

単結晶 X線構造解析入門

九州大学 大学院理学研究院 化学部門 教授 酒井 健

平成 16 年 12 月

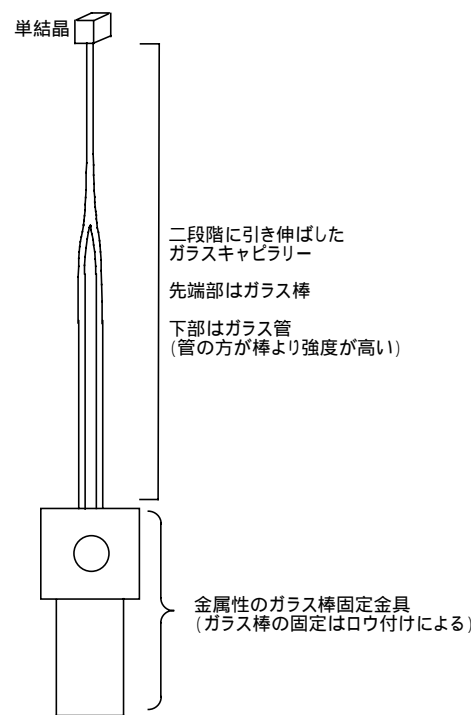
1 . 単結晶X線構造解析

3 . 1 単結晶X線構造解析入門

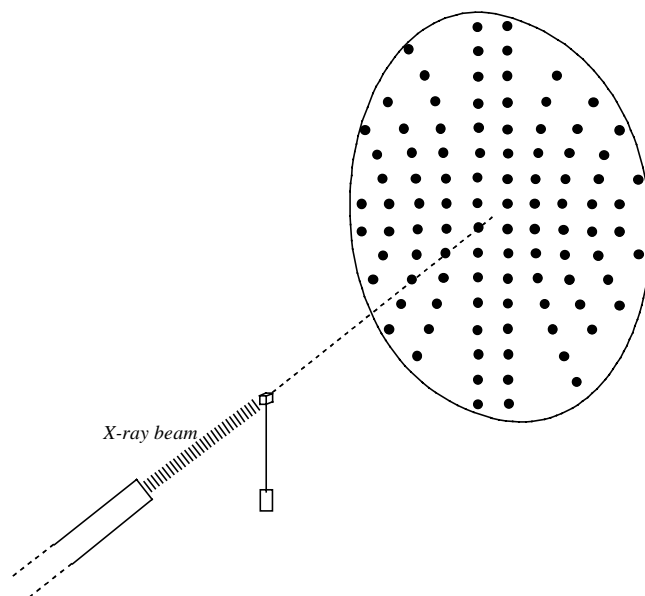
ここでは紙面の都合上、X線回折法の理論やフーリエ変換等の実測データの数学的処理の詳細な式展開についてはあまり深く言及せず、観測する現象と実際に行うことを中心に解説を進めることにする。従って、これを機に単結晶X線回折及びそれによる構造解析に興味を抱き、さらに深く勉強したいと考えた人は、他の成書での勉強を奨める（参考図書：X線構造解析の手引き、桜井敏雄著、裳華房）。

実験の第一段階として、まず構造未知化合物の単結晶（single crystal）を調製する必要がある。通常の荒っぽい再結晶法でも問題なく測定可能な単結晶が得られる場合もあるが、一般的には温度一定条件下で結晶を育成するか、あるいはプログラムオープンなどの徐冷システムを用いる方が、良質な単結晶が得られる（単に加熱溶解させた溶液を放冷することにより、良好な単結晶が得られることがしばしばある。また、飽和溶液を室温下または冷蔵庫内において長期間放置し、徐々に自然濃縮して結晶を成長させるのも良い）。ここで、単結晶の定義について簡単に説明しておくことにする。単結晶とは、その固体中で同一の分子団がある一定の規則性をもって3次元的に配列したものである。ある面を境に少し傾いた同様の三次元配列が共存する場合には、単結晶とはいわない。通常、そのような結晶試料のことを双晶（twin）と呼ぶ（単結晶が二つ貼り合わさったもの；あるいはひびが入ったもの；三つ以上貼り合わさったものもある）。他方、多数の単結晶が集まったものを多結晶と呼ぶ。単結晶X線回折法では、一つの単結晶内の電子雲の規則性（あるいは、周期性）を利用し、そのX線干渉模様を計測し、それを数値解析することによって、実像である電子雲の空間分布を解き明かす手法である。従って、X線回折法では電子の情報を取り扱うことに注意したい。つまり、原子核とは無関係である。しかしながら、電子雲の存在位置は原子核の存在位置にほぼ対応していることから、測定で決定する電子雲の位置は原子核の存在位置にほぼ対応すると考えてよい。しかし、共有電子対のみを有するC-HなどのH原子については、その情報はH原子核の情報とはかなり異なる。例えば、C-H結合の原子核間距離は約1.1 Åであるが、X線で求まるC-H結合距離は0.96 Å程度である。これは先に述べた、共有電子対が炭素原子側に偏るためと考えることができる。従って、X線回折法によりH原子核の位置を正確に決めるのは無理である。H原子核位置の決定には、中性子線回折法が用いられる（中性子線は原子核による散乱と干渉を引き起こし、その回折模様から解析を行う）。詳しくは後述することにし、単結晶の取り扱いに話をもどすことにする。測定に用いる単結晶には、通常0.1x0.1x0.1 ~ 0.3x0.3x0.3 mm程度のものを用いる。結晶は、通常のろ過法で回収するのではなく、直径1~2 mmの先端を有するパストゥールピペットを用い、母液ごと丁寧に結晶を吸い取り、先端まで落下したのを見はからって、ろ紙上に滴下する。滴下直後に顕微鏡下にて、縫い針を用いて結晶をろ紙上で転がし、複数の結晶が貼り合わさることがないようにする。通常のろ過法が推奨されないのは、母液乾燥時に結晶の相互接着が起こるためである。単結晶一粒をきれいに分離した状態で取り出したいのである。二つ以上が接着したものは双晶であり、測定には不向きである。顕微鏡下にて結晶を触る場合には、結晶を上から押しつぶさないように注意深く取り扱う必要がある。もろいものもあれば、比較的硬いものもあるが、金魚すくいの要領で行う。サイドから押しながら滑らせるのも良い。このようにして、ろ紙上に広げた結晶を良く吟味する。顕微鏡の接眼レンズに挿入された目盛りを用いて、適当なサイズの単結晶を探す。良質であることも重要な条件である。すじが入ったものや、表面に細かい微結晶が析出し固着しているような結晶は極力さける必要がある。偏光板を利用すれば結晶が良質であるか否かの判定が容易となる。結晶表面の微結晶析出は、ろ紙上へ結晶を落とした後

に、少量付着していた母液が蒸発濃縮したために生じたものと考えられる。蒸発速度の速い溶媒を用いている場合には特に注意を要する(ろ紙上に落とした直後に素早く結晶をろ紙上で転がす必要がある)。用いる結晶が決まったら、右図のようにガラス棒の先端に結晶を接着する。接着剤には通常2液混合タイプのエポキシ樹脂接着剤を用いる(5分で固まるものが良い)。その他、マニキュア、アロンアルファ - なども用いられるが、その選定基準は測定対象である単結晶の溶解性に基づく。結晶が溶解してしまうような溶剤を含む接着剤は不向きである。これについても顕微鏡下での溶解試験が必要となる。しかし、通常はエポキシ樹脂が無難である。なぜならばエポキシ樹脂は無溶剤系だからである(高分子の脱水縮合反応を利用している)。最近では、最先端の装置において新しい、より簡便な接着法が開発されている。パラトンオイル(機械油のようなもの)に母液ごと結晶を投入すると、母液は速やかに機械油に吸い取られ、結晶は溶解しない。その後オイルごと単結晶を取り出し、直ちに液体窒素気流(90 - 100K)の中に設置する。パラトンオイルが固化するため、結晶は接着されたのと同様の状態となる。接着に用いるガラス棒や接着剤は非晶質(アモルファス)であるため単結晶のようなX線干渉模様を与えない。従って、測定に影響を及ぼすことはない。しかし、後述するようにX線の散乱は引き起こすため、バックグラウンドノイズを高めることになる。従って、あまり大量に接着剤を付けたり、太いガラス棒を用いるのは得策ではない(なるべく軽元素からなる材質のものを利用するように心がける必要もある)。そのため、右図のように二段階に引き伸ばしたガラス棒を用いることが推奨される。接着剤の使用量も必要最小量に留める。ただし、空气中で分解してしまう結晶の場合には、あえて接着剤で表面コーティングを施す方が良い場合もある。



それでは、この単結晶に単色性の良いX線である $\text{Mo K}\alpha$ 線($\lambda = 0.71073$; $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ 線の加重平均値、 $\text{K}\beta$ 線は除去されている) を照射してみよう。ただし、結晶を静止させたままでは都合が悪い。X線を照射しながら少し結晶を回転させてみる。そうすると下図のような斑点模様が観測される。つまり、斑点部分に強いX線が観測されるのである。斑点模様の観測には従来写真法が用いられたが、その後、シンチレーションカウンターと呼ばれるX線計数管が用いられるようになった。前者の場合には二次元(面)での模様観測を行うのに対し、後者の場合にはある特定の点にカウンターを移動させ、つまり各斑点位置に移動させ、回折X線強度の計数を行う。全ての情報を収集するのに要する時間は前者より後者の方が長いことが分かるであろう。しかしながら、前者はX線強度情報の見積もりが困難であるため、最近では後者の手法が用いられてきた。そして、さらに最近になり、イメージングプレート(IP)やCCD



を検出器に用る技術が発展し、前者写真法のごとく二次元検出器での迅速測定が可能となった。

次に、なぜこのような斑点（スポット）が観測されるかについて説明しよう。これらのスポットが観測される現象をX線回折（X-ray diffraction）と言う。電子にX線を照射するとX線は散乱（scattering）される。散乱X線には入射X線と同じエネルギーの弾性散乱X線と、エネルギーの若干異なる非弾性散乱X線がある。電磁波が干渉現象を引き起こす場合、同じ波が同位相で強め合い、位相がずれると弱め合う。従って、干渉現象は、同一エネルギー（ $h\nu$ ）の電磁波に対する原理である。従って、干渉現象を議論するX線回折においてもやはり完全弾性散乱X線がその対象となる（非弾性散乱項は関係ないので考慮しなくて良い）。他方、電子によるX線散乱の強度には角度依存性があり、入射X線の進入方向からのずれ角（これをX線回折の 2θ 角と呼ぶ、詳しくは後述する）の関数として表される。ただし、実際には電子ごとの散乱を考慮すると大変なので、X線構造解析では原子単位での散乱を取り扱う。下図のように、散乱X線の強度（原子散乱因子

）は高角に向かうに従い指数関数的に衰退する。異なる元素間で原子散乱因子を比較すると、重いものほど散乱因子が大きいことが分かる。散乱強度は電子の数に正比例するため、原子番号に比例する。つまり、原子散乱因子はほぼ原子番号 Z の強度比となる（ $2\theta=0^\circ$ のとき）。しかし、関数の形状は同一ではなく、水素原子が比較的早く衰退するのに対し、重い原子ほど高角側まで散乱の尾を引く傾向がある。水素原子の情報が他に比べ希薄であることもこの図から最認識される。さて、散乱する原子の空間配置に規則性があると、散乱X線の干渉現象を引き起こし、特定の方向で電磁波（X線）は強めあうことになる。その規則性をもたらすのが単結晶と考えれば良い。原子の配列に3次元規則がある場合には、干渉パターンは上述のスポットとして現れる（これが単結晶の場合に相当する）。2次元規則のみを有するもの（液晶など）からは、線状の干渉模様（回折パターン）が現れる（二つのスリットに可視光線を通すと線状の干渉模様が現れる著名な実験結果と似ている）。1次元規則の場合（高分子など）には、ある特定の方向から入射した場合に限り線状の回折パターンが観測される（散漫散乱、diffuse scattering）。結晶が良質な場合には、スポットは結晶サイズと同じ大きさで観測され、粗悪な結晶ほどスポットは広がりを生じ、ボケて観測される。3次元規則からの回折X線をブラッグスポットと呼ぶ。これは、X線回折の最も重要な干渉の条件を決める理論をブラッグが発見したことに由来する。

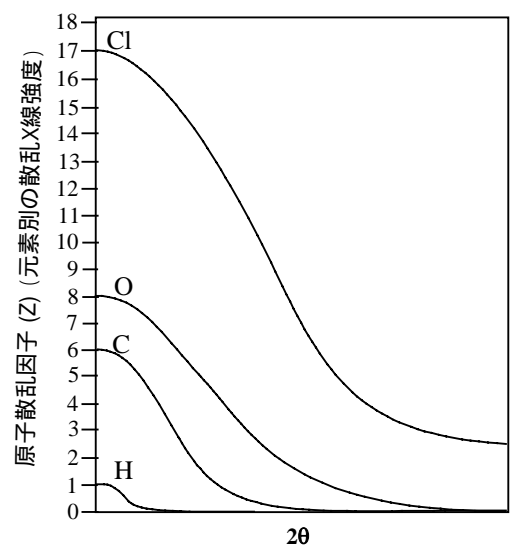
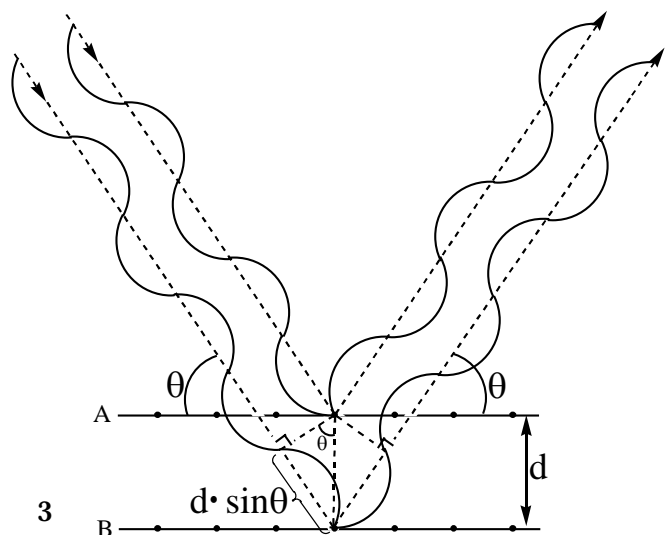


Figure 20. 原子散乱因子の角度依存性

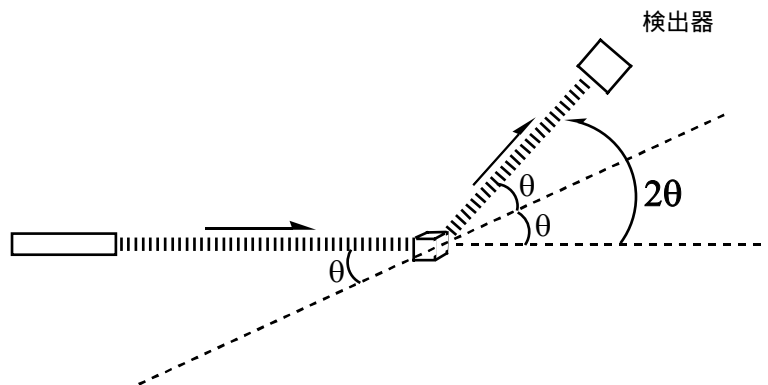
それでは、**ブラッグの条件**(Bragg's law)について説明しておこう。距離 d で隔てられた二つの平面上に同一規則で電子が存在すると仮定しよう。同位相の二つのX線が θ の入射角で図のように進入したと仮定しよう。X線発生装置から照射されるX線は干渉し合いながら結晶に到達するため、位相のずれたものは打ち消し合い、ほぼ同位相でX線が進入すると思えばよい。次に、これら二つの電磁波がいずれの面で散乱されるか、



そしてどの方向に散乱されるかはある一定の規則を持った統計則に従うため、不確定である。しかし、ブラッグの条件について考えるためには、まず図のようにそれぞれが異なる面で散乱され（共通の法線上にある二点で散乱され）しかも同一方向に散乱される場合を想定する必要がある。図では、いわゆるブラッグの条件が満たされた場合の一例を示した。面Aで散乱されたX線と面Bで散乱されたX線が同位相、同一方向に散乱されるため、二つの電磁波は強め合う。この条件が少しでも崩れると（つまり θ がこの条件からずれると二つの電磁波の行路差 $2d\sin\theta$ にずれを生じ、波の強め合いは起こらなくなる。つまり、その場合にはX線の増幅効果は見られない。この現象は、ひとえにX線の波長が一定値(0.71073)であることに帰着される。順序が逆になったが、ブラッグの条件とはこの行路差 $2d\sin\theta$ に関する条件であり、下式で与えられる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \text{ (Bragg's Equation) (ブラッグの式)}$$

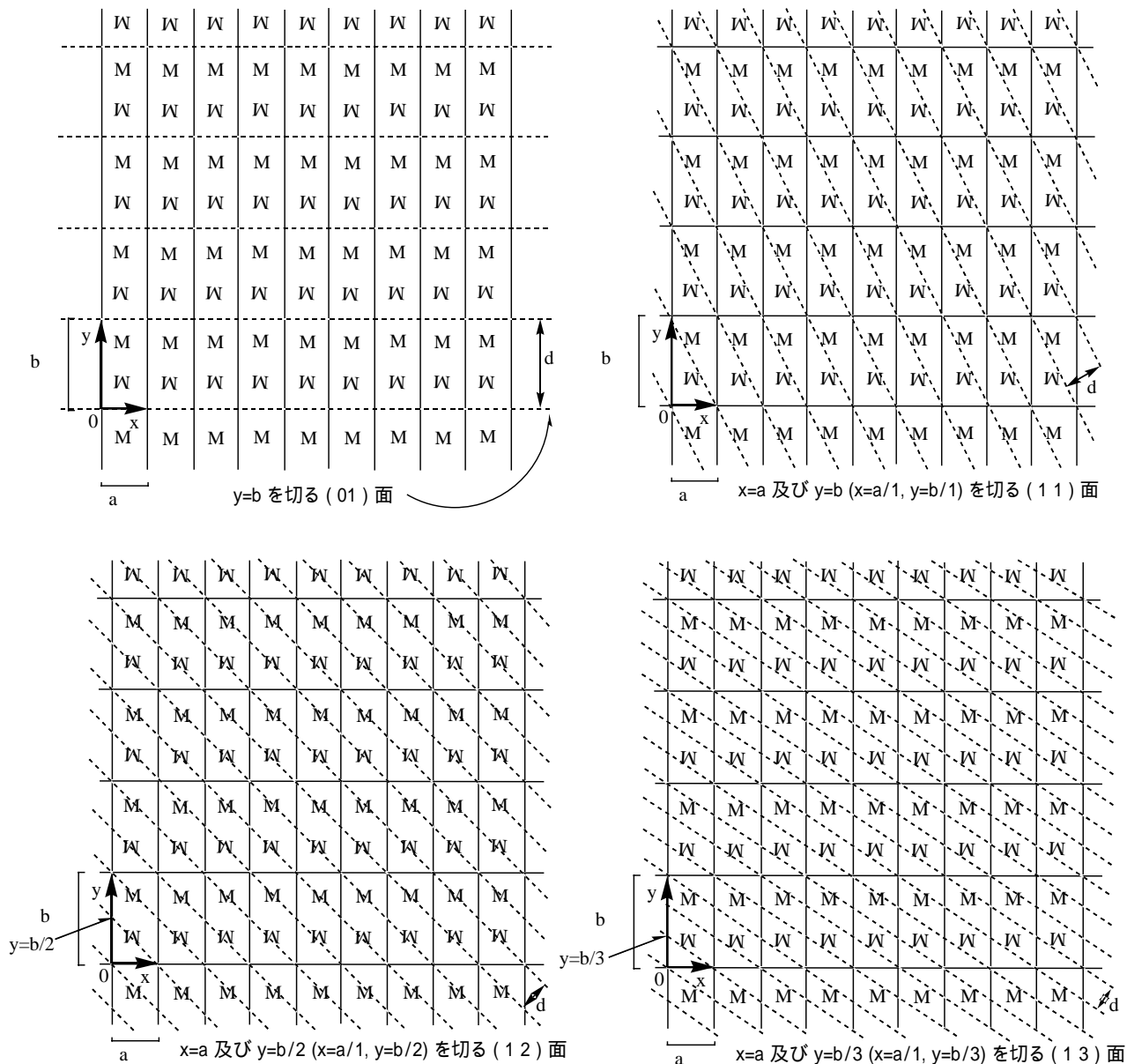
ここでは二つの電磁波の干渉のみに限定して話を進めたが、実際にはもっとずっと多くの電磁波の束についてこの干渉現象が同時に起こる。従って、電磁波はある特定の入射角と反射角を満たした場合のみに増幅され、その方向に強く観測される。これが回折X線であり、ブラッグスポットに対応している。上図では行路差が一つの波長 ($n=1$) に一致する場合を示した。原理的には波長の整数倍であればブラッグの条件は満たされ回折線を与えることを意味し、 $n=1,2,3,\dots$ の回折線をそれぞれ一次、二次、三次、... の回折線と呼ぶ。しかし、回折X線の反射条件には後述の $h k l$ が用いられ、一次、二次、三次などの回折条件を全て含んでおり、その解釈はやや複雑であるため、 $n=1,2,3,\dots$ については深く追求しない方が懸命である。従って、ブラッグの反射条件はX線回折現象への理解を促すための概念的なものであると覚えておく方が良さそうである。さて、先に述べたように、X線回折法では観測軸を 2θ にとることが多い（面間隔 d に比例するファクターである $\sin\theta/\lambda$ などを観測軸にとると便利な場合もあるが、通常は 2θ を用いる）。これは右図のように、入射X線ビームに対するブラッグスポット観測角が 2θ となるからである。



今度は単結晶について、どのような規則性のある面が定義され、どのような面間隔 d を有し、どのような角度にそのブラッグスポットが観測されるかを具体的に考えてみることにしよう。まず簡単のため、3次元ではなく、むしろ2次元格子を用いて結晶面の定義について紹介する。下図のような $a = 5$ 及び $b = 10$ の長方形格子を基本単位とする結晶格子を想定しよう。分子は単位格子中に2分子ずつ逆向きに配列していると仮定しよう（これを結晶解析では、 $Z = 2$ と表現する）。分子の配列様式を定義する対称操作表現は、例えば恒等変換 (x, y) 及び ($-x, -y$) である。従って、この結晶中に

	W	W	W	W	W	W	W	W	W
	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	W	W	W	W	W	W	W	W	W
	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	W	W	W	W	W	W	W	W	W
	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	W	W	W	W	W	W	W	W	W
b	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	W	W	W	W	W	W	W	W	W
0	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	a								

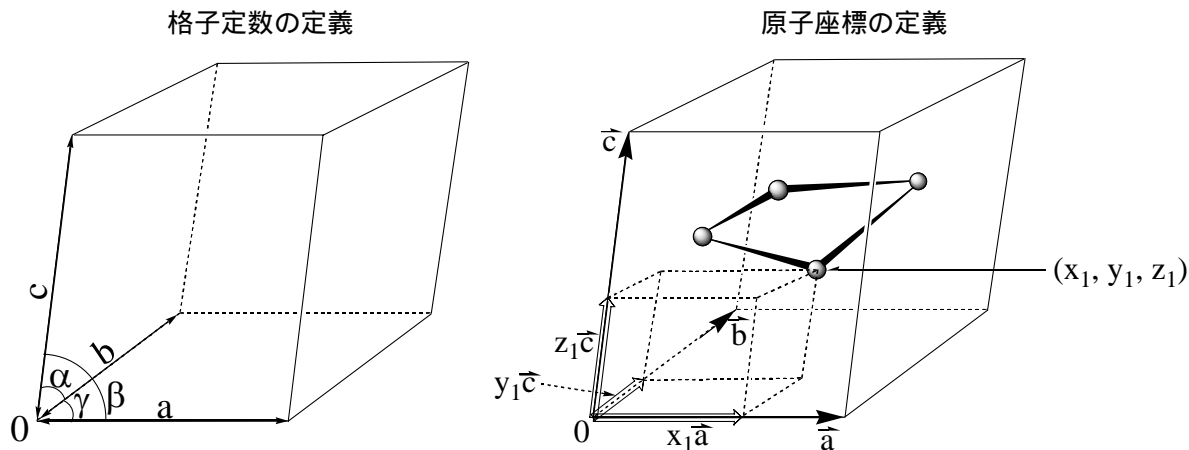
存在する分子Mの座標位置は全て、 $x+i$ 、 $y+j$ 及び $-x+i$ 、 $-y+j$ (i, j は結晶中の並進操作を表わす整数値) で表わすことができる。すなわち、結晶学ではどの軸方向に関してもある整数値だけ並進させることが許される。なぜならば、同じ単位格子が配列していることが結晶であることからの条件だからである。このように、単結晶では必ずなんらかの数学的規則で分子の配列を定義することができ、逆にあまりにも規則性があいまいなものは単結晶とは言わず模擬結晶と呼ぶ。さて、それでは次にブラッグスポットを与える面の定義について話そう。以下に同様の格子を用いて、いくつかの規則性のある(周期性のある)面を図示してみた。図では、(01)面、(11)面、(12)面、及び(13)面を示した。



面の定義は、単純な法則に従っており、その面が各軸を何等分するものであるかを示す整数値に対応している。また、整数値の増加に伴い面間隔 d が狭くなっている。上記ブラッグの式において $n=1$ であると仮定すると、 d と θ が反比例の関係にあることがわかる。従って、面間隔の狭い面からの回折はより高角に観測されることになる。この考え方を3次元に拡張したものが実際の単結晶に対する周期面の定義であり、 hkl という三つの整数値の組み合わせで定義される ($X = a/h$ 、 $Y = b/k$ 、 $Z = c/l$ により定義される面)

ある)。この整数値の組み合わせを**ミラー指数**と呼んでいる。また、 $h k l$ が格子軸の逆数の次元 ($^{-1}$) を有することにも注目したい。この逆数で定義される架空の空間を**逆格子空間**と呼ぶ。また、 $h k l$ を**逆格子ベクトル**と呼ぶ。これらのミラー面はそれぞれ固有の面間隔 d を持つため、それぞれブラッグスポットを与えることになる。しかし、これらの面があくまでも仮想的なものであることに注意すべである。なぜならば、これらの面上にそって電子が配列されているわけではないからである。ともかく、これらの仮想面を定義し、その一次の回折線が観測されると仮定すると、実際に観測されるブラッグスポットにうまく割り当てることができるのである。このことをまず事実として受け入れることから始め、その詳細については各自成書で学んでいただきたい。他方、各面がどのぐらいの強さの回折 X 線を与えるかは、結晶中に充填される電子の状況に基づく。しかし、前述のように、結晶中の個々の電子を全て別々に取り扱うのは大変である。そこで、一つの原子由来の電子雲を一括して取り扱う。例えば、炭素原子は中性炭素原子であると仮定してひとまとめにする。つまり、ある座標位置に 6 個の電子が存在すると仮定し、その位置に電子雲を定義する。その仮定により、その点からの散乱 X 線がどのぐらいの強度で各方向に飛び散るかが決まる。なぜならば、前述の通り、中性原子の原子散乱因子の角度依存性は既知の情報だからである。次に、格子定数等からどの方向にブラッグスポットが観測されるかを考慮し、その方向の原子散乱因子を基に回折強度を見積もることができるはずである。そして、この操作を結晶中に存在する全ての原子について施して総合評価することにより、各指数に対する強度情報を算出することができるであろう。ただし、強度の絶対値については、結晶のサイズごとに異なるため単純な予測は立たない。しかし、各指数に対する回折 X 線の強度比を算出することは可能である。各面からの回折 X 線の強度因子を**結晶構造因子 (Structure Factor)** と呼ぶ実験的に得られる構造因子を通常 F_o と表記する (F_{observed} の略)。また、コンピューター上の解析操作においては構造因子の計算値 F_c が登場する ($F_{\text{calculated}}$ の略)。回折 X 線の強度 I の平方根に対応する因子として定義され、 $I = |F_o|^2$ である。全ての $h k l$ に対して、 F_o と F_c が良く一致するような結晶中の原子配列を探し出し、最終的にはその情報を最小二乗計算で精密化することにより解を得るのが結晶構造解析の最終目標である。

最後に、結晶格子の定義、結晶中の原子座標の概念、温度因子の概念、及びそれらが前述の実測データである結晶構造因子とどのように結び付けられるかを説明しておくことにする。下図に結晶格子の定義、ならびに結晶中の原子座標の定義を示した。図のように、原子の存在位置は単位胞の格子軸 a , b , c の合成ベクトルとして定義する (格子軸 a , b , c がそれぞれベクトルであることに注意せよ)。従って、座標値は合成ベクトルの係数である。



単位胞に存在する全原子の存在位置が決まれば、先に述べた結晶構造因子 F_o は式 (1) の $F(h k l)$ により

$$F(h\ k\ l) = \sum_j f_j T_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (1)$$

算出できる。ただし、虚数部を有することに注意せよ。ここで、 f_j は原子 j の原子散乱因子であり、 $h\ k\ l$ の関数として与えられる（散乱角は $h\ k\ l$ の関数であり、散乱因子は散乱角の関数であるからである）。また、 T_j は原子 j の熱振動因子を表わす項であり、式（2）で与えられる。 $B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{12}, B_{23}, B_{13}$ の六つの値を用いて、原子 j に基づく電子雲がどのように空間に分布しているかを見積もる。これら六つの値を各原子について算出する。

$$T_j = \exp\{-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2kl B_{23} + 2lh B_{31} + 2hk B_{12})\} \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{12} & B_{22} & B_{23} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{非等方性温度因子})$$

数式の意味を理解するためにはこれだけでは不十分であるが、本来球対称の分布を有する電子雲に対し、楕円のような三次元的歪みを表現するために6つのパラメーターが必要であると考えていただきたい。逆に、球対称であると仮定した式（式省略）では、一つのパラメーター B_{eq} のみで表現することができ、これを等方性温度因子と呼ぶ。実際の構造解析では、初期構造の精密化において等方性温度因子を用いて原子の熱振動効果を表現し、最終的には6つのパラメーターである非等方性温度因子での精密化を行う。従って、最小二乗計算では1原子あたり4つまたは9つのパラメーターを精密化することになる（4 parameters per atom: XYZBeq; 9 parameters per atom: XYZB₁₁B₂₂B₃₃B₁₂B₂₃B₁₃）。付け加えると、最近では上記B表現とは若干定義の異なるU表現の温度因子を用いることが多い。今回行う構造解析においてもU表現を採用しているので、XYZU_{eq}, またはXYZU₁₁U₂₂U₃₃U₁₂U₂₃U₁₃が精密化の対象となることに注意していただきたい。最後に、式（1）のexponential項は原子 j からの散乱X線がどのような位相差を持つかを示している。式（1）において、 $h\ k\ l$ の結晶構造因子 $F(h\ k\ l)$ は、その散乱角方向への全ての原子からの散乱X線の合成波として表わされることを意味している。個々の原子からの散乱X線の強度因子はその原子の散乱因子（元素の種別）によって定められ、その原子に含まれる電子雲の分布状況（熱振動によるボケ具合）ならびに各原子から散乱されるX線の位相の違いによって定められる。これにより冒頭で述べたブラッグの反射ではなく、X線回折が多数の電子からの散乱X線が強めあったり弱めあったりしてトータルで合成波として観測されることが理解できたと思う。しかし、その回折が全ての方向で観測されるのではなく、 $h\ k\ l$ で定義される特定の方向のみに観測されると理解しておく方が良いであろう。

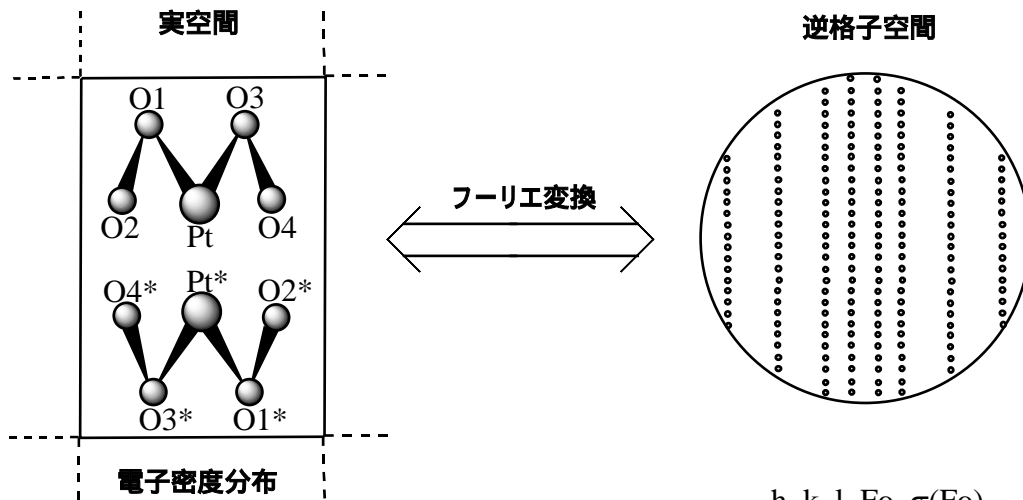
要するに、結晶構造解析では単位格子中に原子（元素）を充填させることにより電子雲充填モデルを作成し、それを用いて各ミラー指数に対する結晶構造因子を算出し、実測値との比較を行う。比較の方法に最小二乗法を導入することにより仮定した原子の座標位置ならびに温度因子を精密化し、解を得る。最小二乗法では下式を最小化するように原子パラメーター（原子数 × 9パラメーター（XYZU₁₁U₂₂U₃₃U₁₂U₂₃U₁₃））の精密化を行う。実際には重み付き最小二乗計算を行っているがここでは省略することにする。

$$R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum (|F_o|)} \times 100 \quad (\%) \quad (3)$$

上式の値を R 因子 (Reliability Factor, 信頼度因子) と呼ぶ。正常な構造解析では通常 R1 値は 5 % 以下

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h k l} \sum F(h k l) \exp\{-2\pi i(hx+ky+lz)\} \quad (4)$$

まで下がる。逆に、この値が 10% を切らないようであれば、何か構造解析に致命的問題があることを意味している(結晶が粗悪である、測定データが悪い、空間充填の対称性の定義を間違えているなどが考えられる)。このように、構造解析では R 値を下げることを目指し、R 値が下がったことは計算の空間充填モデルと実際の空間充填モデルが良く一致していることを意味する。しかし、式 (1) のみに頼り全ての構造解析操作を行うことは出来ない。なぜならば、我々は、電子密度の像を見ることにより分子構造との対応を考え、その上で原子の配置を検討する必要があるからである。その上で欠かすことのできない式が次式 (4) である。さらに難しくなってきたと感じるかもしれないが、とりあえず式の意味を正確に理解する必要はない。この式は、格子中のある座標値 (X, Y, Z) における電子密度 $\rho(x, y, z)$ が結晶構造因子 F(h k l) のフーリエ級数で与えられることを意味している。すなわち、下図のように実験データ及び計算によって得られる情報が



XYZU₁₁U₂₂U₃₃U₂₃U₁₃U₁₂

atom	X	Y	Z	U11
Pt	0.016424	0.994173	0.363648	0.0397
O1	0.076123	0.887084	0.344977	0.05416
O2	-0.05577	0.895159	0.334312	0.05374
O3	0.15537	0.763549	0.543312	0.04975
O4	0.172814	0.543615	0.773102	0.09682

U22	U33	U23	U13	U12
0.03118	0.03894	-0.0034	0.01041	0.00127
0.04998	0.06374	-0.0056	0.01443	0.01055
0.04131	0.05051	-0.00948	0.01848	-0.0105
0.04376	0.04983	-0.00887	0.01744	-0.0099
0.09404	0.14115	-0.00538	0.04084	0.02225

h k l Fo σ(Fo)

h	k	l	Fo	σ(Fo)
-1	-1	4	810.76	12
-1	1	4	820.73	12.4
-1	-1	3	135.96	4.05
-1	1	3	133.64	4.06
-1	-1	2	26.11	1.46
-1	1	2	27.41	1.53
-1	1	1	2.46	0.41
1	1	-1	2.3	0.41
-1	1	0	797.74	8.97
...
...
...
-15	-13	10	5.69	2.88

どのような関係になっているかを理解することから始めよう。実験で観測されるのはブラッグスポットであり、また各種 h k l 面に対する強度データである。この強度データから導出される Fo データは実像には直接対応せず、⁻¹ の次元を持つ逆格子空間の情報であり、フーリエ変換という手続を通してのみ実像と関係

付けられる。他方、次元の情報である実空間の情報は計算上、1原子あたり9個の数値で定義される。また、原子は電子雲を元素ごとにグループ化するための手段に過ぎないことを再度強調しておきたい。これらの数値パラメータは最小二乗計算で精密化されるが、実験値と計算値の比較には F_0 データの次元が用いられる。ここでは F_0 を用いて表にその具体例を示したが、前述の通り実際の計算では F_0^2 と $\sigma(F_0^2)$ を用いる。図では、架空のM字型 PtO_4 分子が単位胞に2分子存在する場合の例を示した。しかし、上図の左側の表ではそのうちの1分子のみに関する原子パラメータが示されていることに気付くであろう。そして、図中の原子名関しても、同一のラベル表示に*印が付いた分子が下方に存在する。この例では、単位胞の半分の領域が残り半分の要素と同等な領域であるため、片方のみを定義すれば、残りの領域にもある規則性を持って分子を発生させることができる。そのために用いる操作を対称操作と呼ぶ。この場合、(1) x, y, z という恒等変換操作により*なしの分子を発生させ、(2) $1-x, 1-y, 1-z$ なる対象操作により*付きの分子を発生させることができる。従って、この結晶格子の持つ対称操作は(1) x, y, z 及び(2) $-x, -y, -z$ の二種であり、単位格子中には2つの等価点が存在することになる。後述の(2)で並進量(1, 1, 1)を略したが、前述の通り、結晶中ではどの軸方向にも整数値の並進が許されるため、省略できるのである(しかし、図中の分子は明らかに $1-x, 1-y, 1-z$ の対称操作によるものであるため、図中の分子についてはこの操作を対応させる必要がある)。この操作は対称心折り返し操作に等しく、右手は左手に、左手は右手に変換される。この際、結晶の半分の領域が**非対称単位 (asymmetric unit)** (これ以上対称性による細分化が行えない領域、独立な領域)と呼ばれる。従って、分子中に何の対称要素も持たない分子がこの配列様式で結晶化した場合、その分子はその非対称単位に少なくとも1分子ずつ含まれることになる。通常、図のように1分子ずつ充填されることが多いが、非対称単位に少し構造の異なるMおよびM'が2分子ずつ含まれるような場合もある(つまり、 $Z = 4$)。MおよびM'は溶液中では同一分子であり、化学的にも等価であるが、結晶学的には非等価という判定を受けることになり、結晶中で異なる性質を示す可能性もある。

ようやく具体的な解析法の解説に話を進めることができる。以下に解析の流れをまとめた。

- (1) 単結晶を取り付けと予備的な測定を行い、その結果から格子定数($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)を決定し、かつその単結晶がガラス棒に対してどのような方位で接着されているかを算出する。これらの操作は現在ほぼ自動化されているが、依然コンピューターが格子定数の誤認をする場合があるため、ある程度の知識を必要とする。しかし、その詳細については省略することにする。
- (2) ブラッグスポットの強度分布を測定する。つまり、各種 hkl に対する F_0 を測定する。その際、 F_0 に対する測定値誤差(標準偏差 $\sigma(F_0)$)も同時に決定する。しかし、実際の計算には F_0 ではなく、 F_0^2 を用いる。従って、標準偏差としても $\sigma(F_0^2)$ を用いる。標準偏差はデータの優劣を区別し、最小二乗計算で重視するか軽視するかを決める指針に用いられる。
- (3) 物質はX線を吸収する性質を有し、重い元素ほどその効果は大きい。吸収効果の違いは線吸収係数(cm^{-1})という尺度で表わされ、結晶格子のサイズと含有元素数から一義的に求まる。この性質のため、実測の F_0 には吸収現象の因子が含まれる。正確な解析を行うためには、この寄与を除外する必要がある。そこで、この寄与を除去するために、通常吸収補正を行う。これについては、今回の実験では省略する。方法論は確立されているため、実験情報をもとに各 F_0 に対して補正係数をかけることにより補正 F_0 を算出する。今回の試行のために用意した反射データ(回折データ)は補正済みであるので、その詳細については省略する。
- (4) 反射データを基に最小二乗計算のスタート地点に必要な初期値の類推を行う。重原子を含む化合

物の結晶の場合には、重原子法 (Heavy Atom Method) という方法が有効であり、その手法により重原子の座標位置の推定を行う。例えば、 $\text{PtO}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{12}$ ($\text{fw}=355$) という組成を有する化合物について考えてみよう。結晶の体積と実験的に得られるこの結晶の比重値 (または経験的な予想比重値) から、一つの単位格子に何分子の $\text{PtO}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{12}$ が充填されるかを概算する。例えば、 $V=491 \text{ \AA}^3$ 及び $d=2.4 \text{ g/cm}^3$ という情報が得られていれば、単位格子中には 2 分子 ($Z=2$) の $\text{PtO}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{12}$ が含まれることが計算により求まる ($Z=2.4 \times 6.02 \times 10^{23} \times 491 \times 10^{-24} / 355 = 1.998$)。また、単位胞の対称性が先の対称性と同様に、(1) x, y, z および (2) $x, -y, -z$ で表わされると仮定しよう (この場合、単位胞の空間対称性を表わす空間群と呼ばれる結晶学上の分類は $P1$ - (No.2) となる。実は、今回の試行のケースでも同様にこの空間群に属する。そうすると、非対称単位中には白金原子を一つ置けばよいことになる。すなわち、初期条件として白金原子一つの座標値を推定することができれば、最小二乗計算を試行することが可能となる。実は、この組成の場合、結晶格子に存在する大半の電子雲をわずか一つの白金原子で表現することができ、 R 因子においても $12 \sim 13\%$ まで下げることができる。その最小二乗計算の結果を用い、実測 F_o のフーリエ変換 (フーリエ合成、Fourier Synthesis) の像である電子密度から、既に置いた原子の電子密度を差し引く。この操作により、差電子ピークの情報を得ることができ、まだ置けていない原子の探索に利用される。この操作を差フーリエ合成 (difference Fourier synthesis) と呼んでいる。そのピークと推定構造をもとに、残りの原子 O, C, N を置いていく。部分的に置けたら再度最小二乗計算を行い、同様の操作を繰り返すことにより、全ての電子雲ピークに原子を割り当てる。大きな差電子ピークがなくなれば構造解析は成功である。水素以外の原子 (非水素原子) が全て置けたなら、最後に水素原子を置く。しかし、前述のとおり水素原子は X 線回折法では情報が不鮮明である場合が多いため、一般的にはその計算位置に強制的に発生させ、炭素原子などの骨格構造をもとに理想化した状態を保ちながら F_c の算出に含める。特に今回のように白金のような重い原子を含む場合、水素原子が構造規制なしに非水素原子と同様に精密化できるケースは極めてまれである。この他、初期構造を得る手法に直接法 (Direct Method) と呼ばれる方法があり、各種プログラムが利用可能である。直接法では含有元素の仮定をもとに、そのほとんど全ての原子を自動的に推定する。その解をもとに初期構造を設定して最小二乗計算を行い、 R 因子が下がれば妥当な解が得られたと判定する。今回の試行では直説法を用いないので、その詳細については省略する。

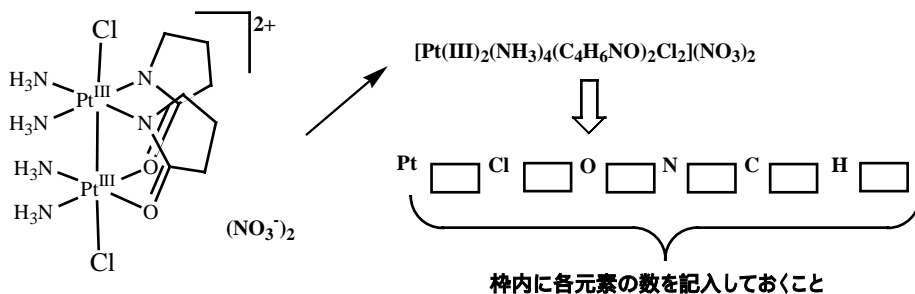
- (5) 最小二乗計算が完全に収束条件を満たし、差フーリエ合成で現れる残差ピークの強度が $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 以下になれば構造解析は成功である。ただし、重原子を含む場合、重原子回りの電子雲の異方性を楕円近似で完全に表現できないため、通常そのまわりには比較的大きな残差ピークがどうしても残る場合が多い (重原子から 1.0 \AA 半径程度の内側に観測される)。これは原子単位で電子雲を導入する現在の手法の限界と考えられる。最近、QTAM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) と呼ばれる手法が開発され、量子化学計算を取り入れた電子雲の評価法が開発されたが、依然開発途上の手法であるため、ごく限られた研究者のみが試用している段階である。この手法を用いれば重原子回りの偽ピークの出現を抑制できると期待されるが、現状の手法ではそのようなピークの出現を回避することは困難である (要するにあきらめるしかないということである)。
- (6) 収束したら、データ公表のための実験データの整理を行う。通常、分子構造図 (ORTEP) の作成を行い、分子がどのような構造を有するかを示すと同時に、各原子がどの程度の熱振動効果を持つかを描写する。結晶解析の専門家は、この図を見れば構造解析が正常に行われているか否かを簡易判定することができるため、実験値としての価値を有する図である。ORTEP は Oak Ridge 国立研究

所の Johnson によって考案された構造解析専用描画プログラムの名前の頭文字をとったものである (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot program)。次に重要な情報は、結晶学データである。これには、格子定数、格子体積、化学組成、その分子組成単位が結晶格子中に何分子含まれるか (Z 値)、計算の比重値、結晶解析に用いた反射データ数、精密化パラメータ数 (これには上記原子パラメータの他に、Fo と Fc のスケール合わせを施す scaling factor 一つと、消衰補正係数一つが加算されることに注意せよ。後者パラメータの意味については、話が長くなるので省略する。この他、対称心を有さない光学活性体の結晶の場合には Flack Parameter と呼ばれるパラメータが精密化の対象となるため、もう一つ加算される。従って、精密化対称のパラメータ数は通常 { [原子数] × 9 + 2 } 与えられることになる)。最後に、R 1 因子も重要な情報であるのでそれも結果公表の際に必要となる。次に、重要なデータはやはり原子間距離及び角度である。既報の分子構造との比較を行うことも重要である。データをまとめてテーブルを作成し、配位結合回りの重要と思われる距離角度のみを抜粋・整理し、公表する。

3.2 Shelx97 及び KenX による結晶構造解析

結晶構造解析のプログラムには、理学電機と米 Molecular Structure 社が共同開発した teXsan、マックサイエンス社の Crystan G、ブルーカー社の SHELXTL など様々である。通常、回折装置を製作する会社ごとに異なるシステムを用意している。構造解析では、数値データを実測データに合うように精密化するため、最小二乗計算のルーチンが優れていることが重要視される。現在最も信頼性が高いものがドイツ人化学者 Sheldrick 博士が長年かけて開発した Shelx97 である。このプログラムの名前は開発者の名前を引用している。Shelx97 の利点は、多様なコンピューター環境に対して実行ファイルが提供されている点にもある (マック版は存在しない)。実は、ブルーカー社の SHELXTL には Sheldrick 博士が協力者として入っているため、Shelx97 が利用できる環境にある。Shelx97 はその最小二乗計算ルーチンが高く評価され、現在では世界のスタンダードとして地位を獲得している。それにもかかわら、Shelx97 にはコンピューター上で分子構造を描画し、構造解析を快適に進めるための描画ソフト (GUI) が付属されていないため、ここでは酒井が開発した KenX を用いる解析法について簡単に紹介する。最後に、Shelx97 が Shelxs97 と Shelx197 の二つのプログラムから成ることを記しておきたい。前者は初期構造を解くためのもの (s は Structure Solution の Solution の s に由来する)、後者は構造精密化、つまり最小二乗計算用のプログラムである (l は least-squares refinement の l に由来する)。巨大分子には (解かなければならない原子数が多いもの) Shelxh.exe というソフトをダウンロードして用いる必要がある。Shelx97 を使用するには、Sheldrick 博士の許可が必要である。氏に電子メールにて連絡し、自筆のサイン入りの誓約書を郵送の上、先方からライセンス登録完了の報告を受けてから用いる。使用権利は、アカデミックな研究職に付いていること (また、その学生であること) である。KenX については、酒井の HP からダウンロード可能である (勿論、ライセンス登録もお願いしたい。一度 Email を頂くだけで構いませんの使用開始時にご連絡をお願い致します)。

(1) 解析を行う化合物の構造と組成を以下に示しておくので、情報を整理し以降で参照せよ。



(2) 新しいフォルダを C:\¥直下に作成し、名前を付ける。これが本試行の作業フォルダとなる。

(3) solve.ins 及び solve.hkl (酒井 HP よりダウンロード可能) をマウスで選択し、[cntrl]+[C] を実行する (これにより、これら 2 つのファイルがコピーの対象であることを記憶させる)。

(4) 先に作成した作業フォルダを開き、そのフォルダ内のブランク領域をマウスで選択した後、[cntrl]+[V] を実行する (これにより、これら 2 つのファイルが作業フォルダ内にコピーされる)。デスクトップ上のファイルを移動して用いないように注意すること。他のグループも同一ファイルを用いるので、デスクトップ上のファイルはそのままにしておいて欲しい。

(5) 次に、作業フォルダ内にコピーした solve.hkl を [cntrl]+[C] でコピーし、[cntrl]+[V] でペーストする。「コピー ~ solve.hkl」という名前のコピーファイルが生成するので、このファイルをマウスで選択し、[F2] を押し、名前の変更を行う。指導の都合上、「test1.hkl」と命名することにしよう。これと異なる名前にしても構わないが、変な名前を付けると後の操作に支障をきたす場合もあるので、この命名に従うことを強く推奨する。

(6) コピーしたファイルをダブルクリックで開き、内容を見てみよう。まず、solve.hkl を開いてみよう。全部で 5005 行あることが分かるであろう。最後の行は、入力の終了を指定するためのゼロデータ

3) ZERR 行には、単位胞中の分子数 Z 値 (? となっているところに適切な値を入力する必要がある)、a, b, c, α, β, γ の標準偏差が記されている。

2) CELL 行には、測定に用いた X 線波長、a, b, c, α, β, γ が記されている。

1) TITL コードによりタイトル行であることを認識させ、1 スペースの後化合物情報がタイトルに書かれている。また、空間群記号が PT (ピーワンバー) であることも記されている。

4) この行は空間群を指定するためのものであり、LATT 1 は晶系が P であることを指定している。しかも、その整数値の符号が正であることにより、対称性を有する空間群であることを指定している。この例の場合、これ一行のみにより No.2 の PT であることを指定している。恒等変換 x, y, z は全ての空間群に共通の対称要素であるため、省略される。対称性を有することから -x, -y, -z という操作が存在することが一般的に決まる。より複雑な対称要素を持つ場合には、LATT 行以降に付加的に対称操作情報を入力することが必要となる。

```

1) TITL [Pt2(NH3)4(C4H6NO)2Cl2](NO3)2 in P1- (No.2)
2) CELL 0.71073 10.1143 11.9883 8.7891 100.822 95.955 79.607
3) ZERR ? 0.0017 0.0025 0.0016 0.015 0.015 0.014
4) LATT 1 -----
5) SFAC C H N O CL PT
6) UNIT ??????
7) PATT
8) HKLF 4
9) END

```

5) SFAC 行は、Scattering FACTor の略であり、原子散乱因子の単位となる元素として何という元素が含まれているかを指定するためのものである。

6) UNIT 行には、単位格子 (UNIT CELL) 中に含まれる各元素の数を入力する。数値入力の序列を SFAC 行と一致させる必要があるので注意を要する。この場合、6 つの数値をスペースで区切って入力する。

7) PATT コマンドは Patterson 法 (重原子法の別名) による重原子座標の推定のためのジョブを実行を命令するものである。PATT コマンドこのコマンドを TREF コマンドに替えると、直接法による構造推定ジョブが実行される。興味のある人は試してみても良い。

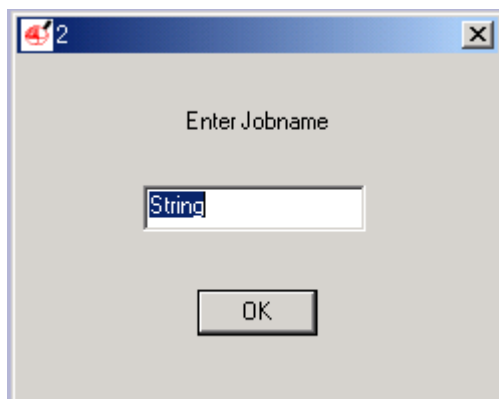
実行ジョブの終わりを指定する。

反射データが Fo² データであることを指定している。4 番のタイプの HKLF データであることを指定している。

行である。従って、この反射データは 5004 組の $h, k, l, F_o^2, s(F_o^2)$ から成ることが分かる。次に、`solve.ins` を開いてみよう。今度は単純ではないことが分かる。以下にファイル内の各部の意味を図説した。これは、次に行う `Shelxs.exe` による解析のジョブ命令ファイルであると考えてよい。

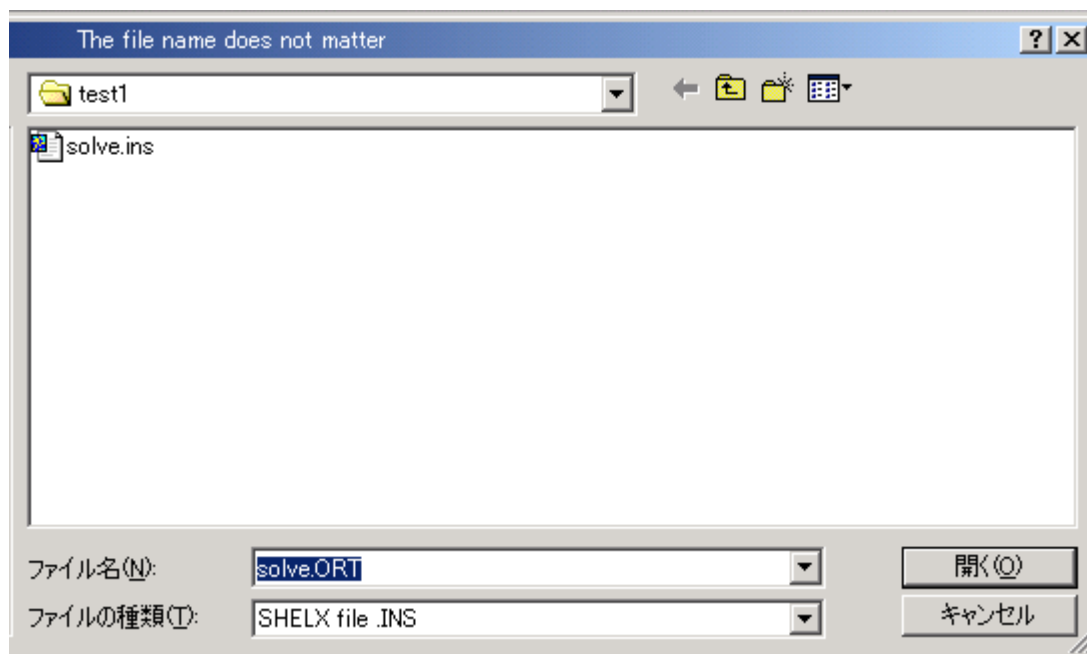
単位格子中には 2 分子の $Pt(III)_2$ 二核錯体が含まれることが分かっている。それを基にし、`solve.ins` ファイルにおける 7 箇所 の ? 部分に適切な数値を入力し、自分のジョブ命令ファイルを完成させなさい。入力が終わったら、プルダウンメニュー [File] の [上書き保存] を実行し、その情報を上書き保存する。

(7) それでは、やってみよう。下部メニューバー上の `WSXS97.EXE` アイコンをクリックすると以下のウインドウが現れる。



このウインドウには単に、`solve` と入力し、OK ボタンを押す。ファイルダイアログが現れるので、`c:¥` に作成した先の作業フォルダを開く。その結果、下図のような画面が現れるであろう。ここではファイルの選択を行う必要はない。ファイル名は自動的に、`solve.ORT` という名前に替わっているはずである。それを確認の上、そのまま開くを選択する。そうすると `Shelxs97` による計算が開始され、実行状況が表示され、ジョブ終了報告ダイアログが現れる。ジョブが正常に流れない場合には、先の `solve.ins`

ファイルに入力ミスがある可能性が高いので、チェックすること。

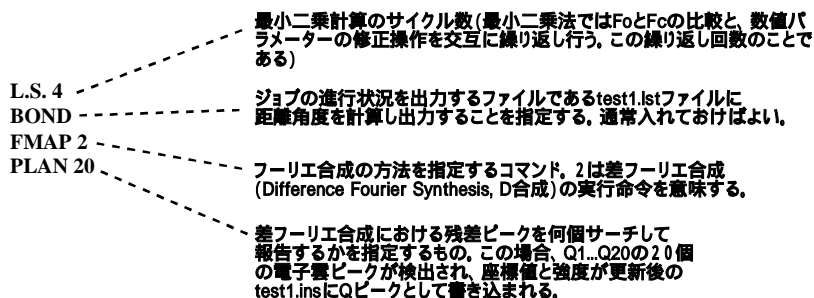


終了報告に対しては、まず [NO] と答え、続いて [OK] を返す。

(8) 計算の結果推定された重原子の座標値は作業フォルダ内の `solve.res` ファイルに書き込まれている。

このファイルを開き、内容を吟味する。そうすると、同一の原子座標が二つずつ書かれているのに気付くであろう。必要以上に多くの座標値が提示してあるので、少々戸惑いを感じるが、同一座標値のものが存在することに気付く。同じ座標に白金原子を2つ置くのはナンセンスである。白金2原子分の電子雲を置いてしまうはめになる。そこで、同じ物は全て削除する。次に考えることは、上位の者ほど有力な候補であろうという予測である。従って、上位から優先的に採用することを考えれば良い。ここではハロゲンの座標の推定も行われているので、白金2原子とハロゲン2原子を上位から計4行採用し(つまり、それ以外の行を全て削除し) [ファイル]から[名前を付けて保存]を選択する。ファイル名には test1.ins と入力し保存する。既に気付いた人もいると思うが、拡張子名(.hkl や.ins)の前にくる名前が共通となっていることが重要である。先に、test1.hkl という名前のファイルを作成したのは、ここで新たに[名前を付けて保存]で作成する test1.ins と共通のファイル名を有する。これは、Shelxl97 が二つのファイルをセットで認識するために必須の条件となる。従って、test1 以外の名前にした場合には、その名前にそろえる必要があることに注意せよ。

(9) 先に別名保存作成した test1.ins の内容を再確認しておこう。このファイル情報はおおむね最初に利用した solve.ins に派生していることが分かる。しかし、残した4行の原子座標以外に、その情報に新たに4つのコマンド行がか書き加えられていることに気付くであろう。その意味については下図を参照せよ。



原子座標行の見方についても、以下に説明をいれておくので参照せよ。

原子名(構造解析上の呼び名、ラベル)

SFACの番号: SFAC行で白金が6番目の原子として指定されていることを確認せよ

	X	Y	Z	sof	U _{eq}	
PT1	6	0.14312	0.18785	0.35814	11.00000	0.04
.....						
CL6	5	0.16200	0.12323	0.22763	11.00000	0.04
.....						

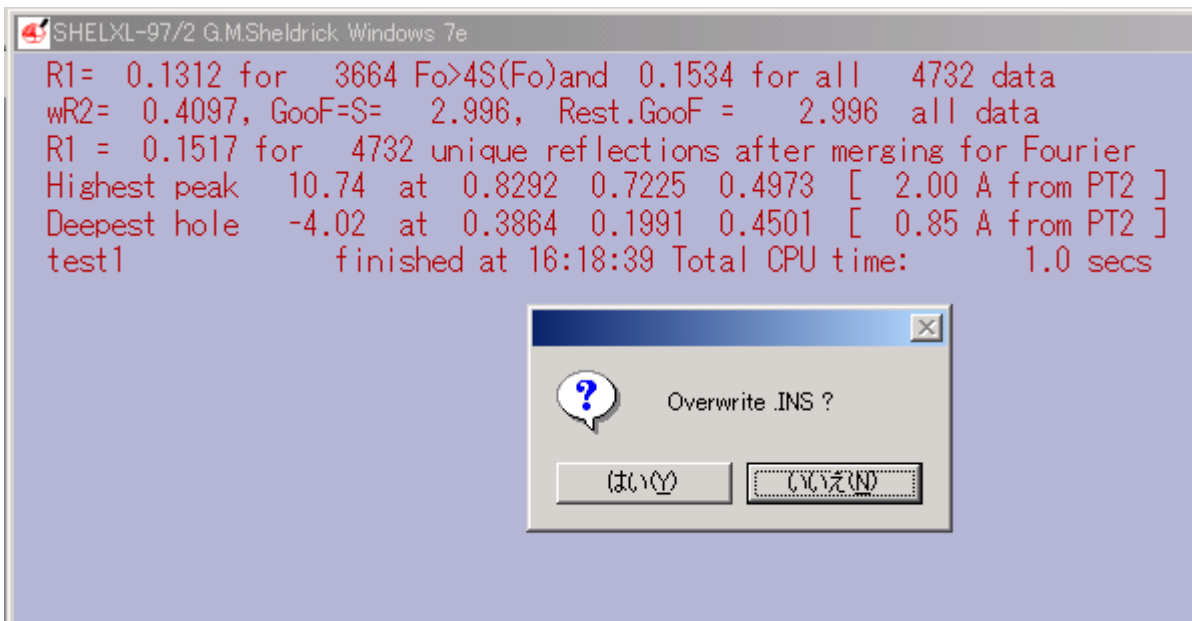
占有率(site occupancy factor) *

等方性温度因子(熱振動の効果を一つの値で表現)

占有率が全て11であるが、これは占有率が1であることを意味している。11は10+1を意味しており、後者の値が占有率であり、前者の10はこの値が最小二乗計算のパラメータではなく固定値であることを指定するものである。従って、X, Y, Zに関しても固定値としなければならない場合には10を加えた値とする。

(10) それでは、このファイルを用いて最小二乗計算を実行しよう。アイコンが似ているので間違えないように気をつけよう。先のジョブでは WSXS97.EXE (Solution) を用いたが、今度は WSXL97.EXE (Least-Squares) の方のショートカットアイコンを選択し、実行する。





- (1 1) 今度は jobname に test1 と入力し、作業フォルダが適切であることを確認の上、先ほどと同様ファイル選択を行わないで、そのまま開くを選択する。そうすると、同様にジョブが開始され、ジョブ進行状況を表示後、以下の画面を表示する。ここで Overwrite .INS? に対して [はい] を返すと、入力ファイルである test1.ins に最小二乗計算によって得られたパラメータが更新される。それと同時に、ファイル内にはピークの情報、R 1 因子などが合わせて格納される。しかし、最小二乗計算がうまくいっていないのに更新すると、それまでに得られている情報を全て失いかねないので、一応最小二乗計算の最終結果に注意を払った上で行うことを推奨しておく。結果の見方は簡単である。この計算における最終 R 1 因子の値は、Fo>4S(Fo) の表記がある行より、0.1312 であり、これを百分率に修正すると 13.12% であることを意味する。これ以外にもいくつか値が出ているが、とりあえずあまり気にしなくてよい。最後から 3 ~ 2 行のところに書かれているのが、空間に残っている電子雲ピークの最高値と最低値であり、これらが $\pm 1 e/ 3$ 以下となれば、構造解析は終盤に近づいている。とにかく、ここでは、通常 [はい] → [いいえ] → [OK] の手順で返事を返す。そうすると、情報が text1.ins に更新される。

- (1 2) 分子構造を見ることなく、座標値のみを見ながら構造解析の序盤戦を何とかクリアしたが、そろそろ実際の分子構造にアクセスしてみたいところである。そこで、ようやく KenX の出番である。KenX アイコンをクリックし起動する。



- (1 3) 「まずは *.ins を開くこと！」というメッセージボックスが現れるので、[OK] で抜ける。
 (1 4) [File] の [Open_*.ins/*.res/backups] を選択し、作業フォルダを開き、test1.ins を選択し、開く (又はダブルクリックする)。
 (1 5) 画面右サイドにある [MovePk] ボタンを押す。これによりピンク色の丸印で表示されている残差ピークを既存原子に最も接近させるための対象操作を検索し、その操作を実行する。以後の操作では、たまに気付いた際に試してみると良い。一見分子に見えないものが実は理解可能な構造へ

変貌する場合があるため、解析を円滑に進める上で重要な手続きである。

- (1 6) 推定可能な原子には名前を付ける。[Name]ボタンを押し、[Name]ボタンの下の上下スイッチを用いて、置きたい元素名に合わせる。グラフィックス上の黄緑色残差ピークを選択し、[Apply]ボタンを押す。ここで注意しておきたいのは、Mouse_Down_Move による分子の回転操作である。この操作は[Rotate]ボタンがチェックされている時のみ有効であるが、[Name]など原子操作のボタンを押すと自動的にはずれるようにプログラムされている。従って、[Name]など選択し[Apply]した後に、マウス分子回転モードに復帰したいときには、画面を高速でダブルクリックするか、あるいは[Rotate]ボタンを直接チェックすること。間違えた場合には、[Delete]をチェックし、消去したい原子をマウスで選択した後、[Apply]ボタンを押すことにより消去する。最小二乗の後に温度因子の異常値を示しているものがあるようであれば、やはり[Delete]を施し、その領域については改めて吟味の後、原子の置き直しを行うのが無難である(あるいは推奨される)。全ての原子を一気に置く必要はないので、置けるだけ置いたら、[File]の[Save_*.ins]を選択し、実行する。そこまでの操作で新たに加えられた原子が追加され、test1.ins に上書きされる。

【注】温度因子が正常であるか否かについては、最も簡単には[Ellipse]ボタンを押してみることである。これにより大雑把な温度因子の大きさの評価が行える。もう一つの方法は、上部プルダウンメニューの[Params]の[XYZUij+others]を選択し、原子座標などのパラメーターを吟味するためのウインドウを出し、テーブル最右列の表示を吟味することである。Normal, aBitLarge, *Large, **tooLarge, ###nonPos!などの表示により各原子が理にかなった温度因子を有するか否かを判定する。*が多いほど悪い状況を意味し、###nonPos!は温度因子の条件から外れていることを意味しており、Delete の対象となる。慣れたら Uij の値を見て分かるようになる。

- (1 7) (1 0) の操作に戻り、全ての原子が見つかるまで同様の操作((1 0) ~ (1 7))を繰り返す。この辺で最小二乗計算のサイクル数を 4 から 7 ぐらいに上げておく (L.S. 4 を L.S. 7 に変更)。今度は最小二乗計算後に KenX でファイルを開き直すのに、KenX 画面右下の[ReOpen]ボタンの利用を奨める。原子を置いた後にセーブする際にもその下の[SavIns]ボタンが便利なので、その利用を奨める。

- (1 8) 全ての非水素原子が置けたら、KenX 画面上部プルダウンメニューの[Commands]の[Edit Shelxl-97 Commands]を選択する。test1.ins の上部に書かれている実行命令文のみが表示される。このウインドウ下部に[All Aniso]、[ACTA]、[CONF]というボタンがあるので、順次ボタンを押し、新たな実行コマンドとして追加する。

【解説】[All Aniso]ボタンは全ての原子を非等方性温度因子を持つ原子として精密化せよというコマンド行として ANIS 行を追加する。これにより全ての非水素原子が 6 つの非等方性温度因子パラメーター $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{23}, U_{13}, U_{12}$ の精密化対象となる。[ACTA]を入れることにより、test1.cif というファイルが出力されるようになる。最小二乗計算を実行するたびにこのファイルの情報も更新される。このファイルはこの結晶解析におけるあらゆる情報を含むものであるため、最後にフロッピーディスクに保管して持ち帰り、レポート作成の情報源に用いる。ただし、このファイルは特殊な言語様式 (CIF 言語) で書かれているため、そのままでは利用しにくい。そこで、このファイルをプログラムにより変換し、情報を引き出す。その用途には酒井研 H P の CifConv.exe を用いることを奨める。各自ダウンロードし、解凍して用いよ。使用法は簡単であり、File から Open により test1.cif を開き、その際に現れる第二のウインドウの File から SaveAsFile を選択し、セーブファイル名を確認し、セーブする。これにより出力される test1.sup を MS Word などのワープロで開き修正を施す。、 などのシンボルフォントは半角 a,b 文字をシンボル (Symbol) フォントに変換することにより表記する。データは全てタブ文字で区切ってあるため、表ごとに情報を全選択し、ワープロ上部のルーラーにタブセット位置を挿入することにより見ばえの良いテーブルを作成する。上付き・下付きなどの文字表現についても最新の注意を払うこと。この操作は将来実験データを公表するため、良い訓練となるであろう。どうしても分からない場合には、酒井研に聞きに来てください。

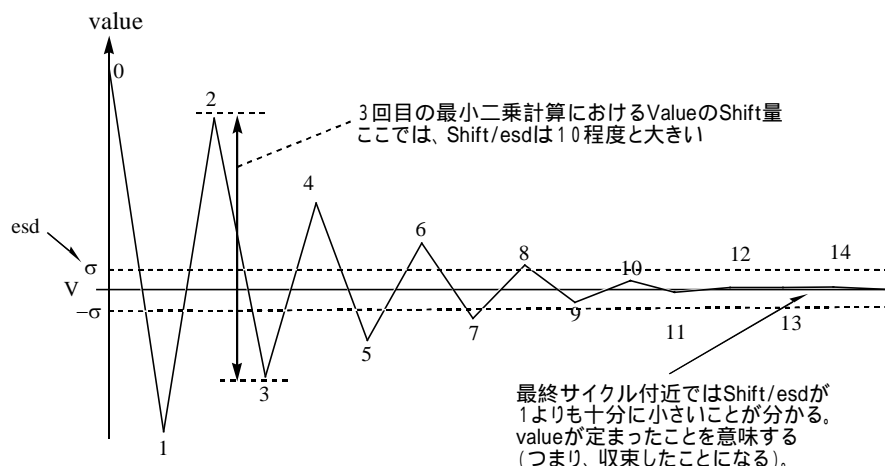
(1 9) この操作は必ず水素原子を置く前に行うこと。[Renumber]ボタンを押し、番号整理を行う元素名をその上のボックスで選択する。マウスで番号順にクリックし、[Apply]ボタンを押し。全ての元素について同様の操作を施し、番号の整理を行う。全てが整理できたら、[cntrl]+Xにより、原子座標ウインドウを表示させ、左上の[Sort Labels]ボタンを押し。ダイアログに[OK]を返し、黄色いウインドウ表示中央の[Close]ボタンを押し、そのウインドウを閉じる。同様に[SavIns]ボタンで情報を更新し、再度最小二乗計算を実行する。何か修正を施したら、必ず Shelx197 を実行する(修正操作にエラーがあればRが上昇してしまうなどの問題を生じるので、それを利用し、各操作の妥当性について確認することを勧める)。

(2 0) 全原子非等方性にて精密化できたら、水素原子を置く： [HFIX]ボタンを押し、HFIX Coding Rules というウインドウが現れるので、その左側の上段の設定を変更し、これから置こうとする水素原子がどのようなタイプであるのかを指定する。この操作により、その下側にあるスピンエディットボタンは自動的に標準的なものに変更される。詳しくは、Shelx197 のマニュアルを参照して欲しい。選択し終わったら OK ボタンを押し、そのウインドウを抜ける。そうすると画面上部に表示されている数値ボックスの値が更新される以降の操作で、そのタイプの水素原子を導入するCやNなどの原子をポインターでクリックし選択する。指定する数値には、sp² 混成タイプのCHなのか、sp³ タイプのCH₂ なのかなどを指定するm値、その水素原子をどのような riding model にて精密化するかをn値によって指定する。[Name]や[Delete]と同様にターゲットの炭素原子を選択し、[Apply]する。次に、NH₃ の水素原子については、m=13/n=7 を割り当て、同様に[HFIX]で選択の後、[Apply]する。これにより、HFIX コマンド行が2行書き込まれたことになる。状況を[cntrl]+Eをキー入力し、実行コマンドとして適切なHFIX 指令行が追加されていることを確認すると良い。同様に[SavIns]ボタンを押し、Shelx197 を実行する。

【解説】水素原子は計算により発生させる。水素原子の自動発生はShelx197の機能を用いて行う。KenXではそのためのコマンドを作成するだけである。例えば、炭素原子C28にベンゼン環様のC-H水素一原子を発生させる場合には、HFIX 43 1.2 C28 というコマンドを一行書き込むだけである。そして、同様に最小二乗計算を実行すると、計算の際に、Shelx197が自動的に水素原子を発生させ、最小二乗計算に加味してくれる。ここで、-1.2と書いたところは、計算で置く水素原子を等方性温度因子で評価し、その温度因子を付け根のC28のU_{eq}の1.2倍に設定することを指定している。メチル基の場合には、-1.5を入れるのが標準的である。

(2 1) 最小二乗計算を行う度に、KenXで開きなおし、必ず[SavIns]をしてから、また次の最小二乗計算を実行すること。実は、開いてなにも変更なしに単に保存しなおすだけでも、KenXによりあるパラメーターが自動修正されているのである。従って、最後に構造の精密化をL.S. 7 x 3 sets ぐらい行うが、その時に必ず一端KenXで開いてから、そのまま[SavIns]を行い、再計算するように注意せよ。最小二乗計算が十分に収束条件を満たしたか否かは、計算時に表示される Mean Shift/esd 0.0000 や Maximum Shift/esd 0.0000 の表記が真にゼロ行進となったことにより確認する。

【解説】Shift/esd は結構重要な値である。下図のようにある数値パラメーターが最小二乗計算により修正されていく際に、きれいに値が収束すると最終サイクルでの値のシフト値はその値の持つ標準偏差よりも十分に小さな値となる。逆に、最終サイクルのシフトが標準偏差と同程度あるいはそれよりも大きな値をとる場合は、その値がいわば振動状態にあることを意味している（つまり、数値の不確かさが大きく、値が収束していないことを意味している）。従って、Shift/esd が十分に下がらない場合には、いずれかの原子がきちんと決まっていなかったことを意味し、問題の解決が要求される。



(22) これで構造精密化が終了したので、最後に描画を行い、プリントアウトする。

まず、ORTEP図の描画を行ってみよう。ORTEP32.exe を起動する。



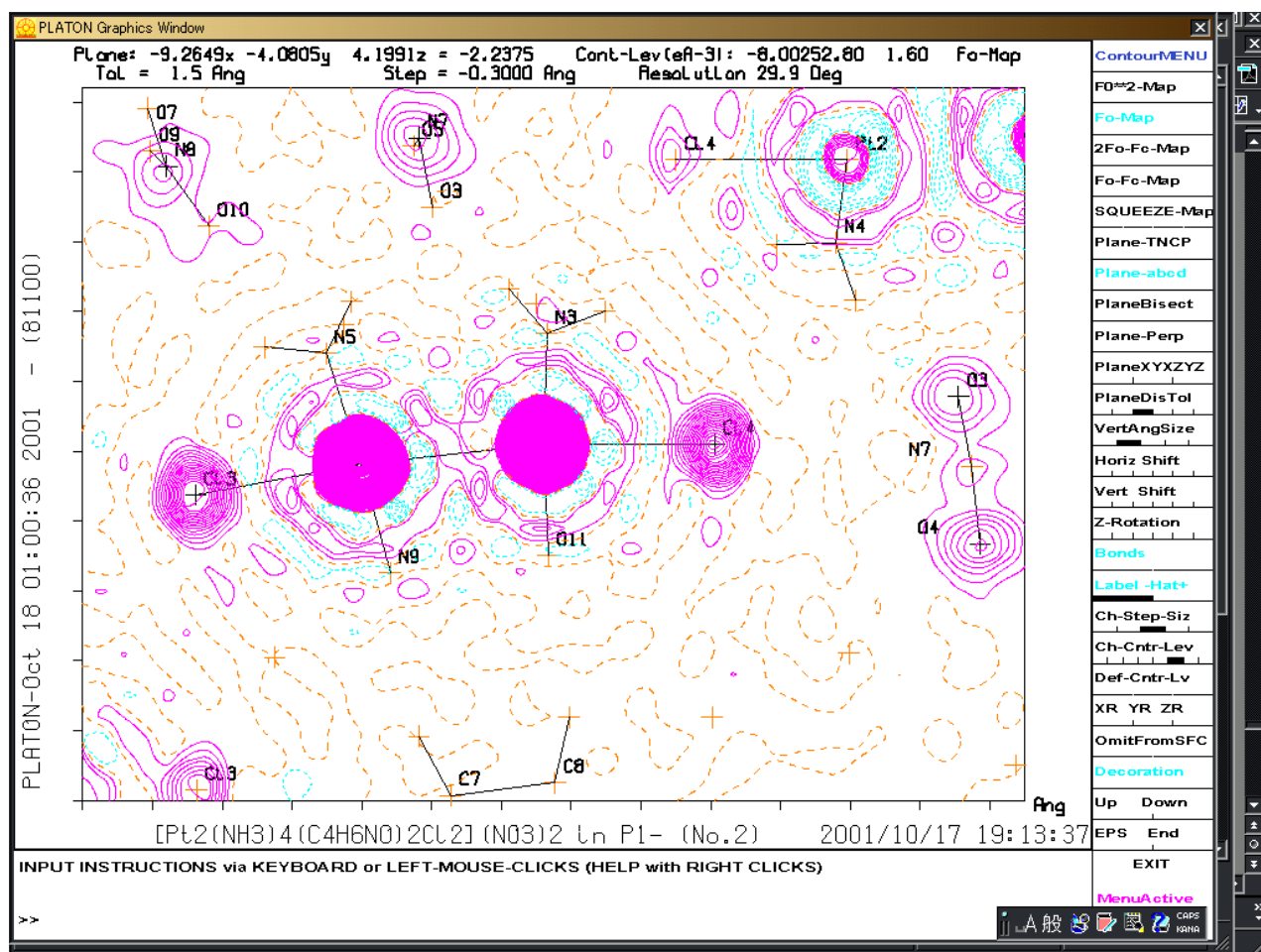
(23) [File]の[Open File]を選択し、作業フォルダを開き、test1.ins を選択し、ダブルクリックする。

(24) カラー表示のORTEP図が描画されるので、プログラム上部に表示されている分子回転ツールを用いて見やすい方向に合わせる。影になった原子が一つもない方向を探すのがポイントである。実験で決めた原子全ての様子を良く見えるように描画するのが正直な姿勢である。変な原子を隠すようなこそくなまねをしてはならない。分子回転の角度の調整にはウィンドウ右上部の角度スイッチを用いる。

(25) 方向が決まったら、[Labels]の[Set Mouse Labels]を選択する。そうすると、画面左下に[OK]と[Cancel]ボタンが現れる。これでラベルの表示位置を微調整するモードに入った。未調整の原子を左クリックで選択するとその原子中心に白丸マーク()が表示される。2度目以降の左クリックで、原子ラベルが表示される。何度左クリックをしても構わないので、表示位置が気に入るまで微調整しながら左クリックを繰り返し実行する。位置が気に入ったら、今度は右クリックを押す。これで一つの原子ラベル表示位置の調整ができる。全ての非水素原子について同様の操作を繰り返し行う。全てが終了したら、左下の[Cancel]ボタンを押す。これでラベル位置が行進される。表示フォントも変更されていることに気付くであろう。このまま何もいじらないで、ポストスクリプトファイル(EPSファイル、Encapsulated Postscript File)の作成を行う。[File]から[Write Postscript File]の[Colour]もしくは[Monochrome]を選択するだけで、同一作業フォルダ内に ORTEP001.EPS, ORTEP002.EPS などの名前のファイルが生成する。実行しただけファイルが作成される。出力には、そのファイルをダブルクリックで開き、Print を選び、mswinprint2 でプリンター名を選択し[OK]を押せば良い。これらプログラムの動作環境の設定には少々骨がお

れるが、一端設定してしまえばあとは実行するのみである。

- (26) 最後に、PLATON というソフトで電子雲を観察してみよう。この金属錯体の場合特にZ軸方向に伸びる Cl-Pt-Pt-Cl 軸方向のリッチな電子雲に興味を持たれるので、その様子を電子密度の等高線図で観察し、ファイルにセーブし、印刷してみよう。まず、PWT.EXE のショートカットをクリックし、PLATON の補助プログラムである PLATON for Windows Taskbar を起動する。[File]の[Select Data File]を選択し、作業フォルダを開き、test1.ins を選択し、開く。次に、タスクバーの左から3番目のトライアングルのアイコン (Platon Graphical Menu) を押す。しばらくすると、Platon のメニュー画面が現れる。一番左側のカラム Graphics の上から8段目の Contour-Fo を押す。これは実測の Fo を基に電子密度分布を Fourier 合成により作成し可視化するルーチンである (Contour は等高線の英語訳である)。そうすると、ORTEP 図が表示されるので、確認したい領域を3つの原子を選択することにより指定する。例えば、Cl1, Pt1, Pt2 などとクリックする。3原子の選択がアクセプトされると、右下の枠に赤字で 'Working' と表示される。しばらく待つと、電子密度等高線図が現れる。Contour_Menu のしたから7番目付近の Ch_Cntr_Lev ゲージの適当なゲージ位置をクリックすることにより、等高線表示の条件を微調整することができるので、それを行ってみる。左寄りをクリックするとより細かい電子密度雲の描写を行い、右寄りを選択クリックするとよりラフな表示設定となる。一回クリックするごとにしばらく待つことになるので、あまりあせらず気長におこなうこと。Up Down を押すと表示平面を上下に移動させることができる。しかし、これにも一回のクリックごとにしばらく待つことになるので、表示が行使され



てから次のコマンドを入力するように気をつけること。適当な画像が得られたら、[Ctrl]+[PrintScreen]により画面のハードコピーを取り、[スタート]の[プログラム]の[アクセサリ]の[ペイント]を起動し、[Ctrl]+[V]により BMP 画像を貼り付ける。大きすぎるとキャンバスを大きくするかという問い合わせに[はい]を答えると画像が貼り込まれる。貼れたら、[キャンバス]の[色の反転]を選択する。画像が比較的白っぽい画像に変換され、モノクロ印刷可能となった。ここでいちおうファイルの保存を行っておく。[File]から[上書き保存]を選択し、作業フォルダを開き、名前をつけて保存する。印刷には、他のソフトから読み込んでから行うこと。例えば、Word で読み込み、あるいは Word にコピー・ペーストし、印刷する。以下にその例を示しておく。

(27) 最後に、KenX にもどり、結晶格子中のパッキング構造を Stereo 表示で見てみよう。右中段あたりの[ReExp]ボタンの右側にある水色ボックスの数値を 2 に変更しよう。これは空間群の番号であり、今回の P1-では No. 2 である。空間群は全部で 230 程度あり、その全ての記号を記憶しておく必要はない。自分が初めて接する空間群に対しその都度その対象性を理解するための勉強を行っていけば良い。さて、2 に変更できたらその右側の文字列が ' P1- ' に変更されたことに気付くであろう。これで、KenX にこの結晶の空間充填の対象性を把握させた。次に、[ShowCell]、[LabAxes]をチェックし([ShowPks]のチェックを外したほうが良い) その後[Packing]をチェックしてみよう。単位格子と 2 分子の構造が描画されている。少し回転させて様子を観察してみよう。図をプリントアウトしたければ、KenX の[File]の[Save Graphics]を選択し、Black and White で[OK]を選択する。ファイル名を指定し保存する。そのファイルを何らかの方法で開き印刷すれば良い。

(28) 次に、[Stereo]をクリックする、分子全体の大きさの調製には Sc1 スクロールバーを移動させ調整する。同様にマウスで分子を回転させ、今度は左眼で左の図を、右目で右の図を見るように観察する。うまくいけば分子構造が立体視でき、空間充填の様子をより深く理解することができる。うまくいかない場合は、上記同様 Save Graphics で画像を一端保存し、それを印刷した後、ゆっくりと観察する。場合によっては、立体視専用めがねを用いる必要があるかもしれない。それも用意しておくので試していただきたい。

以上にて結晶解析の操作を終わりにする。当初予定していたよりもずっとヘビーな内容となったが、出来る範囲で、また興味の範囲で実施していただければ幸いである。

3.3 単結晶 X 線構造解析のレポート

レポートには、ORTEP 図(ラベル付き)及び結晶学データテーブル、原子座標テーブル、距離角度データテーブル(白金原子配位環境のみ)をワープロでまとめたものを整理し、報告するのが一般的である。表の形式については、以下に例を示したので、それらに従い作成すること。表を作成する上で必要となるものは、結晶解析で精密化した際に ACTA コマンドで出力させた test1.cif、CifConv.exe (KenX フォルダ内に用意されている)及び Word などのワープロである。

Table 1. Crystallographic Data of [Pt(III)₂(NH₃)₄(C₄H₆NO)₂Cl₂](NO₃)₂

formula	?
fw	?
crystal system	?
space group	?
a,	?
b,	?
c,	?
α , deg	?
β , deg	?
γ , deg	?
V, ³	?
Z	?
d _{calc} , g/cm ³	?
μ (Mo K α), mm ⁻¹	?
radiation,	?
data/restraints/params	??/?
R1	?
max/min diff. peaks	??

Table 2. Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters for [Pt(III)₂(NH₃)₄(C₄H₆NO)₂Cl₂](NO₃)₂

atom	X	Y	Z	U _{eq}
Pt1	0.18538(4)	?	?	?
Pt2	?	?	?	0.02952(13)
...?				
...?				
...?				

Table 3. Selected Interatomic Distances () and Angles (deg)

Pt1-N10	2.158(10)	Pt1-N9	?
Pt1-N5	?	Pt1-N6	?
Pt1-Cl3	?	Pt1-Pt2	?
Pt2-O12	?	Pt2-N3	?
Pt2-N4	?	Pt2-O11	?
Pt2-Cl4	?	N10-Pt1-N9	?
N10-Pt1-N5	?	N9-Pt1-N5	?
N10-Pt1-N6	?	N9-Pt1-N6	?
N5-Pt1-N6	?	N10-Pt1-Cl3	?
N9-Pt1-Cl3	?	N5-Pt1-Cl3	?
N6-Pt1-Cl3	?	O12-Pt2-N3	?
O12-Pt2-N4	?	N3-Pt2-N4	?
O12-Pt2-O11	?	N3-Pt2-O11	?
N4-Pt2-O11	?	O12-Pt2-Cl4	?
N3-Pt2-Cl4	?	N4-Pt2-Cl4	?
O11-Pt2-Cl4	?	O12-Pt2-Pt1	?

なお、最近では、結晶構造解析の結果を一つの CIF ファイルと呼ばれる、結晶解析専門のファイルにまとめ報告するのが慣習的である。このファイルの言語は、国際結晶学連合 [International Union of Crystallography (IUCr); <http://www.iucr.org/> または <http://www.iucr.ac.uk/>]によって定められたものであり、その結晶解析のデータの仕上がり状況の良し悪しは、自動プログラムによって簡単に確認できるようになってきた。以前は、あまりプログラム任せというのも問題有りと考えられていたが、最近では、その完成度は高く、長年の修正を繰り返したため、かなり信頼性の高い評価コメントを、即座に自動返信してもらえる。Acta Crystallographica などの X 線構造解析の専門誌においては Check CIF と呼ばれる CIF 自動チェックプログラムの結果を見ながら審査が行われているのが現状である。勿論、そのプログラムは、いつでも自由に利用できるサイトが IUCr によって提供されている(下記)。

<http://journals.iucr.org/services/cif/checking/checkform.html>

具体的には、自分で作成した CIF を下記サイトでアップロードし、その結果を見るだけである。まず、CIF は文法エラーのない CIF を作成できるようになるまでが一つの壁である。特に、慣れない研究者にとっては、意外と時間のかかる作業である。文法エラーがなくなると、自動プログラムの Alert を確認しながら、その Alert を克服するためにどのような工夫が必要であるかを吟味検討の上、新しい CIF

を再作成し、Alert を克服した CIF の作成に留意しなければならない。場合によっては、最小二乗計算からやり直さなければならないことも少なくない。数値データの取り扱いに慣れない研究者にとっては、まさに time consuming な作業である。少なくとも Alert A はないように CIF の準備することが望ましい。言い換えると、Alert A が出たら、実際のところ、致命的な問題を抱えている可能性が高いと覚えておいて欲しい。データ処理上のものであれば、CIF を修正していけば Alert A を消すことができるはずである。しかし、根本的な部分(反射データにおける問題や原子の置きかたや、精密化の仕方など)に問題がある場合には、精密化のやり直しや、反射データの処理のやり直しや、再測定を行わなければならないケースも多々あることを是非心に留めておいて欲しい。IUCr はただ単に X 線にうるさいだけだと、たかをくくらないよう注意が必要です。

平成 16 年 1 2 月

国立大学法人 九州大学
大学院理学研究院 化学部門
教授 酒井 健

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

電話 / Fax: 092-642-2596

E-mail: ksakaiscc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp
