



— 放射光における粉末回折測定の現状と将来 —

# 粉末材料の精密構造研究から 機能相関構造物性研究への展開

(財)高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門  
粉末結晶構造解析ビームライン(BL02B2) 担当

金 廷恩

# 目次

## [1] 粉末X線回折法による構造研究

- 粉末構造研究のための先端的計測技術
- MEM/Rietveld 解析による精密構造研究

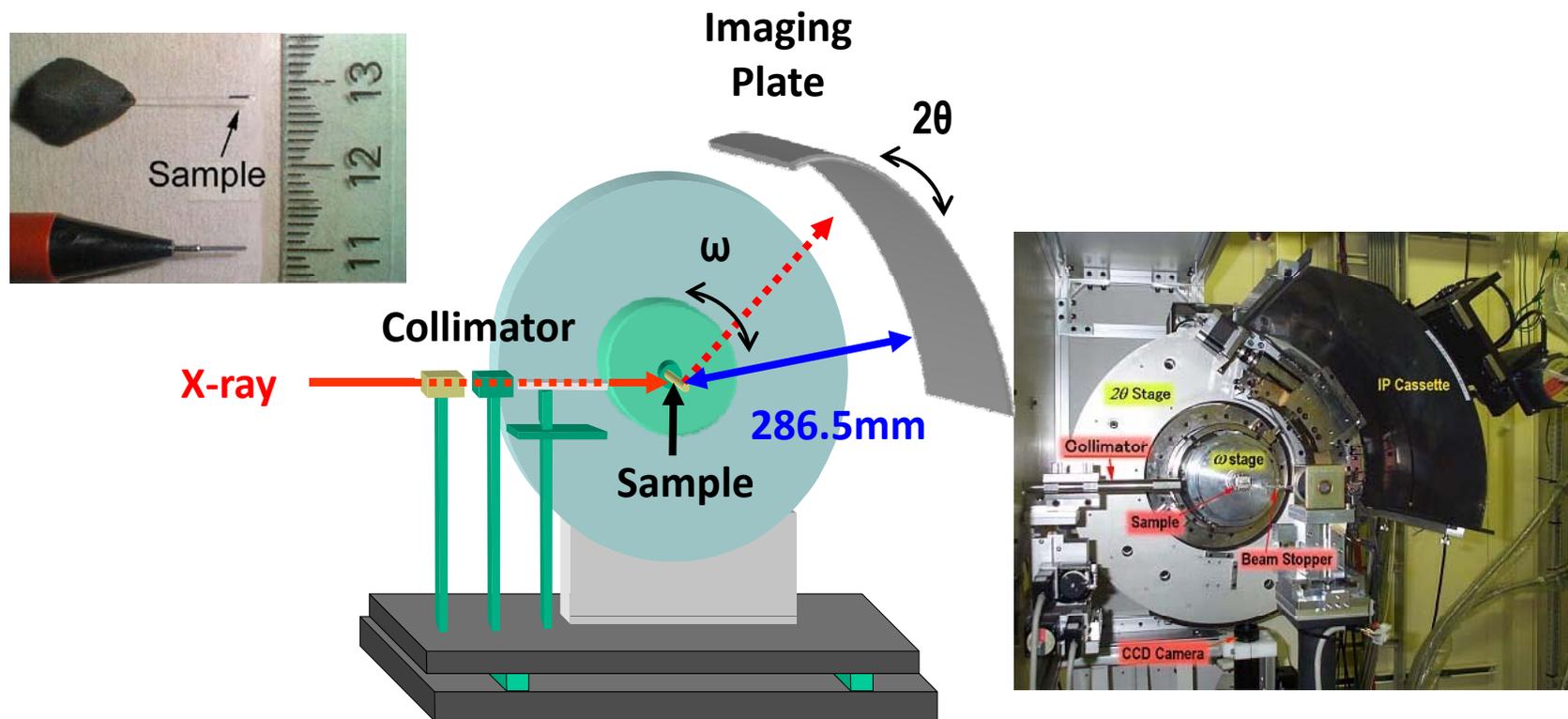
## [2] 構造物性研究

- 静電ポテンシャル可視化による精密構造物性研究
- X線回折と物性の同時計測による物性と構造の相関研究

## [3] 機能相関構造物性研究

- ナノ空間分解能のX線ビームを用いた  
ナノスケールにおける機能相関構造研究
- ピコ秒領域の時間分解能のX線回折実験による  
構造物性の高速反応ダイナミクス研究

# 放射光粉末回折@SPring-8, BL02B2



- Charge density analysis of novel materials
- Structural aspects of phase transition
- *Ab initio* structure determination
- Structural refinements

# 放射光粉末構造研究のための制御技術

粉末材料の構造研究には信頼性高い回折データの測定が重要

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 - サンプルチェンジャーシステム
  - ② 薄膜測定制御装置
- 

## [2] 検出器

- ① Imaging Plate (IP)
  - ② CCD
- 

## [3] 外場制御

- ① 温度
  - 極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)
  - クライオシステム (9K~300K)
  - 低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)
  - 高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

# データ再現性向上のための試料セット再現性確保

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 - サンプルチェンジャーシステム
- ② 薄膜測定制御装置

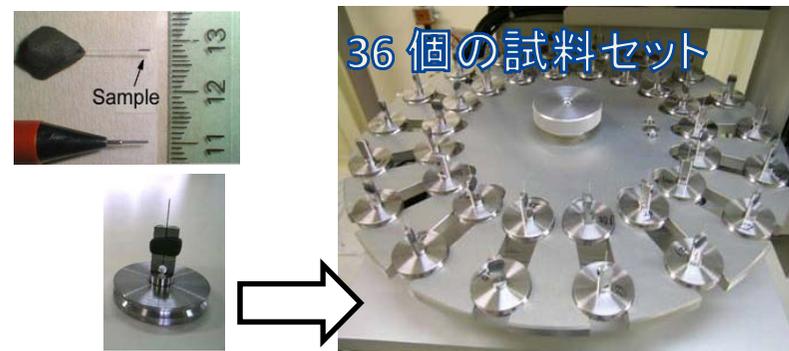
## [2] 検出器

- ① Imaging Plate (IP)
- ② CCD

## [3] 外場制御

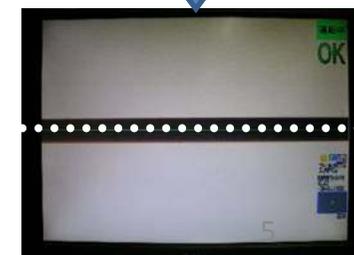
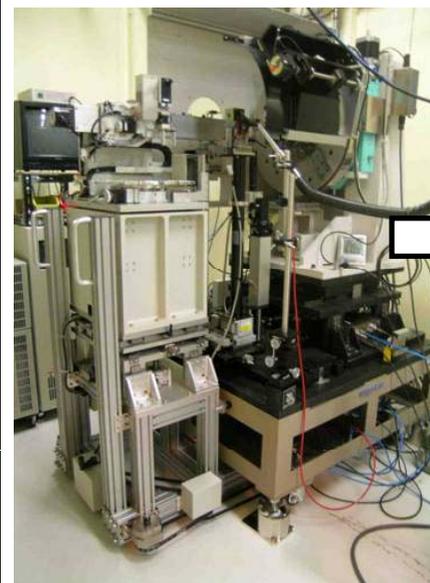
- ① 温度
  - 極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)
  - クライオシステム (9K~300K)
  - 低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)
  - 高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

## 粉末 - サンプルチェンジャーシステム



サンプルチェンジャー

画像認識による  
ビーム回転中心  
自動調整



# 薄膜材料の評価のための薄膜測定装置

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 – サンプルチェンジャーシステム
- ② 薄膜測定制御装置

---

## [2] 検出器

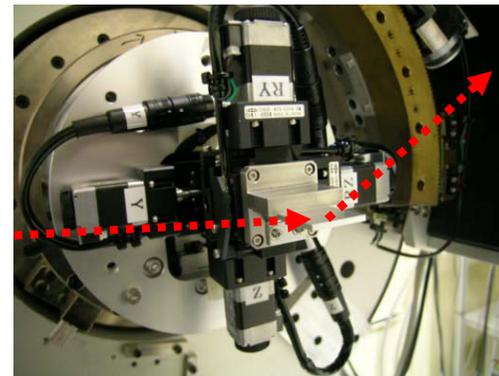
- ① Imaging Plate (IP)
- ② CCD

---

## [3] 外場制御

- ① 温度  
極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)  
クライオシステム (9K~300K)  
低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)  
高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

## 薄膜測定制御装置



K. OsaKa et al., AIP Conf. Proc. 879 (2007) 1771

# 微量試料の統計性高い回折データ測定のためのIP

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 - サンプルチェンジャーシステム
- ② 薄膜測定制御装置

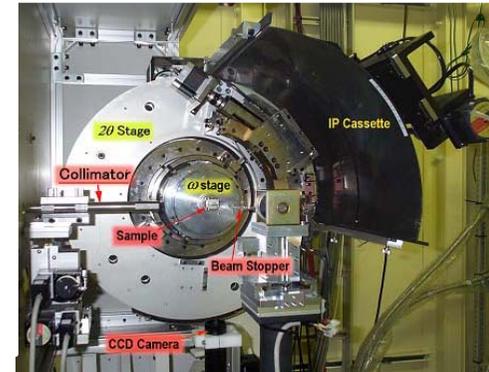
## [2] 検出器

- ① Imaging Plate (IP)
- ② CCD

## [3] 外場制御

- ① 温度
  - 極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)
  - クライオシステム (9K~300K)
  - 低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)
  - 高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

## Imaging Plate (IP)



- ① 数mgの試料から統計精度高い粉末回折データ測定
- ② 回折パタンの全ての散乱角で同時に測定
- ③ 入射X線強度の時間変動の影響がない

E. Nishibori et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*  
467-468 (2001) 1045.

M. Takata et al., *Advances in X-ray Analysis* 45 (2002) 377

# ハイスルプート測定を目指したCCD

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 - サンプルチェンジャーシステム
- ② 薄膜測定制御装置

---

## [2] 検出器

- ① Imaging Plate (IP)
- ② **CCD**

---

## [3] 外場制御

- ① 温度  
極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)  
クライオシステム (9K~300K)  
低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)  
高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

*In-situ* 測定のためのX-ray CCD



# 100K 以下極低温温度領域での構造研究

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 - サンプルチェンジャーシステム
- ② 薄膜測定制御装置

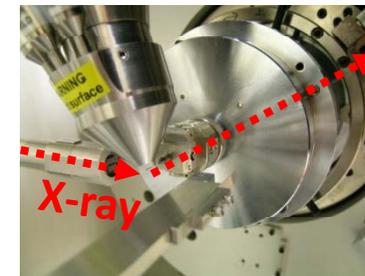
## [2] 検出器

- ① Imaging Plate (IP)
- ② CCD

## [3] 外場制御

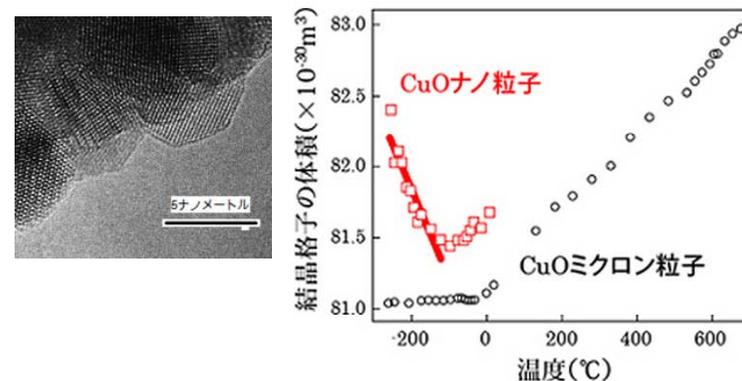
- ① 温度
  - 極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)
  - クライオシステム (9K~300K)
  - 低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)
  - 高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

## 極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)



【成果】.....

## 低温で膨らむナノ磁性粒子



ナノ粒子の負熱膨張  
; 磁気と結晶格子の相互作用により

# 高温温度制御による新機能材料の構造研究

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 - サンプルチェンジャーシステム
- ② 薄膜測定制御装置

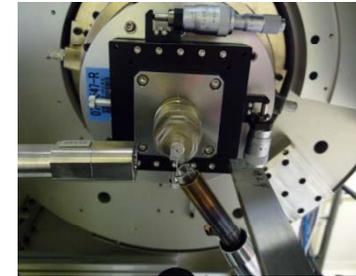
## [2] 検出器

- ① Imaging Plate (IP)
- ② CCD

## [3] 外場制御

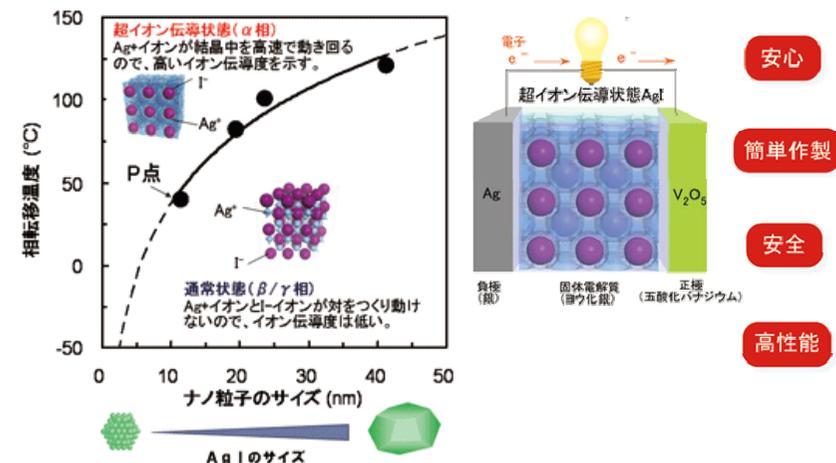
- ① 温度
  - 極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)
  - クライオシステム (9K~300K)
  - 低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)
  - 高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

## 高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)



## 【成果】

### 銀ナノイオン固体電池



AgIのナノ粒子サイズが相転移温度に影響

# 高圧ガス制御によるガス吸脱着による構造研究

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 - サンプルチェンジャーシステム
- ② 薄膜測定制御装置

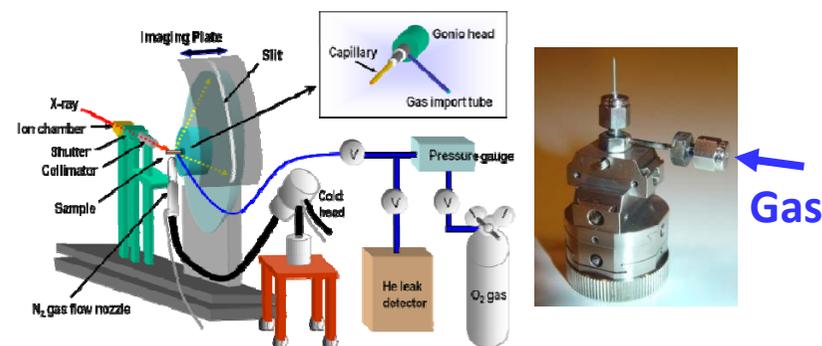
## [2] 検出器

- ① Imaging Plate (IP)
- ② CCD

## [3] 外場制御

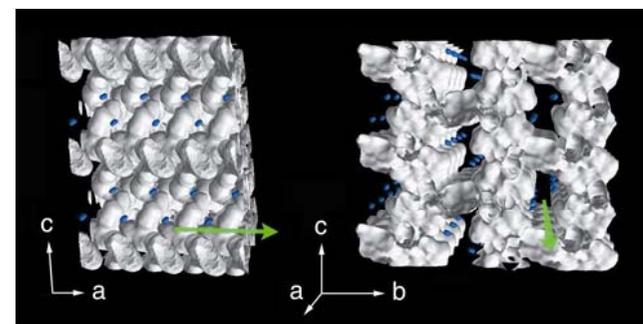
- ① 温度
  - 極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)
  - クライオシステム (9K~300K)
  - 低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)
  - 高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

## 高圧ガス吸着



【成果】.....

## 水素分子を吸着した多孔性配位高分子



Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 920-923

# 光スイッチング材料の構造物性研究

## [1] 試料セット制御

- ① 粉末 - サンプルチェンジャーシステム
- ② 薄膜測定制御装置

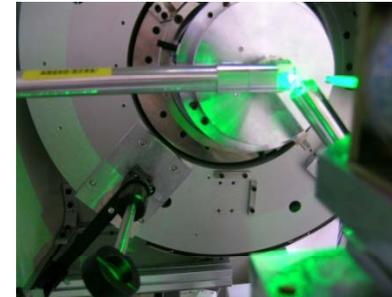
## [2] 検出器

- ① Imaging Plate (IP)
- ② CCD

## [3] 外場制御

- ① 温度
  - 極低温用ヘリウム吹き付け装置 (20K~100K)
  - クライオシステム (9K~300K)
  - 低温用窒素吹き付け装置 (90K~300K)
  - 高温用窒素吹き付け装置 (300K~1000K)
- ② 高圧ガス吸着
- ③ 光励起

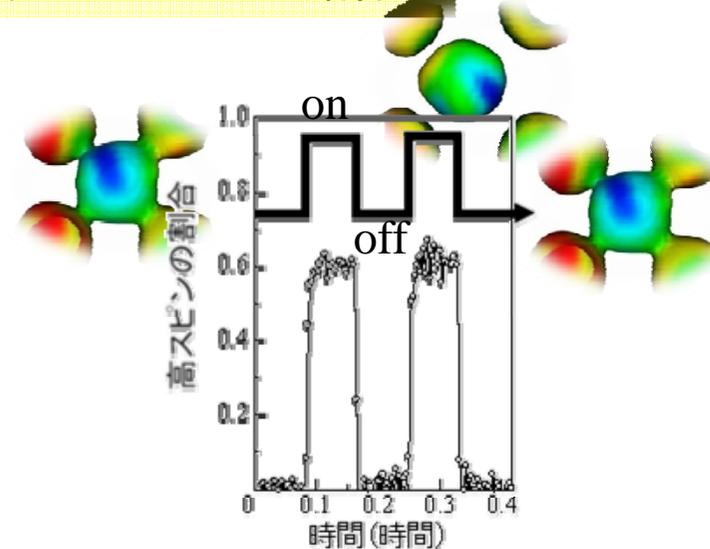
## 光励起



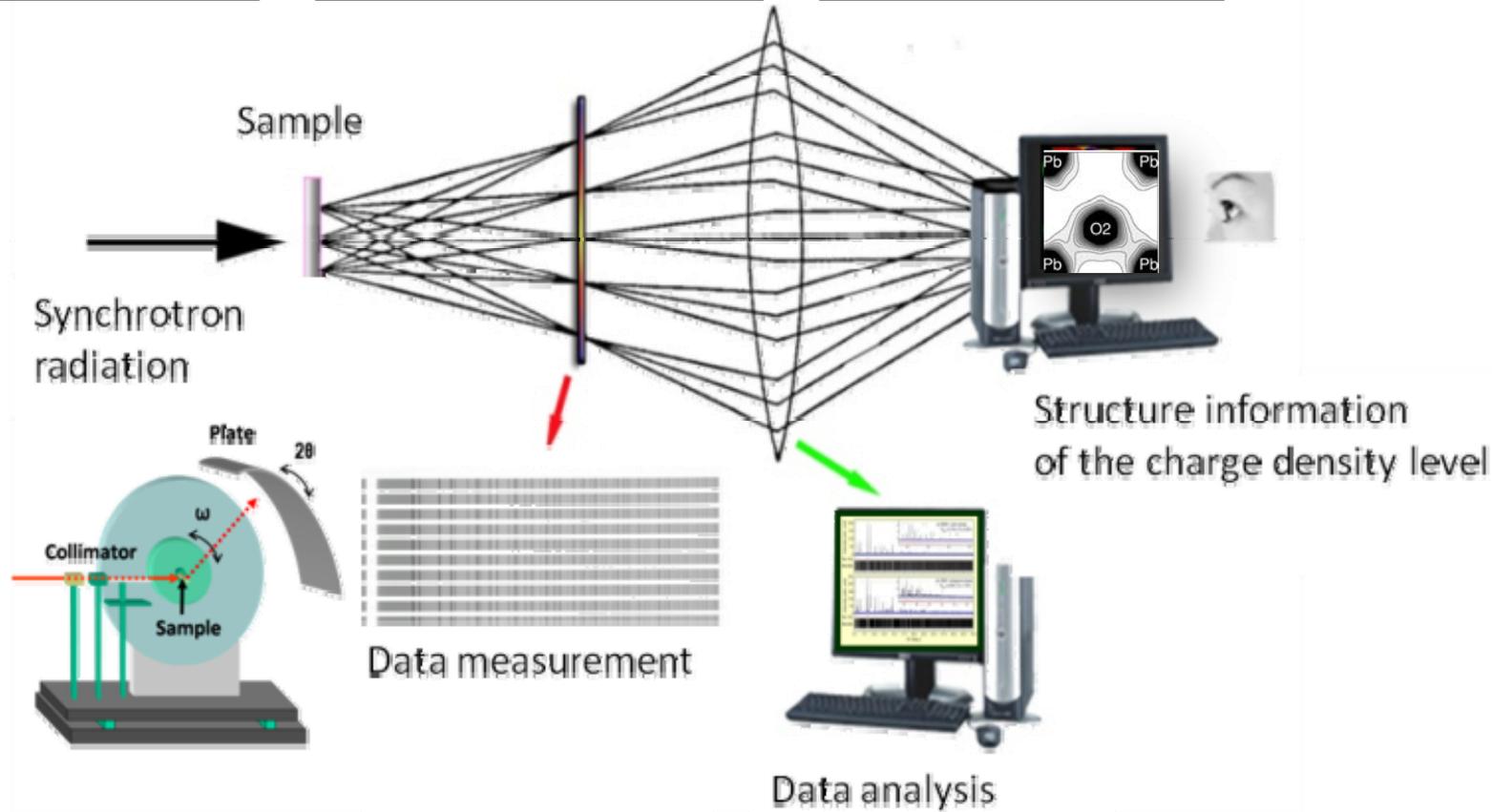
Laser

## 【成果】

光スイッチング錯体 スピנקロスオーバー



# MEM電子密度分布による精密構造解析研究

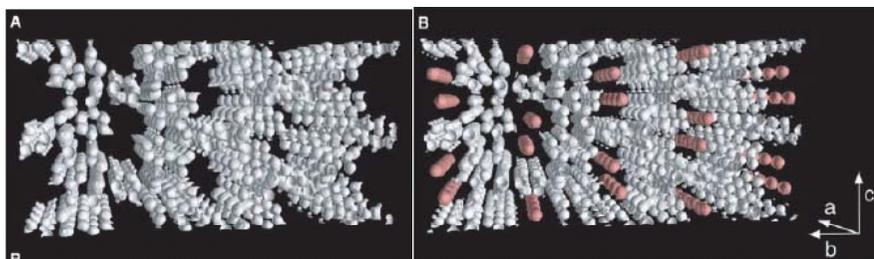


# 非経験的な構造モデル構築と結合電子密度の可視化

## - MEM電子密度分布解析 -

### 非経験的な構造モデルの構築

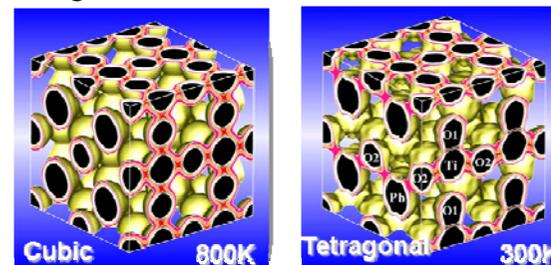
酸素を吸着した銅配位高分子



Ryo Kitaura, Science 298 (2002) 2358

### 結合電子密度の可視化

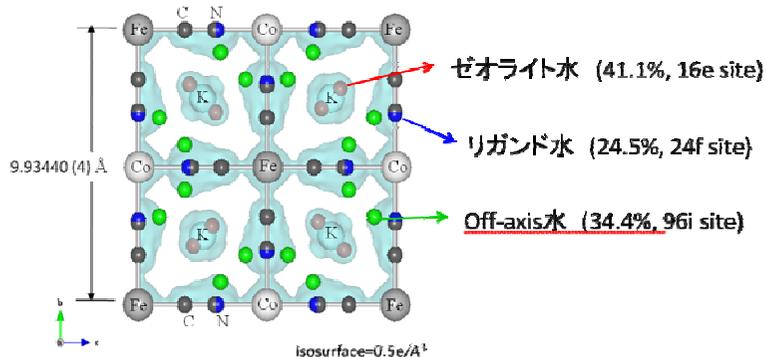
PbTiO<sub>3</sub>



Y. Kuroiwa *et al.*, RRL 87 (2001) 217601

### シアノ錯体中の水分子位置

$K_{0.34}Co[Fe(CN)_6]_{0.75} \cdot 3.596(2)H_2O$   
 F-43m(216)  
 z=3.6

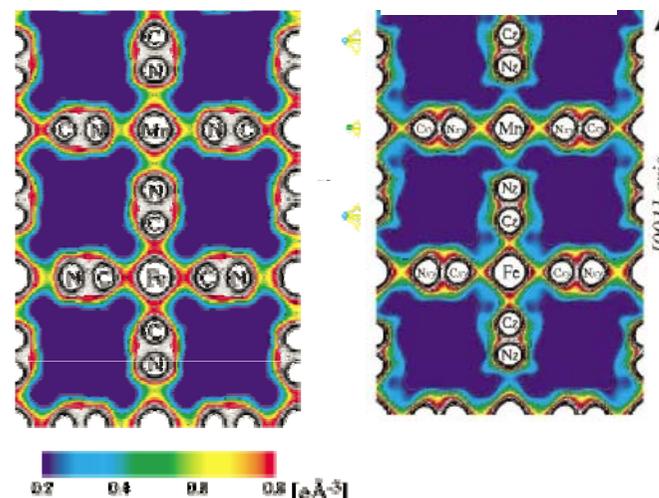


J. Kim *et al.*, PRB 79 (2009) 132105

RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>]

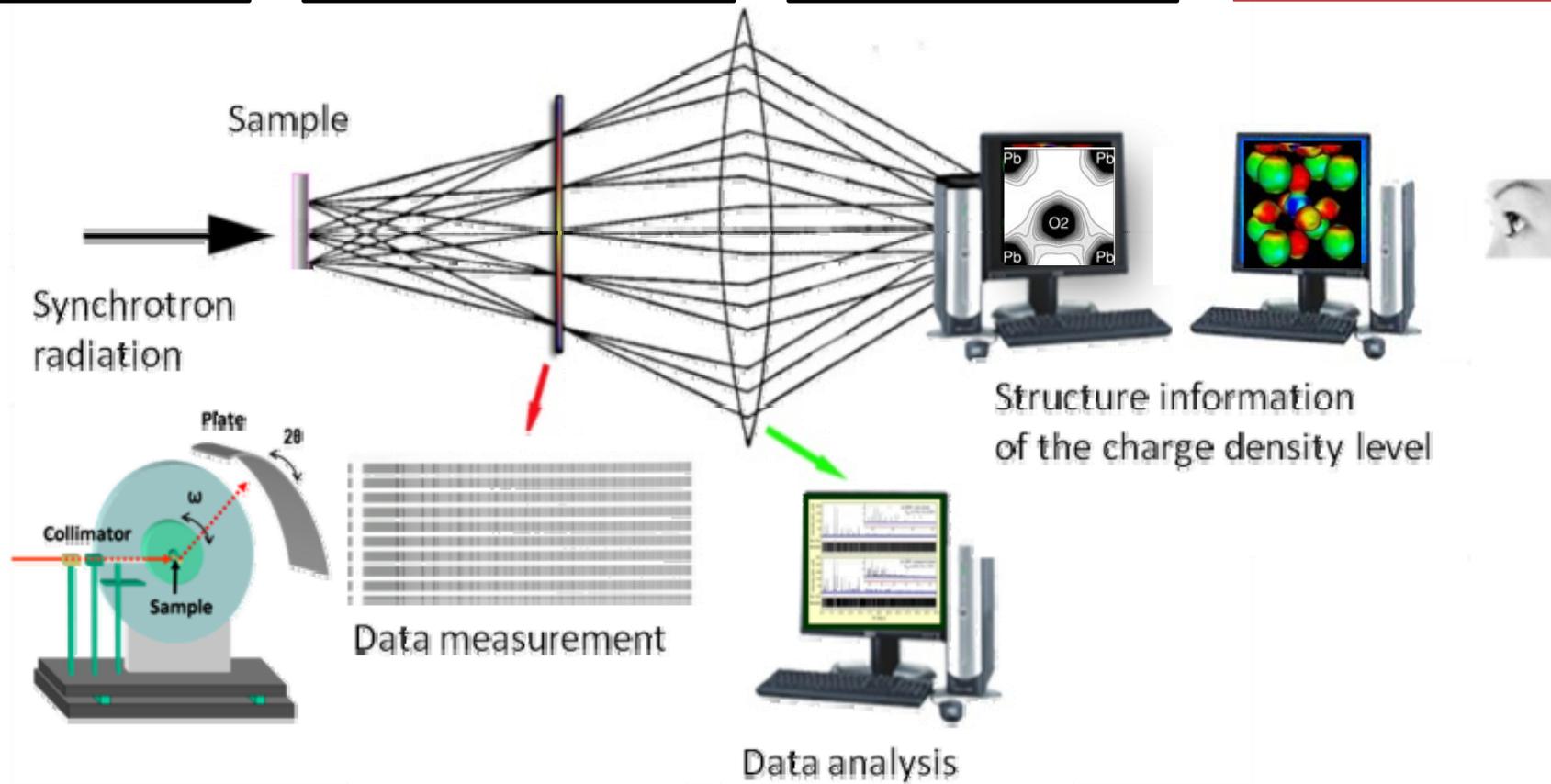
300K Mn<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>

92K Mn<sup>III</sup>-Fe<sup>II</sup>



K. Kato, *et al.*, PRL91 (2003) 255502

# 静電ポテンシャル可視化による構造物性研究



# MEM電子密度分布から求めた静電ポテンシャル

*Phys. Rev. B*, 74 (2006)172105

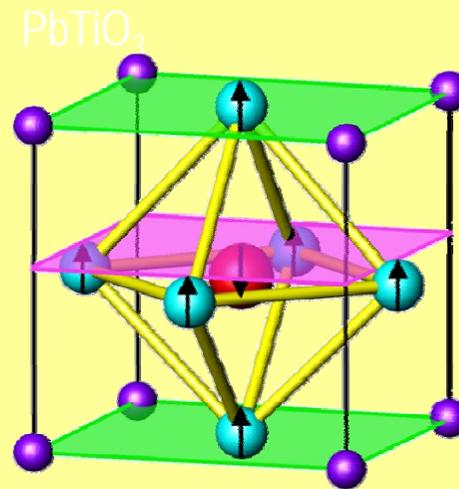
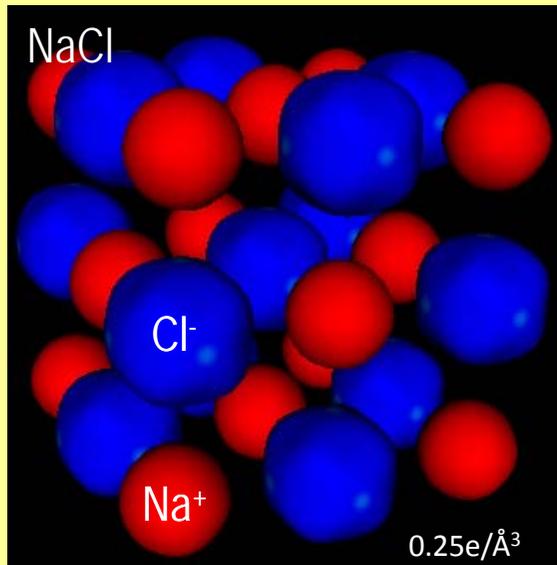
$$U(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\mathbf{G}} \frac{\sum_t Z_t e^{-|\mathbf{G}|^2/\eta^2} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{R}_t} - F_{MEM}(\mathbf{G})}{\Omega |\mathbf{G}|^2} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} + \sum_l \sum_t \frac{Z_t}{|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|} \text{erfc}(\eta |\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|)$$

Electron charge contribution term  
MEM
Nuclear charge contribution term  
Ewald's Technique

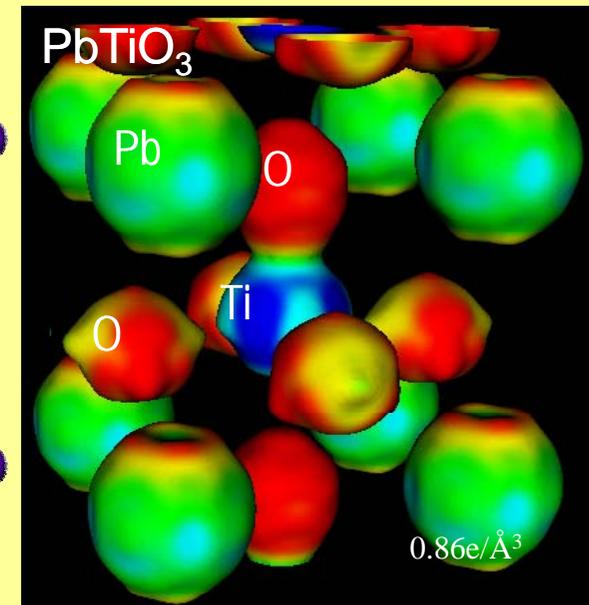


Prof. Hiroshi Tanaka

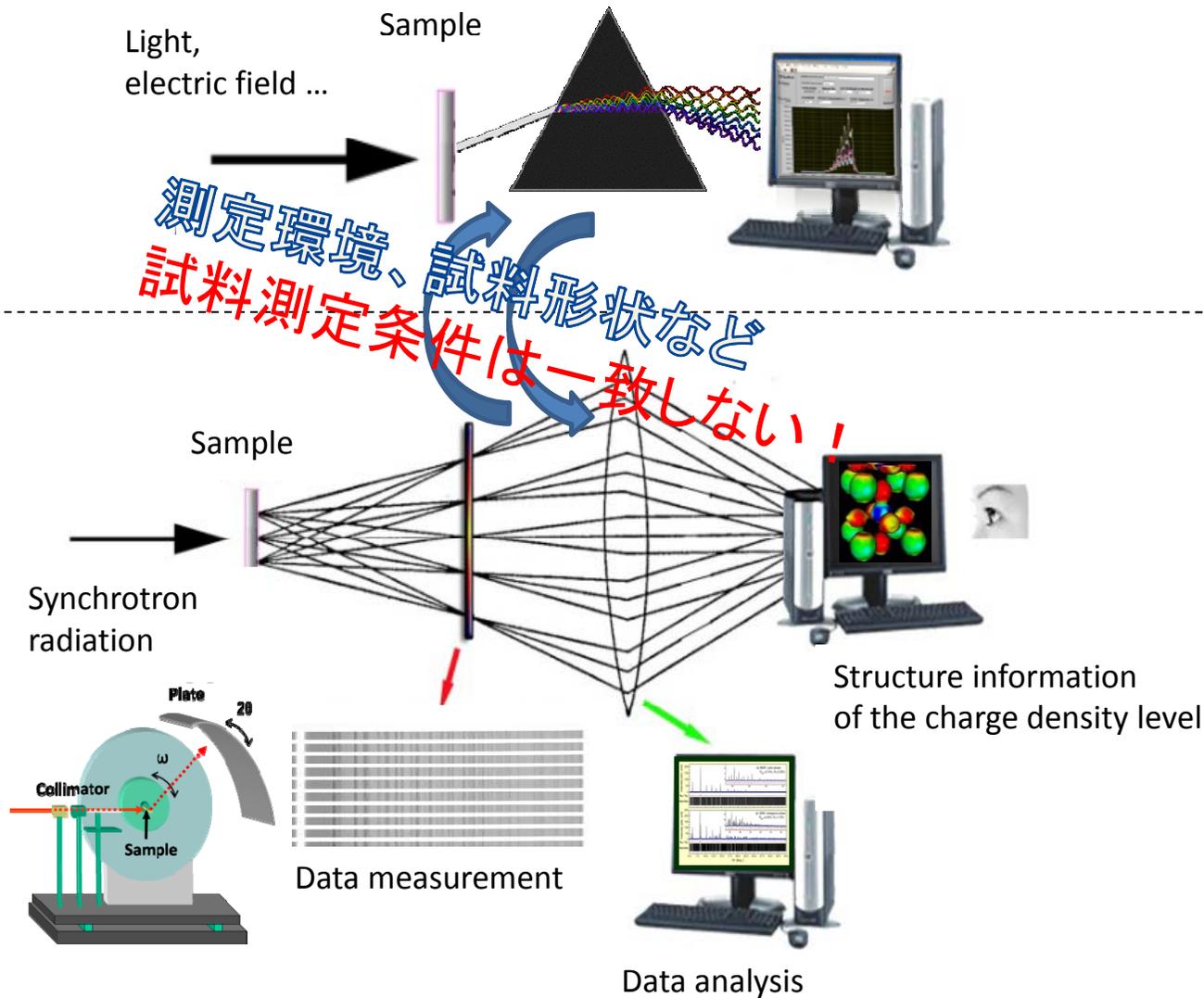
## MEM Electrostatic Potential Imaging



*atomic level polarization*

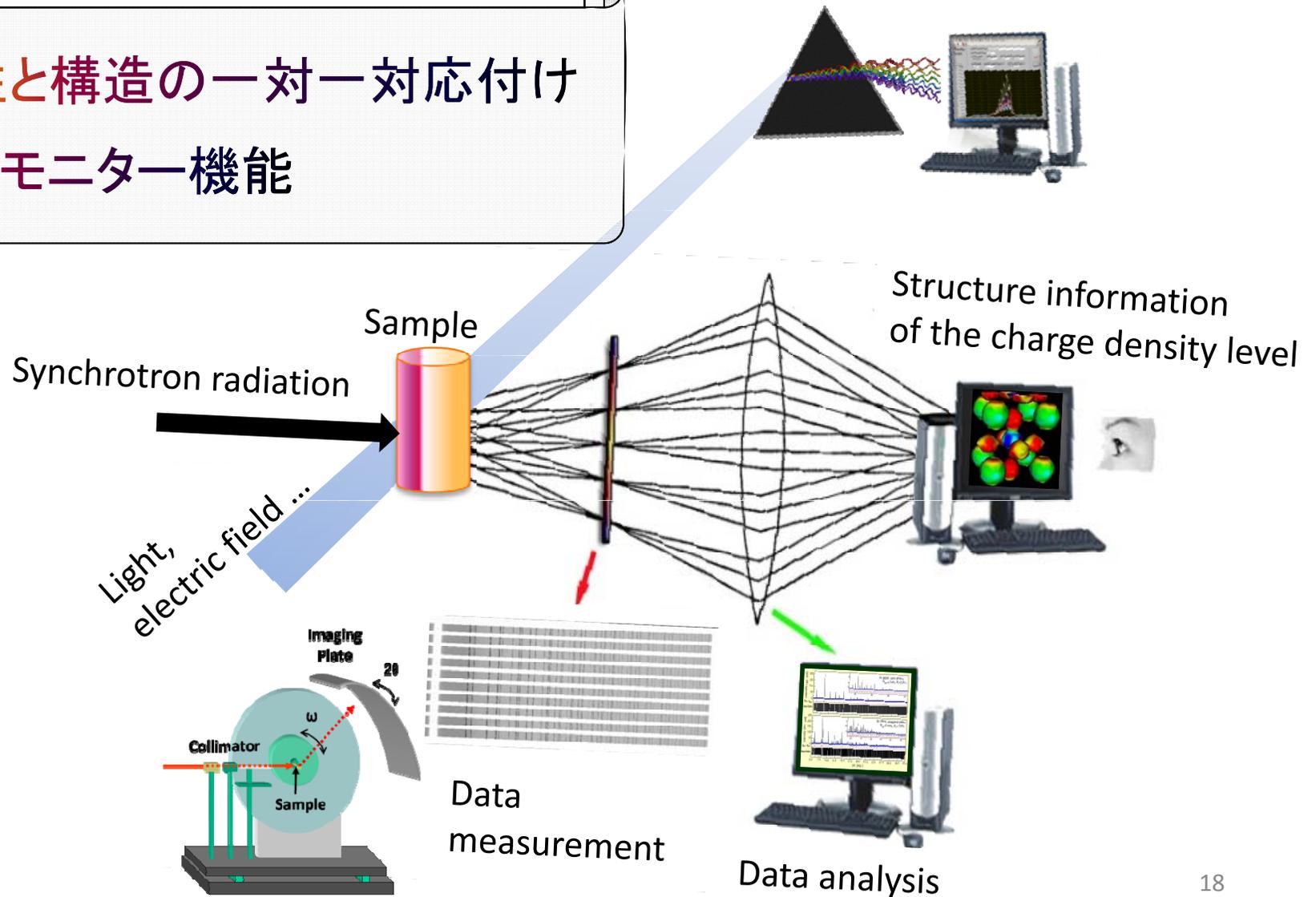


# 構造物性同時測定の必要性



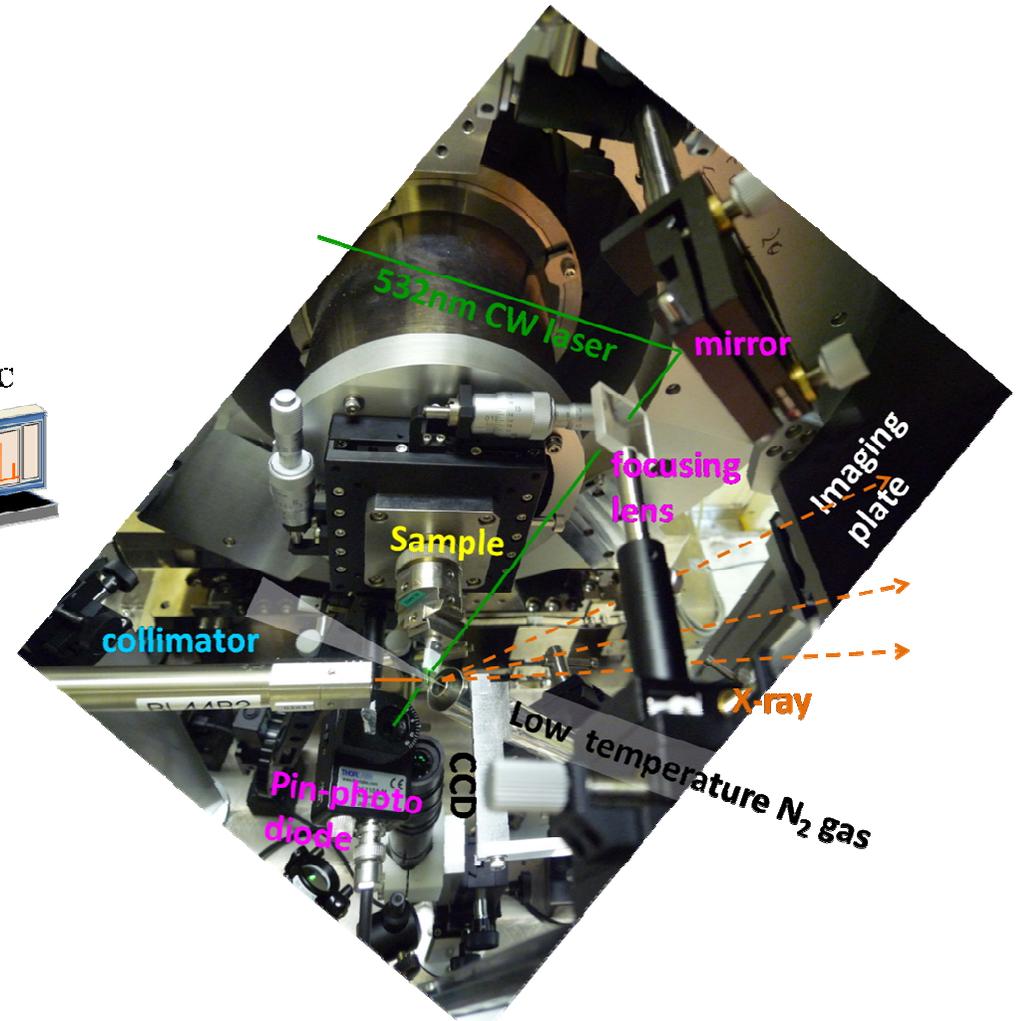
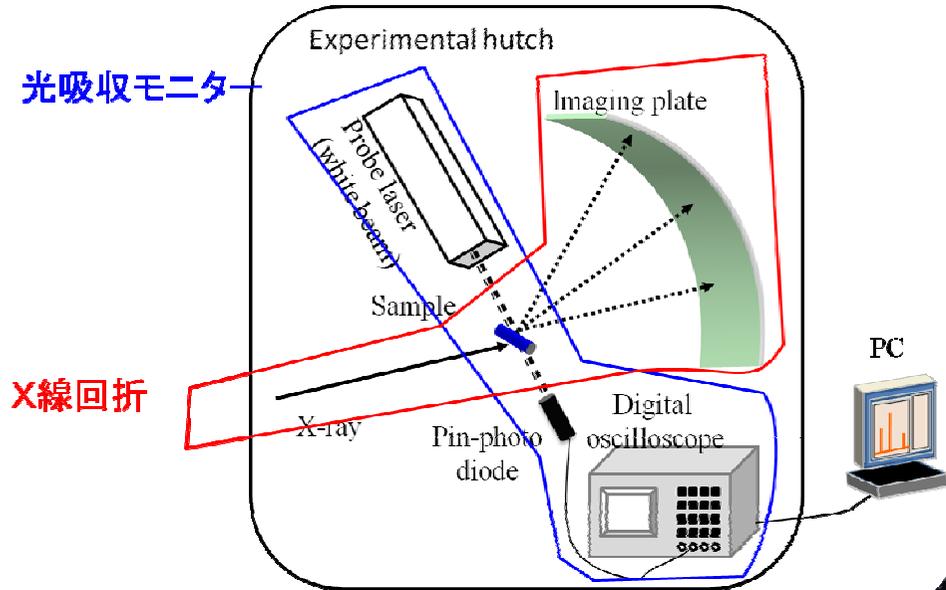
# 構造物性同時測定システム開発

- ✓ 物性と構造の一対一対応付け
- ✓ 試料モニター機能



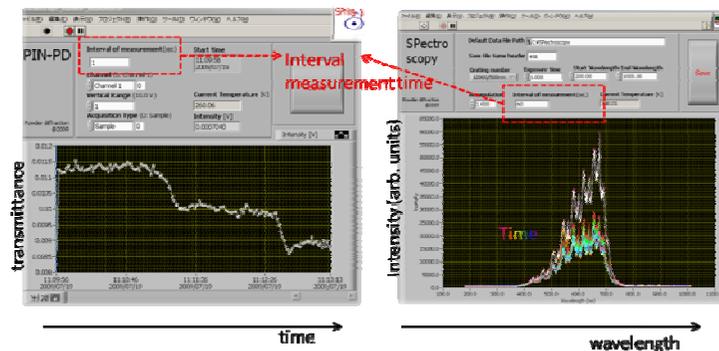
# 光吸収-X線回折同時測定システム

## 光吸収-X線回折同時測定のご概念図



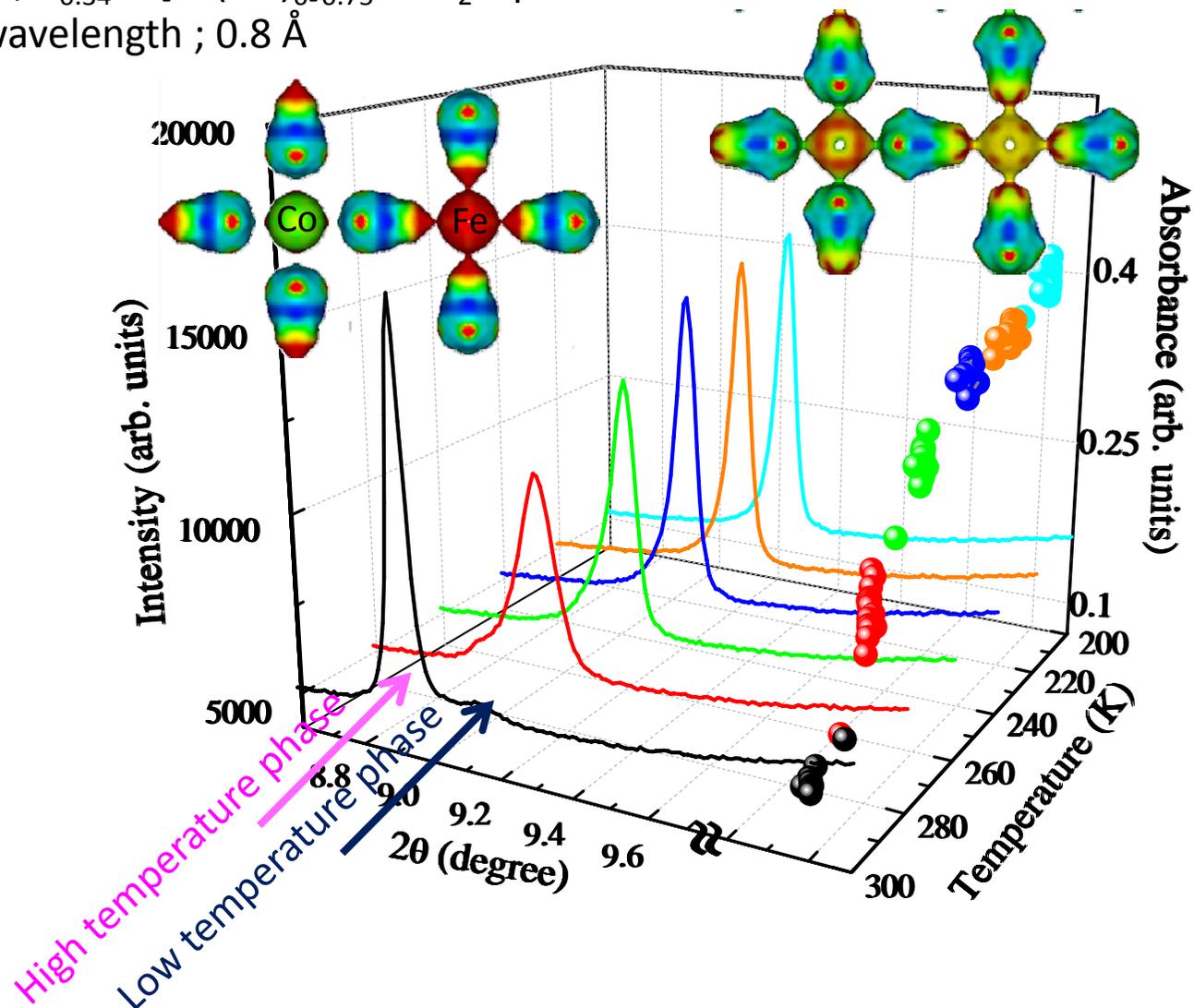
## 測定プログラム

- With 532nm CW laser and pin-photo diode
- With white beam and spectroscopy



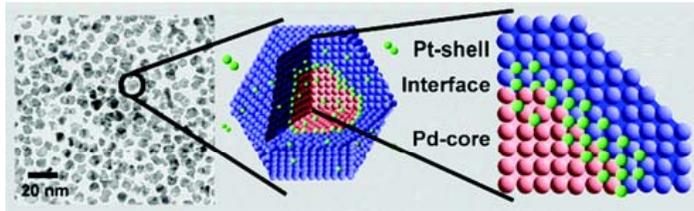
# シアノ錯体を用いた光吸収-X線回折同時測定

- sample ;  $K_{0.34}Co[Fe(CN)_6]_{0.75} \cdot 3.6H_2O$  powder
- X-ray wavelength ;  $0.8 \text{ \AA}$



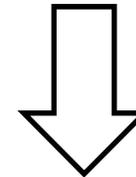
# ナノサイズビームを用いた精密構造物性研究

水素吸蔵した金属ナノ粒子の  
SEM写真と構造模式図



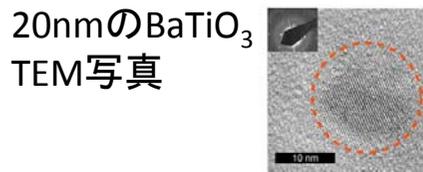
H. Kobayashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 1828.

—従来の粉末精密構造研究—  
多様なサイズの平均構造研究  
反応部と非反応部のマクロ構造研究

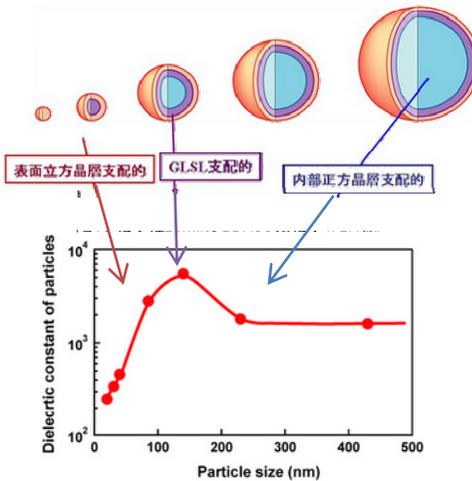
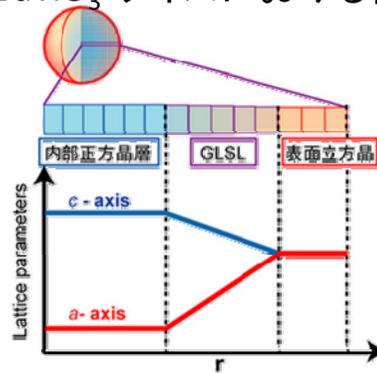


**一粒の構造研究**  
**反応部のミクロ構造研究**

BaTiO<sub>3</sub>微粒子における誘電率の粒子サイズ依存性

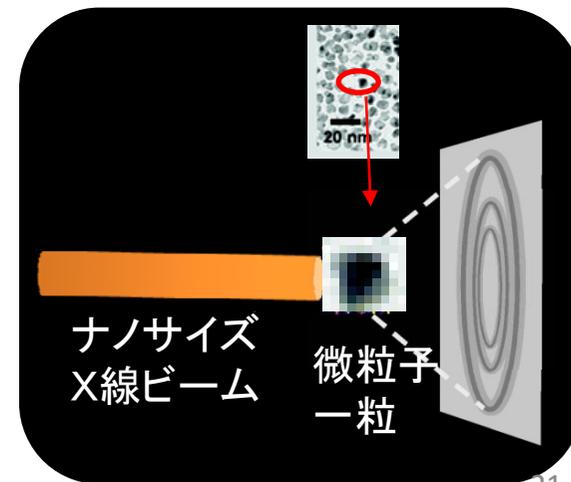


BaTiO<sub>3</sub> サイズにおける複合構造



格子歪傾斜層(Gradient-Lattice-Strain Layer, GLSL)

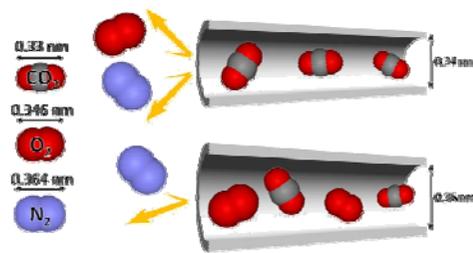
<http://www.cim.ceram.titech.ac.jp/research/sizeeffect.html>



# 超高速反応過程の精密構造物性研究

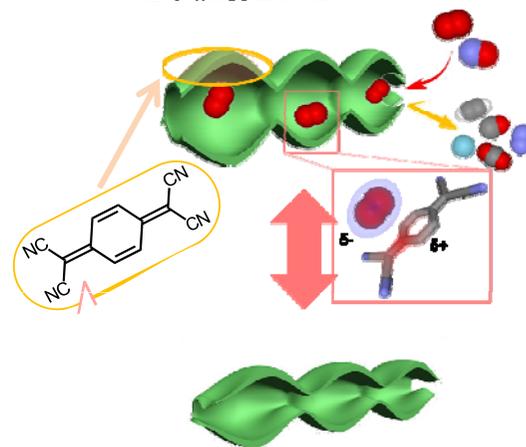
## TCNQナノ細孔物質へのガス吸着メカニズム

分子の大きさで分離できる  
ナノ多孔体の特徴  
-分子ふるい-

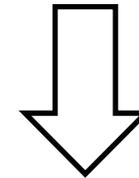


Satoru Shimomura *et al.*,  
*Nature Chemistry* 2 (2010) 633.

電子の部分的なやり取りが  
可能な分子のみ細孔が開き、吸着される

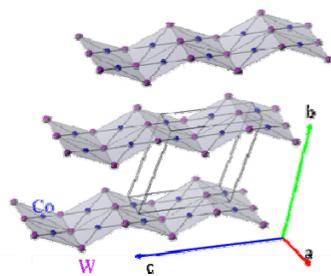


—従来の粉末精密構造研究—  
反応前後の構造研究

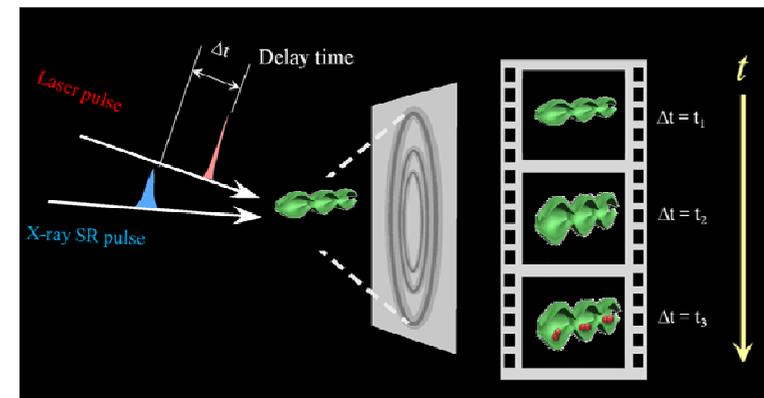
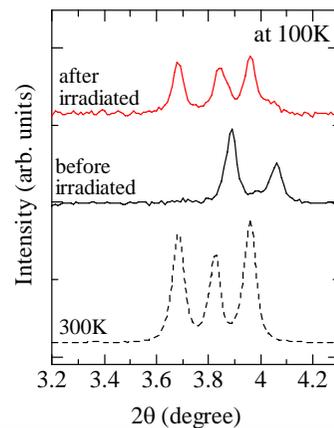


反応ダイナミクス構造研究

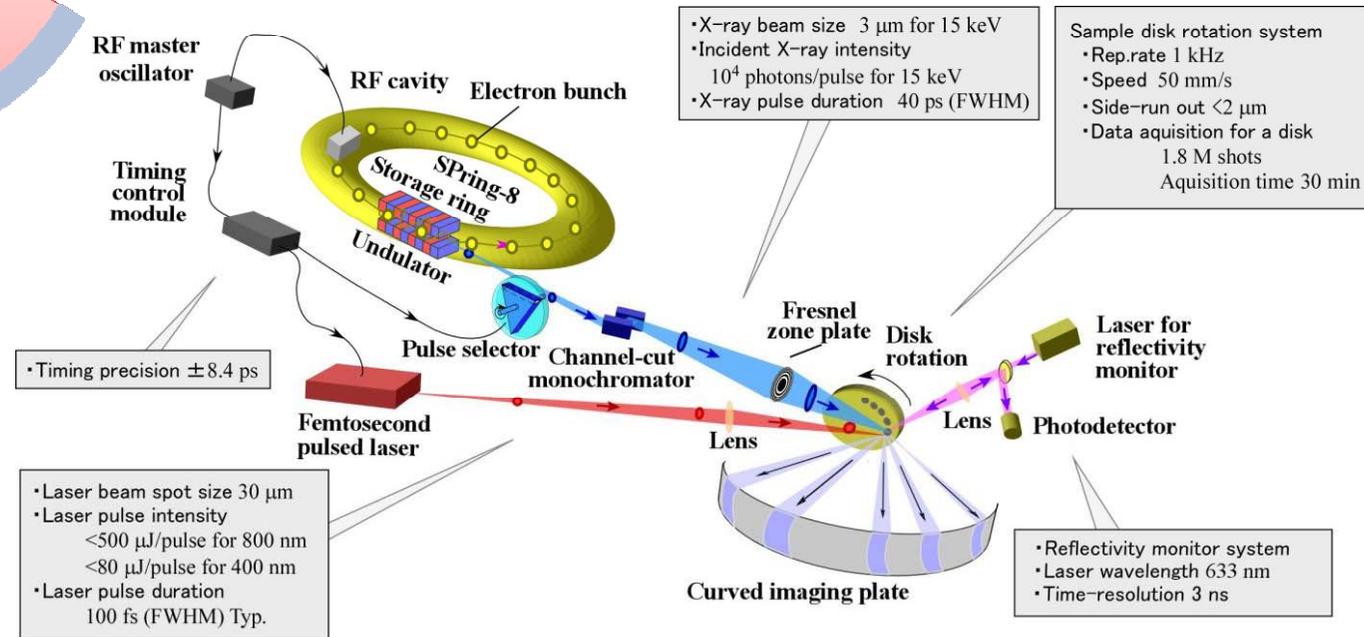
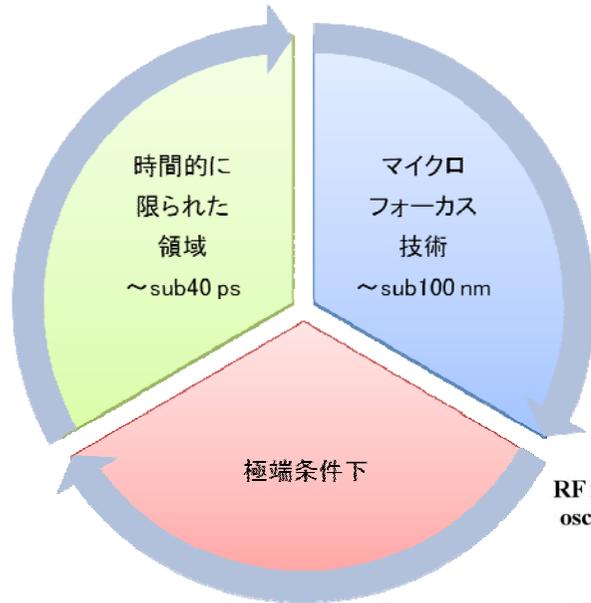
## CoWシアノ錯体の光励起による色変化と構造変化



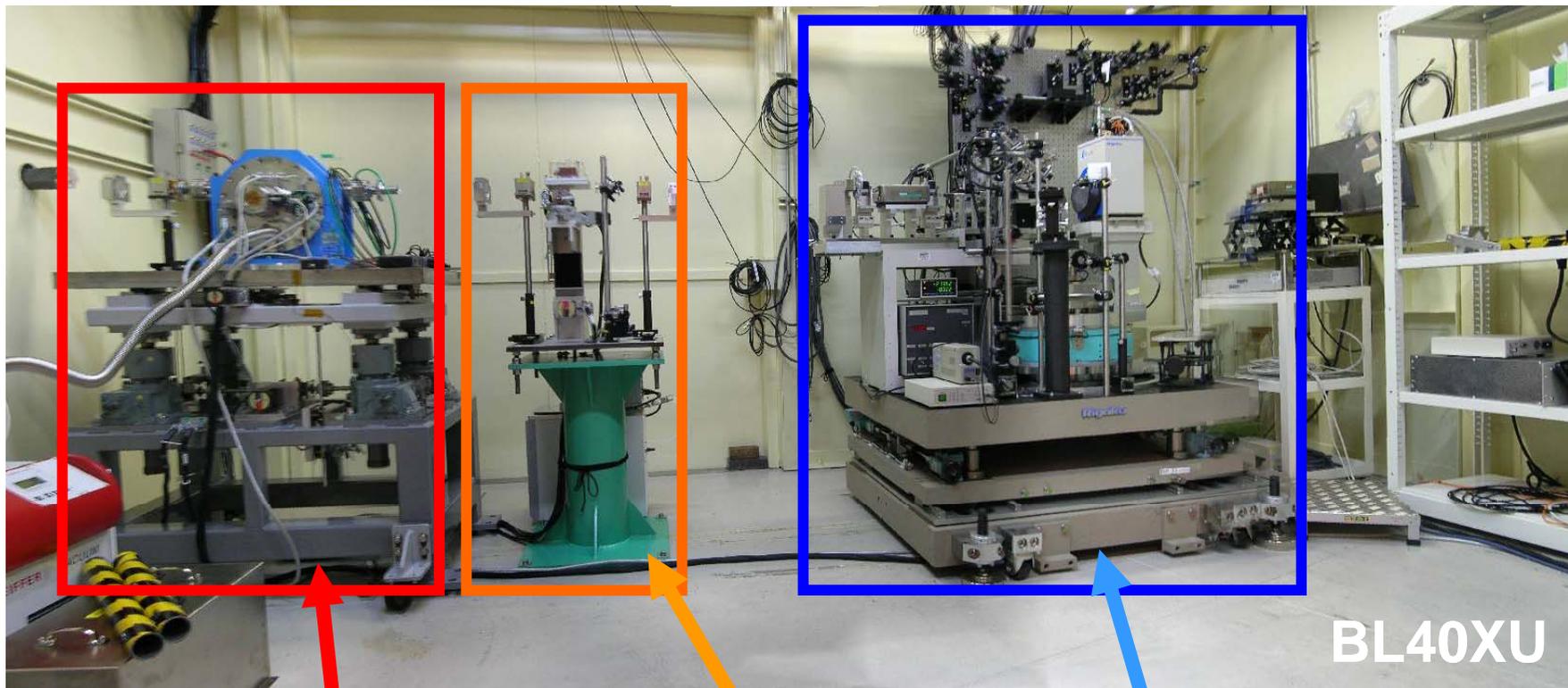
J. Kim *et al.*, *PRB* 76 (2007) 014106



# X線ピンポイント構造計測



# X線ピンポイント構造計測装置

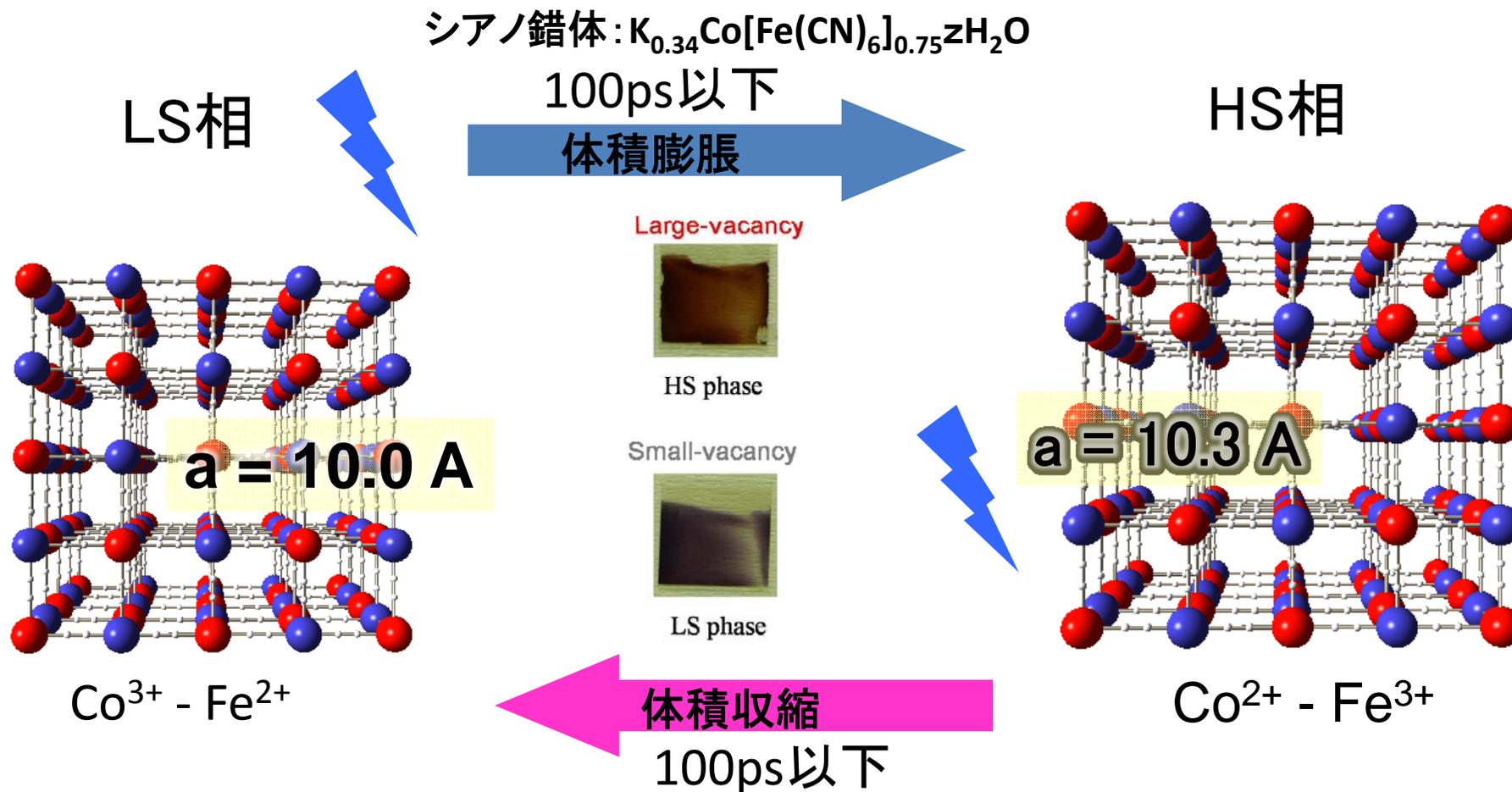


◆ X-ray Pulse Selector (XPS)

◆ Si(111) Channel-cut Monochromator

◆ Precise Diffractometer System

# 電子励起による高速の体積スイッチ



電子励起を行うことにより、  
100psの高速で体積スイッチが可能！

# 放射光による静電ポテンシャル/光物性時間分解同時計測 100億分の1秒の光反応スイッチ現象

