電子計算機による分子性結晶の生成実験*

——包接化合物をなす物質の選択への応用——

久 谷 邦 夫***・西 村 肇**

東京大学工学部 化学工学科**

緒 言

最近では環境問題が次第に深刻化してゆく中で、汚染物質の除去やリサイクル・システムの方法などの諸問題に対して、工業的にのみならず社会的にも、分離システムの完備化が、さらに強い要請となってきた。

このような理由のために、分離システムはきわめて重要なものであるが、しかし、従来のこの分野における研究は、個々の分離方式や分離物質系についての実験や解析がほとんどであることなどのように、いわば探究的なものばかりであり、したがって分離プロセスの工業化の過程においても、それらの実験や解析で提供されたデータを逐一検討して、評価し選択するという方法を余儀なくされている。その結果統一的な尺度でプロセスの評価、選択をするという面が欠けていた。これに対し今後は分子レベルの基礎的知見から出発して、プロセス選択に至るといふ規範的な方向で研究を進めることが必要であろう。第3成分を添加して分離を行う包接晶析操作においても、第3成分の選択を統一的、規範的に行う方法論が必要になる。本研究はそのような研究の第一歩として、分子レベルの知見をもとにし、電子計算機のシミュレーションの方法を用いて分子性結晶の生成実験を行う組織的な方法を研究したものである。この実験によって得られた知見は、ある分子種が目的成分物質と包接化合物を作るかどうかを判断するのに有用な資料を与えるものと考えられる。本研究の特徴は、結晶解析などで用いられる空間群理論を、包接化合物を意識した分子性結晶の規範的な空間配列に応用した点、最適化の手法を結晶格子の結合エネルギーの安定化に適用し、安定な結晶構造を見いだす点にある。これらの手法は、いずれも大型電子計算機の駆使によって、はじめて現実的に可能となったものである。

本稿では、例として尿素を対象に行った計算の結果が実験的事実と良好な一致を示したので報告する。

1. 従 来 の 研 究

包接化合物の研究は、数少ないながら古くから行われてきた。その典型的な例としては、尿素アダクト、コリン酸、ヒドロキノクラスレートなどが挙げられる。しかし、近年電子計算機の普及によってX線結晶学が飛躍的な発展を遂げ、以前にはおよびもつかなかったような複雑な分子構造や精密な構造パラメータの決定が可能になるにつれて、包接化合物についても数多くの研究がなされ、多数の包接化現象の存在が知られるようになった。しかも、包接化現象が多くの基礎的、応用的な分野において、きわめて重要な役割を果たしていることが理解され、特に最近、新たな方面からの脚光をも浴びつつあるものである^{1,5)}。

しかしこれらの研究も、やはりそのほとんどが実際の結晶を解析するという探究的な方法によるものであって、包接化合物による分離のためには、既存の実験結果の内より逐一検討して用いることが必須である。その中であってわずかに、理論的基礎から出発していて規範的と言える研究には、Kitaigorodskyがvan der Waals結晶について最密パッキングの理論を展開しているもの³⁾、および、Paulingらによる蛋白質分子のポリペプチド鎖の配列の研究⁴⁾が存在するのみである。そして、これらについても、後者が分離プロセスに使えないこと、また前者は添加成分の選択に供されるような工学的体裁をなしておらず、その後もそれにあたる研究は見受けられないようである。

2. 包接化合物の解析

包接化合物とはかなり広い概念であって、その分類のしかたも多いが⁵⁾、ここでは、包接をする分子(Host molecule)が分子性結晶をなす場合について、次のような視点で分類することにする。

(i) van der Waals結合による結晶

* <Generation of Molecular Crystals by Computer Simulation—Application for selection of clathrate forming compound—>

Received on December 13, 1972

化学工学協会第37年会(名古屋, 1972年4月)にて研究発表

** Hazime Nisimura (正会員) Dept. of Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan

*** Kunio Hisatani (正会員) 旭化成工業(株) Asahi Kasei Kogyo Co., Ltd., Fuji, Japan

Fig. 1 Unit cell as the generating element of molecular crystal

Table 1 Lattice parameter

Crystal system	Lattice parameter					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
Triclinic	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\pi/2$	β	$\pi/2$
Monoclinic	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\pi/2$	$n/2$	$\pi/2$
Orthorhombic	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\pi/2$	$n/2$	$\pi/2$
Tetragonal	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
Cubic	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
Rhombohedral	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	α	α	α
Hexagonal	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	$\pi/2$	$\pi/2$	$2\pi/3$

(ii) 水素結合による結晶

このうち (i) については、その規範的な結晶配列生成が Kitaigorodsky の研究で、ほぼカバーされていると考えられるので、ここでは (ii) の場合について解析を行う。

host molecule と包接される分子 (Guest molecule) との間に働く力は、van der Waals 力と考えられ、これは水素結合の結合力に比して弱く、かつ方向性もないために、host molecule どうしが水素結合をする結晶の場合には、host molecule-guest molecule 間の相互作用が結晶の配列格子を乱す効果を無視することができる。

したがって、包接化合物の生成自由エネルギー

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

において、host molecule の結晶格子の形が保持されることにより、このエントロピー変化 ΔS は guest molecule にのみ関係する。故に水素結合による包接結晶格子構造の生成においては、host molecule の性質のみを考慮して計算を実行すれば十分である。guest molecule との関係に対する要請は、host molecule についての計算結果である包接格子構造と guest molecule の物性との適合性として生ずるものと考えられる。

3. 計算の概要

本研究における計算は、次のような三つのステップによって進められる。

[ステップ-I] 空間群理論による結晶配列生成

X線結晶学などで用いられている空間群の理論を応用して、host molecule の空間的配列を生成する。空間群を

一つ与えれば、それに含まれる空間群変換操作の組が定まり、ある分子に対してその操作を次々と実行することによって空間的な分子配列を決定することができる。

[ステップ-II] 結晶の結合エネルギー評価

ステップ-I で得られた空間的分子配列について、水素結合の結合エネルギーを算出する。ここでは、3・2に述べるとような Pauling らの方法を用いて行う。

[ステップ-III] 最適化段階

次のものを、その順序に段階的に変化させて取捨選択をし、最終的な第3成分の選定に至る。

(イ) 結晶格子の形状や大きさに関する政策パラメータ (Host molecule の回転、並進、格子定数についてのものをとる)

(ロ) 空間群

(ハ) host molecule

(イ) および (ロ) における選択の基準は、結晶の結合の安定性であり、(ハ) においては、形状、大きさに関しての guest molecule との適合性、およびコスト、安全性などの各種工学的条件である。

次に、前記の各ステップの基礎となる理論について述べる。

3・1 空間群変換操作^{2,3)}

空間群とは、点群と並進群を組み合わせて作られる変換群であって、その要素である空間群変換操作は並進を表すベクトルと、広義の回転 (すなわち、恒等、反転、回転、鏡映などの変換操作) を表す行列との組み合わせで表現できる。

空間群変換操作の例 たとえば、空間群 $P4_2m$ の要素を幾つか列挙する。ただし、[] 内はすべて格子単位である。

$$2_1^*[x, 1/4, 0], \quad 2_1^*[1/4, y, 0],$$

$$m^{xy}[x, 1/2-x, z], \quad b^{xy}[x, x, z]$$

ここに、 $2_1^*[x, 1/4, 0]$ は x 軸に平行な直線 $[y=1/4, z=0]$ の回りに $180^\circ (=360^\circ/2)$ だけ回転させ、しかる後に $1/2a$ だけ並進させる操作である。 2_1^* も同様である。 $m^{xy}[x, 1/2-x, z]$ は、平面 $[x+y=1/2]$ について鏡映する操作であり、 $b^{xy}[x, x, z]$ は平面 $[x-y=0]$ について鏡映した後に並進 $1/2b$ を行うものである。ここに上つき添字は座標軸に対する位置を示すもので、たとえば、 x ならば x 軸と平行な直線か x 軸に垂直な平面を表す。 xy は直線 $x-y=0$ に平行な直線か垂直な平面、 $x\bar{y}$ は直線 $x+y=0$ に平行な直線か垂直な平面を表す。

並進ベクトルの表現

結晶系の並進ベクトル a, b, c のうち、 a を x 軸上の正の向きにとり、 b を xy 平面上にとるような、Fig. 1 のごとき直交座標系をとれば、Table 1 のごとき 7 晶系における各並進ベクトルは次のようになる。

$$a = \begin{bmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} b \cos \gamma \\ b \sin \gamma \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$c = \begin{bmatrix} c \cos \beta \\ c \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \gamma} \\ c \frac{1}{\sin \gamma} \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)} \end{bmatrix}$$

広義の回転の行列表現 広義の回転は Euler の角などを用いて行列に表現することができる。幾つかの例によって示せば、以下のようになる。

i) 恒等変換 E

ii) 反転変換 $I = -E$

iii) x 軸に平行な直線のまわりの 180° の回転

$$C_2^x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

iv) y 軸に垂直な平面による鏡映

$$\sigma^y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

v) z 軸に平行な直線のまわりの 60° の回転

$$C_3^z = \begin{bmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

vi) 直線 ($x=-y=-z$) のまわりの 120° の回転

$$C_3^{\bar{1}} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

空間群変換操作の演算方法 以上のようなベクトル、および行列を組み合わせて使用すれば、空間群変換操作が実現される。並進ベクトルを t 、広義回転の行列を P 、およびその回転に随伴する点、軸、平面上の任意の位置ベクトルを r として、空間群変換操作を $(P|r|t)$ と表す。位置ベクトル x を有する点にこの操作をさせることは、次のような演算を行うことである。

$$(P|r|t) \cdot x = P(x-r) + r + t \quad (2)$$

この演算によって、点 x は新たに点 $(P|r|t) \cdot x$ に変換される。ただし、行列 P は原点のまわりの回転であるから、これを作用させる前に、ベクトル r によって回転の中心を原点まで平行移動させているのである。

同様に、ある分子を他の位置に移すことができる。これを例題によって示す。

〈例題〉水素を考えない尿素分子に対して変換操作 $b^{xy}[x, 1-x, z]$ を実行せよ。ただし、次のものは与えられている。単位は $\text{\AA}$ である。

$$(x_C, x_O, x_{N_1}, x_{N_2}) = \begin{bmatrix} -1.1 & 0.0 & -1.7 & -1.7 \\ 3.5 & 4.1 & 3.1 & 3.1 \\ 0.0 & 0.0 & 1.1 & -1.1 \end{bmatrix}$$

(a) For normal state with X and Y separated by the distance d_0

(b) For stretched state with X and Y separated by the distance $d_0 + \Delta d$

Fig. 2 Energy level of hydrogen bond X-H-Y as the function of proton's position

Abscissa denotes proton's position and ordinate denotes bond energy level

$$a = \begin{bmatrix} 5.6 \\ 0.0 \\ 0.0 \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} 0.0 \\ 5.6 \\ 0.0 \end{bmatrix}$$

〔解〕 P としては、平面 $[x+y=1]$ についての鏡映行列となり、 r としては b^{xy} に随伴する位置ベクトル $[x, 1-x, z]$ において、 $x=0, z=0$ として $\text{\AA}$ 単位に直したものを用いる。すなわち、

$$\sigma^{xy} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad r = \begin{bmatrix} 0.0 \\ 5.6 \\ 0.0 \end{bmatrix}, \quad t = 1/2 b = \begin{bmatrix} 0.0 \\ 2.8 \\ 0.0 \end{bmatrix}$$

ゆえに、

$$\begin{aligned} & (\sigma^{xy}|r|t) \cdot (x_C, x_O, x_{N_1}, x_{N_2}) \\ &= \sigma^{xy} \{ (x_C, x_O, x_{N_1}, x_{N_2}) - (r, r, r, r) \} \\ & \quad + (r, r, r, r) + (t, t, t, t) \\ &= \begin{bmatrix} 2.1 & 1.5 & 2.5 & 2.5 \\ 9.5 & 8.4 & 10.1 & 10.1 \\ 0.0 & 0.0 & 1.1 & -1.1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

これが、変換された後の尿素分子の位置である。

3・2 水素結合の結合エネルギー評価

X を陽子供与体 (Proton donor), Y を陽子受容体 (Proton acceptor) とする。一般に水素結合については、水素の位置に関するエネルギーポテンシャル曲線は、Fig. 2 のように double minimum をとる。ここに Fig. 2 (a) は、外部因子の影響のない時に最もエネルギー的に安定であるような水素結合の状態を示し、その場合の XY 間の距離を d_0 とする。

これに対し、XY 間の距離を $\Delta d = d - d_0$ だけ伸長させた Fig. 2 (b) の状態を考え、状態 (a) との結合エネルギー差を ΔE とする。Pauling らによれば、 ΔE は次のように近似的に表される⁴⁾。

$$\Delta E = A(d - d_0)^2 \quad (3)$$

そして

$$(A)_{\text{NH} \cdots \text{O}} = 12.0 \text{ kcal/mol} \cdot \text{\AA}^2$$

$$(d_0)_{\text{NH}\cdots\text{O}}=2.79 \quad \text{\AA}$$

である。また、 $\angle\text{XHY}$ に対する ΔE は、 d に対するそれに比して小さいため無視するものとする⁴⁾。

3.3 最適化法

結晶配列の政策パラメータについて 本計算においては、ベクトル探索法による山登り最適化の手法を用いる。この方法は、パラメータに制限範囲のない単峰性関数についてはきわめて有効であるが、本研究の場合は政策変数に制約条件が付き、しかも単峰性の保証がないため、制限領域内の全体の傾向を判断してから山登りに至る方法に修正して用いている。

空間群について 空間群は全部で 230 種存在することが知られているが、実際の空間群の選択に際して、そのすべてを探索計算する必要はない。なぜなら、空間群相互間には部分群関係や同一晶族に含まれる関係などの密接なつながりがあるためである。

著者らは、分子性結晶に関する数百の実験データ²⁾を検討したところ、それらのほとんどがその分子の点群に相当する、あるいは非常に近い晶族または部分群の空間群から、結晶が成り立っており、上記のことを裏付けていると考えられる。

4. 添加成分選択手順

前節までの事項を踏まえて、包接晶析分離プロセスの添加第3成分の選択プログラムのアルゴリズムを次に示す。

[ステップ-I] 結晶配列生成

- (1) 分離の対象として2成分溶液を与える。
- (2) その溶液中の1成分を guest molecule とする。
- (3) guest molecule を、包接すると思われる host molecule の候補の一つを与える。
- (4) その host molecule の属する点群を定める。
- (5) その点群に相当する空間群の一つを与える。
- (6) その空間群の要素である空間群変換操作を、原点付近に結晶の完全な構造を生成するのに必要なだけ定める。
- (7) その空間群変換操作を、行列とベクトルを用いて表現する。
- (8) host molecule の第1分子位置を、パラメータとして与える。
- (9) 結晶格子定数をパラメータとして与える。
- (10) host molecule の第1分子位置に対して、空間群変換操作を次々に作用させて、結晶の単位胞付近の空間内に host molecule の他の分子を生成し、その位置を計算する。
- (11) 配列された結晶分子のうち、位置の重複したものを、一つだけ残して他は消去する。

[ステップ-II] エネルギー評価

- (12) 水素結合を作りうる原子対をすべて探す。
- (13) おのおのの水素結合原子対に対して、 ΔE を算出して和をとり、モルあたりの値として求める。

[ステップ-III] 最適化段階

- (14) (13) で得た ΔE を最小にするようにパラメータを動かす。最小になれば (15) へ、そうでないならば (8) および (9) へ跳ぶ。
- (15) host molecule の点群に近い方から、漸次空間群を変えて (6) へ戻るが、しかし、ここで得られている配列に関し XY 間の距離 d が水素結合として現実的な値 (たとえば $\text{NH}\cdots\text{O}$ の場合は、2.2~3.4 程度) であり、エネルギー的にも妥当な値 (結合エネルギー約 4~8 kcal/mol) であって、しかも考えうる晶族についてすでに十分な探索がなされているならば、(16) へ移る。

(16) host molecule について得られた安定な結晶配列が、その有する空孔の形状と大きさから、guest molecule を過不足なく容れられるか否かを計算し、包接現象の成否の判断とする。

(17) 次に、host molecule の候補物質を変えて (4) に跳ぶが、すでに十分な数の候補について計算が行われているならば、種々の条件を考慮して、その中から包接晶析分離プロセスの添加成分として最も適当と思われるものを選択する。

次に、著者らの作成した結晶配列のプログラムの概要を簡単に説明する。これはメイン・プログラムと5個のサブルーチンより成る FORTRAN PROGRAM であり、その内容は次のとおりである。

(1) メイン・プログラム

- a) データの読み込み
- b) 山登り最適化
- c) 空孔の大きさの計算
- d) 結果の書き出し

(2) サブルーチン (全5個)

- a) 与えられた分子を配列させて ΔE を求める。
- b) 空間群操作の行列を、その指標より計算する。
- c) 逆行列を計算する。
- d) 各空間群操作を与えられた分子に作用させる。
- e) 求められた配列について、水素結合距離を計算し、 ΔE を算出する。

読み込んでいるデータは次のものである。

- (1) host molecule の名称、構成原子の数と種類、および、その計算初期における分子位置。
- (2) 与える空間群とその空間群操作の組。

ただし、空間群操作は、一操作について広義回転行列の指標を3種と、それに随伴する3次元ベクトルを1個

データとして読み込んでいる。そして、単純な空間群では、数操作で足りるが、複雑な空間群では、30~40個の空間群操作を必要とする。

なお、使用した計算機は、東京大学大型電子計算機センターの HITAC 5020 であり、所要コア面積は約 45 KB、一つの空間群を与えた場合の計算時間は、約 5~10 分程度であった。

また、求められた包接格子の中に、所与の guest molecule が入り得るか否かを判定するには、一方法として、たとえば次のごとくにすればよい。つまり、球あるいは円錐台のような幾何学的立体によって guest molecule の形を代表させ、それが格子の分子と一定の距離を保ちながら、入りうる最大の大きさを求めることである。

5. 計算例と考察

結晶の規範配列計算の一例として、本稿では尿素を、host molecule に選んで行った結果を示し、実験的に得られている結晶構造と比較して報告する。

尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ に対して、各種の空間群を与えて行った計算によると、結晶配列として他とかけ離れて ΔE の小さい 3 種類の解を得たが、これらは、同じ解を与える群の中で最も上位のものをもって表現するならば、 $P\bar{4}_2m$, $C_{6i}2$, $C_{6s}2$ となった。

一方、実験的に得られている尿素的結晶は、二とおり存在してそれぞれ正方晶系、六方晶系に属している。前者は非包接の純物質結晶であり、後者は包接をするものであつてかつ互いに対照な二つの結晶があるとされている。それらの空間群は、 $P\bar{4}_2m$, $C_{6i}2$, $C_{6s}2$ であつて、計算結果との一致を示している。

また、計算および実験における ΔE の値は Table 2 のようになっており、これによれば、結晶配列の一致のみならず、そのエネルギー的な状況も相当程度の的確さを示していて、本計算による解の妥当性を表すものと考えられる。

次に、山登り法を用いたことへの検討を行うならば、尿素についての計算から Fig. 3 のごとく ΔE -等高線図が得られたが、これらの図は、分子の並進に関するパラメータ x, y 、および回転に関するパラメータ θ について、空間群 $C_{6i}2$ の場合の安定解付近のものである。これらの図からわかるように、安定点付近でのエネルギー曲面は比較的単純であり、山登り法を用いるに難はないと言ふことができる。しかし、安定点からある程度以上離れた場所でのエネルギー曲面での様子はかなり複雑なものであったが、その場合は ΔE の値がきわめて大きくなるので容易に除くことができる。したがって、全体を見定めてから山登り探索をする多峰性関数最適化の方法をとるならば、十分に対応できるものと考えられる。

Table 2 Comparison of values of ΔE about urea

Crystal system	Calculation	Experimental data*
Tetragonal	0.607 ₁	0.56~0.62 [kcal/mol]
Hexagonal	0.530 ₁	0.2~0.49 [kcal/mol]

* calculated from experimental data on the length between atoms N and O according to Eq.(3)

(a) Potential map for the plane of two translation parameters X and Y

(b) Potential map for the plane of translation parameter X and molecular rotation parameter θ . Numbers in kcal/mol

Fig. 3 Parameter dependence of computed potential energy of urea, $C_{6i}2$ is assumed for space group

なお、不適合と思われる空間群に対しての計算では、結晶の配列が大幅に乱れた状態となり、 ΔE の値は至る所できわめて大きくなった。

結 言

尿素について、その結晶配列を分子的な基礎から出発した規範的な立場から計算して、実験的に得られているものと一致する解を得た。

本研究における方法、すなわち空間群理論を結晶の規範的な配列に利用し、結晶の結合エネルギーの安定のための最適化を行うという方法および考え方は、結合様式に水素結合という制限こそあれ、この制約は何ら本質的なものではない。他の結晶の場合もさらに深く解析した工学的形式をとることによって、基本的には包接晶析操作の添加成分の選択というプロセスの最適問題に対し、有効にして統一的方法論を提示し得ると考える。

そして従来の解析的な考え方に対して、本研究のようにミクロな基礎からマクロな現象へと積み上げてゆくという合成的な方法は、一般に実行にあたってはきわめて

煩雑にして面倒な手続きになると考えられがちであるが、本論文では、その手続きの実施が大型電子計算機の駆使によって十分に可能であることを示した。

これらのことから、包接化現象を利用して分離を行うための第3成分の選択が、逐一実験によらずに可能となると考えられる。

Nomenclature

A	= coefficient of Eq.(3)	[kcal/mol·Å ²]	m	= reflection	
a	= lattice parameter of crystal	[Å]	P	= matrix of transformation	
$\vec{a}$	= vector of translation		$\vec{r}$	= adjoint vector of P	
b	= lattice parameter of crystal	[Å]	ΔS	= entropy difference	[kcal/mol·°K]
b	= reflective translation		T	= temperature	[°K]
$\vec{b}$	= vector of translation		$\vec{t}$	= vector of translation	
C	= matrix of revolution		X	= atom of proton donor	
c	= lattice parameter of crystal	[Å]	x	= parameter about translation	[Å]
$\vec{c}$	= vector of translation		$\vec{x}$	= position vector	
d	= distance between atoms	[Å]	Y	= atom of proton acceptor	
Δd	= distance variation	[Å]	y	= parameter about translation	[Å]
E	= bonding energy	[kcal/mol]	α	= lattice parameter of crystal	[rad]
E	= matrix of identity		β	= lattice parameter of crystal	[rad]
ΔE	= energy difference	[kcal/mol]	γ	= lattice parameter of crystal	[rad]
ΔG	= free energy difference	[kcal/mol]	θ	= parameter about revolution	[rad]
ΔH	= enthalpy difference	[kcal/mol]	σ	= matrix of reflection	
I	= matrix of inversion				

Literature cited

- 1) Hagan, M.: "Clathrate Inclusion Compounds", Reinhold (1962)
- 2) "International Tables for Determination of Crystal Structure", G. Bell and Sons Ltd., London (1938)
- 3) Kitaigorodsky, A.I.: "Organic Crystallography", Constants Bureau (1961)
- 4) Pauling, L.: "The Nature of Chemical Bond", Cornell Univ. Press (1960)
- 5) Takemoto, K.: "Hosetsu-kagobutsu no Kagaku", Tokyo Kagaku Dojin (1969)