

2 結晶X線回折法による 格子定数温度依存性の測定

岡崎 篤*, 大浜順彦*

1. ま え が き

格子定数の温度依存性は、構造相転移、磁気転移、格子欠陥などに関する重要な情報を含んでいるので、その測定は多くの人により種々の方法で試みられてきた。精度の点では電気容量法などによる熱膨張測定¹⁾が優れているが、この方法は非立方対称の多結晶の場合や、構造相転移でドメイン構造が出現したり変化したりする場合には適用できない。ここでは一般性で優れている回折法による測定について記す。

入射波としてX線(X)を用いるか中性子(N)を用いるか、測定方法として角度分散(ϕ)を選ぶか波長分散(λ)を選ぶか、試料は粉末(P)であるか単結晶(C)であるかという自由度があるので、これらの組合せで多くの格子定数測定法があるが、以下の議論では温度依存性の測定に適さないものは取り上げない。まずX線の場合はX- ϕ -Cの組合せが有利である。X- λ の組合せは検出器である半導体検出器の分解能から見てX- ϕ の組合せに勝てない。また中性子の場合はN- λ -C(P)の組合せが有利であり、これは特色ある測定法²⁾であるが精度に限って言えばX- ϕ の組合せに劣る。従って精度で優れているX- ϕ -Cの組合せによる方法に話を限ることにする。

角度分散法による格子定数温度依存性測定の正確度は、格子定数変化に対するBragg角(θ)の変化の大きさ($d\theta/d\alpha \propto \tan\theta$)、測定装置の角度読み取りの分解能、種類の系統誤差で決まり、その精密度はBraggピークの幅、計数統計誤差などで決まる。いま仮に 10^{-7} の相対精度で測定することを考えると、ピークの中心位置の変化を、 $\theta \approx 85^\circ$ で $\frac{1}{4}''$ の正確度で測定することが必要になる。このような精度での測定は、high-angle double-crystal X-ray diffraction(以下HADOXと略す)によれば可能であることを、次節に少し詳しく記す。

2. HADOX

この方法^{3~6)}の原理をFig.1に示す。入射X線は第

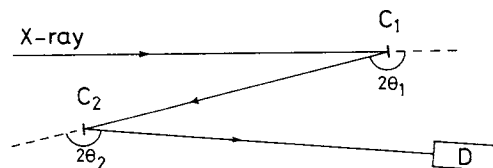


Fig. 1. Schematic diagram of HADOX.

Table 1. $\tan\theta$ vs θ .

$\theta/^\circ$	$\tan\theta$
60	1.73
70	2.75
80	5.67
85	11.43
88	28.64
89	57.29

1, 第2の結晶 C_1 , C_2 でBragg反射をして検出器Dに入る。この場合両結晶で反射に関する面間隔がほぼ等しいことが必要である。Braggの条件は $2d_1\sin\theta_1 = 2d_2\sin\theta_2$ で与えられる。 C_1 をモノクロメーター、 C_2 を試料結晶とする配置では、 C_1 の温度を(従って d_1)を一定にし θ_1 を固定して測定するので、 d_2 の変化は θ_2 の変化として検出される。また C_1 を試料結晶、 C_2 を標準結晶とする配置では、 θ_1 と d_2 とを一定にして測定するので、 d_1 の変化は θ_2 の変化として検出される。従って測定は C_2 を回転させ反射強度最大の位置を求めることにより行う(Dが C_2 の回転と連動する必要はない)。

この方法の特色は、入射X線として特性X線のみならず白色X線(連続X線)も使えることで、そのために任意の高角度でBraggピークを測定でき、 $d\theta/d\alpha$ を大きくすることができる。幾何学的な制限のため実際には $\theta \geq 89.5^\circ$ での測定は非常に困難ではあるが、Table 1から高角度での測定の有用さが明らかである。Bond法⁷⁾など特性X線を用いる方法では、 $\theta > 80^\circ$ の領域でのBragg反射測定は非常に偶然にしか実現できない。従ってHADOXのBond法に対する有利さは明瞭である。さらにHADOXでは2結晶法であるため、高角度領域でのピーク幅がBond法でのその $1/10$ 程度であり、この点でも優れている。唯一ともいえる欠点は強度が弱いことで、回転対陰極型X線発生装置(12kW)を用いても、白色X線を用いる測定は容易でない。しかしこの問題はフォトン・ファクトリー⁸⁾が実現しSORが利用できるようになれば、たちどころに解決するはずである。

3. 回折計の吟味と仕様

次にHADOXで 10^{-7} の精度を得るための具体的条件を記す。まず θ_2 の測定には、最小角度刻みが $0.1''$ のバル

モーター駆動のゴニオメーターを使用。 $\theta \approx 85^\circ$ でのピーク幅(FWHM)は結晶により異なるが $20 \sim 300''$ であり、従って $\frac{1}{4}''$ の精度でピーク中心位置を決めるには、ピーク幅の $1/100 \sim 1/1,000$ で決めることが要求される。これは計数が充分でピーク・プロファイルが良ければ困難ではない。一方精度の足を引っ張る種々の系統誤差を 10^{-7} の精度に見合う大きさにする必要がある。2台のゴニオメーターの回転軸の平行性、これらの軸とX線ビームとの直交性、回転軸と結晶面との平行性、入射X線ビームの発散角などを上記の要求を満足するように調整することはそれ程困難ではない。例えばビームの発散角は 10^{-3} radが許される⁷⁾。また屈折率やLp因子に起因する誤差は、無視できるかまたは補正すれば無視できるかのいずれかである。

最も困難な障害は温度の誤差と結晶方位の予期できない変化とから生ずる誤差である。一般に結晶の熱膨張率は室温付近では 10^{-5} K^{-1} の程度であるので、 10^{-7} の精度を問題にするには両結晶の温度変化は 10^{-2} K 程度に制御されていることが必要である(相転移温度直下では熱膨張率が一般に大きいので場合によっては 1 mK の精度が要求されよう)。他のX線回折測定に比べてHADOXの場合は次の理由で温度の測定・制御に有利である。すなわち、いわゆる後方散乱のみを対象とするので、両結晶を比較的熱容量の大きい銅ブロックに埋め込むことができ、クライオスタット(またはサーモスタット)にあけるX線ビーム用の窓は小さいもの1個でよいからである。しかしそれでも 10^{-2} K あるいはそれ以下の一様性・安定性を得ることは容易ではない。一方、結晶方位の予期せざる変化としては、クライオスタットの温度・時間の関数としてのねじれ、回折計全体の変形に起因するものが考えられる。HADOXは角度分散法であるので、試料結晶格子定数の温度変化による θ_2 の変化と、これら見かけ上の θ_2 の変化とは識別できない。従ってこれら余分な結晶方位の変化を充分小さくすることが本質的に重要である。対策としては、クライオスタットの構造を、熱絶縁をある程度犠牲にしても頑丈なものにし、回折計全体の温度(室温)を一定に保つことが考えられる(回折計全体の一様な伸び縮みはほとんど誤差の原因にはならない)。これらの対策の効果を見るには、熱膨張率が小さくかつその値がより高精度の方法で測定されているSiについての測定が効果的である。

以上の吟味⁹⁾に基づいて作製した回折計¹⁰⁾の主な仕様は次の通りである。鉄製の定盤上に置かれた2台のゴニオメーターの回転軸間の距離は 60 cm 。これだと $\theta < 89^\circ$ での測定ならば、両結晶の周囲の真空容器の最外側の直径が 4 cm まで許される。X線発生装置の窓から C_1

までの距離は約 1 m で、 C_1 位置でのビームの直径は約 2 mm 。結晶の大きさは $3 \times 4 \times 1 \text{ mm}$ 程度。検出器はシンチレーションカウンタ。ビーム通路の大部分は真空。両回転軸の平行性、軸と結晶面との平行性などは、水準器、Laue写真などで調整。当座は $60 \sim 520 \text{ K}$ の温度範囲での測定を目標としているので温度計は銅・コンスタンタン熱電対を採用。温度制御装置としては、標準電圧と熱電対起電力との差をヒーターへ帰還する回路にフォトカプラーを用いたもの¹¹⁾を採用。熱電対起電力の変動は $0.1 \mu\text{V}$ 。また回折計全体を発泡スチロール製の小屋に収納し、内部の温度を温風機により $\pm 0.5 \text{ K}$ で制御。回折X線強度はモニター定計数法により測定。 θ_2 の値、結晶の温度と共にデジタルプリンターに出力すると同時に、DA変換器を通してペンレコーダーに書きせピーク・プロファイルを監視する(適当なモノクロメーター結晶が得られる場合には、 θ が多小小さくても特性X線を使用する方が有利な場合がある)。

4. む す び

上記の回折計は3号機に当り、最近完成したばかりであるが、その製作・検定の過程で次の結果を得た。熱膨張率をLiFとSiにつき測定。LiFでは 880 反射($\theta \sim 85^\circ$: $\text{Mo K}\alpha_1$)を用い、 $298 \sim 303 \text{ K}$ の温度範囲を 1 K 間隔で測定し、 $(35.35 \pm 0.09) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、Siでは 444 反射($\theta \sim 80^\circ$: $\text{Cu K}\alpha_1$)を用い、 $300 \sim 320 \text{ K}$ の温度範囲を 5 K 間隔で測定し、 $(2.72 \pm 0.02) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ という値を得た*。またSiについては低温で格子欠陥の挙動に関係があると思われる異常な温度依存性を見出した。

この回折計の主な使用目的は構造相転移、磁気転移に伴う格子定数温度依存性の異常を測定することにあるが、すでに1号機による SrTiO_3 ¹²⁾などについての測定でその有用性は証明済みであり、3号機による測定では、EPR、Raman分光で得られたよりも高い正確度で相転移に関する情報が得られるものと期待している。なお将来SORの利用で強度の問題が解決しても、格子定数の精度は 10^{-8} 当りが限度ではないと思われる。また試料結晶の温度変化は充分緩かに行うことが必要で、測定に要する時間の大半は現在でも温度変化に要する時間が占めている。

*この計算にはその温度での格子定数の値(有効数字4桁で充分)が必要である。それにはFig. 1の C_1 - C_2 の両側にDを配置して特性X線による“2結晶Bond法”ともいうべき方法を用いるか、既知の格子定数値を用いるかすればよい。

文 献

- 1) 阿竹 徹, 菅 宏, "新実験化学講座・基礎技術 1" (日本化学会編), p.411, 丸善, 東京(1977)
- 2) 岡崎 篤, 日本物理学会誌, **23**, 384(1968)
- 3) V. E. Bottom, R. A. Carvalho, *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 196 (1971)
- 4) B. Sykora, H. Peisl, *Z. angew. Phys.*, **30**, 320 (1970)
- 5) A. Freund, J. Schneider, *J. Cryst. Growth* **13/14**, 247 (1972)
- 6) A. Okazaki, M. Kawaminami, *Jap. J. appl. Phys.*, **12**, 783 (1973)
- 7) W. L. Bond, *Acta Cryst.*, **13**, 814 (1960)
- 8) 日本結晶学会誌, **18**, 55(1976) (フォトン・フェクトリー計画特集号)
- 9) A. Okazaki, N. Ohama, *J. Appl. Cryst.* 投稿予定
- 10) N. Ohama, H. Sakashita, A. Okazaki, *J. Appl. Cryst.* 投稿予定
- 11) 松尾隆祐, 熱測定, **4**, 54(1977)
- 12) A. Okazaki, M. Kawaminami, *Ferroelectrics* **7**, 91 (1974)

低温生物学における熱測定

根 井 外喜男*

1. 低温生物学^{1), 2)}

1.1 序 論

Cryobiology という比較的新しい学問分野がある。もとは Low temperature biology とよばれていたが、1964 年に Society for Cryobiology が創設されてからはこの Cryobiology という言葉がすっかり定着して、どこの国でも通ずるようになってきた。われわれはこれを低温生物学とよんでいる。その内容は一般にはまだあまりよく理解されてはおらず、ときには極地生物学であるかのように考えられることさえある。しかし、ここでいう生物学とは、従来の狭い意味の動物学や植物学だけでなく、もっと広い意味の生物学、すなわちあらゆる生物それ自身またはそれからとり出されたものを含むといつてよい。したがって動植物学はもちろん医歯薬学をはじめ農・水産・畜産学からさらに工学までも含む幅広い領域ということになる。従来の縦割りの学問系列に対しある条件下に限定されてはいるがむしろ横のつながりをもつところのいわゆる境界領域といえることができよう。昨

今の学問体系は一方には細分化しながら他方には逆に総合化されていくという傾向のひとつのあらわれであるかもしれない。

"低温生物学" という言葉のうちの "生物学" はこのように解釈したとして、頭につく "低温" とは何かということになるとその定義は必ずしも明確ではない。つまりどの程度の温度範囲をさすのか分野によってかなりまちまちだからである。たとえば低温物理学といえ一般に -273℃ の極低温付近での問題をさすのに対し、農学での低温では常温からやや低い程度の温度をさすことが多い、というように同じ言葉でも意味するところの温度にはかなりの差がある。それでは低温生物学での低温とは一体どのくらいの温度範囲をさすのかといえば、これまで甚だあいまいなのである。今この領域で実際にとりあげられている問題について考えてみても、医学領域でよく用いられる低体温麻酔法はもちろんプラス温度範囲内でせいぜい平常の体温より 10℃ か 20℃ 低い温度にすぎないが、一方同じ医学領域での移植材料の凍結保存などでは液体窒素 (-196℃) が盛んに利用されるなど、かなり広い範囲の温度に及ぶものといえよう。

1.2 低温に対する生体の抵抗性：凍結による破壊と保存

生物の種類によって与えられた環境の低温条件に対する抵抗性は千差万別である。一般に生物は下等なものは抵抗が強いという傾向があるが、酵素のような物質レベルのものでさえ凍結によって失活することがある。植物にくらべると動物は概して低温に弱いし、動物のうちでも哺乳動物は昆虫などに比較してはるかに弱い。動物の細胞や組織はそのまま凍らせたのでは -20℃ くらいまでの凍結融解でたいてい破壊されてしまう。しかしグリセリンや DMSO (Dimethylsulfoxide) のようないわゆる凍害防止剤を加えて適当な凍結をすると、ほとんど障害されず生存して長期間の保存に耐える。つまり凍結は生細胞に対して破壊と保存という相反する二つの働きをするといえることができる。臨床的な立場でこの両者をそれぞれ利用したのが凍結外科と移植用材料の凍結保存である。ともに医学の領域における新しい分野としてめざましい発展をとげるようになった。

1.3 生体の凍結—その問題点

生体はその組成の 70~80% が水である。低温生物学でとり扱われる大部分のものは含水試料といってよい。これらの試料が低温とくに氷点以下におかれた場合に起きる現象のうち最も注目すべきものは、液体の水が固体の水に変わるという状態変化であろう。したがってこの状態変化にともなう起きる物理的・化学的な変化が生物試料に対してどのような影響を及ぼすかということが低

* 東日本学園大学薬学部：北海道石狩郡当別町金沢