

### 新しい結合の形成を伴う固体のスピンクロスオーバー現象を観測

2016年11月15日

物質・材料研究機構  
高輝度光科学研究センター  
高エネルギー加速器研究機構

#### 【概要】

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構機能性材料研究拠点の辻本吉廣主任研究員、広島大学大学院理学研究科の石松直樹助教、高輝度光科学研究センターの水牧仁一朗副主幹研究員、河村直己副主幹研究員、日本大学文理学部の川上隆輝准教授らの共同研究グループは、合成が困難であったコバルト酸フッ化物を材料設計および高圧合成法によって作製することにより、圧力でコバルトの高スピン状態が低スピン状態へ転移するスピンクロスオーバー現象を観測しました。さらに、この現象が結合の強い固体でありながら、コバルトイオンとフッ素イオンの間に新しい結合の形成を伴う新規な機構で発現することを明らかにしました。有機分子を含まない固体ではスピンクロスオーバー現象の観測は例が少なく、本成果は、安定性と耐久性に優れた固体のスピンクロスオーバーの設計指針を与え、圧力センサーやメモリーの実用材料としての活用が期待されます。

2. スピンクロスオーバー（もしくはスピン転移）は金属イオンの低スピン状態と高スピン状態が入れ替わる現象で、熱、光、圧力などの外部刺激によって引き起こされます。近年、この特異な現象を利用して、高スピン状態と低スピン状態を1ビット（データの最小単位）と見立てた不揮発性メモリーの媒体としての応用が期待され、世界中で活発に研究されています。このスピンクロスオーバー現象を誘起するためには、低スピン状態と高スピン状態のエネルギーを近接させる必要があり、金属イオンの電子状態に直に影響を与える配位子3の選択が重要になります。これまで報告されているスピンクロスオーバー物質の大半は、配位子の選択肢が多く、異なるスピン状態のエネルギー差を容易に制御できる有機金属錯体系物質でした。一方、酸化物のような固体では異種の陰イオン（アニオン）との結合を好まないために配位環境の設計は制約され、スピンクロスオーバー現象を起こすのは難しいと考えられていました。

3. 本グループは過去に、複合アニオン物質の合成に有効な高温高圧法を用いて、層状構造をもつコバルト酸フッ化物（ $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ ）の合成に成功し、Coイオンは5つの酸素に囲まれた $\text{CoO}_5$  正方ピラミッド配位を構成し高スピン状

態をとることを明らかにしていました。そこで今回、本物質の結晶構造と電子状態の圧力応答を調べることにしました。まず、高エネルギー加速器研究機構（KEK）・フोटンファクトリーのBL-18Cに設置された高圧X線回折装置4で結晶構造を調べたところ、常圧下では遠く離れていたCoとFの原子間距離が、加圧するにつれて異常に大きな圧縮率で近接し始めました。これはより強固な共有結合の形成を示唆しており、 $\text{CoO}_5\text{F}$  八面体への配位多面体の変換を固体で初めて見出しました。さらに、SPring-8のBL39XUでX線発光分光法による測定を行い、Coのスピン状態を観察したところ、CoとF原子の共有結合化に対応して高スピン状態から低スピン状態へ徐々に転移する結果を得ました。

4. これらの結果は、酸化物の複合アニオン化によってスピンクロスオーバー現象を初めて観測したということだけでなく、堅牢な構造からなる酸化物系物質においても配位子の設計次第で、組成と基本構造を変えることなく新しい結合を作りだせることを示しています。今後は、超伝導や強磁性転移等の他の電子磁気物性の発現にも応用できるか検討を行い、機能性デバイスの材料としての可能性を追求していきます。

本研究成果は、11月2日（現地時間）発行の英国 Nature Publishing Group のオンライン科学雑誌「Scientific Reports」に掲載されました。（この記事の続きは <http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/2016/11/15/pressrelease20161115.pdf> をご覧ください）。

### フェムト秒X線光電子回折法により 強レーザー電場中の分子の構造を決定

2016年12月12日

高エネルギー加速器研究機構  
東京大学大学院理学系研究科  
理化学研究所  
高輝度光科学研究センター

#### 【概要】

高エネルギー加速器研究機構（KEK）、東京大学、立命館大学、千葉大学、京都大学、量子科学技術研究開発機構（QST）、理化学研究所（理研）、及び高輝度光科学研究センター（JASRI）の共同研究グループは、X線自由電子レーザー（XFEL）施設「SACLA」を用いたフェムト秒X線光電子回折法により、赤外パルス強レーザー電場中のヨウ素分子の構造を決定することに成功しました。

これまで、光励起によりピコ秒～フェムト秒の時間領域で物質の構造変化を起こす超高速光化学反応を光電子回折法により可視化した研究例はありません。研究グループは、ナノ秒の赤外パルス YAG レーザー電場で向きを揃えた気相のヨウ素分子にフェムト秒の XFEL パルスを照射して、X線光電子回折像を測定しました。その結果、YAG レーザー電場中のヨウ素分子の原子間距離は、レーザー電場により結合が弱くなるために平衡構造のそれよりも 10% 伸びていることを発見しました。今回は赤外パルス YAG レーザーを用いしましたが、光化学反応を誘起するポンプ用の短パルスレーザーを導入することで、超高速光化学反応を可視化できる可能性があります。この成果により、「分子ムービー」の実現へ大きく前進しました。

本研究は、KEK の柳下明名誉教授、和田健特別准教授、東京大学の酒井広文教授、峰本紳一郎助教、QST の赤木浩主幹研究員、立命館大学の寺本高啓助教、千葉大学の藤川高志名誉教授、水流翔太 DC3、二木かおり助教、京都大学の間嶋拓也助教、吉田慎太郎 DC3、理研放射光科学総合研究センター・ビームライン研究開発グループの矢橋牧名グループディレクター、JASRI・XFEL 利用推進室の富樫格研究員、中嶋享博士研究員らを中心とした共同研究グループの成果です。本研究は、X線自由電子レーザー (XFEL) 施設「SACLA」のビームライン BL3 を利用して行われました。

本成果は、オンライン版の科学ジャーナル『Scientific Reports』の 12 月 9 日号 (現地時間) に掲載されました。(この記事の続きは <http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/2016/12/12/pressrelease20161212.pdf> をご覧ください)。

## 分子の自己集合現象の解明に迫る物質群の存在を発見 ～4 価のゴールドバーク多面体構造の合成に成功～

2016 年 12 月 22 日

東京大学

科学技術振興機構

高輝度光科学研究センター

東北大学原子分子材料科学高等研究機構

高エネルギー加速器研究機構

### 【発表のポイント】

- ◆世界で初めて、4 価のゴールドバーク多面体構造をとる物質群の存在を発見し、人工的に作ることに成功しました。
- ◆これらの物質は、分子の自己集合現象における新たな法則性と、これらが与える新たな幾何形状から導き出された新事実です。
- ◆自己集合の本質に迫る研究であり、タンパク質の超分子構造、あるいはウイルスの骨格構造などの巨大分子構造の設計に役立つことが期待されます。

### 【発表概要】

東京大学大学院工学系研究科の藤田大士特任研究員 (科学技術振興機構さきがけ研究者兼任) と藤田誠教授、およびその共同研究チーム [上田善弘特任研究員 (現: 京都大学化学研究所助教), 佐藤宗太東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (WPI-AIMR) 准教授, 水野伸宏研究員, 熊坂崇副主席研究員 (高輝度光科学研究センタータンパク質結晶解析推進室)] らは、世界で初めて、4 価 (それぞれの頂点に 4 つの辺が接続していること) のゴールドバーク多面体構造を有する物質群の存在を発見しました。3 価 (各頂点に 3 つの辺が接続) のゴールドバーク多面体はこれまでも知られていましたが、4 価のゴールドバーク多面体が分子構造として「意味」を持つ事が明らかになったのは今回の研究が世界で初めてです。

4 価のゴールドバーク多面体構造を持つ物質群は、「分子が自発的に組み上がり複合体を形成」する「分子の自己集合現象」(図 2) を詳細に研究する中で、新しい事実として見つかりました。発見された物質群は、言わば自己集合現象が自然の結論として導き出した分子構造であり、自己集合現象の本質と深く関わっています。

今回の研究成果は、一見複雑な現象もシンプルな原理で説明できるという自然の神秘に迫った基礎研究的な側面と、今後、機能を持った巨大分子構造を自己集合させる設計指針として役立つという応用的な側面の双方を兼ね備えた独創性の高いものです。

### 【発表雑誌】

雑誌名: 「Nature」

論文タイトル: Self-assembly of tetravalent Goldberg polyhedra from 144 small components

著者: Daishi Fujita, Yoshihiro Ueda, Sota Sato, Nobuhiro Mizuno, Takashi Kumasaka, Makoto Fujita

(この記事の続きは <http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/2016/12/22/pressrelease20161222.pdf> をご覧ください)。

## 鉄系超伝導体における結晶構造と超伝導の特異な関係を発見

2016 年 12 月 22 日

高エネルギー加速器研究機構

日本大学

### 【概要】

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所 (以下、物構研) の小林賢介特任助教、熊井玲児教授、村上洋一教授らは、東京工業大学 (以下、東工大) の山浦淳一特任准教授、飯村壮史助教、細野秀雄 (ほそのひでお) 教授、日本大学の高橋博樹教授らと共同で、鉄系超伝導体の圧力下における超伝導転移温度 ( $T_c$ ) と結晶構造の関係を放射光 X 線を用いて明らかにしました。その結果、鉄系

超伝導体で広く知られてきた Tc 上昇則に反し、歪みの大きい構造でありながら高い Tc を示すことを発見しました。これは高い Tc を生み出す起源について新たな示唆を与えるものであります。これにより、高温超伝導体の開発に対する新たな設計指針が期待されます。

本成果は、2016 年 12 月 22 日 10 時（現地時間）にネイチャー誌の姉妹誌である学術誌「Scientific Reports」のオンライン版で公開されました。

（この記事の続きは [http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/2016/12/22/pressrelease20161222\\_2.pdf](http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/2016/12/22/pressrelease20161222_2.pdf) をご覧ください）。