

構造解析入門

2002/2009年度卒論ガイド

概要:物質の状態を調べる物理的手段であるX線や中性子線による回折・散乱を理解し、この手段によって解明された誘電体結晶の相転移の現象と機構を学び、結晶物性や相転移についての理解を深める。

内容:

1. KDP型結晶の構造と相転移 (省略)
2. 結晶の対称性
3. X線の回折と散乱
4. 結晶構造解析 (最小二乗法)
5. 結晶構造解析 (フーリエ合成)
6. 結晶構造解析 (最大エントロピー法)

2. 結晶の対称性

(1) 並進対称性

並進ベクトル $T = n_1 a + n_2 b + n_3 c$

並進操作 $f(r') = T f(r)$
 $= f(r - T)$

原子密度の並進対称性

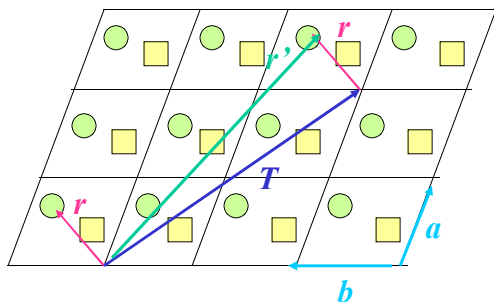
$$f(r + T) = f(r)$$

周期的関数はフーリエ級数で表せる

$$f(r) = \sum_G f_G e^{i G r}$$

但し、

$$G = h_1 a^* + h_2 b^* + h_3 c^*$$



実格子ベクトル a, b, c

逆格子ベクトル a^*, b^*, c^*

$$a \cdot a^* = 2\pi, a \cdot b^* = a \cdot c^* = 0 \text{ etc}$$

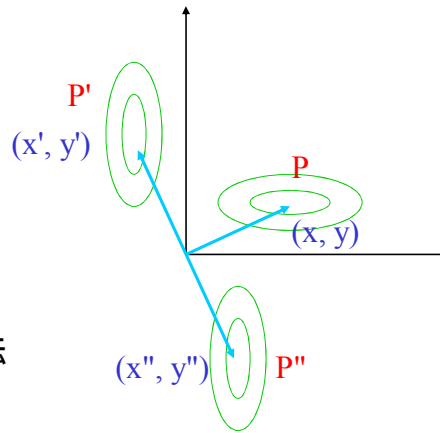
$$a^* = 2\pi(b \times c) / a \cdot (b \times c) \text{ etc}$$

相対座標 $r = x a + y b + z c$

(2) 回転対称性

座標点Pを θ だけ回転するのは

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$



物理量(原子密度の等高線)を回転

$$f = R f(\mathbf{r}) = f(R^{-1} \mathbf{r})$$

回転Rを行って、 t だけ並進するのは、

$$\mathbf{r}' = \{R|t\} \mathbf{r} = R\mathbf{r} + t; \quad \{R|t\} f(\mathbf{r}) = f(R^{-1} \mathbf{r} - t)$$

結晶の対象操作 $\{R|t\}$ は空間群をなす; 3次元では230の空間群

群: 積、単位元、逆元、閉じた系; 行列表現

空間群 $P2_1/c$ の例

対象操作 と 等価座標

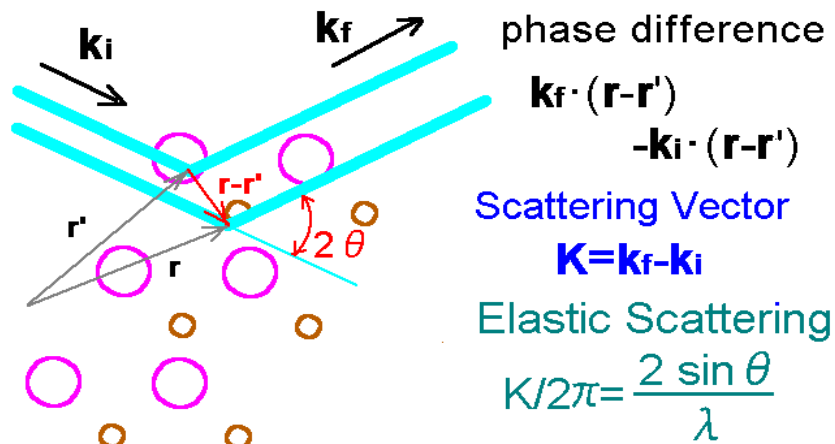
- | | | |
|---------------------------|--------------------|------------|
| 1) $\{E 0\}$ | x, y, z | 恒等変換 |
| 2) $\{C_{2y} (b+c)/2\}$ | $-x, 1/2+y, 1/2-z$ | 2_1 らせん |
| 3) $\{\sigma_y (b+c)/2\}$ | $x, 1/2-y, 1/2+z$ | 映進面(鏡映+並進) |
| 4) $\{I 0\}$ | $-x, -y, -z$ | 反転 |

$Pnam$ の例

対象操作 と 等価座標

- | | | | |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1) $\{E 0\}$ | x, y, z | 5) $\{I 0\}$ | $-x, -y, -z$ |
| 2) $\{\sigma_x (a+b+c)/2\}$ | $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$ | 6) $\{C_{2x} (a+b+c)/2\}$ | $1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$ |
| 3) $\{\sigma_y (a+b)/2\}$ | $1/2+x, 1/2-y, z$ | 7) $\{C_{2y} (a+b)/2\}$ | $1/2-x, 1/2+y, -z$ |
| 4) $\{C_{2z} c/2\}$ | $-x, -y, 1/2+z$ | 8) $\{\sigma_z c/2\}$ | $x, y, 1/2-z$ |

3. X線回折



Structure Factor (X-ray)

Scattering Intensity

$$I(\mathbf{K}) \propto \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}$$

$\rho(\mathbf{r})$: electron density for X-ray

Diffraction (Laue condition $\mathbf{K} = \mathbf{G}$)

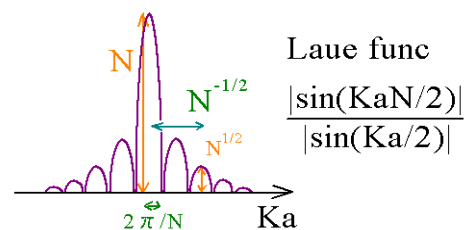
$$I(\mathbf{K}) \propto N^2 |F(\mathbf{K})|^2 \Delta(\mathbf{K} - \mathbf{G})$$

Structure factor

$$F(\mathbf{K}) = \int_{\text{unit cell}} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

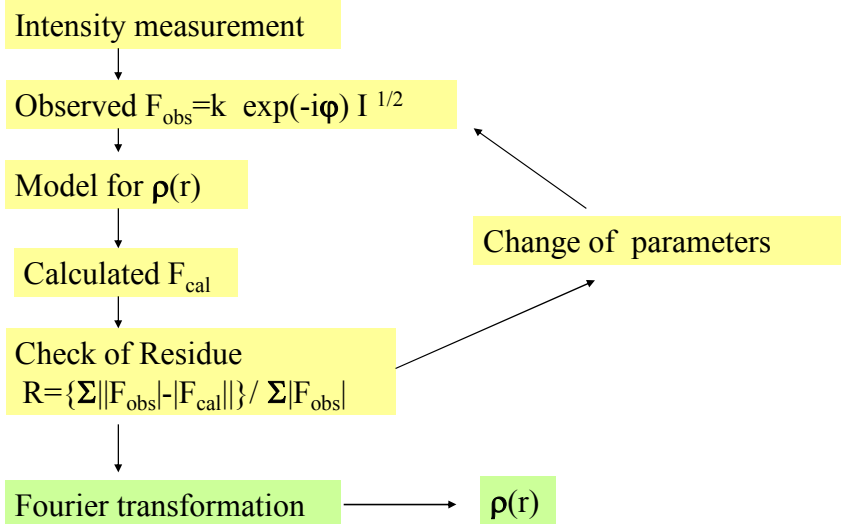
Electron density Fourier transformation

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} F(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$



$$\sum_n e^{i\mathbf{K}Rn} = N \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G})$$

Structure Analysis (Conventional)



Assumptions in conventional method

Structure factor $F(K) = \sum_{\text{atom } j} f_j \exp(-W_j) \exp(iKr_j)$

Atomic form factor $f_j = 4\pi/K \int_0^\infty |\Psi_j(r)|^2 r \sin Kr \, dr$

Calculated radial wave function by quantum mechanics

Thermal parameter (Debye-Waller factor)

$$W_j = \langle (Ku_j)^2 \rangle / 2 = B(\sin \theta / \lambda)^2$$

$$= 2\pi^2 \{ U_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2U_{12} hka^* b^* \}$$

Mean squared displacement of thermal vibration

$\langle u^2 \rangle = B/8\pi^2$; B is an isotropic parameter, U_{ij} are anisotropic ones.

AXS プログラム

Programs for Analysis of Crystal Structure

RDRDF 測定データのPCへの取り込み処理
CNVRDF 反射データの処理
BDLS block-diagonal least square calculation 最小二乗法
SYFR フーリエ合成
FILOUT 清書出力、結合距離・角度計算
その他

RDRDF

rdrdf20.exe 458KB 2001/03/03 23:29

読み込みファイル

fdat.cry HUBER(マック)の場合
afc5r.dat AFC5R(リガク)の場合

処理の経過ログ

rdrdflog.txt

出力ファイル

適当な名前

起動画面

```
=== RDRDF Ver=2.00 (01/3/03) ===  
read data AFC5, AFC5R(afc5r.dat), MXC(fdat.cry),  
DIP(scalepack.out), AXS98(simple), or others  
write in file with SIMPLE-FORM(314,F9.2,F7.2)  
Data decay correction can be applied.  
Input file name=fdat.cry
```

メニュー画面

```
0)Read and display INO statics and Range of standard  
1)Write data 2)write ID=0  
-2) all correlation +-hkl, -1)correlation HKL  
----- Input (0/1/2/-1/-2) ? 1
```

Rdrdflog.txtの例

RDRDF log file Ver=2.00 (01/3/03)
input file=**fdat.cry**
メニューで**-1**を選択
= investigate correlation +-H, +-K, +-L =
Number of relevant RD (INO=1) is 2305
RDCHK OUT AXIS TYPE= **2**
RDCHK OUT CONDITION= **0.10000**
0.145 5 1 0 3.84 5 -1 0 2.87
1.000 6 4 0 0.00 6 -4 0 4.42
0.197 0 5 0 3.71 0 -5 0 2.49

さらに、メニューで**1**を選択
事前に計算した吸収係数はキーボード入力
----- Input (0/1/2/-1/-2) ? **1**
Input output file name= **test.rdf**
Is it new(0), old(1) or unknown(2) ? **0**
Absorption correction for sphere sample 1=Yes, 0=No ? **1**
Input MU etc. from (0) KYB, or (1) X-file ?=**0**
Input absorption factor mu=**15.678**
Input radius of the sample r=**0.128**

中略

output file=**KRSO.rdf**
absorption correction (Yes=1) = **1**
output condition F/sigF>= **0.00000**
include unbalance=3 (Yes=1) = **0**
standard decay correction (Yes>0) = **0**
NO of input DATA LINE= 2348
NO of output DATA LINE= 2305
absorption coefficient for F= 5.89952 <Ab< 12.52340
transmission factor for I= 0.00638< 0.02873

線吸収係数の計算

Excel 表計算

吸収係数	Mo Ka												
x	K	Rb	Se	O	K.2(1-x)	Rb.2x	Se	O.4	KRbSeO	Volume	mu	r	mu*r
0	1052	11780	9023	30.48	2104	0	9023	121.92	11248.92	470	9.573549		
0.1	1052	11780	9023	30.48	1893.6	2356	9023	121.92	13394.52	480	11.1621	0.245	2.734715
0.2	1052	11780	9023	30.48	1683.2	4712	9023	121.92	15540.12	487.4	12.75348	0.125	1.594185
0.5	1052	11780	9023	30.48	1052	11780	9023	121.92	21976.92	500	17.58154		
0.8	1052	11780	9023	30.48	420.8	18848	9023	121.92	28413.72	518.12	21.93601	0.23	5.045283
0.9	1052	11780	9023	30.48	210.4	21204	9023	121.92	30559.32	530	23.06364	0.3	6.919091
1	1052	11780	9023	30.48	0	23560	9023	121.92	32704.92	540	24.22587		

CNVRDF

Cnvrdf20.exe 465KB 2001/03/01 21:24

起動画面

CNVRDF Ver=2.00 (01/3/01)
Log-file is open as cnvlog.txt
Limit : Number of RD .LE.16000
Input file name=**KRSO.rdf**

処理の経過ログ

cnvlog.txt

メニュー画面

*** Main Menu (01/3/01 orig. on 97/9/16) ***
0) SAVE and END 1) EDIT INPUT DATA(Delete F<sigF etc)
2) CHECK of EXTINCTIONS 3) CHANGE INDEXES
4) SORT INDEXES in NEW ORDER 5) SELECT INDEXES (subcell)
6) AVERAGE EQUIVALENT REFLECTION 7) absorption correction
8) Extract independent F for cubic 9) Expand index to Ortho
*** INPUT (0 to 9) ***

ファイル書きだし画面(標準の入力パラメータ)

*** INPUT (0 to 9) ***

0

WRITE file is (0)UNKNOWN, (1)NEW, (2)OLD or (3)SAME ?= **0**

Input write file name=**KRSO.3rd**

OUTPUT IF F.GE.RN*SIGF, INPUT RN =**3.0**

(1) 4(2I2,I3,F6.2,F5.2) (2) 3(2I2,I3,F6.2,F5.2,F7.2)

(3) 4(3I3,F6.2,F5.2) (4) old UNICS format

(5) 4(3I3,I6,I4) (6) 3(3I3,I6,I4,I6)

(7) 3(3I3,F7.2,F5.2,F8.2) (8) 3I3,F7.2,F5.2,F8.2

(9) REMOS85 format (-1) 3I4,F9.2,F7.2

(-2) free form as 3I3,F8.2,F6.2

** input DATA FORMAT (-2 TO 9)= **-1**

INPUT SCALE FACTOR (Fout=Fin*SCALE) = **1.0**

** select 1:with title, 0:without =**1**

SCALE,IRDIP,AWL,WL,TITLE,MU,R

1.00000-1Mo 0.71068Nakashima Shigematsu sample RT 15.678 0.128

O.K.? YES-->1 NO-->0 =**1**

NO of DATA written in 9 = 1974

jwe0002i stop end of CNVRDF

cnvlog.txtの例

消滅則チェック Pnam

(0kl) k+l=odd, (h0l) h=odd

Check out extinction condition	h	k	l	I	σ
1	0	-7	0	7.68	3.11
2	0	-5	0	13.52	1.63
3	0	-3	0	19.99	1.14
4	0	-1	0	15.00	0.92
5	0	1	0	17.99	0.92
6	0	3	0	19.66	1.36
7	0	5	0	16.24	1.30
8	0	7	0	11.78	1.95
9	0	9	0	7.31	3.59
10	0	11	0	7.97	3.78
11	1	0	0	21.56	1.37
12	3	0	0	7.14	2.88
13	7	0	0	7.32	3.70
14	0	-4	1	9.63	2.18
15	0	0	1	32.86	1.00
16	0	4	1	9.30	2.25

102	0	-7	8	6.77	5.78
103	0	-5	8	5.67	6.64
104	0	5	8	23.54	1.38
105	0	7	8	5.38	1.79
106	7	0	8	21.27	1.69
107	0	6	9	3.20	2.33
108	1	0	9	12.67	3.18

NUMBER of PICKED out R.D.= 108

(hkl)と(h-k)を平均化し、並び替える
Averaging equivalent reflections
axis= 2 condition= 0
Sorting order is H K L

最後にファイルに書き出す

Output RD file=**KRSO.3rd**
Output if F.ge.RN*sigF, RN= **3.00000**
scale factor Fout=Fin*SCALE; SCALE= **1.00000**
1.00000-1Mo 0.71068Nakashima Shigematsu
sample RT 15.678 0.128
CNVRDF20 : NO of RD written in 9= 1070

最小二乗法BDLS

BDLS20.exe 500KB 2001/06/05 21:16

準備 1)基本データファイル

エディターでUNICSと同様な考えで、基本データファイルをつくる 例 KRSO.xf

(K. 8Rb. 2)2Se04 at RT Shigematsu sample 2002/10/3	
7. 71700 10. 49720 6. 01670 90. 00000 90. 00000 90. 00000 487. 400	任意のタイトル
0. 00130 0. 00160 0. 00100 0. 01400 0. 01300 0. 01300 0. 140	格子定数
4	標準偏差
19. 000 18. 204 16. 733 15. 243 13. 728 12. 268 10. 977 9. 908	原子種類は4つ
9. 061 8. 403 7. 889 7. 474 7. 125 6. 814 6. 523 6. 242	原子散乱因子の表
5. 961 5. 684 5. 406 5. 133 4. 859 4. 598 4. 337 4. 096	
3. 855 3. 639 3. 423 3. 234 3. 045 2. 884 2. 722 2. 586	
37. 000 35. 948 33. 907 31. 681 29. 368 27. 148 25. 158 23. 432	
21. 934 20. 605 19. 391 18. 252 17. 167 16. 125 15. 126 14. 199	
13. 272 12. 459 11. 645 10. 958 10. 270 9. 709 9. 148 8. 700	
8. 252 7. 900 7. 548 7. 272 6. 996 6. 779 6. 562 6. 386	
34. 000 33. 280 31. 449 29. 175 26. 962 25. 001 23. 288 21. 751	
20. 328 18. 977 17. 682 16. 444 15. 269 14. 166 13. 145 12. 254	
11. 362 10. 645 9. 928 9. 369 8. 809 8. 381 7. 952 7. 626	
7. 299 7. 047 6. 795 6. 595 6. 395 6. 229 6. 063 5. 919	
8. 000 7. 798 7. 245 6. 472 5. 623 4. 808 4. 089 3. 489	
3. 006 2. 629 2. 338 2. 115 1. 946 1. 816 1. 714 1. 641	
1. 568 1. 516 1. 463 1. 420 1. 377 1. 338 1. 298 1. 260	
1. 221 1. 183 1. 145 1. 108 1. 070 1. 034 0. 997 0. 962	
K 19 39. 10200 1. 33000 1. 33000 0. 17900 0. 25000Mo 1052. 0 2	原子番号、質量数、結合長など
Rb 37 85. 47000 1. 48000 1. 48000 -1. 04400 2. 97300Mo 11780. 0	
Se 34 78. 96000 1. 00000 0. 80000 -0. 17800 2. 22300Mo 9023. 1	
0 8 16. 00000 1. 00000 0. 80000 0. 00800 0. 00600Mo 30. 48 4	
4 1 4P Pnam	
1. 00 0. 00 0. 00 0. 00 1. 00 0. 00 0. 00 0. 00 1. 00 0. 000000 0. 000000 0. 000000	対称操作は4行
-1. 00 0. 00 0. 00 0. 00 1. 00 0. 00 0. 00 0. 00 1. 00 0. 500000 0. 500000 0. 500000	対称操作
1. 00 0. 00 0. 00 0. 00 -1. 00 0. 00 0. 00 0. 00 1. 00 0. 500000 0. 500000 0. 000000	
-1. 00 0. 00 0. 00 0. 00 -1. 00 0. 00 0. 00 0. 00 1. 00 0. 000000 0. 000000 0. 500000	

準備 2) 反射データファイル

RDRDFとCNVRDFにより、

独立な反射強度のファイルをつくる 例 KRSO.3rd

```
1.00000-1Mo 0.71068Nakashima Shigematsu sample RT
0 0 2 638.31 0.95
0 0 4 615.60 1.10
0 0 6 353.57 1.11
  中略
12 3 1 42.13 2.16
12 4 1 13.60 3.28
0 0 0 0.00 0.00
```

準備 3) 原子座標ファイル

ファイルの例 KRSO.APF

```
7 7 0 (K1-xRbx)2Se04 x=0.2 2002/10/4 site 1 occupied
K 1 1 16934 8493 25000 3659 0.29832 0 0 0 0 0
K 2 1 99409 70890 25000 1697 0.50000 0 0 0 0 0
Rb 1 2 16927 8690 25000 2119 0.20168 0 0 0 0 0
Se 3 22469 42024 25000 1057 0.50000 0 0 0 0 0
O 1 4 1398 42426 25000 5553 0.50000 0 0 0 0 0
O 2 4 30169 56607 25000 2860 0.50000 0 0 0 0 0
O 3 4 29545 34698 2741 3267 1.00000 0 0 0 0 0
K 1 2467 4035 4476 139 0 0 0 0 0 0 0
K 2 1291 1472 2328 20 0 0 0 0 0 0 0
Rb 1 1955 2377 2024 56 0 0 0 0 0 0 0
Se 1 984 982 1205 -58 0 0 0 0 0 0 0
O 1 491 5635 10533 -347 0 0 0 0 0 0 0
O 2 3259 1257 4063 -1089 0 0 0 0 0 0 0
O 3 4642 3272 1887 1163 420 -1021 0 0 0 0 0
Xdm= 1.00000 axis= 0 IDFP= 0 IDFDP= 0 IWGT= 0 0.00000
NAP= 1
1 3
NCL= 0
1110111100011011110011101111000110111100011011110001101111000110111111
NEX= 0
```

タイトル
原子座標

異方性温度因子

制御コード

BDLS最初の段階

原子座標は等方性温度因子で、制御コードなしのファイルでよい。

起動画面

```
BDLS V=2.00a 2001.6.4 Limit of RD=20000 NA= 200
Input MODE (0=TSS, 1=TSS+file out, 2=batch, -1=DLS) ?=1
A file BDLSLOG.TXT is open for OUTPUT at #7.
Input COMMENT(60words) for this run
test run
*** X-file is opening as #1
Open OLD file in 1. Input file name... KRSO.xf
Open file name in 1 = KRSO.xf
X-FIL=(K.9Rb.1)2SeO4 at RT Shigematsu sample 2002/10/6
*** Input IRDI, IAPI, IDTIN, SCLIN, ICTR=2,3,1,1.0
Open OLD file in 2. Input file name... KRSO.3rd
SCALE= 1.00000 FORM= 6 X-RAY=Mo WL= 0.71068
TITLE=Nakashima Shigematsu sample RT 12.753 0.125
number of reflection data 1932
Open OLD file in 3. Input file name... KRSO.apf
AP-FIL= 7 0 0 (K1-xRbx)2SeO4 x=0.1 2002/10/6 site 1 occupied
```

以上、入力ファイルのオープン

```
*** domain ratio XDM & the axis (1/2/3/4)=1,0
*** Anorm. Disp. DFP and DFD (0/1)=0,0
Select weight scheme ver=98/12/19
-n: WGT=1 if F.gt.n*sigF else WGT=0
Weight 0: WGT=1 (all equal weight)
1: WGT=1/sigF
2: WGT=1/(sigF)**2
3: WGT=exp(FW*(sinTH/WL)**2)/(sigF)**2
4: WGT=exp(FW*(sinTH/WL)**2)
others: Please rewrite subroutine WGTFN !
Input weight kind 0, 1, 2, 3, 4 or -n ? 0
*** Input NC, NAR, NAN, ICTR=1,0,0,0
cycle= 0 XDM= 1.00000 SCALE= 1.00000
Now calculating in 1932 RD loop.
SFO= 97166.92 SFc= 28392.55 SFd=68774.44 R= 0.7078 (wR= 0.7089)
S=86.97573
CYCLE= 0 SCALE= 0.28553 ( 0.07406) Ball= 0.4804 ( 0.2734) XDM= 1.00000
```

以上、サイクル0のスケール合わせ

つづき

以下、10サイクルまわす

```
*** Input NC, NAR, NAN, ICTR=10,7,0,0
** Input IWGT & DAMPINGS for xyz,Bij,Biso,Ai=0.,1.,1.,1.,1
*** Input Number of Atom Pair NAP=0
*** Input Number of molecular clusters NCL=0
*** Input ATOM NUMBER on mirror & its AXIS
1,3 今、原子1から6はz軸に垂直の鏡映面上にある
2,3
3,3
4,3
5,3
6,3
0,0
*** Input ATOM NUMBER changing KEY from standard
0
Num. of parameters= 24
*** Input EXcluding reflection INDEX as 2 1 3
0,0,0
```

このあと、指定させた回数、最小二乗法が回る。

下記のように結果がでる

```
SFO= 51460.65 SFc= 51128.72 SFd= 3263.82 R= 0.0634 (wR= 0.0837)
S= 2.96829
CYCLE= 10 SCALE= 1.00048 ( 0.00191) Ball= 0.0310 ( 0.0070)
XDM= 1.00000
n atom x y z B Ai Dx Dy Dz DB DAi
1 K 1 0.16927 0.08543 0.25000 1.965 0.400 0 0 0 -39
2 K 2 0.99416 0.70883 0.25000 1.412 0.500 0 0 0 5
3 Rb 1 0.16932 0.08725 0.25000 0.720 0.100 1 3 0 -36
4 Se 0.22470 0.42026 0.25000 0.913 0.500 0 0 0 6
5 O 1 0.01428 0.42440 0.25000 3.790 0.500 2 4 0 -40
6 O 2 0.30260 0.56640 0.25000 2.223 0.500 1 -2 0 -6
7 O 3 0.29541 0.34740 0.02724 2.690 1.000 2 3 0 5
Last R= 0.0634236
DEV/SIG FOR a,x,y,z,B..
1 K 1 0.0000 0.0085 0.1937 0.0000*****
2 K 2 0.0000 0.0454-0.2087 0.0000 4.7085
3 Rb 1 0.0000 0.2724 0.9350 0.0000*****
4 Se 0.0000-0.0747 0.6089 0.0000 7.9074
5 O 1 0.0000 0.1167 0.4429 0.0000-6.6933
6 O 2 0.0000 0.1078-0.2947 0.0000-1.5867
7 O 3 0.0000 0.2873 0.5585 0.0001 1.8490
maximum dev./sig. is 0.9350 for axis= 2 atom= 3
```

つづき

取り敢えず、計算を終える

```
Input (0)End, (n)Continue N=0 計算終了
*** Input NC, NAR, NAN, ICTR=0,0,0,0
< final calc F > XDM= 1.00000
Now calculating in 1932 RD loop.
Print RD (yes...1, no...0)=0
SFo= 51485.43 SFc= 51125.26 SFd= 3320.52 R= 0.0645
(wR= 0.0842) S= 2.98773
FOR ALL REFLECTIONS 1932
now NMTI=1, IRDI= 2 IAPI= 3 IRDIP= -1 IAPIP= 0
*** Input NMTO, IRDO, IAPO, IRDIP, IAPIP=0,0,4,0,0
File status(0=UNKNOWN,1=OLD,2=NEW) at 4 =0
Open UNKNOWN file in 4. Input file name...
KRSO-1.apf 出力原子座標ファイル名
AP is written in 4
PRINT bond length & angle (yes=1 or >0, no=0)=0
*** END of JOB (yes...0, no...1)=0
Estimated scale for input RD= 0.28538
JOB started at 0.000000 hour ( 0.000 sec)
we0002i stop end of BDLS
```

出力された原子座標ファイル

制御コードとR因子などの結果が付加されている

```
7 0 0 (K1-xRbx)2SeO4 x=0.1 2002/10/6 site 1 occupied
K 1 1 16927 8543 25000 2489 0.40000 36 24 0 18 0
K 2 1 99416 70883 25000 1788 0.50000 24 16 0 12 0
Rb 1 2 16932 8725 25000 912 0.10000 40 28 0 19 0
Se 3 22470 42026 25000 1157 0.50000 9 6 0 9 0
O 1 4 1428 42440 25000 4800 0.50000 138 92 0 76 0
O 2 4 30260 56640 25000 2816 0.50000 98 67 0 45 0
O 3 4 29541 34740 2724 3407 1.00000 73 49 98 35 0
Xdm= 1.00000 axis= 0 IDFP= 0 IDFPD= 0 IWGT= 0 0.00000
NAP= 0
NCL= 0
011010000001101000000110100000011010000001101000000111100000
NEX= 0
R= 0.0645 (wR= 0.0842) S= 2.9877 Xdm= 1.00000 NO= 1932 NOC= 1932 NP= 24
MAX(dev./sig.)= 0.9350 axis=2 atom= 3
Re= 0.0000 (wRe= 0.0000) Se= 0.0000
```

BDLS第2段階

書き出した原子座標ファイルから制御コードを読み込んで、実行

```
BDLS V=2.00a 2001.6.4 Limit of RD=20000 NA= 200
Input MODE (0=TSS, 1=TSS+file out, 2=batch, -1=DLS) ?=1
A file BDLSLOG.TXT is open for OUTPUT at #7.
Input COMMENT(60words) for this run
test run 2
*** X-file is opening as #1
Open OLD file in 1. Input file name... KRSO.xf
Open file name in 1 = KRSO.xf
X-FIL=(K.9Rb.1)2SeO4 at RT Shigematsu sample 2002/10/6
*** Input IRDI, IAPI, IDTIN, SCLIN, ICTR=2,3,0,0,0.28538,1
Open OLD file in 2. Input file name... krso.3rd
Open file name in 2 = krso.3rd
SCALE= 1.00000 FORM=-1 X-RAY=Mo WL= 0.71068
TITLE=Nakashima Shigematsu sample RT 15.678 0.128
number of reflection data 1070
Open OLD file in 3. Input file name... krso-1.apf
AP-FIL= 7 0 0 (K1-xRbx)2SeO4 x=0.1 2002/10/6 site 1 occupied
XDM= 1.00000 MM= 0
Anorm. disp. Real= 0 Imag.= 0
Weight= 0 FW= 0.00000
```

```
*** Input NC, NAR, NAN, ICTR=1,0,0,0
cycle= 0 XDM= 1.00000 SCALE= 1.00000
Now calculating in 1070 RD loop.
SFo= 27729.50 SFc= 28392.55 SFd= 2111.70 R= 0.0762 (wR=
0.0984) S= 3.44541
CYCLE= 0 SCALE= 1.00054 (0.00293) Ball= 0.1371 (0.0108)
XDM= 1.00000
*** Input NC, NAR, NAN, ICTR=10,7,0,1
** Input IWGT & DAMPINGS for xyz,Bij,Biso,Ai=0,05,05,05
ここで10サイクル計算
cycle= 10 XDM= 1.00000 SCALE= 0.28537
Now calculating in 1070 RD loop.
SFo= 27728.48 SFc= 27831.50 SFd= 1873.45 R= 0.0676 (wR= 0.0917)
S= 3.24484
CYCLE= 10 SCALE= 1.00003 (0.00281) Ball= 0.0670 (0.0105)
XDM= 1.00000
n atom x y z B Ai Dx Dy Dz DB DAi
1 K 1 0.16926 0.08543 0.25000 2.154 0.400 0 0 0 15
2 K 2 0.99419 0.70882 0.25000 1.461 0.500 0 0 0 4
(省略)
maximum dev./sig. is -0.3471 for axis= 1 atom= 4
```

つづき 異方性温度因子

```

*** Input NC, NAR, NAN, ICTR=10,7,7,0
** Input IWGT & DAMPINGS for xyz,Bij,Biso,Ai=0,.05,.05,.05
*** Input Number of Atom Pair NAP= 0
*** Input Number of molecular clusters NCL= 0
*** Input ATOM NUMBER on mirror & its AXIS
1,3 2,3 3,3 4,3 5,3 6,3
0,0 上の行は実際は6行にわたって入力
*** Input ATOM NUMBER changing KEY from standard 0
Num. of parameters= 47
*** Input EXcluding reflection INDEX as 2 1 3 0,0,0
cycle= 10 XDM= 1.00000 SCALE= 0.99763
Now calculating in 1070 RD loop.
SFO= 27663.71 SFC= 27888.31 SFD= 1529.96 R= 0.0553 (wR=
0.0821) S= 2.93076
CYCLE= 10 SCALE= 0.99973 ( 0.00254) Ball= 0.0762 ( 0.0095)
XDM= 1.00000
n atom x y z B Ai Dx Dy Dz DB DAI
1 K 1 0.16926 0.08544 0.25000 2.123 0.400 0 0 0 9
2 K 2 0.99418 0.70884 0.25000 1.464 0.500 0 0 0 4
3 Rb 1 0.16934 0.08738 0.25000 0.899 0.100 0 1 0 11
4 Se 0.22466 0.42027 0.25000 0.966 0.500 0 0 0 4
5 O 1 0.01407 0.42449 0.25000 3.984 0.500 -2 0 0 24
6 O 2 0.30270 0.56628 0.25000 2.308 0.500 1 -1 0 9
7 O 3 0.29532 0.34748 0.02694 2.707 1.000 -1 0 -3 4
Last R= 0.0553057
DEV/SIG FOR a,x,y,z,B..
1 K 1 0.0000-0.0432 0.0508 0.0000-1.3382 2.9460 3.3386 0.5334 0.0000 0.0000
2 K 2 0.0000 0.0846 0.0833 0.0000-2.6205-0.4708 6.5562 0.1291 0.0000 0.0000
3 Rb 1 0.0000 0.0778 0.3720 0.0000-0.5088 3.4956 2.9935 0.5855 0.0000 0.0000
4 Se 0.0000-0.5030 0.0544 0.0000 0.9341 1.1875 7.6285-1.2478 0.0000 0.0000
5 O 1 0.0000-0.2267 0.0461 0.0000-5.8581 0.8686 4.7655-0.5278 0.0000 0.0000
6 O 2 0.0000 0.1350-0.1759 0.0000 0.5920-2.8399 3.1840-2.2193 0.0000 0.0000
7 O 3 0.0000-0.1345 0.1479-0.4432 3.0250 0.3767-2.8443 2.4203 0.8683-2.3030
maximum dev./sig. is -0.5030 for axis= 1 atom= 4
Input (0)End, (n)Continue N=0
*** Input NC, NAR, NAN, ICTR=0,0,7,0
< final calc F > XDM= 1.00000
Now calculating in 1070 RD loop.
Print RD (yes...1, no...0)=0
SFO= 27656.33 SFC= 27848.94 SFD= 1495.69 R= 0.0541 (wR= 0.0812) S=
2.89732
FOR ALL REFLECTIONS 1070
now NMTI=1, IRDI= 2 IAPI= 3 IRDIP=-1 IAPIP= 0
*** Input NMTI, IRDO, IAPO, IRDIP, IAPIP=0,0,4,0,0
File status(0=UNKNOWN,1=OLD,2=NEW) at 4=0
Open UNKNOWN file in 4. Input file name... KRSO-2.apf
Open file name in 4 = KRSO-2.apf
AP is written in 4

```

つづき

結合距離・角度のチェック

PRINT bond length & angle (yes=1 or >0, no=0)=1
(K1-xRbx)2SeO4 x=0.1 2002/10/6 site 1 occupied
Interatomic distances within a molecule

Atom1	Atom2	Dist.	Atom1	Atom2	Dist.
K 1	Rb 1	0.0204 0.0056	Se	O 1	1.6257 0.0117
Se	O 2	1.6468 0.0093	Se	O 3	1.6378 0.0074

Bond angles within a molecule

Atom1 - Atom3 - Atom2	Angle	Atom1 - Atom3 - Atom2	
O 1 Se O 2	109.89 1.21	O 1 Se O 3	110.21 1
O 2 Se O 3	108.21 0.85		

*** END of JOB (yes...0, no...1)=0
Estimated scale for input RD= 0.99736
JOB started at 0.000000 hour (0.000 sec)
jwe0002i stop end of BDLS

出力された原子座標ファイル

```

7 7 0 (K1-xRbx)2SeO4 x=0.1 2002/10/6 site 1 occupied
K 1 1 16926 8544 25000 2688 0.40000 46 35 0 78 0
K 2 1 99418 70884 25000 1854 0.50000 30 23 0 47 0
Rb 1 2 16934 8738 25000 1138 0.10000 52 40 0 80 0
Se 3 22466 42027 25000 1223 0.50000 12 9 0 18 0
O 1 4 1407 42449 25000 5046 0.50000 151 129 0 392 0
O 2 4 30270 56628 25000 2923 0.50000 127 87 0 234 0
O 3 4 29532 34748 2694 3428 1.00000 96 67 123 182 0
K 1 2346 2826 2894 53 0 0 125 137 141 123 0 0
K 2 1648 1763 2152 5 0 0 77 79 89 74 0 0
Rb 1 821 1295 1298 57 0 0 128 142 145 127 0 0
Se 1169 1181 1320 -27 0 0 31 31 33 31 0 0
O 1 2650 5247 7242 -205 0 0 470 666 846 528 0 0
O 2 2965 2138 3666 -524 0 0 409 349 452 338 0 0
O 3 4016 3457 2811 429 182 -433 338 301 304 296 307 285
Xdm= 1.00000 axis= 0 IDFP= 0 IDFP= 0 IWGT= 0 0.00000
NAP= 0
NCL= 0
0110111100011011110001101111000110111100011011110001101111000111111111
NEX= 0
R= 0.0541 (wR= 0.0812) S= 2.8973 Xdm= 1.00000 NO= 1070 NOC= 1070 NP= 47
MAX(dev./sig.)= -0.5030 axis=1 atom= 4
Re= 0.0000 (wRe= 0.0000) Se= 0.0000

```

実行時のログはその都度、BDLSLOG.txtに出力される。

Part 2

単結晶構造解析のコツ

- 1) 生データ(fdat.cry/AFC5R.dat)より吸収補正し、 $F > 3\sigma(F)$ を書き出す
- 2) 消滅則チェックを行い、等価反射を平均化し、 $F > 5\sigma(F)$ を書き出す
- 3) 最小二乗法の実行
- 4) D合成でチェック
- 5) 弱い反射 $F < 5\sigma(F)$ を含めた、全観測データ(吸収補正済み)を対象に F_{obs} と F_{calc} を比較、R因子をチェック。

AXS89 Version Up

2002-10-17

1. RDRDF20.exe はRDRDF02.exeへ
2. CNVRDF20.exeはCNVRDF02.exeへ

いずれも、入出力と機能はおなじ。

rdrdf1においては、fdat.cryを読み込んだ場合でも、バックグラウンドが3倍以上アンバランスな場合や、 $F/\text{sig}F$ の値が悪いものを出力から排除できるように改訂した。

cnvrdfの改訂は消滅則チェックののち、はじき出した反射の $F/\text{sig}F$ の値を明示するようにした。

RDRDF02.exe

2002/10/17

読み込みファイル

fdat.cry HUBER(マック)の場合
afc5r.dat AFC5R(リガク)の場合

処理の経過ログ
rdrdflog.txt

バッチ処理の例

```
C:¥work>..¥prog¥axs¥rdrdf02.exe < rdrdf_inp.txt
```

CNVRDF02.exe

バッチ処理の例

```
C:¥work>..¥prog¥axs¥cnvrdf02.exe < cnvrdf_inp.txt
```

Rdrdf_inp.txtの例1

AFC5R.dat		1	, file out
Mo		AFC5R.rd3	
0	, statistics of	0	, new file
observation		1	, absorption correction
1	, restart	0	, keyboard input
Mo		24.373	, mu
-1	, hkl symmetry check	0.138	, r
3	, +1 vs -1 correlation	0	, OK
0.1	, checkout condition	0	, output format
0	, quit	0	, OK
1	, restart	3.0	, F>3*sigF
Mo		0	, remove unbalanced F
		0	, no decay correction

右へ続く

リガクのAFC5R.datを読み込み、標準反射の変動をチェックし、 I の正負の10%以上のばらつきをリストし、吸収補正後 $F > 3\text{sig}F$ のものを新規ファイルAFC5R.rd3に書き出す。

Rdrdf_inp.txtの例2

fdat.cry		1	, absorption correction
0	, statistics of std. Ref.	0	, keyboard input
1	, restart	14.352	, mu
-1	, check correlation	0.125	, r
1	, +h and -h correlation	0	, OK
0.1	, checkout condition	0	, output format
0	, quit	0	, OK
1	, restart	3.0	, F>3*sigF
1	, file out	0	, remove unbalanced ref.
fdatcry.rd3		0	, no decay correction
0	, new file		

右へ続く

マックのfdat.cryを読み込み、標準反射の変動をチェックし、 h の正負の10%以上のばらつきをリストし、吸収補正後 $F > 3\text{sig}F$ のものを新規ファイルfdatcry.rd3に書き出す。

cnvrdf_inp.txtの例1

AFC5R.rd3		6	, averaging index
3	, exchange index	1	, +h and -h
0,0,1		0	, with no condition
0,1,0		1	, sorting
1,0,0		1,2,3	, order
2	, extinction check	1	, OK
0	, (hkl) no condition	0	, file out
0	, (hk0) no condition	1	, open new file
2	, (h0l) $h=2n$	Rb2SeO4.rd5	
3	, (0kl) $k+l=2n$	5.0	, select $F > 5*\text{sig}F$
1	, show excluded reflections	-1	, output format
		1.0	, RD scale
		1	, with title
		1	, OK

右へ続く

AFC5R.rd3を読み込み、指数の h と l を入れ替え、空間群 $Pnam$ の消滅則をチェックし、 h の正負の等価反射を平均化し指数の並び替えを行い、 $F > 5\text{sig}F$ のものを新規ファイルRb2SeO4.rd5に書き出す。

cnvrdf_inp.txtの例2

fdatcry.rd3

```
2      , extinction check
0      , (hkl) no condition
0      , (hk0) no condition
2      , (h0l) h=2n
3      , (0kl) k+l=2n
1      , show excluded reflections
6      , average equivalent reflections
1      , h index
0      , with no condition
```

右へ続く

```
1      , sorting
1,2,3      , sorting order
1      , OK
0      , file out
.      , open new file
Rb30%r.rd5
5.0      , select F>5*sigF
-1      , output format
1.0      , RD scale
1      , with title
1      , OK
```

fdatcry.rd3を読み込み、空間群 $Pnam$ の消滅則をチェックし、 h の正負の等価反射を平均化し指数の並び替えを行い、 $F > 5\text{sig}F$ のものを新規ファイルRb30%r.rd5に書き出す。

最小二乗法BDLS バッチ処理例

BDLS20.exe 500KB 2001/06/05 21:16

C:¥work>..¥prog¥axs¥bdle20.exe < bdl_inp.txt

```
1      , mode
some comment for this job
Rb2SeO4.xaf
2,1,0,1.0,1      , input file #
Rb2SeO4.rd5
1,0,0,0      , cycle 0 scaling
20,6,0,1      , cycle 20 with isotropic thermal parama
0, .07, .07, .07, .07      , iweight,damping(4)
30      , further 30 cycles
0      , quit
```

上記はパラメータファイルbdl_inp.txtの前半。ファイルRb2SeO4.xafより基本データ、原子座標、キーパラメータ等を読み込む。反射データはRb2SeO4.rd5。まず、等方性温度因子で反射強度のスケール合わせをし、続いて20サイクル回し、さらに30サイクルまわして、一旦終える。

1,0,6,0	, cycle 0 with anisotropic thermal param	
20,6,6,0	, next cycle 20 with anisotropic thermal param	
0,.,03,.,03,.,03,.,03	, iweight,damping(4)	
0	, atom pair	
0	, cluster	
1,3	, atom on mirror	
2,3		
3,3		
4,3		
5,3		
0,0		
0	, non-standard key integer	
0,0,0	, excluding reflection	
0	, quit	
0,0,6,0	, final cycle	
0	, no RD out	
3,3,3,8,0	, output file #	
0	, unknown file for open	
Rb2SeO4r.xra		
1.0	, scale for RD	
1	, bond length	
0	, end	

続いて、異方性温度因子でスケール合わせの後、異方性で20サイクル回す。その場合の制御コードを入力している。計算後、結果は反射データを含めて、Rb2SeO4r.xraというファイルに一括して書き出す。

原子の多重度 a_j

$$F(K) = \sum_{\text{atom } j} a_j f_j \exp(-W_j) \exp(iK r_j)$$

上式で $\sum_{\text{atom } j}$ は対称操作で生成される単位胞内の全ての原子の和

通常の原子は $a_j = 1.0$

鏡映面上の原子は鏡映対称で自分自身に重なる $\rightarrow a_j = 0.5$

j- atomを置換する

$$f(K) \rightarrow (1-X) f(K) + X f(Rb)$$

$a_j^{(0)} f_j \rightarrow a_j f_j + a_j' f_j'$, 但し $a_j^{(0)} = a_j + a_j'$
置換された原子の座標、温度因子は非置換原子と同一ではない

多重度をパラメータとする最小二乗法

```

8      0 0 (K1-xRbx)2SeO4 x=0.8 2002/10/5 site 2 occupied
Rb 1   2 17149 8862 25000 1969 0.47935 14 11 0 10 33
K 1    1 16949 8019 25000 2000 0.02065 795 599 0 0 77
Rb 2   2 99197 70785 25000 1769 0.32058 21 15 0 11 31
K 2    1 99010 70562 25000 2393 0.17942 101 75 0 25 77
Se     3 22763 42014 25000 1038 0.50000 12 9 0 10 0
O 1    4 2231 41900 25000 4048 0.50000 159 116 0 49 0
O 2    4 30112 56324 25000 2483 0.50000 122 90 0 33 0
O 3    4 30161 34920 3313 2970 1.00000 87 65 124 26 0
Xdm= 1.00000 axis= 0 IDFP= 0 IDFP= 0 IWGT= 0 0.00000
NAP= 2
  1 2 3 4
NCL= 0
1110100000111000000011101000001110100000011010000001101000000110100000
0111100000
NEX= 2
  0 0 2 0 3 1

```

$(K_{1-x}Rb_x)_2SeO_4$ $x=0.5$ の場合

モデル(1) Rbはサイト1に、Kはサイト2に先占

公称 $x=50\%$ であるが、これを振って最小二乗法を実施

例えば $x=31\%$ であれば、サイト2はすべてKで、サイト1をRbが62%、Kが38%故

```

Rb 1   2 16906 8818 25000 2329 0.31000 21 16 0 38 0
K 1    1 17015 8714 25000 866 0.19000 57 43 0 89 0
K 2    1 99305 70803 25000 1322 0.50000 24 18 0 39 0
Se     3 22555 42024 25000 1606 0.50000 12 9 0 20 0
O 1    4 1676 42077 25000 6026 0.50000 107 126 0 425 0
O 2    4 30255 56497 25000 3307 0.50000 118 80 0 236 0
O 3    4 29650 34750 3168 3958 1.00000 95 62 110 185 0

```

例えば $x=67\%$ であれば、サイト1はすべてRbで、サイト2をRbが34%、Kが66%故

```

Rb 1   2 16944 8788 25000 2479 0.50000 14 11 0 25 0
Rb 2   2 99365 70916 25000 2290 0.17000 41 30 0 71 0
K 2    1 99239 70656 25000 2330 0.33000 48 35 0 82 0

```

モデル(1)の結果

Xを変数として、BDLSを実行すると、 $x < 1/2$ と $x > 1/2$ の両方に収斂。そこで、

Xを固定して解析すると、右の表のように確かに、 $x=0.35$ と 0.63 にダブルミニマム。

しかも、 $x=0.5$ から、ずいぶんとかけ離れた結果。

これは本当か？

あるいは、Rがより低い $x=0.63$ と結論できるのか？

$X=1/2$ でRはカスプ的で滑らかな変化でない！

x	Re
0.31	0.0487
0.33	0.0478
0.35	0.0475
0.37	0.0481
0.39	0.0492
0.41	0.0506
0.43	0.0523
0.45	0.0542
0.47	0.0570
0.50	0.0609
0.55	0.0509
0.57	0.0477
0.59	0.0452
0.61	0.0433
0.63	0.0426
0.65	0.0427
0.67	0.0438

モデル(2)

Rbはサイト1にKはサイト2に入りやすいとしても、一部は互いにサイト2, 1にも入っている

例えば $x=46\%$ とする。そのうち、37%のRbはサイト1に、残りの9%はサイト2に入っている。Rbの残りはKなので、サイト1にKが13%、サイト2に41%となるが故

Rb 1	2	16963	8791	25000	1977	0.37000	12	9	0	21	0
Rb 2	2	99332	70848	25000	1868	0.09000	48	36	0	82	0
K 1	1	16746	8766	25000	3368	0.13000	85	65	0	200	0
K 2	1	99296	70779	25000	2008	0.41000	25	18	0	42	0
Se	3	22559	42021	25000	1419	0.50000	8	6	0	14	0
O 1	4	1777	42140	25000	5715	0.50000	77	85	0	288	0
O 2	4	30185	56424	25000	3090	0.50000	82	56	0	159	0
O 3	4	29631	34775	3188	3618	1.00000	65	43	75	124	0

このように、多重度A(Rb1)、A(Rb2)、A(K1)、A(K2)をFixしたファイルを用意し、バッチ処理でBDLSを実行する。

モデル(2)の結果

X=50%

A(K1) Re 組成

0.09 0.0352 K9-41R41-9
 0.10 0.0344 K10-40R40-10
 0.11 0.0335 K11-39R39-11
 0.12 0.0334 K12-38R38-12
 0.13 0.0338 K13-37R37-13
 0.14 0.0349 K14-36R36-14

X=48%

A(K1) Re 組成

0.11 0.0347 K11-41R39-9
 0.12 0.0337 K12-40R38-10
 0.13 0.0331 K13-39R37-11
 0.14 0.0333 K14-38R36-12
 0.15 0.0345 K15-37R35-13

X=52%

A(K1) Re 組成

0.09 0.0342 K9-39R41-11
 0.10 0.0337 K10-38R40-12
 0.11 0.0338 K11-37R39-13

X=46%

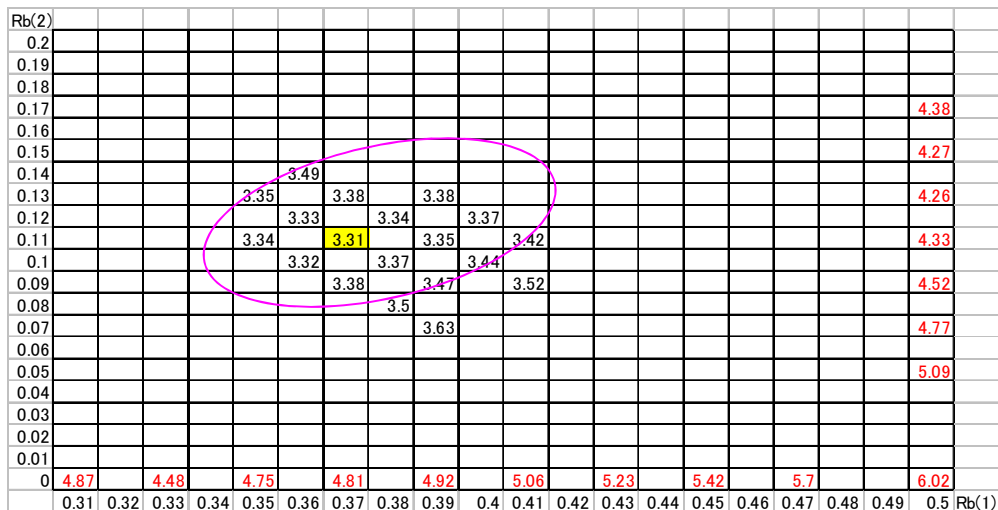
A(K1) Re 組成

0.11 0.0363 K11-43R39-7
 0.12 0.0350 K12-42R38-8
 0.13 0.0338 K13-41R37-9
 0.14 0.0332 K14-40R36-10
 0.15 0.0334 K15-39R35-11

モデル2でRは圧倒的に下がる。
 Xは48%でK13-39R37-11の組成でRは
 最小

Rの2次元描写

X=50%



モデル(1)は赤字の部分のみを解析;その結果、一見、ダブルミニマムとx=0.5にカスプ。
 モデル(2)で、本当のミニマムが見いだせた(黄色)。化学分析値に近い。