



回折 X 線明滅法を用いた粉末結晶体の相転移観察

佐々木裕次¹, 佐々木大輔¹, 梅名泰史²

1 東京大学, 2 名古屋大学

キーワード：時分割計測 分子動態

1. 背景と研究目的

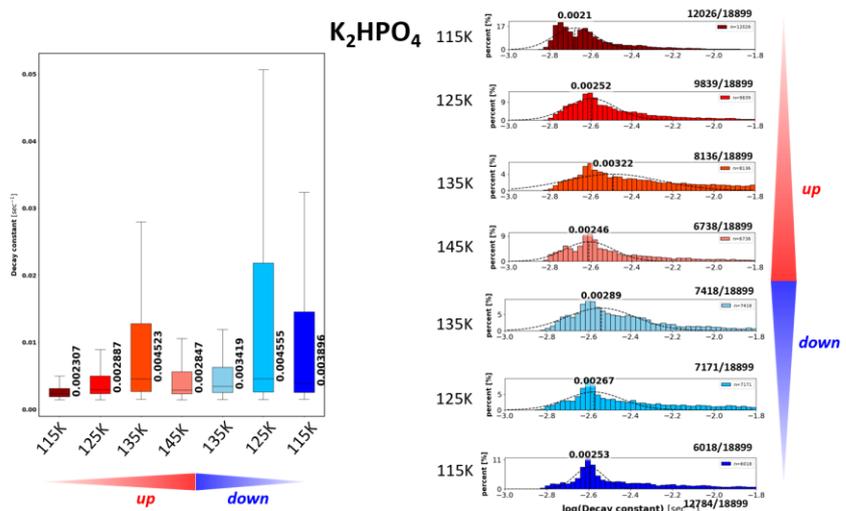
X 線 1 分子追跡法(Diffracted X-ray Tracking :DXT)を単色化して行った Diffracted X-ray Blinking: DXB) は、高精度性と高速性を兼ね備えた分子内部動態計測技術へと発展している。課題代表が 1998 年に考案した DXT は目的タンパク質に直径 20-80nm サイズのナノ結晶を標識し、1つのナノ結晶からの X 線回折スポットの角度変化を高速観測することで、これまでにない位置決定精度でタンパク質の分子内部運動計測を実現してきた。特に回転運動は、可視光による 1 分子計測よりはるかに高精度の $\sim \mu$ rad で計測することが可能であり、ATP やイオン取り込み時の巨大チャネル膜タンパク質の回転分子内部運動を計測することに成功した。最近では生きた細胞や小動物の 1 分子にも成功し、細胞内部の動態も DXT や DXB 情報から測定できる可能性があることを示してきた。最近では DXB 法を、今までのようなタンパク質 1 分子動態計測だけでなく、非標識材料の動態評価を進め、結晶性材料からの X 線回折や、非結晶材料の X 線ハローからの動態計測も可能であることが証明されてきた。今回は非常に注目される結晶性材料の結晶格子動態の温度依存性を計測した。

2. 実験内容

単結晶 X 線回折 (LiNbO₃ 粉末多結晶と単結晶) から原子分子動態計測を試みた。今回は圧電効果を時分割的回折強度変化をモニターする回折 X 線明滅法を用いて、どこまで温度依存性結晶格子動態を取得できるかを試みた。結晶性の粉末サンプル KH₂PO₄, K₂HPO₄, NH₄HPO₄, を Quartz capillary (thickness: 0.01mm, diameter: 1mm) に詰め、キャピラリーを 2cm 程度に切り落とし、端を接着剤で封入、真鍮のスリーブに入れサンプルベースに固定して用意した。DXB 測定条件は 500 ms × 5000 frames で時分割測定した。各温度変化は 5K ずつ上昇させる、設定値で 3min 待機してから測定開始した。115K -> 125K -> 135K -> 145K -> 135K -> 125K -> 115K と変化させた。

3. 結果および考察

DXB 測定されたすべての回折パターンは全く変化がなかった。しかし、各温度における各回折から得られた時系列強度からの減衰係数解析では温度変化が認められた(右図)。KH₂PO₄ の強誘電相転移は、プロトンが規則不規則型であること、122K を超えるとプロトン配向に連動した PO₄ 四面体の歪が生じることで分極が発生する、強誘電体となる。K₂HPO₄ はそのような特性がないのに温度依存性が確認された。解釈が難しい結果となった。



(KH₂PO₄と同様に135Kで最も大きくなり、145Kで一度下がっている。一方、温度を下げると125K,115Kでは運動が大きくなっている。

ガウシアンによるフィッティングはピークが3~4個あり、複雑になっている。現在、マルチピークフィッティングを行っている。