

構造物性の現状と将来

高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所 放射光施設
澤 博

構造物性とは、物質の物性・機能と結晶構造が強く関連した系について、その構造情報から発現機構を解き明かす分野と理解する事が出来よう。物性のもっとも基本的な性質である電氣的・磁氣的性質を与える電荷、スピンの自由度に加えて、各原子の持つ電子軌道の自由度も放射光を用いて解明できるようになったことは記憶に新しい。そして、その一步先には、圧力や磁場、光などの外場によって誘起される秩序状態（励起状態）の解明が期待されている。

半導体物理のように結晶構造から計算された一電子近似のバンド計算で多くの物性が議論可能であった構造物性の立場は、多体電子問題である強相関系やナノマテリアルなどその対象物が広がるにつれて、物性を議論するための基礎データである完全な構造解析が追いつかなくなってきた。共鳴散乱による軌道・電荷の秩序状態を直接観測する方法はほぼ確立した解析手法となったが、吸収や反射強度などの測定による特定元素の吸収端付近のエネルギーを用いた局所対称性の融解、成長などを外場応答や時分割で追いかけることは、放射光を用いた手軽かつ高い精度の情報を得ることのできる応用例である。

ここでは構造物性の立場から、将来の研究の展開として期待される研究分野についてどのような展開があるかを列挙してみる。現在の延長線上の分野もあれば新しい分野もあり得る。もちろん、全ての分野を網羅しているわけではなく、また各々の分野は単一ではなくお互いに複合的な相関があり、放射光分野の将来においてはどのような展開があるかを予言することは極めて難しく、それゆえに大きな夢があることは延べるまでもない。

1. 放射光を用いた精密構造解析と電荷密度解析

放射光を用いることによって得られる構造情報は実験室系では得られない精度の情報を引き出すことができる。高輝度・高分解能の特性を引き出す回折装置を用いれば、水素のような軽元素であっても電子密度分布を議論することができる。また重たい元素と軽い元素の両方を含むような結晶における電子状態を議論することも波長を選ぶことにより可能となる。情報理論をベースにした新しい解析方法であるマキシマムエントロピー法などの発展により、構造解析は結晶構造モデルの精密化から単位胞内の電子分布状態の決定へと進化している。この研究はマテリアルサイエンスが存続する限り、決してその必要性は減じない。近い将来を見れば、ますます需要が広がっていくナノマテリアル関連の研究に十分な貢献が必要となってくる。例えば、より高輝度で分解能の高い放射光を用いれば、構造解析に必要な試料の体積は少なくなり、極少量の試料で十分な構造情報を得ることが可能となる。このことは、例えば自己組織化クラスターによって、その性質に磁性・誘電性などの多機能性を盛り込ませることを目指している物質群の開発に重要な役割を演じることになると考えられる。このように新素材の開発現場は放射光と直結することになっていくであろう。

一方、将来の新光源によって得られる回折限界光を利用して展開されるオーバーサンプリング法を用いることが出来るようになれば、物質を結晶化させることなくその構造データを得ることが出来るようになる。この手法が分子レベルでの物質のハンドリング技術とともに確立した際には、新物質探査の立場からも研究手法において革命的な進展を与えるであろう。

2. 共鳴散乱を含む散乱実験による物性研究

遷移金属の d 電子、ランタノイド系の f 電子が担う電荷・軌道・スピンという自由度が複雑に

絡み合って実現する超伝導や重い電子系など興味深い物性の研究が、固体物性分野での最も注目されているテーマの一つとなっている。この分野における放射光X線の特性を駆使した研究は数多くの成果を挙げている。この共鳴散乱を用いることによって、いわゆる構造解析を行わなくても局所電子状態の情報を精密に議論することが可能となる。特に通常の構造解析が困難である遷移金属を含む薄膜における物性制御と電子状態研究は、今後のデバイス開発の分野にも重要な位置づけとなる。また、複数の自由度（電荷+スピン、電荷+軌道など）の縮退した系では、通常の手続きでは正しい電子状態の議論が難しいことがある。このような場合にも共鳴散乱の手法を相補的に利用し、元素種毎の自由度の切り分けを行うことによって隠れた情報を引き出すことができる。この手法は、例えば生体中での遷移金属種の役割と機能を議論するための基礎的な手法の確立という観点からも重要となる。

- 共鳴散乱を利用した軌道秩序の研究

古くから知られていた隠れた秩序変数といわれた軌道の自由度は、放射光による観測が可能となって世界中で多くの研究成果が発表されている。また、この手法は局所対称性の変化に敏感であることから、応用範囲がまだまだ広いであろうと考えられる。遷移金属の軌道の秩序状態の研究までは第3世代の光源が十分な威力を発揮したが、四極子秩序や八極子秩序からの信号強度は桁違いに弱いために、第3世代光源といえども十分な信号強度を得ることは難しい。エネルギー領域は0.8~15keVでアクチノイド、ランタノイドなどの物理的に興味深い元素種の吸収端を網羅し、エネルギー分解能も $E/E < 10^{-4}$ が分光測定には必要となろう。

- 共鳴散乱を利用したポンプ・プローブ実験

平衡状態・基底状態の研究に加えて、将来は外場応答、励起状態の研究が構造物性研究においてますます大きな比率を占めていくと考えられる。新光源の輝度の向上やディテクターの開発が進んだとしても、全構造解析をこれらの条件で全て追いかけるのはマシンタイムの制限からも簡単ではないであろう。しかし、上に述べたように共鳴散乱を用いることで、着目している元素種の局所対称性・局所電子状態の変化を様々な条件化で精度良く測定することは極めてマッチングが良いであろう。

3. 多重極限下での構造物性

物性の制御の観点から、様々な外場応答に関する構造的な情報を引き出すことは大変重要である。放射光施設では高压下・高磁場下でのX線回折散乱実験を用いて構造物性研究を行っている。例えば、強誘電と強磁性が共存するといったマルチフェロイクスと呼ばれる物質群は、基礎物性としての興味だけでなく応用面からも注目されているが、この研究を行うためには電場、磁場の制御と散乱測定が有効に機能していなければならない。このような多重極限下での散乱実験に関する研究はより重要な位置づけとなるであろう。

- 外場による相転移と電子状態のその場観察

高磁場低温、高压高温、あるいは高電場極低温など複合条件化での輸送現象、磁性などの物性を調べる手段の発達とともに、その電子状態の解明は要求を増してきている。また光誘起応答についても原子レベルでの発現機構の解析は世界的に注目を集めている。ある条件化での平衡相安定状態を調べるだけでなく、分散曲線など励起状態を決定する必要性はますます高まってきた。これまで、中性子散乱実験の独断場であったこの分野においても、X線高分解能非弾性散乱実験をベースにしたmeVオーダーのフォノンやサブeV オーダーの価電子励起を測定し、その分散関係 $S(q, \omega)$ とその温度依存性から物性を議論する研究は第3世代光源で開花した。この分野は、放射光による物質群への適用範囲が広がり今後10年以上にわたって多くの興味深い研究成果があがるであろうが、汎用的な利用研究を行うためには現在の光源のスペックでは限界が来ているのが現状である。

- 表面・界面および制限された空間での電子自由度秩序の研究

固体表面，固体-液体界面，固体-固体界面は触媒や電気化学の分野などに代表される重要な研究対象である．例えば，液体-固体界面では界面を跨る電位勾配の中での電子，イオンの移動や吸着，界面そのものの化学変化など非平衡状態の大舞台であり，このような反応フロントの解明は大変注目される．新光源の放射光源を用いれば様々な元素種の状態の変化の直接観測や，表面フォノン状態の測定を可能としていくものと期待される。これらの非平衡状態，励起状態の研究は基礎・応用の両面にわたり発展が期待される。光誘起現象として回折実験で検知されつつある表面融解現象を表面フォノン状態の変化として捕らえる事も夢ではないであろう。

- Smart Materialsの機能と構造

新素材開発の最先端では外場応答や機能発現に関わる励起状態，準安定状態の情報が必要とされている。スマートマテリアルとはセンサーとアクチュエーターの両方の機能を併せ持つような単一でありながら複合的である物質と位置づけられる。このような物質群は非常に多くの元素種により構成され，これらの研究には広いエネルギー範囲の放射光を用いた時分割測定やナノビームによる局所状態の観測が，サブピコ秒の時間応答とサブミクロンの空間分解能を実現したときに初めて有効に活用されると予想される。

- ナノ構造を有する磁性体の磁気構造や励起状態の研究

磁性の問題に有効な放射光による測定手段は，非共鳴・共鳴磁気散乱，吸収分光(磁気円二色性)，磁気コンプトン散乱など，ここ十年の手法の進歩が目覚ましい。これらは，磁性元素種の特定やスピン-軌道角運動量の分離，スピン間の二体相関関数など中性子回折とは異なった展開が可能である。これらの測定は，理論的にはかなり昔から指摘されてきたが，第3世代の放射光施設によって構造物性研究に有効であることが分かってきた。現状ではまだデータの蓄積が十分ではないが，将来の高輝度，高分解能の新光源がこの分野の新しい展開を促進することは明らかである。例えば，空間分解能が高ければ，磁区の内部構造や磁壁の構造などを観測することが可能となる。非共鳴の磁気散乱を行う場合には数百keV以上のエネルギーの放射光による散乱が有効であり，更に偏光特性の高精度な制御も重要な因子となる。また，最近では磁気スペckルパターンが第3世代光源からのコヒーレント光を利用して観測された。コヒーレンスが十分高ければ同時多重励起過程における電子相関の決定も可能となるであろう。

- 表面・界面磁性の状態と外場応答の研究

磁気多層膜に対するマイクロなプローブとしての放射光は，基礎研究だけでなく応用的な見地からも大変重要な分野であると位置づけられる。磁気相転移に関する磁気スペckルパターンは電荷によるスペckルパターンと比較することによって，磁気揺らぎの起源を可視化することが可能となるであろう。また，マルチフェロイクスと呼ばれる強誘電性と磁性を併せ持つ物質に対して，X線非相対的二色性を放射光で測定されることが明らかとなった。これは局所ひずみと磁性のベクトル積に敏感な手法であり，界面や中心対称性の破れた生体磁性などにも威力を発揮すると考えられる。

4. おわりに

以上のような展開は構造物性の分野のごく一部にしか過ぎない。しかし，個々に取り上げた現在進行している分野以外についても，将来の放射光光源の進化によって大きな変化が生じるであろうことは想像に難くない。しかし，構造物性の立場はある側面ではより応用・実用のための要請に応えなければならなくなるのと同時に，より基礎的で本質的な研究への寄与もより充実させなければならなくなる。常に両者を見据えた放射光施設の戦略を立てることが必要である。