

単結晶 X 線回折実験用試料の作成

三好烈麗 Ver.091221

1 はじめに

本稿では単結晶 X 線回折実験のための測定試料の作成方法について述べる。

尚、本稿の記載内容については筆者が今までに得た経験・知識・情報などを総合して、ざっくばらんに記述したものである。永遠普遍に通用する内容だ、という自信はない。本稿によって多大なる損害を受けたとしても、筆者は知らぬ存ぜぬである（信じるほうが悪い。）そこを踏まえて、本稿を読み捨てて頂きたい。

2 単結晶 X 線回折実験とは？

ここでは 4 軸ゴニオメータを用いた単結晶 X 線回折実験について概説する。

図 1-4 に一般的な単結晶 X 線回折実験機器の様子と光学系を示す。直径 1mm 弱の X 線ビームが通過しているゴニオメータ中心（略してゴニオ中心とも呼ぶ。）に単結晶を配置し、ゴニオメータを用いて結晶方位を変化させて Bragg 反射を生じさせる。この反射強度を所定の計測器で測定するのが単結晶 X 線回折実験である。結晶から散乱された（様々な Miller 指数をもつ）Bragg 反射強度から求められる観測構造因子 $|F_o|$ に対して、予め用意された結晶構造モデルからの計算構造因子 $|F_c|$ が各々一致するように、構造モデルを適宜調整することで結晶構造の精緻化を試みるわけである。いうまでも無く実験データとしての観測構造因子が正確に求められなければ、結晶構造の精緻化はできないことになる。

実験に用いる X 線には様々なものが選ばれうる。例えば Ag $K\alpha$ 、Mo $K\alpha$ 、Cu $K\alpha$ 、Fe $K\alpha$ 、Cr $K\alpha$ 、W $K\alpha$ など実験条件によって様々な線源が用いられる。通常強誘電体に見られるような低分子結晶（凡そ単位胞体積が $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}^3$ 以下の結晶。）であれば、その回折実験には結晶による吸収や計数統計を考慮して大抵 Mo $K\alpha$ が用いられる。また特性 X 線の他にも SPring-8 など大強度放射光源などでは任意の波長の X 線を利用することも可能である。

小豆大から親指大程度の適度な大きさの単結晶方位を確認するぐらいであれば、結晶の一部を X 線ビームに浸すぐらいで事は足りる（図 5 参照）たとえば誘電率測定用に任意のプレートを切り出したい時や中性子回折実験用に結晶面の指数を確認したい時などは、この方法で十分である。しかし本格的に（言い換えれば定量的に）結晶構造を調べる・精緻化することを目的としている X 線単結晶構造解析ならば、単結晶が如何なる方位を取ったとしても、常にビーム中に浸かっている状態を実現しなければならない（この状態を一般に「完浴」という。）そしてビームに完浴させるためには、無論単結晶自体が十分小さくなくてはならない。

実際筆者は後述する球状試料やブロック状試料などを用意する際は、大きさにして 0.1–0.4 mm 角ほどに単結晶を研磨・成形する。単結晶試料自体による回折 X 線の吸収効果を補正すべく、単結晶試料の形状にも注意を払う。単結晶自体をエメリーペーパー（所謂紙ヤスリ）を使用して研磨するなり、適当な液体（蒸留水や ethanol、methanol、propanol など）で湿らせた濾紙・キムワイプを用いて表面を少しずつ溶かしながら球状に成形するのが、一般によく行われる所作である。

単結晶の線吸収計数が十分に低く、解析に資するに十分な回折強度が得られる（計数統計の

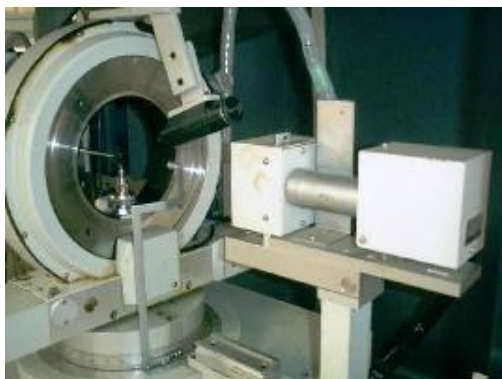


図 1: 山口大学理学部物理学講座内設置の単結晶 X 線 4 軸回折計、AFC-5R(Rigaku) の様子 .

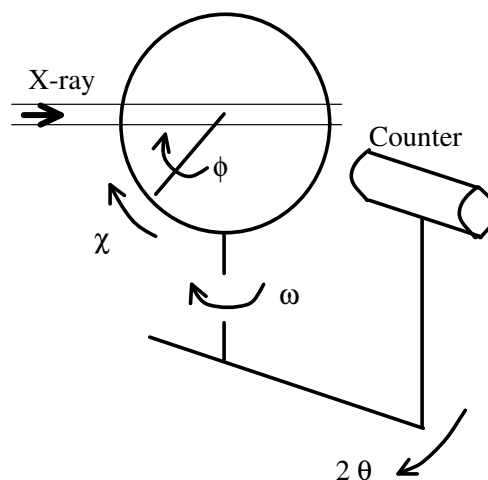


図 2: AFC-5R の光学系 . 入射 X 線の絞り具合は実際のものに比べ、かなり太く描いている .



図 3: 山口大学総合科学実験センター 機器分析実験施設 (旧・機器分析センター) 内設置の単結晶 X 線回折機器、Mercury CCD System(Rigaku) の様子 . 使用 X 線は Mo $K\alpha$ 線 (波長 $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) であり、一般によく用いられる特性 X 線である .

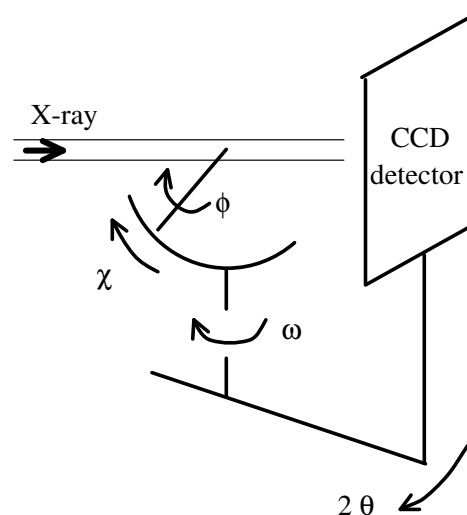


図 4: Mercury CCD System の光学系 . 同システムは X 線検出器として高感度 2 次元 CCD 検出器を装備した $1/4\chi$ サークル型 4 軸回折計である . 入射 X 線の絞り具合は実際のものに比べ、かなり太く描いている .

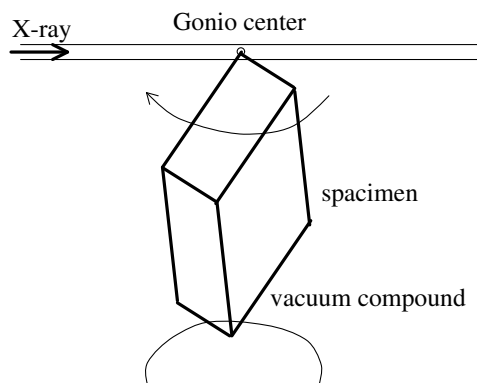


図 5: ゴニオヘッドに取り付けた真空コンパウンド(粘土みたいなもの)に単結晶試料をそっと刺し、方位を維持する。通常、ゴニオ中心に単結晶の(鋭利な)角が少し触れるぐらいで、十分な強度のBragg反射を観測できる。



図 6: 明星大学・山口俊久教授より御提供頂いた、 $\text{Rb}_2\text{CdI}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \cong 1.2$)の実験用試料。本結晶は水和物であり、デシケータ中や真空雰囲気下では表面から水分子が脱離し、結晶表面が白濁する性質を持つ。エメリーペーパーによる研磨で球状加工した後、表面に付着した粉塵(削り滓)を取り除くべく *n*-ヘキサンによる表面洗浄を行ったものを、自作ガラスファイバにマニキュアでマウントしている。直径は0.10 mm。写真下部にマニキュアの液だれが見受けられるが、実験には支障は無い。筆者の満足度は85%也(液垂れが本意&ガラスファイバがちと太い)。

点からも問題の無いデータが得られる)結晶体積であるなどの諸条件が整えば、単結晶を研磨・成形をしない場合もある。水素、炭素、窒素、酸素原子などで主に構成され、X線の吸収が特に顕著になる重原子を含まない単結晶であれば、この手段を取る事も十分可能である。

結晶に照射されるX線はいうまでもなく高エネルギー放射線である。有機分子を含む結晶などでは、長時間のX線照射によって結晶自体が損傷(崩壊)してしまうことが多々見受けられる(結晶の色が変化したり、透明だった結晶が濁り始めたり、といった変化が顕著である。)結晶損傷が酷く進んでしまった試料の場合、実験をしても時間・労力・電気代の無駄であり、試料の交換を行ったほうが良い。一方NaClやKDPといった無機結晶であれば、一般に長時間のX線照射にも十分持ち応えてくれる傾向が強い。言わずもがな広い温度域で結晶構造を精緻化したい場合は測定時間を長期化させることになり、有機結晶であれば尚更試料をより多く準備する必要がある。

結晶崩壊はよく特定のBragg反射強度のモニタリングによって評価される。適度な反射強度を有する任意のBragg反射を選び出し、その反射強度をモニターしていると、結晶崩壊が進むに連れてモニター反射強度が徐々に減少するのが確認できる。ここではX線照射による結晶崩壊のみを考えて論じているが、化学的不安定性を有する結晶などでは自然に結晶が分解してしまうこともあり、その場合もモニター強度は次第に変化することになる。一般にX線照射・化学的不安定性による分解は冷窒素ガス吹付けなどにより抑制できることが多い。これは逆にいうと、高温での回折実験では試料の結晶損傷が顕著になることを意味する。

従来より利用されてきたシンチレーションカウンタを搭載した4軸回折計に対して、測定時間の大幅な短縮化を可能とするCCDやイメージングプレートといった2次元検出器搭載型4軸回折計の出現により、結晶損傷が悩みの種であった有機結晶の単結晶回折実験も比較的簡単に行える時代になっている。単一の試料でのみ実験を行うだけでなく、複数の試料を用いた実験結果の再現性確認も容易になっているので、実験者にはそれを勧める。そのためにも実験者

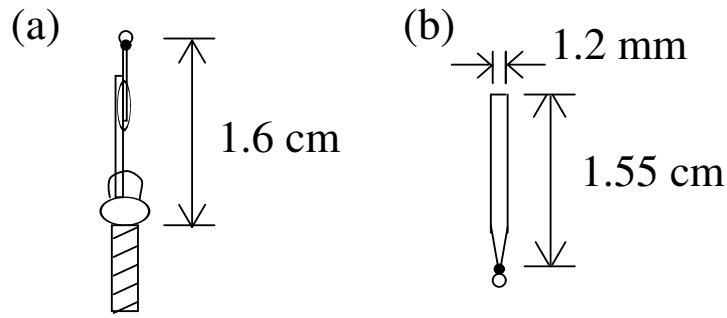


図 7: 単結晶 X 線回折実験用試料の様子。(a) 温度制御のためにガス吹付けが行われるときの試料。金属製螺子、2 種類の太さのグラスファイバ、単結晶は互いに接着剤で固定されている。バックグラウンド低減のために単結晶に接するグラスファイバは可能な限り細いほうが良い。但し単結晶の固定は確実であることを確認するべし。(b) 温度制御のためにクライオスタットを利用するときの試料。Cu 棒と単結晶は低温ワニス (GE 絶縁ワニス) で接着されている。Cu 表面をエメリーペーパーで研磨し、適当な溶剤で表面を洗浄しておく、低温ワニスの付着が良好になる。低温ワニスの固化には酸素が必要。(a) と (b) とともにキャピラリ封入済み単結晶の場合は、X 線照射位置を考慮の上接着剤でキャピラリごと単結晶をマウントする。但し (a) の場合は下段の太いグラスファイバにキャピラリを直接接着して良い。

は正確・確実・均一な試料の作製に努めるべきである。

ちなみに図 6 に一般的な X 線回折実験用試料の例を示す。筆者のこれまでの経験では「試料作製」の時点で実験の成功・不成功がほぼ決まると考えている。良い試料は実験の成功を約束し、良いデータを生み出し、満足な解析結果をもたらす、実験者にこの上ない達成感を与える。これが悪い試料の場合、人的・物的・時間的浪費を呼ぶばかりで無く、実験者の脳味噌に失意・苦悩・後悔の種（これがアッパー並みのダメージをもたらす、ボディブローのようにジワジワ効いてくるので非常にタチが悪い）を植え付けることになるので、十分注意せねばならない。

これ以降は筆者がこれまでに培った知識・経験などを総括して、単結晶試料の準備に関する knowhow を記そうと思う。

3 単結晶 X 線回折実験用試料の作製

一般に透明な単結晶は偏光顕微鏡の下で消光が確認できる。偏光顕微鏡のステージに単結晶を乗せて、ステージを回転させて一様な消光が確認できるものを実験用試料として用いるべきである。

単結晶の一つの特徴として劈開があるが、この世の全ての単結晶が明瞭な劈開を示すわけではない。また十分な知見を得ていない単結晶の場合、外見だけで劈開面を見極めるのは困難を伴う。このような場合はニードル（針）で結晶表面の或る一点を軽く突いてやると、劈開面を発見する場合がある。単結晶の劈開を理解・利用すれば単結晶を手早くカットできるので、実験用試料作製の一助となるであろう。また劈開は結晶構造を強く反映した現象である。余力があるならばその劈開面の面指数を調べ、結晶構造との関連性を調べてみると良い。

実験に用いる単結晶試料は一般に図 7 のような形態をとる。

図 7(a) は一般的な単結晶試料であり、金属製螺子の頭にアラルダイトまたは蠟で固定された

グラスファイバの先端にビーム径より十分に小さな単結晶を接着剤（アラルダイトまたはマニキュア）で固定したもので、単結晶の温度制御は専らガス吹付け（冷窒素ガス・加熱空気吹付け）により行われる。グラスファイバによる無用なバックグラウンドの増加を避けるため&最低限の単結晶の固定を図るため、グラスファイバはその太さを2段若しくは3段方式にし、単結晶に接するグラスファイバは可能な限り細くするほうが良い。グラスファイバの太さは接着する単結晶試料の直径または外形の一辺の半分程度が好ましい。太さの異なるグラスファイバを接着剤で繋いでも良いし、一本のグラスファイバを炙って途中から太さを変えても良い。これは好きなほうを選んでくれて良い（前者の方が言うまでも無く楽である。）ガス吹付けによる温度制御の場合、グラスファイバを通じての熱の流入・流出が予想されるが、筆者の経験上さして温度制御には支障はないようである。

空気や水蒸気との接触を抑えるために単結晶表面にマニキュアやアラルダイトを薄くコーティングすることもあるが、よほどのことが無い限りこの手段は取ることは無いだろう（筆者はあまり好きな手段ではない。）

図7(b)はHUBER極低温実験用の単結晶試料であり、Cu棒の先端に低温ワニス（GE絶縁ワニス）で単結晶を固定したものである。単結晶の温度制御はCu棒を通じて、クライオスタットにより行われる。熱伝導率に優れるサファイア棒も使われることがあるが、Cu棒の方が安価なので、後者を用いることが多い。CuではなくAlを用いる場合もあるが、これは実験者の好みによる（もちろんAlの方がバックグラウンド低減が見込めるが、Cuの方が硬さ・熱伝導率においてより優れており、単結晶の方位・温度制御がより確実になる。）Cu表面をエメリーペーパーで研磨し、適当な溶剤で表面を洗浄しておく、低温ワニスの付着が良好になる。低温ワニスの固化（縮合反応）には酸素が必要であるので、ワニスに酸素が十分接触するようにならなければならない。単結晶試料表面が剥き出しの場合は潮解を避けるために、除湿など必要な措置を講じるべきである。

回折実験に供することができるように単結晶を接着・固定することを一般に「結晶をマウントする」という。接着剤が完全に固化した状態で実験を開始するのが良いことは言うまでもないが、特に加熱空気吹付け時には常温で完全に固化した接着剤であっても熱によって炭化など変質してしまう場合がある。変質により微妙に接着剤の形状が変化し、結晶方位が維持できなくなることがある。この場合はしばらくそのまま待機するか、別途電気炉などで適切な温度まで試料ごと加熱し、接着剤が完璧に変質した後に実験を行うと良い。また高温実験用の接着剤としてアロンセラミックを使うこともある。

後述するキャピラリ封入した単結晶試料の場合はキャピラリごとグラスファイバやCu棒に接着すれば良い。キャピラリ外表面に埃などが付着している場合は蒸留水などで、キャピラリ表面をさっとすすぐと良い。

結晶によるBragg反射強度については、場合により吸収補正を施す必要が生じる。結晶の線吸収係数 μ と結晶の縦・横・高さの中間値 R の積 μR を基準として、次のような判断基準がある（Acta Cryst. CのNotes for Authorsより引用）

1. $\mu R \leq 0.1$ の場合：吸収補正は行わなくても良い。
2. $0.1 < \mu R < 1.0$ の場合：経験的吸収補正（empirical absorption correction）を行うべき。
3. $1.0 < \mu R < 3.0$ の場合：結晶外形による数値的吸収補正（numerical absorption correction）が望ましいが、経験的吸収補正を行っても良い。
4. $3.0 < \mu R$ の場合：結晶外形による数値的吸収補正を行うべき。

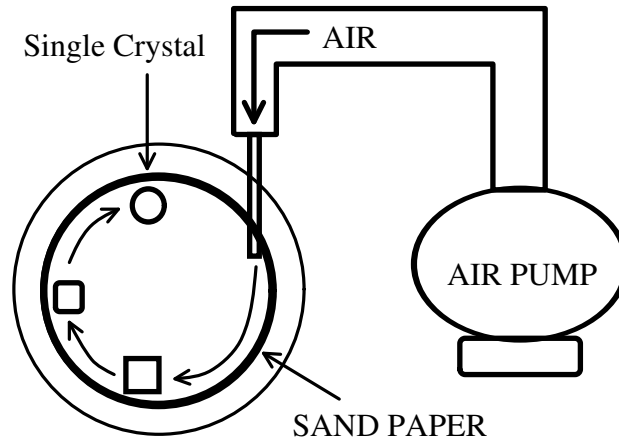


図 8: Bond 法の大まかな様子．単結晶の硬さによって、研磨に要する時間は大きく変わる．

組成中に重元素が含まれる結晶では線吸収係数が大きくなる傾向にあり、結晶の加工精度が甘いと数値的吸収補正の信頼度が揺らぐ．実験者は単結晶形状加工・寸法計測に全身全霊を傾けるべきである．

3.1 潮解性が顕著でなく、化学的に安定な単結晶の場合

潮解性がさして顕著でなく、しかも化学的に安定な単結晶であれば、初心者でも単結晶の研磨・成形は比較的容易にこなせる．劈開を利用して、所定のサイズまで単結晶をカットしたものをマウントすることもあれば、単結晶を球状研磨してマウントすることもある．ここでは単結晶の球状研磨について述べることにする．球状研磨には大別して乾式のものと同湿式のものがある．

3.1.1 乾式研磨

0.7 mm 角程度に適当に粗くカットした単結晶の表面をエメリーペーパーで少しずつ研磨していき、最終的に球状に仕上げる Bond 法と呼ばれる方法がある（図 8 を参照されたし．）これは研磨に際して蒸留水などの溶媒を一切用いないことから、乾式研磨に属する．この方法は特に溶媒などへ溶解しにくく、結晶外形のみを変化させることが難しい結晶（例えば酸化物）にとっては唯一の手段と考える良い．

適当な中空の金属製またはプラスチック製円筒の中にエメリーペーパーを敷き、細かくカットした単結晶を投入する．円筒断面はフィルターを被せた排気口を設けた蓋で塞ぎ、円筒内部にエアポンプで空気を送り込む（これらの器具を総じて Bond マシンなどと呼ぶ．）単結晶の潮解性が気になる場合は必要に応じてシリカゲルなどで除湿した空気を送り込んでよい．

送り込まれた空気により、カットされた結晶は円筒内でクルクルと回り続け、内部に敷かれたエメリーペーパーにより、その外形は徐々に削られて球状に近づいていく．カットしたばかりの単結晶であれば 500 番程度のエメリーペーパーで最初は研磨していき、次第に粒度を上げていき、最終的に 2000 番以上のエメリーペーパーで整える．ラピカなどより細かな研磨用フィルムも好みに応じて使用してよい．研磨を終えた後は乾いた濾紙の上でコロコロと転がし、

削り滓を払拭すると良い。よく研磨途中に排気口のフィルタが削り滓により目詰まりを起こすのでポンプのエアで吹き飛ばすなど、メンテナンスを心掛けるべきである。

球状へと研磨を終えるのに必要な時間は、結晶それぞれである。分子性結晶や、イオン性結晶でも有機分子を含む結晶などでは比較的容易に研磨できる傾向にあり、一日もあれば十分ではなからうか？一方、イオン性結晶でも NaCl や KDP などは比較的硬い方であるし、酸化物（ペロブスカイト系酸化物など）は硬すぎて、研磨に要する時間はかなり長くなるだろう。

Bond 法最大の長所は球状研磨を一度に多くの単結晶に施せる点にあるといえよう。平均して 20 個以上は一度に Bond マシンに投入できるだろう。しかし多く投入すればするほどフィルタが目詰まりを起こしやすくなるし、エメリーペーパーも磨耗し易く、頻繁に交換を要するがそれなりの旨味はある方法である。

一方 Bond 法最大の短所は単結晶表面をそう綺麗に整えられない所にある。ラピカを用いた表面研磨は必ずしもうまくいくとは限らない。実は乾式研磨には限界があるのだ（加えて Bond マシンで加工を試みたものの、不成功に終わることも多々あり、この場合失意のどん底に落とされる事になる。）ここまで乾式研磨に対して色々と言は呈したものの、実用上はさして問題無いと筆者は考えるが、これは実験者によって意見が分かれるところでもある。

実はここまで説明しておいてなんだが、NaCl や KDP なんかは次の湿式研磨で外形を整えたほうが賢いかも知れん...

3.1.2 湿式研磨

湿式研磨とは読んで字の如し、適当な溶媒に単結晶自体を溶解させてその外形を整えるものである。適当にカットした単結晶を溶媒で湿らした濾紙・キムワイブの上でコロコロと転がし続けながら、若しくは真空コンパウンドの上に単結晶を置いて、溶媒で湿らした濾紙・キムワイブで突っつきながら単結晶を球状へと近付けるのである。溶媒は単結晶自体と化学的反應を起こさないようなもの（単に溶媒への溶質の拡散現象だけが起きるもの）が選ばれる。通常は蒸留水が選ばれるが、状況により様々で ethanol なども用いられ得る。

この湿式研磨最大の長所は単結晶表面を綺麗に研磨できること、そして単結晶に細かなストレスが掛かりにくいことである。実は明瞭な劈開を起こし易い結晶を Bond 法で研磨していると少しずつ結晶にストレスが加わり続け、その結果球状になる直前に結晶がパカッと真っ二つに劈開することが多々ある。このような場合は湿式研磨が大きな威力を発揮する。

一方短所は研磨作業中一つの結晶しか取り扱えないことと、この研磨方法が全ての結晶で必ずしも適用できるとは限らないことである。前者については手間が掛かるが、その分質の良い試料ができると思えば良いだろう。しかし後者については克服が不可能な状況に遭遇し得るであろう（適当な溶媒が存在しない、溶媒自体の取扱いが難しいなど。）この場合は乾式研磨か、研磨をしないで結晶をマウントせざるを得ない。

3.1.3 乾式研磨と湿式研磨の合わせ技

上述の乾式研磨、湿式研磨両者が適用可能な単結晶であれば、乾式研磨を途中まで（或いは最後まで）進め、その後に湿式研磨を行うと試料の作製効率が大幅に UP する。

話を単純化すると、乾式研磨では投入した全ての結晶を球状にすることは簡単ではないものの、或る程度までは球状に近い形状になっているので、これをあとは湿式研磨で無理やり球状

にしてしまえ！、という魂胆である。

筆者だけなのか、それとも一般的にそうなのかは不明だが、これが結構うまくいく（笑）

3.2 潮解性が顕著、または化学的に不安定な単結晶の場合

潮解性が著しい、または大気中では化学的に不安定で、変質してしまう恐れがある結晶の取扱いは主にグローブボックス内で行うことになる。グローブボックス内での作業は主に背筋・僧帽筋にダメージを被り、極度の眼精疲労・精神疲労をも引き起こす。「20歳を過ぎたらジジい・ババあー直線の人間の体」（筆者の持論）にはとてもツライ危険な作業であるが、実験遂行のためには乗り越えなければならない壁である。理論物理屋は脳味噌を酷使し過ぎて最終的に頭がパアになり、実験物理屋は体に鞭を打ち続けて最終的に野に屍を晒す事になる。自分の骨は拾って貰えなくても、自分が測定したデータだけは他人様に拾って貰えるように祈りつつ実験をしなければならない（冷静に考えるとやりきれない世界だな、こりゃ。）

3.2.1 グローブボックス内での作業

ボックス内の空気を結晶との反応性が小さいと考えられるガスで完全に置換した状態で結晶を取扱うわけだが、ガスとしては取扱いのし易さ、コストなどを鑑み大抵窒素ガスを用いる。（このことをN₂パーージと呼ぶ。）もちろん不活性ガスが使用できる環境にあるならば、その方が無難である。大抵はガスボンベ等から噴出されたガスには湿気はあまり含まれていないが、万全を期してボックス内にシリカゲルを大量に投入しても良い。

ガス置換をする際はボックス内の残存大気を完璧に排除するように慎重になるべきである。試料保管容器以外の容器（例えばガラスキャピラリの容器）は蓋をあからさまに開放・横倒しにして、ボックス内の空間の隅々まで十分ガス置換できるように心掛けなければならない。ボックス内には必要最小限の物品を投入し、不要な物品は排除するとガス置換は円滑に進行する。

作業中はボックス内に大気が流入することをなんとしても阻止せねばならない。物品出し入れのための小口を開けるときは窒素ガスを流しながらゆっくりと開けると良い。ガスボンベ内のガスを無駄遣いすることは避けるべきであるが、かといって節約しようとする度が過ぎて、本来の実験が適切に行えなくなるようでは本末転倒である。不活性ガスは少し価格が高いが、それに比べると窒素ガスなどは屁みたいなものである。実験が無事行えるならば、多少の物品の消耗は痛くはない（というかそもそも自然科学の実験というものは多かれ少なかれお金が掛かるものだ。）

また実際にグローブに手を突っ込んで作業する際は、「無駄な動作」は避けるべきである。不用意にボックス内で動くとボックスから窒素ガスがリークする、或いは大気がボックス内部へ流入することがある。そもそもグローブに手を突っ込む or グローブから手を抜く動作が一番危険であり、細心の注意を要する。作業開始から作業終了まで常に神経を尖らせ、無駄に大きな動きを避けて結晶の取り扱いをするべきである。

3.2.2 キャピラリ封入

ガス吹付けにより温度制御をする場合は、0.3mmφ以下のキャピラリでないとガス流の乱流が起きる可能性が高くなる。よってなるべく細いガラスキャピラリを試料封入に用いるべきである。

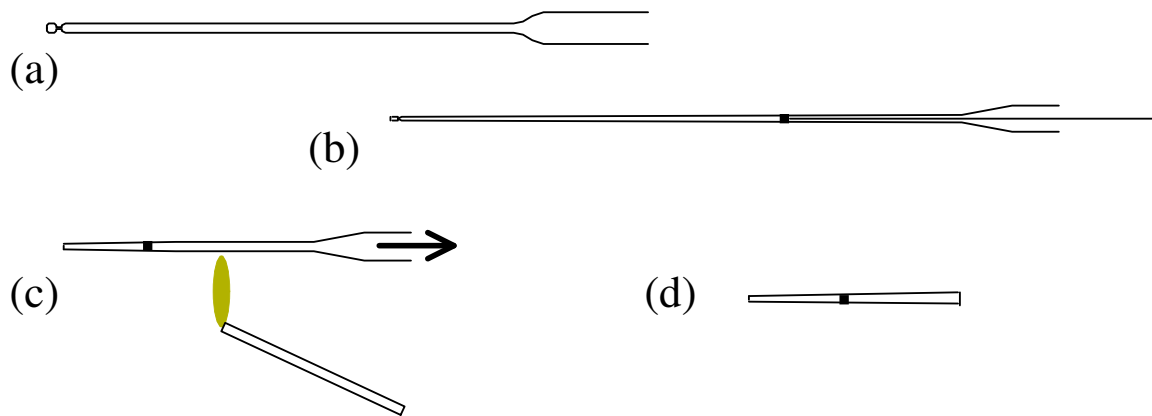


図 9: キャピラリ封入の大まかな流れ．(a)0.5 mm ϕ 程度のガラスキャピラリだと、キャピラリ全体がほぼ均一に平行である．(b)0.2 mm ϕ 程度のガラスキャピラリ．単結晶を粉砕しないように慎重に、且つ確実に嵌め込む．(c) ガラスキャピラリ内をロータリーポンプ用いて真空引きしながら、単結晶を中心に両側を 1 cm 弱残して、余分な部分を焼き切る．(d) 単結晶を真空封入したガラスキャピラリ．

キャピラリ封入の大まかな流れを図 9 に示す．0.5 mm ϕ 程度のガラスキャピラリだと、キャピラリ全体がほぼ均一に平行である（図 9(a)）この中に小さくカットした単結晶をピッタリ嵌め込むのは至難の業である．拳句の果てにグローブボックス内でこの作業を完璧に行おうとするのは狂気の沙汰に近い．しかし 0.2 mm ϕ 程度のガラスキャピラリだと、キャピラリ開口端に近づくにつれ内径が若干大きくなっている（図 9(b)）この傾斜を利用して、カットした単結晶を嵌め込む（この際気になるようであれば単結晶の表面を軽く払拭すべく、濾紙の上でコロコロと単結晶を転がしても良い）．細いグラスファイバを用いて結晶をガラスキャピラリの奥に押し込む．但し単結晶を粉砕しないように慎重に、且つ確実に嵌め込む．ガラスキャピラリ内をロータリーポンプで真空引きしながら、単結晶を中心に両側を 1 cm 弱残して、余分な部分を焼き切る（図 9(c)）余分な部分が長すぎると、ガス吹付けノズルや Be セルにキャピラリが接触するので注意すべきである．爪楊枝に火を灯し、その炎をそっと近づけてキャピラリを加熱する．内部は減圧されているので、軟化したキャピラリは自然に口を閉じる．爪楊枝の炎は長時間安定しないので、ガスライターの炎を極力小さくし、炎の根元を利用するのも良い．この作業では熱し過ぎて、単結晶がダメージを被らない様に細心の注意を払うべきである．両端を閉じたガラスキャピラリの外表面を ethanol, acetone などゆすぎ、洗浄する（図 9(d)）実験中にキャピラリのより細かい部分が下方になるように結晶をマウントすると、キャピラリ内での単結晶の脱落が生じにくい．クライオスタットの周期的な微弱振動が試料に長時間伝わる HUBER での実験では、この工夫は無いよりはマシであろう．

4 単結晶中性子回折実験用試料の作製

「単結晶中性子回折実験」と「単結晶 X 線回折実験」で何が違うのか．人によって色々考えがあるだろうが、筆者は「必要な単結晶サイズ」「散乱能」「吸収」の 3 つを挙げる．

日本原子力研究開発機構（JAEA、旧・日本原子力研究所）東海研究所の改造 3 号炉（JRR-3M）熱中性子（thermal neutron）ビーム孔 T2-2 に設置されている、オフセンター型中性子

4軸回折計 FONDER (フォンダー) を利用した実験を参考にすると、単結晶サイズについては $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ 程度が望ましいとされている。これ以上サイズが大きく結晶性が良い結晶であると消衰効果 (extinction effect) が顕著に現れ出し、構造解析に支障をきたす可能性が出てくる。しかし一般に消衰効果は Coppens らの full-matrix 最小二乗法プログラム RADIEL、または Crystals などによく補正され、構造解析にはさして大きな問題は起きない。それでも気になる場合は液体窒素に単結晶を何度も漬けて、結晶性を殺すのも良いかも知れない。ただ全ての結晶で必ずしもモザイクネスが望み通りに増加するとは限らないので留意されたし。もちろん将来的に原子炉中性子 (若しくは定常炉中性子) の強度がさらに増大することがあれば、必要な単結晶サイズのスリム化も望める (要はビーム強度・計数統計の問題である。)

X線実験では単結晶をガラスファイバにマウントしたが、中性子線実験では単結晶を V 棒、若しくは Al 棒にマウントする。使用する接着剤はアラルダイト・低温ワニス・アロンセラミックなどである。マウント用の V や Al は高純度の物を採用したほうが好ましい。例えば FONDER での実験では Nilaco 製の直径 $2 \text{ mm}\phi$ の多結晶 Vanadium 棒を使用している。また単結晶サイズが大きいため、使用するワニス量も増加するので、結果としてワニス固化にはより長い時間を要する。実験開始の 1 週間前には結晶マウントを終えていた方が、ワニス固化を確実にするためにいいのかも知れん。

中性子回折実験を語る上でよく引き合いに出されるのが、X線回折との「散乱能」の違いである。軽原子・重原子の違いなんぞ物ともせず、単位胞中での原子核の座標をかなりの精度で決定できる。X線回折での原子散乱因子 (atomic scattering factor) f は、中性子回折においては干渉性散乱径 (coherent scattering length、干渉性散乱長ともいう) b_c にあたるが、この b_c は $\sin \theta / \lambda$ に依存しない (つまり低角・高角ともに b_c は一定、但し高角での散乱強度自体は Debye-Waller 因子の寄与により減少する傾向にある。) そして干渉性散乱径の大きな特徴は同じ原子種であっても同位体によってその値は異なり、負の符号を取り得ることである。例えば軽水素原子核 (proton、天然存在比率 99.985%) と重水素原子核 (deuteron、天然存在比率 0.015%) の干渉性散乱径はそれぞれ -3.7406 fm と 6.671 fm であり、通常の水素原子核の干渉性散乱径は平均して -3.7390 fm になるのである (ちなみに負の干渉性散乱径を持つ核種には ${}^7\text{Li}$ や ${}^{48}\text{Ti}$ などが知られている。) 加えて軽水素は重水素に比べて非干渉性散乱の寄与が大きく、Bragg 反射の S/N 比悪化が懸念される。支障が無ければ含水素系化合物の中性子実験は軽水素を重水素に置換した物質を実験に用いることが推奨される。細かいことだが大抵マウントに使用するアラルダイトなどの接着剤には軽水素を含むので、これもまたやみくもな多量の使用は控えるべきである。

一般に中性子線は物質中の透過度が極めて高いことで知られる。X線などは物質の表面近傍で大部分が散乱されてしまい、物質内部まで侵入できない。ところが中性子線は物質内部まで深く侵入することができる。これは単結晶内部の残留応力測定や粉末構造解析における選択配向抑制に威力を発揮する。ところが例外もあり、B、Cd、Gd は中性子をよく吸収する (厳密に言うと ${}^{10}\text{B}$ 、 ${}^{113}\text{Cd}$ 、 ${}^{157}\text{Gd}$ 、 ${}^{155}\text{Gd}$ が極めて大きな吸収断面積を持つ。とくに ${}^{157}\text{Gd}$ なんかは最強・最凶にして最悪。) 上記核種は中性子吸収断面積がズバ抜けて大きいので、特に注意を要する (というかそもそも実験自体が許可されない・満足に行えない可能性が高い。) 吸収断面積の極めて大きな核種自体を除外して結晶を育成することも考えられなくも無いが、これは特異な実験環境でない限り実現は不可能であろう。

干渉性散乱径、非干渉性散乱断面積、吸収断面積などは <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> で最新の値を知ることができるので、必要であれば参照してほしい。

最後に一般的に中性子源を利用した実験は、中性子発生などのために莫大な人的・物的資源

を投入している．これらは多額の資金を要し、詰まる所そのお金は国民の血税から拠出されている．それゆえ単結晶のモザイクネスを実験室系 X 線で調べる、試料の完成度を極限まで高めるなど、実験成功のためには些細な努力を惜しむべきではない．身を削って税金を納めている周りの人々を考えて、堅実な研究成果を世に出すことが科学者の重大且つ不変の責務であろう、と筆者は思っちゃったりもする．