

資料

結晶解析における画像情報の作製と処理\*

桜井敏雄\*\* 伊達宗宏\*\* 小林公子\*\*  
渡辺泰成\*\* 相馬嵩\*\* 青木克之\*\*

Abstract

Four main topics of the pattern manipulation within the process of the crystal structure analysis are described. 1. X-ray diffraction photographs were automatically processed with double deflection high precision cathode ray tube. 2. Various modifications of the reciprocal lattice are plotted so as to make easy recognition of the characteristic of the crystal. 3. Electron density map is treated within the computer and the automatic method of the crystal structure analysis is developed. 4. The crystal image is represented with the graphic display.

The image is used to assist the packing analysis of the molecular crystal.

1. まえがき

結晶解析ではその計算法の基礎が古くからはっきりしていたこと、測定データが離散的なX線の回折強度として得られたその数が多い事等のためにかなり早くからコンピュータの利用が行われてきた。最近理化学研究所で開発された UNICS II<sup>1)</sup> と呼ぶシステムでは、簡単な構造ではデータさえ入れれば最終結果を一度に出す全自動解析が可能であると同時に、他方では中間段階での図型処理や、結果の図型的な表現が容易に行えるようにしてある。解析の過程でのデータの入出力の関係を示したのが Fig. 1 である。X線回折データがカウンターによって測定される場合は紙テープ等の媒体を介してそのままデジタルな測定値としてコンピュータに入れば良い(Fig. 1(A))。しかし結晶の性質や装置の制約等によってはやはり写真を使う場合があり、この場合はフィルム読み取り装置や人間の目で測定してデジタルなデータに直さなければならない(Fig. 1(B))。しかし写真のもっとも重要な役割りは結晶の対称性や空間群の決定にある。これらは回折点の空間分布の対称性や規則的な消滅則から判

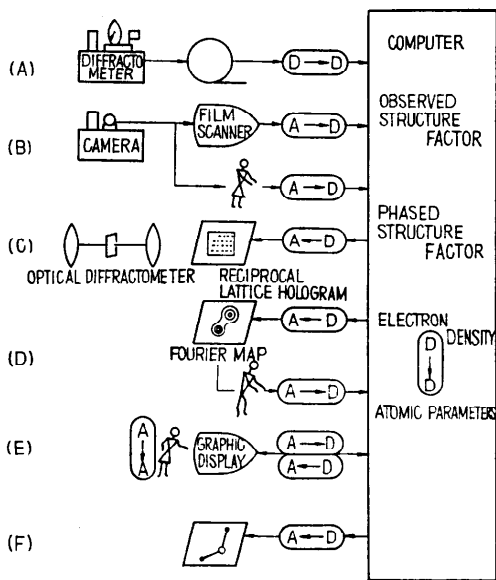


Fig. 1 Process of crystal structure analysis with the computer.

定される。ところが人間が一目見ればわかるような対称でもデジタルなデータだけから間違いなく決定しようとするとは意外に厄介である。特にデータを回折計だけで測定した場合はこれを逆に図型にあらわして眺める必要が起ってくる。そこで回折点の配置(結晶学の用語で逆格子と呼ぶ)を図型にあらわすのが便利

\* Pattern Representation and Manipulation in Crystallography by Tosio SAKURAI, Munehiro DATE, Kimiko KOBAYASHI, Yasunari WATANABE, Takashi SOMA and Katsuyuki AOKI (Institute of Physical and Chemical Research).

\*\* 理化学研究所

である(Fig. 1(C)). この逆格子の像にコンピュータホログラムの方法で位相の情報をあたえておけば, 光の回折によって目に見えるような結晶の像を得ることもできる<sup>8)</sup>. しかし現在ではこのようなフーリエ変換はコンピュータによる方がはるかにやさしい. コンピュータによって得られたフーリエ像は結晶内の電子密度の連続的な分布を示すものである. そこで人間がその図の山の位置を読みとってデジタルなデータとして計算機に入ればよいことになる(Fig. 1(D)). しかし最終的にデジタルに直して計算機に入れるだけなら, はじめから図にしないでコンピュータの内部でピークの位置を直接求めて次に進めばよい. ただ解析の初期の段階では必ずしも山が綺麗に分離しているとは限らず, 図を見て人間が判断する方がよい場合も存在する. この様な過程では「コンピュータの出力」, 「人間の判断」, 「コンピュータへの入力」, 「コンピュータ内部での計算」の四過程が繰り返されることになる. そこでこの過程をグラフィックディスプレイのような対話のできる装置を通して行うことが考えられる(Fig. 1(E)). 以下にこれらの過程での図型処理および図型作製に使われているプログラムについて述べる. これらのプログラムは, すべて本研究所で開発されたもので, 本文および図の中で[ ]の中に英文大文字で記したものはプログラム名である.

## 2. X線回折写真の計測

X線回折を利用して結晶構造を決定するためには, 1つの結晶に対して数千~数万点の強度を測定しなければならない場合がある. 最近では計算機制御による計数管式の4軸型自動回折計が, 高い精度のデータが高速で取れるという点から従来の写真法に代って広く使用される傾向にある. しかしこれ等の回折計は理想的な単結晶用に設計されているために結晶性が悪くストリークを引き回折斑点として見分け難い場合, 結晶の寿命が極めて短い場合, あるいは試料の時間的变化を追跡する場合などは写真法によらなければならないことが多い. また3次元空間に連続的に広がっている散漫散乱や高分子の結晶に見られる繊維図形の強度測定などは写真法の方が適している.

X線回折写真の読取り装置として, ドラム式または平面式の機械的スキャナ<sup>2)</sup>が市販されている. また撮像管<sup>3)</sup>などを用いたスキャナの試みも報告されている. 我々は当所で開発された二重偏向方式高精度ブラウン管(DD管)を光源に用いた高精度写真読取記録装置<sup>4)</sup>によりフィルム面をラスタ走査し, えられた濃度情報をもとに大型計算機で処理するオフライン処理を試みた. Fig. 2はオフライン処理システムの概要である. 処理プログラムは総てFORTRANで書かれている. 種々の処理アルゴリズムを比較検討する際

には, 各処理に対して同一画像データを用いることが必要であるが, そのような目的にもこの方式は適している.

ワイセンベルグ写真フィルムをラスタ走査し, デジタル化された(光学)濃度データ(8ビット)を得, それを一旦磁気テープ(MT1)に記録する. 一方フィルム上の回折斑点( $h, k, l$ )の位置( $x, y$ )はあらかじめ格子定数, 空間群, 回転軸 $[u, v, w]$ および基準となる反射( $h_0, k_0, l_0$ )に対する回転角 $\omega_0$ から求めておく. 回折斑点の積分強度を求めるためにはその回折斑点を包み込む窓を設定し, この窓の領域中で積分を行う. 窓の大きさは斑点の広がりによって変える必要があるのでその原因となる波長( $K\alpha_1, K\alpha_2$ ), カメラ半径 $R$ 等の関数として窓の大きさ( $\Delta x, \Delta y$ )を計算し磁気ディスク(DK3)に

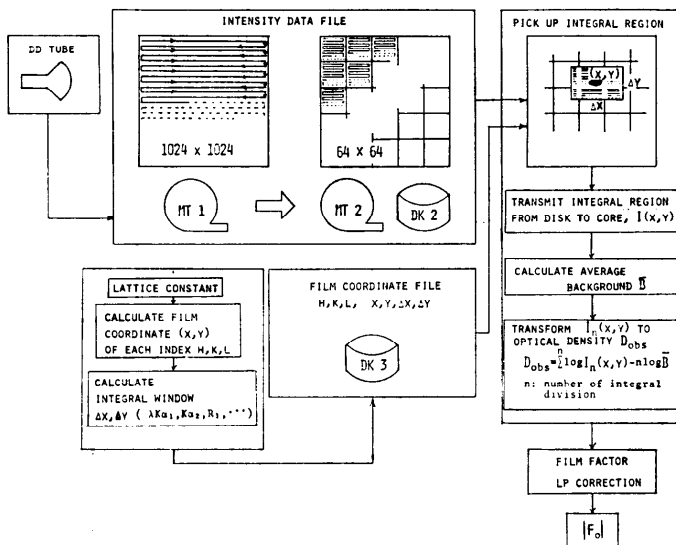


Fig. 2 Off-line film image processing system for X-ray crystallography.

格納しておく。実際に積分強度を求めるのに必要な濃度データを約1,000キロバイトのシーケンシャルファイルから直接読み出すのでは効率が悪くなる。このために処理の高速化と、プログラミングの容易さという観点から、濃度データファイルを仮想化し、格子座標が  $(I, J)$  である点の濃度値は、FORTRAN 関数  $IZ(I, J)$  を引用すればその値としてえられるような方式を採用した。

処理の対象となる斑点の大きさが、ほぼ  $30 \times 30$  格子点であることを考慮して全画面を  $64 \times 64$  格子点からなる正方形の領域(セグメント)に分割して仮想空間を実現した。外部記憶装置として磁気ディスク(DK 2)が用いられる。この場合、ラスタ走査によりえられる磁気テープ(MT 1)のデータをセグメント単位に編集してDK 2に書込んでおくことが必要である。(ランダム走査型の読取装置を用いる場合にはセグメント単位に読取することもできる。)

主記憶装置内には5枚分のセグメントがオープンできるバッファ領域を確保し、指定された格子座標  $(I, J)$  を含むセグメントを順次オープンする。新しいセグメントをオープンする場合、そのセグメントから一番遠い距離にあるセグメントが消されると言う Farthest-First-Out アルゴリズムを採用した。こうして2つまたは3つ以上のセグメントに跨がる回折斑点でも主記憶装置内で高速に処理することができる。

写真読取装置としては読取位置及び濃度の精度が重要となる。位置精度については、光源としてのDD管の偏向系に補正回路をもうけ、 $32 \times 32$  個のマトリックス・レンズ領域単位で補正を行っている。精度は1/8,000である。一方、濃度については、移動光源としての輝度のばらつきを補正する目的で、ハーフ・ミラーにより参照光を取出し補正を行っている。また光学系のシェーディングも問題となり、やはり  $32 \times 32$  個の領域ごとに補正を行った。光学濃度の標準としてコダック社のステップ・タブレット No. 2 を用いて校正した結果、光学濃度が1.5以下で  $\pm 1\%$  の精度が得られている。積分強度は回折斑点の光学濃度からバックグラウンドのそれを差し引いて求める。積分は斑点に含まれる各格子点につき行う。ここでバックグラウンド強度の見積りが重要な問題となるが我々はヒストグラム法を採用している。これは Fig. 3(次頁参照)に示すようにその斑点を含む前述窓内の各格子点の強度分布を調べ、最多頻度の強度をバックグラウンドとする方法である。この方法はバックグラウンドを自動的

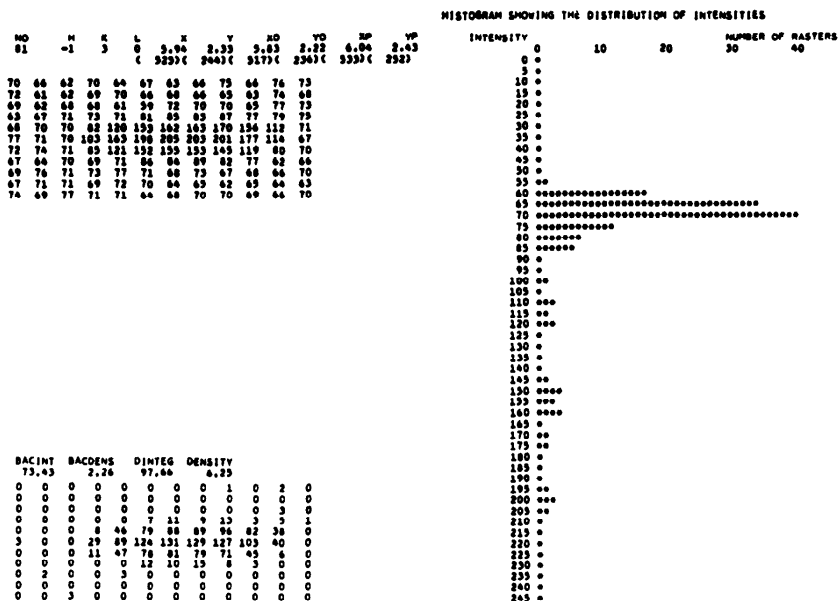
に求めることができる点で好都合であるが、分布を調べる際のスライスの幅と、最多頻度の強度の近傍でスライスレベルを見積る点で注意を必要とする。我々の経験ではスライス幅は50段階位に分ければ十分であり、スライスレベルは最多頻度の強度そのものを用いてさしつかえない。Fig. 3(a)はスライスレベルをわずかに加えてバックグラウンドを引き去った後の斑点だけを示す。白色線に含まれる斑点ではバックグラウンドを示す2個の山と斑点を示す分布がそれぞれ分離して現われるので、白色線のバックグラウンドは簡単に見積ることができる(Fig. 3(b))。

しかし白色線に限らず斑点のストリークや散漫散乱等のバックグラウンドの現われ方によっては分布の分離が不明瞭になる場合があるので、この場合ヒストグラム法は適当でない。

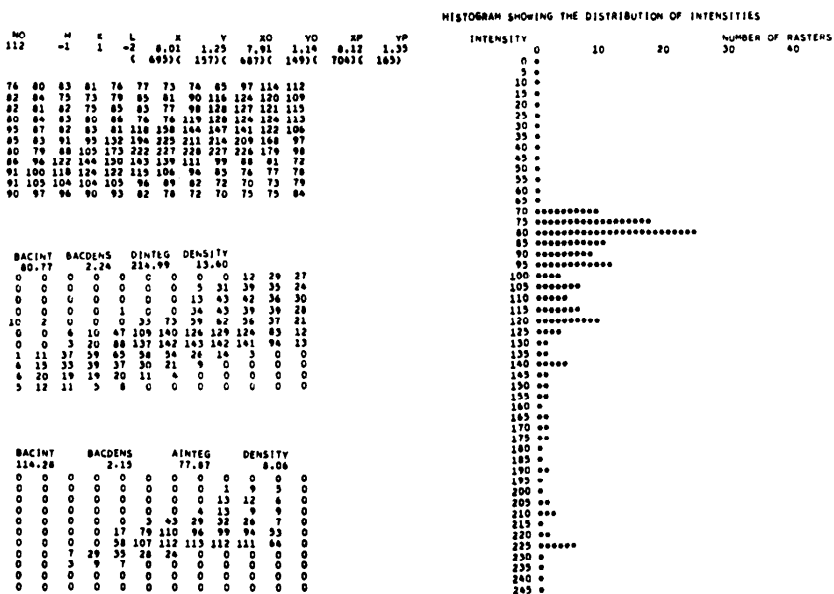
蛋白結晶のように斑点が非常に接近している場合はヒストグラム法が成立するような窓の設定は注意を要する。バックグラウンドのレベルがヒストグラムに現われるためには少なくとも斑点の格子点数の2倍の窓を設定する必要がある。例えば  $1.0 \times 0.5 \text{ mm}^2$  の斑点を見分けるには斑点間の距離は約  $0.03 \text{ mm}$  は必要であるので窓の大きさは  $1.06 \times 0.94 \text{ mm}^2$  となる。次に実例としてカドミウムエチルザンセート<sup>5)</sup> ( $\text{Cd}(\text{SS-COC}_2\text{H}_5)_2$ )  $a$  軸第1層ワイセンベルグ写真測定の例を示す(Fig. 4(a) 153頁参照)。

ワイセンベルグフィルム( $100 \text{ mm} \times 76 \text{ mm}$ )を  $1024 \times 769$  の格子点で走査した場合測定時間は約6分である。MT 1に格納された画像とプロッタで再生したものを Fig. 4(b)に示す。MT 1をFACOM 230-75で処理しセグメントファイルDK 2の編集時間は約1分である。このファイルから100個の反射を取り出し積分を行って  $|F_0|$  を求めるまでの時間は約5分である。 $D > 1.5$  の反射、ノイズ信号が入った反射等を除外し  $0.3 \leq D \leq 1.5$  の範囲で37個(Table 1(153頁参照))の反射の  $R$  値は0.085である。また等価な17組の反射に対してその一致度  $R_{i,jm} = \frac{\sum_{i=1}^{17} |F_i(h)|}{\sum_{i=1}^{17} |F_i(h)|}$  は0.025である。ここで  $|F_i(h)|$  と  $|\bar{F}_i(h)|$  とはそれぞれ等価な反射2個の差と平均値である。この結果はDD管による測定精度が十分高いことを示している。

現在の精度をもっと良くするためには、DD管特有のマトリックスレンズの境界で発生するノイズ信号を除去することが必要である。また結晶性の悪いために



(a)



(b)

Fig. 3 Estimation of the background by the density histogram.  
(a) Standard reflection spot. (b) Reflection spot with white radiation streak.

Table 1 Comparison of  $F_{DD}$  and  $F_{AUT}$  with  $F_c$ .

h	k	l	$F_c$	$F_{DD}$	$F_{AUT}$	D
1	-3	6	29.50	30.53	29.50	0.7
1	-3	7	32.50	37.24	33.10	1.1
1	-2	+9	32.20	11.57	12.20	0.2
1	-2	5	31.50	27.85	31.40	1.0
1	-2	6	18.50	19.61	18.40	0.4
1	-1	-9	17.70	20.43	17.20	0.4
1	1	0	20.10	18.20	20.70	1.1
1	1	6	17.60	20.34	17.20	0.4
1	2	+3	27.90	24.22	28.30	1.2
1	2	5	31.50	28.22	31.40	0.9
1	2	6	18.50	21.42	18.40	0.4
1	3	0	23.20	23.11	23.80	0.9
1	3	1	22.50	26.53	23.00	0.8
1	3	4	40.10	35.27	40.70	1.4
1	3	5	28.00	28.98	28.90	0.4
1	3	6	29.50	29.81	29.50	0.6
1	3	7	32.50	36.27	35.10	1.1
1	4	-6	28.40	26.69	27.80	0.7
1	4	-5	26.20	24.90	25.50	0.6
1	4	0	37.70	34.34	38.40	1.3
1	4	3	28.90	28.82	28.60	0.7
1	4	4	24.00	28.20	24.00	0.5
1	4	6	31.50	32.91	31.50	1.0
1	5	-5	33.60	34.34	33.10	1.3
1	5	-4	41.50	41.51	41.00	1.8
1	5	-3	46.20	45.02	46.10	1.4
1	5	-2	44.80	41.83	44.00	1.3
1	5	-1	35.80	36.50	35.50	1.1
1	5	1	46.40	43.65	46.80	1.5
1	5	4	25.10	28.01	24.60	0.9
1	5	5	26.70	31.02	26.50	1.0
1	6	-1	20.80	24.31	20.80	0.6
1	6	0	20.50	23.00	20.10	0.6
1	6	2	15.10	17.68	14.50	0.4
1	6	3	14.40	16.74	14.10	0.6
1	6	4	17.00	19.78	16.90	0.7

$F_{DD}$ : Observed structure factors by DD tube.

$F_{AUT}$ : Observed structure factors by equi-inclination type automatic diffractometer.

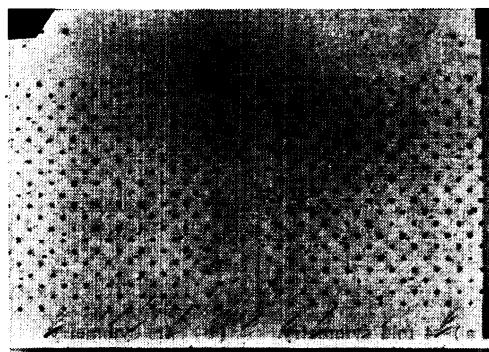
$F_c$ : Calculated structure factors.

D: Optical density observed by microphotometer before  $L_p$  correction.

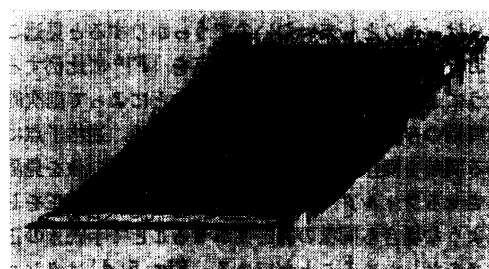
斑点より小さいストリークを持つバックグラウンドはヒストグラム法では自動的に除去できないので、斑点と相似なダ円を描きその円周上を測定することによってストリークの方向を見出す等の工夫が必要と思われる。DD管を用いた写真読取装置の回折強度測定への実用化が可成り良い精度で期待されるので、高分子の繊維図形等連続的の広がりを持つ回折強度の測定等も試みる予定である。また、前記写真読取装置は制御にミニコンピュータが用いられており、処理アルゴリズムが固まった段階で、オンライン処理へ移行することも考えている。

### 3. 逆格子表示

一般に結晶解析の初期段階では回折写真を人間が見て対称性や不完全性その他の直観的に得られる特徴を知ることができる。しかし写真法ではカメラの種類や結晶の外形などの制約のために完全な逆格子点の像を得るのは困難である。一方自動回折計を使えば逆格子



(a) a axis 1st level Weissenberg film of cadmiumthiophosphate ( $Cd(SSCOC_2H_3)_2$ ).



(b) Reconstructed film image of Fig. 4 (a). drawn by CALCOMP off-line plotter.

Fig. 4

全体の数値的なデータは簡単に得られるが、その特徴を見出すことは容易でない。この場合回折計で得た数値データを逆格子図に書き直すのが非常に有効である。[PLRL] 一般に指数  $h, k, l$  の回折点の逆空間での座標は

$$r^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

であらわされる。ここで  $a^*, b^*, c^*$  は逆格子ベクトルであるが、その正しい選び方は対称性がはっきりしてからでないとい決められない。そこで最初は回折計から便宜的に求められた逆格子ベクトルを使う。また各点では構造振幅  $|F|$  の関数  $f(|F|)$  に比例した面積の図を画く。この様に  $|F|$  の関数とする理由は逆格子空間での特徴を人間が見るのに便利のように適当に変形するためである。その事例の幾つかを Fig. 5 (次頁参照) に示してある。(a), (b) は正方晶系の例であるが、この面上では(a)は4回の対称、(b)は4mの対称を持つことは直ちにわかる。(c)は結晶格子中に副次的な周期性のある場合である。このような幅次的な周期性は結晶内の分子配列の特殊性に基づくもので、これを利用することは解析の手掛りとして大変重

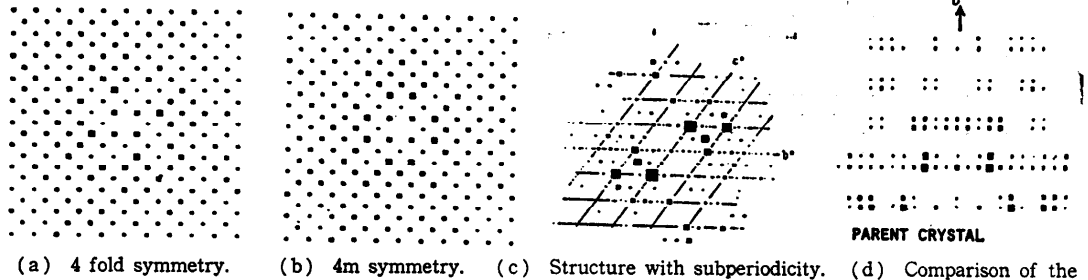


Fig. 5 Plotter representation of reciprocal lattices.

要なことが多い<sup>6)</sup>。しかしこの場合は元の写真ではあまりはっきりしていないのでうっかりすると見過ごすおそれがある。この図では各点を  $|F|^2$  に比例するように選んで強度変化を強調することによって副次的な周期の存在を明瞭にしてある。その他、逆格子点にある関数を操作させてフーリエ変換のときの像を見易くさせるフィルターの<sup>7)</sup>方法<sup>7)</sup>や吸収の影響の補正をしたような場合も同様の図を画かせることで手続きの正しさをたしかめることができる。Fig. 5(d)はタンパク質結晶とその重原子置換体との二つの結晶の逆格子を少しずらして並べて画いたもので、この種の結晶解析に不可欠な同型置換体の結晶ができていることを一目で知ることができる。

4. 電子密度図の解釈と自動構造解析

構造因子の位相決定の方法は時に応じて異なるが、何れにしてもまず近似的な位相を求めこれを次第に正しいものに近づけて行く。この場合もっとも普通なのは近似的な位相のついた構造因子をフーリエ変換して電子密度図を作り、その密度図に対して適当な変形を行った後でフーリエ逆変換をすることである。このような変形としては電子密度の極大のところに球形の原子を置き、ある程度より低いところは無視するのが普通である。位相がほとんど正しいときにはこれは極めて簡単であるが位相があまり正しくないときはノイズの方が真の山よりも高くなったりして見分けにくいことが起こり得る。そこで結晶内の一部の構造、たとえば分子の形がわかっていればこれを利用する。また電子密度図はもともとコンピュータで計算した数値を図にしたものであるから、その処理は計算機内で行う方がむしろ簡単である。この過程を図示したものがFig. 6である。計算は観測値  $|F_0|$  と近似的な位相と

から出発する。電子密度は3次元の空間を一定間隔の格子に切ってその格子点で求められる[SFR]。従って1箇の格子点のまわりには26箇の近接格子点がある。そこで先ず格子点をそのまわりの点と比較して極大の点を探す。次にこの付近の電子密度をガウス形の関数  $\rho = \rho_{max} \exp - \{d(x_0 - x)^2 + e(y_0 - y)^2 + f(z_0 - z)^2\}$  であらわされるものとして、近接点を含めた27点の  $\rho$  の値から極大位置  $x_0, y_0, z_0$  および係数  $d, e, f, \rho_{max}$  を最小自乗法で求める<sup>9)</sup>。結晶内には対称操作でうつり変る等価な点があるのでこれらについての極大値間の距離を調べて、もしそれが一般の原子間距離に較べて近すぎる場合は低い方の山を除き、また結合距離の範囲に入るものはこれと結んで少数の分子を構成する。一般に単位格子の中の独立な領域の体積は決まっているがその形の選び方には任意性がある。そこである独立な領域を選んでその中での山の位置を

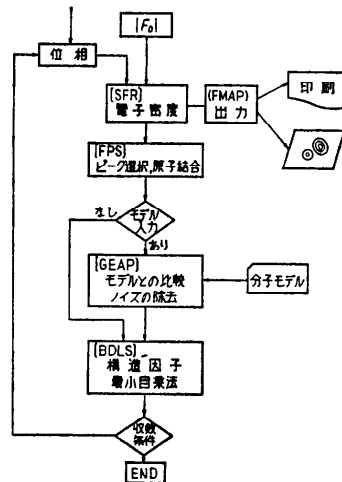


Fig. 6 Process of the automatic structure analysis.

求めただけでは実際の構造とどう結びついているのか非常にわかりにくい場合が多い。しかし上記の様に対称操作で作られる位置を含めて結んだ後では、はるかに判り易い図型があらわれてくる。また結晶内にある原子の種類と数がわかっている場合はこれらの極大位置の大きい方から重い原子を割り当てていく [FPS].

もし結晶格子の中に含まれている分子またはその一部の形が判っている場合はこれを入力データとして上に見つけた分子位置と比較し、もっとも多くの原子の位置が一致するところを正しい位置として採用する。

この比較は次の手順で行う。先ずモデル中の任意の3箇の原子を選び、実測値中にこれと一致する3角形の配置をさがす。3角形を選ぶときに化学結合によってつながっている原子の組だけを選ば、その数は分子中の原子数に大体等しい。従って結晶中の原子の数を  $N$ 、モデル中の原子の数を  $n$  とすれば走査の回数はおよそ  $Nn$  回となる。もし近似的に同じ形の3角形がみつければこの3角形のグループの慣性能率の主軸を計算し、モデル側の3箇の原子群の主軸がこれに一致するようにモデルを重ねる。そしてモデル中の他の原子の中で実測値と一致するものを数える。この操作をモデルの中のすべての3箇ずつの組について計算し、もっとも一致する原子の多いものをテスト構造として採用する。また実測値中でこのモデルに合わないものは取り除く等の操作でノイズと思われる山を消すこともできる [GEAP]. この一連の操作を模式的に示したものが Fig. 7 である。この図の一番上の左半分が結晶の非対称単位を示すものとし、この中に5箇の山がみつかったものとする。対称操作によって等価点を探しその間の距離を計算することによって一番上と一番下の位置は同じものと判るので除かれ、また3箇の山が結合で結ばれて中段の図ができる。分子のモデルが右側にあるようなものと判っていれば、これと比較することによって新しい原子位置が求まり、またモデルに合わない一箇がノイズとして除かれることにより下の図が得られる。

こうして得たモデルについて構造因子または最小自乗法を行って新しい位相を求めて次のサイクルに進むことができる [BDLS]. 以上の [FPS], [SFR], [BDLS] を組み合わせて自動的に構造を解いた例は文献10)に示してある。一方電子密度図の計算結果は暫定的なファイルとして保存しておくとしても人間の判断が必要な

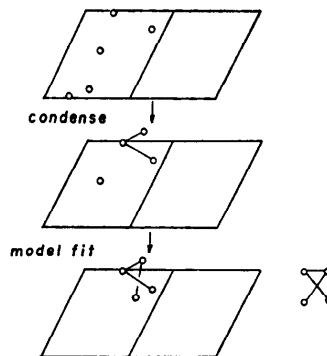


Fig. 7 Schematic representation of the automatic analysis.

ときにはこれを印刷するか、等高線図としてプロットによって出力させることができる [FMAP].

### 5. グラフィックディスプレイによる結晶像の表示

結晶解析にグラフィックディスプレイを用いるということは、米国のようにコンピュータの発達したところではかなり昔から行われている<sup>11)</sup>。しかしわが国ではこれまで極めて限られた範囲でしかディスプレイが使用できなかったこともあって、結晶学者が実際に構造解析に使った例はほとんどないであろう。我々は最近理研に設置されたディスプレイを用いていくつかの結晶構造の表示を試みた [DISPLAY].

グラフィックディスプレイの利用形態としては、専用のミニコンピュータをつけて用いる方法と大型計算機の一つのターミナルとして用いる方法とがある。こ

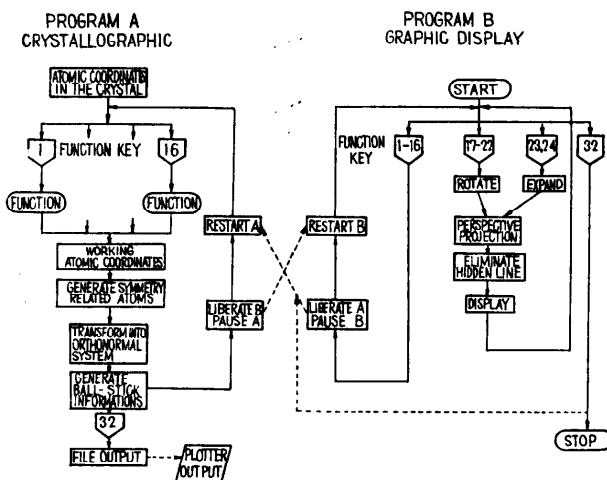


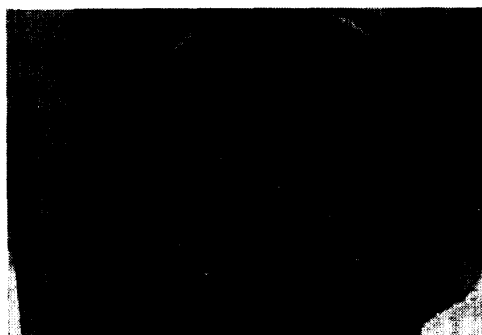
Fig. 8 Flow chart of the graphic display program

ここでは大型計算機 FACOM 230-75 にチャンネル装置を通して結合した FACOM 6233 A を用いた。従って計算は 75 によって行われ、その結果が表示用のデータとしてディスプレイバッファに送られ、バッファ内容が表示される。グラフィック用のソフトウェアとしては基本操作を集めた GSP (グラフィックサブルーティンパッケージ) と呼ばれるサブプログラム群がメーカーにより用意されている。しかし個々のプログラムを毎回 GSP で書くのはかなり面倒な操作となるので簡単にするため、また、画面を眺めている時間を有効に用いるため、我々はプログラムを結晶学的な計算だけを行うプログラム(A)と、画像の表示、ライトペン、ファンクションキー、タイプライタ等からのマニュアル入力等、人間と情報のやりとりを行うプログラム(B)に分割し、独立して処理できる部分は併行して実行できるようにした。マニュアルの操作によるAプログラムのコントロール、パラメータの変更等はすべてBプログラムが仲介する。このような構成にすると、共通データの受け渡し以外は互に相手のプログラムに関する知識は必要とせず、デバッグ、テストラン等はそれぞれの通常のプログラムのように単独にできるので、プログラムの作成、変更が容易である。また、目的に応じてAプログラム、Bプログラムを数種類作成すれば、その組み合わせによって効率よく適用範囲を広げる事が可能となる。

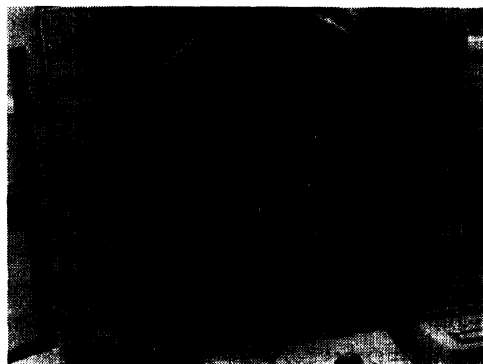
次に、A, Bプログラムの具体的な例を述べる。Aプログラムでは結晶の情報を読み込んで、キーの指令に応じて原子群の併進、回転を行い、結合する原子を探し出し、直交座標系に変換して最も標準的な豆細工モデルの情報、即ち、棒で結ばれた両端の原子の座標と半径の表を作ってBプログラムに引き渡す。

Bプログラム [BALL STICK] では、Aプログラムより送られた表を基にしてその透視図をディスプレイ上に作る。ファンクションキー 1~16 を押すと、そのキーの番号をAプログラムに知らせ、Bプログラムは待ち状態になる。ファンクションキー 17~32 を押すことにより、図全体の拡大、縮小、回転、併進及びライトペンによる座標の指示、コンソールタイプによるパラメータの数値の設定を行う。

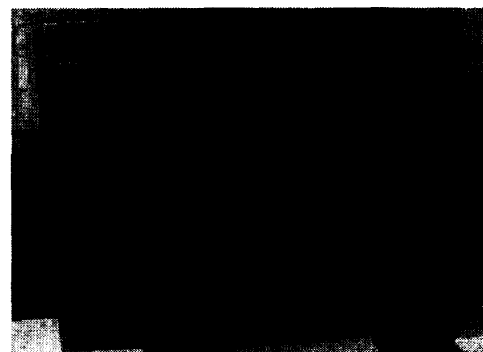
以上の A, Bプログラムの関係及びプログラムの流れを Fig. 8 (前頁参照) に示す。プログラムのサイズはAプログラムが 31 kW, Bプログラム (最大 500 原子表示可能) が 37 kW (フォートラン 850 ステップ) であり、表示に要する時間は分子の形によってもかな



(a) Tetraphenylporphyrine.



(b) Tetraphenylporphyrine.



(c) Stereo display.

Fig. 9 Display of the crystal structures.

り異なるが、平均すると原子が少ない場合には  $5 \text{ ms/atom}$ , 原子が多く、陰に隠れる数が増えてくると  $10 \text{ ms/atom}$  程度になる。一例を述べれば Fig. 9 (a) (約  $150 \text{ atom}$ ) は約 0.85 秒を要する。Fig. 9 (a), (b) はテトラフェニルポルフィリン<sup>12)</sup>の構造を表示したものである。(b) は (a) 図に対して分子を  $30^\circ$  回転したものである。このように分子を回転しながら分子間相互作用のエネルギーを角度の関数として計算する



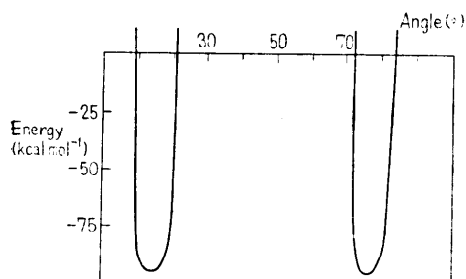


Fig. 10 Intermolecular energy curve.

と Fig. 10 の様になる。この最低エネルギーの位置がX線回折データとからの解析と極めてよく一致していた。従ってこの場合は正しい構造を予測できた例である。このような構造予測に使うことはグラフィックディスプレイの重要な役割りの1つと考えられる<sup>13)</sup>が、この場合数値計算の役割りとディスプレイの役割りは、はっきり違っている。エネルギーの極小が何処にあるかは図を眺めていてもよく判らない。しかし逆にエネルギーの非常に高いところでは、ディスプレイ上で見れば、その原因が隣り合ったフェニル基同士の反撥であることがすぐ判る。ところが計算では大量の印刷結果を調べて見ないと判らない。この例ではエネルギー計算は一つの軸のまわりの回転だけについて行えば良いので簡単であるが、一般的には3方向の併進、回転の組み合わせで膨大な計算が必要になる。ところがそのかなりの部分は分子が重なり合ったりして計算しても無意味なことが多い。ディスプレイで眺めた場合はこのような無意味な領域は一目で人間が判断でき、計算領域をかなりうまく限定することができるかもしれない。ただこれが実際に可能なためには構造を立体的に見ること、ディスプレイ上の操作の正確な記録を残すことが必要である。そこでこのシステムではBプログラムで行った操作がすべてAプログラムで記録できるようにしてある。また立体像を見るためには左右の目で見た像を交互に表示し、これと眼鏡にとりつけた回転セクターを同期させる方法をとっている。Fig. 9(c)は立体像のための左右の像を写真にとった例である。これらの表示形式の選択は切替スイッチの操作で行うことができる。

この立体表示のために本研究情報科学研究所の出沢正徳研究員の開発された立体表示装置を利用させて

いただいたことを感謝する。またこの研究の一部は文部省の科学研究費補助金 034085 によって行われた。

### 参考文献

- 1) 桜井敏雄, 岩崎 準, 渡辺泰成, 小林公子: 結晶構造解析ユニバーサルプログラムシステム (第4報), 理化学研究所報告, **50**, pp. 75~91 (1970).
- 2) Xuong, N: An Automatic Scanning Densitometer and its Application to X-Ray Crystallography, *J. Phys* **E2**, pp. 485~489 (1969).
- 3) Arndt, U. W. et al.: A Computer-Linked Cathode Ray Tube Microdensitometer for X-Ray Crystallography, *J. Phys.* **E1**, pp. 510~516 (1968).
- 4) 後藤英一他: DD 管を用いた写真読取装置, 理研シンポジウム「計算機による画像処理」pp. 65~77 (1973).
- 5) Iimura, Y., Ito, T. & Hagihara, H., *Acta Crystal Structure of Cadmiummethylxanthate*, **B28**, pp. 2271 (1972).
- 6) 桜井敏雄: 副格子とその構造解析, 理化学研究所報告, **49**, pp. 46~54 (1973).
- 7) 桜井敏雄: 結晶解析とフーリエ変換, 計測と制御, **13**, pp. 285~294.
- 8) T. Sakurai, M. Karibe & T. Yatagai: A computer holographic method for the optical reconstruction of a molecular image from X-ray diffraction data, *J. Appl. Cryst.* **7**, pp. 399~400 (1974).
- 9) 桜井敏雄: X線結晶解析, pp. 289~290, 裳華房 (1967).
- 10) 渡辺泰成, 桜井敏雄, 岩崎 準, 小林公子: 結晶および分子構造の予知, pp. 39~42, 理研シンポジウム (1975).
- 11) G. R. Marshall, H. E. Bosshard & R. A. Ellis: *Computer Representation and Manipulation of Chemical Information* (ed. W. T. Wipke, S. R. Heller et al.) pp. 203~237 John Wiley & Sons. (1974).
- 12) T. Sakurai, K. Yamamoto in H. Naito & N. Nakamoto: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **49**, pp. 3042~3046 (1977).
- 13) B. S. Hass, T. V. Willoughby, C. N. Morimoto, D. L. Cullen & E. F. Meyer Jr.: The Solution of the Structure of Spirodienone by Visual Packing Analysis, *Acta Cryst.*, **B31**, pp. 1225~1229 (1975).

(昭和51年2月23日受付)

(昭和51年5月27日再受付)