

中性子構造解析による高耐性4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl stilbazolium tosylate(DAST)結晶の評価

利用者 内田 裕久¹、松尾 弘也¹、 深作 昇¹、新村 信雄²
 所属 ¹第一化学薬品株式会社、²茨城大学

1. 目的および背景

現在、優れた非線形光学定数を有する低分子有機イオン性結晶である4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl stilbazolium tosylate(DAST)結晶は、テラヘルツ(THz)波発生用の素子として期待が高まっている1)。DAST結晶によるTHz波発生では、任意の条件に設定したレーザーを結晶に照射するが、この際に、結晶内部に損傷が生ずる場合があり、結晶の品質が問題となっている2)。さらに、損傷の発生パターンには結晶による個体差があり、レーザー照射前に確実に品質を評価する方法の開発が課題となっている。

結晶品質を評価する方法として、我々は結晶構造に着目した。DAST結晶構造は、X線構造解析によって、空間群Cc、格子定数 $a[Å]=10.365$ 、 $b[Å]=11.322$ 、 $c[Å]=17.893$ 、 $[deg.]=92.24$ 、 $V[Å^3]=2098.2$ 、 $Z=4$ と報告されている3)。しかし、既存のX線結晶構造解析結果では、品質評価法については報告されていないため、中性子構造解析による水素原子情報に品質評価法構築の可能性がある。

本研究課題では、有機非線形光学結晶であるDAST結晶の実用的な品質と水素原子情報に着目した品質評価法構築の可能性を判断するために、水素原子情報を容易に観測できる中性子構造解析によってどの程度の精度および測定時間で水素原子の構造情報を得られるか確認することを目的とした。

文献

- 1) H.Nakanishi,H.Matsuda,S.Okada and M.Kato:Proc.MRS Int.Meet.Advanced Materials 1(1989)97.
- 2) Y. Takahashi, K. Sugiyama, S. Brahadeeswaran, S. Onzuka, T. Kamimura, M. Yoshimura, Y. Mori, K. Yoshida and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 318-323
- 3) S.R.Marder,J.W.Perry and C.P.Yakymyshyn:Chem.Mater.6(1994)1137.

2. 中性子構造解析実験条件および結果

中性子構造解析では、自然核発生法にて育成を行ったDAST結晶を用いた。回折測定に用いた結晶の大きさを表1に示す。中性子回折測定はJRR-3のBIX-3を用いて行った。結晶の方位を手動で変えながら、全部で3通りの方位について、 1.5° の振動写真をそれぞれ120枚、60枚、60枚ずつ測定した。1枚当りの露光時間は10分とし、測定時間は30時間であった。6493個のブラッグ反射を測定し、そのうち独立反射は2023個であった。得られた回折データを元にSHELXLを用いて構造解析を行ったところ、 $R=10.2\%$ という結果が得られた。

中性子構造解析より得られた結晶構造を図1に示す。本測定より得られた結晶構造パラメーターは、空間群Cc、格子定数 $a[Å]=10.318$ 、 $b[Å]=11.284$ 、 $c[Å]=17.811$ 、 $[deg.]=92.25$ 、 $V[Å^3]=2072.11$ 、 $Z=4$ であった。また、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求めることができた。

表1. 中性子構造解析用結晶データ

縦(mm)	横(mm)	厚さ(mm)	体積(mm ³)	晶形
3.19	2.88	0.51	4.69	単結晶

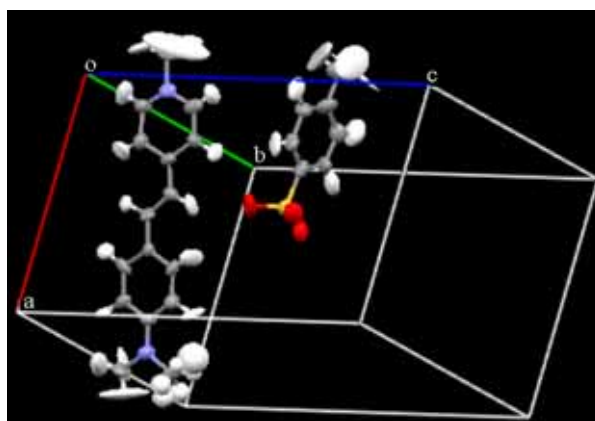


図1. 中性子構造解析によるDAST結晶構造
 図中の線分oa(赤)はa軸、線分ob(緑)はb軸、線分oc(青)はc軸を示す。

3. まとめおよび今後の予定

中性子構造解析により、実用的な測定時間でDAST結晶構造における水素原子の位置を特定することができた。今後は、水素原子情報に着目した詳細な解析および追加の検討実験を行い、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評価法の構築を目指したい。