イメージングプレートを利用した合成高分子の2次元中性子回折像測定ならびに水素原子位置の抽出：中性子，X線，電子線構造解析結果を比較して

田代孝二^{1*}，田中伊知朗²，大原高志^{2, 3}，新村信雄^{2, 4}
藤原悟²，栗原和男²，釜江俊也¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科 ² 日本原子力研究所中性子利用研究センター

³ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 ⁴ 茨城大学工学部

Extraction of Hydrogen-Atom Positions of Synthetic Polymers from the 2-Dimensional Neutron Diffraction Pattern Taken by an Imaging Plate System: A Comparison of Structure Information Analyzed by Neutron, X-ray, and Electron Diffraction Data

Kohji Tashiro^{1*}，Ichiro Tanaka²，Takashi Oohara^{2, 3}，Nobuo Niimura^{2, 4}
Satoru Fujiwara²，Kazuo Kurihara²，Toshiya Kamae¹

¹ Graduate School of Science, Osaka University, ² Japan Atomic Energy Research Institute,

³ High Energy Accelerator Research Organization, ⁴ Department of Technology, Ibaraki University

ABSTRACT

2-Dimensional wide-angle neutron diffraction patterns have been measured successfully for the uniaxially-oriented samples of fully-deuterated and fully-hydrogenous polyethylene by using BIX-3 imaging plate system installed at the Japan Atomic Energy Research Institute. These data were analyzed in detail and the calculation of Fourier maps allowed us to extract the positions of hydrogen atoms in the crystal lattice accurately. The structural parameters obtained after refinement were compared with those derived from the X-ray and electron diffraction experiments as well as the computer simulation result. The accurate determination of hydrogen atomic position by neutron technique makes it possible to perform the exact prediction of physical properties of polymer crystals in a quantitative manner.

Keywords: *Neutron imaging plate; Fiber diagram; Polyethylene; Hydrogen atom position; X-ray diffraction; Electron diffraction; Computer simulation*

1. はじめに

合成高分子は結晶領域と非晶領域が複雑に集合した材料である。中でも結晶領域の構造と物性との関わりを分子レベルから定量的に議論することは、高分子材料が極限として取り得る物性の予測の上で極めて重要である。具体的には、結晶格子中における各原子の精確な位置情報と原子間相互作用に関する情報に基づき、弾性定数や状態密度など様々の物理量を計算する[1]。

ここで注意すべき重要な点は、分子鎖が平行配列した高分子結晶においては隣接分子鎖の水素原子間相互作用が最も強く、かつ最も多く存在することである。にも拘わらず、例えば弾性定数異方性を計算しようとする場合、水素原子を無視し、CH₂基を *united atom* として一つの原子に丸め込んでしまうなどのことが良く行われる。しかし *united atom* 間の相互作用と、水素原子と炭素原子とを区別して見積もった相互作用とを比べてみると、全体としての異方性が全く異なる。

り、従って弾性定数異方性の計算結果も全く違って来る。もちろん、後者の方が実測を上手く説明できる。このように高分子結晶の物性予測の上で水素原子の位置が極めて重要となってくるわけであるが、残念ながら水素原子位置の正確な決定は極めて難しい。X 線構造解析によって何とかしようとしても、数千個の反射を与える低分子単結晶ですら困難な水素原子位置の決定が、十数個から数十個のブロードな反射しか与えない高分子結晶ではほとんど不可能に近い。かつて我々は、最も構造の単純なポリエチレン結晶についてイメージングプレートを利用した X 線回折測定を行い、水素原子位置の抽出に成功した[2, 3]。しかしその位置の妥当な精密化はできなかった。電子線回折によっても水素原子の抽出が行われているが[4 - 6]、多重反射効果の影響で立体化学的におかしな結果になってしまう。低分子結晶[7]やタンパク質結晶[8 - 10]で試みられているように、重水素化試料を用いた干渉性中性子散乱の測定以外にはなさそうである。しかし測定対象は単結晶から遥かに懸け離れた部分結晶性試料である。もともと数少ない反射をどれだけ沢山集めることができるか？しかも互いに重なりあったブロードな反射の強度を如何に精確に定量できるか？これらの解決がキーポイントになる。高分子試料に関する中性子回折データ解析について従来の研究を顧みると、1975 年に Avitabile らが重水素化ポリエチレンについて中性子構造解析を報告している[11]。しかし得られた答えは構造化学的に見ておかしな結果であった。数年前に高橋は一軸配向させた重水素化ポリエチレン試料について、一次元検出器 (TAS-2 システム) を用いた中性子測定を行い、結晶構造の温度依存性を求めている[12]。しかしながら測定は赤道線反射だけに限定されており構造パラメータの数に比べると必ずしも十分な数の反射とは言えない。しかも分子鎖を、水素原子位置を標準値に固定した剛体として扱っており、残念ながら水素原子抽出という中性子のメリットを生かしていない。Langan らは重水素化セルロース繊維について 4 軸回折装置を使って広い逆格子空間をスキャンし、2 次元回折像に相当するパターンを得、水素結合における水素原子位置を求めている[13]。これまでに我々は、X 線回折および電子線回折において、定量性の高いイメージングプレートを利用した 2 次元回折像の測定を行い、赤道線反射だけではなく高次層線反射まで出来る限り数多くの反射を集めることに努力してきた。その結果、解析精度は相当に向上した。そんな折、日本原子力研究所の新村チームが中性子回折用のイメージングプレートを開発しタンパク質結晶における水素原子位置の抽出に見事に成功していることを知った[8 - 10]。高い定量性と広いダイナミックレンジ、そして何と言っても 2 次元回折像が得られる点、イメージングプレートに勝るものはないはずで

ある。特に、反射がブロードで重なっている高分子試料にはうってつけである。本小論では、イメージングプレートシステムを利用した広角中性子回折像の測定ならびに構造解析結果についてポリエチレン試料を例として述べる。そして X 線ならびに電子線構造解析結果と比較してみることにする。

2. 配向高分子試料の 2 次元中性子回折像測定

用いた試料は全重水素化ポリエチレン (CD_2CD_2)-, HDPE- d_4) および通常の水素化ポリエチレン ($\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-}$, HDPE- h_4) で、どちらも 7 倍程度に一軸延伸したものである。中性子回折測定には日本原子力研究所 JRR-3M 原子炉設置の高分解能中性子回折装置 BIX-3 を用いた。その概略を Fig. 1 に示す[8 - 10]。円筒カメラの中央に配向試料を上から取り付ける。イメージングプレートの内側を鉛板で覆いガンマ線をカットする。また外側には B_4C 板を取り付け、外部からの中性子ノイズをカットする。測定後、イメージングプレートをカメラ下方に移動、レーザー光線照射によって潜像を読み取り、デジタルデータとして保存する。入射中性子の波長は $1.51\text{\AA}$ 。およそ 12 時間かけて配向ポリエチレンからの回折図形を測定した。それを Fig. 2 に示す。図には X 線回折像も比較のために載せてある。HDPE- d_4 および HDPE- h_4 の広角中性子回折 (WAND) 像における反射の相対強度は X 線回折 (WAXD) 像のそれとは大きく異なっている。HDPE- h_4 試料では、軽水素からの非干渉性バックグラウンドが圧倒的に強く、僅かの数の回折ピークしか観測できなかった。HDPE- d_4 試料の WAND 像は WAXD 像に匹敵するほどの質であり、イメージングプレートの素晴らしさが実感できる。

Fig. 1. A schematic illustration of neutron imaging plate camera (BIX-3).

Fig. 2. 2-Dimensional diffraction patterns taken for oriented polyethylene samples: (a) WAXD, (b) WAND for deuterated sample, and (c) WAND for hydrogenous sample. (right) observed data and (left) simulated patterns.

3. 中性子回折像による構造解析

これらの2次元像から各反射の積分強度を読み取った。データ解析にはX線回折データ解析用に我々が開発したソフトを利用した[2, 3]。反射の重なりを分離し、個々の成分に分けた後に積分強度を評価した。これらの強度データのフーリエ変換によって密度マップを求めた。計算に必要な構造因子の位相についてはX線解析によって明らかにされている炭素原子位置を用いて推定した。フーリエマップをFig. 3に示す。ここには炭素原子の構造因子 F_c を実測構造因子から差し引いた、いわゆる差合成($F_o - F_c$)の計算結果も示してある。HDPE-d₄試料では炭素原子位置に加えて水素原子位置が極めて明瞭に浮かび出てきた。また水素原子に対する散乱因子がマイナスのHDPE-h₄試料の場合にはマイナスのピークとして水素原子が認められた。これらの

位置情報を初期値として最小二乗法により構造の精密化を試みた。精密化には、炭素および水素原子の座標と等方性温度因子そしてスケール因子を変数とした。HDPE-d₄試料の場合、解析に用いた反射総数29個に対して最終的な信頼度因子は13.5%であった。得られた構造パラメータをTable 1に示す。結晶構造をFig. 4に示す。

4. 中性子、X線、電子線に基づく構造解析結果の比較

Table 1には、溶液から成長させた高分子単結晶について行った電子線回折実験(イメージングプレート使用)の結果も示してある。Fig. 5に示すように、シャープな反射が45個も得られ、差合成の結果、水素原子位置がはっきりと抽出できた。干渉性中性子散乱の場合と同じく、電子線に対する水素原子の散乱能は広角散乱領域まで減衰が少なく、水素原子位置の抽出はX線

Fig. 3. Fourier neutron density maps obtained from the WAND data taken for uniaxially-oriented polyethylene samples: (upper) HDPE-d₄ and (lower) HDPE-h₄.

Fig. 4. Crystal structure of orthorhombic polyethylene.

の場合よりもはるかに明瞭であった。しかし反射の数が多いにもかかわらず、精密化の結果得られた構造パラメータは立体化学的にみてもおかしい。例えば C-H 結合長が 1.3 Å, C-C-C 結合角が 115° と大きすぎる。電子線構造解析は Dorset [4, 5], 小川ら [6] によっても行われており、やはり奇妙な結果が得られている(エネルギー最小化計算で得られる値は, C-C = 1.53 Å, C-H = 1.11 Å, C-C-C = 112.7° である)。これは、単結晶中で電

子線の多重反射が起こり本来の強度値が大きく変調されるためである。イメージングプレートを用いた X 線回折実験では第 2 層線まで合計 68 個の反射を集め、信頼度因子も 11.8% であった。しかし精密化では水素原子位置は収斂せず、標準位置に戻さざるを得なかった。水素の原子散乱因子が炭素原子に比べて 1/6 と小さく、かつ広角散乱域における大きな減衰が効いているようである。X 線および電子線の結果に比べると、

Table 1. Molecular Parameters of Polyethylene Obtained by WAND, WAXD, and ED Data Analyses

Method	C-C ^a	C-C-C	C-H ^d	H-C-H	$B_{\text{iso}}(\text{C})$	$B_{\text{iso}}(\text{H})$	ϕ^e
WAND ^b	1.530(23) ^c	112.6(21)	1.102(45)	107.3(57)	4.19(83)	8.70(118)	42.4(33)
WAXD	1.537 (8)	111.7 (7)	1.100(fix)	108.1(fix)	4.73(80)	7.97(fix)	44.0 (9)
ED	1.506(10)	115.3(19)	1.323(10)	105.2(16)	7.12(68)	13.8(41)	44.0 (1)

^a Units: [C-C, C-H] Å, [C-C-C, H-C-H, ϕ] degree, [B_{iso}] (isotropic temperature factor) Å²

^b WAND: for deuterated polyethylene sample.

^c For example, 1.530 (23) means 1.530 ± 0.023 Å.

^d The averaged value between C-H₁ and C-H₂.

^e The setting angle of a zigzag chain measured from the b axis.

Fig. 5. (a) (hk0) electron diffraction pattern and (b) $F_o - F_c$ electrostatic potential map obtained for a polyethylene single crystal grown from the solution.

中性子回折データに基づく解析では水素原子位置をふらせても上手く収斂し、得られた結果も立体化学的に妥当である。標準偏差が多少大きいのは今回集めた反射総数が少ないためと思われる。

高分子の構造と物性との議論を行う上で水素原子位置の情報は極めて大事である。今回、全重水素化ポリエチレン試料を用いた2次元中性子回折像測定により、合成高分子の水素原子位置を初めて明瞭に決定できたが、この種の試みが様々な高分子について行われ、定量性の高い構造—物性相関議論が幅広く可能になることを期待している。

参考文献

- [1] Tashiro, K. *Progr. Polym. Sci.* **18**, 377 (1993).
- [2] Tashiro, K.; Asanaga, H.; Ishino, K.; Tazaki, R.; Kobayashi, M. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **35**, 1667 (1997).
- [3] Tashiro, K.; Ishino, K.; Ohta, T. *Polymer* **40**, 3469 (1999).
- [4] Dorset, D. L. *Structural Electron Crystallography*, Plenum Press, New York (1995).
- [5] Dorset, D. L. *Macromolecules* **14**, 1175 (1991).
- [6] Ogawa, T.; Moriguchi, S.; Isoda, S.; Kobayashi, T. *Polymer* **35**, 1132 (1994).
- [7] Wilson, C. C. *Single Crystal Neutron Diffraction from Molecular Materials*, World Scientific, New York (2000).
- [8] Niimura, N.; Karasawa, Y.; Tanaka, I.; Miyahara, J.; Akahashi, K.; Saito, H.; Koizumi, S.; Hidaka, M. *Nucl. Instrum. Methods* **A349**, 521 (1994).
- [9] Tanaka, I.; Kurihara, K.; Chatake, T.; Niimura, N. *J. Appl. Cryst.* **35**, 34 (2002).
- [10] Niimura, N.; Chatake, T.; Ostermann, A.; Kurihara, K.; Tanaka, I. *Z. Kristallogr.* **218**, 96 (2003).
- [11] Avitabile, G.; Napolitano, R.; Pirozzi, B.; Rouse, K. D.; Thomas, M. W.; Willis, B. T. M. *J. Polym. Sci., Poly. Phys. Ed.*, **13**, 351 (1975).
- [12] Takahashi, Y. *Macromolecules* **31**, 3868 (1998).
- [13] Langan, P.; Nishiyama, Y.; Chanzy, H. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9940 (1999).