

Rapid auto, Crystal Structure 初心者向けマニュアル

2003.6.17 若林裕助

情報提供 田崎遼子

1 実験

BL-1A, あるいは 1B での測定では, 綺麗なスポットが取れるように試料のチェックを頑張る。子供つきとリングつきだったら子供つきの方がまだまし。ビームの中に試料が入ったり出たりしないようにする。フォトマルの切り替えは 8000 ぐらいとのこと。

2 Rapid Offline でのデータ処理

2.1 起動

- Windows メニューから Rapid offline を選ぶ。
- Project directory を選ぶというので, 作業用のディレクトリを選ぶ。
- 新規であれば, “No resource file found” とか言ってくるので, new を選ぶ。
- project name は適当でも良いが, *****001.img とかなっている*****にしておくこと。
- Project directory はさっきのやつ, Frame directory は img ファイルが入っているディレクトリ, X-ray target は SR。次の窓で波長を入れるとスタート。
- project-resource file で resource.dat を選んでエディット。
- crystal to detector distance: 191.300000 mm となっていることを確認する。
- もし img ファイル一覧が左下の Frame list に出ていなかったら, ファイル名を確認。Frame template を見て間違っていたら書き換え, 右下の Update resource を押す。Update resource を押した後は resource.dat が勝手に書き換わる事があるので確認する。

2.2 指数づけ

- Process-index を選ぶ。最初一枚とか, 適当な一枚を使って指数づけしてみる。peak search & indexing を選び, ピークサーチ法二種類 (どっちでも良い, 不都合があったらあとで違う方を試してみる)(σ は適切な値を探る, 20 とか 30 を入れてみた), 指数づけ法二種類 (fftindex の方が正解率が高いらしい, 一方ではうまく指数がつくが, 他方ではダメと言うこともあるので適当に試行錯誤)。
- project-resource file で resource.dat を選んでエディット。
% camera info
crystal to detector distance: 191.300000 mm
cylinder radius: 191.300000 mm

detector center: 483.400007 98.000000 mm

とする。

- 測定した範囲から偏り無く数枚の写真を選び、指数づけする。使いたい 2θ の範囲を変えるには、control の Project タブの中の resolution を変える。0.42 で 110° 。Update resource で更新。

2.3 リファイン-積分

- Process-integrate で refine rotation を選んで、数枚の写真のリファイン。矢印キーの上下がズームウィンドウで見る領域を小さく/大きくする、左右が色を濃く/薄くする。
- refine parameter を選び、数枚の写真のリファイン。condition を auto にすると resolution に何を入力しても無視される。resolution を入れたいなら manual にする。cell, rot, center, mosaic あたりを精密化すればよいだろうと思う。
- 全てを選択して refine & integrate する。(1) と (2) の違いはリファインを回す回数のように思える。積分している間、目を皿のようにしてマスクが空ぶっていないか確認し続けること。

2.4 マージ

- Process-scale で absorption(numerical) 以外にチェックをつけ、全てのフレームを選択して run.
- R_{merge} が 5%以下なら一応解析をしても批難されないそうです。
- project directory の scale.log を開く。crossing table of frames をチェック。一列全部 0 になっていたら、そのフレームは規格化されていない。
- ファイルの一番下の ID scale shift.... という表を見る。scale の欄がそのフレーム全体の強度。フレーム番号を横軸に、scale の値を縦軸にとってグラフを作ってみると、まともに測れているかどうかわかる。

長時間露光と短時間露光をマージしたい場合は、unite というプログラムを使う。

- 強度ファイルをそれぞれ作成する。Rapid auto で処理するとできる*.mer がそれにあたる。ここでは混ぜたい二つの強度ファイルを a.mer と b.mer とする。
- a.mer と b.mer を現在の作業ディレクトリにコピーする。
- Rapid auto 画面の下部にある Command に “unite a.mer b.mer c.mer” と入力、Execute ボタンをクリックする。これで a.mer と b.mer がマージされ、マージされたファイルとして c.mer が、ログファイルとして unite.log が作成される。
- その後、scale[execute], average[execute] を行う

コマンドの詳細情報は、C:/raxwish/autohelp/autos.html に記載。

3 CrystalStructure での解析

3.1 解析の目標

私自身が未知物質の構造解析をやるとは思えないので、基本構造はわかっているものを想定する。cif や xyz を読み込んで初期値とする手順を書く。未知物質の解析用の知識は後の章に伝聞をメモしておく。

3.2 前処理

crystal structure のインストールされているディレクトリの dbase¥REGISTER.DAT に書かれている serial no. をドングルの番号に書き換える。

必要なのは texray.inf と f2plus.dat なので、これを別ディレクトリにコピーし、そこを crystal structure の作業ディレクトリとする。

放射光用の f' , f'' の値を Crystal structur に教える必要がある。crystal structure のインストールされているディレクトリの dbase¥SCATT というファイルを書き換える。

```
\ Exponential scattering factors taken from International Tables Vol IV.
\ Reading of this file requires:
\ (total number of comment lines)+2 = (number of lines per element)*n
\ where 'n' is an integer
\
3 Anomalous Scattering factor wavelengths, in F8 format
0.6888 0.7107 1.5418
~~~~~
```

ここを使った波長に書き変える。最後に書き加えると、全ての元素について異常分散項を書き加える必要があるなので、書き換えにすること。

```
H 0. 0.
H 0. 0.
H 0. 0.
```

三つの H のうち、一番上が最初の波長に対応する。二つの 0. は、 f' と f'' に対応する。

吸収補正に関して。理学に問い合わせたところ 2003.3 月現在、CrystalStructure 上で numerical/analytical に行う吸収補正は任意波長には対応していないとのこと。(Mo とか Cu の波長だと出来る)

結晶の外形を指定して吸収補正を行う方法は、以下のとおり。

- HKL-Absorption correction-Analytical を選ぶ
- 結晶の外形を面指数 hkl で指定し、dist に結晶面から任意の原点までの距離を mm 単位で指定する。(25 個まで入力できる)
- 指定した面の組で、結晶の外形が閉じていることを確認する。(tetrahedral の場合が最低でこのとき面の数は 4 つ)

- numerical method は処理が速い。analytical method は正確。好きな方を選ぶ。

補足:f2plus の書式 (RapidAuto のヘルプから転載)—なぜか列の数がヘルプより一つ多い

*.f2plus 平均しない|Fobs|^2 出力ファイル (LP 補正無しの強度併記)

H,K,L,F2,SIGF2,F2RAW,ABSF

H,K,L: ミラー指数

F2,SIGF2: |Fobs|^2 とその誤差

F2RAW: LP 補正をする前の反射強度。teXsan 内で、Zachariazen の
2次消衰効果計算に用いる。

ABSF: 吸収補正因子

- 1) 出力される反射は、測定された全反射を対象とする。
- 2) F2 には吸収補正は行われていない。
- 3) オーバーロード反射の場合、SIGF2 が負になる。

3.3 解析

- File メニュー-open project でしかるべきディレクトリの texray.inf を開く。
- Evaluate Data する。
- HKL メニューで unit cell transformation を選び、思っている格子にする。
- Parameters メニューの Formula で組成を入力する。
- Parameters メニューの Laue group, Space group でそれぞれ入力する。
- File-import で*.xyz などを読み込む。
- Model-Refine attributes で適当に設定。なお、Model-Packing-Automatic とすると全体の絵が出る。
- Refine-Least squares で Scale をあわせる。
- Refine-Least squares でリファインする。

色々:

- Refine.out には合わない反射一覧が出ている。
- 水素は温度因子を固定。
- 室温の温度因子は常識的には 1 前後、低温なら重元素で $0.0x$ 程度
- R が 4%以下程度なら、水素以外は異方性温度因子にした方がよい
- 反射の数はパラメタの数の 5 倍程度あれば許容範囲。どうしても、と言うときには 3 倍程度まで。
- たくさんある酸素 (等) の温度因子を一度に設定したいときには Parameters-Atoms(Global)

- リファインに使う 2θ の範囲を限定するには Refine-Least squares-advanced の右側
- 変な操作をしてしまったときには Utilities-Recover old atoms file(下から 2 番目)

4 正しいかどうかの指標

- 超格子反射が出るタイプのものなら, 超格子反射だけを残して scale だけ振って R が大きくならないかチェック
- 全体としては, R が一桁%で GOF が 1 近辺の値なら大嘘ではない。

5 解けた後の解釈に必要なツール

- 原子間距離を表示するには Model-distance
- ある原子のまわりの原子間距離, ボンドアングル一覧は Model-Bonds+Angles(真ん中よりちょっと上)
- ユニットセル全体を表示するには Model-packing

6 プレゼンテーション用の絵の調整

- 熱振動の楕円体を書くのは Graphics の Thermal ellipsoid, あるいは Display-style-Ellipse. 前者ではボンドの太さや存在率何パーセントの面を書くかなどの設定ができる。
- ラベルの文字の位置を変えたいときは Display-labels-move

7 未知物質の構造解析

組成を他の手段で調べる

骨格を他の手段であたりをつける。分子の形状など。

比重を調べる。これによって Z value が判明する。これもわからないと悲しくなってしまう。