

BL02B 2

粉末結晶構造解析

1. 概要

ここでは、粉末回折を利用した構造物性ビームラインBL02B2において、ビームラインスタッフ主導により得られた2006年度の主な研究成果と、主な装置開発、それぞれについて述べる。研究成果は、光照射下粉末回折システムを利用することによって得られたものである。また、装置開発は、2004年度に行われたBL外部評価で今後5ヶ年の研究戦略の一つとして掲げた、ハイスループット測定システムの開発である。

2. 光で分子の結合状態を可逆的に変化させることに成功

光誘起転移現象の研究は比較的新しい分野で、分光学的な研究は盛んに行われてきたが、結晶学的な研究はそれと比較して遅れをとっていた。その要因は、ポンプ光である可視領域のレーザーとプローブ光であるX線との波長の違いに起因した試料への進入長の差にあると考えられていた。数ミクロン程度の厚さの結晶を使えばその点を解決できるはずであるが、電子密度解析に必要な統計精度は得られない。そのため、数mg以下の極微量試料からでも十分な回折強度が得られる第三代放射光を用いた回折法を活用した。その中でも粉末法を採用した理由は、単結晶法と異なり二次元検出器を利用すれば一度に1セットの回折パターンが得られるからである。これは、試料の劣化等によりデータ再現性を必ずしも確保できない光励起実験では、重要な因子であると考えられる。実際に、放射光粉末回折法を利用した光照射システムをSPring-8の粉末回折BL02B2に構築し、効率的な光励起のた

めの試料充填法を独自に考案した。その結果、スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ において、光励起により鉄と窒素間の結合の強さが光励起前と比較して半分程度にまでなることを見出した(図1)^[1]。さらに、光励起をやめると数秒で元の強い結合状態に戻ることが確認できた。その磁気特性を調べた結果、光励起前後は鉄のスピン状態がLow Spinであるが、光励起中はHigh Spinであることがわかった。この実験結果は、光で分子結合を制御することにより磁性を可逆的に制御できることを示している^[2]。

3. 放射光粉末回折データのハイスループット測定システムの開発

これまで、BL02B2では光照射下粉末回折システムだけではなく、二次元検出器を利用した薄膜回折システム、ガス吸着その場観察システム、20Kから1000Kに及ぶ開放空間での試料温度可変システム、二次元温度センサーなどさまざまな放射光粉末回折を利用した先端的構造物性研究のための装置開発を行ってきた。一方で、技術的にはほぼ成熟したと考えられる粉末回折では、ハイスループット化が最重要課題であり、その波及効果は産業界を含め絶大であると考えられる。実際に、放射光を利用すればX線照射時間は数秒の場合もある。具体的には、試料交換・試料位置調整・データ検出の自動化を図ることが必要である。そのため、36個の自動サンプルチェンジャーを開発し、画像解析による試料位置の自動認識及び調整を1ミクロン分解能で可能にし、これらの装置を独自に作成した制御プログラムにより統合した^[3]。その結

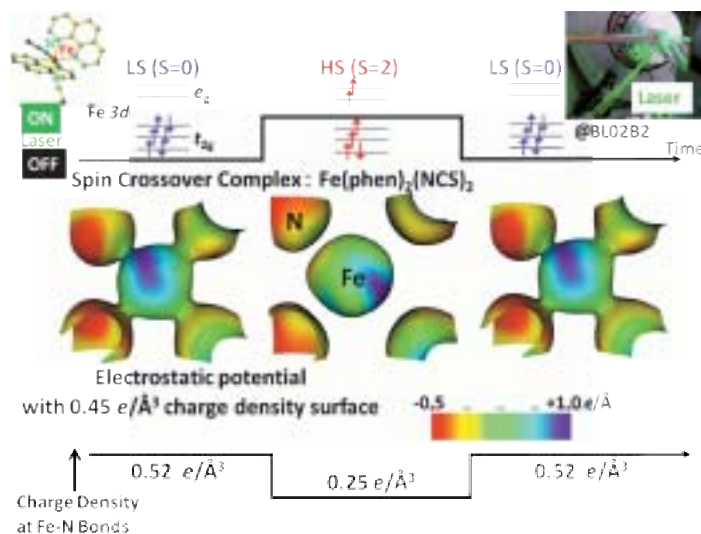


図1 スピנקロスオーバー錯体における光のオン・オフによる結合状態の変化の様子



図2 自動サンプルチェンジャーと試料位置自動認識調整機

果、ロスタイムは従来の約20分から2分程度まで大幅に短縮された。装置概要を図2に示した。

4. 今後の展開

2006年度は、スピンドロスオーバー錯体において光照射下での結合状態の可視化に成功することにより、放射光粉末回折法の光誘起相転移研究における重要性を示した。また、ハイスループット測定システムを利用すれば、データの精度と再現性の向上も見込めるため、分析研究^[4]だけでなく、これまで行ってきた温度変化による電子密度レベルでの構造解析用データ測定の高効率化にも有効であると考えている。今後は、光誘起等による物性変化と電子密度レベルでの構造変化の相関を放射光実験に合わせて精度よく対応づけるために、物性同時測定システムの構築を目指す予定である。また、ハイスループット測定だけでなく次世代放射光科学に不可欠な、IPに取って代わるオンライン高分解能湾曲型二次元検出器の開発に着手したところである。この開発により、限られたビームタイムやビームラインを有効活用できれば、放射光の利用拡大にもつながると期待している。

- [1] K. Kato et al., Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 201902.
- [2] 加藤 健一, 技術総合誌OHM, 8(2007)6.
- [3] K. Kato et al., Advances in X-ray Analysis, 51 (2007) in press.
- [4] 加藤 健一 et al., 計測と制御, 46 (2007) 664.

利用研究促進部門
 構造物性Iグループ 動的構造チーム
 加藤 健一、大坂 恵一