

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05581

研究課題名(和文) 高分子パラクリスタルで形成される分子鎖間水素結合の可視化の検討

研究課題名(英文) Investigation of visualization of intermolecular hydrogen bonding formed in polymer paracrystals

研究代表者

佐々木 園 (SASAKI, SONO)

京都工芸繊維大学・繊維学系・教授

研究者番号：40304745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射光の高輝度X線を利用して測定した粉末X線回折データとマキシマムエントロピー法(MEM)を用いて、線状高分子の典型例である高密度ポリエチレン(HDPE)について結晶構造の電子密度分布を推定・可視化することに成功した。HDPE結晶構造の電子密度マップから、主鎖を構成する元素の電子密度分布の広がりや偏りを数値化することにより、HDPE鎖が形成する結晶格子の乱れ(パラクリスタル格子乱れ)の詳細を議論することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、乱れを含む高分子の結晶構造の本質を電子スケールで明らかにすることに特徴がある。そのための実験・データ解析法を確立することを目的とした本研究の成果は、高分子固体構造科学に重要な知見となると確信している。

研究成果の概要(英文)：In this study, powder X-ray diffraction data measured using high-brilliant X-rays of synchrotron radiation and the maximum entropy method (MEM) were used for an electron-density distribution analysis of the crystal structure of high-density polyethylene (HDPE), which is a typical example of linear polymers. Estimation of the electron-density distribution of the HDPE crystal structure and visualization of its electron-density map were successfully carried out. The details of the paracrystal lattice disordering were able to be discussed by quantifying the spread and bias of the electron density distribution of the elements constituting the main chain.

研究分野：高分子構造科学

キーワード：高分子結晶 電子密度分布マップ 最大エントロピー法(MEM) 放射光粉末X線回折データ パラクリスタル格子乱れ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高分子(ポリマー)の結晶構造は、単結晶や一軸配向試料を用いたX線結晶構造解析に基づき原子レベルで明らかにされているが、電子密度レベルで可視化する精密構造解析法は確立されていない。その理由は、高分子結晶がパラクリスタルであるためである。パラクリスタルとは、結晶の格子点の空間配置に乱れがあり、その長距離規則性が低い3次元格子(結晶格子の第二種の乱れ)を有する結晶である。パラクリスタルによるX線回折パターンは、高次反射ほどピーク幅が広がりその強度が減衰するため、検出可能な高分子結晶の反射の数は、低分子結晶のそれと比較すると1桁以上小さい。パラクリスタルからのブラッグ反射の強度データを用いたX線構造解析では、第二種の格子乱れが平均化された理想格子中に充填された規則的なコンフォメーションを有する高分子鎖で表現される。観測回折強度データを最も説明できる結晶構造モデルではあるが、その解析結果には無視できない曖昧さが残る場合が多い。そのため、パラクリスタルの特徴を理解するためのデータ解析法の検討は過去にも報告されている。例えば、Hosemannは、ブラッグ反射が高次反射ほど広がる点に着目し、反射の回数に対するピーク幅の増大の程度を調べることにより、パラクリスタル格子乱れを数値化して比較検討するデータ解析法を提案した[R. Hosemann, *Z. Phys.*, 128, 1-35, 465-492 (1950)]。また、Saruyamaらは単位格子に充填される高分子鎖が不規則な螺旋構造を形成する可能性について粗視化構造モデルを用いた回折強度のシミュレーションに基づき報告している[Y. Saruyama, H. Miyaji, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17, 1163(1979); Y. Saruyama and H. Miyaji, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 23, 1637(1985).]。しかしながら、パラクリスタル構造を3次的に可視化する手立ては報告されておらず、その全様を容易に把握することは困難である。

一方で、SakataとTakataらは、情報理論に基づくコンピュータ解析で期待値を推定する手法であるマキシмумエントロピー法(MEM)を粉末X線構造解析に導入することにより、無機化合物や有機無機複合体の結晶構造の電子密度分布を推定、可視化することに成功している[M. Takata and M. Sakata, *Acta Cryst.*, A52, 287(1996)]。MEMは、与えられた情報(後述の観測結晶構造因子 $F_{\text{obs}}$ とその標準偏差 $\sigma$ )に矛盾することなく、与えられていない情報(未測定の $F_{\text{obs}}$ )の影響が最も小さくなるような電子密度分布( $\rho(r)$ ( $r$ :位置ベクトル))を求める手法である。実験値は誤差という曖昧さを含んでいるため、これらから得られる解にも曖昧さが含まれる。情報エントロピー( $S$ )は、この曖昧さの大きさを表す尺度として導入される。情報エントロピーが最大な状態は、最も偏見のない状態であると言え、最も妥当な収束解を与える。高分子鎖は元来曖昧な構造を形成するため、高分子のパラクリスタル構造は原子スケール像よりも電子密度分布として表現するのが実際を反映し易いともいえる。また、結晶を構成する高分子鎖間相互作用、例えばポリアミド結晶中のNH...OC型水素結合の存在は、赤外・ラマンスペクトル測定等分光学的手法で評価するのが通常であるが、MEM解析で得られる電子密度の等高線像で確認出来る可能性がある。しかしながら、粉末X線回折データとMEMによる高分子パラクリスタルの構造の可視化はこれまで検討されていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線を利用して高 SN 比で測定した粉末 X 線回折データと情報理論に基づく期待値の推定法であるマキシмумエントロピー法(MEM)を用

いて、線状高分子(ポリマー)結晶の電子密度分布を可視化し、隣接分子鎖間で形成される水素結合を見える化することである。本研究で確立する精密構造解析法により得られた結晶構造の電子密度マップを使って、主鎖を構成する元素の電子密度分布の広がりと偏りを数値化することにより、高分子の結晶格子(パラクリスタル格子)の特徴やそこに充填される分子鎖の不規則な螺旋構造を検討する。

高分子パラクリスタルからのブラッグ反射は、幅広いプロファイルを有するため粉末X線回折プロファイルではそのほとんどが重なって観測される。観測された粉末X線回折強度を重ねて観測される数百もしくは数千個の反射に分割することが困難なため、結晶構造が未知の物質の構造決定に粉末X線回折データが用いられることはほとんどない。しかしながら、結晶構造が既知の場合は、報告構造モデルから粉末X線回折強度を計算できるため、その相対強度比で観測された粉末X線回折強度を分割して初期値として結晶構造解析を行うことが出来る。本研究では、結晶構造が既知の高分子(ポリマー)を試料に用いて、後者の方法により観測された粉末X線回折強度を反射成分に分割し、一連のブラッグ反射の強度データで報告構造モデルを精密化することにより観測結晶構造因子  $F_{obs}$  とその標準偏差  $\sigma$  を求めた後、MEMによる結晶構造の電子密度分布解析を行うこととする。前述の粉末X線回折強度の分割により重なって観測されるブラッグ反射の強度を推定する方法は、単純なようで工夫が必要であるため、試行錯誤を行いながらMEM解析で妥当な収束解を得られる強度分割条件を見出す。

本研究は、パラクリスタル構造の詳細と隣接分子鎖間の水素結合を可視化するための実験・データ解析法を電子密度レベルで明らかにすることに独創性と創造性がある。本研究の成果は、高分子固体構造科学に重要な知見となると確信している。

### 3. 研究の方法

最初に、実験で得られた観測回折強度  $I_{obs}(k)$  を用いて SHELX で結晶構造解析を行ない信頼性の高い構造モデルを得る。但し、本研究では結晶構造が既知のポリマーを用いるため、報告の構造モデルを  $I_{obs}(k)$  で精密化するだけでよい。構造精密化後最終的に得られる構造モデルの計算結晶構造因子  $F_{cal}(k)$  の位相角  $\phi(k)$  を求め、観測結晶構造因子  $F_{obs}(k)$  の実数項(Re)および虚数項(Im)を計算する。この時、結晶系と空間群から予測される全てのブラッグ反射の  $F_{obs}(k)$  と  $\phi(k)$  が必要である。また、反射の数は多い方が構造解析の精度は向上するため、広角側の微弱な反射の強度評価・推定法に気を配る。結晶系、空間群、格子定数、総電子数、 $F_{obs}(k)$  (実数項(Re)および虚数項(Im))および  $F_{obs}(k)$  の標準偏差  $\sigma(k)$  を用いてMEM解析を行う。

マキシマムエントロピー法(MEM)は、情報理論より発達した推定法で、逆問題を解く手法としてよく知られている。Collinsの理論 [D. M. Collins, *Nature*, 298, 49(1982)] に従い、以下の手法で結晶構造因子から単位格子の電子密度分布を得る。MEMでは、観測量と基本式による計算値の一致の程度を示す尺度として、束縛関数  $C = (1/N) \sum_k (|F_{cal}(k) - F_{obs}(k)|^2 / \sigma^2(k))$  が使われる。ここで、 $\sigma$  は  $F_{obs}(k)$  の誤差である。また、 $F_{cal}$  は電子密度分布のフーリエ変換である基本式で与えられる。束縛関数  $C$  が 1 のときに誤差の範囲内で観測データと推定値が一致することを意味する。しかしながら、束縛条件を満足する電子密度分布は無限に存在するため、確からしさの判断に次式で定義される情報エントロピー  $S$  [E.T.Jayne, *IEEE, Trans. Syst. Sci. Cybern.*, SSC-4, 227 (1968)] が用いられている： $S = -\sum_r \rho'(r) \cdot \ln(\rho'(r)/\tau'(r))$ ,  $\rho'(r) = \rho(r)/\sum_r \rho(r)$ ,  $\tau'(r) = \tau(r)/\sum_r \tau(r)$ 。ここで、 $\rho(r)$  は実際の電子密度、 $\tau(r)$  は基準となる電子密度である。エントロピーを表す式の中では  $\rho'(r)$ 、および  $\tau'(r)$  はそれぞれ  $\rho(r)$  および  $\tau(r)$  の確率分布として扱われる。計算は情報エントロピー  $S$  が最大の事前状態である  $\tau(r) = \langle \rho \rangle$ 、すなわち電子

密度が均一な状態から推定を行なった。Lagrange の未定乗数法を用いると電子密度分布は  $\rho(r) = \exp[\ln\tau(r) + (\lambda F_0/N) \sum_k (1/\sigma^2(k)) \{F_{obs}(k) - F_{cal}(k)\} \exp(-2\pi ikr)]$  となり、この式が MEM の基本方程式である。ここで、 $k$  は散乱ベクトル ( $k=1/d, d: d\text{-spacing}$ )、 $F_0$  は単位格子内の総電子数である。 $F_{cal}(k) = V \sum_r \tau(r) \exp\{-2\pi ikr\}$  として  $F_{cal}(k)$  を近似すると、右辺は  $\tau(r)$  のみの関数となる。全ての可能な電子密度分布のうち、最もエントロピーが大きい状態である均一な電子密度分布を  $\tau(r)$  の初期状態とした。計算においては、電子密度分布は空間群の対称性を満足し、また単位格子内の総電子数  $F_0$  は保存されるという束縛をかけた。均一な電子密度分布を初期状態として、 $\tau(r)$  を更新しながら束縛条件 ( $0 < \tau(r) \leq 1$ ) が満足されるまで計算を繰り返して漸的に  $\rho(r)$  を求めた。

#### 4 . 研究成果

本研究では、最も単純な 1 次構造を有する高密度ポリエチレン (HDPE) について、単結晶調製法で微結晶サイズの大きな高結晶化度の粉末サンプルを準備した。次に、そのサンプルについて、大型放射施設 SPring-8 の BL44B2 理研専用ビームラインを利用した粉末回折測定を行った。得られた HDPE の粉末回折強度プロファイルについて、非晶成分と結晶成分に波形分離後、各観測反射ピークに対して直方晶系で指数付け出来ることを確認した。それらのピークの散乱ベクトルの  $q$  値から格子定数  $a, b, c$  を求めたところ、Bunn の報告値 [C. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482 (1939).] と矛盾しないことを確認した。 $hkl$  反射の面積強度について、ローレンツ補正、吸収補正、偏光補正、カメラ長の違いに関する補正、多重度補正を行ない観測強度  $I_{obs}(hkl)$  とした。その結果、ピーク位置 (散乱ベクトル  $q$  の値) が小さい方から 74、118、237 個の反射の  $I_{obs}(hkl)$  データと格子定数を用いて、報告結晶構造モデルを初期構造として精密化を行った。信頼度因子  $R$ -factor が 9.79% の最適解として得られた精密化後の構造モデルの計算結晶構造因子  $F_{cal}(hkl)$  の位相角  $\phi_{cal}(hkl)$  を使って、 $I_{obs}(hkl)$  から求めた観測結晶構造因子  $F_{obs}(hkl)$  の実数項と虚数項を計算した。一連の観測反射の  $F_{obs}(hkl)$ 、 $\phi_{cal}(hkl)$  および構造因子の標準偏差 ( $hkl$ ) を用いて MEM 解析を行い、それらの最適解として  $R$ -factor (MEM) が 5.59% で HDPE 結晶構造の 3 次元電子密度分布の可視化に成功した。74、118、237 個の反射データから得られた最適解を比較検討した結果、MEM による高分子結晶の電子密度マッピングは、回折強度プロファイルの広角分解能を上げるよりも各反射強度の精度を上げることが重要であることが示唆された。MEM の観測結晶構造因子  $F_{MEM,obs}(hkl)$  と計算結晶構造因子  $F_{MEM,cal}(hkl)$  で求めた電子密度分布像の差 (差電子密度分布マップ) から、炭素元素の電子密度分布が分子鎖軸方向と  $a$  軸方向に偏りがあることが判った。観測粉末回折プロファイルの 110、200、011 反射の高次ピーク幅を利用して Hosemann プロットを行い、[110]、[200]、[011] 方向のパラクリスタル格子因子を比較評価した結果、[200] 方向の結晶格子の第二種の乱れがその他の方位と比較して大きかった。このことから、パラクリスタル格子は  $a$  軸方向に乱れが大きいことが示唆された。MEM で求めた電子密度分布と Hosemann のパラクリスタル解析に矛盾がないことが明らかになった。本研究の成果により、MEM 解析で高分子のパラクリスタル構造が可視化できることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kosei Noso, Kenichi Kato, Masaki Takata, Shinichi Sakurai, Sono Sasaki*
2. 発表標題 Investigation of Mapping for Electron Density Distribution on Polyethylene Crystals by Synchrotron Powder X-ray Diffraction and Maximum Entropy Method
3. 学会等名 5th International Symposium on Advances in Sustainable Polymers (ASP-19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 能宗昂清, 加藤健一, 高田昌樹, 田代孝二, 櫻井伸一, 佐々木園*
2. 発表標題 放射光X線回折データとマキシマムエントロピー法を用いた結晶状態のポリエチレン分子鎖の電子密度マッピングの検討
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosei Noso, Junki Yamamoto, Miho Nagao, Kenichi Kato, Masaki Takata, Shinichi Sakurai, Sono Sasaki*
2. 発表標題 Electron Density Distribution Mapping for Linear Polymers Analyzed by Maximum Entropy Method and Synchrotron Powder X-ray Diffraction Data
3. 学会等名 APS March Meeting in Boston (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sono SASAKI*
2. 発表標題 Investigation of Electron Density Distribution Imaging of Paracrystal Structure of Polymers
3. 学会等名 PacifiChem20021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------