

令和 3 年 5 月 6 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14136

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Experimental electron density study of interlayer interaction of layered transition metal dichalcogenides

研究代表者

笠井 秀隆（Kasai, Hidetaka）

筑波大学・数理工質系・助教

研究者番号：80634807

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：放射光X線回折を用いて、層状物質やその他の無機物質の原子配列や電子密度分布の観測に挑戦した。層状遷移金属ダイカルコゲナイドや層状構造をもつ熱電材料の電子密度分布の観測について研究期間内に成果発表できなかったが、単体金属の電子密度分布を精密に観測し成果発表できた。加えて、約2%の格子定数変化で電気伝導度が大きく変化する層状物質の詳細な原子配列を観測した。さらに、今後の層状物質の構造研究にも応用できる水熱合成の放射光その場観察装置を開発した。開発した装置を用いて、ナノ粒子合成中の原子配列の変化を追跡することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射光X線回折を用いて、物質の機能の起源を理解するために不可欠な原子配列と電子密度分布を精密に観測した。この成果によって、無機物質とくに層状物質の機能の理解へ向けた知見を増やすことができた。加えて、水熱合成中のナノ粒子の原子配列の変化を追跡するその場観察装置を開発した。開発した装置によって、粒子成長の観測から層状構造の研究を進展できる。

研究成果の概要（英文）：We have been challenging to observe atomic structure and electron density distribution of layered materials and other inorganic materials using synchrotron radiation X-ray diffraction. While we couldn't report observation of electron density distribution of layered transition metal dichalcogenides and layered thermoelectric materials, we reported observation of accurate electron density distribution of the pure metal. We also observed detailed atomic structure of a layered material of which electric conductivity drastically increases with lattice expansion of a few %. In addition, we developed a hydrothermal reactor for in-situ synchrotron X-ray powder diffraction. Using the reactor, we obtained the diffraction data during hydrothermal synthesis of nanoparticles. We can apply the in-situ reactor to study of layered structure.

研究分野：構造科学

キーワード：放射光X線回折 層状物質 電子密度 原子配列 放射光その場観察

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質の原子配列や電子密度分布は、物質科学における最も基盤的な観測量である。原子配列や電子密度分布は量子ビーム回折を用いて観測できる。特に高エネルギー X 線を用いて波数空間における高分解能の回折データを得ることができる。Coppens は単結晶 X 線回折データに結合の情報が含まれていることを示した[1]。西堀らは SPring-8 放射光粉末回折を用いて化学結合を正確に反映した電子密度の可視化した[2]。我々は、 σ 結合を超えて π 電子[3]、単体金属アルミニウムの電子分布の自由電子モデルからのわずかな差[4]を観測することができた。

我々は SPring-8 放射光を用いて層状物質である二硫化チタン (TiS_2) の化学結合の観測を行った[5]。弱い層間相互作用は層内結合と同様に結合として観測されることがわかった。実験と密度汎関数理論 (DFT) 計算を比較し、層内結合に関してよい一致を得た。一方で、層間結合に関しては、実験の方が DFT 計算より共有結合性が強いことを示す結果を得た。実験結果は、ファンデルワールス補正を行った DFT 計算でも再現できなかった。実験で新しい知見が得られることを示した。放射光 X 線回折を用いて、他の層状物質の原子配列や結合を観測し比較することで、層状物質の機能の起源を明らかにするための基盤的な知見を増やすことができる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、遷移金属ダイカルコゲナイドなどの層状物質の原子配列や電子密度を計測し、層状物質の性質を詳細な原子配列や電子密度分布の観測値から理解することである。層状物質は、共有結合で形成された層が弱い相互作用によって積み重なった構造を持っている。弱い層間相互作用はファンデルワールス力が大きく寄与していると考えられている。励起状態で働くファンデルワールス力の理論計算は発展途上であり、理論計算と比較できる実験値は理論計算法の開発において重要である。

3. 研究の方法

大型放射光施設 SPring-8 で複数の物質に対して X 線回折実験を行った。試した複数の遷移金属ダイカルコゲナイドの単結晶からは波数空間における高分解能の回折データを得ることができなかったが、層状構造をもつ熱電材料と単体金属の高分解能の X 線回折データを得た。データ解析において可能なモデルを試し、試行錯誤を重ねて、電子密度分布を可視化した。得られた電子密度の Bader トポロジカル解析を行った。結合長、電子密度の値、その 2 階微分値などの結合を特徴づける実験値を求めた。また、放射光 X 線回折を用いて、層状物質の詳細な原子配列を観測した。

今後の層状物質の構造研究にも応用できる水熱合成の放射光その場観察装置を開発した。筑波大学の国際テニュアトラック制度でデンマーク・オーフス大 Iversen グループに研究滞在中に、彼らの開発したその場観察装置[6]と技術を習得した。習得した技術をもとにして、水熱合成中の再現性のある粉末 X 線回折データを測定できる装置を開発した。その場観察装置を用いて、温度、圧力、前駆体を変えて、金属酸化物ナノ粒子の合成中の回折データを測定した。溶融シリカキャピラリーによるバックグラウンドが大きく、粒子サイズに依存してブロードな回折ピークの回折データを試行錯誤して解析した。

4. 研究成果

放射光粉末 X 線回折を用いて単体金属モリブデン (Mo) の電子密度分布を精密に観測した。SPring-8 BL02B2 で高分解能 $\sin\theta/\lambda = 2.32 \text{ \AA}^{-1}$ の粉末 X 線回折データを得ることができた。37.7 keV の X 線を用いた。イメージングプレート検出器を動かして、散乱角で高角領域まで測定した。金属箔を検出器の手前で用いることで、試料からの蛍光を減らし、データのバックグラウンドを下げるることができた。高分解能回折データを解析し、観測構造因子を抽出した。観測構造因子から多極子モデルを用いて電子密度分布を試行錯誤して可視化した。原子間に結合を示す価電子密度の最大値を観測した。観測電子密度分布から結合を仮定しない分布を引いた差電子分布に Γ_{12} 軌道の電子の減少を観測した。4d 軌道電子の解析から約 0.5 電子の減少がわかった。DFT 計算を行い、価電子の占有率と空間分布を比較した。観測した電子分布の特徴は理論計算とよく一致した。観測した電子密度分布は理論計算よりもより共有結合性を示した。我々は高分解能回折データを用いて 4d 電子の空間分布を明らかにすることに成功した。

層状物質 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}$ の詳細な原子配列を観測した。SPring-8 BL02B2 ビームラインで粉末 X 線回折データを測定した。約 2% の格子定数の変化で電気伝導度が大きく変化する層状物質 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}$ について、格子定数変化をもたらす原子配列のわずかな差の観測を試みた。格子定数の変化前後の試料の放射光 X 線回折データには、強度に系統的な差が現れた。その系統的な強度差を再現する、新たな原子位置と占有率、報告されている原子位置での欠損を含めた可能性のある原子配列のモデルを試す解析を行った。それによって、層内の数%の原子の欠損と、電気伝導度が大きく増加した試料において層間の新たなサイトに原子が 10% 程度あることを明らかにした。層状物質の性質を大きく変化させるわずかな原子配列の差について新たな知見を得ることができた。

超臨界を含む水熱合成の放射光その場観察装置を開発した。オーフス大・Iversen グループからナノ粒子の水熱合成その場観察の手法[6]を習得した。SPring-8 BL02B2 ビームラインの既存のシステムを変更せずに、大型デバイセラーカメラに容易に設置できる装置を開発した。X 線で観察する領域を耐圧、耐熱、X 線透過性に優れた材料のキャピラリーにした。この領域を室温、大

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

気圧から超臨界水の温度 (> 647 K)、圧力 (> 22 MPa) まで精密な温度と圧力の制御と安全性を考慮したその場観察装置を設計した。実験を重ねて、測定においてその場観察装置に揺動と振動を加え、再現性のある回折データを得ることに成功した。開発したその場観察装置を用いて、温度と圧力を変えてセリア (CeO_2) ナノ粒子の成長を追跡した。その結果、反応場が液相の場合は 10 MPa の圧力変化で単位格子体積がほとんど変わらないのに対して、超臨界領域では 7 MPa の圧力変化で単位格子体積が敏感に変わることを観測した。さらに、ジルコニア (ZrO_2) ナノ粒子の水熱合成その場観察を行った。同じ前駆体を用いて、13 の温度と圧力の条件でナノ粒子の合成を追跡した。得られた時分割の粉末 X 線回折データから、単斜晶相や正方晶相が出現する場合や粒子が成長しない場合があることがわかった。結晶相の成長について、反応場である水の温度と圧力で変化する性質を調べて、水のイオン積で合成される結晶相と粒子サイズを系統的に説明できることがわかった。今後、開発したその場観察装置を用いて、粒子成長その場観察によっても層状構造の研究を進展できる。

<引用文献>

- [1] P. Coppens, “Comparative X-Ray and Neutron Diffraction Study of Bonding Effects in s-Triazine”, *Science* **158**, 1577–1579 (1967).
- [2] E. Nishibori, E. Sunaoshi, A. Yoshida, S. Aoyagi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata, “Accurate structure factors and experimental charge densities from synchrotron X-ray powder diffraction data at SPring-8”, *Acta Cryst. A* **63**, 43–52 (2007).
- [3] H. Kasai and E. Nishibori, “Spatial distribution of electrons near the Fermi level in the metallic LaB_6 through accurate X-ray charge density study”, *Sci. Rep.* **7**, 41375 (2017).
- [4] 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).
- [5] H. Kasai, K. Tolborg, M. Sist, J. Zhang, V. R. Hathwar, M. Ø. Filsø, S. Cenedese, K. Sugimoto, J. Overgaard, E. Nishibori and B. B. Iversen, “X-ray electron density investigation of chemical bonding in van der Waals materials”, *Nat. Mater.* **17**, 249–252 (2018).
- [6] J. Becker, M. Bremholm, C. Tyrsted, B. Pauw, K.M.Ø. Jensen, J. Eltzholt, M. Christensen and B.B. Iversen, “Experimental setup for in situ X-ray SAXS/WAXS/PDF studies of the formation and growth of nanoparticles in near- and supercritical fluids”, *J. Appl. Cryst.* **43**, 729–736 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sasaki Tomoaki, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji	4. 巻 3
2. 論文標題 Aspherical and covalent bonding character of d electrons of molybdenum from synchrotron x-ray diffraction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 095009 ~ 095009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2399-6528/ab41c9	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 Hathwar Venkatesha R., Nakamura Atsushi, Kasai Hidetaka, Suekuni Koichiro, Tanaka Hiromi I., Takabatake Toshiro, Iversen Bo B., Nishibori Eiji	4. 巻 19
2. 論文標題 Low-Temperature Structural Phase Transitions in Thermoelectric Tetrahedrite, Cu ₁₂ Sb ₄ Sn ₁₃ , and Tennantite, Cu ₁₂ As ₄ Sn ₁₃	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 3979 ~ 3988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00385	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 Matsumoto Kota, Kawasoko Hideyuki, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji, Fukumura Tomoteru	4. 巻 116
2. 論文標題 Increased electrical conduction with high hole mobility in anti-ThCr ₂ Si ₂ -type La ₂ O ₂ Bi via oxygen intercalation adjacent to Bi square net	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 191901 ~ 191901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0005300	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 Fujita Tomoki, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji	4. 巻 147
2. 論文標題 Hydrothermal reactor for in-situ synchrotron radiation powder diffraction at SPring-8 BL02B2 for quantitative design for nanoparticle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 172 ~ 178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2018.10.016	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 Fujita Tomoki, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji	4. 巻 20
2. 論文標題 Ion Product Scale for Phase and Size Selective Crystal Growth of Zirconia Nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 5589 - 5595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00765	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 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 笠井秀隆, 西堀英治, Bo B. Iversen
2. 発表標題 放射光X線回折による層状物質TiS ₂ の層間相互作用の研究
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hidetaka Kasai, Jiawei Zhang, Kasper Tolborg, Anders B. Blichfeld, Mattia Sist, Venkatesha R. Hathwar, Jacob Overgaard, Eiji Nishibori, Bo B. Iversen
2. 発表標題 X-ray charge density study of chemical bonding in ZnSb
3. 学会等名 SAGAMORE 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

- (1) 笠井秀隆, 「超臨界ナノ粒子合成その場観察」, 第14回SPring-8/SACLA先端利用セミナー, オンライン, 2021年4月27日. 口頭発表
(2) 笠井秀隆, 「実験電子密度を用いたTiS₂における層間相互作用の研究」, 平成30年度日本結晶学会若手の会, 東京工業大学, 2018年11月9日. 口頭発表
(3) ホームページ等
<https://trios.tsukuba.ac.jp/researcher/0000003717>

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
研究協力者	西堀 英治 (Nishibori Eiji)	筑波大学・数理物質系・教授	

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			
デンマーク	オーフス大学			