

## 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，擬単結晶を作製することが出来る．擬単結晶を用いて X 線回折測定を行うのには，2 つの方法がある．一つは時間変調磁場を印加し微結晶の 3 次元配向達成後 UV 光を照射して配向を固定してしまう方法（MOMA 法: Magnetically Oriented Microcrystal Array）と懸濁液中で微結晶を 3 次元配向させ，*in-situ* で X 線回折測定を行う方法（MOMS 法: Magnetically Oriented Microcrystal Suspension）<sup>1)</sup> である (Fig. 1 参照)．MOMA 法には，(1) 微結晶の回収が不可能である，(2) 硬化時に起こる樹脂収縮による配向乱れが生じるという問題点がある．結晶構造解析では，配向の乱れをできるだけ抑えることが求められており，タンパク質のような微量でしか得ることができない試料については，微結晶の回収が望まれる．

MOMS 法は，静磁場下でサンプルを変調回転させているため，MOMS 自体が回転している．この MOMS 方法で *in-situ* X 線回折測定を行えば，一軸配向の回折イメージ(繊維パターン)しか得られない．ところで，MOMS の所定の回転位置でのみ X 線を照射して X 線回折像を得ることができれば，X 線構造

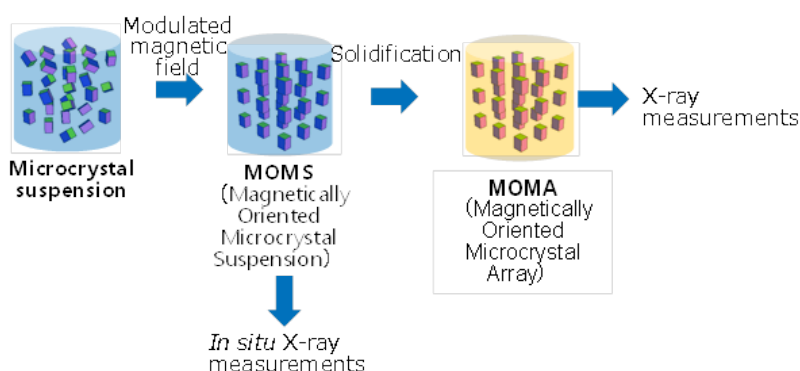


Fig. 1 Comparison between MOMS (Magnetically Oriented Microcrystal Suspension) and MOMA (Magnetically Oriented Microcrystal Array) for X-ray diffraction measurements.

解析に MOMS 法が使用可能と考えられる．今回我々は，MOMS 法を用いて微結晶の三次元配向を達成した後，懸濁媒体を固めることなく，MOMS の所定の位置でのみ X 線を照射して，X 線回折像を得たので，報告する．

## 実験

1,3,5-Triphenylbenzene (TPB) をメノウ乳鉢で微粉末化し，TPB 微結晶をメッシュにかけ直径 20 ~ 45  $\mu\text{m}$  のサイズの微結晶を採取し，懸濁媒体に懸濁させ後，懸濁液をキャピラリーに注入した．

変調回転磁場印加装置は 2 つの球磁石 (1.0 T) 及び試料回転装置からなる (Fig. 2)．遮蔽板回転装置の遮蔽板にはスリットがあり，スリットのある部分のみ X 線を通わせることができるようになっていた (Fig. 2)．スリット幅は  $10^\circ$  であった．

変調回転磁場印加装置の 2 つの磁石の間に試料を設置し，試料を  $0\sim 90^\circ$  及び  $180\sim 270^\circ$  の区間を 2.5 rpm で，90

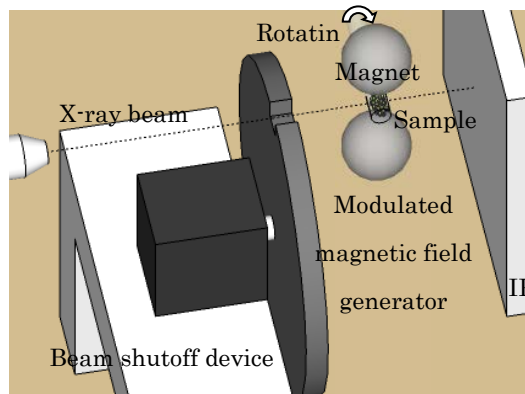


Fig. 2 Setting of *in-situ* X-ray measurement.

~180° 及び 270~360° の区間を 12.5 rpm で交互に回転させた。また、遮蔽板は試料の回転と同期して回転させた。スリットの初期値を 0° として、まず 0~10°の区間のみ X 線を照射し、残りの 170° は X 線を遮断して回折像を得た。次に 20~30°区間のみ X 線を照射し、残りの区間は X 線を遮断して回折像を得た。同様にして 30~40°の区間から 10° 刻みで 170~180°の区間まで間の計 18 枚の X 線回折像を得た。X 線は低速回転領域では 1000 秒、高速回転領域では 5000 秒照射した。線源には Mo を用いた。

### 結果及び考察

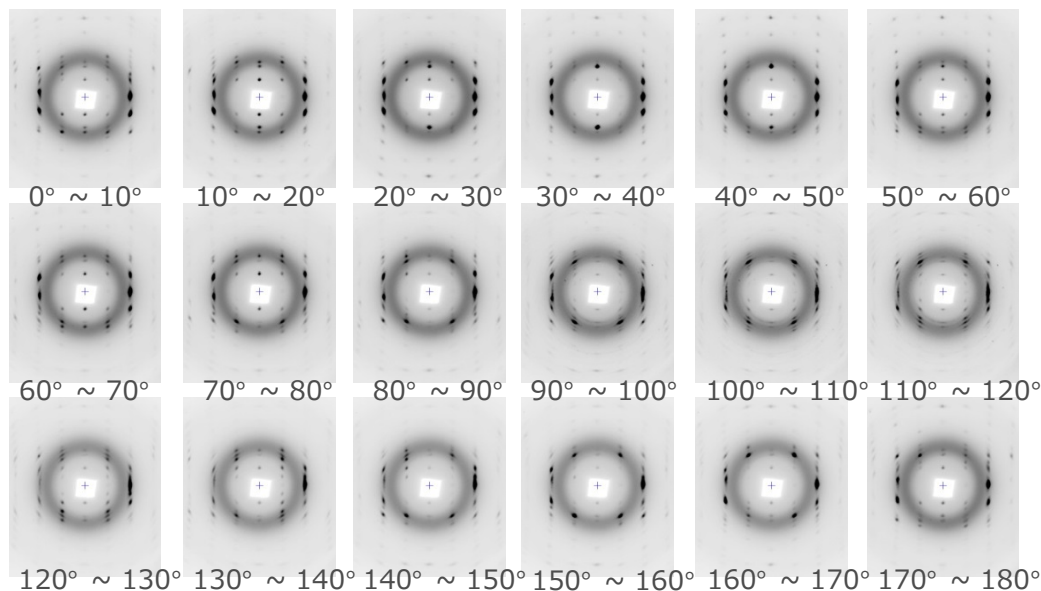


Fig. 3 に , MOMS の位置が 0~10 ° から 170~180° までの回折像を示した。それぞれの回折像は、上下が非対称な回折像を示し、それぞれ異なる回折像が得られた。これは、MOMS の違った回転位置で X 線が照射された事を意味する。即ち、遮蔽板を用いて得られた

Fig. 3 X-ray diffraction images obtained at regions from 0 to 180° of the MOMS.

Table 1 Crystallographic data obtained from single crystals and MOMA.

	single crystal <sup>1,2)</sup>	MOMS
<i>a</i>	7.6204	7.439
<i>b</i>	11.2653	11.060
<i>c</i>	19.772	19.367
$\alpha$	90.00°	90.01°
$\beta$	90.00°	90.38°
$\gamma$	90.00°	90.37°

\*: CCDC no 867818.

X 線回折像より、*in-situ* 測定で単結晶と同等な X 線回折像が採集可能であることが示された。

実験で得られた 18 枚の回折図を用いて結晶格子定数を求めた。リガク社製の RAPID AUTO ソフトで回折データを読み込み、Indexing を行い、格子定数を決定した結果で最も Accuracy の高いものと文献値を比較したものを Table I に示した。結晶パラメータは良い一致を示した。

以上のことから、回転磁場印加装置に遮蔽板回転装置を併用することで、3次元配向を固化することなく懸濁液のまま単結晶同等の X 線回折像を得ることに成功した。今後、この装置で得られた回折像から構造を決定する予定である。

### 参考論文

- 1) T. Kimura, T. Tanaka, G. Song, K. Matsumoto, K. Fujita and F. Kimura, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 1815(2013).
- 2) D. Prasad, A. Preetam and M. Nath, *C. R. Chim.*, 2013, 16, 252.