

Powder Solve—粉末回折データからの構造解明： 無機結晶体への適用

MS Reflex Plusは、ゼオライトおよび層状構造のアルミノリン酸塩のような骨格構造を含む複雑性の異なる無機材料に応用することができました。

結晶X線回折は、結晶構造を解明する理想的な技術です。しかし、材料が多結晶性粉末として入手できるだけということがしばしばあります。そのような場合、粉末回折データからうまく構造解明できることが必須となります。X線（または中性子）回折データからの構造解明のための、BIOVIAの優れたテクノロジー、Reflex Plusは、塩および有機金属を含む広範囲の有機分子に対して効果的であることが証明されました[1]。最近の適用には、無機結晶体も含まれています。

手順はいくつかのステップから成り、それはReflex Plusにある種々の手法、すなわち、Powder Indexing、Powder RefinementおよびPowder Solveで説明されます。粉末パターンの指標づけに続いて、修正ポーリー（Pawley）法による、空間群の決定ならびに格子パラメーター、ピーク形および背景パラメーターの精密化がなされます。ついで、広域最適化アルゴリズム（モンテ・カルロ・シミュレーテッド・アニーリングまたは平行テンパーリングのいずれか）を用いて、シミュレーションした粉末回折図と実験的粉末回折図の間での一致を最大にする解を見つける、直接空間における試行構造を作り出します。そのような一致は、Rwp係数を使用する全プロファイル比較によって測定されます。探索段階では、有望な構造は自動的に、局所最小値探索のための探索パラメータ空間における剛体リートベルト精密化にかけられます。

粉末回折図形に含まれる情報は限られています。事実、単結晶回折図形における観測数は、変数の数より大きいのですが、粉末回折データからの構造解明は完全には解決されていない問題です。変数の数を限定するために、空間群対称制約条件とともに、結合の長さ、角度や分子トポロジー制約条件などの有機結晶体の構造解情報を利用します。無機の結晶構造体において、分子トポロジーの制約条件は、それほど一般には適用することができません。他方、大きく散乱する元素の存在は、この探索の補助になります。

空間群制約条件を利用することは、検索領域を非対称ユニットに減らします。しかし、原子が特定の位置を占めるときは問題はさらに困難となりますが、無機結晶体ではよくあることです。Powder Solveの最近の改良の1つは、特定の位置を取り扱う能力です。その位置が明白に定義されるならば、原子（またはフラグメント）をこの位置に置くことは自由度の数を減らします。その位置が明白に定義されないならば、原子占有がワイコッフ（Wyckoff）ポジション多重度にしたがって割り当てられるという条件で、Powder Solveはそれを取り扱うことができます。そのような場合、見つかる解は、低占有原子のコピーの重ね合わせを含みます。

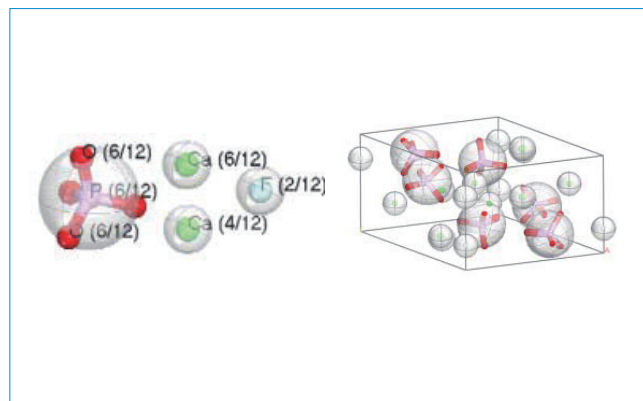
無機結晶体についての最初の評価プロジェクトとして、種々の複雑さの6個の構造体（LaB6、Y2O3、AK-100、FIN-31、ゼオライトSAPO-56および重層構造のアルミノリン酸塩KOK-282）が研究されました²。LaB6、Y2O3、AK-100、FIN-31、SAPO-56に対する成功率は、5回の独立した実行に対し100%でした。自由度当りの必要ステップの数は、剛体リートベルト精密化により有機化合物の場合より一般に小さくなります。

FIN-31の場合、構成は、四面体のPO4運動群およびCaおよびFの原子運動群にありました。

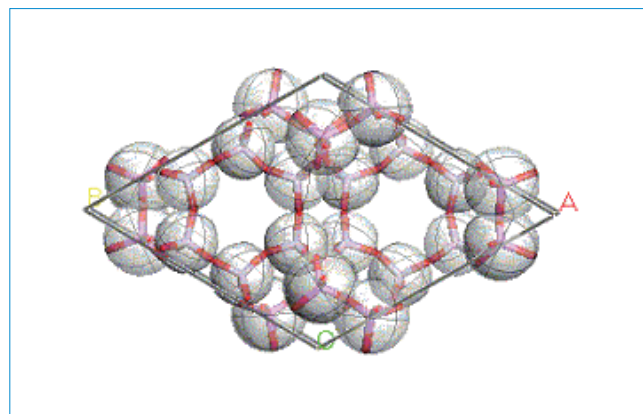
セル容積、および実験的濃度から推論されるセル内

容、Ca₁₀F₂P₆O₂₄は、全ての運動群がP63/mセルにおける特定の位置を占めていることを示しました。原子占有は、それにしたがって設定されました。6個の自由度は、シミュレーテッド・アニーリング法で探索されました。構造は、6分以内に見つかりました。

骨格構造を扱うときには、探索を容易にするために構造の制約条件を使用することができます。たとえば、ゼオライトSAPO-56の場合、四面体のPO₄およびAlO₄からなる2つの運動群が設定されました。すべての酸素原子は骨格を組み立てるために2個の四面体によって共有されなければならなかったため、それらの占有は半分になりました。実験的濃度から推測されるセル内容は、Al₂₄P₂₄O₉₆でした。したがって、各運動群の24個のコピーが必要でした。それは、以前に決定した空間群（P63/m m c）における一般的な位置の多重度です。したがって、検索は、非対称ユニット内の四面体PO₄および四面体AlO₄の回転および並進に限ることができ、合計12個の自由度が得られました。構造を解明するために必要なSAステップ数は、37187から702572まで変動しました（PC、256Mb、PII 400MHz 作動NTで1.02~18.84分）。



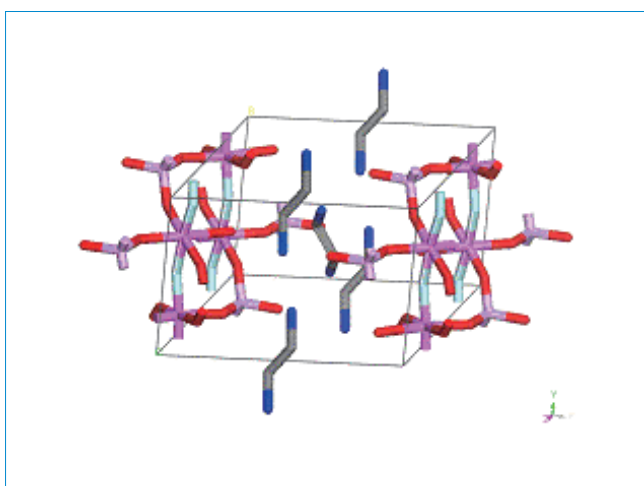
FIN31の運動群および占有セットアップおよび構造解。



SAPO-56の構造解

KOK-282の場合、探索セットアップは、四面体PO4運動群およびAl、Fおよび水酸素の原子運動群から成っていました。有機分子（エチレンジアミン）は、固定した結合距離および角度をもつもう一つの運動群に含まれました。単体格子内のPO4、Al、Fおよび水の含量は、一般的な位置の多重度と互換性がありました。したがって、それらの占有は1に設定されました。エチレンジアミンに対しては、セル内容は反転中心の上に存在することを示しました。それを特定の位置に置くことによって、自由度は3回の回転に減りました。SA探索は、深い局所的なミニマムにトラップされましたが、平行テンパーリングアルゴリズムが214503段階でグローバルミニマムを見つけることができました。

要約すると、Powder Solveは、ゼオライトおよび層状構造のアルミノリン酸塩のような骨格構造を含む種々の複雑さの無機材料に適用することができます。インプットの必要条件は、インデックス可能な粉末パターンと実験的密度です。



層状構造のアルミノリン酸塩KOK-282の構造解

References

1. G.E. Engel, S. Wilke, O. König, K.D.M. Harris and F.J.J. Leusen, *Journal of Applied Crystallography*, 32:1169-1179 (1999).
2. Data kindly provided by R. W. Broach (UOP, Illinois), K. P. Lillerud (University of Oslo) and Peter Ramming (University of Innsbruck).
3. K. P. Lillerud and C. Conesa-Moratilla. manuscript in preparation

Powder Solve - Structure solution from powder diffraction data: application to inorganic crystals