Technical Sheet
No. 22-31

微小部Ｘ線結晶構造解析装置

キーワード：単結晶構造解析、マイクロフォーカスＸ線源、光子計数型ハイブリッドピクセル検出器

はじめに

微小部Ｘ線結晶構造解析装置は、微小な単結晶試料にＸ線を照射し、原子の周期配列による回折現象を利用して、分子構造、結晶構造、絶対構造を決定する装置です。分子の構造そのものを導き出すことができるほぼ唯一の方法であり、極めて強力な分析手法と言えます。測定対象は単結晶であればよく、低分子有機化合物、金属錯体、無機化合物、タンパク質（比較的分子量の小さいもの）など、幅広い物質の構造解析が可能です。構造に関するデータは、熱物性や光物性、化学反応性から人体との相互作用に至るまで、あらゆる性質に関連するため、結晶構造解析は幅広い分野で利用されています。

これまで、結晶構造解析は測定に長時間を要するものであり、当研究所でも一日がかりで一つのサンプルを測定することが一般的でした。しかし最近では、装置の進歩によって測定時間が大幅に短縮され、１時間以内に測定完了できるケースが多くなりました。また実効焦点が縮小し、測定可能な結晶サイズが小さくなったことにより、実質的な測定対象が大きく広がりました。ここでは、公益財団法人 JKA の令和４年度設備拡充補助事業によって当研究所森之宮センターに設置された、微小部Ｘ線結晶構造解析装置（株式会社リガク製 XtaLAB Synergy-S）について、概要と特徴を紹介します。

図１．微小部Ｘ線単結晶構造解析装置の外観

微小部Ｘ線結晶構造解析装置の構成と特徴

本装置の外観を図１に、測定部の拡大図を図２に示します。装置構成は、Ｘ線源、結晶マウント部、検出器からなっており、別途試料吹付温調装置が備えられています。

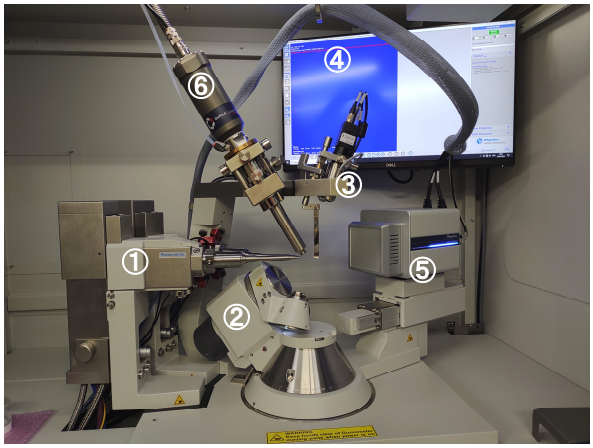

図２．扉内測定部の拡大図　①デュアルソースＸ線源（手前が Cu、奥が Mo）、②κ型ゴニオメータ、③CCD カメラ、④PC ディスプレイ、⑤ハイブリッドピクセル検出器、⑥試料吹付温調装置

Ｘ線源には銅（Cu）とモリブデン（Mo）の２種類のマイクロフォーカスＸ線管を備えており、ソフトウェアから選択するだけで切り替えが可能です（図２①）。高速測定には高強度の Cu 線源を用い、高分解能測定には波長の短い Mo 線源を用います。Ｘ線の照射径は Cu が約 0.25 mm、Mo で約 0.20 mm です。また、Cu 線源には発散角最適化スリットを備えており、タンパク質結晶などの格子が大きく、回折スポットが混みあう測定の場合に、スポットを小さくしてデータの質を向上します。結晶マウント部においては、まず結晶をマウント用ループやガラスキャピラリを用いてサンプリングします。

公益財団法人 JKA 2022 年度
機械設備拡充補助事業
KEIRIN

地方独立行政法人
大阪産業技術研究所　森之宮センター
https://orist.jp/
〒536-8553　大阪市城東区森之宮１丁目６番５０号
Phone: 06-6963-8181（技術相談専用電話）

これをゴニオヘッドと呼ばれる試料台に装着して、本体のκ型ゴニオメータ（図２②）に取り付けます。κ型ゴニオメータはω軸、φ軸、κ軸を備えており、これらの軸を制御してサンプルを回転させ、必要な回折を測定します。試料の位置合わせは、CCD カメラ（図２③）で拡大した画像を見ながら行いますが、サンプル室内にも PC ディスプレイ（図２④）を備えているため、作業が容易です。参考としてガラスキャピラリにマウントした 0.2×0.2×0.2 mm 程度のシチジン標準結晶の CCD カメラ像を図３に示します。図中の円の直径は 0.3 mm です。検出器には、高速、高感度、低ノイズ、広いダイナミックレンジを備えた光子計数型ハイブリッドピクセル検出器（図２⑤）を搭載しており、回折像の読み出し時間がない「シャッタレス測定」によって高速測定を実現しています。図４にシチジン標準結晶の回折像の一部を示します。回折がスポットとして得られていることがわかります。

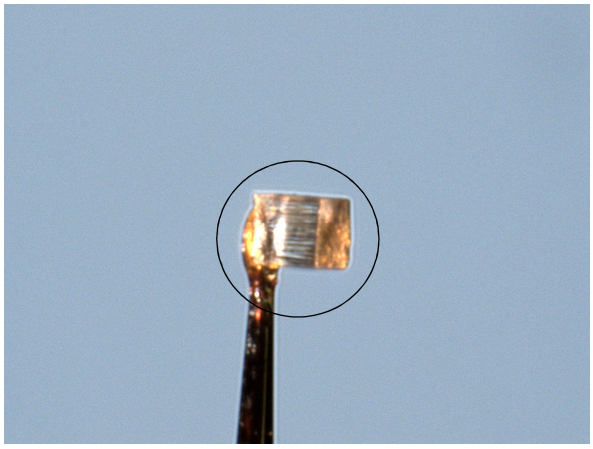

図３．ガラスキャピラリにマウントしたシチジン標準結晶の CCD カメラ像

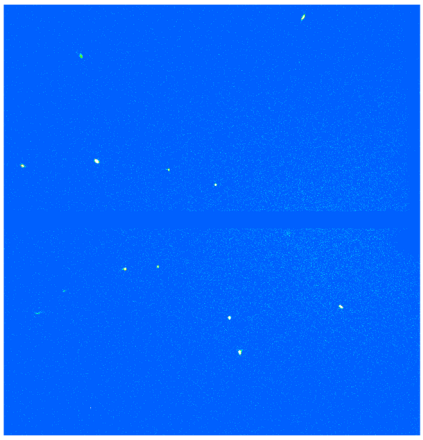

図４．シチジン標準結晶の回折像の一部

X線結晶構造解析は、冷却によって分子の熱振動が抑えられ、データの質が向上するため、近年では多くの場合 100 K（-173℃）などの低温で測定します。本装置には試料吹付温調装置 Cobra（Oxford Cryosystems 社製、図２⑥）を備えており、80 K（-193℃）～400 K（127℃）の範囲で測定ができます。また、オイルを用いてマウント用ループ内に結晶を保持する場合は、測定中に流動しないように冷却凍結することが必須です。

単結晶構造解析のこれからの用途

本機器は、大阪地域の幅広い業種の中小企業の新材料や新製品の研究開発及び製品の品質向上に役立つものであり、具体的には以下のような用途で利用することができます。

- 食品やファインケミカルなど、製品そのものが結晶である材料の構造解析
- 低分子医薬品や農薬など、晶析によって精製される材料の構造解析
- 有機電子材料やナノカーボンなど、分子パッキングが物性向上に重要な材料の構造解析
- 多孔性配位高分子／有機金属構造体など、不溶性の結晶性固体材料の構造解析
- 無機塩や無機電子材料など、結晶性無機材料の構造解析

おわりに

結晶構造は以前から国際的にデータベース化が進められてきた分野でもあり、ケンブリッジ結晶構造データベース（Cambridge Structural Database: CSD）やタンパク質構造データバンク（Protain Data Bank: PDB）にも容易にアクセスできるため、データサイエンスの側面からも今後の発展が期待されます。また、今回は紹介していませんが、回折データから結晶構造を解析するソフトについても、Olex2（非商用の場合は無償）などの優れたものがインターネットから入手可能であり、汎用スペックの PC であっても、解析を行うことが可能になってきています。

このような周辺技術の進歩と、測定時間の大幅な短縮、測定可能な結晶サイズの微小化によって、X線結晶構造解析は、「手軽に使える」装置になってきました。もしご興味がありましたら、お気軽にお問い合わせください。

発行日　2023 年 3 月 10 日
作成者　電子材料研究部　ハイブリッド材料研究室　　柏木 行康、中村 優志
有機材料研究部　ファインケミカル材料研究室　中尾 秀一
Phone: 06-6963-8093　E-mail: kasiwagi@orist.jp