

波長走査型 X 線回折法による 薄片試料の結晶構造精密化の可能性

松浦優介*・萩谷健治*・後藤忠徳*

Possibility of crystal structural refinement of thin-section samples by using wavelength scanning X-ray diffraction method

Yusuke Matsuura*, Kenji Hagiya*, Tada-nori Goto*

*兵庫県立大学理学研究科 Graduate School of Science, University of Hyogo 2167 Syosya, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan, E-mail: t.n.goto@sci.u-hyogo.ac.jp

キーワード : X線回折, 格子定数, 構造精密化,
Key words : X-ray diffraction, Lattice constant, Structural refinement

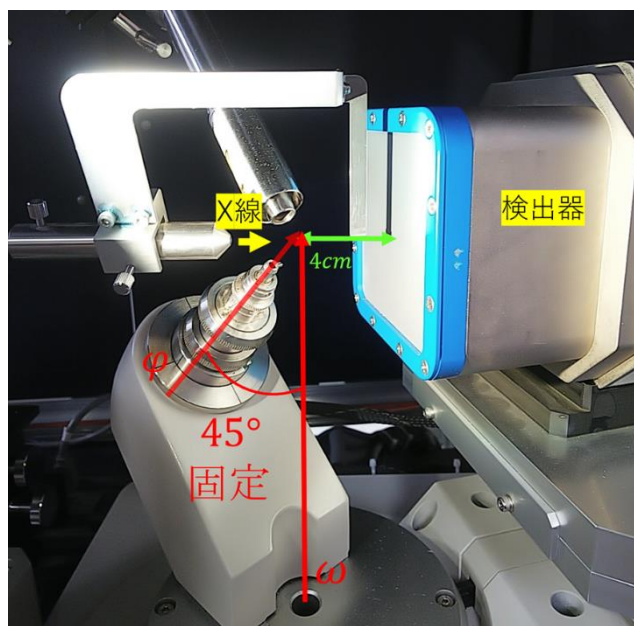
1. はじめに

波長走査型 X 線回折法は岩石・隕石試料や複雑な組織の一部を狙い撃つことができるため、薄片試料のまま非破壊で回折実験が可能である。実際に SPring-8 を用いて、対象鉱物の格子定数の決定に用いられている (Hagiya et al., 2010)。しかし、本手法は通常の単結晶法とは異なり、全空間の回折強度を測定することができないため、回折強度を部分的にしかな測定できない。このため、格子定数の決定が可能であっても、構造精密化が可能かどうかは不明であった。

そこで本研究では、直径 0.3mm の Forsterite (Mg_2SiO_4 , 直方晶系) 単結晶試料に対して、全空間の回折強度と、その一部のみを用いた場合で構造精密化を行い、両者の精度について比較、議論を行うこととした。

2. 手法

結晶を取り付ける φ 軸は鉛直方向から 45° 傾いていて、この軸ごと鉛直の ω 軸で回転する。まず $\varphi = 0^\circ$ で固定し、 ω 軸を 0.5° ずつ回転させながら露光し、 -105° から 75° までの範囲で 360 枚の回折写真を撮影した。露光時間は一枚につき 15 秒である。これを 1 セットとし、 φ を 60° , 120° , 180° , 240° , 300° と変えて合計 6 セット 2160 枚の回折写真を撮影した。



第1図 回折計と検出器

得られた全空間の回折強度のうち、消滅則で消えるものを除外し、測定構造因子 $|F_0|^2$ が誤差 $\sigma(|F_0|^2)$ の 3 倍より小さいものも除外した。その後重複するものを平均し、平均値と誤差の 4 倍以上離れているものも除外した。残った重複する強度で再び平均し、各面指数の代表値を決定した。Forsterite の直方晶系は mmm のラウエ群をもつので、等

価点は 8 個ある。等価なものはすべて平均し、これを全空間の回折強度として構造精密化に用いた。

等価なものを平均する前の全空間の回折強度データから、SPRing-8 のフラットパネル上に取りうる回折点のみを選択した。フラットパネルの大きさは 100mm×100mm とし、左下を原点として横 50mm、縦 40mm の点をビーム中心に想定した。エネルギー範囲は 20keV~30keV (波長 0.4133~0.6199 Å) とした。結晶格子 a, b, c ベクトルをそれぞれ x, y, z 軸上に置き、これを初期位置とした。 z 軸を X 線の入射方向に設定し、 x 軸、 y 軸をそれぞれ r_x, r_y 回転させて結晶方位を変更した。カメラ半径 R_{mm} の変更も含め、できるだけ反射数が多い条件を探した。

3. 結果および考察

回折実験の結果、格子定数は $a=4.7587(18)$ Å, $b=10.202(4)$ Å, $c=5.986(2)$ Å, $V=290.59(19)$ Å³ を得た。全空間のデータ (反射数 304) で構造精密化した結果と、カメラ半径 90mm 結晶方位 $r_x = 13^\circ, r_y = 38^\circ$ のデータ (反射数 50) で構造精密化した結果を比較したところ、一般位置の酸素原子の z 座標のみが標準偏差の 3.4 倍となり、3 倍を超えた。

		全空間	90mm	差
Mg1	B	0.43(5)	0.52(13)	-0.09(14)
Mg2	x	0.9914(3)	0.9915(8)	-0.0001(9)
	y	0.27739(17)	0.2777(3)	0.0003(3)
	B	0.44(5)	0.43(15)	0.01(16)
Si	x	0.4264(3)	0.4252(10)	0.0012(10)
	y	0.09415(12)	0.0940(3)	0.00015(12)
	B	0.32(5)	0.38(16)	-0.06(17)
01	x	0.7672(8)	0.765(3)	0.002(3)
	y	0.0917(3)	0.0932(7)	-0.0015(8)
	B	0.48(7)	0.8(2)	-0.32(7)
02	x	0.2225(7)	0.2222(17)	0.0003(18)
	y	0.4469(3)	0.4460(6)	0.0009(7)
	B	0.44(6)	0.34(19)	0.1(2)
03	x	0.2778(5)	0.2765(16)	0.0013(17)
	y	0.1631(2)	0.1631(5)	0.0000(5)
	z	0.0332(5)	0.0280(15)	0.0052(16)
	B	0.49(6)	0.63(17)	-0.14(18)

第 2 図 全空間と限定空間の構造精密化結果の比較 (標準偏差が (20) 以上のものは四捨五入して 1 桁にしている)

限定空間の構造精密化の結果生じた一般位置の酸素の z 座標の差異がどの程度のものかを評価するために、全空間のデータ (反射数 304) で構造精密化した結果と、カメラ半径 90mm 結晶方位 $r_x=13^\circ, r_y=38^\circ$ のデータ (反射数 50) で構造精密化した結果から各原子間の結合距離を求めて比較した。すると、すべての結合距離の差が標準偏差の 3 倍の範囲内に収まった。

		全空間	90mm	差
Mg1	01×2	2.084(3)	2.095(7)	-0.011(8)
	02×2	2.068(2)	2.070(6)	-0.002(6)
	03×2	2.135(2)	2.127(6)	0.008(6)
Mg2	01	2.173(4)	2.168(9)	0.005(10)
	02	2.049(4)	2.038(8)	0.011(9)
	03×2	2.214(3)	2.228(8)	-0.014(9)
	03'×2	2.068(3)	2.043(8)	0.025(9)
Si	01	1.622(4)	1.616(13)	0.006(14)
	02	1.661(4)	1.664(7)	-0.003(8)
	03×2	1.637(3)	1.661(8)	-0.024(9)

第 3 図 全空間で構造精密化したときの原子の結合距離と限定空間で構造精密化した時の原子の結合距離との比較

このことから、結晶方位によっては限られた回折点での構造精密化は可能であると考えられる。

精度をさらに上げるには、カメラ半径をさらに短くする、あるいはフラットパネルを増設するなどの工夫が必要であると思われる。

文献

- Hagiya, K., Mikouchi, T., Zolensky, M. E., Ohsumi, K., Terada, Y., Yagi, N., & Takata, M. (2010). Derivation of the cell parameters of meteoritic olivine in a thin section by energy-scanning X-ray diffraction with synchrotron radiation. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 73, 5083.
- Hushur, A., Manghnani, M. H., Smyth, J. R., Nestola, F., & Frost, D. J. (2009). Crystal chemistry of hydrous forsterite and its vibrational properties up to 41 GPa. *American Mineralogist*, 94(5-6), 751-760.