

分析機器解説シリーズ(88)

◆単結晶X線構造解析装置を用いた化学物質の迅速・精密構造決定P1

工学研究院応用化学部門（分子） 嶋越恒・有留功・久枝 良雄

トピックス

◆Pdナノ粒子の水素吸蔵P5

理学研究院化学部門無機化学研究室 山内 美穂・北川 宏

お知らせ

.....P8

分析機器解説シリーズ(88)

単結晶X線構造解析装置を用いた化学物質の迅速・精密構造決定

工学研究院応用化学部門（分子） 嶋越恒・有留功・久枝 良雄

1

はじめに

分子の形を直接見たい、そんな化学者の究極の目的に応える最も有力な手段として、X線結晶構造解析は日々進歩している。従来はX線結晶構造学を専門とした化学学者もしくはそれに準じた経験を有する、いわゆる“プロ”にしか扱えない難解な装置と思われがちであるが、近年のハード面・ソフトウェアの開発に伴い、X線発生装置の取扱い講習を受け、きちんとした機器操作法を学べば、誰でも自分の合成した化学物質の構造を目にすることができますようになった。本解説では、単結晶X線構造解析装置を用いた化学物質の構造決定までの流れを、装置解説をふまえながら紹介したい^{1),2),3)}。

2

X線構造解析装置の手順

単結晶X線構造解析装置の手順は、概ね以下の順で行われる。(1) 良質の結晶の作成と装置へのマウント、(2) X線回折測定、(3) 解析ソフトを用いた構造解析。結晶試料の作成に関しては、本機器解説の主旨とは異なるため、詳細は参考図書^{4),5)}を挙げるにとどめるが、結晶化の原則は三つ、すなわち「温度を下げる」、「溶媒を蒸発させる」、「蒸気を拡散させる」である。結晶化に成功したら、顕微鏡観察により良質な結晶を搜し出す。構造解析の正否は結晶の質に依存するのは言うまでもない。良質な結晶とは、大きさが0.2～0.3mm角くらいで立方体か球形に近く、外見がきれ

いでひび割れや表面の劣化がなく、小さな結晶の張り付きがないものである。概ねこのような結晶を用いればX線を照射した時にきれいな回折像が得られ、構造解析がうまくいくことが多い。

3 X線構造解析装置の仕様

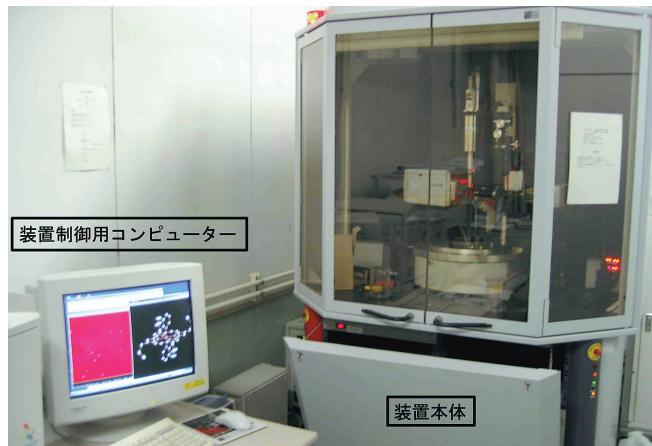


図1 単結晶X線構造解析装置の概観(Bruker SMART APEX)

単結晶X線構造解析装置の概観を図1に示した。エックス線は人体に重大な障害をもたらす可能性があるため、その発生機器の取扱いには細心の注意を取り扱わなければならない。ほとんどの装置は、装置本体が一体化しており、シャッターやビームストッパーおよび防X線カバーで操作者が被ばくしないような安全措置が取り扱われているうえ、隣接するコンピューターによって全て操作することができる。例えばブルカー・エイエックスエス社の最新のAPEX IIというシステムでは、リモートランにより別室から操作・モニターすることも可能である。結晶に照射するX線源としては、

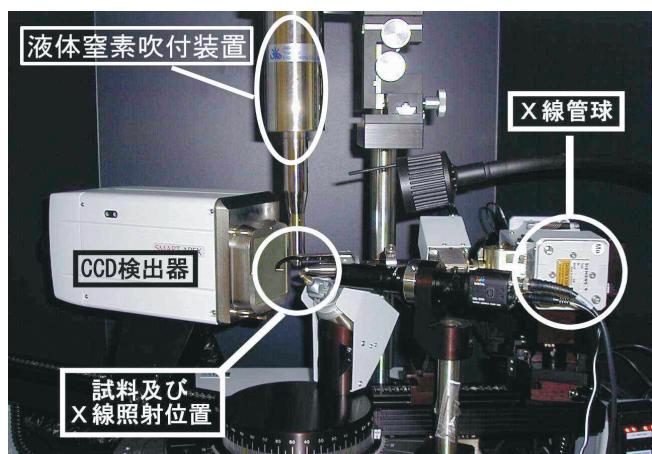


図2a X線回折装置の中心部

封入管型と回転陽極型（対陰極型）がある。図2aに示したのは封入管型管球の概観であり、陽極にMoおよびCuを用いた管球が常用されている。高電圧で加速された電子が陽極の物質に衝突して内殻の電子をたたきだし、そこへ上位の電子が落ちてきて発生する特性X線が取り出される。CuK α 線では波長1.54178 ÅのX線が、MoK α 線では波長0.71073 ÅのX線を利用することができるので、結晶の格子定数の大きさやX線吸収など、測定試料に応じて線源を選択することができる。



図2b 拡大写真

発生したX線は、コリメーターと呼ばれる筒を通して結晶に照射される（図2b）。これは使用するX線のビーム断面の大きさを決定するもので、サンプルに合わせてそのつど適当な大きさ（結晶がX線で完全に覆われる条件）のものを使用する。また結晶に入射しない余分なX線をカットしてS/N比を向上させるという意味も持つ。通常は金属製コリメーターが使用されているが、最近ガラスキャピラリーを材質とするものも開発されている（ブルカー・エイエックスエス社製：MonoCap）。ガラスキャピラリーチューブの全反射を利用してX線強度を増大することができ、約2倍のX線強度が得られ、構造解析の精度が大幅に向上する。

試料によっては、X線照射により劣化するものや構造上熱的に不安定なもの及び結晶溶媒の蒸発などにより結晶そのものが不安定なものもある。このような問題を解決するには、低温下での回折実験が有効である。図3に示すような液体窒素自動製造装置を用いれば、空気中の窒素ガスを分離膜により回収・液化し製造することができる。吹きつけ装置を用い



図3 液体窒素自動製造装置

て結晶に冷却した窒素ガスを吹き付けることにより（図2a）、～90Kの任意の温度でX線回折実験を行うことができる。本システムを用いれば、温度変化に伴う結晶構造の変化を追跡する事も可能であり、多様な研究に適用できる。

試料に照射されて回折したX線は、装置左部にある検出器によって検出される。検出器としては、古くはワイゼンベルグカメラなどを用いたX線フィルムが用いられていたが、その後シンチレーション計数管と呼ばれるシンチレーターによる発光と光電子増倍管による電子の增幅原理を利用した検出器が主流となつた。近年、イメージングプレートやCCD(charged coupled device)検出器などの二次元検出器の開発に伴い、データ収集時間が短時間化されるようになつた。二次元検出器は様々な特徴を有するが、最大の利点は文字通り二次元で回折X線を検出できる点である。例えば、従来のシンチレーション計数管（ポイントディテクター）を用いた検出法では、結晶格子が決まらないとデータ収集はできなかつた。何故なら格子を決めること、つまり指数付けをすることによって反射点が出るはずである場所に検出器を置く必要があつたからである。しかしながら検出器が二次元であればそのような必要がなく、一気に全てのデータを収集してしまい、あとで収集したデータを用いて格子を決定すれば良い。晶系が単斜晶系か斜方晶系か判断しづらい、または測定後に間違っていたことに気付くときもある。二次元検出器はそのような格子が曖昧なときでも極めて有効である。

4

構造決定例

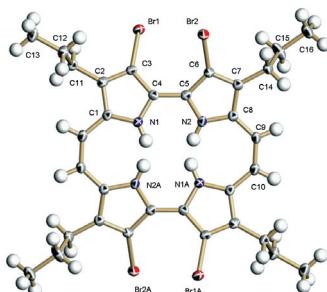


図4 X線構造解析例1

した例を示す。測定時間はわずか3時間（一次元検出器では数日かかる）であり、精度良く有機化合物の構造を明らかにすることができた⁶⁾。良質な結晶で反射強度が十分であれば、条件次第では1時間以内で測定が終了することもある。構造解析の流れは、得られた反射データを補正・整理し（指数付け）、晶系・空間群を決め、得られた構造因子をもとに、位相を決定し構造解析を行う。一連の操作はステップ・バイ・ステップで行え、ユーザーの行う作業は解析ソフトウェア上で手順通り導いてくれる。得られた構造の精密さは、R因子呼べる信頼度因子で評価できる。R因子は、構造因子の実測値と計算値の一致の程度を表し、最小自乗計算によりある程度の範囲内に収まるまで解析を繰り返すことになる。さらに最新の装置では、超強力なX線発生源と集光多層膜ミラーを用いることで、結晶サイズがわずか0.14x0.01x0.01 mmの極微小結晶（図5）の構造解析でさえも可能となっている⁷⁾。これがどの程度の極微小結晶かは、髪の毛のわずか1/10位の細さ！と言えば理解していただけるだろう。

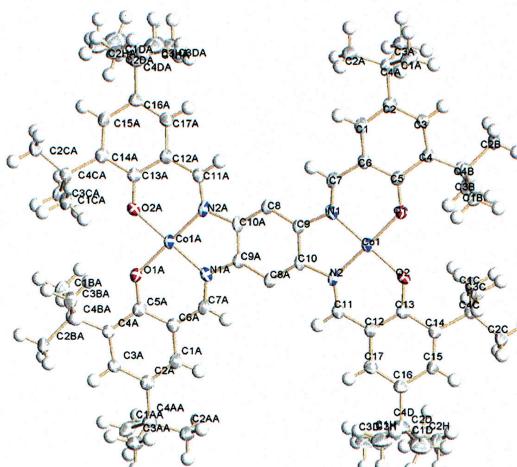
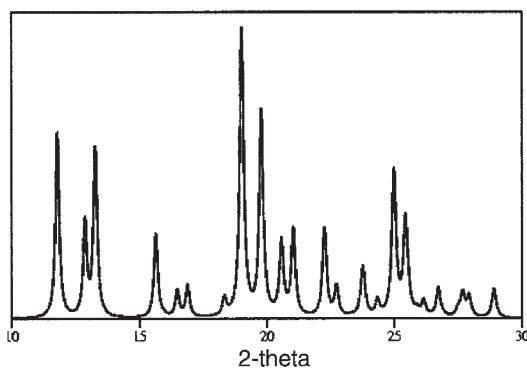


図5 極微小結晶のX線構造解析例：組成C66H86N4Co2O4

5 その他の機能

Bruker SMART APEXシステム^{⑧)}には、X線結晶学における様々な実験結果をシミュレートする機能が付属している。例えば、測定に用いた一粒の結晶サンプルから、粉末X線回折パターンをシミュレーションすることもできる。単結晶構造解析を行ったあと、しばしば問題となるのが「一粒の単結晶を使用して得られた構造が、残り全てのバルクの試料を代表するものになっているか」という点である。単結晶作りで苦労された経験がお有りの方は、この悩みを理解頂けると思う。しかしバルクの試料を用いて測定した粉末X線回折パターンと単結晶データから得られるシミュレーションの結果を比較してみれば、両者が同じ物かどうかの証拠が得られる。図6には、スクロースの結晶データからシミュレートしたパウダーパターン(a)と、パウダー専用の回折計で得られたパターン(b)を示している。両データが精度良く一致していることがお分かり頂けるだろう。

(a)



(b)

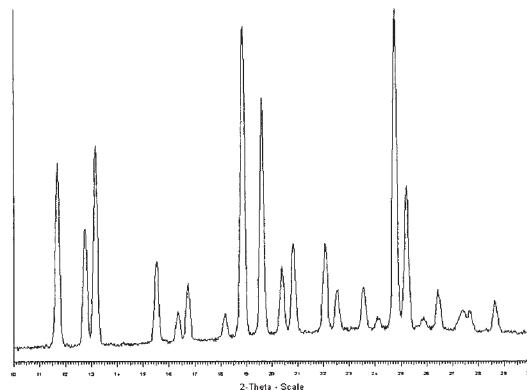


図6 (a)単結晶からのパウダーパターンのシミュレーション
(b)実測のパウダーパターン

6 おわりに

冒頭で述べたように、近年の機器開発の進展はめざましく、ユーザーフレンドリーな装置環境が出来つつある。良質な結晶さえ得られれば、誰でも簡単に構造解析を行うことができると言っても過言ではない。しかし得られたデータを解釈し、そこから有意な結論を導き出すのは研究者本人である。従って装置の構成、分析原理、およびX線結晶構造学の知識が未熟であると、間違った解釈や場合によっては機械が導き出した間違った答え（構造）をそのまま受け入れてしまうこともあります。装置が自動化されて節約できる時間は、有効に使うべきである。

参考文献

- 1) 安武則武著、「これならわかるX線結晶解析」、(2000)、化学同人。
- 2) 日本化学会生体機能関連化学部会編、「生体機能関連化学実験法」、第11章、(2003)、化学同人。
- 3) 桜井敏雄、「X線結晶解析の手引き」、(1983)、裳華房。
- 4) 大場茂、矢野重信編著、「X線構造解析」、(1999)、朝倉書店。
- 5) 日本化学会編、「実験化学講座10、回折」、(1990)、丸善。
- 6) I. Aritome, H. Shimakoshi, and Y. Hisaeda, *Acta Cryst. C* 58, o563 (2002).
- 7) H. Shimakoshi and Y. Hisaeda, unpublished result.
- 8) ブルカ－・エイエックスエス社のHP：
<http://www.bruker.co.jp/axs/index.html>

Topix

Pdナノ粒子の水素吸蔵

理学研究院化学部門無機化学研究室 山内 美穂・北川 宏

はじめに

金属をナノメートルのスケールまでサイズを小さくしていくと、物理的・化学的に興味深い性質が現れる。例えば、直径が数～数十ナノメートルの金のナノ粒子は、可視～近赤外領域の光を吸収するため鮮やかな色を呈し、それは粒子サイズによって変化する。また、バルクの金は化学的に不活性であると考えられているが、直径が2nmより小さくなるとCOの酸化において高い触媒能力を示す。¹このような金属ナノ粒子の特異な性質は、大きな比表面積とバルクと異なる電子状態に由来するものと考えられるが、詳細についてはいまだ明らかになっていない。著者らは金属ナノ粒子の特性を探るために新たなプローブとして“水素”に着目した研究を行っている。水素は-1～+1価まで連続的な電荷状態を取りうるため、様々な元素と化学結合することができる。また、最も小さく軽い元素である水素は金属固体中の原子間の微少な隙間に入り込み、金属と合金を形成する。したがって、金属ナノ粒子の水素吸蔵特性を調べることでナノ粒子の本的な性質を詳細に知ることができると考えられる。ここでは、バルクにおいて多量に水素を吸蔵することが知られているPdのナノ粒子の水素吸蔵特性について最近得られた結果を紹介する。

ポリマー被覆金属ナノ粒子の合成

金属ナノ粒子の水素吸蔵特性を評価するには、①金属粒子の粒径が均一であること、および②水素吸蔵時に粒子凝集が起こらないことが必要となる。高温・水素圧力下における粒子凝集を防ぐためには、金属表面をなんらかの化学種で被覆・保護する必要がある。著者らは、被覆剤として水溶性ポリマーであるポリ[N-ビニル-2-ピロリドン]をもちい（以後PVPと略す）、アルコールによる化学的還元法により①、②の条件を満足する金属ナノ粒子を得た^{2a, b)}。PVPは解離性の水素を含まず、金属表面と強い結合を作らないことから、金属ナノ粒子自体の水素吸蔵特性を評価するのに適し

ている。得られたPdナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像を図1に示す。この方法では、2-3nmほどのポリマー保護金属ナノ粒子（図1a）水溶液と金属塩との混合水溶液をアルコール還元することで、さらにサイズの大きいナノ粒子を作製することが可能である（図1b, 1c）^{2b)}。

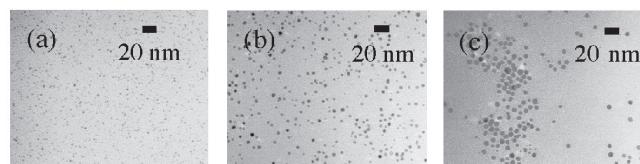


図1 ポリマー保護Pdナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真。
(a)粒径 2.8 ± 0.6 nm, (b) 4.4 ± 0.5 nm,
および(c) 7.0 ± 0.9 nm.

ポリマー被覆金属Pdナノ粒子の構造

作製したPdナノ粒子の構造を調べるため、輝度の高い放射光による粉末X線回折測定を行った（高エネルギー加速器研究機構の放射光科学的研究施設にて）。バルクPdの標準試料としてはPd黒を用いた。金属ナノ粒子の粉末X線回折の結果を図2に示す。ナノ粒子試料もバルクのPdと同様にfcc構造のパターンを示すが、各回折ピーク位置は粒子サイズが減少するにつれて低角度方向へシフトしていくことが分かった。これは、Pdにおいては金属のサイズ減少によって格子が広がることを意味している。AuやPtのナノ粒子では、サイズ減少により格子定数が小さくなることが知られて

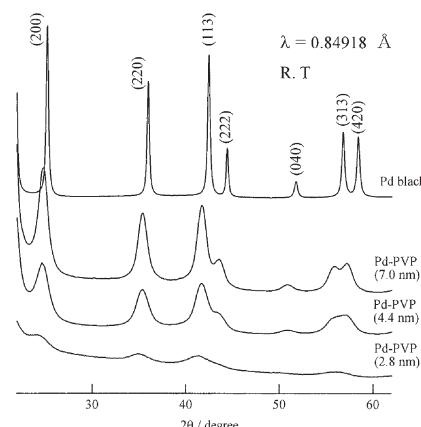


図2 Pdナノ粒子の粉末X線回折におけるサイズ依存性。

いるが³⁾、この結果からPdでは逆の傾向を示すことが明らかになった。次に、水素ガス共存下におけるPd黒およびPdナノ粒子（直径 $4.4 \pm 0.5\text{ nm}$ ）のX線回折パターンを図3に示す。図3aからPd黒は水素圧力が

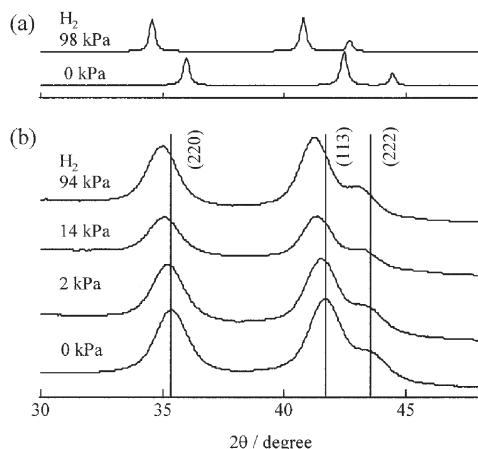


図3 (a)Pd黒および(b)Pdナノ粒子(粒径 $4.4 \pm 0.5\text{ nm}$)の粉末X線回折における水素圧力依存性。
(室温、波長 0.84918 \AA)

加わり水素を吸蔵すると、その格子は膨張し、回折ピークは低角度方向へシフトすることがわかった。直径 $4.4 \pm 0.5\text{ nm}$ のナノ粒子においても、水素圧力の増加とともに回折ピークが低角度側へシフトした(図3b)⁴⁾。この結果から、数ナノメートル程度のPdナノ粒子も格子内部に水素を吸蔵することが明らかとなった。いくつかのサイズの異なるPdナノ粒子の真空下および水素圧力 10^5 Pa 下における格子定数を粒子サイズに対してプロットしたものを図4に示す。真空下における

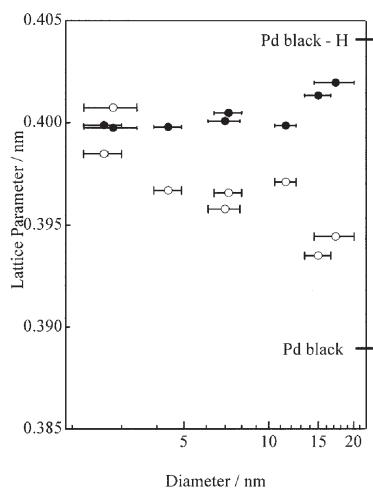


図4 PdおよびPd水素化物の格子定数におけるサイズ依存性。
真空下(○)および 10^5 Pa の水素圧力下(●)における格子定数。

Pdナノ粒子の格子定数はPd黒と比べると大きく、サイズ減少にともなって増加した。一方、 10^5 Pa の水素圧力下におけるナノ粒子の格子定数はPd黒よりも小さく、サイズ減少とともに減少した。これは、水素吸蔵による格子膨張による格子定数の増加量はPdのサ

イズ減少にともなって減少することを意味している。以上の結果から、Pdの水素吸蔵特性は粒径によって大きく変化することが明らかとなった。

ポリマー被覆金属Pdナノ粒子の水素吸蔵特性

合金の水素吸蔵特性は、平衡水素圧力を縦軸、金属中の水素濃度(H/M)を横軸としてプロットした水素圧力-組成等温(PCT)線から知ることが出来る。PCT線は気体の水素と金属の圧力相図である。はじめに、Pd黒のPCT線を示し(図5)、バルクPdの水素吸蔵挙動を簡単に説明する。Pdに真空状態から水素圧力を加えていくとPdと水素の固溶体(α 相)が形成される。

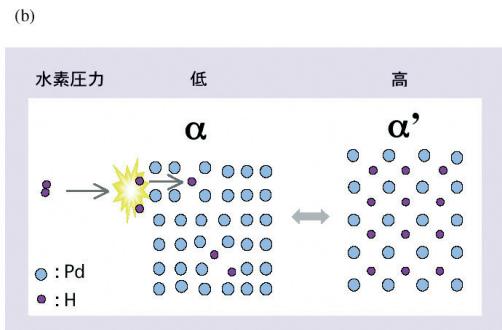
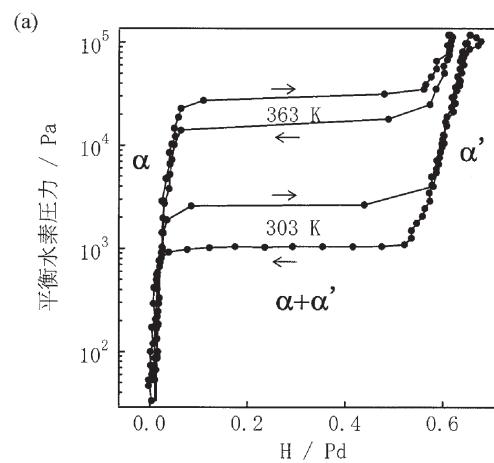


図5 (a)Pd黒の水素圧力-組成等温線と(b)Pdの水素吸蔵のイメージ

さらに水素圧力を加えていくとPd水素化物相が生成し、固相には固溶体相(α 相)と水素化物相(α' 相)の二相が共存するようになる。この領域では、水素の圧力を加えていくと α' 相の比率が増大して固相の水素濃度は増加するが、気相の圧力は一定に保たれる(プラトー領域)。平衡水素圧力がプラトーの圧力以上になると固相は水素化物相のみとなり、水素濃度は平衡水素圧力とともに増加していく。固相における固溶体相から水素化物相への変化は、化学反応を介した一次

の相転移現象であり、水素吸蔵過程と放出過程のプラトー領域における水素圧力にはヒステリシス現象が観測される。

図6に粒径 $2.6 \pm 0.4\text{nm}$ および $6.6 \pm 1.2\text{nm}$ のPdナノ粒子のPCT線を示す。粒径数nm程度のPdナノ粒子の水素吸蔵についてはこれまでにもいくつかの報告⁵⁾

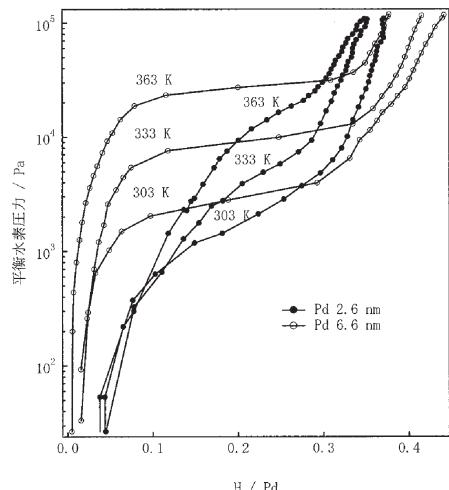


図6 Pdナノ粒子の水素圧力ー組成等温線

⁶⁾があるが、そのサイズ依存性や温度依存性についての詳しい研究は著者らが行った結果のみである。図6から、Pd金属のサイズが減少するにつれて α 相における最大の水素溶解度が増加し、二相共存状態の濃度領域が狭くなることがわかった。これは、ナノ粒子ではバルクよりも高い水素濃度まで α 相が安定に存在することを示している。また、金属のサイズが減少すると二相が共存する状態が不安定になることも二相共存領域減少の要因であると考えられる。したがって、Pdナノ粒子の水素圧力下における相挙動は、固溶体相の安定化と二相共存状態の不安定化の拮抗によって決まるものと推測される。また、二相共存領域の平衡水素圧力をみると、バルクのように一定とならず傾斜し、その傾きは粒径減少とともに大きくなることが分かつた。二相共存領域の平衡水素圧力の値は固溶体から水素化物への相転移にともなう熱力学的パラメータの変化量に依存することから、ナノ粒子におけるプラートー圧力の傾斜は、固溶体から水素化物が生成する際のエネルギー変化量がナノ粒子内部の水素吸蔵サイトによって異なるためであると予想される。Pdナノ粒子の水素吸蔵量はサイズによらず約 0.4 H/M とバルクの値(0.6 H/M)よりも小さいことが分かつた。ナノ粒子の表面原子数の全体に対する割合は、直径 2.6nm の粒子で45%、 6.6nm で20%と大きな違いがある。したがって、ナノ粒子における水素吸蔵量は表面の増大によるもので

はない。金属と水素の化学結合はそれらの電子状態により大きく変化することから、Pdナノ粒子における水素吸蔵量の変化はサイズ減少とともに金属の電子状態の変化に由来するものであると考えられる。

まとめ

バルク状態で多量に水素を吸蔵するPdは直径数ナノメートル程度の粒子になるとその水素吸蔵量が減少することが明らかとなった。これはサイズ減少とともに金属の電子状態の変化によるものと推測される。逆に考えると、金属の水素吸蔵特性はサイズにより大きく変化し、通常、水素を吸蔵しないと考えられている金属がナノメートルサイズにすることで水素吸蔵物質に変化する可能性があるということである。現在、当研究室においてバルクには存在しない水素吸蔵金属がいくつか発見されており、水素吸蔵金属ナノ粒子の探索はこれから進んでいくと期待される。

参考文献

- 1) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, 405 (1987).
- 2) (a) N. Toshima et al., *J. Phys. Chem.*, 95, 7448 (1991); (b) T. Teranishi and M. Mikio, *Hyomen*, 35, 439 (1997).
- 3) D. Zanchet, H. Telentino, M. C. Martins Alves, O. L. Alves, and D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.*, 323, 167-172 (2000); P. Zang and T. K. Sham, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 245502 (2003); K. Page et al., *Chem. Phys. Lett.*, 393, 385-388 (2004).
- 4) T. Ishimoto, M. Tachikawa, M. Yamauchi, H. Kitagawa, H. Tokiwa, and U. Nagashima, *Chem. Phys. Lett.*, 372, 503 (2003).
- 5) J. A. Eastman et al., *Phys. Rev. B*, 48, 84 (1993), R. J. Wolf et al., *Phys. Rev. Lett.*, 73, 557 (1994); N. Natter et al., *J. Alloys Compd.*, 253-254, 84 (1997); A. Pundt et al., *J. Alloys Compd.*, 293-295, 480 (1999).
- 6) C. Sachs, A. Pundt, R. Kirchheim, M. Winter, M. T. Reetz, and D. Fritsch, *Phys. Rev. B*, 64, 075408 (2001).

新規登録装置の紹介

研究室のご協力により以下の装置が登録装置(工学分室所属)として共同利用可能になりました。利用に際しては装置担当者にお問い合わせ下さい。登録装置は隨時募集しています。詳細はお知らせをご覧下さい。

〈1〉レーザーフラッシュ法熱伝導度測定装置

型式：アルバック理工製 TC7000
管理講座：工学研究院応用化学部門機能組織化学講座
装置管理者：石原 達己教授（内線3551）
装置担当者：石原 達己教授（内線3551）

〈2〉SQUID磁束計

型式：Quantum Design社製 MPMS
管理講座：工学研究院エネルギー量子工学部門物性物理学講座
装置管理者：河江 達也助教授（内線3813）
装置担当者：河江 達也助教授(内線3813)、日高雅子助手(内線3812)

〈3〉動的二次イオン質量分析装置

型式：ATOMIKA社製SIMS4000
管理講座：工学研究院応用化学部門機能組織化学講座
装置管理者：長村 利彦教授（内線3558）
装置担当者：田中 敬二助手（内線3560）

お知らせ

1) 中央分析センター(筑紫地区)核磁気共鳴(NMR)装置の改良及び地震被害について

日本電子製NMR装置(GSX500)は17年間共同利用装置として活躍してきましたが、老朽化のため改修し、新時代に合った最新の装置として生まれ変わりました。超伝導磁石は昔のまま再利用し、スペクトロメーターやプローブをバリアン テクノロジーズ ジャパン リミテッド製INNOVAへ改良・更新しました。3月18日(金)までに立ち上げ作業、概略説明が終わり、学内共同利用説明会を4月に予定しております。ところが、3月20日(日)の地震により、超伝導磁石がクエンチし、使用不能となりました。超伝導磁石はイギリスのOxford社製の物ですが、古くて修理が出来ません。現在、大学本部へ被害状況報告を行い、(中古もしくは新品)超伝導磁石購入のための資金提供をお願いしているところです。今のところ、何時頃復旧するか予定がたちません。学内共同利用研究者の皆様にはご迷惑をおかけしますが、今しばらくご辛抱をお願い致します。

2) 登録装置募集中です

中央分析センターでは全学的な分析機器の共同利用の一層の充実を図るため、「登録装置」を随时募集しています。

登録装置QandA

- 利用料金は?／各研究室で自由に設定できます。全額研究室に移算されます。
- 利用料金の計算は?／利用料金の計算及び移算手続きは分析センターが代行します。
- 装置の設置場所は?／現在設置されている場所です。移動する必要はありません。
- 負担が大きくなるのでは?／負担分を考慮して、利用経費を設定して下さい。
- 面倒では?／否定はできませんが、全学的視点から装置が効率的に利用でき、学内の相互協力の実現というメリットをご考慮いただければ幸いです。
- 手続きは?／登録装置システムにご賛同いただけましたら、「装置登録依頼書」(用紙はダウンロードするか、センターに要求して下さい)に必要事項をご記入の上、分析センターへお送りいただけだけです。

編集後記

3月の福岡西方沖地震からちょうど1ヶ月目に大きい余震があり、昨晩も震度4の余震がありました。福岡はこれまで地震とは無縁でしたので、建物等がこんなに被害を受けるとは予測しがたいことでした。地震の爪跡は今でも随所に深く残っています。大学全体でも精密機器等にかなり影響があったようです。世の中ではナノテク全盛ですが、どんなに科学が飛躍的に進歩したとは言え、地震の予知までは到達できません。このまま地震が収束していくことを切望するこの頃です。

九州大学中央分析センターニュース

第88号 平成17年5月19日発行

九州大学中央分析センター(筑紫地区)

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL 092-583-7870/FAX 092-593-8421

九州大学中央分析センター工学分室(箱崎地区)

〒812-8581 福岡市東区箱崎6の10の1
TEL 092-642-3832/FAX 092-642-3832

ホームページアドレス

<http://www.bunseki.cstm.kyushu-u.ac.jp>