

BLO2B1

単結晶構造解析

1. 概要

BLO2B1は、偏向電磁石を光源としたビームラインで、主として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結晶分光器の上下流にミラー（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。さらに、サジタル集光結晶（第2結晶）により水平方向に広がったX線ビームを集光することによって試料位置でのビームフラックス密度を高めており、微小結晶を用いた実験にも対応している。光学ハッチに設置されているSPring-8標準型の分光器で分光可能なX線エネルギーは、4.5 keVから113 keVまでであるが、標準的には、18 keVから35 keVを使用する。

エネルギー領域	4.5~113 keV (Si (311) が標準配置、Si (111)、(511) をインクラインド配置により使用)
エネルギー分解能	$\Delta E/E \sim 10^{-4}$ (@E=35 keV, Si(311)で分光)
フラックス	$>10^{10}$ ph/s (X線エネルギー35 keV, 蓄積電流100 mAの条件)
ビームサイズ (半値全幅)	0.15 mm (水平) × 0.15 mm (垂直) (X線ミラー(垂直)及びサジタル集光(水平)による値)

使用できる実験装置としては、主に以下のものがある。

- (1)大型湾曲IPカメラ
- (2)ハイブリッド型半導体検出器
- (3)多軸回折計

図1に、光学系・実験ステーションレイアウトを示す。

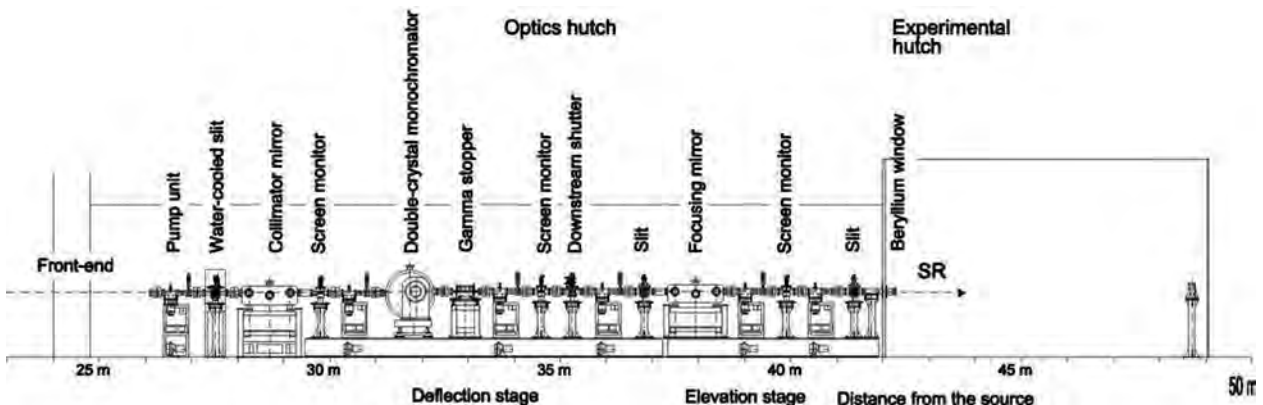


図1 BLO2B1光学系・実験ステーションレイアウト

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/BLO2B1/instrument/lang/INS-0000000581/instrument_summary_viewを参照して頂きたい。

2. 利用状況

2017A期、2017B期合わせて45課題が実施された。採択率は、2017A期、2017B期それぞれ、81.0%、82.6%であった。図2（左図）に、2017年度のBLO2B1の審査対象課題の応募・採択課題数の機関割合を示す。各機関の応募・採択課題は、大学等教育機関が最も多く、応募39課題・採択35課題、国立研究機関等が、応募3課題・採択3課題、海外機関が、応募3課題・採択2課題であった。図2（右図）に、2017年度の本ビームラインの研究手法割合を示す。構造解析が最も多く、応募32課題・採択28課題、精密構造解析が、応募11課題・採択10課題、歪み・応力が、応募2課題・採択2課題であった。本ビームラインでは、継続して2014年度から2018年度までパートナーユーザー課題「Application of synchrotron radiation in materials crystallography」（代表者：Iversen Bo / University of Aarhus）及び2015年度～2017年度まで長期利用課題「普遍元素を用いる高機能触媒の創製：先端放射光技術の包括的利用に立脚した触媒元素戦略の実現」（代表者：高谷 光 / 京都大学）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性能化が期待される。また、成果公開優先利用課題は2課題、大学院生提案型課題は6課題、成果占有課題利用は1課題が実施された。

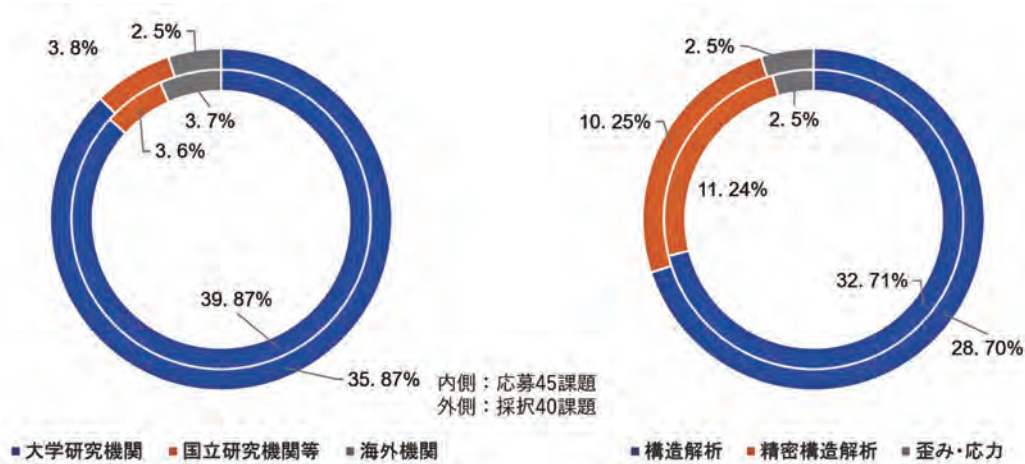


図2 2017年度のBL02B1の審査対象課題の応募・採択課題数の機関割合（左図）、研究手法割合（右図）。

3. BL02B1の整備状況

BL02B1では、高エネルギー X線を活用した高分解能単結晶構造解析による機能可視化技術の高性能化を目的として、DECTRIS社製の2次元ハイブリッド型ピクセル検出器PILATUS 3 X CdTe 1Mを導入した。本検出器は、CdTe結晶をX線検出素子として用いることによって、高エネルギー X線領域においても、シリコン結晶に比べて、非常に高い検出効率でシグナルを観測することが可能である。また、検出器面積は、 $83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$ の10個のセンサーモジュールを 2×5 で配置することにより $168.7 \times 179.4 \text{ mm}^2$ となっている。

これまで、BL02B1では、大型湾曲イメージングプレート（IP）カメラによって、超精密構造解析を推進してきたことにより、他の放射光施設が追従できない精密なその場観察の構造解析や電子密度分布の直接可視化などの研究成果を創出してきた。IPは、積分型の検出器として、湾曲などの形状にも対応でき、さらに、大面積でも高い均一性を有することから、優れた統計精度による計測が可能である。しかしながら、デメリットとして、大検出面積の読み取り、消去に掛かるタクトタイムが10分近くあり、動的な超精密構造解析を行うことは、現実的には困難であった。

今回、導入した検出器は、0.95ミリ秒の読み出し時間と500 Hzまでのフレームレートの能力を有しており、これまで断念していた動的な電子密度解析による構造物性研究を推進することが可能となる。また、本検出器は、光子計数型であり、原理上、ノイズのないシングルフォトンカウンティングとIPと同等の20 bitのカウントレンジを有していることから、電子密度の可視化で要求される広いレンジのシグナルを1ショットの回折イメージで測定することが可能である。

図3に導入した検出器を組み込んだ回折計システムを示す。本回折計システムの設計では、既存の大型湾曲

IPカメラは、これまで通り使用することができ、新規に導入した検出器と容易に切り替えて実験することが可能である。

高速検出器で実現可能なシャッターレス測定では、各回折イメージを測定する際にシャッターの開閉、回折計のポジショニング、及びイメージ読み取りのタクトタイムが不要であり、目的の1つであるデータ計測時間を既存の装置と比較して1/10以下に短縮することが可能になる。さらに、10倍以上高効率な時間分解計測により、今後、電子密度分布レベルでの構造ダイナミクス解析の実験計画の立案も視野にいれることができる。

本検出器システムのコミッショニングにより、シャッターレス測定が回折計のポジショニング、シャッターの開閉時間、イメージの読み取りのタクトタイムを削減できることを確認し、測定時間を大幅に短縮することが可能になった。例として本検出器と既存のCCD検出器との比較のために、標準試料シチジンの微小単結晶を用いて、 $d > 0.77 \text{ \AA}$ の分解能全領域を測定したところ、データ計測時間は、CCDの場合には最速でも1時間30分程度かかっていた。一方、同様の分解能全領域をPILATUSによって測定したところ、5分程度に劇的に

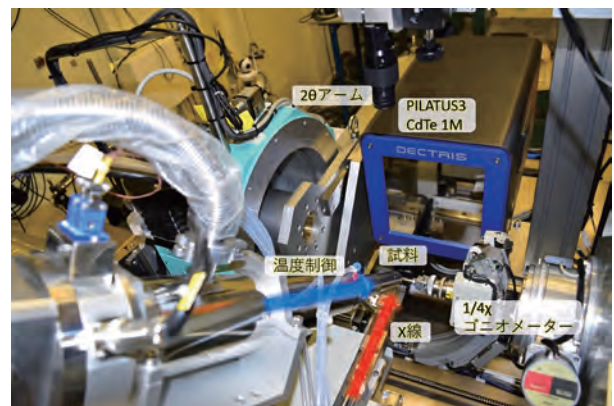


図3 新規に導入したハイブリッド型ピクセル検出器PILATUS 3 X CdTe 1Mの回折計システム

短縮できることがわかった。これは、当初目的の1つとしていたデータ計測時間を1/10以下にすることを達成したことになる。また、CCDは、ダイナミックレンジが標準的に16 bitであり不足しているレンジ分は、アップソーバーを用いた回折イメージを足し合わせることにより疑似的に20 bitにしていたが、本検出器は、一度の測定で20 bitのダイナミックレンジの回折データを観測することができる。

データ処理ソフトウェアは、これまで主にRAPID-AUTO (Rigaku) で行っていたが、これに加えて、CrysAlisPro (Rigaku)、APEX3 (Bruker)、HKL2000 (HKL) などのソフトウェア群にも対応したデータフォーマットを提供することが可能になった。それぞれのデータ処理ソフトウェアは、得手不得手があり、また、ユーザーによっては、これまで使い慣れたソフトウェアを使用したいなどの要望を実現することができた。

4. まとめ

既設の大型湾曲IPカメラは、導入から10年が経ち、IPを検出器としたシステムの継続的な供給は見込むことができず、新たな精密構造解析を主眼とした計測システムの構築が急務となっていた。2017年度に、理研からの支援を受け、高エネルギー X線対応のCdTeのハイブリッド型半導体検出器の導入に至った。近年、サイズの大きいCdTeの素子の作製が可能になり、高エネルギー X線対応のハイブリッド型半導体検出器の開発が急速に進んでいるが、今回、導入した検出器は、その中でも $83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$ の10個のセンサーモジュールを組み合わせるにより大面積検出器を実現している。現時点では、このクラスの検出器は、世界の放射光施設でも数台しか導入されておらず、高エネルギー X線を用いた最先端計測による研究成果の創出が期待できる。

JASRI 利用研究促進部門

回折・散乱Iグループ 結晶構造解析チーム

杉本 邦久、安田 伸広

回折・散乱IIグループ 低次元・非周期構造チーム

隅谷 和嗣

技術支援グループ 技術支援チーム

小林 俊幸