

## 実習 単結晶構造解析 ビームライン：BL02B1

姫路工業大学大学院 理学研究科 小澤芳樹

SPring8 JASRI 池田直

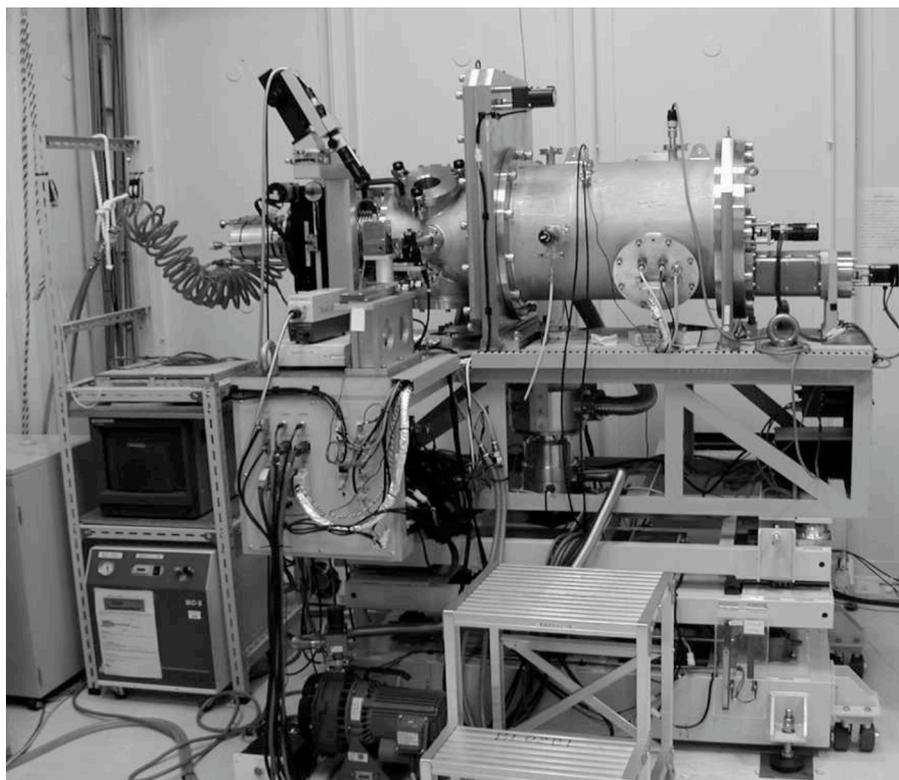


図1 BL02B1に設置された低温真空X線カメラ

単結晶構造解析は、ハードウェアの性能の向上や解析ソフトウェアの整備により、専門家でも容易にできるようになりつつある。しかしながら放射光の強力かつエネルギー分解能のよいビームの特徴を利用すれば、数ミクロンの微結晶の構造解析や、強度の弱い超格子反射、散漫散乱の精密な観測など実験室系では困難な実験が可能となる。今回の実習は、イメージングプレート (IP) を検出器とした「低温真空X線カメラ」(図1)の操作を行い、単結晶のX線回折実験の実習を行う。

### 1. BL02B1の光学系について

実験ステーションは、光学ハッチと実験ハッチの2つの部分から構成される。

BL02B1は、SPring-8 標準の偏向電磁石(bending magnet)から放射される放射光を、光学ハッチにおいてシリコン2結晶モノクロメータ(double monochromator)を使って分光し、2枚のミラーを用いて、垂直方向の集光および高調波の除去を行なう(図2)。モノクロメータに用いられる結晶面はSi(111), Si(311) 及びSi(511)を交換して用いる。取りだせるエネルギーは、5keVから115 keV( $\lambda=2.480\sim 0.108\text{\AA}$ )である。また結晶を光軸と垂直方向にたわませることにより、水平方向の集光(sagittal focusing)も行うことができる。光学ハッチから実験ハッチに導入される放射光の大きさは、集光しない状態では垂直方向に2 mm, 水平方向で4 mm 程度である。通常単結晶構造解析に用いるビームサイズは、0.5 mm  $\square$ 程度で、モノクロメータ結晶とミラーで集光し、最終的に入射スリットで整形する。

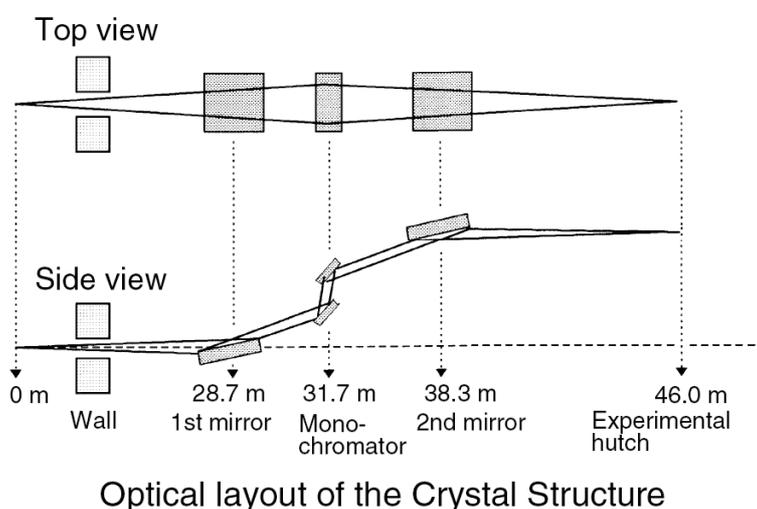


図2 光学ハッチ内モノクロメータとミラーの配置図(ビームラインハンドブックより)

## 2. 低温真空X線カメラについて

低温真空X線カメラ(Low Temperature Vacuum X-ray Camera)は、円筒形のイメージングプレート検出器を用いたワイセンベルグ型X線カメラで、液体窒素温度以下( $\sim 25\text{ K}$ )の低温においても、断熱材などからの散乱X線によるバックグラウンドを低減させることを目的として、試料冷却装置とIP検出器を全て真空槽内部におさめた構造になっている(図1および3)。入射X線は真空槽から光源方向に突き出たビームトンネルに、Be窓を通して入射し試料に照射される。試料を通過したX線は、真空槽から後方に突き出したビームトンネルを通過して、Be窓よりカメラ後方に逃がすことになる。IPには入射X線を逃がすための穴があいている。結晶試料は入射X線に対して垂直に回転するHe圧縮冷凍機の先端に取り付けられ、冷凍機のコールドヘッド部は真空槽内部に導入されている。このコールドヘッドの先端に、結晶試料を取り付けるためのゴニオメータヘッドが取り付けられる。冷凍機全体

はXYZステージに取り付けられており、真空槽の外から結晶試料の高さや回転中心をあわせることが可能となっている。ゴニオメータヘッドを取り付けるコールドヘッドには、熱シールドを取り付けることが可能である。結晶をおおう熱シールドは、X線の散乱を防止するために、光路のところだけすき間をあけたものとなっている。

このカメラは、通常の実験室のX線回折計にない特徴をそなえている。

1. X線の空気散乱がない、バックグラウンドノイズ非常に低いX線回折像が得られる。
2. 液体窒素温度以下の低温で断熱材からのX線散乱がない状態で測定が可能。
3. 低温での試料の観察、位置調整が容易にできる。

イメージングプレートは、20×40 cmの大きさのものが、半径80 mmの半円筒形のホルダーに張り付けられている。有効な回折角度範囲は、円筒方向で上部に93°下部に143°、水平方向±52°となっている。画素サイズは0.1×0.1 mmで800万画素数(16 MB)となる。1枚のIPの読み取りなどの処理時間は露光時間を除くと約5分となっている。回折像の撮影は、結晶試料の振動回転角度、回転速度、繰り返し数が指定できる。さらに連続で複数のフレームを測定するには、フレーム間の回転角度の間隔と全フレーム数を指定することで、自動的に行われる。回転角度範囲は±175°である。また試料の回転と同期したIPカセットの円筒方向への移動も可能であり、スクリーンレスワイセンベルグモードでの撮影が可能となる。試料静止状態での露光も可能である。真空槽はスクロールポンプおよびターボ分子ポンプにより $10^{-4}$  Paの高真空状態にできる。高真空状態でヘリウム冷凍機を運転することにより、試料を25 K付近まで冷却可能である。真空槽の試料位置の上部には、石英窓を取り付けたハッチがあり、試料の出し入れを行うと共に、窓を通して結晶の回転位置調整や観察がCCDビデオカメラ付き望遠鏡を用いて低温下でも可能である。

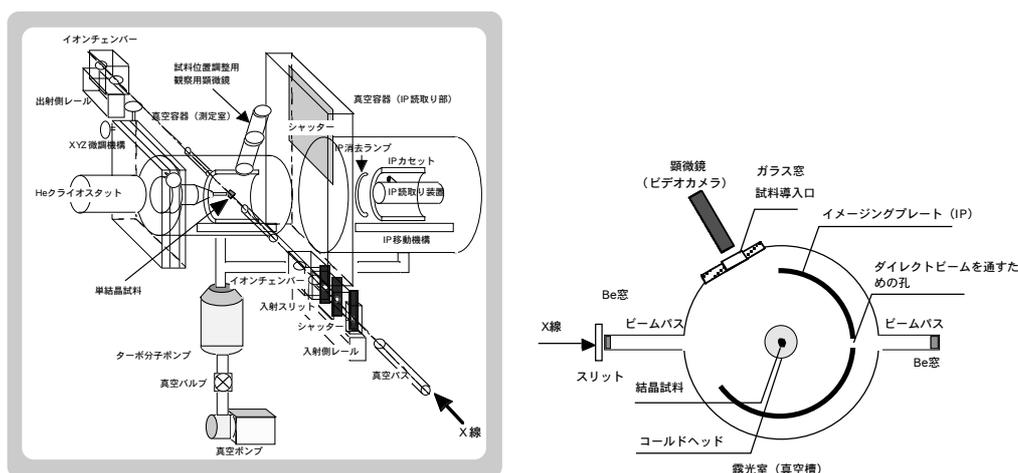


図3 低温真空カメラの模式図（全体の配置と側断面図）

### ☆実習にあたっての注意事項

SPring-8に設置された装置は、高輝度放射光を利用し、最新の研究を行なうために特別に設計されたものがほとんどである。そのため市販の実験装置に比べて、操作性が十分考慮されていなかった

り、故障を防ぐための保護装置が装備されていない場合が多い。また実習に使われる装置は、共同利用に供されているため、故障などのトラブルは多くの研究者に影響を及ぼします。取り扱いには十分注意してほしい。

### 3. 操作実習

高輝度のX線を使った単結晶構造解析の概要を理解するために、以下の項目について実習し、機器の操作やソフトウェアの利用法を体験する。

#### 3-1 光軸調整

蓄積リングから取り出され、光学ハッチで集光・整形されたX線ビームは移動することができないので、低温真空カメラの試料回転中心を光軸にあわせる。

- 手順
1. 結晶中心位置にピンホールを設置する。
  2. カメラの後ろに放射光をモニターするイオンチェンバーを設置する。
  3. カメラの架台を動かして、ピンホールを通過する放射光が最大になるようにカメラ架台を動かす。
  4. カメラの中心に放射光の光軸が一致したら、余分なX線をカットする入射スリットを設置し、位置を調整する。

#### 3-2 粉末結晶試料測定 (この部分は、実験の進行に応じ省略することもある)

このカメラでは、粉末結晶試料も、ガラスキャピラリに封じたり接着剤で固定することにより測定可能である。今回は  $\text{CeO}_2$  の粉末結晶を測定し、入射X線の波長校正をおこなう。また大気中と真空中の両方の条件で、粉末回折像を測定し、放射光の空気散乱によるバックグラウンドが真空中で低減される効果をみる。

- 手順
1. 接着剤で固めて球状に整形した  $\text{CeO}_2$  (cubic  $a = 5.4111 \text{ \AA}$ ) をカメラに取り付け回転中心をあわせる。
  2. 振動回転角度を5deg.に設定して、5分間露光し粉末回折像を撮影する。
  3. カメラ内を真空中に引き回転中心を合わせをした後、2と同様の条件で回折像を撮影する。
  4. 得られた回折像を比較し、強度分布を表示させて空気によるX線散乱の様子を観察する。
  5. 回折ピークの位置とカメラ半径より、入射光の波長を計算する。

#### 3-3 単結晶試料の測定とソフトウェアによる指数付け

単結晶構造解析を行うためには、結晶からの個々の回折点の反射強度を正確に測定することが必要である。そのためには、反射点の指数を決定する必要がある。これがいわゆる「軸立て」とよばれる作業である。実習では、標準単結晶試料の振動写真を撮影し、ソフトウェアで軸立てを行う。

#### 手順

1. あらかじめホルダーに固定した結晶試料をゴニオメータヘッドに取り付け、回転中心合わせを行う。
2. 振動写真を撮影する。
3. ソフトウェア (denzo) で撮影したイメージを表示し、ピーク位置を検索する。
4. ピーク位置をもとに軸立て (auto indexing) を行い、格子定数、晶系などを決定する。

#### 3-4 ソフトウェアによるX線回折強度積分と構造解析

このカメラでは1軸回転写真が撮影できる。構造解析に必要な逆格子空間の全ての回折点を測定するためには、結晶を180度程度回転する必要がある。実際にはIPに記録された回折点が重ならないように、2-4 deg.程度の幅の振動回転写真を振動範囲を変えて数十枚撮影することによって実現する。実習では、あらかじめ測定された単結晶のX線回折イメージ(60-90枚程度撮影済み)を用いて、回折強度積分とデータの整理をおこなう。得られた反射強度データより結晶構造解析を試みる。

- 手順
1. 撮影済みの回折像(60-90フレーム)の初めのフレームについて、3-3と同様の手順で軸立てを行う。
  2. 立てた軸をもとに残りのフレームについて反射強度を積分する。(auto integration)
  3. 2で得られた回折強度をフレーム間のスケージング及び、整理、統合をおこなう。(scaling, sort, and merge)
  4. 最終的に得られた回折強度データ( $I^2$ )をもとに構造解析をおこなう。

#### 4. 参考資料

以下に掲げる図は実習の際に参考にして下さい。



図4 結晶を取り付けたゴニオメータヘッド  
(結晶は、先端のカーボンファイバの上に接着剤で固定される)

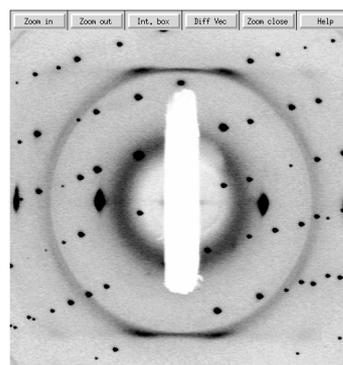


図5 単結晶からの回折像  
(コンピュータ上の画像)

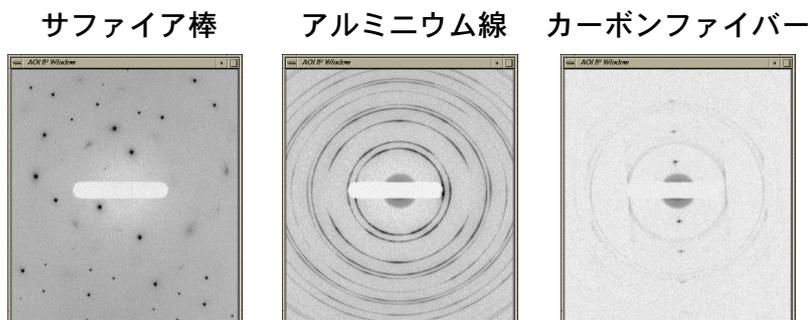


図6 結晶を取り付ける支持棒として用いられる材料からの回折像の比較.

熱伝導がよく、結晶試料からの回折像に影響を与えない点でカーボンファイバーを採用している.

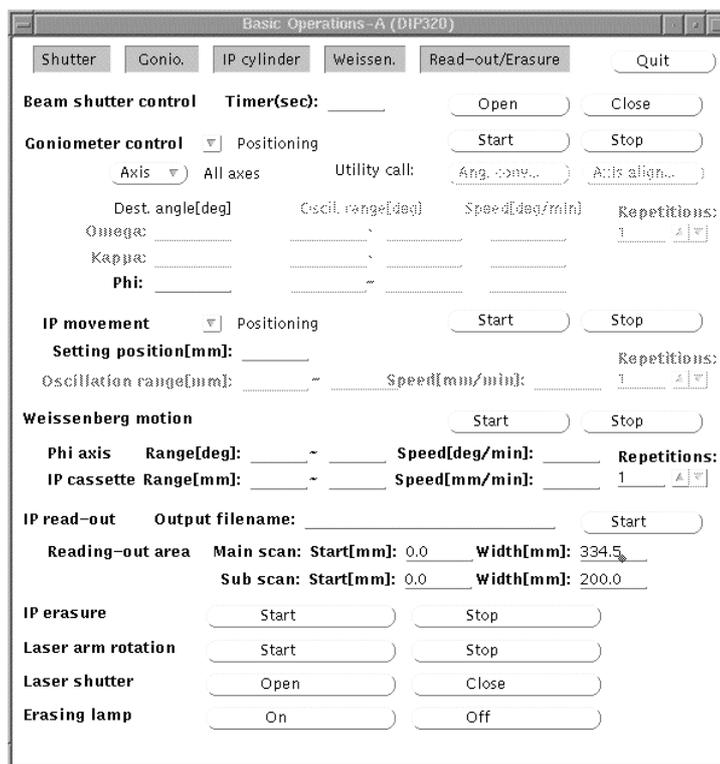


図9 カメラの主制御画面

(試料中心あわせの際の軸合わせなど個々の機能を単独で制御する)

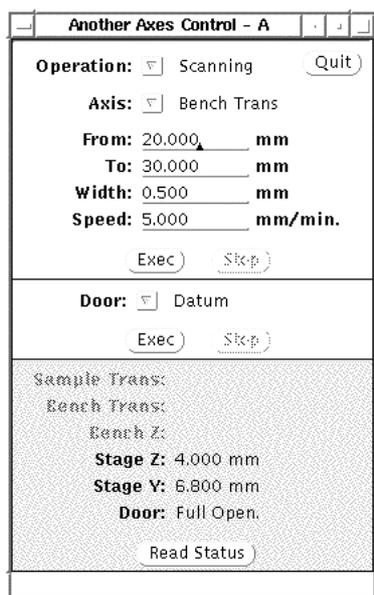


図7 カメラ架台移動用の制御画面  
(主に光軸調整で用いる)

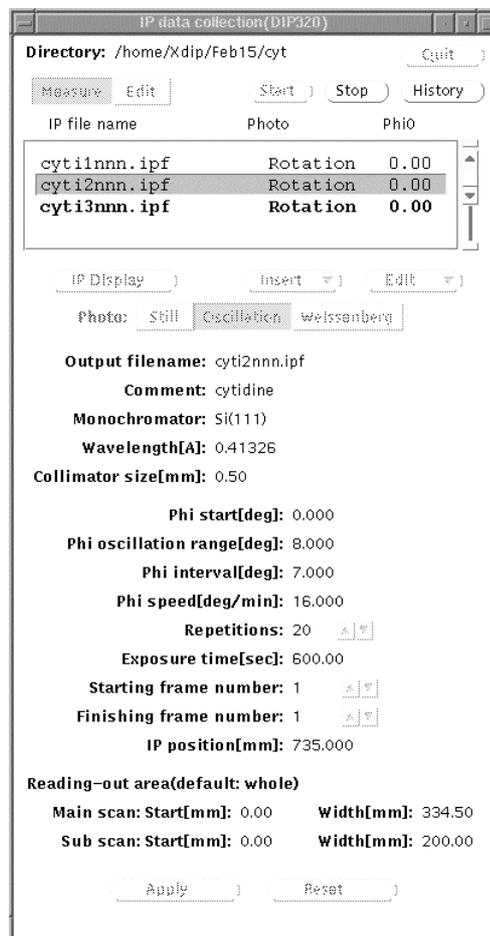


図8 測定条件画面  
(結晶試料の回転角，露光時間など測定条件を設定する.)