構造解析精密化プログラム ANYBLK

東京大学大学院理学系研究科 井本英夫

Hideo IMOTO: ANYBLK: Program for Structure Refinements

ANYBLK is a program for the refinements of the structural parameters in the single-crystal X-ray analyses. The program is controlled by a text file, containing instructions that can be easily understood. By using the instruction file, various conditions can be imposed on the refinements. The program has a powerful ability in treating rigid bodies: an atom can belong to more than one rigid group. Other related programs that can be used with ANYBLK are also described.

1. はじめに

ここに紹介するプログラムは、10数年前に作り始め、その後、時々必要に応じて、拡張・変更してきた単結晶X線構造解析用のプログラムである。その特徴は、いろいろな種類の条件を設定して構造の精密化ができることで、いわばマニュアル トランスミッションの精密化のプログラムである。

10数年前には、すこし原子数の多い構造の解析だと、普通、ブロック対角化の近似が用いられていた。しかし、構造によっては、異なる原子のパラメータ間に強い相関が予想され、ブロック対角化近似が不適切と考えられる場合もあった。そこで、強い相関がありそうな原子だけをグループにし、大きなブロックで精密化するようなプログラムを作れば、能力の低い計算機でも解析を効率的にできるのではないかと考え、プログラムを作り始めたのが、この ANYBLK の始まりである。つまり、ANYBLK とは any block-division の意味で、原子を任意のグループに分け、それらをブロックとして精密化できるプログラムという意味で命名したものである。その後、計算機が急速に発達し、完全マトリックス法での精密化が容易となったので、このような中途半端な精密化の機能は、実際にはめったに使わなくなったが、ANYBLK という名前はそのまま使い続けている。

ANYBLK を作るにあたって最も気を使ったのは、使いやすさである。私自身が非常にうっかりした間違いをよくする人間なので、そのような人間でも使いやすくなるよう、入力ファイルはできるだけ簡単なもので済むようにしたいと考えた。しかし、いろいろ細かな条件を設定して精密化できてこそ、プログラムを自作する意味があ

るので、さまざまな精密化条件の入力が可能となるようにしなければならない。この2つの矛盾した要求を満たすためには、デフォルトの設定値をファイルに格納しておき、それと異なる部分だけを制御ファイルに入力するという形をとるしかない。ANYBLK における制御ファイルは図1に示すようなもので、ご覧のとおり、何を設定しているのかは見るだけでほぼわかり、入力ミスの起こりにくいものとなっていると思う。ただし、このためプログラムの機能の拡張がやや面倒になってしまっている。なお、この制御ファイルの書式は、SHELXS プログラムの入力ファイルと部分的に似ているが、ANYBLK を作り始めたころ私は SHELXS プログラムを知らず、この書式はそれとは無関係に作ったものである。

本プログラムは、現在、Windows 用 DEC Fortran でコンパイルし、Windows NT, Windows 95 のコンソールウィンドウで使用している。ソースコードは FORTRAN77 の規格にほぼ完全にしがたっており、入出力は単純なテキストファイルの入出力と標準出力への出力だけなので、他のシステムに移植することは容易であるが、若干の手直しを必要とする。^{脚注1} 本プログラムは、非営利的な学術的利用に限り、ソースコードも含めて公開する。

2. どのような精密化ができるか

ANYBLK は、通常の最小二乗法 (Gauss-Newton 法) によって、構造精密化を行うプログラムである。特徴的な

脚注1 例えば、コマンドラインのパラメータを取り込むルーチンは、コンパイラによって名前、形式が違っているので書き直す必要がある。また、デフォルト値を記録したファイルの名前をパスを含めてプログラム中に書き込んであるので、これをシステムごとに設定する必要がある。

ことは、かなり自由に束縛条件を設定できることである(ここでいう束縛条件は、constrainと呼ばれる厳格な束縛条件で、restrainと呼ばれる弾力性のある束縛条件ではない)。内部的には、構造解析で精密化の対象となるほとんどすべてのパラメータ(座標、温度因子、占有率など)について、それぞれ独立なパラメータとして取り扱うこともできるし、他のパラメータの従属的なパラメータとして取り扱うこともできるように、データ構造を作っている。この結果、線形ならばどのような束縛条件でも設定できるようになっており、その指定も簡単である。例えば、ある臭素原子が、Br1, Br2, Br3の3つのサイトにディスオーダーしていて、これら3つのサイトの占有率の和が1であるという条件のもとで各占有率を精密化したい場合、Br3の占有率を、Br1の占有率とBr2の占有率の従属変数と見て、次のような関係式を入力すればよい。

$$\text{Br3:ocp} = 1.0 - \text{Br1:ocp} - \text{Br2:ocp}$$

この例では、各独立変数にかかる係数は1であるが、それ以外の設定もできる。例えば、(x, 2x, z)という特殊位置にMo原子があるとすると、

$$\text{Mo:y} = 2.0 * \text{Mo:x}$$

という条件を入れて精密化すればよい。(当然、Mo:x = 0.5 * Mo:yという条件でも同じ結果となる。)

非線形の従属関係については一般的な設定はできないが、剛体近似の束縛条件が使えるようになっている。ANYBLKにおける剛体近似は普通にはない特徴が2つある。まず第1に、1個の原子が複数の剛体に属することができるようになっている。第2に、3次元的に回転・移動するという自由度の中で精密化することもできるが、そのほかに、指定したベクトルを軸とする回転のみ、あるいは、指定したベクトル方向の平行移動のみに、剛体の自由度を縛ることができる。これらの特徴を組み合わせることにより、さまざまな幾何的束縛条件のもとでの精密化が可能となる。例えば、ヒドラジン H_2NNH_2 を精密化する場合を考える。その際、結合距離・結合角は固定し、全体の位置・方向および2面体角H-N-N-Hのみを精密化したいとする。この場合、6原子全部を含む剛体と、右側の2個のHだけからなる剛体の2つの剛体を考え、前者はすべての自由度を持ち、後者はN-Nを結ぶベクトルを軸とする回転のみの自由度を持つという設定をすればよい。この機能を使うにあたって、最大の困難は、剛体中の各原子の初期値を正しく計算しなければならないことである。私は、水素位置決定プログラムを流用して、この計算を行っているが、あまり容易ではない。

1個の原子が複数の剛体に含まれるという設定は異様な感じがするが、具体的な計算法は次のようになっている。まず、各剛体のパラメータの変化は微小回転と微小な平行移動からなっているから、 $|F_o|$ に与える効果は線形と見なすことができるとする。したがって、通常の最小2

乗法にしたがって各剛体のパラメータの変化量を決定できる。ここまでの計算は、剛体を定義する順序に依存しない。次に、各剛体が決定された変化量だけ回転・移動した場合、それに伴って各原子の座標がどのようになるかを、剛体が定義された順序で厳密に計算していく。^{脚注2} この部分は、剛体が定義された順序によって結果が異なるが、最終的に収束すれば、各剛体のパラメータの変化量がゼロとなるため、収束値には剛体を定義する順序は影響を与えないと考えられる。

ANYBLKの持つ機能の中で、他の精密化プログラムにはあまり見られないものとして、merohedralあるいはpseudomerohedral 双晶^{脚注3}の精密化がある。これらの双晶では、観測される反射強度は複数のドメインからの反射強度の和となっている。例えば、対称心のない結晶構造をもち、互いに裏返しの構造となっている2つのドメインからなっている双晶の場合、一方のドメインの hkl の反射と他方のドメインの $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ の反射とが重なって観測される。ANYBLKでは、第1のドメインの体積と第2のドメインの体積の比を精密化のパラメータに含めることができるようになっている。ANYBLKではさらに多くのドメインからなる双晶でも取り扱うことができ、どのような指数の反射のセットが重なって観測されるかを、 h, k, l を用いて、対称操作の入力と同じような形式で入力することで、これらの体積比を含めた精密化ができる。^{脚注4}

その他の機能としては次のようなものがある。

試謬法：原子団を3次元的に平行移動させていって、どこで R 値が最低となるかを調べ、最低となったところを初期値として最小2乗法を行うことができる。独立な重原子が1個なら、この方法でその重原子の位置を決める

脚注2 任意のベクトルを軸とする回転によって任意の点の座標がどのように動くかを、結晶座標系で表現すると次のようになる。以下、Einsteinの規約によるテンソルの和の略記法を使うものとする。

a_j ($j = 1..3$) を格子ベクトルとすると、任意のベクトル $w = w^i a_i$ を軸とする微小角 $d\theta$ の回転角、および、有限の回転角 θ の回転によって、位置ベクトル $x = x^i a_i$ で表される点の移動量は、それぞれ、 $dx = v d\theta$, $\Delta x = (\cos\theta - 1)u + v\sin\theta$ となる。ただし、簡単のため x の原点は回転軸上にとるものとする。結晶座標系では、 u, v の第 l 成分 u^l, v^l ($l = 1..3$) が次のように複雑な式になる。

$$v^l = (V/w) e_{ijk} w^k g^{lj} x^i, \quad u^l = \delta_{il} x^i - (w^l/w^2) g_{ij} w^j x^i$$

ただし、 $g_{ij} = a_i \cdot a_j$, $g^{ij} = a^i \cdot a^j$ (a^i, a^j は逆格子ベクトル)、 $w = |w| = g_{ij} w^i w^j$, V は格子体積である。また、 e_{ijk} は、 ijk が123の偶置換ならば+1、奇置換ならば-1、いずれか2つが等しければ0である。

脚注3 日本結晶学会誌 **39**, 387 (1997) のクリスタリットに説明がある。

脚注4 この機能は、対称心の有無、精密化の対象が $|F_o|$ か $|F_o|^2$ か、消衰効果を含めるかどうか、などの条件の違いに応じてプログラムの異なった部分が使われる。したがって、プログラムにバグが残りがちだが、使用機会が少ないため十分な検証はまだできていない。

ことにより、初期位相の決定が可能となる。また、だいたい構造が決まったが、見つからない溶媒がまだどこかにあるかもしれないといった場合に、この方法で探すこともできる。

反射データ：入力反射データに応じて $|F_o|$ あるいは $|F_o|^2$ を用いた最小2乗法となる。

縮小因子・変数量上限値：各パラメータごとに縮小因子（ダンピング ファクター）と変数量の上限値を設定できるようになっている。

Marquardt 法¹⁾：精密化の初期段階の効率化のために Marquardt 法を用いた精密化ができる。ただし、現在のところ、Marquardt 法の λ パラメータを自動調節するような機能はない。

消衰効果：等方的な消衰効果の補正ができる。少しずつ違う4通りの方法が可能となっているが、通常は、Zachariasen によって提案された方法を用いている。²⁾

3. 何が出力されるか

精密化の結果に基づいてさまざまな出力が可能であるが、いずれも指定したファイルに出力することができ、出力ごとに異なるファイルを設定することもできる。また、原子座標や構造因子の出力は、制御ファイルでフォーマットを設定するが、単に数値の欄幅や、小数点以下の桁数だけではなく、出力する項目や、その順序をコントロールできる。また、これらの出力は、何回でも指定でき、プログラムを1回走らせるだけで、いくつかの形式で出力することができる。また、原子座標、原子間距離・角度に関しては、CIF フォーマットの出力もできる。

原子間距離・角度の出力は、各原子に半径を割り当て、原子間距離が半径の和より小さいものだけを出力する方式である。距離・角度の標準偏差の計算は、パラメータ間の相関を完全に取り込んだ計算を行っており、他のパラメータの従属変数であるような座標を持つ原子や、剛体中の原子に関しても距離、角度の正確な標準偏差を計算している。^{脚注5} したがって、同じ剛体にだけ属する原子の間の距離や角度を計算するとその標準偏差はゼロとなる。

このほかに、パラメータ間の相関係数、異方性温度因子で精密化された原子の温度因子の固有値、フーリエ合成・差合成用に必要な構造因子等のデータ、強い反射強度をもつ反射の強度順のリスト、反射データのさまざまな統計などを、指定にしたがって出力することができる。

4. 制御ファイル

精密化の条件を設定するために必要な入力ファイルの例を図1に示す。ファイルは、ピリオッドを含む特別な文字列で区切られ、大きく3つのブロックに分かれている。最初のブロック（図1の①）で対称性、原子座標の

初期値、反射データなどを読み込み、第2のブロック（図1の②）で精密化の条件を設定する。最後のブロック（図1の③）でどんな出力をするかを設定する。これ

```

Indium silicophosphate (prpd by T. K.)
detail file=detail.out
cell 8.5149 8.5149 7.7481 90.0 90.0 120.0
symmetry lattice=p inversion=yes
  x,y,z; -y,x-y,z; -x+y,-x,z
  -x,-y,0.5+z; y,-x+y,0.5+z; x-y,x,0.5+z
kind.of.atoms In, Si, P, O
atomic.parameters file=apin.dat type=SHELXS
reflection file=.FoSq.dat TYPE=FREE FoSq=yes,
  focut=-10.0 E.type=4
.....
refinement cycle =30, imaginary=yes, final.move=no
block.division primary.div=full.matrix
movparam extinc # Extinction parameter refined.
anisotropic all
isotropic O1
fixparam In:x, In:y, Si:x, Si:y, P:z, O1:y, O1:z,
  O2:z, O4:z, In:b13, In:b23, Si:b13, Si:b23
P:b13, P:b23, O2:b13, O2:b23, O4:b13, O4:b23
relation # temp facrtor on the 3-fold axis
  In:b22=In:b11; In:b12=0.5*In:b11
  Si:b22=Si:b11; Si:b12=0.5*Si:b11
DAMPING
  * 0.8 all:xyz
  * 0.8 all:allB
  * 0.8 SCALNG extinc
  * 0.8 all:ocp
correlation minimum=0.4
fourier file=forFour.dat
GO.....
out.ap type=SHELXS file=apout.dat
out.ap type=ORTEP file=apOrtep.dat
out.ap type=cif. file=cif_ap.dat
bond type=multi, O=1.0, In=1.5, P=1.0, Si=1.0
bond type=cif. file=cif_bond.dat
fo.analys
strongest
FOFC.table file=FOFcTabl.dat
  title=Indium Silicophosphate
  header=yes, diff=no, sigma=yes, F.width=6
  column=3, page.length=59, top.margin=0
  left.margin=0, right.margin=0
END.....

```

図1 ANYBLKの制御ファイルの例。'#より右側はコメントとみなされる。(Example of the control file of ANYBLK)

脚注5 この計算は、プログラム上はかなりやっかいである。1つの角度は3原子、すなわち、9個の座標に依存しているため、角度の分散は45個の分散・共分散の値に依存する。また、計算に関わる原子の座標が他の多くのパラメータに依存していたり、原子が複数の剛体に含まれていたりすればさらに多くの分散・共分散の値に依存する。本プログラムでは、たとえば角度の計算をする場合、2つの原子間ベクトルのなす角の計算に問題を変換するという方針で計算している。すなわち、2つの原子間ベクトルを構成する6個のパラメータの分散・共分散を、独立変数の分散・共分散から計算し（この段階で対称操作による分散・共分散の変換も行う）、それを用いて、角度の分散を計算するという2段階の方法をとっている。また、角度の計算にあたって、通常、教科書に書かれている方法、すなわち、余弦定理を用いて角度の余弦を計算し、余弦の値から角度を計算する方法は、角度が0°および180°に近くなると、分散の計算において、ゼロ割りの計算が起これば、使えない。このため、2つのベクトル u , v 間の角度を計算するのに次のような方法を採用している。(1) u , v の長さを1に正規化する。(2) もし、 u , v 間の角度が90°以上なら、 u と $-v$ の間の角度を計算することにする。(3) 弦と弧の長さの関係式 $2\sin(\theta/2) = |u-v|$ を用いて、角度 θ を計算する。この方法は、ベクトルの正規化と角度による場合分けがあり、プログラム上は不利に見えるが、桁落ち、ゼロ割りの対策が不要で、かえって有利である。

ら3つのブロックは、それぞれ、さらにいくつかのサブブロックから成っており、各サブブロックは行頭から始まるキーワード（最初の4文字で判定）で見分けられる。たとえば、anisotropic はanis でも、anisan でもよい。このサブブロックの形式は、make ユーティリティで使われるmakefileの形式を少しまねたものである。サブブロックの中で、いろいろな設定をフリーフォーマットで行う。

プログラムは、これらのデータを最初に全部読み込むのではなく、各サブブロックごとに読み込んで、設定、あるいは、実行を行う。例えば、次のような設定をする、C9以外の全原子が異方性、C9だけは等方性となる。

anisotropic all

isotropic C9

これを逆の順序で入力すると、全原子が異方性となってしまう。このように、制御ファイルは、ANYBLKをどのように動かしていくかを順次指定していくものである(ORTEPも同じ発想である)。大げさにいうと、ANYBLKはインタープリタ型の構造解析用プログラム言語で、制御ファイルはその言語で書かれたプログラムである。

5. 関連プログラム

結晶構造の解析には、精密化以外にさまざまなプログラムが必要となってくる。筆者らは以下のようなプログラムを作り、使っている。これらについてはマニュアルも整備されていないが、利用希望者にはANYBLKと同じ条件で公開する。

PREPARE : 理学電機のAFC5R.DATなどのファイルから、 $|F_o|^2$ のファイルを作るプログラム。 p -factorの計算、decay補正(線形のみ)も行う。(FORTRAN77)

PSISQ : ψ -scanのデータを用いて、 $|F_o|^2$ データの吸収補正を行う。³⁾使用する ψ -scanのデータは1反射のみ。柘植清志氏^{脚注6}との共同製作。(FORTRAN77)

EQVRFL : 等価反射の平均化プログラム。各反射の標準偏差に基づいた重み付き平均化のほか

に、等価な反射が多数ある場合に、それらの等価反射の $|F_o|^2$ の統計的なばらつきから、その反射の標準偏差を計算する機能もある。(FORTRAN77)

fourier : フーリエ合成プログラム。フーリエ合成が終わったあとで、ピークを走査し、見つかったピークをガウシアンでフィットさせ、ピークの位置と高さを推定する機能を持つ。ガウシアンによるフィッティングに失敗した場合は、2次関数でフィットさせる。見つかったピークと近接する原子との距離を、ピークごとにリストにした、コンパクトな出力をする。花輪雅史氏^{脚注7}との共同製作。(C)

hydrogen : 水素原子位置の計算プログラム。(C++)

なお、ANYBLKおよび上記関係プログラムを使われた方は井本までご連絡下さい。

文 献

- 1) 中川 徹, 小柳義夫: 「最小二乗法による実験データ解析」, § 5.3, 東京大学出版会 (1982).
- 2) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **23**, 558 (1967).
- 3) A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.* **A24**, 351 (1968).

プロフィール

井本英夫 Hideo IMOTO

東京大学大学院理学系研究科化学専攻,

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo,

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan, 113-0033

TEL. 03-5841-4361

2000年2月より宇都宮大学工学部応用化学学科に転勤の予定。

e-mail : imoto@chem.s.u-tokyo.ac.jp

最終学歴: 1977年 東京大学大学院理学系研究科博士課程

専門分野: 無機合成化学, 無機構造化学

現在の研究テーマ: 無機固体化合物の合成と結晶構造

趣味: 山歩き

脚注6 現在, 国立岡崎共同研究機構 分子科学研究所 錯体研究施設

脚注7 現在, 東京大学物性研究所