

BL19B2 産業利用 I

1. 概要

2007年度は、新設されたXAFS専用ビームラインBL14B2産業利用ビームラインⅡに第一ハッチのXAFS測定装置を移設したことに伴って、第三ハッチに設置されていたイメージング実験装置を第一ハッチへ移動した。第三ハッチは広い空間を生かして、小角／超小角散乱実験やユーザー持込実験が行えるように整備した。またBL46XUが産業利用ビームラインⅢとなったため、高輝度放射光が必要な課題はBL46XUに移行し、BL19B2は偏向電磁石光源の特徴を生かした実験を実施していく。

2. 第一ハッチ（イメージング）

第三ハッチのイメージング実験装置の第一ハッチへの移設により、装置と光源の距離が近づいたため、検出器の単位面積あたりの受光量が増加した。第一ハッチ（光源からの距離は50m）と第三ハッチ（光源から110m）において、 1×1 mmの面積に受光する光子数を比較した。約4倍の受光量増加である。分解能評価の一例として、図1に第一ハッチで撮影したX線チャートの画像を示す。図中の破線で囲まれた部分及び同一円周上のラインアンドスペースは1ミクロンのパターンであり、十分に分解されていることを確認した。

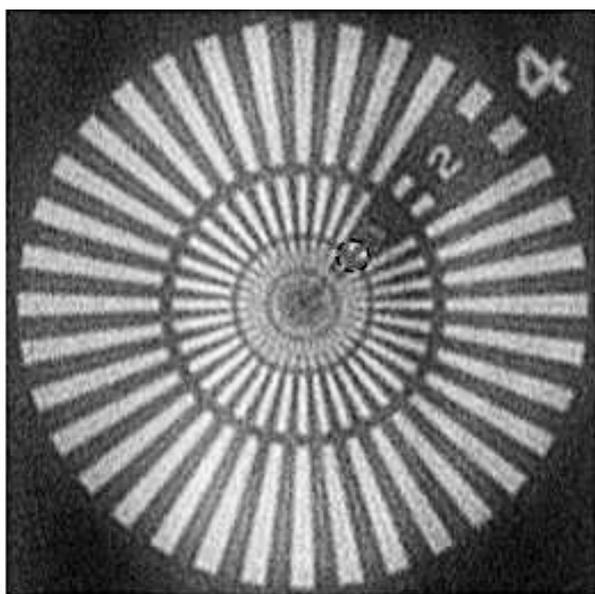


図1 X線チャートのX線像。検出器はビームモニタ3（20倍レンズ）及びC4880-41S（ 2×2 ピニング）であり、実効ピクセルサイズは約0.5ミクロン。X線のエネルギーは15keVであり、高調波除去のためにミラーを用いている。

3. 第二ハッチ（多軸回折計、粉末回折計）

3-1 多軸回折計

第二ハッチ上流側にはHUBER社製多軸回折計が設置されている。2007年度は大きな改造等はなく、順調に課題（計27課題）を実施した。課題内容は金属素材の残留応力測定と無機・有機薄膜の反射率測定・微小角入射X線回折／散乱で約8割を占めている。その他で新しい試みとしては、小角散乱を用いた鋼中介在物・析出物の粒径分布測定やエンジニアプラスチックの残留応力測定などを実施した。

3-2 粉末回折計

第二ハッチ下流に設置されている粉末回折装置（大型デバイセラーカメラ）については、2006年度に行った制御機構変更（SPECによる制御）に引き続き、本格的なハイスループット化に向けての具体的な整備・改造に着手した。その手始めとして、エネルギー変更等のビーム調整作業の自動化整備を行った。これによって、作業時間を最も要するミラー角度変更を伴うビーム調整でも1時間強で完了する事が可能となり、ビームタイムの有効利用に大きく貢献できた。また、エネルギー変更作業を簡略化した事によって、従来は難しかった異常分散効果を使用した粉末結晶構造解析が容易に実施できるようになった。

このような整備と並行して、ロボットを導入した粉末回折測定的全自動・高速化に向けた装置開発も行った。現在、高速化の目標値として、試料交換時間を30秒と想定して、鋭意開発中である。2007年度中は、試料の自動センタリング機構の開発・設計が完了しており、具体的な改造作業は2008年度に行う。そして、2009年度初頭には、粉末回折全自動測定装置として、ユーザーに供用する予定である。

3-3 有機粉末X線回折関係

医薬品・工業材料分野の有機系化合物を対象とした粉末X線回折データからの構造解析研究の増加が見られた。データ測定条件としては、2006年度より導入してきた高速スピナーを活用することで、粒子径分布が粗い有機系化合物粉末試料を追加磨り潰し操作では懸念される変性・多形転移を回避して測定出来るようにした。測定波長は、 1.3 \AA を中心に長い波長を選択し、回折ピークの分離を考慮した。新規構造解析には、ソフトウェアDASHを公開使用整備することで、企業所属の研究者も含めた多数のユーザーによる構造解析成功に寄与した。結晶格子長が 30 \AA 程度の大きさの微結晶粉末から構造解析が出来た例となる、東大・河野らの瞬間合成された多孔質ネットワーク錯体（ $[(\text{ZnBr}_2)_3$

(TPT)₂ · n (PhNO₂) (n>3) の構造解析結果を図2に示す。空間群 Monoclinic C2/c, $a = 35.218(2) \text{ \AA}$, $b = 14.6836(7) \text{ \AA}$, $c = 30.951(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.036(3)^\circ$, $V = 15584(9) \text{ \AA}^3$ で、RIETAN-FPを使った構造精密化後は、 $R_{wp} = 4.17$, $S = 2.12$, $R_p = 4.33$ と良好な結果となっている (M.Kawano et al.: Angewandte Chemie International Edition, **120** (2008) 1289-1291)。

加えて、有機化合物の融点以下の温度で頻繁に観測される結晶多形転移現象の解析のために温度300~450Kの範囲内で窒素ガス吹付装置にてキャピラリー試料温度を徐々に変化させながら粉末回折データを測定することで、多形変化に対応したそれぞれの構造解析に成功している例も増えてきている。

なく輸送管をカメラにもちいて、カメラ長約35mの極小角散乱の測定が可能である。光学系はモノクロメータの第二結晶を仮想光源とし、TCスリット、第一ハッチに設置した四象限スリット及び試料直前に置かれた多軸回折装置の四象限スリットにより寄生散乱を低減させている。現在利用できるエネルギー領域は、ミラーなしで18~30keVである。

産業利用推進室 産業利用支援グループ
梶原 堅太郎、三浦 圭子
小金澤 智之、廣沢 一郎

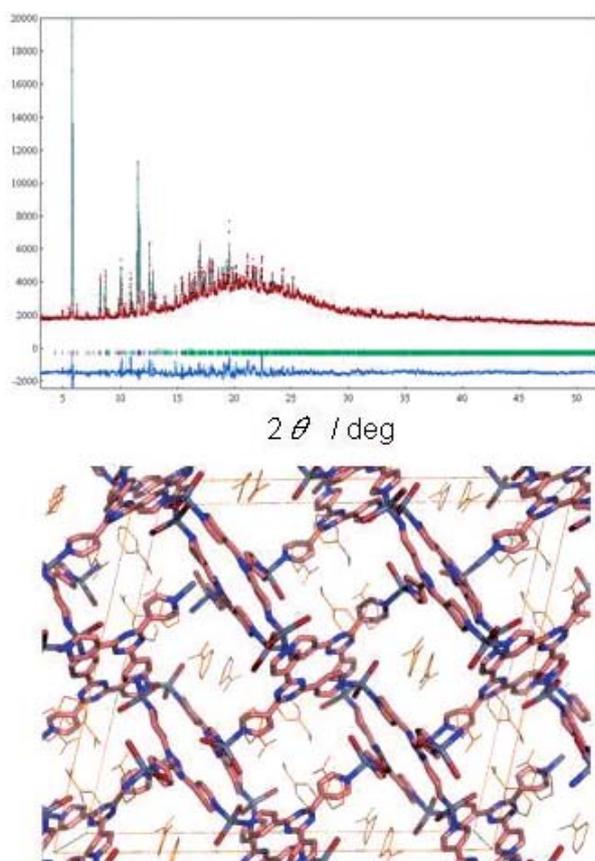


図2 多孔質ネットワーク錯体回折データのRietveld Refinement結果とその結晶構造

4. 第三ハッチ (超小角散乱)

第三ハッチに設置されていたイメージング測定装置の第一ハッチへの移設に伴い、BL19B2が互いに離れたハッチ構成になっていることや、第三ハッチの広い空間を生かした実験を実施できるように整備を進めている。2007年度は超小角散乱実験環境の整備を本格実施した。第二ハッチの多軸回折装置の試料ステージに試料を、第三ハッチに検出器とビームストップを置き、第二ハッチと第三ハッチをつ