

構造物性 グループ

1. はじめに

「構造物性の研究」は“物質の物性と関連した構造”を明らかにする研究である。放射光の登場により、フラーレン関連物質、巨大磁気抵抗効果を示すCMR関連物質等の様々な新奇構造及び物性を示す物質の創製のための基盤研究として、この構造物性の研究の役割は非常に重要になってきている。構造物性 グループはSPring-8の高エネルギー、高輝度X線の回折現象を利用して、ハードマテリアルを対象とする構造物性の研究を、外部ユーザーとの共同研究、共同利用のユーザー支援を通して、物理、化学、物質科学、地球科学、金属学等の広範な分野にわたって展開している。

構造物性 グループは、極限構造チームと動的構造チームの二つのチームより構成される。極限構造チームは高圧・高温・低温の極限状態での構造物性の研究を、動的構造チームは相転移等の物質のダイナミクスの解明をめざす構造物性の研究を遂行することを任務としている。グループを形成するメンバーは以下のとおりである。

構造物性 グループリーダー：高田昌樹

極限構造チーム

研究員：大石泰生、舟越賢一、小原真司、安達隆文
動的構造チーム

研究員：池田直、水牧仁一朗、大隅寛幸、加藤健一

研究員：田尻寛男

協力研究員：大坂恵一、竹田晋吾、野澤暁史、
平田邦生、安田伸広

構造物性 グループでは以下のビームラインを利用して、共同利用実験支援及び研究員の利用研究を行っている。

極限構造チーム

BL04B1：高温高圧ビームライン

BL04B2：高エネルギーX線回折ビームライン

BL10XU：高圧構造物性ビームライン

動的構造チーム

BL02B1：単結晶構造解析ビームライン

BL02B2：粉末結晶構造解析ビームライン

BL46XU：R&Dビームライン

構造物性 グループでは、これらのビームラインの実験ステーションでの共同利用を軸に、SPring-8の高エネルギー・高輝度という特性を生かした構造物性の研究を行って

きた。そして、構造物性研究のための測定試料の外場制御等についての研究技術開発も同時に進め、共同利用ユーザーおよび研究領域の拡大にも努めてきた。また、一方では、2003年度より、BL01B1、BL02B1、BL02B2、BL10XUに強力な外部ユーザーからなるパワーユーザーを組織し、そのもとの、より挑戦的な研究のシーズ開拓と新規ユーザーの獲得を目指してきた。

その結果として、新たな放射光利用者との共同研究も始まり、2003年度も実験ステーションの新規技術開発および特徴ある研究成果を挙げることができた。それらの研究のうち、研究員が主導で得た研究開発成果の一部について、いくつかのビームラインについて以下に紹介する。

利用研究促進部門

構造物性 グループ

高田 昌樹

2. BL02B2（粉末結晶構造解析ビームライン）

2-1 概要

マテリアルサイエンスの分野において結晶構造と物性との関連を明らかにすることは、新規物質探索やその実用化など基礎、応用研究両面においてきわめて重要である。

BL02B2においては、このような構造物性研究を強力に推進すべく、高エネルギー放射光を利用した透過法による粉末回折を展開している。その特長は、以下のとおりである。

- (1) 高エネルギー（～35keV）放射光により、鉛のような重元素を含んだ物質においても吸収補正の必要のない精度の高いデータが得られる。
- (2) 数mg程度の粉末試料が得られれば、構造解析が可能である。
- (3) 2次元カウンターを用いたカメラ法により全ての反射を同時に測定できるため、短時間（5分程度）で精度の高いデータが測定できる。
- (4) 2次元カウンターによりデバイリングが目視できるため、データ測定と同時に試料の粒度の評価も可能である。
- (5) 試料が微量で、測定中の稼動軸は試料の回転のみなので、吹き付け装置による温度変化が簡便である。

これらを具現化した装置が、BL02B2の大型デバイシェラーカメラである。本ビームラインがターゲットにしている主なサイエンスは以下のとおりである。

新規ナノマテリアルにおける

- (1) 物性に密接に関連した電子密度レベルでの精密構造研究

(2) 温度変化による構造変化のin-situ測定

現在は、これらの研究をもとに、温度だけでなく新たな外場、光反応、ガス反応下における新たなサイエンスが発展しつつある。また、本装置の発展性を利用して、粉末試料だけでなく薄膜材料の構造評価も行われている。以上の研究戦略をもとに、本ビームラインは立ち上げ当初から現在に至るまで多くのマテリアルサイエンティストによって利用され、構造物性研究が幅広く展開されている。ここでは、今年度得られた代表的な研究成果を記す。

2-2 プルシアンブルー型錯体 $RbMn[Fe(CN)_6]$ の電子密度分布解析

図1に示した結果は、光誘起磁性を示すことで有名なプルシアンブルー型錯体のひとつである、 $RbMn[Fe(CN)_6]$ の電子密度分布である。この物質は、磁気的な転移とともにMnからFeへの電荷移動が起こることが他の実験結果から示唆されていた。本研究では、粉末回折データをマキシマムエントロピー法で解析することにより得られた高精度な電子分布から、電荷移動を直接的に明らかにした^[1]。また、その電子密度分布を第一原理計算による結果と比較することにより、磁気及び構造相転移に伴う結合形態の変化の起源までもを解明した。

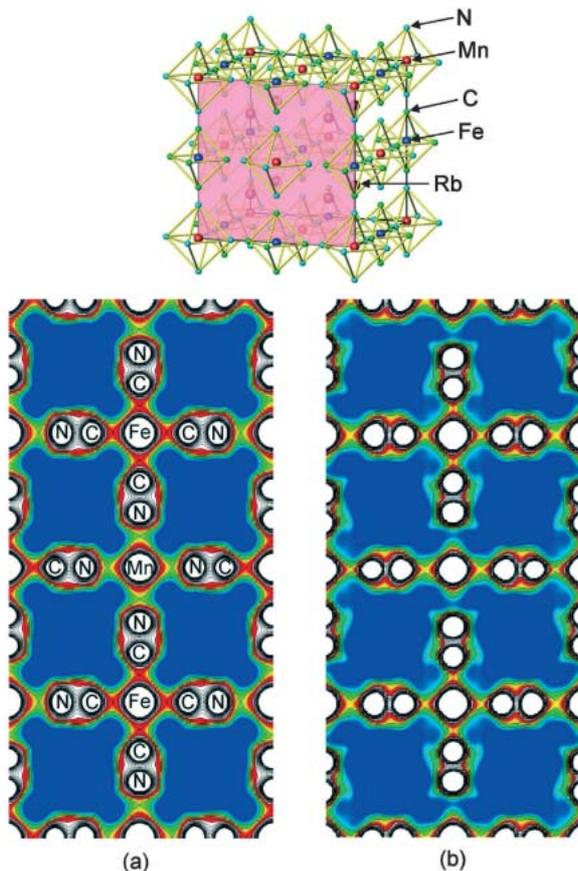


図1 $RbMn[Fe(CN)_6]$ の(a)高温相と(b)低温相の電子密度分布

2-3 その他のナノマテリアルの構造物性研究

また、大阪市立大学・谷垣らのグループが、Siのナノクラスターから構成される超伝導物質について、構成原子のSi(原子量28)を質量数が異なる同位体Si(原子量30)に置き換えて、全く同じ原子配列をもつ物質の合成に成功し、超伝導転移温度が、Siの原子量を変えることによって変化することを確認した^[2]。このような、ナノクラスターとSi半導体同位体工学を融合して得られた新しい同位体物質の構造を精密に決定するために、粉末結晶構造解析を行った。その結果、全ての原子量28のSi原子が原子量30の同位体Si原子に置き換えられたことが確認された。合成された物質を用いて確認された超伝導同位体効果の実験結果を詳細に解釈することにより、Siナノクラスター超伝導体は、フォノンを介在とするBCS理論に従う超伝導体であることが明らかになった。

さらに、東北大学・岩佐らのグループは、ナノテクノロジーの基幹材料として注目されるカーボンナノチューブの内側に有機分子を挿入して、カーボンナノチューブの電気伝導性を制御することに成功した^[3]。カーボンナノチューブは、炭素から形成される極微のチューブであり、その中に有機分子を収納するのにちょうどよいスペースを持っている。その内部空間に様々な種類の有機分子を挿入することに成功し、その構造を放射光粉末回折法を用いて解析した。その結果、挿入された内部の有機分子からカーボンナノチューブへ電子の移動が起こることにより、カーボンナノチューブ上の電気の流れを精度よく制御できることが明らかになった。

以上のように、粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2において、新規ナノマテリアルの物性と密接に関連した構造物性研究による成果が着実にあがっており、今後さらなる発展が期待できる。

[1] K. Kato et al.: Physical Review Letters **91** (2003) 255502.

[2] K. Tanigaki et al.: Nature Materials **2** (2003) 653.

[3] T. Takenobu et al.: Nature Materials **2** (2003) 683.

利用研究促進部門

構造物性 グループ 動的構造チーム

加藤 健一

3. BL04B1 (高温高圧ビームライン)

3-1 概要

BL04B1は、偏向電磁石からの高エネルギー白色X線(10~150keV)と2台の大型高温高圧発生装置(実験ハッチ1: SPEED-1500、実験ハッチ2: SPEED-Mk.)を用いて高温高圧下の物質の状態を研究するためのビームラインである。実験ハッチには高温高圧発生装置の他にX線回折測定用の水平ゴニオメーターとイメージング実験用の高速

CCDカメラが設置されており、主として地球内部の構造や物性を解明するための実験が行われている。本年度の共同利用実験については大きなトラブルもなく、順調に実験が行われた。また、本年度は供用開始から6年が経過したことにより、ビームライン外部評価審査（ピア・レビュー）が行われ（2003年11月）今後もビームラインの整備を継続し、発展させていくことが確認された。以下では本年度に行ったビームラインの主な整備状況について紹介する。

3-2 角度分散実験の整備（SPEED-1500）

BL04B1の光学系は、大きく分けて光源の上流側から入射スリット、高温高压発生装置（SPEED-1500、SPEED-Mk.）、水平ゴニオメーター、およびCCDカメラの順に構成されている。水平ゴニオメーター上にはコリメーター、自動受光スリット、Ge半導体検出器（Ge-SSD）が設置されており、通常のX線回折実験はエネルギー分散式で行われる。しかし、エネルギー分散式でデータを取りながら、且つ回折角を連続的に変えていくと、より分解能の高い角度分散データを得ることが可能となる。そこで本年度はこの角度分散実験をSPEED-1500の測定システムに導入する

ため、以下の整備を行った。

(1) 水平ゴニオメーターの回転中心補正

BL04B1の水平ゴニオメーターは高温高压発生装置（1500ton・s）と独立に設置されている。角度分散実験を行うためには、ゴニオメーターの回転中心と試料中心の位置が合っていることが必須であり、さらに試料の有効直径1mm程度であるために回転精度を1mm以下にする必要がある。このためSi粉末を使って試料中心位置を決定し、回転中心位置と合うようにゴニオメーターステージの位置を調整した。図1に調整後のゴニオメーターの回転中心位置を示す。回転中心のずれ幅はおよそ1.2mmから0.4mm以内にまで改善され、高圧試料の角度分散実験が十分可能となった。

(2) 角度分散測定用のプログラムの開発

BL04B1の制御システムは、高温高压発生装置、ゴニオメーター、スリット等の装置系と、Ge-SSDから信号を検出する測定器系とがそれぞれ独立に構成されている。角度分散測定は装置系と測定器系とが連動して動作するため、お互いの情報を交換する必要がある。このため、個々の制御系に対してそれらを全て統括できるようなプログラムを

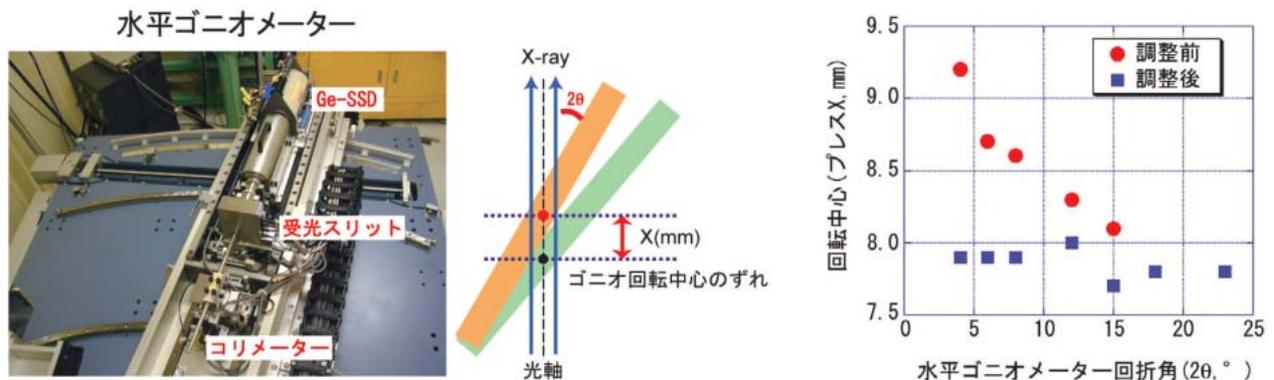


図1 水平ゴニオメーター（SPEED-1500用）の回転中心の調整



図2 角度分散実験用プログラム

新しく製作し、BL04B1の測定システムに導入した(図2)。新プログラムは、装置系と測定器系とが連動できるようになっており、測定に必要な情報を入力すると自動的にデータを取得するようになっている。

(1)と(2)により、MgOとAuの混合粉末についての測定を行った。図3に得られた回折データの例を示す。得られたデータの中からMCAの4096チャンネルのうち比較的エネルギーの高い123チャンネル分(>80keV)のデータをコンパイルした結果、Rietveld解析が十分可能な非常に分解能の高い回折パターンが得られた。このプロジェクトは、アメリカ・APSの高圧グループと共同で開発を進めており、今後はBL04B1の特徴を活用した新しい実験手法として発展が期待される。

3-3 超高压発生技術開発 (SPEED-Mk.)

SPEED-Mk. は、焼結ダイヤモンドアンビル専用の川井型高温高压発生装置として2003年3月から持ち込み装置

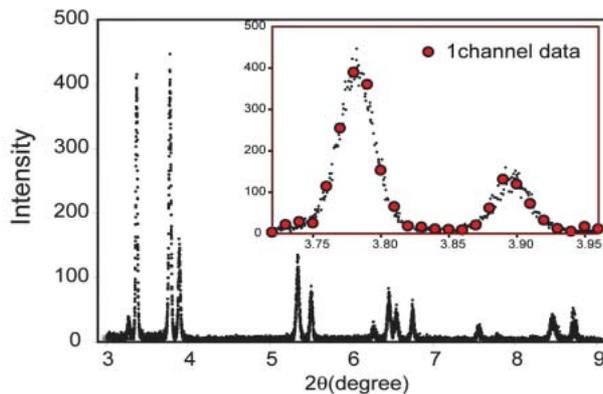


図3 MgOとAu混合粉末の角度分散パターン(23個のチャンネル(エネルギー)を使用)。は1チャンネルから得られたデータ(E: 90.6 keV)

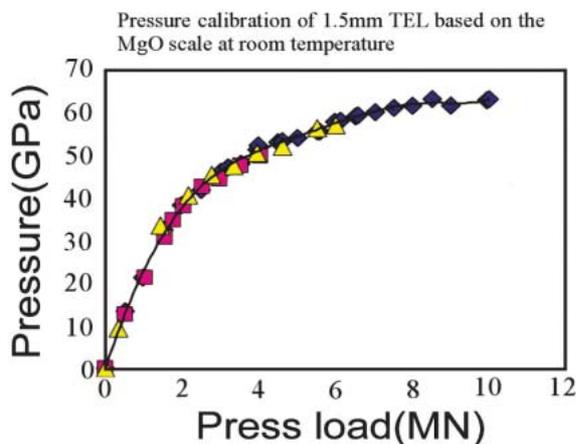


図4 SPEED-Mk.IIによる圧力発生効率

として本格的な利用を開始した。特徴はダイヤモンドアンビルを使用し1500ton・sの加重を可能にし、データ測定の際に発生装置全体を+7度と-3度の間の角度で揺動し、試料の粒成長によるデータへの影響を軽減することができるようになっている。焼結ダイヤモンドアンビルは、これまで広く使用されているWCアンビルよりも高圧力の発生が可能な次世代のアンビルとして早くから技術開発が進められ、特に現在手に入るアンビルの中で最大の14mm角焼結ダイヤモンドアンビルの実験は、世界中においてもBL04B1のみでしか行うことができない。本年度は岡山大のグループによって遂に63GPaの超高压力の発生に成功した(図4)。岡山大の他に3つのユーザーグループによって、さらに超高压力の発生の技術開発が推進されており、高温高压下での安定した実験が行える状態になっている。

利用研究促進部門

構造物性 グループ 極限構造チーム
舟越 賢一

4. BL04B2 (高エネルギーX線回折ビームライン)

4-1 概要

高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2においては、非晶質物質の構造解析を目的とした二軸回折計が設置されている。最近、ガラス形成を考える上で重要な知見となる成果が報告されたのでこれについて紹介をする。さらに、今年度においては科学研究費補助金 特定領域研究「金属ガラスの材料科学」による設備備品の持ち込み装置として、過冷却液体の構造研究用にガスジェット方式の試料浮遊型コンテナレス電気炉を導入したので報告する。

4-2 従来の常識を破るガラス構造の発見

ガラスは通常、SiO₂を代表とするガラス形成物質が網目構造(=ネットワーク構造)を形成することによりガラスとなる。よって、このガラス形成物質が不足している場合、通常はガラスにならず結晶になる。そこで、ガラス形成が困難な、マントル上部や隕石の主要構成鉱物であるかんらん石(フォルステライト: Mg₂SiO₄)を、融液を不活性ガスと音波で浮遊させながらCO₂レーザー加熱で熔融し、ほぼ無重力で保持しつつ冷却することで、不純物の極めて少ないガラスを作製した。このようにして得られたガラスの特異な構造を高エネルギーX線回折実験を中心に、コンピューターシミュレーションで浮き彫りにすることができた。図1に示すように、フォルステライトガラスでは、ネットワーク形成物質であるSiO₄四面体を作るネットワークは存在せず、結晶では存在しないMgO₅を中心とした多面体ネットワークが形成されることを世界で初めて明らかにした^[1]。

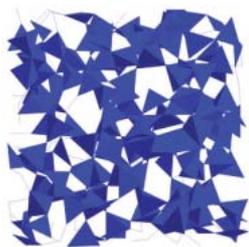
4-3 試料浮遊型コンテナレス電気炉（持ち込み装置）

BL04B2に設置された非晶質物質用二軸回折計は水平走査型の2軸を採用しているが、これは、高エネルギーX線を利用して、前方散乱で液体の回折パターンを透過法で精密に測定することを目的としている。これまで通常の高温電気炉の整備を行ってきたが、透過法で液体の回折実験を行う場合、試料容器の選択が問題になる。耐食性が高く、かつ散乱の少ない試料容器をこれまで探索し用いてきたが、やはり試料容器のない「コンテナレス法」での測定が望まれてきた。さらに、大過冷却状態を実現するためには、異種核接触による結晶核生成を抑制できる本手法は必要不可欠である。

学習院大 渡邊匡人助教授のグループの持ち込み装置であるガスジェット方式の試料浮遊型コンテナレス電気炉を用いて実験を行ったので報告する。

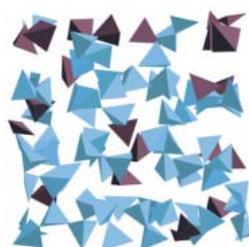
図2に試料浮遊型コンテナレス電気炉を示す。試料はアルゴンガスにより浮遊され、250WのCO₂レーザーで加熱される。温度は放射温度計で測定される。一例としてシリ

カガラス（ガラス転移温度：1180）の構造因子 Q を図3に示す。シリカガラスはガラス転移温度以下では構造因子のFSDP（First sharp diffraction peak）は強度、ピーク位置ともにほとんど変化せず、SiO₄四面体が作り出す網目構造が安定であることを示しているが、1330ではその強度が減衰していることが分かる^[2]。コンテナレス法と高エネルギーX線を組み合わせることにより、こういった高温下における非晶質物質の構造変化を正確に捉えることが可能となった。しかしながら、現在では、試料を浮かせる円錐形ノズルの形状の最適化が行われておらず、長時間試料を安定に保持することができない。また、ガスで試料を浮上させ、かつレーザーで加熱し、その温度を放射温度計で測定をしているため、温度の不均一性、温度の測定精度に問題を残しており、これらは今後解決すべき課題である。一方で、ガスを使わないで静電気を利用して試料を浮かせる静電浮遊法についてもJAXA（宇宙航空研究開発機構）正木氏らと共同で開発していく予定である。



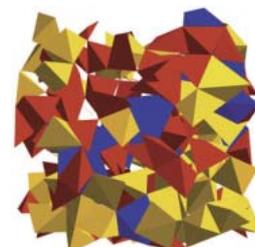
(a) シリカ (SiO₂) ガラス

SiO₄四面体は酸素を頂点共有してネットワーク構造を形成



(b) フォルステライト (Mg₂SiO₄) ガラスのSi-Oの分布

SiO₄四面体は単量体（茶色）および二量体（水色）のみでネットワークは形成していない



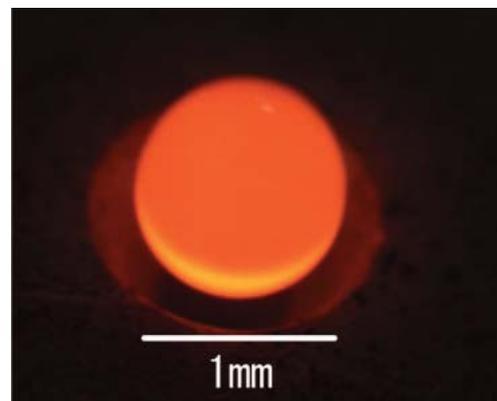
(c) フォルステライト (Mg₂SiO₄) ガラスのMg-Oの分布

マグネシウムと酸素はMgO_x多面体（赤色：MgO₄、黄色：MgO₅、青色：MgO₆を形成）を形成し、これらは酸素を頂点および稜で共有し、ネットワーク構造を作っている

図1 シリカガラス (SiO₂) およびフォルステライトガラス (Mg₂SiO₄) の構造



(a) 試料浮遊型コンテナレス電気炉



(b) 浮遊している融体 (BaB₂O₄, 900)

図2 試料浮遊型コンテナレス電気炉 (a) および浮遊している融体 (b)

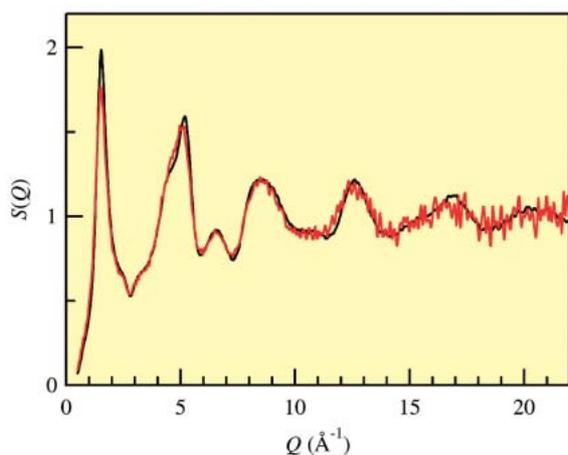


図3 SiO₂ガラスの構造因子 $S(Q)$ 黒色：26 °C、赤色：1330 ± 30 °C

参考文献

- [1] S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C.-K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tangeman and T. S. Key : Science **303** (2004).
 [2] S. Kohara, M. Takata, M. Watanabe, and A. Mizuno : Phys. Chem. Glasses, submitted.

利用研究促進部門

構造物性 グループ 極限構造チーム
 小原 真司

5. BL10XU (高圧構造物性ビームライン)

5-1 概要

本ビームラインは高輝度XAFSと極限環境構造物性(高圧物性)の2分野併用ステーションとして、1997年10月のSPRING-8供用開始と時を同じくして、ファーストビームが実験ステーションへと導入された初期的なビームラインである。2003年をもって運用7年目を迎え、2003年1月には本ビームライン評価委員会が外部委員を招いて実施された。同評価委員会で指摘された最も重要な点は、高輝度XAFSステーションでの成果・功績を高く評価しつつも高圧ステーションとの併用的運営に対する疑問点であった。両方の実験ステーションをより効率的に運営するため、2003年12月、高輝度XAFSステーションはBL37XU等に機能・運営を移転させ、以降、BL10XUは高圧構造物性(High Pressure Research)ステーションとして単独運営が行われることになった。

一方、2003年度よりJASRIは、JAMSTEC(現：海洋研究開発機構)との間にBL10XUにおけるレーザー加熱式高圧X線回折実験法を基盤技術とした共同研究契約を交わしており、それと平行に長期利用課題(3年間有効：代表者異/JAMSTEC)が実施されて来た。この活動と強く関連して、高圧構造物性ステーションではレーザー照射光学系

を含む大々的な回折実験装置の改造が行われた(2003年7～9月にかけて)。また、2001年度以来、BL10XUに関するビームライン整備・高度化としてX線屈折レンズによる集光光学システムの開発が継続的に進められており、2003年度は最終年度として、焦点距離遠隔操作調整システムの製作・導入が実施された。

高圧構造物性ステーションでは2003年度内で約40件(長期利用研究課題2件を含む)の共同研究課題が実施された。本ステーションでは、ダイヤモンド anvil cell を高圧発生装置に使用し、また高圧だけでなく温度条件もパラメータとした多重極限条件化でのX線構造解析研究を行っている。現状では、室温実験としては最高250GPa(1GPa=1万気圧)、クライオスタットを用いた低温実験では10K・70GPaまで、レーザー加熱法による高温実験では2500K・150GPaまでの領域をカバーし、高圧物性科学と地球・惑星科学及び材料科学の分野に関する研究が進められている。

5-2 実験ステーションの高度化

(1) 回折実験装置の改造

本年度に行われた回折実験装置の改造はレーザー加熱式高温高圧X線回折実験システムの高度化を中心に行った。その目的は、高性能レーザーを使用し、それに対応できる光学系及びX線回折実験装置に改造することによって高温・超高压条件を実現した上で、地球・惑星科学的に未踏であった研究分野、すなわちコア-マントル境界から内核付近までの物質研究を推進することである。改造の主な内容として、1)レーザー加熱光学系の整備(再構築)、2)X線CCD検出器の追加、3)これらを搭載するための自動架台の製作・導入を行った。図1に現在の装置写真を示す。改造されたレーザー加熱光学系では、照射用レーザーとし



図1 レーザー加熱光学系を備えたX線回折装置(改造後)。レーザー光学系ステージの階下にYLF、YAGレーザーが装備されている。

てYLFレーザー及びYAGレーザーが必要な試料加熱条件に応じてユーザーが選択可能なシステムとなった（佐多氏（JAMSTEC）による）。YLFレーザーは、超高压（150GPa以上）を発生させかつ微小領域（5～30μm）を高温領域（4000K以上）まで加熱する場合に使用され、YAGレーザーに関しては、これより大きな照射範囲（100μm程度）が加熱可能（2000K程度）であり、主に高温高压合成実験の観察に有効である。X線CCDシステムは、従来本ステーションで用いられていたIP検出器に比べて、データ取得時間が格段に速いこと（10秒程度）が特長である。本装置の導入により、短時間測定が必要な結晶構造相転移・分解、融解等の現象観察実験において格段の進展が見られた。なお、本システムは科研費（代表者；東工大廣瀬助教授）から整備された装置である。なお、回折装置には現在もIP検出器が並列搭載されており、自動架台の切換機構によって従来どおり回折強度の精密測定が可能である。

(2) X線屈折レンズ光学系整備（ビームライン整備・高度化）

2002年度、Be製の放物面型多段式レンズ本体の製作が完了し、BL10XUに導入した結果、光子密度は約5倍（使用X線領域：20～35keV）の増大を得た。2003年度は最終年度として、焦点距離遠隔操作調整システムの製作に充てられた（図2参照）。本システムは焦点距離を調整、或はX線エネルギーに応じた集光性の調整のためにBeレンズ枚数を遠隔操作して変換するシステムで、圧搾空気を駆動源とする。本システムの導入により、従来光学ハッチ内に立ち入ってBeレンズの調整を行っていた作業が省かれ、それに伴うモノクロ結晶過冷却がなくなってX線光軸の安定性が増した。この安定性は微小ビーム（10μm程度）を扱う際の精度向上へとつながり、今後の超高压・高温実験の実現に欠くことのできない基盤技術と考えられている。

なお、増強率が約5倍に留まっていることは当初目標か

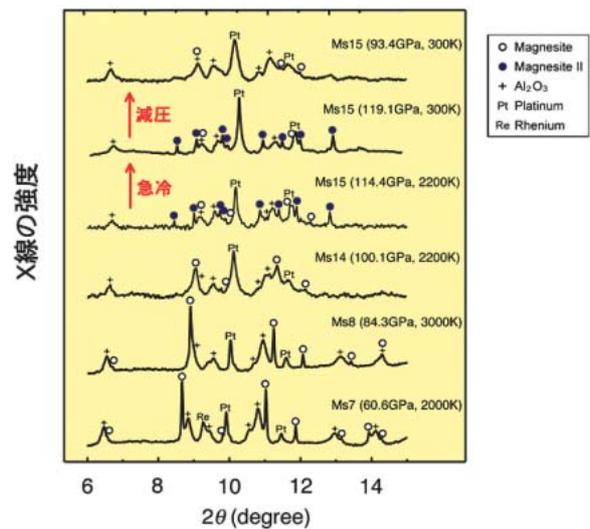


図2 焦点距離遠隔操作調整システム本体、Beレンズをまとめたユニットを圧搾空気動力で出し入れしてレンズ枚数を調整する原理である。

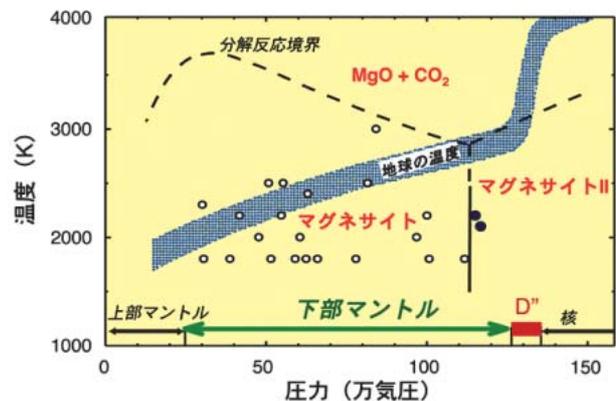
ら極めて低いレベルであり、液体窒素冷却システムが備えられた完全性の高いモノクロ結晶を使用するビームラインとの差異（同60倍）は、依然として克服されていない。モノクロメタ結晶の不完全性によるビーム発散の影響をいかに低減するかが、本ビームラインに対する今後の課題である。

5-3 主な研究活動報告

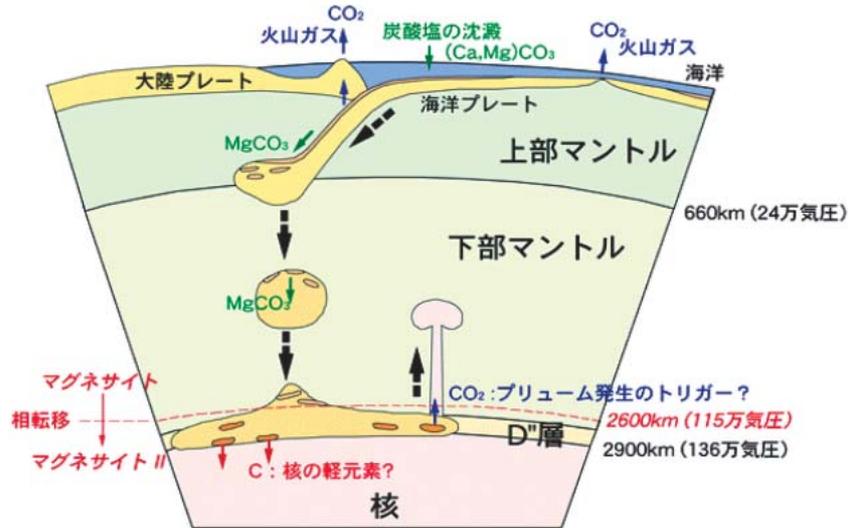
2003年度以降、BL10XU超高压構造物性ステーションで排出された成果としては、レーザー加熱法による地球科学分野での物質構造研究が挙げられる。最近の実験機器整備・高度化を背景として、コア・マントル境界から内核付近までの圧力温度領域に実現に到達できたことが要因にある。愛媛大、東工大、JAMSTEC、名古屋大との共同研究においては、代表的マントル構成物質であるマグネサイト（ $MgCO_3$ ）に関する全マントル領域の構造同定が実施され、この結果、マグネサイト内マントルの広範な温度圧力での



$MgCO_3$ のX線回折プロファイルの圧力・温度に伴う変化



$MgCO_3$ の相関係と地球内部の温度変化



実験結果に基づく地球深部における炭素の大循環モデル

安定性、コア - マントル境界付近での結晶構造相転移が見出され、炭素の地球規模での大循環に関する考察が示された (イギリスの科学雑誌Nature 2004年 1月 1日号に掲載)。また、他の物質系についても同様の実験研究が進められており、下部マントル内での地震波不連続面の原因について、物質の構造相転移を示唆する結果が得られ、学会からの注目を集めている。

利用研究促進部門
 構造物性 グループ 極限構造チーム
 大石 泰生

6. BL46XU (R&Dビームライン)

6-1 概要

R&Dビームラインでは、様々な新規な構造物性の研究手法の開発が行われている。2003年度の成果の中で、特筆すべきものとして、X線磁気回折の新しい測定法の開発が挙げられる。この手法については、特許出願も行い、学会でも注目され始めている。また、「弱い超格子反射と物性研究」や「水面上の単分子膜のその場観察法の開発」などの研究成果も得られた。それらの研究開発成果の概略を示す。

6-2 X線磁気回折における可変散乱面法の開発

非共鳴X線磁気散乱法は、非常に強力な磁性研究手法になると期待されている。その最大の理由は、回折現象を利用して磁気構造を直接知ることが出来る点にある。更に、磁気形状因子をスピン角運動量成分と軌道角運動量成分に分離して独立に測定することも可能である。この非共鳴X線磁気散乱法の唯一にして最大の難点は、磁気散乱断面積が極めて小さいことである。第3世代高輝度放射光源によ

りこの問題は解決されると期待されたが、非共鳴X線磁気散乱実験に必須の偏光解析過程での強度損失が大きく、SPring-8をもってしても光量不足の感が否めず未だ実用レベルには至っていない。そこで、我々は偏光解析過程での強度損失の困難を克服するために、偏光解析結晶を使用しない新規偏光解析手法を開発した。以下では、2003年度にBL46XUで行なったR & Dについて報告する。

新規偏光解析手法の基本となるアイデアは、従来の偏光解析結晶による偏光解析のプロセスを試料結晶自身によって行うことにより、X線の回折過程を一段階省略し偏光解析過程での強度損失をなくすことである (図1参照)。今回開発を行なった可変散乱面法とは、アンジュレータから得られる水平直線偏光X線を使用しながら、散乱面を可変とすることで入射X線の偏光を から 連続的に変化させる方法のことをいう。散乱面を任意傾斜角に固定しての回折実験には前例がなく、回折計の軸角計算アルゴリズムの作成と制御プログラムの開発が必要であった。将来の共同利用開放を考慮して、多軸回折計の標準的な制御プログラムであるSPECに独自コードを追加することにした。図2の写真は、可変散乱面法使用時の4S + 2D型回折計の動作の様子を撮影したものである。従来の制御コマンドはそのまま、散乱面傾斜角の指定だけを新たに行なえば、回折計にこのような複雑な動作をさせることが可能である。

制御プログラムに追加したコードを検証するために、希土類金属Hoの単結晶を用いて実際に回折実験を行い期待通りに動作するか確認を行なった。図3は様々な散乱面傾斜角で測定した40Kでの (1, 4, -2) 基本反射の回折プロファイルをまとめたものである。図4は各プロファイルの積分強度を散乱面傾斜角に対してプロットしたもので、図中実線で示した理論曲線と非常に良く一致していることが

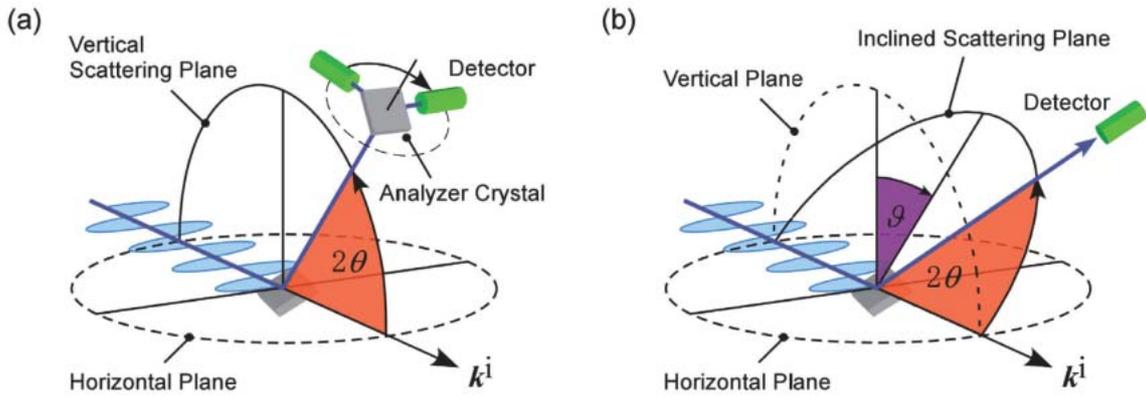


図1 偏光解析の概念図。(a) 偏光解析結晶を用いた従来法。(b) 可変散乱面法。

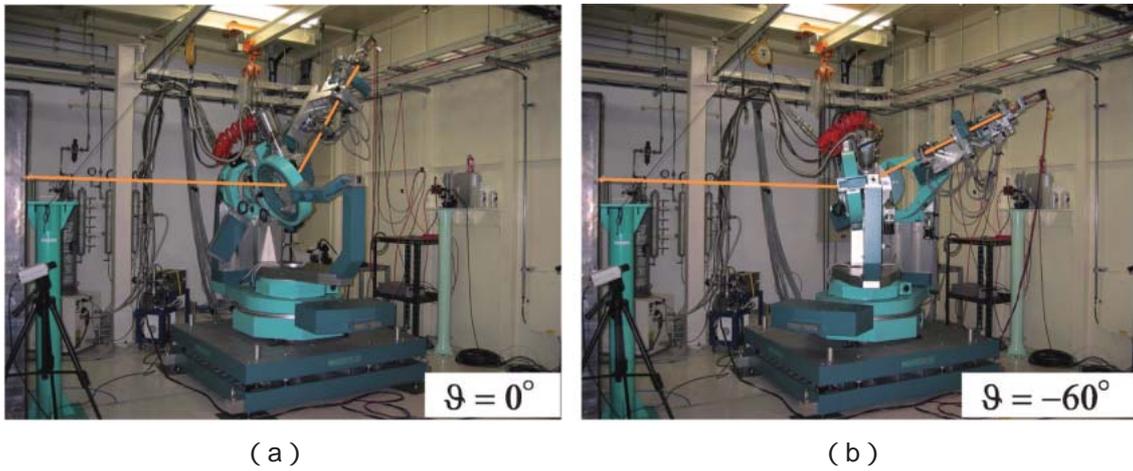


図2 4S + 2D型回折計の動作の様子。(a) 鉛直散乱面動作。(b) 傾斜散乱面動作。

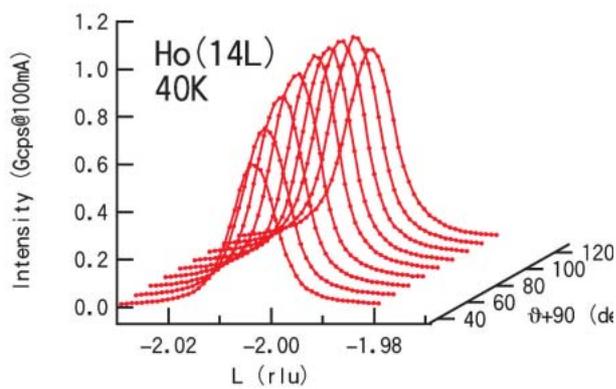


図3 $(1, 4, -2)$ 基本反射の回折プロファイル

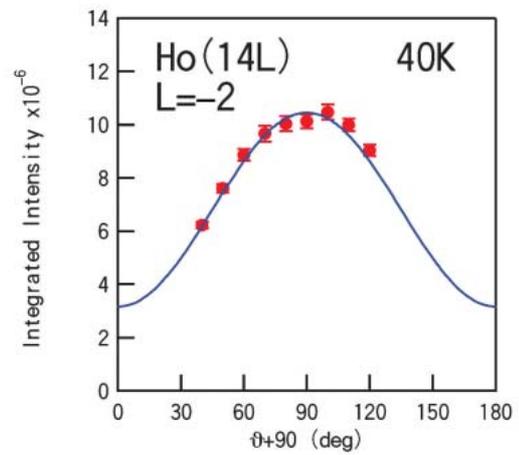


図4 積分強度の散乱面傾斜角依存性

わかる。これは、軸角計算アルゴリズムとそれを実現するために追加した独自コードがともに正しかったことを示している。以降、使用時間は100シフトを超えたが動作に不具合は発生していない。

実験方法論自体も新しい独自のものであったため、磁気構造が既知の希土類金属Dyで実証実験を行った。Dyの $10\mu_B/\text{ion}$ という巨大な磁気モーメントは、大きな磁気回折強度を生じるので初めての実験には最適である。可変散乱面法で測定した磁気衛星反射の積分強度の散乱面傾斜角依存性は、Dy ($L=5, S=5/2$)に対する理論曲線で非常によく説明され、新規偏光解析手法の有効性が確認された^[1]。

可変散乱面法の開発は2003年度中に終了し、実験手法として既に完成している。現在、ひとつの反射に電荷散乱と磁気散乱が重なっている場合に可変散乱面法が有効利用できないか検討している。これにより同じ装置で強磁性体と反強磁性体の測定が可能になり研究の対象範囲が大幅に広がることが期待される。最終的には、非共鳴X線磁気散乱実験が放射光の高度利用法のひとつとして確立していくことを目指している。

[1] H. Ohsumi, M. Mizumaki, S. Kimura, M. Takata and H. Suematsu : Physica **B 345** (2004) 258.

利用研究促進部門
構造物性 グループ 動的構造チーム
大隅 寛幸

6-3 弱い超格子反射と物性研究

2003年度には回折強度が非常に弱い超格子反射の測定環境を整備、および多軸回折計をフルに生かした液面上の単分子膜の回折実験法の開発に注力した。

~ TiOBrの場合 ~

TiOBrは化学輸送法により単結晶が合成され、磁気測定、比熱測定から、3つの温度で磁化率の異常が観測された。その3つの異常を高温から $Tc1 (=55K)$ 、 $Tc2 (=27K)$ 、 $Tc3 (=12K)$ とした。 $Tc1$ において磁化率の減少が始まり、 $Tc2$ においてさらに急激な磁化率の減少がおきている。TiOBrの磁化率の振舞は類似の系であるTiOClの磁化率の振舞と低温において良く似ているためにスピニエル転移ではないかと予想されている。また、比熱の測定が行われ、 $Tc2$ に対応した異常が観測されている。しかし、スピニエル転移の決定的な証拠は得られていない。この転移がスピニエル転移であるならば格子に周期的な二量体化が生じるはずである。したがって今回放射光X線を用いて超格子の観測を試みた。まずIPによりブラッグ点を見つけ、軸立ての効率化をはかった。その後シンチレーションカウンターによりブラッグ点及び超格子の反射強度を測定した。用いた

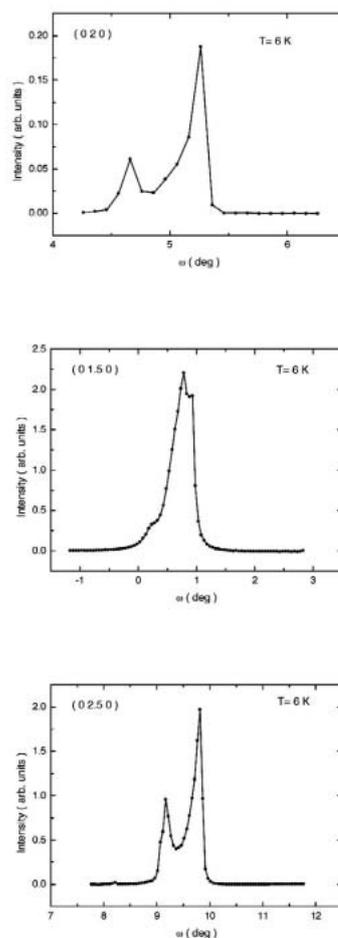


図1 基本反射(0 2 0)および超格子反射(0 1.5 0)(0 2.5 0)のロッキングカーブ

エネルギーは12keVであり、測定温度は6 Kであった。冷却はAPD社製のCRYOSTATを用いた。この物質はb軸方向にスピニエルによる超格子が観測されると予測できるのでこの軸上をスキャンすることにした。図1に見られるようにT=6Kにおいて基本反射(0 2 0)と共に、スピニエル転移による超格子点(0 1.5 0)(0 2.5 0)を観測することに成功した。

観測された超格子の反射規則からT=6Kでのスピニエル転移による超格子モデルの検討を行っている。この研究は青山学院大学理学部秋光研(秋光純教授・佐々木智生氏)との共同研究である。

6-4 斜入射X線回折による水面上の単分子膜のその場観察法の開発

有機色素分子が、ある規則的な構造を伴って凝集すると可視光吸収バンドがシフトするが、長波長側にシフトしたものをJ会合体と呼び、非線形光学材料や光増感剤として有名である^[1]。両親媒性メロシアン色素は、水面上で2次元のJ会合体を形成する。下層液が Mg^{2+} を含むと

618nmに、 Cd^{2+} を含む時には593nmにJ-bandを示す。ところが、両イオンを下層液に混入すると、水温によってbandが618 (低温相) から593nm (高温相) へと可逆的にシフトするサーモクロミズムを、我々は見出した^[2]。その転移温度は、下層液のイオンの混合比 ($= [\text{CdCl}_2] / ([\text{MgCl}_2] + [\text{CdCl}_2])$) に依存する。

会合体の吸収バンドの波長は、会合している分子数が大きい場合、分子の配列構造に依存する。そのため、この現象は会合体の構造相転移であると考えたが、配列構造の変化を実験的に捉えた例はない。そこで、会合体の構造解明とを目的として、斜入射X線回折法 (GIXD法) による斜単分子膜のその場観察法の開発を行い、水面上のメロシアニン色素J会合体の観測を行い、構造相転移であることを初めて明らかにした。

実験方法は、入射光をトラフにはった水面に対して全反射する角度 (約 0.09°) で入射し、2 θ スキャンにより、水面上の膜の面内からのブラック回折を観察するものである (図2)。水面上でランダム配向しているサブミクロン

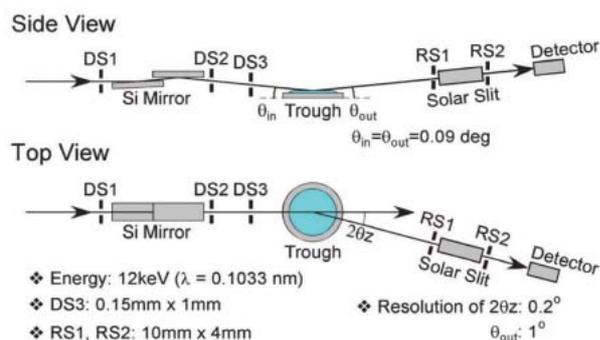


図2 Optical setup of the GIXD method.

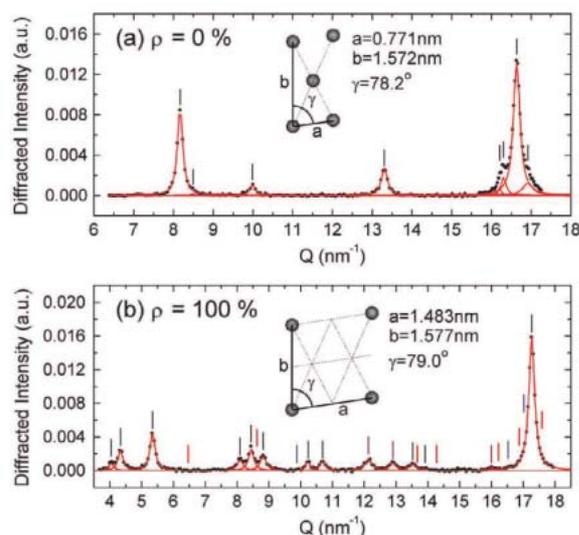


図3 Diffraction pattern and the lattice structure of merocyanine J-aggregates at the air-water interface

サイズの会合体を、2 θ スキャンにより、2 次元粉末回折パターンとして観察することに成功した (図3)。混合比の違いで格子の対称性が大きく異なることがわかる。

$\approx 40\%$ で、相転移のその場観察を行い、図3同様の回折ピークの分裂を低温相で観測することに成功した。今回開発した実験手法により、サーモクロミズムが構造相転移であることを明らかにすることができた。この研究は早稲田大学・加藤徳剛博士とJASRIの共同研究である。

参考文献

- [1] T. Kobayashi (Ed.) : *J-Aggregates*, World Scientific, 1996.
- [2] N. Kato et al: *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 1473.

利用研究促進部門

構造物性 グループ 動的構造チーム
水牧 仁一郎

7. BL02B1 (単結晶構造解析ビームライン)

7-1 概要

BL02B1では単結晶構造解析を主軸にした物質構造科学研究が展開されている。本ビームライン光源はベンディングマグネットであり、入射X線を縦横に集光でき 10^{12} photon/secでの測定が可能になっている。さらに、5keVから115keVまでの広エネルギーレンジでの利用が可能である。このX線光源を用いた低雑音の回折実験のため、1) 真空振動写真装置、2) 多軸回折計が整備されている。2003年度からは高度利用技術開拓の先導的な役割を持つパワーユーザーグループが真空写真装置に指定され、いくつかの試みが行われている。

7-2 真空振動写真装置

パワーユーザーグループにより、レーザー光照射下での単結晶構造解析システムの整備が行われた。その結果、光励起状態の複核白金錯体の構造解析および光照射に伴って生成する反応活性種 (三重項フェニルナイトレンとヘキサアリアルピイミダゾール誘導体の光誘導ラジカルペア) の構造解析に成功した。

真空中でのガンドルフィーカメラ法の再検討を行い、構造解析に適したX線振動写真の解析アルゴリズムを求めた。これにより、局所的な並進対称を保ちながらナノサイズでの微分幾何学的な形状に特徴がある、 Nb_3Se_7 トポロジカル結晶について、結晶を破壊したりせずそのままの形状での結晶構造解析に成功した。構造解析を行ったトポロジカル結晶の電子顕微鏡写真を次に示す (図1)。

7-3 多軸回折計

多軸回折計では極高S/N環境下での実験のため、精密スリット系の整備が行われた。これによりブラッグ点に対

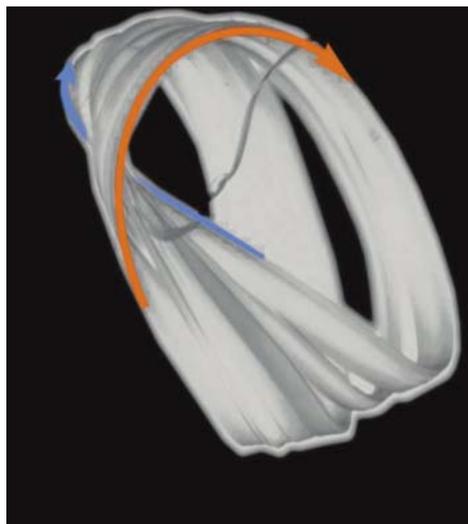


図1 メビウスの輪として成長した Nb_3Se トポジカル結晶。
直径は約 $30\ \mu\text{m}$

し10桁以下の強度を持つ極微弱超格子反射を捉えることが可能になった。このため高温超伝導体の電荷ストライプ構造に関する研究や、遷移金属酸化物の磁気散乱に関する研究などが行われた。また電場や磁場など多重環境下での回折実験技術の開拓が行われている。

また、多軸回折計では、金属材料への侵入深さが大きい高エネルギーX線光源と組み合わせて、工業的に重要な材料について内部応力評価の実験が行われている。本年度は高温材料評価用に電気炉用大電力電源の整備が行われた。

利用研究促進部門

構造物性 グループ 動的構造チーム

池田 直