

## 従来法 X-線粉末散乱データによる多結晶性材料の結晶構造の決定

Products  
CASTEP  
X-Cell  
Reflex Plus

Company  
Universitat de  
Barcelona  
Accelrys Ltd  
Institute for  
Materials  
Research,  
University of  
Salford

E. Moreno, C. Conesa-Moratilla, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, I. Morrison.

Ab Initio Modeling in Solid State Chemistry 2004 London, London でのポスターセッションで、通常の X-線粉末散乱データからパルミチン酸の C 型多形の構造が決定されたことが報告されました。アクセルリス社の Reflex Plus と CASTEP を用いる事により、パルミチン酸 C 型多形の理論的構造に対して粉末解析の結果を評価することが出来、さらに長鎖同族体の構造を解明する方法を確立しました。

X-線回折法は結晶性固体の構造特性を同定するための最も強力な技術の一つであり、特に単結晶 X-線回折法は広く活用されています。残念ながら多くの重要な結晶性固体では、この方法で分析する為に必要な十分な大きさと質の良い単結晶を得ることが困難です。一方、高品質の多結晶性試料は容易に得られることが多く、結晶構造の決定に粉末散乱パターンを使うという選択肢をとることが出来ます。しかしながらその様なパターンに含まれる情報は単結晶 X-線回折に比べてかなり少なくなり、データの問題は結晶構造の決定を困難にします。

パルミチン酸は  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  の構造式を持つ、n-カルボン酸族の長鎖化合物です。A、B、E、C と命名された4つの異なる形が文献で報告されています<sup>1-2</sup>。このような化合物の構造に関し調べることはポリマーや脂質などの生体化合物など、もっと複雑な系の理解を得る為には重要なことです。C 型多形は単斜晶系 (P21/c, Z=4) からなり、水素結合でつながった2つのダイマーで構成されます。この形では、炭化水素鎖は全トランスの配座をとるものと考えられています<sup>3</sup>。

パルミチン酸 C 型多形の粉末散乱図形は X-Cell により指数付けされました。他の解に混ざって、文献と一致する単斜単位格子 (P21/c) が得られました。P21/c 格子をポーリー (Pawley) 精密化した後、構造解は直接空間での Monte Carlo シミュレートドアニリング法と、Powder Solve 法に実装されている全プロファイル比較法にかけられました。全構造最適化アルゴリズムに引き続き、計算と実験のパターン間での最良一致を示す構造を見つけるため、ある特定の自由度を変化させて連続的に試行構造が生成されます。このケースでは分子は O-C1-C2-C3 間のねじれ角を含む内部自由度を一つだけ持つ、擬剛体として取り扱われました。

構造解探索ステップのあと、Rietveld 精密化が実行されました。普通、パターンに含まれる情報は、全ての別個の原子座標を

決めるためには十分ではありません。その代わりに、精密化は分子を剛体として評価しなければなりません。このような場合、結晶構造を最適化する手法として第一原理 DFT 計算が役に立ちます。と言うのは、この計算からかなり正確な原子位置が分かり、引き続きの Rietveld 精密化の良い指針となるからです。

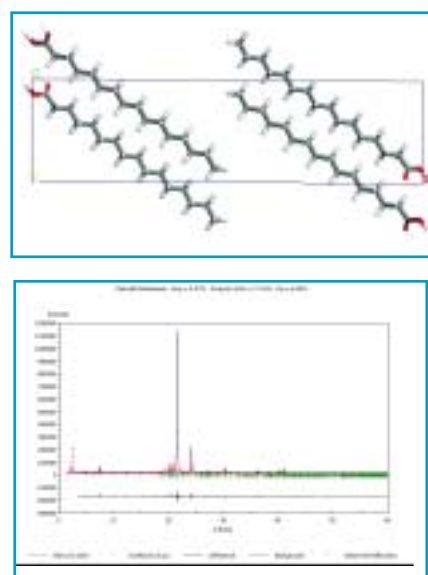
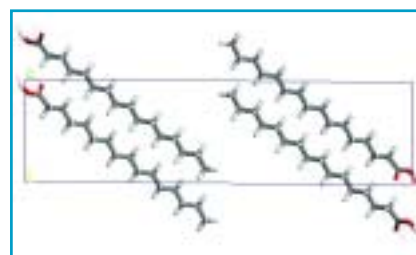


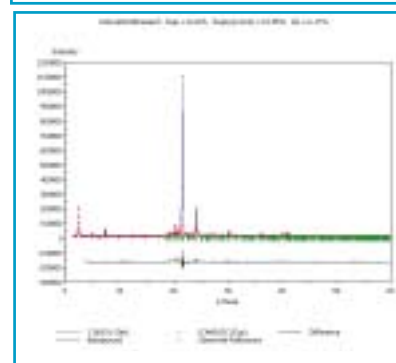
図 1 CASTEP で最適化した構造 ( $K 1 \times 4 \times 2$  PW480eV cutoff GGA-PBE) および X-線粉末回折の実験データとの比較

指数付け、精密化、構造解のステップは、PC モデリングツール・Materials Studio に実装されている粉末 X-線回折図から結晶構造を決定するための Reflex Plus ソフトウェアパッケージを用いて事項されました。DFT 計算の入力ファイルは、同じく Materials Studio モデリング環境下の CASTEP モジュールで作成されました。



結論として、下記のようなソフトウェアツールの系統的な活用により結晶構造の解析が可能です：

- ・X-Cell を用いた単位格子の指数付け
- ・消滅則と密度の考慮による、空間群の決定
- ・ポーリー (Pawley) 精密化
- ・Powder Solve (Reflex Plus) を用いたシミュレーテッドアニーリング
- ・Rietveld 法による構造精密化
- ・Dmol3、あるいは CASTEP を用いた DFT 計算による原子座標の最適化
- ・固定原子座標での Rietveld 精密化



最終的な構造は、単結晶 X-線回折で求められたものとの比較で検証されました<sup>2</sup>。

図 2 Rietveld 精密化後の構造、および  
および X-線粉末回折の実験データとの比較

## 参考文献

1. Moreno, E.; Calvet, T. et al, (Awaiting publication).
2. Von Sydow, E., Arkiv for Kemi; 1955, 9, 231-254.
3. Moreno, E., et al, (Awaiting publication).
4. Neumann, M.A., J. Appl. Cryst. 2003, 36, 356-365.
5. Engel, G. E., et al. J. Appl. Cryst. 1999. 32, 1169-1179.
6. Young, R. A., The Rietveld Method, Oxford University Press; Oxford, 1995.
7. Hohenberg, P., Kohn, W., Phys. Rev. 1964, 136, B864-871.
8. Kohn, W., Sham, L., Phys. Rev. 1965, 140, A1133-1138.
9. Delley, B., J. Chem. Phys. 1990, 92, 508-517.
10. Delley, B., J. Chem. Phys. 2000, 113, 7756-7764.

---

## アクセルリス株式会社

〒105-0003 東京都港区西新橋 3-3-1 西新橋 TS ビル  
Tel: +81 3 3578 3860 Fax: +81 3 3578 3872  
[www.accelrys.com/jp/](http://www.accelrys.com/jp/)

