有機粉末構造解析をはじめよう！(2)

試料準備から測定まで

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 藤井孝太郎, 植草秀裕

Kotaro FUJII and Hidehiro UEKUSA: *Ab Initio* Crystal Structure Analysis of Organic and Organometallic Compounds. Sample Preparation and Diffraction Measurement

Techniques to prepare the sample and strategies to measure powder X-ray diffraction data for *ab initio* crystal structure analysis of organic and organometallic compound are shown together with an introduction to typical optics of powder X-ray diffractometry.

1. はじめに

粉末X線回折データから有機・有機金属化合物の結晶構造を解析した例は、特に近年、急速に増えてきている。単結晶が調製困難である場合や、相転移や固相反応などにより単結晶が崩壊する場合でも、その結晶構造を解析できる点で期待され、これまで解明できなかった現象や物性の理解に大きく貢献している。古くより有機結晶の粉末X線回折データからの構造解析に対する期待はあったものの、それが実現可能になったのはこの15年ほどであり、解析方法の発展や放射光の出現、また実験室系X線回折計の発展などがそれを推し進めた形となっている。本稿では実際に有機・有機金属結晶の未知構造解析を進めるうえ

で、どのような点に注意して試料調製をすべきか、どのような装置で解析ができるデータ測定が行えるのかについて紹介していく。はじめに未知結晶構造解析の各ステップで重要となる入力情報と注意点について述べ、それを踏まえて実際の試料調製法や測定装置の説明をする。

2. 解析の手順と必要な測定データ

粉末X線結晶構造解析の手順は、(1) 反射の指数付け(格子定数の決定)、(2) Pawley法¹⁾やLeBail法²⁾による全回折パターンフィッティング(格子定数・プロファイルパラメーターの精密化、積分回折強度の抽出)、(3) 結晶構造の決定(実空間法、逆空間法)、(4) リートベルト法³⁾による結晶構造の精密化の4ステップに分けられる。個々のス

表1 粉末結晶構造解析の流れと、各ステップで入力する情報と注意点。(Flow chart of the crystal structure analysis from powder diffraction data. The right side shows input information in each step.)

解析の流れ	入力情報	注意点
(1) 指数付け (格子定数の決定)	回折パターンにおけるピーク位置 (ピークリスト)	・ 単相の試料調製 ・ 反射位置の変位の有無 ・ 角度分解能 ・ 測定範囲 ・ S/N比
(2) プロファイルフィッティング (Pawley法, LeBail法)	全回折パターン, 格子定数	
(3) 結晶構造の決定		
実空間法 (シミュレーテッドアニーリング法, 遺伝的アルゴリズム法, グリッドサーチ法など)	回折パターン, プロファイルパラメーター, 格子定数, 空間群, 分子構造モデル (注) 一部の实空間法プログラムでは積分回折強度も必要	・ 回折強度の正確さ ・ 角度分解能 (高角度分解能は必要なく, 高いほうが良いという程度)
逆空間法 (直接法, パターソン関数法, Charge Flipping法)	積分回折強度, 格子定数, 空間群, 化学組成 (注) Charge Flipping法では空間群や化学組成の情報は必要	・ 回折強度の正確さ ・ 角度分解能 ・ 測定範囲 (分解能)
(4) 結晶構造の精密化 (リートベルト法)	全回折パターン, 結晶構造モデル (格子定数, 空間群, 原子座標)	・ 回折強度の正確さ

トップで入力する情報について表1にまとめた。

指数付けの段階では「回折パターンにおけるピーク位置」、ステップ2, 3のプロファイルフィッティングと実空間法による構造決定では「(全) 回折パターン」、逆空間法と一部の実空間法による構造決定では「積分回折強度」が必要であることがわかる。では、各々の段階で入力する観測情報について、どのようなデータが望ましく、どのような点に注意すべきだろうか？

粉末X線回折データから指数付けを行うプログラムのほとんどは、回折パターンから拾ったピーク位置のリストを基に指数付けの計算を行う。しかし、反射の重なりのために、回折パターンのピーク位置は、実際の各反射の反射位置からずれており、指数付けを困難にしている。さらに、不純物相の存在や反射位置の変位を引き起こす要因(試料位置、試料形状の問題など)といった問題も存在する。したがって、単相の試料調製、反射位置の変位を引き起こす要因の理解、角度分解能(ピーク分離能)を良くする試料調製や装置(光学系)の選択が必要となる。また、正しい格子を導くためには、測定範囲にも注意すべきである。有機・有機金属化合物の場合、長い格子定数をもつものも多いため、まずは測定可能な最低角度から予備測定を行うべきである。さらにもう1つ重要な問題はS/N比(シグナル/ノイズ比)である。回折強度が弱いデータの場合、回折ピークが存在するのか、ただのノイズなのかを判断することは難しく、これが指数付け計算で問題になることがある。

ステップ2と3は同時に考えるとわかりやすい。全回折パターンフィッティングは、指数付けで決定した格子定数の精密化や、ステップ3の構造決定(や空間群判定)で用いる積分回折強度やプロファイルパラメーターの決定といった意味がある。逆空間法(直接法・パターン関数法)や、近年注目されているCharge Flipping法⁴⁾では、積分回折強度を基に構造決定を行うため、より正確な積分回折強度を求めることが最も重要となる。これに加え、逆空間法では高い分解能(d値で1.2~0.8 Å程度)の情報が必要であることも考慮しなくてはならない。実空間法(シミュレーテッドアニリング法、遺伝的アルゴリズム法、グリッドサーチ法など)では多くの場合プロファイル強度^{*1}の一致度を見て計算を行う。そのため、できる限り回折強度が正確な回折パターンや、より正確なプロファイルパラメーターの情報が重要となる。また、実空間法においても、積分回折強度を基に計算するプログラムがあり、その場合には正確な積分回折強度の情報が求められる。ただし、実空間法においては、逆空間法ほど正確な積分回折強度は求められず、高い分解能の情報も必要

としない。

多くの有機・有機金属錯体の未知構造解析では、実空間法を用いて構造決定を行うケースがほとんどである。実空間法における観点からは、この2つのステップにおいて最も重要なことは、正確な回折強度を与える試料調製であると言える。逆空間法を用いる場合には、正確な積分回折強度を求める必要があり、そのためには角度分解能(ピーク分離能)を良くする試料調製や装置(光学系)の選択といったことが、重要になる。もちろん角度分解能の向上は実空間法による構造決定の成功率も上げるので、可能な限りは角度分解能を上げるための工夫も行うべきである。

ステップ4のリートベルト法による精密化では、得られた結晶構造モデルの精密化をプロファイルフィッティングとともにを行う。当然回折強度に問題があれば、結晶構造に影響がでるため、このステップでは正確な回折強度を与える試料調製が最も重要となる。構造決定や指数付けにおいて求められる角度分解能(ピーク分離能)の向上というのは必ずしもこの段階では必要ではない。精密な電子密度解析(MEM解析)などを行う場合には、より正確な積分回折強度の抽出も重要になってくるので、その場合には角度分解能も重要となる。

このように、解析の大雑把な流れとともに、それぞれのステップで用いる情報について触れた。単相の試料調製、反射位置の変位を引き起こす要因の理解、角度分解能(ピーク分離能)を良くする試料調製や装置(光学系)の選択、測定範囲、S/N比、正確な回折強度を与える試料調製といった点がこれらの中で挙げられた。これらの事項を意識したうえで、どのように試料調製を行えばよいか、また、どのような装置でどのような測定を行えばよいかを考えていく。

3. 試料調製

前節で説明した内容を考えると、試料調製の段階で考えるべきことは、単相の試料調製、角度分解能(ピーク分離能)を良くする試料調製、正確な回折強度を与える試料調製の三点である。

3.1 単相の試料調製

有機・有機金属化合物の結晶構造解析を行う際に最も重要なことは、試料が結晶として単相であることである。化合物として純粋であったとしても、多形や疑似多形が存在する可能性があるため注意する必要がある。これを確認する方法として最も強力なものはTGA(熱重量分析)やDSC(示差走査熱量測定)である。溶媒和物を形成している場合は、TGAにより確認することができ、その重量変化から単相であるかどうかを調べることができる。また、多形が混在している場合は、DSCにおいて異なる融点として観測されたり、相転移に由来する吸・発熱ピークが観測されたりする。もし熱分析の装置が使えない場合は、異な

*1 ここでは各反射に対応する回折強度を積分回折強度と呼び、プロファイル強度は粉末回折データにおける各データポイントの強度を意味する。

る条件で調製した複数のバッチについて粉末回折測定を行うと、バッチごとの不純物成分比率の違いを回折強度比の変化として確認することができる。ただし、この場合は後述する粗大粒子や選択配向の影響も考えられるので、できる限りその他の分析方法とも組み合わせて判断するのがよい。稀に試料をすり潰す際に相転移を起こすものもあるので、その点も注意が必要である。

3.2 角度分解能を上げるための試料調製

角度分解能とは、角度方向のピーク分離能を意味し、一次元に縮重した回折データから、より正確に情報を抽出するうえで重要となる。未知構造解析の場合、角度分解能は特に指数付けの段階で大きな問題となる。測定装置によっても角度分解能は変化してくるが、ここでは試料の調製方法で改善できる点について説明する。

角度分解能を良くするということは、回折プロファイルをよりシャープなものにすることである。個々の結晶子の結晶性(周期性、ひずみ)や、バルクとして結晶性の均一化を行うことで、回折プロファイルをよりシャープなものにすることができる。実際に結晶子レベルで試料を制御することは難しく、大雑把に考えると、均一な粒径サイズをもつ結晶性の良い試料を調製することが目標となる。理想的な粉末結晶は、個々の結晶のサイズが0.5～数ミクロンと言われており、この状態をつくるためにはしばしば試料のすり潰しなどが行われる。しかしながら、試料のすり潰しは結晶性の劣化を起こすために角度分解能の向上という点ではあまり望ましくない。解決策としては、結晶化の段階で目標サイズの結晶を調製することや、すり潰さずに粒径の均一化を行うことなどが考えられる。前者は再沈法と呼ばれるミクロな結晶を調製する方法が挙げられ、後者は沈降法と呼ばれる方法が挙げられる。再沈法は、貧溶媒に飽和溶液を一気に加えることでミクロな結晶を得る方法で、すり潰すことなく理想的な粉末結晶を調製できることから、結晶性の高い粉末結晶を調製することができる方法として知られている。ただし、より理想的な条件で調製するためには、飽和溶液を小さめのシリンジで少しずつ貧溶媒に流し込む必要があり、多量の試料を調製するには手間と時間がかかる問題がある。沈降法は、得られた結晶を貧溶媒に拡散させ、沈殿速度の違いで粒径の異なる結晶を分離する方法である。こちらの方法は粒径の均一化を行うことができるが、やはり多量の試料調製を行うためには時間がかかる方法である。しかしながら、これらの方法は結晶性を落とさずに理想的な粉末結晶を調製できる可能性があるため、精密な解析を行いたい場合や、どうしてもほかの方法で結晶解析できるような測定データが得られないようなときには試してみる価値が十分にある。

回折装置の光学系によっては、多量の試料を必要とし、上記の試料調製では現実的に難しいこともある。そのような場合でも、できる限り結晶性を落とさずに理想的な粉末

結晶を調製するように心がけるとよい。具体的には、あまり力を入れずに乳鉢と乳棒ですり潰す方法や、すり潰すのではなく剃刀で刻む方法などがある。

前述のように、角度分解能が最も重要になるのは指数付けの段階である。その意味での解決策としては、指数付け用の測定を別途行う方法もある。粉末結晶中に多少の粗大粒子が混入していたとしても、すり潰しなどを行わずに測定したほうがより角度分解能の良いデータを測定することができ、指数付けの成功率が上がることもある。

3.3 正確な回折強度を得るための試料調製

回折強度は結晶構造に関する情報を含んでいるため、構造決定やリートベルト法による構造精密化の段階で重要となる。試料の状態によって回折強度が不正確になる要因としては、粗大粒子の混入や選択配向が挙げられる。

粗大粒子は回折パターンに不規則な強度変化をもたらすため、解析的に補正することは不可能であり、試料調製の段階で解決すべき問題である。前述の沈降法や再沈法、もしくは試料のすり潰しによってそれぞれ粗大粒子の除去、微小結晶の調製、粗大粒子の粉碎を行うことができる。粗大粒子の存在を確認する方法としては、試料を何度か詰め直して測定し、再現性良く回折パターンが測定できる試料を調製したり、二次元検出器で回折写真を撮り、スポットが出ていないかを確認したりする方法がある。図1に二次元検出器で粗大粒子が混入した場合の回折写真と、粗大粒子がない場合の回折写真を示した。(b)のように、均一な回折リングが確認できれば、正確な回折強度が測定できる試料が調製されていると言える。

一方、選択配向は結晶の形に応じて特定の方向に結晶の向きが揃うことで、回折強度に偏りが生じる現象のことである。これは解析の最終段階であるリートベルト法による構造精密化の段階である程度補正することができる^{5),6)}。ただし、構造決定の段階では、どのような配向を示しているか決定することは難しいため、できる限り選択配向の出ない条件で試料調製を行うべきである。選択配向は、理論

図1 (a) 粗大粒子を含む粉末結晶の回折写真. (b) 粗大粒子を含まない粉末結晶の回折写真. (Diffraction images of the powdery crystal. (a) The sample contains some coarse particles. (b) The sample doesn't contain coarse particles.)

図2 針状結晶の選択配向による回折パターンへの影響.
(Comparison of the preferred orientation effects to the powder diffraction pattern of the needle shape crystals in glass capillary and flat plate sample holders.)
(a) キャピラリーで測定した場合, (b) 平板試料ホルダーで測定した場合.

的には粗大粒子の場合と同様で、二次元検出器による回折写真で調べることが可能だが、現実的には配向が起きていることを見抜くことは、特に有機化合物の場合は難しい。もし手元の装置で、キャピラリーと平板試料ホルダーの両方で測定が行える場合は、それぞれの条件で測定を行い、回折強度比に変化がないかを調べるのが最も有効である。図2に示した回折パターンは、選択配向が強くなる針状の有機結晶粉末をキャピラリーに封入して測定したものと、平板試料ホルダーに入れて測定したものである。まったく同じ結晶相であるが、選択配向によって回折強度比が大きく異なっていることがわかる。

選択配向が強くなる場合、解決策としては、粒子サイズを小さくすることが考えられる。選択配向は結晶外形が特定の形状(板状や針状)となるため起きる。一般には粒子サイズが小さいほど選択的な配向を示さなくなるため、まずは粒子サイズを小さくしてみることが有効である。前述した理想的な粉末結晶のサイズ(0.5～数ミクロン)ぐらいであれば、ほとんど選択配向は起きないと言われている。図3に選択配向が強くなる有機結晶試料のすり潰す時間の違いによる回折パターンの違いを示した。すり潰すことで粒子サイズが小さくなり、選択配向が起きづらくなっていく様子がわかる。粗大粒子が混入している場合と異なり、特定の反射の回折強度の変化が観測されるのが選択配向の特徴である。

キャピラリーの場合はタッピング、平板試料ホルダーの場合は平滑化するために試料を押さえつけることで選択配向が起きやすくなる。一般にはキャピラリー法のほうが平板状の試料を用いた測定よりも選択配向が抑えられる。これは、ほとんどの場合、キャピラリー測定であれば試料を回転させながら測定することや、平板試料を用

図3 選択配向が強くなる針状結晶のX線回折パターン.
(Powder diffraction pattern changes of the needle shape crystal by grinding.) すり潰す時間に応じて特定の反射の強度が変化している(特に黒塗り三角で示した反射). 逆に特定の反射(特に白抜き三角)については強度の変化が小さい.

いる場合に行う表面の平滑化が不要なことによる。平板試料であっても、平行光を利用する場合は試料表面の平滑化は必要ないので、その場合も選択配向を軽減できる。ただし、平板試料の場合でも、より選択配向の影響を軽減させ、粗大粒子の影響を避けるためには試料を面内回転させることが望ましい。

非晶質の物質と混ぜ合わせて選択配向を軽減させる方法も無機化合物の場合は有効だと言われているが、有機化合物の場合はバックグラウンドが上昇するだけで選択配向の軽減には効率的な方法でないことが経験的にわかっている。

4. 代表的な測定装置(光学系)

試料が調製できたら次に測定を行うわけだが、その際にどのような装置が使えるのであろうか。実験室系の粉末X線回折装置は、発散したX線が最初に出てくるが、近年では、さまざまなミラーやモノクロメーターを組み合わせることで、 $K\alpha_1$ に単色化されたX線や、集光したX線、平行化したX線も利用することができる。放射光を線源とするX線の場合は、基本的には平行光として利用することが多い。以下に説明する光学系は、集光か平行光かで分類しており、そのような光が利用できれば実験室系でも放射光施設でも原理は同じである。

4.1 ブラッグブレンターノ光学系

図4aにブラッグブレンターノ光学系の模式図を示し

た. この光学系は, 実験室系の粉末X線回折装置で広く使われているもので, 高強度・中角度分解能のデータが得られることで汎用性が高い. 試料は平板ホルダーに入れ, 表面を平滑にしなくてはならない. その点では選択配向などを引き起こしやすい. この光学系は試料表面で回折したX線が検出器のところで焦点を結ぶようにできている. そのため, 吸収の小さい有機結晶の場合は, 表面ではなく, 深いところからの回折も起こし, 光学的な収差を引き起こす. これは回折プロファイルの非対称化やブロード化(角度分解能の劣化), 反射位置の変位に影響する. このような観点からは, あまり未知構造解析に適した光学系ではない. ブラッグブレンターノ光学系を用いるのであれば, $K\alpha_1$ に単色化したX線を用いた回折装置を利用するのが望ましい. 一次元検出器を用いれば, $K\alpha_1$ に単色化して弱くなったX線を利用してもそれなりの時間で測定が行える.

図4 代表的な粉末回折装置の光学系略図. (The geometry of the typical powder diffractometers.) (a) ブラッグブレンターノ光学系, (b) 集光ビーム光学系, (c) デバイーシェラー光学系, (d) 平行光とアナライザー結晶を組み合わせた光学系.

4.2 集光X線を利用した光学系

集光したX線を利用した光学系(図4b)は, 近年の実験室系粉末X線回折装置で見られ, 使用するモノクロメーターによっては $K\alpha_1$ に単色化されたX線を使用することもできる. 基本的に検出器で焦点を結ぶように設計されており, 高い角度分解能を実現することができる. 試料形状は厚み(入射X線の進行方向)が出なければ任意である. X線の回折に寄与しないフィルムに試料を挟んだものや, キャピラリーに試料を封入したもので測定するのが一般的である. 集光しているため, 入射X線と垂直な方向に試料が広がっていても問題ない. この観点では, キャピラリーによる測定より, フィルムに試料を挟んだもので測定したほうが, 回折に寄与する結晶の数を増やすことができ, より強い回折を得ることができる. この光学系も一次元の検出器を使用することができる. 透過型の回折装置なので, 試料の吸収が大きい場合は, 試料の厚みが出ないように気をつける必要がある.

4.3 デバイーシェラー光学系

デバイーシェラー光学系(図4c)は主に放射光を利用した回折装置で用いられている. 平行化したX線を用い, 試料はキャピラリーに封入して測定を行う. 検出器としては一次元もしくは二次元検出器を使用する. キャピラリーの径が直接プロファイルの幅に影響を及ぼすため^{*2}, 細めのキャピラリーを使用する必要がある. 放射光施設で主に利用されているデバイーシェラー光学系の場合は, キャピラリー径が0.5 mm以下のものが望ましい. この光学系も透過測定であるため, 吸収の大きい試料については, 小さい径のキャピラリーを使用する必要がある. ただし, 小さい径のキャピラリーを用いる場合, 粒子統計量が減少するため粗大粒子の影響などを受けやすく, 試料の均質性には十分に配慮する必要がある.

4.4 平行光とアナライザー結晶を組み合わせた光学系

アナライザー結晶は回折X線の分光を行い, 異なる角度からくる回折や散乱の寄与を取り除く役割がある. そのため単色の平行光を用いた場合は, 非常に高い角度分解能を達成できる. その高い角度分解能から国内外の放射光施設で利用されているが, 0次元検出器を使用する必要があり, 測定に時間がかかるという問題がある. そのため放射光施設では検出器を何個か並べて同時測定を行う多連装型の回折装置が一般的である. 実験室系の場合は, アナライザー結晶のほかに, 長尺のスリットを入れることで角度の異なる回折の寄与を取り除く光学系もある. アナライザー結晶で分光しているため, 試料形状に縛りはなく, 平板でもキャピラリーでも測定を行うことができる. 平板の場合は試料表面を平滑にする必要はなく, キャピラリー測定では大きい径のキャピラリーでもかまわない. 近年では実

*2 試料と検出器の間にラジアルソーラーズリットを入れた場合は, この限りではない.

験室系の多連装型アナライザー結晶光学系も開発されており、実験室系においても高い角度分解能を達成できるようになってきている。⁸⁾

5. どのような装置でどのように測定すべきか？

古くから広く使われている $K\alpha_{1,2}$ の発散光を利用したブラッグ・ブレンターノ光学系では未知構造解析できるだけのデータを得ることは難しい。実験室系であれば、最低でも平行化したX線や $K\alpha_1$ に単色化したX線、集光したX線などを使用すべきである。これらのX線を出すためには、ミラーやモノクロメーターを通す必要があり、X線の強度が著しく低下してしまうことがある。そのような場合には、できる限りX線源を強力なものにしたり、一次元や二次元の検出器を用いたりすることで未知構造解析に適したデータの測定を行うことができる。放射光施設を利用すれば、おのずとこれらの条件が揃うので大体の装置では未知構造解析に適したデータが得られる。例として異なる光学系で測定した回折パターンを図5に示す。古典的なブラッグ・ブレンターノ光学系に対し、集光したX線を利用した実験室系装置や、放射光施設(KEK PF)で測定したデータは角度分解能の高いデータが得られていることがわかる。最初に述べたが、測定に際して注意したい点は、反射位置の変位を引き起こす要因の理解、角度分解能(ピーク分離能)を良くする装置(光学系)の選択、測定範囲、S/N比である。これに加え、実際には少量試料の測定や、不安定相の測定を行う場面もあると思う。どのような点に注意し、どのような場合にどのような装置を利用すべきなのかについて説明する。

図5 同一試料を異なる光学系で測定した結果。(Comparison of the powder diffraction patterns of the same sample measured on different diffractometers.) 波長はすべて $\text{CuK}\alpha_1$ に合わせて表示している。

5.1 反射位置の変位

どの装置を利用する際も気をつけたい点は、装置ごとに生じる反射位置の変位である。これは指数付けに際して大きな問題となるので注意が必要である。最低限、標準試料での測定を行い、反射位置の変位がどの程度起こるものかを理解する必要がある。もし反射位置の正確さに不安がある場合は、目的の試料に標準試料を混ぜ合わせ相対的な位置関係から、正しい反射位置を求める内部標準試料法が有効である。

例えば、実験室系の $\text{CuK}\alpha$ 線源を用いたブラッグ・ブレンターノ光学系や集光したX線を用いた回折装置では、試料位置の変位や試料の深い位置からくる回折により $0.03 \sim 0.05^\circ$ ほど全体的な反射位置の変位が見られることがある。実験室系の集光したX線を利用した透過測定や、平行光を利用した光学系では反射位置の変位は小さい(最大でも 0.02° ぐらい)。放射光の場合は反射位置の変位はさらに小さく、ほとんどの場合変位は 0.01° 以下である。いずれにしても、いきなり未知構造解析用のデータを測定せず、まずは既知の結晶相のデータ測定や解析を試みて、どの程度反射の変位が生じるものなのかをしっかりと理解しておくことが重要である。

5.2 角度分解能と回折強度について

とにかく角度分解能を上げたい場合は、平行光にアナライザー結晶を組み合わせた装置が最も有効である。そのため角度分解能が足りずに指数付けが難しい系ではこの光学系での測定が望ましい。ただし、この光学系は0次元検出器を用いる必要があり、さらに多量の試料を必要とするため、迅速な測定が求められる不安定相や、試料量が少ない場合には向いていない。

一方、デバイーシェラー光学系は一～二次元の検出器を利用することができ、迅速な測定が可能である。角度分解能はアナライザー結晶を用いた場合より劣るが、カメラ半径の長い大型のデバイーシェラー光学系であればそれなりの角度分解能を達成することができる。そのため不安定相や少量試料での測定に有利である。このような利点は、例えば温度のような環境変化に応じたその場測定にも向いている。

実験室系の線源を考えると、単色化された $K\alpha_1$ 線を用いた回折計のほうが、ただの $K\alpha$ 線を用いた場合よりも角度分解能の高いデータを得ることができる。しかし、一般に $K\alpha_1$ に単色化するには、強度の低下も引き起こされるので、できれば一次元検出器などを用いて補いたい。放射光は、実験室系の線源よりもエネルギー分解能が高く、より角度分解能の高いデータを得ることができる。エネルギー分解能が良いことは、逆に粗大粒子などの影響を与えずすいということにもつながる。実験室系では粗大粒子が確認できなかったのに、放射光では粗大粒子が確認されることもあるので、気をつけたい。

5.3 測定の戦略

実際に測定を行う際には、波長や露光時間などを決める必要がある。細かい測定の戦略について考えてみたい。

5.3.1 波長の選択

実験室系の回折装置であれば、ほとんどの場合はCuK α 線を用いるので波長選択の余地はないと思われる^{*3}。そのため、ここでは放射光での波長選択に話を絞る。

反射の分離能という観点では、できる限り波長の長いX線を用いるのが有効である。ただし、波長によって得られる入射X線の強度が異なり、さらに長い波長になると吸収の効果も大きくなるので、角度分解能を優先するか、強度を優先するか、吸収に気を使うかによって波長を選択するとよい。国内の放射光施設の場合は、大体1～1.3 Å程度のX線を利用すると強度と角度分解能のバランスがとれた測定が行える。

5.3.2 露光時間

S/N比は基本的に露光時間を長くすることで向上させることができる。この観点からは、できる限り長い時間をかけて測定を行ったほうがよく、指数付けの計算で重要になる反射の有無を明確にすることができる。実際には、回折の強さ、反射の不明確さを予備測定で調べて露光時間を決定するべきだが、大雑把に言うと、実験室系の回折装置であれば一晩、二次元検出器を利用した放射光では1時間、アナライザー結晶を組み合わせた放射光多連装回折計では8～10時間程度の測定時間が目安である。

5.3.3 ステップ幅

ステップ幅は一般に最少半値幅の1/3～1/5程度で十分と言われている。有機結晶であれば、波長1～1.5 Åの場合、放射光でも実験室系でもステップ幅は0.01°程度あれば十分である。ただし必ず予備測定を行い、おおまかな半値幅を見てから決めるべきである。一次元や二次元検出器では、検出器の解像度からステップ幅が決められていたり、制限があったりする場合がある。

5.3.4 測定範囲

測定範囲は特に低角の反射に注意する必要がある。有機・有機金属結晶の場合、格子が長く、ルーチンで測定している範囲よりも低角に反射が出る場合がある。必ず測定できる最低角度から予備測定を行い、測定開始角度を決定することが重要である。通常の構造解析であれば、測定の上限は反射が確認できるところまででかまわない。目安としては、1～1.5 Åの波長で2 θ が70°ぐらいである。ただし、逆空間法による構造決定を行う場合は、 d 値で1.2

～0.8 Å程度の情報が必要なので、もう少し高角のデータ測定も行う必要がある。精密な電子密度の解析やMEM解析を行う場合にもできる限り高角のデータを用いるべきであろう。

5.3.5 測定温度

有機・有機金属結晶は、一般に無機化合物よりも熱振動が大きいため高角領域での回折強度の減衰が強く見られる。もし高い分解能(小さい d 値)のデータを精度良く得たい場合は、低温での測定が必要である。ただし、試料が均一に冷却されていないと、熱振動レベルの異なる結晶相が混在することになり、回折プロファイルのブロード化を引き起こし、逆にデータの質を悪化させることになるので注意が必要である。一般的な未知構造解析においては、低温での測定は特に必要ない。例えば高温で安定な結晶相を回折計上で調製する場合も、設定温度と試料温度には差があることや、試料温度が均一になるような装置や試料形状の準備に気をつけるべきである。

温度変化による格子定数の変化は異方的であり、温度を変化させた際には、異方的な回折ピークの変位により反射の重なり方が大きく変化することがある。もし、ピーク分離能が悪いデータで指数付けがうまくいかない場合には、温度の異なる条件で測定を行い、異なる形のピークリストを用いて計算を行う方法もある。

5.3.6 試料ホルダー／キャピラリーの選択

本稿で紹介した方法では、平板試料ホルダーによる測定、フィルムに試料を挟んで行う測定、キャピラリーに試料を封入して行う測定があった。平板の試料ホルダーは装置によっても勝手が異なるので、詳細は省くが、注意点をいくつか述べる。吸収の小さい有機結晶の場合は、X線の深さ方向への浸入により回折プロファイルのブロード化や変位を引き起こすので、注意が必要である。深さのない試料ホルダーを用いることでこの問題を解決できるが、入射X線の一部は試料を透過してしまうので、回折強度の信頼度が落ちる。平行光にアナライザー結晶を組み合わせた場合は、X線の浸入による回折プロファイルのブロード化は無視できるので、厚みのある平板試料でも問題ない。また、試料表面を平滑にするために試料を押しつけると選択配向の原因となるので、選択配向が著しい場合にはこれも注意が必要である。

フィルムに試料を挟む方法は、主に透過の集光光学系での測定を行う場合に行われる。試料はミクロスパーテル2、3匙分であり、厚みは光学収差による回折プロファイルのブロード化を引き起こすので、できる限り薄くしたほうがよい。ただし力をかけて薄くすると、平板の場合と同様選択配向を起こしやすくなるので、あまり力をかけずに行うのが理想的である。

キャピラリーによる測定の場合、まず、キャピラリーの種類を選ぶ必要がある。キャピラリーのガラスにはいくつ

*3 実験室系でCuK α 線よりも長い波長の線源としてCoK α やFeK α 、CrK α などがあるが、X線の平行化や集光、K α_1 に単色化するためのミラーやモノクロメーターはCuK α 線用に設計されているものが多く、一部CoK α 線用のものがある程度である。

か種類があり、バックグラウンドレベルが最も低いのはリンデマンガラスである。ただし非常にしろいガラスであるために、取り扱いには注意が必要である。ボロシリケートガラスは、バックグラウンドレベルが一般的なソーダガラスよりも低く、リンデマンガラスと異なり強度もあるバランスの良い材質である。キャピラリーの径は光学系によって使い分ける。二次元検出器を用いたデバイシェラー光学系では、キャピラリーが太くなると回折プロファイルがブロードになるので、細めのキャピラリーを使う必要がある。一方、平行光とアナライザー結晶を組み合わせた光学系では、太めのキャピラリーでも回折プロファイルの幅には影響しない。吸収補正をする可能性も考え、ビームの幅以下のキャピラリー径を選択するのがよい。

フィルムやキャピラリーを用いた透過測定の際には、吸収についても考慮する必要がある。たいていの有機物であれば、無視できる話だが、吸収の大きい有機金属錯体については気をつけたほうがよい。フィルムの場合は、試料形状が一定ではないので、吸収補正を行うことは難しい。吸収が大きい試料の場合には、キャピラリーによる測定を行い、試料の充填率や、ダイレクトビームなどを用いて試料の吸収率を直接求めることにより吸収係数を決定する。回折強度が最も強く得られるのはキャピラリー径が $1/\mu$ (μ は充填率も考慮した線吸収係数)のときである。できればこれより小さいキャピラリー径を用い、吸収の影響が小さい状態での測定が望ましい。

6. おわりに

本稿では簡単に試料調製法や測定装置の紹介を行った。さらなる装置(光学系)の説明は、文献9)-12)を参考にさせていただきたい。有機・有機金属結晶の未知構造解析は、特に難しいことを考えずとも解析に成功する場合もあるが、解析が難航する際にはどうしたらよいかわからなくなる場面もある。そのようなときには、どのような解析で問題があるのかをよく考え、その問題を解決するための試料調製や装置(光学系)の選択を行ってほしい。本稿は特に解析に行き詰った、どうしたらよいかわからないときに参考にさせていただけると幸いである。

文 献

- 1) G. S. Pawley: *J. Appl. Cryst.* **14**, 357 (1981).
- 2) A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet: *Mater. Res. Bull.* **23**, 447 (1988).
- 3) H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- 4) Ch. Baerlocher, L. B. McCusker and L. Palatinus: *Z. Kristallogr.* **222**, 47 (2007).
- 5) W. A. Dollase: *J. Appl. Cryst.* **19**, 267 (1986).
- 6) R. B. Von Dreele: *J. Appl. Cryst.* **30**, 517 (1997).
- 7) H. Sitepu, B. H. O'Connor and D. Li: *J. Appl. Cryst.* **38**, 158 (2005).
- 8) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.* **42**, 485 (2009).
- 9) 中井 泉, 泉 富士夫 編: 粉末X線解析の実際。(粉末回折装置の詳細は第2章, 第8章に, 試料の調製方法に関する詳細は第12章に書かれている)
- 10) 泉 富士夫: 実験化学講座第5版, 回折11, 粉末回折, pp.175-229, 丸善 (2006).
- 11) W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker and C. Baerlocher (Editors): *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford University Press/IUCr, 2002. (Chapter 3, 4, 6にX線回折装置や試料調製に関する記述がある)
- 12) R. A. Young (Editor): *The Rietveld Method*, Oxford University Press/IUCr, 1991. (Chapter 5に粉末X線回折測定における注意事項などの記述がある)

プロフィール

藤井孝太郎 Kotaro FUJII
東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
Department of Chemistry and Materials Science,
Graduate School of Science and Engineering, Tokyo
Institute of Technology
〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1
2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan
e-mail: fujii.k.aa@m.titech.ac.jp
最終学歴: 2009年東京工業大学理工学研究科博士課程修了
専門分野: 結晶化学, 有機固体化学

植草秀裕 Hidehiro UEKUSA
東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
Department of Chemistry and Materials Science,
Graduate School of Science and Engineering, Tokyo
Institute of Technology
〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1
2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan
e-mail: uekusa@cms.titech.ac.jp
最終学歴: 1992年慶応義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了
専門分野: 化学結晶学