

リートベルト解析に必要な初步知識

1 X線強度データの測定法について

1.1 高分解能強度データの必要性

粉末回折データから結晶構造に関する情報をえるには、半値幅を最小限に抑え、ピークどうしの重なりをできるだけ減らす必要がある。装置の分解能が低く、ピークの重畳が著しいと、リートベルト解析において残差二乗和が最小値付近でシャープに減少せず (flat minimum)、構造パラメーターを精密に決定することはできなくなり、極端な場合インプットした初期構造パラメーターの近傍の適当なところで収束してしまう。たとえば高 T_c 超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (斜方) を高温安定相の正方晶として解析しても、大差ないR因子を与えるだろう。

通常の特性X線をもちいる Bragg-Brentano タイプの集中法光学系では、X線管の焦点とカウンターの前の受光 (receiving) スリット RS はゴニオメーターの回転軸を中心とした一定の円 (ゴニオメーター円といい、ふつう半径 18 cm 程度) 上にある。サンプルの面を X線源の焦点と RS を通る焦点円に接するように配置して、集中法の条件を満足させれば、サンプルにある広がりをもって発散的に入射した X線は、回折したのち、RS の位置に焦点を結ぶ。試料とカウンターを -2θ の関係を保ったまま回転させると、試料面はつねに焦点円に接する。焦点円の半径は 2θ が大きくなるにつれて小さくなるが、便宜上、試料の形状は平面として近似する。このように焦点円の曲面を平面で近似しても、入射線の発散角を制限する発散 (divergence) スリット DS の幅を最小限に絞れば、集中条件はほぼ満たされる。しかし DS の幅を狭くしすぎると、X線に照射される粒子の数が減り、測定強度の再現性が悪化してしまう。光学系の分解能は RS の幅によってきまる。しかし幅を狭くすると、単位時間あたりの回折強度が弱くなって、測定値の統計的なばらつきが大きくなるので、強力な X線源を用意するか、充分時間をかけて測定する必要がある。

Bragg-Brentano タイプの光学系でも、ファイン・フォーカスの簞球を使用したり、ゴニオメーター円の半径を大きくしたり、DS や光学系の分解能を決定する RS の幅を十分狭めたりすることによって、分解能をかなり向上させることができる。しかし、理想的なパラフォーカシング条件からの逸脱 (たとえば平板試料の使用や試料内部への X線の侵入) や $K_{\alpha 2}$ ピークの共存などによる情報の劣化はいかんともしがたい。したがって市販の粉末回折装置で測定したデータを解析した結果に不満が残る場合や、さらに精度の高いパラメーターを必要とする場合は、高分解能 TOF 中性子回折 (高エネ研 KENS) (Watanabe, Asano, Iwasa, Satoh, Murata, Karahashi, Tomiyoshi, Izumi & Inoue, 1987)、高分解能角度分散型中性子回折 (原研・改造 3号炉) あるいは放射光 X線回折 (高エネ研 フォトン・ファクトリー) (Ozawa, Uno, Yamanaka, Morikawa, Ando, Ohsumi, Nukui, Yukino, Kawasaki,

1989)を利用することをおすすめする。高エネ研の二つの装置は共同利用に供せられているので、正規の手続きを踏めば、大学、国公立研究所、民間企業を問わず利用することができる。原研の装置はあくまで原研の研究に使用するものだが、原研の研究者が興味を示すサンプルを共同研究用に提供するならば、喜んで測定を引き受けてもらえるだろう。

1.2 サンプル調製法

X線粉末回折実験に使用する試料は厳密に言えば、つぎの3条件を満足していなければならない。

- 1) 微細な多結晶粒子の集合体である。
- 2) 個々の粒子はまったく無秩序にあらゆる方向を向いている（無配向）。
- 3) 試料が充分厚く、X線は試料の底まで到達しない。

サンプルの平均結晶子サイズは10 μm （理想的には3 μm ）以下であることが望ましい。結晶子サイズが大きいと、回折に寄与する結晶の数が少なくなり、試料を詰めかえたときの回折強度の再現性が悪くなるばかりでなく、消衰効果によって相対強度の大きい反射の回折強度が弱くなってしまうことさえある。平板試料はDebye-Scherrerカメラの場合のように回転されないので、回折強度に寄与する十分な数の粒子をえるためには、回折線のプロファイルに結晶子サイズの影響が現われない範囲（結晶子径 $> 0.1 \mu\text{m}$ ）で、粉末の平均粒度を小さくしなくてはならない（Cullity, 1980）。粗大粒子がわずかでも存在すると、Debye-Scherrer環に斑点が出現し、特定のピークの強度を選択的に増大させてしまうことがあるので、メカノケミカルな変化を起こさないように注意しながら、できるだけ均一に粉砕すべきである（Yukino & Uno, 1986）。とくに高温で合成された粒成長の著しい試料を扱うときは、粗大粒子の数をできるだけ減らすように十分留意しなければならない。ただし、あまり長時間、粉砕を続けると、試料に歪が入ったり、粒子の表面が非晶質化してしまうことがあるので、限度をわきまえなければならない。

物質の線吸収係数が大きくなると、何度か測定を繰り返したときの相対標準偏差が大きくなることにも留意する必要がある。これは線吸収係数の増加にともない、X線の侵入する厚みが小さくなり、結果として回折に寄与する結晶の数が減少するためである。したがって重原子を主成分として含む試料を測定するときは、後述する回転試料台を使うのが望ましい。

意外に見落とししやすいのが、試料の厚みである。重原子を含んでいる試料ならば、ほとんど試料の表面近くで回折が起こるので、あまり厚みは要求されないが、有機化合物のように軽原子だけからなる物質の場合、X線が試料の底まで届いてしまうことがあり、回折線の積分強度が弱くなるばかりでなく、平板試料を使えば吸収補正が不要であるというメリットが失われることになる。たとえば、CuK β ビームでポリエチレンのデータを測定した場合、3.09 mmの厚みをもつ試料と無限の厚みをもつ試料の回折強度の比は100:90であり、正確な強度が測定できない。

粉末X線回折の泣きどころは選択配向である。板状や針状の晶相をとりやすい結晶を扱う

場合、多かれ少なかれ選択配向が避けられない。粉碎が不十分だと測定強度の精度が落ちるばかりでなく、選択配向がさらに激しくなる。このようなサンプルの強度を測定するときは、サンプルを押さえつけずにすむように、カバーガラスで両側をサンドイッチしたAlのホルダーの側面からサンプルを入れるのがよいだろう (McMurdie, Morris, Evans, Wong-Ng & Hubbard, 1986)。無定形シリカを試料に混合させ平滑化時のクッションとする方法もあるが、あまり効果的でない上、バックグラウンドが高く複雑になるという欠点がある。

試料表面の粗さもまた、回折ピークの相対強度につよい影響を及ぼす。試料表面がかなりラフであり、しかも試料の線吸収係数が大きいと、試料表面で回折X線が吸収されるので、2θの小さな反射の強度は異常に小さくなってしまふ (Cullity, 1980)。ときには特定のサイトの原子変位パラメーターが負になることさえある。これを避けるには、表面が平滑な非常に細かい粉末の圧縮体あるいは表面を研磨した圧縮体を使用しなければならない。実際問題として、表面を平滑にすることと選択配向を減らすことを両立させるのはきわめてむずかしい。やはり、精度の高い解析をおこなうには十分細かい試料を用意するという鉄則を守るしかないだろう。

岡山大学理学部物理学科の円山 (1989) によれば、つぎのようなセルローズ系接着剤で試料粒子をコートする方法が、選択配向の抑制と平滑な表面の調製に有効だということである。

- 1) 試料を粉碎器あるいは乳鉢で充分粉碎する。
- 2) アセトン：セメダイン=1：1の溶液をつくる。
- 3) 試料をこの溶液に分散させる。
- 4) 長時間放置し固化させる。急ぐなら、アスピレーターで減圧乾燥してもよい。
- 5) 得られた固形物を充分粉碎する。
- 6) 通常のAlやガラスのホルダーに試料を充填する。表面が平滑となるように留意する。

筆者もへき開性のつよい酸化物超伝導体と関連物質のX線回折データをいくつか測定し、上記の処理が効果的なことを確認した。有機物の混在のためにバックグラウンドがわずかに高くなることと、有機物の結晶には適用できないことを除けば、かなり実用価値があるといつてよいだろう。

1.3 強度測定時の注意

回折強度は一定の2θおきに、一定時間だけ測定する (ステップ・スキャン方式)。連続スキャン方式はカウント誤差が大きく、好ましくない。DSと空気散乱X線をカットするための散乱 (scatter) スリットSSの開き角は、走査角度範囲に対応したX線照射面積を考慮して決定する。低角領域では入射X線がサンプル充填部分よりも広がってしまい、強度が実際よりも弱くなってしまふので、計測時のDS、SSの開き角 (同じ値とする) でカバーできる2θの最小値、2θ_{min}をかならずチェックしなければならない。 DSとSSの開き角を絞った

ほうが、平板試料を使用していることによる収差が小さくなるために分解能が高くなると同時に、 $2\theta_{min}$ も小さくなる。しかし、すでに述べたように、（とくに高角で）X線のあたる面積が狭くなるため、サンプルの粒径や組成の不均一性が強度データに悪い影響を及ぼす恐れがある。できれば、試料面に平行に回転するスピナー（回転試料台）を使用し、広い面積にX線があたるようにして、Debye-Scherrer環が見かけ上、一様となるようにすべきだ。

2 のステップ幅はあまり細かすぎても無意味であり、孤立したピークの最小半値幅の $1/5 \sim 1/3$ 程度の値を選ぶとよい（Hill, 1993）。各ステップの回折強度については、もっとも強い反射のピーク位置で5000～10000カウントあれば十分である。これ以上カウントをふやしても、演算時間を浪費するだけで、構造パラメーターの精度は向上しないばかりか、パラメーターの標準偏差がかえって不正確になってしまおうとされている（Hill, 1993）。

サンプルとカウンターのあいだに湾曲グラフィットを使った結晶モノクロメーターを装着し、試料で散乱された特性X線がちょうどBragg角に等しくなるような配置にしてやると、カウンターには単色化された特性X線だけが入射するようになり、S/N比を悪化させる原因となる蛍光X線、連続X線、非弾性（コンプトン）散乱のX線をカットできるので、バックグラウンドが著しく低下し、弱いピークを検出しやすくなる。リートベルト解析のように精密な測定を要求する解析をおこなう際には、情報の質の低下をできるだけ防ぐために、モノクロメーターの使用が必要不可欠になるといって過言でない。

—— 【メモ】 ——

2 結晶学 — 基礎の基礎

RIETANを使うにあたってまず要求されるのが、各原子の占有しているサイトの種類と同価な位置に関する知識、言い換えれば“International Tables,” Vol. I (1969)あるいはVol. A (1983)に記載されている結晶学的同価位置に関する情報を読みとる能力である。結晶学にくわしくない人はここでつまづくことが多いので、一つの空間群C2/mを例にとり、最低限必要な結晶学的知識を以下に提示しておくことにしよう。また構造因子を計算する際に原子の熱振動をどのように取り扱うかについても、補足的に説明する。結晶解析の専門家はどうか読み飛ばしていただきたい。

RIETANは結晶学の教育にも使用できるというCAI(Computer-Aided Instruction)的側面をもっている。粉末回折の利用者には結晶学の初歩知識に欠けている人が多いのはまぎれもない事実だが、粉末回折と結晶解析をドッキングするソフトウェアであるRIETANを通じて、ただ教科書を読んで勉強しただけでは頭に残らない結晶学における諸概念をしっかりと身につけてほしい。

注意

このページに“International Tables,” Vol. A (1983) のp. 159をA4版に縮小して挿入すること。

2.1 空間格子と同価位置

粉末回折パターンにおけるピークの位置と強度は、物質を構成する原子の三次元的な配列によって決定される。そして結晶中のすべての原子は空間群の示す対称に従って3次元空間に規則的に分布する。空間群に関する諸々の情報は“International Tables,” Vol. I (1969)およびVol. A (1983)にくわしく記載されている。リートベルト解析にあたっては、構成原子を特定の結晶学的サイトに割り当てたり、構造パラメーターを一定の値に固定したり、構造パラメーター間に制約をつけたりするのための情報をえるために、いずれか一つのVolumeは必要不可欠であり、必ず手元において参照しなければならない。

2.1.1 空間格子

“International Tables,” Vol. A (1983)を広げて、空間群C2/m (No. 12, 単斜晶系)のところを開けてみよう。8種類の単位胞の設定(b軸が主軸のものが四つとc軸が主軸のものが四つ)が記述してあるが、2番目(p. 160下)は1番目(pp. 158~159)と、6番目(p. 164下)は5番目(pp. 162~163)とまったく同じ内容を繰り返しているだけなので、実質的には6種類の軸の設定法を採用していることになる。ここではUNIQUE AXIS b (b軸が対称軸, 90°), CELL CHOICE 1と書かれている1番目の設定だけを説明していくこととする。ここがわかるようになれば、ほかの空間群に関する記述も容易に理解できよう。

158~159ページにかけて難解な対称操作の図と結晶学の記号が続いているが、恐れをなすには及ばない。さしあたり必要なのはゴチックでPositionsという箇所に記載されている同価位置と消滅則に関する情報にかぎられるからだ。

Coordinatesの下に

$$(0,0,0)+ \quad (1/2,1/2,0)+$$

という行があるのは、この空間群はC2/mという名前が示すようにC底心格子をもつため、これより下に書かれている各部分座標に(0,0,0)と(1/2,1/2,0)だけ足した(並進させた)ところにも必ず同価な原子が存在することを意味している。同価というのはそれらの原子の化学的環境(配位数, 隣接原子の種類, 隣接原子との距離・結合角など)がまったく同一であることにほかならない。このような同等の環境をもつ点のことを格子点とよぶ。この定義が暗示しているように、格子点は繰り返しの構造単位内の任意の代表点であって、一つの決まった原子の位置に置いてよいし、重心のように原子のない場所に置いてよい。格子点の繰り返しが3次元的に広がると、空間格子(結晶の場合、結晶格子ともよぶ)がえられる。

空間格子の単位となる平行六面体は無数のとり方が可能だが、そのうち格子に特有な対称性をもち、最小の稜a, b, cとその間の角 α, β, γ で決定される平行六面体を単位格子あるいは単位胞とよぶ。結晶軸としては、結晶の外形や原子配列を記載しやすい、対称の高い軸をあてる。すなわち、立方晶系では3つの4回回転軸の方向(a軸), 六方晶系では6

回回転軸の方向（c軸）とそれに直交してたがい120°の角度をなして交わる二つのa軸，斜方晶系では鏡面などに垂直な方向や2回軸の方向（a, b, c軸），単斜晶系では2回回転軸や鏡面に垂直な方向（bあるいはc軸）などが選ばれる．六方晶系のc軸や正方晶系のc軸など6回回転軸や4回回転軸に沿った特異な軸は，とくに主軸と呼ぶことがある．

空間格子は7つの晶系（三斜，単斜，斜方，正方，菱面体，六方，立方）と5つの格子の種類（単純，体心，面心，底心，菱面体）の組み合わせにより，14種類のBravais格子に分類される：単純三斜，単純単斜，底心単斜，単純斜方，体心斜方，底心斜方，面心斜方，単純正方，体心正方，菱面体，単純六方，単純立方，体心立方，面心立方．対称の要素（回転軸，回反軸，対称面，対称心）の組合せから32の点群が導かれ，これらの点群と14のBravais格子との組合せから230の空間群が導かれる．

たとえば(x,y,z)に対応する並進位置は(x+1/2,y+1/2,z)，(0,1/2,1/2)に対する並進位置は(1/2,1,1/2)すなわち(1/2,0,1/2)である．A底心（bc面上に格子点が存在），B底心（ac面上に格子点が存在），C底心（ab面上に格子点が存在），体心(I)，面心(F，全部の面の中心に格子点が存在），複合六方（菱面体格子Rを慣例により六方軸で表現したもの）といった単位格子あたり二つ以上の格子点を含む複合格子（非単純格子）の場合は，上記のように(.)+.という並進位置がCoordinatesの見出しの下に，一行に並べてある：

(1) C底心	(0,0,0)+	(1/2,1/2,0)+		
(2) A底心	(0,0,0)+	(0,1/2,1/2)+		
(3) B底心	(0,0,0)+	(1/2,0,1/2)+		
(4) 体心	(0,0,0)+	(1/2,1/2,1/2)+		
(5) 面心	(0,0,0)+	(0,1/2,1/2)+	(1/2,0,1/2)+	(1/2,1/2,0)+
(6) 複合六方	(0,0,0)+	(2/3,1/3,1/3)+	(1/3,2/3,2/3)+	

単位胞中に並進位置が存在しない（単位格子のかどにしか格子点が存在しない）単純格子Pと菱面体格子Rの場合は，もちろんCoordinatesの下に上記の(.)+は記載されない．

ここで非常に混乱しやすいことなので，六方晶系(hexagonal)，三方晶系(trigonal)と菱面体晶系(rhombohedral)という分類について簡単に説明しておこう．単純六方格子をとる結晶のうち6回回転・らせん・回反軸を含むものは六方晶系に属する．三方晶系は主軸に3回軸（3回回転軸・回反軸）をもつ空間群の集合である．このグループにはさらに六方格子（ $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ）を基本としたものと3回軸を伏対角線とする菱面体格子（ $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ）を基本としたものの2種類に分けられる．前者は単純格子を表わすP記号がつけられ，六方晶系の中で低い対称性をもつものとして扱われることも多い．しかし“International Tables,” Vol. I (1969)とVol. A (1983)では，P格子をもつ空間群も三方晶系に分類している．一方，後者にはRの記号が与えられ（Miller軸とも呼ばれる），菱面体晶系を構成するものとみなされることもある．

便宜上，菱面体格子をもち，3回回転軸を主軸とする六方格子に変換した複合六方格子（Miller-Bravais軸）を採用する場合も多いが，実際には六方晶系に属しているわけではないので，注意を要する．複合六方，菱面体いずれの単位胞を採用する場合も，空間格子はPでなくRと表示するのが慣例となっている．

2.1.2 等価位置

“International Tables,” Vol. I (1969) と Vol. A (1983) に記述されている原子座標はfractional coordinate (定着した訳がなく，部分座標，分率座標，規格化座標などと呼ばれている) である．本マニュアルでは一応，部分座標と呼んでいる．結晶格子中の原子の位置を指定するもっとも自然な座標系は格子軸であり，その座標値としてはa, b, c軸にそった単位並進の分率が使われる．すなわち r_j を

$$r_j = x_j a + y_j b + z_j c \quad (1)$$

とおくと， x_j, y_j, z_j が部分座標で，格子の基本ベクトルa, b, cに沿った r_j の成分をそれぞれのベクトルの絶対値で割った値に等しい．部分座標はたとえば

$$x_j = 0.3451$$

$$y_j = 0.0258$$

$$z_j = 0.5$$

のように表わされる．すべての格子は等価である．したがって，これらの座標のどれかに $\pm n$ (n: 自然数)を加えることは，ある格子の中のある原子を他の格子中の対応する原子に移動することに相当し，随意におこなってさしつかえない．

つぎに左端の数字と記号に注目してほしい．この空間群には8j, 4i, 4h, 4g, 4f, 4e, 2d, 2c, 2b, 2aの6種類の結晶学的サイトが存在することがわかる (慣例にしたがってmultiplicityとWyckoffの記号を組み合わせでそう呼んでいる)．Multiplicityは単位胞中の同価位置の数を示す．Multiplicityにそのサイトの占有率をかければ，単位胞中でそのサイトを占有している原子の数がただちに計算できる．占有率が1のときは当然multiplicity = 占有原子数となる．各サイトの行に列挙されている原子座標の組の数がmultiplicityの半分しかないのは，(1/2, 1/2, 0)をたした並進位置にも等価な原子がかならず存在しているからである．

各結晶学的サイトは，上から下に降りるにしたがってmultiplicityが減少し，対称性が高くなるように並べてある．対称性の高い位置から順番に (すなわち下から順番に) a, b, c, d, ……というWyckoffの記号が与えられる．もっとも対称性の低い8jサイトは一般同価位置，それ以外のより対称性の高い，対称操作の上ののっているサイトは特殊位置と呼ばれる．それぞれのサイトごとに同価位置のx, y, z座標が3つ一組で列挙されており，一般同価位置については各組に(1), (2), (3), ……と番号がつけられている．同価点に対しさらに対称操作を施しても，すでにえられている点かそれらと単位並進によって関連づけられる点，すなわちほかの単位格子中の同価点以外の点は生じない．一般に対称面，回転軸，回反軸，対称心 (これらは並進を含まない対称要素である) の位置は特殊位置であるが，

らせん軸あるいは映進面上の位置は特殊位置でない。らせん軸または映進面にのっている原子は、対称要素とある距離はなれて存在するときと同様に、対称要素によりコピーされるのである。

この空間群の場合、各特殊位置は一般同価位置 $8j$ に比べ、multiplicityが半分あるいは $1/4$ に減少している。たとえば $4h$ サイトはsite symmetryが2になっていることからわかるように、ちょうど2回回転軸上にのっている。したがって一般同価位置の1番目 (x, y, z) と2番目 $(-x, y, -z)$ が重なり、かつ3番目の $(-x, -y, -z)$ と4番目の $(x, -y, z)$ が重なることになり、multiplicityが8から4に減少するのである。一般同価位置が2個ずつ重なったと考えてもよい。たとえば $(-x, y, -z)$ が (x, y, z) と重なることは、 $(-x, y, -z)$ 中の x に0を、 y に y を、 z に $1/2$ を代入すれば $(0, y, -1/2)$ すなわち $(0, y, 1/2)$ になることから明らかだ。特殊位置の座標は、そのすべてまたは一部が0や $1/2$ などのような一定の(したがって精密化する際に固定すべき)数となる。

$8j$ サイトの同価位置に (x, y, z) と $(-x, -y, -z)$ があることが明示しているように、この空間群では原点に対称中心が存在する。 $2a$ サイト $(0, 0, 0)$ はちょうどこの対称中心上にあるので、反転した位置が自分自身にちょうど重なってしまう。また $2a$ サイトは b 軸(2回回転軸と一致する)上にも乗っているため、一般同価位置における (x, y, z) と $(-x, y, -z)$ に対応した位置もたがいに重なりあうことになり、multiplicityは2に減少する。

2.2 構造因子計算時の同価位置の取扱

構造因子 F の計算は、単位格子内のすべての原子によって散乱された、位相と振幅の異なる個々の波を加え合わせるにより全体としての散乱振幅を求めることにほかならない。したがって単位胞中の全原子の部分座標が必要となる。しかし実際に構造因子を計算する際には、各サイトの同価位置のうち一組の座標だけ与えれば、必要にして十分である。 RIETANは空間群のデータベースから読み込んだ同価位置の座標を対応する対称操作回転行列 R_s と並進ベクトル t_s に変換し、ユーザーの入力した原子座標にこれらの対称操作を施すことにより格子中の残りの原子の位置を求め、格子内のすべての原子からの寄与を合計して構造因子を算出する。すなわち単位胞内の一般位置の座標 x, y, z と s 番目の同価位置の座標 x_s, y_s, z_s の関係はつぎの形で表わすことができる。

$$\begin{bmatrix} x_s \\ y_s \\ z_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11s} & R_{12s} & R_{13s} \\ R_{21s} & R_{22s} & R_{23s} \\ R_{31s} & R_{32s} & R_{33s} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} t_{1s} \\ t_{2s} \\ t_{3s} \end{bmatrix} \quad (2)$$

ただし R_s の成分はすべて0あるいは ± 1 であり、 $0 < t_{js} < 1$ である。斜方、単斜、三斜晶系では R_s の非対角項はすべて0となる。空間群 $P1$ 以外では、単位胞内の原子のあいだになんらかの対称関係があるので、単位胞内の一般同価位置の数を M として、同価位置にある1組の原子 M 個のうち1個の原子位置を与えれば、残る $M - 1$ 個の原子の位置は空間群の対称から(1)式により決ってしまう。つまり、この1組の原子のうち1個だけが独立な原子である。

対称操作に関して独立な原子（または領域）の集まりを非対称単位 (asymmetric unit) と呼ぶ。非対称単位の体積は単位胞の体積の $1/M$ である。非対称単位は結晶構造を記述するのに必要な情報をすべて含んでいる。

上記の方法で発生させた単位胞中のすべての原子の部分座標から構造因子を計算すれば、空間群の対称は自動的に満たされる。したがって並進位置も含めた単位胞中のほかの同価位置をユーザーが入力すると、計算が重複してしまう。非対称単位内の原子の構造パラメーターだけを入力するのは、結晶構造の精密化プログラムをつかう際の常識だが、初心者にはすべての同価位置を入力する人がかなり多いのも事実である。誤って二つ以上の同価位置の座標を入力してしまうと、構造因子の値は正しく計算されない。たとえば4iサイトの場合 $(x, 0, z)$ を入力したならば、それ以外の $(-x, 0, -z)$ は省略しなければならない。

RIETANは、構造因子の計算時間を節約するために、単位胞内のすべての原子についての求和をおこなわないですむ二通りの手法を採用している。第一の方法は原点に対称中心をもつ空間群を対象とする。構造因子は $\exp(iA)$ という形をもち、

$$\exp(iA) = \cos A + i \sin A \quad (3)$$

であるから、構造因子は \cos 項（実数部分）と \sin 項（虚数部分）からなっていることがわかる。ところが対称中心で結ばれた二つの原子を組み合わせると、構造因子の表現式中の \cos 項が2倍となると同時に、 \sin 項が消えてしまい、構造因子は実数となる。一般にこの種の空間群に対しては、対称中心で結びつけられている原子のうちの片方だけについて \cos 項を計算し、最後に2倍すればよい。このように、対称中心がある空間群の場合、単位胞の原点をそこにとるほうが構造因子の計算に都合がよい。

第二の節約法は単純格子でない空間群を扱う場合に適用される。単純格子でない格子（複合格子）は皆、1~3個の同等な単純格子を心（しん）を生み出す並進操作分だけずらせて組み合わせたものに等しい。単純格子に並進操作によって生じた余分な原子が付加した結果、反射の半分（A, B, C, I格子）あるいは3/4（F格子）が消滅し、残りの反射の構造因子には場合により2~4を掛けなければならないことになる。このような場合は、ただ一組の単純格子の組についてだけ（空間群が中心対称のときはその半分）可能な反射の構造因子を計算した後に、適当な係数をかければよい。構造因子を計算しようとしている反射のうちに、系統的に消滅する反射が含まれていないときは（RIETANでもそうであるが）、この節約法が適用できる。

なお実際のプログラム中では、s番目の同価位置 x_s, y_s, z_s は(2)式を用いていちいち計算することは避け、各反射 h に対する同価指数 $h_s (= h \cdot R_s)$ をあらかじめ計算しておき、計算の高速化をはかっている（岩崎, 1977）。

2.3 可能な反射の指数に課せられる条件

原子位置の右側にはReflection conditionsが列挙されている。ふつうはGeneral:の下のところだけを見ればよい。これらはコロンの左側の格子型の反射についてはコロンの右側の対称条件をみたすものだけが出現することを示す(非消滅則)。 $hkl: h + k = 2n$ は $h + k$ が偶数でなければならないという、すべての反射に適用される対称条件であり、この空間群がC底心格子をもつことと対応している。また $0kl: k = 2n$ は $0kl$ 反射は k が偶数のときだけ出現することを意味している。

一般に並進をともなう対称要素の存在する空間群、すなわち非単純格子(複合格子)だとか、らせん軸、映進面などを持つ空間群では、ある特別な型の反射が消滅した回折像を与える。たとえば面心格子Fでは、 hkl に奇数、偶数が混じっている反射が規則的に消滅し、らせん軸の存在は $h00$, $0k0$, $00l$ などの反射の出現に制限を加える。また a 軸に垂直な b -映進面が存在すると、 $k = 2n$ の $0kl$ 反射は消滅する。このような系統的な消滅の条件を空間群の消滅則、あるいは単に消滅則とよぶ。そして複合格子に特有な条件を格子のタイプによる消滅則、映進面やらせん軸の存在に特有な条件を対称要素による消滅則という。

並進対称要素の存在によって生じる消滅則(Stout & Jensen, 1972)を表1に挙げた。第一列の各対称要素の存在によって、第2列の各組の反射が、第3列の指数をもつとき消滅する。指数 hkl は、特別に0であると制限されていない場合には、どのような値をとってもよい。 n は整数である。

表1. 並進を含む対称操作とそれに基づく消滅則

対称要素	影響を受ける反射	反射が消滅する条件
2回らせん軸 (2_1)	a h00	$h = 2n + 1$
4回らせん軸 (4_2)	方向 b 0k0	$k = 2n + 1$
6回らせん軸 (6_3)	c 00l	$l = 2n + 1$
3回らせん軸 ($3_1, 3_2$)	方向 $c^{1/3}$ 00l	$l = 3n + 1, 3n + 2$
6回らせん軸 ($6_2, 6_4$)	方向 a h00	$h = 4n+1, 2, 3$
4回らせん軸 ($4_1, 4_3$)	b 0k0	$k = 4n+1, 2, 3$
	c 00l	$l = 4n+1, 2, 3$
6回らせん軸 ($6_1, 6_5$)	方向 $c^{1/6}$ 00l	$l = 6n + 1, 2, 3, 4, 5$
a軸に垂直な映進面		
並進, b/2 (b映進面)	0kl	$k = 2n + 1$
c/2 (c映進面)		$l = 2n + 1$
b/2 + c/2 (n映進面)		$k + l = 2n + 1$
b/4 + c/4 (d映進面)		$k + l = 4n + 1, 2, 3$
b軸に垂直な映進面		
並進, a/2 (a映進面)	h0l	$h = 2n + 1$
c/2 (b映進面)		$l = 2n + 1$
a/2 + c/2 (n映進面)		$h + l = 2n + 1$
a/4 + c/4 (d映進面)		$h + l = 4n + 1, 2, 3$
c軸に垂直な映進面		
並進, a/2 (a映進面)	hk0	$h = 2n + 1$
b/2 (b映進面)		$k = 2n + 1$
a/2 + b/2 (n映進面)		$h + k = 2n + 1$
a/4 + b/4 (d映進面)		$h + k = 4n + 1, 2, 3$
A底心格子 (A)	hkl	$k + l = 2n + 1$
B底心格子 (B)		$h + l = 2n + 1$
C底心格子 (C)		$h + k = 2n + 1$
面心格子 (F)		$h + k = 2n + 1$
		$h + l = 2n + 1$
		$k + l = 2n + 1$
体心格子 (I)		$h + k + l = 2n + 1$

1) 3回および6回らせん軸が格子軸として現われるような結晶系においては，その軸を便宜上c軸にとる．したがって001反射だけを考えればよい．

—— 【メモ】 ————

映心面による消滅則は格子タイプによるものに含まれないとき、らせん軸による消滅則は格子タイプおよび映進面によるものとは独立なときだけ有効である。残念ながら、ふつうの回転軸や対称面の存在は系統的に反射を消滅させないので、この方法では見つけれない。

空間群をきめるにはプリセッション写真や制限視野回折像を撮影し、消滅則を調べればよい。hklの型の反射に対する消滅則から空間格子の型(P, I, F, ...)を決定でき、hk0, h0l, 0klのように一つの指数だけが0である反射にのみ現われる特徴からは映進面、h00, 0k0, 00lからはらせん軸が存在するか否かを知ることができる。このようにして消滅則から空間群を一義的に決定できる場合もあり、可能な空間群をいくつかに限定しうることもある。粉末パターンだけから空間群を決定するのは弱い超格子に由来する反射を見逃したり、不純物のピークに幻惑されたりする恐れがあるので、できれば避けたほうがよい。また最近の単結晶4軸回折装置は、結晶をマウントしさえすれば、自動的に空間群と格子定数を決定してくれるプログラムを用意しているようである。

その下にSpecial: as above plusとあるのは、原子(厳密に言えば球対称を有する原子)が1個だけ特殊位置に存在するとき、generalの非消滅則にさらにつけ加わる対称条件(special conditions)である。言い換えれば、特殊位置を占める原子はこの条件を満たす反射以外にはなんら寄与しないことになる。したがって一般に消滅則によって特殊位置にあるか、一般位置にあるかを定めることはできない。ある特殊位置を相対的に散乱能の高い原子が占有している場合、special conditionsを満足していない反射の強度は一般に弱い。

4fと4eサイトの横にはhkl: $h=2n$ とある。つまり4fあるいは4eサイトにだけ原子が存在する物質では、hが偶数の反射だけが出現するのである。これに対し4i~4g, 2d~2aサイトの右側にはno extra conditionsと書かれているので、general conditionsの場合とまったく同じ非消滅則が成立する。

2.4 熱振動の取扱

RIETANでは原子座標以外の構造パラメーターとして、占有率gと原子変位パラメーターも精密化される。前者はそのサイトがある原子で占有されている確率であり、100%充填しているとき1, 100%空になっているとき0となる。不定比化合物や固溶体では、このような部分的な占有や複数の化学種の統計的な分布が一つ以上のサイトで起こっているために、構成元素の物質量が整数比とならない。構造内の各サイトについて原子の占有率を正確に決定することは、材料や鉱物の物理的・化学的性質を理解する上で非常に重要である。構造因子の計算にあたっては、部分占有サイトに位置する原子のfあるいはbにgをかけ、原子の散乱能を存在確率に対応した分に減らしてやればすむことなので、gに関するこれ以上の説明は避け、ここでは後者についてややくわしく解説することにしよう。

2.4.1 原子の熱振動

ふつうの散乱因子（散乱径）は原子が完全に静止状態にあると仮定して算出されている。しかし実際には、結晶中の原子はそれらの平均位置のまわりにかんがりの振幅で熱振動しており、温度がたとえ絶対零度になっても完全には停止しない。もちろん熱振動は高温になるほど激しさを増す。原子の振動周期は結晶中をX線（中性子線）の波群が通過する時間、すなわち原子とフォトン（中性子）が相互作用する有効時間と比較すると、けた違いに長い。その結果、各瞬間において電子密度（X線回折）あるいは原子核の位置（中性子回折）の周期性はすこしずつ損なわれることになる。格子欠陥による結晶構造の乱れとは、時間平均をとると周期性が保たれており、観測される回折効果は乱れた構造による回折の長時間にわたり平均であるところが異なっている。ある任意の瞬間をとると、一つの原子はその平均位置からある方向にずれているし、ほかの位置にある原子はまた別の方向にずれている。したがって、原子が完全に静止していれば厳密に位相があっているはずの散乱X線は、実際には厳密に位相がそろわなくなる。このため実際の回折強度はすべての原子が静止しているときの強度よりかならず小さくなる。

格子面間隔 d の大きい結晶面の場合、原子の熱変位が d に対して占める割合が小さく、強度にあまり影響を与えない。一方、密に配列している d の小さい面の場合、原子変位は d と同程度になっている可能性もあり、反射の強度が非常に減少してしまう。室温で測定した有機物結晶の回折強度が $50\sim 60^\circ$ の 2 で非常に弱まってしまうのは、おもに原子変位が d と比較してかなり大きいためである。これに対し、無機化合物や金属の結晶はふつう融点よりはるかに低い温度で強度を測定するので、原子変位が原子間距離よりはるかに小さいことから、かなり d の小さい反射でも十分な強度を与える。

2.4.2 温度因子の計算法

回折強度に及ぼす熱振動の効果は原子の散乱因子に係数 $\exp(-M)$ を掛けることにより補正できる。この $\exp(-M)$ あるいは $\exp(-2M)$ をデバイ-ワラー因子(Debye-Waller factor)あるいはデバイの温度因子と呼ぶ（理化学辞典、第4版による）。後述の Q 、 B あるいは B_{ij} のことを温度因子と呼ぶ人がきわめて多いが、温度因子は \exp 項全体（の二乗）のことを指すので、厳密には正しくない。

構造因子の計算に熱振動に対する補正を取り入れるには3段階の近似法がある。もっとも簡単なものは、すべての原子が同じ振幅で振動し、その運動はあらゆる方向に等方的で、球対称となっていると仮定し、温度因子を $\exp[-Q(\sin \theta / \lambda)^2]$ で近似する。この場合、 Q はすべての原子について同一の値となることから、共通の等方性原子変位パラメーター(overall isotropic atomic displacement parameter)と呼ばれる。この近似を使うと、一反射について一度だけ温度因子を計算すれば構造因子を計算できるので、演算時間がきわめて速くなる。この近似法は構造解析の初期段階で可変のパラメーターを減らし、収束を安定化するために使われる。

第二の方法では各サイトに異なる原子変位パラメーター B (isotropic atomic displacement parameter) を割り当てるが、球対称の熱振動の概念はそのまま残す。すなわち各サイトの温度因子は $\exp[-B(\sin^2 \theta / \lambda^2)]$ となる。一般的傾向として、原子量が大きく、周囲の原子による束縛がつよい原子ほど B が小さくなる。第一の近似法からこの近似法に移行した場合、 R 因子を著しく下げることができるばかりでなく、原子変位パラメーターに物理的な意味をもたせることができるようになる。すなわち反射面に垂直な方向への原子の平均二乗変位を $\langle u^2 \rangle$ とすると

$$B = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (4)$$

という関係が成立するのである。ただし各反射に寄与する一つ一つの原子について上式を計算しなければならないので、計算時間は増加する。通常の特異X線をもちいると、しばしば B が負になったり、異常に大きい値になったりすることがしばしばある。これはその解析で使っている強度データには物理的に意味のある B の値が求まるほど情報が含まれていないか、不完全な構造モデルや B とバックグラウンド・パラメーターとのつよい相関、理想的な粉末回折の条件が満たされていないことなどのしわよせを受けていることを示している。このような場合は、同一種類の原子の B を共通にしたり、単結晶法や高分解能粉末回折法で決定された値に固定して解析せざるをえない。

精密化の最終的な仕上げ段階では、異方性熱振動を考慮に入れる。一般に結晶場は等方的でないため、この場の中に置かれた原子の熱振動は球対称とはならない。すなわち非等方的であり、楕円体（ラグビーボールを思い浮かべてほしい）状の電子密度分布を示す。したがって異方性の大きい結合をもち、しかも熱振動の振幅が相対的に大きい原子の熱振動を等方性熱振動で近似すると、構造因子の計算誤差がかなり大きくなる。そこで精密化の最終段階では、球対称の熱振動という粗っぽい仮定を放棄し、異方性熱振動の効果を計算に取り入れる。熱振動が異方的で、楕円体状のかたちをもつと、等価な位置に存在する原子でもこの楕円体の主軸と反射面の相対配置がそれぞれ異なるため、同一の反射に対する補正の割合をいちいち忠実に計算する必要が生じ、等方性熱振動の場合にくらべ著しく計算量が増加する。

温度因子は振動楕円体の大きさと方位とを記述する6個の異方性原子変位パラメーター (anisotropic atomic displacement parameter) $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$ で表現される。6個のパラメーターをつかうことの必然性は、一般的な楕円体を表現するのにパラメーターが6個必要だということから明らかだ。すなわち楕円体の三つの主軸の大きさを規定する3個とそれらの軸の方向を規定する3個のパラメーターである。結晶模型作図プログラム ORTEP-II で熱振動楕円体を描いてみると、多くの場合その主軸の大きさと方向が結合や分子のパッキングに対して考えられる合理的な振動のモードに一致することがよくわかる。

U_{ij} の初期値としては、RIETAN の出力する原子変位パラメーターの換算表の値をもちいるとよい。ただし各パラメーター間に制約条件がついていたり、ゼロに固定されている場合は、実質的にパラメーターの数が減少するので注意する必要がある (Peterse & Palm,

1966; "International Tables," Vol. IV, 1974). 一般にサイトの対称性が高くなると、可変の異方性原子変位パラメーターの数は減少する。すなわち対称心、回転軸上、鏡面上などの特殊位置にある原子の精密化に際しては、座標値ばかりでなく、異方性原子変位パラメーターにも特別な配慮が必要となるのである。たとえば Peterse & Palm (1966) を見れば明らかなように、14/mmm (No. 139) の 8f サイトの場合 $u_{11} = u_{22}$, $u_{23} = u_{13}$, 8h サイトの場合 $u_{11} = u_{22}$, $u_{23} = u_{13} = 0$ という関係が成り立つ。したがって 8f サイトの u_{22} と u_{13} には線形の制約条件を設定し、8h サイトに対しては u_{22} に制約条件を設定するとともに、 u_{23} と u_{13} をゼロに固定する。

2.4.3 リートベルト解析時の注意

異方性熱振動を採用すると、等方性熱振動の場合に比べ原子変位パラメーターの数が一段と増えるので、粉末法では強力中性子源や放射光を利用して高分解能かつ広範囲の強度データを測定しないかぎり、物理的に意味のある解析結果はえられないだろう（情報がほとんど含まれていないパターンから情報を引き出すとしても無理である）。すなわち異方性原子変位パラメーター β については、 $\beta_{11j} > 0$, $\beta_{22j} > 0$, $\beta_{33j} > 0$, $\beta_{11}^2 + \beta_{22}^2 + \beta_{33}^2 + \beta_{33}^2 + \beta_{11}^2 - \beta_{12}^2 - \beta_{13}^2 - \beta_{23}^2 > 0$, $\det \beta > 0$ が成立しなければならないのに、質の低いデータをもちいると、しばしばこれらの条件を満足しない解が出てくるのである。また全サイトの B が正常な範囲に収まっていないようだったら、原子変位パラメーターが不完全な構造モデルや測定サンプルの不具合（粗大粒子の存在、未知の不純物の存在、組成の不均一性、平滑でない表面、選択配向、……）などのしわよせを受けている可能性が大きいので、異方性熱振動を考慮するのは差し控えるべきである。データやサンプルの質ばかりでなく、吸収、消衰効果、熱散漫散乱などの完全な補正がむずかしいために、補正しきれない効果も温度因子、ひいては熱振動の解析結果に大きな系統誤差を与えることにも、十分留意する必要がある。また有機化合物中の水素原子のように、散乱能の小さい原子の熱振動は等方性近似で扱わざるをえないことも指摘しておく。

原子の熱振動は回折ピークの強度を減少させるほかに、あらゆる方向にばくぜんとした干渉性の散乱をひき起こす。これは熱散漫散乱 (thermal diffuse scattering, TDS) とよばれ、各ブラッグ・ピークのすそにきわめてブロードな「こぶ」を与える。その強度は d の減少とともに増加するため、熱散漫散乱に由来するピークは実質的にバックグラウンドにのみこまれた形となる。回折ピークとバックグラウンドとのあいだのコントラストを悪化させるこのような効果は、構造を精密化する際に好ましくない影響をおよぼす。

低温で強度データを測定すれば熱振動の大きさが減少するので、等方性近似でも大きな誤差は出なくなることが期待される。したがって、熱振動の異方性が大きい有機化合物や非対称単位内の原子数が多くて、とても異方性原子変位パラメーターまでは精密化できない化合物を扱うときは、液体窒素温度以下の低温で回折強度を測定することが望ましい。低温で強度を測定することは、リートベルト解析ではふつう無視するか、バックグラウンドに吸収させている熱散漫散乱を大幅に減らすばかりでなく、 $\sin \theta / \lambda$ の高い領域におけ

る回折強度を相対的に強くするので、粉末回折により構造解析を精密におこなう際に非常に効果を発揮するテクニックである。

以上に述べてきたように、原子変位パラメーターは各原子の電子密度（中性子回折の場合、散乱振幅密度）分布のかたちと深く関係している。一方、占有率は一つの原子に割り当てられている領域の電子密度（中性子回折の場合、散乱振幅密度）の積分に比例するから、原子変位パラメーターとつよい相関がある。したがって占有率と原子変位パラメーターを同時に精密化した場合、高い精度を期待するのは無理である。なお同一のサイトを二つ以上の種類の原子が占有するときは、これらのサイトの原子変位パラメーターを共通にするのが常識となっている。

3 論文執筆の際の記述法について

結晶学的データをどのように表現し、種々の物理量をなんと呼ぶかについては、実際の論文を読むかぎり、かなりばらばらで、統一がとれていない。なかには明白な間違い、ないしは誤解としか思えない記述もしばしば見受けられる。結晶学の教科書にまで間違いが散見されるのだから、ある程度仕方ないのかもしれないが、科学論文では学識に疑問をもたれないように、できるだけ正確かつ正統的な表現で記述するよう心がけたいものである。ここではRIETANおよびその周辺ソフトウェアでえられた解析結果を論文にまとめるとき役立つように、もっとも合理的で、かつ国際的に合意をえている表記法と命名法を簡単に紹介しておく。なおリーベルト解析の結果のうち論文に記載すべき事項については、Young, Prince & Sparks (1982) に記載されている。

3.1 反射と格子面の指数

ブラッグ反射の指数（回折指数）あるいは逆空間中の点については111, 101, 200というように、指数hklをそのまま書く。格子面あるいは結晶面のミラー指数は(111), (101), (200)というように、(hkl)であらわす。等価な格子面（結晶面）の集合は{hkl}で表現する。反射の指数を(hkl)と書いているのをよく見かけるが、まったく初歩的なミスである。

3.2 構造パラメーターの表記法

Acta Crystallogr.の投稿規定に従って、構造パラメーターを報告するときのフォーマットを紹介しておく。非対称単位中に、ある原子がただ一つだけ存在するときは元素名だけでよい。二つ以上の原子が存在するときは、01, 02, …… というように、通し番号をかつつきで与える。元素の違いにこだわらずに、Ba1, Y2, Cu3, 04, …… と順序づけてもよいことになっているが、余分な番号がついてしまうサイトが出てくるため、あまり広くは行なわれていないようである。

A, B, Cをこうして名づけたサイト名とすると、原子間距離(A-B)や結合角(A-B-C)の表現には、非対称単位の外に位置する原子もしばしば記述に含まれてくる。そういった場合は、元素名（通し番号なしの場合）あるいは通し番号の右肩にFeⁱ, 02ⁱというように、小文字のローマ数字で番号をふっておく。そして脚注などでローマ数字の番号と同価位置との対応を明示する：

Symmetry codes: (i) 1+x, 1/2+y, z; (ii) y, 1/2+x, 1+z.

ここでx, y, zは非対称単位内の原子の座標（つまりRIETANで精密化した座標）を表わしている。原子間距離や結合角の表現に含まれる各原子(A, B, C)が非対称単位内の原子とどのような対称操作で関係づけられるかについては、ORFFEの出力中の100c + sの値から並進操作の番号cと対称操作の番号sの値を調べ、構造パラメーターおよび格子定数の後ろに印刷されているcとsの対照表と見比べれば、ただちにわかる。なお原子間距離の表には等価な

結合が何本あるのかも示しておくで、各原子の配位数が即座にわかるので、読者にとって親切というものである。結合角については、配位多面体の中心に位置する原子をBとしたものを列挙すれば十分だろう。

サイト名について述べたついでに、命名法(“化合物命名法,” 1984)で誤りやすいことを指摘しておこう。ときには元素記号でなく元素名がそのまま論文中に書かれていることもある。このようなときよく目につくのは、酸素イオン(oxygen ion), 水酸イオン(hydroxy ion) フッ素イオン(fluorine ion), 塩素イオン(chlorine ion), 硫黄イオン(sulphur ion)といった一見もっともらしい記述である。IUPACの命名法では O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , S^{2-} はそれぞれ酸化物イオン(oxide ion), 水酸化物イオン(hydroxide ion), フッ化物イオン(fluoride ion), 塩化物イオン(chloride ion), 硫化物イオン(sulphide ion)と呼ぶように定められているので、注意してほしい。「~化物イオン」でなく「~イオン」というと、正式には陽イオンのことを指す。たとえば酸素イオンは酸素の陽イオン(O^+ , O^{2+} など)の意味になる。

プラセオジウム(praseodymium)とネオジウム(neodymium)は日本語名と英語名がかなり違っているので、間違えやすい。Titaniumをtitan, cadmiumをcadminium, phosphorousやphosphateをphosporous, phosfateと誤記している例も多い。

構造パラメーターを表にするときには、サイト名を先頭に置き、その後ろに単位胞中の同価位置の数とWyckoff記号とを8f, 4eというように組み合わせたものを並べる。つぎにx, y, z, g, U_{ij} , B_{eq} (あるいはB)が続くが、とくに熱振動の異方性について本文中で議論するのでなければ、 U_{ij} (U_{11} , U_{22} , ...) は省略してもかまわない。0に固定したり、制約をつけた U_{ij} パラメーターは省略してもよいが、注釈でその旨を記述しておく必要がある。精密化したパラメーターには、最後のけたを単位とする推定標準偏差をカッコ内に入れて添えておく。x, y, zは精密化したものだけでなく、固定したものもきちんと書いておくべきである。座標を確認するためにわざわざ分厚い“International Tables,” Vol. I (1969), Vol. A (1983)を開かなければならないのでは、不評を買うことになる(この高価な本を手元にもっていない人のほうが圧倒的に多いことを忘れてはならない)。また複数の軸の設定法がある空間群の場合、どれを採用したのかわからなくなる恐れがある。

3.3 単位系と記号

格子定数, 原子間距離, 結合角, 原子変位パラメーターなどを記述する際は、できるだけ国際的にauthorizeされた唯一の単位系であるSIユニットを使用するのが、正規の教育を受けた科学者(技術者)の見識というものである(朽津, 1975)。困ったことに、結晶学の分野で指導的立場に立つべきInternational Union of Crystallography (IUCr)発行の論文誌Acta Crystallogr.は、長さの単位としてオングストロームを使うことを推奨している。オングストロームはSI単位に 10^9 あるいは 10^{10} を掛けたものに等しい上、長年使われてきたので感覚的に把握しやすくなっているためであろう。しかしこれはあくまで中高年層の人々のための暫定的な措置であり、長い目で見れば非SI単位はSI単位にしだいに切り替わっ

ていくのは確実なので、時代を先取りする意味でも、ナノメートルあるいはピコメートルを使うことをおすすめする。

一般に表にかかけたり、グラフにプロットしたりするのは物理量そのものでなく、単位抜きの数値である。たとえば「 $B = 0.012 \text{ nm}^2$ 」, 「 $w = 8.5 \text{ kg}$ 」などと書くことからわかるように

$$\text{物理量} = \text{数値} \times \text{単位}$$

という関係にあるから、グラフの横軸や縦軸のラベル、表の冒頭には、 B/nm^2 や Q/nm^{-1} というように物理量/単位を書くべきだ。ここで“/”は物理量と単位の区切りでなく、割り算を示している。もちろん物理量あるいは単位が複雑な形の場合は

$$\frac{B}{\text{nm}^2} \quad \text{や} \quad \frac{Q}{\text{nm}^{-1}}$$

というように、斜線のかわりに横線をもちいてもよい。図のラベルの場合、縦軸は下から上へ、横軸は左から右へ、それぞれ中央に書く。矢印は不要。ふるくからの習慣で、物理量(単位)という書き方をしている例が非常に多いのが現状だが、上述のように論理的におかしい点があるので、改めたほうがよい(厳格な編集方針をとっている雑誌だと、書き直しを命じられることもある)。

物理量を記号で表わすときは必ずイタリックの書体とする。物理量中に添字や(...)がついている場合、物理量以外のものをイタリックにしてはならない。数学的演算子(d, など)と数学的定数(π , i, eなど)は物理量でないので、ローマン(立体)の書体とする。たとえば構造因子の計算値 F_c 、実測値 F_o の場合、Fは当然イタリックとするべきだが、cはcalculated, oはobservedの略なので、ともにローマンの書体とする。また超伝導臨界温度 T_c の場合、Tは絶対温度を指すのでイタリック、cはcriticalの略なのでローマンとする。空間群の記号もローマンにするのが正しい。

時間の単位としては、日(day)、時間(hour)、分(minute)をSI単位である秒(second)と併用してよいことになっている。もちろん文章中に書くときはかっこ内の単語を(複数形で)記述してよいのだが、数値 × 単位という表現を使う際には、それぞれd, h, min, sと書くように約束されている。d, h, sという単位表現がどうもあっさりしすぎているせいか、それぞれday, hour, secと書いている人のほうがむしろ多いが、規定通りの表現に改めるべきである。

このような論文の活字化にあたってのイロハは、正規の表記法にきちんと統一する責務がある雑誌の編集者やSI単位系を学生に教育する立場である大学の教官でさえ知らないことが多い。たとえば pm や mol/dm^3 のようなやや見慣れない表現を使うと、間違いとみなされて勝手に修正されてしまうことさえあるのが現実である。執筆者自身が自分できちんと対応しないで他人まかせにしておく、いつまでも不正確な表現がはびこることになるだろう。

3.4 熱振動に関係した物理量

B や U_{ij} のことを「温度因子」とよぶ人が非常に多い。しかし温度因子 (temperature factor) とは厳密に言えば等方性熱振動の場合 $\exp[-B(\sin^2 \theta / \lambda^2)]$ や異方性熱振動の場合 $\exp[-(h^2 U_{11} + k^2 U_{22} + l^2 U_{33} + 2hk U_{12} + 2hl U_{13} + 2kl U_{23})]$ のことであり、さらに厳密に言えばこれらの指数関数全体の二乗を指す用語であるから、それぞれ B : 等方性原子変位パラメーター (isotropic atomic displacement parameter)

U_{ij} あるいは U_{ij} : 異方性原子変位パラメーター (anisotropic atomic displacement parameter)

と呼ぶのが正しい (Hall, Allen & Brown, 1991)。つまり「因子」という言葉を使っている以上、温度因子とは単なる精密化すべきパラメーターでなく、 f あるいは積分強度に及ぼす熱振動の効果を補正する因子全体を指すとみなすべきなのである。

異方性原子変位パラメーターを報告する際には、 U_{ij} でなく U_{ij} を記述することが望ましい。 U_{ij} では熱振動楕円体の大きさがわかりにくいのに対し、 U_{ii} は主軸方向の平均二乗変位に等しく、その大きさが直感的に理解できる。さらに温度因子を U_{ij} の関数として定義しておけば申し分ない。また U_{ij} は無次元だが、 B と U_{ij} は(長さ)²の次元をもつので、必ず単位をつける必要がある。

3.5 結晶化学的考察

リートベルト解析の結果えられた構造パラメーター、格子定数、原子間距離、結合角を記述しただけでは、論文の体裁を整えたとは、とうてい言えない(ひどい論文になると精密化したパラメーターしか与えていないものすらある)。こういった無味乾燥な数字を並べただけでは、どういう目的意識で構造を精密化したのかが読者に全然伝わらない。結果として著者自身とレフェリー以外は誰も読まない「論文数を稼ぐための論文」が出現し、情報公害の一端を担うことになるだけである。もちろん種々の実験データの一部として構造パラメーターを提示する場合は、この限りでない。

精密化された構造パラメーターから導かれる種々の幾何学的構造パラメーターは原子集団(結晶、分子)の物性、反応性、安定性などを理解する基礎データとなるものだが、そのうちもっとも重要なのが原子間距離である。共有結合半径、金属結合半径、イオン結合半径、van der Waals半径、水素結合半径などを基準として、結晶構造を詳細に検討すべきだ。無機化合物の場合、結合距離を有効イオン半径(Shannon, 1976)の和と照らし合わせたり、bond valence sum(Zachariasen, 1978; Brown & Altermatt, 1985)を調べたり、金属イオンの配位数を調べたりするのも、欠かすことのできない調査事項である。

これ以外に多くの研究者が実行しているのは、新たに解析された物質とよく似た化学組成、結合様式をもつ関連物質の構造情報を収集し、構造上の類似点と相違点をくわしく調べていく過程で新物質の位置づけをおこない、かつ一連の物質間での構造情報の体系化をはかる、という作業だ。つまり新物質を孤立した物質としてとらえるのではなく、これまで

蓄積された膨大な量の構造解析結果と照らし合わせるにより，その物質に関する理解を深めるのである．したがって論文を執筆する前にはかならず関連物質の構造が記載されている過去の論文や成書を十分調査し，現在扱っている物質の構造と比較・対照し，結晶化学的な観点から現物質の構造を論じなければならない．

文献

- Brown, I.D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 244.
- Cullity, B.D. (1980). “X線回折要論,” 松村源太郎訳, アグネ, p. 175.
- Hill, R.J. (1983). “The Rietveld Method,” ed. by R.A. Young, Oxford University Press, Chap. 5.
- Hall, S.R., Allen, F.H. & Brown, I.D. (1991). *Acta Crystallogr., Sect. A*, **47**, 655.
- “International Tables for Crystallography,” Vol. A (1983). D. Reidel, Dordrecht.
- “International Tables for X-Ray Crystallography,” Vol. I (1969). Kynoch Press, Birmingham.
- “International Tables for X-Ray Crystallography,” Vol. IV (1974). Kynoch Press, Birmingham p. 324.
- 岩崎 準 (1977). “新実験化学講座6, 基礎技術5 構造解析,” 丸善, p. 60.
- 円山 裕 (1989). 私信.
- McMurdie, H.F., Morris, M.C., Evans, E.H., Wong-Ng, W. & Hubbard, C.R. (1986). *Powder Diffrac.*, **1**, 40.
- Ozawa, H., Uno, R., Yamanaka, T., Morikawa, H., Ando, M., Ohsumi, K., Nukui, A., Yukino, K. & Kawasaki, T. (1989). *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2382.
- Peterse, W.J.A.M. & Palm, J.H. (1966). *Acta Crystallogr.*, **20**, 147.
- Shannon, R.D. (1976). *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751.
- Stout, G. H. & Jensen, L.H. (1972). “X線構造解析の実際,” 飯高洋一訳, 東京化学同人, p. 152.
- Watanabe, N., Asano, H., Iwasa, H., Satoh, S., Murata, H., Karahashi, K., Tomiyoshi, S., Izumi, F. & Inoue, K. (1987). *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1164.
- Young, R.A., Prince, E. & Sparks, R.A. (1982). *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 357.
- Yukino, K. & Uno, R. (1986). *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 661.
- Zachariasen, W.H. (1978). *J. Less-Common Met.*, **62**, 1.