

粉末回折における Charge Flipping 法を用いた構造解析

池田卓史 (産総研・コンパクト化学プロセス研究センター)

今日、粉末回折データからの未知構造解析は結晶学において最もホットな分野の一つである。様々な解析手法が開発されるとともに、その応用事例が飛躍的に増加している。なかでも Oszlány らが提案した Charge Flipping (CF) 法 (2004) は、驚くほどシンプルな解析原理により、非常に高い成功率で初期位相を見つけ出すことのできる画期的な解析法として高い注目を集めている。CF 法が出現して間もなく、Palatinas の開発したプログラム Superflip (2006) により、その優れた解析能を一般ユーザーが享受できるようになった。さらに粉末 X 線回折データを前提に機能拡張した powder charge flipping (pCF) 法が Baerlocher らによって提案され (2007)、直接法や実空間法とは異なる興味深い解析が可能になることが示された。今年になってからも、fundamental parameter で知られるプログラム TOPAS (Bruker AXS) に CF 法が組み込まれ、変調構造が扱えるリートベルトプログラム JANA2006 (Petricek) や視覚化プログラム VESTA (Monnma) が Superflip に対応し、解析の連携プレー、密度分布の柔軟な描画や極値座標の抽出が可能になるなど、ユーザーフレンドリーなソフトウェア開発の展開が見られた。更には粉末回折だけでなく、変調構造や準結晶、タンパク質への応用例も報告され、高い適応性が示されるとともにますます盛り上がりを見せている。

CF 法の最大の特徴は、組成情報が不要且つ何ら対称性を与えることなく初期位相の解を密度分布として与えることである。粉末 XRD では、指数付けで求めた格子定数、指数、予想される対象操作、および Le Bail 法や Pawley 法で得た積分強度 ($\propto |F_{\text{obs}}|^2$) だけを入力すればよい。フーリエ合成で得られた密度分布において閾値 δ 以下の符号を反転 (ここがミソ) させたのち、再度フーリエ変換する。これに $|F_{\text{obs}}|$ の弱い反射について位相を $\pi/2$ ずらし、未観測の $|F_{\text{obs}}|$ については零にするといった操作を加え、フーリエ合成 \leftrightarrow フーリエ変換を繰り返す単純なスキームで解を得ていく。例として特性 X 線データより CF 法で求めた *p*-ニトロアニリンの電子密度を図 1 に示す。講演では、Superflip を使った一般的な有機・無機化合物への CF 法の解析例と有効性について簡単に紹介する。

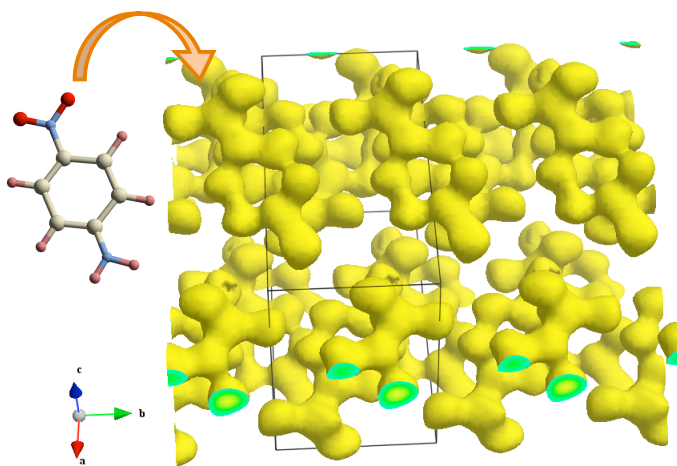


図 1. CF 法で得られた *p*-ニトロアニリンの密度分布