

解説

# 高圧力下の単結晶 X 線回折実験

浜谷 望

お茶の水女子大学理学部物理学科

Single-Crystal X-Ray Diffraction Experiments at High Pressure

Nozomu Hamaya

Department of Physics, Faculty of Science, Ochanomizu University

Structural information for a full understanding of the behavior of matter is best obtained by single-crystal diffraction techniques. Recent advances in high-pressure technologies and the advent of very brilliant x-ray sources have greatly extended the pressure and temperature ranges accessible to single-crystal diffraction experiments. In this article, we review the developments of single-crystal high-pressure diffraction studies, including those using state-of-the-art techniques on synchrotron sources.

## 1. はじめに

現在, ダイヤモンドアンビルセルを使って発生できる圧力は 300GPa (= 3Mbar~300 万気圧) に達している。このような超高圧を必要とする強い動機は最も単純な元素—水素の金属化の検証にあり, 容積 1 pℓ の試料について紫外から赤外にわたる波長領域で様々な分光測定法が駆使されている<sup>1)</sup>。また, 元素が超高圧下で示す結晶構造の系統性も, 300GPa の領域で放射光 X 線を用いた粉末 X 線回折法によって精力的に研究されている<sup>2)</sup>。一方, 超高圧力技術の R & D は低圧力発生技術にもフィードバックされ, 今日, 10GPa の圧力は手軽で身近なものになってきている。「高圧技術」のバリエーションが外れると, 1 気圧のもとで確立された色々な実験手法を適用して, 圧力に対する物質の

応答を温度に対する応答と同じレベルで理解したくなる。そのためには, 単結晶を試料とする高圧実験が不可欠になる。

高圧下の物質の性質を調べる上でまず必要なのは結晶構造の知識である。これまで, 数多くの物質の相平衡図や状態方程式が粉末 X 線回折実験によって決定されてきた。しかしながら, 次のような対象について粉末実験は力不足になる: (i) 複雑な結晶構造, (ii) 弱い散乱能しかもたない物質の構造, (iii) 原子位置 (電子分布) の平均構造からの時間・空間的ゆらぎ, (iv) 本質的に小さな散乱断面積しかもたない現象。これら (i) - (iv) に関する知識は, 1 気圧のもとでは単結晶を試料とする回折・散乱実験から比較的容易に得ることができる。その高圧への拡張は以前より試みられていた

が、通常のX線源で測定可能な対象、およびデータの量・質には自ずから限界があった。しかし後にみるように、放射光源の出現は高圧単結晶X線回折実験の状況を大きく変えつつある。

ここでは、まず、単結晶回折実験用の圧力技術がどのようなものかを知って頂くためにそのポイントを述べる。次に、これまでの研究例をいくつかあげ、放射光と組み合わせた二つの研究、「固体水素、固体ヘリウムの結晶構造」と「誘電体の圧力誘起整合-不整合相転移」について少し詳しく紹介した後、今後を展望する。

## 2. 高圧技術

### 2.1 装置

一般に、装置の形状は「最高圧力」と「観測可能な逆格子空間の広さ」の二つの競合する因子でおおむね決まる。当然、大きなX線用窓をとるほど到達圧力は低くなる。X線が通過する部分を原子番号の小さな物質でつくることは大前提で、圧力精度、使用温度などが設計の条件に加わる。

#### (1)ベリリウムシリンダー型

ベリリウムを圧力容器とするデバイスは早くから考案され、ふつう、0.5GPa以下で使用される。気体または液体を試料への圧力伝達体にするので純静水圧を連続的に印加することができる。圧力値を求めるにはブルドン管式圧力計を用いるのが一般的で、ハイゼ社の製品であれば $\Delta P/P \sim 0.1\%$ の精度が保証されている。直径1~2mm、長さ数mmの大きな試料を装填できる。Morosin and Schirber<sup>3)</sup>は、 $80\text{K} < T < 300\text{K}$ で4軸回折計上で構造解析ができるセルを製作した。肉厚の試験管を逆さにしたような裸のBeシリンダーは、視角が大きく、液体窒素を直接吹き付けて温度を変えるようになっている。Moudden et al.<sup>4)</sup>は、 $2\theta < 52^\circ$ 、 $T > 77\text{K}$ の条件で写真法・位置敏感型検出器による散漫散乱の測定を目的に、ヘリウムガスを伝達体にするセルを開発している。このセ

ルでは、Beシリンダー内の試料のすぐ近くにビームストッパーを取り付け不要な散乱を抑える、高圧部にある試料をそのホルダーごと外部から磁石を使って $\omega$ 軸の回りに回転させる、などの回折実験のための工夫がみられる。

このタイプのセルでは、約10mm厚のBeを通過してX線の強度が弱まる上に、Beからのブロードな回折によってバックグラウンドが高くなる不利がある。しかし、平行性が良く輝度の高い放射光X線と分光結晶を組み合わせることでこの難点は克服することができる。図1に3.4で述べる実験に用いたセルの見取図を示す<sup>5)</sup>。セルの形状はそれ以前のものと同質的に変わらない。銅ベリリウム製ジャケットの周囲に銅管を巻き、それに循環水または窒素ガスを流して室温から160Kまでの温度範囲をカバーしている。

#### (2)ダイヤモンドアンビルセル (DAC)

単結晶X線回折用DACは米国NBSで開発が始まり<sup>6)</sup>、その後反射型<sup>7)</sup>、透過型<sup>8)</sup>の様々なモデルがつけられた。現在ひろく使われているもののプロトタイプは図2に示す透過型のMerrill-Bassett型<sup>9)</sup>である。超高圧を狙う粉末用DACと大きく異なるのは、ダイヤモンドの受け台がBe製で広いX

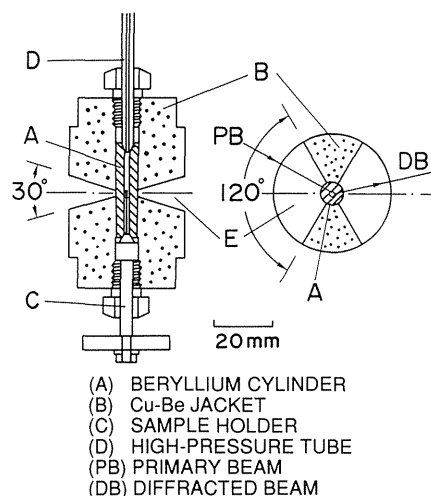


Fig. 1 Sectional view of a beryllium - cylinder pressure cell (from ref. 5).

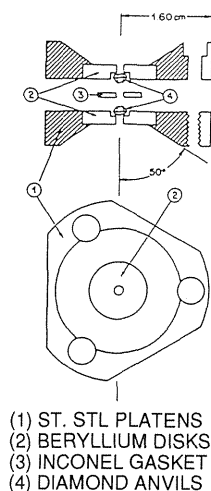


Fig. 2 Merrill-Bassett cell (from ref. 9).

線用窓 ( $2\theta < 100^\circ$ )をもつことと、セルが薄くコンパクトなことである。圧力値は、試料と一緒に入れるルビーの  $R_1$  蛍光線 (レーザー光で励起する) の波長が圧力変化するのを利用して求める。通常、5GPa までの圧力範囲で使用されるが、15GPa を得た例もある<sup>10)</sup>。ヒーターを組み込んだ高温実験、クライオスタットに取り付けての低温実験も容易に行える。取扱も簡単である。大きさ  $0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{mm}^3$  程度の単結晶は、液体、または圧縮した気体 (He, 希ガス) の圧力伝達媒体と圧力校正用のルビー片 (数  $\mu\text{m}$ ) とともに、金属ガスケットにあけた約 0.3mm 径の穴に入れる。あとは 3 本のネジを順に回し、ダイヤモンド間の距離を縮めてガスケットを押しつぶしながら加圧するだけである。低温実験では加圧のたびに室温にまで戻さなくてはならないのが不便である。なお、Mao and Bell<sup>11)</sup> は  $P > 20 \text{GPa}$  を狙った開口角の小さな単結晶用セルを開発している。また、Schiferl et al.<sup>12)</sup> は特製の Be 受け台を使い 20GPa を発生している。

放射光の特性をうまく利用すると最高圧を引き上げることができる。例えば、高エネルギー (短波長) の単色 X 線を使うと、小さな開口角を持つセルでもアクセスできる逆格子を狭めることはないので、受け台としてベリリウムの代わりにより

引っ張り強度の大きいタングステンカーバイドを使うことができる。また、エネルギー分散法を採用すると  $2\theta$  を低角に固定したまま、連続 X 線スペクトルの最高エネルギーまで逆格子の観測が可能になる。実際、3.2 に挙げる実験ではこの方法を用いている。

## 2.2 圧力伝達媒体

直接試料を加圧する圧力伝達体の選択は重要である。通常、静水圧縮を目的にするので、粘性係数が小さく差応力をすばやく緩和する媒体が望ましい。応力勾配が大きくなると結晶のモザイクネスが増加し、ついには結晶が壊れてしまう。表 1 にこれまでに媒体として使われている液体、気体の室温での特性を示す (文献 13 より抜粋, 修正)。一見、気体の静水圧領域は狭いように見えるが、ルビー  $R_1$ ,  $R_2$  蛍光線の半値幅や試料のロッキングカーブの幅で評価すると、メタノール・エタノール混合体の固相よりも分子性結晶となった気体の方が静水圧の程度が良いようである。この表には無いが、低温・高圧の中性子回折実験で多用されるフロリナートではシャーベット状に固化した後も応力勾配が比較的小さいとされる。

メタノール・エタノール混合体は扱い安く室温・ $< 10 \text{GPa}$  の実験に適している。低温実験では気体媒体の使用が望ましい。DAC への封入は (i) 低温での液体状態、(ii) 室温で約 0.2GPa まで圧縮して密度を増加させた臨界状態、のどちらかで行う。(ii) の手順はそれ専用の少々大がかりな装置を必要とする。

## 3. 研究例

研究目的は様々だが回折実験としてみると二つのアプローチに大別できるだろう。第一は構造解析的、すなわち、できるだけ広い逆格子空間を観測して、多くのブラッグ反射の位置・強度を測定し、平均構造を決定しようとするアプローチである。それに対して、平均構造からのズレを反映す

Table 1 Some pressure media and their useful pressure ranges(modified Table 1 in ref. 13).

Medium	Freezing Pressure at RT.(GPa)	Quasihydrostatic Pressure Range (GPa)
Methanol : ethanol 4 : 1	10.4 <sup>A)</sup>	~20
Methanol : ethanol : water 16 : 3 : 1	14.5 <sup>A)</sup>	~20
He	11.8	> 23 <sup>B)</sup>
Ne	4.7	10 <sup>B)</sup>
Ar	1.2	5 <sup>B)</sup>
Xe	0.4	< 5
H <sub>2</sub>	5.4	20 <sup>B)</sup>
N <sub>2</sub>	2.4	13

A) Glass transition pressure

B) Pressure where a single crystal begins to break up

る特定の微弱な散乱を観測して、空間変調や臨界現象をともなう相転移の構造的側面を明らかにしようとするのが第二のアプローチである。

### 3.1 平均構造の解析

出発試料には二つの形態がある。ひとつは常温・常圧下ですでに単結晶化している場合で、FingerとHazenによる鉱物とその類似物質についての一連の研究<sup>14)</sup>、Nakagiri et al.<sup>15)</sup> : マグネタイト、Fujii et al.<sup>16)</sup> : NiS<sub>2</sub>、Endoh et al.<sup>17)</sup> : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>・KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>等の実験がある。Sowa et al.<sup>18)</sup> は、放射光と従来線源を用いて行ったAlPO<sub>4</sub>(P3,21)の構造解析の結果を比較している。X線のダイヤモンドによる吸収を小さくするために波長を0.54 Åに合わせ、2θ < 54°の範囲で1140個の基本反射と501個の超格子反射を測定した。放射光を使うことにより超格子反射の計数統計が格段に向上している。また、弱い一次相転移後も単結晶性が

保たれた高圧相を解析した例にKudoh et al.<sup>19)</sup> : ZrO<sub>2</sub> (P2<sub>1</sub>/c) がある。

一方、常圧で気体・液体状態にある物質や、固相間の圧力誘起一次相転移を経た後の高圧相の結晶構造を単結晶で決める場合には、高圧力下で結晶を育成しなくてはならない。一般に、液相や臨界状態から単結晶を成長させるのは比較的容易だが、固相—固相転移後に単結晶を得るのは難しい。驚くべきことに、1973年のきわめて初期の段階で、Piermarini and Braun<sup>20)</sup> が目指したのは後者であった。彼らはCCl<sub>4</sub>の液相—固相 I—固相 II 相転移を経た固相 III (単斜晶系) の構造を写真法で解析している。Schiferl et al.<sup>12)</sup> が固体酸素 ε 相 (単斜晶系) の構造解析を成功させた際に用いた手法は注目に値する。まずDACに充填した酸素を ε 相が安定な20GPaまで加圧する。そこで融点直下の630Kに加熱した後ゆっくり冷却してストレーンアニーリングを行う。その結果、試料室内

( $\sim 1\text{nl}$ ) に9個の単結晶が成長し、4軸回折計・回転対陰極線源を使ってそれぞれの結晶からの反射を識別して構造を決定したというものである。融解状態からの、あるいはストレインアニリングによる結晶育成技術、互いに異なる方位の複数個の単結晶があるときの構造解析法は、今後さらに発展させる必要があるだろう。

高圧力下において電子密度分布まで解析した例は、Finger et al.<sup>21)</sup>:  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (スピネル相) のみである(筆者の知る限りでは)。電子系に及ぼす圧力効果が大きいこと考えると、電子密度分布についての知識の重要性は非常に高い。

平均構造決定のかなり特殊なケースとして、Fujii et al.<sup>22)</sup> による人工格子の積層方向の構造の圧力効果を調べた研究がある。二種類の金属を数ナノメートルの厚みで交互に積層させたAu/Ni, Mo/Niでは弾性的性質の異常に注目している。やはり数ナノメートル厚でエピタキシャル成長させた半導体格子PbSe/SnSeでは、薄膜であることが構造相転移圧力に及ぼす影響を調べている。いずれの場合も、サブミクロンのオーダーの厚みの試料をDACに入れるのできわめて弱い散乱強度しか得られず、放射光X線の使用が不可欠になっている。

次に、「気体からの単結晶の成長」、「非常に小さい散乱能」、「微小結晶」の三重苦を乗り越えて固体水素と固体ヘリウムの構造決定に成功した、米国カーネギー地球物理学研究所Maoグループの放射光実験<sup>23, 24)</sup>を紹介する。

### 3.2 $n\text{-H}_2$ , $^4\text{He}$ 固体の結晶構造

#### (1) 背景

固体物理学、宇宙・惑星物理学において、この二つの物質が高密度状態にあるときの性質を知ることが基本重要課題であることは、今更強調するまでもないであろう。過去、数多くの理論的研究が高圧力下の結晶構造や状態方程式を予測してきた。特に固体水素の金属化の可能性が指摘されて

からは、光学的測定を中心とした実験が高圧技術の進歩と共に100GPa以上の圧力で精力的になされるようになった。ところがつい最近まで、相平衡や状態方程式を議論する上で最も基本となる固体の結晶構造は知られていなかったのである。粉末X線回折法では、散乱能が極端に小さくしかも10nl以下の容積しかとりえない試料から有効な信号を取り出すことは不可能で、単結晶の使用が必須の条件であった。

実は放射光実験以前に、凝固点(300K, 5.4GPa)をわずかに越えた圧力5.6GPaでの $n\text{-H}_2$ の構造が、やはりカーネギーグループのHazen et al.<sup>25)</sup>によって管球X線源(46kV, 30mAで運転)を使って決められている。装置は、パイロリティックグラファイトで単色化したMoK $\alpha$ 入射X線、4軸回折計、DAC<sup>11)</sup>のごく普通の組合せである。試料の大きさは直径150 $\mu\text{m}$ 、厚さ50 $\mu\text{m}$ 以下。プリセッション写真による予備実験では、ダイヤモンドの反射とベリリウム受け台のデバイーシェラー線のみが観察され、固体水素からの回折は検出されなかった。そこで4軸回折計によるピークサーチを実行した結果、計数率が50cps(そのうちバックグラウンドは15cps)の反射を見いだした。結果的に、これはhcp構造の最強線002と指数付けされた。全部で19個の反射を測定して解析を行い、無秩序に回転している $\text{H}_2$ 分子がhcp構造を組む、と結論している。

5.6GPaから圧力を上げたところ、002反射の強度はバックグラウンドを下回ってしまい検出不能になった。この原因は、試料の体積減少にともなう有効照射面積の低下とモザイクネスの拡大によるピーク強度の減少にある。このような通常X線源の限界を見極めた上で、20GPaを越える圧力下で放射光実験がなされた。

#### (2) NSLS, CHESSEにおける実験

$n\text{-H}_2$ の実験<sup>23)</sup>はブルックヘブン国立研究所NSLSのBL-X7A(ベンディングマグネット)

で、 $^4\text{He}$ については<sup>20</sup> コーネル大学CHESSのウイグラーラインA-3で行われた。以下に述べる実験法は両者で共通している。

光学系の最大の特徴は、連続X線を利用するエネルギー分散法の採用である(図3)。スリットで $10\ \mu\text{m}$ 角にコリメートされた入射ビームは、 $\omega$ - $\chi$ の二軸回折計に取り付けられたDAC内の直径 $50\ \mu\text{m}$ 、厚さ $10\ \mu\text{m}$ (容積 $20\ \text{pl}$ !)のガスケット穴-試料室に照射される。臨界状態から成長させた単結晶の回折線は $50\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m} \times 1\text{mm}$ の非常に狭い二つのスリットでコリメートされて、 $2\theta = 20^\circ$ に固定した半導体検出器(SSD)に向かう。 $\omega$ 、 $\chi$ 方向の角度分解能はそれぞれ $0.1^\circ$ 、 $1 \sim 2^\circ$ であった。この光学系の長所は、 $2\theta$ の自由度をなくすることでピークサーチに要する時間を大幅に節約できる点にある。さらに、連続X線で圧力校正用のルビーR<sub>1</sub>線を励起することが可能になり、光学系を壊さずにX線が照射している位置の圧力を測定できることも大きな

メリットである。逆に、運動量分解能がSSDのエネルギー分解能 $\sim 10^{-2}$ を越えることができない、多重散乱や蛍光の励起によるバックグラウンドの増加、などが問題点として残る。

### (3) 固体水素

新たに10.1, 15.0, 21.4, 26.5GPaの4点で測定が行われた。いずれの圧力でもhcp構造が安定で、対称性の変化は見いだされていない。特に、 $\text{H}_2$ 分子の方位の秩序化に注目しているが、その兆候はみられない。しかし、軸比 $c/a$ の値が5.4GPaの1.630から26.5GPaでの1.594へ連続的に減少していることから、 $\text{H}_2$ 分子の回転が徐々に積層面内に拘束されつつあると推定している。得られた状態方程式を光学測定や理論の結果と比較して議論しているが、その詳細は原論文を参照されたい。

表1にもあるように、固体水素では約20GPaで多結晶化が始まる。それは結晶方位と散乱強度の

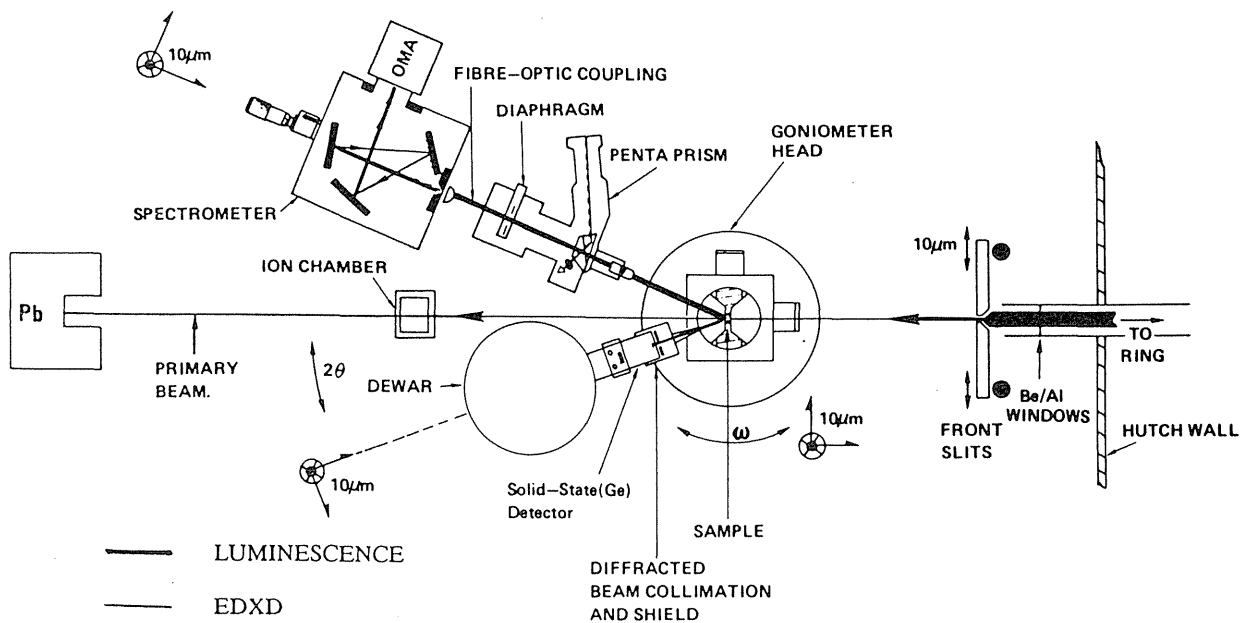


Fig. 3 Block diagram of the energy-dispersive single-crystal diffraction optics used for the determination of the crystal structure of solid hydrogen at National Synchrotron Light Source, USA. Pressure is measured by ruby fluorescence excited by polychromatic x-ray radiation (From Jephcoat A. P., Proc. ESRF Workshop on Single-Crystal Diffraction and Scattering at High Pressure, ed. A. K. Freund and C. Riekel, (ESRF, 1989) p. 148.

急激な変化から知ることができる。15GPa (図4 (a)参照)において反射の計数率が8cpsであったものが、最高圧力では0.05cpsに減少したと報告されている。それでも、格子定数、状態方程式を決定することができたのは、高いS/N比を実現しているためと思われる。

#### (4)固体ヘリウム

6個の反射から求めた23.3GPaまでの結晶構造は、理論が予測していたfcc, bccではなく、hcpであることが判明した。この圧力範囲でc/aは理想値の1.633をとっている。相平衡の観点からみると、 $T < 2 \text{ K} \cdot P > 2.5 \text{ MPa}$ での存在が知られているhcp構造と同じ相なのか、低温・ $P > 0.12 \text{ GPa}$ で現れるfcc構造との相関係はどうかなど、まだ解決すべき問題が残っている。新たに得られた状態方程式を再現するには、低圧では非調和振動効果を取り込む必要があるものの、高圧では擬調和振動近似がよく成り立つとしている。

気体状態にあるHeは粘性が小さいことで知られるが、固体になってもその性質を保っているらしい。それを示す事実として、加圧によってガスケ

ットにあけた試料室の形が大きく変形するのに追従して、He結晶も変形するのが観察されている。20GPaにおかれた $\text{H}_2$ では結晶が壊れて多結晶化が進むのと対照的である。15.6GPaで装置分解能と同じ $0.1^\circ$ であったモザイクネスは、23.3GPaになっても $0.5^\circ$ に増加しただけであった。図4 (b)の101反射プロファイルと固体水素のそれ(図4 (a))に現れているS/N比の差は、散乱能だけでなく結晶性の違いも反映していると思われる。この時、He単結晶中にあるルビーのモザイクネスは $0.1^\circ$ のまま変化していない。従って、全ての物質の中でHeが最も高い圧力まで良好な圧力環境を保持できる、すなわち、圧力媒体に最適な物質であると言える。

#### 3.3 非平均構造

観測する衛星反射や超格子反射の強度は、基本ブラッグ反射に比べて非常に弱いのが普通である。従って強い線源と高いS/N比をもつ光学系が要求される。その意味で、McWhan et al.<sup>26)</sup>が $2\text{H} - \text{TaSe}_2$  (六方晶)の整合、不整合電荷密度波(CDW)状態を調べた低温高圧実験は、実験室系で

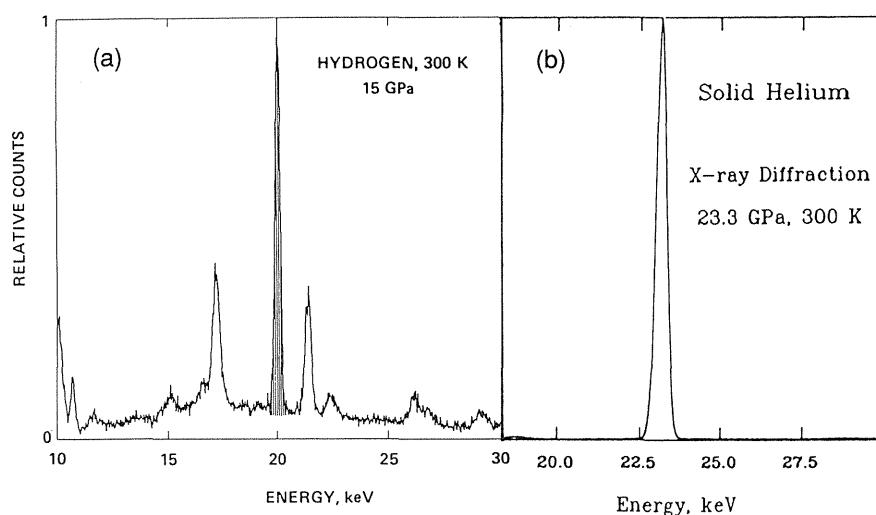


Fig. 4 Representative energy-dispersive x-ray diffraction spectra for (a) solid hydrogen (from ref. 23) and (b) solid helium (from ref. 24) with the hcp structure (101 reflection).

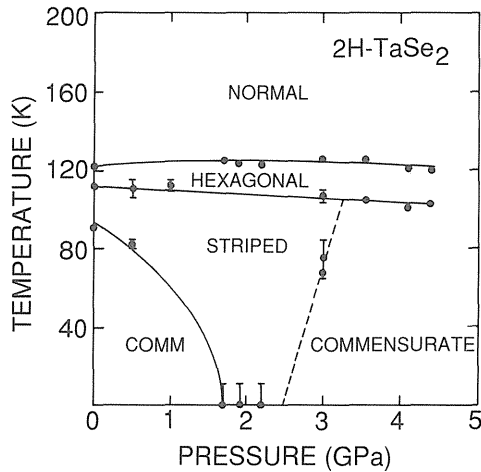


Fig. 5 Incommensurability,  $\delta$ , vs temperature at  $P=0$ ,  $P=1.7$  and  $4.1$  GPa in  $2H-TaSe_2$  (from ref. 26).

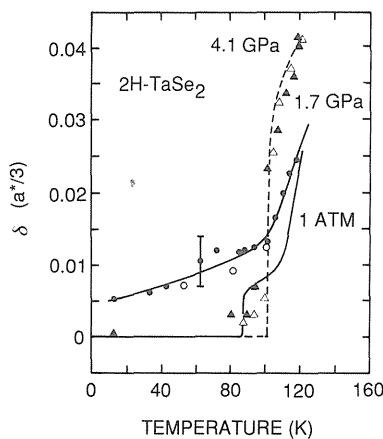


Fig. 6 Pressure-temperature phase diagram of  $2H-TaSe_2$  (from ref. 27).

は最高の条件を整えたものといえよう。ヘリウム循環式冷凍機に取り付けたMerrill-Bassett型DACを使って、 $P < 4.5$  GPa,  $T > 10$  Kの範囲をカバーしている。光学系は、Mo回転対陰極型線源からの $K\alpha$ 線を湾曲パイロリティックグラファイト(004)で単色化して集光し、試料からの回折X線をフッ化リシウム(200)で分光するというものである。図5に、CDW波数ベクトル $\mathbf{q} = (1 - \delta) \mathbf{a}^*/3$ の $\delta$ の温度依存性を、いくつかの圧力で示してある。1気圧では $T \leq 90$  Kで整合相、 $90$  K  $< T \leq 122$  Kでは不整合相が安定だが、1.7 GPaになると整合相は存在しない。しかし、4.1 GPaでは、100 K

以下で整合相が再び現れることが分かる。その後の中性子回折実験の結果も加えて作成された温度-圧力相図は<sup>27)</sup>、図6に示したように大変複雑な相関係を明らかにしている。なお、この実験で使われたメタノール・エタノール4:1の圧力媒体が、測定時の温度サイクルで凍結・融解を繰り返すことによって試料の歪状態を変化させ、転移温度、転移の鋭さ、 $\delta(T)$ 曲線の傾きをなまらせることが指摘されている。相互作用の微妙なバランスで成り立つ系では、気体媒体が必要なことを示している。

その他、衛星反射に注目して結晶構造の整合-不整合逐次相転移を調べた例に、Moudden et al.<sup>4)</sup> : チオ尿素がある。高圧下で相転移の臨界散漫散乱を測定する試みは、Okazaki et al.<sup>28)</sup> が $NaNO_3$ について放射光X線を用いて行っている。

次の章では、筆者が阪大基礎工・筑波大物質工在籍中、黒岩芳弘君(現千葉大理)、下村晋君、藤井保彦氏を中心とするグループと共に、高エネルギー物理学研究所フォトンファクトリーで行った実験について述べる。ここでは、とくに、温度と圧力の両方をパラメータにすることで物質が示す構造の特質が明らかになること、高圧力下でも常圧と同程度の質の回折データが得られることを強調したい。

### 3.4 誘電体の圧力誘起整合-不整合相転移

#### (1) テトラメチルアンモニウム四塩化錯塩

いわゆる $A_2BX_4$ ファミリーに属し、 $(N(CH_3)_4)_2MCl_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ )の化学式で表される一群の物質は、互いに類似のそして大変複雑な逐次相転移を示す点に特徴がある<sup>29)</sup>。高温では全ての塩が同じ結晶構造( $D_{2h}^8$ , Pmcn)をもつ。この高温相から温度を下げる、あるいは圧力をかけていくと、原子変位に起因する空間変調が生じ、高温相の単位胞に対して整合、不整合な変調構造が数多く現れる。その様子が良く分かる例にマンガン塩の温度-圧力相図<sup>30)</sup>(図7)



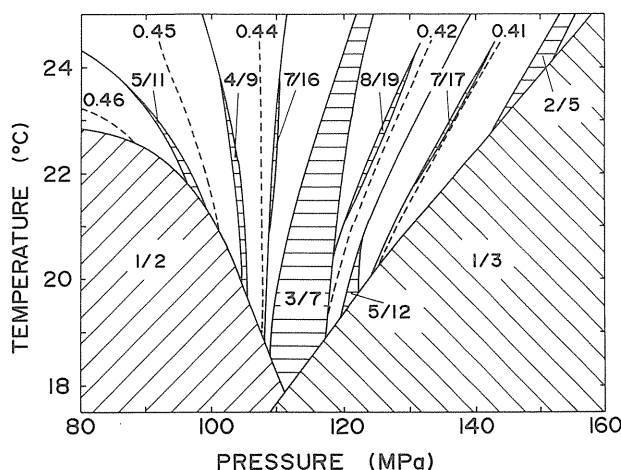


Fig. 7 A part of pressure-temperature phase diagram of  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ . Hatched areas correspond to commensurate phases. Broken curve denotes the contour of equal wave vector. (From ref. 30)

を挙げる。図中の分数は  $c$  軸方向の変調波数  $\zeta$  ( $q = \zeta c$ ) を表しており、例えば  $\zeta = 3/7$  相の  $c$  軸の長さは高温相のその 7 倍になっている。ハッチのかかっていない不整合領域では、 $\zeta$  が連続的に変化する。したがって、温度を固定して加圧していくと、波数は整合相内では一定、不整合相内では減少というべき悪い階段に似た曲線-不完全な悪魔の階段-を描くことが分かる。5/12 相を除いて、11 倍以上の周期をもつ整合相の安定領域の幅については実験的な不確定さが残っているものの、非常に狭い温度・圧力範囲で様々な周期の構造が奇妙な形の存在領域をもつことは、各構造が競合する相互作用の微妙なバランスのうえで安定化していることを示唆している<sup>31)</sup>。

図 7 の相図には、さらに興味深い事実が含まれている。どれでも良いが一つの整合相に注目すると、その波数  $\zeta = P/Q$  は、隣合う二つの整合相の波数  $P'/Q'$ ,  $P''/Q''$  と  $P/Q = (P' + P'') / (Q' + Q'')$  の関係で結ばれていることに気が付く。0/1 と 1/1 を種にしてこの関係を用いて得られる有理数列-フェアリー級数は、フラクタルやカオスの出現に深く関わっている<sup>32)</sup>。高次の整合相の幅を精度良く決めることができれば、相図にひそむフ

ラクタル性を明らかにできる可能性がある。

以上のような性質をもつ物質の相転移過程はどのようなものだろうか？これが放射光を使う高分解能実験の目的であった。理論<sup>33)</sup>が予想するストーリーの一つは次のようなものである。転移点付近の不整合相はディスコメンシュレーション (DC) と呼ばれる分域壁で区切られた多くの (転移後現れる) 整合相の分域からなると考える。空間変調の位相は分域内で一定、DC で急激に変化する。転移点に近づくにつれ、整合相分域が成長して DC 間の距離が次第に広がり、ついには DC が消滅して整合相だけになる。この過程を回折実験でみると、変調に起因する衛星反射の不整合な波数  $\zeta$  が外場の変化と共に連続的に整合相の波数  $\zeta_c$  に近づいていく。ここで  $\zeta - \zeta_c$  の逆数が DC 間距離を表し、距離の分布は衛星反射の幅に反映される。また、変調がより矩形的になることに対応して、高次の衛星反射が発達するはずである。もし、DC が不純物などの欠陥によってランダムな間隔でピン止めされるようなことがあると、衛星反射のブロードニングが見られることになる。実際、以上のようなピクチャーが  $\text{A}_2\text{BX}_4$  ファミリーの一員である  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  の不整合-整合相転移に当てはまることが知られている<sup>34)</sup>。

## (2) フォトンファクトリーにおける実験

圧力セルには前述のベリリウムシリンダー型を用い、温度、圧力はそれぞれ  $\pm 0.02\text{K}$ ,  $\pm 0.4\text{MPa}$  (4bar) の精度で制御した。試料の取り付け方や圧力発生装置の詳細については文献 5) を参考にして頂くことにして、ここでは Huber 6 軸回折計 (BL-4C)<sup>35)</sup> での高圧実験のパフォーマンスを中心に話を進める。

直径 40cm のオフセンター  $\chi$  サークルは、圧力セルをのせるのに十分なスペースと耐荷重を備えている。自作のホルダーにのせたセルをクライオスタット用アクセサリを利用して取り付ける。ハッチの外に置いた加圧ポンプからセルにつながる

直径6mmのステンレス管は、 $2\theta \cdot \omega \cdot \chi$ 軸の回転に対して若干の張力を及ぼすが問題はない。通常、調整時を除いて $\phi$ 回転は固定しておく。

入射X線の波長は、ゆるくサジタルフォーカスしたSi (111) 二結晶モノクロメータで0.900 Åに設定した。集光効率を低くしたのは、Si結晶の永久歪によって形の良いビームを得るのが難しかったために過ぎない。シンチレーション検出器の前に分光結晶Si (111) を置くことによって分解能が向上すると同時にベリリウムからの邪魔な散乱を抑えることができた。

試料結晶は (h0l) 面が散乱面となるようにセットし、温度・圧力条件を変える度に400と402の基本反射で方位を決めて、主に (4, 0,  $\zeta$ ) の位置にある衛星反射を観測した。この設定では $\omega$ 方向がほぼ $c^*$ 方向になるので、衛星反射の位置や幅を精度良く求めるには、結晶のモザイクネスができ

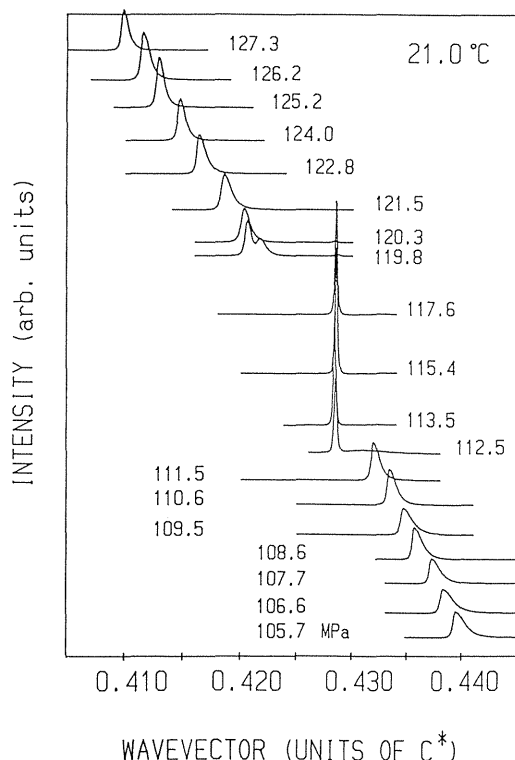


Fig. 8 The sequence of scans of the  $40\zeta$  satellite reflection with increasing pressure near  $\zeta=3/7$  at  $21.0^\circ\text{C}$ .  $\zeta$  locks discontinuously onto  $3/7$  at  $112.5\text{ MPa}$ .

るだけ小さいことが望ましい。400反射のロックイングカーブを測定した結果、半値幅は約10秒と十分小さく、 $\Delta Q = 1.2 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ 、 $\Delta \zeta = 2.3 \times 10^{-4}$ と求められた。ちなみに、文献30)の通常線源・平板Ge (111)モノクロメータ・位置敏感型検出器(PSD)の組合せでは $\Delta Q = 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ であった。不整合 $40\zeta$ 衛星反射の積分強度は高温相との境界から離れるにつれて増加して、 $21.0^\circ\text{C}$ の $3/7$ 相付近では400基本反射の約14%に達した。

### (3)不整合相 - $3/7$ 整合相転移

温度を $21.0^\circ\text{C}$ に固定して圧力スキャンを行い、不整合相 -  $3/7$  整合相 - 不整合相へと相転移させたときの $40\zeta$ 衛星反射プロファイルを図8に示す。加圧と共に低波数側へ連続的にシフトしてきた反射は、 $112.5\text{ MPa}$ で $\zeta = 3/7$  ( $= 0.4286$ )に突然ロックインする。しばらく $3/7$ にとどまった後、 $118.5\text{ MPa}$ 付近で再び不整合相へ転移する。変調波数の圧力変化を図9(a)に示す。これらの転移はそれぞれ約 $2\text{ MPa}$ の圧力ヒステリシスを伴うので一次相転移である。

さて、衛星反射プロファイルで最も目をひくのは、 $3/7$  整合相内と不整合相内での形の違いであろう。 $\zeta = 3/7$ にロックした衛星反射は対称形で、その半値幅が $a^*$ 、 $c^*$ 方向共に装置分解能に一致している(図9(b))。したがって、 $3/7$ 相がコヒーレントな領域は少なくとも数ミクロンに及ぶことが分かる。一方、不整合相内では、 $a^*$ 方向の幅は装置分解能と同じだが、 $c^*$ 方向には非対称な高波数側にテイルを引いた「フカの背ビレ」形をしている。これを非対称なピーク関数にフィットしてみると、低波数側の半値幅(L-HWHM)は装置分解能に一致しており、幅の広がりが高波数成分が負うことが分かった。この原因として、圧力を上げていく過程で現れた変調波数をもつ構造が結晶内に準安定な状態で取り残されている状況を考えるのが妥当であろう。すなわち、不整合相をもつ他の誘電体<sup>36)</sup>で知られている「メモリー

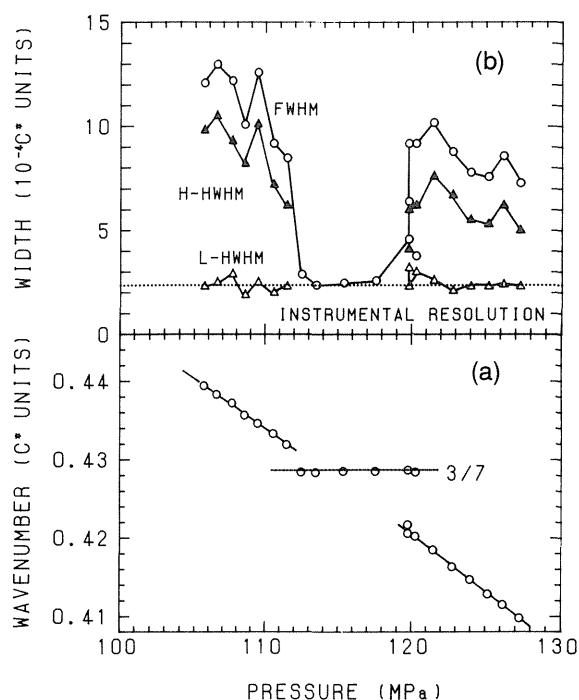


Fig. 9 Pressure dependence of (a) the modulation wavenumber  $\zeta$  and (b) the width of the  $40\zeta$  satellite peak. The satellite profile was fit to an asymmetric shape function. In the incommensurate region, L-HWHM denotes the half width at half maximum at the low  $\zeta$  side, and H-HWHM at high  $\zeta$  side. The profile is symmetric in the 3/7 commensurate phase.

効果」が、弱く現れているものと考えられる。実際、減圧過程ではテイルを引く方向が逆転するのが確認され、結晶のヒストリーに依存するカイネティックな現象であることが裏付けられた。

高運動量分解能であることによって非常に接近したピークが分離できる例は、図8の119.8MPaのプロファイルにみられる。ここでは二つの衛星反射が $\zeta = 8/19$ の整合な値をはさんで位置している。この事実から、21.0°Cでは変調波数は不整合値のまま8/19を境に不連続に変化するのであって、整合値へのロックインは無いことが分かる。

さて、先に述べた相転移過程のストーリーはこの場合にも当てはまるのだろうか。予備的な実験で、不整合相内において高次の衛星反射があるこ

とは確認したが、転移点に向かって温度、あるいは圧力を変化させても強度の有意な増大は観測されなかった。また、 $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ で測定されたDCのランダムピン止めによる衛星反射のブロードニングも見いだされていない。今のところ、 $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{MnCl}_4$ の変調は正弦波的な傾向から大きく外れていないように見受けられ、DCの存在には否定的である。しかしながら、最終的な判断を下すには、高次衛星反射強度の系統的な測定の結果を待つ必要がある。

#### 4. まとめ

高压単結晶X線回折実験で到達可能な圧力は、DACの発展と高密度気体の理解の進展によって大きく引き上げられた。また、クライオスタットに装着しての低温実験、外部ヒーター加熱による高温実験もなされ、1000Kの温度領域をカバーできるようになった。さらに、YAGあるいは $\text{CO}_2$ レーザー加熱によって、3000Kでの実験も可能であろう。一方、低い圧力域でも、圧力精度を上げての単結晶実験で興味深い現象が見いだされつつある。そして、強力なX線源の普及がこれらの進歩を加速したことは、これまでの研究例を見ると明かだろう。

従来、低温高压 (<4GPa) 条件下におかれた単結晶の構造物性については、中性子回折実験がその知識の多くを提供していた。さらに、中性子の非弾性散乱実験や磁気散乱実験から得られる情報は、物性を理解するうえで欠くべからざるものである。しかし今やこの二つの実験手法は中性子だけのものではなくなった。近年の放射光X線を使った非弾性散乱、磁気散乱の実験結果は、それらが物性科学へ適用可能なことを証明している。高压下におかれた物質への応用を考えると、最大の障壁は微小結晶であることによる強度不足であろう。だが、光学系の改良や挿入型光源の利用、SPring-8、MRなどのさらに高輝度光源を使うことでこの困難は克服されるに違いない。

様々な技術的バリエーションが取り扱われつつある現在、「圧力」が手軽なパラメータとして扱われる日は目前に来ているように思われる。

### 謝辞

この原稿は、藤井保彦、八木健彦、竹村謙一、亀卦川卓美、下村理の各氏との共同研究や日常の討論を基盤にしたところが多い。また、上記諸氏のほか田中清明氏から文献をご教示いただいた。フォトンファクトリーにおける実験では、岸本俊二氏、松下正氏、岩崎博氏、結晶分光型4軸回折計グループ、そして阪大基礎工旧山田研・筑波大物質工藤井研の学生諸君のご協力を仰いだ。ここに深く感謝の意を表したい。

### 文献

\*ここで引用した研究例の分野はひどく偏っている。

他分野での高圧単結晶回折実験をご教示願えれば幸いである。

- 1) H. K. Mao, R. J. Hemley and M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 484(1990); J. H. Eggert, F. Moshary, W. J. Evans, H. E. Lorenzana, K. A. Goettel, I. F. Silvera and W. C. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 193(1991).
- 2) Y. K. Vohra, S. J. Duclos, K. E. Brister and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 574(1988).
- 3) B. Morosin and J. E. Schirber, *J Appl. Cryst.* **7**, 295(1974).
- 4) A. H. Moudden, L. Gatebois, F. Denoyer and M. Lambert, *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 836(1980).
- 5) N. Hamaya, Y. Kuroiwa and Y. Fujii, *Nucl. Instr. and Meth. B* **29**, 537(1987).
- 6) C. E. Weir, S. Block and G. J. Piermarini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **69C**, 275(1965).
- 7) D. Schiferl, J. C. Jamieson and J. E. Lenko, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 359(1978); J. Koepke, W. Dieterich, J. Glinemann and H. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 2119(1985); Y. Fujii, Y. Ohishi, M. Kowaka, N. Hamaya, K. Takemura, S. Hoshino, K. Tsuji, and S. Minomura, *Physica* **139&140B**, 907(1986); M. Malinowski, *J. Appl. Cryst.* **20**, 379(1987).
- 8) C. E. Weir, G. J. Piermarini and S. Block, *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1133(1969); R. Keller and W. B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 517(1977); H. Ahsbahr, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 99(1984); K. Aoki, Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, K. Tanaka and S. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 2107(1987).
- 9) L. Merrill and W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290(1974).
- 10) 工藤康弘, 竹内慶夫, 第24回高圧討論会予稿集 p. 132(1983).
- 11) H. K. Mao and P. M. Bell, *Carnegie Inst. Washington Yearbook* **79**, 409(1980).
- 12) D. Schiferl, S. W. Johnson and A. S. Zinn, *High Pressure Res.* **4**, 293(1990).
- 13) A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65(1983).
- 14) R. M. Hazen and L. W. Finger, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 143(1981); L. W. Finger, R. M. Hazen and A. M. Hofmeister, *Phys. Chem. Minerals* **13**, 215(1986).
- 15) N. Nakagiri, M. H. Manghnani, L. C. Ming and S. Kimura, *Phys. Chem. Minerals* **13**, 238(1986).
- 16) T. Fujii, K. Tanaka, F. Marumo and Y. Noda, *Miner. J.* **13**, 448(1987).
- 17) S. Endoh, T. Chino, S. Tsuboi and K. Koto, *Nature* **340**, 452(1989).
- 18) H. Sowa, K. Reithmayer, J. Macavei, W. Rieck, H. Schulz and V. Kupčík, *J. Appl. Cryst.* **23**, 397(1990).
- 19) Y. Kudoh, H. Takeda and H. Arashi, *Phys. Chem. Minerals* **13**, 233(1986).
- 20) G. J. Piermarini and A. B. Braun, *J. Chem. Phys.*

- 58, 1974(1973).
- 21) L. W. Finger, R. M. Hazen and T. Yagi, *Am. Mineral.* **64**, 1002(1979).
- 22) Y. Fujii, Y. Ohishi, H. Konishi, N. Nakayama and T. Shinjo, *Proc. 1991 MRS Spring Meeting*, in press.
- 23) H. K. Mao, A. P. Jephcoat, R. J. Hemley, L. W. Finger, C. S. Zha, R. M. Hazen and D. E. Cox, *Science* **239**, 1131(1988).
- 24) H. K. Mao, R. J. Hemley, Y. Wu, A. P. Jephcoat, L. W. Finger, C. S. Zha and W. A. Bassett, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2649(1988).
- 25) R. M. Hazen, H. K. Mao, L. W. Finger and R. J. Hemley, *Phys. Rev.* **B36**, 3944(1987).
- 26) D. B. McWhan, R. M. Fleming, D. E. Moncton and F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 269(1980).
- 27) D. B. McWhan, J. D. Axe and R. Youngblood, *Phys. Rev.* **B24**, 5391(1981).
- 28) A. Okazaki, H. Iwasaki, S. Hashimoto and S. Sasaki, *Photon Factory Activ. Rep.* **7**, 186(1989).
- 29) H. Z. Cummins, *Phys. Rep.* **185**, 211(1990).
- 30) N. Hamaya, S. Shimomura and Y. Fujii, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 3387(1991).
- 31) Z. Y. Chen and M. B. Walker, *Phys. Rev.* **B43**, 5634(1991).
- 32) M. Schroeder, *Fractals, Chaos, Power Laws* (Freeman, New York, 1991) p.334.
- 33) W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **B14**, 1496(1976); M. H. Jensen and P. Bak, *Phys. Rev.* **B29**, 6280(1984).
- 34) H. Mashiyama, S. Tanisaki and K. Hamano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2139(1981); R. Blinc, P. Prelovsek, A. Levstik and C. Filipic, *Phys. Rev.* **B29**, 1508(1984); H. G. Unruh, *J. Phys. C* **16**, 3245(1983).
- 35) H. Iwasaki, S. Sasaki, S. Kishimoto, J. Harada, M. Sakata, Y. Fujii, N. Hamaya, S. Hashimoto, K. Ohshima and H. Oyanagi, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2406(1989).
- 36) C. Manolikas, J. Schneck, J. C. Toledano, J. M. Kiat and G. Calvarin, *Phys. Rev.* **B35**, 8884(1987).

## キーワード

### 高圧粉末X線回折

放射光X線、イメージングプレート、DACとを組合せての進歩が著しい。微量試料でも良質の回折プロファイルを得ることができるようになり、90GPaの超高压力下にある比較的複雑な構造の解析が可能になった (Fujii et al., Phys. Rev. Lett. 63, 536 (1989))。さらに、電子密度分布の解析を目指してリートベルト解析やマキシマムエントロピー法が導入されつつある。

### 整合、不整合

一つの構造の周期が基本構造の周期の整数倍になる場合を整合、無理数倍になる場合を不整合であるという。電荷密度波の波長と格子周期、磁気スピンの配列と核配列の周期、誘電体では低温で現れる構造の周期に対する高温 (原型) 相の格子周期、などの関係がそれにあたる。不整合状態から整合状態に相転移するとき、系の非線形性を強く反映して空間変調の位相が局在化され、位相ソリトン (ディスコメンシュレーション, DC) が生じる。整合に近い不整合な構造は、適当な条件下では、整合構造の分域を作りつつDCを規則的に配置した状態となる可能性がある。