

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360006

研究課題名(和文) 放射光マルチデータ解析による精密構造決定

研究課題名(英文) Accurate Structure Analysis using multiple synchrotron radiation diffraction data.

研究代表者：

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

研究成果の概要(和文):本研究では、単一の粉末X線回折データだけでは解明できないDisorder構造などの詳細構造を複数の回折データを併用した解析法を開発することで解明する研究を行った。単結晶粉末回折との組み合わせや、複数の粉末回折データの同時解析法により、フラーレンC₆₀のLi金属内包構造、ダイヤモンドの非調和熱振動と混成軌道、CoSb₃熱電変換材料の結合特性など単一の粉末回折データだけでは明らかに出来ない詳細構造を解明した。

研究成果の概要(英文): In this study, we developed the method of diffraction data analysis using multiple dataset for determination of detailed structure such as disordered status. The structure of Li endohedral C₆₀ fullerene, an anharmonic thermal vibration and hybridized orbital of the diamond, and the bonding nature of CoSb₃ thermoelectrics have been experimentally determined by a combination of single crystal and powder crystal diffraction and multi powder data analysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：放射光、X線回折、計算科学

1. 研究開始当初の背景

材料開発において、電気伝導性、磁性など多彩な機能を示す物質の構造、すなわち原子配列・電子状態、を解明することは、物質設計・機能解明・実用化の上で欠かすことができない。粉末X線回折は、試料の準備や測定時の外場変化が容易であり適用範囲が広いことから材料評価に必須の構造評価法である。わが国のSPring-8を代表とした第3世代放射光X線源の登場により、 μ グラムの試料でもデータ測定が可能となってきたため、その適用範囲は無機材料から金属錯体・有機化合物までの幅広い分野に広がり続けている。現状SPring-8では、 μ グラムの試料か

ら5分～長くとも1時間あれば質の高い粉末回折データが得られる。

一方で、粉末X線回折データの解析法と解析で得られる構造情報は、この10年以上の間ほとんど進歩が見られない。最近の機能性材料で見られる機能に直結した微弱な構造変化、すなわちDisorder構造、微量添加した添加元素の構造、欠損構造や価電子や原子間の結合電子の構造などを粉末回折から精度良く求めることは一般に難しいままである。SPring-8によるデータ測定の高速度化とコンピュータの計算速度の進歩により解析完了までの時間が短縮されただけである。

粉末X線回折により大まかな結晶構造を

求め、分光や理論計算と併用し機能の解釈することがしばしばなされるが、このアプローチが問題を引き起こすこともある。なぜなら、回折実験により得られた構造が変われば、その解釈も影響を受けるためである。この顕著な例として申請者が行った熱電変換材料 Zn_4Sb_3 の数%の Disorder 構造の検出が挙げられる。Disorder 構造が発見されるまでは、 Zn_4Sb_3 の低い熱伝導度を説明のために数多くの実験研究・理論研究の結果が誤った構造に基づき解釈されていた。この問題を根本的に解決するには、粉末 X 線回折から大まかな原子配列構造だけでなく Disorder などの詳細構造を同時に解明する手法の開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、同一の試料から測定時間・範囲・波長・測定方法等を変化させた複数の X 線回折データ (マルチデータ) を測定し、単一の回折データでは得られない分光的情報 (波長変化)・広いダイナミックレンジ (時間変化)・拡張された角度・実空間分解能 (範囲変化) を各データ間の差異から引き出すマルチデータ構造解析法を開発することにより、従来の X 線構造解析では得られない微弱な Disorder 構造などの機能と密接にかかわる詳細構造を解明することである。

3. 研究の方法

研究目的と合致する手法として粉末 X 線回折と単結晶 X 線回折の組み合わせがある。特に、本研究開始の 2008 年度初めより大型放射光施設 SPring-8 に単結晶精密構造解析用の装置が納入され、申請者が SPring-8 よりこの装置のパワーユーザーに任命された。この機会を生かして、同一試料の複数データ解析に基づくマルチデータ解析を開発するため、実験室 X 線源用の高輝度 Mo ターゲットを納入した。これまでの実績からビームタイムが限られる SPring-8 を用いて成果を上げていくためには、実験室での試料評価が不可欠なためである。立ち上げ、調整を 2008 年度に終了し、実験室で十分な予備測定が行えるようになった。

解析データソフト開発ソフト開発については、グラフィックボードを利用した超高速計算により構造解析速度を従来から飛躍的に高める手法の開発を進めた。具体的には、NVIDIA 社 CUDA を利用した構造解析ソフトの開発を実際に得られたデータ解析に適用しながら推し進めた。

4. 研究成果

研究成果として、放射光単結晶回折データを開発した放射光粉末構造解析プログラムで解析することで明らかにした (1) リチウム内包フラーレンの構造、放射光マルチ粉末回折データで得られた結晶構造因子を用いた (2) ダイヤモンドの精密構造解析、(3) $CoSb_3$ 熱電変換材料の精密構造解析などがある。これらについて順に述べる。

(1) リチウム内包フラーレンの構造

$Li@C_{60}$ は、サッカーボール型の球状分子 C_{60} フラーレンにリチウム原子を内包させた分子のことである。金属内包フラーレン $M@C_{60}$ は、金属内包による新物性発現の期待から、 C_{60} の発見以来注目されてきた。 $M@C_{60}$ は、合成収量が微量で、各種溶媒に不溶で単離が困難なため、その性質と分子構造は 20 年以上の間不明であった。東北大学と株式会社アルスターは、プラズマシャワー法により $Li@C_{60}$ の大量合成に成功した。その生成物から $Li@C_{60}$ を酸化することで、 $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ 塩として単離することに成功した。

リチウムが C_{60} に内包されていることを証明するためには、X 線結晶構造解析による分子構造の決定が必要である。リチウムは原子番号 3 の軽元素であり、X 線によって観測するのが難しい。また、フラーレンの結晶構造解析では、分子が球状であるがゆえに分子配向の自由度が問題になる。本研究では $Li@C_{60}$ の分子構造を明らかにするために、SPring-8 の放射光を用いて $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の単結晶電子密度分布解析を行った。

$[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の単結晶は、 $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の蒸気拡散法によって得られた。結晶サイズは $60 \times 40 \times 10 \mu m^3$ であった。SPring-8 BL02B1 で低温での X 線回折実験を行った結果、 $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ は室温以下で単斜晶系に属し、 c 面を共有した双晶構造であることが分かった。高温領域で構造の温度変化を調べたところ、320 K 付近で単斜晶から斜方晶への相転移が観測された。高温相では双晶構造が解消され、単一の結晶の X 線回折パターンを得ることができた。高温相の空間群は $Amm2$ 、格子定数は $a=12.30$ 、 $b=9.95$ 、 $c=29.05$ Å (370 K) であった。370K で X 線振動写真を 47 枚測定した ($\lambda=0.35$ Å, 露光時間 20 分/枚, $\Delta\omega=4^\circ$, 振動速度 $0.3^\circ/\text{秒}$)。 $d=0.75$ Å まで合計で 9,976 本の回折ピークを測定した。

得られた回折強度を用いて $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の結晶構造解析を行なった。SIR2004 を用いた直接法により、 $SbCl_6$ と C_{60} ケージの大まかな配列を決定し、粉末回折マルチデータ解析用に開発してきたプログラム Synchrotron powder を用いて分子剛体モデルにもとづく分子座標、熱振動パラメータの精密化を行なった。この解析には MEM 電子密度解析を組み合わせ、電子密度分布を元に $Li@C_{60}$ の分

子構造モデルを構築しながら進めた。最後に、決定されたモデルを SHELXL-97 により精密化した。最終的に得られた信頼度因子は $R1=4.69\%$ ($I>4\sigma$, $d>0.8 \text{ \AA}$) となった。

MEM 電子密度分布から、 C_{60} ケージは 4 種類の分子配向を持つことがわかった。この 4 種類の配向はほぼ等確率に存在しており、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) をしていると考えられる。何も内包していない空の C_{60} の結晶では、室温以上で自由回転している。260K 付近の相転移を境に 2 種類の分子配向のみが許された一軸性のラチェット回転になり、更に低温では、2 種類のうちの 1 種類の分子配向が優勢になる。[Li@ C_{60}](SbCl₆)⁻ において 370K でも C_{60} ケージが自由回転していないことは、回転を制限する相互作用の存在を示している。

MEM 電子密度分布から、Li は C_{60} ケージの中心から変位した 2 サイトを占有していることが分かった。電子密度ピークの高さは $0.38e/\text{\AA}^3$ と低く、この 2 サイトは結晶学的に等価である。Li の占有位置と C_{60} ケージの配向との関係を調べると、4 種類の分子配向のうちどの配向でも、Li は炭素の 6 員環の中心近接に位置した。この事は、 C_{60} ケージの 6 員環の中心近傍に内包 Li の安定点があることを示している。これは、過去の理論計算の結果とも矛盾がない。 C_{60} は 20 個の 6 員環を持つため、分子の対称性から内包 Li は 20 サイトを占有する可能性がある。しかし 2 サイトの占有しか見られなかった。

[Li@ C_{60}]⁺ と SbCl₆⁻ との静電的な相互作用を調べたところ、Li は近接する 7 つの SbCl₆⁻ のうち 2 つの SbCl₆⁻ に接近するように、2 サイトに局在していることが分かった。[Li@ C_{60}]⁺ は結晶中で SbCl₆⁻ とイオン対を作っていた。

内包された Li⁺ と SbCl₆⁻ との相互作用は C_{60} ケージの配向にも影響を及ぼしていると考えられる。 C_{60} ケージの 6 員環の中心近傍に内包 Li の安定点があるため、SbCl₆⁻ のつくる静電場によって Li⁺ が 2 サイトに局在すると、それに伴って、6 員環の中心が Li⁺ の近傍になるように C_{60} の配向が制限される。これが、370K の高温でも C_{60} ケージが自由に回転していないことの原因である。

[Li@ C_{60}]⁺ と SbCl₆⁻ との静電的相互作用は結晶構造の形成にも大きく影響している。[Li@ C_{60}]⁺ と SbCl₆⁻ とのイオン対に着目すると、静電的に引き付けあった強固な 2 次元の層状構造を形成している。その層状構造が弱いファンデルワールス力によって積み重なって 3 次元の結晶構造を形作っていることが分かった。

(2) 放射光マルチ粉末回折データを用いた

ダイヤモンドの精密構造解析

電子密度分布の X 線回折データからの決定は物理、化学、薬学、医学など様々な分野の研究に決定的な情報を与える。なぜなら、物質の多くの物理・化学的特性は電子によって発現されており、その空間分布の理解は機能・特性の機構解明に決定的な役割を果たすためである。欧米で結晶学者を中心に盛んに行われている X 線回折による電子密度研究の現在の主流は、非球状の電子密度のモデルにより原子を表し、そのモデルとデータの一致度から非球状の電子密度分布モデルを決定する多極子展開法などの手法である。この方法は、1 原子当たり数十のパラメータを要求するため、精度の高い単結晶 X 線回折データが必須だとされてきた。本研究では、SPRING-8 にてマルチデータ測定したダイヤモンドの粉末回折データの多極子展開法および非調和熱振動解析を行い、その結果を理論計算で得られる電子密度分布と比較した。

実験データはこの研究の開始前に SPRING-8 BL02B2 で測定した。このデータについては既に原著論文で報告している。このデータから、通常の Rietveld 法により求めた結晶構造因子、多極子展開法により求めた電子密度に基づく結晶構造因子、密度汎関数法による理論計算から求めた結晶構造因子を比較した。比較には、X 線回折の観測データとモデルの一致度を示す信頼度因子 R を用いた。この値は一致度が高いほど低い値を示し、値はモデルとのズレの尺度として用いられる。実験データと多極子モデルの一致度は非調和熱振動解析まで行った場合、1% 以下、最も低い場合には $R=0.1\%$ まで低下した。また理論計算との比較でも $R=0.6\%$ の値が得られた。これらの値は、一般の構造解析 $\sim R=5\%$ 程度、単結晶回折で行われている精密構造解析 $R=2\sim 1\%$ 台を大幅に下回っており、マルチデータで測定した放射光粉末 X 線回折データの精度の高さが確認された。さらに、炭素の価電子を s^2p^2 軌道として解析した場合と sp^3 軌道として解析した場合の差電子密度分布の比較から実験データに軌道モデルの違いを判別する情報が確かに存在していることも確認された。

以上の結果からマルチデータ法で測定した放射光粉末 X 線回折データは、少なくともダイヤモンドのような構造が簡単な無機物質の場合、機能特性に関与する電子の分布を十分に検出する精度を持つことが分かった。これは、今まで良質な単結晶が出来ないために本研究のような高精度の電子密度研究が行えなかった物質の電子密度研究がマルチデータを用いれば可能なことを意味している。また、こうした情報を引き出すために多極子展開解析が有用であることも分かった。また、理論計算との 1% 以下の不一致

に関しては、やはり理論では表しきれない効果を明瞭に示していると考えられる。多電子系の理論計算の不十分さは認識されているものの実験による観測がほとんどの場合それを問題とする精度に到達しないため実際の材料ではそれほど問題にされてこなかった。本研究のマルチデータ測定・解析法による電子密度研究は現状に一石を投じることが可能であることも分かった。

(3) CoSb₃ 熱電変換材料の精密構造解析

熱電変換材料は環境問題や省エネルギー対策の革新的技術として注目され研究が盛んに行われている。熱電変換材料の性能は無次元の熱電性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa \propto m^* (\mu / \kappa_L) T$ で表される。

ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率である。 κ_L は熱伝導率の格子振動による成分、 m^* は電子または正孔の有効質量、 μ は移動度である。熱電変換材料の開発における重要な指針は、 $m^{*3}/2 (\mu / \kappa_L)$ を大きくすることである。一般に重元素半導体は、移動度と格子熱伝導率の比 (μ / κ_L) が大きい。このため、Bi₂Te₃、PbTe などのテルル化物や ZnSb などのアンチモン化物などの重元素半導体が現状の熱電変換材料の主力を担っている。

CoSb₃ に代表されるスクッテルダイト化合物は、正孔移動度 μ_h が大きいため熱電変換材料として期待されている。この構造の特徴は Sb 原子が四員環構造をもつことである。この Sb₄ 四員環は、Co 原子による 8 個の副格子の 6 箇所が存在する。残りの 2 箇所は空隙となる。この空隙に原子を充填することにより(充填スクッテルダイトと呼ばれる)、熱伝導率を引き下げることができる。CoSb₃ に Yb をドーブした Yb_{0.19}Co₄Sb₁₂ では、格子熱伝導率が 10 分の 1 以下に引き下げられ、600 K で $ZT \sim 1$ が記録された。この系でのさらなる高性能な熱電変換材料を求めて研究が盛んに行われている。

スクッテルダイト化合物の電子構造計算は最初に D. Jung らにより LaFe₄P₁₂ について行われ、価電子帯が主に P の 3p 軌道で構成されることが示された。以来、スクッテルダイトの電子構造はプニクチド(P, As, Sb など V 族元素)の四員環構造を中心に考えられてきた。最近、この状況は変化してきている。I. Lefebvre-Devos らは、密度汎関数法と Tight-binding 法により CoSb₃ の電子構造を計算し、Co の 3d 軌道の価電子帯への寄与が無視できないことを示した。最近、Ø. Prytz らは、CoSb₃ の Electron Energy-Loss Spectroscopy (ELLS)の結果から Co の 3d 電子と Sb₃ の 5s, 5p 電子の d²sp³ 混成の存在を指摘している。CoSb₃ の X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)の結果も同様のわずかな

d-s,p 混成の存在を支持している。しかし、これらの実験事実は Co から Sb への電荷移動のみが起きている可能性を捨てきれないため、実験的な混成の証明が望まれている。本研究では、SPRING-8 の放射光 X 線粉末回折マルチデータに対して、MEM、多極子展開解法、Bader 解析の複数の電子密度分布決定法および解析法を適用し、CoSb₃ の電子状態を観測した。

実験には、SPRING-8 のビームライン BL02B2 を使用した。測定波長は Sb の K 吸収端波長 0.406632 (3) Å より少し長い 0.42 Å にした。熱振動を極力抑えるため、測定温度は 10 K とし、低角領域と高角領域で X 線の露光時間を変化させたマルチデータを測定した。

得られたデータを Rietveld 法により解析し、観測構造因子 F_{obs} を抽出した。この F_{obs} から多極子展開法により電子密度を求めた。多極子展開解析の信頼度因子は、 $R_w \{F\} = 1.61\%$ となった。また、 F_{obs} を用いて MEM により観測 MEM 電子密度分布 ρ_{obs} を求めた。閉殻の構造因子から ρ_{core} を求めた。 ρ_{obs} から ρ_{core} を引くことで、実験的価電子密度分布 ρ_{valence} を求めた。この構造には 3 種類の近接原子間距離が存在する。それは 2 種類の Sb-Sb 結合 1 種類の Co-Sb である。2 種類の Sb-Sb 距離のうち短い方は 2.84987(9)Å、もう一方は 2.97413(7)Å である。Co-Sb 間と 2 種類の Sb-Sb 間には、電子密度分布と価電子密度分布の両方で電子密度のつながりが存在する。電子密度分布における結合中点の電子密度の値は、Co-Sb では 0.472[e/Å³]、短い Sb-Sb では 0.475[e/Å³]、長い Sb-Sb では 0.310 [e/Å³] であった。一方、価電子密度分布では、Co-Sb は 0.247[e/Å³]、短い Sb-Sb では 0.345 [e/Å³]、長い Sb-Sb では 0.193 [e/Å³] である。価電子密度の値は、電子密度の場合と比較して小さく高さの傾向も異なる。このことは、構成元素や原子間距離が異なる原子間の電子密度から混成の度合いを議論することは難しいことを示している。I. Lefebvre-Devos らは、理論計算による CoSb₃ の価電子密度分布を示した。彼らの結果は、短い Sb-Sb と Co-Sb 間に同程度の太さの電子密度のつながりが存在し、長い Sb-Sb 間に細いつながりが存在する点で、今回の価電子密度分布と似た特徴を持つ。よって彼らが主張する Co-Sb の d²sp³ 混成を観測しているとみなすことも出来る。

本研究の実験電子密度は、理論計算と比較しうることが分かった。しかし、構成元素や原子間距離が異なるため、この結果だけで混成の度合いや結合特性を議論することは難しい。そこで電子密度分布の Bader 解析による結合特性を評価した。

Bader 解析は連続量である電子密度分布 ρ の中に原子を定義し、原子の価数に相当する

Bader Charge や原子間の結合特性を評価する。Bader 解析では、結合中点を Bond Critical Point (BCP) と呼ばれる点で定義し、その点における $\nabla^2\rho$ の値で結合特性を評価する。 $\nabla^2\rho$ は電子の運動エネルギー密度とポテンシャルエネルギー密度の和を表しているため、この値と符号から結合特性を定量的に評価できる。

Co-Sb 結合、短い Sb-Sb 結合、長い Sb-Sb 結合の BCP と BCP における $\nabla^2\rho$ を求めた。Zou and Bader の研究によると、強い共有結合を持つダイヤモンドの場合、C-C 結合の BCP での $\nabla^2\rho$ の値は $-21.2 [e/\text{\AA}^5]$ 、それほど強くはない共有結合を持つシリコンの Si-Si 結合では $-2.12 [e/\text{\AA}^5]$ である。一方、イオン結合である MgO の Mg-O 結合の BCP における $\nabla^2\rho$ の値は $15.7 [e/\text{\AA}^5]$ である。これらを踏まえて結合特性を評価する。Sb-Sb 結合での値は $-1.463 [e/\text{\AA}^5]$ であり、共有結合性が勝っている。長い Sb-Sb 結合での値は $-0.359 [e/\text{\AA}^5]$ であり、イオン性よりもわずかに共有結合性が勝っている。このことは、2 種類の Sb-Sb 結合には強弱が存在することを示している。つまり、強めに結合した 2 つの Sb² ダイマーが弱く結合することで Sb₄ 四員環を形成したとみなすことができる。Co-Sb 結合は、 $\nabla^2\rho$ の値が $2.287 [e/\text{\AA}^5]$ であり、共有結合性よりもわずかにイオン結合性が勝っている。よって、四員環を構成する Sb 原子に Co 原子が弱く結合していることとなる。この結果は前出の EELS や XPS の結果と矛盾しない。以上のようにマルチデータから Bader 解析により他の実験結果を説明しうる形で結合特性を評価することができたといえる。

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 21 件)

- ① A layered ionic crystal of polar Li@C₆₀ superatoms. Aoyagi S., Nishibori E., Sawa H, Sugimoto K, Takata M, Miyata Y, Kitaura R, Shinohara H, Okada H, Sakai T, Ono Y, Kawachi K, Yokoo K, Ono S, Omote K, Kasama Y, Ishikawa S, Komuro T, Tobita H., Nature Chemistry, 2, 678-683(2010). 査読有
- ② Multipole electron-density modelling of synchrotron powder diffraction data: the case of diamond. H. Svendsen, J. Overgaard, R. Busselez, B. Arnaud, P. Rabiller, A. Kurita, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata and B. B. Iversena. Acta Cryst. A66, 458-469. (2010). 査読有

[学会発表] (計 52 件)

- ① Ultra-high Resolution Charge Density Study from Powder Diffraction Data. Eiji Nishibori, Gordon Research Conference 2010 on Electron Distributions and Chemical Bonding, July 11-16, 2010, Mount Holyoke College, Massachusetts, USA.(Invited talk)
- ② Accurate Powder Structural Study of Pharmaceuticals Using Maximum Entropy Method. Eiji Nishibori, The 9th Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symposium, Hilton Head Island, South Carolina, USA. 22-25 February 2010(Invited talk)
- ③ 遺伝的アルゴリズムによる放射光 X 線回折データを用いた未知構造決定 西堀英治、平成 21 年 3 月 7 日日本物理学会第 64 回年次大会、立教大学/日本、(シンポジウム依頼講演)

[図書] (計 1 件)

西堀 英治 株式会社エヌティーエス、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 pp46-52 を分担執筆 (2008)

[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

西堀 英治 (NISHIBORI EIJI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10293672

(2) 研究分担者

青柳 忍 (SHINOBU AOYAGI)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40360838

(3) 連携研究者 なし