

## BL-10A：鈹物・合成複雑単結晶構造解析

吉朝 朗<sup>1</sup>，宮脇 律郎<sup>2</sup>，杉山 和正<sup>3</sup>，栗林 貴弘<sup>4</sup>，熊井 玲児<sup>5,6</sup>

<sup>1</sup>熊本大学先端科学研究部，<sup>2</sup>国立科学博物館地学研究所，<sup>3</sup>東北大学金属材料研究所

<sup>4</sup>東北大学理学研究科，<sup>5</sup>物質構造科学研究所放射光科学第二研究系，

<sup>6</sup>総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

### 1. 概要

BL-10A では、放射光 X 線の特長とシンチレーション検出器を用いた単結晶 X 線回折法の優位性を利用した、結晶学的研究手法により、天然産物質である鈹物や優れた物性を発現する物質、新鈹物・新物質の結晶の構造決定や精密構造解析を基盤に、原子レベル構造や電子密度分布、欠陥構造、格子振動特性、相転移機構、物性の発現機能等の実験が行われている。精密単結晶回折実験による精密構造決定、電子密度分布や電子軌道の観測、対称中心存在の有無の決定、空間群の詳細決定と相転移機構、多様な物理現象の発現機構を結晶化学的方面から解明するなど、物質現象の本質を結晶構造解析から明らかにすることを目指している。結晶内に内在する内因的・外因的要因による多くの情報が結晶内に含まれている。これらの情報解読には高い精度での測定が成果を左右し、観測分解能の向上やノイズの低減など実験上の努力が不可欠である。この装置では温度圧力のような物理条件を変えた、ダイヤモンドアンビルセル等による超高压実験、低温・高温実験、雰囲気変化実験、強磁場・電場印可実験等の測定が可能である。放射光 X 線とシンチレーション検出器を用いた単結晶 X 線回折法の特性を最大限引き出した、日本先導・固有の研究ステーションとして、深化を図りつつ、新鈹物・新規物質の探索を行い、次世代の研究者の育成も含め、材料等の開発を推進している。

### 2. 整備開発および運用状況

角度の測定精度を高めるための同価点の観測やハーフスリット系利用、フーリエ打ち切り効果削減のための高角度情報の取得など 4 軸回折計を主軸にして高精度回折強度観測を進めている。ダイヤモンドアンビルなど重量物をゴニオメーターに搭載するため、回折計の保持強度を高くしてある。多くのユーザーが多様な実験に回折計を用いるため、回転部のメンテナンスには細心の注意を払って角度精度を維持している。

本装置の利用には高度な結晶学的知識が必要である。次世代機として、ソフトウェア面での改訂も考慮し、多様な実験をより容易に行える高度化を計画している。シンチレーション検出器を用いた単結晶構造解析の精度向上、超高压ダイヤモンドアンビルセルによる高圧単結晶測定法の特性を配慮して、装置の革新や維持を実験技術ごとに専門の研究推進グループを形成し、広い研究分野に対応できるサポート体制確立に努力している。コンピューターのソフト・

ハード双方の安価・高精度化、二次元検出器利用、妨害散乱 X 線除去法の確立、結晶の外形の読み込みによる吸収補正の容易化、異常分散・多重散乱観測・補正など取り入れことで多様な実験の高効率化や新たな探査法開発や高精度測定への深化が行える。現在、装置の高度化に向けて外部資金の獲得に努力している。集光系も改良して、高輝度化、エネルギー分解能精度の向上、高精度回折データ-XAFS データ同時測定、CT 三次元組織解析、結晶集合体方位決定・単結晶情報取得法等の機能を付加する装置の開発を考えている。

百万 G の超重力印可による新規材料の開発・鈹物の履歴解読に挑戦している。静水圧や衝撃圧縮と異なり、独特な単結晶が作製されている。人為的に一軸方向に大きく圧縮され、全く新しい結晶構造等の詳細が高精度の測定により明らかにされている [1]。日本産新鈹物の発見が続いているが、多くが微小結晶として産する希少・貴重な試料であり、記載には最先端の技術を必要とすることが多い。新物質開発や新鈹物探査は各国の学術的な国力を反映している。特異な構造を有した複雑結晶や新鈹物の結晶学的データの収集や解析には、格子定数の絶対値測定や空間群決定、高精度の強度測定による構造決定など、本装置のような先端の技術が不可欠である。

### 3. ビームタイム利用状況と成果の例

2017 年度には、超重力を印可した新規物質測定、ダイヤモンドアンビルセルによる高圧下での測定、機能性結晶の精密解析に向けた測定、新鈹物の高精度結晶学的データ測定、温度可変測定等多様な測定が行われた。ビームタイムの配分は、PAC の取得点数による時間傾斜配分で行われている。3.0 点以上のものに関しては、ほぼ測定が行える程度の配分が行われている。極微小天然鈹物試料や高圧下での測定では、長時間のマシントimeの配分になる。通常サイズの結晶の電子密度解析等の測定には半日で可能であるが、波長選択等で光学系の調整や波長の精密決定には 1 日を必要としている。装置の更新高度化により、より効率的な運営改善に努める。

最近の本ビームラインに係る研究成果の例から、ザクロ石 (garnet) の仲間と Garnet 構造を取る化合物 [2] について紹介する。ザクロ石の化学式は  ${}^{\text{VIII}}[X_3]{}^{\text{VI}}\{Y_2\}{}^{\text{IV}}(Z)_3O_{12}$  と表される。X 席は 8 配位、Y 席は 6 配位、Z 席は 4 配位である (図 1)。ザクロ石は火成岩や変成岩、交代岩など広く地殻を構成する岩石に産出する。ザクロ石は化学組成や共生鈹物と

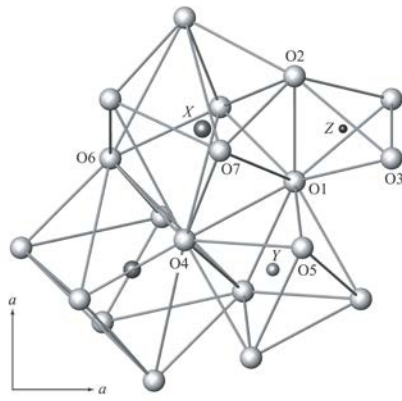


図1 1. Part of the garnet structure. X, Y and Z atoms are located in dodecahedral, octahedral and tetrahedral environments, respectively, coordinated by O atoms. The crystallographically equivalent positions of the O atoms are numbered according to Nakatsuka et al. [10].

の関係を用いて、岩石が形成された温度や圧力が決定できることから、岩石学的地質学的に極めて重要な造岩鉱物の一つである。ケイ酸塩ザクロ石は鉱物学的に化学組成と構造、産状等の共通性から pyrospite (pyrope, almandine and spessartine, Y席が主に Al) garnets と ugrandite (uvarovite, grossular and andradite, X席が主に Ca) garnets に大別される。主要造岩鉱物の輝石の仲間、高压高温下でザクロ石に相転移する。代表的なものが地球のマントル遷移層の主要構成である majorite garnet である [3,4]。プレートの沈み込みに伴い地球深部では  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\times 3 = \text{Mg}_9\text{Si}_6\text{O}_{21}$ ) 直方輝石が  $\text{Mg}_3(\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  garnet に 15-25 GPa, 2500 K 程度で転移する。また、自然界には Z席を V が占有するバナジウム酸塩ザクロ石やフッ化物ザクロ石も産する [5]。レーザに用いられる YAG (yttrium aluminate garnet やマイクロ波用磁性材料に用いられる YIG (yttrium iron garnet) や Garnet 構造の化合物には磁気光学効果などの興味深い物性を発現するものがある [6,7]。

Garnet 構造は、立方晶系と高い対称であるが、3種類の配位多面体席が稜や頂点を共有した複雑な局所構造を持っている (図1)。この3種類の陽イオン X, Y, Z は、特殊位置を占有しており席対称性が高く、座標の自由度が無い。Garnet 構造の配位多面体の構造は、単位格子の大きさと非対称単位中1種類の酸素原子の座標 (x,y,z) のみにより決まる。図2に  $\text{Ca}_2\text{NaY}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  garnet (Y=Mg, Zn, Mn, Cd) の Y席イオンの半径に対する各席の原子間距離を示す [2]。イオン半径の増加に伴う通常の原子間距離の増加が観測される。この garnet 型化合物では、X席は  $\text{Ca}_2\text{Na}$  により占有され、異種元素の統計配置が起こっている。図3に Y席イオンの半径に対する各席の稜の酸素-酸素距離を示している。ここで特徴的なこととして、イオン半径の増加に伴い X席同士の共有稜である O4-O6 距離の大きな減少が観測される。この傾向は Garnet 構造に共通した特異な現象で、この機構が今回 Tokuda et al.[2] により明らかにされた。Ugrandite garnets で広く観測される共有稜が非共有稜より

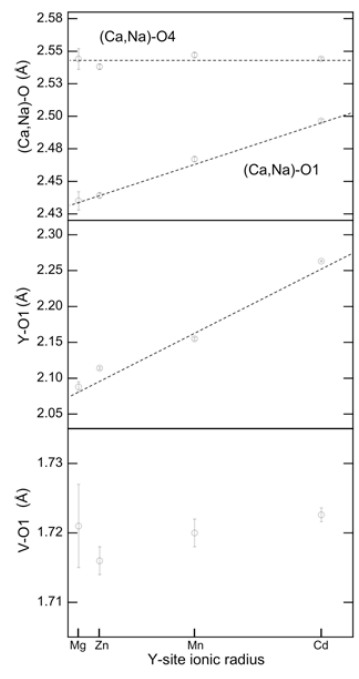


図2 The cation-oxygen interatomic distances plotted against the ionic radii in the Y-site cation (Mg, Zn, Mn and Cd). [2]

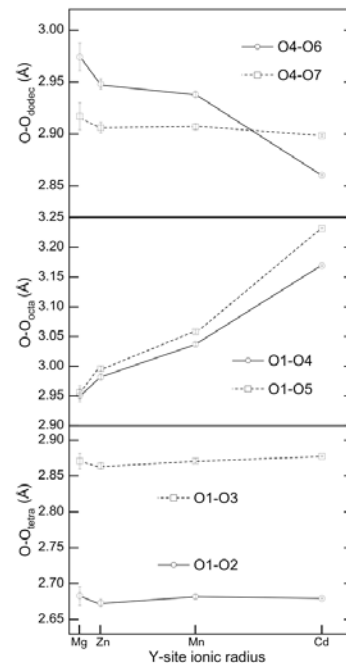


図3 The shared (open circles) and unshared (open squares) oxygen-oxygen edge lengths plotted against the ionic radii in the Y-site cation (Mg, Zn, Mn and Cd)[2].

長くなる現象は、Garnet 構造の座標の自由度の少なさからくるもので、構造中の不適合部は物性にも表れている。多様な陽イオンを占有し、広い固溶域を形成するザクロ石には、座標の自由度の少なさから来る局所的な不適合構造や独特な原子間距離が観測される。ユニークな物性を発現させる一つの要因である。低対称 garnet 構造化合物も多く

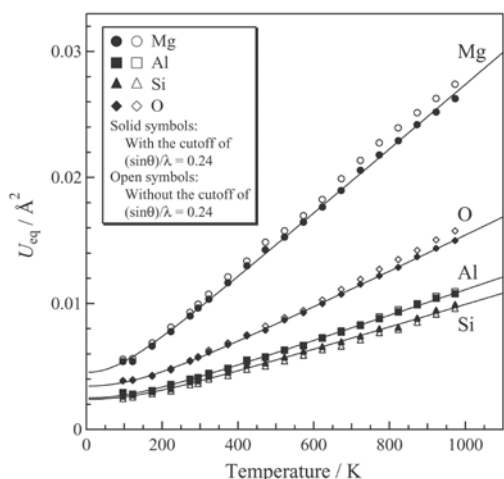


図4 Temperature dependence of  $U_{eq}$  for each atom in pyrope garnet [10]

知られており [3,4,8,9], 低対称化によるドメイン構造からくる光の干渉効果 [8,9] を持つ高価な宝石など研究テーマは多様である。図4に高圧変成岩の指標鉱物である pyrope garnet の精密構造解析の結果得られた平均二乗振幅  $U_{eq}$  の温度依存性を示す。 $X$  席の値が異常に大きく、直線の延長が原点を通らないことから、 $X$  席の off-center 位置の占有と統計配置が観測され、詳細が議論されている [10,11]。

#### 4. 今後の展望

放射光X線の特長とシンチレーション検出器を用いた、このビームラインでの単結晶X線回折実験は、よりその存在意義が増している。波長選択可能装置による異常分散項の利用による近接イオン種の席選択性の決定など、日本における本装置の存在価値をさらに高め、日本先導の先端装置として開発を数年のうちにやりたい。外部資金の獲得に向けて一歩でも進めるべく努力している。多様な重要成果が得られおり、装置の高度化の確かな展望をたてていく。

#### 文献

- [1] T. Mashimo, R. Bagum, Y. Ogata, M. Tokuda, M. Okube, K. Sugiyama, Y. Kinemuchi, H. Isobe, A. Yoshiasa. *Crytal Growth and Design* **17**, 1460-1464 (2017). DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01818
- [2] M. Tokuda, A. Yoshiasa, T. Mashimo, K. Iishi and A. Nakatsuka, *Acta Crystallographica* **C74**, 460-464, (2018). <https://doi.org/10.1107/S2053229618003741>
- [3] A.Nakatsuka, A.Yoshiasa, T.Yamanaka, T.Katsura and E.Ito, *American Mineralogist* Vol 84, 1135-1143(1999).
- [4] A.Nakatsuka, A.Yoshiasa, T.Yamanaka and E.Ito, *American Mineralogist* Vol. 84, 199-202 (1999).
- [5] A. Nakatsuka, H. Chaya and A. Yoshiasa, *Am. Mineral* **90**, 755-757 (2005).
- [6] A.Nakatsuka, K.Iishi, Y.Ikuta and A.Yoshiasa, *Material. Res. Bull.* **39**, 949-956 (2004).
- [7] A.Nakatsuka, Y.Ikuta, a.Yoshiasa and K.Iishi, *Acta Crystallographica*, **C59** i133-i135 (2003).
- [8] Y. Nakamura, T. Kuribayashi, T. Nagase, H. Imai, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **112**, 97-101 (2017).
- [9] Y. Nakamura, T. Kuribayashi, T. Nagase, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **111**, 385-397 (2016).
- [10] A. Nakatsuka, M. Shimokawa, N. Nakayama, O. Ohtaka, H. Arima, M. Okube, A. Yoshiasa, *American Mineralogist* **96**, 1593-1605 (2011).
- [11] A. Nakatsuka, M. Shimokawa, N. Nakayama, O. Ohtaka, H. Arima, M. Okube, A. Yoshiasa, *American Mineralogist* **98**, 783-784 (2013).