X線構造解析を始めよう (2)

回折写真を必ず撮ろう

徳島大学総合科学部 小藤吉郎

Kichiro KOTO: Introduction to Taking X-ray Diffraction Photographs

This article describes a principle of X-ray diffraction and a technique of taking X-ray photographs for the beginners.

「回折写真とは何か」、「回折写真から何がわかるのか」、「結晶構造解析は自動四軸回折計と解析プログラムを搭載した計算機があれば構造解析の勉強をしなくてもできるようになったと聞いている。どうして回折写真を撮らなければいけないのか」、「回折写真を撮るとなにか良いことがあるのか」。

自動化されたという結晶構造解析にも意外と落とし穴があるかも知れない。何か新しい発見を見逃しているかも知れない。そんなことにならないように、また、「回折写真を撮るのも面白そうだ。回折写真を撮ってみようか」という気に読者がなればこの稿の目的は達せられたと言える。そういう読者は気軽に構造解析の参考書を開いてみる気になるだろう。

マニュアルどおりに結晶からのX線回折強度を測定し、結晶解析計算も間違いなくやり構造解析がほぼ完了し、結晶構造がもとまった。が、どうも結果がすっきりしない。構造解析がうまくいったという目安の信頼度因子が思ったほど下らない。原子間距離に短すぎるものがある。ある原子の熱振動因子が異常に大きい。このような時、回折写真をじっくり眺めてみると何か新しいことが見つかる場合がある。結果がすっきりしない、ということを見極めるのも研究者としての大事な資格であろう。なにかおかしいと感じ、新しいことを見つけることができれば初心者域を脱していると言える。すっきりしない結果を堂々と発表するようなことにならないようにしよう。

1. 回折写真とは何か

結晶構造解析は原子や小さな分子とほぼ同じ長さの波長を持ったX線や中性子線などの波と物質との相互作用すなわち回折現象を利用している。結晶による回折現象を光学的なレンズによる光の結像と対応させて考えてみよう。図1でAの位置に光を通さない仕切りをたてる。仕切りに光を通すように穴をあける。単純な穴でもよいがなにか模様があってもよい。では今年の干支に因んで

図1 光学的レンズによる結像。

ねずみの形をした切り込みを入れることにしよう (図1b)。仕切りの左から来た平行光線はねずみの形のところだけ通過する。通過する光は通過する際にあらゆる方向に散乱されるとしよう。通過した光は凸レンズにより屈折しBの位置でねずみの像を結ぶ。ところでFの焦点面ではどんなことが起こっているのだろうか。ねずみの形の各点から、ある一定角度で散乱された光は焦点面の、同じある一点を通過する (図1a)。この点で一定角度で散乱されたすべての光が干渉し合う。すなわち、回折が起こっている。焦点面Fにフィルムを置けばねずみの回折像が得られるはずである。どんな回折像が得られるのだろうか。図1cの回折像は連続した模様になる。ただし、ここに描いた像は実験や計算で正確に求めたものではないが、連続した像であるということが大切である。回折像はねずみの形とは似ても似つかないから、回折像からねずみの形を想像することはむづかしい。Fで一点に集まった光は再び分かれて、Bの位置で実像を結ぶ。Aの像とFの回折像はフーリエ変換、Fの回折像とBの実像もフーリエ変換の関係にある。すなわちAの像を数学的にフーリエ変換することにより、Fの回折像を計算で求めることができる。また、Fの回折像のフーリエ変換によりBの像を計算で求めることができる。Fの回折像の情

図2 周期構造の回折像。

報からBの像を求めるのが構造解析であるが、回折像からは合成波の振幅、すなわち回折強度の情報のみが得られ、合成波の位相の情報が失われているのでフーリエ変換の計算をする際には位相を何らかの方法で決める必要がある。

次にAの位置のねずみと同じ大きさのねずみを図2aのように規則正しく並べてみよう。その時にFにおける回折像はどうなるだろうか。結果は図2bのように図2aのねずみの間隔に応じて飛び飛びの規則正しい位置に回折強度が観測される。規則正しい位置は格子になっている。図2aの規則正しい配列を実格子というのに対し、図2bの格子を逆格子という。逆格子については本シリーズ第一回で詳しく述べられている。ねずみの配列の間隔が広くなれば飛び飛びの回折強度の間隔、すなわち、逆格子の間隔は狭くなる。逆に間隔が狭くなれば逆格子の間隔は広くなる。Aのねずみの配列の規則性によりFでの回折強度の配列の規則性は変わってくる。言い替えればFの配列の規則性からAの配列の規則性がわかることを意

図3 結晶によるX線の回折。

味している。われわれがX線回折実験で求めているのはFの情報で、Fの情報からAの実格子の大きさ、例えば、岩塩の格子定数を求めているのである。

Fの全体の像のことを回折像という。では回折像の強度はどうなるのだろうか。図1bの一匹のねずみの回折像(図1c)と図2bの飛び飛びの回折像を重ねてみよう(図2c)。図2bの飛び飛びの回折強度は、図1cの連続した回折像の同じ位置の(相対)強度に等しい。すなわち、図2bの格子点の位置に穴を開け、図1cの回折像を覗いたことになる。図1cの一部の回折強度の情報が得られることになる。ねずみが一匹の時の回折像の一部の情報のみしか得られないのは何故だろうか。情報量が減っているのだろうか。考えてみよう。また、図2aのねずみの数が多ければ多いほど回折像はシャープになる。なぜシャープになるか、興味を持った読者は参考書のラウエ関数の章を見てみよう。結晶構造は原子や分子の配列の単位(単位格子)が三次元の周期配列をしている。結晶構造と対応させてみれば、ねずみの形が周期配列の繰り返し単位である単位格子に含まれる原子や分子の配列で、ねずみの配列の周期性が実格子(格子定数)であることはすぐにわかる。

では結晶によるX線の回折はどうなるのだろうか。X線は物質に対する屈折率が限りなく1に近いので、図1の光学的な凸レンズに相当するレンズがない。しかしX線の波長と原子と原子の間隔は非常に短いから、電子(原子)から一定角度で散乱されたX線は無限遠で凸レンズと同じ回折を起こすと考えてもその距離はわずかである(図3)。もしX線に光学的なレンズがあれば面倒なことをしなくても実像で、すなわち、結晶構造を拡大してみることができる。この点電子線は磁場によって曲げられるので磁石がレンズの役目をはたし、像を拡大してみることができる。最近の電子顕微鏡は分解能が向上し、原子や分子の像を見ることができるようになった。ではX線による構造解析はもう必要ないのではないか、という話は本題ではないのでこれ以上は述べない。

X線の回折写真とはどんなものか、光学的なレンズの結像と関連づけて考えてみた。回折写真では合成波の様子が観察されるが、Fの焦点面では合成波の振幅と位相のうち、振幅すなわち強度だけの情報が得られ位相の情報が失われている。この合成波の位相を決めることができれば、あとはフーリエ変換により結晶構造が計算で求められる。この位相を決定することが結晶構造解析の位相問題であるが、これは本稿の目的ではない。

2. 回折写真を撮ってみよう

結晶のX線回折写真を撮るにはどのような方法があるのだろうか。X線以外にも中性子線や電子線（電子顕微鏡）の回折写真もあるが、本シリーズではX線回折写真を撮る場合について述べる。X線の構造解析の参考書には、試料が粉末（多結晶）なら粉末写真法、試料が単結晶ならラウエ写真法、振動（回転）写真法、ワイセンベルグ写真法、プリセッション写真法などがあると書かれている。いずれも回折像を写真に記録する方法であり、それぞれ特徴があるのでどれが一番よいということとはできない。目的に応じてどれかを選べば良い。ラウエ写真法は1912年にラウエが結晶によるX線の回折現象を発見したときに写真を撮った方法である。1.で考えた実格子は2次元であったが、実際の結晶では原子や分子が3次元規則配列をしているので実格子も逆格子も3次元になる。回折写真は普通の写真と同様に2次元のX線フィルムに撮ることになるから、3次元のデータを一枚のフィルムにゆがみなく記録することはできない。

普通の写真でも魚眼レンズだとゆがんだ写真が撮れるが、これらの方法のうち、回折像がゆがまないで撮れるのがプリセッション写真法である。それ故回折像を解釈するには分かりやすい。ただしプリセッション写真法は2次元のデータのみを取り出してフィルムに記録する方法である。プリセッション写真では、結晶の回折強度は規則正しい格子の位置、すなわち、逆格子点にのみ観測される。ワイセンベルグ写真法も2次元のデータを記録する方法である。これに対して、ラウエ写真と振動写真法は3次元データが2次元のフィルムに記録されることになるから、ゆがんではいないが3次元全体の回折像の情報が含まれているという長所がある。

上に挙げたいろいろな回折写真を撮る道具のことをX線カメラと呼ぶ。例えば、ラウエカメラ、ワイセンベルグカメラなどである。最近は自動四軸回折計がある研究室でもこれらのカメラ類が揃っているところは少ないかもしれない。しかし、どれか一台位はあるはずである。いずれのカメラも結晶の回折写真を撮ることができるから、どれか一台あれば目的を達せられる場合もある。

では写真を撮ってみよう。どのくらいの大きさの結晶を用意したらいいのだろうか。合成で1cmの大きさの結

図4 背面反射ラウエ法。

図5 振動写真法。

晶ができた。目的の結晶ができているか調べてみたい。X線は試料によって吸収されるから小さくする必要があるのだろうか。なんとかこのままで調べられないだろうか、という時には（背面反射）ラウエ法で目的を達成できる（図4）。ラウエ写真法は試料もフィルムも動かさないから写真を撮ること自体は簡単である。振動写真法でもX線を試料の一部にかすらせるようにすれば調べることができる（図5）。

ラウエ写真法にしても振動写真法にしても、結晶に対してどの方向からX線を入射するかによって違った写真が撮れる。人間は左右対称であるが、斜めの方向から写真を撮れば左右対称には写らない。それと同じで結晶が持っている性質、すなわち、結晶の対称性が表れる方向からX線を入射する必要がある。そのためにX線に対して結晶をある特定の方向に向ける必要がある。この操作を（結晶）軸立てとか軸合わせと呼んでいる。結晶の外形から結晶軸や結晶面がわかる場合があれば軸立ての操作は簡単になる。例えば、針状の結晶では伸びの方向が結晶軸のどれかになっているのが普通であるし、雲母のような結晶ではへき開面が特定の結晶面になっている。

3. 結晶の準備

前述のように目的によっては大きなままの結晶で実験をすることができる。結晶構造解析の目的にはどのくらいの大きさの結晶が必要なのだろうか。結晶を構成する元素の種類によって違ってくる。およその目安として、一辺の長さが0.1～0.5mmである。試料によるX線の吸収はX線の波長に依存するから、実験に使用するX線の

ガラス棒の作り方

結晶のつけ方

良くない結晶の付け方

図6 結晶の付け方.

波長により同じ試料でも大きさを変える必要がある。まず実験に使う結晶選びはスライドガラスに試料をのせ、実体顕微鏡下または偏光顕微鏡下で行う。結晶の保持は最も普通の方法はガラス棒の先端に接着剤でつける(図6)。ガラス棒につける単純な作業でも人によりそれぞれ流儀があるので、自分に適した方法でやればよい。接着剤は試料を溶かしたり、試料と反応しないものならばよ

マニキュア等でコーティング

N₂やAr

薄いガラスの細管

封じる

図7 空気に触れては困るものの場合.

い。市販のボンドやマニキュアでもよい。乾燥の早いものは結晶を付ける作業の間に乾いてしまうので手際よくやる必要がある。接着剤もX線を散乱するから試料からの回折X線の邪魔にならないように、結晶質のものは避け、量もなるべく少ない方がよい。特に乾いて結晶質になるものは試料からの回折X線と区別できないことがあるので注意する必要がある。ガラス棒の太さもX線の散乱を少なくするために細い方がよいが、あまり細いと実験中に試料が揺れるので注意する必要がある。空気中で試料が壊れたりする場合は、肉厚の薄いガラスの細管(ガラスキャピラリー)(図7)に試料と窒素などの気体を入れて封じればよい。ガラスの細管が手元にないときは試料をマニキュアなどで薄くコーティングしてもよい。そのほか試料の状態に応じて、また、高温などの測定条件により工夫すればよい。要は試料を安定に保持することである。

回折強度を精度良く測定するためには、試料の大きさの他に試料の形も大切である。X線は試料により一部吸収されるので、試料が球状であれば吸収補正が計算で簡単にできるので一番よい。球状にするのによく使われる方法はボンド法といわれる方法で、周囲に紙やすりを張り付けた直径数センチの円筒の壁面に試料を空気や窒素で吹きつける方法である。極端な形状のものは避けた方がよい。どうしても針状の結晶しかない場合はX線回折強度の試料の形による吸収補正も計算でできるが、必ずしもうまくいくとは限らない。試料の形や大きさは目的によりあまり気にする必要がない場合もある。例えば、回折写真だけを撮りたい場合は試料はやや大きめの方が回折強度が強いので写真が撮りやすい。結晶のついたガラス棒はゴニオメーターヘッドにセットする(図8)。回折写真を撮るためのゴニオメーターヘッドは試料を不動点にもってくる(センタリング)直交する2軸と軸立てに必要な結晶を傾ける、やはり直交する2軸の動きを持っている。四軸自動回折計に結晶をセットする場合もゴニオメーターヘッドを使用するが、この場合は軸立てを

図8 ゴニオメーターヘッド。

する必要がないのでセンタリングに必要な2軸だけがついているものがあればよい。

4. 写真が撮れた

軸立てもうまくゆき写真が撮れた。構造解析用の結晶は「きれい」な単結晶でなければならない。きれいというのは結晶が割れていないこと、双晶していないこと、目的以外の結晶が付いていないこと、デバイリングが見えないこと（粉末が付いていないこと）である。結晶が割れていれば、それぞれの結晶からの回折像が観測されるから、同じ回折像がずれて観測されることになるので見分けがつく。双晶しているかどうかは見分けるのが難しい場合がある。あらかじめ結晶データが分かっているときには、結晶データに一致するかどうかを確認する必要がある。双晶の仕方により、ある結晶軸の長さが見かけ上2倍になるなど、注意すれば見分けがつく。結晶データのない場合はより慎重にならなければいけない。双晶しているときは、双晶している結晶を単結晶とみなすと空間群で観測される以外の消滅則が観測されることがあるので、空間群以外の消滅則が観測されたときは、双晶によるものであるかどうかを検討する必要がある。最初に結晶を選ぶときに、結晶が透明であれば偏光顕微鏡を使うと結晶の割れや双晶を見分けられるので便利である。目的以外の結晶がついている場合は、目的の結晶と一定の方位関係を持っている場合を除いては別々の回折像であるから見分けられる。デバイリングが見えるとき、すなわち、単結晶以外に粉末の状態の結晶がついている場合は、回折強度の測定が精密にできないので、このような結晶での測定はやらない方がよい。結晶がきれいかどうかということも回折写真でわかる大切なことである。

結晶の対称性、消滅則、格子定数などが回折写真から得られる情報である。結晶の対称性は回折写真の強度がどのような対称（ラウエ対称）にしたがって観測されるかということで、晶族を決めるのに必要である。弱い回折強度は自動四軸回折計の測定では測定誤差のなかに入ってしまう、実際に観測されているのかどうか不安な場

合がある。その点人間の目は強度の弱い反射の有無には敏感なので、写真法は回折計よりも回折強度があるかどうかの判断、すなわち、消滅則があるかどうかを決めるのに優れている。消滅則とは逆格子点に回折強度が規則的に観測されない規則のことで、消滅則の有無は、空間格子や空間群を決める際の重要な情報である。消滅則を回折計の測定だけに頼り、空間群を誤って解析を進めた例は少なくないと思う。回折写真からも格子定数を決めることができる。

5. 回折写真と自動四軸回折計

結晶構造解析のためには回折強度を精密に測定することが必要である。写真法でも回折強度の測定はできるが、最近は自動四軸回折計が普及しており、測定の精度や測定時間の上で写真法よりも優れているので、回折計による測定が普通である。しかし、自動四軸回折計による測定は、最初に与えた条件で、すなわち、格子定数や空間格子のタイプにしたがって、逆格子点の回折強度を一点、一点独立に測定するので与えた条件以外に回折強度が存在しても測定されないことになる。回折写真は2次元あるいは3次元の情報を記録しているので、回折写真で結晶の素性をよく調べておく必要があるのはこのためである。

イメージングプレート (IP) は回折写真 (X線フィルム) とは違った原理に基づく2次元感光体で、きわめて高感度で適正露光域が広く、画像データがデジタル信号として得られる。しかし、IPは高価でまだX線カメラほど一般には普及していないので、どこの研究室にもあると言うものではない。

6. 回折写真をよく見てみよう

図1と図2では極端な場合を考えた。図1のようにねずみが1匹の場合は連続した回折像が観測され、図2aのようにねずみが規則正しい配列 (2次元格子) をしている場合は飛び飛びの回折像が観測される。2つの中間の状態、例えば、図2aの規則配列が乱れたような場合はどうなるのだろうか。図2のねずみをねこに置き換えれば配列の周期は同じでも違った回折像が得られ、違った回折強度がねずみの回折写真と同じ場所に観察されることになる。また、ねずみの何匹かをねこに置き換えれば配列の規則性に乱れが生じることになる。

規則性の乱れが回折像のどこにどのように現れるかは、いろいろな規則性の乱れがあるので簡単には説明できないが、図2で考えた理想的な場合の回折像に変化が観測されることになる。変化の現れ方は乱れ方により千差万別である。理想的な回折像の逆格子点以外に変化が見られる (回折強度が観測される) 場合、逆格子点以外の回折強度は普通弱いので、それを見つけるのには回折写真

図9a ヨウ化銀 (AgI) の室温のプリセッション写真 (第1層). 六方晶系のc軸に沿ってX線 (MoKα) を入射. 逆格子点の強いX線回折強度の他に, 逆格子点を結ぶ弱い線状の強度 (散漫散乱) が観測される.

図9b 図9aと同じ結晶を同一の実験条件で撮ったラウエ写真

が有効である. 例えば, 図2aでねずみが規則的に抜けた配列になると図2bの逆格子点以外に弱い回折強度が観測されることになる. 逆格子点以外の回折強度は点 (衛星反射, 超格子反射) になる場合や線状 (散漫散乱) になる場合がある (図9).

結晶構造解析を始める前に回折写真を撮り, 結晶の素性をよく調べるのが望ましいが, なるべく面倒なことは

図9c 銅の硫化物 (Cu_7S_4) のプリセッション写真 (第0層). 立方晶系の $[1\bar{1}0]$ 方向からX線を入射. 逆格子点の強い回折強度の他に多数の弱い回折強度 (超格子反射) が観察される.

やりたくないという人もいると思う. しかし, 折角の新しい発見を見逃したり, 間違った結果を発表することがないように回折写真を撮ることを習慣にしよう. 回折写真を撮れば解析した結晶に親しみが持てるに違いない. 回折写真は自動四軸回折計で測定した無味乾燥な回折強度の値とは違った結晶の美しい対称性に触れる感激を与えてくれるだろう.

<挿し絵 沼子千弥>

プロフィール

小藤吉郎 Kichiro KOTO

徳島大学総合科学部自然システム学科, 〒770 徳島市南常三島町1-1, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Tokushima University, Minami-josanjima 1-1, Tokushima 770, Japan

TEL. & FAX. 0886-56-7239

E-mail: koto@ias.tokushima-u.ac.jp

最終学歴: 1962年 東京大学大学院数物系研究科 鉱物学専攻修士課程修了

専門分野: 固体構造解析, 鉱物学

現在の研究テーマ: 超イオン導電体中のイオン拡散機構

趣味: テニスなどスポーツ, ワインを楽しむこと