

macOS 用自動 MPF 解析スクリプト MPF_multi.command の使用法

泉 富士夫 *

京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

2021 年 12 月 16 日

1 はじめに

macOS 用 MPF_multi.command は MEM に基づく全回折パターンフィッティング (MEM-based Pattern Fitting: MPF) [1,2] における

1. REMEDY サイクルの自動化
2. 標準不確かさ調節因子 E の最適化

のために用いる bash スクリプトである。RIETAN-FP [3] との連携を前提に作成したため、RIETAN-2000 との互換性はチェックしていない。MEM 解析には高価な商用ライブラリーなしに厳密解を導き出せる Dysnomia¹⁾ [4] を使う。

RIETAN-FP の入力ファイル *.ins 中で $2\theta_{\max}$ を (手動で) 変えて解析結果の変化を調べるのにも役立つ。 2θ が大きくなるにつれて反射同士の重なりが顕著になると同時に、熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering: TDS) の強度も急激に増すので、 $2\theta_{\max}$ は意外と解析結果に影響を与える [5]。TDS の影響は測定温度の上昇につれて顕著になる。したがって、 $2\theta_{\max}$ の最適化は角度分散型データの MPF 解析にとつと必要不可欠なプロセスとなる。

2 セットアップ

フォルダー /Applications/RIETAN_VENUS/commands_common に置かれている bash スクリプト MPF_multi.command をエディタで開き、MEM 解析中の出力をコマンドプロンプトの窓に表示させるか否かを、

```
#Display_out=0  
set Display_out=1
```

* E-mail: fizumi3776@gmail.com

1) <http://jp-minerals.org/dysnomia/jp/>

という行で指定する。RIETAN-FP の *.ins と同様に、bash スクリプトでは、'#' 以降は注釈と見なされる。Display_out=0 とすると、標準出力を/dev/null に捨てるため、計算に要する実時間が多少短くなる。

Display_out=1 と設定したならば、ターミナルの環境設定... > ウィンドウ > スクロールバッファで [行数を制限] をチェックし、(たとえば) 10000 と入力する。さもないと、標準出力の行数が限界に達し、スクロールバッファがあふれ、OS がハングする。

MPF_multi.command は RIETAN-FP 実行時に MPF 解析用フォルダー (*.ins, *.int, *.fos, *.prf など) が置かれた場所) にコピーされる。

3 事前のリートベルト解析

Readme_mac.pdf にも明記したように、OS X 用 RIETAN-FP・VENUS システムを使用する場合、*.ins や *.int などの絶対パス+ファイル名に仮名漢字やスペースが含まれていてはならない。さもないと異常動作の原因となる。

RIETAN-FP によるリートベルト解析や全回折パターン・フィッティングでは、日本語の注釈を含む入力ファイル *.ins は EUC-JP 形式で保存しなければならない。RIETAN-FP が正常に入出力できる日本語テキストデータは、EUC-JP コード (2 バイト文字) だけだからである。MPF_multi.command 中では環境変数 LANG を ja_JP.EUC-JP に設定することにより、ストリームエディタ sed が EUC-JP コードを含む *.ins を入出力できるようにしている。

リートベルト解析が収束した時点で NUPDT = 1 とし、精密化したパラメーターを更新しておく。そして、*.ins において NMEM = 1 (第 1 相に対する MEM 解析用入力ファイル *.fos を出力) と設定し、MEM 解析関係のデータ (a , b , c 方向の分割数、単位胞内の scattering amplitude の合計など) を入力する。 a , b , c 方向の適切な分割数を知るには、*.lst を VESTA²⁾ [6] で読み込み、Utilities メニューの下で Model Electron Densities... を選び、Resolution (≤ 0.1 Å) を入力して電子密度分布を決定した後、Text Window 前方の Dimensions の後ろの三つの数値を見ればよい。*.ins の編集が終わったら、RIETAN-FP を走らせて、*.fos を作成する。

念のために *.lst をチェックし、正常にリートベルト解析が収束したことを確認しておく。そして
Reliability factors, goodness-of-fit indicator, and Durbin-Watson statistic

という行の下に一連の R 因子が出力されていることを確認する。これらの R 因子が出力されていないと、MPF_multi.command 実行時に

```
No convergence was attained in the Rietveld analysis; .....
```

というメッセージが出力され、MPF_multi.command が終了する。

4 *.ins の編集

RIETAN-FP 用入力ファイル *.ins 中には、三つの整数型フラグの設定、NMODE = 2、NC = 0 (2 カ所)、NUPDT = 1 の後ろに ':' + 注釈か '!' + 注釈を付加した形の行、たとえば

2) <http://jp-minerals.org/vesta/jp/>

```
NMODE = 2: .....  
NC = 0! .....  
NUPDT = 1: .....
```

が必ず存在しなければならない。ここで ‘.....’ は注釈を表している。‘=’ の両側のスペースはなくても差し支えない。MPF_multi.command 実行中に、それらの行中の ‘!’ は ‘:’ に置換され、全回折パターンフィッティング用の設定、すなわち

```
NMODE = 2: .....  
NC = 0: .....  
NUPDT = 1: .....
```

に変更された *.ins が一時ファイル *_conv.ins として同じフォルダーに保存される。たとえば Fapatite.ins の場合は、Fapatite_conv.ins というファイルが生成する。その際には、上記三つ以外の NMODE, NC, NUPDT の設定行や

```
NMODE = 0
```

というように注釈 (‘:’+文字列) 抜きで NMODE, NC, NUPDT を設定している行は、*_conv.ins 中にコピーされない。

構造パラメーター (占有率、分率座標、原子変位パラメーター) とそれらの ID (refinement identifier) は最終リートベルト解析のときのままで構わない。構造パラメーターは X 線回折データの MPF 解析に限り、X 線分散の補正項 f' と f'' を計算するのに使われるのに対し、構造パラメーターの ID はダミーのデータとして常に無視される。一方、ID(I) = 2 の構造パラメーターに対して与えていた線形等式制約条件は MPF ではもはや不要なので、行頭に ‘#’ を付けて注釈行にする必要がある。もちろん、構造パラメーター以外のパラメーター (たとえばプロファイル・パラメーター) に対する線形等式制約条件は注釈行にしてはならない。もっとも簡明なのは、リートベルト解析 (NMODE = 0) の時だけ構造パラメーターに対する線形制約条件式を読み込むように、それらの行をたとえば

```
If NMODE = 0 then  
  A(C2,B)=A(C1,B);A(C3,B)=A(C1,B);A(C4,B)=A(C1,B);A(C5,B)=A(C1,B);A(C6,B)=A(C1,B)  
  A(C7,B)=A(C1,B);A(C8,B)=A(C1,B);A(C9,B)=A(C1,B);A(C10,B)=A(C1,B)  
  A(N2,B)=A(N1,B);A(N3,B)=A(N1,B);A(N4,B)=A(N1,B);A(N5,B)=A(N1,B);A(N6,B)=A(N1,B)  
  A(H2,B)=A(H1,B);A(H3,B)=A(H1,B);A(H4,B)=A(H1,B);A(H5,B)=A(H1,B);A(H6,B)=A(H1,B)  
  A(H7,B)=A(H1,B);A(H8,B)=A(H1,B);A(H9,B)=A(H1,B);A(H10,B)=A(H1,B)  
  A(H11,B)=A(H1,B);A(H12,B)=A(H1,B);A(H13,B)=A(H1,B);A(H14,B)=A(H1,B)  
  A(H15,B)=A(H1,B);A(H16,B)=A(H1,B)  
end if
```

というように If ブロック中に入れ、リートベルト解析 (NMODE = 0) のときに限り入力することである。

_conv.ins は初回の REMEDY サイクルの際、.int や *.fos などとともに cycle1 フォルダー中に *.ins という名前でコピーされる (6.2 参照)。

5 *.prf の編集

MPF_multi.command を実行するには、Dysnomia 用入力ファイル *.prf が必要不可欠となる。
*.prf の先頭では、5つの入出力ファイルの名前を指定する。たとえば sample.fos というように、絶対パス抜きのファイル名を入力する。これらすべては同一フォルダーに置くことになる。もちろん、それらは *.prf と同一のフォルダーに存在していなければならない。

MEM のアルゴリズム、すなわち

```
# Optimization algorithm.  
# 0. 0th order single-pixel approximation (ZSPA).  
# 1. The Limited-memory BFGS algorithm (L-BFGS).  
# 2. The Cambridge algorithm (obsolete).
```

では、速やかに厳密解が得られる L-BFGS を常に指定するべきである。ZSPA は情報エントロピーが最大の解を求められない。

*.prf 中の “Will you save a feedback data file?” の問いに対しては、

1: Yes (output structure factors including those for grouped reflections and ...

を必ず選ばなければならない。さもないと、 $2\theta_{\max}$ 近傍に位置するため回折プロファイルの一部が欠落した反射の推定構造因子が全回折パターンフィッティング (w.p.f.) 用ファイル *.fba に出力されず、w.p.f. における R 因子が大幅に悪化する。

*.prf 中の従来、 E (SCIO) の値を入れていたところは

```
# The coefficient, SCIO, to adjust estimated standard deviations.  
# (dummy for MEM data set text file, \textasteriskcentered.mem)  
_SCIO_
```

としておく。‘_SCIO_’ が ‘#E=....’ で指定した整数値に逐次置き換えられる。

次に、場所はどこでもよいが、

```
#E=20000 22000 24000 26000
```

というように E の値 (正の整数) をスペースをはさんで入力する。ただし、‘#’ の前と ‘=’ の両側にはスペースを入れてはならない。MPF_multi.command 実行中に *.prf 中の ‘_SCIO_’ が ‘#E=....’ で指定した整数値に逐次置き換えられる。この場合、 $E = 20000, 22000, 24000, 26000$ に対する REMEDY サイクルが逐次実行される。 E の値は *.lst に出力される $E(\text{SCIO})$ ($\approx 1/\Delta 2\theta$; $\Delta 2\theta$: ラジアン単位のステップ幅) を参考にして決める。別に増分が一定でなくてもよい。w.p.f. において R_{wp} が増加したら、前回のサイクルで収束したと見なして REMEDY サイクルを打ち切り、次の E に進む。

初回の w.p.f. で収束する場合は、

1. いわゆる MEM/リートベルト解析
2. w.p.f. によるフィットの向上の確認

と実質的に変わらないが、w.p.f. の追加により MEM/リートベルト解析の御利益が R 因子の向上と

いう形で確認できるのは、達成感がある。

一般的傾向として、 E の増加とともに MEM のサイクル数が増え、 R 因子 (MEM 解析、w.p.f.) は減少するが、ゴースト・イメージが現れやすくなる。

```
# Will you save a feedback data file?
# 0: Yes (output only individual structure factors).
# 1: Yes (output structure factors including those for grouped reflections
#    and estimated for unobserved reflections).
# 2: No.
```

という行の下では通常 1 と入力し、プロファイルの一部が欠落した $2\theta_{\max}$ 近くの反射に対する推定構造因子を出力させる。さもないと、 $2\theta_{\max}$ 近傍における観測パターンに対する計算パターンのフィットが大幅に悪化してしまう。

6 自動 MPF 解析の手続き

6.1 MPF_multi.command の実行

*.ins 中で NMEM = 1 に設定してリートベルト解析を実行すると、カレントフォルダーに *.fos, *.prf, MPF_multi.command が生成する。*.prf を編集してから MPF_multi.command をダブルクリックすると、ターミナルの窓が現れ、自動 MPF 解析が始まる。解析中は Mac を別な仕事に使っても差し支えない。

MPF_multi.command の実行を止めるには、Dock 中のターミナルのアイコンをクリックして”終了”を選ぶか、ターミナルで command-Q を押せばよい。

6.2 MPF_multi による自動 MPF 解析の手続き

MPF_multi.command をダブルクリックすると、bash.exe の窓が現れ、自動 MPF 解析が始まる。解析中は PC を別な仕事に使っても差し支えない。MPF_multi.command の実行を途中で停止させるには、タスクバー上の bash.exe のアイコンを右クリックし、[ウィンドウを閉じる] あるいは [閉じる] を選べばよい。

MPF_multi による自動 MPF 解析のフローチャートを図 1 に示す。*.prf 中で指定した E (複数可) を使った MPF 解析における入出力ファイルは、‘E’ の後ろにその値 (整数) をつけた名前のフォルダー E* (たとえば E1000, E1500, E2000 など) 内のサブフォルダー cycle1, cycle2, ... に収められる。それぞれ、各 REMEDY サイクルでの入出力ファイル一式を含んでいる。REMEDY サイクル進行中に、E*/E*.rin にリートベルト解析、MEM 解析、w.p.f. で得られた R 因子やフィットの良さを示す指標 S などが経過時間とともに順次記録される。

Cimetidine の粉末 X 線解析データの MPF 解析 (L-BFGS アルゴリズム) における *.rin の主要部分は次の通りである。

Rietveld analysis

Rwp =	6.805	Rp =	4.986	RR =	9.887	Re =	2.294	S =	2.9663	...
RB =	3.542	RF =	3.302	RF ² =	3.291	E(SCIO) =	5704.24			

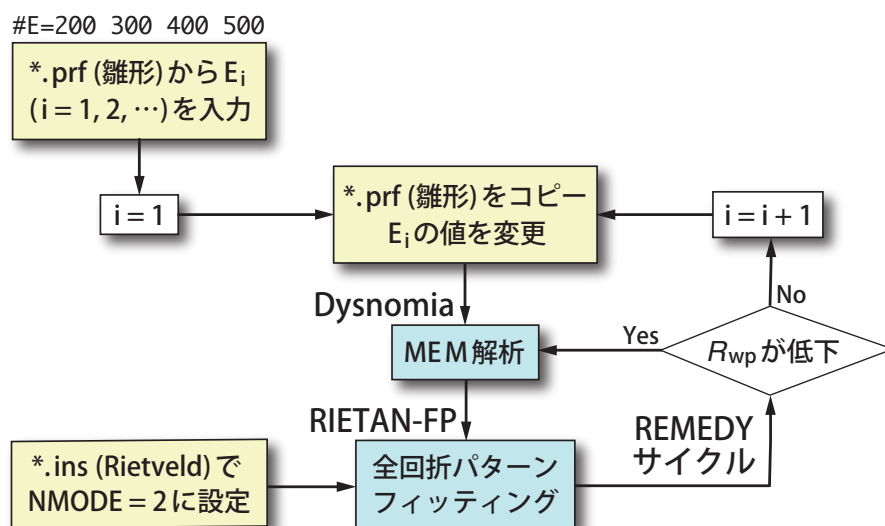


図1 MPF_multi を用いた自動 MPF 解析の手続き

MEM-based pattern fitting with E = 5704

MEM analysis No. 1

Elapsed time: 197.719 s

Number of cycles = 1756

CONSTR = 9.9980612E-01 RF = 0.007045

wCONSTR = 9.9980612E-01 wRF = 0.007964

w.p.f. No. 1

Elapsed time: 19.984 s

Rwp = 6.365 Rp = 4.635 RR = 9.148 Re = 2.304 S = 2.7619 ...

RB = 1.413 RF = 1.059 RF² = 1.063 E(SCIO) = 5677.74

MEM analysis No. 2

Elapsed time: 150.562 s

Number of cycles = 1339

CONSTR = 9.9980805E-01 RF = 0.007431

wCONSTR = 9.9980805E-01 wRF = 0.006378

w.p.f. No. 2

Elapsed time: 14.437 s

Rwp = 6.391 Rp = 4.662 RR = 9.198 Re = 2.304 S = 2.7734 ...

RB = 1.324 RF = 0.951 RF² = 0.954 E(SCIO) = 5694.79

MPF_multi.command 実行中に生成する E*.rin は、それぞれの E での MPF 解析終了後に解析用フォルダー内のログファイル*.log の末尾に順次コピーされていく。したがって MPF_multi.command 終了後に *.log をエディタで閲覧すれば、一連の MPF 解析の結果を完全に把握できる。各 E 値での MPF 解析の最終サイクルでは、前サイクルに比べて R_{wp} が増加しているこ

とに注意せよ。すなわち、MPF 解析が収束したのは前サイクルである。上の例だと、1 回目の w.p.f. (w.p.f. No. 1) で収束したことがわかる。

MPF 解析の計算結果 (R_{wp} 最小) 一式は Cimetidine/E5711/cycle1 フォルダに保存される。Cimetidine.fos が MEM で計算した $F(\text{MEM})$ を記録した w.p.f. 用ファイル、Cimetidine.pgrid が電子密度を記録したバイナリファイルである。Cimetidine.pgrid は VESTA で入力し、結晶構造も含め 3D 可視化できる。

Cimetidine のリートベルト・MPF 解析の具体的な手順については、Mac_exercise.pdf 中の「Cimetidine の MPF 解析」を参照せよ。

MPF 解析が順調に進行しないときは、個々の MEM 解析が収束していない可能性がある。MEM 解析プログラムの標準出力 *.out 中に

The constraints have not been satisfied.

と出力されるようだったら、個々の MEM 解析において、

1. 質の低い粉末回折強度データから得られた観測構造因子を解析している、
2. 最終リートベルト解析で採用した構造モデルに問題がある、
3. 最低角領域の反射が観測されていない、
4. E の値が適切な範囲から逸脱している、

といった深刻なトラブルが生じているとみてよい。

E の最適値はサイクル数、 R 因子、密度分布から総合的に判断する。とくに、等値曲面のレベルを下げたときにゴーストピークが見えるか否かをチェックすることが重要である。

6.3 拡張 MPF 解析

たとえ MEM 解析で積分強度が改善されたとしても、 R_{wp} の改善はサイクル No. 2 以降、頭打ちとなる。一方、 R_{wp} が増加に転じた後も R_B と R_F は多少減少するのが常である。 R_{wp} の悪化は、とりまなおさずリートベルト解析の場合と精密化条件を変えて最適化しない限り R_{wp} は減少しないことを意味する。すなわち、MEM 解析により結晶構造因子が真値に近づく一方、全回折パターンフィッティングにおいてプロファイル関数などが最適条件で計算されていないと、 R_{wp} が増加に転じてしてしまうのである。

サイクル No. 2 以降の全パターンフィッティングにおいて

1. 孤立反射への部分プロファイル緩和の導入
2. プロファイル・カットオフ (PC) の変更
3. 精密化するプロファイル・パラメーターの追加
4. 精密化パラメーター更新の停止: $\text{NUPDT} = 1 \rightarrow \text{NUPDT} = 0$

などを通じて REMEDY サイクルの続行、ひいては R_{wp} の改善を図る coarse-to-fine アルゴリズムを MPF に導入する拡張 MPF を適用すれば、 R_{wp} がわずかに減る一方、 R_B と R_F はかなり減少する可能性がある。1 番は 3 番の特殊なケース、すなわち一次プロファイル・パラメーター (primary profile parameter) の精密化に相当する。

拡張 MPF を多くの解析に適用し、その有効性を実証した。実例については「VESTA を利用した三次元可視化と粉末構造解析」講習会のチュートリアル RIETAN_VESTA_cooperation.pdf 中の

「実習：cimetidine の拡張 MPF 解析」を参照されたい。

7 使用上の注意

本ソフトウェア一式を使用した結果生じた障害と損害には一切責任を負わない。また不具合、バグ、誤り（マニュアル、文書）が見つかったら、ただちに報告していただければ幸甚である。

参考文献

- [1] F. Izumi and R. A. Dilanian, “Recent Research Developments in Physics,” Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699–726.
- [2] F. Izumi, *Solid State Ionics*, **172**, 1 (2004).
- [3] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [4] K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diff.*, **28**, 184 (2013).
- [5] 泉 富士夫, *RADIOISOTOPES*, **59**, 191 (2010).
- [6] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).