

中性子回折ならびに X 線回折技術の併用による 高分子結晶構造の精密解析への挑戦 (2)

A Challenge to Accurate Structure Analysis of
Polymer Crystals Based on a Combination
of Neutron and X-ray Diffraction Techniques (2)

田代 孝二¹⁾、塙坂 真¹⁾、大原 高志²⁾、黒木 良太²⁾、
栗原 和男²⁾、玉田 太郎²⁾、藤原 悟²⁾

Kohji TASHIRO, Makoto HANESAKA, Takashi OHHARA, Ryota KUROKI, Kazuo KURIHARA,
Taro TAMADA, and Satoru FUJIWARA

¹⁾豊田工業大学極限材料専攻 ²⁾原日本原子力研究開発機構量子ビーム

中性子回折と X 線回折の技法を組み合わせ (X-N 法)、高分子結晶における水素原子位置あるいは高分子鎖に沿った電子密度分布の解明をすべく精密構造解析を行った。電子共役型高分子 (ポリジアセチレン) について電子密度分布の抽出に高分子として世界で初めて成功した。また、重水素化ポリ (エチレンオキシド) について水素原子位置の抽出を行った。

キーワード : 高分子結晶、水素原子、電子密度分布、中性子回折、X 線回折、X-N 法

1. 目的

高分子材料の力学物性の異方性は分子鎖間相互作用で決められるが、その中でも最も重要な影響をもたらすのが水素原子間相互作用である。しかし水素原子位置は低分子物質といえども極めて正確な評価は困難である。我々は、数年前に全重水素化ポリエチレンの延伸試料を用い、世界で初めて 2 次元中性子回折図形の撮影に成功した [1]。そして精密に水素原子位置の決定を行うことができた。その後、ポリオキシメチレンについても、放射光 X 線回折図形ならびに中性子回折図形の測定データを基に、水素原子位置の高精度決定さらにはらせん構造の精密化を行った [2]。我々は、現在、電導性高分子材料の一例としてポリジアセチレン巨大単結晶を用い、その電子密度分布の抽出を X 線と中性子のデータを基に行うことを試みている。本研究では、低分子モデル化合物の結合電子密度分布も含めて、高精度解析を行うことに成功した。また、一般の結晶性高分子の代表の一つとして高配向重水素化ポリ (エチレンオキシド) 試料を選び、それについても 2 次元中性子回折図形の測定に成功した。そして水素原子位置の抽出を行い得た。

2. 方法

(1) 高分子主鎖骨格に沿った結合電子密度分布の研究のために、ポリジアセチレン単結晶を用いた。また、低分子モデル化合物 (ジフェニルジアセチレンなど) についても中性子回折図形の測定を行った。(2) 重水素化ポリ (エチレンオキシド) の一軸配向試料を作成し、中性子回折および X 線回折実験を行った。X 線回折測定は我々の研究室で行った。中性子回折実験は BIX-3 を利用して行った (波長 1.5 Å)。

3. 研究成果

(1) ポリジアセチレン単結晶ならびに低分子モデル化合物の結合電子密度分布評価

ジアセチレンモノマー単結晶の γ 線固相重合によって得られるポリジアセチレン巨大単結晶に着目し、X 線単結晶構造解析を室温ならびに液体窒素温度にて行い、電子密度分布を導き出すことに成功した。同じ試料に中性子線を照射し、原子核の位置を、これまた初めて決定した。X 線と中性

子の解析結果を比較し、いわゆる X-N 法に基づいて、原子核間の結合に関与する電子について「差」電子密度分布を算出した(図 1 左)。高分子として初めての実施例である。しかし、それと平行して行った X 線構造解析による「差」電子密度分布と比べると、三重結合の部分において、両者にかなり大きな相違が見られた(図 1 右参照)。低分子モデル化合物についても X 線構造解析を行ったが、電子密度分布については同じような結果が得られた(図 2)。これは、X 線構造解析によって得られる「電子密度重心位置」を「原子核位置」と仮定したためである。三重結合のように電子密度の高い短結合の場合、この仮定に基づき、かつ X 線解析によって得られた「大きな温度因子」を用いると、極めて異常な結果になってしまう。

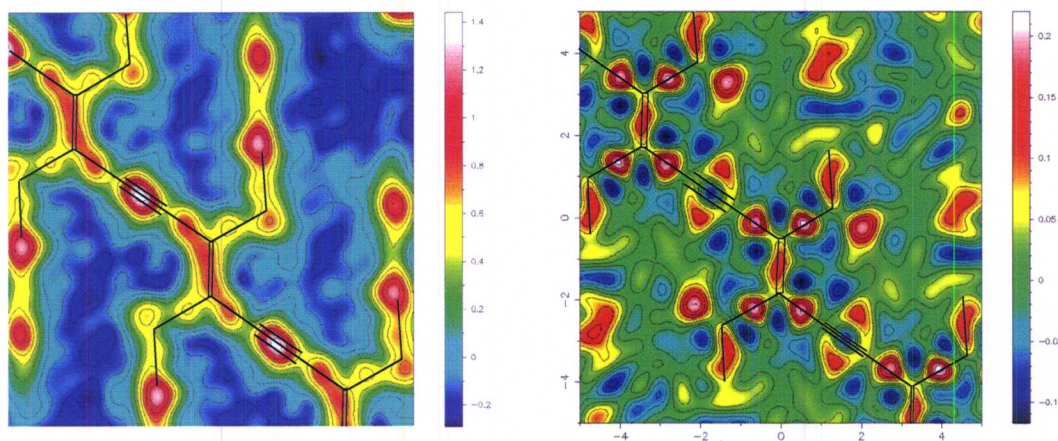
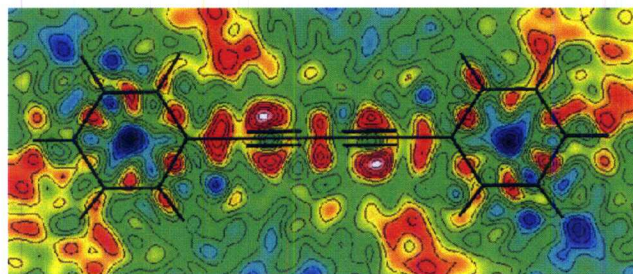


図 1 ポリジアセチレンにおける結合電子密度分布 (左) X-N 法、(右) X-X 法

(a) X- X method



(b) X- N method

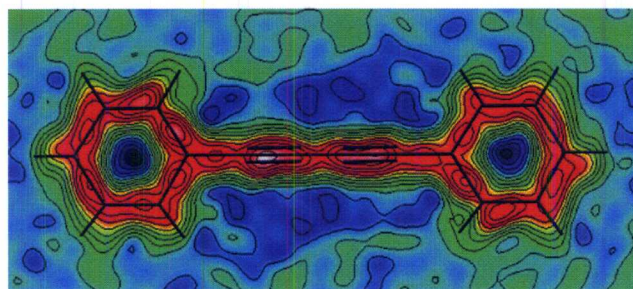


図 2 低分子モデル化合物(ビフェニルジアセチレン)の結合電子密度分布 (a) X-X 法、(b) X-N 法

(2) 重水素化ポリ(エチレンオキシド)の2次元中性子回折図形測定と構造解析

図3にPEOの重水素化合物および軽水素化合物一軸配向試料の広角中性子回折図形を示す。重水素化合物について43個、軽水素化合物については約20個の反射を集めることができた。より明瞭な回折データを得ることができた重水素化合物について、乱れた(7/2)らせんモデル[3]を初期構造として構造精密化を行った結果、R factorは約18%であった(図4, $P2_1/a$, $a=8.05\text{ \AA}$, $b=13.04\text{ \AA}$, $c(\text{f.a.})=19.4800\text{ \AA}$, $\beta=125.40^\circ$)。図3の(b),(c)には、こうして得られた精密化構造および(7/2)らせんモデルを基に計算した中性子回折図形[Cerius², Accelrys]を示したが、(7/2)らせんモデルに比べ、乱れた(7/2)らせんを基にした精密化構造の結果は実測データとよく対応している。

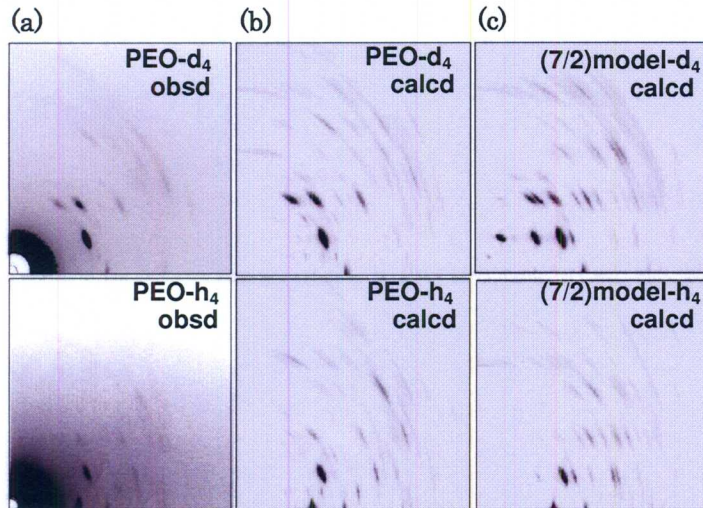


図3. PEO 重水素化合物および軽水素化合物一軸配向試料の広角中性子回折図形。(a) 実測値、(b) 精密化後の計算パターン、(c) (7/2) 均一らせんモデルの場合の計算結果。

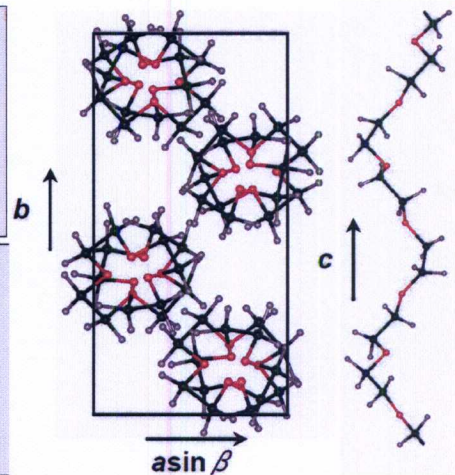


図4 中性子回折図形から求めたポリ(エチレンオキシド)の結晶構造

4. 結論・考察

以上のように、種々の高分子試料について2次元中性子回折図形の撮影に初めて成功し、水素原子位置の抽出、電子密度分布の解明など、大きな成果を得ることが出来た。今後は、高分子の種類を増し、水素原子位置の精密決定を行うとともに、物性理論評価を試みる予定である。

5. 引用(参照)文献等

- (1) Kohji Tashir, Ichiro Tanaka, Yakashi Oohara, Nobuo Niimura, Satoru, Fujiwara, and Toshiya Kamae, *Macromolecules*, **37**, 4109 - 4117 (2004).
- (2) Kohji TASHIRO, Makoto HANESAKA, Takashi OHHARA, Tomoji OZEKI, Toshiaki KITANO, Takashi NISHU, Kazuo KURIHARA, Taro TAMADA, Ryota KUROKI, Satoru FUJIWARA, Ichiro TANAKA, and Nobuo NIIMURA, *Polym. J.*, **39**, 1253 - 1273 (2007).
- (3) Y. Takahashi et al., *Macromolecules*, **6**, 672 (1973).

6. 発表

- (1) 田代孝二、塙坂 真、吉沢功德、大原高志、栗原和男、黒木良太、玉田太郎、藤原 悟、尾関智二、高田昌樹、佐々木園、小原真司、「X線および中性子回折データの有機的結合による高分子ならびに低分子モデル化合物の結合電子密度分布直接評価」、高分子学会年次大会(横浜、2008)。
- (2) 塙坂 真、田代孝二、大原高志、栗原和男、黒木良太、玉田太郎、藤原 悟、田中伊知朗、新村信雄「二次元広角中性子回折図形に基づく一軸配向重水素化ポリエチレンオキシドの結晶構造解析と水素原子位置の抽出」、高分子学会年次大会(横浜、2008)。