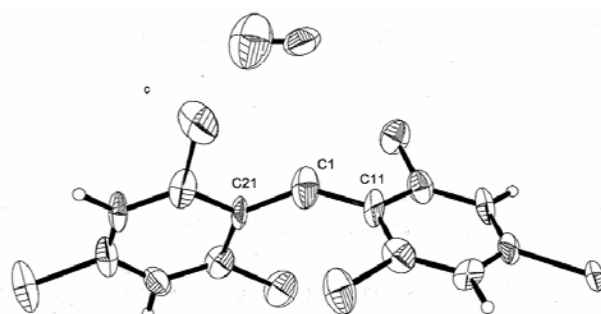


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-3. 構造解析
小項目	1-3-3. 迅速X線構造解析

概要（200字以内）

二次元検出器の開発と放射光の出現によりデータ測定時間が短縮され、これまで未知であった反応中間体の構造や励起構造を見ることが可能になった。またレーザーパルスと放射光のX線パルスを組み合わせて数ピコ秒で回折データを測定することになった。その結果これまで未知の反応中間体の分子構造が解析された。今後フォトンカウンター型の迅速二次元検出器の開発により、さらに変化の早い非可逆的な反応過程も解明されるであろう。



（置換フェニルジアゾメタンから光反応で生成するカルベンと窒素分子）

現状と最前線

約100年前にブラッグによって食塩の結晶構造が解析されて以来、結晶というのは安定で変化しないものであり、その構造は不変であると考えられてきた。結晶内で化学反応がおけると、反応後に結晶は崩壊すると信じられてきた。しかし結晶内で反応が進行しても結晶格子は保たれるという現象が発見され、結晶相反応と名づけられた。その後の研究で結晶相反応は広範に存在していることが判明した。結晶相反応では迅速に構造解析すれば結晶内で進行する反応過程を追跡することができる。そのためイメージングプレート(IP)を二次元の検出器とした迅速構造解析装置が開発されて二段階で進行する結晶相光異性化反応の中間体の構造も解析された。IPやCCDカメラなどの二次元検出器を使って液体窒素温度で2~3時間程度で構造解析できるようになると、化学反応を進行させても結晶が崩壊する寸前で結晶を冷却して反応を凍結するという方法が開発されて、これまで不安定で解析できなかったカルベンやニトレンやラジカル対などの反応中間体の構造が報告された。

近年、X線源がX線管球や回転陽極型X線から放射光になりX線強度が増大したことと、MSGCやMPGCなどの二次元検出器が開発されたことで、多量のデータが短時間で測定できるようになったことから、迅速X線構造解析は飛躍的に発展しつつある。すでに回転陽極型X線発生装置とMSGCを使って2秒でデータが測定されて構造解析できた例が報告されているが、放射光をX線源として数十ミリ秒の解析も可能になっている。極低温でも非可逆的に反応が進行する系では、三次元のデータ測定時間が変化する構造を見る時間限界となるので、今後さら

に高速の時分割測定には従来の IP や CCD などの蓄積型の二次元検出器から MPGC のような二次元フォトンカウンターの開発が不可欠となっている。

一方、放射光が短い周期のパルス X 線であることを利用して、X 線パルスが結晶に到達する寸前にパルスレーザーで結晶を光照射し、光照射して変化した直後のパルス X 線による回折データを測定する方法も開発された。(1) 1 パルスのレーザー照射のみで結晶内に充分多くの分子 (10%以上) が変化していることと、(2) 1 パルスの X 線による回折データでは十分な数のデータが測定できないので結晶の方位を変えて多数回データ測定中に、結晶内の反応が常に可逆的で同じ変化状態であること、の非常に厳しい 2 つの条件が満足しないと構造解析は不可能であるが、この条件を満足する反応系が見つければ、数ピコ秒という X 線パルス間隔程度の構造変化を追跡することも可能である。分子構造変化を直接解析できなくても回折斑点の位置の変化から結晶格子が X 線パルス間隔程度で変形することを観測することも可能であり、実際この方法で数十ピコ秒の変化を観測した例も報告されている。

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

現在使われている二次元検出器はすべて蓄積型であるためデータ処理に数秒かかるため、可逆的に変化する現象には充分対応できるが、非可逆的に変化する反応には不相当である。高感度で迅速にデータ処理が可能なフォトンカウンティング型の二次元検出器の開発が急がれる。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

回折現象は結晶の周期構造を前提としている。非可逆的に進行する現象が周期性を保ちながら変化させるという命題を解決しなければならない。各単位胞内の分子が部分的にでも一斉に同じ構造変化を起こさない限り、非可逆的な構造変化を回折現象で見ることは不可能であるので、反応の場をうまく選択することで対象とする非可逆的構造変化を見ることが重要である。

キーワード

反応中間体の構造、励起構造、迅速二次元検出器、非可逆過程、X 線パルス

(執筆者： 大橋裕二)