

## 高輝度 CCD 型単結晶構造解析装置 (SMART APEX II ULTRA)

科学分析支援センター 藤原 隆司

平成 5 年にセンターに設置され、長年にわたってユーザーの研究を支えてきた MAC Science 社(現 ブルカー・エイエックスエス社)の 4 軸型単結晶構造解析装置(MXC18KHF)および迅速 X 線回折測定装置(DIP3000)は経年による劣化や保守部品の調達が困難になったことなどから新機種への更新が望まれていたが、平成 21 年度の補正予算によって更新することができた。新規に導入された単結晶構造解析装置はブルカー・エイエックスエス社製の CCD 搭載単結晶 X 線構造解析装置 SMART APEX II ULTRA である。なお、平成 15 年に導入されたもう一台の CCD 搭載単結晶 X 線構造解析装置(SMART APEX)と区別するために、予約システム上などでは新装置を SMART APEX II と表記している。

本装置の特徴はその X 線源である。回転対陰極型強力 X 線発生装置を採用し、さらに多層膜ミラーを垂直・平行方向に配置した集光型湾曲多層膜ミラーを組み合わせることで、結晶に照射される X 線強度を非常に高めている(SMART APEX に用いられている封入管球式に比べて約 60 倍の X 線強度になる)。さらに、検出器は高感度 CCD 検出器である APEX II タイプになり、既設の SMART APEX では現実的な時間では測定が不可能であった微小な結晶も測定可能となった。「放射光でしかできなかったような微小結晶での構造解析が実験室で可能」というメーカーの表現もあながち外れていないように感じる。

さらに、ヘリウム温度(10 K)対応型の吹き付け式試料低温冷却装置は、液体窒素温度までなら窒素を空気中から分離して液化するタイプであるので、液体窒素ジュワーの残量を気にすることなく安定に長時間の極低温下での測定が可能である(液体ヘリウム未使用時は 90 K 程度までは制御可能)。液体窒素温度以下の実験時は液体ヘリウムジュワーを接続して温度設定を行う。

また測定・解析は「APEX II」と呼ばれる専用のソフトウェアで一連の作業を行うことが可能である。既設の SMART APEX では反射データ測定は「SMART」、解析は「SAINT」、「SHELX」という別々のソフトウェアで行う必要があったが、APEX II はオールインワンのソフトウェアとなっている。旧機種ソフトウェアの使い勝手と多少異なるが、解析の内容は同じであり、操作の流れに沿ってメニューアイコンが配列した形式になっているので、単結晶構造解析を理解しているユーザーにとっては慣れれば特に問題は無いと思われる。

このように、本装置は強力な X 線源と高感度の CCD 検出器を備えたシステム構成になっており、従来の装置ではたとえ上質の単結晶でも測定をあきらめていたような針状結晶(0.01mm 程度の大きさ)などでも、SMART APEX II では測定してみようという気にさせてくれる。しかも、測定に用いる結晶が小さいと、結晶による X 線の吸収をかなり押さえることができるので、金属イオンなどの重原子を含む化合物を主に扱っている筆者にとっては都合がよい。しかし、極小の結晶で測定・解析を行うことが可能となった反面、結晶のハンドリングの難易度が上がった。良質の結晶を顕微鏡下で選択したり、結晶をガラスキャピラリーの先端等にマウントする際は手の震えを極力

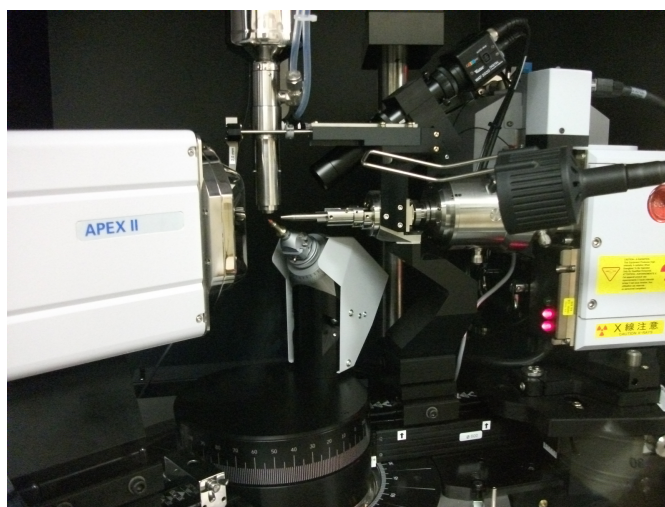


図. ゴニオメーター周りの様子  
(左は CCD 検出器, 右は X 線発生装置)

抑えて行うため、精神集中がより求められるようになった(マイクロマニピュレータなどを使うほどでは無いだろうが...).

最後に、スクロース(ショ糖)の測定途中の回折パターンを下図に示した. 結晶は  $0.09\text{ mm} \times 0.05\text{ mm} \times 0.04\text{ mm}$  である(図中の顕微鏡写真における円の半径は  $0.1\text{ mm}$ ). 市販のグラニュー糖では大きすぎるので、細かく割断したものの中で、形状の良さそうなものを拾い上げた. ショ糖の構成元素は  $\text{C,H,O}$  という軽元素だけであるが、右図に示すように露光時間は  $2\text{ 秒}$  程度でも十分な回折が得られて、構造解析もできた. もっと小さな結晶でも可能であると思われる.

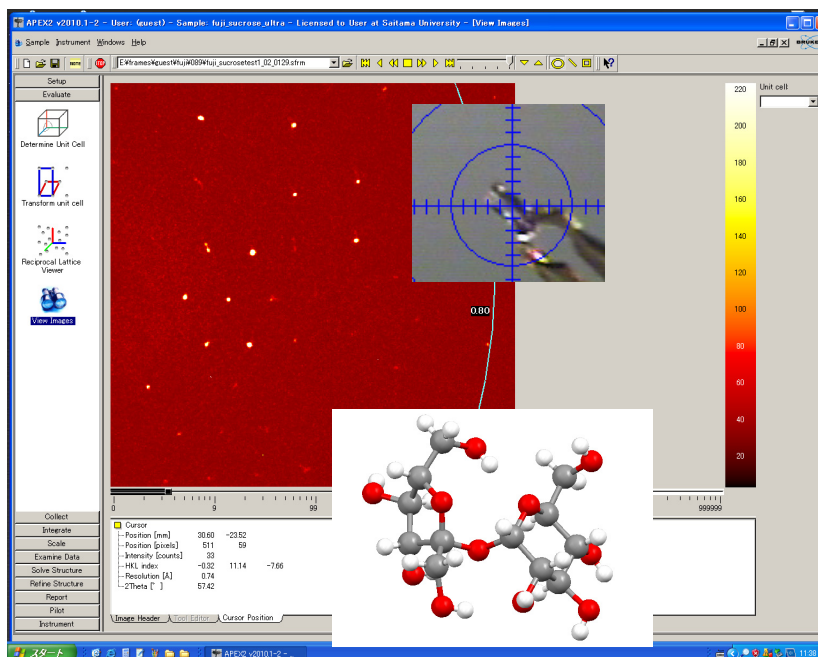


図. ショ糖の結晶の回折写真と得られた構造