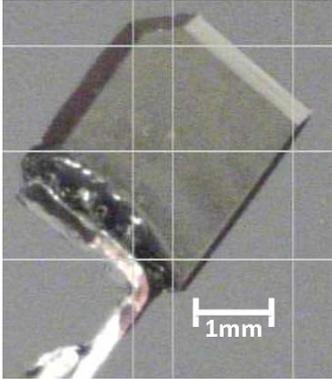


 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2010年4月29日
課題番号 Project No. 2009BX0002 実験課題名 Title of experiment 中性子構造解析による高品質有機非線形光学結晶の比較評価 実験責任者名 Name of principal investigator 大隅 孝志 所属 Affiliation アークレイ株式会社	装置責任者 Name of responsible person 田中 伊知朗 装置名 Name of Instrument/(BL No.) i-BIX 実施日 Date of Experiment 2010年1月18日～20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.																		
<p>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。結晶育成は、徐冷法による自然核発生法を行った。測定に用いた結晶を以下に示す(表1)。</p> <p>①アニーリング結晶(J-PARC.anneal)                  ②リファレンス結晶(J-PARC.ref)</p> <p style="text-align: center;">表1. 中性子構造解析に用いた DAST 結晶データ</p> <table border="1" data-bbox="277 1120 1310 1276"> <thead> <tr> <th>ID.</th> <th>縦(mm)</th> <th>横(mm)</th> <th>厚さ(mm)</th> <th>最大長(mm)</th> <th>晶形</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>J-PARC.anneal</td> <td>3.19</td> <td>2.88</td> <td>0.51</td> <td>4.04</td> <td>単結晶</td> </tr> <tr> <td>J-PARC.ref</td> <td>3.76</td> <td>3.33</td> <td>0.52</td> <td>4.78</td> <td>単結晶</td> </tr> </tbody> </table>	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	J-PARC.ref	3.76	3.33	0.52	4.78	単結晶
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													
J-PARC.ref	3.76	3.33	0.52	4.78	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。)
<p>Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.</p> <p>本実験では、有機非線形光学結晶に対するレーザー照射耐性を評価するために、アニーリング処理を行った 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りファレンス結晶(J-PARC.ref)を用いた。</p> <p>測定を行う結晶は、アルミピンにマウントした試料を 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(図1)。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 0.5~4 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±0.2° 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 5mm φ となるようにスリットを選択した。</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p style="text-align: right;">図1.DAST 単結晶試料</p>

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

検出器を含めた回折計を図2に示す。14台の波長変換ファイバー型2次元検出器(総立体角:9.11%)は、有機分子結晶で高い測定効率を実現できるよう配置した。試料-検出器間距離( $L_2$ )は 490 mmである。検出器面外周には試料中心外からの散乱を防ぐために $B_4C$ 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 120kW、パルス周期 25Hzであった。



図2 検出器配置

(図中の数字は検出器番号を示す)

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。各結晶の測定条件および得られた格子定数を表2に示す。

J-PARC.ref 結晶の測定温度は、温度因子の挙動解析(動的(dynamic)な温度因子または静的(static)な温度因子)を行うために、結晶を 6.43K/min の速度で 293K から 100K まで冷却しながら測定を行った。

表2 各結晶の測定条件

試料名	測定時間 (h/setting)	セッティング数 (setting)	測定温度 (K)	Run No.
J-PARC.anneal	0.5	30setting (10setting × 3 軸回転 + $\alpha$ )	300	7186~7215
J-PARC.ref	0.4	12setting	100	7215~7228

得られた TOF 回折パターンの一例を図3に示す。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、それぞれの検出器について、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。得られた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。その結果、12 検出器、30 セッティングのデータについて、すべての処理を完了することができ、 $d=0.8 \text{ \AA}$  程度の分解能の積分強度データを得ることができた。J-PARC.anneal 結晶の格子定数は、 $a[\text{\AA}]=10.306$ 、 $b[\text{\AA}]=11.273$ 、 $c[\text{\AA}]=17.779$ 、 $\beta[\text{deg.}]=92.34$  であった。

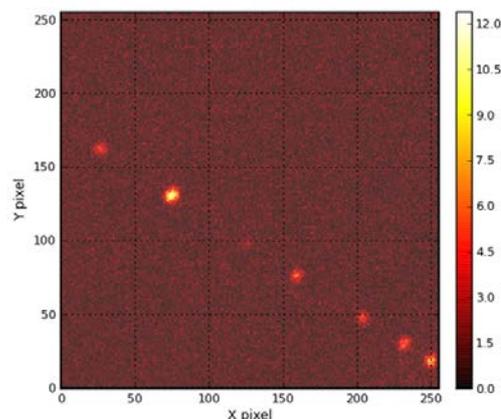


図3 DAST 結晶の TOF 回折データ

( x-y map, Run#7188 det#9)

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、各結晶のデータ解析が終了次第、結晶の品質と分子構造の関連性、温度因子比較によるレーザー照射耐性の比較評価を行う。