

【WEB】令和4年度

単結晶X線回折初步講習会

分子科学研究所

三橋 隆章

■ 本日の内容

1. X線結晶構造解析の基本
2. 試料の準備
3. 測定・解析
4. その他

■ 本日の内容

1. X線結晶構造解析の基本

2. 試料の準備

3. 測定・解析

4. その他

■ X線とは？

- 波長の短い電磁波
- 不用意に浴びると被曝する為、注意が必要

最近のX線回折計

- ・ 防X線カバーで覆われている
- ・ 安全装置がついている

測定中に扉が開いてしまった場合は、
X線が停止する。

最近のX線回折計

分子科学研究所に設置のリガク SuperNovaの場合



防X線カバーにて
覆われている

最近のX線回折計

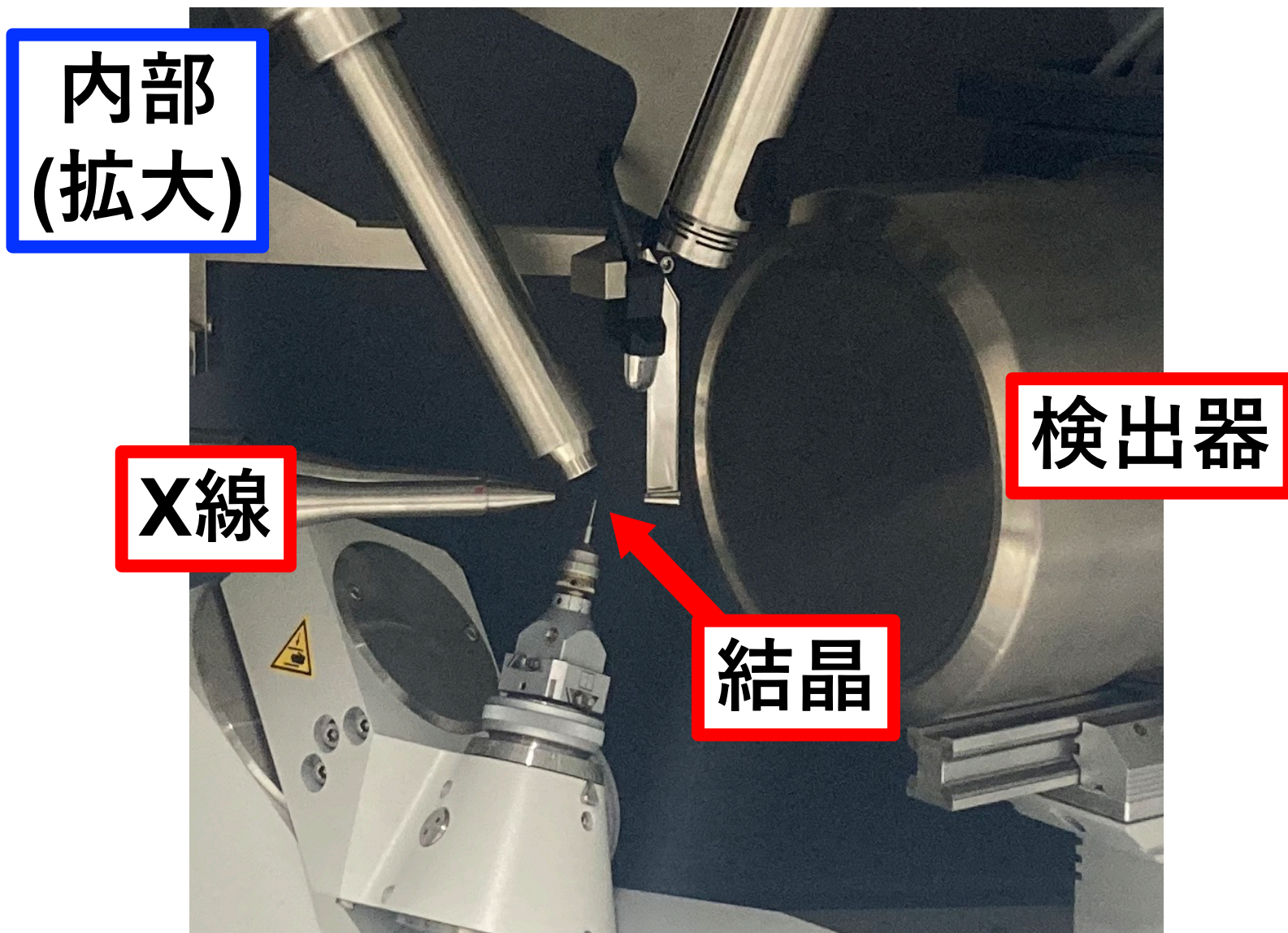
分子科学研究所に設置のリガク SuperNovaの場合

内部



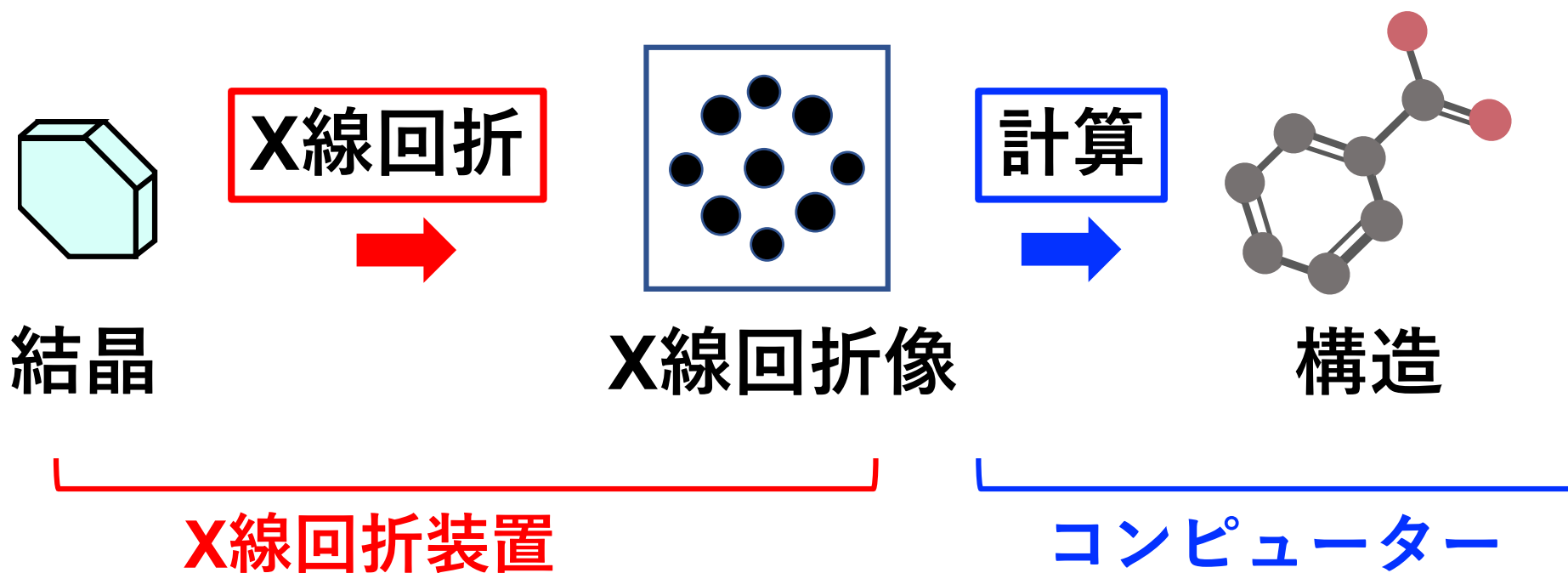
最近のX線回折計

分子科学研究所に設置のリガク SuperNovaの場合

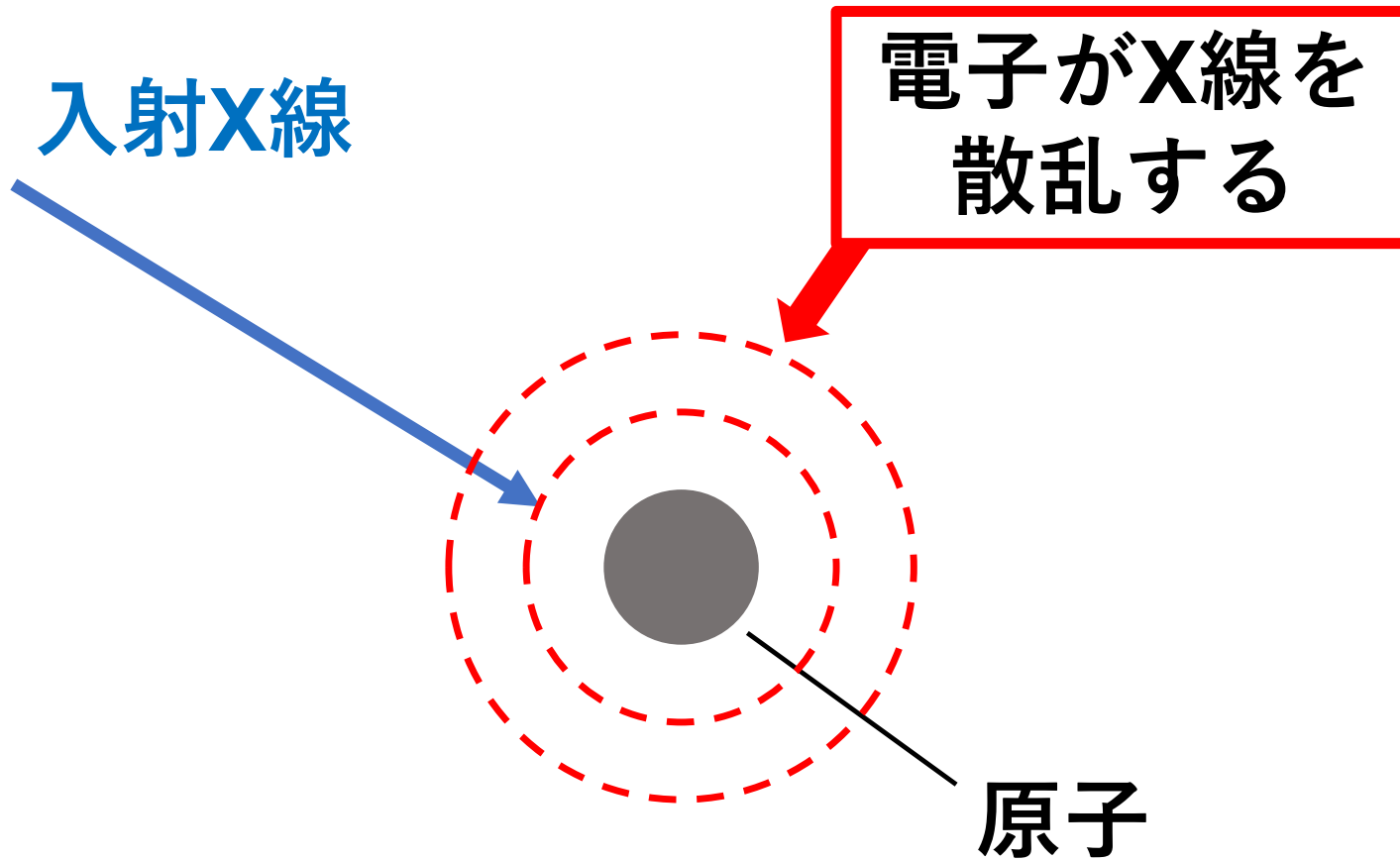


■ X線結晶構造解析

➡ 解析対象物の構造を知ることができる。



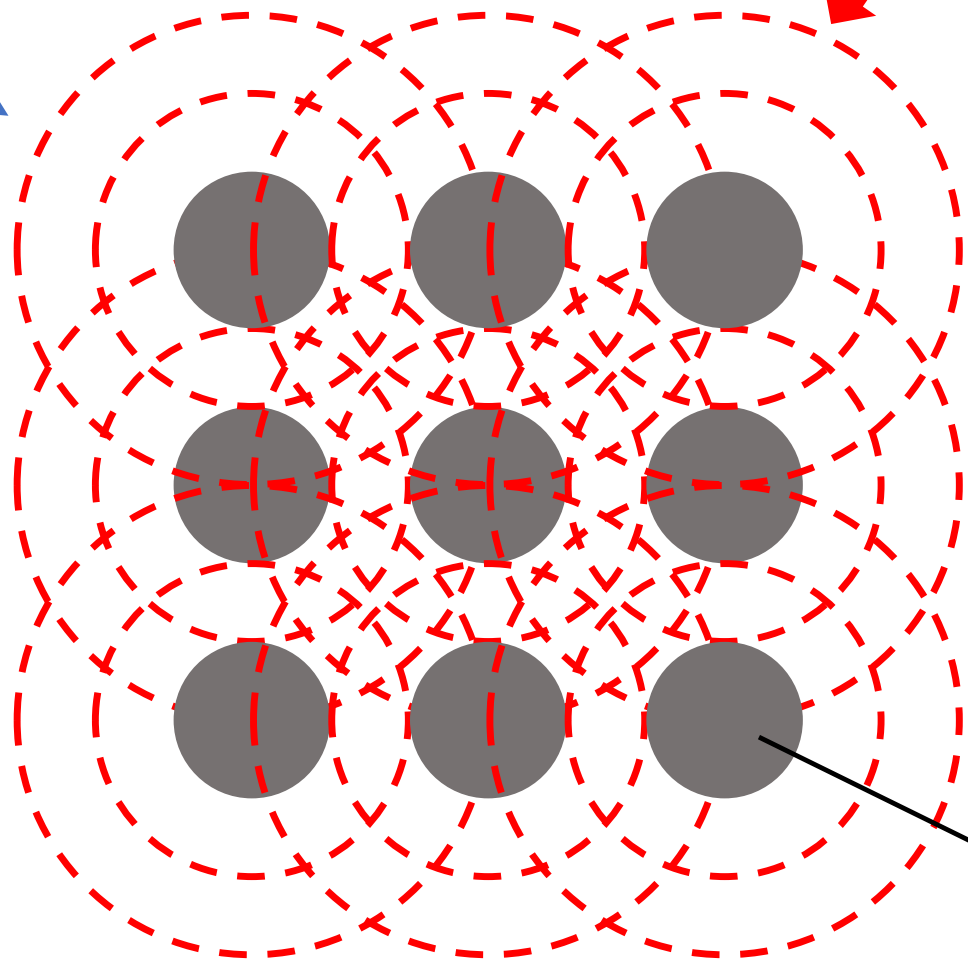
■ X線の散乱



■ 結晶によるX線の回折

入射X線

お互いに干渉する

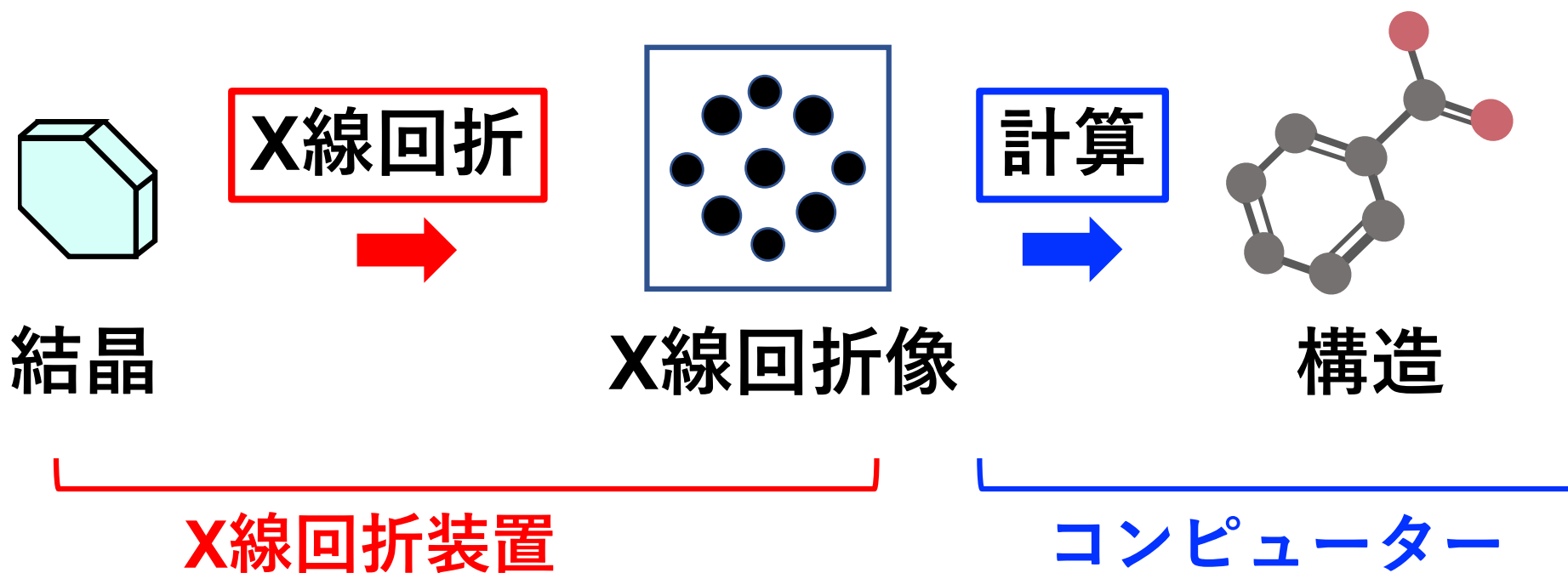


原子

結晶

■ X線結晶構造解析

➡ 解析対象物の構造を知ることができる。



■ 本日の内容

1. X線結晶構造解析の基本

2. 試料の準備

3. 測定・解析

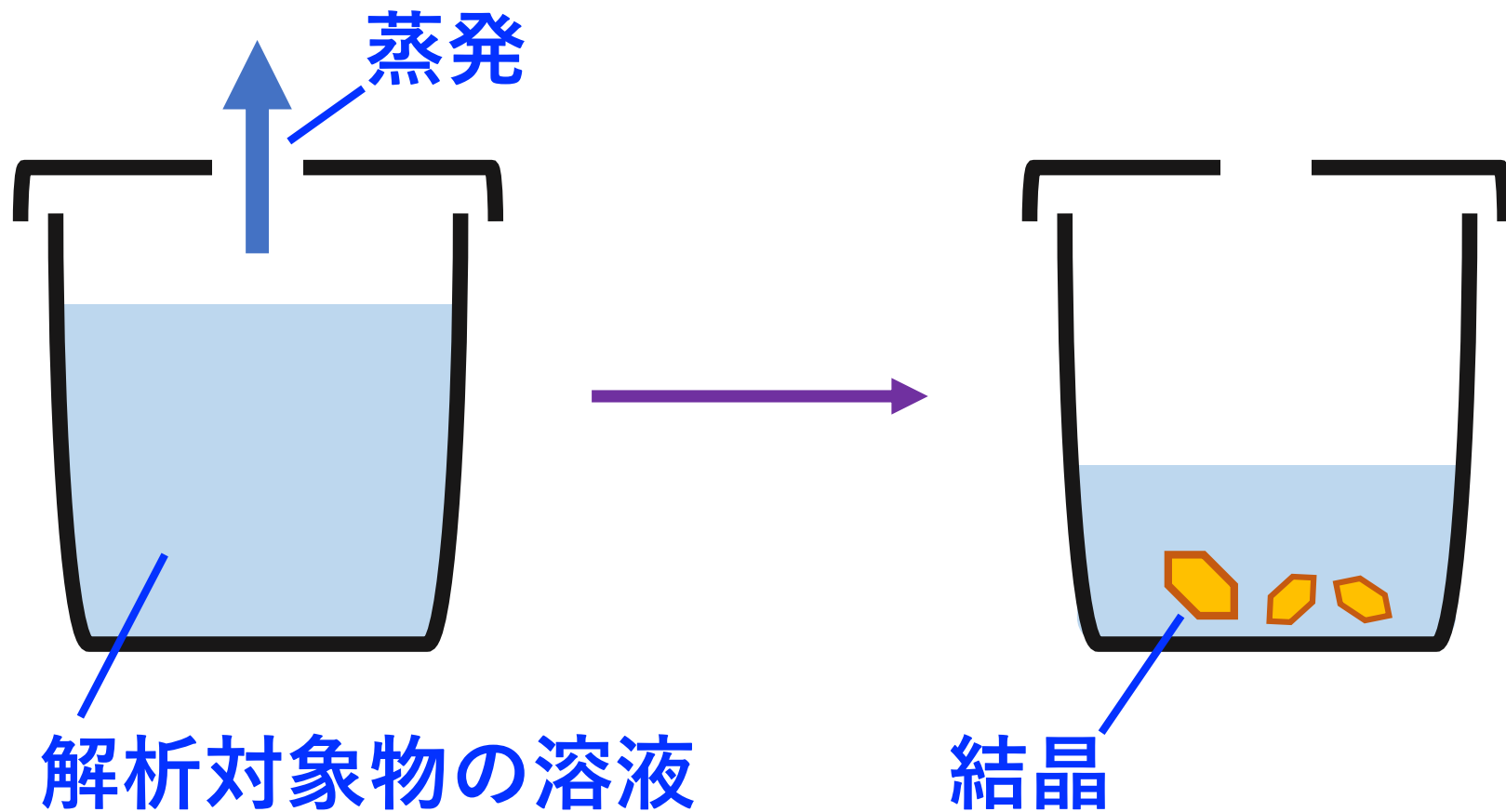
4. その他

■結晶の作成

- X線結晶構造解析において、最も問題となりやすい
- 決まった方法はなく、試行錯誤が必要
- 代表的な方法を紹介

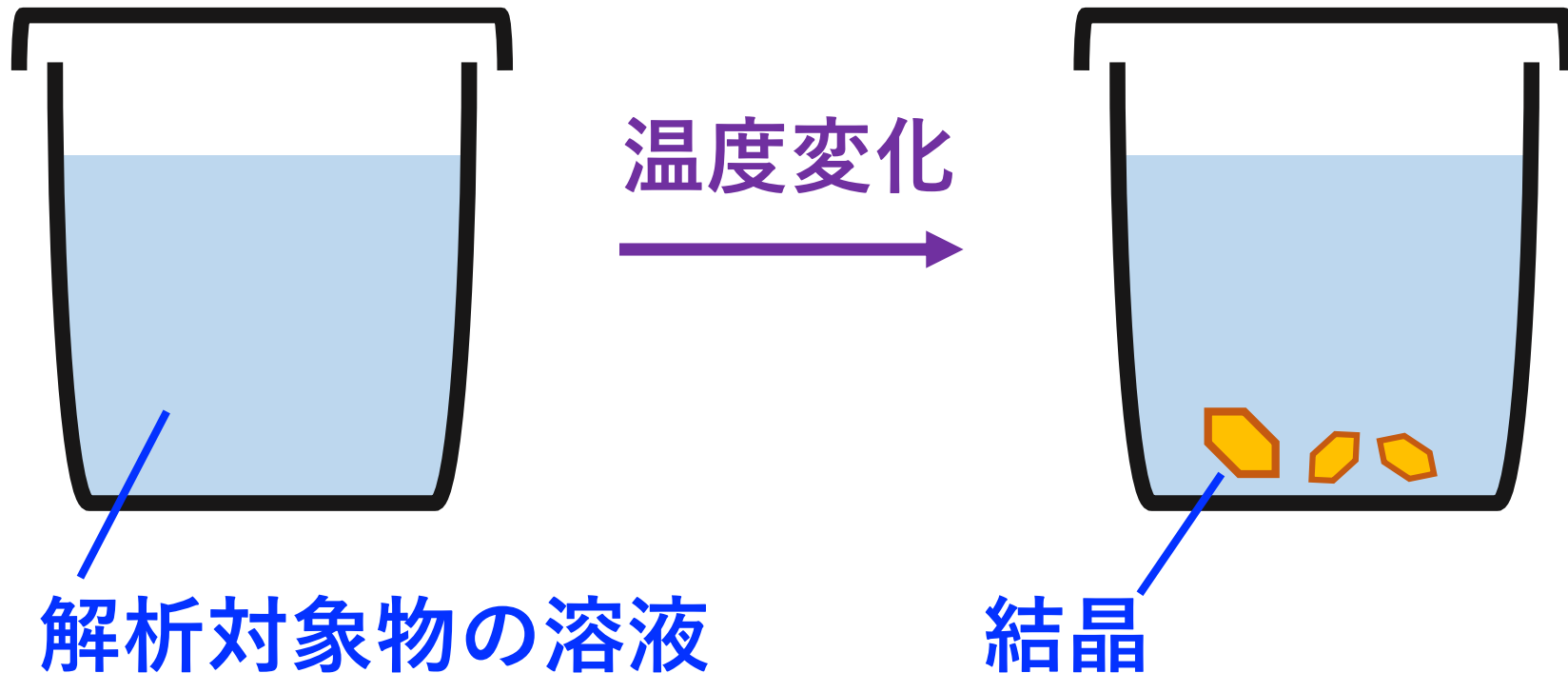
■ 結晶の作成(1)

● 溶媒蒸発法



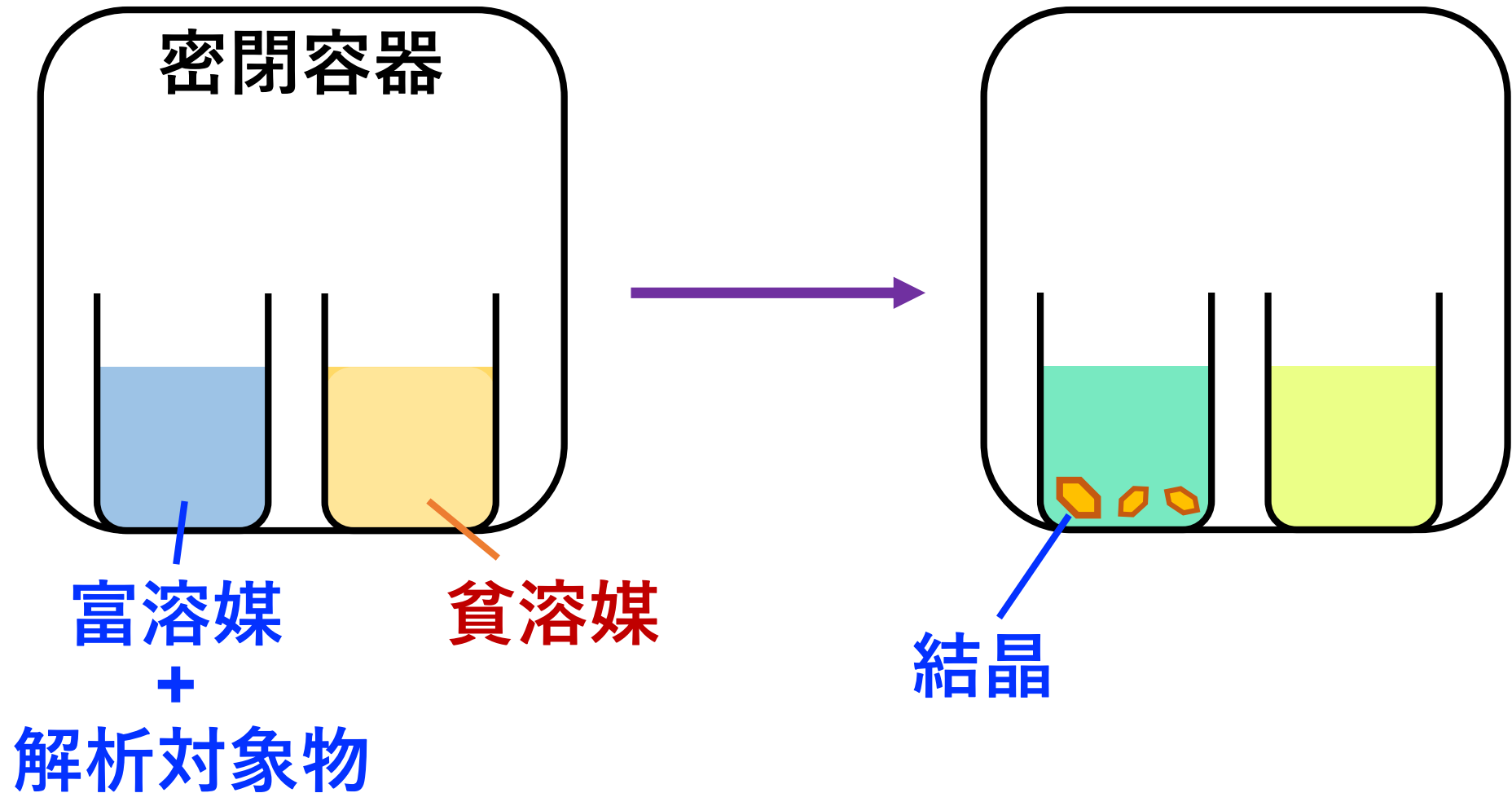
■結晶の作成(2)

●温度変化に伴う溶解度の変化を利用する方法



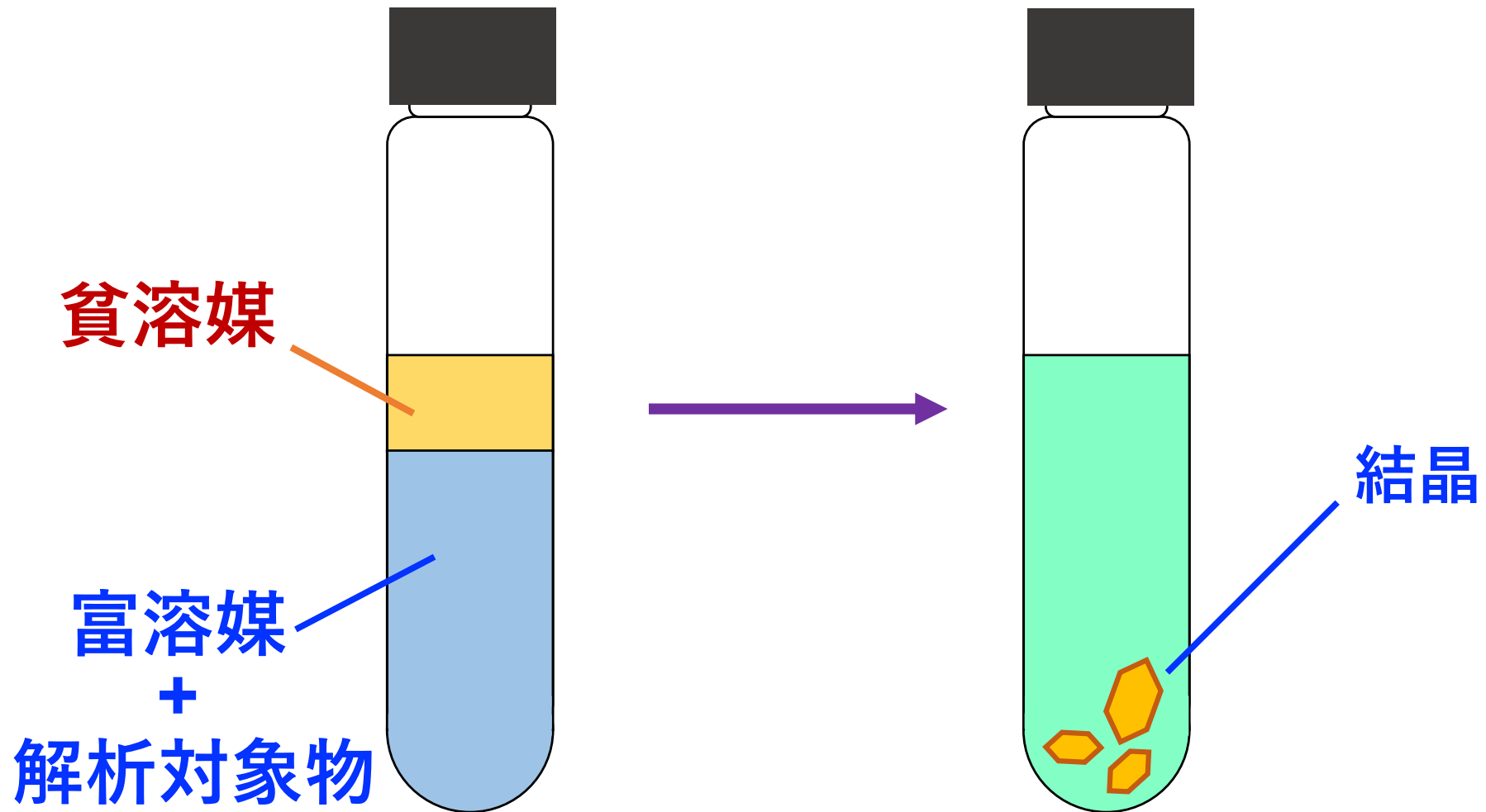
■ 結晶の作成(3)

● 蒸気拡散法



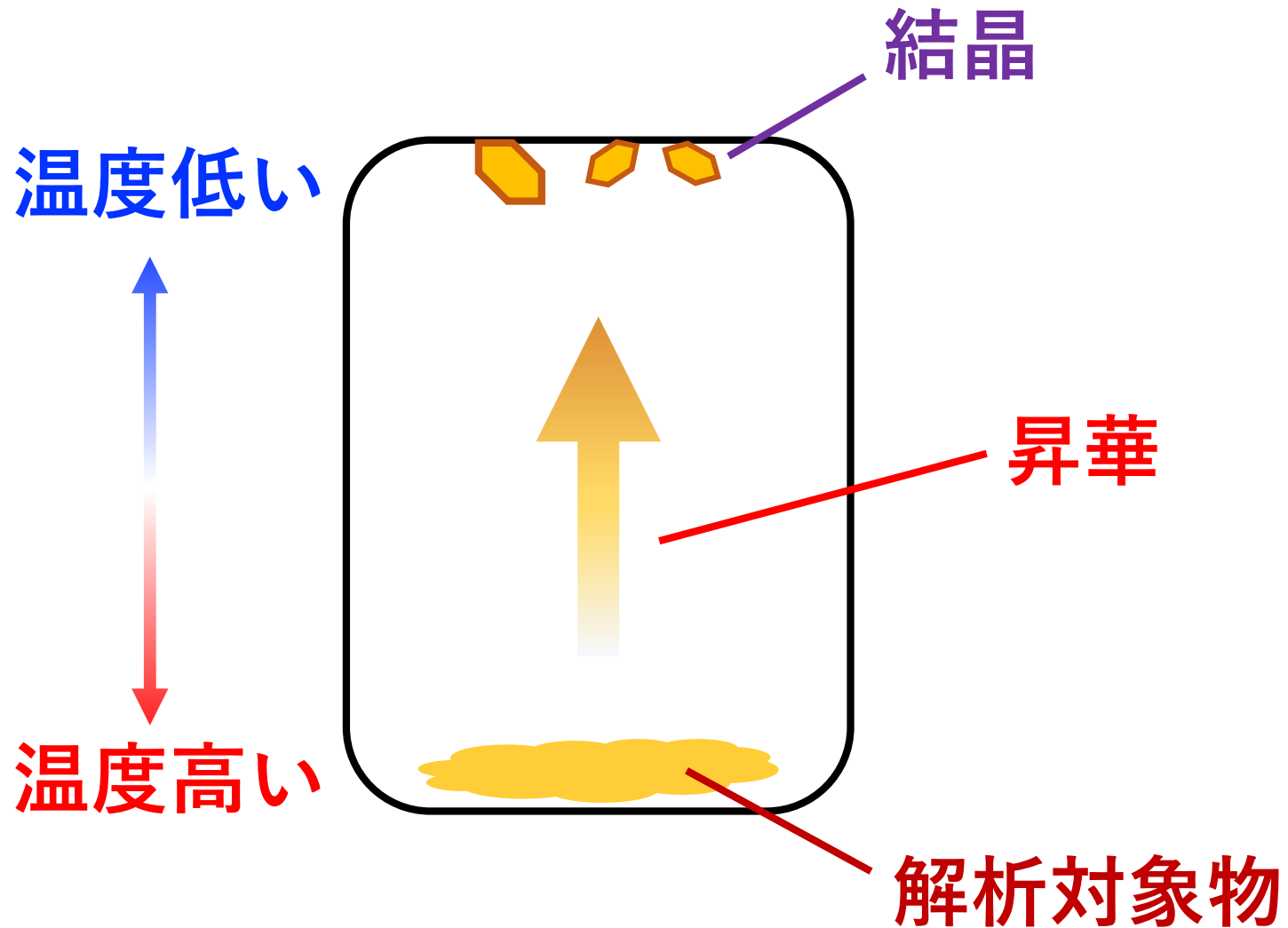
■ 結晶の作成(4)

● 液液拡散法



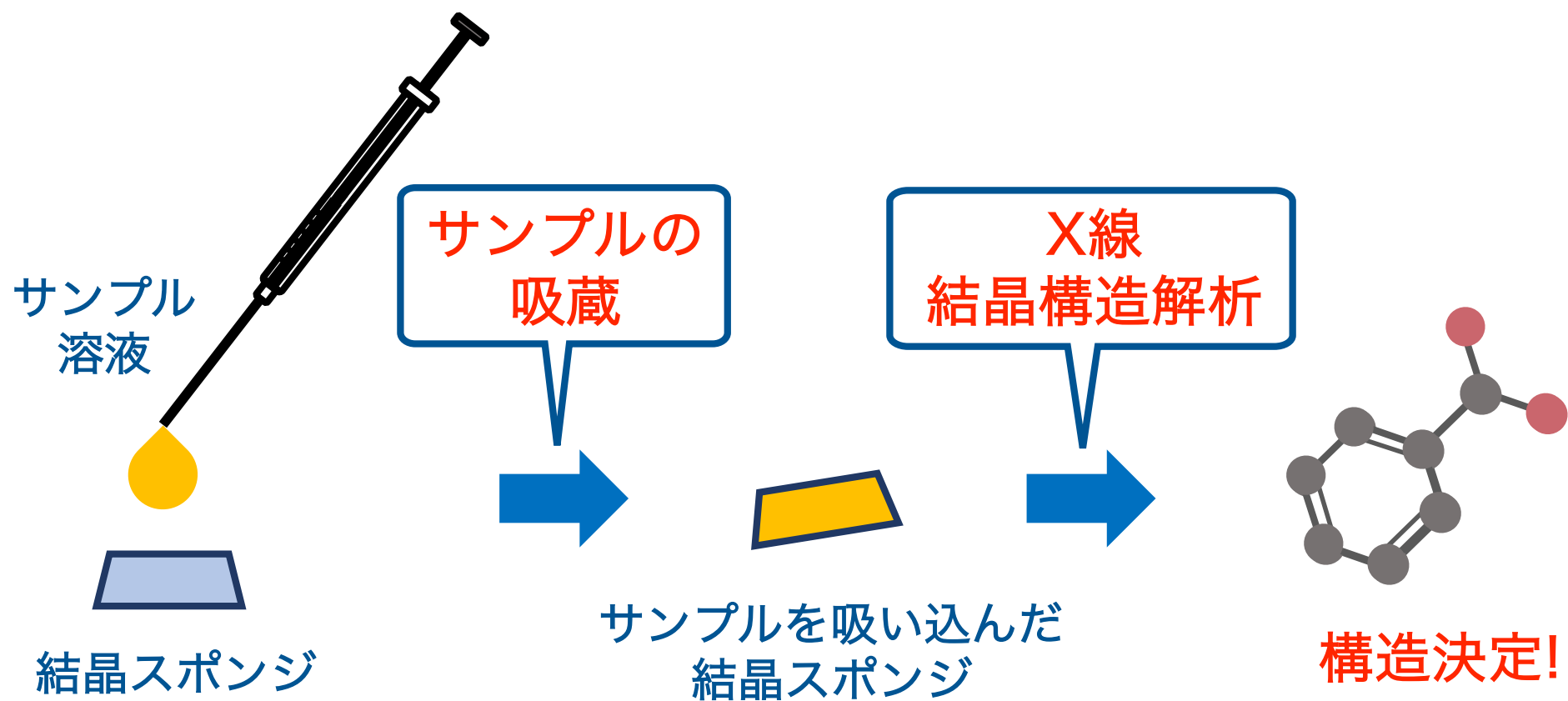
■結晶の作成(5)

●昇華法



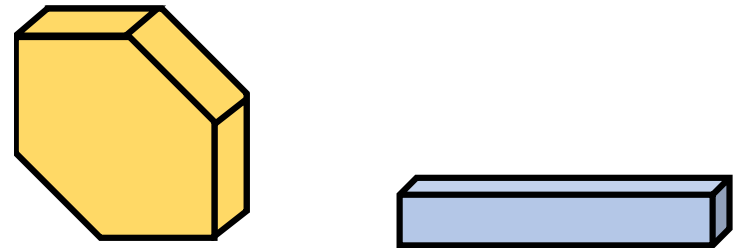
■ 結晶の作成(6)

● 結晶スポンジ法

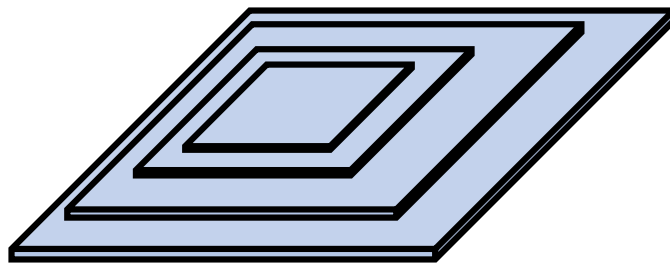


■ 良い結晶、良くない結晶

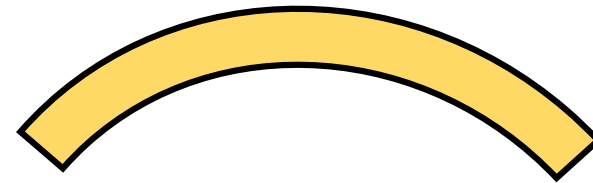
良い結晶 平面で囲まれた多面体



良くない結晶

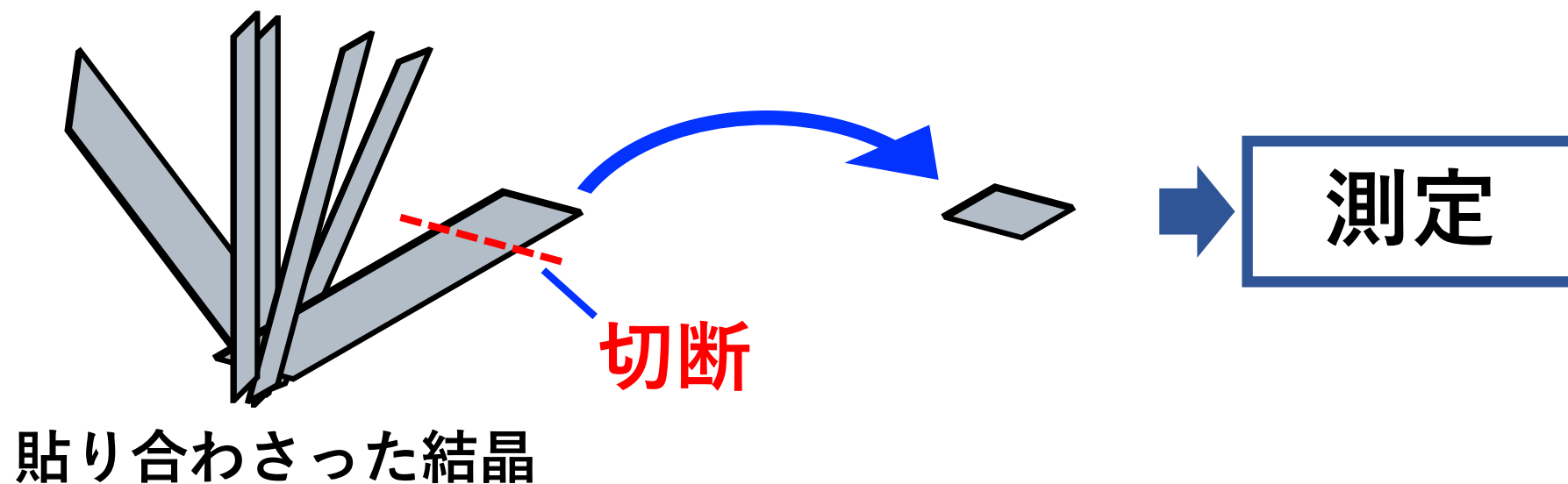


結晶が無数に
貼り合わさっている

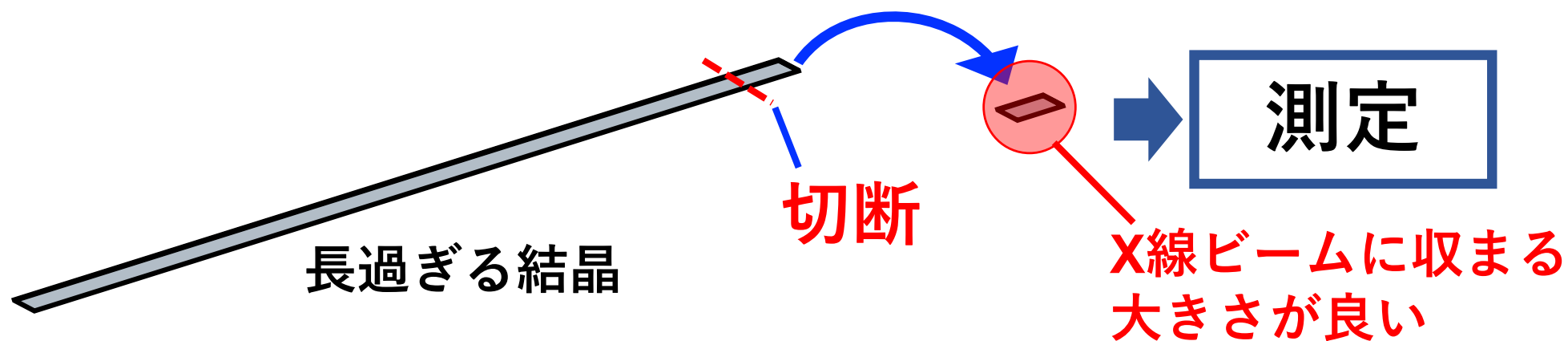


歪んでいる

- 多数の結晶が貼り合わさっている場合は
(可能であれば) 切り出しが有効



- 結晶が大きすぎる場合も切り出しが有効

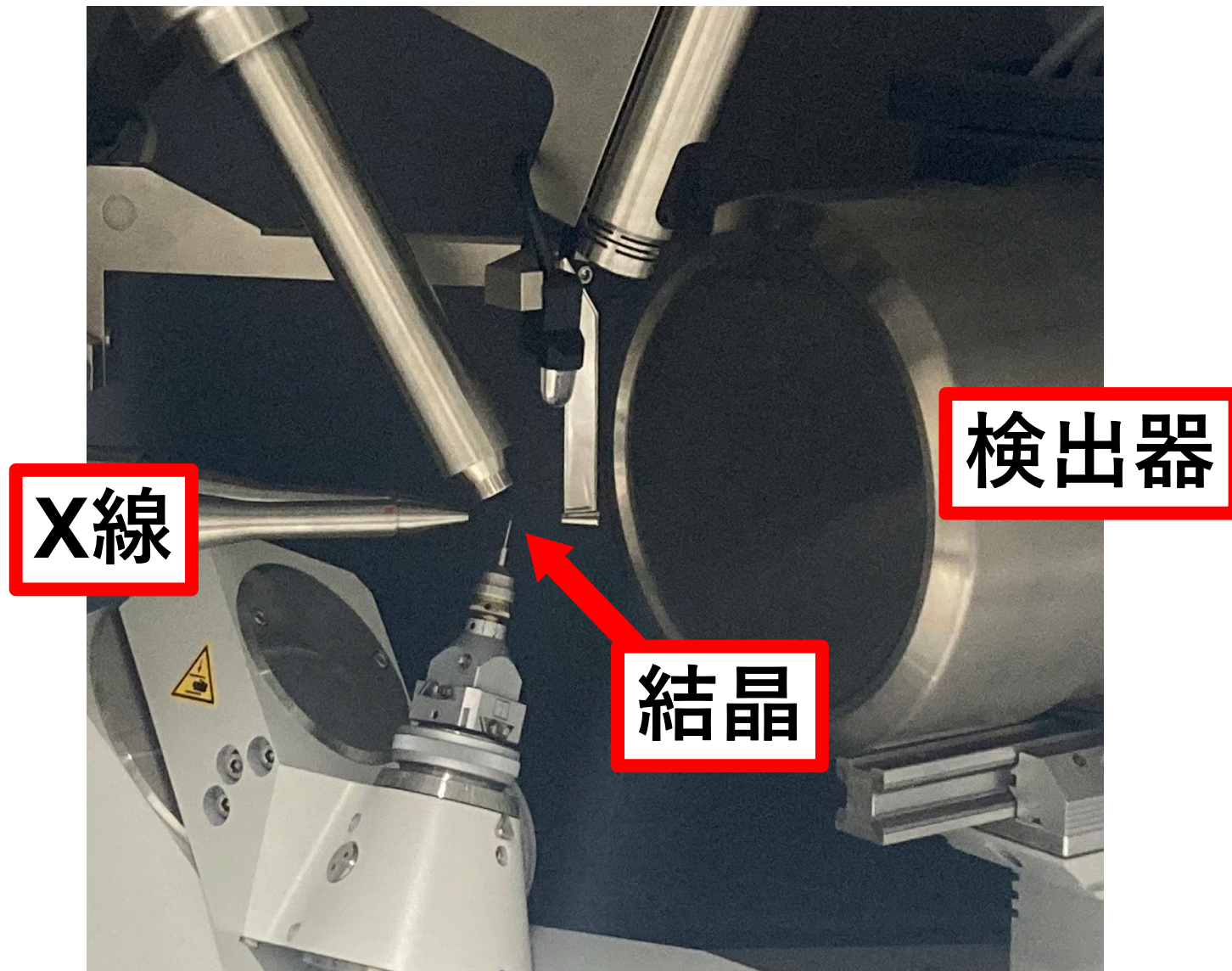


■ 本日の内容

1. X線結晶構造解析の基本
2. 試料の準備
3. 測定・解析
4. その他

■ 結晶の取り付け

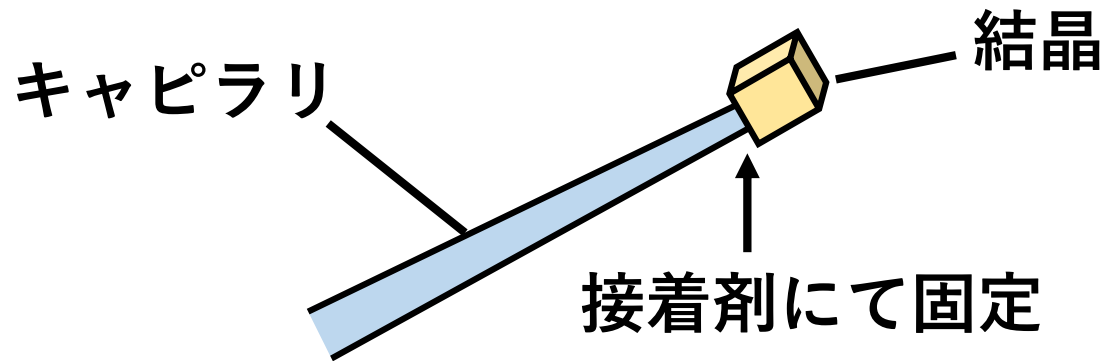
分子科学研究所に設置のリガク SuperNovaの場合



■ 結晶の取り付け(1)

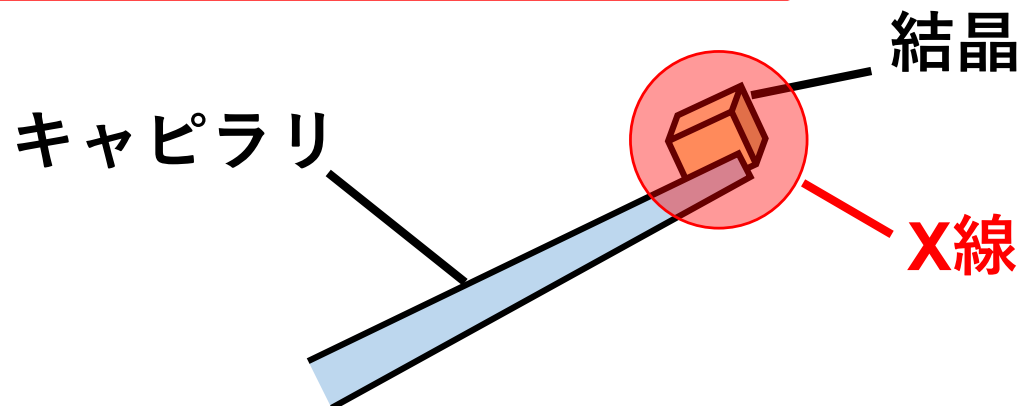
● キャピラリへの接着剤による取り付け

良い取り付け方



キャピラリの**先端**に
結晶がついている

良くない取り付け方



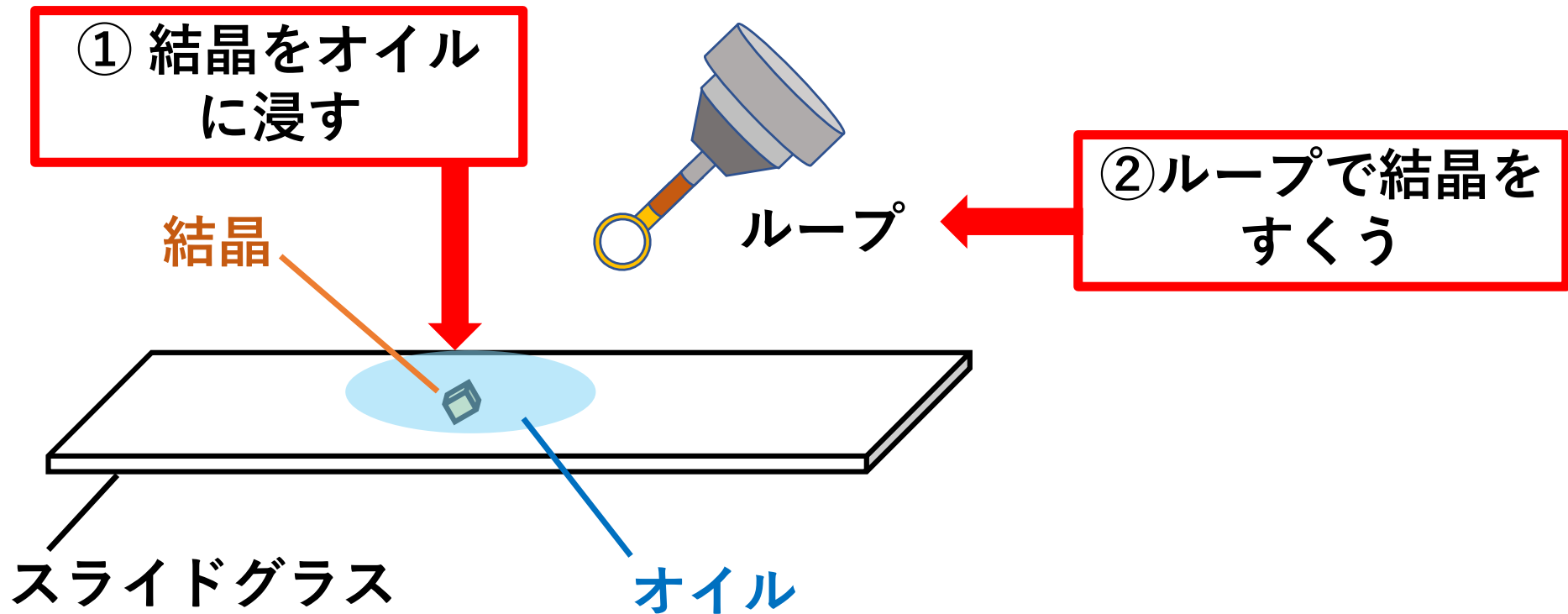
キャピラリの**側面**に
結晶がついている



キャピラリによる
X線の吸収が問題になる

■結晶の取り付け(2)

●ループへのオイルを用いた取り付け



余分なオイルがつきすぎないように注意

■ 低温装置の使用

- 結晶を冷やしながら測定する。
- 低温では原子の熱振動が抑制されるため、結晶構造解析が行いやすくなる。

■ 低温装置の使用

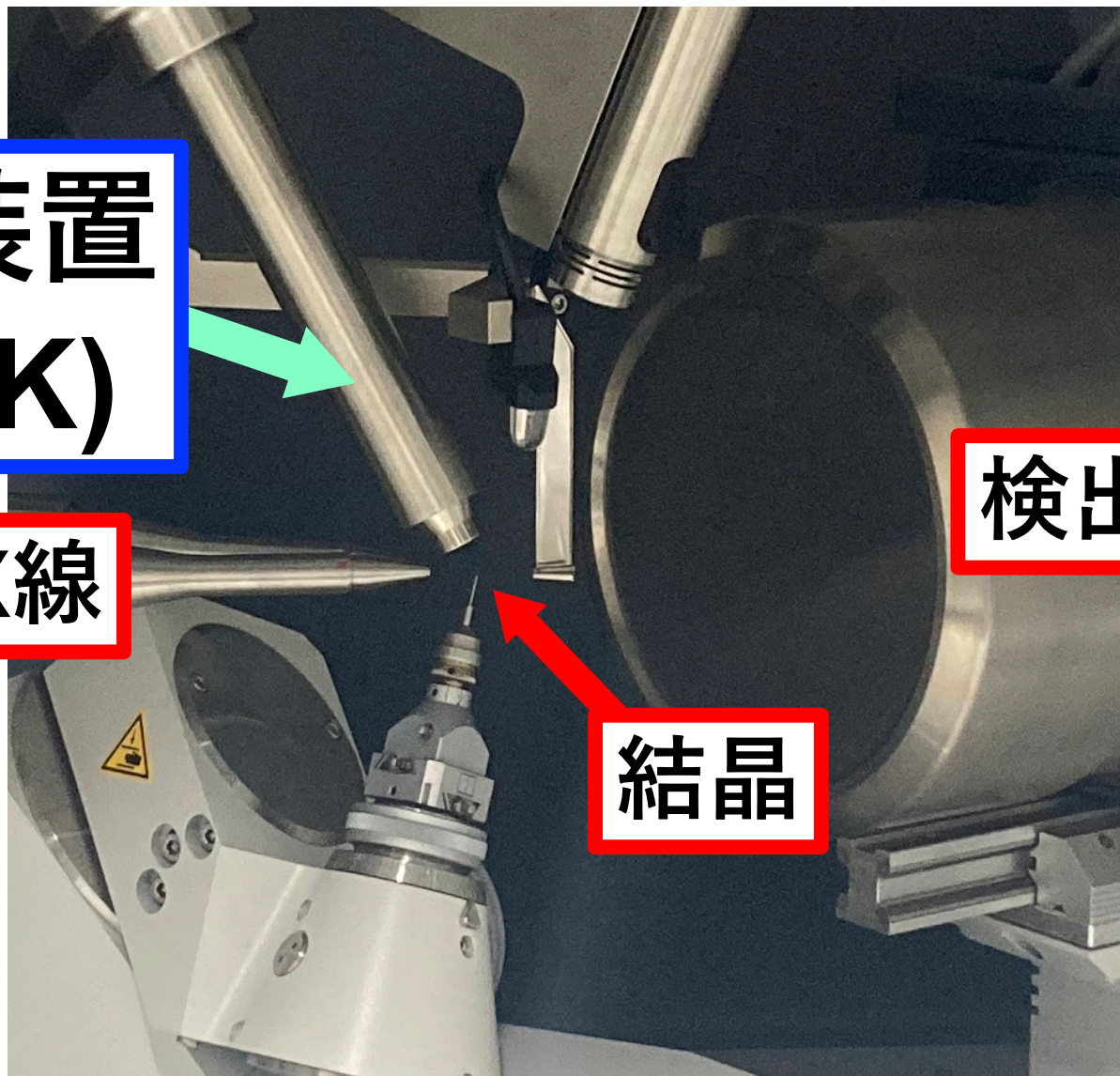
分子科学研究所に設置のリガク SuperNovaの場合

低温装置
(100 K)

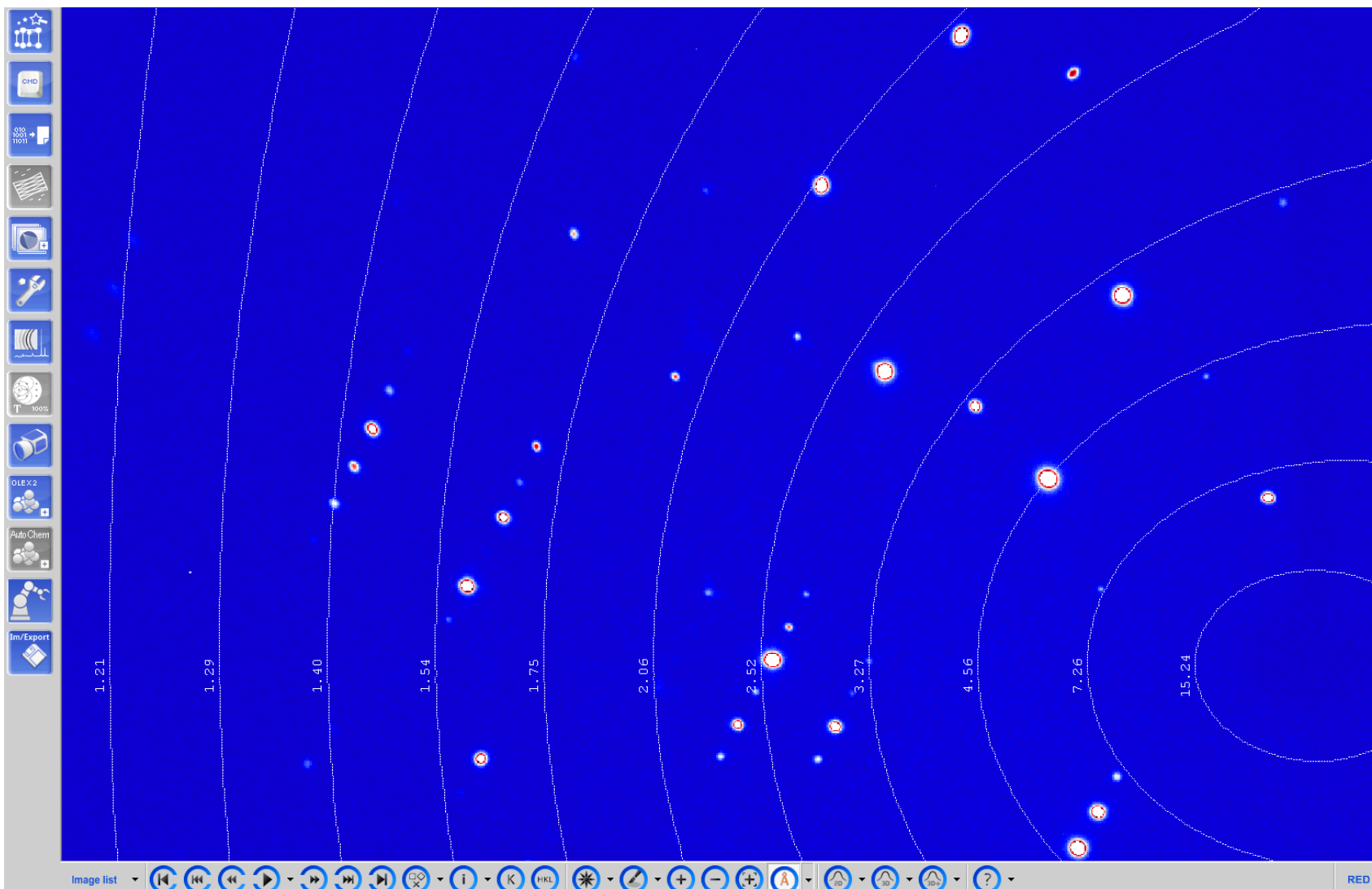
X線

結晶

検出器



■測定



ソフトウェアCrysAlis^{Pro}の画面の一部

<https://japan.rigaku.com/ja/products/smc/crysalis>

斑点が良くなかった場合、考えられること：

・ 斑点が割れている



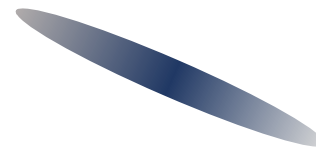
➡ 小さい結晶が付着している

➡ 結晶がひび割れている

➡ 結晶を切断する/

新しい結晶を拾い直すなどの対処

・ 斑点が伸びている



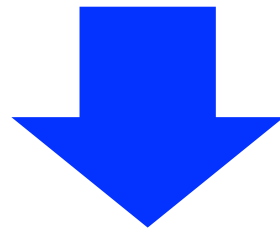
➡ 結晶性が悪い

➡ 結晶化条件を見直す/

新しい結晶を拾い直すなどの対処

■ 解析：X線回折像から分子構造へ

初期構造モデルの導出



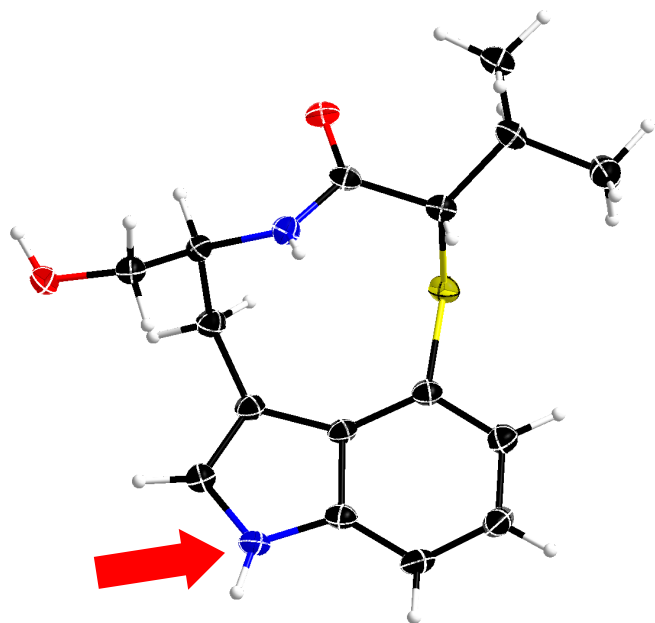
おおよその構造を得る

精密化

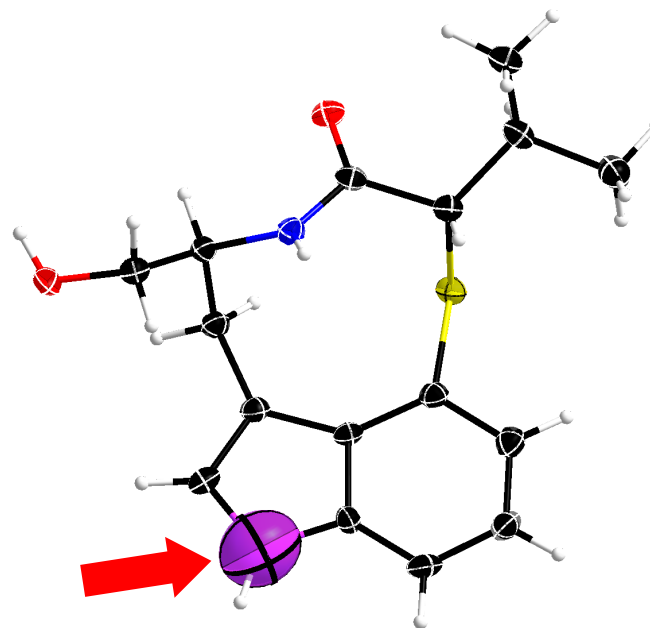
原子の種類の間違いを修正
原子の座標を調整 など

原子の間違い

N(窒素)
(本来の元素)



P(リン)
と仮定



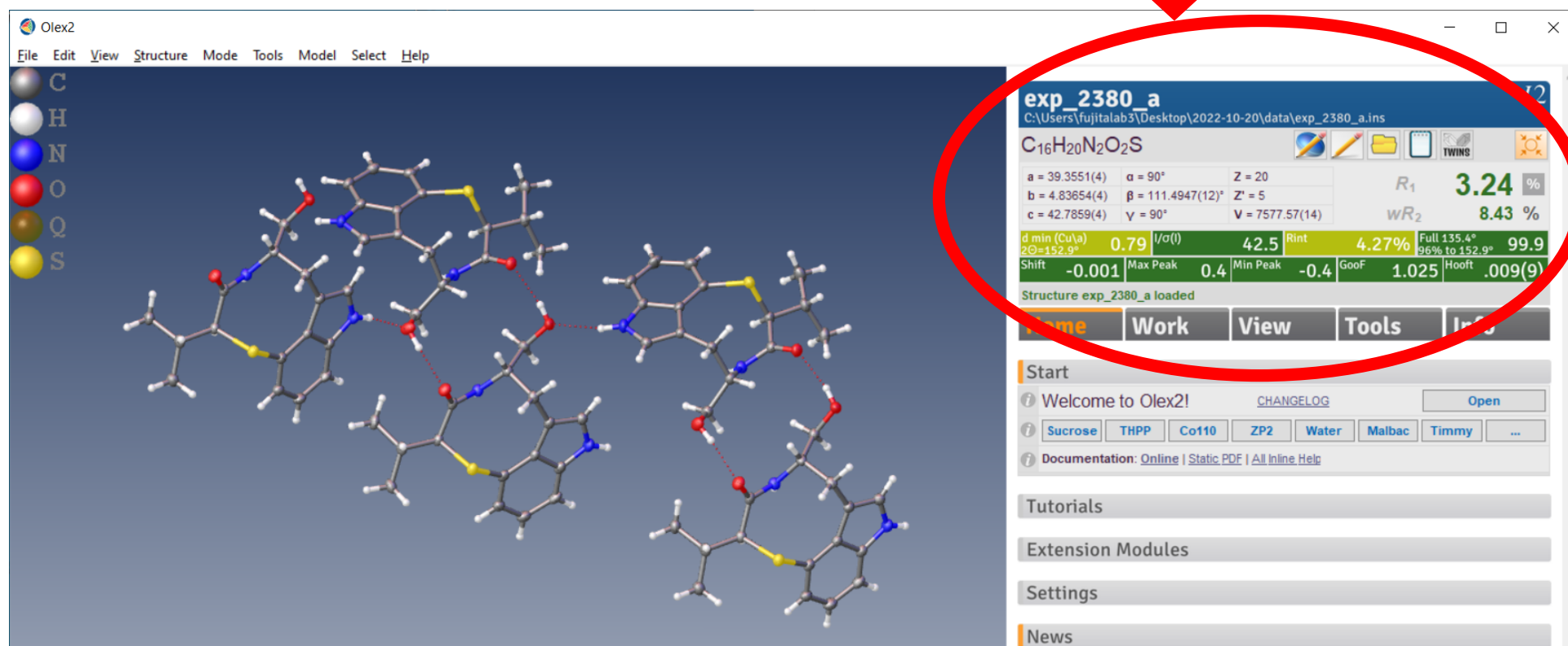
本来よりも電子密度が**大きい**と仮定すると



温度因子が**大きくなる**

解析画面の例

各パラメーターを
見ながら精密化



ソフトウェアOlex2の画面の一部

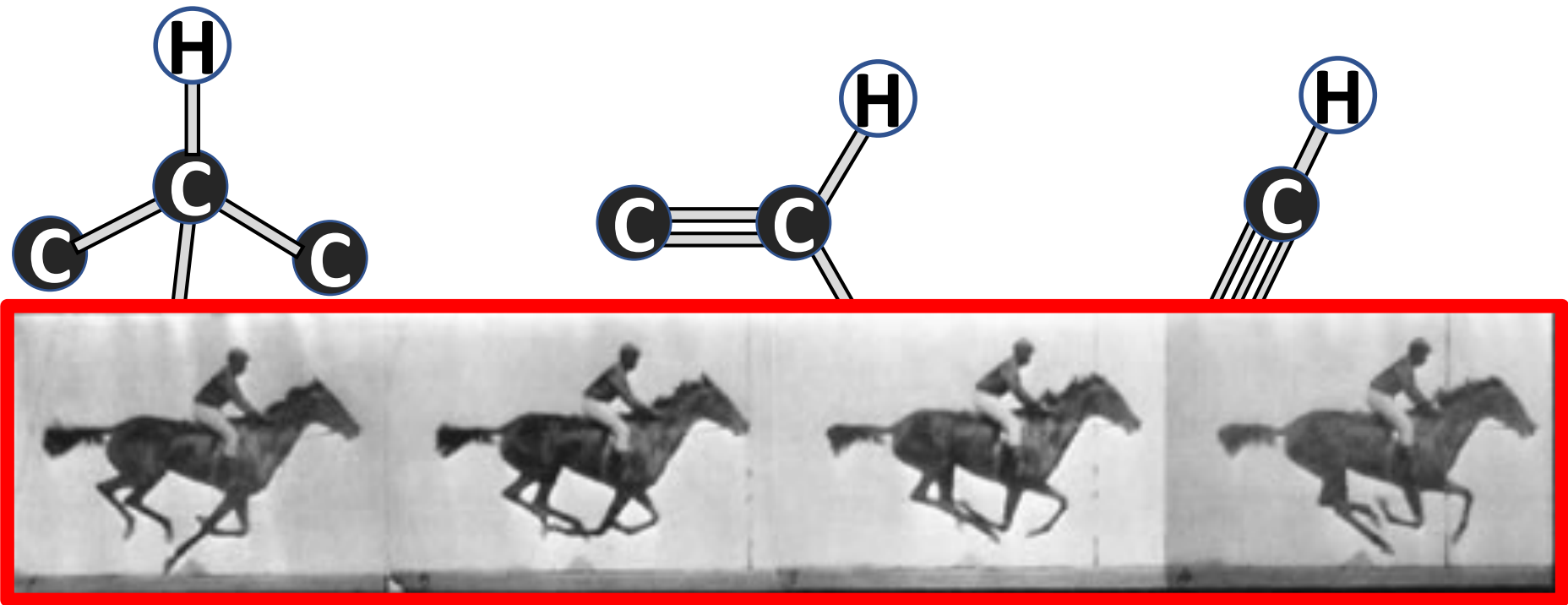
J. Appl. Cryst., 42, 339-341 (2009)

パラメーターの意味 赤字は推奨値

- **R_{int}** : 等価反射の一致度を表す **$R_{int} < 10\%$**
- **$R1, wR2$**
: 精密化が正しく進行しているかを表す
 $R1 < 10\%, wR2 < 25\%$
- **S (Goodness of Fit ; GooF)**
: 反射の重みづけの適切さを表す
1に近い値 (0.8-2.0)
- **Flack parameter**
: 絶対構造を判定するための指標
0に近い値
(1に近い値となった場合、構造モデルを反転する必要あり)

■ 水素原子の導入

- ➡ 水素原子は、観測しづらい
- ➡ 非水素原子の座標から
水素原子の位置を決めることができる

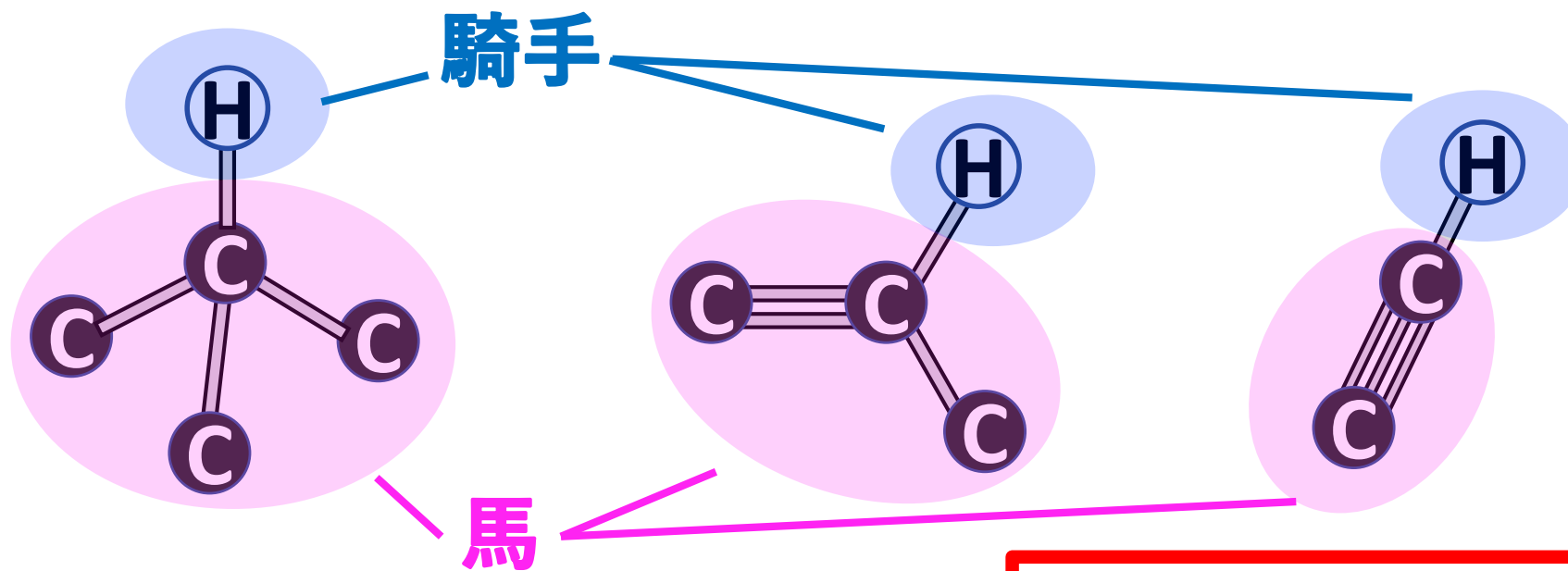


馬の位置が動くと、同じだけ騎手の位置が動く

Photos taken by Eadweard Muybridge, via Wikimedia Commons

■ 水素原子の導入

- ➡ 水素原子は、観測しづらい
- ➡ 非水素原子の座標から
水素原子の位置を決めることができる



riding model
(騎乗モデル)

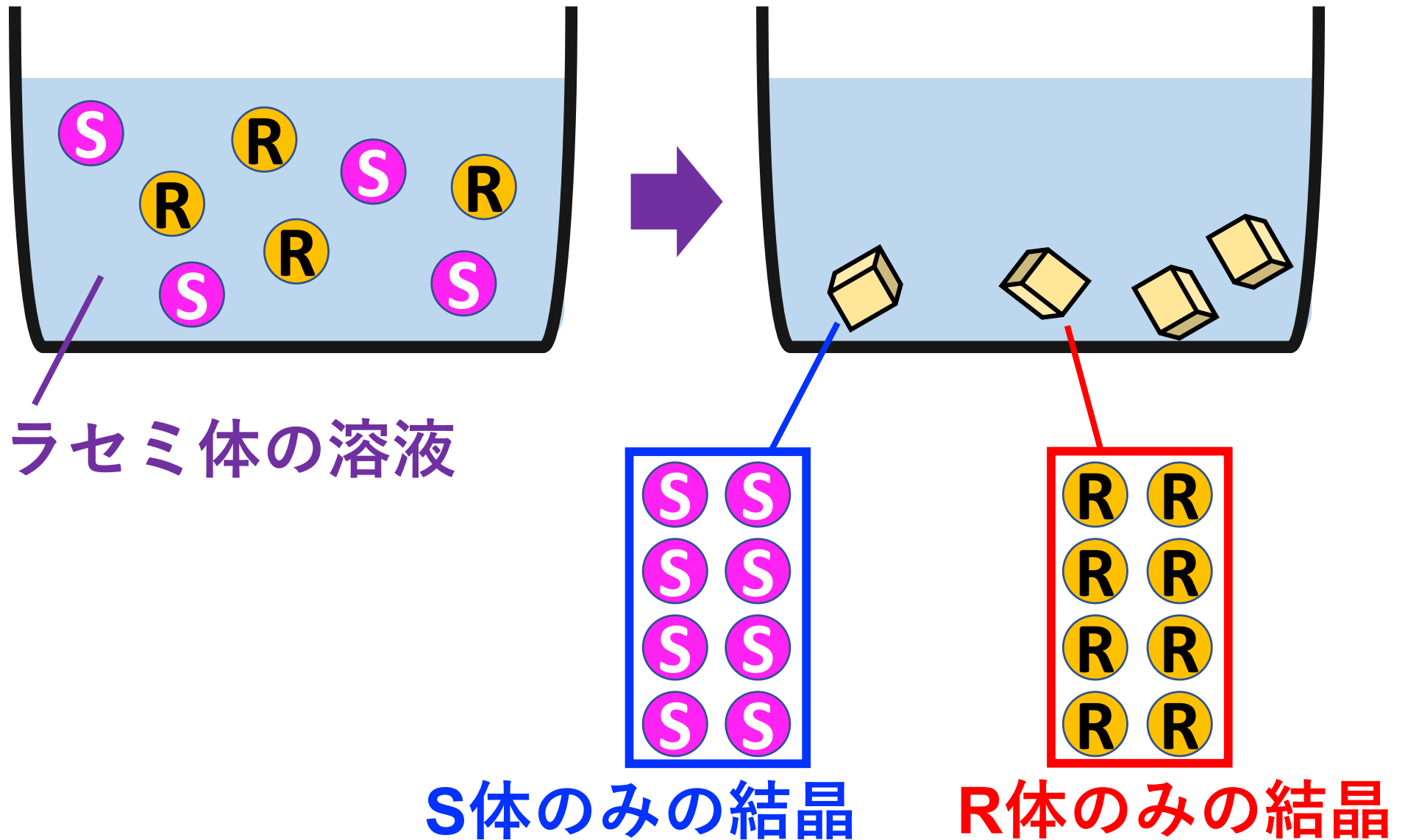
■ 本日の内容

1. X線結晶構造解析の基本
2. 試料の準備
3. 測定・解析
4. その他

知っておいた方がよいこと

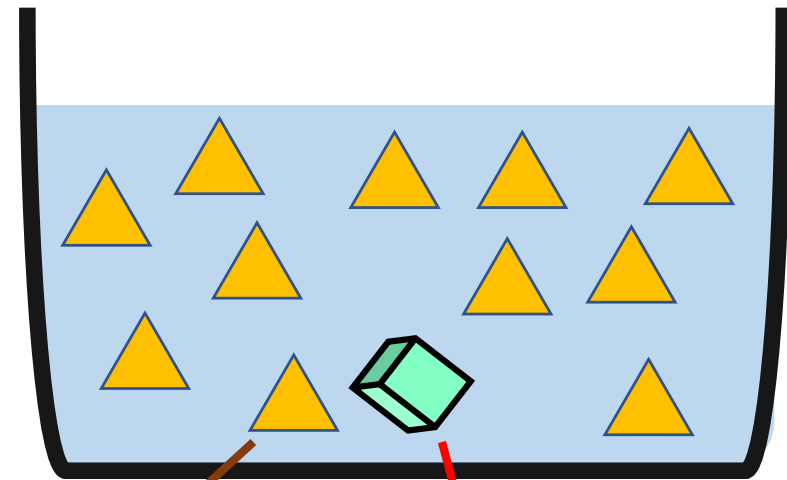
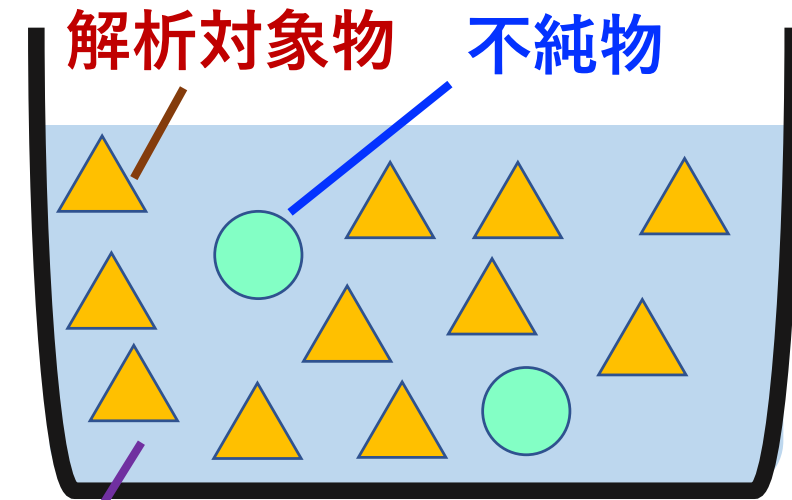
1粒の結晶が全体を表すわけではない(1)

■ 自然分晶



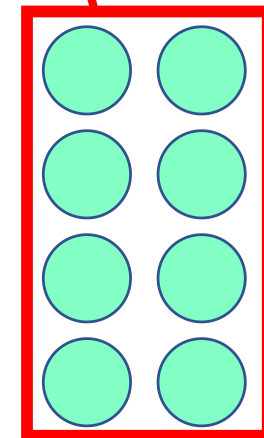
1 粒の結晶が全体を表すわけではない(2)

■ 不純物のみが結晶化してしまう場合



解析対象物の溶液
(不純物が混入)

解析対象物は
溶けたまま



不純物のみが結晶化

違う形の結晶が生じたからといって、不純物とは限らない

- **多形** 同じ化合物であるにも関わらず、結晶構造が異なる場合がある

