

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051015

研究課題名（和文）

配列ナノ空間物質の結晶構造

研究課題名（英文）

Study of the crystal structures of materials with having regulated nano spaces

研究代表者

澤 博 (SAWA HIROSHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50215901

研究成果の概要（和文）：本特定領域で創製される新物質を対象に、SPring-8において最新の放射光X線散乱実験技術を駆使してその精密構造を決定し、構造的観点から新物質相の電子状態と量子物性の発現機構を明らかにすることを目的として、粉末回折法・単結晶を用いた電子密度解析を行った。特に、2007年度末に導入された単結晶回折装置は期間中に立ち上げを行い、測定技術及び解析手法を確立した。領域内の共同研究積極的に進め、クラスレート、金属内包フラーレンなど配位空間物質の解析を行った。

研究成果の概要（英文）：The precise structure analyses for the synthesized new materials in this project were performed using the synchrotron radiation X-rays diffraction technique at SPring-8. Electron density analysis using powder and single crystals diffraction were conducted for the purpose of clarifying the electronic state of functional materials, and for the revelation mechanism of quantum physical properties from a structural viewpoint. Especially we did the starting work of the single crystal diffractometer introduced on March 2008, and established measurement technology and the analysis technique. We performed the cooperative research such as the series of clathrate compounds and Li@C₆₀ fullerene in this project.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,100,000	0	7,100,000
2008年度	10,600,000	0	10,600,000
2009年度	9,700,000	0	9,700,000
2010年度	8,900,000	0	8,900,000
2011年度	6,200,000	0	6,200,000
総計	42,500,000	0	42,500,000

研究分野：構造物性

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：放射光X線回折、配列ナノ空間物質、精密構造解析、電子密度解析、フラーレン

1. 研究開始当初の背景

ナノ空間が周期的に配列した配列ナノ空間物質は、構造的な特異性から多彩な物性を示し、熱電材料などの応用面からも注目されている物質群が数多くある。これらの物質の結晶構造情報は合成物質の同定から量子物性の機能発現の解明に至るまで、幅広い研究

において欠かすことができない。結晶物質の原子配列、電子状態の解析手法として、X線回折は構成元素を選ばず適用できる代表的な手法である。研究開始当初には、すでに数多くの物質群が報告され、X線回折だけでなく、電子顕微鏡、中性子回折などの様々な手法が駆使されて構造研究がなされてきた。一

方で、これらの系の機能は原子が密に詰まっていな特異な結晶構造に起因しており、その骨格を形成する元素は、秩序化の度合いが低く、いわゆる混相のサイトが存在しているために、一般的な構造解析だけでは詳細な議論が難しかった。また、放射光を用いたX線回折手法で、単結晶による精密な構造解析を行う装置は世界的に見てもあまり整備されていなかったのが、研究開始当時の状況であった。

2. 研究の目的

本特定領域で創製される配列ナノ空間を有する新物質を対象に、最新の放射光X線散乱実験技術を駆使してその精密構造を決定し、構造的観点から新物質相の電子状態と量子物性の発現機構を明らかにすることを研究目的とした。具体的には以下の3点である。(1) 新たに発見された極微量試料の同定、(2) 精密測定を利用した電子密度解析、(3) 元素選択的な局所対称性の解析である。さらに、これらの手法を支えるデータ解析手法の確立も目指した。これらは手段に関する目的であるが、真の目的は領域内で合成された新物質における物性解明であり、クラスレート、フラーレンなどの配位空間を有する物質の構造物性研究、特異な量子物性を対象とした。

3. 研究の方法

研究方法として採用したのは大型放射光施設 SPring-8 の単結晶及び粉末X線回折である。測定手法の確立と、独自開発したソフトウェアによる解析を行った。ここでは、単結晶回折装置について研究方法について説明する。

本特定領域研究の開始から約半年経過した2008年3月にSPring-8 BL02B1に大型湾曲IPカメラが施設(JASRI)により設置された。SPring-8放射光の高強度・高エネルギーかつトップアップ運転による時間変動の殆どない高品質のX線を用いて、 10^6 のダイナミックレンジを持つ大型のIP検出器と、結晶方位を制御する3軸回折計により、広い逆空間の範囲を高い統計精度を持って測定し、物性発現に伴う微小な構造変化や電荷分布の変化を調べることを主な目的とした装置である。我々は、SPring-8/JASRI/理研の研究者らと協力し、光源系から試料温度制御装置に至る装置全体の立ち上げと、この装置による利用研究を推進した。現状では、8~70 KeVの広いエネルギー範囲で $\square E/E \approx 10^{-4}$ の高いエネルギー分解能と 10^{10} photons/secの大強度を両立し、無機物質なら $10 \square m$ 角程度、分子性物質でも数十 $\square m$ 角程度の微小結晶を用いた精度の高い単結晶構造解析を行うことができ

る。また、常設された低温Heガス吹付装置により20Kまでの低温データは室温と条件を変えず測定できる。Heガス循環型冷凍機を利用すれば7Kの低温測定も可能である。これらの装置の立ち上げ及び性能の高度化に本特定領域研究が大きくかかわった。

この装置で得られる他に類を見ない、質の高い回折データから情報を余すところなく引き出し構造解析を行うには、市販のソフトウェアだけでは不十分であり、IP検出器の斜め入射補正・フェーディング補正などと共に、振動写真法によって重なりが生じた回折強度の分離を独自の手法で行う2次元画像処理システムも開発した。これらの高度化によって放射光回折データの積分強度情報が理想的にデータ抽出出来るようになった。

以上のように、光源、装置、解析法を含めた開発・高度化により、クラスレート等の重元素系からフラーレンなどの軽元素系までの配列ナノ空間物質の構造研究に適した装置が立ち上がり構造物性研究を行った。

4. 研究成果

領域内での共同研究の成果は、試料合成を担当した研究グループによる報告があるので、ここでは二つの研究成果を選んで述べる。一つは金属内包フラーレン(発表論文②, ③)、もう一つは量子スピン液体(発表論文①)である。

(1) サッカーボール型の球状分子 C_{60} フラーレンに金属原子 M を内包させた金属内包フラーレン MC_{60} は、金属内包による新しい物性の発現が期待され、1985年の C_{60} の発見以来注目を集め続けてきた。金属を含むグラファイトロッドのアーキ放電で得られる煤の中に MC_{60} を示す質量スペクトルは観測されていたものの、 MC_{60} は各種溶媒に不溶で単離が困難であるために、その構造、物性ともに20年近くの長きにわたって知られていなかった。

東北大学と(株)イデアルスターは、プラズマシャワー法により金属Liを C_{60} に内包させた $Li@C_{60}$ の大量合成に成功した。更にその生成物から $Li@C_{60}$ を適切な酸化剤で酸化することで、 $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ という“塩”の形で完全に単離することに成功した。単離された試料に対し、 C_{60} の配位ナノ空間にリチウムが内包されていることを証明するために、この塩の単結晶構造解析を行った。

室温から低温20KまでのX線回折実験から、 $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ は室温以下で単斜晶系に属すること、また、この結晶は c 面を共有した双晶であることが判明した。400K以上の高温領域まで結晶構造の温度変化を調べた結果、320 K付近で単斜晶から斜方晶への構造相転

移が観測された。そこで 370K で測定を行い、直接法、マキシマムエントロピー法 (MEM)、構造精密化を駆使して結晶構造を決定した。 C_{60} ケージは結晶中で 4 種類の分子配向をとっていることから、結晶中で C_{60} ケージは配向が制限された回転運動 (ラチェット回転) をしており、 $Li@C_{60}$ ケージの回転を制限する相互作用が $[Li@C_{60}] (SbCl_6)$ 結晶内に存在すると考えられる。

MEM 電子密度解析により、 C_{60} ケージの中心から 1.3 Å 変位した 2 つの位置に、内包された Li が存在する。この Li の位置と C_{60} ケージの配向との関係を調べると、全ての Li は炭素の 6 員環の中心近接に位置することが分かった。このことは、 C_{60} ケージ中に内包 Li の安定点があることを意味する。更に、この Li は $[SbCl_6]^-$ イオンとの相互作用によってその位置が決まっている。即ち、一つの C_{60} の中の Li イオンの位置を外場によって制御可能であることを示しており、この結果は新しい分子スイッチ素子の開発の可能性を示唆する。この応用的な見地からも注目を集め、論文発表後に国内外のマスメディアで紹介された。

(2) 次に報告するのは特異な量子現象であるスピン・軌道液体である。超伝導に代表される量子液体は、基礎的にも応用上においても重要な研究対象である。我々は、銅酸化物の磁性体において、電子の持つスピンと軌道自由度の協力現象によりそれらが低温まで秩序化しない新しい量子状態を形成している事を発見した。

銅イオンは周囲の陰イオンの配置の対称性を自発的に破るヤーンテラー歪みを生じる性質を持ち、相転移を示す。今回われわれが着目した物質 $Ba_3CuSb_2O_9$ は、協力的なヤーンテラー相転移を低温まで起こさない初めての例であることを見出した。この軌道状態は EXAFS の測定によって局所的にはヤーンテラー歪みを有しているが、ある時間スケールで揺らいでいると解釈される。また、スピンも極低温まで動的な液体状態を示すことを中性子回折などにより明らかにした。つまり、スピンと軌道が協力して、局所的に量子力学的な一種の共鳴状態を形成したためであると考えられる。この系は Cu-Sb の配列に正三角形フラストレーションが内在するため、本質的に乱れた結晶構造を有することが特徴であり、この乱れに強い量子液体状態を示す物質の発見は、量子情報制御の基盤形成に必要な物質開発の一つの指針を与えると期待され、新聞にも取り上げられた。

これ以外にも、熱電材料として注目を集めているクラスレート化合物における相転移、ラットリング原子の振る舞いとケージの格

子変形モードのカップリングなどを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 37 件)

- ① “Spin-Orbital Short-Range Order on a Honeycomb-Based Lattice” S. Nakatsuji*, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. Rodriguez-Rivera, M. A. Green, C. Broholm, *Science* vol. 336 no. 6081 (2012) 559-563, 査読有, DOI:10.1126/science.1212154
- ② “Rock-salt of Thermally Contracted C_{60} with Mobile Lithium Cation inside” Shinobu Aoyagi, Yuki Sado, Eiji Nishibori, Hiroshi Sawa, Hiroshi Okada, Hiromi Tobita, Yasuhiko Kasama, Ryo Kitaura, and Hisanori Shinohara. *Angewandte Chemie International Edition*. **51**, (2012). 3377-3381, 査読有, DOI: 10.1002/anie.201108551. *Hot Paper*
- ③ “A layered ionic crystal of polar $Li@C_{60}$ superatoms” S. Aoyagi, E. Nishibori, *H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, and *H. Tobita, *Nature Chem.* **2**, 678-683 (2010), 査読有, DOI:10.1038/nchem.698.
- ④ “Nitrated Benzene Derivatives of $La@C_{82}$: Addition of NO_2 and Its Positional Directing Effect on the Subsequent Addition of Benzynes” X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, *T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, N. Mizorogi, and *S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 594-597 (2010), 査読有, DOI:10.1002/anie.200905024.
- ⑤ “Bis-Carbene Adducts of Non-IPR $La_2@C_{72}$: Localization of High Reactivity around Fused Pentagons and Electrochemical Properties” X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, and S. Nagase, *Bis-Carbene Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8642-8645 (2008), 査読有, DOI:10.1002/anie.200803529.

[学会発表] (計 101 件)

- ① H. Sawa, E. Nishibori, and S. Aoyagi, Challenge to Atomic Orbital Visualization by 0.2 Å Resolution Synchrotron Radiation Single Crystal Experiment. AsCA'09, October 22-25, 2009, Beijing, China (oral)
- ② 澤博 放射光による電荷分布解析 (シンポジウム講演) 日本物理学会 第 67 回 年次大会 関西学院大学 2012/3/24-3/27
- ③ 澤博 放射光構造解析による格子構造とラットリング (口頭) 日本物理学会 2010 年秋季大会 大阪府立大学 2010/9/23-9/26
- ④ 澤博 内包 C₆₀ の精密構造解析 (特別講演) (口頭) 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム つくば国際会議場 (エポカルつくば), 2009/9/1-9/3
- ⑤ 澤博、土岐睦、村田靖次朗 放射光による単結晶 C₆₀ の精密構造解析 日本物理学会 2007、第 62 回年次大会 北海道大学, 2007/9/21-24

[図書] (計 1 件)

- ① 那須奎一郎、澤博、門野良典、物質科学の基礎、2012、共立出版、pp 91-123.
- ② 西堀英治、熱電変換技術ハンドブック、梶川武信 監修、2 章、2 節、2. 亜鉛アンチモン化合物、2.1 結晶構造.、2008、株式会社エヌ・ティー・エス、pp46-52.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：含ホウ素化合物、電解質材料、及びリチウムイオン電池

発明者：守谷誠、余語利信、橋本渉、北口比呂、澤博、西堀英治

権利者：国立大学法人名古屋大学

種類：特許

番号：特願 2009-194588

出願年月日：2009 年 8 月 25 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤博 (SAWA HIROSHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50215901

(2) 研究分担者

青柳 忍 (AOYAGI SHINOBU)

名古屋市立大学・システム自然科学研究科・准教授

研究者番号：40360838

(H19→H20：連携研究者)

(3) 連携研究者

西堀 英治 (NISHIBORI EIJI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10293672

(H19→H20：研究分担者)