

若手奨励賞受賞

トピックス

白色ラウエ法による極微小単結晶の構造精密化

萩谷 健治

姫路工業大学生命科学科*

Refinement of the structure of a micro crystal
with white Laue method

Kenji HAGIYA

Institute of Life Science, Himeji Institute of Technology

For structural studies of micro crystals, the Laue method combined with synchrotron radiation has been proved to be a powerful tool (K. Ohsumi *et al.*, 1991). The possibility of refining the structure based on the intensities of Laue reflections was shown by Wood, Thompson & Moffat, 1983. Their refinement program uses an experimentally determined instrument function to describe the incident beam intensity and the film response as functions of wavelength. A new software system to deal with the Laue pattern recorded on an imaging plate (Fuji Co. Ltd.) has been developed. The system allows to refine both the structure parameters and the instrument function at the same time. In this report, the details of the development of the system are described and the structure analysis of micrometer-sized material by the procedure of the present system is shown as an example.

1. はじめに

X線単結晶構造解析法における通常の回折強度測定には、特性X線等の単色光を入射線とした単色法を用いている。広い波長範囲で高輝度のX線を発生する放射光を利用する場合であっても、モノクロメータによって単色化して測定を行うことが一般的である。これに対し、白色光を入射線としたラウエ法を用いて回折強度を測定し、この積分強度に基づいて結晶構造を精密化できる可能性がI. G. Wood *et al.*¹⁾によって示された。

さらにJ. R. Helliwell *et al.*²⁾は、これとは違った解析法を開発し、蛋白質結晶等のX線による損傷を受けやすい結晶の構造精密化に利用している。

また高輝度のX線を発生する放射光は、微小な結晶の構造解析を可能にする光源として期待され、さまざまな実験が試みられている³⁻⁵⁾。これらは単色法によって行われているが、これに対しOhsumi *et al.*⁶⁾は白色ラウエ法を用いサブミクロンサイズの極微小単結晶の構造精密化に成功して

* 姫路工業大学生命科学科 〒6780012 兵庫県赤穂郡上郡町金出地1479-1
TEL 07915-8-0216 FAX 07915-8-0216 e-mail hagiya@sci.himeji-tech.ac.jp

いる。特に白色ラウエ法は、X線フィルムやイメージングプレート（富士写真フィルム(株)^{7,8)}等の2次元検出器を用いた写真法であり、また露光時間の全てを回折強度の測定に利用できるため、他の測定法に比べ短時間で数多くの回折点を測定することが可能になるという利点がある。さらに測定中に結晶を動かす必要がないので、極微小領域の構造解析⁹⁾にも利用されている。筆者は、この極微小単結晶および極微小領域の構造解析法の開発グループの一員として参加して以来、解析ソフトウェアの開発を行っているが、本報ではその開発経緯と現時点での性能評価を解析例と共に紹介する。

2. 白色ラウエ法

2.1 回折強度

白色ラウエ法における、回折球を図1に示す。入射線が白色光であるため、回折球は入射X線の最長波長 (λ_{\max}) から最短波長 (λ_{\min}) までの厚みを持ち、この間にあるすべての逆格子点が回折に寄与している。図1に示したように指数 $\mathbf{h}(h\ k\ l)$ のラウエ斑点は、指数 $n\mathbf{h}(nh\ nk\ nl)$ のブラッグ反射の重なりとなっている。この結果、ラウエ反射 \mathbf{h} の回折強度 $I(\mathbf{h})$ は各々のブラッグ反射の回折強度の和であるから、結晶構造因子 F との関係は次式で表される。

$$I(\mathbf{h}) \propto \sum_n |F(n\mathbf{h})|^2 \cdot L(\lambda_h/n) \cdot p \cdot A(\lambda_h/n) \cdot E(\lambda_h/n) \cdot J_o(\lambda_h/n) \cdot P(\lambda_h/n)$$

ここで、 L はローレンツ因子、 p は偏光因子、 A は吸収因子、 E は消衰因子であり、これらの因子は単色光を用いた解析の場合でも同様に考慮すべきものである。単色法と白色ラウエ法との主な違いは、回折強度がブラッグ反射の和で表されることと、試料位置における入射光のスペクトル J_o 、および測定に使用した二次元検出器の波長に対する感度特性 P を考慮しなければならないことである。この2つの積の波長依存性については、以下に述べるような取り扱い方が用いられている。

J. R. Helliwell *et al.*²⁾は、同じ試料に対し、単色光を用いて測定した回折強度と白色ラウエ法を用いて測定した回折強度の比、あるいは結晶方位を変えて撮影したラウエ写真の回折強度変化を用いて、この波長依存性を決定している。この際に用いるラウエ反射は、ブラッグ反射の重なりが1ないし2個のものに限っている。この方法は解析時間がかなり必要ではあるが、結晶構造因子の観測値が得られるため単色法と同じ計算方法によって構造精密化を行うことができるという利点がある。しかしながら、ブラッグ反射の重なりが1つのみからなるラウエ反射の個数が少ない場合、解析精度が下がる恐れがある。このため、白色ラウエ法によってのみ回折強度が得られ、その回折点の数も少ない極微小単結晶や極微小領域の構造解析に適用することは難しい。

Wood *et al.*¹⁾は、標準試料として用いたシリコン単結晶の結晶方位を変えて回折強度の測定を行い、1 1 1 反射の回折強度変化からこの波長依存性を決定し、これを他の試料の構造解析に適用している。この方法では、ラウエ反射の回折強度をそのまま使って構造精密化を行っている。その際に、標準試料と目的とする試料の回折強度を測定

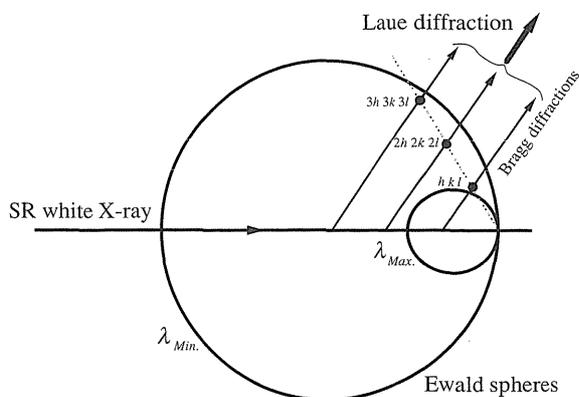


Figure 1. Geometry of Laue diffraction and Bragg diffractions.

する時に起こりうる入射 X 線に関する変動は無視している。しかしながら極微小単結晶や極微小領域の回折強度を測定する際に、 J_0 は次の理由により変化すると考えられる。まず、高い S/N 比のデータをを得るためには、入射 X 線を細く絞って余分な散乱を減らす必要があるが、この光学系の調整の程度によって変化する。またこのような光学系の場合、長時間の実験では、放射光リングの軌道変動による影響を受けやすい。この他、X 線行路中の大気の圧力、湿度の変化によって、X 線の吸収や散乱の程度が変化することも理由の一つとして上げられる。そこで我々は、 J_0 と P の積 $I_0P(\lambda)$ をある簡単な関数で表し、この関数を構造パラメータと共に精密化することにした。

2.2 構造精密化

ここでは、我々の行っている構造精密化の方法と、その結果の評価法について簡単に述べる。前述したようにラウエ反射の回折強度は回折線の波長を変数とする関数になっている。この波長は結晶方位に依存しているため、結晶方位を正確に求めることが構造精密化のために必要である。そこで構造精密化を行う前に、まず測定した全ての回折点に指数を付け、次に回折点位置の測定値と計算値が一致するように最小二乗法を用いて結晶方位の精密化を行っている。

ラウエ反射の積分強度に基づいた構造の精密化は、次の R 因子を最小にすることで行っている。

$$R = \frac{\sum (I_o(\mathbf{h}) - k \cdot I_c(\mathbf{h}))^2}{\sum I_o(\mathbf{h})^2}$$

ここで $I_o(\mathbf{h})$, $I_c(\mathbf{h})$ はそれぞれ指数 \mathbf{h} のラウエ斑点の回折強度の観測値と計算値であり、 k はスケール因子である。吸収と消衰^{10,11)}の補正も必要に応じて行うことができる。これらの補正を行うために用いる線吸収係数などの係数は、それぞれの

回折している波長によって異なるため、各々の回折波長に対する値を結晶外形から計算している。吸収補正は、通常観測値に対して行うが、このように回折波長に対して補正の値が変わるため、計算値に対して行っている。

構造精密化の計算が終了した時点で、以下の方法により解析結果の信頼性を評価している。通常、結晶構造解析法では結晶構造因子から計算される値に基づいて評価しているため、これらの結果と我々の行った結果を容易に比較するために、この方法を用いている。まず、指数 $n\mathbf{h}$ の観測構造因子の絶対値 $|F_o(n\mathbf{h})|$ を次式によって求める。

$$|F_o(n\mathbf{h})| = |F_c(n\mathbf{h})| \left(\frac{I_o(\mathbf{h})}{k \cdot I_c(\mathbf{h})} \right)^{1/2}$$

ここで、 $|F_c(n\mathbf{h})|$ は指数 $n\mathbf{h}$ の構造因子の計算値である。この値を用い、以下に示す r 因子及び R_{eq} 因子を計算し、評価の指標としている。

r 因子は次式で定義されるものであり、通常、結晶構造解析法で用いられている評価の基準である。式中の総和は全ての $n\mathbf{h}$ について行う。

$$r = \frac{\sum (|F_o(n\mathbf{h})| - |F_c(n\mathbf{h})|)^2}{\sum |F_o(n\mathbf{h})|^2}$$

また、この値とは別に、次の R_{eq} 因子による評価も行っている。これは結晶学的に等価な反射間の強度の一致を示す値である。

$$R_{eq} = \frac{\sum (|F_o(n\mathbf{h})| - |F_o(n\mathbf{h}')|)^2}{\sum |F_o(n\mathbf{h})|^2}$$

ここで $n\mathbf{h}'$ は $n\mathbf{h}$ と等価な反射の指数を表す。対称性の高い結晶の場合は、結晶学的に等価なラウエ斑点を含むことが多いため、 R_{eq} 因子による解析結果の評価が有効となる。この因子は単色法の場合には測定精度を判断する基準であるが、こ

では特に $I_oP(\lambda)$ の最適化が適当であるかを判断する基準として使われる。これら r 因子, R_{eq} 因子が充分低い値となれば, 解析が正しく行われたと判断することができる。

3. $I_oP(\lambda)$ の関数型の決定

$I_oP(\lambda)$ の関数型が適当でない場合には構造精密化を正しく行うことができないため, 本報で紹介する解析法の最も重要な部分はこの関数型の決定である。また極微小単結晶や極微小領域の構造解析では特に観測される回折点の数が少ないため, 関数を表現するためのパラメータ数を極力少なくする必要がある。我々は本解析法の開発当初より, 簡単な関数として, 3, 4, 5 次関数, ローレンツ関数, 非対称ローレンツ関数, ガウス関数, 非対称ガウス関数等の様々な関数を試してきた。この節ではこれらの関数のうちいくつか例を挙げて, その決定のプロセスについて述べる。

3.1 実験

適当な $I_oP(\lambda)$ の関数型を決定するために, 高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の BL-4B で予備的な実験を行った。測定は, 任意の方位のラウエ写真を撮影できるように四軸型回折計に試料を取り付け, 試料の後方に平板状のイメージングプレートを設置して行った。空気散乱によるバックグラウンドの増加を防ぐために, この装置全体を真空にするための真空槽を備えている。空気等からの散乱によるバックグラウンドを極力抑えるために, ベンディングマグネットから発生した放射光をビームラインに設置してある2つの四象限スリットを用いて細く絞った。最終的に得られたビームサイズは, 約 $80 \mu\text{m}$ (水平方向) \times 約 $60 \mu\text{m}$ (垂直方向) である。

試料には構造のわかっているスピネル (MgAl_2O_4 , 立方晶系 $Fd\bar{3}m$, $a=8.080 \text{ \AA}$) を用いた。この試料を粉碎し, 約 $10 \mu\text{m}$ 径の単結晶を光学顕微鏡下で選び出した。これを端が $1 \mu\text{m}$ 以下の細

いガラス棒の先端にエポキシ樹脂で接着して, 測定に使用した。この試料の結晶方位を四軸型回折計の ϕ 軸を利用して 1° ずつ変化させ, 結晶方位の異なる4枚のラウエ写真を撮影した。カメラ半径は約 119.5 mm であり, それぞれのラウエ写真について蓄積電流値 $168, 166, 164, 162 \text{ mA}$ の時に 10 sec 露光した。イメージングプレートの読み取りは, ドラム型イメージングプレート読み取り装置⁷⁾を使用して行った。

4枚のラウエ写真について回折点の指数付けと回折強度の測定を行い, 結晶方位の精密化をそれぞれについて行った。4枚のラウエ写真で得られた回折強度のうち比較的強度の強い 400 反射と 311 反射およびそれらと等価な反射のものを合わせ, 計23個を計算に使用した。既知の結晶構造因子 F の値を用い, 適当な $I_oP(\lambda)$ の関数形を仮定して, $I_oP(\lambda)$ の精密化を行った。この時, 吸収および消衰効果の影響は無視して行った。

3.2 結果

まず手始めに $I_oP(\lambda)$ を3次関数と仮定して解析を行ってみた。3次関数の係数(4個)と4枚のラウエ写真間のスケール因子(3個)の7個のパラメータを精密化した結果 $R=0.0049$ を得た。

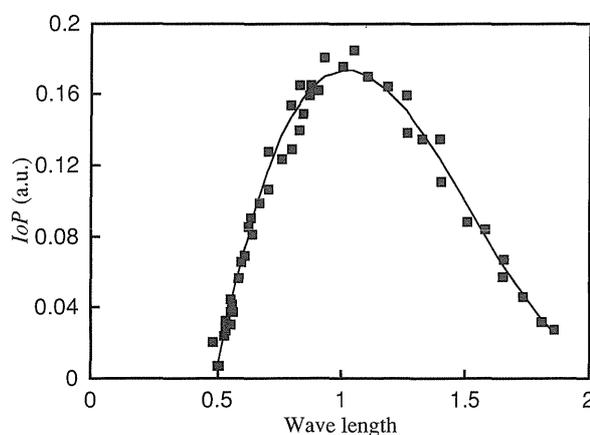


Figure 2. $I_oP(\lambda)$ expressed as a cubic function based on the intensities of Laue diffractions of a spinel (MgAl_2O_4).

この時の各反射の回折強度から計算される I_oP の値を黒い四角で、精密化した $I_oP(\lambda)$ を曲線で図2に示す。この図から、波長が約0.5 Å以下の領域で I_oP の値が負になることがわかる。しかしながら、これまでに測定したラウエ写真からは、約0.3 Åまでは入射 X 線の強度があることが認められている。このことから3次関数では不相当と判断される。

次に5次関数を仮定した場合について述べる。同様の精密化を9個のパラメータについて行い、 $R=0.0037$ を得た。この時の一致の様子を図3に示す。この図から、3次関数と仮定した場合に見られたような、 I_oP の値が負になる領域は存在していないことがわかる。しかしながら、5次関数を仮定した場合には波長が約0.4 Åの所で I_oP の値はほぼ0になり、それより短波長になると値が増えるという振る舞いをしている。BL-4Bにおける放射光強度の波長分布からは、波長が短くなるに従って単調に増加し1 Å付近で最大となり、その後は単調に減少すると期待される。このことから、5次関数もあまり適しているとはいえない。さらに3次関数と同様に、求めた係数からその形が直感的に分かりにくいという欠点もある。

その後、いくつかの関数型を試したが満足のい

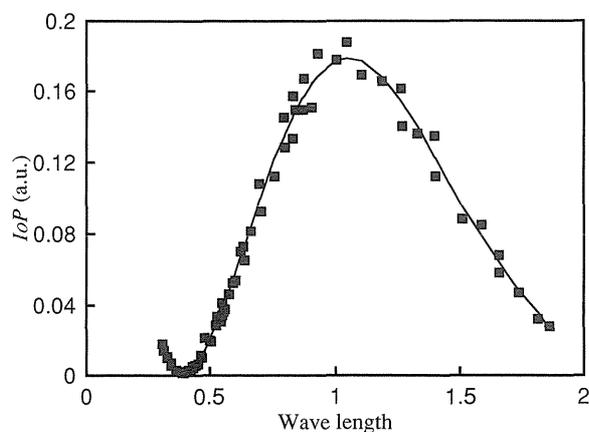


Figure 3. $I_oP(\lambda)$ expressed as a polynomial function of 5th order based on the intensities of Laue diffractions of a spinel ($MgAl_2O_4$).

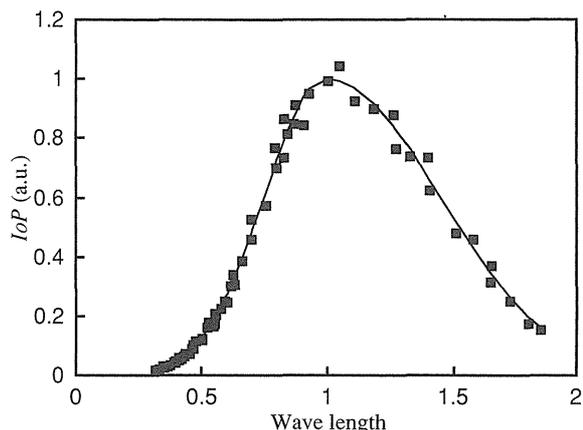


Figure 4. $I_oP(\lambda)$ expressed as an asymmetric Gaussian function based on the intensities of Laue diffractions of a spinel ($MgAl_2O_4$).

く結果は得られなかった。最終的には、BL-4Bにおける放射光の X 線強度波長分布が非対称ガウス関数に似ていることに注目し、この関数を仮定して精密化を行った ($R=0.0034$)。この時の一致の様子を図4に示す。 R 因子の比較からは、5次関数を仮定した場合とほぼ同程度の一致と考えられるが、5次関数を仮定した場合にはパラメータ数が9個、非対称ガウス関数を仮定した場合には7個である。このことと関数の形が直感的に分かりやすいという点も考慮して、次式で示す非対称ガウス関数を $I_oP(\lambda)$ の関数型と決定した。

$$I_oP(\lambda) = \exp[-\alpha(\lambda - \lambda_m)^2] \quad (\alpha > 0)$$

ここで、 λ_m を $I_oP(\lambda)$ の最大値を与える波長とし、 $\alpha = \alpha_s (\lambda < \lambda_m)$, $\alpha = \alpha_t (\lambda \geq \lambda_m)$ とする。

4. $I_oP(\lambda)$ のパラメータの誤差の影響

ここでは $I_oP(\lambda)$ のパラメータのうち特に α_s と α_t の誤差が、どの程度構造パラメータに影響するのかを調べた結果について述べる。特に温度因子は指数関数の形で与えられるために、非対称ガウス関数の影響が最も大きいと予想される。また白色ラウエ法を用いて構造解析を行った結果と、

単色法を用いた結果を比較すると、その温度因子にずれが生じていることが報告されている^{12,13)}。さらに、Rieck *et al.*⁵⁾は $2.2 \mu\text{m}^3$ の微小結晶の構造解析を単色法によって行い、非常に大きな温度因子の値を報告している。これらの温度因子の値の異常も興味のあるところであるので、本報の解析法との比較も行ってみた。尚、以下の実験は清水川豊博士が中心となって行ったものであり、この実験データを用いて構造パラメータへの影響を調べた。

4.1 実験および解析

蛍石 (CaF_2 , 立方晶系 $Fm\bar{3}m$, $a=5.463 \text{ \AA}$) の構造パラメータは、Ca と F の温度因子 ($B(\text{Ca})$, $B(\text{F})$) のみであるので、これを試料として用いた。通常実験室で用いられている封入管式の X 線発生装置を用いた解析結果と比較するために、蛍石の単結晶を直径 $100 \mu\text{m}$ 径の球形に整形して測定に使用した。

通常の X 線発生装置を用いた単色法による実験は、四軸型回折計 AFC-5 (株リガク) を使用し、グラファイトで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線で行った。白色ラウエ法による回折強度測定には、3.1 で述べたものと同様の装置を用いている。ただし、試料が大きいために入射光はあまり絞っていない。平板のイメージングプレートを使用し、カメラ半径 61.2 mm で 30 msec の露光を行った。また、強度の読み取りは BAS-2000 (富士写真フィルム株) によって行った。

単色法による実験の解析は、結晶計算システム XTAL¹⁴⁾ 中の最小二乗法 CRYLSQ¹⁵⁾ を用いた。吸収補正および消衰補正を行い、等方性温度因子 $B(\text{Ca})$, $B(\text{F})$ を精密化した結果、 $B(\text{Ca})=0.52(1)$, $B(\text{F})=0.82(2)$ の時、 $r=0.025$ となった。

白色ラウエ法による実験では、得られたラウエ写真中の回折点の指数付けと回折強度の測定を行い、結晶方位の精密化を行った。得られた42個の回折強度を計算に使用し、吸収および消衰効

果の影響を考慮に入れ、構造精密化を行った。この結果、 $B(\text{Ca})=0.47(5)$, $B(\text{F})=0.75(5)$, $\alpha_s=10.2(4)$, $\alpha_l=2.14(3)$, $\lambda_m=0.936(6)$ の時、 $R=0.00014$, $r=0.044$, $R_{eq}=0.0070$ が示されている。ここで得られた温度因子の値は、通常の解析を行って得られた結果と標準偏差の範囲内で一致している。

4.2 温度因子との相関

ここで、 $IoP(\lambda)$ のパラメータの誤差の影響を考察するために、 α_s をある値に固定し、他のパラメータを精密化した時の、2つの温度因子と

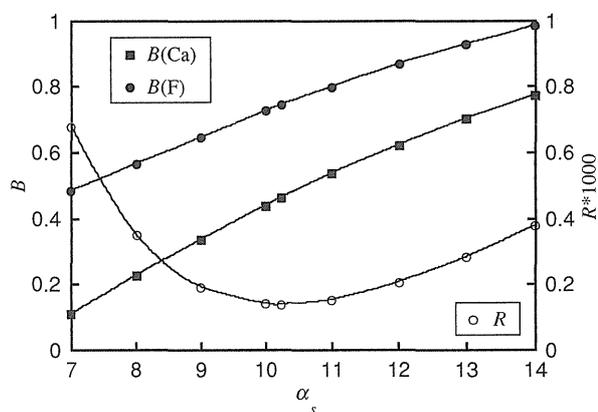


Figure 5. Change of isotropic temperature factors $B(\text{Ca})$ and $B(\text{F})$ as functions of parameter α_s . Squares and solid circles indicate isotropic temperature factors of the Ca atom and those of the F atom, respectively. Open circles indicate the residual factor R multiplied by 1000.

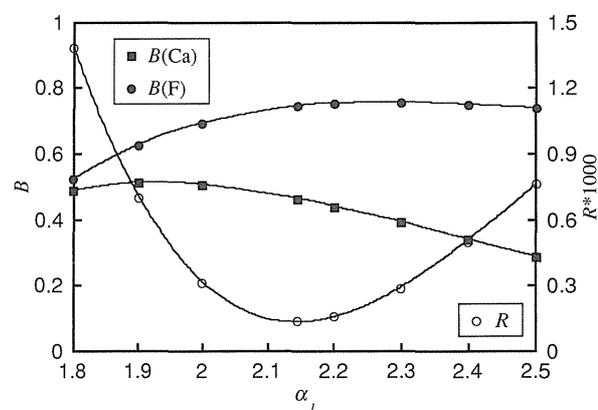


Figure 6. Change of isotropic temperature factors $B(\text{Ca})$ and $B(\text{F})$ as functions of parameter α_l . Squares and solid circles indicate isotropic temperature factors of the Ca atom and those of the F atom, respectively. Open circles indicate the residual factor R multiplied by 1000.

R 因子の値を図5に示す。同様に α_l について行った結果を図6に示す。図5で見られる R 因子の変化よりも、図6での変化の方が大きく極小値に収束しやすいことがわかる。また、この極小値付近 ($2.1 < \alpha_l < 2.2$) で温度因子の変化は小さいので、 α_l の温度因子への影響は少ないと考えられる。しかしながら、図5では R 因子の変化は緩やかであるが、温度因子の変動は比較的大きいので、 α_s の温度因子への影響は大きいことがわかる。これらのことから、上述の温度因子の若干の差は、 α_s の誤差によるものと考えられる。通常の解析を行って得られた温度因子の値が正しいものとするれば、図5からこの測定を行った時の α_s の値は約11でなければならないことが読みとれる。

以上のことから、温度因子の値と $I_0P(\lambda)$ のパラメータ (特に α_s) の間の相関が大きいことがわかる。温度因子に関する精密な議論を行う際にはこの相関が問題になってくると予想されるが、現在 $I_0P(\lambda)$ として使用している非対称ガウス関数でも、ほぼ正しい温度因子を与える。

ここで、ラウエ法を用いた構造解析法で報告されている温度因子の値のずれについて、以上の結果も交えて述べる。白色ラウエ法を用いて構造解析を行った結果と、単色法を用いた結果を比較した研究には、D. G. de Anderez *et al.*¹²⁾ と M. Helliwell *et al.*¹³⁾ の報告がある。前者では、白色ラウエ法で求めた温度因子の方が小さいが、後者では大きい値が報告されている。これらの研究は、入射光の波長依存性と測定に使用した2次元検出器 (X線フィルム) の波長依存性を、結晶方位を変えて撮影したラウエ写真の回折強度変化から決定する方法を用いている。この波長依存性は温度因子との相関が強いため、このような違いが生じたと考えられる。蛍石の解析例では、白色ラウエ法を用いた場合、その温度因子は小さくなっている。白色ラウエ法で得られる温度因子の値が単色法による値に比べて系統的に大きくなるか、小

さくなるか、またはほぼ同じ値になるか興味のあるところである。この点については、 $I_0P(\lambda)$ の関数型の改善をパラメータを増やすことも含めて、詳細に検討する必要がある。

次に、Rieck *et al.*⁵⁾ の報告した $2.2 \mu\text{m}^3$ の微小結晶 (蛍石) の構造解析結果には、非常に大きな温度因子の値 ($B(\text{Ca})=1.50(47)$, $B(\text{F})=2.61(78)$) が示されている。彼らは、これを試料が非常に小さいために、消衰効果が無視できるためであるとしている。しかしこれは、測定した領域が狭いこと ($\sin \theta/\lambda < 0.45$) と測定誤差が大きくなることによるのではないかと考えられる。彼らの示した $R_{eq}=0.16$ は、通常の単色法で測定したときの値よりも一桁ほど大きい。また、等価な反射の回折プロファイルが示されているが、その回折角の誤差も約 0.12° と大きい値になっている。これらのことから、測定精度に問題があったのではないかと推察される。特に、この研究で用いている四軸型回折計は、回折強度の測定に際し試料を動かす必要があり、また長い測定時間も必要である。このため、何らかの変動を受けやすい。この点で、白色ラウエ法を用いた構造解析は、短時間で測定が可能であり、もし何らかの変動を受けている場合でも、全ての回折点に対して変動が一樣であることから、極微小単結晶の構造解析および極微小領域の構造解析に適している。

5. おわりに

このソフトウェアの性能を総合的に評価するために、 α -石英 (SiO_2 , 三方晶系 $P3_121$ または $P3_221$, $a=4.9137 \text{ \AA}$, $c=5.4047 \text{ \AA}$) の原子座標と温度因子のパラメータの精密化を試みた。

試料として、粉碎した合成石英から $1.5 \mu\text{m}$ の単結晶を光学顕微鏡下で選び出した。これを、端が $1 \mu\text{m}$ 以下の細いガラス棒の先端にエポキシ樹脂で接着した。測定には、3.1や4.1で述べた装置を改良したものを使用した。この装置は、半径 100 mm のカメラ半径を持つワイセンベルグカメ

ラに幅20 mm 長さ40 mm の大きさのイメージングプレートを用いたものである。円筒形のフィルムカセットを使用することで、一度に広い領域の回折強度を測定することができる。また前の装置と同様に、空気の散乱によるバックグラウンドの増加を防ぐために、この装置全体を真空にするための真空槽を備えている。この装置に試料を取り付け、60分間の露光を行い (2.5 GeV 運転、蓄積電流値は267~263 mA)、その結果、44個の反射の位置と回折強度を得た。

ここで行った解析では、異常分散項は考慮していないために、空間群 $P3_121$ と $P3_221$ を区別することはせず、 $P3_221$ と仮定した。構造精密化を行った結果、 $R=0.0030$, $r=0.051$, $R_{eq}=0.0098$ を得た。4.2で述べた蛍石の解析結果に比べて、 R 因子は一桁大きい値になっているが、この主な理由として、試料が小さいために回折強度が弱く、その測定誤差が大きくなったことが考えられる。さらにこの試料の場合、温度因子として非等方性のものを用いなければならないが、そうすると負になってはいけなパラメータが負になってしまうので、この解析では等方性温度因子を用いている。このことも、 R 因子の大きい理由として考えられる。しかしながら、 r 因子と R_{eq} 因子は、共に蛍石の解析結果と同程度の値が得られているので、解析自体は正しく行われたと判断することができる。この解析により得られた構造パラメータと Kihara¹⁶⁾による値を表1に示す。酸素の温度因子以外のパラメータは全て標準偏差の範囲内で一致しているが、標準偏差の値は比較的大きい。これは、回折強度が弱く測定点数が少なくなってしまうことが理由として考えるが、結晶方位を変えて同じ試料のラウエ写真を撮影するなどの工夫をしてデータ点数を増やすことにより、改善することができるであろう。ここでの結果は、測定誤差のために多少値がずれていたり、標準偏差の値も大きくなった場合であるが、そのような場合でも我々の開発した解析方法で構造精密化ができ

Table 1. Atomic parameters of α -quartz

| | | This study | K. Kihara (1990) |
|----|-----|------------|------------------|
| Si | x | 0.469(1) | 0.4697(1) |
| | y | 0 | 0 |
| | z | 1/6 | 1/6 |
| | B | 0.6(1) | 0.53(1)* |
| O | x | 0.414(3) | 0.4133(3) |
| | y | 0.269(2) | 0.2672(3) |
| | z | 0.285(1) | 0.2855(2) |
| | B | 1.3(2) | 1.00(2)* |

$$* B_{eq} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* (a_i, a_j) U_{ij}$$

ることがわかる。

広い波長範囲で高輝度の X 線を発生する放射光の特徴を充分生かすという意味で、白色ラウエ法による構造解析は今後ますます利用価値が高くなると思われる。現時点ではパラメータ数を限定しているために、 $I_0P(\lambda)$ を非対称ガウス関数で近似しているが、さらに精密な構造解析を行うためには、より厳密な形で求める必要がある。この点については、今後も改良を重ねていく予定である。

最後に平成8年度放射光学会若手奨励賞に選ばれたことは、大変光栄なことであり、また今回寄稿する機会に恵まれたことに感謝しております。この研究は極微小単結晶および極微小領域の構造解析法の開発グループによって行われたものであり、多くの方々のお世話になりました。なかでも大隅一政教授、大政正明教授には多くのご指導を賜りました。心より感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) I. G. Wood, P. Thompson and J. C. Matthewman: *Acta Cryst.*, **B39**, 543 (1983).
- 2) J. R. Helliwell, J. Habash, D. W. J. Cruickshank, M. M. Harding, T. J. Greenhough, J. W. Campbell, I. J. Clifton, M. Elder, P. A. Machin, M. Z. Papiz and S. Zurek: *J. Appl. Cryst.*, **22**, 483 (1989).
- 3) R. Bachmann, H. Kohler, H. Schulz, H. P. Weber, V. Kupcik, M. Wendschuh-Josties, A. Wolf and R. Wulf: *Angew. Chem.*, **95**, 1013 (1983).
- 4) R. Bachmann, H. Kohler, H. Schulz and H. P. We-

- ber: *Acta Cryst.*, **A41**, 35 (1985).
- 5) W. Rieck, H. Euler and H. Schulz: *Acta Cryst.*, **A44**, 1099 (1988).
 - 6) K. Ohsumi, K. Hagiya and M. Ohmasa: *J. Appl. Cryst.*, **24**, 340 (1991).
 - 7) J. Miyahara, K. Takahashi, Y. Amemiya, N. Kamiya and Y. Satow: *Nucl. Instrum. and Meth.*, **A246**, 572 (1986).
 - 8) M. Ito and Y. Amemiya: *Nucl. Instrum. and Meth.*, **A310**, 369 (1991).
 - 9) K. Ohsumi, M. Uchida, K. Hagiya, M. Miyamoto and M. Ohmasa: *Acta Cryst.*, **A52**, C-23 (1996).
 - 10) P. J. Becker and J. Coppens: *Acta Cryst.*, **A30**, 129 (1974).
 - 11) P. J. Becker and J. Coppens: *Acta Cryst.*, **A30**, 148 (1974).
 - 12) D. G. de Anderez, M. Helliwell, J. Habash, E. J. Dodson, J. R. Helliwell, P. D. Bailey and R. E. Gammon: *Acta Cryst.*, **B45**, 482 (1989).
 - 13) M. Helliwell, D. G. de Anderez, J. Habash, J. R. Helliwell and J. Vernon: *Acta Cryst.*, **B45**, 591 (1989).
 - 14) S. R. Hall and J. M. Stewart: Eds. *XTAL2.2 User's Manual*. Universities of Western Australia and Maryland. (1987).
 - 15) R. Olthof-Hazekamp: *CRYLSQ* (1987).
 - 16) K. Kihara: *Eur. J. Mineral.*, **2**, 63 (1990).