

# 新世代システム RIETAN-FP・VESTA への招待

Invitation to New-Generation Systems RIETAN-FP-VESTA  
Key-words: Structure refinement, Rietveld method, Maximum-  
entropy method, Three-dimensional visualization

## 泉 富士夫・門馬 紩一

Fujio IZUMI<sup>\*1</sup> and Koichi MOMMA<sup>\*2</sup>

(<sup>\*1</sup>National Institute for Materials Science,  
(<sup>\*2</sup>Tohoku University)

### 1. はじめに

多目的パターンフィッティング・システム RIETAN-2000<sup>①</sup>をリリースしてから 8 年の歳月が流れた。 RIETAN-2000 には今やきわめてポピュラーになったリートベルト法に加え、最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method : MEM) に基づくパターンフィッティング<sup>②,③</sup> (MEM-based Pattern Fitting : MPF) という独自の構造精密化法を組み込んだ。 MPF 法は粉末 X 線・中性子回折データからそれぞれ電子密度と干渉性散乱長 ( $b_c$ ) 密度を決定し、化学結合や原子の不規則な空間分布に関する情報を与えてくれる。リートベルト法のような古典的構造精密化法の場合、分率座標、占有率、原子変位パラメーターなどの結晶構造パラメーターを最小二乗法で精密化する。一方、MPF 法は実質的に単位胞中の電子・散乱長密度で結晶構造を表現する。リートベルト法では結合電子を無視し、著しく不規則な原子分布を分割原子モデルで近似せざるを得なかつたが、MPF 法はこれらの欠点をかなり解消した。

MPF 法では、MEM 解析を 2 ~ 4 回ほど繰り返さなければならない。しかし、当初筆者らが使用した MEM 解析プログラム MEED<sup>④</sup> の計算速度の遅さは MPF 解析の実用化にとってボトルネックとなっていた。また、MPF 解析の結果を精査するには、電子・散乱長密度の三次元 (3D) 可視化プログラムが必要品となる。情報量が少ない二次元マップに頼っていては、複雑な空間分布を理解し難いためである。しかし、無機・金属化合物に適したマルチ・プラットホームのフリーソフトウェアは、当時ほとんど見当たらなかつ

た。

そこで筆者の一人 (泉) は R.A. Dilanian 博士と共に MEM 解析プログラム PRIMA<sup>⑤</sup>、結晶構造可視化プログラム VICS、3D データ可視化プログラム VEND を含む VENUS システム<sup>⑥,⑦</sup>をゼロから築き上げた。PRIMA では、MEM 解析アルゴリズムの抜本的改良により、MEED 比で数十倍の高速化を達成した。VEND は電子・散乱長密度だけでなく波動関数や静電ポテンシャルなども表示できる。

幸い RIETAN-2000 は望外に多くのユーザーを獲得し、これまで 720 報を越す論文に貢献した。VENUS の普及もめざましく、構造解析と電子状態計算とをつなぐ架け橋としての役割を立派に果たしている。しかし時の流れとともに、小規模な PRIMA はともかく、RIETAN-2000、VICS、VEND についてはさまざまな改善すべき点が浮上してきた。

この 3 ~ 4 年、われわれは上記三つのプログラムの改訂を目指し、努力を重ね続けた。RIETAN-2000 については、既成コードに新たなルーチンを継ぎ足すという現実路線を選び、RIETAN-FP<sup>⑧</sup>へとアップグレードした。PRIMA は 64 ビット化し、メモリーを十分積んだ PC 上で単位胞が大きく反射数の多いデータを扱えるようにした。さらに、VICS と VEND は C++ で書き直し、單一システム VESTA<sup>⑨</sup>として統合した。VESTA では、Graphical User Interface (GUI) を一新し、イメージの質、動作速度、スケーラビリティ、利便性、安定性を劇的に向上させ、結晶化学的情報の出力を増やすとともに、結晶学関連ユーティリティを追加した。単なる可視化ソフトに留まることなく、結晶学の応用にも使える高度なツールへと脱皮したといつてよかろう。

以下、RIETAN-FP と VESTA における主な新機能について概説し、セラミックスの研究・教育に資するため両者を積極的に活用するよう呼びかけることにする。いずれも懇切丁寧なマニュアルが付属しているので、両ソフトの全貌についてはそれらを参照されたい。

### 2. RIETAN-FP

#### 2.1 プリプロセッサーの拡張

RIETAN-FP では、ユーザー入力ファイル\*.ins の前処理系 (プリプロセッサー) New Tink を大幅に拡張した。ただし、ユーザーにとって複雑すぎる構文とならないよう歯止めをかけてある。

Fortran 90 の Select ブロックと同様な場合分け命令を使えるようにした。If ブロックと同様、場合分け

```

Select case LSER
case 0
  LPAIR = 0: Input no site names for restrained A-B bond lengths.
  LPAIR = 1: Input 'A' and 'B' for restrained A-B bond lengths.

  LTRIP = 0: Input no site names for restrained A-B-C bond angles.
  LTRIP = 1: Input site names for restrained A-B-C bond angles.

  If LPAIR = 1 then
    'A' 'B' 'L_min L_max Exp. value Allowed dev. {
    'P' 'O' 1.3 1.7 1.50 0.08
    } End of restraints for bond lengths.
  end if

  If LTRIP = 1 then
    'A' 'B' 'C' phi_min phi_max Exp. value Allowed dev. {
    'O' 'P' 'O' 99.47 119.47 109.47 6.0
    } End of restraints for bond angles.
  end if

  case 1
    Ser. No. Exp. value Allowed dev. {
    # No data are input in this file.
    } End of restraints.
  end select

```

図1 リン酸塩のリートベルト解析の入力ファイルにおけるP-O距離とO-P-O結合角に対する抑制条件の付加。

に用いる変数は整数に限られる。

If ブロックと Select ブロックの二重のネスト（入れ子）も可能となった。If ブロック同士のネスト、Select ブロック同士のネスト、図1のように、Select ブロック中に If ブロックを含めることも二重ネストの範囲内で許される。

## 2.2 標準的な軸設定

RIETAN-FP では、

1) 単斜晶系：*b* 軸を主軸 ( $\beta \neq 90^\circ$ ) とする。

2) 三方晶系：六方格子とする。

3) 立方・正方晶系：原点に対称心を置く。

という軸設定を標準と定め、LAZY PULVERIX<sup>10)</sup>で回折指指数 *hkl* と多重度 *m* を発生させるよう改めた。

3.2 で述べるように、非標準的な軸に基づく結晶データは VESTA で標準化<sup>11)</sup>するとよい。引き続き \*.ins を出力すれば、RIETAN-FP による解析用の雑形ファイルとして使える。

## 2.3 拡張 March-Dollase 選択配向関数

Dollase<sup>12)</sup>は種々の選択配向関数をテストし、March 関数の特殊なケース

$$p_K(r) = \frac{1}{m_K} \sum_{j=1}^{m_K} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2} \quad (1)$$

が最良の関数であると結論した。ただし *K* は反射の番号、*m<sub>K</sub>* は反射の多重度、*r* は選択配向パラメーター、 $\alpha_j$  は選択配向ベクトルと反射 *j* の逆格子ベクトルとのなす角である。選択配向ベクトルは板状結晶では劈開面に垂直であり、針状結晶では伸長方向に等しい。 $\sum_j$  は *K* と等価な全反射についての総和を表す。

March-Dollase 関数(1)は単一の選択配向ベクトルしか扱えない。配向分布を球面調和関数に展開することにより選択配向を表現する方法がよく利用されるが、選択配向が顕著な場合のモデル化が困難だという欠点がある。RIETAN-FP では、最大三つまでの選択配向ベクトルに対応するため、式(1)の線形結合

$$P_K = f_1 p_K(r_1) + f_2 p_K(r_2) + f_3 p_K(r_3) \quad (2)$$

で表される拡張 March-Dollase 選択配向関数を採用した。*f<sub>1</sub>*, *f<sub>2</sub>*, *f<sub>3</sub>* はそれぞれの選択配向の寄与であり、 $f_1 + f_2 + f_3 = 1$  という関係が成り立つ。式(1)は *f<sub>2</sub>* = *f<sub>3</sub>* = 0 の場合に相当する。

## 2.4 二面角に対する抑制条件

従来は結合距離と結合角だけを罰金関数法による抑制条件付加の対象としていたが、二面角  $\omega$  にも抑制条件を課せるよう改善した。4 個の原子 1, 2, 3, 4 を 1-2-3-4 というように結んだとすると、原子 1, 2, 3 を乗せた平面と原子 2, 3, 4 を乗せた平面とのなす角が二面角である。ねじれ角と違って、必ず正となるため、 $\omega \approx 0^\circ$  の二面角の抑制に都合がよい。

さらに、上記 3 つの幾何学的パラメーターが広い範囲の値をとることを考慮し、各抑制条件に対する重みを個別に指定できるようにした。

各二面角の抑制には 4 原子のサイト番号と対称・並進操作が必要となる。そこで、VESTA のグラフィック・ウインドウにおいて 4 原子を選択し、テキストエリアに出力される 4 行を \*.ins 中にコピー & ペーストするという、利便性の高い情報取得法を採用した。

## 2.5 抑制条件指定の省力化

一般に、非対称単位内の原子が多い化合物を扱う場合、必然的に抑制条件の数が増し、それらの入力にはかなりの長時間を費やす。そこで、結合を形成する化学種を指定するだけで全抑制条件を自動的に発生するよう改良した。

抑制条件の自動発生機能を利用する際には、基本的に標準入力ファイル \*.ins において、各サイトのラベル（サイト名）を化学種+通し番号（たとえば Fe1, Ti2, O3）という形で入力する。化学種名はサイト名の先頭のアルファベット部分であり、必ずしも元素記号と同一にする必要はない。

この方式では、便宜上、Cb (ベンゼン環中の C), Ct (四面体配位の C), Cp (平面 3 配位の C), Os (単結合の O), Od (二重結合の O), Alt (四面体配位の Al), Alo (八面体配位の Al) というようなサイト名を採用することにより、結合距離の異なる化学種を容易に区別できるようになる。情報処理の分野ではデータに関する情報を記述した付加的なデータをメタデータと呼ぶ。サイト名はそのサイトを占める化学種の結合についての情報を含むことから、一種のメタデータとみなすことができる。

リン酸塩 Sr<sub>2</sub>In(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>13)</sup>は 4 つの P サイトを含むが、図1にリストした抑制条件入力がそのまま使える。すなわち、実質的に 2 行ですべての P-O 結合距離と

O-P-O 結合角に対する抑制条件を指定できるのである。

### 2.6 Microabsorption を補正した定量分析

特定相 A の比較的大きな粒子が相 B と共存する場合、入射ビームが相 A 中で過ごす時間は相 B 中で過ごす時間に比べ長くなる。その結果、入射ビームが混合物の平均線吸収係数  $\bar{\mu}$  の媒体を通過しているかのように吸収されるという近似は成立しなくなり、入射ビームは相 A の線吸収係数  $\mu$  に近い物質で吸収されるかのように振る舞う。言い換えれば、回折を起こしている結晶子内部での吸収は、その粒子サイズあるいは  $\mu$  が十分大きい場合、無視できなくなる。

このような吸収効果を microabsorption と呼ぶ。Microabsorption を無視して混合物の含量を計算すると、 $\mu$  の小さい相の質量分率が実際より大きくなり、 $\mu$  の大きい相の質量分率が実際より減る傾向がある。Microabsorption の影響は、粒子サイズと波長が小さくなるにつれて薄れていく。

Brindley<sup>14)</sup>は混合物に含まれる各相  $j$  の相対吸収能と粒子サイズに基づく microabsorption の補正法を提案した。 $s$  をリートベルト法で精密化した尺度因子、 $Z$  を単位胞中に含まれる化学式単位の数、 $M$  を化学式単位の質量、 $V$  を単位胞の体積、 $\tau$  を球状粒子の吸収因子、 $A_i$  を粒子の体積、 $R_i$  を有効粒子半径とすれば、相  $i$  の質量分率  $w_i$  は

$$w_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_j (s_j Z_j M_j V_j / \tau_j) \tau_i} \quad (3)$$

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} \int_0^{A_i} \exp[-(\mu_i - \bar{\mu}) R_i] dA \quad (4)$$

となる<sup>15)</sup>。 $R_i$  は SEM などの手段で直接調べるか、適当な経験値を仮定する。RIETAN-FP では  $\bar{\mu}$  の反復最適化により  $w_i$  を計算している。

球状粒子モデルは粗い近似に基づいてはいるものの、意外と有効である。たとえば LiF(60%) と Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(40%) の混合物<sup>15)</sup>の場合、両相の  $R_i$  を 5 μm と仮定して microabsorption を補正すると、3 サイクルで収束し、LiF(60.4%) と Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(39.6%) という秤量値に近い質量分率が求まる。

さらに、内部標準物質の質量分率を入力すれば、無定形成分の共存を考慮した結晶質相の質量分率が出力されるよう改良した<sup>16)</sup>。

### 2.7 RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境

コマンドプロンプト上でのコマンドの手入力やファイル・フォルダ処理は、GUI に慣れ親しんだ若手研究者や学生に敬遠される時代遅れの操作だといって過言でない。そこで Windows 用の著名エディタである



図 2 RIETAN-FP · VENUS 統合支援環境。

秀丸エディタ (<http://hide.maruo.co.jp/>) のタブモード付きウィンドウを徹底活用した RIETAN-FP · VENUS 統合支援環境を構築した。同支援環境は図 2 に示す 27 個のオリジナルな秀丸マクロを含んでおり、マクロの修正・追加・入れ換えが容易なことから、拡張性に富む。

本支援環境を使えば、プルダウンメニュー、ボタン、ファンクションキー、ポップアップメニューを通じた GUI 操作により、RIETAN-FP や VENUS<sup>5)~9)</sup> 中のプログラムだけでなく EXPO, Superflip, PowderX, Powder 4, EDMA なども起動できる。

出力ファイルは自動的に開かれ、それぞれにタブが割り当てられ、表示ファイルをマウスクリックで容易に切り替えられることから、利便性と作業効率が大幅に向上する。タブの分離と再結合や複数のタブの同時消去も可能となっている。

## 3. VESTA

### 3.1 新たな GUI と軽快な操作性

VESTA は Windows, Mac OS, Linux 上で動き、それぞれの OS に固有な外見をもつ。タブ付きマルチウィンドウ表示は操作性やリソースの節約などの点で優れている。これらの GUI は wxWidgets<sup>17)</sup>を用いて構築した。外見だけでなく、原子や結合の探索アルゴリズム、等価曲面の形状計算アルゴリズム、OpenGL を駆使した 3D グラフィック・エンジンなど中核的ルーチンも一新し、俊敏な動作を実現した。たとえば、わずか数 10 MB しかメモリーを消費せずに数万の原子・結合を表示することができ、結合の探索も 1 秒未満でやってのけると言えば、そのパフォーマンスの高さが理解できよう。

### 3.2 結晶データの変換と標準化

VESTA は種々の軸変換、空間群の変換をサポートする。原点の移動、軸の入れ替えなどは変換行列を指定することにより実行する。変換行列の行列式が 1 より大きい場合は、新たな単位胞中に含まれるサイトを自動的に探し出し、超構造を作成できる。対称性を

$P1$  にまで落として単位胞中のすべての原子位置を独立したサイトとして生成し、より対称性の高い空間群に変更する際、重複するサイトを削除することもできる。これらの機能を活用すれば、supergroup-subgroup の変換も可能である。

Utilities メニューから Standardization of Crystal Data を選べば、STRUCTURE TIDY<sup>11)</sup>により結晶データを標準化できる。非対称単位に含まれる原子の数を  $N$  とすると、STRUCTURE TIDY は標準化パラメーター

$$\Gamma = \sum_{j=1}^N (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{1/2} \quad (5)$$

を最小とする分率座標  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  ( $j=1 \sim N$ ) を選ぶ。標準の結晶軸にさえ設定してあれば、必ずしも標準化された分率座標と入れ換えることもよいが、非対称単位が引き締まるメリットは大きい。

VESTA は RIETAN-FP の入力ファイル \*.ins を出力する際、自動的に標準的な軸設定に変換する。この変換では分率座標は標準化されないので、あらかじめ VESTA で結晶データを標準化しておくことを推奨する。異方性原子変位パラメーター  $U_{ij}$  あるいは  $\beta_{ij}$  が入力されている場合には、それらの値は座標とともに変換される。

STRUCTURE TIDY を呼び出すことにより、Niggli reduced cell<sup>18)</sup>を求めるこどもできる。

### 3.3 結晶構造に関する種々の情報の取得

VESTA の出力する結晶化学的情報は多岐に渡っている。原子を選択することにより、元素名、サイト名、分率座標、サイトの多重度と Wyckoff 記号、サイト対称性、対称・並進操作が output される。結合を選択し、複数原子を選択することで、原子間距離、結合角、二面角が求まる。格子定数と分率座標の標準偏差が入力されていれば、原子間距離、結合角、二面角の計算時にはそれらの標準偏差も出力される。

配位多面体に対しては、多面体に含まれる個々の原子と結合に関する情報を加え、次の物理量が計算される：配位多面体の体積、Baur の歪み指標<sup>19)</sup>、二次結合伸長<sup>20)</sup>、結合角の分散<sup>20)</sup>、有効配位数<sup>21),22)</sup>、電荷分布<sup>22),23)</sup>、bond valence sum<sup>24)</sup> (BVS)、BVS から予測される結合距離。

2.5 で述べたように、RIETAN-FP は幾何学的パラメーターに対する抑制条件の自動発生機能をもつが、RIETAN-FP – ORFFE<sup>25)</sup> – VESTA 間の連携によって個別の結合に対して抑制条件を課すことができる。RIETAN-FP の入出力ファイル (\*.ins または \*.lst) を読み込む際、VESTA は同一フォルダーから

ORFFE の出力ファイル \*.ffe を自動的に探し出す。 \*.ffe には非対称単位内の原子について原子間距離と結合角が記録されている。Geometrical Parameters ダイアログを開くと、このリストの内容と構造モデル中の対応する原子・結合とを双方向で対応させ得る。ORFFE は結合距離、結合角の標準偏差を計算する際、分散・共分散行列の非対角項まで使うため、VESTA よりも正確な標準偏差が求まるという利点がある。

RIETAN-FP によるリートベルト解析で原子間距離と結合角に制約条件を課すには、リストの左端の通し番号を \*.ins 中に入力する。

### 3.4 電荷分布法

電荷分布法は化学種や温度・圧力条件などに固有な経験的パラメーターを必要とせず、また、有効配位数を計算に取り入れることで、配位多面体の歪みを考慮する。結合距離の予測には使えないが、構造解析結果の妥当性の検証には BVS<sup>24)</sup> より適している。

配位多面体の中心原子 X が電荷  $q_X$  をもつとき、 $i$  番目の配位原子が周囲の反対電荷の化学種から受け取る電荷  $\Delta q_i$  は、

$$\Delta q_i = w_i q_X / ECoN_X \quad (6)$$

と定義される。ここで ECoN は有効配位数、 $w$  は bond weight と呼ばれる物理量であり、結合距離を  $l$  (av: 平均、min: 最小) とすれば、次式により定義される。

$$ECoN = \sum_i w_i = \sum_i \exp [1 - (l_i/l_{av})^6] \quad (7)$$

$$l_{av} = \sum_i l_i \exp [1 - (l_i/l_{min})^6] / \sum_i \exp [1 - (l_i/l_{min})^6] \quad (8)$$

陰イオンの全電荷  $Q_A$  は周囲の全陽イオンから受け取る電荷  $-\Delta q$  の和に等しい。 $q_A$  を原子 A の理想電荷とすれば、陽イオンの電荷  $Q_X$  は

$$Q_X = [\sum_i w_i (q_A/Q_A)_i / ECoN_X] q_X \quad (9)$$

により求まる。

一般に  $q/Q$  が 1 から逸脱する場合は、構造モデルの妥当性を慎重に調べるべきである。一例として、単結晶 X 線解析で得られた  $ErFeMnO_4$ <sup>26)</sup> と  $YbFeMnO_4$ <sup>27)</sup> の結晶データにおいて、全サイトの占有率を 1 と仮定して計算した電荷分布の値を表 1 に示す。信頼度指標  $R(F^2)$  は  $ErFeMnO_4$  で 0.031、 $YbFeMnO_4$  で 0.0195 であるが、各サイトの  $q/Q$  が 1 からかなり逸脱しており、構造モデルが不完全だという疑いはぬぐえなかった。再検討の結果、 $ErFeMnO_4$  では  $Er$  原子が不規則に分布していることが、 $YbFeMnO_4$  では  $Yb$  サイ

表1 ErFeMnO<sub>4</sub>とYbFeMnO<sub>4</sub>における電荷分布

サイト	<i>q</i>	<i>Q</i>	<i>q/Q</i>
Er	3	2.84	1.06
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>3+</sup>	2.5	2.58	0.97
O1	-2	-1.88	1.06
O2	-2	-2.12	0.95
Yb	3	2.87	1.04
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>3+</sup>	2.5	2.57	0.97
O1	-2	-1.91	1.05
O2	-2	-2.09	0.96

トの一部に空孔が存在することが明らかになった。これらの改良モデルに基づいて再解析したところ、*R*(*F*<sup>2</sup>)はそれぞれ0.016と0.0175にまで改善された。

電荷分布の計算は相当な手間がかかるため、BVSほど広く利用されて来なかつたが、上述のように無機結晶に対しては非常に有用である。VESTAでは、各サイトの酸化数さえ入力すれば、配位多面体をマウスで選択するだけで電荷分布が自動的に求まるようになったので、本機能の積極的な活用を推奨したい。

### 3.5 Charge flipping 解析への応用

MEMやMPFの発展に伴い、従来、結晶構造モデルでは十分に表現し得なかった化学結合や不規則構造が、電子密度や散乱長密度の分布に基づいて三次元的に理解されるようになった。VESTAでは電子・散乱長密度分布を構造モデルと組み合わせて3D可視化できるため、複雑な空間分布を的確に把握することが可能である。また、二次元断面図や一次元プロファイルの作成は、特定の部分に焦点を当て、詳しく密度分布を調べるのに役立つ。

近年、新しい構造モデル構築アルゴリズムとして、charge flipping法が考案され<sup>28)~30)</sup>、さまざまな結晶の構造解析を成功に導いている。Charge flipping法ではMEMと同様に単位胞内の電子密度を処理するため、解析結果の理解に3D可視化が欠かせない。

Charge flipping法における位相問題解決法は比較的単純である。まず観測構造因子の絶対値|*F*<sub>o</sub>(*h*)|と乱数で発生させた位相 $\varphi(\mathbf{h})$ を組み合わせ、フーリエ合成により電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を計算する(*h*:回折指指数、 $\mathbf{r}$ :位置ベクトル)。得られた $\rho(\mathbf{r})$ のうち、ある閾値 $\delta$ より小さいものだけ符号を反転させ、一組の電子密度 $g(\mathbf{r})$ へと更新する。次いで、 $g(\mathbf{r})$ のフーリエ変換により新しい構造因子 $G(\mathbf{h})$ を計算する。以後、 $F<sub>o</sub>(*h*)の位相を $G(\mathbf{h})$ の位相に置き換えて上記の計算を繰り返し、位相を漸次改善していく。$

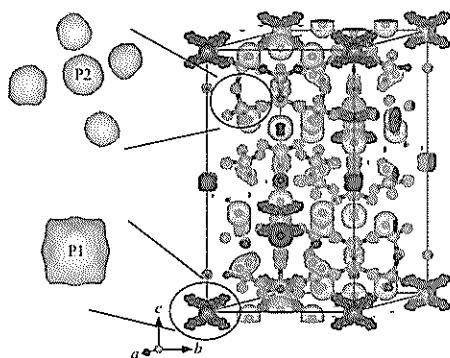


図3 Charge flipping法により決定したSr<sub>9.3</sub>Ni<sub>1.2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>の電子密度分布(密度レベル: 1.2 Å<sup>-3</sup>)。リートベルト解析における分割原子モデルを重ね合わせている。P1(左下)とP2(左上)を中心とするリン酸イオンに対する等電子密度曲面も示した。

Charge flipping法は粉末回折データの解析にも有効である。Charge flipping法プログラムsuperflip<sup>31)</sup>でSr<sub>9.3</sub>Ni<sub>1.2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub><sup>32)</sup>の放射光粉末回折データを解析した結果を図3に示す。Superflipがoutputするファイル\*.xplorから読み込んだ電子密度の等値曲面とリートベルト解析で得た構造モデル(球棒模型)とを重ね合わせ表示している。P1を中心とするリン酸イオン中の酸素原子と赤線で囲ったSr原子が著しく不規則に分布している様子を、構造モデル抜きで決定した電子密度から視覚化できたのには驚かされた。

### 3.6 サイト・ポテンシャルとマーデルング・エネルギー

VESTAは、外部プログラムMADELを呼び出すことにより、サイト・ポテンシャルとマーデルング・エネルギーを計算できる。サイト・ポテンシャルは特定のサイトを占める化学種を推定する際などに、マーデルング・エネルギーは多形の相対安定度の議論などに有用である。たとえば、TiO<sub>2</sub>の3種類の多形rutile(安定相)、hollandite型<sup>33)</sup>、ramsdellite型<sup>34)</sup>についてマーデルング・エネルギーを計算すると、それぞれ-13.62、-13.42、-13.34 MJ/molという値が得られる。

### 3.7 電子密度データの変換による化学結合の理解

電子密度の勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ が0となる点 $r_b$ における電子密度のラプラシアン $\nabla^2\rho(r_b)$ は化学結合の性質を知るための尺度になる。電子密度が $r_b$ で局所的に高まっている( $\nabla^2\rho(r_b)<0$ )ならば電子が両側の原子に共有されており、原子間相互作用が共有結合的であることを意味する。両側の原子近くにおける電子密度の局在( $\nabla^2\rho(r_b)>0$ )はイオン結合、van der Waals結合、水素結合といった閉殻的相互作用の証拠となる。原

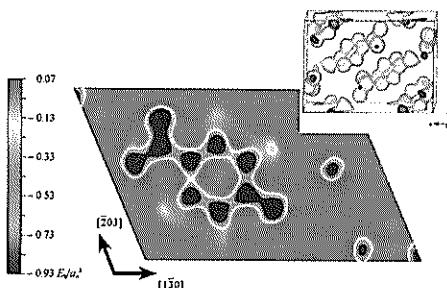


図4 粉末X線回折データのMPF解析により求めた $p$ -nitroanilineの電子密度分布(密度レベル:  $1 \text{ \AA}^{-3}$ )とVESTAで計算した電子エネルギー密度 $h_e(r)$ の(312)面上での分布。

子間における局所的な電子密度の高まりや減少は、電子エネルギー密度 $h_e(r)$ と関連している。 $h_e(r)$ は電子運動エネルギー密度 $g(r)$ と電子ポテンシャルエネルギー密度 $v(r)$ の和に等しい<sup>35)</sup>:

$$h_e(r) = g(r) + v(r) \quad (10)$$

平衡系では常に $g(r) > 0$ ,  $v(r) < 0$ が成り立ち、 $r_b$ においてどちらが卓越するかは結合の性質に依存するため、 $h_e(r)$ は化学結合について直接的な情報を提供してくれる。すなわち、 $h_e(r_b) < 0$ は両原子核が電子を共有するタイプの結合、 $h_e(r_b) > 0$ は閉殻タイプの相互作用を示唆する。VESTAは $\nabla^2\rho(r)$ に加え、 $h_e(r)$ ,  $g(r)$ ,  $v(r)$ の各分布も、Tsirelson<sup>35)</sup>の手法により電子密度から計算できる。

$p$ -Nitroanilineの粉末X線回折データからMPF法によって電子密度分布を求め、 $h_e(r)$ をVESTAで計算・表示させたのが図4である。ベンゼン環とほぼ平行な(312)面上での $h_e(r)$ の分布を示しており、右上にはMPFで決定した電子密度分布も添えている。この図から、C-C結合は共有結合性が非常に高いこと、分子同士は閉殻タイプの相互作用で結合していることが明瞭に読み取れる。このように、高精度の電子密度データから $\nabla^2\rho(r)$ や $h_e(r)$ を計算し、それらを3D可視化すれば、化学結合の性質を理解するための助けとなる。

### 3.8 電子状態計算結果の可視化

MEMによって決まるのは全電子密度の空間分布だけである。一方、化学結合や反応などに寄与するのはフェルミレベル近傍の電子であるため、実験的に求めた電子密度をバンド構造・分子軌道計算の結果と比較し、相補的に考察することが望ましい。これら、電子状態計算で決定した電子密度、波動関数、静電ポテンシャルなどの可視化にもVESTAは威力を発揮する。

VESTAによる波動関数の3D可視化がセラミックスの結合状態を理解するのに直接役立った例を紹介し

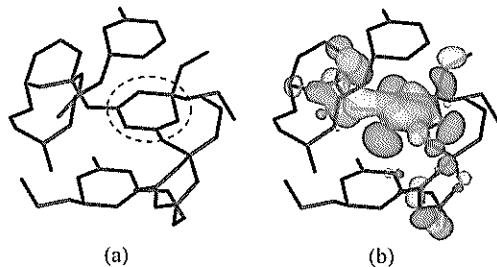


図5 (a)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の骨格結合(緑: ホウ素の結合、赤: 酸素の結合)。(b) 6員環の両側に広がる結合性軌道。波動関数のレベルは $0.02 a_0^{-3/2}$ (黄)と $-0.02 a_0^{-3/2}$ (青)にセットした( $a_0$ : ポア半径)。

よう。間野<sup>36)</sup>は4つのアルカリホウ酸塩の構造から半径 $5.5 \text{ \AA}$ のクラスターを切り出し、DV-X $\alpha$ 法により電子状態を系統的に研究した。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中の六員環(図5aの破線内)に含まれる酸素の荷電子帯の部分状態密度には、三つのピークが現れる。図5bに示す波動関数は2番目のピークに対応する。互いに位相が異なる結合性 $\pi$ 軌道が6員環をはさんで相対していることが、この図から一目でわかる。当該軌道は環内の4配位ホウ素の片側で途切れている。このような電子の非局在化がホウ酸塩の塩基度に影響を及ぼすことが指摘された。

### 4. むすび

VICS + VENDを根本的に書き直したVESTAの前途は洋々としている。今後も機能強化とブラッシュアップの継続を怠らなければ、世界的にみても群を抜く存在となるだろう。超高速MEM解析ソフトPRIMAと密接に連携しうることがVESTAの強みとなっている。

一方、RIETAN-FPのソースコードは「長年にわたって建て増しを重ねてきた温泉旅館」の態をなしている。基本的にはFortran 77プラス-アルファで書かれた古めかしいプログラムなので、将来的には建て替えが必要不可欠である。今後、機能を拡張する前に、まずFortran 2003のような最新のプログラミング言語を駆使して拡張性とスケーラビリティを意識しながら書き換え、安全かつ堅牢な土台を再構築せねばならない。引退が迫り来る開発者(泉)には無理な相談である。優秀な後継者を探し出し、育成し、後事を託すのが喫緊の課題として残っている。

セラミックスの分野でも、リートベルト法がルーチンな構造精密化法として利用されるようになって久しい。構造パラメーターの精密化に留まらず、MPF解析や電子状態の計算にまで踏み込めば、結晶構造・化

学結合と化学的性質・物性との関係を解明でき、材料研究のレベルアップを図れる。電子セラミックス、イオン伝導体、ホスト-ゲスト化合物などの研究・開発にはとりわけ役立つ。その過程で、RIETAN-FPとVESTAは卓抜な構造解析・3D可視化ソフトとして遺憾なく実力を發揮し、多種多様な研究を成功に導くと確信している。

謝 辞 LAZY PULVERIX と STRUCTURE TIDY のソースコードは故 E. Parthé 先生に、図 3・4 と図 5 の作成に用いたデータはそれぞれ産業技術総合研究所の池田卓史氏と計算流体力学研究所の間野晶子氏に提供していただいた。ここに記して謝意を表する。

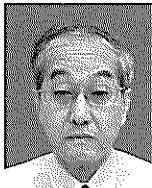
## 文 献

- 1) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324, 198-203 (2000).
- 2) F. Izumi, *Solid State Ionics*, 172, 1-6 (2004).
- 3) 泉 富士夫, “実験化学講座 11”, 第 5 版, 日本化学会編, 丸善 (2006) 4.6 節。
- 4) S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata and Y. Ishibashi, *J. Appl. Crystallogr.*, 26, 453-457 (1993).
- 5) F. Izumi and R.A. Dilanian, “Recent Research Developments in Physics,” Vol.3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002) pp. 699-726.
- 6) F. Izumi and R.A. Dilanian, *Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsletter*, No. 32, 59-63 (2005).
- 7) 泉 富士夫, リガクジャーナル, 36, No.1, 18-27 (2005).
- 8) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 130, 15-20 (2007).
- 9) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653-658 (2008).
- 10) K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, 10, 73-74 (1977).
- 11) L.M. Gelato and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, 20, 139-143 (1987).
- 12) W.A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.*, 19, 267-272 (1986).
- 13) A.A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, M. Okui, A.P. Malakho, V.A. Morozov and B.I. Lazoryak, *J. Solid State Chem.*, 168, 237-244 (2002).
- 14) G.W. Brindley, *Philos. Mag.*, 36, 347-369 (1945).
- 15) J.C. Taylor and C.E. Matulis, *J. Appl. Crystallogr.*, 24, 14-17 (1991).
- 16) D.L. Bish and S.A. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, 21, 86-91 (1988).
- 17) J. Smart, K. Hock and S. Csomor, “Cross-Platform GUI Programming with wxWidgets,” Prentice Hall, Upper Saddle River (2005).
- 18) V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij, “Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials,” Kluwer, Boston (2003) pp. 440-443.
- 19) W.H. Baur, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30, 1195-1215 (1974).
- 20) K. Robinson, G.V. Gibbs and P.H. Ribbe, *Science*, 172, 567-570 (1971).
- 21) R. Hoppe, *Z. Kristallogr.*, 150, 23-52 (1979).
- 22) R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H.P. Müller and K. Bernet, *J. Less-Common Met.*, 156, 105-122 (1989).
- 23) M. Nespolo, G. Ferraris and H. Ohashi, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 55, 902-916 (1999).
- 24) I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 41, 244-247 (1985).
- 25) W.R. Busing, K.O. Martin and H.A. Levy, Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1964).
- 26) M. Nespolo, M. Isobe, J. Iida and N. Kimizuka, *J. Alloys Compd.*, 313, 59-64 (2000).
- 27) M. Nespolo, M. Isobe, J. Iida and N. Kimizuka, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 56, 805-810 (2000).
- 28) G. Oszlányi and A. Sütő, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 60, 134-141, (2004).
- 29) G. Oszlányi and A. Sütő, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 61, 147-152, (2005).
- 30) G. Oszlányi and A. Sütő, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 63, 156-163, (2006).
- 31) L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, 40, 786-790 (2007).
- 32) A.A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, V.A. Morozov, R.A. Dilanian, S. Torii, E.M. Kopnin, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo and B.I. Lazoryak, *Chem. Mater.*, 14, 4464-4472 (2002).
- 33) T. Sasaki, M. Watanabe and Y. Fujiki, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 49, 838-841 (1993).
- 34) J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki and H. Takei, *J. Solid State Chem.*, 113, 27-36 (1994).
- 35) V.G. Tsirelson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 58, 632-639 (2002).
- 36) 間野晶子, DV-Xα 研究協会会報, 20, 176-189 (2007).

## 筆者紹介

### 泉 富士夫 (いづみ ふじお)

1974 年無機材質研究所研究員、物質・材料研究機構量子ビームセンター主席研究員を経て、現在、同センター NIMS 特別研究員、理学博士、長く粉末構造解析用ソフトウェアを開発してきたが、近年、三次元可視化技術を通じた構造解析と電子状態計算の橋渡しを目指している。  
[連絡先] 〒305-0044 つくば市並木 1-1 物質材料研究機構量子ビームセンター



### 門馬 純一 (もんま こういち)

東北大学大学院理学研究科博士課程（地学専攻）3 年、専門分野：鉱物学。現在、主にシリカ鉱物の成長組織や双晶界面の構造を決定する傍ら、三次元可視化ソフトウェアも開発している。

[連絡先] 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3 東北大学大学院理学研究科地学専攻

