

シンポジウム | 特別企画：化学者のための放射光ことはじめ—微小単結晶・粉末構造解析の基礎と応用

📅 2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:40 📍 [G]3201(第4学舎 3号館 [2階] 3201)

[[G]3201-2am] 化学者のための放射光ことはじめ—微小単結晶・粉末構造解析の基礎と応用

座長、シンポジウム関係者：植竹 裕太、中西 洋平、藤井 孝太郎

高輝度・高分解能の放射光を利用したX線回折は、新物質創製にかかわる構造解析研究の趨勢を左右する決定的手段として重要である。特に μm サイズの微小単結晶や粉末結晶からの構造解析は、医薬品、触媒、半導体、燃料電池など幅広い分野における必須の手法となっており、測定対象も結晶から非晶質までをカバーしている。我が国の放射光施設では様々な機能性分子・材料の構造研究に適したビームラインの高度化、測定手法が開発されている。本企画では、放射光施設を利用して研究を行っている化学者を招き、微結晶・粉末結晶X線回折による構造解析の基礎から先端・産業利用における最近の成果について丁寧に講演頂く。

🇯🇵 日本語

9:00 ~ 9:30

[[G]3201-2am-01]

粉末X線回折による構造解析の基礎と先端応用

○藤井 孝太郎¹ (1. 東京科学大学)

🇯🇵 日本語

9:30 ~ 10:00

[[G]3201-2am-02]

蓄電池材料の全散乱データを用いた原子配列モデリングとトポロジー解析

○北村 尚斗¹ (1. 東京理科大学)

🇯🇵 日本語

10:00 ~ 10:30

[[G]3201-2am-03]

放射光X線を用いた水素結合性有機フレームワークの微小単結晶構造解析

○久木 一朗¹ (1. 大阪大学)

10:30 ~ 10:40

休憩

🇯🇵 日本語

10:40 ~ 11:10

[[G]3201-2am-04]

見えないものを観るタンパク質微結晶エンジニアリング

○上野 隆史¹ (1. 東京科学大学)

🇯🇵 日本語

11:10 ~ 11:40

[[G]3201-2am-05]

共焦点X線回折による全固体蓄電池の反応分布解析・ピンクビームによる高時間分解能反応機構解析への展開

○藤波 想¹ (1. 京都大学)

粉末X線回折による構造解析の基礎と先端応用

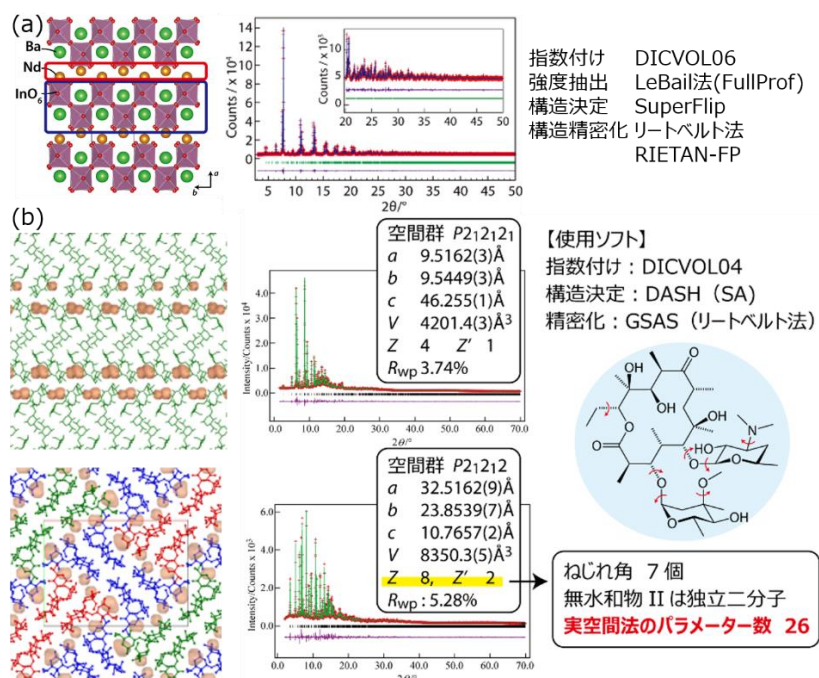
(東京科学大理) ○藤井 孝太郎

Fundamentals and advanced applications of structural analysis by powder X-ray diffraction
(School of Science, Institute of Science Tokyo) ○Kotaro Fujii

Structure analysis from powder diffraction data is an effective approach to reveal crystal structure, when single crystals of sufficient size are not available for the laboratory-based X-ray diffraction. In this talk, the basics and some advanced examples of the structure analysis from powder diffraction data will be presented.

Keywords : Crystal Structure, Structure Analysis, X-ray Powder Diffraction, Synchrotron

固体材料の多くは結晶性物質であり、その機能は結晶構造と密接な関係がある。そのため、機能を理解するためには結晶構造を明らかにすることが重要である。X線回折法は結晶構造を解析する強力な方法であるが、実験室系の回折装置で構造解析に必要なデータを測定するためには、それなりの大きさをもつ単結晶が必要になってしまう。十分な大きさの単結晶が得られない際には、微小な結晶の集まりである粉末結晶を用いた回折測定と構造解析が有効である。さらに放射光施設を利用することで、高輝度 X 線を用いた高分解能回折測定が可能であり、構造解析に適したデータが得られやすい。本講演では、粉末結晶しか得られない場合に、どのように X 線回折データ測定や構造解析を進めるかについて、特に放射光を利用した事例を中心に紹介しながら、その基礎と実際の応用例を紹介する。



図：放射光 X 回折により (a)無機化合物、(b)有機結晶の未知結晶構造を解析した例

蓄電池材料の全散乱データを用いた原子配列モデリングとトポロジー解析

(東理大創域理工) ○北村 尚斗

Atomic Configuration Modeling Using Total Scattering Data and Topology Analysis of Battery Materials (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Naoto Kitamura

Recently, lithium-ion batteries have been used as a power source for vehicles to reduce CO₂ emissions, and the development of new electrode materials with excellent electrode properties and safety has been highly expected. In this study, we focused on TiNb₂O₇ with a Wadsley–Roth phase as one of the candidates for negative electrode materials^{1, 2)}. We constructed the atomic configurations via reverse Monte Carlo (RMC) modeling using synchrotron X-ray and neutron total scattering data, and analyzed the obtained configurations via topological analysis based on persistent homology²⁾. TiNb₂O₇-based materials were prepared by various preparation conditions. It was found from discharge/charge cycle tests that the discharge capacity decreased due to ball milling and increased by heat-treatment after the ball milling. To clarify the relationship between the negative electrode properties and the atomic configuration, atomic configurations obtained via RMC modeling were analyzed based on persistent homology. The results demonstrated that the shape of the lithium ion diffusion path was distorted after the ball milling, and this structural change had a negative effect on the electrode properties.

Keywords: Negative electrode, Wadsley–Roth phase, Total scattering, Local structure, Persistent homology

近年、CO₂排出量を低減するため、リチウムイオン電池の車両用電源としての応用が進められており、優れた電極特性と安全性を両立する新規電極材料の開発が期待されている。本研究では負極材料の候補として Wadsley–Roth 相の酸化物である TiNb₂O₇ などに注目した^{1, 2)}。この物質について、放射光 X 線・中性子全散乱データを用いた逆モンテカルロ (RMC) モデリングにより原子配列を構築し、得られた原子配列をパーシステントホモロジーに基づいて解析することにより、原子配列の乱れが負極特性に及ぼす影響を詳細に検討した²⁾。

TiNb₂O₇ を種々の条件で作製し、その負極特性を調べた結果、ボールミル処理による微粒子化により放電容量が低下することがわかった。また、ボールミル後の試料を熱処理することによって、放電容量と容量維持率が増加し、負極特性が向上することがわかった。負極特性と原子配列の関係を明らかにするため、全散乱データを用いて RMC モデリングを行い、得られた原子配列をパーシステントホモロジーにより解析した。その結果、ボールミル処理後はリチウムイオンの拡散経路の形が歪んでおり、負極特性に悪影響を及ぼすことが明らかになった。

1) N. Takami, H. Inagaki, Y. Tatebayashi, H. Saruwatari, K. Honda, S. Egusa, *J. Power Sources* **2013**, 244, 469.

2) N. Kitamura, H. Matsubara, K. Kimura, I. Obayashi, Y. Onodera, K. Nakashima, H. Morita, M. Shiga, Y. Harada, C. Ishibashi, Y. Idemoto, K. Hayashi, *NPG Asia Materials* **2024**, 16, 62.

放射光 X 線を用いた水素結合性有機フレームワークの微小単結晶構造解析

(阪大院基礎工) ○久木 一朗

Structural Analysis on Micro-Single Crystals of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks Using Synchrotron X-ray Radiation (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*)

○Ichiro Hisaki

Porous organic crystals in which molecules are assembled by reversible intermolecular interactions such as hydrogen bonding often give single crystals suitable for X-ray structural analysis. However, low-density hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) with large pores constructed by expanded organic molecules that do not contain heavy atoms often show weak diffraction intensities, and therefore, synchrotron radiation is required. The radiation focused into several micrometers also allows to conduct local structural analysis. In this presentation, we will show some examples of crystallographic analysis of HOFs using synchrotron radiation and focused synchrotron radiation.

Keywords : Porous Crystal; Synchrotron Radiation; X-ray Diffraction; Hydrogen Bond; Single Crystal

水素結合で分子をつなげたネットワーク結晶は Hydrogen-bonded Organic Framework (HOF) などと呼ばれ、多孔質材料としても興味をもたれている。他の多孔性金属-有機構造体や共有結合性多孔質構造体と比べて、HOF は、水素結合特有の切断と再構成を伴う構造変化が可能である点や、構造-物性相関の解明を可能にする高い結晶性が重要な特長である。しかし、多くの研究者が直面する問題として、微結晶しか得られない場合や、重原子を含まない低密度フレームワークの中にディスオーダーした大量の溶媒分子を含む場合は回折強度が弱いため、汎用の回折装置では構造解析に必要な回折データを取得できないことがある。このような場合に、放射光 X 線の利用は非常に有効である。図 1 に示す拡張分子で構成される多孔質 HOF の単結晶構造解析は、いずれも放射光 X 線を用いることで初めて明らかにすることができた¹⁻³⁾。

また、高フラックスの放射光 X 線を数マイクロメートルに集光した光源は、構成分子の分布がある HOF 結晶の局所構造解析を可能にする。我々はこれまでに、構造が類似した 2 種類のテトラカルボン酸を任意の割合で混合した非化学量論的組成の HOF (Non-stoichiometric HOF: NS-HOF) の構築を報告しているが、顕微ラマン分光によりこの NS-HOF の単結晶において、2 つの成分は不均一に分布していることが示唆された⁴⁾。NS-HOF のさらに詳細な組成分布を調べるため、類似の構造でありながら異なる波長の蛍光発光を示す **NTTA** と **BTTA** を用いて同様に NS-HOF **B_TN_T-1** を作成した。単成分 HOF **BTTA-1** と **NTTA-1** はそれぞれ弱い黄色および明るい青色蛍光を示す。一方、両成分を混合した NS-HOF **B_TN_T-1** の単結晶は、青、白、緑、黄緑色など多彩な蛍光を示した。一粒の単結晶の表面が均一な蛍光色を示す場合もあれば、部分によって蛍光色が段階的に異なる不均一な挙動をしめす場合もある。単結晶を用い

た顕微蛍光分光および集光した放射光 X 線による局所構造解析を行い、発光挙動と結晶構造および組成の相関を調明らかにした⁵⁾。本発表では、このような、集光した放射光 X 線を用いた HOF の単結晶構造解析に焦点を当て、具体例を紹介する。

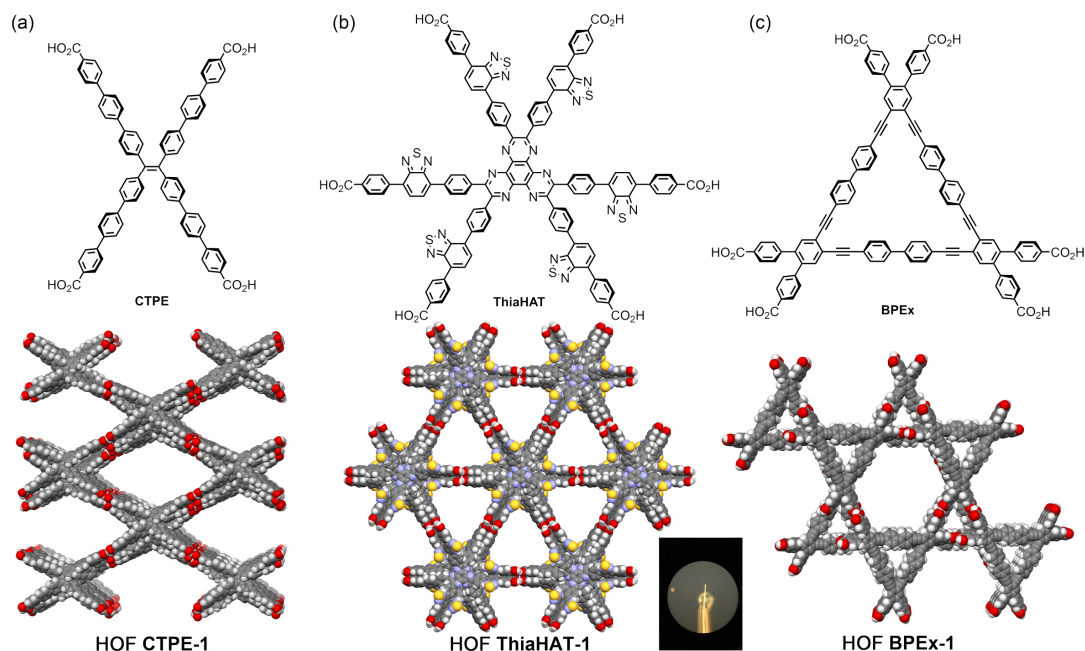


Figure 1. Crystal structures of carboxylic acid-based HOFs (a) CTPE-1, (b) ThiaHAT-1, and (c) BPEX-1, composed of expanded pi-conjugated molecules. (Inset) Photo of single crystal.

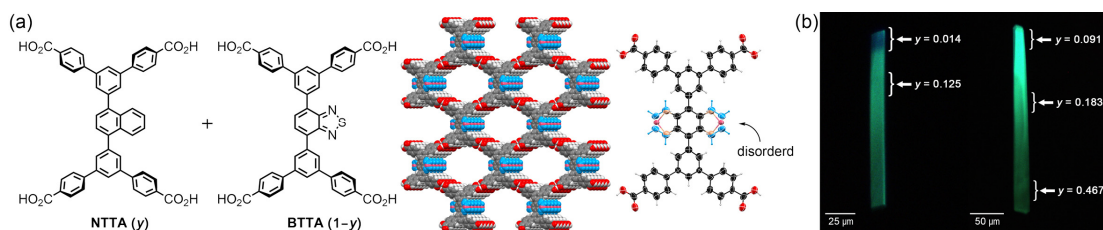


Figure 2. (a) NS-HOF (**BTNT-1**) composed of **NTTA** and **BTTA** with a composition of $y : y-1$. (b) Single crystals showing nonhomogeneous fluorescence under UV light. The local structures and compositions were determined by SCXRD analysis using focused synchrotron X-ray radiation.

- 1) Y. Suzuki, M. Gutiérrez, S. Tanaka, E. Gomez, N. Tohnai, N. Yasuda, N. Matubayasi, A. Douhal, I. Hisaki, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 9607.
- 2) M. Yamaguchi, M. d. I. H. Tomás, A. Fujiwara, R. Oketani, K. Okubo, K. Oka, N. Tohnai, A. Douhal, I. Hisaki, *Bull. Chem. Soc. J.* **2024**, 97, uoae004.
- 3) H. Yoshimura, R. Oketani, M. Naruoka, N. Tohnai, I. Hisaki, *Precis. Chem.* **2024**, 2, 221.
- 4) T. Hashimoto, R. Oketani, M. Nobuoka, S. Seki, I. Hisaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202215836.
- 5) T. Hashimoto, M. d. I. H. Tomás, R. Oketani, B. Cohen, M. Naruoka, N. Tohnai, A. Douhal, I. Hisaki, *Angew. Chem. Int. Ed. in press*. DOI: 10.1002/anie.202419992.

見えないものを観るタンパク質微結晶エンジニアリング

(東科大生命¹・ASMat²) ○上野 隆史^{1,2}

Protein Microcrystal Engineering for Observing Invisible Structures (¹*School of Life Science and Technology*, ²*ASMat, Institute of Science Tokyo*) ○Takafumi Ueno^{1,2}

We have developed a technique capable of determining the structures of chemical reaction intermediates, which were previously considered difficult to capture, with high resolution. The key feature of this research lies in constructing an environment within protein crystals that allows for real-time tracking of target reactions at the atomic level through protein crystal engineering. Using this composite crystal, we successfully tracked the reactions of metal complexes in detail at the atomic level through time-resolved serial femtosecond crystallography (TR-SFX). Specifically, the synthetic metal complex $\text{Mn}(\text{CO})_3$ was immobilized within the pores of hen egg-white lysozyme (HEWL) crystals and irradiated light to induce Mn–CO bond cleavage. This enabled us to capture multiple intermediates involved in the dissociation process of CO. By establishing this approach, the scope of chemical reactions observable via TR-SFX was expanded from natural enzymatic reactions to artificial molecular reactions. These findings demonstrate the potential of protein crystal engineering for detailed structural analysis of reaction intermediates and provide a new exploration method for understanding enzymatic systems and designing novel catalytic systems.

Keywords : TR-SFX; Protein microcrystal; In-cell crystal; Organometallic complex

これまでの技術では捕捉が困難とされていた化学反応中間体の構造を、高分解能で決定する技術を開発した。本研究の特徴は、タンパク質微結晶エンジニアリングによって、標的とする反応を原子レベルでリアルタイムに追跡可能な環境をタンパク質結晶内に構築した点にある。このタンパク質結晶を用いた時間分解連続フェムト秒結晶構造解析 (TR-SFX) によって、金属錯体の反応を原子レベルで詳細に追跡することに成功した。具体的には、合成金属錯体 $\text{Mn}(\text{CO})_3$ を鶏卵白リゾチーム (HEWL) 結晶内の細孔環境に固定化し、この複合結晶に光照射を行うことで、Mn–CO 結合の開裂を誘起し、CO の解離過程に含まれる複数の中間体を捉えることができた。このアプローチの確立により、TR-SFX で観察可能な化学反応の対象範囲は、天然酵素反応を超えて人工分子反応にまで拡張できた。本研究の成果は、反応中間体の詳細な構造解析を可能にするタンパク質結晶工学の潜在能力を示しており、酵素システムの理解にとどまらず、新規触媒システムの設計に向けた新しい探索手法としての可能性を開くものである。

- 1) B. Maity, et al., *Nat. Commun.*, 15, 5518 (2024). DOI:[10.1038/s41467-024-49814-9](https://doi.org/10.1038/s41467-024-49814-9)
- 2) M. Kojima, et. al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 121, e2322452121 (2024). DOI:[10.1073/pnas.2322452121](https://doi.org/10.1073/pnas.2322452121)
- 3) M. Kojima, et al., *Biomater. Sci.*, 11, 1350-1357 (2023). DOI:[10.1039/D2BM01759H](https://doi.org/10.1039/D2BM01759H)
- 4) B. Maity, et al., *Nat. Commun.*, 8, 14820 (2017). DOI:[10.1038/ncomms14820](https://doi.org/10.1038/ncomms14820)

共焦点 X 線回折による全固体蓄電池の反応分布解析・ピンクビームによる高時間分解能反応機構解析への展開

(京大成長戦略本部¹⁾ 藤波 想¹

Reaction distribution analysis of all-solid-state batteries by confocal X-ray diffraction method and its extension to high time-resolution reaction mechanism analysis using pink-beam X-ray (¹*Office of Institutional Advancement and Communications, Kyoto University*) ○So Fujinami¹

Confocal X-ray diffraction (XRD) is a technique that can investigate the depth distributions of the periodic structures of materials. The author has employed the technique with a synchrotron light source to investigate the reaction distribution of electrodes in all-solid-state lithium ion batteries (LIB) being charged/discharged. The author introduces the recent progress.

The author also introduces a method currently being developed, which uses pink beam (quasi-monochromatic beam) and achieves much higher time-resolution than the conventional methods. Fig.1 shows the transition of the XRD patterns at the three different positions in the negative electrode of a LIB being charged. The peaks correspond to the periodic distance between grapheme layers; the depth distribution of the distance caused by lithium insertion are visualized.

Keywords : *Confocal X-ray diffraction, reaction mechanism, all-solid-state batteries*

共焦点 X 線回折 (XRD) は、結晶などの周期構造の深さ方向分布を調べることができる。筆者は、放射光を用いた共焦点 XRD 法を用いて、全固体リチウムイオン電池の電極内で充放電に伴い生じる反応分布を分析する手法の確立を進めている。この進捗について紹介する。

開発中のピンクビーム (準単色光) を利用した共焦点 XRD 測定についても紹介する。これは非常に高い時間分解能を持ち、従来法で捉えられなかった高速充放電に対する反応分布のオペランド解析を可能にした。Fig. 1 は充電過程でのオペランド測定による負極中 3 箇所の XRD パターンの遷移を示す。ピークはグラファイト間の周期長を表しており、リチウム挿入による層間距離の変化の深さ分布が可視化されている。

謝辞: 本研究の成果は NEDO の委託事業 (SOLiD-Next, JPNP23005 および RISING3, JPNP21006) で得られたものである。

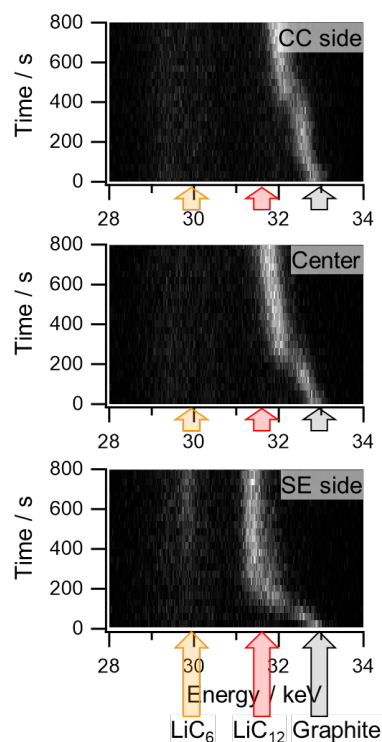


Fig. 1 XRD patterns at three positions in negative electrodes of LIB charged at 4C, obtained by pink beam confocal XRD.