

利用系活動報告

放射光利用研究基盤センター  
回折・散乱推進室 粉末回折・全散乱チーム

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

肥後 祐司、尾原 幸治、河口 彰吾、河口 沙織

1. はじめに

粉末回折・全散乱チームでは、7~115 keV の高エネルギー領域の X 線を利用して、粉末 X 線回折・全散乱を主な測定手法とし、広範な研究分野のユーザーに、試料の短~中・長距離における X 線構造解析技術や、超高温高压の極限環境を含む外場を変数としたオペランド測定技術を提供し、また、これらの技術開発を推進している。

本チームは結晶性物質の精密構造解析を担当するビームライン (BL02B2)、液体・非晶質物質の構造解析を担当するビームライン (BL04B2、BL08W)、超高温・高温環境下での X 線回折測定を行うビームライン (BL04B1、BL10XU) を擁し、更にアンジュレーター光源の高輝度・高フラックス性を活かした、高分解能粉末回折プラットフォーム (BL13XU、第 3 ハッチ) を新たに整備している。ユーザー利用支援の他に、チーム全体として X 線回折・散乱測定に重要な光学系 (分光器・ミラー・屈折レンズ等) の開発や CdTe-2 次元検出器、Ge-SSD などの検出器の利用開発、解析法の開発なども担当する。また、超高压発生装置や高

温・低温装置、ガス雰囲気炉などの試料環境装置、オートサンプルチェンジャーの開発など多岐にわたる業務を担当している。以下、各ビームラインについて詳しく述べる。

2. BL02B2、BL13XU

粉末結晶構造解析 BL02B2 の実験ハッチには、自動その場粉末回折装置が設置されており、検出器として 1 次元半導体検出器 (MYTHEN) が 2θ 軸に多連装で配置されている。低温・高温 N<sub>2</sub> 吹付装置は常設されており、試料温度は 90 K から 1100 K までの広い範囲で変更可能である (He ガスの場合は 30 K まで冷却可)。また、上記、回折装置とサンプルチェンジャーを組み合わせることにより、最大 50 試料の自動測定が可能である。更に、クライオスタットを利用することで 5 K までの低温実験や、電気炉を利用することで 1473 K までの高温環境も整備されており、様々なガス雰囲気下や持込装置による多種多様な non-ambient 条件下での粉末回折実験が行われている。

ここでは、最近の開発をいくつか挙げる。

表 1 各ビームラインの諸元

BL	BL 名称	光源	光学系	エネルギー範囲	主要測定手法	測定装置	試料環境
BL02B2	粉末結晶構造解析	偏向電磁石	DCM/ミラー	12-37 keV	粉末回折	MYTHEN 検出器 大型デバイシユラーカメラ	低/高温ガス吹付、クライオガス/溶媒雰囲気、Xe ランプ
BL04B1	高温高压	偏向電磁石	白色/DCM	30-62 keV (Mono) <150 keV (White)	粉末回折 イメージング	Ge-SSD、大型 CCD 検出器 sCMOS カメラ	超高温高压 大型プレス
BL04B2	高エネルギー X 線回折	偏向電磁石	SCM	61, 113 keV	回折・散乱	ポイント型検出器 7 連装 (CdTe4 台 Ge3 台)	高温雰囲気加熱、クライオ無容器 (レーザー加熱)
BL08W	高エネルギー非弾性散乱	ウィグラー	非対称 CM	115 keV	回折・散乱	フラットパネル検出器	高温雰囲気加熱、無容器 (レーザー加熱)
BL10XU	高圧構造物性	真空封止 アンジュレーター	DCM/CRL	6-61 keV	粉末回折	IP 検出器、CdTe 検出器 フラットパネル検出器	超高温高/低温 LHDAC
BL13XU	X 線回折・散乱	真空封止 アンジュレーター	DCM/ミラー	5-72 keV	回折・散乱	2 次元検出器 6 連装 (CdTe)	低/高温ガス吹付、電気炉/クライオ

(1) 2次元フラットパネル検出器の整備(2019年): 高エネルギーX線を用いた *in-situ* 計測環境の拡充および2次元回折像と1次元回折パターン(ゴニオメーターによる角度スキャン)の同時計測による予備実験の高効率化を目的として導入された。この整備によりガス・溶媒蒸気雰囲気下などの *in-situ* 実験<sup>1)</sup>だけでなく、2次元検出器を活用した多種多様な *in-situ* 計測が展開されている。また、既存のイメージングプレートを用いたデバイリングの確認等の予備的な計測は不要となり、ビームタイムの有効活用に繋がっている。

(2) 自動機器切替システムの開発(2020年): *in-situ* 実験の増加に伴う、大型機器(サンプルチェンジャーや汎用1軸ゴニオステージ)の切替作業を高効率化するために整備した。本開発により、全自動測定と *in-situ* 計測用の切替がPC上の操作一つで誰でも簡単に実行可能となった。

(3) 小型高温ステージの導入(2021年): 高温領域の計測環境を拡充するために、Linkam製のTS-1500を導入した。本装置では、従来のキャピラリ試料は用いず、粉体またはペレットを、新たに開発したサファイア製平板試料上にマウントすることで、簡単に~1500°C程度までの高温実験が可能となっている。

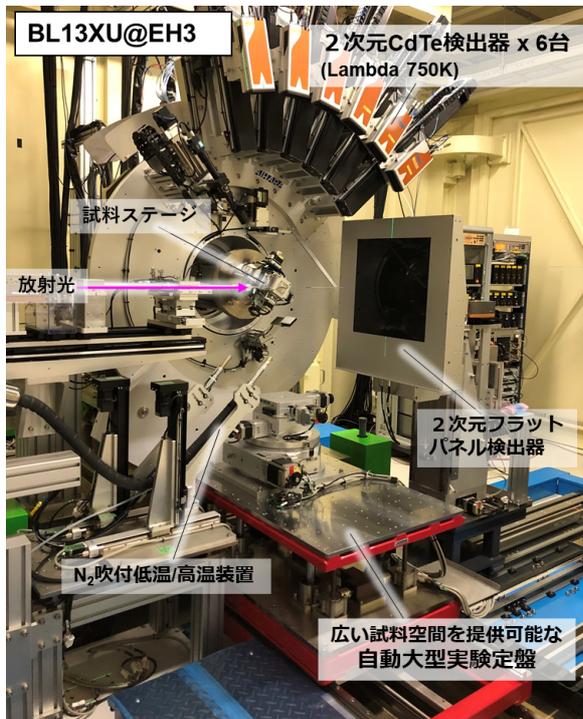


図1 新たにBL13XUの実験ハッチ3に設置された高分解能粉末回折装置の写真。

また、ガス雰囲気と組み合わせた計測も展開されつつある。

その他、オフラインの機器として理化学研究所の協力のもと開発を行った自動粉末充填装置により、従来手作業で行っていたキャピラリへの粉末試料の充填作業が自動化されている。人の手で充填するよりも、再現よく、また大幅な実験準備効率化が図られており、現在、装置の試験運用を行っている。上記(1)-(3)や詳細は、SPring-8/SACLA年報および参考文献<sup>2)</sup>にも記載しているのでそちらをご参照願いたい。

X線回折・散乱ビームラインBL13XUの第3ハッチにおいて、2022年に新規高分解能粉末回折装置が設置された(図1)。2022A期に順調に装置の立ち上げが行われ、2022B期より供用を開始する予定である。利用可能なエネルギーは16~70 keV程度であり、高エネルギーX線を利用した高いQ領域の測定から、ミリ秒レベルの時間分解能および高い角度分解能を有する粉末回折パターンを計測することが可能となっている。なお、BL02B2で利用可能な試料環境は、BL13XUの装置においても同等のものが整備されており、試料周りのステージにも高い互換性がある。また、特徴として、高エネルギーX線( $E \geq 25$  keV)を利用した粉末回折計測は、BL02B2においては数分以上の積算時間を要していたが、BL13XUでは挿入光源の高輝度X線と高エネルギーX線用の6連装の2次元CdTe検出器が利用可能であり、数秒の積算時間で構造解析可能なデータが取得可能となっている。また、試料-検出器間の距離も可変であるため、BL02B2より約2倍程度、角度分解能を向上した計測も可能である。これらの計測は、100試料搭載可能なサンプルチェンジャーと連動することにより自動計測が可能である。更に、自動機器切替システムも搭載されており、1辺600 mm程度、耐荷重300 kg程度まで持込装置を自動大型定盤ステージ( $\theta$ , XYZ軸)に搭載可能であり、その定盤ステージを回折計測に自動で挿入する機構を有している。この機構により広い試料空間を利用した様々な *in-situ*/operando X線回折実験が可能となるようにデザインされている。なお、BL13XUの紹介や詳細は、2022年に別号で掲載されている利用者情報誌<sup>3)</sup>をご参照頂きたい。

### 3. BL04B1

BL04B1 は偏向電磁石を光源とする放射光を実験ハッチ（区分上は光学ハッチ）にそのまま導入しており、幅広いエネルギー範囲を持つ高フラックス白色 X 線をそのまま利用可能である。また、小型の Si(111) 二結晶分光器も備えており、30~62 keV の単色 X 線を利用した角度分散型の X 線回折測定や X 線ラジオグラフィ観察も可能である。BL04B1 には 2 つの実験ハッチが直列に設置され、それぞれ最大荷重 1500 トンの大型プレスを有している。上流側には、SPEED-1500 川井型高圧発生装置（DIA 型プレス、光学ハッチ 2）、下流側には SPEED-Mk.II 川井型高圧発生装置（D-DIA 型プレス、光学ハッチ 3）が設置されており、SPEED-Mk.II ではより高精度な均等加圧が可能であり、焼結ダイヤモンドアンビルを使用した 100 万気圧以上の高圧実験が可能である。

これらの高圧プレスはどちらも 6 個のアンビルを使って立方体試料空間を等方的に圧縮する機能を備えた DIA 型装置であるが、2010 年度には新たに上下のアンビルを独立に駆動させて偏差応力場を作り出す D-DIA 型変形装置を SPEED-Mk.II に導入し、高圧下での応力・歪み状態の制御を可能にした。更に 2011 年度には、大型 X 線 CCD 検出器（200 mm 口径）を設置し、応力変化に伴うデバイリングの歪み量を時分割で測定を行うシステムを構築した（図 2）。本ビームラインの主研究対象である地球マントルは数千度に達する高温状態となるため、鉱物の結晶生成や応力変化は非常に速く進行する。このような数秒~数分単位の X 線回折パターンの変化を連続的に追跡するため、入射スリット

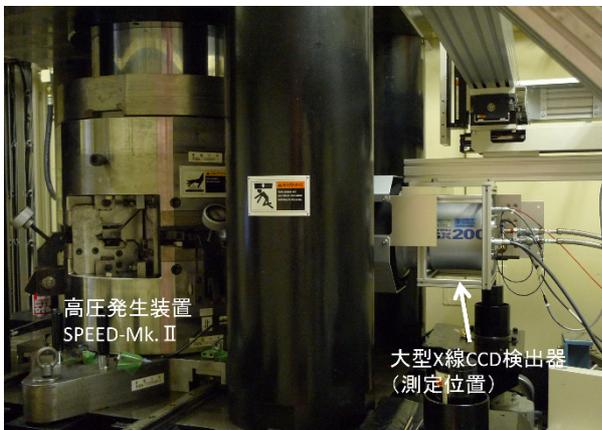


図 2 BL04B1 に設置の高圧発生装置及び大型 CCD 検出器。

の改造や、メカニカルシャッターの設置を行い、X 線 CCD 検出器から発信される TTL 信号と同期することで、高圧高温下での高速時分割測定を可能にしている。

### 4. BL04B2、BL08W

BL04B2 は一枚振り分光結晶による 60 keV 以上の高エネルギー光が利用でき、また BL08W は、ウィグラー光源による 100 keV 以上の高フラックス・高エネルギー X 線を用いた全散乱測定、およびその測定データを用いた二体分布関数（Pair distribution function, PDF）解析が多く実施されている。PDF 解析は、ブラッグ回折の有無を問わず、回折データをフーリエ変換することにより、ある原子から距離  $r$  (Å) だけ離れた位置に存在する原子の数を確認できるため、液体・非晶質物質の構造研究によく利用される。PDF 解析の実空間分解能は、測定逆 ( $Q$ ) 空間領域により決定するため、わずかな散乱角度で広い  $Q$  空間領域をカバーできる 60 keV 以上の高エネルギー X 線利用が好まれる。SPring-8 の高エネルギー X 線がもたらす高実空間分解能 PDF 解析により、多くの非晶質材料の構造解析について優れた成果が発信されてきている<sup>[46]</sup>。

BL04B2 は、1999 年度に Ge 半導体ポイント型検出器を用いた PDF 解析専用装置が開発され<sup>[7]</sup>、2013 年度にはポイント型検出器 3 台を 16° 間隔で設置するシステムを採用し、測定時間は当時半分以下に短縮された。更に、2017 年度からは、CdTe 半導体検出器 4 台と Ge 半導体検出器 3 台を 8° 間隔で設置したシステムへアップグレードし、更に測定時間の短縮化を図っている。現状は回折計の  $2\theta$  を 9° 程度動かす測定によって 7 個の検出器のデータが全て重なり、 $2\theta = 0.3 \sim 57^\circ$  (61.4 keV の場合、 $Q = 0.15 \sim 28 \text{ \AA}^{-1}$ ) の広い範囲の X 線全散乱・構造因子を 2 時間弱で得ることができるようになっている<sup>[8]</sup>。

最近では、BL04B2 に高温炉と全自動アライメントシステムを組み合わせた新しいサンプルチェンジャーが設置された（図 3）。従来のサンプルチェンジャーは最大 10 個までしか搭載できず、更に室温での操作は手動でのアライメントに限られていたが、この新型サンプルチェンジャーは最大 21 個まで搭載可能である。温度依存性（室温~1200°C）の測定自動化も同装置で可能であるため、このシステムにより、温度の異なる

最大 21 個の試料の全 X 線散乱測定を自動的に行うことができるようになった<sup>[9]</sup>。

BL08W は、フラットパネル検出器を用いた時分割 PDF 解析装置が開発され、2018 年度よりユーザー運用が開始されている (図 4)。本装置は検出器位置をビーム方向、および鉛直方向に移動できるように設計されている。カメラ長は 20 cm から 80 cm まで変更可能であり、例えばカメラ長を 20 cm とすれば、 $Q_{\max} > 40 \text{ \AA}^{-1}$  の高実空間分解能データを取得でき、非晶質材料の最近接結合に関する精密な構造解析が可能となる。一方で、80 cm とした場合、 $Q_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$  程度となるが小角領域のデータ及び角度分解能について、精度を上げることが可能となる ( $dQ = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  程度となる)。こちらは比較的大きな構造を有する非晶質材料、例えばイオン液体やナノ粒子などの PDF 解析に有効な測定モードと言える。ユーザーが観察・解析したい現象に合わせて、適宜変更可能である。なお本装置にてシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) ガラスを 15 秒測定すれば、BL04B2 のポイント型検出器 7 連装置 2 時間 (7,200 秒) 積算と同等の統計精度の PDF 解析が可能である<sup>[10]</sup>。

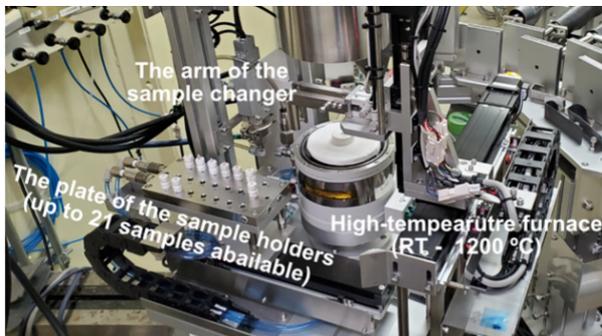


図 3 BL04B2 に設置された全自動サンプルチェンジャー X 線全散乱測定システム。

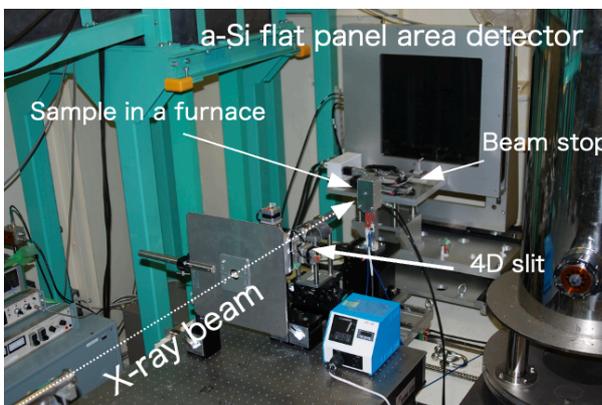


図 4 BL08W のフラットパネル検出器を用いた X 線全散乱測定システム。

## 5. BL10XU

BL10XU はダイヤモンドアンビルセル (DAC) に封入された微小試料をターゲットとして、複合屈折レンズと多段階集光系をはじめとした測定基盤整備がなされている。実験ハッチ内にはクライオスタット (7 ~ 300 K) と、レーザー加熱システム (1500 ~ 6000 K) が整備されており、低温/高温かつ高圧下における複合極限環境における X 線回折測定が可能である。本ビームラインでは、SPring-8 の X 線光源の特徴である高エネルギー・高強度という特性と、更に物性測定やラマン分光測定と組み合わせることで物質材料科学分野から地球/惑星科学分野まで多岐に渡る研究が行われている。BL10XU の近年の開発理念として、従来通り複雑な試料環境の更なる高度化を図るのみでなく、ユーザーフレンドリー化の促進の共存を掲げている。以下に、2020 年以降の主な開発をご紹介します。

DAC の実験を行う上で、加圧・減圧作業は避けて通れない。従来は、実験ハッチ外設置のギアボックスやネジにより手で作業を行うユーザーが多く、加・減圧のたびにハッチへ出入りする必要があった。DAC の自動加圧を可能とする方法の一つがメンブレン駆動式 DAC の利用である。メンブレン駆動式 DAC とは、DAC のピストン側にメンブレン (金属製の風船のようなもの) を取り付け、ガス圧をかけてメンブレンを膨らませることで、ピストンを駆動し試料を加圧するタイプの DAC である。BL10XU でも昇圧のため 1 系統ガス圧力制御システムを有しているが、以下の問題があった。(1) 従来のガス圧力制御システムには PC からの遠隔操作機能がなく、昇圧時にはハッチ入口付近に設置した装置まで移動し、直接操作する必要があった。(2) DAC のピストン-シリンダ間の抵抗により、メンブレンからのガスリークのみで減圧を制御することが困難であるため、特に冷凍機を用いた実験において減圧時の相平衡関係を正確に調べることが困難であった。

このような実験上の困難を解決するために、2021 年度、2 系統ガス圧制御システムの開発を行った。ガスボンベからのガスは、装置内のガス圧調整器と流量計を介して目標圧力 (最大 18 MPa) まで減圧され、指定された流量値でハッチ内に供給される。更に本装置はガス圧を印加するためのガスラインを 2 系統備

えている。本装置と、新たに開発したダブルメンブレン駆動 DAC (シリンダ側をメンブレンで押し戻すことで減圧制御が可能な DAC) を組み合わせることで、加圧実験のみでなく、精密な減圧制御実験も可能となった。本装置は BL10XU の主制御システムを介し、リモート操作はもちろんのこと、その他装置と簡単に同期可能で、今後、本装置を用いた圧力フィードバック制御機能を確立し、加減圧実験の自動化を目指す。

更に本装置は、TTL 信号による各電磁弁の開閉機構を備えており、急速な加減圧実験も可能である。近年、地球の水・アミノ酸の起源を探るため、隕石衝突のような温度・圧力を急激に変化させながらの実験ニーズが高まっている。また、超高速構造変化の可視化は、新奇材料合成分野においても重要である。我々は 2020 年度に高速検出器 Lambda 750k (X-spectrum、DESY) とレーザー加熱システムに対し、統一制御および外部トリガ制御を可能とするサブミリ秒 XRD 測定システムを構築した。今回、更に新規ガス圧制御システムをサブミリ秒 XRD 測定システムに組み込み、高速加減圧中のその場構造変化可視化を実現した。図 5 は、DAC を用いた高圧実験において圧力マーカーとして広く用いられている Au と NaCl を用いた高速圧縮実験の結果である。解析結果から、100 GPa/s 以上の高速圧縮実験が可能であることが示された。本装置は 2022B より共用開始予定である。

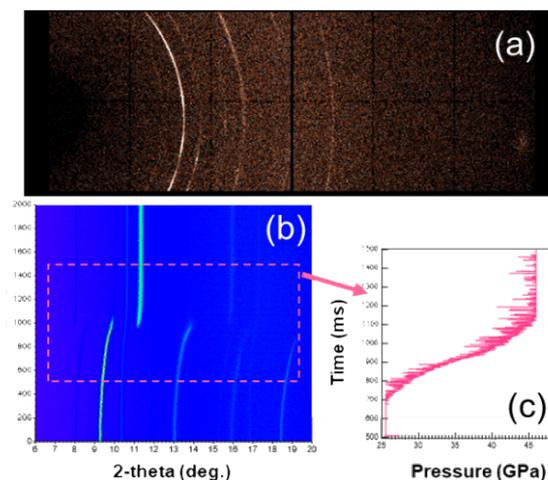


図 5 Au と NaCl の急速圧縮実験の試験結果  
(a) Lambda 750k で連続 1 kHz で収集した XRD2 次元画像。(b) Au と NaCl の時間分解データ。(c) Au の状態方程式から求めた試料圧力の時間依存性。

参考文献

[ 1 ] S. Kawaguchi *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **27** (2020) 616-624.  
 [ 2 ] 河口 彰吾、日本放射光学会誌 **35** (2022) 127.  
 [ 3 ] SPring-8/SACLA 利用者情報誌 **27** (3) (2022) 274-279.  
 [ 4 ] T. Matsunaga, J. Akola, S. Kohara, T. Honma, K. Kobayashi *et al.*: *Nat. Mat.* **10** (2011) 129-134.  
 [ 5 ] B. Li, S. I. Kawaguchi, S. Kawaguchi, K. Ohara *et al.*: *Nature* **567** (2019) 506-510.  
 [ 6 ] Z. J. Zhang, K. Ohara, H. Yamada *et al.*: *Nat. Commun.* **13** (2022) 1499.  
 [ 7 ] S. Kohara, K. Suzuya *et al.*: *Nucl. Instr. And Meth. A* **467-468** (2001) 1030.  
 [ 8 ] K. Ohara, Y. Onodera, S. Kohara *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter* **33** (2021) 383001.  
 [ 9 ] H. Yamada, K. Nakada, M. Takemoto, K. Ohara: *J. Synchrotron Rad.* **29** (2022) 549-554.  
 [10] K. Ohara, H. Yamada, N. Tsuji *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **25** (2018) 1627-1633.

肥後 祐司 HIGO Yuji

(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 : higo@spring8.or.jp

尾原 幸治 OHARA Koji

(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 : ohara@spring8.or.jp

河口 彰吾 KAWAGUCHI Shogo

(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 : kawaguchi@spring8.or.jp

河口 沙織 KAWAGUCHI Saori

(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 : sao.kawaguchi@spring8.or.jp