

## 構造物性研究の高度化に向けて

### Toward the Progress in Structural Materials Science

構造物性研究会

Structural Materials Science Research Group

有馬孝尚, 東北大学

西堀英治, 名古屋大学

Arima Taka-hisa, Tohoku University

Nishibori Eiji, Nagoya University

SPring-8 における構造物性の研究は、強相関電子系物質、フラーレン関連物質、ゼオライト、重い電子系関連物質等の新奇な物性の起源にかかわる結晶構造の特徴を解明する目的で遂行されてきた。その結果、物理学・化学・地球科学などの幅広い分野にわたる多くの研究者により多数の成果を輩出してきた。その方法論としては、イメージングプレートを用いた高角度分解能での粉末回折パターンの精密測定と最大エントロピー法による電子密度解析が最も重要な柱となってきた。この精密構造解析法を、低温、高温、高圧力、ガス雰囲気などの様々な外場効果と組み合わせることで、種々の相転移の特徴を明らかにする先端的な構造物性研究が盛んに行われている。さらに、レーザー照射との組み合わせによる光誘起実験や磁場や電場効果の研究も行われるようになってきた。

今後の構造物性研究の発展の方向性として、**A1**；さらに精密な構造解析、**A2**；極端な条件下での構造解析、**A3**；構造の空間および時間的な変化の観察といった構造物性研究手法の高度化と、**B**；物質開拓ユーザーを取り込めるような測定のルーチン化という二つの異なる側面を意識する必要がある。

#### A1

構造解析のさらなる精密化に関しては、単結晶構造解析が必要となると考え、BL02B1 に単結晶回折実験用のカメラを設置したところである。これにより、 $d < 0.4 \text{ \AA}$  におよぶ広い逆格子空間における反射の強度を精度よく測定することが可能となった。この優れた性能を活かすことで、有機導体や強相関電子系の電荷整列の電荷変調度の直接計測や、*d* 軌道、*f* 軌道、最高占有分子軌道 (HOMO: highest occupied molecular orbital) の測定、水素イオンの測定といった究極の構造解析を目指す。さらに、分光的手法と回折手法の組み合わせなど新たな解析法も場合によっては有効であろう。

#### A2

外場効果に関しては、これまでも超高圧力や低温、高温という環境下での粉末回折パターンの測定が着実に進められてきた。今後も高圧力・温度環境のさらなる極限化を引き続き進めるとともに、単結晶に対して方位を定めた強磁場、電場、一軸応力などの外場を印加することによる構造物性研究を目指す。

また、化学材料の研究を意識すると、広い意味での雰囲気の制御が大変重要となる。最近のガス導入システムの設置により、ガス雰囲気中での粉末回折データのその場測定が可

能になった。多孔性金属錯体ナノ細孔内での酸素分子の整列構造の決定が大きなブレイクスルーとなり、現在では様々な新規多孔性材料のガス吸着構造解析が展開されている。ここでは全回折データを同時測定できるデバイシェラー粉末法の利点が活かされ、その場測定とうまくマッチングして高い統計精度の粉末回折データが得られたことが成功の一因であった。多孔性金属錯体はゼオライトのような多孔性材料にはない柔軟な骨格構造を持ち、ガス分子に応答する骨格構造の変化の解明はこの分野の一つの大きな研究の流れである。現在、吸着ガス分子の観測という静的な構造だけでなく、時間分解測定による動的な構造の解明へと研究は展開しつつある。SPring-8 のパルス光源を用いたポンプ&プローブ法による時間分解測定はすでに行われているが[1]、化学吸着のような不可逆過程を観測するシステムはまだほとんど皆無であり、大強度のアンジュレータビームラインやXFEL 光源の利用も視野に入れた新しい測定法の開発が期待される場所である。一方、ナノ細孔を積極的に利用する研究として、細孔内の制限された空間における、ゲスト分子の光や電場などの外場に対する応答や、ガス雰囲気中での化学反応のその場測定などチャレンジングなテーマも期待できる。

### A3

回折手法は並進対称性を持つ結晶を主なターゲットとして発展してきたことは間違いないが、並進対称性の破れた系である非晶質、液体、表面などに対しても様々な解析手法が提案され、実際に用いられている。近年では構造物性研究会の扱う対象にも、並進対称性の破れが重要な役割を果たす場合が散見される。たとえば、一次相転移に伴う相共存状態、物質の低次元性や相互作用の競合がもたらす短距離相関状態や巨大揺らぎ、混晶効果に伴うナノメートルサイズの低対称相などが、外場に対する巨大応答をもたらす重要な要因であることが様々な分野で指摘されている。したがって、さまざまな長さスケールの空間揺らぎの解析が今後重要になることは間違いない。電子ビームや光と異なり、X線では、レンズ系を駆使した像拡大手法の開発は事実上大変難しい。また、回折顕微法のように瞬時に電子密度分布を探る手法も提案されているが、空間コヒーレンスの問題からバルク材料への応用はまだ先のように思われる。まずは静的な空間揺らぎを対象として、ビーム集光と二次元検出器の組み合わせによって、揺らぎ情報を得るような解析法を志向すべきであろう(たとえば、走査型回折顕微法の応用)。偏光状態と光子エネルギーが可変なX線マイクロビームを安定に試料に照射して透過、散乱、反射などを測定するという実験が今後の放射光利用の大きな柱になることを想定して、そのような方向の高度化を進めたい。

空間揺らぎのほかに、時間軸に沿った構造変化の検出も今後重要となる検出手法である。特に、時間軸上で実空間(逆空間)上での構造情報の検出は、レーザー分光によるエネルギー空間上の情報と相補的であり、解釈論の域を出ない議論に実験データの裏打ちを与えるものとして期待される。もちろん、時間分解解析も万能ではなくいくつかの課題を抱えている。特に、可視光とX線との侵入長の違い、X線による試料のダメージの問題は、避けては通れない。こうした問題を克服するためには、薄膜試料での測定や、可視光プローブとX線プローブによる同時計測、といった手法が有効である。X線の時間分解能は40ps程度であり、レーザー分光の標準的な時間分解能(0.1ps)には及ばない。しかしながら、レーザー分光の結果から推測される false ground state の存在証明等には十分な時間分解能である。現在は、まさに、かつてのレーザー分光が歩んできた道を放射光X線が歩んでいる

時代である。X線の時間分解能の向上とともに、新しい構造物性が少しずつその姿を現すことになるだろう。

## B

測定法あるいは解析法の高度化の一方で、SPring-8の構造物性研究の重要な柱は、物質開拓研究グループの利用をより促進することにある。この点でも、粉末回折ビームラインは高い実績を上げている。しかし、粉末回折では、解析の前提となる単位胞と空間群の決定がやや恣意的になるきらいがあるため、未知物質の解析としては、微小単結晶の構造解析が必要であると考ええる。すなわち、室内系では解析不可能なサイズの微小単結晶の基礎的な構造解析をSPring-8で行うことは、有機、無機を問わず、様々な分野の物質開拓の研究者の側からかなりの需要があると考えられる。

[1] Y. Fukuyama *et al.*, *Appl. Phys. Express* **1**, 045001 (2008).