

単結晶放射光回折強度測定における多重回折の影響

竹中康之（北海道教大）坂倉輝俊・田中清明（名古屋工大）岸本俊二（PF）

はじめに 単結晶に回折された X 線あるいは放射光の強度は種々の効果による影響を受けるが、一般的な結晶構造解析をおこなう場合には、運動学的回折理論によって説明される回折強度に影響を及ぼす要因は可能な限り減じなければならない。そのひとつに多重回折効果がある。多重回折は、測定点において複数の逆格子点が回折球上に同時にのるときに発生する。この効果は、これまでの大半の研究においては、回折強度に対する影響が小さいとして無視されてきた。とくに放射光回折実験においては、モノクロメータにより単色化された放射光は平行で波長分布が狭いため回折球の厚さが薄く、多重回折の影響を受けないと考えられてきた。しかし本研究により、電子密度分布の原子軌道解析 (XAO) あるいは分子軌道解析 (XMO) など超精密解析をおこなう場合には、放射光実験においてさえも多重回折の影響を無視できないことが明白となった。

実験方法 イットリウム鉄ガーネット (YIG, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、立方晶系空間群 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$) の単結晶 (球状直径 $80\ \mu\text{m}$) を BL14A の水平型四軸回折計に搭載して積分回折強度の測定をおこなった。Si111 二結晶モノクロメータにより $16.5\ \text{keV} = 0.751\ \text{\AA}$ に単色化された放射光をミラーにより集光して入射光とした。回折強度は Avalanche Photo Diode (APD) 検出器により測定した。

二種類のデータセット収集をおこなった。ひとつは従来からおこなわれている二等分法および χ -90 法によるものであり、もうひとつは多重回折を避ける方法である。多重回折を避ける測定は以下の手順によりおこなった。(1) 結晶の方位行列および回折計の零点補正值を求める。(2) これらの値から、個々の指数について構造因子に対する多重回折の影響を見積もり、 Ψ 回転により多重回折効果が最小となるような四軸角を計算する。さらに回折点間の軸の移動が小さくなるように測定順序を並べかえる。(3) 各指数について順番に上で計算された四軸角度位置で積分回折強度を測定する。これを実現するために回折計制御プログラムを改変した。なお使用した結晶は立方晶だが、すべての回折角度領域において $1/8$ 空間の測定をおこなった。

このようにして得られた二種類のデータセットに基づいて解析をおこない、それらの結果を比較検討することにより、多重回折効果の影響を評価することにした。

結果と考察 以下、二等分法による測定を B 測定、多重回折を避ける方法による測定を M 測定と呼ぶ。等価回折点間の強度の一致度を示す R_{int} は、B 測定が 0.0210, M 測定が 0.0134 となり、M 測定の方が一致度がよかった。これは B 測定の場合には一部の回折点で多重回折が発生しており、この影響により一致度がわるくなったためと考えられる。球対称原子散乱因子を用いて荷電子数と荷電子の伸縮パラメータを可変とした最小二乗法による解析では、 R 因子はそれぞれ 0.0261 および 0.0217 となった。両方法で得られた原子パラメータの差については、大半の値は標準偏差 σ に対して 4σ 以内だったが、Fe の温度因子については 6σ および 8σ のずれが見られた。M 測定の方が B 測定よりも温度因子が小さくなる傾向があった。 σ は M 測定の方がすべての値において小さかった。さらに実測データから球対称電子密度モデルを引いた差フーリエ合成図においては、電子密度分布の非等方性について両方法で明確な違いが見られた。