

(様式 2)

議事録番号

提出 2014 年 10 月 7 日

## 会合議事録

研究会名：結晶化学研究会

日 時：2014 年 9 月 12 日 15 時-18 時

場 所：東京大学分子細胞生物学研究所本館 105 号室

出席者：(議事録記載者に下線)

小澤芳樹 (兵庫県立大学)

尾関智二 (日本大学)

織作恵子 (東京大学)

清谷多美子 (昭和薬科大学)

杉本邦久 (高輝度光科学研究センター)

高橋寛郎 ((株) IHI)

野口恵一 (東京農工大学)

橋爪大輔 (理化学研究所)

星野 学 (東京大学)

安田伸広 (高輝度光科学研究センター)

山村滋典 (北里大学)

計 11 名

五十音順、括弧内は所属、敬称略

議題：結晶化学分野における放射光 X 線と中性子線の量子ビームラインの相補的利用による研究の現状と将来ビジョン

プログラム：

15:00-15:40 : 報告 「結晶化学関連ビームラインの現状と将来ビジョン」

1. BL02B1 : 杉本邦久 (JASRI)

2. BL40XU : 安田伸広 (JASRI)

15:40-16:20 : 3. 討議「放射光 X 線および中性子線の量子ビームラインの相補的利用による結晶化学研究の新分野の開拓について」

16:20-16:30 : 休憩

16:30-17:10 : 4. 「放射光 X 線を利用した動的結晶構造解析」

星野 学 (東京大学)

17:10-17:50 : 5. 「X線および中性子の相補的利用による結晶水の揺らぎの解析」 山村 滋典 (北里大学)

議事内容 :

プログラムに沿った各講演者の発表概要は以下の通り.

1. BL02B1 担当者の杉本氏が、実験ステーションの概要、および装置の改良計画、利用成果について報告した. 始めにビームの仕様と利用可能機器の紹介, 利用状況について説明があった. 最近の利用傾向として海外からの申請実験が増えており(−16%), 特に高エネルギーX線(−35 keV)とIP検出器を用いた高分解能の回折データを用いた精密構造解析の実験が目立っている. また, 放射光パルスX線と同期した高電場を単結晶に印加する, 時分割回折実験設備, およびダイヤモンドアンビルセル(DAC)(図 1)を用いた高圧下での回折実験装置(図 2)の整備状況について報告した.
2. BL40XU 担当の安田氏が、ビームラインとピンポイント計測装置の現状と利用状況について報告した. 精密一軸回転ゴニオメータと CCD 検出器を組み合わせたピンポイントX線回折装置の利用環境とデータの精度, スループットの向上のために, 1.ゾンプレート(ZP)集光素子の脱着を容易にするためのビームパス自動変更機構(図 3); 2.オーバーロードデータ収集のためのソフトウェア整備; 3.試料センタリング機構のUIの向上; 4.窒素ガス吹き付け試料冷却装置のレイアウト見直し, 等の改良が行われている. 利用実績については, 2011年から始めた研究会を通じての利用促進活動の効果が引き続き出ており, 論文数も順調にのびていることが示された. 微小結晶回折実験の新たな展開の可能性として, レーザートラップ法による, サブミクロンサイズ結晶の非接触試料保持とX線回折実験(図 4)を紹介した.
3. 量子ビームラインの相補的利用による, X線と中性子線の相互利用形態, 課題申請の仕組みの可能性を中心に, 結晶化学分野での利用実験の将来ビジョンについて参加者で議論した, 詳細は「利用者の動向調査報告書」で述べる.
4. 東京大学の星野氏が, 放射光X線回折実験(PF-AR)による動的結晶構造解析(図 5)の題目で, 電荷移動錯体 TTF-CA の光励起状態のスナップショット, および, 溶ける結晶中での液晶性をもつ長鎖分子の相互作用の

ダイナミクスに関する研究について講演した。TTF-CA は、温度により錯体分子間の電荷移動の変化により中性-イオン性錯体に相転移するが、イオン性の低温領域で照射後 1 ns 以下での時間分解単結晶構造解析により、電荷移動による未知の中性化した相を生じることを見いだした (図 6)。照射により「溶ける結晶」アゾベンゼン骨格をもつ長鎖アルキル化合物について、結晶構造の温度依存性を調べることにより、アゾベンゼン骨格の *trans-cis* 変換動作と分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用ネットワークの変化が連動した相変化であることを明らかにした (図 8)。

- 北里大学の山村氏が、中性子線回折法を用いた生体関連物質水和結晶中の水の動きに関する研究について講演した。原子炉から、JPARC までの中性子線源と様々な回折計の利用例を挙げ (図 9)、X線回折法と比較して、中性子線回折による、結晶構造解析法の特徴を紹介し、JPARC で利用可能な中性子線回折装置の概要を説明した。イノシン 5'-リン酸二ナトリウム( $\text{Na}_2\text{IMP}$ )の水和物(図 7)の結晶水の着脱による相変化の例を挙げた。結晶中での結晶水の揺らぎは、水素結合のために水素原子が固定され、酸素原子がディスオーダーすることが明らかになった (図 10)。中性子線回折を用いることにより、生体関連物質と水分子との相互作用が水素原子の位置が正確に求められ、有効な測定手法であることが紹介された。

\*会合で使用した 資料 (差し支えないもの) を添付してください。



図 1. 高圧用ダイヤモンドアンビルセル (DAC)。



図 2. ゴニオメータに取り付けられた DAC

### ダブルビームステージの作成

2014.10.12  
SPring-8シンボ  
結晶化学研究会

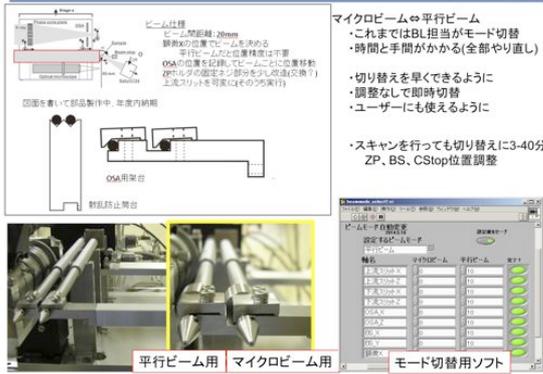


図 3. ZP の着脱を容易にしたダブルビームステージ.

### レーザートラップによる非接触式試料保持機構の開発

2014.10.12  
SPring-8シンボ  
結晶化学研究会

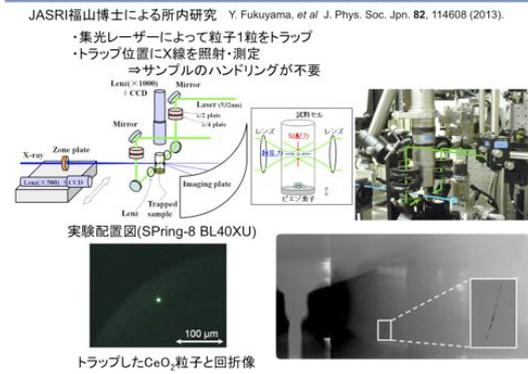


図 4. レーザートラップ法による非接触結晶保持機構の開発.

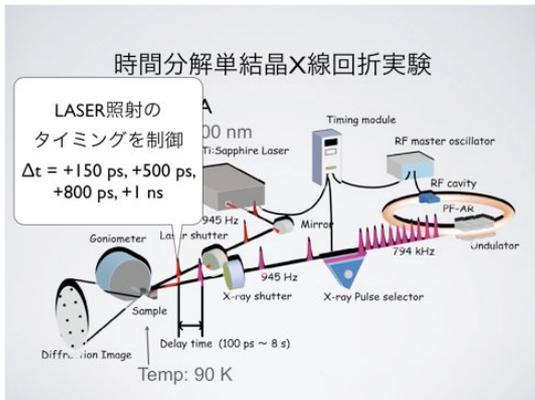


図 5. 時間分解単結晶 X線回折実験.

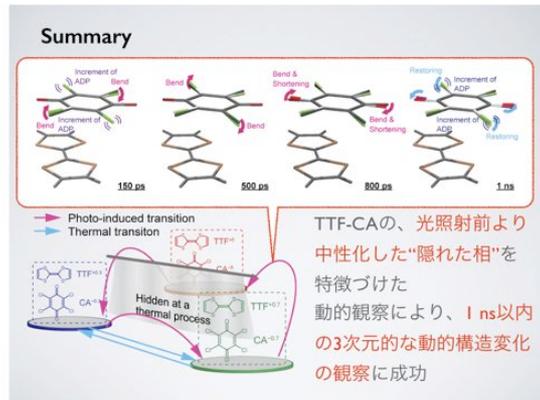


図 6. TTF-CA の光照射後 1ns までの動的構造変化の観察.

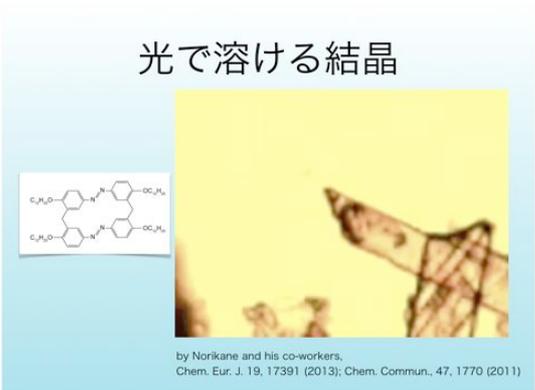


図 7. 光照射により溶ける結晶.

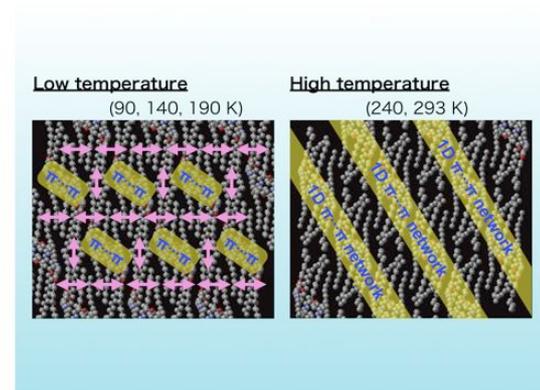


図 8. 温度による結晶内での分子間相互作用の変化.

### 講演内容

- ・中性子で結晶水の水素がどのように見えるか  
FONDER JRR-3  
iBIX J-PARC/MLF 120kW  
SENJU J-PARC/MLF 300kW
- ・中性子結晶構造解析で明らかになった結晶水の揺らぎ
- ・粉末中性子回折法による結晶水の揺らぎの解析  
iMATERIA J-PARC/MLF 200kW

Na<sub>2</sub>IMP 8H<sub>2</sub>O (イノシン5'-リン酸二ナトリウム) 298 K

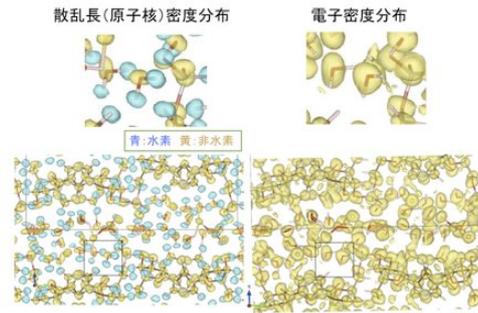


図 9. 中性子線による結晶水の水素の揺らぎ

図 10. Na<sub>2</sub>IMP·8H<sub>2</sub>O の中性子回折による原子核密度分布の X 線回折法との比較.