

BL02B2 粉末結晶構造解析

1. 概要

BL02B2は偏向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、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線ビームの平行化およ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、分光結晶としてSi(111)結晶を用いている。利用可能なX線のエネルギーは、12 keVから37 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、SPring-8 Web Site内のBL02B2概要ページ(本稿最後にURLを記載する)および*Rev. Sci. Instrum.* 88, (2017) 085111を参照されたい。実験ステーションには、 2θ 軸上に6台の一次元半導体検出器とイメージングプレート検出器を搭載した2軸粉末回折計が常設されている。

2. 利用状況

2017A期、2017B期合わせて66課題(成果非専有利用課題)が実施された。採択率は、2017A期、2017B期それぞれ、70.0%、84.8%、課題あたりの2017A期、2017B期の平均シフト数は両期とも5.0シフトであった。2017年度のBL02B2の応募・採択課題数の研究機関・分野割合状況は、大学等教育機関が最も多く、応募74課題・採択58課題、国立研究機関等が応募5課題・採択4課題、海外機関からは応募4課題・採択2課題、産業界においては応募2課題・採択2課題であった。本ビームラインの研究分野割合については、無機系結晶が最も多く応募64課題・採択47課題、有機・分子系結晶について応募11課題・採択11課題、低次元系、表面界面構造・ナノ構造・機能性界面・薄膜材料等に関しては応募5課題・採択5課題、産業利用が応募2課題・採択2課題、高分子が応募1課題・採択1課題、非晶質、高圧物性を扱う研究はそれぞれ応募1課題・採択0課題であった。本ビームラインでは、2015年度からパートナーユーザー課題「粉末・多粒子X線回折による高速構造計測基盤の構築」(代表者:森吉 千佳子准教授/広島大学)の実験が行われており、今後、これらの課題による外場下でのその場構造計測、精密構造解析研究およびビームラインの高度化が期待される。また、成果占有一般課題は4課題、成果占有時期指定課題が1課題、成果公開優先利用課題については3課題実施された。

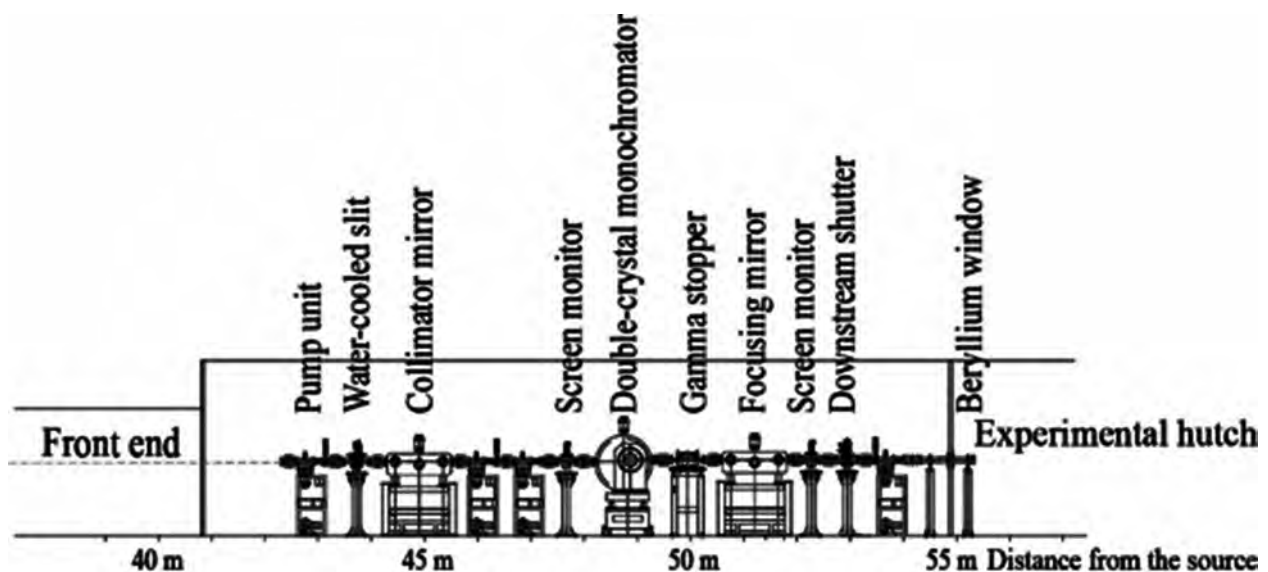


図1 BL02B2 光学全体レイアウト

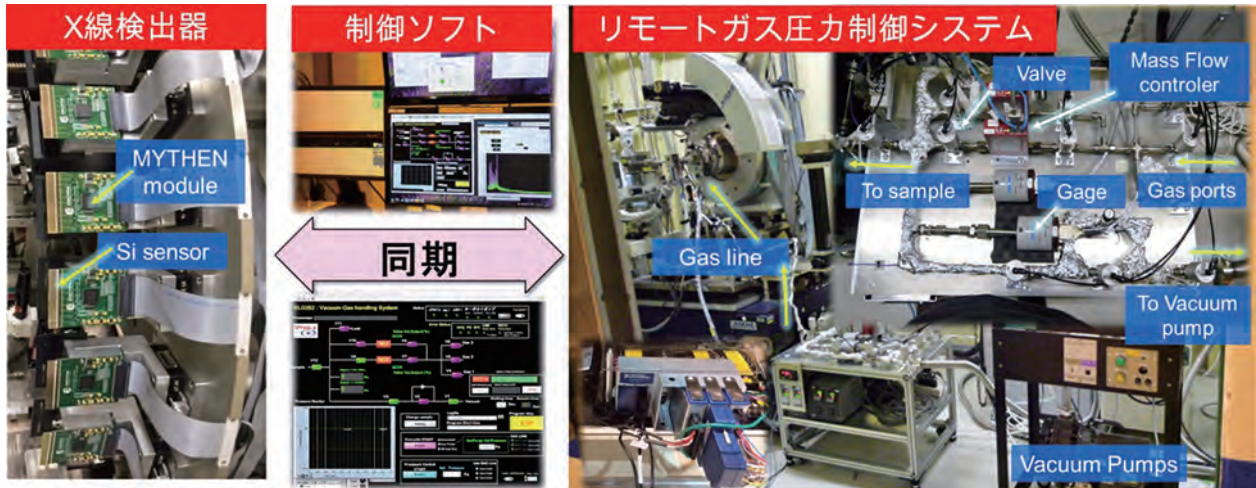


図2 リモートガスハンドリング装置と制御ソフトウェア

3. BL02B2の整備状況

これまで粉末回折ビームラインBL02B2では精度よく粉末回折データの強度を観測し、静的な電子密度分布を可視化や精密な原子配列を議論するために、イメージングプレート二次元検出器と大型デバيشューカメラを組み合わせ、幅広い構造物性研究分野で多くの実績を挙げてきた。最近、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に対応するために、多連装一次元半導体検出器を導入し、2016年にその検出器と連携した試料交換ロボットを導入することにより全自動粉末回折計測システムの開発を行ってきた。これにより、現在、高精度粉末回折データ取得のハイスループット化が実現している。

一方で、ナノ空間を有するゼオライトや高いガス吸着能を持つ多孔性配位錯体、陰イオン交換性を持つ層状複水酸化物を利用したCO₂を始めとする温室効果ガスや有害溶媒蒸気の効率的な分離技術、環境、資源、エネルギー保全などを考慮した複合機能の材料開発において、ガス雰囲気や蒸気圧・溶媒下でのその場高精度粉末回折計測は極めて重要であり、ユーザーの要望が大変多い状況であった。しかし、試料のガス圧力制御や溶媒蒸気雰囲気の変更作業は、ハッチ内での設置作業や複雑なバルブ開閉操作手順を踏む必要があり、特に、実験操作に不慣れなユーザーにおいては、それらの作業時間がビームタイムを圧迫するなど、負担を強いる現状であった。そこで2017年度は、ガス雰囲気制御下でのその場計測の自動化を目指し、ガス圧力を自動調整し、試料へと導入するリモートガスハンドリングシステムと既設の一次元半導体検出器とが同期したその場構造計測装置の開発、ガス試料セルの開発、ソフトウェアの整備を行った。さらに、X線検出器と連動しミリ秒・秒オーダーでのガス圧力制御下での時間分解測定環境についても整備を実施した。開発を行ったリモートガスハンドリングシステム

およびLabviewにより作成した制御ソフトを図2に示す。ガスハンドリングシステムはswagelok製のエアバルブおよび繋手、SUS配管、ガス圧力読み取りにはガス種に依存しない絶対圧トランスデューサー、ガス流量制御にマスフローコントローラーを導入し、配管内の湿度・温度計測を可能とするためのインライン温湿度計も組み込んだ。ガスラインの排気には、スクロールポンプおよび外部制御可能なターボ分子ポンプを接続しており、10⁻⁵ Pa程度までの真空を制御可能である。エアバルブの動作には圧縮空気を用いている。すべての計測・制御機器はNational instrumentのDAQデバイスに接続し、制御PCからの外部制御を可能としている。ガス試料セルは、ガラスキャピラリーに特化したセルを用いており、O.D.0.4, 0.5 mmおよび、キャピラリーのファネル(O.D.3 mm)をそのまま接続することが可能なセルを整備した。リモートガスハンドリングシステムでは、1~130 kPaのガス圧制御が可能である。実際の実験では、ユーザーはガスラインを選択しPC上での設定圧力を入力するだけで、ガラスキャピラリー内のガス雰囲気を自在に制御することができる。さらに粉末回折測定と同期するためのソフトウェアも整備しており、ミリ秒・秒オーダーでのガス圧力制御下での時間分解計測環境も整備した。なお、本開発装置はすべて自作であり、ユーザーの要望にフレキシブルに対応することが可能である。このリモートガスハンドリングシステムの開発により、従来、新規ユーザーには敷居が高かったガスや溶媒雰囲気下での高精度XRD計測環境を提供することができるだけでなく、構造ダイナミクスをキーワードとした様々な環境下でのガス吸脱着の前駆現象や、過渡的な構造変化計測をミリ秒から秒オーダーでの時間分解能で実施可能となっている。

4. まとめと展望

2017年度はリモートガスハンドリングシステムを開発し、一次元半導体検出器および、電動化された低温・高温窒素吹付装置、高温チャンバーを組み合わせることで、幅広い温度領域で、優れた時間・角度分解能を有する粉末回折データが取得できるその場計測環境を整備した。さらに、従来手動で行ってきた作業バルブ操作などを自動制御することにより、人的なオペレーションミスや試料交換時のタクトタイムを軽減することが可能となり、限られたビームタイム内で実験に割ける時間の増加が見込まれ、non-ambient条件下での多試料の粉末回折実験の迅速化も期待できる。本システムを用いることで、物性科学、材料科学、材料・デバイス開発、学術分野から産業応用など、様々な分野における機能性材料の構造評価に対して高効率化が期待される。今後、ミリ秒～秒オーダーでの高いS/N比の高精度粉末回折データ取得に向けたX線強度の増強を行うための水平方向の集光に着手し、また、高エネルギーX線に対する高効率計測を行うためのCdTeやGaAsベースのハイブリッド型二次元検出器を整備することにより、過渡的な構造変化や化学反応過程における粉末試料のデバイリングの可視化を図り、汎用性に優れ、かつユーザーフレンドリーなビームラインの運営を目指す。これにより、材料開発研究分野への貢献だけでなく、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。

[BL02B2 概要ページ]

http://www.spring8.or.jp/wkg/BL02B2/instrument/lang/INS-0000000409/instrument_summary_view

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
河川 彰吾、杉本 邦久

技術支援グループ、技術支援チーム
竹本 道教