

# 進歩賞

## 試料ガス雰囲気の子秒放射光粉末回折計測システムの開発

○河口 彰吾

(高輝度光科学研究センター)

粉末 X 線回折法は材料科学の分野で幅広く利用されている手法であり、特に放射光を利用した場合は高い分解能の粉末回折データを迅速に得ることができる。イメージングプレートを用いた放射光粉末回折装置は精度よく粉末回折強度を計測できる反面、標準的な測定においても 10 分以上の時間を要し、また実験室の装置に比べて煩雑な試料交換、位置調整のスキルが必要であった。さらに、ガス雰囲気下 in situ 粉末回折実験では、セットアップに多くの時間を費やすこと、手動でガス雰囲気と回折測定を同期させることなどの課題もあり、ガス雰囲気変化による試料の構造応答性の時間変化を追跡することができなかつた。

これらの課題を解決するために、まず大型放射光施設 SPring-8 BL02B2 において多連装型の一次元半導体検出器 (MYTHEN) を導入し、ビームラインの全ての機器のアライメントの見直すことで測定の高速度の実現に取り組んだ。さらに、ユーザーフレンドリーな粉末回折システムを設計及び開発することを目指し、サンプルチェンジャーの導入、温度調節機器などの自動化を行い、粉末回折実験の高効率化だけでなく迅速かつ高精度な粉末回折パターンを収集できる計測システムを実現した。開発した計測システムは試料交換—センタリング—温度可変—半導体検出器での測定の一連の動作が全自

動化されており、標準試料と同等の結晶性材料であれば、最速の場合、粉末回折データはサブ秒で収集できる上に、1 分間の測定時間でリートベルト解析を行える定量性の高い粉末回折データを収集可能となるシステムを構築した。

さらに、試料環境制御において、様々なガスや溶媒蒸気雰囲気を制御可能な in situ 粉末回折計測システムを開発した (図 1)。本システムでは、キャピラリ内の試料のガス圧力や蒸気圧力を自動で制御しながら粉末回折計測と同期して制御することが可能であり、 $10^{-5}$ Pa 程度の真空下や 1Pa~130kPa 程度の幅広い圧力領域において、様々なガス雰囲気下、溶媒蒸気を制御した粉末回折実験が誰でも簡便にできるようになった。本機器はハードウェア・ソフトウェアともに汎用性に配慮したシステムであり、簡単に他の

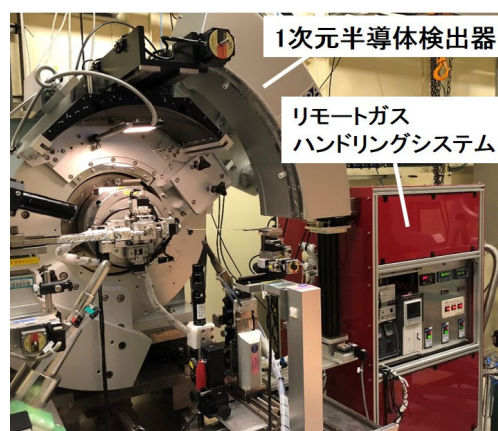


図1. 開発した粉末回折計とリモートガスハンドリングシステム

ビームラインへ展開することも可能で、すでに他の X 線回折・散乱ビームラインでも利用されている。

新しい粉末回折計測システムおよびリモートガスハンドリングシステムを用いて、多孔性配位高分子 CPL-1 の 77K におけるガス吸着平衡状態の自動測定を行い、絶対圧で数 Pa 程度のきわめて低い圧力下でのガス吸着時の結晶構造の変化や、メタノール蒸気圧力下での結晶構造の変化の観測にも成功した。これらの結果は、オフラインで測定した吸脱着等温線の挙動と一致しており、試料のガスや溶媒蒸気圧力を高精度に制御しながら自動で粉末回折測定が可能な測定環境を構築することができた。

さらにガス圧力制御と一次元半導体検出器との高速な同期が可能になるように、本装置の開発を進め、一定圧を瞬時に印加するガスショットモードと、圧力を掃引しながらサブ秒で高速連続計測を行う測定手法を開発した。前者では、吸着時の構造変化から速度論的な解釈を行うことができ、後者は吸着過程の構造変化の全体像を迅速に理解することができる。図 2 は、多孔性配位高分子 CPL-1 の酸素ガス吸着過程の時間分解計測データであり、1 データの測定時間は 0.3 秒で  $2\theta = 40^\circ$  までの全粉末回折パターンを数百～千データにわたる連続計測を行った。計測開始から約 18 秒後に 3kPa の酸素ガスを瞬時に印加し、導入後は約 10 秒間ガス吸着相と脱離相が共存していることが明らかとなった。さらに、吸着過程における格子定数の変化から細孔方向に対応する軸方向に特徴的な変化を観測することができた。また、メタンや二酸化炭素ガスの吸着過程において、圧力を掃引しな

がら連続粉末回折計測を行うことにより、吸着中間相を明確に観測することができた。このように試料ガス雰囲気制御下サブ秒の連続粉末回折計測システムを実現した。

今後も、測定的高速化を進めガス吸着や反応下においてミリ～マイクロ秒で進行するさまざまな条件下での不可逆過程の結晶構造変化を計測する手法開発・研究だけでなく、より高分解能の X 線回折散乱データを高速かつ簡便に測定できるようにし、より多くの研究分野に貢献できるように研究・開発を行っていきたい。

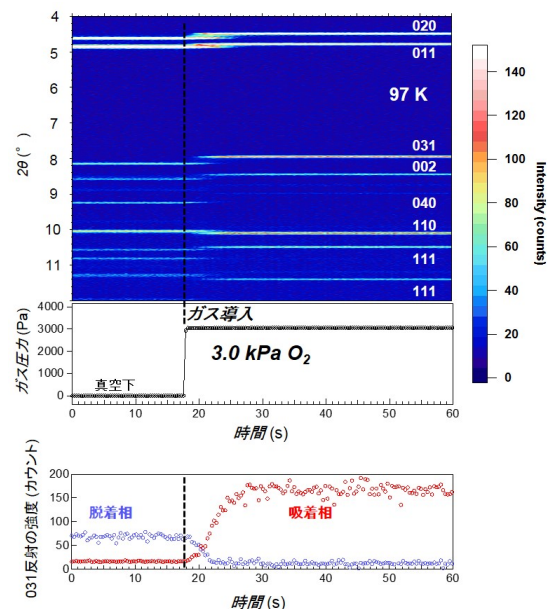


図 2. ガスショットモードで測定された粉末回折パターンの強度マップと酸素ガス圧力、031 反射強度の時間依存性

本研究および開発は、高輝度光科学研究センター、理化学研究所、大阪府立大学、京都大学、筑波大学、信州大学、広島大学に所属する多くの先生方のご支援を頂くとともに、共同研究者のご協力のもと進められたものであり、ここに改めて感謝の意を表します。