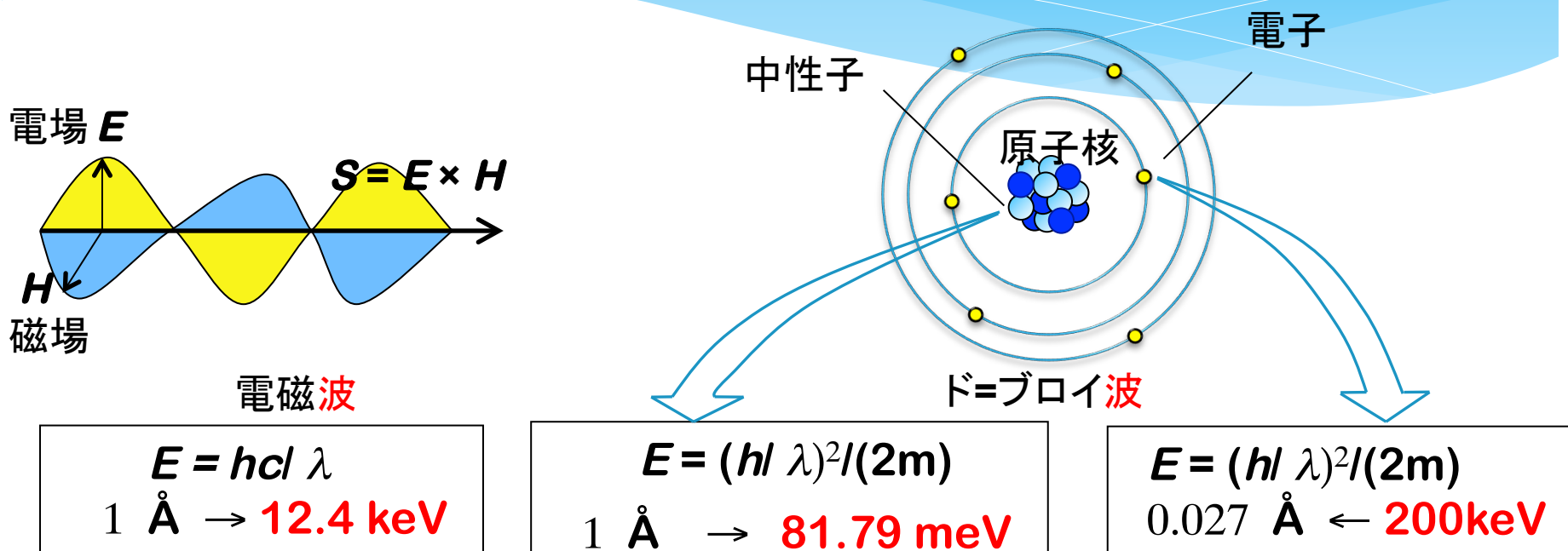


結晶物理研究室 (高橋研究室)

「結晶構造から調べる物性」

量子ビームを用いた構造研究

X線、中性子線、電子線回折の相補的利用



h ; プランク定数、 c ; 光速度、 m ; 中性子、電子の質量

エネルギー E と波長 λ の多様な関係

ナノ構造を異なるエネルギースケールで測定

量子ビームを用いた構造研究

無機物質
(金属、合金)

Pt、Pd

+

3d遷移金属 M
(Mn、Fe、Cuなど)



2元、3元合金
(Pt-M、Pt-Cu-Mなど)

Sn

はんだ合金

有機・無機
複合化合物

有機化合物
ピペリジン
モルホリンなど

+

ハロゲン; Br、Cl、I

+

金属; Pb、Snなど



有機・無機複合結晶
($C_5H_{10}NH_2PbI_3$ など)

有機物質
(低糖類)

低糖類(二糖類)

スクロース
トレハロース
ラクトース
マルトース
など

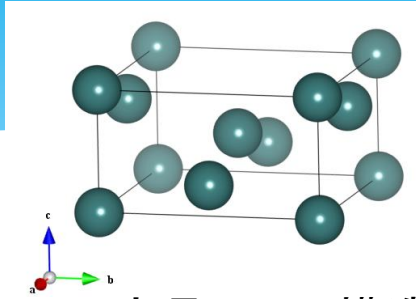
有機、無機問わず
多様な物質の構造を研究

周期律表

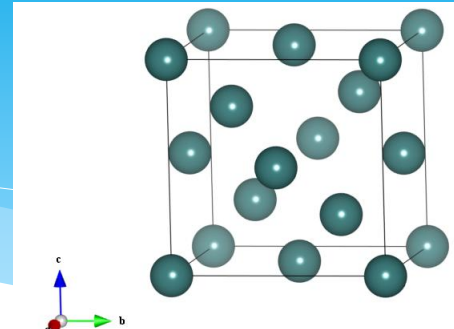
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1						1 H												2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Ha	109 Mt									

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

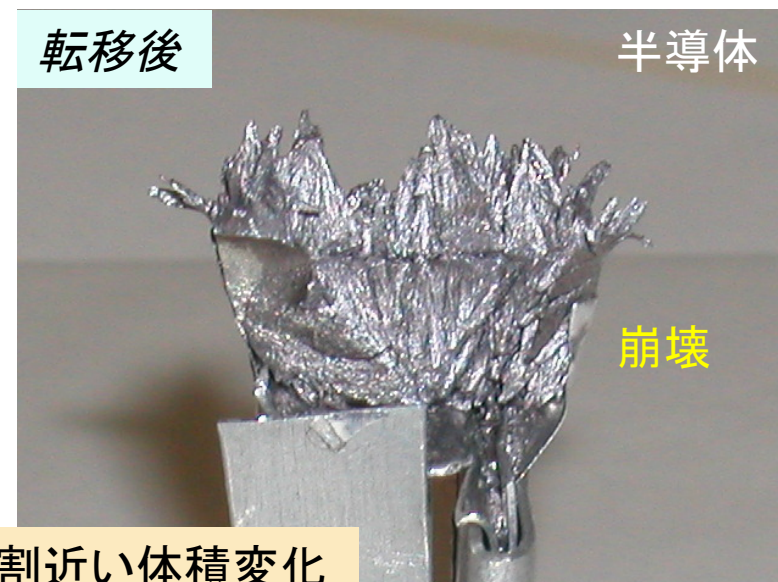
スズの α - β 相転移



正方晶; β -Sn構造



立方晶; ダイヤモンド構造



$\beta \rightarrow \alpha$ 相転移の際に3割近い体積変化

β -スズ
室温で安定

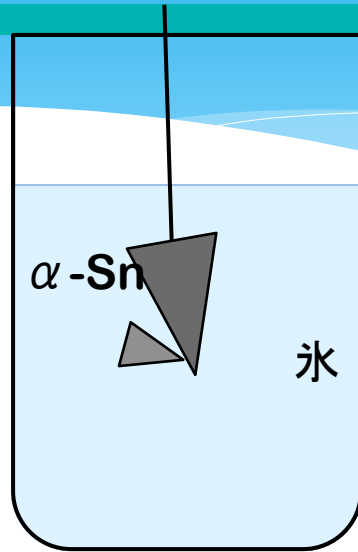


α -スズ
低温でのみ安定

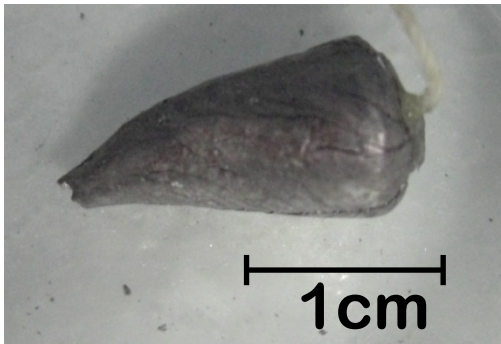
試料作製

$\beta \rightarrow \alpha$ 相転移を利用して氷中で
 α -Sn単結晶を作製

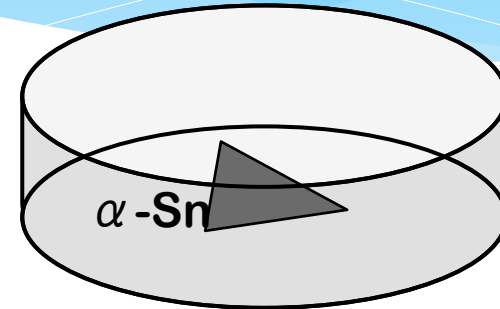
純度99.999%



β -Snを氷中でSeed(InSb単結晶)
に接触させ 233K中で保持



作製した α -Snインゴット



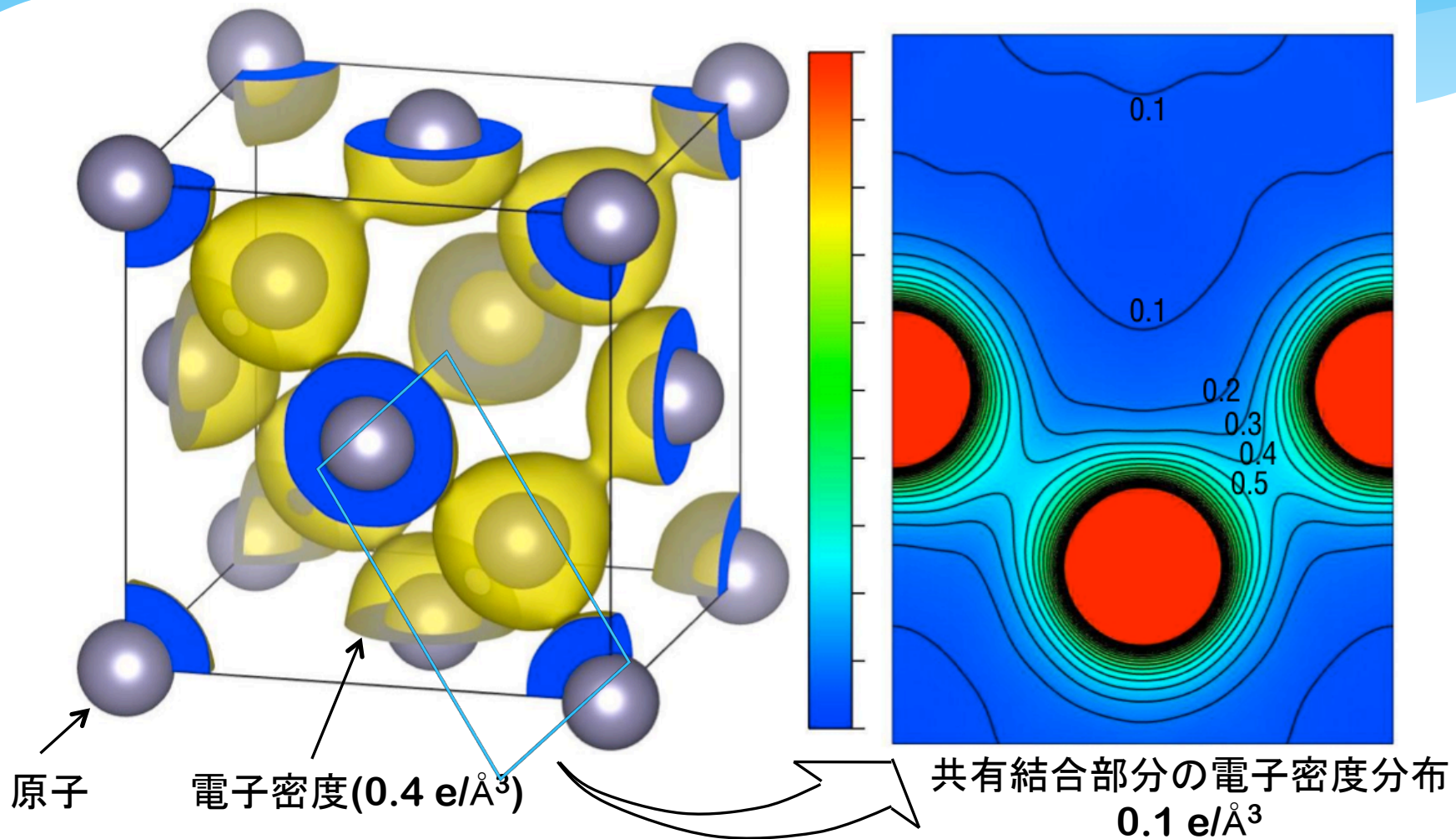
氷を溶かして乾燥

利点

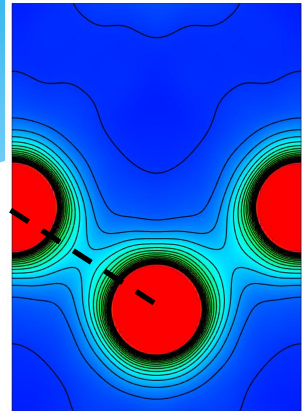
クリーン・容易・安価
相転移に伴う崩壊を抑制
不純物の混入の心配なし

半導体 α -Snの電子密度分布

崩壊させずに α -Sn単結晶を得ることに成功



α -SnとGe, InSbの比較



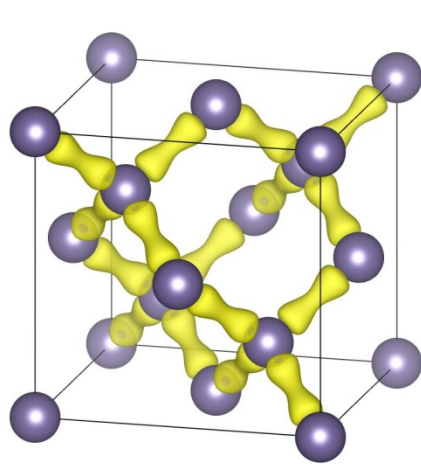
α -Snの(110)面

結合性

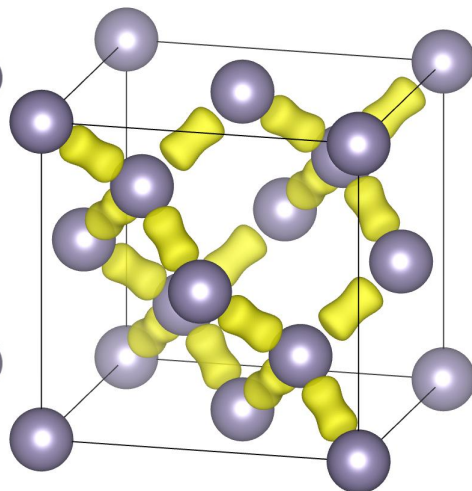
Geと α -Snは完全な共有結合

InSbは共有結合とイオン結合の混合

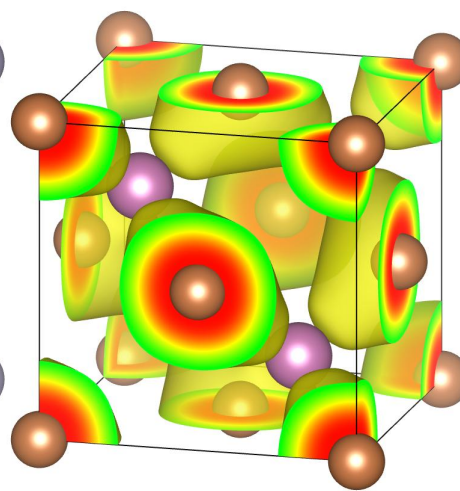
→ 最近接原子間の価電子密度を比較



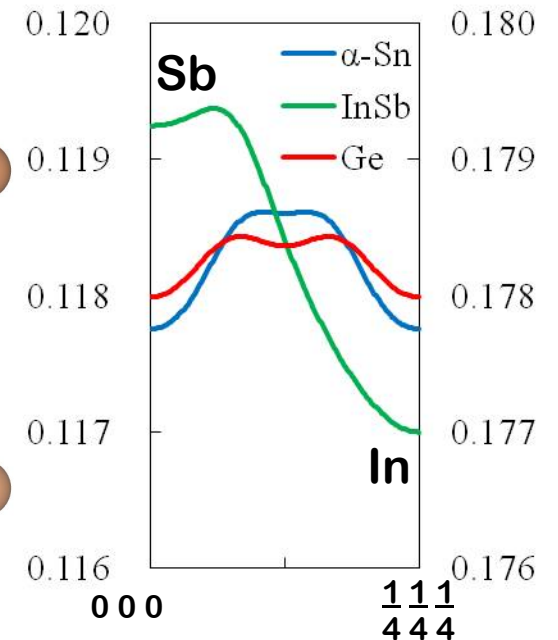
Ge



α -Sn



InSb



最近接原子間の
価電子密度

量子ビームを用いた構造研究

無機物質
(金属、合金)

Pt、Pd

+

3d遷移金属 M
(Mn、Fe、Cuなど)



2元、3元合金
(Pt-M、Pt-Cu-Mなど)

Sn

はんだ合金

有機・無機
複合化合物

有機化合物
ピペリジン
モルホリンなど

+

ハロゲン; Br、Cl、I

+

金属; Pb、Snなど



有機・無機複合結晶
($C_5H_{10}NH_2PbI_3$ など)

有機物質
(低糖類)

低糖類(二糖類)

スクロース
トレハロース
ラクトース
マルトース
など

有機、無機問わず
多様な物質の構造を研究

周期律表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1						1 H												2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Ha	109 Mt									

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

トレハロースの水素結合

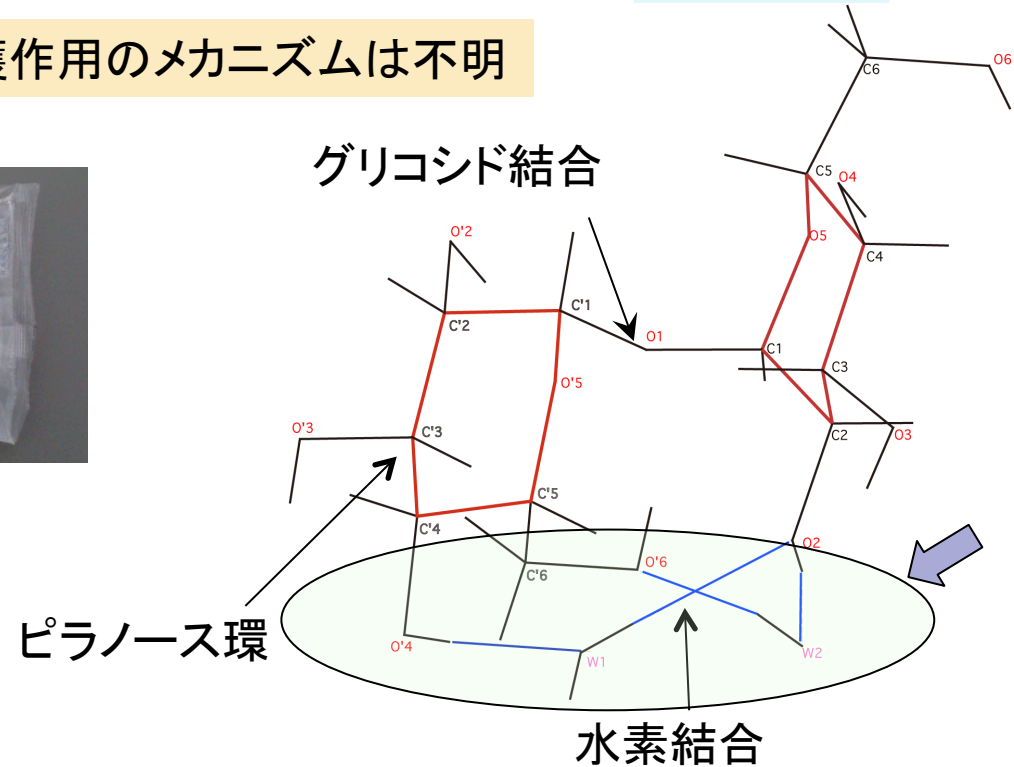
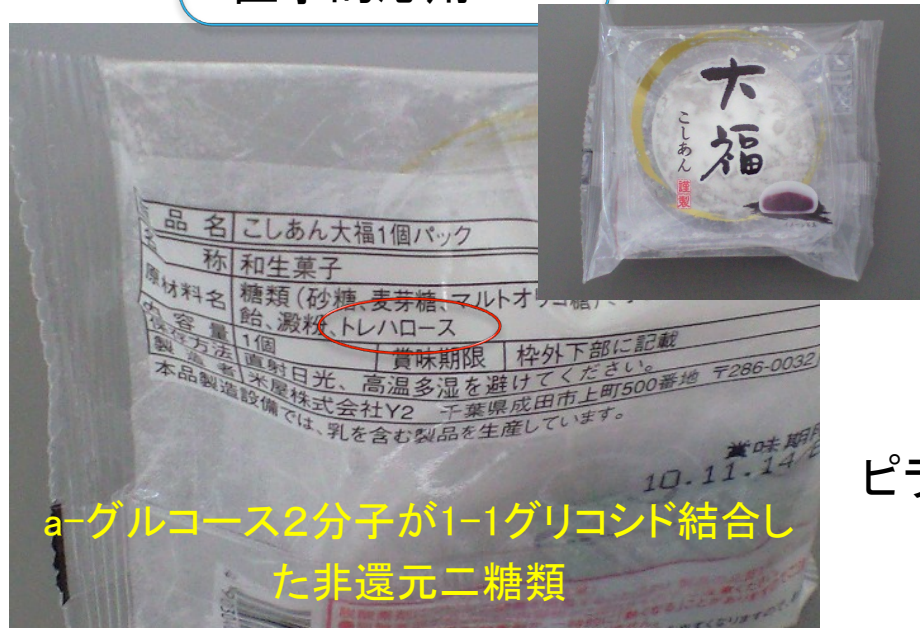
トレハロース二水和物の乾燥保護作用

タンパク質や細胞膜など生体膜を乾燥や凍結などの物理的ストレスから守る効果

食品添加物
化粧品の添加物
医学的応用

乾燥保護作用のメカニズムは不明

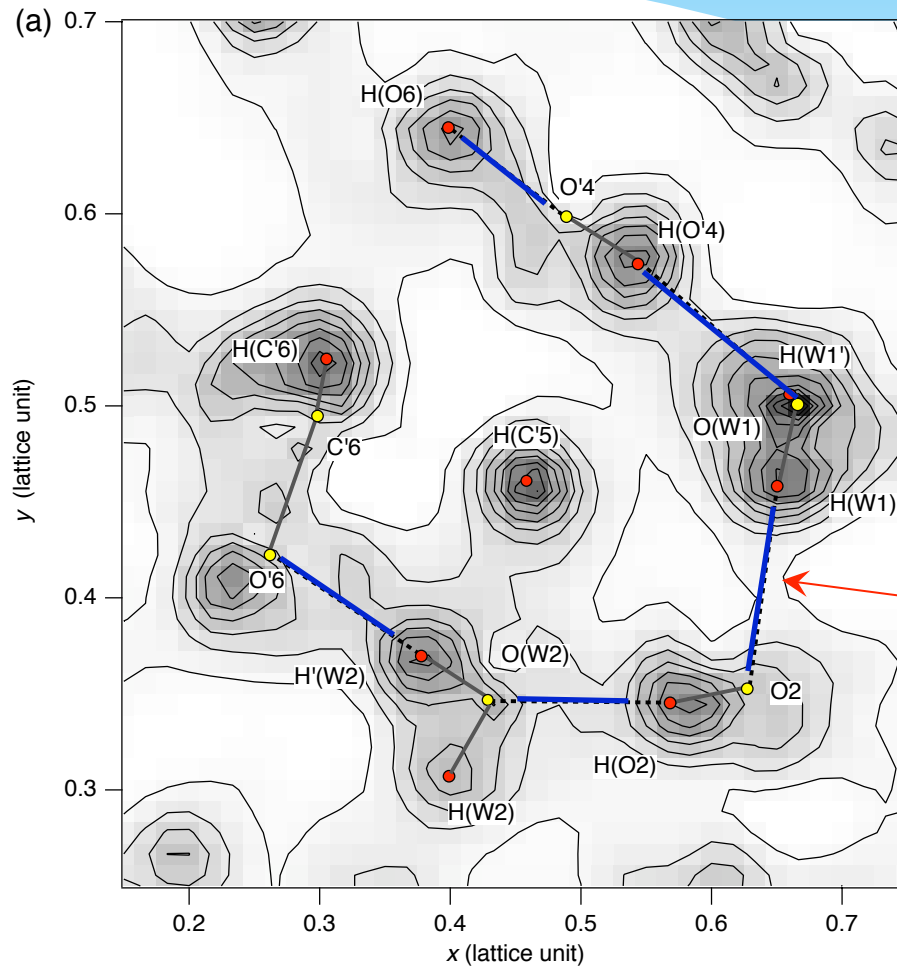
分子構造



X線でみる水素の電子雲

水素結合上の電子密度

X線回折測定より結合部分上の水素原子の電子雲を観測



- 水素の電子雲の重心
- 酸素の電子雲の重心

低い電子密度

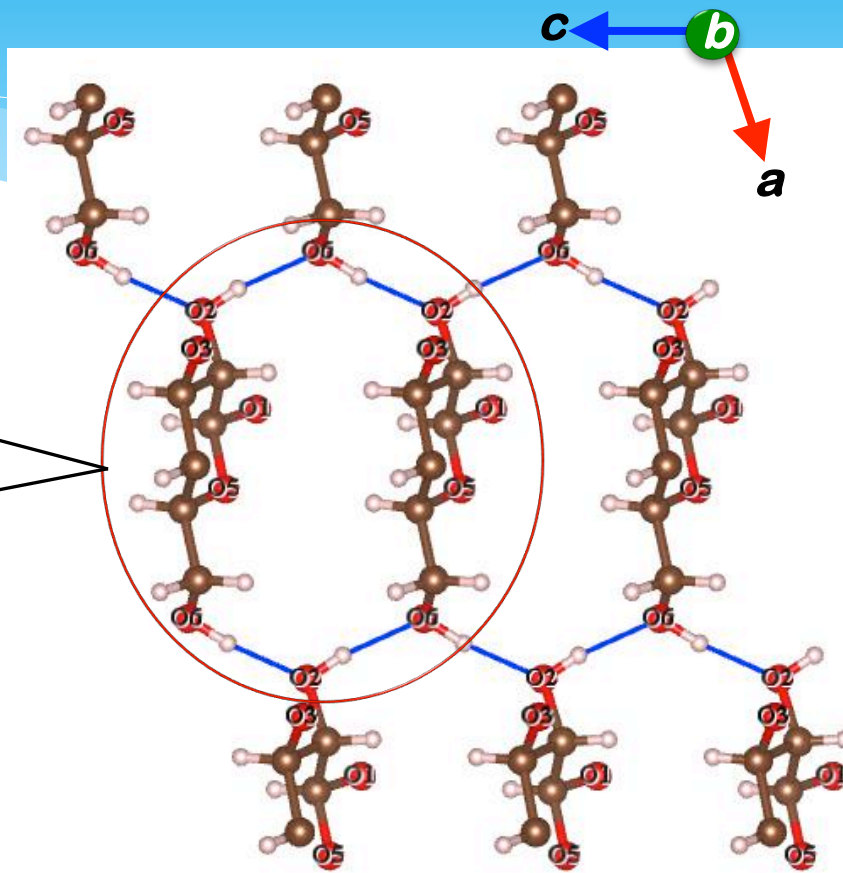
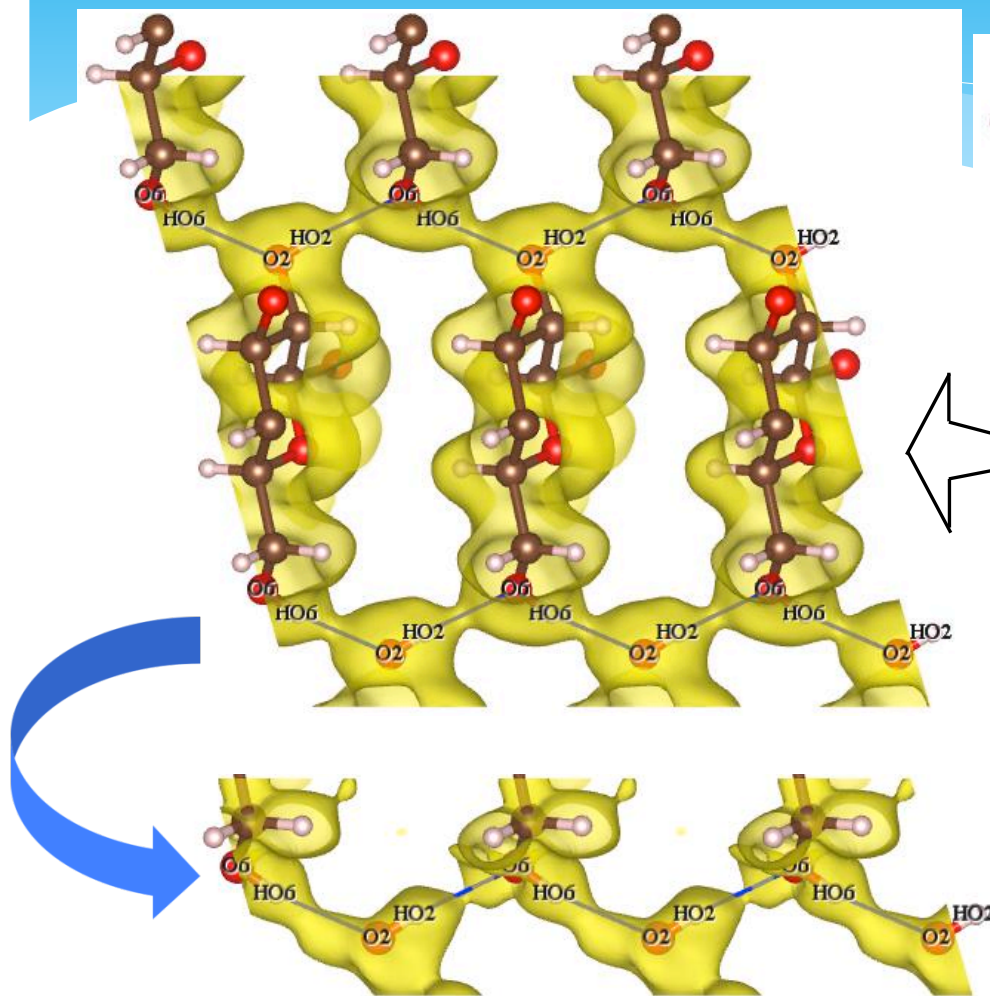


水素結合の弱い部分

ラクトース(乳糖)について

ラクトース分子のループ構造

水素結合を介した無限ループ

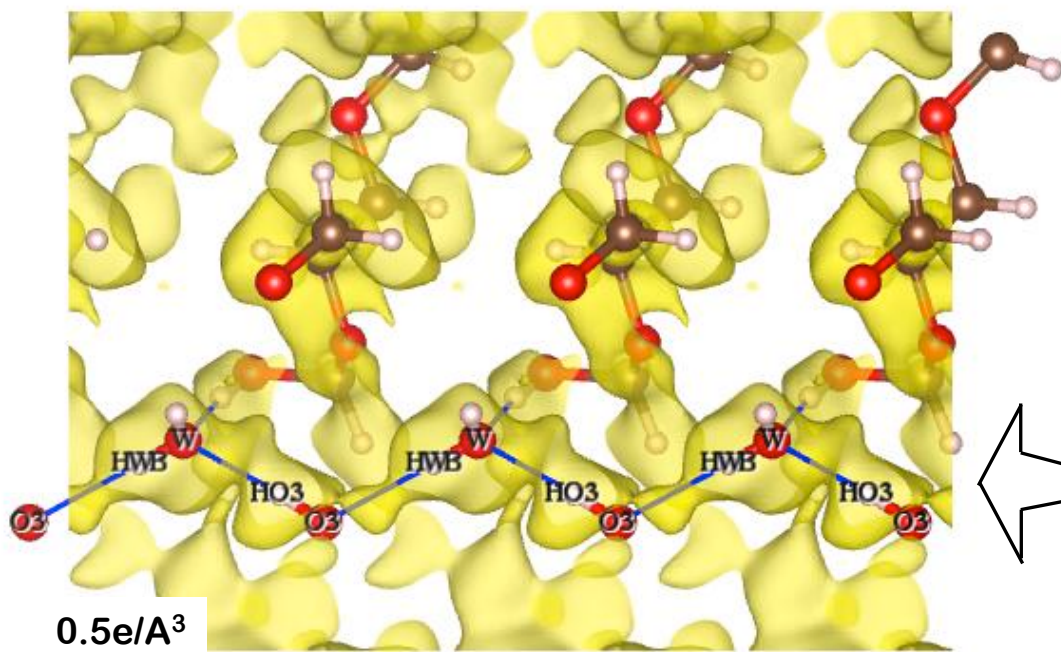


ラクトース分子は水素結合を介してループを形成

ループ上の水素結合に高い電子密度

→栄養の吸収率が高い

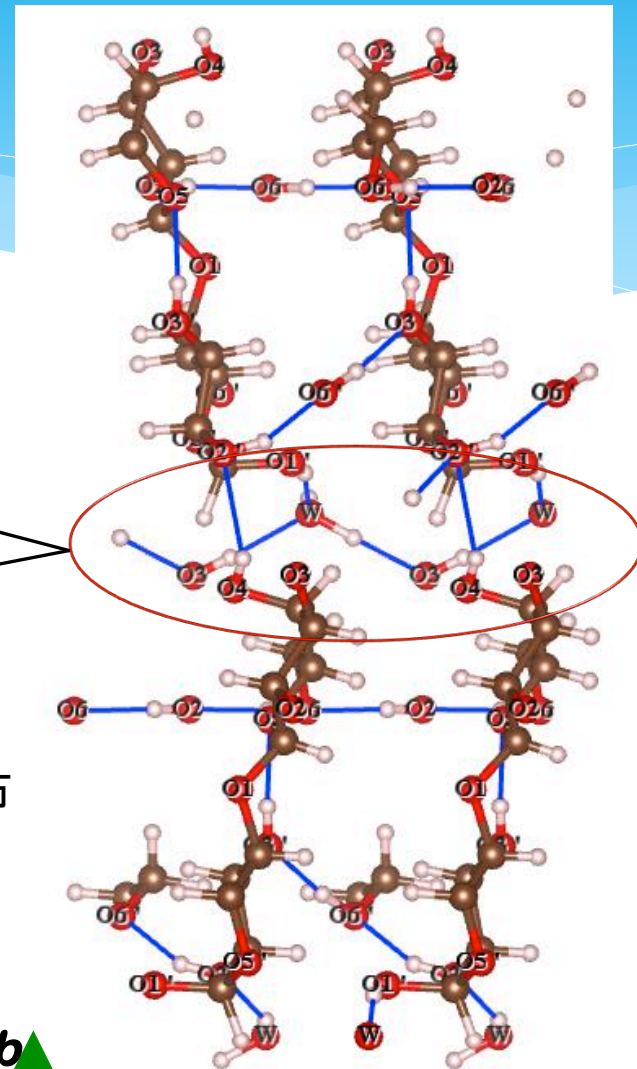
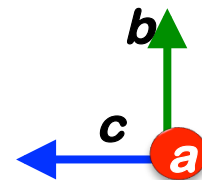
ラクトース分子シート間の電子密度分布



X線回折によって得られた水素原子の電子密度分布

シート間は水分子を介した水素結合により連結

→固く方向性の強い結晶



量子ビームを用いた構造研究

無機物質
(金属、合金)

Pt、Pd

+

3d遷移金属 M
(Mn、Fe、Cuなど)



2元、3元合金
(Pt-M、Pt-Cu-Mなど)

Sn

はんだ合金

有機・無機
複合化合物

有機化合物
ピペリジン
モルホリンなど

+

ハロゲン; Br、Cl、I

+

金属; Pb、Snなど



有機・無機複合結晶
($C_5H_{10}NH_2PbI_3$ など)

有機物質
(低糖類)

低糖類(二糖類)

スクロース
トレハロース
ラクトース
マルトース
など

有機、無機問わず
多様な物質の構造を研究

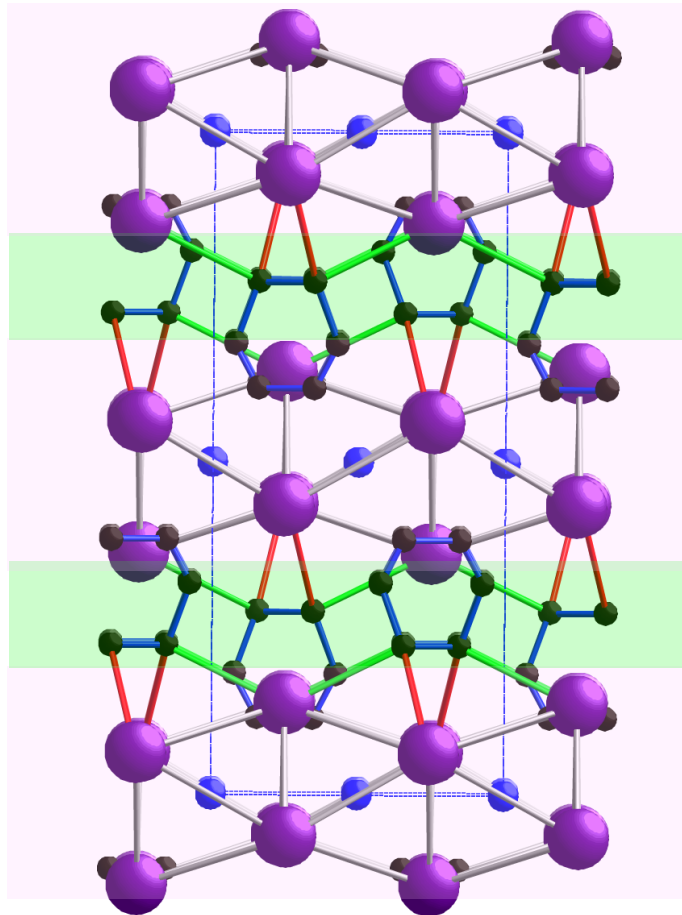
周期律表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1						1 H												2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Ha	109 Mt									

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

有機・無機複合結晶

—自己組織化量子細線物質—



$[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体の面共有による
c軸方向のcarrier層

八面体頂点の有機カチオン
 X^+ によるbarrier層

⇒ 1次元半導体 $E_g \sim 3 \text{ eV}$

X^+ barrier部

$[\text{PbBr}_6]^{4-}$ carrier部

X線と中性子の散乱能の比較

電子数と中性子散乱長

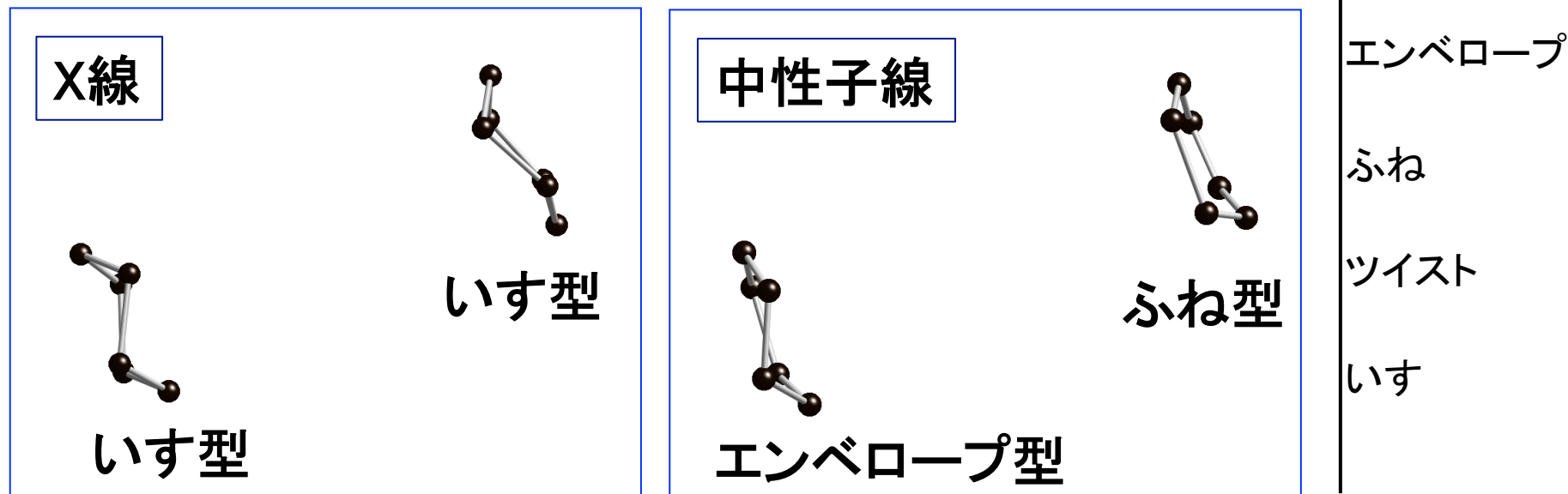
	H	C	N	I	Pb
電子数	1	6	7	53	82
中性子散乱長 ($b_{\text{coh}}/10^{-13}\text{cm}$)	-3.74	6.65	9.36	5.28	9.41

	散乱	散乱能	長所
X線	電子	電子数	電子数の多い元素の位置特定
中性子	原子核	元素によって ランダムな値	Hの位置を特定 電子数の近い元素の区別

X線回折と中性子回折を相補的に用いることで
 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ の詳細な結晶構造解析が可能

臭化鉛一次元結晶 $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ の結晶構造

有機部分(C六員環)



六員環はエネルギーの高い状態で存在

J-PARC—世界最強クラスの中性子源—

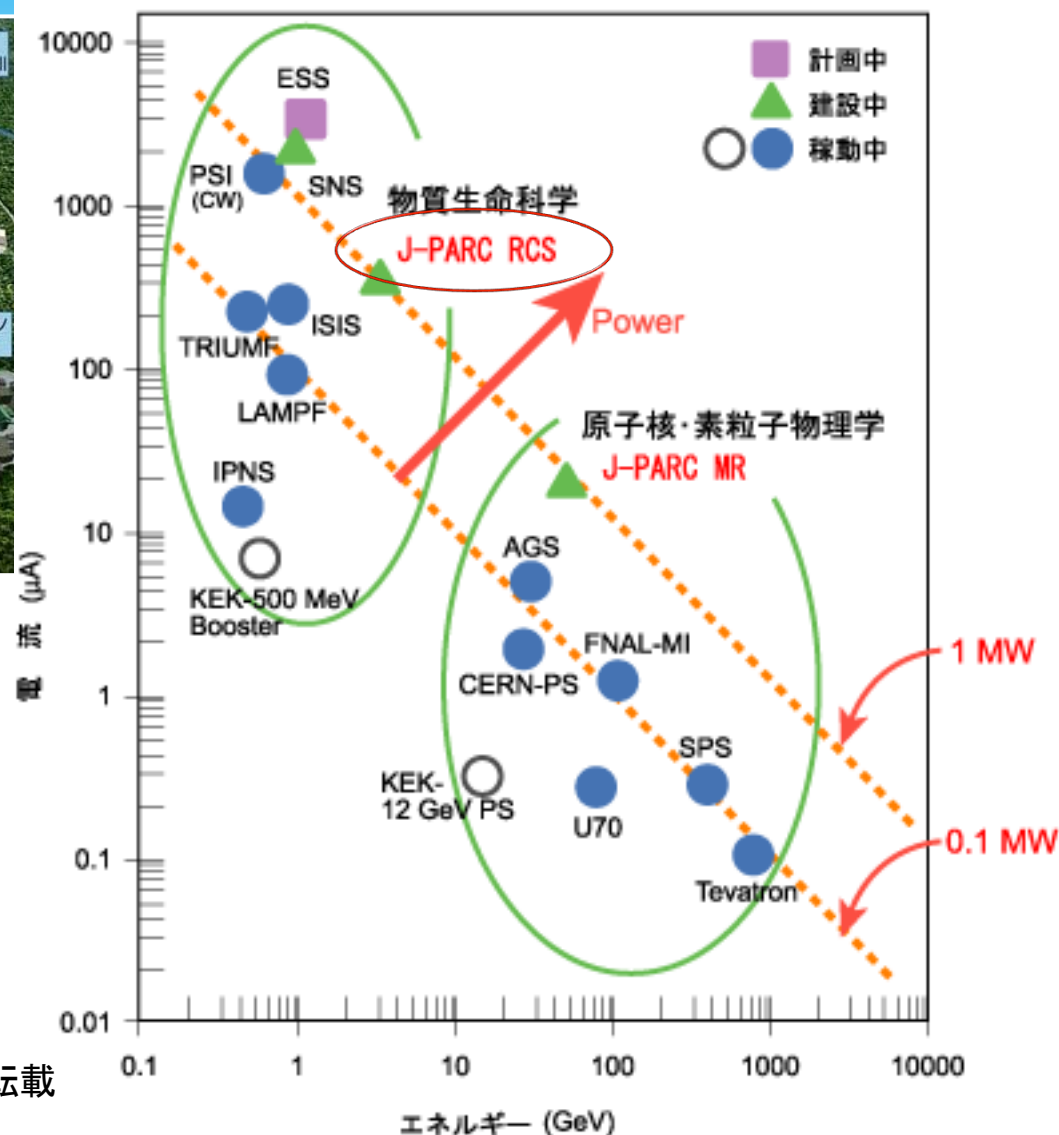


物質・生命科学実験施設(MLF)

2013/1 現在; 0.23MW
中性子実験装置18台、
ミュオン実験装置2台稼動

<http://j-parc.jp/Acc/ja/gaiyo.html>より転載

世界の陽子加速器パワーの図

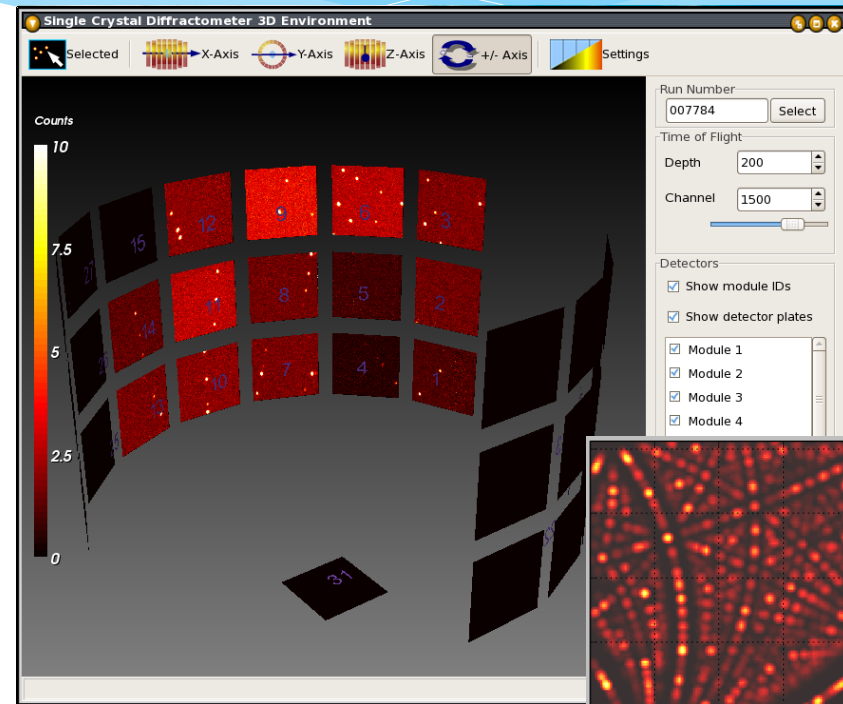
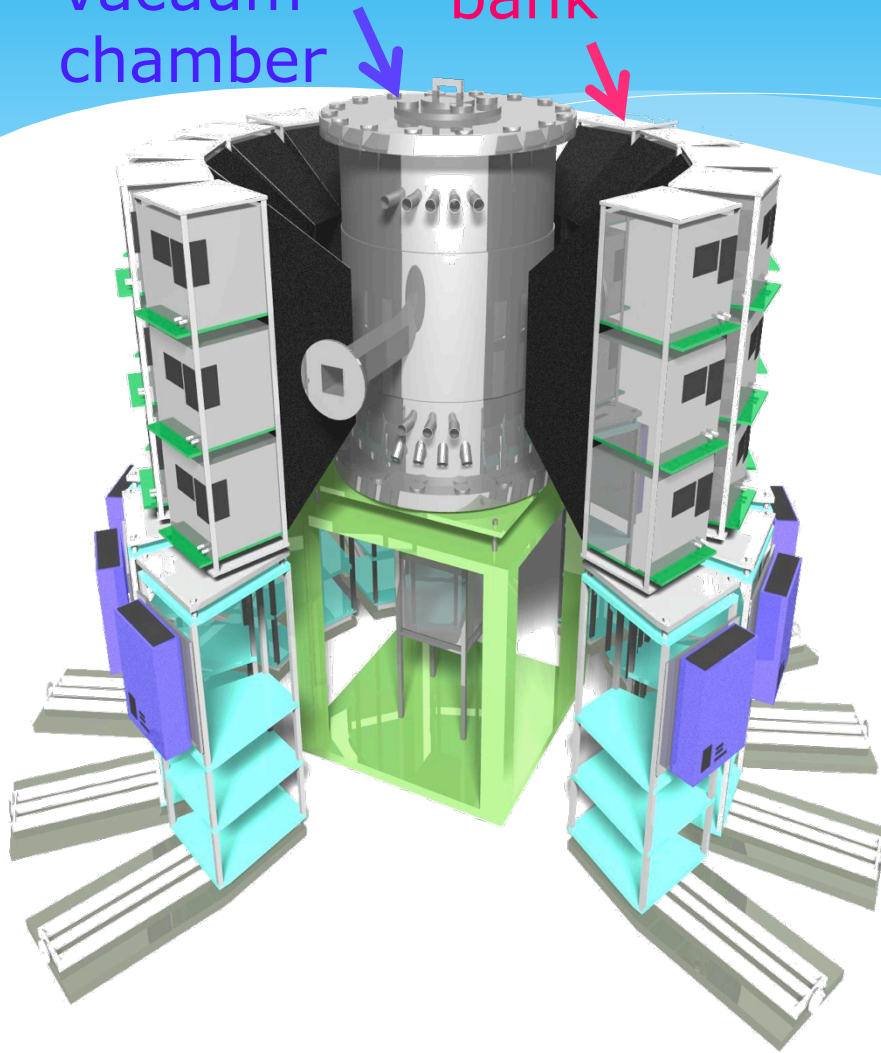


特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置

Vacuum chamber

Detector bank SENJU

室温測定用ゴニオ、
冷凍機 (~ 4 K) 希釈冷凍機 (~ 50 mK)
超伝導マグネット (~ 7 T)
高温炉、レーザー、電場環境



広い逆格子空間を多様な極限状態(強磁場、極低温、高圧、高温など)で観測

実験装置—X線回折—

研究室G218

学内共通施設(学内)

単結晶低温4軸回折装置
ラウエ写真用装置
低温2軸回折装置

2軸回折装置
XpertPro
単結晶回折装置
イメージングプレート型
(RIGAKU RAPID
Bruker ApeXII)



低温窒素吹付け型4軸回折計
RIGAKU AFC7R

共通施設(学外)

KEK放射光施設PF

大強度:実験室系X線の $10^3 \sim 10^6$ 倍

連続スペクトル: $10^{-1} \sim 10^3 \text{ \AA}$

微弱なシグナルを
波長を選択して
測定可能

実験装置—試料作製—

電気炉

~1000°Cで試料を加熱

水溶液から育成

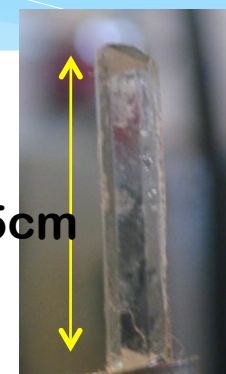
水溶液蒸発法により育成した単結晶試料



実験は試料作製から



有機・無機複合化合物

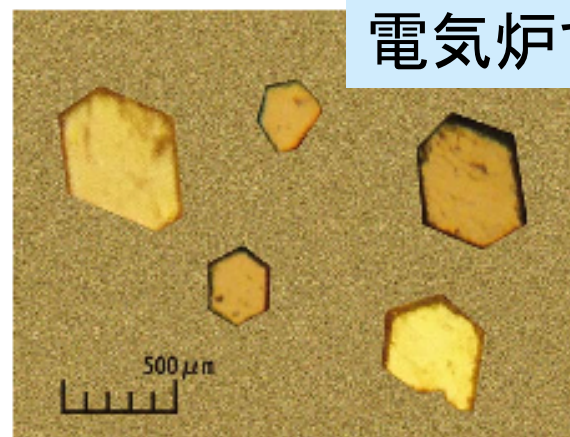


トレハロース



横型管状電気炉

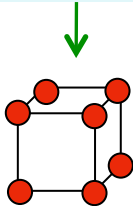
電気炉で高温反応



カルコゲナイド
層状化合物

研究室の目指すもの

量子ビーム



結晶

ミクロな結晶構造

原子配列
構造揺らぎ
相転移現象

物理的性質を理解する

金属・合金の研究

- インバー合金Fe-Ni-Cuの格子歪みと磁気特性
- 大型の α -Sn単結晶作製とその半導体デバイスへの応用
- Pt、Pdと3d遷移金属からなる合金の原子配列と磁性、電気特性

低糖類の研究

- 低糖類にみられる生体保護作用の機構解明

有機・無機複合物質の研究

- 鉛ハロゲン系有機・無機複合結晶の相転移