

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-249461

(P2005-249461A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int. Cl.⁷

G01N 23/20

G21K 5/00

G21K 5/02

F I

G01N 23/20

G21K 5/00

G21K 5/02

テーマコード(参考)

2G001

W

X

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-57378 (P2004-57378)

(22) 出願日 平成16年3月2日(2004.3.2)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 代理人 100082669

弁理士 福田 賢三

(74) 代理人 100095337

弁理士 福田 伸一

(74) 代理人 100061642

弁理士 福田 武通

(71) 出願人 504151365

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構
茨城県つくば市大穂1番地1

最終頁に続く

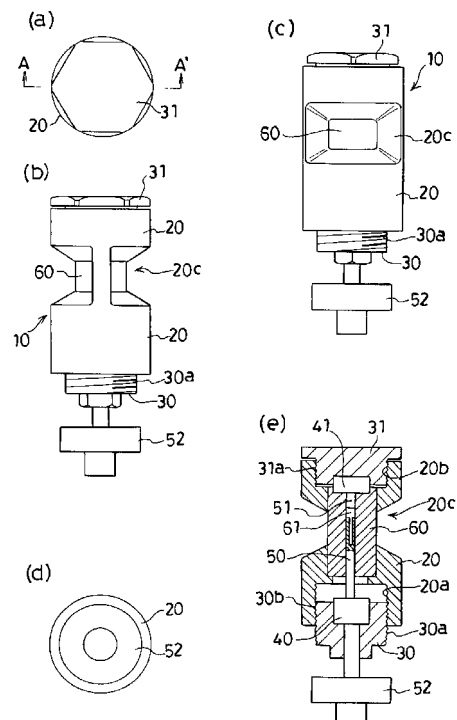
(54) 【発明の名称】 X線回折解析用等方性高圧力印加装置

(57) 【要約】

【課題】 クランプ型高圧セルの窓部をX線の透過強度が強いベリリウムで構成することで、1.5 GPa程度以下で良好な制御性と均一性の高い静水圧を印加することを可能にする。

【解決手段】 等方的な静水圧下における物質の構造を解析するために使用するクランプ型の圧力印加装置であって、圧力媒体及び物質が封入される試料室部分にX線透過性のある窓部を備え、前記窓部をベリリウムにより構成するとともに、フッ素樹脂により成形されたシール部材を前記窓部内側に装着する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

静水圧下における物質の構造を解析するために使用するクランプ型の圧力印加装置であって、

圧力媒体及び物質が封入される試料室部分に X 線透過性のある窓部を備え、

前記窓部をベリリウムにより構成するとともに、フッ素樹脂により成形されたシール部材を前記窓部内側に装着したことを特徴とする、

等方性高圧力印加装置。

【請求項 2】

前記窓部が中空の円筒型であることを特徴とする、請求項 1 若しくは 2 に記載の等方性高圧力印加装置。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶性材料に等方的な高圧力または静水圧を印加した際の結晶構造変化を X 線回折法により調べるために利用される圧力印加装置に関する。

【背景技術】

【0002】

X 線単結晶構造解析は、物質の原子レベルの構造を探るために欠かせない技術であり、物質科学の研究から、医薬、たんぱく質等の生体物質の立体構造の解析まで研究開発の幅広い分野で利用されている。物質に対する理解を深め、或いは物質の新しい機能発現を求めていく際に、物質の置かれる環境、すなわち温度や静水圧等の熱力学的パラメータを変化させることは不可欠な方法であり、いくつかの先端的研究開発分野では、温度や圧力を同時に変化させた場合における原子レベルの構造変化を解析することが求められている。 20

【0003】

1.5 GPa 程度以下で均一な静水圧を印加するための簡便な装置としてはクランプ型高圧セルが広く用いられる。しかし、粉末状試料について 10 GPa にまで及ぶ極めて高い圧力のもとで回折 X 線を測定する有効な手段として、ダイヤモンドアンビルセルが従来から利用されている。

【0004】

【特許文献 1】特開 2000 - 35407 号公報

【非特許文献 1】Rev. Sci. Instr. Vol. 68, 2490 (1997)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述したように、ダイヤモンドアンビルセルは、粉末状試料について 10 GPa にまで及ぶ極めて高い圧力のもとで回折 X 線を測定する手段としては有効である。しかしながら、ダイヤモンドアンビルセルは、入射 X 線と回折 X 線を透過させるための観察窓（以下、「窓部」と称する。）として用いられるダイヤモンドの構造設計上の理由から、散乱 X 線の見込み角が 20° 以下と小さく、かつ単結晶ダイヤモンドからの X 線回折強度が極めて強いため、単結晶試料を用いたフル構造解析が必要不可欠な有機物質等について原子レベルの構造変化を調査することは、困難である。また、ダイヤモンドアンビルセルは 1.5 GPa 程度以下における圧力の制御が難しいこと、ならびに均一な静水圧を実現することが難しいなどの難点もある。さらに、高価なダイヤモンドを利用することも、コスト的に不利であるので、装置の幅広い利用が妨げられる要因となっている。 40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、1.5 GPa 程度以下で良好な制御性と均一性の高い静水圧を印加することを可能とするため、クランプ型高圧セルの窓部を X 線の透過強度が強いベリリウムで構成し、フッ素樹脂により成形されたシール部材を前記窓部内側に装着したことを主要な特徴 50

とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明の等方性高圧力印加装置は、結晶のユニットセルが大きな有機物質等の結晶性試料について、1.5 GPa以下の静水圧を印加した状態で、単結晶試料を用いたフル構造解析することができる。また、従来のダイヤモンドアンビルセルに比べて、X線回折を測定する際の入射X線に対する散乱X線の見込み角を広くとることができる。また、従来のダイヤモンドアンビルセルに比べて、窓部からのX線散乱強度を低く抑えることができる。更に、本発明における等方性高圧力印加装置は、制御性と静水圧の均一性、コストの面においても、従来のダイヤモンドアンビルセルに比べて有利である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

すなわち、本発明の等方性高圧力印加装置は、等方的な静水圧下における物質の構造を解析するために使用するクランプ型の圧力印加装置であって、圧力媒体及び物質が封入される試料室部分にX線透過性のある窓部を備え、前記窓部をベリリウムにより構成するとともに、フッ素樹脂により成形されたシール部材を前記窓部内側に装着したものである。

【0009】

本発明の等方性高圧力印加装置は、純度が98%以上のベリリウムを窓部の構成材質として利用したものであって、当該窓部はベリリウム材料の加工性、圧力に対する耐久性能等の理由から円筒形状であることが望ましい。窓部の肉厚は、使用条件によって異なる。例えば、肉厚を大きくすれば、X線の透過率は下がるが、圧力に対する耐久性能は向上する。或いは、低温領域において構造解析を行う場合、本発明の装置をクライオスタットに装着して使用することになるので、熱伝導性を考慮すると、肉厚が薄いことが望まれる。このような観点から、窓部の肉厚は、4mm~10mmの範囲内にすることが望ましい。また、オイル等の圧力媒体が漏出するのを防止するため、窓部の内壁に適合する形状に成形したフッ素樹脂も装着することが必要である。例えば、窓部が円筒状である場合、フッ素樹脂から成形された円筒形状のシール部材を前記窓部内側に装着することが好ましい。尚、本発明で使用できるフッ素樹脂として、テトラフロロエチレン樹脂、パーフロロアルコキシ樹脂、フッ化エチレンプロピレン樹脂を挙げることができる。

20

【0010】

本発明においては、加工性の高い多結晶性のベリリウムを窓部として利用することで、見込み角を60°程度までとることができるとともに、窓部からのX線散乱はデバイ環となり、散乱方向が分散され低く抑えることができる。すなわち、窓部からのX線散乱を試料からのX線回折強度の数百分の一程度にすることができ。

30

【実施例】

【0011】

以下、図面に基づいて、本発明の等方性高圧力印加装置について、実施例を挙げて詳細に説明する。

【0012】

図1(a)は、本発明による等方性高圧力印加装置の一実施例を示す平面図であり、図1(b)は、図1(a)の等方性高圧力印加装置の正面図であり、図1(c)は、図1(a)の等方性高圧力印加装置の右側面図であり、図1(d)は、図1(a)の等方性高圧力印加装置の底面図であり、図1(e)は、図1(a)の等方性高圧力印加装置の縦断面図である。

40

【0013】

図1(b)、(c)、(e)において、窓部60にX線を直接照射し、散乱X線を取り出すために、窓部60の一部を露出するテーパ状の開口穴20cが上記の枠体20の側面の左右対向する部位に形成されている。窓部60が挿入される枠体20は、ベリリウム銅で構成されており、X線が全く透過しないからである。開口穴20cは、後述する試料室61に相当する位置を含む領域に設けられており、一方の開口穴20c越しに入射した

50

X線は、試料室61内にセットした試料を照射し、試料から生じる散乱X線は、他方の開口穴20c越しに外部の検出器(図示せず)により検出される。開口穴20cが設けられる位置、大きさ及び範囲は、試料室61の中心から高圧力印加装置の軸周りに対して120°(±60°)の角度範囲、及び高圧力印加装置の軸に対して垂直な軸周りに対して60°の角度範囲である。

【0014】

図1(e)において、等方性高圧力印加装置の窓部60は、純度99.8%のベリリウムが使用され、中空の円筒形状に成形されており、その中空部分は試料室61であって、試料及び圧力媒体が充填される。試料室61の内側には、図2に示すように、テフロン(登録商標)により円筒形状に成形されたシール部材70が、該試料室61の内壁面に密着

10

【0015】

上記の試料室61には、円柱状の押し棒50が、該試料室61の下端から挿入されている。アタッチメント30に装着された軸受け40は、上記の押し棒50をその下面から圧接する。アタッチメント30の外周面はネジ山30aが形成されており、枠体20の下側部分の内周面には、該アタッチメント30の外周面のネジ山30aと螺合するネジ溝20aが形成されている。アタッチメント30を枠体20に組み付けた際の螺合部分30bの長さを調節することにより、圧力印加の留め金(クランプ)として用いられる。圧力印加の際には、軸受け40は、外部からの圧力を伝えるピストン52により圧接され、圧力に応じて軸受け40と押し棒50は、アタッチメント30と窓部60に対して摺動し、試料

20

【0016】

一方、上記の試料室61の上端は、タングステンカーバイドにより成形された押し棒51と軸受け41により閉塞されており、アタッチメント31が、該軸受け41をその上面から圧接するように、枠体20を介して窓部60に組み付けられている。アタッチメント31の外周面はネジ山31aが形成されており、枠体20の上側部分の内周面には、該アタッチメント31の外周面のネジ山31aと螺合するネジ溝20bが形成されている。このように、アタッチメント31は、上述した押し棒50により試料室61内に下側から圧力が加わっても窓部60から抜け出さないように、枠体20にネジ止めされている。上記のアタッチメント31はベリリウム銅合金が、上記の軸受け41はタングステンカーバイドが、それぞれ使用されている。尚、本発明の等方性高圧力印加装置には、アタッチメント30を介して圧力が加えられるが、圧力の印加及び圧力の校正は、常法により行うことができる。

30

【0017】

図2は、図1(e)に示された実施例の試料室61の構成を示す要部拡大図である。上記したように、試料室61の内側には、シール部材70が該試料室61の内壁面に密着するように装着されており、該シール部材70の内側に圧力媒体80が充填され、試料90が真鍮により成形された試料台62に接着剤で固定されている。一方、図1(e)の縦断面図に示すように、試料室61内部の圧力の増減は、押し棒50を上下方向に摺動させることによって行われ、押し棒51は定位置から変わらない。また、試料90が固定される試料台62は、押し棒51の下側に凸設されているので、圧力を変化させた場合であっても、試料90の位置がずれることは無い。従って、測定の当初に、試料90の測定装置に対する位置決めを行えば、試料90の位置は、試料90に印加される圧力に関わりなく一定に維持される。試料室61内部の試料90は、外側から目視できないが、このような構成を採用することにより、X線回折の測定を容易にすることができる。尚、図2には、入射X線と散乱X線がそれぞれ矢印で示してある。X線の入射角ならびに散乱角の角度範囲は高圧力印加装置の軸周りに対して120°(±60°)、高圧力印加装置の軸に対して

40

50

垂直な軸周りに対して60°である。

【0018】

以下、上記実施例の等方性高圧力印加装置を使用した実験例について説明する。

【0019】

まず、低温環境を実現するため、コールドヘッドを具備するクライオスタットを用意した。用意したクライオスタットの温度制御範囲は、10K(-263)~400K(127)である。次いで、上記実施例の等方性高圧力印加装置を上記のクライオスタットのコールドヘッドに固定し、更に、該クライオスタットを、等方性高圧力印加装置の中心軸の回りで回転可能なゴニオメータ、及びxyz方向に平行移動可能な可動台に設置した。試料と回転軸、ならびに入射X線との位置あわせは、図2における単結晶試料のX線散乱能が最大であることを利用して、X線の透過強度が極小になる位置を探すことにより行うことが可能である。

10

【0020】

X線の検出方法は、X線用イメージングプレート、X線カウンタ、X線CCDカメラ等、常法により行うことができる。そこで、上記実施例の等方性高圧力印加装置を使用した実験例とすべく、交互積層型電荷移動錯体(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)を測定試料とし、上記実施例の等方性高圧力印加装置を使用してこの測定試料を温度10Kにおいて0.7GPaの静水圧を加えた。次いで、上記の測定試料についてX線用イメージングプレートを用いて、図3に示すX線振動写真を得た。図3において、黒い点が、上記の測定試料について、温度10Kにおいて0.7GPaの静水圧を加えた状態における回折スポットであり、また同心円状の黒い線はベリリウム窓部によるデバイ環である。典型的な強度として単結晶試料による回折スポットは10万カウント、ベリリウム窓部によるデバイ環の強度は数千カウント、バックグラウンドの強度は数百カウントであり、単結晶を用いたフル結晶構造解析を行ううえで十分に質の高いスポット強度を得ることが可能である。

20

【0021】

単結晶試料によるX線回折スポットの強度データを、常法により収集した。次いで、収集した強度データについて、ベリリウム、テフロン(登録商標)による散乱X線の吸収強度が散乱角によって異なることを考慮した計算式によって修正を施した。図4に、ベリリウム窓部中におけるX線回折線の光路長が散乱角により変わることを示す模式図を示す。

30

【0022】

各ブラッグ反射指数に対して得られた強度に基づき、常法に基づき、結晶構造を決定した。本発明の実施例により得られた単結晶構造解析の結果を図5に示す。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】(a)本発明による等方性高圧力印加装置の一実施例を示す平面図である。(b)図1(a)の等方性高圧力印加装置の正面図である。(c)図1(a)の等方性高圧力印加装置の右側面図である。(d)図1(a)の等方性高圧力印加装置の底面図である。(e)図1(a)の等方性高圧力印加装置の縦断面図である。

40

【図2】図1(e)に示す実施例の試料室61の構成を示す要部拡大図である。

【図3】図1(a)~(e)に示す実施例を使用したX線振動写真である。

【図4】X線回折線のベリリウム窓部中での光路長が散乱角により変わることを示す模式図である。

【図5】図1(a)~(e)に示す実施例を使用して得られた単結晶構造解析の結果である。

【符号の説明】

【0024】

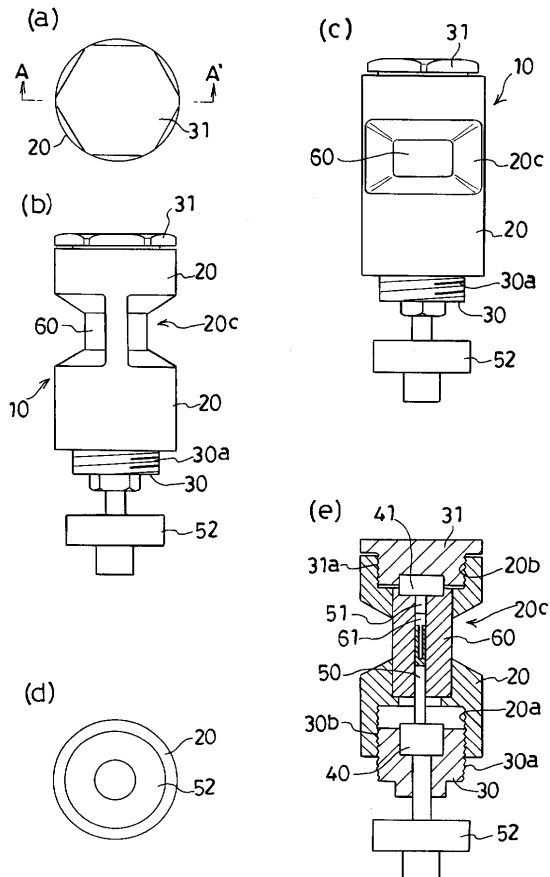
10 等方性高圧力印加装置

20 枠体

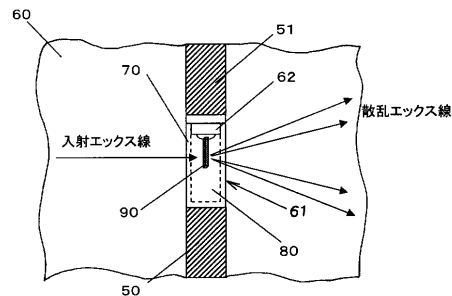
50

- 20 a ネジ溝 (枠体 20 の下側部分)
- 20 b ネジ溝 (枠体 20 の上側部分)
- 20 c 開口穴
- 30 アタッチメント (下側)
- 30 a ネジ山
- 30 b 螺合部分
- 31 アタッチメント (上側)
- 31 a ネジ山
- 40 軸受け (下側)
- 41 軸受け (上側)
- 50 押し棒 (下側)
- 51 押し棒 (上側)
- 52 ピストン
- 60 窓部
- 61 試料室
- 62 試料台
- 70 シール部材
- 80 圧力媒体
- 90 試料

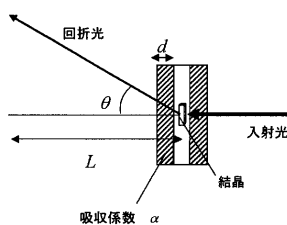
【 図 1 】



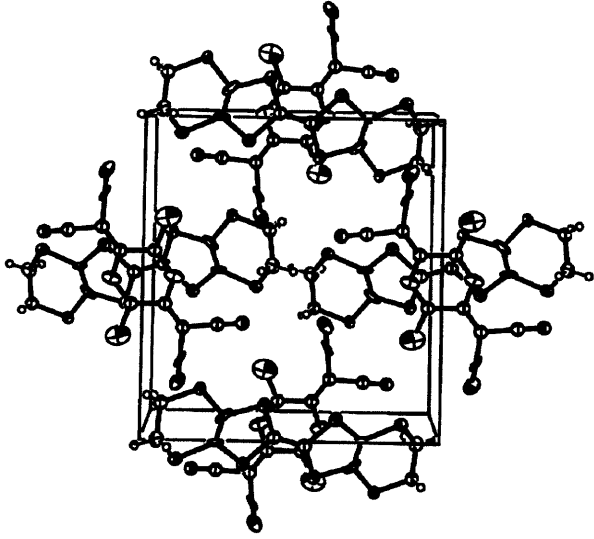
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (71)出願人 591270280
株式会社協和製作所
神奈川県横須賀市池上3丁目8番28号
- (74)上記1名の代理人 100082669
弁理士 福田 賢三
- (74)代理人 100095337
弁理士 福田 伸一
- (74)代理人 100061642
弁理士 福田 武通
- (72)発明者 長谷川 達生
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 熊井 玲児
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 高橋 幸裕
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 十倉 好紀
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 澤 博
茨城県つくば市大穂1-1 高エネルギー加速器研究機構内
- (72)発明者 豊嶋 識明
神奈川県横須賀市池上3-8-28 株式会社協和製作所内
- Fターム(参考) 2G001 AA01 BA18 CA01 DA01 DA02 DA09 GA16 GA17 HA13 HA15
JA14 JA20 KA08 MA05 QA01 RA03 RA10 RA20 SA10