

放射光単結晶・粉末構造解析の実際

(JASRI¹・京大 iCeMS²) 杉本 邦久^{1,2}

Structure Analysis of Single Crystal and Powder Diffraction Using Synchrotron Radiation X-rays (¹Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ²Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University) ○Kunihisa Sugimoto,^{1,2}

Synchrotron X-rays are an order of magnitude more intense than laboratory sources and can be used to perform X-ray diffraction experiments at precisely selected wavelengths using monochromatic X-rays. One of the greatest advantages of using high intensity X-rays is that it is possible to collect data for structural analysis of single crystals and powder specimens in a short period of time for small samples. In addition, 3rd generation synchrotron radiation facilities such as SPring-8 allow the use of high energy (short wavelength) X-rays, which have the advantage of improving the analysis accuracy of samples containing heavy atoms by reducing the X-ray absorption effect, as well as high-resolution (high angle) data measurement that allows visualization of electron density distribution. Recent development of photon-counting detectors using semiconductors has enabled high sensitivity, low background, low noise, and high-speed readout even when using high energy X-rays, making it possible to capture transient irreversible phenomena that were not feasible in the past.

Keywords : Synchrotron Radiation; X-ray; single crystal analysis; powder diffraction

放射光 X 線は実験室の線源に比べて桁違いに強く、分光結晶を用いて任意の波長を精度良く選択した X 線回折の実験が可能である。大強度の X 線を用いることの最大のメリットとしては、微小、微量の試料且つ短時間で単結晶、粉末の構造解析の可能なデータを収集できることである。また、SPring-8 のような大型放射光施設では、高エネルギー（短波長）の X 線を使うことができ、重原子を含む試料では X 線吸収効果の軽減による解析精度の向上や電子密度分布の可視化が可能な高分解能（高角度）データ測定などの利点がある。近年、半導体を用いた光子計数型の検出器の発展により、高エネルギー X 線を用いた場合でも、高感度、低バックグラウンド、低ノイズ、高速読み出しが可能となり、これまでは実現不可能であった一過性の非可逆な現象を捉えることができるようになってきた。SPring-8 での共用利用が可能な単結晶構造解析のビームラインは、BL02B1 と BL40XU である。それぞれの単結晶回折計測において、前者は、高エネルギー X 線を使った迅速、高精度、後者は高輝度 X 線を使った超迅速、超微小結晶を主眼においた設計になっている。BL02B1 の高エネルギーを使った実験では、高分解能データを収集することが可能となり、精密構造解析による結合電子などの電子密度分布を回折データから可視化できる。最近では、コア差フーリエ合成法を用いると実験的に得られる全電子の情報から、内殻(コア)電子の寄与を差し引くことで、物性に寄与する価電子の情報のみを抽出することも可能である¹⁾。これまで高分解能データを測定するためには、一度に高角度の回折データが観測可能な大面積のイメージングプレートを使用していたが、データ読み取り・消去の時間が約 10 分間かかるため、全測定時間を短縮することができなかった。近年導入した CdTe デ

バイスを用いた半導体検出器は、高エネルギーX線に対しても検出効率が高く、読み取り時間が0.98 msであり、従来と比べても約1/10の全測定時間に短縮され、低分子単結晶の汎用の構造解析においてもスループットの高い装置となった²⁾。また、BL40XUでは、超迅速、超微小結晶の構造解析を実現するために、さらに短い読み取り時間と高フレームレートを重視した検出器を導入し、数十msで測定した回折イメージデータからの構造解析に成功している³⁾。これまで単結晶を用いた時間分解計測は、外場対して可逆的に応答する試料を用いてポンプ・プローブによる高繰り返しによりデータを収集していたが、対象となる試料が限定的であるという課題があった。今回、高性能化した超迅速単結晶構造解析装置は、光などの外場を上手く導入することにより、非可逆な現象の時間分解計測の可能性を示唆している。将来的な目標は1ms以下であり、イメージを連続取得できるという特性を活かしてポンプ・プローブやクライオトラップに並ぶ新しい時間分解測定法へと発展させることを目指している。一方、SPring-8で共用利用が可能な粉末構造解析のビームラインは、BL02B2とBL19B2であるが、後者は産業利用を主としているため、実験に企業の参画があれば課題の申請が可能である。一般的な実験室の粉末回折装置では、ガラス試料板に試料を詰めてCu K α 線源により反射配置で測定を行うが、いずれのビームラインの粉末回折装置も試料は ϕ 0.1~0.5 mm程度のガラスキャピラリーに先端から5 mm(数mg)程度を封入して高エネルギーX線により透過配置で測定を行う。通常、放射光実験では強力なX線を遮蔽するため、装置群はハッチ内に設置されており、試料交換には安全確認のための入退室作業が必要である。大量の粉末試料を測定する際には、この作業がビームタイムの損失となるため、両ビームラインには、予めハッチ内に準備した試料(最大50個)を交換するロボットが設置されている⁴⁾。また、粉末回折実験では、温度制御を外場としてよく用いられるが、回折実験とオンラインで繋がっており外場と同期した回折プロファイルを収集することができる。さらに、最近では、機能性材料の研究分野からの要望の多いガスや溶媒蒸気などの外場導入による構造変化を粉末構造解析により追跡するための装置の整備も行なっている⁵⁾。

放射光施設での実験は、公平性を担保するため課題審査があり、未だ敷居が高いとの声をよく耳にするが、施設によっては、大学院生を支援する制度などもあるので研究の質を上げる観点においても是非活用していただきたい。

本公演では、最近の放射光単結晶・粉末構造解析の実際の詳細について講演する。

- 1) S. Kitou, T. Manjo, N. Katayama, T. Shishidou, T. Arima, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Nakamura, T. Yokoyama, K. Sugimoto, H. Sawa, *Phys. Rev. Research*, **2020**, 2, 033503.
- 2) L. Krause, K. Tolborg, T. Grønbech, K. Sugimoto, B. Iversen, J. Overgaard, *J. Appl. Cryst.*, **2020**, 53, 635.
- 3) N. Yasuda, S. Kimura, *AIP Conf. Proc.*, **2019** 2054, 050007.
- 4) S. Kawaguchi, M. Takemoto, K. Osaka, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kubota, Y. Kuroiwa, K. Sugimoto, *Rev. Sci. Instrum.*, 2017, 88, 085111.
- 5) S. Kawaguchi, M. Takemoto, H. Tanaka, S. Hiraide, K. Sugimoto, Y. Kubota, *J. Synchrotron Rad.*, **2020** 27, 616.