最近の研究から

放射光波長変調回折法による位相決定

立命館大学理工学部 岩崎 博

Hiroshi IWASAKI: Phase Determination by the Wavelength-Modulated Diffraction Method

A new diffraction method for the determination of the phase of Bragg reflections is described. Diffracted intensity is recorded while changing continually the wavelength of radiation over a range in the vicinity of the absorption edge of an atom contained in a crystal. The intensity gradient with respect to the wavelength of the hkl reflection is shown to be in a simple relation to the real and imaginary parts of $F(hkl)$. The phase can be determined by solving two simultaneous linear equations with the intensity gradients measured at two wavelengths as input parameters. The situation is particularly simple when the crystal is centrosymmetric. The method presented here is free from the problem of intensity scaling encountered in other methods of phase determination.

1. 序論

X線結晶構造解析においてBragg反射の強度(振幅)は測定できてもその位相を知ることにはできないという問題,いわゆる「回折結晶学における位相問題」は古くから知られている。これはX線が結晶によって回折・散乱される際には波として振る舞うけれども,検出される段階においては粒子的振舞いをするという物理学的事実に根源があり,この問題はX線を波として検出する手段を見出さない限り解決できない。しかし,結晶構造,とくに原子配列が複雑な構造の決定にはどうしても位相を知ることが必要であり,種々の工夫をこらしてなんとか位相に関する情報を引き出そうとする試みが数多くなされている。位相問題の研究はX線結晶学の歴史の主要部分をなしていると云っても過言ではないであろう。位相問題に関する解説は多数書かれており,それらを紹介するのがこの小文の目的ではないけれども,ここでは二つ,すなわち,種々の研究を整理・分類して位相問題を鳥瞰できるようにした細谷先生の解説¹⁾と,結晶構造因子の大きさの間に存在する必然的関係を洞察し,それを数学的形式に表わして位相の導出に結び付ける独創的な方法,直接法,について紹介したHauptman教授のReview²⁾を挙げておきたい。

近年放射光が結晶学の研究の舞台に登場するようになってから位相問題を克服するための研究に大きな進展があった。よく知られているように,放射光は輝度の高い

白色光であるので結晶に含まれている原子を任意に選んで異常散乱を生じさせることが可能であり,これが進展の要因となっている。異常散乱による原子散乱能の変化は同型置換による散乱能の変化と同等の効果をもたらし,Bragg反射の強度の増減を手がかりにして位相に関する情報を導出できる。異常散乱を利用する方法で現在最もよく用いられているのがMultiwavelength Anomalous Diffraction法,通称MAD法³⁾である。これについてはすでに本誌で紹介されているので^{4),5)}詳細はそれに譲る。MAD法では放射光の波長を原子の吸収端の近傍でいくつか選び,それぞれの波長でBragg反射の積分強度を測定する。この場合Bijvoet対と呼ばれる反射対をかならず含める。MAD法の特徴は強度測定,データ処理から位相の導出までが一貫して系統的にできることである。異常散乱をする原子の座標はなんらかの方法で知らなければならないが,MAD法ではそれを未知数としてプログラムの中で解析的に求められるようになっている。しかしながら,MAD法には問題点がある。それは異なる波長で測定されたBragg反射の強度が同一のスケールで表わされているかどうかであり,この強度スケールは机上で考えるほど容易ではないのである。このことは実際に多波長回折実験をやられた方ならすぐにお分かりになると思う。MAD法の開発者の一人であるHendrickson教授も強度スケールリングの重要性に触れている。³⁾

我々は放射光の異常散乱現象を利用する新しい位相導出法を考案した。⁶⁾この研究の発想は次のとおりである。

Bragg 反射強度, すなわち結晶構造因子の自乗は一般に反射の指数と原子の座標の関数であるが, その他に放射光 (X 線) の波長の関数でもあると考え, 結晶に含まれる特定の原子の吸収端近傍において反射強度の波長に対する微分をとったらどうなるか? 図 1 に示すように, 吸収端近傍では原子散乱因子は急激な変化 (異常散乱) をするが, 正常な散乱をする原子の散乱因子は波長依存性がないので, 微分することによって残るのは異常散乱する原子を含む項だけとなる. そして項を整理すると, 強度の波長微分は結晶構造因子の実数部と虚数部を含む意外に単純な形になる. 強度の波長微分は実験的に測定することができるはずで, その結果, 実数部と虚数部が別々に求められる, つまり位相が求められることになる.

我々はこの方法を波長変調回折 (Wavelength Modulated Diffraction) 法, WMD 法, と名付けた. この方法は実験が簡単であり, 強度スケージングの問題を回避できるという強みを持っている. とくに対称中心を持つ結晶の場合は位相決定の精度が高いと期待できる. 以下にこの方法の原理と実際の研究例を紹介する.

2. 波長変調回折法の原理

結晶構造因子は次のように表わされる.

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1)$$

ここで f_j は j 番目の原子の散乱因子, x_j, y_j, z_j はその座標である. いまこの結晶に含まれている特定の原子 (これを記号 H で表わす) の吸収端近傍の波長で回折実験が行われるとする. 後に述べることからわかるように, この原子は, 例えば軽原子主体の有機物結晶の中の金属原子, とする. H 原子の散乱因子は

図 1 X 線異常散乱因子の吸収端近傍における変化. f_H', f_H'' はそれぞれ異常散乱因子の実数部と虚数部. (Variation of the anomalous scattering factor in the vicinity of the absorption edge.)

$$f_H = f_H^0 + f_H' + if_H'' \quad (2)$$

の形となる. これ以外の原子を記号 J で表わすと, $F(hkl)$ の実数部 $A(hkl)$ と虚数部 $B(hkl)$ はそれぞれ

$$A(hkl) = (f_H^0 + f_H') \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) - f_H'' \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) + \sum_J f_J^0 \cos \vartheta_J \quad (3)$$

$$B(hkl) = (f_H^0 + f_H') \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) + f_H'' \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) + \sum_J f_J^0 \sin \vartheta_J \quad (4)$$

のように書ける. ここで $\vartheta_H = 2\pi(hx_H + ky_H + lz_H)$ であり, $\sum_H \cos \vartheta_H$ および $\sum_H \sin \vartheta_H$ は H 原子の座標について和をとることを意味する. ϑ_J も同様の量であり, $\sum_J$ が表わす和は J 原子の座標についてとる. Bragg 反射の強度 $I(hkl)$ は $F(hkl)$ とその複素共役量 $F(hkl)^*$ の積として

$$I(hkl) = F(hkl) F(hkl)^* = A^2(hkl) + B^2(hkl) \quad (5)$$

で与えられる.

ここで Bragg 反射強度の波長 λ に対する微分を H 原子の吸収端近傍で行う.

$$\partial I(hkl) / \partial \lambda = \partial A^2(hkl) / \partial \lambda + \partial B^2(hkl) / \partial \lambda \quad (6)$$

(3), (4) 式において f_H^0 と f_J^0 は波長によって変化しないので, この微分によって残るのは f_H' と f_H'' の微分を含む項だけである. すなわち,

$$\begin{aligned} \partial A^2(hkl) / \partial \lambda = & 2(f_H^0 + f_H') (\partial f_H' / \partial \lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right)^2 + 2f_H'' (\partial f_H'' / \partial \lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right)^2 \\ & - 2 \left\{ f_H'' (\partial f_H' / \partial \lambda) + (f_H^0 + f_H') (\partial f_H'' / \partial \lambda) \right\} \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) \\ & + 2 \left\{ (\partial f_H' / \partial \lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) - (\partial f_H'' / \partial \lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) \right\} \left(\sum_J f_J^0 \cos \vartheta_J \right) \end{aligned} \quad (7)$$

および

$$\begin{aligned} \partial B^2(hkl) / \partial \lambda = & 2(f_H^0 + f_H') (\partial f_H' / \partial \lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right)^2 + 2f_H'' (\partial f_H'' / \partial \lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right)^2 \\ & + 2 \left\{ f_H'' (\partial f_H' / \partial \lambda) + (f_H^0 + f_H') (\partial f_H'' / \partial \lambda) \right\} \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) \\ & + 2 \left\{ (\partial f_H' / \partial \lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) + (\partial f_H'' / \partial \lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) \right\} \left(\sum_J f_J^0 \sin \vartheta_J \right). \end{aligned} \quad (8)$$

(7), (8) 式の項を整理すると, 強度の波長微分は次のようになる.

$$\begin{aligned} \partial I(hkl)/\partial \lambda = & 2 \left\{ (\partial f_H'/\partial \lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) - (\partial f_H''/\partial \lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) \right\} A(hkl) \quad (9) \\ & + 2 \left\{ (\partial f_H'/\partial \lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) + (\partial f_H''/\partial \lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) \right\} B(hkl). \end{aligned}$$

これが波長変調回折法の原理の主要点である。すなわち、Bragg 反射強度の波長微分 $\partial I(hkl)/\partial \lambda$ はその反射の構造因子の実数部 $A(hkl)$ と虚数部 $B(hkl)$ の一次式として表わされており、もし二つの異なる波長において $\partial I(hkl)/\partial \lambda$ が測定でき、 $A(hkl)$ と $B(hkl)$ の係数が知られているならば、連立一次方程式を解くことによって実数部と虚数部を求めることができるのである。

最初に結晶に対称中心のある場合を考えよう。 $\sum_H \sin \vartheta_H$ および $B(hkl)$ の中に含まれている $\sum_H \sin \vartheta_H$ はゼロであるから、(9) 式は

$$\begin{aligned} \partial I(hkl)/\partial \lambda = & 2 \left\{ (\partial f_H'/\partial \lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) A(hkl) \right. \\ & \left. + (\partial f_H''/\partial \lambda) f_H'' \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right)^2 \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

となる。吸収端の長波長側では $(\partial f_H''/\partial \lambda) f_H''$ はひじょうに小さな値であるので無視することができて、(10) 式は次のような簡単な形になる。

$$\partial I(hkl)/\partial \lambda = 2 (\partial f_H'/\partial \lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) A(hkl) \quad (10')$$

この場合連立一次方程式を解く必要はなく、 $\partial I(hkl)/\partial \lambda$ を一つの波長において測定する。一方、右辺では $\partial f_H'/\partial \lambda$ は表、例えば佐々木氏の表⁷⁾ から計算によって求め、 $\sum_H \cos \vartheta_H$ は H 原子が金属原子（重原子）であるから、構造解析でよく用いられる手法（例えば Patterson 法）によって座標を求めることにより計算する。したがって (10') 式から $A(hkl)$ が求められる。

しかし実際の立場からは、(10') 式は $A(hkl)$ の位相、この場合符号、を求めるための式であると考えのほうがよい。すなわち、 $\partial I(hkl)/\partial \lambda$ の符号さえ知れば、 $\partial f_H'/\partial \lambda$ の正負、 $\sum_H \cos \vartheta_H$ の正負から直ちに $A(hkl)$ の符号がわかる。 $\partial f_H'/\partial \lambda$ の符号は吸収端の長波長側であれば正であるし、 $\sum_H \cos \vartheta_H$ の符号は異常散乱原子の座標の近似値だけでも判定できる。 $A(hkl)$ の符号が決定されれば、それを通常の 4 軸回折計などを用いての積分強度測定実験から求められる構造因子の値に付与すれば、構造解析のためのデータができ上がる。

次に、結晶に対称中心のない場合を考えてみよう。この場合は $A(hkl)$ と $B(hkl)$ の両方を求める必要があるから Bragg 反射強度の波長微分を二つの波長において求め

なければならない。吸収端の長波長側と短波長側でそれを測定したとし、それらの和をとる。 $\partial f_H'/\partial \lambda$ は長波長側と短波長側で符号が反対であるので結果は簡単な形となる。

$$\begin{aligned} & (\partial I(hkl)/\partial \lambda)_L + (\partial I(hkl)/\partial \lambda)_S \\ & = 2 (\partial f_H''/\partial \lambda)_S \left\{ - \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) A(hkl)_S + \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) B(hkl)_S \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

一方、差をとると次のようになる。

$$\begin{aligned} & (\partial I(hkl)/\partial \lambda)_L - (\partial I(hkl)/\partial \lambda)_S \\ & = 2 \left\{ \partial f_H''/\partial \lambda \left[\left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) \{ A(hkl)_L + A(hkl)_S \} + \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) \{ B(hkl)_L + B(hkl)_S \} \right] \right. \\ & \quad \left. + 2 (\partial f_H''/\partial \lambda)_S \left\{ \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) A(hkl)_S - \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) B(hkl)_S \right\} \right\}. \quad (12) \end{aligned}$$

これらの式の中で添字 L および S を付けたのは吸収端の長波長側および短波長側での値であることを示す。(12) 式において $A(hkl)_L + A(hkl)_S$ を $2A(hkl)$ 、 $B(hkl)_L + B(hkl)_S$ を $2B(hkl)$ に置き換え、(11) 式の中の $A(hkl)_S$ および $B(hkl)_S$ をそれぞれ $A(hkl)$ および $B(hkl)$ に置き換えるという近似を行うならば、(11)、(12) 式は次のような簡単な形になる。

$$\begin{aligned} & (\partial I(hkl)/\partial \lambda)_L + (\partial I(hkl)/\partial \lambda)_S \\ & = 2 (\partial f_H''/\partial \lambda)_S \left\{ - \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) A(hkl) + \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) B(hkl) \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned} & (\partial I(hkl)/\partial \lambda)_L - (\partial I(hkl)/\partial \lambda)_S \\ & = 2 \left\{ 2 \left| \partial f_H'/\partial \lambda \right| \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) + (\partial f_H''/\partial \lambda)_S \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) \right\} A(hkl) \\ & \quad + 2 \left\{ 2 \left| \partial f_H'/\partial \lambda \right| \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) - (\partial f_H''/\partial \lambda)_S \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) \right\} B(hkl). \quad (14) \end{aligned}$$

かくして $A(hkl)$ と $B(hkl)$ を未知数とする連立一次方程式が得られた。したがって実験によって (13) 式と (14) 式の左辺の量を知ることができれば、方程式を解いて $A(hkl)$ と $B(hkl)$ を求め、それから

$$\Phi(hkl) = \tan^{-1} \{ B(hkl)/A(hkl) \} \quad (15)$$

によって位相 $\Phi(hkl)$ が得られる。この場合、強度の波長微分は符号だけでなく、大きさも知る必要がある。したがって定量的測定を行わなければならないので、対称中心のある結晶の場合より手数がかかる。

対称中心のない結晶の場合の第二の方法は hkl 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の対、いわゆる Bijvoet 対について強度の波長微分を測定して組み合わせる方法である。 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の強度の波長微分は

$$\begin{aligned} \partial I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/\partial\lambda = & \\ 2 \left\{ (\partial f_H'/\partial\lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) + (\partial f_H''/\partial\lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) \right\} A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) & \quad (16) \\ + 2 \left\{ (\partial f_H'/\partial\lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) + (\partial f_H''/\partial\lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) \right\} B(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \end{aligned}$$

であるが、吸収端の長波長側では $A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \equiv A(hkl)$ および $B(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \equiv -B(hkl)$ であるので (16) 式は次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \partial I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/\partial\lambda = & \\ 2 \left\{ (\partial f_H'/\partial\lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) + (\partial f_H''/\partial\lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) \right\} A(hkl) & \quad (16') \\ + 2 \left\{ (\partial f_H'/\partial\lambda) \left(\sum_H \sin \vartheta_H \right) - (\partial f_H''/\partial\lambda) \left(\sum_H \cos \vartheta_H \right) \right\} B(hkl). \end{aligned}$$

これと (9) 式との連立方程式を解いて $A(hkl)$ と $B(hkl)$ を求める。

次に、どのようにして強度の波長微分を測定するか、そして強度のスケージングの問題はどうかについて述べる。

3. Bragg 反射強度の波長微分の測定法

上に述べた理論において定義した Bragg 反射強度の波長微分は Bragg 反射を散乱角の関数としてではなく、波長の関数として記録し、強度プロファイルに現われる勾配を測定することによって求められる。このような強度プロファイルを得るには次のようにすればよいであろう。原子の吸収端近傍において一定の波長幅、例えば λ_1 から λ_2 までを持つような放射光 (X 線) を単結晶に入射させる。単結晶が静止していればこの波長幅の中で Bragg 条件を満たす波長の X 線だけが反射されるが、単結晶の方位を連続的に変えれば波長幅に含まれるすべての波長の X 線が反射される。それを結晶の回転に同期して動く計数式検出器で、あるいは固定した面積型検出器で記録する。

一定幅の波長を持つ入射線を作り出す方法としてはモノクロメータ結晶を波長幅に対応する角度だけ回転させる方法がある。つまり波長をこの幅の中で時間的に変動させる。ただし、出射ビームの位置が動かないように結晶を二つ組み合わせ、回転と同時に一方を他方に対して平行移動させるような機構を持たせておく。Golovchenko 型 2 結晶モノクロメータ⁸⁾がそのようなモノクロメータの一例である。松下型 2 結晶モノクロメータ⁹⁾も同様な機能を持っており、これらは主要な放射光施設の X 線ビームラインに備え付けられている。この方法の他に、湾曲モノクロメータ結晶を用い、湾曲面の異なる場所で異なる波長の X 線が反射されるようにする方法もある。¹⁰⁾ この場合出射ビームは常に波長幅を持っている (準単色線) という利点があるが、発散性のビームとなっているという問題点がある。

結晶構造解析においては多数の Bragg 反射について位相を知らねばならないから、一つ一つの反射について順番に強度勾配の測定を行うのは非能率的である。そこでプリセッションカメラまたはワイセンベルグカメラのように多数の反射を系統的に記録できる装置を借用するのが实际的である。波長が時間的に変動する入射線を用いる場合、単結晶の逆格子点は時間によって異なる半径の Ewald 球と交差することになるが、回折図形の記録 (露出) 時間を十分長くとれば、すなわち波長変動の回数 (モノクロメータ角度の往復回数) と単結晶試料の回転回数が大きければ、逆格子点は λ_1 から λ_2 の間に含まれるすべての波長に対応する半径の Ewald 球とほぼ同じ回数だけ交差するであろう (この場合、モノクロメータ結晶の回転運動と結晶試料の回転運動を同期させてはならない)。その結果、各逆格子点について強度の実質的な波長走査が行われる。Bragg 反射は伸びた斑点の形となるはずで、それは通常の単結晶回折図形に見られる Laue ストリークに似ている (ただし、Laue ストリークの波長幅は不定である)。反射斑点を波長軸の方向に走査すれば強度勾配が得られる。一方、湾曲モノクロメータ結晶からの準単色入射線を用いると、Bragg 反射の強度プロファイルには波長による分散効果の他にビーム発散による分散効果が重なり、波長による強度勾配を求めることが困難になるであろう。

2 結晶モノクロメータの角度変動をさせて波長幅を持つ入射線を得る方法を採用し、立命館大学の放射光源¹¹⁾において記録した波長変調型回折図形の例を図 2 に示す。試料はフェロセン誘導体の一つ $C_{36}H_{23}O_7Fe$ であって、Fe 原子の K 吸収端、1.743 Å、の近傍で 1.746 Å から 1.824 Å の範囲で波長を変動させ、プリセッションカメラを用いて記録したものである。この図形では Bragg 反射の伸びは中心から半径方向に向っている。006 反射について記録した強度プロファイルを図 3 に示す。この反射では勾配が正であることがわかる。反射によっては強度勾配がはっきり見えていたり、見えなかったりするが、それは (9) 式を見ればわかるとおり、たとえ異常散乱因子の波長変化が大きくても、 $\sum_H \cos \vartheta_H$ あるいは $\sum_H \sin \vartheta_H$ の値が小さければ勾配は大きくならないからである。 $C_{36}H_{23}O_7Fe$ の結晶には対称中心のあることが分かっているので (10') 式が適用でき、必要とする実験データは各反射について判定した強度勾配の符号だけである。一方、 $\partial f_H'/\partial\lambda$ はこの場合波長変動が吸収端の長波長側であるから符号が正であり、また Fe 原子の座標は概略値が判明しているので $\sum_H \cos \vartheta_H$ の符号は容易に求められる。かくして各反射の構造因子の符号が導出された。その結果は本研究とは独立に行われた結晶構造解析の結果¹²⁾から導かれる符号とほとんど一致していた。ただし、回折図形上で強度勾配がはっきり観測できない反射については符号の決定精度が

図2 波長変調回折図形の例. フェロセン誘導体の一つ $C_{36}H_{23}O_7Fe$ 単結晶を試料とし、プリセッションカメラを用いて立命館大学放射光源において撮影. Fe原子のK吸収端1.743 Å, の近傍で1.746 Å から1.824 Å の範囲で波長を変動させた. (Wavelength-modulated diffraction pattern of a single crystal of $C_{36}H_{23}O_7Fe$, recorded using an X-ray precession camera on a synchrotron radiation source at Ritsumeikan University. The continually varied wavelength range was 1.746-1.824 Å, the K absorption edge of Fe being at 1.743 Å.)

図3 波長変調回折法で記録した $C_{36}H_{23}O_7Fe$ 単結晶の006反射の強度プロファイル. 横軸は波長. (Intensity profile of the 006 reflection of the $C_{36}H_{23}O_7Fe$ single crystal recorded by the wavelength-modulated diffraction method.)

落ちるという問題がある. またプリセッションカメラを用いた記録法では符号の決定できる反射の数が限られるという問題もある. 前者はMAD法など多波長回折法とも共通する問題であり, 異常散乱する原子の寄与が小さい反射では如何ともしようがない. 後者はワイセンベルグカメラを用いることにより反射の数を増やすことで解決した.¹³⁾ しかし波長変調回折法をうまく適用するため

には独自の装置を開発する必要があることは明白である.

さて, 波長変調回折法における「強度のスケージング」の問題はどうなっているか? 上に述べた測定例においては記録時間は十分長く (約5時間), 放射光の強度の時間変化があっても各逆格子点とEwald球との交差は非系統的に多数回行われているので平均化されてしまい, 強度勾配にはその影響が現われていない. 多波長回折法におけるように, 異なる波長での強度測定が異なる時間に行われる実験法とはこの点において異なっている.

結晶に対称中心のない場合は, Bragg 反射強度の波長勾配の定量的な測定を行わねばならない. この場合に位相を決める二つの方法を上に述べたが, 第一の, 吸収端の両側で勾配を測定する方法は, (13) 式と (14) 式における $A(hkl)$ と $B(hkl)$ の係数のコントラストが大きいので, 勾配が求められていれば連立式を解いての $A(hkl)$ と $B(hkl)$ の決定精度は高い. しかし, 短波長側では試料による吸収が著しく, しかも XAFS 効果による振動が現われる可能性があるので, 勾配の測定に誤差が入る. 第二の, Bijvoet 対の反射について勾配を測定する方法は, 各々の反射で長波長側において測定すればよいのでこの困難は避けられる. しかし, 連立式の係数のコントラストはあまり大きくないと予想されるので, 決定精度が高くない可能性がある. 実際に第一あるいは第二のどちらの方法を採用するかは試料の組成, 異常散乱する原子の原子番号, そして実験条件などによって判断すればよいであろう. この他, 位相の決定に誤差が入る原因としては入射線強度の波長依存性の信頼度, 異常散乱因子の波長微分 $\partial f_H'/\partial\lambda$, $\partial f_H''/\partial\lambda$ の値の正確さ, $\sum_H \cos \vartheta_H$ および $\sum_H \sin \vartheta_H$ の値の信頼度などがある. 積分強度の測定から構造因子の値を求める際に入る誤差とは異質のものであり, 今後十分な考察が必要となる.

対称中心のない結晶における強度の波長勾配の定量的測定といっても, 位相を求めるのに必要なのは $A(hkl)$ と $B(hkl)$ の比であるから, 強度は任意単位で表わされていればよい. このことは実際の測定を楽にするであろう. 結晶構造解析の第一段階においては位相の正確な値は必ずしも必要でなく, 近似値であっても解析を進めることができる. 波長変調回折法は位相の近似値を求める方法と考えて活用すればよい. 対称中心のない場合の「強度のスケージング」の問題であるが, 吸収端の両側で勾配を測定する方法では波長変動幅を吸収端をまたぐようにやや広く設定すれば実験は一回で済み, 上に述べたのと同様な理由で問題はない. また Bijvoet 反射対を用いる方法では, 反射対を同一の回折図形に記録できるようにしておけばやはり問題はない.

4. 波長変調回折法の適用

波長変調回折法による結晶構造因子の位相の決定に適しているのは重原子を含む有機物結晶、生物体関連結晶であり、重原子の種類、重原子の最低必要濃度などについてはMAD法における基準とほぼ同じである。波長変調回折法においては、重原子が2種類存在していてそれらの原子番号が近くても、原子の座標が知られていれば、どちらかの原子の吸収端近傍での強度勾配の測定から連立一次式を解くことによって位相を求めることができる。⁶⁾ 波長変調回折法は放射光源と2結晶モノクロメータが使用できるということが条件になっており、実験室のX線装置では適用不可能である。

波長変調回折法をMAD法のように回折実験から原子配列の導出までの一貫した方法にするには、積分強度測定(1波長でOK)と強度勾配測定が一度にできる回折装置と、その結果得られるデータを系統的に解析するソフトウェアの開発を行わなければならない。なお、湾曲結晶モノクロメータからの発散性準単色ビームは現在では利用し難いが、そのようなビームでも強度勾配が容易に測れるような方法を開発するならば、モノクロメータの角度変動という操作が不要となり、測定時間が大幅に短縮され、波長変調回折法が適用しやすくなると思われる。我々はここに紹介した方法の通称として「WMD法」を提案したいが、今後この通称で呼ばれる方法が広い分野で応用されるようになることを期待している。

本文で紹介した研究の遂行に際し、種々ご協力をいただいた立命館大学の吉村幸雄助教授、中村尚武教授ならびに同大学の客員研究員 半田克己、大学院学生 万木貴宏、石川 淳、小金沢智之の諸氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 細谷資明：日本物理学会誌 **25**, 110, 288 (1970).
- 2) H. A. Hauptman : *Rep. Prog. Phys.* **54**, 1427 (1991).
- 3) W. A. Hendrickson : *Science* **254**, 51 (1991).
- 4) 中川敦史：日本結晶学会誌 **36**, 345 (1994).
- 5) 芦田玉一：日本結晶学会誌 **40**, 237 (1998).
- 6) H. Iwasaki, T. Yurugi and Y. Yoshimura : *Acta Cryst.* **A55**, 864 (1999).
- 7) S. Sasaki: *KEK Report* **88-14**, 1 (1989).
- 8) J. A. Golovchenko, R. A. Levesque and P. L. Cowan : *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 509 (1981).
- 9) T. Matsushita, T. Ishikawa and H. Oyanagi: *Nucl. Instrum. Methods* **A246**, 377 (1986).
- 10) U. W. Arndt, T. J. Greenhough, J. R. Helliwell, J. A. K. Howard, S. A. Rule and A. W. Thompson: *Nature* **298**, 835 (1982).
- 11) 岩崎 博：放射光 **12**, 97 (1999).
- 12) N. Nakamura and S. Setodoi: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **319**, 173 (1998).
- 13) 小金沢智之, 吉村幸雄, 中村尚武, 岩崎 博：日本物理学会分科会 (1999).

プロフィール

岩崎 博 Hiroshi IWASAKI
立命館大学理工学部光工学科
〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1
Department of Photonics, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan
TEL. 077-561-2719, FAX. 077-561-2663
e-mail: iwasaki@se.ritsumeikan.ac.jp
最終学歴：1958年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程中退
専門分野：回折結晶学, 放射光科学
現在の研究テーマ：放射光による固体の相転移と構造の乱れ, 放射光の新しい利用法の開発