

琉球大学学術リポジトリ

Bis-t-butylammonium tetrachlorozincateの結晶構造決定

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2008-03-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 堀内, 敬三, Horiuchi, Keizo メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/5374

Bis-*t*-butylammonium tetrachlorozincate の結晶構造決定

堀内 敬三

琉球大学理学部海洋自然科学科

Keizo HORIUCHI

Crystal-structure determination of bis-*t*-butylammonium tetrachlorozincate

Department of Chemistry, Biology and Marine Science, Faculty of Science,
University of the Ryukyus, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213

Abstract

The crystal structure of bis-*t*-butylammonium tetrachlorozincate $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2[\text{ZnCl}_4]$ was determined at room temperature to be monoclinic with space group of $P2_1/n$ by the single-crystal x-ray diffraction method. Lattice constants are $a=17.382(2)$ Å, $b=12.221(1)$ Å, $c=17.646(2)$ Å, and $\beta=115.95(1)^\circ$ and $Z=8$.

はじめに

我々はイオン結晶、特にアニオンが四面体あるいは八面体の簡単な構造を持つ錯体であるイオン結晶の構造相転移を調べている。構造相転移とは、二つの結晶相の間の相転移（これを固相間相転移という）のうち、結晶構造の僅かな変化を伴って起こる相転移のことで、例えば、超伝導転移や磁気相転移などの固相間相転移は一般に構造相転移とはいわない¹⁾。物質のミクロな構造に関する知見は、どのような物性の研究においても基本的で必須のものであるが、特に構造相転移の研究においては欠くことのできないものである。我々は単結晶X線回折法でイオン結晶の構造決定を行っているが、原子・分子レベルで物質の構造を研究する手段として回折実験が持つ重要性は今日益々増大している。これは例えば、タンパク質の構造を研究する上で現在X線構造解析の果たしている役割を考えてみれば分かることである。この点を鑑みても、卒業研究でX線構造解析を経験することは、教育上大変意義のあることであると考えている。

我々は β - $\text{K}_2[\text{SO}_4]$ 型構造（斜方晶系、空間群 $Pnma$ ）を持つ $A_2[\text{MX}_4]$ 型イオン結晶 ($[\text{MX}_4]^{2-}$ は四面体錯イオン； $M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ； $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の構造相転移を研究している。この系には不整合相、強誘電相、強弾性相などを示したり、逐次的に構造相転移を起こ

したりする化合物が多く見つかっており、これまでも広く研究されている系である。カチオンAとしては、アルカリ金属やアルキルアンモニウムイオンなどの他に、テトラメチルアンモニウムイオン $[N(CH_3)_4]^+$ が使われる。 $[N(CH_3)_4][MCl]$ はこの系の中でも特によく調べられている物質群の一つである。 *t*-ブチルアンモニウムイオン $[(CH_3)_3CNH_3]^+$ はテトラメチルアンモニウムイオンと同様に、その分子構造が近似的に球形であると見なすことが出来るイオンであるが^{2, 3)}、これまでこのイオンをカチオンとした $A_2[MX_3]$ 型結晶の構造相転移の報告例は我々の知る限りない。我々はこれまでにこの結晶が404 Kで秩序-無秩序型の一次相転移を示すことを見出している^{2, 3)}。ここでは、 $[(CH_3)_3CNH_3]_2[ZnCl_4]$ の室温における結晶構造をどのように決定したか報告する。

実験

表題化合物の単結晶は、化学量論比の *t*-ブチルアミンと $ZnCl_2$ を塩酸に溶かし、その溶液を P_2O_5 を入れたデシケータ中に置き、その中でゆっくりと溶媒を蒸発させることにより得た。

単結晶X線回折はNonius CAD-4 回折装置を用いて、室温で測定した。これは4軸型の回折装置で、グラファイトで単色化された $Mo K\alpha$ 線 (波長0.71073 Å) を使用した。反射データは Lp 補正および吸収補正を行った。初期構造 (初期位相) の決定は直接法で行い、構造の精密化は完全行列最小二乗法で行った。これらの計算はVAX station 4000上でプログラムパッケージMolEN⁴⁾ を使って行った。水素原子の位置は決定していない。非水素原子は非等方的温度因子で精密化している。結晶データ、測定条件、構造解析法を表1に示す。

結果と考察

単結晶X線構造解析は大きく分けると、試料の作成、回折実験、構造解析、の三つの過程からなる。

1. 単結晶試料の作成

単結晶X線構造解析において、一番重要なことは良質の単結晶試料を用意することである。試料がよければ精度のよい反射データがより短い時間に測定でき、構造解析も容易である。逆に試料が悪ければ測定時間も長くなるし、データの質が悪いために解析に時間がかかり、構造解析が出来たとしても結果が怪しかったり、解析そのものがうまくいかない可能性も高くなる。表題化合物 $[(CH_3)_3CNH_3]_2[ZnCl_4]$ の結晶構造解析は最初、1996年度の卒研究生が試みたがうまくいかず、次年度の卒研究生が成功した。これは測定に使用した単結晶試料の結晶性の違いによるものであると考えられる。二人の作った試料の質にどれ程の差があったかは断定できないが、これまでの経験上、それほど大きな差があったわけではないと思われる。

X線を測定する場合、我々は予め溶液内に沈殿している単結晶を幾つか取り出し、測定できるように試料を成形してガラスキャピラリーにセットしたものを複数用意しておいてから、実験を始める。(結晶の大きさ (crystal size) は一片が0.3~0.4mm程度が適当である。これより大きいのは不適切であるが、小さい方は0.1mm程度までなら測定可能である。 $[(CH_3)_3CNH_3]_2[ZnCl_4]$ の場合、少し大きめで、 $0.50 \times 0.44 \times 0.41$ であった。吸収補正 (absorption correction type) は結晶の外

表1 結晶データ、測定条件および構造解析法

Chemical formula	$C_8H_{21}Cl_4N_2Zn$
Formula weight	355.48
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Lattice constants	$a / \text{\AA}$ 17.382(2)
	$b / \text{\AA}$ 12.221(1)
	$c / \text{\AA}$ 17.646(2)
	$\beta / ^\circ$ 115.95(1)
Volume of unit cell / \AA^3	3370.6(7)
Formula unit per cell	8
Density	$D_x / \text{g cm}^{-3}$ 1.401
	$D_m / \text{g cm}^{-3}$ 1.40(2)
Number of reflections for cell measurement	25
θ range / $^\circ$	4–18
Linear absorption coefficient / mm^{-1}	3.168
Crystal shape	plate
Crystal color	colorless
Crystal size / mm^3	$0.50 \times 0.44 \times 0.41$
Data-collection method	ω - 2θ scans
Absorption correction type	empirical via ψ scans
Transmission factor	0.7332–0.9990
Number of reflections measured	9119
Number of independent reflections	8456
Number of observed reflections	3292
Criterion for observed reflections	$I > 3.0\sigma(I)$
Maximum value of $\theta / ^\circ$	28.41
hkl range	$h = -23 \sim 0$ $k = 0 \sim 16$ $l = -23 \sim 13$
Number of standard reflections	3
Interval Frequency / min	120
Intensity decay / %	<0.38
R^a	0.041
ωR^a	0.064
S	2.314
Number of reflections used in refinement	3292
Number of parameters	272
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.03
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.5026
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.000
Extinction coefficient	0.93×10^{-7}

a) refinement on F

形が不規則なものにも一応対応できる半経験的方法を用いているが、可能なら球形に近い形にする。これにはボンドの方法⁵⁾が用いられるが、 $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2[\text{ZnCl}_4]$ の場合、結晶がもろいので球形に成形することは出来なかった。)このとき、用意しておいた複数の単結晶試料のうち、最初の試料で構造解析がうまくいかななくても、次のあるいは次の次の試料で成功するということがよくある。つまり、ピーカーの底に沈殿している多数の単結晶は、同じ条件で出来ているように思えるが、厳密には各々の単結晶でその結晶性が僅かに異なっているということである。このように、単結晶試料が得られたとしても、最初の試料で構造解析に成功するとは限らないので、幾つか測定試料を変えて測定を試みる必要がある。それでも駄目なら、試料を再結晶したり、別の方法で合成し直したりして、別の単結晶試料を試すようにする。97年度の学生は前年度の学生が作った試料を再結晶させて測定試料を作成した。

試料は不安定なものもあるので、単結晶が出来たらできる限り速やかに測定するように心がけ、また、測定の準備(単結晶をガラスキャピラリーにセットする)を測定の前日に行うようにする。

2. 回折実験

用意した試料をゴニオメーターヘッドにセットし、センタリングをしたら、測定用のファイルを作成して、通常は自動測定モードで測定を開始する。ファイルを作成するとき入力するパラメータのうち、測定角度の最大値(maximum value of θ) θ_{max} についてだけ少し説明する。

測定すべき反射点の数は、決定すべきパラメータの数(number of parameters)に依存する。後で(5. 構造解析)説明するが、最小二乗法を使って構造の精密化を行うとき、最小二乗法が順調に機能するための一応の基準は、パラメータ数の10倍以上のデータ数があることである⁵⁾。パラメータの数は1原子当たり、等方性温度因子の場合は4(原子座標3+温度因子1)、非等方性温度因子の場合は9(原子座標3+温度因子6)になる。 $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2[\text{ZnCl}_4]$ の場合、5. 構造解析で示すように、30個の原子を非等方性温度因子で精密化しており、全部で270(正確にはそれ以外のパラメータが2あるので、全部で272)個のパラメータを決める必要があるので、2,720以上のデータ数が必要であることになる。測定できる反射点の数は晶系、単位格子の大きさおよび測定ファイルを作成するときに入力した θ_{max} によって決まる⁵⁾。 θ_{max} は線源が $\text{MoK}\alpha$ 線の場合は 27.5° が目安で(CAD-4のデフォルト値は 28.41° である)、通常我々もこれらの値を使っているので、結晶の対称性が高いほど、単位格子が小さいほど測定すべき反射点の数は少なくなる。(結晶の対称性が高いほど独立な反射点の数が少なくなる。また、単位格子の大きさと逆空間の反射点の密度は逆比例するので、単位格子が小さいほど θ_{max} 内の反射点の数は少なくなる。) $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2[\text{ZnCl}_4]$ の場合、結果として9,119個の反射点を測定した(number of reflections measured)のであるが、ここで一つ注意すべきことは、測定データが全て解析に使えるデータとなり得るとは限らないということである。我々は標準偏差の3倍以上の強さを持つ反射点を構造解析に使っている(criterion for observed reflections)。 $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2[\text{ZnCl}_4]$ の場合、9,119個の測定点のうち、8,456個の反射点が独立(number of independent reflections)で、そのうち上記の強度を持つ反射点(number of observed reflections)は僅か3,292個であった(表1参照)。幸いこれはパラメータ数の10倍以上のデータ数なので問題はなかったが、反射強度が弱い試料は、測定した割に実際に構造解析に使用できるデータ数が少なくなることがあるので、注意が必要である。全くの未知試料は格子定数も晶系も分からないので、 θ_{max} をどの程度にすべきかは分からない。結局、デフォルト

値を使うことになるが、何らかの理由で格子定数、晶系について既に分かっている場合には、測定時間を少なくするためにも、予め θ_{\max} を幾つにすべきかを見積もるようにする。

測定を開始したら、それ以降は装置が自動的に測定を行うので、我々はそれを時々チェックするだけでよい。(何らかの原因で測定が途中で停止していることがあるので、自動測定といっても注意が必要である。) CAD-4による測定は次の4段階に分かれている。

- (I) Cell preparations
- (II) Data collection
- (III) Psi scan data collection
- (IV) Accurate cell determination

(I) は測定角度 (θ range) が低いところにある比較的反射強度が強い25個 (これより少ない場合もある) の反射点 (number of reflections for cell measurement) を探し出して (これをピークサーチという)、晶系 (crystal system)、格子定数 (lattice constants)、セッティングパラメータ等を決めて次のData collectionを行う準備をする過程で、これは次の5段階から成る。

- (1) Find primitive cell matrix
- (2) Recenter reflections
- (3) Lattice determination
- (4) Optimize cell
- (5) Check lattice symmetry

測定している単結晶試料の結晶性を (I) の段階で判断することができる。画面に表示されるピークプロファイルが左右対称のシャープな形 (ローレンツ型曲線) をしていればとりあえず問題ないが、プロファイルの半値幅が非常に大きかったり、ショルダーがあったり、二つ以上に割れていたりすると、結晶の質はかなり悪いと思われる。また、測定中に表示される格子定数の標準偏差は、軸長については0.001、軸角については0.01のオーダーになるのが普通なので、これより標準偏差が悪い場合は結晶の質がよくないことを示している。通常 (I) の測定は2時間程度で終了するが、試料が悪いと4時間以上かかることもある。(I) の測定に時間がかかるときは、ピークプロファイルの形が悪く、その結果として格子定数の標準偏差が悪いことが一般的である。このような場合は直ちに測定を中止して別の試料を測定してみるべきである。[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄]の場合、(I) の過程は2時間34分かかっている。

結晶回折から得られる反射強度に現れる対称性 (これをLaue対称性という) は11種類しかない。この回折点のLaue対称性から、晶系を決めることができる。[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄]の場合、2/*m* という対称性が認められたので、単斜晶系であることが分かった。

測定に要する時間は測定される反射点の数に依存する。通常1時間の測定で100個程度の反射点を集めることができるので、測定が終了するおおよその時間を予め予測することができる。[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄]の場合、格子が比較的大きいため9,119個の反射点を測定したが、測定に要した時間は69時間ほどであった。つまり、1時間当たり平均して約130個程度であった。本当は16,000個ほどの反射点を観測するはずであったが、反射強度が弱くなったため途中で測定を中止していることが分かった。予め測定する領域は幾つかに分かれていて (逆格子空間を球殻 (shell) に分けている。これを幾つに分けるかは測定ファイルを作成するときに指定する)、測定はなぜか shell 2 から始まり、shell 1、shell 3、shell 4・・・と高角領域に進んでいく。各領域で強度の弱い

反射点が何%あるかを評価して、この値が一定以上になると、それより高角の shell には進まないようにプログラムされている。[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄] の場合、shell 2は54.9%、shell 1は29.4%、shell 3は76.6%、shell 4は90.2%が弱い反射で、測定はこのshell 4で打ち切られていた。

(Ⅲ) では吸収補正のためのデータを収集し、(Ⅳ) では格子定数の精密化を行っている。最後の(Ⅲ)と(Ⅳ)の過程は合わせて2時間弱程度で終了する。[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄] の場合、(Ⅲ)と(Ⅳ)の過程はちょうど2時間かかった。

3. 結晶の密度測定と単位胞中の分子の数 Z の決定^{6, 7)}

単位胞の中にある分子の数 (formula unit per cell) を Z で表す。分子といっても、イオン結晶の場合は、例えば、食塩の結晶中には NaCl という分子は存在しないが、一組の NaCl をまとめた単位 (formula unit) として、これが単位胞中に幾つあるかと考える。金属などの場合は、 Z は単位胞中に含まれる原子の数であるし、ダイヤモンドのような共有結合結晶の場合も、 Z は原子数である。いま結晶の単位胞の体積 (volume of unit cell) を V 、分子量 (formula weight) を M 、Avogadro 数を N_A とすると、 Z は

$$Z = D_m V N_A / M$$

で与えられる。ここで、 D_m は結晶の密度の測定値である。(表 1 にある D_c は密度の計算値である) V は X 線回折より求められ、 N_A は定数であるから、密度を測定すれば、 Z の値が求められる。 Z は整数に近い値をとるはずである。もしそうならなければ、密度の測定の仕方が悪いか、 M が間違っている、すなわち分子が違っているということである。よくある例は結晶が結晶水を含んでいて、それを分子量の計算のときに考慮していない場合である。 Z の値は構造解析をするときに必要になるし (5. 構造解析を見よ)、上述のように自分が考えていた分子と違っている可能性をチェックすることができるので、必ず測定するようにしている。(もちろん、元素分析を行えばそれにこしたことはない。) 密度の測定方法については参考文献 7) の 8・6 節に詳しく載っている。

[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄] の場合、 $V = 3370.6 \text{ \AA}^3$ 、 $D_m = 1.40 \text{ g cm}^{-3}$ 、 $M = 355.48$ なので、

$$Z = 1.40 \times 3370.6 \times 10^{-21} \times 6.022 \times 10^{23} \div 355.48 = 7.9939\dots$$

となり、 $Z = 8$ という値が得られた。

4. 空間群の決定

空間群 (space group) の決定は消滅則に基づいて行う。空間群は 230 もあるが、Laue 群は 11 種類しかない。この 11 種類しかない回折パターンから 230 もある空間群を決定しなければならないことが、回折実験による構造解析の困難な点である。では、なぜ消滅則によって空間群が決定できるかということ、結晶の単位格子が複合格子であったり、並進対称性を持っているときに回折パターンに消滅則が現れるからである。つまり、230 もある空間群が 11 種類の Laue 群になってしまう原因は、並進対称性や対称心が回折パターンでは消失してしまうことにある。回折パターンはその対称性として 11 の Laue 群しか持っていないが、消滅則という形で結晶格子の対称性の情報を持っているのである。消滅則によって空間群がただ一つに絞られる場合もあるが、複数の空間群が候補に挙がって一つに絞れないことが多い。これは並進を含まない対称 (これを点対称という) は消滅則を示さないからである。この場合、構造解析は可能な空間群全てについて行わなければならない。

[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄] の反射強度の表を表 2 に示す。この表の見方は以下の通りである。 $h00$ 反

表2 反射強度の表

group condition:		true				false			
		nref	weak	<I>	<s(I)>	nref	weak	<I>	<s(I)>
*h00	*total	19	13	5088	39				
	h=2n	10	4	9663	62	9	9	4	14
*0k0	*total	15	9	3658	38				
	k=2n	8	2	6858	59	7	7	2	13
*00l	*total	40	25	3740	32				
	l=2n	20	5	7474	50	20	20	6	14
*0kl	*total	561	292	1075	18				
	k=2n	292	163	1263	19	269	129	872	18
	l=2n	283	122	1967	24	278	170	167	12
	k+l=2n	282	125	1405	20	279	167	742	17
*h0l	*total	788	544	1137	19				
	h=2n	406	282	1755	21	382	262	481	17
	l=2n	393	269	1812	21	395	275	466	17
	h+l=2n	395	151	2264	25	393	393	5	13
*hk0	*total	283	159	1480	22				
	h=2n	148	73	2192	26	135	86	699	17
	k=2n	148	82	1623	23	135	77	1323	21
	h+k=2n	143	76	1858	24	140	83	1094	19
*hkl	*total	9119	5690	376	14				
	k+l=2n	4567	2864	421	14	4552	2826	330	14
	h+l=2n	4568	2243	615	15	4551	3447	136	12
	h+k=2n	4562	2839	433	14	4557	2851	318	13
	h+k+l=2n	4567	2736	466	14	4552	2954	286	13

Within the given monoclinic crystal system the possible space group(s) are:

setting	sig	isg	inc	cen	spacegr	axis	choice	full symbol	percentage
a b c	3	14	2	1	P2 ₁ /n	b	2	P 1 2 ₁ /n 1	36.250

射を見ると、全部で19個の反射が観測され、そのうち13個が弱い反射で、反射の平均強度は5088、標準偏差は39であることが分かる。このうち、 $h=2n$ 、つまり h が偶数の反射、例えば200、400等、は10個で、そのうち4個が弱くて、それらの平均強度は9,663、標準偏差は62である； h が奇数の反射は9個で、その全てが弱い反射で、平均強度は4、その標準偏差は14である。つまり、 $h00$ 反射では h が奇数のもの、例えば100、300等、は観測されなかったといえる。これから、 $h00$ 反射には消滅則があることが分かる。同様に $0k0$ 反射、 $00l$ 反射、そして $h0l$ 反射 ($h+l=2n$) に消滅則があることが分かる。これらを総合してコンピューターが導き出した空間群はただ一つで、 $P2_1/n$ であ

る。空間群には通し番号がついていて、 $P2_1/n$ はNo.14である。 $P2_1/n$ は230ある空間群のうちで最もよく観測されるもので、これまでに解析された結晶のうちこの空間群を持つものは全体の36.25%であることが表示されている。

5. 構造解析

空間群 $P2_1/n$ の場合、単位胞中に一般等価位置が四つある。 $Z=8$ なので、単位胞中に結晶学的に独立なカチオンは4個、アニオンは2個あることが分かる。従って、これだけのイオンを見つければ(カチオン、アニオンともに5個の非水素原子から成るので、30個の原子の座標を決定すれば)、この結晶の構造は解けたことになる。

一般等価位置の数を N とすると、 $Z=N$ のとき、単位胞中に独立な分子は1個である。もし、今回の系で Z が4であったら、独立なカチオンは2個、アニオンは1個となる。 $Z>N$ の場合($[(CH_3)_3CNH_3]_2[ZnCl_4]$ がこの場合に相当する)、単位格子中に Z/N 個の独立な分子が存在することが分かる。 $Z<N$ は分子が特殊位置にいる場合である。もし、今回の系で Z が2だったとすると、独立なカチオンは1個で、これは一般等価位置にあり、アニオンが特殊位置にいることになる。このように、 Z が分かれば、ある空間群のもとで探すべき結晶学的に独立な分子の数を決定することができる。構造解析を始める前に、空間群と探すべき独立な原子数が分かっている必要がある。

現在はSDPというプログラムパッケージを使って、パソコンでデータ解析を行っているが、表題化合物ではNonius社のMolENというプログラムパッケージを使って、Vax station 4000上で計算を行った。いずれも直接法で初期構造(初期位相)を決定している。SDPには3種類の直接法ソフトウェア(MULTAN, SHELXS, SIR88)が用意されている。 $[(CH_3)_3CNH_3]_2[ZnCl_4]$ ではMULTANを使って位相決定を行った。初期構造で見つからなかった原子(水素原子を除く)はフリーエ合成によって見つける(これを差の合成またはD合成という)。構造解析がうまくいっているかどうかは R 因子の値の変化を目安に判断する。構造解析がうまく進んでいけば、 R 値はどんどん減少していくはずである。

近似構造が求められたら、あとは最小二乗法で構造の精密化を行う。水素原子以外の原子に関して等方性温度因子を用いて精密化した場合、 R 値は0.1程度まで下がる。ところで、一般にX線は原子の種類にあまり敏感でない。反射強度は電荷の二乗に比例するので、例えば、水素原子(原子番号1)と亜鉛原子(原子番号30)では大きく異なるので区別はつくが、例えば、炭素原子(原子番号6)と窒素原子(原子番号7)の様な場合、反射強度の違いでこの二つの原子を区別することは難しい。*t*-ブチルイオンは水素原子除くと4個のCと1個のNから成るので、構造解析の結果、5個の電子密度ピークが見つかるはずである。このピークのうちどれが窒素原子のピークであるかは、ピーク強度からは決定できないが、温度因子を調べることで窒素原子を決定できる⁶⁾。一般に重い原子を軽い原子として扱えば、温度因子が小さくなり、軽い原子を重い原子として扱えば、温度因子は大きくでる傾向がある。ところで、X線の実験では原子内の電子分布の時間平均を観測している。すなわち、一つの反射点の測定には数秒から数十秒かかるので、この間に結晶中の原子は熱振動を繰り返しており、この振動によって平均された電荷分布から散乱されたX線を観測している。大雑把な言い方をすれば、この熱振動の振幅が大きければ、時間平均した電子密度は小さくなるということである。重い原子を軽い原子として扱おうと、電荷量を少なく見積もっていることになるので、少しでも電子密度を下げないように温度因子が小さくなってしまふのである。逆に、軽い原子

を重い原子として扱おうと、電荷量が余分なので、これを少しでも少なくしようとして温度因子を大きくしてしまうのである。表3には結晶学的に独立な四つの*t*-ブチルアンモニウムイオンの等方性温度因子*B*だけを載せている。初めは無秩序モデルのように全てをCとおいて解析を行い、等方性温度因子*B*による精密化で*R*値が収束してきたので、各原子の温度因子を見てみると、各イオンについて一つだけ他の原子に比べて*B*の小さい原子が存在することが分かる（表には*で表示してある）。これは本来Nであるべき原子をCとして扱ったためであると考えられる。そこで、秩序モデル1のようにすると、各イオン内の五つの原子の*B*がそれぞれ同じような値となり、*R*値が0.092から0.088に下がった。このことから、秩序モデル1のような帰属が正しいことが分かる。ちなみに、秩序モデル2のようにCをNとして扱おうと、確かにその温度因子が大きくなることが分かる。

この後、等方性の温度因子に引き続き、異方性の温度因子を用いて精密化すると、*R*因子は0.05程度まで低下する。[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄]の場合0.041まで下がった。

表3 *t*-ブチルアンモニウムイオンの等方性温度因子*B*と*R*値。

No.	disorder model		order model 1		order model 2	
	Atom	<i>B</i>	Atom	<i>B</i>	Atom	<i>B</i>
1-1	C	5.645	C	5.492	C	5.742
2	C	5.710	C	5.664	C	5.443
3	C	3.264*	N	4.717	C	3.288
4	C	5.859	C	5.717	N	7.467
2-1	C	6.252	C	5.931	C	6.242
2	C	6.197	C	5.995	C	5.981
3	C	2.873*	N	4.152	C	2.951
4	C	6.419	C	6.268	N	8.336
3-1	C	2.923*	N	4.267	C	2.823
2	C	8.270	C	8.305	C	8.093
3	C	7.460	C	7.455	C	6.942
4	C	8.847	C	8.290	N	10.079
4-1	C	5.254	C	5.061	C	5.174
2	C	2.436*	N	3.671	C	2.407
3	C	5.157	C	5.238	C	4.990
4	C	5.719	C	5.633	N	7.441
<i>R</i>	0.092		0.088		0.092	

6. 結果の評価⁵⁾

参考文献5)に次のような記述がある。「最終的な*R*値が0.05以下なら、問題ないと考えてよい。*R*=0.05~0.08の範囲も、本質的に正しい構造であると考えられる。*R*=0.08~0.1は境界領域である。正しく解析されても*R*値が0.1程度になることもある。*R*値が0.1以上の場合は、解析が本質的に間違っている可能性が高い。」[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₄]の場合、*R*=0.041なので、解析は成功した

といえる。ただし一つ注意しなければいけないことは、 R 値はあくまでも目安であって、解析結果に絶対的な保証を与えるものではないということである。空間群の候補が複数あるときは、それぞれについて解析を試みる必要がある。このとき、問題を複雑にしている点は、このようにして解析したそれぞれの R 値は一般にあまりその値に違いがないということである。[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₆]の場合、空間群の候補は一つしかなかったので、幸運であった。また、 R 値が下がればよいというものではないということを示す例として、 R 値は下がったが、その結果としての分子構造（結合距離とか結合角）がおかしくなる場合が挙げられる。いくら R 値が更によくなったといっても、これでは意味がないので、 R 値が少し高くてもそれ以前の正常な分子構造を与える結果が正しいはずである。

空間群の候補が幾つかあって、それぞれについて解析した結果の R 値に有意の差がないとき、何か別の実験によっていま問題にしている結晶の対称性についての情報があると大いに助かる。例えば、我々は以前に、(2-CH₃C₅H₄NH)₃SnCl₆の結晶構造を解析したが^{*)}、空間群の候補は $P1$ と $P\bar{1}$ の二つあった。このように対称心があるかないかを判断することは大変難しい。どちらで解析しても R 値に有意の差はないのである。このとき我々のNQRの測定結果から、結晶学的に非等価な塩素原子は三つしかないことが分かっていたので、 $P\bar{1}$ であることが結論された。この場合、SnCl₆イオン（正確にはスズ原子）は対称心の位置にあるので、独立な塩素原子は三つとなる。

7. 結果のまとめ方

[(CH₃)₃CNH₃]₂[ZnCl₆]の構造解析の結果は表1のようにまとめる。表1に示した各事項の幾つかについては本論文でも触れたが、全てについての詳しい説明は参考文献5)の3・3節に載っている。結晶構造の図はXtalで作成し、Illustratorで仕上げてポストスクリプト形式で保存している。

謝 辞

論文を査読して下さい物質地球科学科物理系の深水孝則助教授に感謝します。

参考文献

- 1) 中村輝太郎 編著, 強誘電体と構造相転移, 掌華房 (1988).
- 2) K. Horiuchi, *phys. stat. sol.* (a) **201**, 723 (2004).
- 3) K. Horiuchi, S. Uezato, Y. Yogi, A. Abe, T. Fukami, R. Takeishi, and R. Ikeda, *Phys. Rev. B* **72**, 174114 (2005).
- 4) C. K. Fair, *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis* (Enraf-Nonius, Delft, 1990).
- 5) 日本化学会 編, 第4版 実験化学講座10回折, 丸善 (1992).
- 6) 桜井敏雄 著, X線結晶解析の手引き, 装華房 (1983).
- 7) 角戸・笹田・笠井・芦田 著, X線結晶解析, 東京化学同人 (1978).
- 8) K. Horiuchi and T. Fukami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1527 (1996).