

構造解析の基礎と実際、そして、構造物性の最前線

筑波大学/JASRI 守友 浩

<http://www.sakura.cc.tsukuba.ac.jp/~moritomo>

概要

Materials Science の研究を進める上で、対象物質の格子構造を知ることは大変重要である。特に、遷移金属酸化物や遷移金属錯体における、電子のトランスファー積分や交換相互作用の符号や大きさ、d 軌道の安定性、といった物理量は、遷移金属と配位子との結合長や結合角、遷移金属の配位環境に強く支配されている。本講義では、構造物性研究により深く親しんでもらい、使える X 線回折・中性子回折を学んでもらいことを目的としている。さらに、構造と物性との密接な関係や、第三世代放射光 X 線光源(SPring-8)における最先端の最先端構造研究の紹介をする。

講義の前半では、構造解析の基盤知識である、結晶構造の概説と X 線回折/中性子回折の基礎を講義する。さらに、使える X 線回折・中性子回折を目指して、Rietveld 解析の実際を紹介する。ノート PC を持参してもらえれば、Rietan2000[1]をインストールして粉末構造解析を体験できる。講義の後半では、これまでの研究を紹介しながら、構造と物性との密接な関係を議論する。特に、中性子構造解析や高輝度放射光 X 線を利用した高圧下構造解析による、構造パラメータと物性との関係を議論することが可能となった。さらに、SPring-8 で行っている光照射下における動的相転移状態の構造決定や時間分解 X 線回折についても言及する。

The information of the lattice structure is indispensable for the precise argument of the material properties. Especially, in transition metal oxides and transition metal complex, the transfer integral, the exchange interaction, and the orbital occupation are governed by the bond distance and the bond angle between the transition metal and ligand, and the ligand environment, respectively.

In this lecture, I hope that the students who take the course become familiar with the X-ray/neutron diffraction measurements, and can utilize the technique in their future investigation. In addition, the close interrelation between the structure and the physical properties as well as the research frontier of the structural investigation at the 3rd synchrotron radiation X-ray facility, SPring-8, Japan.

[1] Rietan2000 は泉先生が開発した構造解析プログラムである。詳細は、http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle_dispersive/angle_dispersive.html を参照。

第一章 構造解析の基礎

1 X線の発生

X線とは、波長が0.5-2.0Åの電磁波である。電磁波なので二つの偏光がある。また、光と同様に、“波動性”と“粒子性”を兼ね備える。物質とのエネルギーのやり取りのない回折現象では、“波動性”が前面に顔を出す。X線の発生方法は、大きく分けて3つある。

まず、充分大きな運動エネルギーを持った荷電粒子(例えば、電子)が急速に加速されるとX線が発生する。実際のX線管球では、数10keVの高い電圧を陰極(フィラメント)と金属陽極(ターゲット)の間にかけて、電子を陰極から引き出しターゲットに高速で衝突させ、X線が発生している。このようにして発生するX線は、いろいろの波長を持っているので連続X線、または、白色X線とよぶ。このX線の短波長 λ_{min} は、

$$eV = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}}$$

である。Vは加速電圧である。実用上は、

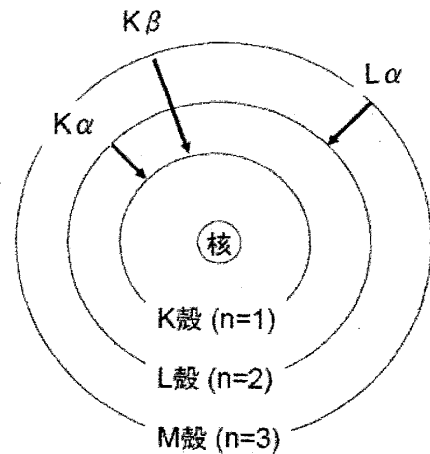
$$\lambda_{min} [nm] = \frac{1.24}{V [KeV]}$$

が便利である。

他方、原子が励起状態から基底状態に緩和すると、そのエネルギー差に対応したX線が発生する。このX線の波長は元素に固有であるので、特性X線とよぶ。原子には、n,l,mで指定される量子準位があるが、これらは伝統的にK殻(主量子数n=1)、L殻(n=2)、M殻(n=3)とよばれている。例えば、加速電子によりK殻の電子が跳ね飛ばされ、K殻に空孔が出来たとする。すると、外殻(例えばL殻)の電子がK殻に遷移し、そのエネルギー差に相当するX線が外に放出される。特性X線の強度Iは、

$$I \propto i(V - V_K)^m$$

であり、iは電流、 V_K は特性X線の励起電圧、mは1.5程度の定数である。実験で使うX線は、この特性X線である。また、こうした特性X線を利用すれば元素分析(X線発光分析)も可能である。表に典型的な元素の特性X線の波長を示す。



元素	Kα (平均値)	Kα ₁ (強い)	Kα ₂ (弱い)
Cr	2.29100Å	2.28970Å	2.293606Å
Fe	1.937355Å	1.936042Å	1.939980Å
Co	1.790260Å	1.788965Å	1.792850Å
Cu	1.541838Å	1.540562Å	1.544390Å
Mo	0.710730Å	0.709300Å	0.713590Å

放射光とは、高エネルギー電子が磁場等によって加速されるときに発生する光である。電子のエネルギー

が充分大きければ、その光は真空紫外からX線波長領域に及ぶ。こうして得られるX線を特に放射光X線とよぶ。通常は、閉じた円軌道上(当然、真空)で、電子を繰り返し加速/蓄積する。第一世代(1950-1960)の放射光は、素粒子実験用につくられた電子シンクロトロンから副産物として発生する光である。第二世代の放射光は、物性実験専用のシンクロトロンマシンから発生する光である。我が国の第二世代放射光の一号機は、1974年に稼動した物性研の0.4GeVのリング(SOR-RING)である。現在、この装置はSPring-8に展示されている。第三世代(1997-)の放射光は、光の質を限りなく追求した専用シンクロトロンマシンから発生する光である。我が国で最高性能を誇る装置は、1997年に稼動した兵庫県のSPring-8(Super Photon RING 8GeV)である。放射光X線の特徴は、以下の5つである。

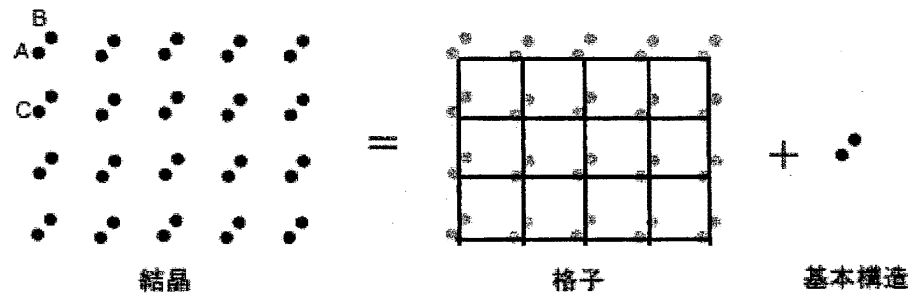
1. 指向性が高い(円軌道の接線方向に放射される)、したがって、高輝度である
2. 連続スペクトルである、したがって、分光して利用する
3. 強度が安定している
4. 偏光度が高い(軌道面内に偏光)
5. パルス光が得られる

汎用のX線回折装置におけるX線の検出には、シンチレーション計測管が利用されている。X線がタリウムで活性化されたNaIに入射されると、微弱な蛍光を発する。この蛍光を光電子増倍管で電気信号に変え、計測する。あまり強いX線を計測管に入射すると「数え落とし」が発生する。現在では、X線CCDカメラや光輝尽作用を利用したイメージングプレートなどの二次元検出器が使われ、より迅速かつ高精度な測定がなされている。

2 格子と基本構造

結晶とは、原子(イオン)が規則正しく並んだものである。この並び方は、「格子」と「基本構造」の組み合わせで記述される。まず、格子点とは周囲の環境が同一である点と定義される。右の原子は、規則正しく並んでいる。が、よく見ると、AとBとでは周囲の環境が異なっている。一方、AとCは並進操作で、周囲の環境も含めて完全に重なる。

したがって、これらの点は格子点上にある。これらの格子点を平均で一個含むように結んだユニットが単位胞である。一つの格子点に付随する構造を基本構造とよぶ。



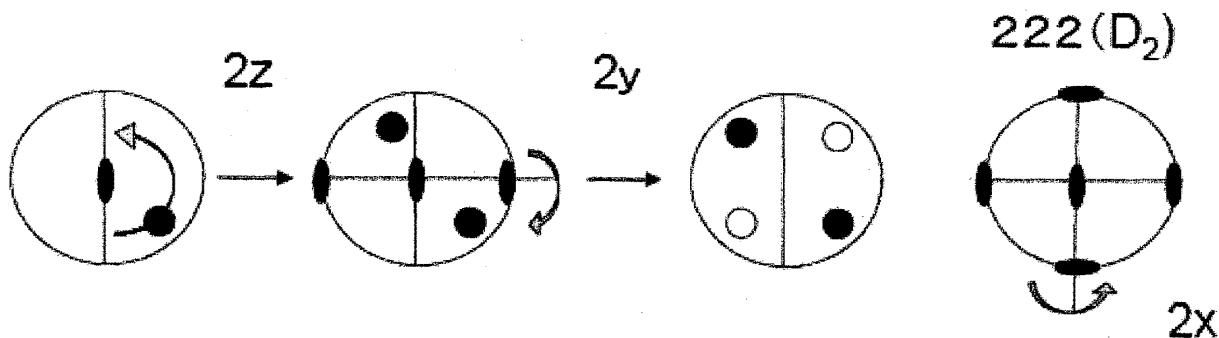
大切なことは、格子の種類は有限であることであり、3次元格子は14個しかない。これらをブラベー格子という。14のブラベー格子は、回転操作のある/なしによって、7つの晶系に分類される。回転操作とは、ある

軸の周りに $\frac{2\pi}{n}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) だけ回転する操作である。

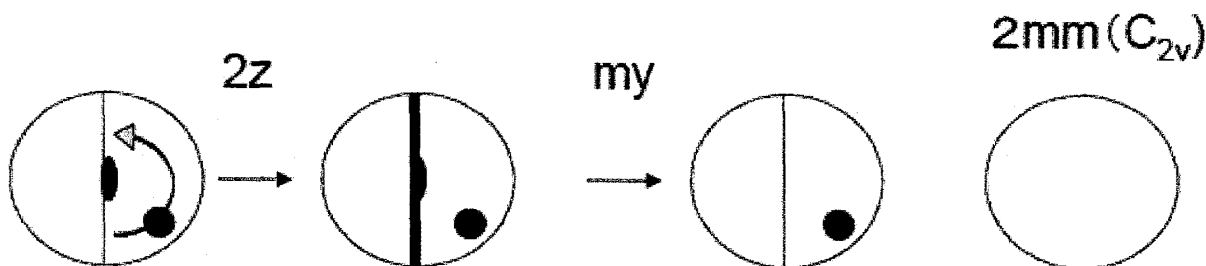
- ・ 三斜晶系 なし
- ・ 単斜晶系 一つの二回回転軸

- ・ 斜方晶系 互いに直交した三つの二回回転軸
- ・ 正方晶系 一つの四回回転軸
- ・ 三方晶系 一つの三回回転軸
- ・ 六方晶系 一つの六回回転軸
- ・ 立方晶系 四つの三回回転軸

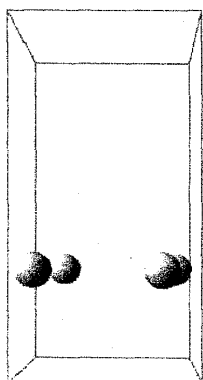
他方、基本構造は、点群で分類すると便利である。点群とは、回転、鏡映、反転といった点対称操作の閉じた集合体である。点群は32個しかない。例えば、点群 D_2 は、 i (恒等操作)、 2_x (x 軸回りの2回回転)、 2_y 、 2_z 、の4つの集合から構成される。下図に、一般点から出発して、点群 D_2 の対称性を満足する4つの点の集合の作成方法を示す。



同様に、点群 C_{2v} は、 i (恒等操作)、 2_z 、 m_y (y 軸垂直面に対する鏡映)、 m_z の4つの集合から構成される。こちらは、自分でやってみよう。



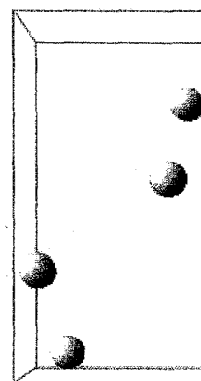
結晶構造は、格子(ブラベー格子)と基本構造の組み合わせで記述される。格子と点群の組み合わせで、対称操作の新たな閉じた集合(空間群)を作ることが出来る。格子と点群との単純な組み合わせからできる空間群をシンモルフィックな空間群とよび、73種類ある。実際には、空間群では並進操作が許されるので、回転/鏡映に部分的な並進が加わったらせん/映進といった新しい対称操作が加わる。その結果、全部で空間群は230種類の空間群が存在することになる。



以上により、結晶構造、すなわち、原子配列を規定する情報は、

1. 空間群
2. 格子定数
3. 基本構造、つまり、原子位置

である。これらを指定すれば、結晶構造は一義的に決まる。



これが、結晶構造を決めるといい意味である。一例として、正方晶に属する2つの空間群を示す。左は、 $P4$ (空間群の番号は75)であり、4回回転対称性を満たすために、単位胞内に4つの等価な原子が必要である。右図は、 $P4_1$ (空間群の番号は76)である。Z方向に螺旋軸があり、4回回転の後に回転軸に平行に1/4並進すると重なる。この螺旋対称性は、点群には存在しない。

全ての格子点は互いに平行で等間隔の平面群上に乗せることができる。これを格子面とよぶ。格子面群の中で、原点を格子面に最も近い格子面が結晶軸を $a/h, b/k, c/l$ で横切るとき、この格子面群を指数 (hkl) で表し、これをミラー指数とよぶ。後述するように、X線の回折は格子面からの回折と見なせるので、回折線は対応するミラー指数から $(\)$ をとった回折指数 hkl で表す。

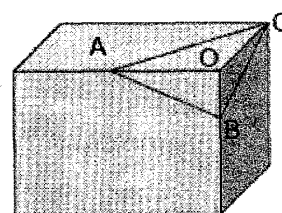
格子面間隔 d_{hkl} は、幾何学的に計算できる。立方晶($a=b=c$)、正方晶($a=b$)、斜方晶の場合について計算

する。三角形 ABC は、辺の長さが $AB = \sqrt{OA^2 + OB^2}, BC = \sqrt{OB^2 + OC^2}, CA = \sqrt{OC^2 + OA^2}$ である。したがって、ヘロンの公式 $[S = \frac{1}{8} \sqrt{(a+b+c)(a+b-c)(a-b+c)(-a+b+c)}]$ より、三角形 ABC の面積 S は、 $S = \frac{1}{2} \sqrt{(OA^2 OB^2 + OB^2 OC^2 + OC^2 OA^2)}$ となる。他方、三角錐 OABC の体積 V

は、 $V = \frac{1}{6} OA O B O C$ であるので、面間隔 d_{hkl} は、 $\frac{3V}{S} = \frac{1}{\sqrt{OA^2 + OB^2 + OC^2}}$ なので、

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

となる。



$$OA = \frac{a}{h}, OB = \frac{b}{k}, OC = \frac{c}{l}$$

3 X線の回折 —電子から原子、そして、結晶—

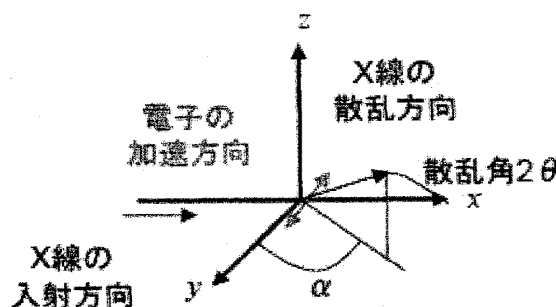
X線は電子より散乱される。この意味は、「入射X線により電子が加速/減速し、それにより同じ波長のX線が発生する」、ということである。X線は全ての方向に散乱されるが、その散乱強度は散乱角に依存する。電子によるX線の散乱強度 I は Thomson により研究された。

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha$$

r は電子からの距離である。 α は電子の加速方向と散乱方向がなす角である。

今、散乱角 2θ を xz 面内にとる。X線の偏光が散乱角に垂直な場合は、

$$I_{perp} = I_0 \frac{K}{r^2}$$



であり、X線の偏光が散乱面内にあるときは、

$$I_{para} = I_0 \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta$$

である。X線が偏光していないときは、

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

となる。また、 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ を偏光因子とよぶ。なお、

原子核の質量は電子に比べて大きいので、原子核によるX線の散乱は無視できる。この意味で、X線は「電子を見る」のである。

次に、原子(原子に束縛された複数の電子)によるX線の散乱を考えよう。散乱振幅は、各々の電子によるX線の散乱波を、位相を考慮して足し合わせる必要が

ある。今、X線(波数 \vec{q}_i : $|\vec{q}_i| = \frac{1}{\lambda}$)が位置 \vec{r} 離れた二点で \vec{q}_f 方向に散乱されたとする。散乱されたX線の位相差は、

$$\delta = 2\pi\vec{r} \cdot (\vec{q}_f - \vec{q}_i)$$

と表せる。したがって、散乱角が大きいほど、また、X線の波長が短いほど、散乱強度は小さくなる。電子一個による散乱振幅を基準にした原子によるX線の散乱振幅(原子形状構造因子 f)は、

$$f(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}) dV$$

となる。つまり、 f は電子分布を散乱ベクトル $\vec{q} = \vec{q}_f - \vec{q}_i$

でフーリエ変換したものである。さらに、電子分布が球対称の場合は、

$$f(q) = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr \quad (3.7)$$

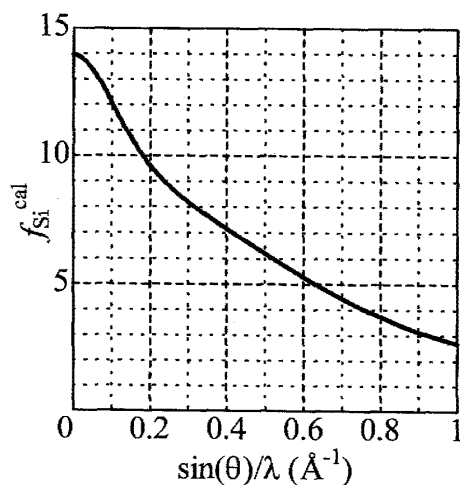
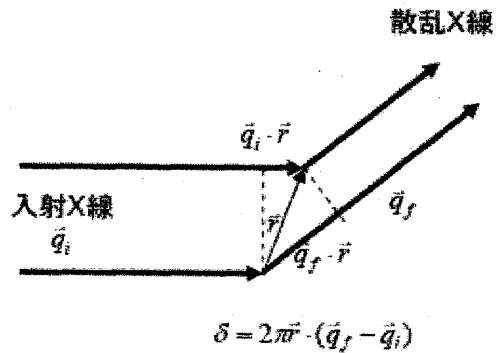
となる。つまり、原子形状散乱因子は、

$$s = 2\pi q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

にのみ依存する。右図に、Siの原子形状因子を示す。

ここまで準備ができたので、結晶によるX線の散乱を考えることができる。結晶は格子点と基本構造から構成される。格子点によるX線の散乱は、いわゆる、Braggブラッグの法則に従う。つまり、結晶はマクロな数の格子点から構成されているので、これらの格子点からの散乱波が強め合わなければ散乱波の和はゼロになってしまうのである。格子面間隔を d とすれば、ブラッグの回折条件は、

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

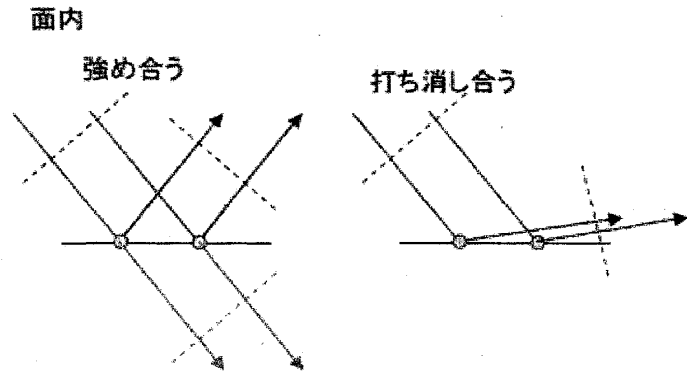


となる。回折角 θ は、散乱角 2θ の半分であることに注意して欲しい。また、結晶学の慣習では、 $d = \frac{d'}{n}$ を

書き換えて、

$$2d \sin \theta = \lambda$$

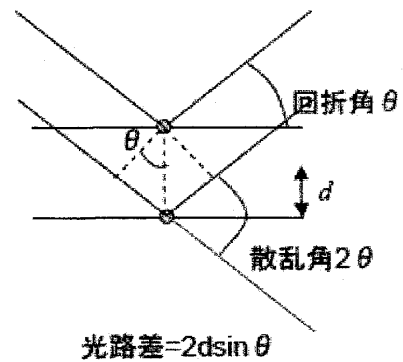
とする。ここでは、面間隔 d の格子面からの n 次の回折を、面間隔 $\frac{d'}{n}$ の仮想的な格子面からの回折 n と考える。つまり、(100)面の n 次の回折線は、(n00)面からの一次回折線とみなすのである。ブラックの回折条件、つまり、散乱角から格子点の情報が得られる。



最後に単位胞による X 線の散乱を考える。単位胞内の原子による散乱波の和は、(hkl) 面における回折では、

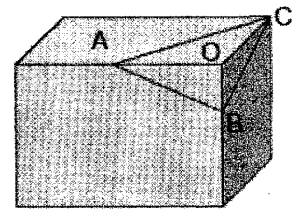
$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

となる。 F_{hkl} を(単位胞の)構造因子とよぶ。 x_j, y_j, z_j は、単位胞の各辺($a\vec{u}_x, b\vec{u}_y, c\vec{u}_z$)を基底ベクトルとした原子の座標である。 $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ は単位ベクトルである。構造因子の自乗



$|F_{hkl}|^2$ 、つまり、回折強度から、基本構造の情報が得られる。

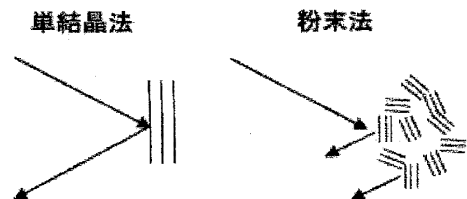
【問題】 斜方晶に関して、構造因子の式を導出せよ。[ヒント: (hkl) 面における散乱ベクトルの向きは面に垂直、大きさは面間隔 d^{-1} である。つまり、 $\vec{q} = \frac{h}{a}\vec{u}_x + \frac{k}{b}\vec{u}_y + \frac{l}{c}\vec{u}_z$ である。他方、各原子座標は $\vec{r} = x_j(a\vec{u}_x) + y_j(b\vec{u}_y) + z_j(c\vec{u}_z)$ である。]



$$OA = \frac{a}{h}, OB = \frac{b}{k}, OC = \frac{c}{l}$$

4 X線粉末回折

Bragg の回折条件は非常に厳しいものである。すなわち、目的とする原子面が、入射 X 線の波数ベクトル \vec{q}_i と散乱 X 線 (つまり、検出器への方向) の波数ベクトル \vec{q}_f の差ベクトル



に垂直に並んでいなければならない。

こうした条件を実現し、回折強度を実験的に決める方法には、大きく分けて、単結晶法と粉末法の二つがある。単結晶法は、Bragg 条件を満たすように結晶の向きと検出器の位置を制御しながら、回折強度を測定する方法である。他方、粉末法は、ランダムな方位向いた微結晶の集団からの回折強度を測定し、統計的に回折強度を測定する方法である。粉末法では、“ランダムであること”が回折強度を決める必要条件である。そのためには、試料は、

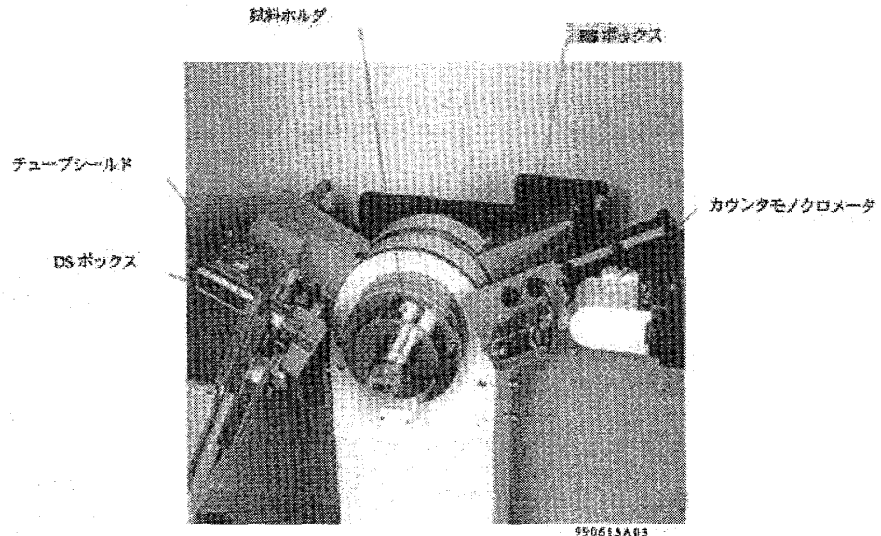
1. 充分細かく
2. 無配向

であることが必要である。

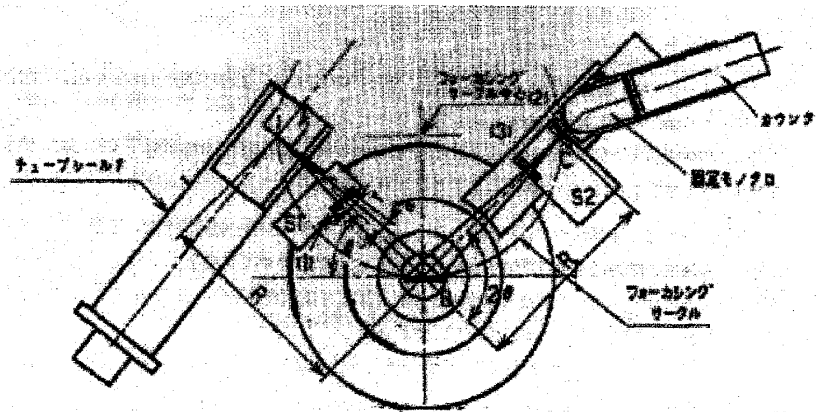
試料のある範囲から出てくる回折 X 線が、すべて検出器の一点に収束するカメラを集中カメラと呼ぶ。右図に集中カメラの模式図を示す。A は X 線光源、B は試料平板、C は検出器である。試料位置での回折線は、全て、C に収束する。なお、試料板は AC に平行なので、その傾きは θ でなければならない。つまり、検出器の回転角 2θ と試料板の回転角 θ を連動する必要がある。X 線光源の広がりを制限するのがダイバージェンススリット (DS)、検出器へ入射する X 線の広がりを制限するのがスキヤタリングスリット (SS) である。レシービングスリット (RS) は装置の分解能を決定する。このカメラでは、散乱角 2θ の値に依存性して X 線の照射面積は変化するが、X 線の照射量は変化しない。

実際の回折強度には、構造因子以外の下記の因子が寄与する。

1. 偏光因子 P



第3図 (990615AR3)



第1図 ゴニオメータ原理図

- A : X線源点
- B : ゴニオメータ中心
- C : レシービングスリット中心
- (1) : ダイバージェンススリット (DS)
- (2) : レシービングスリット (RS)
- (3) : スキヤタスリット (SS)
- S1 : 入射側スリットホルダ
- S2 : 受光側スリットホルダ
- R : ゴニオメータ半径 (185mm)

(DS)、検出器へ入射する X 線の広がりを制限するのがスキヤタリングスリット (SS) である。レシービングスリット (RS) は装置の分解能を決定する。このカメラでは、散乱角 2θ の値に依存性して X 線の照射面積は変化するが、X 線の照射量は変化しない。

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (4. 2)$$

2. 多重度因子 m

面間隔が同じで同じ構造因子を示すが、方位が異なる格子面の数を表す。例えば、立方晶では、(100),(010),(001),(-100),(0-10),(00-1)の面間隔が等しいので、 $m = 6$ である。

3. ローレンツ因子 L

実験装置の幾何学的な要因による因子で、平板試料の場合は、

$$L = \frac{1}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (4. 3)$$

となる。偏光因子と組み合わせて、ローレンツ偏光因子として扱いことも多い。

4. 吸収因子

X線が試料に吸収されるために因子である。X線が試料ホルダーの底まで到達しなければ、散乱角に寄らず一定になる。

5. 温度因子(デバイワラー因子)

原子は熱振動により平衡位置から変位している。この変位により、散乱振幅は減衰する。平衡位置からのずれが正規分布

$$p(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$$

に従うと仮定すれば、平均的電子密度 $\langle \rho(r) \rangle = \int p(t) \rho(r-t) dt$ となる。この場合、原子形状因子は

$$\langle f \rangle = f \exp\left[-8\pi^2 \sigma^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] = f_0 \exp\left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]$$

となる。Bを原子変位パラメータとよぶ。高角側ほど温度因子の影響が大きい。

5 中性子回折

中性子線は、通常、原子炉内の減速された速度分布を持つ熱中性子束を炉外に導きことによって得る。その他、加速器内の核反応によって生じたパルス中性子束を用いることもある。近年では、後者が、主流となりつつあり、東海村に大型パルス中性子研究施設が建設中(J-PARC: <http://j-parc.jp/>)である。この施設の完成により、構造物性の新たな展開が期待できる。中性子線は、中性であるがゆえに、原子の周りの電子雲を宵に通り返けることができる。散乱される場合は、原子核と衝突する場合と、電子雲の磁気偏極による場合である。前者を核散乱、後者を磁気散乱と呼ぶ。磁気散乱は、磁気構造解析やスピン波分散の測定を可能とする。

核散乱による散乱波は球面波として次のように与えられる。

$$\Psi(r) = \frac{b}{r} \exp(2\pi i \frac{r}{\lambda})$$

散乱長 b は、X線散乱の原子散乱因子に対応する物理量である。但し、原子核の大きさ($\sim 10^{-14}$ m)が中性子の波長($\sim 10^{-10}$ m)にくらべて非常に小さいため、 b は散乱角に依存しない定数となる。粒子描像で

は、中性子の核による剛体衝突(斥力)であるので、多くの原子で $b > 0$ である。また、 b の大きさは原子番号にはあまり依存せず、 $b = 3 \sim 10 \times 10^{-15} \text{fm}$ の範囲に分布している。散乱長が元素にあまり依存しないので、(1)CN O等の軽元素の位置決定、(2)原子番号の近い元素の区別、を比較的容易に行うことができる。表に典型的な元素の原子形状因子(つまり、原子番号)と散乱長を比較する。

	H	D	C	N	O	Mn	Fe	Si	Ge	Sn	Pb
原子形状因子($\theta=0$)	1	1	6	7	8	25	26	14	32	50	82
散乱長(10^{-15}fm)	-3.7390	6.671	6.6460	9.36	5.803	-3.73	9.45	4.14910	8.185	6.225	9.405

磁気散乱は核散乱と同様の表現で与えられる。

$$\Psi(r) = \frac{b_m}{r} \exp(2\pi i \frac{r}{\lambda})$$

磁気散乱振幅 b_m は、中性子の磁気モーメント γ 、原子のスピ量子数 S として、

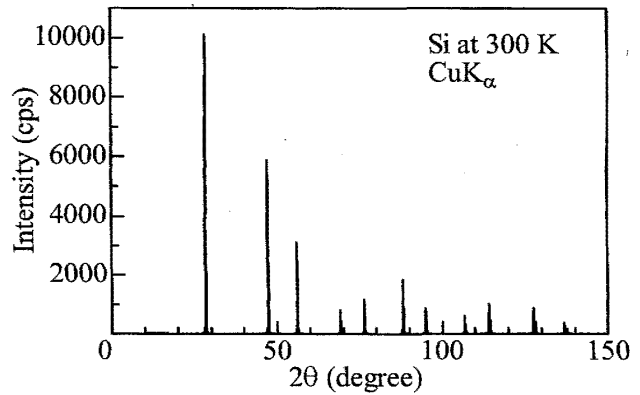
$$b_m = \frac{e^2}{mc^2} \gamma S f_m$$

で与えられる。磁気形状因子 f_m は、磁氣的に偏極した原子の周りの電子雲を散乱ベクトルでフーリエ変換したものである。つまり、 f_m は散乱角とともに、 $2S$ から単調に減少する。

第二章 構造解析の実際

1. Siの回折データ

右図に、Si 粉末の X 線粉末回折パターンを示す。特別な散乱角で Bragg の条件 ($2d \sin \theta = \lambda$) が満たされ、鋭い回折線が観測される。この回折強度に、単位胞内の原子配置の情報が隠されている。



例えば、111 回折線に関する構造因子 F_{111} は

$$\begin{aligned}
 F_{111} &= \sum_{j=1}^8 f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \\
 &= f_{Si} (e^{2\pi i(0+0+0)} + e^{2\pi i(0+\frac{1}{2}+\frac{1}{2})} + e^{2\pi i(\frac{1}{2}+0+\frac{1}{2})} + e^{2\pi i(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+0)} + e^{2\pi i(\frac{3}{4}+\frac{1}{4}+\frac{3}{4})} + e^{2\pi i(\frac{1}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4})} + e^{2\pi i(\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4})} + e^{2\pi i(\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{1}{4})}) \\
 &= 4f_{Si} (1 + e^{\frac{3\pi i}{2}})
 \end{aligned}$$

となる。 j は 8a サイトの 8 つの Si 原子位置:

$$(0,0,0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

について和をとっている。Si の原子散乱因子 f_{Si} に関しては、

$$\begin{aligned}
 f_{Si} &= 1.14 + 6.29 \exp(-2.44(\frac{\sin \theta}{\lambda})^2) + 3.05 \exp(-32.3(\frac{\sin \theta}{\lambda})^2) \\
 &+ 1.98 \exp(-0.68(\frac{\sin \theta}{\lambda})^2) + 1.54 \exp(-81.7(\frac{\sin \theta}{\lambda})^2)
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

等の近似式が得られている。 λ の単位は Å (オングストローム) である。また、Si の格子定数は約 5.4 Å なので、面間隔 d_{111}

$$d_{111} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{5.4\text{Å}}\right)^2 + \left(\frac{1}{5.4\text{Å}}\right)^2 + \left(\frac{1}{5.4\text{Å}}\right)^2}} = 5.4\text{Å} \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 3.12\text{Å}$$

である。ブラッグの回折条件 $2d_{111} \sin \theta = \lambda$ より、回折角 θ (散乱角 2θ) が計算できる。多重度因子 m_{hkl}

を考慮すれば、散乱強度 I_{hkl}^{cal} は $|F_{hkl}|^2 m_{hkl}$ となる。こうした計算で、回折線の強度比のパターンを再現できる。より正確には、偏光因子、ローレンツ因子、温度因子、吸収因子を考慮する必要がある。

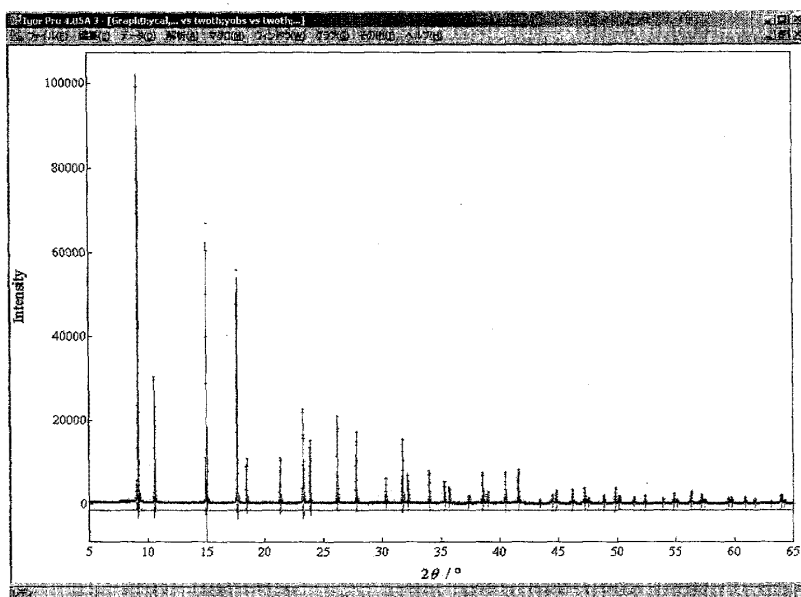
【課題】 空欄を計算し、以下の表を完成せよ。Si の格子定数は、5.4 Å である。X 線源は CuK α 線 ($\lambda = 1.54\text{Å}$) である。

hkl	構造因子 F_{hkl}	面間隔 d_{hkl}	f_{Si}	散乱角 $2\theta_{cal}$	多重度因子 m_{hkl}	$I_{hkl}^{cal} = F_{hkl} ^2 m_{hkl}$
100			12.35	16.3 度	6	
110			11.26	23.2 度	12	
111	$4f_{Si}(1-i)$	3.12A	10.56	28.1 度	8	28500
220	$8f_{Si}$	1.91A	8.65	47.5 度	12	57500
300			8.44	50.6 度	6	
310			8.25	53.6 度	24	
311			8.08	56.4 度	24	
400			7.40	69.5 度	6	
330			7.17	74.5 度	12	
331			7.06	76.9 度	24	
422			6.57	88.6 度	24	
500			6.48	90.9 度	6	
511			6.30	95.6 度	24	
440			5.89	107.5 度	12	
531			5.66	115.0 度	48	
620			5.31	128.9 度	24	
533			4.12	138.4 度	24	

2. Rietveld 解析の実際

(参考書:「粉末構造解析の実際」
中井 泉、泉富士夫(朝倉書店))

リートベルト法を一言で説明する
なら、「粉末 X 線・中性子回折パ
ターン全体を対象として構造パラメ
ターと格子定数を、直接、精密化す
る」方法ということが出来る。1969
年 Rietveld が考案した。リートベル
ト解析では、近似構造モデルに基
づいて計算された回折パターンを
計算し、そのパターンが実測パタ
ーンと最も一致するように構造パラ
メターを最適化する。すなわち、 i
番目の測定点(散乱角 $2\theta_i$)に対す



る計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(\bar{x})$ 、統計的重み $w_i = \left(\frac{1}{y_i}\right)$ としたとき、残差2乗和

$$S(\bar{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\bar{x})]^2$$

を最小にする一組の可変パラメータ \bar{x}_i を非線形最小 2 乗方で精密化する。散乱角 $2\theta_i$ における計算回折強度は、ブラッグ反射の強度とバックグラウンド関数の和に等しい。

$$f_i(\bar{x}) = sA(\theta_i) \sum_{hkl} m_{hkl} |F_{hkl}|^2 L(\theta_{hkl}) \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + y_{bg}(2\theta_i)$$

s は尺度因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 m_{hkl} は多重度因子、 F_{hkl} は構造因子、 $L(\theta_{hkl})$ はローレンツ偏光因子、 $\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ はブラッグ反射のプロファイル関数、 θ_{hkl} はブラッグ回折角、 $y_{bg}(2\theta_i)$ はバックグラウンド関数である。

Rietveld 解析プログラムの一つである Rietan-2000 における可変パラメータを、以下にもものがある。このうち、5以降が構造パラメータである。

1. 角度や回転中心のずれ補正 $Z, D_s, T_s (= 0)$
2. バックグラウンドパラメータ $b_0, b_1, b_2, \dots, b_{11}$
3. 尺度因子 s
4. プロファイルパラメータ $U, V, W, P (= 0), X, X_e (= 0), Y, Y_e (= 0)$
5. 格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
6. 原子座標 x_i, y_i, z_i
7. 等方性原子変位パラメータ B_i
8. 占有率 g_i

計算結果と実験との一致の度合いを示す尺度 (R 因子) はいくつか考えられる。最も重要な尺度は、分子が残差 2 乗和に等しい R 因子

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(\bar{x})\}^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

である。ただし、 R_{wp} の分母は観測強度の 2 乗和に等しいので、回折強度やバックグラウンドの高さがこの値を左右する。そこで、統計的に予測される最小の R_{wp} である R 因子は

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

と表される。 N はデータ点数、 P は可変パラメーターの数である。 R_{wp} と R_e との比 S

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(\bar{x})\}^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}}$$

が実質的な尺度となる。 S が 1.3 以下なら満足すべき解析結果であるといえる。[満足できる解析結果に得る必要条件は、質のよい実験データを取ることである。]

他方、回折強度の積分値を対象とする R 因子

$$R_I = \left[\frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{obs} - I_{hkl}|}{\sum_{hkl} I_{hkl}^{obs}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

も広く用いられる。ただし、“観測回折強度”は、孤立反射を除けば、構造モデルに基づいて評価される点に注意する必要がある。

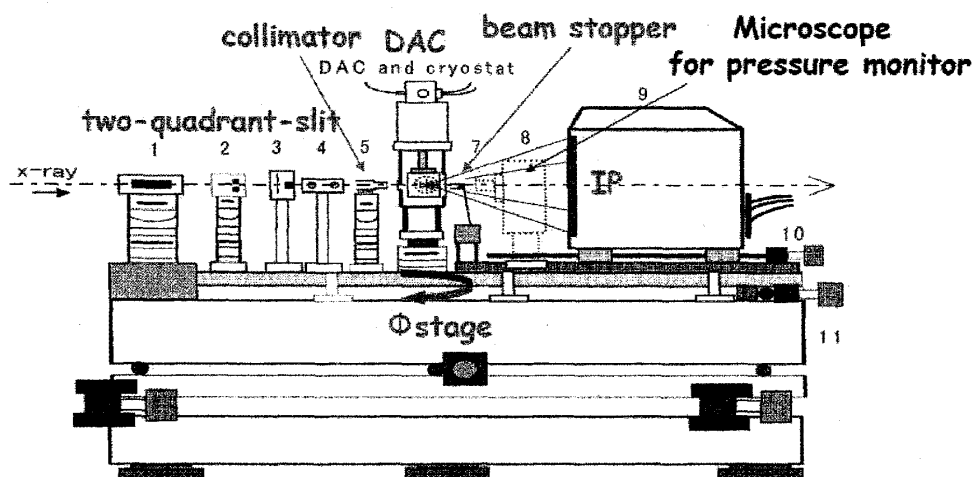
第三章 高輝度放射光 X 線光源を用いた構造物性の最前線

1. 高圧下での構造解析

遷移金属化合物の物性を制御する方法として、静水圧力(物理圧力)は、元素置換(化学圧力)にもまして、魅力ある振動である。その理由は、大きく分けて二つある。第一に、「物理圧力」は系に化学的不均一性を導入せず、また、(同一試料で実験ができるため)試料依存から逃れられる。したがって、物理圧力によって、より精密な物性科学を推し進めることができるはずである。特に U 、 t 、 J 、軌道の安定性を精密に制御し、それらの物理量と物性との関係を明らかにすることにより物性をより深く理解することができる。第二に、「物理圧力」は、「化学圧力」で到達が不可能な格子構造を実現し、常圧下では実現できない新しい物質相を創生できる。いずれの場合においても、圧力下における構造物性を正確に知ることは重用である。

第三世代放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線光源を用いることにより、高圧下でも常圧下のように粉末構造解析が可能である。

右図に、高圧専用ビームライン BL10XU (ビームライン担当者: 大石泰生) の回折装置の模式図を示す。アンジュレーター X 線が左側からスリット、コリメターを通じて試料に入射される。回折された X 線のデ

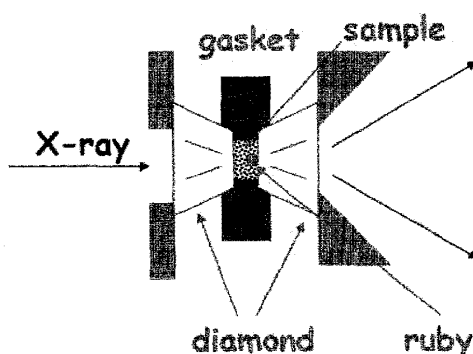


バーシェラーリングは、イメージングプレート上に記録される。なお、ダイレクトビームがイメージングプレートに当たるのを鉛のビームストッパーで防いでいる。5-30 分程度の露光時間で総計性の高い回折パターンを得ることができる。

粉末試料への圧力印加は、ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いる。DAC は、先端をカットされた一組のダイヤモンドで穴の開いたステンレスのガスケットをはさみ込み、圧力を印加する装置である。なお、圧力媒体を選ぶことにより、10GPa までは静水圧を保てるので、精密な構造解析が可能である。ダイヤモンドを構成する炭素は軽元素なので、X 線をよく透過させる。さて、粉末回折パターンの強度情報が信用できる条件は、

- (1) 粉末粒子のサイズ分布・配向分布が均一あり、
- (2) 充分多くの粒子で統計平均をとる、

ことである。DAC の試料室の体積は 10^{-2}mm^3 と小さいので、この条件を満たすのは簡単ではない。まず、粉末試料の粒度の最適化・均一化を行う必要がある。粒度が大きすぎると、デバーシェラーリングが spotty になり信頼できる強度情報を得ることができなくなる。逆に、粒度が小さすぎると、回折線に幅が付き信頼できる Rietveld 解析が困難になる。粒度の最適化・均一化を行う方法として、沈降法[1]が挙げられる。この方法は、

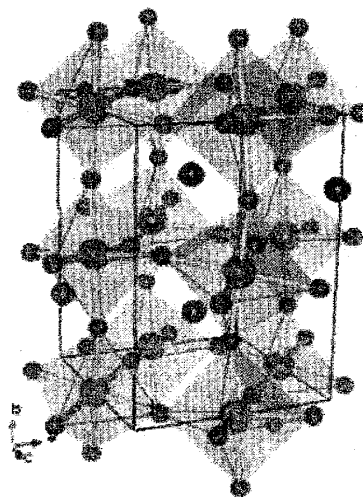


粒子の沈降速度が粒度とともに変化することを利用して、ある沈降速度範囲の粒子だけを取り出す方法である。

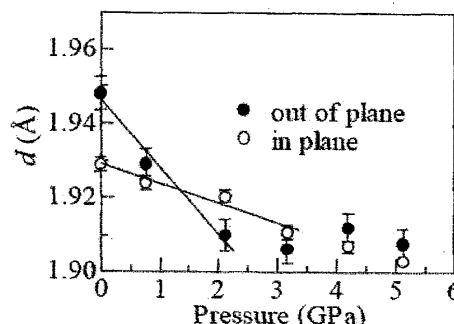
以下、高圧下構造解析の研究例を紹介する。

【ペロブスカイト型マンガン酸化物の圧力誘起電荷整列】[2]

ペロブスカイト型マンガン酸化物の一種である $(\text{Nd}_{0.125}\text{Sm}_{0.875})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ は、常圧下では 120K 以下で強磁性金属へ相転移することが知られている。しかしながら、0.5 GPa 程度の圧力を印加すると、低温に電荷整列絶縁体相が出現する。静水圧を印可すると t が増大するはずなので、絶縁体相の出現は非常に奇妙である。



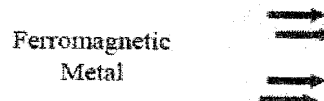
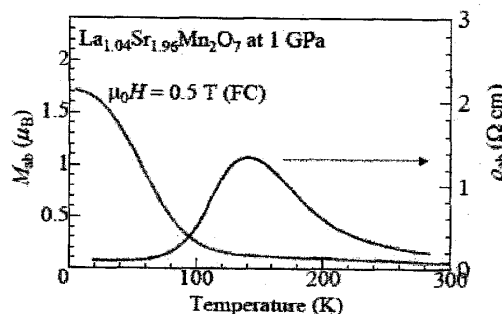
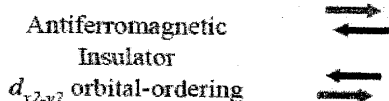
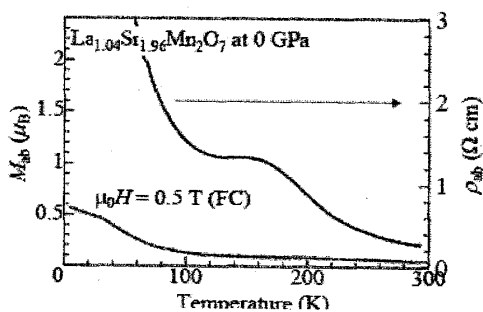
右図に、ペロブスカイト構造を示す。この構造では、マンガン原子を中心にもつ MnO_6 八面体が三次元ネットワークを示している。実際の結晶では、 MnO_6 八面体の形状は正八面体からずれているし、 Mn-O-Mn の角度も 180 度からずれている。したがって、圧力印加が Mn-O 結合長だけを縮めるとは限らない。そこで、我々は、室温圧力下での構造解析を行った。右図に、 Mn-O 結合長の圧力変化を示す。圧力印加にともない、いずれの結合長も短くなる。しかしながら、in-plane 方向の変化に比べて、out-of-plane 方向(b 軸方向)の結合長の変化が激しい。その結果、圧力印加に伴い、 MnO_6 の形状が 2-long/4-short から 2-short/4-long に変化する。こうした八面体形状の変化により、圧力下では $d_{3z^2-y^2}$ 軌道/ $d_{3x^2-y^2}$ 軌道が安定化し、電荷整列相転移が起こりやすくなったのだと考えられる。



余談になるが、格子定数の圧力変化を見ただけでは、八面体形状の変化を読み取ることはできない。事実、b 軸の圧力係数は、a 軸や c 軸の圧力係数とほぼ同じであり、体積収縮はほぼ等方的におこっている。原子座標を詳細に調べると、圧力下では MnO_6 八面体が起き上がるため、out-of-plane 方向の Mn-O 結合長が激しく収縮することが分かる。

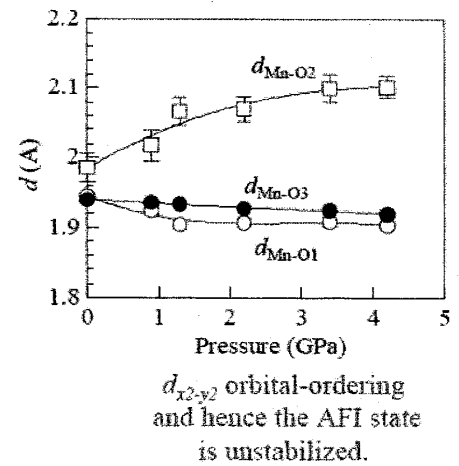
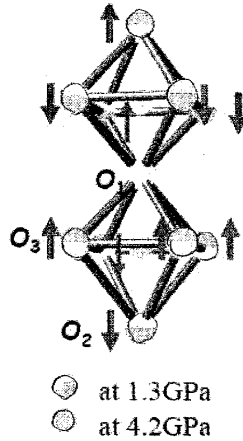
【マンガン酸化物の圧力誘起軌道転移】[3,4]

二重ペロブスカイト型マンガン酸化物の一種である $\text{La}_{1.04}\text{Sr}_{1.96}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は、常圧下では反強磁性絶縁体であるが知られている。磁気構造は層状で



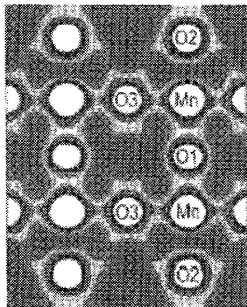
あり、 MnO_2 面内では Mn スピンが強磁性的に整列している。この面内の強磁性相関は、二重交換相互作用によると考えられる。しかしながら、1GPa 程度の圧力を印加すると、強磁性金属状態が出現する。

二重ペロブスカイト構造では、 MnO_6 八面体が二次元シートを形成し、そのシート二枚がペアとなって隣接している。右図に、1.3GPa と 4.2GPa における MnO_6 八面体ペアの形状を示す。圧力の印加に伴い、頂点酸素がシートの外側に逃げる。実際、圧力下では、 Mn-O_2 結合長が急激に伸びている。こうした八面体形状の変化により、圧力下では $d_{3z^2-z^2}$ 軌道が安定化する。この $d_{3z^2-z^2}$ 電子が、面間の二重交換相互作用を媒介し、三次元的な強磁性金属状態を形成すると考えられる。

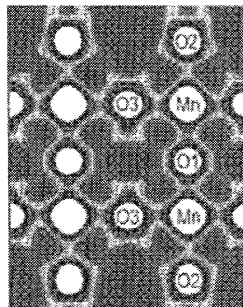


MEM/Rietveld 法に精密構造解析を行うことにより、こうした軌道秩序状態の変化の直接観測が可能となる。

17 K, 0.5 GPa



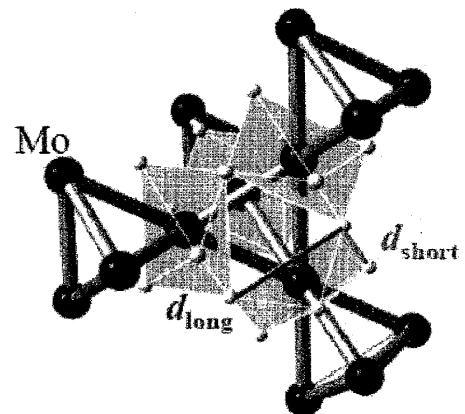
17 K, 4.9 GPa



左図は、0.5GPa と 4.9GPa における電子密度分布である。低圧力下では、 Mn-O_3 の結合電子密度が高く、主に $d_{x^2-y^2}$ 軌道が占有されていることが分かる。この軌道秩序状態は、層状強磁性磁気構造と紺紙すてんとである。圧力を印加すると、 Mn-O_1 や Mn-O_2 の結合電子密度が増大する。これは、 $d_{3z^2-z^2}$ 軌道の占有が高まったことを意味する。マンガン酸化物系では、こうした軌道状態が磁性や伝導性を支配している。

【Mo パイロクロアの磁気相図の理解】[5.6]

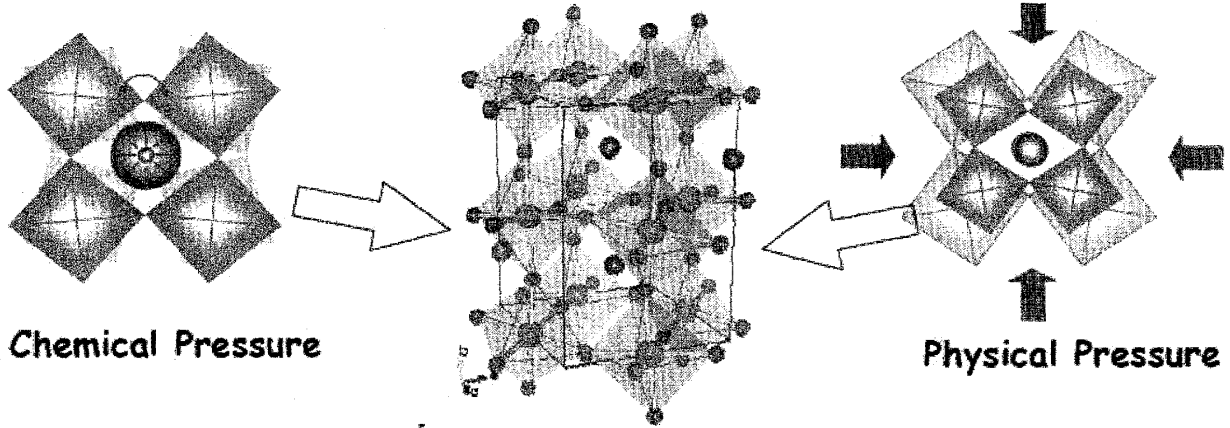
Mo パイロクロアは $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ は、低温で強磁性を示すことが知られている。この物質では、右図に示すように、Mo 原子が角共有の四面体ネットワークを形成し、幾何学的フラストレーションが大きな物質である。Mo スピンの間に強磁性相互作用があったとしても、スピンの向きに $\langle 111 \rangle$ 異方性があれば幾何学的フラストレーションが発生する。それぞれの Mo 原子は歪んだ酸素八面体に囲まれており、この八面体形状が $\langle 111 \rangle$ 異方性の大きさを支配している。



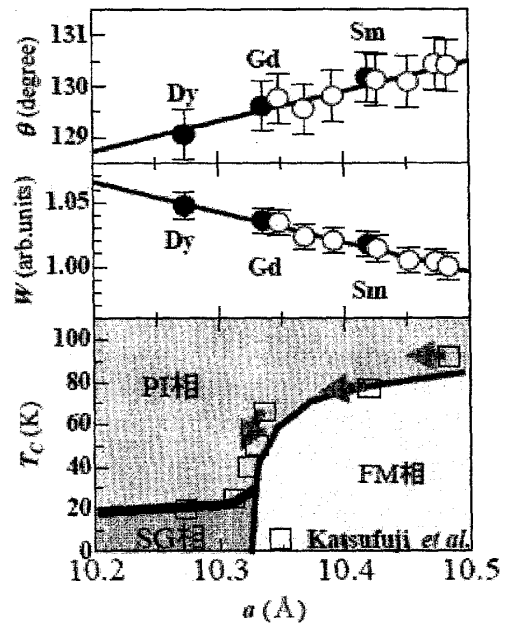
ミクロな格子構造と物性(この場合は、強磁性転移温度)との関係を明らかにするには、格子構造に少しずる変化させ、それに伴い物性がどう変化するかを系統的に調べればよい。

格子構造を変化させる方法には、主に、(1)化学圧力の印加と(2)物理圧力の印加がある。前者は、希土類金属サイトの元素を他の元素に化学的に置き換えるものである。希土類金属のイオン半径の違いを反映して、格子構造が変化する。これを圧力効果になぞらえて、化学圧力と呼ぶ。化学圧力は、通常はイオン半径 r_A で整理される。

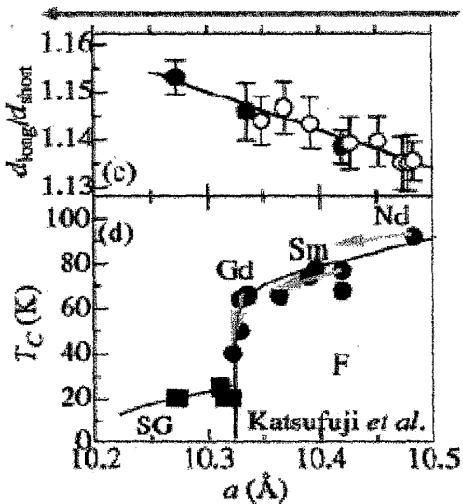
また、物理圧力は静水圧のことであり、圧力 P で整理される。しかしながら、構造パラメータを実験的に決定すれば、両圧力を、直接、スケーリングさせることが可能となる。



右図は、化学圧力効果と物理圧力効果が格子構造と磁性に与える影響をまとめたものである。黒丸が化学圧力効果、白丸が物理圧力効果に対応する。横軸は、それぞれの圧力下で測定した格子定数である。最上段にMo-O-Moの結合角を、中段にMo-O-Mo結合角とMo-O結合長から評価した一電子バンド幅を示す。最下段は、磁気相図である。図中の矢印は、強磁性転移温度の圧力効果から計算した dT_c/da の傾きを現す。矢印は磁気相境界に平行であり、Mo パイロクロアの強磁性転移温度が格子定数でスケールできることが分かる。（強磁性転移温度は、希土類金属のスピンの大きさに依存しない！）さらに、重要なことは、ミクロな格子構造（結合角や結合長）も格子定数にスケールしている。したがって、この図より、強磁性転移温度の支配要因が特定できると考えられる。



<111> anisotropy



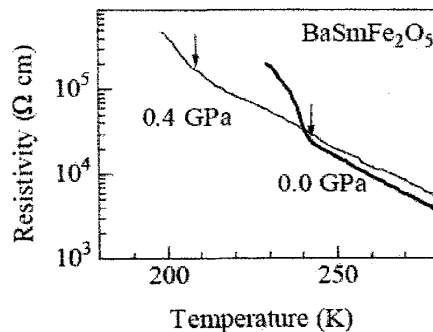
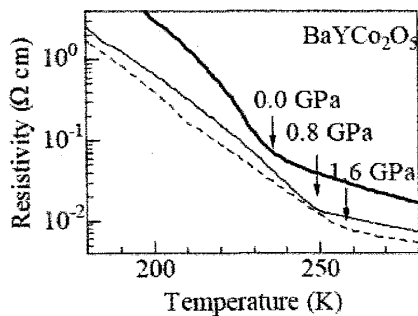
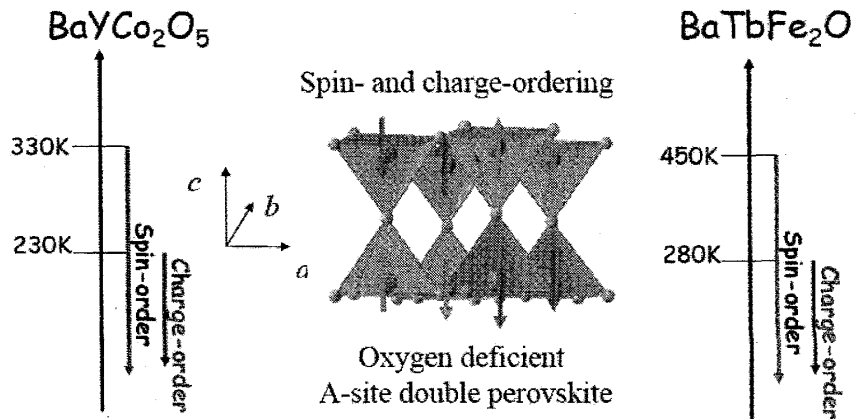
Mo パイロクロアの強磁性転移温度は、Mo スピンの<111>異方性に支配されていると考えられる。

【二重ペロブスカイトの電荷整列と構造との相関】[7.8]

二重ペロブスカイト型遷移金属酸化物の一種である $BaYCo_2O_5$ および $BaTbFe_2O_5$ は、同型のスピン/電荷

整列相転移を示す。右図に、二重ペロブスカイト構造を示す。CoO₅ピラミッド、または、FeO₅ピラミッドが対をなして二次元ネットワークを形成する。a 軸方向に二倍周期の電荷整列を示す。

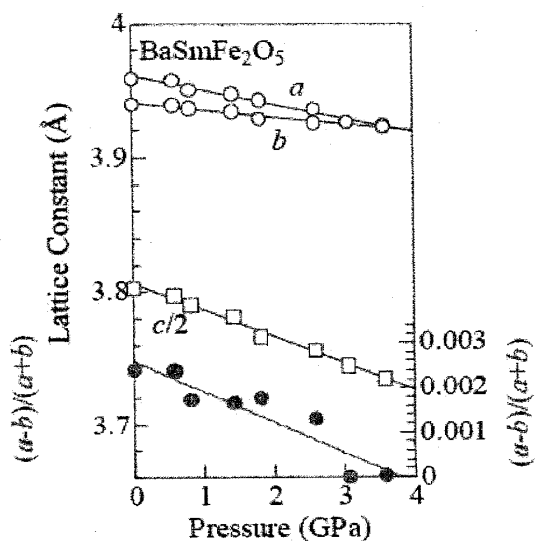
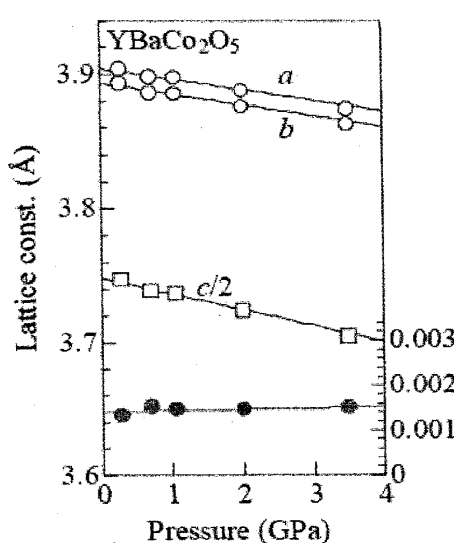
興味深いことに、これらの物質は同型のスピン/電荷整列を示すにもかかわらず、逆の圧力効果を示す。左図は、BaYCo₂O₅ および BaTbFe₂O₅ の圧力下での抵抗率の温度依存性である。Co 系では、圧



力増加とともに、電荷整列転移温度が上昇する。しかしながら、Fe 系では、逆に、電荷整列転移温度が低下する。さらに圧力を印加すると、2.4GPa で電荷整列相転移が消失する。

ここで、圧力が格子構造に及ぼす効果を調べよう。右図は、格子定数の圧力依存性である。Co 系と Fe 系との最も大きな違いは、斜方形歪、 $(a-b)/(a+b)$ 、の圧力依存性である。Co 系では斜方形歪はほぼ一定であるのに対して、Fe

系では斜方形歪が急速に減少し 3GPa 程度で消失してしまう。この物質系の電荷整列パターンが面内で一次元的であることを考慮すると、斜方形歪が電荷整

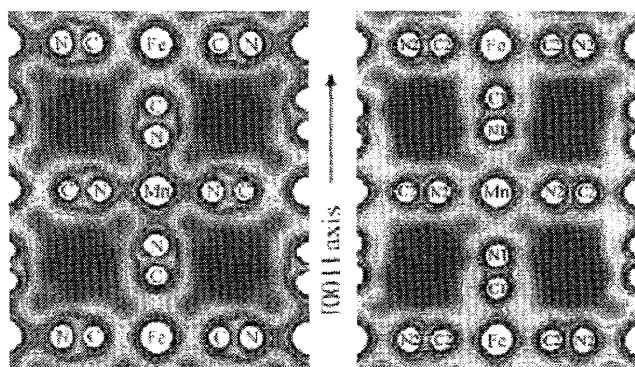
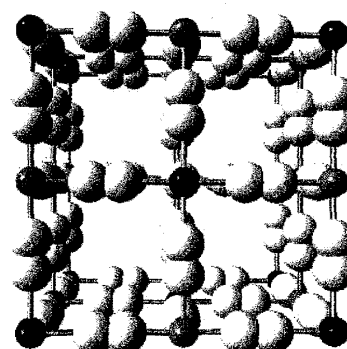


列状態の安定化するのに不可欠であると考えられる。事実、Fe 系の電荷整列相転移では、斜方形歪の著しい増大が観測される。そうであるならば、Fe 系の電荷整列相転移が圧力下で不安定化することもうなづける。

【シアノ錯体の電荷移動相転移を圧力誘起逐次相転移】[9,10]

プルシャン・ブルー型結晶構造を有するシアノ架橋金属錯体(A_xM[M'(CN)₆]_y·zH₂O: A=Na, K, Rb, Cs, M'=V,

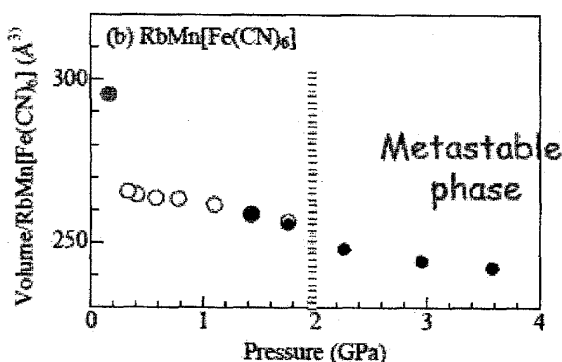
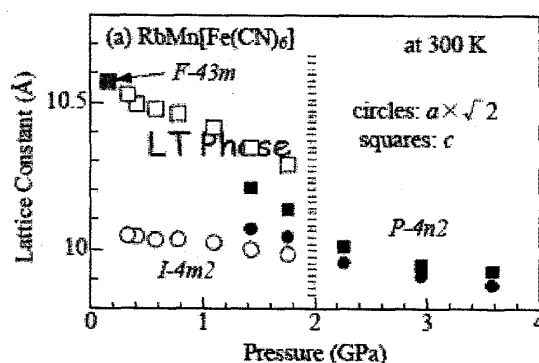
Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, $M' = \text{Fe, Cr, Co, Mn, V}$ (遷移金属) では、右図に示すように配列ナノ空間構造を有する。遷移金属 (黒丸と灰色丸) がシアノ基 (白丸) で架橋され、三次元的なネットワークを組んでいる。この八配位のナノ空間は、部分的にアルカリ金属や水分子に占有されている。特に、アルカリ金属の濃度(x)の変化させることにより、遷移金属の価数制御が可能である。



Mn-Fe、および、Co-Fe の組み合わせの場合は、電荷移動相転移が起こる。この相転移は、遷移金属サイト間でマクロな電荷移動が起こるものである。例えば、Mn-Fe 系では、高温相で $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ の電子配置をとり、低温相で $\text{Mn}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ の電子配置をとる。三価の Mn がヤン・テラーイオンであることを反映して、電荷移動相転移

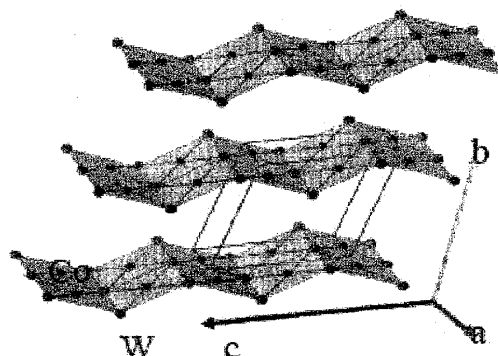
は著しい立法晶—正方晶構造相転移を伴う。左図は、MEM/Rietveld 法で推定された、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の高温相 (左) と低温相 (右) における電子密度分布である。高温相では2価の Mn (d_5) の電子配置を反映した等方的な結合電子が観測される。それに対して、低温相では3価の Mn (d_4) の電子配置を反映した異方的な結合電子が観測される。こうした結合電子密度の変化は、実験で決定された原子座標に基づく第一原理計算で見事に再現されている。また、Mn 周りの電子数は、高温相で 23.0(2)個、低温相 22.2(2)個となった。つまり、MEM/Rietveld 法により電荷移動を直接観測に成功したのである。

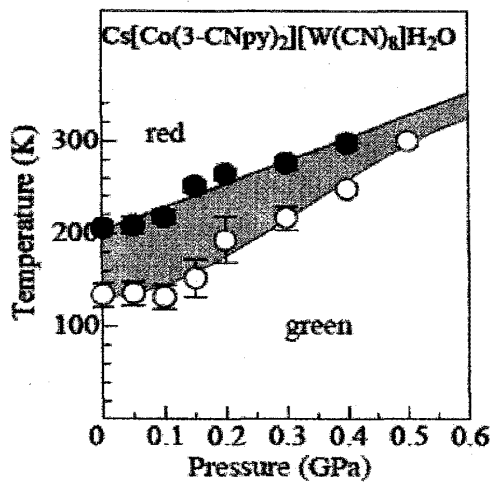
右図に、室温における圧力誘起逐次相転移を示す。0.1GPa 程度の圧力の印加で、高温相から低温相への電荷移動相転移が誘起される。この相変異に伴い、体積が 10% 程度減少する。さらに圧力を印加すると、 $I4m2$ から $P4n2$ への構造相転移が誘起される。この相転移では、顕著な体積変化は見られない。 $P4n2$ 相では、正方晶歪が著しく緩和している。また、同型の構造が常圧下の急冷却試料、および、光誘起試料でも確認される。



【シアノ錯体の圧力温度相図】[11]

シアノ架橋金属錯体の一種である $\text{CsCo}[\text{W}(\text{CN})_6](3\text{-CNpy})_2\text{H}_2\text{O}$ は、右図に示すように、 Co-NC-W の二次元シートから構成される。この物質は、温度低下や圧力印加により、顕著な電荷移動相転移を示す。

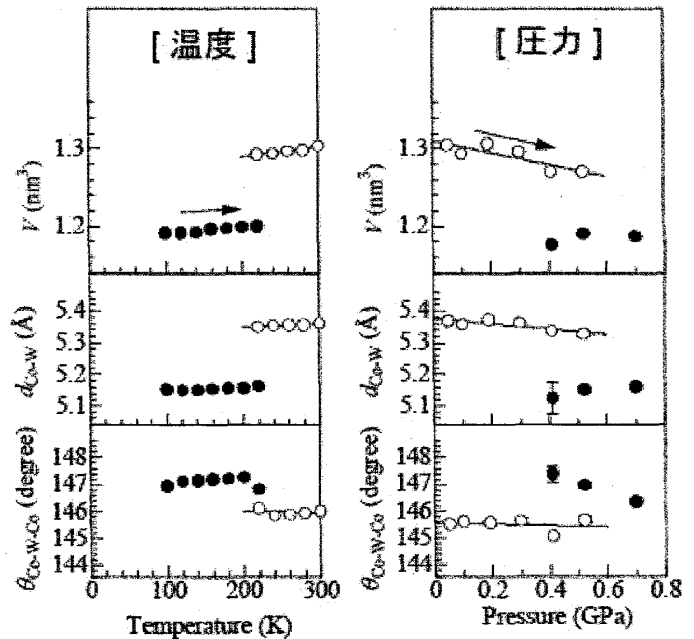




この相転移に伴い、試料の色が赤から緑へと変化する。

左図は、磁化率の温度依存性から決定した CsCo[W(CN)₈](3-CNpy)₂H₂O の温度圧力相図である。この物質における圧力効果は巨大であり、1GPaあたり250Kの電荷整列転移温度の上昇が観測される。この巨大圧力効果は、電荷整列相転移に付随する10%におよぶ体積変化によるものである。

さて、室温常圧を基点にとると、この物質では、
 (1)170K 温度低下、または、0.5GPa の圧力印加、
 で電荷移動相転移が誘起される。まず、温度と圧力が構造に与える効果を定量的に比較する。右図に、体積、Co-W結合長、Co-W-Co結合角の温度および圧力変化を示す。高温相では、温度が構造に与える効果と圧力が構造に与える効果はスケールし、170Kの温度低下と0.3GPaの圧力印加が同じ効果を持つ。ここで、余剰の0.2GPaが、エントロピー効果に対応すると考えられる。本実験により、温度上昇の効果が体積効果とエントロピー効果に分離され、その比が3:2であることが分かったのである。



[1] M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, M. Sakata and Y. Moritomo, "Direct observation of orbital order in manganites by MEM charge density study", J. Phys. Soc. Jpn., 68, 2190 – 2193 (1999)

[2] A. Kuriki, Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Y. Ohishi, O. Shimomura and A. Nakamura, "High-pressure structural analysis of (Nd,Sm)_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃: origin for pressure-induced charge-ordering", Phys. Rev. B65, 113105 (2002)

[3] Y. Moritomo, K. Hirota, N. Nakao, T. Kiyama, Y. Murakami, S. Okamoto, S. Ishihara, S. Maekawa, M. Kubota and H. Yoshizawa, "Pressure-induced insulator-metal transition in a bilayer manganites: Pressure control of orbital stability", Phys. Rev. B62, 17 – 20 (2000)

[4] K. Kato, Y. Ohishi, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata and Y. Moritomo, "An Evidence of pressure-induced orbital transition in layered manganite", Phys. Rev. B71, 012404 (2005) (4 pages)

[5] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Katsufuji, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and S-W. Cheong, "Chemical pressure control of exchange interaction in Mo pyrochlore", Phys. Rev. B63, 144425 (2001) (5 pages)

[6] H. Ishikawa, Sh. Xu, Y. Moritomo, A. Nakamura, Y. Ohishi and K. Kato, "High-pressure Structural Investigation of Ferromagnetic Nd₂Mo₂O₇", Phys. Rev. B70, 104103 (2004) (4 pages)

[7] Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, J. Nakamura, M. Karppinen, and H. Yamauchi, "Physical pressure

effect on the charge-ordering transition of $\text{BaSmFe}_2\text{O}_{5.0}$ ”, Phys. Rev B68, 060101 (2003). (4 pages)

[8] Y. Moritomo, M. Hanawa, Sh. Xu, H. Ishikawa, Y. Ohishi, K. Kato, T. Honma, P. Karen, M. Karppinen and H. Yamauchi, “Physical Pressure Effects on Charge-Ordering Transition of $\text{BaYCo}_2\text{O}_{5.0}$ ”, Phys. Rev. B69, 134118 (2004)

[9] K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, M. Sakata, M. Umekawa, N. Hamada, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, “Direct observation of charge-transfer in double-perovskite-like $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ”, Phys. Rev. Lett.91 255502 (2003)

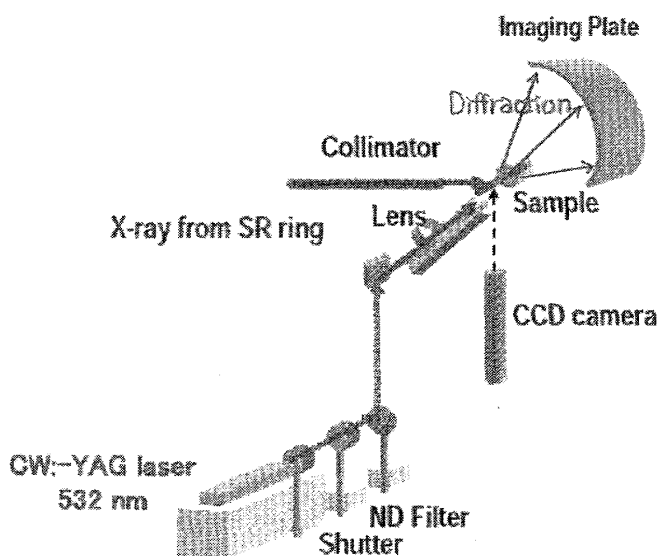
[10] Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, “Pressure- and photoinduced transformation into a metastable phase in $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ”, Phys. Rev B68, 144106 (2003). (7 pages)

[11] J. E. Kim, Y. Ohishi, Y. Moritomo, K. Kato, M. Takata and S. Ohkoshi, Pressure-temperature phase diagram for charge-transfer transition in $\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-cyanopyridine})_2][\text{W}(\text{CN})_6]\text{H}_2\text{O}$, Phys. Rev. B77, 012101 (2008).

2. 光励起下での構造解析

遷移金属化合物の物性を制御する方法として、光励起も重要な摂動の一つである。近年、様々な物質系で光励起による物性の変化が報告されている。しかしながら、物性の変化が、光励起によるミクロな欠陥の導入(つまり、試料の劣化)によるものなのか、マクロな相変化によるものなのか、を判定するには X 線回折等により構造を調べる必要がある。物性物理学の分野においても光励起と物質相との関係は不明な点が多く、この分野を切り開くには、「大胆な発想」と「繊細な実験」が必要である。

第三世代放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線光源を用いることにより、光励起下でも粉末構造解析が可能である。右図に、粉末回折専用ビームライン BL02B2(ビームライン担当者:加藤健一)に設置した光励起下 X 線粉末回折装置の模式図を示す。放射光 X 線が左側からコリメーターを通じてキャピラリー中の試料に入射される。回折された X 線のデパーシェラーリングは、イメージングプレート上に記録される。なお、ダイレクトビームがイメージングプレートに当たるのを鉛のビームストッパーで防いでいる。5-30 分程度の露光時間で総計性の高い回折パターンを得ることができる。励起光は、大型デバイシャ



ーカメラの下方から真上に跳ね上げた後、カメラの動径方向から試料に照射される。試料は、ガラスまたは石英のキャピラリーに入っており、そのままの状態での光励起が可能である。また、吹き付け装置と干渉させないために、7時半からの方向から光励起を行う。励起位置は、試料モニター用の CCD カメラを見ながら、集光用レンズの XY ステージで調整する。さらに、イメージングプレートを黒紙で覆うことにより、励起光の散乱がイメージングプレートに当たらないようにした。

さて、光誘起現象の構造研究の困難の一つは、光の進入長(数 μm)が X 線の試料への進入長(数 100

μm 程度)に比べて小さいことである。通常の粉末回折に使用するキャピラリーは細くても直径 $100\ \mu\text{m}$ なので、このままでは励起光が中まで届かない。そのため、

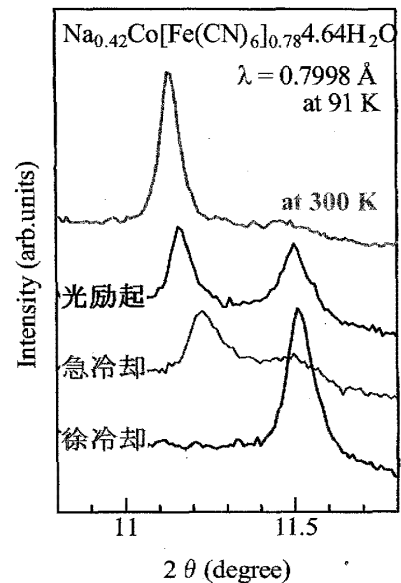
1. 試料の充填率を下げる
 2. 試料にガラス粉末を混ぜ込める
- 等の工夫が必要になる。

以下、光照射下構造解析の研究例を紹介する。

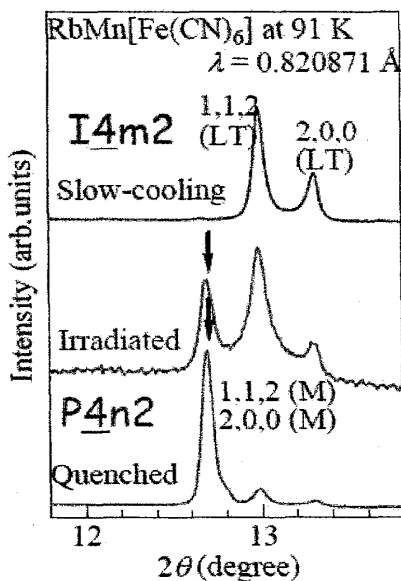
【準安定相への光誘起相転移】[1,2]

プルシャン・ブルー型結晶構造を有するシアノ架橋金属錯体($A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$; $A=\text{Na, K, Rb, Cs}$, $M=\text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$, $M'=\text{Fe, Cr, Co, Mn, V}$ は遷移金属)では、顕著な光誘起磁性を示すことでも有名である。例えば、 $\text{Na-Co-[Fe(CN)}_6\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ に光照射をおこなうと強磁性が発現するが、逆に、 $\text{RbMn[Fe(CN)}_6\text{]}$ は光照射を行うと強磁性が消失する。この光誘起磁性変化と構造との関係を明らかにするために、光照射下構造解析を行った。

右図は、 $\text{Na}_{0.42}\text{Co[Fe(CN)}_6\text{]}_{0.78}\cdot 4.64\text{H}_2\text{O}$ の X 線回折パターンの拡大図である。一番上のパターンは高温相のもので、一番下のパターンは低温相のものである。真ん中の二つのパターンは、91K で光照射を行った試料のものと、91K まで急冷却した試料のものである。Co-Fe シアノ錯体では、高温相は低温でも準安定である。そして、低温度で光励起を行うと、絶対安定相(低温相)から準安定相(高温相)へと相変化が誘起される。これは、光励起により Fe サイトから Co サイトへと電荷移動が起こるためである。低温では、この電荷移動ペアの寿命は非常に長い。そのため、電荷移動ペアの濃度がある閾値を超えるとマクロな構造相転移が起こると考えられる。【この相変化は、



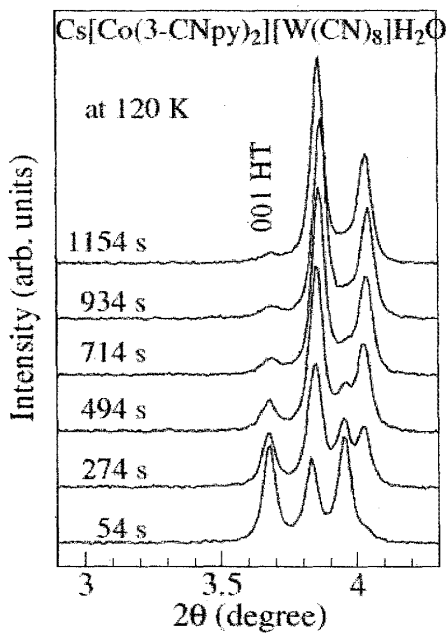
試料が暖められたために起こるのではない。光励起による試料の温度上昇は 20K 程度であり、光照射下でも試料温度は電荷移動相転移温度(= 240 K)より充分低い。】



左図は、91K における、 $\text{RbMn[Fe(CN)}_6\text{]}$ の X 線回折パターンの拡大図である。上から順に、光励起後、急冷却後、徐冷却後に回折パターンを測定した。低温での絶対安定相は、徐冷却で得られる $I4m2$ 相である。他方、準安定相は急冷却で得られる $P4n2$ 相である。この $P4n2$ 相では、 MnN_6 八面体と FeC_6 八面大破面内でわずかに回転しているため、210 や 212 等の反射が許容になる。興味深いことに、この空間群は高温相の空間群($F43m$)とは異なり、2GPa 以上の高圧で出現する相の空間群と同じである。低温度で光励起を行うと、Co-Fe 系と同様に、絶対安定相(低温相)から準安定相(高温相)へと相変化が誘起される。これは、光励起により Fe サイトから Mn サイトへと電荷移動が起こるためである。

【光誘起相の融解過程】[3]

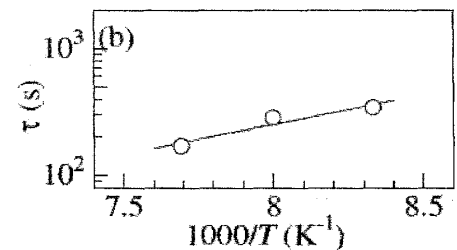
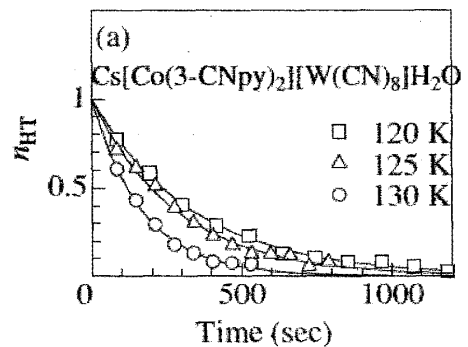
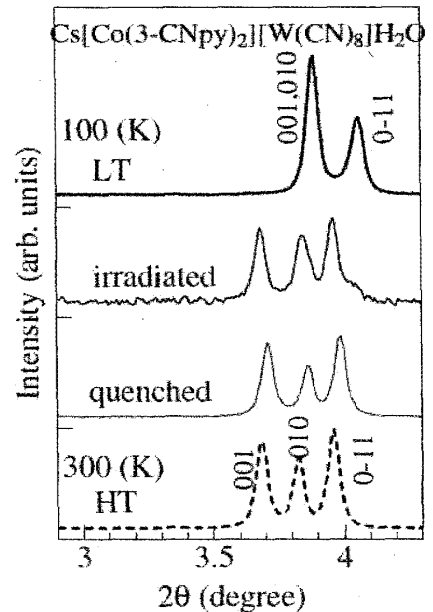
シアノ架橋金属錯体的一种である $\text{CsCo}[\text{W}(\text{CN})_8](3\text{-CNpy})_2\text{H}_2\text{O}$ は、温度低下や圧力印加により、顕著な電荷移動相転移を示す。この左図は、100K における、 $\text{CsCo}[\text{W}(\text{CN})_8](3\text{-VNpy})_2\text{H}_2\text{O}$ の X 線回折パターンの拡大図である。上から順に、徐冷却後、光励起後、急冷却後に回折パターンを測定した。一番下の図は高温相(300 K)の回折パターンである。Co-W シアノ錯体では、高温相は低温でも準安定であり、低温度で光励起を行うと、絶対安定相(低温相)から準安定相(高温相)へと相変化が誘起されることが分かる。



この準安定相も試料温度を上昇させると、絶対安定である低温相へと融解する。左図は、純安定相を 120K に保持し、低温相へと融解する様子を調べたものである。各回折パターンは、30 秒露光で測定している。時間経過とともに高温相の回折パターンへと変化している。この回折パターンを低温相と高温相との二相モデルで Rietveld 解析することにより、各経過時間に対する高温相(準安定相)の割合を評価した。

右図の上段は、準安定相の割合を経過時間の関数とプロットしたものである。準安定相の割合は、指数関数的に減少することが分かった。各温度における寿命を決定し、温度の関数として下段に示した。この緩和過程の活性化エネルギーは 94meV と見積もられる。

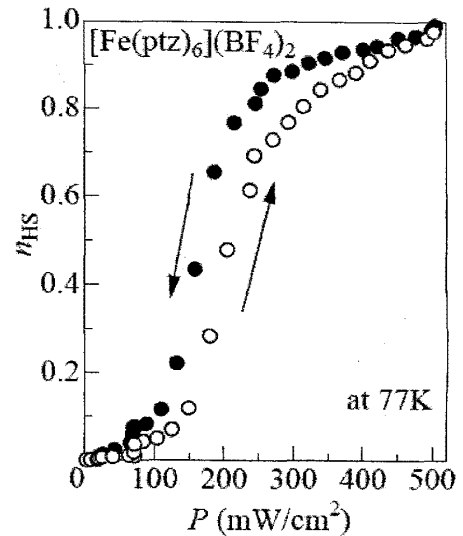
右図の上段は、準安定相の割合を経過時間の関数とプロットしたものである。準安定相の割合は、指数関数的に減少することが分かった。各温度における寿命を決定し、温度の関数として下段に示した。この緩和過程の活性化エネルギーは 94meV と見積もられる。



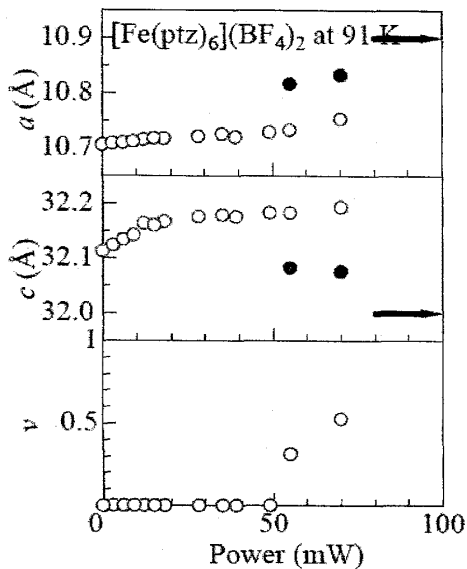
【スピנקロスオーバー錯体の動的相転移】[4,5,6]

スピנקロスオーバー錯体は、六配位された鉄錯体から構成される分子性結晶である。低温では各鉄イオンは低スピン状態をとるが、温度の上昇にともない高スピン状態へと変化する。前者を低温相(低スピン相)、後者を高温相(高スピン相)と呼ぶ。低スピン状態の鉄イオンは、緑色の光を弱く吸収し、スピン交差緩和を通じて高スピン状態へと変化する。この光で作られた高スピン状態は、時間とともに低スピン状態へと熱緩和する。

さて、光励起下のスピントスオーバー錯体では、高スピン状態への光励起と低スピン状態への熱緩和が釣合った動的な定常状態を実現すると期待される。右図に、液体窒素温度における $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ のスピン濃度 n_{HS} を励起光強度の関数としてプロットした。励起光強度を強くする過程では、励起光強度が閾値($1.5\text{mW}/\text{mm}^2$)を超えると n_{HS} が 0.8 程度まで急激に増大する。こうした閾値的な振る舞いは、光励起下のスピントスオーバー錯体が、“ n_{HS} の小さな状態”から“ n_{HS} の大きな状態”へと相転移したことを意味する。このような動的な状態間の相転移を、動的相転移と呼ぶ。



次に、構造物性の立場から、この動的相転移を調べた。左図に、格子定数と光誘起相に対応する第二相の割合を励起光強度の関数として

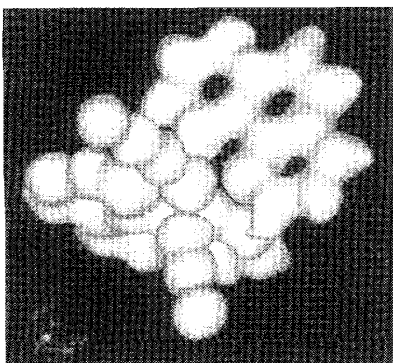


プロットした。励起光強度が 50mW を超えると光誘起相が出現する。図中、塗りつぶされたデータ点が光誘起相の格子定数を表す。光誘起相の格子定数は、矢印で示した高温相の格子定数と低温相の格子定数の中間に位置する。これは、光誘起相が動的な相であることを反映している。

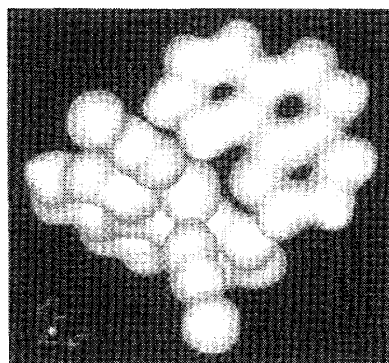
下図に MEM/Rietveld 解析で決定された、スピントスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ の等電子密度面($0.45\text{e}\text{\AA}^{-3}$)を示す。左から順に、低温相、高温相、光誘起相に対応する。低温相と高温相を比較すると、高温相の等電子密度面がぼけていることが分かる。これは原子変位パラメーターが増大していることを反映している。他方、光誘起相では、等電子密度面がシャープなままである。これは温度上昇がないことを意味している。にもかかわらず、低温相と比べて、光誘起相では Fe 周りの結合電子密度が著しく低下している。

このように、電子レベルの構造解析により、光誘起相の特異な一面(熱振動が抑制された状態)を明らかにすることができた。

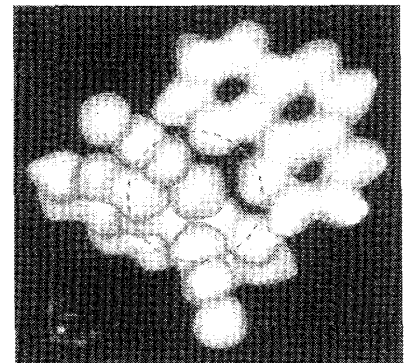
LS phase



HS phase



PI phase



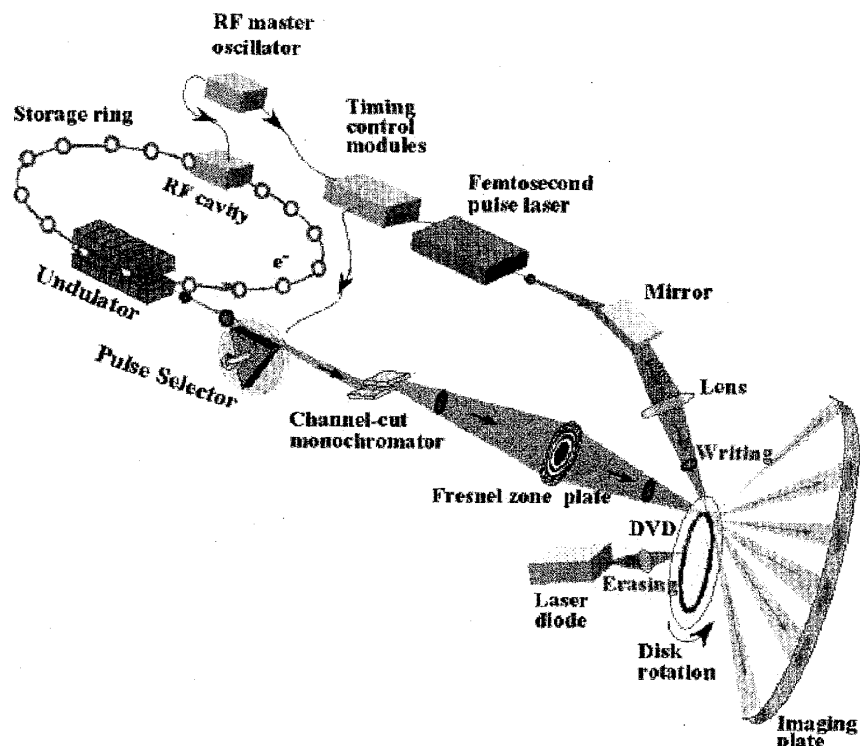
- [1] M. Hanawa, Y. Moritomo, A. Kuriki, J. Tateishi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata, "Coherent Domain Growth under Photo-Excitation in a Prussian Blue Analogue", J. Phys. Soc. Jpn., 72, 987 – 990 (2003)
- [2] Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, "Pressure- and photoinduced transformation into a metastable phase in $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ", Phys. Rev B68, 144106 (2003). (7 pages)
- [3] J. E. Kim, Y. Ohishi, Y. Moritomo, K. Kato, M. Takata and S. Ohkoshi, Charge-transfer transition in two-dimensional $\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-cyanopyridine})_2][\text{W}(\text{CN})_6]\text{H}_2\text{O}$ as investigated by angle-resolved x-ray diffraction, Phys. Rev. B76, 014106 (2007).
- [4] Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, A. Nakamoto, N. Kojima, M. Takata and M. Sakata, "Structural analysis of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ under photo-excitation – condensation of photo-excited high-spin ions?", J. Phys. Soc. Jpn., 71, 2609 – 2612 (2002)
- [5] Y. Moritomo, M. Kamiya, A. Nakamura, A. Nakamoto and N. Kojima, Cooperative formation of high-spin species in a photoexcited spin-crossover complex, Phys. Rev. B73, 012103 (2006) (4 pages).
- [6] K. Kato, M. Takata, Y. Moritomo, A. Nakamoto and N. Kojima, On-off optical switching of the magnetic and structural properties in a spin-crossover complex., Appl. Phys. Lett. 90, 201902 (2007).

3. 時間分解構造解析 <http://pinpoint.spring8.or.jp/CREST/>

光と物質相との関係を考えるとき、「光励起による電子励起がどのようにマクロな相転移へと発展するのか」という疑問に答えたい。そのためには、超短パルスで試料を光励起し、経過時間の関数として回折パターンを測定すればよい。

こうした時間分解構造計測が、世界の放射光施設で開始されている。

ここでは、第三世代放射光施設 SPring-8 において CREST プロジェクトとして推進されているピンポイント構造計測[1,2,3] (代表: 高田昌樹) について紹介する。右図は、BL40XU ビームラインに建設されているピンポイント構造計測装置の概略図である。SPring-8 では、電子のかたまり(バンチと呼ぶ)が高速で蓄積リングの中を回転し、放射光 X 線を発



生している。各バンチから放射される X 線パルスの時間幅は、おおよそ 100ps である。このシステムでは、蓄積リングのマスタータイミングパルスにフェムト秒レーザーと X 線パルスセレクターを同期させ、光励起後の

任意の遅延時間におけるX線回折パターンを測定している。X線パルスセレクターの役割は、フェムト秒レーザーの発振周波数(1kHz)までX線パルスを間引くことである。回折されたX線はイメージングプレート、または、X線CCDカメラに記録される。

このピンポイント構造計測装置で得られたデータ[4]の一例を紹介する。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は光記録材料の一種であり、光励起によりアモルファス相と結晶相との間を可逆的に相転移する。この二つの相の反射率の違いを利用して、大容量光記録が実現されている。この装置を用いて、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス相から結晶相への光誘起相への構造変化プロセスの観測に成功した。時刻0nsではアモルファス相であるが、時間の経過に伴い結晶相に対応した鋭い回折線が出現した。回折線の位置や線幅を詳細に解析することにより、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の相転移プロセスを明らかにし、より高速記録材料の設計指針を得た。

- [1] S. Kimura, Y. Moritomo, Y. Tanaka, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, N. Yasuda, Y. Fukuyama, J. Kim, H. Murayama and M. Takata, X-ray Pinpoint Structural Measurement for Nanomaterials and Devices at BL40XU of the SPring-8, AIP Conference Proceedings, 879, 1238–1241 (2007).
- [2] S. Kimura, Y. Moritomo, Y. Tanaka, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, N. Yasuda, Y. Fukuyama, J. Kim, H. Murayama and M. Takata, X-ray pinpoint structural measurement for nanomaterials and devices at BL40XU of the Spring-8, Synchrotron Radiation Instrumentation: Ninth International Conference, 1238 (2007).
- [3] Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, S. Kimura, H. Kamioka, Y. Moritomo, K. Toriumi, T. Ohshima, H. Tanaka, Y. Tanaka, K. Kato, T. Ishikawa and M. Takata, Ultra-high-precision time control system over any long time delay for laser pump and synchrotron x-ray probe experiment, Review of Scientific Instruments, 79, 045107 (2008)
- [4] Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata, Time-Resolved Investigation of Nanosecond Crystal Growth in Rapid-Phase-Change Materials: Correlation with the Recording Speed of Digital Versatile Disc Media, Applied Physics Express, 1, 045001 (2008).