

## MERIT 長期海外派遣報告書

新領域創成科学研究科 物質系専攻 1期生 石川孟

2015年1月6日から3月27日までの約3ヶ月間、イギリスのセントアンドリュース大学化学科の Philip Lightfoot 教授の研究室に滞在した。この研究室は磁性体や誘電体の新物質開発を行う固体化学の研究室である。滞在の目的は、新しい物質合成手法と構造解析の手法を学び、それらの手法を用いて新物質を発見することである。私が特に興味をもったのは、この研究室において最近行われている、ソルボサーマル法を用いた遷移金属酸フッ化物の新物質開発である。

遷移金属酸化物の物性は、主に、元素、価数、配位環境、配位多面体のつながり方によって決まる。酸フッ化物とは、遷移金属イオンに酸素とフッ素の二種類のイオンが配位した物質である。酸フッ化物の特徴は様々な配位環境をとることができることである。例えば、典型的な八面体配位の酸化物イオンのいくつかをフッ化物イオンに置き換えるやり方には様々な可能性があり、配位環境の違いによって多彩な物性を示すことが期待できる。

この研究室では酸フッ化物の合成法としてソルボサーマル法を用いている。この方法は、原料を溶媒中において 100-200°C 程度の温度で反応させる方法である。溶媒を用いることにより固相反応よりも単結晶が得やすく、また、低温反応であるため準安定な物質が得られるという利点がある。溶媒として、典型的な水やエチレングリコールなどの他に 1-ethyl-3-methylimidazolium-bistrifluoro-methylsulfonilimide, ([EMIM]Tf<sub>2</sub>N) というイオン液体を用いることがこの研究室の合成の特色の一つである。イオン液体を使った合成は比較的新しく、発展途上の手法でもある。さらに、原料に加えて、小さく化学的に安定な有機分子をテンプレートとして加えることもまた特徴である。興味深いのは、加えるテンプレートの種類によって、配位多面体のつながり方や次元性が異なる物質を合成できることである。私が研究しているフラストレート磁性の分野では、VOF<sub>3</sub> (原料)と C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N (テンプレート)と[EMIM]Tf<sub>2</sub>N (溶媒)を用いて、V<sup>4+</sup> (S = 1/2)イオンがカゴメ格子を組む [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N][V<sub>7</sub>O<sub>6</sub>F<sub>18</sub>]という層状化合物の合成が報告されている。原料、テンプレート、溶媒を組み合わせるといって物質開発の考え方はシンプルであるが、その組み合わせには無数の可能性があるため、合理的に物質探索を行い、新物質を発見するためには化学的なセンスと構造解析の技術が必要である。

滞在中は、Mo<sup>5+</sup> (S = 1/2)、または、Ni<sup>2+</sup> (S = 1)イオンがフラストレート格子をもつ

新規酸フッ化物を合成することを目標として、様々な原料、テンプレート、溶媒を組み合わせた反応を試した。合計 120 回の反応を試し、3 つの新規モリブデン酸フッ化物の単結晶構造解析に成功した。そのうちの一つは、A サイトの欠損が層状に秩序化したダブルペロブスカイト構造( $AA'BB'X_6$  型)をもつことが分かった。狙っていたフラストレート磁性体ではないが、構造的に非常に珍しく、欠損サイトを介したイオン伝導性が期待される点で興味深い。この物質を発見した直後に帰国となったことは非常に残念だが、この滞在で得られた成果は今後共著論文として報告したいと考えている。

滞在中には、研究室で実験をするだけでなく、セントアンドリュース大物理学の固体物理セミナーにおいて、日本で行っている研究について発表する機会を得た。また、多くのセミナーや研究室の学部学生の卒業研究発表を聞く機会を得た。さらに、イギリス国内のオックスフォード大、および、エディンバラ大の固体化学の研究室を訪ね、研究発表、および、研究室見学をすることができた。普段会うことのできない教授や学生に自分の研究について知ってもらい、知り合いになることができたことはよい経験となった。

Philip Lightfoot 教授は、今回の滞在中をきっかけに初めて知り合ったにもかかわらず、快く受け入れていただいたことを感謝いたします。無機物質と結晶学の深い知識に基づいた助言から、構造化学と構造解析に関して多くのことを学ぶことができました。博士学生の Cameron Black さんには滞在前から家探しや様々な手続きにおいてお世話になりました。非常に多くの新物質を発見してきた彼から合成に関して学んだことは今後の研究にも生かすことができると考えます。また、とても気さくで、様々なスコットランド文化を教えてください、充実した休日を過ごすことができました。博士学生の Irene Munaò さんには単結晶 X 線回折実験と構造解析を指導していただきました。隣の席だったこともあり、研究や様々なことについて楽しく会話したことはよい思い出です。研究員の Lucy Clarke さんには、イオン液体の合成、および、イギリスでの生活に関して多くの助言をいただきました。博士学生の Charlotte Dixon さんには、研究室に明るく迎えていただきました。Lauren, Rebecca, Mike, Wenjiao, Sam, Lewis, Daniel, 滞在中に会った化学科の学生皆さんも私を温かく迎えてくれたことを感謝しています。活気のある国際的な研究室で生活したことは素晴らしい経験となりました。訪問したオックスフォード大の Simon Clarke 教授、Mike Hayward 教授、エディンバラ大の Paul Attfield 教授、および、研究室の学生の皆さんには訪問を許可し、歓迎していただいたことを感謝いたします。最後に、このような機会を与えていただいた MERIT プログラム、海外派遣を許可していただいた指導教員の広井善二先生、MERIT での副指導教員の鹿野田一司先生に深く感謝いたします。