動的構造解析

山 田 安 定*

Yasusada YAMADA : Dynamical Structure Analysis

The possible applications of the synchrotron orbit radiations with wave lengths of the order of $1\text{\AA}$ in the field of dynamical structure analysis are discussed. In particular the 'real time' analysis of the transient phenomena and various types of the irreversible processes taking advantage of pulsed X-ray source produced by the electron storage ring is examined from the experimental basis. [J. Cryst. Soc. Japan 18, 147 (1976)].

1. はじめに

「動的構造解析」という用語は、どのように理解されて一般に使用されているものかあまり明らかでない。少なくとも筆者などは、最初はきわめて限られた意味に規定して使用しているつもりであった。固体中にあらわれるフォノンなどの素励起のスペクトル関数にあらわれる 'dynamical structure factor' から自然にみちびかれた概念として、このような固体中の原子のゆらぎのモードを解析することを（それが手法として、正に通常の static な構造解析に準じた方法を駆使できることを考えあわせて）、動的構造解析とよんだわけである。その後この言葉は、もっと広い概念で使用されるようになったようであり、それによって、より包括的に古典的な構造解析の枠を出た手法を表現できるようになったことは意義のあることであつたと思う。

ここでは、むしろその広義の意味の「動的構造解析」について、筆者の力の及ぶ範囲のことを述べてみたい。

2. 実時間動的構造解析

主として凝縮系の中に生起するさまざまな物理的現象を観測するのに、直接時間、空間における現象の変化を追跡するか、これらの逆空間でのスペクトルを観測するかについては、対象の性質や、観測の手段によっていろいろなえらび方がある。X線の回折散乱という観測の手段についていえば、通常の構造解析は位置の逆空間（運動量空間）におけるスペクトル分析であり、トポグラフィカルな観測は実空間における直接観測であるといえよう。

同様のことを、時間について考えることができる。一つは実時間についての観測で

第1図 散乱による測定モードの組合わせの仕方

* 大阪大学 教養部

あり、他は、時間の逆空間（エネルギー空間）におけるスペクトル分析である。これらの時間についての解析を持込んだ観測の手法を、もっとも広い意味での「動的解析」ということができる。

さて、このような実一逆空間での解析の手法のえらび方は、時間と空間について、これまた任意の組み合わせが可能であり、第1図に示したように、 $(r-t)$ 、 $(k-t)$ 、 $(r-\omega)$ 、 $(k-\omega)$ の4つの可能性が考えられる。

最も一般的な組み合わせは、 $(k-\omega)$ で、これは普通のX線スペクトル分析で取扱われている。また $(r-t)$ は例えば動的トポグラフ解析がこれにあたろうが、これらについては別の主題に関連して述べられるであろうから、ここでは特に $(k-t)$ の組み合わせ、すなわち時間については実時間、位置については逆空間での観測を行なう動的解析について考察したい。

時間についてこの手法が有効であるのは、観測しようとする対象の時間的変化の目安がナノ秒、あるいはそれよりおそい場合と考えられる。実験的手法としては、一種の「X線ストロボさつえい法」といったものが有効となろう。すなわち、ある外部条件の変化時点を時間の原点としてその後の試料の状態に関し、

$$J(k, t) = \langle \rho(k, t) \rho(-k, t) \rangle$$

を逐次観測することとなる。ここで $\rho(k, t)$ は時刻 t における電子密度のフーリエ成分であり、 $\langle \rangle$ はトリガーされてから t 秒後の状態についてのensemble平均を意味する（熱平均ではない）。

単発パルスに対する応答 $J(k, t)$ を十分な精度で観測できるかどうかは、線源の強度や、計測処理時間と応答のはやさを特徴づける特性時間とのかね合いによる。これに関連して特に言及しなければならないのは、最近急速に発達してきた位置検出型計数管の有効利用である。例えば筆者らが現在使用している位置検出型比例計数管¹⁾では、LiFで単色化した40KV, 20mA Cu K α 特性線を線源とした時、標準的試料についてあるBragg反射のプロファイルを得るのに要する時間はただか10秒程度である。従って、線源として現在企画中のSOR線源を利用するとすれば、単純な比例計算からは追跡可能な過渡現象の特性時間は、マイクロ秒の程度になると考えてよい。

さらに、この外部条件の変化をくり返し試料に与えて、同一条件での $J(k, t)$ をくり返し集積することが可能であれば（これがいわゆるストロボ技法の最も大きな特徴といえるわけであろうが）、さらに短時間の時間的変化を観測できる。特にSORはこのような種類の利用法に最適であると考えられる。計画中のフォトン・ファクトリーの電子ストレージ・リングでは、電子は空間的にはパンチされ、したがってSORは本来パルス光になっている。パルス周期は2ns~0.5 μ sであるので適当に外部パラメーターのくり返しのトリガー時間とSORパルスを同期させれば、この程度の特性時間をもった時間的変化現象を追跡するのに理想的条件をみたしているといえよう。

3. 研究主題

さて、このような特色をもつ実時間動的構造解析の手法を用いて、将来どのような物理的に興味のある研究を行なうことができるかが問題である。一般的にいて、熱平衡からはずれた状態から平衡にもどる緩和過程、一過性の外的条件の変化に伴う過渡現象の研究が主たる対象となろう。

3-1 非平衡系

(i) 固相間相転移のダイナミックス

固体中の相転移現象は、それが本質的に多粒子の協力現象であるという意味で極めて重要な物理的意義をもっている。相転移に伴う静的な臨界現象については、現在まで数多くの理論的、実験的研究がなされてきたが、動的臨界現象は特に実験的な研究の不充分さが目立つ分野である。種々の構造相転移や磁気的相転移について問題となっている励起のスペクトルのセントラル・モード²⁾ (励起が不安定になる際にあらわれる緩和型のゆらぎ) は一般に 10^{11} sec^{-1} 程度の分解能をもつ中性子分光やラマン分光の手法ではスペクトル分析が不可能で、現在デッドロックにのり上げている感がある。一方、最近の報告³⁾によれば、強誘電的相転移を示す KH_2PO_4 では相転移点より数 10°K 上の温度まで ESR スペクトルが局所的な中心対称のやぶれを示す分裂を保っており、むしろ静的なマイクロドメインに近いものの存在を暗示しているが、このような極端に緩和時間のおそい短距離秩序のゆらぎは、ここで述べた実時間動的解析の手法による方がスペクトル分析より、はるかに有効であると思われる。しかも散乱の手法では、ESR などとことなり干渉性の散乱によって空間的パターンを同時に認識できるという長所によって、さらに立入った議論ができることはいうまでもない。このように相転移の臨界点のごく近傍のゆらぎのダイナミックな研究は、おそらく動的構造解析の一つの大きなテーマとなろう。

相転移に関連して、ダイナミックスとは別に、今後の研究対象として興味のあるものに電子状態を秩序変数とするような相転移がある。これらはすでに Mott 転移や Peierls 転移として一部注目をひいているが、これを上のような形で特徴づけると、多彩な相転移現象を今までとは少しちがう観点から見直すことができる。近年、Oxford のグループによって精密に研究された稀土類金属の VO_4 , AsO_4 化合物⁴⁾ の Jahn-Teller 相転移は、これを稀土類金属の 4f 電子の磁気四重極能率の整列過程とみることができる。このように一般に電子状態を秩序変数とする相転移を電子の多重極整列として見直せば、これは最も典型的な相転移と考えられている磁気相転移 (磁気双極子の整列) や誘電的相転移 (電気的雙極子の整列) の一つの一般化と考えることもできよう。さらに SmS などでみられる mixed valence state や, Ce, La にみられる伝導電子の局所化なども電子状態のある種の秩序化過程としてとらえることができる。これら電子状態の秩序化に際しての、主として外殻電子密度分布の変化 (秩序パラメーターに相当する) は従来の X 線散乱では殆んど観測不可能であるが、強力な SOR 線源を用いた精密測定によっては、形状因子の変化としてこれを観測できる可能性があると思われる。

(ii) 液体中の原子分子の拡散

液体、溶液中の粒子、準粒子の運動状態の研究は、ヘリウムを除いて現在物理分野の中で最も研究の遅れている領域に属するであろう。第一に空間的な非周期性が実験的な測定結果の解析を困難にするためであろう。この点で SOR 光源は絶対強度において有利であり、このような非周期系に特徴的な散漫散乱でも、位置検出型測定装置と組合わせて精密解析を許す程度になると期待される。さしあたって例えば液晶内の分子の集団的回転運動などが最も有望な研究課題として考えられる。

また、固体をベースとして非周期的に存在する転位、格子欠陥などが、圧力などの外部パラメーターによって運動する際のダイナミカルな振舞いも、これら非周期系のダイナミックスに準じて考えることができよう。

(iii) 素励起の大量注入とその散逸

最近、piezo活性な半導体 (InSb, GaAs^{8),9)} の電気—音響フォノン結合を利用してパラメトリックに特定の周波数の音響波フォノンを大量に励起し、熱平衡からはずれたフォノンガスを直接X線散乱で観測した例が報告されている。また、Josephson junction を用いて、やはり特定の周波数をもつフォノンを結晶中に注入し、これによるX線の散漫散乱を観測しようとする試みも行なわれている⁷⁾。

フォノンにとどまらず、エキシトン、ポーラロンなどの素励起を大量につくり出し、これの空間的なひろがりや、拡散、散逸などをしらべることは、素励起間の相互作用という基本的問題を立入って議論するための新しい手段を提供するものであり、動的構造解析の最も魅力ある応用分野といってよい。さしあたり、エキシトン液滴の構造などが考えられよう。

3-2 過渡現象

(i) パルス化された光源と、同時計測による迅速測定 of 直接の応用として、一過性の極端な外部条件のもとでの物質の振舞いの研究があげられよう。すなわち定常的には実現困難な環境をパルスの的に実現し、過渡的に生ずる物性の変化——相変態や破壊現象をふくめて——を外部条件変化パルスと同期させた観測系によって観測する方法である。

最近、10KA, 40KV 程度の単発X線パルス線源を用い、衝撃波の通過にともなう相変態を観測した例が報告されている^{8),9)}。Mbarr 領域の超高圧下の物性の測定などは、このような過渡の現象として測定するのが極めて有効となる。さらに過渡現象の観測としては、新村らによる強誘電体のドメイン反転機構の研究¹⁰⁾がある。これは、パルス中性子源と、強誘電体 NaNO_2 の 180° ドメイン反転のスイッチング・タイムを同期させつつ、特定の Bragg 反射の強度の時間的変化を追跡したもので、過渡現象研究の一つの原型を示したものである。興味深いものといえる。

(ii) 非線型応答

上のことと関連して、極端条件下では当然各種の非線型効果が顕在化するであろうから、通常は高次効果として無視されるような非線型応答の効果が期待される。このような非線型応答の理論は現在発展中の新分野であり、実験的にどのような対応がつけられるか、今の所ははっきりしていないが、いずれにせよ非線型応答理論の実験的検証に、このような極端条件下の動的構造解析が有効に活用できるであろうことは予想されるところである。

以上、多少無責任な「夢」もまじえて、なるべく多角的に動的構造解析の応用分野を概観したつもりである。この手法を用いて、SOR を光源としてすぐにでも手がかけ得るテーマをまとめて列挙すると、

- (i) 固体中の各種の相転移のダイナミックス
- (ii) 固体中の素励起のダイナミックス
- (iii) 凝粒子の高濃度注入による、これらの拡散、散逸機構、また、これらの間の相互作用
- (iv) 固体中の原子の拡散機構
- (v) 固体中のドメインの運動、転位、点欠陥など、格子欠陥の運動
- (vi) 液晶内の分子の回転運動
- (vii) 超高圧における物性
- (viii) 破壊現象

(ix) 超高磁場における物性

などが考えられる。これらはどの一つをとっても、それ自身関連分野の広い大きな研究課題となり得るものであり、動的構造解析の応用分野の広さを暗示するものといえよう。

最後に文献等につき種々ご教示いただいた阪大産研床次氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 森昌弘, 山田安定: 本誌に掲載予定
- 2) 例えば *Structural Phase Transitions and Soft Modes*: edit. E. J. Samuelsen, E. Andersen, and J. Feder. Universitets for laget Oslo! (1971)
- 3) A. Müller: to be published in *Ferroelectrics*
- 4) R. J. Elliott, R. T. Horley, W. Hoyes, and S. R. P. Smith: *Proc. Roy. Soc.* **A328**, 217 (1972)
- 5) D. G. Carlson and A. Segmüller: *Phys. Rev. Letters*, **27**, 195 (1971), *ibid*, **28**, 175 (1972)
- 6) S. D. LeRoux, R. Colella and R. Bray: *Phys. Rev. Letters* **35**, 230 (1975)
- 7) H. Kinder, 私信
- 8) Quinton Johnson, A. Mitchell, R. Novis Keeler, and L. Evons: *Phys. Rev. Letters* **25**, 1099 (1970)
- 9) Quinton Johnson, A. Mitchell and L. Evans: *Nature* **231**, 310 (1971)
- 10) N. Niimura and M. Muto: *Nuclear Inst and Methods* **126**, 87 (1975)