

## 3-3 利用研究促進部門

### 構造物性 I グループ

#### 1. はじめに

構造物性 I グループは、SPring-8の高エネルギーで高輝度X線を高度に利用することによって、放射光を照射した物質からのX線散乱・回折を観測して物質の構造情報を求め、物性の発現とその機能を解明する研究を行っている。外部ユーザーとの共同研究や共同利用ユーザー支援を通じて、物理、化学、物質・材料科学、地球・惑星科学、金属学等、その研究活動は広範囲に展開されている。構造物性 I 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によって構成される。極限構造チームは、極端条件下（高圧に加えて高温・低温）でのX線結晶構造解析、或いは結晶とは対極にある熔融状態や液体の構造解析を手法として、構造物性の研究を実施している。動的構造チームはX線散乱・回折現象を高度に利用して相転移等の物質のダイナミックスの解明を目指す構造物性研究を遂行している。グループの構成員は以下の通りである。

構造物性 I グループリーダー：高田昌樹

研究員：田尻寛男、安田伸広

協力研究員：大坂恵一、武田晋吾、野澤暁史、

増永啓康、平田邦生、金廷恩、村山美乃

極限構造チーム

研究員：大石泰生、舟越賢一、小原真司

動的構造チーム

研究員：池田直、佐々木園、水牧仁一郎、

大隈寛幸、加藤建一

以下に記すビームラインに対して、構造物性 I グループが利用研究を行う他、共同利用実験支援、メンテナンス及び測定技術の高度化を実施している。

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

BL40XU：ピンポイント構造計測

BL40B2：構造生物学 II ビームライン

BL46XU：R&Dビームライン

構造物性 I グループでは構造物性研究のための、例えば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、共同利用ユーザー及び研究領域の拡大に努めている。また一方では、2003年度からBL02B1、BL02B2、BL10XUに各外部ユーザーからなるパワーユーザーを組織して活動してきたが、2005年度にはそれら挑戦的な研究シーズの開拓と新規ユーザー獲得がいよいよ熟して成果創出に結びつつある（次項以下、各ビームライン報告参照）。また、新たに、高分子材料の構造物性研究が、構造生物学 II ビームラインBL40B2での小角散乱測定を軸として、本グループの研究分野に加わることとなった。

さらには2004年10月よりスタートしたJST（独）科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業（CREST）研究「X線ピンポイント構造計測プロジェクト」は、昨年完成したBL40XUでの専用ハッチに、ピコ秒時分割測定を実現すべく新しいX線入射系とX線回折装置及び励起レーザー光学系を設置し、試験の実験が開始した。

利用研究促進部門

構造物性 I グループリーダー 高田昌樹

極限構造チームリーダー 大石泰生

#### 2. BL02B1（単結晶構造解析）

##### 2-1 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。実験ハッチには真空振動写真装置と多軸回折計が設置され、幅広い温度範囲（4～1000K）で単結晶回折実験が行われている。真空振動写真装置に関しては、2003年度にパワーユーザー（兵庫県立大学鳥海グループ）が組織され成果が拡大している。本年度は、多軸回折計で大きな進展が見られた「電流通電下回折実験」の技術開発および電荷秩序物質関連の成果について報告する。

##### 2-2 電流通電下回折実験

マテリアルサイエンスにおいて物質材料の外場応答を調べ明らかにすることは、材料機能の発現機構の解明においてきわめて重要である。放射光を利用した電磁場下回折実験は、フォトンが電磁場の影響を受けない点と高輝度特性を利用して時分割測定も可能な点から強力な構造物性研究手段になると期待される。このような将来展望のもとBL02B1では、岡山大グループと協力して低温電流通電下時分割回折実験の技術開発に取り組んできた。図1は後述する有機サイリスタ効果の研究で使用した試料ホルダーで、4端子法により電気伝導特性をモニターしながら回折

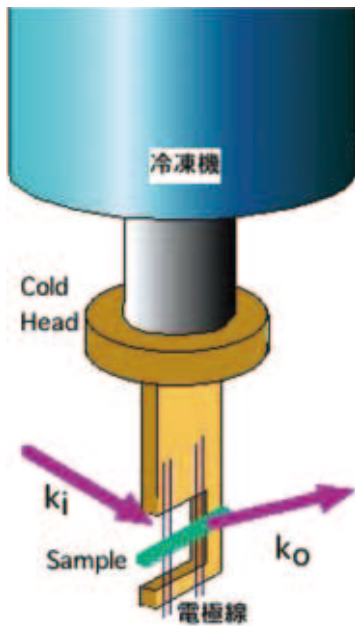


図1 4端子法による電気伝導特性のモニターが可能な試料ホルダー (利用者情報誌Vol.11 No.1 p.20)

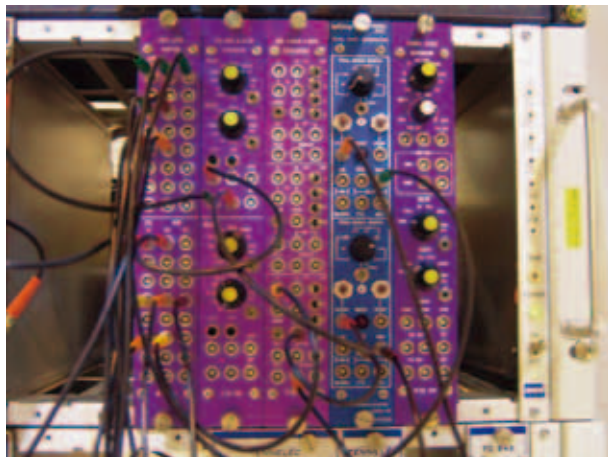


図2 時分割測定の設定アップ (部分図)

実験することができる。電流通電による発熱を抑制することを目的に、微小パルス電流印加システムと時分割測定系(図2)の構築も行われた。また、時分割測定系を利用して構造の動的応答の研究も計画されている。これらの技術開発は、後述する研究に貢献しただけでなく、今後の多くの研究成果の輩出に繋がると期待される。

### 2-3 電荷秩序による強誘電性

強誘電体はコンデンサーの内部で静電容量を増大させる働きを担う重要な材料で、その誘電特性はコンデンサーの小型化と高速動作に大きな影響を及ぼしている。JASRIは、(独)日本原子力研究開発機構、大阪府立大学、東北大学、(独)産業技術総合研究所と共同で、鉄酸化物 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ が

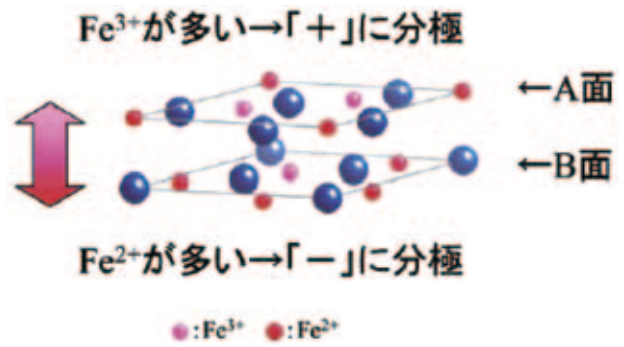


図3  $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の価数配列パターン。 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の分布が偏り電気分極が生じている。(SPring-8 News No.27 p.4)

$\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の電荷秩序を起源とした強誘電体になっていることを発見した<sup>[1]</sup>。この鉄酸化物に対して実施されたBL02B1での共鳴X線散乱測定により、価数の異なる鉄イオン上の電子が双極子をもつ状態で規則配列していることが明らかになった(図3)。この結果は、従来から知られている原子変位を起源とした強誘電体とは別に電荷秩序を起源とした強誘電体が存在することを示した初めてのもので、誘電特性の飛躍的な向上を実現するためのブレークスルーとなることが期待される。

### 2-4 有機サイリスタ効果の研究

サイリスタは省エネ技術として重要なインバータ回路に必要な電子素子で、クーラーや冷蔵庫などに広く使用されている。早稲田大学とJASRIは、岡山大学、東北大学、東京大学、東京工業大学と共同で、有機導体 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ 単結晶が極低温でサイリスタ効果を示す現象とその動作原理を発見した<sup>[2]</sup>。この有機導体に対して実施されたBL02B1での散漫散乱測定により(図4)、この物質が示すサイリスタ効果(図5)の起源は印加電流による電荷秩序の融解であることが明らかにな

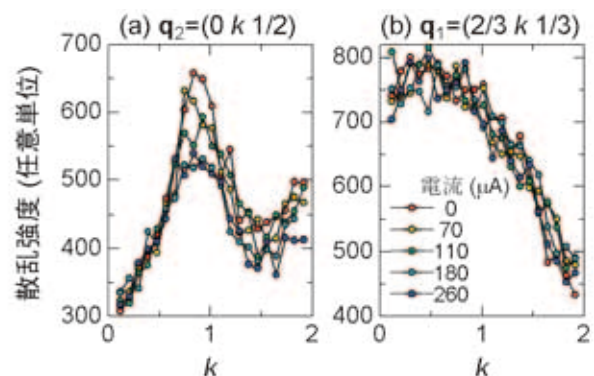


図4 電流を流しながら測定したX線散漫散乱強度<sup>[2]</sup>。電流印加により $q_2$ 座標の電荷秩序を示す散漫散乱強度が減少する。(利用者情報誌Vol.11 No.1 p.21)

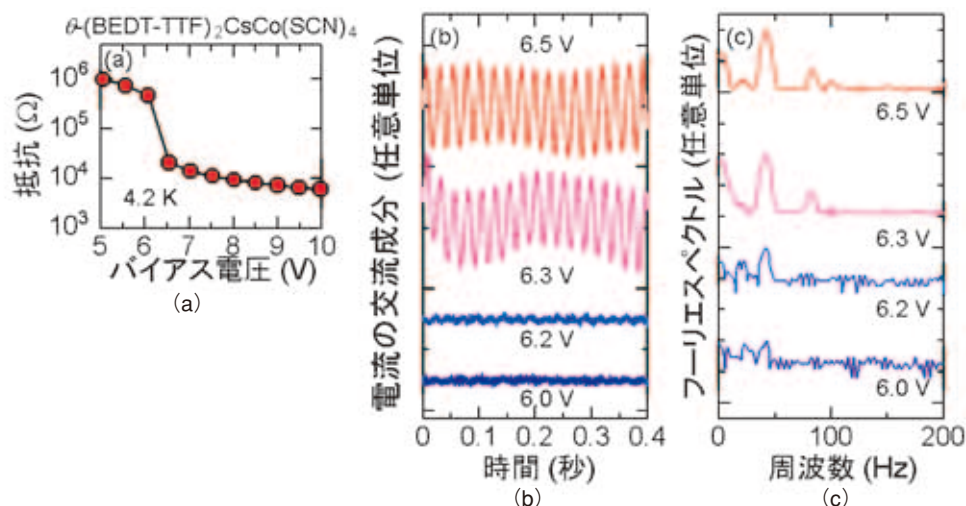


図5 直流-交流変換効果<sup>[2]</sup>。(a)直流バイアス電圧の関数としてプロットされた面間方向の非線形抵抗。(b)試料に流れる電流の交流成分。(a)の非線形抵抗がとびを示す電圧で交流電流が生じている。(c) (b)のフーリエ・スペクトル。  
(利用者情報誌 Vol.11 No.1 p19)

った。この結果は、半導体のpn接合により実現されるサイリスタ効果が物質単体でも得られることを示した初めてのもので、有機化合物が高機能エレクトロニクス材料として大きな可能性を持つことを裏付ける重要なものである。また、この成果を受け長期利用課題「共存する電荷秩序が作る機能と構造：電荷秩序ゆらぎの時間・空間分解X線回折」が採択され、今後時分割測定を展開することが予定されている。

参考文献

[1] N. Ikeda *et al.*: Nature **436** (2005) 1136.  
[2] F. Sawano *et al.*: Nature **437** (2005) 522.

利用研究促進部門  
 構造物性Iグループ 動的構造チーム  
 大隅 寛幸

3. BL02B2 (粉末結晶構造解析)

3-1 概要

ここでは、粉末回折を利用した構造物性ビームラインBL02B2において、ビームラインスタッフ主導により得られた2005年度の主な研究成果と、主な装置開発、それぞれについて述べる。主な研究成果は、2004年度に導入した薄膜回折装置を最大限に利用することによって得られたものである。また、主な装置開発は、2004年度に行われたBL評価で掲げた、今後5ヶ年の研究戦略に必要不可欠なオンライン検出器である。

3-2 極微量アスベストの検出限界への挑戦

昨今、アスベストによる健康障害、いわゆるアスベスト問題が表面化してきている。そのような状況下で、政府は、

より安全安心な社会形成のため、アスベスト製品を定義している濃度基準値を大きく引き下げる可能性を示唆している。本研究では、そのような規制強化に迅速かつ柔軟に対応するべく、放射光を利用して、極微量アスベストの検出限界に挑戦するとともに、分析技術としての粉末回折法の可能性を探った。

一般的に、アスベストが含まれる建材の分析には、ろ紙上に吸引ろ過された薄い膜状試料を用いる。そこで、本研究では2004年度に導入した薄膜回折装置を利用した。測定した試料は、現在アスベストの中で唯一製造・使用が認められているクリソタイルである。ろ紙上に吸引ろ過された吹付材に対する、入射X線の角度を精密に制御することにより (図1(a))、ろ紙などからの余分な散乱を除いた、高いS/N比のデータが得られた。その結果、吹付材に含まれる0.1wt%のクリソタイルを、わずか1分の露光時間で検出できることが明らかになった (図1(b))。さらに、極微量アスベスト成分の検出限界を見極めるために、単体のクリソタイル0.02mg (分析用吹付材試料100mg中、0.02wt%に相当)を同様の手法により測定した。その結果、わずか5秒の測定時間で検出することに成功し、また、1分で十分な統計精度のデータが得られることがわかった (図1(c)、(d))。この結果は、従来のX線回折法による定量下限 (0.5~1.0wt%)を2桁近くも向上させたことに相当する。以上の結果は、今後の分析技術の新たな方向性を示すものとして、毎日新聞の一面を含めた新聞5誌に掲載された<sup>[1-5]</sup>。

ここで最も問題になっていることは、測定時間に対して、試料交換、試料位置調整、IP交換などの人の手によるロスタイムが長いことである。よって、今後はサンプルチェンジャー等による粉末回折法のハイスループット化が必要であると考えている。

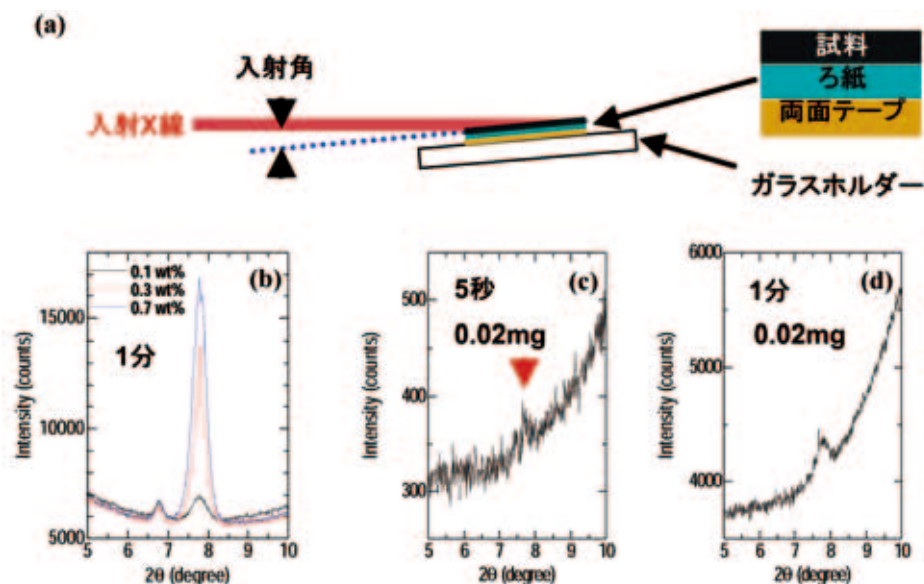


図1 薄膜回折装置を用いた極微量アスベスト成分（クリソタイル）の測定

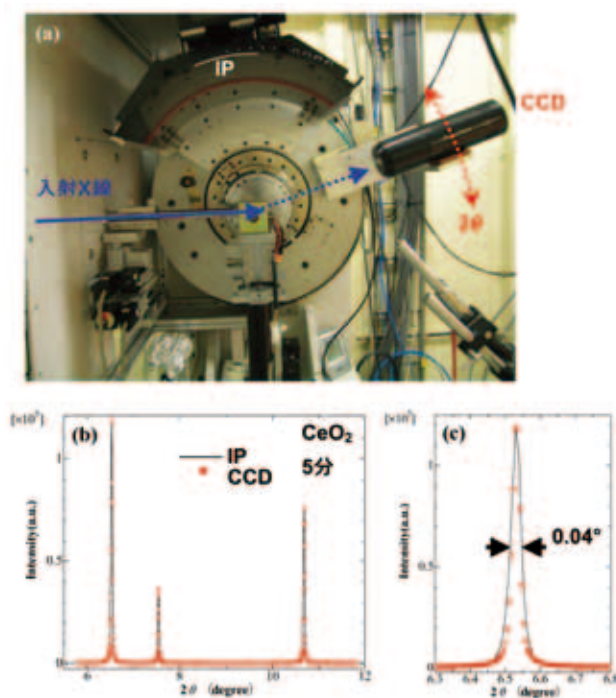


図2 X線を使った薄膜試料の位置調整の様子

### 3-3 X線CCDカメラの導入

本ビームラインでは、これまで、検出器として湾曲型オフラインイメージングプレート（IP）のみ用いてきた。我々が目指してきた、「電子密度レベルでの構造物性研究」に必要な不可欠な高い統計精度のデータ測定には、IPが最適であることに異論はないが、目指すサイエンスの多様性に伴い、オンラインデータ測定の必要性を感じてきた。例えば、温度だけではなく、ガス、光などの様々な外場による構造変化を見る場合、その場で、回折プロファイルの変化

が追えることは極めて有効である。

上記の目的のために、Photonic Science社製X線CCDカメラを導入した。このCCDを、IPと同様のカメラ半径（286.48mm）の位置に $2\theta$ 円盤を利用して設置した（図2(a)）。この受光面積は、40mm×30mmで、 $2\theta$ に換算して $8^\circ$ に相当する。また、 $2\theta$ 軸を走査することによって、 $2\theta = 2 \sim 30^\circ$ までの範囲を網羅できるようにした。図2(b)、(c)には、X線CCDカメラおよびIPで検出した、標準試料 $\text{CeO}_2$ の回折データを示した。その結果、検出効率は劣るものの、S/N比および角度分解能は、IPと比較しても遜色ないものであることがわかった。よって、相転移に伴う微弱な超格子反射や、格子定数のわずかな変化を捉えるのに十分な性能であると判断した。さらに、カメラ半径可変ステージにより角度分解能を向上させる検討も始めている。今後は、目指すサイエンスに従い、X線CCD（迅速測定）とIP（精密測定）を効率的に使い分けることによって、研究成果のさらなる輩出を目指したいと考えている。

### 3-4 総括

2005年度は、精密構造物性研究に必要な高度技術としての放射光粉末回折法、また、分析技術としての放射光粉末回折法という、二極化が明確になってきたように思われる。2006年度は、これまで高度技術開発で培ってきた実験技術を、自動測定装置の開発を含めた放射光粉末回折法のハイスループット化に生かし、お互いの高度融合を図りたいと考えている。

### 参考文献

- [1] 毎日新聞（1面）、2006年4月1日。
- [2] 朝日新聞（総合・3面）、2006年4月1日。

- [3] 日経産業 (先端技術・8面)、2006年4月4日。
- [4] 日刊工業 (科学技術・27面)、2006年4月4日。
- [5] 環境新聞 (1面)、2006年4月19日。

利用研究促進部門  
 構造物性 I グループ 動的構造チーム  
 加藤 健一、大坂 恵一

4. BL04B1 (高温高压)

4-1 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台の大型高温高压発生装置(実験ハッチ1: SPEED-1500、実験ハッチ2: SPEED-Mk. II)を用いて高温高压下の物質の状態を研究するためのビームラインである。実験ではSPEED-1500、SPEED-Mk. IIの2台の高温高压発生装置を用いたX線回折測定、CCDカメラによるイメージング測定、弾性波速度測定システムが整備され、主に地球内部物質についての構造解析や物性測定に利用されている。以下では本年度において特に進展のあった「主要マントル鉱物の弾性波速度測定 (SPEED-1500)」、および「Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高温高压相平衡 (SPEED-Mk. II)」について報告する。

4-2 主要マントル鉱物の弾性波速度測定 (SPEED-1500)

近年、トモグラフィー法による地震学の急速な発展により、地球内部構造の詳細が明らかになってきている。このようなトモグラフィーによる地震波の不連続が明らかになる一方で、地震波の示す挙動に対して実験的な解釈はほとんど追いついていない。高温高压下におけるマントル物質の弾性波速度測定は、地震波速度データと直接比較することが可能であり、地球内部の構成物質やダイナミクスを考える上で非常に重要なパラメータである。BL04B1では、2004年度より愛媛大の入船らのグループを中心にマントルの主要鉱物についての弾性波速度測定システムの導入を開始し、昨年度までに測定システムの立ち上げが完了した。本年度からはマントル遷移層の安定領域での弾性波速度測定が開始され、マントル遷移層の主要な構成鉱物であるRingwoodite (Rw)とMajorite (Mj) についての弾性波速度の精密測定に世界で初めて成功した。図1にRwとMjそれぞれの縦波速度 (V<sub>p</sub>) と横波速度 (V<sub>s</sub>) の圧力、温度依存性を示す。図1に示すようにV<sub>p</sub>、V<sub>s</sub>ともMjはRwよりも遅いことが初めて明らかになった。また、両方のV<sub>p</sub>、V<sub>s</sub>の圧力依存性は同じような増加傾向を示すが、温度依存性についてはMjのほうが小さいこともわかった。本実験の結果からマントル遷移層中のPyrroite組成 (Rw:Mj=6:4)

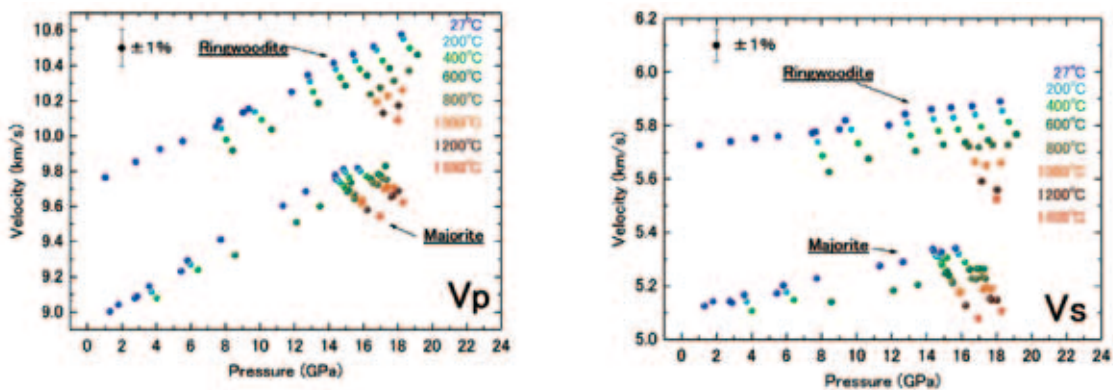


図1 Ringwoodite (Rw)、Majorite (Mj) の縦波 (V<sub>p</sub>)、横波速度 (V<sub>s</sub>) の温度圧力変化置。

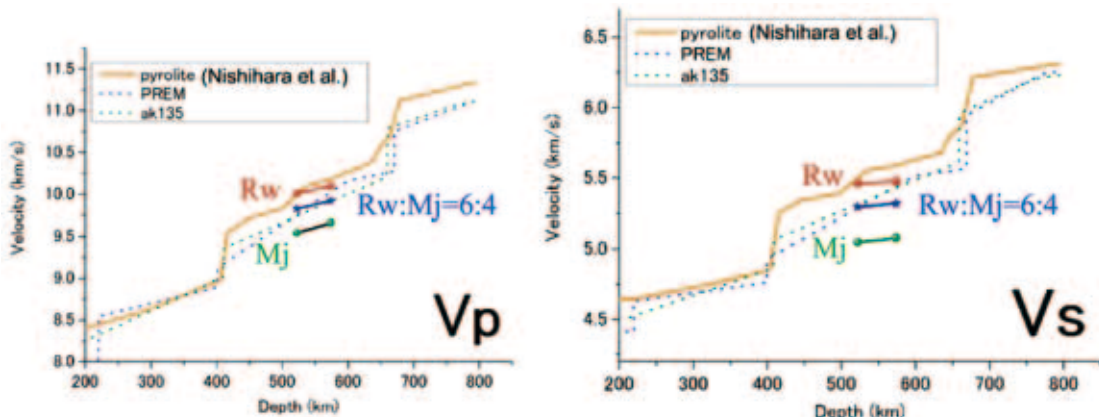


図2 Pyroite組成 (Rw : Mj = 6 : 4) について、本結果と地震波速度モデル (PREM、ak135)、およびX線回折実験結果 (Nishihara et al.) から求められたV<sub>p</sub>、V<sub>s</sub>の比較置。

のV<sub>p</sub>、V<sub>s</sub>を見積もることができる。図2に本結果と、これまでPyrroriteについて報告されている地震波速度モデル (PREM, ak135)、およびPyrroriteのX線回折実験から見積もられたV<sub>p</sub>、V<sub>s</sub> (Nishihara et al. [1]) との比較を示す。本実験より決定されたPyrroriteのV<sub>p</sub>、V<sub>s</sub>は、X線回折実験結果よりも小さく、地震波速度モデルと非常に良い一致を示すことがわかった。この違いの詳細については現在解析中であるが、今後はWadsleyite、Mg-Perovskite、Ca-Perovskiteなどの主要鉱物や、MORBなどの複合鉱物についての弾性波速度測定も計画しており、地震波の観測から指摘されているマントル中に存在する不連続面の実体を明らかにすることを目指している。

#### 4-3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高温高压相平衡 (SPEED-Mk. II)

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematite) は、高压下で電子状態と磁気的性質の変化を伴う相転移が起こる物質として広く研究されており、このような相転移が室温で50GPa以上の高压下で起こることが報告されている[2]。また最近、ダイヤモンドアンビル実験から、高温高压下の相平衡関係についても調べられており、Hematite (I) が圧力とともにペロフスカイト (Pv) もしくはRh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) 型相に、さらには構造未定の(III) 相へと転移することが示唆されている[3]。SPEED-Mk. II では、世界に先駆けて焼結ダイヤモンドアンビルによる超高压発生技術の開発に取り組んでおり、高温下で50GPa以上の高压発生が可能である。岡山大の伊藤らのグループは、SPEED-Mk. II を用いたX線回折測定により、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の精密な相関係を50GPa、1400Kまで決定した。図3に決定された高温高压相関係を示す。回折データの解析からII相はRh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、III相はorthorhombic相であることが明らかになった。さらに、I-II相、II-III相の境界線はいずれも負勾配をもち、I-II相は正勾配をもつとするOno et al.の結果とは異なることがわかった。また、図4に室温 (300K) での電気抵抗変化を示す。電気抵抗は10GPa付近で10<sup>6</sup>log (Ω) から圧力とともに減少し、58GPaでは数log (Ω) 程度にな

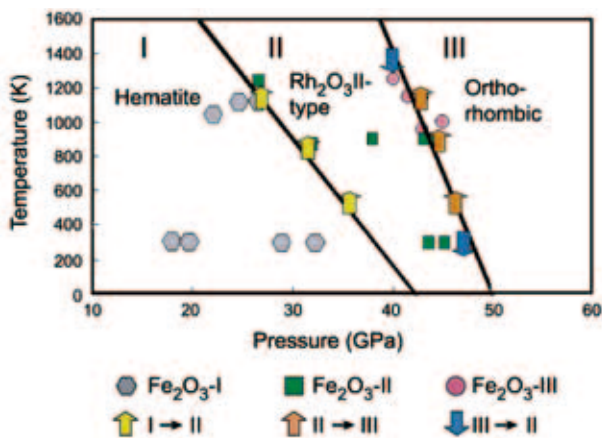


図3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>高温高压相関係

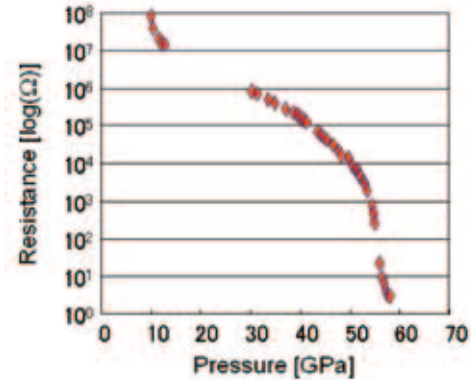


図4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電気抵抗変化 (300K)

った。特に50GPa以上で電気抵抗は急激な減少を示すが、X線回折測定からそれに伴う構造変化は観察されなかった。これは、Pasternak et al.が指摘しているような電子状態に何らかの変化が起こっている可能性が考えられる。

#### 参考文献

- [1] Y. Nishihara et al.: Phys. Earth Planet. Inter **33** (2004) 143-144.
- [2] M. P. Pasternak et al.: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 4663.
- [3] S. Ono et al.: J. Phy.: Condens. Matter **17** (2005) 269.

利用研究促進部門

構造物性 I グループ 極限構造チーム

舟越 賢一

#### 5. BL04B2 (高エネルギーX線回折)

##### 5-1 概要

高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2は37.8keV以上の単色高エネルギーX線を用いた回折実験を行うために建設された。本ビームラインでは、非晶質の精密構造解析、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压下における結晶・非晶質物質の回折実験、高温・高压下における液体の小角散乱実験、および単結晶構造解析を行うため、ランダム系ステーション (二軸回折計)、高压ステーション (イメージングプレート)、ワイセンベグカメラステーションの3つのステーションが設置されている。今年度は「先端大型研究施設戦略活用プログラム」がスタートし、二軸回折計において産業利用を目的とした研究課題が5つ実施された。このような新規ユーザーにも使いやすいステーションになることを目指し、今年度はランダム系ステーションにおける蓄積リングのTop-up運転および制御系の進展によって可能となった完全自動試料交換測定システムの構築を行った。さらに、ここ数年重点的に行っている「超高温浮遊液体の回折実験」実現のための静電浮遊炉の開発についても報告する。

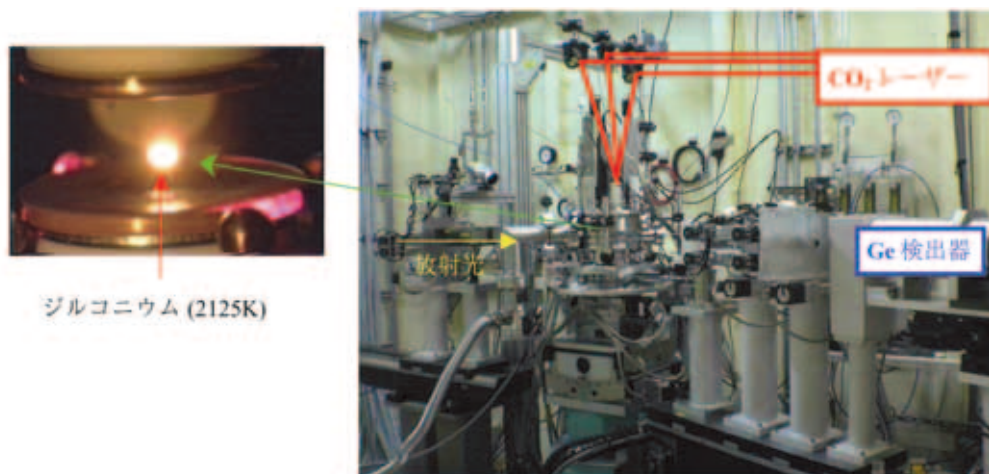


図1 静電浮遊炉と浮遊した液体

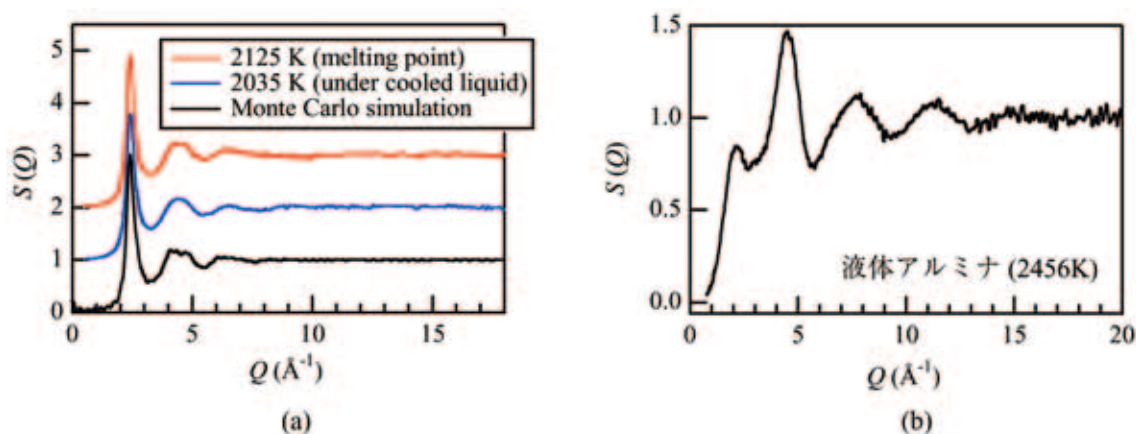


図2 ジルコニウム(a) およびアルミナ(b) 液体の構造因子 $S(Q)$

### 5-2 完全自動測定システムの構築

ランダム系ステーションではガラス、液体、乱れた構造を持つ結晶の構造解析が主に行われており、ユーザータイムの60%を板ガラス、粉末ガラス、乱れた構造を有する粉末結晶、室温の液体の実験が占めている。また、1試料あたりの測定時間は、試料や測定する散乱ベクトル  $Q(=4\pi \sin \theta / \lambda, 2\theta$ : 回折角、 $\lambda$ : X線の波長)の最大値に依存するが、2~10時間で平均約6時間程度である。そこで2002年度より試料の自動交換システムであるサンプルチェンジャー<sup>[1]</sup>を導入し、蓄積リングのTop-up運転<sup>[2]</sup>の実現とも合わせて、連続12時間以上の安定した自動測定が可能となっている。しかし、予期せぬビームアポートが生じると自動的に測定が再開できないことから、ユーザーがアポートに対応できない場合は、測定時間のロスが避けられない状態であった。そこで、BL04B2では今年度からビームラインのビームシャッターであるMBS、DSSの開閉をPCから制御できるようにし、ビームアポートからの復帰後、シャッターを自動的に開けられるシステムを構築した。これにより、ユーザーはビームアポートによる測定時

間のロスを最小限に抑えることが可能になり、完全自動試料交換測定が可能になった。これは蓄積リングのTop-up運転の実現と、インターロック系を含めた制御系の技術開発の進展によるものである。特にBL04B2ではTop-up運転により非晶質物質の回折データの質が大きく向上した<sup>[2]</sup>が、そればかりでなくユーザー実験をより簡便でかつ効率的なものとするにも大きく貢献している。

### 5-3 試料浮遊型高温炉の開発

BL04B2ではここ数年、液体試料を無容器で保持し、レーザー加熱により試料容器の影響を受けない浮遊液体の構造解析を行うべく、2つの浮遊炉の開発が行われてきた。1つは昨年の年報で報告された不活性ガスにより試料を浮遊させるガスジェット浮遊炉であり、これは学習院大学の渡邊、水野のグループが中心となり開発を行ってきた。もう一つは宇宙航空開発研究機構 (JAXA) の正木、石川、東大 七尾らのグループが中心となり開発されてきた静電浮遊炉 (図1) である。静電浮遊法は帯電させた試料とその周辺に配置した電極との間に働くクーロン力を利用して試

料を浮遊させる方法である。

図2 (a) にこの静電浮遊炉を用いて測定された液体ジルコニウムの構造因子<sup>[3]</sup>を示す。本装置を用いることにより容易に過冷却液体を実現し、その構造研究が可能であることが分かる。また、図2 (b) にはガスジェット浮遊炉を用いて測定した液体アルミナの構造因子 $S(Q)$ を示す。容器を用いたのでは測定が大変困難な2000℃以上の高温融体の回折データが精度良く測定できることが分かる。今後、これら二つの炉を用いることによりこれまで通常の電気炉では測定できなかった超高温液体・過冷却液体の構造物性の研究が推進されることが期待される。

参考文献

- [1] SPring-8 年報 : 2002年度, (2003) 63.
- [2] 田中 均他 : 放射光, **18** (2005) 57.
- [3] T. Masaki, T. Ishikawa, P.-F. Paradis, S. Yoda, J. T. Okada, Y. Watanabe, S. Nanao, A. Ishikura, K. Higuchi, A. Mizuno, M. Watanabe and S. Kohara : Rev. Sci. Inst., submitted.

利用研究促進部門  
 構造物性 I グループ 極限構造チーム  
 小原 真司

6. BL10XU (高圧構造物性)

6-1 概要

高圧構造物性ステーションBL10XUでは、DACを用いた高圧下でのX線回折による構造物性研究が実施されている。100GPa(1GPa≒1万気圧)に及ぶ超高压条件に至る場合、圧力発生領域は僅か数十マイクロンとなってそこから得られるX線回折シグナルは極端に微弱である。そのため本ビームラインでは高密度・大強度X線を得るためのX線集光技術の高度化が実施されている。また、圧力に加えて極低温(～4K)や超高温(4000K)の多重極限環境を実現するための試料環境技術の開発、試料の構造や物性情報を同時

に測定ための複合計測システム(例えばX線回折とラマン散乱の同時測定)の導入を行っている。

2005年度の主な高度化に関しては、2004年度から継続してきたMOSTABによる微小ビームの位置安定化システムの構築、年度末にかけてのモノクロメータに関してダイヤモンド2結晶分光方式への変更・改造が行われた。利用研究に関しては、JAMSTEC((独)海洋研究開発機構)グループの長期利用課題の3年目(最終年)が経過し、下部マントル領域の物質構造研究手法に関する一応の確立が認められた。また、ユーザー主体の装置導入により、低温高压実験技術や複合測定の実現が見られた。ユーザー支援に関しては、「先端大型研究施設戦略活用プログラム」の実施に即した対応も行った。

6-2 実験ステーションの高度化

・ダイヤモンド2結晶モノクロメータへの改造

BL10XUのX線分光器(モノクロメータ)に装備されていた高耐熱負荷対応型の傾斜式(インクラインド式)シリコン2結晶方式の光学機構を、平板型ダイヤモンド2結晶方式の

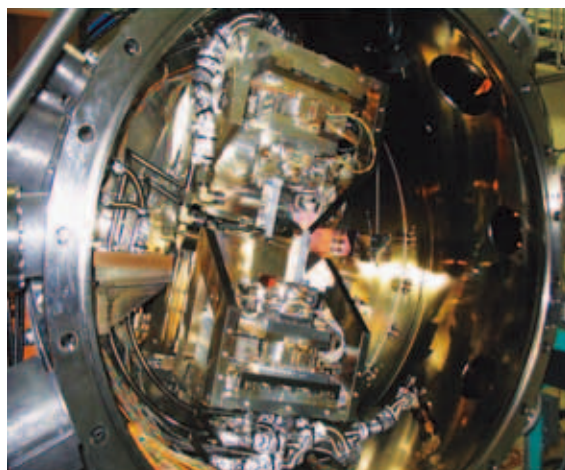


図1 BL10XUで改造・設置されたダイヤモンド2結晶モノクロメータの内部

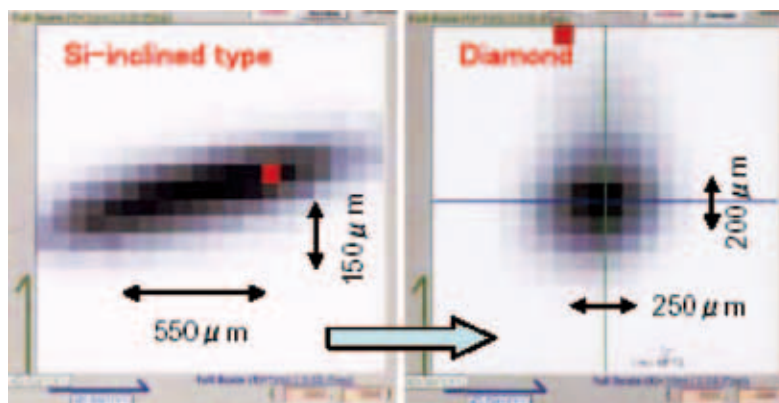


図2 シリコンインクラインド2結晶方式(左図:旧方式)と、平板型ダイヤモンド2結晶方式(右図:現方式)に対する、X線屈折レンズによるX線ビーム集光プロファイル。ダイヤモンド結晶への改修の結果、X線ビームの集光特性が格段に向上した。



ものに変更するための改造(図1)がビームライン部門光学系・輸送チャンネルグループとの共同で行われた。結晶の動作機構が単純になる一方、結晶ホルダーやビームストッパーへの熱対策が今後改良の必要な要素となる。ダイヤモンド結晶は低不純物人工単結晶を用い、結晶面方111面で研磨された約 $4 \times 8 \times 0.7 \text{mm}^3$ の大きさを有する。ダイヤモンド結晶に置き換えた結果、X線フラックス強度は以前に比べて約60%程度 ( $1.2 \times 10^{12} \text{photons}/100 \text{mA}/\text{sec}$ ) に減少したにも関わらず、光学特性が良いため、X線屈折レンズを通した後の光子密度は約2倍 ( $1.5 \times 10^{13} \text{photons}/100 \text{mA}/\text{mm}^2/\text{sec}$ ) へと増加した。また、図2に示すように集光プロフィールが以前の斜め楕円形から円形状に改善されたため、試料への照射条件がより安定した。今後の超高压や高精度X線回折実験のデータクオリティ向上に有効であることが確認された。

・MOSTABによるビーム安定化

2004年度から継続されていたビームライン高度化作業、MOSTABシステムによるX線ビーム安定化が実現した。現システムでは1) ビーム位置と2) ビーム強度のフィードバックモード (FB) が選択的利用可能で、シリコンインクラインド2結晶方式 (旧方式) の場合はビーム位置FB、平板型ダイヤモンド2結晶方式 (現方式) の場合はビーム強度FBが有効であることがわかった。いずれも $20 \mu\text{m}$ サイズの微小ビームの安定的供給が実現され、次項に示される超高压領域での成果創出に寄与することとなった。

6-3 代表的研究成果

・シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の超高压での新相の発見

JAMSTEM・東工大のPUグループ(代表者: 巽好幸)は、BL10XUのレーザー加熱システムを用いて、二酸化珪素(シリカ ( $\text{SiO}_2$ ))の新しい結晶構造を発見した<sup>[1]</sup>。270GPa/2000Kの条件化において $\text{SiO}_2$ は $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 型からパイライト型(図3)へと結晶構造相転移することが見出された。 $\text{SiO}_2$ は地球マ

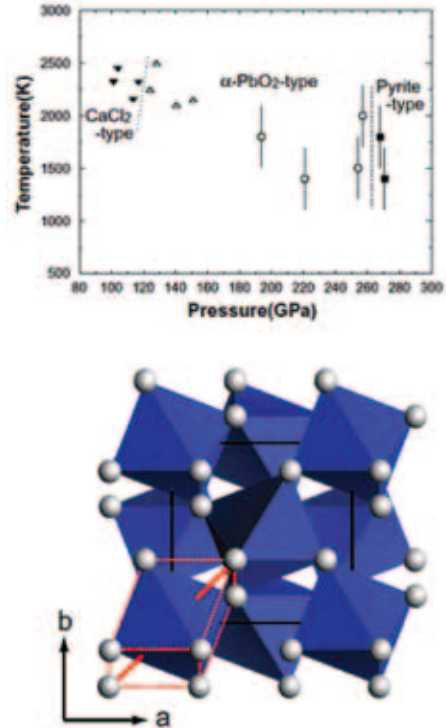


図3 シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の高压高温相図と新しく発見されたパイライト型結晶構造。

ントルを構成する代表的鉱物であるが、今回発見された新相の状態は地球内部条件では存在せず、むしろ地球外巨大ガス惑星(天王星、海王星)の核を構成する主要物質である可能性が示唆され注目された。

・金属Scの逐次圧力誘起構造相転移に関する構造決定

金属スカンジウム (Sc) は圧力印加に伴って何段階もの逐次結晶相転移が知られていたが、BL10XUで2005年度実施されたX線回折実験によって新たに二相の結晶構造が解明された。図4に示すように、産業総合技術研究所の藤久らはSc第II相が、単一元素物質でありながらカラム構造を成すホスト原子 (図中黄色) とそこに充填された形の

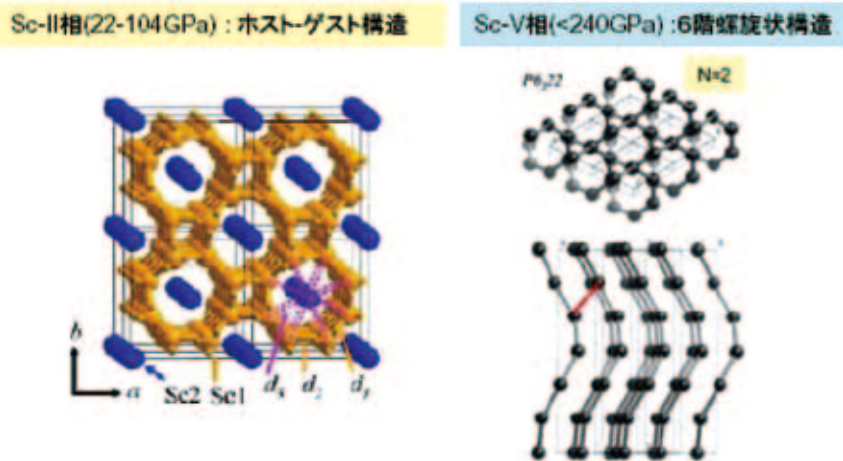


図4 金属スカンジウムで新たに発見された第II相(左図)と第V相の結晶構造図。

ゲスト原子（図中青色）で構成されることを見出した<sup>[2]</sup>。また兵庫県立大の赤浜らは300GPaに及ぶ超高压領域での新しい結晶構造相転移を発見し、この第V相が六階螺旋構造（図4）をとることを示した<sup>[3]</sup>。いずれも高压下で特有に存在する新たな結晶構造の発見であり、BL10XUが高压構造物性において世界をリードする強力な研究ツールであることが検証されたことになる。

参考文献

- [1] Y. Kuwayama, *et al.*: Science **309** (2005) 923-926.
- [2] H. Fujihisa, *et al.*: Phys. Rev. B **72** (2005) 132303.
- [3] Y. Akahama, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 195503.

利用研究促進部門  
 構造物性Iグループ 極限構造チーム  
 大石 泰生

7. BL46XU (R&D)

7-1 概要

2005年度はBL46XUでは測定温度範囲を広げるために、4K冷凍機を使用できるようにした。また4d電子系の強的な軌道秩序について干渉法を用いて、新たな知見を得た。

7-2 4K冷凍機の導入

これまでBL46XUでは測定できる温度範囲が300Kから8K程度であった。しかしながら、依然としてユーザーから8K以下において回折実験を行うことへの要望が多くあった。そこで2005年度に4K冷凍機の導入を行った。この4K冷凍機は冷却能力を高めるため、図1のように通常の冷



図1 4K冷凍機を導入した多軸回折計の様子

凍機に比べて大型になっている。その結果、46XUに設置されている多軸回折計の $\chi$ クレードルでは、この4K冷凍機を $\phi$ ステージに搭載し、冷凍機を倒していくと機器の自重からの歪みが生じて、試料が回折系の中心から外れるという問題が生じる。そこで、我々は大隅によって開発された可変散乱面回折法を採用することで、この問題を回避した。この回折法を用いれば、冷凍機を大きく傾ける必要がなく、逆空間を走査することができる。この回折法を用いた4K冷凍機の使用例として、東京理科大・寺田氏とJASRI・大隅氏の共同研究がある<sup>[1]</sup>。

7-3 4d電子系の軌道秩序の観測

近年電子系の自由度としてスピン・電荷に加えて、軌道という自由度が非常に注目を集めている。軌道状態は物性、例えば、巨大磁気抵抗効果や金属絶縁体転移に大きな影響を与えていることがよく知られている。つまり軌道状態の観測はX線異常散乱法が有用な観測法であり、物性研究の大きな柱となっている。しかし従来の方法では軌道状態が反強的な秩序でなければ観測にかからなかった。本課題では、強的な軌道秩序を持つ系に対しても適用可能な共鳴X線散乱干渉法の確立を目ざした。またこの方法を用いて、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ の軌道秩序を観測し、その磁性と軌道との相関を探ることを目的とした。

試料は $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ 単結晶を用いた。モザイク度は約 $0.01^\circ$ であった。X線共鳴散乱をBL46XUにおいて行った。入射光のエネルギーはRu-K吸収端である22.15keV付近を用いた。また散乱X線の偏光解析のために、Cu(660)を用いた。実験配置を図2(a)に示す。図2(b)にRu-K吸収端のX線吸収スペクトルを示す。これは蛍光法を用いて測定を行った。Q=(026)の積分強度のエネルギー変化を $\phi_A=98^\circ$ および $\phi_A=82^\circ$ において測定したものを図2(c)に示す。またこの測定は $T=305\text{K}$ にて行った。一番下のグラフは $\phi_A=98^\circ$ から $\phi_A=82^\circ$ を差し引いたもののエネルギー依存性である。この斜線部分が干渉項の大きさに対応する。図3にazimuthal角依存性を示す。この結果2回対称性を持っていることが分る。このことはRuの4dの軌道秩序がxy軌道の

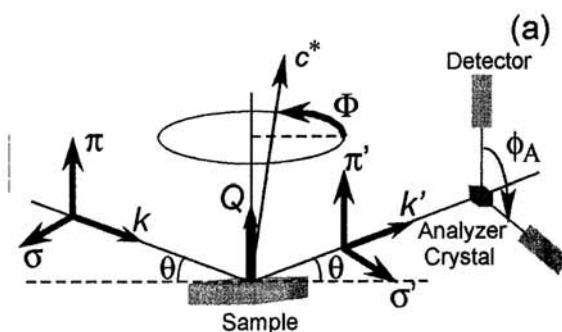


図2(a) 共鳴X線散乱干渉法の実験配置図

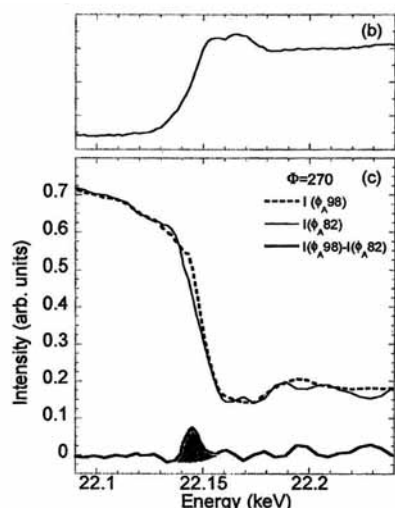


図2 Ru-K吸収端の吸収スペクトル (b) と干渉項のエネルギー  
スペクトル (c)

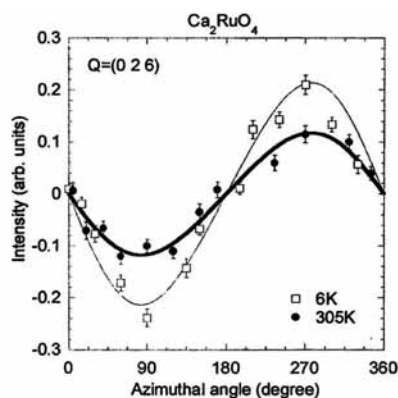


図3 アジマス角依存性

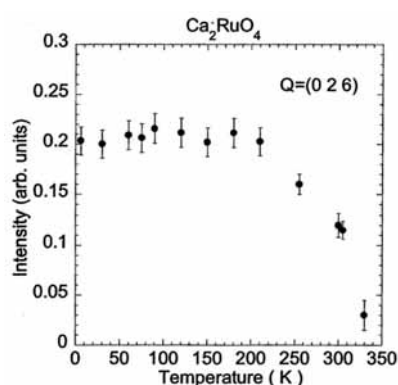


図4 干渉項の強度の温度依存性

強的秩序であることを示している。この強度の温度変化を  
図4に示す。このRuの4dの軌道秩序は330K付近で秩序が  
消えることが分る。この温度は金属絶縁体転移が起こる温  
度である。この強的軌道秩序相の秩序無秩序転移が金属絶

縁体転移を引き起こしていることが分かった[2]。

参考文献

- [1] N. Terada *et al.*: J. Phys.Soc. Jpn. **75** (2006) 023602.
- [2] M. Kubota *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 026401.

利用研究促進部門

構造物性 I グループ 動的構造チーム

水牧 仁一朗

## 8. BL40B2 (構造生物学 II)

### 8-1 概要

高分子材料を対象としたX線散乱実験の利用支援および  
新規利用技術開発をBL40B2にて実施した。BL40B2は、小  
角X線散乱実験を目的としたビームラインで、近年は測定  
試料として高分子材料が約50~60%を占める。高分子材料  
は、一般的に、ナノ~サブミクロンスケールで階層的秩序  
構造 (高次構造) を有していることから、広角~小角の広い  
散乱角度領域を同時に精度よく検出可能なX線散乱実験法  
を確立することは、高分子材料の構造物性研究において極  
めて重要であり、ユーザーからの要望も高い。そこで、こ  
の点に着目して、次のような新規利用技術の検討を行った。

### 8-2 高分子薄膜材料の高次構造評価

高分子薄膜材料の高次構造評価法を分子~メゾスケール  
で確立するために、イメージングプレート (IP) および II  
+CCD 検出器を利用した微小角入射小角X線散乱  
(GISAXS) 実験法およびその応用として微小角入射小角/  
広角X線散乱 (GISWAXS) 実験法を試行した。図1に、  
BL40B2におけるGISWAXS実験用セットアップの一例を  
示す。図2は、シリコン基板上に製膜した溶融-等温結晶  
化ポリエチレン (PE) 薄 (膜厚: 約400nm) の段階的熱処

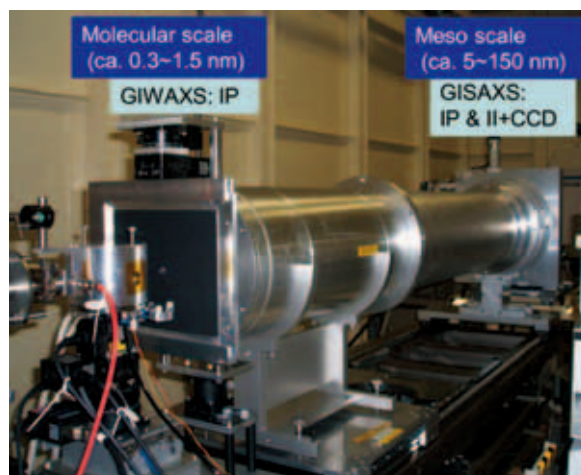


図1 BL40B2における低真空加熱セルを利用した高分子薄膜の  
*in-situ* GISWAXS実験 (入射X線波長: 0.15nm、カメラ  
長: 約100mmおよび2180mm)

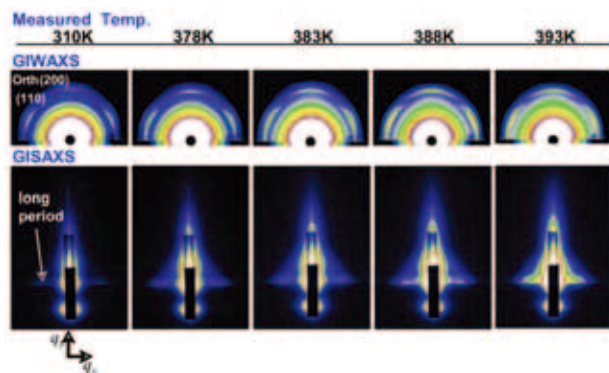


図2 シリコン基板上に製膜した熔融一等温結晶化ポリエチレン薄膜の段階的熱処理過程における*in-situ* GISWAXSパターン（入射X線波長：0.15nm、X線入射角：0.13°、初期温度：310K、熱処理温度：378K、383K、388K、および393K）

理過程における*in-situ* GISWAXSパターンである。 $q_y$ および $q_z$ は、散乱面における水平および垂直方向の $q$ 成分である。図2に示すように、PE薄膜に対して微小角入射広角散乱 (GIWAXS) および小角散乱 (GISAXS) の配向パターンがそれぞれ観測され、分子鎖の配向性および結晶性ラメラの積層周期（長周期）と配向性の熱処理依存性を同時に評価することに成功した。

### 8-3 示差走査熱量分析 (DSC) およびSAXS・WAXDの同時測定法の確立

高分子材料の結晶化および相転移のダイナミクスを解明するために、材料の熱力学的変化を観測するための示差走査熱量分析 (DSC) およびSAXS・WAXDの同時測定法を確立した。

以上の実験法に対して、数名のユーザーの協力の下、様々な高分子試料について試験測定を実施し信頼性の向上に努めている。

利用研究促進部門

構造物性 I グループ 動的構造チーム

佐々木 園、増永 啓康

## 9. BL40XU CREST研究：反応現象のX線ピンポイント構造計測

### 9-1 概要

2004年度戦略的創造研究推進事業（公募型研究）のチーム型研究（CRESTタイプ）として2004年11月より5年間の研究期間で「反応現象のX線ピンポイント構造計測」（代表者：高田昌樹）が採択されBL40XUに専用ハッチを建設し、実験を行っている。

本プロジェクトでは、極短時間・極小空間・極限環境構造計測の技術開発を推進・融合し、

1) 空間分解能としてサブ100nm領域、

2) 時間分解能として40ps、

3) 強光励起下、電場下、高圧下、デバイスの動作時等の環境下

を同時に満たす「X線ピンポイント構造計測」技術基盤を構築することを第一の使命としている。そして、この「X線ピンポイント構造計測」技術を用いて、デバイスとして実装された微小材料や薄膜材料の光・電場・磁場等の外場に対する構造応答を解明するだけでなく、強光励起下、電場下、高圧下やデバイスの動作時といった極限環境下での構造や反応プロセスの計測を通じて新原理・新現象を探索し、その有用性を実証する事も目的としている。

### 9-2 ピンポイント構造計測専用ハッチ

2004年度に完成した構造計測ハッチには、(1) X線パルスセレクター、(2) Si(111)チャンネルカットモノクロメータ、(3) 窒素吹き付け型低温装置、(4) ナノ秒YAGレーザー、(5) 大型デバイセラーカメラが設置され、2005年6月の実験から使用を開始している。

9月には実験ハッチの外側にレーザー専用ブースを建設し、設置したフェムト秒レーザー（図1）から実験ハッチにレーザー光を導入できるようになった。また、蓄積リングからのRF信号を基準信号としてX線パルスセレクターと同期させたポンプ&プローブなどの時間分解測定が可能になっている。

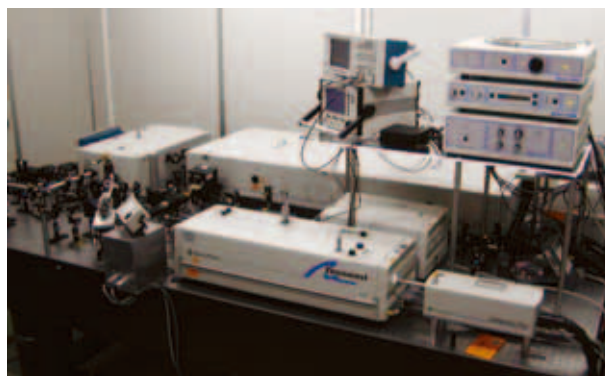


図1 フェムト秒レーザーシステム

### 9-3 大型デバイセラーカメラ

大型デバイセラーカメラはイメージングプレートを検出器として使用し、カメラ半径286.5mm、角度分解能 $0.01^\circ$ で $2\theta=0\sim 75^\circ$ のX線回折測定が可能な装置である。

分光学的な研究から光誘起構造相転移が報告されている物質の時分割X線回折測定をこの大型デバイセラーカメラを使用して行った。

$\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の粉末試料および $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ の単結晶試料に対して光照射X線回折実験を行ったところ、粉末、単結晶試料ともに光照射による回折パターンの変化が観察された（図2）。

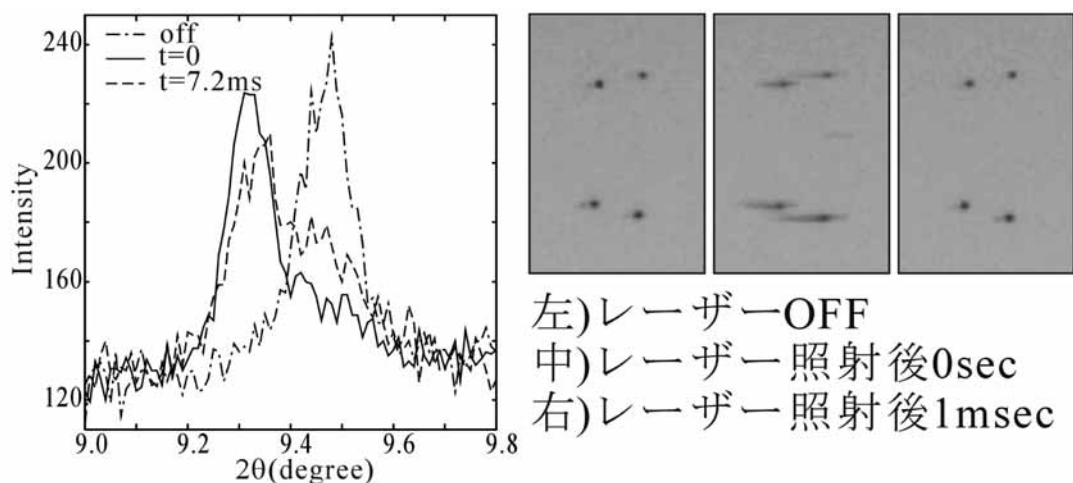


図2 光誘起相転移反応の時分割回折パターン  
 (左)  $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  粉末試料 (右)  $\alpha - (\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  単結晶試料

この回折パターンの変化を分光学的に報告されている現象と対応させるため、分光とX線回折を同時に測定できるシステムの開発を行っている。

#### 9-4 ピンポイント構造計測装置

上述の大型デバイセラーカメラに代えて2006年3月にピンポイント構造計測装置を設置した(図3)。この装置の特徴として、(1)ゾーンプレートを使用したサブミクロンサイズ集光系、(2)偏心誤差 $\pm 100\text{nm}/360^\circ$ の高精度ゴニオメータ、(3)単結晶回折用にCCD、粉末回折用にイメージングプレートを使用した検出器、があげられる。

これにより1ミクロン以下に集光したX線を使用した単結晶・粉末試料、およびデバイスサンプルを使用した空間分解X線回折測定やフェムト秒レーザーやその他の外場発生装置と同期させた時間分解測定が可能になる。

2005年度では、納入および動作チェックを行い、問題なく動作することを確認した。2006年度からこの装置を使用した実験を開始する予定である。

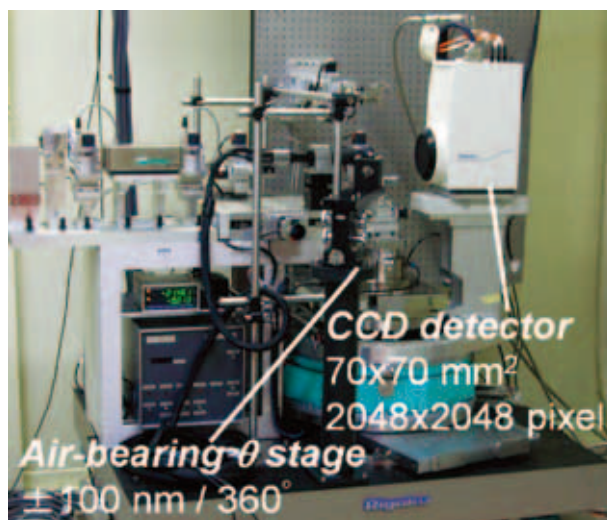


図3 ピンポイント構造計測装置

利用研究促進部門  
 ピンポイント構造計測グループ  
 安田 伸広