

BL04B2 高エネルギーX線回折

1. 概要

高エネルギーX線回折ビームラインBL04B2では、37keV以上の高エネルギーX線を用いて、ガラス・液体・アモルファスといった非晶質物質の構造解析、高圧下における結晶・非晶質物質の回折実験、高温・高圧下における液体・超臨界流体の小角散乱実験、単結晶構造解析を行うため、ランダム系ステーション、高圧ステーション、ワイセンバグカメラステーションの3つのステーションが設置されている。近年では非晶質物質の構造研究が室温のみならず、超高温、高圧下でも行われるようになり、全ユーザータイムの80%以上がこれらの課題で占められている。また、発表論文数（査読付）も2007年は36報と、徐々にではあるが成果は増えている。こういった状況の中、本年度は非晶質物質の回折実験用の新型サンプルチェンジャーの導入を行い、高圧下の酸素・窒素流体の配向相関の研究成果も新たに得られたので、それらについて紹介する。

2. 非晶質物質実験用新型サンプルチェンジャーの導入

ランダム系ステーションでは二軸回折計を用いたガラス・液体・アモルファス物質および乱れた構造を持つ結晶の回折実験が主に行われており、ステップスキャン法では、1試料あたりの測定時間は平均約6時間と比較的長時間を要する。そのため、室温の測定ではサンプルチェンジャーを用いて試料を自動交換し、自動測定ができるようになっている。この自動測定をより効率良く行うため、新型サンプルチェンジャーを導入した。図1に二軸回折計の試料ステージに搭載された新型サンプルチェンジャーを示す。室

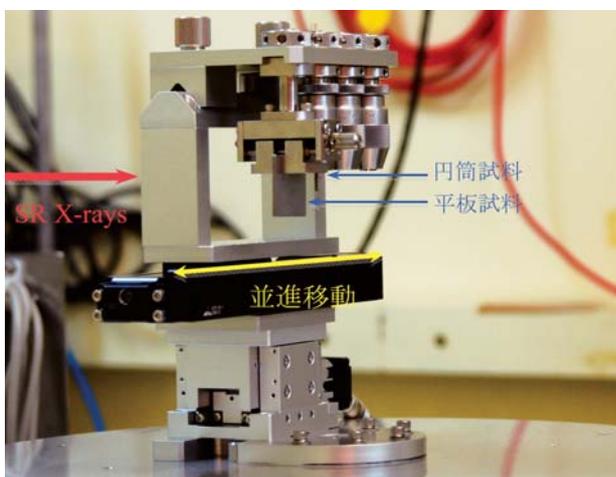


図1 BL04B2二軸回折計にインストールされた新型サンプルチェンジャー

温の測定で使われる試料の形態は、平板試料（板ガラス、ペレット）、試料容器（平板セル、円筒キャピラリー）に封入した粉末、液体であり、前者の場合は試料容器を用いない。サンプルホルダーは、平板形状の場合は、試料および平板セルを直接挟み込むクランプタイプを用い、円筒の場合はドリルチャックを用いている。両者とも試料の厚み、キャピラリーの径が変化してもゴニオメータの回転中心に精度良くマウントできるようになり、従来必要であった円筒キャピラリーの回転中心出しの必要がなくなった。また新型サンプルチェンジャーは最大4個の試料を搭載でき、平板、円筒の組み合わせも自由である。さらに、円筒キャピラリーの場合はその上部を保持するため、容器の底に入った微量試料の測定も可能である。今後は、制御系の高速化、Ge半導体検出器のマルチ化等も検討されており、さらなるハイスループット化を目指す。

3. 高圧下における酸素流体の配向相関の解析

近年、高圧下における酸素の構造物性の研究は盛んであり、SPring-8でも結晶構造中に4個の O_2 分子が集まった O_8 クラスターの存在が発見され、酸素に関する2原子分子、オゾンに次ぐ第3の形態として注目を集めた^[1]。BL04B2では酸素流体の高圧下でのふるまいを調べるために、兵庫県立大の赤浜らのグループが中心になって、ダイヤモンドアンビルセルを用いて回折実験を行い、ハンガリーのPusztaiらのグループと協力して逆モンテカルロシミュレーション（RMC）を用いて分子の配向相関の解析を試みた^[2]。図2（a）に酸素流体の構造因子 $S(Q)$ を窒素流体のデータと併せて示す。1.2GPaにおける酸素流体の第一ピークの位置は窒素流体のそれとほぼ同じ位置に観測された。このピークが4.3GPaになるとhigh Q 側にシフトしているのが分かる。窒素流体は室温では2.5GPa以上の圧力になると固化してしまうことから、液体酸素には高圧下でも流体として存在できる構造的な特徴があると考えられた。図2（b）にRMCから求めた二体分布関数 $g(r)$ を示す。窒素流体の方が、分子サイズが小さいにも関わらず第二ピークはより長距離側に観測された。また、窒素流体の方が長距離まで振動がはっきりと観測され、窒素分子が酸素分子よりもより球状であることが示唆された。RMCから得られた原子の3次元構造に対して酸素分子、窒素分子を棒に見立てて配向相関の解析を試みたところ、酸素流体には窒素流体よりも平行（ \parallel ）、十字（ $+$ ）の配向相関が多いことが分かった。さらに酸素流体においては、4.3GPaの方が1.2GPaよりもT字型、チェーン（ $-$ ）の配向相関が多く観測さ

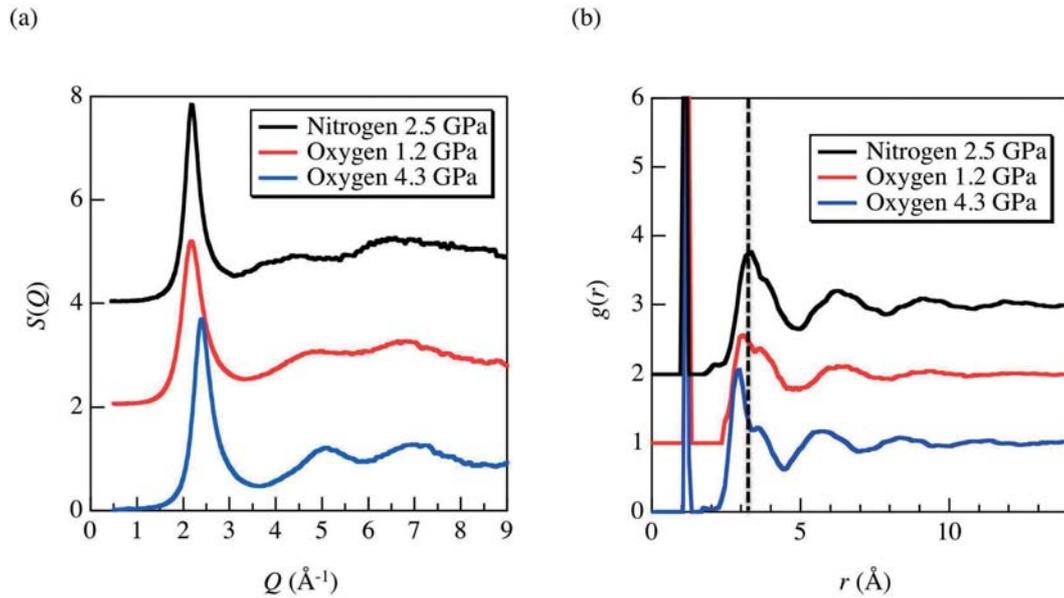


図2 (a) 酸素流体、窒素流体の構造因子 $S(Q)$ 、および (b) 二体分布関数 $g(r)$ 。

れ、配向相関の存在が、高圧下での酸素流体の安定性を高めていることが示唆された。

参考文献

- [1] H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, O. Shimomura, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, S. Takeya and K. Honda : *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 085503.
- [2] L. Themleitner, L. Pusztai, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Kohara, Y. Ohishi and M. Takata : *Phys. Rev. B* **78** (2008) 014205.

利用研究促進部門
 構造物性 I グループ 極限構造チーム
 小原 真司、大石 泰生