PFのBL-4Bにおける放射光用X線粉末回折計

日本大学文理学部 宇野良清, 小沢春雄

Ryosei UNO and Haruo OZAWA : X-Ray Powder Diffractometer using Synchrotron Radiation at BL-4B in Photon Factory

X-Ray powder diffractometer for synchrotron radiation was designed and constructed at the experimental station BL-4B in Photon Factory, Tsukuba. Main characteristics of the hard ware and soft ware of the diffractometer are : 1) the accurate alignment of the optical axis can be done without special training, 2) the selection of X-ray wavelength in 4 digits can be attained with one calibration in a run of measurements, and 3) the soft ware supplies an easy operation of the diffractometer.

1. はじめに

昭和 61 年度の科研費試験研究費を得て試作した, Photon FactoryのBL-4Bの測定ハッチで使用されているX線粉末回折計(PFPD)について, その特徴を説明して, 多くの方に利用していただければ幸いと思い筆を取った次第である。

放射光を用いた粉末回折の最大の利点は, 個人的には任意の波長での回折測定ができることであると考えて出発したが, 強度の大きいこと, ビームの平行度の良いこと, 特性X線のようなスペクトルの無いことも大きな利点と言える。特に最近盛んになったリートベルト解析にとっても, このことは大きな利点である。システム設計に当たって留意した主なことは,

- (1) 回折計の光軸調整が容易であること。
 - (2) 回折に用いる波長の変更が容易であること。
 - (3) 回折線の強度は, リートベルト法による構造解析に必要な精度で, 測定可能であること。
 - (4) エネルギー分散法による測定が可能であること。
 - (5) 回折計が測定ハッチに常駐できないこと。
- の5点であった。

光軸調整のためには特殊な調整用スリットを設置し, 波長変更のためには固定出射位置型のモノクロメータを使用する。強度測定精度向上のため

には, X線バスに置いた金属箔からの散乱および蛍光X線強度を測定して, 入射X線強度をモニターする。またエネルギー分散法による回折測定を行なうときには, モノクロメータを光軸から外しSSDを検出器として回折スペクトルを測定出来るようにする。これらの基本方針のもとに放射光用X線粉末回折計を試作した。

2. 回折計のX線光学系

PFPDのX線光学系を第1図に示す。この回折計はBL-4Bのハッチで使用するように設計した, 垂直型ゴニオメータである。ハッチに入射したX線ビームは入射スリットを通過してモノクロメータに入る。固定出射位置型モノクロメータを通ったビームは約50mm上にあがってモニターを通過して測

第1図 X線粉末回折計(PFPD)のX線光学系

第2図 X線粉末回折計(PFPD)の側面図

定用ゴニオメータに入る。通常入射スリットの幅は放射光ビームの幅よりも狭いので、入射スリットをモノクロメータとともにビームに垂直に移動させ、測定用ゴニオメータへの入射ビーム位置を変えて精密な光軸調整を行なう。空気散乱を少なくするため、試料付近を含めX線パスはなるべく真空にしている。検出器には通常シンチレーション・カウンタを使用するが、SSDも使用することができる。

3. 回折計の主要部

回折計を水平方向から見た設計図を第2図に示す。空気散乱によるバックグラウンドを最小にするために、X線パス特に試料とモノクロメータの周辺を真空にしている。また光軸調整を容易にするとともに高精度を達成するため、光軸の外側140mmのところ、真空槽の外側となるところに、光軸に機械精度で平行にした調整用のコリメーション・スリットを設置している。

3.1 光軸調整用コリメーション・スリット

コリメーション・スリット (CS) は、モノクロメータの前にある第1CSとゴニオメータの検出器用の腕の後ろにある第2CSとから成り立っている。両スリット間の距離は1650mmである。各CSには4個のスリットが、垂直方向に50mm、水平方

向に140mm離れて設置されている。下方の1対は角度分散法による測定の時に使用し (ADスリット)、上方の1対はエネルギー分散法による測定の時に使用する (EDスリット)。

第1CSと第2CSとのAD・EDスリットはそれぞれ回折計の光軸に平行に設置され、スリット位置等の工作精度は $\pm 3\mu\text{m}$ である。角度分散法において、第1ADスリットの外側のスリットの中央に放射光を入射させ、外側のADスリットを放射光に平行にすると、回折計を140mm移動させたとき、第1CSの内側のADスリットを通った放射光の中心は、ほぼゴニオメータの回転軸の中心を通る。エネルギー分散法ではEDスリットが同様の機能をもっている。

3.2 測定用ゴニオメータ

ゴニオメータ半径は300mmである。角度分散法による測定では、検出器にNaI(Tl)シンチレーション・カウンタを用い、エネルギー分散法ではSSDを使用する。ゴニオメータの $\theta \cdot 2\theta$ の角度は、ギヤ系から生ずる誤差を無くすために、回転軸に直結したロータリ・エンコーダにより測定している。このエンコーダの最小目盛りは $5 \times 10^{-4} \text{deg}$ である。試料ホルダーと試料回転装置は、ともに真空度約1Paの真空槽の中に設置される。

3.3 モノクロメータ

固定出射位置型ダブルクリスタル・モノクロメータはSpieker, Ando and Kamiya¹⁾により設計・製作されたものである。モノクロメータ結晶はシリコンのモノリシック結晶であって、反射面は(111)面である。111反射による単色X線の波長範囲は、0.73Åから3.6Åであって、333反射等の高次反射の強度は、パルス波高分析器により測定値から除くことが出来る。しかし2.5Åより長い波長のX線は、X線バスにあるBe窓の吸収等により弱められ、回折測定に使用することは困難であろう。結晶の回転角はゴニオメータと同様に、回転軸に直結したロータリ・エンコーダで測定している。

モノクロメータは入射スリット・モニターとともに垂直方向すなわちビームに直角方向に移動できる。移動距離は最小目盛り1μmのリニヤー・エンコーダで測定され、位置の制御精度も1μmである。波長変更時ビーム位置は最大300μm移動するが、この機構により補正できる。

3.4 モニター

モノクロメータの出射光路に、ビームに45degの角度をなすように置かれた、箔(散乱体)からの散乱および蛍光X線強度を、ビームに直角方向にあるシンチレーション・カウンタで測定する。強度測定方向は偏光因子によって回折強度が零になる方向である。X線波長が1Å付近のときには厚さ20μmのAl箔を用いている。

3.5 回折計の架台

架台の4本の各脚の下側には、パルスモータ駆動の電動ジャッキが着いており、それぞれ独立に駆動できる。脚の長さは100mm変化できるが、その大きさはパルス数を管理して、長さの変化量(架台の高さの相対値)がわかるだけであり、1パルス当たりの変化量は1μmである。

架台の上部には、第1CSの下方にあるアングル・ピボットを中心に水平面内で約1.5deg首振りを行う機構、回折計全体を放射光に沿って前後に±20mm、放射光に直角方向(左右)に(140±10)mm移動させる手動機構がある。これらの機構は光軸を放射光に平行にするとときに使用される。回折計と手動機構に架台を含めた全回折計の重量は約2.5トンである。

3.6 回折計の制御および測定ソフト

実験全体の管理・記録、回折計の調整、回折測

定、測定データの記録と簡単な処理、制御系の故障箇所を探すための検査等を行うソフトが整備されている。

主なメニュー「PFPD献立」からは、1)PFPD実験記録、2)データム、3)波長設定、4)モノクロ・ゴニオ光軸調整、5)粉末回折測定、6)ユーティリティ、7)カウンターモノクロ調整、8)MS-DOSのソフトが使用できる。各ソフトの機能は次の通りである。

- 1) ログインファイルの設定・解除・プリンタへの出力。
- 2) モノクロメータおよびゴニオメータのデータム。
- 3) 波長設定。
 - a) 波長入力によりモノクロメータの θm を設定する。
 - b) モノクロメータの θm をa)とは独立に設定する。
- 4) 光軸調整
 - a) ゴニオメータの $\theta \cdot 2\theta$ を独立または連動で動かす。
 - b) モノクロメータ架台の高さ(Z)を設定する。
 - c) 検出器に入射するX線の強度を測定する。 $\theta \cdot 2\theta$ の独立走査と連動走査(回折測定用)とが可能である。

以上を組み合わせる光軸調整を行う。ただし架台の高さの調整は「放射光ビーム追従装置」の制御ソフトで行われる。

5) 回折測定

$\theta \cdot 2\theta$ 走査をし、測定時間一定のストップカウント測定を行い、測定時刻・ $\theta \cdot 2\theta$ ・モニター強度・回折強度のデータの取り込み、データファイルへの書き込みとプリンタへの出力が行われる。モニター強度と回折強度は、リアルタイムに画面上に 2θ に対するグラフで示される。連続測定は最高20回まで登録して実施できる。

6) ユーティリティ

- a) 回折測定で得られた生データを 2θ に対するグラフ(画面上)とし、またプリンタへも出力できる。
- b) 単一の回折線の強度を1次近似で平滑化したモニター強度により規格化した後、ピー

クの強度・半値幅・積分強度を得る。グラフも出力できる。

- c) 波長を入力して、NBS Si 640b標準粉末資料の2 θ を計算する。

- d) 検査ソフト

制御装置に異常があると思われる場合に、故障箇所を発見するために、検査用ソフトが用意されている。

- 7) カウンターモノクロ調整

カウンター・モノクロメータの結晶の角度(θ)、位置(Z)を設定する。また θ ・Zを独立に走査して強度測定を行うことが出来る。

- 8) MS-DOSのコマンドが使用出来る。

3.7 付属装置

付属装置の主なものは、放射光ビーム追従装置・試料回転装置・試料高温装置・カウンタモノクロメータであるが、放射光ビーム追従装置は架台の高さの制御を受け持っているので、別項で説明する。以上の他に、共同利用研究グループが開発した、キャピラリ回転装置・ソラースリット型受光スリット・ダイヤモンドアンビル加圧装置がある。

試料高温装置はゴニオメータの試料ホルダーと交換して取り付けることが出来る。真空槽も外さなければならないが、高温装置において、試料まわりを排気することが出来る。最高昇温温度が1000℃であるが、温度制御装置は付属していない。

カウンタモノクロメータの結晶は熱分解型グラファイトであって、その位置とブラッグ角をバルス・モータにより調節できる。強度はCuK α 付近で約1/3となる。

3.8 放射光ビーム追従装置(PFFB)

放射光の回折測定に使用しないビーム端部を、第1CSスリットの枠の前面の端に、入射方向に45degに置いた散乱板に当てる。散乱板からの散乱および蛍光X線を、幅0.5mmの水平に長いスリットを通して、回折計に固定したX線TVカメラで受ける。このX線像の上下位置が基準位置より離れ過ぎると、架台の高さを変えてX線像を基準位置に戻し、放射光ビームを追従する。制御ソフトの「初期設定」の中に「架台脚調整」があり、光軸調整に使用される。光軸調整を終了したときのビーム位置を記憶させて基準位置とする。

4. 回折計の主な性能

4.1 回折計の光軸調整

この回折計の光軸調整の特徴は、光軸のズレを測定して定量的に補正量を求め、1,2回の補正で調整できて殆ど熟練を要しないことである。

第1・第2CSの外側のADスリットのところに、それぞれ0.1mmのスリットを置き、第2CSの高さを変えて通過放射光の強度分布の中央に固定したとき、第2CSの位置の誤差を $\pm 0.02\text{mm}$ に出来るので、光軸の平行度の誤差は $\pm 0.0007\text{deg}$ である。高精度の調整のためには、X線ビームの中心位置と、ゴニオメータの回転軸の中心を通ったビーム位置を2 θ 角で測定し、モノクロメータの高さを変えて、両者の差を $\pm 0.001\text{deg}$ 以下にできる。このときX線ビームの中心とゴニオメータ軸とのズレは $\pm 5\mu\text{m}$ 程度となり、比較的容易に高精度のX線光学系を作ることが出来る。

4.2 X線の波長の測定と設定

この回折計はシリコンの固定出射位置型モノリシック・モノクロメータを用いているので、XAFSやXANESなど吸収端付近のスペクトルの測定も容易に出来る。

波長が既知の吸収端(Ti・Fe・Ni・Cu・Zn・Zr・Mo)を測定し、 θ_m をモノクロメータのエンコーダの読み、 $\Delta\theta$ をブラッグ角からのズレの角として

$$2d(111)\sin(\theta_m + \Delta\theta) = \lambda$$

の関係をを用いると、最小自乗法により、 $d(111) = 3.13478 \pm 0.00017\text{\AA}$ 、 $\Delta\theta = -0.0004 \pm 0.0007\text{deg}$ が得られた。

波長測定の精度を調べるため、約10 μm の厚さのCu箔を用いて、CuのXANESを測定し、その中央の波長(角度)にモノクロメータを設定し、X線波長測定用標準試料の「NBS Si 640b」の回折測定から、外挿してX線波長を求めたグラフを第3図に示す。得られた波長は $1.38061 \pm 0.00002\text{\AA}$ であって、CuのXANESの中央をK吸収端(波長=1.38059 $\text{\AA}$)であるとする、誤差は0.00003 $\text{\AA}$ 程度である。 $\Delta\theta$ の値は光軸調整などで変化するので、マシンタイム毎に、CuのK吸収端の測定から $\Delta\theta$ を求めて設定すると、ソフトによる波長設定で有効数字4桁の設定ができる。われわれが経験した数例を第1表に示す。設定値と測定値の差は $\pm 0.0002\text{\AA}$ であるから、有効数字4桁の設定が達成されている。このことは

第3図 CuK吸収端での波長測定²⁾

第1表 測定ゴニオメータへの入射X線の波長の、ソフトによる設定値と実測値

設定値(Å)	実測値(Å)
1.1833	1.18343
1.1907	1.19064
1.1938	1.19357
1.1974	1.19735
1.2015	1.20168
1.2110	1.2116

異常分散を利用した測定には非常に有用である。

4.3 入射強度モニターの精度

放射光の強度は蓄積リングの電流の減少とともに変化しているため、回折線強度の測定精度はモニターの測定精度より高くはならない。それゆえモニターの測定精度はX線管球を用いた線源の安定度以上であることが望ましい。

モニターの測定精度を調べるために、X線波長が1.38061Åのときに、受光スリットの幅を0.2mmとし、入射スリットの幅を変えて試料への入射強度を変えた時のNBS Siの111反射の積分強度を、3個のガウス関数の和によるプロファイル・フィッティングにより求めた²⁾。モニター強度で規格化したときの積分強度について、得られた結果を第2表に示す。入射スリット幅を0.2mmから0.3mmにしたときに、測定された積分強度が50%以上増加しているにもかかわらず規格化積分強度の変化が0.2%であることは、モニターによる測定誤差が

第2表 受光スリット幅を0.2mmとし、入射スリット幅を変えたときの、NBS Siの111反射の積分強度

入射スリット幅	規格化積分強度
0.1mm	1.015
0.2	1.000
0.3	1.002
0.5	1.020
1.0	0.983

(註) 入射スリット幅が0.5mm以上のときは、ビーム断面の強度分布が一様ではなかった。また0.3mmと0.2mmのときの非規格化積分強度の比は1.52であった。

0.2%程度であることを示している。これはX線管球を使用した線源の安定度に匹敵すると思われる。

5. PFPD回折計を用いた実験例

5.1 初期に行われた実験

PFPDは共同利用実験に供されているので、最近では筆者の知らない実験が多いが、初期の頃に実施された基礎実験以外の主な実験を下記に示す。

- 1) 入射ビームの平行度が良く(0.4mrad), $K\alpha_2$ 重線がないために、回折線の角度分解能の高いことを利用した実験：
 - a) 大野勝美他：Ni基単結晶耐熱合金中の γ および γ' 相の格子定数の差の測定³⁾
 - b) 中井 泉他：リートベルト法によるイオン交換体 $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造解析⁴⁾
 - c) 倉橋正保他：粉末法による ϵ -アミノカプロン酸の構造解析⁵⁾
- 2) 波長範囲に制限があるが、任意の波長での回折測定ができるので、異常分散を利用した実験：
 - a) 貫井昭彦：部分動径分布解析によるGeSe系ガラスの構造研究⁶⁾
 - b) 清水川 豊他：異常分散を利用したゲルマニウム酸塩ガラスの構造解析⁷⁾
 - c) 小沢春雄他：非晶質 PbTiO_3 の構造解析⁸⁾
- 3) 強度の大きい連続X線源であることを利用したエネルギー分散の回折実験：

第4図 GaAs粉末試料による奇数指数構造因子の波長依存性

a) 山中高光他: GeO_2 の高温高压下での構造転移⁹⁾

これらの実験では放射光の特徴の大部分が利用されている。

5.2 GaAs粉末試料におけるGaの温度因子の独立測定

最近筆者が行っている実験¹⁰⁾で、まだ中間的な結果しか得られていないが、異常分散を利用した実験の精度が判るので、少し詳しく述べる。

GaAs粉末試料について、Ga原子のK吸収端直近の長波長側で、波長の差が小さくて異常分散補正項の虚数部 $f''(\lambda)$ の差が無視できるが、実数部 $f'(\lambda)$ の差が可成り大きい、1対の長短2波長(λ_L, λ_S)で回折測定を行う。奇数指数の回折線強度から求めた構造因子 $F_L(hkl)$ と $F_S(hkl)$ の絶対値の自乗の差からGaの温度因子 B_G がAsの温度因子とは独立に求められる。

この実験では、同じ指数の構造因子のX線波長による僅かの差の、さらに散乱ベクトル $\sin\theta/\lambda$ に対する変化が問題であるから、高精度の構造因子が要求される。GaのK吸収端1.19580Åの長波長側において、1.19735Åから1.21116Åまでの7波長での回折測定から得られた、奇数指数の構造因子を第4図に示す。図中の曲線は最短波長のデータを除

いて、2次曲線で最適化したものである。 $F(111)$ と $F(311)$ では1%以上の精度が得られている。

隣合った4組の波長のデータから得られた B_G は $1.3 \pm 0.1 \text{Å}^2$ であった。同じ試料について $\text{CuK}\alpha_1$ での回折測定から得られた B_G は 0.916Å^2 ¹¹⁾であるから 1.3Å^2 はやや大きすぎると思われる。

6. おわりに

PFPD回折計は、モノクロメータに固定出射位置型のモノリシック・ダブルクリスタル・モノクロメータを使用しているので、波長を変えて異常分散を利用する実験には、非常に使い易い回折計となった。そのかわり、モノクロメータ結晶が特殊な形をしているので、強度がやや低いということが欠点となった。しかし最近蓄積リングの電流も初期の3倍以上となり、入射スリットと受光スリットに0.2mmを用いたとき、NBS Si標準試料の111反射のピーク強度は、X線波長1.2Å付近において約25000counts/secであり、試料周りを真空にしたときピーク対バックグラウンドの強度比は2000を超えている。また大野・虎谷グループがソーラスリット型の受光スリットを開発して、角度分解能をあまり低下させずに回折強度を約2倍とすることに成功している。この回折計は試料冷却装置を持たないが、室温における高精度測定が可能であるから、多くの方に利用して頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) P. Spieker, M. Ando and N. Kamiya : Nuclear Instr. Methods **222**, 196 (1984).
- 2) H. Ozawa, R. Uno, T. Yamanaka, H. Morikawa, M. Ando, K. Ohsumi, A. Nukui, K. Yukino and T. Kawasaki : Rev. Sci. Instrum. **60**, 2382 (1989), H. Ozawa and R. Uno : Proc. Inst. Natural Sci. Nihon Univ. **24**, 127 (1989).
- 3) K. Ohno, H. Harada, T. Yamagata and M. Yamazaki and K. Ohsumi : Adv. X-ray Anal. **32**, 365 (1989).
- 4) I. Nakai, K. Imai, T. Kawashima, K. Ohsumi, F. Izumi and I. Tomita : Anal. Sci. **6**, 689 (1990).
- 5) M. Kurahashi, M. Goto, K. Honda, I. Kojima, Y. Kobayashi, K. Kato, N. Fukumoto, R. Uno,

- H. Ozawa and K. Ohsumi : Photon Factory Activity Report **6**, 159 (1988).
- 6) A. Nukui, H. Morikawa, Y. Shimizukawa and K. Ohsumi J. Non-Crystalline Solids **95/96**, 433 (1987).
- 7) Y. Shimizukawa, K. Itoh, S. Yamazaki, H. Morikawa, F. Marumo, A. Nukui, H. Ozawa, R. Uno and K. Ohsumi : Photon Factory Activity Report **6**, 158 (1988).
- 8) H. Ozawa and R. Uno : Acta Cryst. A46 (1990) c-400.
- 9) T. Yamanaka, K. Sugiyama and K. Ogata : J. Appl. Cryst. **25**, 11 (1992).
- 10) R. Uno, H. Ozawa and K. Ohsumi : Proc. Int. Conf. Anomalous Scattering 1992, Malente.(in press)
- 11) R. Uno, J. Ishigaki, H. Ozawa and K. Yukino : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 573 (1989).

〔新刊紹介〕

Time-Resolved Macromolecular Crystallography

D. W. J. Cruickshank, J. R. Helliwell, & L. N. Johnson 編
Oxford University Press (1992)

本書は1992年1月に開催された Royal Society discussion meeting のプロシーディングである。シンクロトロン放射光を用いた時間分割ラウエ法の研究が開始されてから約10年経つ。本書ではその間方法論的研究に貢献してきた研究者がほぼ全員勢ぞろいしているの、生体高分子の反応ダイナミックスの研究にラウエ法を用いる試みがいったいどこまで進歩しているか、また現在どんなことが問題になっているのかを知りたい研究者にとっては大変便利だ。状況に楽観的な者・中立的な者・そろそろ悲観的になっている者、それぞれ著者一人一人の顔を思い浮かべながら読んでみると、

現在の各自のラウエ法に対する考え方や今後どの程度係わっていこうとしているかもだいたい分かって面白い。本書全体を通して書かれているように時間分割ラウエ法では反応の制御法やケージ化合物の設計等、結晶学者よりも生化学者や有機化学者の活躍できる問題点の方が多いのかも知れない。そういう意味では結晶学者よりも、これはという面白いサンプルを持っている生化学者が本書に目を通してみてラウエ法の問題点を知るのが良いと思う。

(高エネルギー物理学研究所 渡辺信久)