

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656500

研究課題名（和文） 数学が予測する新結晶構造の合成と物性

研究課題名（英文） New crystal structure predicted by mathematics

研究代表者

阿尻 雅文 (ADSCHIRI TADAFUMI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60182995

研究成果の概要（和文）：数学の予測から、 sp^2 結合のように平面上で 120° に分岐する3本の結合を持つ等価な原子から構成される3次元のネットワークが存在することが明らかとなった。本研究では、炭素を構成要素とする結晶構造の存在する条件やその物性を予測すると共に、合成に必要な条件の解明を行った。

研究成果の概要（英文）：A mathematic study predicted that a new network exists comprising one kind of node with three connection on the same plane. In this study, we predicted the properties of the carbon new crystal and the condition where the new carbon crystal can exist.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：新規炭素材料、ボールミリング、ダイヤモンドアンビル、トポロジー研究

1. 研究開始当初の背景

従来、炭素材料は、アモルファス炭素、グラファイト (sp^2)、ダイヤモンド (sp^3) があるが、3次元結晶については、 sp^3 混成軌道を有するダイヤモンド以外にないと考えられてきた。本年ノーベル賞の受賞対象となったグラフェンは2次元結晶である。また、現在、基礎研究とともにその応用技術開発がさかんに進められているフラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) も、炭素構造の視点でとらえると、2次元グラフェン構造の延長線上の化学構造であり、また結晶学的には結晶構造ではない。

ところが、2年前、数学の研究者の幾何解析により、 120° の分岐（炭素では sp^2 結合）結合から、2次元のグラファイトだけでなく、3次元結晶構造が組みうることを見出された。2次元平面に 120° の分岐を連結すれば、言うまでもなく、6角形の芳香環の連続構造・グラフェン構造が形成さ

れるが、3次元に連結させていくと、10角形の連続構造からなる3次元結晶が形成される。

研究代表者らは、この数学研究者と共同で、第一原理計算を行い、構造安定性と物性評価を行った。その結果、異種金属イオンをドーピングすると構造は安定であり、高圧下でグラファイトから相転移し合成しうることを計算により予測できた。この新炭素結晶の XRD パターンも予測できている。驚くべきことに、この炭素結晶は、自由電子を有し金属的特性をもつことを見出された。また、窒素やホウ素については、純成分であっても、高圧場で、K4 結晶を合成しうることも見出した。これらは、グラフェンシート、フラーレンや CNT と異なり、バルク材料であるので、実際の応用分野を考えると、これらよりもはるかに大きな応用分野が期待される。

煤中に存在しながら、フラーレン、CNT

がごく最近になるまで見出されてこなかった大きな要因は、それを見ようと思わなかったことにある。この新たな K4 炭素結晶も、「ある」という前提で解析されてこなかったために見出されていなかった可能性も多分にある。この萌芽研究では、この新炭素結晶の創生・発見にチャレンジする。

2. 研究の目的

第一原理計算により、K4 炭素結晶の新規物性予測を行う。また、K4 構造が生成しやすいと考えられる条件を明らかにする。続いて、第一原理計算の予測に基づき、急速高圧化によるグラファイト結晶からの相転移(衝撃波、メカのケミストリー、DAC)、金属トープ K4 結晶の合成(構造空間中の π 電子求核安定化)に挑戦する。

3. 研究の方法

炭素結晶が示す物性を評価するため、密度汎関数法に基づく計算プログラムを用いた。CASTEP ソフトウェアを用い、規定関数として平面波を採用した。ウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、GGA 近似のもとで計算を行った。平面波の cut off は 600 eV とした。一方、合成に関しては、新炭素結晶の合成をめざし、ボールミリング、ダイヤモンドアンビルセル DAC を用いた。K4 に特徴的な物性評価を行い(たとえば、吸収、蛍光スペクトル等)、解析手法にフィードバックする。DAC 実験では、in-situ 分光により、合成と物性の同時評価も行う。

4. 研究成果

炭素原子より構成される K4 格子と、これに Na 原子をドーピングした 2 種類の結晶について、isotropic、tetragonal、trigonal な変形を行った時のエネルギー不安定化の度合いを評価した結果を図 1、2 に示す。図 1a より、isotropic な変形に対しては K4 結晶は局所安定であるが、体積一定の条件で tetragonal な変形を行うと、c 軸長と a 軸長が同じ時は最もエネルギーが高く、tetragonal な変形に対しては不安定であることが明らかとなった。すなわち a 軸と c 軸が同じ K4 結晶構造は不安定で、c/a 比が 0.94 ないし 1.08 程度まで変化することを表している。一方、Na 原子をドーピングした NaC_2 構造について同様の計算を行った所、isotropic、tetragonal、trigonal のいずれの変形に対しても安定であり、構造が安定であることが明らかとなった。ドーピングを行った際にも、炭素原子間の特徴的なネットワーク構造は保たれており、ドーピングを行うことで、合成が容易になりうる事が明らかとなった。さらに、この炭素構造より着想した炭素の simple cubic 構造の結晶についても第一原理計算で構造の評価を行った。圧力下における格

子定数は図 3 のように変化し、グラファイト、ダイヤモンド、BC-8 といった構造と比べ 2700 GPa 以上の圧力では、simple cubic の構造は他の構造よりも安定であることが予測された(図 4)。構造変化に対する安定性を評価すると、380 GPa 以上の圧力で構造的にも安定であることが分かり(図 5)、高圧力下で simple cubic carbon 構造が合成しうることを示している。さらに、構造安定性を確認するために、(a) isotropic、(b) tetragonal、(c) trigonal の各方式で変形させた時の全エネルギー変化を確認した結果を図 6、図 7 に示す。これらの結果からも、simple cubic carbon 構造が高圧下で安定なことが明らかとなった。これらの成果をもとに、ボールミルを用いた瞬間的高温高圧場の実現により、グラファイト結晶か

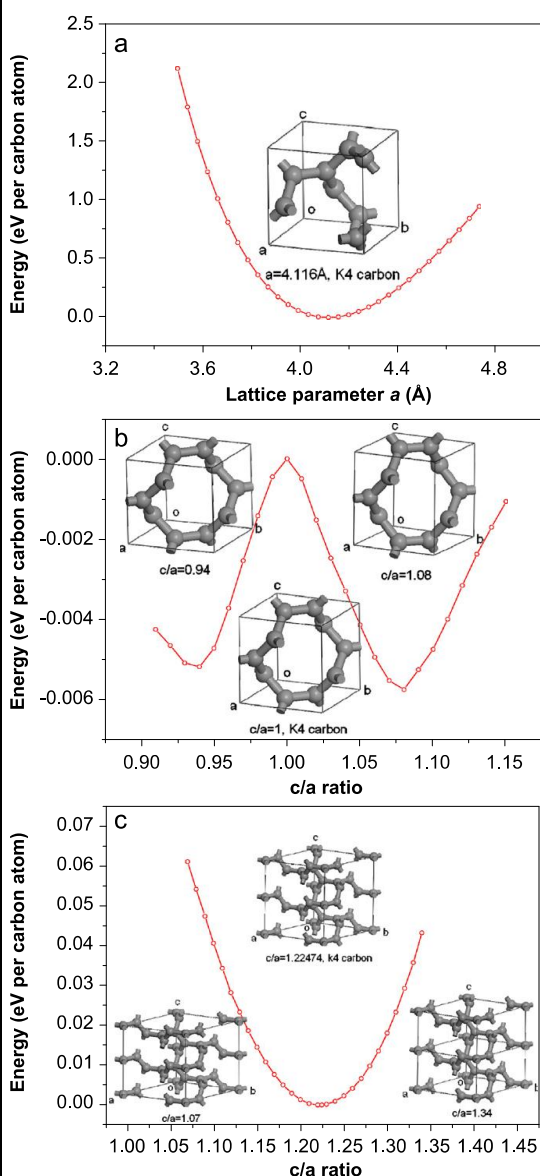


図 1 ドーピングを行っていない炭素の K4 結晶構造を (a) isotropic、(b) tetragonal、(c) trigonal の各方式で変形させた時の全エネルギー変化

らの相転移による K4 合成、シリカによる K4 類縁構造の形成に挑戦した。また、DAC を用いた in-situ 実験についても合成への挑戦を行った。その結果、様々な結晶構造の合成に成功した。その中には未知の結晶構造も含まれており、精度の高い X 回折測定を通じて、生成物の解明を進める予定である。

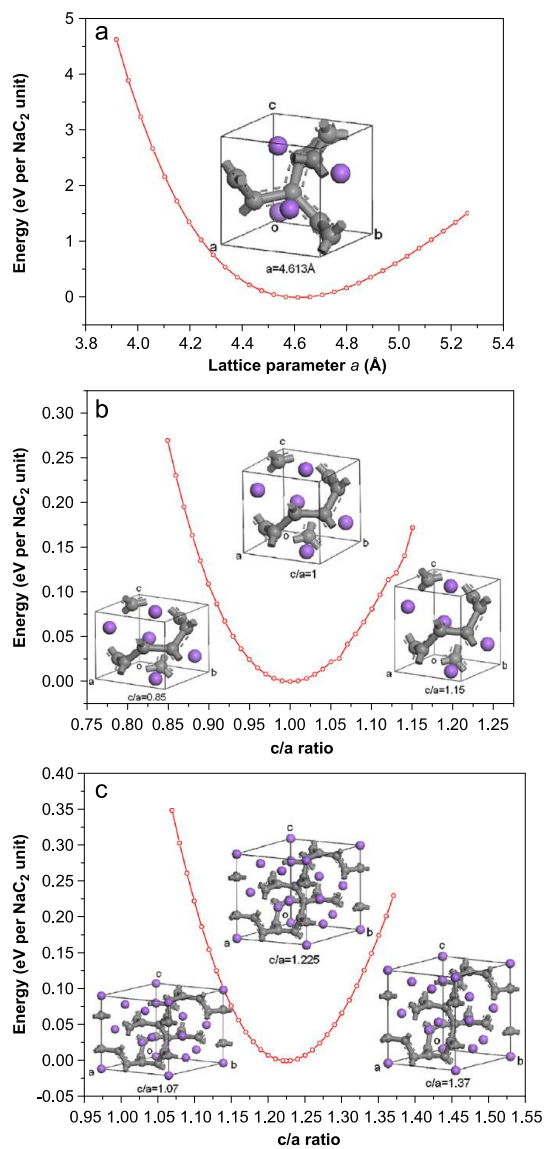


図2 Na 原子をドーピングした炭素の K4 結晶構造を (a) isotropic, (b) tetragonal, (c) trigonal の各方式で変形させた時の全エネルギー変化

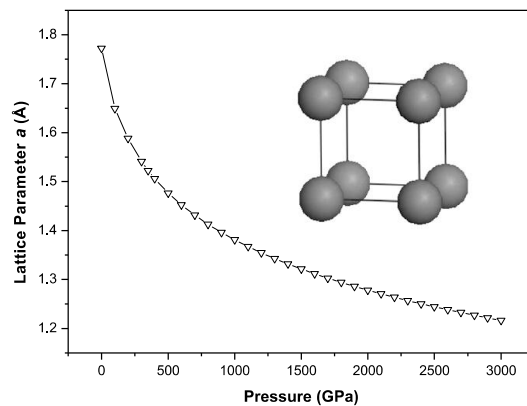


図3 加圧下における scC 結晶構造の炭素の格子定数

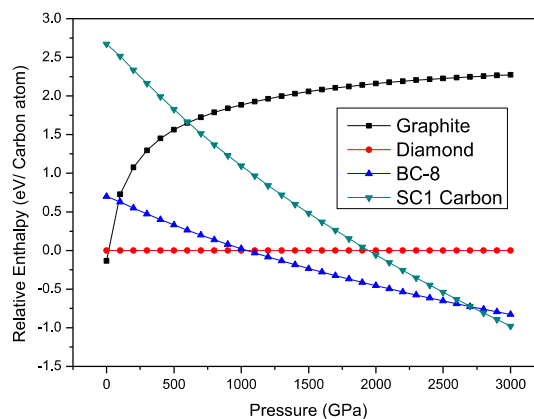


図4 Na 原子をドーピングした炭素の K4 結晶構造を (a) isotropic, (b) tetragonal, (c) trigonal の各方式で変形させた時の全エネルギー変化

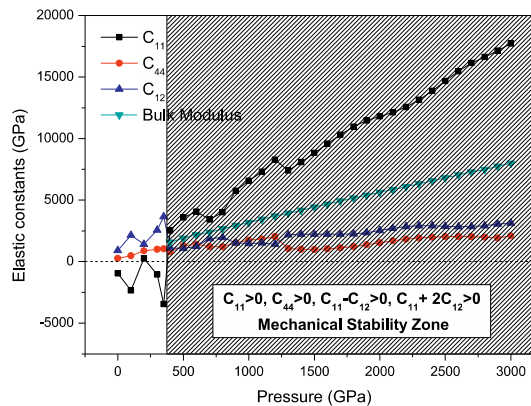


図5 simple cubic carbon の弾性係数の圧力依存性

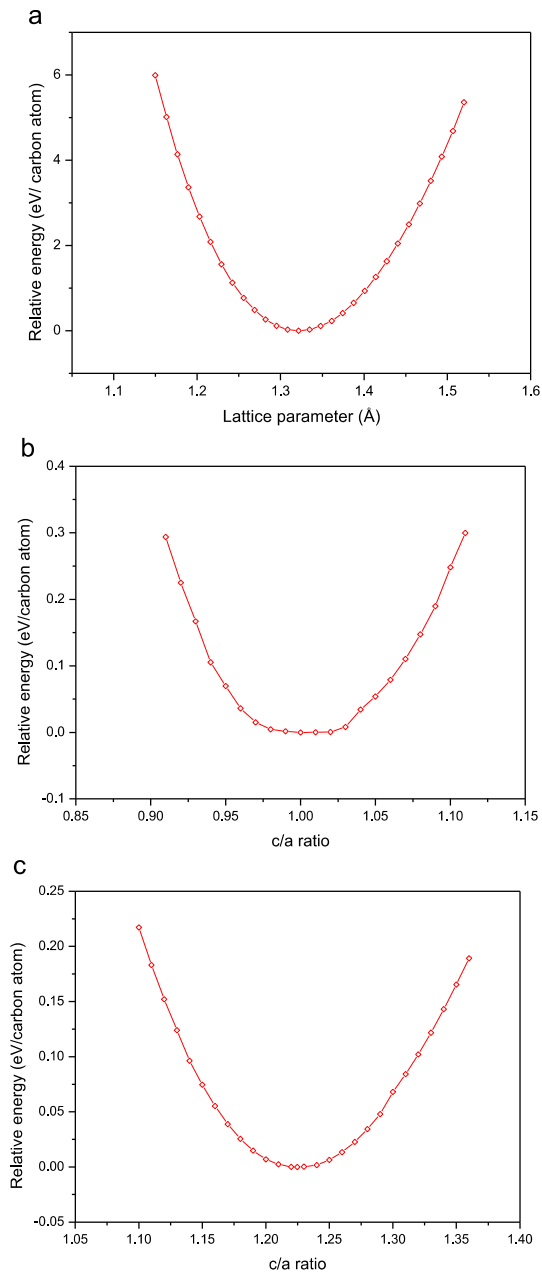


図6 0 GPaにおける炭素の simple cubic carbon 結晶構造を(a) isotropic, (b) tetragonal, (c) trigonal の各方式で変形させた時の全エネルギー変化

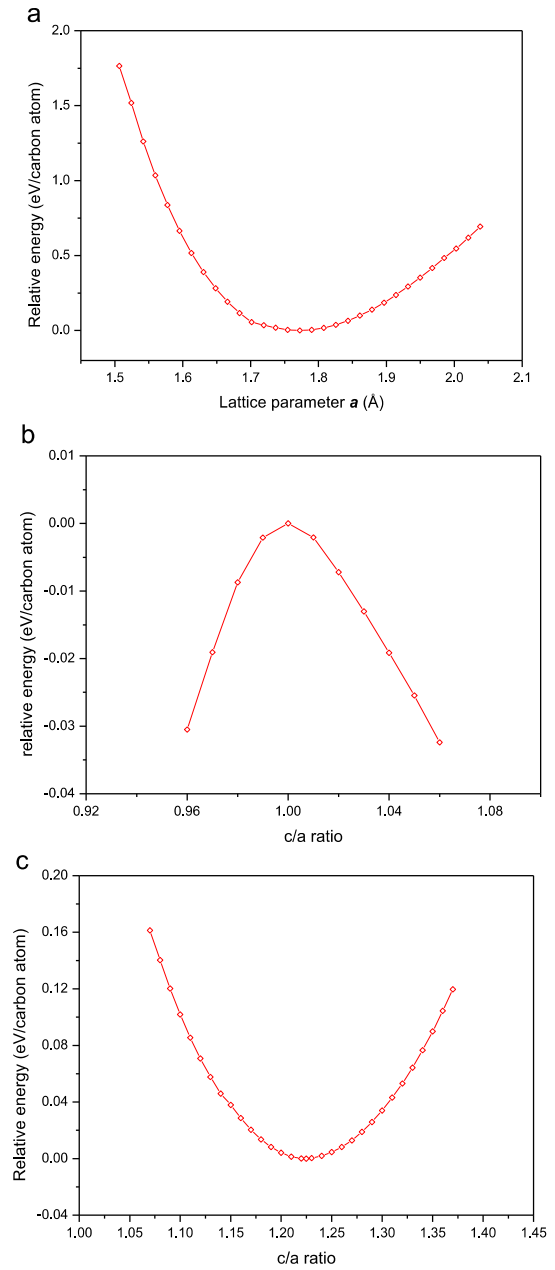


図7 1500 GPaにおける炭素の simple cubic carbon 結晶構造を(a) isotropic, (b) tetragonal, (c) trigonal の各方式で変形させた時の全エネルギー変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. B. Wen, S. Takami, Y. Kawazo, T. Adschiri, "Mechanical stabilities of K4 carbon and K4-like NaC_2 ", *J. Phys. Chem. Solids.*, 査読有 73, (2012) 1264-1267 DOI: 10.1016/j.jpcs.2012. 07. 013
2. B. Wen, S. Takami, Y. Kawazo, T.

Adschiri, “Pressure-dependent mechanical stability of simple cubic carbon”, *Phys. B: Condensed Matter*, 査読有 406(2011)2654-2657
DOI: 10.1016/j.physb.2011.04.009

[学会発表] (計2件)

1. T.Adschiri, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic Modified Nanoparticles: Toward Superhybrid Materials”, IFS 2nd French and Japanese Workshop on supercritical Fluids (2012.9.24-2012.9.25)Valence, bacirctiment INEED France
2. S. Takami, Experimental challenge to realize K4 crystals, The 9th International Workshop on Water Dynamics, 2012/3/8, Sendai, Japan

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿尻 雅文 (ADSCHIRI TADAFUMI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授
研究者番号：60182995

(2) 研究分担者

青木 宣明 (AOKI NOBUAKI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：90437244

高見 誠一 (TAKAMI SEIICHI)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：40311550

(3) 連携研究者

盧 金鳳 (LU JINFENG)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・産学官連携研究員
研究者番号：70532322