

## Local structure of crystalline to amorphous materials

Dr Matt Tucker  
Advance Diffraction Group Leader,  
Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee,  
USA

The importance of local structure and disorder in crystalline materials is being recognised more and more as a key property of many functional materials. From negative thermal expansion to solid state amorphisation and the 'nanoscale' problem to improved fuel cell technology, a clear picture of the local atomic structure is essential to understanding these phenomena and solving the associated problems.

Total scattering, an extension of the powder diffraction method, is increasingly being used to study materials. The unique combination of Bragg and diffuse scattering can be used to determine both the average structure and the short-range fluctuations from this average within a single experiment.

To gain the most useful information from total scattering data it is often necessary to produce atomistic models with computation methods. One such method is reverse Monte Carlo (RMC) <sup>[1]</sup>, here a large box of atoms is constructed with the correct composition and density. Then atoms chosen at random, are moved by a random amount until the calculated total scattering matches the experimental data. This comparison back to the data rather than to an empirical potential makes this reverse rather than classical Monte Carlo. The resulting atomistic configuration can then be analysed to provide a more detailed understand of the environment around the various atom types.

As with the experimental technique we have been developing RMC methods for the study of crystalline materials over the past decade and produced the program RMCProfile <sup>[2]</sup>. However, since these methods are built on those originally developed for amorphous materials, the new developments can equally be applied to amorphous systems. I will give several examples of how the new methods have been used to study phenomena such as solid-state amorphisation and how they are moving us closer to a complex modeling regime <sup>[3]</sup>.

# MLFシンポジウム

## References:

1. R. McGreevy, L. Pusztai, Mol. Simul., 1988, 1, 359
2. RMCProfile: reverse Monte Carlo for polycrystalline materials M G Tucker, D A Keen, M T Dove, A L Goodwin, Q Hui J. Phys.-Condes. Matter 19 335218 (2007) - also more information and the program available at [www.rmcprofile.org](http://www.rmcprofile.org)
3. S. Billinge, I. Levin, Science, 2007, 316, 561-565

## スピネル酸化物 $\text{CoV}_2\text{O}_4$ の微小な格子歪みの観測と 結晶・磁気構造解析

### Observation of small lattice distortion and crystal and magnetic structural analysis in spinel compound $\text{CoV}_2\text{O}_4$

石橋 広記<sup>1</sup>, 下野 聖矢<sup>1</sup>, 富安 啓輔<sup>2</sup>, Sanghyun Lee<sup>3</sup>, 河口 彰吾<sup>4</sup>, 岩根 啓樹<sup>1</sup>,  
佐賀山 基<sup>3</sup>, 中尾 裕則<sup>3</sup>, 鳥居 周輝<sup>3</sup>, 神山 崇<sup>3,5</sup>, 久保田 佳基<sup>1</sup>

1 大阪府立大院理, 2 東北大院理, 3 KEK 物構研, 4 JASRI, 5 総研大

スピネル酸化物  $\text{AV}_2\text{O}_4$  は、八面体配位位置 (B サイト) を占める  $\text{V}^{3+}$  イオンが  $t_{2g}$  軌道に軌道自由度を有し、低温において磁気秩序や  $\text{V}^{3+}$  の軌道整列などにより多段の磁気・構造相転移を示すことが知られている。 $\text{CoV}_2\text{O}_4$  は多結晶試料において  $T_C = 142$  K でフェリ磁性転移、 $T_t = 59$  K で比熱の異常を伴う相転移を起こし、さらに  $T^* \sim 90$  K において磁化の温度変化にカスプが観測されている[1,2]。しかし、他の類縁物質とは異なり最低温まで対称性の低下を伴う構造相転移は観測されていない。最近、 $T^*$  以下において軌道ガラス状態の存在を示唆する報告がなされているが[3,4]、 $T_t$  における相転移の起源は明らかにされていない。本研究では、 $\text{CoV}_2\text{O}_4$  の多段の相転移の起源および  $\text{V}^{3+}$  イオンの軌道整列による構造相転移の可能性を調べることを目的として、J-PARC MLF の超高分解能中性子回折装置 Super-HRPD を用いて粉末中性子回折実験を行い、結晶・磁気構造解析を行った。

高角バンクで得られた高分解能回折データより、約 80 K 以下において  $c$  軸方向に縮む正方晶への格子歪みを初めて観測した。また、この格子歪みの大きさは  $T_t$  温度付近で最大となり、さらに低温においては格子歪みが小さくなり立方晶に近づいていくことが分かった。なお、その歪みの大きさ  $(1 - c/a)$  は最大で 0.064(1) % であり、他のバナジウムスピネル酸化物  $\text{AV}_2\text{O}_4$  に比べて 1 桁以上小さい値であった。次に、正方晶の相における空間群を決定するために、PF BL-4C および BL-8B の回折計を用いて低温における単結晶放射光回折実験を行った。その結果、 $T_t$  以下において対称性の低下による禁制反射を観測し、 $T_t$  以上では  $I4_1/amd$ 、 $T_t$  以下では  $I4_1/a$  の空間群を有することが分かった。この空間群を基に中性子回折データを用いてリートベルト法による結晶・磁気構造解析を行った。その結果、 $T^*$  においてコリニアから非コリニアへの磁気転移が起こっていることが分かった。また、 $\text{VO}_6$  八面体の変位から、 $T_t$  以下において  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  と同様に長距離的な反強軌道状態を示唆する結果が得られた。

[1] Y. Huang *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 056003 (2012)

[2] S. Shimono *et al.*, *Mater. Res. Express* **3**, 066101 (2016)

[3] R. Koborinai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 037201 (2016)

[4] D. Reig-i-Plessis *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 014437 (2016)

## 非弾性中性子散乱によるアンダードープ鉄系超伝導体 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ のスピン・レゾナンスの研究

### Two distinct resonance-like excitations in underdoped $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ superconductor as seen via inelastic neutron scattering

村井直樹<sup>1</sup> 中島正道<sup>2</sup> 出田真一郎<sup>3</sup> 池内和彦<sup>4</sup> 鈴木雄大<sup>5</sup> 田中清尚<sup>3</sup> 梶本亮一<sup>1</sup>  
1 原子力機構 J-PARC, 2 阪大理, 3 分子研 UVSOR, 4 CROSS, 5 立命館大総研  
機構

鉄系超伝導体に代表される非従来型超伝導体の磁性・超伝導を対象に中性子散乱を用いたスピン・ダイナミクスの研究がこれまで盛んに行われてきた<sup>[1]</sup>。過去の中性子散乱により得られた鉄系超伝導の発現機構に関する重要な成果の一つとして、超伝導状態における磁気シグナルの顕著な増大、所謂、スピン・レゾナンスの観測が挙げられる。一般的にレゾナンスの振る舞いは超伝導ギャップ対称性によって大きく異なるため、その測定は超伝導発現起源を調べる有効な手段の一つである<sup>[2]</sup>。最適ドープ付近におけるスピン・ダイナミクスの研究はこれまで盛んに研究されてきたが、アンダードープ領域に焦点を当てた研究は少ない。反強磁性秩序の抑制に伴う非従来型超伝導の発現機構、さらには超伝導と磁性との競合・共存を理解する上で、アンダードープ組成の研究は非常に重要である。

今回我々は、超伝導と反強磁性との共存相に位置するホールドープ型 122 系のスピン・レゾナンスの測定を J-PARC チョッパー分光器「四季」にて行った。ホール面・電子面のネスティングに対応する波数( $Q_{AFM} = (1, 0)$ ) に磁気シグナルが観測され、超伝導転移に伴い、その強度の増大としてスピン・レゾナンスが出現する。過去に報告された最適ドープ付近の結果と大きく異なる特徴として、4meV と 8meV 付近に 2 本のレゾナンスピークが形成される事を明らかにした。このように複雑なダブルピーク構造を理解するには、対応する電子構造・超伝導ギャップとの直接比較が不可欠である。共通の試料に対して行われた角度分解光電子分光測定の結果との定量比較を行い、観測された 2 種類のスピン・レゾナンスの起源について議論する。

[1] P. Dai, Rev. Mod. Phys. **87**, 855 (2015).

[2] T. A. Maier, S. Graser, D. J. Scalapino, and P. Hirschfeld, Phys. Rev. B **79**, 134520 (2009).

## 銅アミン酸化酵素活性中心の高分解能 X 線および中性子 結晶構造

### Active-site structure of copper amine oxidase determined by high-resolution X-ray and neutron crystallography

<sup>1</sup>岡島 俊英、<sup>2</sup>村川 武志、<sup>3</sup>栗原 和男、<sup>3</sup>安達基泰、<sup>3</sup>柴崎 千枝、

<sup>3</sup>玉田 太郎、<sup>2</sup>林 秀行、<sup>1</sup>谷澤 克行

<sup>1</sup>大阪大学産業科学研究所

<sup>2</sup>大阪医科大学医学部

<sup>3</sup>量子科学技術研究開発機構

銅アミン酸化酵素は様々な生物種に普遍的に存在し、各種の一級アミンの酸化脱アミノ反応を触媒する。本酵素は、微生物においては、アミン類を資化するために機能するが、高等生物ではヒスタミンなどの生理活性アミンの消去系として機能するばかりでなく、シグナル伝達系へ関与するなど多彩な生理機能をもつ。様々な基質特異性をもつ銅アミン酸化酵素が同定されているが、活性中心には酸化還元補酵素トパキノン (TPQ) と銅イオンが存在し、共通した反応機構を有していることを示唆している。

我々は、土壌細菌 *Arthrobacter globiformis* に由来した銅アミン酸化酵素 (AGAO) を用いて、反応速度論的な解析と反応中間体の結晶構造解析を組み合わせ、本酵素触媒反応の詳細な分子機構を明らかにすることを目指している。補酵素 TPQ は複数の反応中間状態をとり、特有な可視吸収スペクトルで識別できることに加え、異なる条件で基質アミンをソーキングすることによって、結晶内で各種の反応中間状態を作り出すことが可能である。そのため、極めて詳細な機能・構造解析が可能である。これまでに、反応過程で補酵素 TPQ が基質アミンと形成する共有結合型反応中間体の詳細、プロトンの移動機構などを解明し (*Biochemistry*, 2006, 45, 4105)、さらに、補酵素が2つのコンフォメーションを切り替えて (*J. Biol. Chem.* 2015, 290, 23094)、効率的な反応が達成されていることを明らかにしてきた。さらにここ数年、反応におけるプロトン移動を可視化するため、MLF 茨城県中性子ビームライン iBIX において本酵素、特に反応中間体解析を目的とした中性子回折実験を行っている。その第一段階として、最近ようやく、反応開始状態である酸化型 AGAO の中性子・X 線共構造を 1.72 Å 分解能で決定することに成功した。得られた構造 (70 kDa) は、分子サイズに関して、これまで PDB に登録されたタンパク質の中性子構造のうち、サブユニットあたりで最大サイズであった。活性中心の(重)水素原子座標にもとづいて、X 線結晶構造解析だけではわからなかった詳細な構造情報が得られたので紹介したい。

## J-PARC 水銀ターゲット容器の設計改良と 製作および R&D の状況

### Design improvement and present status of fabrication and R&D of J-PARC mercury target vessel

羽賀勝洋、涌井隆、若井栄一、粉川広行、直江崇、高田弘  
日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

2015年に500kWの陽子ビーム出力で運転中であった水銀ターゲットの保護容器で不具合が生じたため、その原因分析を行ってきた。その結果、これらの不具合は設計段階の解析評価で予見することが困難な条件、つまり材料選定や接合・溶接手法、製作手順などの要因により、容器壁内に微小な初期欠陥が生じた事に起因する可能性の高いことが分かった。

このような不具合の再発を防止し、高出力運転における水銀ターゲット容器の堅牢性・信頼性を向上させるため、現在製作中の新しい水銀ターゲット容器ではワイヤー放電加工を用いた部材の加工で溶接箇所を大幅に減らすとともに、製作・組立段階から主要な溶接工程で放射線検査、超音波検査を積極的に導入し、溶接部の健全性を確認する方針とした。

具体的には体積発熱の大きな前半部は、水銀容器と保護容器を含めて全てステンレスのブロックから切り出す一体構造とし、後半部は水銀容器及び保護容器を個別に製作するが、ワイヤー放電加工で切り抜くことで部材点数を減らし、全体の溶接線長さを約70%低減した。

試験検査では検査箇所を増やした事により工期が伸びるため、原子力機構の所有する放射線検査装置も活用しながら、製作業者側及び原子力機構側の有資格者によるダブルチェックを行い、欠陥が発見された場合は溶接補修を行うなど製作段階で内在する初期欠陥を可能な限り払拭する。また、超音波検査はフェーズドアレイ型の探触子を用いた新たな計測手法の検討を行っており、初期欠陥の検知精度を向上させるべく改良を行っている。

これらと並行して、溶接の信頼性を向上させる取り組みとして、溶接手法に関するR&DをANSTOおよび大阪大学と協力して進めており、溶接シミュレーションによるターゲット容器不具合の検証や、バレストレイン試験による溶接割れの発生に対するリンや硫黄成分の影響、表面加工状態の影響調査を実施している。

本発表では、新たな水銀ターゲット容器の設計・製作とR&Dの現状について報告する。

## ミュオニウム超微細構造の精密測定実験のための装置開発および最初の共鳴測定結果

### Direct Measurement of Muonium Hyperfine Splitting; Apparatus Development and First Spectroscopy Result

神田 聡太郎 東京大学 理学系研究科

ミュオニウムは正ミュオンと電子との束縛状態であり、その基底状態における超微細構造を精密に分光することで、束縛系量子電磁力学の検証や基礎物理定数の決定、標準模型を超えた物理の探索が可能である。図 1 に実験の概念図を示す。スピン偏極したパルスミュオンビームをクリプトン気体標的に入射し、電子捕獲によりミュオニウムを生成する。ミュオニウムにマイクロ波を照射することで超微細構造遷移に伴うミュオンスピンの反転を誘起することができる。ミュオン崩壊によって生じる陽電子の放出方向とミュオンスピンの間には相関があり、これを利用して崩壊陽電子計数のマイクロ波周波数依存性を測定して分光を行う。J-PARC MLF MUSE において、大強度のパルスミュオンビームを用いた実験としては世界で初めてミュオニウム超微細構造遷移の共鳴を観測することに成功した。本講演では、実験の概要と装置開発および得られた結果について述べる。

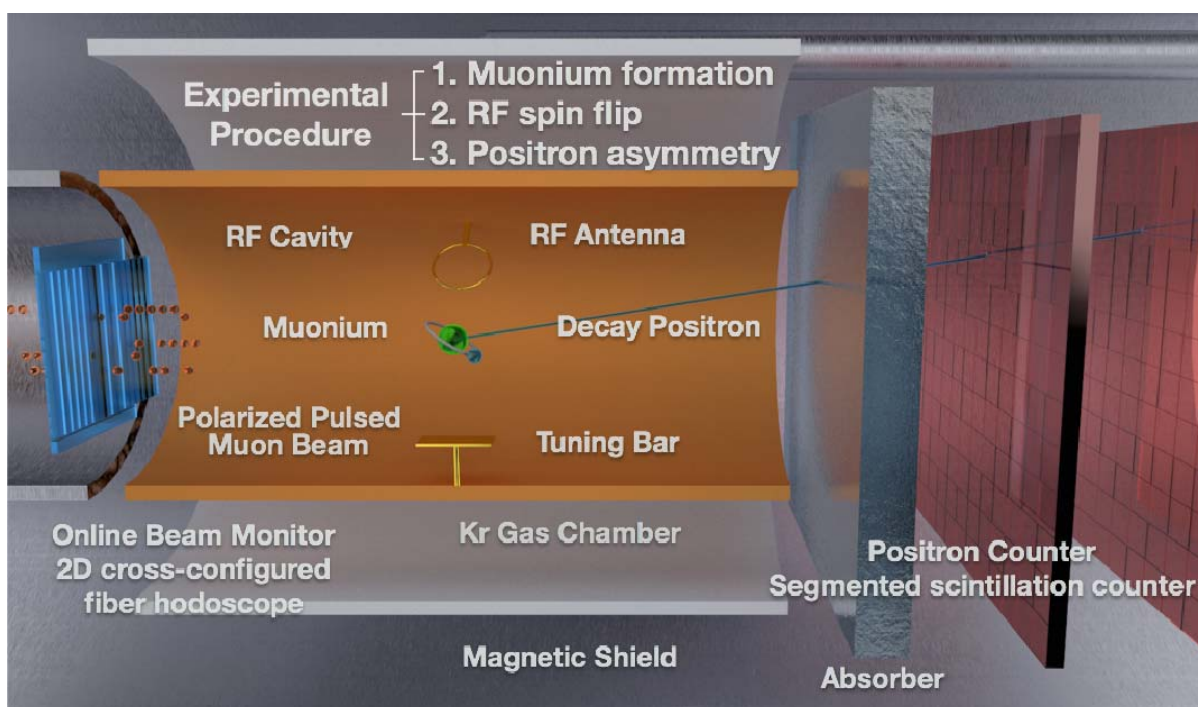


図 1 実験の概念図

## MLFにおける偏極 $^3\text{He}$ 中性子スピフィルター開発 R&D of $^3\text{He}$ neutron spin filter in MLF

猪野 隆

KEK & J-PARC センター

$^3\text{He}$  の原子核はスピに依存した大きな中性子吸収断面積を有する。これをスピ偏極した中性子スピフィルターは、各国の中性子施設や大学で開発及び利用が進められている。 $^3\text{He}$  原子核のスピ偏極には、主としてスピ交換法 (spin exchange optical pumping or SEOP) あるいは準安定法 (meta-stability optical pumping or MEOP) が用いられる。どちらの手法でも、高強度レーザーを使った光ポンピングにより、まず電子(原子)がスピ偏極され、そのスピがスピ  $1/2$  である  $^3\text{He}$  原子核に移行して、 $^3\text{He}$  ガスのスピ偏極が実現される。MLF では、SEOP による偏極  $^3\text{He}$  中性子スピフィルターの開発及び利用を進展している。SEOP では、不対電子を持つアルカリ金属原子と  $^3\text{He}$  ガス、そして光ポンピングのクエンチャー\*として  $\text{N}_2$  ガスをガラス製のセルに封入し、これに対して円偏光レーザーを照射して  $^3\text{He}$  原子核をスピ偏極させる。過去 10~20 年の間に、市販半導体レーザーの大強度化、外部共振器による発振波長調整技術の発展、新しいセル材料の発見、2 種のアルカリ金属元素を混合したスピ交換の高効率化などが実現され、 $^3\text{He}$  スピ偏極技術は飛躍的な進歩を遂げた。また、時を同じくして  $^3\text{He}$  スピ偏極における物理についてもさまざまな研究から深い知見が得られている。一方、 $^3\text{He}$  スピ偏極が失われる機構についてはメカニズムの十分な理解が進んでおらず、 $^3\text{He}$  スピ偏極のさらなる高性能化を目指して研究が進められている。本発表では、 $^3\text{He}$  原子核偏極技術及び MLF での偏極  $^3\text{He}$  中性子スピフィルター開発について現状と今後について紹介する。

\*クエンチャー: 光ポンピングで励起されたアルカリ金属の不対電子が基底状態に戻るとき不要な光子放出が起きないように  $\text{N}_2$  ガスを添加する。