

単結晶 X 線構造解析 基礎講座

第 4 回 データ測定と処理

山崎 幹緒*

1. はじめに

データ測定はその後の解析結果の可否に大きく影響する。本稿では二次元検出器 (CCD, IP) による測定およびデータ処理の注意点について紹介する。

2. 測定

2.1. 結晶の良否判定

最適な結晶を選択したつもりでも、その結晶の品質は実際に X 線を照射して、観測される回折斑点を精査して初めて判断することができる。以下に質の悪い結晶の例と対処を述べる。

a. 高角領域の回折斑点が観測されない

IP 検出器による回折イメージを図 1 に、CCD 検出器による回折イメージを図 2 に示す。これらのイメージでは高角の回折斑点が全く写っていないため、別の結晶を選び直した方がよい。露光時間を延ばすなど、何度か条件を変更しても、同様なイメージしか得られないようであれば、結晶作成から検討する必要がある。

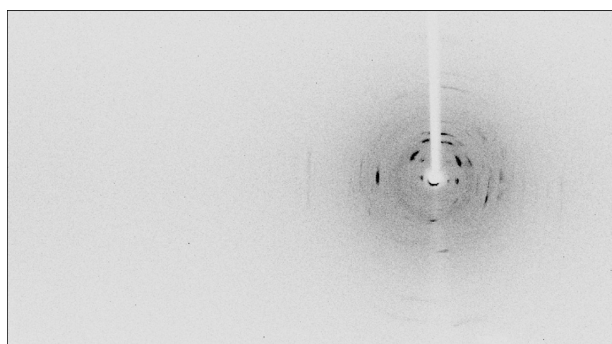


図 1. IP のイメージ。

b. 回折斑点がリング状になる

図 3 に CCD 検出器で測定した回折イメージを振動角 6° 分重ねて表示させたイメージを示す。回折斑点がダイレクトビームを中心とした同心円状に分布して

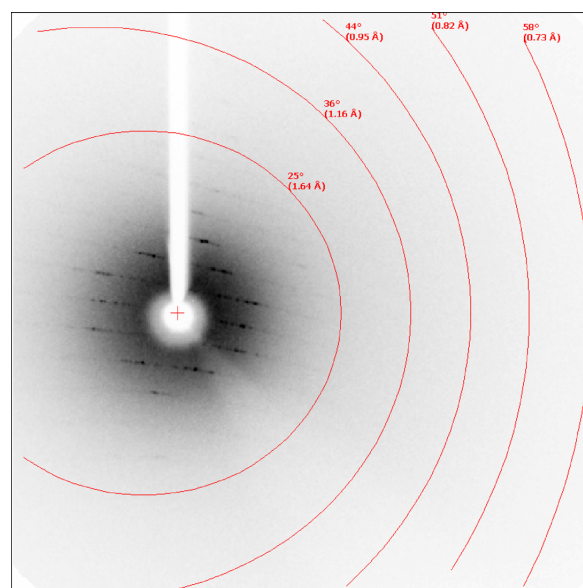


図 2. CCD のイメージ。

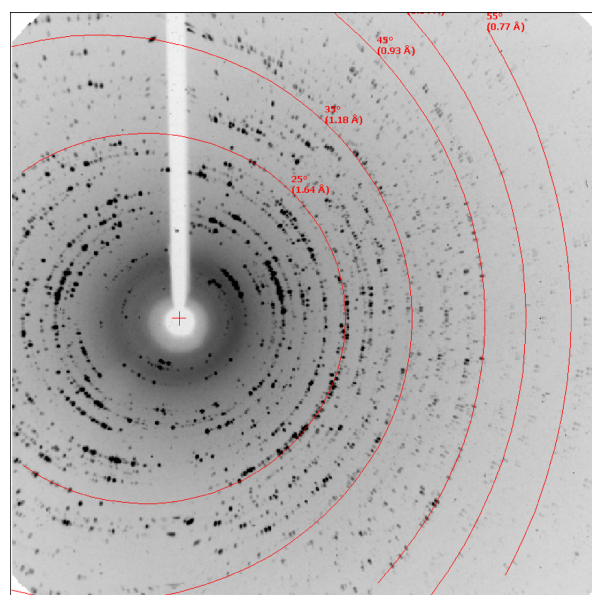


図 3. 振動角 6° 分を重ねて表示させたイメージ。

* 株式会社リガク X 線研究所 応用技術センター

いるのが分かる。このような場合、格子定数さえも決まらないことが多い。このような場合も結晶の交換が必要である。

c. 回折斑点が割れる

図 4 に IP 検出器で測定したイメージを示す。このような場合も直ちに結晶を取り替える。仮に格子定数が決まって測定できたとしても、解析がうまく行かない可能性がある。

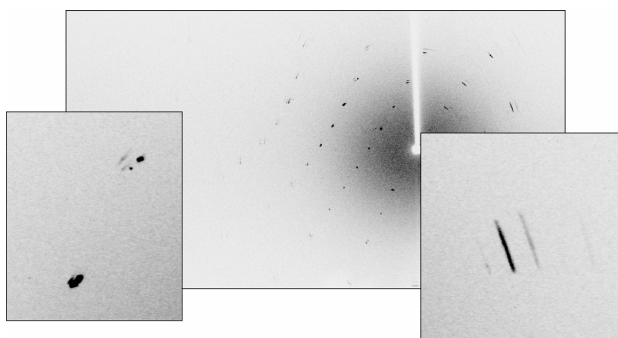


図 4. IP のイメージ.

d. 回折斑点が伸びる

図 5 に CCD 検出器で測定し、振動角 5° 分を重ねて表示させたイメージを示す。回折斑点の形状が伸張しており、格子定数が決まらなかった。

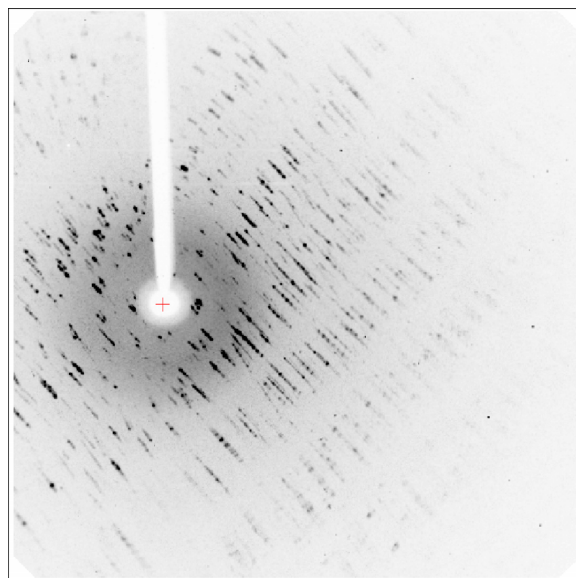


図 5. 振動角 5° 分を重ねて表示させたイメージ.

e. 回折斑点の形が悪い

図 6 に IP 検出器で測定したイメージを示す。このような場合も、基本的には結晶を換えた方がよいが、どうしても他に良い結晶がない場合には、続行してみる。ダイレクトビームを中心とした円周上に沿って細長く伸びた斑点であれば、RAPID-AUTO のオプション

である tangential モードで箱をかぶせることができるので、正確な積分反射強度が得られる場合がある。

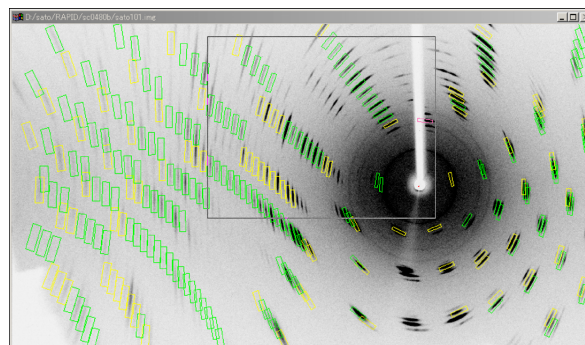


図 6. IP のイメージ.

2.2. Redundancy

二次元検出器で得られる個々の反射の強度は、4 軸回折計と比べて精度は落ちる。これは主に 4 軸回折計は通常フォトンカウンターを備えていること、および一反射毎の繰り返し測定がないためであるが、二次元検出器は一度に多数の斑点を観測できることから、なるべく多くの斑点を測定し、これらを平均することによってデータの質を向上させている。

等価な反射や同一反射を何回測定したかの平均値を Redundancy というが、データの質を向上させるためには、この Redundancy をできるだけ上げるような測定を行えば良い。

表 1 に Redundancy の違いによる解析結果を示す。サンプルはスクロースを用い、Cu 線源にて IP 検出器で測定した。Redundancy が 1.67 のとき測定時間は 1 時間で行えているが R1 は 3.26%、Redundancy を 3.04 に上げると測定時間は二倍となるが R1 は 2.77% とな

表 1. スクロースの解析結果.

組成式	$C_{12}H_{22}O_{11}$	
結晶サイズ(mm)	$0.43 \times 0.38 \times 0.14$	
空間群	$P2_1(\#4)$	
測定全反射数	7707	3592
独立な反射数 (Friedel 対)	2535 (1149)	2157 (807)
Redundancy	3.04	1.67
Rmerge (%)	3.35	3.23
R1 [$I > 2.0 \sigma(I)$] (%)	2.77	3.26
Rw [all data] (%)	7.10	9.75
Flack パラメータ	-0.04(13)	-0.1(2)
全測定時間	133 分	62 分

り、加えて絶対構造の正しさを表す指標の Flack パラメータの不確かさも小さくなっていることが分かる。

通常の解析であれば、前者でも十分だが、絶対構造の決定を行うのであれば、後者のように Redundancy を増やした方がよい。

2.3. 振動角

結晶性にも依存するが、一般的に 1 イメージあたりの振動角を小さくして測定すると S/N が向上する。図 7, 8 に振動角を変えて測定したイメージを示す。1 イメージにつき、図 7 は 0.5° 振動で 64 秒露光、図 8 は 0.25° 振動で 32 秒露光である。両図とも 5 度分のイメージを重ねて表示している。振動角 1° あたりの露光時間は同一であるにもかかわらず、図 8 の方がビームストップの周りの黒さが薄いことが分かる。即ち、同じ露光時間かけるのであれば、1 イメージあたりの露光時間が短いほど、バックグラウンドを低く抑えることができる。定性的な説明だが、結晶のモザイク幅を 0.3 度程度と仮定すると、振動幅の中央で強度最大となるようなある回折点は、 0.25° 振動の場合は、その振動範囲すべてにおいて回折強度が記録されるのに対し、 0.5° 振動の場合は、回折強度が記録されるのは 0.3 分のみで、あとの 0.2 分はバックグラウンドの上昇のみに費やされるためである。

ただし、振動角を小さくし過ぎると枚数も膨大になり、読み取り時間も増すため、結果的には測定時間が長くなり、試料の安定性など別の誤差要因が生ずるため、注意する必要がある。

3. データ処理

3.1. Rmerge

データ処理後に表示される Rmerge の値に注目する。これは測定・データ処理がうまくできたかどうかの指標になる値で、基本的には小さければ小さい程良い結果と言える。Rmerge の値は解析時の R 値と相関があるので、Rmerge が大きい場合には注意が必要である。例えば、Rmerge が 20% 以上の場合には測定・データ処理の再検討が必要である。また、Rmerge が小さくても高角側の回折斑点が観測されていないような場合、次の事を行ってみるのも良い。

Mo で測定した場合、 $2\theta_{\max} \leq 55^\circ$ ($d_{\max} \leq 0.77 \text{ \AA}$) でデータ処理を行っている場合が多い。ところが、結晶によっては高角側の回折斑点がほとんど写っていない場合もある。このため、 $2\theta_{\max} \leq 50^\circ$ ($d_{\max} \leq 0.84 \text{ \AA}$) でデータ処理をして解析を行うと R1 が改善することがある。

ある試料を $2\theta_{\max} \leq 55^\circ$ でデータ処理をした結果を表 2 に示し、 $2\theta_{\max} \leq 50^\circ$ で処理をした結果を表 3 にそれぞれ示す。Rmerge はさほど変わらないように見えるが、表 2 の 2θ が $50 \sim 55^\circ$ (d が $0.83 \sim 0.77 \text{ \AA}$) における Rmerge の値は 30% を超えており、 $F^2/\text{sig}(F^2)$ の値も 3.0 を下回っていることからデータの質が悪いことが分かる。

解析した結果、 $2\theta_{\max} \leq 55^\circ$ では $R1 = 5.19\%$ 、 50° では $R1 = 4.37\%$ となった。なお 2θ を制限すると、独立な反射数が減るため、注意しておく必要がある。

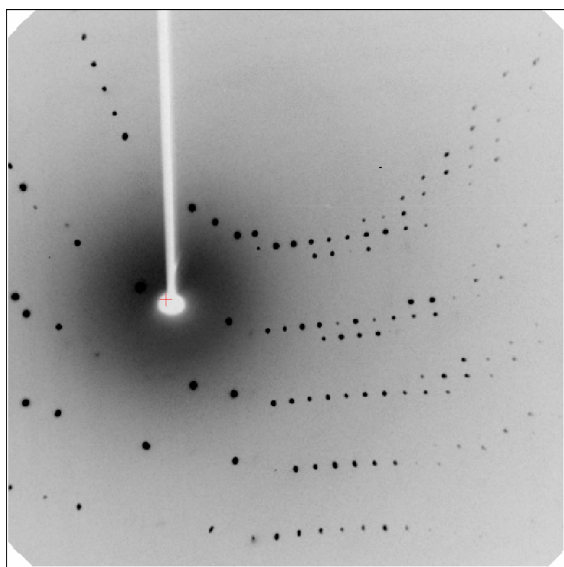


図 7. 0.5° 振動による 64 秒露光。

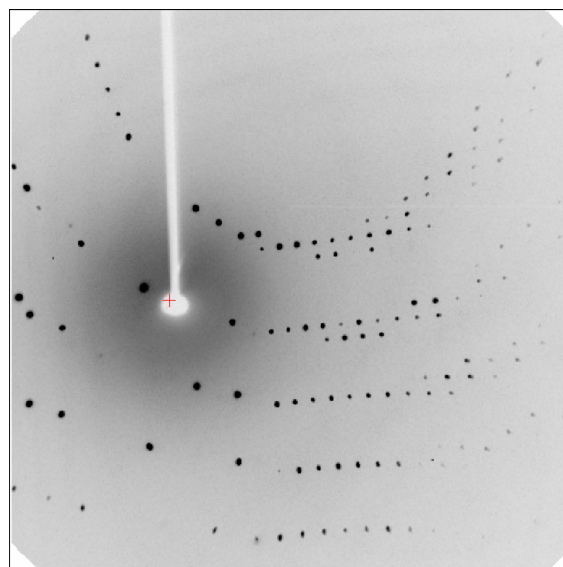


図 8. 0.25° 振動による 32 秒露光。

表 2. $2\theta \leq 55^\circ$ にて処理.

Resolution (Å)	Completeness	R-merge	$\langle F^2/\text{sig} \rangle$
- 1.66	0.978	1.549	51.17
1.66 - 1.32	1.000	2.984	27.47
1.32 - 1.15	1.000	4.349	16.88
1.15 - 1.05	1.000	7.005	11.15
1.05 - 0.97	0.997	10.789	6.95
0.97 - 0.91	1.000	13.078	5.06
0.91 - 0.87	1.000	16.869	3.85
0.87 - 0.83	1.000	22.637	2.95
0.83 - 0.80	0.993	30.155	2.01
0.80 - 0.77	0.993	36.676	1.52
total	0.996	3.963	18.65

表 3. $2\theta \leq 50^\circ$ にて処理.

Resolution (Å)	Completeness	R-merge	$\langle F^2/\text{sig} \rangle$
- 1.81	0.972	1.431	54.73
1.81 - 1.44	1.000	2.612	30.95
1.44 - 1.25	1.000	3.589	22.81
1.25 - 1.14	1.000	4.633	15.13
1.14 - 1.06	1.000	7.313	10.70
1.06 - 1.00	1.000	9.672	7.61
1.00 - 0.95	0.996	11.289	5.93
0.95 - 0.90	1.000	15.251	4.27
0.90 - 0.87	1.000	16.735	3.72
0.87 - 0.84	1.000	20.728	3.11
total	0.997	3.462	21.48

3.2. Completeness

予備測定の段階で十分な Completeness (独立な反射の計算値に対する測定された反射数の割合) があるにも関わらず, データ処理をしてみると Completeness が下がることがしばしばある.

原因はいくつか考えられるが, 1 つは Mosaicity が異常に大きい値になっていることがある. 結晶性が良くない場合, Mosaicity が大きく見積もられてしまうことがある. この場合, プレディクトを行い, 斑点がない箇所にも余分な箱が描画されていないかを見る必要がある. 場合によっては手動で Mosaicity の値を入力してデータ処理を行う.

2 つ目は CCD の場合, カメラ長が短いことがある. 格子が長い場合, イメージに写った斑点同士の間隔が短くなってしまうため, お互いが重複してしまい, データ処理の段階で削除されてしまう. これらはログファイルを見ると重複した反射の削除数が分かる. この場合, カメラ長を長くするか, 1 イメージあたりの振動角を小さくして再測定する必要がある.

4. おわりに

構造解析を成功させるための結晶選びも重要だが, 見た目が良いと思っても実際に X 線を照射することで不良が分かる結晶は多々ある. 根気強く確認することは非常に重要である. 筆者は 10 数回目でようやく良い結晶に出会った経験があるので, 少なくとも 5 回以上はチャレンジした方が良いように思う.

また, どの検出器を用いても, データ処理後に決まる Rmerge が低ければ低いほどデータの質が良いことになる. Rmerge が 20% 以上にも関わらず, 解析ができないという質問を多々受ける. このような場合は測定に問題がなかったのかを検討する必要がある.

測定に関する詳細な文献も出版されている^{(1),(2)}.

参考文献

- (1) 日本化学会編: 実験化学講座 11 物質の構造Ⅲ 回折, 丸善, (2006).
- (2) 大塩 紀編著: 金属錯体の機器分析上, 三共出版, (2010).