

単結晶X線構造解析 基礎講座

第8回 双晶の見極め方と解析の要点

佐藤 寛泰*

1. はじめに

種々ある分析手法のなかで、分子の3次元立体配置の知見を得る最も有効な分析法は、単結晶X線構造解析といっても良いだろう。しかしながら、単結晶X線構造解析においては、標的試料が単結晶にならなければ測定ができないという大きな問題もある。また、例えば結晶が得られても、それが双晶である場合がしばしばある。

以前であれば、双晶である場合は再び結晶化条件の検討を行い、単結晶が得られるまで何度も作業を繰り返すことが常となっていた。しかしながら近年では、装置やソフトウェアの発達により、双晶のままでもある程度解析が可能になってきた。そこで本稿では、双晶の判断の仕方から精密化の方法までを順に追って紹介する。

2. 双晶の分類

双晶はその接合様式によって各種分類される。大きな分類では、特定の結晶学的方位に従って接合してい

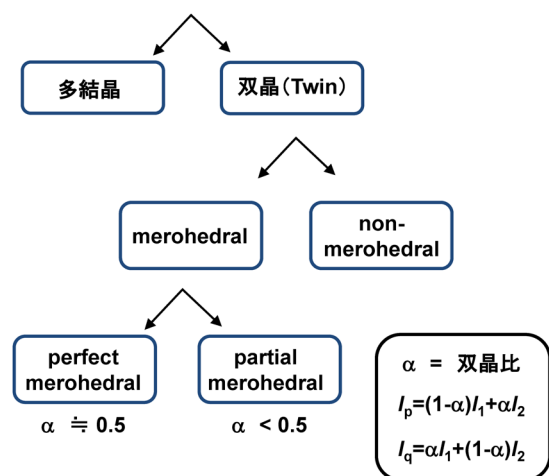


図1. 双晶の分類。

る結晶、いわゆる双晶と、ただ結晶が集まっている多結晶と分類できる(図1)。さらに双晶は、相互的な逆格子点の重なり合いが起きる「merohedral twin」と部分的な重なり合いのみ起きる「non-merohedral twin」に分けられる。merohedral twinとnon-merohedral twinでは、観測される反射の様式が異なるため、そのデータ処理や解析に大きな違いがある。さらにmerohedral twinは、双晶比が1:1のperfect merohedral twinと、そうでないpartial merohedral twinに分けることができる。

3. 逆格子から双晶を考える

ここでは、merohedral twinとnon-merohedral twinの違いについて、逆格子の視点から説明する⁽¹⁾。

3.1. merohedral twinの場合

図2はある結晶の逆格子点を示している。右の図の赤で示した点に注目すると、この点は90°右回りに回転させると、元に有った点と重なり合う。さらに90°、またさらに90°回してもやはり重なりあう。このことから、この結晶は4回の回転対称を持つことがわかる。

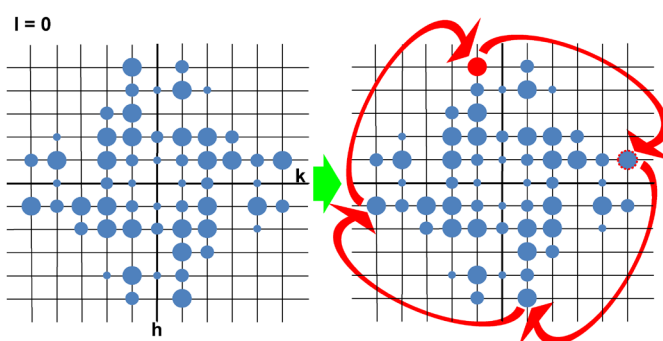


図2. 4回軸を有する結晶の逆格子点。格子点の大きさは回折強度を示す。

* 株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

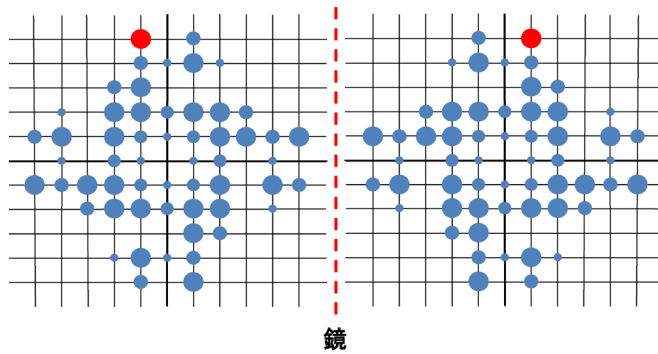


図3. 逆格子点の鏡像関係.

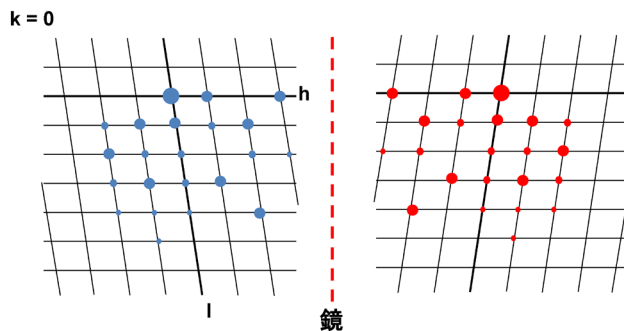


図5. 鏡像関係にある結晶の逆格子点.

ここで元の逆格子点 (図3左) と鏡像の関係にある逆格子点 (図3右), を持つ結晶があると仮定する.

この二つが双晶として重なり合った場合 (図4), その逆格子点は, 赤い実線と点線で示したように鏡面が増え, あたかも元の結晶より高い対称性を持つかのように見える. これが merohedral twin の特徴である.

3.2. non-merohedral twin の場合

図5にある結晶の逆格子点を示す. 右図および左図の逆格子点は, 互いに鏡像の関係にある.

この二つを重ね合わせたのが図6である. 重なっている点もあるが, ほとんどの点が重なることなく, それぞれ独立している. これが non-merohedral twin の特徴である.

このように同じ双晶であっても, 逆格子点の様子すなわち回折イメージには大きな違いがでてくる.

4. 双晶の判断

実際に結晶観察やデータにどのような症状が出てくるのかを見てみよう.

4.1. 結晶観察による判断

はじめに結晶観察で見られる異常を, まとめて下記に示す.

- 1) 複数の結晶が重なり合ったように見える.
- 2) 結晶にスジが見える.
- 3) 板状結晶において, 針先などで触ると薄い結晶片が剥がれる.

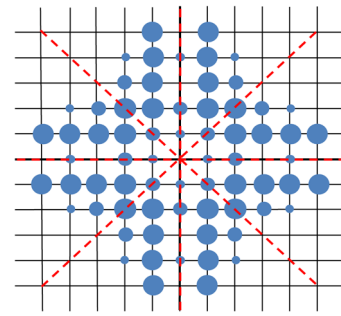


図4. 鏡像関係の結晶を重ね合わせた逆格子点. 面が増え, 対称性が元の結晶より高い対称性を持つように見える.

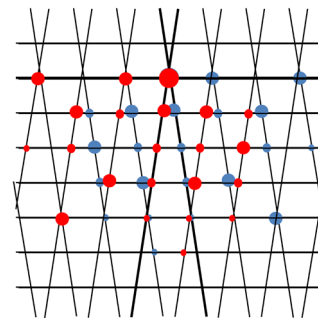


図6. 鏡像関係の結晶を重ね合わせた逆格子点. いくつかの反射は, 割れて分離して観測される.

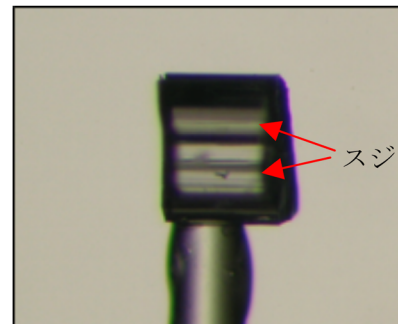


図7. シチジンの双晶.

- 4) 結晶面がはっきりしていない.
- 5) 偏光光で観察した際, 結晶面に対して一様な消光が起こらない.

などが挙げられる. 図7にシチジンの双晶の結晶写真を示す. 上記2で述べたようなスジが入っていることがわかる. このように結晶観察により得られる情報から, 双晶なのかを判断することはある程度可能である. したがって結晶を選別する際は, できるだけこのような結晶は選ばないようにするとよい.

4.2. 回折データによる判断

4.2.1. merohedral twin の場合

次にデータ処理や構造解析における merohedral twin の症状をまとめて示す.

特徴としては,

- 1) 単位格子の幾何学的な形状が, 実際のラウエ対

称よりも高い。

- 2) 高いラウエ対称に対する R_{int} の値が、それよりも低いラウエ対称の R_{int} よりわずかに高い。
 - 3) 晶系が正方晶、三方晶、六方晶、そして立方晶の空間群で起こりやすい。
 - 4) 消滅則がいずれの空間群にも適合しない。
 - 5) 平均値 $|E^2 - 1| \ll 0.736$ (対称心なし)
 - 6) 測定データは問題なさそうに見えるが、構造が解けない。
 - 7) 構造はある程度得られるが、 $R1$ 値が高い。
- などが挙げられる。

1)~4) については、前述したように見かけ上の対称性が、実際の対称性よりも高く設定されたために起こる現象である。5)~7) については、実際の解析例を見ながら後述する。

4.2.2. non-merohedral twin の場合

non-merohedral twin の症状について下記にまとめて示す。

- 1) 異常に長い軸がある。
- 2) セルの決定、または精密化で問題が起きる。
- 3) いくつかの反射は鋭いが、それ以外の反射では回折点が分裂して観測される。
- 4) $K = \text{平均}(F_o^2) / \text{平均}(F_c^2)$ の値が、弱い反射で系統的に高い。
- 5) F_o と F_c が一致しない反射では、 F_o が F_c よりも大きい。
- 6) 解析の際、異常な電子密度が残る。溶媒や Disorder を仮定しても、その電子密度を説明することができない。

などが挙げられる。

これらの現象は、双晶でなくとも割れの入った結晶などでも見受けられる。

では、このような結晶に対して、実際にどのようにデータ処理を行ったらよいのかを述べていく。

5. 双晶の測定とデータ処理

実際に回折イメージを見てみると、図8のようなピークの重なり様式があることがわかる。

測定に関していえば、図8のaは完全に重なり合っているため、分離することは不可能である。b, c のような場合は、測定時に出来るだけ小さな振動角を設定し、可能な限りピークを分離することが重要である。特にイメージングプレート検出器の場合、振動角をCu線源の場合で $5 \sim 3^\circ$ 、Mo線源の場合で $3 \sim 1^\circ$ と小さくする必要がある。また、図8のbのように積算ボックス同士が、できるだけ重なり合わないようボックスサイズを小さくすることも有効である。

各双晶の様式におけるデータ処理は、図9のようにまとめることができる。

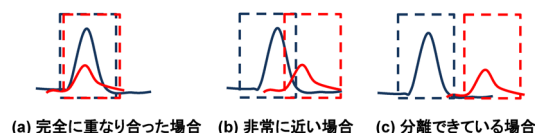


図8. ピークの重複の程度。

merohedral twin

- 完全に重なり合っているために、分離することは困難。全データにて処理を行う。
- HKLF4フォーマットを用いて、Twin lawの処理を行う。

non-merohedral twin

- 各Componentごとにデータ処理を行う。
- HKLF5フォーマットを用いる。

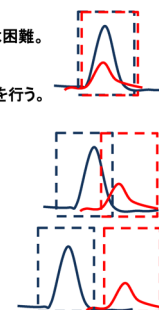


図9. 双晶の処理方法。

表1. merohedral twinにおける双晶則の例。

実際のラウエ群	見かけのラウエ群	双晶則								
4/m	4/mmm	0	1	0	1	0	0	0	0	-1
-3	-31m	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1
-3	-3ml	0	1	0	1	0	0	0	0	-1
-3	6/m	-1	0	0	-1	0	0	0	0	1
-3	6/mmm	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1
		0	1	0	1	0	0	0	0	-1
		-1	0	0	0	-1	0	0	0	1
-3ml	6/mmm	-1	0	0	0	-1	0	0	0	1
-31m	6/mmm	0	1	0	1	0	0	0	0	-1
6/m	6/mmm	0	1	0	1	0	0	0	0	-1
m-3	4-3m	0	1	0	1	0	0	0	0	-1

6. merohedral twin の解析

non-merohedral twin の解析については、以前本誌で紹介したので⁽²⁾、本稿ではmerohedral twin の場合についてのみ記述する。

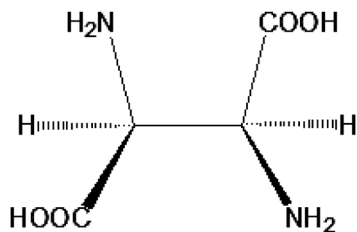
merohedral twin の場合は、完全に反射が重なり合っているために、分離することは不可能であり、かつデータ測定・処理の段階で見破るのは困難である。そのため、データ測定・処理は、単結晶の場合と同じく通常通りに行い、解析の際に双晶則の処理を施す。また、merohedral twin では、特定の規則に則って結晶の重なり合いがあるため、各ラウエ群に適用される双晶則が決まっている。例えば、当初単結晶と考え、データ処理の段階では6/mmmとして処理を完了した場合では、実際には、-3, -3ml, -31m, 6/mなどのラウエ群を持つ結晶の双晶である可能性がある(表1)。

次に、当社で実際にあったmerohedral twin の例を挙げて、解析にいたるまでの手順について述べる。

図10の化合物の結晶について、空間群C22₁で処理

表 2. 通常の解析結果.

<i>Orthorhombic: C22₁</i>	
<i>a</i> :	5.30045 (12)
<i>b</i> :	12.9001 (3)
<i>c</i> :	28.2847 (7)
alpha:	90.000
beta:	90.000
gamma:	90.000
volume:	1934.01 (8)
<i>R</i> _{merge} :	6.19

図 10. 2,3-Diamino-succinic acid の構造.
(東京大学理学部 田代省平先生ご提供).

sir2004.out (SHELXSを用いた場合は、SHELXS.out)

Average values

Average	Numeric			Graphic	
	all data	acentric	centric	hypercentric	a. c. h.
mod(E)	0.927	0.886	0.798	0.718	*
E**2	1.000	1.000	1.000	1.000	
E**3	1.216	1.329	1.596	1.916	*
E**4	1.634	2.000	3.000	4.500	*
E**5	2.398	3.323	6.383	12.260	*
E**6	3.796	6.000	15.000	37.500	*
mod(E**2-1)	0.591	0.736	0.968	1.145	*
(E**2-1)**2	0.634	1.000	2.000	3.500	*
(E**2-1)**3	0.893	2.000	8.000	26.000	*

図 11. Sir2004 の出力ファイル.

することができた. データ処理の統計値も良好で, *R*_{merge} の値も比較的良かった (6.19%). しかしながら, 解析を行ってみると初期構造を求めることができなかった (表 2).

このような場合 4.2.1 で述べた merohedral twin の兆候が出ていないか調べる必要がある. もっとも容易に調べることができるのは, $\langle |E^2-1| \rangle$ の平均値 $\langle |E^2-1| \rangle$ である. *E* は直接法で用いられる規格化構造因子である. $\langle |E^2-1| \rangle$ の値は, 直接法プログラムの出力ファイルに記載されている (図 11). $\langle |E^2-1| \rangle$ の対称心を持たない構造に対する理論値は 0.736, 対称心を持つ構造に対する理論値は 0.968 であることから, 対称心の有無の判定に用いられている.

$\langle |E^2-1| \rangle$ の値は merohedral twin の存在を見破る一つの判断材料にもなる. $\langle |E^2-1| \rangle$ の値が理論値よりも有意に小さいということは反射の強弱がすくない, すなわち merohedral twin により反射が重なることによって, 反射強度が平均化されるため, 強度の変化が小

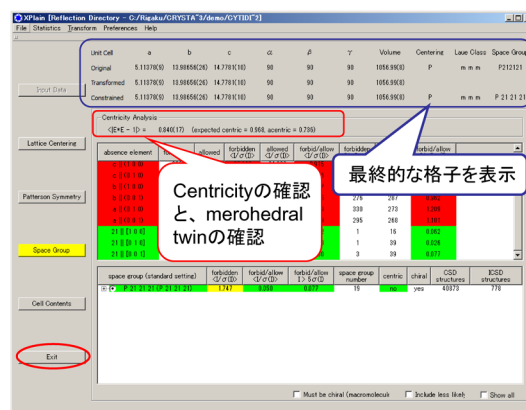


図 12. XPlain の画面.

空間群: *P2₁*

双晶則: -1 0 0 0 -1 0 1 0 1

BASF 0.5

最終結果:

*R*1=0.2106 → *R*1=0.0558*wR*=0.5204 → *wR*=0.1655

BASF=0.510(3)

Flack Parameter: -0.03(4)

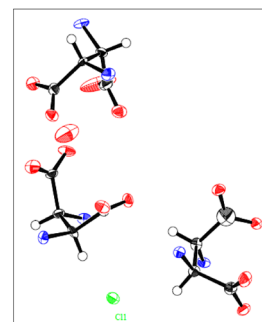


図 13. 双晶則を入れたときの解析結果.

さくになると考えることができる. 逆にこの値が小さいということは, merohedral twin の可能性があることを示唆している.

$\langle |E^2-1| \rangle$ の値は上記のように直接法の出力ファイルにより確認することができるが, 位相決定の前段階である空間群決定の際に, CrystalStructure 4.0 以降に搭載されている空間群判定プログラム「XPlain」を用いると, より早い段階で merohedral twin の可能性を認識することができる.

「XPlain」では, 格子変換, 対称心の有無の判定から空間群の決定までの各ステップを, 視覚的に検討しながら実行することができる. 最後の空間群を選択する段階で, $\langle |E^2-1| \rangle$ の値が計算され表示される (図 12).

図 10 に示す結晶は, 通常の解析を行った結果 *R*1 = 21%, *wR* = 52% となった. $\langle |E^2-1| \rangle$ の値が理論値よりも有意に小さいことから, merohedral twin の可能性を疑い, 可能な双晶則を検討した. その結果, 双晶則 -1 0 0 0 -1 0 1 0 1 をいれて精密化を進めたところ, *R*1 は 21.06% から 5.58%, *wR* は 52.04% から 16.55% へと改善された. 最終的には, Flack パラメータにより絶対構造の決定もできるほどの解析結果となった (図 13).

このように merohedral twin の場合, 双晶則の処理を行うだけで劇的に解析の質が変わることがご理解いただけたと思う.

7. おわりに

今回紹介した merohedral twin の場合のように、解析がある程度進んだ段階にならないと判断できないケースも多い。すべてを見破るのは容易ではないが、今回紹介したような各双晶の特徴を覚えておけば、「おや？ 変だぞ」と感じた時に双晶の可能性に思いいたることもできると考える。

これまで紹介して来たように、双晶であっても十分良好な結果が得られる場合もあるが、結晶化条件の検

討や別の結晶を用いるなどして単結晶を得た方が、その後の測定や解析が容易であることに変わりない。

参考文献

- (1) P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider and M. R. Sawaya: *Crystal Structure Refinement—A Crystallographer's Guide to SHELXL—*, Oxford University Press (2006).
- (2) 佐藤寛泰, 山野昭人: リガクジャーナル, **41** (2010), No. 1, 22–23.