

BL02B2 粉末結晶構造解析

1. 概要

BL02B2は偏光電磁石を光源としたビームラインで、主として粉末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、供用開始から約15年を迎え、粉末回折実験により、相転移、構造変化、リートベルト解析、精密構造解析など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結晶分光器の上流に前置ミラーが設置されており、X線ビームの平行化及び高調波の除去を行っている。本前置ミラーの入射角2 mradは固定であり、高調波除去のためには、X線エネルギーに応じて、Siの基板にNiまたはPtがコーティングされた領域に水平移動させて使用する。2結晶分光器は、SPring-8標準型で、分光結晶にはSi(111)結晶を用いている。分光可能なX線エネルギーは、12 keVから35 keVである。図1に、光学系・実験ステーションレイアウトを示す。ビームラインの基本性能と実験装置の詳細は、http://www.spring8.or.jp/wkg/BL02B2/instrument/lang/INS-0000000409/instrument_summary_viewを参照していただきたい。実験ステーションには、粉末回折装置として、 2θ 軸上にイメージングプレート検出器を搭載した大型デバイセラーカメラが常設されている。

2. 利用状況

2014A期2014B期合わせて67課題が実施された。採択率は、2014A期、2014B期それぞれ、62.5%、95.0%であった。1課題あたりの平均シフト数は5.3シフトであった。各機関の応募・採択状況は、大学等教育機関が最

も多く、応募82課題・採択66課題、国立研究機関等が応募3課題・採択1課題、海外機関は応募4課題・採択0課題であった。図2に2014年度の本ビームラインの研究分野割合を示す。無機系結晶が最も多く、応募67課題・採択51課題、不均一系が、応募10課題・採択9課題、有機・分子系結晶が、応募4課題・採択3課題、非晶質が、応募3課題・採択1課題、合成高分子が、応募3課題・採択3課題、産業利用が、応募1課題・採択0課題、高圧物性が、応募1課題・採択0課題であった。また、成果公開優先利用課題は、6課題、萌芽的研究課題は、8課題、スマート放射光活用イノベーション戦略推進課題は、2課題、時期指定課題は1課題、成果占有課題が1課題実施された。

3. BL02B2の整備状況

2014年度は、外場下での構造物性研究のための高速外場・オペランド構造計測システムの構築、及びユーザーフレンドリーなシステムの構築の項目の高度化を行った。これまでBL02B2は、精度よく粉末回折データの強度を観測し、原子配列だけでなく、静的な電子密度分布の可視化を議論するために、イメージングプレート(IP)を2次元検出器として用いた大型デバイセラーカメラを主軸として開発を行ってきた。一方で、時間分解能が必要となる外場下でのその場測定や使用動作下でのオペランド測定等の研究では、IPの読み取り速度が遅く、律速となり、オンラインでデータを読み出す検出器に比べ不利な状況であった。さらに、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、逆空間分解能(角度分解能)を導入時の仕様以上に高め

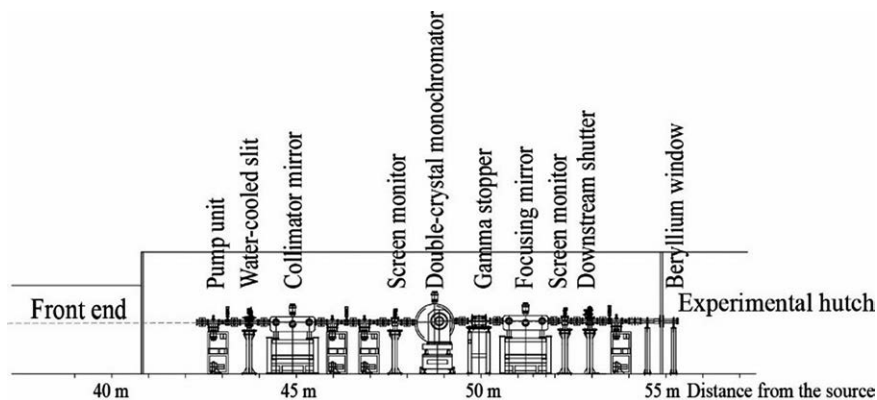
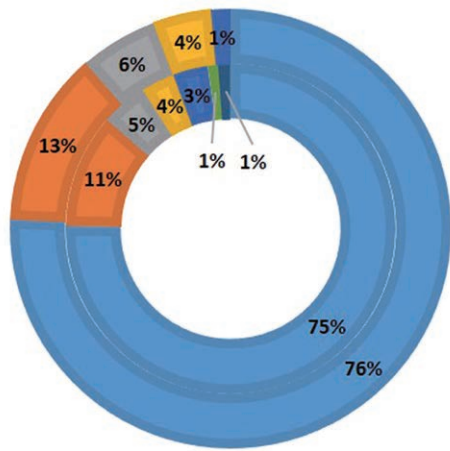


図1 BL02B2 光学全体レイアウト

■ 無機系 ■ 不均一系 ■ 有機・分子系
 ■ 合成高分子 ■ 非晶質 ■ 産業利用



内側: 応募89課題
 外側: 採択67課題

図2 2014年度のBL02B2の応募・採択課題数の研究分野割合

ることが困難な状況であった。仮に、角度分解能が向上すれば、構造変化に伴う微小な格子歪みの観測や低対称性を有する未知構造解析などに大変有益な情報を与えることができる。したがって、限られたビームタイム内で高い時間と角度分解能を必要とする測定には、オンラインでデータの読み取り可能な検出器の導入が不可欠であった。

そこで本高度化では、既存のIP検出器と相互的・相補的な時間、空間分解能の高い粉末回折データの測定を可能にするため、デクトリス社製（スイス）1次元半導体検出器MYTHENを6台新たに導入した。MYTHEN検出器は、読み取りノイズフリー、広いダイナミックレンジ（24 bit）とエネルギー領域を有し、近年、Swiss Light

Sourceを初めとして、世界各国の放射光施設で導入されている。MYTHEN検出器の基本的なX線検出原理は、シングルフォトンカウンティング方式であり、数ミリ秒の時間で回折データの読み出しが可能である。MYTHEN検出器の平板状の検出面では幅8 mmのSiのセンサーが個々に50 μmピッチで1280個並列している。

BL02B2では、25 keV ~ 35 keV程度の高エネルギーX線を用いて高角度分解能かつ高空間分解能の粉末回折測定効率化を図るため、Siセンサーの厚みが1 mmのタイプのものを採用し、MYTHEN検出器6台を2θ軸上に、多連装型で配置した（図3）。試料-MYTHEN検出器間の距離は、角度分解能、カバー可能な2θ領域、空気散乱による回折強度の減衰、他の機器との干渉防止などを考慮し、477.46 mmとした。なお、検出器間は2θで約4.7°のギャップが空いており、一台のMYTHEN検出器で2θ ~ 7.6°の回折データを取得することができる。また、本高度化では、既存の大型デバイセラーカメラとIP検出器の標準的なレイアウトを崩すことなく、MYTHEN検出器を設置している。これにより高い角度分解能とS/N比をもつデータ測定と、統計精度に優れた広角データ測定とを一つの回折計で行うことができる実験ステーションが構築され、且つ既設のシステムを壊さず実現されることで、既存ユーザーの研究を推進しつつ、時間、角度分解能が必要となる新たなユーザーを取り込めると期待される。

MYTHEN検出器を用いた全粉末回折パターンの測定では、2θ = 0°と6.25°（相対値）で2回露光を行い、それらの回折データを我々が開発したソフトウェアでつなぎ合わせる手法を開発している。これにより、検出器全体で1 ~ 75°の2θ領域を0.006°ステップの回折データが取得可能である。また、検出面前に粉末回折データの低角領域の軸発散効果を制限するために、2.5 mm幅の

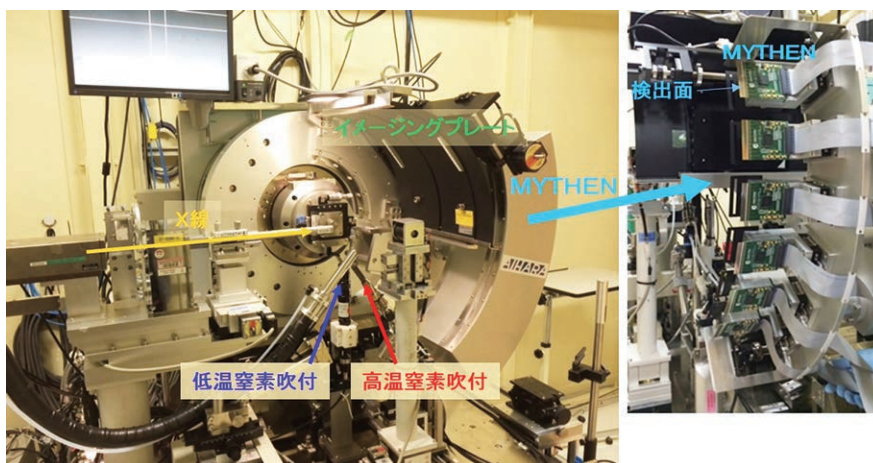


図3 実験ハッチ内の二軸回折計と新しく搭載されたMYTHEN検出器

受光スリットを設置した。標準試料を用いた予備測定では、既存のIP検出器より角度分解能の優れた回折データ（回折プロファイルの半値幅はおおよそ $0.02^{\circ} \sim 0.03^{\circ}$ 程度）を取得することが可能であることが分かった。また、最大1/5程度の露光時間でIP検出器と同等の回折強度を検出することが可能であった。なお、MYTHEN検出器とIP検出器の切替えについては、互いの検出器の着脱は不要であり、切替えに要する作業時間は標準試料の測定時間を含んでも、おおよそ15分～30分程度であることから、ユーザーの多種多様な研究ニーズに対して迅速に対応可能である。

一方で、Non-ambient下での粉末回折実験のハイスループット化を図るため、温度可変装置についても高度化を行った。従来、BL02B2では、低温・高温窒素吹付装置により試料温度を90 K～1100 Kまで制御しているが、試料温度が～500 K程度で、高温吹付装置と低温吹付装置の切替え作業が必要であるため、低温から高温までの連続した回折実験を妨げていた。そこで、本高度化では、低温吹付装置と高温吹付装置をそれぞれ、回折計の上流側、下流側に常設化した（図3）。設置の際に吹付装置と他の機器との干渉を防ぐため、回折計を1 m程度下流側へ移動させ、空気散乱によるX線強度減衰を防止するためBe窓から回折計までの真空パスを設置した。温度可変装置の制御にはこれまで本ビームラインの測定プログラムと同じプラットフォームのLabViewTMで開発を行い、測定プログラムと連動した低温・高温吹付装置の自動切替が可能となった。

4. まとめと展望

2014年度の高度化では、既存のイメージングプレート検出器と相互的・相補的な時間、空間分解能の高い粉末回折データの測定を可能にするため、新たに1次元半導体検出器MYTHENを6台導入し、既存の大型デバイセラーカメラの 2θ 軸上に多連装型で設置した。本高度化のMYTHEN検出器を用いた粉末回折計測システムを構築することによって、優れた空間・時間・角度分解能を有する粉末回折データの計測が可能となり、使用条件下での非平衡状態の構造ダイナミクスの解明、外場応答型デバイスなどのメカニズム解析など構造ダイナミクスと物性・機能の相関解明が飛躍的に進歩すると期待される。

今後、本高度化により得られた実験データを基にMYTHEN検出器で測定した回折データの補正ソフトウェアを作成し、測定プログラムに組み込んだ制御ソフトウェアを整備する予定である。さらに、MYTHEN検出器を利用した測定環境を整備すると共に、自動試料交換システムと組み合わせることにより、多試料・温度可変全自動測定システムを整備する予定である。

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、河口 彰吾

技術支援グループ 技術支援チーム

竹本 道教