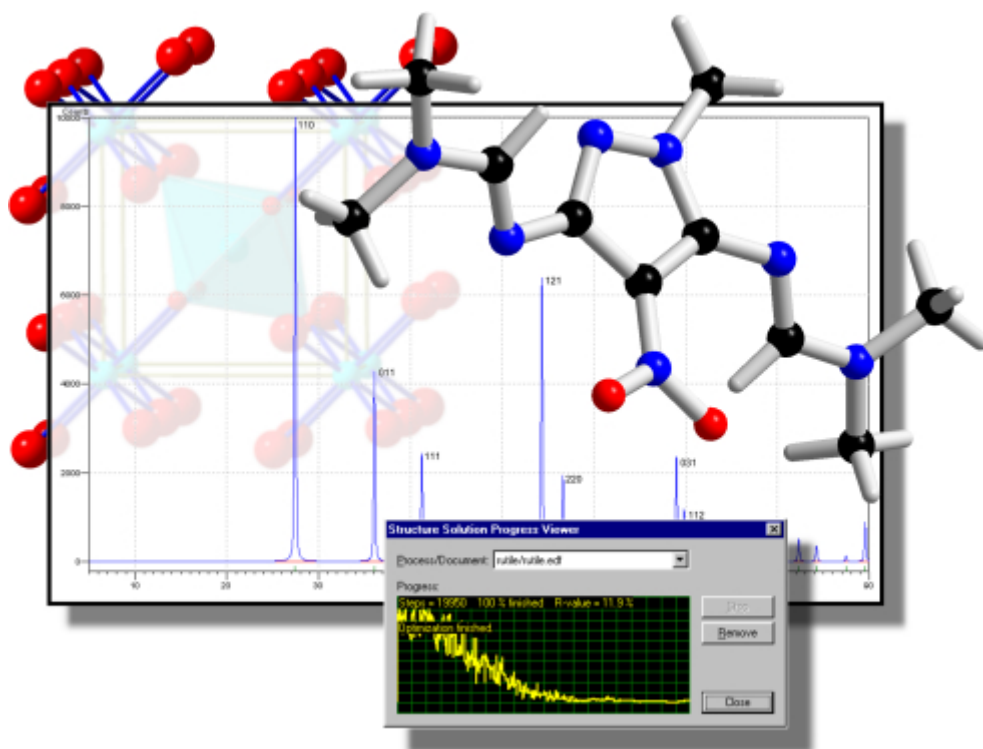


ENDEAVOUR

Structure Solution from Powder Diffraction



結晶構造解析ソフトウェア

Endeavour

20080312

目次

Welcome! ようこそ.....	3
特長と制限事項	4
ACD/ChemSketchフリーウェア	7
インストールとアップデート	8
Endeavourデスクトップ	11
サポート	19
構造解析チュートリアル	20
セッション 1: 基本事項ーデータ入力、計算、空間群分析 (RuS ₂)	20
セッション 2: 基本事項 2ー空間群、ポテンシャルパラメータ、自動視覚化 (Na ₃ PS ₄)	29
セッション 3: 低品位回折データのポテンシャルエネルギーによるバランス調整 (Li ₂ CuO ₂)	35
セッション 4: 分子の取扱いとモンテカルロ法固有の問題 (フルオレン)	46
セッション 5: 分子構造の解析 (2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミド)	55
視覚化チュートリアル	66
セッション 6: 第 1 ステップ (石英)	66
セッション 7: 簡単な構造の構築 (CsCl)	72
セッション 8: 配位圏の使用 (グラファイト)	75
セッション 9: 複雑な構造の究明 (Hittorfの紫リン)	78
セッション 10: 分子構造 (硫黄)	83
セッション 11: 多面体 (ケギン構造)	85
セッション 12: ゼオライトフレームワーク (フォージャサイト)	89
Tips & Tricks ヒントとトリック	100
Appendix 付録	102
A: 粉末回折データに基づく構造解析基本事項	102
B: 科学的背景	105

Intel, Pentium および Pentium II はインテル社(米国カリフォルニア州サンタクララ)の登録商標です。

AMD および Athlon は AMD 社(米国カリフォルニア州サニーベール)の登録商標です。

Windows, WindowsNT そして PowerPoint は Microsoft 社(米国ワシントン州レッドモンド)の登録商標です。

Sybyl は Tripos 社(米国ミズーリ州セントルイス)の登録商標です。

Cerius2 は Molecular Simulations 社(米国カリフォルニア州サンディエゴ)の登録商標です。

Acrobat そして Acrobat Reader は Adobe Systems 社(米国カリフォルニア州サンノゼ)の登録商標です。

Copyright 2000-2006 by CRYSTAL IMPACT

Dr.K. Brandenburg&Dr.H.Puts GbR

Rathausgasse 30

53111 Bonn

Germany

E-mail: info@crystalimpact.com

ホームページ: <http://www.crystalimpact.com/>

翻訳 株式会社ライトストーン

東京都千代田区東神田2-5-12 龍角散ビル7F

TEL 03-3864-5211 FAX 03-3865-0050

E-mail: sales@lightstone.co.jp

ホームページ: <http://www.lightstone.co.jp/>

Welcome！ ようこそ

正直言うと私たち自身もハンドブックを読むことは好きではありません。それではなぜ皆さんはこれを読んだ方が良いでしょう？読まなくてはならないというものではありません。Endeavour は良く練られて使いやすいインタフェースを持ったプログラムです。そのため、オンラインヘルプと併用しながら最初のチュートリアルセッションをお読みになれば構造解析を実行できるようになるはずです。

しかし Endeavour はその科学的な背景や高度な解析、表示機能という面でかなり複雑なプログラムです。従って本書に書かれているチュートリアルセッションを1つ1つ試していただくことをおすすめします。それによって Endeavour のおもだった機能をすべて体験することができます。それはあなたが抱えておられる構造解析の問題を解決し、有用な結果を導く上で大いに参考になる情報をもたらすでしょう。

まずは“特長と制限事項”(p4)と“Endeavour デスクトップ”(p11)の2つの章からスタートしてみてください。それ以降のチュートリアルは、内容的に2つのタイプに分かれています。セッション1～5では、粉末回折データにもとづいて構造解析を行う手法について解説します。一方、セッション6～12はEndeavour の視覚化機能にフォーカスした内容になっています。技術サポートが必要な場合は“サポート”の項(p19)をご参照ください。

Note: Endeavour を用いて解決した結晶構造を出版等で公開する場合には以下の文献引用を使用してください。

... structure solved using Endeavour [1,2] ...

[1] H. Putz, J.C. Schön, M. Jansen, Combined Method for 'Ab Initio' Structure Solution from Powder Diffraction Data, J. Appl. Cryst. **32**, 864-870 (1999).

[2] Crystal Impact GbR, Endeavour 1.4, Internet:
<http://www.crystalimpact.com/endeavour>, E-mail: info@crystalimpact.com, Bonn 2006.

対称性チェック機能(“Symmetry Finder”, SFND/RGS)を使用された場合にはさらに次の引用も明示してください。

[3] A. Hannemann, R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, A New Algorithm for Space-Group Determination, J. Appl. Cryst. **31**, 922-928 (1998).

[4] R. Hundt, J.C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, Determination of Symmetries and Idealized Cell Parameters for Simulated Structures, J. Appl. Cryst. **32**, 413-416 (1999).

Features and Limitations 特長と制限事項

Endeavour¹は粉末回折データにもとづき構造解析を行うプログラムです。計算上の回折パターンと実測された回折パターンの差の最適化と、系のポテンシャルエネルギーの最適化(“Pareto optimization”)を組み合わせ、結晶構造を解析できます。Endeavourの基盤となる考え方や手法については文献¹を参照ください。

プログラムは単純なピークリスト(ブラッグ位置 対 積分強度; $I(2\theta)$)、あるいは $|F(hkl)|$ 値からなるリストのいずれかの形式の回折データを使用します。いずれの場合にも、解析には格子定数も必須になります。構造解析の計算は空間群 P1、あるいはその他の空間群を前提に行われます。対称性検出機能は結果としての構造モデルにおけるより高次の空間群を検出することができます。

P1 以外の空間群が使用された場合には特定の位置にある単一原子の配置を計算途中で変更することができます。従って特定の位置がある種の原子によって占有されているといった仮定を置く必要はありません(もちろんそのような前提を設けることもできます)。しかし現行バージョンでは分子(及び剛体(rigid bodies))は常に空間群の一般的な位置に配置されます。

現行バージョンでは Endeavour は step-scan データ/特性(profile)データを直接処理することはできません。このため、入力となる回折パラメータを得るためには、生のデータに対するピーク検出等のデータ処理が事前に必要になります。また回折データは指数付け、すなわち格子定数が決定されていなくてはなりません。

また、現状では Endeavour はリートベルト法(Rietveld refinement)を実行することができません。しかし、一旦妥当な構造モデルが構造解析計算の結果得られれば、それは一般的に最終形の(精密化後の)結晶構造に非常に近いものとなります。そのため、それをベースにリートベルト法を適用すれば早い収束が期待できます。

Endeavour を使用した場合、結果の結晶構造のみならず構造解析計算の中間段階のものでも Auto Build 機能を使って視覚化できます。この機能は単位格子の内容を自動生成するもので、選択された原子間の結合を生成したり多面体を構築したりする機能を持ちます。グラフィックス表示のレパートリは Diamond のほとんどの機能をカバーします。また Endeavour は精密化された結晶構造をインポートし、非等方性変位パラメータを表示したり、格子定数や原子パラメータの標準偏差を操作したりする機能も提供します。しかしこれらのデータは通常粉末結晶ではなく単結晶の回折データからしか決定できないため、現行版ではこれらのパラメータに対する直接的な演算はサポートしていません。

¹ H. Putz, J.C. Schön, M. Jansen, J. Appl. Cryst. 32, 864 (1999).

以下に現行 Endeavour バージョンの機能一覧を示します。

構造解析:

- X 線(実験室/放射光施設)による回折データのほか、中性子線や電子線による回折データも処理可能。必要な入力情報:格子定数、ピークリスト(2 θ vs. 強度; profile step-scan データは不可; Philips, Bruker-AXS, Stoe からのインポートデータ)、または|F(hkl)|リスト(例えば SHELX ファイルからのインポートデータ)、単位格子の内容(化合物、または分子の構造、及び formula unit の数)
- 特定位置にある単一原子の構造解析に加え、分子の構造解析もサポート(回転可能結合を含んでいても良い)
- 分子中における回転可能結合の手動による選択
- 3 次元分子構造に関する多様なファイル形式のサポート。具体的には Diamond(*.dsf), Cambridge CSD-FDAT(*.dat, *.fdat, *.csd), MDL Molfile/SDF(*.mol, *.mdl, *.sd), Cerius2 CSSR(*.cssr, *.dat), Sybyl MOL/MOL2(*.mol, *.mol2), CIF(*.cif)
- 分子を ACD ChemSketch Freeware (Endeavour CD-ROM からインストール可)を使ってスケッチし 3 次元化することも可能
- P1 より上位の空間群における構造解析計算中での単一原子の特定位置の自動変更
- 構造解析計算を支援する各種ウィザード(パターン、化合物、ポテンシャルパラメータの設定)
- 構造解析計算の中間段階に関する情報表示:進捗状況、R ファクタ、計算されたピーク/観測されたピーク間の相関リスト、構造図、ユーザ定義レイアウトによる回折図
- Auto Build 機能による各中間段階における結晶構造の視覚化:単位格子、結合の有無、多面体の有無、分子、等
- ポテンシャル定数の編集、計算、フィッティング(単純反発、Lennard-Jones)
- 高次の空間群への変換機能(自動/対話型)を持った対称性検出機能
- エネルギー最小化、あるいは回折データ単独での構造解析が可能
- Pareto 最適化プロセスを示すレポートビュー(整形されたテキストであり、クリップボードへのコピーや保存、印刷が可)

構造の視覚化:

- 構造データのインポート機能: 結晶構造データベース(Inorganic Crystal Structure Database, Cambridge Structural Database, Protein Data Bank)、Crystallographic Information File(CIF)、SHELX 形式、その他の形式からのインポート
- 構造データからの粉末回折パターンの自動計算
- 単位格子、超格子、あるいは任意範囲の結晶格子の内容の生成
- 構造定数や文献データの手動入力/変更
- 選択された原子タイプ間の距離分布を示すヒストグラムを用いて結合の有無を設定可能
- 選択された原子周囲の配位圏の完成

- 格子端で切り落とされた分子の作成、分子断片の完成 (パッキング図)
- Ball-and-stick, wire, space-filling モデルのサポート。中心投影、平行投影、色深度キューイング(depth cueing)、立体表示のサポート
- ユーザ定義の光源や材質を用いた photo-realistic な描画モデル (OpenGL)
- 回転/移動/ズーム。マウスによる制御の他、キーボードを用いた段階的操作も可。特定の軸に沿った表示、あるいは hkl-平面に対向した表示機能
- 選択された原子のまわりの配位多面体の表示
- 非等方性変位パラメータを視覚化する熱振動楕円体の表示
- 原子や結合に対するラベリング。色やスタイル、半径も調整可
- 距離、角度、二面角の算出、または対話的計測。標準的不確定度を含む
- エクスポート機能：結晶、分子構造形式、ピーク/ $|F(hkl)|$ 形式、Windows のメタファイル/ビットマップ形式、VRML 形式に対応

ユーザインタフェース:

- Multiple Document Interface(MDI)、context-sensitive なメニュー、ツールバーをサポートした 32-bit MS Windows 95/98/ME/NT 4/2000/XP アプリケーション
- 構造図、回折図、テキストデータ。レイアウトは調整可
- 複数ステップの Undo/Redo 機能

ACD ChemSketch Freeware ACD ChemSketch フリーウェア

分子とその 3 次元構造をユーザフレンドリな形で入力できるようにするため、ACD ChemSketch のフリーウェア版が Endeavour CD-ROM 中に収納されています (インストール方法については p8 を参照ください)。ChemSketch によってエクスポートされた MOL ファイルは直接 Endeavour で読んだり使用したりすることができます。

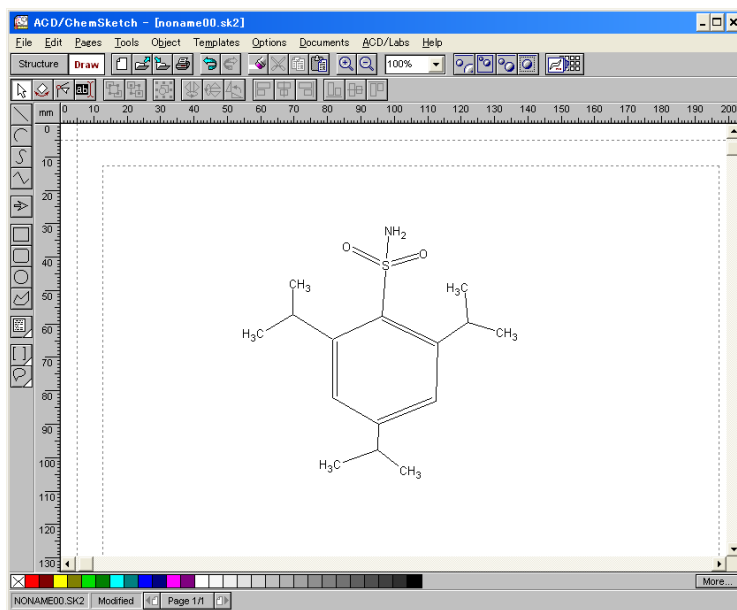


図 1: ACD ChemSketch で作成した 2,4,6-Tri-isopropylbenzenesulfonamid の画面。このように ChemSketch で作成したデータを Endeavour へエクスポートできます。

ChemSketch のその他のおもな機能:

- 化学指向のインターフェースによる簡便な分子描画機能
- 化学式、分子量、構成比の即時計算
- 密度や屈折率といったいくつかの液体属性の予測
- 原子番号、化学記号、原子価等の属性表示のカスタマイズ機能
- 各種図式の作成とレポート作成支援機能
- 構造体、テキスト、グラフィックスの同時サポート、及び OLE 対応ソフトウェアへのデータ転送

なお、ACD 社も Crystal Impact 社もフリーウェア版の ChemSketch に対してはサポートを提供しない点に注意してください。このプログラムについてさらなる情報が欲しい場合、あるいはフル機能版を購入したい場合には次の web ページにアクセスしてください。

http://www.acdlabs.com/products/chem_dsn_lab/chemsketch/

Installation and Updates インストールとアップデート

Endeavour のインストール

Endeavour のインストールと実行に先立ち、次のシステム要件をチェックしてください。

最小システム構成:

- Microsoft Windows 95/98/NT 4.0/2000/XP/Vista オペレーティングシステム
- Intel Pentium 2 (または互換プロセッサ) を搭載した PC
- 32MB の RAM
- 30MB の空きディスクスペース
- 800 x 600 ピクセル以上の画面解像度、256 色以上
- CD-ROM ドライブ
- Microsoft 互換マウス
- OS のシステム条件を満たす環境

最適なシステム構成:

- Microsoft Windows 95/98/ME/NT 4.0/2000/XP/Vista オペレーティングシステム
- Intel Pentium IV、または AMD Athlon プロセッサを搭載した PC
- 32MB の RAM (Windows NT, 2000, XP の場合には 64MB)
- 20MB の空きディスクスペース
- 1024×768 ピクセル以上の画面精度、32,768 色以上のカラー (“High Color”、“True Color”) をサポートしたカラーディスプレイ
- CD-ROM ドライブ
- OS のシステム条件を満たす環境

Endeavour CD を CD-ROM ドライブに挿入し数秒待つとインストレーション選択プログラムが自動的に起動されます。しばらく待っても何も起こらない時には Windows エクスプローラを起動、CD-ROM アイコンを右クリック、「自動再生」を選択します。選択画面上で「Endeavour のインストール」を選択、画面に表示される指示に従って操作を行ってください。システム上に Adobe Acrobat Reader がまだインストールされていない場合には、Endeavour のインストール終了後、必ず Acrobat Reader のインストールを行ってください(手順は下記参照)。Endeavour のドキュメントを読む際にこのプログラムが必要になります。

Endeavour の機能を活用するためには 1024×768 ピクセル以上の画面解像度があることが望まれます。800×600 ピクセルでも動作は可能ですが、ツールバーや大きなダイアログボックスによって構造ウインドウの大半が隠されてしまう結果となるので注意してください。またそれより低精度のディスプレイは

使用しないでください。ダイアログボックスの中には 640×480 ピクセルより大きなものが存在するからです。

またカラーについては 256 色以上が表示できる必要があります。特に“High Color”(32,768、または 65,536 色)、または“True Color”(1670 万色)品位のディスプレイであればより良いグラフィックス表示を得ることができます。

オンラインアップデート

新たなバージョンが使えるようになった場合、Endeavour はそれを自動的にダウンロードしインストールする機能を備えています。それは Crystal Impact の web サーバに接続し、最新のアップデートのバージョンと PC にインストールされているバージョンとを比較します。これを行うにはもちろんインターネット接続が前提となります。PC がインターネットに接続されていなかった場合には、Endeavour からそれを求めるメッセージが表示されます。

Web サーバ上に新しいバージョンが検出された場合には、新バージョンの変更点と改善点の一覧が表示され、該当するアップデートをダウンロードするかどうかを指示するウィンドウが表示されます。それを承認した場合には該当するファイルがダウンロードされると共に、開いている Endeavour ウィンドウをすべて閉じるようにと促すメッセージが表示されます。これは Endeavour 実行モジュールの置換えが必要になるためです。アップデートが終了すると Endeavour が再起動され、アップデートが正常に行われたかどうかをチェックできます。このチェックは「Help」メニュー中の「About Endeavour...」コマンドを選択することによっても行うことができます。

デフォルトでは Endeavour は起動される都度 Crystal Impact の Web サーバにアクセスし、新たなバージョンがないかどうかをチェックします。この機能を抑止したい場合には「Tools/Options」ダイアログの「Desktop」ページを開き、ダイアログ下部の「Check for available updates when starting」という項に関しチェックマークを外してください。

「Check for available updates」オプションを抑止した場合、「Help」メニューで「Online Update」コマンドを選択すればこの機能を手動で起動することができます。アップデートに関する操作手順は自動の場合と同一です。

ACD ChemSketch のインストール

分子のプリントイメージから結晶構造解析を行いたい場合には、Endeavour のライセンスインストールプログラム CD 中に収納されているフリーウェア版の ACD ChemSketch ソフトウェアをインストールされることを推奨します。このソフトを使用すれば分子の絵が簡単に描け、Endeavour にインポート可能な 3 次元形式に変換することができます。

インストールするには次のような操作を行ってください。

- Endeavour ライセンスインストールプログラム CD をドライブに挿入します。
- Windows のエクスプローラを起動し、CD-ROM の「ACD_ChemSketch」ディレクトリ内にある「chemsk45.exe」ファイルをダブルクリックしてください。
- インストールプログラムが起動し、インストールの作業が始まります。
- “Setup complete”が表示されるまで画面上の指示に従って操作してください。

Endeavour ライセンスインストールプログラム CD の ACD ChemSketch はフリーウェア版であるため、以下の点に留意する必要があります。

1. インストールできる PC の台数に制限はありません。
2. プログラムを起動するたびに他の ACD 製品を紹介する画面が現れます。「Cancel」を押し作業が開始できるようになるまで 10 秒ほど待つ必要があります。
3. ACD, Crystal Impact、いずれからでも ACD ChemSketch 4.5 フリーウェア版に対しサポートは提供されません。

このプログラムのフル機能版に関心のある場合には ACD の web ページにアクセスしてください。

http://www.acdlabs.com/products/chem_dsn_lab/chemsketch/

Adobe Acrobat Reader のインストール

Endeavour のドキュメントを画面上で読むためには Adobe Acrobat Reader が PC 上にインストールされていなくてはなりません。もしインストールされていない場合には Endeavour CD-ROM からそれをインストールすることができます。

CD-ROM をドライブに挿入後、インストレーション選択画面上で適切なボタンをクリックします。後は画面上に現れる指示に従って操作してください。

The Endeavour Desktop Endeavour デスクトップ

本章ではウィンドウタイプの配列、pane(窓仕切り)の種別、メインメニュー、context-sensitive メニュー、ツールバーの概要について説明します。

Endeavour はMDI(Multiple Document Interface)の仕様に沿ってユーザインタフェースを構成しているため、複数のドキュメントウィンドウを同時に開き操作することができます。個々の Endeavour ドキュメントを開いたり閉じたりする操作は他のドキュメントと独立して行えます。1 つの Endeavour ドキュメントには回折データ、結晶、あるいは分子構造のデータ、最適化の構成、あるいはそれらすべてが含まれています。MDI に関する操作、例えばウィンドウを縦、横に並べたり、重ねて表示するといった操作は Window メニューから行えます。

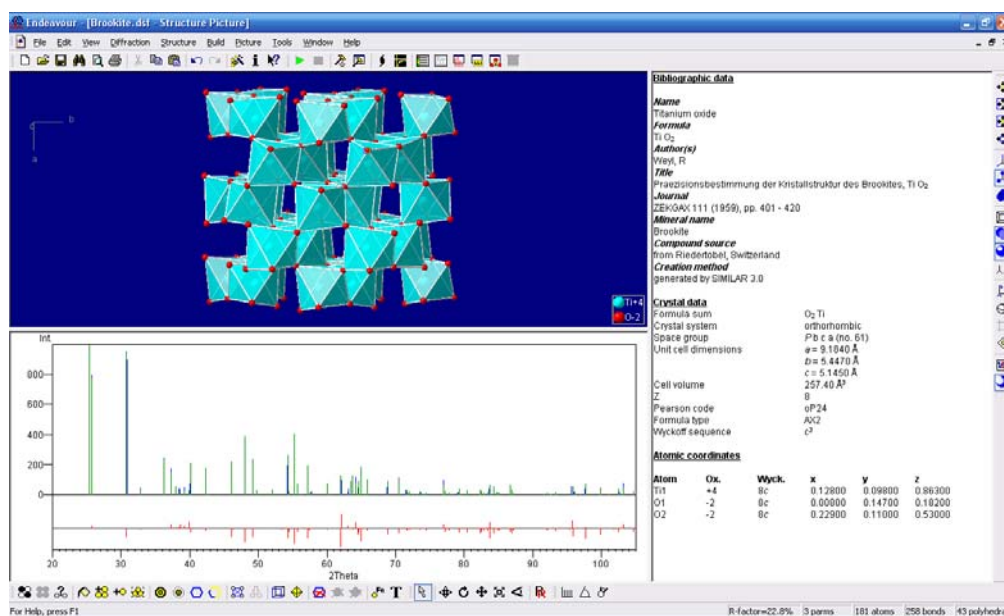


図 2: pane のデフォルト配置: 構造に関する画像は左上に、回折パターンは左下に、テキスト出力(ここではデータシート)は右側に配置されます。

Pane とその内容

Endeavour ドキュメントに含まれるデータには様々なものがあるため(回折データ、結晶/分子の 3 次元構造図、データシート、結果レポート、テーブル類)、個々のドキュメントは複数の“pane”に仕切られた形で構成されます。基本的にはグラフィックスはドキュメントウィンドウの左側に、テキスト情報は右側に配置されます。グラフィックス領域はさらに構造を表す 3D グラフィックス pane と回折図用の pane に分割されます。これら pane の配置方法は調整が可能です(図 2, 3)。

テキスト情報用の pane にはピークリスト、結果レポート、化合物のデータシート、各種の表(原子パラメータ、構造図に含まれる原子、距離や角度等の情報を含む)が配置されます。Pane 間の仕切りは

“splitter”と称されますが、それらはマウスでドラッグすることによって位置を変えられます。個々の pane はその中をマウスでクリックすることにより、あるいはキーボードの[F6]キーを使用することによってアクティブにできます。

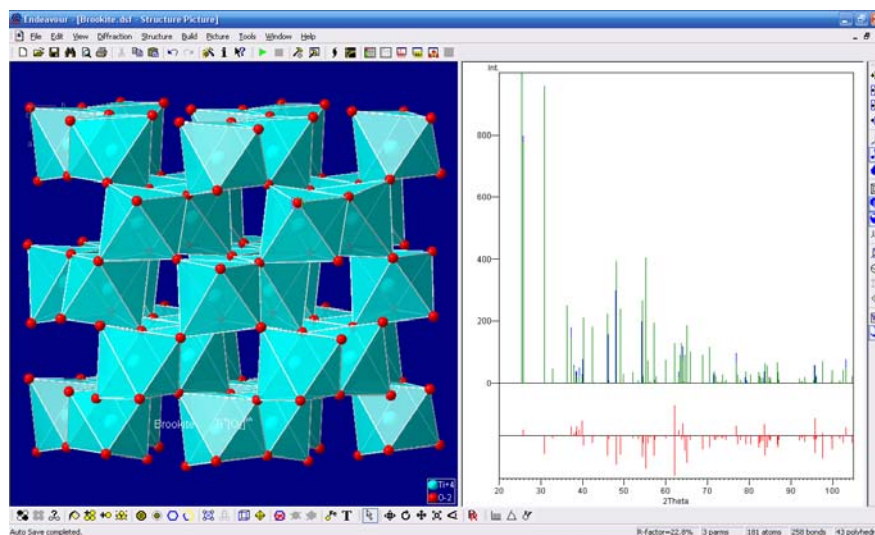


図 3: pane の異なる構成例: 構造図と回折パターンのグラフが横方向に配置され、テキスト用 pane は閉じられています。

選択された pane の名称は Endeavour ドキュメントのタイトル中に“Endeavour - [nacl.edf - Structure picture]”といった具合に表示されます。右側のデータ pane は splitter を右端まで drag することによって閉じることが可能です(図 3)。Pane の構成情報は構造ウィンドウを閉じたり Endeavour セッションを終了させたりすると、Endeavour レジストリファイル中に退避されます。その情報は新たな構造ウィンドウが開かれた場合、あるいは新たな Endeavour セッションが開始された場合に読み込まれ、以前の pane 構成が復元されます。

Pane 中の構成要素を activate するためのすべてのコマンドは View メニュー中に含まれています。どの pane が入力用に選択されているかによってメインメニュー中の使えるコマンドが変わってきます。Pane を切り替えるには該当する pane をクリックしてください。

メニュー

多くの MS Windows アプリケーションと同様、タイトルバーのすぐ下にはメニューバーが配置されています。Endeavour は次の 2 種類のメニューバーを使用します。

- 少なくとも一つの構造ウィンドウが開かれている場合に表示される通常のメニューバー
- 構造ウィンドウが全く開かれていないときに表示される短いメニューバー

メニューを選択するにはマウスの左ボタンでクリックし、使用可能なエントリを選択します。メニューエントリによってはさらにサブメニューを持っているものがあります(図 4)。

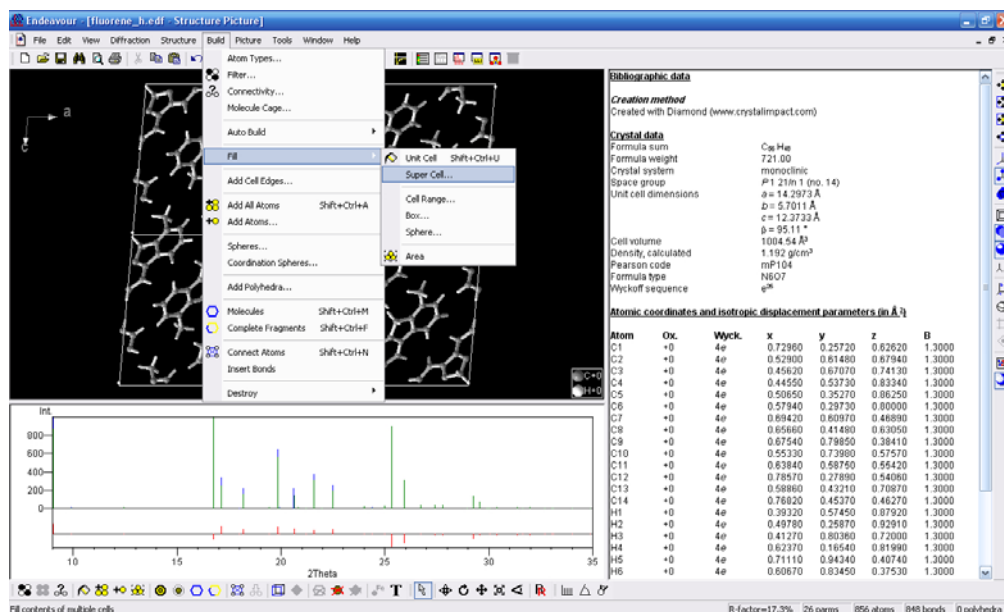


図 4: 「Build」メニュー中の「Fill」コマンドを選択し、そのサブメニューが表示されている状態。Endeavour ウィンドウ下部のステータスバー中に簡単なヘルプ情報が表示される点に注意。

メインメニューに加えてポップアップメニューも使用できます。ポップアップメニューは次のいずれかの操作で開くことができます。

- マウスの右ボタンをクリックする
- キーボードで Shift+ F10 キーを押す

ポップアップメニューは、選択されている pane やオブジェクトによって内容が変わります(図 5)。

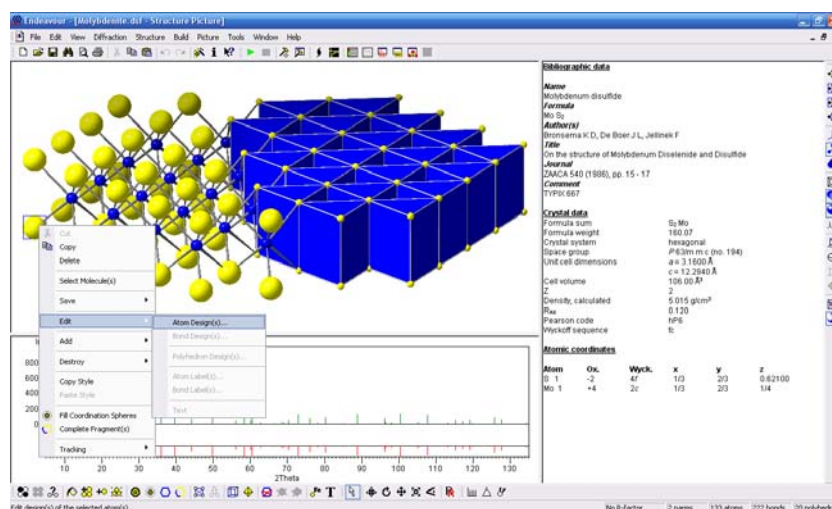


図 5: 選択された原子に関するコンテキストメニューの例。選択されたオブジェクト(この場合は原子)に関する主要なコマンド群が表示されています。状況によって使用できないコマンドもあります

Pane ごとに異なったコンテキストメニューが用意されています。File や Edit, View といったメインメニューの場合と異なり、コンテキストメニューは該当する pane 中でマウスを右クリックしたときに開かれます。例えば距離と角度のリストがアクティブになっている場合、コンテキストメニュー中には距離や角度の計算方法や表示方法に関するコマンドがセットされています。コンテキストメニュー中のコマンドの多くはメインメニューからは利用できません。

メニュー中の機能の中にはその時点で使用できないものもある点に注意してください。例えばパラメータリスト中で原子が定義されていなかった場合には分子を作成するコマンドは使用できません。

Endeavour のメインメニューには以下の機能が用意されています。

File	新規にドキュメントを作成、既存のドキュメントのオープン(インポートを含む)、ドキュメントの保存、印刷、印刷プレビュー、アプリケーションの終了に関するコマンド
Edit	Windows アプリケーションに共通の「Undo」、「Redo」、「Copy」、「Select All」といったコマンド
View	Endeavour ドキュメント中の pane 間を切替えるコマンド
Diffraction	ピークファイル、または $ F(hkl) $ ファイルをオープンしたり、粉末パターン設定を変更したりするコマンド
Structure	構造パラメータ(格子定数、空間群、原子位置)の編集、構造解析の開始/終了、空間群の変換のためのコマンド
Build	構造パラメータにもとづき構造図を作成するためのコマンド
Picture	構造図の外見や向きを調整するためのコマンド
Tools	情報モード、距離や角度の対話型計測、ポテンシャルパラメータの計算等に関わるコマンド
Window	ドキュメントウィンドウ操作に関する標準コマンド
Help	Endeavour アプリケーションヘルプのオープン、インターネット上の Endeavour サポートページへのアクセス、現行バージョン情報の取得に関するコマンド

ツールバー

ツールバーは 1 行のボタンイメージ(アイコン)からなる制御用のバーです。これらのボタンは「New」や「Open」、「Save」等、メニューコマンドとして用意されている機能の多くを表現しています。中にはダイアログボックス等を介してでないとアクセスできないコマンド機能を表すものもあります。

ツールバーは通常 Endeavour アプリケーションウィンドウの上部、すなわちメニューバーの直下に配置されます。しかしアプリケーションウィンドウの側方にドッキングさせることもできます。またドラッグ可能な“ミニフレームウィンドウ”としてフロートさせることも可能です(図 6)。

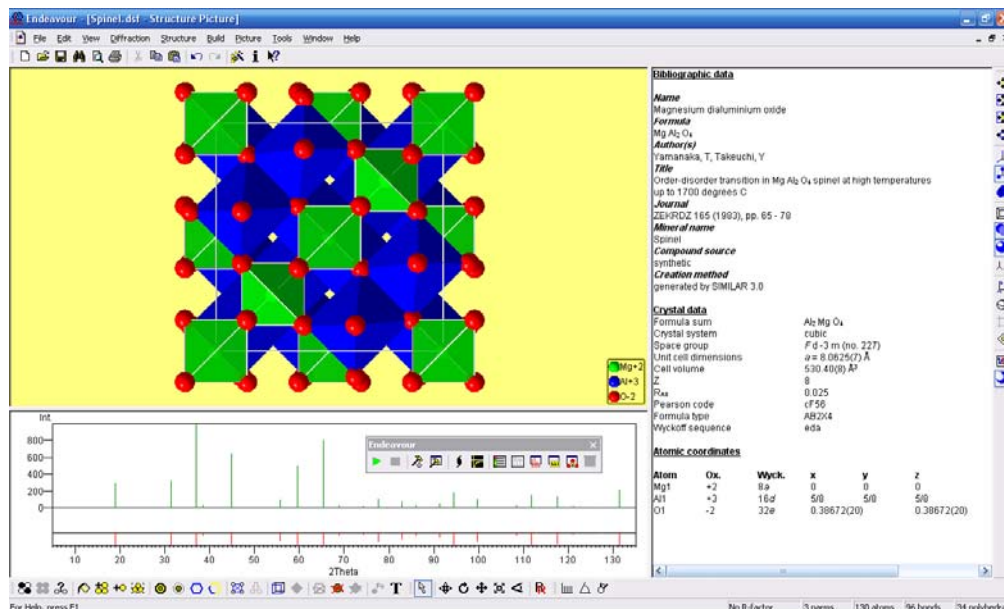


図 6: ツールバーはドキュメントウィンドウの周囲に固定させることもできれば、フロート型として浮動させることもできます。

Endeavour は次の 6 種類のツールバーを提供しています。

- 「New」、「Open」、「Copy」等の標準的なコマンドに対応した“Standard”ツールバー。
- 構造解析の開始/終了といったコマンドに対応した“Endeavour”ツールバー。
- 構造図表示のための共通的コマンドに対応した“Display”ツールバー。
- 構造要素構築のための共通的コマンドに対応した“Build”ツールバー。
- トラッキングモード間切替えのための“Tracking”ツールバー。
- 距離や角度を対話型に計測するための“Measure”ツールバー。

個々のツールバーはマウスの左クリックによりドラッグでき、移動が可能です。またツールバー周辺部(ボタンでない部分)をダブルクリックすることにより、ドッキングされた状態と浮動した状態とを切替えることができます。ツールバーを表示するか非表示にするかの切替えは View メニューの Toolbars コマンドによって行えます。

ステータスバー

ステータスバーはEndeavourアプリケーションウィンドウの下部に位置する1行のテキスト行を表示するためのバーです。左方に位置するメイン部には実行結果に関するメッセージ、あるいはメニュー/ツールバーコマンドに関する簡単なヘルプ情報が表示されます。

大きな格子範囲を埋めたり数百の原子からなる図を表示したりする時間を要するプロセスの場合、その進捗状況が次のような形で表示されます。

Adding polyhedra. 457 (of 1089) central atoms checked. 457 polyhedra created.  R-value=20.2% | 2 parms | 2019 atoms | 3 bonds | 457 polyhedra

ステータスバーの右半分には次の 5 つのインディケーターが表示されます。

- R ファクタ(回折パターンから算出されます)
- パラメータリスト中の原子の数
- 生成された原子の数
- 生成された原子間の結合数
- 配位多面体の数

ステータスバー中に進捗バーが表示された場合、該当する処理を中断するには **Ctrl+ Break** キーを押してください。

Context-sensitive ヘルプ

ここでは Endeavour の中のどのようなときにどのような context-sensitive ヘルプが利用できるようになるかについて解説します。


F1 キーを押す

ダイアログボックスが開いておらず、かつメニューアイテムが強調表示されていなかった場合、**F1** キーを押すと Endeavour ヘルプライブラリへの入口である“Endeavour Help Index”ページがオープンされます。

メニューアイテムが強調表示されている状態であれば、該当メニューアイテム(通常はコマンド)に関するヘルプページが表示されます。メニューアイテムはマウス操作により強調表示できます。

ダイアログボックスが開いていた場合には、該当ダイアログの用法、及びダイアログボックス内の制御項目に関するヘルプ情報が表示されます。


ヘルプモードへの移行 ()


特別なモードである“ヘルプモード”へはキーボード上で **Shift+ F1** と操作するか、Standard ツールバー上の該当するボタン()をクリックすることで移行できます。このモードでは context-sensitive ヘルプ情報がより融通のきく方法で得られます。このモードになると、マウスカーソルの表示は矢印と“？”が組み合わされた表示に変わります。この状態でメニューアイテムやツールバー上のアイコン、あるいは

Endeavour アプリケーションウィンドウの特別な部分(ステータスバーやシステムメニュー等)をクリックすると context-sensitive ヘルプ情報を得ることができます。

ヘルプモードは **Esc** キーを押すことによって解除でき、マウスカーソルの表示は元へ戻ります。クリックした項目に関しヘルプ情報が得られた場合にはヘルプモードは自動的に終了します。

Info モード ()

上記ヘルプモードは多くの Windows アプリケーションでもサポートされていますが、Endeavour の構造図中のオブジェクトに関する情報を提供する特殊なモードも用意されています。これは Standard ツールバー中の該当するボタン()をクリックするか、Tools メニュー中で Info mode コマンドを選択することで起動できます。

このモードが起動された場合、マウスカーソルは矢印に“  ”マークが付加された形に変わります。モードをキャンセルするには Esc キーを押すか、ツールバー中のボタンを再度押すか、あるいは Tools メニュー中の Info mode を再度選択してください。マウスカーソルは元の状態に復元されます。


Undo と Redo (,)

Endeavour は複数ステップに対応した Undo 機能をサポートしています。すなわちドキュメントデータに変更が加わる都度、それ以前の状態が一時的に退避されます。この Undo バッファは“Last in - First out”の原則に従って管理されているので、そこに保たれている状態に順次戻ることが可能です。ただし最下部の状態はドキュメントが生成された状態、あるいは既存のファイルからロード/インポートされた状態に対応しています。復元される操作については、例えば“Undo: Fill unit cell Ctrl+Z”のように Undo コマンド(Edit メニュー内)に続く形で簡潔に表示されます。


一つ前の状態に戻す場合には「Redo」機能を使用することもできます。この場合は Undo バッファ内の先頭の状態が復元されます。Undo の場合と同様、復元される操作については Redo コマンド(Edit メニュー内)に続く形で簡潔に表示されます。

Undo/Redo に関する操作方法には次のように何通りかあります。

Undo:

- Edit メニューから Undo コマンドを選択する
- Standard ツールバー中の該当ボタン()をクリックする
- **Ctrl+ Z** キーを押す

Redo:

- Edit メニューから Redo コマンドを選択する
- Standard ツールバー中の該当ボタン()をクリックする
- **Ctrl+ Y** キーを押す

コメント

「Undo」、「Redo」機能の操作対象はその時点でアクティブなウィンドウに限られます。例えば最初にドキュメント A を変更した後、ドキュメント B の構造図や回折グラフ、あるいはテーブルにフォーカスを移した場合、「Undo」、「Redo」機能はドキュメント B に対して適用されることになります。ドキュメント B にフォーカスがある間はドキュメント A の変更を復元できません。ドキュメント A の変更を復元するにはまずドキュメント A を再度 activate する必要があります。

ドキュメントウィンドウを一旦閉じてしまうとその変更状態を復元することはできません。またドキュメントを閉じる操作、あるいは保存する操作は undo できません。しかし最後の操作を undo した後、その状態を保存することはできます。

Support サポート

Endeavour を操作中に問題が発生した場合には以下のヒントを参考にしてください。

- ダイアログウィンドウ内で操作方法がわからなくなった場合には、ウィンドウ内に記述されているすべての情報を注意深く読んでください。ボタンや入力フィールド、リスト等の意味を的確に理解する必要があります。いくつかの機能がフレームとしてグループ化されている場合には、そのグループの仕方やフレームタイトルにも注意を払ってください
- F1 キーを押してヘルプ情報をチェックしてください。特に **Note:** とか **See also:** とマークされた項目にも注意を払ってください。緑の下線が施されているリンク情報もチェックする必要があります
- **Help Index** 中の関連するキーワードについてもチェックください。テキストの検索は「テキスト検索」タブ上で行えます
- メインメニュー中のコマンドの動作がわからなかったときには該当するコマンドを選択した状態で **[F1]** キーを押します。この操作によってコマンドに関するヘルプページが表示されますので、その内容を上述のように吟味ください
- コマンドが見つけれない場合は **Help Index (Endeavour Application Help** ウィンドウ中の「キーワード」タブ) を使用してください。キーワード一覧がアルファベット順に表示されます
- ヘルプ情報で適切な情報が得られなかった場合には **FAQ** (Frequently Asked question) のページを参照ください。(現状 FAQ は存在せず、追って Endeavour オンラインヘルプの中で提供されます)
- Endeavour サポートページ

Crystal Impact社(開発元)のページ(英語)

<http://www.crystalimpact.com/endeavour/support.htm>

にアクセスします。最新版のオンラインヘルプファイル、サンプルファイル、パッチ情報にアクセスすることができます。よくある質問に対する回答やドキュメント上に記されていない新しい情報も掲載しています。また、ライトストーンのページでもEndeavourについての情報を提供しています。

ライトストーンのページ(日本語)

<http://www.lightstone.co.jp/crystal>

- サポートページでも情報が得られなかった場合、あるいは問題がソフトウェアの不良によると思われる場合には、email を tech@lightstone.co.jp 宛に送付してください。
- フリーウェア版の**ChemSketch**に対してはACDもCrystal Impactもサポートを提供しない点に注意してください。このプログラムについてさらなる情報が欲しい場合、あるいはフル機能版を購入したい場合には次のwebページにアクセスしてください。

http://www.acdlabs.com/products/chem_dsn_lab/chemsketch/

Structure Solution Tutorial 構造解析チュートリアル

粉末からの結晶構造解析に習熟していない場合は Appendix A “基本事項”を参照してください。この技術分野に関する基本事項のほか、粉末からの結晶構造解析に固有の問題点や、“実空間法(direct space methods)”に関する情報も記述されています。より詳しい内容については Appendix B “科学的背景”をご参照ください。この分野に関する各種文献への引用が記載されています。

Session 1: The Basics: Data Input, Calculation, Space Group Analysis (RuS₂)

セッション 1：基本事項ーデータ入力、計算、空間群分析 (RuS₂)

本セッションでは次のような事項について学びます。


- 構造解析に必要な**データの入力方法**
- **構造解析計算**の実行方法
- 結果の構造モデルに対する**空間群分析**の実行方法

ここでは構造解析本来の問題にではなく、Endeavourの使い方に焦点を当てるために簡単な例からスタートすることになります。新たな化合物を合成したとしましょう。蛍光X線分析によってその組成式(sum formula)がRuS₂であることが示されているとします。X線による粉末回折パターン上にはいくつかの鋭い線が現れています。指数づけと格子定数の精密化により $a = 5.6095\text{\AA}$ のcubic unit cellという結果が得られました。多くの重なり合った反射に関し、この早い段階では特定の空間群を言明しないことにします。構造モデルを白紙から作成することは困難なためEndeavourの機能を利用します。

最初にやらなくてはならないのは回折データを含んだファイルを準備することです。Endeavourの現行バージョンでサポートしているのはブラッグのピーク位置における積分強度です(profile、あるいはstep/scanデータには対応していません)。これらのデータは通常ゼロ点補正後の回折計ソフトウェアによって提供されます。該当するファイルの形式を変換し、それぞれの行には一つのピーク値(2θの値とその強度)しか含まれないようにします。“Examples¥RuS2”ディレクトリに含まれているrus2.difファイル²の内容を参考にしてください。メモ帳のようなテキストエディタで開けば内容を確認できます。

デスクトップ上のアイコンをダブルクリックするか、あるいは Windows のスタートメニューの「すべてのプログラム」から「Endeavour」と操作し、Endeavour を起動してください。数秒後、Endeavour のメインウィンドウが表示されます(ただし内容は空の状態です)。

² Sutarno et al., Can. J. Chem. 45, 1391 (1967).

「File」メニューから「New」を選択します(該当するツールバーボタン()を押すことでも同じ操作が行えます)。新規に空の Endeavour ドキュメントが表示されます(図 7)。

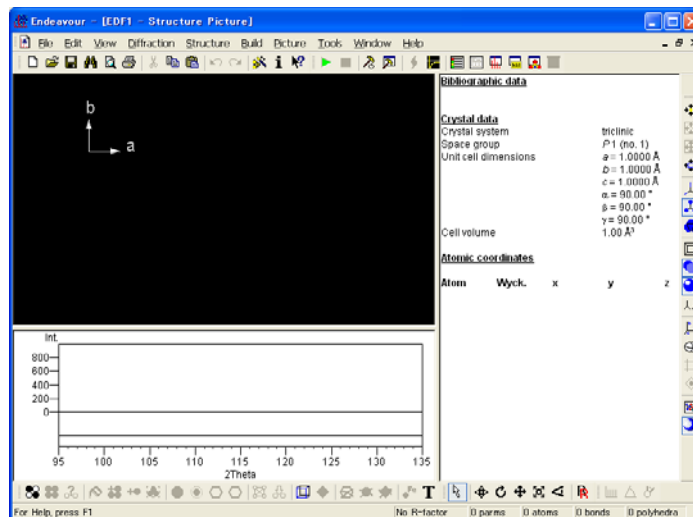



図 7: 空の Endeavour ドキュメント

見てわかるようにデフォルト設定では画面は 3 つの部分に区分されています。左上の部分には構造図が表示されます。一方、粉末パターンは左下に、また右側の領域にはテキスト情報が表示されます。

「View」メニュー中の「Data sheet」を選択してください(該当するツールバーボタン()を押すことでも同じ操作が行えます)。これによって結晶構造のデータがテキスト領域に表示されるようになります。

次にデータの入力を行います。Endeavour では“Structure Solution Wizard”と称するウィザードが提供されているのでデータ入力は簡便に行えます。構造解析のプロセスはツールバー中の該当ボタン

()を押すか、「Structure」メニュー中の「Start Solution...」を選択することによって開始できます。

ウィザードの先頭ページが表示されます(図 8)。

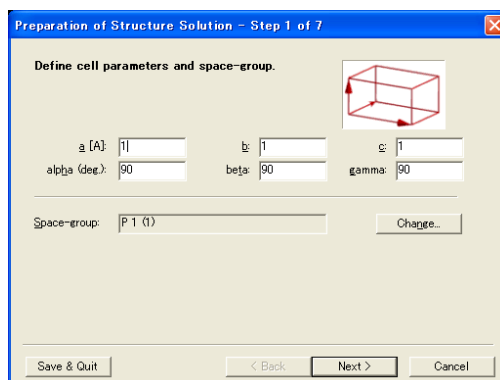


図 8: Structure Solution Wizard ページ 1/7

最初に回折パターンの指数づけ(indexation)の結果、すなわち格子定数(unit cell constants)と空間群(space group)を指定する必要があります。フィールド“a”、“b”、“c”にはすべて“5.6095”を、フィールド“alpha”、“beta”、“gamma”には90を入力します。今回の場合、ラウエ群や系統的な反射の欠如に関する分析によっては空間群の特定が行えなかったと仮定します。そのため構造解析はデフォルトの空間群であるP1 に対して行われることになります(図 9)。

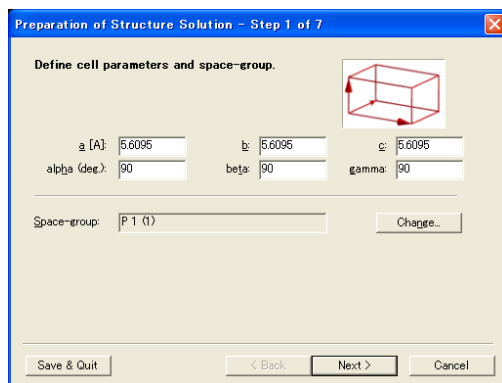


図 9: Structure Solution Wizard p1: 格子定数が入力された状態

「Next」をクリックして次のウィザードページに進みます。この 2 ページ目は結晶に含まれている分子の入力を行うページです(図 10)。この例では、化合物は原子、あるいはイオンから構成されていると仮定しているため、このページはスキップします。「Next」を再度クリックしてください(図 11 が表示)。

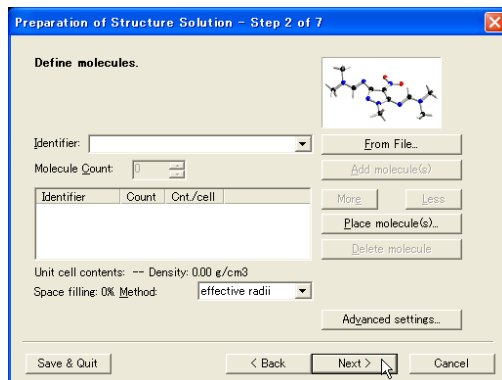


図 10: Structure Solution Wizard p2: 分子の規定

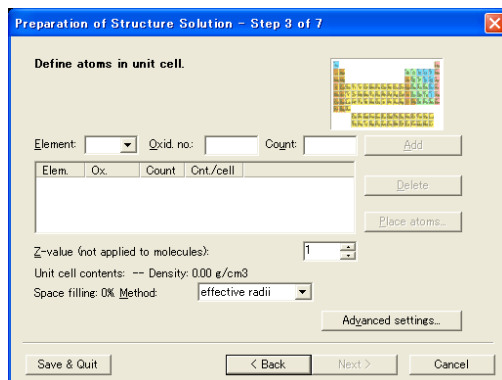


図 11: Structure Solution Wizard p3: 単体格子の内容の定義

ページ 3 では単位格子の内容、すなわち組成式(sum formula、単体原子の場合)とZの値(単位格子あたりのformula unitの数)を規定します。組成式については原子ごとに指定します。今の場合、対象化合物の組成式は“RuS₂”であるので、“Element”フィールドに“Ru”と入力します。次にTabキーを押して“Oxid. no.:"フィールドに移ります。RuS₂は基本的にイオンから構成されるものと仮定し、Ruの酸化状態(この場合 4)を指定します。Tabキーを再度押して“Count”に進みます。化合物は 1*Ru, 2*Sなので 1 を入力します。“Add”を押すと新たに生成された原子がリストに追加されます(図 12)。

Elem.	Ox.	Count	Cnt./cell
Ru	+4.00	1	1

図 12: Formula unit 中に 1 つの Ru⁴⁺ イオンが存在

今度は S に対するデータ(S, -2, 2)を入力します。最後に Z 値(単位格子あたりの formula unit の数)を指定します。Endeavour にはこの値を計算するための種々のオプションが用意されていますが、今回の簡単な例では単に正しい値として 4 を仮定します。従ってその値を“Z-value”のフィールドで指定します。以上の操作でウィザードページの内容は図 13 のようになったはずです。次に「Next」を押してページ 4 に進みます(図 14)。

Elem.	Ox.	Count	Cnt./cell
Ru	+4.00	1	4
S	-2.00	2	8

図 13: Formula unit中に 1 つのRu⁴⁺と 2 つのS²⁻イオンが設定された状態。単位格子中には 4 つの formula unitが存在

ページ4では回折データを入力します。最初に先に述べた2 θ と対応する強度のリストからなる回折データのファイルを取り込む必要があるため“Open...”をクリックします。すると通常の Windows ファイルダイアログが表示されますが、ファイルの拡張子としてはこの種の回折データ用のデフォルトである“*.dif”がセットされています。Endeavour プログラムディレクトリ中の“Examples¥RuS2”ディレクトリより“rus2.dif”を選択してください。

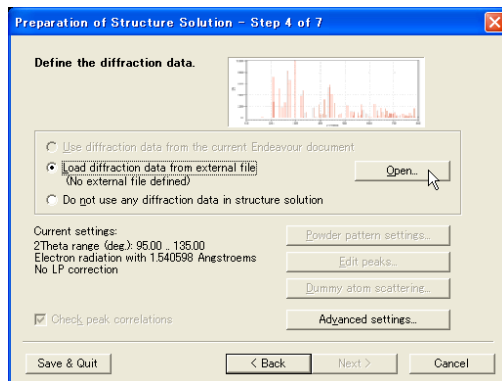


図 14: ウィザードページ 4: 回折パターンの設定

今度はピークリストファイルに含まれるのが I(2Theta:2 θ)データなのか I(d)データなのかを確認するダイアログが表示されます(図 15)。今回は、“2Theta(deg.) vs. intensity”を選択し OK を押します。最後に“Powder Pattern Settings”ダイアログが表示されるので実験条件、特に放射線のタイプと波長を指定します。ここでは図 16 に示されるような設定を行った後、OK をクリックします。

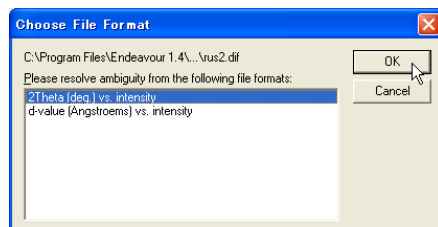


図 15: dif ファイル形式の選択: Intensity vs. 2theta か d-value か

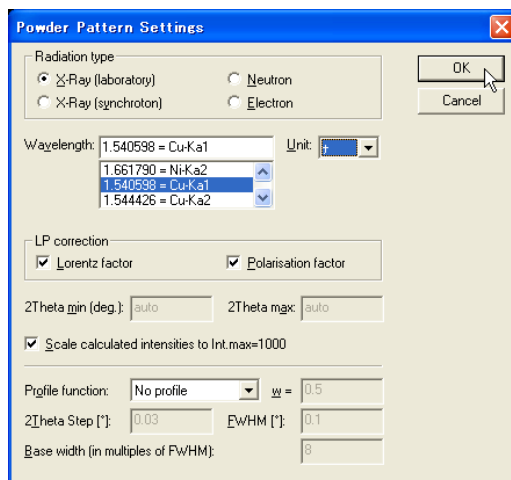


図 16: 実験条件の設定: 実験室用のX線回折計を使用、波長は 1.540598Å(CuK α 1)、また算出結果に対しローレンツ補正と偏光補正を適用。

再びページ 4 に戻ります。“Load diffraction data from external file”の下に行には選択されたファイル名称がセットされています(図 17)。

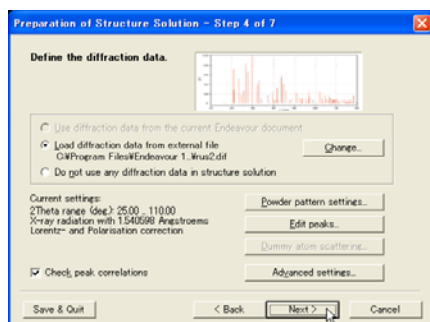


図 17: 回折パターンを含むファイルが選択された状態

このウィザードページでは回折データに関するその他の情報を規定するための様々なオプションが用意されていますが、今は気にかけないことにします。ステップ 5 に進むため「Next」を押します。

ページ 5(図 18)はポテンシャルエネルギーの計算に必要な入力を行うためのページです。今回の例の場合、既に適切な値がセットされているので(信号が青になっていることがそれを示しています)、単に「Next」を押しページ 6 に進みます。

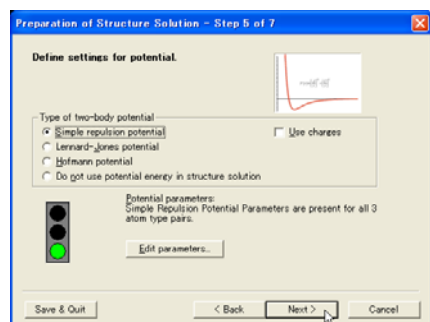


図 18: ウィザード p5: ポテンシャルエネルギーの計算においてどのポテンシャルを使用するか

ページ 6(図 19)は最適化に関する種々のオプションを提供しますが、ここではデフォルトの設定を使用することになります。再び「Next」を押しページ 7 に進みます。

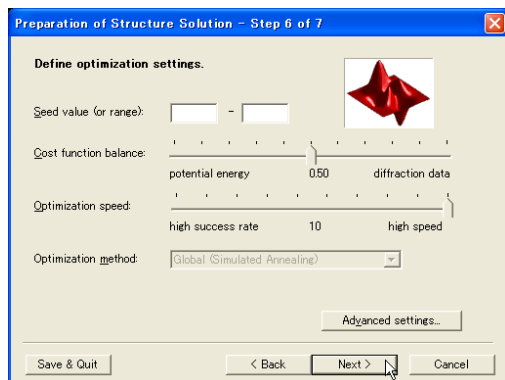


図 19: ウィザード p6: 最適化に関する種々のオプションが用意されています。

Endeavour は単に構造解析を行うだけではなく、その視覚化も行うプログラムであり、構造解析の途中結果であっても表示することができます。ウィザードページ 7(図 20)上ではこの点に関する設定を行えますが、やはり今回は気にかけないでおきます。データ入力を終了し計算を開始するために「Start」をクリックします。

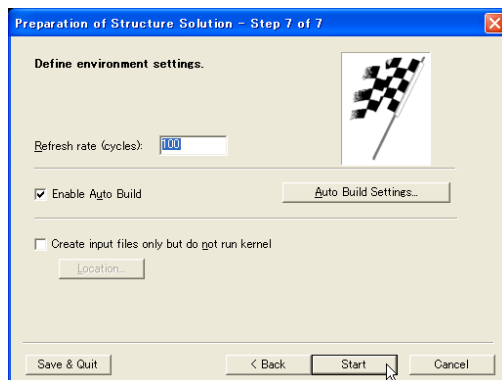


図 20: ウィザード p7: 最終設定: 中間結果を表示するかどうか

Structure Solution Wizard が消え、代りに“Structure Solution Progress Viewer”という名の小さなウィンドウが表示されます。画面は図 21 のようになっているはずです。

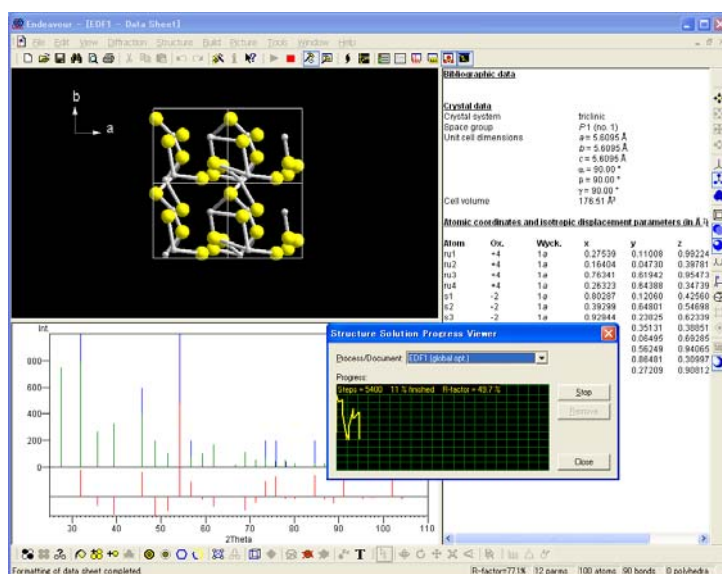



図 21: RuS₂に対する構造解析計算が始まったところ

計算は 3 分ほどかかります (AMD Athlon 900MHz, Windows 2000 の場合)。プログラムがコスト関数を最適化しようとする過程で原子が単位格子中を動き回る様を眺めていてください。Ru 原子の位置は S 原子に比べると早く決定されます。それは電子の数が多く、X 線を散乱させる力もそれだけ高いことによるものです。Progress Viewer 内において R 因子(R-factor)の値がだんだん減って行き、最後には 4.8% 近辺に落ち着くことが見てとれると思います。Viewer 内に“Optimization finished”という表示が現れるまで待ってください。

この時点で結晶構造は既に決定されているのですが、空間群に関する情報が欠落しているため、結晶構造の記述は完全ではありません。Endeavour³にはSFND³と称するツールが提供されており、三斜晶 (triclinic)の原子配列中における対称要素を検出し、それにもとづきRGS⁴を用いて空間群を決定できます。ツールバー中の該当するボタン()を押すか、「Structure」メニューから「Find Symmetry...」を選択してください。この操作によって新たなダイアログが表示されますが、そこでは対称性検出に関連したいくつかの許容値が設定できます。

ここではデフォルトである(0.1, 0.5, 0.3, 1.0)という値を図 22 のようにセットしてください。

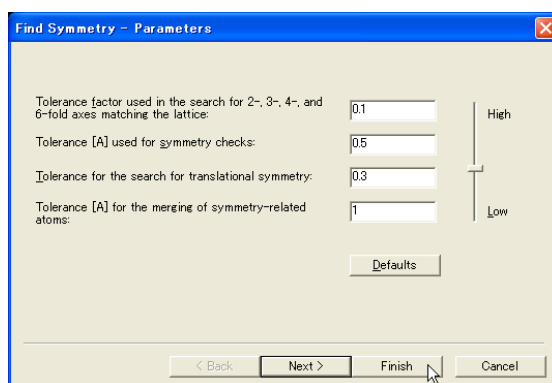


図 22: 空間群決定のための許容値の設定

次に「Finish」を押します。画面右側テキストウィンドウ中のデータシートに注意してください。空間群が“P1”から“P a -3”に変化し、原子のリストもずっと短くなったことがおわかりと思います。これは原子が空間群の特別な位置に配置されたことによるものです。

³ R. Hundt, J.C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, J. Appl. Cryst. 32, 413 (1999)

⁴ A. Hannemann, R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, J. Appl. Cryst. 31, 922 (1998)

この段階で構造解析は完了しました。リートベルト法(Rietveld refinement)に必要なすべての結晶構造は決定されました。その結果は種々の形式(例えば CIF, CRYSTIN, CSD, PDB, SHELX)でエクスポートでき、またデータシートの保存や印刷が行えます。また Endeavour の豊富な視覚化機能を用いることにより、用途に応じたグラフィックスを得ることができます(図 23 は多面体を用いた表示様式)。

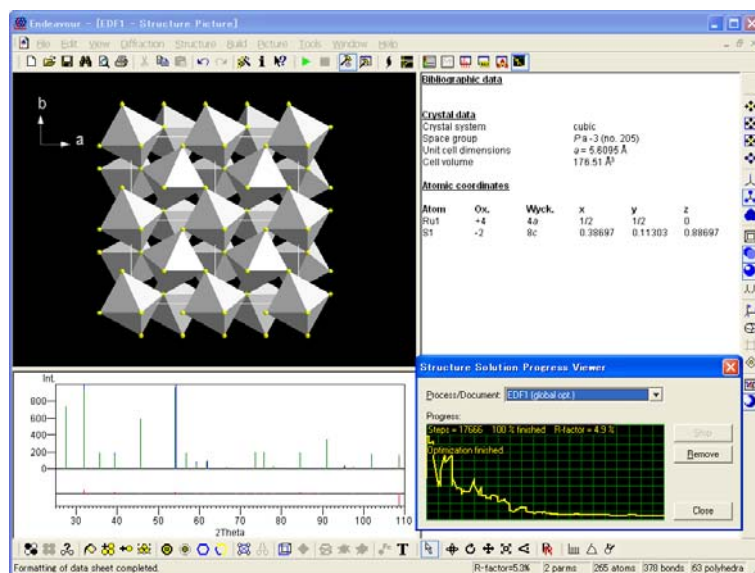


図 23: RuS₂の構造が決定され、Ru周囲の多面体が表示されたもの。

Important Note: Endeavour の計算結果は有望で、化学的に妥当であり、あるゆる面で正しいもののように見えるかも知れませんが、引続きリートベルト法による精密化を行うことは絶対的に必要です。構造解析の正当性を最終的に立証するものは、Endeavour の計算結果である構造モデルからスタートし、リートベルト法により低い R 因子の値に収束することです。

Session2: Basics 2: Space Group, Potential Parameters, Auto-Visualisation (Na₃PS₄)




セッション 2：基本事項 2ー空間群、ポテンシャルパラメータ、自動視覚化 (Na₃PS₄)

本セッションでは次のような事項について学びます。

- 空間群に関する情報の使い方
- ポテンシャルエネルギーの計算に必要なパラメータの調整方法
- 構造解析計算の中間結果を視覚化するための **Autobuild 機能**の使い方

本セッションでは空間群が既知の場合のイオン結晶構造の解析方法について解説します。また単純な反発ポテンシャルのためのパラメータ誘導についても述べます。最後に中間結果の構造図を作成する“Auto Builder”の使用法についても説明します。具体例としてNa₃PS₄の結晶構造解析を用います。

セッション 1 で述べたように、Endeavour による構造解析は入力データを準備するところから始まります。粉末回折データはピークリストの形で用意する必要があります (profile step/scan データには対応していません)。これは通常のテキストファイルで、それぞれの行にピーク値 (2θ値と積分強度) を記述したものです。このファイルはあらかじめ用意されており、Endeavour の example ディレクトリ内に保存されています。この他に格子定数 (指数づけによって得られる) とその構成についても入力が必要です。さらに本例においては空間群が特定可能という仮定を置くことにします。

まず Endeavour を起動します。次に「File」メニュー中から「New」を選択 (あるいは該当するツールバーボタン()をクリック) します。また「View」メニュー中の「Data sheet」がチェックされている (あるいは該当するツールバーボタン()がクリックされている) ことを確認してください。結晶構造のデータが画面右側の pane に表示されるようになります。次に構造解析処理を起動 (「Structure」メニュー: 「Start Solution...」、または  ボタン) すると Structure Solution ウィザードが表示されます (図 24)。

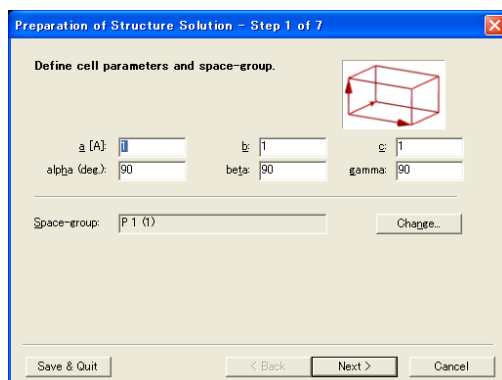


図 24: ウィザード p1: 入力前

セッション 1 同様、まず格子定数の入力が必要です。データは $a = b = 6.952\text{\AA}$, $c = 7.0757\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ です。しかしセッション 1 の場合と異なり、ここで空間群を指定することになります。“Change...”をクリックし空間群選択ボックスを開いてください。左上部のフィールドに Hermann-Mauguin 記号“P-421c (114)”を入力してください。スクロールダウンリスト中の 114 番目の項目を選択する形でも構いません。OK をクリックすると画面は図 25 のようになっているはずです。

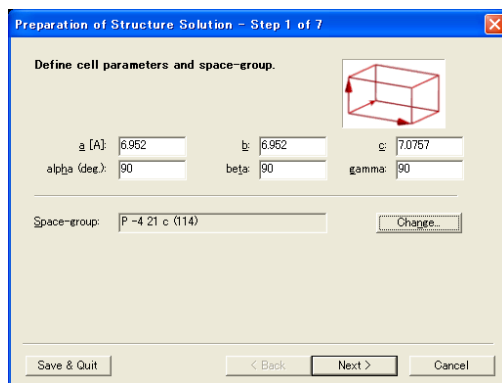


図 25: ウィザード p1: 格子定数と空間群が指定された状態

「Next」を押してステップ 2 に進みます。セッション 1 のときと同様、分子の定義は行わないので再度「Next」を押してステップ 3 に進みます。

ここでは組成式(composition)を定義します。“Element”として“Na”を、“Oxid. no.”としては“1”を、“Count”としては“3”を入力し、“Add”をクリックします。同様にして、P(oxid. no. = 5, count = 1)、S(oxid. no. = -2, count = 4)を入力します。次に Z 値(単位格子あたりの formula unit の数)としては“2”を指定します(図 26)。最後に「Next」を押してステップ 4 に進みます。

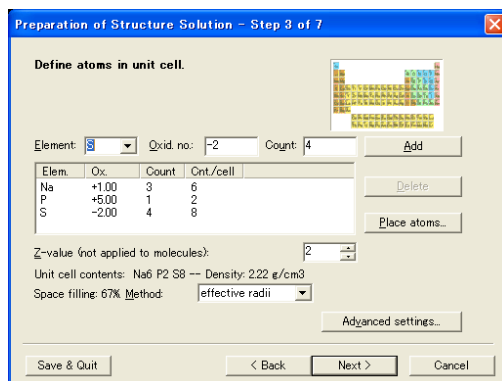


図 26: ウィザード p3: 組成式は Na_3PS_4 、単位格子中の formula unit 数は 2

セッション 1 のときと同様、回折データは事前に準備できているものとします⁵。ウィザードウィンドウ中で “Open” をクリック、ファイル選択ボックスを開き、Endeavour プログラムディレクトリ内の “Examples\Na3PS4” ディレクトリより “na3ps4.dif” を選択します。File Format ダイアログ上では

⁵ U. Henseler, Master's thesis, University of Bonn, Bonn 1991.

“2Theta(deg.) vs. Intensity”を選択しOKをクリックしてください。実験条件についてはセッション 1 と同一のため、図 27 のような設定となっていることを確認の上、OKボタンを押し“Powder Pattern Settings”ダイアログを閉じます。これでウィザードp4 に戻ります。

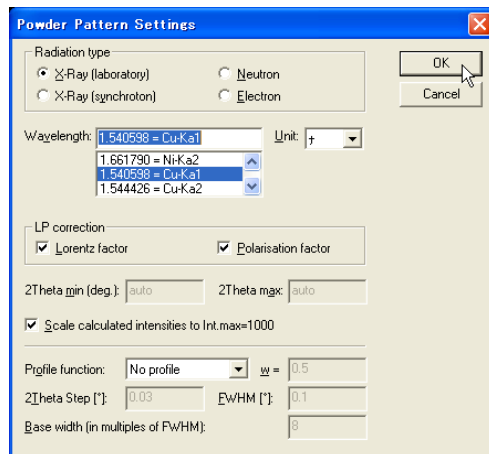


図 27: 実験条件の設定: 実験室用のX線回折計を使用、波長は 1.540598Å(CuKα1)、ローレンツ補正と偏光補正を適用

「Next」を押しステップ 5 に進み、ポテンシャルパラメータの生成を行います。適切なパラメータ値はプログラム内部的なデータベース上に存在しているのですが(信号が青となっていることがそのことを示しています)、ここでは独自に値を設定することにします。ポテンシャルとしては単純な反発ポテンシャル (simple repulsion potential、個々の原子タイプのペア間の最小原子間距離をパラメータとする単純な 2 体間ポテンシャル)を選択します。これは多くのイオン化合物、金属間化合物の場合に適したポテンシャルと言えます。“Type of two-body potential”と書かれたボックス中で“Simple repulsion potential”が選択されていることを確認後、“Edit parameters...”をクリックします(図 28 が表示)。

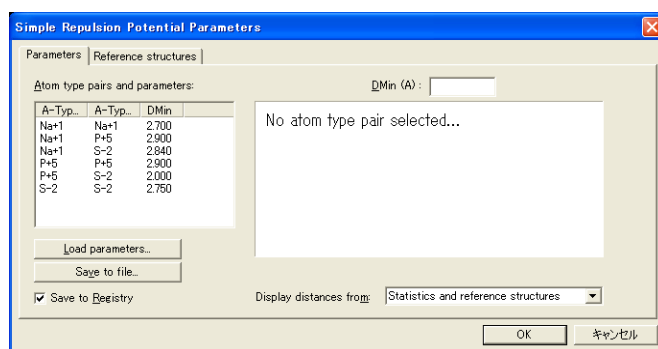


図 28: Simple repulsion potential に必要とされる最小原子間距離の設定ダイアログ
ダイアログ左側には該当化合物の場合に考えられる 2 体間相互作用がリスト形式で示されています。例えば“Na+ 1 Na+ 1”という相互作用を選択してみてください。ダイアログ右側にICSDデータベース⁶⁷に

⁶ G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I.D. Brown, J. Chem. Inf. Comput.

⁷ K. Brandenburg, masters thesis, University of Bonn, Bonn 1989.

もとづく距離の統計値が灰色のヒストグラムの形で表示されます。赤の縦線は選択されている最小距離を表しています(図 29)。赤の線が表示されていない場合(例えば該当原子ペアに対する最小距離値がEndeavourデータベースに登録されていないようなケース)には、ヒストグラム上で適切な位置をダブルクリックします。またマウスで操作することにより線を左右に移動させることもできます。

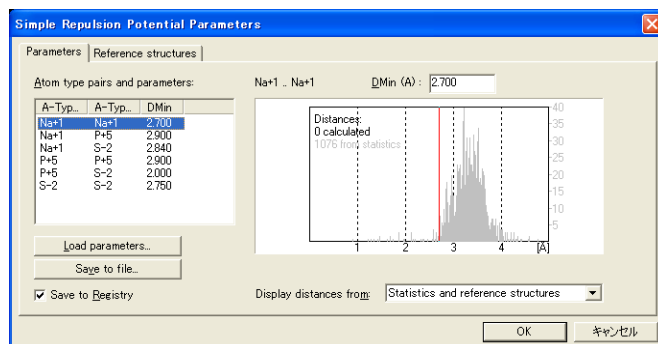


図 29: 選択された原子タイプペア間での最小原子間距離の設定値、及び ICSD の距離統計値

Na-Na ペアの場合、最小原子間距離は 2.7 Å に設定されています。これは文献中に記述されている Na-Na 間距離ヒストグラム上でその左端に位置するものです。

Na-Na に対する値が選択できたら次のペアである“Na+ 1 P+ 5”に移り、その赤線の位置が 2.9 Å であることを確認してください。ヒストグラムの上部にある“DMin”フィールドに値を入力することもできます。

他のペアに関しても同様にして適正値をセットすることができます。DMin(Na+ 1 S-2) = 2.84 Å, DMin(P+ 5 P+ 5) = 2.9 Å, DMin(P+ 5 S-2) = 2.0 Å, DMin(S-2 S-2) = 2.75 Å となるように設定してください。

外部の結晶構造ファイルからの原子間距離データをヒストグラム中に含めることも可能です。これは既に類似の化合物に対し構造解析を行っている場合などに大変有効です。“Simple Repulsion Potential Parameters”ダイアログの“Reference structures”タブを用いてこれらのファイルを登録することができます。これらの reference structures 中に該当する原子タイプペア間の距離データが含まれていた場合には、距離統計ヒストグラム中に黒い棒として表示されます。この場合、どの統計データが表示に際して用いられるかはヒストグラム下部の“Display distances from:”フィールドによって制御できます。

満足の行く設定が行えたら「OK」を押して Potential Parameters ダイアログを閉じ、Structure Solution ウィザードのステップ 5 に戻ります。その後「Next」を押してステップ 6 に進みます。

セッション 1 のときと同様、最適化のパラメータ設定はデフォルト値を使用するので、再度「Next」を押して最終ステップ 7 に進んでください。セッション 1 ではここで計算を直ちに開始しましたが、ここでは

“Auto Builder”と呼ばれる機能を用い、計算途中(可能であれば)、P のまわりに多面体を描くようにしてみましょう。

ダイアログ中で“Enable Auto Build”にチェックマークを入れ(図 30)、“Auto Build Settings...”をクリックすると図 31 のような Auto Build ダイアログが表示されます。

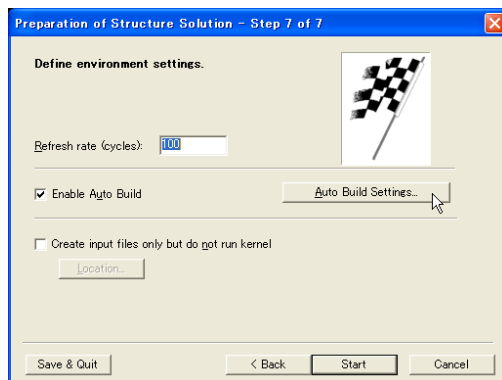


図 30: ウィザード p7: 構造解析の途中結果を表示するために“Enable Auto Build”をチェック

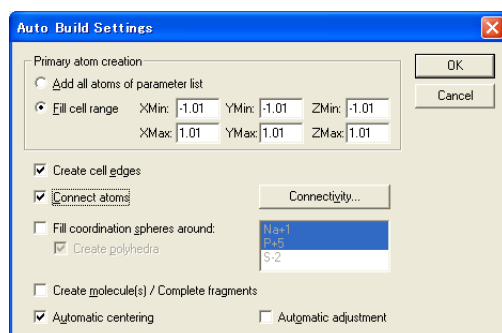


図 31: Auto Builder ダイアログ: 表示様式に関する種々の設定が可能

このダイアログ上には種々のオプションが用意されています。ここではデフォルトの設定を用い、各方向に 2 単位格子分だけ色塗りを行うことにします(“Primary atom creation”の枠内で“Fill cell range”が選択され、Xmin, Xmax, ...に適正な値がセットされていることを確認してください)。デフォルト設定と唯一異なるのは P 原子周囲に多面体を描きたいという点です。“Fill coordination spheres around:”という項と“Create polyhedra”という項にチェックマークを入れてください。デフォルトではポテンシャルを表す多面体の中心点としてすべての陽イオンが選択されてしまうため、右側の原子タイプのリスト中から“Na+ 1”に対する選択を外し、“P+ 5”のみを残す形にします。

“Connectivity...”を選択することによって P+5 原子の近隣にある原子が多面体に寄与する距離の範囲をチェックすることもできます。しかしこれは本書の視覚化のセクションで述べる多面体の生成と等価であるため、ここでは選択しないことにします。図 32 に今回の設定内容を示します。

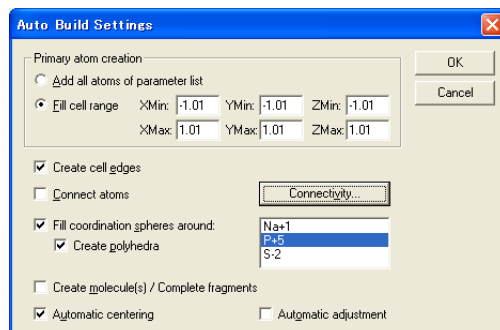



図 32: Auto Build ダイアログ: 各方向 2 単位格子分だけ視覚化、P 原子の周囲に多面体を描画

設定が済んだら「OK」を押してダイアログを閉じます。入力はずべて終了したので「Start」をクリックし計算を開始します。

計算は 20 秒ほどで終わります(図 33)が、R 因子は約 20%と余り良好とは言えません。しかし結晶構造は PS_4^{3-} グループと Na^{1+} 原子とからなり妥当に見えます。また原子間距離も適正です(「Build」メニューの「Connectivity...」(あるいは該当ツールバーボタン())を選択することでチェックできます)。従って得られた構造はリートベルドの精密化プロセスへの良い構造データとなります。

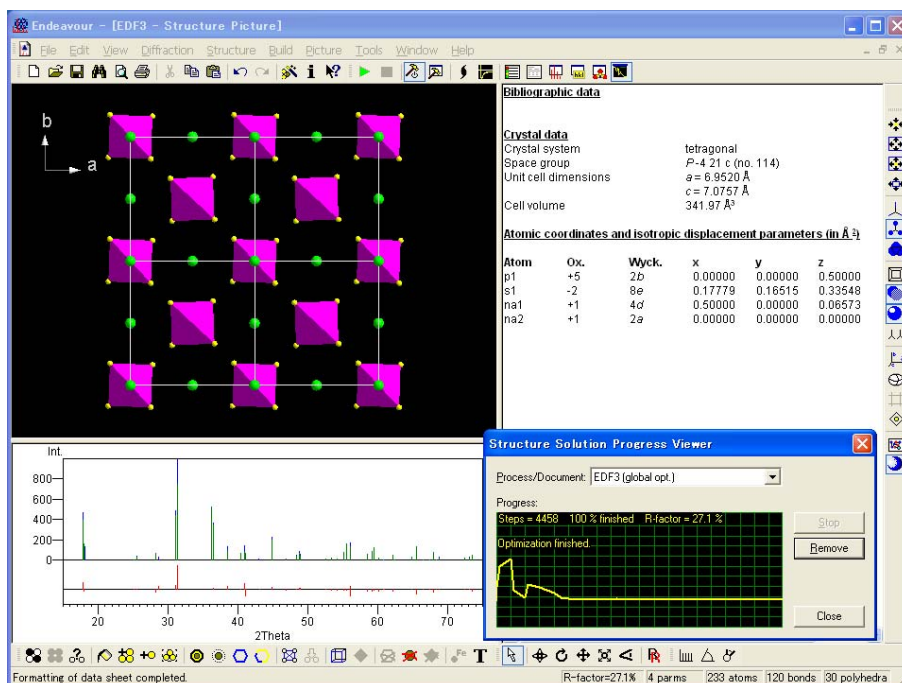


図 33: Na_3PS_4 に対する構造解析の結果

Session3: Balancing of low quality diffraction data by potential energy (Li_2CuO_2)

セッション 3 : 低品位回折データのポテンシャルエネルギーによるバランス調整 (Li_2CuO_2)

本セッションでは次のような事項について学びます。

- 中性子線回折データを用いた構造解析
- 比較的低品位の回折パターンをポテンシャルエネルギーによる最適化でバランス調整する方法
- Lennard-Jones ポテンシャルに対するパラメータ値の求め方
- 最適化パラメータの微調整のやり方
- 空間群を決定するための許容パラメータの調整方法


本セッションで扱う結晶構造は過度に複雑というわけではありません。しかしデフォルトの(電荷を使用しない形の)単純反発ポテンシャルでは構造解析が行えません。基本的な理由としては次の 2 つがあります。


- 単体の原子構造として空間充填度(space-filling)がかなり低い
- 回折パターンの強度が十分でない


これらの理由により、原子間距離がかなり残っているにもかかわらず多くの原子配列で R 因子の値が十分小さなものになってしまうという問題が生じます。従ってデフォルトの(荷電していない)単純反発ポテンシャルではこの場合、役に立ちません。

このセッションでは同様の問題を克服するための 2 つの可能性を示します。単純反発ポテンシャルと電荷を組み合わせる方法、及び Lennard-Jones ポテンシャルを類似の構造にフィットさせる方法です。この点についてはポテンシャルエネルギーの計算に関連した構造解析ウィザードページ 5 の所で詳しく説明します。

注: ウィザードのページ 5 にある Hofmann ポテンシャルは基本的に有機分子を対象としたものなので、無機化合物に対するポテンシャルパラメータはほとんど持っていません。

まず構造解析をスタートさせましょう。Endeavour を起動、該当するツールバーボタン()をクリックし

て新規の結晶構造ドキュメントを開きます。その際、データシートが表示されるようにしてください( ボ

タン)。次に構造解析ウィザードを開始します( ボタン)。

格子定数としては $a = 3.654\text{\AA}$, $b = 2.859\text{\AA}$, $c = 9.374\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ と入力してください。回折データから空間群は特定できないとの前提で空間群の設定は P1 のままとします(図 34)。

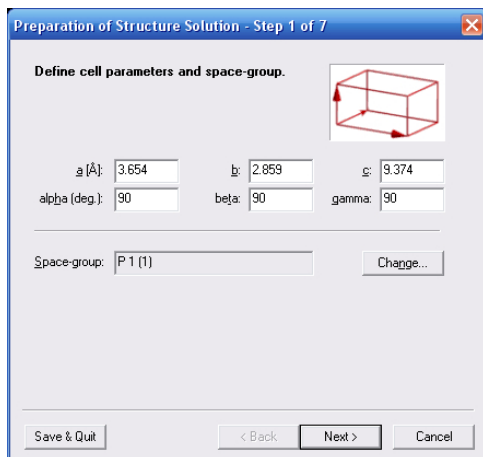


図 34: Li_2CuO_2 に関する格子定数の設定、空間群は未知

次にウィザードページ 3 に進みます(化合物中に分子は存在しないためページ 2 はスキップ)。

組成式としては(2Li^{+1} , 1Cu^{+2} , 2O^{-2})を入力、Zについては密度の計測値 3.6g/cm^3 に合致するように調整します(Z = 2 がこの場合正しい設定です)。ダイアログが図 35 の通りになったことを確認の上、ウィザードページ 4 に進んでください。

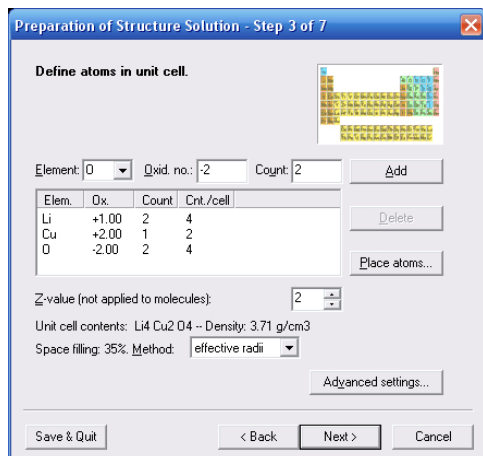


図 35: Li_2CuO_2 に関する単位格子の内容

今度は Li_2CuO_2 の回折データ `li2cuo2.dif` を Endeavour プログラムディレクトリ内の “Examples\Li2CuO2” ディレクトリよりロードします。データはこれまでと同様、2 θ と強度からなる構成ですが、波長 1.76Å の中性子線が用いられている点が異なります。そこで “Powder Pattern Settings” ダイアログにおいて図 36 に示したような設定を行います。

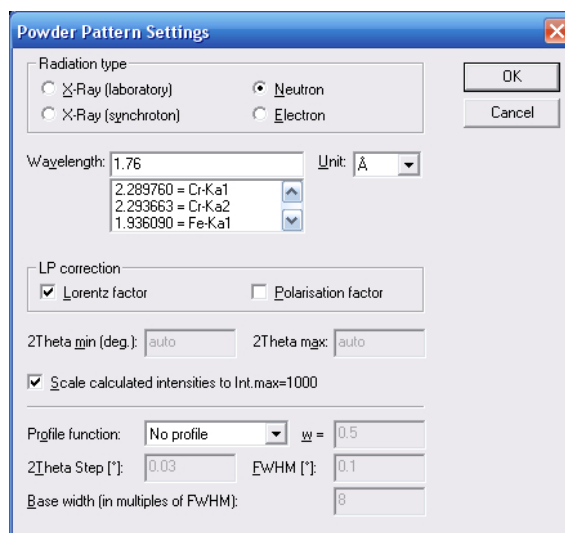


図 36: Li_2CuO_2 に対する Powder Pattern Settings ダイアログ: 波長 1.76Å の中性子線を使用

次に「OK」を押し、さらに「Next」をクリックしてステップ 5 に進みます。すでに述べたように、ポテンシャルとしては荷電型の単純反発ポテンシャルか Lennard-Jones ポテンシャルのいずれかを使用することになります。双方のアプローチについてここで説明します。

単純反発ポテンシャルを使用する場合にはウィザードページ 5 で “Simple repulsion potential” を選択、最小原子間距離が表 1 に示されるような適正值となっているかどうかを確認します。

表 1: Li_2CuO_2 に含まれるすべての原子タイプペア間の最小原子間距離

原子タイプのペア	最小原子間距離 [Å]
Li+ 1 — Li+ 1	2.00
Li+ 1 — Cu+ 2	2.00
Li+ 1 — O-2	1.92
Cu+ 2 — Cu+ 2	3.00
Cu+ 2 — O-2	1.94
O-2 — O-2	2.40

これらのパラメータの設定方法についてはセッション 2 を参照ください。またページ 5 では“Use charges”に対するチェックも忘れずに入れるようにしてください。それが済んだら次のページ(最適化の設定)に進みます。続きの手順は 41 ページに示してありますが、そこへ直接飛ばず、次の Lennard-Jones ポテンシャルの用法について概略をつかんでいただくのも有用かと考えます。またポテンシャルエネルギーの計算方法(パラメータフィットを含む)についても多くを習得することができます。

Lennard-Jones ポテンシャルを使用する場合には、類似の構造に対してパラメータをフィットさせるという手順が必要になります。荷電型の単純反発ポテンシャルを使用する場合に比べると少々やっかいです。Lennard-Jones ポテンシャルの方がより正確な結果を得られることがあります。従ってその用法を心得ておくことは先々役に立ちます。

ウィザードページ 5 で“Lennard-Jones potential”を選択します。その際、過去に誰かが計算を行い、適切なパラメータ値がプログラムの DB 中に登録されている場合は信号が青となりますが、そうでない場合は赤となります。いずれにせよ、ここではパラメータフィットを行うため“Edit parameters...”を選択します。これによって Lennard-Jones Potential Parameters ダイアログ(図 37)が表示されます。

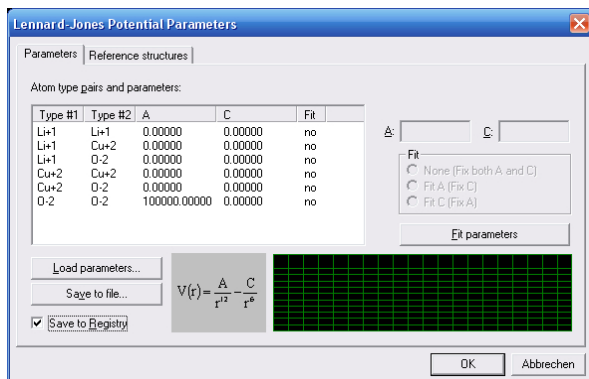


図 37: Lennard-Jones パラメータフィット用ダイアログ

Lennard-Jones ポテンシャル(これは荷電原子に対するクーロンポテンシャルと共に使用されます)は可能な原子タイプペアごとに 2 つのパラメータ(A と C)を必要とします。それぞれの持つ影響は次の数式から推測できるでしょう。

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (1)$$

パラメータ A の値が大きければ大きいほどポテンシャル V の値は大きくなります(2 つの原子間距離 r を固定した場合)。従ってパラメータ A は原子間距離 r が減少したときにポテンシャル V の値がどの程度早く増加するかを規定します。言い換えれば A は 2 原子間の斥力をパラメータ化するものと言えます。一方、C は 2 原子間の引力をパラメータ化します(誘起双極子(induced dipole)による分散相互作用(dispersion interaction))。

化合物中の可能な 2 体間相互作用の各々に対しこれらのパラメータ A, C の値を決める必要があるわけですが、そのためにはそれらを使う Lennard-Jones ポテンシャルが既存の化合物の特性をうまく表現するようにフィットさせるというアプローチを取ります。

真に最適なパラメータ値を得ようと思ったら、このパラメータのフィットというのは大変難しい作業となります。適正なポテンシャルは化合物の物理特性を可能な限り忠実に再現するものでなくてはなりません。この物理特性には結晶構造や polymorph といった静的なものばかりでなく、振動スペクトルや格子振動(phonon dispersion)のような動的なものも含まれます。

しかし動的な特性を気にしないで良いなら作業はずっとやさしくなります。化合物の結晶構造がうまく再現できるようにポテンシャルパラメータをフィットしてやるだけで良いからです。ただし今回の例のように化合物の構造が未知の場合、類似の構造に対してパラメータフィットを行い、そのパラメータ値を用いて未知の化合物に対する構造解析を行うというアプローチを取ることにします(適用限界はありますが)。

ここでは Li_2CuO_2 の構造が知られていないとの前提に立ち、既知の MgCu_2O_3 の結晶構造、及び二元化合物 Li_2O , MgO に対しパラメータのフィットを行うことにします。

しかしながらパラメータ A, C のフィットに際しては依然、次のような配慮が必要です。

- 一般的に言うと選択された原子タイプペアに対し、パラメータ A と C 双方を同時にフィットさせることは適切とは言えません。A は斥力に、C は引力に関係したパラメータであることから、これらのパラメータはある程度、相互に反対方向に作用することになるからです。双方のパラメータを同時に増加させつつ有意義な結果に到達できないといったことが起り得ます
- 陽イオン同士の相互作用については一般的に A, C は 0 にセットされるため、残るのはクーロン力による斥力のみということになります
- 陰イオン同士(例えば $\text{O}^{(-2)}$ 同士)の相互作用に対するパラメータフィットはかなり難しいものがあります。構造にほとんど影響しない形で値が大きく変動するといった事態が起こることがあるからです。したがって多数の異なる構造(例えば $\text{O}^{(-2)}$ の場合であれば Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Li_2O , 等)に対して同時にフィットを行い、その後、さらなるパラメータフィットの中ではそれらの値を固定して扱うのが一般的です

これらすべては我々の例に照らしてみるとどうなるのでしょうか。画面上の Lennard-Jones Potential Parameters ダイアログを見てください。化合物中の可能な 2 体間相互作用に関し一覧が表示されています。各行において A, C のパラメータ値と“Fit flag”が示されていますが、このフラグは次のフィット計算において A, C どちらのフィットが行われるべきかを示しています。もし“?”がパラメータ値のフィールドにセットされている場合には、そのパラメータ値がまだ設定されていないこと、すなわち Endeavour の DB 上に適正な値がセットされていないことを示しています。

上記に従って陽イオン間(Li-Li, Li-Cu, Cu-Cu)の相互作用に関しては A, C の値を 0.0 にセットします。内容をチェックし、必要に応じて 0.0 を設定してください。

一方、O(-2)原子同士の相互作用については $A = 100000.0$, $C = 0.0$ という値が示されているはずです。これらの値はさまざまな結晶構造についてその妥当性がチェックされているので、特に変更の必要はありません。

残るは $\text{Li} + 1 - \text{O} - 2$ と $\text{Cu} + 2 - \text{O} - 2$ の組合せです。いずれの場合もクーロン力が引力として働いているため、C の値は 0.0 にセットします。従って $A(\text{Li} + 1 - \text{O} - 2)$ の値と $A(\text{Cu} + 2 - \text{O} - 2)$ の値を既知の類似の結晶構造を用いてフィットすれば良いことになります。ここでは $A(\text{Li}-\text{O})$ パラメータは Li_2O に、 $A(\text{Cu}-\text{O})$ は MgCu_2O_3 にフィットさせることにします。ただし後者の場合、 $A(\text{Mg} + 2 - \text{O} - 2)$ のパラメータ値も必要となります。そのため、 MgO の結晶構造を用いて $A(\text{Mg} + 2 - \text{O} - 2)$ のフィットを行います。

実際のフィットを開始する前に 2 つの重要な注意事項について触れておきます。

- P1 以外の空間群に対しパラメータのフィットは行えません。パラメータフィットにおいては原子間に働く真の力(ポテンシャルパラメータによって記述されるもの)のみが重要であり、空間群対称性による制約(P1 では起りうる歪みを抑制する効果を持つ)は余り重要ではないからです。従って Lennard-Jones パラメータフィットに用いられる参照用の構造(reference structures)はすべて P1 用に変換されなくてはなりません。幸いにも Endeavour はこれを自動的に行ってくれるため気にかける必要はありません。
- Li_2O や MgO といった非常に高い対称性を持つ reference structure に対してはパラメータフィットが行えません。例えば NaCl と同様の構造を持つ MgO について考えてみましょう。いずれの原子も正 8 面体の形状で反対の電荷を持つ 6 つの原子によって囲まれています。どのようなパラメータ値を選ぼうが、隣接原子との相互作用は反対側の原子によって常に相殺されてしまいます。数学的に言うと、中央に位置する原子の座標系で見たときのポテンシャルエネルギーの第 1 次誘導式(first derivation)がパラメータ値によらず 0 となってしまうことを意味します。言い換えるなら任意のパラメータ値を取り得るということです。Reference structure に対し何の影響も与えません。このようにして得られたパラメータ値は現実的な意味を持ちません。対称性の乏しい環境に適用された場合、まったく誤った構造に至る可能性が大です。

この問題に対処するにはまず、reference structure を新たなドキュメントとして Endeavour にロードし、「Structure」メニュー中の「Transform to P1」コマンドを実行することによって、高対称の構造を P1 に変換します。次に原子の座標値(「Structure」メニュー中の「Atomic parameters」コマンドによって表示されるダイアログによってアクセス可)に対しわずかな変更を加えます。例えば座標値が (0.5, 0.5, 0.5) であった場合には (0.49, 0.46, 0.53) 等に変更します。単位格子中のすべての原子に対しこの操作を行った後、“歪められた”reference structure に新たなファイル名を付け保存します。

一般論としてはこのような一連の手順が必要になりますが、本チュートリアルについては気にかける必要はありません。歪みの加わったreference structureがあらかじめ用意されているからです。

理論的背景についてはこのくらいにして、実際に処理を行ってみましょう。まず A(Li-O)から始めます。パラメータテーブル上の該当する行を選択、次にテーブル右側の“Fit”ボックス中で“Fit A(Fix C)”を選択します。また“A”の値については既に値がセットされているかも知れませんが、ここでは初期値 0.0 をセットします。“C”についても上に述べた理由から 0.0 をセットしてください。これでダイアログは図 38 に示したような内容になっているはずです。

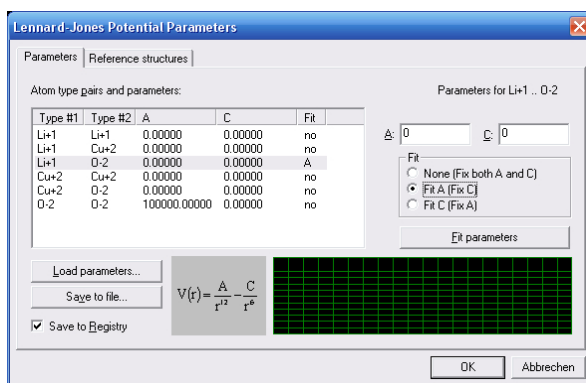


図 38: LJ パラメータフィット用ダイアログ: Li-O 間の斥力パラメータ A のフィットを行う

実際にフィットを開始するにはLi₂Oの(歪みの加わった)結晶構造を適切なファイル形式で与える必要があります。Endeavourの“Examples\Li2CuO2”ディレクトリ内にある“li2o_p1_distorted.cif”がそれに該当します。ダイアログ中の「Reference structure」タブを選択、“Add...”をクリックしてファイルの選択を行ってください(ファイルの種類としては“CIF (*.CIF)”,または“All files (*.*)”を選択する必要があります)。ダイアログは図 39 の通りになったでしょうか。

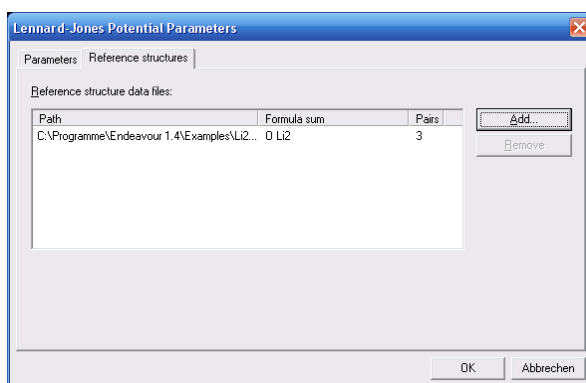


図 39: Reference structure を含むファイルの指定

ダイアログの「Parameters」タブに戻り、“Fit parameters”をクリックすることによってパラメータフィットを実行します。計算実行中、コスト関数(そのときのパラメータ値を使って計算した結晶構造と正しい構造との一致の度合いを示す)の様子がダイアログ右部に表示されます(図 40)。

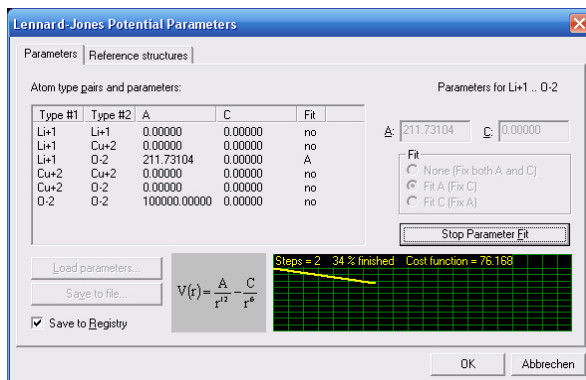


図 40: Li-O に対する LJ 斥力パラメータのフィットが開始された状態

計算には数秒を要しますが、その結果、Li-O 間の相互作用に関するパラメータ A の値は 217.00128 に変化しているはずです。

最後にLi-Oのパラメータ行を選択、右側の“Fit”ボックス中の“None”を選択します。これは次の計算においてこのパラメータに対するフィットは必要ないことを示すものです。次に「Reference structures」タブを再度選択、Li₂O構造の行を選択し“Remove”ボタンをクリックすることによって指定を削除します。

今度はパラメータA(Cu+ 2 - O-2)に対しても同じ操作を実行します。しかし、reference structure MgCu₂O₃の場合、パラメータ値が未知の結合(Mg+ 2 - O-2)が含まれています。従ってA(Cu+ 2 - O-2)に先立ってA(Mg+ 2 - O-2)の値を決定する必要があります。「Reference structures」タブ上で今度は歪みのあるMgO構造ファイル“mgo_p1_distorted.cif”を選択してください。Li₂Oの場合と同一のディレクトリ中に格納されています。再度「Parameters」タブに戻り“Mg+ 2 - O-2”の行を選択、パラメータAの値を0.0 にセットします。さらに“Fit A (Fix C)”を選択し“Fit parameters”ボタンをクリックしてください。A(Mg+ 2 - O-2)の値は 1756.91020 にセットされるはずです。

このパラメータ値が算出された段階で再度後処理を行います。“Fit”ボックス中で“None”を選択、次に「Reference structure」タブ上でのファイル指定を“Remove”ボタンによって除去します。

これでMgCu₂O₃に対するパラメータA(Cu+ 2 - O-2)のフィットが行えます。「Reference structures」タブページ上で“mgcu2o3.cif”ファイルをロード、次に「Parameters」タブページに戻って“Cu+ 2 - O-2”行を選択、A(Cu+ 2 - O-2)の値を 0.0 にセットし、“Fit A (Fix C)”を選択します。さらに“Fit parameters”ボタンをクリックしてフィットを実行してください。計算の結果、A(Cu+ 2 - O-2)の値は 2423.50046 に変化しているはずです。

この段階で Li_2CuO_2 の構造解析に必要なすべてのパラメータ値はセットされたことになります。例によって後始末をした後、ダイアログ左下の“Save to Registry”がチェックされていることを確認してください（新たにフィットされたパラメータ値をEndeavour内部のDBに保存するため）。最後にOKを押してウィザードページ 5 に戻り、その後ページ 6 に進みます。

ここでは本チュートリアルで初めて最適化パラメータのいくつかを変更します。冒頭に述べたように回折データの強度の値は良質ではありません。そこで比較的低品位の回折データとポテンシャルデータ（荷電型単純反発ポテンシャル、または Lennard-Jones ポテンシャル）のバランスを調整し、全体のコスト関数に対し回折データより大きな影響を持つように設定するアプローチを取ります。そこで“Cost function balance”のスライダを 0.05 の位置まで左に移動してください。

また回折データのクオリティの問題があるため最適化のプロセスは多少難しいものとなる可能性があります。そこで最適化の進み方を若干遅くする措置を取ります。“Optimization speed”のスライダを 9 の位置にセットしてください。ウィザードページの内容は図 41 のようになっているはずです。

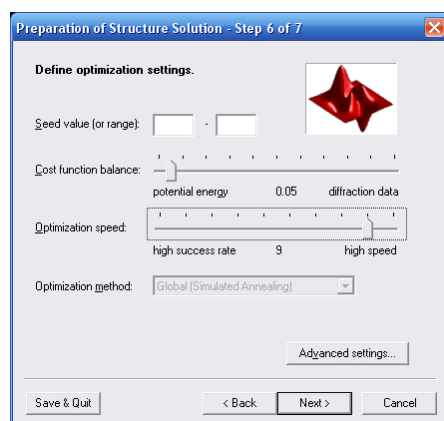


図 41: コスト関数の計算をポテンシャルエネルギーを優先する形に調整。また最適化の速度も多少緩める形で設定。

次にページ 7 に進みます。Auto Build の機能を有効とし、そのパラメータを図 42 のように設定します。

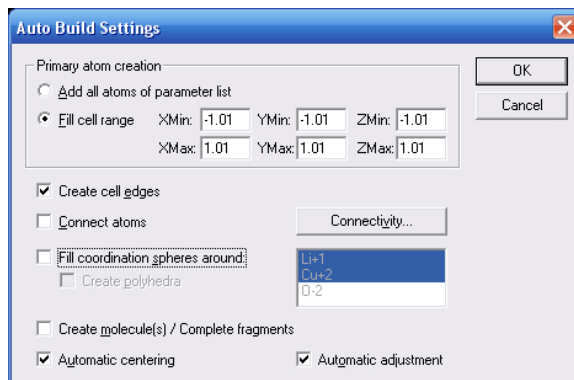


図 42: Auto Builder: 原子単体のみを表示

ページ7に戻り、「Start」ボタンをクリックして計算をスタートさせます。約4分ほどかかって図43に示されるような結果が表示されます。

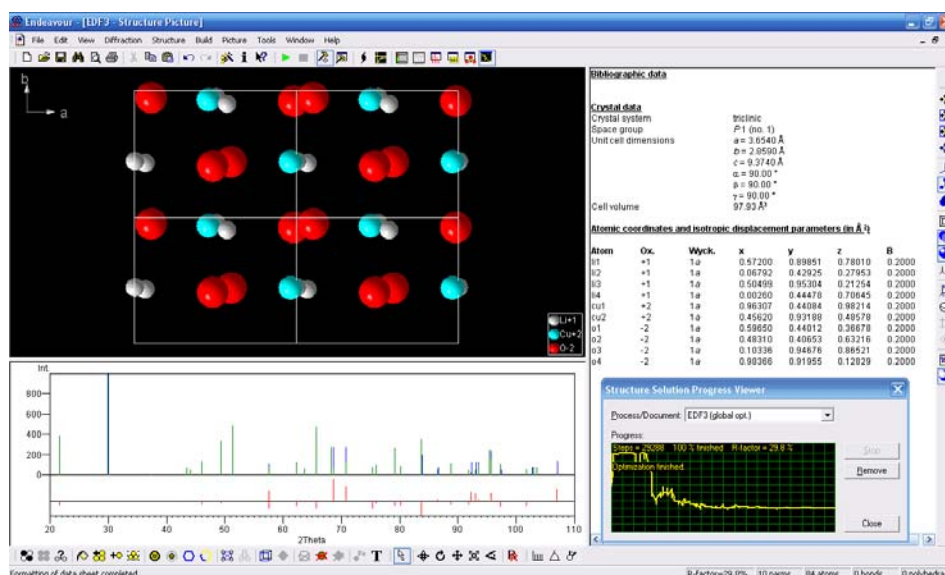


図 43: Li_2CuO_2 (空間群P1)の構造解析結果

最後にやらなくてはならないのは三斜晶の原子配列という視点から正しい空間群を決定することです。「Structure」メニュー中の「Find Symmetry...」コマンドを選択(または該当するツールバーボタン()をクリック)してください。Find Symmetry ダイアログが表示されます。構造モデル中のほとんどの原子が想定される“理想的”位置からわずかにずれているように見えるため、対称性チェック(“symmetry checks”)用と対称性関連原子併合(“merging of symmetry-related atoms”)用の許容パラメータの値を増やすことにします。図44に従ってパラメータ値を(0.2, 0.9, 0.2, 1.5)のように設定してください。

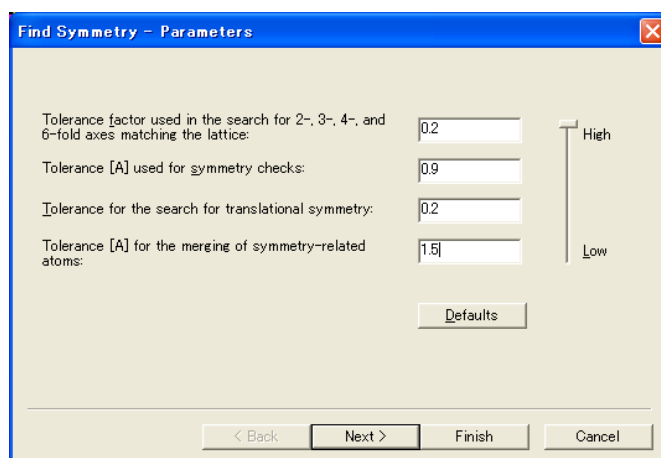


図 44: 対称性検出パラメータ: “symmetry checks”と“merging of symmetry-related atoms”に対する許容パラメータを大きめに設定

次に「Next」を押してダイアログの 2 ページ目に進みます。構造中に検出された対称要素(symmetry elements)が表示されています。もう一度「Next」を押してください。対称要素から決定される空間群が Immm であることが示されています。「Finish」を押してください。これによってダイアログは閉じられ、原子の位置が調整されます。画面右側のデータシートに示されているように空間群 Immm が適用されています。非対称単位(assymetric unit)に残されているのは 3 つの原子のみです(図 45)。

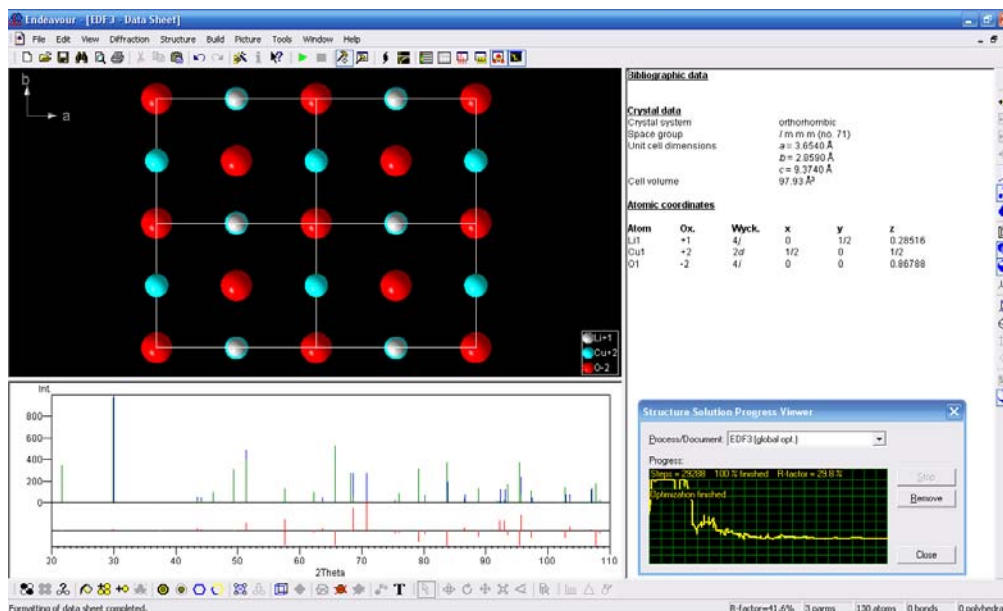



図 45: Endeavourで求められた Li_2CuO_2 の結晶構造

構造解析はこれで完了しました。正しい空間群 Immm の場合には R 因子の値が 35～38% (図 45 のステータスライン参照)であるのに対し、P1 でのそれは 27%であった点に注意してください。P1 中での歪んだ構造の R 因子の値の方が空間群 Immm 中での完璧な構造のそれより小さい、これは回折データの強度が十分ではないということです (R 因子の値がかなり大きいという点もそれを物語っています)。

注: 実際の問題ではデータシート中に記されている結晶構造パラメータを用いてリートベルド精密化プロセスを実行することになります。

構造解析計算の詳細を知りたい場合には“Results Report”を参照してください。Endeavour はグラフィカルなユーザインタフェースを提供する部分と構造解析計算を行う計算カーネルとで構成されています。この計算カーネルからの出力を“Results Report”として表示することが可能です。

「View」メニュー中で「Results Report」を選択するかツールバー中の該当ボタン()をクリックしてください。出力は画面右側のテキスト pane 中に表示されます。スクロールして内容を確認してみてください。データの大半は回折データとパラメータ設定に関するものですが、“Global Optimization”と表示された行以降に実際の計算過程が示されています。

Session4: How to deal with Molecules and Monte Carlo specific problems (Fluorene)

セッション 4 : 分子の取扱いとモンテカルロ法固有の問題（フルオレン）

本セッションでは次のような事項について学びます。

- 既知の 3 次元分子構造の利用のしかた
- 分子の結晶構造解析にどのポテンシャルが適切か
- 前提となるモンテカルロ最適化手法が結果にどう影響を及ぼすか
- この影響によってもたらされる問題にどう対処するか
- 計算結果を追跡するための“Configuration List”の使用法
- 構造モデルの表示方向の選び方
- 近似解を改良するための局所的最適化(精密化)の実行方法

先のセッション 1, 2 を通して 2 つの点に気が付かれたかも知れません。解析対象の構造がかなり単純な原子構造に限られていたこと、及びそれぞれの解析に 1, 2 分しか要しなかったという点です。特に後者の点は、Endeavour が乱数発生に依存した“simulated annealing (焼き鈍し)”と呼ばれるモンテカルロ最適化手法をベースにしていることを念頭に置くなら驚くべきことです。最初の計算が正しい結果には至らないといったことが実際には起り得るからです。

本セッションではこれらの 2 点について考察することになります。ここでは図 46 に示されるフルオレン (fluorene) 分子 (依然単純なものです) の結晶構造を X 線による粉末回折データから解析し、上記のモンテカルロ手法に固有の問題に対する対処方法についても言及します。

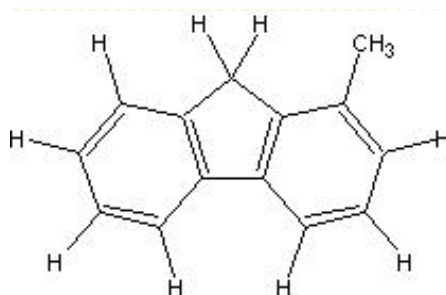


図 46: フルオレン分子

本チュートリアルで分子構造の解析を扱うのは今回が初めてなので、原子の場合との違いについて多少触れておきます。


分子構造の場合、原子に比べて 2 つの利点があります。一般に (分子の 3 次元構造自体は未知であるとしても) 分子の結合関係は知られているので、可能な空間群を 2, 3 の候補に絞ることが比較的簡単に行えます。またフルオレンの場合のように回転結合が存在しない場合には分子を 1 つの剛体として記述できます。分子構造の場合、原子に比べて自由度を大きく減らせるため、解の探索も容易になります。


しかし逆に分子構造ゆえの弱点もあります。多くの構造体において非対称単位には 1 つの分子しか含まれず、結晶構造全体がこれより空間群の対称性によって構築されているといったケースが良くあります。この場合、分子のわずかな回転等、構造モデルに対し 1 つの変更を加えると、分子中のすべての原子が同時に位置を変え、さらには空間群対称性により結合している他の分子中の原子もすべてその位置を変えるといた事態が発生します。個々の原子が散乱中心であることを考えるなら、分子のわずかな回転が結晶構造全体としての散乱、従って回折パターンを完全に変えてしまうといった事情を理解してもらえでしょう。それゆえ分子構造の場合にはフリーなパラメータがずっと少なく済むのですが、これらのパラメータに対する変更操作は一般により慎重に行なわなければなりません(原子構造の場合は 1 つの原子を動かしたからといって回折パターンに著しい影響が及ぶことは余りありません)。

分子の結晶構造の解析を行う場合、一般的には分子の幾何学形状を表すファイルをあらかじめ用意する必要があります。少なくとも現行バージョンでは、分子構造を描き、その 2D スケッチを 3 次元モデルに変換するような機能は Endeavour には用意されていません。既に該当する機能を持ったプログラムをお持ちであればよいのですが、そうでない場合には ACD/ChemSketch をお使いください。フリーウェア版が Endeavour と共に提供されており、CD-ROM からインストールすることができます(詳細はインストールの章を参照)。

この分子の描画と 2D→3D 変換プロセスについてはセッション 5 に譲ることにして、当座の 1-メチルフルオレン(1-Methylfluorene)のケースについては分子の幾何形状ファイルがあらかじめ用意されているのでそれを利用することにしましょう。Endeavour の“**Examples¥Fluorene**”ディレクトリにある“fluorene.emo”というファイルがそれです。

もし Endeavour が起動されていないのであれば、まずそれを起動してください。続けて新規の構造ドキュメントをオープンします(操作手順についてはセッション 1 を参照してください)。

これまでのセッションとは異なり、「View」メニューで「Configuration List」をチェック(あるいは該当するツールバーボタン()をクリック)しておきます。これによって構造モデルのリストが画面右側のテキスト Pane 中に表示されるようになります。

次にこれまでと同様に構造解析ウィザードを起動します( ボタン)。格子定数 $a = 14.2973 \text{ \AA}$, $b = 5.7011 \text{ \AA}$, $c = 12.3733 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.11^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ を入力、空間群は P1 21/n 1 (sg. no. 14, setting01) を選択します。ダイアログが図 47 のようになっていることを確認してください。

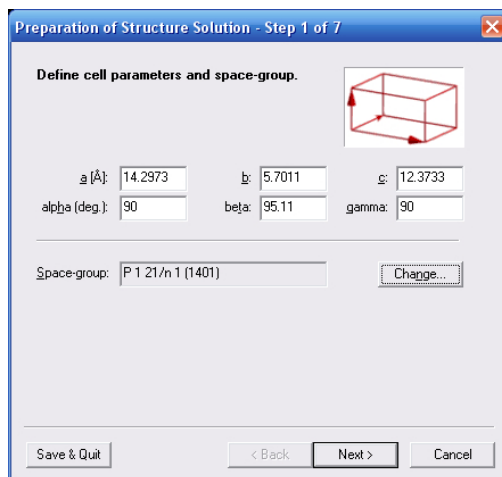


図 47: フルオレンに対する格子定数と空間群の設定

次にウィザードのステップ 2 に進みます。これまでのセッションでは構造中に分子が含まれていなかったため、このステップを常にスキップしてきましたが、今回はそうは行きません。ここでフルオレン幾何形状のファイル(“emo”形式)が“**Examples\Fluorene**”ディレクトリに用意されていることを思い出してください。そこでこのファイルの置かれている場所と単位格子中にいくつの分子が存在するかを指定します。

まず“From file...”をクリックすると通常の Windows のファイルオープンダイアログが表示されます。Endeavour インストレーションの“**Examples\Fluorene**”ディレクトリ中から“fluorene.emo”を選択後、「開く」を押します。ダイアログが消え、“Identifier”フィールド内に分子名がセットされます(図 48)。

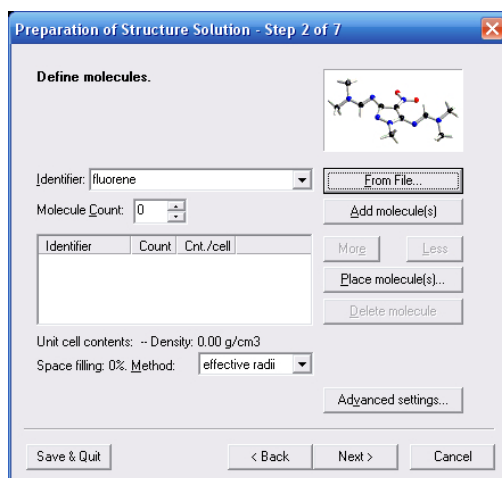


図 48: フルオレンの幾何形状ファイルがロードされた状態

これで分子の幾何形状の情報はプログラムに伝わりました。しかしこの段階でこの分子が単位格子中にいくつ存在するかはわからないので、“Molecule Count”のフィールドには 0 がセットされています。この値を 1 に増やすとフィールドの右側に“(* 4 = 4 total)”という文字列が現れます。この意味は非対称単位(asymmetric unit)に分子を一つ追加した場合、単位格子中における分子数が 4 となることを示しています。この新たな分子は空間群 P 1 21/n 1 の一般位置(general position, 4e)に置かれますが、それは多重度(multiplicity)の値として 4 を持ちます。従って 1 つの分子が追加されると空間群の対称性によりさらに 3 つの分子が生成されるため、単位格子あたりの分子数のトータルは 4 となるわけです。

次に“Add molecule(s)”をクリックすると分子名と単位格子あたりの分子数が表示されます(図 49)。

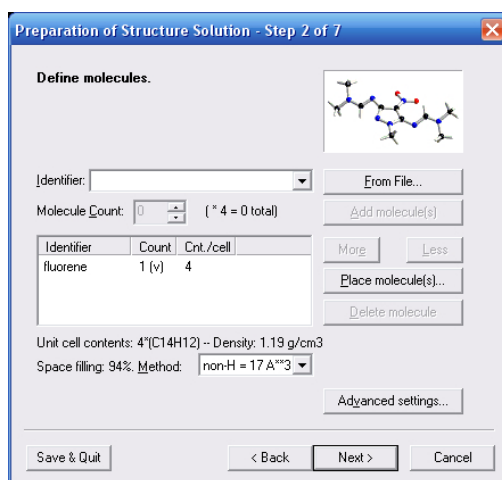


図 49: 単位格子中には 4 つの分子が存在

これで分子の設定は完了しました。「Next」を押しウィザードページ 3 に進みます。原子単体の入力を行うためのものですが、今回は必要ないので、このページはスキップしてページ 4 に進みます。

ページ 4 では回折データのロードを行います。Endeavourインストレーションの“Examples\Fluorene”ディレクトリ中から“fluorene.dif”⁸を選択してください(ファイル形式は“2Theta vs. Intensity”、粉末パターンとしてはX-Ray (laboratory)を選択、波長 1.540598Å(Cu Kα1)を入力)。次にポテンシャルエネルギーの計算に関連した情報の設定を行うステップ 5 に進みます。

有機分子構造に対してはデフォルトの単純反発ポテンシャル(simple repulsion potential)か、D.W.M. Hofmann によって導出された分子間ポテンシャルを適用することができます。単純反発ポテンシャルの場合には、多くの有機分子化合物に対する最小原子間距離のデータはEndeavourの内部DB上に用意されています。単純反発ポテンシャルに必要な一部のパラメータ(最小原子間距離)が欠けていた場合(赤信号で示されます)の設定方法についてはp31の記述を参照ください。

⁸ フルオレンの回折パターンはLazy-Pulberixを使って算出されたものです(K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, J. Appl. Cryst. **10**, 73-74(1977))。

どちらのポテンシャルがより適切かは解析対象の問題に大きく依存します。従って一方での解析結果が思わしくない場合には他方をチェックしてみてください。本セッションでは単純反発ポテンシャルを使用しますが、次のセッションでは Hofmann potential を適用した例を示します。

“Simple repulsion potential”を選択した上で画面が図 50 のようになっているかどうかを確認してください。その後、最適化パラメータの設定画面であるページ 6 に進みます。

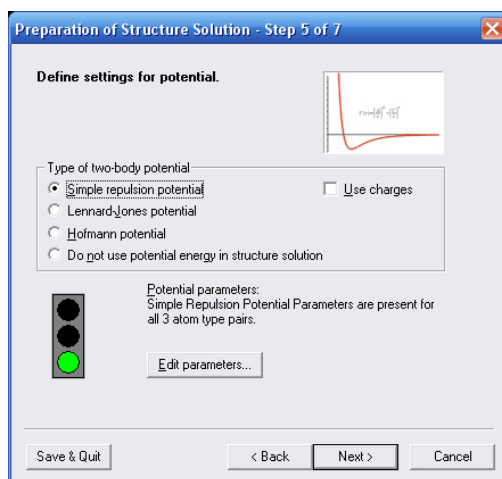


図 50: フルオレンのような分子化合物には電荷を用いない単純反発ポテンシャルが有効

本セッションの導入部で述べたように、ここでは第 1 回目の計算が常に正しい解をもたらすとは限らない（実際、そのようなケースが多いのですが）という事実はどう対処するかについて説明します。Endeavour は simulated annealing と呼ばれるモンテカルロ法(注)をベースとした最適化手法を使用しています。理論上は、無限の時間が与えられれば、この手法はコスト関数に対するグローバルな最小値を見出すことができます。しかし現実問題として計算に与えられる時間は限られたものであり、計算結果は使用される乱数シーケンスによりその都度変化するといったことがあります。

注: 乱数シーケンスを用いて計算を行う手法。

注: 厳密に言うと、コスト関数の超表面(hypersurface)が“ergodicity”と呼ばれる特性を満たす場合に限り成立します。

この問題に対処するためには、異なった乱数シーケンスを用いて一連の計算をやり直す必要があります。それぞれの乱数シーケンスはその初期値であるシード(seed)によって規定されるので、複数の計算を実行する場合には範囲値の形でシードを指定することになります。この範囲に含まれる個々のシード値に対して計算が実行されます。

ここでは1-10という範囲値を指定して10回の計算を実行させてみましょう。ウィザードページ6の先頭にある入力フィールドに範囲値を入力してください(図 51)。

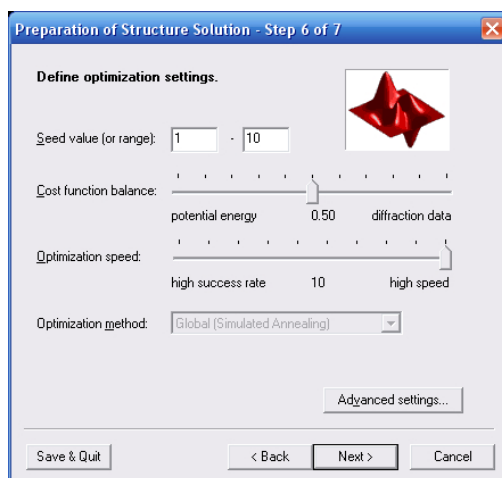


図 51: シード範囲値の指定: それぞれのシード値を用いて10回の計算が実行される

このシード値の他にまだ3種類の設定項目があります。ここでは最適化の速度(Optimization speed)に関する設定を調整します。“simulated annealing”モンテカルロ法の特質として、1回の計算において正しい結晶構造(すなわちコスト関数のグローバルな最小値)を見出す確率と計算時間との間には強い相関があるという点があります。計算時間が短いほどその確率は低くなります。

最適化速度の正しい設定は問題のタイプとサイズに依存します。特に次の場合には速度を落とした設定とすることを推奨します。

- 大きな構造(空間群 P1 において単位格子当りの原子数が 10-12 以上)の場合
- P1 以外の空間群、特に原子の特定位置(special sites)への複雑な分布が予想される場合
- 分子構造、特に大きな剛体構造を持つ場合

この第3の点に関する理由は次の通りです。ここで言う剛体とは内部的な自由度を持たない原子のグループのことを意味します。したがってこのグルーピングにより電子密度が高くなる可能性があり、最適化プロセスの中で分子全体、あるいは剛体部分が移動、回転させられた場合、算出される X 線回折パターンに大きな影響が出ることがあります。従ってグローバルな最小値の探索がより難しくなるため、計算のスピードを少々落とし、より緩やかな最適化を指向するわけです。これとは別に、既に言及済みのことですが、いくつかのシード値を指定して複数の計算を実行して見る必要があります。

本例題の場合、対象が典型的な剛体なので最適化の速度を 10 から 9 に落とすことにします(図 52)。その後で「Next」を押しウィザードの最終ページに進みます。

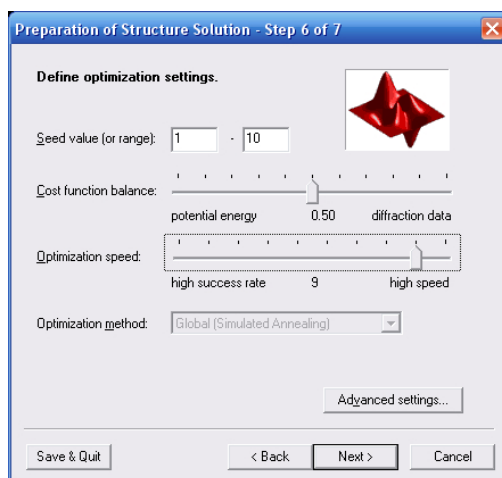


図 52: フルオレンに対する最適化パラメータの設定

1-メチルフルオレンは分子化合物であるため、Auto Builder には個々の原子や多面体を描画させるべきではありません。従って“Auto Build”の設定では“Connect atoms”を選択し、多面体の描画にはチェックを入れないようにしてください。ダイアログは図 53 のようになったでしょうか。

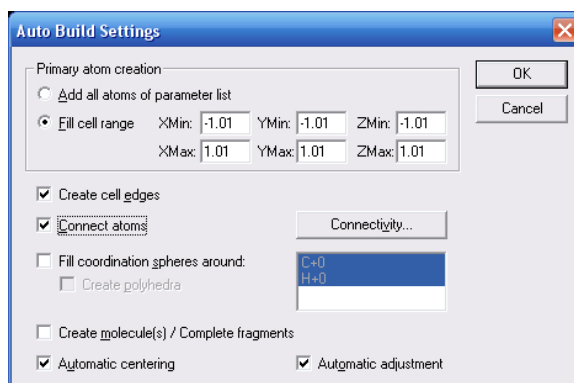


図 53: Auto Builder: フルオレン分子を視覚化するために原子は結合された形で表示される


「OK」をクリックしてウィザードに戻り、「Start」を押して計算を開始します。10 個のシードすべてに対し計算を完了するには 10 分前後を要します (AMD Athlon 900 MHz, Windows 2000 の場合)。計算が済んだ構成とその結果は“configuration list”として画面右側に表示されて行きます。

計算の進行に伴い気が付くかも知れませんが、デフォルトである c 軸に沿った視野方向(viewing direction)はこの場合適当とは言えません。単斜晶(monoclinic) b 軸に沿った視野方向の方が適切です。視野方向を変更するには「Picture」メニューから「Viewing direction」コマンドを選択します(この操作は計算が進行中でも行えます)。“View along axis”と表示されたフィールド内で“b”をクリックし、その後“Close”を選択してください。構造図の展望がはるかに良くなったことがわかると思います。

注: 「Picture」メニュー中で「Viewing direction」コマンドが選択できない状態になっていた場合には、構造図の領域をクリックし、そこに input focus を移してから同じ操作を実行してください。

結果はデフォルトの場合、R 因子の値の順に並んだ形で表示されます。別のパラメータによってソートし直したいときにはリスト上部のカラムタイトルをクリックしてください。結果が表示される表の背景の色は、対応するモデルのクオリティに対するおおまかな評価値(R 因子の値から算出)を示しています。緑は構造モデルが妥当で Rietveld refinement への入力として適切である確度が高いことを、一方、灰色はその確度が低いことを表します。しかしそれらについても検証してみる価値はあるでしょう(特により良い結果(緑/黄/赤)が得られなかった場合)。

計算が終了した段階(“Structure Solution Progress Viewer”の中に“Optimization finished”が表示されたとき)では、R 因子の値が約 2.25%の最良の解が得られているはずです。

注: Progress Viewer が表示されていない場合には、「View」メニューから「Structure Solution Progress」を選択、または該当するツールバーボタン()をクリックしてください。

残念ながらベストの構造/構成(no.4)は現在表示されているもの(構成リストの左端に小さな三角形が表示されているもの)と異なります。これを表示するにはその構造/構成を current なものにする必要があります。まず構成リスト上で表示したい行を選択、次にマウスを右クリックし、表示されるコンテキストメニューの中から「Select Configuration」を選択してください。図 54 は構成 4 を表示させたものです。

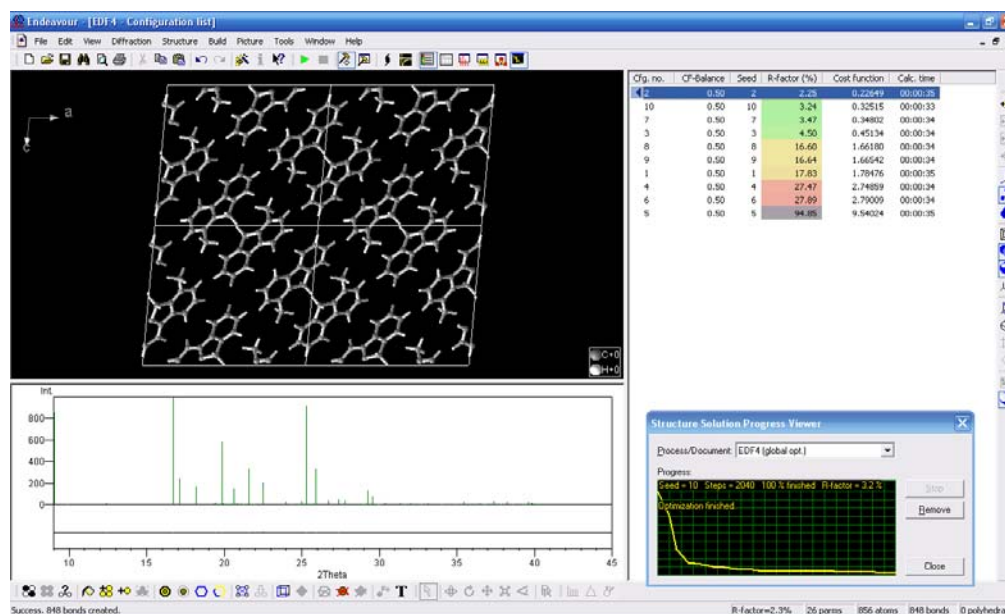



図 54: フルオレンに対する構造計算の最終結果

この段階で構造解析のプロセスは終了です。これまでのセッション同様、結晶構造の保存やエクスポートが行えます。また該当するモデルが表示されていることを確認の上、「View」メニューから「Data Sheet」(または  ボタン)を選択すれば、付帯する結晶学的データを確認することができます。その場合、構成リストの表示は該当データによって置き換えられます。

Session5: Solution of Molecular Structures (2,4,6-Tri-isopropylbenzenesulfonamide)

セッション 5 : 分子構造の解析 (2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミド)

本セッションでは次のような事項について学びます。

- 現実の分子構造解析手順(分子の描画と回折データからスタート)
- ACD ChemSketch フリーウェアの使用法(分子のスケッチと 3D 構造への変換)
- 回転結合の取扱い

セッション 4 では分子の構造解析に関わる基本事項を説明しましたが、回折データは計算値にもとづくものであり、また剛体構造を仮定する等、条件はかなり単純なものでした。これに対し本セッションではより複雑な状況を扱います。回折データは実験にもとづくものであり⁹、また分子には 4 つの回転可能な結合が含まれます。さらに分子構造に関する情報としては 2 次元の絵しか存在しないケースを考えます。

例として使用するの は 2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミド (2,4,6-Tri-isopropylbenzenesulfonamide、“Triiso”、図 55 参照)です。その構造は数年前モンテカルロ法により M. Tremayne 等によって解明されました。

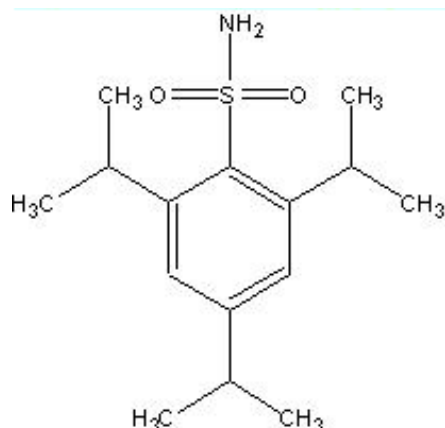


図 55: 2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミドの構成

前のセッションでは分子の 3 次元構造は emo ファイル形式にてあらかじめ与えられていました。しかし今回は図 55 のスケッチからそれを生成しなくてはなりません。まずコンピュータの画面上でスケッチを行い、それができた段階で 3 次元構造への変換を行うわけです。既にそのためのソフトをお持ちで、それが Endeavour に入力可能な形式で 3 次元構造をエクスポートできるなら、そのままお使いください。

注:このステップをスキップすることもできます。その場合には“Examples\Triiso”ディレクトリにある“triiso.mol”というファイルを使用してください。

注:以下の形式が Endeavour に入力できます:Endeavour(*.edf, *.emo), Diamond(*.dsf), Cambridge

⁹ M. Tremayne, E.J. MacLean, C.C. Tang, C. Glidewell, Acta Cryst. B55, 1068-1074 (1999).

CSD-FDAT(*.dat, *.fdat, *.csd), MDL Molfile/SDFFile (例えば ACD ChemSketch からの出力)(*.mol, *.mdl, *.sd), Cerius2 CSSR(*.cssr, *.dat), Sybyl MOL/MOL2(*.mol, *.mol2), CIF(*.cif)

ご自分のソフトを使用して 3 次元の分子構造ファイルを作成される場合には、そのファイルを作成後、p58 の Endeavour 起動ステップに進んでください。それ以外の場合には、ACD ChemSketch がインストール済みかどうかを確認します。まだの場合には p8 の記述に従いインストールを行ってください。

Windows の「スタート」:「すべてのプログラム」:「ACDLabs Freeware」から「ChemSketch」を選択し起動します。フリーウェア版なので他の ACD 製品を紹介するスプラッシュウィンドウが 10 秒ほど表示されます。その後、ウィンドウ下部の“Cancel”ボタンが有効になります。それをクリックすると図 56 に示されるような白紙の ChemSketch ドキュメントの表示された画面が開きます。

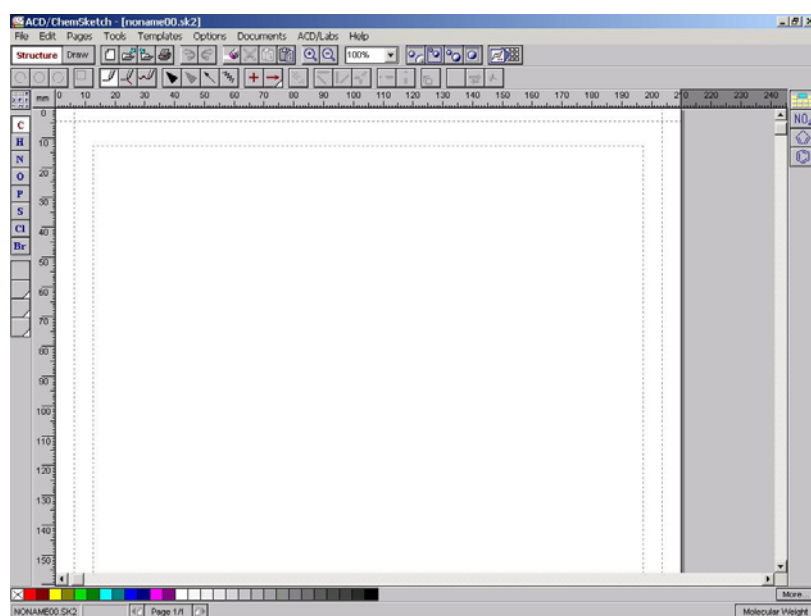




図 56: ChemSketch を起動した直後の状態

まず中央のベンゼン環から描画しましょう。画面右側にあるバー中の該当ボタン()を押して“Table of Radicals”を開き、ベンゼン環(セクション“Cycles”)を選択、マウスの左ボタンを操作することによって白紙の中央部、適当な位置に配置します。次に画面左部の C 原子ボタン()を押します。

次に図 55 に従って 3 つの iso-propyl グループを描きます。ベンゼン環上の原子を選択し左クリックすると CH₃ グループが分子に追加されます。結合の長さや角度は気にしないでください。ChemSketch には“Clean Structure”オプションが用意されているので、分子をスケッチした後、形を整えることができます。

注: H 原子は ChemSketch により自動的に付加されます。

今作成したCH₃グループからスタートし、さらに 2 つのCH₃グループを付加して行きます。全体として 3 つのiso-propylをメタ位上に描画します(図 55 参照)。

最後に左側のツールバーから適切な元素を選択し、それを分子上にマウントすることにより、sulfonamide グループを追加します。S 原子と O 原子間の二重結合は、該当する結合をマウスの左ボタンでシングルクリックすることによって設定できます。図 57 のような絵が構成できたでしょうか。

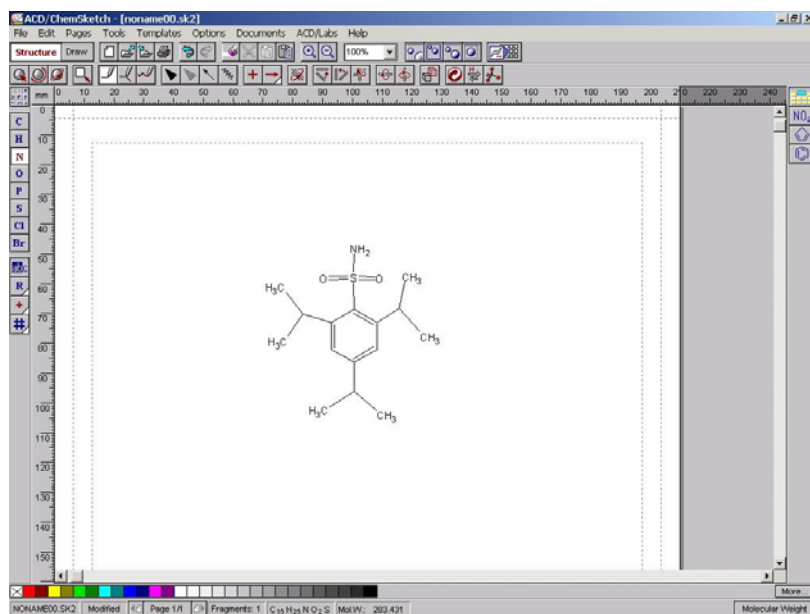




図 57: 分子構造のスケッチ

分子の形を整えるには描画領域上部の“Clean Structure”ボタン()を押します。それによって結合部の長さや角度が調整されます。しかし結果は依然 2 次元のものなので、それを 3 次元の形式に変換する必要があります。

描画領域上部の“3D Optimization”ボタン()を押してください。一見したところではわずかな修正が加わったに過ぎないように見えますが、一旦マウスの左ボタンで原子を“つかむ”と、それを押下している間、分子を回転させることができます。

ChemSketch 上でやらなくてはならない最後の操作は、Endeavour で読み込み可能なファイル形式にエクスポートすることです。「File」メニューから「Export...」を選択してください。デフォルトの MDL 形式で構わないのでディレクトリを選択、ファイル名を入力して「保存」をクリックします。ChemSketch は閉じてください(ChemSketch の状態を保存しておく必要は特にありません)。

これで Endeavour を開始できます。デスクトップ上のアイコンをダブルクリックし Endeavour を起動してください。Endeavour に対し入力を開始する前に、分子中のどの部分が回転結合(rotatable bonds)であるかを定義し、その結果を Endeavour の独自形式で保存する操作が必要になります。

注: “Examples\Triiso”ディレクトリ中の“triiso.mol”を使用する場合にはこのステップもスキップできます。

ChemSketch、あるいはあなたご自身のプログラムからエクスポートされた分子ファイルを開いてください(📁 ボタンで実行)。Endeavour は(対称性に関する情報を持たない)分子構造がロードされたことを自動認識し、図 58 のような画面を表示します。

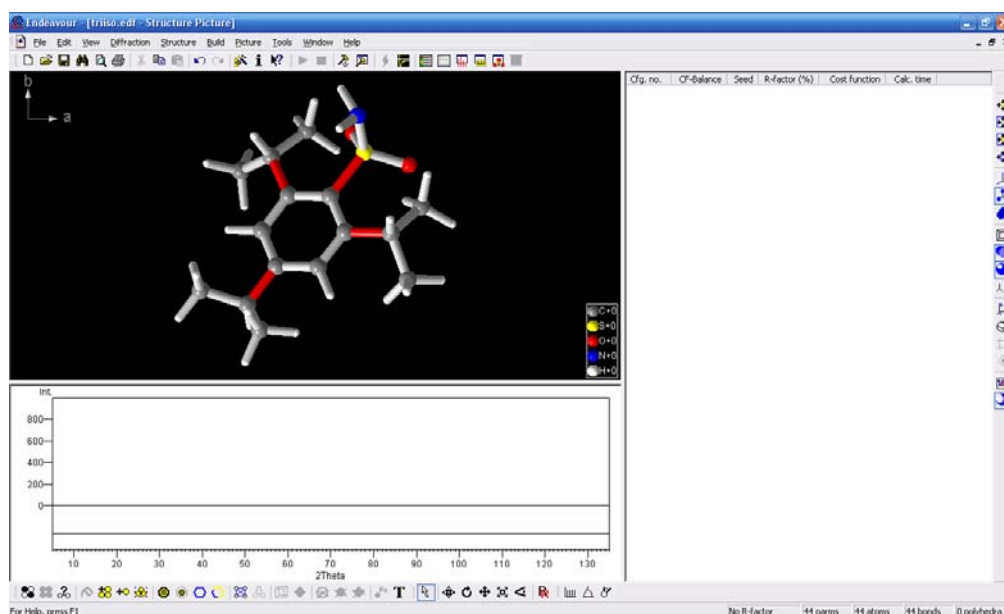


図 58: 4 つの回転結合を有する“Triiso”分子

S 原子と C 原子間の結合を右クリックし、コンテキストメニューから“Rotatable Bond”を選択してください。この結合の周囲で分子を構成する要素が回転可能であることを示すべく、結合の色が赤に変化します。残りの 3 つ、すなわち iso-propyl グループとベンゼン環との結合についても同様の操作を行います。


注: 回転結合は Endeavour が分子モードにあるときに表示されます。結晶構造解析に際して用いられる結晶構造モードでは表示されません。


最後に分子中の原子のいずれかを右クリック、表示されるコンテキストメニュー中で“Save - Save Molecule as...”を選択して分子構造を Endeavour の独自形式で保存します(例えば“triiso.emo”)。済んだら分子構造ドキュメントを閉じます。

これで分子構造に関するファイルが準備できたので構造解析の計算を開始します。前セッション同様、

新規の“Crystal structure”ドキュメントを開いてください。

セッション 1～3 の場合と異なり、現実の問題に対しては常に複数のシード値を用い計算を行うようにしてください(セッション 4 参照)。複数の計算結果を確認できるようにするためには、「View」メニュー中の

「Configuration List」にチェックします(あるいはツールバー中の該当ボタン()をクリックします)。

次に構造計算ウィザードを起動します( ボタン)。格子定数を次のようにセットしてください: $a = 16.96 \text{ \AA}$, $b = 8.1382 \text{ \AA}$, $c = 11.781 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.777^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。空間群は P 1 21/c 1 (sg. no. 14)と指定します。図 59 に示した内容と同じになっているかどうかを確認してください。

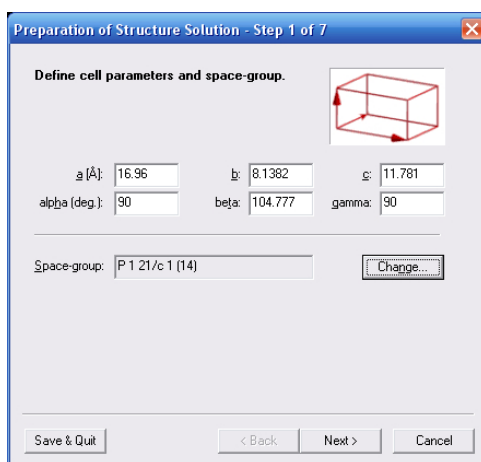


図 59: “Triiso”用格子定数と空間群の指定

次にウィザードのステップ 2 に進みます。ここでは用意した分子の 3 次元構造データをロードすることになります。“From File...”ボタンをクリックすると Windows のファイルオープンダイアログが表示されます。回転結合の部位をマークした emo ファイルを選択(例えば“triiso.emo”)し、「開く」を押します。ファイルダイアログは消え、分子名が“Identifier”フィールドに表示されます(図 60)。

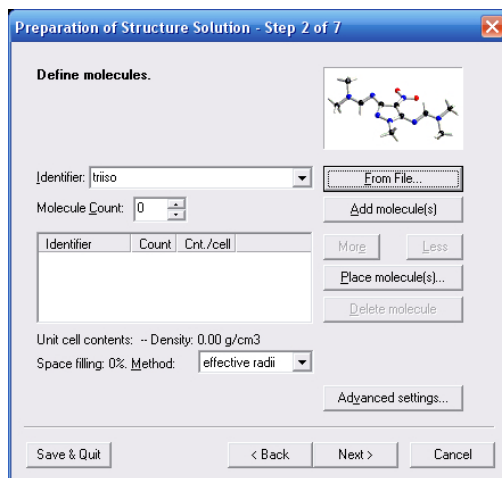


図 60: “Triiso”分子の 3 次元構造データがロードされた状態

“Molecule Count”の値を 1 にしたとき、その右側に“(* 4 = 4 total)”という表示が出力されていることを確認してください。セッション 4 の場合と同様、空間群の一般位置(general position)の多重度(multiplicity)は 4 であるため、一つの分子を一般位置に配置すると単位格子あたりの分子数は 4 となるわけです。最後に“Add molecule(s)”をクリックしてください。分子の識別子名と単位格子中での数がテーブル中表示されます(図 61)。

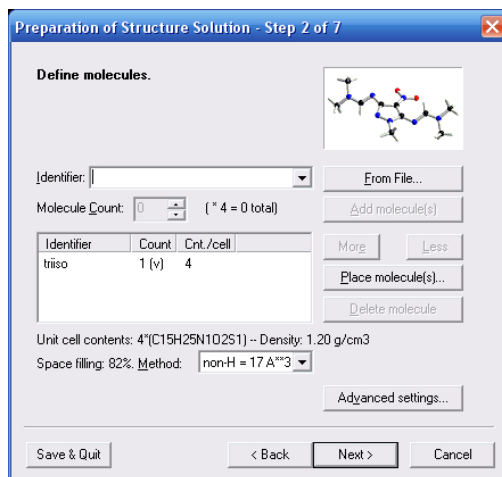


図 61: 単位格子中に 4 つの“Triiso”分子が存在

「Next」を押しウィザードページ 3 に進みます。セッション 4 同様、構造中に単独の原子は存在しないため、このページはスキップしページ 4 に進みます。

ページ 4 上では“**Examples¥Triiso**”ディレクトリ中にある“triiso.dif”というファイルから回折データをロードします。その際、次の指定を行ってください: ファイル形式 “2Theta vs. Intensity”、放射タイプ X-ray-laboratory、波長 Cu Kα1 (1.540598Å)。それが済んだらステップ 5 に進みます。

セッション 4 で述べたように、ポテンシャルとしては単純反発ポテンシャルか、D.W.M. Hofmannによって距離統計から導かれた分子間ポテンシャル(いわゆる“Hofmann potential”)^{10,11}のいずれかを使用することができます。このポテンシャルに対しては特にパラメータを外部から指定する必要はありません。対象化合物中のいずれかの原子タイプペアに関しHofmannポテンシャルのデータが存在しない場合には、それを選択した段階で信号は赤となります。その場合にはデフォルトの単純反発ポテンシャル(電荷なし)を選択してください。

¹⁰ D.W.M. Hofmann, J. Apostolakis, J. Mol. Struc. (Theochem) 647, 17-39 (2003)

¹¹ D.W.M. Hofmann, L.N. Kuleshova, Crystallography Reports 50(2), 372-374 (2005)

今ここでは Hofmann ポテンシャルを使用することになります(図 62)。それが済んだら最適化パラメータの設定を行うためのステップ 6 に進みます。

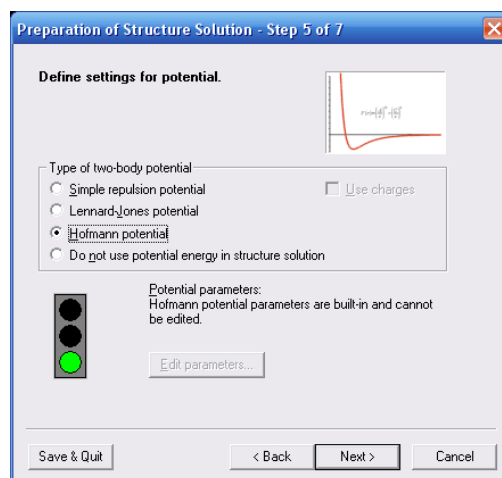


図 62: 通常の有機分子構造の場合、Hofmann ポテンシャルは有効な選択肢です。

セッション 4 の場合と同様、最適化の設定を多少変更する必要があります。乱数発生用に 10 個のシードを用いるため、シード値として 1-10 を指定してください。また最適化のプロセスを慎重に行なうため、“Optimization speed”のスライダを 9 に合せます。図 63 の設定と同じになったかを確認の上、ウィザードの最終ページに進んでください。

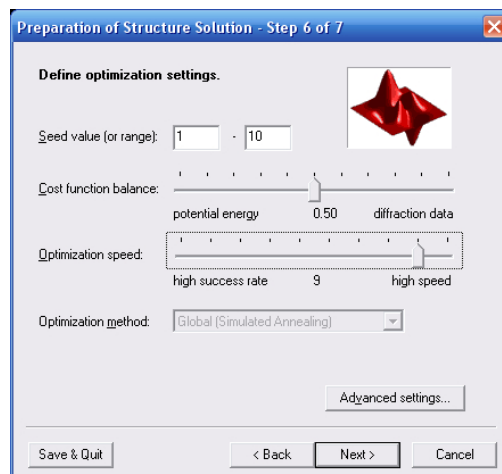


図 63: 最適化パラメータの設定: 10 個のシードを使用、最適化スピードは 9 に設定

フルオレンの場合と同様、“Triiso”は分子化合物のため、Auto Builder には個々の原子や多面体を描かせることはせず、原子間を結合した図を描かせます。従って“Auto Build Settings”において“Connect atoms”を選択します。図 64 のように指定を行ってください。

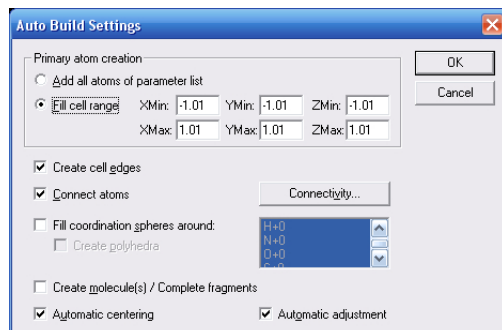


図 64: Auto Builder: “Triiso”分子を視覚化するため原子を結合された形で表示

「OK」をクリックしてウィザードに戻ったあと、「Start」を押して計算を開始させます。

フルオレンの場合と同様、c 軸に沿った視野方向(viewing direction)は余り良好とは言えません。単斜晶(monoclinic) b 軸に沿った視野方向の方が良いと思われます。視野方向を変更するには「Picture」メニューから「Viewing direction」コマンドを選択します。“View along axis”と表示されたフィールド内で“b”をクリックし、その後“Close”を選択してください。構造図の展望がはるかに良くなったことがわかると思います。

10 個のシードすべてに対し計算を完了するには 30 分前後を要します(AMD Athlon 900 MHz, Windows 2000 の場合)。計算が終了(“Structure Solution Progress Viewer”に“Optimization finished”という表示が現れます)すると、R 因子の値が 26.2%の最適解が得られているはずです。

注:Progress Viewer が表示されていない場合には、「View」メニューから「Structure Solution Progress」を選択してください。

注:最初にスケッチした“Triiso”分子の構造によっては計算結果(構造図とR因子)が違ったものになっている可能性もあります。本チュートリアルで示されている数値や構造図は“Examples\Triiso”ディレクトリ中の“triiso.emo”というファイルを用いたときのものです。

R 因子の値が最良の構造/構成が現在表示されている図(構成リストの左端に小さな三角形が表示されているもの)と異なる場合、まず最良の構造を current にします。構成リスト上で該当する行を選択してマウスを右クリックし、表示されるメニュー中から「Select Configuration」を選択してください。

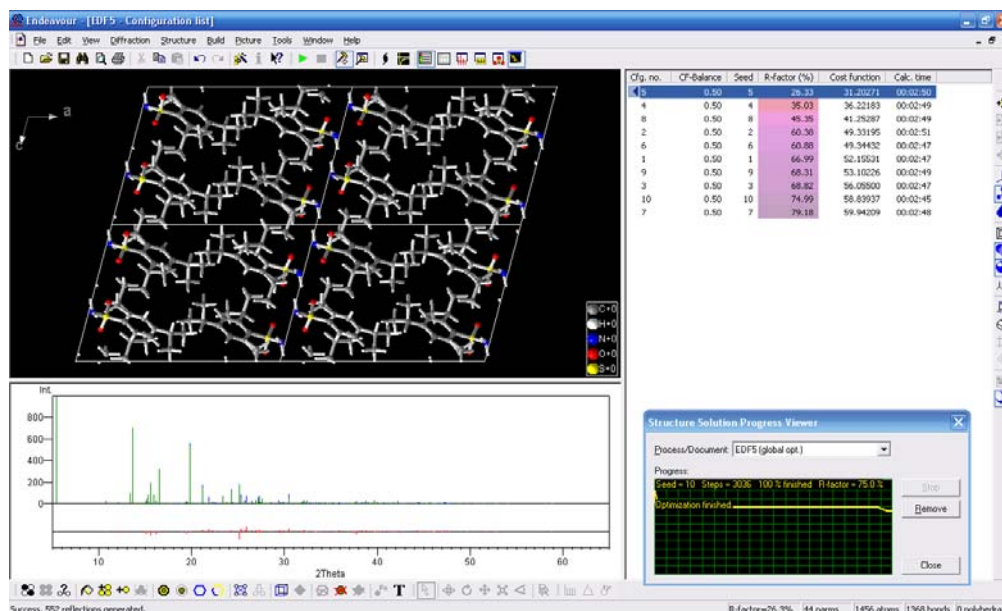



図 65: 最良の R 因子値に対応した“Triiso”の構造モデル

得られた構造図はもっともらしく見えますが、個々のシード値に対し 2400 程度の最適化ステップしか実行されていないことに気が付かれたかも知れません。すなわち local minimum に到達していない可能性があります。そこで得られた構成に関しさらに最適化を進める操作を行います。ある意味で“refinement”のプロセスを実行しようというわけです。

注: ここで言う refinement はリートベルト法での精密化“Rietveld refinement”を意味するものではありません。現行の Endeavour では profile(step-scan)形式の回折データを扱うことができないからです。しかし Rietveld refinement もローカルな最適化プロセスであることに変わりはありません(対象は profile R-factor)。

現行の構成に対して refinement を行うには再度構造解析ウィザードを開始します(例えば F7 を押下または  ボタン)。既に必要なデータは設定された状態になっているので、単にステップ 6 までウィザードを進めてください(図 66)。

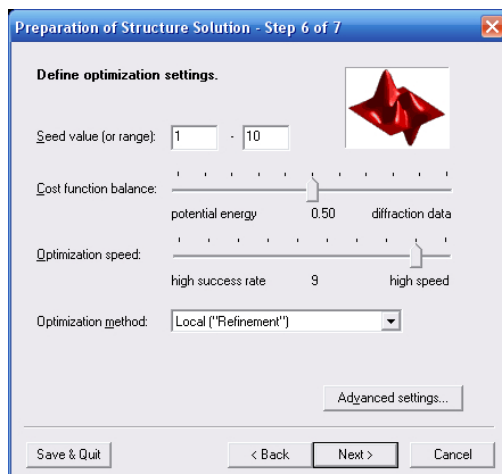


図 66: ウィザードページ 6: 最適化の手法として“Local(Refinement)”が自動的に選択されている点に注意

ここでの例のように、単位格子中のすべての原子に対し座標値が決定されている場合には、Endeavour は“Optimization method”として“Local”を選択してきます。それ以外の設定は構造計算で使用されたものがそのまま表示されています。

今回はローカルな最適化を行いたいわけですからシード値の範囲指定を除去します。ウィザード画面が図 67 のようになっていることを確認の上、ページ 7 に進み、「Start」ボタンを押して計算を開始します。

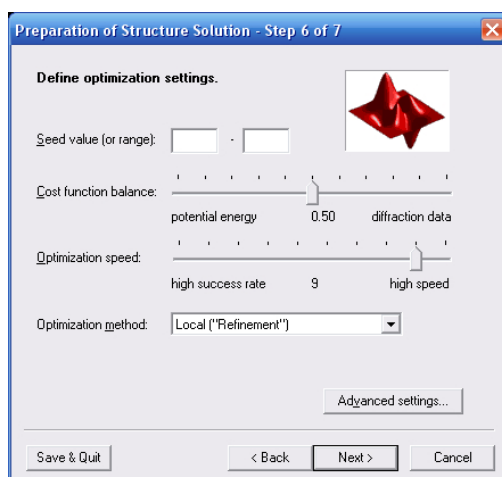


図 67: ローカルな最適化(“refinement”)を 1 度だけ実施(シードの範囲指定は除去)

注:この設定を変更しないと現行の構成に対し 10 回の local optimization が実施されます

計算が終了すると新たなエントリが構成リストの先頭に追加されているのがわかると思います。これは local optimization の結果に対応したものです(図 68)。Refinement はうまく機能しました。R 因子とコスト関数の値が大きく減っています(R 因子の新たな値は 17.25%)。

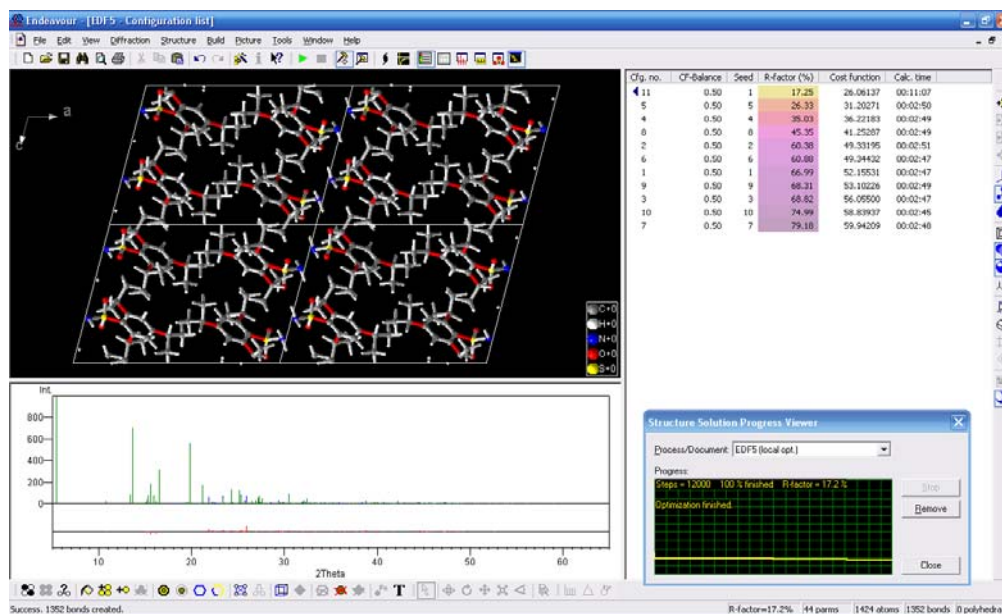



図 68: Refinement の結果: R 因子の値がより小さなものとなっている

この段階で構造解析のプロセスは終了です。セッション 4 同様、結晶構造の保存やエクスポートが行えます。また該当するモデルが表示されていることを確認の上、「View」メニューから「Data Sheet」を選択(または  ボタン)すれば、付帯する結晶学的データを確認することができます。その場合、構成リストの表示は該当データによって置き換えられます。

Visualization Tutorial 視覚化チュートリアル

ここからのセッションでは Endeavour の視覚化機能についてその操作方法を解説します。Windows のようなグラフィカルなユーザ環境は、コンピュータプログラムの使用を容易にし、かつ標準化しますが、Endeavour は複雑な処理を対象とした高度なツールであり、その使用法はそれほど容易ではありません。Windows の操作に慣れたユーザであっても本章で記述する基本要素には習熟しておく必要があります。また Endeavour デスクトップの章(p11)についても事前に目を通しておいってください。

Session 6: First Steps (Quartz)


セッション 6 : 第 1 ステップ (石英)

本セッションでは次のような事項について学びます。

- Endeavour によって編集された**構造ファイル**の読み方
- **構造ウィンドウ**の構成方法、及び構造に関する情報の探し方
- 構造モデルの**向き**の変更方法
- 構造の**表現形式**の種別

この**第 1 ステップ**ではあらかじめ用意された構造ファイルを用いて基本操作を学習します。期待される構造部分を正しい位置に置くにはどうしたら良いかについて学びます。**第 2 ステップ**では構造表現に関する Endeavour の機能について習得します。

ファイルの読み込み

標準ツールバー中の“Open”ボタン()をクリックします。ディレクトリ“Examples¥Tutorial”を選択、ファイル“Quartz.edf”をダブルクリックしてください(図 69)。

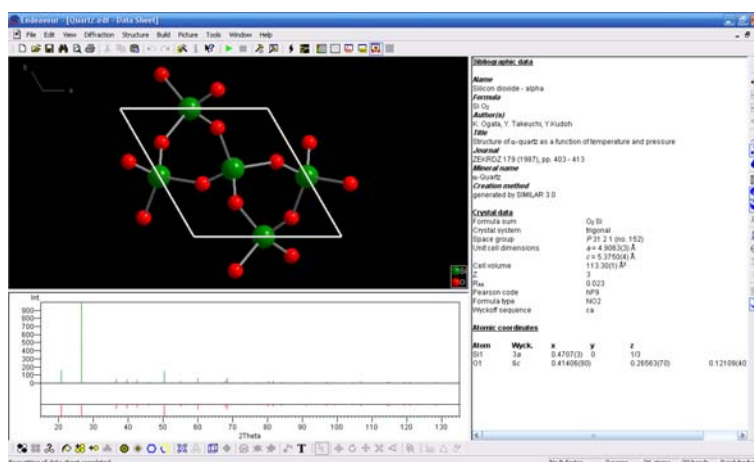










図 69: サンプルファイル Quartz.edf がロードされた状態


画面左上の部分には構造図が配置されます。粉末の回折パターン(結晶構造のデータから自動的に算出されたもの)はデフォルトでは、画面左下の部分に、テキスト情報は右側の領域に表示されます。右側に表示されるのはデフォルトではデータシートですが、原子や結合、その他のオブジェクトに関するテーブルデータも表示できます。これら 3 つの領域間の仕切り(スプリッタ)はマウスにより移動できます。

構造の回転と移動

- “Rotation X/Y”ボタン()をクリックしてください。それに伴いマウスカーソルの表示も変化します。マウスの左ボタンを押したままマウスを移動すると、x 軸に沿った、あるいは y 軸に沿った回転を行うことができます。(両軸は画面に対して設定されています。x 軸は画面右方向、y 軸は画面上方を意味します。)
- “Rotation Z”ボタン()をクリックしてください。x 軸、y 軸方向の回転同様、今度は z 軸に沿った回転を行うことができます。(z 軸は画面に垂直であり、あなたの方向を向いています)
- “Shift”ボタン()をクリックしてください。マウスの左ボタンを押した状態で構造体を移動させることができます。
※Automatic adjustment 機能を有効にしていると移動しません。(機能を無効にするには、“Picture”メニューで“Adjust”選び、“Adjust”ダイアログで“Automatic adjustment”のチェックをはずしてください。)
- “Rotation X/Y”ボタン()を再度クリックしてください。構造体は図の中心を軸に回転するのではなく、重心のまわりに回転する点に注意してください。
- 通常モードに戻るには“End Tracking Mode”ボタン()をクリックします。<Esc>キーを押す形でも構いません。




回転の中心点の移動

- 最も上部にある Si 原子をマウスクリックにより選択してください。次に“Center of rotation”ボタン()をクリックします。Endeavour は回転の中心点を選択された原子の位置に移動します。
- “Rotation X/Y”ボタン()をクリックします。回転は新たな中心点のまわりに対して行われます。
- 通常モードに戻すため“End Tracking Mode”ボタン()をクリックしてください。
- <Shift>キーを押したまま隣接する 2 つの Si 原子を選択してみてください。次に“Center of

rotation”ボタン()をクリックします。Endeavour は回転の中心点を選択された原子の中間点に移動します。




- “Rotation X/Y”ボタン()を再度クリックします。新たな中心点に対して回転できます。

拡大率の変更


- “Enlargement factor”ボタン()をクリックしてください。それに伴いマウスカーソルの表示が変わります。左ボタンを押したままマウスを移動すると拡大率を変更できます。
※Automatic adjustment 機能を有効にしていると図が変化しません。(機能を無効にするには、“Picture”メニューで“Adjust”選び、“Adjust”ダイアログで“Automatic adjustment”のチェックをはずしてください。)
- 構造図の細部を拡大したい場合には“Zoom”ボタン()をクリック、マウスの左ボタンを押した状態で拡大したい領域を枠で囲みます。マウスの左ボタンを離すと指定された枠内が構造図全体に表示されます。
- “Center+ Adjust”ボタン()を使用すると構造図全体がウィンドウ内にうまくフィットするよう拡大率が調節されます。同時に回転中心も構造体の中心に移されます。〈F9〉キーを押すことでも同じ機能が実行されます。

モデル



3 次元の化学構造を視覚化する上で種々の以下のモデルを利用できます。

- ワイヤモデル()の場合、構造中で定義される結合のみが表示されます。その場合、結合の端点が原子に対応します。このモデルでは結合が定義されていなくてもはなりませんが、この条件が満たされないこともしばしばあります(特に無機化合物の場合)。結合の幾何形状を描く上で有効であり分子構造の視覚化には最適ですが、空間充填(space-filling)の様子は表現されません。
- Ball-and-stick モデル()の場合、原子は球で、結合は棒、または線で表されます。これは Endeavour の標準モデルでもあります。原子の半径を変化させることにより、幾何学的形状や space-filling aspect を調整できます。
- Space-filling モデル()の場合、結合は表示されず、原子のみの表示となります。ファンデルワールス (van-der-Waals) 半径が使用され、それによって球が接触したり重なり合ったりします。

空間充填の様子はうまく表現できますが、構成要素やその位置関係の把握は難しくなります。

- これらいずれのモデルにおいても表示モードとして **flat**、あるいは **rendered** が選択できます( ボタンで flat と rendered を変更できます)。Rendered モードの場合、より実物に近い表現形式となります。一方、flat モードの場合には描画が高速に行えます(特に回転操作時)。


熱振動楕円体と配位多面体

- **Ball-and-stick** モデルの一変形が熱振動楕円体(**thermal ellipsoid**( ボタンで表示))です。
これは熱振動によってもたらされる原子の変形を表現したものです。これには異方変位パラメータ(anisotropic displacement parameters)にもとづく情報が必要ですが、これは一般的に単結晶の回折データからしか得られません。異方変位パラメータの情報がないとエラー表示が出ます。
- 配位多面体(**coordination polyhedra**)は原子の近隣を際立たせるために用いられます。局所的構造が多面体によって表現され、また各々の向きがより上位の構造を表すこととなります。熱振動楕円体同様、配位多面体も ball-and-stick モデルの一変形として位置付けられます。配位多面体を描くには中心となる原子を選択した上で“Add polyhedra”ボタン()をクリックします。

投影法

通常 Endeavour は平行投影 (**parallel projection**)によって構造を表示します。これは構造を無限遠点から見たことに等しく、双眼鏡で遠方のオブジェクトを見たときの画像に例えられます。平行線は平行な線として表示されます。

しかし人は常時双眼鏡で物を見ているわけではありません。より自然なのは観測対象から実距離にあるときであり、その投影法は中心投影(**central projection**)と呼ばれます。この場合、平行線は平行には描かれないため、幾何学的関係を把握するのは難しくなります。

Endeavour は双方の投影法をサポートしており“Perspective”ボタン()で切替えられます。

立体投影法

真の 3 次元映像は立体投影法(**stereoscopic projection**)によって得ることができます。この場合、構造体は 2 つ、横に並んだ形で表示されます。それぞれは表示座標系の y 軸のまわりに所定の角度(**stereo angle**)だけ回転した形で描画されます(図 70)。

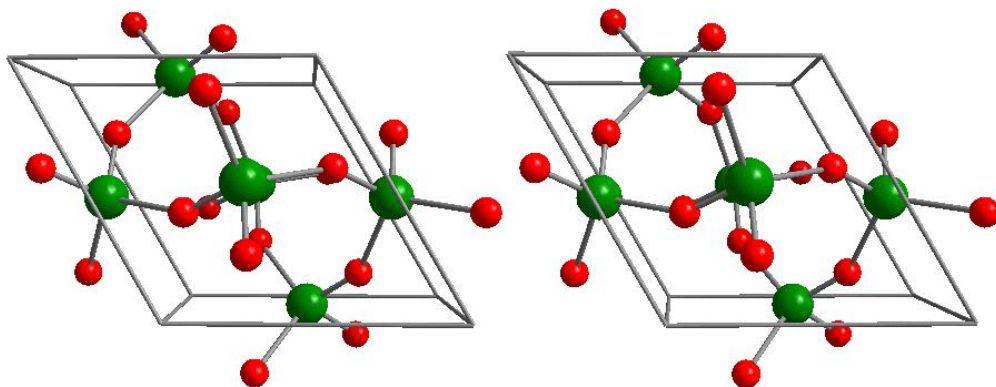


図 70: 石英の立体投影

ツールバー上のボタン()を操作することで通常の投影と立体投影とを切替えることができます。

立体投影法を使用する場合には中心投影と併用する必要があります。

立体画像を見る場合には立体眼鏡を使用すべきです。これらの眼鏡は何枚かの鏡を用いて左右の画像を分離します。しかしなればそのような眼鏡を付けなくても立体視が得られるようになります。両方の絵の中間を見て焦点を無限遠点に合わせてみてください。3 次元映像が中央部に見えてくるでしょう。

表 2: 石英の構造を 3 種類のモデルで表示したもの。上段は flat モード、下段は rendered モード





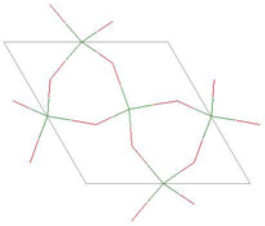
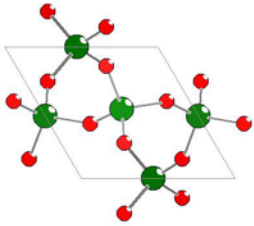
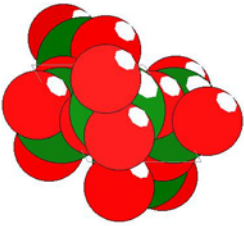
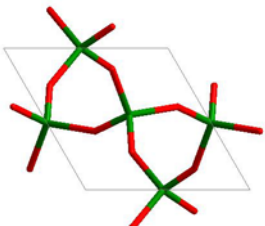
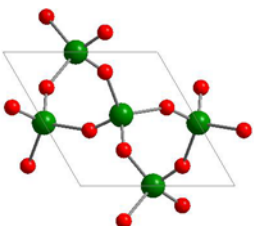
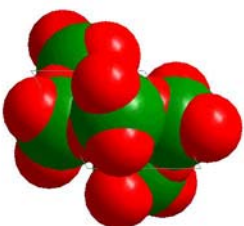



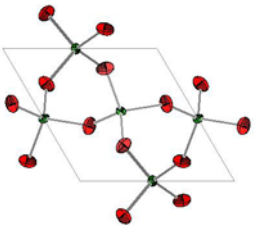
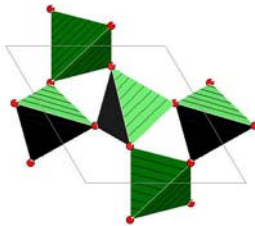
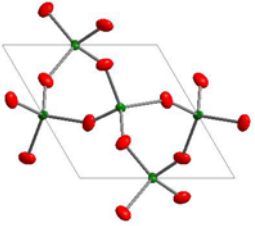
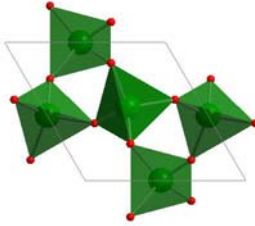
	 Wireframe モデル	 Ball-and-stick モデル	 Spacefilling モデル
			
			

表 3: 石英の構造を thermal ellipsoid と polyhedra を用いて描画したもの。上段は flat モード、下段は rendered モード。

	 Thermal ellipsoids	 Polyhedra
		
		

Session 7: Building up simple structures (CsCl)


セッション 7 : 簡単な構造の構築 (CsCl)

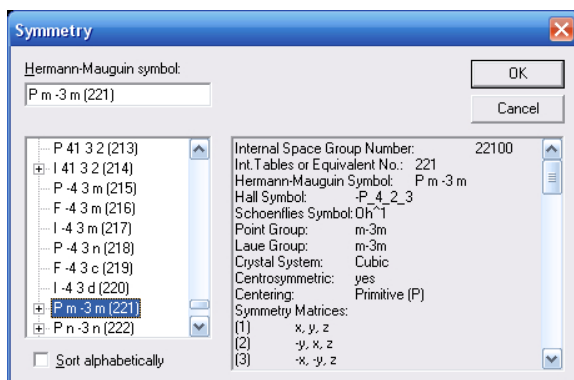
本セッションでは次のような事項について学びます。

- 構造データの入力、変更方法
- セル範囲の filling による構造図の作成方法

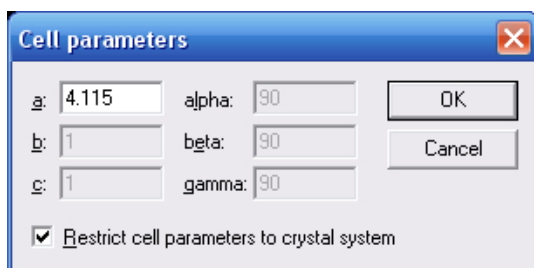
Endeavour は一般的に使われている種々のファイル形式をもった結晶構造データをインポートすることができます。しかし電子形式のデータが存在しない場合にはそれを手で入力することになります。本セッションでは簡単な塩化セシウム(cesium chloride)の結晶構造を例にとりてその手順を説明します。

構造データの入力

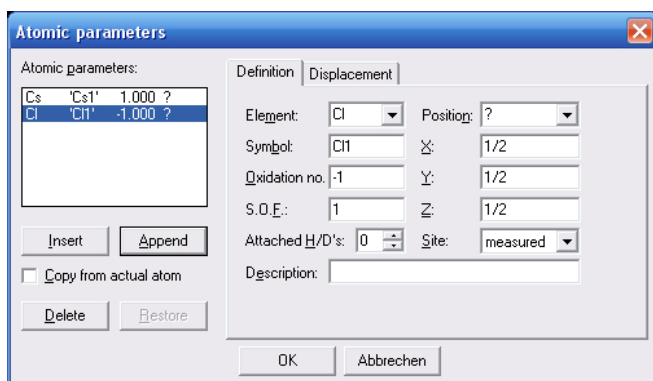
- 標準ツールバーの“New”ボタン()をクリックします。次のウィンドウでは“Crystal structure”を選択してください。すると Endeavour は単位格子と空間群に関するデフォルト値(セル長 = 1Å、角度 = 90°、空間群 = P1)を用いて構造ウィンドウをオープンします。
- ここで“Structure”メニューより“Space-group”コマンドを選択すると“Symmetry”ダイアログが表示されます。ヘルマン・モーガン(Hermann-Mauguin)記号“P m -3 m”を直接入力するか、リストから該当項目を選択し、OK をクリックします。



- 次に“Structure”メニューより“Cell Parameters”コマンドを選択すると“Cell parameters”ダイアログが表示されます。立方格子の空間群を選択したので a = 4.115Å という指定だけで十分です。他のパラメータ値は自動的にセットされます。



- 最後に“Structure”メニューより“Atomic Parameters”コマンドを選択し“Atomic parameters”ダイアログを開きます。原子に関するデータを入力します。



- “Append”ボタンをクリックした後、表 4 に記載されているデータを該当フィールド中にセットしてください。非対称単位の原子各々についてこの操作を繰り返します。
- OK をクリックしてダイアログを閉じます。構造ウィンドウ右側のデータシート中にすべての変更データが表示されます。

表 4: CsCl 用の原子パラメータ



元素名	シンボル	酸化数	SOF	X	Y	Z
Cs	Cs1	+ 1	1.0	0	0	0
Cl	Cl1	-1	1.0	1/2	1/2	1/2

以上で構造解析に必要なデータの入力は終了しました。この他に“Bibliographic Data”の入力を支援するコマンドもありますが、ドキュメンテーション用なので構造解析に必須の項目ではありません。

新規の構造体、あるいはファイル形式からインポートされたデータにもとづく構造体の場合、構造を表示するウィンドウには最初何も表示されていません。構造図を構築するためには種々のアプローチが用意されています。どのアプローチで進むかについては最初に決めなくてはなりません。

最も簡単なのは単位格子の内容を表示させる方法です。化学元素の種類が余り多くなく対称性が高い場合には有効なアプローチと言えます。しかし多くの場合、複数セルからなるより大きな構造(“super cell”)を表示させた方が良い結果が得られます。

セル範囲の構造図の描写

- “Add cell edges”ボタン()をクリックし単位格子の境界線を表示します。
- “Fill unit cell”ボタン()をクリックすると単位格子境界内のすべての原子が生成されます。単位格子の中心には塩素原子が置かれ、その周囲には8つのセシウム原子が配置されます。セシウム原子の配位に関するより良い表現を得るために、今度はより大きな構造を表示することになります。
- “Build”メニュー中の“Fill”サブメニューから“Super Cell”コマンドを選択し“Fill super cell”ダイアログを開きます。その中で“2 x 2 x 2”を選択、かつ“Create cell edges automatically”にチェックマークを入れて OK を押してください。図 71 に示されるような合計 8 つのセルからなる構造図が表示されます。

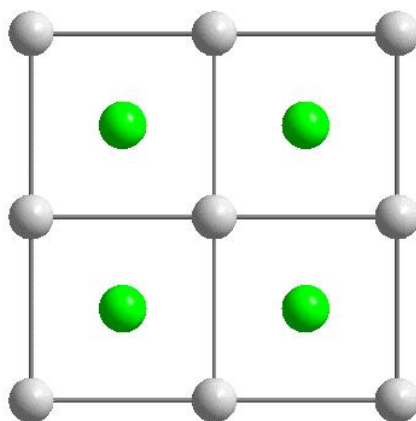
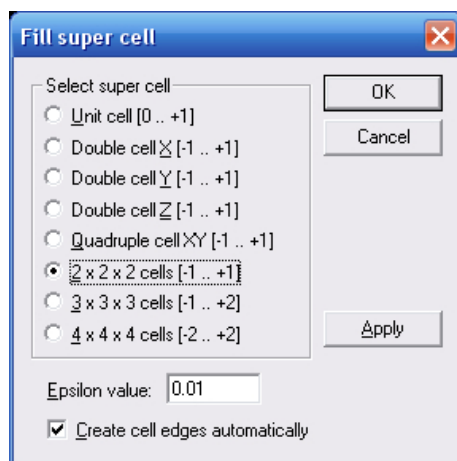


図 71: CsCl の構造図: 各方向につきセル 2 個分を表示。ただし回転していないため、正面の 4 セルしか見えていない状態。

Session 8: Using Coordination Spheres (Graphite)


セッション 8 : 配位圏の使用 (グラファイト)

本セッションでは次のような事項について学びます。



- 単体格子の **filling** による構造図の作成法
- 配位圏の **filling** による視野の拡大
- 色の設定方法

配位圏(coordination spheres)の設定によるレイヤ構造のモデル化について炭素修飾グラファイト(carbon modification graphite)を例にとって説明します。



第 1 ステップでは構造部分を構築します。

標準ツールバー中の“Open”ボタン()をクリックします。ダイアログ上で“Examples¥Tutorial”ディレクトリを選択、“Graphite.edf”というファイルをダブルクリックします。

単体格子の構造図の描写

- “Add cell edges”ボタン()をクリックすると単体格子の境界線が表示されます。菱面体の形状が確認できるはずです。
- “Fill unit cell”ボタン()をクリックしてください。単体格子中のすべての原子が表示されるわけですが、今の場合は炭素原子 2 個が表示されるに過ぎません。Ball-and-stick モデルが選択されていることを確認ください。ワイヤモデルの場合だと原子は点としてしか表示されません(ワイヤモデルでは 1 つの原子が 1 ドット程度の大きさでしか表示されないため、ほとんど見えません)。

配位圏の設定

- “Coordination spheres”ボタン()をクリックします。Endeavour は個々の原子につき、既定の結合距離内にある近隣原子を探索し、それらを表示します。その際、配位圏の中心と近隣原子との間には結合が設定されます。この操作を 5 回ほど繰り返してください。
- “Center+ Adjust”ボタン()を押し、全体像がウィンドウにフィットするように調整します(図 72)。

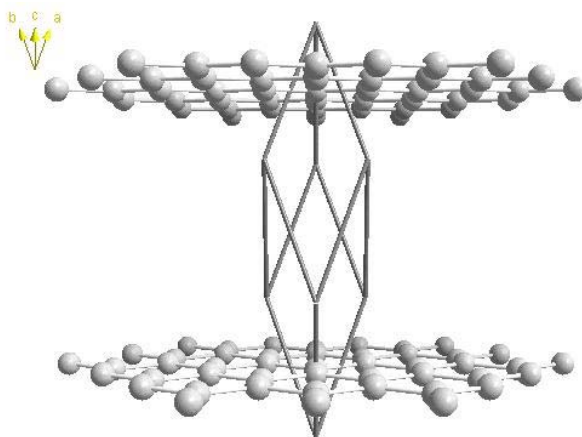




図 72: 菱面体の単位格子と炭素からなる 2 つのレイヤとの位置関係が示されています。

第 2 ステップでは炭素レイヤ相互の位置関係を視覚化します。すなわち 2 つの構造部分を色分けした上で向きを調整します。

原子の色の変更

- 上のレイヤに属する任意の原子を右クリックします。表示されるコンテキストメニュー中から“Select molecule(s)”コマンドを選択してください。Endeavour は選択された原子とつながっているすべての原子を再帰的にサーチし特定します。
- 選択された原子の一つを再度右クリック、今度は“Edit”サブメニュー中の“Atom design(s)”コマンドを選択します。表示される“Atom design(s)”ダイアログ上で“Interior color”として緑を選択してください。OK を押すと上面の原子がすべて緑色で表示されます。
- この 2 つのステップを下レイヤについても行ってください。ただし今度は青を選択します。
- “Wire model”ボタン()をクリック、表示方法を ball-and-stick モードからワイアモードに変更します。これによって結合部のみの表示となりますが、色は原子の色が引き継がれます。
- “Perspective”ボタン()をクリック、中心投影から平行投影に切替えます。

- 最後に“Picture”メニューから“Rotate”コマンドを選択します。“Rotate structure”ダイアログを用いて x 軸方向に 90°の回転を行ってください。

蜂の巣状の原子配列とレイヤ間のずれが明確に表示されています(図 73)。

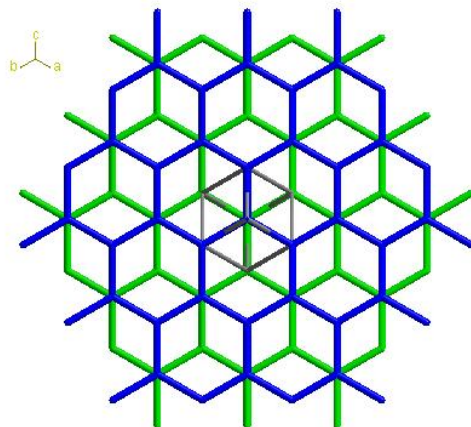


図 73: グラファイトの炭素レイヤに垂直の方向から見た図

Session 9: Exploration of Complicated Structures (Hittorf's Violet Phosphorus)



セッション 9：複雑な構造の究明 (Hittorf の紫リン)

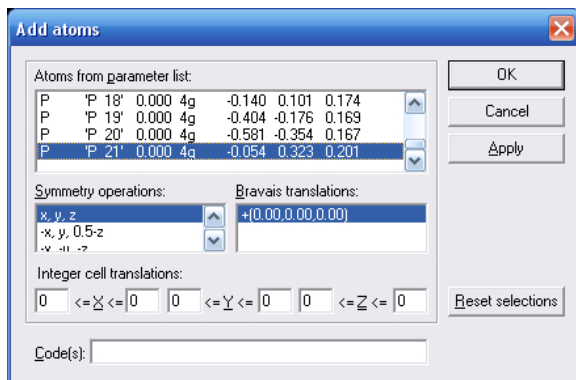
本セッションでは次のような事項について学びます。


- 外来のファイル形式からのデータの読み込み方
- 構造の断片をマウス操作によって回転させる方法
- 配位圏を段階的に構築して行くことによる複雑な結晶構造の調べ方

紫リン(violet modification of phosphorus)はかなり複雑な結晶構造を持っています。構造を調べるため、ここでは 1 つの原子からスタートし、段階的に配位圏を拡大して行きます。




最初の原子の作成

- ツールバーの“Open”ボタン()をクリックします。ダイアログ上で“Examples¥Tutorial”ディレクトリを選択、“Hittorf.cry”ファイルをダブルクリックしてください。このファイルは ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)に由来するものですが、形式は自動的に変換されます。
- “Add atoms”ボタン()をクリックすると“Add atoms”ダイアログが表示されます。パラメータリストの最後のエントリ(P21)を選択、OK ボタンを押します。これによりリン原子が 1 つ生成されます。



- “Center of rotation”ボタン()を押すと生成されたリン原子がウィンドウの中心部に表示され、同時にそれが回転の中心となります。

配位圏の設定

- “Coordination spheres”ボタン()を 5 回押してください。配位圏がその都度拡大します。
- マウス操作で構造体を回転させ、図 74 のような形に持ち込みます。まず“Rotation X/Y”ボタン()を押し、次に構造ウィンドウ内でマウスを左クリックし、マウスを動かします。左ボタンを離すと回転が止まります。望ましい配置に持ち込めたら“End tracking mode”ボタン()を押してください。できあがった断片は 2 つのほぼ 5 角形のチューブから構成されていることがわかると思います。それらはお互いに直交関係にあり、また橋渡しとなる原子を介して接続されています(図 74)。

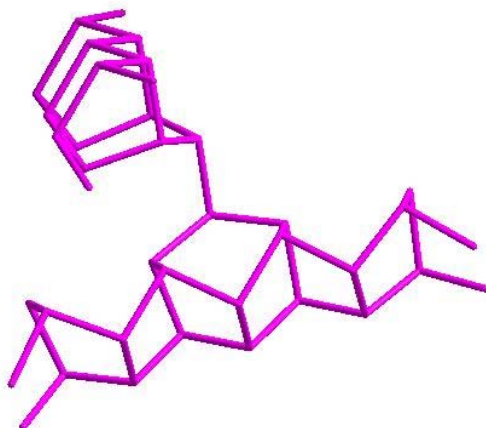
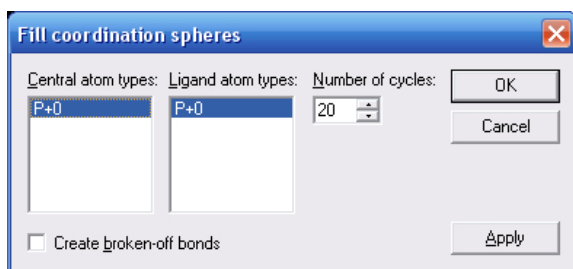


図 74: 配位圏を 5 段階拡張することによって構成された Hittorf の紫リンフラグメント

- 断片の向きが定まったら、“Build”メニューから“Coordination spheres”コマンドを選択してください。“Fill coordination spheres”ダイアログが表示されます。“Number of cycles”を 20 にセットした後、OK を押します。Endeavour により配位圏がさらに 20 回拡大されます。



2 重のレイヤ構造と、それにクロスする形の 5 角形のチューブからなる構造が示されていると思います (図 75)。これらのレイヤが集まって結晶構造が構成されています。レイヤ間の位置関係を確認するため、構造を再構築します。

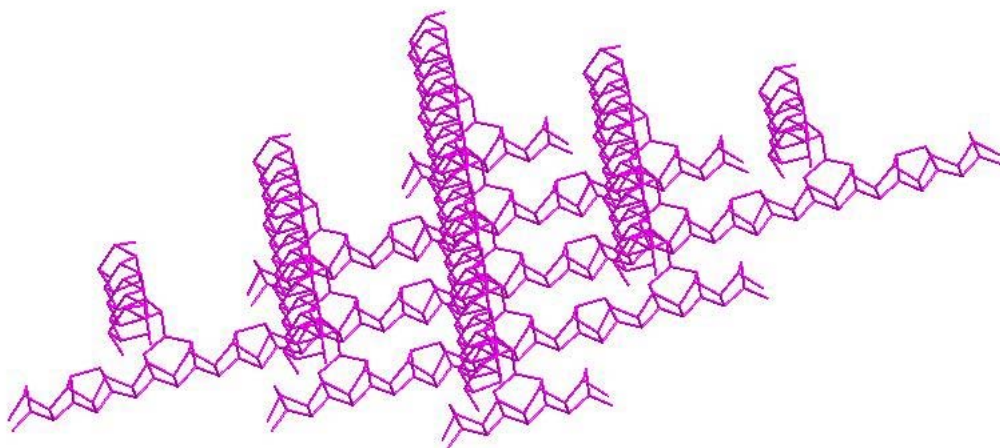




図 75: Hittorf の紫リンのより大きな結晶構造。5 角形のチューブからなるレイヤが交叉した形状が示されています。

構造図の削除

<Ctrl+ A>で構造図全体を選択したらキーを押してください。これによって構造図が削除されます。

セル範囲の filling

- “Add cell edges”ボタン()をクリックします。これによって単位格子の境界線が表示されます
- “Picture”メニュー中の“Viewing direction”コマンドを選択すると“Viewing direction”ダイアログが表示されます。ここでは構造の向きを(1,1,0)に設定します。そのためには“u,v,w”の横の入力フィールドに左から順に 1, 1, 0 と入力してください。“Set”ボタンを押した後、“Close”によってダイアログを閉じます
- 次に“Fill unit cell”ボタン()をクリックします。それによって単位格子中のすべてのリン原子が表示されます

配位圏の設定

“Coordination spheres”ボタン()を 5 回クリックし、配位圏の拡大を行ってください。

上下 2 層の構造から互いに対称な関係にあることが見て取れると思います(図 76)。この各々は、相互に絡み合っているものの結合はしていない 2 つのサブユニットにさらに分解されます。この点を強調するために別個のカラーリングを施してみます。

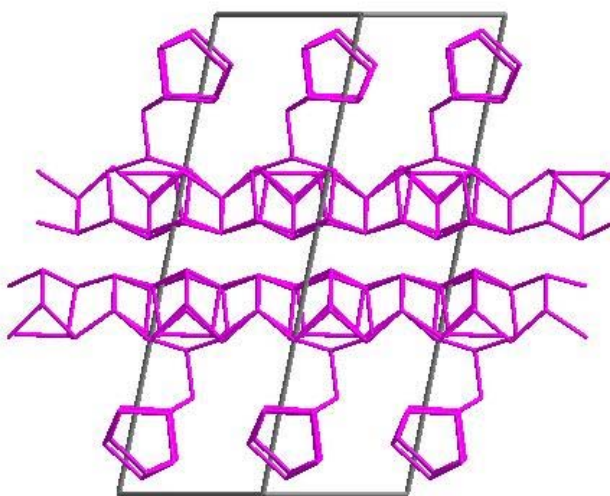
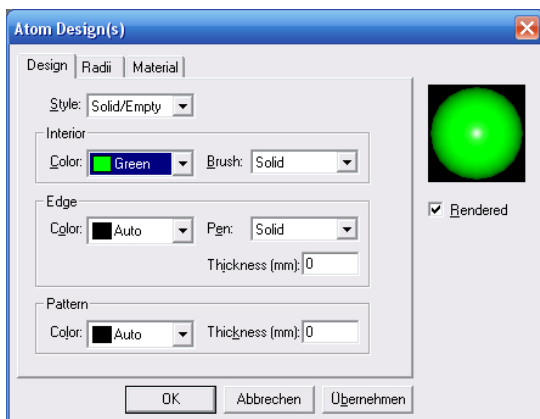


図 76: リン原子のネットワーク

構造部分の色の変更

- 上層中央のチューブに属する任意の原子をマウスの**右ボタン**でクリックします。コンテキストメニューが表示されるのでその中から“Select molecule(s)”コマンドを選択してください。Endeavour は選択された原子につながっているすべての原子を特定します。
- 選択された原子のうちのいずれかを再び右クリックし、“Edit”コンテキストメニューから“Atom design(s)”コマンドを選択します。選択された原子に対し緑で色付けを行ってください。



- 下層についても同様の操作を行い、類似のフラグメントに対し色付けを行ってください。

この操作によって結晶の組み立てがより鮮明になったと思います(図 77)。

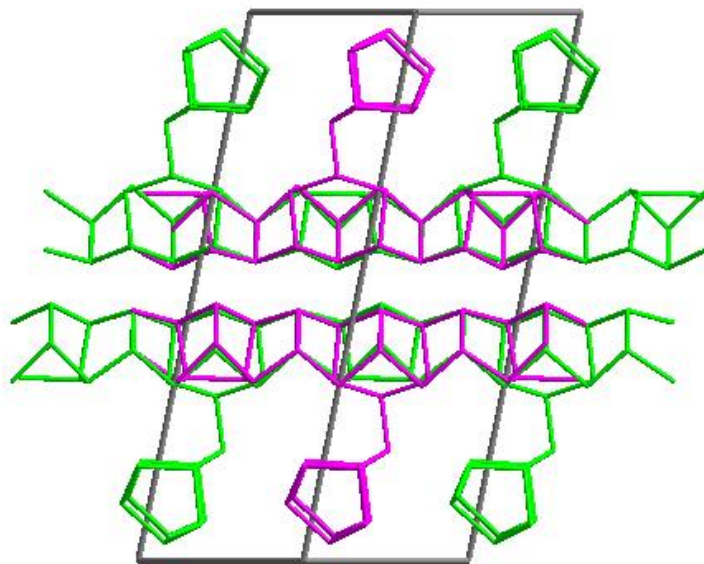


図 77: 上下の各層が 2 つの別個のネットワークによって構成されています。



Session 10: Molecular Structures (Sulfur)

セッション 10 : 分子構造 (硫黄)


本セッションでは次のような事項について学びます。

- Endeavour により**分子構造**がどのようにして自動的に表示されるか
- **パッキング図**の作成方法

硫黄には種々の結晶形が存在しますが、単斜晶 γ 硫黄は良く知られたものの一つです。この結晶の硫黄は王冠の形状をした 8 つのリングからなるパッキングによって構成されます。このような構造が Endeavour ではどう扱われるかについて本例では紹介します。

- 標準ツールバー中の“Open”ボタン()をクリックします。ダイアログ上で“Examples\Tutorial”ディレクトリを選択、“Sulphur.edf”ファイルをダブルクリックしてください。
- “Add cell edges”ボタン()をクリックします。これによって単位格子の境界線が表示されます。

分子の生成

- “Molecules”ボタン()をクリックします。Endeavour は原子のパラメータリスト情報をもとに近隣原子を再帰的にサーチし、分子のサブ構造を抽出しようとします。この例の場合、向きの異なった 2 つの環状の分子構造が検出されています(図 78)。

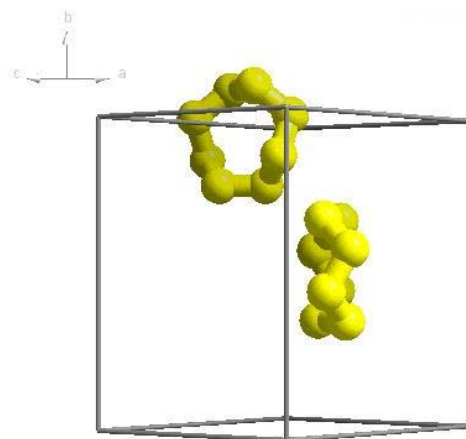






図 78: 単位格子中に 2 つの S8 分子を含む γ 硫黄の結晶構造

これら 2 つのサブ構造が全体の結晶構造を代表するものであることを見てみましょう。この目的のためにはいわゆる**パッキング図**(packing diagram)を作成します。

- “Fill unit cell”ボタン()をクリックすると単位格子が硫黄原子によって満たされます。
- 次に“Connect”ボタン()をクリックします。Endeavour は既定の結合規準(connectivity)にのっとり原子の結合を行います。ただし、分子によっては単位格子の外にはみ出しているため、結合の一部しか表示されていないものがあります。

フラグメントの完成

- “Fragments”ボタン()をクリックします。
- 最後に“Perspective”ボタン()を押し平行投影に切替えます。結果がパッキング図と呼ばれるもので硫黄分子のスタックされている様子が明解に示されています(図 79)。

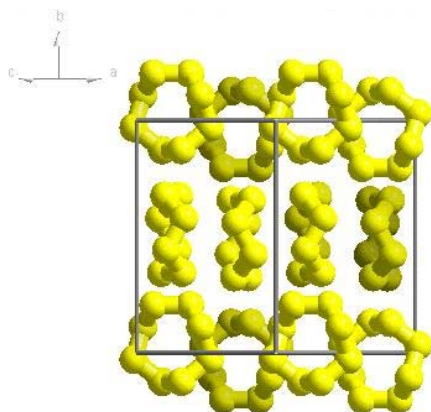



図 79: γ 硫黄のパッキング図

Session 11: Polyhedra (Keggin Structure)


セッション 11：多面体（ケギン構造）

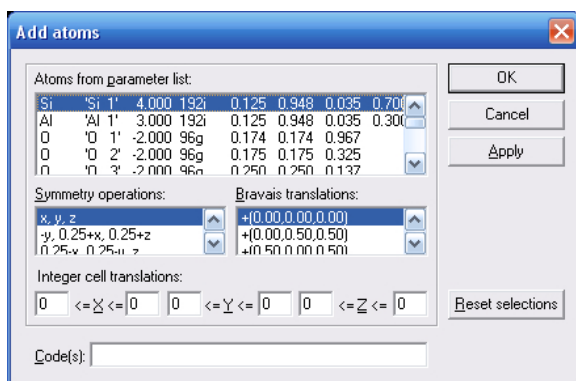
本セッションでは次のような事項について学びます。


- 配位多面体を構成ブロックとして使用することによるよりわかり易い構造図の作成方法
- 配位圏と配位多面体を利用した複雑な構造の解析方法

ヘテロポリ酸(heteropoly acid)の陰イオンを用いて配位多面体の用例を示します。標準ツールバー中の“Open”ボタン()をクリックし、ダイアログ上で“Examples¥Tutorial”ディレクトリを選択、“Keggin.cry”ファイルをダブルクリックしてください。

最初の原子の作成

- “Add atoms”ボタン()をクリックすると“Add atoms”ダイアログが表示されます。パラメータリスト中の最初のエントリ(P1)を選択、「OK」ボタンを押します。1つのリン原子が生成されます。




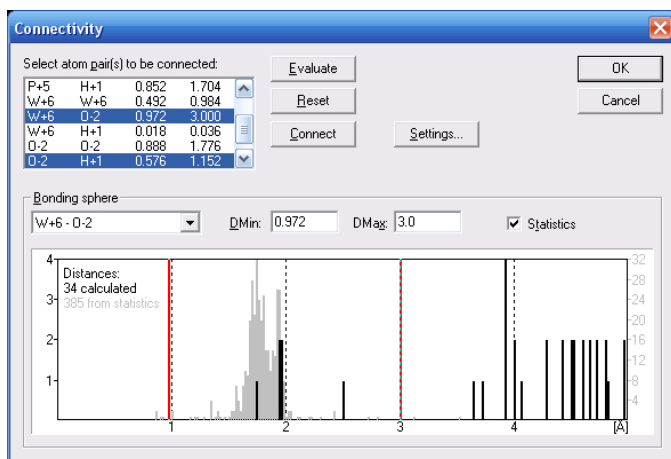
- “Center of rotation”ボタン()を押し、また ball-and-stick モデルが選択されていることを確認してください(Wire モデルだと原子は1ドット程度の大きさの点としてしか表示されません)。リン原子は構造ウィンドウの中心部に位置付けられているはずです。

一般距離間隔(generic distance intervals)を用いて配位圏の構築を行うためには結合関係について適切な設定が必要です。デフォルトでは異なる符号(陽イオン、陰イオン)の酸化状態(oxidation states)にある原子タイプは結合可能とみなされます。その場合の結合距離間隔は有効イオン半径(effective ionic radii)を足し合わせたものとして計算されます。


デフォルトでは理想的な条件が想定されているので、“現実的”な問題では修正が必要になる場合があります。ファイルをインポートしたらその都度結合性(connectivity)をチェックすることをお勧めします。

結合性のチェック

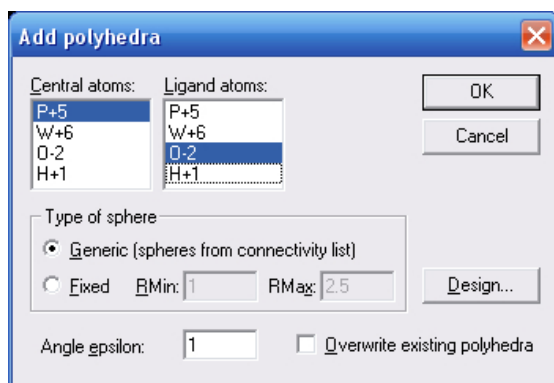
- “Connectivity” ボタン()をクリックし、“Connectivity”ダイアログを開いてください。結合状態にある原子タイプの既定値は次の通りです: “P+ 5 - O-2”、“W+ 6 - O-2”、“O-2 - H+ 1”。ここで“Bonding sphere”と表示されたプルダウンメニューから“W+ 6 - O-2”を選択してください。“W+ 6 - O-2”に対する bonding sphere の既定値が小さめなので、“DMax”の値を 3.0Å に変更します。設定内容を確認の上「OK」をクリックしてください。



配位圏の設定

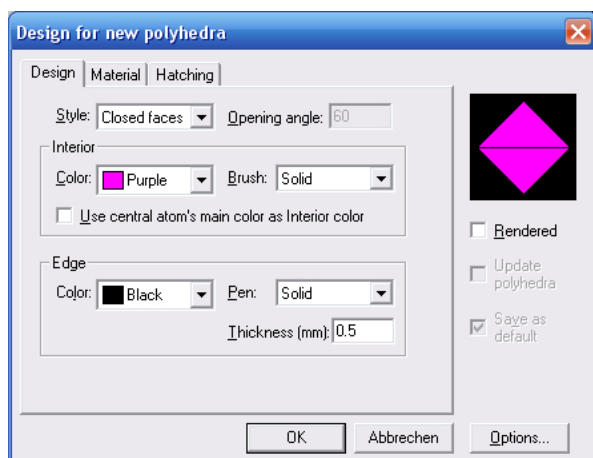
“Coordination spheres”ボタン()をクリックすると、中央のリン原子に隣接した正四面体の配位にある 4 つの酸素原子が見つかります。

- “Build”メニュー中の“Add Polyhedra”コマンドを選択し“Add Polyhedra”ダイアログを開きます。中心の原子としてはリン(P)を、リガンド原子としては酸素(O)を選択してください。また sphere のタイプとしては“Generic”を選択します。



- “Design...” ボタンをクリックし“Design for new polyhedra”ダイアログを開きます。Interior color として“Purple”を選択し(なお“Use central atom's main color...”のチェックを外しておく



必要があります)、Edge の thickness を 0.5mm にセットします。また“Material”タブ上の“Transparency”の値を 0 にセットしてください。



- すべてのダイアログボックス上の OK ボタンをクリックすると、中央のリン原子の周囲に紫色の正四面体が表示されます。

さらなる配位圏の設定

さらなる配位圏をチェックしてみましょう。

- “Coordination spheres”ボタン()をクリックするとPO₄四面体の周囲にある 12 個のタングステン原子が見つかります。
- “Coordination spheres”ボタン()をもう一度クリックします。するとタングステン原子を囲む形の酸素原子からなる、ほぼ正八面体形状の sphere が表示されてきます(図 80)。

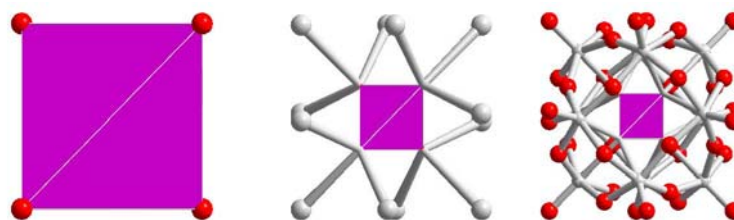
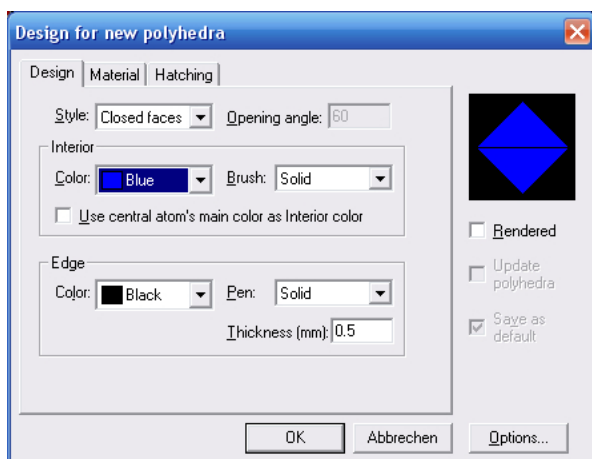


図 80: ケギン構造中のPO₄四面体周囲に追加された配位圏

多面体の作成

- “Build”メニュー中の“Add Polyhedra”コマンドを選択し“Add Polyhedra”ダイアログを開きます。中心の原子としてはタングステン(W)を、リガンド原子としては酸素(O)を選択してください。また sphere のタイプとしては“Generic”を選択します。
- “Design...”ボタンをクリックし“Design for new polyhedra”ダイアログを開きます。Interior color としては“Blue”を選択し、その他の設定は以前のままとします。



- すべてのダイアログボックス上の OK ボタンをクリックすると、中央の正四面体の周囲に青い正八面体が形成されます。

マウス操作で向きを調整し図 81 に示されるような形状にしてみてください。このような複雑な配位であってもわずかなマウス操作だけで構造を視覚化して行くことができます。

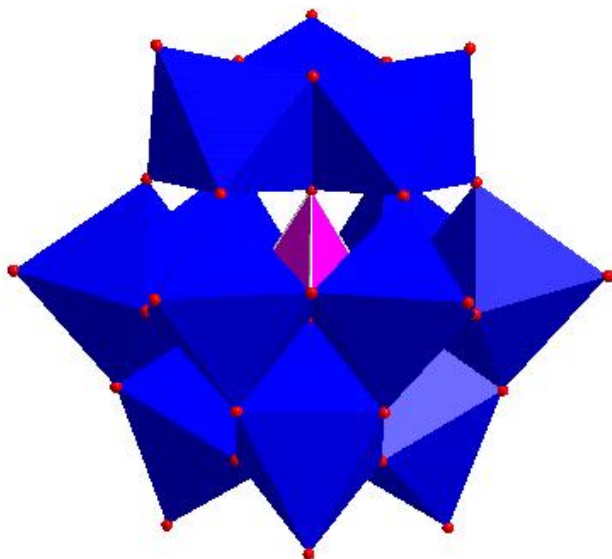


図 81: ケギン構造(多面体表示)

Session 12: Zeolite Framework (Faujasite)


セッション 12 : ゼオライトフレームワーク (フォージャサイト)

本セッションでは次のような事項について学びます。


- さらに複雑な構造を数ステップの手順で表示する方法
- **filter, dummy atoms** の有効な使用法

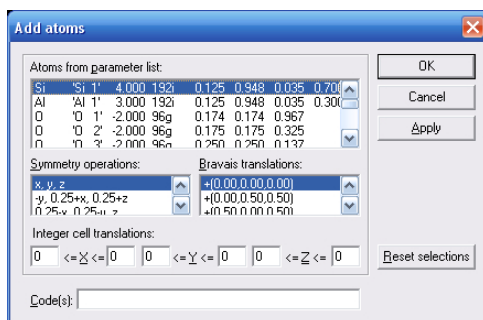
フォージャサイト(faujasite)はゼオライト(zeolite)を代表するものです。このアルミノケイ酸塩(aluminosilicate)の結合パターン要素の 1 つがいわゆる“ β -cage”です。多面体の頂点にはシリコン、あるいはアルミニウム原子が位置します。一方、各辺は頂点に位置する原子同士を結合する酸素原子を表します。個々の β -cage は 6 角柱を介して結合されています。



第 1 ステップでは単一の β -cage を作成します。

標準ツールバー中の“Open”ボタン()をクリックし、ダイアログ上で“Examples¥Tutorial”ディレクトリを選択、“Faujasite.cry”ファイルをダブルクリックします。単位格子のサイズが比較的大きく、また粉末回折パターンの計算が自動的に行われるため、初期化処理に少々時間を要します。それが終わるといつものように空の構造ウィンドウがオープンされます。

最初の原子の作成


- “Add atoms”ボタン()をクリックすると“Add atoms”ダイアログが表示されます。パラメータリストの中から“Si 1”原子を選択、その他の設定はそのままにして OK ボタンをクリックします。これによって 1 つの原子が生成されますが、この時点ではまだ視野の外にあります。

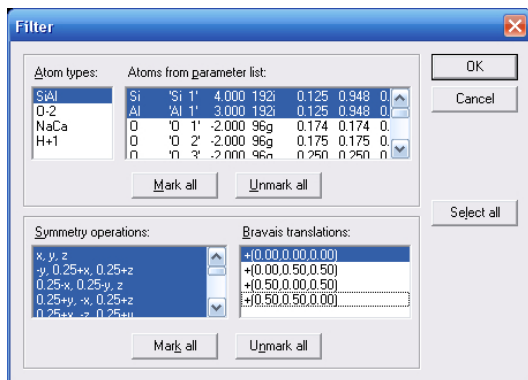


- Ball-and-stick モデル()ボタンで選択できます)が選択されていることを確認してください(ワイヤモデルだと原子は点としてしか表示されません)。次に“Center of rotation”ボタン()を押します。生成された原子は構造ウィンドウの中心部に位置付けられます。

ここでは Si, Al 原子間の結合のみが関心の対象であるため、その他の原子タイプは必要が生じるまで構成の対象から外しておくことにします。これは Endeavour の場合、filter という機能によって実現されます。


Filter の編集

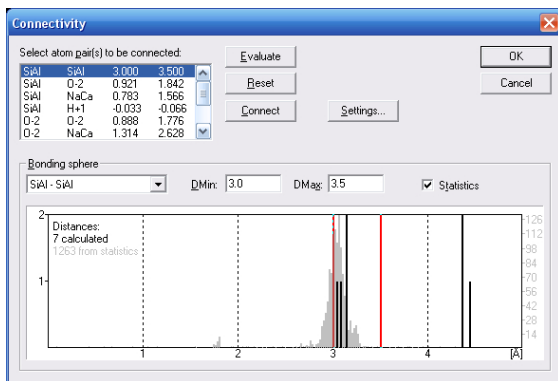
- “Filter” ボタン()をクリックし“Filter”ダイアログをオープンします。“Atom types”リスト上では“SiAl”のみを選択し、その他は選択範囲から除外します。また“Bravais translations”(ブラベー変換)リスト上でも“+ (0,0,0)”のみを残して他は除外します。OK ボタンを押すとブラベー変換を伴わない Si/Al のみからなる原子モデルが生成されます。またフィルタがアクティブであることを示す意味で、その記号が構造ウィンドウ左下隅に表示されます。




ところで本例での構造モデルでは Si/Al 原子間が直接結合されなくてはならないわけですが、これは化学的には不合理なものであるため、結合性の設定を調整する必要があります。

結合性のチェック

- “Connectivity” ボタン()をクリックし、“Connectivity”ダイアログを開いてください。“Atom type pair(s) to be connected”のリストから“SiAl – SiAl”のみを残し、他は選択対象から外します。また“Bonding sphere”の設定は 3.0 から 3.5Å の範囲に変更します。その後 OK を押します。



フラグメントの完成

- “Fragments” ボタン()をクリックします。これによって Endeavour はフラグメントを完成させ、4 つの 6 角柱を伴う β -cage を作成します。フィルタを用いているため Si/Al 原子のみが生成されます。また Bravais translations を抑止しているため、近隣原子を探すための再帰的サーチはこの場合行われません(図 82)。

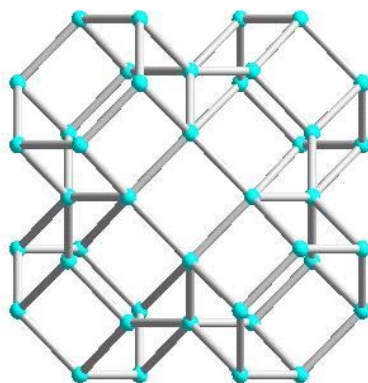


図 82: フォージャサイト中の Si-Al サブ構造

第 2 ステップでは β -cage を閉多面体として描くことにします。しかし Endeavour で多面体を作成するには中心となる原子を特定する必要があります。解析対象の構造モデルにそのための適当な原子が存在しない場合には、いわゆる“dummy atom”を追加するというアプローチを取ることができます。

Dummy Atom の挿入

- まず向きを変更し、視点が単位格子の立方対角線(1,1,1)に平行となるよう設定します。そのためには“Picture”メニューの“Viewing Direction”コマンドを選択し、“Viewing Direction”ダイアログを開きます。“h, k, l”の隣の入力フィールド内に“1”を3つセットしたら“Set”ボタンを押します(Endeavour はこの時点で視点を変えます)。その後、ダイアログボックスを閉じます(図 83)。

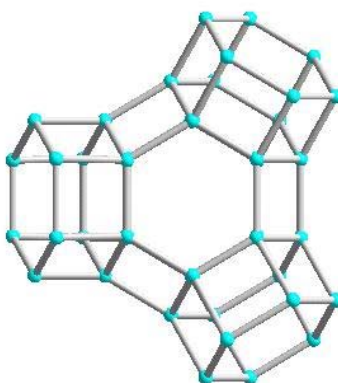
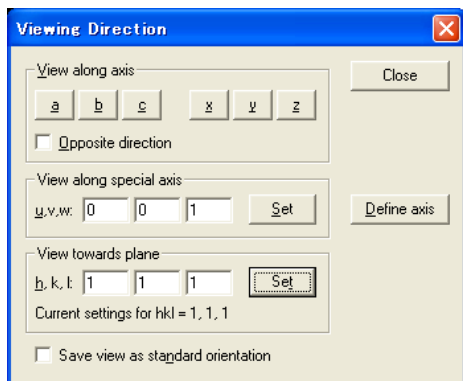
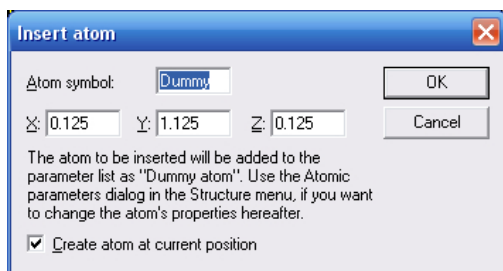



図 83: フォージャサイト Si-Al サブ構造の(1,1,1)平面への投影

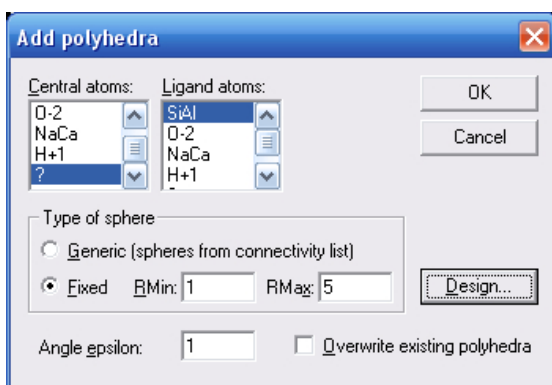
- <Ctrl+ A>とキー操作し、すべてのオブジェクトを選択します。次に“Structure”メニューより“Insert atom”コマンドを選択すると“Insert atom”ダイアログが開かれます。Endeavour は選択された原子の中心点を既に計算しており、それをダミー原子用の位置として提示しています。今回の例では(1/8, 1/8, 1/8)という位置がそれに該当します。「OK」をクリック後<Esc>キーを押し、選択を解除します。



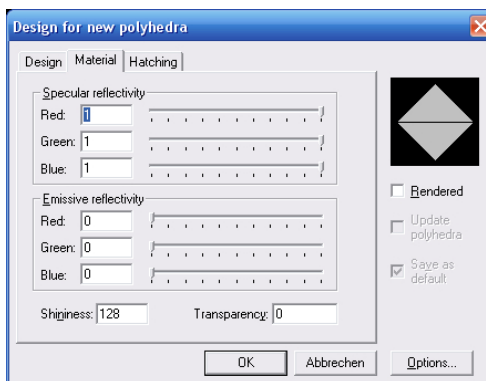
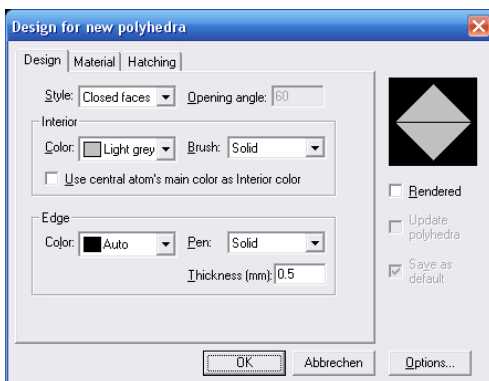
これで中心にダミー原子が配置されたので多面体の生成が行えます。画面右側のデータシート中( ボタンで表示できます)、原子一覧の末尾にダミー原子の項が追加されていることを確認ください。

多面体の生成

- “Build”メニュー中の“Add Polyhedra”コマンドを選択し“Add Polyhedra”ダイアログを開きます。中心の原子としては“?” (ダミー原子を表す)を、リガンド原子としては“SiAl”を選択してください。また sphere のタイプとしては“Fixed”を選択、“RMin”には 1 を、“RMax”には 5 をセットします。



- 生成しようとする多面体のデザインを規定するために“Design...”ボタンをクリックします。“Design for new polyhedra”ダイアログ中の設定を下記の図のようにしてください。また、“Material”タブ上の“Transparency”の値は 0 とします。
- 最後に“Options...”ボタンをクリックし“Global settings for polyhedra”ダイアログを開きます。“Ligand atoms reducing factor”を 0.01 に設定してください。これによって多面体頂点に位置する原子の大きさは見えない程度になりますが、選択することは可能です。



「OK」をクリックして開いているダイアログをすべて閉じると多面体が図 84 のように生成されます。

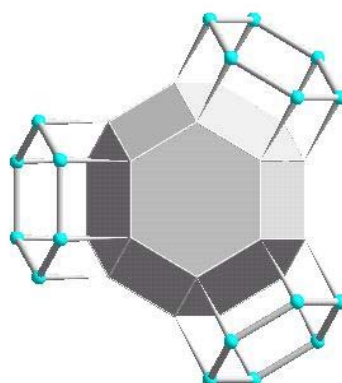


図 84: フォージャサイト中の β -cage を多面体で表示したもの

第 3 ステップでは β -cage 間をつなぐ 6 角柱も多面体表示にします。そのためには β -cage の場合と同様のアプローチを取ります。

Dummy Atom の挿入

- 再び向きを調整します。“Picture”メニューより“Rotate”コマンドを選択し、“Rotate structure”ダイアログを開いてください。z 軸に対して 30° を設定、x 軸、y 軸に対しては 0 を入力します。次に“Apply”ボタンをクリックします。指定された回転は適用されますがダイアログは開いた状態に保たれます。今度は z 軸の値を 0 に、x 軸の値を -20 に設定し、「OK」をクリックします (図 85)。

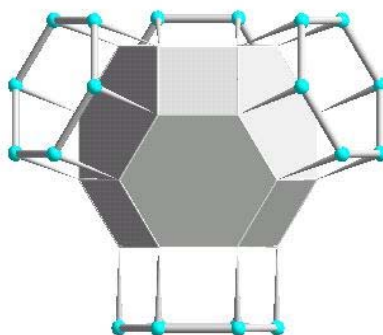
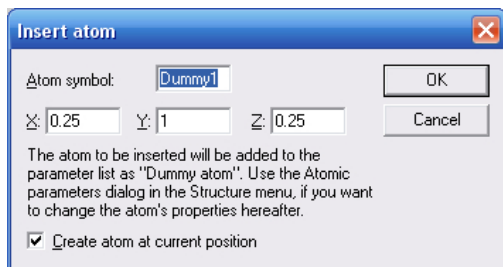


図 85: 底部の 6 角柱の原子を選択しやすいよう回転させたところ

- 次に底部の 6 角柱を構成する原子をすべて選択します。
- この状態で再び“Structure”メニューより“Insert atom”コマンドを選択します。Endeavour は選択された原子の中心点を計算し、ダミー原子の位置として(1/4, 1, 1/4)を提示してくるので、「OK」を押してそれを受け入れます。さらに OK を押して選択状態を解除します。



この操作によって底部の 6 角柱の中心にダミー原子が挿入されました(図 86)。それは画面右側のデータシート上にも反映されます。

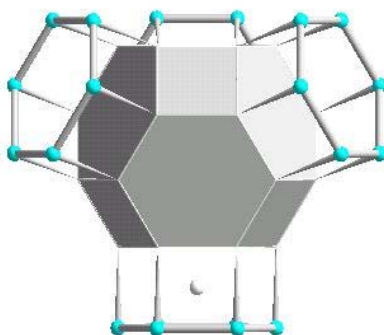



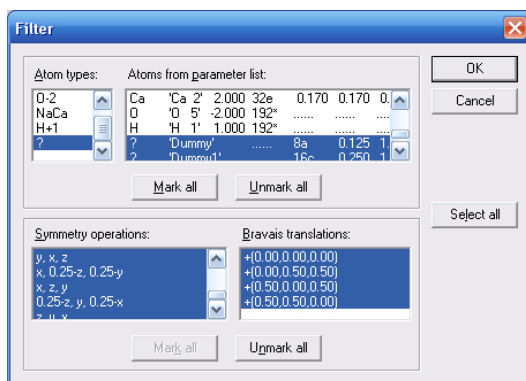
図 86: 底部の 6 角柱内にダミー原子が挿入されたところ

他の 6 角柱に対するダミー原子の設定は対称操作によって行います。

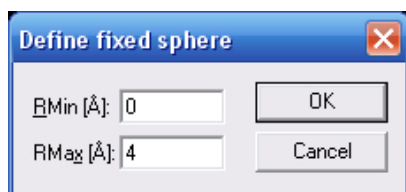
多面体の生成

この操作のためには最初にフィルタを調節する必要があります。


- “Filter”ボタン()をクリックし“Filter”ダイアログを開きます。原子タイプの一覧のうち2つのダミー原子に対応した“?”を除いて他はすべて選択対象から外してください。次に“Symmetry operations”と書かれたフィールド下部の“Mark all”ボタンをクリックします。それによってすべてのブラベー変換(Bravais translations)が選択されます。

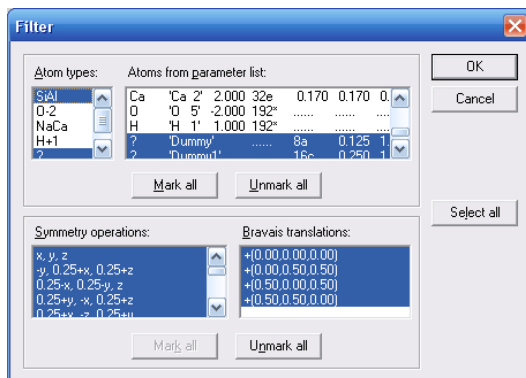


- “Build”メニューより“Spheres”コマンドを選択し“Define fixed sphere”ダイアログを開いてください。“RMin”を0に、“RMax”を4Åにセットします。OKを押すとEndeavourはSi/Al原子から4Å以内にある未設定のダミー原子をサーチします。それによって各6角柱中央部にダミー原子が設定されます。



これで多面体の生成が可能になったわけですが、その前にフィルタからSi/Al原子を解除する必要があります。

- “Filter”ボタン()をクリックし“Filter”ダイアログを開きます。“Atom types”の一覧中で“?”に加えて“SiAl”も選択してください。



- “Build”メニューより“Add Polyhedra”コマンドを選択し“Add Polyhedra”ダイアログを開きます。中央の原子としては“?”を、リガンド原子としては“SiAl”を選択してください。Sphere のタイプとしては“Fixed”を、また“RMin”、“RMax”の値はそれぞれ 1 と 5 にセットした後、OK をクリックします(図 87)。

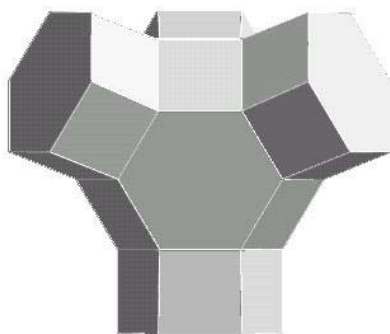
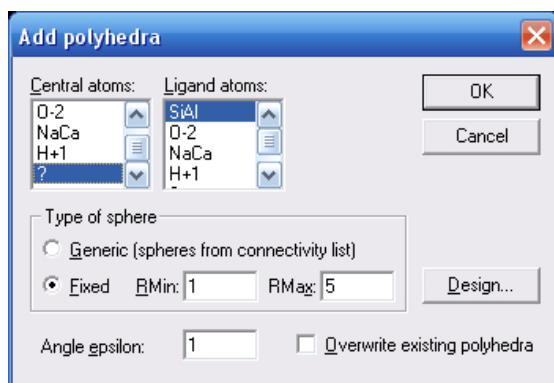


図 87: 6 角柱も多角形表示したところ

最終の**第 4 ステップ**では β -cage 間の結合関係を視覚化します。そのためには向きを再び(1,1,1)軸方向に合わせます。

- “Picture”メニューの“Viewing Direction”コマンドを選択、“h, k, l”の隣の入力フィールド内に 1 を 3 つセットしたら“Set”ボタンをクリックし、ダイアログボックスを閉じます(図 88)。

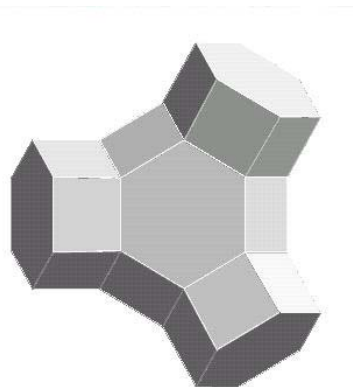
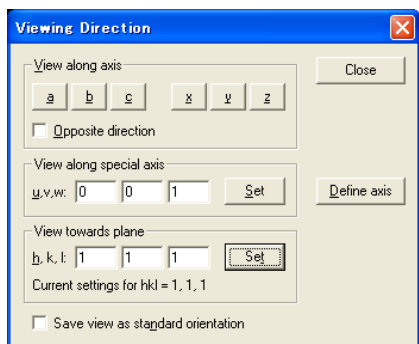


図 88: (1,1,1)平面に向けたビュー

配位圏の拡大

- “Build”メニューより“Spheres”コマンドを選択し“Define fixed sphere”ダイアログを開きます。今度は sphere を 0 から 5Å にセットし、OK をクリックしてください(図 89)。

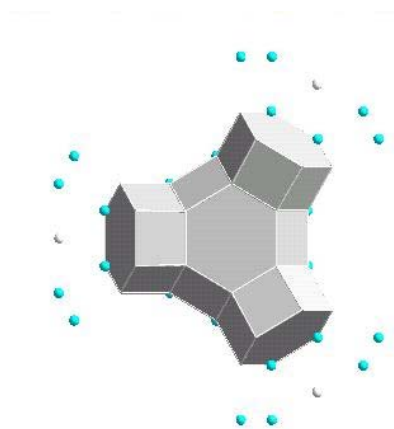




図 89: 構造にさらに配位圏を追加したところ

- “Fixed spheres”ボタン()を **2 度**クリックします。これによって上でセットしたサーチ半径に基き、近隣原子のサーチが 2 度実行されます。
- “Center+ Adjust”ボタン()を押し、全体がウィンドウ内部に収まるよう調整します(図 90)。

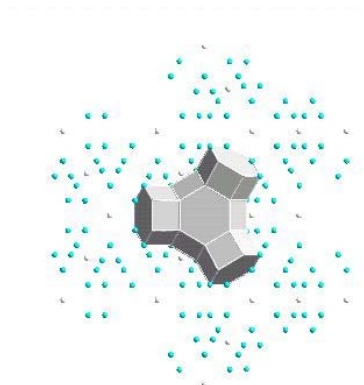


図 90: 配位圏をさらに 2 段階追加したところ

多面体の作成

- “Build”メニューより“Add Polyhedra”コマンドを選択し“Add Polyhedra” ダイアログを開きます。セットされている内容を変更せずに OK をクリックしてください(図 91)。

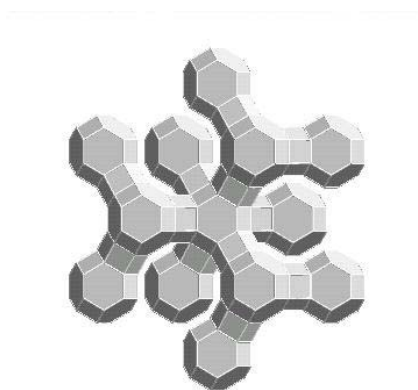
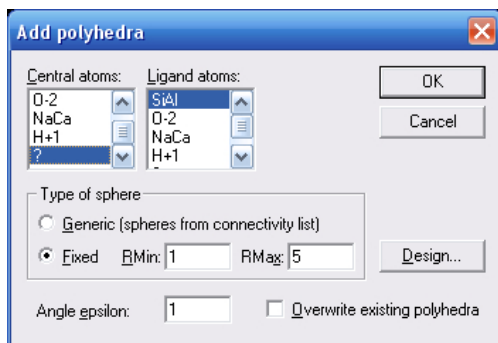


図 91: フォージャサイトの結晶構造に関する多面体表示(最終形)

作成された構造図はフォージャサイトの構成をわかりやすく表現したものとなっています。ここに記した操作(配位圏の設定、多面体の作成)を繰り返すことにより、さらに構造を拡大してゆくことができます。

Tips & Tricks ヒントとトリック

以上のチュートリアルを通してEndeavourの有用性はおわかりいただけたと思いますが、機能は完璧というわけではありません。日に日に改良を進めてはいますが、あなたが抱えておられる結晶構造の問題に対し解を提供できるという保証はありません。従って Crystal Impact 社の Web ページ (<http://www.crystalimpact.com/endeavour>) にアクセスし、Endeavour V1.x に対するアップデートを頻繁にチェックされることを推奨します。

ここでは計算の結果、思わしい結果が得られなかったときの対処方法について記しておきます。

- 解析対象の化合物はEndeavourに適したものでしょうか？ 現行では分子内部の原子は空間群の特定位置(special positions)にあつてはならないことになっています。計算をP1内で行うか、あるいは分子を個別の原子の集合という形で置き換えてみてください。
- 回折データに問題がないかどうかをチェックください。
 - サンプル中に複数のフェーズが混ざっていませんか？ 他のフェーズに属する反射はすべてピークリストから除去されていますか？
 - 指数づけ(indexation)は正しく行われていますか？ Figure-of-merit の値は妥当でしたか？ すべての反射は指数化されましたか？
 - 回折パターン中の 2 θ 値は格子定数に適合していますか？ 実験値ではなく該当単位格子に対して算出された 2 θ 値を使用してください。具体的にはウィザードページ 4 上のピークエディタ (“Edit peaks...”) を使用します。
 - 強度の値は十分正確ですか？ 強度の精度が落ちる要因としては結晶構造の非等方性 (texture effects)、除去できなかった幅の広い線やノイズ等が考えられます。非常に近接した複数のピークはピークエディタ(ウィザードページ 4)を使って単一ピーク(強度は合計する)に結合する方法もあります。
 - 回折パターンの角度の大きい部分は 2 θ 値、強度、共に誤差が大きくなります。特にデータのクオリティに不安がある場合には角度の小さい部分(反射角度が 40°-60°以下)のみを使用するようにしてください。これは構造解析ウィザードのページ 4 におけるピークエディタ中で “2Theta max.” パラメータを設定することによって行えます。
- ポテンシャルの活用を検討ください。デフォルトの単純反発ポテンシャルを使用する場合、電荷を利用する(ウィザードのページ 5)か、最小距離の値を対象化合物のそれに近いものとするによって、演算精度を高めることができます。またこれらの値を類似の化合物や modifications から導くこともできます。お試しください。価値はあります。

- 空間群は正しいものですか？サブグループ内、あるいは P1 内での計算もお試してください。
- 低品位の回折データは良いポテンシャルによってバランスさせることができます。また逆のことも言えます。コスト関数のバランスを変更して(推奨値:0.8-0.9)、すなわち回折データに対する重みを高めて計算を行ってみてください。多くの場合、ポテンシャルエネルギーによる最適化は、コスト関数の hypersurface のどの領域であれば物理的に妥当な構造が見出せるかに関するヒントとして使用されます。
- Endeavour カーネルは成功率と最適化速度という面において改良されてきました。しかし Endeavour は“simulated annealing”と呼ばれるモンテカルロ法によってグローバルな最適化を行っています。従って結果は発生される乱数、その初期値(“seed”)によって影響を受けます。最適化のプロセスが短いほどその依存度は高くなります。高い品質の回折データやポテンシャルパラメータを使用していながら満足の行く計算結果が得られない場合には、次の 2 つの選択肢が考えられます。
 - シードとして広い範囲の値を与え、できるだけ多くの短い計算(最適化速度を 10 に近い値に設定)を行う。
 - 高速の PC をお持ちの場合には最適化の速度を遅くする。これは空間群の対称性を使用している場合、あるいは単位格子中に 12-16 より多くの原子が含まれる場合に有効です。単位格子中により多くの原子が存在する場合、同等の成功率を得ようと思ったらそれだけ最適化の速度を下げる必要があるからです。

Appendix 付録

A: Some Basics on Structure Solution from Powder Diffraction Data

A: 粉末回折データに基づく構造解析基本事項

結晶質の固体の原子構造は単結晶 X 線回折データを用いて決定されるのが一般的です。その場合、直径が 0.1mm ほどの単結晶は 4 軸型回折計(four circle diffractometer)にマウントされ、個々の反射に対する回折強度 $I(hkl)$ が計測されます。多くのデータが収集されますが、原子配列を計算で直接的に求めることはできません。計測される強度は構造因子 $F(hkl)$ の 2 乗に比例するため、 $F(hkl)$ の値が正か負かは識別できないからです。

これは位相問題(phase problem)と呼ばれ、 $I(hkl)$ のデータから原子の空間的配置を直接解析的手法で計算することを阻害する要因となっています。しかし直接法(“Direct Methods”)等の数値計算の手法を用いることによってこの問題は克服できる場合があります。これらの手法を用いた単結晶回折データの解析は最近では日常茶飯式的に行われるようになってきているため、単結晶を用いた構造解析には深刻な問題は特にないと言って良いでしょう。

しかし解析対象の化合物に関し単結晶が得られないという場合には状況が全く異なり、微結晶質の粉末から結晶構造を決定しなくてはなりません。この場合、X 線や電子線のビームはランダムな向きの多数の微結晶によって回折させられることになります。従って単一の反射に代って Debye-Scherrer 環として知られる環が観測されることになります。言い換えると元々 3 次元的な回折情報が(少なくともマクロなレベルでは)1 次元に投影された形で提供されるということです。この投影によって一種の情報欠落が起こることは明らかです。

今日、粉末回折データは Debye-Scherrer 環の形で用いられることはなく、通常、これらの環の断面データの形で使用されます。“粉末回折パターン(powder diffraction pattern)”と呼ばれる図は、回折角度 2θ (または Miller 平面距離 d) と強度(I) の関係をプロットしたものです。

上述の情報の欠落は、複数の反射(hkl) が対称性により、あるいは偶然により、対応する Miller 平面上で同一の、あるいはほぼ同一の d -spacing を持つ事態を考えれば明らかになるでしょう。これらの反射による寄与分は回折パターン上で同一の位置(2θ 、または d) に落ちるので、それらの強度の合計値のみが観察されることになります。従って $I(hkl)$ の情報を必要とする直接法を適用できるだけの精度でこれらの重複した反射をブレイクダウンすることは大きな困難を伴います。

付録B(p105)においては最近 10-15 年の間に開発されてきた“実空間法(direct-space method)”と呼ばれる手法について紹介します。この手法は回折データを用いずに構造モデルを提案することに

より、強度値 $I(hkl)$ の抽出に伴うあいまいさを回避するものです。Endeavourはこの手法の改良版を実装することによって粉末回折データから結晶構造を導出します。より詳細をお知りになりたい場合は付録B、及び該当する文献¹をご参照ください。

ここでは粉末回折データから結晶構造が求められるかについて、Endeavour に焦点を当てて見て行くことにします。

回折計から得られた生データからスタートする場合、最初のステップはデータのスムージング(雑音を減らすため)と背景データの除去です。次にピークの位置を特定し、その強度を回折角 2θ の関数として表現します(いわゆる“ピークリスト”)。結果となるのが 2θ と強度の値のペアからなるピークファイル(“dif-file”)です。これ以外にゼロポイント補正をピーク位置のデータに基き行います。

次にピークリストをITO¹², TREOR¹³, DICVOL¹⁴といった指数化プログラムに入力し格子定数の値を決定します。その後、単位格子当りの formula unit 数を、密度、または原子サイズのデータと space filling とを加味して算出します。

Endeavour カーネルへの入力となるのは(適切なポテンシャルデータが DB 中に存在していると仮定するなら)、格子定数、空間群(決まっている場合)、単位格子当りの formula unit 数(Z)、化学式、あるいは分子構造、それと dif-file のファイル名称です。最適化の計算はルチル(rutile)のような小さな構造の場合で数秒、数十の原子を含む大きな単位格子の場合には 2 日を要することもあります。

必要に応じてSFND³やRGS⁴といったプログラムを使うと、得られた構造モデルから対称性や空間群を特定することができます。最後にモデルはRietveld refinementプロセスに付されて結晶構造が決定されます。

Note: Endeavour からの出力は化学的に妥当で正しいもののように見えるかも知れませんが、リートベルト法による精密化(Rietveld refinement) を実行することは必須です。Endeavour から出力された構造モデルからスタートしたとき、Rietveld refinement プロセスが低い R 因子(R-factors)の値に収束することが結晶構造の正しさを最終的に立証するものとなります。

¹ H. Putz, J.C. Schön, M. Jansen, J. Appl. Cryst. 32, 864 (1999).

¹² J.W. Visser, J. Appl. Cryst. 2, 89 (1969).

¹³ P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, J. Appl. Cryst. 18, 367 (1985).

¹⁴ A. Boulton, D. Louër, J. Appl. Cryst. 24, 987 (1991).

³ R. Hundt, J.C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, J. Appl. Cryst. 32, 413 (1999)

⁴ A. Hannemann, R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, J. Appl. Cryst. 31, 922 (1998).

ただし Endeavour で良好な結果を得るためには次のような基本条件が満たされていなくてはなりません:

- 粉末回折パターンのクオリティは十分に高く、単位格子に対する指数化プロセスが信頼に足る結果を出せるだけの精度の高いピーク位置情報が含まれていること。
- ピーク位置における強度の値を正確につかむ上でピークの幅は広すぎないこと。
- 格子定数の値は正確であること。
- 解析対象の化合物の構造については単純なパラメータ化されたポテンシャルによって近似的な記述が可能なこと。望ましい構造は低いポテンシャルエネルギーを呈し、その中に深い最小点が存在するものである。

B: Scientific Background

B: 科学的背景

今日では結晶性固体の原子構造の決定は、単結晶X線回折の技術を使うことによって概ねルーチンワーク的なプロセスとなっています。しかし、分析対象の化合物が微結晶の粉末としてしか準備できない場合には、今日においてもこのプロセスは大変難しいものとなります。粉末の回折データから結晶構造を解明する最初の手法の1つは60年代後半にRietveld¹⁵によって開発されました。このアプローチはほぼすべての結晶構造解析プロセスの一部として取り込まれていますが、実際にはそれは次の6ステップから構成される構造解析の最後のステップを担うものでしかありません。

1. ピーク位置の特定
2. 格子パラメータの指数化と算出
3. 結晶の対称性と(可能な場合には)空間群の決定
4. 強度の抽出
5. 構造計算(原子の位置を近似した構造モデルの作成)
6. (原子位置に関する)精密化プロセス

ステップ 1, 3, 4, 6 に対しては多くのプログラムが開発されてきているので比較的単純な作業となっています。しかし指数化(ステップ 2)は依然難問です¹⁶。それでも回折法に関わる多くのソフトウェアパッケージには回折データから情報を抽出する(ステップ 1-4)のためのルーチンが含まれています。また Rietveld refinement についても種々のプログラム(例えばGSAS, FullProf, DBWS)によって実装されています。それらはかなりルーチンワーク的に利用することができます¹⁷。

しかし Rietveld の手法に絡む主要な問題の1つは原子の配置に関する局所的最適化が暗黙のうちに用いられている点です。すなわち原子配列がどうであるかを近似的に示す構造モデルが最初になくしてはなりません。粉末回折パターンからそのようなモデルを導く過程(上記ステップ 5)は依然難問として留まっています。条件によっては既存化合物とその構造からの類推によって比較的簡単にモデルが構成できることがありますが、一般的に見るとできない場合がほとんどです。

Rietveld法が 1969 年に発表されて以降、この問題に関し種々のアプローチが開発されてきました^{18,19,20,21}。通常それらは粉末回折パターンをもとに構造モデル“ab initio”(構造に関する事前の知識

¹⁵ H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).

¹⁶ B.M. Kariuki, S.A. Belmonte, M.I. McMahon, R.L. Johnston, K.D.M. Harris, R.J. Nelves, J. Synchrotron Rad. 6, 87 (1999).

¹⁷ L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, J. Appl. Cryst. 32, 36 (1999).

¹⁸ K.D.M. Harris, M. Tremayne, Chem. Mater. 8, 2554 (1996).

¹⁹ D. Louër, Acta Cryst. A54, 922 (1998).

²⁰ A. Meden, Croatica Chemica Acta 71(3), 615 (1998).

²¹ <http://sdspd.univ-lemans.fr/iniref.html>

を用いることなく)を生成、それをRietveld refinementに付すというアプローチを取っています。

これらの手法の多く(特に古典的な直接法²²、Patterson method²³、method of maximum entropy and likelihood²⁴の他にFOCUS²⁵のようないくつかの新しいアプローチも含む)は個々の反射の強度(hkl)を、多かれ少なかれ単結晶の場合と似た考え方で扱っています。しかし実験で得られた回折パターンからその強度I(hkl)を散乱角度 2θ の関数として表すことには重大な問題が付きまといます。異なる反射波が同じ 2θ の位置に重なってしまうことによるあいまいさが避けられないからです。そのような重なった反射からI(hkl)の値を抽出する種々の技術が開発されてきてはいますが^{26,27}、“古典的”な手法が適用できるだけの精度で強度の値を決定することには限界があります。

いわゆる“実空間法(direct-space methods)”^{28,29,30,31,32,33,34,1}は粉末回折パターンに依存しない形で構造モデルを提案することによってこの問題を回避します。その後、計算上の回折パターンと実験で得られた回折パターンとを比較することによってモデルの正当性の検証が行われます。

一般的には実空間法は次のように機能します。あるランダムに選択された構成からスタートし、計算上の回折パターンと計測されたパターンとを比較、その差(コスト関数)について原子配置を変化させることによって最小化させます(ただし単位格子は固定)。他に制約を課さない場合、この単純な手法(逆モンテカルロ法)^{35,36}では、多くの結晶において、物理的に妥当な原子配置には対応しない最小値に容易にトラップされてしまうという問題が発生します。この理由はコスト関数の形状が多くの深いlocal minimumを持っていることに起因します³⁶。

これらのトラップを避けるべく、Endeavour¹では計算による回折パターンと計測された回折パターンとの差と共に、系のポテンシャルエネルギーとを組み合わせる形でグローバルな最適化を行い、それによ

²² C. Giacovazzo, *Acta Cryst.* A52, 331 (1996).

²³ A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 46, 372 (1934).

²⁴ G. Bricogne, C.J. Gilmore, *Acta Cryst.* A46, 284 (1990).

²⁵ R.W. Grosse-Kunstleve, L.B. McCusker, C. Baerlocher, *J. Appl. Cryst.* 30, 985 (1997).

²⁶ G.S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* 14, 357 (1981).

²⁷ A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23, 447 (1988).

²⁸ Y.G. Andreev, G.S. MacGlashan, P.G. Bruce, *Phys. Rev. B* 55(18), 12011 (1997).

²⁹ K.D.M. Harris, R.L. Johnston, B.M. Kariuki, *Acta Cryst.* A54, 632 (1998).

³⁰ K. Shankland, W.I.F. David, T. Csoka, *Z. Kristallogr.* 212, 550 (1997).

³¹ M.W. Deem, J.M. Newsam, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 7189 (1992).

³² M. Falcioni, M.W. Deem, *J. Chem. Phys.* 110(3), 1754 (1999).

³³ G.E. Engel, S. Wilke, O. König, K.D.M. Harris, F.J.J. Leusen, *J. Appl. Cryst.* 32, 1169 (1999).

³⁴ A. Le Bail, <http://sdpsd.univ-lemans.fr/sdpd/espoir/index.html> (1999).

³⁵ R. Kaplow, T.A. Rowe, B.L. Averbach, *Phys. Rev.* 168, 1068 (1968).

³⁶ R.L. McGreevy, in: *Computer Modelling in Inorganic Crystallography*, Ed. C.R.A. Catlow, Academic Press, San Diego 1997.

¹ H. Putz, J.C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Cryst.* 32, 864 (1999).

って粉末データより結晶構造を求めるというアプローチを取っています(“Pareto-optimization”)。個々のコスト関数 -- ポテンシャルエネルギーとパターンとの差 -- はすべての原子の座標に依存するため、それぞれ高次元空間中での超曲面(hypersurface)を構成することになります。双方の超曲面を“マージ”することは、どちらか一方に属する最小値を弱めたり除去したりすると同時に、双方に属する最小値を強化する働きがあります。従って十分長い時間をかけてこのグローバルな最適化プロセスを実行させれば、いずれは正しい結晶構造に対応したglobal minimumに到達することができるわけです。

Endeavourはそれぞれのコスト関数に重み付けをしたものの和に対してグローバルな最小値を見つけようとするわけですが、その際、“simulated annealing”³⁷と呼ばれるモンテカルロ法ベースのグローバルな最適化手法を用います。コスト関数に対する重みはデータの信頼度に応じて選択されます。

ポテンシャルについて粗い近似しかない場合には、それを高精度の粉末回折パターンデータによって補うことができます。その場合、ポテンシャルは異なる原子タイプ間の距離が適正値を維持するためにのみ使用され、最適化のプロセス自体は回折パターンの差をベースに進行することになります。

一方、逆に回折データの精度や信頼度が余り高くない場合には、高精度のポテンシャルを用いることで妥当な構造を導くことができます。この場合、パターンの差による効果はポテンシャルエネルギーの局所的最小をもたらす多くの構造のうち、どれか1つを浮き立たせるという面で発揮されます。

もちろん、正確なポテンシャル関数と高品位の粉末回折パターンの双方が存在する場合には、最適化によって正しい結晶構造が短時間で見出される確率が高まります。

一般的には計算に際し空間群に関する情報を入力する必要はありません。この場合、単位格子中のすべての原子の位置が最適化の変数として扱われます。すなわち計算は三斜晶(triclinic)の対称性(空間群P1)を前提に行われることになります。一旦P1中で有望な結晶構造が見つければ、組み込まれているプログラム SFND, RGS を使うことによって容易に全空間群(full space group)を求めることができます。

しかし回折パターン中における反射の欠如によって空間群が推定できる場合には、全空間群対称性(full space group symmetry)を用いることも可能です。もちろん、回折パターン中に一部の対称要素しか見られないといった場合には、“正しい”空間群のサブグループにおいて計算を実行させることもできます。この場合でも、妥当な構造が見出された段階でSFND³とRGS⁴を実行することによって、正しい空間群が何であるかを決定することができます。

³⁷ S. Kirkpatrick, C. Gelatt, M.P. Vecchi, Science 220, 671 (1983).

³ R. Hundt, J.C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, J. Appl. Cryst. 32, 413 (1999)

⁴ A. Hannemann, R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, J. Appl. Cryst. 31, 922 (1998).

ポテンシャルエネルギーの計算においては原則としてどのような方法も取れますが、グローバルな最適化の場合、ab initio に基づくエネルギー計算は現実的ではありません。幸いなことにパラメータ化された単純な 2 体間のポテンシャルが有効な場合が多いようです。

- ほとんどの分子構造に対してはHofmann分子間ポテンシャル^{38,39}を使用してください。化合物中の少なくとも一つの原子タイプペアに対してHofmannポテンシャルに関する情報が存在しない場合には、原子間最小距離に基づく単純反発ポテンシャルでも通常は十分です。
- 無機化合物の場合には、単純反発ポテンシャルの一変形である電荷を用いるタイプ、あるいは類似の構造にフィットさせたパラメータを用いた Lennard-Jones ポテンシャルがより適切な選択肢となります。

これらすべてのポテンシャルタイプが Endeavour では利用できます。

³⁸ D.W.M. Hofmann, J. Apostolakis, J. Mol. Struc. (Theochem) 647, 17-39 (2003)

³⁹ D.W.M. Hofmann, L.N. Kuleshova, Crystallography Reports 50(2), 372-374 (2005)