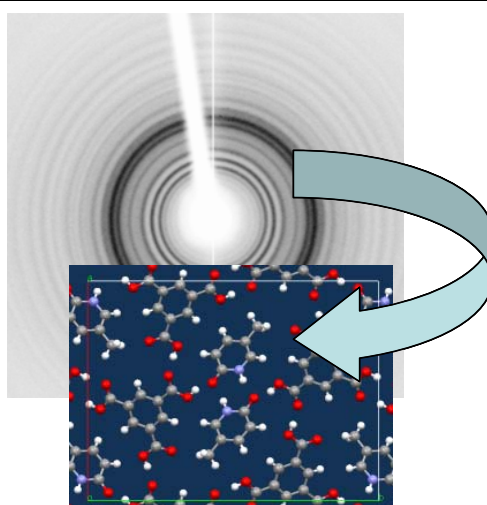


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-3. 構造解析
小項目	1-3-4. 粉末X線構造解析

概要（200字以内）

手軽な粉末X線回折測定から三次元の分子構造・結晶構造を解析する粉末X線解析法が一般的になりつつある。近年の解析ソフトウェアの発展や高分解能粉末回折測定法により、有機物結晶の構造も解析可能になった。結晶構造解析は単結晶が必要という常識を越え、単結晶の得にくい有機材料や、粉末として製造・使用される医薬品の解析が行われている。今後はさらに複雑な有機物や多相の複合体、結晶転移現象の解明などにも用いられるだろう。



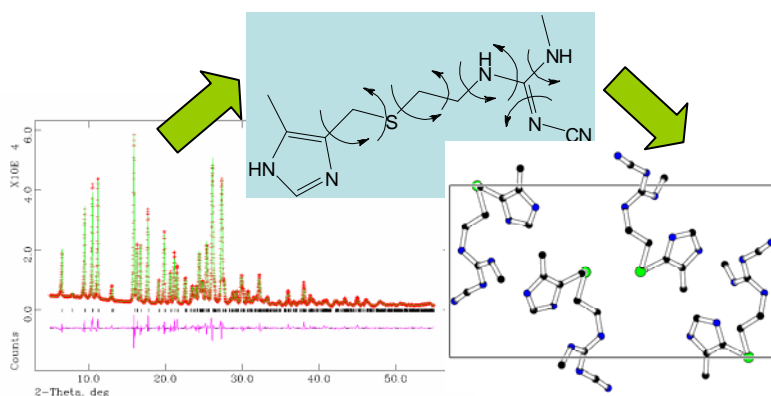
現状と最前線

粉末X線回折データには基本的に単結晶X線回折データと同じ情報が含まれており、粉末結晶からの回折データ（反射指数と反射強度）が正確に求められれば、単結晶構造解析と同様な解析が可能である。すなわち、格子定数の決定と指数付け、空間群の決定、反射強度の決定、初期モデルの構築、Rietveld法によるモデル構造の精密化の順番で構造決定がなされる。従来は既知の構造モデルを用いた最後のRietveld法だけを指して、粉末解析と呼んだため、上で説明した解析全体は*ab initio*粉末解析として区別することがある。

粉末解析では初期モデルの構築に「実空間法」を使うことが多い。この方法は目的とする分子内の結合情報（結合距離と角度）を既知とし、ねじれ角の自由度を持つ剛体を仮定する。この剛体を格子内に適当に配置し、実測の粉末回折図形をもっともよく再現する結晶構造を探索するものである。剛体の向き、重心の座標、分子中のねじれ角がパラメータ数となり、最適解の探索には、総当たり法に加え、Monte Carlo法、Simulated Annealing法、Genetic Algorithm法など大規模なパラメータ空間の探索に適した手法が用いられている。これら手法の進展とコンピュータの高速化・並列化によりパラメータ数の多い複雑な分子でも構造解析が可能になってきた。問題の困難さは原子数ではなくねじれ角数に依存し、原子数が多いが剛体の分子の解析も困難にならない特徴がある。

単結晶解析の主流である「直接法」を使うためにはより正確な反射強度と高分解能の反射データが必要であり、問題の困難さは原子数に依存するため、粉末回折データを用いた複雑な分子への応用は今後の課題である。ただし、解析にモデル構造が不要であり、未知の分子構造の解析が可能である点は、必ず既知の分子モデルが必要な実空間法に対する大きな利点である。現在、直接法の過程で得られた部分構造を使い、より正確な反射強度を見積もる手法などを取り込んだ解析ソフトウェアも開発され、直接法を使った粉末解析の進展が期待される。

実際には三次元データである単結晶回折データに対し、一次元データの粉末回折図形では多くの反射が互いに重なり合い情報量が少なくなっている。従って、結晶の対称性が低く、大きな格子を持つ有機物結晶では、粉末回折図形から直接に格子定数や空間群を決めることや、重なり合う反射の反射強度を正確に求めることは簡単ではない。このため、粉末X線解析に用いる粉末回折データは、できるかぎり反射の重なりが少なくなるように角度分解能が高くなるような粉末試料、測定方法を選ぶ必要がある。近年は高輝度で平行性の高い放射光を用いることにより高分解能の粉末回折データを得ることができるようになり、粉末結晶解析例が増加しつつあるが、初期モデルの構築やRietveld法による精密化など、*ab initio* 解析全体は確立された



手法とは言えず、適用時や得られた結果の吟味には十分な注意が必要であろう。一方、単結晶の育成が不要であること、様々な条件でその場測定が可能であることなど、粉末X線測定の利点を生かした結晶構造解析研究が期待される。

(図 粉末データにモデル構造を当てはめ、結晶解析を行う)

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

高分解能粉末回折データが放射光・実験室系で標準的に測定されるようになる。反射の重なりを精度よく解く手法が開発される。直接法により粉末構造解析が簡単に行われるようになる。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

超微小単結晶解析と粉末結晶解析を融合した新しい反射データ解析法を開発する回折法と顕微鏡的方法とを合わせて用い、高精度で動的な分子構造の解析を行う。

キーワード

粉末X線回折法、分子構造、結晶構造解析、実空間法、単結晶解析

(執筆者： 植草 秀裕)