

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2013/5/30
課題番号 Project No. 2012BX0001 実験課題名 Title of experiment 中性子結晶構造解析による高品質有機非線形光学結晶の比較評価 実験責任者名 Name of principal investigator 大隅 孝志 所属 Affiliation アークレイ株式会社 研究開発部	装置責任者 Name of responsible person 田中 伊知朗 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iBIX 実施日 Date of Experiment 2013年1月18日～1月25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.

本実験では有機非線形光学結晶として 4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl stilbazolium tosylate(DAST)結晶を用いた。DAST 結晶は、自然核発生法による育成を行った。測定に用いた結晶は以下の通りである。

- ①アニーリング DAST 結晶(J-PARC.anneal)
- ②低温測定用 DAST 結晶(LTDAST)

表1. 中性子構造解析に用いた DAST 結晶データ

ID.	縦(mm)	横(mm)	厚さ(mm)	最大長(mm)	晶形
J-PARC.anneal	3.19	2.88	0.51	4.04	単結晶
LTDAST	3.41	2.92	0.52	4.34	単結晶

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ください。)

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

本実験では、有機非線形光学結晶のレーザー耐性に対する品質を評価するために、DAST 結晶のレーザー耐性に対する品質を高める技術であるアニーリングを行った DAST 結晶(J-PARC.anneal)および事前のレーザー照射実験にて高いレーザー照射耐性を確認した DAST 結晶(LTDAST)を用いた。

測定を行うそれぞれの結晶は、アルミピンにマウントした後に x,y,z 軸調整機構付きのゴニオメータヘッドに固定し、iBIX の三軸型ゴニオメータの回転中心にマウントした。測定時の入射中性子の波長領域はテールカッターの回転位相を調整することで、ファーストフレームである 0.7~4.0 Åを選択した。結合型減速材からスーパーミラーガイド管によって本体遮蔽体内に導入された中性子ビームは、ガイド管出口下流および試料直前に設置された LiF スリットにより、ビーム発散角 $\pm 0.2^\circ$  となるように整形した。また、中性子ビームの空気散乱によるバックグラウンドを低減させるために、試料位置での中性子ビームサイズは測定試料がちょうど完浴する 5 mm  $\phi$  となるようにスリットを選択した。中性子回折の検出器は、30 台の波長変換ファイバー型 2次元検出器(総立体角:19.5 %)を用いた。検出器面外周には試料中心外からの散乱を防ぐために B<sub>4</sub>C 製のフード型コリメータを設置し、バックグラウンドの低減を図った。J-PARC の運転は、加速器出力 300 kW、パルス周期 25Hz であった。

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

構造精密化に必要な反射データを収集できるように、測定条件をもとに反射収率シミュレーションを行い、測定セッティング数およびそれぞれのセッティングにおける結晶方位を決定した。その結果、J-PARC.anneal 結晶では、1 セッティングあたり 2 時間の露光時間で計 38 セッティング、LTDAST 結晶では、1 セッティングあたり 2 時間の露光時間で計 37 セッティングの TOF 回折パターンの測定を行った。

中性子回折実験の条件を下記に示す。

### ① J-PARC.anneal 結晶

アニーリングによる温度因子の変化を捉えるため、300 K にて測定

測定時間: 2 hour/frame / 0.8 (中性子照射実時間) × 38 frame = 60.8 hour

### ② LTDAST 結晶

DAST 結晶の温度因子がダイナミック回転振動運動に由来するか、静的な不整列に由来するのかを特定するために、100 K まで冷却して測定

冷却速度は、293K から 100K まで 1.0 K/min の速度で冷却した。

測定時間: 2 hour/frame / 0.8 (中性子照射実時間) × 37 frame = 59.2 hour

中性子照射時間合計: 120 hour

DAST 結晶へのアニーリング処理は、レーザー照射耐性を向上させる技術として実験的にその効果が確認されている。また、結晶構造解析による結晶評価法として、中性子構造解析による水素原子の温度因子と結晶品質に関連性があることが示唆されており、平成 19 年度上期トライアルユース利用では、第一化学薬品株式会社より JRR-3 の BIX-3 を用いて中性子構造解析を実施されている(受付番号6)。その結果、結晶構造パラメータ、および、DAST 結晶中の水素原子位置を規則構造として特定し、各原子の熱振動を異方性温度因子として得られている。そこで本課題では、アニーリングを行った DAST 結晶の水素原子情報に着目した詳細な解析を行い、アニーリング処理による DAST 結晶構造の相違の確認、低温測定による温度因子の動的な解析を行うことで、DAST 結晶の実用的な品質と水素原子情報を結びつけた結晶品質の比較を行った。

### データ処理

得られた TOF 回折パターンは iBIX 用に開発された TOF 回折データ処理ソフト STARGazer を用いて以下の処理を行った。まず、装置グループから提供された補正データ(バナジウムの非干渉性散乱データ)を用いて、全 30 台の検出器について、入射中性子強度の波長依存性と検出器感度の位置および波長依存性の補正を行うとともに、ヒストグラムデータを作成した。このすべてのセッティングおよび検出器のヒストグラムデータについて、ピークサーチ、結晶方位および格子定数の決定、指数付け、UB 行列の精密化および反射強度の積分を行った。

J-PARC.anneal 結晶については、30 検出器、38 セッティングのデータについて、上記すべての処理を行い、図 1 に示すように構造精密化を進めるためのデータが収集できた。また、LTDAST 結晶についても、30 検出器 37 セッティングのデータについて、上記すべての処理を行い、図 1 に示すように構造精密化を進めるためのデータが収集できた。それぞれの結晶における目視での分解能として  $d=0.7$  Å 程度の積分強度データが得られた。現在、得られた積分強度データを用いて、構造の精密化を進めており、それぞれの結晶構造を特定した後、結晶条件ごとに結晶構造の比較を行う。

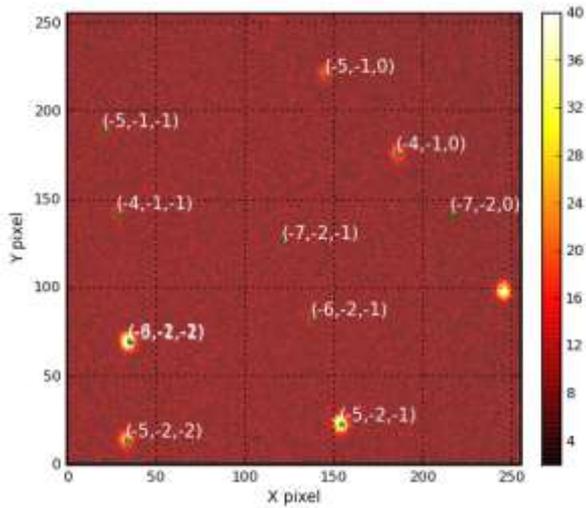


図 1.J-PARC.anneal 結晶の中性子回折像  
 検出器#26、Run No. 12003

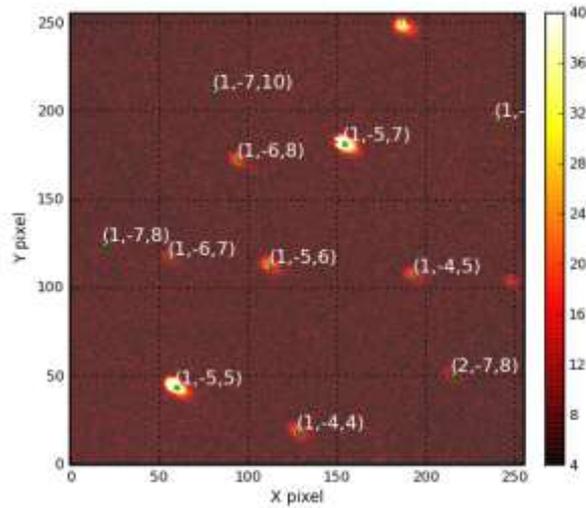


図 2.LTDAST 結晶の中性子回折像  
 検出器#26、Run No. 12060