

大学院生提案型課題（長期型）報告

放射光X線回折を用いた精密価電子密度解析による 分子性結晶の研究

東北大学 理学研究科

物理学専攻 微視的構造物性 原 武 史

名古屋産業科学研究所 澤 博

Abstract

本研究では放射光X線回折による価電子密度解析を分子性結晶に適応し、精密な価電子密度分布の観測に挑戦した。高空間分解能及び高精度で観測された価電子密度分布は波動関数に由来した微細な構造を示し、長距離電子相関まで考慮した理論計算の結果とも高い精度で一致した。この結果から、実験価電子密度分布は量子化学計算と直接比較可能であることがわかった。さらには実験価電子密度分布と量子化学計算を組み合わせることで、 π 軌道のような価電子の各軌道成分の実空間分布を分離・抽出することにも成功した。

1. 背景

化学結合は原子をつなぐだけでなく、分子に機能を与える上でも重要な役割を果たしている。近年、有機合成技術の発展により多種多様な機能性分子が開発され、従来の単純化された混成軌道の概念を超えた特異な化学結合が続々と発見されている。その機能性を理解し、分子設計へ役立てるためには、化学結合のメカニズムを理論的、実験的に明らかにすることの必要性がこれまで以上に高まっている。そこで筆者は量子力学的なモデルを用いずに結晶中の価電子密度分布を実験的に抽出する手法により、化学結合の詳細な情報を実験的に明らかにする研究に取り組んだ^[1]。

2. 研究手法

本研究ではCore Differential Fourier Synthesis (CDFS) 法が研究手法の中心的な役割を果たす。この手法では、単結晶X線回折によって得られる実験結晶構造因子から各構成原子の内殻電子の原子散乱因子への寄与を差し引いてからフーリエ変換する。これにより、フーリエ変換の打ち切りによるアーティファクトを最小限に抑え、価電子密度分布の異方性を抽出することができる^[2,3]。すなわち、量子力学的なモデルに依存しない電子状態の直接観測を

可能としている。価電子密度分布の正しい異方性を捉えるためには、回折強度の十分なダイナミックレンジと統計精度、高い空間分解能を持つデータの取得が必要である。

原理的に、X線回折で得られる強度は電子数の二乗に比例するが、ユニットセルに含まれる全電子の内、少数の電子（価電子）の情報を精密に観測するためには、 10^6 程度（あるいはそれ以上）のダイナミックレンジが要求される。このダイナミックレンジを保証する統計精度の測定を行うためには高輝度なX線の利用が必須である。また、実験室系のMo Ka線の波長（ $\sim 0.7 \text{ \AA}$ ）でこの手法を適応すると、異方性の空間分解能が低いために電子状態の理解が困難となる。以上の理由から、SPring-8などの高輝度・高エネルギーなX線を用いた高精度・高分解能なX線回折実験を実施することが必要不可欠である。

3. 研究課題

本研究で対象とした分子性結晶は一般に結晶構造の対称性が低く、複雑な位相の足し合わせにより平均的な回折反射強度が小さくなる傾向がある。また、軽元素を含むために熱振動の影響が大きく、高精度な電子密度分布を得る上で重要な高角領域の回折反射強度の減衰が著しい。これら分子性結晶に

一般的に見られる特徴は精密な価電子密度分布の観測を妨げる要因となる。そこで、本研究では測定・解析方法の見直しからはじめ、分子性結晶を対象とした精密な価電子密度解析を実現することを目標とした研究を行った。精度の高い検証を行うため、電子状態がよく知られている標準的な2つの分子としてアミノ酸の中で最も単純な構造を持つ Glycine ($C_2H_5NO_2$) と核酸の構成要素として知られる Cytidine ($C_9H_{13}N_3O_5$) の結晶を対象とした。

4. 実験および計算

SPRING-8 BL02B1にて単結晶X線回折実験をおこなった。X線のエネルギーはGlycineに対しては40 keV、Cytidineに対しては38 keVで行った。検出器は光子計数型半導体検出器PILTUS3 X CdTeを用いた。試料の温度制御には回折計に備え付けられたHe吹付け装置を用い、Glycineは45 K、Cytidineは35 Kで測定を行った。測定は $\Delta\omega = 0.1^\circ$ のfine slice法で行い、強度抽出は3D profile fitting法により行った。本研究で実施した検証では分子性結晶を対象とする価電子密度解析において、特に強度の小さい回折反射を精度よく測定・解析を行うことができるこのfine slice法とprofile fitting法の組み合わせが極めて有効であった。CDFS法による価電子密度解析におけるフーリエ変換ではGlycine ($C_2H_5NO_2$)、Cytidine ($C_9H_{13}N_3O_5$) の構成元素であるC,N,Oについて、それぞれ $1s^2$ を内殻電子とした。

長距離相関を考慮することで高精度な計算を可能とするLong-range corrected density functional theory (LC-DFT) による理論計算^[4]を共同研究者である長谷部匡敏様 (北大)、常田貴夫教授 (北大)、武次

徹也教授 (北大) に実施頂いた。計算はGaussian 16 Rev. A. 03プログラムを用いて、LC-BLYP汎関数 ($\mu = 0.47$)、cc-pVTZ基底関数の組み合わせで行った。

5. 実験結果と考察

まず、Glycineの結果について述べる。図1にCDFS法により観測された実験価電子密度分布と等方的な原子散乱因子 (等方性原子モデル) から計算した全電子密度分布を示した。各原子の等方的な電子密度分布が包絡的に重ね合わさることで、分子全体にわたり滑らかな分布を示す。一方、実験価電子密度分布では、所々が途切れたような複雑な離散構造を持つ。これが本質的であるかを明らかにするため、特に中心の炭素-炭素単結合について波動関数を用いた単純な結合モデルによる考察を行った。

炭素-炭素単結合は、炭素の価電子である2s軌道と2p軌道による混成軌道が炭素原子間において同位相で重ね合わされた結合性軌道を作ることによって形成される。このとき2s軌道は原子中心から0.2 Å程度の距離に波動関数の振幅がゼロとなる節 (ノード) を持つことから、結合性軌道波動関数においても炭素原子周りにノードが生じることになる。これが実験価電子密度分布における炭素原子周りで離散的なノード構造が見られた理由である。

続いて、結合中心付近の実験価電子密度分布に注目すると、電子密度が薄くなっていることがわかる。結合性軌道における原子間の波動関数の重なりによるこのような分布を示すことは直観的には理解できない。

そこで、高精度なLC-DFT計算を実施した。DFT計算では実験から得られた構造パラメータを構造最適化せずに使用しており、実験価電子密度と直接比

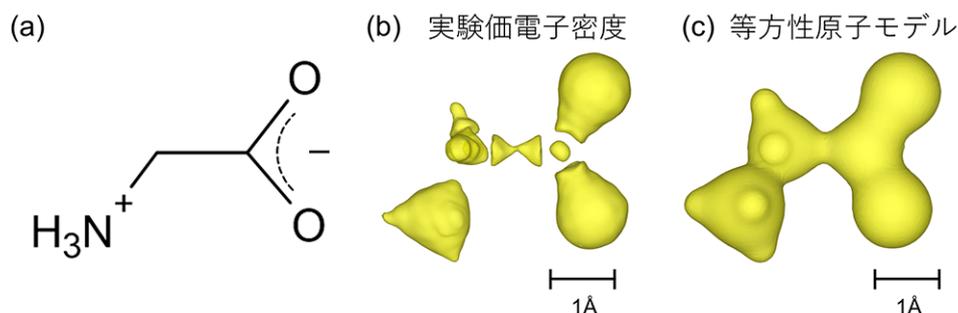


図1 in situ XAFS測定。(a) in situ XAFS測定に用いた電解セルの概観、(b) BL14B2において構築した実験のセットアップの写真、(c) 得られたRh K端XANESスペクトル。文献1より一部改変し掲載。

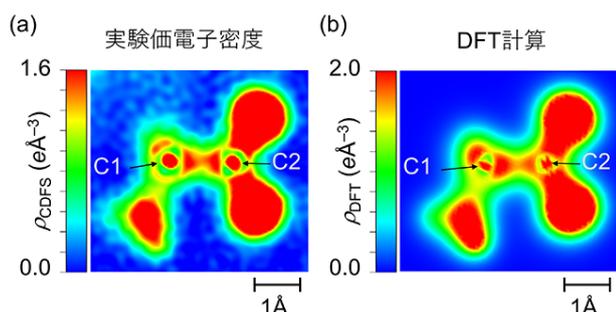


図2 Glycineの (a)CDFS法および (b)DFT計算による価電子密度分布の二次元カラーマップ。

較できるように、全電子密度分布から各原子の $1s^2$ 軌道に対応する内殻電子軌道の寄与を差し引いた。図2 (a), (b) に示すように理論価電子密度分布は全体的に実験価電子密度分布と高い精度で一致を示し、原子周りで見られるノード構造や炭素-炭素結合中心で電子密度が薄くなるなど微細な構造を含めて良く再現している。この結果は、電子相関の影響を含んだ分子軌道状態を実験的に捉えており、理論計算と直接比較できる精度と分解能、波動関数の微細な構造を含めた議論が可能であることを示している。

このように精密価電子密度解析が理論計算と直接比較できる精度と分解能に達したことで両者を組み合わせたより高度な解析が可能となる。ここでは、五員環と六員環がつながったような分子構造を持

つCytidineに注目し、価電子内の π 結合のみの抽出に挑戦した。六員環内の炭素-炭素間で形成される π 結合は分子平面内にノードを持ち、分子面垂直方向に伸びた分布を示すことが期待される。まずは π 結合をもたない単結合部位の実験価電子密度分布の結合軸上断面図を確認した。例えば、五員環の C3-C4 結合二次元断面図をプロットすると (図3 (a) 上部)、 σ 結合の特徴である軸対称な分布が観測された。次に、 π 結合の寄与が期待される六員環の C1-C2 結合についてみると、同様に軸対称な分布が得られた (図3 (a) 下部左側)。これは π 結合と σ 結合が空間的に混在する価電子密度分布全体の特徴を反映している。そこで、理論計算の結果と組み合わせて実験価電子密度分布から π 結合のみを抽出する。二重結合は、 $2s2p$ 混成軌道による 2σ 結合と、余った $2p$ 軌道間で形成される π 結合から構成される (図3 (b))。このうち、エネルギー的に安定な 2σ 結合に相当する電子密度について理論計算から抽出した電子密度分布を、実験で観測された価電子密度分布から差し引けばよい。その結果が図3 (a) の下部右側である。

この結果の電子分布は、分子面内ではノードとなっており、分子面に垂直方向に伸びた分布が得られ、予想される π 電子分布の異方性と一致する。理

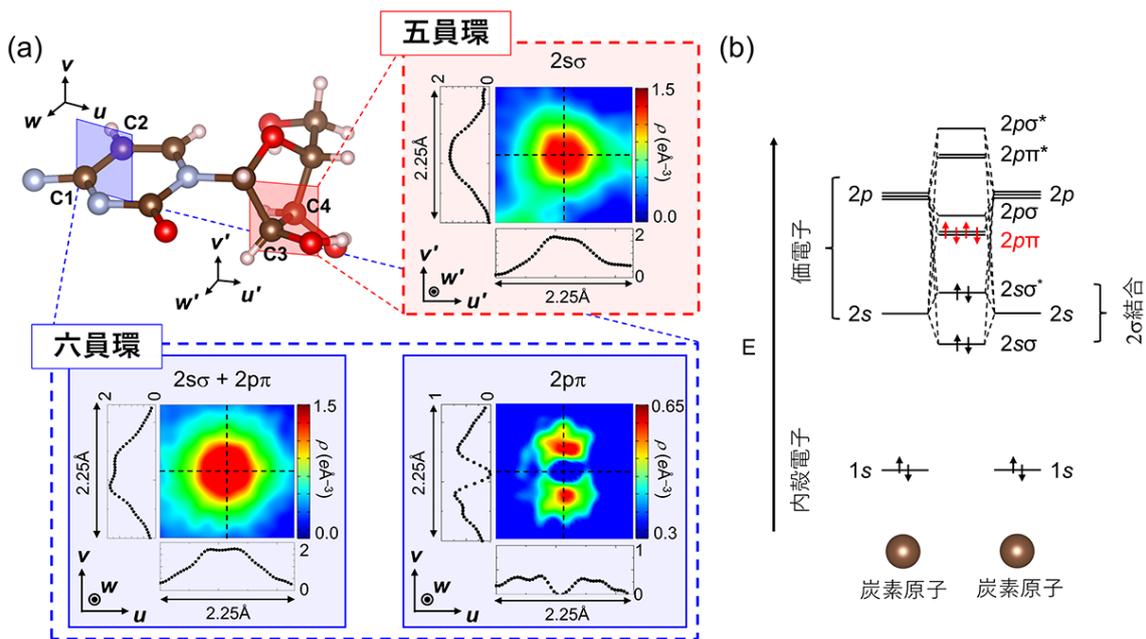


図3 Cytidineにおける π 結合の可視化。(a)実験価電子密度分布における C3-C4 結合の断面を赤の破線枠内に、C2-C1 結合の断面を青の破線枠内に示す。(b)単純化された C=C 結合のエネルギー図。

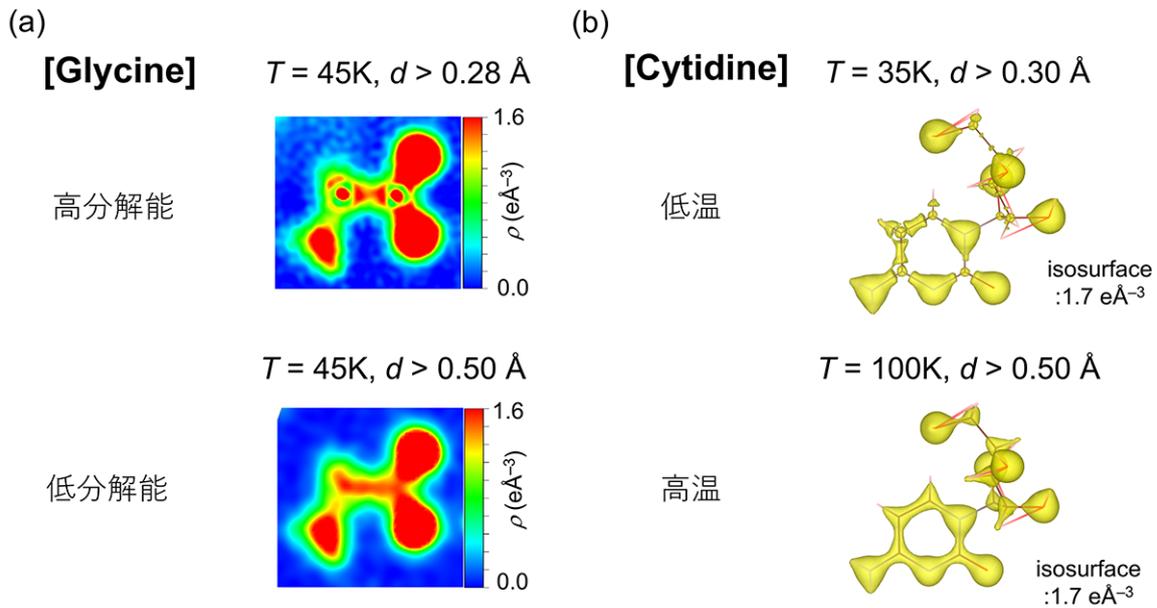


図4 (a)45KのGlycineの回折データ ($d_{\min} = 0.28 \text{ \AA}$) について、 $d > 0.28 \text{ \AA}$ までの反射を用いた高分解能な価電子密度解析結果 (上) と、 $d > 0.50 \text{ \AA}$ までの反射を用いた低分解能な価電子密度解析結果 (下)。低分解能な価電子密度分布では、ノードなどの微細な構造が見られない。(b)35 K (上) 及び100 K (下) で測定したCytidineの価電子密度解析結果。測定温度が高いと観測可能な d 値が狭まり、分解能が低下する。

論計算と組み合わせ、分子軌道をエネルギー的に分解することで、選択的に分子軌道の実空間分布を明らかに出来ることが実証された。

最後に、回折データの空間分解能と得られる価電子密度分布の関係について示す。ここでは、観測された最も高角の回折反射の面間隔 $d (= \lambda/2\sin\theta)$ を価電子密度分布における実空間分解能と定義する。これまで議論してきたようなノードなどの微細な構造を観測するためには、高い空間分解能データを取得する必要がある。分解能による価電子密度分布の差について図4 (a) に示した。高分解能データ ($d > 0.28 \text{ \AA}$) の場合の高分解能データでは、ノードなどの微細な構造が明瞭に観測されているのに対して、低分解能データ ($d > 0.50 \text{ \AA}$) ではこれらは見られない。このことが、実験室系の回折実験では価電子の詳細が明らかにできない理由である。電子状態の本質的な理解のためには、 d 値が 0.30 \AA より小さな回折反射強度を十分な統計精度で観測しなければならない。価電子密度解析では、高エネルギーかつ高輝度なX線を利用することが望ましい。

また、高角領域の回折反射の測定には温度の影響も無視できない。特に構成原子の異方的な熱振動は、電子密度分布の高角領域の回折反射に大きく影響す

る。高エネルギーのX線による実験であっても、熱振動の影響が大きく有効的な空間分解能が不足する場合には、細かな構造が見えない滑らかな分布が得られてしまう (図4 (b))。したがって、理論計算と直接比較できる価電子密度分布を得るためには、大型放射光施設の高品質なX線を利用することに加えて、そのX線の品質を最大限に活かすための実験環境の構築にも追求する必要がある。

6. 総括と今後の展望

本研究では、放射光X線を用いた精密単結晶X線回折実験を行い、GlycineとCytidineの価電子密度分布を観測した。観測された価電子密度分布は波動関数の性質を反映した複雑な構造を示し、最先端の高精度DFT計算の結果とも極めて一致を示した。これは、これまで分光学的な実験手法により得られるエネルギーとの一致を主な研究指針として発展してきた理論計算が、実空間においても実験とよく整合することを明確に示す結果となった。これにより実験と理論計算を組み合わせた解析の可能性がさらに広がり、分子軌道がエネルギー的に分解されることに注目することで、 π 結合のような各軌道の抽出が可能であることを示した。これらの手法を可能と

するためには、SPring-8の高品質な放射光のポテンシャルを最大限に活かす必要がある。

本研究では、古くから極めて精密に調べられてきた標準的な分子を用いてこの手法の信頼度について検証した。今後は、高機能な分子性結晶、複雑な相互作用が内在する系、特異な化学結合を実現する系などへ研究対象を拡張していく。

参考文献

- [1] T. Hara, M. Hasebe, T. Takao, T. Naito, Y. Nakamura, N. Katayama, T. Taketsugu, and H. Sawa, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, (2024) 23825.
- [2] S. Kitou, T. Fujii, T. Kawamoto, N. Katayama, S. Maki, E. Nishibori, K. Sugimoto, M. Takata, T. Nakamura, and H. Sawa, *Phys. Rev. Lett.* **119**, (2017) 065701.
- [3] S. Kitou, T. Manjo, N. Katayama, T. Shishidou, T. Arima, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Nakamura, T. Yokoyama, K. Sugimoto, and H. Sawa, *Phys. Rev. Res.* **2**, (2020).
- [4] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, (2001) 3540.

原 武史 HARA Takeshi

(現所属)

国立大学法人 東北大学
理学研究科 物理学専攻 微視的構造物性
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3
TEL : 022-795-5600
e-mail : takeshi.hara.d2@tohoku.ac.jp

(課題遂行時の所属)

国立大学法人 名古屋大学
工学研究科 応用物理学専攻
〒466-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

澤 博 SAWA Hiroshi

(現所属)

名古屋産業科学研究所
〒464-0819
愛知県名古屋市千種区四谷通1丁目13 ノア四谷ビル2F
e-mail : hiroshi.sawa@nagoya-u.jp

(課題遂行時の所属)

国立大学法人 名古屋大学
工学研究科 応用物理学専攻
〒466-8603 愛知県名古屋市千種区不老町