異 常 散 乱

慶應大学・理工学部 齊 藤 喜 彦

1. はじめに

元素のX線吸収スペクトルは第1図に示すような形をしている。吸収係数は波長とともに増大するが、ある波長のところで急激に減少する。これを吸収端という。吸収端の附近では、その元素を含む物質のX線に対する屈折率やX線散乱能が大きく変化する。吸収端から遠くはなれた波長のX線は正常に散乱される。ところが、入射X線の波長が吸収帯の内にあれば、入射X線の一部はその原子によって吸収される。残りは散乱されるが、吸収の影響で原子の散乱振巾は著しく変化し、同時に散乱波にはその原子特有の位相差を生じる。これを異常散乱という。

以前は結晶構造解析を行うときには、なるべく吸収端からはなれた波長のX線を使用し、異常散乱の影響を無視して来たが、X線強度の測定精度が向上したため、その影響を無視することができなくなった。そればかりでなく異常散乱を積極的に利用することによって、分子の絶対配置の決定が可能になるなど結晶構造解析に大いに役立つことが分った。

この稿では、はじめて回折結晶学を学ぶ読者を対象として、異常散乱とその応用について解説しようと思う。この解説を読まれた上でさらに詳しく知りたい読者は本誌1977年3月号がX線の異常散乱特集号であるから、これを参照していただきたい。

2. 異常散乱のモデル

原子にX線が入射すると、入射X線の振動電場によって、核外電子が強制振動を行う。振動する電子は入射X線と同じ振動数（したがって波長は変らない）の電磁波を放出する。これが原子によるX線の散乱である。ここでは古典論による1次元の振動子モデルを用いて簡単な計算を行なって見よう。

第1図 元素のX線吸収スペクトル。
 K, Lの記号は吸収に関する電子を示す。

入射X線の電場を $E_0 e^{i\omega t}$ (ただし $\omega = 2\pi\nu$) とすると、核外電子の運動の方程式は次のように書ける。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e E_0 e^{i\omega t} - m \omega_s^2 x - m \gamma \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

ここで m は電子の質量、 $-e$ はその電荷である。右辺第一項は電子が入射X線の電場から受ける力である。第二項はフックの法則に従う復元力で、電子が原子核によって弱く束縛されていることを示しており、 ω_s はその固有振動数である。第三項は電子の速度に比例し、その運動と反対の方向にはたらく力をあらわし、 γ は正の定数である。これは電子のエネルギーが一部吸収されて失われていくことを示している。(1)を整理すると

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_s^2 x = -\frac{e E_0}{m} e^{i\omega t} \quad (2)$$

となる。

(2)は

$$x = A e^{i\omega t} \quad (3)$$

とおいて解くことができる。

(3)を(2)に代入すると、

$$A = -\frac{e E_0}{m(\omega_s^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (4)$$

が得られる。そこで電子の双極子モーメント M は (5) で与えられる。

$$M = -ex = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (5)$$

この M の時間変化、すなわち原子内に誘起された振動電流を j とすると、 j は

$$j = -e \frac{dx}{dt} = \frac{e^2 \omega}{m} \cdot \frac{E_0 e^{i\{\omega t + (\frac{\pi}{2})\}}}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (6)$$

のようになる。

さて、電磁気学によれば、振動する電気双極子からは、同じ振動数の電磁波が放射される。双極子の中心を通り、その振動方向に垂直な面内で、双極子から十分遠く r だけはなれた場所で、放射された電磁波を観測したとすると、時刻 t における散乱波の電場は時刻 $(t - \frac{|r|}{c})$ における双極子モーメントを $M(t - \frac{|r|}{c})$ とすると $M(t - \frac{|r|}{c}) \frac{\omega^2}{c^2} |r|$ で与えられる[†]。そこで単位距離における電場の振巾 A は

$$A = \frac{e^2}{m c^2} \cdot \frac{\omega^2 E_0}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (7)$$

となる。いま同じ条件のもとで、同一場所において観測される自由電子による散乱振巾 A' は式 (7) において、 $\omega_s = 0$ 、 $\gamma = 0$ として求めることができる。

$$A' = -\left(\frac{e^2}{m c^2}\right) E_0 \quad (8)$$

式 (8) の負号は自由電子からの散乱波は入射波にくらべて位相が π だけ変化していることを示している。

さて、この振動双極子 M の散乱因子 f は、同一条件での自由電子の散乱振巾を単位として測った相対的な振巾であるから、(7) を (8) で割って、

$$f = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 - i\gamma\omega} \quad (9)$$

となる。

(9) を実数部と虚数部にかけて

$$f = f^0 + f' + i f'' \quad (10)$$

とおくと、

$$f^0 + f' = \frac{\omega^2 (\omega^2 - \omega_s^2)}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (11)$$

$$f'' = \frac{\gamma \omega^3}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (12)$$

が得られる。すなわち異常散乱の場合には原子散乱因子は複素数となる。 f'' は正の量である (末尾の付録 1 を見よ)。

次に原子の位置における入射波、原子に誘起された双極子モーメント [式 (5)] および振動電流 j [式 (6)] は、式 (9) ~ (12) を代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned} & \text{入射波} \quad E_0 e^{i\omega t} \\ & \text{双極子モーメント (散乱波)} \quad \uparrow\uparrow \\ M &= -\frac{e^2}{m \omega^2} f E_0 e^{i\omega t} \\ &= \frac{e^2}{m \omega^2} \{ (f^0 + f')^2 + f''^2 \}^{1/2} E_0 e^{i(\omega t + \pi + \varphi)} \\ &= E e^{i(\omega t + \pi + \varphi)} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\text{ただし} \quad \tan \varphi = \frac{f''}{f^0 + f'} \quad (14)$$

電流

$$\begin{aligned} j &= -\frac{e^2}{m \omega} f E_0 e^{i\{\omega t + (\frac{\pi}{2})\}} \\ &= \frac{e^2}{m \omega} \{ (f^0 + f')^2 + f''^2 \}^{1/2} E_0 e^{i\{\omega t - (\frac{\pi}{2}) + \varphi\}} \end{aligned} \quad (15)$$

これら三つの量の関係を、ベクトルの大きさを問題にしないで、位相の関係を忠実に複素平面上に示すと、第 2 図(a), (b) のようになる。時間 t を変化させると、時間因子 $e^{i\omega t}$ の形より明らかのように、これらのベクトルはその相互関係を保ったまま、複素平面上を時計の針と反対に角速度 ω で回転する。

すなわち、異常散乱がなければ(a)のように入射波に対し散乱波は位相が π だけ異なり、電流は入射波よりも $\frac{\pi}{2}$ だけ位相が遅れる。異常散乱のばあい(b)のように散乱波は $\pi + \varphi$ だけ位相が進み、電流の位相の遅れは $\frac{\pi}{2} - \varphi$ となる。すなわち異常散乱がおきると、散乱波は正常散乱にくらべて位相が φ だけ進む (式 (14))。

[†] たいていの電磁気学の教科書に書いてある。

^{††} 振動双極子からは散乱波が放出されるが、その位相は振動双極子のそれと同じである。

第2図 入射波 E_0 、散乱波 E (M と同じ位相をもつ) および原子内に誘起された電流 j の位相関係.

3. 原子散乱因子

前節の議論は一次元の振動子モデルで、しかも1個の電子しか考えなかった。しかし実際は原子には多くの核外電子があって、それらが複雑な運動をしていると考えられるので、原子散乱因子は各電子の寄与を加え合わせなければならない。またX線吸収スペクトルは第1図に示したように線スペクトルではなく吸収帯になっている。これは試料が結晶なので格子振動などによってエネルギー準位が細かく分裂しているからである。そのため電子は単一の固有振動数 ω_s をもたないで種々の振動数をもつ多数の仮想的な振動子の組でおきかえなくてはならない。これらの改良を行っても、議論の本質的な部分は変わらず、結論は実際の原子に適用できる。すなわち、原子散乱因子 f は $f^0 + f' + if''$ となって散乱波には原子固有の位相の進みを生じる。

さて f' 、 f'' は入射X線の波長によって変化する。その有様は式(11)、(12)から導くことができる。この計算を行うには γ の値を推定しなくてはならない。いま鉄のK吸収端における線吸収係数の値を参考にして γ の値を定め計算した結果を λ_K/λ に対してプロットしたものが第3図である¹⁾。ここに λ_K は吸収端波長である。このような古典的な粗い近似でなく量子論に基づく計算はHönlによっではじめて行なわれ^{2,3)}、その後さらに精密な計算が行なわれている⁴⁾。第4図はHönlの計算結果で原子のK吸収端附近におけるK電子による原子散乱因子の変化を示したものである。縦軸は f' 、 f'' ではなく f'_K/g_K 、 f''_K/g_K であり、

第3図 f' および f'' の波長依存性 (古典論, 一次元振動子モデル).

第4図 f'_K 、 f''_K の波長依存性 (Hönl の計算).

横軸は第3図と同様 λ_K/λ である。 g_K は K 電子の振動子強度 (oscillator strength) で有効電子数のようなものである。振動子強度は吸収端によって変るが、散乱角にはよらない定数である。したがって、たとえば f'/g_K は K 電子1個当りの f' である。第3図と比較すると f'' の波長依存性が古典的取扱いと異なっていることが分る。さて、第4図より明らかなように、 x すなわち λ_K/λ が1より小さいとき、つまり入射X線の波長が K 吸収端波長よりも非常に長ければ、 f'/g_K は-1に等しく、 f は異常散乱のないときよりも g_K だけ小さくなる。 f' は吸収端に近づくに従って急速に減少し、吸収端を過ぎると再び増大し、一端正となって極大となり、また減少してゼロに近づいていく。他方 f''_K は入射X線の波長が吸収端波長より長いときは常にゼロで、短いときには正の値を示し、吸収端に近づくにつれて急激に増大する。

以上をまとめると、正常散乱 (入射X線の波長が原子の吸収端波長より離れているとき) の場合は原子散乱因子は実数であり、異常散乱の場合は原子散乱因子は複素数となる。

あとで述べるように異常散乱を利用するときは、 f'' の値の大きい方が有利なので、使用するX線の波長はできるだけ吸収端に近く、それより短波長でなくてはならない。

f' , f'' は入射X線の波長のみならず回折角 (2θ) にも依存する。それは異常散乱をおこす電子が原子核の周囲の小範囲に分布しているからである⁵⁾。現在では f' , f'' についての計算結果は実測とよく一致する⁶⁾。

主要な元素に対する f' , f'' の値は International Tables for X-ray Crystallography Vol. III (1962) および IV (1974) に記載されている。

4. フリーデル則と異常散乱

結晶にX線が入射すると、各原子はX線を散乱する。1個の単位胞内の全原子から散乱されたX線波の合成振巾と位相は次式で示される構造因子で与えられる (付録1を見よ)。

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (10)$$

ここに f_j は j 原子の原子散乱因子、 x_j , y_j , z_j はその座標で、単位胞内には N 個の原子が存在

すると考える。 h , k , l は原子網面からの反射の指数である。いま f_j は実数 (正常散乱) とする。そこで、

$$F(hkl) \text{ を実数部と虚数部に分けて,} \\ F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (11)$$

とおく。

ただし

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (12)$$

$$B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (13)$$

である。

結晶の hkl 面からの回折X線の振巾は

$$|F(hkl)| = \{F^*(hkl) \cdot F(hkl)\}^{1/2} \\ = \sqrt{A^2(hkl) + B^2(hkl)} \quad (14)$$

で、その位相角 α は

$$\tan \alpha(hkl) = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad (15)$$

で与えられる。

ところで、 $F(hkl)$ と $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ を比較してみると、

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (16)$$

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (17)$$

となつて、 f_j は実数と考えたから、(16)と(17)は互に共役複素数の関係にある。すなわち

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| \quad (18)$$

である。 hkl の回折強度 $I(hkl)$ は構造因子の二乗に比例するから、

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (19)$$

が成立する。ところで指数 hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ のブラッグ反射は一つの原子網面の表と裏の反射であるから、(19)はいかなる結晶でもある網面とその裏側からの反射強度は相等しいということを示している。これをフリーデル則 (Friedel) という。以上は正常散乱の場合であつたが、異常散乱の場合は事情が異なってくる。すなわち f_j が複素数となるから、式(16)と(17)の $F(hkl)$ と $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ はもはや共役複素数の関係ではなく、 $I(hkl)$ と $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ は等しくない。つまりフリーデル則は破れる。しかし、異常散乱が起こってもフリーデル則が成立する場合がいくつか存在する。その一つは結晶が対

第5図 互に対掌体の関係にある原子配列, DとL.
(a) D, (b) L. (b)は(a)を反転したもの.

称心をもつ場合である. このときは, 座標の原点を対称心に一致させると, 式(20), (23)の原子座標は x_j, y_j, z_j に対して, 必ず $\bar{x}_j, \bar{y}_j, \bar{z}_j$ の組が存在するので, これをまとめると, 構造因子は

$$F(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (26)$$

と書ける. このときは明らかに

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| \quad (27)$$

となり, 対称心のある構造に対しては, 常にフリーデル則が成立する.

また対称心のない構造でもそれが単体であれば f_j は1種類しかなくて, 式(20), (23)の求和の外に出すことができ, 異常散乱がおこってもフリーデル則が成立することは明らかである. 1972年岩崎準は異常散乱がおこる場合, 対称心のない構造でも, フリーデル則が破られない特殊な原子配列が存在しうること示した⁷⁾. しかし, このような構造に出会うことは実際上ほとんどないであろう.

5. 異常散乱の応用

5.1 対称心の有無の判別

フリーデル則を利用すると, 異常散乱が起こる場合 $I(hkl)$ と $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ を比較することによって対称心の有無を判別することができる. 球状に整形した試料を用いて, 回折計で測定すれば, 吸収の異方性に妨げられることがなく, 目的を達することができる. しかし, 結晶に対称心が存在するかどうかしらべる方法は他にもある. たとえば試料が光学活性であれば, 結晶が対称心をもたないことは明らかであるから, わざわざ異常散乱を利用するほどのことはない. ただ, 対称心の有無をチェックする一つの方法として知っておいて損はないであろう.

5.2 絶対配置の決定

いま互に対掌体の関係にある二組の原子配列D, Lを考える. 座標軸を適当に選ぶと, それらの原子座標はそれぞれ次のようにあらわすことができる.

$$\begin{aligned} D: x_j, y_j, z_j, j = 1, 2, \dots, N \\ L: \bar{x}_j, \bar{y}_j, \bar{z}_j, j = 1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (28)$$

第5図はこの関係を図示したものである. 図の単位胞内には簡単のため不斉炭素原子をもつ分子CABDEが画かれている. 第5図(b)は(a)を反転したもので, (a)と(b)の構造は対掌体の関係にある. 図に示したように座標軸を選ぶと(a), (b)の原子座標は(28)のようにあらわすことができる. そこで, D, Lの構造因子は次のように書ける.

$$\begin{aligned} F_D(hkl) &= \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \\ &= A(hkl) + iB(hkl) \\ F_D(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) &= \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \\ &= A(hkl) - iB(hkl) \\ F_L(hkl) &= \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \\ &= A(hkl) - iB(hkl) \\ F_L(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) &= \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \\ &= A(hkl) + iB(hkl) \end{aligned} \quad (29)$$

ただし

$$\begin{aligned} A(hkl) &= \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ B(hkl) &= \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (30)$$

である.

これより直ちに

$$\begin{aligned} F_D(hkl) &= F_L(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \\ F_L(hkl) &= F_D(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \end{aligned} \quad (31)$$

という関係が得られる.

正常散乱のばあいにはフリーデル則が成立するか

ら、②と③より

$$I_D(hkl) = I_L(hkl) \quad (32)$$

であることが分る。すなわち、D、Lの結晶について別々に回折強度データを集めても、まったく同じ強度データが二組得られるだけで両者を区別することができないから、絶対配置を決定することは不可能である。

フリーデル則が成立するのは、式②、③の形から分るように、X線が結晶によって回折されるとき原子の位置に基づく位相差（すなわち $e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$ ）だけが構造因子に寄与するからである。ところが入射X線の波長を適当に選んで、単位胞内のどれか一つの原子から異常散乱が起こるようにすると、その原子からの散乱波には原子固有の位相の進み（式④）を生じる。これが原因となってさきに述べたとおりフリーデル則が破れ、絶対配置の決定が可能となる。

異常散乱が起きる原子をMとしその原子散乱因子を f_M とすると

$$f_M = f'_M + if''_M \quad (33)$$

と書くことができる。ここに、 f'_M は⑩の f'_M + f''_M である。

いま簡単のため単位胞内にMが1個しかないとして、③を②に代入し、添字D、Lを省略すると

$$F(hkl) = (f'_M + if''_M) e^{2\pi i(hx_M + ky_M + lz_M)} + \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (34)$$

ただし、 x_M, y_M, z_M はM原子の座標、求和の'は $j=M$ に対する項を除くことを意味する。③の実数部および虚数部を $A(hkl)$ 、 $B(hkl)$ と書くと、

$$A(hkl) = f'_M \cos 2\pi(hx_M + ky_M + lz_M) - f''_M \sin 2\pi(hx_M + ky_M + lz_M) + \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (35)$$

$$B(hkl) = f'_M \sin 2\pi(hx_M + ky_M + lz_M) + f''_M \cos 2\pi(hx_M + ky_M + lz_M) + \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (36)$$

である。

③、③'は⑩、⑩'のようにそれぞれ、偶関数、奇関数でないから、 $|F(hkl)|$ と $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ とは等しくないことは容易に分る。この有様を複素平面上に図示すると第6図のようである。図の $F'(hkl)$ と $F'(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ はM以外の原子の寄与を示す。ただし、さきに述べたとおり、結晶が対称心をもつときは

30. 1-30

この限りではない。

そこで、いま $|F_D(hkl)| > |F_D(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ であれば、③より直ちに $|F_L(hkl)| < |F_L(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ であることが分る。

すなわち、一般に

$$|F_D(hkl)| \geq |F_D(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$$

ならば

$$|F_L(hkl)| \leq |F_L(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| \quad (37)$$

である。これをバイフット (Bijvoet) の関係という。いいかえると、ある構造とその対掌体の構造とでは異常散乱による $|F(hkl)|$ と $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ の大小関係は反対になる。また $F(hkl)$ と $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ をバイフット対ということがある。

そこで絶対配置を決定しようとする場合は hkl 、 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ は独立な反射であるから、これらの強度を全部測定しておく。そうすると、Dの構造を仮定して計算したR値とLの構造を仮定したR値とでは値が異なるはずである。小さいR値を与える方が正しい絶対配置をあらわしていると結論する。[†]

現在では絶対配置の決定は日常化されており、結晶構造解析の過程に組込まれている。最初のうちは、異常散乱を考慮しないで、DまたはLのど

第6図 異常散乱によるフリーデル則の破れ。

[†] この場合バイフット対のどちらか一方の hkl 1組を測定しただけでも、少し確度は下がるが目的を達することはできる。

ちらかの構造を仮定して構造の精密化を行ない、 R 値がある程度小さくなった段階で、異常散乱を考慮した原子散乱因子に切替え、その原子配列とそれを反転した構造の両方について原子座標の精密化を進め、最終の R 値の小さい方の構造を正しい絶対配置とする。このとき結論の有意さの検定には Hamilton の方法を用いる⁸⁾。

第4図より明らかなように f'' は小さい量であるから、実験に際してはできるだけ f'' が大きくなるような波長を選ばなくてはならない。

f'' が大きくても、時としては原子配列の関係でパイフット対の差があまり小さくなくて、 R 値の大小を比較しても結論がはっきりしない場合がある。このような場合は強度データを吟味して、Bijvoet 対の差の大きいものをいくつか選んで強度を比較して結論を出す方がよい。この場合の結論の有意さについては Engel が論じている⁹⁾。

X線回折強度測定の精度が向上しているので、実験によく用いられる $\text{MoK}\alpha$ 、 $\text{CuK}\alpha$ に対してハロゲン元素や遷移金属元素などの重原子をうまく選べば、絶対配置の決定は困難でない。重原子を含まない試料でも酸素原子の異常散乱を利用して絶対配置を決定することができるが f''_0 が小さいため実験は困難である¹⁰⁾。

5.2.1 絶対配置決定にあたって注意すべきこと

絶対配置の決定に際し、結晶構造解析のプログラムを正しく使えば、なにか不意な間違いをしない限り誤った結論を出すことは稀であるが、注意すべき事柄を次に述べておく。それは式(38)の原子座標と逆格子の座標(つまり原子網面にミラー指数を与えるときの軸のとり方)をいつも右手座標系なら右手座標系に固定しておくことである。すなわち実格子と逆格子の handedness が反対であってはならない。

1979年の統計では¹¹⁾異常散乱を利用して約900種類の化合物の絶対配置が決定されている。それらの絶対配置を内部標準(internal standard)として、絶対配置が決定された化合物の数を入れると、X線によって絶対配置が決定された化合物の数はさらに増加する。

こうして決定された絶対配置のうち、なにかの不注意によって結果が誤っていたため、訂正され

たものは二つあった^{12,13)}。これらの例では最初の決定のときのデータが残っていなかったため、何が原因であったか残念ながらよくわからない。絶対配置決定の結果に疑いがもたれたのは、分子の光学的性質たとえば円偏光二色性スペクトルから理論的に予想された絶対配置がX線による結果と一致しなかったことがきっかけとなった。

さてX線によって絶対配置を決定した結果を報告する場合には、その物質が光学活性な分子(イオン)を含む場合には、旋光度や円偏光二色性スペクトルなど、その分子のキラリティーと直接関係した物性を必ず論文に併記すべきである。もし試料が立体特異的な反応条件によって生成するものであれば、その反応条件をはっきり書いて生成物のキラリティーとの関係を明らかにしておくべきである。また光学活性な結晶試料が自然分晶の結果得られたものであれば、そのことを明記しておく必要がある。

5.3 P_s 関数¹⁴⁾

異常散乱によってフリーデル則が破れることが、結晶構造解析にどう役立つか考えて見よう。以下式を簡単にするため、原子座標 $x_j y_j z_j$ やミラー指数をベクトルと考え、それぞれ $\mathbf{r}_j$ 、 $\mathbf{h}$ であらわす。

Patterson 関数 $P(\mathbf{u})$ は次のように書くことができる。

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})|^2 e^{-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{u})} \quad (38)$$

ただし、 V は単位胞の体積である。

これを実数部分と虚数部分に分けて

$$P(\mathbf{u}) = P_c(\mathbf{u}) - iP_s(\mathbf{u}) \quad (39)$$

とくと、

$$P_c(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \frac{|F(\mathbf{h})|^2 + |F(\bar{\mathbf{h}})|^2}{2} \cos 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \quad (40)$$

$$P_s(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \frac{|F(\mathbf{h})|^2 - |F(\bar{\mathbf{h}})|^2}{2} \sin 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \quad (41)$$

が得られる。

フリーデル則が成立するときは、 $|F(\mathbf{h})|^2 = |F(\bar{\mathbf{h}})|^2$ であるから、 $P_c(\mathbf{u})$ はふつうの Patterson 関数であり、 $P_s(\mathbf{u})$ はゼロとなる。フリーデル則が破れるときには $P_s(\mathbf{u})$ はゼロ

でない。異常散乱がおこると、原子散乱因子は

$$f_j = f'_j + i f''_j \quad (42)$$

と書けるから(以下式(40)の $f^0_j + f'_j$ をまとめて f'_j と書く),

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f'_j e^{2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)} + i \sum_{j=1}^N f''_j e^{2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)} \quad (43)$$

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f'_j e^{-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)} + i \sum_{j=1}^N f''_j e^{-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)} \quad (44)$$

となる。

(43), (44)を(40), (41)に代入し, 少し計算を行うと

$$P_c(\mathbf{u}) = \frac{1}{2V} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N \sum_{-\mathbf{h}}^{\infty} (f'_m f'_n + f''_m f''_n) \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \{ \mathbf{u} - (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m) \} + \sum_{-\mathbf{h}}^{\infty} (f'_m f'_n + f''_m f''_n) \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \{ \mathbf{u} - (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \} \quad (45)$$

$$P_s(\mathbf{u}) = \frac{1}{2V} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N \left[\sum_{-\mathbf{h}}^{\infty} (f''_m f'_n - f''_n f'_m) \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \{ \mathbf{u} - (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m) \} + \sum_{-\mathbf{h}}^{\infty} (f''_n f'_m - f''_m f'_n) \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \{ \mathbf{u} - (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \} \right] \quad (46)$$

$P_c(\mathbf{u})$ は偶関数であるが(45)の形をよく見ると, $P_c(\mathbf{u})$ は $\mathbf{u}$ が $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$, $\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m$ に等しい場所で $f'_m f'_n + f''_m f''_n$ に比例する極大を与えることが分る¹⁵⁾。すなわち $P_c(\mathbf{u})$ はふつうの Patterson 関数に対応する。

次に $P_s(\mathbf{u})$ は奇関数である。そこで式を簡単にするために, いま単位胞内に異常散乱をおこす原子が1個 ($m=M$) しか存在しないと仮定する。そうすると $P_s(\mathbf{u})$ は次のようになる。

$$P_s(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_{m=1}^N \left[\sum_{-\mathbf{h}}^{\infty} f''_M f'_m \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \{ \mathbf{u} - (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_M) \} - \sum_{-\mathbf{h}}^{\infty} f''_M f'_m \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \{ \mathbf{u} - (\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_m) \} \right] \quad (47)$$

すなわち(46)と同じような考察によって $P_s(\mathbf{u})$

は $\mathbf{u} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_M$ のところに $f''_M f'_m$ の正のピークを与え, $\mathbf{u} = \mathbf{r}_M - \mathbf{r}_m$ のところに $-f''_M f'_m$ の負のピークを与えることがわかる。つまり $P_s(\mathbf{u})$ は異常散乱をおこす原子Mから他の原子に至るベクトルに相当するところに正のピークを生じ, 逆にある原子から異常散乱をおこす原子へのベクトルに相当する場所に負のピークを与える。すなわち $P_s(\mathbf{u})$ 上の正負のピークの分布より絶対配置をふくめて原子配列を知ることができる。この有様を模型的に示すと第7図のようになる。 $P_s(\mathbf{u})$ の有効性はたとえば中津¹⁶⁾ によって tuberactidine hydrobromide, $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HBr$ について示された。

このほかのフリーデル則の外れを利用した構造解析の方法については文献を参照していただきたい¹⁷⁾。

第7図 4原子分子ABCDとその $P_s(\mathbf{u})$
Aが異常散乱をおこしている。

5.4 原子番号の近い二種の原子の識別

第4図より明らかなように原子の f' は吸収端の附近で急激に低下する。これを利用すると原子番号の接近した原子を区別することができる。原子番号の近い原子は, 核外電子数が似ているため, 原子の散乱能がほとんど同じであるから, 結晶内でどちらの原子がどの site を占めているかを識別することが困難である。ところが入射X線の波長を適当に選んでやると, 一方の原子だけが異常散乱をおこし, 他方は正常に散乱するので, 両者の原子散乱因子の差が大きくなって見わけることができる。この現象は昔から合金や鉱物の構造研究に利用されて来た¹⁸⁾。以前は特性X線しか利用することができなかったため, 都合のよい波長を

選択することが必ずしも容易でなかった。しかし現在ではシンクロトロン放射光を利用することが可能になり、その応用範囲は一そう広がった。詳細は文献を見ていただきたい¹⁹⁾。

この解説を執筆するにあたって大場 茂博士から貴重な助言を載いた。深く感謝する。

附録 1

$f'' > 0$ となるのは振動の時間因子を $e^{i\omega t}$ と定義したからである。これに対応して構造因子の表現は式(9)のようになる。もし時間因子を $e^{-i\omega t}$ とすれば f'' は $-f''$ となる。文献 4) を見よ。

時間因子	$e^{i\omega t}$
入射波	$E e^{i\omega t}$
原子散乱因子	$f^0 + f' + if''$
構造因子	$\sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$
時間因子	$e^{-i\omega t}$
入射波	$E e^{-i\omega t}$
原子散乱因子	$f^0 + f' - if''$
構造因子	$\sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$

文 献

- 1) M. M. Woolfson: *An Introduction to X-Ray Crystallography*. pp.198-9, Cambridge (1970).
- 2) H. Hönl: *Z. Phys.* **84**, 1 (1933).
- 3) H. Hönl: *Ann. Phys.* **18**, 625 (1933).
- 4) 深町共栄: 日本結晶学会誌 **19**, 51 (1977).
- 5) M. J. Cooper: *Acta Cryst.* **A33**, 229 (1977).
- 6) 細谷資明: 日本結晶学会誌 **19**, 68 (1977).
- 7) H. Iwasaki: *Acta Cryst.* **A30**, 173 (1974).
- 8) W. C. Hamilton: *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965).
- 9) D. W. Engel: *Acta Cryst.* **B28**, 1496 (1972).
- 10) 古崎昭雄: 日本結晶学会誌 **16**, 189 (1974).
- 11) D. Rogers and F. H. Allen: *Acta Cryst.* **B35**, 2823 (1979).
- 12) J. López de Lerma, J. Fayos, S. Garcia-Blanco and M. Martínez-Ripoll: *Acta Cryst.* **B34**, 2669 (1978).
- 13) D. Rogers, G. G. Unal, D. J. Williams, S. W. Ley, G. A. Sim, B. S. Joshi and K. R. Ravindranath: *Chem. Commun.*, 97 (1979).
- 14) Y. Okaya, Y. Saito and R. Pepinsky: *Phys. Rev.* **108**, 1231 (1957).
- 15) H. Lipson and W. Cochran: *The Crystal-line State* Vol. 3, *The Determination of Crystal Structures*, p.144, Chapter 7の初めを見よ。あるいは齊藤喜彦: 化学結晶学入門, p.183, 共立出版 (1975).
- 16) 中津和三, 吉岡 寛: 日本化学会第24年会発表。
- 17) 岩崎 準: 日本結晶学会誌 **19**, 121 (1977).
- 18) 寺崎 治: 日本結晶学会誌 **19**, 164 (1977).
- 19) 大隅一政: 日本結晶学会誌 **27**, 73 (1985).