特集—低温高压技術の進展と物性研究—

放射光 SPring-8 を用いた高压単結晶 X 線構造解析

Current Status of Single Crystal SR X-ray Structure Analysis at High Pressure at SPring-8

野田 幸男¹⁾

菖蒲 敬久²⁾

池田 直³⁾

Yukio NODA

Takahisa SHOBU

Naoshi IKEDA

In this article, we review recent activities at BL02B1 at SPring-8 in the field of single-crystal and high-pressure X-ray diffraction experiments. A comparison of experiments performed two decades ago with the new frontier experiments is also shown. Special attention is paid to the importance of the quantitative arguments. The characteristics of the single-crystal and high-pressure experiments are also compared with the powder-sample and high-pressure experiments.

[single crystal, structure analysis, high pressure, DAC, synchrotron radiation, SPring-8]

1. はじめに

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高压 X 線回折というと、皆様はすぐに放射光を利用した粉末回折実験を思い浮かべることと思う。この小文では、単結晶での高压実験に限って最近の進歩を述べていくこととする。単結晶試料と DAC を組み合わせた高压での X 線回折実験はそれほど新しいことでもない。著者 (野田) の経験でも、すでに 1980 年代の初めごろには高压低温の単結晶 X 線回折の実験が可能であった。その当時のことを少し振り返りながら、今まさに進展している SPring-8 での単結晶高压実験で何が変わったかを中心に解説していきたい。

個人的に言って、初めて DAC を見たのは、ヨウ素の高压実験の時である。物性研の藤井・下村・竹村氏達が、DAC と Kr ガスのポンペを抱えて阪大教養部の山田研に実験に来た時に PSCP (一次元のプロポーションカウンタ) の使い方とデータ処理の仕方でお手伝した。これがヨウ素の高压相の構造解析 [1] の始まりだったと記憶している。この時の印象は、(1) 粉末法でも構造は決まるものだという変な感心とともに、(2) 構造の結果が分かるまでに半年以上も悪戦苦

闘する必要があるという別の驚き、であった。その後ブルックヘブン研究所で高压 Ar 単結晶の中性子実験 (これは見事に失敗した) をしたことや、阪大で藤井・浜谷・遠藤・小野寺氏達が身近にいたことも手伝って、高压の X 線回折実験に興味を持ちはじめた。その時、それまでの経験から「やはり単結晶でなくては」と考えたのがそもそもの筆者の戦略 (短期的な意味で) の失敗かも知れない。高压粉末回折の実験に関して言えば、PF の放射光と新しく開発された二次元のイメージングプレートの組み合わせで、またたくまに様々な物質の高压相の構造が定量的に決められていったことは皆様御存じの通りである。

高压単結晶の実験で、論文にしたのは次の一つだけだった [2]。KH₃(SeO₃)₂ という水素結合系の強弾性体で、相転移温度に関する大きな同位元素効果 (H を D に置換すると相転移温度が 100 K 近く上昇する) の起源と水素結合距離の関係を、圧力をかけて調べようというものであった。実験は、DAC に単結晶をつめてケロシンを圧媒体とし、DAC そのものをクライオスタットに入れて低温 (15 K 位まで) にした。高輝度の回転対陰極型 X 線発生装置を使い、Ge のモノクロメータで高分解能を実現し、カウンタとして PSCP を縦

1) 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

2) 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1 丁目 1-1 スプリングエイトサービス株式会社 (SES)
SPring-8 Service Co. Ltd., 1-1-1 Kouto Mikazuki-cho Sayo-gun, HYOGO, 679-5148

3) 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1 丁目 1-1 (財) 高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto Mikazuki-cho Sayo-gun, HYOGO, 679-5198

にして使い、散乱面に垂直方向に割れるブラッグ反射のプロファイルを結晶を回すことなく一度に測定出来るという、けっこう野心的な実験であった。また、新しい高压低温相の探索という意味で超格子反射を探したりもした。Fig. 1 はそのようにして決めた温度圧力の相図と monoclinic 角 $\Delta\alpha$ の等高線図である。図中で ϵ と示したのはそれまでに決められていた誘電率測定からの相境界であり、X-ray と書いたのがこの実験で決めた相境界である。この実験では、構造解析を行っていないことに注意していただきたい。つまり、構造解析という観点からは「定性的」な実験であって「定量的」な実験になっていない。今なら、このような格子定数の圧力温度依存性は高压粉末 X 線回折の実験で簡単に取れてしまえるであろう。あくまでもここで議論するキーワードは、「定量的」な構造解析である。

Fig. 1. Phase diagram and angle $\Delta\alpha$ of $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ [2].

単結晶を使った高压での構造解析も実際には試みた。上記の物質で、小藤吉郎先生に指導していただき、4 軸回折装置を用いて水素結合距離の圧力依存性（室温）を実験的に求めた[3]。しかしながら、解析してみると、水素結合距離等の細かなところは吸収補正をどのようにするかで結果が違ってきており（特に圧力が高くなると）、とても論文には書けないなという印象を持った。小藤先生からは、思いきって出さないと論文にはならないとたしなめられたが、そのままにしてしまった。そのすぐ後に、遠藤将一先生のグループが KH_2PO_4 の単結晶高压の X 線構造解析を行い Nature に発表[4]して、この分野では大変話題になった。ただ、その結果（水素結合距離の圧力依存性）に関しては今でも少し議論があり、追試実験が必要と思われる。

室温に関していえば、他にもたくさんのグループが単結晶の高压 X 線構造解析を行っている。その時に常に問題となるのが、吸収の補正である。Fig. 2 に示したのはダイヤモンドアンビルセルの概略である。この

雑誌の読者には DAC の詳しい説明は不要であろうが、上が X 線粉末回折用であり下が X 線単結晶回折用のつもりである。測定の立場に立つと粉末法は大変簡単である。試料を固定して二次元のイメージングプレート上にくる回折強度を精度良く測定すれば良い。そのために、入射 X 線はガスキットの穴の大きさよりも小さくして不要なバックグラウンドを極力小さくすることができる。技術的な問題点は、そのような小さなビームに十分な強度を保つという X 線光源とモノクロメータ、ミラー、レンズなどの光学素子の開発だけである。すでに、SPring-8 のアンデューレータのビームライン BL10XU では、はた目には測定の限界近くまで X 線測定技術が進歩しているように見える。DAC を固定しているので、吸収補正も Fig. 2 を見れば簡単に行えることが分かる。それに対して、単結晶の回折実験では DAC を回転させるので、X 線ビームのパスはブラッグ反射ごとに大きく変わる。また、試料を X 線ビームに完浴させるためには、試料よりかなり大きなビームを入れる必要がある。Fig. 2 の左に描いたのがビームと試料の大きさの関係である。そのために、後で詳しく述べるが、バックグラウンドの問題はさけて通れない。ここで述べた技術的な問題を大きく改善し「定性的議論をする」実験から「定量的議論の可能な」実験に変えたのが SPring-8 の BL02B1 での高エネルギー X 線を利用した単結晶高压実験である。

Fig. 2. Schematic feature of DAC for powder(upper) and single crystal(lower) sample.

2. 高エネルギーX線の利点

SPring-8 の大きな利点は、8GeV のリングであり、高エネルギーのX線を使えることである。何故、高エネルギーだと単結晶高圧実験に有利なのであろうか。次の点をあげることができる。

- (1) 吸収の補正が軽減される。DAC だけでなく、クライオスタットなどもよく透過する。
- (2) 大きな Q ベクトルまでを 2θ の小さい領域で測定出来る。
- (3) 消衰効果が軽減される。

X線のエネルギーが高い程吸収が少なくなることは皆様御存じのことと思うが、多分実感がないと思う。SPring-8 の BL02B1 での経験は予想外であった。70 keV のX線ではアルミニウムの2 cmの板を透過するし、50 keV のX線を使った構造解析実験に使う減衰板としては0.2 mmと0.5 mmの鉛の板を組み合わせて使っている。ミラーを使用していない時には、 CeO_2 の粉末回折の実験でイメージングプレートに写っていたのはほとんど全て $\lambda/3$ の高調波によるものであった。このように、実験室でのCuやMoの特性X線だけを経験していたのでは全く予想外のことがおこってしまう。逆に、この透過率がDACの実験には最適である。BL02B1 で一番良く使われている30 keVのX線だと、吸収の効果はダイヤモンドとBeアンビルの幾何学的な行路を計算で出して補正するとほとんど問題ない。経験的な、というより、都合のよい吸収計数を無理矢理適応するなどという、うしろめたいことはいっさいなしに解析可能である。

さらに、高エネルギーということは $E = hc/\lambda$ よりX線の波長が短いことであり、波数 k が大きいことである。 $k = 2\pi/\lambda$ として、ブラッグの式は $2k\sin\theta = d_{hkl}^{-1}$ となる。DACの開口角の同じ 2θ の範囲なら大きな k のX線を使えば広い逆格子空間 (Q)、つまり大きな指数 hkl まで測定出来る。これは、DACのために測定範囲が大きく制約されている高圧実験にとっては大変都合が良い。Fig. 3に、BL02B1の初期のデータだが、高温超伝導体物質の70 keVと35 keVでの振動写真のデータを示す。70 keVのような高エネルギー(短波長)X線だと、まるで電子線回折のように見えてくる。というより、70 keVだと、 $E(\text{keV}) = 12.4/\lambda(\text{\AA})$ の関係から、 $\lambda = 0.177 \text{ \AA}$ となり、電子線回折のような短い波を使っていることとなる。このことは非常に大きな利得であり、放射光のもつ高分解能特性(ビームが平行でブラッグ反射の分離が非常によい)と相まって、かなり多数のブラッグ反射の測定が可能である。

Fig. 3. Oscillation photograph of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ with 70 keV and 35 keV X-ray.

消衰効果の軽減は、DACの実験だけに関係するのではないが、構造解析を行う上で根拠が少し曖昧な「消衰効果の補正」を少なくしてくれるので、解析精度あるいは確度が大変よくなる。

3. いくつかの測定例と勘所

SPring-8のBL02B1は、装置の納入が1997年3月22日と大変早い時期のビームラインであり、一般ユーザーがテストのためビーム(MBS)をあげる許可がでた7月7日には一番乗りで標準試料の粉末回折や単結晶の回折をとれた装置である。といっても、本当に特殊条件下での構造解析が可能になったのはそれから大分経ってからで、1999年度に装置立ち上げの課題を通してもらって、ここであげる高圧での単結晶構造解析の実験も可能となってきた[5]。詳しい立ち上げの様子や装置の話、この装置で何ができるかは別の所で詳しく述べているのでそちらを参照していただきたい[6-11]。現在までに、我々(野田研)が関係したBL02B1での単結晶高圧の実験を箇条書きであげることとする。

- (1) CePの低温高圧構造解析[12,13]
東京都立大神木グループ
- (2) 固体酸素の室温高圧構造解析[14,15]
姫路工業大学赤浜グループ
- (3) NaV_2O_5 の低温高圧の超格子探索[16,17]
東京大学物性研藤井グループ
- (4) 四角酸の室温高圧構造解析[18]

東北大学野田グループ

- (5) CePの室温高压構造解析[19,20]

東北大学野田グループ

- (6) 白金錯体の室温高压構造解析

お茶の水女子大学浜谷グループ

我々は関与していないが、それ以外に

- (7) $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ の低温高压の超格子探索[21]

慶応大学下村グループ

- (8) FeTiO_3 の室温高压構造解析[22,23]

大阪大学山中グループ

- (9) Stishovite(SiO_2)の室温高压構造解析[24-26]

大阪大学山中グループ

- (10) SrTiO_3 の室温高压構造解析[27]

大阪大学山中グループ

- (11) $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)の室温高压構造解析[28]

ドイツの S. Werner のグループ

の仕事がある。

これらの実験結果は、ほとんどが最近の成果のため、まだ論文になっておらず、詳細はここでは述べる事ができない。SPRING-8 User Experiment Report で公開された範囲での引用、学会での発表内容、およびどこにも載らないような勘所を中心にここでは記したい。

Fig. 4. Phase diagram of solid oxygen drawn by Dr. Akahama.

室温高压の構造解析の例として、姫路工業大学の赤浜裕一氏が代表者の固体酸素の実験を紹介する[14]。固体酸素の高压相は Fig. 4 に示すように、室温で圧力をあげていくと β 相、 δ 相、 ϵ 相と相転移する。 β 相の構造解析は行われているが、 ϵ 相の構造解析を行うのが赤浜氏の研究のねらいであった。

まず、 β 相の構造解析を、装置のテストも兼ねて行った。 β 相は液相に接しているためか、非常に良い結晶ができる。Fig. 5 はガスケットの中の試料の顕微鏡写真と BL02B1 でとった (-1 2 9) のロッギングカーブで

ある。高压にもかかわらず、その半値幅は 0.005° と大変良い結晶である。このプロファイルと顕微鏡写真を見る限りは単分域の結晶だが、測定してみると hexagonal の軸の +c 軸と -c 軸が入った twin 結晶であることが分かった (本当の対称性は Rhombohedral)。このような簡単な twin だと、ピークサーチやピークセンタリング (ピークリファイン) も全自動で動き、UB マトリックスをきめる時のみ人間が手助けを行った。ブラッグ反射強度の測定も自動で連続測定を行い、構造解析に成功した。30 keV と 50 keV で測定を行ったが、どちらでも構造はきれいに解けて信頼度因子 (R-factor) は 3~4% 程度となった。独立な反射の数は 70 近くであり、構造パラメータの数は 3 個でそれにスケール因子と消衰効果のパラメータ 1 個である。特に、50 keV での測定結果は、消衰効果が最小自乗法の結果を見ても不要であることが分かった。得られた構造パラメータはすでに報告されていたものと大差ないが、本実験の結果は非常に精度が良く、温度因子の定量的な議論ができるし、MEM 法 (Maximum Entropy Method) により電子密度分布もきれいに描くことが出来た[14]。

Fig. 5. Photo of solid oxygen in a gasket (left), and profile of (-1 2 9) reflection (right) [14].

この実験には、Fig. 2 の DAC の台座に超鋼を使用しており、大きな 2θ までは取れないが、バックグラウンドは非常に小さくなっている。液体相の近くという高温のため、温度因子が非常に大きく、現実的には Q が大きくなると強度が激減するので、開口角の制限はあまり気にならなかった例である。酸素という軽い物質なので、強度はあまり強くない。最強の反射で 10 keps 程度である。BL02B1 はベンディングマグネットのビームラインなので現実的にはそれ程 X 線強度は強くない。このような軽い原子だと、同じ試料で実験室の Mo の X 線による測定強度の 10 倍程度だと思えば良い。ただし、使えるエネルギーは 30 keV とか 50 keV なので、とれる Q の範囲は圧倒的に大きい。

ここで、ビームサイズとバックグラウンドについて述べることにする。ミラーで縦方向を、モノクロメ

ータで横方向を集光しているが[29], 実験としては、一番しぼれるところよりかなり甘くして使っている。Fig. 2 の左で示しているように、ビームは試料を完浴するように大きくとっている。30 keV や 50 keV になるとガスキットの金属は決して X 線のストッパーの役目をしていなく、すかすかに X 線を通すバックグラウンドの源となっていることに注意する必要がある。台座に Be 金属を使う時には、入射側と出射側の Be もバックグラウンドの源となる。BL02B1 では、カウンターの前の 2 組の 4 象限スリットでバックグラウンドを落としている。後で述べる CeP のような重い原子の試料でブラッグ反射の強度が強い時には、Be の台座を使って測定出来る Q の範囲を広げることは大変意味があるが、酸素のような軽い原子しかない試料では、測定範囲の減少という不利はあるが、バックグラウンドの軽減のためにステンレス・超鋼・銅ベリリウムなどの X 線が透過しない金属を台座に使う方が良い。あるいは、最近になって山中氏が開発した、単結晶ダイヤモンドを台座に使用して台座の粉末回折がおこらないようにする手法[25]も一つの有望な手段である。

Fig. 6. Electron distribution of CeP under high pressure. by MEM(upper) and differential MEM(lower right)[20].

次に、重い原子を含んでいる例として CeP の室温高压の実験を示す。この物質は、後で示すように低温高压で 4f 電子に関して面白い現象が知られているが、室温の高压でも様々な面白い現象がある。最近良く調べられているのが、高压において対称性は NaCl 構造

を保ったまま格子定数が大きく変わると言う報告である。これを説明するために、Ce イオンの価数が変化するとされている。BL02B1 で CeP の室温高压相の構造解析を行った。強度は十分あり、いくつかの圧力では構造解析に成功して ($R = 3\sim 5\%$), 電子密度分布を MEM 法で求めることも出来た[20]。Fig. 6 はそれぞれの圧力 ($P = 0, 0.2, 1.2, 4.7$ GPa) での CeP の電子密度である。図の下は、計算で求めたイオンの内核の電子密度分布 (下左) と、差 MEM 法で求めた 4f 電子だけの電子密度分布 (下右) である。4f 電子が非常に局所化しているのが見て取れる。このように、1 GPa 程度の低い圧力なら、かなり精度の良い実験が可能となっている。一方、図からすぐ分かるように、圧力が高くなると (4.7 GPa) データの質がとたんに悪くなっている。これは、圧媒体 (メタノールとエタノールの混合液) が固化して圧力の一様性が悪くなったためと思われる。粉末試料の場合それほど影響のない圧力領域でも、単結晶試料では大きく影響をうけて結晶性が非常に悪くなる。このようなことをさけるためには、ヘリウムを圧媒体にするなど、最新の高压技術を我々も身につける必要があると痛感している。

低温高压での構造解析の例として CeP の実験を次に示す[12,13]。この実験は、BL02B1 の立ち上げの時から、東京都立大学の神木正史先生のグループと共同で行ってきたものである。CeP は、Ce の 4f 電子のために、大変面白い磁気的な性質を示すが、神木グループの中性子散乱の実験で分かってきた[30]。低温高压という条件下で、4 倍、5 倍、6 倍、7 倍、8 倍と長周期の磁気秩序をとる。その原因は、4f 電子の軌道が Γ_7 と Γ_8 に分離して秩序化するためと解釈されている。この軌道の秩序化を BL02B1 の X 線で見ようという実験である。実験はかなりの苦勞を伴った。

Fig. 7. Observed superlattice reflection in the intermediate phase of CeP under high pressure and low temperature[12].

というより、この軌道の秩序化が見えるように、装置を改良したり新しい装置を開発して、BL02B1 を使える装置にしたゴールとして、この軌道秩序化が「定量的なレベル」で見えるようになったと言える。まず、4 倍周期の磁気秩序相に現れる長周期格子変調による超格子反射の例を Fig. 7 に示す。中間の温度領域にだけ超格子反射が現れていることに注意していただきたい。ここで4 倍と言っているのは、(8 0 0)と(10 0 0)の間の1/4に超格子反射がでていて、基本格子での $q = 1/4$ になるからである。

様々な圧力での強度の温度変化から、磁気長周期構造が現れる温度領域に磁気長周期と「同じ周期」で格子変調が現れることが分かった。このことは、磁歪によるものでなく原子の秩序パターンに起因していることを物語っている。さらに「定量的な議論」を行うためには、構造解析が必要である。ここで見えている超格子反射の強度は 10~100 cps である。一方、室温から出ている NaCl 構造の主ブラッグ反射の強度は 1~10 Mcps である。このように、5 桁も違う強度のブラッグ反射を低温高圧という極端条件にもかかわらず多数精度良く集めて構造解析を行った。構造解析の初期モデルは、中性子の磁気散乱から得られた Ce イオンの Γ_7 と Γ_8 の空間分布である。まず、そのイオン半径の違いから来る原子変位のみを入れて構造解析を行うと、近似的には測定データを説明出来る($R = 6.0\%$)が、系統的なずれが生じていた。そこで、Ce の Γ_7 と Γ_8 の軌道状態の違いを原子散乱因子に正しく反映させて、それぞれを違う原子のようにして構造解析を行うと見事に実験データを再現することが出来た ($R=4.1\%$)。つまり、軌道の空間的な秩序化を構造解析で直接見ることが出来た例である[31]。

ここで、DAC とクライオスタットに入れた極端条件下でもなぜこの物質 (CeP) でのブラッグ反射強度が強いかを説明しておく必要がある。もちろん、ブラッグ反射強度は電子数 Z の二乗で強くなるわけだが、30keV という高エネルギーがこれを助けている。同じ試料を実験室の Mo の X 線で見ても決して 10Mcps もない。高エネルギーで非常によく透過するために、100 μm の結晶全体を効率良く利用しているためである。つまり、重い原子の物質では、実効的な試料体積が高エネルギーだと増加する。このような場合、DAC の台座に Be を使っても、S/N 比は十分に取れ、さらに高い Q の領域まで測定可能となる。

低温高圧の別の例として、東大物性研の藤井保彦先生のグループによる NaV_2O_5 の「悪魔の華」の探索がある。「悪魔の華」とか「悪魔の階段」とは、高圧の

人には良く知られていると思うが、温度と圧力相図で、有理数の長周期の構造（それも、相境界の間の周期の差が無限小に小さい）が出現するものである[32]。ここでおこなわれた物質も、比較的軽い物質で成り立っており、それほど強度が出ない場合である。実験結果として、目指す長周期構造の温度変化らしきものが見えた。この後の PF での詳しい実験結果と比較すると[17]、この時の圧力領域は「悪魔の華」の領域から少しずれており、散漫散乱として見えたのか、圧力の不均一のために見えたものと解釈出来るものである。

Fig. 8. Diffraction intensity of strong and weak reflections of the Pt-complex salt (by Prof. Hamaya).

BL02B1 の単結晶高圧実験の最後として、お茶の水女子大学の浜谷望先生のグループによる白金錯体の例を示そう。この物質は、白金という重い原子以外は全て炭素と酸素と水素の有機物から成り立っている。そのために、構造パラメータも多く（水素原子を除いても 66 個）、また、白金が特殊位置を占めていて、軽い原子のみ寄与する反射強度は大変弱い。そのような複雑な物質の高圧での構造解析を行おうとするかなり先端的な実験である。まだ測定した直後なので、実験報告書もないが、ここで得られたデータはかなり教訓的なので引用させていただくこととする。色々実験では試したが、浜谷氏の工夫は、Fig. 2 の DAC のダイヤモンドの厚みを薄くすることである。これには、高圧技術という観点からは大変な努力が必要であろうが、これにより実効的な開口角が大きく取れて、Be の台座でなく超鋼の台座を使ってバックグラウンドを落とし、S/N 比を良くして測定に成功している。Fig. 8 はその時に得られた反射のプロファイルである。(0 0 2) 反射は白金が寄与している反射で強度が強いが、(奇数 偶数 奇数) の反射は軽い原子だけが寄与するの

で大変強度が弱い。図では、(1 2 -1)反射を 10 倍して描いている。ちなみに、東北大学の実験室での同じ試料の(0 0 2)反射の強度はほとんど同じ 3 kcps 程度であった。これは、実験室での Mo の X 線に対する試料厚みのマッチングと実験室の装置分解能 (0.03°) とこの試料のモザイク (0.03°) とのマッチングのためと思われる。一方、BL02B1 の 30 keV では、体積の利得は Mo の特性線と比較して存在せず、放射光の高分解能 (0.003°) も活かし切っていないので強度の増加が得られなかったものと思われる。もちろん、BL02B1の方がとれる Q の領域は圧倒的に大きい利点は残っていて、300 点以上のデータを使い $R = 4.7\%$ で構造解析に成功している。

Fig. 9. Back scattering reflection of CeP in a DAC.

この章の最後として、少し変わった実験を紹介する。BL02B1 では背面反射により超高分解能で格子定数の測定が可能である。デモンストレーション実験では、ルビーの(0 0 48)反射を $2\theta = +172.295^\circ$ と -172.285° で見つけて、 $c = 12.99588(7) \text{ \AA}$ と得ている。このような超高分解能の実験ができるのは、放射光のビーム平行度のよさと、このような角度にブラッグ反射を持っていくために波長を変えることができるからである。このような超精密な格子定数の測定は DAC を使用していても可能である。つまり、Fig. 2 で左から X 線を入射して左に出射することとなる。そのテスト実験として行った、CeP の背面反射のデータを Fig. 9 に示す。かなり初期の段階で行った実験なので、必ずしもきれいなデータではないが、このような高角の 2θ で実験可能なのも Ce という重い原子が入っているからである。この背面反射を利用した超精密な格子定数の測定に関して利用する科学があるかどうかは現在の

所不明である。実際、我々が利用したのも、 YMn_2O_7 という磁気相転移と強誘電相転移が 45 K, 40 K, 20 K 程度で次々とおこるのに[33]、まったく構造変化が見られない物質への適用例だけである。この物質は大変奇妙で、強誘電相転移をしているにも関わらず、格子定数は $0.0001 \text{ \AA}$ も変化しないことが、ここであげた超精密な格子定数測定で分かってきた。高圧の実験では通常は大きく格子定数が減少するので、このような超高精度の実験は今の所必要無いかも知れないが、将来のいつかには、この装置の出番がくるかも知れないと期待している。

Fig. 10. Comparison of the intensity of (2 0 -4) of MeHPLN taken at laboratory and BL46XU X-ray diffraction.

4. 将来につながる実験

前の章では BL02B1 で行った単結晶高圧の実験例を紹介した。その時に述べたこととして、試料が軽原子しか含まれていなければ強度はそれほど強くないことがある。また、結晶の質が良くてモザイクが小さくないとうまく構造解析ができないことも述べた。必要なモザイクはできれば 0.005° 、悪くても 0.05° でありである。それより悪いと、BL02B1 ではブラッグ反射強度が 1 kcps も期待できなくなる

それでは、アンデューレータのビームラインを使うとどうであろうか。アンデューレータでは、微小な領域に

大強度のX線がやってくる（輝度が高い）。DAC のような実験には最適である。実際、BL10XU の高压粉末回折実験はアンデュレータ使用なので数分でデータが取れている。最近、R & D のアンデュレータビームラインである BL46XU を使う機会があった。そこで、 $K_2H(SO_4)_2$ や BrHPLN あるいは MeHPLN($C_{12}O_2H_7-CH_3$ という孤立水素結合型の有機物)での低温高压実験を行った。これは、「悪魔の華」の出現を期待してのものである。残念ながら、このビームラインで低温高压の「定量的」な実験はまだ無理であるが、いくつかの感触を得ることは出来た。Fig. 10 は MeHPLN の同じ試料での実験室（上）と BL46XU（下）との比較である。軽い原子という条件ながら、強度比は 10 万倍近くになっている。BL46XU はまだそれほど整備されていないので、ちょっとしたことで強度が 10 倍程変わってしまう。それを見込んでも、実験室の 1 万倍～10 万倍の強度が DAC に使用するような小さな試料では得られる。もちろん、非常に大きな試料を使うときには、実験室や BL02B1 のようなベンディングマグネットのビームラインでも強度を掻き集めることができるので、それほどには大きな利得にならない（BL02B1 の 10～100 倍程度）。確実にアンデュレータのビームラインを使いこなすことができれば、DAC での単結晶実験には大きな未来が存在すると思われる。ただし、現状ではそのようなビームラインはないので、将来への夢とだけ言うておこう。

もう一つの面白い試みは、マイクロディフラクションである。BL02B1 で試しに行ったものである[15]。試料は赤浜氏の $\epsilon-O_2$ である。残念ながら、 $\epsilon-O_2$ ではたくさんのドメインの入った結晶しかできていない。そこで、カウンターを特定の反射が出る位置において、入射X線を 20 μm のコリメータで絞り込み、そのコリメータを x-y スキャンして 2 次元の強度分布の地図を作成した。BL02B1 の装置はそうように作られていないので、東北大と姫路工大の学生のマンパワーとウーマンパワーによるものである。Fig. 11 左上が(0 0 1)反射のロッギングカーブである。非常に幅が広いうえに、この近くだけでも 2 つ以上のピークがでてい

る。このようなマイクロディフラクションを使って、DAC 内の単結晶の構造解析を行うには、まだまだ多くの開発が必要であろう。特に、アンデュレータビームラインの使用は不可欠である。もしこのような技術が確立すると、現実の結晶では非常に大きな福音となるであろう。なぜなら、DAC の中の単結晶で、単分域でかつそのモザイクが 0.01° 程度という要求は、現実問題として厳しすぎる。ほとんどの場合、粉末としても不完全であり、単結晶というには分域が入りすぎたりモザイクが悪すぎる。このような現実の結晶の構造解析が実現するためには、まだまだ技術の進歩が必要であろう。

Fig. 11. Micro-diffraction for $\epsilon-O_2$ [15]. Right: intensity distribution corresponding to the source of (001) for the profile given at the left-top. Left low pannel is the photograph of the sample.

謝 辞

本論で紹介した実験は、BL02B1 での課題として行われたものであり、東京都立大学の神木正史先生、姫路工業大学の赤浜裕一先生、東京大学の藤井保彦先生、お茶の水女子大学の浜谷望先生との共同実験です。諸先生方のお手伝いをかねて BL02B1 の改良を行ってきたといっても過言ではありません。また、千葉大学時代と東北大学の科学計測研究所の学生および助手と技官の皆さん、および上記大学の学生の皆さんには、大変な努力をして実験をしてもらいました。それぞれの名前はあげませんが、ここに感謝いたします。また、早稲田大学近研究室の籠宮功氏による未発表データを引用させていただいたことにも感謝いたします。

参考文献

- [1] O. Shimomura, K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura, M. Mori, Y. Noda, Y. Yamada: Phys. Rev., **B18**, 715 (1978).
- [2] Y. Noda, K. Furukawa, Y. Yamada, O. Shimomura: Jpn. J. Appl. Phys., suppl. **24-2**, 376 (1985).
- [3] 山崎達夫: 修士論文(1987)大阪大学.
- [4] S. Endoh, T. Chino, S. Tsuboi, K. Koto: Nature, **340**, 452 (1989).
- [5] Y. Noda, T. Shobu, H. Kimura, M. Watanabe, Y. Kuroiwa, H. Kasatani, N. Ikeda: SPring-8 User Experiment Report **3**, 35 (1999).
- [6] 野田幸男, 菖蒲敬久, 池田直: 日本結晶学会誌, **42**, 12 (2000).
- [7] 野田幸男: 日本放射光学会誌, **9**, 446 (1996).
- [8] 野田幸男: SPring-8 Information, **1** NO4, 32 (1996).
- [9] 野田幸男: SPring-8 Information, **2** NO5, 17 (1997).
- [10] 池田直, 野田幸男: SPring-8 Information, **4** NO1, 14 (1999).
- [11] 野田幸男: 固体物理, **35**, 697 (2000).
- [12] Y. Noda, T. Shobu, K. Iwasa, M. Kohgi: SPring-8 User Experiment Report **3**, 55 (1999).
- [13] Y. Noda, T. Shobu, H. Kimura, T. Sakai, K. Iwasa, A. Hannan, M. Kohgi: SPring-8 User Experiment Report, **4**, 31 (2000).
- [14] T. Shobu, Y. Akahama, H. Kawamura, K. Nakano, E. Uemura, T. Sakai, M. Watanabe, Y. Noda, O. Shimomura: SPring-8 User Experiment Report, **3**, 37 (1999).
- [15] T. Shobu, Y. Akahama, H. Kawamura, E. Uemura, Y. Noda, O. Shimomura: SPring-8 User Experiment Report, **5**, 48 (2000).
- [16] K. Ohwada, H. Nakao, N. Takesue, Y. Fujii, T. Shobu, Y. Noda, N. Ikeda, M. Isobe, Y. Ueda: SPring-8 User Experiment Report, **5**, 54 (1999).
- [17] K. Ohwada, Y. Fujii, N. Takesue, M. Isobe, Y. Ueda, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, K. Ito, Y. Amemiya, Y. Fujihisa, K. Aoki, T. Shobu, Y. Noda, N. Ikeda: cond-mat/0104286 and submitted to Phys. Rev B.
- [18] Y. Noda, H. Kimura, K. Akiyama, T. Shobu: SPring-8 User Experiment Report, **2**, 42 (1999).
- [19] T. Shobu, Y. Noda, M. Watanabe, Y. Fukuda, A. Hannan, N. Ishimatsu, K. Iwasa, M. Kohgi: SPring-8 User Experiment Report, **6**, 20 (2001).
- [20] T. Shobu, Y. Noda, K. Iwasa, A. Hannan, M. Kohgi, N. Ishimatsu, O. Shimomura: J. Phys. Soc. Jpn., **70**, 1162 (2001).
- [21] S. Shimomura, K. Torashima, K. Nishimoto, T. Ogata, N. Ikeda: SPring-8 User Experiment Report, **6**, 17 (2001).
- [22] T. Hattori, H. Chaya, S. Werner, T. Yamanaka: SPring-8 User Experiment Report, **3**, 52 (1999).
- [23] T. Hattori, T. Nagai, T. Fukuda, T. Yamanaka: SPring-8 User Experiment Report, **4**, 36 (2000).
- [24] T. Fukuda, Y. Komatsu, T. Hattori, T. Nagai, T. Yamanaka: SPring-8 User Experiment Report, **5**, 55 (2000).
- [25] T. Fukuda, Y. Komatsu, T. Yamanaka: SPring-8 User Experiment Report, **5**, 58 (2000).
- [26] T. Fukuda, Y. Komatsu, M. Sugahara, T. Yamanaka: SPring-8 User Experiment Report, **6**, 17 (2001).
- [27] N. Hirai, T. Hattori, S. Morimoto, T. Nagai, T. Yamanaka: SPring-8 User Experiment Report, **2**, 35 (1999).
- [28] S. Werner, J. Wittlinger, T. Fukuda, Y. Komatsu, T. Yamanaka: SPring-8 User Experiment Report, **5**, 59 (2000).
- [29] N. Ikeda, Y. Yoneda, T. Shobu, H. Kimura, M. Watanabe, Y. Fukuda, I. Kagomiya, S. Matsumoto, Y. Noda: SPring-8 User Experiment Report, **6**, 23 (2001).
- [30] T. Osakabe, M. Kohgi, K. Iwasa, N. Nakajima, J. M. Mignot, I. N. Goncharenko, Y. Okayama, H. Takahashi, N. Mori, Y. Haga, T. Suzuki, Physica **B230-232**, 645 (1997).
- [31] 菖蒲敬久, 野田幸男, 岩佐和晃, Abdul Hannan, 神木正史, 池田直: 日本結晶学会概要集, (2000. 11. 23) (仙台) p.112.
- [32] S. Shimomura, N. Hamaya, Y. Fujii, Phys. Rev. **B53**, 8975 (1996).
- [33] 籠宮功, 木村宏之, 野田幸男, 福田義和, 近桂一郎: 日本物理学会概要集, (2001. 3. 28) (中央大学) Vol 56 No1 p405.

[2001年6月15日受理]