

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20244059

研究課題名(和文) 放射光X線による強相関電子系物質の電荷密度解析システムの構築

研究課題名(英文) Construction of charge density analysis system for strong correlated electron materials using synchrotron radiation X-ray diffraction method

研究代表者：

澤 博 (HIROSHI SAWA)

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)：本研究で立ち上げを行ってきた SPring-8 BL02B1 の単結晶用新型回折装置は、十分な測定性能を有していることを検証した。この装置では10ミクロン角程度の合金系単結晶であれば、精密解析に必要な逆格子空間内の 0.2\AA の超高分解能測定が十分可能である。冷凍機の導入を SPring-8 施設との協力で実現し、8～500K 程度までの温度領域で測定可能となった。本研究課題では、いくつかの典型的な物質群の分子軌道解析、電荷及び軌道秩序状態の検証を行ってきた。 C_{60} フラーレンケージ中に閉じ込めた Li イオンを電子密度解析することによって、内包証明だけでなくその物性に迫る重要な情報を引き出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：As for the new diffractometer for single crystals at BL02B1 in SPring-8 started up by this project, it was verified that there is an enough performance in this facility. If it is an alloy system crystal at ten-micron cubic, the ultra high resolution measurement of *ca.* 0.2\AA in the reciprocal lattice space necessary for the precise structure analysis is possible. The introduction of the refrigerators was achieved by cooperation with SPring-8 facilities, and the measurement in the temperature range from 8K to 500K became available. In this research project, some typical molecular orbital analyses of the molecular conductor system and the charge or orbital ordered state had been achieved. It was also elucidated by using this beam line of the structural and physical properties of a metallic cation endohedral fullerene $Li@C_{60}$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2009年度	13,800,000	4,140,000	17,940,000
2010年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
総計	28,700,000	8,610,000	37,310,000

研究代表者の研究分野：構造物性

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関係、放射光、精密構造解析、電子密度解析

1. 研究開始当初の背景

構造物性の観点から物質の電荷分布解析を主体として機能と構造の研究を進めるためには、高精度のX線回折測定が極めて有用である。研究開始当初、日本における放射光施設には単結晶構造解析を主体とするビー

ムラインは、あまり空間分解能を要求しない(数 \AA 程度)タンパク結晶用を除くと、ごく少数しかなかった。物性物理学における空間分解能の要請は実に 0.2\AA 程度であり、その当時にこの要請にこたえる装置はなかった。このような超精密解析を可能とするために

は、高エネルギーのX線が必要不可欠であるとともに、そのビーム特性、安定性など様々な高品質な「光」が要求される。わが国は世界最高性能を誇る大型放射光施設 SPring-8を有するが、この高品質放射光を構造物性研究に活かすための超精密解析用回折装置がなかった。一方、お家芸の一つともいえる我が国の新物質開発研究は、超伝導体、熱電材料、分子性デバイスなど多くの機能性物質を排出しており、その機能と電子状態の関連を明らかにすることが急務となっていた。

2. 研究の目的

構造物性分野では、電子相関による電荷秩序、磁気転移など多彩な物質相の電子状態の観測が、電気抵抗、磁化率、比熱などのマクロな物理量から磁気共鳴などのミクロな手法まで、多様な研究が進められている。様々な物質の中で、分子性物質では分子自身の多様性や精密な物質パラメータの制御の可能性から基礎物性からデバイス応用まで広い分野で注目されている。我々は**放射光精密解析＋電荷密度解析**を用いて、**強相関電子状態の直接観測を行うシステムの構築**を目的とした。対象として分子性物質の研究に加えて、遷移金属酸化物などの電子状態の直接観測についてもSPring-8の高エネルギーX線を用いて行い、十分な性能を有することを明らかにすることによって、強相関物質分野の研究ネットワークの基盤を構築することを目指した。

3. 研究の方法

通常のX線構造解析は、原子または分子の空間配置状態を仮定し回折現象で得られる測定データが如何に再現できるか（もっとうまいか）を計算する。必要とされる実空間の情報をどれだけ引き出せるかは、回折点の強度の精度と測定された逆格子空間の体積で決まる。放射光という大強度で並行性の高いX線を用いることで、試料からの回折線の質は格段に高まる。この回折線の測定方法には様々な検出器の選択肢があるが、我々はイメージングプレート(IP)が現時点では最も適した検出器であることを検証した。この結果、様々な補正項を最適化したIPは半導体検出器などの0次元検出器と遜色ない解析が可能であることがわかった。そこで、本研究課題を遂行するために、平成22年3月末にSPring-8 BL-02B1に導入された単結晶用大型IP装置を主な装置として採用した。

試料として単結晶を用いることにより、空

間情報を含めた精密な回折データを得ることができるので、我々は精密電子密度解析を実現するために以下のような2つの開発を行った。

① 単結晶測定を最も効率よく行うための測定手法の確立と、測定条件の自動計算プログラムの開発

② 通常の画像処理では利用できなかった重畳反射を分離するために、粉末測定で用いられるリートベルト法を2次元単結晶回折パターンに拡張した、構造解析用自動画像処理プログラムの開発

また、測定された回折データを元に精密解析を行うために、マキシマムエントロピー法による電子密度計算、原子散乱因子を内殻電子と価電子に分離して多極性展開を行い、更に得られた電子密度をBaderトポロジカル解析によってその帰属を精密に求めるソフトウェアを用いた。

4. 研究成果

世界的にも、歴史的にも様々な研究者によって試みられてきた超精密解析であることから、まずその解析が十分可能であるかどうかを確かめるために、いくつかの標準的な試料の解析を行った。

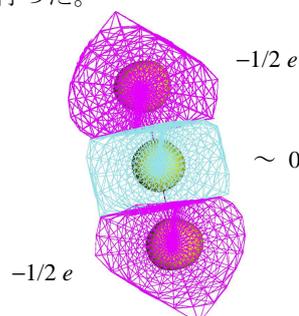


図 1. 電荷に偏りがある I_3^- 分子の電荷の様子。Bader 解析により各原子に帰属する電子数を決める。電荷は両側の I 原子に分離。

まず、分子や原子の電荷密度をどの程度精密に観測することが可能かを検証するために、分子性結晶の I_3^- イオンの電子数の観測を試みた。この分子は閉殻イオンとして内部に自由度を持たないと通常仮定するが、我々はドナー性の分子との塩を作った I_3^- 分子の結晶を精密に解析して、閉殻イオン分子の電子状態の解析で精密解析の検証を行った。この分子全体の電子数は1パーセントの精度で求まることが分かった。分子性結晶におけるこの精度は物性を研究する上で十分な精度といえる。実際、第一原理計算を用いても現状では結晶中の電子分布をこの精度で決定することは、

限られたサイズの小さな結晶にしか適用できない。更に、この閉殻分子は $[I^{1/2-}-I^0-I^{1/2-}]$ と不均一な電荷分布になることも明らかにした(図1)。この結果は、例えば分子性結晶における機能を考える上で、閉殻イオンであっても分子内部に自由度を有する可能性を示唆した。このような隠れた自由度を精密に議論することが物性物理にとって重要である。

多極子解析とMEM解析を組み合わせることで、軌道の自由度を有するような遷移金属のd電子の状態を特定することにも成功した。電子密度分布だけでは、原子がもっている全ての電子の重ね合わせで電子状態を議論するしかないが、通常物性に寄与するのは最外殻電子であることは良く知られている。主に海外で多く用いられている多極性解析は精密解析の手法として重要視されているのはこのためである。しかし、結晶中の一つの原子について、散乱角だけでなく複雑に相関する多くのパラメータを精度よく決定することが求められ、測定精度だけでなくその解析は大変難しい。そこで、我々はこの物性に直接寄与する価電子に属する電子の情報だけを取り出すために、MEMによる電子密度分布から球状の内殻電子の部分を差し引くことを試みた。図2は Ti^{3+} の3d軌道の電子が空間的に秩序化することが知られているペロブスカイト型Ti酸化物のd軌道の電子密度分布を上記の手法で求めたものである。この軌道電子の情報があれば、d軌道の波動関数の量子秩序変数を決定することもできる。この解析には、原子位置と熱振動因子以外には精密化すべき変数はない。確かに、教科書的に知られているd軌道の羽根状の形が観測されていることが分かる。

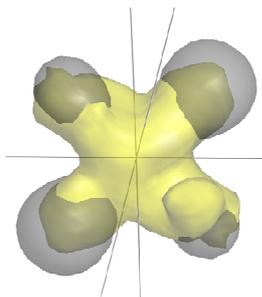


図 2. 観測された $3d^1$ 軌道(薄色)と波動関数 $|\Psi|^2 = |c_1|y\rangle + c_2|zx\rangle + c_3|xy\rangle|^2$ (濃色) による電荷分布の再現結果。

また、孤立空間を有するフラーレン中に閉じ込められた軽元素の振る舞いを精密に議論することも、注目を集めている。 C_{60} フラーレンにおける機能制御を目指して合成法を確立された $Li@C_{60}$ において、内包された Li が C_{60} ケージ内でイオン化するとともに、電気的な相互作用によって C_{60} ケージとその外の陰イオ

ンとの相互作用が存在することを、高温の単結晶構造解析によって明らかにすることが出来た。 Li^+ イオンのように軽い元素が C_{60} 分子内で位置の自由度を有しているような物質の場合、その機能と構造を結ぶ情報を直接明らかにすることは放射光を用いなければ極めて困難である。さらに、このような結晶内の方向を含めたいくつかの自由度を議論するためには、X線単結晶構造解析が最も有効な手段である。微小単結晶を用いて分子レベルでの機能性を構造解析の見地から明らかにすることが可能となったことは、今後の物質開発に大きな進歩をもたらすであろう。実際、一つの分子の中での Li^+ イオンの配置という内部自由度を、僅かな外場の制御によって行うことが可能であることは、この系の分子スイッチとしての応用や太陽電池における高効率化へも期待が高まり、多くの分野からの注目を集めている。

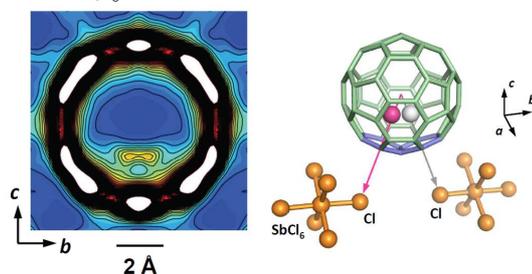


図 3. Li イオンを内包した C_{60} の電子密度分布図(左)と $SbCl_6^-$ イオンに引き寄せられている模式図。

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 14 件)

- ① H. Ichikawa, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichiyonagi, M. Chollet, L. Guerin, N. Dean, A. Cavalleri, S. Adachi, T. Arima, H. Sawa, Y. Ogimoto, M. Nakamura, R. Tamaki, K. Miyano, S. Koshihara, Transient photoinduced 'hidden' phase in a manganite. Nature Materials 10, 101-105 (2011). 査読有
- ② X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, *T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, N. Mizorogi, and S. Nagase, Nitrated Benzyne Derivatives of $La@C_{82}$: Addition of NO_2 and Its Positional Directing Effect on the Subsequent Addition of Benzynes. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 594-597 (2010). 査読有
- ③ B. Zhou, H. Yajima, A. Kobayashi, Y.

- Okano, H. Tanaka, T. Kumashiro, E. Nishibori, H. Sawa, and H. Kobayashi, Single-Component Molecular Conductor [Cu(tmdt)₂] Containing an Antiferromagnetic Heisenberg Chain. *Inorg. Chem.* 49, 6740-6747 (2010). 査読有
- ④ 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, A layered ionic crystal of polar Li@C₆₀ superatoms. *Nature Chem.* 2, 678-683 (2010). 査読有
- ⑤ S. Maki, E. Nishibori, H. Okabayashi, R. Sato, S. Aoyagi, H. Sawa, and R. Kato, Experimental charge density study of (DBr-DCNQI)₂Cu for metallic phase by synchrotron X-ray diffraction. *Physica B* 405, S321-S323 (2010). 査読有
- ⑥ T. Naito, A. Kakizaki, T. Inabe, R. Sakai, E. Nishibori, and H. Sawa, Growth of Nanocrystals in a Single Crystal of Different Materials: A Way of Giving Function to Molecular Crystals. *Cryst. Growth Des.* 11, 501-506 (2010). 査読有
- ⑦ G. Eguchi, D. C. Peets, M. Kriener, S. Maki, E. Nishibori, H. Sawa, and Y. Maeno, Superconducting properties of noncentrosymmetric CaIrSi₃. *Physica C* 470, S762-S763 (2010). 査読有
- ⑧ G. Eguchi, D. C. Peets, M. Kriener, Y. Maeno, E. Nishibori, Y. Kumazawa, K. Banno, S. Maki, and H. Sawa, Crystallographic and superconducting properties of the fully gapped noncentrosymmetric 5d-electron superconductors CaM₂Si₃ (M = Ir, Pt). *Phys. Rev. B* 83, 024512 (8 pages) (2010). 査読有
- ⑨ Y. Wakabayashi, H. Sagayama, T. Arima, M. Nakamura, Y. Ogimoto, Y. Kubo, K. Miyano, and H. Sawa, Size of orbital-ordering domain controlled by the itinerancy of the 3d electrons in a manganite thin film. *Phys. Rev. B* 79, 220403(4pp) (2009). 査読有
- ⑩ Y. Bando, T. Kawamoto, T. Mori, T. Kakiuchi, H. Sawa, K. Takimiya, and T. Otsubo, Organic Superconductivity Enhanced by Asymmetric-Anion Random Potential in (MDT-TS)I_{0.85}Br_{0.41} [MDT-TS=5H-2-(1,3-diselenole-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene]. *Chem. Mater.* 21, 3521-3525 (2009). 査読有
- ⑪ Y. Kohama, T. Rachi, J. Jing, Z. Li, J. Tang, R. Kumashiro, S. Izumisawa, H. Kawaji, T. Atake, H. Sawa, Y. Murata, K. Komatsu, and K. Tanigaki, Rotational Sublevels of an Ortho-Hydrogen Molecule Encapsulated in an Isotropic C₆₀ Cage. *Phys. Rev. Lett.* 103, 073001(4pp) (2009). 査読有
- ⑫ Y. Wakabayashi, N. Takubo, K. Miyano, and H. Sawa, Structural study on Pr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO₃ thin films on perovskite (011) substrate. *Eur. Phys. J. Special Topics* 167, 67-71 (2009). 査読有
- ⑬ 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 Adducts of Non-IPR La@C₇₂: Localization of High Reactivity around Fused Pentagons and Electrochemical Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 8642-8645 (2008). 査読有
- ⑭ Y. Wakabayashi, D. Bizen, Y. Kubo, H. Nakao, Y. Murakami, M. Nakamura, Y. Ogimoto, K. Miyano, and H. Sawa Orbital Ordering Structures in (Nd, Pr)_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ Manganite Thin Films on Perovskite (011) Substrates. *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 014712 (2008). 査読有
- [学会発表] (計 10 件)
- ① 澤博 放射光構造解析による格子構造とラットリング 日本物理学会 2010 年秋季大会 大阪府立大学 2010/9/23-9/26 (oral)
- ② 澤博, 岡林弘卓, 西堀英治, 田口康二郎, 有馬孝尚, 十倉好紀 放射光 X 線精密構造解析による Ti 酸化物の軌道秩序の直接観測 日本物理学会 第 65 回年次大会 岡山大学津島キャンパス 2010/3/20-3/23 (oral)
- ③ 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)
- ④ 澤博 SPring-8 における構造物性研究の新たな方向性 第 13 回 SPring-8 シンポジウム 東京ステーションコンファレンス 5 階, 2009/9/3-9/4 (oral)
- ⑤ 澤博 内包 C₆₀ の精密構造解析 (特別講演) 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 (oral)
- ⑥ 澤博 α -(ET)₂I₃ の常圧下での構造解析による電荷不均化の観測 京都大学基礎物理学研究所研究会「分子性導体における質量ゼロのディラック粒子とその新展開」京都大学基礎物理学研究所, 2009/7/3 (oral)
- ⑦ 澤博 放射光 X 線を用いた単結晶 MEM 解析による分子性物質系の分子軌道の直接観測 第 26 回 PF シンポジウム、つくば国際会議場エポカル、2009 年 3 月 24 日-25 日、(2009) (oral)
- ⑧ Sawa H. The Role of Precise Structure Analysis for Molecular Crystal System Institute of Material Structure Science-Symposium. October 16-17. 2008. Tsukuba, Japan. (oral)
- ⑨ Sawa H. Charge ordering state of molecular conductor detected by synchrotron radiation x-ray diffraction. International Symposium on Molecular Conductors 2008. July 23-25. 2008. Okazaki, Japan. (oral)
- ⑩ Sawa H. Geometrical Frustration and Charge Ordering of Molecular Conductor The 21st IUCr Satellite Meeting "Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions". 2008. Aug. 21-22, Osaka Japan. (oral)

[図書] (計 1 件)

Hiroshi Sawa and Toru Kakiuchi,
Chapter 5. Study of the novel charge ordering state in molecular conductors using synchrotron radiation X-ray diffraction (18pages)
Molecular Electronic and Related Materials- Control and Probe with Light
Editor Toshio Naito, Transworld Research Network (2010).

[その他]

新聞報道

- ① 日刊工業新聞 (2010 年 4 月 6 日) 株式会社菱化システムと連携した X 線構造解析手法の製品化
- ② 日経産業新聞 (2010 年 4 月 6 日) 株式会社菱化システムと連携した X 線構造解析手法の製品化
- ③ 日本経済新聞 (2010 年 6 月 21 日 11 面) 球状炭素分子の内部にリチウム
- ④ 中日新聞 (2010 年 6 月 21 日 3 面) 金属フラーレン大量合成に成功
- ⑤ 日刊工業新聞 (2010 年 6 月 21 日 18 面) リチウム原子内包フラーレン 内部・特性を分析
- ⑥ 河北新聞 (2010 年 6 月 21 日 1 面) 高

- 導電のリチウム内包フラーレン 解析・大量合成に成功
- ⑦ 化学工業日報 (2010 年 6 月 21 日 1 面) 金属イオン内包フラーレン 単結晶構造を決定
- ⑧ 科学新聞 (2010 年 7 月 2 日 4 面) リチウムイオン内包 C₆₀ フラーレン大量合成 単離・結晶化、分子構造決定
- ⑨ 日刊工業新聞 (2010 年 12 月 6 日) キラリ 研究開発 第 61 回 (漫画)
- ⑩ 日刊工業新聞 (2010 年 12 月 20 日) キラリ 研究開発 第 62 回 (漫画)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤 博 (SAWA HIROSHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50215901

(2) 研究分担者

大隅 寛幸 (OHSUMI HIROYUKI)
理化学研究所・播磨研究所・研究員
研究者番号: 90360825

(3) 連携研究者

西堀 英治 (NISHIBORI EIJI)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10293672