

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05192

研究課題名(和文) ナノ物質の未知構造解析手法の研究：二体分布関数を用いた解析アルゴリズムの構築

研究課題名(英文) Analysis of unknown structures of nanomaterials using pair distribution functions

研究代表者

富中 悟史 (TOMINAKA, Satoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：90468869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：髪の毛の数百分の一という超微小なサイズのナノマテリアルについて、その機能の本質を知るには原子の配置を理解する必要がある。原子配置を精密に知る手法としてはX線回折法が一般的であるが、従来のバルク材料と違いナノマテリアルでは回折法は本質的な限界があり、構造未知のナノマテリアルの原子配置の解析は限界があった。そこで本研究では、回折法の限界に縛られない二体分布関数に着目し、そのデータから構造情報を取り出すアルゴリズムの研究を行った。主に局所的な対称性の解析と構造の初期構造モデルの推定を行い、最小二乗法やベイズ最適化により原子位置の精密化を行う手法の検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノマテリアルの特異な機能を原子レベルから理解することは学術的に大きな意義があり、さらにその基盤をもとに社会的に重要な材料開発に繋げることができるはずである。本研究では、そのための解析手法の研究という基礎研究を行い、これまでは解析できなかった材料の原子配置の解明にも複数成功しており、ナノマテリアル分野の機能の理解に繋がる大きな一歩と言える。

研究成果の概要(英文)：Nanomaterials are extremely small and have fascinating functions compared with classical bulk materials. Though their potentialities in many applications, fundamental understanding of their functions is not matured yet for the lack of information of atomic arrangements. This study focused on the development of the method for analyzing atomic arrangements in nanomaterials using pair distribution functions.

研究分野：材料科学

キーワード：ナノマテリアル 構造解析 X線分析 二体分布関数

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

約 100 年前に X 線回折が発見されてから、回折法は物質の構造を知る上で最も強力で信頼性の高い手法として広く用いられてきた。一方で、この四半世紀、人類はより小さな物質・材料の合成に成功し、ついに原子が数十～数百個程度で構成されるナノ物質が得られるようになった。ナノ物質は、少なくとも 1 つの次元のサイズが分子レベル(サブナノ～数ナノメートル)であるものと定義し、クラスターやナノシートなどを含むものとする。これらナノ物質の構造解析を回折法で試みると、原理的に微小サイズの方位を含む回折ピークがブロード化して原子配置を精密に解析することが困難である。このように良質な結晶が得られない物質や並進対称性を有しない物質の多くは、正確な原子配置が不明であり、物性の起源を明確に理解することが困難である。

二体分布関数 (pair distribution function, PDF) は原子ペアの距離と密度の関数であり、構造解析において回折ピークのブロード化による精度の低下は原理的に受けない。そのため、非晶質材料の構造解析に対して古くから用いられてきた手法である。第三世代の放射光施設の登場で原子ペア距離の分解能が飛躍的に上がり、20 年ほど前から徐々に結晶材料の構造解析にも利用されるようになってきた。然しながら、未知構造解析へ PDF を用いる研究は、研究者が知識や経験に基づき試みている分野であり、研究例は限定的である。ナノ物質の構造解析には PDF を用いた未知構造解析の発展は必須であり、その解析アルゴリズムの確立は構造解析のみならず物性の研究者にも大きな波及効果が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、構造未知のナノ物質に対して、その構造解析を可能にするための二体分布関数の高度な解析アルゴリズムの確立を目的とする。これまでの PDF 解析は、構造既知の材料に対して、構造精密化を行うものであり、未知構造解析を行っている例はガラスの研究を除けば非常に少ない。ガラスの構造解析は数千～数万個以上の原子で構成される大規模な構造モデルを用いて、ガラス材料の平均的な構造の解釈を得ることであり、数個～数百個程度の原子で構成されるナノ物質の構造解析とは全く異なる研究である。

ナノ物質では物性の理解が飛躍的に進んだが、現状の二体分布関数の解析では未知構造解析のアルゴリズムは確立されていない。そこで、本研究では二体分布関数から局所対称性を算出して原子ペアの電子密度分布を直接求める手法と、その電子密度分布に対して結晶化学などの計算に基づく構造モデルの構築と修正をコンピュータシミュレーションで行うアルゴリズムについて検討した。本研究期間での主たる目的は、どのようなアルゴリズムでの解析が現実的な解を導けるかという方法の調査とテスト解析を行うことである。

### 3. 研究の方法

本研究は、アルゴリズムの構築(定式化とプログラミング)と実験データを用いた検証(精密 PDF 測定実験)の 2 つのパートから構成される。前者のプログラム化はベクトル計算が高速演算可能な python (NumPy と SciPy) を用いた。研究開始後に、PDF の正確なシミュレーションプログラムが一般には存在していないことが分かり、可能な範囲で正確なシミュレーションが行える計算法を考え、プログラムに実装し、高速演算処理を加えた。データの解析式は、導出したものが近年の流行りのスパースモデリングの式と同じであることに気づき、その観点からまとめた。

後者の実験パートでは、標準データの測定を構造既知の物質について行い、検証に用いた。SPRing-8 での測定を中心に、実験室装置での測定も行い、データの質による解析精度についても検討した。測定試料は、NIST の標準試料 (CeO<sub>2</sub>、LaB<sub>6</sub>、 $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ni) とナノ物質 (Pt ナノ粒子、TiO<sub>2</sub> ナノシート) を用いた。また、ホウ化水素ナノシートという極めて新しい物質の構造解析に挑む機会があり、その解析に焦点を当てながら手法の発展を行った。

### 4. 研究成果

初年度は放射光実験による標準データの収集や、PDF を用いた未知構造解析について実空間法で取り組んだ結果をまとめた。年度の前半では、既存の X 線回折法の未知構造解析について、直接法と実空間法を用いてシアノ錯体の構造解析を行い、論文にまとめた (CrystEngComm 2018, 20, 6713-6720)。さらに SPRing-8 の実験により、溶液中の酸化チタン原料や非晶質の二体分布関数の測定を行い、水溶液分散体の未知構造解析を行った (ACS Omega 2018, 3, 8874-8881)。複雑な系の二体分布関数の導出を行える MaterialsPDF プログラムの開発が必須であり、論文の公開とともにプログラムの公開も行った。

さらに天然鉱物のマガディアイト(層状シリケートの 1 種)は未知構造物質であり、回折法で

は解析困難であったため、二体分布関数と X 線回折の両面から未知構造解析を行い、世界で初めて解析に成功した (Chem Sci 2018, 9, 8637-8643)。この物質は層状であり、層内の原子ペアの周期性は結晶性を示しているが、面間では乱れており、回折法のみではアプローチできない材料である。二体分布関数を用いた構造解析の良い例となった。

次年度においては、既存の PDF のプログラムには限界があったため、PDF の高速シミュレーションのためのプログラムの開発を進め、標準試料についてシミュレーションを行えることを確認した。PDF の計算自体の正確性を高めつつ、周期構造 (結晶) や低次元構造 (2 次元材料など) や非周期構造 (分子性材料) の全てを扱えるように計算式を導出し、プログラムに実装した。

短距離秩序を有する試料については、配位多面体やその連結について、構造をベクトルで記述できる部分から解析することで解の候補を見つけられるようになってきた。しかし、試料の構造が比較的単純な場合以外は明確な解が得にくい問題があった。そこで機械学習を取り入れた構造解析アルゴリズムの構築を行った。

実際にホウ化水素ナノシートの PDF データについて構造情報を可能な限り抜き出し、これまでと同様に短距離秩序のベクトル解析を行ったが、ホウ化水素ナノシートには長距離秩序がないため、解が発散した。そこで、ベイズ最適化を取り入れた構造探索アルゴリズムを考え、python でプログラム作成を行い、ホウ化水素ナノシートの構造解析を行い、解の導出に成功した (図 1 (a)、Chem 2020, 6, 406-418)。比較として、リバースモンテカルロ法や最小二乗法を用いたアルゴリズムでも解析を行った。最小二乗法では 1 度の試行は数分程度であるが、人間が結果を解釈し、修正を入れる必要があり、現状とは大きく異なる解の探索は時間がかかる作業であり、数か月を有した。結果的には解が得られたが、最適値であるかの判断が容易ではなかった。リバースモンテカルロ法の場合、同じ試行の繰り返しや局所解から脱することが難しく、解が得られなかった。ベイズ最適化を用いた計算の場合、1 度の計算時間は 6 時間程度も要したが、最小二乗法を用いた解と同じが得られた。人間が介在せずに与えた制約条件の中での最適値を探索するため、未知構造解析にとってベイズ最適化は適していると言える。

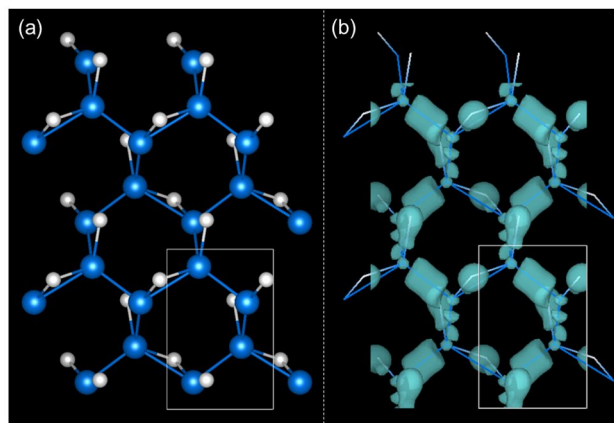


図 1 ホウ化水素ナノシートの原子位置 (a) と電子密度マップ (b)。大きな青球がホウ素原子を、白球が水素原子を表す。

さらに第一原理計算から導出した電子密度マップ (図 1 b) から、全電子の PDF を導出する式を上記のプログラムに実装し、全電子 PDF 計算を行った。結合電子まで含めた計算であり、世界で初めての例となった (Chem 2020, 6, 406-418)。非晶質材料であっても、軽元素であれば、結合電子が可視化できる例となった。

最終年度は、これまでの手法をまとめ、精査を進め、PDF シミュレーションの最大の課題が数密度の計算にあることが明確になった。そこで数密度の計算について、アナリティカルなモデル式ではなく、構造モデルに対して正確に計算を行う式の導出とプログラムへの実装を行った。計算コストが非常に大きいという課題は残るものの、これまでの近似式では解析ができない系の PDF の計算が行えるようになった。また、系が大きい場合にベイズ最適が収束しない課題が明確になり、その改善が今後の課題と分かった。

## 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 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tominaka Satoshi, Ishibiki Ryota, Fujino Asahi, Kawakami Kohsaku, Ohara Koji, Masuda Takuya, Matsuda Iwao, Hosono Hideo, Kondo Takahiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Geometrical Frustration of B-H Bonds in Layered Hydrogen Borides Accessible by Soft Chemistry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem	6. 最初と最後の頁 406 ~ 418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chempr.2019.11.006	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 Ide Yusuke, Tominaka Satoshi, Yoneno Yumi, Komaguchi Kenji, Takei Toshiaki, Nishida Hidechika, Tsunoji Nao, Machida Akihiko, Sano Tsuneji	4. 巻 10
2. 論文標題 Condensed ferric dimers for green photocatalytic synthesis of nylon precursors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6604 ~ 6611
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sc01253b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tominaka Satoshi, Yamada Hiroki, Hiroi Satoshi, Kawaguchi Saori I., Ohara Koji	4. 巻 3
2. 論文標題 Lepidocrocite-Type Titanate Formation from Isostructural Prestructures under Hydrothermal Reactions: Observation by Synchrotron X-ray Total Scattering Analyses	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 8874 ~ 8881
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01693	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Alowasheir Azhar, Tominaka Satoshi, Ide Yusuke, Yamauchi Yusuke, Matsushita Yoshitaka	4. 巻 20
2. 論文標題 Two-dimensional cyano-bridged coordination polymer of Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]: structural analysis and proton conductivity measurements upon dehydration and rehydration	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 6713 ~ 6720
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ce01400k	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 Ohara Koji, Tominaka Satoshi, Yamada Hiroki, Takahashi Masakuni, Yamaguchi Hiroshi, Utsuno Futoshi, Umeki Takashi, Yao Atsushi, Nakada Kengo, Takemoto Michitaka, Hiroi Satoshi, Tsuji Naruki, Wakihara Toru	4. 巻 25
2. 論文標題 Time-resolved pair distribution function analysis of disordered materials on beamlines BL04B2 and BL08W at SPring-8	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 1627 ~ 1633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577518011232	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 Ide Yusuke, Tominaka Satoshi, Kono Hiroyuki, Ram Rahul, Machida Akihiko, Tsunoji Nao	4. 巻 9
2. 論文標題 Zeolitic intralayer microchannels of magadiite, a natural layered silicate, to boost green organic synthesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 8637 ~ 8643
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc03712d	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2件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 富中 悟史
2. 発表標題 X線全散乱測定とPDF解析
3. 学会等名 日本結晶学会 年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Tominaka
2. 発表標題 Finding hidden symmetries in low-dimensional materials by X-ray pair distribution functions
3. 学会等名 PACRIM13 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------