

課題番号: 2007A1938

実施課題名:

放射光利用による有機工業材料系を対象とした微量粉末試料からの構造解析手法開発研究

実験責任者: 独立行政法人理化学研究所 物質構造解析チーム 橋爪 大輔

使用ビームライン: BL19B2

結晶性の物質を扱う産業において、材料として用いられる粉末結晶そのものを用いた構造解析手法の確立と高度化および一般化は重要な研究課題である。無機化合物結晶を用いる粉末構造解析は一般的に行なわれ、高度化も進められている。一方、有機化合物結晶においては、いまだ、単結晶構造解析が構造解析の主役であり、粉末解析は多形の存在を確認すること程度の使用に留まっている。しかし、粉末回折法は双晶や結晶の割れにほとんど影響されない。これは単結晶法に対して非常に有利な点である。有機化合物結晶では相転移や構造変化、包接状態の変化といった工業材料として非常に重要な物性発現時に単結晶状態が崩壊してしまうケースが多く(ほとんどと言っても過言ではない)、粉末結晶に構造解析の手法の高度化および一般化は急務である。また、単結晶を作成するためには多量の試料が必要であることが少なくないので、数 mg 程度の粉末試料で構造解析を目指した実験を行なうことができれば、学術・産業を問わず非常に有効である。今回、「粉末構造解析ならでは」のターゲットとなるであろう、相転移、カゴ状金属錯体のホスト分子の脱着、微量試料の測定を、目指した、マウント法・光学系の最適化を行なった。

微量試料のマウント法の最適化: これまで微量粉末試料のマウントには流動パラフィンで試料を練り、球形に整形したのち、ナイロンループにマウントする方法を用いてきた。しかし、これではループと流動パラフィンからの散乱が強く、バックグランドが非常に高かった。これまで、本手法は比較的粘性の低い粉末結晶を対象にしていたため、このように粉末を練る必要があった。しかしよく考えてみると、粘性の低いものは少量の試料でもキャピラリーに封入できるので、ループを用いたマウント法の有難みが少ない。今回、粘性の高い試料を中心にナイロンループを用いた測定を試みた。

粘性の高い粉末結晶は顕微鏡下で観察すると、粉末の粒がバラバラに存在するのではなく、当然、塊になっている。この塊で直径 0.3 mm 程度の球形になっているものを選び、ナイロンループに引っ掛けるようにしてマウントした。これをゴニオメータ上で液体窒素温度にて、瞬間的に冷却した。これをスピナーを用いて 3 r/s にて回転させデータ収集を行なった。当初、回転させると試

料が振動や遠心力により落下するのではないかと危惧したが、1時間程度の測定の間、試料の落下どころか、試料位置のずれも見られなかった。種類の異なる試料についても同様の実験を行なったが、特に試料が動いてしまうような現象は見られなかった。データも構造解析ができる程度のクオリティーは保っており、本手法を構造解析のためのマウント法として充分使用に堪えると考えられる。しかし、試料の量が少ないことに由来し、測定時間がキャピラリー法の10倍である。ビームの集光により輝度を高めることが必要であろう。