

粉末回折データによるインテリジェント・イメージング法の開発

西堀 英治^a, 吉田 明弘^a, 高田 昌樹^{a,b}, 坂田 誠^a
^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b高輝度光科学研究センター

背景

マキシマムエントロピー法(MEM)とRietveld法を組み合わせたMEM/Rietveld法は、粉末回折データからの電子密度レベルでの構造決定手法として、高温超電導体、マンガン酸化物、フラーレン化合物などの先端材料・ナノテクノロジー材料に適用されてきた。最近、この方法は、独立原子サイト100以上の複雑な構造を持つ、有機化合物などにも適用され始めたが、この様な複雑な物質の解析において、MEM/Rietveld法を適用するためには、いくつかの問題点を考慮することが必要であることがわかってきた。

これまでの方法を複雑な物質に適用する際の最も大きな問題点は、得られたMEM電子密度分布の分解能が、物質の化学結合を議論するのに十分でないことにある。これは、主に、高角度のBragg反射積分強度の統計精度が不足する事に起因していた。有機化合物の粉末回折データは、一般に、低角における数本の非常に強度の強い反射と、高角における多くの強度の弱い反射からなる。強度の強い反射の本数と強度の弱い反射の本数の比率は、多くの場合100:1を超える。弱い反射の統計精度は、精密な電子密度を得るのに十分ではなかった。

高角の弱い反射の統計精度を改善するため、X線露出時間・測定角度範囲の異なる2つのデータを測定し、解析することを考案した。2つのデータのひとつは、低角の強度の強い反射がIPの検出範囲に入る最大の時間、X線を露出したデータである。測定角度範囲は0°からである。これは通常の測定に相当する。

もう一つは、高角の強度の弱い反射が十分な統計精度になる長時間X線を露出したデータである。過露光によるIPの損傷を防ぐため、測定角度範囲は低角の強度の強い領域を除いた高角側とする。これらのデータは、SPring-8、BL02B2に設置された大型デバイシェラーカメラのイメージングプレート (IP) カメラの位置を動かすことで容易に測定できる。本申請では、この実験法および得られたデータの解析法の開発を行った。方法の開発のために行った単純な構造の物質であるLaAlO₃の結果を報告する。

実験

BL02B2の大型デバイシェラーカメラを用いて、露出時間、測定角度範囲の異なる2つのデータを測定した。データ測定時の実験レイアウトの模式図を図1(a), (b)に示す。

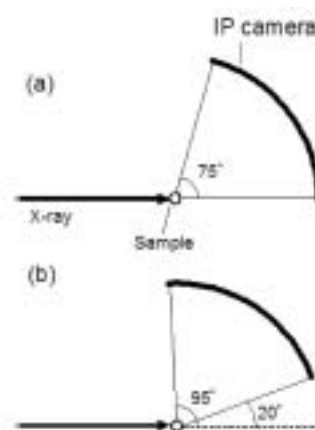


図1 2つの実験における入射X線とIPカメラのレイアウトの模式図

図1(a)に示したレイアウトにより低角の強度の強い回折線を含んだ、回折角度 $2\theta = 0^\circ \sim 75^\circ$ のデータを測定した。露出時間

は20分とした。図1(b)に示したレイアウトにより、低角の強度の強い回折線を除いた、回折角度 $2\theta=20^\circ \sim 90^\circ$ のデータを測定した。高角の反射の統計精度を高めるため、露出時間は、図1(a)の測定の3.5倍である、90分とした。また、各々の場合において、入射X線の波長は 0.4\AA とした。

それぞれのデータの $2\theta=54^\circ$ 付近の拡大図を図2に示す。この領域は面間隔値 $d=0.43\text{\AA}$ の高角領域である。露出時間を90分としたデータでは、統計精度の高い回折強度が得られている事がわかる。

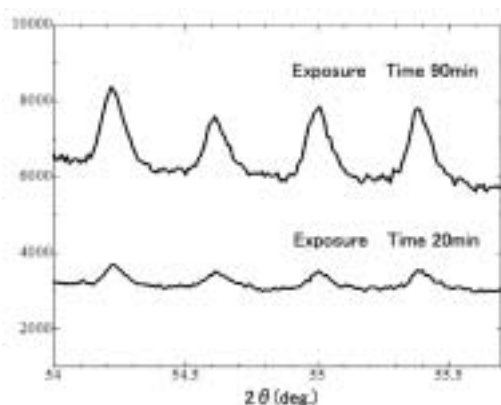


図2 露出時間の異なる2つのデータの高角領域における回折パターン比較

結果、及び、考察

得られた2つの回折パターンをMEM/Rietveld法により解析した。Rietveld解析プログラムは2つの回折パターンを同時に解析できるよう改良した。Rietveld解析の結果を図3に示す。強度に基づく信頼度因子 $RI=1.93\%$ の良い結果を得ることができた。このRietveld解析の後、得られた観測構造因子を用いてMEMにより電子密度分布を求めた。MEMに入力する観測構造因子の誤差については、weight schemeを用いて、分解能の高い電子密度分布が得られる、適切な値を導出した。

MEMにより得られた LaAlO_3 の電子密度分布を図4に示す。Al-O間の結合電子に関して、その結合の強さを評価可能な高精度な

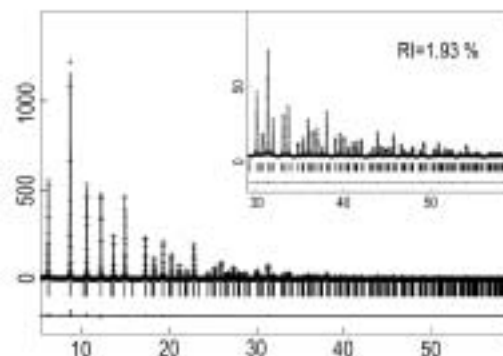


図3 LaAlO_3 のRietveld解析のフィッティング結果

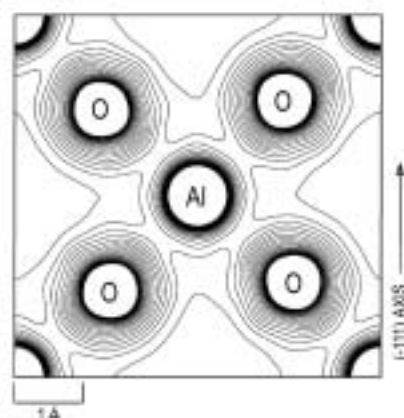


図4 LaAlO_3 の電子密度分布
投稿線は $0.0 \sim 4.0, 0.2 [e/\text{\AA}^3]$ で示した。

分布が得られた。

ここで解析例として示した LaAlO_3 は、単純な構造の物質である。しかしながら、本研究で開発した方法は、高角度領域の統計精度を向上するため、有機化合物などの、複雑な構造を持つナノテクノロジー材料の電子密度レベルの構造決定手法として有力な方法となりえると思われる。

口頭発表

- [1] 吉田明弘、西堀英治、高田昌樹、坂田誠、黒岩芳弘、加藤健一、日本結晶学会平成14年度年会（口頭発表）