

サイ・テック 知と技の発信

[309]

埼玉大学・理工学研究の現場

■結晶構造

有機分子の純物質固体は、ほとんどの場合、結晶になります。結晶は原子(分子)が三次元縦横、奥行き)に規則正しく繰り返して(周期的といえます)並んだ構造です。その構造の最小単位を単位格子といいますが、結晶中で分子はじつと固まって位置してはいるわけではありませんが、分子の原子間は絶えずわずかに伸びたり縮んだり振動運動しており、また分子同士の間隔も振動しています。これは物質が内部に蓄えている熱エネルギーが要因です。したがって、温度が高いと振動の幅は大きく、低いと小さくなります。

しかし、振動の中心位置(各原子の平衡位置)はあまり変わりません。個々の分子とこの並びは絶えず変形していますが、時間的な平均および空間的な平均(多数の単位構造の平均をとると一つの構造ということになります。X線結晶構造解析ではこの平均構造を決定できます。各原子の平衡位置と共に熱振動の程度も分かれます。図(左上)では、各原子(H原子を除く)の熱振動の様子(大きさと方向)を楕円体で表しています。

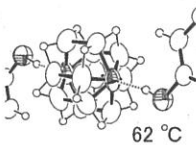
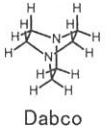
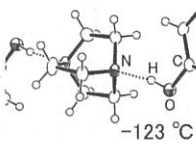
■無秩序構造
ある分子結晶では、結晶中の分子の並びを保ったまま、分子(またはその一部)が2つの向きをとる場合があります。図は、シアザビシクロオクタンという分子(図右上)と、ある別の分子が水素結合で結びついた物質の結晶構造(一部)です。62度の実験ではシアザビシクロオクタンは球に



さいとう ひでき 1964年生。94年3月東京都立大学大学院理学研究科博士課程修了。博士(理学)。埼玉大学理学部助手、同大学科学分析支援センター講師を経て、2007年4月より現職。専門は分子結晶の構造の研究。

結晶中の分子は少し動く

齋藤英樹 講師



タンは向きが2つあります(図左下)。これは、向きが2つのどちらか単位構造ごとにバラバラでそろっていないということです。2つの向きどちらの構造でもエネルギー的に安定性にあまり差がない場合に起こります。その平均構造は2つの向きの重ね合わせ(存在確率は2つ合わせて1分子)として見えます。この乱れた状態の構造を無秩序構造といっています。

■秩序構造
分子の向きが回転するとき必要な分子自身と周りの変形が小さい(変形に必要な余計なエネルギーが少くない)場合は、ある温度以上で2つの向きの構造を行き来することができます。このように物質の結晶構造を変化(出会う)ことができます。

近い形(図右下)で回転しやうと思われま。温度を下げていくと熱運動が小さくなり、2つの向きの間のエネルギー的差が効いて、その結果、分子の向きが1つ(片方)に配列し直します(図左上、マイナス123度の実験)。こちらを秩序構造といっています。

この結晶は、2つの状態で分子(2種)の並び方は変わりますが、並びの周期が変わって単位格子が変化します。2つの状態は異なる結晶相(ミクロの構造が異なる)であり、このような状態変化を構造相転移(の一種)といい、結晶が示す興味深い現象です。

埼玉経済

企業、団体、商店街などの話題や情報をお寄せください
TEL 048・795・9161 FAX 048・653・9040
keizai@saitama-np.co.jp