

11月27日(金)フラッシュトークI (13:00~14:50)

13:00~14:30 フラッシュトーク (A会場)

12:45~13:00 接続テスト

13:00~13:30 座長：森吉 千佳子 (広島大学)

FA-I-01 中性子回折実験による氷VII-X相転移の観察に向けて

○小松一生・Stefan Klotz・中野智志・町田真一・服部高典・佐野亜沙美・山下恵史朗・入船徹男
(東大院理・Sorbonne Univ.・NIMS・CROSS・J-PARC Center・愛媛大GRC)

FA-I-02* 高圧下单結晶中性子回折による氷VIIの精密構造解析

○山下恵史朗・小松一生・Stefan Klotz・Oscar Fabero・Maria T. Fernandez-Diaz・入船徹男・杉山和正・川又透・鍵裕之
(東大院理・Sorbonne Univ.・Institut Laue-Langevin・愛媛大GRC・東北大金研)

FA-I-03* パーシステントホモロジーを用いたアモルファス氷の特徴付け

○伊藤 颯・小松 一生 (東大院理)

13:50~14:00 接続テスト

14:00~14:30 座長：河口 彰吾 (高輝度光科学研究センター)

FA-I-06* Ge系ペロブスカイト半導体の結晶構造と相転移

○齋藤瑞生・鈴木涼平・高橋美和子・松石清人・神山崇・萩原雅人・鳥居周輝・片岡邦光 (筑波大数物・KEK・産総研)

FA-I-07* X線と電子線を用いた不定比化合物 $\text{Cr}_{1-x}\text{S}(x\sim 0.125)$ の変調構造解析

○外山望・漆原大典・浅香透・福田功一郎 (名古屋工業大学大学院)

FA-I-08* 充填ゼオライト $M_6[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$)の $\bar{A}3m$ 相の構造歪み

○中平 夕貴・若松 徹・寺崎 一郎・谷口 博基・森吉 千佳子・黒岩 芳弘
(広大院理・名大院理・広大院先進理工)

FA-I-01

中性子回折実験による氷 VII-X 相転移の観察に向けて

○小松一生¹, Stefan Klotz², 中野智志³, 町田真一⁴, 服部高典⁵,
佐野亜沙美⁵, 山下恵史朗¹, 入船徹男⁶
(¹東大院理, ²Sorbonne Univ., ³NIMS, ⁴CROSS,
⁵J-PARC Center, ⁶愛媛大 GRC)

氷には氷 I_h, I_c, II-XVIII まで、実に数多くの多形があるが、ローマ数字付きの正式な結晶相として認定されるのは、その結晶構造が実験的に（あるいは少なくとも分光学的に）確認されたもののみである[1]。氷 X は、氷 VII および氷 VIII の高压相で、水素結合が対称化した状態であることが、分光学的に示差されている[2-4]。しかし、対称化する圧力は H₂O で 60 GPa, D₂O で 70 GPa 以上と非常に高く、これまで技術的な困難さから、中性子回折を用いた水素結合対称化の直接観察は行われてこなかった。

ここ数年、我々は超高压下における中性子回折実験を目指して、ナノ多結晶ダイヤモンドをアンビル材に用いた圧力セルを開発してきた[5]。この新たな圧力セルを用いて、82 GPa までの氷 VII (あるいは氷 X) の中性子回折パターンを取得に成功した。得られた氷高压相の回折強

度は非常に弱く、未だ信頼できる構造解析には至っていないものの、水素結合の対称化に向かう O-H 距離の伸長や、プロトンのダイナミクスの変化に起因するとみられるピーク幅の変化など、興味深い結果が得られている。本発表では、これまでの圧力セルの開発や、現状の予察的な構造解析の結果を簡単に報告し、今後の方針を議論したい。

- [1] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (OUP Oxford, 2002).
- [2] A. F. Goncharov et al., *Science*, **273**, 218 (1996).
- [3] K. Aoki et al., *Phys. Rev. B*, **54**, 15673 (1996).
- [4] P. Pruzan et al. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6230 (1997).
- [5] K. Komatsu et al., *High Press. Res.*, **40**, 184 (2020).

FA-I-02

高圧下单結晶中性子回折による氷 VII の精密構造解析

○山下 恵史朗¹, 小松 一生¹, Stefan Klotz², Oscar Fabero³,
Maria T. Fernandez-Diaz³, 入船 徹男⁴, 杉山 和正⁵, 川又 透⁵, 鍵 裕之¹
(¹東大院理, ²Sorbonne Univ., ³Institut Laue-Langevin, ⁴愛媛大 GRC, ⁵東北大金研)

氷 VII は室温下で 2–60 GPa で安定に存在し、ダイヤモンド包有物として自然界でも発見されている[1]。氷 VII ($Pn\bar{3}m$) の構造は、立方格子中に BCC 状に並ぶ酸素原子と、酸素原子を中心とする四面体の 4 つの頂点にディスオーダーした水素原子で一般に記述される (図 1)。実際の氷 VII の構造は酸素や水素が複数のサイトにわずかにディスオーダーしていることが、中性子回折実験[2]や計算実験[3]から提唱されている。

高空間分解能の構造解析を行うには可能な限り多くの逆格子点、特に高 Q 値の回折強度データが必要となる。しかし高圧実験では試料を取り囲む圧力発生装置による強度の減衰及び寄生散乱が障害となり、高圧相の精密構造解析は容易ではない。そこで本研究では新規に開発した高圧セル[4]を用いて、Institut Laue-Langevin の D9 で氷 VII の単結晶中性子回折実験を行った。氷 VII 中のサイトディスオーダーを理解するうえで、従来の構造モデル

に基づいた解析は不十分だと指摘されており、最大エントロピー法を用いて密度分布を求めた。その結果、Nelmesらにより提案されたモデル[2]に近い $\langle 111 \rangle$ 方向に広がった酸素の分布が見られた。

[1] O. Tschauner, *et al.*, *Science*, 2018, **359**, 1136.

[2] R. Nelmes, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 1998, **81**, 2719.

[3] C. Knight & S. Singer *J. Phys. Chem. A* 2009, **113**, 12433.

[4] K. Yamashita, *et al.*, *High Press. Res.* 2020, **40**, 88.

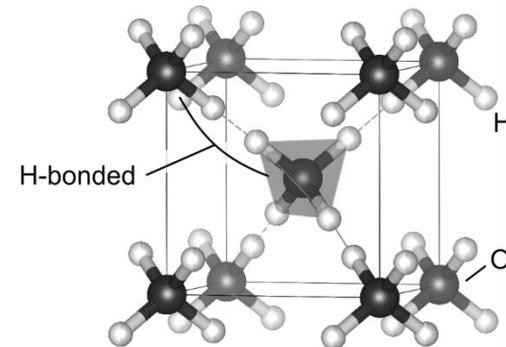


図 1. 氷 VII の結晶構造モデル

FA-I-03

パーシステントホモロジーを用いたアモルファス氷の特徴付け

○伊藤 颯、小松 一生
(東大院理)

氷のアモルファス固体には低密度アモルファス氷 (LDA) と高密度アモルファス氷(HDA)が存在し、これらは一次相転移的な変化をすることが知られている (Mishima+, Nature, 1985)。もしこの二つのアモルファス氷が別の相であるならば水の高温での異なる二つの液相の存在と、この二つの液相に対する臨界点の存在が予想される(第二臨界点仮説)。この仮説が正しいとすると様々な水の異常を説明することができる (Mishima+, Nature, 1998)。一方で、この第二臨界点を実験的に直接観察した例はなく、HDA-LDA 間の構造の違いに関する知見は乏しいため、なぜ低温で水が分離していく傾向にあるのか、そのメカニズムは不明である。

近年パーシステントホモロジーを用いてアモルファス構造を特徴付ける手法が開発された (Hiraoka+, PNAS, 2016)。パーシステントホモロジーは原子座標データの孔状領域を抽出する手法で、様々な距離スケールの秩序構造を可視化して理解することができるため中距離秩序

が重要と考えられるアモルファスに対してとても強力なツールになっている。

本研究では分子動力学シミュレーションを用いた二つのアモルファス氷間の相転移の再現と、パーシステントホモロジーを用いた HDA-LDA 間の特徴付けおよび分類について発表を行う

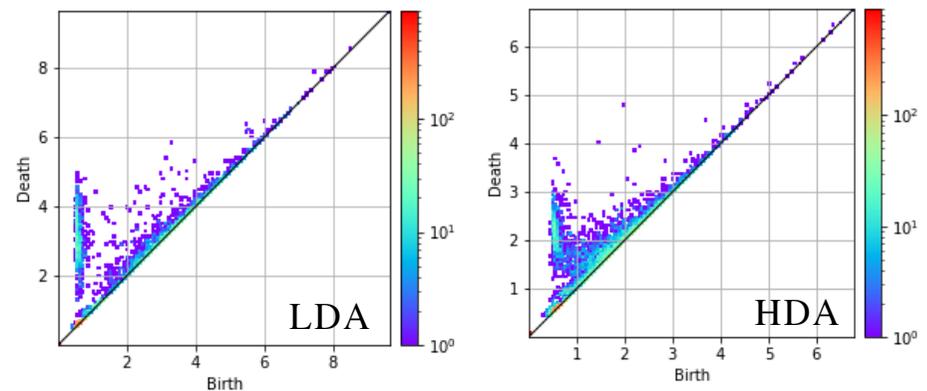


図 1 LDA(左)と HDA(右)のパーシステント図

Ge 系ペロブスカイト半導体の結晶構造と相転移

¹○齋藤 瑞生、¹鈴木 涼平、¹高橋美和子、¹松石 清人、²神山 崇、
²萩原 雅人、²鳥居 周輝、³片岡邦光
(¹筑波大数物、²KEK、³産総研)

現在、鉛ペロブスカイト太陽電池は Si 型に匹敵する 25.2%という高い変換効率を示す一方で、環境への負荷が懸念されている。そこで Pb の代替元素として Sn を使った系が注目されたが、最近では同族の Ge を使った系が作製された[1]。しかし、Ge 系に関する研究報告はごく少数であり、その基礎物性は十分に解明されていない。そのため、本研究では、試料の結晶構造と光物性の関係性に着目し、新たな Pb フリーのペロブスカイト太陽電池材料への応用を見据えて基礎的な知見を得ることを目的として研究を進めている。

今回の発表では、溶液法を用いて作製した二種類の Ge 系ペロブスカイト半導体 $A\text{GeI}_3$ ($A=\text{Cs}$ および MA : メチルアンモニウム)について、DSC 測定および X 線・中性子線回折の 4K~300K の温度変化測定を行い、これらの結晶の相転移の様相とその構造変化について調べた結果について報告する。 CsGeI_3 、 MAGeI_3 ともにこの温度範

囲において少なくとも 3 つの異なる相が存在していることが示された。図 1 に J-PARC・MLF の BL08 に設置されたに超高分解能粉末回折装置 SuperHRPD を用いて測定した CsGeI_3 の回折パターンの一部を示す。回折プロファイルの変化より、150K 付近と 40K 以下で構造相転移を起こしていると考えられる。

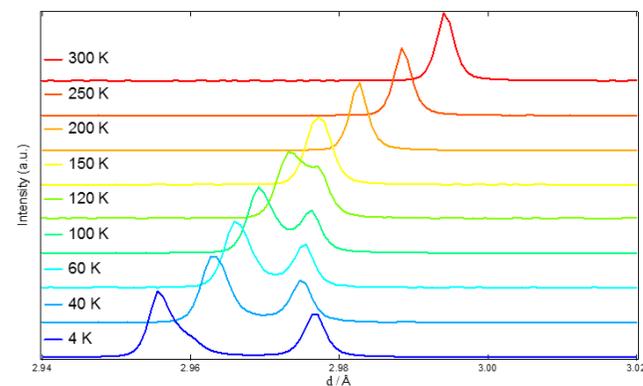


図 1 : CsGeI_3 の中性子粉末回折パターンの温度変化。

[1] C. C. Stoumpos, *et al.* : *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 6804.

X線と電子線を用いた
不定比化合物 Cr_{1-x}S ($x \sim 0.125$) の変調構造解析

○外山 望、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
(名古屋工業大学)

Cr_{1-x}S カルコゲン化合物は、NiAs 型構造を基本とする不定比化合物であり、組成 x により様々な結晶構造及び磁気特性を示す。 $x \sim 0.125$ で表される化合物は低温域で母物質の結晶構造に対して $2a \times 2a \times 3c$ の超構造を形成することが報告されている[1]。しかし、電子回折図形を詳細に観察すると、超格子反射は c^* 軸上においておらずインコメンシュレートな変調構造を示していることが明らかとなった。インコメンシュレートな変調構造とは格子の周期と原子の変位・占有率の周期が一致せず、格子の非整数倍の周期をもつ構造である。超格子反射を含む全回折点は変調波数ベクトル $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \gamma\mathbf{c}^*$ を定義することで単斜晶系により指数付けすることができた。電子回折図形による消滅則の検討および単結晶 X 線回折法による変調構造解析から、超空間群を $C2/m(\alpha 0 \gamma)00$ ($\alpha = 1.00344, \gamma = 0.33413$) に決定した。得られた結晶構造モデルの一部を抜粋した図を Fig.1 に示す。Cr サイトは占有

率の平均が 3/4 以上の Cr1 層と 3/4 以下の Cr2 層に分かれており、それぞれ原子の変位変調に加え、占有率の変調をもつことが明らかとなった。さらに Cr2 層は占有率が 3/4 以上の Cr Rich なサイトと 3/4 以下の Cr Poor なサイトが交互に並んでいる。この Cr2 層の整合欠陥が生じることで、インコメンシュレートな変調構造をもつことが示唆された。当日は透過型電子顕微鏡(TEM)法による局所構造観察の結果も併せて、変調構造解析で得られた結晶構造モデルの詳細について議論する。

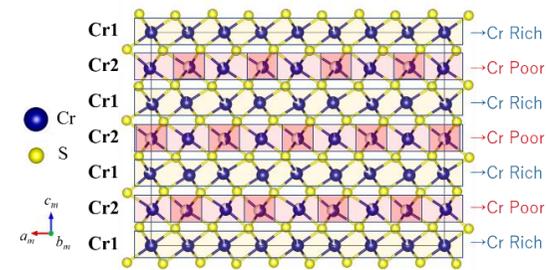


Fig. 1 Crystal structure model of Cr_{1-x}S ($x \sim 0.125$).

[1] F. Jellinek, *Acta Cryst.* **10**, 620 (1957).

FA-I-08

充填ゼオライト $M_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$ ($M = Sr, Ca$) の $I\bar{4}3m$ 相の構造歪み

○中平 夕貴¹、若松 徹²、寺崎 一郎²、谷口 博基²、
森吉 千佳子³、黒岩 芳弘³
(¹ 広大院理・² 名大院理・³ 広大院先進理工)

充填ゼオライト $M_8[TO_2]_{12}X_2$ ($M = Na^+, Sr^{2+}, Ca^{2+}$, etc., $T = Si^{4+}, Al^{3+}$, $X = Cl^-, SO_4^{2-}, WO_4^{2-}$, etc.) は、 TO_4 四面体の頂点共有フレームワーク、その空隙を充填するゲストのカチオン M とアニオン X からなる。 $X = SO_4$ である $Sr_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$ (SAS) と $Ca_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$ (CAS) は、ある温度範囲では共通の対称性 $I\bar{4}3m$ をもつ相が存在する一方、低温相の対称性は両者で異なること、SAS にはより高温でプロトタイプ相である $Im\bar{3}m$ 相が存在することが報告されている[1,2]。本研究では、放射光粉末回折実験データを用いて Gram-Charlier 展開された温度因子を考慮したリートベルト解析を行うことにより、SAS の $Im\bar{3}m$ 相構造と、SAS と CAS の $I\bar{4}3m$ 相構造を決定し、 $I\bar{4}3m$ 相の構造歪みの違いを調べた。

図 1 に SAS の $Im\bar{3}m$ 相の平均構造を示す。 AlO_4 の Al は切頂八面体をなしており、 SO_4 はその内部に一つ存在する。 Sr は八つある六角形の面の中心に位置する。 $Im\bar{3}m$ 相構造を基準とした $I\bar{4}3m$ 相の構造歪みを調べる

と、カチオンサイズが小さいほど AlO_4 の自発回転変位量が大きくなり、その結果格子体積が小さくなることがわかった。 SAS と CAS のゲストカチオンの確率密度分布の違いから $I\bar{4}3m$ 相の構造歪みに対するカチオンサイズ効果をより詳細に議論する。

- [1] T. Wakamatsu *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 034718 (2019).
[2] T. Wakamatsu *et al.*, *Inorg. Chem.* **58**, 15410 (2019).

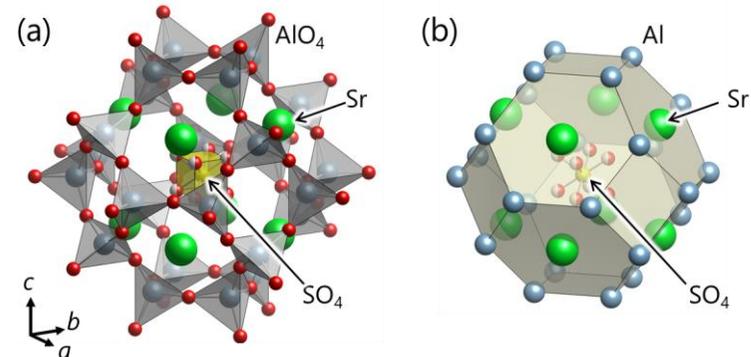


図 1 . $Sr[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$ のプロトタイプ相構造(空間群 $Im\bar{3}m$). (a) SO_4 を中心として描いた平均構造. (b) 24 個の Al がなす切頂八面体.