

動的構造解析装置

理学部 山本惺史

1. はじめに

X線回折法による物質構造の研究は、物理学、化学、生物学、鉱物学等、広範な分野にわたって必要な研究手段である。X線回折法の歴史は古く、ラウエ法に始まり、振動写真、ワイセンベルグ法、四軸型回折計と展開してきた。物質より回折されたX線の検出方法としては、主として写真法、カウンター法がある。写真法は古くから利用されてきた2次元検出器であるが、感度が低く、ダイナミックレンジが狭く、S/N比が低い欠点があった。カウンター法は、写真法に比べ定量的測定には適しており、コンピュータ制御された四軸型自動回折計と組み合わせ、結晶構造解析に大いに役だっている。しかし一度に一個の反射を測定するため、十分なデータを得るには、相当時間がかかり、低分子結晶においても数日間を要することもしばしばである。また近年、物質の静的な構造解析だけでなく、例えば、相転移の際の過渡的現象の観測など動的な測定を必要とする研究テーマが重要となってきた。また平均構造からのゆらぎを反映する散漫散乱のような、弱い広がった散乱強度を迅速に測定することも求められている。従来の検出器では、このような高速かつ高精度な測定は困難であった。近年開発されたイメージングプレートはこのような要請に応える2次元検出器である。

このたび機器分析センターに設置された動的構造解析装置は、18kWの強力X線発生装置とイメージングプレートおよびコンピュータから成り、幅広い利用が期待される。以下本装置について紹介する。

尚、筆者は本稿を書く段階で、イメージングプレートを使用した経験がなく、従って本稿中のデータなどは末尾に挙げた文献、資料からの転載であることをお断りしておきます。

2. イメージングプレートの原理および性能

2-1. 原理

イメージングプレートは、輝尽性蛍光物質BaFBr:Eu²⁺ (粒子サイズ 4~5 μ m) を塗布したフィルムで、X線が入射するとFセンターと呼ばれる色中心が形成される。この色中心は可視光の照射により消滅するが、そのとき入射X線強度に比例した強度の蛍光を発生する。イメージングプレート上に入射したX線像はFセンターの濃度分布として潜像を形成する。強度を読みとるため、レーザービームをイメージングプレート上で2次元走査しそのとき発光した蛍光を、光電子増倍管で測定し、A/D変換されたデータをコンピュータで処理する。走査レーザー光の波長(He-Ne 6330Å)と蛍光の波長(3900Å付近にスペクトルのピーク)は十分に離れており光電子増倍管が有効に利用できる。イメージングプレートの残像は可視光を照射することにより消去出来、1枚のイメージングプレートは繰り返し使うことが出来る。

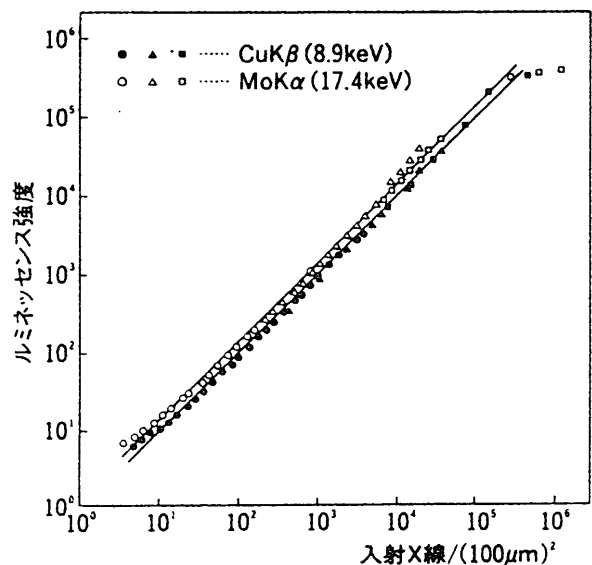


図1 入射X線に対する応答性能

2-2. 性能

位置分解能は、読み取り装置の画素サイズで決まり、現在用いられている装置では100 μ m \times 100 μ m程度である。

図1は画素当たりの入射X線量と蛍光強度の関係

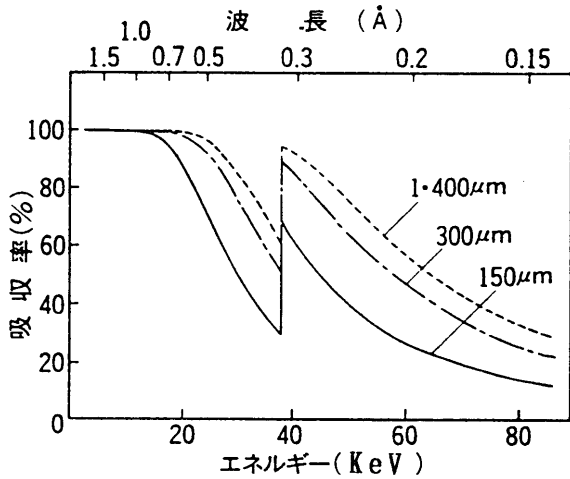


図2 蛍光体のX線吸収率 (t : 膜厚)

を示している。直線性を示す範囲が5桁近くある。X線フィルムやX線テレビの場合2.5桁程度であり、イメージングプレートはX線強度に対し広い範囲の適正露光領域をもつ。

蛍光体のX線吸収効率を図2に示す。X線回折用には厚さ150 μmのものが用いられており、Mo, Cuの波長に対しては90%以上の高い吸収率をもつ。ただしAg(0.56 Å)に対しては少し落ちるようである。またフィルムの'かぶり'に相当するバックグラウンドノイズはフィルムのそれに比べ、1/300程度であり、総合的にイメージングプレートの感度はフィルムの10~50倍と言われている。

このように高感度、広ダイナミックレンジをもち、1つの回折パターンの2次元像を1度に測定できる利点を生かし、次のような使用例が考えられる。

- ① 構造解析データ収集時間の大幅短縮
- ② 不安定な試料の測定
- ③ 相転移の過渡的現象などの時分割測定
- ④ 散漫散乱の測定
- ⑤ 生体高分子の構造解析
- ⑥ 粉末試料、液晶の回折パターンの測定

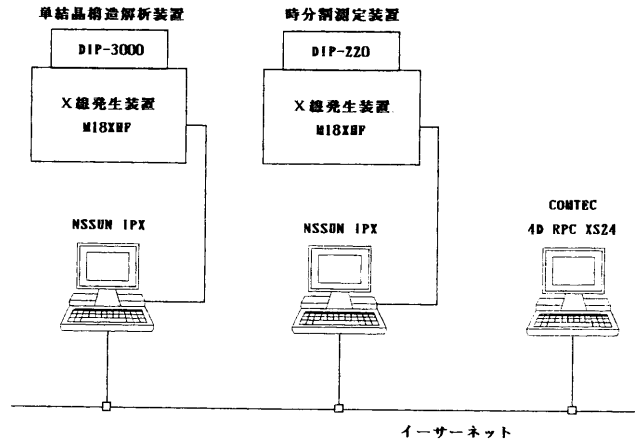


図3

3. 構成

このたび設置されることになった動的構造解析装置は、マックサイエンス社製の2種類のイメージングプレートを主体とする2つのシステムから成る。(図3)

1) 単結晶構造解析システム

- イメージングプレート DIP-3000
- X線発生装置(18kW)
- 制御, データ収集用コンピュータ
NSSUN IPX

2) 時分割測定システム

- イメージングプレート DIP-220
- X線発生装置(18kW)
- 制御, データ収集用コンピュータ
NSSUN IPX

3) 解析用コンピュータ

- COMTEC 4D RPC XS24 1台
- イーサネットによりNSSUNに接続。

4) 試料低温装置

- Oxfordクライオストリームクーラー 1台

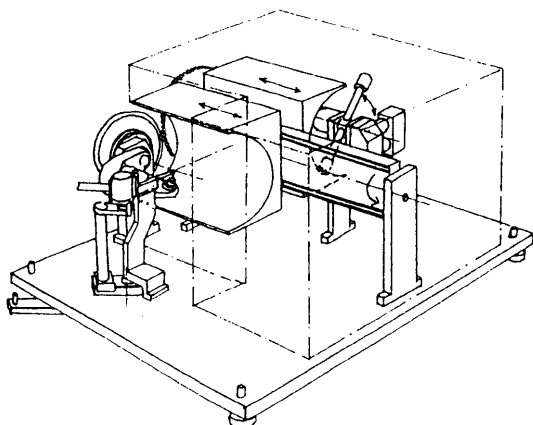


図4 DIP-3000装置概念図

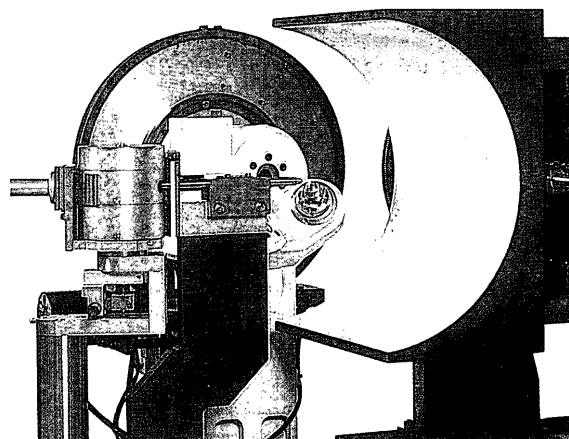


図5 κゴニオ・イメージングプレート

4. 概要

4-1. DIP-3000

ワイセンベルグカメラ機構をもったイメージングプレートであり、単結晶構造解析用データが迅速に収集出来る。例えば、振動角 6° で写真を撮れば30枚で 180° の範囲が測定できる。低分子結晶の場合、50kV,200mAの線源なら15分程度の露光で十分であろうから、全測定時間は7.5hr.で済むことになる。もちろん適当な方位をねらって測定すれば、もっと時間短縮が出来るはずである。

また、散漫散乱測定、粉末試料測定も可能である。更に、カメラ並進機構とスクリーンとにより、時分割測定が可能である。ゴニオメータは κ 軸を含む3軸方式であり、自動軸立て機能をもっている。カメラ半径150mmの円筒カメラ2枚から成り、1枚に露光している間に他の1枚は読みとり、消去を行う。図4は全体の概念図、図5はゴニオおよびカメラ部の写真である。

収集されたデータは画像処理プログラムによりCRT画面上に強度により色階調表示され部分拡大もでき、軸立て、各種パラメータのリファイン、各種補正を行うことが出来る。図6は蛋白結晶の振動写真の画面表示である。

仕様

①光学系

モノクロメータ : グラファイト平板
 コリメータ : ダブルホール 0.3,
 0.5, 0.7, 1.0 mm ϕ
 光学系調整用カウンター装着

②ゴニオメータ : 3軸方式 (ω , κ , ϕ)

③露光部

イメージングプレート枚数
 : 2枚 交互に露出,
 読み取り・消去を行う

イメージングプレートサイズ
 : 440mm×260mm
 2θ MAX : $\pm 8.4^\circ$ (周方向)
 $\pm 6.0^\circ$ (軸方向)

カメラ半径 : 150mm

ワイセンベルグ測定

μ 角範囲 : $0 \sim 30^\circ$
 イメージングプレート並進距離
 : 130mm

④読み取り部

読み取り時間 : 5分/フレーム
 画素サイズ : $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$
 画素数 : 11.44×10^6
 データ容量 : 22.34MB/フレーム

⑤制御およびデータ収集用コンピュータ

NS SUN I P X
 CPU : 40MHz

主メモリ : 32 MB
 ハードディスク : 424 MB (内蔵)
 1 GB (外付け)
 ディスプレー : 19インチカラー
 外部記憶装置 : カセットストリーマ
 150 MB
 プリンター : A4レーザプリンタ
 インターフェイス : RS232C, イーサネ
 ット

⑥制御用および測定用ソフトウェア

ワイセンベルグ法測定プログラム

自動軸立て, 指数付け, 空間群決定機能, 画像データ表示, 反射プロファイル表示, (格子定数, 結晶方位, イメージングプレート形状および方位, カメラ長, ピクセル形状, ビーム位置)の各リファインメントプログラム

部分反射解析, モザイク幅評価, 写真毎のスケール, 温度因子による減衰補正, 吸収補正, 体積補正, 線源変動補正, 空気補正, 窓吸収補正, Bayesian 統計および誤差伝搬計算によるスケージング散漫散乱の強度分布表示

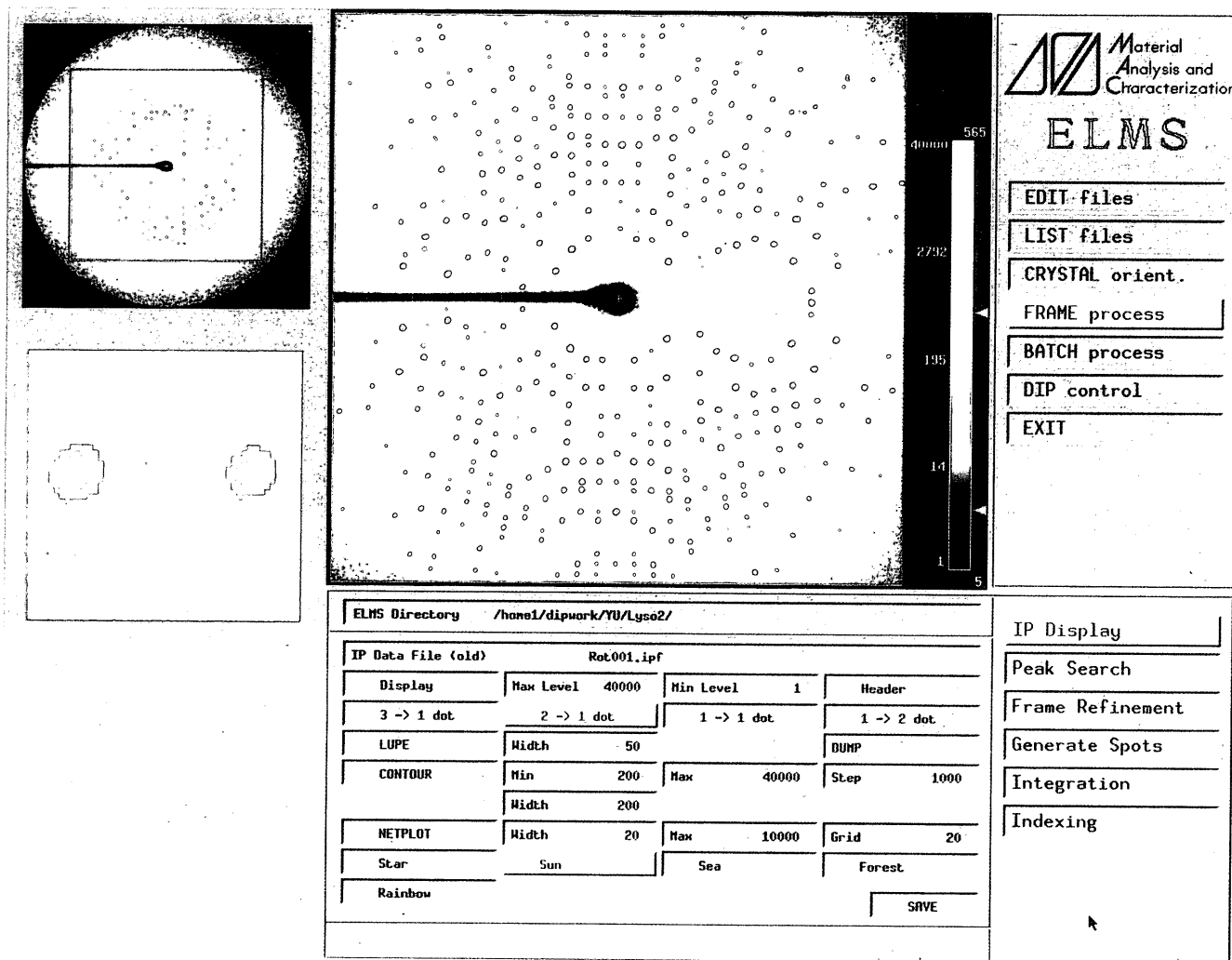


図6 蛋白結晶の振動写真の画面表示

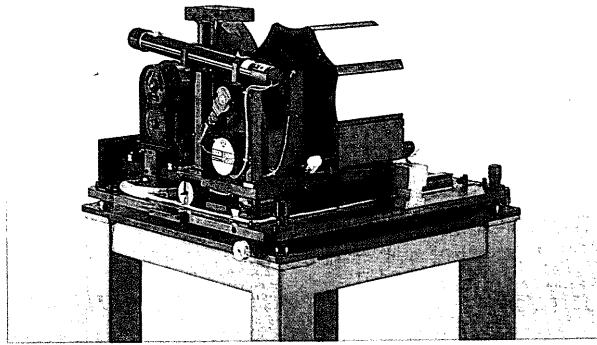


図7 カメラ部

4-2. DIP-220

6枚のイメージングプレートに次々と露光し読み出しを行う。1枚のプレートはさらに1~8分割が可能で、数十枚の連続したショット写真が撮れる。条件にもよるが、分オーダーの間隔で時分割測定が可能。図7はカメラ部である。

また特製の光学ベンチにより、小角散乱領域および広角領域において時分割測定が出来る。小角散乱測定時はカメラ半径が80~1000mmの範囲で可変、Heパス、3スリット光学系が装備されている。広角散乱測定時は、カメラ半径80~150mmにおいてイメージングプレートを試料を中心として0~80°振ることができる(図8)。

時分割測定の例として、図9は田代らによる高分子液晶の相転移における回折パターン変化の観測である。³⁾

また散漫散乱測定、粉末試料測定にも威力を発揮できるものと期待できる。

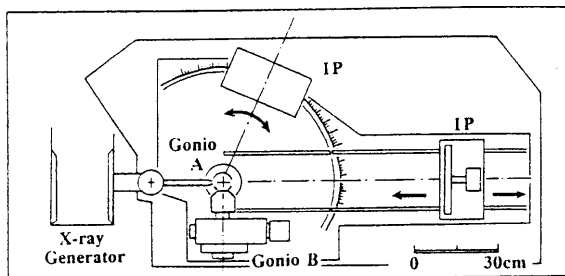


図8

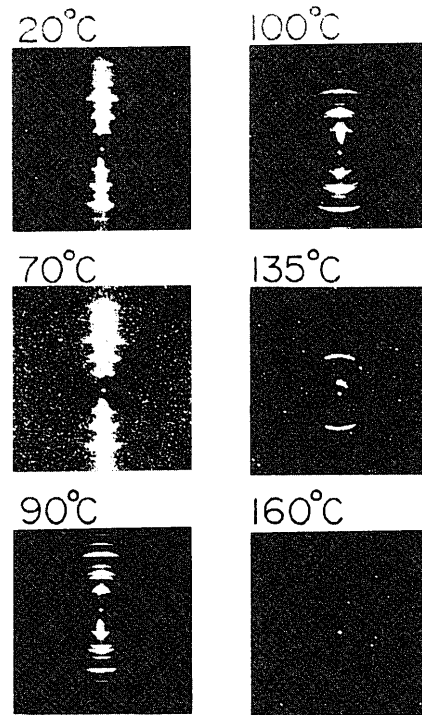


図9

仕様

①光学系

モノクロメータ : グラファイト平板

コリメータ : ダブルホール 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0mm φ

小角散乱用3スリット光学系装着

光学系調整用カウンター装着

小角散乱および広角散乱測定機構

試料-IP間距離 80~1000mm可変

Heパス

IP振り角 試料を中心として 0~80°

(試料-IP間距離80~150mm)

②ゴニオメータ : 1軸方式(水平)

③露光部

イメージングプレート数

: 6枚

〃 サイズ : 150×200mm

〃 曲率半径 : 150mm

分割数 : 1~8

④読み取り部

読み取り時間 : 5分/1枚

画素サイズ : 125 μm × 125 μm

画素数 : 1.92×10⁶/1枚

データ容量 : 3.84MB/1枚

⑤制御およびデータ収集用コンピュータ

N S S U N I P X

1) DIP-3000のコンピュータと同じ

⑥制御用および測定用ソフトウェア

連続測定, および時分割測定プログラム,

積分強度連続測定プログラム

ファイル積分プログラム

画像データ表示, 反射プロファイル表示, (格子定数, 結晶方位, イメージングプレート形状および方位, カメラ長, ピクセル形状, ビーム位置)の各リファインメントプログラム

部分反射解析, モザイク幅評価, 写真毎のスケール, 温度因子による減衰補正, 吸収補正, 体積補正, 線源変動補正, 空気補正, 窓吸収補正, Bayesian 統計および誤差伝搬計算によるスケーリング
粉末データ処理, 小角散乱データ処理
散漫散乱の強度分布表示。

4-3. X線発生装置 M18XHF 2台

18kwの回転対陰極で, 駆動源をアノードに内蔵したダイレクトドライブ方式である。

それぞれの発生装置に Mo, Cu 両方のターゲットが準備されている。またオプションとして Ag ターゲット (波長 0.56Å) も用意した。

その他の仕様

電源 : 高周波電源方式

焦点サイズ : 0.5×10mm²

排気機構 : T M P, R P

真空シール : 磁気流体シール

防X線ケース装着。

冷却水送水装置 : 蒸留水循環式

4-4. 解析用コンピュータ

COMTEC 4D RPC XS24

仕様

主メモリ 64MB以上

ハードディスク 1GB+1GB

ディスプレイ 19インチカラー

プリンター A4レーザプリンター

カラープリンター

外部記憶 DATドライブ, 光磁

気ディスクドライブ

インターフェイス イーサネット

ソフトウェア

構造解析プログラム CRYSTAN-GM

MITHRIL-93

Monte-Carlo MULTAN

SHELEX

DIRDIF92

解析途中の分子表示, 同定(3次元グラフィックスによる)

重み付きフーリエ合成

フルマトリックス最小2乗法

ORTEP作図

F_o-F_c, 原子座標, 距離, 角度等の作表

3次元グラフィックスによる分子構造, 結晶構造の図

粉末データ解析用プログラム

定性分析, PDF2検索

ピーク分離, 結晶化度, 配向度評価

リートベルト解析

長周期解析, 粒径分布解析

図10はCRYSTAN-GMによる3次元グラフィックスを使った表示例である。

4-5. 試料低温装置

OXFORD クライオストリームクーラー

開放型のデュワーより液体窒素を冷却ヘッドへ送り, そこで気化させ温度制御した窒素ガスを試料に吹き付ける。乾燥空気をまわりに流して, 霜付きを防ぐ。

PID制御プログラム温度コントローラ

温度範囲 80~320K

温度安定度 ±0.1K

液体窒素消費量 0.6リットル/時

乾燥空気供給ユニット装備

液体窒素容器 50リットル

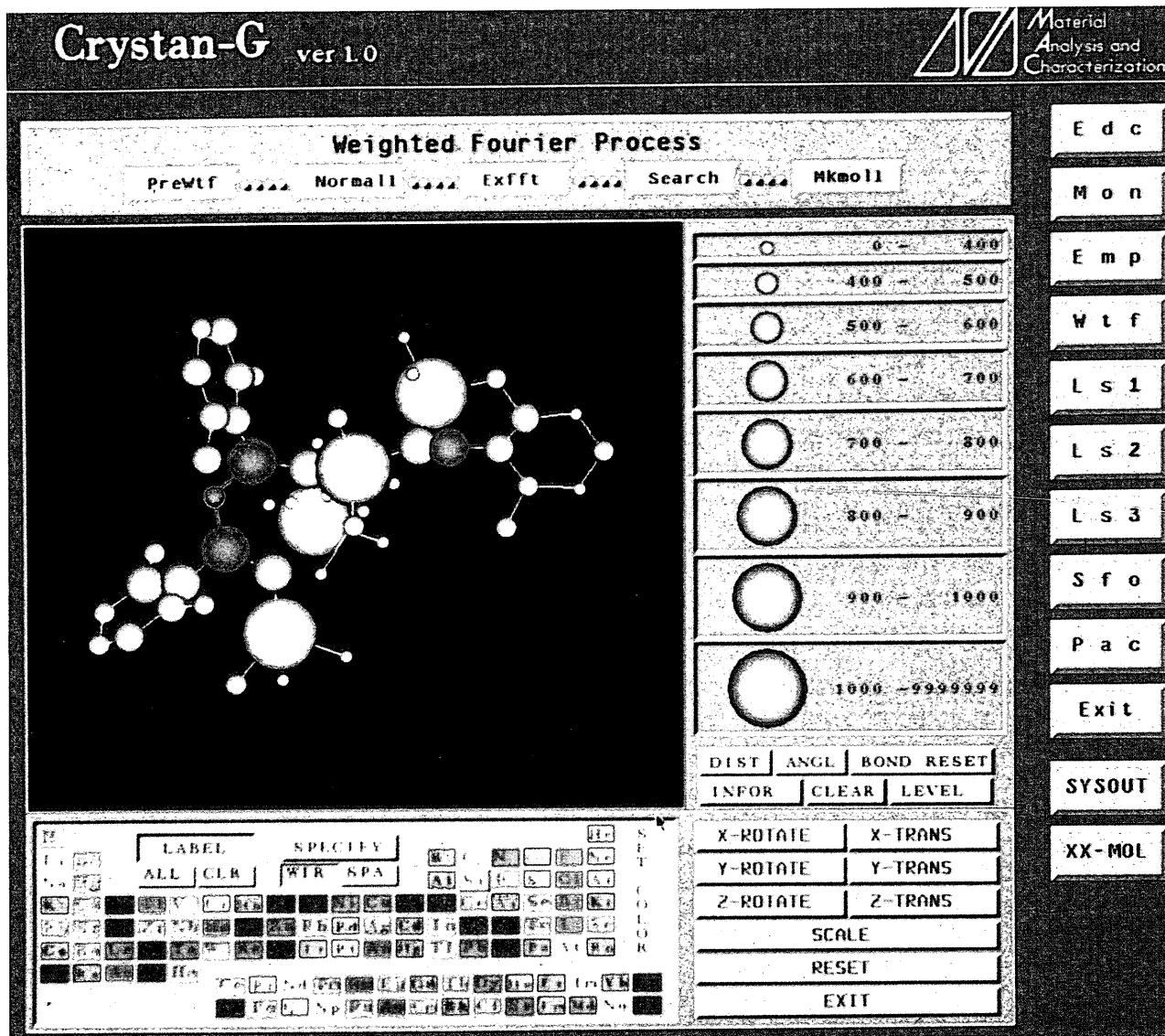


図10

5. おわりに

以上、動的構造解析装置について紹介したが、イメージングプレートは新しい装置であり、まだ使用例も少なくここであげた以外にももっと広い応用範囲があると期待される。

ソフトウェア面でもまだまだ開発中のものもあり、多くの方が利用されイメージングプレートの可能性を極めて頂きたいと願っています。

参考文献

1) 雨宮慶幸, (1988); イメージングプレートの X 線

回折実験への応用. Material

Analysis and Characterization Science, 2, 17-19

2) マックスサイエンス製品紹介, (1990); 結晶構造解析ソフトウェア・CRYSTAN-G.

Material Analysis and Characterization Science, 4, 44-47

3) 田代, 内田, 小林, 金子, 片山, (1993); 側鎖型強誘電液晶高分子の相転移における層状多形と構造変化 [2] 相転移における X 線回折図形変化のイメージングプレートによる測定. Polymer Preprints, Japan, 42, 1394-1394