

利用系グループ活動報告

放射光利用研究基盤センター
回折・散乱推進室 回折・散乱Iグループ

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター 回折・散乱推進室

大石 泰生、関口 博史、杉本 邦久

1. はじめに

回折・散乱Iグループでは、SPring-8の優れた光源特性を最大限に活用したX線回折・散乱装置・手法を提供し、物質の性質・機能の起源となる構造的特徴解明のためにユーザー支援を行いつつ、極端条件を含む試料環境制御技術やオペランド計測技術の開発、精密構造解析技術等に関する高性能化を推進している。

本グループが手段とするのは、結晶格子から中・長距離構造に対するX線回折とX線小角散乱による、原子（電子）の周期的配列による干渉性弾性散乱の空間分布計測から導かれる構造解析である。放射光X線高度利用による入射系や計測系技術をベースとして、対象物質の空間スケール軸と構造変化の時間発展軸、これに試料環境制御軸を加えた多次元的計測が展開される。X線回折・散乱は既に完成された手法ではあるが、上記の全てを単一のビームラインによって網羅することは困難である。したがって、本グループが担当するのは、精密X線結晶構造解析、小角・広角散乱測定、極限環境制御、高フラックスX線利用による短

時間計測などの特徴を有するビームライン群となっている。

本グループは3つのチームで構成され、結晶構造物性チーム (BL02B1、BL02B2、BL40XU) では超微小結晶構造解析、相転移等の物質のダイナミクスや物性起源の電子密度レベルでの解明を行う結晶学的研究を、極限構造物性チーム (BL04B1、BL10XU) では超高压・高温・極低温といった極限環境下での構造物性研究を、動的機能構造チーム (BL40B2、BL40XU) ではバイオソフトマテリアルを対象とした時間発展を伴う階層構造形成の動的解析研究を行っている。回折・散乱Iグループが担当する各ビームラインの特徴と利用形態、整備されている装置群等を以下の表にまとめている。

本グループはX線回折・散乱計測を共通項とするので、ビームラインに跨る効率的な機器開発と導入、相互利用が可能である。横断的なアプローチによって、高エネルギーX線マイクロビームやイメージング光学系開発、高機能X線検出器利用による高精度測定や

BL	光源	オプティクス	名称	主要分野	線種 (keV)	手法	測定装置	試料環境
02B1	BM	DCモノクロ/ 全反射ミラー2	単結晶 構造解析	構造物性 結晶化学	単 8-115	単結晶 回折	PILATUS CdTe 1M, 大型 湾曲IPカメラ, その他	低/高温ガス吹付, 冷凍機, 電場印加, UVランプ
02B2	BM	DC/全1	粉末結晶 構造解析	構造物性 その場観察	単 12-35	粉末回折	MYTHEN, 大型ハイ シエラカメラ	低/高温ガス吹付, ガス/ 溶媒雰囲気, Xeランプ
04B1	BM	白色 DC/-	高温高压	地球科学 高压物性	白 <150 単 30-60	粉末回折 イメージング	Ge-SSD, MAR-CCD, ORCA-Flash	超高压高温 大型プレス
10XU	真空封止 ハイブリッド	LNDC/ CRL	高压構造物性	地球深部科学 高压物性	単 7-61	粉末回折	IP, FPD	超高压高/低温 LHDAC
40XU	真空封止 ヘリカル	-/KB2	高フラックス	高速時分割	準単8-17	回折散乱 (極微小結晶)	EIGER X 1M, PILATUS 100k, FPD, Xray-II	YAGレーザー 低温ガス吹付
40B2	BM	DC/ シリンダカル1	構造生物学II	生体高分子 合成高分子	単 7-17	SAXS, SAXS/ WAXS, GISAXS	PILATUS3S 2M, IP, FPD	ペルチエ型/液体窒素ヒー ター型温度制御, DSC

時分割測定技術の開発、温度・圧力・雰囲気等の試料環境制御技術に対する高性能化を行っている。一方、各個別ビームラインにおいては、極限環境発生や短時間計測・微小結晶計測、精密結晶構造解析等の先鋭的な高性能化によって、世界レベルでの挑戦を続けている。また、将来の回折限界光源によって得られるコヒーレント特性や低エミッタンス特性の利用にフォーカスした高性能化を検討することに加えて、回折・散乱関連ビームラインの効率的な再編についての提案を検討している。

以下、各チームとそこで担当するビームラインの概要、及び最近のアクティビティについて記す。

2. 結晶構造物性チーム

結晶構造物性チームでは、単結晶・粉末試料を対象とし、BL02B1、BL02B2 での高分解能 X 線回折や BL40XU での微小試料 X 線回折等、測定装置の維持管理・高性能化を推進し、オペランド計測や精密結晶構造解析による相転移等の物質のダイナミクスや物性起源解明のための構造物性研究を行っている。

単結晶構造解析ビームライン BL02B1 では、高エネルギーを用いた精密構造解析を主眼とした高性能化を遂行している。2018 年度には、迅速な精密構造解析を可能とする CdTe 半導体を用いたハイブリッド光子計数型 2 次元検出器を導入した (図 1)。本検出器は、500 Hz のフレームレートだけでなく、高エネルギー X 線領域でも高い検出効率による回折実験が可能となった。また、この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

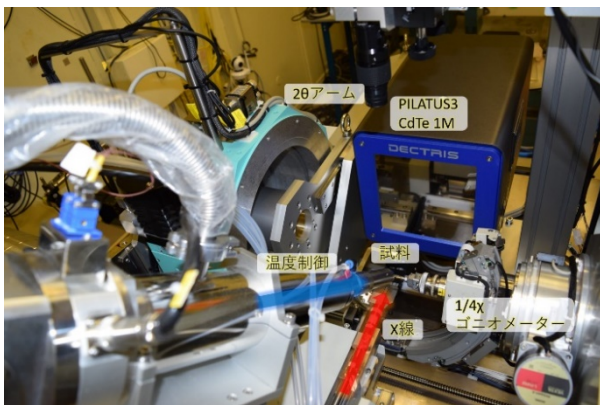


図1 ハイブリッド光子計数型 2 次元検出器 PILATUS3 X CdTe 1M の回折計システム

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った。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可能となった。

粉末結晶構造解析 BL02B2 では、以下のような開発を進めてきた。

- (1) サンプルチェンジャーと 1 次元半導体検出器を用いた全自動粉末構造計測環境の整備¹⁾：2015 年度から 6 連装の 1 次元半導体検出器を整備し、2016 年にはサンプルチェンジャーの導入、温度制御関連のステージの電動化が整備された。現在では、90 K~1100 K までの高精度な粉末 XRD 計測の自動測定システムが構築されている。
- (2) ガス・溶媒蒸気雰囲気下での高精度その場粉末構造計測環境の整備 (2016 年~2017 年)：多種多様な材料に対してその場計測や 1 次元半導体検出器を利用したミリ秒~秒オーダーでの時間分解計測が展開されている。
- (3) 実験機器切替機構の整備 (2018 年)：機器切替機構によるプラグインシステムと BL 機器自動調整システムが整備され、全自動測定とその場・オペランド計測用の実験機器切替の時間が大幅に短縮された。

一方、高フラックスビームラインである BL40XU では、アンジュレタによる強力な X 線を利用した以下のような開発を進めている。

- (1) 極微小単結晶 X 線構造解析法の開発：アンジュレタからの高輝度放射光をゾンプレートにより集光し、通常粉末 X 線回折で測定されるミクロン~サブミクロンサイズの微小結晶 1 粒からの単結晶構造解析手法を開発している^{2,3)}。
- (2) 超迅速 X 線構造解析法の開発：2018A 期より最大 3000 Hz で読み出し可能な検出器 (DECTRIS EIGER X 1M) を導入しており⁴⁾、この高フレームレートと BL40XU の高輝度 X 線を組み合わせたサブミリ秒での X 線回折測定の開発を進めている。現状では 60 ミリ秒の測定データによる構造解析とサブミリ秒での回折像測定 (図 2) に成功している⁵⁾。

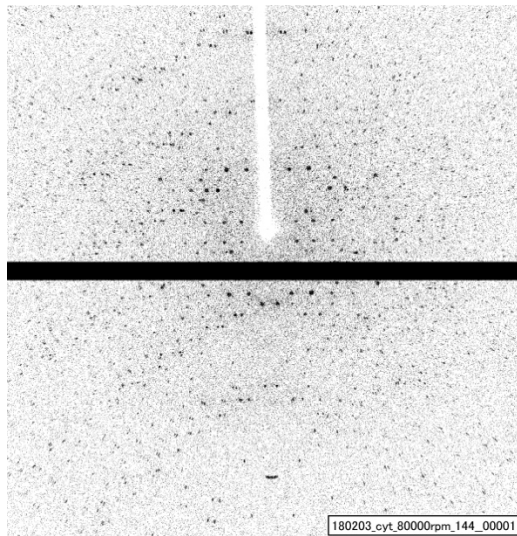


図2 サブミリ秒での X 線回折像 (試料: シチジン、 $\Delta\omega: 180^\circ$ 、露光時間: 375 μsec)

- (3) 時間分解 X 線回折法の開発: X 線パルスと広帯域パルスレーザー光を同期させ、分光学的手法を用いて X 線パルス励起による電子物性の時間分解測定法を開発している。
- (4) 単一ナノ粒子の試料保持法の開発: 光トラップを利用した非接触式試料保持機構とゾーンプレートを利用した X 線マイクロビームとを組み合わせることにより、非接触に保持したナノ粒子 1 粒の X 線回折像の測定技術を開発している⁶⁾。現状では、ナノ粒子 1 粒 (粒径約 200 ナノメートル) からのデバイリングを取得し、構造や結晶子サイズの算出に成功している。

これまで結晶構造物性チームが取り組んできた高性能化を踏まえ、今後は、担当する単結晶・粉末構造解析ビームラインの横断的利用による物質のダイナミクス・物性起源説明のアプリケーションについても検討していく予定である。

3. 極限構造物性チーム

極限構造物性チームでは 2 本の共同利用ビームライン BL04B1 と BL10XU において、X 線回折による高圧力下での物質のその場結晶構造解析を主な手法とし、高圧構造物性と地球・惑星科学を中心的な研究分野とした共同利用支援、及び高エネルギー X 線利用や高圧を中心とした試料環境制御、X 線計測技術に関する高性能化・開発とその利用研究が行われている。

BL04B1 では、偏向電磁石光源による白色 X 線をそのまま利用できるほか、Si (111) の二結晶分光器も備えており、30~60 keV の高エネルギー単色 X 線も併用可能となっている。本ビームラインの特徴である 2 台の大型高圧発生装置 (SPEED-1500、SPEED-Mk2: 最大荷重 1500 トン) がタンデムに設置されており、mmサイズの試料を静的に約 100 GPa まで加圧することができる。さらに SPEED-Mk2 は差動ラム (油圧シリンダー内のピストン) を有する変形機構を備えており、高圧環境下での精密な変形実験が可能となっている。計測機器として、高圧セル内の試料形状を観察するための X 線ビームモニターと高速高分解能カメラを 4 台設置しているほか、エネルギー分散型の X 線回折測定のために高精度ゴニオメータステージ上に高計数率 Ge-SSD が設置されている。2017 年度には I-TRP プリアンプと高速 MCA を組み合わせた高計数率 Ge-SSD システムを導入した (図 3)。

また、大面積 X 線 CCD カメラ (検出面直径 200 mm) によって、高エネルギー単色 X 線による角度分散型 X 線回折の迅速測定が可能である。今後は他の物性値 (例えば弾性波速度、電気伝導率など) との同時測定や高速時分割測定のための自動計測基盤を整備するとともに⁷⁾、試料に照射する X 線フラックスの向上のため集光光学系の整備を進めていく。

BL10XU は、真空封止アンジュレータを光源とする単色 X 線 (エネルギー範囲: 7~61 keV) を利用した高圧 X 線回折計測が可能で共有ビームラインである。圧力発生装置としてダイヤモンドアンビルセルを使用し、冷凍機または近赤外線レーザー加熱を組み合わせることによって、1 万気圧から数百万気圧の圧力領域において極低温から数千度での多重極限環境下に

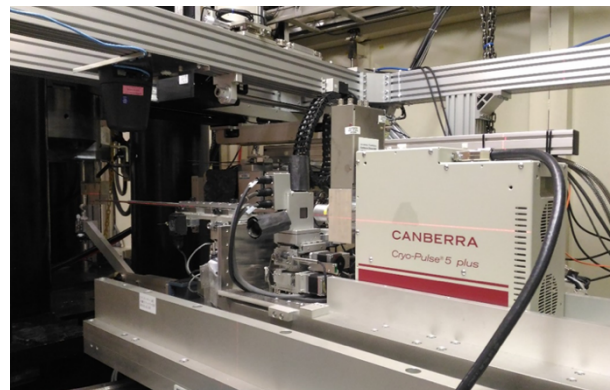


図3 高計数率 Ge-SSD システム (BL04B1)

おけるその場結晶構造解析が可能である。BL10XUは1997年のSPring-8供用開始当初から稼働するビームラインの一つであり、地球科学分野でのマントル最下部に当たるD層での鉱物⁸⁾や地球中心核条件下での鉄合金の結晶構造解明⁹⁾、高温超伝導物質の結晶構造解析¹⁰⁾等に見られるような、学術上重要で先端的且つマイルストーン的な研究成果が創出されてきた。

BL10XUでは「多重極限環境下でのX線回折・複合同時測定」による構造解析の高性能化が推進されている。その主な装置技術項目は、以下の通りである。

- (1) 両面加熱レーザー (100 W ファイバーレーザー × 2組)・輻射温度計測装置 (図4) や極低温冷凍機等の多重極限環境制御装置の整備・開発
- (2) ラマン散乱、電気抵抗同時測定、エネルギードメインメスバウアー分光、X線イメージング、X線吸収分光等との複合同時測定手法の導入・開発
- (3) 上記に対応可能なマイクロX線ビーム集光光学系の整備と高エネルギーX線対応フラットパネルX線検出器 (CsI シンチレータ、フレームレート 25 Hz) の導入

X線集光光学系については、複数の複合X線屈折レンズを多段式に組み合わせた集光システムを独自に開発した。X線集光用屈折レンズは、2006年度に整備したグラッシーカーボン製放物面型屈折レンズに加えて、2008年度以降に導入したX線LIGA技術により製作されるSU8製屈折レンズが用いられている。上記多段式集光光学系を用いて、サブマイクロビーム (ビーム径0.8 μm、X線フラックス~10⁹ photons/sec) からサブミリビーム (同100 μm、~10¹² photons/sec)

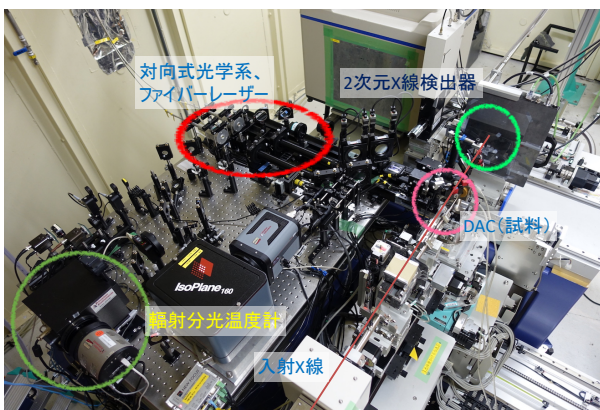


図4 BL10XUのレーザー加熱X線回折装置
まで入射X線を調整可能であり、それらの光軸が同軸

上に保持されるため、利用者は目的に応じて実験中自在に選択可能である。また水平な光軸が確保されているので、精密なレーザー加熱光学系や重い冷凍機やX線検出器のアライメント精度が格段に向上している。同光学系は30 keVの単色入射X線利用をベースに開発されてきたが、2018年度にアルミニウム製X線屈折レンズを整備したことにより60 keVまでの高エネルギーX線についても概ね適応可能となり、最近増加しつつある高圧下におけるPDF (atomic Pair Distribution Function) 解析やアモルファス・液体などの非晶質物質に関する高圧X線回折実験の利用ニーズに対応できる計測環境の整備に取り組んでいる。

4. 動的機能構造チーム

本チームでは、主に共同利用ビームラインのBL40XU (高フラックス) とBL40B2 (構造生物学II) において、生体高分子や有機高分子等のいわゆるバイオソフトマテリアルを対象とする非結晶小角散乱・回折実験のサポート、装置の維持・高度化、外部機関研究者との共同による先導的研究を行っている。

BL40XUはヘリカルアンジュレータを光源とし、分光器を使用せずに2枚の全反射ミラーで集光することにより、準単色 ($\Delta E/E = 2\%$ 程度) の高輝度X線ビーム (ビームサイズ0.04 mm × 0.25 mm、10¹⁵ photons/sec (12 keV)) を利用できるビームラインである。多種多様な測定環境やカメラ長 (~3000 mm)、同期測定に対応できるような体制を整えており、高輝度X線ビームを利用した高時間分解能の回折散乱実験¹¹⁾や、3 μm径程度までのマイクロビーム回折・散乱実験、エネルギー幅の広さを利用した回折斑点追跡実験¹²⁾等に利用されている。検出器として、それぞれ特徴のあるX線光子計数型2次元検出器 (薄型/高精細/高フレームレート)、X線イメージング intensifiedファイア-高速CMOSカメラ検出器を整備し、多様な用途・目的に応じて選択できる。今後は、マイクロビーム小角散乱実験の行える唯一の共用ビームラインである特徴を強化するため、サブマイクロビーム集光系の整備、コヒーレンスを利用した散乱実験が行える測定環境を整備したい。

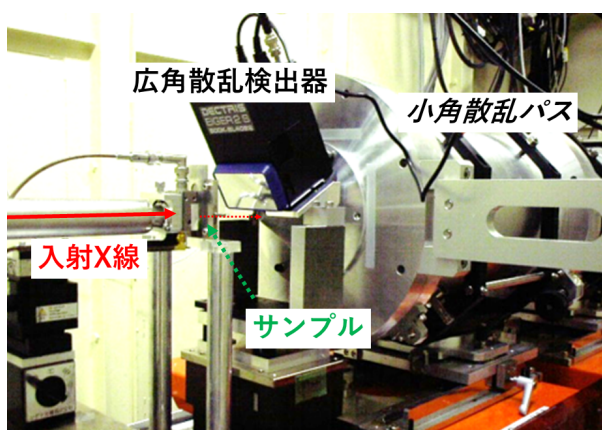


図5 小角・広角散乱同時計測システム (BL40B2)

BL40B2は偏光電磁石を光源とし、ソフトマテリアルを対象としたX線小角散乱法利用を主軸としたビームラインである。計測できる構造体はおよそ0.15 nmから600 nmの範囲と広範囲の構造情報を、試料から検出器までの距離(～6000 mm)とX線エネルギー(6.5 keV～17.5 keV)を適切に選択することで取得できる。微小角入射X線散乱回折法による高分子薄膜の解析も行われている。2017年度に小角散乱検出器として大面積・X線光子計数型2次元検出器(253.7 mm × 288.8 mm、25 Hz)を、2018年度に広角散乱検出器として高精細X線光子計数型2次元検出器(ピクセルサイズ0.075 mm角)を導入し、幅広い時間および空間領域を網羅する小角・広角散乱同時計測環境を整えつつある(図5)。今後、迅速なサンプル交換システムや、高集光光学系、解析環境を整備したハイスループットのビームライン整備に取り組む。

参考文献

- [1] S. Kawaguchi and K. Sugimoto *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **88** (2017) 085111.
- [2] N. Yasuda *et al.*: *J. Sync. Rad.* **16** (2009) 352-357.
- [3] N. Yasuda *et al.*: *AIP Conf. Proc. (SRI2009)* **1234** (2010) 147-150.
- [4] 今井ら: *SPring-8/SACLA 利用者情報* **23** (2018) 110-120.
- [5] N. Yasuda *et al.*: *AIP Conf. Proc. (SRI2018)* **2054** (2019) 050007.

- [6] Y. Fukuyama *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 114608.
- [7] Y. Higo *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **89** (2018) 014501.
- [8] M. Murakami *et al.*: *Science* **304** (2004) 855-858.
- [9] S. Tateno *et al.*: *Science* **330** (2010) 359-361.
- [10] M. Einaga *et al.*: *Nat. Phys.* **12** (2016) 835-838.
- [11] H. Iwamoto: *Sci. Rep.* **7** (2017) 42272.
- [12] H. Sekiguchi *et al.*: *Sci. Rep.* **4** (2014) 6384.

大石 泰生 OHISHI Yasuo

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 回折・散乱推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : ohishi@spring8.or.jp

関口 博史 SEKIGUCHI Hiroshi

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 回折・散乱推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : sekiguchi@spring8.or.jp

杉本 邦久 SUGIMOTO Kunihisa

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 回折・散乱推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802
e-mail : ksugimoto@spring8.or.jp