

有機工業材料系を対象とした放射光利用粉末 X 線結晶構造解析の 応用研究

Advanced study of structure determination from powder diffraction using industrial organic materials by synchrotron radiation

橋爪 大輔^a, 河野 正規^b, MartiRujas Javier^b, 小林 由佳^c, 堀 佳也子^d, 加藤 聖子^d,
久保 直希^d, 岩田 良美^d, 大野 正司^e, 近間 克己^e, 中島 淳一^e, 小島 優子^f, 安達 健^f
Daisuke Hashizume^a, Masaki Kawano^b, Javier MartiRujas^b, Yuka Kobayashi^c, Kayoko Hori^d,
Seiko Kato^d, Naoki Kubo^d, Yoshimi Iwata^d, Masashi Ohno^e, Katsumi Chikama^e,
Jun-ichi Nakajima^e, Yuko Kojima^f, Takeshi Adachi^f

^a(独)理化学研究所, ^b東大院工, ^c早大高等研究所, ^dお茶大理, ^e(株)日産化学工業,
^f(株)三菱化学科学技術研究センター

^aRIKEN, ^bUNIV. OF TOKYO, ^cWASEDA UNIV, ^dOCHANOMIZU UNIV.,
^eNISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD ^fMITSUBISHI CHEMICAL GROUP SCIENCE
AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC

粉末回折測定に最適化されていない, 結晶性のよくない試料で, 構造解析に堪えるデータを得るか方法論を検討することを目的とし, さまざまな種類, 状態の試料の測定を行った. 特に使用する波長を選ぶときに, 吸収効果をポイントにするのではなく, 低角のデータの精度のよい収集, 中~高角での反射の分離を重要視し, 長波長領域での測定を行った. 結果, 低角から精度のよいデータを得ることができた.

キーワード: 粉末回折, 有機結晶, SDPD: Structure Determination from Powder Diffraction Data

【背景と研究目的】

これまで我々は有機化合物の粉末試料を対象とした微量測定条件の開発検討を行ってきた. 結果, 対象サンプルの広がり, 共同研究希望企業からのさらなる要望を鑑み, あまり粉末回折に適していない試料のデータ収集条件を検討し, 共通基盤技術としての展開を目指し研究を行った.

良質なデータを得るために求められる条件が三つある. 第一に実験目的に最適化された装置を用いること, 第二に実験に最適化された試料を用いること, 第三に実験をやりこむことである. 学術目的においてはこの三つの条件をクリアすることが多いが, 産業においては第一の条件以外を犠牲にして, スループットの良さ, 製品として最適化された試料そのものの測定を要求されることが少なくない. 一方, 測定から得たい構造情報は学術目的とほとんど同じであり, 結局は解析に困難を極め, 何も情報が得られないということが少なくない. つまり産業において, 精度は少々犠牲にしても, 簡便にスペクトルの広い試料に適用でき, 構造解析が行なえるデータが得られる測定法の開発が共通の問題であると考えられる. そこで, 本実験では如何に測定に最適化されていない試料で, 構造解析に堪えるデータを得るか方法論を検討することを目的とし, さまざまな種類, 状態の試料の測定を行った.

【実験】

今回のマシンタイムでは, 構造未知の有機結晶の非経験的構造解析を目指した測定を行なった. 具体的には, (1) 複雑な相変化挙動を示す液晶材料の温度変化測定, (2) 多孔質ハイブリッド材料, (3) 単結晶が得られない有機顔料結晶, (4) 熱による発電材料, (5) 医薬品原料である.

測定に用いた波長はいくつかの試料が 20 Å 以上の軸を有するため、1.0 Å, 0.7 Å の 2 種類である。これらの波長は実験を行なったビームラインで顕著な強度の低下なしに利用できる波長領域の低エネルギー側の端である。(一部 1.3 Å を用いた。この波長ではビームの顕著な強度低下が見られる。)この波長を用いた理由は低角領域の反射を確実に精度よく観測するためと、中～高角領域の反射のオーバーラップを小さく、および、ピークの分離をよくするためである。なお、全ての実験を通じて測定は試料をキャピラリーに封入し、透過法により行った。用いたコリメーターの開口部は縦 0.3 mm, 横 3.0 mm である。

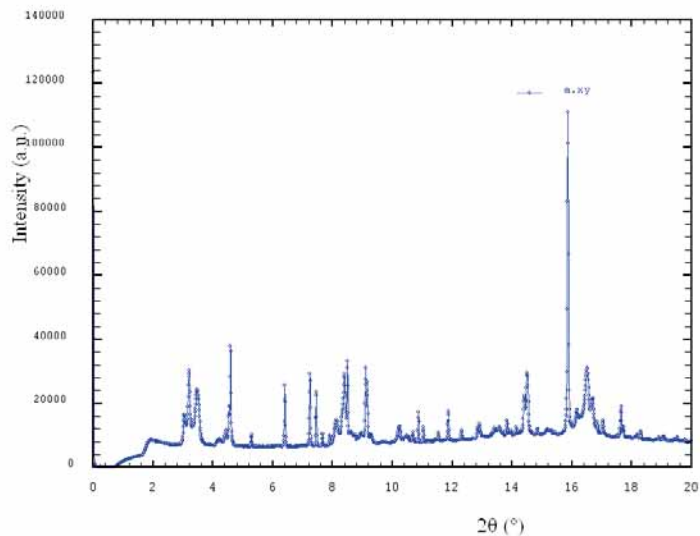


図 1 平面型有機顔料の粉末回折パターン。

【結果および考察】

図 1 に今回測定した有機顔料のパターンを例として示す。使用したビームの波長 1.0 Å である。今回測定した有機顔料は一方向に平面型分子が配向した構造である。このような結晶は総じて結晶性が悪くピークがブロードであり、中～高角でピークのオーバーラップを引き起こす。したがって、このような試料を測定するためには、測定波長とスリット幅の選択が重要となる。

図 1 において、16deg 付近にシャープで強いピークが見られた。低角の反射は 3deg 付近から低角に尾をひく「アンブレラ効果」なしにデータを観測することができた。波長をこれより短くすると、アンブレラ効果により低角の単独反射の精度が悪くなり、精度のよい解析ができなくなる。したがって、試料が radiation damage で壊れてしまうような場合を除くと、吸収が最も少ない波長と、ビームラインで利用できるものでできるだけ長い波長で実験を行なうとよいと考えられる。

このような実験を多くの試料について行ない、多段階相転移を起こす液晶試料では、各温度領域で、それぞれ構造相転移を明確に押さえることができ、いくつかの相で解析が進んでいる。多孔質ハイブリッド材料については 3 種類ほど測定を行ったが、その全ての構造を得ることができた。発電材料についても構造が得られ、現在、この構造の論文が審査中である。その他の試料についても解析を進めている。

【今後の課題】

今回の実験で行った一つの試料に対していくつかの波長を用いる実験は、重なったピークの分離や低角のアンブレラ効果の低減に効果的である。一方、試料の構成元素により、蛍光 X 線によるバックグラウンドの増大や radiation damage による試料の劣化の恐れがある。このような状況を打開するためには次の性能を持つ実験ステーションの建設が必要であろう。

- (1) 蛍光 X 線によるバックグラウンド除去および、角度分解能向上の目的でアナライザー結晶を持つ回折装置の設置。
- (2) (1)と関連して、ダイナミックレンジが広く、高速スキャンを可能にするディテクター。
- (3) Radiation damage 軽減のためにランニングコストの低い He 吹付型試料冷却装置。
- (4) 放射光施設での実験を楽に、また、実験者による技術差を小さくするために、試料のマウント、温度の変更、波長の変更、スリット幅の変更を自動で行う測定機構を有する回折装置。