Hirshfeld Atom Refinementの概要と実例について

(株)リガク応用技術センター 佐藤寛泰, 山野昭人

Hiroyasu SATO and Akihito YAMANO: An Overview and Examples for Hirshfeld Atom Refinement

Hirshfeld atom refinement (HAR) is a method which determines structural parameters from single-crystal X-ray diffraction data by using an aspherical atom partitioning of tailor-made ab initio quantum mechanical molecular electron densities. In this article, a short introduction of the method and procedures are presented along with an actual example of the HAR refinement and evaluations of the result.

1. はじめに

物質がもつ物性を評価することは、新規材料開発や、材料の選択をするうえで非常に重要なことである。その物性は、主として物質の電子状態が起因していることが多いため、電子の挙動を電子密度分布として把握し、評価することが非常に有効である。この電子密度を求めるには、電子により回折されるX線回折法が有効である。また一方で、物質を構成する原子の位置も物性を理解するうえで、非常に重要な情報である。X線回折法では、X線は電子によって回折されるため、結合電子の影響で結合長が実際よりも短く観測される場合があるが、原子核と中性子との相互作用に起因する中性子回折法では、水素原子のような電子数が少ない軽元素でも、より厳密な構造パラメータを決定することができるとされている。

X線回折法で得られる電子密度は、一般に、原子核の運動についての確率密度関数を有する静的な電子密度分布として近似される。単位格子の静的な電子密度分布は、通常、原子を中心とする電子密度の合計で表される。最も単純な近似では、球対称の電子密度をもつ自由な原子の集まりであるとみなされる。この近似、いわゆる独立原子モデル (Independent Atom Modelling : IAM) は、これまで何十万もの結晶構造精密化において使用されてきた。しかしながら、この方法では、上記で述べたように原子のもつ電子密度が原子核を中心として球対称に分布しているとする中性的な原子を想定したものであり、化学結合などは考慮されていない。したがって、価電子の割合の大きい軽い元素に、このIAM近似を適用すれば不具合が生じてしまう。そのため、化学結合の影響を“非球対称”の静的な電子密度として考慮する場合、精密化された原子座標および異方性変位パラメータ (Atomic Displacement Parameter : ADP) は、IAMで得られたものとは異なる値となる。非水素原子の座標は、

IAMで精密化を行った座標と0.01~0.02 Å以内の違いであることが多いのに対し、水素原子においては、原子座標およびADPはより大きな違いを示す。¹⁾ 水素原子の電子は、水素原子と他の原子の結合電子としての役割ももつため、原子核の周りに球対称に分布しておらず、結合方向にずれている。このためIAMで精密化した水素原子と親原子の結合距離は、実際の結合距離より0.1 Å程度過小評価されている。IAMで結合距離が過小評価される理由には、ADPにも原因があると思われる。図1に示すように、原子Xに結合している水素原子の熱振動は、原子Xを中心として、弧を描くような動きをしているが、IAMでは、熱振動を球対称で近似しているため、実際の結合距離よりも短く評価されることが考えられる。これらの理由により、原子核によって散乱が起こる中性子回折法が、水素原子の座標とADPを高い精度で決める方法として用いられている。

一方、多極子モデル (Multipolar Model : MM) は、電荷密度のより詳細な非球対称性の把握、および化学結合の影響を説明するために導入された。²⁾⁻⁷⁾ しかしながら、MMによる水素原子のADPの精密化は特殊な場合のみ可能であるため、通常は、中性子線回折実験から求めた水素原子座標を用い、ADPの精密化は行われない。これ

実際の熱振動

熱振動を楕円体で表現
(IAMの場合)

図1 IAMにおける水素原子の熱振動の取り扱い。
(Handling of thermal vibrations of hydrogen atoms by IAM.)

に比べ、Hirshfeld Atom Refinement (HAR) では、水素原子についても結合距離やADPを評価することができる。2017年にOlexSysが提供する構造解析プログラムパッケージ“Olex2”にHARの計算機能が搭載され、誰でも気軽にHARを使用することができるようになった。⁸⁾

本稿では、より身近になった精密X線構造解析法の1つであるHARの手法を概説し、実際のデータの解析方法と結果の評価について述べる。

2. Hirshfeld Atom Refinement (HAR) について

2.1 HARから何がわかるのか？

HARでは、

- 1) 実験データを理論計算でモデル化するので、「波動関数の当てはめ」をしない限り、MM精密化のように「実験的な」電子密度を得ることはできない。ただし、非球対称性電子密度について説明しているので、ジオメトリとADPの精度は、向上する。
 - 2) 一般的に、結晶に見られる配座の波動関数から、計算できるすべての特性を得ることができる。
 - 3) データの質に応じて、中性子回折で得られるような原子座標とADPを得ることができる。
- などの情報が得られることが挙げられる。例えば、IAMでは制限されていた、短すぎる「非水素原子-水素原子間距離 (X-H)」や、ADPなどのパラメータが改善する。これにより精密な構造情報を得ることができる。

2.2 HARの長所と短所

HARは、以下のような長所・短所が挙げられる。

長所：

- 1) 一般的な構造解析のデータでも使用可能 (～0.80 Å 分解能)
 - 2) 水素原子の座標は自由に精密化が可能
 - 3) 水素原子のADPは、等方性、または異方性など自由に精密化が可能
 - 4) すべての原子の結合距離とADPは、中性子回折の結果に近い値を示す
 - 5) 内殻電子密度を含めた化学結合のモデリングが可能
- 短所：
- 1) 計算コストがかかる (静的な電子密度の理論計算に多大な時間が必要)
 - 2) 分子全体についての波動関数を使用するため、単位格子をまたいで連なるような配位化合物や無機化合物のような構造には向かない
 - 3) 超分子構造の特性を、よく再現できない
 - 4) Hirshfeld分割は、原子固有ではない
 - 5) ディスオーダーをもつ構造、変調構造に適用できない
 - 6) 孤立分子のみ適用、ポリマー型の構造は不可

最大の長所は、MM法では高分解能 (～0.5 Å)、通常の構造解析の2～4倍の高い冗長性 (Redundancy) をも

日本結晶学会誌 第61巻 第2号 (2019)

表1 分解能と結合長の比較。(Comparison of resolution and bond lengths.)

分解能	0.37 Å	0.6 Å	0.8 Å	1.0 Å	neutron
O2-H2 (Å)	1.095 (5)	1.102 (7)	1.117 (9)	1.157 (16)	1.072 (3)
O3-H3A (Å)	0.953 (4)	0.954 (5)	0.952 (7)	0.934 (14)	0.970 (3)
O3-H3B (Å)	0.960 (4)	0.965 (5)	0.966 (8)	0.968 (14)	0.972 (3)

表2 平均Redundancyと結合長の比較。(Comparison of average redundancy and bond lengths.) 分解能は0.37 Åで固定。

Redundancy	10	8	5.8	3.4	neutron
O2-H2 (Å)	1.073 (5)	1.076 (5)	1.078 (6)	1.145 (13)	1.072 (3)
O3-H3A (Å)	0.954 (4)	0.954 (4)	0.959 (4)	0.955 (14)	0.970 (3)
O3-H3B (Å)	0.957 (4)	0.958 (4)	0.958 (4)	0.985 (13)	0.972 (3)

図2 シュウ酸2水和物の原子名。(Molecular structure of Oxalic acid dihydrate.)

つデータが必要であるのに対し、HARでは、通常の構造解析用に測定したデータでも実行可能なことである。表1, 2には、シュウ酸2水和物について、分解能、またはRedundancy別にHARで解析した結果を示した。特に影響を大きく受ける、水素原子の結合距離を示してある。比較として、中性子回折での結果も示した。⁹⁾各原子名は図2に示す。

表1より0.8 Åより分解能が低くなると著しく精度が悪くなることが見受けられる。また、Redundancyにおいては、5.8よりも高くなっても大きな差はない。特に強い水素結合に関与しているO2-H2については、分解能、Redundancyの影響を強く受けているようである。総合的には、高分解能、高いRedundancyをもつデータを用いたほうが、より良い結果を得ることができるが、通常の構造解析程度の分解能と、高めのRedundancyがあれば、HARを適用できる。短所としては、かなり制限されているところはあるが、MM法と共通のところもあり、これまでMM法を利用した経験があれば、利用上の大きな不便は感じないだろう。

2.3 これまで報告されたHARの検討例

HARが実際にどの程度の精度で値を算出できるか、特に結合距離、ADPの誤差が大きいとされる水素原子に着目した検討例が、いくつか報告されている。^{8),10)-12)}主に、計算条件 (使用するSCF法や基底関数) を変えて行ったもの、 $Z' > 1$, $Z' < 1$ など非対称単位に対して、複

数の分子が存在するものや、分子の幾何学的な対称性を考慮に入れる必要がある構造、そして温度、測定分解能などの測定条件に制限をかけたデータに対して、中性子回折の結果との類似や相違を検討したものが多く報告されている。

3. HARの実例

3.1 Olex2を用いたHARの手順

HARのおおまかな手順は、

◎電子密度の算出

- (1) IAMによる精密化：通常の構造解析
 - ・原子座標の初期値設定
- (2) 理論計算：計算方法と基底関数の選択
 - ・電子密度の算出
 - ・Hirshfeld原子（非球対称性電子密度）と双極子の算出
- (3) 最小二乗法による再精密化
 - ・観測データからHirshfeld原子とADPの再計算
- (4) 分子エネルギーが最小になるまで、(2)と(3)を繰り返す

◎構造の精密化

- (5) Hirshfeld原子をフーリエ変換する
 - ・非球対称性散乱因子を得る
- (6) 構造の最終精密化

と、2つの理論計算とHirshfeld原子分割などのパラメータが収束するまで精密化を行うことになる。これらの手順は、Olex2を使用することにより、データの読み込みから最終的な出力までを簡便化できる。特に2018年に導入されたHARt (HAR terminal) プログラムや、Olex2ソフトウェアに実装されたHARtを利用することで、大幅に計算時間を短縮することができる。

Olex2には図3に示すように、HARtを設定するダイアログが備え付けられており、解析者は好みの設定でプログラムを実行することができる。

HARt-Olex2 ダイアログには、いくつかの便利な点がある。通常の構造精密化が完了すると、Olex2は得られた結果からHARt入力のために必要なファイルの準備を自動的に行う。次にユーザーが重要なオプションを指定する必要がある。1) 使用するSCF (self-consistent-field: 自己無撞着場) 法、2) 基底関数、3) クラスタ半径、4) 水素原子のADPの取り扱いである。

はじめに使用するSCF法と基底関数を選択する。用意されているSCF法は、制限Hartree-Fock (rhf), Kohn-Sham (rks/BLYP) 法の2つの波動関数近似法から、基底関数は、STO-3G, def2-SVP, cc-pVDZ, def2-TZVP, cc-pVTZ, def2-TZVPPまたはcc-pVQZの7つの関数から選択できる。ただし、STO-3Gは、信頼性の高い構造データを作成するのに適しておらず、テストにのみ使用する。

図3 HARt-Olex2のダイアログ。(The HARt-Olex2 dialog.)

(a) 計算法の選択, (b) 基底関数の選択, (c) 水素原子の取り扱い方, (d) クラスタ半径の指定, (e) 計算作業の一覧。

表3 HARt-Olex2で使用可能な基底関数系。(Bias sets available in program HARt.)

基底関数	精度	計算時間	適用可能元素
STO-3G	低	短	H ~ Kr
def2-SVP	中	短	
def2-TZVP	高	長	
def2-TZVPP	高	長	
cc-pVDZ	中	短	H ~ Kr Kは除く
cc-pVTZ	高	長	
cc-pVQZ	高	長	

その他の基底関数の大部分は適している。しかしながら、Fugelらの報告では、計算精度の高さと計算コストを踏まえて分類すると表3のようになる。⁸⁾

また、結晶中の環境を説明するためにSCF計算中にクラスタの電荷および双極子を含める。そのため、ダイアログからクラスタ半径のサイズを指定する。なお、半径をゼロに設定すると、クラスタの電荷は考慮しないことになる(図3)。

すべてのオプションが指定されると、hklファイルとCIFがプログラムに入力され、HARが初期化される。それ以上の操作をする必要がなく、HARの進行状況を調べるための出力ファイルが作成され、HARの計算が終了すると、精密化された原子座標とADPが新しいCIFに出力される。

3.2 L-threonineデータを用いたHARの評価

3.2.1 使用データ

X線回折実験で得たデータの代表的なパラメータや測定条件は、表4に示した。また、レファレンスの中性子回折実験のデータは、Ramanadhamらによって報告されているL-threonineのデータを使用した。¹³⁾ 各原子名は図4に示す。

表4 L-threonine のX線回折実験での結果。(Results of L-threonine X-ray diffraction experiment.)

Compound name	L-threonine
Formula	C ₄ H ₉ NO ₃
Temperature/K	290
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ max / °	129.39
Reflections collected	38666
Independent reflections	7826
R _{int} / R _{sigma}	0.0573/0.0436
Data/restraints/parameters	7826/0/76
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0350, wR ₂ = 0.0919
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0388, wR ₂ = 0.0935
Largest diff. peak/hole / eÅ ⁻³	0.43/ -0.34

図4 L-threonineのHARTの結果と原子名。(Molecular structure obtained from HART, and assigned atom names.)

3.2.2 基底関数による違い

はじめに量子化学計算に要する時間と、その結果から算出されたR (F), 残存電子密度について比較した。3.1で述べたように、SCF法は、制限Hartree-Fock (rhf), Kohn-Sham (rks/BLYP) 法の2つあるが, Kohn-Sham (rks/BLYP) 法は、欠点として水素結合, van der Waals力を精度良く見積もることができない, 遷移金属の電子状態を正確に計算できないなどの点がある。今回は、水素原子の結合距離等を精度良く見積もるため、計算方法をrhfに統一し、基底関数系を変えてある。計算方法の選択において、すべてに適用できる計算方法は存在せず、また、数多くの計算方法がさまざまな系に対して検討されている。そのため、自身が取り扱う系によって最適な計算方法を用いる必要がある。計算方法を選択

表5 各基底関数系での計算結果。(Calculation result in each basis set.)

基底関数	R(F), %	計算時間	残存電子密度(eÅ ⁻³)
IAM	—	—	−0.337 / 0.434
def2-SVP	3.00	12分19秒	−0.2938 / 0.2955
def2-TZVP	2.95	42分44秒	−0.2616 / 0.2678
def2-TZVPP	2.95	1時間12分	−0.2641 / 0.2681
STO-3G	4.23	10分11秒	−0.8265 / 0.4658
cc-pVDZ	2.97	15分33秒	−0.2572 / 0.2710
cc-pVTZ	2.95	1時間15分	−0.2639 / 0.2698
cc-pVQZ	2.95	9時間11分	−0.2651 / 0.2683

表6 HARTにおける各基底関数で得られた結合長と中性子実験から得られた結合長(Å)の比較。(Comparison of bond lengths obtained from results of HART and neutron.) 水素原子がかかわる結合長は灰色の背景で示す。

	Neutron	def2-SVP	def2-TZVP	def2-TZVPP	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	IAM
O2-C1	1.258(4) Å	1.2562(3) Å X/N = 0.999	1.2563(3) Å X/N = 0.999	1.2563(3) Å X/N = 0.999	1.2561(3) Å X/N = 0.998	1.2562(3) Å X/N = 0.999	1.2563(3) Å X/N = 0.999	1.2600(5) Å X/N = 1.002
O3-C3	1.416(4) Å	1.4246(3) Å X/N = 1.006	1.4247(3) Å X/N = 1.006	1.4247(3) Å X/N = 1.006	1.4245(3) Å X/N = 1.006	1.4247(3) Å X/N = 1.006	1.4248(3) Å X/N = 1.006	1.4268(5) Å X/N = 1.008
O1-C1	1.237(4) Å	1.2488(3) Å X/N = 1.010	1.2491(3) Å X/N = 1.010	1.2491(3) Å X/N = 1.010	1.2485(3) Å X/N = 1.009	1.2491(3) Å X/N = 1.010	1.2493(3) Å X/N = 1.010	1.2494(5) Å X/N = 1.010
O3-H3	0.983(6) Å	0.983(7) Å X/N = 1.000	0.979(7) Å X/N = 0.996	0.986(7) Å X/N = 1.003	0.978(7) Å X/N = 0.995	0.984(7) Å X/N = 1.001	0.987(7) Å X/N = 1.004	0.869(17) Å X/N = 0.869
N1-C2	1.490(3) Å	1.4905(3) Å X/N = 1.000	1.4903(3) Å X/N = 1.000	1.4904(3) Å X/N = 1.000	1.4904(3) Å X/N = 1.000	1.4904(3) Å X/N = 1.000	1.4904(3) Å X/N = 1.000	1.4901(5) Å X/N = 1.000
N1-H1A	1.037(6) Å	1.061(8) Å X/N = 1.023	1.045(7) Å X/N = 1.008	1.050(7) Å X/N = 1.013	1.055(8) Å X/N = 1.017	1.050(7) Å X/N = 1.013	1.050(7) Å X/N = 1.013	0.902(13) Å X/N = 0.870
N1-H1B	1.037(6) Å	1.048(8) Å X/N = 1.015	1.036(8) Å X/N = 1.003	1.041(8) Å X/N = 1.008	1.043(8) Å X/N = 1.010	1.042(8) Å X/N = 1.009	1.041(8) Å X/N = 1.008	0.974(18) Å X/N = 0.943
N1-H1C	1.024(6) Å	1.029(8) Å X/N = 1.005	1.023(7) Å X/N = 0.999	1.028(7) Å X/N = 1.004	1.026(7) Å X/N = 1.002	1.028(7) Å X/N = 1.004	1.029(7) Å X/N = 1.005	0.873(14) Å X/N = 0.853
C1-C2	1.539(3) Å	1.5354(3) Å X/N = 0.998	1.5352(3) Å X/N = 0.998	1.5352(3) Å X/N = 0.998	1.5354(3) Å X/N = 0.998	1.5352(3) Å X/N = 0.998	1.5351(3) Å X/N = 0.997	1.5347(5) Å X/N = 0.997
C2-C3	1.538(3) Å	1.5323(3) Å X/N = 0.997	1.5321(3) Å X/N = 0.997	1.5322(3) Å X/N = 0.997	1.5322(3) Å X/N = 0.997	1.5322(3) Å X/N = 0.997	1.5321(3) Å X/N = 0.997	1.5321(5) Å X/N = 0.997
C3-C4	1.515(5) Å	1.5191(4) Å X/N = 1.003	1.5189(4) Å X/N = 1.003	1.5189(4) Å X/N = 1.003	1.5191(4) Å X/N = 1.003	1.5189(4) Å X/N = 1.003	1.5189(4) Å X/N = 1.003	1.5180(6) Å X/N = 1.002
C2-H2	1.097(9) Å	1.105(6) Å X/N = 1.008	1.103(6) Å X/N = 1.006	1.106(6) Å X/N = 1.009	1.107(6) Å X/N = 1.010	1.105(6) Å X/N = 1.008	1.105(6) Å X/N = 1.008	1.5180(6) Å X/N = 0.933
C3-H3A	1.107(7) Å	1.125(7) Å X/N = 1.016	1.127(7) Å X/N = 1.018	1.130(7) Å X/N = 1.021	1.125(7) Å X/N = 1.016	1.129(7) Å X/N = 1.020	1.130(7) Å X/N = 1.021	1.097(12) Å X/N = 0.991
C4-H4A	1.097(9) Å	1.085(8) Å X/N = 0.989	1.084(8) Å X/N = 0.988	1.087(8) Å X/N = 0.991	1.082(8) Å X/N = 0.986	1.086(8) Å X/N = 0.990	1.087(8) Å X/N = 0.991	0.946(14) Å X/N = 0.862
C4-H4B	1.113(10) Å	1.086(7) Å X/N = 0.976	1.088(7) Å X/N = 0.978	1.090(7) Å X/N = 0.979	1.083(7) Å X/N = 0.973	1.089(7) Å X/N = 0.978	1.091(7) Å X/N = 0.980	0.953(13) Å X/N = 0.856
C4-H4C	1.075(10) Å	1.080(8) Å X/N = 1.005	1.077(7) Å X/N = 1.002	1.080(7) Å X/N = 1.005	1.081(7) Å X/N = 1.006	1.080(7) Å X/N = 1.005	1.080(7) Å X/N = 1.005	0.957(16) Å X/N = 0.890

する場合、既知の論文などを検索し、似たような系を取り扱っている計算方法を試すのが良い。表5に示したようにSTO-3Gでは、計算時間は短い、R (F) の値が大きく、また、残存電子密度も大きく残っているため、HARで使用するのには、適当でない。def2-TZVP, def2-TZVPP, cc-pVTZ, cc-pVQZを用いた結果は、大きな差はないが、高次の計算ほど長時間となる。また、高次の計算ほどではないが、def2-SVPは、計算時間も一般的なPC (Windows 10 64 bit, Intel Core-i5 Dual など) で十数分程度と許容できる長さで、R (F) 値、残存電子密度も十分良い値を出している。

表6には、各基底関数を用いて得られたL-threonineの各原子間の結合長を示した。HARtによる非水素原子間での結合距離の値は、中性子実験からの結果とよく一致

表7 各分解能でのHARtの比較。(Comparison of HARt results at each resolution.)

分解能, Å	R(F), %	残存電子密度, e Å ⁻³	残存電子密度(IAM)
0.39	3.00	-0.2938 / 0.2955	-0.337 / 0.434
0.60	1.48	-0.1265 / 0.1140	-0.197 / 0.364
0.80	1.18	-0.0877 / 0.0849	-0.210 / 0.251

表8 各分解能での結合長の比較。(Comparison of bond lengths at each resolution.)

	$\lambda_{\max} = 0.39 \text{ Å}$	$\lambda_{\max} = 0.6 \text{ Å}$	$\lambda_{\max} = 0.8 \text{ Å}$
O2-C1	1.2562(3) Å X/N = 0.999	1.2557(4) Å X/N = 0.998	1.2576(6) Å X/N = 1.000
O3-C3	1.4246(3) Å X/N = 1.006	1.4243(4) Å X/N = 1.006	1.4243(6) Å X/N = 1.006
O1-C1	1.2488(3) Å X/N = 1.010	1.2487(4) Å X/N = 1.009	1.2492(7) Å X/N = 1.010
O3-H3	0.983(7) Å X/N = 1.000	0.987(7) Å X/N = 1.004	0.986(10) Å X/N = 1.003
N1-C2	1.4905(3) Å X/N = 1.000	1.4910(4) Å X/N = 1.001	1.4911(7) Å X/N = 1.001
N1-H1A	1.061(8) Å X/N = 1.023	1.056(7) Å X/N = 1.018	1.054(11) Å X/N = 1.016
N1-H1B	1.048(8) Å X/N = 1.015	1.054(7) Å X/N = 1.020	1.047(10) Å X/N = 1.014
N1-H1C	1.029(8) Å X/N = 1.005	1.027(7) Å X/N = 1.003	1.034(11) Å X/N = 1.010
C1-C2	1.5354(3) Å X/N = 0.998	1.5361(4) Å X/N = 0.998	1.5352(7) Å X/N = 0.998
C2-C3	1.5323(3) Å X/N = 0.997	1.5326(4) Å X/N = 0.997	1.5327(7) Å X/N = 0.997
C3-C4	1.5191(4) Å X/N = 1.003	1.5199(5) Å X/N = 1.003	1.5196(8) Å X/N = 1.003
C2-H2	1.105(6) Å X/N = 1.008	1.090(6) Å X/N = 0.995	1.080(8) Å X/N = 0.995
C3-H3A	1.125(7) Å X/N = 1.016	1.116(6) Å X/N = 1.008	1.120(8) Å X/N = 1.012
C4-H4A	1.085(8) Å X/N = 0.989	1.087(7) Å X/N = 0.991	1.086(9) Å X/N = 0.990
C4-H4B	1.086(7) Å X/N = 0.976	1.095(7) Å X/N = 0.984	1.104(9) Å X/N = 0.992
C4-H4C	1.080(8) Å X/N = 1.005	1.087(7) Å X/N = 1.011	1.085(9) Å X/N = 1.009

している。また、水素原子がかかわる結合距離に関しても非水素原子間距離とほぼ同等の精度で求めることができています。それに比べ、はじめに述べたようにIAMで求めた結合距離、特に水素原子がかかわる結合距離は、全体的に短く評価される傾向があり、その誤差が大きいことがわかる。

3.2.3 データの分解能での違い

2.2で述べたように、HARの解析は、0.8 Å程度の低分解能でも適用することができる。表7, 8に分解能ごとのR (F), 残存電子密度と結果をまとめた。理論計算はrhf/def2-SVPで統一して行った。

表7のように低分解能になるほど、取り扱う反射数も少なくなるため、IAMと同様に残存電子密度の大きさも全体的に小さく評価される傾向がある。また低分解能(0.8 Å)であってもHARtの結果は有意義な値で残存電子密度を小さくしている。また、表8にあるように各原子間距離を比較してみても低分解能でも高分解能のデータと同じように十分精度良い値を算出している。

4. おわりに

本稿では、HARの説明とその使用方法について簡単に説明をした。また、L-threonineについて実際に算出した結果と中性子線実験の結果との比較を示した。

これまでX線回折実験において、水素原子は弱く散乱するだけなので、原子座標やADPを正確に決定するには、日常的に使用されていなかった。また、一般的に、重原子周りの水素原子は、X線回折実験で見つけることが困難と強調しており、代わりに中性子回折実験が必要であるとしていた。しかし、HARを用いることで、X線回折実験の結果を用いて、水素原子を非常に正確に見つけることができ、その結果は、中性子回折からの結果とほぼ一致することが種々の検討・報告にて明らかになってきた。その決定の精度もまた、通常の構造解析で使用される0.8 Åという低い分解能のデータで、X線回折結果と中性子回折結果との間で比較可能なほどである。

現在は、いろいろな対象物に対しHARを適用して、中性子回折実験との比較でその適用性を見出す研究が多いが、将来的には、十分に実験室系のX線回折装置で低分子中の水素原子を正確に決定するために、日常的に使用できると予想される。

文 献

- 1) P. Coppens: X-ray Charge Densities and Chemical Bonding, Section 3.1.1. Oxford University Press (1997).
- 2) W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople: *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- 3) F. L. Hirshfeld: *Acta Cryst.* **B27**, 769 (1971).
- 4) K. Kurki-Suonio: *Acta Cryst.* **A24**, 379 (1968).
- 5) N. K. Hansen and P. Coppens: *Acta Cryst.* **A34**, 909 (1978).

- 6) R. Destro, R. E. Marsh and R. Bianchi: *J. Phys. Chem.* **92**, 966 (1988).
- 7) C. Gatti, E. May, R. Destro and F. Cargnoni: *J. Phys. Chem. A* **106**, 2707 (2002).
- 8) M. Fugel, D. Jayatilaka, E. Hupf, J. Overgaard, V. R. Hathwar, P. Macchi, M. J. Turner, J. A. K. Howard, O. V. Dolomanov, H. Puschmann, B. B. Iversen, H. -B. Burgi and S. Grabowsky: *IUCrJ.* **5**, 32 (2018).
- 9) R. Kamiński, S. Domagała, K. N. Jarzemska, A. A. Hoser, W. F. Sanjuan-Szklarz, M. J. Gutmann, A. Makal, M. Malińska, J. M. Bąk and K. Woźniak: *Acta Cryst.* **A70**, 72 (2014).
- 10) M. Woźniak, S. Grabowsky, P. M. Dominiak, K. Woźniak and D. Jayatilaka: *Sci. Adv.* **2**, e1600192 (2016).
- 11) D. Jayatilaka and B. Dittrich: *Acta Cryst.* **A64**, 383 (2008).
- 12) S. C. Capelli, H. -B. Burgi, B. Dittrich, S. Grabowsky and D. Jayatilaka: *IUCrJ.* **1**, 361 (2014).
- 13) M. Woźniak, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, A. J. Edwards, P. M. Dominiak, K. Woźniak, E. Nishibori, K. Sugimoto and S. Grabowsky: *Acta Cryst.* **A70**, 483 (2014).
- 14) M. Ramanadham, S. K. Sikka and R. Chidambaram: *Pramana* **6**, 247 (1973).

プロフィール

佐藤寛泰 Hiroyasu SATO
 (株)リガク 応用技術センター
 Application Laboratories, Rigaku Corporation
 〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12
 3-9-12 Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196-8666, Japan
 e-mail: h-sato@rigaku.co.jp
 最終学歴：博士(理学)
 専門分野：構造有機化学
 現在の研究テーマ：高圧セルの開発, 揮発性分子の構造解析
 趣味：カスタマーサポート

山野昭人 Akihito YAMANO
 (株)リガク 応用技術センター
 Application Laboratories, Rigaku Corporation
 〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12
 3-9-12 Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196-8666, Japan
 e-mail: yamano@rigaku.co.jp
 最終学歴：博士(Ph.D.)
 専門分野：結晶学, 構造生物学
 現在の研究テーマ：単結晶X線構造解析システムの開発と評価
 趣味：家庭菜園, 工作, 山歩き