

電子線回折による微結晶の構造解析:MicroED の基礎

○村上 洋輔^{a)}

a)大阪大学 産業科学研究所 総合解析センター

1.はじめに

有機低分子結晶の構造解析を行う際、一般的には $10\sim 100\mu\text{m}$ 程度のサイズの単結晶が必要になるが、そのサイズの結晶を作製することが難しい場合がある。微結晶の構造解析を行う際は、電子線回折を用いた微結晶の構造解析、MicroED という手法が有用である。大阪大学産業科学研究所では、MicroED 法による測定を行うための透過型電子顕微鏡、SynergyED を導入した。本稿では SynergyED による測定の基礎について紹介する。

2. MicroED 法の原理

単結晶 X 線回折は、 $10\sim 100\mu\text{m}$ 程度の単結晶に対して X 線を照射し、サンプルの結晶構造に対応した回折パターンを得る。サンプルに対する X 線の入射角を変化させ多数のパターンを取得することで、三次元の結晶構造を明らかにすることができる。X 線の代わりに電子線を照射すると、同様の原理で結晶構造解析を行うことができる。電子線は X 線と比較して散乱能が強いため、小さな結晶サイズのサンプルからも回折パターンを得ることが可能である。また、電子線回折は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定するため、一枚のグリッドに多数の粒子を分散させ、ステージを移動させながら連続的に測定ができるため、サンプルに複数の種類の結晶が混ざっていてもそれぞれ解析できる場合がある。

3. 実際の測定例

グルタミン酸ナトリウムを用いて電子回折スポットの撮影を行った。MicroED 法においては、数百 nm から数 μm の大きさの単結晶から構造を決定できる場合が多いが、それ以上の厚みの粒子については電子線が透過しづらく測定できないことがある。また、観察視野内に複数の結晶が含まれると構造決定が難しくなる。そのため、 $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の結晶が均一に分散している状態が理想的であり、サンプルをグリッドにマウントする手法の検討が必要である。サンプルの砕き方や分散の方法、溶媒の選択など、複数のパターンを試してポスターにて紹介させていただき予定である。

4. 今後の展開と課題

MicroED 法において、標準試料を用いた測定では1つの結晶から構造を推定できることもあるが、実際に合成した物質の測定においては、そこまで結晶性がよいサンプルを対象にする場合は少なく、数十個の粒子を測定しても十分な数の回折スポットを得られないこともある。また、透過像を観察しながら結晶を選択することが可能であるが、空間分解能は通常の透過型電子顕微鏡よりも低いため、目的外の物質やコンタミネーションを透過像から見つけ出して除外することが難しい。よって、MicroED 法に適した粒子を効率よくスクリーニングすることが必要であり、その手法について今後検討していきたいと思う。