

単結晶構造解析の実際

～Crystal Structure の使用法とともに～

2013.06.21

岡山大学自然生命科学研究支援センター

分析計測分野

太田弘道

一般的操作法

Open Project 解析ファイルの指定

Crystal Structure での解析のために f2plus.dat、xxx.cif (xxx は任意のファイル名) のふたつを新しいフォルダにコピーし、Open Project で xxx.cif を指定する。

フォルダ名に全角、環境依存文字などが含まれる場合や、パスが長くなりすぎるとエラーを招く可能性がある。推奨は

C:\¥SingleCrystal¥2013mmdd¥sample.cif など。

Evaluate Data 空間群の決定、反射ファイルの平均化

消滅則、対称心の有無を自動で判定し、空間群を決定してくれる。必要であれば軸変換 $a\ b\ c \rightarrow a\ c\ b$ などとも実行される。

実際に処理をしているのは「PROCESS」という内部プログラム。結果は process.out に出力される。

process.outを確認することが、単結晶構造解析のスキルアップの第一歩。

- ・対称心の有無を間違えている (かなりの頻度)
- ・反射の強度が弱く、空間群の判定に失敗している (まれに)
- ・軸変換が必要だが、自動では処理しきれない (ごくまれに)

以上の「問題」が生じている場合には、手作業での修正が必要。

Parameters→Space Group→Apply (Info)

HKL→Unit cell transformation など。

Solve 各種プログラムの入手、利用、論文記載は各自の責任で。

Sir の最新版がおそらく一番強力。(CrystalStructure4.0.1 は Sir2008 まで対応) 重元素を含む場合は Patterson Methods の PATTY も。ただし、いずれも万能ではないので、他のプログラムもそろえてすぐに使えるようにしておくといよい。

直接法 1 回で初期構造が出ない＝空間群が間違っている と早合点すると、実際には空間群はあっていて、直接法が解きにくい組み合わせだったりする。

空間群の間違いか？直接法の相性が悪いのか？ 早合点すると泥沼です。

ディスオーダー 構造の乱れ。おなじ空間に異なる 2 種類（以上）の配置（配座）が存在している。各配置（配座）の占有率の和 $\leq 100\%$

例)・tert-Bu 基 任意の配座+元の配座を 60° 回転させた配座の重ね合わせ

メチル基が 6 個生えているように見える

・5 員環の δ 配座と λ 配座の重ね合わせ

・溶媒（クロロホルム）カウンターイオン (BF_4^- 、 PF_6^-) などが回転している

ディスオーダーを仮定して解析する際には、「化学的妥当性」を忘れないように。

いくら R 値が下がっても、化学的にありえない構造では意味がありません。

また、対称要素（二回軸、反転中心など）の上、もしくは近くにディスオーダーした分子があるときは特に注意が必要。

軸変換

A.測定データから最初に求まる格子

: 格子面間隔をもとに格子を組み立てる。 $a < b < c$ など

B.構造解析時に用いる格子

: 対称要素と軸との関係が重要 軸の長さは関係ない

A と B が一致していない場合、軸変換が必要

《例 1》 process.out より抜粋

***** Automatic Space Group Check *****

The Laue group is 2/m. The crystal system is monoclinic
The unit cell is primitive
The intensity statistics indicate a centrosymmetric space group
Space group # 14 setting # 3

The selected space group symbol is: P21/a

*** Space group in texray.inf is confirmed.

The cell is in a non-standard setting.

The following matrix will be used to transform it to the standard setting: P21/c .

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

The following matrix can be used to transform back to the data
collection setting if necessary - Use program HKL for this procedure.

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

《例 2》

***** Automatic Space Group Check *****

The Laue group is mmm. The crystal system is orthorhombic.
The unit cell is primitive
The intensity statistics indicate a centrosymmetric space group
Space group # 61 setting # 2

The selected space group symbol is: Pbca

The cell is in a nonstandard setting.

The following matrix will be used to transform it to the standard setting.

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

The following matrix can be used to transform back to the data
collection setting if necessary - Use program HKL for this procedure.

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Original cell: a = 12.214 b = 12.669 c = 28.195
alpha= 90.000 beta= 90.000 gamma= 90.000

Transformed cell: a = 12.669 b = 12.214 c = 28.195
alpha= 90.000 beta= 90.000 gamma= 90.000

例 1、2 いずれも **上記の部分** の軸変換を行う。

HKL>Unit cell transformation から変換行列を入力> (Test>) OK

例 1 は単斜晶の例で、軸変換は必須ではない。Check cif での Alert は G なので、無視してもよい。

例 2 の軸変換は必須。 軸変換作業の「Test」と Original cell、Transformed cell を確認するとミスしにくい。

フリーソフト Yadokari-XG との比較

	Crystal Structure	YadokariXG
入手の手間	○	△
価格	有償	無償
内部プログラム shelx、sir	別途必要	別途必要
GUI	○	△
ブラックボックス度	大	小
サポート	株式会社リガク	Yadokari-XG2009 プロジェクト

構造が「解ける、解けない」という意味では、いずれを使用しても差はない（直接法などは同じプログラムが使用できる。）

あくまで私見ですが、構造解析にお金をかけたくないのであれば Yadokari、もろもろのソフトをネットから集めてくるのが面倒なら CrystalStructure がオススメ。ただし、理想は両方そろっていることだと思います。