

PF-UA 報告（今年度の活動）

庶務幹事 植草秀裕

ご存知のように新型コロナウイルス感染症対応で2020年度PF、PF-AR第1期運転（4-7月）が中止になりました。PF-UAはその重い決断を受け入れ再開に向けてサポートすることを発表しています。その後のPFのご尽力で6月後半の2週間に運転が実施されました（PFのみ）。感染症対応はPF-UA会員の皆様の普段の生活・研究・教育にも大きな影響があったことと思います。2019年度量子ビームサイエンスフェスタも中止となり、それに伴いPF-UA総会も延期となり会員の皆様にはご迷惑をおかけしております。このような状況ではありますが、PF-UAは清水会長のもと、ユーザーの皆様の御協力をいただきながら第三年目を迎え、ユーザーを取り巻く環境の変化に注意しながら活動を進めて参ります。

2019年度はPF-UA幹事会・運営委員会に関する内規を整備し成立や遠隔会議、メール審議などを明確に規定しました。現在のような対面会議が難しい状況では重要な内規です。また、PF-UAに関係する研究会などのサポートの一環として、研究会等の活動を支援する内規を整え、実際にPF研究会に支援を行いました。この支援に興味をお持ちの会員はぜひご連絡ください。

本来でしたら総会でご報告するべきところでしたが、1月にPF-UA次期会長選挙が行われ、高橋嘉夫会員が次期会長に選出されました。次期会長の任期は2021年度～2023年度の3年間です。

2020年度PF-UAは引き続き、下記の活動を行う予定です。

- 1) 会則・細則の英語化
- 2) Webの整理と英語ページの作成
- 3) 後期に次期運営委員の選出に関する手続きを開始する

今期は延期されている総会の開催、秋季に幹事会・運営委員会の開催を予定しております。PF-UAはUG活動を活性化し、サポートをしてきたいと考えています。また、ユーザーの皆様の声を施設側に届けることはPF-UAの大きな役割です。PF-UAの活動について、ご意見がございましたら、PF-UA事務局にご連絡いただけましたら幸いです。今後ともPF-UAへのご参加、ご支援よろしく申し上げます。

鉱物・合成複雑単結晶ユーザーグループ活動紹介

熊本大学先端科学研究部 吉朝 朗

東北大学理学研究科 栗林貴弘

東北大学金属材料研究所 杉山和正

KEK 物構研 熊井玲児

はじめに

本ユーザーグループでは、放射光X線の特長とBL-10Aに設置された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、天然産物質である鉱物や優れた物性を発現する物質、新物質・新鉱物の結晶構造決定や精密構造解析を主流として、d電子等の電子密度分布、欠陥構造、格子振動特性、相転移機構、物性の発現機能などの研究が行われています。洗練された単結晶回折実験による電子密度分布決定や電子軌道の観測、キラリティーや対称中心存在の有無の判定、空間群の再調査と相転移、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ための多様な研究が行われています。結晶に内在する内因的・外因的要因による多くの情報が結晶内に含まれています。これらの情報解読には高い精度での測定が必要で、測定分解能の向上やノイズの低減が成果を左右します。このグループでは、ダイヤモンドアンビルセル等による超高圧実験、低温・高温実験、雰囲気変化実験、強磁場・電場印可実験などの測定により、物理的・化学的条件を変えた観測が広く試みられています。極微小結晶や特異な構造を有したものの観測には、現在の限界を超えての観測域を広める技術的な試みや開発努力が続けられています。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線回折法の特長を最大限引き出したビームラインとして新鉱物・新規物質の探索も含めて次世代の研究者の育成にも努めています。

最近の研究から

BL-10Aでの単結晶X線回折実験による最近の成果の例を紹介します。茨城県日立鉱山から発見された珍しい化学組成 $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ を持つ鉱物が、新しいタイプの結晶構造をもつ新鉱物であることが公表されました[1]。この鉱物は、国際鉱物学連合の新鉱物、鉱物の記載や分類に関する委員会において審査され、2018年6月に新鉱物として承認を受け、日立鉱（hitachiite）と命名されました。茨城県からの新鉱物の発見は初めてです。この研究成果は、鉱物学分野で最も権威ある英国の学術雑誌「Mineralogical Magazine」に掲載されました。日立鉱山不動滝鉱床は5.3億年前に生成された日本最古の鉱山の一つです。不動滝鉱床は、海底熱水鉱床を起源とする鉱床であることから、海

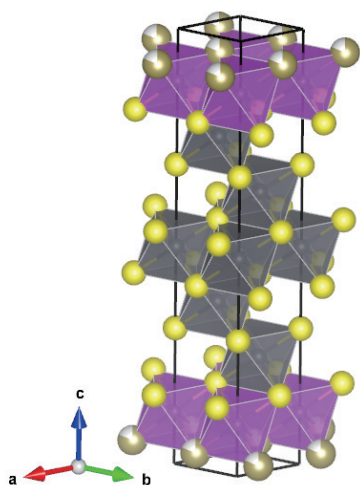


図1 新鉱物「日立鉱」 $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ の結晶構造図[1]。硫黄に囲まれた灰色の鉛多面体層が $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ 層に挟まれた構造。関連構造を示す $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} \cdot n\text{PbS}$ の式で日立鉱は $n = 5$ で、 PbS 層が5層挟まれている。

底で形成される熱水鉱床には日立鉱が普遍的に存在すると考えられ、地球科学的な見地から、鉱床の生成環境の研究に役立つことが期待されます。この新鉱物は貴重・微量・極微小で、重金属元素（PbとBi）を含むため実験室では構造解析が難しく、BL-10Aの装置が役立ちました。この鉱物に関連した構造群は化学組成と結晶構造に基づく考察（図1）から、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} \cdot n\text{PbS}$ （ $n = 5$ が日立鉱）で表されることが明瞭になりました。前述の式に基づく $n = 3$ および4の鉱物は未発見で、新たな鉱物種として発見される可能性が残されています。

次に、第三の結晶構造を持つ単体ヒ素（As）のユニークな構造と極めて重要な電子構造が明らかにされた研究例を紹介します[2]。国立科学博物館のグループは大分県でこれまでに知られていなかった単体ヒ素の鉱物を発見しpararsenolampriteと命名し国際鉱物学連合の認定承認を得ました。この鉱物の構造は不明であったのでBL-10Aの装置を用いた単結晶回折実験により、構造が解明されました[2]。この構造は（図2）、白リン構造部（高压相）と黒リン構造部（低压相）が原子レベルで規則配列（混在）した構造で、化学結合論的に極めて重要な構造です。第一原理

計算によるシミュレーションでこの構造の最適化により、結合軌道の混成様式の再現や物性の予測が行われました。この構造では、白リン構造部位と黒リン構造部位はそれぞれ正と負に帯電し、同元素間で電子の供与・授与が起っています。第一原理計算から白リン構造部位と黒リン構造部位の電子状態の違いはd軌道の混成の違いにより現れることが明らかにされました。このd軌道の寄与は層間距離を変えることや双晶によりコントロールできます。グラフェンに対応する単層リンが量子デバイスとして注目されていますが、このヒ素結晶は量子物性分野において新たな可能性を切り開く物質です。シミュレーションでは、間接ギャップを有する半導体で特別な面内異方性を持っており、オプトエレクトロニクスと機能デバイスに潜在的な用途があることが示されています。

おわりに

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、多様な重要成果が得られおり、今日でもその存在意義は大きいと思います。本回折系は設置後かなりの年月が経過しているため、普段から交換すべき物品の確保やメンテナンスなどに努めています。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は高く、装置の高度化へ向けても展望をたてたいと願っています。この装置はユーザーフレンドリーではなく、活用には結晶学の知識が必要です。若手研究者や学生の基礎科学力の向上に適した面が強くあります。教育的サポート体制の維持や多岐にわたるユーザーネットワークを広げる努力も続けています。

- [1] Hitachiite, $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$, a new mineral from the Hitachi mine, Ibaraki Prefecture, Japan, T. Kuribayashi, *et al.* Mineralogical Magazine, volume **83**, (2019), 733–739. doi:10.1180/mgm.2019.45
- [2] Natural arsenic with a unique order structure: potential for new quantum materials. A. Yoshiasa, *et al.*, Scientific Reports, volume **9**, (2019) Article number: 6275 <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42561-8>

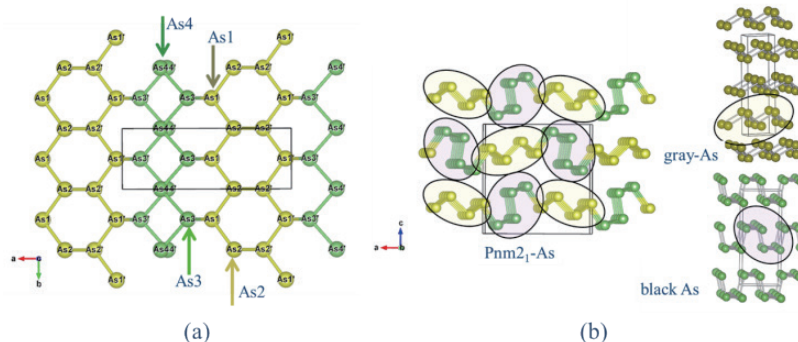


図2 第三の単体ヒ素の構造。白リン構造部位と黒リン部位が規則配列し、同元素間で電子の供与・授与が起り、それぞれの部位は正と負に帯電している[2]。

物質物理ユーザーグループ活動紹介

広島市立大学情報科学研究科 八方直久
京都大学産官学連携本部 福田勝利
日本製鉄(株) 村尾玲子
東北大学金属材料研究所 杉山和正

はじめに

物質物理(Materials Physics)ユーザーグループ(UG)は、旧 BL-3A で利用していた 3 軸 4 円回折計や表面回折計の BL-6C への移設に伴い結成され、2007 年より実験を開始しました。災害などによる一時的な中断もありましたが、14 年目を迎えることができました。物質物理・物質化学的な放射光研究を通じて、新規材料開発を目指し、結晶構造と物性・機能との相関を調べるなどの基礎研究を推進しています。発足 5 年目の 2011 年夏に 1 度目のユーザーグループ紹介をさせていただきましたので、その後の約 10 年間、特に最近 5 年間程度の研究を中心に紹介させていただきます。

本 UG では、研究の多様性のため、実験技術ごとに小グループを作り、物質物理的な研究を展開する研究者をサポートしています。長らく、共鳴磁気散乱、蛍光 X 線ホログラフィー、表面回折、動的構造解析、精密構造解析の 5 つの小グループを構成して活動を行ってきましたが、2 年ほど前から、「共鳴磁気散乱」小グループの活動は、装置が共通の「精密構造解析」小グループに引き継がれ、現在は 4 つの小グループで活動しています。本 UG 代表も佐々木聡(当時、東工大)より、奥部真樹(当時、東北大)を経て、現在は広島市大の八方直久に引き継がれました。小グループ数は一つ減りましたが、課題数は 10 年前の 7 課題程度から 15 課題程度へと倍増しています。詳しくは小グループごとの記事で紹介いたしますが、科研費・新学術領域「3D 活性サイト科学」(2014-2018 年度)により、「蛍光 X 線ホログラフィー」小グループのユーザーが、この課題増加に貢献しています。

旧 BL-3A からの移設当初は、光学系レイアウトの制約から高エネルギー X 線の集光が困難でしたが、2014 年度

には分光器とミラーが上流に移設され、二結晶モノクロメータとシリンдриカル・ベントミラーで構成されるフルスペックの 2 次元集光単色 X 線ビームラインとなりました。各小グループが、それぞれの測定機器の保守・高度化を行うと共に、ビームラインの保守・高度化を協力して行なっています。ビームライン制御 PC の OS の変更(マイクロソフト社のサポート終了に伴う Windows 7 から Linux への変更)とソフトウェア整備(STARS や、XAFS 測定ソフトなど)、一部のハードウェア整備を、KEK の協力を受けて行うことができました。この整備によって、ユーザー持ち込み PC のビームラインへの LAN 接続が容易になり、各小グループが X 線ビームのエネルギー制御を含めた独自のソフトウェア開発を行なっています。新型コロナウイルス対策のためにも、今後、より一層のリモート化を推進していく予定です。

蛍光 X 線ホログラフィー小グループ

蛍光 X 線ホログラフィー法は、単結晶中の特定元素周辺の 3 次元原子配置を可視化する方法で、十数近接原子までの原子位置とそのゆらぎについて詳しい情報を得ることができます。単結晶試料の方位を変化させて、特定元素から発する蛍光 X 線の 2 次元強度変化を観測してホログラムを記録し(図 1(a))、フーリエ変換を計算することにより、特定元素周辺の 3 次元原子イメージをモデルフリーで得ることができます。蛍光 X 線ホログラフィー小グループ(代表: 広島市立大学情報科学研究科, 八方直久)では、この約 10 年間に 8 組の新規ユーザーを受け入れ、それに伴う装置開発も行ってきました。2014 年度に、科研費・新学術領域「3D 活性サイト科学」(代表: 奈良先端大, 大門寛先生)が採択され、8 組のうち 6 組の新規ユーザーは、この新学術領域より参入しました(計画班から 3 組、公募班から 3 組)。

特に、バイオ試料の測定に力を入れ、ヘモグロビンのホログラム測定に成功しました。従来の測定装置を用いた場合、ヘモグロビンなどのバイオ試料では X 線が透過するため、その透過 X 線が試料背面の回転ステージで散乱され、ホログラムの質を著しく低下させました。試料ホルダの改

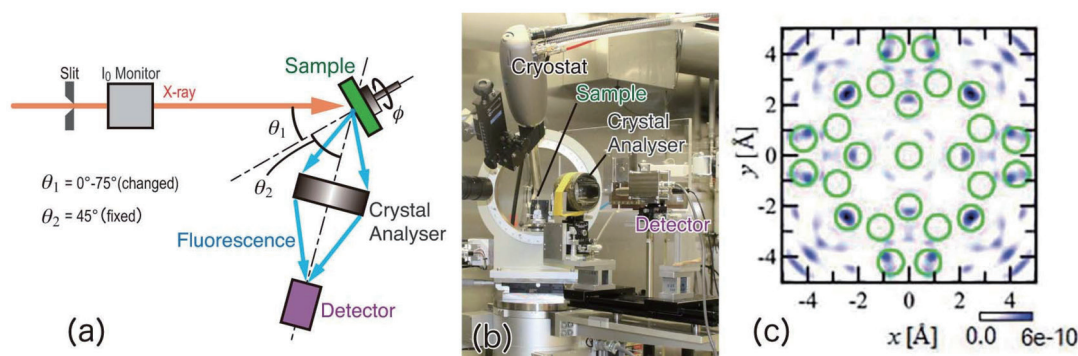


図 1 (a) 蛍光 X 線ホログラフィー測定の模式図, (b) バイオ測定用セットアップ, (c) ミオグロビンの Fe 周辺の原子像

良などを試みましたが問題は解決せず、最終的にサークル型回転ステージを用いて、試料背面の散乱体を排除するセットアップ（図1(b)）を完成させることで、良質なホログラムを取得することができました。ヘモグロビン中のヘム鉄は16種類の向きを持ち、本手法では、その16種類の合成を観測することになるため、従来の再生法では原子像を見ることができませんでした。その後、ヘモグロビンよりも構造が単純なミオグロビンについて、結晶の対称性を利用した工夫をすることで鉄の周りの窒素原子を何とか再生（図1(c)）するところまで漕ぎつけました。まだ、新たな知見を得られる段階には至っていませんが、測定対象を広げるために、意義のある研究テーマであると考え、今後、他のバイオ試料の測定を行うとともに、像再生アルゴリズムの開発を行っていく計画です。

また、無機材料についても、軽量高強度材料、シンチレータ材料、インバー合金、トポロジカル絶縁体、太陽電池材料、超伝導材料など、多くの分野の測定を行ってきました。これまで測定が難しかった比較的軽元素のカルシウムやカリウムのホログラムを得るために、新しい結晶分光器の開発も行い、カルシウムをドーパントとする材料の測定にも成功しました。今後も、装置の高度化（測定温度範囲の拡大、微量試料の測定、測定の高速度と自動化など）を進めていく予定です。

表面回折小グループ

表面回折グループ（代表：京都大学産官学連携本部、福田勝利）では、全反射条件（すれすれ入射）下における物質表面部で起きる回折現象を利用し、薄膜材料や物質最表面を調べています。薄膜4軸回折計を用いた表面回折法に放射光の特性を活かし、無機・有機単分子の構造解析からエピタキシャル成長薄膜の解析や電池化した際の電気化学反応との相互解析など、物質科学的側面から応用面にかけて幅広く研究を進めています。最近の成果としては、ルテニウム金属ナノシート（単分子）を2層重ねてから還元することで通常のhcp金属には見られない特異なAAスタックが存在することを発見しています。これをPF内の他のビームラインの光電子分光測定と合わせて解析すること

で、金属原子層の厚みによって引き起こされる金属-絶縁転移のメカニズムについて考察することができました。また、MXenesに代表される炭化物二次元材料の中でも最薄となる、 Mo_2C ナノシートの構造解析にも成功してきました。その他、酸化チタン系や粘土系など新規合成したナノシートの構造解析も進めています。電気化学測定との連携については、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ナノシート（図2参考）や MoS_2 の電気化学特性と構造の関係などについても成果が得られています。

動的構造解析小グループ

動的構造解析小グループ（代表：日本製鉄(株)、村尾玲子）では、試料水平型の多軸回折計（注1）に高温雰囲気炉や、電気化学反応セルを搭載して様々なin situ X線回折測定実験を行い、材料・プロセスの基礎基盤研究からイノベーションまで幅広い分野の研究に取り組んでいます。近年は、製鉄、製鋼プロセスに関する高温反応の素反応解析や溶液中腐食反応解析を中心に行っています。

製鉄プロセスは固-液-気共存の不均質非平衡反応が特徴です。例えば、高炉原料である焼結鉱の製造プロセスでは、10 mm以下の鉄鉱石（粉鉱）と石灰石、粉コークスを少量の水を添加して作製した造粒物をコークスの燃焼により高温まで加熱します。 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の共晶温度（1480 K）以上の高温で数分間保持することで、 Ca-Fe-O 系の酸化物融液が生成し液相焼結が拡散律速で進行します。融液から生成する多成分カルシウムフェライトが鉄鉱石粒子同士を接着することで、高炉で求められる強度や通気性、被還元性を持つ焼結鉱ができます。実際には不純物（ Al_2O_3 、 SiO_2 など）や粒度分布、温度分布、酸素分圧などの影響で様々な反応が進行します。このような複雑な反応の解析には、in situ測定が欠かせません。実工業プロセスに近い反応条件での解析はもちろんですが、様々な因子がどのように作用するのかを調べるために局所反応を模擬して因子毎に素反応解析を行うことが重要です。図3(a)の $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 擬二元系状態図に示した組成比（ $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}=90:10$ 重量比）となるように Fe_2O_3 、 CaCO_3 試薬粉末を混合し、昇温速度30 K/minで加熱した時のXRDパターンの温度変化

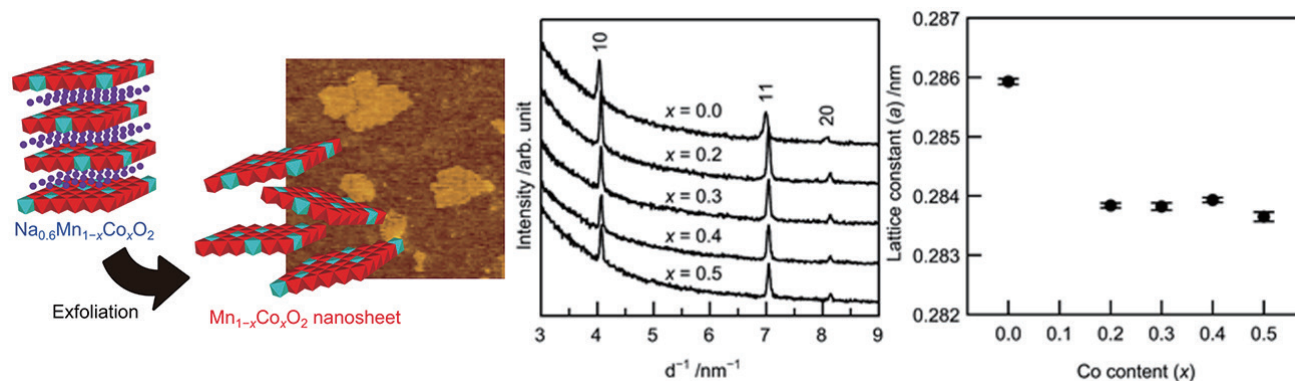


図2 酸化マンガ／コバルトナノシート単分子（図左）とそれらの面内回折パターン（図中央）とa軸の値（図右）

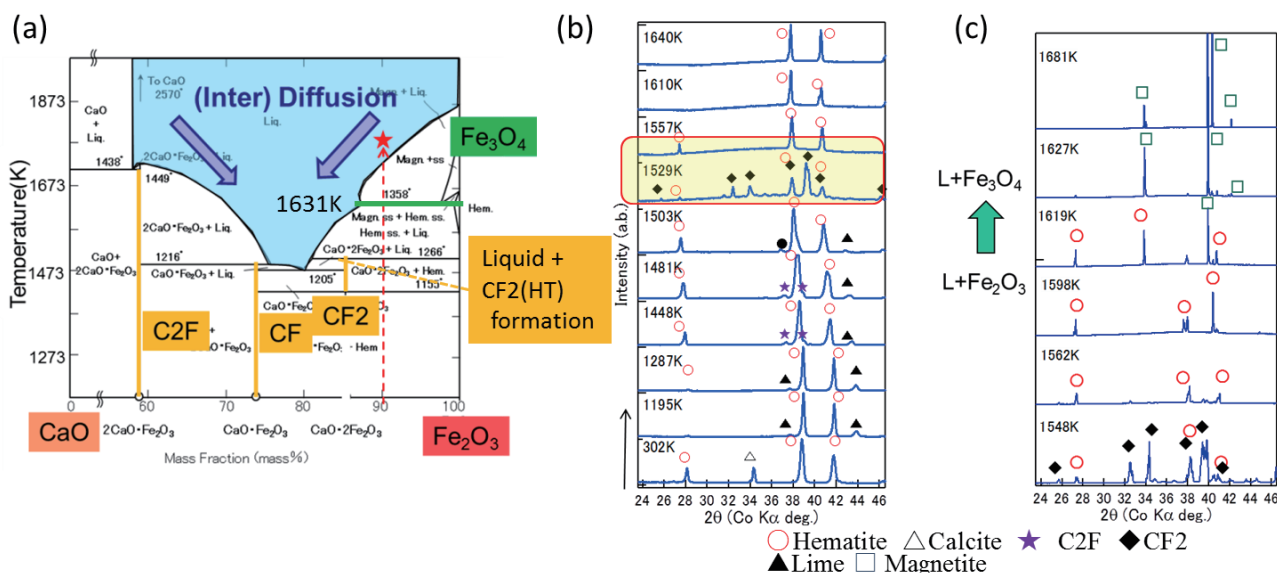


図3 (a)CaO-Fe₂O₃ 擬二元系状態図および 10CaO-90Fe₂O₃ の昇温過程の XRD パターン (b) 大気, (c)N₂-4%O₂ 雰囲気

が図 3(b)(c) です。1000 K 付近から CaCO₃ の脱炭酸により CaO が生成し、1448 K では Ca₂Fe₂O₇ の生成が観測されます。1529 K で融液生成によるハローパターンが観測され、液相による拡散の進行により高温相の CaFe₄O₇ の生成が急速に進みます。さらに高温では Fe₂O₃ と融液の固液共存となります。平衡状態図では 1631 K で Fe₂O₃-Fe₃O₄ 相変態がありますが、大気中、昇温速度 30 K/min では 1650 K 以上に到達しても Fe₃O₄ の生成が観測されませんでした。一方、酸素濃度 4% 雰囲気では、Fe₃O₄ への相変態を明瞭に観測できました。このように in situ 測定で得られた基礎知見と、熱分析、高温組織観察などの分析手法を相補に組み合わせて、焼結反応の CCT (連続冷却変態曲線: Continuous Cooling Transformation) 図の作製に取り組んでいます [1]。(日本鉄鋼協会 澤村論文賞を受賞)

また、2014 年度に行われた集光ミラー移設によりカットオフ問題が解消され、X 線エネルギー 19 keV 程度の中エネルギー領域まで使用できるようになりました。これにより、透過法での測定など分析方法の幅が広がりました。

注 1) 本回折計は民間共同研究で設置した装置で、現在のところ、日本製鉄 (株)・高エネ研との共同研究でのみ利用が可能となっています。

引用文献

[1] M. Kimura and R. Murao, ISIJ int., **53**, 2047 (2013).

精密構造解析小グループ

精密構造解析小グループ (代表: 東北大学金属材料研究所、杉山和正) では、主に X 線異常散乱法 (AXS) を用いた単結晶構造解析を行っています。AXS 測定には (株) リガク AFC-5 型 4 軸回折計を用い、Si(111) モノクロメータで入射 X 線のエネルギーを選択しています。また、偏光因子による高角側での回折強度の減衰を避けるため、ダイ

ヤモンド移相子を用いて入射 X 線を円偏光に変換します。

天然鉱物中の微量元素の存在様式の決定を試みました。Andalusite (Al₂SiO₅) に Mn が固溶したものは viridine と呼ばれエメラルドグリーン～黄色の着色を示します。原子番号の近接する Mn および Fe を識別して存在形態を議論するためには、たとえ隣り合う原子番号の元素であっても確実にその分布状態を決定できる AXS が有効です。AXS 測定には Mn K 吸収端エネルギー (EM_n) - 25 eV および EM_n - 150 eV の単色 X 線を用いました。測定結果から viridine 中の Mn (Mn₂O₃: 6.5 wt%) の分布状態を決定し、Mn が andalusite 構造中の 6 配位席 (M1 席) を占有していることを明らかにしました。また、Fe (Fe₂O₃: 1.3 wt%) についても同様に Fe K 吸収端近傍での AXS 測定を行い、M1 席と 5 配位席である M2 席の両方に分布していることを明らかにしました。ただし、Fe 含有量が少ないことから Fe の電子密度分布に十分な精度がなく、占有率を議論するまでには至っていません。この点について、AXS による分布状態の決定と XAFS 法のような元素選択性がある局所構造解析手法を組み合わせることで、結晶構造中の各微量元素の存在様式をより精密に決定することが可能であると考えています。

また、Al-Co-Pd 系合金にみられる擬マッカイクラスターの化学組成および原子配列に着目し、多面体配列における元素分布の解明を目的とする AXS 実験を行っています。

おわりに

物質物理ユーザーグループの活動を支えてくださっているユーザー各位、PF スタッフの皆様に感謝いたします。この記事を書きかけに、多くの皆様に BL-6C での実験、蛍光 X 線ホログラフィー、表面回折、高温雰囲気炉や電気化学反応セルを用いた X 線回折、X 線異常散乱に興味を持っていただき、研究活動に参加していただければ幸いです。

構造物性ユーザーグループの紹介

広島大学先進理工系科学研究科 松村 武
物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門
山崎裕一
東京大学新領域創成科学研究科 有馬孝尚

1. 構造物性ユーザーグループの目的と概要

X線は100年以上前から結晶中の原子の配列を調べるために利用されてきました。放射光X線の特長を利用すると、いわゆる結晶構造だけでなく、電子密度や電子スピンなどの空間配列（電子自由度構造）を決定することができます。構造物性ユーザーグループ（UG）は、物質の性質と電子自由度構造との関連性を解明する研究を推進するために、情報を交換するとともに必要なハード・ソフトウェアを計画・整備し共有化するために作られました。さらに、本グループは、SPring-8を主に利用する研究グループや中性子やミュオンを利用する研究グループとも協力することにより、幅広い観点から研究を推進することを目指しています。

放射光X線の特長を活かした構造物性研究といっても、どのような物質の性質に着目しているかに応じて、結晶表面の原子配列解析、電子密度分布の解析、電子スピン配列解析、微小結晶の構造解析、格子振動の解析など、さまざまな手法が用いられることになります。したがって、PFあるいはPF-ARにおいて本UGが利用するビームラインは、3A、4B2、4C、8A、8B、11B、11A、13A、16A、NE1A、NE5Cと多岐にわたっています。

一般的に、原子配列や電子密度分布に関する放射光X線研究では、光子エネルギーの高い放射光X線を用いることの利点が大きく、SPring-8の利用価値が高くなります。一方、電子スピンの空間配列（磁気構造）に関する研究では、共鳴散乱実験が有力な手法となるため、各元素の吸収端に合わせて比較的低い光子エネルギーのX線を用いる必要が出てきます。

以下では、本UGの最近の成果のうち、磁気構造研究に関する代表的なものを2つ紹介します。

2. 変形カゴメ格子反強磁性体 $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ における三量体形成 [2018G039][2015S2-007]

近年、スピンの互いに平行や反平行に並ぶ単純な磁気秩序を取らない特殊な磁性体が注目されています。このような磁気構造が形成されると、その上を流れる伝導電子も影響を受けて電気伝導の異常となって現れます。逆に、伝導電子もまた、スピン秩序をもたらす相互作用そのものを担っており、特異な磁気構造の形成と伝導電子の波動関数の総合的理解は重要テーマとなっています。こうした研究を進めていく上で、BL-3Aでの低温強磁場を利用した共鳴・非共鳴磁気散乱実験は極めて重要な役割を担っています。

本課題で取り上げた $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ では、三角形を頂点共有した二次元ネットワーク上にスピン $S=7/2$ を持つ Gd イオンが配置され、最近接の3個の Gd が合成スピン $S=21/2$

の三量体を形成するというめずらしい物質です。 $S=21/2$ のスピンは 18.5K と 17.5K で2段階の磁気相転移を起こします。これがどのような構造なのかを調べるため、BL-3Aで共鳴X線磁気回折実験を行いました [1]。磁気構造を調べるためには、通常、中性子回折が用いられますが、Gd は 49700 barn という巨大な中性子吸収断面積を持つ元素なので、特定の Gd 同位体で育成した試料を用いなければ、中性子で磁気回折ピークを観測することは極めて困難です。一方、X線にはそのような制限はありません。さらに、放射光X線を磁性研究に使うメリットには、偏光状態の制御および解析による磁気構造の詳しい検討や、高い空間分解能による秩序ベクトルの高精度測定があります。こうした長所をフル活用した結果、図1に示すように、 $S=21/2$ の巨大合成スピンの二次元ネットワークと平行に伝播するらせん磁気秩序を起していることがわかりました [1]。

さらに、このらせん磁気秩序に対し、二次元ネットワークと垂直な方向（c軸）に磁場をかけると、磁気スキルミオン格子（Skyrmion Lattice, SkL）と呼ばれる特殊な秩序構造が形成されることがわかりました [2]。これまで SkL はキラルな結晶構造をもつ磁性体でのらせん磁気秩序をベースに観測されてきたもので、結晶の対称性が低いことによってスピンのねじれをもたらす相互作用によって実現されるとされてきました。 $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ のような結晶の対称性が高い物質でも起こり得ることがわかり、その機構解明が新たなテーマになっています。また、SkL のような状態が希土類化合物で実現すると周期が短くなるため、局所的に巨大な創発磁場がもたらされ、大きなホール効果として観測されるのが特徴です [2]。 Gd_2PdSi_3 など他の Gd 化合物でも同様な現象が観測されています [3,4]。また、らせん秩序だけに限らず、 $\text{Dy}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ のように格子整合な 120 度構造を基本とした磁気秩序でも、特殊な磁気構造と創発磁場との間に密接な関係があることがわかってきています [5]。いずれの研究においても、BL-3Aでの低温強磁場中磁気散乱実験が重要な役割を担っており、新たな展開につながっています。

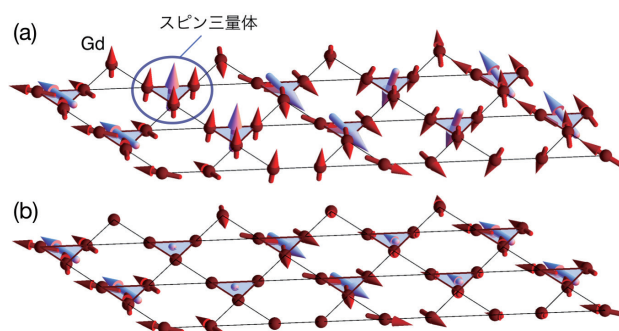


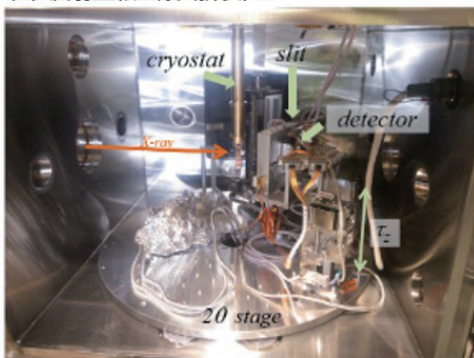
図1 低温相 ($T < 17.5$ K) で実現する Gd スピン三量体によるらせん磁気構造。三角クラスターの中心にある矢印は三量体の合成スピン。(b) 中間相 ($17.5 \text{ K} < T < 18.5 \text{ K}$) でのサイン波型磁気構造。

3. 共鳴軟X線散乱による磁気構造の観測 [2015S2-007, 2018S2-006]

3d 遷移元素の L 吸収端やランタニド元素の M 吸収端、酸素の K 吸収端などは軟X線領域に存在するため、軟X線散乱はこれらの元素を含む磁性体材料の磁気構造を調べる強力なプローブです。硬X線回折とは違い、高真空チェンバー内に軟X線用の回折装置を組み上げる必要があるため技術的に難しい点がありますが、磁性体の物性に強く関与する電子軌道のスピン分極を直接観測できるため、磁気構造の観測に有効な計測手法となります。構造物性グループでは、軟X線アンジュレータビームラインである BL-13A, 16A を中心に軟X線領域の共鳴X線散乱実験を行うための高真空対応の回折装置を開発してきました。

共鳴軟X線散乱の実験手法には大きく分けると反射配置と透過配置の2つがあります(図2)。反射配置では高角に現れる磁気散乱を観測するため、磁気変調の波長が10ナノメートルを切るような比較的短い磁気構造を観測することができます。物質の金属-絶縁体転移と関連する磁気秩序[6,7]やマルチフェロイクス物質の強誘電性分極発現に關与する磁気構造[8]、希土類金属の反強磁性秩序構造[4]などの観測を行ってきました。また、軟X線を試料にすれすれの角度に入射(グレイジングインシデント)して高角に発現する磁気散乱を関することで、試料表面の反強磁性秩序を選択的に観測することもできています[10]。軟X線は試料への侵入長が短い(典型的な3d遷移元素であ

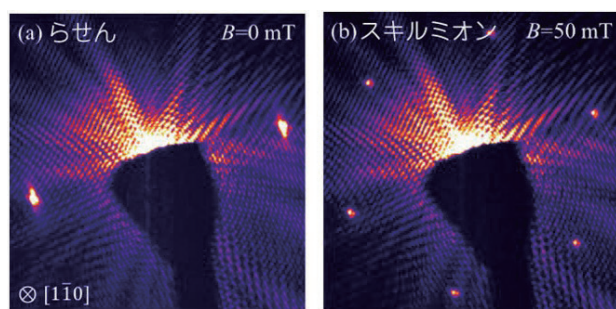
(a) 反射型軟X線回折装置



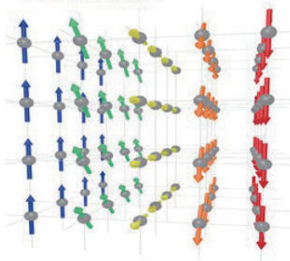
(b) 透過型軟X線回折装置



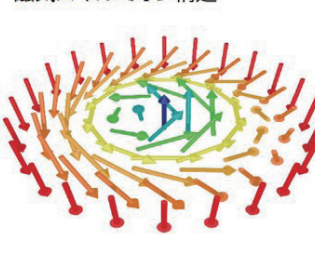
図2 共鳴軟X線散乱装置



らせん磁気構造



磁気スキルミオン構造



(c) 磁気スキルミオン格子の実空間像

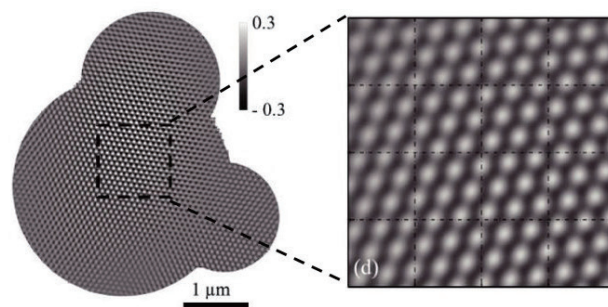


図3 共鳴軟X線小角散乱による磁気スキルミオンの観測

れば数百ナノメートル程度)であるため、薄膜試料や試料表面の磁気構造を感度良く観測できる特長があります。

一方で、透過配置の共鳴軟X線磁気散乱は、より長周期の磁気秩序を観測するのに向いています。上述のように軟X線の侵入長が短いため、試料を集束イオンビーム(FIB)加工法などで薄片化する必要がありますが、試料を透過して小角領域に発現する磁気散乱を高感度に観測することができます。構造物性グループではヘルムホルツコイルを搭載した透過型共鳴軟X線小角散乱装置を開発して、磁気スキルミオン格子を観測することに成功しています(図3)[11]。磁気スキルミオンはサイズが数十ナノメートルから数百ナノメートル程度の磁気渦状構造体です。トポロジカルに安定な構造であり、外場によって高い応答性を示すことから次世代のスピン트로ニクスデバイスへの応用が期待されています。外場によって磁気スキルミオンがどのように応答するかを調べるのが重要になります。本研究では、電場や応力を印加することによって磁気スキルミオンが生成・消滅できることを観測しています[12,13]。また、コヒーレント軟X線を使うことで、逆空間の回折図形から実空間像を再構成することも可能になります。コヒーレント軟X線回折イメージング手法と共鳴軟X線散乱を合わせ

ることで磁気スピン格子を可視化することに成功し(図3) [14], さらに共鳴X線散乱の特長である元素選択な実空間イメージングすることも可能になっています [15]。

マイクロ波や光照射などの外場に応答する磁気ダイナミクスの観測やコヒーレント軟X線回折トモグラフィ計測による3次元磁気構造の観測をターゲットに引き続き装置の高度化を進めています。

参考文献

- [1] T. Matsumura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 023704 (2019).
- [2] M. Hirschberger *et al.*, Nat. Commun. **10**, 5831 (2019).
- [3] T. Kurumaji *et al.*, Science **365**, 914 (2019).
- [4] M. Hirschberger *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 220401 (2020).
- [5] S. Gao *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 241115 (2019).
- [6] H. Nakao *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 245146 (2018).
- [7] K. Yamamoto *et al.*, Phys. Rev. B, **97**, 075134 (2018).
- [8] Y. Ishii *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 174428 (2018).
- [9] H. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 174411 (2020).
- [10] Y. Yamasaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **85**, 023704 (2016).
- [11] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 220421(R) (2015).
- [12] Y. Okamura *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 174417 (2017).
- [13] Y. Okamura *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 184411 (2017).
- [14] V. Ukleev *et al.*, Quantum Beam Science **2**, 3 (2018).
- [15] V. Ukleev *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 144408 (2019).

ただいたアンケートを基に、施設側と協力して、ユーザーの皆さんの困りごとや疑問などにお応えしていくつもりです。ユーザーの皆さんと広く情報を共有したいので、奮ってご参加ください。日程は現時点で決定できておりませんが、10月下旬から12月中旬頃を予定しております。メールなどで決まり次第すぐにご連絡します。

その他、講習会に限らず、ご質問ご要望等もお待ちしております。px_pfug@kek.jp まで遠慮なくご連絡ください。

タンパク質結晶構造解析グループ(PX-UG)からのお知らせ

PX-UG 代表 茨城大学大学院理工学研究科 海野昌喜

4月にもお知らせしましたが、2019年度のユーザーグループミーティングが中止になり、PX-UGの皆さんと情報交換・意見交換を行うことができませんでした。その時にお話しする予定だった事項を含め、PX-UG幹事会からの大切なお知らせをいくつかユーザーグループのホームページに掲載しました。(http://research.kek.jp/group/pxpfug/katsudo/2019UGmeeting.html)

また、2019年度の中級者講習会のまとめと発表スライドや動画を一部アップロードしましたので是非ご覧ください。PAC申請書の書き方の注意点や旅費に関して、また、全自動測定についてなどビームタイムの現状やnative SADによる構造解析状況についての情報を掲載しております。(http://research.kek.jp/group/pxpfug/katsudo/shiryo5.html)

さらに、2020年度も中級者講習会を行う予定です。情報は随時お知らせしますが、今年度はZoomなどのテレビ会議システムを用いた遠隔会議形式で行う予定です。時々ホームページ(http://research.kek.jp/group/pxpfug/)をご覧ください、重ねてお願い申し上げます。主な内容は、全自動測定・リモート測定についてと、コロナ時代の構造生物学的研究についてです。先日ご協力をい