

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18599

研究課題名（和文）『無機ソフトマター』における格子ダイナミクスの物理パラメータ測定

研究課題名（英文）Measurement of Physical Parameters of Lattice Dynamics in Inorganic Soft Matter

研究代表者

片山 尚幸（Katayama, Naoyuki）

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50623758

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：無機ソフトマターの性質を持つバナジウムカルコゲナイドの格子ダイナミクスを、偏向X線を利用した時間分解EXAFS測定で捉えることを目的としてSPring-8 BL36XUにおける実験を行った。実験の結果、およそ0.6秒周期でスペクトルに変化が現れていることを突き止めた。これは期待する格子ダイナミクスを捉えているようにも思えるが、予想に反してスペクトルの変化が周期的に現れていること、得られたスペクトルに温度依存性が見られないこと、などの特徴が現れており、これは予想には反する結果であった。現在は解析を進めており、今後はこの特徴が本質であることを明らかにし、論文投稿に向けて準備を進めたい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ソフトマター材料研究の主役は有機材料であり、遷移金属を主体とした無機材料はソフトマター物理の舞台としては捉えられてこなかった。本研究は、ソフトマター材料の物質的幅を広げ、従来材料とは一線を画する新たな機能性材料を提供するという意義がある。そもそも、対象となる適当な物質系がないことから、こうした無機ソフトマターのダイナミクスを捉える確立した実験手法は存在せず、今回の実験では放射光X線を用いた独自手法を考案し、実験実施している。得られたスペクトルの解析は現時点で途中ではあるものの、手法そのものの有効性・妥当性は示すことに成功し、同種実験を利用した新材料開発の道筋をつけることができた。

研究成果の概要（英文）：We performed an experiment at BL36XU in SPring-8 to observe the lattice dynamics of vanadium chalcogenides, which have inorganic soft matter properties, by using time-resolved EXAFS measurements with deflected X-rays. We found that the spectra show a change with a period of about 0.6 s, which is consistent with the expected lattice dynamics. This result seems to capture the expected lattice dynamics, but contrary to our expectation, the change in the spectrum is periodic and there is no temperature dependence in the obtained spectrum, which is contrary to our expectation. We are currently analyzing the results and hope to clarify the nature of this feature in the future and prepare for submission of the paper.

研究分野：固体物性

キーワード：格子ダイナミクス 放射光X線 構造解析

1. 研究開始当初の背景

構成分子の重心位置を維持したまま配向に秩序をもたない物質は柔粘性結晶と呼ばれ、液晶と並んでソフトマターに分類される。一般に、柔粘性結晶は、分子間相互作用が弱い分子性物質で構成されており、構成分子がその場で回転運動するために配向秩序が存在しない。一方で、強固な結合でくみ上げられた緻密な構造を持つ無機物質は、分子のような構成単位を持たないため、こうしたソフトマター状態とは無縁とされていた。しかし、電子が軌道自由度を持つ無機物質の中には、低温で原子が自発的に凝集し「分子」を形成するものが存在する。

例えば、ハニカム格子系 Li_2RuO_3 では低温で隣り合うルテニウムが接近して二量体分子を形成する (Y. Miura *et al.* JPSJ 76 (2007) 033705.). 二次元三角格子系 LiVS_2 では低温でバナジウムが三量体分子を形成する (N. Katayama *et al.* PRL 103 (2009) 146405.). このような量体化分子は低温でのみ安定であり、高温では消失すると考えられていた。ところが近年、 Li_2RuO_3 を含む幾つかの系において、高温相でも量体化分子が周期性をもたない無秩序分子として生き残っていることが判明した (S.A.J. Kimber *et al.*, PRB 89 (2014) 081408(R).). これらの無秩序分子は、有限時間で配向を変えながらパターンを変化させる、柔粘性結晶のようなダイナミクスを示す可能性が指摘され、注目を集めていた。

申請者らは、二次元三角格子系 LiVS_2 において、こうした無秩序分子のダイナミクスを世界に先駆けて実験的に観測した。 LiVS_2 は申請者自身が物性・構造を解明した系であり (N. Katayama *et al.* PRL 2009)、低温で金属絶縁体転移に伴ってバナジウムが三量体分子を形成する (K. Kojima, N. Katayama *et al.* PRB 2019)。高温相における粉末 X 線回折データの平均構造解析の結果からは、三量体は消失し対称性の高い二次元三角格子が実現しているように見える。しかし、二体相関分布 (PDF) 解析を用いた局所構造研究からは、低温相の三量体とも異なるジグザグ鎖分子が短距離秩序として現れていることが判明した。三角格子上で現れるジグザグ鎖分子には 3 通りの配向が存在し、実際の物質ではこれら 3 通りのパターンが有限の相関長を持って現れる。STEM 測定で 3 通りのジグザグ鎖分子ドメインの空間分布を調べると、パターンが秒のオーダーで時間変化していることが判明した。このとき、構成原子の重心位置は時間平均で不変だが、ジグザグ鎖分子は様々な配向を取りながら時間空間的にゆっくりと揺らいでいる。これは自発形成された無秩序分子による柔粘性結晶 (無機ソフトマター) 状態に他ならない (N. Katayama *et al.* npj Quantum Mater. 2021)。

STEM 測定で『無機ソフトマター』状態を現象的に見出したため、次はダイナミクスを規定する物理量を定量的に調べ、発現メカニズムを解明する必要がある。ところが、STEM 法を用いる限り、電子線照射による試料温度上昇の効果を見積もるのが難しい、試料片の厚みの薄いエッジ部分に対する実験しか行えず、バルク全体の評価が行えない、

実験条件の小回りが利きにくく、タイムスケール・相関長・温度依存性の 3 つのパラメータを自在に制御し定量的に評価するのが難しい、などの問題が避けられない。本物質の示す格子ダイナミクスの特徴を十分に理解した上で、これを捉えることができる

ユニークな手法を考案・実施することが必要となっている。

2. 研究の目的

ダイナミクスを規定する物理量を定量的に調べるためには、STEM 以外の方法を用いる必要がある。本研究では、 LiVS_2 に対して X 線吸収分光測定を活用した独自アイデアに基づく時分割測定を行い、格子ダイナミクスを定量的に評価し、発現メカニズムの解明へと繋げることを目的とする。

従来の X 線吸収分光による EXAFS 測定では、注目する吸収端前後の幅広いエネルギー領域のスペクトルを測定し、得られたスペクトルをフーリエ変換して局所構造を調べる。図 3 のように広いエネルギー領域のスペクトルの測定が必要となり、一測定に長い時間を要するため、ここから得られるスペクトルの解析では LiVS_2 のダイナミクスは捉えられない。本研究では、偏光 X 線のエネルギーを EXAFS 領域のある一点に固定し、ビーム径をジグザグ鎖の相関長よりも狭めて短時間に連続して照射することで、ダイナミクスの物理量の定量的な測定を目指す。X 線の偏光方向とジグザグ鎖の配向の関係によって、特定のエネルギーのスペクトル強度には誤差を超えた変化が現れる。電気炉で試料温度を制御しながら、ビーム径とビーム照射位置を変化させつつ、スペクトルの時間依存性を測定することで、STEM 測定を用いずにダイナミクスの相関長・タイムスケール・温度依存性を調べることができる。

3. 研究の方法

無機ソフトマター状態の格子ダイナミクスに係る諸物理量(相関長・タイムスケール・温度依存性)を測定することを目的として、SPring-8 BL36XU において時分割 X 線吸収分光測定を行った。本物質では結晶の配向が 3 通りに自発的に変化する格子ダイナミクスを生じており、偏光 X 線を利用した EXAFS 測定では、X 線の偏向方向と結晶配向の関係性が時間依存して変化することになる。X 線の偏向方向を維持した場合、結晶の配向の変化に応じて EXAFS スペクトルにダイナミクスのタイムスケールを反映した変化が現れると期待される。実験にあたっては、ジャパンハイテック株式会社製の顕微鏡用冷却加熱ステージ『リンカム』の一部を改造し、試料位置を変化させながら温度を変えられるシステムを構築し、試料中の資料の厚みが異なる複数個所での時分割回折実験を温度依存性ととも測定した。装置の改良は申請者の所属する大学内の工作室を利用して行った。300 K において 100msec および 50msec の露光時間の測定を繰り返し行い、得られた試料の EXAFS スペクトルの観察を行った。

4. 研究成果

およそ 0.6 秒周期でスペクトルに変化が現れていることを突き止めた。目的としているダイナミクスを反映した時間依存性を捉えているようにも思えるが、一方で温度依存性が強くはないという特徴も現れており、これは予想には反する結果である。今後は解析を進め、この特徴が本質であることを明らかにし、実験の不足部分を補ったうえで論文投稿に向けて準備を進めたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiomi M., Kojima K., Katayama N., Maeda S., Schneeloch J. A., Yamamoto S., Sugimoto K., Ohta Y., Louca D., Okamoto Y., Sawa H.	4. 巻 105
2. 論文標題 Charge-ordered state satisfying the Anderson condition in LiRh2O4 arising from local dimer order	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.L041103	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 K. Kojima, N. Katayama, Y. Matsuda, M. Shiomi, R. Ishii, and H. Sawa	4. 巻 107
2. 論文標題 Short-range order and increased transition temperature in LiVO2 with weakened trimer frustration	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L020101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.107.L020101	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18件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 塩見学, 小島慶太, 片山尚幸, 前田泰, J.A.Schneeloch, D.Louca, 岡本佳比古, 澤博
2. 発表標題 混合原子価スピネル酸化物LiRh2O4における構造物性研究
3. 学会等名 第10回 名古屋大学シンクロトン光センターシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩見学, 小島慶太, 平尾直久, 片山尚幸, 澤博
2. 発表標題 超伝導スピネル化合物CuRh2S4における圧力誘起構造相転移
3. 学会等名 第77回日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島慶太、磯田龍也、塩見学、片山尚幸、澤博
2. 発表標題 層状LiVSe ₂ の高圧下で発達するジグザグ鎖秩序
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島慶太、松田悠大、塩見学、片山尚幸、澤博
2. 発表標題 層状LiVO ₂ におけるLiイオンサイトの乱れに起因する三量体ガラス状態の局所的結晶化
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島慶太、片山尚幸、田淵雅夫、澤博
2. 発表標題 動的短距離秩序を有すLiVS ₂ の放射光X線構造研究
3. 学会等名 第10回 名古屋大学シンクロトロン光センターシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田悠大、小島慶太、片山尚幸、澤博
2. 発表標題 放射光X線回折による直線型三量体をもつTaTe ₂ の局所構造解析
3. 学会等名 第77回日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 萬條太駿、鬼頭俊介、片山尚幸、中村真一、勝藤拓郎、新居陽一、有馬孝尚、長谷川巧、石川大介、Alfred Q. R. Baron、澤博
2. 発表標題 放射光X線非弾性散乱を用いたFeV ₂ O ₄ の低温相におけるフォノン分散の観測
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片山尚幸
2. 発表標題 新しい超伝導体を求めて
3. 学会等名 日本物理学会名古屋支部 公開講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片山尚幸
2. 発表標題 幾何学的フラストレーション系物質における量体化と短距離秩序の発達
3. 学会等名 ISSP ワークショップ 高圧セミナー “最近の話題から”（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Kojima, R. Isoda, M. Shiomi, N. Katayama, and H. Sawa
2. 発表標題 Development of vanadium zigzag chains in layered LiVSe ₂ under high pressure
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島慶太、片山尚幸、山本俊介、杉本高大、太田幸則、飯田一樹、松川健、澤博
2. 発表標題 層状 Li0.5VS2 の非従来型結合形成を伴う多段階構造相転移
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小島慶太、片山尚幸、飯田一樹、松川健、山本俊介、杉本高大、太田幸則、澤博
2. 発表標題 層状 Li0.5VS2 における非従来型結合形成を伴う逐次軌道秩序転移
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島慶太、片山尚幸、松田悠大、塩見学、澤博
2. 発表標題 層状LiV02におけるV三量体フラストレーションの発見とその制御
3. 学会等名 第11回 名古屋大学シンクロトン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江見方敏、小島慶太、塩見学、片山尚幸、松林和幸、門林宏和、平尾直久、河口沙織、澤博
2. 発表標題 CuRh2Se4の高圧下における超伝導相を含む低対称化相の発見
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横田陽之、小島慶太、片山尚幸、平井大悟郎、澤博
2. 発表標題 層状LiVO2におけるV三量体フラストレーションの発見とその制御
3. 学会等名 第11回 名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江見方敏、小島慶太、塩見学、片山尚幸、松林和幸、門林宏和、平尾直久、河口沙織、澤博
2. 発表標題 CuRh2Se4の高圧下における超伝導相を含む低対称化相の発見
3. 学会等名 第11回 名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松田悠大、小島慶太、片山尚幸、澤博
2. 発表標題 放射光X線回折による直線型三量体を持つMTe2(M=V, Nb, Ta)の局所構造解析
3. 学会等名 第11回 名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 N. Katayama
2. 発表標題 Vanadium trimerization and preliminarily appearing zigzag chain dynamics in vanadium chalcogenides with two-dimensional triangular lattice
3. 学会等名 Electronic correlation and lattice anomaly in exotic transition-metal compounds: Multiorbital Mott/Slater phases and orbitally-induced excitonic/CDW phases (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www.mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp/profile_katayama.html?msclkid=f9dfc869c9b711eca334f6793af3fd08

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
---------	---------