

リレー計算機による X 線結晶解析の計算

多 賀 保 志 (統計数理研究所)

飯 高 洋 一 (東京大学理学部鉱物学教室)

桜 井 敏 雄 (東京大学物性研究所)

(1957 年 11 月 受 付)

Crystallographic Calculations by the Automatic

Relay Computer FACOM-128. Part 1.

Yasushi TAGA*, Yoichi IITAKA**, and Tosio SAKURAI***.

We have attempted to perform various types of crystallographic calculations by the automatic relay computer FACOM 128 of the Institute of Statistical Mathematics. In the present paper we treated calculation of lattice spacings, Lorentz and polarization corrections, and calculations of crystal structure factors and Fourier Syntheses.

For the calculations of crystal structure factors, contribution from each atom to every reflections are first evaluated and then added for all atoms. Atomic structure factors and the effects of isotropic thermal vibrations are obtained by the linear interpolation of stored tables of these functions.

The computing time is $\{3.3(N + n') + 3.6n\}$ seconds per reflection, where n is the number of species of atoms, n' is the number of different kind of temperature factors and N is the total number of atoms.

The Fourier synthesis is performed in the form of a matrix multiplication. The time required to get a two dimensional synthesis of non-centrosymmetrical case with 64 reflections and 60 cell divisions is about 6.7 hours.

Due to the limitation of the storage capacity of the present computer, intermediate results must be often punched out. Attention was paid to prepare every output tape of one calculation becomes the input tape of the succeeding calculations.

§1. 序 論

結晶解析の計算は昔から非常に多くの機械的労力を必要とする仕事として知られて居り、この労力を減らす為に数多くのアナログ計算器が工夫されて来た [文献 1) 参照]。最近電子計算機が発達するにつれて測定精度の向上と相まって今までにない高い精度の結果が得られる様になつて来

* The Institute of Statistical Mathematics.

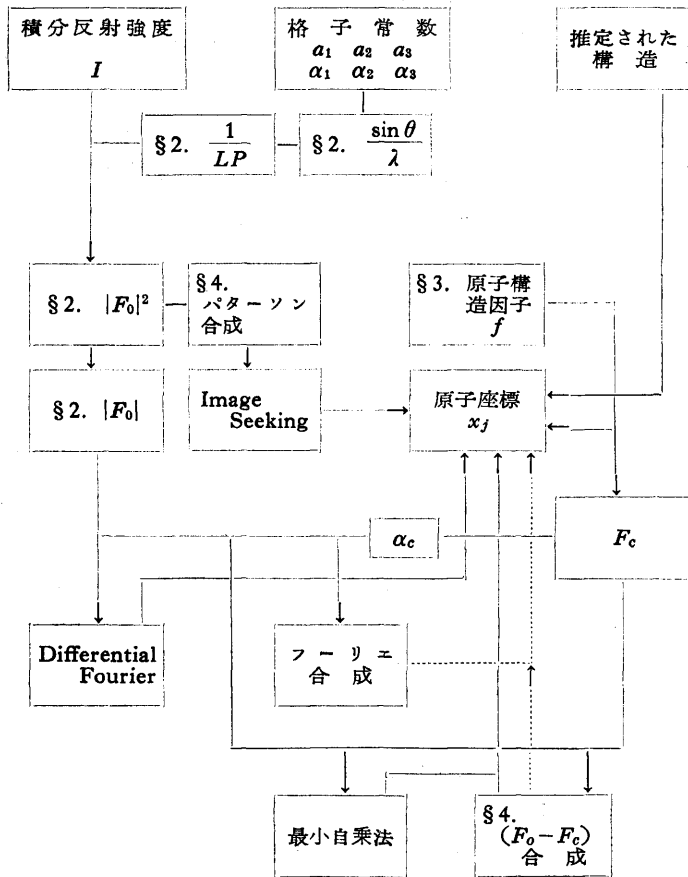
** Mineralogical Institute, Science Department, University of Tokyo.

*** The Institute for Solid State Physics, University of Tokyo.

た [文献 2) 参照]. しかし我が国では未だこの様な試みはなされていないので, 我々は統計数理研究所に設置されたりレー計算機 (FACOM-128) を使ってこの種の計算を行つて見た. ここにその一部を報告する.

結晶の中の原子は空間的に或るきまつた周期を持つて配列して居り, その基本的な周期は空間内の 3 軸 $\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3$ で現わすことができる. この 3 軸によつて決められる平行六面体を単位格子と呼ぶ. 軸 $\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3$ は結晶に単色 X 線を当てた時の廻折 X 線の方向の幾何学的な知識だけから容易に求める事ができる. 単位格子内の原子の座標或いは電子の分布を求めるには, 一般に廻折 X 線の強度の測定値からかなり面倒な計算を行わなければならない. この中に含まれる計算の種類は第 1・1 図に示してある. 次にこれを四つの段階に分けて論じよう.

第 1・1 図 結晶解析の諸計算



結晶に当つた X 線は, この結晶内の色々な面に対して Bragg の条件を満たす方向に入射した時だけ強い反射を起す. 我々の直接に測定できるのは通常各々の方向に単位時間に来る反射 X 線のエネルギー (積分反射強度) の相対値で

$$I(h_1 h_2 h_3) = K^2 LP |F(h_1 h_2 h_3)|^2 \tag{1.1}$$

と表すことができる. ここで $(h_1 h_2 h_3)$ は面の指数, K は方向によらない常数で, L は Lorentz 因子, P は偏光因子と呼ばれる. F は結晶構造因子と呼ばれ結晶内の電子密度 $\rho(x_1 x_2 x_3)$ と直接に関係した量である. 従つて I から $K|F|$ 及び以後の計算に必要な常数を求めるのが第一の段階である.

第二の段階は何かの方法で推定した原子の座標から F を計算して見ることである。 F と ρ との関係は

$$F(h_1 h_2 h_3) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x_1 x_2 x_3) \exp 2\pi i (h_1 x_1 + h_2 x_2 + h_3 x_3) dx_1 dx_2 dx_3 \quad (1 \cdot 2)$$

であらわされる。但し $x_1 x_2 x_3$ は結晶軸を単位として表した格子内の位置座標で、 V は単位格子の体積である。ところで ρ は実際には原子から成り立つて居り、原子はその平衡点のまわりに小さな振幅で熱振動を行つている。この事を考慮して N 箇の原子から成る結晶の構造因子は

$$F(h_1 h_2 h_3) = \sum_{j=1}^N f_j T_j \exp 2\pi i (h_1 x_{1j} + h_2 x_{2j} + h_3 x_{3j}) \quad (1 \cdot 3)$$

と書き直す事ができる。ここで f_j は原子散乱因子と呼ばれ原子内の電子分布によつて決る量であり [文献 3), 4) 参照], T_j は熱振動が等方的であれば

$$\left. \begin{aligned} T_j &= e^{-M_j} \\ M_j &= B_j \frac{\sin^2 \theta(h_1 h_2 h_3)}{\lambda^2} \end{aligned} \right\} \quad (1 \cdot 4)$$

となる。 B_j は温度因子と呼ばれる。

(1・3) で得られた F は、「計算された構造因子」と呼び F_c と書く事にし、これに対応して (1・1) から得られた $|F|$ を、「観測された構造因子」と呼び $|F_0|$ と書く事にする。

さて (1・2) から逆に ρ は F を係数としたフーリエ級数

$$\rho(x_1 x_2 x_3) = \frac{1}{V} \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} F(h_1 h_2 h_3) \exp\{-2\pi i (h_1 x_1 + h_2 x_2 + h_3 x_3)\} \quad (1 \cdot 5)$$

であらわされることがわかる。 F は一般には複素数であつて、 $F = |F| \exp(i\alpha)$ の形になるが実験で直接に α を求めることはできない。しかし、もし $|F_0|$ と $|F_c|$ とが大體一致すれば推定した座標が大體正しいという事を示すことになる。そこで F_c の位相 α を使つて

$$F = |F_0| \exp(i\alpha_c)$$

を作り、これを (1・5) 式の係数にして近似的な電子密度分布図を作ることができる。これが解析の第三の段階である。この様にして得た電子密度から求めた原子の座標が、もし最初の推定した構造に等しければこの結果は正しいことになり、もし違つていれば第二の段階へもどることになる。この様な手続きをくり返せば、次第に正しい結果に近づく事ができる。ここで $|F_0|$ と $|F_c|$ との相違の程度が、結果の正しさを示す一応の尺度と考えることができる。もし $|F_c|$ と $|F_0|$ との差があまり大きくなければ、第四の段階に進むことができる。

第四の段階での方法はいくつもあるが (differential synthesis, least squares 等)、原子の座標や熱振動の振幅などのパラメーターをどう変えれば F_0 と F_c の差が全体として小さくなるかを直接数値的に出すことができるので、計算機で行うのにはフーリエ法をくりかえすよりも適した方法と言えよう。この外 Patterson 級数や $(F_0 - F_c)$ 合成等の方法も重要であるが、計算法としてはフーリエ合成と同じなので取り立てて述べる事はしない。

この様にして計算はいくつかの段階を次々に通つて行くので、記憶容量が十分にあつて途中の段階でデータを一々外え取り出す事なく次々に近似を進めて行く事ができることが望ましい。しかし FACOM-128 計算機の記憶容量では、どうしても途中でテープへ打ち出す事が必要になるので、なるべく一度打ち出したテープがそのまま次の計算の input として使える様に工夫する必要がある。以上の計算の内容は結晶の対称性に応じて変つて来るが、ここでは先ずなるべく一般的な場合を考えることにした。

なお以下の計算には色々の用語が現われて来るので、これらを第 1・1 表にまとめて個々の場合の説明は省くことにした。

第1・1表 記号一覧表

$h_i^{(a)}$ $i=1, 2, 3$	面の指数
a_i, α_i	結晶の格子常数
x_i	a_i を単位とした単位格子内の点の座標
$x_{ij}^{(n)}$	n 番目の種類の原子の j 番目の原子の座標
$F(h_i)^{(b)}$	結晶構造因子
$A(h_i)$	結晶構造因子の実数部
$B(h_i)$	結晶構造因子の虚数部
$ F_0(h_i) $	観測された構造因子
$F_c(h_i)$	計算された構造因子
$\alpha_c(h_i)$	計算された構造因子の位相角
f_n	原子散乱因子
B_j	温度因子
$T_i = \exp\left[-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$	
$\rho(x_i)$	x_i の位置の電子密度
$\varphi = 2\pi(h_1x_1 + h_2x_2 + h_3x_3)$	
N	原子の総数
J	同種類の原子の数の総数
H_i	h_i の最大の数
M_i	格子の分割数

(a) h_1, h_2, h_3 と書く所を省略して h_i とする。以下同様

(b) $F(h_i)$ 等は本文中で単に F と書いてある場合もある。

§3. 予備的な計算

予備的な計算とは、測定で直接得られた結晶の格子常数と色々な面の指数に対する積分反射強度 $I(h_1h_2h_3)$ とを入れて、その指数の面に対する $\frac{1}{2d(h_1h_2h_3)} = \frac{\sin \theta(h_1h_2h_3)}{\lambda}$ と $|F_0(h_1h_2h_3)|$ とを求める事を意味する。但し、実験で求めた I は普通相対的な強度を示すにすぎないから、これから求まるのは $|F_0|$ に未知の係数がかかったものである。これを K と書いておく。 K は後の段階で $|F_0|$ と $|F_c|$ とを比較して決めることができる ((4・6))。この流れ図表は第2・1図に示す。この計算中、Lorentz factor の形は測定法によつて異なるが、ここでは結晶解析に最も重要な等傾角 Weissenberg の方法についての例をあげた。結晶の回転軸は a_3 軸とする。数値テーブルは次の内容を持つ。

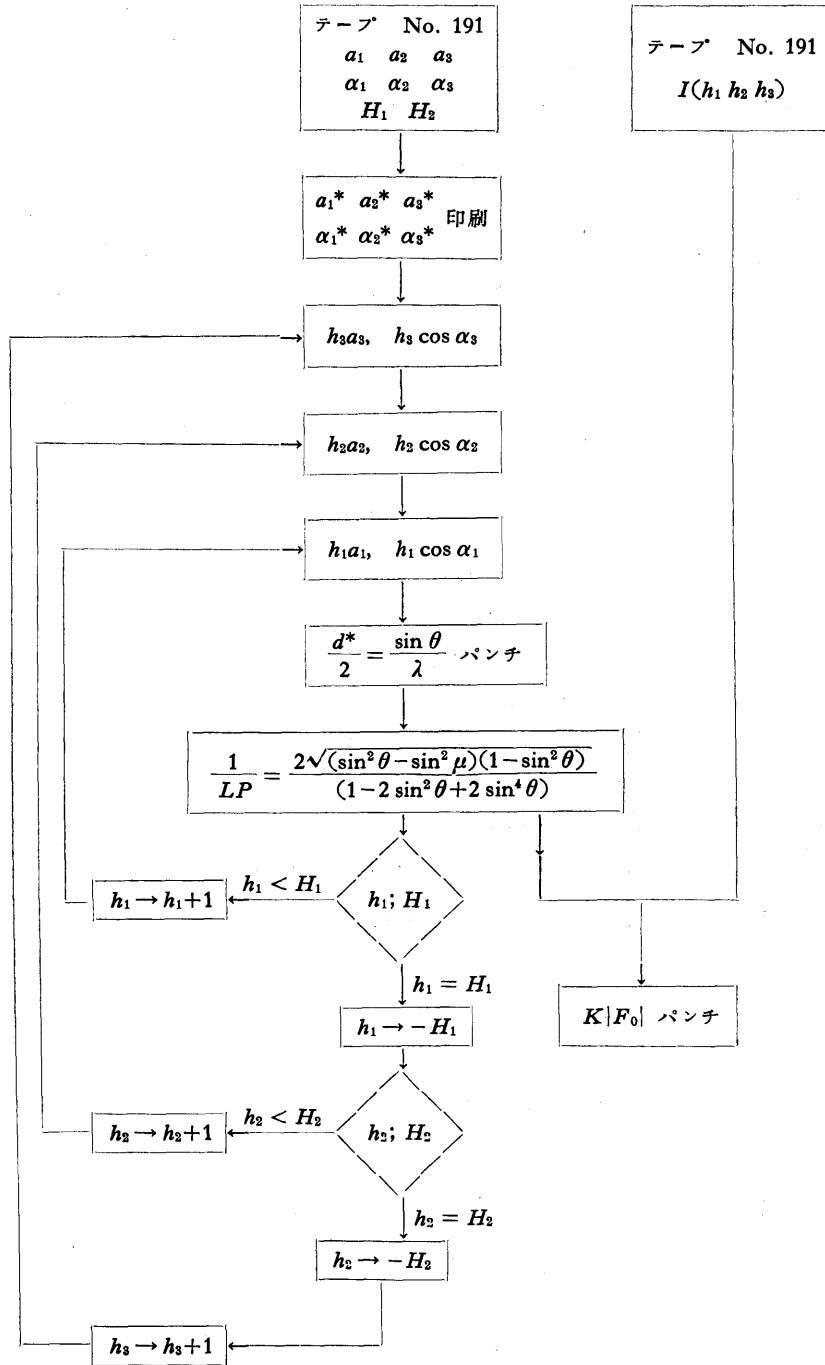
テーブル (No. 191)

$$a_1 a_2 a_3 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \lambda H_1 H_2$$

$$I(h_1 h_2 h_3)$$

$h_3 = 0$	$h_2 = -H_2$	$h_1 = -H_1 \cdots \cdots H_1$
$h_3 = 0$	$h_2 = -H_2 + 1$	$h_1 = -H_1 \cdots \cdots H_1$
\vdots	\vdots	
$h_3 = 0$	$h_2 = H_2$	$h_1 = -H_1 \cdots \cdots H_1$
$h_3 = +1$	$h_2 = -H_2$	$h_1 = -H_1 \cdots \cdots H_1$
\vdots	\vdots	
$h_3 = +1$	$h_2 = H_2$	$h_1 = -H_1 \cdots \cdots H_1$
\vdots	\vdots	
$h_3 = H_3$	$h_2 = H_2$	$h_1 = -H_1 \cdots \cdots H_1$

第 2・1 図 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ と $K|F|$ の計算



計算は次の順序で進められる。

i) $a_1 a_2 a_3 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \lambda H_1 H_2$ をよみこむ。

ここで $H_1 H_2$ はルーティン回転数制御に用いられる。

ii) $a_1 a_2 a_3 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ から $a_1^* a_2^* a_3^* \alpha_1^* \alpha_2^* \alpha_3^*$ を求めて蓄える。

iii) $a^* \dots$ から一組の $h_1 h_2 h_3$ に対する $\frac{d(h_1 h_2 h_3)^*}{2} = \frac{\sin \theta(h_1 h_2 h_3)}{\lambda}$ を求めてテープ 191 にパンチする。

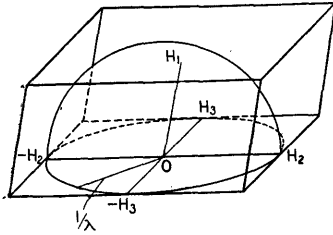
iv) この $h_1 h_2 h_3$ について LP を求める。

v) $I(h_1 h_2 h_3)$ を読みこんで LP を使って $K|F(h_1 h_2 h_3)|$ を計算してテープ 192 にパンチする。

vi) $h_1 h_2 h_3$ を順次一つずつ増して上の計算をくり返す。

ここで $H_1 H_2$ でルーティン回転数を決めている事は、逆格子空間内で第 2・2 図に示す様な平行六面体の中の格子点のすべてについて計算する事を意味している。

第 2・2 図 計算の範囲



しかし実際に測定可能な格子点は、原点を中心とした半径 $1/\lambda$ の球の中の点であつて、その外の格子点の計算は必要がない。従つて、この部分を切りずてる為に、 $H_1 H_2$ に条件をつける事も出来るが、後にフーリエ級数をマトリックスの形で行う時の便宜も考慮して、ここでは六面体中のすべての点について計算をしておくことにした。球の外の $I(h_1 h_2 h_3)$ には 0 の値を入れて置く。

今の場合にはテープ記憶が 2 台しかないので $\sin \theta/\lambda$ と $|F_0|$ だけをパンチしたが、3 台ある場合には Patterson 函数の計算の為に $|F_0|^2$ のテープも同時にパンチして置いた方がよい。

§2. 結晶構造因子の計算

(h_i) 面の結晶構造因子は (1・3) 式であらわされる。計算は $F(h_i)$ の実数部 $A(h_i)$ 、および虚数部 $B(h_i)$ に分けて行われるが、同種類の原子を多く含む場合には、それらの三角函数の項をくくつて、次の式に従つて計算することができる。

$$\left. \begin{aligned} F(h_1 h_2 h_3) &= A(h_1 h_2 h_3) + iB(h_1 h_2 h_3) \\ A(h_1 h_2 h_3) &= \sum_n f_n \sum_j T_j \cos 2\pi(h_1 x_{1j}^{(n)} + h_2 x_{2j}^{(n)} + h_3 x_{3j}^{(n)}) \equiv \sum_n f_n \sum_j T_j \cos \varphi_j^{(n)} \\ B(h_1 h_2 h_3) &= \sum_n f_n \sum_j T_j \sin 2\pi(h_1 x_{1j}^{(n)} + h_2 x_{2j}^{(n)} + h_3 x_{3j}^{(n)}) \equiv \sum_n f_n \sum_j T_j \sin \varphi_j^{(n)} \end{aligned} \right\} \quad (3 \cdot 1)$$

格子の対称性を考慮すると、同価の位置にある諸原子の寄与を合成して、上式はいろいろに変形され、簡略化される。ここでは上記の最も一般的な形で取扱うことにする。

構造因子を計算するには大別して次の 2 つの方法が考えられる。

a) すべての必要な面に対し各原子の寄与を羅列的に計算し最後に相対応する項の和を作る方法。

b) ある面に対しすべての原子の寄与を計算し、それらを加え合せてその面の F を完成し、順次他の面を計算して行く方法。

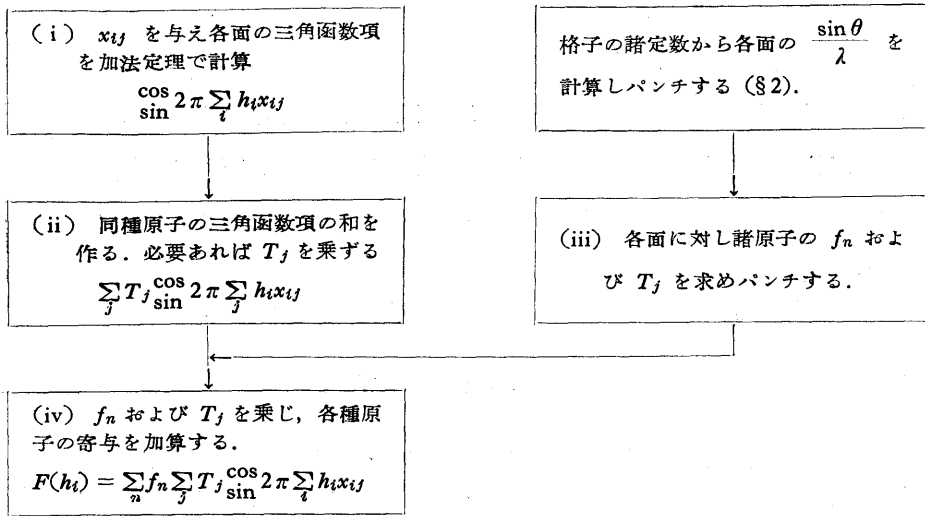
両者の優劣は三角函数項の計算方式、あるいはルーティンの分け方などによつて異つてくるので一概に論ぜられない。

ここでは、使用した計算機の記憶装置の容量に制約されたため、a) の方法を採用し、3・1 図に示したように次の各段階に分けて行つた。

i) 三角函数項 ($\cos \varphi_j$; $\sin \varphi_j$) の計算

各原子の座標 (x_i) をパンチしたテープ、および計算すべき面の順序をきめるコントロールテープを作り、これによつて各々の原子について一定の順序で $\cos \varphi_j$ および $\sin \varphi_j$ の値を計算し、その結果をテープに打出す。

第 3・1 図 結晶構造因子計算の順序



三角函数の値を求めるのに各面の φ_i から直接計算する方法と、加法定理を使つて基本的な面指数のものから順次に導出する方法とを試みた。前者では **Tchebycheff** 展開を使つた場合、 φ を $-\frac{1}{4} \leq \varphi \leq \frac{1}{4}$ の変域に入れる判別に 12 ステップ要し、展開式の計算に 12 ステップ、 $\cos \varphi = \sqrt{1 - \sin^2 \varphi}$ の関係を使つて \cos 項まで同時に求めるようにすると更に 4 ステップ付加することが必要で、所要時間は 6~8 秒である。

これに対し加法定理を使用すると、あらかじめ $\cos \varphi$, $\cos \varphi'$, $\sin \varphi$, $\sin \varphi'$ の値が与えられている時には $\cos(\varphi + \varphi')$, $\sin(\varphi + \varphi')$ を計算するのに 6 ステップ、約 1.5 秒ですむ。誤差は初項の誤差が比較的小さいときには、この操作を n 回反覆した場合、単に n 倍されるのみであるから、最初の数値を前記の展開式を使つて十分な精度で求めておけば問題にならない。

構造因子は $h_1 h_2 h_3$ の一定の順序に従つて計算することができるから、これらの三角函数の項は明らかに加法定理を使つて計算した方が遙に有利である。従つて我々の計算ではこの方法を用いることにした。

初項を作るには **Tchebycheff** の展開式を使い、第 5 項までとり、これに次の係数 [文献 (5) 参照] を入れた。誤差は最大 1×10^{-9} である。

$$\sin \frac{\pi}{2} X = C_1 X + C_3 X^3 + C_5 X^5 + C_7 X^7 + C_9 X^9 \quad (3 \cdot 2)$$

$$C_1 = 1.57079631847 \quad C_3 = -0.64596371106$$

$$C_5 = 0.07968967928 \quad C_7 = -0.00467376557$$

$$C_9 = 0.00015148419$$

FACOM-128 には \sin 函数の値をこの展開式で計算する組込命令が備えられているが、 \cos 函数の値も同時に計算する場合は、 \cos 函数の符号の判別を \sin 函数の判別と組合せることができるので、これらをまとめたルーティンを別に設けた方が有利である。

ii) 同種の原子に対し三角函数項の和を作る操作 ($\sum_j T_j \cos \varphi_j^{(n)}$; $\sum_j T_j \sin \varphi_j^{(n)}$)

前の操作で $\cos \varphi_j$, $\sin \varphi_j$ が一定の順序に従つてそれぞれ N 枚のテープに打出されるので、これらの相対応する各項を加え合せたテープを作る。このとき必要があれば次にのべる T_j を乗じて加算を行う。今回は記憶容量に制限されて i) と ii) の操作を分離したが、記憶装置の数が許す限り ii) は前記の i) のプログラムの中に入れておいた方が有利である。

iii) (h_i) 面に対して f_n および T_j を求める操作

各面に対する f_n および T_j は 3・2 表のプログラムにより, あらかじめ記憶装置に蓄えられた f_n および T の函数表から引くことができる.

$f_n\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ をあらわす函数の近似式を使つて直接その函数値を求める方法はその近似式 [文献 (6) 参照] が計算に便利でないから求める f_n の数が多い場合には不適當である.

各々の面の $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ の値は §2 で得られたテープをそのまま用いる. このようにして f_n および T_j は $\cos\varphi_j$ などと同じ順序でテープに穿孔される.

iv) 三角函数項に f_n を乗じ, それらを加え合せて全体の計算を終る.

各段階の演算指令を付表-1 および 2 に示した. 次にこれらのプログラムについて簡単に説明しよう.

付表-1 は三角函数項の計算を行うプログラムで, 第 3・2 図により計算の流れがわかる. 191 番のテープ読取機には各原子の座標を穿孔したテープを, 192 番には計算すべき面指数の順序を制御する数字を穿孔したテープを装着する. 操作台からは三角函数の値を計算する際に必要な諸常数や符号を入れる. 計算は x_{i1} の座標をもつた原子について (h_1^0, h_2^0, h_3^0) の面から始まり加法定理によつて $(h_1^0+m_1, h_2^0, h_3^0), (h_1^0+2m_1, h_2^0, h_3^0) \cdots (H_1, h_2^0, h_3^0); (h_1^0, h_2^0+m_2, h_3^0), (h_1^0+m_1, h_2^0+m_2, h_3^0) \cdots (H_1, h_2^0+m_2, h_3^0); \cdots (H_1, H_2, h_3^0)$ の順序で計算され, 次に x_{i2} の座標をもつた原子について同様な順序で計算される. 最後の原子 (x_{jN}) の計算がすむと 192 番のテープが更に 7 ステップ読込まれ, $h_3^0+m_3$ の指数を有する面について上と同様な順序で計算される. 計算の結果 $\cos\varphi_j$ は 192 番, $\sin\varphi_j$ は 191 番の穿孔機で穿孔されて出る. 計算の所要時間は, 1 個の原子につき 56 個の $\cos\varphi_j$ および $\sin\varphi_j$ を計算するのに約 3 分であつた. 従つて 1 個の原子の 1 組の $\cos\varphi, \sin\varphi$ を求めるのに約 3 秒の割合である.

付表-2 は函数表を引くためのプログラムで, 191 番のテープ読取機には変数 x を穿孔したテープ, 192 番には $x=0$ から $x=a$ までを N 等分しその各々の点に於ける $f(x)$ の値を順に穿孔したテープを装着する. R-1 によつて各記憶装置内には次の順序で函数表が収められる.

アドレス番号	0	1	2	3	4 N
函数値	$f(0)$	$f\left(\frac{a}{N}\right)$	$f\left(\frac{2a}{N}\right)$	$f\left(\frac{3a}{N}\right)$	$f\left(\frac{4a}{N}\right) \cdots f(a)$

従つて任意の x に対する $f(x)$ の値を求めるには $x/(a/N)$ 番目のアドレスに収められている数値を引出せばよい. $x/(a/N)$ は一般に整数ではないからこの小数部を切捨てた番号およびそれより 1 つ多い番号のアドレスから数値を引出し, それらの階差を求め, その階差に $x/(a/N)$ の小数部を乗じて補間する.

散乱因子は, 酸素・窒素・炭素・水素の各原子について Berghuis らによつて最近発表された表から求め [文献 (3) 参照], それぞれ $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ が 0 から 1.100 まで 0.025 の間隔で 45 個の数値をテープに穿孔した. T_j を求める表は $\exp-\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2$ の数値を $\frac{\sin\theta}{\lambda}=0$ から 1.600 まで 0.025 の間隔で 65 個穿孔した. $\exp-B_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2$ の値は与えられた $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ の数値を $\sqrt{B_j}$ 倍し, $\sqrt{B_j}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ を指標にして上記の表から引くことができる. 銅の K 線 ($\lambda=1.54\text{\AA}$) の領域で

第 3・2 図 三角函数項計算の流れ図表

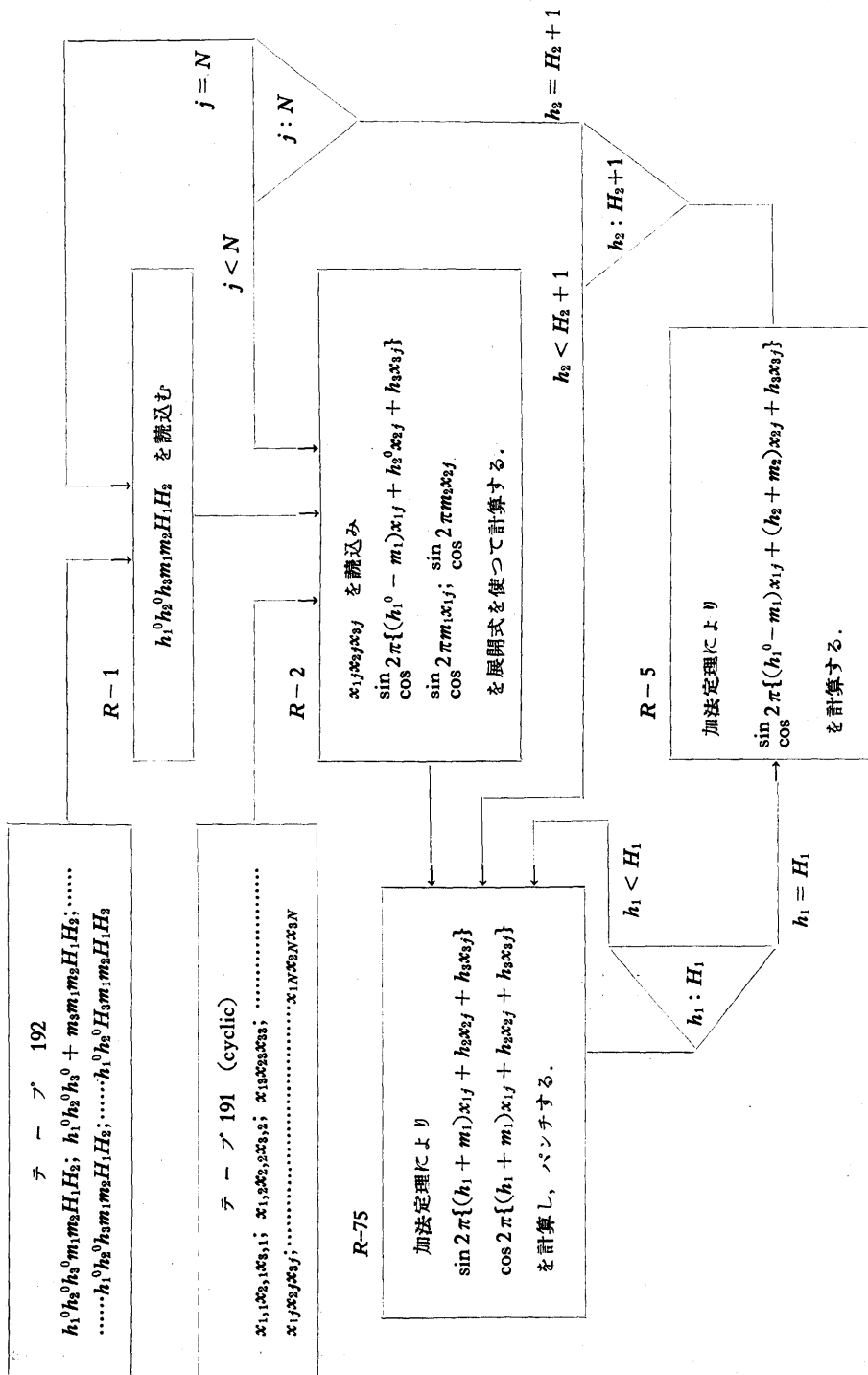
計算式

$$\sin 2\pi(h_1x_{1j} + h_2x_{2j} + h_3x_{3j})$$

$$\cos 2\pi(h_1x_{1j} + h_2x_{2j} + h_3x_{3j})$$

テ ー プ 192
 $h_1^0 h_2^0 h_3^0 m_1 m_2 H_1 H_2; h_1^0 h_2^0 h_3^0 + m_3 m_1 m_2 H_1 H_2; \dots$
 $\dots h_1^0 h_2^0 h_3 m_1 m_2 H_1 H_2; \dots h_1^0 h_2^0 H_3 m_1 m_2 H_1 H_2$

テ ー プ 191 (cyclic)
 $x_{1,1}x_{2,1}x_{3,1}; x_{1,2}x_{2,2}x_{3,2}; x_{1,3}x_{2,3}x_{3,3}; \dots$
 $x_{1,j}x_{2,j}x_{3,j}; \dots x_{1,N}x_{2,N}x_{3,N}$



は、 $B < 2$ 程度であれば上にのべた $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ の変域で足りるが、 λ が小さい場合あるいは B が大きい原子を含む場合には適当に変域を上げた表を作製しなければならない。

計算の所要時間は表が全部記憶装置に入れられてある状態*で、与えられたある x に対し $f(x)$ の値を補間して出すのに平均 2.6 秒であつた。誤差は x の区分の仕方あるいは $f(x)$ の形によつて異なるが、上記の散乱因子の場合では 0.2% を越えない。

なお我々の行つた γ -グリシンの結晶構造因子計算の例では単位格子中 3 個の同種の原子 5 組を含んでいたが、 $h_1=0\sim 7$, $h_2=1\sim 7$, $h_3=0$ の計 56 個の面について計算に要した時間は次の通りであつた。前記 i) の計算に約 45 分, ii) に約 4 分 30 秒, iii) に約 20 分, iv) に約 4 分, 計約 73 分 30 秒。

一般に計算に要する時間は次式で簡単に大凡の評価ができる。i) $3NH$ 秒, ii) $0.3NH$ 秒, iii) $3(n+n')H$ 秒, iv) $0.3(2n+n')H$ 秒, 計 $\{3.3(N+n')+3.6n\}H$ 秒, 但し H を面の数, n を原子の種類の数, n' を独立に温度因子を計算すべき原子数とする。

§4. Fourier 級数の合成

結晶内部の電子密度分布函数 $\rho(x_i)$ は (1.5) 式の Fourier 級数であらわすことができる。この函数の計算は格子の各稜をそれぞれ適当に分割してその各点について行う。通常 60 または 120 等分あるいは 100 等分するが、例えば三稜をそれぞれ 100 等分したときには全部で 10^6 個の各点について上記の級数の和 (h_1, h_2, h_3 がそれぞれ 10 個あるとして 1000 項の和) を求めなければならない。しかし多くの場合格子は種々の対称性をもっているから、必ずしも格子全体にわたつて計算を行う必要はない。また三次元の合成の場合には、原子の存在する区域に限つて計算を行うことが多い。

§1 にのべたように Fourier 合成を利用して結晶構造を精密化する場合、 $F(h_i)$ には $|F_0(h_i)| \exp i\alpha_c(h_i)$ を代入する**。 α_c は仮定された結晶構造に対する構造因子の位相角で、(3.1) 式から $\tan \alpha_c(h_i) = B(h_i)/A(h_i)$ の関係で求められるものである。

上記の級数の和は高次の $|F_0|$ が観測されないため、通常観測された最高の次数まで ($-H_i \rightarrow H_i$) 行う。(3.1) 式から分るように $A(h_i) = A(\bar{h}_i)$, $B(h_i) = -B(\bar{h}_i)$ の関係が成立つ。従つて (1.5) 式は次のように変形される。

$$\rho(x_i) = \frac{2}{V} \left\{ \sum_0^{H_1} \sum_{-H_2}^{H_2} \sum_{-H_3}^{H_3} (A'(h_i) \cos 2\pi \sum_i h_i x_i + B'(h_i) \sin 2\pi \sum_i h_i x_i) \right\} \quad (4.1)$$

(A', B' は $h_1=h_2=h_3=0$ の項のみ $A'(000) = \frac{1}{2}A(000)$, $B'(000) = 0$ となり、他の項は A, B と同じである)。

4.1 二次元 Fourier 級数の合成

z 軸方向に投影された ρ 函数は、 $F(h_i)$ の $h_3=0$ の各項の級数の和として (4.2) 式で示される。

三次元の場合に比べ、この方が遙に項数も少くまた計算すべき点の数も少い (いずれも $2/3$ 乗の order で少い)。従つて投影では原子が重なつて分離できない場合、あるいは特に精密に構造を解析する場合を除き、一般に二次元の合成が行われる。 x_1, x_2 軸をそれぞれ N_1, N_2 等分し、その

* N 個の数値を記憶装置に入れるには約 $\frac{N}{200}$ 分かかる。

** differential Fourier の合成を行う場合には $\{|F_0| - |F_c|\} \exp i\alpha_c$ を入れる。また、Patterson 合成を行う場合には $|F_0|^2$ を入れる。

m_1, m_2 番目の点について ρ は次の式で計算される. (S は投影面の面積)

$$\begin{aligned} \rho\left(\frac{m_1}{M_1}, \frac{m_2}{M_2}\right) &= \frac{2}{S} \left[\sum_0^{H_2} \left\{ \sum_{-H_1}^{H_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right\} \cos 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \right. \\ &\quad - \sum_0^{H_2} \left\{ \sum_{-H_1}^{H_1} A'(h_1 h_2 0) \sin 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right\} \sin 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \\ &\quad + \sum_0^{H_2} \left\{ \sum_{-H_1}^{H_1} B'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right\} \sin 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \\ &\quad \left. + \sum_0^{H_2} \left\{ \sum_{-H_1}^{H_1} B'(h_1 h_2 0) \sin 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right\} \cos 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \right] \quad (4 \cdot 2) \end{aligned}$$

計算の順序はまず h_2 を固定し h_1 についての和を $m_1=0, 1, \dots, M_1'$ の各点について求め, 次に m_1 の異なる各点に於て h_2 についての求和を $m_2=0, 1, \dots, M_2'$ の各点について行う. M_1', M_2' は三角函数の性質から一般に $\frac{M}{2}$ とし, $\frac{M}{2} \sim M$ の間の ρ の値は上記の各項の符号を適当に選択して折返し容易に求めることができる*. $\left(\cos 2\pi h \frac{m}{M} = \cos 2\pi h \frac{M-m}{M}, \sin 2\pi h \frac{m}{M} = -\sin 2\pi h \frac{M-m}{M} \right.$ の関係による). また, 格子の対称性によつては $M' = \frac{M}{4}$ で足りることもある.

(4・2) 式の第一項は,

$$\sum_0^{H_2} \left\{ \sum_0^{H_1} (A'(h_1 h_2 0) + A'(\bar{h}_1 h_2 0)) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right\} \cos 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \quad (4 \cdot 3)$$

のように変形される. (但し $h_1=0$ の場合のみ $A'(0 h_2 0) + A'(0 \bar{h}_2 0) = A'(0 h_2 0)$ とする). 同様に (4・2) 式の第二項などのように \sin 函数の場合は, $(A'(h_1 h_2 0) - A'(\bar{h}_1 h_2 0))$ とおけば h_1 に関する求和は 0 から H_1 までで足りる.

さて, $\sum_0^{H_2} \left\{ \sum_0^{H_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right\} \cos 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2}$ の形の級数の求和は次のような Matrix の積の演算で求めることができる [文献 (7) 参照].

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} \cos 2\pi 0 \frac{0}{M_2} & \dots & \cos 2\pi H_2 \frac{0}{M_2} \\ \dots & \dots & \dots \\ \cos 2\pi 0 \frac{M_2'}{M_1} & \dots & \cos 2\pi H_2 \frac{M_2'}{M_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'(000) & \dots & A'(H_1 00) \\ \dots & \dots & \dots \\ A'(0 H_2 0) & \dots & A'(H_1 H_2 0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos 2\pi 0 \frac{0}{M_1} & \dots & \cos 2\pi 0 \frac{M_1'}{M_1} \\ \dots & \dots & \dots \\ \cos 2\pi H_1 \frac{0}{M_1} & \dots & \cos 2\pi H_1 \frac{M_1'}{M_1} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sum_{h_2} \sum_{h_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{0}{M_1} \cos 2\pi h_2 \frac{0}{M_2} & \dots & \sum_{h_2} \sum_{h_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{M_1'}{M_1} \cos 2\pi h_2 \frac{0}{M_2} \\ \dots & \dots & \dots \\ \sum_{h_2} \sum_{h_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{0}{M_1} \cos 2\pi h_2 \frac{M_2'}{M_2} & \dots & \sum_{h_2} \sum_{h_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{M_1'}{M_1} \cos 2\pi h_2 \frac{M_2'}{M_2} \end{pmatrix} \quad (4 \cdot 4) \end{aligned}$$

そこで上の \cos matrix を \mathbb{C} , \sin matrix を \mathbb{S} , A', B' の matrix を \mathbb{A}, \mathbb{B} とすれば, 以上

* 筆算の場合は M' を $\frac{M}{4}$ とし (第一象限のみ), 他の区間は \cos, \sin 項を h の奇数, 偶数項に分け, それらを適当に配列することにより求め, 計算を簡略化するが, その操作が非常に複雑化するのでここでは行はなかつた.

の関係をまとめて (4・2) 式は

$$\rho = \frac{2}{S} \{ \mathfrak{U}(h_2)\mathfrak{U}_1\mathfrak{U}(h_1) - \mathfrak{S}(h_2)\mathfrak{U}_2\mathfrak{S}(h_1) + \mathfrak{S}(h_2)\mathfrak{B}_1\mathfrak{U}(h_1) + \mathfrak{U}(h_2)\mathfrak{B}_2\mathfrak{S}(h_1) \} \quad (4 \cdot 5)$$

ここに $\mathfrak{U}_1 = A(h_1h_20) + A(\bar{h}_1h_20)$ $h_1=0$ のとき $\mathfrak{U}_1 = A(0h_20)$ $h_1=h_2=0$ のとき $\mathfrak{U}_1 = \frac{1}{2}A(000)$

$$\mathfrak{U}_2 = A(h_1h_20) - A(\bar{h}_1h_20) \quad // \quad \mathfrak{U}_2 = 0$$

$$\mathfrak{B}_1 = B(h_1h_20) + B(\bar{h}_1h_20) \quad // \quad \mathfrak{B}_1 = B(0h_20) \quad h_1=h_2=0 \text{ のとき } \mathfrak{B}_1 = 0$$

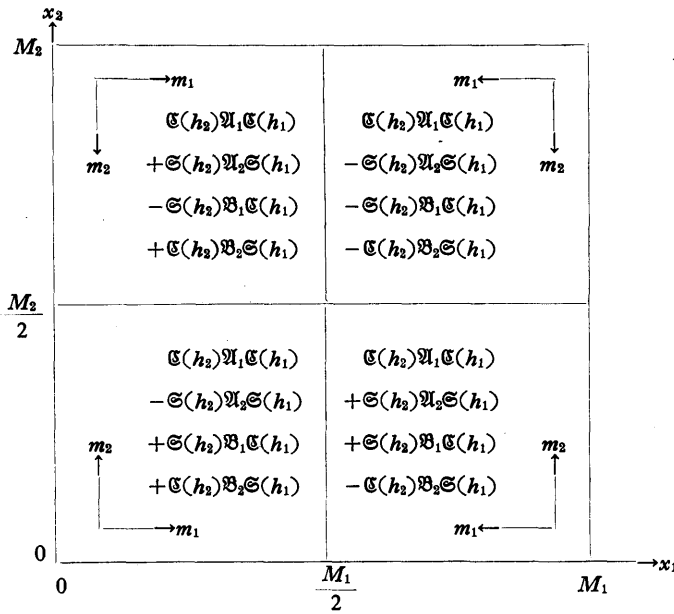
$$\mathfrak{B}_2 = B(h_1h_20) - B(\bar{h}_1h_20) \quad // \quad \mathfrak{B}_2 = 0$$

$M_1' = \frac{M_1}{2}$, $M_2' = \frac{M_2}{2}$ としたとき上記の ρ は $0 \sim \frac{M_1}{2}$, $0 \sim \frac{M_2}{2}$ の範囲のものとなる。他の変域の値は 4・

1 図の関係で求めることができる。

第 4・1 図 二次元 Fourier 合成で x_1, x_2 の変域を広げる場合の関係

$$\left(m_1 = \frac{M_1}{2}, m_2 = \frac{M_2}{2} \text{ で折返した場合} \right)$$



計算は次の諸段階に分けて行った。

i) $|F_0|$ および A_c, B_c を穿孔したテープから $\mathfrak{U}_1, \mathfrak{U}_2, \mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2$ のテープを作る操作

§2 で求めた $K|F_0|$ のテープから (4・6) 式に従い §3 の A_c, B_c と同じ順序で A_0, B_0 のテープを作る。(F(000) は単位格子中の全電子数 z に等しい)。

$$\left. \begin{aligned} A_0(h_1h_20) &= |F_0(h_1h_20)| \frac{A_c(h_1h_20)}{\sqrt{A_c^2(h_1h_20) + B_c^2(h_1h_20)}} \\ B_0(h_1h_20) &= |F_0(h_1h_20)| \frac{B_c(h_1h_20)}{\sqrt{A_c^2(h_1h_20) + B_c^2(h_1h_20)}} \end{aligned} \right\} \quad (4 \cdot 6)$$

$$K = \frac{\sum_{h_i} |F_c|}{\sum_{h_i} |F_0|}$$

対称の中心のある結晶では、単に $|F_0|$ に A_c の符号を移せばよい。これは A_c の符号を判別して

$|F_0|$ あるいは $-|F_0|$ をテープ穿孔機に送ることにより簡単に行われる。次に (4・6) 式に示した関係に従つて $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2$ のテープを作製する*。

同時に $\mathfrak{C}, \mathfrak{D}$ のテープを穿孔する。 $h_1 m_1, h_2 m_2$ の配列の順序は第 4・2 図の関係を満たすものでなければならない。これらのテープは \cos, \sin の数値を直接手で穿孔するよりも、§3 で使用したコントロールテープを使用し、加法定理によつて求めれば遙に早く手間も省ける。

第 4・2 図 Matrix 演算の順序 (二次元)

$$\begin{aligned} & \left(A'(h_1 h_2 0) \right) \times \left(\cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right) = \left(\sum_{h_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right) \\ & \begin{pmatrix} \xrightarrow{h_1} \\ \xrightarrow{\quad} \\ \xrightarrow{\quad} \\ \xrightarrow{\quad} \\ \xrightarrow{h_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \downarrow m_1=0, 1 \cdots M_1' \\ \downarrow \\ \downarrow \vdots \\ \downarrow \\ \downarrow M_1' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \downarrow m_1=0, 1 \cdots M_1' \\ \downarrow \\ \downarrow \vdots \\ \downarrow \\ \downarrow M_1' \end{pmatrix} \\ & \text{cyclic} \\ & \left(\cos 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \right) \times \left(\sum_{h_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \right) = \left(\sum_{h_1} \sum_{h_2} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \cos 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \right) \\ & \begin{pmatrix} m_2=0 \rightarrow h_2 \\ 1 \rightarrow \\ \cdots \\ M_2' \rightarrow \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \downarrow m_1=0, 1 \cdots M_1' \\ \downarrow \\ \downarrow \vdots \\ \downarrow \\ \downarrow M_1' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \downarrow m_1=0, 1 \cdots M_1' \\ \downarrow m_2=0 \rightarrow \\ \downarrow 1 \rightarrow \\ \downarrow \cdots \\ \downarrow M_2' \rightarrow \end{pmatrix} \\ & \text{cyclic} \end{aligned}$$

ii) 4組**の matrix の乗算

(4・5) 式に従い、その各項の計算を行うのであるが、その順序を第 4・2 および 4・3 図に示した (これらの演算については文献 (8) 参照)。図の $A'(h_1 h_2 0)$ のテープはそのテープの初めと終りを接着して環状にしておけばよく、 $\cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1}$ が 1 行読込まれる度に 1 回廻る。また、最初の乗算で得られる $\sum_{h_1} A'(h_1 h_2 0) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1}$ のテープはそのまま初めと終りを接着し、次の乗算に用いることができる。

iii) (4・5) 式の各項の和を求める操作

ii) で得た結果は 4 通りの一連のテープに穿孔されて出るから、それらの相対応する項の和を求め、全体の計算を終る。結果は印刷し、適当な方眼を施した紙にプロットして **Fourier map** を作る (第 4・4 図参照)。

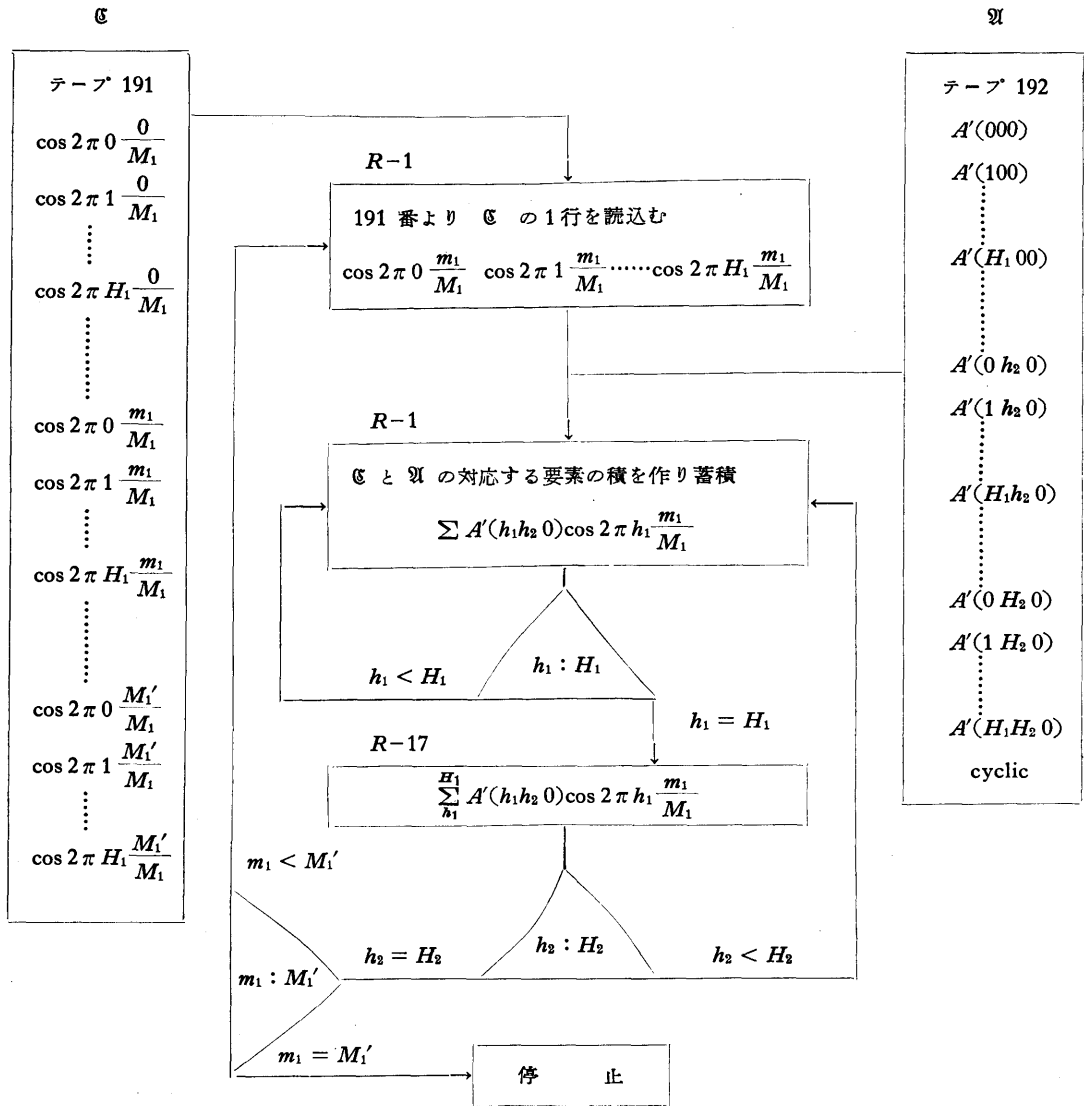
次に **matrix** の積を行うプログラム (第 4・4 図) について簡単に説明する (プログラムの表は文献 3) を参照)。

第 4・2 図の矢印で示した順序に穿孔した \mathfrak{A} および \mathfrak{C} **matrix** のテープをそれぞれ 191, 192 番のテープ読取機にかける。 \mathfrak{A} テープは環状しておく。まず \mathfrak{C} **matrix** の一列 (H 個の $\mathfrak{C}(h_1 0)$ の要素) を一連の記憶装置へ順に読込み、次に \mathfrak{A} を順次読込んで行くと同時に記憶装置内の \mathfrak{C} の相対応する要素との積を作り、これを蓄積記憶に蓄積する。 H_1 個の演算が終ると蓄積記憶の内容 ($\mathfrak{A}\mathfrak{C}$ の (1・1) 要素) をテープに穿孔し、再び \mathfrak{A} テープから読込みを始め、前と同様にして $\mathfrak{A}\mathfrak{C}$ の (1,2) 要素の値を計算して穿孔する。このようにして \mathfrak{A} テープが 1 回廻ると $\mathfrak{A}\mathfrak{C}$ の 1 列が完成する。次に \mathfrak{C} **matrix** の次の 1 列 $\mathfrak{C}(h_1 1)$ を再び前回と同じ記憶装置へ読込み上と同じ操作を

* $h_1=0$ のときの $\mathfrak{A}_2, \mathfrak{B}_2$ の値を 0 にすることはプログラムの関係で一般に困難であるが、これは \sin 項の係数になるものであるから必ずしも 0 にしないでよい。

** 対称の中心を有する結晶では (4・5) 式の最初の 2 項のみでよく、2 組になる。

第4・3図 matrix の乗算の流れ図表 (4・2図の一段目の演算に対応)

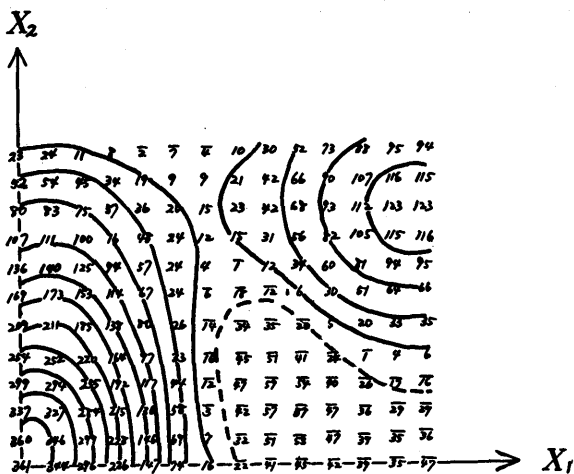


くり返して $\mathbb{A}\mathbb{C}$ の次の 1 列を計算する。順次この操作をくり返し \mathbb{C} matrix の M' 列まで計算して matrix の乗算を終る。

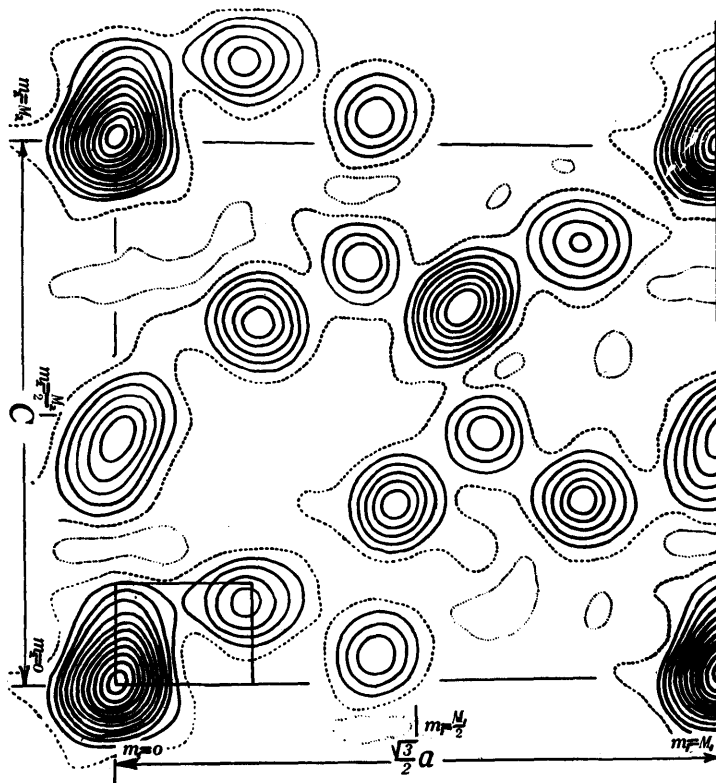
演算時間は \mathbb{A} と \mathbb{C} の相対応する要素の積を作り、それを蓄積するのに約 0.6 秒であつて、 L_1 行 M' 列と L_2 行 L_1 列の matrix の乗算を行うのにこの操作は $L_1 \times L_2 \times M_1'$ 回必要であるから計約 0.6 $L_2 L_1 M_1'$ 秒 $\left(\frac{L_2 L_1 M_1'}{100} \text{分} \right)$ となる。

$\mathbb{C} \times \mathbb{A}\mathbb{C}$ の過程は L_2 行 M_2' 列と M_1' 行 L_2 列の乗算で前回よりも一般に遙に大量の計算が必要である。8 行 30 列 \times 8 行 30 列の例では約 75 分であつた。

次に我々の計算した γ -グリシンの a 軸投影の例についてのべる。この結晶は空間群 $P3_1$ に属し a 軸投影では対称性による計算の省略はできない。そこで c 軸および a' 軸をそれぞれ 60 等分し、 $m=0 \sim 30$ の各点について ρ を計算し、他の区間は折返しによつて求めた。 a^* 軸の H_1 および c^* 軸の H_2 はそれぞれ 7 と 6 であつたから、 \mathbb{A}, \mathbb{B} はいずれも 8 行 7 列となるが、 \mathbb{C}, \mathbb{D} のテ



(a)



(b)

(a) は計算機で計算された結果を格子に書き入れたものの一部を示す
 (数値は $S \cdot \rho$ の値, $F(000)$ は加算されていない)
 (b) は Fourier map. 左下の矩形の部分 (a) に対応する.

第 4・4 図 二次元 Fourier map の例 (γ -glycine 結晶の a 軸投影図, 等高線は $2e \cdot A^{-2}$. おまきに引く. 破線は $2e \cdot A^{-2}$. 点線は $0e \cdot A^{-2}$. を示す)

ープを作る手数を省くため、8行8列とし、余分の要素には0を入れた。この matrix の乗算に要した時間は上に述べた通りである（一般に $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}$ matrix の右下の要素は極限球の外に出るために0となる。この部分の計算は省いた方がよいが上記のように演算時間は主に $\mathfrak{C} \times \mathfrak{A} \mathfrak{C}$ の計算で消費されるからこの省略を行つても全体の計算時間は余り短縮できない）。

全計算時間は最初の matrix の積の操作を4回、次の積の操作を4回行い、最後に4つの matrix の和を4回求めて計約7時間30分であつた。一般に $L_1 L_2$ を $h_1 h_2$ の項数、 M_1', M_2' を $X_1 X_2$

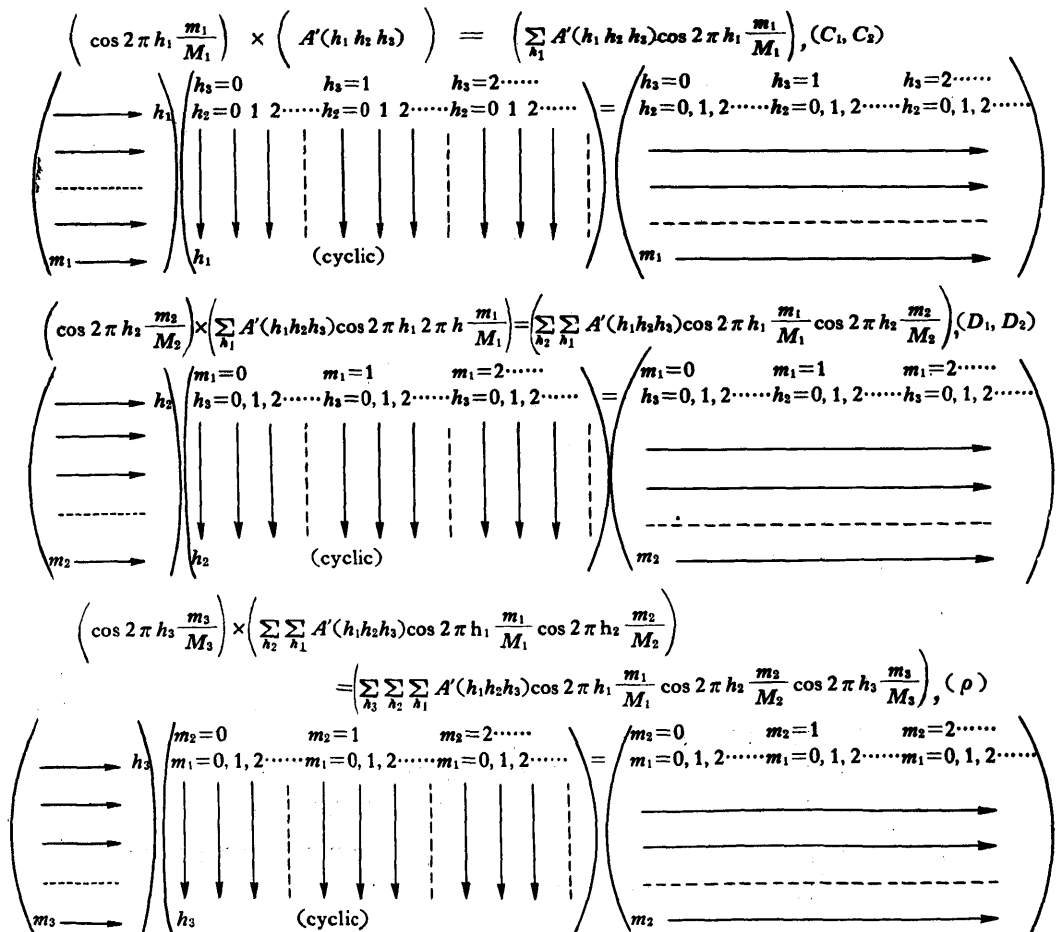
軸の分割項数とすれば（一般に $M' = \frac{M}{2}$ ），演算時間は大凡

$$\frac{4 L_2 M_1' (L_1 + M_2')}{100} + \frac{4 \cdot 4 \cdot 0.3 \cdot M_1' M_2'}{60} = \frac{L_2 (L_1 + M_2') + 2 M_2'}{25} M_1' \text{ 分}$$

であらわされる。対称心のある結晶では虚数項 (B) がなくなるので、これの約1/2の時間で足りる。

左辺の第一項は matrix の積に要する時間、第二項は第4・1図の関係でそれらを加える時間である。

第4・5図 matrix 演算の順序（三次元）



4・2 三次元 Fourier 級数の合成

三次元の Fourier 級数は (4・7) 式によつて合成されるが、これは第 4・5 図に示すように、 $A'(h_1 h_2 h_3)$, $B'(h_1 h_2 h_3)$ を適当に配列しておけば、全く二次元の場合と同じ操作によつて計算することができる。

$$\begin{cases} C_1\left(\frac{m_1}{M_1} h_2 h_3\right) = \sum_{-H_1}^{H_1} A'(h_1 h_2 h_3) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} + \sum_{-H_1}^{H_1} B'(h_1 h_2 h_3) \sin 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \\ C_2\left(\frac{m_1}{M_1} h_2 h_3\right) = \sum_{-H_1}^{H_1} B'(h_1 h_2 h_3) \cos 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} - \sum_{-H_1}^{H_1} A'(h_1 h_2 h_3) \sin 2\pi h_1 \frac{m_1}{M_1} \end{cases}$$

$$\begin{cases} D_1\left(\frac{m_1}{M_1} \frac{m_2}{M_2} h_3\right) = \sum_{-H_2}^{H_2} C_1\left(\frac{m_1}{M_1} h_2 h_3\right) \cos 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} + \sum_{-H_2}^{H_2} C_2\left(\frac{m_1}{M_1} h_2 h_3\right) \sin 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \\ D_2\left(\frac{m_1}{M_1} \frac{m_2}{M_2} h_3\right) = \sum_{-H_2}^{H_2} C_2\left(\frac{m_1}{M_1} h_2 h_3\right) \cos 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} - \sum_{-H_2}^{H_2} C_1\left(\frac{m_1}{M_1} h_2 h_3\right) \sin 2\pi h_2 \frac{m_2}{M_2} \end{cases}$$

$$\frac{V}{2} \rho\left(\frac{m_1}{M_1} \frac{m_2}{M_2} \frac{m_3}{M_3}\right) = \sum_0^{H_3} D_1\left(\frac{m_1}{M_1} \frac{m_2}{M_2} h_3\right) \cos 2\pi h_3 \frac{m_3}{M_3} + \sum_0^{H_3} D_2\left(\frac{m_1}{M_1} \frac{m_2}{M_2} h_3\right) \sin 2\pi h_3 \frac{m_3}{M_3} \quad (4 \cdot 7)$$

A', B' については (4・1) 式参照。

$\left(\frac{S}{2} \cdot D_1\left(\frac{m_1}{M_1} \frac{m_2}{M_2} 0\right)\right)$ は二次元の $\rho\left(\frac{m_1}{M_1} \frac{m_2}{M_2}\right)$ 函数に一致する。

これらの式の \sum_{-H}^H は二次元の場合と同様にして \sum_0^H の形にすることができる (例えば $D_1(x_1 x_2 h_3)$
 $= \sum_0^{H_1} \{C_1(x_1 h_2 h_3) + C_1(x_1 \bar{h}_2 h_3)\} \cos 2\pi h_2 x_2 + \sum_0^{H_2} \{C_2(x_1 h_2 h_3) - C_2(x_2 \bar{h}_2 h_3)\} \sin 2\pi h_2 x_2$ など)。

三次元になると、演算回数、時間は飛躍的に増大し、一般に格子全体にわたつて ρ 函数を計算することは FACOM-128 程度の計算機の能力では困難である。そこで、原子の存在する区域に限つて計算を行うのがよい。

実際に γ -グリシンの結晶について行つた例では、 $h_1=0\sim 7$, $h_2=\bar{6}\sim 6$, $h_3=\bar{7}\sim 7$ の範囲にあるデータを使い、 x_1 30 個、 x_2 12 個、 x_3 7 個の点をとつた。すなわち計 2520 の点に於ける ρ の値を計算した。 C_1, C_2 は 15 行 7 列 (cos, sin matrix, \bar{h}_3 項は折返さなかつた) と 104 行 15 列の matrix の積を 4 回行つて計算され延べ約 7 時間半を要した。 D_1, D_2 は 13 行 12 列 (cos, sin matrix, \bar{h}_2 項は折返さず) と 56 行 13 列の matrix の積を 4 回行い、約 5 時間半で計算され、最後の段階は 8 行 30 列と 54 行 8 列の matrix の積が 2 回で約 7 時間要した。

(4・7) 式に示した matrix の乗算を行う際の演算時間は大凡次式で算定することができる (ただし、matrix の和を作る時間を含まない。また $m_1 = \frac{M_1}{2}$ 又は $m_2 = \frac{M_2}{2}$ で折返す場合は更に乗算の回数が多くなる)。

$$\frac{M_1'(2L_1L_2L_3 + 2M_2'L_1L_2 + M_3'M_2'L_3)}{50} \text{ 分}$$

対称の中心を有する結晶では二次元の場合と同様に上記の約半分ですり。

Fourier 合成は、第 4・4 図のように直接原子の配列をあらわすことができるから甚だ直観的で分かり易く、 F_0 合成によつて結晶構造を精密化する方法は精密化の初期の段階では極めて有力である。しかし原子の存在しない区域の ρ 函数まで計算するから上にのべたように膨大な計算を必要とし、その上修正すべき原子の変位が直接求められない。電子計算機を使用して精密化を行う時にはその高速性を利用し、修正すべき原子の変位を直接数値で求め、これを直ちに次の精密化の過程に

折込み, 第 1・1 図に示したようなルートを自動的に反覆回転させて漸次近似度を高めて行く方法が甚だ効果的である. この目的には differential Fourier 法, Least squares 法などが適しているが, これらについては別にのべる積りである.

文 献

- 1) 桜井敏雄, 日本物理学会誌, **9** (1954), 106.
- 2) a. J.M. Bennett and J.C. Kendrew, Acta Cryst. **5** (1952), 109.
b. S.W. Mayer, K.N. Trueblood, Acta Cryst. **6** (1953), 427.
c. F.R. Ahmed and D.W.J. Cruickshank, Acta Cryst. **6** (1953), 765.
d. T.R. Thompson, D.T. Caminer, L. Fantl, W.B. Wright, and G.S.D. King, Acta Cryst. **7** (1954), 260.
e. F. Fowweather, Acta Cryst. **8** (1955), 633.
f. W. Cochran and A.S. Douglas, P.R.S. **A 227** (1955), 486.
g. L.R. Lavine and J.S. Rollett, Acta Cryst. **9** (1956), 269.
h. R.A. Sparks, R.J. Prosen, F.H. Kruse and K.N. Trueblood, Acta Cryst. **9** (1956), 350.
- 3) J. Berghuis, I. M. Haanappel, M. Potters, B. D. Looptra, C. H. MacGillavry and A. L. Veenendeal, Acta Cryst. **8** (1955), 478.
- 4) Int. Tab. Bes. von Krist **II** (1935).
- 5) C.Hastings, J. T. Hayward and J. P. Wong, "Approximations for Digital Computations", Princeton Univ. Press (1955).
- 6) V. Vand, P.F. Eiland and R. Pepinsky, Acta Cryst. **10** (1957), 303.
- 7) 島内武彦, 私信.
- 8) 多賀保志, 統計数理研究所彙報, 第5巻, 第1号, 43 頁 (1957).

[附表-1] 三角函数項計算のプログラム

計算式 $\sin 2\pi(h_1x_{1j} + h_2x_{2j} + h_3x_{3j})$
 $\cos 2\pi(h_1x_{1j} + h_2x_{2j} + h_3x_{3j})$

初期条件 #000 : 0 #005 : -1 #101 : C_9^*
 #001 : +1 #006 : +1 #102 : C_7
 #002 : +1 #007 : +1 #103 : C_5
 #003 : -1 #199 : N #104 : C_3
 #004 : 0 #105 : C_1

INPUT
 テープ 191
 $x_{1,1} x_{2,1} x_{3,1}; x_{1,2} x_{2,2} x_{3,2}; \dots$
 $\dots x_{1j} x_{2j} x_{3j} \dots x_{1N} x_{2N} x_{3N}$

テープ 192
 $h_1^0, h_2^0, h_3^0, m_1, m_2, H_1, H_2; h_1^0, h_2^0, h_3^0 + m_3,$
 $m_1, m_2, H_1, H_2; \dots h_1^0, h_2^0, H_3, m_1, m_2, H_1, H_2$

R-1

A	B	C	0 ₁	0 ₂	0 ₃	D ₁	D ₂	D ₃	
000	000	020	13	1	0	0	0	1	20 → SA-C
007	000	000	13	1	1	1	0	0	7 → SN-O
092	000	000	14	0	0	0	0	0	Call R-92**
021	024	021	02	0	0	0	0	0	$h_1^0 - m_1 \rightarrow 021$
220	000	020	00	0	0	0	0	0	0 → 020
002	000	000	14	0	0	0	0	0	Call R-2

(cyclic)

R-2

191	000	041	00	0	0	0	0	0	$x_{1j} \rightarrow 041$
191	000	042	00	0	0	0	0	0	$x_{2j} \rightarrow 042$
191	000	043	00	0	0	0	0	0	$x_{3j} \rightarrow 043$
021	041	030	03	0	0	0	0	0	$(h_1^0 - m_1)x_{1j} \rightarrow 030$
022	042	000	03	1	0	0	0	0	$h_2 x_{2j} \rightarrow 031$
030	211	000	01	1	0	0	0	0	$(h_1^0 - m_1)x_{1j} + h_2 x_{2j} \rightarrow 210$
023	043	000	03	1	0	0	0	0	$h_3 x_{3j} \rightarrow 211$
211	210	184	01	0	0	0	0	0	$(h_1^0 - m_1)x_{1j} + h_2 x_{2j} + h_3 x_{3j} \equiv \phi_j^0 \rightarrow 184$
100	000	30	13	1	0	1	0	1	100 → SA-C
									30 → SA-A
004	000	000	13	1	1	1	0	0	4 → SN-O

R-2'

判別式: $\sin \phi_j^0 = \sin SS_s(4\theta_j^0 - p)$ Sは ϕ_j^0 の符号, $4\theta_j^0$ は各象限に於ける偏角
 I象限: $S_s=1, p=0$; II: $S_s=-1, p=1$; III: $S_s=-1, p=0$; IV: $S_s=1, p=1$

184	220	183	06	0	0	0	0	0	$ \phi_j^0 \rightarrow 183$
184	183	184	04	0	0	0	0	0	ϕ_j^0 の符号 $\equiv S \rightarrow 184$
183	221	000	10	1	0	0	0	0	ϕ_j^0 の小数部 $\equiv \theta_j^0 \rightarrow 212$
224	212	000	03	1	0	0	0	0	$4\theta_j^0 \rightarrow 211$
219	211	196	08	0	1	0	0	0	$4\theta_j^0$ の整数部 $\equiv \frac{R}{2} \rightarrow SA-R$
196	220	000	01	1	0	0	0	0	同 上 $\rightarrow 210$
211	210	181	02	0	0	0	0	0	$4\theta_j^0$ の小数部 $\rightarrow 181$
196	196	196	08	0	1	0	0	0	R: (Rで p, S_s を引く) $\rightarrow SA-B$
181	000	000	02	1	0	0	2	0	$4\theta_j^0 - p \rightarrow 210$
210	000	000	03	1	0	0	1	0	$S_s(4\theta_j^0 - p) \rightarrow 211$
184	211	184	03	0	0	0	0	0	$SS_s(4\theta_j^0 - p) \equiv \phi_j^0 \rightarrow 184$
184	184	181	03	0	0	0	0	0	$(\phi_j^0)^2 \rightarrow 181$
000	220	000	01	1	0	1	0	0	$C_9 \rightarrow 210$
000	080	000	13	1	2	0	1	0	80 → ST-1
080	000	000	14	0	0	0	0	0	Call R-80

* C_1, C_3, C_5, C_7, C_9 の値は (3・2) 式参照.

** R-92 で $h_1^0 \rightarrow 021, h_2^0 \rightarrow 022, h_3^0 \rightarrow 023, m_1 \rightarrow 024, m_2 \rightarrow 025, H_1 \rightarrow 026, H_2 \rightarrow 027$ に入る.

A	B	C	0 ₁	0 ₂	0 ₃	D ₁	D ₂	D ₃
210	184	181	03	0	0	0	0	0
181	181	000	03	1	0	0	0	0
221	211	000	02	1	0	0	0	0
210	000	000	05	1	0	0	0	0
211	000	182	03	0	0	0	2	0
181	000	000	00	0	0	0	0	1
182	000	000	00	0	0	0	0	1

$$\begin{aligned} \sum C_n(\phi_j^0)^{n-1}\phi_j^0 &= \sin 2\pi\phi_j^0 \rightarrow 181 \\ \sin^2 2\pi\phi_j^0 &\rightarrow 211 \\ 1 - \sin^2 2\pi\phi_j^0 &\rightarrow 210 \\ \sqrt{1 - \sin^2 2\pi\phi_j^0} &= |\cos 2\pi\phi_j^0| \rightarrow 211 \\ S_c |\cos 2\pi\phi_j^0| &= \cos 2\pi\phi_j^0 \rightarrow 182 \\ \sin 2\pi\phi_j^0 &\rightarrow 031 \\ \cos 2\pi\phi_j^0 &\rightarrow 032 \end{aligned}$$

R-2 の続き

024	041	184	03	0	0	0	0	0
100	000	000	13	1	0	1	0	0
004	000	000	13	1	1	1	0	0
(R-2' をくりかえす)								
025	042	184	03	0	0	0	0	0
100	000	000	13	1	0	1	0	0
004	000	000	13	1	1	1	0	0
(R-2' をくりかえす)								
031	000	181	00	0	0	0	0	0
032	000	182	00	0	0	0	0	0
026	021	000	02	1	0	0	0	0
210	024	019	04	0	0	0	0	0
219	019	188	08	0	1	0	0	0
022	025	000	02	1	0	0	0	0
027	210	000	02	1	0	0	0	0
210	025	000	04	1	0	0	0	0
219	211	189	08	0	1	0	0	0
075	000	000	14	0	0	0	0	0
221	020	020	01	0	0	0	0	0
199	020	000	11	1	0	0	0	0
002	001	000	17	0	0	0	0	0
(cyclic)								

$$\begin{aligned} m_1 x_{1j} &\rightarrow 184 \\ 100 &\rightarrow \text{S A-A} \\ 4 &\rightarrow \text{S N-O} \\ m_2 x_{2j} &\rightarrow 184 \\ 100 &\rightarrow \text{S A-A} \\ 4 &\rightarrow \text{S N-O} \\ \sin 2\pi\phi_j^0 &\rightarrow 181 \\ \cos 2\pi\phi_j^0 &\rightarrow 182 \\ H_1 - (h_1^0 - m_1) &\rightarrow 210 \\ \{H_1 - (h_1^0 - m_1)\}/m_1 &\rightarrow 019 \\ \text{同 上} &\rightarrow \text{S N-0} \\ h_2^0 - m_2 &\rightarrow 210 \\ H_2 - (h_2^0 - m_2) &\rightarrow 210 \\ \{H_2 - (h_2^0 - m_2)\}/m_2 &\rightarrow 211 \\ \text{同 上} &\rightarrow \text{S N-1} \\ &\text{Call R-75} \\ 1 + \# 020 = j &\rightarrow 020 \\ N - j &\rightarrow 210 \\ N - j < 0 \text{ のとき} &\text{Call R-2} \\ N - j = 0 \text{ のとき} &\text{Call R-1} \end{aligned}$$

R-75 加法定理 (x_{1j} を変える)

181	033	183	03	0	0	0	0	0
181	034	184	03	0	0	0	0	0
182	033	000	03	1	0	0	0	0
211	184	191	01	0	0	0	0	0
182	034	000	03	1	0	0	0	0
211	183	192	02	0	0	0	0	0
075	005	000	15	0	0	0	0	0

$$\begin{aligned} \sin 2\pi\phi_j \sin 2\pi m_1 x_{1j} &\rightarrow 183 \\ \sin 2\pi\phi_j \cos 2\pi m_1 x_{1j} &\rightarrow 184 \\ \cos 2\pi\phi_j \sin 2\pi m_1 x_{1j} &\rightarrow 211 \\ \sin 2\pi(\phi_j + m_1 x_{1j}) &\rightarrow 191(\text{パンチ}) \\ \cos 2\pi\phi_j \cos 2\pi m_1 x_{1j} &\rightarrow 211 \\ \cos 2\pi(\phi_j + m_1 x_{1j}) &\rightarrow 192(\text{パンチ}) \\ SN-0 > 1 \text{ のとき} &\text{Call R-75} \\ SN-0 = 1 \text{ のとき} &\text{Call R-5} \end{aligned}$$

R-5 加法定理 (x_{2j} を変える)

031	035	183	03	0	0	0	0	0
031	036	184	03	0	0	0	0	0
032	035	000	03	1	0	0	0	0
211	184	031	01	0	0	0	0	0
032	036	000	03	1	0	0	0	0
211	183	032	02	0	0	0	0	0
031	000	181	00	0	0	0	0	0

$$\begin{aligned} \sin 2\pi\phi_j \sin 2\pi m_2 x_2 &\rightarrow 183 \\ \sin 2\pi\phi_j \cos 2\pi m_2 x_2 &\rightarrow 184 \\ \cos 2\pi\phi_j \sin 2\pi m_2 x_2 &\rightarrow 211 \\ \sin 2\pi(\phi_j + m_2 x_2) &\rightarrow 031 \\ \cos 2\pi\phi_j \cos 2\pi m_2 x_2 &\rightarrow 211 \\ \cos 2\pi(\phi_j + m_2 x_2) &\rightarrow 032 \\ \sin 2\pi(\phi_j + m_2 x_2) &\rightarrow 181 \end{aligned}$$

032 000 182 00 0 0 0 0 0
 219 019 188 08 0 1 0 0 0
 075 002 000 16 0 0 0 0 0

$\cos 2\pi(\varphi_j + m_2x_2) \rightarrow 182$
 $\{H_1 - (h_1^0 - m_1)\}/m_1 \rightarrow SN-0$
 $SN-1 > 1$ のとき Call R-75
 $SN-1=1$ のとき Call R-2

OUTPUT

191 $\sin 2\pi(h_1x_{1j} + h_2x_{2j} + h_3x_{3j})$
 192 $\cos 2\pi(h_1x_{1j} + h_2x_{2j} + h_3x_{3j})$

[附表-2] 函数表を引くプログラム

計算式 与えられた x に対し $f(x)$ の値を
 表から引く

INPUT

初期条件

f_j のとき 1 \rightarrow #107
 M_j のとき \sqrt{B} \rightarrow #107
 k \rightarrow #199

テープ 191 x_1, x_2, \dots, x_k

テープ 192 $a, N, f(0), f(1), f(2), \dots, f(a)$

	A	B	C	0 ₁	0 ₂	0 ₃	D ₁	D ₂	D ₃
R-1									
	192	000	108	00	0	0	0	0	0
	192	000	109	00	0	0	0	0	0
	192	000	000	00	0	0	0	0	0
	219	220	197	08	0	1	0	0	0
	219	109	188	08	0	1	0	0	0
	092	000	000	14	0	0	0	0	0
	109	108	000	04	1	0	0	0	0
	211	107	109	03	0	0	0	0	0
	199	000	188	00	0	0	0	0	0
	005	000	000	14	0	0	0	0	0

$a \rightarrow 108$
 $N \rightarrow 109$
 $f(0) \rightarrow 000$
 $0 \rightarrow SA-C$
 $N \rightarrow SN-0$
 Call R-92
 $N/a \rightarrow 211$
 $N/a \times (1 \text{ 又は } \sqrt{B}) \rightarrow 109$
 $k \rightarrow SN-0$
 Call R-5

R-5

	181	109	000	03	1	0	0	0	0
	219	211	195	08	0	1	0	0	0
	195	000	196	00	0	0	0	0	0
	211	195	000	02	1	0	0	0	0
	000	000	184	02	0	0	1	2	0
	184	210	000	03	1	0	0	0	0
	211	000	192	01	0	0	0	2	0
	000	000	000	26	1	1	1	0	0
	005	000	000	15	0	0	0	0	0

$x(N/a)(1 \text{ 又は } \sqrt{B}) \rightarrow 211$
 上記の整数部 $\equiv n \rightarrow SA-A$
 $SA-A \rightarrow SA-B$
 $\#211$ の小数 $\rightarrow 210$
 $f(x)$ 部の所の階差 $\rightarrow 184$
 $\Delta f(f(x))$ と $f(n)$ の差 $\rightarrow 211$
 $f(n) + \Delta f = f(x) \rightarrow 192$ (パンチ)
 $x, f(x)$ を印刷
 $SN-0 > 1$ のとき Call R-5
 $SN-0=1$ のとき Call R-0