

電卓シリーズ (7)

鉱物結晶構造の作図

金沢康夫 (鉱床部)

1. はじめに

鉱物結晶は一般に規則正しい外形をもつ。結晶の多くは多面体でありそれぞれ特有の対称性に支配されている。鉱物結晶の外形の作図については前回に紹介したが(金沢本誌284号)外形の規則正しさは結晶内部の原子配列が規則正しいためである。そこで今回は結晶内部に目を入れて内部の原子配列すなわち結晶構造がどのようになっているかを見よう。

光学顕微鏡では直接目で見るのでできない結晶内部の原子配列を調べるにはX線の回折現象を使う方法がもっとも有力である。X線による回折データをもとにして我々の目で見える形に結晶内部を拡大する“レンズ”の役割を果たすのがX線結晶構造解析である。膨大な量の計算を伴う構造解析の仕事も電子計算機の登場でその作業能率が格段に上がってきた。また近年プロッター等の周辺機器の発達で計算機による結晶構造の作図が可能になった。この種の作図プログラムとしてはC.K. JOHNSON(1965)によるORTEP(A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations)が今世界の結晶関係の論文で盛んに使用されている。日本でもいくつかの大学でORTEPの書き直しが行われ計算機センターのライブラリーとしてすでに登録済みである。ORTEPは結晶構造の作図に関するいろいろな機能をもつ非常にすぐれたプログラムである。しかしプロッターを使用する大型計算機向けのプログラムであるために手軽に使用できるというわけにはいかない。またデータの入力の仕方や多くの機能を使いこなすには慣れないうちはむずかしい。

そこで今回ORTEPをもとにして卓上型計算機(内部メモリーは6K語ぐらい)でも手軽に使える結晶構造の作図プログラムを作成した。このプログラムは会話型言語であるBASICにより書いた。BASICは図形処理には特にすぐれている(小出本誌286号)。それは会話型である利点の他に図の描き直しの判断を演算途中に入れたり場合に依じたプログラムの変更も容易に行えるからである。今回の作図プログラムはORTEPそのものをBASICで書き直したのではなくORTEPの考え方を筆者流にプログラミングしたものである。

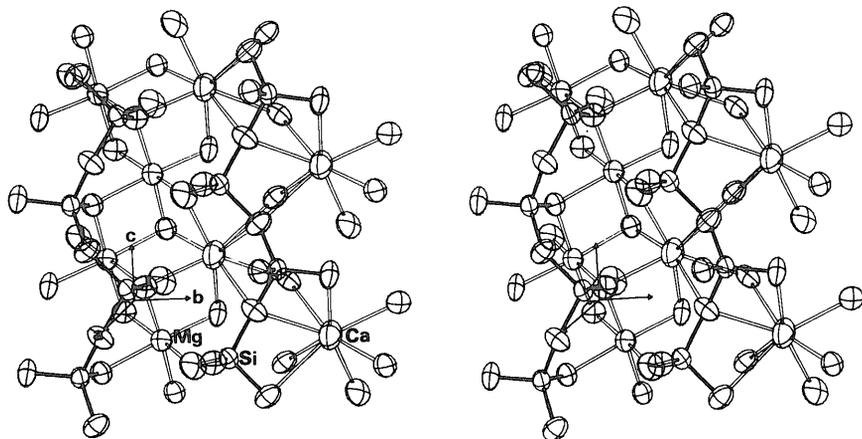
そしてプログラムを簡便化するためにORTEPのもつ多くの作図機能のうちよく使われると考えられるものだけを採用しまた筆者が一部付け加えた点もある。なお飯高ら(1971)によるORTEPの解説があるので参考にさせていただきたい。

2. 原子の熱振動の表示

これまでの結晶関係の書物に載っている結晶構造図と言うと結晶中の原子を単に球で表わして特定の方向からながめた投影図である場合が多かった。しかし近年鉱物を含めて複雑な構造をもつ結晶が解析されるようになりかつ解析の精度が向上してくるとそれをもとに結晶中の原子の熱振動や化学結合についての議論もできるようになった。まず第1図を見ていただきたい。これは今回作成したプログラムで描いた1つの結晶構造例であるがこの中で原子は球ではなくてフットボールがつぶれたような形(楕円体)で表わされている。この楕円体は実は原子の熱振動している様子を表わすものであって楕円体の伸びている方向に熱振動が大きいことを示している。この楕円体を熱振動楕円体と呼んでいる。また楕円体原子の間に描かれた円柱状の棒はその原子間の化学結合を示すものである。さらにこの構造図は左右一対の立体透視法により描かれている。そのため我々は構造を立体的にとらえることができる。このことは以前原子を球だけで表わした投影法に比べて大きな進歩である。第1図のような構造図の描き方がもっとも一般的であるが後に示すように構造図のいろいろな描き方がある。

さて作図に必要な入力データというのは結晶構造解析により得られるのでその辺のことについて少し話しておこう。

結晶はいくらかの原子の集まりが三次元に繰返してできたものであるからその繰返しの最小単位の中味を見つめる必要がある。三次元の結晶では最小の繰返しの単位は単位格子と呼ばれる平行六面体である。この単位格子に含まれる原子の配列状態を見つけ出すことが構造解析である。ところで結晶内にはその繰返しのためにいろいろな方向に原子網面と呼ばれる原子による面並



第1図
700°Cにおける透輝石結晶構造の一部 FINGER and OHASHI (1976) のデータによる作図である

びができています。原子網面はそれぞれ方向を示す h, k, l という3つの指数により識別されるが 指数 $(h \ k \ l)$ の面に対してX線が入射した場合 次の有名な Bragg の回折条件が満たされた時X線は反射される。

$$\sin \theta = \lambda / 2d_{hkl} \quad (d_{hkl} \text{ は } (h \ k \ l) \text{ 面の面間隔}) \quad (1)$$

実験ではいろいろな方向の $(h \ k \ l)$ 面による反射強度を可能な範囲内ですべて測定する。X線の強度 I_{hkl} は結晶構造因子 F_{hkl} と呼ばれる量と次の関係があるが

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2)$$

実はこの結晶構造因子 F_{hkl} が先ほど述べた単位格子の中味と関係しているのである。もし単位格子内の原子の種類がわかっているのなら F_{hkl} は原子の平衡位置 $(x \ y \ z)$ と熱振動による平衡位置からの変位 T の関数になる。普通 T を

$$T = \exp\{- (h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk B_{12} + 2hl B_{13} + 2kl B_{23})\} \quad (3)$$

あるいは書き直して

$$T = \exp(-\mathbf{h}^t \mathbf{B} \mathbf{h}) \quad (4)$$

ここで
$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{12} & B_{22} & B_{23} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{pmatrix}$$

と表現すると 非常に良い近似で熱振動による原子の変

位を表わすことができる。この時の $B_{11} \ B_{22} \dots$ を非等方性温度因子と呼んでいる。もし平衡位置からの変位が空間内のどの方向に対しても同じであるならば

$$T = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (5)$$

と表わすことができ この時の B を等方性温度因子と呼んでいる。結局 構造解析では回折強度をもとにして単位格子内にある原子の種類とその座標および温度因子を決定することになる。

さて詳細な議論は ORTEP の原著を参照していただきたいが 構造解析より得られた n 番目の原子の座標を $\bar{\mathbf{x}}_n$ 温度因子を B_n として

$$(\mathbf{X} - \bar{\mathbf{x}}_n)^t \mathbf{M}_n^{-1} (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{x}}_n) = C^2 \quad (6)$$

(ただし \mathbf{M}_n は対称分散マトリックスで $\mathbf{M}_n = \mathbf{B}_n / 2\pi^2$ の関係にある)

という楕円体の式を作ると C の値に対応して原子が上式の楕円体内に含まれる確率を計算することができる。そしてその確率が例えば 0.9 であるならば この楕円体を 90% 確率の楕円体と呼んでいる。ちなみに先の第1図の構造は 50% 確率の楕円体で描いてある。

ここで注意しておかなければならないことは温度因子という量は結晶全体の平均的変位を表わす量であって必ずしも熱振動のみを表現する量ではないということである。もし解析の結果ある原子について温度因子の大きな値が得られた場合 それが熱振動以外の理由によるかも知れないことを考慮しなければならない。

3. 作図の方法

前の(6)式で座標と温度因子(原子パラメーター)とCの値が与えられると それに対応する確率をもつ楕円体の方程式ができることを述べた。次にその楕円体および結合線を具体的にどのように作図するかを述べよう。

3.1 楕円体の作図法

一般的に楕円体を

$$X^t A X = d \tag{7}$$

と表わしておこう。ここでAを3行3列の楕円体を示すマトリックスとする。以下の説明では座標の原点をすべて楕円体の中心に置いている。適当な座標変換を行えば Aを対角行列にすることが可能であり Aの固有値と固有ベクトルを求めることができる。これはすなわち楕円体の主値と主軸ベクトルを求めることになる。ORTEP では主軸を含めた楕円体の表示法に幾通りもの方法があるが ここでは第2図に示したような表示法をとった。第2図は輪郭の楕円 3つの主軸と主楕円を示し 背面は消してある。3つの主軸のうち 一番長い主軸と一番短い主軸はそれぞれの方向に熱振動が一番大きいことと一番小さいことを示している。

第3図に楕円体と結合線および極(視点)との関係を示す。極から見ると楕円体の輪郭は楕円体と極面との交線であるが 極が充分遠く離れていると仮定して 楕円体の輪郭を接楕円柱と接するところにある直径極面に近似する。直径極面は次式で表わされるベクトルに垂直である。

$$V5 = AV4 \tag{8}$$

ここでV4を楕円体の中心から極へ向かう観測ベクトルとする。作図ではV5に垂直な2つの共役なベクトルを用いて輪郭の楕円を合成していく。また主軸V1とV2でできる主楕円3は主軸V3に垂直であり 次式で表わされるベクトルにより輪郭楕円の表側と裏側に分けられる。

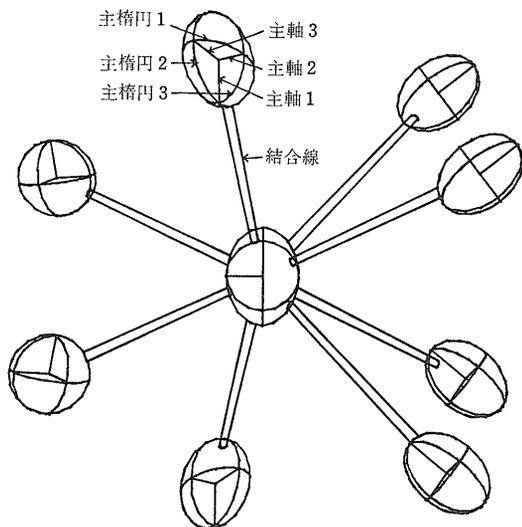
$$V8 = V5 \times V3 \tag{8}$$

そしてV8とそれに共役なベクトルを用いて主楕円3を合成していく。主楕円1 2についても同様である。なお上に書いた2つの共役なベクトルより合成されるベクトルを単位ベクトルとして (7)式に代入すればベクトルの実際の長さを求めることができる。

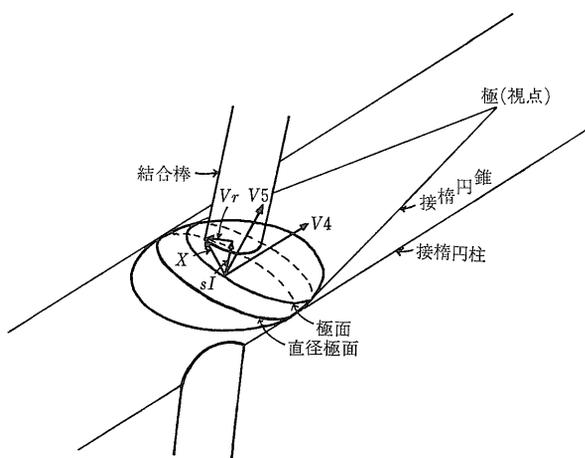
3.2 結合線の作図法

結合を示す棒はその結合方向が輪郭楕円を含む直径極面より表側(極側)へ向いているか または裏側へ向いているかにより2通りの場合に分けられる。もし結合方向が直径極面より表側に向いているならば 第3図でわかるように結合棒と楕円体の交線を求める必要がある。今 交線へいたるベクトルをXとして これを結合方向のベクトルI(単位ベクトル)と棒の半径ベクトルVrに分けると(第3図)

$$X = Vr + sI \tag{10}$$



第2図 楕円体と結合線の表示法



第3図 楕円体と結合線および極との位置関係

となり これを楕円体の方程式(7)に代入すれば係数 s が求まる。楕円体と結合棒の交線も主楕円と同様に2つの共役な半径ベクトルにより順次合成していく。

次に結合方向が直径極面より裏側にある場合には極方向に伸びる接楕円柱と結合棒の交線を求める必要がある。(ORTEP では接楕円柱との交線を求めるがここでは接楕円柱により近似した) 接楕円柱の式は結果だけを書けば

$$X^t D X = d \tag{11}$$

$$D = \begin{pmatrix} a_{11} - D_1 D_1 / K & a_{12} - D_1 D_2 / K & a_{13} - D_1 D_3 / K \\ a_{21} - D_2 D_1 / K & a_{22} - D_2 D_2 / K & a_{23} - D_2 D_3 / K \\ a_{31} - D_3 D_1 / K & a_{32} - D_3 D_2 / K & a_{33} - D_3 D_3 / K \end{pmatrix} \tag{12}$$

ここで a_{ij} は A の要素 $D_i = a_{i1}v_1 + a_{i2}v_2 + a_{i3}v_3$ (v_1, v_2, v_3 は V の成分) $K = V^t A V$ と表わされ (10)式を上式の式に代入すれば交線が求まる。

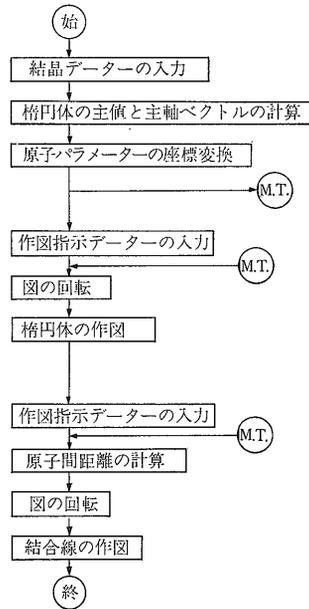
4. 計算の流れ

計算過程は計算機のメモリー上の制限により大きく分けて3部の構成にした。第1部では結晶データの入力から作図で用いる原子パラメーターの変換までを行う。第2部は楕円体を作図する過程 第3部は結合線を作図する過程である。第1部で計算した結果は磁気テープに出力するので 図を描き直す場合には第2部と第3部をそれぞれくり返し使用すればよい。以下に各部の内容を示す(第4図参照)。

4.1 第1部 原子パラメーターの変換

- ① 結晶データの入力：格子定数 対称操作(同価位置) 原子パラメーターを入力する。
- ② 楕円体の主値と主軸ベクトルの計算：温度因子から(6)式で表わされる対称分散マトリックスを作り それらの固有値と固有ベクトルを計算する。固有値と固有ベクトルの解法には BASIC 用に書かれた田中良久(1975)のプログラムをそのままの形で使用させていただいた。
- ③ 原子パラメーターの座標変換：原子パラメーターを基準直交座標軸に対する数値に変換する。ここで言う基準直交座標軸 $X Y Z$ とは格子軸 $a b c$ に対して

$$X // a \quad Y // a \times b \quad Z // (a \times b) \times a$$



第4図 計算の流れ図

の関係をもつ直交軸のことである。また多重原子のチェックとプロット領域内への対称操作による拡大もここで行う。基準直交座標軸に対する原子座標 対称分散マトリックスおよび主値と主軸ベクトルは磁気テープに出力し 第2部または第3部の入力データとする。

4.2 第2部 熱振動楕円体の作図

- ① 作図指示データの入力：図の中心座標 回転角 作図法の指示 プロッターのスケールを入力する。もし回転角の入力のところでミラー指数 $h k l$ を入力すれば その $h k l$ 方向に対する X 軸と Z 軸の回転角を印刷する。これらの作図指示データは第3部でも用いられる。
- ② 図の回転：上で入力した図の中心座標を原点とする座標の移動および図の回転を行う。図の回転は X 軸 Y 軸 Z 軸のまわりについてその回転順序を指定して行う。
- ③ 楕円体の作図：前述した作図の方法により輪郭の楕円 主楕円および主軸を作図する。

4.3 第3部 結合線の作図

- ① 作図指示データの入力：結合線で結ぶ原子の指定線引きする原子間の距離の上限と下限および結合線の表示法を指示する。4.2の①で入力した共通の

データは磁気テープから入力する。

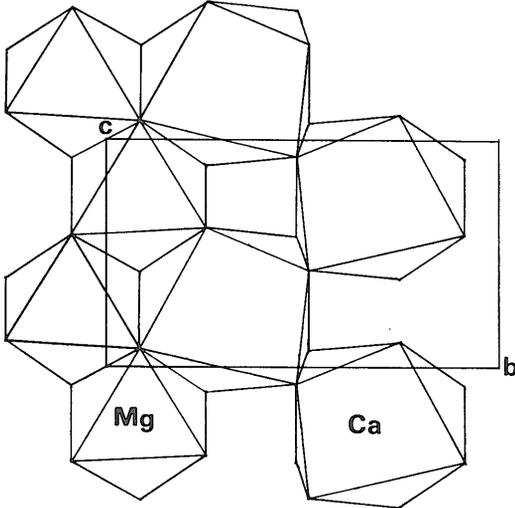
④ 結合線の作図：前述した結合線の作図法により行う。

② 原子間距離の計算：上で指定した原子間の距離を計算する。これは実際に結合線を引くか引かないかの判断に用いる。

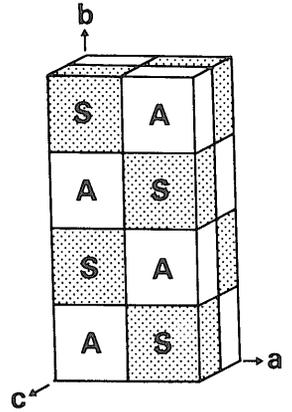
③ 図の回転：4.2の②と同じ作業を行なう。

5. 作図の例

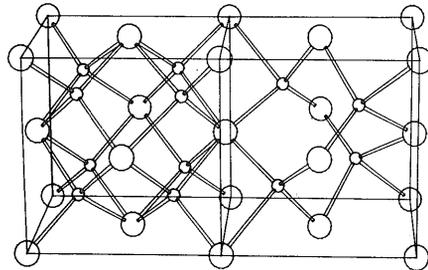
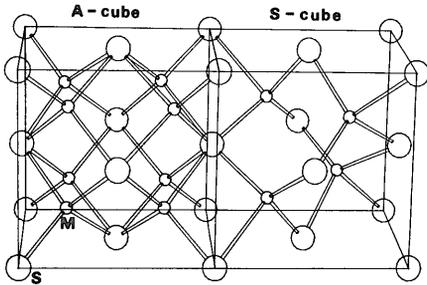
最後に2-3の作図例を紹介しよう。第5図は第1図の透輝石の構造を α 面に投影したものでMgとCa原子のまわりの配位多面体のみを示してある。この作図法はそれぞれの配位多面体を構成しているO原子の間のある幅をもつ原子間距離で区切って結合線を引かせた



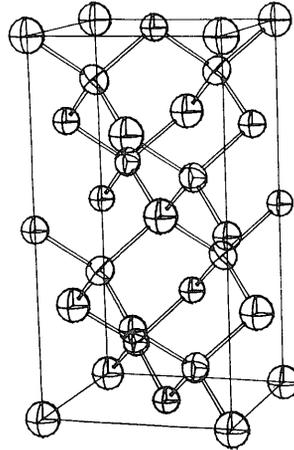
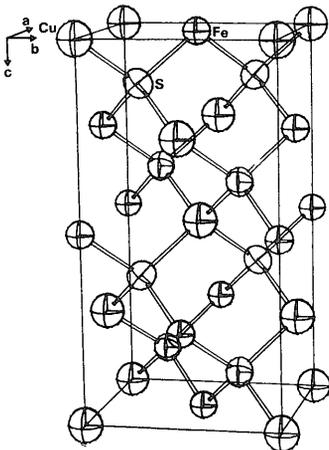
第5図
透輝石の陽イオン配位多面体
 α 面への投影図



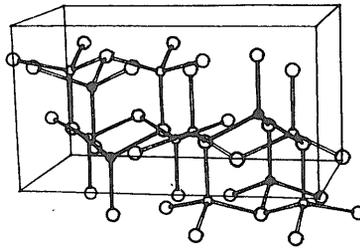
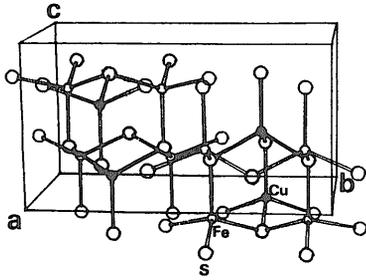
第7図
斑銅鉱の結晶構造
A, Sは第6図のA-cubeと
S-cubeを示す



第6図
斑銅鉱中の2つの構造単位
A-cubeは逆スピネル型構造単位
S-cubeは閃亜鉛鉱型構造単位を示す



第8図
黄銅鉱の立体透視図



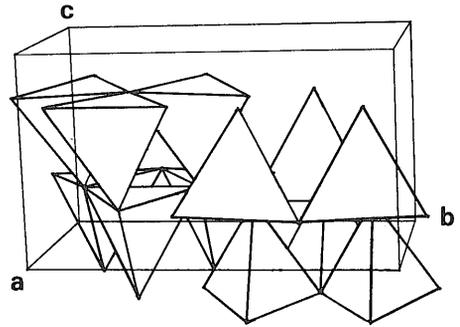
第9図
キューバ鉱の立体透視図

ものである。ただし配位多面体の裏側に引かれた線合線はのちに手で消した。

第6～10図はCu-Fe-S系鉱物の中で鉱床中にもっともよく見られる斑銅鉱(Cu₅FeS₄) 黄銅鉱(CuFeS₂)およびキューバ鉱(Cu₂FeS₃)の結晶構造である。

第6 7図はKoto and MORIMOTO (1975)のデータによる斑銅鉱の結晶構造図でこの構造は第6図に示した逆ホル石型の構造単位と閃亜鉛鉱型の構造単位がそれぞれ第7図に示すようなモザイク構造をとっている。第6図の立体図では原子の温度因子は任意に与えた。

第8図はHALL and STEWART (1973)のデータによる黄銅鉱の結晶構造で第1図と異なり主軸も描かせた。第9図はSZYMAŃSKI (1974)のデータによるキューバ鉱の結晶構造で等方性温度因子を入力した。第10図は同じキューバ鉱をMO₄四面体(M=CuまたはFe)のみで描かせた透視図である。多面体の描き方は第5図の場合と同様である。第10図と第5図を見てわかるように一つの構造単位として配位多面体を選びこれを描かせるほうが直感的にわかりやすい構造図ができる。



第10図 キューバ鉱のMO₄配位多面体

参考文献

FINGER, L. W. and OHASHI, Y. (1976): The thermal expansion of diopside to 800°C and a refinement of the crystal structure at 700°C. *Am. Mineral.* vol. 61, p. 303-310.
HALL, S.R. and STEWART, J.M. (1973): The crystal structure

refinement of chalcopyrite, CuFeS₂. *Acta Cryst.* vol. B29, p. 579-585.

JOHNSON, C.K. (1975): ORTEP: A Fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. *ORNL-3794 Revised*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

金沢康夫(1978): 電卓シリーズ(5) 鉱物の結晶図の作図
地質ニュース 284号 14-17.

小出 仁(1978): 電卓シリーズ(6) 地質学向きのやさしい会話型プログラミング言語ベースック. 地質ニュース 286号 30-37.

Koto and MORIMOTO (1975): Structure investigation of bornite, Cu₅FeS₄, by the modified partial Patterson function. *Acta Cryst.* vol. B31, p. 2268-2273.

SZYMAŃSKI, J.T. (1974): A refinement of the structure of cubanite, CuFe₂S₃. *Z.Kristallogr.* vol. 140, p. 218-239.

田中良久(1975): BASIC入門. 東京大学出版会 110-112.

[63頁からつづく]

Cox, K.G., GASS, I.G. & MALLICK, D.I.J., 1969. The evolution of the volcanoes of Aden and Little Aden, South Arabia. *Q.J. Geol. Soc. Lond.*, v. 124, p. 283-308.
Cox, K.G., GASS, I.G. & MALLICK, D.I.J., 1970. The peralkaline volcanic suite of Aden and Little Aden, South Arabia. *J.Petrol.*, v. 11, p. 433-461.
Cox, K.G., GASS, I.G. & MALLICK, D.I.J., 1977. The western part of the Shuqra volcanic field, South Yemen. *Lithos*, v. 10, p. 185-191

(5) アラビア半島・紅海の火山岩

1) 海嶺ソレイアイト

CHASE, R.L., 1969. Basalt from the axial trough of the Red Sea. in DEGENS, E.T. & ROSS, D.A., ed., *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*. New York, Springer-Verlag, p. 122-128.

COLEMAN, R.G., 1974 および COLEMAN R.G. ほか 1975. (前出)

[以下40頁下段へつづく]