

CellCalc : Windows 上の格子定数計算プログラム

北海道大学理学研究科地球惑星科学専攻 三浦裕行

Hiroyuki MIURA: CellCalc : A Unit Cell Parameter Refinement Program on Windows Computer

プログラム名 : CellCalc

制作者 : 三浦裕行

使用計算機 : Windows98 以降のウィンドウズマシン

使用言語 : Delphi5

連絡先 : 北海道大学理学研究科地球惑星科学専攻
三浦裕行

入手方法 : <http://homepage2.nifty.com/~hsc/soft/cellcalc.html>
よりダウンロード

1. はじめに

結晶物質の格子定数は回折線の指数と格子面間隔の値 (d 値) から最小二乗法により計算する。一般的には粉末 X 線回折装置の操作用コンピューター内にアプリケーションとして格子定数計算プログラムが内蔵されているので、それを用いるのが便利であるが、オフラインで計算を行う場合、あるいはガンドルフィーカメラやギニエカメラで得たデータから計算する場合には、日常使用している OS 上で動作するプログラムがあれば使いやすい。そこで Windows 上で動き、メニューや使用説明なども日本語表示にした格子定数計算プログラムを作成したので紹介する。

2. アルゴリズム

計算アルゴリズムは桜井による Fortran プログラム RSLC-3 を参考にした。最小二乗法の重み指定と系統誤差指定を省き、また入力すべき観測データは d 値のみとした。プログラムは Windows 上の Pascal (Delphi5) でコーディングした。余談であるが、Delphi というプログラミング言語は文法もわかりやすく、そこそこ速いスピードで動くので C++ は取っつき難いし、VisualBasic はどうも、という人向きの使いやすい開発言語だと思うのでおすすめである。本プログラムは Windows98, 2000, NT, および XP 上での動作を確認しており、現在の最新バージョンは 1.32 である。計算のアルゴリズムは特に新規な点はないが、参考のため若干の解説を試みる。逆格子ベクトル r^* 、逆格子定数 a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* および回折の指数 h , k , l と

の間には次の関係がある。

$$r^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2hka^*b^*\cos\gamma^*$$

上式で $a^{*2}=x_1$, $b^{*2}=x_2$, $c^{*2}=x_3$, $b^*c^*\cos\alpha^*=x_4$, $c^*a^*\cos\beta^*=x_5$, $a^*b^*\cos\gamma^*=x_6$ とすると三斜晶系では

$$h^2 x_1 + k^2 x_2 + l^2 x_3 + 2klx_4 + 2lhx_5 + 2hkhx_6 = \frac{1}{d^2} = Q$$

n 本の回折ピークに対し測定を行い、指数の部分を実算すると次の n 個の観測方程式が得られる。

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_4 + a_{15}x_5 + a_{16}x_6 = Q_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_{24}x_4 + a_{25}x_5 + a_{26}x_6 = Q_2$$

.....

.....

$$a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + a_{n3}x_3 + a_{n4}x_4 + a_{n5}x_5 + a_{n6}x_6 = Q_n$$

これをマトリクス表示で書くと

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & a_{n4} & a_{n5} & a_{n6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ Q_n \end{pmatrix}$$

となり、あるいは

$$\sum_{j=1}^6 a_{ij}x_j = Q_i \quad (i = 1 \sim n, n > 6)$$

と書くことができる。

測定値 Q_{obs} と計算値 Q_i の差の二乗和

$$S(x) = \sum_{i=1}^n [Q_{obs} - Q_i]^2$$

が最小となるような x_j を求める方法が最小二乗法である。 $S(x)$ がパラメータ x_j に関して最小になるためには

$$0 = \frac{\partial S(x)}{\partial x_j} = -2 \sum_{i=1}^n \left[Q_i - \sum_{j'=1}^6 a_{ij'} x_{j'} \right] \cdot a_{ij} \quad (j = 1 \sim 6)$$

が必要である。これを未知パラメータ $x_j (j = 1 \sim 6)$ に関して整理すると

$$\sum_{j'=1}^6 \left(\sum_{i=1}^n a_{ij'} a_{ij} \right) x_{j'} = \sum_{i=1}^n a_{ij} Q_i$$

となり、この式が6個得られる。これは次のような連立一次方程式である

$$\begin{aligned} B_{11}x_1 + B_{12}x_2 + B_{13}x_3 + B_{14}x_4 + B_{15}x_5 + B_{16}x_6 &= b_1 \\ B_{21}x_1 + B_{22}x_2 + B_{23}x_3 + B_{24}x_4 + B_{25}x_5 + B_{26}x_6 &= b_2 \\ B_{31}x_1 + B_{32}x_2 + B_{33}x_3 + B_{34}x_4 + B_{35}x_5 + B_{36}x_6 &= b_3 \\ B_{41}x_1 + B_{42}x_2 + B_{43}x_3 + B_{44}x_4 + B_{45}x_5 + B_{46}x_6 &= b_4 \\ B_{51}x_1 + B_{52}x_2 + B_{53}x_3 + B_{54}x_4 + B_{55}x_5 + B_{56}x_6 &= b_5 \\ B_{61}x_1 + B_{62}x_2 + B_{63}x_3 + B_{64}x_4 + B_{65}x_5 + B_{66}x_6 &= b_6 \end{aligned}$$

ただし、

$$B_{jj'} \equiv \sum_{i=1}^n a_{ij'} a_{ij}$$

$$b_j \equiv \sum_{i=1}^n a_{ij} Q_i$$

この方程式を $MXI = \Delta I$ と書くと $M = \bar{A}A$, $\Delta I = \bar{A}QI$ である。ただし \bar{A} は A の転置マトリクスである。

これから XI は $MXI = \Delta I$ の両辺に M^{-1} を掛けることによ

り求められる。

$$\text{左辺: } M^{-1}MXI = IXI = XI$$

$$\text{右辺: } M^{-1}\Delta I$$

したがって $XI = M^{-1}\Delta I$ となるので A に A の転置マトリクスを掛けて M を求め、さらにその逆行列を求める。 Q に A の転置マトリクスを掛けて ΔI を求め、この両者の積から XI を求めることができる。結晶系の対称性があがると例えば斜方晶系では $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ なので $x_4 = x_5 = x_6 = 0$ として未知数の数を減らすことができる。最小二乗法については桜井 (1982)²⁾ や中川 and 小柳 (1982)³⁾ に詳しい解説がある。

3. 測定上の注意

系統誤差関数による補正は本プログラムでは考慮していないので回折線の位置は標準試料を用いて補正しておく必要がある。X線回折実験上の注意点については山中 (1993)⁴⁾ が詳しいので参照されたい。

4. プログラムの入手とインストール

本プログラムは上記 URL からダウンロードできる。自己解凍ファイルなので、任意のフォルダーで実行すると以下のファイルが得られる。自分のコンピューターに適当なディレクトリーをつくり、すべてのファイルを同じディレクトリーにコピーする。

- cellcalc.exe 格子定数計算プログラム
- cellcalc.rtf 計算原理説明ファイル

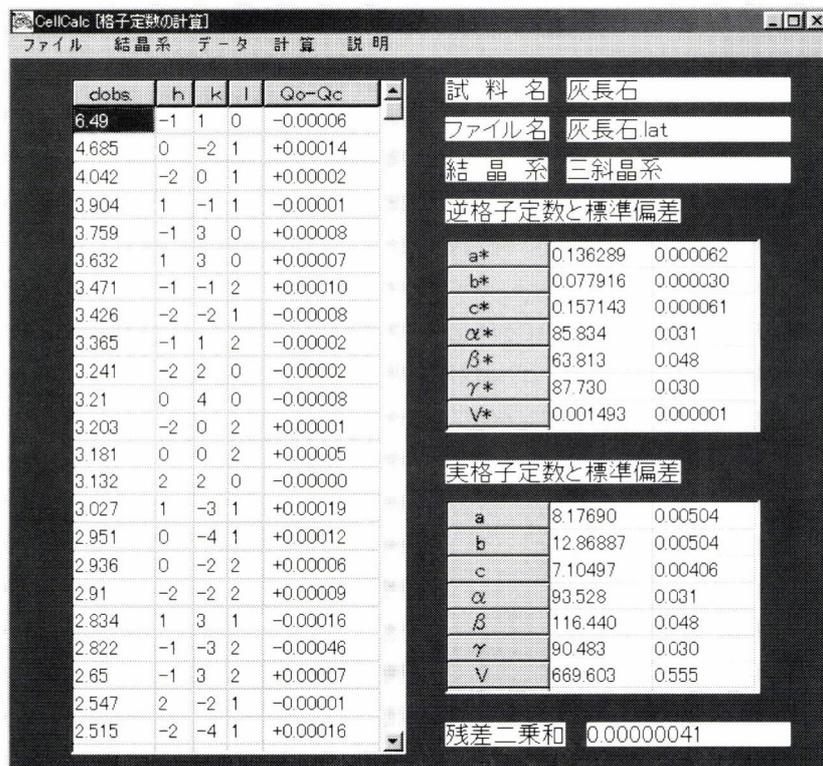


図1 CellCalcの入出力画面。(Input and output Windows for CellCalc.)

cufes2.lat 入力データサンプル
 cellcalc.txt 使用説明書

5. 使用方法

cellcalc.exe をダブルクリックするとプログラムが起動し、図1の Window が表示されるので以下のようにデータを入力し計算を行う。

(1) データ入力

指数 (hkl) と d 値とを画面上の表に直接書き込む。数値を入力し、**[Enter]** キーを押すと次のセルに移動する。データの修正はカーソルかマウスで目的のセルを選択した後、新しいデータを入力する。データの削除は d 値を 0 (ゼロ) にして、[メニュー] から [データ] → [1 行削除] を選択すると 1 行分のデータが削除される。データの追加は一番最後のデータの次の行に追加するデータを書き込み、[メニュー] から [データ] → [ソート] を選択すると、 d 値順に並び替えられる。ソートは必須ではなくそのまま計算してもかまわない。入力データは既存ファイルから読み込むことも可能である。

(2) 結晶系の指定

[メニュー] の [結晶系] から目的の結晶系を選択する。単斜晶系は $\beta \neq 90^\circ$ と $\gamma \neq 90^\circ$ の 2 種の設定が選択できる。三方晶系では $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$ の三方格子には対応していないので六方格子を用いて指数配当を行い計算を実行する必要がある。

(3) 試料名の設定

試料名欄をマウスでクリックした後、直接書き込む。

(4) 計算

[メニュー] から [計算] → [実行] を選ぶと、ただちに計算を行い、計算結果が右側の表に示される。

(5) 印刷

[メニュー] から [ファイル] → [印刷] を選ぶ。プリンターが接続されていれば、結果が印刷される。同様の内容をファイルに書き出すことも可能である。

(6) 入力データの保存

[メニュー] から [ファイル] → [d 値と指数の書き込み] を選ぶとディレクトリーとファイル名とを設定するためのダイアログボックスが開くので、ファイル名を設定 (拡張子は不要) し、保存ボタンをクリックする。

文 献

- 1) 桜井敏雄, 結晶解析ユニバーサルプログラムシステム (I), (II), 日本結晶学会 (1967).
- 2) 桜井敏雄, X 線結晶解析 (第 8 版), 裳華房 (1982).
- 3) 中川 徹, 小柳義夫, 最小二乗法による実験データ解析, 東京大学出版会 (1982).
- 4) 山中高光, 粉末 X 線回折による材料分析, 講談社 (1993).

プロフィール



三浦裕行 Hiroyuki MIURA
 北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻
 Division of Earth and Planetary Science, Graduate
 School of Sciences, Hokkaido University
 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目
 N10 W8, Sapporo 060-0810, Japan
 TEL. 011-706-2727, FAX. 011-706-4650
 e-mail: hiro@ep.sci.hokudai.ac.jp
 最終学歴: 1974 年北海道大学理学部地質学鉱物
 学科卒業
 専門分野: 鉱物学
 現在の研究テーマ: 粉末 X 線回折による結晶構造
 解析法の研究
 趣味: アマチュア無線, 水泳