

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	松 本 賢 司
論文題目	A Novel Method of Crystal Structure Analysis Using <i>In-Situ</i> Diffraction Measurement of Magnetically Oriented Microcrystal Suspension (磁場配向微結晶懸濁液の <i>in-situ</i> 回折測定を用いた新規結晶構造解析法)		
(論文内容の要旨)			
<p>回折法による単結晶構造解析は、結晶構造、分子構造を明らかにするための最も有力な方法であり、化学、薬学、材料科学の分野において欠かすことのできない解析手法である。しかしながらこの方法を用いるためには、ある程度の大きさの単結晶が必要である。X線回折法では、汎用機の場合には100 μm 程度、放射光を利用する場合でも数十 μm のサイズが必要とされる。更に、中性子線回折法に至っては、数mmのサイズが必要とされる。しかしながら、多くの物質はこのようなサイズにまで結晶が成長せず、微結晶粉末として得られる。その場合には、粉末法により構造解析を進めることになるが、この方法では、3次元の回折情報が1次元に縮約されているため、正確な解析を行えない場合も多い。</p> <p>近年、磁場を利用して微結晶を3次元的に配向させる手法が提案されている。この手法により微結晶懸濁液を3次元配向させた後、懸濁媒体を固化した試料(擬単結晶)からは、大きな単結晶から得られる回折像と同等の回折像が得られる。すでに何種類かの結晶系に対して構造解析がなされ、この方法の有用性が確認されている。しかしながらこの方法では配向を固定する必要があるために、固定時に配向が乱れる、試料の回収ができないという問題点があった。本論文ではこれらの問題点を克服するために、懸濁液に磁場を印加した状態で回折測定を行う装置を開発し、その有効性を検証した。本論文の内容は以下のとおりである。</p> <p>第一章では、微結晶懸濁液の<i>in-situ</i> X線回折測定のための磁場発生部および試料回転部を作製し、それを用いた微結晶懸濁液の磁場配向挙動の研究を行ない、その結果と配向シミュレーションの比較を行なっている。1Tという比較的弱い磁場を用いたにも関わらず、半価幅が2~3°のシャープな回折像を得ることに成功した。磁場中で試料を静置する実験と回転する実験の二通りを行った。試料回転の実験においては試料回転速度と配向形態の関係を調査した。静置の場合には磁化容易軸 χ_1 が磁場と平行に一軸配向した。回転速度が低い場合には χ_1 が磁場と一定方向に傾き配向したが、磁化困難軸 χ_3 は、予想に反して回転軸方向には配向しなかった。回転速度を上げると、χ_1 軸は磁場に対して一定の方向を取ることができなくなり、代って、χ_3 軸が試料回転軸と平行に一軸配向することが示された。これらの結果はシミュレーションの結果と一致するものであった。</p> <p>第二章では、L-アラニン(斜方晶、$P2_12_12_1$)をモデル結晶として懸濁液の<i>in-situ</i> 測定を行い、本方法を用いたX線結晶構造解析が可能であることを示している。磁場中で静置および回転実験を行うことにより、二種類の一軸配向回折像(繊維パターン)を得ることに成功している。両者とも半価幅の狭い良好な回折像であった。異なる二軸回りの繊維パターンが得られたことより、回折点の重なり回避とコンプリートネスの向上を図ることができた。回折像の解析よりインデクシングと空間群の決定が可能であった。強度データの解析は既知構造に基づいた計算結果と良い一致を示し、構造</p>			

解析が可能であることが示された。7種の結晶系に対し二種類の一軸配向回折像を測定しそのパターンを解析したところ、パターンの特徴から結晶系を絞り込むことが可能であることを見出した。

第三章では、良好な配向試料を作製するために必要な実験条件を決定する方法について述べられている。良好な3次元配向試料（擬単結晶）の作製には適切な楕円磁場を印加することにより、3つの磁化軸の熱ゆらぎを均等に最小化する必要がある。理論的にはこの条件は結晶に固有な3つの磁化率、 χ_1 、 χ_2 、 χ_3 により定義されるパラメータ、 $r_\chi = (\chi_2 - \chi_3) / (\chi_1 - \chi_2)$ が既知ならば決定できることが知られている。しかしながら、未知試料については r_χ 値は未知である。そこで本論文では第一章で開発された*in-situ*法を用いて、 r_χ 値を実験的に求めた。 r_χ 値既知のL-アラニンとD-マンニトールをモデル結晶として用い検討を行ったところ、既報の r_χ 値とよく一致する値を得た。このことより、*in-situ*法が r_χ 値決定にも有効であることが明らかにされた。

第四章では、擬単結晶法および*in-situ*法の中性子線回折測定への応用が報告されている。中性子線回折法ではミリメートルサイズの試料が必要とされるため、その利用が制限されている。しかし3次元磁場配向を用いれば微結晶を任意のサイズで疑似的に単結晶化できるため、サイズの制限をクリアできる。本章では3次元擬単結晶（L-アラニン、配向固定化試料）の単結晶中性子線回折像の取得に初めて成功した。得られた回折強度は計算値とよく一致しており、本方法の有効性が明らかにされた。また、*in-situ*法によってもいくつかの回折ピークを測定することができた。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

回折法による単結晶構造解析は、結晶構造、分子構造を明らかにするための最も有力な方法であり、化学、薬学、材料科学の分野において欠かすことのできない解析手法である。しかしながら測定に必要なサイズの結晶が得られない物質も多く、この方法の利用が限られている。本研究は汎用X線回折装置に磁気回路を設置し、微結晶懸濁液を3次的に配向させ、*in-situ*で回折測定を行う手法に関するものであり、微結晶粉末から直接単結晶回折像を得ることを目的とするものである。成果として評価すべき点は以下の通りである。

1. 微結晶懸濁液の*in-situ* X線回折測定のための磁場発生部および試料回転部を作製し、それを用いた微結晶懸濁液の磁場配向挙動の研究を行ない半価幅が $2\sim 3^\circ$ のシャープな回折像を得た。試料回転速度により配向分布が異なることを明らかにした。

2. L-アラニンモデル結晶として*in-situ* 測定を試料の回転有り無しで行い、二種類の繊維回折像を得た。これらはX線結晶構造解析に供するのに十分であることを示した。二種類の繊維回折像のパターンを分類することにより、7種の結晶系の区別が可能であることを示した。

3. 印加磁場条件を設定するためには結晶に固有な3つの磁化率、 χ_1 、 χ_2 、 χ_3 により定義されるパラメータ値、 $r_\chi = (\chi_2 - \chi_3) / (\chi_1 - \chi_2)$ を知る必要がある。本論文では、*in-situ*法を用いて r_χ 値を実験的に求め、その値が報告されている値とよく一致することを示した。

4. 磁場配向法を中性子線回折測定への応用し、この方法が中性子線を用いた単結晶構造解析にも有効であることを明らかにした。

以上のように、本論文は微結晶懸濁液から直接単結晶構造解析ができる可能性を示したものであり、バイオマテリアル分野、材料科学、X線構造解析学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成26年2月13日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降 (学位授与日から3ヶ月以内)