統計法によるジンケン鉱結晶構造の再決定***

Symbolic Addition Procedure Applied to Zinkenite Structure Determination

武 田 弘 (Hiroshi Takeda)*

堀 内 弘 之 (Hiroyuki Horiuchi)**

1. ま え が き

X線回折線の位相を決定さえできれば、構造解析は直接的に行なわれることはよく知られたことであり、いわゆる phase problem の解決は X線結晶学上の重要な課題であった。1950年代初頭、主に Hauptman & Karle¹⁾により発展させられた、ある反射が正または負の符号を持つ確率を計算してこれを利用する統計法による位相決定の方法は、その当初より、米国地質調査所の Christ, Clark & Evans らの鉱物結晶学者の手により Colemanite²⁾や Meyerhofferite³⁾などの複雑な鉱物の結晶構造決定に先駆的に応用されて来た。その後、1962年頃より Karle & Karle⁴⁾により、その方法中のいわゆる Σ_2 関係式を利用する Symbolic addition 法がさらに発展され、最近、Ardennite⁵⁾, Chalcocite⁶⁾, Axinite⁷⁾などの今まで決定困難であった鉱物や、その他枚挙にいとまのないほど多くの構造決定に有効に適用されて来つつある。

これらの方法は特定の指数を持った反射の間の位相符号の関係を利用する方法であり、数個の反射の記号を与えてやることにより、それより他の反射の符号を統計的手法により決定するものである。

これより以前、Sadanaga & Takeda⁸⁾⁹⁾が、かつて特異な substructure

* 東京大学理学部鉱物学教室および NASA 有人宇宙飛行センター月・地球科学部門

** 東京大学理学部鉱物学教室、現大阪大学産業科学研究所

*** この論文は1968年、大阪大学での第4回結晶解析シンポジウムおよび1969年、日本鉱物学会で公表された。

を持つジンケン鉱 Zinkenite の構造決定において, substructure のフーリエ変換の理論より, Symbolic addition 法とは違ったやり方ではあるが, 数個の反射の符号をさえ与えれば, 全逆空間の符号はそれより導びかれるということを見出し, 利用した。当時, Symbolic addition 法はまだ提出されていなかったが, この位相関係と統計法という所の位相関係との関連が疑問のまま残されていたが, 最近, Σ_2 関係式を使った構造決定を行う機会を得たので, 上のことを念頭においてそのジンケン鉱への適用を試みた。

2. 方法の原理

この方法の原理と電子計算機 プログラムについて詳しく述べる紙面はないし, なかなか難解でもあるが, 実際に構造決定に用いる関係式と, その適用方法は簡単なので, ここで一寸触れておく。

統計法による構造決定では結晶構造因子, F よりも, 統計学的に意味があり便利な normalized structure factor, E という F の式で表わされる量を用いる。 h という指数では,

$$|E_h|^2 = |F_h|^2 / \epsilon \sum_{i=1}^N f_i^2(h) \quad (1)$$

で与えられる。ここで f_i は i 番目原子の原子散乱因子, ϵ は空間群の消滅則に関係した係数で, 消滅する反射がなければ 1 である。いわゆる Hauptman & Karle の Σ_2 関係式によると E の符号を sE と表わすことにすれば, h という指数を持った反射の符号は k と $h-k$ という反射の E の積の k についての和をとったものの符号にほぼ等しく, すなわち

$${}_sE_h = s \sum_k E_k \cdot E_{h-k} \quad (2)$$

その確率は下の式で与えられる。

$$P_+(E_h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h| \sum_k E_k \cdot E_{h-k} \quad (3)$$

ここで P_+ は符号が正になる確率を表わし, σ_n は原子番号 Z に関係した量で,

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N z_j^n$$

で与えられる。例えばジンケン鉱では, $\sigma_2=131398$, $\sigma_3=8373046$ なので,

第1表 Σ_2 関係式の例。 sE_h はその反射の符号を表わし, () 内の指数は対称操作により変換する前の指数。

2 8.0	$E_h=2.80$ (A)				
k	E_k	$h-k$	E_{h-k}	sE_k	sE_{h-k}
6 $\bar{5}$.0	5.37	$\bar{4}$ 13.0	2.61	+(5 1.0)	A (9 4.0)
$\bar{7}$ 11.0	5.11	9 $\bar{3}$.0	2.14	+(4 7.0)	A (3 6.0)
1 11.0	$E_h=2.79$ (B)				
k	E_k	$h-k$	E_{h-k}	sE_k	sE_{h-k}
$\bar{6}$ 5.0	5.37	7 6.0	1.94	+(5 1.0)	B
2 7.1	3.24	$\bar{1}$ 4. $\bar{1}$	1.91	+	+(3 1.1)
$\bar{7}$ 9. $\bar{1}$	3.24	8 2.1	2.96	+(2 7.1)	+
3 6.0	$E_h=2.14$ (A)				
k	E_k	$h-k$	E_{h-k}	sE_k	sE_{h-k}
9 $\bar{2}$. $\bar{1}$	3.24	$\bar{6}$ 8.1	2.25	+(2 7.1)	-(-C)(2 6.1)
9 4.0	$E_h=2.61$ (A)				
k	E_k	$h-k$	E_{h-k}	sE_k	sE_{h-k}
6 $\bar{2}$. $\bar{1}$	2.75	3 6.1	1.49	-C(2 4.1)	D

$E_k \cdot E_{h-k}$ が大きければ $\tanh$ はその和の符号により 1 か -1 に近づくので確率は 1 か 0 に近づく。

実際の手続は第1表に示すように, 1つの h の反射についていくつかの k , $h-k$ の組がある。28.0 のように E の大きなものの組があれば, ほとんど1つの項で 0.99 以上の確率でもって符号がきまる。

具体的には E が 1.2 とか 1.5 以上のすべての反射について, まず確率が 0.92 以上になる Σ_2 関係式をつくる。

最初に構造を記述する原点をきめる符号を与え, E が大きくてよく Σ_2 関係式にあらわれる反射に A, B, C などの記号を与えて, 上記 Σ_2 関係式で確率が 0.98 位以上だと符号や記号をつけて行く。ある時点で記号の符号がきまれば符号になおし, さらに先に進み, 必要あれば再びこのサイクルをくりかえし, 最後にもうある数以上符号がきまらなくなれば打切って, これらの符号を E につけて, フーリエ合成を行う。この図を E map と言い, この図より結晶構造を見つけ出す。

3. 実 験

ここで使用した ジンケン 鉱の結晶構造因子の観測値の一部は Sadanaga & Takeda⁹⁾ により Bridge River, British Columbia, カナダ産の結晶について測定されたものである。この産地産の ジンケン 鉱については Nuffield¹⁰⁾ により詳細な鉱物学的な研究が行われており、試料は桜井欽一博士よりいただいたものである。

この結晶データは非常に弱い diffuse した反射を除けば

a 22.17, c 4.33Å, 六方晶系 $P6_3/m$ 又は $P6_3$ ととれる。

この弱い diffuse した反射については、その後、Wolfsburg, Harz, ドイツ産 (Harvard Museum No. 82369) の結晶について、プリセクションカメラで過度に露出した写真で試みたところ、前にのべたセルの a , c それぞれ 2 倍の

$$a \ 44.18, \ b \ 44.18, \ c \ 8.641\text{Å}, \ \alpha=\beta=90^\circ, \ \gamma=120^\circ$$

のセルの寸法としては六方の格子がとれる。このセルをとった時、この弱い反射は l が奇数のみに現われ、 $(hk \cdot 1)$ プリセクション写真では強度分布は三斜対称を示し、 h と k が両方とも偶数の反射は消滅し (l が偶数の強い反射はこれらの点のみに現われる)、それ以外の格子点間を結んでハチの巣状の散漫散乱が現われる。しかし、この報告では、これらの反射強度は普通の写真撮影では現われない位非常に弱いので、これを考慮に入れないことにして話をすすめる。

さて Sadanaga & Takeda⁹⁾ の報告にあるように、前記六方晶系の $a/2$, $c/2$ のセルをとった時 l が偶数で非常に強い反射と、奇数でほとんど消滅する反射の指数は $h^2 + hk + k^2 = 31n$ を満足し、 $a' = a/\sqrt{31} = 3.98$, $c' = c/2 = 2.16\text{Å}$ のサブセルがとれ、この中に重金属原子がそれぞれ 1 つあることになり、このサブセルはセル中に 31 個存在し、このサブセルと真のセルの関係は幾何学で言う $\{3, 6\}$ [$31\{3, 6\}$] の compound tessellation¹¹⁾ になる。

前に与えられた構造では一般位置にあるセル中の原子は $\text{Pb}_{10}\text{Sb}_{20}\text{S}_{42}$ なので、化学単位の様式が $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ で $Z=10 \sim 10\frac{1}{2}$ とすると $\text{Pb}_{10 \sim 10\frac{1}{2}}, \text{Sb}_{20 \sim 21}, \text{S}_{40 \sim 42}$ となり、電荷のバランスをたもつためには原点をとる 6_3 上の $000, 00\frac{1}{2}$ に金属原子を置かざるを得ず、決定された構造もそのようになっている。

4. 統計法による構造決定

まず前に述べた (1) 式を用い, $|F_0|$ を normalized structure factor $|E|$ になおした。 $|E|$, E^2 および $|E^2-1|$ の平均値と, それらの対称心がある場合, ない場合の理論値を比較すると第 2 表のように, 対称心のある値と一致する。なお, この計算は UNICS¹²⁾ 中の SIGMA-2 プログラムと後述の X-ray System を用いて得られたものである。

第 2 表 対称心存在の有無判定のための $|E|$, E^2 , および $|E^2-1|$ の平均値とその理論値, プログラムシステム X-ray System '67¹³⁾ 中のプログラム DATFIX で計算された。

	$ E $	E^2	$ E^2-1 $
平均値	0.773	1.000	1.040
理論値 centric	0.798	1.000	0.968
acentric	0.886	1.000	0.736

259 の反射のうち, $|E|$ が 1.2 以上の 64 の反射を用い, Σ_2 関係式を使って, 正しい符号を判定する確率の下限は 0.99 とし, 原点を固定するための符号と任意に与えた記号を用い, Symbolic addition 法を行った結果は第 3, 4 表に示されている。

前記二方法の関係や有効性を検討するため, 4 つの Run を行い, それぞれに対し決定された符号の数が各サイクルごとに比較されたが, Run No. 1 のように任意の反射に符号と記号をつけた場合は, 符号のきまった数はごく少い。しかし, Sadanaga & Takeda⁹⁾ の方法により逆空間での対称的な符号分布の独立な組を代表する反射にそれぞれ別々の記号, 符号をつけた場合の試行 (Run No. 2, 3) では 64 中 63 の反射の符号がきまり, そのすべてが前に決定された符号と一致した。

これらの符号決定の計算は, 米国ブルックヘブン研究所の A. L. Bednowitz により書かれ, 東京大学薬学部飯高研究室の市川忠義博士により HITAC 5020E 用書き換えられ, 筆者により六方晶系用につくり換えられた SORT というプログラムを使用した。

以上の方法の他に Σ_2 関係式をつかって自動的に構造決定を行う R. V.

第3表 符号の対称的分布の各グループごとの反射: $hk\cdot l$: について示された, 各試行(Run)ごとに用いられた原点を決める反射と与えられた符号と記号。

	Run No.				1	2	3	4
	h	k	l	E	symbols			
: 51.0:*	5	1	. 0	5.37	C		+	+
	4	7	. 0	5.37	+		+	+
	10	2	. 0**	3.92		+	+	+
	9	8	. 0	2.26		+	+	+
	3	13	. 0	1.82				+
: 12.0:	1	11	. 0	2.79		B	B	B
	7	6	. 0	1.94				B
	7	3	. 0	1.77				B
: 11.0:	2	8	. 0	2.80	A			A
	9	4	. 0	2.61		A	+	A
	3	6	. 0	2.14				A
: 20.1:	2	7	. 1	3.24	B		C	+
	8	2	. 1	2.96	+	+		+
	3	3	. 1	2.89	D			—
	3	1	. 1	1.91				+
	8	4	. 1	1.81				—
: 21.1:	2	4	. 1	2.75		C	—	—C
	5	4	. 1	2.63				C
	2	6	. 1	2.25				—C
	8	1	. 1	2.02				—C
	2	3	. 1	1.77				C
: 11.1:	3	6	. 1	1.49		D		D
	1	5	. 1	1.35			D	

* sublattice reflections

** Σ_1 関係式又は Harker-Kasper の不等式より+と決定

第4表 第3表の符号・記号を用いて行った試行の各サイクルごとに符号の決まった反射の教と、() 内の記号のついた反射数、b は記号の消滅を示す。

Cycle Run No.	Start	1	2	3	4
1	2 (4) C=b	1 (15)	2 (22)	3 (30)	3 (39)
2	3 (4) B=+, C=b	25 A(15) C=-A A=+ A=-	26 A(27) 62 62	23 A(28) 63 62	23 A(30) 63 62
3	6 (3) B=+, D=b C=+ 7 B, D(2)	34 C, D(16) -D=-C D(1) D=+ 7 D(1) D=-	35 C(18) 62 58	35 C(18) 63 59	
4	10 (12) B=+, D=b	24 C, A(26) C=A=+			

Chastain らによるプログラム PHASE¹³⁾ が、筆者も協力して開発しているプログラムシステム X-RAY System '67 に含まれている。伊藤忠電子計算機サービスの岡田・西川両氏の御好意によりこのプログラムをテストする機会を得たので、第3表の Run No. 3 と同じ符号を与え、試行を行った。この方法では最初 generator と称する E の大きい幾つかの反射に先験的に符号を与えておくので、 $1 \cdot 11 \cdot 0$ の B は +, 27.1 の C は + とした。この他の反射も含くめ 15 の反射を generator とし、それより導びかれる符号がお互に一番矛盾なく決まるように符号をつけなおすというやり方でサイクルを重ね、次にこの符号のきまった 15 をもとに E 1.2 以上の反射の符号をきめるというやり方で、やはり、63 の符号をきめ、その符号で E map を計算するまで 4 分少々で人手の入ることなく行われた (CDC 3600)。

最終的に得られた 63 の符号でフーリエ合成を行った E map は第1図に示されている。図中には最終的に決定された構造が線で記入されているが、お

第1図 Σ_2 関係式で決まった63の反射を用いて計算した E map と最終的な構造の比較。一本線は同じ高さの原子を結び、2本線は異った高さの原子を結ぶ。点々のある山は $z=1/4$ にある。

第5表 ジンケン鉱の原子座標と () 内に最後のケタに対して与えられた標準偏差。

Atom	x	y	z^*
PbSb0	0.	0.	0.
PbSb1	0.2009(5)	0.0400(5)	0.75
Sb2	0.4004(4)	0.0555(4)	0.75
Sb3	0.3465(4)	0.2449(4)	0.75
Pb4	0.5359(3)	0.2433(3)	0.25
Sb5	0.5168(4)	0.4084(4)	0.75
S1	0.130(3)	0.116(3)	0.75
S2	0.313(2)	0.029(2)	0.25
S3	0.498(1)	0.081(1)	0.25
S4	0.275(2)	0.171(2)	0.25
S5	0.439(2)	0.315(2)	0.25
S6	0.436(2)	0.181(2)	0.75
S7	0.633(1)	0.231(2)	0.75

* z 座標は c 軸方向のデータが少ないので固定したが、 Pb_3 とすれば $1/4$, $3/4$ よりずれていてよい。

互により一致を示している。

Sadanaga & Takeda の方法により与えられた符号とこの方法で決定された符号はよく一致しており、 E map も前者の最終的なフーリエ合成図とよ

第2図 ジンケン鉱の結晶構造の1部と原子間距離。

く一致していたので、前方法による座標値を出発値としてその精密化を Busing, Martin & Levy の ORFLS プログラムによりフルマトリックス最小二乗法で行った。最終的な座標値とその標準偏差は第5表に示されており、この値を用いて計算した原子間距離は第2図に示されている。これらの計算は米国メリーランド大学化学教室の J. M. Stewart 教授の好意によりプログラムシステム X-ray '63 のテスト計算として行われた。

なお最終の R 値は 380 の反射について 0.18 であり、観測されない反射 26 を除くと 0.16 であった、なお F_o , F_c 対比表は筆者より入手できる。

結果と討論

まず、第3, 4表の結果についてであるが、Sadanaga & Takeda による符号分布の組に関係なく符号、記号をつけた場合は、Run No. 1 のように数個の符号がきまったにすぎない例がある。この符号の組に十分注意を払った場合は試行 No. 2, 3 にみるように非常に能率的に記号はきまるが、極端な場合として、No. 4 のように $|E| > 1.75$ で $\sin \theta / \lambda < 0.3$ の反射すべてについて Sadanaga & Takeda の方法で符号、記号を与えた場合1サイクルで 50 個の符号、記号がきまり、さらに $A=C=+$ という関係がみつかったり。

このプログラムはあまり記号の数が多いと多くの異なった符号の組合せが

出てきて符号のきまりにくい欠点もあるので、Run No. 2, 3 のように各グループの代表反射に1つの記号をつけた方が能率がよい。さらに反射に記号ではなくあらかじめ $C=+$ とかーのように符号を与えておき、1つの反射についての Σ_2 関係式がお互いに矛盾する組合せが少く、しかも多くの符号をきめ得た方が正しい符号だとする方が能率がよい。Run No. 3 では $C=+$ の方が正しい符号と判定された。また Run No. 3 のようにサブ格子の強い反射はすべて+の符号をもつという知識を使いこれらの組にあらかじめすべて+を与えて出発するとなお能率が上る。

さて Symbolic addition 法と Sadanaga & Takeda の方法の比較の問題であるが、その前に substructure のある構造のフーリエ変換より得られる結論である逆空間における符号の対称的分布について説明しておく。

ジンケン鉱にみられるような特殊な substructure を持っている結晶の X 線回折図形では、サブセルの逆格子の周期で強度分布に周期性があり、その周期の単位中にはさらに結晶の空間群の対称操作に従った強度および符号の分布が観察される。

この考えを利用すると、この対称的周期的な符号分布の非対称単位の中のある hkl の符号を例えば A ときめれば、それより対称操作と並進によって他の多くの A という符号をもつグループが導かれる。これを後の議論のため同一記号群に属する反射、また A の系統樹に属する反射ということにする。

この結論と Σ_2 関係式による両立性についての解釈は第3図で説明できる。すなわち、非常に E の値の大きいサブ格子反射が規則的に分布していると、これらの反射とある1つの A と記号をつけた反射との Σ_2 関係式によって、A という記号はサブ格子の逆格子の周期で並進分布する。次に A が原点のまわりに通常6回対称の符号分布をしているが、その各々がまたサブ格子反射によって並進させられるので、結局符号分布の6回対称が並進と組合わされて逆空間における空間群的な分布をする。

次に Symbolic addition 法である反射を A ときめれば、A という記号を持つ反射のグループができ、また B という記号を持ったグループも存在するであろうし、また両者のグループに属するものもでてくる。この方法の特徴は逆空間の E の大きいほとんどの反射は結局のところその Σ_2 関係式で符号について分類すれば、このように A とか B の少数の系統に属してし

第3図 逆空間における符号の対称的分布の Σ_2 関係式による説明。

まうということに他ならない。

この事実は、Sadanaga & Takeda の結論が、前に述べた符号の系統樹の考えと同じ意味のことを言っていることになる。特にジンケン鉱の場合は符号分布が幾何学的に厳密に実現されているので特に明確に示されている。しかし一般的に大きい E をもつサブ格子反射が規則的に分布さえしていれば、 Σ_2 関係式より、その他の弱い超格子反射のうちでも比較的 E の大きい反射については、同じような符号の対称的分布をしていることが期待される。

このような性質はサブ構造をもったものの一般的な特徴であるが、さらに話を一步進めれば、このような何かある subunit がそんなに規則正しくではないが、セル中に分布している構造でも、強度分布の上での周期性はくずれていても、符号分布の上ではなおある程度の規則性がたもたれていることが想像され、このような原因で Symbolic addition 法で比較的少数の符号の系統に分類できることも理解できる。

いづれにしても、サブ構造のある程度顕著にあるものには、ここで行ったような Sadanaga & Takeda による周期的な符号付の方法を考えれば、統計法による構造解析は能率的に進むものと思われる。現在まで決定困難な複雑

な構造の解析を行う時役立つ考えと期待される。

決定された結晶構造は第1図に示すごとく、前に Sadanaga & Takeda により決定されたものと同じであり、その結晶化学的な意義については、他の硫酸鉛物との関係において論じられなければならないので、ここではその簡単な記述のみにとどめておく。真の構造を論ずるには前に述べた真の格子をとった時の奇数層の非常に弱い散漫散乱をも考慮した精密化を行わなければならないが、現時点ではそれは非常に困難な仕事である。

構造は 6₂ 軸と 3 回軸のまわりに 8 配位よりなる Pb と S のパイプが連なり、それにぶら下るように、また両パイプを結ぶように、SbS₃ のピラミッドが附着しているものと解釈できる。Sb のまわりの S の配位は 6 配位であるが、前期ピラミッドの 3 つの Sb-S 距離が近くなっている。また別の見方をすればこのような Sb の 6 配位よりなる方鉛鉱タイプのブロックのジョイントに Pb が存在するとも言える。

サブ格子点上からの金属原子のずれは平均 0.3Å 位であり。同じレベルにある 3 角形の頂点にある金属原子がお互から遠くならうとする方向に動いており、これら金属原子の中間の上下のレベルに S が入って来ている。

最後にこの研究を進めるにあたって終始御指導とはげましをいただいた東京大学鉱物学教室定永両一教授、竹内慶夫助教授、また、プログラムについていろいろ御助言いただいた東京大学薬学部飯高洋一教授、市川忠義博士に深謝いたします。またジンケン鉱の試料をいただいた桜井欽一博士、電子計算機使用の機会を与えられたメリランド大学化学教室 J. M. Stewart 教授、伊藤忠電子計算機サービス岡田・西川両氏に感謝いたします。

(1971 年 1 月 26 日受理)

文 献

- 1) Hauptman, H. & Karle, J. (1953) *Solution of the Phase Problem I.*, A. C. A. Monograph No. 3. Polycrystal Book Service.
- 2) Karle, J., Hauptman, H. & Christ, C. L. (1958) *Acta Cryst.* 11, 757-761.
- 3) Clark, J. R. & Christ, C. L. (1960) *Zeits. Krist.* 114, 343-354.
- 4) Karle, J. & Karle, I. L. (1966) *Acta Cryst.* 21, 849-859.
- 5) Donnay, G. & Allmann, R. (1968) *Acta Cryst.* B24, 845-855.
- 6) Evans, H. T. Jr. (1968) Program of Annual Meetings of GSA, MSA etc., 92, (Abstract).
- 7) Ito, T., Takéuchi, Y., Ozawa, T., Araki, T., Zoltai, T. & Finney, J. J. (1969) *Proc. Japan Acad.*, 45, 490-494.

- 8) Takeda, H. (1961). Doctoral dissertation, Univ. of Tokyo, Japan.
- 9) Sadanaga, R. & Takeda, H. (1964) *Miner. Journ.* 4, 159-171.
- 10) Nuffield, E. W. (1945) *Univ. Toronto studies, Geol. Ser.* No. 50, 49-61.
- 11) Takeda, H. & Donnay, J. D. H. (1965) *Acta Cryst.* 19, 474-474.
- 12) 桜井敏雄編 (1967), 結晶解析ユニバーサル プログラム システム (1), p. 43-44.
- 13) Stewart, J. M. (1967) *X-Ray 67, Program System for X-Ray Crystallography*, Univ. Maryland.