

Windows 用 RIETAN-FP ・ VENUS システムと 外部プログラムによる粉末構造解析

京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻
泉 富士夫¹⁾

2021 年 12 月 16 日

1) E-mail: fizumi3776@gmail.com

1 はじめに

1.1 ハンズオンの意義

筆者が講師を務める RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムによる粉末構造解析の講習会では、講義だけでなくノート型 PC を用いるハンズオン（人に教わりながらの体験学習）も重視している。一方通行の講義を通じて学んだ知識は速やかに忘れ去られるのが常で、なかなか血肉化しないからである。さらに初心者向け教材として本チュートリアルも提供することにより、実習中にメモを書き込めるようにするとともに、実習内容の復習や他の解析への応用にも役立ててもらい、ただ講習会に参加しただけに終わらぬよう配慮している。

1.2 実習用コンテンツ

実習は、Microsoft Windows（以後、Windows と呼ぶ）上で多種多様なアプリケーション、すなわち

1. 秀丸エディタ¹⁾ + RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境²⁾ [1-3]
2. WinPLOT³⁾ [4]
3. DICVOL⁴⁾ [5]
4. FOX [6]
5. RIETAN-FP⁵⁾ [7]
6. VESTA⁶⁾ [8]
7. gnuplot⁷⁾ [9]
8. ORFFE⁸⁾ [10]
9. lst2cif
10. xdc
11. cif2ins
12. combins
13. sda.command
14. ALBA⁹⁾ [11]
15. superflip¹⁰⁾ [12]
16. EDMA¹¹⁾ [13]

1) 有限会社サイトー企画が 4,400 円で販売しているテキストエディター。試用期間は 2 週間で、経済的に困窮している学生にはフリー制度がある。後述のように、本実習では 64 ビット版を使用しなければならない。

2) documents¥Readme_macros.pdf を参照せよ。lst2cif, cif2ins, cif2pdf, E2J についても、そのマニュアルに記述されている。

3) <https://cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr>

4) WinPLOT³⁾ に内蔵されている。

5) documents¥RIETAN-FP_manual.pdf を参照せよ。

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

7) <http://gnuplot.sourceforge.net/>

8) 2016 年 3 月 5 日のブログエントリー「ORFFE による結合角と二面角の計算」を参照せよ。

9) <http://fujioizumi.verse.jp/visualization/VENUS.html#ALBA>

10) <http://superflip.fzu.cz/>

17. EXPO2014¹¹⁾ [14]
18. Dysnomia¹²⁾ [15] + RIETAN-FP + MPF_multi.command¹³⁾
19. cryscalc¹⁴⁾
20. TeX Live¹⁵⁾ + cif2pdf + E2J [16]
21. RIETAN-FP + Python¹⁶⁾ + PyAbstantia¹⁷⁾
22. Supercell¹⁸⁾ [17] + cif2ins + RIETAN-FP

を順次実行していき、手っ取り早く実戦を経験することにより粉末構造解析についての土地勘を身につけ、座学を補完するのが主な目的としている¹⁹⁾。利便性を考慮し、EXPO2014, TeX Live, Python 以外のネットで公開されているプログラムプログラムは筆者が参加者の代理としてダウンロードし、一括インストールできるようにした。どのようにして RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムの連携を図れるようにするかについては、Readme_Win.pdf 中の「追加インストールの手続き」で述べた。継続して使用する場合は、参加者が各自、配付 Web サイトで使用許諾条件を読み、遵守して頂きたい。ファイルを介して相互に連携している上記の巨大コンテンツを Windows ユーザーに日々活用してもらえれば、これに優る喜びはない。

上記のソフトウェア群は

1. ピークサーチ
2. 指数づけ
3. バックグラウンドの決定
4. リートベルト解析 [18]
5. 幾何学的パラメーター（原子間距離、結合角、二面角）の計算
6. 多相リートベルト解析用入力ファイルの自動作成
7. ストリームエディターを活用した逐次リートベルト解析
8. パターン分解
9. 最大エントロピー・パターンソン解析
10. 未知構造モデルの構築：双対空間法、レプリカ交換法、直接法
11. MPF (MEM-based Pattern Fitting) 解析
12. 結晶構造と電子密度分布の三次元可視化
13. CIF (Crystallographic Information File) を出発点とする結晶学的情報の取得
14. pdflatex と latex によるリートベルト解析結果のドキュメンテーション
15. BVS・BVOL 法による可動イオンの拡散経路の可視化
16. 第一原理計算用誘導構造の導出

という広大な領域をカバーしている。

11) <http://www.ba.ic.cnr.it/softwareic/expo/>

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

13) documents¥MPF_multi_Win.pdf を参照せよ。

14) <https://cdifx.univ-rennes1.fr/cryscalc>

15) <http://www.tug.org/texlive/>

16) <https://www.python.org/downloads/>。拡張モジュール numpy も必要となる。

17) <https://shinichinishimura.github.io/pyabst/>。MIT ライセンスの下に公開されている。

18) <https://orex.github.io/supercell/>

19) 17, 20, 22 は実演だけに留める。実習時間が不足しそうだったら、他の実習も臨機応変にスキップする。

秀丸マクロから起動される bash スクリプト *.command では UNIX 哲学のうち四つの指針

- 効率よりも移植しやすさを重視せよ。
- 単純なテキストファイルにデータを格納せよ。
- ソフトウェアの効率を自分の優位性として利用せよ。
- 効率と移植性を高めるためにシェルスクリプトを活用せよ。

に基づき、bash はもとより grep, sed, awk, cat, head, tail などの UNIX 系コマンドによりテキスト（ファイル）を処理している²⁰⁾。4.7.3 で述べるように、シェルスクリプト実行の基盤として作動するのは組み込み UNIX プログラム BusyBox である。本ハンズオンは BusyBox が極小サイズ、パワー、移植性²¹⁾、高度な安定性を兼ね備えた秀逸なユーティリティであることを実感する最初の機会を提供しうるだろう。

残念ながら、粉末構造解析パッケージ EXPO2014 をインストーラーに含めるのは断念せざるを得なかった。使用希望者は登録する必要がある上、民間企業ユーザーは有償のためである。唯一の粉末回折用直接法プログラムなので、時間さえ許せば実演したい（5.11 参照）。

2 ハンズオン用ドキュメンテーション

2.1 本チュートリアルの目的と読み方

上記のように、ハンズオン用プログラムはかなり多く、しかも目まぐるしく変わる。そこで実習の円滑な進行を図るとともに、その内容に遺漏のないように Windows 上での操作手順を以下に逐一記述しておく。料理のレシピに相当する。随所で Evernote の公開ノートとブログエントリーへのリンクを張っていることから、圧倒的な量の情報を提供できる。また一部の機能、すなわち xml2bgr, listPPP, combines, ListReplace, sda.command, ffe2ins のマニュアルも兼ねている。参加者が後日、自分の PC に配付プログラムをインストールして復習する際の一助となれば幸甚である。

以後、本チュートリアルでは次の表記

- 「...」：プルダウンメニュー（> は階層同士の区切り）
- “...”：ダイアログやメニュー中の設定・チェック項目、質問、一般の文字列
- [...]：ボタン
- ‘...’：ファイル中の文字列
- ボールド書体のアルファベット：マクロ（たとえば RIETAN）
- ...：キートップ

を採用するものと約束する。

ほとんどの RIETAN-FP の入出力テキストファイルは、その名前から絶対パスとピリオド+拡張子を除くと、同一の文字列（たとえば Fapatite.ins の場合 ‘Fapatite’）となる。以後、慣例に従い、その文字列をメタ構文変数 “hoge” で代表させることにする。

20) 2017 年度までは、シェルスクリプトでなくバッチファイル（Windows 用 UNIX コマンドを含む）を起動していた。非力かつ時代遅れなコマンドプロンプトを追放したことの意義は計り知れない。

21) BusyBox と macOS の bash は互換性がかなり高く、既存の macOS 用シェルスクリプト *.command は短期間で Windows に移植できた。

2.2 併読すべき文書と解説

本文書では、1.2 で列挙した自作・外部ソフトウェアの詳細については詳述しない。必要に応じて「粉末 X 線解析の実際」[19]と RIETAN_VENUS¥documents フォルダ中のマニュアル、とくに Readme_Win.pdf, Readme_macros.pdf, RIETAN-FP_manual.pdf²²⁾を併読することを推奨する。X 線構造解析の原理や結晶構造の対称性については文献[20]で学ぶといいだろう。

本チュートリアルと「[まてりあ](#)」掲載の入門講座[1-3]のタイトルがいずれも「RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムによる粉末構造解析」となっているのは、互いの補完と融合を意識しつつ両者を執筆したためである。その結果、同入門講座は単なる連載記事を超越した存在となり、実戦を通じて粉末回折を学ぶのに貢献しうるまでに至った。RIETAN-FP・VENUS システムの全体像を把握するには、同講座の併読が望ましい。

3 RIETAN-FP 用入力ファイルの記述法

3.1 Tink の文法

RIETAN-FP 用標準入力ファイル hoge.ins は配付ファイルに同梱されている各種ひな形ファイルを元に、独自の文法に則って作成する。ひな型ファイルは RIETAN-FP のバージョンアップとともに変更される可能性があるので、常に最新版に添付されているファイルを書き換えて使うべきである。

ここで図 1 にまとめた主要構文を簡単に説明しておく。

1. (1)~(5) 注釈の書き方。注釈抜きの代入文、すなわち「変数名 = 値」だけの場合、常に変数名と値が読み込まれ、値だけが一時テキストファイルに出力される。
2. If ブロック。If あるいは if の後ろには論理式を二つまで置ける。二つの場合は and か or でつなぐ。
3. Select ブロック。‘case’の後ろには、‘1, 3’ (1 または 3) や ‘1-3’ (1 から 3、すなわち 1, 2, 3) というように最大二つまでの整数を置く。‘case default’ はどの case にも該当しない場合を意味する。
4. Go to 文²³⁾。無条件ジャンプ。
5. If・Select ブロックのネスティング (図 2) は二階層まで許される²⁴⁾。
6. 回折強度を計算するためのパラメーター A(I) は先頭にラベルを置いた後、一つ以上のスペースで区切りながら入力し、最後にそれらのパラメーターに対する精密化の指標 ID(I) (=1: 精密化、=0: 固定、=2: 線形制約条件付き) をスペース抜きで入力する。特定ラベルに属するデータが二行以上にわたっても差し支えない。
7. 各結晶学的サイトについてはサイト名をラベルとし、‘/’ + 純粋または仮想的な化学種の名前をスペースをはさまずに付ける (図 3)。たとえばフッ素アパタイトの O1 サイトの場合、

22) 末尾に「多目的パターンフィッティング・システム RIETAN-FP の新機能について」という和文文書を含んでいる。

RIETAN-2000 を RIETAN-FP に改名した後、新機能を追加するたびに書き足していったドキュメントである。

23) ‘*Destination’ はジャンプの行き先であり、実際には ‘Destination’ を 任意の文字列に置き換えて使う。

24) 二階層までに留めたのは、条件分岐が理解しにくくなるためである。

注釈

- (1) # 注釈
- (2) ! 注釈 (しおり用)
- (2) 注釈 {
- (3) } 注釈
- (4) NMODE = 値: 注釈 (「NMODE = 値」と同じ. 変数名と値を入力)
- (5) NMODE = 値! 注釈 (行全体がコメントとなる)

If ブロック

```
If NMODE = 0 then
  . . .
else if NMODE = 1 then
  . . .
else
  . . .
end if
```

Select ブロック

```
Select case NMODE
case 0
  . . .
case 1
  . . .
case default
  . . .
end select
```

Go to 文

```
Go to *Destination
*Destination
```

図1 Tink 互換の注釈、If ブロック、Select ブロック、Go to 文。
便宜上、変数名を NMODE で代表させている。If 構文、Select
構文、Goto 文とその行き先はエディターにおける構文カラーリ
ングの対象となる。

```
If NMODE = 4 then
# Initial values of multiplicity X |Fc|**2 are
NSFF = 0: estimated according to the Wilson statistics.
NSFF = 1! read in from hoge.ffi.
NSFF = 2! all set at 100.0.

Select case NSFF
case 1
  NCONST = 0: |Fc|s are varied during least-squares fitting.
  NCONST = 1! |Fc|s remain constant during least-squares fitting.
case default
  INCMULT = 0: The integrated intensity is regarded as |F|**2.
  INCMULT = 1! The integrated intensity is regarded as m*|F|**2.

  CHGPC = 1.0: Cut-off is at first set at CHGPC*PC.
end select
end if
```

図2 If ブロックに Select ブロックが入れ子になった If・Select ブロック
の例。NMODE = 4 ならば、INCMULT と CHGPC が入力される。

01/0- 1.0 0.324174 0.485349 0.25 0.744733 01101

と記述する。この場合、サイト名/化学種名 (01/0-) の後ろに占有率 g 、分率座標 (x, y, z)、等
方性原子変位パラメーター B 、ID(I) ($I=1-5$) が続く²⁵⁾。

25) 異方性原子変位パラメーターを精密化する場合は、 B が6つの β_{ij} に変わり、ID(I) ($I=1-10$) が続く。

```

# Lattice parameters, a, b, c, alpha, beta, & gamma.
# Overall isotropic atomic displacement parameter, Q.
CELLQ 9.36903 9.36903 6.88384 90.0 90.0 120.0 0.0 1010000

# Label/(chemical species name), occupancy (g) , fractional coordinates
# (x,y,z), isotropic atomic displacement parameter (B), ID(I)'s.

01/O-      1.0  0.324174  0.485349    0.25      0.744733  01101
02/O-      1.0  0.591772  0.469808    0.25      0.743478  01101
03/O-      1.0  0.339147  0.257266    6.98124E-2  0.835736  01111
P/P        1.0  0.397305  0.367871    0.25      0.552323  01101
Ca1/Ca2+   1.0  0.333333  0.666667    1.33243E-3  0.648404  00011
Ca2/Ca2+   1.0  0.241797 -7.95224E-3  0.25      0.531459  01101
F/F-       1.0  0.0      0.0      0.25      1.42612   00001

```

図3 Faoatite.ins における格子・結晶構造パラメーターの入力部分。

RIETAN-FP の起動直後に hoge.ins は内蔵プリプロセッサ Tink²⁶⁾ によって

- 注釈
- 空行
- If 文、else 文、else if 文、end if 文、Select case 文、case 文、case default 文、end select 文、Go to 文とその行き先などの制御文
- 変数名 =
- フラッグの値に応じてスキップされる行
- データ入力終了を示す '}'

を削除され、解析に必要なデータだけを含む一時テキストファイルに変換される。それらのデータは 80 桁以内に収まっていなければならない。RIETAN-FP は一時ファイルを再入力してから解析に移行する。Tink については、マニュアル RIETAN-FP_manual.pdf 中に詳述した。必要に応じて参照されたい。

3.2 Tink の長所と留意点

このような独特の CUI (Character User Interface) には、単一のテキストファイルさえエディターで開いておけば、ユーザーが手入力すべき全データを見通せるという利点がある。しかも後述のアウトライン解析枠でしおり（ブックマーク）をクリックすれば、瞬時に目的行へジャンプできる。エディターで文字列を検索するという手もある。

Tink のもう一つの利点は変数名、ラベル、注釈を含むテキストファイル中で使われるため、UNIX 系コマンドを駆使したシェルスクリプトによるテキスト処理に適していることである。正規表現 [21]、パイプ、リダイレクトの威力も遺憾なく発揮できる。たとえば RIETAN-FP 実行用スクリプト RIETAN.command、MPF 用 bash スクリプト MPF_multi.command、hoge.lst → hoge.cif 変換用スクリプト lst2cif.command における反射データ出力部分²⁷⁾、多相試料用入力ファイル作成用スクリプト combins.command、逐次リートベルト解析用スクリプト sda.command に目を通せば、そのことがよく理解できよう。

Tink ではマルチバイト文字の注釈を挿入できるが、ファイルを保存するときは EUC-JP エンコー

26) “Peter Pan and Wendy” (J. M. Barrie, 1911) に登場する妖精 Tinker Bell の愛称。妖精の寿命はごく短いことから、瞬時に役割を果たす前処理ルーチンの呼称に相応しいと判断した。

27) 2016 年 1 月 27 日のブログエントリー「[反射リストからデータを抽出して CIF を作成するシェルスクリプト](#)」参照。

ディングで保存しなければならない。NUPDT = 1 に設定して hoge.ins 中の精密化パラメーターを更新する際、日本語が文字化けしないようにするためである。たとえ EUC-JP エンコーディングで hoge.ins を保存しても、日本語の注釈の一部が RIETAN-FP による hoge.ins 更新時に文字化けすることが稀にある。そのような場合は、文字化けする部分を試行錯誤で変えて文字化けを防ぐという対症療法を施さねばならない。

4 インストールと初期設定

4.1 実行環境について

本実習は、64 ビット版 Windows²⁸⁾ を OS とする PC において秀丸エディタが C:\Program Files フォルダー中にインストール済みであることを前提としている。ユーザー登録していないと、登録を促される。32 ビット版秀丸エディタがインストールされている場合は、64 ビット版秀丸エディタのインストールに先立ち、必ずアンインストールしておかねばならない。本実習で使う自作プログラム、gnuplot、Sumatra PDF²⁹⁾ (portable version) は 64 ビット版である。各自がインストールする秀丸エディタも 64 ビット版に統一する必要がある³⁰⁾。

シェアウェアである秀丸エディタを RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境の基盤と決めたきっかけは、L^AT_EX による文書作成の支援環境、祝鳥³¹⁾ (のりてふ) に関する書籍を読んだことである。祝鳥のインストーラーまでネット公開されていることを知り、同様の環境を RIETAN や周辺プログラム用に構築しようと決意した。開発を始めてしばらく経ったら、もう他のフリーソフトウェアに乗り換えられない地点まで突き進んでいた。Windows 用に最適化されており、動作が軽快で、ボタンをクリックするだけで主要マクロが実行でき、頻繁に改良され続けているだけでなく、正規ユーザーとして登録すれば二度とバージョンアップ料金を徴収されないため、他のエディターに乗り換える気がまったく起きないのである。余勢を駆って DV-X α 法計算支援環境を構築するまでに至った。

解析の対象となるファイルの名前には英数字、‘_’ (アンダースコア)、『@』、『-』 (ハイフン) だけを使うと安全である。それらのファイルの絶対パスに含まれるフォルダー名にも同じことが言える。またスペースを含むフォルダー名は避けた方がよい。

15 インチ Retina ディスプレイ (解像度: 2880×1800) を搭載した MacBook Pro で Parallels Desktop + Windows 10 を使う場合は、スクリーンを右クリックして “スクリーン設定” を選び、“テキスト、アプリ、その他の項目のサイズを変更する” で “100% (推奨)” を選ぶ必要がある。さもないと、gnuplot が出力するグラフ中の文字が異常に大きくなってしまう。さらにディスプレイの解像度を 1440×900 (0.5 倍) に落とせば、プロジェクターで画面を正常に映写でき、ツールバー上のボタンなどが適度な大きさになる。

4.2 言語の選択とエクスプローラーの操作

1. Windows に習熟しているかどうかを知るために、普段使っている PC について聞く。macOS のユーザーがどれくらいいるかが把握できる。

28) Windows 7 以降と互換性があるが、将来性があり、セキュリティが強化されている Windows 10 を推奨する。

29) <https://www.sumatrapdfreader.org/free-pdf-reader.html>

30) 32 ビット版では動作チェックしていないためである。

31) <https://www.ms.u-tokyo.ac.jp/~abenori/soft/fortex.html>

2. PC の電源を入れ、パスワードを入力してサインインする。
3. 実習に使用している Windows 機（日本語キーボード）がたまたま英語モードになっていると、キーボードに刻印された文字が入力できなくなる。そういう場合は、コントロールパネルの“言語”または“Language”で“日本語”を選択してから一番上に移動する。
4. スタートボタンを右クリックし、エクスプローラーを表示する³²⁾。
5. エクスプローラーの右上隅の \wedge をクリックし、リボンの表示・非表示を切り換えてみる。
6. [表示] をクリックする。
7. 左端の「ナビゲーション ウィンドウ」で \blacktriangledown を左クリックし、“ナビゲーション ウィンドウ”をチェックする³³⁾。
8. 「ペイン」上で“プレビュー ウィンドウ”と“詳細ウィンドウ”（トグル）を非選択とし、「レイアウト」上で“詳細”を選び、「表示/非表示」の上で“ファイル名拡張子”をチェックする。

4.3 実習用フォルダーの解凍と移動

筆者は 2015 年度以来、本文書に記した実習を年に数回実施しており、その都度、チュートリアルを改訂してきた。実習には Windows あるいは macOS の PC を使う。Windows 用のインストーラーであることを明示するために、配付ファイル名は Win_exercise.zip、インストーラーのフォルダー名は Win_exercise としてある。

1. 今回の実習で使用するすべてのフォルダーとファイルは、サインインしたユーザーのホームフォルダー、すなわち C:\Users\¥(ユーザー名) の下に置かれている。エクスプローラーでホームフォルダーを開く。
2. ホームフォルダーに Win_exercise.zip と Win_exercise フォルダーが存在していたら削除する。
3. Win_exercise.zip をホームフォルダーにコピーする。
4. Win_exercise.zip を右クリックして「すべて展開」を選び、“完了時に展開されたファイルを表示する”のチェックを外し、展開先のフォルダーの絶対パスから最後の“Win_exercise”を削除した後、解凍する³⁴⁾。
5. 念のために生成した Win_exercise フォルダーを右クリックしてプロパティを選び、その置き場所がホームフォルダーであることを確認する。
6. Win_exercise フォルダーが本文書 (Win_exercise.pdf) に加えサブフォルダー cryscal, Dynomia, EDMA, Fox, gnuplot, PyAbstantia, superflip, VESTA, Windows_versions, winplotr_package³⁵⁾ を含んでいることを確認する。
7. 今回の実習で作成するグラフはすべて gnuplot¥bin¥gnuplot.exe によりバッチモードで作画され、pdfcairo ターミナル、すなわち PDF ファイルに出力される。

32) Windows 10 のエクスプローラーを使用する場合の操作を以下に記す。なおエクスプローラーの利便性が今一つなので、筆者は秀丸ファイラー Classic を使っている。GUI が Windows のバージョンに依存せず、表示フォルダーをタブ切り替えできる点が秀逸である。

33) ファイル操作にはホームメニューを使う。

34) “Win_exercise”を削除しないと、そのフォルダーが二重になってしまう。Lhaplus のような圧縮・解凍ソフトをインストール済みの場合は、そちらを使用してもよい。

35) WinPLOTTR はその Web ページ末尾の記述に従い、民間企業の方が今後も使用する場合は作者に直接コンタクトされたい。

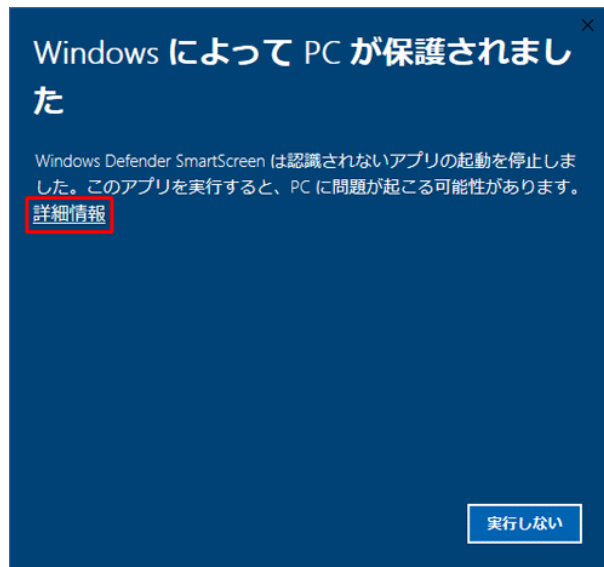


図 4 ダウンロードしたファイルの実行時に表示されることがある SmartScreen の警告ダイアログ。

4.4 インストール

1. 実行中のアプリケーションがあったら、終了しておく。
2. 旧バージョンのプログラムをインストール済みだったら、念のために Windows_versions フォルダ中の Uninstall_RIETAN_VENUS.bat を右クリックして「管理者として実行」を選び、ユーザーアカウント制御³⁶⁾ (User Account Control: UAC) の下で旧バージョンをアンインストールしておく。
3. 同じフォルダ中のハンズオン用インストーラー Install_RIETAN_VENUS.bat を右クリックして「管理者として実行」を選び、ユーザーアカウント制御の下で全プログラムと実行例などを C ドライブにインストールする。上記の警告には同様に対処する。

PC の設定によっては、アンインストール・インストール時に「Windows によって PC が保護されました」という Windows Defender SmartScreen の警告ダイアログ (図 4) が現れることがある。アプリケーションを実行しようとする、アプリケーションの安全性を確認して PC を保護する仕組みである。その際には「詳細情報」をクリックしてから、[実行] をクリックすればよい。

Mac の Parallels Desktop + Windows 仮想環境上で RIETAN-FP・VENUS システムをインストールする際の注意点については、2015 年 3 月 21 日のブログエントリー「[Parallels Desktop 10 + Windows 8.1 における RIETAN-FP・VENUS システムのインストールとアンインストール](#)」を参照されたい。

4.5 インストールされたプログラムと実行例の確認、登録、初期設定

1. C:\Program Files フォルダの中に EDMA, Fox, gnuplot, Hidemaru, RIETAN_VENUS, superflip, VESTA, winplotr_package というサブフォルダが存在することを確認する。
2. 実行例を収めたフォルダ RIETAN_VENUS_examples がユーザーのホームフォルダにコピーされたことを確認する。

36) “このアプリがデバイスに変更を加えることを許可しますか？”という問いに [はい] をクリックする。

3. Hidemaru フォルダーに RIETAN-FP・VENUS 支援環境のプラットフォームとなる秀丸エディタと秀丸マクロの機能を拡張するための 64 ビット版ダイナミックリンクライブラリー [DengakuDLL.dll](#)³⁷⁾ (511 KB) が入っていることを確認する。
4. Hidemaru.exe をタスクバーにドラッグ&ドロップしてピン留めする。以後、秀丸エディタで複数のファイルを開いているときは、マウスのポインタをそのアイコンの上に移動するだけで開いているファイルを選択できるようになる。
5. C:\Program Files\SumatraPDF\SumatraPDF.exe を起動する。
6. 「≡ (左上) > 設定 > 詳細設定」で設定ファイルを開き、'ReuseInstance = true' とする。
7. 「≡ > 設定 > オプション」で“タブを使う”をチェックし、タブの増え過ぎを防ぐために“開かれたファイルを記録する”のチェックを外す。
8. Adobe Acrobat Reader ではオープンされているファイルが排他ロックされる（同名の最新ファイルを入力・表示できない）ため、Sumatra PDF を使用すると説明する。
9. VESTA を実行し、「Edit > Preferences」で“Start-up search for bonds”のチェックを外す³⁸⁾。そう設定した方が本実習に都合がよいためである。
10. VESTA を終了する。
11. RIETAN_VENUS_examples フォルダーをエクスプローラーのお気に入り³⁹⁾にドラッグして登録しておく、以後の実習に都合が良い。

4.6 RIETAN_VENUS フォルダーのチェック

1. RIETAN_VENUS フォルダーの中身を眺めて、どんなファイルやフォルダーが入っているかを簡単に説明する。Dysnomia のプログラムとデータファイルはこのフォルダーにコピーした。
2. Macros フォルダーには RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境用の秀丸マクロ *.mac、Commands フォルダーには bash スクリプトを実行するための bash.exe (4.7.3 参照)、秀丸マクロ内で実行する bash スクリプト *.command、PDF ファイル編集用ユーティリティー [qpdf](#) 一式を収めたフォルダーが入っている。
3. Commands フォルダー中の任意の *.command を右クリックしてプロパティを選んだときに「プログラム」が BusyBox multi-call binary になっていない場合は、[変更] をクリックしてから Commands\bash.exe に関連付けた後、[適用] をクリックする⁴⁰⁾。
4. TeX 関係の bash シェル、すなわち cif2pdf.command, E2J.command, Typeset.command, BibTeX.command, MakeIndex.command では

```
PATH="C:/texlive/2020/bin/win32;C:/texlive/2019/bin/win32;\n
C:/texlive/2018/bin/win32;C:/texlive/2017/bin/win32;${PATH}"
```

というようにパス指定している。TeX Live 2020/2019/2018/2017 以外をインストールしている

37) 64 ビット版 Windows 10 上では 64 ビット版の DengakuDLL.dll を使わないと、秀丸マクロの実行直後に出力ファイルが自動表示されないことがある。

38) ユーザー環境変数 VESTA_PREF で定義したフォルダー中の設定ファイル default.ini に記録されている最大原子間距離を必要に応じて修正すれば、作画・削除すべき結合を調整できる。プロットしたくない結合は最大距離をゼロにしておくといよい。

39) Windows 8.1 以前の呼称。Windows 10 では「クイック アクセス」。

40) 原因は不明だが、秀丸マクロで生成した *.command が BusyBox multi-call binary に関連付けられないことがまれにある。そのような場合も同じ措置をとる。

場合は、年号の部分を変更しなければならない。

5. RIETAN_VENUS¥documents フォルダの中にはソフトウェアのマニュアルなどが置かれている。同フォルダ内の任意の PDF ファイルを右クリックしてプロパティを選んだときに「プログラム」が Sumatra PDF になっていないならば、[変更] をクリックしてから C:¥Program Files¥SumatraPDF¥SumatraPDF.exe に関連付けた後、[適用] をクリックする。こうしておけば、hoge.plot と hoge.gpd から gnuplot が作成した PDF ファイルが自動的に Sumatra PDF で開かれる。
6. **Ctrl**+**W** を押して RIETAN-FP_manual.pdf を閉じる。

4.7 RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境のセットアップと基本機能

4.7.1 実習手順

1. タスクバー上の秀丸エディタのアイコンをクリックして秀丸エディタのウィンドウを表示する。
2. 「その他 > 設定内容の保存/復元⁴¹⁾」で設定内容の保存/復元ダイアログ (図 5) を開き、“設定情報をファイルから復元する”と“現在の設定をリセットしてから復元”をチェックした後、[次へ>>] をクリックする。

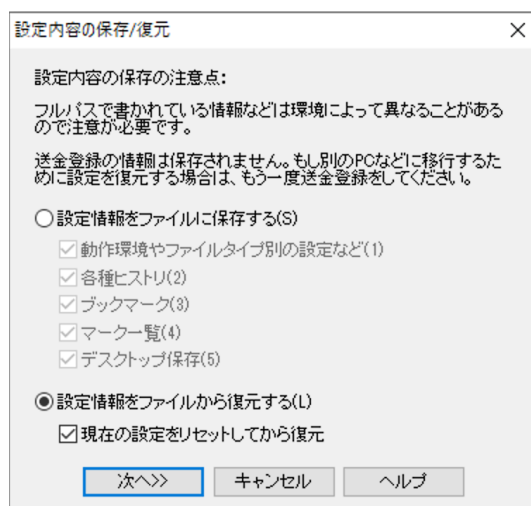


図 5 設定内容の保存/復元ダイアログ。

3. RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境用設定ファイル RIETAN_VENUS¥Macros¥RIETAN_VENUS.hmereg を開くと、それに保存されている設定情報がレジストリに書き戻される。
4. 秀丸エディタヘルプのウィンドウが前面に現れるが、今は参照する必要がないので閉じておく。
5. L^AT_EX 文書組版用マクロ cif2pdf, Typeset, BibTeX, MakeIndex (7.2 参照) を利用する場合は、「その他 > 動作環境 > 関連付け」で拡張子 con, ilg, ref を秀丸エディタに関連付けることを推奨する。それらのマクロでは、プログラムを指定せず open 命令によりテキストファイルを開くためである。

41) **Alt**+**O**+**U** でもよい。Parallels Desktop + Windows の場合は **option**+**O**+**U**。

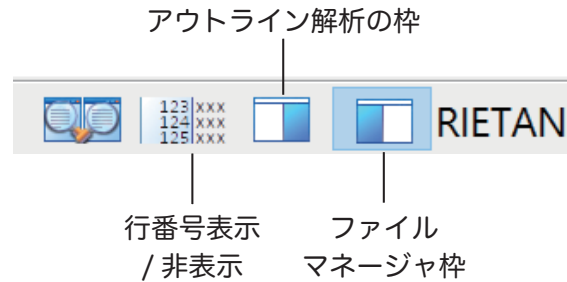


図 6 ツールバーの中心付近に置かれている 5 つのボタン。
ファイルマネージャ枠を表示しているときのスナッ
プショット。

6. 「その他 > 動作環境 > 関連付け」で「スタートメニュー等への登録」をクリックし、“コンテキストメニューの直下に「秀丸エディタで開く」を入れる”をチェックしてから Windows を再起動すると、ファイルを右クリックし「秀丸エディタで開く」を選べるようになる⁴²⁾。
7. RIETAN_VENUS_examples\Fapatite\Fapatite.ins を開き、ツールバー上のボタン「行番号表示/非表示」、[アウトライン解析の枠]、[ファイルマネージャ枠] (図 6) の上にカーソルを移動し、各ボタンの名称を表示してみる。いずれも表示・非表示がトグルになっている。
8. アウトライン解析⁴³⁾ の枠を表示する。最初の文字が「!」であるしおりが行頭のスペース数 (0, 2, 4) に対応した形でツリー表示される (図 7)。ツリーは折りたためる。
9. どれか一つのしおりをクリックすると、当該しおりの行がテキストエリアの中心付近に茶色で表示される。アウトライン解析の枠を消す。
10. 行番号を表示し、消す。
11. ファイルマネージャ枠を表示し、同枠上部で Fapatite フォルダーを選択すると、同フォルダー内のファイルすべてが下部に表示される。
12. テキストファイル、たとえば Fapatite.lst をダブルクリックすると、秀丸エディタでそれを開ける⁴⁴⁾ (図 8)。秀丸エディタ以外のアプリケーション (たとえば VESTA) で開きたいときは、ファイルを右クリックして「プログラムから開く」を選び、プログラムを選択する。
13. ファイルマネージャ枠からシェルスクリプト *.command を実行するには、ファイルを右クリックして「プログラムから開く」を選び、プログラムとして BusyBox multi-call binary (bash.exe) を選ぶ。
14. ファイルマネージャ枠で可能なファイル・フォルダー操作は次の通り。
 - ・ファイルを選択し **Ctrl**+**C**、**Ctrl**+**V** を押して同一フォルダーにコピーする。たとえば Fapatite.ins は Fapatite - のコピー.ins という名でコピーされる。
 - ・ファイルを選択し **Ctrl**+**C** を押した後、他のフォルダーを選択してから **Ctrl**+**V** を押してそのフォルダーにコピーできる。
 - ・ファイルを右クリックして削除する。
 - ・ファイルを右クリックして“切り取り”を選び、他のフォルダーを選択してから **Ctrl**+**V** を押してそのフォルダーに移動する。

42) RIETAN_VENUS.hmereg には記録されない。

43) 特定の記号 (本支援環境の場合「!」) が行頭に存在しているならしおりと解釈する。

44) テキストファイルは秀丸エディタで開けるが、実行形式ファイルのダブルクリックでそれを実行できるわけではない。

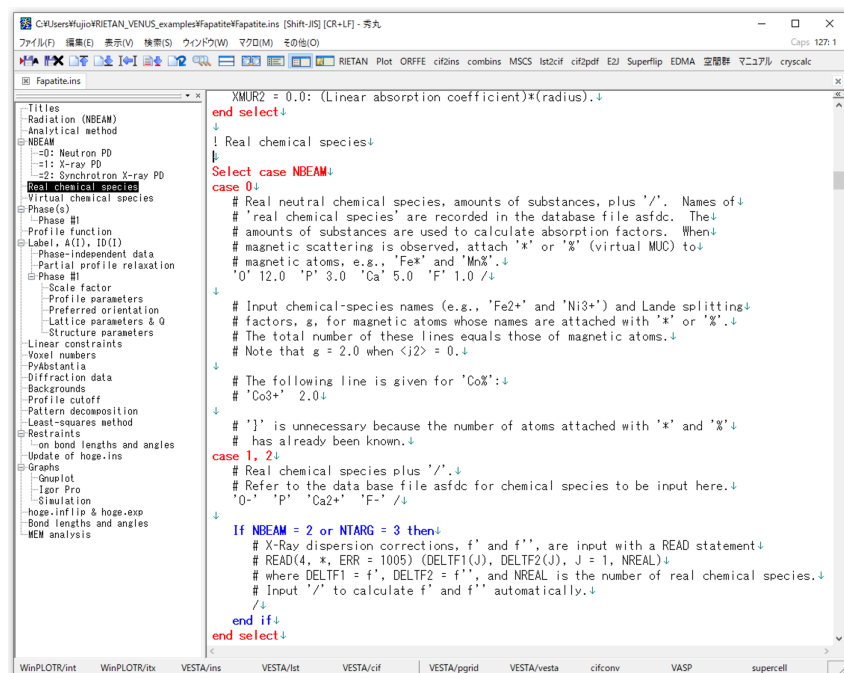


図7 テキストウィンドウの左側にアウトライン解析枠を表示した秀丸エディタで、‘! Real chemical species’ というしおりをクリックしたところ。Select ブロックと If ブロックの構文がそれぞれ赤と青で表示されるのは、強調表示を登録したためである。

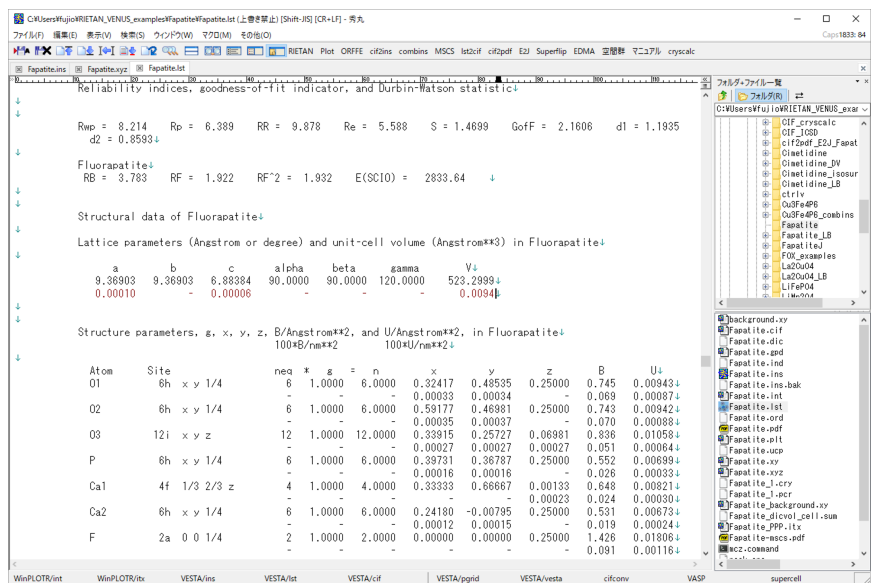


図8 Fapattite.lst を表示しているテキストウィンドウの右側にファイルマネージャ枠を引き出した秀丸エディタ。

- フォルダを右クリックし「開く」を選ぶと、そのフォルダを表示したエクスプローラーのウィンドウが現れる。ファイルを改名する際に利用するとよい。

ファイルマネージャ枠を開いた後、表示しているフォルダ内に変更があると、ファイルマネージャ枠同期マクロ [filemng_sync.mac](#) によりファイル一覧が自動更新される。

15. ファイルマネージャ枠のデフォルト表示は“フォルダ+ファイル一覧”となっているが、▼をクリックして“ヒストリ”を選ぶと、過去に開いたファイルの一覧が現れる。

16. [マニュアル] をクリックして RIETAN-FP_manual.pdf を開く。「≡ > 表示 > ブックマーク」を選んでブックマークを表示する。
17. いくつかの章にジャンプしてみる。末尾に RIETAN-FP に追加した新機能に関する日本語情報が付属していることを指摘する。
18. RIETAN-FP_manual.pdf を閉じる。
19. ファイルマネージャ枠を消す。

4.7.2 支援環境に関する補足

マクロのプルダウンメニューからすべての秀丸マクロを選べるが、比較的使用頻度の高いマクロにはツールバーやステータスバー (F1~F10) 上にボタンが割り当てられており、クリックするだけで秀丸マクロを実行できる。さらに **[shift]** あるいは **[Ctrl]** を押すと、ファンクションキーが他のマクロに切り換えられる⁴⁵⁾。このようなボタンのクリックによるマクロの実行が秀丸エディタの大きな利点である。**[Ctrl]+[E]** を押すと現れるポップアップメニューからもマクロを選べる。

CIF コンバーター cifconv、第一原理計算用マクロ VASP、誘導構造導出用マクロ supercell の詳細については、cifconv_man_Win.pdf と「CIF を出発点とする第一原理計算支援用ユーティリティー」^[22] を参照されたい。

ポップアップ・メニュー (図 9) でも 10 個の秀丸マクロを選択できる。ショートカット用アルファベットが左側に表示されている。xdc は特定元素の X 線分散補正項と質量減衰係数をグラフ化するのに使う (5.4.5)。xml2bgr については 5.3.3 を、R_indices については 5.7 を参照せよ。listPPP は一次プロファイル・パラメーター (Primary Profile Parameter: PPP) の 2θ 依存性を Igor Pro でグラフ化するためのユーティリティーである (5.4.6)。分割プロファイル関数を利用する際、物理的に意味のある PPP に収束したか否かをチェックするのにとりわけ役立つ。

Dysnomia は後述する MPF 解析 (5.12) と異なり、MEM 解析を一回だけに留める MEM/リートベルト解析を実行するのに使う。MADEL はマーデルング・エネルギーと各サイ

トの静電ポテンシャルを計算するためのプログラムであり、イオン間の静電相互作用を見積もれる。DICVOL14 は二分法による指数づけのプログラム DICVOL の最新版である (5.1.3)。Bond valence parameters を選択すると bond valence sum (6 節) を計算するためのパラメーターを収録した CIF、byparm2016.cif を閲覧できる。ffe2ins は個々の幾何学的パラメーターに抑制条件 (restraint) を付加するのに用いる (5.10.3)。C-Tools は DFT コードの入力ファイル作成補助ツールである^[22]。

使い勝手を改善するためキー割り当てやポップアップ・メニューなどを変更する際には、Readme_macros.pdf の付録中の

1. ユーザーメニューへのマクロの登録キー割り当て、
2. マクログループとマクロへのキーの割り当て、

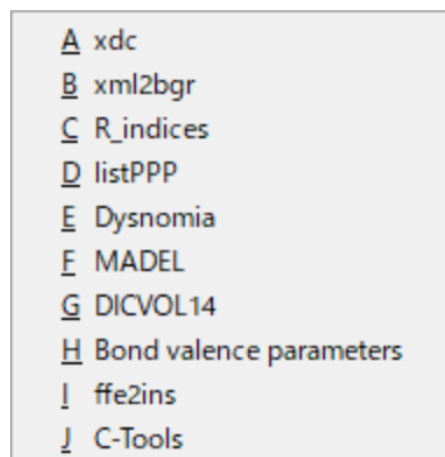


図9 使用頻度が低いマクロを実行するためのポップアップ・メニュー。

45) ただし、Parallels Desktop + Windows 10 では、それぞれ **[control]+[F10]** (または **[control]+[shift]**) と **[shift]+[F10]** (または **[shift]+[control]**) を押さなければならない。二つ目のキーは押さずに叩く (指を離す) こと。

3. キー割り当ての解除、
4. ツールバーにおけるマクロのアイコンの表示

を読むとよい。ポップアップメニューへのマクロの登録については、Evernote の公開ノート「[ポップアップメニューにマクロを登録する](#)」も参考になる。RIETAN や Plot のような頻繁に実行するマクロにはショートカットを割り当てておくとし便性が高まろう。

しおりは「その他 > ファイルタイプ別の設定 > ファイルタイプの設定」で拡張子を指定した後、設定の対象として「アウトライン」を選んで「アウトライン解析の枠」をチェックし、さらに「アウトライン」の下「解析」を選んで定義する。必要に応じて既存の設定を変更し、新たな設定を追加することによって自分の環境用にカスタマイズすれば、利便性が一層高まる。

上述のように、hoge.ins がカレントファイルの場合はスペースを除く先頭文字が「!」の注釈行をしおりとみなす。さらに RIETAN-FP・VENUS システムの入出力ファイルのうち、拡張子が lst (RIETAN-FP), dst (ORFFE), cif (lst2cif), inflip (RIETAN-FP) のテキストファイル⁴⁶⁾でも、アウトライン解析枠でしおりが見られる。ただし「!」の位置で段付けをコントロールできる hoge.ins と異なり、しおりは階層化されない。

4.7.3 BusyBox — 圧縮の極致

秀丸マクロから実行されるシェルスクリプト RIETAN_VENUS¥Commands¥*.command では grep, sed, awk に代表される UNIX コマンドを駆使しており、bash シェルによるテキスト処理のテクニックを学ぶのにも役立つ。

これらの UNIX コマンドは UNIX シェル RIETAN_VENUS¥Commands¥bash.exe に内包されている。Windows 用 RIETAN-FP・VENUS システムでは、bash スクリプトを実行するためのバックエンドとして bash.exe を利用している。bash.exe は 64 ビット組み込み UNIX プログラム busybox64.exe を改名したものに他ならない。その bash.exe (別名 BusyBox multi-call binary) に bash スクリプトを関連付けるだけで、[Windows 用 BusyBox の Web サイト](#)中の画面キャプチャーに表示されている全 UNIX アプレット (コマンド) を bash スクリプト中で使えるようになる。

bash.exe のダブルクリックにより現れる bash ウィンドウ⁴⁷⁾や bash.exe に関連付けられた bash スクリプトでは、上記のアプレットがパスを通さずに実行できる⁴⁸⁾。BusyBox が内包する bash の実体は POSIX 互換の小型シェル ash に過ぎないものの、UNIX 用の bash スクリプトは「シェルスクリプト基本リファレンス」[23]を参照すれば、わずかな変更で BusyBox の bash 用に書き換えられる。このような利便性の高さは bash.exe のサイズが 700 KB 足らずであることを考慮すると、驚嘆に値する。さらに、bash.exe は Windows 10 限定の Windows Subsystem for Linux (WSL) と異なり、Windows 7 以降の OS でインストール作業なしに使える。Windows 用 BusyBox の詳細については、Evernote の公開ノート「[Windows 用 BusyBox について](#)」を参照せよ⁴⁹⁾。

たとえば RIETAN-FP 実行用の秀丸マクロ RIETAN.mac では、

```
runsync2 "%C:¥¥Program Files¥¥RIETAN_VENUS¥¥Commands¥¥bash¥"
¥"C:¥¥Program Files¥¥RIETAN_VENUS¥¥Commands¥¥RIETAN.command¥"
```

46) カッコ内はそれぞれのファイルを出力するプログラムを意味する。hoge.inflip は superflip 用入力ファイルである。

47) 窓の名前は C:¥Program Files¥RIETAN_VENUS¥Commands¥bash.exe となっている。

48) コマンドの記述法については、<https://busybox.net/downloads/BusyBox.html> を参照せよ。bash ウィンドウでコマンド名 --help と入力するという手もある。

49) Shift_JIS のダメ文字 (「ソ噂欺圭構蚤十申筆貼能表暴予禄免饅」など) を sed により置換する技まで記載してある。

```
¥"" + dllfuncstr("GSUB", filename2, "¥¥", "/", -1) + "¥"";
```

というように bash スクリプト RIETAN.command を引数として bash.exe を実行する。メタ文字“¥”は“¥”でエスケープし、田楽 DLL の関数 `dllfuncstr(...)` では bash スクリプトに絶対パスを渡すために絶対パス中の“¥”を“/”で置換する。RIETAN.command の引数は絶対パス付きのカレントファイル（秀丸エディタの前面で表示されているファイル）の名前である。すると bash ウィンドウが現れ、その中で RIETAN.command が動き出し、標準出力がウィンドウ内に表示される。bash ウィンドウのサイズ、位置、フォントサイズなどは bash.exe をダブルクリックして bash ウィンドウを開き、左上のアイコンをクリックして「プロパティ」を選んでから設定する。

Python スクリプト中で bash スクリプトを実行する場合も、絶対パス付きの *.command を引数とする。近年、絶大な人気を誇っている Python との連携はシェルスクリプトに新たな付加価値を与えるだろう。

5 RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムの実行

5.1 WinPLOTTR によるピークサーチと指数付け

WinPLOTTR [6] は粉末回折データを解析するための Windows 用グラフィックツールである。WinPLOTTR については Evernote の公開ノート「[RIETAN-FP と WinPLOTTR との連携](#)」に詳述したので、必要に応じて参照せよ。

5.1.1 Fapatite.int の処理

1. 秀丸エディタで Fapatite.ins を表示している状態で [WinPLOTTR/int] (F1) をクリックし、WinPLOTTR で回折パターンを表示する。
2. カーソルの位置に応じて 2Th (2θ)、d (格子面間隔)、Y (回折強度) の値がリアルタイムで変わることを指摘する。
3. 「Points Selection > Automatic peak search」を選ぶ。比較的弱い反射を検出するため “Peak threshold” を 0.01 に減らし、“Search Cu Ka1/Ka2 doublets” をチェックしてから [OK] をクリックする。
4. “81 peaks have been found” というメッセージが出力され、Automatic peak search results のウィンドウが（背後に）現れる。
5. 「Points Selection > Save as ... > Save points for DICVOL06」を選ぶ。Title を Fluorapatite とし、結晶系として hexagonal をチェックしてから [OK] を 2 回クリックして DICVOL 用入力ファイル Fapatite.dic を保存してから、[いいえ] と [はい] を順番にクリックして DICVOL06 を実行する (図 10)。引き続き [OK] と [Kenavo⁵⁰⁾] を順番にクリックする。
6. 秀丸エディタのファイルマネージャ枠を表示し、計算結果の出力ファイル Fapatite.ind を開き、反射の回折指数 hkl ⁵¹⁾、 d と 2θ の観測値と計算値を確認する。線形最小二乗法で精密化した六方晶系の格子定数 a と c は後にリートベルト解析を実行する際、初期値に用いる。
7. WinPLOTTR に戻り、「File > Reset」で入力・処理済みのデータを消去する。

50) ブルターニュ地方の言語であるブルトン語で「さようなら」を意味する。

51) ブラッグ反射の指数 hkl を (hkl) と誤記するのは、結晶学に疎い人にありがちなミスである。これについては 2013 年 5 月 1 日のブログエントリー「[格子面と反射の表記法について](#)」を参照せよ。

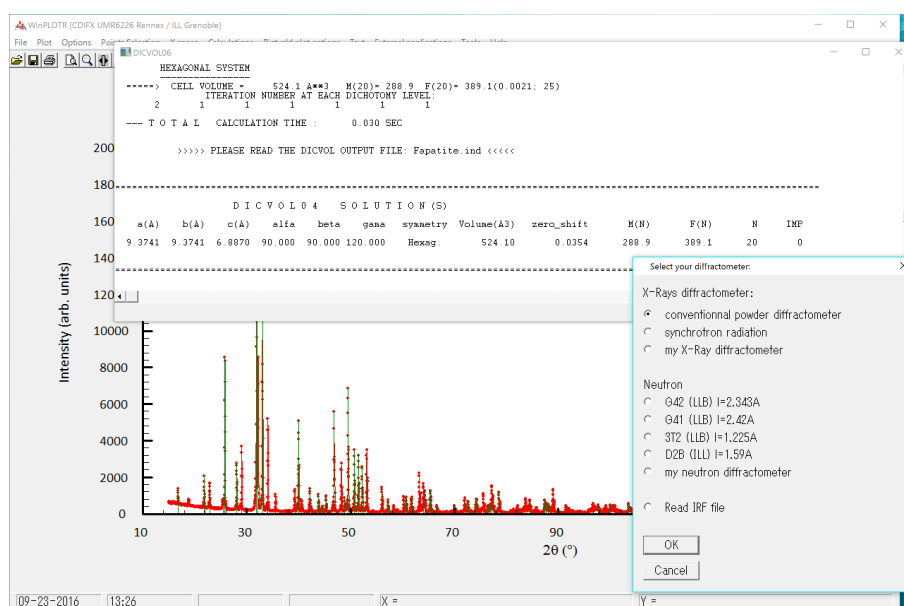


図 10 WinPLOTR で、フッ素アパタイトの粉末 X 線データからピーク位置を求め、内蔵の DICVOL06 で、指数づけしたところ。

- 「Tools > Space groups info」でフッ素アパタイトの空間群 $P6_3/m$ の番号 (176) を入力し、空間群に関する情報を表示するウィンドウが現れることを説明する⁵²⁾。
- 「Tools > hkl list generation」で格子定数、波長、 $2\theta_{\min}$ 、 $2\theta_{\max}$ 、空間群を入力すると、 hkl , 多重度 m , d , 2θ などを表示するウィンドウが生成する。

リートベルト解析やパターン分解では格子定数の初期値がとりわけ収束し易さを左右する。初期値が真値から離れていると、観測プロファイルに対する計算プロファイルのフィットが悪化し、解が発散したり偽の極値に落ち込みかねない。分解能の高い回折データでは、そういう傾向がなおさら顕著になる。急がば回れで、あらかじめ指数づけプログラムでピーク位置から格子定数を精密化しておくことを推奨する。とくに $\text{Cu K}\alpha$ 特性 X 線で測定した強度データの場合 $K\alpha_1$ ピークの位置が求めにくいので、指数づけが役立つ。

5.1.2 反射の追加

ピークサーチで一部の反射が検出できなかったならば、次の操作で追加する。

- 2Th を見ながら、検出されなかった反射の近傍の 2θ 範囲をマウスドラッグで拡大表示する。「Points Selection > Add peaks/background points」を選ぶと追加モード入りし、+のカーソルが現れる⁵³⁾。そのカーソルを移動し、検出に失敗した反射を左クリックで追加する。
- 反射の追加が終わったら、ウィンドウ内で右クリックして追加した反射を確定すると、追加モードから脱け、+のカーソルが見えなくなる。拡大表示のまま「Points Selection > Add (or Remove) peaks/background points」を選んで反射やバックグラウンドの追加・削除を続行できるが、さらにもう一回右クリックすると回折パターン全体の表示に戻る。

52) WinPLOTRでは、サイズの小さいウィンドウがメインウィンドウの背後に隠れ、現れないと誤解することがある。

53) +のカーソルが見えている状態では回折パターンの拡大・縮小はできない。

5.1.3 DICVOL14 について

DICVOL06 の代わりにそのアップグレード版 DICVOL14 を使うこともできる。WinPLOTTR で DICVOL06 用入力ファイル hoge.dic をカレントフォルダーに出力してから秀丸エディタに戻り、**[Ctrl]+[E]** を押してポップアップ・メニューを出した後、“DICVOL14”を選ぶ。上述のように計算結果は hoge.ind に出力される。DICVOL06 による指数づけが失敗に終わったら、試してみるとよい。DICVOL14 の実行形式プログラム DICVOL14.exe は C:\Program Files\winplotr_package フォルダーに入っている。

[DICVOL14 に関する論文 \[5\]](#) は以前、オープンアクセスとなっており、Windows 用 DICVOL14 のアーカイブファイルへのリンクも含まれていた。dicvol14.exe はそこから入手した。

5.2 WinPLOTTR によるバックグラウンドの見積もり

5.2.1 バックグラウンドの決定と hoge.bgr への出力

1. 秀丸エディタで [WinPLOTTR/int] (F1) をクリックして、回折強度を再表示する。「Points Selection > Automatic background」を選び、[OK] をクリックする。25°～42° の 2θ 範囲をマウスドラッグで拡大表示する。
2. バックグラウンド強度を表す緑の丸が大きすぎると感じたら、Evernote のノート「[RIETAN-FP と WinPLOTTR との連携](#)」中の 13 節を参照してサイズを変更する。
3. 33.4° 付近のバックグラウンドは明らかに高すぎる (図 11)。その点を削除するには、マウスの左ボタンを押しながらドラッグしてパターンの一部をさらに拡大表示し、「Points Selection > Remove peaks/background points」を選択し、不要な点の上で左クリックする。削除が終わったらウィンドウ内で右クリックすると、削除モードから脱け+のカーソルが見えなくなる。
4. バックグラウンドを追加するには「Points Selection > Add peaks/background points」を選び、適切と思われる位置で左クリックする。
5. バックグラウンドの追加が終わったら、ウィンドウ内で右クリックして追加バックグラウンドを確定すると、+のカーソルが見えなくなる。さらにもう一回右クリックするとパターン全体の表示に戻る。
6. こうして決定した離散点のバックグラウンド強度をファイルに保存するには、「Points Selection > SaVe background points」⁵⁴⁾ を選ぶ。“Save background points ?” に対し [はい] をクリックし、RIETAN_VENUS_examples\Fapatite\Fapatite.bgr を保存する⁵⁵⁾。
7. 秀丸エディタのファイルマネージャ枠で Fapatite.bgr をダブルクリックし、眺めてみる。Fapatite.bgr がファイルマネージャ枠に表示されないときは、フォルダー一覧ペインで Fapatite を左クリックすればよい。
8. WinPLOTTR を終了する。

バックグラウンドを削除や追加した後、右クリックして削除・追加モードから抜けると、バックグラウンドのウィンドウに反映される⁵⁶⁾。その内容は秀丸エディタのウィンドウにコピー・ペーストできる。カレントフォルダーに既存の hoge.bgr があっても、秀丸エディタで hoge.bgr として重ね書

54) ‘V’ が大文字になっている理由は不明である。

55) カレントフォルダーに Fapatite.bgr がすでに存在する場合は、既存データの後ろに新ブロックが追加される。バックグラウンドのウィンドウはそのまま残るが、バックグラウンドは表示されなくなる。

56) 同時にマーカーのサイズは元通りになってしまう。

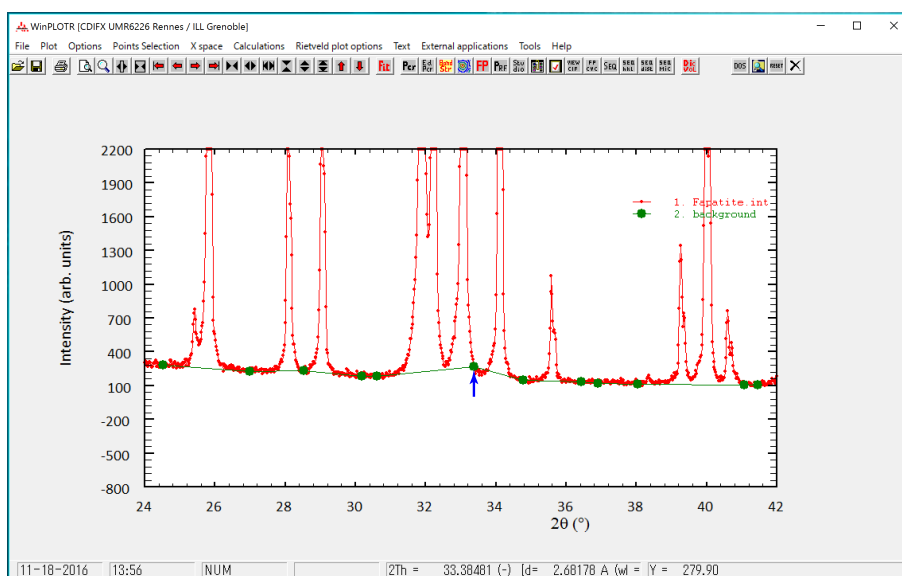


図 11 フッ素アパタイトの粉末 X 線回折データを入力し、バックグラウンドを推定・表示したところ。青い矢印の先のバックグラウンドを削除し、再指定する。

きすれば、単一ブロックの hoge.bgr が得られる。

FOX でバックグラウンドのオブジェクトを作り、hoge.bgr を import すると、グラフ表示できる。バックグラウンドの点数は変えられないが、値は変えられる。点数を変えるときは、hoge.bgr を秀丸エディタで編集した後、同一のオブジェクトで import し直す。

5.2.2 hoge.bgr の hoge.bkg への変換

一般にデバイーシェラー光学系やダイヤモンド・アンビルで測定したデータや無定形物質を含む試料のデータでは、バックグラウンドが高まり、しかも複雑にうねるのが常である。しかも高角領域では反射が混み合う上、熱散漫散乱⁵⁷⁾ (Thermal Diffuse Scattering: TDS) が顕著になるため、バックグラウンドのレベルが不明瞭になる傾向がある。バックグラウンド・ファイル hoge.bkg を用意し、しかも複合バックグラウンド関数を用するのがバックグラウンドを適切に表現するのに役立つ。離散点のバックグラウンドを含む hoge.xml または hoge.bgr をカレントフォルダーに保存しておけば、

1. hoge.ins 中で NRANGE = 2 または 3 と設定されている。
2. 全観測点のバックグラウンド強度を記録したファイル hoge.bkg がカレントフォルダーに存在しない。
3. (a) FOX が出力した hoge.xml あるいは (b) xml2bgr により hoge.xml から変換した hoge.bgr がカレントフォルダーに存在する。

という 3 条件がすべて成立する場合に限り、RIETAN-FP は hoge.bgr 中の離散バックグラウンド強度を補間することにより hoge.bkg (全回折点のバックグラウンド強度を記録したファイル) を自動的に作成する。リートベルト解析結果 (たとえば等方性原子変位パラメーター B) が合理的な値になるように hoge.bgr 中のバックグラウンド強度を調節するのも、時には有効だろう。複合バックグラウンド関数を使う場合、 R_{wp} が精密化するバックグラウンド・パラメーターの数に応じてどのよ

⁵⁷⁾ 熱散漫散乱の強度は d^2 に反比例する。

うに変化するかを調べて直交多項式の次数を決めるといいかもしれない。

5.3 バックグラウンドの見積もり、ピークサーチ、指数付け、空間群の探索

FOX [6] は粉末回折データからレプリカ交換法 (parallel tempering) あるいは焼きなまし法 (simulated annealing) により未知構造を解析するための直接空間法プログラムである。本実習では cimetidine の構造モデル構築 (5.10.1 参照) に FOX を使うが、FOX は WinPLOTR と同様に、粉末回折データを解析するための前処理グラフィックツールとしてもすこぶる役立つ。5.1 や 5.2 と重複することになるが、パターン分解やリートベルト解析に先だつデータ処理、すなわちバックグラウンドの推定、ピークサーチ、指数づけへの応用を以下に述べておく。

5.3.1 FOX の初期設定

1. FOX をタスクバーに登録する。
2. タスクバー上の FOX をクリックし、“About Fox” のウィンドウで [OK] をクリックする。
3. 「Preferences > Preferences」を選び、次の項目をチェックまたはアンチェックする⁵⁸⁾。

- ☒ Crystal:Default-dispay atom names in 3D view
- ☒ Crystal:Default-use Dynamical Occupancy Correction
- ☒ FOX:CIF import: automatically convert to molecules
- ☒ FOX:CIF import: only one scattering power per element
- ☐ FOX:Use compressed file format (.xml.gz)
- ☐ FOX:Use compressed file format (.xmlgz)
- ☒ FOX:Enables tooltips
- ☒ PowderPattern:Automatically open powder pattern graph

4. [OK] をクリックする。

5.3.2 hoge.xy の処理と hoge.xml の保存

1. **[Ctrl]+[N]**⁵⁹⁾ を押し、“Crystal” の後ろに物質名（この場合 “Fluorapatite”）を入力する。
2. 「Objects > New PowderPattern」を選び、“PowderPattern” の後ろに “Fluorapatite” を入力する。後に、これがグラフのタイトルとなる。
3. [Data] をクリックし、“Import 2Theta-Obs Pattern” を選んで XY 形式の強度ファイル RIETAN_VENUS_examples/Fapatite/Fapatite.xy を開く。Fapatite.xy は一般形式ファイル Fapatite.int から最初の 2 行を削除したものに相当する。
4. “Fluorapatite” をタイトルとするグラフが現れる⁶⁰⁾。適当なサイズに拡大する。青い実線は観測強度、赤い実線は計算強度（この段階ではゼロ）、灰色の実線は χ^2 の累積値を示す。カーソル位置の 2θ とカウントが最下部にリアルタイム表示される。グラフ上での左ダブルクリックで

58) FOX の開発途上版には、それを使い始めてからしばらくは Preferences の項目が一部欠落し、使い込んでいくにつれて項目が増えていくという不具合（仕様？）がある。たとえば 3D display を表示したら、Preferences に “Crystal:3D fade distance” が現れる。全項目が表示されるようになるまでは、気長に待つしかない。

59) 「Objects > New Crystal」のショートカット。

60) 前面のウィンドウの背後に隠れているかもしれない。そうでなかったら「Objects > New Crystal」を選ぶ。

全パターン表示に復帰する。

5. 何かのパラメーターを変更した場合は、グラフ上で右クリックし “Update” を選ぶ。
6. 左から四つ目のタブ [Phases] をクリックし、“Add Crystalline Phase” を選ぶ。“Crystal:Fluorapatite” が選択された状態になっている。[OK] をクリックする。
7. [Phases] をクリックし、“Add Background (Bayesean, automatic)” を選ぶ。David と Sivia (2001) が提案したベイズ推定アルゴリズムによりバックグラウンドを見積もる。バックグラウンド点数を入力する。この場合は 20 のままでいいが、バックグラウンドが複雑な場合は 30~40 に増やす。[OK] をクリックするとグラフ中の赤線がバックグラウンドまで上昇し、FOX のダイアログボックスの下方にバックグラウンドの表が現れる。
8. [Radiation] をクリックし、“X-Ray Tube Cu Ka12” を選ぶ。ただし FOX では Cu $K\alpha$ 特性 X 線の “Wavelength” を 1.539 に変えてから を押さないと、指数づけで求めた格子定数が $a = 9.386 \text{ \AA}$, $c = 6.897 \text{ \AA}$ という大き過ぎる値になってしまう⁶¹⁾。1.539 を入力しただけでは、その値に更新したとみなされないことに注意せよ。
9. 粉末回折パターン上で右クリックし “Find peaks” を選ぶと、指数づけに使う低角反射 20 本の #番号、 2θ 、 d が現れる。グラフを右クリックして “Hide peaks” と “Show peaks” を選ぶことにより非表示・表示を切り換えられる。バックグラウンドを引いた強度が赤い実線で表示される。
10. グラフ上で右クリックして “Update” を選んでグラフを再表示する。バックグラウンド曲線が復活する。グラフのウィンドウを消してから、「Pattern > Show graph」でも再表示できる。
11. グラフ上で右クリックして “Save peaks” を選ぶと、ピークの $d/\text{\AA}$, $\Delta d/\text{\AA}$, I_0 をファイルに保存できる。
12. マウスの左ドラッグにより $2\theta < 60^\circ$ の領域を拡大する (図 12)。その際、最高の表示強度も調節するが、ドラッグする矩形の下部がグラフからはみ出ないようにする。マウスのスクロールボタンを回すかトラックパッドで二本指を上下になぞれば、左右方向に沿った拡大・縮小が可能で

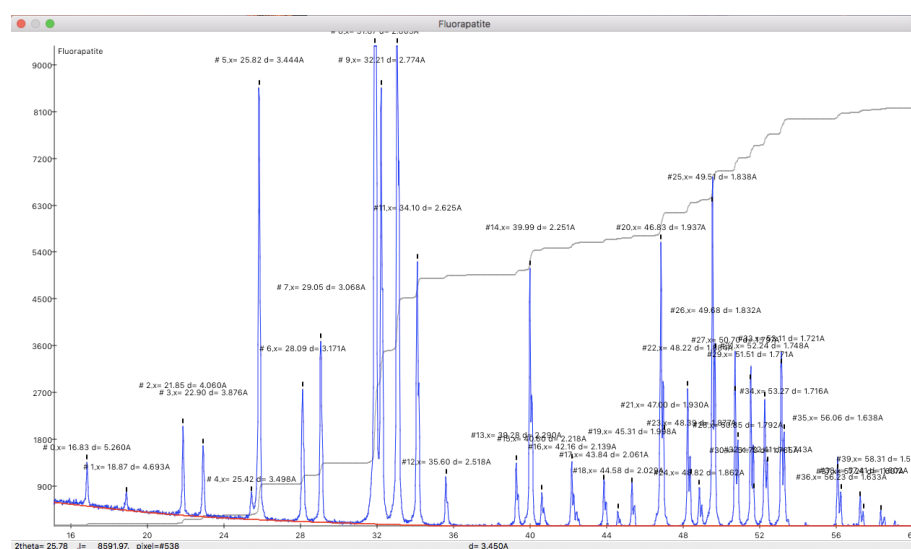


図 12 FOX でフッ素アパタイトの粉末 X 線回折パターンの低角反射 20 本を検出した後、 $2\theta < 60^\circ$ の領域を拡大表示したときのスナップショット。最下部のバーにカーソル位置の 2θ 、カウント、格子面間隔 d が表示される。

61) macOS 版 Fox でも を押す必要がある。

ある。矢印キーを押せばグラフを移動できる。

13. 疑わしいピークは緑の文字（マーク）を右クリックして “Remove peak” を選んで除く。逆に “Add peak” も選べる。ただし、低角領域の 20 本の反射だけが指数づけに使われることに留意せよ。
14. グラフ内で右クリックして “Index !” を選ぶと、Fox cell Explorer のウィンドウが現れる。DICVOL と同様の体積二分アルゴリズム (volume dichotomy algorithm) による指数づけへと移行する。
15. [Advanced] をクリックし、“Hexagonal” をチェックした後、[Find Cell!] をクリックする。最高スコア 28.0 の $a = 9.369 \text{ \AA}$, $c = 6.885 \text{ \AA}$ が正しい解である。
16. 適切な解が求まらないときは、1~3 つの余計なピークを除き、1~3 つのピークを追加した後、再び指数づけを試みる。
17. 正しい格子定数を選択し、[Choose crystal to apply selected cell to] をクリックし “Crystal:Fluorapatite” を選んで [OK] をクリックしてから “Automatic Profile Fitting (Le Bail)” をチェックすると、指数づけに使った 2θ 領域を対象とする Le Bail 解析が始まる。Le Bail 解析で除外された 2θ 領域では赤い実線がゼロになるため、段差が生じる。
18. 収束すると、下方に R_{wp} と GoF が出力される⁶²⁾ (図 13)。
19. [Crystals] をクリックし、精密化された格子定数が表示されていることを確認する。

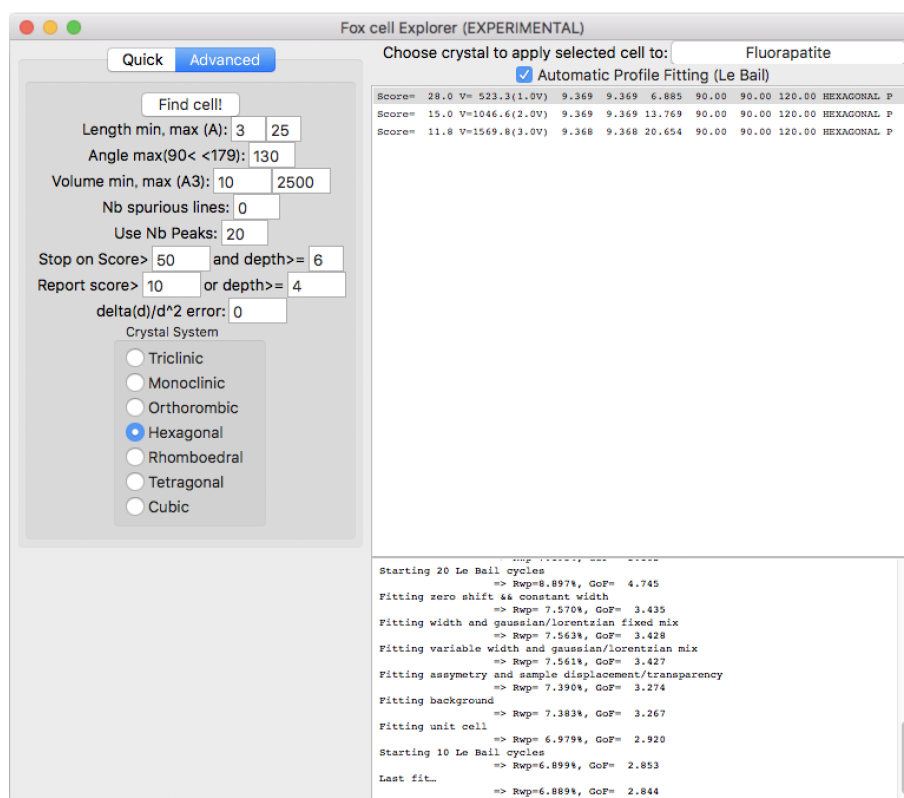


図 13 FOX でフッ素アパタイトの粉末 X 線回折パターンを指数づけした後、20 本の反射を対象に Le Bail 解析を行ったときのスナップショット。

62) “Automatic Profile Fitting (Le Bail)” を再チェックし、Le Bail 解析を繰り返すと、 R_{wp} と GoF が多少改善する可能性がある。最初の Le Bail 解析の結果を再利用するらしい。

20. **Ctrl**+**S**⁶³⁾ を押し、粉末回折データの処理結果を XML 形式のテキストファイル Fapatite.xml として保存する⁶⁴⁾。

一般に、リートベルト解析では格子定数の初期値がとりわけ収束し易さを左右する。初期値が真値から離れていると、観測プロファイルに対する計算プロファイルのフィットが悪化し、解が発散したり偽の極値に落ち込みかねない。分解能の高い回折データでは、そういう傾向がなおさら顕著になる。急がば回れで、あらかじめ指数づけプログラムでピーク位置から格子定数を精密化しておくことを推奨する。

5.3.3 バックグラウンド・ファイル hoge.bgr の作成

RIETAN-FP は hoge.xml を直接入力できるため、この手続きはオプションである。

1. 秀丸エディタに戻って Fapatite.xml を開く。
2. Fapatite.xml に格子定数、零点シフト・パラメーター、放射線（中性子、TOF 中性子、X 線）、*hkl*、積分強度、プロファイル・パラメーター、バックグラウンド、観測強度などが記録されていることを確認する。バックグラウンドは '`<XIntensityList>`' と '`</XIntensityList>`' で囲まれた行に記録されている。
3. **Ctrl**+**E** を押して “xml2bgr” を選ぶ。
4. Fapatite.xml が XY 形式ファイル Fapatite.bgr に変換され、秀丸エディタによりオープンされる。Fapatite.bgr の各行は 2θ とバックグラウンドだけからなっている。
5. **Ctrl**+**Q**⁶⁵⁾ を押して FOX を終了する。

5.3.4 FOX による hoge.bgr の入力とグラフ化

FOX は注釈行のない XY 形式バックグラウンド・ファイル hoge.bgr を入力し、さらにベイズ最適化⁶⁶⁾で改善できる。xml2bgr で作成した hoge.bgr（5.3.3 参照）はその形式をもつ。

1. WinPLOTR で出力した hoge.bgr の場合は、すべての注釈行を削除し、必要なら行末を LF に変更してから保存する。
2. Powder Diffraction タブをクリックしてから「Phases > Add user-supplied Background」を選ぶ。
3. “PowderPatternBackground” の後ろにバックグラウンド・データの名前を入力する。
4. 「Object > Import」で hoge.bgr を入力する⁶⁷⁾。
5. 必要に応じ「Object > Bayesian Optimization」でバックグラウンド強度をベイズ最適化で改良する。

63) 「File > Save」のショートカット。

64) Preferences の項目不足のために XML 形式のテキストファイルとして保存できない場合は、いったん Fapatite.xml.gz あるいは Fapatite.xmlgz として保存した後、Preferences におけるファイル形式項目を 5.3.1 に記した通りにしてから Fapatite.xml として再保存する。

65) 「File > Quit」のショートカット。

66) ブラックボックス関数のパラメータを最適化するアルゴリズム。

67) 残念ながら hoge.xml は読み込めない。xml2bgr を作成したのは、このためである。

5.3.5 空間群の探索

FOX には Le Bail 解析により可能な空間群を列挙する Spacegroup Explorer という秀逸な機能がある。未知構造解析の重要なステップの一つである空間群候補の絞り込みに有効である。

1. Pattern のウィンドウ上で右クリックし、“Fit profile + Le Bail extraction” を選ぶ。
2. [Spacegroup Explorer] をクリックする。
3. [Try all possible spacegroups - Le Bail only] をクリックする。
4. R_{wp} と GoF の良い順番に可能な空間群が出力される。 R_{wp}/GoF が最良の空間群が正しいとは限らないことに注意せよ⁶⁸⁾。

5.4 フッ素アパタイトの粉末 X 線回折データの解析

5.4.1 リートベルト解析、グラフ化、ミクロ構造評価、結晶構造の可視化

1. 秀丸エディタで Fapatite.ins が表示されていることを確認する。
2. 後で Ni の X 線分散⁶⁹⁾ の実数項 f' 、虚数項 f'' 、質量減衰係数 (mass attenuation coefficient) σ_m を波長 (x_1 軸) とフォトン・エネルギー (x_2 軸) に対してプロットするために ‘NPRINT = 2’ とし、150 行目に ‘Ni’ を追加する⁷⁰⁾:

```
'O-' 'P' 'Ca2+' 'F-' 'Ni' /
```

3. 収束の安定化のために、格子定数の初期値を DICVOL06 が出力した Fapatite.ind 中の値に変える⁷¹⁾。
4. [Ctrl]+[S] を押して Fapatite.ins を保存する。
5. [RIETAN] をクリックする。
6. Fapatite.* を表示している状態で [Plot] をクリックし、gnuplot で作画したリートベルト解析結果の観測・計算・差パターン (Fapatite.pdf) を Sumatra PDF で表示する⁷²⁾。
7. 拡大アイコンをクリックして拡大表示し、グラフ全体をドラッグし、縮小アイコンをクリックして縮小表示する。
8. アウトライン解析の枠で Fapatite.lst のしおりを何カ所かクリックして表示してみる。
9. Fapatite.plt 中で 3 行目を ‘LPS = 1’ とする。次に 38~43 行目を選択してから [注釈] ボタン⁷³⁾ をクリックすることにより ‘#set title’ と ‘#set label’ の ‘#’ を削除し、[Ctrl]+[S] を押して Fapatite.plt を保存した後、[Plot] をクリックする。
10. ‘LPS = 1’ への変更により、リートベルト解析結果の観測・計算・差パターンの横軸 (上部) に格子面間隔 d の目盛、数値、ラベル ($d/\text{\AA}$) が付けられる⁷⁴⁾ (図 14)。Gnuplot が出力するすべてのグラフ (PDF ファイル) において、ラベル、数値、タイトルにグラフ向きの sans-serif 系フォントが使われる。

68) FoxManual, p. 44。

69) 俗に言う「異常分散」。

70) 試料に含まれない元素を追加しても実害はない。

71) 数値データは左ダブルクリックで選択できる。

72) pdfcairo ターミナルに出力しているため、余白は自動的に削除され、調節も可能である。

73) トグルになっており、[注釈] をクリックするたびにプリフィクスを削除または挿入できる。

74) set link により 2 軸を対応させるテクニックの好例である。

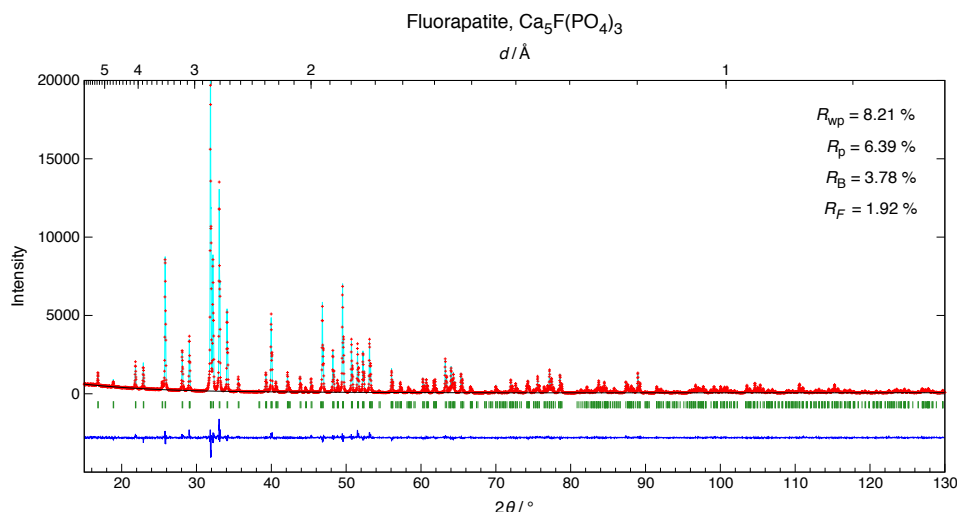


図 14 Gnuplot で描いたフッ素アパタイトの X 線リートベルト解析パターン。

11. グラフを見終わったら **[Ctrl]+[W]** を押して Fapatite.pdf を閉じる。
12. Fapatite.* のタブをクリックしてから **[ORFFE]** をクリックし、Fapatite.dst に全サイトの結合距離 (3.1 Å 以下) が出力されていることを確認する。Ca1・Ca2 サイトの配位数が互いに異なり、Ca2 だけが F と結合していることを指摘する。同一内容の Fapatite.ffe が同一フォルダーに保存されている。
13. 抑制条件付加用の Fapatite.ffe がカレントフォルダーに存在する限り、Fapatite.ffe は更新されない。そこで Fapatite.ffe を削除してから再度 **[ORFFE]** をクリックすると、上記の結合距離から導出した全結合角が Fapatite.dst と Fapatite.ffe 中の原子間距離の後ろに追加される⁷⁵⁾。
14. **[lst2cif]** をクリックして Fapatite.cif を作成し、その中身を説明する。
15. ミクロ歪み (microstrain) ϵ と結晶子サイズ D を決定するためのグラフをプロットするため、**[MSCS]** をクリックする。Halder-Wagner プロット⁷⁶⁾ はほぼ直線に乗っており、異方的なプロファイル広がりが無視できるほど小さいことを示している。見終わったら、**[Ctrl]+[W]** を押して Fapatite-mscs.pdf を閉じておく。
16. 秀丸エディタで Fapatite.lst を表示し、**[VESTA/lst]** をクリックして VESTA に Fapatite.lst を読み込ませることによりフッ素アパタイトの結晶模型を表示する。
17. Objects タブをクリックした後、各サイトの 'L' をチェックしてサイト名を表示する。チェックを外す。
18. 「Edit > Bonds」を選び、**[New]** をクリックする。Search additional atoms recursively..., A1: P, A2: O, Max. length: 1.6 Å, **[Apply]**, **[OK]**。
19. 「Utilities > Geometrical Parameters」を選ぶと、Fapatite.ffe が読み込まれる。Interatomic Distance タブの下でいくつかの結合距離をクリックし、球棒模型中の該当原子が選択状態になることを確認する。同様に Bond Angle タブの下ですべての O-P-O 結合角をクリックし、球棒模型で三つの原子が選択されることを確認する (図 15)。
20. オブジェクトの回転 (矢印アイコンをクリックしてから Tools タブ)。Drag → Animation (Click, Push, Random モード)。Push の時はマウスの左ボタンを押したままにすること。最後

75) 2016 年 3 月 5 日のブログエントリー「[ORFFE による結合角と二面角の計算](#)」参照。

76) 本実習で作画する Halder-Wagner プロットでは、入射 X 線、光学系、試料内部への X 線の浸透などに依存する広がり
の寄与を差し引いていない。

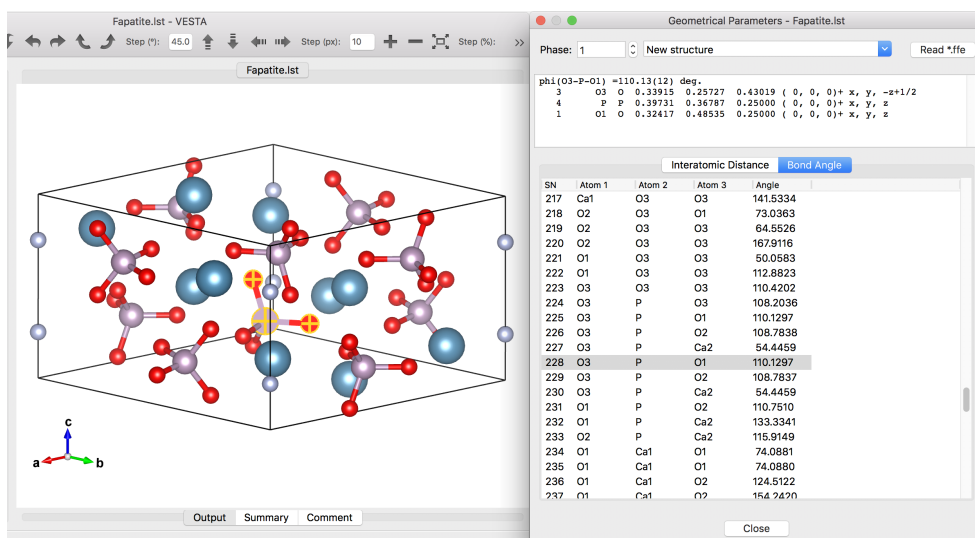


図 15 Bond Angle タブをクリックし、フッ素アパタイトの幾何学的パラメータを ORFFE で計算して得られた結合角 O3-P-O1 が VESTA で表示している結晶模型におけるどの部分に該当するかを選択表示したところ。

に Drag を選ぶ。

21. 拡大・縮小。Style タブをクリックし、“Polyhedral” をチェックする。[Properties] をクリックし、Polyhedra タブで Opacity をリアルタイムで変えてみる。
22. 「Ball-and-stick」をチェックする。[Properties] をクリックし、Atoms タブの「Radius and color」で Ca のサイズを 1.6 に変更する。
23. [Select] をクリックし、**[Shift]** を押しながら複数の原子をクリックして選択し、**[Delete]**⁷⁷⁾ を押して削除する。「Edit > Undo」で復活する。マウスの左ボタンを押しながらドラッグすることにより複数の原子を選択できる。
24. [Boundary] をクリックし、 x, y, z の最大値を 2 に変える。[Properties] をクリックし、“All unit cells” をチェックする。
25. **[Ctrl]+[W]** を押して VESTA の Fapatite.lst ウィンドウを閉じる。

5.4.2 リートベルト解析を始める前に励行すべきこと

リートベルト解析のような非線形最小二乗計算を順調に収束させるには、能う限り真値に近い初期パラメータを入力する必要がある。たとえば、hoge.bkg に記録したバックグラウンド強度は実測バックグラウンドを十分良く表現していなければならないし、線形パラメータである尺度因子でさえオーダーが大体合っていることが望ましい。本質的に重要なのは、格子定数から計算したピーク位置が実測値にかなり近いことである。

図 14 のようなリートベルト解析パターンは、視覚に訴える形で解析の問題点を浮き彫りにする。初期値の適否は NLESQ = 1 (Gauss-Newton 法) かつ NCYCL = 0 (残差二乗和は計算するが、最小二乗計算はスキップする) に設定した後、すべてのパラメータを固定して RIETAN-FP を実行し、リートベルト解析パターンをプロットすることにより容易に知ることができる。人間の目は瞬時にして観測パターンへの計算パターンのフィットの良否、ひいては変更すべきパラメータが何であるか

77) Parallels Desktop あるいは Boot Camp を利用する場合、**[control]+[delete]** または **[fn]+[delete]**。

を察知する能力をもつ。

5.4.3 Gnuplot の更なる活用に向けて

上述のように gnuplot スクリプト・ファイル hoge.plt の一部を修正すれば、gnuplot が出力する PDF ファイルに直接反映される。好みに応じて、線やシンボルの色と線幅、数値、キャプション、タイトルの大きさと位置などを変えることを推奨する。Gnuplot 5 全般について学ぶには文献 [9] を読むとよい。

前述のように hoge.plt では pdfcairo ターミナルを通じてグラフを PDF ファイルとして出力する。pdfcairo を使いこなすには 2016 年 5 月 25 日のブログエントリー「[Gnuplot で pdfcairo ターミナルを使うための手続き](#)」が直接役立つ。gnuplot で直接 PDF ファイルを出力する技術の習得を手助けできる。特殊文字や日本語を出力する方法も詳述されている。

なお、table コマンドで hoge.gpd 中の数値データをファイルに書き出すこともできる（[Web ページ「gnuplot で数値をファイルに書き出す \(table\)」](#)参照）。

5.4.4 裏技で遊ぶ

余興として、フッ素アパタイトのリートベルト解析結果の観測・計算・差パターンに含まれる線やシンボルをももいろクローバー Z（ももクロ）のイメージカラー、すなわち

- 観測強度： 赤
- 計算強度： ピンク
- 観測強度－計算強度： 紫
- ピーク位置： 緑
- バックグラウンド強度： 黄

でプロットしてみる。ピンクと黄色の線をくっきり見せるために背景が白から黒に変わるのに対し、枠、目盛り、数値、ラベル、タイトルは白色で表す。

1. RIETAN_VENUS¥Batch_files フォルダ中の mcz.command を Fapatite フォルダにコピーする⁷⁸⁾。
2. mcz.command をダブルクリックし、Fapatite-mcz.pdf を表示する（図 16）。
3. グラフを見終わったら Fapatite-mcz.pdf は **Ctrl+W** を押して閉じておく。
4. ファイルマネージャ枠で mcz.command をダブルクリックして開き、UNIX 互換のストリーム・エディター sed を拡張正規表現 [21] モードで使用し、後述の E2J.command と同様にその強力な文字列置換機能を活用して色名を置換していることを説明する。
5. 緑の衣装を着ていた有安杏果は 2018 年 1 月にももクロを卒業した。そこで mcz.command 中の "green" を "white" に変えてから保存し、ダブルクリックしてみる。ピーク位置を示す緑の線が白くなる。

78) 時間の節約のために Fapatite フォルダにコピー済みである。

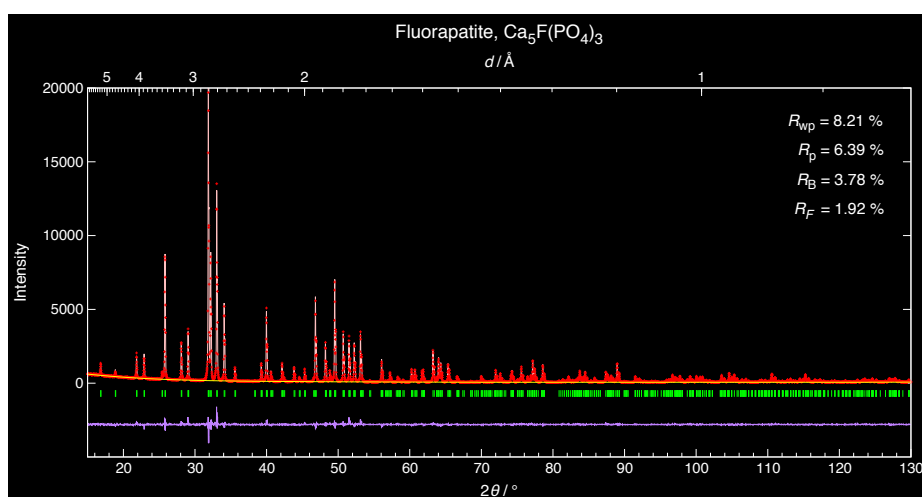


図 16 mcz.command によりプロットしたフッ素アパタイトの X 線リートベルト解析パターン。図 14 の背景、線、文字の色を変更したもの。

5.4.5 Ni の X 線分散補正項と質量減衰係数のグラフ化

hoge.ins で NPRINT = 2 に設定して RIETAN-FP を実行した後、xdc マクロを選択し元素名を指定すると、X 線分散（俗に言う異常分散）の実数項 f' と虚数項 f'' 、質量減衰係数（mass attenuation coefficient） μ_m が波長（フォトン・エネルギー）の関数としてプロットされる。この機能は放射光だけでなく特性 X 線でも使える。hoge.ins において純粋な化学種（pure chemical species）として任意の元素名をダミー入力して当該元素のグラフを描くという裏技も忍ばせた。

1. ツールバー上の秀丸エディタのアイコン上にカーソルを移動し、Fapatite.* のどれかをクリックして秀丸エディタのカレントファイルとする。
2. **[Ctrl]+[E]** を押して “xdc” を選んで ‘Ni’ と入力すると、 f' , f'' の波長（フォトン・エネルギー）依存性のグラフが現れる⁷⁹⁾（図 17）。Ni の K 吸収端 $\lambda = 1.48807 \text{ \AA}$ 近傍で f' , f'' , μ_m が劇的に変化することが一目でわかる。
3. 筆者の PC はモバイル W-iFi ルーター経由でネットにつながっているので、[ワシントン大学の Web ページ](#)がブラウザでオープンされ、吸収端のエネルギーと波長が表示される⁸⁰⁾（図 18）。
4. f' , f'' , μ_m の波長依存性は次の 4 項目を通じて理解できる。
 - 一般に物質による X 線の吸収スペクトルを測定すると、吸収端より高エネルギー（短波長）側で吸収が激増する。吸収が「へり」のように劇的に変化するという意味で吸収端と呼ばれる。
 - 吸収端は K 殻電子のような内殻電子を外殻の空軌道に励起するのに必要なエネルギーに相当する。
 - 吸収端より高エネルギー側では、電子が L 殻や M 殻から K 殻に落ちてくるとき余分なエネルギーを蛍光 X 線として放出する。
 - xdc が出力するグラフは、たとえば Cu $K\alpha$ 特性 X 線で粉末回折データを測定するとき Ni フィルターで Cu $K\beta$ 線 ($\lambda = 1.3847 \text{ \AA}$) をカットし、Fe を主成分として含む試料でバックグラウンドが高まるといった現象の理解に役立つ。

79) 便宜上、 $\lambda > 0.4132807 \text{ \AA}$ の領域がプロットされるが、それより短波長側も事実上無制限に計算できる。

80) 講習会で Wi-Fi ルーターを通じて PC をネットに接続している場合、Firefox を規定のブラウザに設定するとともに「設定 > ネットワークプロキシ」で“プロキシを使用しない”をチェックする。

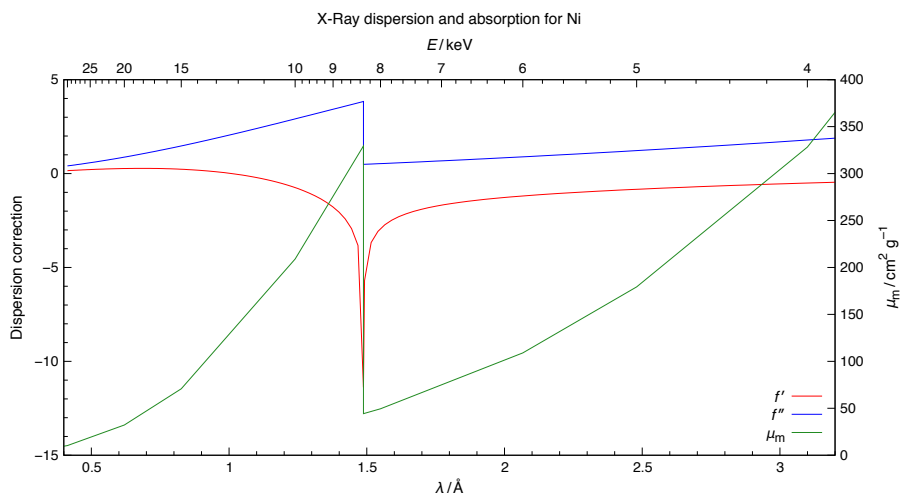


図 17 Niにおける f' , f'' , μ_m と波長（光子・エネルギー）との関係。上下左右に軸目盛りとラベルが付いている。 y 軸に対する数値のマイナスは `set minussign` コマンドで出力できる。

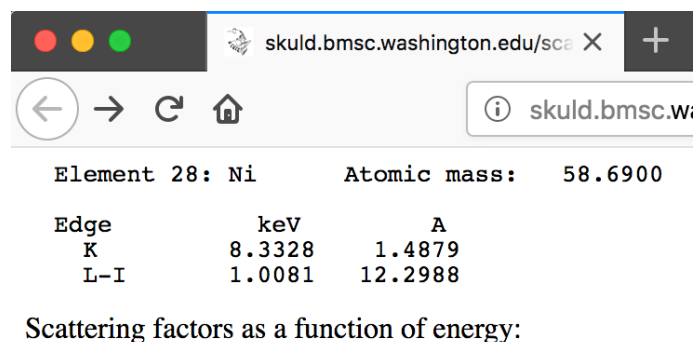


図 18 X-ray Anomalous Scattering の Web サイトにおける Ni の吸収端の光子エネルギーと波長。 f' と f'' のエネルギー依存性の表も参照できる。

5. グラフを見終わったら、`[Ctrl]+[W]` を押して `xdc-Ni.pdf` を閉じる。
6. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

RIETAN-FP は f' と f'' を入力しないか、ともにゼロと入力すると、両者を自動計算するという機能をもつ。残念ながら、吸収端のごく近傍で f' を自動計算すると、 f' vs. λ カーブ中の段差のために補間が正常に機能せず、 f' が異常な値になる。吸収端付近の波長では、自分で f' と f'' を入力することが望ましい。

5.4.6 一次プロファイル・パラメーターのファイル出力

一般に、プロファイル関数に含まれるプロファイル・パラメーターは

1. 非線形最小二乗法で直接精密化する二次プロファイル・パラメーター (Secondary Profile Parameter: SPP)、

2. 一次パラメーター⁸¹⁾ (Primary Profile Parameter: PPP)

に分類できる [24]。SPP は精密化パラメーターの表に、PPP は反射リストに出力される。RIETAN-FP が備えている部分プロファイル緩和の機能を使う際には、必要に応じて PPP の 2θ 依存性をプロットし、PPP が物理的に意味のない解（たとえば非対称パラメーター $A < 1$ ）に陥っていないことを確認するとよい。

秀丸マクロ listPPP を実行すれば、精密化結果に基づく反射リストを含む hoge.lst から各反射の PPP を記録した Igor テキストファイル hoge_PPP.itx を作成できる。秀丸エディタで hoge.lst を表示している状態で **[Ctrl]+[E]** を押してポップアップ・メニューを出した後、“listPPP” を選ぶ。多相試料では第一相の反射だけ、 $K\alpha$ 特性 X 線で回折データを測定した場合は $K\alpha_1$ 反射だけが抽出される。次に Igor Pro で「データ > Load Waves > Load Igor Text...」を選んでから hoge_PPP.itx を入力してグラフ化する。

5.5 hoge.ins への結晶データの導入と多相リートベルト解析

cif2ins は Crystallographic Information File (CIF), hoge.cif 中の結晶データをひな形ファイル template.ins に導入することにより RIETAN-FP 用入力ファイル hoge.ins に変換する。一方、combins は複数の *.ins から多相リートベルト解析用入力ファイル multi_phase.ins を自動生成する⁸²⁾。多相リートベルト解析は結晶性物質の定量分析の手段として、実験室規模の応用だけでなく工業的にも重要である。多相用入力ファイルの作成はとりわけ手間と時間がかかるので、cif2ins と combins の活用を推奨したい。

5.5.1 CIF のチェック

cif2ins を実行する前に以下に列挙する点について CIF をチェックすると、hoge.cif → hoge.ins 変換時のトラブルが避けられる。CIF の厳密な記述法については、[core CIF dictionary v2.4.2](#) (coreCIF) [25] を参照せよ。

ICDD の粉末回折・結晶構造データベース PDF-4+は多額のライセンス料を毎年徴収されるにもかかわらず、付属ユーティリティが出力する CIF は完璧からは程遠いので、cif2ins でそれを読み込む際の留意点も含めておく。

1. 結晶系 (`_space_group_crystal_system`) は triclinic, monoclinic, orthorhombic, tetragonal, trigonal, hexagonal, cubic のどれかとする。菱面体 (rhombohedral) 格子の空間群は trigonal としなければならない。
2. 空間群のシンボル (`_space_group_name_H-M_alt`) は Excel ファイル documents¥Space_groups.xlsx の A 列に記録されている短縮形を使う。
3. 空間群のシンボルは ' ' で囲う。文字列中のスペースを削除してはならない⁸³⁾。
4. 念のために空間群の番号 (`_space_group_IT_number`) も記載しておく、“International Tables for Crystallography”, Vol. A を参照するときなどに役立つ。
5. RIETAN-FP で正常に読み込めるようにするために Structure Tidy における標準軸設定 (RIETAN-FP_manual.pdf の Chap. 9 を見よ) を採用する。軸設定を Structure Tidy 互換に変

81) PPP の θ 依存性の式を使って個々の反射について SPP から計算する。

82) 引き続きリートベルト解析を行う前に multi_phase.ins を適当に改名すべきである。

83) PDF-4+と The Materials Project が出力する CIF では、遺憾なことに文字間にスペースが存在しない。

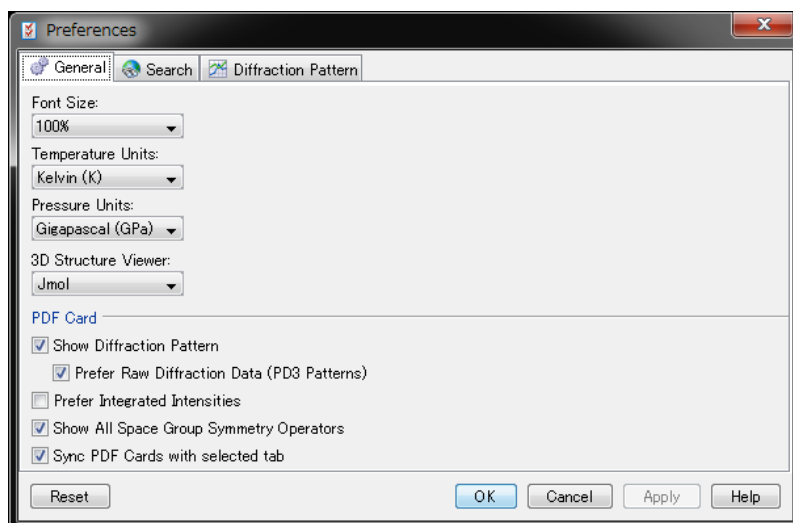


図 19 PDF-4+データベースの Preferences ダイアログで General タブをクリックすると、“Show All Space Group Symmetry Operators”というチェックボックスが表示される。本来、並進位置を含む等価位置の座標は常に出力すべきであり、このチェックボックスは過去の誤った仕様との互換性を保つために追加された。

更するには、VESTA を使うのがもっとも楽である (5.5.2)。

6. 複合格子 (体心 I 、面心 F 、六方 H ⁸⁴⁾、底心 C) をとる空間群では、等価位置の座標 (`_space_group_symop_operation_xyz`) のリストに並進位置も含めなければならない。PDF-4+で CIF を出力する場合は、Preferences ダイアログで “Show All Space Group Symmetry Operators” をチェックせよ (図 19)。
7. 構造パラメーターとしては少なくとも分率座標 (x, y, z) の値がすべて記録されている必要がある。構造パラメーターには標準不確かさが付いていることが望ましいが、PDF-4+の出力する CIF では省略している。
8. 次の二条件
 - 原子変位パラメーター (B, U, β_{ij}) が記載されていない。
 - `_atom_site_U_iso_or_equiv`, `_atom_site_B_iso_or_equiv` の列に ‘?’ (情報なし) が入力されている。
 のどちらかが成立するならば、 $B = 1 \text{ \AA}^2$ とみなす⁸⁵⁾。
9. 次の二条件
 - 占有率 g が記載されていない。
 - `_atom_site_occupancy` の列に ‘?’ (情報なし) が入力されている。
 のどちらかが成立するならば、 $g = 1$ とみなす。
10. 各サイトの `_atom_site_type_symbol` も記載することが望ましい。普通は RIETAN-FP が純粋な化学種として認めている文字列 (RIETAN-FP_manual.pdf 中の Table 17.3 を見よ) を入力するが、後述の `combins` で多相リートベルト解析用 `hoge.ins` を自動作成する際には元素名を入力し、必要なら `mulit_phase.ins` 中の元素名を適当な化学種名に変更する。

84) 菱面体格子を 3 倍の容積をもつ六方格子に変換したもの。

85) PDF-4+では `_atom_site_U_iso_or_equiv` または `_atom_site_B_iso_or_equiv` として ‘.’ (ピリオド) が入力されている。しかし “A Guide to CIF for Authors” (p. 12) によれば、‘.’ はそこにデータが現れる必要がないことを意味するため、本来なら ‘?’ を置かねばならない。構造パラメーターに不確かさが付されていないのも残念である。

IUCrが公式に廃絶したデータ項目名がCIF中でしばしば使われていることに注意してほしい [22]。PDF-4+ が出力する CIF に含まれる `_symmetry_.....` (たとえば `_symmetry_cell_setting`) の使用はもはや控えるべきである⁸⁶⁾。また PDF-4+では、結晶データから粉末 X 線回折パターンを計算するのに用いる $\text{Cu } K\alpha_1$ と $\text{Cu } K\alpha_2$ 特性 X 線の波長としてそれぞれ 1.54056 \AA と 1.54439 \AA [26] という時代遅れの値を採用しているのも理解に苦しむ。

5.5.2 VESTA による CIF の出力

種々の構造データファイルを VESTA で読み込み、必要なら「Utilities > Standardization of Crystal Data」を選んで結晶データを標準化し、「File > Export Data」を選んでから“File type”として CIF file (*.cif) を指定すると、CIF に変換できる。その際、分率座標も標準化される。こうして保存した CIF はごく短いファイルに過ぎないものの、cif2ins によって hoge.ins に結晶データを導入するのに必要十分な結晶データを含んでいる。このファイル変換は cif2ins 実行時のトラブル発生を防ぐのに有効なので、積極的な活用を推奨する⁸⁷⁾。

なお、RIETAN-FP のシミュレーション・モードでも標準化できる。

5.5.3 ListReplace による CIF の変換

Windows 用 RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境は変換リストによる連続置換マクロ [ListReplace.mac](#) と二つの変換リストファイル `cif_PDF-4+.txt` と `cif4MedeA.txt` を含む。

`cif_PDF-4+.txt` は粉末 X 線回折データベース PDF-4+が出力する CIF 中のデータ項目名 `_symmetry_.....` を以下の手続きにより `_space_group_.....` に変換し、結晶系の名前の最初の文字を小文字に変える (5.5.1) のに使う。

1. RIETAN_VENUS_examples¥BaTiO3¥BaTiO3.cif を秀丸エディタで開く。
2. **[Ctrl]+@** を押して ListReplace を実行すると、「変換リストによる連続置換」のダイアログが現れる。
3. “区切り記号”として‘,’が含まれていることを確認する。
4. `cif_PDF-4+.txt` 中の一部の文字列が右端にスペースを含むため、左下の“両端のスペースを含む”をチェックする。
5. [置換実行] をクリックする。
6. 変換リストファイルとして RIETAN_VENUS¥Macros¥cif_PDF-4+.txt を「上書き禁止」として開く。
7. 変換リストに従って変換されたファイルが表示される。
8. “このまま確定する”が選択された状態で **[Enter]** を押し、[OK] をクリックする。
9. 「ファイル > 名前を付けて保存」を選び、BaTiO3_new.cif として保存する。

[MedeA](#) は VESTA が出力した CIF (5.5.2) を入力できない。`_symmetry_.....` というデータ項目名しか受け付けられないためである。高価な商用ソフトウェアが由緒正しい CIF を拒絶するという状況は不条理極まりない。VESTA で得られた CIF を入力してから ListReplace を実行し、変換リストファイル RIETAN_VENUS¥Macros¥cif4MedeA.txt を指定すれば、`_symmetry_.....` を含む前

86) coreCIF には “This definition has been superseded” と繰り返し明記されている。

87) VESTA が出力する由緒正しい CIF を MedeA が読み込めないのは、IUCr が公式に廃止したデータ項目名 `_symmetry_.....` を入力するという時代遅れの仕様に留まっているためである [22]。

世代の CIF に変換できる。

変換前後の文字列を任意の区切り記号（たとえば‘,’）を間に置いて並べた行を含む変換リストファイルさえ用意すれば、ListReplace で容易にテキストファイルを変換できる⁸⁸⁾。二つ目の区切り記号の後ろに‘r’あるいは‘regular’を置くと、正規表現 (5.6.2) が使える。変換リストファイルは Macros フォルダー以外に置いて構わない。後で変更する可能性があるならば、ホームフォルダー以下に保存する方が便利である。ListReplace は汎用性の高い秀丸マクロなので、粉末回折以外の目的にも大いに活用できよう。

5.5.4 ひな形入力ファイルの編集

多相リートベルト解析用のひな形ファイル template.ins は、combins による処理を前提に次のルールに則って記述する。

1. X 線回折に対する純粋な化学種の行は

```
! Elements @N
'Cu' 'Fe' 'O' 'P' /
# End Elements @N|
```

というように、空白行を入れずに‘! Elements @N’と‘# End Elements @N’で囲む。ただし、しおりを字下げするため行頭にスペースを二つ置く。

2. 各相に対する変数名とラベル名の末尾は‘@N’とする⁸⁹⁾。変数名は大文字・数字だけからなるので、‘@n’は使えない。combins 実行時に‘N’が相番号に置換される。
3. 相に対する情報（相の名称、空間群、選択配向ベクトルなど）のブロックは‘! Phase @N’と‘# End Phase @N’で囲む。
4. 計算強度を計算するためのパラメーターのうち、相に対するパラメーターのブロック、すなわち RIETAN-FP_manual.pdf, Table S-5 中の $K = 0 \sim 61$ は‘! Parameters @N’と‘# End Parameters @N’で囲む。
5. 精密化するプロファイル・パラメーターの数が必要以上に増えすぎないように、第 1 相と第 N 相のプロファイル・パラメーターを互いに等しいとする線形制約条件を

```
! Constraints @N
A(GAUSS01@N,1)=A(GAUSS01@1,1); A(GAUSS01@N,2)=A(GAUSS01@1,2);
A(GAUSS01@N,3)=A(GAUSS01@1,3)|\\
A(LORENTZ01@N,1)=A(LORENTZ01@1,1); A(LORENTZ01@N,3)=A(LORENTZ01@1,3)
A(ASYM01@N,1)=A(ASYM01@1,1)
# End Constraints @N
```

というように‘! Constraints @N’と‘# End Constraints @N’で囲んで入力する。2 相目以降に限り‘N’が相番号に変更された行が出力される。これらの制約条件が不要なら、行頭に‘#’を付加して注釈行に変える。

88) 変換リストファイルの行末にスペースが存在するときは、秀丸エディタにおいて「その他 > ファイルタイプ別の設定 > その他 > 保存・読み込み > 保存するときの変換」で“保存するときに行末の空白を除去する”のチェックを外してから [OK] をクリックする必要がある。変換リストファイルを保存してから、設定を元に戻す。

89) ただし、読み飛ばされるプロファイル・パラメーターには必ずしも‘@N’を付けなくてもよい。

template.ins は cif2ins で処理すべき CIF と同一のフォルダーに置く。

5.5.5 複数の入力ファイルの統合とリートベルト解析

cif2ins と combines の実習では、cif2ins によって二つのリン酸塩 $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ と $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 、ピロリン酸塩 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の CIF を RIETAN-FP 用入力ファイル *.ins に変換し、combins によりそれら 3 相の混合物用を対象とする入力ファイル multi_phase.ins を作成した後、多相リートベルト解析に移行する。

1. Cu3Fe4P6_combins フォルダ中の多相リートベルト解析用ひな形ファイル template.ins を開き、多相解析用の注釈行を説明する。
2. カレントフォルダ中に CIF ファイル *@i.cif ($i = 1, 2, 3 \dots$) がそれぞれ一つだけ存在することを確認する。‘@’ の後ろの数字は相番号を表す。欠番があってはならない。本実習で使う Cu3Fe4P6_combins フォルダには Cu3Fe4_PO4_6@1.cif, Cu3_PO4_2@2.cif, Cu2P2O7@3.cif が存在する。
3. ファイルマネージャ枠で Cu3Fe4_PO4_6@1.cif をダブルクリックして開く。
4. [cif2ins] をクリックする。
5. bash ウィンドウに cif2ins の標準出力が表示される。標準出力中に警告かエラー・メッセージが含まれていたなら、CIF を修正してから Enter を押して bash ウィンドウを閉じ、ステップ 4 に戻る。

```
Checking lengths of lines .....
Lines in this CIF are no longer than 80 characters
Reading a chemical formula and a phase name .....
_chemical_formula_sum: Cu2.93763 O24 Fe4 P6
_chemical_name_common: Cu3Fe4(P04)6
Phase name: Cu3Fe4(P04)6
Getting element names and amounts of substances from _chemical_formula_sum .....
Cu: 2.93763
O: 24
Fe: 4
P: 6
Reading information on a space group .....
_space_group_crystal_system: triclinic
_space_group_name_H-M_alt: P -1
_space_group_name_Hall: -P 1
Space-group number obtained from Spgr.daf: 2
Reading lattice parameters .....
Lattice parameters: 7.9297(1) 9.3277(2) 6.2557(1) 107.160(1) 101.012(1) 105.830(1)
Reading a unit-cell volume .....
Unit-cell volume: 406.37(1)
Determining kinds of columns from lines containing '_atom_site_' .....
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_adp_type
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Reading label/atom and structure parameters for all the sites ...
```

```

M1    0.4478(4)    0.1168(4)    0.3864(6)    1        2 i Uiso  0.001(1)    Fe
M2   -0.1967(3)    0.2743(3)    0.2669(4)    1        2 i Uiso  0.015(1)    Cu
M3   -0.2798(4)   -0.4746(4)    0.0470(5)    1        2 i Uiso  0.005(1)    Fe
M4    0          0          0          0.9376    1 a Uiso  0.029(2)    Cu
P1   -0.4006(7)   -0.1666(6)    0.0983(9)    1        2 i Uiso  0.013(2)    P
P2    0.2314(6)    0.3713(6)    0.4037(9)    1        2 i Uiso  0.003(2)    P
P3    0.1466(7)   -0.2358(6)    0.2303(8)    1        2 i Uiso  0.014(2)    P
O1    0.032(1)     0.246(1)     0.288(1)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O2   -0.462(1)    -0.083(1)     0.310(2)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O3    0.277(1)     0.464(1)     0.249(2)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O4    0.359(1)     0.278(1)     0.439(1)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O5    0.270(1)    -0.223(1)     0.466(2)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O6   -0.455(1)    -0.347(1)     0.067(1)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O7   -0.189(1)    -0.077(1)     0.134(1)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O8   -0.475(1)     0.164(1)     0.123(2)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O9   -0.202(1)     0.332(1)    -0.014(2)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O10  -0.249(1)    -0.498(1)     0.358(2)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O11   0.202(1)    -0.054(1)     0.232(1)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
O12  -0.055(1)    -0.302(1)     0.206(2)     1        2 i Uiso  0.0070(9)   O
Number of sites in the asymmetric unit: 19
Determining kinds of columns from lines containing '_atom_site_aniso_U_' .....
Determining kinds of columns from lines containing '_atom_site_aniso_B_' .....
Writing the top part before the title .....
Writing the title .....
Writing the element names and their amounts of substances .....
Writing the element names .....
Writing f' and f'' (= 0.0) .....
Writing the phase name .....
Writing the space-group number .....
Writing the Hermann-Mauguin symbol .....
Writing the lattice parameters .....
Writing structure parameters .....
Writing the remaining part .....

```

6. **[Enter]** を押して bash ウィンドウを閉じると、秀丸エディタにより Cu₃Fe₄_PO₄_6@1.ins が開かれる。template.ins から変更された箇所を説明する。
7. ファイルマネージャ枠のファイル一覧を利用し、Cu₃_PO₄_2@2.cif と Cu₂P₂O₇@3.cif について 3~6 と同様の手続きを繰り返し、それぞれ Cu₃_PO₄_2@2.ins と Cu₂P₂O₇@3.ins に変換する。
8. Cu₃Fe₄P₆_combins フォルダ内の任意のファイルを表示している状態で [combins] をクリックし、カレントフォルダ中の全 *@*.ins ファイルを統合し、multi_phase.ins を作成するためのマクロ combins を実行する。
9. “multi_phase.ins を生成しました。必要に応じてタイトル、元素名、精密化の指標、線形制約条件、ファイル名などを変更してしてください。” というメッセージに引き続き、生成した multi_phase.ins が表示される。
10. multi_phase.ins のしおりをアウトライン解析枠に表示し、3 相分のデータが入力されていることを確認する。実習時間が不足気味なので、以下のステップは省略する。
11. リートベルト解析に移行する前に、必要に応じてタイトル、元素名（純粋な化学種の名前）、精密化の指標、線形制約条件の部分を編集する。各相に対する変数の名前とラベルの末尾に ‘@i’ (i: 相番号) が付いているのは、5.5 に記す CIF → hoge.ins コンバーター cif2ins により CIF の内容を多相リートベルト解析用 hoge.ins に導入する際のひな形とするためである。

12. 精密化の指標 ID(I) は Cu3Fe4P6.ins にならって修正する。その際には、M4@1 サイトの分率座標は $x = y = 0.0$ に固定し、第 2・第 3 相の構造パラメーターはすべて固定し、なおかつ第 2・第 3 相のプロファイル・パラメーターを第 1 相の相当するパラメーターと等しいとみなすことに注意せよ。
13. multi_phase.ins に対応する強度データファイル multi_phase.int (Cu3Fe4P6.int と同一内容) の存在を確認した後、[RIETAN] をクリックする。
14. 3 相の結晶データや各相の有効粒子半径 R 、線吸収係数 μ 、粒子吸収係数 τ 、質量分率 w 、モル分率 X などが Cu3Fe4P6.lst に出力されていることを確認する。

Phase	R	mu/rho	mu	[mu-mu(mean)]R	tau	w	X	w(cor)	X(cor)
Cu3Fe4(P04)6	5.000	97.540	390.559	0.00417	0.994	0.9487	0.8699	0.9558	0.8866
Cu3(P04)2	5.000	42.104	189.115	-0.09655	1.157	0.0370	0.0873	0.0320	0.0764
Cu2P207	5.000	41.684	173.468	-0.10438	1.171	0.0143	0.0428	0.0123	0.0370

‘(cor)’ は Brindley (1945) の方法によりマイクロ吸収 (microabsorption) を補正した値を示している。

15. [Plot] をクリックし、リートベルト解析結果の観測・計算・差パターンを眺める。タイトルと信頼度指標を追加表示する。
16. グラフを見終わったら、**[Ctrl]+[W]** を押して Cu3Fe4P6.pdf を閉じる。
17. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

多相試料用の hoge.ins を編集する際には、2012 年 1 月 13 日のブログエントリー「[多相リートベルト解析用入力ファイルの作成](#)」が参考になるだろう。

最後に強調しておきたいのが、template.ins を自分で編集して作成した *@*.ins も combines で処理可能なことである。もちろん ‘@N’ の部分を変えてはならない。なお線形制約条件の部分を書き換えたとしても、combins は完全に無視する。

5.6 sda.command による逐次リートベルト解析

5.6.1 sda.command の用途

sda.command (sda: script-driven analyses) は hoge.ins 中のデータを一部変更した一連のリートベルト解析を逐次実行し、得られた信頼度指標をログファイルに一括出力するためのシェルスクリプトである。言い換えれば、sda.command は RIETAN-FP を最小二乗フィッティング (カーネル計算) のエンジンとする外回り計算を指示通りに行う。たとえば

1. 角度標準試料の粉末回折データを用いる放射光の波長の決定、
2. リートベルト解析における最終的な信頼度指標が精密化パラメーターの初期値に依存するか否かのチェック、
3. hoge.bkg を作成するためのパラメーター NPICKUP, NREPEAT, CURVATURE の最適化⁹⁰⁾、
4. 精密化パラメーターの非線形性が強いため、真値からかけ離れた初期値を与えると発散するというトラブルの解決、
5. 互いに相関の強いパラメーターの交互精密化、
6. 各パラメーターを精密化するか固定するかを決めるための予備解析⁹¹⁾、

90) sda.command 中で、各リートベルト解析が終わった後に \${hoge}.bkg を削除しなければならない。

91) たとえば精密化するバックグラウンド・パラメーターの最適数を決めるのに使う。

7. 選択配向ベクトルの決定、
8. 異方的プロファイル・ブロードニングの方向の決定、
9. 最適なプロファイル計算打ち切り範囲の決定、
10. 部分プロファイル緩和の有効性の検証、
11. 温度、圧力、化学組成を変化させて測定した一連の強度データの自動解析 (5.6.5)

などで絶大な威力を発揮する。これまで試行錯誤のためリートベルト解析を繰り返すのに費やしていた時間と労力を大幅に節約できる。リートベルト解析だけでなく、Le Bail 解析における初期積分強度を変更するといった用途も考えられる。

5.6.2 hoge.sda の編集

リートベルト解析前に、一連の置換コマンドを通し番号+ ‘)’ の後ろに記述したテキストファイル hoge.sda を hoge.ins と同一フォルダーに作成しておく⁹²⁾。置換エンジンとしては通常 sed を使うが、より強力なスクリプト言語 Perl や Ruby も利用可能である (5.6.4 参照)。hoge.sda がカレントフォルダーに存在する状態で RIETAN マクロを実行すると、シェルスクリプトのひな形 C:\Program Files\RIETAN\VENUS\Commands\sda.command 中に hoge.sda を導入した形の sda.command がカレントフォルダーに生成する。

hoge.sda 中の 1), 2), で始まる行は、文字列を置換したリートベルト解析 1), 2), における hoge.ins 中の置換すべき文字列 (正規表現 `regexp` も可) と置換後の文字列 `replacement` を `'s/regexp/replacement/'` というように指定する。複数の文字列を sed で置換するには; をはさみながら `'s/regexp/replacement/'` を同一行内で必要なだけ繰り返せばよい。sed により文字列を置換するため、文字列を正規表現 [21] で検索できるのが sda.command の利点である。拡張正規表現を使う場合は、sed にオプション `-r` を追加すればよい。置換の内容を説明するために ‘#’ で始まる注釈行を挿入できる。

hoge.sda の編集が終わったら逐次リートベルト解析を実行し、生成した sda.command を秀丸エディタで開いて関数 `replace` 中に挿入された一連の置換コマンドをチェックする。0) で始まる行が無置換のリートベルト解析に相当する。`$o` は置換前の hoge.ins、`$m` は置換後の hoge.ins を表す。必要なら、sda.command 中の変数 `out` に代入される文字列、すなわち置換後の hoge.ins や解析結果などを格納するサブフォルダーの名前を `default` から変更する。さらに、温度、圧力、化学組成を変化させて測定した一連の強度データを対象として解析する場合は、整数変数 `multi_int` を 1 に設定する (5.6.5 参照)。

最低限知っておくべき正規表現に関する基本的な規則は次の通り。

1. `^`: 行頭
2. `$`: 行末
3. `*`: 直前の文字の 0 回以上の繰り返し
4. `+`: 直前の文字の 1 回以上の繰り返し⁹³⁾
5. `.` (ドット): 任意の一文字
6. `[]`: `[]` 内の文字のどれかに一致⁹⁴⁾

92) BaSO4_sda フォルダー中の BaSO4.sda を参照すると、以下の記述が理解しやすくなる。

93) ‘+’ を正規表現に含めるときは、sed の後ろに 拡張正規表現のオプション `-r` を追加する必要がある。

94) たとえば `[xyz]` は `x`, `y`, `z` のいずれかに、`[a-z]` は小文字のアルファベットに、`[0-9]` は十進数字に一致。

7. (): グループ化とキャプチャー

8. 上記のような特別な意味をもつメタキャラクターを普通の文字（リテラル）とするときは、\（バックスラッシュ）をその直前に付けてエスケープする⁹⁵⁾

正規表現という難解そうな用語にたじろぐかもしれないが、1～9 の基本ルールさえ覚えておけば十分なので、心配無用である。それに regexp の正否は秀丸エディタの検索ダイアログで容易にチェックできる。“正規表現”と“一周する”をチェックし、“検索”に regexp を入力してから [下検索] をクリックし、hoge.ins 中の文字列にマッチすることを確認すればよい。複数の箇所が見つかる場合は、ダミーのスペースを入れたり数値の桁を増やしたりして一箇所にだけマッチするよう工夫すればよい。

sda.command のチェックが終わったら、それをダブルクリックして実行する。終了後にログファイル %out%\out.log（\$out は環境変数 out に代入された文字列）が自動表示される。

5.6.3 sda による選択配向ベクトルの探査

本実習では BaSO₄（直方晶系）の粉末 X 線回折データのリートベルト解析で、選択配向ベクトル $[h_p k_p l_p]$ を決定するための予備解析として、 $[h_p k_p l_p]$ を 4 通りに変更して選択配向パラメーター r_1 を精密化し、信頼度指標を比べてみる。時間を節約するために、次の手続きのうち 1～3 は実行済みであることをお断りしておく。

1. ファイルマネージャ枠を表示し、BaSO4_sda フォルダ中の BaSO4.ins と BaSO4.sda（本実習用に編集済み）を開き、一連の置換コマンドを記述した BaSO4.sda について説明する。
2. [RIETAN] をクリックしてリートベルト解析を行う。
3. カレントフォルダに sda.command が生成する⁹⁶⁾。
4. 秀丸エディタのファイルマネージャ枠で BaSO4 フォルダをクリックしてから生成した sda.command を開き、手短かに説明する。
5. sda.command の先頭で変数 out に適当な名前を指定すると、そのフォルダがカレントフォルダに生成する。以後、選択配向ベクトルの決定に使うので、sda.command では pov (pov: preferred-orientation vector) を代入する。sda.command を実行すると、そのサブフォルダ R0, R1, R2, ... にそれぞれリートベルト解析 No. 0, 1, 2, ... の入出力ファイルが格納され、pov フォルダにログファイル pov.log が生成することになる。
6. 関数 replace における case ブロック内の場合分けされた命令

```
# [100]
0) cp $o $m;;
# [010]
1) sed 's/^IHP1 = 1/IHP1 = 0/; s/^IKP1 = 0/IKP1 = 1/' $o>$m;;
# [001]
2) sed 's/^IHP1 = 1/IHP1 = 0/; s/^ILP1 = 0/ILP1 = 1/' $o>$m;;
# [110]
3) sed 's/^IKP1 = 0/IKP1 = 1/' $o>$m;;
# [011]
```

95) 厳密には、小数点はエスケープする必要がある。しかし '.' も任意の 一文字に他ならないので、小数点をエスケープしなくても実害がないことが多い。

96) カレントフォルダに hoge.sda が存在する場合にリートベルト解析を実行すると、sda.command がカレントフォルダに自動的に生成する。ただし *.int がカレントフォルダに二つ以上存在するとトラブルが起きるので、EXPO2014 などで入力する強度ファイルの名前は *.int とならないように、たとえば *.xy とすればよい。

```

4) sed 's/^IHP1 = 1/IHP1 = 0/; s/^IKP1 = 0/IKP1 = 1/; s/^ILP1 = 0/ILP1 = 1/' $o>$m;;
# [101]
5) sed 's/^ILP1 = 0/ILP1 = 1/' $o>$m;;
# [111]
6) sed 's/^IKP1 = 0/IKP1 = 1/; s/^ILP1 = 0/ILP1 = 1/' $o>$m;;

```

に従ってリートベルト解析 No. 0～6 が順次実行される。0) の前行からわかるように、オリジナルの hoge.ins では $[h_p k_p l_p]$ は [100] に設定している。

7. ファイルマネージャ枠のフォルダー一覧で BaSO4_sda を右クリックして「開く」を選ぶとエクスプローラーで BaSO4_sda フォルダーが開かれる。sda.command を右クリックしてプロパティを選び、必要なら RIETAN_VENUS¥Commands¥bash.exe すなわち BusyBox multi-call binary に関連付けた後、ダブルクリックする⁹⁷⁾。bash のウィンドウに実行中の標準出力が表示される。
8. リートベルト解析 No. 1～7 が終わると、秀丸エディタがログファイル pov/pov.log を表示する。ただしユーザーが書き換えない部分は不要なので、`'cp $o $m;;'` は 'Unchanged' に置き換えられ、`'$o>$m;;'` は削除される。選択配向ベクトル [010] が最小の R_{wp} (= 8.569 %) を与えたことがわかる。 $r_2 = 1.101(1)$ に収束したことから、 b 軸方向に伸びた針状結晶の外形をもつという知見が得られた。針状結晶は a , b , c の値が最も小さい軸の方向に伸長しやすいという一般的傾向に従っている。
9. pov.log のタブを閉じると、bash.exe のウィンドウが消える。秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

関数 replace 中の 1)～7) で始まる行における \$o はオリジナルの hoge.ins、\$m はデータの一部が置換された hoge.ins を表す。s/regexp/replacement/ は ';' (セミコロン) で区切る。2 個以上の置換コマンドが指定すると、ファイル中のどの行にもコマンドを順番に適用する。*) で始まる行は逐次リートベルト解析の完了後に不要なフォルダーを削除し、リターンコード flag を 1 にセットする終了処理に相当する。先頭が 0) と *) の行における命令部分を書き換えてはならない。もちろん '#' 以降の注釈部分は自由に変更できる。

5.6.4 他の正規表現置換コマンド

正規表現は基本的に半角英数字などの ASCII 文字を扱うものなので、sda.command で処理する hoge.ins は日本語の注釈を含まないテキストファイルとするのが望ましい。本実習では正規表現置換コマンドとして busybox64.exe に内包されている sed を使用したが、慣れ親しんだスクリプト言語をインストール済みなら、sed の代わりにそれを使っても構わない。多少オーバースペック気味ではあるが、sed より強力な正規表現機能をもつ Perl がお奨めである⁹⁸⁾。Perl では

```
perl -pe 's/^IHP1 = 1/IHP1 = 0/; s/^IKP1 = 0/IKP1 = 1/'
```

というように sed を perl -pe に置き換えればよい。-p オプションをつけると次のループの内部にスクリプトがあるかのように動作する。

```
while(<>) {
```

97) ファイルマネージャ枠のファイル一覧で sda.command をダブルクリックしてもテキストファイルとして開かれるだけで、実行はできない。

98) たとえば \w (単語を構成する文字)、\d (数字)、\D (数字以外の文字) などのメタキャラクターが使える。

```
[PerlScript]
} continue {
    print $_;
}
```

-e オプションはそれに続く文字列をスクリプトとして実行する。Windows 用 Perl の実行環境としては [ActivePerl](#) を推奨する。

国産スクリプト言語 [Ruby](#) では、

```
ruby -pe 'sub(/^IHP1 = 1/, "IHP1 = 0"); sub(/^IKP1 = 0/, "IKP1 = 1")'
```

というように -pe オプションを付け、sub メソッド `sub(/regex/, "replacement")` を ';' で区切って繰り返し入力する。やや冗長だが、`regex` と `replacement` が () で囲まれていて誤入力しにくい。

5.6.5 複数の強度データを対象とする解析

`sda.command` は温度、圧力、化学組成を変化させた一連の測定で得られた強度データファイル `*.int` を自動解析するのに、とりわけ役立つ⁹⁹⁾。室温から 640 K まで温度を変化させて測定した $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ の強度データ (9 点) を対象とする自動リートベルト解析 [27] の手続きは次の通り。

1. SZO フォルダ中の SZO.sda (本実習用に編集済み) を秀丸エディタで開いて説明する。
2. 秀丸エディタで SZO.ins を開き、[RIETAN] をクリックして通常のリートベルト解析を実行し、SZO フォルダに SZO.lst などに加えシェルスクリプト `sda.command` を生成させる。一連のリートベルト解析を実行し入出力ファイルを保存するためのサブフォルダは SZO フォルダに収容される。本解析では、そのサブフォルダの名前を 'temperatures' とする。
3. `sda.command` を秀丸エディタで開き、文字型変数 `out` を `temperatures` に設定する。
4. `sda.command` において整数変数 `multi_int` を 1 に設定し、強度データが複数あることを指示してから保存する。
5. `temperatures` フォルダ中にサブフォルダ R0, R1, R2, を作成し、それらの中に強度データファイル `SZO.int` を解析順に一つずつ置く。ファイル名は共通だが、異なる温度で測定したデータなのは言うまでもない。
6. `sda.command` をダブルクリックすると、それぞれのサブフォルダに `SZO.ins` がコピーされ、関数 `replace` 中の命令に従って文字列が置換された後、リートベルト解析が実行され、`SZO.lst` などのファイルが出力される。サブフォルダの数だけリートベルト解析が繰り返される。
7. `temperatures` フォルダ中にログファイル `temperatures.log` が生成し、秀丸エディタで開かれる。
8. bash ウィンドウを閉じる。

温度、圧力、化学組成の変化は格子定数の変化を伴う。一般に、リートベルト解析では格子定数の初期値が真値からかけ離れていると、順調な収束は望めない。したがって収束を安定化するには、FOX や WinPLOTR などによりあらかじめピークサーチを実行した後、指数づけプログラムを実行して格子定数を求め、`sed` などで `*.ins` 中の格子定数と置換することが望ましい。

99) ただし温度、圧力、化学組成の変化が相転移を引き起こさない場合に限る。

5.7 入出力ファイルの自動保存と信頼度指標の抽出・出力

通常、リートベルト解析は精密化パラメーターの初期値、構造モデル、解析の諸設定などを変えては繰り返し実行する。hoge.ins 中で NUPDT = 1 と設定し、hoge.ins 中の精密化パラメーターを更新することもある。その結果、入出力ファイル hoge.ins と hoge.lst は何度も更新される。いつでも過去の解析に立ち戻れる仕組みが利用できれば、解析効率が高まる。そこで、hoge.ins を含むカレントフォルダー中に Log_folder フォルダーが存在すると、hoge の前にタイムスタンプ ddHHMMss+‘_’を付加した ddHHMMss_hoge.ins（解析前）と ddHHMMss_hoge.lst（解析後）を Log_folder フォルダーに自動保存するようにしている。

さらに、秀丸エディタが hoge.*を表示している状態でポップアップメニュー中の“R_indices”を選ぶと、Log_folder フォルダーに含まれるすべての ddHHMMss_hoge.lst から信頼度指標の部分を抽出し、カレントフォルダーの hoge.rel というファイルに時系列で出力してから、秀丸エディタで表示する。

La₂CuO₄ のリートベルト解析を例として、入出力ファイルを自動保存し信頼度指標を抽出・出力してみよう。

1. 秀丸エディタで La2CuO4.ins を開く。
2. [RIETAN] をクリックする。
3. Log_folder フォルダーに ddHHMMss_La2CuO4.ins（実行前）と ddHHMMss_La2CuO4.lst（実行後）がコピーされたことを Finder で確認する。
4. もう一度 [RIETAN] をクリックする。
5. 別なタイムスタンプが付いた La2CuO4.ins と La2CuO4.lst のペアが Log_folder フォルダーにコピーされたことを Finder で確認する。
6. 秀丸エディタで La2CuO4.*を表示した状態で **[Ctrl]+[E]** を押して“R_indices”を選ぶ。
7. 生成した La2CuO4.rel が表示される：

Reliability indices obtained in a series of Rietveld refinements

29102955_La2CuO4.lst

Rwp = 6.231	Rp = 4.813	RR = 11.209	Re = 4.977	S = 1.2521	GofF = 1.5678
RB = 2.021	RF = 1.466	RF ² = 1.897			

29103127_La2CuO4.lst

Rwp = 6.231	Rp = 4.813	RR = 11.209	Re = 4.977	S = 1.2521	GofF = 1.5678
RB = 2.021	RF = 1.466	RF ² = 1.897			

5.8 パターン分解と双対空間法（硫酸バリウム）

5.8.1 双対空間法について

双対空間法（dual-space method。チャージ・フリップिंगとも言う）[\[28, 29\]](#)（[図 20](#)）では、乱数で一組の初期位相を発生させ、フーリエ合成で計算した電子密度（単位胞内の voxel 数: N ）のうち閾値 δ より低い値の符号を反転する¹⁰⁰⁾。得られた電子密度セットからフーリエ変換により位相を更新する。その際、強度の弱い反射については位相を $\pi/2$ だけシフトし、観測されていない反射の

100) flip には「裏返しにする」、「ひっくり返す」という意味がある。

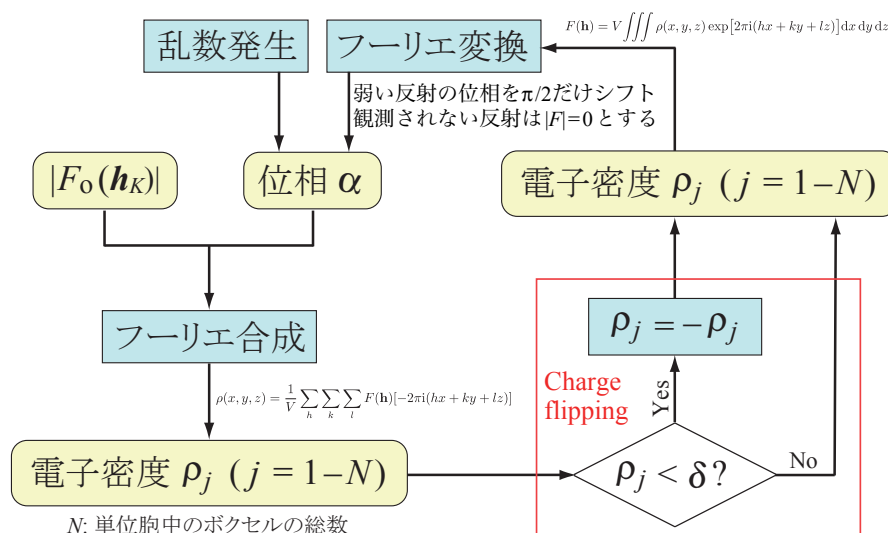


図 20 チャージ・フリッピングのフローチャート。構造因子のフーリエ合成が電子密度、電子密度のフーリエ変換が構造因子に該当する。

$|F|$ はゼロにするという操作を加える。双対空間法では逆空間と実空間を行ったり来たりするため、dual-space method（双対空間法）とも呼ばれる。

van der Lee [30] は直接法と双対空間法には、位相問題を解決し構造モデルを導出する能力にほとんど差がないと指摘した。[12] は双対空間法専用プログラムであり、積分強度抽出機能を欠いているため、ハイブリッド・パターン分解の機能をもつ RIETAN-FP との連携を通じて BaSO₄ の構造モデルを導出する。

Superflip による双対空間法解析については、Evernote の公開ノート「[hoge.inflip の入力データ](#)」と「[粉末 X 線回折法による未知結晶構造決定法](#)」(Kanzaki, 2018) が参考になるであろう。後者にはデモンストレーション用ムービーが付随している。

5.8.2 実習手順

1. ファイルマネージャ枠を表示し、BaSO4_LB¥BaSO4.ins を開く。
2. アウトライン解析枠でしおり ‘Pattern Decomposition’ をクリックし、MEP = 0 に設定する。重原子 Ba が含まれているため位相を決めやすく、最大エントロピー・パターンソン (Maximum-Entropy Patterson: MEP) 解析は必要ないためである。
3. [RIETAN] をクリックする。
4. BaSO4.lst における ‘Reliability indices’ のしおりをクリックし、Le Bail 解析の R_{wp} が 10.648 %、局所プロファイル・フィッティング後に 7.942 %であることを確認する。
5. [Plot] をクリックしてハイブリッド・パターン分解の観測・計算・差パターンを表示する。拡大アイコンをクリックして拡大表示し、グラフ全体をドラッグし、縮小アイコンをクリックして縮小表示する。グラフを見終わったら **[Ctrl]+[W]** を押して BaSO4.pdf を閉じておく。
6. [MSCS] をクリックする。Halder-Wagner プロットを見終わったら BaSO4-mscs.pdf は **[Ctrl]+[W]** を押して閉じておく。
7. BaSO4.inflip のタブをクリックする。双対空間法用プログラム superflip と電子密度マッピング解析プログラム EDMA (Electron Density Map Analysis) [13] のコマンド、反射リストについ

て説明する。BaSO₄ の場合、通常まったく変更なしに双対空間法が実行できるが、初期位相を乱数で発生させるため、通常、運の悪い人は失敗する可能性があることを指摘しておく。

8. [Superflip] をクリックし、双対空間法を実行する。最良の位相、ひいては結晶構造因子から計算した電子密度が BaSO₄.xplor に出力される。
9. VESTA で自動的に BaSO₄.xplor が開かれる。等値曲面を眺める。
10. [EDMA] をクリックすると、電子密度のピークに対し原子を割り付け、BaSO₄-EDMA.cif が出力される。
11. VESTA が自動的に BaSO₄-EDMA.cif を開き、結晶模型を表示する。
12. 「Edit > Bonds」を選び、[New] をクリックする。Search additional atoms recursively..., A1: S, A2: O, Max. length: 1.6 Å, [Apply] , [OK]。
13. スタイルタブをクリックし、“Polyhedral” をチェックする。結晶模型を見終わったら、**[Ctrl]+[W]** を押して BaSO₄-EDMA.cif と BaSO₄.xplor を閉じる。
14. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

5.9 パターン分解と双対空間法（フッ素アパタイト）

5.9.1 ヒストグラム・マッチングについて

双対空間法によるフッ素アパタイトの構造モデル構築では、ヒストグラム・マッチングの導入が必要となる。ヒストグラム・マッチングは一般的には、画像のコントラスト調整技法として知られている。タンパク質の解析では、密度修正法 (density modification) の一種として初期位相の改良に用いられている。実測データから計算された電子密度分布のヒストグラムを作り、組成や構造の似た既知構造（もしくは理想的な構造）から導出される電子密度分布のヒストグラムと比較し、両者が大きく異なっている場合は、より現実的なものにヒストグラムを置き換える。この手続きにより初期位相の改善が期待できる。粉末回折データを用いた双対空間法にヒストグラム・マッチングを導入すれば、重なった反射の積分強度をより適切に再分配できることが指摘されている [31]。

双対空間法の主な勘所を図 21 にまとめた。試行錯誤でパラメーターを最適化しなければならない解析が多いことを意識してほしい。

5.9.2 実習手順

1. ファイルマネージャ枠を使って Fapatite_LB\Fapatite.ins を開く。
2. MEP 解析における *a*, *b*, *c* 軸方向に沿った単位胞の最適分割数は空間群と格子定数を入力し、ダミーの原子をどこかに置いた後、VESTA の Utilities メニューで Model Electron Densities を選び、適当な Resolution を入力すれば、テキストエリアの上方に表示される。アウトライン解析枠でしおり ‘Voxel numbers’ をクリックすると表示される分割数

NVOXA = 132: Number of voxels along the a axis.

NVOXB = 132: Number of voxels along the b axis.

NVOXC = 100: Number of voxels along the c axis.

はこうして決めた¹⁰¹⁾。

101) 単位胞の分割数が必要ないときは、これら三つの変数をゼロにしておくとい。

チャージ・フリッピングの勘所

- ・回折データの分解能 d_{\min} は最悪でも 1.1 Å は必要である。
- ・まずは “**histogram composition Biso**” を試してみる。
ヒストグラムは入力した組成から計算されるので、HM を適用すると superflip で得られる電子密度は真の値に近づく。
- ・**biso** と **histogram composition** の **Biso** (0: Wilson 統計) を試行錯誤で変えてみると、(近似) 解に到達することがある。
- ・**hparameters 50 100 yes**: ヒストグラム・マッチング (サイクルの初期値と増分)。yes により重畳反射の積分強度を更新するよう指示する (no の方が速く解けることもある)。

図 21 チャージ・フリッピング実行時に役立つノウハウ。

3. アウトライン解析枠でしおり ‘Pattern Decomposition’ をクリックする。テキストエリアの下方で ‘MEP = 1’ となっていて、MEP 解析を実行するよう指定されていることを確認する。
4. そのすぐ下で、元素名と単位胞中の原子数が正しく入力されていることを確認する。

```
'Ca' 10.0 'P' 6.0 'O' 24.0 'F' 2.0 /
```

5. [RIETAN] をクリックする。計算が延々と続く。休憩または実演 (macOS) とする。
6. Fapatite.lst¹⁰²⁾ において ‘Reliability indices’ のしおりを選び、Le Bail 解析の R_{wp} が 9.849 %、局所プロファイル・フィッティング後に 7.106 %であることを確認する。
7. [Plot] をクリックしてハイブリッド・パターン分解の観測・計算・差パターンを表示する。拡大アイコンをクリックして拡大表示し、グラフ全体をドラッグし、縮小アイコンをクリックして縮小表示する。グラフを見終わったら [Ctrl]+[W] を押して Fapatite.pdf を閉じておく。
8. [MSCS] をクリックする。Halder-Wagner プロットを見終わったら [Ctrl]+[W] を押して Fapatite-mscs.pdf を閉じておく。
9. Fapatite.inflip のタブをクリックし、

- ・ Control parameters for superflip
biso 0.0 → biso 0.1
maxcycles 1500¹⁰³⁾
repeatmode 5¹⁰⁴⁾
- ・ Control parameters for histogram matching
histogram composition 0.1
hparameters 30 30 yes

と変更する。Fapatite.int では $2\theta = 10.9^\circ$ 付近に現れる 100 反射が測定範囲に入っていないが、‘missing bound 0.4 4’ という命令により、その不備が多少補われる。 Fapatite.inflip を保存

102) RIETAN マクロでは、あたかも RIETAN-FP が MEP 解析も実行するように見せかけている。

103) PC の性能が低い場合や時間が足りない場合は 1000。

104) PC の性能が低い場合や時間が足りない場合は 3。

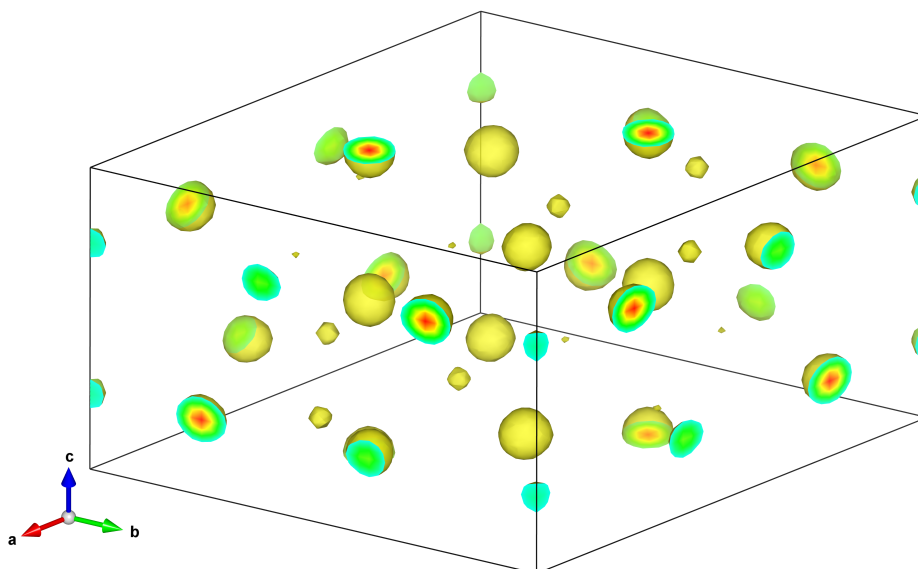


図 22 粉末 X 線回折データのチャージ・フリップング解析で決定したフッ素アパタイト中の電子密度分布。このレベルだと artifact（実在しない原子のピーク）がかすかに見える。c 軸上に乗っているのがフッ化物イオン。

する。

10. ヒストグラム・マッチングにより解に到達しやすくするものの、乱数によって初期位相を発生させているにもかかわらず比較的小さい繰り返し数 (maxcycles と repeatmode) を指定したため、正しい解が得られない可能性があり、なおかつ各受講者の計算時間に差が生じることを強調しておく。
11. [Superflip] をクリックし、双対空間法を実行する。30 回おきにヒストグラム・マッチングが行われる¹⁰⁵⁾。最終的に、最良の位相、ひいては結晶構造因子から計算した電子密度が Fapatite.xplor に出力される。
12. VESTA で Fapatite.xplor 中の電子密度の等値曲面 (図 22) を眺める。最適な Isosurface level は 12 (任意スケール) である。
13. [EDMA] をクリックすると、電子密度の極大値に応じて原子を割り付けた後、得られた結晶構造の CIF ファイル Fapatite-EDMA.cif が出力される。
14. VESTA が Fapatite-EDMA.cif を自動的に開く。
15. 「Edit > Bonds」を選び、[New] をクリックする。Search additional atoms recursively..., A1: P, A2: O, Max. length: 1.8 Å, [Apply] , [OK]。
16. 回転 (矢印アイコン) をクリックしてから Tools タブ。Drag → Animation → Drag。最後にスクリーンをクリックする。
17. 拡大・縮小 (虫眼鏡アイコンをクリックしてから、左押しでドラッグするかホイールを回転)。
18. スタイルタブをクリックし、“Polyhedral” をチェックする。
19. **[Ctrl]+[W]** を押して Fapatite-EDMA.cif と Fapatite.xplor を閉じる。
20. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

5.10 実空間法による未知構造解析

105) かなり時間がかかるため、休憩または実演 (macOS) とする。

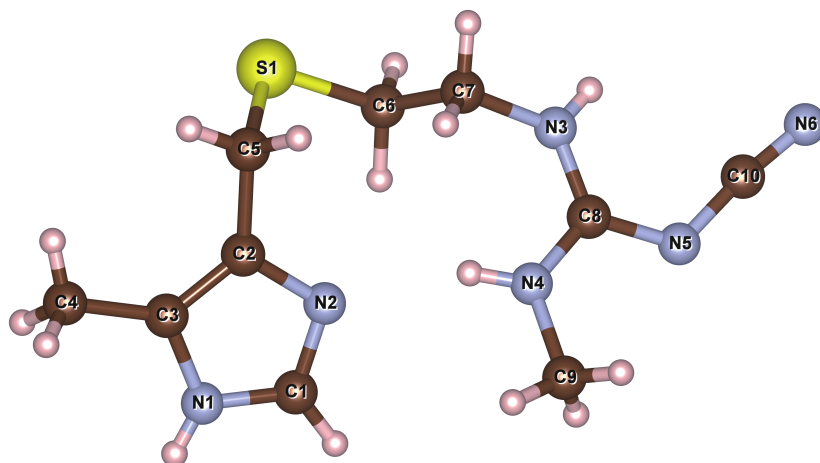


図 23 Cimetidine ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$) の球棒模型。イミダゾール環とよばれる五員環を含む。胃酸の分泌を抑制する作用をもつ。

5.10.1 レプリカ交換法による cimetidine の構造モデル導出

時間が不足気味なので、FOX [6] を使う構造モデル構築の実習では、ヒスタミン H_2 受容体拮抗薬 **cimetidine** (図 23) のシンクロトン粉末 X 線回折データを解析の対象とし、空間群、格子定数、Le Bail 解析結果、分子の内部座標 (Fenske–Hall Z-マトリックス¹⁰⁶⁾) などを保存した XML ファイルを入力し、レプリカ交換法による最適構造モデルの探索を一回だけ実行するに留める。

FOX による構造モデル構築については、Evernote の公開ノート「[Cimetidine の構造モデル構築](#)」と「[粉末 X 線回折法による未知結晶構造決定法](#)」(Kanzaki, 2018) が参考資料としてすこぶる役立つ。[デモンストレーション用ムービー](#)も公開されている。

1. Fox をダブルクリックし、[OK] をクリックする。
2. 「File > Open .xml or .cif」を選んで、アーカイブファイル
RIETAN_VENUS_examples\Fox_examples\Cimetidine-powder.xml
を指定する。
3. [Crystals], [Powder Diffraction], [Global Optimization] をクリックして、それぞれを説明する。
4. 「Crystals > Scatters」で “Add Atomic Scattering Power” で含有元素を入力した後、“Add Atom”、“Add Molecule”、“Add Tetrahedron” などで非対称単位に含まれる原子、分子、原子団を入力するが、Molecule としては Z-マトリックスのテキストファイルを指定するということを説明する。
5. 「Crystals > Display > 3D Display」を選ぶ。
6. 必要なら、結晶模型を表示しているウィンドウを右クリックして「Show Full Unit Cell」を選ぶと、単位胞全体にわたり分子が表示される。分子などが正常に表示されているかどうかチェックする。
7. マウスの左ボタンを押しながらドラッグするとイメージを回転できる。ホイールを押しながらマウスを上下にドラッグすると拡大・縮小でき、左右にドラッグすると遠近感を変えられる。+・- を押すことによりイメージを拡大・縮小することもできる。このウィンドウでリアルタイム

106) 構造ファイル変換ユーティリティ [Open Babel](#) や分子構造エディター [Avogadro](#) などで出力できる。Avogadro はファイル形式変換に Open Babel を利用する。

表示されるのが現時点における最良構造模型である。

8. [Global Optimization] をクリックし、Algorithm が “Parallel Tempering” になっていることを確認する。
9. Global Optimization (赤字) の後ろが Cimetidine Powder Optimization となっており、Optimized object で Crystal と PowderPattern のオブジェクトとしてそれぞれ Crystal:Cimetidine、PowderPattern:Cimetidine-XRay pattern となっていることを確認する。両 Optimized object を指定しないと、FOX が異常終了する。
10. 必要なら「Number of trials per run」を変更する。カーソルをボックスの上に移動すると、Cimetidine の場合は 2000 000 で十分と表示される。実習が遅れ気味だったら、小さめの値を入力するとよい。
11. “Number of Runs to perform” に適当な値を入力する。デフォルトの -1 だと無限回の run になってしまうので、正の整数を入力する方がよい。今回は時間の節約のために 1 を入力する。
12. 「Run/Stop > Multiple Runs」を選ぶとレプリカ交換法による構造モデルの探索が始まり、cost vs. trial のグラフが表示される (図 24)。マウスをカーブの上に移動すると、cost の値が最下部に表示される。ウィンドウ内の操作によりプロットが見えなくなったら、グラフの左方でマウスを左ダブルクリックすることにより再表示できる。
13. Run No. は一つずつ減っていく。“Number of Runs to perform” がゼロになったら計算終了である。「Solutions > Browse Solutions」を選択すると、各 run の最終 cost が表示される。
14. 実習時間が不足しているため途中で止めるには「Run/Stop > Stop Optimization」を選ぶ。過去に Cimetidine.xml.gz を保存したときの最良値 (77975.1 rad^{-1}) 以下となっていれば成功だが、短時間でのトライアルなので、まず無理だろう。

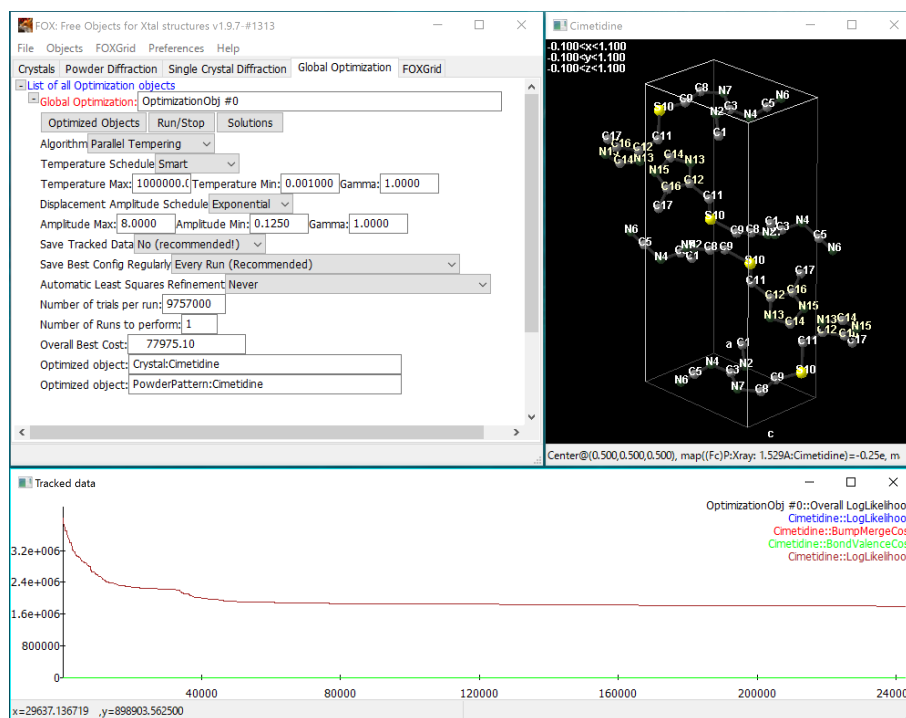


図 24 FOX でレプリカ交換法により cimetidine の構造モデルを決定しているときのスクリーンショット。左上が Global Optimization ダイアログ、右上が現時点における構造模型、下が cost vs. trial のグラフ。

15. Cost が改善されたなら、*.xml.gz を別名で保存する。
16. 「Crystals > File > Save as CIF」を選んで CIF を出力し、VESTA で開いて構造モデルの妥当性を検証する。結合を表示する際には、最大結合距離を C-C: 1.7 Å、C-N: 1.6 Å、C-S: 1.9 Å と設定する。
17. **Ctrl+W** を押して CIF を閉じる。
18. FOX を終了する。

5.10.2 Z-マトリックスと並列計算

FOX により有機化合物の構造モデルを構築する過程では、分子の Z-マトリックスが基本的に重要な役割を受け持つ。CIF を Z-マトリックスに変換するには、いったん CIF を VESTA で入力し、原子の選択・削除により単一分子だけを表示した後、その分子に含まれる原子のカルテシアン座標を XYZ 形式のファイルとして保存した後、それを Open Babel で Z-マトリックスに変換するのが安全・確実である。VESTA は単位胞中に含まれる原子の数に相当する原子をすべて XYZ 形式ファイルに出力するため、このような手続きが必要となる。Avogadro で分子構造を入力・表示した後、Z-マトリックスとして保存するという手もある。

非対称単位内の原子数が多く探索に長時間を要するときは、Fox.Grid の利用を勧める。ネットワーク接続した複数の PC、あるいはマルチコア CPU で利用できる。詳しくはマニュアル中の“Fox.Grid distributed computing”を参照されたい。

5.10.3 FOX で得られた構造モデルに基づく構造精密化 — 抑制条件の付加

FOX は指数づけ、空間群推定、Le Bail 解析の機能をもつ一方、リートベルト解析には使えない。FOX で出力した CIF 中の結晶データを cif2ins で hoge.ins に導入した後、RIETAN-FP によるリートベルト解析に移行するとよい。

FOX により非対称単位内の原子数が多い化合物、とくに分子量の大きい有機化合物や錯体の構造モデルを構築した後、結晶構造の精密化に移行するとしよう。粉末回折データに含まれている構造情報を補うために、リートベルト解析において幾何学的パラメーターに抑制条件を課するのが常套手段となっている。代表的な手続きは以下の通りである。

1. ORFFE [10] の 201 命令（指定した距離以下の結合距離を計算）だけを含む hoge.ins を対象としてシミュレーションモード (NMODE = 1) に設定してから [RIETAN] をクリックする。
2. [ORFFE] を 2 回実行して原子間距離と結合角を hoge.ffe に記録することを推奨する¹⁰⁷⁾。
3. hoge.ins 中の抑制条件挿入箇所、すなわち

```
Ser. No.   Exp. value   Allowed dev.   Weight {
```

と

```
# Place '}' (+ comment) after the last restraint.
```

の間に入力データが存在せず、行末が CR/LF になっていることを確認した後、保存する。

4. ffe2ins.command 中では原子間距離の許容誤差は '0.01'、結合角の許容誤差は '2.00' をデフォー

107) hoge.ffe がカレントフォルダーに存在する場合は削除しなければならない。

ルト値としている。必要なら変更する。

5. hoge.* がカレントウィンドウの状態では **Ctrl**+**E** を押して “ffe2ins” を選べば、すべての原子間距離と結合角に対する抑制条件を指定するための行が hoge.ins 中に自動的に挿入される。たとえば test_ffe2ins¥test_ffe2ins.ins の場合は次のように変換される。

```
# The following line is indispensable for ffe2ins
Ser. No.  Exp. value  Allowed dev.  Weight {
    1      0.885      0.01      0.0      # H2C-C2
    2      0.942      0.01      0.0      # H3C-C3
    3      0.988      0.01      0.0      # H4C-C4
    4      0.948      0.01      0.0      # H5C-C5
    .....
   168     115.13      2.00      0.0      # C12-N6-C22
   169     116.63      2.00      0.0      # C14-N7-C16
   170     115.71      2.00      0.0      # C18-N8-C22
   171     115.27      2.00      0.0      # C18-N9-C19
# Place '}' (+ comment) after the last restraint.
```

ffe2ins は ‘ Ser. No. Exp. value Allowed dev. Weight {’ という行の直後に一連の抑制条件を挿入するため、その行を削除してはならない。誤って削除すると、hoge.ins は不変のままに留まる。RIETAN_VENUS_examples¥test_ffe2ins¥test_ffe2ins.ins を秀丸エディタで開けば、3以降の操作を体験できる。

二面角に課す抑制条件は VESTA で球棒模型を表示し、4 原子を選択した後、テキストエリアに出力される座標情報を hoge.ins にコピー・ペーストすることにより入力する (RIETAN-FP_manual.pdf, 5.4 を参照せよ)。なお結合角と二面角の計算については、2016 年 3 月 5 日のブログエントリー「[ORFFE による結合角と二面角の計算](#)」が参考になる。

金属有機構造体 (Metal Organic Frameworks: MOF) のような原子数の多い配位子を含む結晶のリートベルト解析では、幾何学的パラメーターの一部が不自然な値になってしまうため、多数の抑制条件を付加せざるを得ない。その際には、共役方向法で精密化しないと順調に収束しないことを指摘しておく。解析に要する時間は必然的に長くなる。

5.11 直接法による未知構造解析

5.11.1 RIETAN-FP と EXPO2014 との連携

64 ビット版の EXPO2014 [14] は [EXPO2014 download](#) の Web ページからインストーラー expo-110817-x64_install.exe をダウンロードし、管理者権限で実行してインストールする。C:¥Program Files¥Expo2014¥bin¥expo.exe がプログラムの本体である。ツールバーにドラッグして登録しておくといよい。

hoge.ins 中で MEP = 1、NEXPO = 1 に設定し、粉末回折データ hoge.int を Le Bail 法 (ハイブリッド・パターン分解) で解析すると、MEP 法で改善した重畳反射の観測積分強度を記録した hoge.mep と未知構造解析システム EXPO2014 用入力ファイル hoge.exp がカレントフォルダーに生成する。必要に応じて hoge.exp を編集した後、EXPO2014 で読み込めば、直接法で構造モデルを構築で

きる。直接法は非対称単位内の原子が比較的少ない化合物の構造解析に有効である。直接法の威力を参加者に実感して頂くため、RIETAN_VENUS_examples¥Cimetidine_LB フォルダ中の Cimetidine.mep と Cimetidine.exp から cimetidine (5.10.1 参照) の構造モデルを EXPO2014 で導出してみる。

EXPO による構造モデル構築については、「粉末 X 線回折法による未知結晶構造決定法」(Kanzaki, 2018) が参考になる。デモンストレーション用ムービーも公開されている。

5.11.2 実演手順

1. EXPO2014 を起動し、ツールバーの左から 3 番目のボタンをクリックするか「File > Load and Go」を選び、入力ファイルとして Cimetidine.exp を選択する。
2. [Edit] をクリックして Cimetidine.exp を開き、簡単に説明する。最初の文字が ‘>’ の行は注釈とみなされる。積分強度は Le Bail 法では求めず、Cimetidine.mep から入力するように設定済みである。
3. ツールバーの [Quit] をクリックして Cimetidine.exp のウィンドウを閉じる。
4. [Go] をクリックする。
5. 解析が終わると、JAV Molecular Viewer (JAV: Just Another Viewer) が cimetidine の球棒模型を表示する。この例ではすでに正解が得られている。X 線散乱能が互いに近い C と N を一つも取り違えていないのは流石である。
6. EXPO2014 のウィンドウで「Solve > Explore trials」を選ぶと、最大の combined figure of merit (cfom = 0.999) を与える Set 1 の解が表示されており、 $R_F = 29.894\%$ だということがわかる (図 25)。
7. JAV で「Tools > Add Hydrogens > Automatic」を選び、水素原子が自動付加する。
8. 「View > Preferences」メニューで好みに応じてオブジェクトの見た目を変更できる。“Drawing Options” でバックグラウンドを白に変える。
9. ツールバー上の [Labels On/Off] をクリックしてサイト名を表示する¹⁰⁸⁾。実際には、イミダゾール環中の N6 原子は H6 原子と結合していないのに対し、N1 原子が H 原子と結合しているため、修正が必要不可欠である。
10. サイドバーの [Selection mode] をクリックした後、H6 原子を左クリックして選択する。
11. 「Modify > Delete Selected atoms or bonds」を選んで H6 原子を削除する。
12. N1 原子を左クリックして選択する。
13. 「Tools > Add Hydrogens > Aromatic C-H」を選んで N1-H1B 結合を発生させる¹⁰⁹⁾。H1B 原子上にカーソルを置くと、最下部に妥当な N1-H1B 結合距離 $l(\text{N1-H1B}) = 0.880 \text{ \AA}$ が表示される¹¹⁰⁾ (図 26)。
14. 「File > Export Structure」を選び、Cimetidine.cif をカレントフォルダーに保存する。
15. VESTA を起動し、「Edit > Preferences」を選び、“Start-up search for bonds” をチェックしてから [OK] をクリックする。
16. VESTA で Cimetidine_H.cif を開くと、一つ以上の原子が単位胞に含まれる分子がすべて表示される。

108) 再度クリックするとサイト名が消える。ラベルの色は「View > Preferences > Models」で変えられる。

109) 実際は芳香環の C-H 結合ではないが、便宜上それを選ぶ。

110) 5.11.3 にこの結合距離を変更する方法を記した。

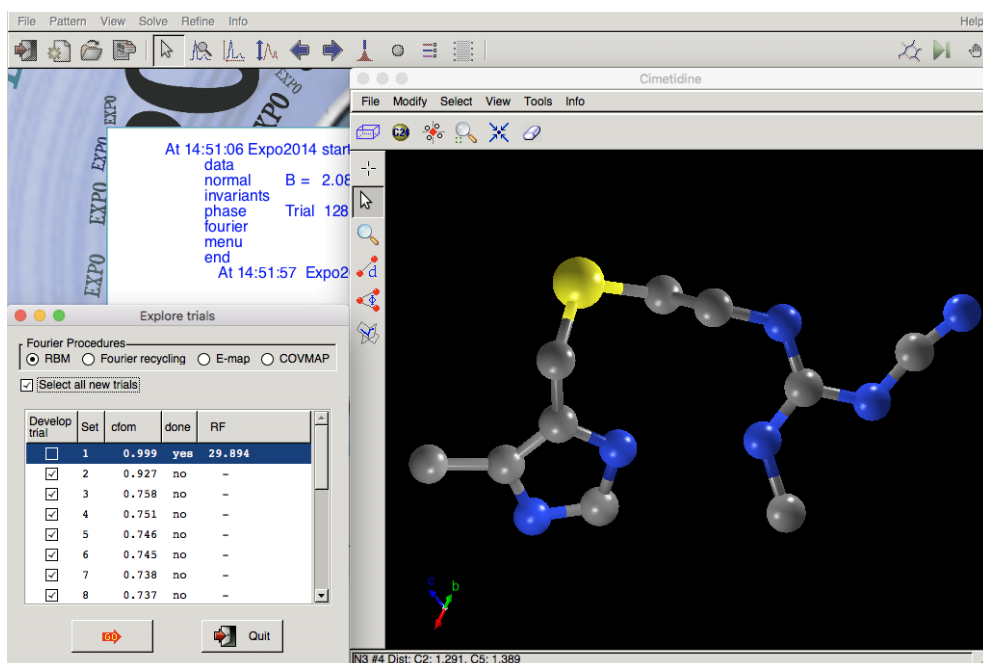


図 25 MEP 法で改善した観測積分強度から EXPO2014 により直接法で Cimetidine の構造モデルを構築し、JAV（右）で球棒模型を表示した後、Explore trials のウィンドウ（左下）を開いたところ。背後に隠れているのが EXPO2014 のメイン・ウィンドウ。

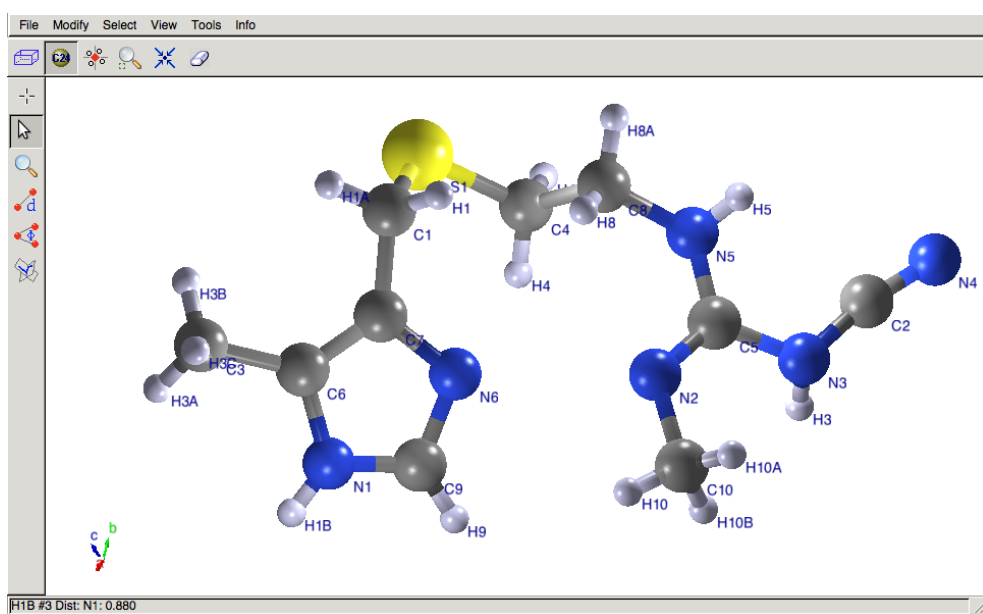


図 26 JAV で cimetidine 分子に H 原子を自動発生させ、N6 原子と結合していた H 原子を削除し、N1-H1B 結合を追加した後の球棒模型。

17. 「Edit > Preferences」を選び、「Start-up search for bonds」のチェックを外す。
18. **[Ctrl]+[Q]** を押して JAV を終了する。
19. ツールバーの左端のボタンをクリックするか「File > Exit」を選び、**[Enter]** を押して EXPO2014 を終了する。

5.11.3 JAV の更なる活用

JAV は種々のフォーマットの構造データファイルを読み込んで分子構造を表示、修正、最適化、加工できる。種々のフォーマットの構造データファイルさえあれば、事実上、単独でも使える。VESTA に欠けている魅力的な機能を備えており、それを補完する役割を担える。上記の CIF、Cimetidine.cif を入力して JAV の操作を練習してみよう。

1. EXPO2014 を起動し、「File > Import Structure」を選び、入力ファイルとして Cimetidine.cif を指定してから [OK] をクリックする。JAV のウィンドウに非対称単位内の原子、すなわち cimetidine 分子が一つ表示される。
2. サイドバーの [Manipulation Mode] をクリックすると、分子を回転できる。ホイールを回すと拡大・縮小できる。
3. サイドバーの [Zoom mode] をクリックして、マウスドラッグで四角形を描くと、その範囲内の結晶模型が表示される。この操作は余白の調節にも役立つ。ツールバー上の [Reset Scale] または [Reset view] をクリックすると元に戻る。
4. ツールバー上の [Cell Edges On/Off] をクリックして単位胞を表示する。再度クリックすると単位胞が消える。
5. ツールバー上の [Symmetry On/Off] をクリックすると単位胞内に存在する原子と同数の原子が表示される。再度クリックすると、非対称単位内の原子表示に戻る。
6. 「Info > List of Atoms」を選び、全原子に関する構造情報を表示する。[Close] をクリックする。
7. 「Info > List of Bonds」を選び、全結合を表示する¹¹¹⁾。 $l(\text{N1-H1B}) = 0.87993 \text{ \AA}$ (No. 3) となっている。当該行を選択すると、結晶模型中の相当する箇所が選択状態となる。[Close] をクリックした後、N1-H1B 結合をクリックすると、選択状態が解除される¹¹²⁾。
8. 「Modify > Properties > Bond Properties」を選び、No. 3 の $l(\text{N1-H1B})$ を選択し、0.87993 をダブルクリックしてから 0.9 に変えてから [OK] をクリックする¹¹³⁾。
9. カーソルを H1B 原子の上に移動し、 $l(\text{N1-H1B})$ が 0.900 \AA に変わったことを確認する。
10. サイドバーの [Selection Mode] をクリックし、イミダゾール環およびそれと結合した C・H 原子を選んでから「Tools > Optimize Geometry > Optimize Selected Atoms」を選べば、それらの原子の座標がメルク分子力場計算¹¹⁴⁾により最適化される¹¹⁵⁾。
11. 「Info > Geometry」のダイアログを出し、結合距離、結合角、ねじれ角のどれかをチェックし、結晶模型中の原子をクリックすれば、幾何学的パラメーターを同ダイアログと結晶模型中に表示できる。同ダイアログは JAV の背後に隠れてしまうかもしれない。
12. [Close] をクリックし、ツールバー右端の [Clear distances, angles and torsion angles] をクリックして結晶模型中の幾何学的パラメーターや線を消す。
13. 「Tools > Powder Diffraction Pattern」を選び、粉末 X 線回折パターンを表示する。必要なら [Settings] をクリックして設定を変える。[Close] をクリックする。

111) 「Tools > Bond Settings」で特定の結合の MinDist と Maxdist をダブルクリックしてから値を変更すると、不要な結合を削除できる。

112) 一般に、選択されている原子と結合は Selection Mode でそれらをクリックすれば、選択状態が解除される。

113) 同様に「Modify > Properties」メニューで結合角とねじれ角も変更できる。

114) 詳しくは <http://www.ba.ic.cnr.it/software/ic/expo/tools/> を参照せよ。無機元素を含む化合物では、ユニバーサル力場 (universal force field: UFF) 計算が適用される。

115) 「Tools > Optimize Geometry > Optimize」を選べば分子全体を最適化できる。

14. C1 原子を選択し、「Modify > Change Species > Nitrogen」を選ぶと、N7 原子に変わる。
15. 「Modify > Undo Change Species」を選び、元の C1 原子に戻す。
16. **[Shift]** を押しながら複数の結合を選択し、「Modify > Delete Bonds」を選び、それらの結合を削除する。
17. 「Modify > Undo Delete」を選び、削除した結合を復活させる。
18. **[Ctrl]+[Q]** を押して JAV を終了する。
19. ツールバーの左端のボタンをクリックするか「File > Exit」を選び、**[Enter]** を押して EXPO2014 を終了する。

この他、有機化合物向けの機能ではないが、「Tools > Bond Valence Sum」を選んだ後、全サイトの bond valence sum (6 節) と配位数が上のリストに表示される。特定のサイトを選択すると、そのサイトと結合している原子の座標と結合距離を下のリストで見ることができる。

5.12 Cimetidine の MPF 解析

5.12.1 有機化合物に MPF を適用する意義

MEM に基づくパターンフィッティング (MEM-based Pattern Fitting: MPF) [32] では、パターンフィッティング (リートベルト解析および積分強度を固定した全パターンフィッティング) と MEM 解析を交互に繰り返すことにより単位胞中の電子・核密度分布を高確度で決定する。MPF を利用できる構造精密化プログラムは、今のところ RIETAN-FP・VENUS システムに限られている。並列計算が可能な上、厳密解が得られる唯一の無料 MEM 解析プログラム Dynomia [15] (図 27) と世界的に広く普及している強力な 3D 可視化プログラム VESTA [8] が利用できることも同システムの大きな利点である。従来、国内で使われてきた擬最大エントロピー法 zero-th order single-pixel approximation (ZSPA) はもはやガラパゴス化した時代遅れなアルゴリズムに過ぎないことを強調しておく。

一般に有機化合物 (錯体) 中の結合は共有結合性が高く、化学結合に寄与する電子の割合がかなり大きい。したがって有機化合物においては、実質的に単位胞中の電子密度 (三次元 voxel データ) で結晶構造を表現する MPF 解析 (図 28) による信頼度指標の改善が著しく、電子密度分布イメージの見栄えも良くなる¹¹⁶⁾。

そこで、cimetidine のシンクロトロン粉末 X 線回折データを MPF で解析して信頼度指標の劇的な改善を確認した後、電子密度分布を VESTA で視覚化することにより MPF の威力を受講者に実感してもらう。MEM 解析では最低角の反射が観測されていることが望ましいが、上記の強度データは 020 反射 ($2\theta = 9.32^\circ$) を含んでおり、好都合である。必要に応じ、MPF_multi_Win.pdf と Evernote の公開ノート

- [MPF 実行時の hoge.ins](#)
- [MPF_multi.command 使用時の入出力ファイル](#)
- [MPF 解析時の線形制約条件](#)
- [不確かさの重み](#)

116) 不規則分布している原子が含まれていない物質の中性子回折データを解析すると、原子核近傍の等値曲面しか表示されない「寂しい」イメージとなる。

Dysnomia の新機能

1. 複数の次数の一般化制約条件
2. Limited-memory BFGS アルゴリズム
3. 格子面間隔 d に基づく重み付け
4. 離散フーリエ変換 (DFT) と高速フーリエ変換 (FFT) の自動切り替え
5. OpenMP によるスレッドレベルの並列計算

国産 MEM ソフトが採用した ZSPA 法では最大情報エントロピーに到達し得ない。
LM-BFGS 法の採用により厳密解が得られる世界初の無料ソフトが誕生した。

図 27 MEM 解析プログラム Dysnomia に実装された新機能。

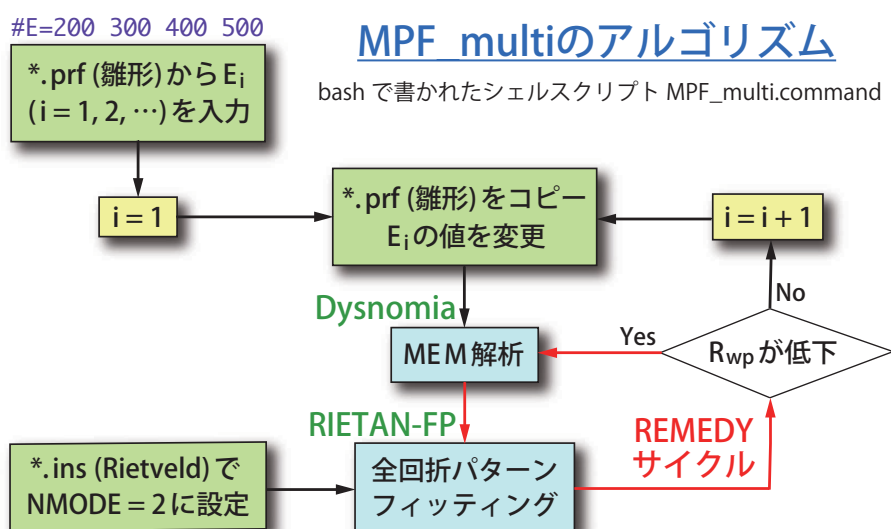


図 28 シェルスクリプト MPF_multi.command を用いる MPF 解析のフローチャート。この例では E を 200, 300, 400, 500 と変えて $\sigma(|F_o|)$ を調節している。Dysnomia による MEM 解析と RIETAN-FP による全回折パターンフィッティング (w.p.f.) を交互に繰り返す REMEDIY サイクルを通じてリートベルト解析の構造モデル寄りのバイアスを最小化し、最も確からしい密度分布を求める。

から詳細な情報を得るとよい。

MEM 解析プログラム Dysnomia については、文献 [15] (オープンアクセス) と 21012 年 12 月 25 日のブログエントリー「[Dysnomia 正式版の公開](#)」を参照されたい。4.7.2 で述べたように Dysnomia という MEM 解析用マクロも存在するが、シェルスクリプト MPF_multi.command による MPF 解析を推奨している。「大は小を兼ねる」からである。

5.12.2 実習手順

1. Cimetidine¥Cimetidine.ins を開く。ネットで配付している RIETAN-FP・VENUS システムに同梱している Cimetidine.ins に水素サイトを追加したものである。

- MEM 解析における a , b , c 軸方向に沿った単位胞の最適分割数は VESTA の Utilities メニューで Model Electron Densities を選び、適当な Resolution を入力すれば、テキストエリアの上方に表示される。アウトライン解析枠でしおり 'Voxel numbers' をクリックすると表示される分割数

NVOXA = 98: Number of voxels along the a axis.

NVOXB = 268: Number of voxels along the b axis.

NVOXC = 148: Number of voxels along the c axis.

はこうして決めた。

- ファイルマネージャ枠に Cimetidine.prf が表示されていたら、新たな同名ファイルが出力されるように、右クリックして削除する。
- アウトライン解析枠を表示してから '! Update of hoge.ins' をクリックし、Cimetidine.ins 中の精密化パラメーターを最終リートベルト解析において収束した値に更新するため 'NUPDT = 1' に変更する。
- アウトライン解析枠で '! MEM analysis' をクリックし、'NMEM = 1' となっていることを確認する。
- Ctrl**+**S** を押して Cimetidine.ins を保存する。
- [RIETAN] をクリックする。
- Dynsomnia 用入力データが Cimetidine.prf に出力され、秀丸エディタでオープンされる。さらに F_o (Rietveld) などが Cimetidine.fos に出力される。
- 秀丸エディタで Cimetidine.prf のタブをクリックする。 $|F_o|$ の不確かさ調節因子 E について説明する。行の先頭の '#' は注釈である。サイクル数は E の増加、すなわち $\sigma(|F_o|)$ の減少とともに増えるため、どうしても収束しないときは E を減らす。 R_{wp} , R_B , R_F の変化、電子密度分布の物理的・化学的妥当性、artifact (ゴースト) が出現する等値曲面レベルを考慮して E を最適化する。
- $E = 5713 \text{ rad}^{-1}$ での REMEDY サイクルを実行するため、'#_SCIO_' と '5697' (だけの行) をそれぞれ '_SCIO_' と '#5697' (注釈行) に変えて保存する¹¹⁷⁾:

```
_SCIO_  
#E=5697  
#5697
```

'#' の前と '=' の両側にスペースを入れてはならない。'#E=' の後ろにスペースで区切った複数の E を入力することも許される。文字列 '_SCIO_' が '#E=' の後ろの E 値に順次置き換えられ、 $\sigma(|F_o|)$ の異なる複数の MPF 解析を実行できる。たとえば '#E=200 300 400 500' と入力すると、各 REMEDY サイクルの解析結果は E200, E300, E400, E500 というサブフォルダーに格納される。

- ファイルマネージャ枠のフォルダー一覧で Cimetidine を右クリックして「開く」を選ぶとエクスプローラーで Cimetidine フォルダーが開かれる。MPF_multi.command を右クリックしてプロパティを選び、必要なら RIETAN_VENUS¥Commands¥bash.exe すなわち BusyBox

117) 不確かさを変えた複数回の REMEDY サイクルは相当時間がかかるため、各自、講習会後に実行してもらう。

multi-call binary に関連付けた後、ダブルクリックする。秀丸マクロでなく bash スクリプトを実行するのは、繰り返し計算に時間がかかり、その間、秀丸エディタが使えなくなると不便だからである。

12. bash ウィンドウに “The constraints have not been satisfied” というメッセージが出力されたなら、hoge.prf 中の最大サイクル数を適当に増やして収束させる (Cimetidine.prf の場合は大丈夫)。
13. bash ウィンドウを閉じた後、MPF 解析のログファイル Cimetidine¥Cimetidine.log (その一部を下に示す) を開き、MPF 解析の過程で信頼度指標がどのように変化したかを説明する。 R_{wp} は w.p.f. (whole-pattern fitting) No. 1 の実行により約 0.44 も減少するのに対し、w.p.f. No. 2 ではわずかに増えるため、1 サイクルで収束したとみなす。リートベルト解析と MPF 解析終了後の信頼度指標は次のように変化する：

R_{wp} : 6.805 % \rightarrow 6.368 %

R_p : 4.986 % \rightarrow 4.638 %

R_B : 3.539 % \rightarrow 1.411 %

R_F : 3.305 % \rightarrow 1.062 %

Rietveld [18] が提案した手続き¹¹⁸⁾により求めた観測積分強度 I_o から計算する R_B と R_F の改善がとりわけ目立つ。 R_{wp} が増加に転じた後も R_B と R_F はわずかながら減少していく傾向がある。

14. 秀丸エディタが Cimetidine.* を表示している状態で [VESTA/lst] をクリックして Cimetidine.lst を読み込み、単位胞中の原子を表示する。
15. 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ーファイルである。「Edit > Edit Data > Volumetric Data」を選び、Isosurfaces の [Import...] をクリックして Cimetidine.pgrid を開いて電子密度の等値曲面を重ねて表示する。
16. Objects タブをクリックし、C5, C6, S1 をチェックしてサイト名を表示する。
17. 「Properties > Isosurfaces > Isosurface level」で No. 1 の等値曲面レベルを選択し、電子密度レベルを試行錯誤で調節して共有結合を視覚化してみる。Style として “Wireframe” を誤チェックすると、あたかも等値曲面が漂白されたかのように見えるので、注意せよ。図 29 に示すように、原子間に結合電子が見えるが、二本の C-S1 結合のうち C6-S1 結合 ($l = 1.807 \text{ \AA}$) より長い C5-S1 結合 ($l = 1.840 \text{ \AA}$) の中点付近の電子密度が非常に低いことが目立つ。等値曲面レベルを 0.8 \AA^{-3} まで下げると、ようやく結合で結ばれる。
18. VESTA を終了する。
19. 秀丸エディタで **Ctrl**+**W** を押して Cimetidine.* を閉じる。

118) (観測強度 - バックグラウンド強度) を重畳反射の計算強度に応じて比例配分して求めた「実測」強度を横軸に沿って区分求積する。

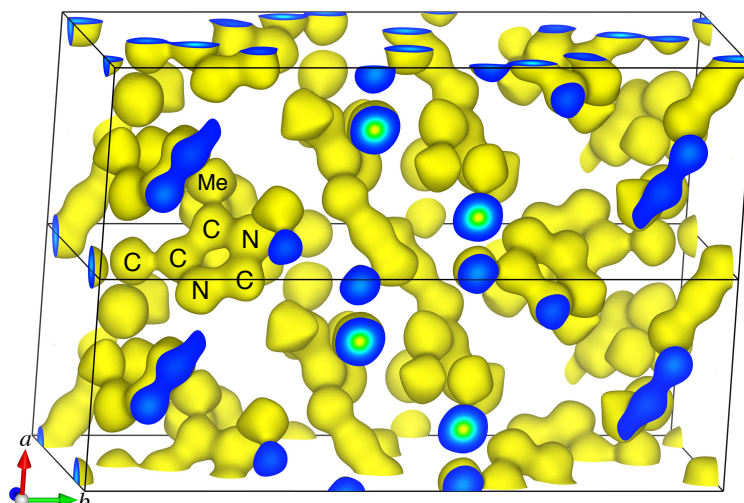


図 29 シンクロトロン粉末 X 線回折データの MPF 解析で決定した cimetidine の電子密度分布。等電子密度レベル: 1.11 \AA^{-3} 。a 軸に沿って単斜単位胞を二つ積み重ねて表示している。少なくとも一部が青い平面は単位胞のエッジにおける断面である。C (S 原子と結合)-イミダゾール環-メチル基 (Me) の C-C および C-N 結合が視覚化されている。H 原子に由来する「出っ張り」が C 原子に対する曲面に現れている。この等値曲面レベルではゴーストピークは見えない。

Cimetidine.log の主要部分:

Rietveld analysis

Rwp = 6.805	Rp = 4.986	RR = 9.888	Re = 2.294	S = 2.9664	...
RB = 3.539	RF = 3.302	RF ² = 3.290	E(SCIO) =	5710.63	

MEM-based pattern fitting with E = 5711

MEM analysis No. 1

Elapsed time: 176.454 s
 Number of cycles = 1431
 CONSTR = 1.0001780E+00 RF = 0.007048
 wCONSTR = 1.0001780E+00 wRF = 0.007963

w.p.f. No. 1

Elapsed time: 0.953 s

Rwp = 6.368	Rp = 4.638	RR = 9.155	Re = 2.304	S = 2.7632	...
RB = 1.410	RF = 1.062	RF ² = 1.065	E(SCIO) =	5677.43	

MEM analysis No. 2

Elapsed time: 172.593 s
 Number of cycles = 1329
 CONSTR = 9.9999023E-01 RF = 0.007428
 wCONSTR = 9.9999023E-01 wRF = 0.006375

w.p.f. No. 2

Elapsed time: 1.078 s

Rwp = 6.394	Rp = 4.666	RR = 9.207	Re = 2.304	S = 2.7745	...
-------------	------------	------------	------------	------------	-----

$$RB = 1.327 \quad RF = 0.951 \quad RF^2 = 0.953 \quad E(SCIO) = 5686.05$$

6 CIF を出発点とする結晶学的情報の取得

Cryscale¹¹⁹⁾ は FullProf Suite¹²⁰⁾ に含まれる結晶学的計算プログラムであり、Crystallographic Fortran Modules Library (CrysFML) に依存している。一連のキーワード (+ 引数) を入力ファイル hoge.cfl に記述してから実行し、計算結果を標準出力として受けとる。本実習では、RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境用マクロ cryscale により CIF (hoge.cif) から cryscale 用入力ファイル hoge.cfl¹²¹⁾ を作成し、種々の結晶学的情報を入手するための手続きを学ぶ。もちろん hoge.cif を自分で書いてから cryscale マクロで処理することも可能だが、CIF を出発点とすれば結晶データなどを入力する手間が省ける上、cryscale.command が主要キーワードを hoge.cfl に追加してくれるという恩恵にあずかれる。RIETAN-FP 用の入出力ファイル hoge.ins と hoge.lst のような結晶データを含むテキストファイルを VESTA で読み込み、「File > Export Data」を選び、File type として “CIF file (*.cif)” を指定してから保存すれば、CIF に変換してから cryscale で処理できる。

6.1 実習手順

1. Jedit Ω で RIETAN_VENUS_examples/CIF_cryscale/Fapatite.cif¹²²⁾ を開き、ツールバー上の [cryscale] をクリックする。
2. カレントフォルダーに Fapatite.cfl が存在しないため、

```
READ_CIF Fapatite.cif
CREATE_CFL File=Fapatite.cfl
```

の 2 行からなる Fapatite.cfl が生成し、実行可能プログラム cryscale によって処理される。計算結果が Fapatite.cco に出力され、表示される。

3. Fapatite.cfl 中に ‘SG_...’ というキーワードが含まれていないため、cryscale.command 中の function append_keywords に記述されているヒアドキュメント本体が Fapatite.cfl の末尾に付加された後、Fapatite.cfl が表示される¹²³⁾。
4. asfde 中に原子散乱因子計算用データが収録されていないイオン (たとえば P+5) がキーワード ATOM のフィールド No. 2 として入力されていると、GEN_HKL コマンド実行時に構造因子が計算できず、反射リストに ‘0.00000’ や ‘NaN’ が出力されてしまう。実害はないものの、見かけが良くない。CIF を変換した直後の Fapatite.cfl ではフィールド No. 2 はすべて元素記号なので、その恐れはない。再び [cryscale] をクリックする。
5. 詳細な結晶学的情報が Fapatite.cco に再出力され、表示される。
6. 全サイトの bond valence sum, V [33] を計算するために、キーワード ATOM のフィールド No. 2 を 0-2, P+5, Ca+2, F-1, というように元素記号+酸化数に変える。元素記号と酸化数の間にス

119) CRYSCALC user's guide: <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/progs/cryscale/cryscale.html>

120) <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>

121) キーワードと引数はファイル名や元素名などを除き大文字、小文字のどちらでもよい。行頭に ‘!’ か ‘#’ を置くと、注釈行となる。

122) Fapatite.cif は lst2cif により出力された CIF である。

123) 結合距離計算命令 ‘CONN ALL’ の後ろで最小距離を MIN=、最大距離を MAX=により指定できる。結合角計算命令 ‘CONN ANG’ は Windows 用 cryscale をハングさせるため、注釈としてある。

ペースを入れてはならない。

7. 前述のように ATOM のフィールド No. 2 に 'P+5' が含まれているので、Fapatite.cfl 中のキーワード GEN_HKL を '!GEN_HKL' と注釈化する。
8. Cryscalc がデフォルトで使う結合原子価パラメーター R_0 とそれに対応する定数 B 以外の値を指定したい場合は、ポップアップ・メニューで Bond valence parameters を選んで bvparm2016.cif を参照し、

```
! Input 'BVPARM Cation Anion Ro B', .....
```

の次に R_0 と B を指定する行を挿入する。

例: BVPARM Na+1 0-2 1.803 0.37

BVPARM の引数 No. 1 と No. 2 にはキーワード ATOM の 2 番目の引数を入力しなければならない。本実習では、キーワード BVPARM は不要である。

9. 注釈行 '! Calculate bond valence sums' の直後の行から冒頭の '!' を削除し、'CONN BVS' とする。
10. [crysalc] をクリックする。
11. Fapatite.cco が表示される。INFORMATION FROM TABULATED X-RAY SCATTERING FACTORS の下に出力されている反射リストによれば、最低角に現れるのは $2\theta = 10.89535^\circ$, $d = 8.11379 \text{ \AA}$ の 010 反射である。一方、フッ素アパタイトのリートベルト解析 (5.4 参照) で出力された Fapatite.lst からは、 $2\theta = 18.929^\circ$, $d = 4.68452 \text{ \AA}$ の 110 反射が最初の反射だったので、010 反射を観測していなかったことがわかる。
12. Fapatite.cco の末尾に V の一覧 (summary.bvs) が付加されていることを確認する。

同じフォルダー中の Bi4O12Ti3.cif も同様の手続きで処理できるので、自習してほしい。なお、Windows 用 cryscal は結合角計算用命令 CONN ANG を使うとハングすることに注意せよ。

6.2 Fapatite.cco 中の重要情報

キーワード SG_ALL によって出力される Wyckoff 位置に関する情報は International Tables for Crystallography, Vol. A を参照せずに済むようにしてくれるため、とりわけ役立つ。空間群 $P6_3/m$ (No. 176) に属するフッ素アパタイトでは、一般等価位置が

List of all Symmetry Operators and Symmetry Symbols

SYMM(1): x,y,z	Symbol: 1
SYMM(2): x-y,x,z+1/2	Symbol: 6+ (0,0,1/2) 0,0,z
SYMM(3): -y,x-y,z	Symbol: 3+ 0,0,z
SYMM(4): -x,-y,z+1/2	Symbol: 2 (0,0,1/2) 0,0,z
SYMM(5): -x+y,-x,z	Symbol: 3- 0,0,z
SYMM(6): y,-x+y,z+1/2	Symbol: 6- (0,0,1/2) 0,0,z
SYMM(7): -x,-y,-z	Symbol: -1 0,0,0
SYMM(8): -x+y,-x,-z+1/2	Symbol: -6+ 0,0,z; 0,0,1/4
SYMM(9): y,-x+y,-z	Symbol: -3+ 0,0,z; 0,0,0

SYMM(10):	$x, y, -z+1/2$	Symbol: m	$x, y, 1/4$
SYMM(11):	$x-y, x, -z$	Symbol: -3-	$0, 0, z; 0, 0, 0$
SYMM(12):	$-y, x-y, -z+1/2$	Symbol: -6-	$0, 0, z; 0, 0, 1/4$

と出力される。SYMM(7) が原点に対称心が存在することを示している。その下に特殊位置が続く：

Special Wyckoff Positions for P 63/m

Multp	Site	Representative Coordinates (centring translations excluded)		
6	h	$x, y, 1/4$	$x-y, x, 3/4$	$-y, x-y, 1/4$
		$-x, -y, 3/4$	$-x+y, -x, 1/4$	$y, -x+y, 3/4$
6	g	$1/2, 0, 0$	$1/2, 1/2, 1/2$	$0, 1/2, 0$
		$1/2, 0, 1/2$	$1/2, 1/2, 0$	$0, 1/2, 1/2$
4	f	$1/3, 2/3, z$	$2/3, 1/3, z+1/2$	$2/3, 1/3, -z$
		$1/3, 2/3, -z+1/2$		
4	e	$0, 0, z$	$0, 0, z+1/2$	$0, 0, -z$
		$0, 0, -z+1/2$		
2	d	$2/3, 1/3, 1/4$	$1/3, 2/3, 3/4$	
2	c	$1/3, 2/3, 1/4$	$2/3, 1/3, 3/4$	
2	b	$0, 0, 0$	$0, 0, 1/2$	
2	a	$0, 0, 1/4$	$0, 0, 3/4$	

ただし **Space groups** を実行すると表示される空間群リストにおける A 列 (左端) の Hermann-Mauguin シンボルが hoge.cfl 中のキーワード SPGR の引数となっている必要がある。言い換えれば、RIETAN-FP 互換の標準的軸設定に基づく結晶データでなければならない。

さらに SG_ALL は hkl 反射が出現する条件と関連対称要素も出力してくれる：

```
>>> Serial reflections conditions for screw axes:
```

```
-----
```

```
#52 00l:      l=2n;  screw axis // [00l] axis with 3c/6 translation (63)
```

00l: $l = 2n$ 、すなわち l が偶数の 00l 反射という条件が [00l] らせん軸の存在に起因することがわかる。消滅則がどんな種類の複合格子、映進面、らせん軸と関係しているかを具体的に知ることができる¹²⁴⁾。

キーワード SITE_INFO ALL により各サイトの異方性原子変位パラメーター β_{ij} に課せられる制約条件が得られるのも便利である。たとえば O1 サイトに対する出力

```
--> Constraints on anisotropic ADP (11 22 33 12 13 23):
```

```
11.00  21.00  31.00  41.00  0.00  0.00
```

は $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}$ を独立に精密化し、 $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ に固定することを意味する。

‘CONN ALL MAX=3.0’ と入力すると、全サイトについて 3.0 Å 以下の原子間距離が出力される。

¹²⁴⁾ 文献 [20] の 4.5.3 と 4.8 を参照せよ。

‘CONN Ca1 MAX=2.9’の場合、Ca1 サイトに対し 2.9 Å 以下の原子間距離が得られる。

上述のように、キーワード BVPARM は全サイトの V を hoge.cco の末尾に出力させる。

Atom	Coord	D_aver	Sigm	Distort(x10-4)	Valence	BVSum(Sigma)
O1	4.00	2.2480(0)		338.405	-2.000	1.967(0)
O2	4.00	2.2070(0)		274.203	-2.000	2.008(0)
O3	4.00	2.2989(0)		430.094	-2.000	1.963(0)
P	4.00	1.5504(0)		1.702	5.000	4.796(0)
CA1	9.00	2.5531(0)		57.496	2.000	2.079(0)
CA2	7.00	2.4278(0)		26.486	2.000	2.007(0)
F	3.00	2.3038(0)		0.002	-1.000	0.861(0)

Coord は配位数、D_aver は平均結合距離、Valence は酸化数、BVSum は V を表す。陽イオンだけでなく陰イオンでも $V > 0$ となる。 V は結合距離だけから実質的な酸化状態を見積もるのに役立つ。

本機能は部分占有サイトを含む不定比化合物も扱える。 i 番目のサイトが占有率 g_i のイオン A_i ($i = 1 \sim n$) によって占有されており、 A_i が占有率 g_j の対イオン X_j と結合しているならば、 V_i は

$$V_i = \sum_{j=1}^n g_i \sum_j V_{ij} = \sum_{j=1}^n g_i \sum_j g_j \exp\left(\frac{R_{0ij} - R_{ij}}{B}\right)$$

によって算出できる。ただし V_{ij} は A_i-X_j 対の結合原子価、 R_{0ij} は A_i-X_j 対の結合原子価パラメーター (Å)、 R_{ij} は A_i-X_j 結合距離 (Å)、 B は経験的な定数 (通常 0.37 Å) を示す。上式から明らかなように、陽イオンだけでなく陰イオンでも $V_i > 0$ となる。

7 リートベルト解析結果のドキュメンテーション

7.1 文書の内容

cif2pdf^[125] と E2J (English to Japanese) は RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境に特化した CIF → PDF 変換ユーティリティである [16]。CIF、hoge.lst、グラフィックファイル、付録ファイルから次に列挙するデータや図表などを含む PDF ファイルを生成する。

- 化合物名
- 化学式
- 化学式量 (chemical formula weight) M_r
- 結晶系 (三斜晶系, 単斜晶系, 直方晶系^[126], 正方晶系, 六方晶系, 三方晶系^[127], 立方晶系)
- Hermann-Mauguin の空間群シンボル^[128] (番号)
- Hall の空間群シンボル
- 原点における対称心の有無 (centrosymmetric または noncentrosymmetric)

125) cif2pdf と cif2ins のエンジンは一心同体の Fortran プログラムであり、引数によってどちらの機能を使うかを指定する。

126) Orthorhombic system。2014 年以前は斜方晶系と呼ぶのが一般的だった。

127) 菱面体晶系とも呼ばれる。

128) Excel ファイル documents¥Space_groups.xlsx の A 列に記録されている短縮形。

- 格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
- 単位胞体積 V
- 単位胞中の式単位 (formula unit) 数 Z
- 密度 D_x
- $\sin \theta / \lambda = 0$ における構造因子 $F(000)$
 - X 線回折: 単位胞中の総電子数
 - 中性子回折: 単位胞中の干渉性散乱長 b_c の合計
- 放射線源, 特性 X 線, 波長 λ
- 光学系, 発散スリット
- $2\theta_{\min}, 2\theta_{\max}$, ステップ幅 $\Delta 2\theta$, 回折強度の数
- 非線形最小二乗法で精密化したパラメーターの数
- 線形制約条件の数

表 2: フッ素アパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($Z = 2$) 分率座標, 等方性原子変位パラメーター, 占有率. mW は多重度 + Wyckoff 記号を表す.

サイト	mW	x	y	z	$U/\text{\AA}^2$	g
O1	$6h$	0.3242(3)	0.4854(3)	1/4	0.0094(9)	1
O2	$6h$	0.5918(4)	0.4698(4)	1/4	0.0094(9)	1
O3	$12i$	0.3392(3)	0.2573(3)	0.0698(3)	0.0106(6)	1
P	$6h$	0.3973(2)	0.3679(2)	1/4	0.0070(3)	1
Ca1	$4f$	1/3	2/3	0.0013(2)	0.0082(3)	1
Ca2	$6h$	0.2418(1)	-0.0080(2)	1/4	0.0067(2)	1
F	$2a$	0	0	1/4	0.018(1)	1

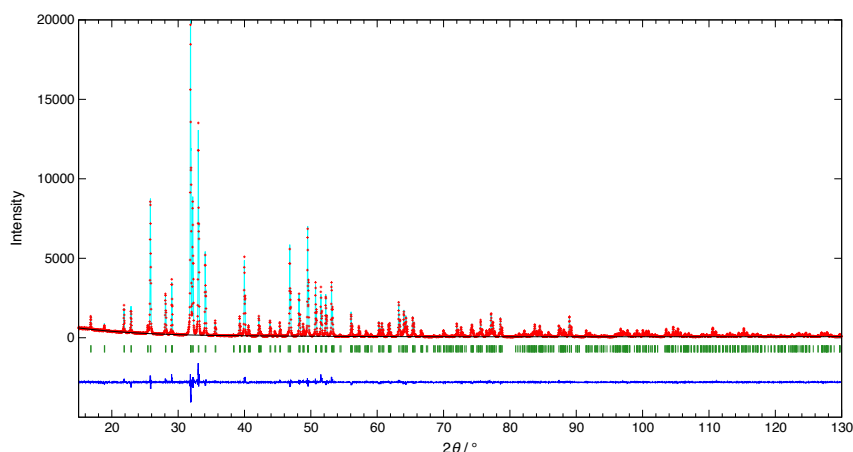


図 1: フッ素アパタイトのリートベルト解析によって得られた観測 (赤)・計算 (紺青)・差 (青) パターン. 緑の縦棒はブラッグ反射の位置を表す.

図 30 E2J が出力した PDF ファイルにおける構造パラメーターの表とリートベルト解析パターンの図 (同一ページ)。キャプションは少しだけ補筆した。IUCr 発行の雑誌では、等方性原子変位パラメーターとして B でなく a, b, c 軸方向の熱振動の程度が直接認識できる U ($= B/8\pi^2$) を報告するよう推奨している。Gnuplot のグラフは余白を自動的に切り取られるため、ほど良い大きさに貼り付けられる。

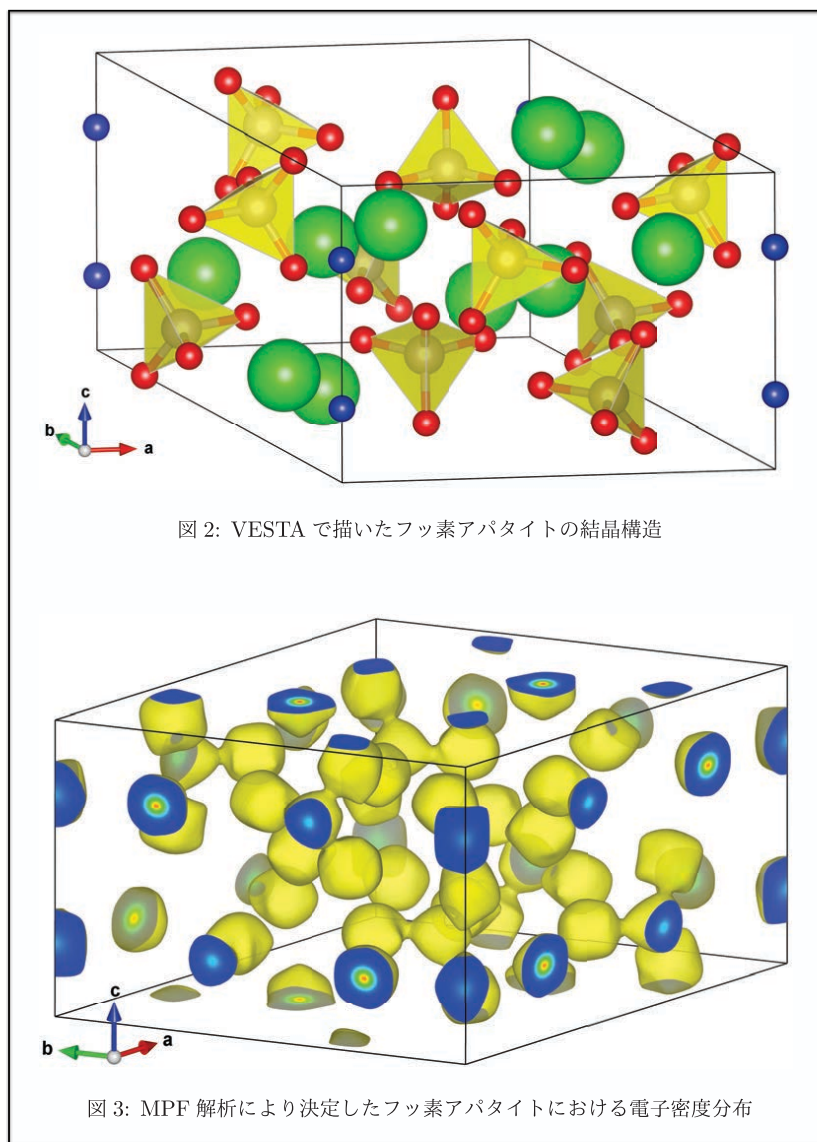


図 31 E2J が出力した PDF ファイルにおける結晶構造と電子密度分布の図 (同一ページ)。後述のようにいずれも VESTA で PNG 形式ファイルとして出力し、GraphicConverter により余白を切り取った後、PDF ファイルとして保存した。

- 信頼度指標 R_{wp} , R_e , $S (= R_{wp}/R_e)$, R_p , R_B , R_{F^2} , R_F
- 結晶構造パラメーター： サイト名, 多重度 + Wyckoff 記号, 分率座標 (x, y, z) , 等方性原子変位パラメーター U , 占有率 g (図 30)
- 異方性原子変位パラメーター U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23}
- リートベルト解析結果の観測・計算・差パターン (図 30)
- 原子間距離 l
- 結合角 ϕ
- 二面角 ω (あらかじめ ORFFE の 003 命令で計算しておく必要がある)
- 結晶構造模型 (図 31)
- 電子・干渉性散乱長密度分布のイメージ (図 31)

- Williamson–Hall または Halder–Wagner プロット¹²⁹⁾
- ミクロ歪み ϵ ($= \Delta d/d$) と結晶子サイズ D ¹³⁰⁾
- 一般等価位置の座標¹³¹⁾
- 観測可能な反射の回折指数 hkl , 回折角 2θ , 格子面間隔 d , 観測積分強度 I_o , 相対積分強度 $I_o(\text{rel})$ ¹³²⁾, 構造因子の絶対値 $|F|$, 半値全幅 H

7.2 L^AT_EX 文書の組版

7.2.1 TeX Live のインストールと更新

cif2pdf と E2J の両マクロは巨大な TeX ディストリビューション TeX Live のインストールを必要とするため、実演に留めざるを得ない。後日、参加者が cif2pdf と E2J を使いたくなったら、CTAN のミラーサイト¹³³⁾ から TeX Live のインストーラー install-tl-windows.exe をダウンロードし、管理者権限で実行して C:\texlive フォルダにインストールすればよい。TeX Live に含まれるすべてのパッケージを更新するには、bin フォルダ中の tlmgr-gui.exe をダブルクリックし、[導入済みのものをすべて更新] をクリックする。

7.2.2 L^AT_EX 用スクリプトの修正

組版用スクリプト cif2pdf.command, E2J.command, Typeset.command, BibTeX.command, MakeIndex.command では

```
PATH="C:/texlive/2018/bin/win32;C:/texlive/2017/bin/win32;${PATH}"
```

というように TeX Live 2018 または 2017 の実行形式プログラムを含むフォルダをパス指定している。将来、TeX Live を更新したならば、上記の *.command に記載されている絶対パス中の“2018”を変更しなければならない。

7.2.3 組版用ファイルセット

cif2pdf_E2J_Fapatite フォルダには RIETAN-FP・VENUS システムのプログラムが出力したファイル、すなわち

- Fapatite.cif: lst2cif (2016 年 1 月 26 日のブログエントリー「[反射リストからデータを抽出して CIF を作成するシェルスクリプト](#)」参照) で作成した結晶構造データ、幾何学的パラメーター、反射リストなどの CIF
- Fapatite.pdf: RIETAN-FP によるリートベルト解析結果に基づいて Plot マクロでプロットした観測・計算・差パターン (図 14)
- Fapatite-struct.pdf: VESTA などで作画した結晶模型
- Fapatite-density.pdf: フッ素アパタイトの MPF 解析結果から VESTA で作画した電子密度分布

129) Halder–Wagner プロットは Williamson–Hall プロットに比べ信頼性の低い高角度領域よりは低角・中間角度領域により大きな重みを置くという利点がある。

130) 結晶性の良い標準試料における広がりの寄与が差し引かれた場合、言い換えれば instrument.gpd がカレントフォルダに存在する場合に限り ϵ と D を hoge.lst から入力し、PDF ファイルに出力する。

131) 原点に対称心がある場合は反転位置の座標、複合格子の場合は並進位置の座標も含む。

132) 最強反射の強度を 100 としたときの相対強度。

133) <ftp://ftp.u-aizu.ac.jp/pub/tex/CTAN/systems/texlive/tlnet/>

イメージ

- Fapatite-mscs.pdf: MSCS マクロで作成した Halder–Wagner プロット
- append.pdf: 組版により生成する PDF ファイルの末尾に追加すべき付録ファイル¹³⁴⁾。
“International Tables for Crystallography”, Vol. A 中の空間群 $P6_3/m$ のページと図 17 相当のグラフ

などが含まれている。グラフとイメージはいずれも PDF ファイルとして保存する。もちろん他の解析結果を処理するときは、上記ファイル名中の “Fapatite” を他の文字列に置き換えなければならない。

Fapatite-struct.pdf と Fapatite-density.pdf は VESTA で「File > Export Raster Image」を選ぶことにより出力した PNG 形式ラスターイメージファイルの余白を [GraphicConverter](#) で切り取った後、PDF ファイルとして保存した。macOS 標準のプレビューを使う場合は、「ツール > 長方形で選択」を選んで余白をカットし、「ファイル > 書き出す」により PDF ファイルとして保存する。他のプログラムで作成したイメージでも差し支えないが、組版の際、適切な位置に配置するために、余白は必ず切り取っておく。

なお、Gnuplot で pdfcairo ターミナルに出力したグラフの余白は自動的に切り取られる。

7.2.4 組版の手続き

上記のファイルセットさえ揃えば、それらを対象とする L^AT_EX 文書化の手続きは非常に簡単である。

1. cif2pdf_E2J_Fapatite フォルダ内の Fapatite.cif (Fapatite.* なら別なファイルでもよい) を秀丸エディタで開く。
2. [cif2pdf] を選んで上に列挙したファイルから L^AT_EX 文書 Fapatite-report.pdf を pdfL^AT_EX で組版し、Sumatra PDF で表示する。
3. [E2J] をクリックし、Fapatite-report.pdf を和訳¹³⁵⁾ することにより日本語文書 Fapatite-report-j.pdf を作成し、Sumatra PDF で表示する。
4. こうして得られた英文と和文の報告書の一部を変更するには、それぞれ Fapatite-report.tex と Fapatite-report-j.tex を秀丸エディタで編集する¹³⁶⁾。必要に応じ、図表のキャプションに化合物名や鉱物名などを追加するとよい。
5. 図の大きさをチェックし、必要なら ‘\includegraphics[width=’ の直後の数値を変更する。
6. ステータスバーで [Typeset] をクリックして組版する¹³⁷⁾。
7. Sumatra PDF を終了する。
8. 秀丸エディタを終了する。

図 30 と図 31 は E2J による組版で得られた PDF ファイルから 2 ページ分を抽出したものである。無味乾燥になりがちな技術文書の見栄えがグラフやイメージの挿入により向上することがよく理解できよう。

134) PDF ファイル編集コマンド qpdf (4.6 参照) により追加する。

135) 実際には sed による Fapatite-report.tex の連続処理によって英語の文字列を日本語の文字列に繰り返し置換した後、pL^AT_EX + dvipdfmx で組版しているに過ぎない。

136) 小数点を含まない結合角の値にはダミーの ‘.’ (小数点) を挿入し、小数点揃えを可能にする。

137) もちろん TeXworks, TeXShop, TeXstudio などの T_EX 用統合環境を利用してもよい。

7.2.5 cif2pdf と E2J の存在意義とパフォーマンス

CIF は単なるテキストファイルであり、互換性には優れているものの、科学情報を過不足なく伝えるだけの表現力を持ち合わせていない。理工系文書に頻出するイタリック、ボールド、上付き、下付き、オーバーライン、ギリシャ文字、特殊文字などの書体や複雑な数式については、完全にお手上げである。広く普及している Microsoft Word はそれらを表現できる一方、数式が美しいとは言い難く、拙劣なカーニングのせいでしばしば不適切な文字間スペースを与える。Word には業務用品質の印刷は荷が重い。

そこで CIF を RTF, PDF, HTML などのファイルに変換するためのコンバーターが出現した。その代表例が publCIF である。しかし Word 互換の RTF ファイルは前述のように薄汚い。それを PDF 化したところで質が向上するわけでない。

自作ソフトで作画した種々のイメージやグラフを全自動で挿入するだけでなく、付録まで追加して \LaTeX 文書として組版するという究極進化形は、筆者の知る限り皆無である。pdflatex (英文) と platex + dvipdfmx (和文) を組版エンジンとする高速タイプセット、視覚に訴求するグラフとイメージと付録がもたらす豊富な情報量、 \LaTeX 文書ならではの美しさには感嘆の声が上がるに違いない。cif2pdf と E2J のペアは RIETAN・VENUS システムに大きな付加価値を付与する秀逸な文書化ツールとして高く評価されると確信している。

Windows・macOS 用 TeX Live のインストールとパッケージの更新については、2016 年 3 月 6 日のブログエントリー「[macOS・Windows 用 TeX Live のインストール](#)」に詳述した。今後、cif2pdf と E2J を使って行きたいという方は参照していただきたい。

8 可動イオンの拡散経路の可視化

8.1 可動化学種の空間分布計算法

自動車の電動化 (EV シフト) に起因する二次電池の需要拡大を受け、正極材料における陽イオンの移動経路を手軽に調べるためのフリーソフトウェアに対する需要が高まっている。Materials Studio が利用できる恵まれた経済環境なら [3DBVSMAPPER](#) を使うという手もあるが、「鶏を割くに焉んぞ牛刀を用いん」という感が強い。一方、PyAbstantia は西村真一氏 (東京大学) が開発したフリーソフトウェアである。Python で書かれており、律速段階だけ Fortran プログラムが受け持つ。Python だけでなく数値計算ライブラリー NumPy も必要となる。

PyAbstantia には Adams らが提案した二通りの手法

- Bond-Valence Sum¹³⁸⁾ (BVS) [[35](#), [36](#)]
- Bond-Valence Energy Landscape (BVEL) [[37](#)]

が組み込まれている。

8.1.1 BVS

BVS モードについては Evernote の公開ノート「[BVS の 3D 分布計算プログラム PyAbstantia](#)」が役立つ。西村氏から教えて頂いた情報は細大漏らさずそこに記録した。BVS 値 $V(\text{target})$ と理想値

138) Bond softness-sensitive BVS [[34](#)] を含む。

$V(\text{ideal})$ との差の絶対値、

$$|\Delta V| = |V(\text{target}) - V(\text{ideal})| \quad (1)$$

を 0.1~0.4 としたとき連続的な空間が得られることが望ましいが、たとえこの範囲から逸脱しても、連続的な経路が見えさえすれば BVS 分布の傾向は把握できよう。

小さな可動イオンの場合、構造中に比較的大きな空間が存在すると、その壁の近傍で BVS が理想値に近くなってしまう。また、イオン半径が近い同符号イオンのサイトも安定な場所とされる可能性が高い。これらは、BVS が対イオンとの距離のみに基づく指標であることに起因する本質的な欠点である。BVS は極度に単純化したモデルに立脚しており、無視している効果が多い。その限界をよくわきまえた上で使用せねばならない。

8.1.2 BVEL

BVEL に関する文献 [37] はオープンアクセス (DOI: [10.1002/pssa.201001116](https://doi.org/10.1002/pssa.201001116)) である。BVEL は、モース型類似のポテンシャルと遮蔽付きクーロン反発¹³⁹⁾ からエネルギーを計算してマッピングする。比較的軽い計算であり、後述の並列処理も可能なことから、非力な PC でも 30 秒以内に終了するだろう。イオンの拡散障壁を評価するため、 Li^+ イオンであれば障壁が 1 eV 未満であることが望ましく、特性が良いものは 0.6 eV を切る物質が多いが、BVEL ではこの見積もりは当てはまらない。これは、BVEL のエネルギースケール自体にそれほど妥当性がないこと、構造の緩和や揺らぎを考慮していないことに起因する。最小エネルギーより 1~1.5 eV ほど大きいレベルで連続した等値曲面が得られるならば、拡散経路としてもっともらしいと見なせる。もちろん、より小さい値でも連続的な経路が見えるに越したことはない。RIETAN-FP では Li^+ 以外に H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} も扱える。

Morse ポテンシャルは原子位置に近づいていくと発散するし、静電反発も同様である。その結果、原子位置に極めて近い voxel のデータが無限大となり、初期等値曲面が適切に見積れずに NaN (Not a Number) を与えることがあるが、等値曲面レベルを設定すれば正常に表示される。

8.2 RIETAN-FP と PyAbstantia の連携

RIETAN-FP (シミュレーション・モード) と PyAbstantia の連続実行によりイオン伝導体における可動化学種の三次元分布を計算した後、3D ボクセルデータのバイナリーファイル BVS.pgrid あるいは BVEL.pgrid を出力すれば、VESTA で等値曲面として視覚化できる。hoge.ins 中には化学種として H, Li, Na, Mg のどれかが含まれていなければならない。

RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上で PyAbstantia を実行することの利点は次の通り。

1. PyAbstantia により結晶データを CIF から入力する際には pymatgen (Python Materials Genomics) で単位胞に相当する原子を発生させるが、その段階をスキップできる。すなわち pymatgen をインストールせずに済む。
2. RIETAN-FP 用入力ファイル hoge.ins で PyAbstantia 関係のデータを入力するため、あたかも RIETAN-FP が PyAbstantia を内包しているかのような感じで BVS.pgrid あるいは BVEL.pgrid が得られる。
3. RIETAN-FP のリートベルト解析・シミュレーション機能や ORFFE による幾何学的パラメーターの計算なども平行して活用できる。

139) クーロン反発の遮蔽法が厳密から程遠いという謗りを免れない。

4. PyAbstantia による計算終了後に支援環境内で VESTA による結晶模型の作画に移行しうる (8.3)。

PyAbstantia は hoge.ins 中で `NPYABST = 1` または `NPYABST = 2` に設定されたならば、RIETAN マクロで最後に実行される。あたかも RIETAN-FP が PyAbstantia を内蔵しているかのように見える。RIETAN.command 中の "`C:/Program Files/PyAbstantia/pyabst.py`" の後ろに `-mp` オプションを付加すれば、並列処理により計算スピードが劇的に増す。デフォルトは `-mp 2` である。マルチコア CPU を使用する場合、コアの数を考慮し変更して差し支えない。

Windows 上で PyAbstantia を実行するのに必要な環境を整えるための手続きについては、Evernote の公開ノート「[Windows 用の python と numpy のインストール](#)」が役立つ。Python までインストーラーに同梱するとファイルサイズが膨れ上がってしまうため、参加者自身にインストールしてもらうか実演に留めざるを得ない。

8.3 実演手順

8.3.1 α -AgI における BVS 分布

α -AgI (433 K; 立方晶系, 空間群: $Im\bar{3}m$, $a = 5.106 \text{ \AA}$) は代表的な超イオン導電体であり、420～828 K の温度範囲で超イオン伝導性を示す (828 K は AgI の融点)。420 K 以上での銀イオン伝導度は 1.3 S cm^{-1} に達する。高温相である α -AgI では I^- イオンが体心立方配置をとる¹⁴⁰⁾。 Ag^+ イオンはその間隙に相当する 12d サイト (1/4, 0, 1/2) を 16.67 % 占め、あたかも液体のように振る舞うということから、副格子融解 (sublattice melting) と呼ばれる。

1. ファイルマネージャ枠を表示し、`AgI\AgI.ins` を開く。BVS・BVEL の三次元分布はシミュレーションモード (`NMODE = 1`) で計算する。
2. アウトライン解析枠でしおり 'PyAbstantia' をクリックし、`NPYABST = 1` (BVS モード) に設定されていることを確認してから [RIETAN] をクリックする。この入力ファイルには Wright と Fender [38] が報告した α -AgI の結晶データを入力した。
3. カレントフォルダーに BVS モード用入力ファイル `BVS.inp` が生成した後、PyAbstantia がそれを入力して BVS の 3D データを収めたバイナリーファイル `BVS.pgrid` を与える。
4. [Enter] を押して bash ウィンドウを閉じる。
5. 秀丸エディタのファイルマネージャ枠で `BVS.inp` をダブルクリックしてから [VESTA/pgrid] をクリックして、VESTA によって `BVS.pgrid` を開く。
6. 「Style > Volumetric data」で “Show sections” のチェックを外す。
7. 「Properties > Isosurfaces」で No. 1 の等値曲面を選び、“Isosurface level” に $|\Delta V| = 0.28$ を入力すると、三角形同士が互いに頂点で連結した形の伝導経路が現れる (図 32)。

8.3.2 三元系正極材料における BVEL 分布

次にリチウムイオン二次電池の三元系正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (平均電圧: 3.6 V、1 g 当たりの容量: $160 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) における BVEL の三次元分布を PyAbstantia で計算し、 Li^+ イオンの拡

140) 体心立方格子の格子点に相当する $2a$ サイト (0, 0, 0) を 100 % 占有する。

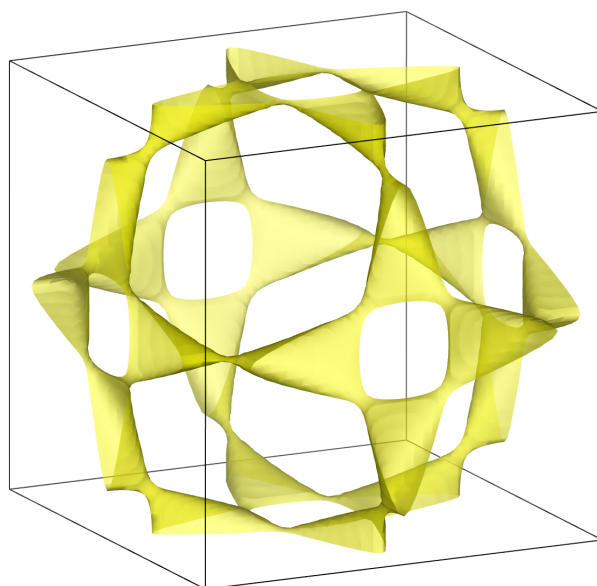


図 32 超イオン伝導体 α -AgI における Ag^+ イオンの移動経路。 $|\Delta V|$ の等値曲面レベル：0.28。

散経路を VESTA で視覚化してみよう。 α - NaFeO_2 型構造（空間群: $R\bar{3}m$ 、三方晶系、 $a = 2.8657 \text{ \AA}$ 、 $c = 14.259 \text{ \AA}$ ）の酸化物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ では、 ab 面に平行な $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 層間の 8 面体サイトを 6 配位の Li^+ イオンが占めている。三元系正極材料は容量がやや低いものの、寿命と熱安定性に優れている。

1. ファイルマネージャ枠を表示し、 $\text{LiMO2}\backslash\text{LiMO2.ins}$ を開く。PyAbstantia を利用するには、たとえ固溶体であっても仮想的な化学種を使わず、酸化数ゼロの金属（本酸化物の場合、Ni, Mn, Co）を各サイトに割り当てる。
2. アウトライン解析枠でしおり ‘PyAbstantia’ をクリックし、NPYABST = 2（BVEL モード）に設定されていることを確認する。この入力ファイルには Idemoto ら [39] が報告した $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の結晶データを入力した。各サイトにはイオンでなく元素を割り当てる。共有結合半径としては、例えば文献 [40] 所収の値を使う。
3. [RIETAN] をクリックする。
4. カレントフォルダーに BVEL モード用入力ファイル BVEL.inp が生成した後、PyAbstantia がそれを入力して BVEL の 3D データを収めたバイナリーファイル BVEL.pgrid を与える。
5. を押して bash ウィンドウを閉じ、秀丸エディタで LiMO2.lst が前面に見えている状態で [VESTA/lst] をクリックし、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の単位胞中の原子を表示する。
6. Li 原子と BVEL の等値曲面の重ね合わせが見やすくなるように、[Properties] をクリックしてから「Atoms > Radius and color」で Li の半径を適当な大きさに減らす。
7. [Boundary] をクリックし、 x と y の最大値を 3 に変えて a, b 軸方向に沿った単位胞の数を増やす。
8. [Properties] をクリックし、“All unit cells” をチェックする。
9. 「Edit > Edit Data > Volumetric Data」を選び、Isosurfaces の [Import...] をクリックして BVEL.pgrid を開く。[OK], [OK] の順番にクリックする。
10. 「Properties > Isosurfaces」で No. 1 の等値曲面を選び、“Isosurface level” に最小エネルギー

“F(min)”より 1~1.5 eV だけ大きいエネルギーの絶対値を入力し、その直上で“Negative”を選ぶ。Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ では -2.5 eV 程度が最適値なので、絶対値の 2.5 を入力する。

11. [OK] をクリックして等値曲面と原子とを重ね合わせて表示する。二次元性の顕著な構造に由来する Li⁺ イオンの拡散経路が一目で把握できる (図 33)。
12. VESTA を終了する。
13. 秀丸エディタを終了する。

8.3.3 三元系正極材料における BVS 分布

LiMO2.ins において NPYABST = 1 に変更してから [RIETAN] をクリックすると、BVS モード用入力ファイル BVS.inp が生成する。引き続き PyAbstantia がそれを入力した後、|ΔV| の 3D データを収めたバイナリーファイル BVS.pgrid を出力する。BVEL 分布の場合と同様に、まず VESTA で結晶構造模型を表示した後、BVS.pgrid を入力すればよい。

前述のように、VESTA による BVS 分布の可視化にあたっては「Style > Volumetric data」で「Show sections」のチェックを外せば、単位胞内部を遮っていた断面が消え、単位胞内の等値曲面の全貌を眺め渡しやすくなる。Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ では、等値曲面のレベルを 0.585 に設定すると連続的な曲面が得られる。

9 第一原理計算用誘導構造の構築と検証

9.1 Supercell と粉末回折パターンの活用

占有率 g が 1 未満のサイトを含む不定比化合物の第一原理計算では、格子定数 a, b, c の少なくとも一つを整数 (≥ 2) 倍にした三斜単位胞 (空間群: $P1$) を有し、全サイトの g が 1 である誘導構造 (derivative structure) を構築しなければならない。CPA (Coherent Potential Approximation) や VCA (Virtual Crystal Approximation) を利用すれば、通常の単位胞を対象とする第一原理計算が可能だが、両手法にはいくつかの制限がある。たとえば CPA は有限濃度の不規則系を扱う計算手法ではあるものの、配置平均に対する最良近似に過ぎず、局所的な原子位置の緩和を取り入れた計算や MEM の計算結果と比較可能な電子密度分布の可視化がエキスパート以外には困難である。

Supercell [17] はマードリング・エネルギー E_M の計算を通じてすべての可能な誘導構造の安定性を見積もるという点では、一つまたは少数の擬ランダム構造 (Special Quasirandom Structure: SQS) を導き出す手法 [41] より優れている¹⁴¹⁾。残念ながら、誘導構造にせよ SQS にせよ、結晶学的手法による構造モデルの妥当性は検証されないのが常となっている¹⁴²⁾。粉末 X 線・中性子回折パターンの作図は誘導構造の妥当性を判定する簡便なツールとして有用である。二体相関分布関数 (Pair-Distribution Function: PDF) 解析 [42] で得られる局所構造に関する情報の利用に比べると、実験データの解析なしに適用できるという利点を持つ。

本実習では、RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上で supercell マクロ [22] を選んで supercell, cif2ins¹⁴³⁾ (5.5 参照), RIETAN-FP, gnuplot を逐次実行することにより第一原理計算用の誘導構造

141) ただし、ドープ金属あるいは空孔が微量な場合はその限りでない。同一サイトを占めるイオンの酸化数が同一の固溶体、たとえば Pb(Zr,Ti)O₃ の処理には役立たずである。

142) 「あくまで、近似構造モデルを対象とする DFT 計算に過ぎない」というのが暗黙の了解事項となっている。

143) Supercell が出力した CIF 中の結晶データを hoge.ins 中に導入するのに使う。

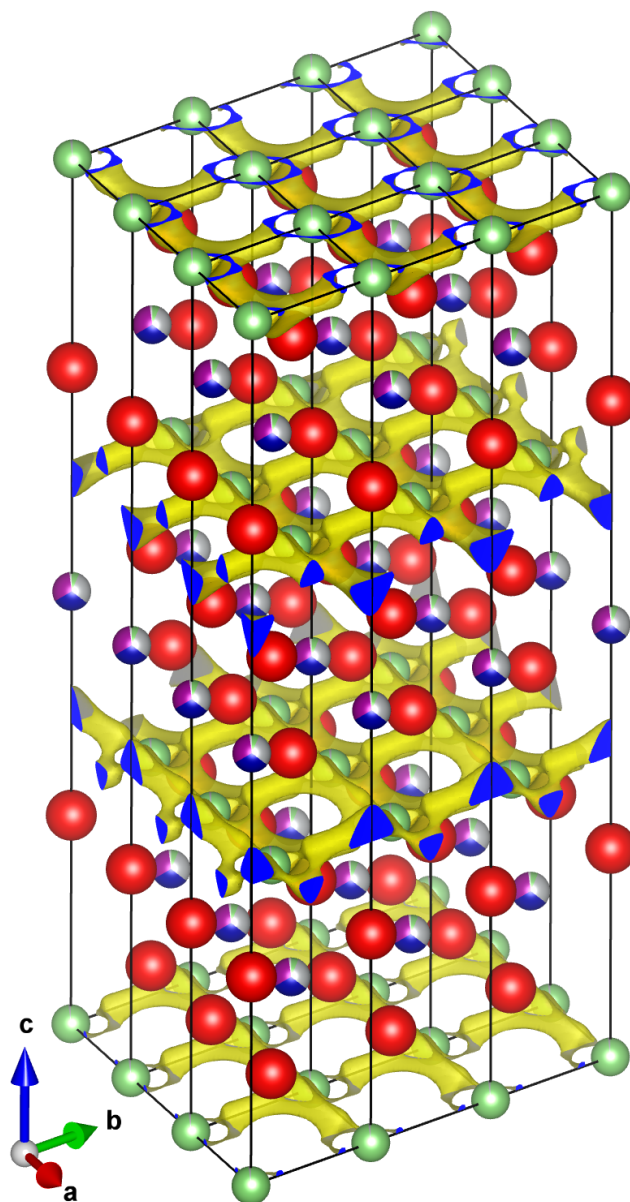


図 33 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ における BVEL の三次元分布。等値曲面レベル: -2.5 eV 。9 個の単位胞を作画した。緑、三色、赤の球はそれぞれ Li, $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})$, O を示す。

を構築・チェックするテクニックの習得を目指す。

9.2 CIF への追加入力

Supercell [17] で導出した誘導構造を対象に E_M を判定基準とするスクリーニングには、各サイトの酸化数が必要となる。金属錯体や有機化合物のように酸化数が明白でない場合は「[Wikipedia: 酸化数](#)」中の記述が役立つ。他の CIF に酸化数を追記して supercell マクロで処理するためのノウハウを以下に記す。

Supercell は CIF の入出力を [Open Babel](#) に任せているため、ICSD が export した CIF でなくとも安定・確実に処理してくれる。多くの CIF 関連ユーティリティーがエラーを引き起

こす正式な定義 ‘space_group_’ [22] を正常に入力できる。Supercell が出力する CIF も ‘_symmetry_equiv_pos_as_xyz’ 以外は coreCIF [25] に記載されている正規ルールを遵守している。Supercell マクロ用シェルスクリプト supercell.command では ‘_symmetry_equiv_pos_as_ xyz’ を ‘_space_group_symop_operation_xyz’ に置換して完成度を高めている。

たとえば VESTA で出力した CIF の場合、次の手続きに従って変更すれば、それを対象として supercell マクロを実行できるようになる。

まず誘導構造のサイズを指定するための命令

```
#supercell AxBxC
```

をファイルの先頭に挿入する。A, B, C は 2 以上の整数である。 $g < 1$ のサイトが多くなるにつれて可能な欠陥配置が増えるので、A, B, C を大きくする必要があるが出てくる。‘_chemical_name_common’ には化合物名を自分で入力しなければならない。粉末回折パターンをプロットするための入力ファイル hoge.ins におけるタイトルとして使われる。次に全サイトに対するサイト名 と酸化数をサイト数と同じ行数だけ入力する。厳密にはサイト名と酸化数を対で入力するのは正しくないが、そう入力すれば supercell で直接処理できる。その下に全サイトの結晶構造データが続く。各サイトに対し必要最小限のデータ、すなわちサイト名、 (x, y, z) 、 g を入力すれば、supercell マクロで処理できる。もちろん、他のデータ、たとえば等方性原子変位パラメーター B が含まれていても差し支えない。

9.3 粉末回折パターンによる誘導構造の検証

誘導構造の CIF を VESTA で入力してから、粉末回折パターンをプロットしてみると、格子欠陥の濃度が比較的高い系では実際の観測パターンと多かれ少なかれ異なることに気づく。当該 CIF は準安定相、高温相、高压相のデータなのかもしれない。温度・圧力の効果、構成元素の酸化状態、化学結合の性質を考慮しないアルゴリズムで CIF から構築した誘導構造が実際の構造とよく一致している保証はない。主要な反射の相対強度が計算・実測パターンの間でかなり異なっているかもしれない。また $P1$ は対称性がもっとも低い空間群なので、構造解析で決定した平均構造では、反射が存在しない 2θ 領域に超格子反射が出現する可能性もある。それらの一部がかなり大きな強度を呈するのは珍しくない。結晶性物質の粉末回折パターンは人間に喩えると指紋のようなものなので、誘導構造のパターンがそれとかなり異なっているようではモデルの妥当性に黄信号が灯る。最悪の場合、砂上に楼閣を築くという事態に陥りかねない。言い換えれば、粉末回折パターンのシミュレーションは誘導構造と平均構造との乖離を可視化する手段として有効であり、誘導構造のスクリーニングや妥当性（不完全性）の検証に使える。平均・誘導構造の粉末回折パターンを比較する習慣の励行を呼びかけるには、既成ツールを利用するための具体的な手続きを教示するのが効果的である。

平均構造の粉末回折パターンを計算するには RIETAN-FP を使うため、標準的な軸設定になっている必要がある。また supercell が出力した CIF には確度の高い回折強度の計算に必要な B が収録されていない¹⁴⁴⁾。したがって結晶データを手軽に標準化でき、なおかつ B を含む CIF を出力する VESTA の使用を推奨する。

また、cifconv.command で MAKE_INS = 1 (*.ins を出力する) と設定する場合、VESTA で出力した CIF の利用を前提としている。VESTA は VASP 用の結晶構造データファイル POSCAR を空

144) The Materials Project や AtomWork からダウンロードした CIF には原子変位パラメーター B や U が記録されていないにもかかわらず、なぜか粉末回折強度をプロットできる。特定の値（たとえば $B = 1 \text{ \AA}^2$ ）に固定しているようでは正確性を欠く。

間群 $P1$ の CIF に変換できるため、VASP 用入力ファイルからも同様に粉末回折パターンを作図できる。

平均構造と誘導構造の粉末回折パターンの相違は、主として次の二点に由来している。

1. 特定のアルゴリズムで構築した誘導構造における固溶イオンや空孔の三次元分布が実際の配置から多かれ少なかれ逸脱している。
2. 比較的小さい $P1$ 単位胞で誘導構造を近似せざるを得ないため、本来は強度がゼロとなるべき超格子反射が出現する。

いずれの要因が支配的なのかについては、ケースバイケースで判断するしかない。

template.ins 中で $NBEAM = 0$ に設定すると、CIF 中の結晶データから粉末中性子回折パターンをプロットできる。粉末中性子回折パターンは X 線回折では互いに識別しにくい元素を含む化合物、たとえば三元系正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ [39] を扱う際に絶大な威力を発揮する可能性がある。X 線・中性子回折パターンを両方ともプロットすれば、これらの問題点をより明確に可視化できよう。中性子回折データの実測はまったく必要ないことを強調しておく。

原子核が中性子を散乱する能力は束縛干渉性散乱長 (bound coherent-scattering length: b_c) と呼ばれる。全元素の b_c が [Neutron Scattering Lengths の PDF ファイル](#) で公開されている。Li, Ti, Mn は $b_c < 0$ なので、中性子回折の利用価値がとりわけ高い。粉末中性子回折用の試料容器に使われる V は b_c が 0.443 fm と小さく、回折強度に占める V の寄与を下げるのに役立つ。

9.4 実習手順

VESTA, supercell, RIETAN-FP を併用し、 Al_2TiO_5 [43] の誘導構造を導出し、粉末回折パターンをプロットしてみる。直方晶系の固溶体 Al_2TiO_5 中では、Al と Ti がそれぞれ 0.667 と 0.333 の占有率で $4c$ サイト (0, y , 1/4) と $8f$ サイト (0, y , z) を占める。Supercell, cif2ins, RIETAN-FP, gnuplot の逐次実行には supercell マクロ [22] を使う。

1. RIETAN_VENUS_examples¥Al2TiO5¥Al2TiO5_COD.cif¹⁴⁵⁾ を VESTA で入力し、「Utilities > Standardization of Crystal Data」を選んで空間群 (No. 63) を $Bbmm$ から $Cmcm$ に変換する。RIETAN-FP で粉末回折パターンを確実にプロットするため、結晶データは常に標準化しておくことを推奨する。
2. 「Edit > Edit Data > Structure Parameters」を選ぶ。どれか一つのサイトを選択し、 U_{ij} と B が表示されることを確認する。“Anisotropic: U” は “Anisotropic: beta” ($= \beta_{ij}$) に、“Isotropic: B” は “Isotropic: U” ($= B/8\pi^2$) に変更可能である。
3. 「File > Export data」を選び、Al2TiO5.cif として保存する。
4. 秀丸エディタで Al2TiO5.cif を開く。‘_atom_site_type_symbol’ に続く構造パラメーターの行が 80 桁までに収まっていることを確認する¹⁴⁶⁾。
5. 空間群 $Cmcm$ の軸設定では、 Al_2TiO_5 の格子定数は $a = 3.591 \text{ \AA}$, $b = 9.429 \text{ \AA}$, $c = 9.636 \text{ \AA}$ となる。そこで誘導構造の単位胞サイズを指示するため、

145) COD から入手した CIF では構造パラメーター・ブロックの前に異方性原子変位パラメーター U_{ij} のブロックが置かれている。VESTA が U_{ij} を B に変換できるように、両ブロックの位置を交換した。必要に応じて CIF 中の等方性原子変位パラメーターは B に変えておくとよい。

146) B の有効数字は 3 桁あれば十分である。有効数字が必要以上に大きいと CIF 中の構造パラメーターの行が 80 桁を越えてしまい、cif2ins が hoge.ins を出力できなくなる。フィールドがタブで区切られていないことも確認せよ。


```
#supercell 2x1x1
```

という行を Al2TiO5.cif の冒頭に挿入する¹⁴⁷⁾。

6. VESTA の export する CIF では ‘_chemical_name_common’ が Windows 版で空文字となる。
‘_chemical_name_common’ を入力しておく、当該文字列が Al2TiO5.ins における最初のデータ (タイトル) として出力される。

7. loop_
 _atom_site_label

という 2 行の直前に各サイトの名前と酸化数を

```
\loop_  
    _atom_type_symbol  
    _atom_type_oxidation_number  
Ti1 4  
Al1 3  
Ti2 4|  
Al2 3  
O1 -2  
O2 -2  
O3 -2|
```

というように入力してから Al2TiO5.cif を保存する。

8. template.ins をカレントフォルダーに置かれていることを確認する。これを失念すると、 E_M は計算されるものの 2x1x1 サブフォルダーに粉末回折パターンの PDF ファイルが生成しない。
9. 必要なら秀丸エディタでひな形ファイル template.ins を開き、結晶解析で決定した平均構造のパターンを作成する場合に合わせて LPAIR1 (フリーデル対、 hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ を発生するか否かのフラッグ) の値を設定する。supercell マクロを実行すると、誘導構造の *.ins では必ず LPAIR1 = 1 となる。LPAIR1 = 0 にしておけば、結晶データから粉末回折パターンをプロットする際、RIETAN-FP は正常に終了する。対称中心が原点にない平均構造で、より確度の高い回折強度が必要ならば、template.ins 中で LPAIR1 = 1 に変更し、cif2ins, RIETAN, gnuplot の連係プレーによりグラフを作成し直せばよい。空間群 *Cmcm* は原点に対称中心を持つため、LPAIR1 = 0 に設定する。
10. 秀丸エディタで Al2TiO5.cif を表示した後、ステータスバー上の [F10] をクリックして supercell マクロを実行する。
11. 平均構造も含め、supercell, cif2ins, RIETAN-FP, gnuplot による計算結果を収めたファイルはすべて 2x1x1 フォルダーに置かれる。Al2TiO5_coulomb_energy_l.txt に静電エネルギー的に安定な誘導構造の CIF20 個に対するファイル名と E_M が出力される。平均構造と最安定な誘導構造の粉末 X 線回折パターンを図 34 に示す。
12. Optional step: template.ins 中でビームの種類を NBEAM = 0 (中性子) に変更してから保存し、上書きを防ぐためにフォルダー名 2x1x1 を 2x1x1_X に変えた後、手続き 10 を繰り返せば、粉末中性子回折パターンが得られ、X 線回折の場合と同様に平均構造と最安定な誘導構造の粉末

147) A=B=C=1 の場合でも、単位胞が十分大きければ最適な原子配置を決めてくれることがある。

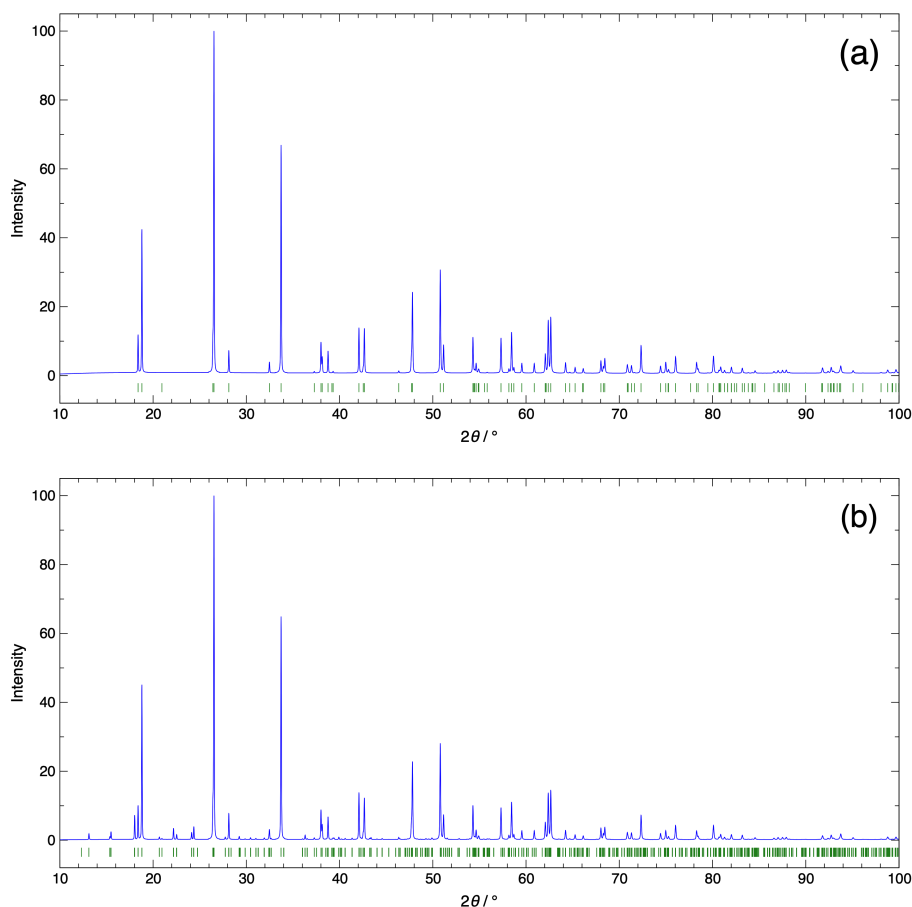


図 34 Supercell マクロでプロットした Al_2TiO_5 の粉末 X 線回折パターン ($\text{Cu K}\alpha_1$ 特性 X 線)。(a) 結晶解析結果を記録した CIF から得られたパターン。(b) 静電エネルギー的に最も安定な $2\times 1\times 1$ 誘導構造 ($E_{\text{M}} = -2646.189 \text{ eV}$) のパターン。

回折パターンを比較できる。超格子反射の強度が一段と高まっていることが一目でわかる。Ti は $b_{\text{c}} = -3.37 \text{ fm}$ なので、 $b_{\text{c}} = 3.449 \text{ fm}$ の Al とのコントラストが顕著なことから、中性子回折は誘導構造における Al と Ti の三次元分布が完璧とは言い難いことを浮き彫りにした。

13. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

VASP 用入力ファイル POSCAR あるいは CONTCAR（最終的に得られた構造）を VESTA で入力し、CIF として保存した後、粉末回折パターンをプロットするための手続きについては、[「POSCAR の変換で得た CIF から粉末回折パターンをプロットする方法」](#)と [「RIETAN-FP または VESTA で出力した CIF からマードルング・エネルギーを計算する方法」](#)を参照せよ。

10 結言

RIETAN-FP・VENUS システムの強みと魅力はなんと言っても、

- 多相リートベルト解析用入力ファイル hoge.ins の自動生成、
- 正規表現置換エンジンを活用した逐次リートベルト解析の自動化、
- MEP 法による重畳反射の積分強度の改善、

- 結晶構造を電子密度のボクセル値で表現する MPF 解析による電子 (X 線回折)・干渉性散乱長 (中性子回折) 密度分布の決定、
- RIETA-FP・VENUS システムで得られた結晶構造と電子・干渉性散乱長密度分布を VESTA によって三次元的に理解できること、
- EXPO2014, FOX, superflip などの強力な未知構造解析プログラムとの密接な連携を図れること、
- lst2cif, cif2pdf, E2J, Typeset, gnuplot, VESTA などを併用した構造精密化結果のドキュメンテーション、
- 秀丸エディタ (Windows) あるいは Jedit Ω (macOS) 上に構築された RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境による効率的なデータ処理

に尽きる。これらは他をもって代えがたい機能といって過言でない。combins と sda はリートベルト解析を加速するターボチャージャーとして役立つ。MEP 法は直接法や双対空間法で正しい解に到達する確率を高めるはずである。MPF はリートベルト解析で採用した構造モデルの改善にも有効である。VESTA との密接な連携は粉末回折データからの結晶構造解析のエンターテインメント性と魅力を一層増すと確信している。

リートベルト解析プログラムの陳腐化とコモディティ化が著しい今、上記の先進機能に関する講義と実習を含む本講習会の意義は大きい。今回習得した技術を今後、各自の研究・開発に活かしていたければ幸甚である。

11 配付ソフトウェアの使用許諾条件

本実習用に配付する無料ソフトウェアのうち第三者が開発・配付しているものは、参加者の手間を省くために筆者が代理でダウンロードしたことをお断りしておく。今後の使用にあたっては、それぞれのプログラムの使用許諾条件をお読みいただきたい。すでに述べたように、民間企業ユーザーは WinPLOTR に対価を支払う必要がある。

拙作プログラムを使って得た研究成果を論文や解説として発表する際には、

RIETAN-FP [7]: F. Izumi and K. Momma, “Three-dimensional visualization in powder diffraction,” *Solid State Phenom.*, **130**, 15–20 (2007).

VESTA [8]: K. Momma and F. Izumi, “VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis,” *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272–1276 (2011).

Dysnomia [15]: K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, “Dysnomia, a computer program for maximum-entropy method (MEM) analysis and its performance in the MEM-based pattern fitting,” *Powder Diffr.*, **28**, 184–193 (2013).

ALBA [11]: F. Izumi, “Spectroscopy and Diffraction III,” 5th Series of Experimental Chemistry, Vol. 11, ed. by Chem. Soc. Jpn., Maruzen, Tokyo (2006), pp. 220–223.

を必ず引用しなければならない。

参考文献

- [1] 泉 富士夫, まてりあ, **56**, 393 (2017).
- [2] 泉 富士夫, まてりあ, **56**, 453 (2017).
- [3] 泉 富士夫, まてりあ, **56**, 503 (2017).
- [4] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, **378–381**, 118 (2001).
- [5] D. Louër and A. Boultif, *Powder Diffr.*, **29**, S7 (2014).
- [6] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 734 (2002).
- [7] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [8] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [9] P. K. Janert, “Gnuplot in Action,” 2nd ed., Manning Publ. Co., Shelter Island (2016).
- [10] W. R. Busing, K. O. Martin, and H. A. Levy, “A FORTRAN Crystallographic Function and Error Program,” Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1964).
- [11] 泉 富士夫, “実験化学講座 11 物質の構造 III 回折”, 第 5 版, 日本化学会編, 丸善出版 (2006), pp. 220–223.
- [12] L. Palatinus and G. Chapuis *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 786 (2007).
- [13] L. Palatinus, S. J. Prathapa, and S. van Smaalen, *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 575 (2012).
- [14] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 1231 (2013).
- [15] K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diffr.*, **28**, 184 (2013).
- [16] 泉 富士夫, 先進セラミックス研究センター年報, **5**, 57 (2016).
- [17] K. Okhotnikov, T. Charpentier, and S. Cadars, *J. Cheminform.*, **8**, 17 (2016).
- [18] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- [19] “粉末 X 線解析の実際”, 第 3 版, 中井 泉・泉 富士夫編著, 朝倉書店 (2021).
- [20] 井本英夫, “無機化合物の構造を決める”, 日本化学会編, 共立出版 (2016).
- [21] 新屋良磨, 鈴木勇介, 高田 謙, “正規表現技術入門”, 技術評論社 (2015).
- [22] 泉 富士夫, 宮崎晃平, セラミックス, **54**, 473 (2019).
- [23] 山森丈範, “シェルスクリプト基本リファレンス”, 改訂第 3 版, 技術評論社 (2017).
- [24] 泉 富士夫, “粉末 X 線解析の実際”, 第 3 版, 中井 泉・泉 富士夫編著, 朝倉書店 (2021), 8.3.1.
- [25] S. R. Hall, F. H. Allen, and I. D. Brown, “International Tables for Crystallography,” Vol. G, ed. by S. R. Hall and B. McMahon, Springer, Dordrecht (2006), pp. 210–257.
- [26] J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 78 (1967).
- [27] S. Yoshida, K. Fujita, H. Akamatsu, O. Hernandez, A. Sen Gupta, F. G. Brown, H. Padmanabhan, A. S. Gibbs, T. Kuge, R. Tsuji, S. Murai, J. M. Rondinelli, V. Gopalan, and K. Tanaka, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 1801856.
- [28] G. Oszlányi and A. Süto, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **60**, 134 (2004).
- [29] G. Oszlányi and A. Süto, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **61**, 147 (2005).
- [30] A. van der Lee, *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 1306 (2013).
- [31] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and L. Palatinus, *Z. Kristallogr.*, **222**, 47 (2007).
- [32] F. Izumi and R. A. Dilanian, “Recent Research Developments in Physics,” Vol. 3, Part II,

- Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699–726.
- [33] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **41**, 244 (1985).
 - [34] H. Chen and S. Adams, *IUCrJ*, **4**, 614 (2017).
 - [35] S. Adams, *Solid State Ionics*, **136–137**, 1351 (2000).
 - [36] S. Adams, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **57**, 278 (2001).
 - [37] S. Adams and R. P. Rao, *Phys. Status Solidi A*, **208**, 1746 (2011).
 - [38] A. F. Wright and B. E. F. Fender, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 2261 (1977).
 - [39] Y. Idemoto, T. Sakaya, and N. Koura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **74**, 752 (2006).
 - [40] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 2932.
 - [41] A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 353 (1990).
 - [42] 米田安宏, 尾原幸治, “粉末 X 線解析の実際”, 第 3 版, 中井 泉・泉 富士夫編著, 朝倉書店 (2021), 15 章.
 - [43] B. Morosin and R. W. Lynch, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **28**, 1040 (1972).