応用講座：放射光粉末法による結晶構造解析

高輝度光科学研究センター/SPring-8　　高田 昌樹

1. はじめに

ナノテクノロジーという言葉が盛んに言われる近年，新しい機能，物性を持つ，様々なナノスケールで特徴付けられた新物質創生の研究が多くの研究者によって推進されている．これらの物質科学の研究において，結晶構造解析は，物質の示す物性と構造との関係を明らかにする上で，最も重要な基盤的研究である．この様な，物性と関連した構造研究を，構造物性の研究と呼んでいる．特に精密構造解析は，電子密度レベルでの構造解析を意味し，原子の結合形態などを明らかにでき，構造物性研究にとって，より有用な情報を提供できる．

1991 年より我々は，マキシマムエントロピー法(Maximum Entropy Method:MEM)という情報エントロピーという考え方を，精密結晶構造解析の手法として導入し [1)]，解析の方法論と，解析法にあったデータ測定のための実験法の開発を行ってきた [2)]．その結果，放射光粉末回折実験によるデータが，この解析法の特長を生かせる一つの手段であることがわかった．そして，粉末データを取り扱うために，既存の粉末構造解析法である Rietveld 解析法と組み合わせた，MEM/Rietveld 法を開発し [3,4)]，これまで，金属内包フラーレン [3-14)]や集積型金属錯体 [15)]などの新規ナノマテリアルの電子密度イメージングによる構造決定に成功している．

放射光の登場と我々の方法論の開発により，簡便な分析法の一種であった粉末 X 線回折が，構造物性研究のための精密構造解析の一つの重要な実験手法として位置づけられるようになってきた．現在は，SPring-8 のビームライン BL02B2 の大型デバイシェラーカメラを用いた粉末回折実験により，広範な構造物性の研究が展開されている．本講座では放射光粉末法による結晶構造解析が、いかに構造物性の研究に有力な研究手段となっているかを最先端の解析法である MEM によるいくつかの最新の成果を例に用いて示していく．

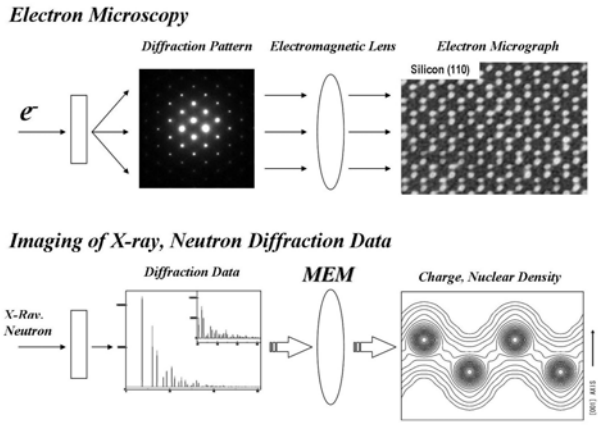


図 1　高分解能電子顕微鏡法との比較による MEM による回折データのイメージングの概念図

2. MEM による電子密度イメージングとは？

高分解能電子顕微鏡法は限られた分解能の中で，電磁レンズにより実空間での原子レベルでの構造を我々にイメージングしてくれる．すなわち，実空間での構造研究の手段の一つ

である．一方，通常，X 線構造解析では，X 線が電磁レンズに対応するものを持たないため，測定された回折データの強度を，仮定した構造モデルから計算した回折強度と比較検討することで構造を決定する．すなわち，逆空間での構造研究である．しかし，MEM による物質の構造研究は，回折データから結晶物質の電子密度分布をイメージングするものであり，高分解能電子顕微鏡法と同様の実空間での構造研究とも言えるものである [16]．電子顕微鏡との比較において，MEM は X 線回折データに対する仮想的な結像レンズの役割をコンピューターによる解析で果たすものである（**図 1**）．MEM とは(1)与えられた情報を満足し，(2)得られていない情報に関しては最もバイアスの小さい解を推定する方法である．この方法は情報理論より発達した情報エントロピーに基づく推論の方法で，結晶学と特に関係があるわけではない．いわゆる逆問題に対する一般的なアプローチの仕方を提供しており，原子間の結合電子の分布の詳細が見える滑らかなフーリエの打ち切り効果のない電子密度が得られる．しかも，この仮想的な結像レンズは収差がほとんど無く，未観測の高次の波まで，結像に用いる波の情報を基に推定してくれる．X 線は物質中の電子によって散乱される．よって，X 線回折データを結像すれば，結合電子の分布などの情報を含む，物質の電子密度が得られる．

このことを，我々は MEM による電子密度解析を「回折データのイメージング」として位置付けている．この MEM によるイメージングの特長は，簡単な構造モデルからスタートして，最終的な構造モデルを予測できる。そして、一般的な粉末 X 線構造解析法である Rietveld 法と組み合わせることにより，複雑な構造を持ち平均構造の原子配列モデルを予測するのが困難な金属内包フラーレンのような構造解析を可能にした [3-14]。もちろん粉末回折データから物質の結合電子等の分布の様子を，モデルフリーにイメージングすることも容易となった．この方法が ***MEM/Rietveld*** 法である。

図 2 に，***MEM/Rietveld*** 法の解析のフローチャートを示す．この図からわかるように，この方法は，リートベルト解析のプロファイル分離の機能を利用して，MEM によりイメージングされた電子密度から，基となった Preliminary なモデルを改良し，構造の精密化を繰り返していく方法である．

まず，ある程度分かっている予備的な構造モデルを基にリートベルト解析を行う．例えば，金属内包フラーレンの場合，フラーレンケージの結晶内での配向や，ケージ内の金属の位置は分からない．よって，最もシンプルな予備的な構造モデルとして，中心に金属原子をおいた，自由回転しているフラーレン分

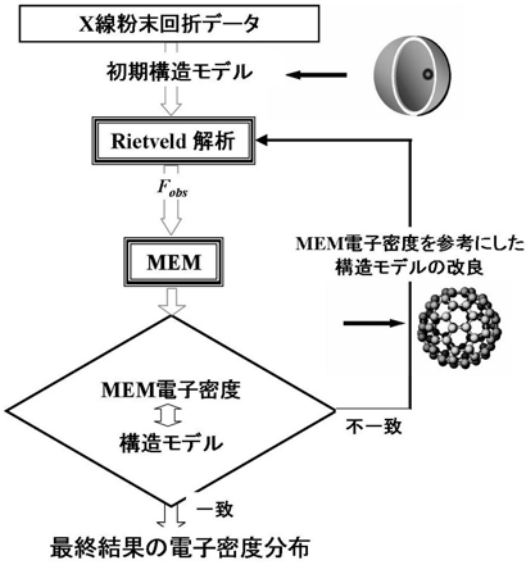


図 2 ***MEM/Rietveld*** **法の解析のフローチャート**

子の均一な球殻の電子密度を仮定し，リートベルト解析を行い，そのフラーレン分子の単位胞の中での位置のみを，決定する．その時にリートベルト解析において観測強度をそのまま用いた，観測構造因子を見積もる．その観測構造因子を用いて MEM により電子密度分布を求める．得られた電子密度は，観測した回折強度を基に，ケージの 6 員環，5 員環の様子や，ケージ内の金属の詳細な様子をイメージングしたものになる．その電子密度に一致するように，リートベルトの予備解析で用いた構造モデルを改良する．そして，新しく求められたモデルを基にリートベルト解析を再び行う．この過程を，モデルと MEM 電子密度がほとんど一致するまで行う．これにより，リートベルト解析でのフィッティング精度も向上し，強度の振り分けも無理なく行われるようになる．この様に，*MEM/Rietveld* 法は，MEM の構造予測性を利用したセルフコンシステントな“構造精密化”の方法である [4,12-14]．

3.放射光粉末回折実験

MEM によるイメージングの用いる回折データの測定法にはいくつかある．その中で，我々が放射光粉末回折データを用いる理由は，MEM の解析結果がデータの信頼性の高さに大きく依存するからである．その様な精度の高いデータ測定の手法として，消衰効果や吸収効果の補正を必要とせず，かつ角度分解能の高い放射光粉末法が最適であると考えた．そして，これまで，高分解能放射光粉末法の精度向上について検討を行ってきた．現在，我々は，SPring-8 のビームライン BL02B2 に建設した大型デバイシェラーカメラ (図3)を用いてデータ測定を行っている．第 3 世代放射光源の高エネルギービームを利用し，フラーレンのような吸収係数の小さい物質からマンガン酸化物のような吸収係数の大きな物質まで，IP を用いた透過カメラ法で，X 線の吸収による影響のほとんどない，高い角度分解能と統計性を持つ粉末回折データを測定し，解析に用いている [17]．

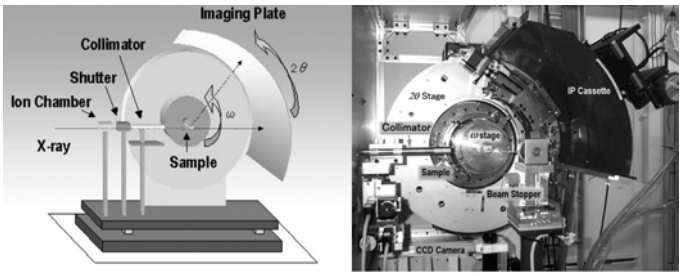


図 3 SPring-8, BL02B2 に設置された大型デバイシェラ-カメラ

4.金属内包フラーレンの電子密度イメージング

MEM によるイメージングが最も威力を発揮した研究成果の一つが，金属内包フラーレンの金属内包構造の決定である．前述のとおり，1995 年，我々は *MEM/Rietveld* 法を用いて $Y@C_{82}$ の放射光粉末回折データを解析し，得られた電子密度分布から，Y 原子が実際に C_{82} ケージに内包されている様子を直接観察することに世界で初めて成功した [3]．得られた MEM 電子密度分布から，イットリウ

ムはケージの中心ではなくケージの内壁近傍に存在していることが実験的に明らかになった．それまで，果たして，本当に金属原子がフラーレンケージの中に内包されているのかどうか決定的な実験証拠がなかった．構造解析もいくつかのグループが試みていたが，成功しなかった．それは，この構造の複雑さと自由度の大きさによる，構造モデル構築の困難さに一因があったと考えられる．しかし，MEM によるモデルフリーな回折データのイメージングに基づく構造モデルの予測性がこの困難さを克服し，初めて，金属がフラーレンケージ内に内包されている様子を，詳細に明らかにすることができた．その後，我々は，ケージ内に Sc をそれぞれ 1～3 個内包していると考えられている，$Sc@C_{82}$, $La@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, $La_2@C_{80}$, $Sc_3@C_{82}$ の詳細な電子密度分布を求め，金属内包フラーレンのケージ構造，また，実際に 2 個,3 個ともカーボンケージに内包されているのか，また，内包されているとすればどのような形態で金属原子内包されているのかを明らかにした[5,6,7,8,10]．

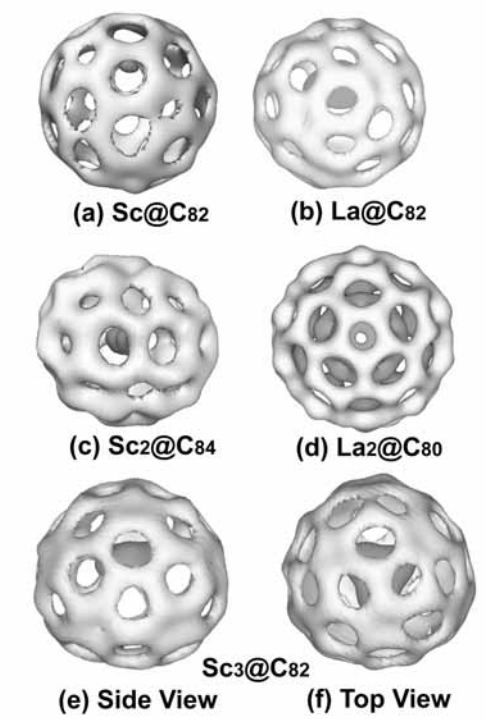


図 4 MEM によってイメージングされた金属内包フラーレン $Sc@C_{82}$, $La@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, $La_2@C_{80}$, $Sc_3@C_{82}$ の等電子密度面．

図 4 に示したのは ***MEM/Rietveld*** 法により，得られた $Sc@C_{82}$, $La@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, $La_2@C_{80}$, $Sc_3@C_{82}$ の MEM 電子密度分布で，2.1 e/Å^3 のレベルの等電子密度面を 3 次元的に示したものである[5,6,7,8,10]．六員環や五員環によって形成されたフラーレンケージの中に 1 個, 2 個, 3 個の電子密度の固まりが存在しているのが見える．MEM によって得られた電子密度は全電子密度分布そのものであるから，この部分に局在する電子の数から，原子又はイオンを同定する事ができる．得られた電子密度から局在した電子数を見積もったところ，それぞれの電子構造を $La^{3+}@C_{82}^{3-}$, $Sc^{2+}@C_{82}^{2-}$, $Sc^{2+}{}_2@C_{84}^{4+}$, $(La^{3+})_2@C_{80}^{6-}$, $Sc_3^{3+}@C_{82}^{3-}$ と MEM 電子密度より決定した[14]．理論的に予測された安定構造[18-19]との比較から，金属内包フラーレンの構造安定性の支配因子が金属原子からフラーレンケージへの電荷移動である事を実証した．すなわち，金属はフラーレンケージ内でイオン結合的に内包されているのである．

$Sc_3@C_{82}$ では，Sc 原子が三つ葉のクローバー型の Sc_3 クラスターを形成し，Sc@C82 と同様にケージ内の端に安定に存在していることが**図 4** の MEM 電子密度からわかった[7]．この内包された金属のクラスター形成は新規なフラーレン $Sc_2@C_{66}$ でも，確認されている[9]．フラーレンは，炭素原子が作

る 6 角形と 5 角形から形成されている．これまでに発見されたフラーレン分子は，必ず 5 角形は 6 角形に囲まれて，不対電子対をゼロにするという「孤立五員環則（IPR）」に従っており [20]，この規則がフラーレン分子の構造安定性を決定付ける重要なものであると考えられてきた．実際に IPR を破るフラーレン分子は，$Sc_2@C_{66}$ の構造が決定されるまで存在しなかった．IPR に従う最小のフラーレンは C_{60} で，その次に大きいサイズのフラーレンが C_{70} である．よって C_{66} は，IPR に基づくと，安定に存在しえないフラーレンである．しかし，フラーレン分子の中に Sc 金属を 2 個内包させることで，IPR を破る $Sc_2@C_{66}$ という分子を生成しえるという事が，MEM によるイメージングで証明された [9]．その結果を図 5 にモデル図とともに示す．図中の電子密度で，分子のケージの隙間からは，内包された Sc 金属 2 個が共有結合して形成する Sc_2 ダイマーが見えている．電子の分布の上に 6 員環と 5 員環が書き示してあり，この Sc 金属分子に近い部分で炭素の 5 員環が隣り合って並んでいるのが正面図でわかる．これは $Sc_2@C_{66}$ が，これまでの常識である IPR を破ることになる 5 角形が 2 枚つながった部分を持つケージ構造であることを示した最初の例である．

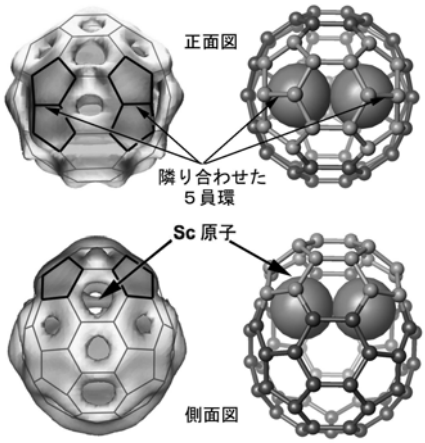


図 5 MEM によってイメージングされた $Sc_2@C_{66}$ の等電子密度面(1.4 eÅ^{-3})の正面図と側面図．構造モデルの模式図とともに示してある．

このように，MEM による放射光粉末回折データのイメージングは，その構造予測性という利点を生かし，多様な金属内包フラーレンの構造を明らかにしただけでなく，フラーレンケージへの電荷移動といった詳細な電子密度レベルでの構造情報をモデルフリーに明らかにする事ができたのである．

5. 物質中に吸蔵，及び，吸着された気体のイメージング

最近，我々は，金属やナノポーラス構造を持つ物質中に取り込まれた，気体のイメージングにも成功している．図 6 に示したのは，Mg に圧力をかけて吸蔵させた水素を MEM によりイメージングしたものである [21]．現在，クリーンエネルギー開発の目的で，効率的な水素吸蔵物質の開発が盛んに行われている．Mg などの軽金属やその化合物は，有力な水素吸蔵物質の候補であるが，水素がどのように取り込まれているかという構造情報は，水素吸蔵物質の開発にとって重要である．しかし，最小の1個の電子しか持たない水素は，最も X 線の散乱能が小さくて，X 線回折ではほとんど見えないといわれてきた．放射光という超高輝度の X 線源と MEM による回折データのイメージングによ

り，図のように，Mg に取り込まれルチル型構造を形成する，水素の詳細な電子密度の描像を明らかにする事ができた．この結果から，Mg 中の水素は，結晶中で，Mg とイオン結合だけでなく弱い共有結合も有している事まで明らかになってきた．この結合の強さと，水素吸蔵の効率との相関を明らかにするべく，水素吸蔵能力と組み合わせた系統的な構造研究が進められている．

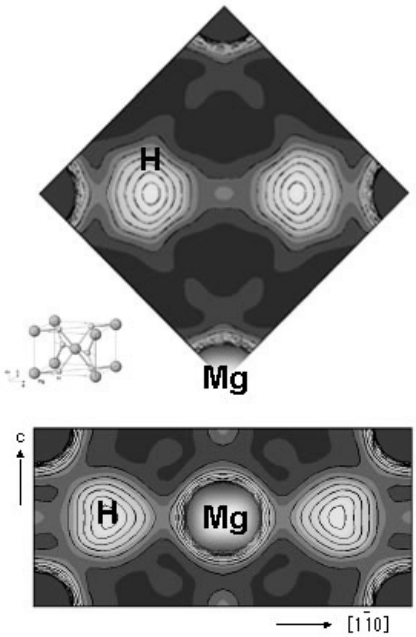
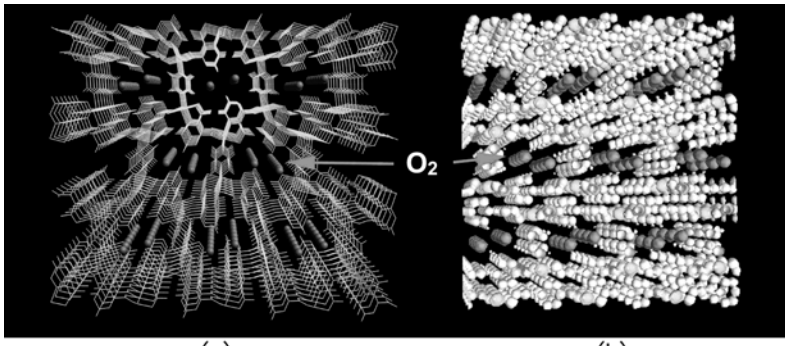


図 6 MEM によってイメージングされた MgH_2 の電子密度．等高線図は 0.15 (eÅ^{-3}) ステップで 1.5 (eÅ^{-3})まで書いてある．

一方，**図 7** に示したように新しい機能性材料として注目されている，集積型金属錯体に吸着された酸素分子の様子を，初めて捕らえる事に最近我々は成功した [15]．基になった物質は，化学合成により金属錯体を集積させ規則的にナノサイズの孔を配列させた多孔性材料である．この物質に酸素分子を吸着させたところ，その各孔のナノ空孔に酸素分子（赤色で示してある）が一列に並んで規則的配列していることが，MEM によるイメージングにより発見された．これまでは，固体への気体吸着現象の材料への応用研究は，ゼオライトや活性炭を中心に吸着，分離，イオン交換から，不均一系触媒にわたる広い範囲で展開されてきた．1997 年，京都大学の北川教授らが創生に成功したのが，従来のものとは全く異なる，金属錯体を用いる画期的な材料：多孔性集積型金属錯体である．この多孔性構造は，方向性のある結合手を持つ遷移金属イオンとそれをつなぐ有機分子を，室温，1気圧で水やアルコールなどの溶媒中で混ぜ，自己集合化現象を利用することにより，容易に化学合成できる．この材料は「丈夫で安定，軽量」で，精密で均一な規則的に配列した多孔性骨格をデザインできる設計性に優れた物質である．これまでは，メタンなどの燃料ガスの大量吸蔵材料への実用的な応用研究が中心に行われてきた．しかし，孔のどの位置にどのように気体分子が吸着されるのか，その様子は，これまで全く明らかにされていなかった．この研究では，銅2価イオン，ピラジン，2，3－ピラジンジカルボン酸を用いて合成したナノサイズのチャンネル構造内に，吸着させた酸素分子が1次元配列構造を持つ事を MEM によるイメージングで見出した．イメージングの過程では酸素分子は仮定せず，MEM の構造予測性により決定したものである．そして，この並んでいる酸素分子一個の電子の数を MEM の電子密度から求めると 16 であった．すなわち，酸素分子からの電荷移動はなく，物理吸着であると言う事が明らかになった．酸素分子はそれ自身が磁性を持つことが知られている．この結果を基に，この酸素分子の並んだ固体の磁性を調べたところ，反強磁性的な性質を発現することを確認した．これは，

気体分子を固体中に配列させることで，気体分子に備わった物性を利用した機能発現を行うことが可能であることを初めて示したもので，MEM による放射光粉末回折データのイメージングが，気体を利用したナノテクノロジーの新しい展開を生み出したと言える．



(a) (b)

図 7 MEM によってイメージングされた集積型金属錯体 $[Cu_2(pzdc)_2(pyz)]_n$ のナノチャンネルに吸着させた酸素分子．1.0 eÅ^{-3} の等電子密度面で構造モデル図と共に示してある．

6. あとがき

以上示してきた様に，放射光粉末回折法は精密構造物性の研究にとって強力な手段であることがお分かりいただけたと思う．海外でも，我々の *MEM/Rietveld* 法や，それを参考とした研究成果が報告されはじめている．この方法を用いて，我々は，さらに，光誘起構造相転移や，そして，高圧下での電子密度レベルでの構造変化等の研究にも取り組んでいる．本稿で紹介した研究で用いた MEM のプログラム，ENIGMA，は我々によって開発されたもので [22]，希望者には公開されている．使用を希望される方は，ご連絡頂きたい．

謝　　辞

金属内包フラーレンの研究は，篠原久典教授（名古屋大学大学院理学研究科）と坂田誠教授、西堀英治氏（名古屋大学大学院工学研究科）の共同研究である．放射光実験は加藤健一氏（JASRI/SPring-8）と共同で行われた．水素吸蔵 Mg の研究は，豊田中央研究所と，集積型金属錯体の気体分子吸着の研究は，京都大学北川進教授，大阪大学小林達生助教授，大阪女子大学久保田佳基講師との共同研究である．

文　　献

1)Sakata,M. and Sato,M.:*Acta Cryst.*, **A46,**263-270 (1990)

2)Takata,M. and Sakata,M.:*Acta Cryst.*, **A52,**287-290 (1996)

3)Takata,M. *et al.*,: *Nature*, **377,**46-48(1995)

4) Takata,M.,Nishibori,E. and Sakata,M.:*Z.Kristallogr.*,**216,** 71-86(2001)

5)Takata,M. *et al.*,: *Phys.Rev.Lett.*, **78,** 3330-3333 (1997)

6)Nishibori,E.,Takata,M.,Sakata,M.,Inakuma,M. and Shinohara,H.:*Chem.Phys.Lett.*, **298,**79-84 (1998)

7) Takata,M., *et al.*, : *Phys. Rev. Lett.***,83,**2214-2217(1999)

8)Nishibori,E., *et al.*,: *Chem.Phys.Lett.*, **330,**497-502(2000)

9) Wang,C.-R., *et al.*,: *Nature,***408,**426-427(2000)

10)Wang,C.-R., *et al.*,: *Angew.Chem.Int'l.Ed.,***40,**397-399 (2001)

11)Nishibori,E., Takata,M., Sakata,M., Taninaka,A. and Shinohara,H. : *Angew.Chem.Int'l Ed.* **40,**2998-2999(2001)

12)Takata,M.,Nishibori,E.,Sakata,M. and Shinohara,H.: *New Diamond and Frontier Carbon Technology,* **12,** 271-286 (2002)

13)Takata,M.,Nishibori,E. and Sakata,M.: Endofullerenes, A New Family of Carbon Clusters, Kluew Academic Publishers,London, 2002, p.185-216.

14)Takata,M., Nishibori,E. ,Sakata,M. and Shinohara,H. :Synchrotron Radiation in Structural Chemistry, Kluwer Academic/Prenum Publisher, 2003,p.23-38.

15)Kitaura,R. *et al*., : *Science*, **298** 2358-2361 (2002)

16)**高田昌樹, 坂田誠:電子顕微鏡 38** 104-111 (2003)

17) Takata,M., Nishibori,E., Kato,K., Kubota,Y., Kuroiwa,Y., and Sakata,M.: *Advance in X-ray Analysis*, **45** 377-384 (2002)

18)Nagase,S.,Kobayashi,K. and Akasaka,T.: *J. Comput. Chem.* **17,**232-239 (1997)

19)Kobayashi,K. and Nagase.S.:*Chem.Phys.Lett.* **282,** 325-329 (1998)

20)Kroto,H.: *Nature* **329,**529-531 (1987)

21)Noritake,T. *et al*., :*Appl.Phys.Lett.,* **81,**2008-2010 (2002)

22)Tanaka,H., *et al.*,:*J. Appl. Cryst.*, **35,**282-286 (2002)