

DIP3000 (迅速X線回折測定装置)

X-ray Diffraction Image Processor

理学部化学科 熊倉成和

DIP3000は単結晶による回折X線を振動写真法およびワイゼンベルク写真法により迅速に測定する装置である。測定はコンピュータ制御により自動化されている。本装置は18kW回転対陰極型X線発生装置に四軸型測定装置とともに併置されており、 κ 軸を含む3軸型ゴニオメータによる自動軸立て機能を持ち、 $\mu = 30^\circ$ までの等傾角測定も可能である。また、装置の制御、データの測定収集、およびデータ解析のために2台のワークステーションSUN/SPARC10およびIRIS INDIGO2と接続されている。データ解析についてはその他の2台のSUNでも実行できるように設計されている。単結晶の回折像は逆空間 (cm^{-1}) で定義され回折強度 (反射強度) をweightとして伴う逆格子点として写真乾板上で観測される。観測可能な逆格子点の数は通常数千から数万個におよぶ。

振動写真法では、回転軸にマウントされた結晶試料 (サイズ0.2~0.3mmが理想的) に回転振動を与えて得られる回折像を図1のようにセットされた同心円筒フィルム上に記録する。回折条件は図2で定義された反射球面上で満たされるので、結晶の回転にともなって逆格子点が反射球と交わる時にX線の反射が生じる。したがって、結晶軸と回転軸が一致している場合には、回転軸と垂直に交わる逆格子網面上の二次元的格子点の分布は一次元の点列としてフィルム上に記録される。これを振動写真という。振動写真で一次元に投影される逆格子網面を二次元に分解する写真法がワイゼンベルク法である。図1で写真用フィルムの代わりにimaging plate(IP)を用い測定を自動化した装置がDIP3000である。本装置は2枚のIPを装備し、交互に露光することにより回折像の測定をおこなう。一方のIPが露光されている時に、もう一方のIPについて強度の読取

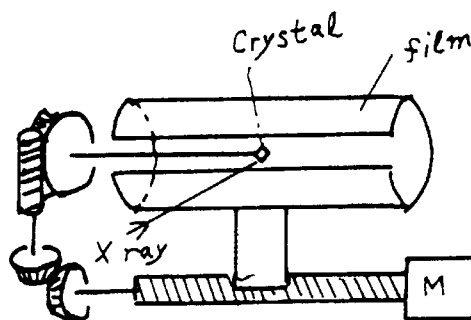


図1 振動・回転・ワイゼンベルク写真測定装置

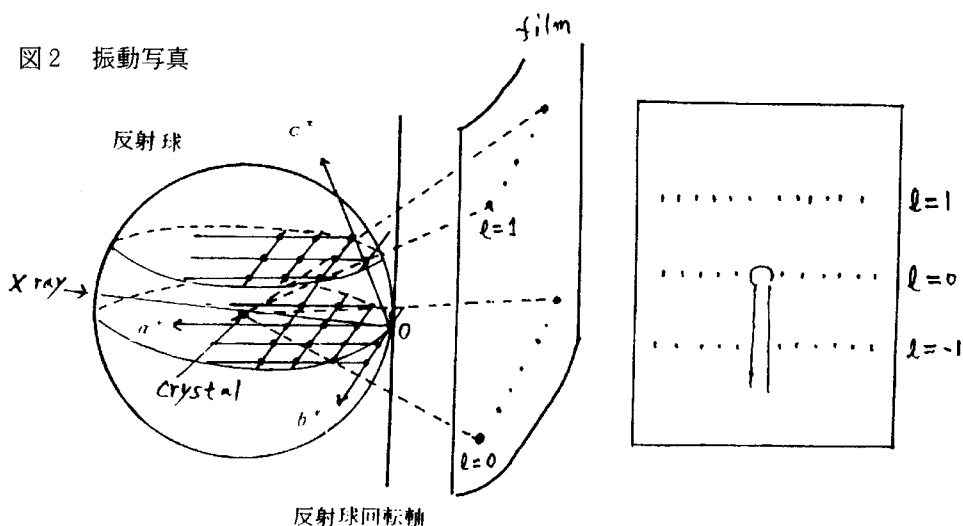


図2 振動写真

表1 IP関係仕様

カメラ半径	150mm
IP寸法	周方向 440mm ($2\theta_{max} = \pm 84^\circ$) 軸方向 260mm ($2\theta_{max} = +60^\circ$)
画素サイズ	100 μ m \times 100 μ m
画素数	11.44 $\times 10^6$ 画素
読取部	
励起光源	He-Ne レーザー10mW
読取方式	共焦点方式
読取感度	1 x-ray photon
ダイナミックレンジ	10 ⁶
読取速度	~306秒/フレーム
消光光源	ハロゲンランプ+短波長遮断フィルター

り消光を行う、この方式で測定効率を上げるように設計されている。IPに関連した主な仕様を表1に示した。IP面は0.1mm \times 0.1mmのピクセル(画素)からなり回折点のあるなしにかかわらず各ピクセル毎に読取られた強度データは2バイトのデータとしてハードディスクへ転送される。データ測定に要する時間は、このように四軸方式の測定と異なり回折点の数や強度に無関係で、試料によらず一定である。しかし、一枚のIP(フレーム)当たりのイメージデータ量は相当大きなものとなり22.9Mバイトのメモリー領域を必要とし、一つのサンプルで1Gハードディスクの90%近くが占有される。回転軸が一軸のため、結晶試料のセンタリングは四軸型ゴニオにくらべてはるかに容易であり、また、有能なオートインデックス機能をもつソフト(DENZO)を採用しているため結晶の軸立ての必要性もない。標準的な測定条件の場合、振動写真1フレームとワイセンベルク写真30フレームをとる。この場合、結晶の振動範囲は6 $^\circ$ (ϕ 軸)、振動速度3 $^\circ$ /minで、振動領域はステップ幅6 $^\circ$ で $\omega = 0^\circ \sim 180^\circ$ までとられる。測定時間は1フレームについて約10数分を要し、全測定に必要な時間は7時間程度になる。このように測定時間は四軸方向に比べはるかに短縮される。測定されたイメージデータはDENZOにより解析される。まず、振動写真に基づいて、ブラベー格子を対話方式で選択し、格子定数や各種パラメータの初期値をきめる。これらの情報に基づいて30フレームのワイセンベルク写真の反射強度の処理をおこなう、同時に上記のパラメータの再精密化を各フレームについておこなう。このようにして得られた強度データや格子定数データはさらにプログラムSCALEPACKにより処理される。SCALEPACKはフレーム間のスケール因子、オーバーオールスケール因子、温度因子を定め、等価な反射の整理、統計処理を行う、また格子定数の精密化、モザイシティの精密化を行う。フレーム間で重なった反射や分割された反射の処理、rejectされる反射の選択なども同時におこなわれる。このように処理されたデータは、さらに、プログラムspcvstにより結晶構造解析プログラムシステムCRYSTAN-GM用のデータ形式に変換される。問題点としては、このイメージデータ解析プログラムシステムは実行過程の多くの点で、オペレータの判断を必要とし、また、エディターを用いた手入力や修正を必要とする。このように、このプログラムシステムはいまだ開発途上にあり測定データの処理の自動化の程度においては四軸方式に比べかなり遅れている。また、処理過程で導入される各種パラメータの取り扱いにも疑問の余地がある。しかし、本装置は、四軸方式に比べてはるかに短時間で反射データを集めて構造解析ができる点で、やや不安定な無機・有機化合物や有機金属錯体の結晶解析には朗報となるだろう。