

資 料

地質調査所月報, 第32巻 第10号, p. 551-561, 1981

553.08 : 681.3

鉱物の結晶解析計算システム (I)

金沢康夫* 月村勝宏* 堀内弘之**

KANAZAWA, Yasuo, TSUKIMURA, Katsuhiko and HORIUCHI, Hiroyuki (1981) A crystallographic computation program system for minerals (I). *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 32(10), p. 551-561.

1. はじめに

鉱物の結晶構造についてのデータは鉱物学, 岩石学, 地球化学, 地質学にとってはもちろんの事, 物質科学にとっても欠くことのできない基本的な情報である。私達は鉱物, 岩石の分類や鉱物結晶の物性, 結晶個体間の元素の分配等を理解する上で, 結晶構造を半ば天下り的に認めて議論を進めていることが多い。しかし各研究分野の発展に伴ってさまざまな定量的研究が進められるようになると, その基礎となる結晶構造のデータを評価したり, また時としては結晶構造を更に精密に決め直したりする必要にせまられることもある。

結晶構造の解析は, これまでは結晶学の専門家によってのみ行われてきた。しかし, 最近では4軸型X線自動回折計の普及, 結晶解析法の理論的進歩, そしてコンピュータの発達により, かなり複雑な結晶構造でさえ専門家でなくても解析できるようになってきた。したがって鉱物学, 化学, 薬学等の分野では結晶構造解析が1つの分析手段として受け入れられている。

後にも述べるが結晶構造解析にはたくさんの計算過程があり, それぞれの計算についてプログラムが公表されている。同種の計算についても, 研究者や対象とする結晶の違いによっていくつかのプログラムが開発されている。しかしながら結晶解析を専門としない研究者にとって雑多な計算プログラムを1つ1つ理解しながら使用することは容易なことではなく, また結晶解析を専門とする研究者にとっても各プログラム間のデータ型式の共通性, 互換性があつたほうが便利である。このような事情から, 国内においても15年前ほどから, 個々の計算プログラムをシステム化しようという動きが始まった。日本結晶学会による UNICS (Universal Crystallographic Computation Program System. 桜井敏雄編, 1967) がそ

の例である。最近では直接法と言う解析手段により, 結晶解析を1つの 'black box' として通り抜けようという試みも見られる (MAIN *et al.*, 1974)。この種の傾向は計算機の進歩に負うところが大きいのであるが, 鉱物結晶だけに限定してみても, けい酸塩や硫化鉱物には素直には 'black box' を通過できない超構造とか不整合構造とか言われる構造の結晶が数多くある。しかし今後の解析方法の進歩により 'black box' 化もそれほど遠い先のことでもないであろう。

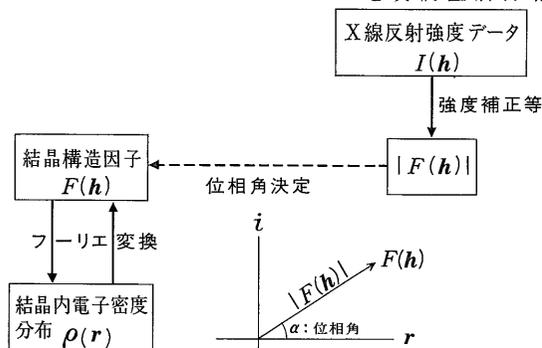
この度, 工業技術院筑波研究センターに FACOM M-200が導入されたのを契機として, 筆者達は特に鉱物結晶を念頭において構造解析計算システムを作ることを計画し, いくつかの基本プログラムがM-200で使用できるように変換ならびに修正作業を行っている。これらのプログラムは多くの結晶学者の努力の成果によるものであり, したがって筆者達の研究目的だけの使用にとどめず, 結晶解析を必要とする研究者諸氏にもぜひ提供したいと考え, この稿を起こした。なお, ここに紹介する一連のプログラムはこれからも改善の余地が充分あることをお断わりしておく。

2. 結晶構造解析のあらすじ

結晶構造解析については, 国内においても仁田勇編 (1959), 齊藤喜彦編 (1965), 桜井敏雄 (1967), 角戸正夫ほか (1978) などの参考書が出版されているので, 以下の記述の詳細についてはこれらの本を参照していただきたい。

結晶はX線によりベクトル h で表わされる回折反射を起こし, この回折斑点は hkl という反射指数で表現できる。普通, 鉱物単結晶の場合, X線源として $CuK\alpha$, $MoK\alpha$ 線等を用いると, 構造解析に使用される回折斑点の数は数百から数千個におよぶ。これらの回折の積分強度データを出発点として結晶内の電子密度分布関数

*鉱床部 **大阪大学産業科学研究所



第1図 X線反射強度データから結晶内電子密度分布を求めるまでの過程

$\rho(\mathbf{r})$, すなわち原子配列に関する情報を求めるのが結晶構造解析である。この概略を第1図に示す。結晶内の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ がわかれば次式により結晶構造因子という複素数で表わされる量 $F(\mathbf{h})$ が求まる。

$$F(\mathbf{h}) = \int_{\text{単格子}} \rho(\mathbf{r}) \exp 2\pi i (\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) V d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

また逆にすべての \mathbf{h} についての $F(\mathbf{h})$ が求められていれば電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} F(\mathbf{h}) \exp (-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.2)$$

と、フーリエ級数の形で求められる。さて第1図からわかるように回折X線の積分強度 $I(\mathbf{h})$ を測定し、その強度に対して実験条件に伴う系統的な補正、結晶形状に伴う吸収効果等の補正を行うと、 $|F(\mathbf{h})|$ という絶対値での形の結晶構造因子を得ることができる。 $F(\mathbf{h})$ は複素数であるため、これを複素平面上にプロットした時の位相角 α がわからなければ $|F(\mathbf{h})|$ を $F(\mathbf{h})$ へと変換でき

ない。この位相角を求める部分が構造解析の主要部であり、これを位相問題と呼んでいる。位相問題を解くために、研究対象とする結晶に応じたいろいろな解決方法が選ばれていく。

もう少し実際に即して述べると、構造解析の作業過程の中には第2図に示した内容がもりこまれている。これを分類すると、1. 観測データの収集と整理、2. 結晶構造因子の位相角決定と構造の精密化、3. 結果の整理、となる。第2図で示した四角わくで囲まれた内容はコンピュータによる処理を必要とする部分である。結晶計算を能率よく行うため、前に述べたシステム化が各研究機関や大学でなされ、例えば大阪大学大型計算機センターでは第1表にあるような結晶計算プログラムがライブラリーとして登録されていて、利用者はサブルーチンの形で使用したいプログラムを呼び出せるようになっている。

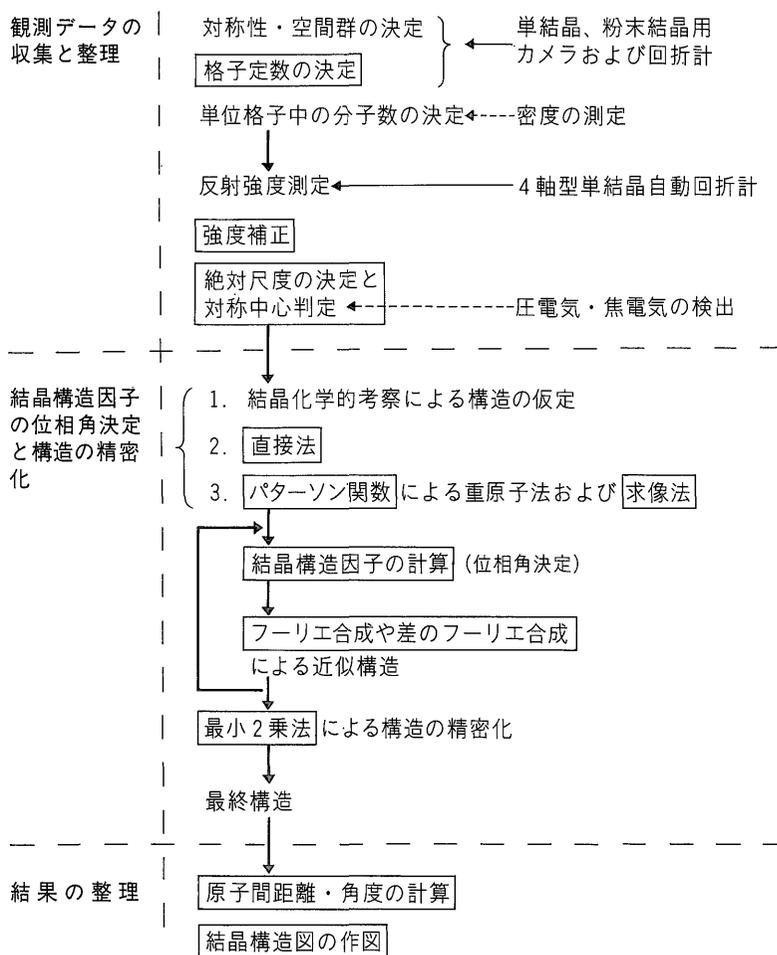
本報告においては第2図の順序に従って、M-200で使用可能となった基本的プログラムの紹介を行う。

3. 観測データの収集と整理

X線回折実験を始める準備段階としては、前もって試料結晶の化学分析、単格子中の分子数決定のための密度測定を行っておく。構造解析に用いる結晶はできるだけ精度の高い回折強度を得るために、小さな均質な単結晶でなければならない。そのサイズの条件は入射ビーム (0.3-1.0 mm ϕ) に完溶すること、吸収や消衰効果が小さくなること、また十分な回折強度をかせげることである。そのためには 0.05-0.50 mm ぐらいのものが最適である。これらの条件を満たすきれいな単結晶を、X線力

第1表 大阪大学大型計算機センターの結晶解析登録プログラム (安岡ほか, 1979)

プログラム	主サブルーチン	内 容
1. RSLC	XRSLC	lattice constants
2. ABCS	ABSCNP	absorption correction
3. MFPA	XMFPA	Patterson and minimum function
4. MULTAN	*	tangent formula with multiple starting point
5. SFFR	XSFFR	structure factor and Fourier
6. RHOMAP	*	subroutines for Fourier synthesis
7. RSSFR-5	XKFR5	structure factor and Fourier
8. GPFR	XGPFRR	general plane Fourier
9. HBLS V	XNBLS	block-diagonal least-squares and Fourier
10. FMLS	XFMLS	full-matrix least-squares and Fourier
11. DAPH	XDAPH	distance, angle, plane, rotation
12. MOLCON	MOLCON	distance, angle, plane, rotation
13. ORTEP	*	thermal-ellipsoid plot
14. POTP	XPOTP	printing of final atomic parameters



第2図 結晶構造解析の作業過程。四角わくで囲んだ項目については、いくつかの計算プログラムが公表されている(飯高洋一, 1965の原図を一部修正して用いた)。

メラワークによりさがし出し、同時に可能な空間群を決定しておく。通常、回折写真だけから一義的に空間群は決まらない。特に対称中心の有無は回折写真からは決まらないので、圧電気・焦電気の検出や後述する Wilson の統計法で決める。また、最近では収束電子線回折によっても結晶点群、空間群が決定できるようになってきている(田中, 1979)。次に単結晶法または粉末結晶法により格子定数を決定する(プログラム:LCLSQ)。反射強度の測定は4軸型単結晶自動回折計により行われる。4軸型自動回折計はミニコンにより制御され、測定データは測定の幾何学的条件や偏光等の補正(L_p 補正)がなされた後、 $|F_o|$ の形で出力される。さらに試料結晶によるX線の吸収補正や消衰効果の見積りをしておく必要がある(プログラム:ACACA)。以上により得られた $|F_o|$ はまだ相対値であるため、構造解析をいわゆる統計法で

進める時は、構造決定のための絶対尺度に変換しなければならない。この際、強度データを Wilson の統計法により処理するので、同時に対称中心の有無判定を行うことが可能である(プログラム:SIGMA)。

3.1 格子定数の決定 プログラム名:LCLSQ (原作 BURNHAM, 1962)

結晶構造を精密に決定するためには、結晶中の原子集団の入れ物に相当する単位格子の大きさ、すなわち格子定数を精密に測定しておかなければならない。またある環境(高温、高圧など)におかれた結晶の物性や環境条件の推定のためにも精密な格子定数の測定が要求されることもある。

ここで扱うプログラムは hkl の指数づけされた回折線に対する θ の多数の測定値から最小2乗法により格子定数を計算する方法である。入力データは粉末回折、単結

晶回折のいずれからでも得られる。最小 2 乗法に用いる観測方程式としては格子面間距離 d_{hkl} の逆数の 2 乗 (Q 値と呼ぶ) を考える。Bragg の回折条件より

$$Q = \left(\frac{1}{d_{hkl}} \right)^2 = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.1)$$

となるので、 θ の値を測定すれば上式からすぐに Q 値が求まる。また一方 $1/d_{hkl}$ は逆格子上的のベクトル hkl の長さに対応するので

$$\frac{1}{d_{hkl}} = |ha^* + kb^* + lc^*| \quad (3.2)$$

ここで a^*, b^*, c^* は逆格子ベクトル。したがって

$$\begin{aligned} Q &= |ha^* + kb^* + lc^*|^2 \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* \\ &\quad + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^* \end{aligned} \quad (3.3)$$

となる。ここで $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ は逆格子定数である。(3.3) 式は三斜晶系の結晶に関する式であるが、他の晶系の場合、逆格子定数の間に特定の関係が付け加わるので(3.3) 式より簡単な形に書ける。もし実験条件に伴う系統誤差関数 $E(\theta)$ がわかれば(3.3)式に $E(\theta)$ を加えた式を用いる。このプログラムでは系統誤差を

$$E(\theta) = \sum_{k=1}^n g_k(\theta) \cdot X_k$$

と表現し、 $g_k(\theta)$ を k 番目の誤差関数、 X_k をその変数としている。また最小 2 乗法で解く時、各観測値に重みの指定を行い、格子が直交軸の場合線型扱い、それ以外は非線型扱いとなる。

3.2 吸収補正 プログラム名: ACACA

(原作 WUENSCH and PREVITT, 1965)

回折 X 線の強度補正の中には、試料結晶の大きさ、形状や構成元素に関係した吸収補正がある。一般に、回折実験に使用する結晶のサイズが大きくなると、この吸収効果の影響を無視できなくなってくる。

X 線の物質による吸収は可視光と同じ原理に従う。第 3 図(a)に示したように厚さ t cm, X 線による線吸収係数 μ (後述) の結晶に強度 I_0 の X 線が入射すると、透過後の強度 I_t は

$$I_t = I_0 e^{-\mu t} \quad (3.4)$$

したがって結晶内のある部分で回折される場合 (第 3 図(b)にも、X 線の通過距離が $t + t'$ で、 $e^{-\mu(t+t')}$ だけ弱められるから、全体で

$$I_t = A \cdot I_0, \quad A = \int_{\text{結晶}} e^{-\mu(t+t')} dv \quad (3.5)$$

となる。なお線吸収係数 μ は

$$\mu = d \sum_i P_i (\mu/\rho)_i \quad (3.6)$$

となる。ここで d は密度、 P_i は各構成元素の重量%,

$(\mu/\rho)_i$ は各構成元素の質量吸収係数で *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III* (1962) に与えられている。また (3.5) 式を単位体積当たりになすと、

$$A = \frac{1}{V} \int_{\text{結晶}} e^{-\mu(t+t')} dv \quad (3.7)$$

となる。計算上、これを小体積の要素 Δv_i に分割するので、次式が得られる。

$$A = \frac{1}{V} \sum_i q_i e^{-\mu(t+t')_i} \quad (q_i \text{ は } \Delta v_i \text{ に相当する重み}) \quad (3.8)$$

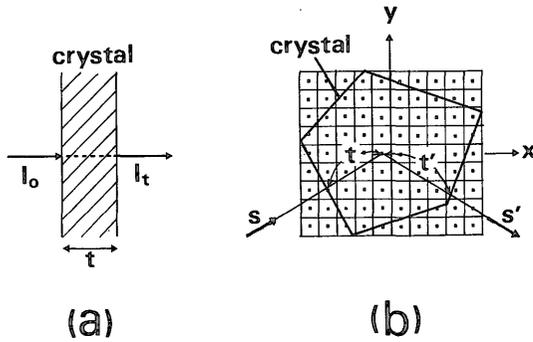
上式による吸収の計算を行う場合、まず結晶の大きさ、形状を調べておかなければならない。プログラムでは凹入角を持たない任意形状の結晶を扱うことができる。まず結晶の外形を顕微鏡により計測したら、結晶のある座標系 (x, y, z) により記載し、すべての境界面を次式で表現しておく。

$$\begin{aligned} f(x, y, z) &= Ax^2 + By^2 + Cz^2 + Dxy \\ &\quad + Eyz + Gzx + Hx + Py + Qz = F \end{aligned} \quad (3.9)$$

そして、第 3 図(b)のように結晶をその記載座標軸に沿う直方体の箱の中に入れて小分割する。(3.7) 式の A を求めるためには各小体積による回折を考え、結晶内全体の和を取るようになるが、計算上は小体積の中心点 (グリッドポイント) にその体積分の重みを持たせ、結晶外部のグリッドポイントで重みを 0 とする。ところでそれぞれの回折条件における X 線の結晶内通過距離 $t + t'$ は結晶外形と入射、回折方向 (s, s') の関係であるから、

(第 3 図(b)), 実際に回折計上で回折を起こした時の結晶位置と回折計座標系との関係を再現する必要がある。そのために、前もって回折座標系 (x', y', z') と結晶形記載座標系 (x, y, z) との関係及び (x', y', z') と結晶軸 (a^*, b^*, c^*) との関係がわかっているなければならない。前者の関係は結晶形を記載する時に調べておく。もし結晶形をはじめから (x', y', z') の座標系で記載すれば後者の関係のみ必要となる。後者の関係はこのプログラムでは BUSING and LEVY (1967) の方法を採用した。この方法では結晶軸 (a^*, b^*, c^*) が **UB** マトリックスと言われる変換マトリックスにより回折座標系 (x', y', z') に変換される。

また筆者達はこのプログラムに、吸収補正の計算の他に、消衰効果の補正に必要な量 γ (COPPENS and HAMILTON, 1970) の計算を追加した。 γ は結晶内の平均透過距離、偏光因子、X 線の波長及び格子体積に関する量である。消衰効果については次回説明の結晶構造の精密化で取扱う。



第3図 結晶によるX線の吸収

- (a) 厚さ t の結晶を透過する場合.
- (b) 結晶内で回折する場合. 結晶を立方体の箱の中に入れ, 小体積に分割する. 入射・反射X線の方向が s, s' , ある1つの小体積中心までの距離を t, t' とする.

3.3 絶対尺度の決定と対称中心判定 プログラム名: SIGMA (原作 芹田, 1967)

実験で求められるデータ $|F_o|$ は, X線源の強度, 試料結晶サイズなどの実験条件によって変わる相対値である. したがって, 絶対尺度を必要とするときは変換しなければならぬ. また, 回折図形から判断できなかった結晶構造の対称中心の有無もある程度判定しておく必要がある. プログラム SIGMA では, Wilson の統計的方法 (WILSON, 1942) を用いて, 絶対尺度の決定, 原子の熱振動の大きさを表わす平均温度因子の決定, Wilson の統計 (WILSON, 1949) を用いて対称中心の有無の判定を行う. 対称中心の有無の判定には規格化構造因子 E の計算が必要であるが, 規格化構造因子 E は直接法による位相角決定にも使用される.

実験で求められるデータ $|F_o|$ と結晶の電子密度関数 $\rho(\mathbf{r})$ には

$$|F_o(\mathbf{h})| = \frac{1}{C} \left| \int_{\text{単位格子}} \rho(\mathbf{r}) \exp 2\pi i (\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right| \quad (3.10)$$

の関係がある. C は, 測定条件により変化する未知定数で, 尺度因子といい, $|F_o|$ を絶対尺度に変換する係数である. 今, 単位格子中に N 個の原子があって, 1 から N までの番号がついているとしよう. l 番目の原子の位置を \mathbf{r}_l , l 番目の原子の電子密度関数を $\rho_l(\mathbf{r})$ とすれば, 単位格子中の電子密度関数は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^N \rho_l(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \quad (3.11)$$

と表わせる. これを (3.10) 式に代入し変形すると,

$$F_o(\mathbf{h}) = \frac{1}{C} \left| \sum_{l=1}^N f_l(|\mathbf{h}|) e^{2\pi i(\mathbf{r}_l, \mathbf{h})} \right| \quad (3.12)$$

$$(\because f_l(|\mathbf{h}|) = \int \rho_l(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{r}_l, \mathbf{h})} d\mathbf{r})$$

となる. $f_l(|\mathbf{h}|)$ は原子構造因子と呼ばれている. 静止しているときの原子構造因子 $f_{l,0}(|\mathbf{h}|)$ はすでに求められており, 熱振動しているときの原子構造因子 $f_l(|\mathbf{h}|)$ と $f_{l,0}(|\mathbf{h}|)$ とは

$$f_l(|\mathbf{h}|) = e^{-B_l \cdot |\mathbf{h}|^2/4} f_{l,0}(|\mathbf{h}|) \quad (3.13)$$

の関係がある. (3.13) 式を (3.12) 式に代入すると,

$$|F_o| = \frac{1}{C} \left| \sum_{l=1}^N f_{l,0}(|\mathbf{h}|) e^{-B_l \cdot |\mathbf{h}|^2/4} \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r}_l, \mathbf{h})} \right| \quad (3.14)$$

となる. どの l に関しても B_l は一般にほぼ等しい値となるから, $B_l = B (l = 1, N)$ とすれば, (3.14) 式は

$$|F_o| = \frac{1}{C} e^{-B \cdot |\mathbf{h}|^2/4} \left| \sum_{l=1}^N f_{l,0}(|\mathbf{h}|) e^{2\pi i(\mathbf{r}_l, \mathbf{h})} \right| \quad (3.15)$$

となる. 両辺を2乗し, 右辺を共役な複素数の積にして展開すれば

$$|F_o(\mathbf{h})|^2 = \frac{1}{C^2} e^{-B \cdot |\mathbf{h}|^2/2} \cdot \left(\sum_{l=1}^N f_l^2 \right) + \sum_{l \neq m} f_l \cdot f_m \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m, \mathbf{h})} \quad (3.16)$$

となる. $|\mathbf{h}|$ の最大値を $0 < h_1 < h_2 < \dots < h_8$ で8分割し, $h_n \leq |h| < h_{n+1}$ となる $|F_o(\mathbf{h})|^2$ だけを集めて平均をとると, 右辺の第2項は互いに打ち消し合い, 第1項のみが残るのであろう. したがって,

$$\langle |F_o(\mathbf{h})|^2 \rangle_{h_n \leq |h| < h_{n+1}} = \frac{1}{C^2} e^{-B \cdot h_n^2/2} \sum_l (f_{l,0}(h_n))^2 \quad (3.17)$$

となる. ただし, $h' = \langle |h| \rangle_{h_n \leq |h| < h_{n+1}}$ である. 両辺の対数をとれば

$$\ln \frac{\langle |F_o(\mathbf{h})|^2 \rangle_{h_n \leq |h| < h_{n+1}}}{\sum_l (f_{l,0}(h_n))^2} = -2 \ln C - \frac{B}{2} h_n'^2 \quad (3.18)$$

となる. B と C だけが未知数であるから, $n = 1, \dots, 8$ についての最小2乗法で平均温度因子 B と尺度因子 C を決めることができる.

規格化構造因子 $E(\mathbf{h})$ は

$$E(\mathbf{h}) = \frac{F(\mathbf{h})}{e^{-B \cdot |\mathbf{h}|^2/4} \sqrt{\sum_l (f_{l,0}(|\mathbf{h}|))^2}} \quad (3.19)$$

と定義されている. これは温度因子や原子構造因子の違いによる影響を測定値から得られた構造因子 F_o よりできるだけ取り去ったもので, 測定構造因子を統計的に扱えるようにしたものである. 反射数が十分多ければ, E の実部・虚部とも正規分布するとの仮定のもとに, 対称中心の有無の判定をおこなう.

$$F(\mathbf{h}) = \sum_i f_{i,0} (|\mathbf{h}|) e^{-B \cdot |\mathbf{h}|^{1/4}} \cdot e^{2\pi i(\mathbf{r}_i, \mathbf{h})} \quad (3.20)$$

であるから、これを(3.19)式に代入すれば

$$E(\mathbf{h}) = \frac{\sum_i f_{i,0} \cos 2\pi(\mathbf{r}_i, \mathbf{h}) + i \sum_i f_{i,0} \sin 2\pi(\mathbf{r}_i, \mathbf{h})}{\sqrt{\sum_i (f_{i,0} (|\mathbf{h}|))^2}} \quad (3.21)$$

となる。対称中心があれば分子の第2項は消えて、

$$E(\mathbf{h}) = \frac{\sum_i f_{i,0} \cos 2\pi(\mathbf{r}_i, \mathbf{h})}{\sqrt{\sum_i f_{i,0}^2}} \quad (3.22)$$

となる。対称中心があると実数項だけになるため、 $|E|$ の分布は1次元の正規分布に近くなる。対称中心がないと実数項と虚数項があるため、 $|E|$ の分布は2次元の正規分布に近くなる。この2つの分布のちがいから対称中心の有無が判定できる。

プログラム SIGMA には直接法による位相角の決定も含まれているが、概略の説明は次回に行う。

4. プログラム使用法¹⁾(I)

4.1 LCLSQ 格子定数の決定(原作 BURNHAM, 1962)

4.1.1 内容

hkl の指数づけができた 2θ 値またはワイセンベルグカメラのフィルム上の観測座標値から最小2乗法により格子定数を決定する。系統誤差関数としては任意指定も含めて9個まで組込むことができる。出力プリントとしては格子定数、逆格子定数、それらの標準偏差、 d 値及び相関マトリックスが得られる。

4.1.2 入力データ

- 1 タイトルカード (18A4)
- 2 コントロールカード (2I1, 1X, I1, 1X, 12I1)
- 3 格子定数の初期値 (6F8.0)
- 4 系統誤差変数の初期値 (9F8.0)
- 5 使用X線の波長 (9F8.0)
- 6 観測データ (3I3, 1X, 2F8.0, 1X, 10I1)
- 7 ブランクカード
- 8 パラメーター選択カード (15I1, 1X, I1)
- 9 ブランクカード

4.1.3 データ内容

- 1 タイトルカード FORMAT (18A4)
任意の英数字。計算出力の標題やメモに使用する。
- 2 コントロールカード FORMAT (2I1, 1X, I1, 1X, 12I1)
KS, I1, IW, NW, NP, KT(1), ..., KT(9), ICH

- KS (結晶系) = 0 : 三斜 = 1 : 単斜 (c)
 = 2 : 単斜 (b) = 3 : 斜方
 = 4 : 菱面体 = 5 : 六方
 = 6 : 正方 = 7 : 立方

II (入力データの型)

- = 0 : 2θ
 = 1 : ワイセンベルグカメラのフィルム上座標値 f
 = 2 : その他の型。ダミーサブルーチン INPUT を使用して、 θ 値に変換する。

IW (重み) 観測値の標準偏差の形で入力する。

- = 0 : 標準偏差はすべて1。
 = 1 : σ_θ (θ はラジアン単位) はサブルーチン WEIGHT で計算される。
 = 2 : σ_θ (θ はラジアン単位) は観測データカードから読み込まれる。

NW: 使用X線波長の個数。 $1 \leq NW \leq 9$ 。

NP: 使用する系統誤差関数の個数。 $0 \leq NP \leq 9$ 。

KT(1), ..., KT(9): 系統誤差関数の使用指定。 $0 \leq KT(i) \leq 5$ 。NP=0 なら0である。

現在、KT(1), KT(2), KT(3)の使用指定を行うと、それぞれ吸収、フィルム収縮、試料の偏心に関する系統誤差関数が使用できる。

ICH(連続計算指定)

- = 0 : 1ジョブにつき1つの結晶格子定数の計算を行う。
 = 1 : 次の結晶データが続く。

3 格子定数の初期値 FORMAT (6F8.0)

P(1), ..., P(6): $a(\text{\AA}), b(\text{\AA}), c(\text{\AA}), \alpha(\text{度}), \beta(\text{度}), \gamma(\text{度})$

4 系統誤差パラメーターの初期値 FORMAT(9F8.0)

P(7), ..., P(15): 系統誤差パラメーター X_1 から X_9 までの初期値。このカードは NP = 0 なら除く。

5 使用X線の波長 FORMAT (9F8.0)

WVL(1), ..., WVL(9): X線の波長 λ_1 から $\lambda_9(\text{\AA})$ 。
 X線の波長は NW 個指定する。

6 観測データ FORMAT (3I3, 1X, 2F8.0, 1X, 10I1)

IX (1, J), IX (2, J), IX (3, J), YQ, W (J), IV, ICT (1), ..., ICT (9)

IX(1, J), IX(2, J), IX(3, J): h, k, l

YQ: 2θ (度) または f (mm) または他の観測値

W(J): σ_θ (ラジアン)。重み指定のためのもの標準偏差。

IW=2 の時に使用する。この時の重みは

$(W_Q)^{1/2} = \lambda^2 / (4\sigma_\theta \sin 2\theta)$ となる。IW = 1 の

1) コントロールカード、データカードの配列例については付録を参照のこと

- 時は W(J) をオプションとして使用できる。
- IV: X 線波長の番号。WVL で指定した 1 ~ 9 のどれかを指定する。
- ICT(1), ..., ICT(9): 系統誤差関数 1 ~ 9 に対してそれぞれ次の意味をもつ。
 = 0 : 誤差関数を使用しない。
 = 1 : 誤差関数を使用する。
- 7 ブランクカード (観測データの終りを示す。なお観測データカードは 200 枚以内である)
- 8 パラメーター選択カード FORMAT(15I1, 1X, I1) KI(1), ..., KI(15), IDC
 KI(1): a^* に対するパラメーターの選択。
 = 0 : このパラメーターを一定値に保つ
 = 1 : このパラメーターを最小 2 乗法により変化させる。
 KI(2): b^* に対するパラメーターの選択。
 上と同じ。KS = 4, 5, 6, 7 の時は 0 である。
 KI(3): c^* に対するパラメーターの選択
 上と同じ。KS = 4, 7 の時は 0 である。
 KI(4): α^* に対するパラメーターの選択。
 上と同じ。KS = 0, 4 以外はすべて 0 である。
 KI(5): β^* に対するパラメーターの選択。
 上と同じ。KS = 0, 2 以外はすべて 0 である。
 KI(6): γ^* に対するパラメーターの選択。
 上と同じ。KS = 0, 1 以外はすべて 0 である。
 KI(7), ..., KI(15): 系統誤差関数パラメーター $X_1 \sim X_9$ に対する選択。
 上と同じ。
 IDC = 0: 逆格子定数と格子定数の両方について定数、シフト量及び誤差が計算される。
 = 1 : 逆格子定数についてのみ計算される。

9 ブランクカード

4.2 ACACA 吸収補正 (原作 WUENSCH and PREVITT, 1965)

4.2.1 内容

任意外形をもつ単結晶に対して、4 軸型自動回折計より得られた構造因子 F_o の吸収補正と消衰効果の補正に必要なデータを出力する。hkl 回折の強度測定時の入射、回折方向の再現は BUSING and LEVY (1967) と同じ方法を用いている。

4.2.2 入力データ

- 1 TITLE (18A4)
 2 MP, MQ, MR, NBF, INC (5I3)
 3 A, B, C, AL, BE, GA, CVOL, WV, ABCO, COSMO (3F7.7, 7F7.4)

- 4 ((CM(I, J), J = 1, 3), I = 1, 3) (9F8.8)
 5 ((OM(I, J), J = 1, 3), I = 1, 3) (9F8.8)
 6 AA, BB, CC, DD, EE, GG, HH, PP, QQ, FF (10F 8.8)
 7 UA, UB, VA, VB, WA, WB (6F8.8)
 8 論理機番 2 のファイルからの F_o データ入力
 IJ, MH, MK, ML, FOB, SG (I3, 3I4, 2F9.3, 67X)

4.2.3 データ内容

- 1 TITLE FORMAT (18A4)
 任意の英数字。計算出力の標題やメモに使用。
 2 MP, MQ, MR, NBF, INC FORMAT (5I3)
 MP, MQ, MR: X, Y, Z 軸に沿う結晶の分割数。
 偶数で最大 26。
 NBF: 結晶の境界面の数。 $1 \leq NB \leq 25$
 INC = 1: 結晶外形が対称心を有する。
 = 2: 結晶外形が対称心を有しない。
 3 A, B, C, AL, BE, GA, CVOL, WV, ABCO, COSMO FORMAT(3F7.7, 7F7.4)
 A, B, C, AL, BE, GA 逆格子定数 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$
 CVOL: 単位格子の体積
 WV: 使用 X 線の波長 λ
 ABCO: : 線吸収係数 μ
 COSMO: $\cos^2 2\theta_M \cdot 2\theta_M$ はモノクロメーターの回折角
 4 ((CM(I, J), J = 1, 3), I = 1, 3) FORMAT(9F8.8)
 CM(I, J): セッティングパラメーター (BUSING and LEVY (1967) の UB マトリックスと同じである)
 4 軸角がすべて 0 の時、逆格子軸に関する回折軸 (XC, YC, ZC) の方向を記述する方向余弦マトリックス。
 YC//X-ray ZC// ω 軸 XC \perp YC かつ \perp ZC で右手系に取る。

	a^*	b^*	c^*
XC	CM(1, 1)	CM(1, 2)	CM(1, 3)
YC	CM(2, 1)	CM(2, 2)	CM(2, 3)
ZC	CM(3, 1)	CM(3, 2)	CM(3, 3)

 5 ((OM(I, J), J = 1, 3), I = 1, 3) FORMAT (9F8.8)
 OM(I, J): 結晶外形記載軸 (X, Y, Z) に関する回折軸
 (X', Y', Z') の方向を記述するマトリックス。
 (X', Y', Z') は上と (XC, YC, ZC) と同じ意味

	X	Y	Z
X'	OM(1, 1)	OM(1, 2)	OM(1, 3)
Y'	OM(2, 1)	OM(2, 2)	OM(2, 3)

Z' OM (3, 1) OM (3, 2) OM (3, 3)
 6 AA, BB, CC, DD, EE, GG, HH, PP, QQ, FF
 FORMAT (10F8.8)

結晶外形の境界面方程式の係数

$$AA \cdot x^2 + BB \cdot y^2 + CC \cdot z^2 + DD \cdot xy + EE \cdot yz + GG \cdot zx + HH \cdot x + PP \cdot y + QQ \cdot z = FF$$

結晶外形の係数は cm 単位で記載し, $FF > 0$ とする. 結晶外形は凸面体で, このカードを NBF 枚続ける.

7 UA, UB, VA, VB, WA, WB FORMAT (6F8.8)
 X, Y, Z 方向に沿う結晶の最小, 最大値 (cm)
 8 IJ, MH, MK, ML, FOB, SG FORMAT (I3, 3I4, 2F9.3, 67X)

IJ: = 1~9 吸収補正を行う反射
 = 0 標準反射. 補正を行わず, 出力もされない.
 = 10 反射データの最後.

MH, MK, ML: h, k, l

FOB, SG: 構造因子 ($|F_o|$) とその誤差 ($\sigma|F_o|$)

F_o データの FORMAT は理学電機関 AFC-5 システムから出力されるものである. 他の F_o データの場合, サブルーチン INHKL の内味を変更して使用する.

4.2.4 ファイルへの出力

F_o データの吸収補正後の値及び消衰効果の補正に必要な値は次の FORMAT により論理機番 3 のファイルへ出力される.

MH, MK, ML, F, SD, BTA, I, IEF, MREJ, TTH, OME, CHI, PHI FORMAT (3I3, 2F8.3, F10.7, 3I3, 4F7.2)

MH, MK, ML: h, k, l

F, SD: $F_o, \sigma F_o$

BTA: 消衰効果補正のための γ 値

(COPPENS and HAMILTON, 1970 を参照)

I: スケールファクターの番号 (すべて 1)

IEF: F_o データの最後のみ 1 で他はすべて 0

MREJ: = 1 $F_o \geq 2\sigma F_o$ のデータ
 = 2 $F_o < 2\sigma F_o$ のデータ

TTH, OME, CHI, PHI: 4 軸角度値 $2\theta, \omega, \chi, \phi$

以上のデータは最小 2 乗法プログラム RFINE (次回に説明) の入力データとなる.

4.3 SIGMA Wilson の統計, Σ_2 表作製(原作 芦田, 1967)

4.3.1 内容

Wilson 統計を行い, 尺度因子と温度因子を求める. 規格化構造因子を計算して, 対称心の有無を判定する. 最後に Σ_2 表を作製する.

4.3.2 入力データ

- 1 NSYS, NCENT, NEPN (3I6)
- 2 TITLE (18A4)
- 3 CELLA, CELLB, CELLC, ALPHA, BETA, GAMMA (6F12.6)
- 4 (NEP(I), I = 1, 6) (6I6)
- 5 NTBL, (NOATOM(I), I = 1, NTBL) (11I6)
- 6 SLMX, EMINL, EMIN, PLIM (4F6.3)
- 7 f-tables (12F6.3)
- 8 F-data (I3, 3I4, 2F9.3, 67X)

4.3.3 データ内容

- 1 NSYS, NCENT, NEPN FORMAT (3I6)
 NSYS: = 1 三斜晶系, = 2 単斜晶系, = 3 斜方晶系
 NCENT: 対称心があれば 1, なければ 0
 NEPN: E をファイル (論理記番 11) に出力するときは 1, しなければ 0.

2 TITLE FORMAT (18A4)

任意の文字, 数字, 計算出力の標題やメモに使用

3 CELLA, CELLB, CELLC, ALPHA, BETA, GAMMA FORMAT (6F12.6)

格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

4 (NEP(I), I = 1, 6) FORMAT (6I6)

消滅則の有無を指定する.

NEP(1): okl に消滅則があれば 1, なければ 0.

NEP(2): hol に消滅則があれば 1, なければ 0.

NEP(3): hko に消滅則があれば 1, なければ 0.

NEP(4): hoo に消滅則があれば 1, なければ 0.

NEP(5): oko に消滅則があれば 1, なければ 0.

NEP(6): ool に消滅則があれば 1, なければ 0.

5 NTBL, (NOATOM(I), I = 1, NTBL) FORMAT (11I6)

NTBL: 原子種の数

NOATOM (I): f-table 中の I 番目の原子種の単位格子内の全原子数. ただし, 複合格子の場合, 底心及び体心では総数の 1/2, 面心ならば 1/4 とする.

6 SLMX, EMINL, EMIN, PLIM FORMAT (4F6.3)

SLMX: $\sin \theta / \lambda$ の最大値. ≤ 0.95

EMINL: これより大きい E だけをファイル (論理記番 11) へ出力する.

EMIN: Σ_2 表を作製する E の最小値.

PLIM: 対称心があるときには PLIM 以下の確率のものを, 対称心がないときには PLIM 以上の偏差値のものを印刷しない. 空白にしておく対称心があれば 0.97, なければ 0.5 と設定される.

7 f -tables (SLAM (J), FTBL (J), J = 1, 21) FORMAT (12F6.3)

原子種 1 個に必ず 4 枚必要である. SLAM(J) が $\sin \theta/\lambda$ を示し, それに対応する f が FTBL (J) である. 各原子種について SLAM と FTBL の組を SLAM = 0 から小さい順にパンチする.

8 F -data IJ, MH, MK, ML, FOB, SIGM FORMAT (I3, 3I4, 2F9.3, 67X) 論理記番10のファイルから入力. データ形式は 1 レコードが 1 データ 100 バイトである. この形式は理学電機機 AFC-5 システムの F . データ出力形式と同じである. NJ: = 0 読み込まれない. ≥ 10 データの最後. これ以外は読み込まれる.

NH, NK, NL: 反射の指数 hkl

FOB: 反射強度 F_{obs}

SIGM: F_{obs} の誤差

4.3.4 ファイルへの出力

規格化構造因子 E は次の FORMAT により論理記番 11 のファイルへ出力される.

NH, NK, NL, E FORMAT (3I5, F8.2)

文 献

青田玉一(1967) SIGMA U, E, Σ_2 の計算. 桜井敏雄編, UNICS, Universal crystallographic computation system (I), 日本結晶学会, p. 43-44.

BURNHAM, C. W. (1962) Lattice constant refinement. *Carnegie Inst. Washington Year Book*, vol. 61, p. 132-135.

BUSING, W. R. and LEVY, H. A. (1967) Angle calculation for 3- and 4-circle X-ray and neutron diffractometers. *Acta Crystallogr.*, vol. 22, p. 457-464.

COPPENS, P. C. and HAMILTON, W. C. (1970) Anisotropic extinction corrections in the Zachariasen approximation. *Acta Crystallogr.*, vol. A26, p. 71-83.

飯高洋一(1965) 9 電子計算機の利用. 齊藤喜彦編, 回折結晶学, 丸善, 東京, p. 361-448.

International Union of Crystallography (1962) *International tables for X-ray crystallography*. vol. III, Kynoch Press, Birmingham, p. 157-200.

角戸正夫・笹田義夫・笠井暢民・青田玉一(1978) X線結晶解析—その理論と実際—. 東京化学同人, 東京, 338p.

MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, J. P. and DECLERCQ, J. P. (1974) *MULTAN74, A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*, Univ. of York.

仁田 勇編(1959) X線結晶学(下). 丸善, 東京, p. 1-416.

齊藤喜彦編(1965) 回折結晶学. 丸善, 東京, 614p

桜井敏雄編(1967) UNICS, Universal crystallographic computation program system (I). 日本結晶学会, 90p.

桜井敏雄(1967) X線結晶解析. 裳華房, 東京, 400p.

田中通義(1979) 収束電子線回折による結晶点群, 空間群の決定. 固体物理, vol. 14, p. 97-106.

WILSON, A. J. C. (1942) Determination of absolute from relative X-ray intensity data. *Nature*, vol. 150, p. 151-152.

——— (1949) The probability distribution of X-ray intensities. *Acta Crystallogr.*, vol. 2, p. 318-321.

WUENSCH, B. J. and PREVITT, C. T. (1965) Corrections for X-ray absorption by a crystal of arbitrary shape. *Zeit. Krist.*, vol. 122, p. 24-59.

安岡則武ほか(1979) 結晶解析, ユニバーサル プログラム システム(改訂版). 大阪大学大型電子計算機センター.

(受付: 1981年4月6日; 受理: 1981年7月1日)

付 録 カードデッキの作成例

1. LCLSQ

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----
//GXXXX JOB A
// EXEC PGM=LCLSQ
//STEPLIB DD DSN=G0364.MINCS.LOAD,DISP=SHR
//FT05F001 DD *

    _DATA_

/*
//FT06F001 DD SYSOUT=A
//

```

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----
1) TEST DATA
2) 2 1
3) 9.79 8.95 5.24 90.0 105.4 90.0
4) 0.70926
5) 8 0 0 34.99 1
6) -8 0 0 34.96 1
7) 10 0 0 44.13 1
8) -10 0 0 44.13 1
9) 0 10 0 46.65 1
10) 0-10 0 46.65 1
11) 0 0 4 32.61 1
12) 0 0 -4 32.59 1
13) 4 0 -4 32.64 1
14) 4 0 4 41.20 1
15) -4 0 4 32.65 1
16) -4 0 -4 41.17 1
17) 0 6 2 32.07 1
18) 0 -6 -2 32.07 1
19) -3 -5 -2 32.90 1
20)
21) 111010
22) 111010
23) 111010
24) 111010
25)

```

2. ACACA

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----
//GXXXX JOB L
// EXEC PGM=ACACA
//STEPLIB DD DSN=G0364.MINCS.LOAD,DISP=SHR
//FT05F001 DD *

    _DATA_

/*
//FT06F001 DD SYSOUT=A
//FT02F001 DD UNIT=TAPE,VOL=SER=000000,DSN=FORTEFILE,
// LABEL=(1,SL,,IN),DISP=OLD,DCB=(RECFM=F,LRECL=100,BLKSIZE=100)
//FT03F001 DD UNIT=USER,DSN=GXXXX.F0.DATA,DISP=OLD
//

```

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----
1) TEST DATA
2) 20 20 20 1 2
3) .18920 .18920 .09593 90. 90. 90. 291.16 .70926 195.1
4) -0.01474-0.18107-0.02670 0.17356 0.00768-0.03798 0.07407-0.05412 0.08392
5) 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0
6) 2066. 1111. 1890. 0. 0. 0. 0. 0. 0. .01
7) -0.0022 0.0022 -0.0030 0.0030 -0.0023 0.0023

```

3. SIGMA

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----
//GXXXX JOB L
// EXEC PGM=SIGM
//STEPLIB DD DSN=G0364.MINCS.LOAD,DISP=SHR
//FT05F001 DD *

```

! DATA !

```

/*
//FT06F001 DD SYSOUT=A
//FT10F001 DD UNIT=TAPE,VDL=SER=000000,DSN=FORFILE,
// LABEL=(1,SL,,IN),DISP=OLD,DCB=(RECFM=F,LRECL=100,BLKSIZE=100)
//FT11F001 DD UNIT=USER,DSN=GXXXX.E.DATA,DISP=OLD
//

```

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----
1)      2      1      1
2) CD-PYROXENE01
3) 9.79374      8.95274      5.24026      90.0      105.397      90.0
4)      1
5)      4      4      4      8      24
6) 0.9      2.5      2.5
7) 0.00 25.00 0.05 24.72 1.00 23.91 0.15 22.68 0.20 21.17 0.25 19.67
8) 0.30 17.84 0.35 16.22 0.40 14.72 0.50 12.17 0.60 10.25 0.70 8.87
9) 0.80 7.91 0.90 7.22 1.00 6.71 1.10 6.29 1.20 5.91 1.30 5.56
10) 1.40 5.22 1.50 4.89
11) 0.00 18.00 0.10 16.93 0.20 14.40 0.30 11.70 0.40 9.61 0.50 8.25
12) 0.60 7.38 0.70 6.75 0.80 6.22 0.90 5.70 1.00 5.18 1.10 4.68
13) 1.30 3.77 1.50 3.03 1.70 2.44 1.90 2.03
14)
15) 0.00 10.00 0.05 9.95 0.10 9.79 0.15 9.54 0.20 9.20 0.25 8.79
16) 0.30 8.33 0.35 7.83 0.40 7.31 0.50 6.26 0.60 5.28 0.70 4.42
17) 0.80 3.71 0.90 3.13 1.00 2.68 1.10 2.33 1.20 2.06 1.30 1.86
18)
19) 0.00 9.00 0.10 7.836 0.20 5.756 0.30 4.068 0.40 2.968 0.50 2.313
20) 0.60 1.934 0.70 1.710 0.80 1.566 0.90 1.462 1.00 1.373 1.10 1.294
21)
22)
23)

```