分子科学と回折結晶学

——X線結晶学者の立場から——

斉 藤 喜 彦*

Yoshihiko SAITO: Crystallographers' Contribution to Molecular Science

X-ray crystallography introduced metric element in molecular science. It reveals not only the shape and the size of molecules but also their relative arrangement in crystals. From the latter, knowledge of molecular interactions can be obtained, such as hydrogen bonding and charge transfer forces in crystalline molecular complexes.

Recent improvements in experimental and computational techniques in X-ray crystallography have made it possible to determine the atomic charges as well as distribution of bonding electrons based on accurate X-ray data. It is also possible to detect asphericity of charge densities of a transition-metal ion placed in a crystal field. [J. Cryst. Soc. Japan, 17, 5 (1975)].

分子科学研究所はその設立が正式に認められ、昨年4月より分子科学研究所創設準備室が東京大学物性研究所に設けられて活動を開始した。本年はさらに大きい動きが予想される。

X線結晶学の研究者の立場から、分子科学と回折結晶学について私見を述べて見たいと思う。

1. 分子概念の変遷

物質の構造が連続的なものではなく、窮極にはそれ以上不可分な粒子——アトム——が存在するという考え方は、2000年ほど以前からあった。しかしこれは単に思想であって、精密科学の領域に分子という概念が入って来たのは、18世紀の終わりごろからである。分子概念は実験方法の進歩によって絶えず変わって来たといえる。そしてこの傾向は今後もそうであろう。回折結晶学の進歩によって分子の概念がどう変化したかをこの際ふりかえて見た上で、今後回折結晶学の発展によって分子科学にどのような貢献ができるかを考えて見たいと思う。

分子原子の概念は、最初は化合物を標識するとともに、化学反応が合理的に記述できるように作られた仮説であった。一方、物理学者によって提出された気体運動論にもとづいて、気体粒子の速度など分子に関する基本的な量に関して確実な推算が行なえるようになって来たのは大きい進歩であった。このような物理学的な分子概念と化学者の考えた分子、原子の考えが融合して、古典的な分子、原子という概念が確立されたのは19世紀の後半以後のことである。そして分子、原子の実在を具体的なものとして、確実にとらえることができるようになったのは、何ととっても、今世紀に入って1912年に行なわれた Laue の発見がそのきっ

* 東京大学物性研究所

かけとなっている。

この発見によって、われわれは分子の形と大きさを、それがどんなに複雑な構造のものであっても、結晶をつくるかぎり、詳しく知ることができる方法を知ったのである。その後約半世紀にわたる発展はよく知られているとおりで、ここで詳しく述べる必要はないであろう。

2. 結晶解析の役割——分子の幾何学的構造の決定

結晶構造解析ははじめの内は、分子の幾何学的構造すなわち原子核の配置を決定するのが主目的であった。原子によってX線が散乱されるとき、X線を散乱するのは核外電子であって、原子核は関与しない。したがって、結晶によって回折されたX線には、結晶内の電子密度分布についての情報が含まれている。それにもかかわらず原子の幾何学的配置——原子間距離や結合角——だけが問題にされていたのは、回折X線強度の測定精度が十分でなかったためである。幸なことに、分子の幾何学的構造の方は回折X線強度測定の精度がさほど高くなくても、多数の原子綱面からの回折強度を測定し、最小二乗法によって原子座標を精密化することによって、偶発誤差が除かれ、相当な精度で求めうるという事情があったからである。

X線回折の実験によって分子の幾何学的構造が明らかにされ、分子の实在が認められた。同時にそれは分子の物性を論ずるため必要欠くことのできない基礎資料である。すなわち、物性物理学の教えるところによれば分子の物性はその核外電子のふるまいによって記述することができる。そして、電子のふるまいは、波動方程式で規定される。ゆえに原子核の幾何学的配置を与え、これに核外電子をつけ加えて分子の波動方程式をたて、解くことによってその分子の物性は、少なくとも原理的には、完全に計算できるはずだからである。

1930年代には我が国の仁田、渡辺ら¹⁾によって炭素の四面体原子価がペンタエリスリトルの結晶解析によって明らかにされ、またベンゼン核が正六角形板状であることが、ヘキサメチルベンゼン²⁾の結晶構造の研究で判明し、さらにもっとも簡単な構造をもつカルボン酸すなわちシュウ酸2水和物などの結晶構造が決定された³⁾。これらは化学結合、共鳴などの概念の確立に大きい寄与をした。

3. 分子間相互作用の研究

結晶構造がきまると、単に分子の形や大きさが明らかになるばかりではない。結晶内の分子の相互配列の有様から分子間の相互作用すなわち分子間力についての知識が得られる。

この点で構造解析が大きい役割を果たしたといえる一つの例は水素結合の存在を明らかにしたことであり、他の一つは電荷移動相互作用の証明——つまり分子間化合物の研究の成果であろう。筆者が学生のころ、それは第二次世界大戦の直前であったが、その当時は分子間化合物の構造に関する知識はほとんどなかったといってよい。戦後、阪大理学部仁田研究室において、キンヒドロンの結晶構造が決定されたのは草分けに近い⁴⁾。その後、東大物性研究所の発足とともに、関東方面でも研究が始まり、現在でも、東大物性研究所、東大理学部、理研などにおいて、分子間化合物、ラジカル塩の研究が活発につづけられている。

その結果、電荷移動型分子間化合物の結晶では、van der Waals 力以外に電子供与体と電子受容体間の電荷移動にもとづくと考えられる相互作用の存在が明らかになり⁵⁾、また電荷の移動量も、精度はまだ十分とはいえないが妥当な値が実験的に求められている^{6),7)}。

また Du Pont の研究者らによって最初に開発された、もっとも電気伝導度の高い有機化

化合物を含む一群の物質すなわち 7,7,8,8 テトラシアノキノジメタン (TCNQ) のラジカル塩の構造の研究は世界各国で盛んに行なわれた。

TCNQ ラジカル塩の構造をしらべてみると面白い特徴がある。TCNQ 分子は 1 個の分子がラジカルになるばかりでなく、2 個、3 個あるいは 4 個が平行に配列し集合してラジカルを構成している。これらは 2 量体、3 量体および 4 量体と呼んでよいであろう。このうち 4 量体はわが国で初めて発見されたものである。ラジカルを構成する TCNQ 分子の数と塩の物性との間には一定の関係がある⁸⁾。

これらの分子錯体やラジカル塩の結晶構造の研究はすべて、分光学的研究、電気的、磁気的性質、相転移などの研究とともに平行して行なわれた。一方、それに刺激されて分子間相互作用の理論的研究も発展するなど、この分野においては、結晶学者と分子科学者の緊密な協力が見られる。

分子錯体やラジカル塩の研究では、単に分子の幾何学的構造を決定し、その相互配列を明らかにするだけでも、以上のような寄与をすることができた。

4. 分子の電子密度分布の研究

しかし最近では、回折 X 線強度の測定精度が向上し、一方、大型計算機が自由に駆使できるようになったため、結晶構造の精密解析に大きい進歩があった。すなわち原子の位置のみならず核外電子の分布を精密に測定することによって、結合電子、孤立電子対を検出しあるいは金属錯体の中心金属の有効電荷を決定することができるようになった。

さきに述べたとおり分子の物性は核外電子のふるまいによって記述されるので、その分布を直接測定することは、分子の幾何学的構造よりも、一そう重要であることはいうまでもない。

精密構造解析については、伊藤徹三博士が詳しく解説されるので、ここでは我々の研究について少し述べておく。

精密構造解析の初期の研究は、パラメーターを持たない簡単な構造の物質、たとえば食塩などのイオン結晶、ダイヤモンド、金属や金属間化合物に限られ、また有機化合物その他の簡単な分子でも周期表の第一周期の元素を含む化合物が多かった。これは精度を高めるといふ見地から当然のことであり、いろいろと有益な結果が得られている。最近では、稍構造が複雑でも化学的に興味ある分子が研究の対象となり、さらにそれまで誰も手をつけていなかった遷移金属錯体（周期表第三周期の元素を含む）の研究も始められ、大きい進歩が見られそうである。

われわれの研究室では、かねてより岩田が錯体の精密解析に興味をもっており、種々考えた末 $[M_1(NH_3)_6]^{3+}[M_2(CN)_6]^{3-}$ 型の結晶がよいであろうということになり、 M_1, M_2 の種類の組合わせについて試みた末、 $[Co(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ の非常によい結晶が得られたので研究を開始した。回折強度の測定については、特に目新しい工夫をした点は少しもないが、ふつうよりも長いコリメーターを特別に注文して、入射線の平行性をよくするとともに、空気による散乱を少なくしたことが少し異っている。MoK α 線を用い、回折計の限度一杯の高角度まで回折強度をできるだけ多く集めるよう努力した。また弱い反射は何回も測定を繰り返して、測定誤差をできるだけ小さくした。こうして現在の測定技術の水準でもっともよいと思われる条件で注意深く強度測定を行なって見た。その結果得られた電子密度分布から、 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ イオンの中心にあるコバルト原子の有効電荷は、半径 1.22 Å (コバルトの共

有結合半径)の球面内に $26.4 \pm 0.3e$ 存在することがわかり⁹⁾, Pauling の電気的中性の原理が, はじめて実験的に証明された. さらに思いがけないことには, この錯イオンの最終のD合成図上に面白い特徴が見出された. コバルトの原子核から $0.46\text{\AA}$ はなれたところに小さな極大が8個あらわれ, それらが正確に立方体の頂点の位置に相当することがわかった. この位置は八面体結晶場によって縮重がとけた 3d 軌道のうち t_{2g} の極大に相当するので, この8個の極大は, 遷移金属イオンの電子密度分布が八面体結晶場のため異方性を示すようになったことを示しているのではないと思われる.

これらの極大は原子の熱振動の特殊な(楕円体で近似できないような)異方性によるものかも知れないので, たしかにd電子自体によるものであることを証明しなくてはならない.

そこで丸茂らは, まず常温では非常に熱振動が小さいと思われる遷移金属化合物 $\gamma\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$ について実験を行ない, 第1図に示すような明瞭なピークを見出した¹⁰⁾.

一方, 同様に熱振動の小さい化合物のルチル TiO_2 について実験を行なったところ,

そのような極大はまったく見出されなかった¹¹⁾. Ti は原子番号 22 であるから, Ti^{4+} では d 電子がなくなっているので, この結果は上述のピークが明らかに d 電子にもとづくことを示している.

今後さらに多くの実験事実が集積しないとはいきりいえないが, われわれは以上の実験事実は結晶場における遷移金属イオンの電子密度分布の異方性を示すものではないかと考えている.

これらの結果は, 平凡な方法で得られたものにすぎないが, コロンブスの卵といえるような点があるとすれば, それは次のことであろう. すなわち, 結合電子あるいは d 電子の異方性などは, 原子核より遠い部分の変化であるから, 低角度の反射に大きい影響があると誰しも考えるが, 実は思ったよりも高角度反射に影響があるということである. これは電子密度が局部的に高くなって, そこに小さな散乱体(小さい別の原子)があるように取扱えるためであろう. そのため高角度の反射にも影響があり, 一方, 高角度の反射の数は逆格子の原点からの距離の 3 乗に比例して増すので, 高角度まで反射を集めるとその数は圧倒的に多くなって, D 合成に相当な影響力をもつようになると考えられる.

これよりさき, さらに高い精度で分子や錯体の電子密度分布が求められるならば, それにもとづいて分子の物性を計算することができるようである. 上に述べたように理論から予想されたものを実証するだけでは不十分で, 新しい理論が展開されるきっかけになるような重要な実験事実をつかまなくてはならないと思う.

X線結晶学の発展の歴史をふりかえって見ると, それはもはや新しい学問とはいえず, 長い歴史をもった体系の整った学問であることに気づくであろう. したがってその発展は著しく細分化され, いろいろな分野にその応用が見出されている.

第1図 $\gamma\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$ のD合成図

分子科学の研究者は広い視野をもって回折結晶学をいろいろな面で役立てていただきたいと思う。今後はとくに精密構造解析がもっとも大きい役割を果たすであろう。

文 献

- 1) I. Nitta and T. Watanabé: *Nature*, **140**, 365 (1937)
- 2) K. Lonsdale: *Proc. Roy. Soc. A* **123**, 494 (1929)
- 3) J. M. Robertson and I. Woodward, *J. Chem. Soc.* 1817 (1936)
- 4) H. Matsuda, K. Osaki, I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **21**, 611 (1958)
- 5) たとえば, 小林速男・斉藤喜彦, *物性*, **11**, 527 (1970)
赤松秀雄, *日本結晶学会誌*, **15**, 187 (1973)
小林速雄, *日本結晶学会誌*, **16**, 369 (1974)
- 6) T. Sakurai, *Acta Cryst.*, **19**, 320 (1965)
- 7) Y. Ohashi, H. Iwasaki, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1789 (1967)
- 8) H. Kobayashi, T. Danno, Y. Saito, *Acta Cryst. B* **29**, 2693 (1973)
- 9) M. Iwata, Y. Saito, *Acta Cryst. B* **29**, 822 (1973)
- 10) F. Marumo, M. Isobe, Y. Saito, T. Yagi and S. Akimoto, *Acta Cryst.* 1904 (1974)
- 11) 新谷英樹, 佐藤昭一, 斉藤喜彦, 第24回錯塩化学討論会で発表 (昭 49.10.7)