

応用講座 3 単結晶構造解析

兵庫県立大学物質理学研究科 小澤芳樹

1. はじめに

1912年にBraggが初めて単結晶のX回折実験を行ってから90年あまりの間、単結晶構造解析法は絶えず発展をしてきた。単結晶であればその中の原子や分子の配置が立体的に直接明らかにできることは、物質を扱う科学者にとって最も基本的かつ不可欠な情報といえる。ここ10年は、検出器が従来のシンチレーションカウンターからイメージングプレート (IP) , CCD といった二次元検出器が開発されたために、測定時間が飛躍的に短縮され、化合物が結晶化すればまず測定して、立体構造を明らかにしておくことが常識となりつつある。こうした現状で、SPring-8 で可能な放射光X線を用いる単結晶構造解析の先端的な応用についていくつか紹介したい。

2. 単結晶構造解析で何がわかるのか

結晶に照射されたX線は、原子の周りの電子と相互作用し、散乱することにより干渉波をおこす。干渉波は、原子の3次元周期的配列により、無限遠では Laue 関数で表されるいわゆる構造因子に比例した値 (式1) をとる。これが Bragg の回折条件 (式2) を満たすと、X線回折がおこる。逆に構造因子がわかれば、フーリエ変換 (式3) により、もとの電子密度分布が求められる。

$$F(\mathbf{k}) = \sum_i f_i \exp(2\pi i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{k}) \quad (1)$$

$$|\mathbf{k}| = 2 \sin \theta / \lambda \quad (2)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}) \quad (3)$$

$$I(\mathbf{k}) = |F(\mathbf{k})|^2 \quad (4)$$

ここで、 \mathbf{k} は散乱ベクトル、 λ はX線の波長である。構造因子から求められる電子密度分布の精度 (分解能) は測定可能な \mathbf{k} の範囲が式2の条件により限界があり、通常の測定法でもその分解能は 0.4 - 0.7 Å 程度にとどまる。結晶内でも電子はほとんど原子核の周りに球対称に分布しておりX線干渉波を個々の原子の散乱能 (原子散乱因子) f_i の重ね合わせと見なして構造因子を計

算し、実測値との差を最小にするように原子座標を精密化する最小二乗法を使って、原子の位置は0.001 Å 程度の精度まで求めることができる。放射光X線は、実験室で発生させるX線比較して1. 高輝度, 2. 高エネルギー分解能, 3. エネルギー可変, などの特徴があげられる。これらの特徴を生かした実験手法と装置を組み合わせることによって、実験室ではできない先端的な単結晶構造解析が可能となる。

3. 電子密度分布の解析

一般的な単結晶構造解析法ではすでに述べたように、球対称の原子散乱因子をモデルとして構造因子を精密化していくが、実際の電子密度分布は化学結合や原子価により増減したり、異方性を持っていたりする。観測された回折強度すなわち構造因子の精度が良ければ、球対称の電子密度分布のモデルとの差から、結合電子などの分布が検出できる。また金属原子の d あるいは f 軌道の分布も直接観測可能になる。結合電子密度の分布も観測データによる分解能の制限を受けるので、さらに精密化するために原子散乱因子に方位依存性を持たせるために多極子展開した関数を導入し、対応する価電子の電荷の定量的な精密化を行うことができる。電子密度分布解析が可能になるためには、できるだけ精度のよい回折強度測定を可能な限り大きな $|\mathbf{k}| (=2\sin\theta/\lambda)$ について行う必要がある。結晶によるX線の吸収効果, 消衰効果, 熱振動の影響を実験段階から排除するために、小さな良質の結晶が必要となり、そこからの精度のよい回折強度を得るためには、高輝度で吸収効果の小さいエネルギーを選択できる放射光のX線を利用するのが最も効果的である。

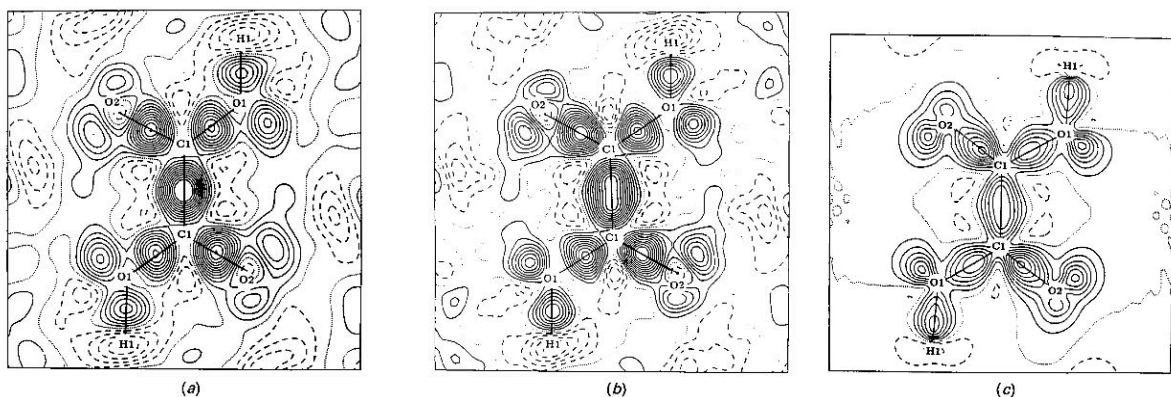


図3 oxalic acidの電子密度分布図¹⁾ (a), (b)は観測値から球対称の原子散乱因子を用いたモデルを差し引いたもので、それぞれ分解能が $\sin\theta/\lambda \leq 0.71 \text{ \AA}^{-1}$ と $\sin\theta/\lambda \leq 1.08 \text{ \AA}^{-1}$. (c)は多極子展開による価電子の分

布を計算した結果.

4. 微小結晶の単結晶構造解析

通常の実験室で扱える単結晶の大きさは、だいたい100ミクロン程度が限界である。結晶によるX線の散乱能は結晶内の全電子数に比例するので、結晶の体積が回折強度に効いてくる。もちろん金属原子などの電子が多い物質は有利である。分子が巨大になれば、単位格子の体積が増大し、その結果逆格子空間内の回折点が多くなる。これは、個々の回折点の強度が、単位格子の小さなものに比べて弱くなることに対応し、精度の向上を図るのならX線源の強度を大きくする必要がある。放射光X線はこの点で非常な効果を発揮できる。原理的にはサブミクロンの結晶まで測定可能である。(それ以下になると今度は結晶格子の数が少なくなってきた、Laue関数を満たす前提条件の「周期的に無限に並んでいる」状態から離れてくる恐れがある。)技術的な問題としては、いかにX線を集光して結晶のみに照射できるか、また回折条件を満たすように結晶を精度よく回転できるかどうかの2点があげられる。

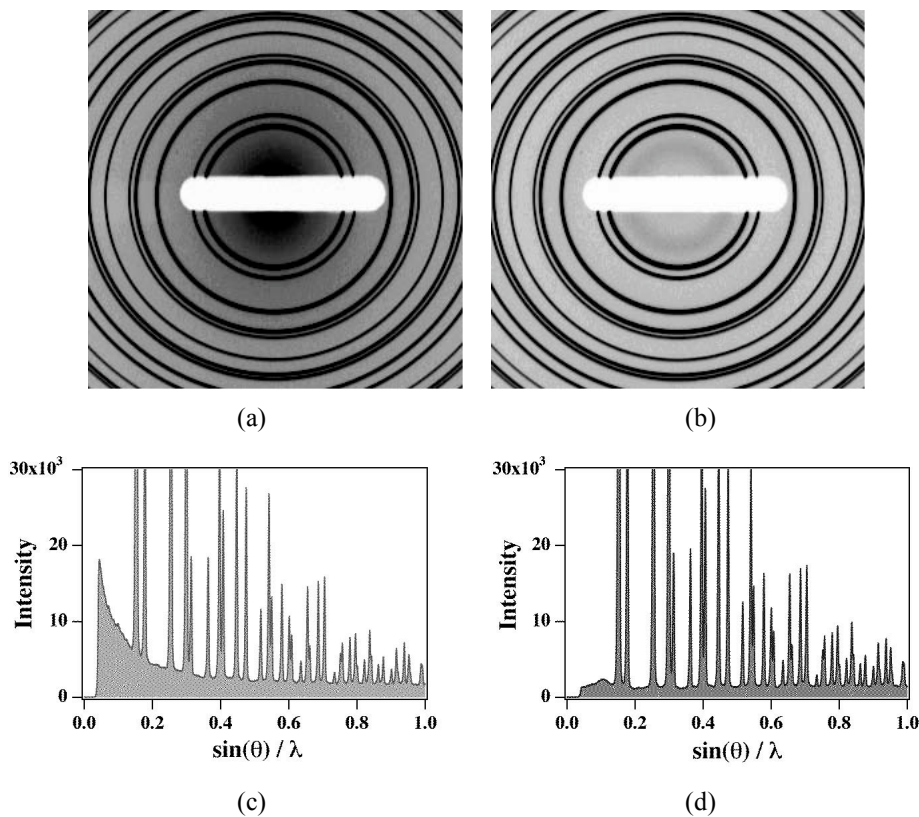


図4. 大気中と真空中での回折像（粉末結晶）の比較. (c), (d)は回折ピークとバックグラウンドの分布を表す. 大気中では低角側のバックグラウンドが大きい.

5. 元素を区別する、あるいは原子価の変化を見る

式1のなかで原子散乱因子 f_i については、散乱ベクトルの長さ $|\mathbf{k}| = 2\sin\theta/\lambda$ に依存する形になっている。この式からは、同じ結晶ならどのX線波長を使っても回折角度が変わるだけで同じ回折強度が得られるようになっていることを示す。ところがX線波長が個々原子の内核電子の励起エネルギーに近づくと、共鳴散乱（異常散乱）とよばれる現象が起こり、原子散乱因子は $f = f_0 + f' + if''$ で表されることになる。 f_0 が弾性散乱項 $f' + if''$ が異常散乱因子の実数および虚数部である。異常散乱項は元素に固有の値をとるので、原子番号の近い複数の金属原子が同じ位置を占めるディスオーダーを起こしている構造で、それぞれの金属原子の座標の違いを際立たせることができる。またこの共鳴散乱能は、原子価によって微妙に変化するため、共鳴散乱の大きなエネルギーで実験を行えば、同じ元素でも原子価の違いを際立たせることも可能である。このような手法は、高分解能でエネルギー可変な放射光X線ならではの実験手法である。

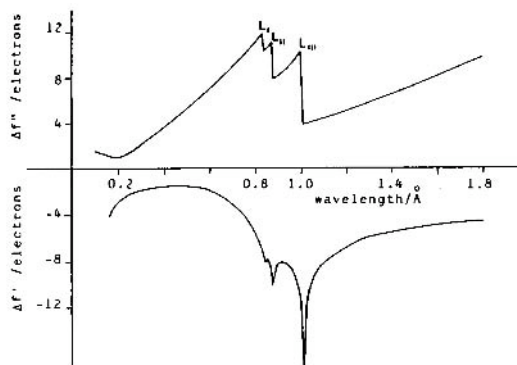


図 5-1 Hg の L 吸収端近傍の異常散乱項²⁾

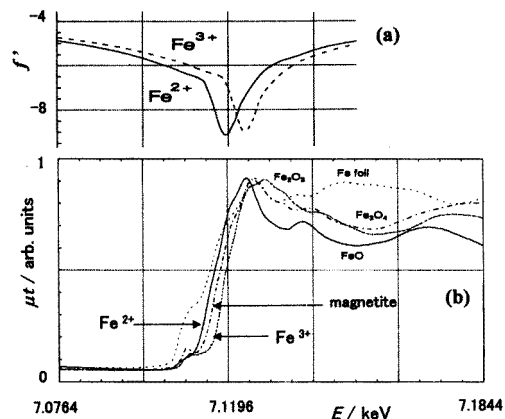


図 5-2 Fe²⁺ と Fe³⁺ の異常散乱因子の比較³⁾

6. 動的状態の直接観測

X線と電子との相互作用のタイムスケールは 10^{-15} s 程度であるので、短い時間で結晶内の原子あるいは分子の動きを直接観測することが原理的に可能である。この原理を応用して、結晶に光や磁気、電場などの外場摂動を加えたときの結晶内での構造変化を直接観測する試みが行われている。このときの構造変化の量はきわめて僅かなものなので、対応するX線回折強度の変化も小さく、精度よく測定するには高輝度の放射光X線が必要である。さらに時間分解能を持たせるた

めには、放射光X線のパルス性を利用することができる。ポンププローブ法(pump-probe)は、光照射に伴って生じる準安定状態、励起状態、固相反応中間体、ラジカルなどを単結晶X線回折実験で検出する手法のひとつである。可逆な光励起過程で、レーザー光などによる励起(pump)とX線回折像の検出(probe)を時間軸で制御する。現在用いられているX線検出器のほとんど(CCD or IP)が蓄積型なので、X線源をパルス化する必要がある。X線パルスによる回折強度はかなり弱いので、励起-検出過程を一定サイクルで多数繰り返す必要があり、ストロボ手法と呼ばれる。励起光が単結晶試料全体に照射される必要があるため、励起光の透過率により、その大きさはおおむね数十マイクロン以下に制限される。X線パルスの発生は、対象となる時間によっていくつかの手法がとられる。マイクロ秒程度までなら、励起光に同期させた機械的なチョッパーにより連続X線を断続することにより得られる⁶。ナノ秒から一ピコ秒の範囲の場合は、シンクロトロン放射光のX線のパルス構造を利用する。第三世代の放射光施設(ESRF, APS, SPring8)の単バンチあるいはセベラルバンチモードでは、パルス幅が数百ピコ秒、パルス間隔が1マイクロ秒程度である。パルスレーザーの繰り返し間隔が10KHz程度なので、放射光からのX線パルスは、蓄積リングに同期した特別なチョッパーにより間引かれて照射され、励起光も同様の間隔で同期して照射される。

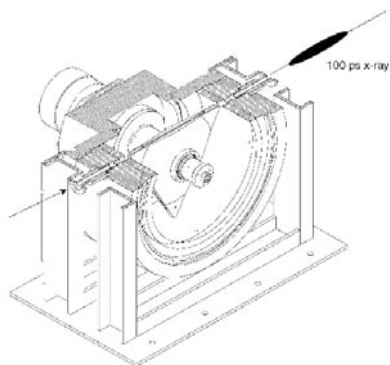


図6-1 X線パルス選別器⁴⁾

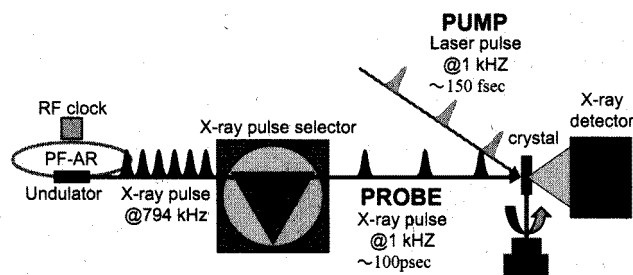


図6-2 Pump-probe法の概略図(PFの装置)⁵⁾

時間分解能がなくても、外場摂動による微小な変化は、X線回折強度変化を精密に測定することによって摂動の有無の差から検出可能である。図に示す例は、発光性の白金複核錯体の光照射時の構造変化を示したものである。光照射時の単結晶からのX線回折像には、基底状態と励起状態の分子が混在した(disordered)状態の構造が反映される。光照射時の結晶内での励起分子濃度は、たいてい極めて低いので、励起状態の分子構造を求めるには、基底状態の結晶からの回折強度と

の差に基づいたフーリエ図(photo-difference Fourier map)で電子密度分布の変化を捉えることが可能である。

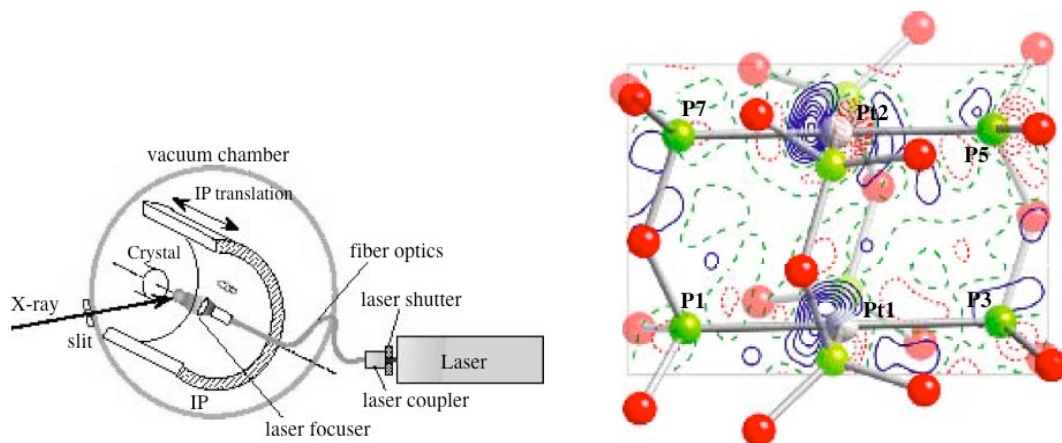


図6-3 SPring-8に設置されている光照射実験装置⁶⁾ 図6-4 白金複核錯体の光励起差フーリエ図⁷⁾

7. その他の特殊状態での単結晶X線回折実験

静的な外場の変化を受けた状態での単結晶構造解析でも放射光X線は効果的に利用できる。高圧下での実験では、圧力を加えるダイヤモンドアンビルやそれを保持する部材からのX線散乱の影響を避けるために、高エネルギー(=短波長)のX線が利用できる。電場や、磁場なども、結晶に電極を取り付ける、また小型電磁石を設置することにより測定が可能である。単結晶構造解析法はBraggの回折条件を満たすために、結晶を必ず回転させてやらなければならないが、直接3次元情報が精密に得られる点では、他のX線回折法にはない魅力があるといえる。

引用・参考文献

1. D. Zobel, et. al., *Acta Cryst.*, **B48**, 837 (1992)
2. P. J. Baker, et. al., *Acta Cryst.* **A46**, 721 (1990).
3. S. Sasaki., *日本結晶学会誌*, **44**, 104 (2002).
4. Michael Wulff, et. al., *Faraday Discuss.*, **122**, 13 (2003).
5. *Photon Factory News*, 22(2), 8 (2004).
6. Y. Ozawa and K. Toriumi, *SPring-8 Research Frontier*, **2001B/2002A** 58-60 (2003).