単結晶構造解析分野における中性子と X 線回折手法の相補的利用

野田幸男, 木村宏之, 鬼柳亮嗣, 小宮山聡

(東北大学多元物質科学研究所)

Complementary studies of neutron- and X-ray-diffraction methods on a single crystal structure analysis

Yukio Noda, Hiroyuki Kimura, Ryoji Kiyonagi, Satoshi, Komiyama

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1 はじめに

単結晶を使用した構造解析は、色々な意味で大変変わりやすく、また、少ない仮定で非常に微細なところまで議論できる特徴がある。もちろん、通常は実験室の X 線回折装置が使用されている。最近では粉末回折法の進歩により、多くの場合、単結晶ができなくても構造解析が可能となってきた。ある意味では、「単結晶法と粉末法」の「競争の時代」といえるかもしれない。また、「X 線回折と中性子回折」は、原子炉やパルスの中性子源や回折装置の発達と、放射光や実験室の装置の発達とが、やはり「競争の時代」となっている。しかしながら、それぞれの方法をちゃんと理解している人は、互いに得意なところをうまく使い分けて「相補的」に利用している。

結晶構造解析や磁気構造解析に中性子実験が多大な威力を発揮することは、ここでは多くを述べる必要もないと思う。磁気構造解析に対しては、最近では放射光を利用した磁気散乱も使用可能だが、通常の実験範囲では中性子の方が圧倒的に有利である。それでは、結晶構造解析において中性子の果たすべき役割は何であろうか。まず考えられるのは、X 線では実験できないので中性子を使う場合である。例えば、Mn, Fe, Co などの合金では、X 線でこれらを区別するのは大変に難しいが、中性子では簡単である。また、重い金属の中にある軽い水素原子などは X 線で見るとは大変難しいが、中性子ではもっとも得意とするところである。一方、中性子の吸収断面積が非常に大きくほとんど実験にならない元素もある。例えば、Cd, Gd, Sm 等々である。これらの元素は、X 線回折ではそれ程大きな問題にはならないので、構造解析可能である。これらは、「X 線と中性子の不得手なところと得意なところを相補いあう使い方 相補的使用法」である。もちろん、この場合は、「相補的」といっても、X 線や中性子の技術が進歩するにつれて困難さが軽減され、今まで測定できなかったものが測定可能となつて、「相補的」でなくなる可能性もある。例えば X 線異常散乱により、Mn, Fe, Co に X 線回折で大きなコントラストを

付けることも可能である。逆に、高エネルギーの熱中中性子を使うと今まで吸収のために実験できなかった Sm などの元素でも実験可能となる。そういう意味で、ここで使う「相補的」という言葉は、現時点での技術的未熟さを互いにカバーするということに使われていると理解してもよいと思われる。もちろん、現実的にはこのような相補的使用は大変に有効で、いくつかの例をこの記事でも紹介することとする。

最近では、上記のような狭い意味の「相補的」だけでなく、もっと積極的に、同じ対象を X 線と中性子で見てそれぞれから得られる情報を使い、さらに深い理解を得る使い方ができるようになってきた。その例として、中性子で原子核の分布を詳細に調べ、X 線でその原子核周りの電子雲の分布を詳細に調べて、物性の異常と原子の量子力学的な構造状態に関連づける研究である。この場合は、「相補的」と言っても、どちらの手法も必要で、両方の特性を利用している。この時に大事なことは、散乱している実体が、X 線と中性子で違うことをきっちりと認識することである。

いくつかの物資での散乱振幅（中性子の散乱振幅 b 、X 線のトムソン散乱に対する原子形状因子では全電子数 Z ）を表 1 に示す。表では、中性子に対する吸収断面積（散乱断面積 σ_s と σ_a ）も示している。

まず、中性子で特徴的なことは、散乱振幅に負の値があることである。これは、入射した波の位相が π だけ変化して原子核から散乱されることを意味している。散乱振幅の大きさは、原子核との相互作用によるから、原子番号には比例していないし、同じ原子でも同位元素で違う。例えば、水素原子の H では散乱振幅が負で非干渉性非弾性散乱のため大きな σ_s の値を持つ。一方、同じ水素原子の D の散乱振幅は正で吸収もほとんどない。このことは、水素原子を含んだ物質での構造解析で、D と H を区別できることを示しており、マーカーとして利用することも可能である。実用的な材料物質である Mn, Fe, Co の原子番号は非常に近いので、X 線回折では異常散乱を使わないと区別が

	Z	$b(10^{-13}\text{cm})$	σ_s	$\sigma_a(1.08\text{\AA})$
^1H	1	-3.79	81.7	0.19
^2H	1	6.672	7.63	5.3×10^{-4}
B	5	$5.4+0.21i$	4.3	759
^{11}B	5	6.1	4.6	-
C	6	6.657	5.57	0.0034
N	7	9.38	12.2	1.85
Mn	25	-3.70	2.2	13.3
Fe	26	9.51	11.8	2.55
Co	27	2.78	6.9	37.2
Cd	48	$3.7+1.6i$	5.7	2450
Pb	82	9.42	11.5	0.17

表 1 原子番号 Z と中性子の散乱振幅と吸収の例

難しいが、中性子だと散乱振幅が大きく違っていてコントラストが非常に明確につく。別の例では、 PbH_2 のような（こんな物質はないが）極端に原子番号の違う物質の構造でも、中性子の散乱振幅の違いは適当で、かつ Pb の吸収もそれほど大きくないので構造解析可能である。一方、Cd や B のように、中性子に対する吸収が非常に大きな物では同位元素に置換するなどの工夫が必要だし、 CD_4 のような分子だと C と D でのコントラストはほとんどつかない。つまり、中性子が万能というわけではなく、原子により得手不得手があるということである。なお、今回は中性子から眺めた「相補性」を議論しているが、放射光学会誌に「放射光と中性子 相補性、競争そして共創へ」という記事も書いたので¹⁾、そちらも参照してもらいたい。

2 中性子 4 軸回折装置 FONDER の性能

単結晶で構造解析の実験をするには写真法や 4 軸回折計が使われる。ともに、単結晶の方位の情報を何らかの方法で記録して逆格子の位置を一義的に求めることに特徴がある。この記事では、原研東海の 3 号炉に設置して最近稼働し始めた FONDER という中性子 4 軸回折装置を紹介する。日本に中性子で単結晶構造解析できるのが KUR だけであったこともあり、物性研がもっていたビームポート T22 に是非 4 軸回折装置をつけたいと科研費を申請して認められたものである。この装置の詳しい紹介記事はすでに「波紋」や論文に出ているので、そちらを参照してもらいたい^{2,3)}。ここでは、装置の特徴とねらいだけを述べることにとどめておく。

中性子の実験は、X 線の実験をやっている人から見ると大変におおざっぱに見える。結晶を回折計の上に置いてセンタリングするのは目測だけで、クライオスタットに入っていればそれさえも行わない。それでいて、様々な逆格子点はそこその精度ででてくる。しかしながら、強度の絶対値はあまり議論せずに、たいていは個別の反射それぞれに対してスケール因子でごまかしてしまう。それに対して、構造解析を行うときには、あらゆる

ことが絶対値での勝負となる。4 軸回折装置では、散乱角の 2θ 以外に、結晶の方位を指定する ω , χ , ϕ という 3 つの角度を使う。このうち、 2θ , ω , χ の絶対値を常に保証する必要がある。そのことにより、単位胞の格子定数の絶対値がもとまり、測定強度の信頼度も上がる。また、結晶は常に上記の 4 軸の交差点に存在する必要がある。そのために、FONDER では望遠鏡を使用して結晶を 0.1mm 程度の精度で回転中心に設置するようにしている。この作業は、中性子だけを行っている人から見ると驚異的に精密なことをやっているように見られるが、放射光での実験では $1\mu\text{m}$ の精度でセンタリングを行うから、やはりまだまだ大雑把ともいえる。

格子定数がどの程度決まるかの例を以下に示す。ごく最近の実験例として、物性研の阿曾氏の $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ で得られたものである。24 個のブラッグ反射の 4 軸角を自動的に求めて、 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ に何の制限も付け加えないで決定したものである。

$$a=5.4984(8), b=5.4977(3), c=20.732(1)\text{\AA}$$

$$\alpha=90.004(5), \beta=89.993(8), \gamma=90.003(7)$$

$$\lambda=1.54070\text{\AA}$$

この値が何を意味しているかはここでは議論しないが、FONDER の精度としては、角度が 90° から 0.2° ずれて 90.20° などとなれば、「単位胞は単斜晶系以下に落ちている」などと断言できる。

次に、FONDER が何をねらった装置かを説明する。それが、「相補的」ということを理解していただく早道だし、単結晶中性子構造解析の意義も理解していただけたと思う。現在ねらっていることは以下のように列挙することができる。

- 1) 無機物や有機物の中の水素の原子核を見る。
- 2) 重い原子を含んだ酸化物中の酸素原子の微小変位を見る。
- 3) 複雑な磁気構造を決定する。
- 4) 磁気構造解析によりスピンを担っている電子の分布を見る。
- 5) 磁気散漫散乱を測定する。

個人的な興味の対象として「構造相転移」と「物質の機能の発現に対する構造の役割の解明 構造物性」があるが、もちろん、FONDER は構造相転移しない物質でもどんどん使ってもらっている。

3 構造解析の例

ここでは、FONDER を使用したいくつかの測定例を示す。まず、一番簡単な例として NaCl の構造解析の結果を図 1 に示す。この例は、中性子夏の学校や若手の学校での実習で行ったもので 1 時間程度の測定結果である。反射点が 52 でパラメータはスケール因子と消衰効果のパラメータ、および温度因子のみである。 $B(\text{Na})=1.72$, $B(\text{Cl})=1.34$ で信頼度因子は $R=0.68\%$ となった。図の横軸は計

図1 NaClの構造解析の例で F_{cal} と F_{obs} の比較.

算で得られた構造因子の絶対値 $|F_{\text{cal}}|$, 縦軸は種々の補正を施した構造因子の測定値 $|F_{\text{obs}}|$ である. 斜め 45°の直線は完全な構造解析に対応する. 構造解析の結果は, ほぼこの直線の上に乗っている. この試料は, 実習でも簡単に解析できるように, 液体窒素に何度も漬けて消衰効果を取り除いている. NaCl の構造解析は極端に簡単な例であるが, それでもちゃんと解析できるようになるにはかなりの月日が必要であった. それは, 装置の信頼度だけでなく, 解析を行うためのノウハウの蓄積も必要だったためである.

次に示すのは, 逆に極端に複雑な場合で, 北里大学の菅原グループの実験結果である⁴⁾. 物質はDNAの材料ともなるヌクレオチドで, 湿気を吸ったり吐いたりして一次相転移を行う物質($\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{15.5}\text{PNa}_2$)である. 格子定数は $a=8.697$, $b=23.208$, $c=21.975$ で $\text{C}222_1$ である. 測定には10日間程度要している. 構造解析は, パラメータの数と測定ブラッグ反射数の比から言って, 中性子だけで行うのには無理があった. そこで, X線回折で決めた酸素, 窒素, 炭素, リン, ナトリウム原子の位置から出発して, 水素原子の位置を決定するという手法が取られている. これは, まさに, 「相補的使用法」である. 中性子の強度が10倍あれば, 中性子だけで完全に構造解析可能であるが, 現時点ではこのようにX線と組み合わせるのが現

図2 北里大菅原グループによるイノシン酸 5'-リン酸ナトリウムの構造解析の結果. 文献4より転載.

实的である. a 面投影の構造を図2に示す. 具体的な内容はそのうちに論文が出ると思うので, ここではいかに複雑かだけを見てもらいたい.

中性子とX線を本当の意味で相補的に使用した例として, 水素結合型誘電体の例を次に示す. 有機物の Me-HPLN の構造相転移の研究である. この物質は 5-methyl-9hydroxyphenalenone と呼ばれる有機物だが, 水素結合が分子内に孤立していて物理的に見て大変簡単なのに多彩な構造相転移や大きな同位元素効果を示したりする. 分子式は $\text{C}_{14}\text{O}_2\text{H}_{14}$ でたくさん水素原子を含んでいる. 今回の実験では重水素に置換していない. なぜなら, HとDの違いを見ることも重要な目的だからである. 試料の大きさは $1.0 \times 1.2 \times 5.2 \text{ mm}^3$ の針状結晶で, 中性子をやっている人には驚異的に小さな結晶であり, X線をやっている人にとっては驚異的に大きな結晶である. 実験は中性子で核密度分布を求め, X線で電子密度分布を求めた.

空間群は $\text{C}2/c$ で単斜晶系である. まずこのような場合, FONDER でどの程度格子定数が決まるのかを示す. $a=12.228(3)$, $b=11.192(3)$, $c=7.331(3)$, $\alpha=90.04(3)$, $\beta=95.05(3)$, $\gamma=90.01(2)$ と得られた. α と γ が 90° からずれているが, 十分に誤差の内で 90° である. 室温で430個の反射を使い, 水素の温度因子は等方として95個のパラメータを決

図3 MeHPLN の中性子で求めた核密度分布と X 線で求めた電子密度分布

定し、 $R=7.0\%$ となった。中性子とは別に、実験室の X 線でも構造解析を行っている。密度分布を MEM 法と差 MEM 法で求めた。X 線で求めた電子分布 (図 3 の右と中) と中性子で求めた核分布 (図 3 の左) を比較すると、水素結合中の水素原子の分布だけが原子核と電子雲で有意にずれている^{5,6)}。これは、水素結合の本質が水素原子の電子分極であることを示している。この電子分極の大きさを実験結果から見積もると、様々な強誘電体を持つ自発分極とほとんど同じ大きさになる。したがって、水素結合というのは、かなり大きな電子分極が関与した結合形態だと言うことが、原子核と電子雲の分布測定からいえることとなった。このような研究は、中性子と X 線を両方使わないと決してできることではない。この物質は、低温で相転移するが、その時に、水素結合中の水素原子の秩序化とメチル基の回転に関する秩序化と分子面の回転変位が起こることが、やはり中性子と X 線の低温での構造解析から明らかになった。これら 3 つの自由度は全て波として表現できることも構造解析の結果は示している。

構造解析の最後の例として、 MnF_2 の結晶構造と磁気構造解析の結果を示す⁷⁾。これは、FONDER の開発の初期段階で 4 年生の卒業研究として行ったものである。試料は 2.5mm 角に整形して使用した。この物質の結晶構造も磁気構造も良く分かっているから、練習問題として行ったものである。スピンの大きさが $S=5/2$ だから、磁気散乱の強度が強いこともこの物質を選んだ理由である。構造は、Mn だけを見ると bct で、低温で原点の Mn と体心の Mn のスピンの反平行になる反強磁性相転移を行うが、F 原子があるために bct ではなく基本格子となり、磁気反射は超格子ではなくブラッグ点になる。 $T_N=70\text{K}$ で磁気相転移をする。

図 4 は、 $T>T_N$ での結晶構造解析の結果である。横軸が計算された強度で縦軸が測定された強度である。44 点の反射点で、パラメータ 12 個の構造解析を行い、消衰効果の補正をしたのが黒丸で消衰効果の補正をしなかったのが白四角である。いかに消衰効果がきいているかが分かると思う。中

図 4 MnF_2 散乱強度の計算値と測定値の比較

性子単結晶の構造解析では、無機結晶の時にはおおむねこの程度の消衰効果がある。酸化物などで結晶性がよいとさらに大きな消衰効果を示すこともある。図 1 の NaCl のように結晶性を人工的に悪くして消衰効果を減らすことも可能だが、通常は結晶の外形がサイコロ状か円柱状にして、素直な補正ですむようにして実験する。消衰効果の補正は、結晶中の散乱距離を求めれば (外形から計算で出す)、ただ 1 個のパラメータを決めるだけで済む。図 4 の MnF_2 の場合、 $R=1.77\%$ と非常に良く構造が求まっている。

反強磁性相の 7K でも構造解析を行った。ここからは、演習問題だから行えることである。まず、核散乱しか出さない反射 33 個 (磁気構造が分かっているからできる) を使用して結晶構造解析を行った。 $R=1.90\%$ と求まった。これで、スケール因子と消衰効果のパラメータが求まったので、磁気散乱の入った実験で得られた反射の構造因子 F_{obs} の絶対値を出すことができる。この点が非常に重要であって、反強磁性の磁気構造としてまったくパラメータなしに磁気構造因子の実験値と計算値を求めることが可能である。パラメータなしにも関わらず $R=6.4\%$ となった。磁気反射の計算には丸い磁気形状因子を使用した。もちろん、スピンを担っている電子の温度因子や S の大きさ、 g -因子をパラメータして構造解析することも可能である。パラメータの数は 12 (結晶構造として 7、磁気構造として 3、スケールと消衰効果で 2) となり、 $R=3.39\%$ となった。この場合の計算と測定値の F の比較は文献 2 の図 13 に出ているので参考にしてみたい。実験的に得られた F_{obs} から原子核密度 (図 5 の下) やスピン電子密度 (図 5 の上) を求めることができる。得られたスピン密度 (電子密度) の結果は、確かに少し歪んだ形をしているが、5 個も電子がいるとかなり丸く見えるので、それほど異方的ではない。この手法は、磁性を担っている電子だけを選択的に見ていることと、3 次元の軌道の様子を直接見ることができる特徴が

図 5 MnF_2 のスピンを担っている電子の密度分布 (上) と核密度分布 (下)。

あり、これからさらに磨きをかけていけば、軌道秩序の問題にも大きな威力を発揮するものと思われる。また、よく行われるように、磁気形状因子を実験的に求めることももちろん可能である。この時にも、磁気構造因子が絶対値として求まることに注意してもらいたい。結果はここでは示さないが、明らかにに計算値と実験値が合わない磁気反射がある。これらは、Mn の d -電子の軌道が丸くないためにでている可能性があるが、この点はさらに装置の信頼度を上げた上で議論が必要である。

磁気構造解析としては、非常に複雑な YMn_2O_5 の磁気構造と結晶構造を解いた例もあり、FONDER の能力としては、 $S=5/2$ のケースでは問題なく実施可能である。最近では、 $S=1/2$ の強度が弱い難しい実験を行うユーザーも増えてきており、モノクロメータの開発とともに、さらなるレベルへと FONDER の調整・開発中である。結晶構造解析や磁気構造解析に興味ある方は期待してもらいたい。

4 おわりに

この特集では、X 線と中性子の「相補性」とともに「優位性」も議論されている。しかしながら、この記事で理解して頂いたように、必ずしも「優位性」にこだわる必要はないのではないかと思える。もちろん、得手不得手があるので、それぞれの実験が何を見ているかを十分に理解して使い分ければよいわけで、決して「中性子で電荷秩序を直接見た」などというような正体不明の発表が無いようにしてもらいたいものである。

ここで示したいいくつかの結果は、多くの共同研究者と行ったものであるが、それぞれは参考文献の著者を見ていただくこととして、最後にこれらの方々に感謝したい。なお、FONDER の建設は科学研究費(研究課題番号 09354004 代表:野田幸男)と物性研との協力により行ったものである。また、実験は物性研共同利用の採択課題により行われたものである。

参考文献

- 1) 野田幸男;日本放射光学会誌, **11**(1998)3.
- 2) 野田幸男, 木村宏之;日本中性子科学会「波紋」 **11** No.2(2001)8.
- 3) Y. Noda, H. Kimura, R. Kiyonagi, A. Kojima, Y. Morii, N. Minakawa and N. Takesue; J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) Suppl. pp.456.
- 4) 山村滋典, 長村寛文, 菅原洋子, 木村宏之, 野田幸男;日本結晶学会概要集 OC-II-01(2002.12.12).
- 5) Y. Noda, R. Kiyonagi, H. Kimura, M. Watanabe, A. Kojima, T. Hayaside, T. Mochida and T. Sugawara; Ferroelectrics **269**(2002)327.
- 6) 鬼柳亮嗣;東北大学大学院理学研究科修士論文(2002.3).
- 7) Y. Noda, H. Kimura, S. Komiyama, R. Kiyonagi, A. Kojima, I. Yamada, Y. Morii, N. Minakawa and N. Takesue ;