

IX-6. 構造科学グループ

教授 西堀 英治
教授 Iversen, Bo(海外教育研究ユニット招致)
助教 笠井 秀隆
助教 Hathwar, Venkatesha Rama(海外教育研究ユニット招致)
大学院生 4名
学類生 1名

【 1 】 スピンコート高分子膜の生成プロセス可視化の研究

スピコートによる高分子膜生成は、有機太陽電池を含めた幅広い高分子を利用したデバイス開発等に広く用いられている。この膜の品質を高めるには、スピコートプロセスにおいて高分子の配向の変化を調べ、制御することが望まれる。

本研究では、poly(styrene-*b*-2vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP)薄膜のスピコートによる成膜過程を *in situ* grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS)によって調べた。

SPring-8 の BL03XU ビームラインで 10~100 ミリ秒間隔で製膜中の回折パターン変化を調べたところ、製膜開始後 1000~2000 ミリ秒後領域に結晶相と思われるピークが現れることが分かった。このピークは、3000 ミリ秒では完全に消失することも分かった。このことは、製膜で溶媒が蒸発する途中に結晶的に高分子が配列する領域があることを示している。

我々のグループで、高分子結晶用の回折パターン解析ソフトを作成し、回折ピークの配列を調べたところ、途中の領域で高分子が体心格子に配列することが明らかになった。

【 2 】 多機能、多色発光を示す Zn 錯体の粉末 X 線回折による構造決定

東京大学西原研究室のグループにより、紫から青、緑、黄色までの様々な発光を、溶媒を変えるだけで示す新しい Zn を含む化合物が合成された。この物質については、その機能性より構造が望まれたが、単結晶試料を得ることができず、構造決定が全くできていなかった。我々のグループで開発してきた遺伝的アルゴリズムを用いた構造決定法を利用し、この物質の構造決定を行った。

試料を直径 0.4mm φ のキャピラリーに詰め、SPring-8 の BL02B2 ビームラインで粉末回折データを測定した。回折線のうち低角から 19 本を利用することで、C2/c 空間群をもつ monoclinic の結晶系であることが分かった。遺伝的アルゴリズムによる構造決定で初期構造を決定した。最終的に Rietveld 解析で $d > 0.94 \text{ \AA}$ の分解能で構造を決定することに成功した。(図 1) 結晶構造を調べたところ、分子内に mirror が存在し、対称性の高い配列を持つことも分かった。(図 2)

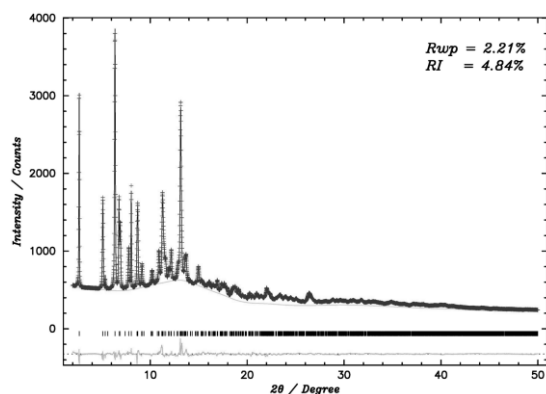


図1 Rietveld 解析の結果

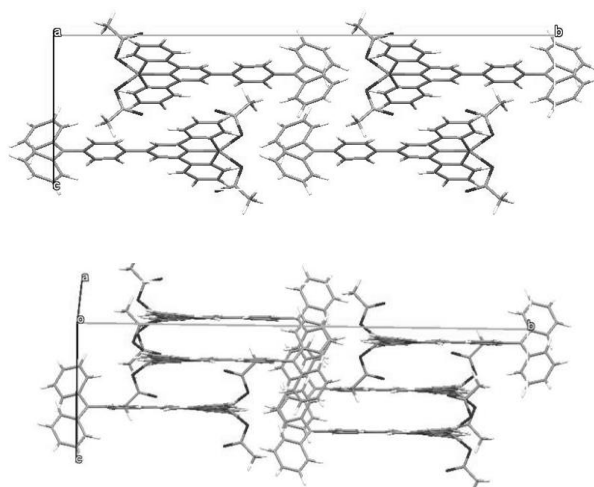


図2 結晶構造模式図

【 3 】 超高分解能粉末 X 線回折データによる、金属六ホウ化物の π 電子可視化

分子性結晶や低次元化合物において、分子の持つ π 電子は、電気伝導など物性に重要な役割を果たすことはよく知られている。エネルギー的に、フェルミ面近傍に位置する π 電子の空間分布は軟 X 線などを利用して配向を見る研究はあるものの実験的に観測することは難しい。

機能性材料の物質科学において、同一の構造を持ち、機能・物性が異なる物質群は多数存在する。例えば、超電導を示す金属酸化物などはその典型例であり、わずかな組成の違いで、ほぼ同じ構造をとるにも関わらず、金属、絶縁体、超伝導体が現れる。この違いを生み出す電子は、通常、全体の数%以下のわずかな電子であることが多く、その実験的観測は困難である。

本研究では、同一の構造を持ち、金属的な物性を示す金属六ホウ化物 LaB_6 と半導体の物性を示す BaB_6 の精密電子密度分布解析から、物性の違いに起因する電子密度の検出を行った。理論的には、 B_6 クラスタを分子として捉えた際のクラスタ間の π 電子が金属伝導を

担うと考えられており、 π 電子の空間分布の実験的可視化にもつながっている。

SPring-8 にて $d > 0.2 \text{ \AA}$ の知りうる限り世界最高分解能の粉末 X 線回折データを LaB_6 と BaB_6 について同一条件で測定した。 $d > 0.25 \text{ \AA}$ を超えた領域では、一般の構造解析に利用される原子散乱因子の近似が破綻し通常のソフトウェアを利用した解析ができない。本研究では、国際結晶学連合(IUCr)の電荷、スピン、運動量密度委員会の委員長 P. Macchi 博士の力を借りて、相対論的原子散乱因子のデータとそれを利用可能にした多極子展開解析ソフトウェア XD2006 を利用して解析した。

LaB_6 と BaB_6 の電子密度分布では、イオニックな金属イオンと、 B_6 分子間に強い共有結合、 B_6 分子内に分子間より弱い共有結合電子が観測された。一方で両者の違いについては全電子密度分布および化電子密度分布では検出できなかった。そこで LaB_6 と BaB_6 の価電子密度の差密度を求めた。その結果、 B_6 分子間に分子をつなぐ方向に垂直にピークの存在が確認された。第一原理計算で求めた電子密度分布との比較から、この電子が LaB_6 に存在する B_6 分間の π 電子であることが分かった。同一構造を持つ物質の超高分解能データの精密構造解析の差分により、単位格子 100 電子中 1 電子の空間分布を検出できることを示した。

【 4 】 SPring-8 パートナーユーザー活動

SPring-8 において、粉末回折ビームライン BL02B2 および単結晶 X 線回折ビームライン BL02B1 でパートナーユーザーに指定され活動を行っている。装置の高度化とユーザー利用の拡大が主目的である。粉末回折ビームラインでは、精密データ測定法の開発に貢献を続けている。単結晶回折ビームラインでは、低温高圧実験装置の立ち上げと、複数の利用研究の支援を行った。

【 5 】 海外教育研究ユニット招致

デンマーク・オーフス大学材料結晶学センター (Center for Materials Crystallography: CMC) のセンター長 Bo Iversen 教授を筑波大学海外教育研究ユニット招致の PI として承知し、研究を開始した。CMC には、笠井秀隆助教が国際テニュアトラック教員として派遣されている。また、本年度 5 月には Venkatesha Rama Hathwar 助教が着任した。SPring-8 を利用した研究で成果が上がり始めている。また複数の共同研究を新規に開始した。また、11 月に、CMC から 3 名、ドイツから 3 名、J-PARC、SPring-8 から研究者を招き、筑波大学で国際ワークショップを行った。

< 論文 >

(査読論文)

1. Yasuyo Ogino, Tetsuro Kusamoto, Yohei Hattori, Masaki Shimada, Mizuho Tsuchiya, Yoshinori Yamanoi, Eiji Nishibori, Kunihisa Sugimoto, and Hiroshi Nishihara. Solvent-Controlled Doublet Emission of an Organometallic Gold(I) Complex with a Polychlorinated Diphenyl(4-pyridyl)methyl Radical Ligand: Dual Fluorescence and Enhanced Emission Efficiency. *Inorg. Chem.*, (2017), 56, 3909-3915; DOI:

10.1021/acs.inorgchem.6b02864

2. Takamasa Tsukamoto, Risa Aoki, Ryota Sakamoto, Ryojun Toyoda, Masaki Shimada, Yohei Hattori, Mizuki Asaoka, Yasutaka Kitagawa, Eiji Nishibori, Masayoshi Nakano and Hiroshi Nishihara. A simple zinc(II) complex that features multi-functional luminochromism induced by reversible ligand dissociation. *Chem. Commun.*, (2017),53, 3657-3660; DOI: 10.1039/C6CC10190A, Communication
3. H. Kasai, and E. Nishibori, Spatial distribution of electrons near the Fermi level in the metallic LaB₆ through accurate X-ray charge density study. *Sci. Rep.* 7, 41375; doi: 10.1038/srep41375 (2017).
4. V. R. Hathwar, M. K. Thomsen, M. A. H. Mamakhel, M. O. Filso, J. Overgaard, B. B. Iversen, Electron Density Analysis of the "O-O" Charge-Shift Bonding in Rubrene Endoperoxide, *J. Phys. Chem. A*, (2016),120,7510-7518
5. Sist, E. M. J. Hedegaard, S. Christensen, N. Bindzus, K. F. F. Fischer, H. Kasai, K. Sugimoto, B. B. Iversen, Carrier concentration dependence of structural disorder in thermoelectric Sn_{1-x}Te. *M. IUCRJ* (2016), 3, 377-388.
6. Satomi Ogura, Yuki Idobata, Biao Zhou, Akiko Kobayashi, Rina Takagi, Kazuya Miyagawa, Kazushi Kanoda, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, Chikatoshi Satoko, Bernard Delley, Antiferromagnetic Ordering in the Single-Component Molecular Conductor, [Pd(tmdt)₂]. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 7709-7716.
7. Mizuho Tsuchiya, Ryota Sakamoto*, Masaki Shimada, Yoshinori Yamanoi, Yohei Hattori, Kunihisa Sugimoto, Eiji Nishibori, Hiroshi Nishihara*. Bis(dipyrinato)zinc(II) complexes: emission in the solid state. *Inorg. Chem.*(2016) 55, 5732-5734.
8. K. Kato, H. Kasai, A. Hori, M. Takata, H. Tanaka, S. Kitagawa, A. Kobayashi, N. Ozawa, M. Kubo, H. Arikawa, T. Takeguchi, M. Sadakiyo, M. Yamauchi, Superionic Conduction in Co-Vacant P2-NaxCoO₂ Created by Hydrogen Reductive Elimination, *Chemistry-An Asian Journal* (2016), 11, 1537-1541
9. Hiroki Ogawa*, Mikihito Takenaka, Tsukasa Miyazaki, Keisuke Shimokita, Akihiko Fujiwara, Eiji Nishibori, Masaki Takata, Direct observation of spin-coating process in PS-b-P2VP thin films. *Macromolecules* (2016), 49, 3471-3477.F.

<国際会議>

1. Eiji Nishibori, Hidetaka Kasai, "Charge density studies of metallic and semiconductor hexaborides." AnalytiX-2017, Fukuoka, Japan, 2017.03.22 (oral)
2. Eiji Nishibori, Hidetaka Kasai, Takayuki Shibata, Wataru Kobayashi, Yutaka Moritomo, "X-ray charge density study of positive electrodes for secondary battery." AsCA2016, Hanoi, Vietnam, 2016.12.04-07(poster)
3. Hidetaka Kasai, "Electron Density of a Layered Transition Metal Dichalcogenide", ECM-30, Basel, Switzerland, 2016. 08.26-09.01.(oral)
4. Hidetaka Kasai, "Advanced Charge Density Studies of TiS₂ and LaB₆ Using High-Resolution X-Ray Diffraction Data" 2017 TIMS-CENIDE-NTHU Joint Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, Tsukuba,

Japan, 2017.03.10-11

<国内会議>

1. 小沢帆太郎,・西堀英治・柴田恭幸・守友浩「ブルシアンブルー類似体のナノ領域原子配列解析法の開発」平成 28 年度 日本結晶学会年会、水戸、2016.11.17-18
2. Lorraine A. Malaspina・Simon Grabowsky・杉本邦久・西堀英治「Towards precise and accurate determination of hydrogen positions with X-ray diffraction data utilizing hydrogen maleate salts」平成 28 年度 日本結晶学会年会、水戸、2016.11.17-18
3. 唐津秀一・西堀英治・関真一郎・十倉好紀「スキルミオン発現物質 Cu_2OSeO_3 の放射光 X 線回折による構造研究」平成 28 年度 日本結晶学会年会、水戸、2016.11.17-18
4. 中村篤・西堀英治・末國晃一郎・田中博己・高島敏郎「熱電材料テトラヘドライトの Sb lone-pair 電子の観測」平成 28 年度 日本結晶学会年会、水戸、2016.11.17-18