

本研究では光エネルギーを拡張するだけでなく、イオン源としてはECRイオン源を用い、種々の原子の多価イオンを研究対象にする。実験では標的多価イオンの光電離によるイオンの生成効率を光のエネルギーの関数として測定する。全イオン生成効率スペクトルは標的による光の吸収断面積に相当するものになる。これの原子番号依存性やイオン価数依存性を系統的に調べ、電子相関効果について知見を得たいと考えている。

3. 現状

現在、ビーム合流実験装置については既に詳細設計・建設が始まっている。現状では種々の事情により、当初に予定されていたビームラインに設置できない状況に陥っている。腰を据えて研究が行えるようなビームラインへの設置を強く希望する。

現在の達成度 20%

その理由 R&DはPFで行い、装置は発注したが、相乗りBLが未確定である。

結晶構造解析ビームライン

◇結晶構造解析ビームラインにおける構造相転移SGの活動状況と予定

千葉大学 理学部

野田 幸男

§ 1. 測定系の設計状況と装置の特徴

BL02B1に設置する結晶構造解析ビームライン(BM1)は、かなり測定理念の違う4SGの相乗りになっており、構造相転移SGが責任SGとなっている。基本的な製作方針の合意として、7軸回折装置に様々な試料環境調整系と付属装置類を取り付けることにより、4SGの要求を充たすようにしている。全体の概念設計の後、入札・製作会社であるマックサイエンスと仁木工芸とで、会合を5月以降それぞれ11回と6回行った。現在、かなり具体的な設計図が出来上がりつつあり、4SGの主要なメンバーが11月2日に集まり、多数にわたる設計図を基にして検討作業を行う予定である。装置の特徴は、SPring-8のホームページ(<http://www.spring8.or.jp/JAPANESE/>)の共用ビームラインの[BL02B1]に、かなり詳しく書かれているので、そちらを参照してもらいたい。基本的には、単結晶と粉末試料のX線回折実験が50keVの高エネルギーまで様々な試料環境の下で出来る。

§ 2. 試料環境調整系と付属装置類

このビームラインで何が出来るかは、どのような試料環境調整系と付属装置類を用意しているかに依っている。単結晶構造解析用(試料の大きさが300 μm 程度)には10Kから300Kの低温クライオスタットと300Kから1000Kまでの電気炉が用意されている。また、大型試料用の15Kから300Kのクライオスタットに10GPaまでの高圧用ダイヤモンドアンビルセルを取

り付けて、低温高圧下での構造解析が出来る。粉末試料用には、室温用の試料回転装置が平板試料とキャピラリー試料で用意されている。クライオスタットや電気炉にも粉末試料を取り付けることが可能である。

写真法として、低温や高温装置と組み合わせるワイセンベルグ写真と $10\mu\text{m}$ 以下の微小結晶用の真空カメラが用意されている。カウンターアームは高精度の実験のための長いアームと構造解析専用の短いアームがある。長いアームは、背面反射の条件でも測定できるので、格子定数の超精密測定が可能である。このアーム上には、粉末試料用の長尺ソーラースリットや高精度測定のためのアナライザー結晶がのる。また、偏光解析用に垂直にまわるアナライザーの機構も取り付けることが出来る。

§ 3. 立ち上げ時の実検

構造相転移SGの立ち上げ実検としては、1)常温・常圧で50keVの高エネルギーX線を使用した構造解析(KHS)、2)背面反射を使用した低温での格子定数の温度変化の測定(CeP)、3)常温高圧での単結晶構造解析(AgS)、4)低温高圧での水素結合系の構造解析(四角酸)、5)異常分散を使用した非晶質からの結晶析出の研究を考えている。12月には、立ち上げ実検をどうするか再度議論してから、共同利用の申請に当たつてもよい。

§ 4. 装置に対する満足度

このビームラインは4SG相乗りのためにかかなり無理な設計を行っており、そもそもあきらめた実験対象も多くある。また、ビームタイムがどの程度構造相転移SGのために使えるかにも不安がある。ただし、責任SGということもあり、60%程度の満足度のある設計にはなつたと思っている。

◇SG「化学反応」の結晶構造解析ビームラインでの研究課題

名古屋工業大学 工学部
田中 清明

1. はじめに

SG「化学反応」は、低分子単結晶回折実験を専門とする結晶化学者の集団である。通常のX線発生装置とIPを検出器とするワイセンベルグカメラ、四軸回折計を組み合わせた迅速測定等、結晶化学の分野の分子性結晶の研究の進歩はめざましい。しかし、これらの進歩に伴い、従来型光源の限界も明らかになりつつある。そこで本グループが21世紀の結晶化学を展望して結成された。単結晶によるX線回折を利用して、固体の原子・電子構造およびその動的挙動の研究をおこなう。われわれの研究課題を列举すると。①光励起等の外部摂動による結晶構造・電子状態の変化、②超精密構造解析、③迅速測定、④微小結晶構造解析、⑤異常分散効果を利用する有機化合物の絶対配置決定の5課題である。

2. 結晶構造解析ビームラインでわれわれの行う研究

SPring-8利用者情報Vol. 4で千葉大学野田幸男教授が説明されているように、本ビームラインは、SPring-8のX線の特性のうち高強度と高エネルギーを有効に使える科学に絞って設計されている。本グループの研究課題①②は、いずれも放射光の高輝度性を利用するので、これらは本ビームラインでは実施できないが、③～⑤の研究は基本的には実施できる。しかし、本ビームラインの7軸回折計には、研究課題③専用のオプションはないので、高度な迅速測定は今後の課題である。④⑤の実験および②の予備実験は行える。

課題④のため、われわれは真空カメラを準備した。真空カメラは内側にIPを巻き付けた、内部を真空にできるカメラである。微小結晶の構造解析を行う時には、回折X線強度が微弱であるので、バックグランドを最小にする必要がある。また、IPは高感度であるため、空気から散乱されるX線は無視できない。真空カメラは高エネルギー物理学研究所大隅教授のグループが行っておられる、ドームの中で行う真空下での回折実験を参考にして、本ビームラインに適合するように、より簡便な装置で実験出来るようにしたものである。準備のため、通常の4軸回折計に装着できる真空カメラを試作した。X線管球を光源とし、直径50 μm のKNiF₃結晶の回折強度を測定したところ、3.5時間で $2\theta < 150^\circ$ の反射の強度が測定できた。尚、バックグランドが最小の実験ができること、また、放射光の発散が少ないことから、最もきれいな回折実験を行う手段として、このカメラは超精密測定の予備測定にも使用できる。

3. 提案されている研究課題

参考のために、現在、グループ内で検討している研究課題を列举する。

- a. 微小結晶構造解析（分子認識系有機化合物、有機蛍光化合物その他）
- b. 真空カメラによる超精密構造解析のための予備実験
- c. 異常分散効果を利用した有機化合物の絶対配置決定
- d. 時間割測定（コバロキシム錯体中の結晶相反応、外的条件による固相反応）
- e. 相転移他（ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の構造相転および同錯体の光励起に伴うソリトン-ポーロン形成、酸化物高温超伝導転移と構造変化）

◇高分解能粉末・薄膜回折実験

名古屋工業大学 セラミックス研究所

虎谷 秀穂

[はじめに]粉末回折法は、材料の構造解析にとって欠くことのできない手段である。例えば、最近のフラーレンの様に、多くの新材料物質が粉末でしか得られないという場合が多く、その重要性はますます増大しつつある。粉末回折グループは、粉末回折データを用いた未知結晶構造の決定、構造精密化の精度の向上、精密な電子密度分布解析、薄膜の構造

解析、および特殊試料の解析を研究テーマとしている。1次元データを用いて3次元構造の解析を行う粉末法において、より複雑な構造の解析を実現するためには、放射光を用いた高分解能粉末回折データの収集が必要不可欠である。

[光学系]回折線密度が増大する高角側において角度分解能を向上させるためには、モノクロメータの高次反射の使用、および入射ビームの縦発散の抑制が必要である。これらの事柄を念頭において光学系パラメータの最適化を行う。

[回折計]現在建設中の回折計(ビームラインの全体構想に関しては別紙参照)の長尺アーム部を用いて、高分解能粉末・薄膜回折実験を行う。装置は反射および透過の両モードを使用できる。試料は平板およびキャピラリーの両方を使用でき、両者とも試料回転が可能である。アナライザーには平板あるいはチャンネルカット結晶アナライザー(CA)、および長尺水平平行スリット(LHPS)(開口角 0.03°)を使用する。CAに関しては、GeおよびSi(400)までの各種結晶を用意する。これらCAは分解能およびSN比において有利である。一方、R&Dにおいて成功裡に開発し、世界の放射光粉末回折実験において標準品となりつつあるLHPS¹⁾に関しては、現在、開口角 0.03° のものを製作中である。透過率を従来の67%から75%に引き上げ、将来の開口角 0.02° のLHPS製作の基礎実験を行う。

[実験計画]CAを用いて角度分解能 $<0.01^\circ$ を目指す。これによって、未知結晶構造解析において、解析可能な非対称ユニット原子数を100個レベルに引き上げる。また、結晶構造解析精密化においては、非対称ユニット原子数20個程度の試料に対して解析精度を単結晶法と同レベルに引き上げる。高エネルギー粉末回折においては、エネルギー領域で20~30keV($\lambda=0.6\sim0.4\text{\AA}$)での粉末回折実験を目指す。薄膜回折実験においては、多結晶薄膜の結晶構造解析、鏡面反射法を用いた単層・多層薄膜の構造解析を行う。効率的実験に必要な測定データのオンライン解析のためのデータ解析ソフトウェア環境の整備を進める。

[今後の問題点]角度分解能 $<0.01^\circ$ の回折ピークを測定するためには、 0.002° ステップでプロファイルをステップスキャン測定しなければならない。これは全パターン(70000点)を測定するために約2日間を要する。一人のユーザーが何点もの試料を持ち込むことに対して対応を可能にするためには、将来的に多連装ゴニオメータの建設が必要不可欠である。

1) H. Toraya, M. Takata, H. Hibino, J. Yoshino & K. Ohsumi, *J.Synchrotron Radiation*, 2, 143-147 (1995)

2) H. Toraya, H. Hibino & K. Ohsumi, *J.Synchrotron Radiation*, 3, 75-83(1996).

◇散漫散乱SG

日本原子力研究所

前田 裕司

[研究目的]すべての物質にはミクロな構造の揺らぎや乱れが存在している。現代の科学技術を支える材料の多くはミクロおよびマクロな面で物質固有の揺らぎ・乱れから来るメ

リットを利用したり、デメリットに悩まされている。従って、実用材料の開発にはこれらの性質を詳しく調べることが不可欠である。一方、揺らぎ・乱れは基本的な物理量と密接な関係にあり、合金構造や相転移の機構を解明するには極めて重要な要素となる。この揺らぎ・乱れは逆格子空間では広がりのある散漫散乱として観測できる。その強度は極めて弱く、ブラッグ反射の4～5桁程に弱い。従来からいかにして微弱な強度をS/N比を高めて測定するかに対して様々な工夫が行われてきた。放射光の出現はその点で極めて重要な意味をもつ。また、連続X線を手に入れることが出来、原子散乱因子の異常分散を利用することも可能になり、微弱な強度を増幅することも可能になった。本研究ではSPring-8の高輝度、高分解能、高エネルギー放射光を用い、外場を変化させて、散漫散乱（臨界散乱も含む）を通じて物質の揺らぎ・乱れを解明し、物性量との関連を追求する。

[研究内容]完全結晶状態を基底状態として捉えたとき、構造揺らぎ・乱れがある場合は、外場を受けて移行したある種の励起状態と見ることができよう。その外場は温度であったり、組成であったり、圧力や照射であったりするが、摂動的な微弱なものから、格子自身を変えてしまう大きなものまで多岐にわたる。これらの揺らぎ・乱れをもつ格子を総じて「励起格子」と見ることにより、統一的な理解の道が拓けると考える。

本グループは上述した励起格子の構造の静的状態を散漫散乱と異常散乱法の手法を用いて、原子スケールで研究を行う。

- a) 規則-不規則合金、析出合金の構造揺らぎ・乱れの研究
- b) 格子欠陥等の微視的構造の研究
- c) 人工格子、層状物質等の新機能物質の構造と物性. . . 等

[First Experiment] 3元合金である Fe_2CrNi の元素の結晶配置、原子相関を異常散乱、散漫散乱法により調べる。 Fe_2CrNi 合金の合金元素間の相関は中性子散乱法により同位体効果を利用して測定された。しかし測定試料は3種類の異なるインゴットから得られた。本研究では、高輝度、波長可変の放射光X線光源を利用して、X線異常散乱、散漫散乱の測定により合金元素間の相関(pair-correlation)をX線的に調べる。特に1つの試料で測定を行い、3種類の試料で測定した中性子散乱実験の結果との比較および異常散乱法の手法の研究を行う。

Cu_2NiPt 合金中での各元素の相関は2元合金中では例えばCu-Niではクラスター型、Cu-Pt、Ni-Ptでは異なるorder-disorder型として知られているが、3元合金中の混合状態ではいかなる相関が現れるか興味あるところである。しかし、Cu、およびNiとPtは原子番号が大きく異なり、異常散乱実験では原子番号の差の大きい元素間の散乱の測定には誤差が含まれやすく、測定が困難である。高輝度X線源であるSPring-8では測定が可能となり、その成果が期待できる。