

粉末未知結晶構造解析によるスコポラミン臭化水素酸塩の 脱水・水和挙動の解明

Dehydration/Hydration mechanism of Scopolamine hydrobromide investigated by SDPD

上野拓哉、関根あき子、植草秀裕(東工大理学院)

医薬品水和物結晶の脱水転移による結晶構造変化は、安定性や吸湿性、溶解性などの医薬品としての重要な物性の変化をもたらす。脱水転移の挙動は結晶構造の大きな変化を伴うものや構造を保ちながら起こるもの、アモルファス化をするものと様々であり、大変興味深い現象であるとともにその解明をする上で結晶構造解析が重要である。

抗コリン薬であるスコポラミン臭化水素酸塩では、水和形態の1つとして1.5水和物の結晶構造が報告されている。この1.5水和物粉末結晶について湿度に対する重量変化を調べた結果、低湿度下で最大1分子の非化学量論的かつ可逆的な脱水和を起こすことが明らかになった(図1)。本研究では、相対湿度3%下に置いた1.5

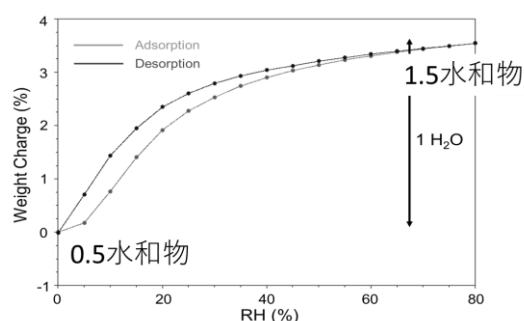


図1. 1.5水和物の水蒸気吸着等温線

水和物粉末結晶について PF BL-4B2 の検出器多連装型粉末回折計を用いて高分解能粉末X線回折データを測定し、実空間法による未知結晶構造解析を行うことで低水和相である0.5水和物の結晶構造を決定した。

0.5水和物結晶の構造解析を行った結果、1.5水和物の同形脱溶媒和物であった。1.5水和物には水分子A(対称軸上・0.5分子)とB(1分子)が存在していた一方、0.5水和物では脱水和により水分子Bのみが脱離して空洞を生じていた(図2)。この選択的な脱離は水分子Bの結晶構造での水素結合本数の少なさや、水素結合距離の長さに起因する。この時、水分子Bが脱離してもスコポラミン分子やBr⁻を結ぶ結晶全体の水素結合ネットワークが保たれることから、結晶構造変化を伴わない脱水和および水和が起こったと考えられる。

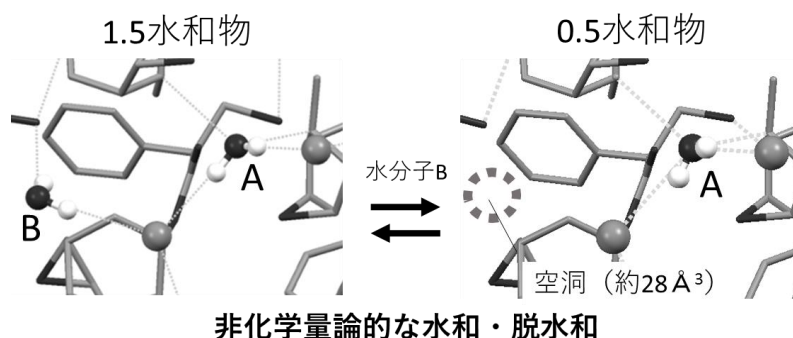


図2. 1.5水和物および0.5水和物結晶における水分子

Br を含む DNA 関連分子の内殻電子状態の研究**Electronic states of DNA related molecules
containing a Br atom**平戸未彩紀^{1,2}、横谷明德^{2,3}、馬場祐治⁴、藤井健太郎²1 茨城大学・理学部、2 量研機構、3、茨城大学大学院・理工学研究科 4、
原子力研究開発機構

臭素原子 (Br) を取り込ませた DNA を持つ細胞は、放射線照射に対して高い感受性を示すことが、様々な細胞を用いた研究により報告されている。Br を持たない正常な DNA と比較すると、Br が存在することにより DNA の放射線損傷の量や質が異なることが予想されるが、物理・化学的メカニズムは未解明である。Bruracil (BrU) の酸化還元電位が他の塩基と比較して小さいため、通常では DNA 損傷を作らない水和電子と DNA が反応した後に、電荷が BrU に移動し損傷を形成するメカニズムが、モンテカルロシミュレーション研究により提唱されている 1)。そこで私たちは Br 原子が存在することで、DNA 関連分子の電子状態に変化が生じると考えた。本研究の目的は、X 線光電子分光法 (XPS)・X 線吸収端微細構造 (XANES) 解析により Br 関連分子の内殻準位の電子状態の変化を明らかにすることである。試料として、BrU 及び Bromodeoxyuridine monophosphate (BrdUMP) と、Br を含まない Thymidine monophosphate (TMP) を用いた。XPS によりそれぞれの試料の光電子の結合エネルギーを、XANAS 解析により C、N、O の吸収端エネルギーを比較したが、結果から Br の有無では違いがなかった。このことから、Br は内殻レベルの準位に違いを与えないと結論された。一方、価電子状態に変化が生じることが予想されるため、今後は価電子状態について検証を行っていく。

1) Watanabe R, Nikjoo H. Int. J. Radiat. Biol. 78, 953-66 (2002).

光電子ホログラフィーによる $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ の原子サイト解析

Atomic Site Analysis of $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ by Photoelectron Holography

角田了¹、堀江理恵²、室隆桂之³、松下智裕³、深見駿⁴、松田博之⁴、
堀金和正²、小林夏野^{1,2}、春山雄一⁵、大門寛⁴、秋光純²

1 岡山大院自然、2 岡山大基礎研、3 高輝度光科学研究センター、
4 奈良先端大物質、5 兵庫県立大高度研

イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 は、銅酸化物高温超伝導体の母物質 La_2CuO_4 と類似した結晶構造を有し、Ir の t_{2g} 軌道がスピン軌道相互作用により分裂することで、同じく反強磁性絶縁体状態となる[1]。約 20% の電子ドーピングにより超伝導の発現が期待されているが、未だ超伝導化には至っていない[2]。そこで、我々は、 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ (仕込み比 $x = 0.2$) 単結晶を育成し、光電子ホログラフィーによる原子サイト解析を行い、超伝導に至らない原因を究明し、超伝導探索の手がかりを得ることを目的とした。

本研究では、SPring-8 BL25SU に設置の新しい高エネルギー分解能・広取り込み立体角の2次元表示型光電子分析器 RFA(Retarding Field Analyzer)[3]により、 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ ($x = 0.2$) 単結晶の光電子ホログラムを測定した。

各構成元素の準位において、光電子ホログラフィー測定に適したものとして、Sr 3d, La 5s, Ir 4f, O KLL を選択して測定を行った。図 1、図 2 で示すように、測定された Sr 3d 光電子ホログラムはシミュレーション結果と合致している。同様に、他の各準位においてもシミュレーション結果と合致する測定結果が得られた。発表では原子サイト解析の結果について、より詳細に議論する。

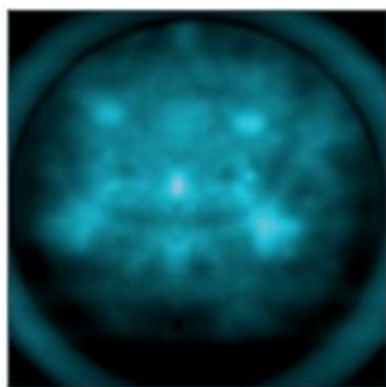


図 1 測定された Sr 3d
光電子ホログラム

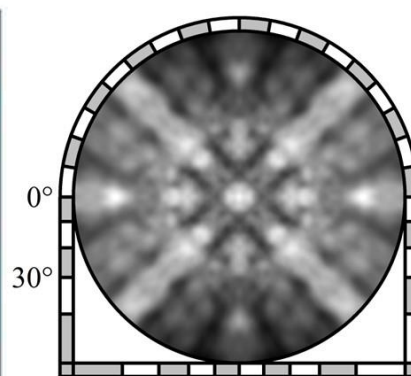


図 2 Sr 3d 光電子ホログラムのシミュレーション

参考文献

- [1] B. J. Kim *et al.*, Science **323**, 1329 (2009).
- [2] H. Watanabe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 027002 (2013).
- [3] T. Muro *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **88**, 123106 (2017).

新構造型プロトン伝導体の発見と構造解析 Discovery and Structure Analysis of a New Structure-Type Proton Conductor

○白岩 大祐・城戸 誉芳・藤井 孝太郎・丹羽 栄貴・八島 正知 (東京工業大学)

【緒言】プロトン伝導体はプロトン導電性セラミック燃料電池等への応用が期待されている。高いイオン伝導度は特定の結晶構造において発現するので、新構造型のイオン伝導体の探索は重要な研究課題である。近年報告された新構造型のペロブスカイト関連物質 (図1 左) はプロトン伝導体 NdScO_3 と似た構造であることから新構造型のプロトン伝導体であることが期待される。本研究では新物質とその固溶体が新構造型のプロトン伝導体であること、中性子回折によりプロトンの位置と占有率を決めることを目的としている。

【実験方法】新物質を固相反応法により合成した。原料の混合粉末を空气中 1000°C で12時間仮焼、 1370°C で24時間本焼した。実験室系 X 線粉末回折データのルベール解析により、生成相を調べた。J-PARC SPICA で測定した中性子粉末回折データ (課題番号 2017L1300) のリートベルト解析により結晶構造を調べた。得られた構造モデルの妥当性を評価するため、DFT 計算による構造最適化と結合原子価法に基づく水素イオンのエネルギー計算 (BVE) を行った。直流四端子法により電気伝導度を測定した。可視・紫外分光法によりバンドギャップを調べた。

【結果・考察】すべての試料は主として直方相からなっていた。全電気伝導率の酸素分圧依存性を調べたところ (図. 2)、酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ が 10^{-19} atm から 10^{-12} atm の $P(\text{O}_2)$ 範囲では、全電気伝導度は $P(\text{O}_2)$ に依らず一定であること、光学バンドギャップが広く、乾燥ガス雰囲気より湿潤ガス雰囲気の伝導度が高いことから、プロトンが支配的なキャリアであると考えられる。したがって、新物質が新構造型のプロトン伝導体であることがわかった。中性子回折データの結晶構造解析からドーピングにより酸素空孔の形成およびプロトンの位置と占有率が確認された。DFT と BVE 計算から結晶構造解析により得られた構造モデルの妥当性が支持された。プロトンは Nd 周りの酸素に結合していることが示され (図 1 右)、結晶格子内のプロトンの存在が示された。プロトン伝導度の向上は酸素空孔濃度の増加によりプロトンが入りやすくなりキャリア (プロトン) 濃度が高くなったものと考えられる。BVE 計算により b 軸に沿った拡散より a, c 軸の拡散のエネルギー障壁が低いことから、拡散は異方的な二次元拡散 (図1 右) であることが示唆された。 (a 軸方向に沿ったプロトンの移動に対するエネルギー障壁: 0.43 eV , b 軸方向: 0.79 eV , c 軸方向: 0.43 eV)

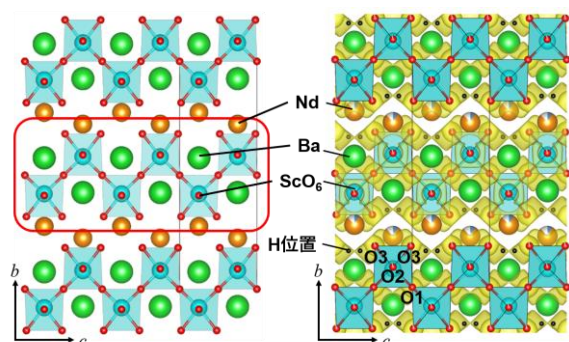


図 1. 新物質のペロブスカイト関連物質(左)と結晶構造解析により精密化した構造モデルと BVE 計算により示唆されたプロトン拡散経路 (右) 左図の枠で示した箇所が NdScO_3 と似ている

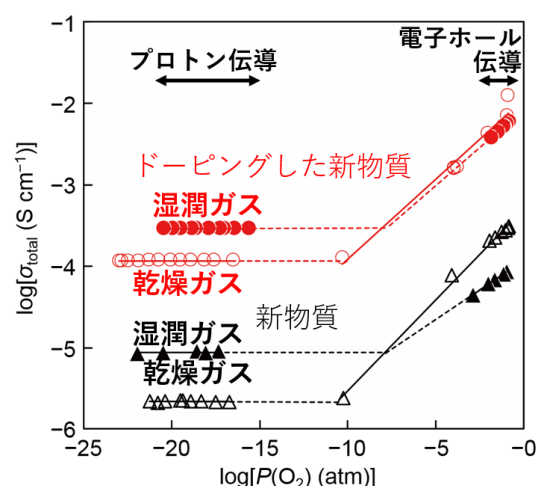


図 2. 全電気伝導度の酸素分圧依存性

TREPD法を用いた Ag(001)上VO極薄膜の構造決定 Structure analysis of VO thin film on Ag(001) by using TREPD

前島 尚行¹、杉崎 裕一¹、杉本 吏輝¹、枝元 一之¹、望月 出海²
¹立教大学、²KEK 物構研

バナジウム低酸化物 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 は、薄膜化すると金属絶縁体転移を示すことが知られているが、同じ低酸化物である VO の薄膜に関しては、大気圧下での合成が困難であるため、金属絶縁体転移の研究例が無かった。近年、当研究室では Ag(100)上に酸素雰囲気中で V を蒸着し VO 超薄膜の作製に成功し、V:O=1:1 の組成を持つことを NEXAFS 測定から確かめた^[1]。また、この薄膜が(1×1)LEED パターンを示すことと VO のバルク構造が NaCl 型であることから作製した超薄膜も NaCl 型を示すことが予想される。しかし、その詳細な構造は未解明であるため最表面構造に敏感な全反射陽電子回折 (TRHEPD)測定を用いて Ag(001)上VO極薄膜の構造決定を行った。

Ag(100)は Ar+スパッタリングと 500°Cアニーリングを繰り返し行い表面清浄化した。その後、 3.7×10^{-7} Pa の酸素雰囲気下でバナジウムを蒸着し、450°Cでアニーリングを行うことにより VO 超薄膜を作成した。TRHEPD 測定は PF の SPF-A3 で行った。垂直方向の原子配列構造に敏感な一波条件と水平方向の原子配列構造にも敏感な多波条件で測定を行った。それぞれの条件での 00 回折スポットのロッキングカーブの測定を行った。Ag(100)上で、VO 薄膜が NaCl 構造を持つモデルで理論計算を行い、測定結果と比較した。

一波条件で得られたロッキングカーブを、VO 薄膜が NaCl 構造を持つモデルで理論計算した結果と比較しものを Fig.1 に示す。ピーク位置が一致しており、形状も似ていることから、VO(100)超薄膜は欠陥を持たず、その平均的な Ag-VO 層間距離は 1.84 Å であることが示唆された。さらに多波条件の結果と併せて解析を行い、構造モデルを提案する。

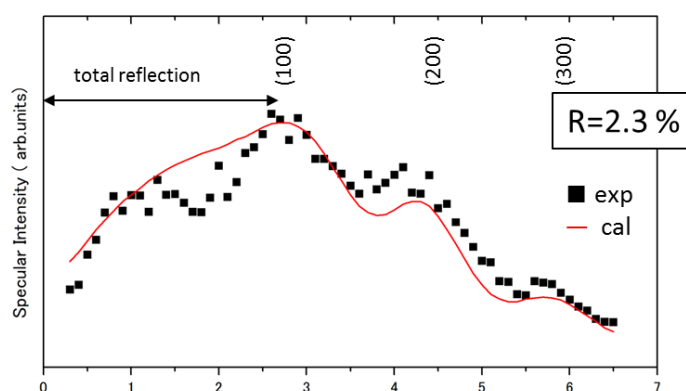


Fig.1 VO/Ag(100)の TREPD 測定の結果とモデル計算との比較

[1] T.Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys., 55, 075501 (2016).

MLF-BL20 (iMATERIA), MLF-BL08 (SuperHRPD)

イオン伝導体 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の結晶構造

Crystal structure of an ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$

日比野圭佑¹, 小堺理史², 丹羽栄貴¹, 藤井孝太郎¹,
石原達己², James R. Hester³, 八島正知¹
¹ 東京工業大学, ² 九州大学, ³ ANSTO

イオン伝導体はイオンがキャリアとなって電荷を運ぶことのできる物質であり、燃料電池やガスセンサーなどに応用される。イオン伝導体においてイオン伝導度と結晶構造は強い相関があることが知られているため、高イオン伝導体の結晶構造を調べることは重要である。本研究では、アニオンの平均価数を小さくすることで過剰アニオンが導入された高イオン伝導体 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ について中性子回折を用いて結晶構造の決定を行った。

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ は固相反応法により合成した。原料には化学量論比の La_2O_3 , LaF_3 , SrCO_3 を用い、Ar 流通下での仮焼 (750 °C, 4h) と本焼 (1000 °C, 3h) を行った。中性子回折実験は J-PARC MLF の SuperHRPD を用いて、30, 100, 200, 297 K にて行った。さらに、室温での回折実験は J-PARC MLF の iMATERIA (300 K) および ANSTO の Echidna (295 K, $\lambda \approx 1.622$ Å) においても行った。結晶構造の精密化には Z-Rietveld および RIETAN-FP を用いた。

30 K の $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の中性子回折パターンは格子間アニオンのない螢石型構造では説明できなかったため、6 種類の格子間アニオンを含む構造モデルを検討した。この結果、立方晶系の螢石型構造 (空間群型 $Fm-3m$) の 32f 位置に格子間アニオンが存在する結晶構造で回折パターンを最もよく説明できた。3つの装置で測定した室温の回折パターンに関しても同様に 32f 位置に格子間アニオンが存在する螢石型構造で説明でき、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ における格子間アニオンの存在が明らかになった。

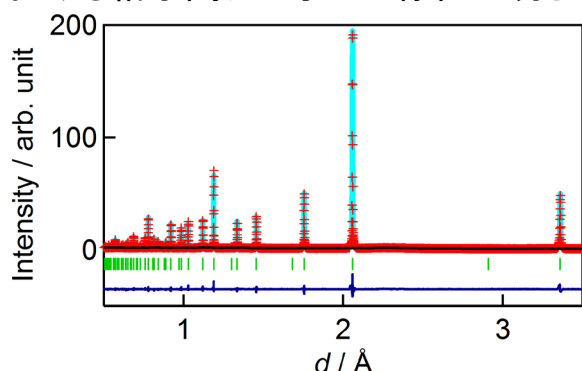


図 1 SuperHRPD により測定した $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ (30 K) の中性子粉末回折データの Rietveld 解析図形

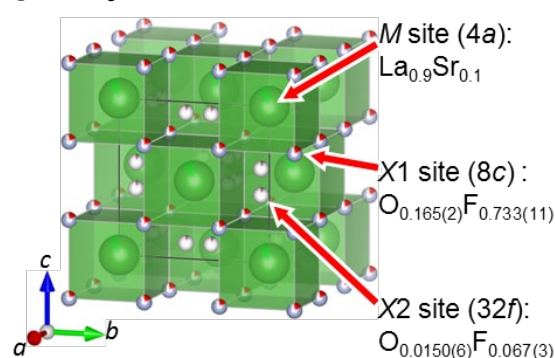


図 2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の精密化した結晶構造

**2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンズイミダゾール新規多形結晶
における温度誘起分子内プロトン移動
Temperature-induced intramolecular proton transfer
in a novel polymorph of
2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole crystal**

大原高志¹、中尾朗子²、宗像孝司²、茂吉武人²、鬼柳亮嗣¹、
花島隆泰²、細谷孝明³、原嘉昭⁴

1 原子力機構、2 CROSS、3 茨城大、4 茨城高専

分子内 OH $\cdots$ N 水素結合を持つ 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンズイミダゾール(HPBI)誘導体は、光照射によって enol 型から keto 型への励起状態プロトン移動(ESIPT)を伴う発光を示す代表的な分子である。一方、結晶状態では2種類の多形が確認され、その一方(α 型多形)では蛍光励起スペクトルが大きな温度依存性を持つことから、温度変化に誘起される分子内プロトン移動が示唆されてきた [1]。今回、我々は α 型多形の再結晶条件で同一バッチ中に析出する HPBI の新規多形結晶(γ 型多形)を発見し、 α 型多型と同様に蛍光励起スペクトルが大きな温度依存性を持つことを見出した。

γ 型多形は室温では $a=18.30\text{\AA}$, $b=4.82\text{\AA}$, $c=12.04\text{\AA}$ の直方晶系で、薄黄色の板状結晶である。温度変化に伴う分子内プロトン移動の有無を確認するため、J-PARC MLF の単結晶回折計 SENJU を用いて 90K と 298K で単結晶中性子構造解析を行った。その結果、90K では keto 型のプロトン由来の原子核散乱長密度は観測されなかったのに対し、298K では keto 型のプロトン由来と思われる原子核散乱長密度が観測された。一方、 α 型多形についても 4K と 298K で単結晶中性子構造解析を行ったが、keto 型のプロトン由来の密度は観測されなかった。

α 型および γ 型多形のいずれでも、HPBI 分子の OH は隣接する分子の NH と分子間 NH $\cdots$ O 水素結合を形成するが、それらの構造から γ 型では α 型に比べてより強い分子間 NH $\cdots$ O 水素結合を形成していると考えられる。この分子間水素結合が enol 型と keto 型の間の障壁低下に寄与することで温度変化によるプロトン移動が可能になったと考えられる。

[1] H. Konoshima, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 16448.

XAFS 測定による模擬廃棄物ガラス中のウラン原子価評価 Evaluation of uranium valence in simulated waste glass samples by using XAFS measurement

永井崇之¹、岡本芳浩²、秋山大輔³、佐藤修彰³

1 JAEA 核サ研、2 JAEA 物質科学 C、3 東北大多元研

我々は、ガラス固化体の基本組成であるホウケイ酸ガラスを対象に、ガラス組成や溶融条件によるガラス中のウラン化学状態を、放射光 XAFS 測定による評価研究を進めている。これまでにシリカ(SiO_2)と酸化ホウ素(B_2O_3)のモル比を変えたウラン含有ガラスを作製し、ウランが $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比に影響されず 6 価であることを確認している。

本研究は、模擬廃棄物ガラスの評価研究において、ガラス中に含まれる鉄が 2 価と 3 価の混在状態を示す点に着目し、鉄を共存させたガラス中のウラン原子価の確認を目的に実施した。

ウラン含有ガラスは、重ウラン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$)をガラス原料へ添加混合し、アルミナ皿に載せて加熱溶融して作製した。溶融条件は、Ar-10vol.% O_2 又は Ar-10vol.% H_2 混合ガスを掃気しながら、1000°C 又は 1150°C で 2 h 保持した。ガラス原料は、3mol%Fe となるよう酸化鉄(Fe_2O_3)をホウケイ酸ガラス原料へ添加し、1150°C 大気下で溶融して冷却後に粉碎した粉末を供した。

放射光 XAFS 測定は、作製したウラン含有ガラスを対象に、ウラン L_3 端を透過法、鉄 K 端を蛍光法により実施し、測定した XANES スペクトルからウラン及び鉄の原子価を評価した。

Ar-10% O_2 ガス掃気下で作製したガラス中のウランは 6 価、鉄は 3 価であり、原料組成や溶融温度による違いは見られなかった。一方、Ar-10% H_2 ガス掃気下での作製ガラス中のウランと鉄は、予想通り還元状態を示す XANES スペクトル(図1)の低エネルギー側シフトが見られ、1150°C で作製したガラス中のウランは 4 価状態でガラス相内に存在し、 UO_2 と異なる化学状態にあることを確認した。

本研究の結果から、鉄の共存によるガラス中のウラン原子価への影響は小さいことが確認できた。

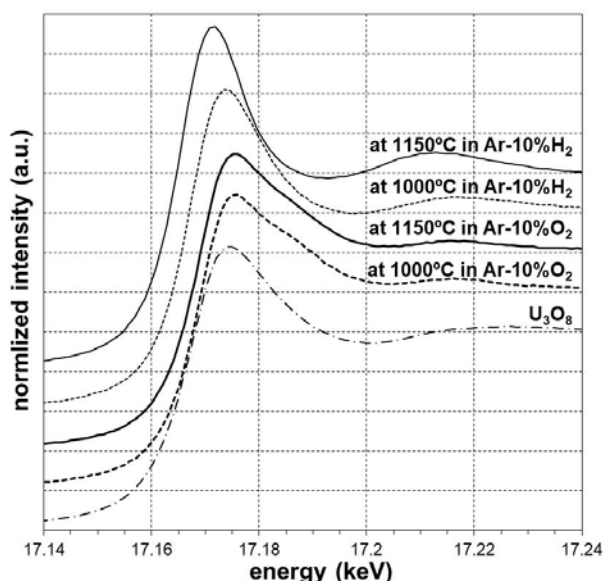


図1 ウラン含有ガラス等のウラン L_3 端規格化 XANES スペクトル

本報は、物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究成果を含む。