

解説

## 放射光波長変調回折法の開発 —結晶構造因子の位相決定への応用—

小金沢 智之, 吉村 幸雄, 中村 尚武, 岩崎 博\*

立命館大学理工学部\*

### Wavelength-Modulated Diffraction

—Application to the Phase Determination of Structure Factors—

Tomoyuki KOGANEZAWA, Yukio YOSHIMURA,

Naotake NAKAMURA and Hiroshi IWASAKI

Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

A new diffraction method has been developed, in which the intensity of Bragg reflections is measured while continually changing the wavelength of the synchrotron radiation over a range in the vicinity of the absorption edge of an atom contained in the crystal. It is shown that the intensity gradient with respect to the wavelength of the  $hkl$  reflection is in a simple relation to the real and imaginary parts of the structure factor of that reflection and the phase of  $F(hkl)$  can be derived by solving simultaneous linear equations. The method is called the wavelength-modulated diffraction. Description is made on the apparatus designed and constructed for the wavelength-modulated diffraction measurements at the SR Center at Ritsumeikan University. Future prospects of the application of the method to various problems in crystallography and materials science are described.

#### 1. 波長変調回折法

多くのX線回折の本をひもといてみると、結晶によるX線回折の理論、X線回折の実験法は「単色X線」を前提として記述がなされている。これは回折現象を理解し、回折実験の結果を解析する場合、単色X線であれば事柄が単純化し、考えやすいからであり、自然科学一般にみられる前提であると云える。Bragg反射を回折実験によって記録すれば、強度プロファイルが現われるが、プロファイルの形から結晶に関する種々の情報を導き出そうとする場合、単色線であるから波長の分散の影響を考慮する必要がない。X線回折の本にはこの他に「白色X線」を用いるLaue法やエネルギー分散法の記述もなされている。しかし、これらの方法においても各原子面はそれぞれがBragg条件を満たす「一つの波長」のX線を選択して回折を起こすのであるから、現象としては「単色X線」の回折であると云ってもよいであろう。

ところで、結晶に入射するX線の波長を単色ではなく、一定の幅を持たせ、それによって回折を起こさせたら

どうであろうか？ この場合、結晶を静止させたままではLaue法と似たことになってしまうが、回転振動させると各原子面は波長幅の中に含まれるすべての波長のX線を回折し、独特の強度プロファイルが現われる。それがBragg反射の固有プロファイルとX線の波長幅プロファイルとのコンボリューションであることは言うまでもない。このプロファイルを「波長分散プロファイル」と呼ぶことにしよう。しかし、そのようなプロファイルが得られたとしても、どのような使い道があるのであろうか？ そして、一定の波長幅を持つ平行X線ビームを作り出す技術がないこと、また、連続波長スペクトルをもつ強力なX線源がないことなどの理由が加わって、X線回折の歴史の中では「波長分散プロファイル」に対する関心は皆無に近かった。

しかし放射光の出現は事情を大きく変えた。1982年にArndtら<sup>1)</sup>はモノクロメータ結晶を湾曲し、点光源から出る白色X線を回折させると一定の波長幅を持つX線ビームが作り出せることを示した。そして、波長幅の中に結晶内の特定の原子の吸収端が含まれるようにすれば、興味あ

\* 立命館大学理工学部 〒525-8577 草津市野路東1-1-1  
TEL: 077-561-2719 FAX: 077-561-2663 E-mail: iwaskih@se.ritsumeik.ac.jp

る情報が引き出せる可能性のあることを Daresbury の放射光源において実際に示した。湾曲モノクロメータ結晶を用いて波長幅を持つ X 線ビームを得るアイデアは、彼等より先に松下, Phizackerley<sup>2)</sup> が波長分散型 EXAFS の測定法の研究において提案している。しかしながらこの方法で得られる X 線ビームは平行ビームではなく, Bragg 反射の強度プロファイルにはビームの非平行性による分散の影響も入り, 純粋な波長分散プロファイルとはなっていない。

一定の波長幅を持ち, しかも平行な X 線ビームを作り出す方法としてモノクロメータ結晶の角度を連続的に変動させる, すなわち rocking 運動させるという仕方のあることが岩崎, 万木, 吉村<sup>3)</sup> によって示された。この場合, 出射ビームの位置が変動しないように結晶は 2 個とし, それらを反平行配置に置いて, 角度を変えるとともに一方を他方に対して平行移動させる。この方法では X 線の波長は一定の幅の中を時間的に変動しており, 正確な意味での

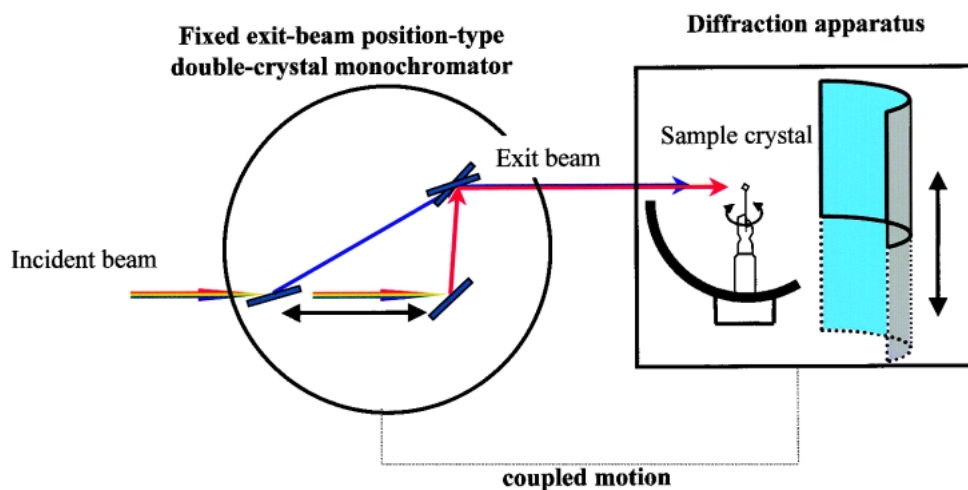


Figure 1. Diagram showing the essential part of the wavelength-modulated diffraction system<sup>4)</sup>. The wavelength of the exit beam from the double-crystal monochromator is changing continually and the sample crystal is doing oscillatory-rotation motion. Diffraction pattern is recorded on a moving imaging-plate detector.



Figure 2. Photograph showing the beamline BL-1 for the wavelength-modulated diffraction at SR Center at Ritsumeikan University.

「波長幅を持つ X 線」ではないが、実質的には同等の効果をもたらす。立命館大学の放射光源からの白色 X 線を出射ビーム位置不変の 2 結晶モノクロメータによって回折し、回転振動する試料結晶に入射して「波長分散プロフィール」を記録した。そしてこのような回折実験法を波長変調回折 (Wavelength-Modulated Diffraction, WMD) 法と名付けた。

波長変調回折法が提案されたのは原子による X 線の異常散乱現象を用いて結晶構造因子の位相を決定するためである。波長変調回折法の実際的方法としては、試料結晶を回折計に取り付け、一つの Bragg 反射に着目し、波長の変動の間に Bragg 条件がたえず満たされるように結晶の方位を変え、同時に計数管を載せた  $2\theta$  アームを動かしつつ強度を記録するという方法が思い浮かぶであろう。しかしこれでは一時に一つの Bragg 反射しか測定できないから、結晶構造解析に必要な多数の構造因子の位相を得ようとするときには非能率的である。岩崎ら<sup>3)</sup>は計数管の代わりに 2 次元検出器を採用し、それを試料結晶の周りに置いて多数の Bragg 反射を記録する方法を提案した。この提案を発展させて、小金沢ら<sup>4)</sup>は Bragg 反射の「波長分散プロフィール」をできるだけ正確にかつ効率的に記録するための 2 結晶モノクロメータと回折装置から成るシステムを設計、製作した。次にそれについて紹介する。

**Figure 1** はシステムの概念図である。立命館大学の放射光源は電子のビームエネルギーが 0.575 GeV とあまり大きくないが、電子の軌道半径が 0.5 m と小さく、そのため偏向電磁石からの光にはかなりの X 線成分が含まれている<sup>5)</sup>。この光をまずトロイダル型凹面鏡で反射し、図の左側に示した Golovchenko 型 2 結晶モノクロメータ<sup>6)</sup>に導く。結晶の角度の変動はパソコンで制御するが、このパソコンは同時に図の右側に示した回折装置に取り付けてある試料結晶の運動も制御する。時間的に変動する単色ビームは直径 1 mm のピンホールを通して試料結晶に入る。回折装置は基本的にはワイセンベルグカメラ方式であり、試料結晶の回転振動の軸は鉛直方向、検出器として用いるイメージングプレートの平行移動も鉛直方向になるようになってある。モノクロメータ結晶の角度の変動と試料結晶の運動は下で述べる事実を考慮して制御される。イメージングプレートに記録された回折図形は装置に組み込まれている読み取り装置で自動的に取り込まれる。システム全体の写真を **Fig. 2** に示す。

このシステムにおける Bragg 反射の「波長分散プロフィール」は次のようにして記録される。試料結晶の運動は一定の角度範囲内の回転振動であり、各 Bragg 反射に対応する逆格子点は次々と Ewald 球と交叉する。そのとき、波長が時間的に変動しているため、Ewald 球の半径も変動している。ある瞬間の Ewald 球に着目するとき、その球面上に乗っている逆格子点はその波長の X 線の Bragg 反射を生じ、次の瞬間には別の組の逆格子点が増大した

(短縮した) 半径の Ewald 球面上にあって Bragg 反射を生み出す。逆格子点の側からみれば、Ewald 球との交叉は半径が増大する (短縮する) 方向で連続的に起こるのではなく、その逆格子点の位置、試料結晶の運動速度、波長の変動速度などの因子によって決まる順序で起こる。二つの運動の相対的速度を変えれば交叉の順序は変わる。しかし波長の変動が何回も何回も繰り返されるならば、Ewald 球との交叉は“ランダム”に起こり、波長幅の中に含まれるすべての半径の球によって Bragg 反射が生ずる。つまり、Bragg 反射の波長走査が実現し、「波長分散プロフィール」が得られる。Bragg 反射の固有プロフィールの形が波長によって変わらなければ、「波長分散プロフィール」には Bragg 反射強度の波長依存性が現われているはずである。したがって、ここで肝要なことは交叉回数をできるだけ多くすることに加えて、試料結晶の運動速度と波長の変動速度を同期させないことである。次に、波長変調回折法による結晶構造因子の位相決定の原理について説明する。

## 2. 波長変調回折法による結晶構造因子の位相決定法

X 線の原子による異常散乱現象については多くの本<sup>7)</sup>に記述されているから、ここでは省略する。ただ、吸収端近傍で原子散乱因子が急激な波長変化を示すことがここでの眼目である。波長変調回折法において、入射線の波長幅の中に吸収端が入るようにしたとき、「波長分散プロフィール」に含まれている結晶構造因子の位相は以下に述べるようにして導き出せる<sup>3)</sup>。

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。いまこの結晶が軽原子主体の有機物結晶で、その中に含まれている重原子 (記号 H で表わす) が異常散乱するとする。H 原子の散乱因子は

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

の形をとる。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、 $\Sigma_H \cos \vartheta_H$  および  $\Sigma_H \sin \vartheta_H$  は H 原子の座標について和をとることを意味する。 $\vartheta_J$  も同様の量であり、 $\Sigma_J$  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  $\lambda$  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)式において正常散乱を表わす部分  $f_H^0$  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吸収端の近くで急激な波長変化を示す  $f_H'$  と  $f_H''$  の微分を含む項だけである。すなわち、

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

および

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

(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。

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

これが波長変調回折法による位相決定の主要点を示す式である。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、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、それから

$$\Phi(hkl) = \tan^{-1}\{B(hkl)/A(hkl)\} \quad (10)$$

によって位相  $\Phi(hkl)$  が得られる。 $\partial I(hkl) / \partial \lambda$  は「波長分散プロフィール」の吸収端近くにおける強度の波長に対する勾配として得られる。

結晶には対称中心のあるものとないものがあるが、最初に対称中心のある場合を考える。 $\Sigma_H \sin \vartheta_H$  および  $B(hkl)$  の中に含まれている  $\Sigma_J f_J^0 \sin \vartheta_J$  はゼロであるから、(9)式は

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

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、(11)式は次のような簡単な形になる。

$$\partial I(hkl) / \partial \lambda = 2 (\partial f_H' / \partial \lambda) \left( \sum_H \cos \vartheta_H \right) A(hkl). \quad (11')$$

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、例えば佐々木の表<sup>8)</sup> から計算によって求め、 $\Sigma_H \cos \vartheta_H$  は構造解析でよく用いられる重原子の位置決定法(例えば Patterson 法)により計算することができる。したがって(11')式から  $A(hkl)$  が求められる。

しかし実際の立場からは、(11)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られるほうがよい。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、 $\Sigma_H \cos \vartheta_H$  の正負から直ちに  $A(hkl)$  の符号がわか

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得られる $A(hkl)$ の絶対値に付与すれば、電子密度分布のFourier合成を行うことができる。

次に、結晶に対称中心のない場合であるが、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反射強度の波長に対する勾配を二つの波長、例えば吸収端の両側、において求めなければならない。あるいは $hkl$ 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の対、いわゆるBijvoet対についてそれぞれ強度の勾配を測定して組み合わせる方法もある。紙数の制限があるので前者については原論文<sup>3)</sup>に譲ることとし、ここでは後者について説明する。

$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の強度の波長微分は

$$\begin{aligned} \partial I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/\partial\lambda = & 2 \left\{ (\partial f'_H/\partial\lambda) \left( \sum_H \cos \vartheta_H \right) \right. \\ & + (\partial f''_H/\partial\lambda) \left( \sum_H \sin \vartheta_H \right) \left. \right\} A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \\ & + 2 \left\{ -(\partial f'_H/\partial\lambda) \left( \sum_H \sin \vartheta_H \right) \right. \\ & + (\partial f''_H/\partial\lambda) \left( \sum_H \cos \vartheta_H \right) \left. \right\} B(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (12) \end{aligned}$$

である。吸収端の長波長側では $A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \cong A(hkl)$  および $B(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \cong -B(hkl)$ と置くことができるから、(12)式は次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \partial I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/\partial\lambda = & 2 \left\{ (\partial f'_H/\partial\lambda) \left( \sum_H \cos \vartheta_H \right) \right. \\ & + (\partial f''_H/\partial\lambda) \left( \sum_H \sin \vartheta_H \right) \left. \right\} A(hkl) \\ & + 2 \left\{ (\partial f'_H/\partial\lambda) \left( \sum_H \sin \vartheta_H \right) \right. \\ & - (\partial f''_H/\partial\lambda) \left( \sum_H \cos \vartheta_H \right) \left. \right\} B(hkl) \quad (12') \end{aligned}$$

したがって実験によって(9)式と(12')式の左辺の量を知るならば、連立方程式を解いて $A(hkl)$ と $B(hkl)$ を求めらる。この場合、強度の波長に対する勾配は符号だけでなく、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。

### 3. Bragg 反射の強度勾配の測定と位相の決定

Figure 3 に立命館大学の放射光源において記録した波長変調回折図形の例<sup>9)</sup>を示す。試料はフェロセン誘導体の一つ $C_{36}H_{32}O_7Fe$ 結晶であって、Fe原子が重原子であり、そのK吸収端、0.1743 nm、の近傍で0.1722 nm から0.1797 nm の範囲で波長を変動させ、2で紹介した波長変

調回折システムを用いて記録したものである。この結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/a$ で、対称中心が存在している。通常のX線回折法により構造解析が行われているが<sup>10)</sup>、波長変調回折法による位相決定の有効性を試すためにあらためて実験を行った。波長が変動しているので、Figure 3 では各Bragg反射は伸びた斑点として現われている。波長変動の回数は104回であった。斑点の伸びはBragg反射に対応する逆格子点の位置によってその程度と方向がさまざまであるが、概して云えばBragg角の大きい反射ほど伸びは著しい。反射の形状を見やすくするために反射を拡大したものが図の中に挿入されている。右側が0215反射であり、伸びた斑点の中に強度の濃淡があるのが見える。イメージングプレート読み取り装置によって波長変動の方向に走査し、「波長分散プロファイル」としたものをFigure 4 に示す。矢印が吸収端の位置を示している。この反射の場合、吸収端の位置に強度の落ち込み、dip、がある。強度勾配は吸収端の長波長側で定義する。プロフ

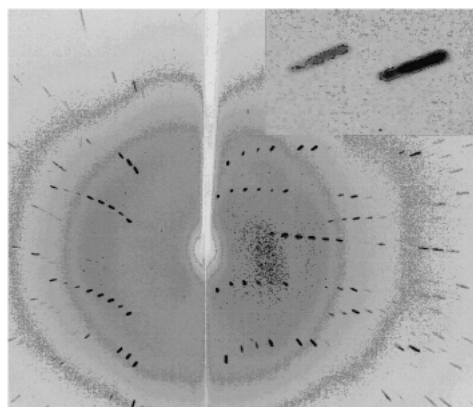


Figure 3. Wavelength-modulated diffraction pattern of  $C_{36}H_{32}O_7Fe$  crystal<sup>9)</sup>, the range of the wavelength change being from 0.1722 nm to 0.1797 nm. The Fe atoms are the anomalous scatterers with the K-absorption edge at 0.1743 nm. Bragg reflections are seen elongated due to the wavelength change. In the inset is shown a magnified image of the 0215 reflection (on the right), in which variation of the intensity is seen along the direction of elongation.

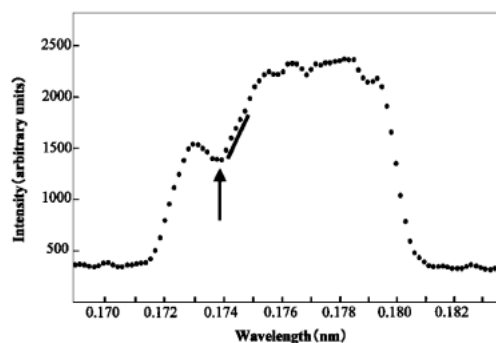


Figure 4. Intensity profile of the 0215 reflection<sup>9)</sup>. The arrow shows the position of the absorption edge and the thick bar indicates the intensity gradient.

ィルに書き加えた直線が勾配を示し、この反射ではそれが正であり、値は $1.65 \pm 0.04 \times 10^3 \text{ nm}^{-1}$ と求められた。これは比較的大きな値で、波長による強度変化が明瞭に現われている例である。強度変化の小さい反射も多数ある。他方、「波長分散プロフィール」において吸収端の位置で peak となっている、つまり強度勾配が長波長側で負になっている反射がある。その例を Fig. 5 に示す。この反射、201 反射、は波長変動幅を 0.1688 nm から 0.1768 nm にとって記録したもので、強度勾配の値は  $-1.02 \pm 0.06 \times 10^3 \text{ nm}^{-1}$  である。また、斑点の伸びが小さかったり（主として低角度領域の反射）、強度が非常に弱かったりして強度勾配を測定することができなかった反射もある。全部で 104 個の反射について測定ができたが、その中で強度勾配が負である反射の数は正である反射の数に比べてずっと少ないことがわかった。しかしこのことは  $A(hkl)$  の符号（位相）が負である反射の数が少ないことを意味しているわけではない。これについては後で触れる。

ところで、立命館大学の放射光源から出る光のスペクトルは、X 線領域においては波長の減少とともに（光エネルギーの増大とともに）強度が減少する形になっている<sup>9)</sup>。したがって「波長分散プロフィール」には試料結晶へ入射する X 線強度の波長依存性が反映されているはずである。しかし、ビームライン内の光の通路にはベリリウム膜が入れてあり、それによる吸収は波長の長い X 線ほど著しいので、波長依存性はスペクトルの傾きから予想されるよりはかなり緩やかになっている。回折装置の試料位置で実際に入射ビームの強度測定が行われ、その波長に対する勾配が  $0.44 \pm 0.02 \times 10^3 \text{ nm}^{-1}$  であることが明らかにされた<sup>9)</sup>。したがって、強度勾配が正の値を持つ反射は勾配が本来の値よりやや大きく見えており、一方、強度勾配が負の値を持つ反射は勾配が小さくなり、値が小さければ符号が逆転してしまっている。これが負の勾配を持つ反射の数が少ないことの原因の一つである。この点、放射光のスペクトルが X 線領域でほぼ平坦であるような大型光源、

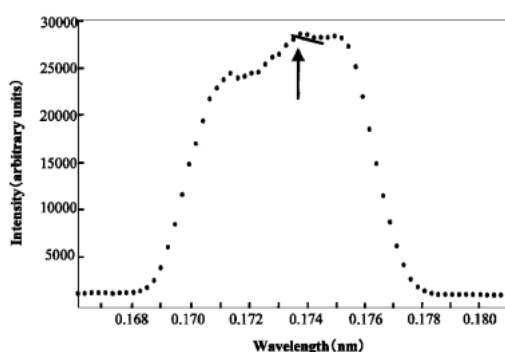


Figure 5. Intensity profile of the 201 reflection<sup>9)</sup>. The range of the wavelength change is from 0.1688 nm to 0.1768 nm for this reflection. The arrow shows the position of the absorption edge and the thick bar indicates the intensity gradient.

例えば SPring-8、が波長変調回折法にとって有利であることは言うまでもない。さて、 $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{Fe}$  結晶の 104 個の反射について得られた強度勾配の値は入射ビーム強度の波長依存性に対して補正がなされた。対称中心のある結晶であるから、符号（位相）の決定にとって必要なのは強度勾配の符号であり、実際に補正が行われたのは入射ビーム強度の波長依存性の影響で符号が変わる恐れのある反射だけであった。

強度勾配  $\partial I(hkl)/\partial \lambda$  の符号から (11') 式によって  $A(hkl)$  の符号（位相）を求めるには  $\partial f'_H/\partial \lambda$  および  $\Sigma_H \cos \vartheta_H$  の符号を知らなければならない。前者は吸収端の長波長側では正であることは自明である。後者は異常散乱する原子、この場合 Fe 原子、の座標についての和であり、構造解析において得られた構造因子の絶対値<sup>10)</sup>を用いての Patterson 合成図から読み取った座標から計算した。そしてその符号を各反射について得た。合成図から求めた座標は近似値であるから  $\Sigma_H \cos \vartheta_H$  の値には誤差が含まれているけれども、符号を変えるほどのことでないかぎり問題にならない。実際には符号が変わっていたのは和の値が小さいごく少数の反射に限られていた。Figure 4 および Fig. 5 にプロフィールを示した反射について云えば、 $\partial I(hkl)/\partial \lambda$  は前者が正の符号、後者は負の符号であり、 $\Sigma_H \cos \vartheta_H$  の符号もそれぞれ正と負であるため、 $A(hkl)$  の符号はともに正であった。

104 個の反射について得られた符号（位相）の一覧表は、紙数の関係でここでは省略して原論文<sup>9)</sup>に譲ることにするが、その中 101 個の反射で波長変調回折法によって決めた符号と構造解析の結果から計算された構造因子の符号が一致した。因みにこの構造解析では数学的方法の一つである直接法によって構造因子の符号が決められている。一方、一致しなかった反射 3 個についてしらべてみると、記録された「波長分散プロフィール」が滑らかな形となっておらず、勾配の決定に際して誤りが入ったと考えられる。

符号（位相）決定の結果を子細に検討してみると、構造因子の符号が正である反射の数と負である反射の数とにあまり大差はない。ところが上に述べたように、プロフィールの強度勾配においては正負の数にアンバランスがある。これは入射ビームの強度勾配が正の符号を持つことによる点もあるが、それよりも  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{Fe}$  結晶の構造因子の構造によるところが大である。すなわち、構造因子は Fe 原子の部分構造因子とその他の原子の部分構造因子とから成るが、前者が後者より優勢ではなく、しかもその部分構造因子の符号がその他の原子の部分構造因子の符号と反対であるような反射では勾配が負になるという事実がある。そしてそのような反射の数は全体の約 1/4 しかない。このような原因でアンバランスが生まれたのである。

#### 4. 波長変調回折法の利点と今後の展開

ここで、異常散乱現象を用いた位相決定法として最近盛

んに用いられるようになった多波長異常回折 (Multi-Wavelength Anomalous Diffraction, MAD) 法<sup>11)</sup>と波長変調回折法との比較について述べよう。MAD 法では Bragg 反射の積分強度が吸収端の近くの三つ、あるいはそれ以上の数の波長の X 線を用いて測られる。そしてこれらの強度を比較して位相が引き出されるのであるが、重要なのは強度が同じスケールで測られているという保証のあることである。しかし、異なる波長による測定は異なる時間帯で行われるから、放射光用蓄積リングの中の電子ビームの減衰による入射ビーム強度の時間変化の影響を避けることができない。そこで種々の方法で強度の規格化、いわゆるスケールリングが行われる。これに対して波長変調回折法では測定は 1 回だけであり、たとえ回折図形の記録中に入射ビーム強度の時間変化があったとしても、逆格子点と Ewald 球との交叉は“ランダム”に多数回起こるのであるから、時間変化は“平均化”されてしまい、プロフィールにはその影響が現われない。つまり、スケールリングの必要がないのである。これは波長変調回折法の大きな利点である。しかし、構造因子の絶対値を正確に求めるにはかならずしも最適ではない。ところが MAD 法では積分強度が測られるので、構造因子の位相が決まればその強度データからただちに構造解析へと進むことができる。事実、強度測定から原子配列の決定に至るプロセスが一貫して行えるプログラムが書き上がっており<sup>11)</sup>、便利である。MAD 法では各反射の構造因子がどのような位相を持っているかは表面に現われてこない。一方、波長変調回折法では、異常散乱する原子の位置情報を知っていれば、強度勾配から構造因子の位相が“見える”ので、単に構造解析の目的だけではなく、その結晶による回折現象にも興味がある場合には役に立つであろう。

試料結晶の中に含まれる異常散乱原子の濃度がどれくらいまでなら波長変調回折法が適用できるかについては、 $C_{36}H_{32}O_7Fe$  結晶の経験から云って質量比で 10% 程度である。また異常散乱原子の原子番号がどの範囲にあればよいかについては吸収端の波長によって決まり、K のみならず L 吸収端も用いるならば、そして大型放射光源で測定するならば、相当に広がる。なお、結晶に異常散乱原子と近接する原子番号を持つ別の原子が含まれている場合の取扱法については原論文<sup>3)</sup>に述べてあるので参照されたい。

上に紹介した波長変調回折法の応用例は対称中心を持つ結晶の場合であった。対称中心のない場合についても実験が行われている。ここで問題となるのは強度勾配の定量化で、「波長分散プロフィール」をいかに滑らかに記録するかは位相決定の正確度を決める。吸収端の短波長側には、よく知られているように、XAFS 振動が現われるが、これはこの目的にとって都合がよくない。長波長側だけで目的を達する方法が 2 で述べた Bijvoet 対の反射を使う方法である。

ここで、近年研究が進んでいる DAFS 法<sup>12)</sup>の測定との

関連について触れて置く。この方法では結晶からの特定の反射について吸収端の近傍で Bragg 反射強度の波長変化が測られている。測定はほとんどの場合、計数管によるステップ走査によっており、その結果得られるものは「波長分散プロフィール」に他ならない。この方法では吸収端の短波長側の振動に焦点が当てられるが、プロフィール全体の形には波長変調回折法で問題とする強度勾配が明瞭に現われている。そして反射によって強度勾配が正であったり負であったりしているのは興味深い。さらに、X 線の磁気散乱の研究においても「波長分散プロフィール」が測定されている<sup>13)</sup>ことを付け加えておこう。

さて、波長変調回折法の応用としては上に述べたものの他に、次のような応用があり得る。実験に用いる X 線の波長幅が一定であり、しかも正確にわかっているので、静止した結晶による回折を起こさせるとき、Laue 図形と似た図形が得られるけれども、各回折斑点を生じさせる X 線の波長を正確に知ることができる。これが Laue 図形との大きな違いで、Laue 図形では広い波長域にわたる白色線が用いられているので波長の高次成分による回折が同一斑点に重なっている<sup>14)</sup>。したがって回折斑点の強度を測ろうとすればこの高次成分の効果を考慮しなければならない。これに対して波長変調回折図形ではそのようなことがない。Figure 6 の上の部分に示すのは  $C_{36}H_{32}O_7Fe$  結晶を試料として記録した「静止結晶波長変調回折図形」であり、図形の下の部分には回折斑点の指数と X 線の波長を示す図が加えてある。入射 X 線の強度が波長幅の中でわ

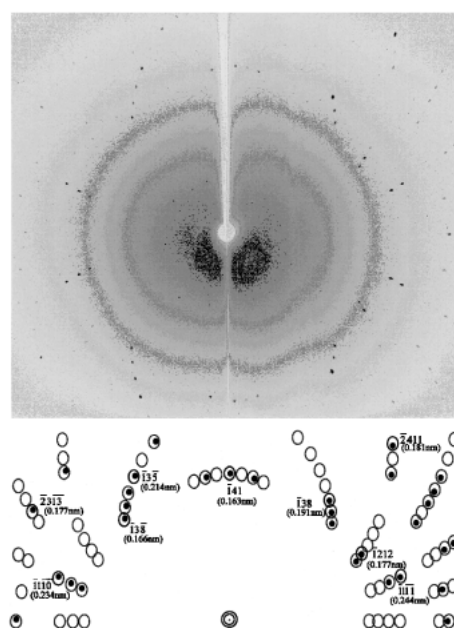


Figure 6. Wavelength-modulated diffraction pattern of  $C_{36}H_{32}O_7Fe$  crystal, in which the crystal is kept stationary while the wavelength of radiation is changed continually from 0.1548 nm to 0.2478 nm. The results of indexing and assignment of the wavelength are shown below for selected reflections.

かっているならば、各回折斑点について構造因子の値を求めることは容易である。もっとも、Laue 図形の場合に比べて回折斑点の数が少ないという問題があるが、結晶の方位を少し変えて図形を記録すれば第一枚目の図形に現われなかった反射が記録されるので心配はない。このような特徴から「静止結晶波長変調回折法」はゴニオメータの上に取付けて回転振動させることができないような、つまりワイセンベルグ法とかプリセッション法が適用できないような結晶の構造研究に応用できる。我々の身の周りにはそのような結晶、あるいは結晶材料が数多くある。「静止結晶波長変調回折法」は透過法に限らず、反射法でも記録できるので、応用範囲は広いと期待される。

なお、この研究に要した研究費の一部は文部省科学研究費、萌芽的研究（平成11年度）および基盤研究（平成12年度）、ならびに新エネルギー・産業技術総合開発機構地域コンソーシアム研究開発事業（平成10年度）による補助を受けて行われたものである。本研究遂行にあたって多大の協力をされた立命館大学の半田克己、頼リガクグループの山田 隆、庄司 孝の諸氏に謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) U. W. Arndt, T. J. Greenhough, J. R. Helliwell, J. A. K. Howard, S. A. Rule and A. W. Thompson: *Nature* **298**, 835 (1982).
- 2) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- 3) H. Iwasaki, T. Yurugi and Y. Yoshimura: *Acta Cryst.* **A55**, 864 (1999).
- 4) T. Koganezawa, K. Handa, N. Nakamura, Y. Yoshimura, H. Iwasaki, T. Yamada and T. Shoji: *Nucl. Instrum. Methods A*, (2001) in press.
- 5) H. Iwasaki, N. Kurosawa, S. Masui, S. Fujita, T. Yurugi, Y. Yoshimura and N. Nakamura: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 333 (1998).
- 6) J. A. Golovchenko, R. A. Levesque and P. L. Cowan: *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 509 (1981).
- 7) 例えば, R. W. James: *The Optical Principle of the Diffraction of X-rays* (G. Bell & Sons, London) p. 135 (1958).
- 8) S. Sasaki: KEK Report **88**, 1 (1989).
- 9) T. Koganezawa, Y. Yoshimura, N. Nakamura and H. Iwasaki: *Synchrotron Rad.* **8**, 1035 (2001).
- 10) N. Nakamura and S. Setodoi: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **319**, 173 (1998).
- 11) W. A. Hendrickson: *Science* **254**, 51 (1991).
- 12) L. B. Sorensen, J. O. Cross, M. Newville, B. Ravel, J. J. Rehr, H. Stragier, C. E. Bouldin and J. C. Woicik: in *Resonant Anomalous X-ray Scattering*, ed. by G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (Elsevier, Amsterdam) p. 389 (1994).
- 13) D. B. McWhan, C. Vettier, E. D. Isaacs, G. E. Ice, D. P. Siddons, J. B. Hastings, C. Peters and O. Vogt: *Phys. Rev.* **B42**, 6007 (1990).
- 14) J. R. Helliwell, J. Habash, D. W. J. Cruickshank, M. M. Harding, T. J. Greenhough, J. W. Campbell, I. J. Clifton, M. Elder, P. A. Machin, M. Z. Papiz and S. Zurek: *J. Appl. Cryst.* **22**, 483 (1989).