

## X線構造解析用プログラムUNICSⅢの使用法について

理学部 鈴木 正樹, 上原 章

結晶構造解析用ユニバーサル・プログラム・システム (Universal Crystallographic Computation Program System:UNICS) は、全国の大学、研究室で開発されたプログラムが集められたものである。UNICS Ⅲは、UNICSをもとに理化学研究所・桜井敏雄主任研究員 (現信州大学教育学部教授) らが、一貫自動方式を目差して開発したプログラム・システムである (資料1<sup>1-4</sup>)。今回登録したプログラム・システムには、さらに、九州大学・河野重昭教授 (現九州学院院長) によって作られたプログラム (資料2<sup>5</sup>)、および直接法プログラム MULTAN78 (資料3<sup>6</sup>) も含まれている。これらプログラム・システムの導入には河野先生にお世話になった。

X線結晶構造解析、計算機に関して全く素人の筆者らが使用法について述べるのは適当でないと考えが、しかし、このUNICS Ⅲでは、筆者らのような素人でも殆ど予備知識を持たずに結晶構造解析をすることができるようになっている。

UNICS Ⅲは、次のような特徴を持っている。

- 1) 結晶に関するデータは、全て一定の形でデータセット (以下、「結晶データ・ファイル (XTAL.DATA)」と呼ぶ) の中に蓄えておく。
- 2) 計算に必要なデータ (以下「入力データ (PO.DATA)」と呼ぶ) の標準値はあらかじめ初期値としてプログラム中に与えられており、標準的な計算の場合は、入力データを殆ど入力する必要がない。

さらに入力データの簡略化として以下の特徴を持っている。

- 1) 常用空間群 (P1, P $\bar{1}$ , P2<sub>1</sub>, P2<sub>1</sub>/c, P2<sub>1</sub>/a, P2<sub>1</sub>/n, C2/c, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Pbcu, Pnma, Pbcn) の場合は、SGカードで空間群の名前 (例. P $\bar{1}$  のときは、「P1-」) を入力するだけで、対称操作の表や晶系コード表、消滅則コード表そしてフーリエ計算領域が自動的にセットされる。
- 2) 常用原子名 (H, B, C, N, O, Al, P, S, Cl, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Cd, I, Pt, Au, Hg, Pb, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>) の場合は、ANカードで原子名 (例. Al のときは「AL」) を指定するだけで、原子量、原子半径、結合半径および原子散乱因子 (異常分散項を含む) が自動的にセットされる。
- 3) ACカードにより、単位格子中の一般等価点の数と非対称単位中の原子の数を指定しておく、AS80, MULT80, FPS80 のように原子数を直接必要とするプログラムのためのデータが自動的にセットされる。

4) FILE80で、SG, AN, ACカードを読み込んでおくと、以後のプログラムでは、殆ど入力データを用いなくて計算することができる。(例、SFR80で入力データがなければ、F<sub>0</sub>フーリエ合成を計算する。BDLS80で入力データがなければ、ブロック近似最小二乗法の計算を3サイクル行う。)

以下、使用法を簡単に紹介するが、詳しい使用法は文献2)~5)を参照していただきたい。なお、これら文献は教養部化学 関崎, 千田両先生、および、筆者らが持っており必要の際はコピーして使用されたい。また、関崎, 千田, 理学部地学教室 松本, 木原各先生は、結晶構造解析の専門家であり解析の際には相談に乗っていただけるものと思う。近々、薬学部に解析プログラム付き自動X線結晶構造解析装置が入る予定とのことであるが、解析が長期にわたるもの、また、精密化等にこのUNICS IIIを利用されるのも一つの方法と思われる。本プログラム・システムは、まだ完全なものではなく各種の改良、さらに良いプログラムの導入などが必要であり多くの方々のご協力をお願いしたい。

以下、例として用いた入力データ (PO.DATA) は、最近、我々が二核マンガン (II, III) 混合原子価錯体 ( $[\text{Mn}_2\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_5] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) に実際用いたものである。

## 1. データセットの確保

はじめに、次のデータセットを確保する (RD.DATA, XTAL.DATA, PO.DATA, JCL.CNTL)。RD.DATAは、反射データ用データセットであり、データ処理に使用する。XTAL.DATAは、結晶データ・ファイルであり、ほとんどの計算に使用する。PO.DATAは、各計算に必要な入力データ用データセットであり、全部の計算に使用する。JCL.CNTLは、データ処理用のジョブストリームのためのデータセットである。PO.DATA, JCL.CNTLは、共通のデータセット等に確保し、コピーして使用できるようにする予定である。

## 2. データ処理

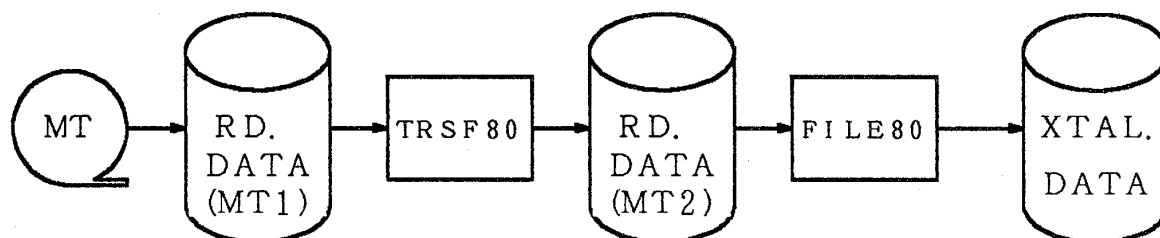


図1 データ処理のフローチャート

測定器より出力された反射データ (MT) をセンターでRD.DATA (MT1)に入れる。これを「TRSF80」<sup>7)</sup>により各種補正, 修正を行い UNICS III解析用反射データRD.DATA (MT2)に変換する (図1)。以下に「TRSF80」用PO.DATAの例を図2に示す。

PO.DATA (TRSF80)

```

00010 XTAL NAME
00020 0 3 1 1 0 3 1 1 0 0 0
00030 23.976 11.357 18.502 90.00 97.29 90.00 MO 0.71069 55.0
00040 3
00050 1 1
00060 2 2
00070 3.0 1 2 3
00080 //

```

実行

図2 TRSF80 (RD.DATA (MT2) 作成) 用PO.DATA

【図2の説明】

- 00010 : タイトルカード (RDカードに関する覚え書きであり、計算には使用されない)
- 00020 : 反射データの読み込みおよび各種補正コントロール。5桁目: 分子研で測定したデータを読み込む (0を入力)、阪大蛋白研の場合 (1を入力)、理学AFC-5の場合 (2を入力) など。  
10桁目: 反射データの出力コントロール (UNICS III簡易形式で出力する場合は3)。15桁目: 消滅則のチェックをする, しない (1 or 0 : 00060で消滅則の指定をする)。20桁目: 特定グループの反射をチェックする (等価反射のチェックなど), しない (1 or 0 : 00050でグループを指定する)。25桁目: 軸変換する, しない (1 or 0)。30桁目: 入力機番 (3)。35桁目:  $\sigma |F_o|$  の大きさによる処理 (反射を除く, 除かない (1 or 0 : 00070で指定する))。40桁目: 指数の並び換えをする, しない (1 or 0 : 00070で指定する)。45桁目: 実験条件による補正をする, しない (1 or 0)。50桁目: decay curveの補正をする, しない (1 or 0 (1を入力すると自動的に補正する))。55桁目: 吸収補正をする, しない (1 or 0)。
- 00030 : 結晶学的データ。a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , MO (使用管球)、0.71069 (X線波長) 55.0 ( $2\theta_{max}=55.0^\circ$  以上の反射を除く)
- 00040 : 標準反射の数 (この場合3個)
- 00050 : 特定グループ (0k1) と (001) の反射を除く
- 00060 : 消滅則 (この場合  $P2_1/c$  : (h01), (0k0), (001) でそれぞれ h, k, l が奇数の反射データを除く)。
- 00070 : 3.0  $\sigma |F_o| > |F_o|$  の反射を除く (3.0)、h, k, l の順で指数が変化する
- 00080 // : データの終りを示す。

このPO.DATA (TRSF80)を用いて図3のJCL.CNTL (TRSF80)により実行する。

JCL.CNTL (TRSF80)

```
00010 //AB9999A JOB PASS=パスワード,CLASS=B,REGION=2048K
00020 /*JOBPARM L=2000
00030 //STEP EXEC FORT7CLG, PARM,FORT='NOSOURCE'
00040 //FORT.SYSPRINT DD SYSOUT=Z
00050 //FORT.SYSIN DD DSN=AB9999.UNICS.FORT77 (TRSF80), DISP=SHR
00060 //LKED.SYSPRINT DD SYSOUT=Z
00070 //GO.SYSIN DD DSN=AB9999.PO.DATA (TRSF80), DISP=SHR
00080 //GO.FT01F001 DD DSN=&&A, DISP=(NEW,DELETE), UNIT=SYSDA,
00090 // SPACE=(TRK, (10,10))
00100 //GO.FT03F001 DD DSN=AB9999.RD.DATA (MT1), DISP=SHR, UNIT=SYSDA,
00110 //GO.FT02F001 DD DSN=&&B, DISP=(NEW,DELETE), UNIT=SYSDA,
00120 // SPACE=(TRK, (10,10))
00130 //GO.FT01F001 DD DSN=AB9999.RD.DATA (MT2), UNIT=SYSDA
00140 // DISP=SHR
00150 //
```

図3 TRSF80 用ジョブ制御文

【図3の説明】

このJCL文は、UNICS登録以前のものであり、UNICSはロードモジュール (実行形式) になっていない。

次に、図4の「FILE80」により、反射データ、結晶学的データなど以後の計算に必要な結晶データ・ファイル (XTAL.DATA)を作成する。

PO.DATA (FILEIN)

```
00010 RD.DATA (MT1)
00020 I -1 1 -1 0 1
00030 L 23.797 11.357 18.502 90.00 97.29 90.00
00040 L1 0.004 0.001 0.002 0.00 0.01 0.00
00050 SG P21/C
00060 AN 6 FE* CL N O C H
00070 AC 4 6 2 2 6 14 47 45
00080 R 0 0 0 2
00090 X TO XTAL.DATA
```

実行

図4 FILE80 (XTAL.DATA作成)用PO.DATA

【図4の説明】

00010: タイトルカード (コメント)

00020: 入出力コントロールカード

00030, 00040 : 格子定数および標準偏差

00050-70 : UNICS IIIの特徴 (入力データの簡略化 (最初の頁) を見よ)

00080 : 反射データの読み込みコントロール

\* : UNICS IIIには、マンガンの原子パラメータが、標準値として入っておらず、ここでは簡単のため標準値のある鉄とした。実際にはマンガンの原子パラメータをFILE80で入れる必要がある。

### 3. 直接法による解析

直接法には、UNICS IIIのみでやる方法 (図5の上の段a) とNEWMULT (MULTAN78) (図5の下段b) があるが、図6のNEWMULTの使用法について説明する。

【図6の説明】 (PO.DATA (NORM80))

00020 : XTAL.DATA の入力機番 (1)。

00030 : 5桁目 : 対称心あり (1)。10桁目 : 格子の型 (P)。15桁目 : 対称操作の数 (2)。

00040 : 単位格子中に含まれる原子種およびその数。

【図6の説明】 (PO.DATA (SRCH80))

00010 : 41桁目 : 結合距離の最高値 (2.4Å)。

上記の4つのデータを用い JCL.CNTL (NEWMULT) により「NORM80」, 「NEWMULT」, 「EXFFT」, 「SRCH80」を連続して計算する。これより得られたモデルが正しいかどうかは、「PART80」, または「BDLS80」, 「SFR80・FPS80」により検討する。

図7の「PART80」は、「BDLS80」, 「SFR80・FPS80」の二つを連続して行うプログラムであり、はじめにブロック近似最小二乗法の計算を3サイクル行い、引きつづきF<sub>0</sub>フーリエ合成

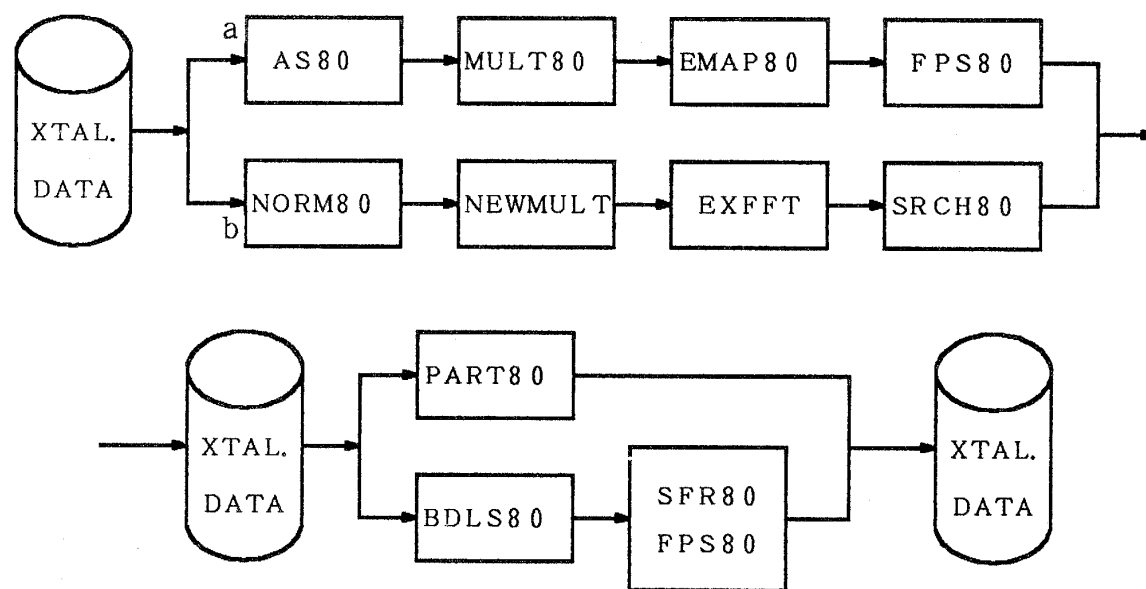


図5 直接法のフローチャート

PO.DATA (NORM80)

```
00010 MULTAN78 FIRST TRIAL (タイトルカード:コメント)
00020      1
00030      1      P      2
00040      MN      2      CL      2      0      14      N      6      C      47      H      49
```

PO.DATA (NEWMULT)

```
00010 NEWMULT FIRST TRIAL (タイトルカードのみ)
```

PO.DATA (EXFFT)

```
00010 (データなし)
```

PO.DATA (SRCH80)

```
00010                                2.4
```

実行 (連続して実行する)

図6 NEWMULT (直接法による部分構造決定) 用PO.DATA

を行いピークの大きい順に拾い出す。最小二乗法の計算により、あるべきところにある原子の温度因子は小さくなり、あるべきところのない原子の温度因子は大きくなる。そのままF<sub>o</sub>フーリエ合成をすると、あるべきところにある原子のピークは大きく、あるべきところのない原子のピークは小さくなり、ピークの大きい順に拾い出すと、あるべきところのない原子は捨てられ、あるべきところにある原子のみが拾い出される。

PO.DATA (PART80)

```
00010 タイトルカード
00020 K      4      5
```

実行

図7 PART80 (部分構造より全体構造を求める) 用PO.DATA

【図7の説明】

00020 : 重い方から4番目までの原子種全部+5個の原子を求める。

重原子を含む場合は、以下の重原子法も使用できる。

#### 4. 重原子法による解析

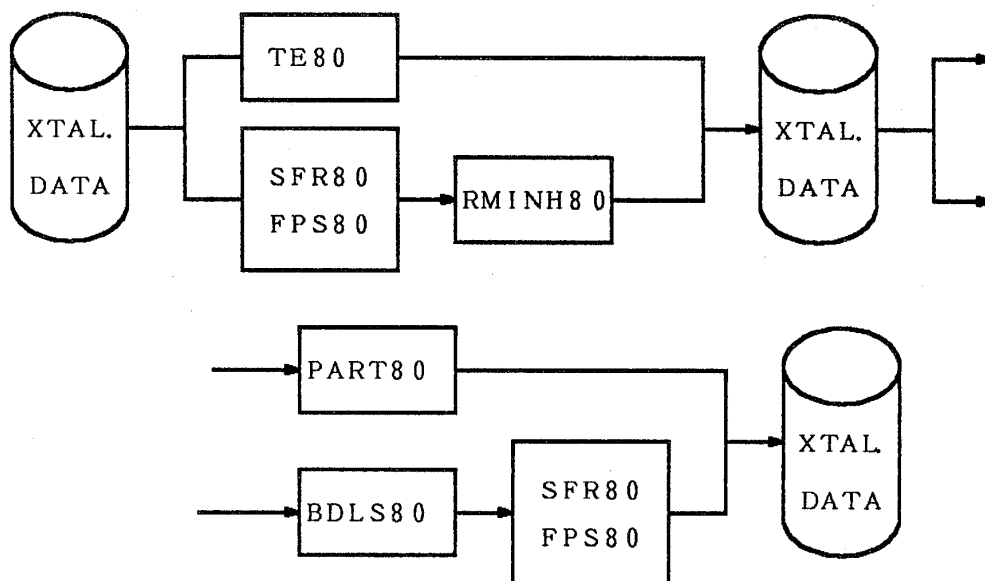


図8 重原子法のフローチャート

はじめに、図9に示した「SFR80」でパターン関数の計算をし、引き続き「FPS80」でピークを100個拾い出す。

PO.DATA (SFR80)

```
00010 (タイトルカード)
00020 PA
```

PO.DATA (FPS80)

```
00010 (タイトルカード)
00020 C1          100
00030 C2 0      0      0
```

実行 (連続して実行する)

図9 SFR80, FPS80 (重原子法 (パターン合成およびピークサーチ)) 用PO.DATA

【図9の説明】 (PO.DATA (SFR80))

00020 : パターン関数の計算指令。

【図9の説明】 (PO.DATA (FPS80))

00020 : フーリエ図から求めたい結晶学的に独立なピークの数 (100個程度で良い)。

00030 : Fmap 描かない指令。

以上2つの計算はJCL.CNTL (SFRFPS) で連続して実行する。これにより重原子の位置が見つかったら、以後直接法と同様に行う。

## 5. 精密化と作図

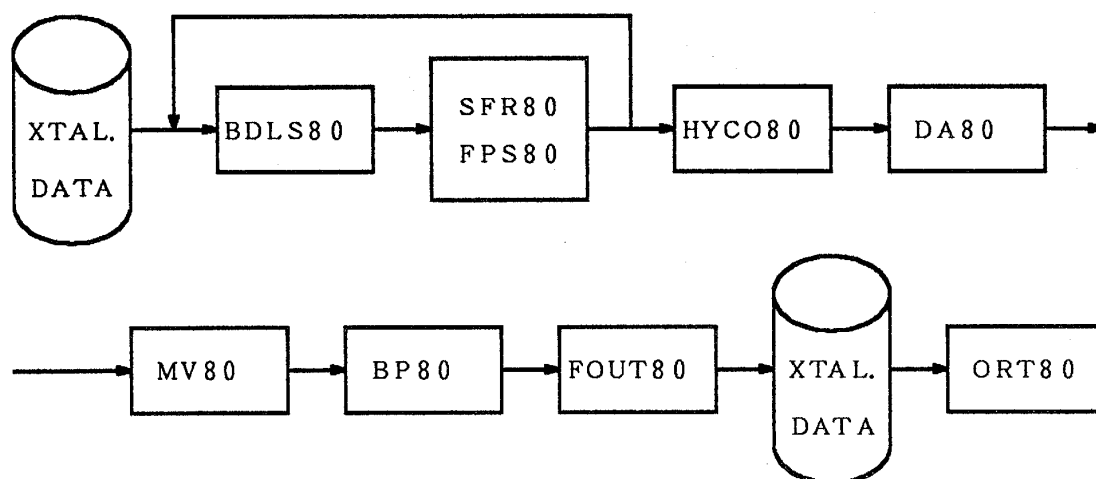


図10 精密化および作図のフローチャート

PO.DATA (BDLS80)

00010 (タイトルカード)

実行

図11 BDLS80 (原子位置の精密化) 用PO.DATA

まず図11の「BDLS80」でブロック近似最小二乗法により精密化を行う。次にまだ見つからない原子を図12の「SFR80・FPS80」で探し、新し原子を含めて再び「BDLS80」を繰り返す。この操作を繰り返すことによって全ての原子を探し出す。「BDLS80」でR因子がほぼ下がりがつめた段階で、原子の温度因子を異方性に変更して、図13の「BDLS80」により精密化を繰り返す。これら操作の間には、[FILE80]で各種原子パラメータの修正(原子の置き換え(AAカード)、原子名や原子散乱因子の番号などの変更(ATカード)、原子の順番の並べ換え(AOカード)、原子の削除(AEカード)、原子の選択(ASカード))を行う。

【図13の説明】

00020: 最初から72番目までの原子を非等方性温度因子をもつものとして精密化する。

R因子が下がりがつめた段階で、Dフーリエ合成(図14)により水素原子を探し出す。

【図14の説明】(PO.DATA(SFR80))00025: 差フーリエ合成の計算指令。

【図14の説明】(PO.DATA(FPS80))

00025: ファイル中の最初から72番目までの原子パラメータはそのまま保存され、以下のピークはその後につけ加わる(PK、72)。つけ加わるピーク数は、60個としそれらを水素原子に割り当てる(60、6(水素原子の原子パラメータ(原子名、原子散乱因子など)の番号は6))。



PO.DATA (SFR80)

```
00010 (タイトルカード)
00020 I (入出力コントロールカード)
00030 RA100 0 100          0 50          0 50
```

PO.DATA (FPS80)

```
00010 (タイトルカード)
00020 I
00030 C1          50
00040 C2 0      0  0
```

実行 (連続して実行する)

図12 SFR80, FPS80 (フーリエ合成およびピークサーチにより新しい原子を見つける) 用PO.DATA

PO.DATA (BDLS80)

```
00010 タイトルカード
00020 AT          72
```

実行

図13 BDLS80 (異方性温度因子による精密化) 用PO.DATA

PO.DATA (SFR80)

```
00010 タイトルカード
00020 I (入出力コントロールカード)
00025 DF
00030 RA100 0 100          0 50          0 50
```

PO.DATA (FPS80)

```
00010 タイトルカード
00020 I
00025 PK 72  60  6
00030 C1          60
00040 C2 0      0  0
```

実行 (連続して実行する)

図14 SFR80, FPS80 (差フーリエ合成およびピークサーチにより水素原子を見つける) 用PO.DATA

PO.DATA (HYCO80)

```
00010 (タイトルカード)
00020 I 1 -1
```

実行

図15 HYCO80 (水素原子の位置を計算で求める)用PO.DATA

PO.DATA (ORT80) 分子図

```
00010 (タイトルカード)
00020 ML
00030 EL
00040 PR
00050
00060 PL
```

実行

PO.DATA (ORT80) ステレオ図

```
00010 (タイトルカード)
00020 ML
00030 ST
00040 EL
00050 PR
00060
00070 PL
```

実行

PO.DATA (ORT80) 結晶図

```
00010 (タイトルカード)
00020 PR 1
00030
00040 PL
```

実行

図16 ORT80 (分子図, ステレオ図, 結晶図作図)用PO.DATA

水素原子が見つからない場合は「HYCO80」(図15)で水素原子の位置を計算で求める。上で求めた水素原子を含めて「BDLS80」により精密化し、R因子が下がりきったら、精密化は終わりである。以下は、省略するが「DA80」を用いて、結合距離、結合角、ねじれ角を求める。次に、論文用の原子パラメータの表およびFo-Fc表を「FOUT80」で作成する。

最後にORTEP図は、「ORT80」(図16)を用いて描く。

以上の手順を経て解析した  $[\text{Mn}_2\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_5] (\text{C}_{10}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のカチオン部の ORTEP 図 (分子図) を図 17 に載せておいた。

おわりに、UNICS III の使用を認めていただいた桜井敏雄先生、資料 2 のプログラムの使用を認めていただいた河野重昭先生に感謝する。また、これらの導入にご協力下さった教養部 関崎、千田両先生、および理学部 須原先生に感謝する。

なお、今後 UNICS III を使用した場合は、論文に文献 1) と 5) を、また「NEWMULT」を使用した場合は 6) を参考文献に明記していただきたい。

## 参考文献

- 1) T.Sakurai and K.Kobayahsi, Rikagaku Kenkyusho Hokoku, 55, 69 (1979).
- 2) 桜井敏雄、小林公子 UNICS III システム使用法 (I), 理化学研究所、1978.
- 3) 桜井敏雄、小林公子 UNICS III システム使用法 (II), 理化学研究所、1979.
- 4) 桜井敏雄、伊藤徹三、小林公子 UNICS III システム使用法 (III)、理化学研究所、1980.
- 5) S.Kawano, Kyushudaigaku Oogatakeisankisenta Kouhou, 16, 113 (1983).
- 6) P.Main, S.E.Hull, L.Lessinger, J.P.Declercq and M.M.Woolson, MULTAN 78, A System of Computer Programs for Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Universities of York and Lournain (1978).
- 7) 一部変更 変更者: 教養部 千田 斉.

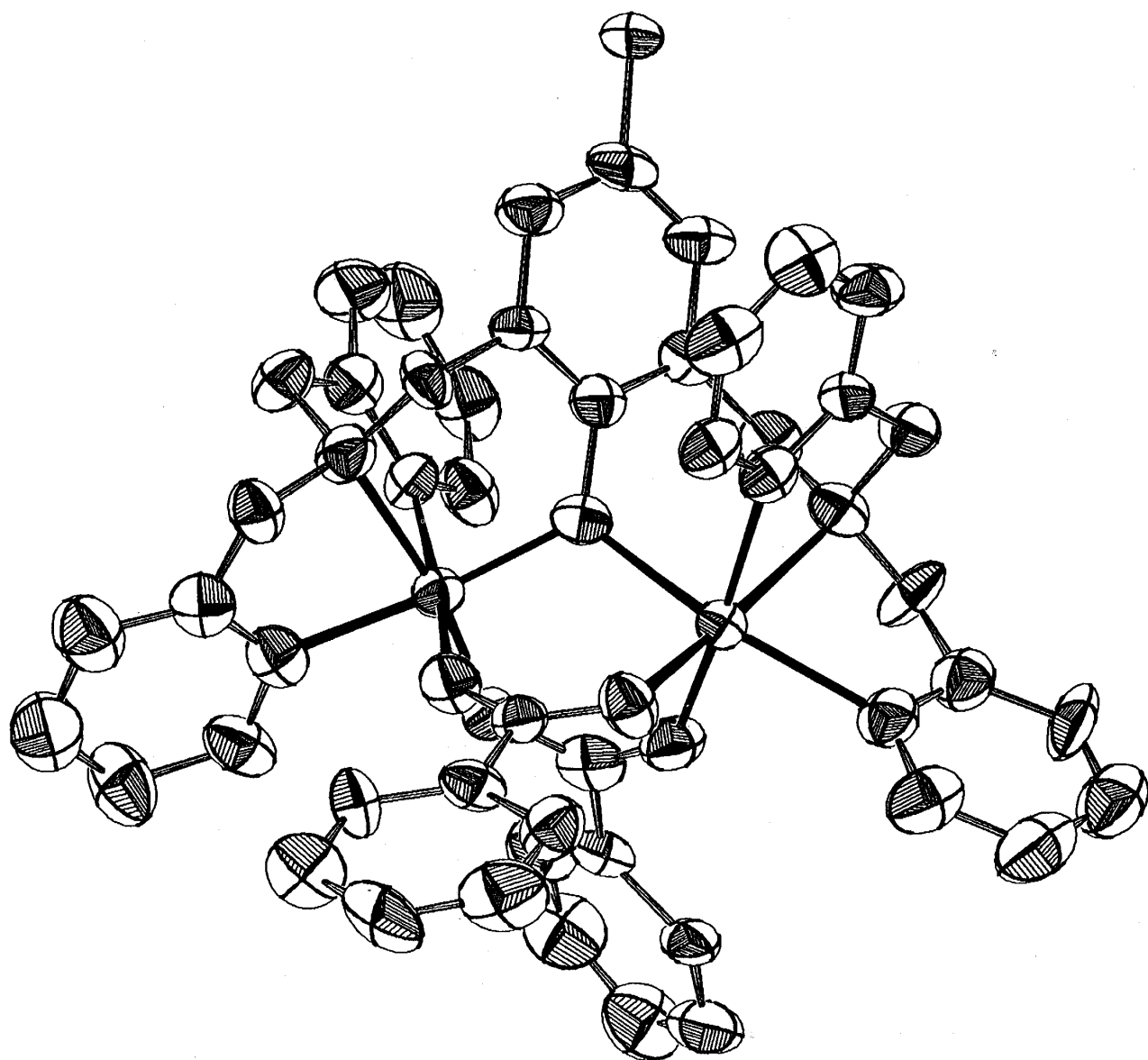


図17  $[\text{Mn}_2\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_5] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のカチオン部のORTEP図 (分子図)  
 (理学部分室オフィスプリンターより出力)

## 資料1. UNICS IIIプログラム

番号	プログラム名	内 容
1	FILE80	結晶データ・ファイルの制作や修正を行う。
2	FOUT80	結晶データ・ファイルの印刷等の出力を行う。
3	SFR80	パターン合成、フーリエ合成、差フーリエ合成等を行う。
4	FPS80	フーリエ図からピークを探して、座標を求める。
5	BDLS80	ブロック近似の最小二乗法を行う。
6	TE80	既知の分子を並進、回転させ、最良の位置を求める。
7	DA80	結晶内の原子間距離、角度およびねじれ角を求める。
8	ABSC80	計算による一般吸収補正を行う。
9	AS80	直接法に用いるEデータの作成をする。
1 0	MULT80	三斜晶系、単斜晶系、斜方晶系の直接法による位相決定を行う。
1 1	EMAP80	MULT80よりE-map合成を行う。
1 2	MV80	分子の剛体振動の計算を行う。
1 3	HYCO80	炭素原子に付く水素原子の座標を自動的に作成する。
1 4	PLOT80L	結晶図および分子図の作図を行う。
1 5	PLOT80R	”
1 6	ORT80	結晶図およびORTEP図の作図を行う。
1 7	BP80	結晶内の原子群の最適平面を求める。
1 8	SUB80	UNICS IIIサブルーチン（上の全てのプログラムで使用する）。

## 資料2.

番号	プログラム名	内 容
1	TRSF80	各種測定出力MTの処理および反射データの各種補正修正を行う。
2	RMINH80	Implication Theory とR-min法により重原子位置を求める。
3	PART80	部分構造より全体構造を求める。計算にはSUB80必要。
4	PLOTDW	特定方向からの分子の投影図、ステレオ図を作図する。
5	PLUTOR	3軸方向からの分子の投影図、ステレオ図を作図する。
6	PLUTOL	”

## 資料3. MULTAN78

番号	プログラム名	内 容
1	NORM80	NEWMULT 用のEデータの作成をする。
2	NEWMULT	直接法による位相決定を行う。
3	EXFFT	E-map合成を行う。
4	SRCH80	E-mapのピークを求める。