 <b>茨城県</b> IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>	提出日(Date of Report) 平成29年1月18日
課題番号(Project No.) 2016AX0001 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折を用いたスクロースの極低温単結晶解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 大橋 タケル 所属(Affiliation) 株式会社 IHI 技術開発本部	装置責任者(Name of responsible person) 日下 勝弘 装置名(Name of Instrument : BL No.) 茨城県生命物質構造解析装置:BL-3 実施日(Date of Experiment) 平成28年6月16日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<b>1. 実験目的(Objectives of experiment)</b>
<p>テラヘルツ波を検査・分析技術として利用するためには被検査物から得られるテラヘルツ波スペクトルがどのように放出されるかを詳細に把握する必要がある。テラヘルツ波を用いた新しい分光分析技術の開発のためには比較的low分子で構成されているスクロース分子構造データが極めて参考となる。それ故、スクロース単結晶の精密構造を知るために中性子ビームを用いて回折実験を行う。</p>

<b>2. 試料及び実験方法</b> Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<b>2.1 試料 (sample(s))</b> 試料は、大型スクロース単結晶の劈開により準備され、寸法は約 $3 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ である。  <b>2.2 実験方法(Experimental procedure)</b> J-PARC/MLFのBL-3に設置されている茨城県生命物質構造解析装置(iBIX)を利用して行った。本測定に先立ち、3個の試料について結晶性の良否チェックを行なって最良質な試料を選択した。選択した試料を低温窒素ガス吹き付け法により143Kまで冷却した。なお冷却の際、結晶が大きくて結晶にひび割れ等が発生する危険性もあることから、冷却速度を通常より遅い7.5K/分にて冷却した。更に、冷却過程でひび割れ等が導入されていないことを確認するために、再度の入念な結晶チェックを行った。その結果、回折点の形状等には異常が見られなかった。そこで、試料の方位を定める軸 $\omega$ 、 $\chi$ 、 $\phi$ の組み合わせで計70組に渡って、単結晶回折測定を実施した。

### 3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

測定したスクロース単結晶の回折データのリダクションを茨城県生命物質構造解析装置（iBIX）用の STARGazer プログラムを用いて図 1 に示す手順で行った。得られた 8 千個を上回る構造因子 hkIF データ群を基に結晶構造の精密化を行った。なお精密化に際して、測定試料のサイズが大きく且つ結晶性に優れているので回折強度に消衰効果の補正を、また、パルス型中性子源から放出される波長の異なる中性子を利用することから消衰効果の波長依存性を組み入れて行った。先ず消衰効果の補正無し、等方性温度因子の条件下に於いて精密化を行った。その結果、精密化度の指標となる  $R_{\text{factor}}$  は 12.1% となった。引き続き、消衰効果補正を取り入れた精密化の結果、 $R_{\text{factor}}$  は 11.5% と小さくなった。更に、非等方性温度因子を導入した精密化を行った結果、 $R_{\text{factor}}$  が 9.2% まで低下した。それ故、スクロースの構造を精度良く解析出来たと捉えている。

143K におけるスクロース結晶の空間群は  $P2_1$ 、格子定数は、 $a = 7.7112 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.6555 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.8015 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.891^\circ$  である。得られたスクロースの分子構造を図 2 に示す。図中の茶色、白色、赤色で示した 50% 占有確率楕円体はそれぞれ炭素、水素、酸素の原子核の温度因子の大きさを示す。この図から、143K の低温に於いても水素原子の温度因子が他原子のそれに比較して大きく、また、図中の黄色矢印で示した水素原子の温度因子の異方性が他の水素原子のそれに比較して著しいことも分かった。

本実験で得られた分子構造（原子核の配列）及び X 線から求めたそれ（電子の配列）との比較検討、更に第一原理計算に基づく分子構造及び動力学的データを参考にして、被検査物から発するテラヘルツ波スペクトルについての理解をさらに深める所存である。

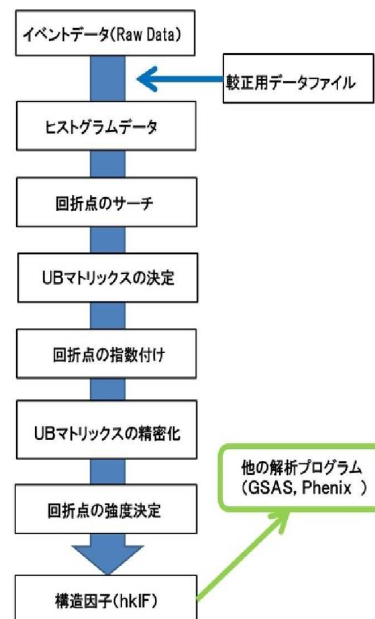


図 1. データリダクションの流れ

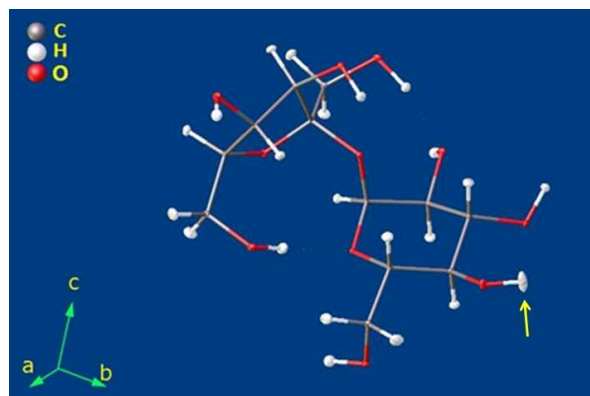


図 2. スクロースの分子構造  
(茶：炭素、白：水素、赤：酸素)

### 4. 結論(Conclusions)

城県生命物質構造解析装置（iBIX）を用いて比較的 low 分子であるスクロース単結晶の回折データを取得し、スクロースの結晶構造を高精度で決定することが出来た。

・143K の低温に於いても、水素原子の非等方性温度因子が大きいことが明らかになった。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

本研究は、テラヘルツ領域のスペクトル分析技術が低分子の同定などに応用されることから産業利用のみならず社会的貢献も見込まれるので、極めて重要である。また、本実験は被検査物から発するテラヘルツ波スペクトルを理解するための基礎の基礎であり学術的価値も高い。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 <sup>(*1)</sup> Publication style <sup>(*1)</sup>	b) 発表先(誌名、講演先) <sup>(*2)</sup> Publication/Meeting information <sup>(*2)</sup> (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 <sup>(*3)</sup> Date of paper submission or presentation <sup>(*3)</sup>
現時点で論文発表の予定はない。		

【記入要領】(Instructions)

(\*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(\*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(\*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)

スクロースの結晶構造については古くから学術論文発表がなされており、本実験で得られた結晶構造データを即論文発表という域にまだ達していない。しかし、得られた成果はテラヘルツ領域スペクトルの理解度増進に役立ち、延べては産業界及び社会に貢献すると見込まれるので、本成果を弊社の基礎データとして管理すると共に他の関連部署にも報告し、共に利活用する。