

CiRfSEエネルギー貯蔵・変換物質部門 における国際展開の現状

西堀 英治
CiRfSEエネルギー貯蔵・変換物質部門,
TIMS

世界の量子ビームエネルギー材料研究拠点との国際テニユアトラック助教を利用した国際連携

The Danish National Research Foundation Center for Materials Crystallography (CMC) and international Center of Excellence with partners in Germany, Italy, Australia, USA and Japan.

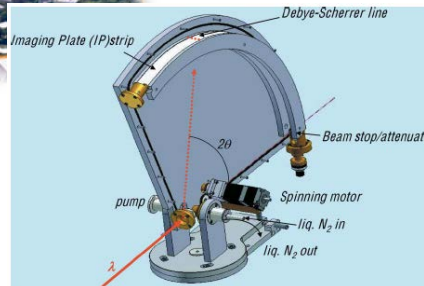



Prof. Bo. Bo Brummerstedt Iversen
(Aarhus University, Denmark)

Bo Brummerstedt Iversen - Grundfosprisen
2014 - 2014 Grundfos Prize



Petra-III
PD,PDF回折計



MAX-IV
Denmark Beamline計画

世界の3台大型施設

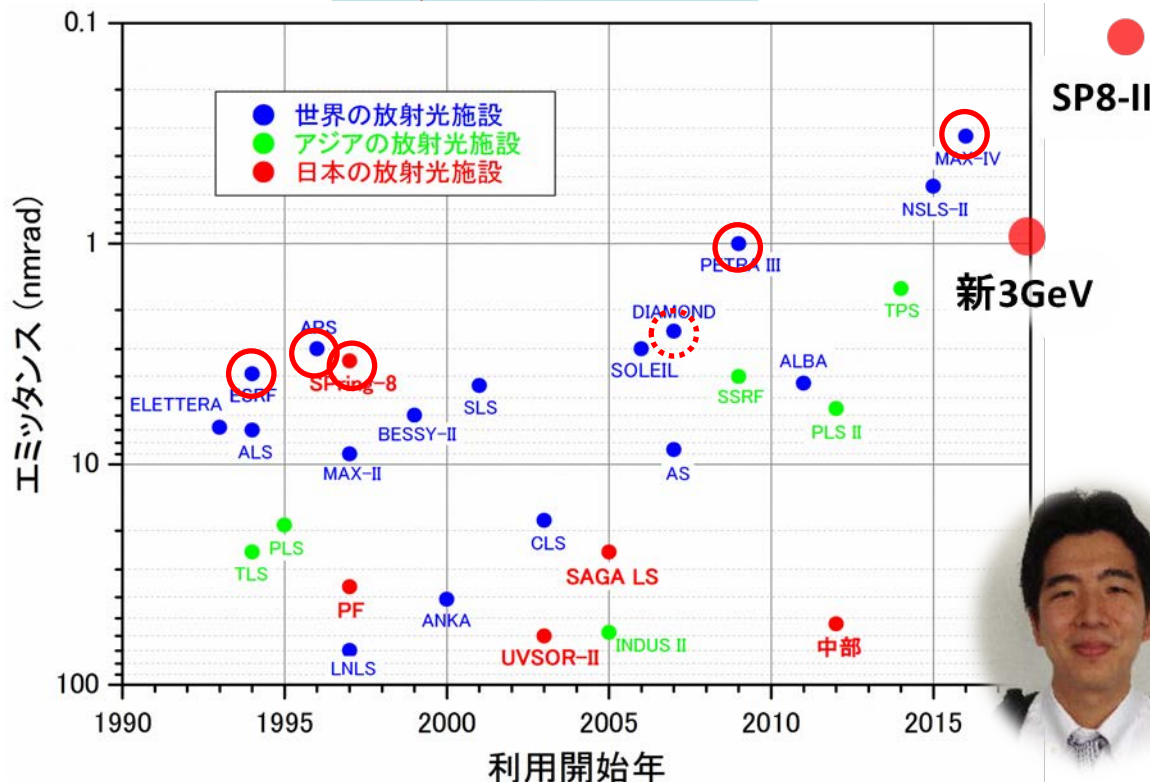
SPring-8:
BL02B1 パートナーユーザー代表者
(仏、英、日のメンバー含む)
RIKEN SPring-8 Center客員研究員



APS: ChemMatCARS



ESRF: The Swiss-Norwegian Beamline



2015年4月～ 国際TT笠井助教をCMCに派遣

構造科学Gの全体構想

回折法による構造計測で拓く
Energy Materials Science

放射光物質科学の
高度化・最適化

筑波大学の
研究力強化

学外・施設
・国際連携

CiRfSE
環境エネルギー材料拠点

TIMS, 数理物
質科学研究者

材料を選ばない構造科学研究

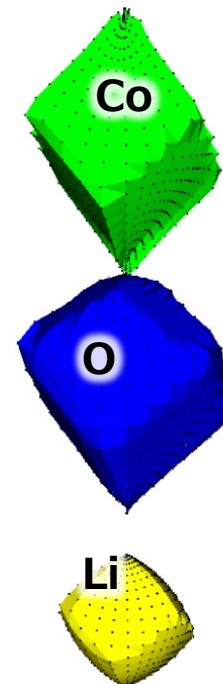
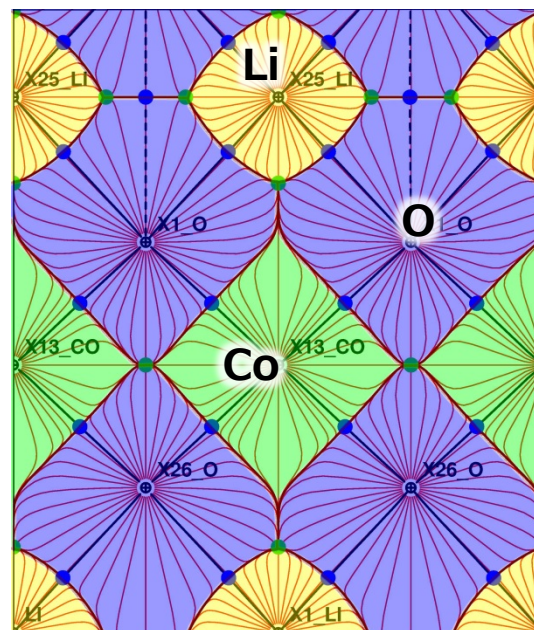
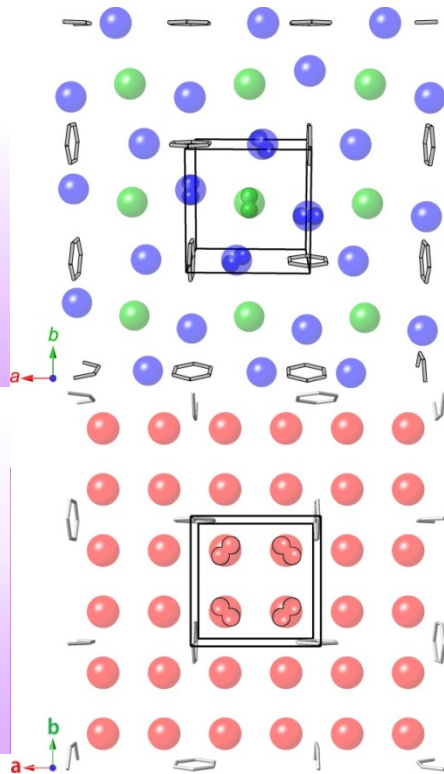
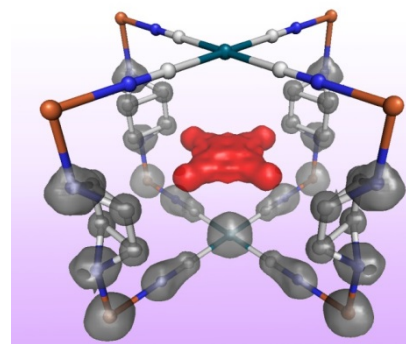
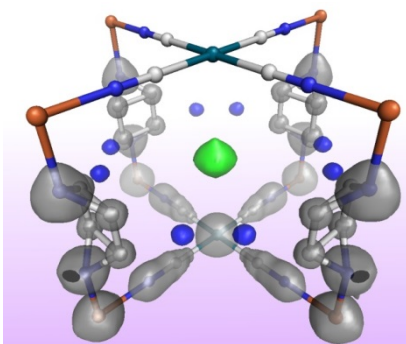
新手法利活用
(国際連携)

先端構造計測研究

計測法・解析法開発

放射光科学 + 回折物理学 + 物質科学

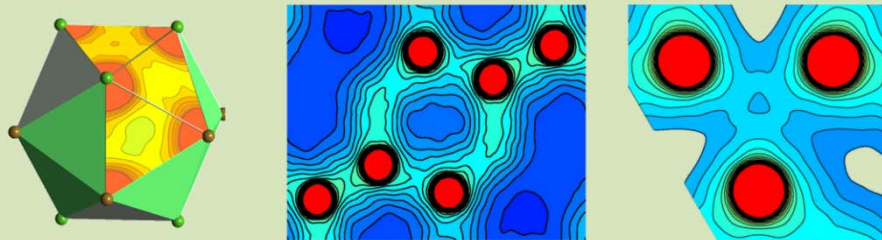
電子密度解析



R. Soc. Open Sci. (2015), 2, 150006

Electrochemistry, (2015) 83, 840-842.

High-Resolution Charge Density using full data.



Sol. Stat.. Sci. (2015), 47, 27-31..

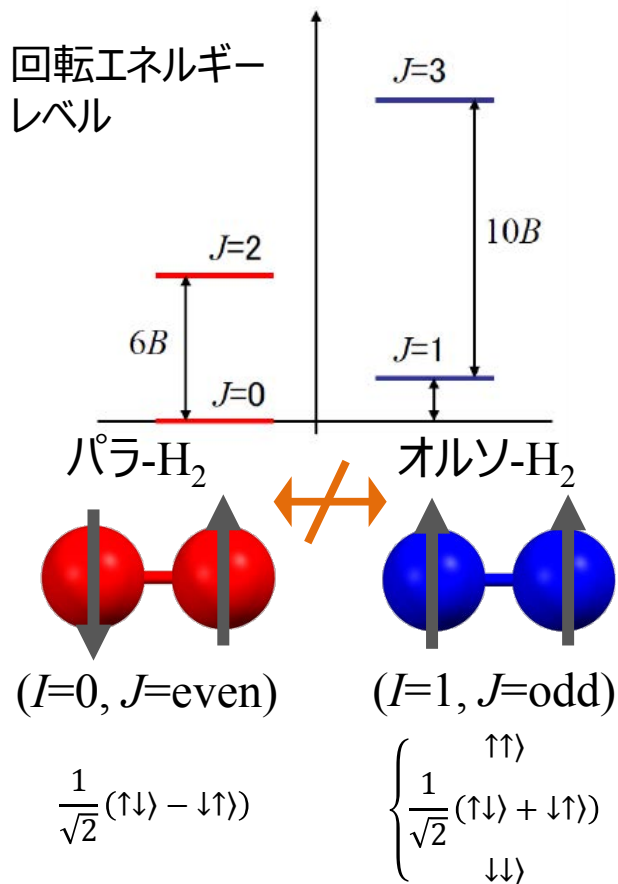
水素の高速核スピン変換のメカニズムを実験的に立証 ～効率的な水素利用に向けた量子力学的アプローチ～

2015.7.30プレスリリース

水素分子: H₂

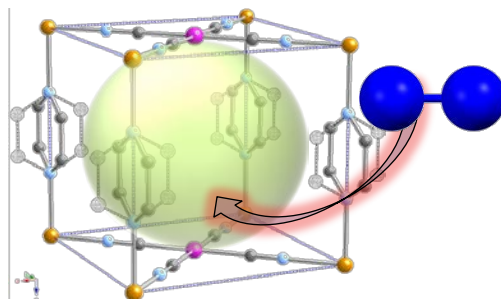
- 量子系の基本システム
- 二種類の核スピン異性体

回転エネルギー
レベル

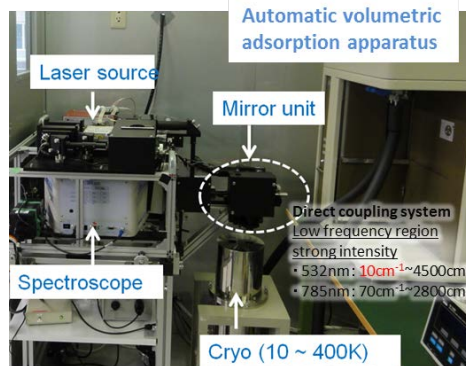
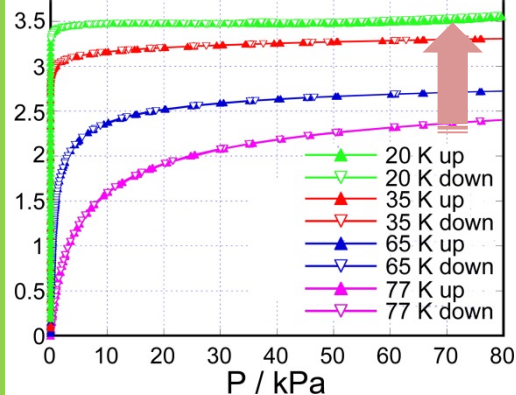


- オルソとパラは禁制遷移
- 触媒利用でも転換には数時間が必要

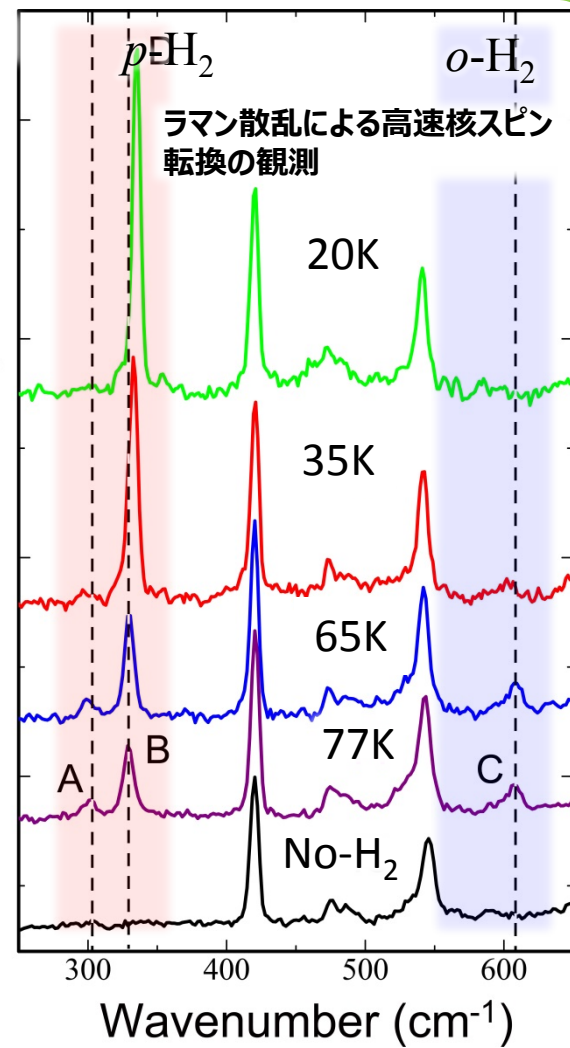
H₂ を吸着した Fe(pz)[Pd(CN)₄]



低温で1分子/単位胞吸着量が増加。



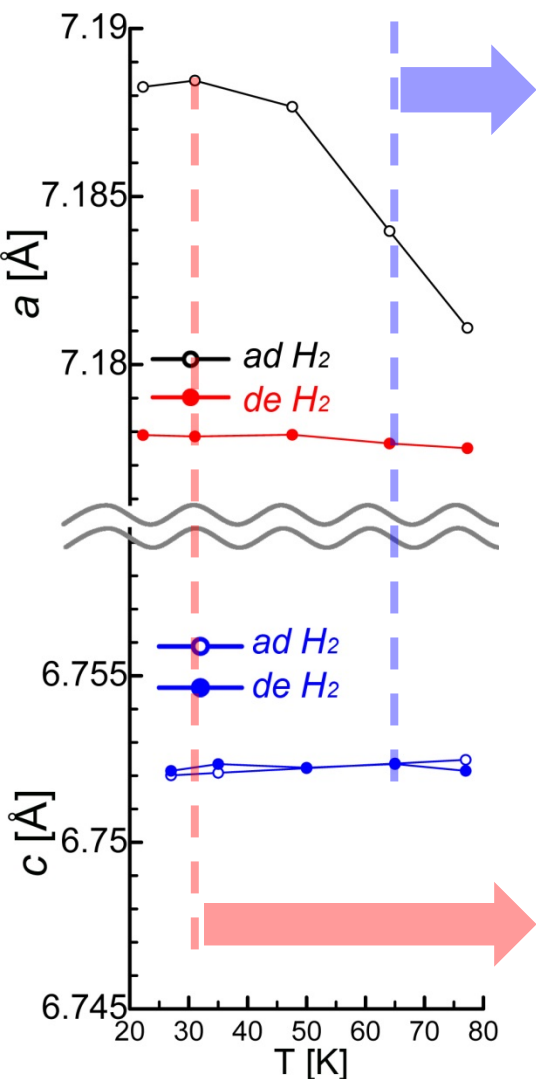
Raman intensity, a. u.



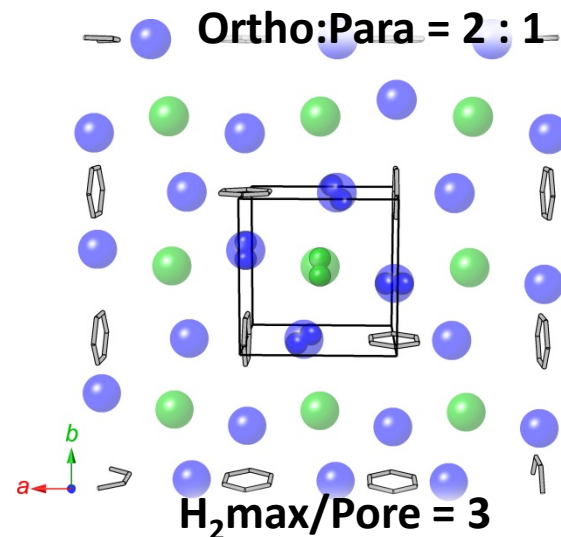
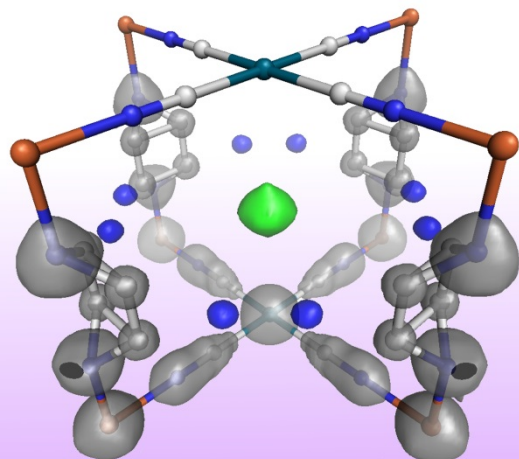
転換時間: **300 秒以下**

In-situ放射光粉末X線回折による水素の配列変化

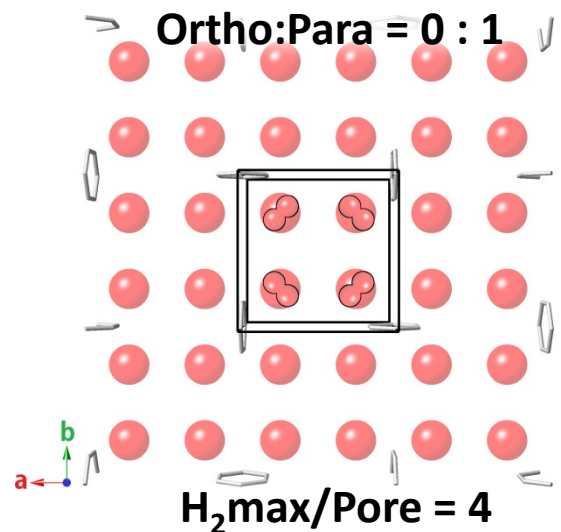
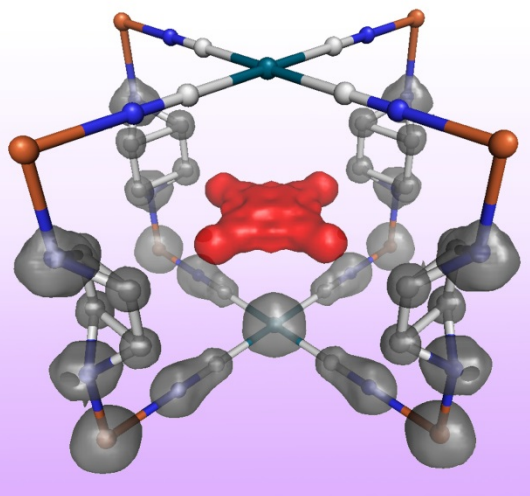
Lattice Constants



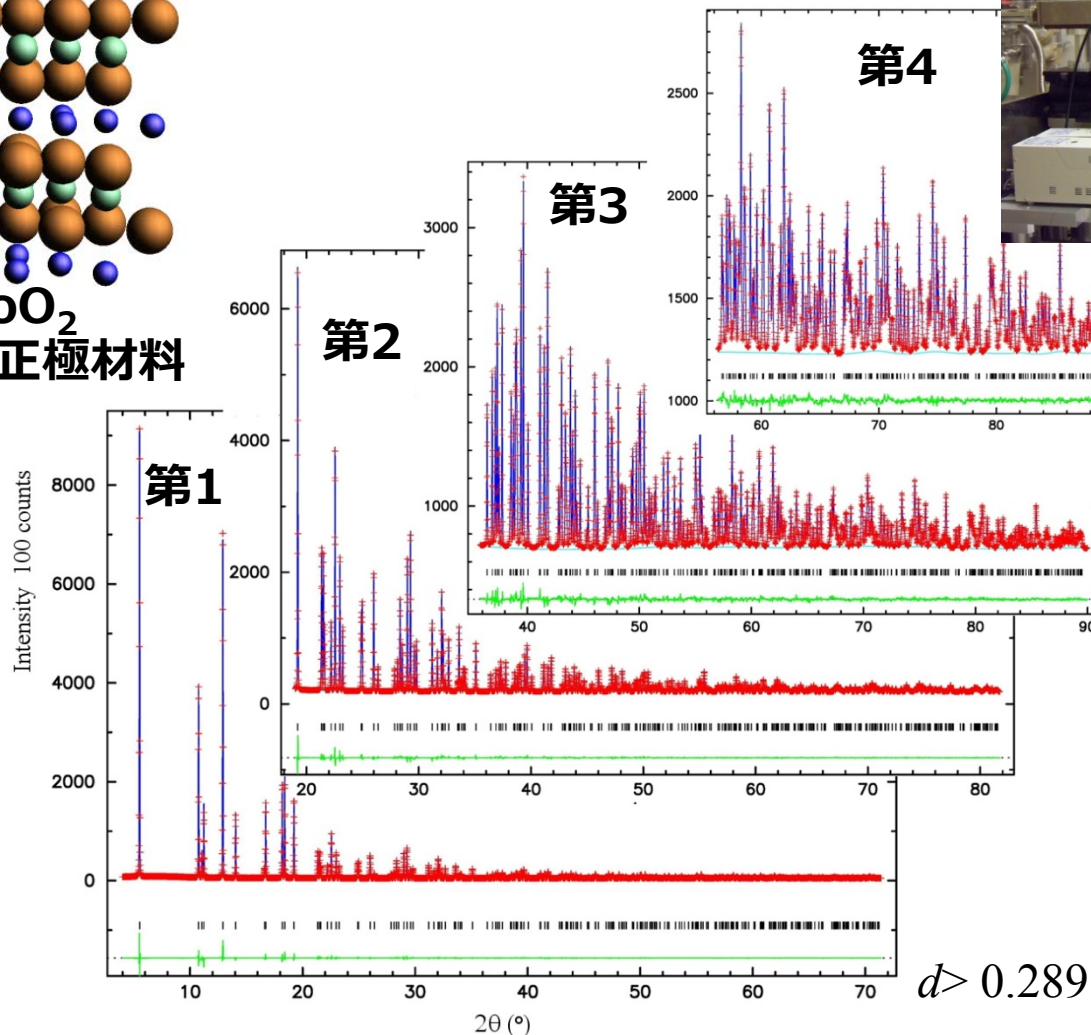
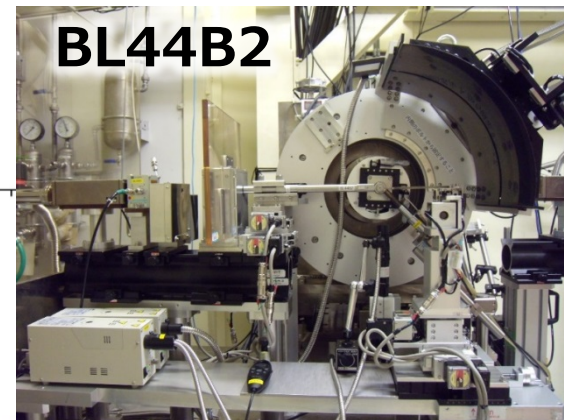
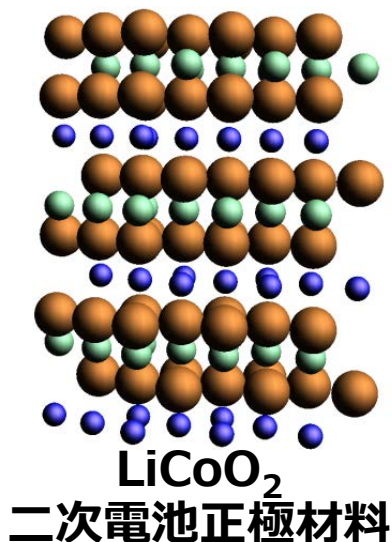
H_2 は細孔中で周期的に配列



核スピン転換に伴い配列が変化.



電子密度のトポロジカル解析によるLiCoO₂の化学結合



$R_{wp} = 1.19\%$
 $R_I = 2.07\%$

波長: 0.45 Å

X線露光時間

第1データ: 6分

第2データ: 24分

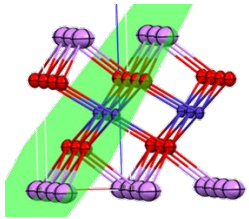
第3データ: 96分

第4データ: 192分

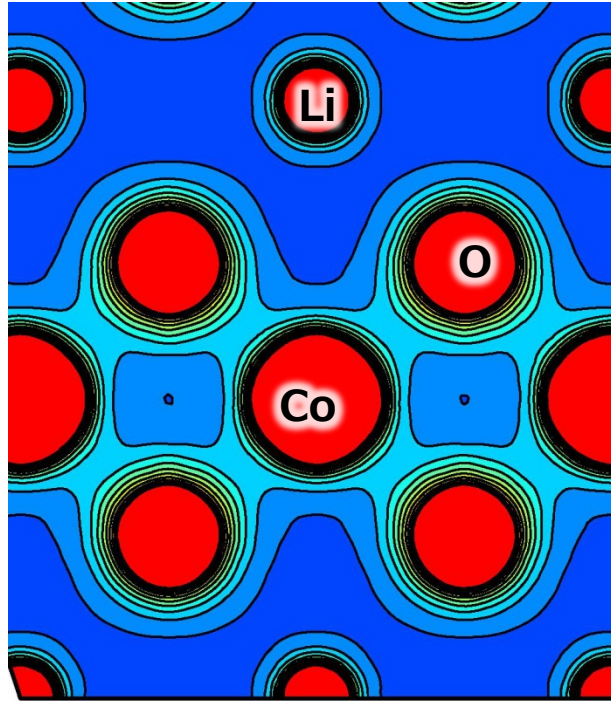
$d > 0.289$ Åの超高分解能データ

多重データのRietveld解析

マキシマムエントロピー法(MEM)による電子密度解析

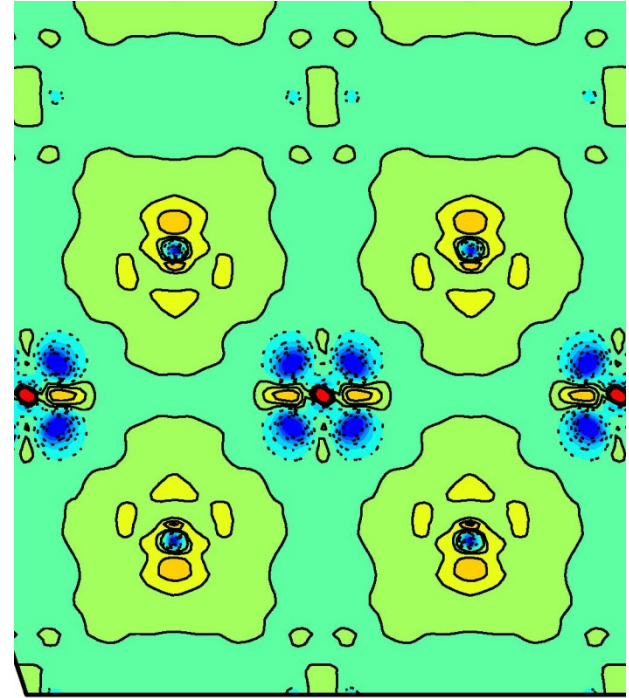


観測電子密度



Li : 孤立球状
Co-O : 電子密度に繋がり

差分電子密度 ($\rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{calc}}$)



Li : 孤立球状
Co-O : 電子の不足

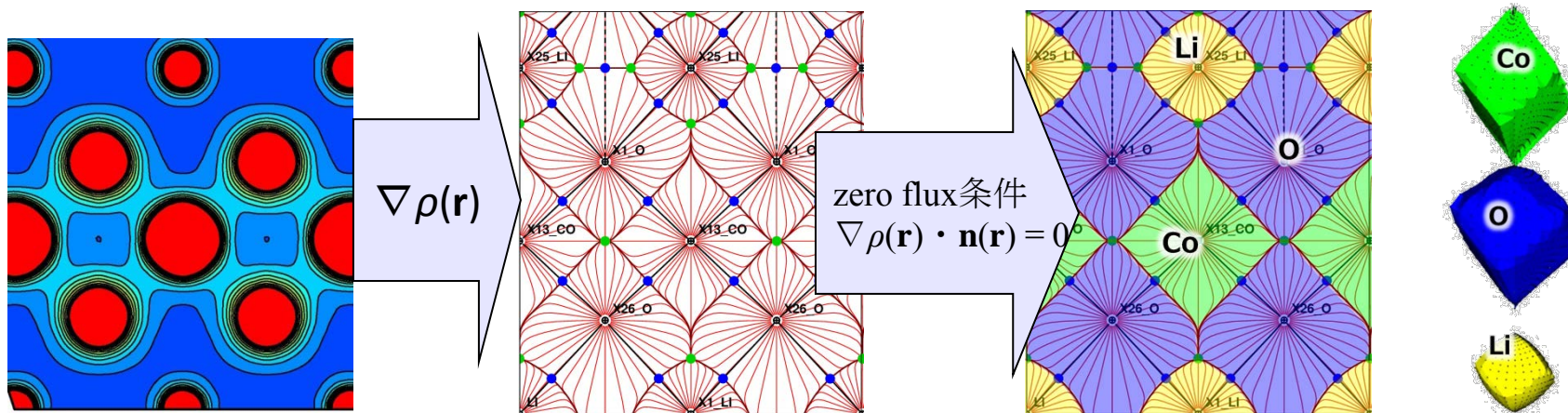
多極子展開による電子密度解析とトポロジカル解析による化学結合評価

多極子展開解析

電子密度を球面調和関数で展開 $R_F = 1.07\%$, $R_{w_F} = 0.77\%$

$$\rho_k(\mathbf{r}) = P_c \rho(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) + \kappa'^3 \sum_{l=1}^4 R_l(\kappa' r) \sum_{m=1}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\mathbf{r}/r)$$

電子密度のトポロジカル解析



• $\nabla^2 \rho$ を用いた結合特性の評価

$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$$

$G(\mathbf{r})$: 運動エネルギー密度

$V(\mathbf{r})$: ポテンシャルエネルギー密度

Co-O結合の $\nabla^2 \rho$: $12.6 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ **イオン結合性が強い** (LiF($16.94 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$), NaCl($4.83 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$))

電子密度解析法の現在のトップランナー
2013年スウェーデン王立科学アカデミー
Gregori Aminoff 賞受賞者
(CMCの国際協力メンバー)

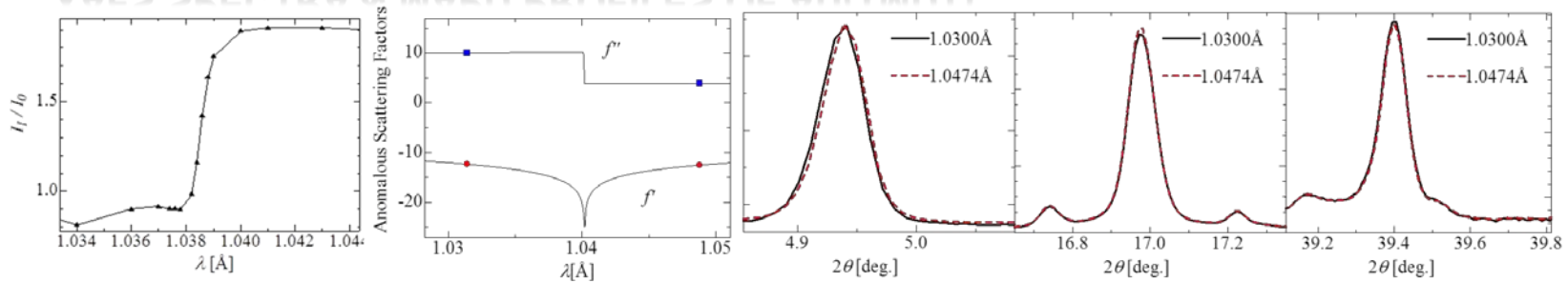


- 国際連携による手法理解と技術習得
- 新手法の開発

二波長異常分散データによる元素選択的構造可視化法の開発

- 吸収端近傍の2種類の波長で測定した回折データから元素選択して構造情報を抽出する式を導出
- SPring-8を利用した二波長粉末回折実験に基づき、 $\text{Au}(\text{tmdt})_2$ におけるAu原子の選択的な可視化に成功

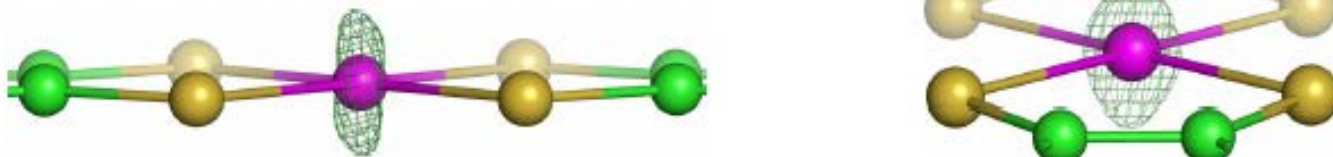
XAFS SPECTRA & MAPD PROFILES OF $\text{Au}(\text{TMDT})_2$



元素選択的構造因子: ESF (条件: $f'_{\lambda_{1_g}} \approx f'_{\lambda_{2_g}}, f''_{\lambda_{1_g}} \neq f''_{\lambda_{2_g}}, f'_{\lambda_{1_o}} \approx f'_{\lambda_{2_o}}, f''_{\lambda_{1_o}} \approx f''_{\lambda_{2_o}}$)

$$|ESF(h, k, l)| = \frac{|F_{\lambda_1}(h, k, l)|^2 - |F_{\lambda_2}(h, k, l)|^2}{(f''_{\lambda_{1_g}} - f''_{\lambda_{2_g}})} = \left(\sum_{j=1}^n OT_j \sin \theta_j \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n OT_j \cos \theta_j \right)^2$$

金原子のみを可視化した密度分布



構造科学Gの全体構想

回折法による構造計測で拓く
Energy Materials Science

放射光物質科学の
高度化・最適化

筑波大学の
研究力強化

学外・施設
・国際連携

単結晶
精密解析

CiRfSE
環境エネルギー材料拠点

フロンティア
物質解析法

TIMS, 数理物
科学研究者

PU活動

材料を選ばない構造科学研究

新手法利活用
(国際連

電子密度解析

原子配列 端構造計測研究

実空間モデリング

計測法・解析法開発

放射光科学 + 回折物理学 + 物質科学