

## 《 解 説 》

## 放射光粉末回折法によるゼオライトの構造研究

池田卓史

産業技術総合研究所 東北センター メンブレン化学研究ラボ

第3世代放射光の出現とともに、急速に進歩している放射光粉末回折法は、様々な物質の構造研究において中心的役割を担っている。実験室系に比べ圧倒的に高い分解能と輝度を有し、微量な粉末試料からでも、短時間に質の高い粉末回折パターンが得られる。放射光実験が普及するにつれ、ゼオライトの構造解析も大きく進化している。多目的パターンフィッティングシステム RIETAN-2000 は、それら高分解能データと組み合わせることでゼオライトの構造解析を高いレベルで行うことができる。新たに加わった Le Bail 解析や MEM-based pattern fitting により、粉末回折データからの未知構造解析や電子密度レベルの構造精密化などゼオライトの構造研究に有益な解析が可能である。最近開発した超高分解能放射光粉末回折装置と RIETAN-2000 との組み合わせによる検証では、単結晶構造解析に匹敵する精度を持った構造精密化がゼオライトでも可能なことがわかった。これらを駆使したゼオライト物質の構造研究について述べる。

## 1. はじめに

ゼオライト物質は、共有結合からなる多種多様の幾何学的な骨格構造を持つことが特徴である。物理的・化学的性質が骨格のポテンシャルやカチオン分布などと深く関連することの多いゼオライトでは、原子レベルでミクロ構造を知ることが重要な基礎情報となる。筆者も、その印象的な構造に魅せられて構造解析を始めた。しかし、あまりの複雑さや解析の難しさから、初めは試行錯誤の連続でついに装置や解析プログラムの開発までのめり込む羽目になった。それだけにゼオライトの構造が解けたときの喜びは大きく、現在でもゼオライトの構造研究に対する関心が色褪せることはない。

ゼオライトの構造解析の敷居の高さは、物質固有の事情によるところが大きい。単位胞が大きく原子数も多いので結晶構造が複雑なことや、合成ゼオライトの多くで単結晶合成が難しい等が最も一般的な問題点である。他にも結晶性があまり高くないことから、ピークがブロードになって解析に耐えられな

いといった問題もある。

そもそも3次元の立体構造である結晶構造を解くためには、単結晶解析のように3次元の回折データを収集することが理想である。それを1次元に畳み込んだ粉末回折データから解析する場合、大なり小なり反射の重なりが避けられず、情報の欠落という致命的問題を常に背負わなくてはならない。ゼオライトを含むマイクロポーラス物質ではそれが顕著になり、少ない情報データから多くの構造パラメータを決定しなければならず困難を極める。

国内のゼオライト研究では、この悲観的な状況はつい5年ほど前までは当たり前であったように思う。しかし、結晶学の分野では1990年代になってから、粉末構造解析は大幅に進歩している。それはパソコンの劇的な性能向上、測定装置の改良などによるところが大きい。最も大きな役割を果たした一つに放射光の普及がある。特性X線に比べ圧倒的に高輝度、高分解能である放射光粉末回折は、データの持つ情報量を飛躍的に増大させる。近年の第3世代放射光施設の出現も相まって、放射光粉末回折の利用は急速に拡大している。ゼオライトの構造研究でも放射光が日常的に用いられるようになった<sup>1-5)</sup>。

放射光データからのゼオライトの構造決定は既に McCusker らの先駆的な研究がある<sup>6,7)</sup>。彼らは Si-O の距離や結合角を拘束条件にして、回折パターンに

〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1

産業技術総合研究所 東北センター メンブレン化学研究ラボ

e-mail: takuji-ikeda@aist.go.jp

最もよく適合する骨格トポロジーを探索する手法<sup>8)</sup>を編み出し数多くの成果を上げてきた。しかし、彼らの手法は、プログラムの操作が複雑だったこともあり、あまり素人向けではなかった。最近では、直接法や遺伝的アルゴリズム、シミュレーテッドアニーリング法などを使った解析プログラムが粉末回折データ専用開発され、操作も簡単に随分と解析環境は改善している。これら解析手法を放射光粉末回折と併せて用いることで、単結晶解析と同様のレベルで構造決定が可能となってきた。

本稿では、筆者らが最近開発した放射光粉末回折装置で測定したゼオライトのデータを、多目的パターンフィッティングソフトRIETAN-2000<sup>8-10)</sup>を用いて解析した例を示し、ゼオライト化合物の構造決定における放射光利用の優位性がどんなものであるかを述べる。

## 2. 測定および解析技術

国内には放射光粉末回折装置がKEK-PF (つくば) およびSPring-8 (西播磨) に各数台ずつ設置され共用利用されている。筆者らは、物質・材料研究機構がSPring-8に所有する専用ビームラインBL15XUで、一昨年秋から新しい粉末回折装置の開発を行った<sup>11)</sup>。この装置は、第3世代放射光で主力であるアンジュレーター挿入光源に最適化した初めて粉末回折装置である。実験室系に比べ桁違いの輝度と指向性を持つことから、回折パターンにおけるピーク分解能と強度を両立させる究極的な光源である。これにSi, Geといった完全結晶をアナライザーとする高分解能光学系を持った大型2軸回折計が組み合わされている。波長 $\lambda=0.6358$  ÅでのNIST SRM Si粉末における(220)反射の半値幅FWHMは $0.0057^\circ$ と極めてシャープな世界最高レベルの角度分解能が得られている。またキャピラリーに封入した数mgのゼオライト試料からでも、その回折強度は最大で $6 \times 10^5$  cpsに達する。この性能は全く未経験の領域で、第3世代放射光によって初めて可能なものである。図1に回折装置の全景を示す。

解析技術では、泉らによって開発されてきたRIETAN-2000<sup>8-10)</sup>を中心に、他のモデル探索ソフトやMEM解析プログラム、結晶モデルの描画ツール等との連携による統合システムを構築し、その応用や検証を行ってきた。粉末構造解析では、観測プロ

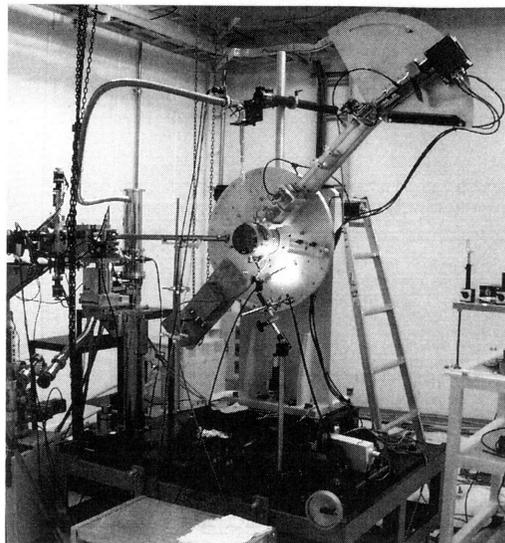


図1 超高分解能放射光粉末X線回折装置 (BL15XU in SPring-8)

ファイルへの計算値の当てはめの度合いが、解析結果を左右する。RIETAN-2000はパターンフィッティングを限界まで高めることに主眼を置き開発されている。ゼオライトの回折パターンの特徴も考慮し、多様なプロファイル関数やあらゆるケースに柔軟な部分プロファイル緩和機能の装備、高い収束安定性がRIETAN-2000の核となっている。

解析の中心となるリートベルト法<sup>12)</sup>では、構造モデルに非線形制約条件を加えることが可能で、解析の初期段階での構造モデルの破綻を最小限に押さえながら安定して精密化ができるのが特徴である。また初期モデルを必要としない解析法として、局所プロファイルフィッティングおよび全回折パターン分解を行うLe Bail解析<sup>13)</sup>が備わっている。これらの解析は半値幅から結晶子サイズを求めたり、格子定数を精密化したり、積分強度を抽出したりするときに用いる。Le Bail解析で予めプロファイルパラメータや格子定数を求めておき、リートベルト解析の初期値にするなどの使い方もある。

さらにRIETAN-2000独自の機能として、電子密度レベルの解析が可能なMEM-based pattern fitting (MPF) 法がある<sup>8,9)</sup>。この手法は、最大エントロピー法 (MEM)<sup>14)</sup>のもつ構造予測性を生かし、化学結合や構造モデルでは表現しきれない不規則な原子の配列 (disorder) を扱うときに威力を発揮する。不規

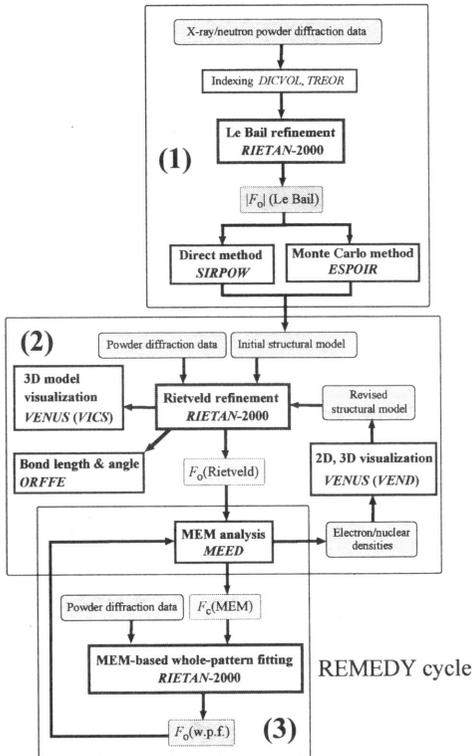


図2 粉末回折データを用いた構造解析における、解析フローチャートおよび、RIETAN-2000と各種プログラムとの連携

則な原子配列には、原子の熱振動による動的な場合と、原子が格子点周りに確率的に分散して分布する静的な場合とがある。リートベルト解析では便宜的に対称性の低い位置に分割することで表現される。ゼオライトでは骨格構造の様子や、骨格中のゲスト物質の分布の解明にMPFが力を発揮する。この統合システム(図2)は初期構造モデル探索(1)、モデル精密化(2)、密度分布レベルの構造精密化とdisorderの解析(3)の三つのパートから構成される。まず(1)について例を示す。

### 3. 未知構造解析

未知構造解析における放射光データの有効性を確かめるために、比較的結晶性の良い合成MOR( $\text{Si}_{48}\text{O}_{96}\text{Na}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )を未知物質と仮定してテストした例を示す。測定は波長を $\lambda = 1.20001 \text{ \AA}$ に選び、内径1.0 mmのキャピラリーに封入したものをステージに載せ、Debye-Scherrer型透過法により行

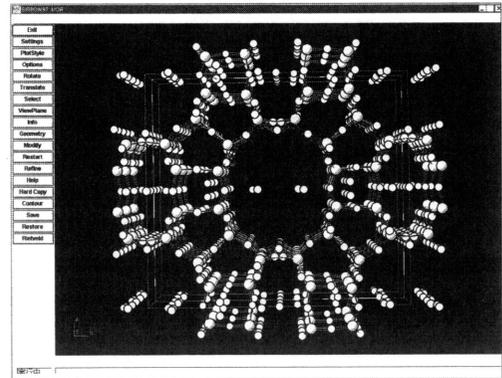


図3 Le-Bail解析(RIETAN-2000)と直接法(EXPO)で得られたMORの骨格構造

った。キャピラリーを用いることの利点は、反応性の高い物質を扱えることや試料が少量でよいこと、キャピラリーを回転させることで、粉末回折データにおいて最も問題となる選択配向を激減させるといった効果があり、現在の放射光実験では主流となっている。得られた回折パターンの中の各反射の半値幅は $\text{FWHM}(2\theta) = 0.022^\circ \sim 0.133^\circ$ であった。一般にゼオライトの回折パターンでは、放射光を使った場合でも高角側になるにしたがってFWHMが急速に増大する傾向がある。

プログラムTREOR90を用いて低角度側の36本のピーク位置から格子定数の探索と指数付けを行ったところ、 $a = 20.453(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 7.5083(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 18.077(2) \text{ \AA}$ の斜方晶系であることがわかった。このとき一致度を表す指標(Figure of Merit)は $F(36) = 114$ 、 $M(36) = 457$ と非常に高い値を示した。この結果は、 $2\theta$ の測角精度が非常に高いことに起因している。得られた指数から $h + k = 2n$  for  $hkl$ 、 $h, l = 2n$  for  $h0l$ 、 $h + k = 2n$  for  $hk0$ の消滅則が導かれ、これを満たす空間群のうち最も対称性の高いものとして、正解である $Cmcm$ が得られた。次にこの条件下で、RIETAN-2000のLe Bail解析機能を使い、全回折パターン分解を行い各反射の観測積分強度 $I_{\text{obs}}$ を得た。

Le Bail解析後にRIETAN-2000が作成する $h, k, l$ と $I_{\text{obs}}$ のセットは、直ちに直接法解析プログラムEXPO(SIRPOW)<sup>15)</sup>で読み込むことができる。簡単な操作により骨格構造モデルが得られた(図3)。EXPOにもLe Bail解析機能が付属するが、フィッ

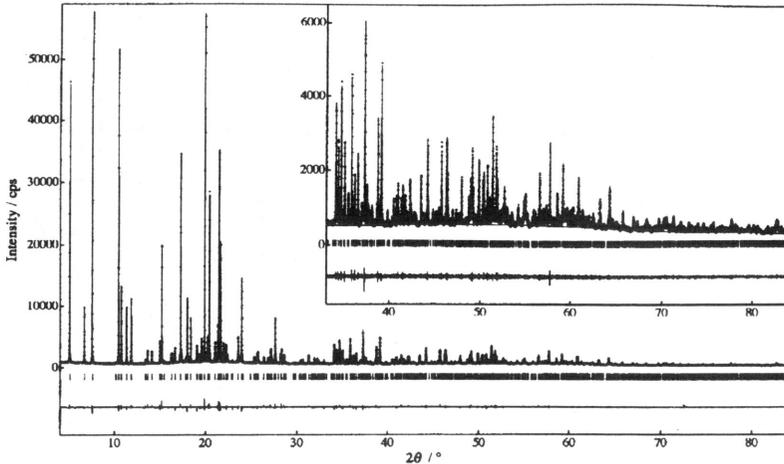


図4 放射光で測定したMORのデータをリートベルト解析した結果

トのレベルは格段にRIETANの方が高いため、効率的に真の解を得やすい。図3にはカチオンや吸着水と思われるサイトも示されている。EXPOで得た構造モデルをもとにリートベルト解析を行った結果を図4に示す。解析の程度を示すR因子は、 $R_{wp} = 5.99\%$ 、 $R_B = 4.39\%$ 、 $R_F = 3.75\%$ と十分低い値に収束しフィットの程度も良い。最終的に構造モデルは、文献に示されるものと良く一致した。

実験室でも同様に解析が成功することは希と思われがちだが、丁寧な回折データの測定を行い、他の測定手段の助けを借りることで、構造モデルを見いだすことができる。話は少しそれるが、最近筆者らは層状珪酸塩 $\beta$ -HLS ( $[(CH_3)_4N]_2Na_2[Si_{10}O_{20}(OH)_4] \cdot 5.53H_2O$ , 空間群:  $Amm2$ ) について、特性X線データからその構造を明らかにした<sup>16)</sup>。その際骨格トポロジーの決定には、 $^{29}Si$ -MAS NMR使ってSi原子周りの配位について定量解析を行い、骨格トポロジーの探索に活用した。X線回折から得られた骨格構造は、SODケージを半分にした腕状のトポロジーを持つことがわかった(図5)。構造モデルから計算される配位数の異なるSi原子の存在比は、 $Q^3/Q^4 = 4$ となりNMRの結果と一致した。

未知構造解析が成功するか否かは、第1段階である格子定数と空間群の決定にかかっている。光学収差の少ない放射光データは、これらの決定に大きな効果をもたらす。またNMRに限らず、様々な測定手段を活用することが好ましい。信頼できる手がかりをたくさん集めることが、構造解明の一番の近道

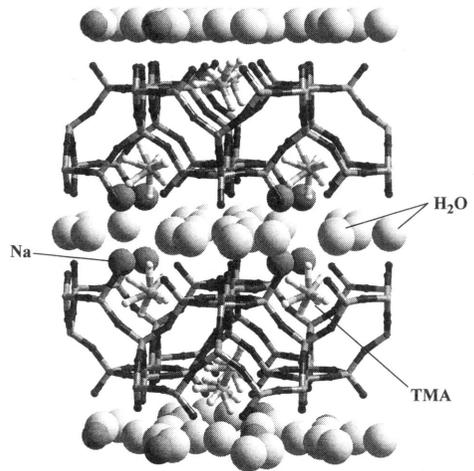


図5 未知構造解析で決定された層状珪酸塩 $\beta$ -HLSの結晶構造モデル

である。

#### 4. リートベルト法による構造精密化

現在、リートベルト法は粉末回折法において最も中心的な解析法であり、目的がどのような場合であっても、最終的にはリートベルト法による精密化が不可欠である。放射光データを用いた高分解能データでは、極めて複雑な構造モデルでも高精度なリートベルト解析が行える。次にゼオライトで最も構造パラメータの多い部類であるMFI ( $Si_{96}O_{192}$ ,  $P2_1/c$ )の解析例を示す。

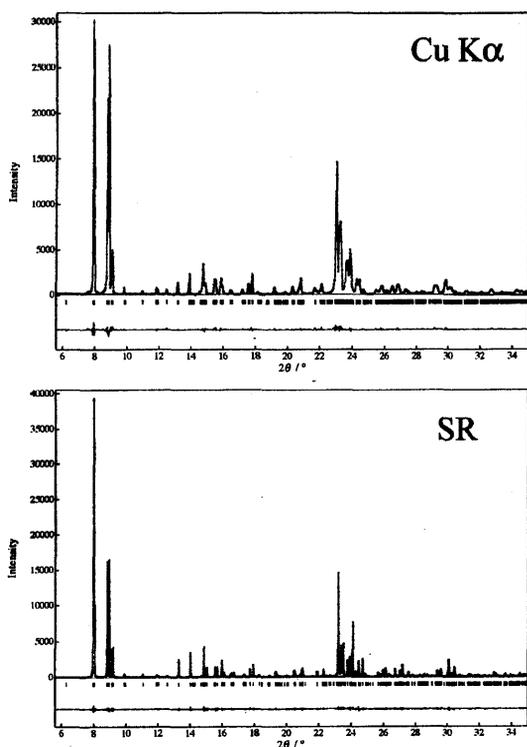


図6 特性X線と放射光を用いたときのZSM-5の粉末回折パターン比較 ( $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ )

測定は実験室データ (CuK $\alpha$ ) との比較のため波長を  $\lambda = 1.54960 \text{ \AA}$  に選び、光学系は長さ 690 mm の 2 $\theta$  アームにソーラスリットと二つの受光スリットからなるシンプルな構成とした。図6に長尺ソーラスリット併用した特性X線データとBL15XUで測定した回折パターンを示す。一般に反射の重なりが少ない低角度領域でもピーク分離能の歴然な差が見取れる。測定領域全体においてピーク半値幅は  $\text{FWHM} = 0.038^\circ \sim 0.067^\circ$  とシンプルな光学系にもかかわらず 2 $\theta$  依存性の少ない高分解能データが得られた。アンジュレーター光源の指向性の高さが大きく貢献している。

解析では、単位胞に含まれる 72 ある独立サイトが一般等価位置にあるため、原子変位の精密化も含め構造パラメータ数が 288 にも及ぶが、なんら制約条件を施すことなく一挙に精密化できた。格子定数は  $a = 19.89223(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.11940(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.37724(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.5961(13)^\circ$  と特性X線データにくらべ 1桁高い精度で求めた。紙面の関係で掲

載できないが、構造パラメータの標準偏差も 1桁高い精度で得られている。ゼオライトの構造精密化としては、最も精密な解析結果の一つであろう。

精密化された構造モデルは、3次元立体構造だけでなく定量的 (つまり組成的) にも妥当でなければならない。リートベルト解析では、単位胞あたりの構造組成式は各サイトの占有率と多重度から見積もられる。占有率の精密化には、それに関する情報を含む低角度の反射の測定精度とフィットの度合いが鍵を握る。実験室系では、非対称プロファイルや測定誤差の影響を受け、見積もった積分強度の信頼度が低く適切な解が得られないことが多い。また一般に占有率の精密化は熱振動との相関が強く、X線では結合電子の寄与も回折強度に含まれるため、同時に精密化することは大変危険である。

放射光を用いれば反射の重なりが大幅に改善され実質的な情報量が増し、強度の信頼性も高まる。結果、占有率も含めた全ての構造パラメータの精度向上に繋がる。ゼオライトの場合、細孔内に取り込まれた原子・分子の分布量を見積もるときに占有率の精密化が必要となる。より高度な用法として、Si-O間の原子間距離から bond valence sum<sup>17)</sup>により各Siサイトの価数を見積もり、占有率や温度因子との相関を調べることで、骨格中の僅かな格子欠陥サイトを特定することも可能ではないかと考えられる。

その他に温度変化に伴う格子定数や構造モデルの変化を調べるときも、やはり放射光データで解析の方が微細な変化まで捕らえることができる。

## 5. MPF法による電子密度分布

MPF法<sup>10)</sup>は、MEMにより計算された密度分布をフーリエ変換することで得られる構造因子  $F_c$  (MEM) に基づいて、全回折パターンフィッティング (w.p.f) を行うものである。X線では散乱体である電子の3次元密度分布が得られる。MPFでは、MEMプログラム MEED<sup>16)</sup>と RIETAN-2000の間で構造因子  $F_c$  (MEM) と  $F_o$  (w.p.f) を交互に受け渡ししながら、 $R$  因子が収束するまで繰り返し解析を行う (図2(3))。従って実質的に電子密度レベルでの構造精密化を行っていることに等しい。さらにMPFは無味乾燥とした従来のモデル表現に比べ、圧倒的にリアルに構造モデルを視覚化できるのが特徴である。骨格が形成する細孔や窓の有効サイズが、視覚化さ

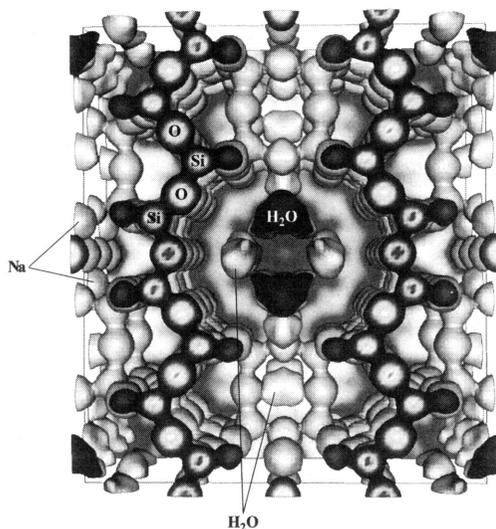


図7 MPF解析で得られたMORの電子密度分布の3次元イメージ（電子密度の等高面は $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ）

れた電子密度分布により評価できるなど、構造と化学的性質の関係を理解する助けになる。

例として3節で述べたMORについて、 $c$ 軸方向から見た3次元電子密度イメージを図7に示す（電子密度の等高面は $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ）。ピクセル分解能はユニットセルあたり $128 \times 128 \times 64$ にしてMEM解析を行い、可視化にはR. A. Dilanianらによって開発中のプログラムVENUS<sup>18)</sup>を用いた。図の中心には、ストレートチャンネルの中に $\text{H}_2\text{O}$ の分布がはっきりと映っている。それらの分布が、サイトによっては異方的に大きく広がっている様子も捕らえられている。このMPF解析により、リートベルト解析には含まなかった占有率の低い二つの $\text{H}_2\text{O}$ サイトが新たに見つかった。

MPF解析後の、 $R$ 因子は $R_{\text{wp}} = 5.73\%$ 、 $R_{\text{B}} = 1.92\%$ 、 $R_{\text{F}} = 1.68\%$ とリートベルト解析結果に比べ低減した。この $R_{\text{B}}$ 、 $R_{\text{F}}$ の著しい改善は、REMEDYサイクルを繰り返すことで、重なった反射の積分強度が適切に再分配されることを意味している。これは、構造モデルの細部がMEMの推定により再現されたことに他ならない。RIETAN-2000におけるMPF法は測定データの持つ構造情報を余すことなく引き出してくれる。逆に言えば、データの質が結果を大きく左右する。信頼性の低いデータでMPF解析を行うと、像が歪んだりノイズが出たりする。誤

差の少ない積分強度を得るためにも放射光を用いるメリットは大きい。

MPF法の開発を通して、最近つくづく視覚化の重要性を再認識させられている。せっかく解析精度が向上しても、結晶構造の可視化が貧弱だとその研究の魅力が半減してしまう。VENUSは電子密度だけでなく、結晶学的に厳密な構造モデルの作成ができる。OpenGLハードウェアを備えたPCで見る電子密度分布の高速3Dグラフィックはまさに圧巻である。

## 6. まとめ

放射光を用いたゼオライト化合物の構造解析の実際を掻い摘んで述べた。ここで挙げた例以外にも、時間分割測定や特殊環境下での実験など、利用価値はたくさんある。それらは構造以外の新たな物理量を付加することになるので、組み合わせによって新しい研究テーマが開けてくる。マイクロポーラスの構造研究でも、いま最も盛んなのが未知構造解析で年々報告数も増えている。測定・解析の技術的な問題は、ほぼ解決しているといってよい。実験室で解けなかった構造も、放射光を用いれば解明できる可能性が十分にある。謎解きの好きな方は一度チャレンジしてみたいかがだろうか。現在RIETAN-2000およびVENUSは泉氏のwebで公開されている。VENUSは市販ソフトを凌ぐ結晶模型作成のための様々な機能を含んでいるので、是非試してみることをお勧めする。

## 謝 辞

筆者の粉末回折法によるゼオライトの構造研究は、多くの方々のご協力のもとに成り立っている。ここで述べた研究については、物質・材料研究機構の泉富士夫氏、同機構はりまオフィスの福島 整氏ほかスタッフ一同、産業技術総合研究所の小平哲也氏、清住嘉道氏、水上富士夫氏、アマシヤム・ファルマシアバイオテックの秋山義勝氏、北陸先端大の佐野庸治氏らとの共同研究によるものである。ここに記して、心より謝意を表する。

## 文 献

- 1) R. W. Broach, N. K. McGuire, C. C. Chao, and R. M. Kirchner, *J. Phys. Chem. Solids.*, **56**, 1363 (1995).

- 2) J. E. Readman, I. Gameson, J. A. Hriljac, P. P. Edwards, and P. A. Anderson, *Chem. Commun.*, 595 (2000).
- 3) R. Goyal, A. N. Fitch, and H. Jovic, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2878 (2000).
- 4) J. de Oñate Martínez, L. B. McCusker, and C. Baerlocher, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **34**, 99 (2000).
- 5) Y. Lee, S. J. Kim, M. A. A. Schoonen, and J. B. Parise, *Chem. Mater.*, **12**, 1597 (2000).
- 6) L. B. McCusker, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 305 (1988).
- 7) L. B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, and M. Bülow, *Zeolites*, **11**, 308 (1991).
- 8) C. Baerlocher, A. Hepp, and W. M. Meier, *DSL-76*, "a program for the simulation of crystal structures by geometric refinements". Institute fuer Kristallographie, ETH, Zurich (1976).
- 9) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
- 10) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, and T. Ida, "Powder Diffraction," ed. by S. P. Sen Gupta, Allied Publ., New Delhi p.24 (1998).
- 11) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W. -Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, **371-381**, 59 (2001).
- 12) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- 13) A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447 (1988).
- 14) M. Sakata and M. Sato, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 263 (1990).
- 15) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Militant, G. Polidori, and R. J. Rizzi. *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 339 (1999).
- 16) T. Ikeda, Y. Akiyama, F. Izumi, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and T. Kodaira, *Chem. Mater.*, **13**, 1286 (2001).
- 17) N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.*, **B47**, 191 (1991).
- 18) R. A. Dilanian and F. Izumi, unpublished work.

---

## Structural Study of Zeolites using Synchrotron Powder Diffraction

Takuji Ikeda

Laboratory for Membrane Chemistry, AIST Tohoku,

Recently, the synchrotron X-ray powder diffraction method is widely used for understanding physical and chemical properties related with their crystal structures. It has many advantages e.g. a wide range of photon energy, high-energy resolution, and high-brilliance. We have been developed the ultra high-resolution powder diffractometer in SPring-8 and a multi-purpose pattern-fitting system RIETAN-2000. They are suited for crystal structure analysis with complicated atomic arrangements such as zeolite compounds. A various powder pattern analysis, e.g. individual profile fitting, Le Bail method, Rietveld refinement, and MEM-based pattern fitting (MPF) combined the maximum entropy method can be used in RIETAN-2000, which is adopted for ab-initio structure determination, electron density distribution analysis, and disordered structure analyses. Combination of the synchrotron powder diffraction and these analyses gives us detailed structural information in atomic level with highly precision. In zeolite, the MPF analysis is the most powerful tool for visualizing framework structures from covalence bonding. Here, the latest structure analysis of zeolite materials using the synchrotron X-ray powder diffraction method is reviewed.

Keywords: synchrotron radiation, powder diffraction, rietveld method, MEM, zeolite