

2023 年度 大阪大学蛋白質研究所 拠点事業

研究成果報告書

(1) 事業名

MicroED

(2) 研究代表者

氏名：生方 宏樹

所属機関名・部局名・職名：京都大学大学院・工学研究科・特定助教

(3) 研究課題名

アモルファス相を介して得られた新規希土類酸化物の結晶構造解析

(4) 蛋白質研究所受入担当教員

教員名：栗栖源嗣教授、中根崇智特任准教授、川本晃大助教（研究室名：大阪大学蛋白質研究所蛋白質結晶学研究室）

(5) 研究成果の概要（公開）

MicroED の適用事例は、蛋白質や低分子有機化合物の結晶に限られており、酸化物や複合アニオン化合物といった無機結晶に対して MicroED を適用し、結晶構造を決定する物質合成研究者は世界でもまだほとんどおらず、MicroED の活用は無機化学分野にも大きなインパクトを残すと期待できる。

我々は最近、非晶質相を介した結晶化過程によって、二元系希土類酸化物 Ln_2O_3 （Ln は希土類）新規多形の創出に成功しており、申請当初の目的は、この新規 Ln_2O_3 の結晶構造解明である。探索されつくと考えられていた極めて単純な Ln-O 二元系において、新たな多形構造が得られた学術的意義は大きく、非晶質相を介した新物質合成および構造解析の先駆的な一例となると期待した。無機化合物の結晶構造解析に MicroED を適用した例は極めて乏しく、共同研究開始当初は、有機結晶に対して培われてきた試料調製法や測定ノウハウが全く通用しなかった。 Ln_2O_3 を始めとした種々の無機結晶の測定を試みたが、いくつかの問題が浮き彫りになった。無機結晶の一般的な傾向として、従来の有機結晶とは対照的に、粒子サイズが大きく、結晶性に乏しい傾向にあることが分かった。これらの特徴は、透過法である MicroED 測定と相性が悪く、無機結晶の測定は困難を極めた。しかしながら、物質と装置の両面から測定条件の検討を行い、最終的に SrTiO_3 および BaZrO_3 の 2 種の代表的な酸化物結晶の構造解析に成功した。さらに、分子イオン SiF_6^{2-} を含む複雑なフッ化物 Na_2SiF_6 の結晶構造解析にも成功し、MicroED dataset (DOI: 10.51093/xrd-00176) に報告した。従来対象とされていなかった無機化合物に MicroED 測定を適用し、技術的な問題に直面しつつも試行錯誤によりそれらを克服し、無機結晶の試料選定、測定および構造解析のノウハウを確立するに至った。依然として、無機結晶の測定は、有機結晶のそれに比べて困難であるが、ナノ領域の極微小な粒子観察を得意とする MicroED の活用は、XRD 等では観測不可能な思いがけない新物質を発見する可能性が十分に期待されることから、無機化学分野での需要も今後ますます高まるものと期待される。