

X-Cell - 中～高精度粉末回折データのための新たな安定した Indexing プログラム

X-Cell¹ は特許申請中の新しい indexing アルゴリズムであり、安定性・効率性・統合性・簡便性を備えています。また、全ての可能な単位格子の完全なリストを作成するために、extinction-specific dichotomy procedure を採用し、パラメータ空間を網羅的に探索します。

従来の実験室レベルの中精度の粉末回折データから X 線・中性子線・電子線の照射線源より得られる高精度のシンクロトロン粉末回折データまで、有機・無機を問わず結晶構造の研究を行う上で、X-Cell は研究者にとって不可欠なアルゴリズム的な支援を行います。

X-Cell によって解決された課題は次のとおりです。

- ・不純物
- ・ゼロ点シフト
- ・ピークの強い重なり
- ・ピーク位置エラー (例えば、配向性)
- ・極端な格子形状 (例えば、長く平らな単位格子)
- ・単位格子の重複

ここでは *J. Appl. Cryst.*, 2003, 36, 356-365. に報告されている、X-Cell の三つの評価研究の結果を示します。

評価研究 1 - 計算時間と成功率の比較

一般的に使用されている三つの indexing プログラム (ITO,² TREOR,³ and DICVOL⁴) に対して X-Cell を現実的に評価するために、二系統の計算が行なわれました。

1. X-Cell と DICVOL の計算時間の比較、および
2. 現実的な作業条件での X-Cell と ITO・TREOR・DICVOL の成功率の比較

X-Cell と DICVOL の計算時間を比較するために、12 の粉末回折パターンが Dell Latitude laptop (single Pentium III processor, 1.2 GHz) で indexing されました。各化合物の計算時間・実測と計算のピーク数・結晶系・空間群が記録されました。

X-Cell では格子パラメータに加えて 99 種類全ての powder extinction classes を別々に探索し、更にゼロ点シフトを決定しているにもかかわらず、正しい単位格子を見出すためにかかる時間は2つのプログラムでほぼ同じであるという結果が示されました。これは、DICVOL と比較して X-Cell 中では極めて効率的に successive dichotomy approach が実現していることを示唆します。

現実的な実行条件下で X-Cell の成功率を ITO, TREOR, DICVOL と比較するために、24 化合物の検討が行われました。MS Modeling の Reflex を用いてピーク極大の位置を求め、回折ピーク位置が決定されました。その後、これらの回折ピークについて4つの indexing プログラムによる indexing が行われました。

この結果はX-Cellは5000のindexing解の中から常に正しい単位格子を常に見出すことを示しており、不純物ピークや強いピーク、重なりや配向が存在する中で網羅的に単位格子の探索が実行できる能力を持つことを証明しています。

評価研究2 - 不純物ピークを含む *Bicyclo-3,7-dione* の粉末回折パターン

シンクロトロン照射によって実験的に計測されたbicyclo-3,7-dioneの粉末回折パターンを、三斜晶系以外の全てについてimpurity tolerance levelを0-7に設定してX-Cellでindexingしました。 $P 4_12_12$ と $P 4_32_12$ の空間群のみを含むtetragonal powder extinction classにて最良の解が得られ、その格子パラメータは $a = b = 6.85 \text{ \AA}$ 、 $c = 16.85 \text{ \AA}$ でした。関連するPawley refinementの結果、選択した31 ピーク中 (35%) 11 が不純物ピークであり、選択した最初の 10 ピーク中 (60%) 6 が不純物ピークであることがわかりました。この difference plot から、全ての不純物はかなり低い強度であり主結晶相に微量の不純物相の混入していると思われます。

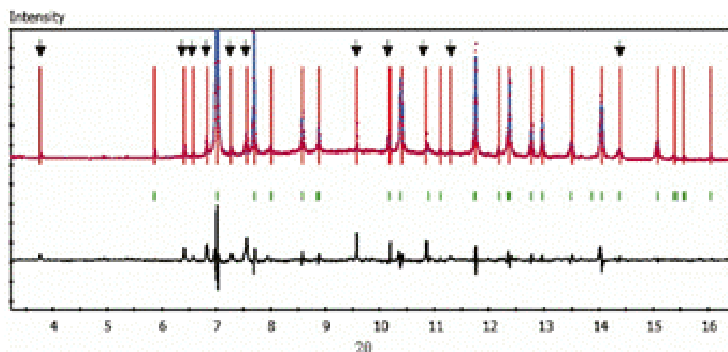


図 1. bicyclo-3,7-dione の Pawley Refinement. 長い垂直の直線が計算によるピーク位置を、短い垂直線が indexing のために選択されたピーク位置をそれぞれ示します。不純物のピークは矢印で示します。

引き続き bicyclo-3,7-dione の結晶構造を MS Modeling の Reflex Plus を用いて解き、疑う余地のない indexing 解を決定しました。これらの結果は、X-Cell が不純物ピークに対して高い許容能力を持つことを示します。

評価研究3 - 長い格子とピークの強い重なりを持つ Nonane の粉末回折パターンの indexing

全ての低角度の反射が逆格子空間で一つの row あるいは zone に属するので、長く平らな単位格子は indexing が特に困難な場合がよくあります。一方で、逆格子の他のパラメータは高い 2 値で強く重なり合っていたり低い散乱強度であったりする反射を使って決定されます。

長く平らな単位格子の indexing を可能にするために、X-Cell は multi-step procedure を採用しました。最初の段階では、非常に低い 2 値の少数の反射のみを用い zone の初期探索を行います。実験データに重なり合う zone が見つければ、MS Modeling の Pawley 精密化法を用いて正確な二次元格子パラメータと回折パターンのゼロ点シフトを決定することができます。

Zone に属する反射を実測の粉末回折パターンと比較して、他の格子パラメータを特徴付ける反射を同定することが可能です。第二段階では、ピーク位置の完全なリスト、zone の格子定数、ゼロ点シフトが入力として使われ、3D 単位格子が X-Cell によって決定されます。

Nonane の粉末回折パターンは中性子散乱にて波長 1.59432 Å の位置に記録されています。25 のピークが選ばれ、HP Alpha server 上で一晩かけて X-Cell による indexing が行われました。この探索は不純物レベル 0-4 で全ての結晶系について実行されました。

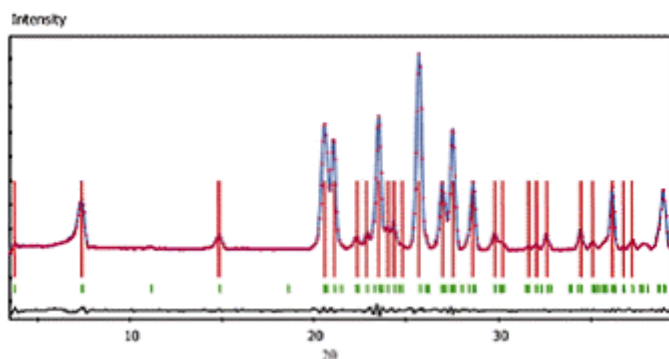


図2. Nonane の Pawley Refinement. 長い垂直の直線が計算によるピーク位置を、短い垂直線が indexing のために選択されたピーク位置をそれぞれ示します

Nonane は一つの長い軸を持つ三斜晶系単体格子を持ち、その格子パラメータは $a = 4.088$, $b = 4.630$, $c = 28.810$ Å, $\alpha = 97.228^\circ$, $\beta = 91.004^\circ$, $\gamma = 74.980^\circ$ です。最良の解は Pawley refinement によって確かめられています。図2より、長い単体格子の indexing が難しいかよくわかります。約 20° 以下の全ての回折ピークが逆格子空間中の一つの row に属し、三斜晶系の6つのパラメータ中一つだけが決定されています。他の5つの格子パラメータは 20° を超える角度領域中の強く重なりあったピークによって決定されません。

この結果は、他の indexing プログラムでは不可能であった長い格子と強く重なったピークの問題を X-Cell では取り扱うことが出来ることを示しています。

References

1. M. A. Neumann, J. Appl. Cryst., 2003, 36, 356-365.
2. J. W. Visser, J. Appl. Cryst., 1969, 2, 89-95.
3. P. E. Werner, L. Ericksson, and M. Westdahl, J. Appl. Cryst., 1968, 1, 108-113.
4. A. Boulton and D. Louer, J. Appl. Cryst., 1991, 24, 987-993.

