

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K04980

研究課題名(和文) ナノ同素体：階層性を有する元素のナノ粒子化にともなう相変態

研究課題名(英文) The phase transition of nanoparticles which have hierarchic structures

研究代表者

池本 弘之 (Ikemoto, Hiroyuki)

富山大学・学術研究部理学系・教授

研究者番号：20262496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Biナノ粒子のX線吸収微細構造解析では、A17構造をモデルとした解析が妥当であった。これは、Bi結晶構造の安定相のピラミッド構造から、リン結晶の安定相のイス型構造への相転移を示唆する。Biナノ粒子では層間相互作用が崩壊し、孤立したイス型Biシートとなっていると考えている。Biナノ粒子のGISAXS測定で、特徴的なGISAXSパターンを得られ、深層学習によるモデル決定が有効であった。階層性元素の特徴を明確にするために、Teの基本構造である3回螺旋鎖の局所構造について検討した。鎖間相互作用と共有結合長・アインシュタイン温度との関係を調べた結果、鎖間相互作用が共有結合を弱めていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共有結合でできた層状・鎖状構造を基本構造とし、基本構造間の相互作用により2次構造を形成する階層性元素では、基本構造が積み重なって2次構造ができるだけでなく、2次構造が基本構造に影響することを明らかにした。

EXAFSデータを解析するためのプログラムとしてmiXAFSコードを開発し公開した。これは、複数の構成元素の同時解析、構造パラメータ間の相関表示、迅速な解析など、この分野での解析に有用である。一方、GISAXS解析で重要なモデル推定に、機械学習が効果的であることも示した。

研究成果の概要(英文)：In the X-ray absorption fine structure analysis of Bi nanoparticles, the A17 structure was used as a reasonable model. In the case of Bi nanoparticles, the interlayer interaction collapses and the Bi nanoparticles become isolated chair-shaped Bi sheets. The model determination by deep learning was effective in GISAXS analysis. In order to clarify the characteristics of hierarchical elements, the local structure of the 3-helix chain, which is the basic structure of Te, was investigated. The relationship between the inter-chain interaction and the covalent bond length and Einstein temperature was investigated, and it was found that the inter-chain interaction weakens the covalent bond.

研究分野：ナノ粒子

キーワード：階層性 基本構造間相互作用 X線吸収微細構造 斜入射小角X線散乱 機械学習

1. 研究開始当初の背景

V族のリンP、ヒ素As、アンチモンSb、ビスマスBi原子は、3配位共有結合によってできた基本構造であるシートが積み重なって、図1のような結晶安定相をつくる。Pの安定相は椅子型シートのA17構造であるが、As・Sb・Biの安定相はピラミッド型シートからなるA7構造である。一方、VI族のSe、Teの安定相は、2配位共有結合でできた3回螺旋鎖の基本構造がスタックしたトリゴナル相(t-)である。金属元素やIV族半導体元素などとは異なり、これらの共有結合と層間・鎖間相互作用という異なる結合様式を有する元素のナノ粒子は、階層性に由来する構造や新しい物性を有する。

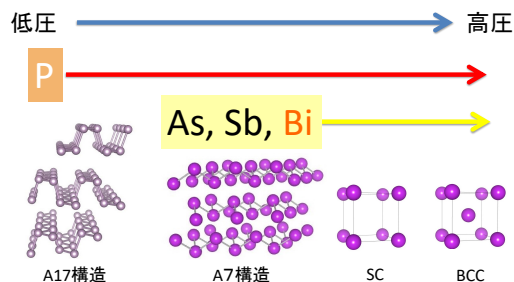


図1 V族元素の結晶構造

蛋白質、生体膜構造、多層グラフェンなど、ナノメートルサイズの領域に確固たる構造をもち、かつその階層構造が物性発現の起源になっている系が、近年精力的に研究されている。階層性が大きな役割を果たしているBi・Teは、最近注目を集めている様々な物質・現象のキーとなる元素である。通常の電子に比べて非常に大きな移動度をもつディラック電子は、Biで初めて確認された。また、Bi薄膜や、Bi₂Te₃などのBi・Te物質は、内部が半金属で、表面が金属であるトポロジカル物質である。

我々は、層状(V族)・鎖状(VI族)構造を基本構造とし、階層構造を有する元素のナノ粒子を研究している。Teナノ粒子では、鎖状基本構造の保持と2次構造の崩壊、2次構造の崩壊が基本構造の共有結合を強めることを明らかにした。Teナノ粒子における鎖間相互作用の減少は、仮想的な低圧状態への変化である。

2. 研究の目的

階層性を有する元素では、ナノ粒子化に伴って相変態など、バルクとは異なる構造や物性を有することを明らかにする。

X線吸収微細構造(XAFS)解析の中で、高波数領域の広域XAFS(EXAFS)により数Å程度の最近接原子相関を含む局所構造、X線吸収端近傍のX線吸収端近傍構造(XANES)により10Å程度の領域の基本構造の形状や基本構造間の相関などの中距離秩序を明らかにする。

斜入射小角X線散乱(GISAXS)測定により、ナノ粒子の形状・サイズやナノ粒子間の相互配置を調べる。GISAXS解析では、ナノ粒子の形状など多様なモデルの特定が重要であるので、画像認識に優れた機械学習によってモデル推定に取り組む。

3. 研究の方法

Biを島状蒸着することによりBiナノ粒子を生成し、NaCl層との多層膜をBiナノ粒子の試料とした。これまでのTeナノ粒子に加えて、アーク放電法により新たなTeナノ粒子を作製した。基本構造間の相互作用の影響を検証するために、Te原子を数Åの直線上空洞を有するカーボンナノチューブ(CNT)中にTe原子を包摂させてTe鎖(Te@CNT)を作製した。

Bi-L₃吸収端のXAFS測定をKEK-PF-BL12Cで、Te-K吸収端のXAFS測定をKEK-PF-AR-NW10Aで行った。Debye-Waller因子を抑制して良質のXAFS振動を得るために、クライオクーラーで25Kまで冷却した。光学研磨したSi基板上に作成したBiナノ粒子のGISAXS測定は、KEK-PF-BL6B、10Cで行なった。Raman測定は、富山大機器分析施設のNRS-7100で測定した。

4. 研究成果

(1) Biナノ粒子のEXAFSスペクトルを、バルクと同じA7構造として解析すると、共有結合長は同じであるにもかかわらず、配位数がおおよそ2/3となる矛盾が生じる。そこで、同族元素のリンの安定相であるA17構造として解析したところ、原子間距離がおおよそ0.1Å異なる2種類の共有結合の結果を得た。これは、Bi結晶構造の安定相のピラミッド構造から、リン結晶の安定相のイス型構造への相転移を示唆している。結晶BiはBiシートが層間相互作用によりスタックした構造をとる。この相関を反映する相関の最近接の配位数をみると、Biナノ粒子では大きく減少している。したがって、Biナノ粒子では層間相互作用が崩壊し、孤立したイス型Biシートとなっていると考えている。EXAFS解析から得られるBiナノ粒子がA17構造であることを検証するために、XANESスペクトルを理論コードFDMNESのシミュレーションと比較した。XANES解析からも、A17シートが最適であると考えている。

(2) Biナノ粒子のGISAXS測定で、特徴的なGISAXSパターンを得ることができた。GISAXS解析

を行うには、粒子の形状、粒子相関、粒子分布など、多様なモデルの中から適切なモデルを選んで、理論式を用いた非線形最小二乗法解析を行うことが必要である。これまでは、限られたモデル計算から解析者が経験から選択していた。選択の幅を飛躍的に増やし、検討漏れを防ぐために、深層学習によるモデル決定を、粒子形状分類に加えて、粒子間配置などに対しても試みた。粒子形状分類では、図2に示すように90%程度の正答率を示し、GISAXSパターンに全体を対象とすることが有効であった。一方、粒子間配置などに関しては局所的な領域での解析が有効であった。これは、粒子形状がGISAXSパターン全体像の主要因であるのに対し、粒子間配置などは局所的なパターン変化として現れることが関係していると分析している。深層学習では、人間が検討できるシミュレーションの何桁も多いデータで学習を行うので、モデル決定の信頼度は飛躍的に向上したと考えている。

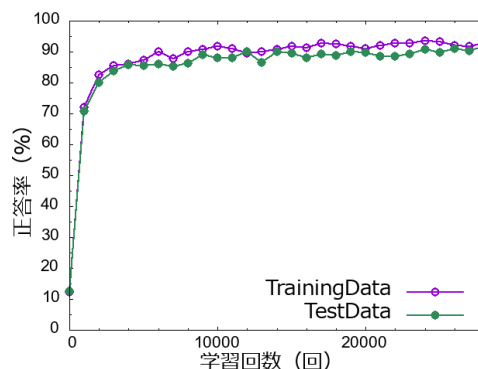


図2 機械学習での正答率

(3) 図3に、Bi ナノ粒子の Raman スペクトルを示す。70 cm^{-1} 付近の E_g モードと、90 cm^{-1} 付近の A_{1g} モードが観測された。ナノ粒子のサイズが小さくなるに伴って、 E_g モードの強度が減少し A_{1g} モードの強度が大きくなった。また、 E_g モードと A_{1g} モードのピーク位置は高波数側へシフトした。

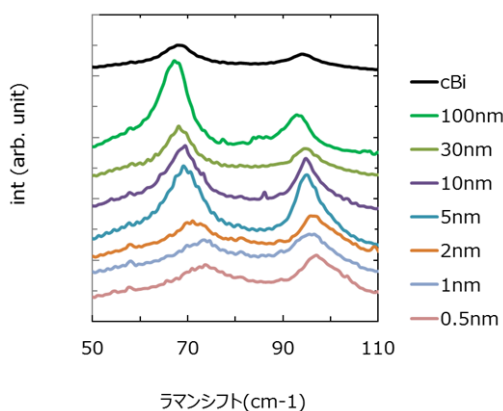


図3 Bi ナノ粒子の Raman スペクトル

(4) 階層性元素の特徴を明確にするために、Te の基本構造である 3 回螺旋鎖の局所構造について検討した。カーボンナノチューブに内包された Te 鎖の構造を、EXAFS と XANES の解析が含まれる X 線吸収微細構造解析を用いて調べた。Te 鎖は孤立した鎖として CNT に内包されている。Te@CNT では、共有結合の長さが 2.76Å、アインシュタイン温度が 200K であり、トリゴナル相の Te (t-Te) よりもそれぞれ 0.08Å 短く、43K 高い。これらの結果は、Te@CNT の共有結合が t-Te の共有結合よりも明らかに強いことを示している。この原因は、孤立対軌道と隣接する鎖の反結合軌道が重なり合うことで生じる鎖間相互作用であると考えられる。図4に、Te ナノ粒子、Te@CNT、共有結合長とアインシュタイン温度の相関を示す。共有結合が短くなって共有結合長が短くなると、アインシュタイン温度が高くなることが示された。

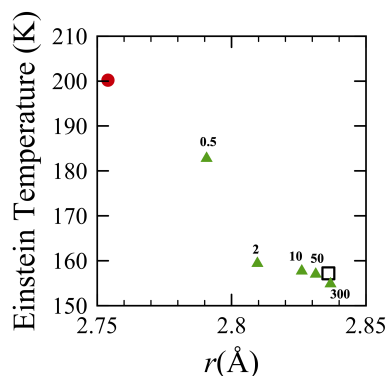


図4 共有結合長とアインシュタイン温度の相関

アークプラズマで合成した Te ナノ粒子は、Te の結晶構造に典型的な鎖間結合と鎖内結合の両方が存在する、t-Te に類似した構造が見られた。また、Debye-Waller 因子の温度変化から、ナノ粒子の静的な乱れが t-Te よりも大きくなっていることがわかった。

(5) EXAFS データを解析するためのプログラムとして miXAFS コードを開発し公開した。miXAFS の特徴として、試料中の複数の構成元素の XAFS 関数を同時に解析、2 つの構造パラメータの関数としての R 因子のサーフェスプロット、設定ファイルとバッチ処理を用いての最小のステップで EXAFS データ解析、Macintosh と Windows の OS で動作などが挙げられる。

設定ファイルとバッチ処理を用いての最小のステップで EXAFS データ解析、Macintosh と Windows の OS で動作などが挙げられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Ikemoto	4. 巻 25
2. 論文標題 miXAFS : a program for X-ray absorption fine-structure data analysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Synchrotron Rad.	6. 最初と最後の頁 618-624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577518001765	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 P. Fornasini, R. Grisenti, M. Dapiaggi, G. Agostini, and T. Miyanaga	4. 巻 147
2. 論文標題 Nearest-neighbour Distribution of Distances in Crystals from Extended X-ray Absorption Fine Structure	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 44503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4995435	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ikemoto Hiroyuki, Yamamoto Kazushi, Touyama Hideaki, Yamashita Daisuke, Nakamura Masataka, Okuda Hiroshi	4. 巻 27
2. 論文標題 Classification of grazing-incidence small-angle X-ray scattering patterns by convolutional neural network	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 1069 ~ 1073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577520005767	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Iesari Fabio, Hatada Keisuke, Patel Jigar, Balasubramanian Chidambara, Miyanaga Takafumi, Ikemoto Hiroyuki	4. 巻 175
2. 論文標題 Characterization of Te nanoparticles synthesized by plasma processing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Radiation Physics and Chemistry	6. 最初と最後の頁 108334 ~ 108334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.radphyschem.2019.05.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ota F, Yamazaki K, Sebillieu D, Ueda K, Hatada K	4. 巻 54
2. 論文標題 Theory of polarization-averaged core-level molecular-frame photoelectron angular distributions: I. A full-potential method and its application to dissociating carbon monoxide dication	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 024003 ~ 024003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6455/abd06d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 F Ota, K Yamazaki, D Sebillieu, K Ueda and K Hatada	4. 巻 54
2. 論文標題 Theory of polarization-averaged core-level molecular-frame photoelectron angular distributions: II. Extracting the x-ray-induced fragmentation dynamics of carbon monoxide dication from forward and backward intensities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 84001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 山下 大輔, 山本 和司, 唐山 英明, 池本 弘之
2. 発表標題 深層学習を用いた GISXS 実験データの分類分け
3. 学会等名 日本物理学会北陸支部
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤彰悟, 池本弘之, 宮永崇史
2. 発表標題 カーボンナノチューブに包摂されたTe 鎖の構造
3. 学会等名 日本物理学会北陸支部
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤彰悟、池本弘之、宮永崇史
2. 発表標題 カーボンナノチューブに包摂された Te 鎖の構造
3. 学会等名 PF研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池本弘之、宮永崇史、加藤彰悟、畑田圭介
2. 発表標題 カーボンナノチューブ内に包摂されたカルコゲン元素の構造
3. 学会等名 PF研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Ikemoto, H. Maekawa, H. Isono, and T. Miyanaga
2. 発表標題 Phase transition of bismuth nanoparticles
3. 学会等名 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fabio Iesaria, Keisuke Hatadaa, Jigar Patelb, Chidambara Balasubramanianb, Takafumi Miyanagac, Hiroyuki Ikemoto
2. 発表標題 Characterization of Te nanoparticles synthesized by plasma processing
3. 学会等名 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村将崇、池本弘之、南村亜登夢、奥田浩司
2. 発表標題 Si基板上のTeナノ粒子のGISAXS解析
3. 学会等名 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑田圭介
2. 発表標題 理論計算によるXANESシミュレーションの基礎と応用
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑田圭介
2. 発表標題 FPMSプログラムの近年の発展
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keisuke Hatada, Fukiko Ota, Naoki Komiya, Kaori Niki, Naoki Nakatani, Alberto Marmodolo, Jan Minar, Hubert Ebert, Calogero R. Natoli, and Didier Sebilliau
2. 発表標題 Recent developments on ES2MS package
3. 学会等名 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 磯野颯人、前川仁志、池本弘之、宮永崇史
2. 発表標題 Biナノ粒子におけるBiシートの構造
3. 学会等名 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村将崇、南村亜登夢、池本弘之
2. 発表標題 Si基板上のTeナノ粒子のGISAXS解析
3. 学会等名 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masao Obata, Ikutaro Hamada, Takao Kotani, Tatsuki Oda
2. 発表標題 Influence of van der Waals and magnetic interaction on solid oxygen
3. 学会等名 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮永崇史
2. 発表標題 X線吸収微細構造によるナノ粒子系の解析
3. 学会等名 みちのく分析科学シンポジウム2017 (招待講演)
4. 発表年 2017年

