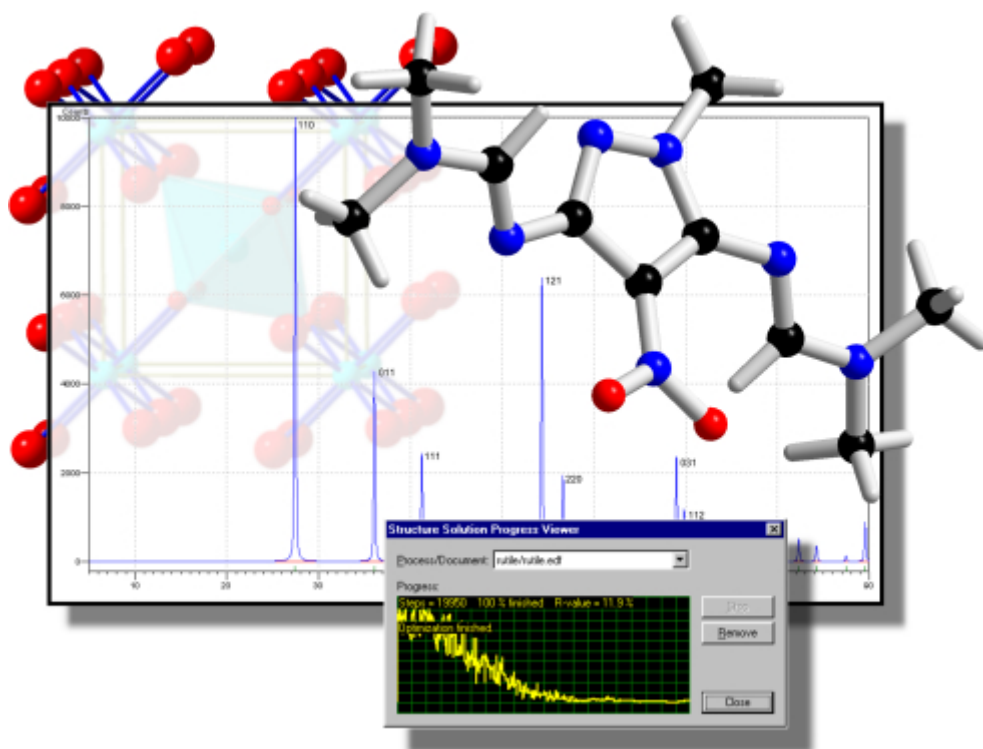


# ENDEAVOUR

Structure Solution from Powder Diffraction



結晶構造解析ソフトウェア

## Endeavour クイックスタートガイド

20080312

## 目次

目次 .....	2
FEATURES AND LIMITATIONS 特長と制限事項.....	3
THE ENDEAVOUR DESKTOP ENDEAVOURデスクトップ .....	6
セッション 1：基本事項ーデータ入力、計算、空間群分析 (RUS <sub>2</sub> ) .....	14
セッション 2：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) .....	22
TIPS & TRICKS ヒントとトリック .....	30
APPENDIX 付録.....	32
A: 粉末回折データに基く構造解析基本事項 .....	32
B: 科学的背景 .....	35

※ すぐに Endeavour の機能を試したい場合は、Endeavour をインストール後、セッション 1 とセッション 2 の操作手順をお試しください。Endeavour の概要、使い方、結晶構造解析に必要なデータなどがすぐにわかります

※ 結晶構造を解析するさまざまな過程の中で、Endeavour で何が調べられるのか、どのように解析を行うのかといった、より詳しい情報を知りたい場合は、巻末の付録 A、B をご覧ください。参考になる論文や文献も紹介されています

更に詳細な利用方法に関しては、Endeavour(Crystal Impact 社製品)体験版 CD-ROM の日本語マニュアルを参照してください。

お問い合わせ先

株式会社ライトストーン

Tel : 03-3864-5211

Fax : 03-3865-0050

e-mail : sales@lightstone.co.jp

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

## Features and Limitations      特長と制限事項

Endeavour<sup>1</sup>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<sup>1</sup>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。

---

<sup>1</sup> 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 $\theta$  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

## 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。

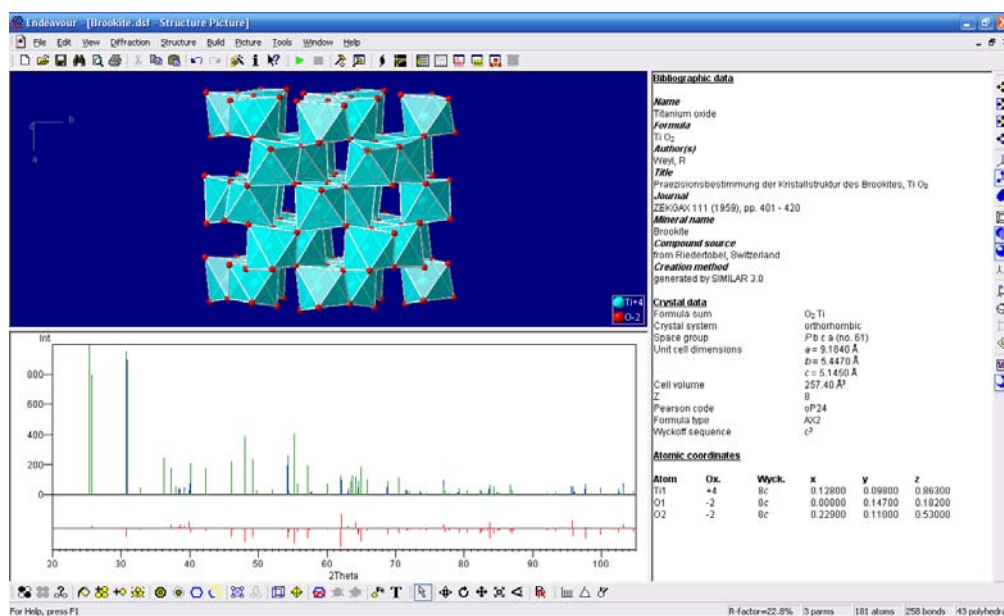


図 2: pane のデフォルト配置: 構造に関する画像は左上に、回折パターンは左下に、テキスト出力(ここではデータシート)は右側に配置されます。

### 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。

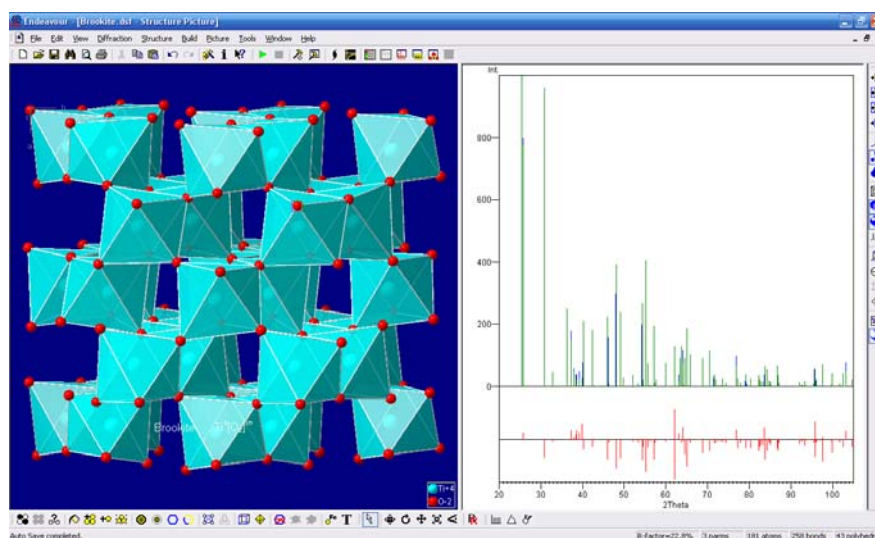


図 3: pane の異なる構成例: 構造図と回折パターングラフが横方向に配置され、テキスト用 pane は閉じられています。

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)。

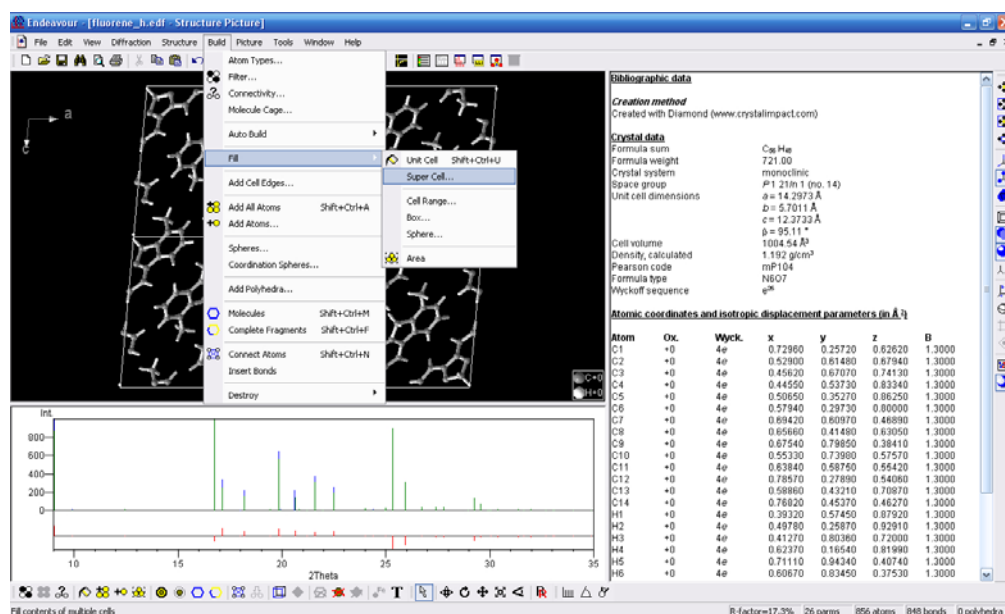


図 4: 「Build」メニュー中の「Fill」コマンドを選択し、そのサブメニューが表示されている状態。Endeavour ウィンドウ下部のステータスバー中に簡単なヘルプ情報が表示される点に注意。

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)。

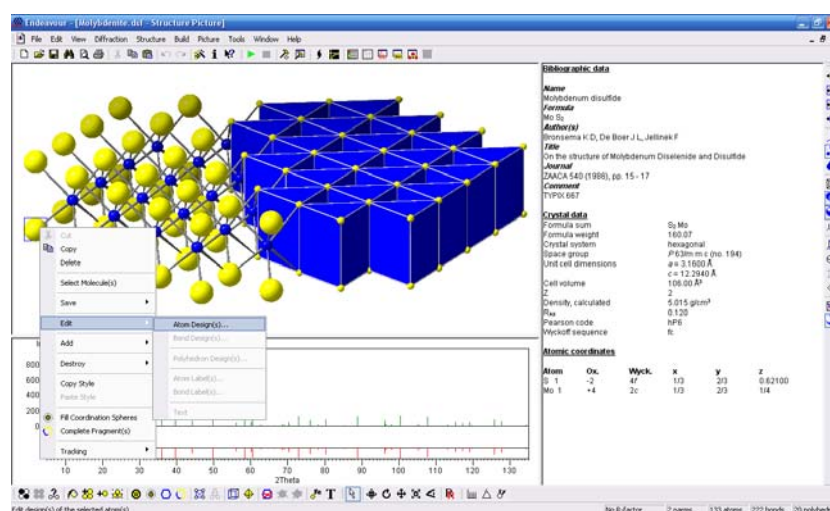


図 5: 選択された原子に関するコンテキストメニューの例。選択されたオブジェクト(この場合は原子)に関する主要なコマンド群が表示されています。状況によって使用できないコマンドもあります



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。

<b>File</b>	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
<b>Edit</b>	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
<b>View</b>	Endeavour ドキュメント中の pane 間を切替えるコマンド
<b>Diffraction</b>	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
<b>Structure</b>	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
<b>Build</b>	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
<b>Picture</b>	構造図の外見や向きを調整するためのコマンド
<b>Tools</b>	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
<b>Window</b>	ドキュメントウィンドウ操作に関する標準コマンド
<b>Help</b>	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)。

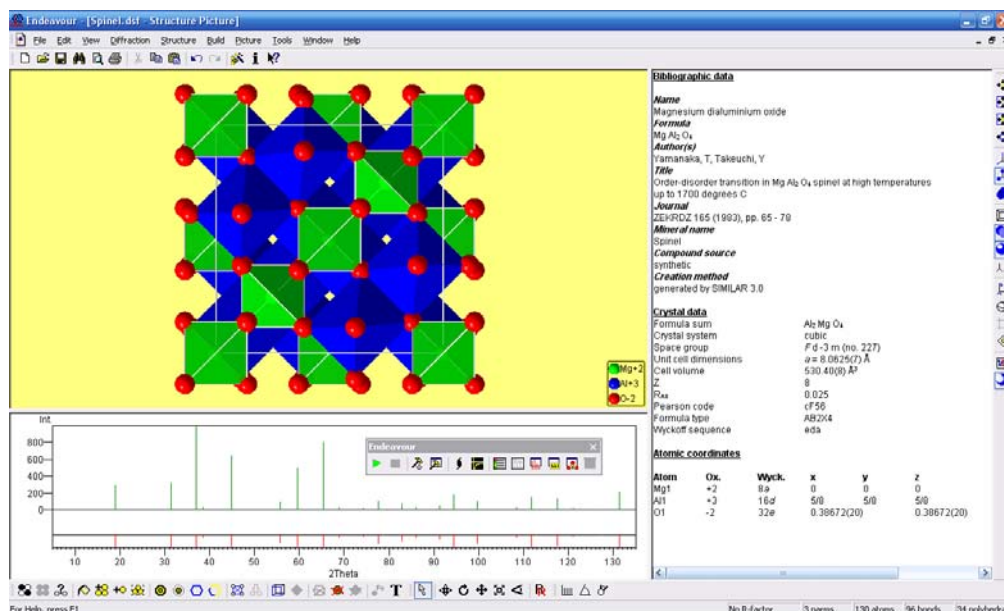


図 6: ツールバーはドキュメントウィンドウの周囲に固定させることもできれば、フロート型として浮動させることもできます。

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すことが可能です。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。

## Session 1: The Basics: Data Input, Calculation, Space Group Analysis (RuS<sub>2</sub>)

### セッション 1：基本事項ーデータ入力、計算、空間群分析（RuS<sub>2</sub>）

#### RuS<sub>2</sub>の構造モデルを決定する方法

- 単位格子の情報  $a=b=c=5.6095$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 、単位格子中に Ru が 4、S が 8 個存在
- 回折に利用した放射線：実験室系 X 線  $1.540598 \text{ \AA}$  (Cu-K $\alpha$ 1)
- 粉末回折データ：**rus2.dif** (Endeavour をインストールしたフォルダにある「Examples¥RuS2」フォルダにデータがあります)
- 空間群：不明

というデータがわかっているものとして、Endeavour で構造モデルを計算する方法

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

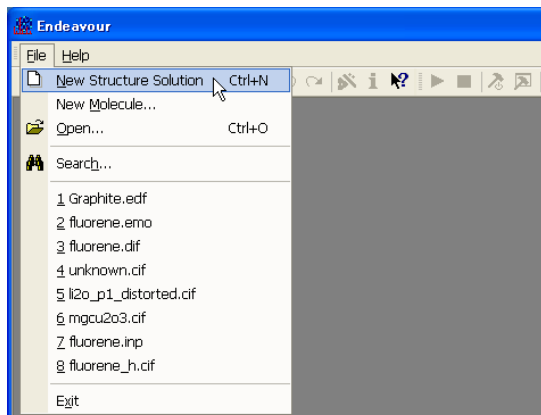
ここでは構造解析本来の問題にではなく、Endeavourの使い方に焦点を当てるために簡単な例からスタートすることになります。新たな化合物を合成したとしましょう。蛍光X線分析によってその組成式(sum formula)がRuS<sub>2</sub>であることが示されているとします。X線による粉末回折パターン上にはいくつかの鋭い線が現れています。指数づけと格子定数の精密化により $a = 5.6095 \text{ \AA}$ のcubic unit cellという結果が得られました。多くの重なり合った反射に関し、この早い段階では特定の空間群を言明しないことにします。構造モデルを白紙から作成することは困難なため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(2 $\theta$ 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<sup>2</sup>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。

<sup>2</sup> Sutarno et al., Can. J. Chem. 45, 1391 (1967).

## 【 解析手順 】

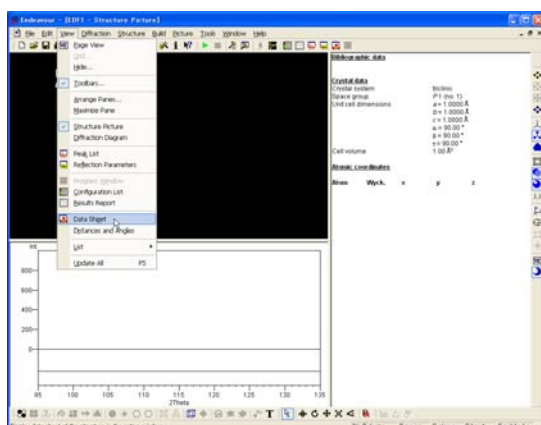
### 1. 新規作成



Endeavour を起動します。

「File」メニューから  
→「New Structure Solution」を選び、  
新規ファイルを作成します。

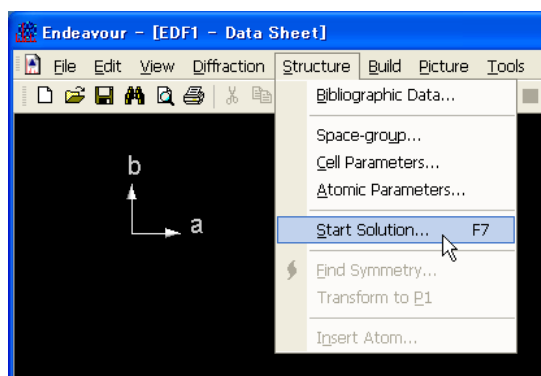
### 2. データシートを表示する



解析の準備段階として、画面右側に各種データが表示されるようにします。

「View」メニューから  
→「Data sheet」  
と操作してデータシートを表示させます。

### 3. 解析のためのデータを入力する



解析する行うためには必要なデータを、  
Endeavour に入力する必要があります。解析  
開始のコマンドを実行して、データを入力す  
る画面を開きます。

「Structure」メニューから  
→「Start Solution」  
と選ぶと、データを入力するウィザードが開  
きます。

#### 4. 格子定数と空間群を入力

Preparation of Structure Solution - Step 1 of 7

Define cell parameters and space-group.

a [Å]: 5.6095    b: 5.6095    c: 5.6095  
alpha (deg.): 90    beta: 90    gamma: 90

Space-group: P 1 (1)    Change...

Save & Quit    < Back    Next >    Cancel

ここからは、解析するために必要な情報を実際に Endeavour に入力していきます。

Endeavour での結晶構造の解析は、基本的に常にこのウィザードを使って行います。

a、b、c をすべて「5.6095」

$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  は「90」度

(すでにわかっているデータ)

と入力します。

#### 5. 分子のデータを入力

Preparation of Structure Solution - Step 2 of 7

Define molecules.

Identifier: (dropdown)    From File...  
Molecule Count: 0    Add molecule(s)  
More    Less  
Place molecule(s)...  
Delete molecule

Unit cell contents: -- Density: 0.00 g/cm3  
Space filling: 0% Method: effective radii    Advanced settings...

Save & Quit    < Back    Next >    Cancel

分子を含む結晶を解析する場合は、このステップで分子のデータを定義します。

今回は原子かイオンできていると仮定しているので、何も入力せずに「Next」ボタンを押して次に進みます。

#### 6. 原子・イオンの組成を入力

Preparation of Structure Solution - Step 3 of 7

Define atoms in unit cell.

Element: Ru    Oxid. no.: 4    Count: 1    Add  
Elem. Ox. Count Ont./cell    Delete  
Place atoms...

Z-value (not applied to molecules): 1  
Unit cell contents: -- Density: 0.00 g/cm3  
Space filling: 0% Method: effective radii    Advanced settings...

Save & Quit    < Back    Next >    Cancel

原子やイオンの組成を入力します。

今回はRuS<sub>2</sub>についての解析を行うので、まずRu (ルテニウム) について入力します。

Element に「Ru」

Oxid. No に「4」(酸化数)

Count に「1」を入力し、

「Add」ボタンを押すと下の表にデータが追加されます



## 7. S（硫黄）についてもデータを入力

Preparation of Structure Solution - Step 3 of 7

Define atoms in unit cell.

Element: S Oxid. no.: -2 Count: 2 Add

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

Delete Place atoms...

Z-value (not applied to molecules): 1

Unit cell contents: Ru1 -- Density: 0.95 g/cm3

Space filling: 0% Method: effective radii

Advanced settings...

Save & Quit < Back Next > Cancel

Sについても同様に、

Element には「S」

Oxid. No には「-2」

Count には「2」と入力します。

入力したら「Add」ボタンを押します。

## 8. Zを入力

Preparation of Structure Solution - Step 3 of 7

Define atoms in unit cell.

Element: S Oxid. no.: -2 Count: 2 Add

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

Delete Place atoms...

Z-value (not applied to molecules): 4

Unit cell contents: Ru4 S8 -- Density: 6.22 g/cm3

Space filling: 120% Method: effective radii

Advanced settings...

Save & Quit < Back Next > Cancel

単位格子中に各元素がいくつ含まれているかという情報が必要です。

今回の例では、単位格子中に Ru が 4 個、S が 8 個あるということがわかっているものとします。

RuS<sub>2</sub>が 4 つ分含まれているということなので、Z-valueに「4」と入力します。

## 9. 粉末回折データを指定する

Preparation of Structure Solution - Step 4 of 7

Define the diffraction data.

☐ Use diffraction data from the current Endeavour document

☒ Load diffraction data from external file (No external file defined) Open...

☐ Do not use any diffraction data in structure solution

Current settings:  
2Theta range (deg.): 95.00 - 135.00  
Electron radiation with 1.540598 Angstroms  
No LP correction

Check peak correlations

Powder pattern settings... Edit peaks... Dummy atom scattering... Advanced settings...

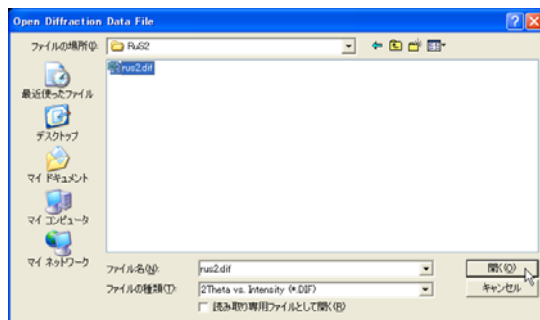
Save & Quit < Back Next > Cancel

実験で得られた粉末回折のデータを Endeavour に読み込ませます。

「Open」ボタンを押してファイルを指定します。

※データは「 $2\theta$  - 強度」または「d 値 - 強度」の形であらかじめテキストファイルの形式で用意する必要があります。 $2\theta$  と強度のデータを、ピーク 1 につき 1 行で記述します。

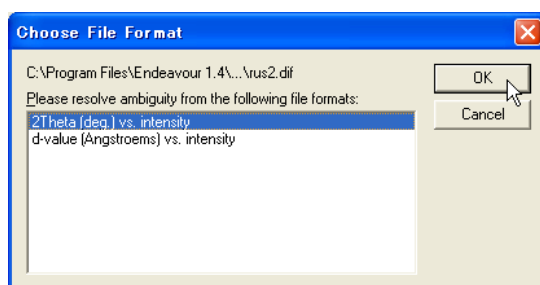
## 10. ファイルを選ぶ



今回は粉末回折データが「rus2.dif」というファイルとして用意されています。「rus2.dif」を選んでください。

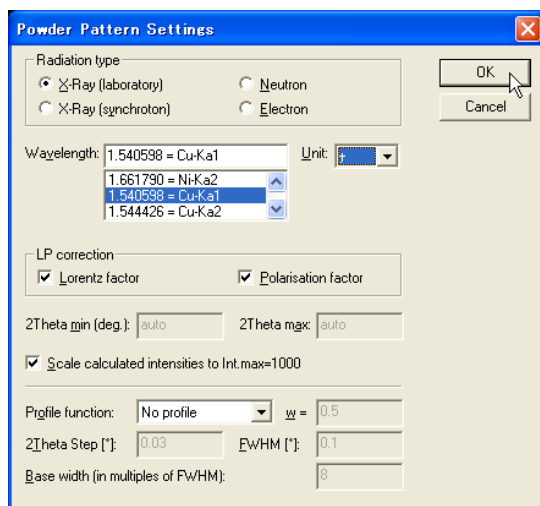
(Endeavour をインストールしたフォルダにある「Examples¥RuS2」フォルダにデータファイルがあります)

## 11. データの種類を選ぶ



「rus2.dif」がどのようなデータ形式なのか指定します。2θと強度のデータなので、「2Theta (deg.) vs. intensity」を選び、「OK」ボタンを押します。

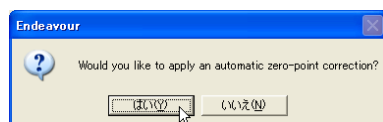
## 12. 回折に利用した放射線を入力



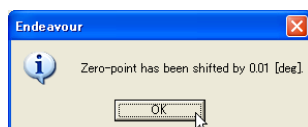
この粉末回折の実験データは、実験室系の X 線 1.540598 Å (Cu-Ka1) という環境で得られたものです。そこで、

Radiation type は「X-Ray(laboratory)」、Wavelength を「1.540598」、Unit は波長の単位なので「Å」を選択します。

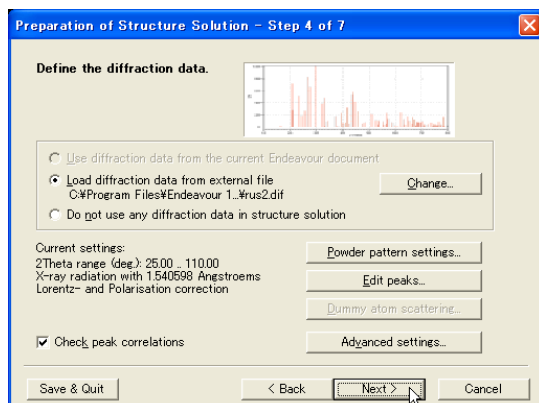
今回はローレンツ補正と偏光補正を利用することにします。「Lorentz factor」と「Polarisation factor」にチェックをつけて、「OK」ボタンを押します。



自動的にゼロ点補正を行うか聞かれるので、「はい」「OK」と押します。

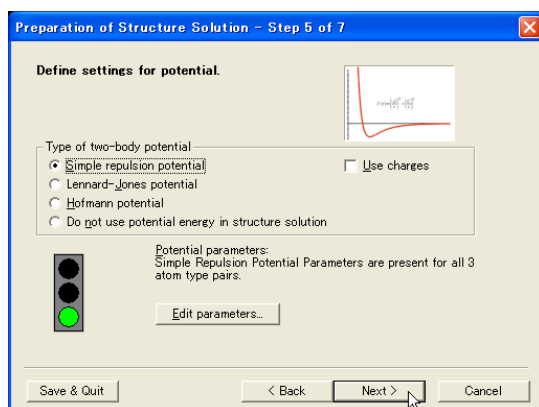


### 13. 次の Step へ進む



操作 12 を終わると、Step4 の画面に戻ります。Step4 の設定はすべて完了したので、「Next」を押して次へ進みます。

### 14. ポテンシャルエネルギーの設定

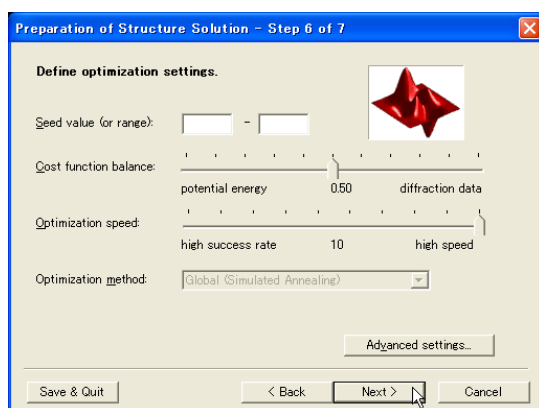


Endeavour では、構造解析を行うときにポテンシャルエネルギーについての情報を加味して計算することができます。

このステップではポテンシャルエネルギーの計算に必要な項目を入力します。今回はそのままの設定とします。

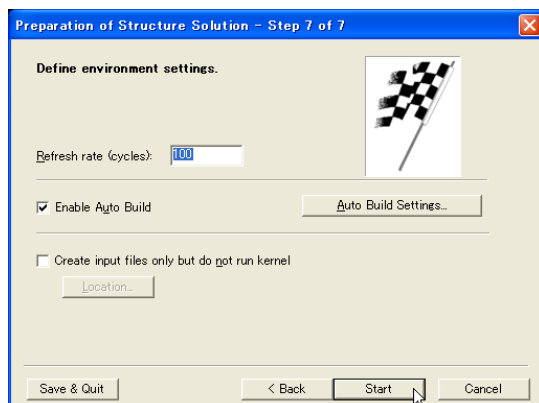
「Next」を押して次へ進みます。

### 15. 最適化についてのオプション設定



最適化計算を行うにあたって、さまざまなオプションを設定できますが、今回は気にせずに「Next」を押して次へ進みます。

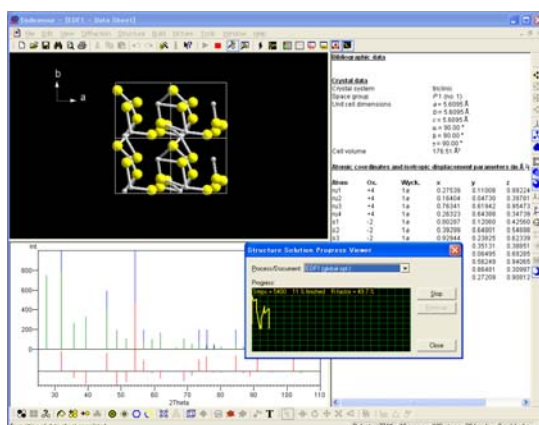
## 16. 解析を実行する



計算中を行っている最中に画面に表示する構造モデルの図の表示形式などを変えられます。

今回は気にせずに標準設定のまま「Start」ボタンを押して解析を開始します。

## 17. 解析が始まる

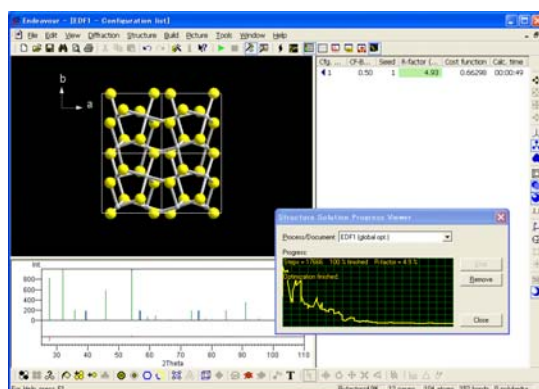


計算は数分かかります。

解析中に求められた構造モデルがリアルタイムで画面の左側に表示されます。

※解析途中でも構造モデルの立体図の表示形式や表示位置を自由に変えることができます。

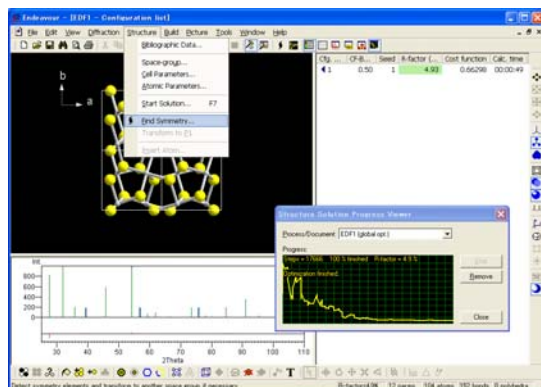
## 18. 解析が終了



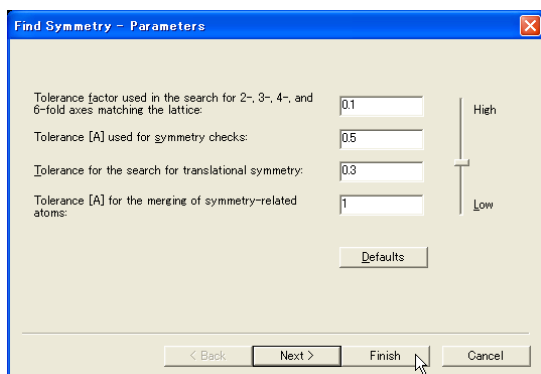
しばらく待つと解析が終了します。

R-Factor の値でこの構造が妥当かどうかを簡易的に判断できます。

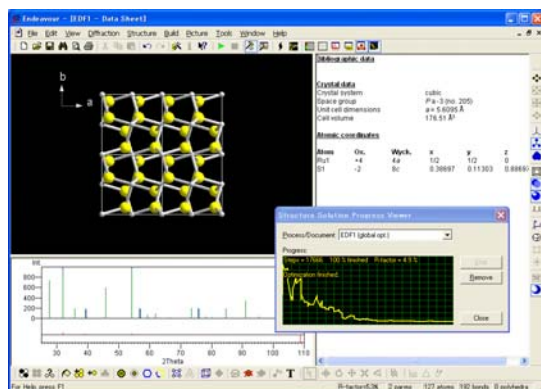
## 19. 対称性を見つける



## 20. パラメータを設定する



## 21. 空間群が決定



Endeavour には「Symmetry Finder」

という機能があり、対称性を求めることもできます。

「Structure」メニューから

→「Find Symmetry」

と選ぶとこの機能を利用できます。

Symmetry Finder のパラメータを設定できます。今回は標準設定のまま

「0.1」

「0.5」

「0.3」

「1」

と入力された状態で「finish」ボタンを押してください。

ウィンドウ右側に表示されているデータの空間群が、P1 から  $Pa-3$  に変化します。

表示されていた原子のリストも、対称性で表示することができるものは消えるので、リストが短くなります。

計算で求められた構造モデルは、「File」メニューから「Save As...」を選び、ファイル形式を指定することで、CIF ファイルなど、さまざまな結晶構造データとして保存できます。

## Session2: Solution of Molecular Structures (2,4,6-Tri-isopropylbenzenesulfonamide)

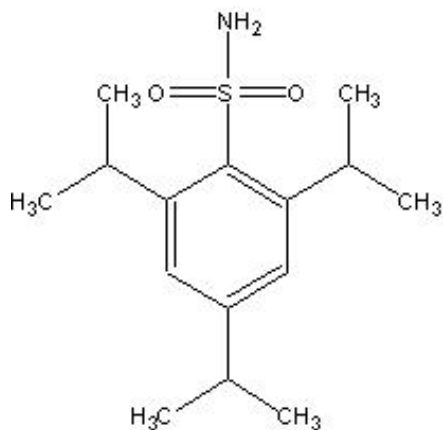
### セッション 2 : 分子構造の解析 (2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミド)

#### 2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミドの構造モデルを決定する方法

- $a = 16.96\text{\AA}$ ,  $b = 8.1382\text{\AA}$ ,  $c = 11.781\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 104.777^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$
- 空間群は  $P\ 1\ 21/c\ 1$  (sg. no. 14)
- 回折データ: **triiso.dif** (ファイル形式 “ $2\theta$  vs. 強度”。Endeavour をインストールしたフォルダにある「Examples\Triiso」フォルダにデータがあります)
- X-ray-laboratory、波長  $\text{Cu K}\alpha 1$  ( $1.540598\text{\AA}$ )
- 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
- 4 つの回転可能な結合が含まれる

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)
  - ※ ChemSketch は Endeavour の CD-ROM からインストールできます
- 回転結合の取扱い



2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミド

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。

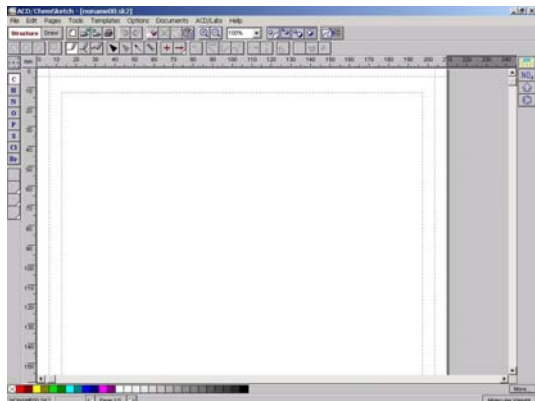
本セッションではより複雑な状況を扱います。回折データは実験にもとづくものであり<sup>3</sup>、また分子には 4 つの回転可能な結合が含まれます。さらに分子構造に関する情報としては 2 次元の絵しか存在しない

<sup>3</sup> M. Tremayne, E.J. MacLean, C.C. Tang, C. Glidewell, Acta Cryst. B55, 1068-1074 (1999).

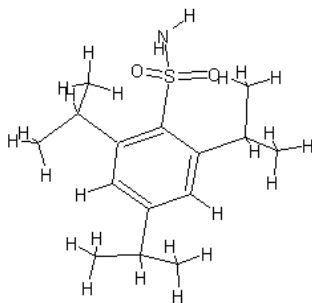
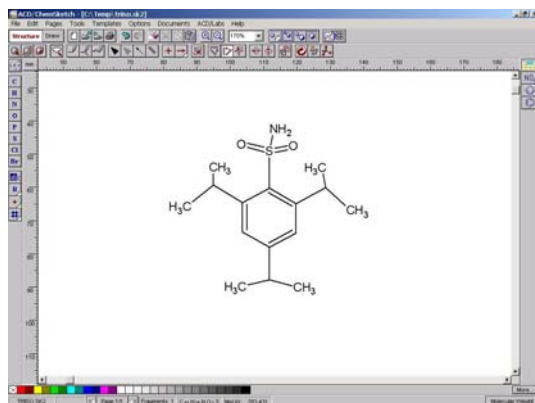
ケースを考えます。

## [ 解析手順 ]

### 1. ACD ChemSketch を起動する




### 2. 分子の構造データを作成



フリーソフトの ChemSketch を使って、まず分子のデータを作成します。デスクトップのアイコンや[スタート]メニューから ChemSketch を起動します。


※フリー版なので製品を紹介するウィンドウが表示されます。10 秒ほど待つと、このウィンドウを閉じる「Cancel」ボタンが表示されるのでボタンを押して閉じます。

マウスを使って、2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミドの構造式を記述します。ウィンドウ左の元素名のボタンを押すと、選んだ元素が記述で

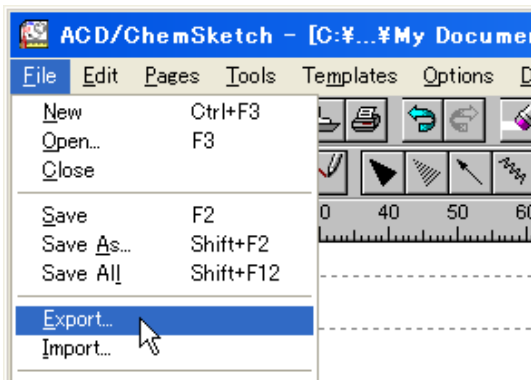
きます(  ボタンを押せば炭素を記述)。

できあがったら「Clean Structure」( ) ボタンを押して形を整えます。

※ 結合を記述したい場合は、つなげたいほかの原子までドラッグします。間違って原子を記述した場合は、Delete ボタンを押したあと、消したい原子や結合をクリックします。

「3D Optimization」( ) ボタンを押すと左図のようになります。

### 3. Endeavour 用にエクスポートします



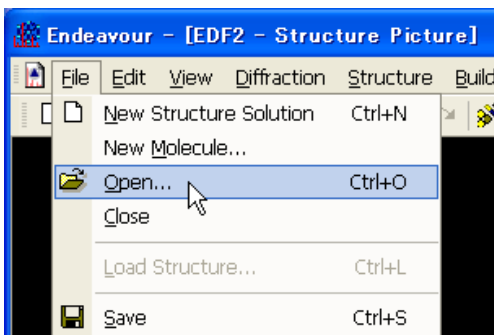
作成した分子のデータを Endeavour で読めるファイル形式で保存します。

ChemSketch の「File」メニューから  
→「Export」を選びます。

任意のフォルダに MDL 形式（拡張子 .mol）  
で「triiso.mol」という名前でファイルを保存  
します。

保存したら ChemSketch を終了させます。

### 4. Endeavour で分子データを読み込みます

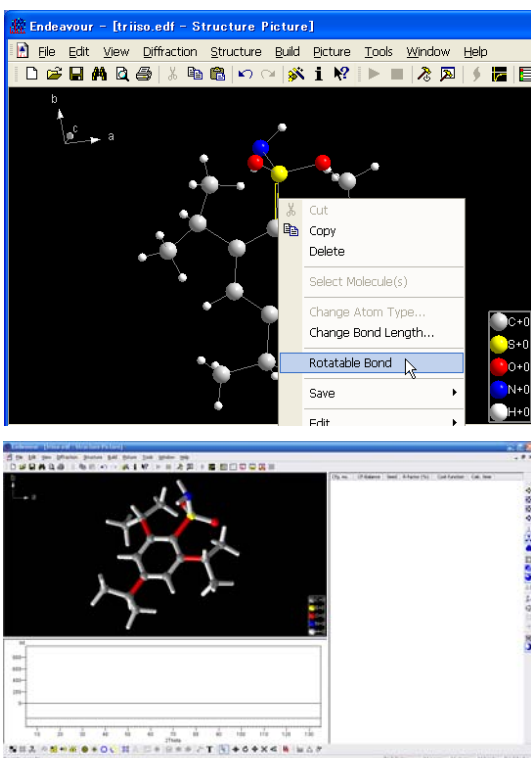


Endeavour で、分子の中のどの結合が回転するかを定義し、Endeavour 独自のファイル形式で保存しておく必要があります。

「File」メニュー→「Open」を選び、操作 3  
で保存した「triiso.mol」を開きます。

※ファイルの拡張子に注意！

### 5. 回転する結合を定義



結合の上で右クリックし、表示されるメニューから「Rotatable Bond」を選ぶと、回転する結合と定義できます（結合が赤く変化）。

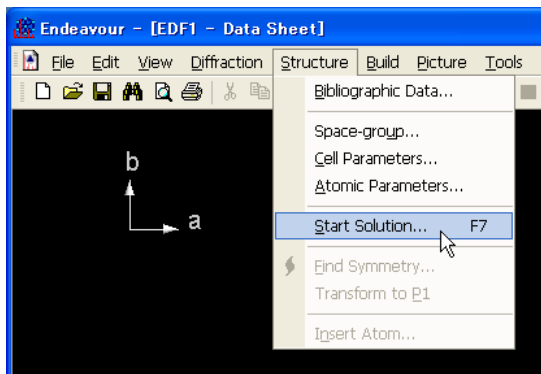
- ・ S と C 原子の間の結合 1 カ所
  - ・ ベンゼン環とイソプロピル基間 3 カ所
- を回転する結合と定義します。

左図のようになったら、データを Endeavour 独自の形式として保存します。

分子中のどれかの原子の上で右クリックし、  
「Save」→「Save Molecule as」を選びます。  
独自の Endeavour Molecule 形式 (\*.emo)  
で「triiso.emo」という名前で保存します。  
保存したら Endeavour を一度閉じます。



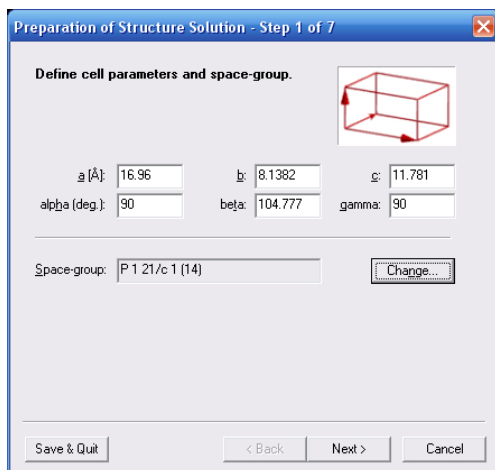
## 6. Endeavour で解析をスタート



Endeavour を起動し、

- ・「File」メニューから  
→「New Structure Solution」  
で新規ファイルを開きます
- ・「Structure」メニューから  
→「Start Solution」  
を選び「Structure Solution」ウィザードを  
表示させます。

## 7. 格子定数などを入力



データはすでに得られているものとします。

$a=16.96 \text{ \AA}$

$b=8.1382 \text{ \AA}$

$c=11.781 \text{ \AA}$

$\alpha=90 \text{ 度}$

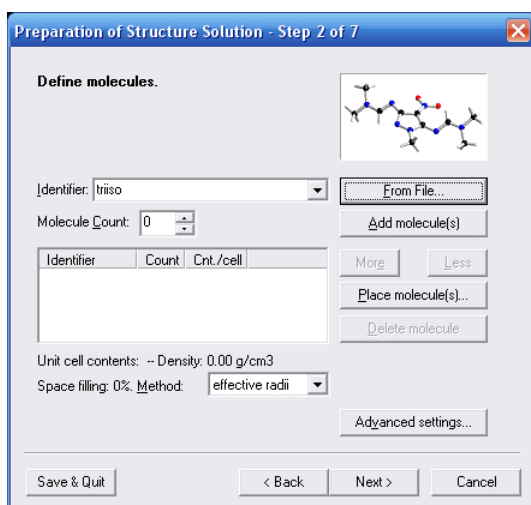
$\beta=104.777 \text{ 度}$

$\gamma=90 \text{ 度}$

空間群は「P 1 21/c 1」(sg. no.14)

と入力してください。

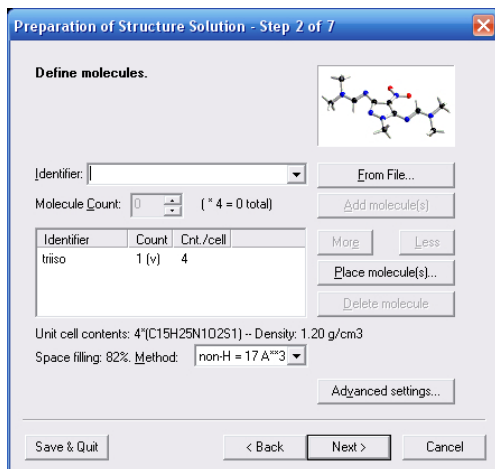
## 8. 分子のデータファイルを指定



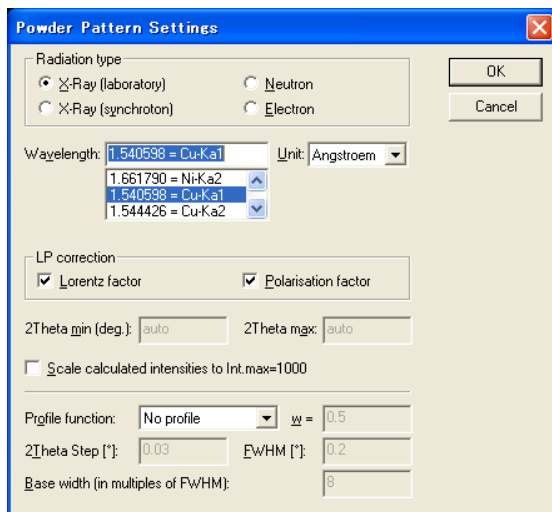
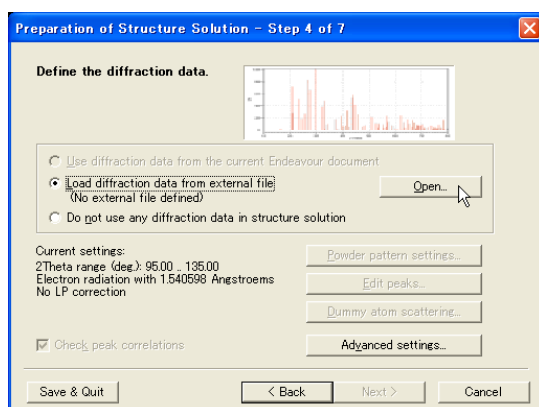
操作 5 で作成した 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホンアミドの分子のデータを指定します。

「From File」ボタンを押すとファイルを選ぶ画面が表示されるので「triiso.emo」を選びます。

## 9. 単位格子中の分子数を指定



## 10. 粉末回折データを指定



単位格子中にこの分子が4個存在するとします。

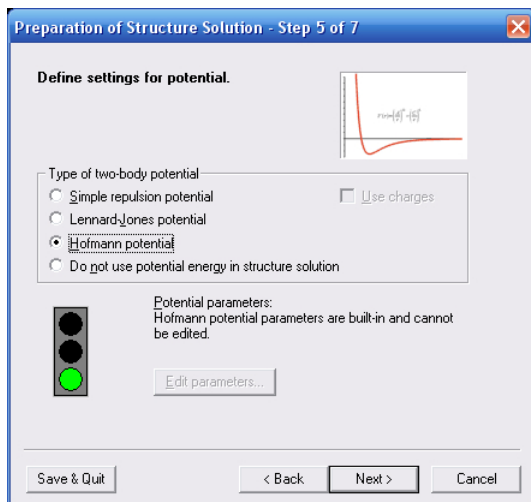
- ・「Molecule Count」に「1」を入力すると、この空間群の対称性により4倍になるので、ここでは「1」と入力します
- ・「Add Molecule」ボタンを押すと、表に2,4,6-トリ-イソプロピルベンゼンスルホンアミドが、単位格子中に4個含まれると表示されます
- ・「Next」ボタンを押して次に進みます

「Open」ボタンを押して粉末回折データを選びます。ここでは「triso.dif」というデータが得られているものとして、選択します。

(Endeavour をインストールしたフォルダにある「Examples¥Triiso」フォルダにデータがあります)

- ・ ファイルのデータ形式は、  
「2Theta vs. Intensity」
  - ・ 放射線のタイプは「X-ray-laboratory」
  - ・ 波長は「Cu K $\alpha$  1 (1.540598 Å)」
- を選び「OK」ボタンで確定します。  
ステップ4の画面に戻ったら「Next」ボタンで次に進みます。

## 11. ポテンシャルのタイプを設定

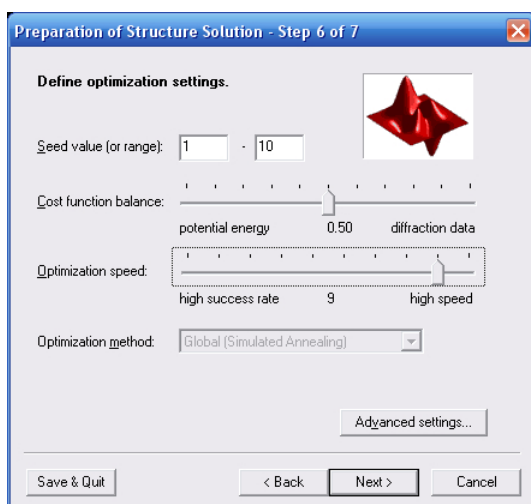


今回は「Hofmann Potential」を選びます。Hofmann ポテンシャルのデータが存在しない場合は、信号が赤になり解析できません。その場合は単純反発ポテンシャルにします。

※有機分子に対しては単純反発ポテンシャル (Simple Repulsion Potential) 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 (Hofmann Potential) を適用できます。

※どのポテンシャルを使うかは解析対象に大きく依存します。一方で解析結果が思わしくない場合は、他方をチェックしてみてください。

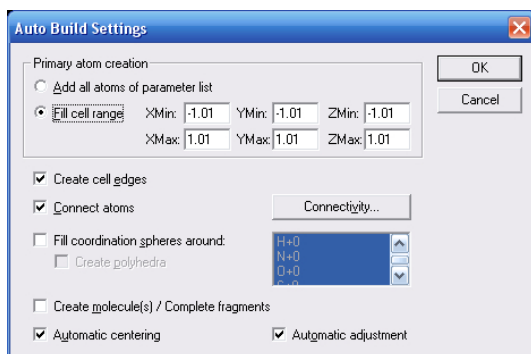
## 12. 最適化計算の設定



- Endeavour がベースにしているモンテカルロ法の最適化手法では一度の計算で正しい結果が得られるとは限りません。そこで、3 回計算させることとし、「1」-「3」と入力します
- Optimization method では、計算をスピード重視で行うか、精度重視で行うかを指定できます。今回は「9」にします

※ここでは、異なった乱数シーケンスを発生させて一連の計算をやり直すように設定しています。それぞれの乱数シーケンスは初期値シード (seed) によって規定されるので、発生させるシードの値をここで規定します。

## 13. Step7 で結晶構造の表示設定

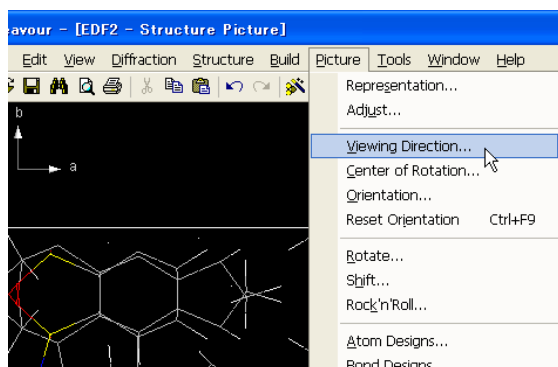


ステップ 7 で「Auto Build Settings」ボタンを押すと、計算中と計算後に表示する構造図の表示形式を決められます。

今回は分子の結晶なので、結合を表示するようにします。多面体などは表示しません。

左の画面のように設定してください。

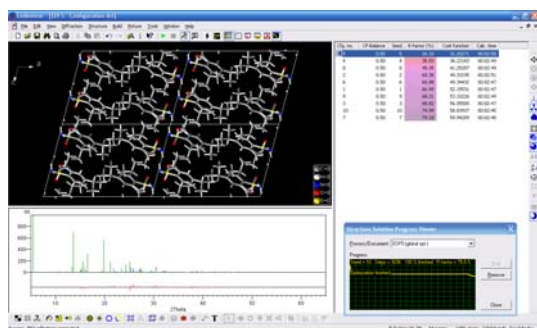
#### 14. 解析中の視点を変更



ステップ 7 の画面にもどり「Start」を押すと解析が始まります。

例えば「Picture」メニューから  
→「Viewing Direction」と選び、  
「b」ボタンを押してみます。  
b 軸に沿った方向から見た図に変わります。

#### 15. 解析が終了

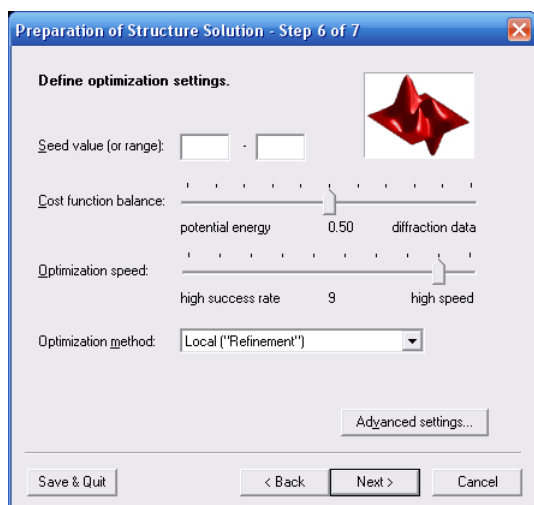


「Configuration list」ボタンを押すと  
結果のリストが表示されます。

Cfg. ...	ID	P-ID	Method	CF-Bal...	Seed	R-fact...
1	1	0	Glob.	0.50	1	115.26
2	2	0	Glob.	0.50	1	116.02
3	3	2	Glob.	0.50	1	57.71
4	4	2	Glob.	0.50	2	47.74
5	5	3	Glob.	0.50	3	84.10

リストの上で右クリックして「Select Configuration」を押すと、その構造モデルの立体図が表示されます。

## 16. 得られた結果を精密化

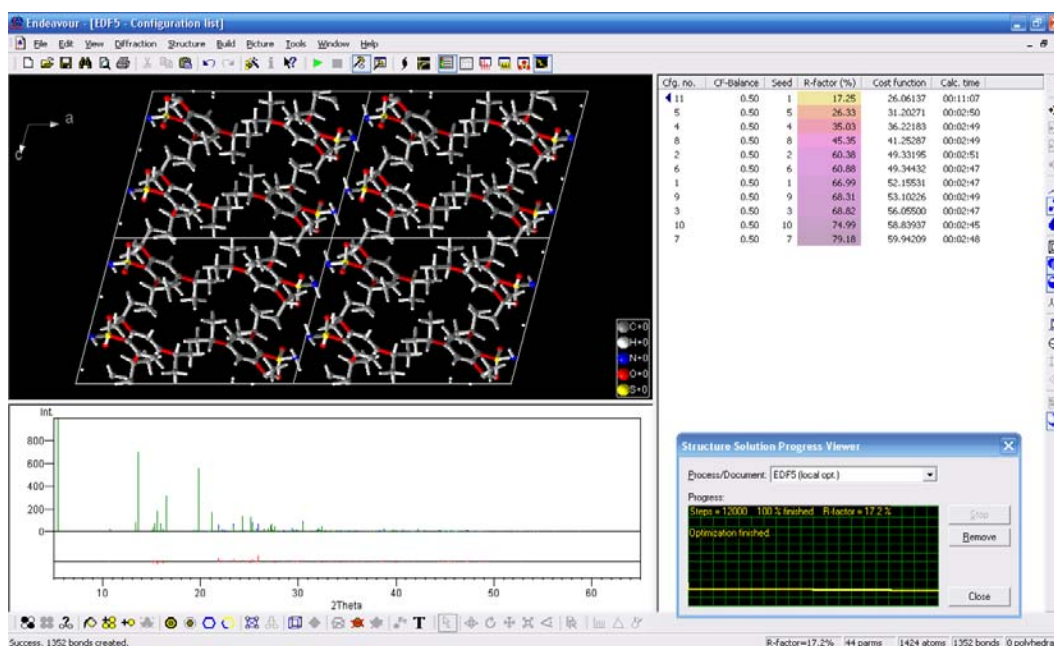


- いちばん良好だった結果を選択した状態で、「Start Solution」ボタンを押します
- 設定は残ったままになっているのでステップ6まで進みます
- Seed value の設定は消します
- ステップ6では「Optimization method」に「Local」を選びます

これで、選択した結果をもとに精密化計算が行われます。

※ここでの精密化はリートベルト法による精密化とは異なります

## 解析結果を表示



R-factor がさらに小さくなっているはずです

## 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 $\theta$ 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 $\theta$ 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 $\theta$ 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の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的に行われるようになっているため、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  $2\theta$  (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( $2\theta$ 、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(p.35)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<sup>1</sup>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。次にピーク的位置を特定し、その強度を回折角  $2\theta$  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  $2\theta$  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ITO<sup>4</sup>, TREOR<sup>5</sup>, DICVOL<sup>6</sup>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SFND<sup>3</sup>やRGS<sup>4</sup>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。

---

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

<sup>4</sup> J.W. Visser, J. Appl. Cryst. 2, 89 (1969).

<sup>5</sup> P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, J. Appl. Cryst. 18, 367 (1985).

<sup>6</sup> A. Boulton, D. Louër, J. Appl. Cryst. 24, 987 (1991).

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

<sup>4</sup> 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Rietveld<sup>7</sup>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<sup>8</sup>。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)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<sup>9</sup>。

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、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<sup>10,11,12,13</sup>。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

---

<sup>7</sup> H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).

<sup>8</sup> B.M. Kariuki, S.A. Belmonte, M.I. McMahon, R.L. Johnston, K.D.M. Harris, R.J. Nemes, J. Synchrotron Rad. 6, 87 (1999).

<sup>9</sup> L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, J. Appl. Cryst. 32, 36 (1999).

<sup>10</sup> K.D.M. Harris, M. Tremayne, Chem. Mater. 8, 2554 (1996).

<sup>11</sup> D. Louër, Acta Cryst. A54, 922 (1998).

<sup>12</sup> A. Meden, Croatica Chemica Acta 71(3), 615 (1998).

<sup>13</sup> <http://sdpd.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<sup>14</sup>、Patterson method<sup>15</sup>、method of maximum entropy and likelihood<sup>16</sup>の他にFOCUS<sup>17</sup>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  $2\theta$ 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  $2\theta$ 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<sup>18,19</sup>、“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)”<sup>20,21,22,23,24,25,26,1</sup>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)<sup>27,28</sup>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<sup>36</sup>。

これらのトラップを避けるべく、Endeavour<sup>1</sup>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

---

<sup>14</sup> C. Giacovazzo, *Acta Cryst.* A52, 331 (1996).

<sup>15</sup> A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 46, 372 (1934).

<sup>16</sup> G. Bricogne, C.J. Gilmore, *Acta Cryst.* A46, 284 (1990).

<sup>17</sup> R.W. Grosse-Kunstleve, L.B. McCusker, C. Baerlocher, *J. Appl. Cryst.* 30, 985 (1997).

<sup>18</sup> G.S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* 14, 357 (1981).

<sup>19</sup> A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23, 447 (1988).

<sup>20</sup> Y.G. Andreev, G.S. MacGlashan, P.G. Bruce, *Phys. Rev. B* 55(18), 12011 (1997).

<sup>21</sup> K.D.M. Harris, R.L. Johnston, B.M. Kariuki, *Acta Cryst.* A54, 632 (1998).

<sup>22</sup> K. Shankland, W.I.F. David, T. Csoka, *Z. Kristallogr.* 212, 550 (1997).

<sup>23</sup> M.W. Deem, J.M. Newsam, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 7189 (1992).

<sup>24</sup> M. Falcioni, M.W. Deem, *J. Chem. Phys.* 110(3), 1754 (1999).

<sup>25</sup> G.E. Engel, S. Wilke, O. König, K.D.M. Harris, F.J.J. Leusen, *J. Appl. Cryst.* 32, 1169 (1999).

<sup>26</sup> A. Le Bail, <http://sdpsd.univ-lemans.fr/sdpsd/espoir/index.html> (1999).

<sup>27</sup> R. Kaplow, T.A. Rowe, B.L. Averbach, *Phys. Rev.* 168, 1068 (1968).

<sup>28</sup> R.L. McGreevy, in: *Computer Modelling in Inorganic Crystallography*, Ed. C.R.A. Catlow, Academic Press, San Diego 1997.

<sup>1</sup> 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”<sup>29</sup>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SFND<sup>3</sup>とRGS<sup>4</sup>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。

---

<sup>29</sup> S. Kirkpatrick, C. Gelatt, M.P. Vecchi, Science 220, 671 (1983).

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

<sup>4</sup> 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<sup>30,31</sup>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。

---

<sup>30</sup> D.W.M. Hofmann, J. Apostolakis, J. Mol. Struc. (Theochem) 647, 17-39 (2003)

<sup>31</sup> D.W.M. Hofmann, L.N. Kuleshova, Crystallography Reports 50(2), 372-374 (2005)

