

Title	変調磁場を用いて作製した擬単結晶の構造解析
Author(s)	木村, 史子
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2014), 2013: 116-118
Issue Date	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/186359
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

変調磁場を用いて作製した擬単結晶の構造解析

Crystal structure analysis of magnetically Oriented microcrystal array prepared under modulated magnetic field

農学部森林科学専攻 木村史子

背景と目的

時間変調磁場を用いて 2 軸性微結晶即ち斜方晶、単斜晶、三斜晶の微結晶を 3 次元的に配向させ、配向を固定し、擬単結晶 (Magnetically Oriented Microcrystal array, MOMA) を作製することが出来る。我々は、L-alanine (空間群 $P2_12_12_1$), LiCoPO₄ (空間群 $Pnma$), Sucrose (空間群 $P2_1$), 1,3,5-triphenylbenzene (TPB) (空間群 $Pna2_1$) で MOMA を作製し¹⁾, MOMA を用いて LiPO₄, Sucrose 及び TPB の結晶構造解析を行った^{2,3)}。また、構造解析を行っていない L-alanine の擬単結晶を作製し、構造解析を行ったので報告する。また、擬単結晶を結晶構造解析に供するためにより良い擬単結晶を作製する必要がある。印加する時間変調磁場を最適化するため、配向に関係した異方的磁気エネルギーを求め磁化軸の熱揺らぎを計算したので、併せて報告する。

実験

L-alanine を乳鉢ですり潰し、0.25% sodium dodecyl sulfate (SDS)アセトン溶液を 0.1ml 加えた後 UV 硬化モノマー(協立化学産業株式会社製 No. 8815, viscosity of 1.2 Pa s)に分散させた。L-alanine 重量濃度は約 10%だった。L-alanine 懸濁液を 5T の静磁場中で 2 時間変調回転 (90 毎に $\omega_0=25$ rpm と $\omega_8=5$ rpm で角速度が切り替わる, $\omega_0 > \omega_8$) させた後、紫外線を照射し、L-alanine 微結晶の配向を固定し、L-alanine の擬単結晶を得た。

作製した擬単結晶を約 0.80 mm × 約 0.80 mm × 約 0.90 mm にカットし、X線回折測定に供した。測定は Rigaku R-AXIS RAPID イメージングプレートディフラクトメータで行った。X線は Cu-K α 線を用いた。カメラ長及び測定温度は 127.40 mm, 23 ± 1°C であった。回折スポットが得られた最大の 2θ の値は 136.4° だった。回折スポットの強度について、吸収補正、Lorentz 効果・偏光効果補正を行った。

結晶構造は直接法とフーリエ法によって解析し、非水素原子は異方的に精密化した。水素原子は "riding model" を用いて精密化した。

Cambridge Structural Database の Conquest を用いて L-alanine 単結晶の構造を取得した。Mercury を用いて擬単結晶から得られた原子配置を単結晶から得られた原子配置と比較した。

結果及び考察

X 線構造解析した結果を Table 1 に示した。擬単結晶の結晶学的データは単結晶のデータとよく一致している。R₁ 値が単結晶より擬単結晶では高いが、6.62% であるので、構造解析に成功したといえる。得られた構造と単結晶構造解析で得られた構造を比較した図を Fig. 1 に示した。擬単結晶と単結晶から得られた構造の平均二乗偏差 (root mean square deviation) は 0.0055 Å となり、構造が非常によく一致した。即ち、L-alanine の擬単結晶を用いて単結晶を得ることなく構造解析ができる事が示

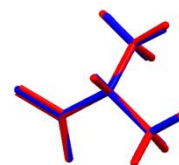


Fig. 1 Comparison of L-alanine structures determined in this study (blue) and the structure reported previously (red). (RMSD=0.0055 Å),

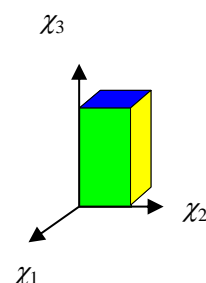


Fig. 2 Magnetic susceptibility of a crystal. $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$.

Table 1 Crystal graphic data obtained from MOMA and single crystals.

sample	L-alanine MOMA	L-alanine
crystal system	orthorhombic	orthorhombic
space group	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
temperature	293.1	295(2)
a (Å)	5.7837(3)	5.7762(9)
b (Å)	6.0328(3)	6.0345(10)
c (Å)	12.3406(6)	12.361(3)
α (°)	90.0000	90.00
β (°)	90.0000	90.00
γ (°)	90.0000	90.00
V (Å ³)	430.59(4)	430.86(14)
Z	4	4
θ_{max} (X-ray source)	68.2 (Cu)	26.37 (Mo)
R_1	0.0662	0.0378
wR_2 [all data]	0.1718	0.0754
GOF	1.018	1.044
CCDC No.	970543	756484

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

される⁴⁾.

$$\langle \Delta\psi^2 \rangle = C \frac{2(r_\omega + 1)}{(\chi_2 - \chi_3)((-2 + \pi)r_\omega + (2 + \pi))}$$

$$\langle \Delta\theta^2 \rangle = C \frac{2(r_\omega + 1)}{(\chi_1 - \chi_3)((2 + \pi)r_\omega + (-2 + \pi))}$$

$$\langle \Delta\phi^2 \rangle = C \frac{(r_\omega + 1)}{2(\chi_1 - \chi_2)(r_\omega - 1)}$$

$C = \pi k_B T \mu_0 / B^2 V$ (k_B はボルツマン定数, T は絶対温度), r_ω は ω_q/ω_s を表す. また, 磁化軸と $\Delta\psi$, $\Delta\theta$, $\Delta\phi$ の関係は Fig. 4 に示している. 尚, これらの計算には Mathematica を用いた.

Fig. 5 に L-alanine と TPB の r_ω

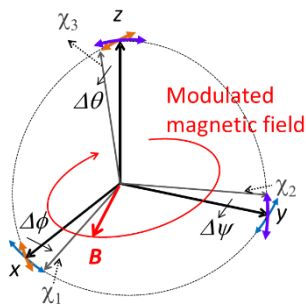


Fig. 4 Relation of fluctuation of the $\chi_1\chi_2\chi_3$ -axes with respect to the laboratory xyz -axes.

された.

2 軸性結晶は, 3 つの直交する磁化軸が異なる磁化率を有している. 結晶系では, 斜方晶, 単斜晶, 三斜晶がそれに属する. 2 軸性結晶の磁化率テンソル χ は (1)式の様に表示せる.

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_3 \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで, $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$ と置く. χ_1 を磁化容易軸, χ_3 を磁化困難軸と呼ぶ.

2 軸性結晶が変調回転磁場下に置かれた場合には, 磁化容易軸が回転磁場に追従しないとした条件 (RRR 条件)のもとでは, 異方的磁気エネルギー ΔE は変調回転磁場一周あたりのエネルギーの平均値として求めることができる:

$$\Delta E = -(2\pi/\omega)^{-1} \int_0^{2\pi/\omega} V/(2\mu_0) \mathbf{B} \chi^t \mathbf{B} dt$$

(2)

ここで, V は結晶の体積, μ_0 は真空の透磁率, \mathbf{B} は磁束密度, \mathbf{A} は結晶座標系から実験座標系への ZYX 型座標変換行列を表す (Fig. 3 参照). 今, 変調回転時は 90 度毎に角速度 ω_q と ω_s ($\omega_q > \omega_s$) が切り替わるとすると, 磁化軸の熱揺らぎの 2 乗は次式で表

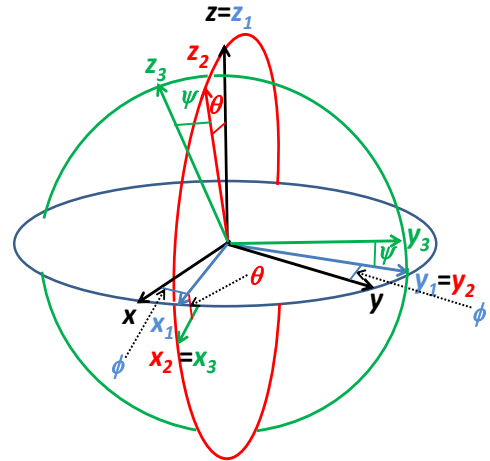
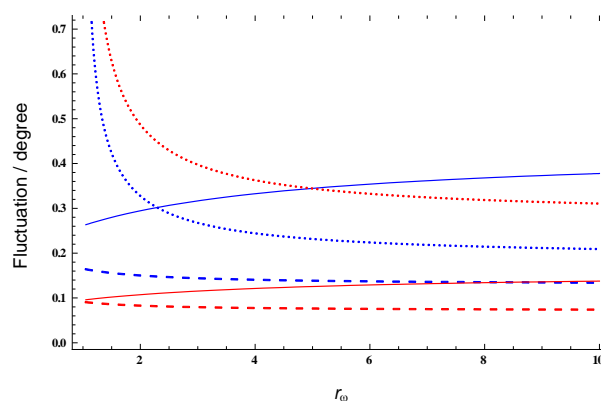


Fig. 3 Euler angles representing rotations about z -, y_1 -, and x_2 -axes. The xyz (crystal) system is shown in black, and the $x_3y_3z_3$ (laboratory) system is shown in green.

に対する磁化軸の熱揺らぎを示した. 青色で示した L-alanine は $r_\omega = 2.4$ で $\langle \Delta\psi^2 \rangle^{1/2}$ と $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$ を同じにすることが出来る. 即ち, $r_\omega = 2.4$ で擬単結晶を作製すればよい事が出来る. 実際には $r_\omega = 5$ で擬単結晶を作製したが, $\langle \Delta\psi^2 \rangle^{1/2}$

の揺らぎが 0.3° から 0.35° になる程度なので、配向が非常に悪い擬単結晶ではない。一方、赤色で示した TPB では、 $\langle \Delta\psi^2 \rangle^{1/2}$ と $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$ の曲線は交点を持たないが、 $r_\omega > 5$ で作成すれば、配向乱れの少ない擬単結晶が作製できる。このように、擬単結晶の作製条件を最適化することにより、単結晶構造解析に耐えうる擬単結晶作製が容易に行える。また、ここでは示さないが静磁場と回転磁場を用いて磁化率の異方性を決定する方法⁴⁾を併用すると、磁化率の異方性が未知の試料でも r_ω に対して $\langle \Delta\psi^2 \rangle^{1/2}$ 、 $\langle \Delta\theta^2 \rangle^{1/2}$ と $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$ を計算することにより、擬単結晶作製条件を最適化することが可能である。



Figs. 5 Fluctuations of $\langle \Delta\psi^2 \rangle^{1/2}$, $\langle \Delta\theta^2 \rangle^{1/2}$, and $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$ as a function of r_ω . Blue lines are for L-alanine and red lines are for TPB. Solid, dotted, and broken lines correspond to the fluctuation of $\langle \Delta\psi^2 \rangle^{1/2}$, $\langle \Delta\theta^2 \rangle^{1/2}$, and $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$, respectively.

参考論文

- 1) T. Kimura, F. Kimura, and M. Yoshino, *Langmuir*, **22**, 3464-3466 (2006).
- 2) T. Kimura, C. Chang, F. Kimura and M. Maeyama, *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 535-537 (2009).
- 3) F. Kimura, T. Kimura, W. Oshima, M. Maeyama, and K. Aburaya, *J. Appl. Crystallogr.* **43** 151-153 (2010).
- 4) T. Kimura, T. Tanaka, G. Song, K. Matsumoto, K. Fujita and F. Kimura, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 1815(2013).