

放射光 X線回折

数理物質系・数理物質融合科学センター
環境エネルギー材料研究拠点・エネルギー変換・貯蔵物質部門
西堀 英治

SPring-8の放射光



世界最高性能の第三世代光源

- 軟X線～硬X線の範囲で、世界最高輝度の光源
- 挿入光源を多数設置
- 先進的な長尺挿入光源が利用可能
- 長尺(1 km)ビームラインなどの先端実験施設有

大強度

： 微小部解析

偏光特性

： 磁気散乱・吸収

高平行度

： イメージング

高エネルギー分解能

： 非弾性散乱

パルス特性

： 時分割

波長可変

： XAFS等分光

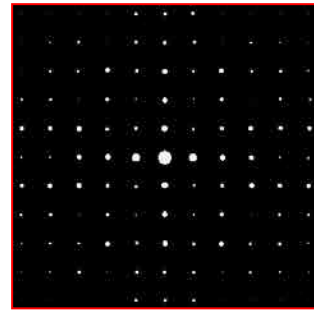
X線回折による構造研究

- 時間・空間平均

Disorder、欠損など局所構造の変化は見れない。

- 電子による散乱

水素、電荷移動など少ない電子の構造は見れない。

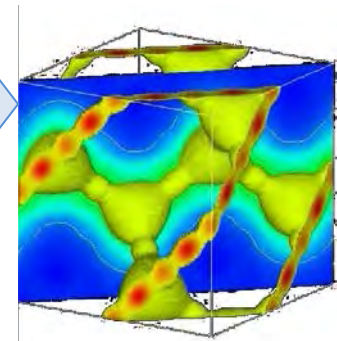


回折強度: $I(\mathbf{k})$

X線回折

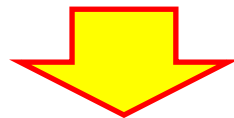
$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$I(\mathbf{k}) \propto |F(\mathbf{k})|^2 = \left| \int_{\text{Unit Cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \right|^2$$



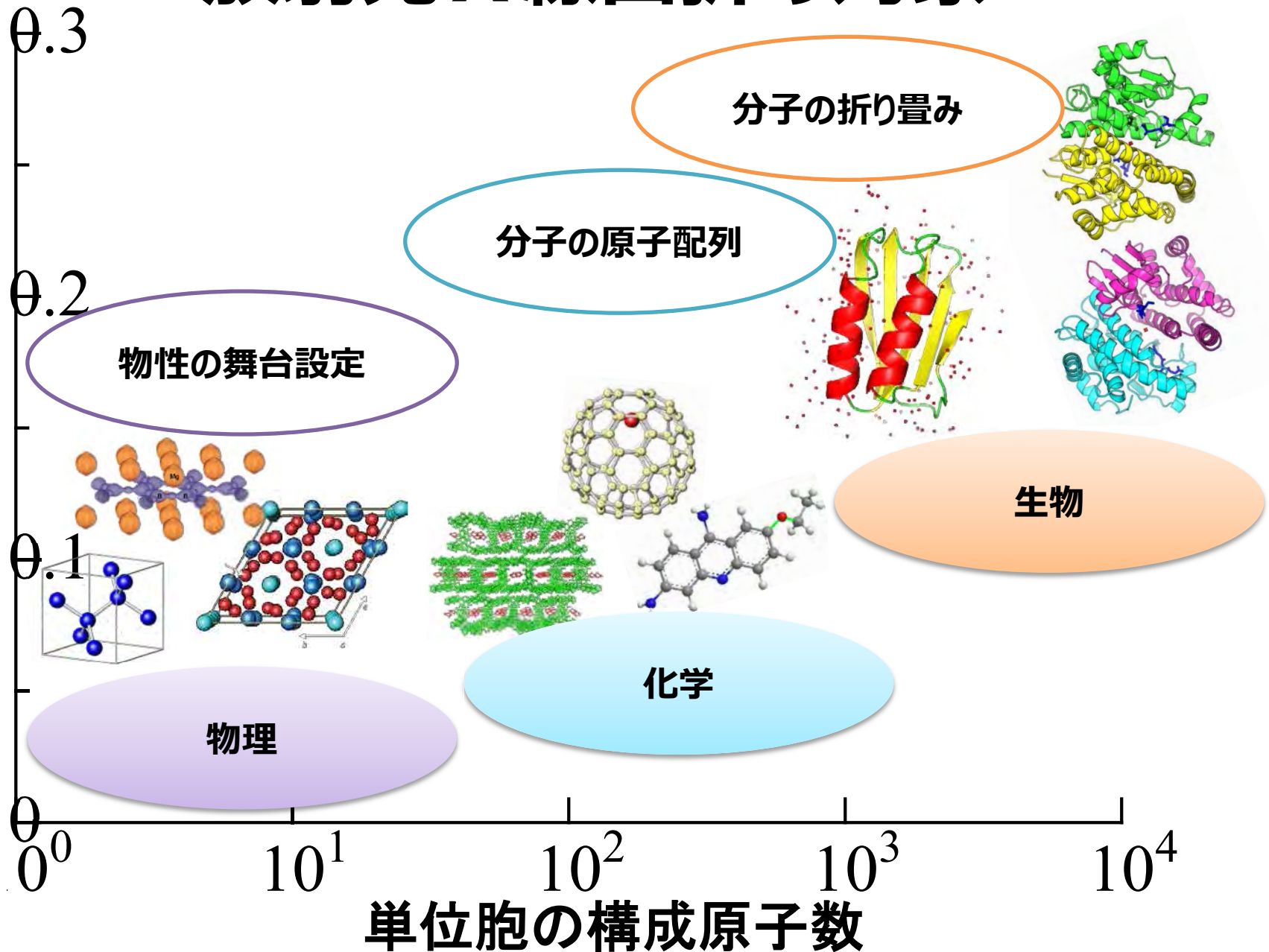
電子密度: $\rho(\mathbf{r})$

構造・機能観測のための高分解能化

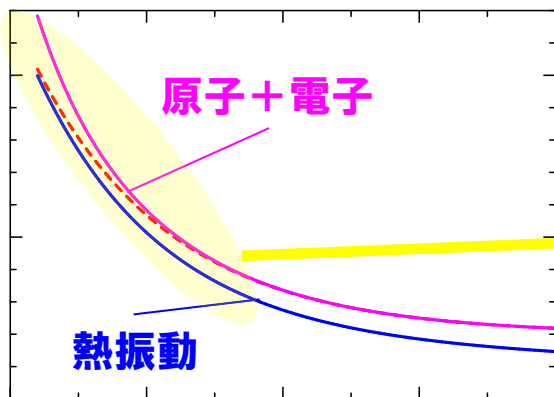
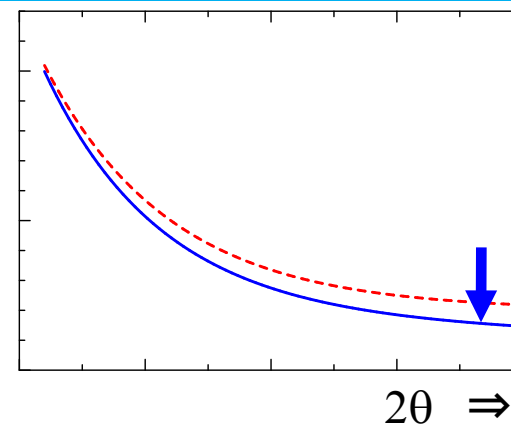
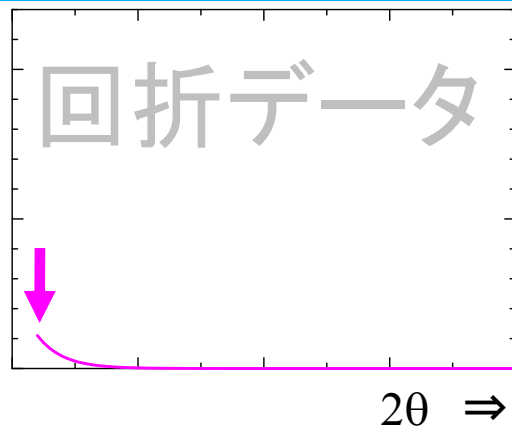
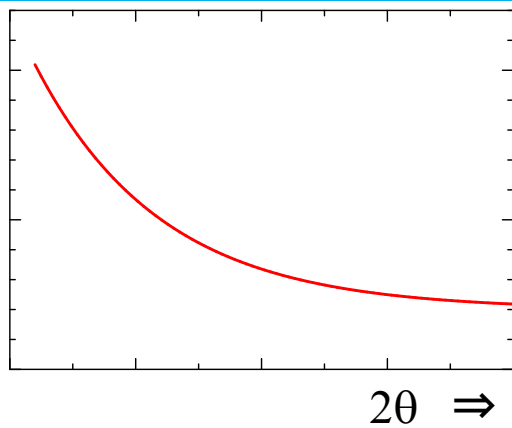
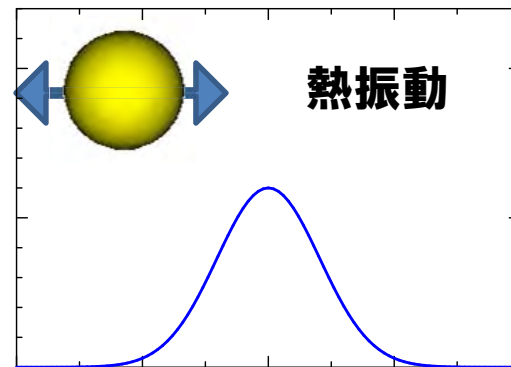
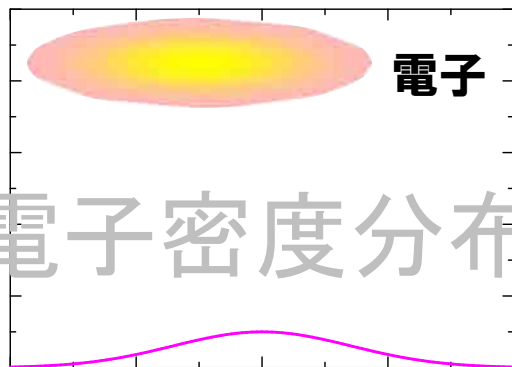
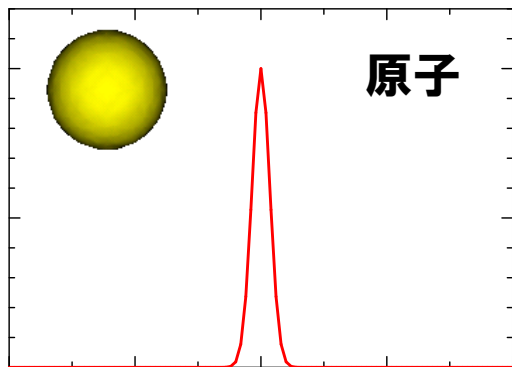


統計精度と実空間 (d or Q) 分解能の向上

放射光 X線回折の対象



電子密度分布と回折データ



広がった電子雲 (分子軌道電子、電荷移動等) \Rightarrow 低角
熱振動 \Rightarrow 高角

低角～中角のみのデータでは区別は困難

電荷分布の直接観測 \Rightarrow 広い逆空間の情報が必要

電子密度解析におけるデータ分解能の影響

10. Resolution

The principles governing the resolution of Fourier representation in X-ray analysis are the same as those described in the last chapter. The greater the number of Fourier elements of high order which are incorporated in the summation, the closer will be the correspondence between image and object.

The limits of resolution are shown in an instructive quantitative way in Fig. 12, due to N. E. White. Fourier components have been used in Fig. 12(a) which are obtained from all planes with spacings greater than 0.77 Å, and as will be seen the atoms of a pyrimidine ring attached to a chlorine atom stand out clearly. The series is terminated at spacings of

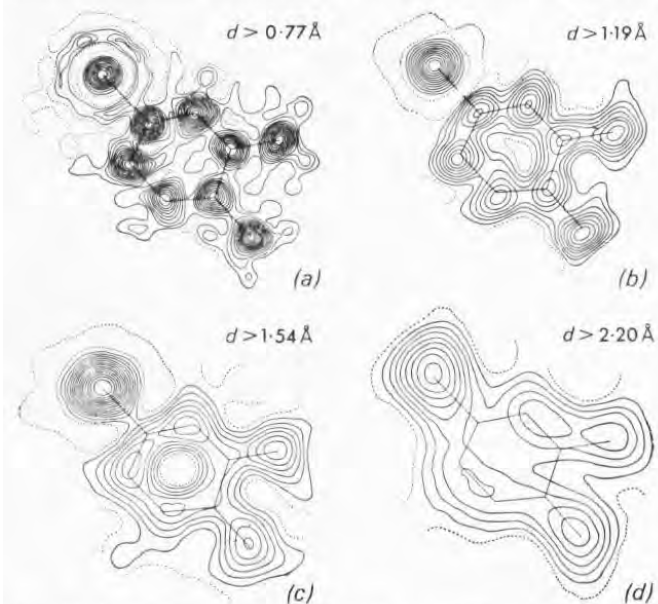
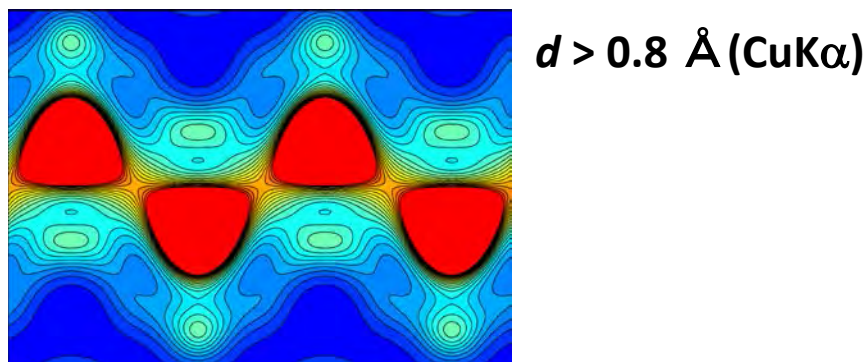
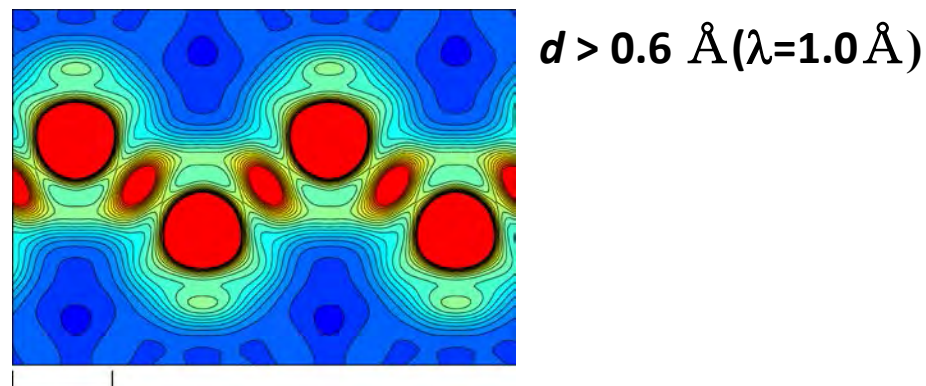
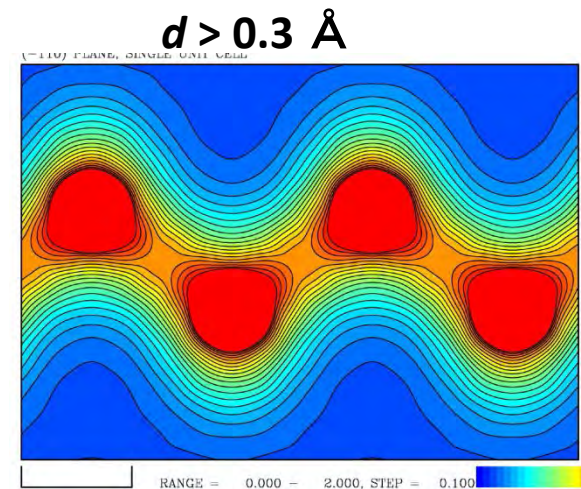


FIG. 12. Electron density projections for 4:5-diamino-2-chloropyrimidine using different numbers of reflections. The measured structure factors have been modified to correspond with those from atoms at rest and the numbers used cut off at the spacings shown. Hence the patterns, particularly (a), show marked diffraction effects, as well as the effect of the termination of the series.

THE DEVELOPMENT OF X-RAY ANALYSIS
Sir Lawrence Bragg



エネルギー分解能 ($\Delta E/E$) の違いによる回折線幅の角度依存性

• SPring-8のX線

高い輝度

微量試料からでも十分な回折強度

高いエネルギー分解能 ($\Delta E/E \approx 10^{-4}$)

高角領域でも幅の細い回折線

高エネルギーが使用可能

高い実空間分解能 ($d > 0.2 \text{ \AA}$)

レイトレース

F.W.H.M[deg.]

● $\Delta E/E = 10^{-5}$
● $\Delta E/E = 10^{-4}$
● $\Delta E/E = 10^{-3}$
● $\Delta E/E = 5 \times 10^{-4}$

0.08

0.06

0.04

0.02

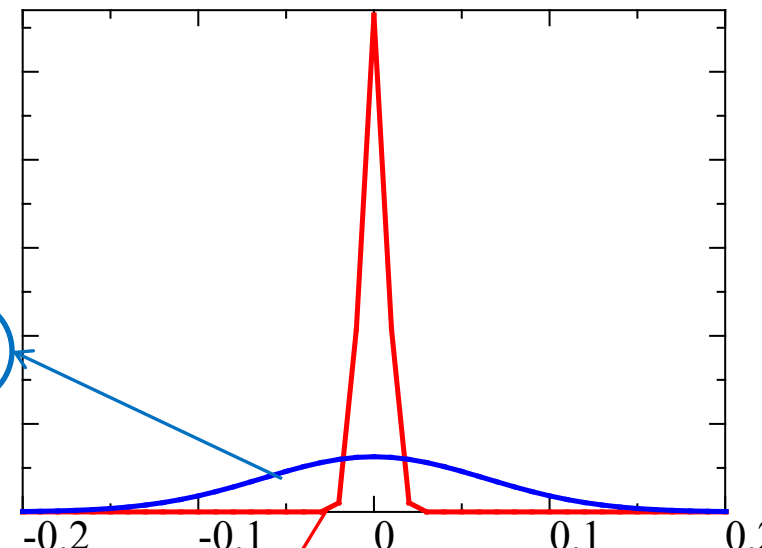
0

20[deg.]

40

60

0



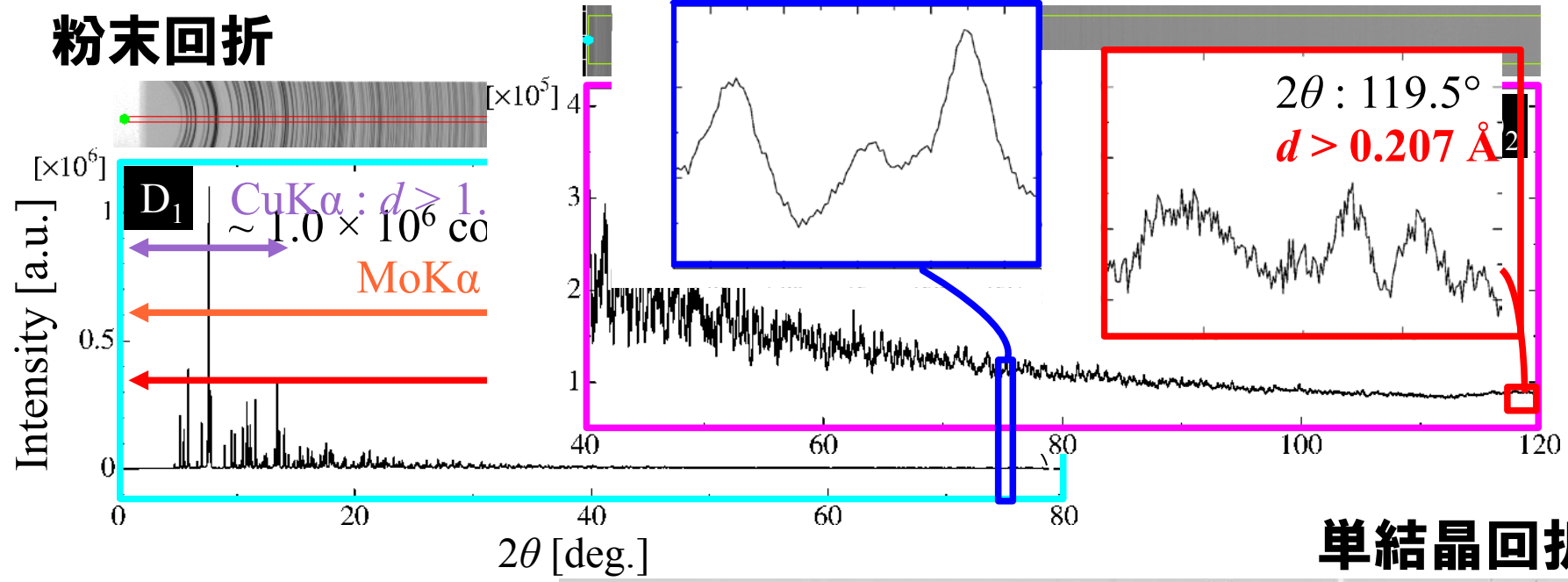
DyFeO₃のBragg反射数

$d > 0.8 \text{ \AA}$ (CuK α) 約300本

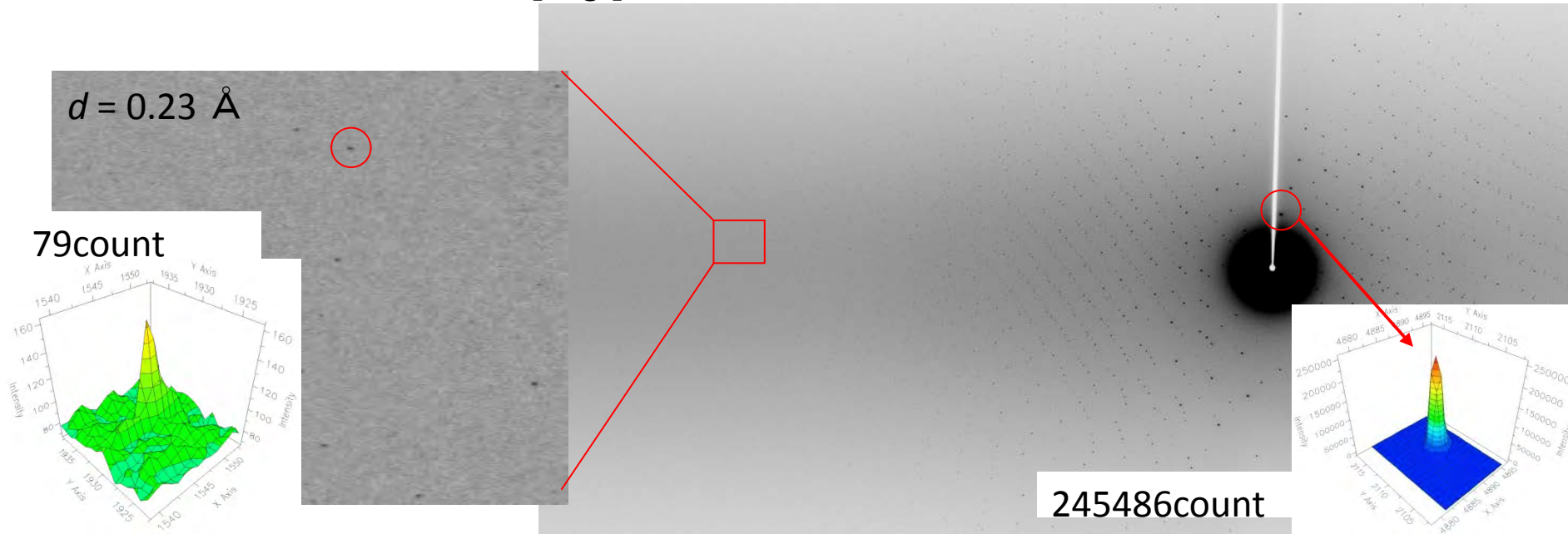
$d > 0.22 \text{ \AA}$ **約12000本**

SPring-8 で得られるX線回折データ

粉末回折



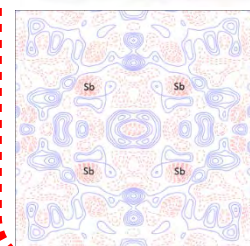
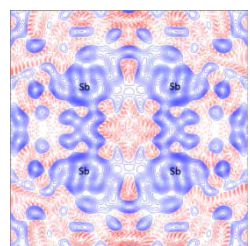
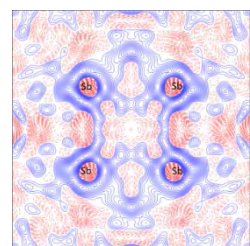
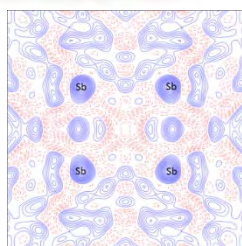
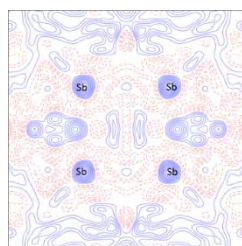
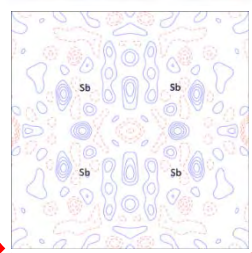
単結晶回折



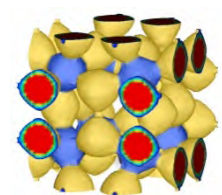
Charge Density Study.

Observed Intensity, $I(\mathbf{k})$,
of X-ray Diffraction

$$I(\mathbf{k}) \propto |F(\mathbf{k})|^2 = \left| \int_{\text{Unit Cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \right|^2$$

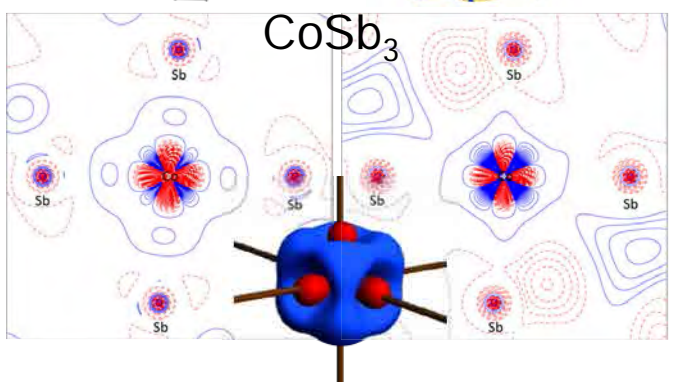


Acta Cryst. A. 2013.



SPRING-8 Partner User Project 2014~2017

"Application of synchrotron radiation in materials crystallography"



- Leader: Prof. B. Iversen, CMC, Denmark.**
- Member: Prof. C. Lecomte, CRM2, France**
- Dr. C. Wilson, Diamond, UK.**
- Prof. Y. Kuroiwa, Hiroshiam Univ, JP.**
- Prof. E. Nishibori, Univ. Tsukuba, JP.**

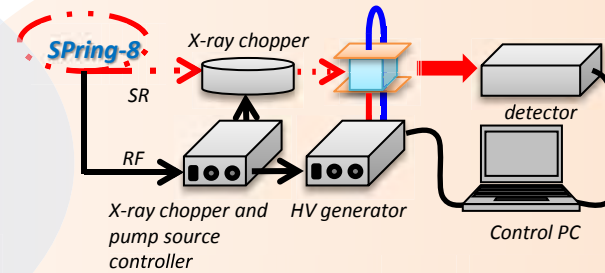
Four pillars of PU team makes it even stronger



**Charge Density
Visualization
of Functional Materials
Under External Field**



**Prof. Iversen, Aarhus Univ.
Dr. Wilson, NCS/Diamond**

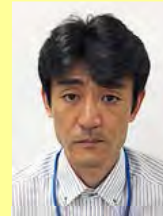


**Picosec. time-resolved XRD
Prof. Kuroiwa, Hiroshima Univ.**



hybrid pixel XPAD detector

Prof. Lecomte, CRM2 UMR – CNRS 7036



**High Pressure Low Temperature Diffraction
Prof. Nishibori, Tsukuba Univ.**

**Picosec. dynamics
of dielectric materials**

**High speed super capacitors
Actuators
Inkjet nozzle**

Photo stimulus response materials

**Light-driven molecular crystal
actuators**

Multiferroic materials

Multiple-state memory

Need for faster readout time

Replacing IP technology with single photon counting detector

Required reading and erasing time (> 7 min.)



Image plate (IP) currently installed at BL02B1

Fast readout

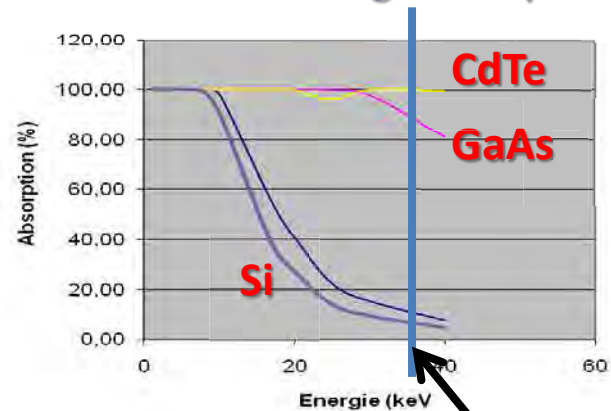
Blind time less than 3 msec
Si-chip based



XPAD3 detector

A semiconducting layer of Silicon is not sufficient at high X-ray energies

Replacement of SC material required



BL02B1

施設 - パートナーユーザー 協力体制

イメージングプレート検出器と半導体検出器を組み合わせることにより
無機材料からタンパク質のような巨大分子に対して
in-situやoperand等の多彩な外場下で物質の3次元構造決定を可能とする構造計測基盤を構築し
当該分野の拡大・推進および利用者支援を行う

無機材料系
構造物性研究の
発展および
利用者の
開拓とサポート

- ・セラミックス
- ・電子デバイス材料
- ・強誘電体・圧電体
- ・温度-電場相図
- ・イオン交換物質
- ・時分割構造計測
-



森吉千佳子
(広島大学)

強誘電体セラミックスの
電場印加下構造計測

- ・ガス吸着状態観測
- ・多孔性配位高分子PCP/MOF
- ・ガス分子の分離・精製
- ・合金ナノ粒子水素吸蔵
-

久保田佳基
(大阪府立大学)

ガス雰囲気下その場測定
の迅速測定システムの構築

ガス吸着系を
始めとする
構造物性研究の
さらなる展開

- ・生体分子
- ・有機金属
- ・太陽電池高分子材料
- ・有機系固体電解質
-

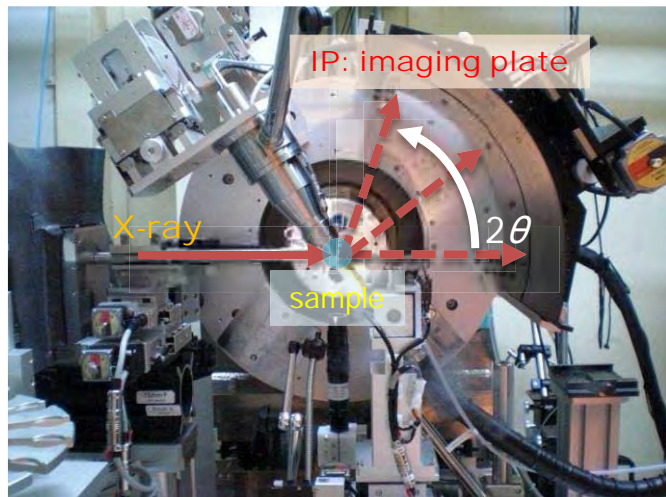
西堀英治
(筑波大学)

タンパク質をも可能とする
巨大分子多粒子構造解析技法および測定法の開発

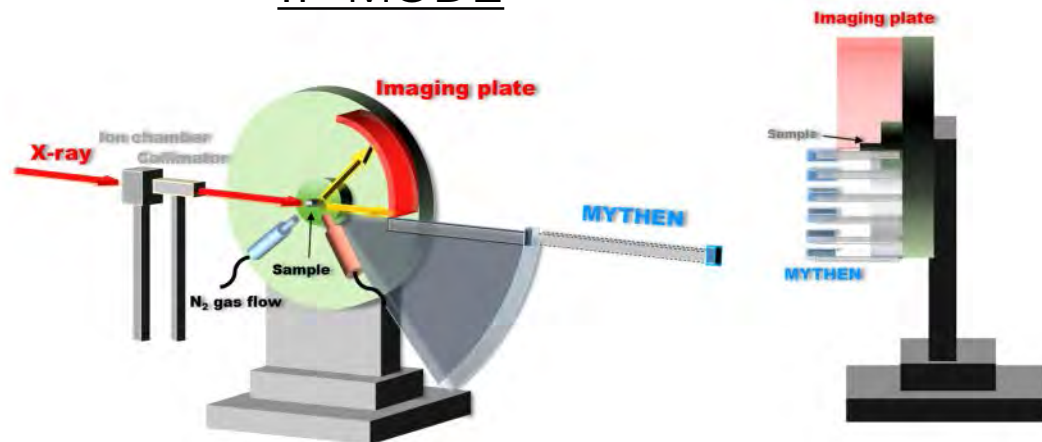
巨大分子構造研究
および
測定・解析技術の
基盤の構築

施設側高度化プロジェクト ～大型バイシェラーカメラの高度化～

2次元検出器 Imaging Plate



IP MODE



IP - MYTHEN切り替え利用による新たな研究の展開
迅速オペランド構造計測ステーションの整備

1次元半導体検出器 MYTHEN

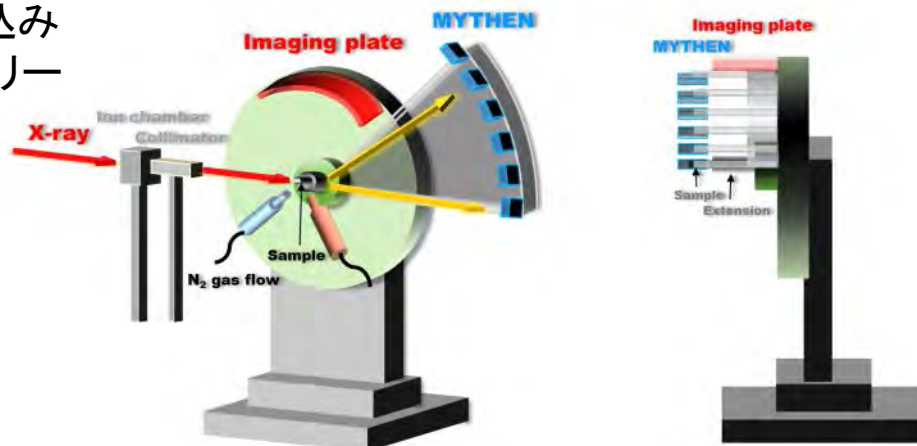
	MYTHEN 1K	MYTHEN 6K	MYTHEN 24K
Number of detector modules	1	2-6	7-24
Number of strips	1280	2560-7680	8960-30720
Sensitive area [mm ²]	(1) × 64 × 8	(2-6) × 64 × 8	(7-24) × 64 × 8
Gap between the modules [mm]	-	2	2
Housing dimensions (WHD) [mm ³]	72 × 100 × 24	-	-
Housing radius (sensitive area) [mm]	-	760	760
Coverage* (°)	-	10-30	35-120
Angular resolution* (°)	-	0.004	0.004

* Coverage and angular resolution depend on the sample-detector distance. For 24K and 6K systems, values correspond to the case where the sample is at the origin of the detector curvature

- ・高速データ読み込み
- ・読み取りノイズフリー
- ・蛍光X線の抑制



MYTHEN MODE



MYTHEN検出器の仕様

MYTHEN1 K (DECTRIS社製)



X線検出面 (64 × 8 mm²)

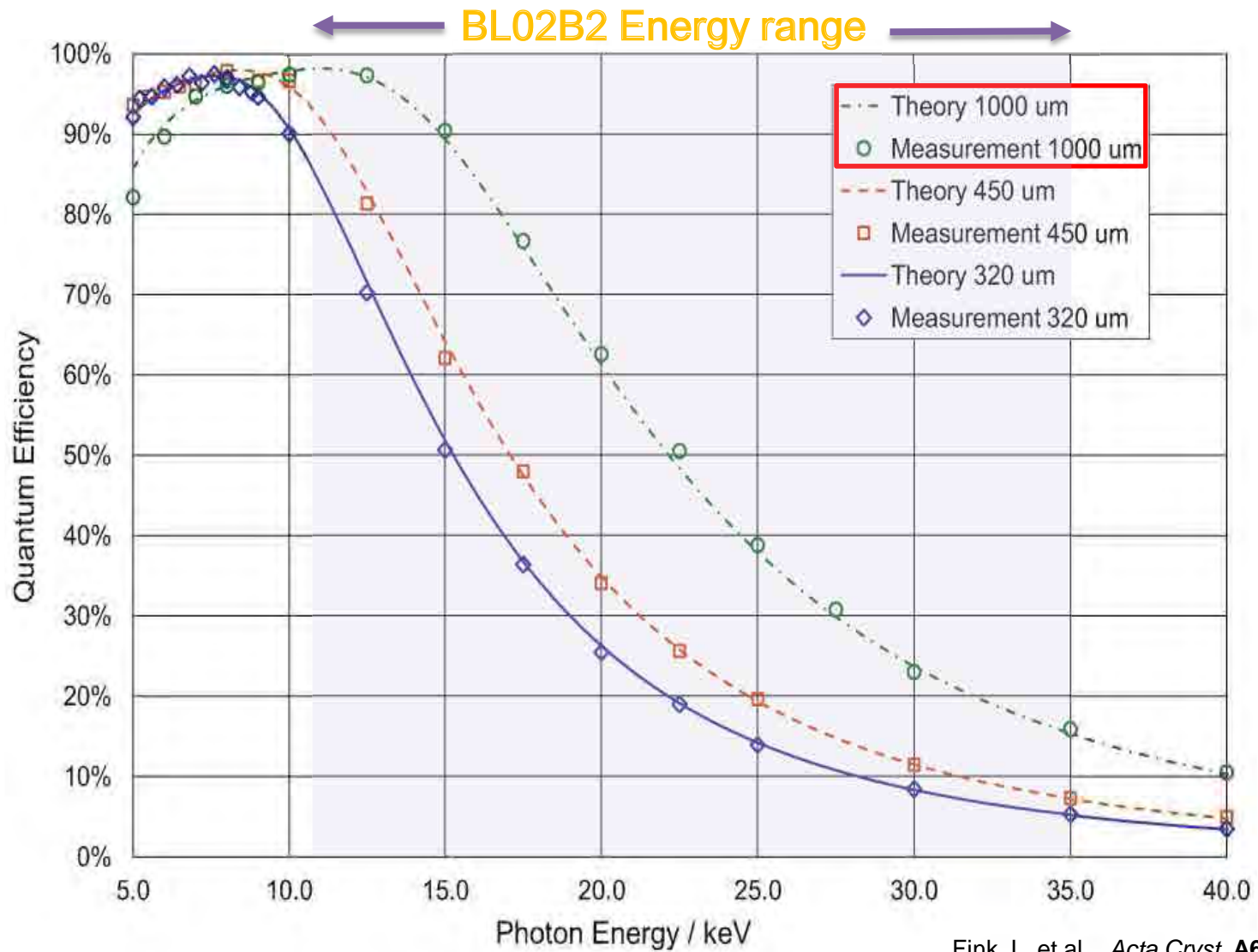
- Si センサー (幅 50 μm/channel)
- 1280 channel 並列
- 厚み1 mmタイプを導入
(Energy range: 7.4 ~ 40 keV)

仕様

- ✓ X線検出原理 : シングルフォトンカウンティング
- ✓ 高速データ読み取り
(~ 0.3 msec.)
- ✓ 蛍光X線の抑制
- ✓ 読み取りノイズフリー
- ✓ 高ダイナミックレンジ (24bits)
- ✓ 10⁶counts/sec./channel

IP検出器と相互的・相補的な
時間・空間分解能の
高い粉末回折データの測定へ

MYTHEN検出器における X線検出効率のエネルギー依存性



まとめ

- X線回折の観測量は波数空間の強度データであり、高次の波数までの測定が物質の基礎科学の推進には必須。大型放射光の高エネルギー X線の利用がそれを可能にする。
- 現状、放射光 X線回折用の検出器は、Si半導体に基盤としたものが殆ど。実験室や生体高分子の利用には最適。しかし、波長 0.5 \AA 程度からの検出効率は著しく低い。
- 海外検出器メーカーと高エネルギー放射光施設では、既に次世代に向けた高エネルギー回折の実験が始められている。