

## IX-6. 構造科学グループ

教授

西堀 英治

### 【 1 】 放射光X線回折データを用いた電子密度解析の研究

#### (1) Hydrogen Maleate の特異な水素結合の解析(論文 1)

二つの酸素に挟まれた空間に水素が位置する Hydrogen Maleate の水素位置、水素電子密度分布の解明を SPring-8 の単結晶ビームラインを使って行った。単結晶回折データの測定と多極子展開解析により、通常の独立原子モデルの構造解析では検出が不可能な水素位置を決定することに成功した。このデータを、西オーストラリア大との共同研究により開発中の Hirshfeld atom 法で解析し、水素位置、水素の電子密度分布を精密に得ることに成功した。

#### (2) $\alpha$ ボロンの精密電子密度分布解析

周期表に存在する単体固体の中で、室温、常圧での安定相が未知な単体ボロン  $\alpha$  相について結合形態を、電子密度研究により調べた。これまでの報告の中で最も高い逆空間分解能  $d > 0.3 \text{ \AA}$  のデータを多重の粉末回折データにより実現し、これまでの複数の電子密度報告の矛盾点の原因を解明し、電子密度を得ることに成功した。その結果、B12 クラスタ内の金属的な結合、クラスタ間との強弱 2 種類の 2 中心、3 中心結合を電子密度として可視化することに成功した。また、この研究で、結合長の  $1/4$  以下の分解能のデータが定量的な電子密度解析に必要となることを示した。

### 【 2 】 分子性新材料の構造決定の研究

新規に合成された分子性物質の構造決定は、重要である。放射光単結晶および粉末 X 線回折により決定した。

#### (1) 金属錯体一次元鎖とナノチューブ複合体の熱電特性

熱電特性を示す金属錯体一次元鎖について、実験室を用いた単結晶回折実験では見出せなかった金属原子の部分占有を SPring-8 の単結晶粉末回折データから実験的に観測した。この構造に基づき、金属原子を Co, Zn, Ni と変化させた一連の物質群の構造決定に成功した。一次元鎖構造が確定され、この一次元鎖をカーボンナノチューブに巻きつけた複合材料が熱電特性を示すことが分かった。

#### (2) ドナー・アクセプター接合分子の構造決定による第二高調波発生の起源

Si-Si によって接合されたドナー・アクセプター接合分子の粉末試料が第二高調波発生 (SHG) を示し、その機構解明が注目されていた。大型の単結晶を作成し単結晶構造解析を行ったところ、対称心をもつ結晶構造が得られ、SHG の発生機構が未解明だった。合成条件を変えて作成された微結晶の放射光単結晶構造解析により、SHG を示す粉末の中に、対称心を持たない結晶構造を持つ物質が存在することを見出した。得られた対称心のない結晶構造から SHG の起源について議論した。

### (3) 粉末試料からの遺伝的アルゴリズムによる構造決定

フェロセン・アントラキノン共役接合錯体は、溶媒などを吸着する多孔性材料の形成など多彩な物性、機能を示すことから注目を集めている。フェロセンとアントラキノンにフェニル基を付加した物質が合成されたが、微粉末しか得られず構造が決定できなかった。本グループで開発した粉末試料からの遺伝的アルゴリズムによる構造決定法を放射光粉末回折データの解析に利用して3次元構造を決定することに成功した。

## 【 3 】 機能性酸化物の構造科学研究

サーモクロミック材料や誘電体など機能性酸化物についても放射光を利用した構造研究を国際共同研究として推進した。

### (1) W ドープ VO<sub>2</sub> サーモクロミック材料の構造評価

太陽光の効率的な取り込みと遮蔽によりエアコンの利用効率を高め得るサーモクロミックガラスは、省エネの観点から注目されている。サーモクロミック材料の候補の一つに、室温付近で金属―絶縁体転移を示し、太陽光の透過率が変化する強相関電子系 VO<sub>2</sub> がある。この物質は、相転移温度を W のドープなどで制御できることから、幅広く研究されてきた。中国科技院広州エネルギー研究所のグループは低コストでのサーモクロミック材料の開発のために、ワンステップの水熱合成法により簡便に W ドープ量を制御して合成された VO<sub>2</sub> ナノロッドの合成に成功した。この物質の構造および W ドープに伴う相転移温度評価を放射光 X 線回折により調べた。ドープ量の増加に伴う相転移温度の変化を決定するとともに、仕込み組成と生成物の W ドープ量を精密に評価した。この研究に基づき、ナノロッドを分散させたサーモクロミックガラスも作成され特性が評価された。

### (2) Pb フリーの誘電体材料の開発と構造決定

環境への配慮から進められている Pb フリーの誘電体材料の開発を、イギリスのリバプール大、アメリカ・ヒューストン大、理研と共同で推進した。リバプール大で材料開発を行った博士の学生を日本の理研に招き、その学生に放射光実験および構造解析を指導する形で研究を進めた。Bi と Ca で Pb を置き換えたペロブスカイト構造について、組成変化に伴う構造変化を系統的に調べた。その結果、誘電率がリラクサーの高まるモルフォトロピック相境界において、これまでに発見されてきたペロブスカイトとは全く異なる空間群を持つことを、放射光粉末回折で発見し、電子線回折、収束電子回折による空間群の精密決定を通して、最終的に構造を決定した。また誘電率測定用のペレットサンプルに電場を印可しての回折実験測定、そのペレットの回折データの温度依存性の測定から、圧電特性が見られる軸方向を実験的に決定した。

< 論 文 >

(査読論文)

1. M. Woinska, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, A. J. Edwards, P. M. Dominiak, K. Wozniak, E. Nishibori, K. Sugimoto and S. Grabowsky. "Hirshfeld atom refinement for modelling strong hydrogen bonds." *Acta Cryst.* (2014). **A70**, 483-498.
2. Eiji Nishibori\*, Hiroshi Hyodo, Kaoru Kimura, Masaki Takata. "Revisit: High resolution Charge Density Study of  $\alpha$ -rhombohedral boron using third-generation SR data at SPring-8" *Solid State Sciences* (2015) In press.
3. Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Ryota Sakamoto\*, Mizuho Tsuchiya, Ken Hoshiko, Tatsuhiko Nagayama, Yoshiyuki Nonoguchi, Kuniyoshi Sugimoto, Eiji Nishibori, Tsuyoshi Kawai and Hiroshi Nishihara\*." Bis(dipyrrinato)metal(II) coordination polymers: Crystallization, exfoliation into single wires, and electric conversion ability. " *Chemical Science* (2015) **6**, 2853-2858.
4. Masaki Shimada, Yoshinori Yamanoi\*, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Eiji Nishibori, Akari Hatakeyama, Kuniyoshi Sugimoto, and Hiroshi Nishihara\*. "Optical Properties of Disilane-Bridged Donor-Acceptor Architectures: Strong Effect of Substituents on Fluorescence and Non-linear Optical Properties." *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 1024-1027
5. Eiji Nishibori, Shinobu Aoyagi, Makoto Sakata, Ryota Sakamoto and Hiroshi Nishihara.. "Crystal structure of (Z)-1-(ferrocenylethynyl)-10-(phenylimino)anthracen-9(10H)-one from synchrotron X-ray powder diffraction." *Acta Cryst.* (2014). **E70**, 573-576
6. Ru Chen, Lei Miao\*, Haoliang Cheng, Eiji Nishibori\*, Cheng Yan Liu, Toru Asaka, Yuji Iwamoto, Masaki Takata and Sakae Tanemura.. "One-step hydrothermal synthesis of  $V_{1-x}W_xO_2(M/R)$  nanorods with superior doping efficiency and thermochromic properties." *J. Mater. Chem. A.* **3** (2015) 3726-3738.
7. Pranab Mandal, Alicia Manjon-Sanz, Alex J. Corkett, Tim P. Comyn, Karl Dawson, Timothy Stevenson, James Bennett, Leonard F. Henrichs, Andrew J. Bell, Eiji Nishibori, Masaki Takata, Marco Zanella, Michelle R. Dolgos, Umut Adem, Xinming Wan, Michael J. Pitcher, Simon Romani, T. Thao Tran, P. Shiv Halasyamani, John B. Claridge,\* and Matthew J. Rosseinsky\*. "Morphotropic Phase Boundary in the Pb-free  $(1-x)BiTi_{3/8}Fe_{2/8}Mg_{3/8}O_{3-x}CaTiO_3$  System: Tetragonal Polarization and Enhanced Electromechanical Properties. " *Advanced Materials.* (2015) **27**, 2883-2889.
8. Daisuke Ogawa, Kitaura, T. Saito, Shinobu Aoyagi, Eiji Nishibori, Makoto Sakata, T. Nakamura and Hisanori Shinohara, "Observation and Characterization of Fragile Organometallic Molecules Encapsulated in Single-Wall Carbon Nanotubes." *Journal of Nanomaterials.* 539295 (2014).

<国際会議>

1. Eiji Nishibori, Structural Studies of Functional Materials Using Synchrotron X-Ray Diffraction. 2015 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Nanoscience and -technology, March 17, 2015, Duisburg, Germany. (招待講演)
2. Eiji Nishibori, Application of maximum-entropy electrostatic potential in Materials Science. Congress and General Assembly of the International Union of crystallography. August 5-12, 2014, Montreal, Quebec, Canada. (招待講演)
3. Eiji Nishibori, Element-selective charge density for materials science using synchrotron X-ray multi-wavelength anomalous powder diffraction data. International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014, August 24-30, 2014, Fukuoka, Japan

<国内会議>

1. 西堀英治「Current Status of Accurate structural studies by Synchrotron X-ray Diffraction.」日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会シンポジウム英語セッション世界結晶年企画：電子顕微鏡による精密結晶構造解析 —高精度化への挑戦— 2014/5/12, 幕張メッセ国際会議場 (招待講演)
2. 西堀 英治 「放射光X線を用いたナノ空間を有する物質の構造科学研究」平成26年度TIMS研究交流会 2014/7/8, 筑波大学 大学会館
3. 守友 浩、柴田恭幸、小林渡、西堀英治、「層状酸化物  $AMO_2$  の電子レベルの構造解析」第55回電池討論会、2014/11/19, 京都国際会館 (京都)
4. 西堀英治「エネルギー変換・貯蔵物質部門の国際戦略」第1回 CiRfSE ワークショップ 2015/3/12-13, 筑波大学総合研究棟 B

<その他>

1. 西堀英治「結晶学の基礎 -IYCr2014 を迎えて-」第6回日本放射光学会 放射光基礎講習会「初心者のための放射光入門講座」2014/8/1-2, 東京大学工学部