

応用講座 1 単結晶 X 線構造解析

姫路工業大学院理 鳥海幸四郎

1. 単結晶 X 線構造解析とは

単結晶 X 線構造解析は、結晶中での分子構造やその配列を三次元構造として、ほとんど任意性を含まずに容易に決定できる点で、物質科学の発展に重要な貢献を果たしてきた。また、最近の X 線回折装置および結晶解析プログラムの飛躍的な発展に伴って、合成化学者や物性研究者などが日常的に使う汎用的な実験手段となっている。さらに、X 線回折計にイメージングプレート(IP)や CCD などの 2 次元検出器が利用されるようになり、より小さい結晶を用いて短時間に解析が完了するようになり、多くの結晶試料について、温度等の条件を色々と変えて解析できるようになった。このため、結晶構造解析は、分子の静的な立体構造を決定する手段から、分子の化学反応過程や相転移前後の構造変化の解析など、結晶相での分子の動的な構造変化の解析へと変貌しつつある。さらに、X 線回折パターンの時分割測定が可能な Micro Strip Gas Chamber 検出器等の開発も進んでおり、放射光からの高輝度 X 線を利用することにより秒以下の極短時間で構造解析も夢ではなくなりつつある。

2. 結晶構造解析法の基礎

結晶構造解析法は、三次元周期構造を持つ結晶に一定波長の X 線（電磁波）が入射した時に起る回折現象を利用している。

2.1 電子による X 線の散乱：原子散乱因子

原子に X 線が入射すると、電子は X 線の時間変化する電場によって強制振動させられ、これに伴って電子は入射 X 線と同じ振動数（波長）の電磁波（X 線）を球面波として放射する。点電荷から放射（散乱）される X 線は散乱方向によって強度は変化しないが、実際の原子では電子は原子核近傍で広がって分布するため、それぞれの位置からの散乱 X 線で位相差が生じ、このため原子の種類によって散乱 X 線の角度依存性は変化する（原子散乱因子）。

2.2 結晶による X 線の回折：ラウエ関数

原子や分子が規則正しく三次元的に周期的に並んだ結晶に一定波長 λ の X 線が入射すると、それぞれの原子によって散乱された X 線は球面波として放射され、お互いに干渉し合う（図 1）。同一原子（原子散乱因子 f_a ）が一定間隔 a で周期的に並んだ一次元結晶を考え、これに単

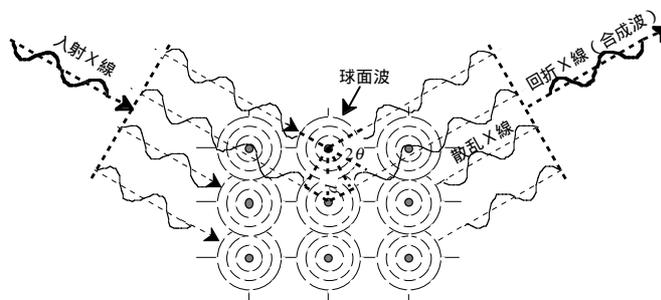


図 1 . 周期配列した原子による X 線の回折

色X線が入射した場合（入射方向と散乱方向の単位ベクトルを k_0 と k とする）を考える。十分遠い位置での散乱X線の振幅は、(1)式のようになる。散乱X線の強度は振幅の2乗であり、(2)式のように表わされ、ここで第2項はラウエ関数と呼ばれる。ラウエ関数は、原子数 N が大きくなる（1ミクロンの結晶では $N=1000$ 程度）と $a \cdot s = h$ （ h は整数； $s=2\sin\theta/\lambda$ ）の時に極大値を持ち、その他のところではほとんどゼロとなる。すなわち、各原子から散乱されたX線の位相差は $a \cdot s \lambda = h\lambda$ となり、波長の整数倍の時にお互いに干渉し合って強くなる、すなわち回折条件に対応する。三次元周期構造を持つ結晶についても同様であり、散乱X線強度は(3)式のように表わされる。

$$A_n = \sum f_a \exp(2\pi i q a \cdot s) = f_a \sin(n\pi a \cdot s) / \sin(\pi a \cdot s) \quad s = (k - k_0) / \lambda \quad (1)$$

$$(A_n)^2 = (f_a)^2 \{ \sin(n\pi a \cdot s) / \sin(\pi a \cdot s) \}^2 = (f_a)^2 (K_n)^2 \quad (2)$$

$$(A_n)^2 = (f_a)^2 (K_n)^2 (L_n)^2 (M_n)^2 \quad (3)$$

2.3 散乱ベクトル：逆格子

回折が起る条件を明解に表現するために、逆格子ベクトル（ a^*, b^*, c^* ）を実格子ベクトル（単位格子を表わす a, b, c に対応）に対して(4)式のように定義する。逆格子ベクトルは、あくまでも仮想的なものである。ここで、任意の逆格子ベクトル $h a^* + k b^* + l c^*$ （ h, k, l は整数）と実格子ベクトルの積をとると、 $(h a^* + k b^* + l c^*) \cdot s = h$ （ h は整数）のようになり、これより散乱ベクトル $s = H = h a^* + k b^* + l c^*$ と表わされることが分る。

$$\begin{array}{lll} a^* \cdot a = 1 & a^* \cdot b = 0 & a^* \cdot c = 0 \\ b^* \cdot a = 0 & b^* \cdot b = 1 & b^* \cdot c = 0 \\ c^* \cdot a = 0 & c^* \cdot b = 0 & c^* \cdot c = 1 \end{array} \quad (4)$$

2.4 回折条件：反射球

さらに、結晶を中心とした半径 $1/\lambda$ の反射球を考えると、回折条件はさらに理解し易くなる（図2）。中心の結晶位置 C を通る入射X線が反射球を横切る点を O とすると、 O を中心とする逆格子ベクトルの先端 P が反射球を横切る時、 $a \cdot (k - k_0) = a \cdot s \lambda = h\lambda$ となって回折条件が満足され、回折X線は C から P の方向へ放射される。ここで、逆格子は実格子と(4)式の関係があり、逆格子を O を中心として

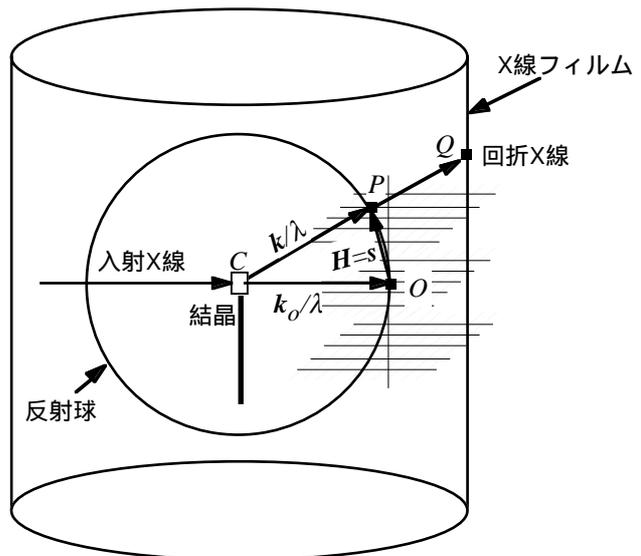


図2 . 反射球と回折条件

回転させることは結晶をCを中心として回転させることに対応していることが理解されれば、回折条件は容易に理解されるであろう。単結晶構造解析では、できるだけ多くの逆格子点が反射球を横切るように、結晶を回転させて回折X線強度を測定することになる。

2.5 結晶構造因子

もう一度結晶からの散乱振幅を考える。結晶中の原子の並びは、三次元周期構造の基本構造（単位格子）とそれらの三次元周期性を表わす空間格子として表わされる。したがって、原子位置を表わすベクトル \mathbf{R}_{qj} は、その原子が含まれる単位格子の位置を表わすベクトル $q\mathbf{a}$ と単位格子内の位置を表わすベクトル \mathbf{r}_j の和 $\mathbf{R}_{qj}=q\mathbf{a}+\mathbf{r}_j$ として表わされる。したがって、結晶内の全原子からの散乱の和は、(5)式のように、単位格子内のすべての原子からの位相差を考慮した散乱振幅の和（結晶構造因子）とラウエ関数の積で表わされる。ラウエ関数の積分値は単位格子の数、すなわち結晶の体積に対応する。

$$A_n = \sum_q \sum_j f_a \exp[2\pi i(q\mathbf{a} + \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{H}] = \sum_q \exp[2\pi i q\mathbf{a} \cdot \mathbf{H}] \times \sum_j f_j \exp[2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}] \quad (5)$$

2.6 単位格子内の電子密度（原子配列）は構造因子のフーリエ変換

ところで、構造因子を表わす(6)式は、電子密度のフーリエ変換と同じであり、したがって単位格子内の電子密度分布（原子配置に対応する）は構造因子の逆フーリエ変換(7)として表わされることになる。原子座標 \mathbf{r}_j と散乱ベクトル \mathbf{s} との内積は逆格子ベクトルの定義から(8)式のようになり、したがって構造因子 $F(hkl)$ は(9)式、電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は(10)式のように表わされることになる。ここで、 T_j は温度因子を表わす。

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j f_j T_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (6)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = 1/V \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (7)$$

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}) = hx_j + ky_j + lz_j \quad (8)$$

$$F(hkl) = \sum_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (9)$$

$$\rho(x, y, z) = 1/V \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (10)$$

2.7 位相問題

(9)式をよく見ると、構造因子 $F(hkl)$ は(11)式のように複素数として表わされている。しかし、我々がX線回折実験から得られる反射強度 $I(hkl)$ は、構造因子の絶対値の2乗 $|F(hkl)|^2$ に対応しており、位相 $e^{i\alpha}$ の情報は得られない。したがって、全反射強度を測定したからと言って結晶構造が決定できるとは限らない。しかしながら幸いなことに、最近では直接法を用いた構造解析プログラムが発達し、空間群を正しく推定することができれば、かなりの確率で正しい結晶構造を決定することが可能

となっている。

$$F(hkl)=|F(hkl)|e^{i\alpha} \quad (11)$$

2.8 ラウエ群と消滅則から空間群を決定

結晶内の原子配列の対称性の組み合わせは230通りあり、230の空間群として分類されている。結晶内の原子配列の対称性に対応して、反射強度 $I(hkl)$ の対称性も32種のラウエ群に分類される。また、複合格子の場合および並進操作を含む対称要素を含む場合、その複合格子または対称要素に対応した消滅則（反射強度が規則的にゼロになる）があらわれる。したがって、これらのラウエ群と消滅則に関する情報を利用すると、該当する空間群を数個に絞り込むことができる。このようにして求められた空間群の情報、元素分析等から得られる結晶に含まれる原子の種類や数の情報を利用して、統計的な手法を用いた直接法などの構造解析プログラムにより、結晶構造を決定することができる。

2.9 構造解析における系統誤差

反射強度を測定する時には、種々の系統誤差とランダム誤差が含まれる。系統誤差については特に注意する必要があり、X線の吸収、消衰効果、同時反射などに注意する必要がある。これらについては、専門書を参考にして頂きたい。

3. 放射光を使った構造解析

3.1 放射光構造解析の特徴

放射光を利用した結晶構造解析は、従来の実験室系で行ってきた結晶構造解析と比べてその可能性が飛躍的に拡大する。SPring-8から放射されるX線は、発散角が極めて小さく高輝度であるため、極微小領域に極めて強いX線が入射する。X線強度が 10^3 倍強くなると測定時間は1時間から4秒程度に短縮され、結晶試料の大きさは一辺の長さが $100\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ へと小さくできる。また、50keV程度までの高エネルギーX線の利用により、重原子を含む結晶についても吸収の影響をほとんど受けず、 $\sin\theta/\lambda$ の大きな領域まで反射強度を測定できるため、高精度な解析が可能となる。また、化学的に活性な結晶についてはガラス容器中に入れたままでの結晶解析も可能と予想される。

3.2 結晶構造解析ビームライン

放射光を使って構造解析を行う場合、モノクロメーター等によって単色化したX線を利用して構造解析を行う方法と、白色X線をそのまま用いて構造解析を行う方法が考えられる。白色X線を用いた場合、結晶を回転しなくても多くの反射強度を同時に測定することが可能で時間分割構造解析に有利であるという特徴があるが、各反射強度のスケーリングの問題や白色X線の結晶へのダメージ等の問題のため一般的な方法にはなっていない。

結晶構造解析に利用される放射光は、図3のように、2枚のSi単結晶を用いたダブルモノクロメー

タを用いて単色化されるが、波長を変えても出射ビーム位置が変化しないように工夫されている。モノクロメータに結晶性の良いSi単結晶を用いているため、エネルギー分解能は $\Delta E/E=10^{-4}$ 程度とよい。また、モノクロメータからの回折線に含まれる高エネルギーX線（高次光）の除去には、全反射ミラーが利用され、30keV以下のX線を利用する場合、ほぼ単色化されたX線が利用できる。また、彎曲した全反射ミラーとモノクロメータが利用され、X線ビームを結晶位置に集光して入射X線の強度をさらに強くしている。

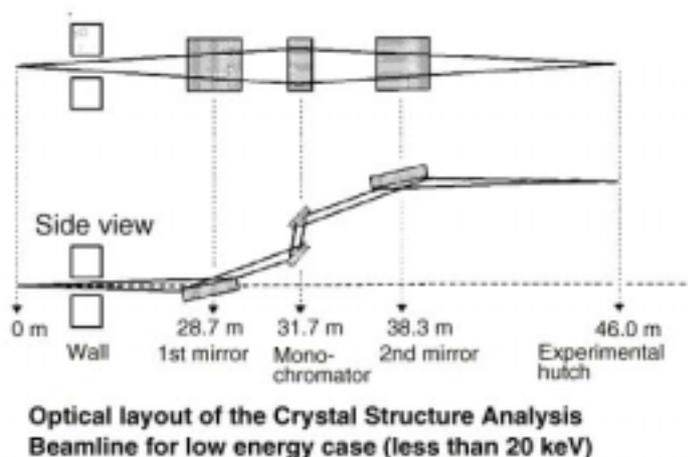


図3 . SPring-8 BL02B1ビームライン光学系 (SPring-8ホームページより)

3.3 SPring-8における単結晶構造解析

SPring-8で利用できる単結晶構造解析用のX線回折計としては、BL02B1の低温真空X線カメラと多軸回折計、BL04B2の汎用型X線カメラがある。多軸回折計では高い位置分解能を確保するためにシンチレーション検出器が主として利用される。X線カメラでは、2次元の回折パターンを高いS/Nで迅速に測定するためにイメージングプレート検出器を利用している。通常の構造解析を行うには汎用型X線カメラの利用が便利であるが、100K以下の温度で高いS/Nが必要な構造解析を行うには低温真空X線カメラの利用が有利である。この他、タンパク質結晶解析用には、CCDを検出器とした複数の回折計がある。

3.4 SPring-8低温真空X線カメラの開発とその特徴

極低温X線回折実験の問題点（真空断熱材からの散乱X線、結晶の観察や光照射が困難）を克服し、極低温での結晶構造解析を高精度に容易に行うことを目的に、低温真空X線カメラの設計・製作を行った。低温真空X線カメラでは、結晶試料、イメージングプレート(IP)検出器、およびIP読取り・消去部をすべて高真空中に収納した(図4)1)。これにより、次のような特徴をもつ。(a) 20Kまでの低温でも、空気散乱やベリリウムシュラウドからの散乱がないS/Nが極めて高いX線回折像が得られる。ブ

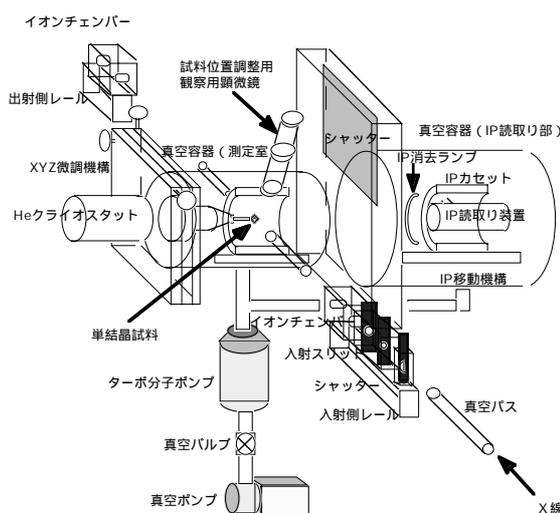


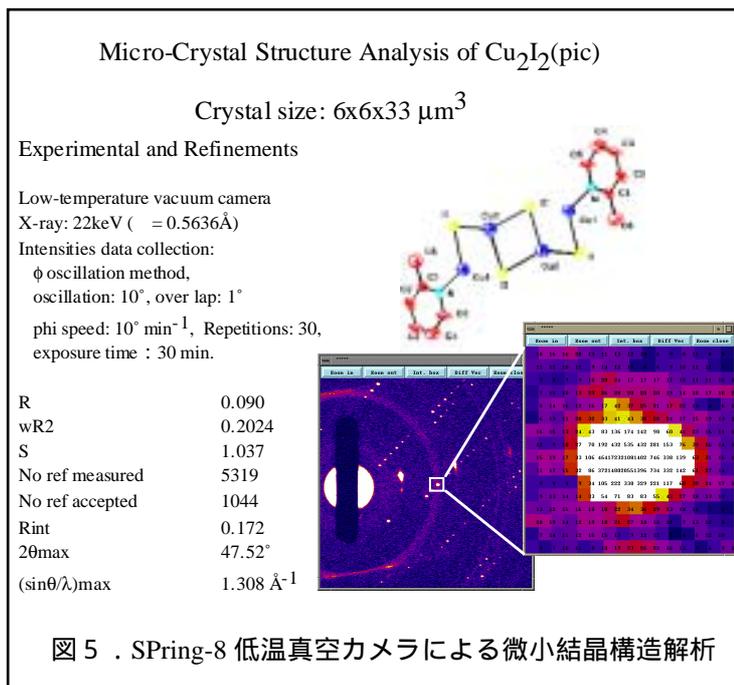
図4 . SPring-8 低温真空カメラの構造

ラッグ反射とバックグラウンドの比、 $10^4 \sim 10^5$ が達成された。(b) 低温においても結晶試料を目視することができ、結晶のセンタリングが極めて容易である。(c) 連続測定が可能であり、反射強度データをルーチ的に測定できる。(d) バックグラウンドが小さいため、長時間露光が可能であり、10ミクロン以下の針状結晶の構造解析が可能である。さらに(e) 光照射のOn/Offに伴う回折像の変化などを1枚のIP上に記録でき、多重露光繰返し測定が可能である。

3.5 SPring-8 BL02B1の低温真空X線カメラを用いた結晶構造解析の例

3.5.1 極微小結晶の単結晶構造解析

[Cu₂I₂(pic)]の極微小結晶 (6×6×33μm) について、22keVの放射光を使って反射強度を測定し、構造解析に成功した(図5)1)。また、粉末回折用標準試料LaB₆の1粒(3×3×3μm)について回折パターンの測定を試みたところ、ピーク強度で約800 counts (10分間露光)の回折X線が観測された。アンジュレーター等の挿入光源を利用により、粉末結晶1粒の結晶構造解析は可能と思われる。しかし、微小結晶試料については、結晶性が悪いなどの理由で十分な反射強度が得られないことも多く、如何に良質な結晶を作るかが重要である。



3.5.2 散漫散乱の温度変化の解析と原子価秩序配列の解析

ハロゲン架橋一次元複核白金混合原子価錯体は、複核金属錯体が構成単位であることに由来する多様な原子価秩序配列と強い電子格子相互作用を特徴としており、一次元MMX錯体として知られている。特に、Pt₂(EtCS₂)₄Iは混合原子価錯体でありながら205Kに金属-半導体転移があること、相転移温度前後での構造解析から相転移温度以上では架橋ヨウ素の一次元鎖方向の温度因子が異常に大きい(大振幅振動している)ことが明らかになっている。

これらの理由で、300-40Kの温度領域で一次元鎖方向を回転軸とした振動写真を撮影し、散漫散乱の測定を試みた。この結果、-Pt-Pt-Iの2倍の周期配列に対応した散漫散乱が観測された。さらに、散漫散乱は金属-半導体転移に対応して、線状(室温付近) 面状(金属-半導体転移近傍) ブラッグ点(140K以下)に変化する様子を明瞭に観測することに成功し、原子価秩序配列が2次元 1次元 3次元と変化する様子が明らかになった(図6a)2)。

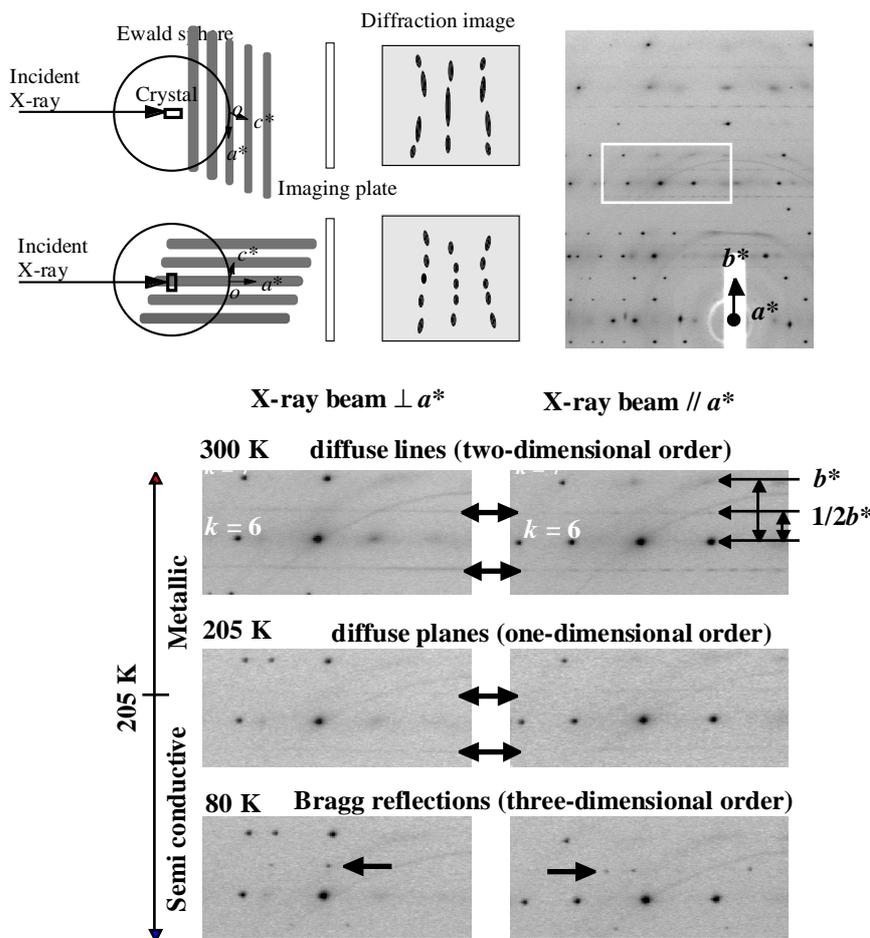


Figure 6a. X-ray diffraction photographs of a MMX chain complex, $\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$. X-ray diffuse scattering with line shapes (corresponding to 2-D valence ordering) indexed as $(-, k0.5, l)$ at room temperature are converted to the diffuse planes (1-D ordering) near $T_{\text{M-S}}$, and further condensed into superlattice reflections (3-D ordering).

れた。また、200K近傍で反磁性体へ相転移する $\text{Pt}_2(\text{BuCS}_2)_4\text{I}$ の原子価秩序状態（低温相）の結晶構造と比較すると、Pt-I 距離の差は小さく、原子価秩序配列と磁性との相関が明らかになってきた。

3.5.3 光照射と精密結晶構造解析

熱的に起る結晶相反応や熱化学平衡系について結晶構造解析よりその構造変化を明らかにした例はあるが、光照射に伴う構造変化を結晶構造解析から明らかにした研究例は極めて少ない。これは、光照射に伴う構造変化により結晶格子が破

さらに、低温領域での原子価秩序状態の構造を明らかにするため、散漫散乱が完全にブラッグ点に変化した48Kにおいて、これらの弱い超格子反射を含めて構造解析を行ったところ、 $R=0.061$ と高精度な構造解析に成功した。48Kでの結晶構造（図6b）³⁾を見ると、Pt-I 距離には短い距離（ $2.9301(3), 2.9301(3) \text{ \AA}$ ）と長い距離（ $2.9539(3), 2.9628(3) \text{ \AA}$ ）があり、一次元鎖上の白金原子価秩序配列は交互電荷分極状態、 $-\text{Pt}^{2+}-\text{Pt}^{3+}-\text{I}-\text{Pt}^{3+}-\text{Pt}^{2+}-\text{I}-$ 、であると結論さ

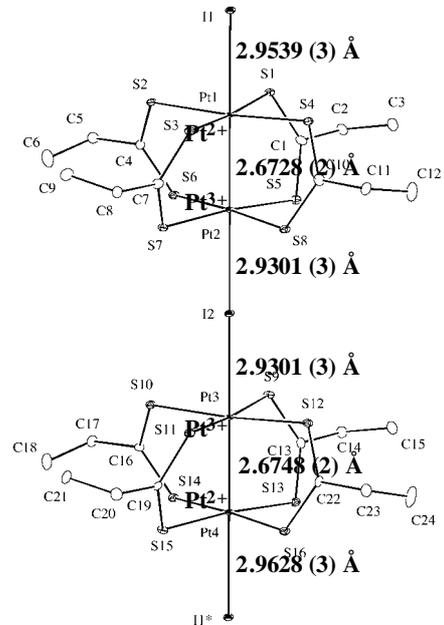


図6b. $\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4$ の48Kの構造

壊されること、励起光は分子との相互作用が大きく結晶を透過しないこと、光励起分子の濃度が小さいことなどが原因と考えられる。これらの困難さを克服するため、“放射光を用いた微小結晶構造解析”と“極低温でのX線構造解析”を目的として低温真空X線カメラを立ち上げた。さらに、光照射に伴うX線回折強度の僅かな変化を高精度に測定するため“多重露光法”（光照射した時としない時の反射強度を同じIPフレーム上の別の位置に繰返し露光する）を確立し、複核白金錯体の光励起状態の構造解析に成功した。複核白金(II)錯体 $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4-}$ の単結晶試料をカーボンファイバーの先端に取り付け、約60Kに冷却し、多重露光法により、光照射に伴う反射強度の変化を測定した。光照射は、He-Cdレーザーからの青色光を、光ファイバーで真空カメラ内に導入し、結晶の回転軸方向に平行に集光して照射した。

光照射した時の反射データ ($|F_{\text{on}}|$) と光照射しない時の反射データ ($|F_{\text{off}}|$) について、それぞれ別々に構造解析を行ったところ原子座標には有為な差は見られなかったが、温度因子については光照射した時の方が大きくなっていた。これはレーザー照射に伴う結晶の温度上昇を反映したものと予想され、Wilson typeプロットを行って温度上昇の大きさを見積もった。光照射した時の反射強度データ ($|F_{\text{on}}|$) に結晶の温度上昇の補正を行った後、光照射しない時の反射強度データ ($|F_{\text{off}}|$) との差をフーリエ合成したところ、図7のように白金原子近傍にピークが現われ、光励起に伴う構造変化に帰属できた⁴⁾。

参考文献

- 1) K. Toriumi, Y. Ozawa, M. Mitsumi, et al., *SPring-8 User Experiment Report No.6*, 21 (2001).
- 2) M. Mitsumi, T. Murase, H. Kishida, T. Yoshinari, Y. Ozawa, K. Toriumi, T. Sonoyama, H. Kitagawa, and T. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(45); 11179-11192.
- 3) M. Mitsumi, K. Kitamura, A. Morinaga, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, Y. Iso, H. Kitagawa, and T. Mitani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, in press.
- 4) 小澤芳樹、寺嶋円、満身稔、鳥海幸四郎、安田伸広、植草秀裕、大橋裕二、日本化学会第81春季年会、2002年3月、3B1-26.

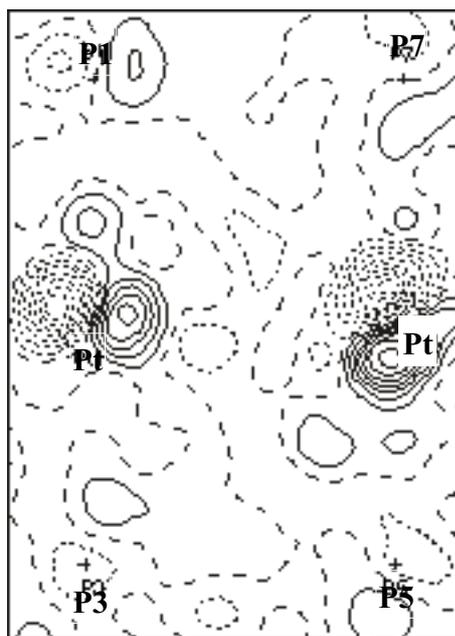


図7. $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4-}$ についての $|F_{\text{on}}| - |F_{\text{off}}|$ を係数とするフーリエ合成図。電子密度の等高線の間隔は $0.2\text{e}\text{\AA}^{-3}$ 。実線は正、破線は負の電子密度を表わす。