

解説

放射光による微小単結晶の構造解析 — 実験的考察

工藤 康弘
東北大学理学部

Structure Analysis of Micro Crystals Using Synchrotron Radiation — Experimental Study

Yasuhiro KUDOH
Faculty of Science, Tohoku University

This paper reviews the important experimental aspects of the synchrotron radiation X-ray diffraction intensity measurements on the small single crystal of less than a hundred micron in size mainly in the field of the use of the diamond anvil cell and the four-circle diffractometer at high pressure. Factors which affect the accuracy of the measured X-ray intensities are discussed.

1. はじめに—なぜ微小単結晶か

封入型のX線管を使用した場合、100ミクロン程度より小さい鉱物結晶の結晶構造を単結晶法で解析することは、従来ほとんど不可能であった。試料が小さ過ぎて十分なX線回折強度が得られないからである。この問題は、特に高圧鉱物の研究には深刻な問題であった。高圧装置を用いての合成では、高温高圧条件を長時間保持するのが難しいため結晶が十分に成長できず、一般に微小な数ミクロン程度の大きさの単結晶の集合であることが多い。また、圧力を高くすればするほど、試料室の大きさは小さくなるので、ますます大きな結晶を得るのは難しくなる。鉱物の結晶構造におよぼす圧力の影響を調べるため、ダイヤモンドアンビル装置を用いた高圧下单結晶法による測定の場合でも、高い圧力で実験しようとするほど、試料室の大きさは小さくしなければならず、

10GPaより高い圧力での実験の場合、試料単結晶の大きさは、数10ミクロン程度の大きさに小さくする必要がある。従来知られていない新しい相の鉱物を研究する場合、結晶構造の決定は最も基本的に重要で、まず第一に行わなければならないが、それには単結晶法でのX線回折強度測定が必要である。この様に、高圧鉱物の研究では、数10ミクロンから数ミクロンの大きさの単結晶のX線回折強度を測定できるか否かには非常に重要な意味がある。ある意味で数10ミクロンから数ミクロンの大きさを超えることができるかどうかは、高圧鉱物の研究における一種の障壁であったが、最近、放射光の超強力X線を用いることによって、ブレイクスルーが得られつつある。本稿では、この様な超微小結晶の常温常圧、または高圧下での解析のいくつかの例と、その問題点について報告する。

2. 4軸自動回折計

単結晶X線法による結晶構造解析で放射光を用いる必要があるのは主に二つの場合であろう。第一の場合は異常分散を利用する解析のときで、放射光の、X線の波長を任意に選べる利点を用いるものである。第二の場合は、より直接的に、放射光のX線が超強力であるという利点を用いるものである。それはすなわち従来小さ過ぎてX線回折強度の測定が不可能であった微小結晶の強度測定である。微小単結晶のX線回折強度測定には、ラウエ法による超微小結晶の測定 (Ohsumi et al., 1992¹⁾) がよく知られているが、本稿では4軸自動回折計による単結晶X線法に話題を限定して述べる。4軸自動回折計による測定法については Arndt and Willis (1966²⁾) による詳しい記述があるが、常温常圧、あるいは高圧下で原子パラメータを解析しようとするれば、単結晶を用いて角度分散法で測定するのが理想的であり、この目的に最も適しているのが4軸自動回折計による測定だからである。

2.1 実験

試料単結晶が微小であることによって特に注意しなければならない点は、

- 1) 試料のハンドリング
- 2) 試料単結晶の支持法
- 3) 試料以外からの回折線との識別

であろう。(1)については、特殊なマニピュレーター等を用いなくても、顕微鏡下で10ミクロン程度の大きさの結晶のハンドリングは難しくはない。(2)と(3)はバックグラウンドをいかにして小さくし、試料単結晶をどこまで小さくできるかに関連する問題であるが、まず試料単結晶を支持するガラス棒等からの散乱を少なくする工夫が必要である。ダイヤモンドアンビル高圧装置を用いた実験では、以下のような興味ある結果がある。ダイヤモンドアンビルを用いた高圧下の測定では、圧力測定用に試料単結晶と一緒にダイヤモンドアン

ビルセルに10ミクロン程度の大きさのルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) の単結晶を封入する場合がある。通常の封入型X線管を用いた実験ではこのように小さいルビーの回折点は弱過ぎて観測されないが、放射光では観測され、しかも試料結晶からの回折と間違える場合がある。これは、ダイヤモンドが単結晶であるため、ダイヤモンドの回折点と重ならない場所ではガラス棒よりもはるかにバックグラウンドが少ないため、放射光を用いると微小なルビー単結晶からの回折X線がシャープな回折点として観測されるからである。また、ダイヤモンドの受け台に用いるベリリウムからの回折線は、通常の封入型X線管を用いた実験では粉末回折リングとしてしか観測されないが、放射光を用いた実験ではベリリウムの各々の結晶粒からの回折線が分離してベリリウム単結晶からの回折点として観測され、これも試料結晶からの回折と間違える場合がある。これらの事柄からも、4軸自動回折計を用いて、10ミクロン程度の大きさの単結晶の回折X線を測定することは充分可能であることがわかる。ダイヤモンドアンビルを用いた実験の結果から考えると、ダイヤモンドアンビルを用いない常温常圧での測定の場合でも、超微小単結晶試料の支持棒としては、ガラス棒よりむしろ細い針状単結晶 (ウィスカー等) が良い結果を与えるであろうと考えられる。それでは、試料単結晶からの回折点がバックグラウンドから分離されて観測されさえすれば、試料の大きさはいくらでも小さくできるであろうか。4軸自動回折計を用いて単結晶法で測定する目的は原子パラメータの解析なので、積分強度の測定精度が、試料の大きさによってどの様に影響されるかを考察する必要がある。

3. 試料単結晶の大きさと積分回折強度の精度

これまでの経験によると試料結晶の大きさが小さくなるに従って、積分強度の測定精度が悪くなる傾向が認められる。このため解析の精度のめや

すとしての R 因子の値が 10 数%程度より小さくならない場合がある。やっかいなのは、結晶構造が未知であるから、 R 因子の値が小さくならないのは結晶構造の決定に何か間違いがあるためなのか、回折強度データが悪いためなのかを確かめるのが困難であることである。微小単結晶を用いて測定するのは、微小結晶しか入手できないからであり、試料単結晶の数そのものも少なく、ほかの結晶でデータを取り直して試みるのが難しい場合が多く、しかも結晶度も悪い場合が多い。そこで、微小単結晶しか手に入らない状況のもとで解析された結晶構造解析の結果の信頼性を確認するためにも、試料単結晶の大きさが小さくなればなるほど測定精度が悪くなるという経験的關係があるのかどうかをあらかじめ検討しておく必要がある。

3.1 ダイヤモンドアンビルと放射光を用いて行った、単結晶の高圧実験の場合

筆者等が最近 2 年間に高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のビームライン BL-10A の垂直型 4 軸 X 線回折装置を用いて、ダイヤモンドアンビルと放射光を用いて行った、単結晶の高圧実験、Fluorite, CaF_2 についての 7.0 GPa までの結果³⁾、Superhydrous phase B, $\text{Mg}_{20}\text{Si}_6\text{H}_8\text{O}_{36}$ についての 6.0 GPa までの結果⁴⁾、Hedenbergite, $\text{Ca-FeSi}_6\text{O}_6$ についての 4.6 GPa までの結果⁵⁾、等をこれまでの封入型 X 線管を用いた実験結果と比較すると、放射光を用いた測定の場合に比べ、X 線の強度が試料単結晶の位置の変動に対して非常に敏感になることがわかる。

放射光の X 線の発散角 (角度広がり) は非常に小さいので、ほとんど平行光に近く、そのため回折ピークの半値幅が小さくなりプロファイルは非常にシャープになる。このことは試料単結晶が正確に回折位置になれば回折が起こらないことを意味し、X 線の強度が試料単結晶の位置の変動に対して非常に敏感になることを意味する。この効

果は試料結晶の大きさが小さくなればなるほど大きい。4 軸自動回折計では試料と検出器をスキャンすることにより回折強度を積分するが、スキャンの方向は通常 1 方向であるため、試料位置の変動の方向がスキャンの方向と一致しない場合には、試料位置の変動をスキャンによってカバーすることはできず、回折強度に大きな誤差をもたらす。これを避けるには、結晶を反射面の法線の周りに一定の角度きざみで回転させながら、同じ反射を何度も測定するプサイスキャンの方法がある。しかしプサイスキャンの方法では、一つの反射を最小限 3 度は測る必要があると考えられるから、単純に考えても 3 倍以上のマシントimeを費やすことになり、限られたマシントimeのなかで実行するのは難しい。通常一つのデータセットを測定するのに 48 時間程度必要とするから、もしプサイスキャンの方法を実行すれば、それだけでも 6 日間のマシントimeが必要となる。

4 軸自動回折計による X 線回折強度測定では標準反射の強度を 20 個おき程度の間隔でモニターしているが、なんらかの原因で結晶が動いた場合に標準反射の強度は減少する。しかし、2 ないし 3 種類の標準反射を用いた場合、そのうちの 1 種類の反射の強度のみが減少し、他の標準反射の強度は変化しないということが多い。常温常圧のもとでの測定の場合には、なぜ特定の反射の強度のみが減少するのか、その原因はなかなかわかりにくい。ダイヤモンドアンビルを用いた高圧下での測定では、ダイヤモンドアンビル装置の幾何学的形状との関係を見ることにより原因がわかる場合がある。そのような反射の強度を測定するときのダイヤモンドアンビル高圧装置の位置を調べてみると、ダイヤモンドアンビル高圧装置が水平に近い状態、すなわち、ダイヤモンドアンビル高圧装置の自重による力のモーメントが最大になる位置で、このような現象がしばしばおこることがわかる。このことから、これはダイヤモンドアンビル高圧装置の自重により、試料位置がほんの僅かず

れたためであることがわかる。テレスコープで調べると、このような場合でも、そのずれは通常のX線を用いた実験では、ほとんど問題にならない程度の量であることが多い。しかし、放射光を用いた測定では結果に大きく影響するのである。

3.2 常圧下での実験の場合

Phase F, $Mg_{3.6}Si_{5.4}H_{7.2}O_{19}$ の結果⁶⁾ や, NLSL (ブルックヘブン) で行った (Mg, Fe) SiO_3 perovskite についての結果⁷⁾ 等を検討すると, 結晶構造の解析の精度の目安としての R 値 ($R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$) と, 試料の大きさとの間には, 試料の大きさが小さくなると R 値が大きくなる傾向がみられる。ダイヤモンドアンビルを用いた高圧下での測定の場合でも同様の傾向が認められる。もし, この原因が単に回折X線の強度が弱いただけだとすれば, 試料の大きさだけでなく構成原子のX線散乱能にも依存するはずなので, Bachmann et al. (1985)⁸⁾ による scattering power, $S = (F_{000}/V_c)^2 V_c \lambda^3$ (V_c : volume of the elementary cell, V_c : volume of the crystal) を計算して, R 値と比較してみると, 到達 R 値は scattering power に関係しているのではなく, むしろ試料の大きさに関係していることが解る。このことは, 試料の大きさが小さくなると R 値が大きくなる原因が, 入射X線ビームの幾何学的性質と回折X線強度の測定法との関係に起因することを示唆している。なお, Bachmann et al. (1985)⁸⁾ は6ミクロンの大きさの CaF_2 単結晶を HASYLAB (ハンブルグ) の放射光で4軸自動回折計を用いて測定し $R = 3\%$ を報告している。しかし, CaF_2 は原子が全て特殊位置にあり, 固定されているので, 上に述べたようなパラメーターの多い鉱物とは単純には比較できない。

また, 試料結晶の位置が全く変動しなくても, 試料の大きさが小さくなるに従って, 強度が正しく測定されない場合があり得る。Arnold (1993)⁹⁾ は放射光を用いた粉末X線法について, 放射光の

X線の発散角(角度広がり)は非常に小さいので, 粉末試料のうち厳密に回折条件を満たしたグレインしか回折に寄与せず, 粉末X線回折強度が試料全体の回折強度を表さない場合があることを指摘している。同様の現象は単結晶からの回折X線強度についても起こる。放射光のX線の角度広がりがいかに小さいかは, Colapietro et al. (1988)¹⁰⁾ が放射光を用いて, 単結晶中のモザイク片の方位の0.01-0.02度の違いの分離に成功していることからわかる。平均的な単結晶におけるモザイク片の方位の傾きは0.1度程度であるから, 放射光のX線を用いた単結晶のX線回折強度測定は, 結晶中のモザイク片の1個1個の回折強度を測っているに等しいと言っても過言ではない。すなわちモザイク片のうち厳密に回折条件を満たしたモザイク片しか回折に寄与しないので, 試料結晶を回転して積分しないかぎり, 観測される回折強度は試料全体の回折強度を表さない。しかし, 4軸回折計の場合, 試料結晶の回転は通常一つの軸の周りの回転であり, 1方向の積分である。積分方向に沿った線上に並ぶモザイク片のうち, いくつかは回折条件から外れるものもある。

試料結晶が十分に大きければモザイク片の数は十分に多く, 回折条件から外れるモザイク片の割合は一定の確率で生じると考えて処理できるが, 試料結晶の大きさが10ミクロン位になると, モザイク片の大きさは, 0.1-1ミクロン程度であるから, 積分方向に並ぶモザイク片は10-100個程度となり, モザイク度に異方性があれば誤差として取り込まれることになる。このため, 測定される積分強度に系統誤差が生じる可能性がある。

以上, 試料位置の変動の影響, モザイク度の異方性の影響の可能性について述べたが, 第三の原因として考えられるのは4軸自動回折計の機械的精度との関係である。4軸自動回折計の軸交叉精度は半径10ミクロンの球以内程度である。例えば直径50ミクロンより小さい単結晶試料を用いた場合, 試料を一つの回転軸に一致させても, 他の回

回転に対しては偏心してしまう場合が有り得るわけである。4軸自動回折計では、試料は常に一点の周りに回転し、偏心が無いものとして計算した位置でX線回折強度を測定するが、試料の大きさが、例えば300ミクロン程度なら、たとえ偏心があっても試料の一部が正規の位置から外れるだけであるが、試料の大きさが、例えば50ミクロン程度の場合には試料の大部分が正規の位置から外れる可能性があるわけである。そのような場合、回折X線の強度は減少する。

4. おわりに

以上の様な事柄を総合して考えると、放射光と4軸自動回折計を用いた微小単結晶のX線回折強度の測定では、試料位置の変動をいかにして最小に抑えるかが極めて重要であることが解る。また、モノクロメータ結晶の表面を荒して、試料に入射するビームの発散角を大きくする等の方法も考えられるが、現時点ではまだ模索の段階である。

なお、本稿は主に、筆者が高エネルギー物理学研究所で共同研究者である東北大学の長瀬敏郎氏、東京工業大学の佐々木聡博士、高エネルギー

物理学研究所の田中雅彦博士と共に行った共同利用実験を通して得られた経験にもとづいて書かれたものである。

文献

- 1) K. Ohsumi, T. Takase, K. Hagiya, Y. Shimizugawa, M. Miyamoto, Y. Mituda and M. Ohmasa: *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 1181-1184 (1992).
- 2) U. W. Arndt and R. T. M. Willis: *Single Crystal Diffractometry*, Cambridge Univ. Press, London, (1966).
- 3) Y. Kudoh, T. Nagase, S. Ohta and S. Sasaki: *KEK Progress Report*, **93-1**, 214 (1993).
- 4) Y. Kudoh, T. Nagase, S. Ohta, S. Sasaki, M. Kanzaki and M. Tanaka: In S. C. Schmidt, J. W. Shaner, G. A. Samara and M. Ross (eds.), *High-Pressure Science and Technology - 1993*, American Institute of Physics, (1994) p.469.
- 5) 杉崎雅彦, 工藤康弘, 秋月瑞彦, 長瀬敏郎, 田中雅彦, 佐々木聡: 三鈷学会講演要旨集, (1993) p.121.
- 6) 工藤康弘, 長瀬敏郎, 佐々木聡, 田中雅彦, 神崎正美: 日本鈷物学会 1993年年会講演要旨集, (1993) p.80.
- 7) Y. Kudoh, C. T. Prewitt, L. W. Finger, A. Darovskikh and E. Ito: *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 1481 (1990).
- 8) R. Backmann, H. Kohler, H. Schulz and H. P. Weber: *Acta Cryst.* **A41**, 35 (1985).
- 9) H. Arnold: In D. D. L. Chung, P. W. DeHaven, H. Arnold and Debashis Ghosh (eds.), *X-ray diffraction at elevated temperatures: a method for in situ process analysis*, VCH Publishers, New York (1993) p.82.
- 10) Unpublished work of Colapietro, Helliwell, Spagna and Thompson: In J. R. Helliwell, *Macromolecular Crystallography with Synchrotron Radiation*, Cambridge University Press, Cambridge, (1992) p.247.

きいワード

ダイヤモンドアンビル

アンビル材料にブリリアントカットした一対のダイヤモンドを用いた超高压発生装置。ダイヤモンドは可視光やX線等に対して透明であるため、超高压下での種々の物性測定に広く用いられている。圧力発生原理は Bridgman によって発明された対向アンビル方式の加圧装置と同じである。アンビル材料として、ダイヤモンドは最も硬い物質であるため、現在、衝撃圧縮法以外の静的方法によって、5Mbarにも達する圧力を発生し得る唯一の方法である。単結晶用ダイヤモンド

アンビル装置の場合、宝石用ブリリアントカットした0.125カラットのダイヤモンドを用いたとき、上面のガードルの直径は3.3mmであるから、下面のキュレット面を直径0.6mmに研磨すると、面積比は約30倍となる。厚さ0.1-0.2mmの金属ガスケットにあけた直径0.2-0.1mmの穴(厚さや穴の直径は、実験の圧力条件により異なる)に圧力媒体と試料単結晶を封入し、両側から一対のダイヤモンドで挟み加圧する。単結晶の高圧実験では、その圧力限界は事実上使用する圧力媒体の静水圧性の限界で決まる。