

単結晶 X 線構造解析 基礎講座

第 3 回 微結晶の測定

山崎 幹緒 *

1. はじめに

X 線発生や検出器にかかわる要素技術の発達により、最近の単結晶 X 線構造解析に必要とされる試料の大きさは飛躍的に小さくなっており、ときには数 μm でも行える場合も出てきている。しかしながら微結晶になるほど、結晶の取り扱いや測定条件など実験は難しくなっていく。

本稿では微結晶における測定、マウントについての方法やツールについて紹介する。

2. 微結晶の測定

微結晶に限らず、一般的に構造解析を成功させるには、反射強度を精度良く測定する必要がある。そのためには (1) 式⁽¹⁾のように反射の積分強度 I を大きくすることが重要である。

$$I = \frac{I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \lambda^3 v (Lp) A F^2}{V^2 \Omega} \quad (1)$$

I : 反射の積分強度 (カウント数)

I_0 : 入射 X 線の強度

e : 電子の電荷量

m : 電子の質量

c : 光速

λ : 波長

v : 試料自身の体積

Lp : ローレンツ・偏光因子

A : 透過率 (吸収因子)

F : 構造因子

V : 単位格子の体積

Ω : 結晶のスキャンスピード

式 (1) より、反射強度 I を大きくするためのパラメータは 4 つあることがわかる。

まずは I_0 すなわち入射 X 線を強くすることである。

それには高輝度の X 線出力を持つ装置 (表 1 参照) と人工多層膜光学系 (表 2 参照) を備えた装置を使用するとよい。

表 1. X 線発生装置による強度比較。

	従来機	高輝度型	超高輝度型
X 線発生装置	ultraX18	RA-Micro7	FR-E+
出力[kW]	5.40	1.20	2.475
焦点サイズ	0.3 mm	$\phi 70 \mu\text{m}$	$\phi 70 \mu\text{m}$
輝度[kW/mm ²]	6.0	31.2	56.3
相対強度比	1.00	5.20	9.38

表 2. 人工多層膜光学系と発生装置の組み合わせ。

発生装置	出力 [kW]	光学系 VariMax	ビーム直径 [mm]	強度比 Cu	強度比 Mo
RA-Micro7	1.20	HF	0.21	1.00	1.00
		VHF	0.10	2.50	2.35
FR-E+	2.47	HF	0.21	2.13	2.06
		VHF	0.10	5.00	4.84

従来の多層膜光学系は HF のタイプだが、試料位置でのビームサイズを直径 0.10 mm にした VHF というタイプも開発されている。RA-Micro7 との組み合わせでは、VHF は HF と比較して、Cu 線源で 2.5 倍の輝度となっている。また、VHF を FR-E+ と組み合わせると、RA-Micro7 と HF の組み合わせと比較して 5 倍もの輝度となる。なお、Mo 線源でも Cu 線源とほぼ同等な強度比が得られる。

微結晶を測定する場合は、適切な高輝度線源と多層膜光学系の選択が重要である。

*株式会社リガク X 線研究所 応用技術センター

図 1 に RA-Micro7, VariMax HF および Saturn724+ CCD の組み合わせ装置を示す。



図 1. VariMax with Saturn.

2 つ目は v (結晶の体積) を大きくすることである。大きな結晶を用いればそれだけで I が大きくなるが、本稿では結晶が大きにならないなどの理由により、微結晶を用いなければならない場合を仮定しているため、このパラメータは省く。

3 つ目は F (構造因子) を大きくすることである。実験的に F を大きくするには、温度を低くして測定する。原子の熱振動が抑えられ、 F が大きくなる。

最後は Ω (スキャンスピード) を小さくすることである。スキャンスピードは 4 軸型自動回折計を仮定しているが、現在主流となっている 2 次元検出器では、露光時間を長くすることに相当する。

3. 微結晶をマウントするための装置

結晶の大きさが数 μm ともなると、顕微鏡を見ながらの手作業でのマウントは困難を極める。本章ではできるだけ容易に作業するための装置を何点か紹介する。

まずは高倍率な顕微鏡である。倒立顕微鏡や正立顕微鏡があるのだが、非常に高価であり、微結晶にしか使用できないため効率が悪い。汎用性を持たせ操作性が良い点では、ズーム式の実体顕微鏡が良い。リガクでは従来、株式会社ニコン製 SMZ1000 を使用していたが、試料サイズが数 μm になるとかなり見づらい。このため新たに SMZ1500 (図 2 参照) を採用した。

ズームの倍率は 8 倍から 11.25 倍となり、対物レンズも 1.6 倍のものを採用した。しかし、この対物レンズは試料とレンズ間の距離が短くなるため、作業スペースがなくなり、大きな結晶を扱う場合には使い勝手が悪くなる。そこで、リボルバーを取り付け、大きな結晶のときは 1 倍の対物レンズでも使用できるよう

にした。すなわち、1 倍と 1.6 倍を自由に切り替えられる。また、明暗視野の切り替えも必須である。暗視野を用いると、結晶の割れを見極めやすい。予算に余裕があれば、偏光板も購入しておくが良い。

接眼レンズは通常 10 倍だが、結晶の大きさによって交換できるように 20, 30 倍のレンズを持っておくが良い。また、レンズにはいずれもマイクロメーターを取り付けておく簡単に結晶サイズを測ることができる。

このような顕微鏡のシステムでは最小倍率が 7.5, 最大倍率が 540 となり、大きな結晶から微結晶まで無理なく使用できる。



図 2. SMZ1500 (株式会社ニコン)。

数十 μm 程度の結晶であれば通常ループ法を用いるが、さらに小さい結晶はガラス棒に付着させた方がよい。ガラス棒を製作する必要があるのだが、結晶が小さくなればなるほど、ガラス棒の先端も小さくしなければならない。通常ガスバーナーやライター等でガラス棒やガラス管を二段引きするのだが、先端が細くなればなるほど、その作業は難しくなる。

極細のガラス棒の制作には、株式会社ナリシゲ製の PC-10 というプーラーを使用すると良い (図 3 参照)。PC-10 は元来マイクロインジェクション用のニードルを作成するためのものだが、この装置を使用すればガラス棒の先端の太さを自由に変更でき、数 μm にすることも簡単にできる (図 4 参照)。



図 3. PC-10 (株式会社ナリシゲ)。

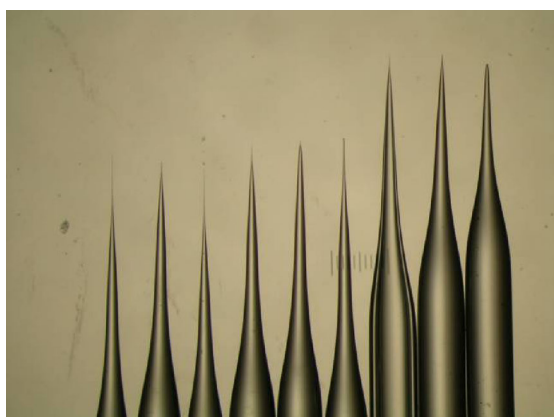


図 4. PC-10 にて作成したガラス棒。

マウント作業を行うための専用装置がマイクロサポート社から販売されている (図 5 参照)。



図 5. アクシスプロ (株式会社マイクロサポート)。

この装置は結晶を直接観察するのではなく、画面を見ながらできることや、マウスで操作をするため、取り扱いが非常に簡単であり、数 μm の結晶も扱いやすい。しかしながら、値段が非常に高価なため、予算に

余裕がないと厳しい。そこで、上記の顕微鏡 SMZ1500 に付属させる装置を検討してみた。

顕微鏡下で作業する場合、結晶が小さくなるに従って手で操作することが難しくなる。通常の結晶サイズでは問題にならない手の震えが顕著になるためである。クイックパンタ (図 6) を使用すると、手の動作が 1/4 に緩和される。慣れるまでに少し時間がかかるが、微細な動作が可能となる。また、顕微鏡の対物レンズ下の作業スペースが限られていても問題なく使用できる。



図 6. クイックパンタ (株式会社マイクロサポート)。

次にクイックジョイという機器を検討した。これはそれぞれの動きを各ダイヤルで操作する機器である (図 7 参照)。

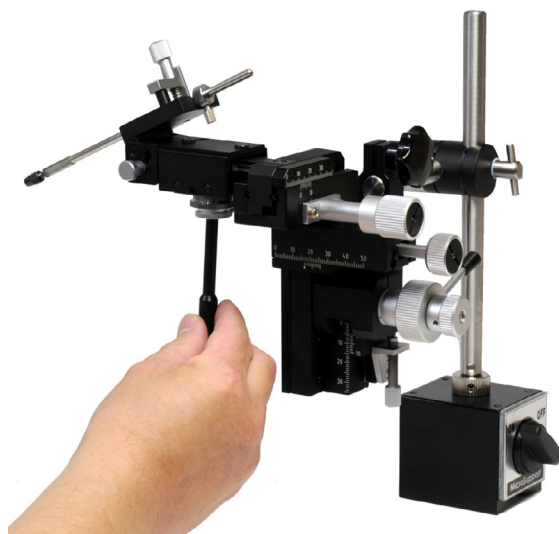


図 7. クイックジョイ (株式会社マイクロサポート)。

顕微鏡の横にスタンドを立て、操作をする。顕微鏡とこのスタンドは一体型の台の上に置く必要がある。クイックパンタと比べて、途中で手を離してもその場

に静止するので、採取物の紛失リスクを軽減できる。

最終的にリガクではこれを採用し、株式会社ナリシゲ製の各パーツを組み付けた (図 8)。

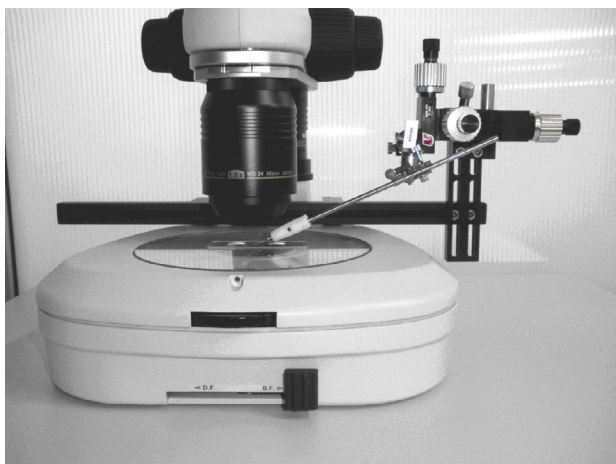


図 8. 各パーツを SMZ1500 に搭載した様子。

この装置を採用した理由は 2 つある。既存の顕微鏡に搭載できる点、および安価である点である。特に顕微鏡に直接連結しているので、その都度設定を行わなくても良く、多少の振動があっても顕微鏡と一緒に動くため影響が抑えられる。このシステムを使用して直径 $3\mu\text{m}$ の結晶をマウントしてみたところ、簡単にマウントすることができた (図 9, 10)。

4. おわりに

微結晶を測定するには、高輝度 X 線発生装置と人工多層膜光学系の組み合わせによる強力 X 線源が必須である。長時間露光によりデータの質を向上させる必要



図 9. マウント前の結晶。

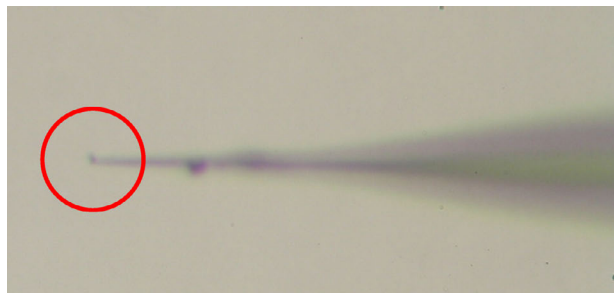


図 10. マウント後の結晶。

があるため、バックグラウンドを可能な限り抑えられるようなマウント方法を採用しなければならない。リガクでは極細のガラス棒を使っている。マウント作業を行う顕微鏡や各種サポートツールの選択も重要である。

参考文献

- (1) 大場 茂, 矢野重信: X 線構造解析, 朝倉書店, (1999).