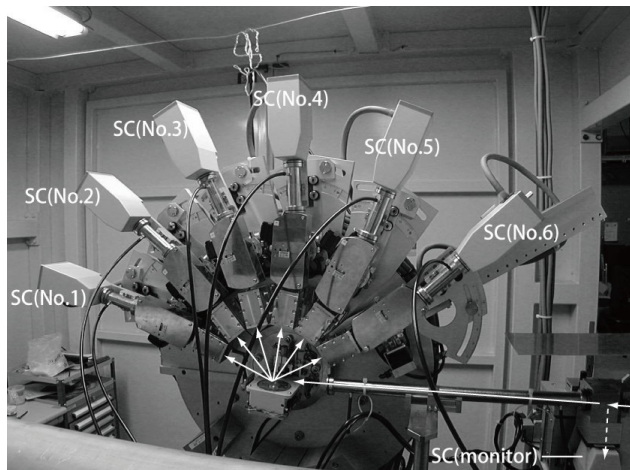


## 粉末回折ユーザーグループ紹介

東京工業大学 植草秀裕

粉末回折ユーザーグループは、ユーザーグループ運営ステーションである BL-4B2 の利用を中心に活動しており、高分解能粉末回折データ測定や高温炉アタッチメントを用いた環境制御測定による、広い分野での研究が行われている。この実験ステーションには、検出器多連装型軌道放射光粉末回折計 MDS (Multiple Detector System) [1] が設置されており、この回折計は特に高分解能粉末回折データデータをリーズナブルな時間で測定できることが特徴である。MDS は放射光の高輝度・高平行性を活かし、正確で高精度・高分解能な粉末結晶放射光回折データを実用的な時間で測定するために、1994 年に虎谷 (リガク) らが、世界で初めて開発したものである。高分解能を実現するために、単結晶 Ge(111) アナライザー付シンチレーションカウンタ検出器系を採用しているが、測定時間を短縮するために、20 軸上に 25° 間隔で 6 系統の検出器系を備え、複数の 20 区間を同時に測定できる特長を持っている。

ユーザーグループでは、回折計の性能評価や光学系の調整、実際的な使用経験を重ね、さらに井田(名古屋工業大学)らがデータ解析のための実用的なソフトウェアを開発・整備した [2, 3]。回折計は  $\theta$  軸, 20 軸を持ち、試料の量や特性に応じて、平板回転型試料台を使った反射型測定と、キャピラリー回転試料台を使った透過型測定が可能である。平板回転型試料台はホルダーを面内回転することで選択配向効果を減少させ、さらに回折する粉末粒子数を増やす効果がある。少量の試料を測定できる透過型測定では、キャピラリー試料台を  $\theta$  軸に設置し回転させることで、選択配向効果を回避できる。環境制御測定については、大気環境下で 1500°C 以上の温度での測定を可能にする高温炉アタ



BL-4B2 の検出器多連装型粉末回折計

ッチメントがユーザーにより開発されている [4,5]。このような大気環境下での高温制御は機能材料などが実際に使われる状態に近く、セラミック材料や鉱物の測定で大いに利用されており、このステーションの大きな特長となっている。実際にこのステーション利用者の半数以上がこの高温炉を使った測定を行っている。

粉末回折法は多数の単結晶の集まりである粉末試料全体からの回折を測定するため、金属やセラミックスなどの実用的な材料をそのままの状態で調べることに向いており、新規材料の開発や、実用材料の評価に不可欠となっている。BL-4B2 の検出器多連装型粉末回折計を用いれば、実験室型の装置に比べて、高品質な粉末回折強度データが得られ、そこから高精度な結晶構造・電子密度情報が得られるといえる。

粉末回折ユーザーグループのメンバーは、結晶学や物性科学、構造化学などの基礎分野や応用物理、応用化学、無機材料工学、薬学などの広い応用分野から参加している。例えば材料分野のうちエネルギー関連物質としては、電気/化学エネルギーを変換する二次電池や燃料電池の素材開発が盛んに行われており、多様な多結晶性無機材料の構造と物性の関係を明らかにし、構造科学的と材料設計の融合が期待されている。一方、医薬品や有機材料も粉末結晶の状態が使われるため、やはり粉末の状態で構造を評価することが重要である。また医薬品原薬の製造プロセスでは、環境変化により相転移や脱水などが起き結晶構造および物性が変化する。この場合、試料は単結晶状態を保たないため粉末回折データを使った解析を行う必要がある。

BL-4B2 で測定した高分解能かつ正確な粉末回折データを正しく解析すれば、結晶格子の微細な変化や、結晶構造中の原子位置だけでなく、熱振動による原子位置のゆらぎや、化学結合による電子密度の変化まで解析が可能である。このような測定データの特長を生かし、ユーザーグループのメンバーが現在推進中の研究の一部を以下に短く紹介する。

高温にて高分解能粉末回折データが測定できることは、高温状態で使用する材料の性質を理解へとつながる。八島らは、酸化物イオン伝導体の新しい構造ファミリーである  $Mg_3TeO_6$  型構造をもつ  $Ca_{0.8}Y_{2.4}Sn_{0.8}O_6$  を見出し、MDS にて 1273 K で測定した粉末回折データから高温における結晶構造を明らかにした [6]。得られた構造に基づき結合原子価法によるエネルギー計算から 1273 K の  $Ca_{0.8}Y_{2.4}Sn_{0.8}O_6$  において三次元のイオン伝導経路があることを明らかにした。

地球史を探る上で重要な鉱物は、一般に対称性が低く未知の微細な複合組織を含むことも多い。そのため高分解能 PXRD 測定は大変効果的である。三宅らは、高温変成の主要鉱物である珪線石 ( $Al_2SiO_5$ ) とムライト ( $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$ ,  $x = 0.17-0.59$ ) の混合物を MDS の高角度分解能を活

かして解析し、両相の分離と相転移温度の決定に成功した [7]。また、両相間の高温での僅かな格子定数変化には二つの系統があることを見出し、それらが組成変化と Al/Si 無秩序化とに起因すること、その温度圧力条件との関係を明らかにした [8]。

高温超伝導体候補物質である  $(\text{Pr,Nd})_4\text{Ni}_3\text{O}_8$  においても、高分解能粉末回折データのリートベルト解析から重要な知見が得られている。上原らは超伝導の阻害要因の一つと考えられる Ni 頂点位置の過剰酸素の作成条件による増減を、 $\text{NiO}_2$  面内の Ni 及び酸素の変位から見積ることに成功した。これは高温超伝導が発現する作成条件の最適化を行う上で極めて重要な情報となる [9]。

抗菌剤である医薬品原薬ピペミド酸の白色粉末である 3 水和物結晶は、アルコール等の有機溶媒蒸気により黄色に変化するというベイクロミズムを示した。これは蒸気による単結晶状態を保たない脱水和転移であるが、植草らは BL-4B2 で測定したピーク分離のよい粉末回折データを用い、有機結晶の粉末未知結晶構造解から結晶構造を明らかにした。脱水和に伴う分子内のプロトン移動が結晶の色変化を引き起こすメカニズムを解明した [10]。

リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池に使用される電極材料や電解質の特性は主として結晶構造により決定される。西村らはそれらの電池材料の結晶構造解析に、MDS の特徴であるアナライザ結晶による高角度分解能、吸収補正フリーな反射型光学系、試料周辺の空気散乱排除などの利点を組み合わせた高品質データを活用している。微量の試料でも高統計精度のデータが短時間に測定可能な BL-8A/8B も相補的に使用して、新物質探索や電池反応機構解析など電池特性の起源に迫る研究を展開している [11, 12]。

放射光粉末回折実験は特殊な手法と思われがちだが、BL-4B2 での粉末回折実験では、実験室の回折計を使うよりもむしろ試料の準備が簡単で、紛らわしさが少なく豊富な情報を含むデータが容易に得られるのでデータの解析も楽になるという面もある。さらに広い分野の研究者に有効に活用してもらえるように、ユーザーグループの活動を発展させていきたいと考えている。初めてこの装置を使用するユーザーにはユーザーグループのメンバーが測定のサポートを実施しており、測定を計画している方はぜひご相談いただきたい。

本紹介はユーザーグループ運営ステーション BL-4B2 運営ワーキンググループメンバーからの原稿を代表者がとりまとめたものであり各位に感謝する。

連絡先：植草秀裕（代表） uekusa@chem.titech.ac.jp

中尾裕則（所内担当） hironori.nakao@kek.jp

- [1] H. Toraya, H. Hibino and K. Ohsumi, *J. Synchrotron Rad.* **3**, 75 (1996).
- [2] T. Ida, H. Hibino and H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* **34**, 144 (2001).

- [3] T. Ida and H. Hibino, *J. Appl. Cryst.* **39**, 90 (2006).
- [4] M. Yashima, M. Tanaka, K. Oh-uchi and T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **38**, 854 (2005).
- [5] M. Yashima, K. Oh-uchi, M. Tanaka and T. Ida, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1395 (2006).
- [6] R. Inoue, K. Fujii, M. Shiraiwa, E. Niwa and M. Yashima, *Dalton Trans.* **47**, 7515 (2018).
- [7] Y. Igami, S. Ohi and A. Miyake, *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 4928 (2017).
- [8] Y. Igami, S. Ohi, T. Kogiso, N. Furukawa and A. Miyake, *Am. Mineral.* **104**, 1051 (2019).
- [9] M. Uehara *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 114605 (2017).
- [10] A. Sakon *et al.*, *Cryst. Growth & Des.* **16**, 4635 (2017).
- [11] S. Nishimura *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 8939 (2015).
- [12] A. Panigrahi *et al.*, *Chem. Mater.* **49**, 4361 (2017).

## 高圧ユーザーグループ紹介

日本大学文理学部 高橋博樹

KEK 物構研 亀卦川卓美

室蘭工業大学 関根ちひろ

九州大学大学院理学研究院 久保友明

東京大学大学院理学系研究科 鍵裕之

高圧ユーザーグループは、高圧と放射光を実験手段として物質の高圧下における挙動を研究するユーザーによって構成され、固体物理、地球科学、固体化学、材料科学など幅広い分野にまたがっています。圧力は、物質の原子間距離を変え、多くの物性変化を引き起こします。このことから固体や液体の構造・物性・反応等を理解するためのパラメータとして、圧力の重要性は広く認識されています。高圧グループでは、X線測定技術以外にも、高圧発生装置とその制御系ならびに高温や低温などの周辺技術の開発を共同で行ってきた歴史を持ち、グループ内には高い共同体意識が培われてきました。高圧装置にはさまざまな種類がありますが、高圧力を保持するためには、試料の周りに圧力を封入するための容器や壁があり、高圧下で実験するためにはいくつかの障壁を通してX線を導入し、また障壁を通して散乱されたX線を検出する必要があります。このことが、高圧実験が高エネルギーの放射光を必要とする理由の一つです。また、高い圧力を目指すためには加える荷重を増やすよりは試料を小さくする方が有利です。圧力の高い実験になるほど微量試料からのシグナルを得るために高輝度の放射光が必要になります。このような必要性に基づき開発された高圧発生技術と各種測定技術は着実に進歩しており、広範な温度・圧力領域で精密な高圧データが得られています。これらの蓄積された実験技術を継承し、X線回折実験に加え、イメージング、メスバウワー分光、X線発光分光、X線吸収など新しい測定方法の開発も行い共通の技術的・学問的發展を目指しています。

高圧ユーザーグループの研究分野は多岐にわたります。固体物理や固体化学の分野では、高圧下で観測される物理現象の基礎データとして結晶構造データが必要となり、結晶化学的には高圧下の高密度状態での構造に興味もたれています。また、第一原理計算による高圧下の結晶構造との対比も行われています。一方、地球科学の分野では、地球や惑星の内部構造を理解するために高温高圧条件下での実験が欠かせません。マルチアンビルプレスを用いた高温高圧実験が行われています。

高圧ユーザーグループが使用しているビームラインは、AR-NE1A, NE5C, NE7A, PF BL-18Cです。そのうちBL-18Cはユーザー運営ステーションとして、AR-NE7Aの高圧実験装置MAX-IIIはユーザーグループ運営装置として運営委員会ワーキンググループが、PFと協力して、機器の定常的な維持・管理及び、一般ユーザーの実験支援、新規ユーザーの教育を行っています。

各ビームラインの現状は以下の通りです。

### AR-NE1A

50 keV, 30 keV, 14.4 keV の3種類の単色光が使用でき、PF-ARの単バンチ運転を利用したメスバウアー散乱実験のために、通常の光学系に高分解能分光器を挿入して14.4 keVの光を準超単色化する仕組みが整備されています。実験装置はYAGレーザー加熱光学系を備えたDAC実験ステージと、低温高磁場下での高圧実験ができる低温クライオスタットが整備されています。ビームタイム期間中には、DACによる(レーザー加熱)超高压回折実験の他に、超伝導マグネットを用いた超伝導体の高圧下メスバウアー実験や、表面・界面のメスバウアー実験、S型課題の単結晶高圧構造解析など実験手法・装置の異なる課題が混在しています。そのため、実験装置の入れ換えや光学系調整に掛かる時間を短くするために、ユーザーへの希望調査時に前もって大凡の割り当て期間を伝えるなどの工夫をしています。



DACを用いた(レーザー加熱)超高压回折実験装置



低温強磁場下でのメスバウアー実験装置

### AR-NE5C

AR-NE5Cには、大型プレスMAX80が設置されており、白色X線(20 keV ~ 140 keV)を用いたエネルギー分散法と2結晶モノクロメータで単色化したX線を用いた角度分散法による高温高圧下のX線回折実験が可能です。また、X線吸収分光(XAFS)測定も可能です。MAX80は、DIA型のキュービックアンビル型高圧発生装置で、その名前はMulti-Anvil X-ray system designed in 1980に由来しています。最近では、アンビル交換が容易であることから、キュービックアンビル型装置の1段目アンビルの内側に、小型の6つの2段目アンビルとアンビルガイドからなる組立集合体を設置して加圧する方式(6-6式加圧方式)が主流となっています。エネルギー分散法では、圧力や試料状態の同定を短時間に行うことが可能であるため、高温高圧下における試料のその場観察が可能です。AR-NE5Cでは、物質・材料科学および地球惑星科学分野の高温高圧実験が行われています。温度圧力相図や状態方程式の決定、相転移現象や試料合成過程のその場観察実験のための白色X線を用いた粉末X線回折実験が主ですが、X線回折・XAFSによる液体やガラスの局所構造の研究も行われています。

### AR-NE7A

NE7Aステーションは2009年夏に建設され、700 tonマルチアンビル型高圧装置(MAX-III)をBL-14Cから移設して実験ハッチ下流側に設置し、その年の秋からユーザー利用を開始しました。実験ハッチ上流側ではX線イメージングに関する研究が行われています。2016年からはMAX-IIIがユーザーグループ運営装置となり、利用者の拡大を図りながら特色ある研究活動を進めてきました。UG運営装置として二期目の活動を今年度から開始しています。その間、ユーザーによる装置の高度化が断続的に進められ、現在ではMAX-IIIに3種類のガイドブロック(DIA型、D-DIA型、D-111型)を組み合わせ、白色および単色X線を利用した高圧その場観察実験が可能となっています。

す。このような多様なマルチアンビル型高压装置が利用できるビームラインは世界でも NE7A だけの特色です。現在 12 件の共同利用実験課題が遂行されており、高压地球科学を中心に、高温高压下での物質科学研究が精力的に行われています。

以前は MAX-III に DIA- 型ガイドブロックを装着し、白色 X 線とエネルギー分散法による X 線回折測定を組み合わせ、高压下で地球マントル物質の相平衡や状態方程式に関する研究が行われていました。近年はそれに加え、D-DIA 型および D-111 型ガイドブロックをいち早く導入し、50-60 keV の高エネルギー単色 X 線による二次元 X 線回折やラジオグラフィと組み合わせて、高温高压下で定量的な変形実験を行えるステーションとして発展してきました。特に新学術領域の計画研究により開発導入された D-111 型ガイドブロックによる変形実験が本ステーションの最大の特色であり、2017 年度から本格的な運用が開始されています。これにより NE7A は地球下部マントル領域に相当する圧力 30 GPa までの変形実験を行うことができる世界唯一のステーションとなっており、海外研究者による実験課題もスタートしています。これらの高度化により、いまだ謎の多いマントル対流やプレートテクトニクスを支配する深部岩石の流動特性を直接的に実験研究することが可能になりました。その他にも高压下でのメルトの物性や構造変化、弾性波速度測定など特色ある研究が活発に行われています。

#### PF BL-18C

BL-18C では、小型の高压発生装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) を利用し、放射光の特長を生かして超高压条件下での物質の構造をその場観察することを目的としています。主として単色 X 線とイメージングプレート (IP) を利用した室温高压条件下での粉末 X 線回折の測定が行われており、高压下での格子定数・原子座標の精密測定、結晶構造解析、高压下での相転移の観察などが行われています。また、本ビームラインにはユーザーの外部資金によって導入されたクライオスタットも装備されており、低温高压条件下での X 線回折測定も可能です。さらに最近では高压条件下での小角散乱測定も行われています。

### 令和元年度第 1 回 PF-UA 幹事会議事録

日時：令和元年 9 月 24 日 13:00 - 15:00

場所：KEK つくばキャンパス セミナーホール

出席者：[幹事会] 清水敏之 (会長)、植草秀裕 (庶務)、田中信忠 (会計)、伏信進矢、北島昌史 (行事)、阿部善也、沼子千弥 (推薦・選挙管理)、船守展正 (施設長)

・会長挨拶 (清水 会長)・議事次第紹介 (植草 庶務幹事)

#### 【報告事項】

- ・行事報告 (北島、伏信 行事幹事)
- ・広報報告 (植草 庶務幹事 (山本 広報幹事代理))

- ・会計報告 (田中 会計幹事)
- ・施設報告 (船守 施設長)

#### 【協議事項】 (植草 庶務幹事)

- ・次期会長選挙について
- ・PF-UA による研究会等活動支援について
- ・UG 継続申請の審査方法について
- ・幹事会、運営委員会内規について
- ・その他

### 令和元年度第 1 回 PF-UA 運営委員会議事録

日時：令和元年 9 月 24 日 15:00 - 17:00

場所：KEK つくばキャンパス セミナーホール

出席者：[幹事] 清水敏之 (会長)、植草秀裕 (庶務)、田中信忠 (会計)、伏信進矢、北島昌史 (行事)、阿部善也、沼子千弥 (推薦・選挙管理)、[運営委員] 一國伸之、奥部真樹、腰原伸也、佐々木聡、佐藤友子、志村考功、手塚泰久、横谷明德、足立伸一、雨宮健太、船守展正

- ・会長挨拶 (清水 会長)・議事次第紹介 (植草 庶務幹事)

#### 【報告事項】

- ・行事報告 (北島、伏信 行事幹事)  
量子ビームサイエンスフェスタ (QBSF)、JSR における PF-UA の集いについて日程等を報告した。QBSF は 2020 年 3 月 12 日 (木) ~ 14 日 (土)、ザ・ヒロサワ・シティ会館 (水戸) (旧・茨城県立県民文化センター) で開催される。すでにホームページが開設されている。JSR における PF-UA の集いは 2020 年 1 月 12 日 (日) ウィンクあいちで開催される
- ・広報報告 (植草 庶務幹事 (山本 広報幹事代理))  
PF-UA だより (PF ニュース) に連載している UG 紹介の進行について報告した。
- ・会計報告 (田中 会計幹事)  
平成 30 年度会計最終報告、令和元年度予算案について報告した。平成 30 年度会計最終報告を承認した。
- ・施設報告 (船守 施設長)  
PF 新体制発足記念講演会の内容をもとに、PF 高度化、R&D ビームライン、10 年先を見据えた長期計画を説明した。2019 年度運転予定、2020 年度概算要求、PF-PAC での今後の検討事項について説明した。

#### 【協議事項】 (植草 庶務幹事)

- ・次期会長選挙について  
阿部、沼子 推薦・選挙管理幹事より、次期会長選候補の推薦が要請された。選挙日程が提案され了承した。
- ・PF-UA による研究会等活動支援について  
PF-UA、UG が主催する研究会等、および PF 研究会を後援し資金支援を行うことに関する内規を協議した。支援申請のあった PF 研究会への支援を承認した。

- UG 継続申請の審査方法について  
UG 継続申請を共同利用小委員会で検討し、運営委員会の協議を経て承認するという申し合わせを確認した。
- 幹事会、運営委員会内規について  
幹事会、運営委員会の成立、審議、議決に関する内規を協議した。メール審議に関する内規を協議した。
- その他
  - ユーザー登録者以外の関係者への入会勧誘、会則・細則の英語化、ホームページのアップデートについて協議し、いずれも推進することを決めた。
  - JSR における幹事会、運営委員会の開催について協議し、10月31日までにJSR組織委員会に開催の有無を連絡することとした。

## PF-UA の集い 開催のご案内

PF-UA の集いを、JSR2020（第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム）の一部として、以下のとおり開催する予定です。皆様の多数のご参加をお待ちしております。

**日時：**2020年1月12日（日）12:00～13:00

**場所：**愛知県産業労働センター（ウインクあいち）  
大会議室 901

**アクセス：**名古屋駅徒歩5分

JSR2020 につきまして、詳細は以下の URL をご覧ください。  
<http://www.jssrr.jp/jsr2020/>