

オフセンター型極低温 4軸回折装置

理学部 増山博行・笠野裕修

1. はじめに

標記の装置(以下、HUBERと呼ぶ)が平成6年度の一般設備費で購入され、機器分析センターの動的構造解析装置(DIP3000)のX線発生装置の右側窓を利用して設置された。この装置は4軸型X線回折装置として、単結晶の構造解析を行うに必要な回折強度を自動的に測定するほか、逆格子空間の任意のメッシュスキャンを行って散漫散乱の測定をすることが出来る。

この装置の最大の特徴は、ヘリウム循環型の小型冷凍器を搭載し、室温~15 Kの温度での回折強度を測定できることである。従来センターのX線回折計では液体窒素の気化ガスの吹き付けによって低温を得ていたため、到達できる温度はせいぜい100 Kどまりであった。HUBERは液体窒素温度あるいはそれ以下の結晶構造の決定や構造相転移の機構の解明に大いに役立つX線回折装置である。以下、既存の装置の比較して本装置の特性・使用方法、測定データの前処理、ならびに測定例について簡単に述べる。

2. X線回折装置としての特性

現在、機器分析センターのX線回折装置には次の4つのものがある。

- (1) AFC5 (理学電機製1983設置; 4軸型回折計)
- (2) DIP3000 (マックサイエンス製1994設置;
ワイセンベルグ形イメージングプレート装置)
- (3) DIP220 (マックサイエンス製1994設置;
小角用回転式イメージングプレート装置)
- (4) HUBER (フーバー+マックサイエンス製
1995設置; 4軸型回折計)

はじめに述べたように、(1)と(4)は類似の装置であり、カウンター法で逆格子空間内をスキャンして回折強度を測定する。

これに対して、(2)と(3)は写真法であり、イ

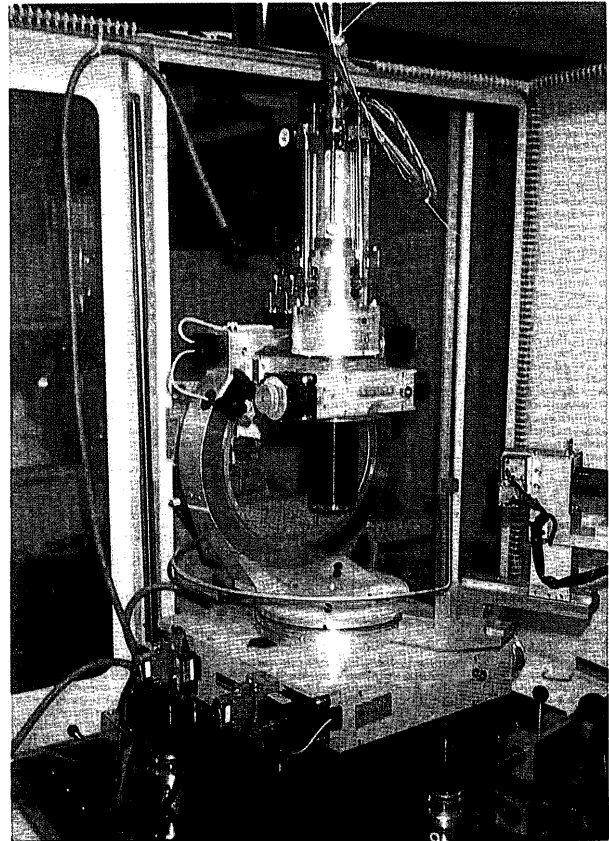


図1 HUBERの外観

メージングプレート(IP)上に回折強度を記録し、これを読み取り装置で読みとる。特に(3)の装置は、6枚のIPを逐次回転させ、あるいは分割して撮影することで、数十秒単位のコマ撮りをして、構造の動的変化を調べることができる。また、(2)の装置は高分子結晶などの数万以上の回折斑点強度を迅速(数時間~10時間)に測定できるところに特徴がある。その上、散漫散乱強度分布をグローバルに把握したり、あるいは逆格子の変化をもらさず定性的に捉えることができる。ただし、一般的な強度測定以外のデータ処理プログラムの整備は今後の課題となっている。

DIP3000とDIP220との比較はこれくらいにし、AFC5とHUBERの回折計としての比較をまとめると表1のようになる。HUBERはコンピュータ部の演算が速いこととコンソール出力が迅速であること、およびX線強度が強いことで、標準的測定時間はAFC5の半分以下である。測定した強度はプロファイルがディスプレイに表示され、不都合な斑点を除外する判定には便利である。測定データは

表1 2つの4軸回折計の比較

	AFC5	HUBER
X線発生部	60kV200mA	60kV400mA (18kW)
モノクロメータ	ベントグラフィット	平板グラフィット
2θ (°)	-90~132	-90~90
ω (°)	-45~61	-30~30
χ (°)	-175~175	-180~180
ϕ (°)	-180~180	-175~175
制御コンピュータ	PANAFACOM U1100	NSSUN SP/5FX1
コンソール	サマルプリンター	17" カラーディスプレイ
データ媒体	磁気テープ	LAN転送

途中の分を含め、LANで研究室に取り込める。サンプルの温度制御もコンピュータ側からでき、標準測定に関してはサンプルセット以外、研究室からモニターすることも不可能ではない。

他方、AFC5は時代遅れの制御がネックであるので、機器分析センター建屋へ移設を機に制御コンピュータ部を最新のパソコンに取り替えることが予定されている。LANとも接続し、使い勝手はHUBER同様によくなるはずである。

HUBERは極低温冷凍機(クライオ; APD製DE201)を搭載するため、堅牢な造りである反面、4軸角度範囲が狭い。表1の値はMoK α 線の場合であるが、CuK α 線ではさらに狭まるし、クライオ搭載時は天井から吊して荷重を軽減しているので χ は $\pm 45^\circ$ の範囲に限定される。

3. HUBER回折計の使用上の注意

基本的には既存のAFC5と同様の測定であるが、いくつかの相違点、留意点について述べよう。

1) 制御コンピュータ

SUNのEWS [MicroSPARCII (85MHz)]で、主記憶32MB、ハードディスク1GBである。OSはunixの日本語Solaris1.1.1でOpenWindow上で測定プログラム(マックサイエンスのMXCシステム)が走る。

2) ゴニオメータ

HUBER製の堅牢なオフセンターゴニオ424+511.1である。 χ クレードルには制御電流がむき出しに流れているので、触らぬよう、また汚さぬように注意が必要。

3) 光学系

マックサイエンス製のMXCシステムと同じ仕様。

4) サンプルのマウント

通常のゴニオヘッドにマウントする時は、結晶支持棒の有効長は20mm(AFC5の規格)でも16mm(DIP3000の規格)でもよい。なにしろHUBERのゴニオステージの高さは数cmの移動が可能だから。

クライオにマウントする時は直径1.9mm、長さ10mmの熱伝導のよい棒(サファイアがベスト)の先に結晶をつけなければならない。クライオは上下調整範囲は5mmあるが、冷却に伴ってクライオ全体が1mm程度収縮するので、それを見越してマウントする。図2に模式図を示す。接着には低温用ワニスを用いる。サンプル(黒丸)とサンプル棒は(A)図の矢印の穴に挿入し、さらに(C)図のベリリウム製のカバーをつける。X線ビームは(B)のロッド先端から7mm。

温度制御は(A)の上部のコールドヘッドの先の発熱体に流す電流で制御する。温度モニターは(A)図の上端付近であり、サンプルからはずいぶん離れている。したがって、(C)のベリリウムセルをつけ、内部に希薄なヘリウムガスを入れることで温度の均一化をはからない場合には、表示温度とサンプル温度は数10K以上離れていることがあるので、注意が必要である。

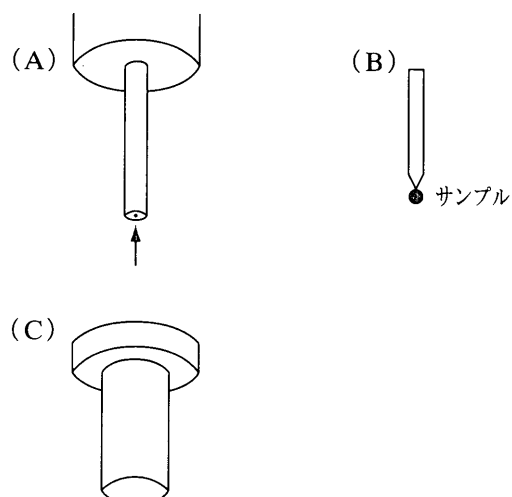


図2 クライオの試料部

サンプルは、クライオの冷却ヘッドから伸びた銅のロッドの先につけられ、周りをベリリウムカバーで囲まれる。

5) クライオの構造と低温での収縮

サンプルセルの外側にはラヂエーションシールドのアルミとキャプトンのカバーがきて、一番外側には強化カーボンファイバーのカバーをかぶせる。クライオ内部は断熱のため真空中に保たなければならない。ところでクライオはその構造上、温度による垂直方向の伸縮が避けられない。室温から50Kの間でおよそ1mm縮む。そのため、回折強度を見ながら上下の位置調整が不可欠となる。これ以下の温度での収縮は小さい。

結晶のセットはカバーをつける前は拡大鏡を見ながらできるが、カバーをつけた後の補正、ならびに温度変化による変位は、適当な回折強度を見ながら前後左右上下の微動ネジを調整することになる。

クライオ搭載時は、 χ サークルが反転した位置($\chi = 180^\circ$)をソフト的に χ の原点とみている。同時に ϕ の回転の向きを逆にしている。これらはディップスイッチの切り替えと、制御系の条件設定ファイルの取り替えで行っているの、装置維持責任者の手助けを求めるとよい。 χ サークルのリミッター位置と測定範囲角度設定も同時に行うことになる。図3に4軸角度の定義を示す。他の装置とは異なっていることに注意してほしい。

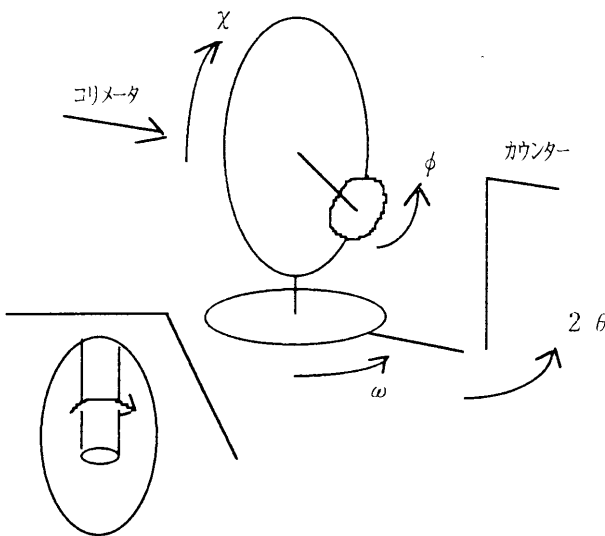


図3 4軸角度の定義

クライオ搭載時は倒立位置で $\chi = 0$ 、かつ、挿入図の矢印方向が ϕ の向き。

なお、UB行列式の定義はX線入射向きにx軸、鉛直上向きにz軸、これらと直交した右手系にy軸をとっているの、カウンター回転面がxy面となり、 2θ 、 ω は反時計回りが正の方向となる。逆格子ベクトルは次の式で与えられる。

$$a^* = \begin{pmatrix} UB_{11} \\ UB_{21} \\ UB_{31} \end{pmatrix} \quad e \quad t \quad c$$

6) クライオからの反射および吸収

ベリリウムセルは完全な非晶質ではなく、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の回折線は強度もかなり強く、 ω スキャンに対してもシャープであるので、この角度領域の測定には注意が必要である。また、アルミ、キャプトンおよびカーボンファイバーのカバーによる、1割程度(MoK α 線)の吸収も必ずしも等方的ではなく、 ϕ スキャンに対して最大5%のムラがある。これら2つの問題点はまだ未処理である。

4. HUBERの測定とデータ処理

3の(1)で述べたように、HUBERのオフセンターゴニオを制御するシステムはマックスサイエンスのMXCと呼ばれるソフトである。MXCでは、ピークサーチ、ピーク位置リファイン、ピークチェックといった補助測定以外にはただ一つの「標準測定」が用意されており、その測定条件の選択で積分強度の測定と散漫散乱の測定が実行できる。つまり、標準測定モードとして次の4つが考えればよい。

<測定モード1>

通常強度測定であり、 2θ のシェルの中の指数を連続発生させて、 $2\theta/\omega$ または ω スキャンで積分強度を計測する。スキャンのラップ強度も記録されており、随時、回折点のプロファイルをチェックしたり、プロファイルのテキストファイル出力もできる。

<測定モード2>

指数をファイル(hkl.dat)から読み込み、モード1と同様に測定する。読み込みファイルには温度変更の命令やピークリファインとUB行列の精緻化の命令も書き込める。hkl.datを作成するためのコマンドhklが用意されている。

<測定モード3>

逆格子のポイント測定。hklの指数の下限, 上限, きざみ幅と各ポイントの測定時間を指定する。散漫散乱測定用。

<測定モード4>

モード3が定点測定であるのにたいして, 各ポイントを中心とする $2\theta/\omega$ または ω スキャンを実行する。スキャンのステップ数を指定する。

今, 測定作業ディレクトリをxxxxとすると, 測定データはその下のサブディレクトリdcrdata内のファイルにブロック単位(通常100点)に収納される。構造解析のためにこれを一つのテキストファイルに連結するコマンドは

```
mx/xxxx> f c o n v
```

である。マックサイエンスの構造解析ソフトウェアC r y s t a n用のファイルfdat.cryがカレントディレクトリ(xxxx)に作成される。温度制御を含む測定指数ファイルhkl.datに従って実行した場合のデータを, 温度制御情報を含んで一つのテキストファイルに連結する場合のオプションは

```
mx/xxxx> f c o n v - c
```

であり, dcrdat.allというファイルが作成される。

標準測定のプロファイルをテキストファイルとして出力するのは

```
mx/xxxx> p c o n v - p
```

であり, pconvdat.txtというかなり膨大なデータファイルが作成される。また, メッシュスキャン(測定モード4)のデータを積分強度のテキストファイルに連結するコマンドは

```
mx/xxxx> p c o n v
```

であり, 出力ファイル名はpconvdat.txtで同上。

その他, 使用の具体的方法はマニュアルを参照していただきたい。なお, 簡易ヘルプメニューが作成してあるので, 困ったときはシェルウィンドウから

```
mx/xxxx.>more ../helpmenu
```

として参照するとよい。

マックサイエンス提供の2つのデータ変換プログラム(fconv, pconv)以外に, 手製のデータ処理プログラムを作成した。下記の(1)と(2)はHUBER制御ワークステーション上にあり, (3)以降はパソコン(PC98)上で作動する。

(1) r d d c r f

C r y s t a n用の強度データファイルfdat.cryを読み込んで, $F > \text{sig } F$ のものを結晶構造解析プログラムAXS89¹⁾の単純形式でファイル出力する。

(2) r d d c r p

メッシュスキャンデータpconvdat.txtを読み込んで, 後出の等高線作図プログラムCMAP90で処理可能な書式でファイルに書きだす。

(3) R D D C R Q

pconvdat.txtを読み込んで, 次のDCR1Dなどのプログラムで扱える1次元データ配列に変換する。

(4) D C R 1 D

上記の1次元データ配列を読み込んで, ピークプロファイルをガウス形にフィットさせ, 積分値, ピーク位置, 幅を求める。

(5) P C O N V P

p c o n v - pでプロファイルデータとして出力されたpconvdat.txtを読み込んで, ピークプロファイルをガウス形にフィットさせ, 積分値, ピーク位置, 幅を求める。

(6) S A T E L P

(4), (5)の計算結果ファイルを使って逆格子空間の強度分布をPC98のディスプレイに画像表示する。

5. 測定例

最後にHUBERによる極低温での測定例を示そう。

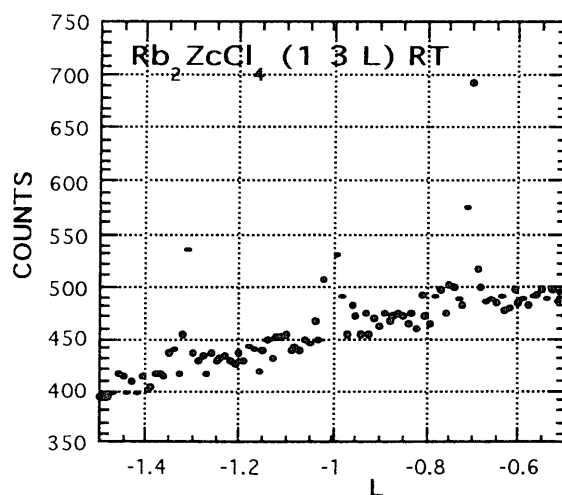


図4 Rb₂ZnCl₄の室温の衛星反射。L = -0.7と-1.3付近にあるのが不整合な衛星反射。

結晶は Rb_2ZnCl_4 の化学式で表わされる強誘電体結晶である。β- K_2SO_4 型と呼ばれる構造が基本であり、室温以下で変調構造をとる。この結晶は 74 K にも相転移点をもち、低温側で a, b 軸が 2 倍となるような超格子構造をとる²⁾。

まず最初に図 4 に示すのは、室温における不整合な衛星反射を逆格子空間で c* 方向にステップスキャンしたもので、前出の〈測定モード 3〉で測定した。次に、図 5 には 50 K で 2 つの超格子反射 (-9 -3 0), (-7 -3 0) とノーマルな反射 (-2 -6 0) の ω スキャンのプロファイルを示す。超格子のミラー指数をつかっている。なお、この測定は〈測定モード 2〉で実行された。

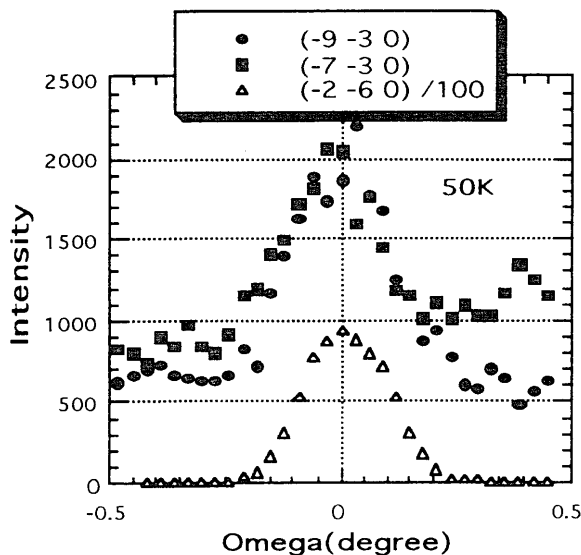


図 5 Rb_2ZnCl_4 の超格子反射の 50 K でのプロファイル。(-9-3 0) と (-7-3 0) が超格子反射。(-2-6 0) は比較のためのノーマルな反射で、強度の百分の 1 を描いてある。ピークの半値幅 (FWHM) は 0.2° で、 1.0ϕ のシングルピンホールコリメータ使用時の典型的な値である。(-7-3 0) の裾野に、サンプルカバーのベリリウム回折線が出ている。

前述のようにして自動的に温度を変え、さらに 15 K 毎に結晶方位を精緻化して 20 K から転移温度まで超格子反射強度を求めたのが図 6 である。標準反射 (-2 -6 0) の強度の変動は、クライオの温度膨張にともなうサンプルの上下移動、もしくは X 線強度の変動で、超格子反射強度をもとに相転移の秩序変数の臨界指数を議論するときなどは、

細心の注意が必要となる。

なお、ベリリウムのサンプルカバーを付けない場合は、見かけ上転移温度は 60 K であった。すなわち、測温体の位置と結晶との温度勾配は相当あることが分かる。

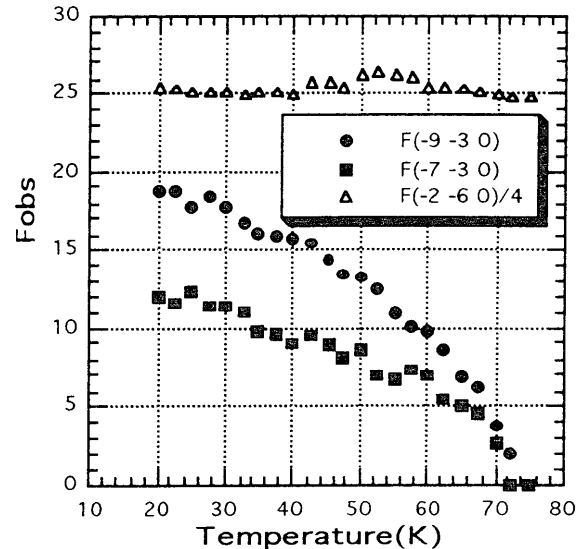


図 6 Rb_2ZnCl_4 の超格子反射の積分強度の温度依存性。F (-2 -6 0) はノーマルな反射。

6. おわりに

HUBER を室温で単なる 4 軸型回折計として使用する場合は、測定ソフトも使い易く快適である (どんな新機種にもみられがちな、初期のトラブルは完全に解消されたとは言い難いが)。実際、既存の A F C 5 とまったく同一条件で、同一サンプルで測定したが、半分程度の時間で同程度の質のデータが得られた (HUBER の方が σ (F) がかなり小さいが、これは定義の相違か)。しかし、極低温の測定については装置ならびにソフトに改良の余地が残されている。

極低温の実験テーマをお持ちの方は機器分析センター建屋への移設後の本格的共同利用に先立って、ふるって申込を行ってください。利用経験をもとに改良計画を進める予定です。

参考文献

- 1) H. Mashiyama : J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 180.
- 2) H. Mashiyama, K. Sugimoto, Y. Oohara and H. Yoshizawa : J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 3042.