

## BL02B1 単結晶構造解析ビームライン

### 1. 概要

本ビームラインは、単結晶試料による結晶構造解析を目的とした研究のために建設された。現在、精密構造解析を主軸とする物質構造と物性との相関を明らかにする研究が展開されている。光学ハッチには、2結晶分光器の前後にミラー（白金コート）が設置されており、それぞれX線ビームの平行化及び鉛直方向の集光を行っている。また、サジタル集光結晶（第二結晶）により水平方向の集光をすることによってX線の輝度を高めており、微小結晶を用いた実験にも対応している。実験ハッチには、大型湾曲イメージングプレート（IP）カメラと多軸回折計が設置されている。大型湾曲IPカメラは、検出器に大面積のIPを採用しており、高い統計精度を有しているだけでなく高エネルギーX線を用いた高分解能データを収集することが可能である。2009年度からパワーユーザー課題「単結晶高分解能電子密度分布解析による精密構造物性研究」（代表者：澤博教授／名古屋大学）及び長期利用課題「内包フラーレンの単結晶電子密度分布解析による分子軌道状態と分子内電荷移動の精密決定」（代表者：北浦 良准教授／名古屋大学）の実験が行われており、今後、これらの課題による精密構造解析研究及びビームラインの高度化が期待される。2012年度の一般公募課題としては、優先利用課題4課題、一般課題20課題、萌芽的研究課題1課題が採択され、精密構造解析や時間分解実験により物性を解明する課題が実施された。

### 2. BL02B1の整備状況

本ビームラインでは、現在、電子密度レベルで議論できるデータを観測するための検出器として統計精度の高い大型湾曲IPカメラを用いている。また、2011年度より推進している時間分解実験においても大型湾曲IPカメラは、一度に多くの反射を観測できる点で有効な場合がある。例えば、強誘電体物質BaTiO<sub>3</sub>の電場印加に関する時間分解実験では、できる限り多くの回折斑点を観測することにより微細な格子定数の変化を解明することに成功した<sup>[1]</sup>。

しかしながら、IPは、非常に精度良く回折斑点の強度を観測できる反面、データの読み取り及び消去に要する時間では、電氣的にデータを読み出す検出器に比べて圧倒的に不利である。さらに、既存の大型湾曲IPではカメラ半径が固定であるため、試料から検出器までの距離を可変することができず、逆空間の分解能を現在の仕様以上に高めることが困難である。一方、超分子結晶のような不安定か

つ比較的大きい結晶格子を有する単結晶試料の測定する際にも、IPの読み取り消去に要する時間は、大強度X線による放射光実験の利点を生かせずにいた。したがって、限られたビームタイム内でさらに高い時間分解能を有する実験や不安定かつ比較的大きい結晶格子を有する単結晶試料の測定を行うためには、IPよりデータの読み取り時間の短い検出器の導入が不可欠であった。

そこで、2012年度は、制御及び測定においてユーザーに扱いやすく、既存のIPと緩衝しない検出器としてCCDを導入した。本CCDの外観図と仕様は、それぞれ図1と表1に示した。CCDの導入に当たっては、下記のことを考慮して単結晶試料の外場条件を変更することなくIPとCCDの検出器を容易に切り替えられることを念頭に行った。近年、結晶学、化学、材料科学などの分野の多くの雑誌は、単結晶構造解析結果の信頼性やデータベースの質の維持を目的とし、 $0.6 < \sin \theta / \lambda$ 以上の分解能の範囲で98%以上の独立反射の観測を構造解析に必要な不可欠な測定条件としている。放射光実験の利点として、バックグラウンドの上昇の要因である蛍光X線の影響を最小限に抑えるため、吸収端近傍の波長を避けたX線エネルギーを選択することができる。

しかしながら、X線エネルギー可変の条件下、上述の測定条件を満たすデータを観測するためには、結晶から検出器



図1 CCDカメラの外観図

表1 CCDカメラの主な仕様

|                |                                     |
|----------------|-------------------------------------|
| Product name   | Rigaku Mercury2CCD                  |
| Detecting area | 70 × 70 mm                          |
| Pixel size     | 68 μm/1024 × 1024, 136 μm/512 × 512 |
| Dynamic range  | 16 bit                              |
| Reading time   | 2.3/0.6 sec (1024/512)              |

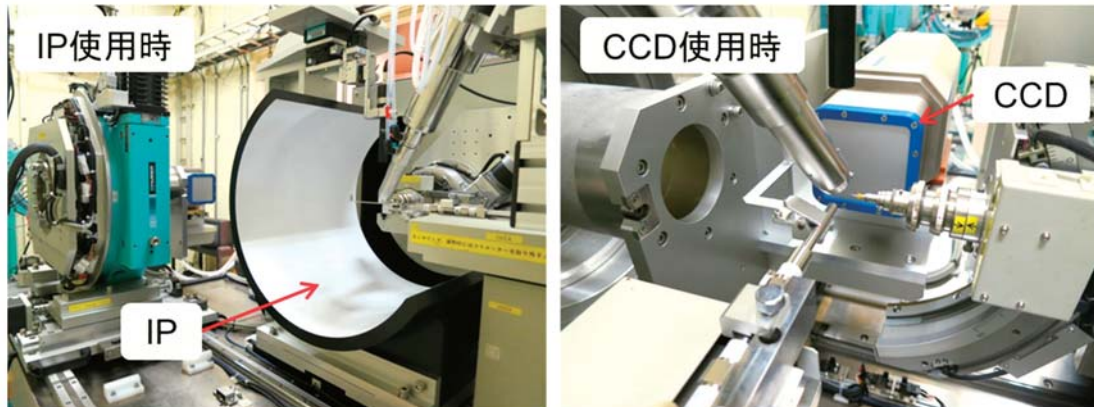


図2 IPカメラ（左図）及びCCDカメラ（右図）使用時の実験配置

の距離（カメラ長）及び光軸に対するオフセット角（ $2\theta$  軸）を制御できるように検出器を設置する必要がある。現在、既存の大型湾曲IPカメラは、 $1/4\lambda$  ゴニオメーターと1軸ゴニオメーターが使用可能である。この1軸ゴニオメーターは重量のあるクローズドサイクル冷凍機システムを搭載可能であり、CCDカメラの専用架台と組み合わせることにより $2\theta$  軸として活用することにした（図2）。また、ユーザーによりIP/CCDの検出器の切り替えを行う際には、装置同士の緩衝が懸念される。そこで、電氣的にIP/CCDが同時に駆動しない結線と装置上のリミットスイッチを配置することにより、トラブルが起こらないように配慮した。

さらに、測定ソフトウェアはIPカメラと同じインターフェースを採用して測定においてユーザーが混乱しないようにプログラムを開発し、投稿規定が推奨する分解能の範囲内でのコンプリーtenessを計算するようにシミュレーションソフトの改良も行った。

### 3 まとめ

2012年度は、現在使用している大型湾曲IPカメラに緩衝せずデータの読み取り時間の短く、且つユーザー自身が切り替え可能な検出器としてCCD検出器を導入した。本検出器の導入により、超分子結晶のような不安定かつ比較的大きい結晶格子を有する単結晶試料の測定が可能になっただけでなく、これまでビームタイムの制約により非現実的であった構造解析を目的としたポンププローブ法による時間分解実験の実施が期待される。

今回、CCD検出器を既存の1軸ゴニオメーターを活用することにより、高度化にかかる費用を抑え、且つ論文投稿に必要な不可欠な実験条件での測定が可能となった。また、この構築したシステムでは、1軸ゴニオメーターに取り付けたCCDカメラをスライドさせることによって、試料環境を変えることなく容易にIP/CCDの検出器の切り替えが可能である。これにより、実験の進捗に対応した検出器を

自在に選択することができ、有効的かつ効率的に実験課題の実施が可能となった。

### 参考文献

- [1] C. Moriyoshi *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 09NE05.

利用研究促進部門

構造物性 I グループ 動的構造チーム

杉本 邦久

ナノテクノロジー利用研究推進グループ

ナノ先端計測支援チーム

安田 伸広