

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

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。BIOVIA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¹⁻²。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³。

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シミュレーテッドアニーリング法と、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OC1-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。

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・BIOVIA 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体系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

Organization

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

Products

BIOVIA Materials Studio CASTEP

BIOVIA Materials Studio X-Cell Reflex

BIOVIA Materials Studio Plus

- 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。

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, 8864-871.
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.