

t_{2g} 軌道縮退系における新しい展開

東北大学大学院理学研究科 石原純夫

1. はじめに

層状銅酸化物高温超伝導体やペロフスカイト型マンガン酸化物に代表される遷移金属化合物では、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果等の多くの新奇な電子物性が見出されている。これらの物質では電子間のクーロン相互作用が強いため平均場近似等の一体近似による記述が破綻していると考えられており、本質的に多体効果が重要となる強相関電子系と捉えられている。その特異な電子状態とこれに起因する電磁気的並びに光学的現象は、電子の内部自由度である電荷、 спинおよび軌道の自由度の結合と分離という立場から理解する事ができると考えられている。ここで軌道の自由度とは、固体内で一部縮退の残ったd軌道の自由度であり、電荷分布や波動関数の異方性を表すものである。特に立方対称性を持つ結晶内では、5つのd軌道が2重縮退した e_g 軌道と3重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する。昨今の巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物の研究により、 e_g 軌道の自由度については多くの知見が得られるようになった。他方、ペロフスカイト型バナジウム酸化物やチタン酸化物では t_{2g} 軌道の自由度が存在し、これが特異な電子物性に関与している可能性が高い。本ワークショップでは t_{2g} 軌道の縮退を有する遷移金属化合物に焦点を当て、その新しい研究成果の報告と今後の研究の方向性を探る事を目的とした。特に以下の三つの課題に焦点を当てた。「 t_{2g} 軌道系における新規な軌道秩序、軌道励起、軌道液体状態」、「軌道状態を観測する新しい実験手法とその理論」、「金属絶縁体転移、超伝導における t_{2g} 軌道自由度の役割」。 t_{2g} 軌道縮退系の物理については、今年3月の日本物理学会（九州大学）においても t_{2g} 軌道系のシンポジウムが開催され活発な議論が交わされた。本ワークショップではペロフスカイト型遷移金属化合物を中心に t_{2g} 軌道系を広く取り上げ、各々の専門的な立場から講演をしていただくことで、インフォーマルな雰囲気の中で集中的に成果報告や意見の交換を行うことを目的とした。

2. 研究会報告

研究会は平成16年10月14日(木)午後から10月15日(金)午後までの2日間にわたり、東北大学金属材料研究所研究実験棟(IFCAM)の2階セミナー室にて行われた。20名の方々に招待講演をお願いすると同時に学内の数名の方に座長を依頼し、参加者は合計約55名となった。講演は大きく5つのセッションに分けられ、また初日の17時30分から講演会場にて懇親会を行った。以下主な講演について報告する（添付プログラムを参照）。

セッション1： t_{2g} 軌道の観測と人工格子

軌道の自由度はスピニや電荷と異なり、これまで実験的に観測する事が困難であると認識してきた。本セッションでは、共鳴X線散乱法、X線磁気回折法、X線吸収線二色法などの種々の実験によりこれを定性的、定量的に観測した結果が報告された。また昨今的人工格子、薄膜作成技術の発展により、これらのヘテロ境界等における電子状態や軌道状態の議論が可能となってきた。これに関してチタン

酸化物とコバルト酸化物における磁性と軌道状態の報告がなされた。

セッション2：コバルト酸化物超伝導体とその他の t_{2g} 軌道縮退系における理論

最近見出された超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では、Co イオンの t_{2g} 軌道に平均 $4-x$ 個の電子を有する。この軌道の自由度と特異なホール効果や超伝導の対称性についての理論研究の報告がなされた。またモット転移並びに一次元ハルデン系において、 t_{2g} 軌道自由度の果たす役割が理論の立場から指摘された。

セッション3：ペロフスカイト型 t_{2g} 軌道縮退系（1）

磁気秩序相における素励起としてスピン波（マグノン）が存在するように、軌道秩序相における集団励起として軌道波（オービトン）の存在が指摘されている。そのラマン散乱による観測、ドープされたホールとの相互作用、磁性との関連について実験、理論による総合的な報告がなされた。

セッション4：ペロフスカイト型 t_{2g} 軌道縮退系（2）

ペロフスカイト型チタン、バナジウム酸化物を中心に、そのヤーン・テラー型格子変形と超交換相互作用との拮抗が議論された。また NMR による LaTiO_3 並びに YTiO_3 における軌道波動関数の観測についての報告がなされ、これまでの理論計算による結果との整合性が議論された。

セッション5：新しい t_{2g} 軌道縮退系と実験手段

3重縮退 t_{2g} 軌道縮退を有する新しい物質としてホランダイト型化合物 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ 並びにスピネル型化合物 RV_2O_4 に関する2つの講演において、その電荷秩序、磁性、構造相転移における軌道の自由度との関連が議論された。また新しい観測技術として、STM を用いて $\text{A}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ における軌道状態が観測可能である事が指摘された。

3. 成果

本研究会における講演発表とそれに伴う多くの議論を通して、 t_{2g} 軌道系全般について理論、実験並びに物質合成や人工格子作成にいたるまで多くの問題が整理され、新たに解決するべき問題が明らかとなつた。ここでは特に、複数の異なる実験手段による YTiO_3 の軌道状態の観測について述べたい。これまでペロフスカイト型チタン酸化物の軌道状態について、いくつかの理論計算結果が報告されており、混沌とした状態にあったといって過言ではない。本研究会においては、共鳴 X 線散乱、X 線磁気回折、内殻 X 線吸収二色性、NMR という複数の異なる実験手段による YTiO_3 の軌道状態の測定結果が報告された。そこでは、従来の偏極中性子回折実験によって得られた軌道状態と、半定量的に一致した結論が得られた。これらの実験結果を総合的に判断すると、少なくとも YTiO_3 においては偏極中性子回折実験によって得られたものと近い軌道秩序状態が実現していると判断してよいであろう。今後は異なる測定手段による結果間の食い違いをどのように解釈するかが問題となる。

4. まとめ

本研究会では、講演や議論の内容を比較的絞ることで、実際に現場の第一線で研究をしている研究者により「 t_{2g} 軌道縮退系の新展開」に現状について講演していただき、多くの事柄が整理され知見が得られた。これを契機に、 t_{2g} 軌道縮退系を含めて遷移金属酸化物の軌道自由度の研究がますます発展す

る事が望まれる。最後に本研究会開催に当たり多くのご協力を頂いた本学金属材料研究所・前川禎通教授、理学研究科・村上洋一教授、金属材料研究所共同利用掛、並びに前川研究室の秘書の皆様に感謝を致します。

金研研究会

- t_{2g} 軌道縮退系における新しい展開/New insights of t_{2g} orbital systems-

日時:平成 16 年 10 月 14 日(木) — 10 月 15 日(金)

場所:東北大学金属材料研究所 研究実験棟(IFCAM)2 階

10月14日(木)

13:25-13:30 開会

13:30-13:50 共鳴 X 線散乱による $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$ の軌道秩序状態の研究

(Study of orbital ordered state in $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$ by resonant x-ray scattering)

H. Nakao 中尾裕則 (東北大理)

13:50-14:10 X線磁気回折による $YTiO_3$ の整列軌道の観測

(Observation of ordered orbital of $YTiO_3$ by the x-ray magnetic diffraction technique)

M. Itoh 伊藤正久 (群大工)

14:10-14:30 内殻 X 線吸収線二色性による $YTiO_3$ の軌道整列の決定

(Determination of orbital polarization in $YTiO_3$ by using inner-core x-ray linear dichroism)

F. Iga 伊賀文俊 (広大物質科学)

14:30-14:50 Ti 酸化物ヘテロ界面の電子状態と制御

(Electronic states and their control in hetero interface of Ti oxides)

A. Ohtomo 大友明 (東北大金研)

14:50-15:10 正方格子 CoO_2 層を持つ金属強磁性体 (A metallic ferromagnet with square-lattice CoO_2 sheets)

J. Matsuno 松野丈夫 (ERATO)

15:10-15:30 Break

15:30-15:50 コバルト酸化物のホール効果 (Hall effect in cobalt oxides)

W. Koshiba 小椎八重航 (東北大金研)

15:50-16:10 Co 酸化物における軌道間フント相互作用による強磁性揺らぎとスピン3重項超伝導の可能性

(Ferromagnetic fluctuation by inter-orbital Hund coupling and a possibility of spin triplet superconductivity in Co oxides)

M. Mochizuki 望月維人 (東大理)

16:10-16:30 三角格子 11バンド d-p 模型による Co 酸化物の電子状態と超伝導

(Electronic states and superconductivity in Co oxides studied by 11 bands d-p model in a triangular lattice)

Y. Ono 大野義章 (新潟大理)

16:30-16:50 軌道縮退模型における軌道選択型モット転移 (Orbital selective Mott transition in orbital degenerate model)

A. Koga 古賀昌久 (阪大工)

16:50-17:10 ハルデン系における t_{2g} 軌道自由度の効果

(Effects of t_{2g} orbital degree of freedom in the Haldane system)

H. Ohnishi 大西弘明 (原研)

17:30- 懇親会

10月15日（金）

- 09:30-09:50 V酸化物のスピン・軌道秩序相におけるホールのダイナミクス
(Hole dynamics in spin and orbital ordered vanadates)
S. Ishihara 石原純夫（東北大理）
- 09:50-10:10 ペロブスカイト型バナジウム酸化物の軌道秩序・励起
(Orbital order/excitation in perovskite vanadium oxides)
S. Miyasaka 宮坂茂樹（東大工）
- 10:10-10:30 擬一次元の軌道秩序系における、古典的軌道秩序と擬スピノン
(Classical orbital order and pseudo-spinon in quasi-one-dimensional orbital ordered system)
S. Onoda 小野田繁樹（東大工）
- 10:30-10:50 MTiO₃のラマン散乱 (Raman scattering in MTiO₃)
S. Sugai 水貝俊治（名大理）

10:50-11:10 Break

- 11:10-11:30 t_{2g}軌道秩序と磁性:perovskite, spinel, pyroxene系について
(t_{2g} orbital order and magnetism: perovskite, spinel and pyroxene systems)
Y. Motome 求幸年（理研）
- 11:30-11:50 NMRからみたチタン酸化物とバナジウム酸化物の軌道状態
(Orbital states in titanium and vanadium oxides studied by NMR)
M. Itoh 伊藤正行（名大理）
- 11:50-12:10 Aspects of crystal distortion, electronic structure and magnetic ground state YTiO₃ and LaTiO₃
I. Solovyev (東大物性研)

12:10-13:30 Lunch

- 13:30-13:50 ホランダイト化合物 Bi_xV₈O₁₆における金属絶縁体転移
(Metal insulator transition in hollandite Bi_xV₈O₁₆)
K. Yoshimura 吉村一良（京大理）
- 13:50-14:10 スピネル型バナジウム酸化物の電荷-スピン-格子結合
(Charge-spin-lattice coupling in spinel vanadate)
T. Katsufuji 勝藤拓郎（早大理工）
- 14:10-14:30 STMによるSr₃Ru₂O₇, Ca₃Ru₂O₇の軌道状態観察
(Observation of orbital states in Sr₃Ru₂O₇ and Ca₃Ru₂O₇ by STM)
K. Iwaya 岩谷克也（理研）

14:30-14:40 総括 S. Maekawa 前川禎通（東北大金研）

14:40-14:45 閉会

連絡先 東北大学大学院理学研究科 石原 純夫
ishihara@cmpt.phys.tohoku.ac.jp

新軽金属材料のミクロ組織制御と高温変形

宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所 佐藤英一

1. はじめに

2004年10月22日（金）・23日（土）の両日に渡り超塑性研究会の協力を得て「新軽金属材料のミクロ組織制御と高温変形—FSW/FSP（摩擦攪拌接合/摩擦攪拌処理）による組織制御と超塑性—」研究会が開催された。

1991年に英国溶接研究所で発明された摩擦攪拌接合（Friction Stir Welding; FSW）は、アルミニウム合金をはじめ、さまざまな合金に適用されている。また、この FSW を摩擦攪拌処理（Friction Stir Processing; FSP）と捉え、組織制御法として用いることも試みられている。本研究会では、FSW/FSP を中心にして、摩擦攪拌応用技術と組織制御後の高温変形特性を取り上げた。この技術は、接合技術としての重要性は言うに及ばず、前述の通り組織制御技術あるいは加工技術としての大きな可能性を秘めており、今後の発展が大いに期待される。

2. 研究会報告

柴柳（大阪大学）は、「摩擦攪拌接合組織の形成過程」と題して、FSW の原理、7075Al 合金の接合組織解析ならびに 5083/6061Al 合金異材接合材の高温組織安定性に関する報告を行った。FSW の原理では接合実験の動画等を含めて接合法の特徴が示された。7075Al 合金の接合部組織解析例では、接合部のマクロならびにミクロ写真を示し、攪拌効果により組織が微細化されること、硬さ分布との関係、さらには微細化効果と同時に生ずる析出物の再固溶効果の競合関係が説明された。また、EBSP 法による結晶方位解析の結果を示し、(111) 面とピンとの相対的な関係についても説明された。5083/6061Al 合金異材接合材の高温組織安定性に関しては、異常粒成長現象に焦点をあてた報告がなされた。

伊藤勉（茨城大学）は、「7075 アルミニウム合金の摩擦攪拌処理(FSP)による組織制御とその超塑性」と題して、FSW を組織制御法 FSP と位置づけて 7075Al 合金に適用し、結晶粒微細化とその後の超塑性特性を報告した。7075Al 合金は通常 $20\mu\text{m}$ 程度の結晶粒度を持つが FSP によりナゲット部（攪拌部）が $3\mu\text{m}$ 程度まで微細化すること、結晶粒界の約 90% は高角粒界であることが報告された。また、形成された微細結晶粒組織は 723K までの温度の焼鈍中安定であり、 773K の焼鈍の結果異常粒成長を生じることが説明された。さらには、FSP された試料は、 623K から 723K の温度で超塑性を示し、 673K 、 $1 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ のひずみ速度で 440% の大きな破断伸びを示すことが報告された。

辻（大阪大学）は、「強ひずみ加工に伴う超微細組織の形成機構と、ARB により作製された超微細粒細結晶粒組織の形成機構に関する知見を報告した。強ひずみ加工に伴う組織形成は大ひずみ塑性変形に伴うサブミクロンサイズの Grain Subdivision であると理解することができる。強ひずみ加工材を焼鈍した場合には Grain Subdivision 組織の連続再結晶（集合組織変化が小さい再結晶）が生ずるが、高温で加工を施した場合には、加工中にも進行し得る。FSW に伴う超微細粒組織の形成も同様に理解できると説明された。その場合、「動的」か否かの議論は意味を持たないとの指摘がなされた。

篠田（名古屋大学）は、「円筒内面のコーティング法—強加工プロセスの応用事例—」と題して、摩擦圧接技術を応用した表面処理技術である円筒内面のコーティング法を報告した。このプロセスは、回転するロッドを加圧しながら改質材に接触させ、発生した摩擦熱により、改質材が可塑化し、塑性流動しながらシリンド内面に圧着する。その結果、膜厚 $1\sim3\text{mm}$ 程度の安定したコーティング層を得ることができるとの説明がなされた。この方法は、プローボール、割れ等の欠陥を生じない、摩擦に

による結晶粒微細化で機械的性質に優れた改質層が得られるなどの特徴があることが報告された。

松本（東北大学）は、「生体用低弾性率ベータチタン合金の組織制御による高強度化」と題して、生体に無害な元素から構成して超弾性・形状記憶特性を示し、さらに人骨に近い弾性率を有する高機能 Ti-Nb-Sn 合金ならびに Ti-Nb-O 合金に関する最新の研究成果を報告した。 β 型 Ti-Nb-Sn 合金については、相変態を利用した塑性加工技術を駆使することにより、低弾性を保持したまま強度上昇を可能にする技術が説明された。また、Ti-Nb-O 合金に関しては、オメガ変態を抑制するために Sn の代わりに O が添加された合金であることと O 含有量の増加に伴い弾性率は低下するが強度は上昇することが報告された。

伊藤吾朗（茨城大学）は、「ベータ型チタン合金の強加工組織」と題して、毒性のない元素からなり、かつ骨組織に近い低弾性率を有する新生体用 β 型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の高温変形挙動ならびに代表的な β 型 Ti 合金である Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al の加工熱処理による結晶粒径変化および強加工による組織変化が報告された。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の高温変形については、その応力-ひずみ速度関係の解析から転位の粘性運動に律速される変形機構が支配的であることが説明された。Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金に関しては圧延加工後の硬さに及ぼす潤滑の効果等が報告された。

高山（宇都宮大学）は、「5083Al 合金の FSP による結晶粒微細化と超塑性」と題して、摩擦攪拌処理（FSP）を 5083Al 合金に適用して結晶粒を微細化し、高温変形特性を系統的に調査した結果を報告した。受入材の微細組織は圧延方向に伸長した結晶粒よりなり結晶粒度は 17 μm 程度であったが、FSP の適用により、攪拌部の結晶粒度は 4 μm まで微細化した。その結果、超塑性伸びは受入材に比べて 50% から 100% 増加することが報告された。また、SEM/EBSP 法を用いて変形前後の試料に対して結晶方位分布解析を行い、高ひずみ速度では引張変形集合組織が発達することが報告された。

佐藤（東北大学）は、「摩擦攪拌接合部の機械的特性に及ぼすミクロ組織の影響」と題して、Al 合金および Mg 合金 FSW 部における機械的特性に及ぼすミクロ組織の影響について報告した。Al 合金の FSW 部は、固溶強化型合金では結晶粒微細化により硬さが上昇するのに対し、析出強化型合金では析出物が FSW による温度上昇により固溶するため硬さが低下することが説明された。また、攪拌部下部における攪拌不足により初期突合せ面部分に「Kissing bond」と呼ばれる欠陥が発生することが報告された。さらには、AZ 系 Mg 合金 FSW 部の硬さ分布は、おもに結晶粒径と転位密度によって説明できることが報告された。

藤崎と梅原（芝浦工業大学）は、「摩擦攪拌処理による軽金属の接合および組織微細化」と題して、AZ61Mg 合金および 2024Al 合金にそれぞれ FSP を施し、その組織および力学的特性を調べた結果を報告した。AZ61Mg 合金に関しては、38 μm の結晶粒径が、FSP 後は 3.8 μm まで微細化し、工具形状や処理条件を変化させることにより、所望の粒径が得られることが説明された。また、2024Al 合金では、68 μm の結晶粒径が FSP 後は約 4 μm まで微細化するが、その後 753K 以上まで加熱すると急激な粒成長が観察されることが報告された。また、FSP した 2024Al は 773K、 $1.0 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ のひずみ速度で 740% の最大伸びを示すことが報告された。

金（大阪大学）は、「アルミニウム合金ダイカスト材の FSW」と題して、Al 合金ダイカスト材に FSW を適用し、接合部の欠陥発生の有無、FSW 継手の機械的特性に及ぼす FSW パラメータの影響を報告した。難溶融溶接材である ADC12Al 合金は荷重制御方式の FSW により良好に接合された。また、欠陥の無い条件での回転ピン近傍のピーク温度は 400°C であり、合金の固相線温度 520°C に比べて著しく低い温度であったことが説明された。また、攪拌部の組織は凝固組織が消失して共晶 Si は微細化しており、引張強度、伸び、衝撃吸収エネルギーいずれも上昇することが報告された。

東（大阪府立大学）は、「大阪東部エリア産学官連携促進事業—次世代高品位接合技術の開発」と題して、大阪東部エリア（東大阪、八尾、大東市域等）において、軽金属の画期的な接合方法で鉄道車両などに活用されつつある「摩擦攪拌接合」による次世代軽金属合金等の接合や 3 次元接合システムの研究開発を行うことを紹介した。また、導入された装置、研究体制なども説明された。

3. まとめ

「新軽金属材料のミクロ組織制御と高温変形－FSW/FSP（摩擦攪拌接合/摩擦攪拌処理）による組織制御と超塑性－」研究会では、国内の摩擦攪拌接合（FSW）ならびに摩擦攪拌処理（FSP）を研究する研究者が一堂に会し、FSW/FSPを中心にして、摩擦攪拌応用技術と組織制御後の高温変形特性を取り上げた。この技術に関する新しい知見、新しい視点、新しい応用技術など、今後の発展が期待される多くの報告がなされた。この研究会での成果は、基礎と応用の両面で金属材料分野の発展に大きく貢献することが期待できる。

最後に、この研究会を開くにあたり金属材料研究所共同利用掛、花田修治教授、超塑性研究会に大変お世話になりました。改めて感謝の意を表します。

【プログラム】

10月22日(金)

13:00～13:05 開会の挨拶(佐久間健人会長)

座長:木村 南(東京高専)

13:05～13:45 「摩擦攪拌接合組織の形成過程」

柴柳敏哉(大阪大接合研)

13:45～14:25 「7075アルミニウム合金の摩擦攪拌処理(FSP)による組織制御とその超塑性」

○伊藤勉(茨城大工学部), Alexandre Goloborodko, 本橋嘉信, 伊藤吾朗

14:25～15:05 「強ひずみ加工に伴う超微細組織の形成機構と、ARBにより作製された超微細粒材のFSW(動的再結晶?、連続再結晶?)」

○辻 伸泰(大阪大工学研究科), 藤井英俊(大阪大接合研),

佐藤 裕(東北大工学研究科)

座長: 船見 国男(千葉工業大学)

15:20～16:00 「円筒内面のコーティング法——強加工プロセスの応用事例——」

篠田 剛(名古屋大工学研究科)

16:00～16:40 「生体用低弾性率ベータチタン合金の組織制御による高強度化」

○松本洋明(東北大金研), 宮崎照久(院), 渡辺貞夫, 花田修治

16:40～17:00 「ベータ型チタン合金の強加工組織」

○伊藤吾朗(茨城大工学部), 長谷川久司(院), 小久保貴則(学), 周 清(SVBL),

本橋嘉信, 新家光雄(豊橋技科大)

10月23日(土)

座長:広橋 光治(千葉大)

9:00～9:40 「5083Al合金のFSPによる結晶粒微細化と超塑性」

○高山善匡(宇都宮大工学部), 永井貴之, 加藤 一, 渡部英男,

柴柳敏哉(大阪大接合研)

9:40～10:20 「摩擦攪拌接合部の機械的特性に及ぼすミクロ組織の影響」

○佐藤裕(東北大工学研究科), 粉川博之

座長:古城 紀雄(大阪大学)

10:35～11:25 「摩擦攪拌処理による軽金属の接合および組織微細化」

○藤崎明夫(芝浦工大)(院), ○梅原 悠(院), 大塚正久

11:25～12:05 「アルミニウム合金ダイカスト材のFSW」

○金 永坤(大阪大大学院), 津村卓也, 中田一博(大阪大接合研),

駒崎 徹(リヨービ(株))

12:05～12:20 「大阪東部エリア産学官連携促進事業——次世代高品位接合技術の開発——」

東 健司(大阪府大)

12:20～12:25 閉会の挨拶(佐久間健人会長)

「中性子と放射光 X 線を用いた酸化物の構造物性と構造研究の新展開」

代表者名：守友 浩（名古屋大学）

1. はじめに

本研究会は、中性子回折装置 HERMES のユーザー・ミーティングの流れを汲むものです。HERMES は、金属材料研究所が東海原子力研究所に管理する装置であり、中性子粉末構造解析を通じて酸化物の構造研究に貢献してきました。

他方、外に目を向ければ、中性子や放射光 X 線を用いた構造研究が新たな局面を迎えていました。例えば、現在稼動中の PF や SPring-8 では、新しい構造研究への精力的な取り組みが積極的に行われています。また、現在建設中の J-Parc が完成すれば、大強度の中性子パルスが現実のものとなります。こうした取り組みから、新しい構造物性が生まれる可能性があります。本研究会では、中性子粉末構造解析による酸化物研究を核にして、中性子や放射光 X 線を用いた構造研究の展開を議論すること目的としました。

以下は、本研究会の趣旨です。

「遷移金属酸化物は、その多彩な物性と材料としての興味から、様々な角度から非常に多くの研究がなされています。こうした物質系では、スピノン・電荷・分極・等の多くの自由度が絡み合い、巨大磁気抵抗効果、抵抗メモリー効果、強誘電性、電荷・軌道秩序、相分離など、興味深い物性・機能性を発現します。また、Li 二次電池や誘電体材料・リラクサー材料など、酸化物は次世代の応用材料として注目を集めています。こうした多彩な物性・機能性の発現は、結晶構造や酸化物イオン分布・等と密接に関連していると思われます。

他方、近年、中性子や放射光 X 線を用いた構造研究が新たな局面を迎えつつあります。現在稼動中の PF や SPring-8 では、新しい構造研究への精力的な取り組みが行われています。また、現在建設中の J-Parc が完成すれば、大強度の中性子パルスが現実のものとなります。

本研究会は、中性子と放射光 X 線を用いた、酸化物材料に対する構造研究の取り組みを議論します。さらに、応用材料における構造研究、新しい着眼点の構造研究、さらには、新しい構造研究への取り組みに着目し、これから構造研究の可能性を討論します。」

2. 研究会報告

本研究会は、5つのセクションから成り立っています。

1. 中性子による酸化物の構造研究（24 日）：このセクションでは中性子回折を利用した酸化物研究について討論しました。特に、多元研の野田氏は 1950 年代の BiTiO_3 や PbTiO_3 の研究を例に挙げ、構造研究の重要性を強調しました。さらに、希土類金属を系統的に変化させ、 RMn_2O_5 の磁性と誘電性との関係を系統的に調べました。他方、物性研の廣田氏と金研の平賀氏は、誘電材料であるリラクサーの振る舞いを中性子散乱を通じて議論しました。
2. 放射光 X 線による酸化物の構造研究（24 日）：このセクションでは放射光 X 線回折を利用した酸化物研究について討論しました。特に、東北大の村上氏は SPring-8 における特殊環境下での X 線回折の例を紹介しました。一つは DAC と Be ガスケットを用いた高圧下での共鳴 X 線散乱であり、もう一つはパルス磁場を用いた強磁場下での X 線回折です。こうした実験は、放射光 X 線の高輝度性を利用したもので、また、兵庫県立大の鳥海氏は光励起下での単結晶構造解析により、三重項の構造を明らかにしました。
3. 応用材料の構造研究（25 日）：このセクションでは主に中性子回折を利用した応用材料研究について討論しました。東工大の八島氏は中性子粉末回折の MEM/Rietveld によりイオンの伝導経路を可視化しました。また、京大原子炉の森氏は、セメントの構造研究を通じて産業界と大学のコラボレーションの重要性を強調しました。
4. 放射光 X 線による構造研究（25 日）：このセクションでは放射光 X 線回折を利用した構造研究について討論しました。特に、東工大の腰原氏はレーザーを用いた超高速分光のデーターを示し、時間分解構造解析の重要性を強調しました。また、JASRI の加藤氏は、SPring-8 における時間分解構図解析の現状を紹介しました。
5. 中性子による構造研究（25 日）：このセクションでは中性子回折を利用した構造研究について討論しまし

た。特に、KEK の神山氏は、J-Parc プロジェクトを紹介し、中性子実験を広めるためにはハード（装置）だけでなくソフト（人的インターフェース）の提供が不可欠であることを強調しました。

3. 成 果

本年研究会は、「中性子」「放射光」「酸化物」「応用材料」「新展開」といった複数のテーマを掲げて、研究会を開催しました。これらのテーマは、「構造物性」という共通項があり、互いに切り離せないものです。多くの研究者が指摘するように、「中性子」と「放射光」は相補的であります。また、「現在の研究」があつて「新展開」があるわけです。そして、「基礎」掘り下げるこにより思わぬ「応用」が見えることがあるわけです。本研究会では、いろいろな立場の研究者が一同に会することにより、多角的な議論がなされました。例えば、中性子回折の研究者と放射光 X 線回折の研究者との間では、その利点・欠点に関する理解を深めました。そして、中性子を利用して応用材料の研究者は放射光 X 線を、放射光 X 線を利用して応用材料の研究者は中性子を利用するきっかけを提供できたと思います。

構造物性の「新展開」に関しては、活発な討論がなされました。特に、目立ったものを列挙します。

- ・ 中性子粉末回折によるイオンの伝導経路を可視化（東工大八島氏）
- ・ 強磁場下での X 線回折、圧力下での共鳴散乱の試み（東北大村上氏）
- ・ 放射光 X 線回折による水素の可視化（JASRI 高田氏）
- ・ ESRF における TTF-CA のピコ秒時間分解構造解析（東工大腰原氏）
- ・ PF における時間分解構造解析の現状（東工大腰原氏）
- ・ SPring-8 における時間分解構造解析の現状（JASRI 加藤氏）
- ・ J-Parc プロジェクト（KEK 神谷氏）

特に、強磁場や高圧下といった極限環境での構造物性や、時間分解構造解析といった手法が確立する確立することにより、構造物性の新しい展開が開けるものと信じています。そして、こうした構造研究の動向を多くの研究者が共有できることは、それぞれの研究者の今後の研究に大いに役立つと考えています。

4. ま と め

本研究会は、「中性子」「放射光」「酸化物」「応用材料」「新展開」といった複数のテーマを掲げ、研究会を開催しました。そして、研究会がカバーする範囲が広いので、講演者の人選には細心の注意を払いました。その結果、各セクションごとに大変有意義な研究会になったと思います。この点は、講演者の先生方に深く感謝します。また、多くの参加者からも、大変面白かったとのコメントを頂きました。

上記のテーマは、それぞれで研究会を開けるような大きなテーマです。機会があれば、今後、本研究会で得られた話題を種にした研究会を開催したいと思います。

平成 16 年度 東北大学金属材料研究所 研究会
「中性子と放射光 X 線を用いた酸化物の構造物性と構造研究の新展開」

日時：1月 24 日（月）午後 1 時半～25 日（火）午後 3 時まで

場所：東北大学金属材料研究所講堂

～プログラム～

1月 24 日午後（13:30～17:20）

13:30-13:40 Opening 大山研司（東北大金研）

中性子による酸化物の構造研究（座長：藤田全基（東北大金研））

13:40-14:10 野田幸男（東北大多元研）

RMn205 の強誘電相転移と反強磁性相転移

－中性子・放射光・物性測定を比較して－

14:10-14:30 井手本康（東京理科大理工）

リチウム二次電池正極活物質 LiMn 系酸化物の結晶構造、電子構造と電極特性

14:30-14:50 日夏幸雄（北海道大院理）

ペロブスカイトを基本構造とするランタノイド複合酸化物の磁気的性質

14:50-15:10 廣田和馬（東大物性研）

リラクサー誘電体の中性子散乱～Polar Nano Region の形成のメカニズム

15:10-15:30 平賀晴弘（東北大金研）

リラクサー-PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ における散漫散乱とフォノン

15:30-15:50 休憩

放射光 X 線による酸化物の構造研究（座長：澤博（KEK））

15:50-16:10 鳥海幸四郎（兵庫県立大院物質理）

放射光 X 線を用いた単結晶光励起構造解析の現状

16:10-16:40 村上洋一（東北大院理）

共鳴 X 線散乱による遷移金属酸化物の軌道秩序と励起の研究

16:40-17:00 有馬孝尚（東北大多元研）

遷移金属酸化物における超構造の不整合整合クロスオーバー

17:00-17:20 守友浩（名古屋大院工）

放射光 X 線による圧力下構造物性の研究

18:00-20:00懇親会

1月25日午前（9:00～12:30）

応用材料の構造研究（座長：宇田聰（東北大金研））

- 9:00-9:30 八島正知（東工大院総合理工）
中性子および放射光粉末回折法を用いた高温での構造物性
9:30-9:50 野村勝裕（産総研）
ペロブスカイト型酸化物イオン伝導体の結晶構造とイオン伝導経路
9:50-10:10 中津川博（横浜国大院工）
酸化物の熱電変換材料への応用
10:10-10:30 森一広（京大実験炉）
中性子散乱によるセメントの構造物性研究
10:30-10:50 休憩

放射光X線による構造研究（座長：守友浩（名古屋大））

- 10:50-11:20 腰原伸也（東工大院理工）
電子一格子強相関系の超高速光制御－分子動画の役割－
11:20-11:50 高田昌樹（JASRI）
MEMによる放射光・中性子構造物性の研究
11:50-12:10 加藤健一（JASRI）
光励起下放射光粉末法による構造ダイナミクスの解明
12:10-12:30 澤 博（KEK 物構研）
放射光で見るフラストレーションを有する系の電荷秩序
12:30-13:30 休憩

1月25日午後（13:30～14:50）

中性子による構造研究（座長：八島正知（東工大院総合理工））

- 13:30-13:50 大山研司（東北大金研）
Li系水素錯体化合物での水素構造
13:50-14:10 社本真一（原研中性子センター）
パルス中性子源を利用したRietveld解析と結晶PDF解析の比較
14:10-14:40 神山崇（KEK 物構研）
Shaping the Future of Neutron Powder Diffraction
14:40-14:50 守友浩（名古屋大院工） Closing