

結晶化学ビームラインの創設に向けて

For the Establishment of Chemical Crystallography Beamline

結晶化学研究会

Chemical Crystallography Research Group

小澤芳樹, 兵庫県立大学

尾関智二, 東京工業大学

Yoshiki Ozawa, *University of Hyogo*Tomoji Ozeki, *Tokyo Institute of Technology*

化学結晶学(Chemical Crystallography)は、化合物の立体構造、化学結合、化学反応などを解明する手段として結晶構造解析を主として利用する研究分野である。化合物の立体構造を単結晶 X 線構造解析で明らかにすることは、今や X 線回折計があれば誰でも容易に確実に実行でき、化合物の立体構造は物質の最も基本的な情報の一つになっている。分子内の化学結合の距離や角度は三次元的に決定され、さらに化学結合等を直接可視化できる電子密度分布の表示も可能である。結晶と X 線の相互作用による回折画像は、逆格子空間像で表現されることが多いが、化学者にとってはフーリエ変換された実空間(real space)において分子を手取るように立体的に理解できることが最も重要である。フーリエ変換法による単結晶構造解析法は分子内の化学結合を正確に観測できる手法であると認識されている。

単結晶構造解析法は、実験室ではルーチン化された手法ではあるが、SPring-8 を利用した先端研究を考えたとき、その目指すキーワードは、「静的構造解析から動的構造解析へ」である。これまでは、結晶中の分子は、僅かに熱振動をしているが皆同じ構造と向きで三次元的に規則的に配列しているとして構造解析が行なわれてきた。そうして決定された構造は結晶中の全ての分子の平均構造として構造が信頼できる正しいものと見なしてきた。しかし、結晶に外部から様々な物理的、あるいは化学的な摂動を加えると、結晶中の分子はそれに応答して、統計的な分布を持って構造変化や化学反応を起こす。一方、X 線回折現象の時間スケールは fs 以下であり、たいていの化学反応過程は静止した状態として観測される。従って、このような分子の動きを結晶構造解析で直接捉えることが可能と考えられ、動的構造解析に注目が集まっている。SPring-8 を用いてこのような動的構造変化を実空間の直接観測するためには、測定系の時間的、空間的分解能と測定精度の向上が必要である。

もう一つの重要なキーワードは化学結合の「実空間での精密な観測」である。「実空間」での高い分解能を得るためには、逆格子空間のできるだけ広い範囲の迅速な測定が不可欠であり、現状の二次元検出器を備えた X 回折計はこの要求を満たしつつあるがまだ不十分である。したがって、高輝度、高エネルギー分解能をもつ放射光を生かして、X 線回折強度をより迅速かつ精密に測定する点に関して X 線検出器を含めた装置開発等が望まれる。

さらに、放射光の利用が期待されている分野として、 μm オーダーの極微小単結晶の構造解析がある。合成で得られる新規化合物の結晶は、十分な大きさの単結晶が得られないことがあり、粉末構造解析での同定を余儀なくされる事が多い。このような場合でも「粉末結晶の一粒」で構造解析できれば、新規化合物の同定が非常に容易になり、新物質、新材料の開発研究の強力な武器となる。

これらの目的のために我々は、これまで観測する対象物や手法に応じて適切なビームラインと実験装置（あるいは放射光施設）を求めて、単結晶回折、粉末回折、タンパク構造解析等のビームラインを利用してきた。しかしながら、現在のところ、この分野に於ける飛躍的な利用促進には結びついていない。その大きな原因としては、測定機器、環境が結晶化学研究に最適化されていない点が挙げられる。たとえば、タンパク結晶ビームラインは迅速測定が可能であるが、低分子結晶の構造解析に要求される高い空間分解能に対応する広い逆空間領域の測定は困難である。他方、物理系のビームラインでは、広い逆格子空間において高い位置精度回折実験が可能であるが、単結晶構造解析に必要な、多くの回折強度を迅速に測定する上で、測定時間が大幅にかかるなど多くの問題点が存在する。SPring-8において我々の目的に最も近い環境にあるビームラインはBL02B1およびBL04B2である。これらは物理系の実験ステーションで、現在研究会メンバーが持込装置の形で設置している湾曲イメージングプレートX線回折装置を利用しており、先に挙げたキーワードの内の「実空間での精密な観測」はほぼ可能になっている。たとえば、金属原子を含む化合物の電子密度分布解析や、光照射下での分子構造の微小な変化を検出することに成功している。また高輝度のX線源を生かした微小単結晶構造解析でいくつか成果を挙げている。しかしながらこれらの成果は、装置や放射光実験に熟知した研究会メンバーによる装置の立ち上げや維持へ多くの労力と時間を割き、装置の現状に最適な測定試料の選択といった条件が制約される中でようやくもたらされたものである。したがって測定試料環境（温度、圧力等）や利用できる放射光の輝度やビームサイズ、エネルギーなどが必ずしも最適化されていないために適用できる試料の条件が実験室系よりはるかに厳しい。また“間借り”故に、装置の立ち上げに時間と手間がかかっており、施設側の協力によるビームラインと装置の連携した高度化も立ち遅れている。

このような現状で、化学結合距離を0.1 pmの精度で決定するために必要な分解能の反射データを半日程度で迅速に測定できるX線回折装置が設置されている機器を持つビームラインは現時点ではほとんどない。SPring-8が稼働して十年を経た今も「我々化学者は、実験室では不可能な実験、研究のためにSPring-8を求めているのであって単に複雑で特殊な実験をしたいわけではない。大学の実験室に整備されている回折計と同じ実験でさえ、なぜ簡単にできないのか。」という疑問と不満が相変わらず結晶化学関連分野の研究者から多数寄せられる状況はきわめて深刻であると言わざるを得ない。他の研究分野に特化したビームラインにいわば間借りした“帯に短し襷に長し”状態で実験を続けている限り、利用促進と先端研究の飛躍的な展開は望めない。

そこで、我々は結晶化学研究者の要求を十分満たす最先端研究が可能な専用のビー

ムライン「結晶化学ビームライン」の創設を提案したい。ビームラインの特徴は、「高い位置分解能で時分割構造解析が可能な逆格子空間全体での回折強度の迅速測定」にある。この特徴は、対象とする試料の大きさと時間分解能を限れば、通常の実験室系の装置でも実現可能である。しかしながら化合物の三次元立体構造変化をとらえるのに十分な測定装置と高輝度 X 線ビームラインがあれば、その対象が飛躍的に広がるに違いない。特に以下に示す最先端研究分野には必要不可欠である。

1. 電子密度分布解析を含む精密構造解析。
2. 物理的摂動（光、電場、磁場、電流、圧力など）下での準安定状態の分子構造の直接観測。
3. 結晶相化学反応のその場観察。
4. 分子の構造ダイナミクスと、構造物性相関の高精度解析。
5. 極微小結晶、分子性粉末結晶の構造解析。

これらの研究の推進の為にビームラインに必要な実験装置の開発と整備は、技術的には決して難しいものではない。具体的には、100 μm 程度に集光した比較的高エネルギー (20 - 35 keV) の高輝度単色 X 線と、高角度領域 ($\sin\theta/\lambda \geq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) までの回折強度測定が可能な CCD や IP 回折計があれば、ユーザーの要望するかなりの実験がカバーできる。これらの条件を満たす光源は **bending magnet** ビームラインの光を湾曲モノクロメータを使って集光することによりすでに実現可能になっており、さらにアンジュレータビームラインを利用すれば一段と高輝度の光源が利用できる。また、実験申請から実施まで半年もかかる時間も障害になり課題採択制度の改善も必要と考えられる。最初にすべきことは、前述の結晶化学者達の疑問を解消し、積極的な **SPring-8** の利用を促進するためには、より高精度、高分解能、短時間での回折強度測定が容易にできるビームラインの早急な整備が第一に重要なことである。単結晶構造解析の精度は、X 線源と試料の質によって決まると言っても過言ではない。**SPring-8** の高輝度で高品質の放射光 X 線を利用するだけで、これまで見えなかった構造がはっきり観測できる、あるいは区別できなかつた結合状態がはっきりと有意な差で比較できることが、化学結晶学の研究にとって非常に有益である。より微細な、高精度な短時間での結晶構造解析を追求するには、広い逆空間領域時分割測定が可能な検出器が不可欠となる。現段階では、測定条件を満たす装置はないが、ms 程度の読み取り時間を持つ二次元半導体 X 線検出器などは既に **SPring-8** で利用されており、より広い領域で精度の高い測定が可能な装置の開発が期待される。このような検出器と少数バンチの放射光、パルスレーザなどを組み合わせれば、逆格子空間の結晶中の分子の詳細な動きや、化学結合の変化の様子を実空間の動画のようにほぼリアルタイムでの観測が、今後十年を待たずに夢ではなく現実のものとなることを期待したい。