 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2012PX0003 実験課題名 Title of experiment 電子・原子レベルから眺めた高機能性高分子の 構造物性相関説明: 広角中性子回折測定に基づく挑戦 実験責任者名 Name of principal investigator 田代孝二 所属 Affiliation 豊田工業大学大学院工学研究科極限材料専攻	装置責任者 Name of responsible person 田中伊知朗 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iBIX (BL-03) 実施日 Date of Experiments 2012年6月12日～14日 2013年3月21日～24日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
重水素化ポリエチレン $-(CD_2CD_2)-$ 一軸延伸試料 重水素化ポリオキシメチレン $-(CD_2O)-$ γ 線固相重合試料(多結晶体) ジアセチレンポリマー単結晶 $-(C_4(NC_7H_8)_2)-$

2. 実験方法及び結果(実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述して下さい。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>高分子は今や単なる構造材料としてではなく、電気・電子物性や光学的性質まで様々の高機能性を有する素材として注目されている。これらの物性・機能は原子レベル、電子レベルにまで遡って深く構造の観点から理解する必要があるが、実際に試された例はほとんど皆無である。例えば、数多くの高分子は主鎖周りに水素原子を沢山保有しており、隣接分子鎖の間の水素原子間相互作用が弾性率異方性を初めとする様々の物性の異方性決定に大きく寄与している。しかし、この大事な水素原子の位置を精確に決定できた高分子の例は極めて限られている(K. Tashiro <i>et al.</i>, <i>Macromolecules</i>(20004), <i>Polymer Journal</i>(2007), <i>Macromolecules</i>(2011))。また、電気伝導性高分子材料など電子共役系高分子の構造を電子密度分布の観点から眺めた例も、我々がかつてポリジアセチレンについて成功したケース以外にはない(高分子学会討論会, 57, 735(2008))。このように高分子材料の構造物性相関を水素原子さらには電子レベルにまで突っ込んで構造の立場から詳細に検討していかねばならない。これらの課題へのアプローチには、X線回折と中性子回折との有機的組み合わせが極めて有効であるが、高分子結晶構造解析を両者の有機的組み合わせで行った例はこれまで皆無であった。申請者は、様々の合成高分子について広角中性子回折測定を行い、水素原子位置決定やX-N法による結合電子密度分布の評価に成功してきた。しかし中性子散乱強度が必ずしも十分ではなく、構造解析も、十分精度の高いものにはなっていないケースもあった。本研究は、これらの試料についてJ-PARCの強力な中性子線源を利用した広角中性子回折実験に初めて挑戦したものであり、これまでに行ってきたBIX-3を用いたデータと比較した。TOF測定は、一軸配向した高分子試料については初めての試みである。また、共役系巨大高分子単結晶における結合電子密度分布の高精度決定にも挑戦した。</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

[1] 一軸延伸重水素化ポリエチレン(PE)

一軸配向した PE 試料のセッティングを図 1 のように行った。延伸軸方向を水平にセットし、ビームに対する角度 ω を一定間隔毎に変化させ、各 ω 毎に中性子回折データを TOF 法で測定した。実際には、 $\omega = 52.5, 57.75, 84.0, 89.25, 115.5, 122.75^\circ$ にとり、第 1 セッティングでは、面間隔 $0.7 \sim 4 \text{ \AA}$ の範囲で、それぞれ露光時間は 2 時間半、第 2 セッティングでは、面間隔 $4 \sim 8 \text{ \AA}$ の範囲で、それぞれ露光時間は 0.2 時間であった。検出器 A~D の位置と層線 ($hk\ell$) との関係を図 2 (a) に示す。各検出器には異なるタイミングで入ってきた 2 次元パターン (x, y) が時間軸 t に沿って保存されているが、その全てのデータを加工して (x, t) 面に投影したものが図 2 (b) である。この場合、時間 t 軸が逆格子空間における一定軸になっている。例えば赤道線 ($hk0$) の回折点は全て検出器 D によって集められ、図 2 (a) の直

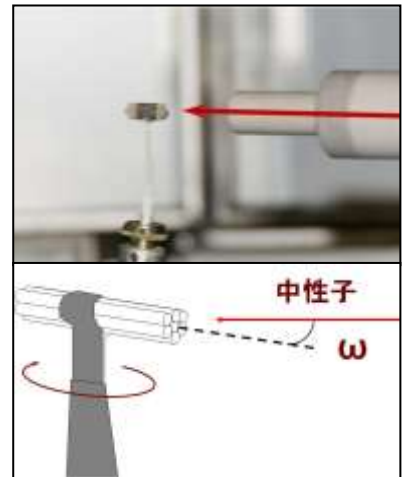


Figure 1. Setting of an uniaxially-oriented polymer sample on a goniometer head.

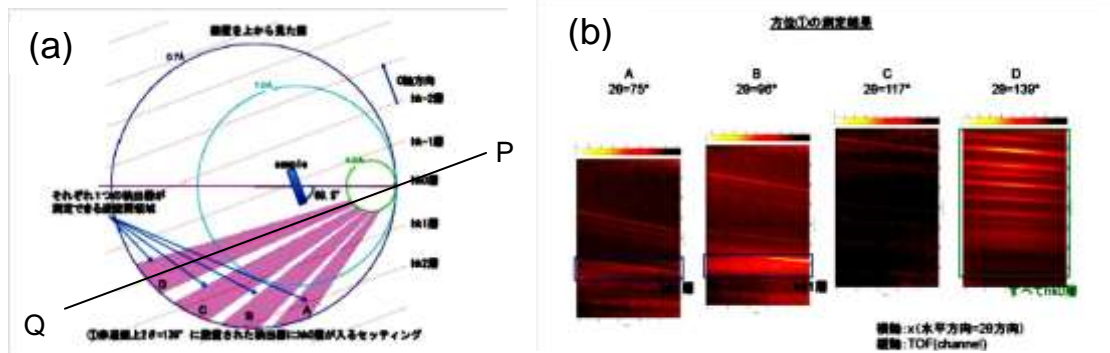


Figure 2 (a) Ewald spheres, detectors A - D, and the reciprocal lattice of the uniaxially-oriented polymer sample (see Figure 1), (b) the $x-t$ patterns measured with the detectors A - D.

線 PQ

に沿って得られた回折図形が (b) の D パターンである。各検出器の異なる ω のデータを逆格子空間座標について並べ直したものが図 3 であり、それらを組み合わせたものが図 4 (a) である。(b) は JRR-3 号炉の BIX3 装置を用いて測定した同一試料の広角中性子回折図形である。第 1 層線までが測定されており、このデータの解析から重水素原子位置を見いだした。今回の TOF 法で求めた回折データは第 4 層線まで検出できており、さらに精度の高い解析が出来ると期待している。現在、定量解析の方法を考案中である。

重水素化ポリオキシメチレン多結晶体についても同様の測定データが得られたが、詳細はここでは省略する。

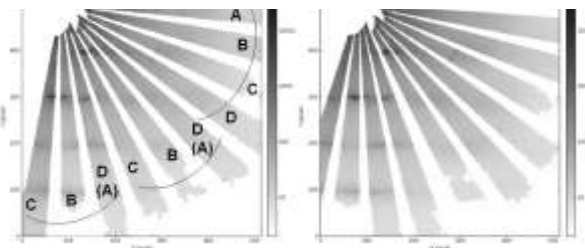


Figure 3. The WAND patterns constructed from the $x-t$ patterns collected at the different angles ω .

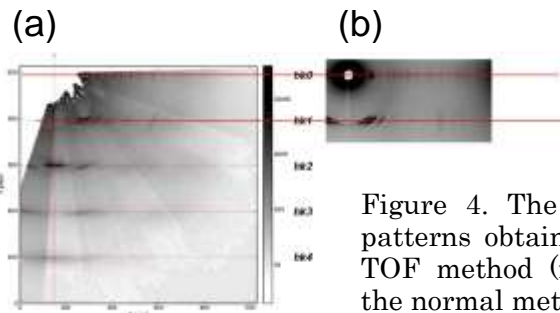


Figure 4. The WAND fiber patterns obtained by (a) the TOF method (iBIX) and (b) the normal method (BIX3)

[2] ポリアセチレン単結晶 (PDCHD)

図5のように、このポリマーはジアセチレンモノマーの単結晶に γ 線を照射して得られる巨大高分子単結晶である。側鎖として大きなカリバゾリル基を有する。既にX線構造解析はなされているが、電子密度分布などの詳細を知るためには、中性子回折で原子殻の位置を知り、X線解析で求めた電子密度分布と組み合わせて、いわゆるX-N法を適用することが必要である。既に我々はJRR-3のBIX3システムを用いて、予備的にX-N法を試みた。結果は上々で三重結合や二重結合などの結合と電子密度分布との関連が明瞭になった。今回は、iBIXシステムを用いて、より精度の高い中性子構造解析を実行し、電子密度分布の議論をさらに詳しく行うことを目指した。試料は図6に示すように、長さ2ミリ程度の大きな単結晶である。ゴニオヘッドにセットし、様々の方向でTOF-WANDデータを集めた。約48時間をかけて、およそ1万個の回折点を集めた。データ処理

を行い、1871個の独立な反射について構造解析を行った。 R 因子は14.8%と必ずしも低くはないが、BIX3で行った解析とほとんど同レベルのデータおよび構造が得られた。ただし、この試料は必ずしも良質ではなく一部の回折点が二つに割れたりしており、今後、さらに良質の試料で実験を行う予定である。また、カリバゾリル基の代わりに主鎖骨格にベンゼン環が直接結合した「全電子共役系」ポリアセチレンを用いることで、主鎖と側鎖の間の電子共役についての情報を得ることを計画している。

Figure 7. Molecular chain structure obtained by the analysis of TOF-WAND data measured for PDCHD single crystal.

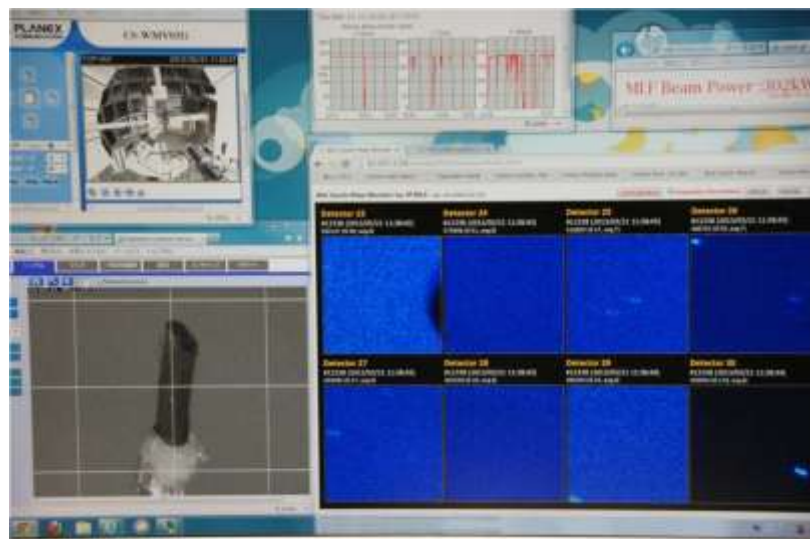


Figure 6. Computer displays showing the TOF-WAND data taken for PDCHD single crystal.

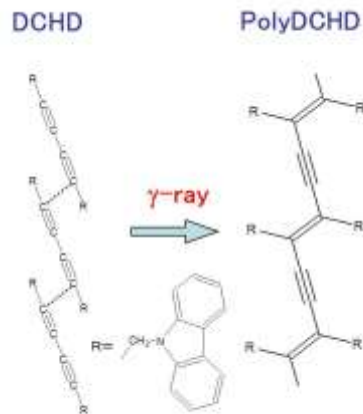
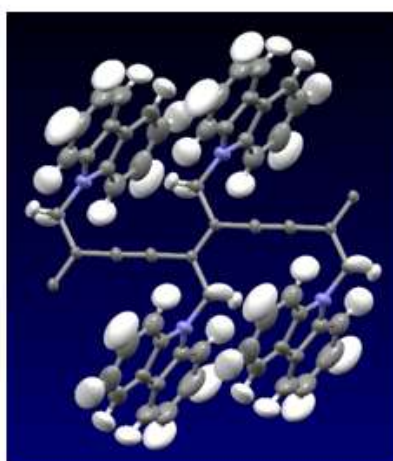


Figure 5. Polydiacetylene single crystal obtained by γ -ray-induced solid-state polymerization reaction of monomer crystal.

$d > 0.82, \lambda > 0.6$

	iBIX	BIX-3
diffn_reflns number	9992	5958
diffn_reflns_av_R_equivalents	0.334	0.0455
diffn_reflns_av_signal/netI	0.167	0.0429
diffn_reflns_limit_h_min	-15	-15
diffn_reflns_limit_h_max	15	15
diffn_reflns_limit_k_min	-5	-5
diffn_reflns_limit_k_max	5	5
diffn_reflns_limit_l_min	-21	-20
diffn_reflns_limit_l_max	21	21
reflns number total	1871	1822
reflns number_gt	1089	1654
refine_ls_R_factor_all	0.1475	0.1235
refine_ls_R_factor_gt	0.0681	0.1143
refine_ls_wR_factor_ref	0.1644	0.2751
refine_ls_wR_factor_gt	0.1369	0.2702
refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.043	1.236
refine_ls_restrained_S_all	1.043	1.236