 桁のダイナミックレンジをもち、検出ノイズは Poisson 統計に従うランダムノイズが主である。

過去の電子密度観測の多くは、数 10 K 以下の低温で行われてきた。これは原子の熱振動を減少させ、高角の反射の計数統計を改善するためである。ダイヤモンドはデバイ温度 θ_D が 1860K と高く、高温で高精度の反射強度が測定可能である。また、これまでに室温以下で高い確度・精度で電子密度分布を決定できることが示されてきた。本研究はダイヤモンドの熱振動、化学結合、内殻電子の温度による影響を、電子密度分布の変化として可視化することを目的とした。

放射光粉末回折実験は、SPring-8 BL02B2 で行った。粒径 6-12 μm のダイヤモンド粉末を 0.4 mm \square リンデマンガラスキャピラリーに充填した。測定には大型デバイシェラーカメラを使用し、検出器には BAS-MS イメージングプレート(IP)を使用した。温度調整には窒素ガス吹き付け装置を使用した。X 線の波長は 0.328 \AA に設定した。温度 300 K、800 K で

測定した。露光時間 20、80、320 分として、回折角度範囲の異なる 3 種類の 2 次元回折データを測定した。積算幅 51、401 pixel として合計 6 つの 1 次元データ 1st, 2nd, 3rd, 4th, 5th, 6th data を作成した。

図 4 に 300 K、800 K の 1 次元回折データを示す。挿入図は強度のヒストグラムである。(a) は 2nd data、(b) は 6th data である。(a) の $2\theta < 50^\circ$ ($\sin\theta\lambda < 1.28 \text{ \AA}^{-1}$) で 800 K の強度は 300 K の 75% 以上であり、 $2\theta > 70^\circ$ ($\sin\theta\lambda > 1.74 \text{ \AA}^{-1}$) では 50% 以下となった。(b) の $2\theta = 95^\circ$ の反射強度は、最強線 1 1 1 反射の $1/20000$ であり、バックグラウンドノイズと同程度である。ヒストグラムの形状は(a)と比較して広い。



図 4 300 K、800 K 1 次元回折データ プロファイル

図 5 に各データのバックグラウンドのカウント数とノイズを示す。縦軸は統計誤差に対するバックグラウンドノイズの割合である。 10^6 カウントを超える 6th data で、統計誤差の約 2.2 倍となり、系統誤差の混入が判明した。

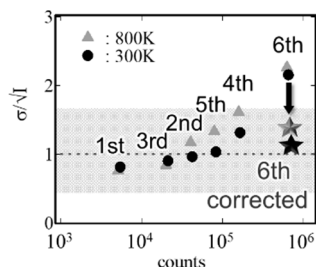


図 5 各データのバックグラウンドカウント数とノイズ

系統誤差の補正法を検討した。6th data について Fourier 級数展開を行い、6 点周期の信号の存在を確認した。バックグラウンド散乱の 6 点ごとの強度和を計算し、平均強度からの変調を求めた。強度変調は最大で 0.4% であった。これらの値を補正係数として各データ点に乗じた。

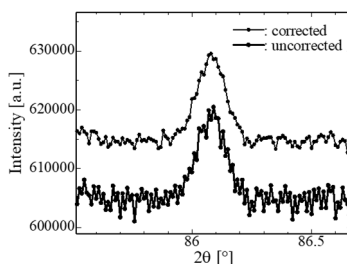


図 6 800 K 6th data プロファイル

補正後(上)、補正前(下)

図 6 に 800 K 6th data の補正前と補正後のプロファイルを示す。補正後データでノイズは半分以下に減少し、反射の形状が明瞭となった。補正したデータの Rietveld 解析を行った。800 K の重み付きプロファイル、Bragg 反射強度の信頼度因子はそれぞれ $R_{wp}=0.83\%$ 、 $R_i=1.88\%$ であり、300 K は $R_{wp}=0.87\%$ 、 $R_i=1.75\%$ であった。800 K の格子定数は $3.57192(1) \text{ \AA}$ であり、300 K の $3.56750(1) \text{ \AA}$ と比較して 0.1% 増加した。分解能 $\sin\theta/\lambda = 2.22 \text{ \AA}^{-1}$ 、計 104 本の観測構造因子を抽出した。電子密度は HC、EHC 多極子モデルにより決定した。2 種類の原子散乱因子 C、Cv、および 2 種類の熱振動モデル調和モデル、非調和モデルを使用して多極子展開解析を行った。信頼度因子 RF は 300 K で 0.67%-0.95%、800 K で 0.79%-0.90% であった。原子変位パラメータは 300 K で $0.00131(5)\text{-}0.0018(10) \text{ \AA}^2$ 、800 K では約 2 倍の $0.00249(5)\text{-}0.0030(8) \text{ \AA}^2$ であった。価電子密度、static deformation とともに 300 K と 800 K でほぼ同じ描像が得られた。結合中点での電子密度の値は 300 K と 800 K で 0.04 e/\AA^3 以内で一致した。

【 4 】 超臨界ナノ材料合成の放射光その場観察装置の開発

超臨界水熱合成は図 7 の水の相図に示した臨界点である 647.3K 、 22.1MPa 以上の温度圧力条件でナノ粒子を合成する手法である。ナノ粒子のサイズ・形状は温度・圧力等のパラメータに支配される。超臨界反応場の微視的な特性は未解明のままである。

放射光粉末回折法を用いた「その場観察」により合成を原子スケールで追跡することで、反応場の微視的な特性の解明が期待できる。高温高压条件のその場観察測定のために、専用の装置が開発されてきた。多くの先行研究は、回折強度や格子定数の変化のみを報告している。

本研究では、測定した粉末回折パターンに構造解析を適用し、ナノ粒子構造の時間変化を決定する。大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 における放射光その場観察用の装置を開発した。測定条件を最適化した。最適化した条件を用いて、 CeO_2 ナノ粒子の合成に対してその場観察測定を行った。

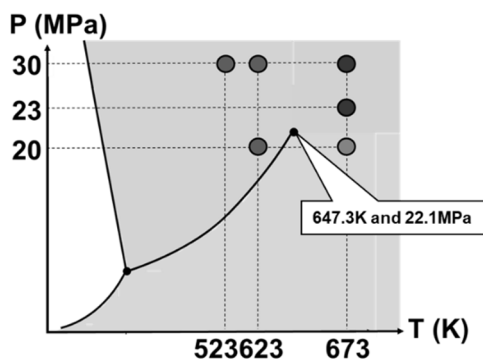


図 7 水の相図

装置はサンプルセルと高压ポンプで構成される。セルは Iversen らの装置を参考に設計し

た。水溶液を入れたキャピラリーが圧力容器である。キャピラリーの材料は温度 673K、圧力 35MPa に耐える熔融石英である。キャピラリーの左右に配管を接続し、ビームラインの実験ハッチ外から加圧する。キャピラリーを加熱することで水溶液中にナノ粒子が合成され、同時に放射光を照射してその場観察測定を行った。

CeO₂ ナノ粒子の水熱合成に対して、放射光その場観察測定を行った。プリカーサーとして 0.1M Ce(NO₃)₃ 6H₂O 水溶液を用いた。入射 X 線の波長は 0.44 Å を選択した。1 回の測定時間は 20 秒で、これを連続して 90 回、180 回あるいは 270 回行った。図 1 に温度圧力条件を示した。2 点の超臨界条件、3 点の液相条件、1 点の気相条件を選択した。測定した回折パターンにリートベルト解析を適用した。スケール因子、格子定数、ピークの半値幅関数を決定した。

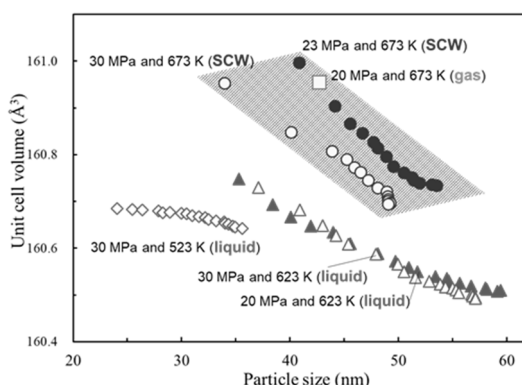


図 8 単位胞体積の粒子サイズ依存性

図 8 に単位胞体積の粒子サイズ依存性を示す。単位胞体積は格子定数から計算した。気相条件と液相条件では、同一の粒子サイズに対して単位胞体積が約 0.3 Å³ 異なった。超臨界条件の結果は液相と気相の間に位置した。超臨界条件と液相条件では、単位胞体積の異なる圧力依存性が得られた。47nm の粒子サイズにおいて、液相条件では 10MPa の圧力変化に対して単位胞体積がほとんど変化しなかったのに対し、超臨界条件では 7MPa の圧力変化に対して、0.1 Å³ の相対的に敏感な圧力応答を観測した。

【 5 】 SPring-8 パートナーユーザー活動

SPring-8 において、粉末回折ビームライン BL02B2 および単結晶 X 線回折ビームライン BL02B1 でパートナーユーザーに指定され活動を行っている。装置の高度化とユーザー利用の拡大が主目的である。本年度は 2018 年より単結晶構造解析ビームラインに納入された CdTe 半導体を用いた PILATUS 検出器の立ち上げに協力し。

粉末回折 BL では、今年度より科学研究費補助金、新学術領域研究で開始したベイボクロミズムのその場観察実験を開始した。6 月に最初の測定を行い、さらに装置を改良した 10 月以降に複数回実験を実施した。装置の立ち上げに協力するとともに成果の創出に勤めた。

【 6 】 海外教育研究ユニット招致

デンマーク・オーフス大学材料結晶学センター (Center for Materials Crystallography: CMC) 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 として承知し研究を進めている。本年度 9 月に副 PI を務めていた Hathwar Rama Venkatesha 助教がインド Goa 大学の物理学科にテニユアトラック助教として転出した。後任として、Quantum Crystallography のメッカであるドイツブレーメン大より Pal Rumpa 助教が 11 月から着任している。

本年度も、SPRING-8 のパートナーユーザー活動を始め多くの国際連携を行った。昨年立ち上げた超臨界ナノ材料合成については、論文を執筆するとともに国際会議、国内学会で発表した。発表者の藤田 (大学院生) が AsCA2018 にて IUCr Young Scientists Award を受賞した。

< 論文 >

(査読論文)

1. T. Usuki, M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, H. Tada, H. Kasai, E. Nishibori and H. Nishihara, "Aggregation-Induced Emission Enhancement from Disilane-Bridged Donor-Acceptor-Donor Luminogens Based on the Triarylamine Functionality." *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 12164-12172 (2018).
2. P. K. Mondal, V. R. Hathwar and D. Chopra, "Characterization of electronic features of intermolecular interactions involving organic fluorine: Inputs from in situ cryo-crystallization studies on -F and -CF₃ substituted anilines." *J. Fluor. Chem.* **211**, 37-51 (2018).
3. T. Sasaki, H. Kasai and E. Nishibori, "Tightly binding valence electron in aluminum observed through X-ray charge density study." *Sci. Rep.* **8**, 11964 (2018).
4. Y. Deguchi and E. Nishibori, "Structure factors and charge-density study of diamond at 800K." *Acta Cryst. B* **74**, 651-659 (2018).
5. H. Fujishita, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and S. Katano, "Structural Modulations in the Intermediate Phase of Antiferroelectric PbHfO₃." *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 124603 (2018).
6. K. Suekuni, Y. Shimizu, E. Nishibori, H. Kasai, H. Saito, D. Yoshimoto, K. Hashikuni, Y. Bouyrie, R. Chetty, M. Ohta, E. Guilmeau, T. Takabatake, K. Watanabe and M. Ohtaki, "Atomic-scale phonon scatterers in thermoelectric colusites with a tetrahedral framework structure." *J. Mater. Chem. A* **7**, 228-235 (2019).
7. T. Usuki, K. Omoto, M. Shimada, Y. Yamanoi, H. Kasai, E. Nishibori and H. Nishihara, "Effects of Substituents on the Blue Luminescence of Disilane-Linked Donor-Acceptor-Donor Triads." *Molecules* **4**, 521 (2019).
8. Y. Zheng, C. Liu, L. Miao, C. Li, R. Huang, J. Gao, X. Wang, J. Chen, Y. Zhou and E. Nishibori, "Extraordinary thermoelectric performance in MgAgSb alloy with ultralow thermal conductivity."

Nano Energy 59, 311–320 (2019).

9. B. Zhou, S. Ishibashi, T. Ishii, T. Sekine, R. Takehara, K. Miyagawa, K. Kanoda, E. Nishibori and A. Kobayashi, “Single-component molecular conductor [Pt(dmdt)₂]*—a three-dimensional ambient-pressure molecular Dirac electron system.*” *Chem. Comm.***55**, 3327-3330 (2019)
10. M. W. Shi, S. P. Thomas, V. R. Hathwar, A. J. Edwards, R. O. Piltz, D. Jayatilaka, G. A. Koutsantonis, J. Overgaard, E. Nishibori, B. B. Iversen and M. A. Spackman, “Measurement of Electric Fields Experienced by Urea Guest Molecules in the 18–Crown–6/Urea (1:5) Host–Guest Complex: An Experimental Reference Point for Electric-Field-Assisted Catalysis.”, *J. Am. Chem. Soc.* 141, 3965-3975(2019)

< 国際会議 >

1. Eiji Nishibori, “Experimental and theoretical structure factors of simple metal oxides” Sagamore2018, Halifax Convention Center, Nova Scotia, Canada. 2018.7.8-13.
2. Hidetaka Kasai et al., “X-ray charge density study of chemical bonding in ZnSb” Sagamore2018, Halifax Convention Center, Nova Scotia, Canada. 2018.7.8-13.
3. Yuka Deguchi, Eiji Nishibori, “ IP data correction for accurate charge density study” Sagamore2018, Halifax Convention Center, Nova Scotia, Canada. 2018.7.8-13.
4. Tomoaki Sasaki, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, “X-ray charge density study of molybdenum” Sagamore2018, Halifax Convention Center, Nova Scotia, Canada. 2018.7.8-13.
5. Eiji Nishibori, “Differences between observed and theoretical structure factors.” AsCA2018, The University of Auckland, Auckland, New Zealand. 2018. 12.2-12.5
6. Tomoki Fujita, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, “Solvothermal reactor for in-situ synchrotron radiation powder diffraction at SPring-8 BL02B2 for quantitative design for nanoparticle”AsCA2018, The University of Auckland, Auckland, New Zealand. 2018. 12.2-12.5
7. Tomoaki Sasaki, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, “Covalent bonding character of d-electron of molybdenum from synchrotron X-ray diffraction”AsCA2018, The University of Auckland, Auckland, New Zealand. 2018. 12.2-12.5
8. Yuka Deguchi, Eiji Nishibori, “Charge density study of diamond at 800K using data correction for weak intensities”AsCA2018, The University of Auckland, Auckland, New Zealand. 2018. 12.2-12.5

< 国内会議 >

1. Eiji Nishibori, Bo Iversen et al, “Application of synchrotron radiation in materials crystallography”, SPring-8 シンポジウム 2018, 姫路市民会館, 2018.8.25-26
2. 西堀英治「超臨界水熱ナノ材料合成の 放射光 X 線回折によるその場観察」日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム、名古屋工業大学、2018.9.5-9.7（招待講演）

3. 藤田知樹、笠井秀隆、西堀英治「超臨界ナノ材料合成放射光その場観察測定条件の最適化」日本結晶学会 2018 年度年会、東京工業大学、2018.11.10-11
4. 佐々木友彰、笠井秀隆、西堀英治「アルミニウムとモリブデンにおける金属結合の精密観測」日本結晶学会 2018 年度年会、東京工業大学、2018.11.10-11
5. 佐々木友彰、笠井秀隆、西堀英治「放射光粉末 X 線回折によるアルミニウムの精密電子密度分布」第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、福岡国際会議場、2019.1.9-11

<博士論文>

1. 佐々木友彰：Accurate structure of aluminum and molybdenum using synchrotron powder X-ray diffraction（数理工学物質科学研究科物理学専攻，博士論文，2019.3）

<修士論文>

1. 出口裕佳：「先端 X 線光源による外場下におけるダイヤモンドの電子密度観測」（数理工学物質科学研究科物理学専攻，修士論文，2019.3）
2. 藤田知樹：「超臨界ナノ材料合成の放射光その場観察装置の開発」（数理工学物質科学研究科物理学専攻，修士論文，2019.3）

<外部資金>

1. 平成 29 年～平成 30 年度 日本学術振興会・二国間交流事業共同研究「先端量子ビームによるエネルギー材料の構造科学研究」500 万円 代表者 西堀 英治
2. 平成 29 年～平成 30 年度 科学研究費補助金・新学術領域研究(公募研究)「先端 X 線利用による回折結晶学の再構築」290 万円 代表者 西堀 英治
3. 平成 30 年～平成 31 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
4. 平成 30 年～平成 32 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

<受賞>

1. 平成 30 年 8 月 31 日 TIA ナノグリーンサマースクール奨励賞 藤田 知樹
2. 平成 30 年 11 月 11 日 日本結晶学会ポスター賞 佐々木 友彰
3. 平成 30 年 11 月 26 日 筑波大学若手奨励賞 笠井 秀隆
4. 平成 30 年 12 月 5 日 IUCr Young Scientists Award 藤田 知樹
5. 平成 30 年 12 月 5 日 AsCA2018 Rising Star Award 出口 裕佳
6. 平成 31 年 3 月 25 日 数理工学物質科学研究科長賞 佐々木 友彰
7. 平成 31 年 3 月 25 日 筑波大学学生表彰 出口 裕佳