

微小部X線回折装置による分子構造の解析

キーワード：X線回折、単結晶X線構造解析、イメージングプレート検出器

はじめに

X線回折法は結晶などの周期構造を持つ物質の構造解析法として広く用いられている分析手法の一つです。1895年にRöntgenによって発見されたX線は、1912年にLaueによる回折現象の発見ならびにBraggによる回折条件(法則)の発見によってX線結晶構造解析学として確立され、現在では様々な分野で利用されています。Braggによって初めてX線分光計が作られてから100余年を経て、装置の性能は飛躍的に向上し、材料の形態や用途に合わせた様々なタイプのX線回折装置が製品化されています。ここでは、(財)日本自転車振興会の平成19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、単結晶試料や微小試料の測定に対応したイメージングプレート微小部X線回折装置(株式会社リガク、R-AXIS Rapid II α)についての概要と特徴を紹介します。



図1. 微小部X線回折装置の概観

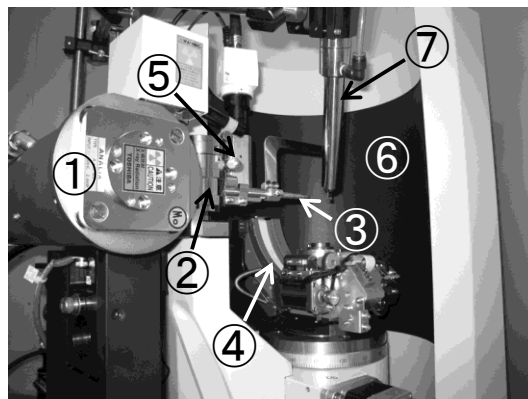


図2. 微小部X線回折装置の主要部 ①X線管球、②モノクロメータ、③コリメータ、④ゴニオメータ、⑤CCDカメラ、⑥イメージングプレート、⑦試料吹付低温装置

微小部X線回折装置の構成と特徴

本装置の概観を図1に、測定部の拡大図を図2に示します。本装置の主な仕様は表1にまとめました。X線源には銅(Cu)とモリブデン(Mo)の2種類の封入式X線管球を交換使用できます(図2①)。一般に、異物などの定性分析やフィルムの配向解析にはCuX線管球を、単結晶試料の分子構造解析にはMoX線管球を用います。いずれのX線も単色化し、コリメータ(0.1、0.3、0.5、0.8 m)で照射範囲を絞って使用します(図2②および③)。試料はゴニオヘッドと呼ばれる試料台に装着してゴニオメータ(図2④)に取り付けます。ゴニオメータは ω 軸、 ϕ 軸、 $1/4$ 軸を備えており、この3軸をコンピュータ制御することで、試料のあらゆる方向からX線を照射できます。試料の位置合わせはCCDカメラで約70倍に拡大した画像を見ながら行えるため、微小試料でも容易に位置調整ができます(図2⑤)。参考としてガラスキャピラリーにマウントした $0.3 \times 0.2 \times 0.2$ mm程度の単結晶のCCDカメラ像を図3に示します。図中の円はX線の照射範囲を示しています。

表1 主な仕様

X線発生部	封入式X線管球
	出力 : Cu (2.0 KW), Mo (2.4 KW)
	シャッタ : ロータリシャッタ(応答 50 msec以内)
	モノクロメータ : グラファイト コリメータ : 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 mm
ゴニオメータ	1/4 χ ゴニオメータ
	ϕ 軸 : $-360^\circ \sim +360^\circ$
	χ 軸 : $-15^\circ \sim +55^\circ$
	ω 軸 : $-85^\circ \sim +265^\circ$
計数部	二次元湾曲イメージングプレート
	IPサイズ : 460 mm \times 256 mm
	測角範囲 : $-60^\circ \sim +144^\circ$
	カメラ長 : 127.4 mm
その他	CCDカメラ(モニター上で約70倍)
	カメラ用光源(50 Wハロゲンランプ)
	試料吹付低温装置($-180 \sim +200^\circ\text{C}$)
	制御用および解析用ソフトウェア
	定性分析用データベース(ICCD PDF-2)

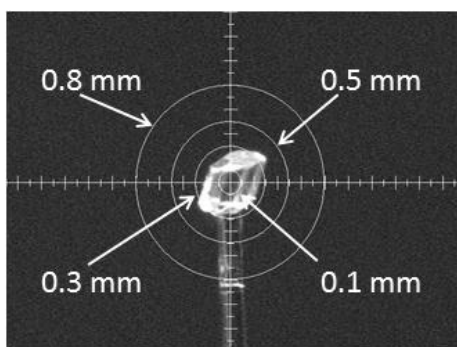


図3. CCD カメラより取り込んだガラスキャピラリー上にマウントした単結晶試料像とX線照射範囲

測定例

本装置では、①結晶性試料の定性分析、②配向試料の配向度の数値化、③分子構造ならびにその結晶構造、の3種類の測定・解析が可能です。以下に代表的な回折像を示します。

図4は酸化亜鉛粉末の回折像です。結晶性試料ではこのようにデバリーシェーラー環が観測されます(このデータでは粉末試料台の影になり環の一部は観測されません)。中心を $2\theta = 0^\circ$ として外に向かって 2θ は大きくなっており、この回折パターンを 2θ -Iプロットに変換するとデータベースを利用して物質を同定することができます。

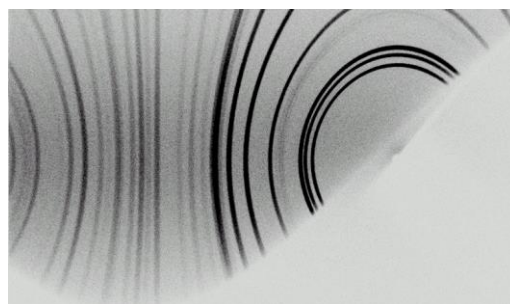


図4. 結晶性試料の反射回折像

図5は配向したポリプロピレンフィルムの回折像です。配向すると環の一部だけが回折像として現れるため、その比率から配向状態を数値化して表現することができます。

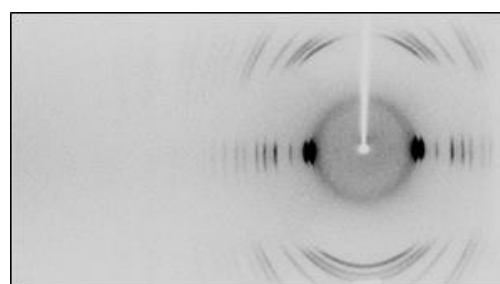


図5. 配向した試料の透過回折像

図6は単結晶の回折像では、多数の回折点が観測されます。あらゆる方位から得られた回折像を統合し、解析すると、分子構造や結晶構造、がパッキングされている様子が分かります。

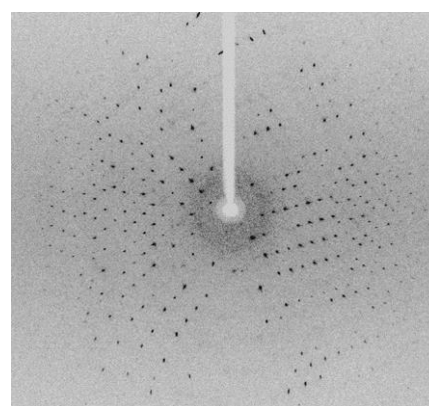


図6. 単結晶試料の回折像

おわりに

微小部X線回折装置の代表的な測定例を紹介しました。さらに本装置は -150°C 程度の低温で測定ができる温度制御装置を備えており、基礎研究から応用開発研究の様々なステージでお役に立てると考えております。