



Title	X線結晶構造解析における対称心の無い場合の統計法に関する提案
Author(s)	多賀, 徹
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30280
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【26】

氏 名 ・ (本 籍)	た が とおる 多 賀 徹
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 1 6 6 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 12 月 16 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	X線結晶構造解析における対称心の無い場合の 統計法に関する提案
論文審査委員	(主査) 教 授 角 戸 正 夫 (副査) 教 授 森 本 信 男 教 授 桐 山 良 一

論 文 内 容 の 要 旨

X線結晶構造解析における統計法は重原子を含まない結晶の解析に適した方法である。本論文では対称心の無い結晶に統計法を適用して解析をおこなう方法を説明し、その実際の適用例を示した。また、この方法における位相決定のためのシンボリックアデーションの手続の中で特に重要と考えられる幾つかの点に関し検討を加えると共に、新しい方法上の提案をおこなった。

シンボリックアデーションの手続においては、最初に少数個の反射の位相に任意の位相値又はシンボルを仮定し、それらの反射の位相を使って、位相間に確率的に成立する関係式を使って出来るだけ多くの他の反射の位相を決めていく。その際、最初に位相を仮定する反射の選択は重要である。そこでその方法として位相の関係づけられる反射の群を考慮した一つの選択法を提案した。又この手続で位相決定を進めていくとき、最初に仮定したシンボルの間にある関係がみつかる場合がある。もし、このシンボル間の関係がはっきりと認められたら位相未知のシンボルの消去にこの関係を使うことが出来る。しかし、このシンボル関係の認定は慎重におこなわねばならない。本論文においては、このシンボル間の関係式の信頼度を定量的に評価する公式を位相関係の確率的考察に基いて導き、その評価法を示した。提出された公式の使用はシンボリックアデーション法を自動化するためにも役にたつと考えられる。

対称心の無い場合の統計法の実際の適用例は空間群の異なる 2 つの結晶、コリオース及び D-マンノース-3-ヘプチコロース 1 水和結晶の解析について示された。それぞれの結晶の解析上の問題点の議論の他に、解析された結果の構造に関しても、これらの分子の立体構造の安定性を中心とする議論をおこなった。

論文の審査結果の要旨

X線結晶構造解析において高度の知識や技術を必要とせずその回折像の強度測定値から、計算機を用いてほとんど自動的に結晶構造を決定できるのは、現在ではいわゆる重原子法の場合で、しかも非常に限られた場合のみにすぎない。多賀君はこの構造解析の自動化を統計法で実行するために、その手続中で最もやっかいな位相の記号の整理を、研究者の知識と経験によらず数値化して計算機で判断させる方法を提案したものである。多賀君の論文は、この構造因子の位相決定法の一つであるいわゆる統計法について、その理論の応用法に関する開発研究と、その方法を実際に2種の有機化合物結晶に適用してその結晶構造、分子構造を決定した研究の二部からなっている。一般に結晶の回折X線の構造因子はすべて独立のものではなく、その各回折の絶対値や位相と指数との間にはある種の相関関係が成り立っている。統計法はこの相関関係の数種を利用するもので、ある既知の位相をもつ面指数と、これに相関をもつ他の指数の面の位相をa, b……など記号で表現したものの間の関係式を統計処理し、逐次これら未知のa, b……などの値を決めてゆく方法である。多賀君はその最も困難な場合への応用として、対称心を持たない結晶においてある回折の位相が相関式によって二つの異った記号に帰結されるようなとき、この二つの位相の差がとる確率密度分布関数を考え、この分布関数から差の自乗平均値を算出し、この平均値を二つの位相が実際には等値であることの自安とすることを提案した。

同君はこれを理論的にまた数値計算で検討した後、統計法の電子計算機プログラムの中で、位相値と記号表現の整理における判断の機構としてプログラム化することを試み、実際の結晶解析に応用して成功した。その応用の部は、重原子を含まないや、複雑な有機化合物で2種の立体異性である糖類、corioseとD-manno-3-heptuloseの結晶解析で、共に同君の上述プログラムにより自動的に位相決定を行なってその構造決定に成功した。またこの2種の糖は前者は5員環、後者は6員環であり、この構造の差は固相における水素結合による安定化の差により説明された。糖類はそのX線解析例が比較的少なく、本解析の結果は有機構造化学においても大きい貢献を与えたものである。

多賀君は上述のように統計法における位相決定法に理論的考察を加え、その人為的判断を数値的判断に置き換える方法を進展し、これを用いて重要な2種の糖類の構造を決定したもので理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。