

macOS 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、Mac 上で多種多様なアプリケーション、すなわち

1. Jedit Ω pro¹⁾ + RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境²⁾ [1–3]
2. FOX³⁾ [4]
3. RIETAN-FP⁴⁾ [5]
4. VESTA⁵⁾ [6]
5. gnuplot⁶⁾ [7]
6. ORFFE⁷⁾ [8]
7. lst2cif
8. xdc
9. cif2ins
10. combines
11. sda.command
12. ALBA⁸⁾ [9]
13. superflip⁹⁾ [10]
14. EDMA⁹⁾ [11]
15. EXPO2014¹⁰⁾ [12]

1) 合資会社アートマン式が 1,840 円で販売している macOS 用テキストエディター。ライセンスを購入しユーザー登録すると、高度な機能が使える pro 版にアップグレードされる。便宜上、以後 Jedit Ω と略す。

<http://www.artman21.com/jp/jeditOmega/>

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

3) <https://github.com/vincefn/objcryst>

4) documents/RIETAN-FP_manual.pdf を参照せよ。

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

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

7) 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。

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

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

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

16. Dysnomia¹¹⁾ [13] + RIETAN-FP + MPF_multi.command¹²⁾
17. cryscal¹³⁾
18. TeX Live¹⁴⁾ + cif2pdf + E2J [14]
19. RIETAN-FP + PyAbstantia¹⁵⁾
20. Supercell¹⁶⁾ [15] + cif2ins + RIETAN-FP

を Mac 上で順次実行していき、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、座学を補完するのを主な目的としている¹⁷⁾。利便性を考慮し、EXPO2014 と TeX Live 以外のネットで公開されている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_Mac.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。

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 [16]
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 platex 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. Supercell¹⁸⁾ [15] + cif2ins + RIETAN-FP

という広大な領域をカバーしている。

筆者は元々 Mac の enthusiast であり、RIETAN-FP・VENUS システムは UNIX を基盤とする macOS 上で日々開発している。AppleScript で書かれた Jedit Ω 用マクロ *.scpt 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

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

12) documents/MPF_multi_Mac.pdf を参照せよ。

13) <https://cdifx.univ-rennes1.fr/cryscal>

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

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

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

17) 15, 18, 20 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。

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

- 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、grep, sed¹⁹⁾, awk, cat, head, tail などの UNIX 系コマンド [17] によりテキスト（ファイル）を処理しているため、macOS (= UNIX + GUI) との親和性がすこぶる高い。BusyBox を活用すれば Windows への移植も容易である。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 Mac 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。

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 (5.9 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 macOS 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, combins, sda.command, listPPP, ffe2ins のマニュアルも兼ねている。参加者が後日、自分の Mac 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。

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」 [18] と /Applications/RIETAN_VENUS/documents フォル

19) 重要性を考慮し、macOS 標準のコマンドでなく GNU sed 4.8（2020 年 1 月時点の最新版）を使用。

ダー中のマニュアル、とくに Readme_Mac.pdf, Readme_scpt.pdf, RIETAN-FP_manual.pdf⁽²⁰⁾, RIETAN_VESTA_cooperation.pdf 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 [19] 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と取扱法

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⁽²¹⁾。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⁽²²⁾。
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、

```
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

20) 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 から RIETAN-FP に移行した後、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。

21) ‘*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。

22) 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。

方性原子変位パラメーター B 、ID(I) (I=1–5) が続く²³⁾。

RIETAN-FP の起動直後に hoge.ins は内蔵プリプロセッサ Tink²⁴⁾ によって

23) 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。

24) “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。

```

# 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。

- 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。しかも後述のスマートインデックス・メニューでブックマーク（しおり）を選べば、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 コマンドを駆使したシェルスクリプト *.command によるテキスト処理に適していることである。正規表現 [20]、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 実行用の RIETAN.command、MPF 用の 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²⁵⁾、多相試料用入力ファイル作成用の combins.command、逐次リートベルト解析用の sda.command のソースコードに目を通せば、UNIX コマンドによるテキスト処理の素晴らしさが認識できよう。

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

25) 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。

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。

3.3 更新された hoge.ins の保存

次の場合、マクロの実行中に RIETAN-FP 用入力ファイル hoge.ins が更新される。

1. hoge.ins 中で NUPDT = 1 に設定して RIETAN を実行。
2. hoge.ffe に出力された原子間距離と結合角に対する抑制条件 (restraint) を ffe2ins (5.8.3) により hoge.ins に導入。

Jedit Ω で開いている hoge.ins を上記二つのマクロで更新した後、あらためてそれを保存しようとする、図 4 に例示する警告ダイアログが現れる。その際には「このまま保存」をクリックするか `return` を押し、マクロによる変更部分も含めて保存すればよい。

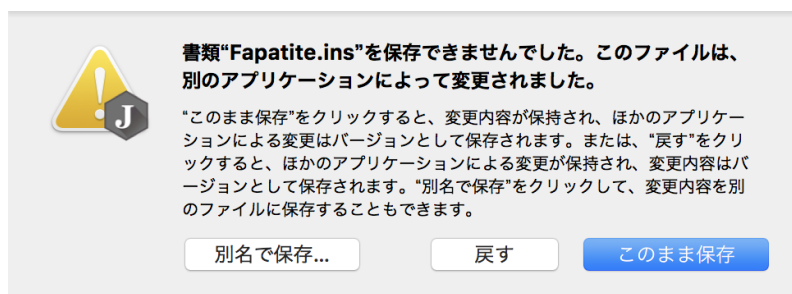


図 4 NUPDT = 1 に設定してリートベルト解析を行い、Fapatite.ins を更新した後、それを保存しようとする、と現れる 警告メッセージ。

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、macOS 10.12 (Sierra) 以降の 64 ビット OS をインストールした Mac に Jedit Ω がインストール済みであり、なおかつそのユーザー登録が済んでいる (Jedit Ω pro が使える) ことを前提としている²⁶⁾。本実習で使う自作プログラムはすべて 64 ビット版である。FOX と gnuplot も 64 ビット版を同梱している。

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。

4.2 Finder の設定

1. macOS 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。

26) ユーザー登録していないと、一部の便利な機能が使えないという憂き目に遭う。

2. Mac の電源を入れ、パスワードを入力してログインする。以後、ログインしたユーザーのホームフォルダー、すなわち/Users/(ユーザー名)を‘~’（チルダ）で表すことにする。
3. Finder を表示し、必要ならホームフォルダーと ~/Documents フォルダーをサイドバーの“よく使う項目”にドラッグし、登録しておく。今回の実習で解析・処理の対象となる全フォルダー・ファイルは~/Documents フォルダー以下に置かれる。
4. Jedit Ω を Dock に登録する。

4.3 インストール

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。Mac 用のインストーラーであることを明示するために、配付ディスクイメージ・ファイルの名前は Mac_exercise.dmg、マウント後のボリューム名は Mac_exercise としてある。

4.3.1 インストールの手続き

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. 必要なら、「環境設定 > セキュリティとプライバシー > 一般」でパスワードを入力してカギを解除し、“すべてのアプリケーションを許可”をチェックする。Mojave のような比較的新しい macOS では“すべてのアプリケーションを許可”がなくなっただけでなく、*.scpt マクロ (AppleScript) の実行には Jedit Ω にターミナルの制御を許可することが必要になった。詳しくはブログエントリー「[Jedit Ω 用マクロが実行できないときの対症療法](#)」を参照せよ。
3. 圧縮ディスクイメージ・ファイル Mac_exercise.dmg を ~/Documents フォルダーにコピーする。
4. Mac_exercise.dmg をダブルクリックして Mac_exercise ボリュームをマウントする。
5. 旧バージョンのプログラムを念のためにアンインストールする。macOS_versions フォルダー内の Uninstall_RIETAN_VENUS をダブルクリックすると、「“Uninstall_RIETAN_VENUS”はインターネットからダウンロードされたアプリケーションです。開いてもよろしいですか？」という警告ダイアログ (図 5) が現れる。“このディスクイメージ内のアプリケーションを開くときには警告しない”をチェックし、[開く] をクリックしてからパスワードを入力する。
6. “The RIETAN-FP and VENUS systems have been successfully uninstalled.” というメッセージが現れたら、[OK] をクリックする。

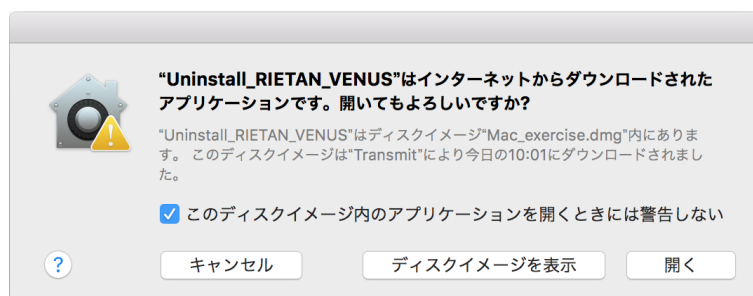


図5 アンインストール・インストール時に現れる警告ダイアログ。

7. 同じフォルダー内の Install_RIETAN_VENUS をダブルクリックし、[開く] をクリックしてからパスワードを入力する。しばらく待つと、全プログラムと実行例などのインストールが終わり、“The RIETAN-FP and VENUS systems have been successfully installed.” というメッセージが現れる。[OK] をクリックする。
8. Jedit Ω を実行し、「環境設定 > 一般 > 詳細」で [すべての環境設定を取り込む] をクリックし、マウントした Mac_exercise ボリューム中の macOS_versions/JeditOmega_Preferences.plist を指定してから [読み込み] をクリックし、それに保存されている全設定を入力する。Jedit Ω は自動的に終了する。
9. セキュリティーを元のレベルに戻したいなら、「環境設定 > セキュリティとプライバシー > 一般」でカギを解除し、“すべてのアプリケーションを許可” のチェックを外してから、施錠する。
10. 誤って Mac_exercise ボリューム中のファイルを処理するのを防ぐために、同ボリュームをアンマウントしておく。

4.3.2 bash 用設定ファイルのバックアップ

~/ .bash_profile と ~/ .bashrc はそれぞれ ~/ .bash_profile_YYYYDDDDTTTT と ~/ .bashrc_YYYYDDDDTTTT にバックアップされる。ただし、YYYYDDDDTTTT はタイムスタンプ (YYYY: 年、DDDD: 月日、TTTT: 時刻) を示す。同様に ~/Library/Application Support/JeditOmega フォルダー中の環境設定ファイル JeditOmega_Preferences.plist (4.6.1) は JeditOmega_Preferences_YYYYDDDDTTTT.plist にバックアップされる。したがって、これら三つのファイルは以前の内容へ容易に戻せる。

4.4 インストール済みプログラムと実行例の確認、登録、初期設定

1. アプリケーション (/Applications) フォルダー中に
 - サブフォルダー: EDMA, Fox, FullProf_Suite, PyAbstantia, RIETAN_VENUS, superflip, VESTA
 - パッケージ化アプリケーション Gnuplot と Jedit Ω²⁷⁾
 が存在することを確認する。
2. gnuplot と Jedit Ω のフルネームはそれぞれ Gnuplot.app²⁸⁾ と Jedit Ω.app であり、いずれもパッケージ化されたアプリケーションである。今回の実習でプロットするグラフはすべてバッチモードの gnuplot²⁹⁾ により pdfcairo ターミナル、すなわち PDF ファイルに出力される。
3. 実行例を収めたフォルダー RIETAN_VENUS_examples が ~/Documents にコピーされたことを確認する。RIETAN_VENUS_examples フォルダーをサイドバーの「よく使う項目」にドラッグし登録しておく、以後の実習に都合が良い。
4. VESTA を実行し、「Edit > Preferences」で “Start-up search for bonds” のチェックを外す³⁰⁾。そう設定した方が本実習に都合がよいためである。
5. テキストエリアが見えていないようだったら、グラフィックエリアの縁にカーソルを移動し、ド

27) アイコンを **control** + クリックしてから「パッケージの内容を表示」を選ぶと、Finder で階層構造を表示できる。

28) A. Cottrell の Web サイトで公開されている。

29) 実際に起動するのは Gnuplot.app でなく Gnuplot.app/Contents/Resources/bin/gnuplot-run.sh というシェルスクリプトである。

30) 設定ファイル ~/Library/Application Support/VESTA/style/default.ini 中の最大原子間距離を適当に修正すれば、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。

ラッグのマークを表示させてから上方にドラッグする。

6. VESTA を終了する。

4.5 RIETAN_VENUS フォルダのチェック

1. RIETAN_VENUS フォルダの中身を眺めて、どんなファイルやフォルダが入っているかを簡単に説明する。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。
2. 同フォルダ内の任意の PDF ファイルを選択してから「ファイル > 情報を見る」を選んだとき、「このアプリケーションで開く」がプレビューになっていない場合は、プレビューに指定し直す。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プレビューで開かれる。プレビューには同名のファイルがすでに開かれていてもロックされないという利点がある。
3. 「ファイル > ウィンドウを閉じる」を選んで RIETAN-FP_manual.pdf を閉じる。

4.6 RIETAN-FP ・ VENUS 統合支援環境

4.6.1 Jedit Ωを基盤とする解析環境の構築

macOS 用 RIETAN-FP ・ VENUS システム用マクロ³¹⁾ は RIETAN-FP ・ VENUS 統合支援環境をテキストエディター Jedit Ω pro に組み込むことを念頭に置いて開発した。Jedit Ω pro は

1. マルチファイル検索・置換
2. プリフィックスの付加・除去
3. 二つのファイルの比較³²⁾
4. 編集ウィンドウを上下または左右の2つのビューに分割
5. 構文カラーリング
6. カスタマイズ可能な階層構造のマクロメニュー
7. コンテキストメニューからのマクロ実行
8. メニュー項目（マクロ）へのショートカットの割り当て
9. スマートインデックス³³⁾を通じたブックマークの利用

などの強力な機能を備えたテキストエディターである。

複数の入出力テキストファイルをタブ切り替えして編集・閲覧でき、ショートカットを押すことにより主要マクロを実行可能で、スマートインデックス・メニューでファイル中のしおりにジャンプできるため、利便性が高く作業効率が非常に高まる。RIETAN-FP ・ VENUS 統合支援環境については、RIETAN_VENUS/documents/Readme_scpt.pdf を参照されたい。

RIETAN-FP ・ VENUS 統合支援環境用マクロ (AppleScript) *.scpt は scripts フォルダとそのサブフォルダ ContextMenu, Information, LaTeX, Others に入っている。‘.scpt’を除くマクロ名を以下に列挙する。ボールド書体のマクロはデフォルトでコンテキストメニューに表示される。‘:

31) 一部のマクロを除き、AppleScript *.scpt とシェルスクリプト *.command の組み合わせからなる。

32) Evernote の公開ノート「書類の比較」を参照せよ。

33) 正規表現（後方参照を含む）が使える点が秀逸。

の後ろは既定のショートカットキー、‘^’は `control`、‘⌘’は `command` を示す。

- ~/Library/Application Support/JeditOmega/scripts フォルダー
 1. **RIETAN**: ^R
 2. **Plot**: ^P
 3. **ORFFE**: ^O
 4. **cif2ins**: ^C
 5. **combins**: ^I (Ins)
 6. **MSCS**: ^M
 7. **lst2cif**: ^L
 8. **Superflip**: ^S
 9. **EDMA**: ^E
 10. **VESTA**: ^V
- ~/Library/Application Support/JeditOmega/scripts/ContextMenu フォルダー
 1. **xdc**: ^X
 2. **xml2bgr**
 3. **B2beta**: ^B
 4. **ffe2ins**: ^F
 5. **R_indices**
 6. **listPPP**
 7. **cifconv**: ^H (Henkan)
 8. **Rwp**
 9. **python**
- ~/Library/Application Support/JeditOmega/scripts/Information フォルダー
 1. Space groups
 2. Manual: ⌘M
 3. Bond valence parameters
 4. Effective ionic radii
 5. **cryscal**: ⌘@
- ~/Library/Application Support/JeditOmega/scripts/LaTeX フォルダー
 1. cif2pdf: ⌘D (**D**ocumentation)
 2. E2J: ⌘J (**J**apanese)
 3. Typeset: ⌘T
 4. BibTeX: ⌘B
 5. MakeIndex
- ~/Library/Application Support/JeditOmega/scripts/Others フォルダー
 1. Dynomia: ^D
 2. MADEL
 3. supercell: ^G (**G**enerate derivative structures)

4. C-Tools: ^T (Tools)
5. ファイル名を登録: ^@

CIF コンバーター cifconv、第一原理計算用マクロ supercell と C-Tools の詳細については、cifconv_man_Mac.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」 [21] を参照されたい。

「マクロ > スクリプトフォルダを表示」を選ぶと、scripts フォルダが Finder に表示される。新しい *.scept を上記のフォルダに置けば、自作マクロを追加できる。マクロメニューやショートカットなどを変更したならば、「環境設定 > 一般 > 詳細」で [すべての環境設定を書き出す] をクリックし、Jedit Ω の全環境設定を

~/Library/Application Support/JeditOmega/JeditOmega_Preferences.plist

として保存すれば、4.3.2 に記したように再インストール時にバックアップが作成されるだけでなく、「マクロ > スクリプトフォルダを表示」の選択を通じて Finder に表示できる。もちろん別なフォルダへの保存やファイル名の変更も許される。

上記の *.scept はいずれもごく短く、アプリケーションの実行、ファイル操作、テキストファイルの処理などを受け持つのは *.scept 中で実行されるシェルスクリプト/Applications/RIETAN_VENUS/-commands_common/*.command である。

4.6.2 Jedit Ω の環境設定

Jedit Ω で入出力ファイルを閲覧・編集するには、「Jedit Ω > 環境設定 > 書類タイプ > フォントと表示色」で「基本」あるいは「プレーンテキスト」を対象としてベースフォントを“Osaka-レギュラー-等幅-14pt”に変更することを推奨する。Osaka フォントは英数字と日本語のいずれも見やすく、入力用テキストファイルは文字幅が一定の方が閲覧・編集しやすい。14pt だとカーソル位置表示の小数点以下が“.00”となるだけでなく「強制改行による桁揃え」が正常に動く。さらに表示倍率を 110% にすると目が疲れにくくなる。

不可視文字の表示については、「Jedit Ω > 書類タイプ > 表示 > 不可視文字の表示」で“基本”と“プレーンテキスト”に対して

- ☒ 全角スペース
- ☒ タブ
- ☒ パラグラフブレイク

としておくことが望ましい。とくに前二者は RIETAN-FP と周辺ソフトでは入力すべきでない文字であり、一目で識別できるようにしておく必要がある。

前述のように、日本語の RIETAN-FP の入力ファイル hoge.ins は EUC-JP エンコーディングで保存しなければならない。しかし「環境設定 > エンコーディング」中の“ファイルを開くとき”を「自動」にすると、自動エンコーディング判定が不完全なため EUC-JP と判定されないことがある。そういう場合は、「ファイル > 開く」を選び [オプション] をクリックしてから、“エンコーディング”を「日本語 (EUC)」に指定して開けばよい。

その他の環境設定については、Evernote の公開ノート「Jedit Ω：環境設定」を参照せよ。

4.6.3 マクロとショートカット

RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境用マクロはプルダウンメニュー「マクロ」(図 6) で選べる。「マクロ」(図 6 中の青色部分) はメニューバー上で「ヘルプ」の左側に位置している。ショートカットキーがマクロの右端に表示されている。マクロメニューは階層化しており、比較的使用頻度の低いマクロを収めたサブメニュー ContextMenu、Information、LaTeX、Others (4.6.1)、選択部分、AppleScript 用語説明を含んでいる。

「マクロ > 検疫解除」は支援環境とは無関係だが、テキストファイルを開こうとしたとき“開発元が未確認のため開けません”というアラート (図 7) が出る場合に、問題なく開けるようにしてくれるマクロだということを覚えておいてほしい。Finder 上で目的のファイルを選択した後、実行すれば当該ファイルが開けるようになる。

マクロメニューあるいはそのサブメニューにおけるマクロの順番は、マクロメニューあるいはそのサブメニューで各マクロを **control** + クリックすると現れるダイアログボックス (図 8) において“表示位置優先順位”で指定する。フォルダーごとに 1 から 25 までの数字を入力する。同じダイアログで“ショートカットキー”を指定し“コンテキストメニューにも表示する”をチェックできる。デフォルトのコンテキストメニューでは、RIETAN、Plot、ORFFE、cif2ins、lst2cif、VESTA が ContextMenu フォルダーに置かれたマクロの上に、crysalc がそれらの下に表示される。いずれも使用頻度が比較的高いマクロである。もちろん、既成の設定は好きなように変更して差し支えない。



図 6 マクロ・メニュー。Others 以上が統合支援環境用マクロ。



図 7 本文書をタイプセットするためのファイル Mac_exercise.tex をダブルクリックして開こうとした時に現れる警告。



図 8 ORFFE マクロのショートカットキーと優先順位の指定。

時には、指定した覚えのないショートカットが表示されたり、ショートカットが消えたり、表示位置優先順位が変わったり、“コンテキストメニューにも表示する”のチェックが消える（付く）というトラブルが発生するかもしれない。こういう厄介な症状はマクロメニュー関係の設定が環境設定ファイル JeditOmeg_Preferences.plist 中にすべて保存される訳ではないことに起因している。そういう不具合に直面したならば、手動で再設定せざるを得ない。

コンテキスト・メニューは `control` を押しながらテキストエリア内の文字がない任意の場所³⁴⁾をクリックすると、右下に現れる。2 ボタンマウスの場合は右クリックでも良い。デフォルトの項目はサブメニュー ContextMenu に含まれている 9 つのマクロである (4.6.1)。コンテキスト・メニューはマウスをメニューバーまで移動せずに、その場でマクロを選べるという利点をもつ。

4.6.4 支援環境の基本操作

1. RIETAN_VENUS_examples/Fapatite/Fapatite.ins を Jedit Ω で開き、Tink の文法に則って記述されていることを説明する。
2. ツールバー上のスマートインデックスのアイコン³⁵⁾をクリックすると、スペース以外の最初の文字が ‘!’ であるしおりを行頭のスペース数 (0, 2, 4) に対応した形で段付け表示したプルダウンメニューが下りる (図 9)。前面のファイルがスマートインデックスの処理対象となっている場合は、スマートインデックスのアイコンがツールバー上にも現れる。
3. しおりを一つ選択すると、相当する行がテキストエリアの中心付近で選択表示される。
4. ウィンドウ左下の [V] (図 9 左下の赤枠で囲った部分) をクリックして“行番号”を選び、行番号を表示する。“番号表示しない”を選ぶと、逆に行番号が消える³⁶⁾。
5. 「マクロ > Information > Manual」を選ぶか、⌘M を押してプレビューで RIETAN-FP_manual.pdf を開く³⁷⁾。「表示 > 目次」を選び、目次を表示する。
6. 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。

34) 余計なメニュー項目が表示されないよう白地の部分をクリックするのが望ましい。

35) El Capitan のようなツールバーが表示できない OS では、メニューバー上のアイコンでもよい。

36) ショートカット、すなわち ^N (行番号を表示する) と ^K (行番号を表示しない) も使える。

37) 万一、Preview.app がどこにあるかを質問されたら、/Applications/Preveiw.app (プレビュー) を指定する。

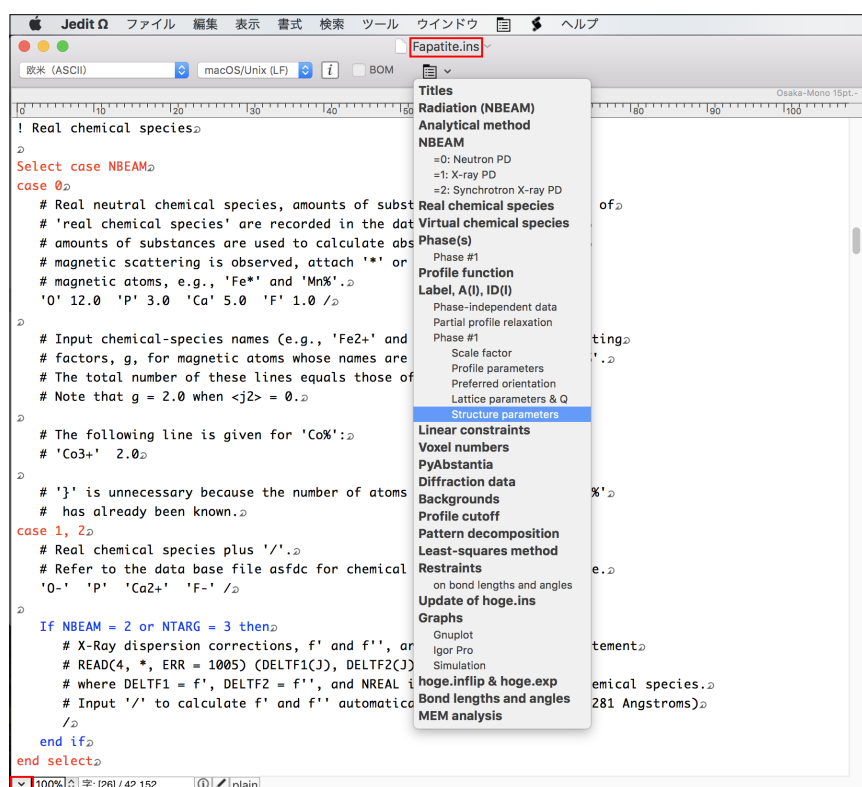


図9 スマートインデックスメニューで段付けされたブックマークを表示し、“Structure parameters”を選ぶ。hoge.ins を対象とする構文カラーリング指定により Select ブロックと If ブロックの構文がそれぞれ赤と青の文字で表示されている。

7. 表示範囲を素早く前後に移動するためのキーバインドを教える。

- キャレットをファイルの先頭へ: $\text{⌘} \uparrow$
- キャレットをファイルの最後へ: $\text{⌘} \downarrow$
- キャレットを前のページへ: option \downarrow
- キャレットを後ろのページへ: option \downarrow

8. option を押すとファイルメニューに「すべてを閉じる」、「すべてを保存」、「別名で保存..」が現れることを教える。

9. ⌘ を押しながら Fapatite.ins のウィンドウ最上部のタイトル (図 9 上部の赤枠で囲ったファイル名) をクリックすると編集ファイルを内包する階層をメニュー化したフォルダーメニューがポップアップする。フォルダーメニューからフォルダー名を選択すると、そのフォルダーが Finder で表示される。単にファイル名をクリックすれば、改名できる。ファイル名の左のプロキシアイコンを Finder 上にドラッグ&ドロップすれば、そのファイルを Finder にコピー (option を押す) あるいは移動できる。フォルダーメニューとプロキシアイコンは macOS 用アプリケーションに共通する便利なアプリケーション-Finder 間連携機能である。秀丸エディタのファイルマネージャ枠のようにテキスト表示領域を狭めたりしないところがありがたい。

10. $\text{⌘} W$ を押して RIETAN-FP_manual.pdf を閉じる。

hoge.ins, hoge.lst, hoge.cif, hoge.xplor などの VESTA が読み込めるフォーマットのファイルを Jedit Ω で表示している状態で支援環境から VESTA を実行すると、それらのテキストファイルが

VESTA でオープンされ、結晶構造模型や電子密度が表示される。この開き方を覚えておくと、支援環境の利便性が一段と向上する。

5 RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムの実行

5.1 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 [4] 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 (5.8.1 参照) に FOX を使うが、FOX は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。まずはパターン分解やリートベルト解析に先だって行うデータ処理、すなわちバックグラウンドの推定、ピークサーチ、指数づけに応用してみよう。

5.1.1 FOX の初期設定

1. FOX を Dock に登録する。
2. Dock 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³⁸⁾。
 - ☒ 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。

5.1.2 hoge.xy の処理と hoge.xml の保存

1. 罂N³⁹⁾ 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。

38) 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、使い込む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、気長に待つしかない。

39) 「Objects > New Crystal」のショートカット。

4. “Fluorapatite” をタイトルとするグラフが現れる⁴⁰⁾。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。グラフ上でのダブルクリックで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 **[control]** + 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 (Bayesian, 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 α 特性 X 線の “Wavelength” を 1.539 に変えてから **[return]** 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⁴¹⁾。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 **[control]** + 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 **[control]** + 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 **[control]** + 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 10)。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 **[control]** + 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 **[control]** + 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。

40) 前面のウィンドウの背後に隠れているかもしれない。

41) Windows 版 Fox でも **[Enter]** を押す必要がある。

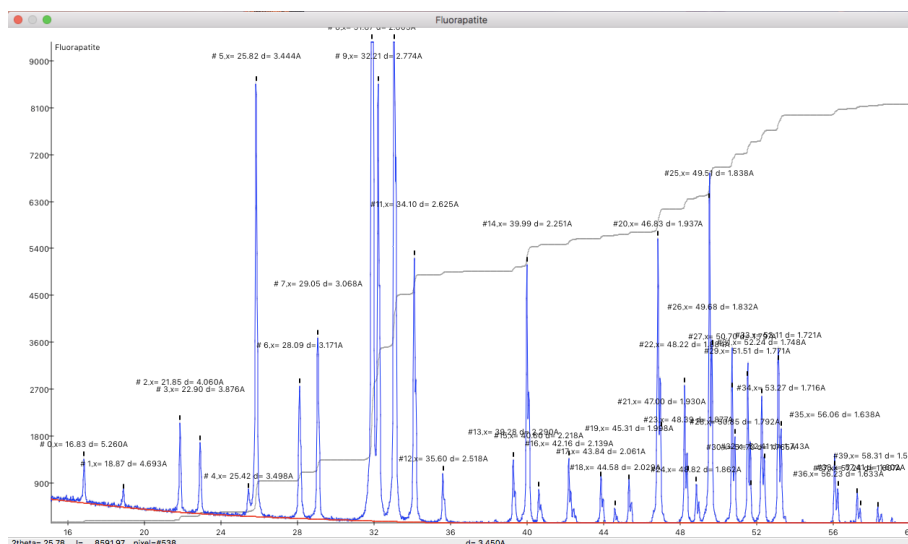


図 10 FOX でフッ素アパタイトの粉末 X 線回折パターンの低角反射 20 本を検出した後、 $2\theta < 60^\circ$ の領域を拡大表示したときのスナップショット。最下部のバーにカーソル位置の 2θ 、カウント、格子面間隔 d が表示される。

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⁴²⁾ (図 11)。
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。
20. 冨S⁴³⁾ 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⁴⁴⁾。

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。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。

5.1.3 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. Jedit Ω 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）、

42) “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。最初の Le Bail 解析の結果を再利用するらしい。

43) 「File > Save」のショートカット。

44) 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.xml.gz として保存した後、Preferences におけるファイル形式項目を 5.1.1 に記した通りにしてから Fapatite.xml として再保存する。

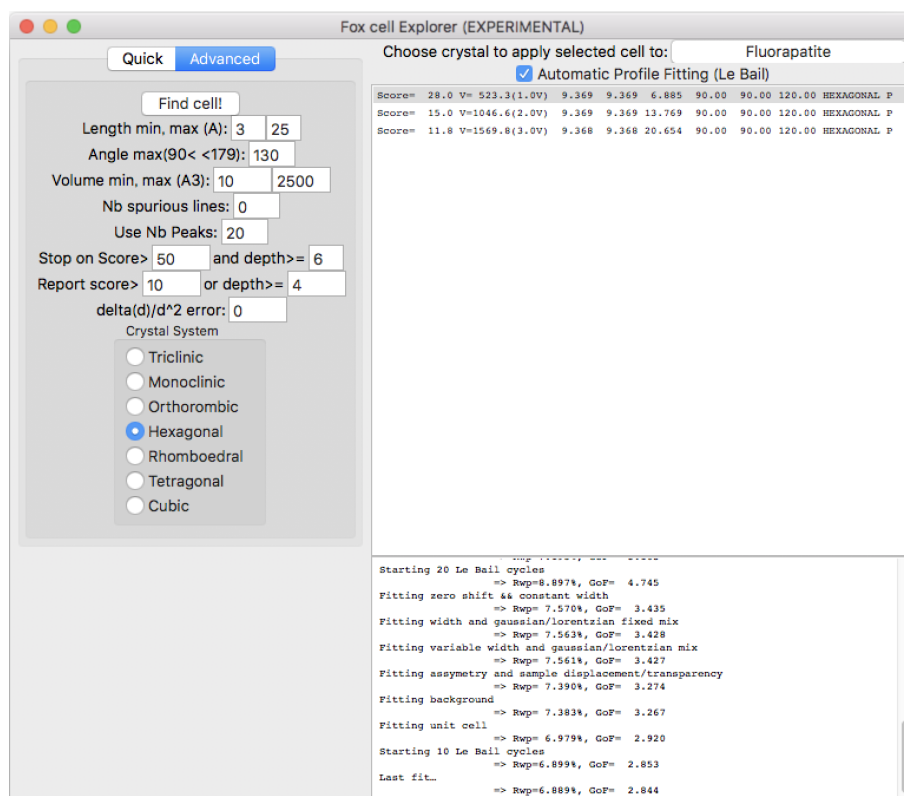


図 11 FOX でフッ素アパタイトの粉末 X 線回折パターンを指数づけした後、20 本の反射を対象に Le Bail 解析を行ったときのスナップショット。

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. **xml2bgr** を実行する。
4. Fapatite.xml が XY 形式ファイル Fapatite.bgr に変換され、Jedit Ω 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. 罨Q⁴⁵⁾ を押して FOX を終了する。

一般にデバイ-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⁴⁶⁾ (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

45) 「File > Quit」のショートカット。

46) 熱散漫散乱の強度は d^2 に反比例する。

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。

5.1.4 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⁴⁷⁾で改善できる。xml2bgr で作成した hoge.bgr (5.1.3 参照) はその形式をもつ。

1. WinPLOTTR 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⁴⁸⁾。
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。

5.1.5 空間群の探査

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 control + 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⁴⁹⁾。

5.2 フッ素アパタイトの粉末 X 線回折データの解析

5.2.1 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. Jedit Ω で Fapatite.ins を開く。
2. 後で Ni の X 線分散⁵⁰⁾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) と光子・エネルギー (x_2 軸) に対してプロットするために ‘NPRINT = 2’ と

47) 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。

48) 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。

49) FoxManual, p. 44。

50) 俗に言う「異常分散」。

し、150 行目に 'Ni' を追加する⁵¹⁾:

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

- 収束の安定化のために、格子定数の初期値を FOX が出力した Fapatite.xml 中の値⁵²⁾ に変える。
- ⌘S を押して Fapatite.ins を保存する。
- RIETAN** を実行する⁵³⁾。
- Fapatite.* を表示している状態で **Plot** を実行し、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) をプレビューで表示させる⁵⁴⁾。
- 拡大アイコンをクリックして拡大表示し、マウスの副ボタンを回してグラフを移動し、縮小アイコンをクリックして縮小表示する⁵⁵⁾。
- Fapatite.lst を表示し、スマートインデックス・メニューでしおりを何カ所か選んで表示してみる。
- Fapatite.plt 中で 3 行目を 'LPS = 1' とする。次に 38~43 行目の '#set title' と '#set label' の '#' を削除し、⌘S を押して Fapatite.plt を保存した後、**Plot** を実行する。
- '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⁵⁶⁾ (図 12)。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。
- グラフを見終わったら、⌘W を押して Fapatite.pdf を閉じる。
- Fapatite.* のタブをクリックしてから **ORFFE** を実行し、Fapatite.dst に全サイトの結合距離 (3.1\AA 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。
- 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 **ORFFE** を再実行すると、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⁵⁷⁾。
- lst2cif** を実行して Fapatite.cif を作成し、その中身を説明する。
- マイクロ歪み (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** を実行する。Halder-Wagner プロット⁵⁸⁾ 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、⌘W を押して Fapatite-mscs.pdf を閉じておく。
- Jedit Ω で Fapatite.lst を表示し、**VESTA** を実行することによりフッ素アパタイトの結晶模型

51) 試料に含まれない元素を追加しても実害はない。

52) Fapatite.xml の先頭付近に記録されている。数値データは左ダブルクリックで選択できる。

53) 万一、Fapatite.inflip と Fapatite.lst が新たなタブが割り当てられずに別なウィンドウで開かれたなら、「環境設定 > 開く」で「タブウィンドウ」を「常にタブウィンドウで」とするか、「書類を開くときは常にタブで開く」をチェックする。

54) terminal pdfcairo 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。

55) ツールバーに [縮小/拡大] ボタンが表示されていない場合は、表示メニューの「拡大」と「縮小」を選ぶ。

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

57) 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。

58) 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。

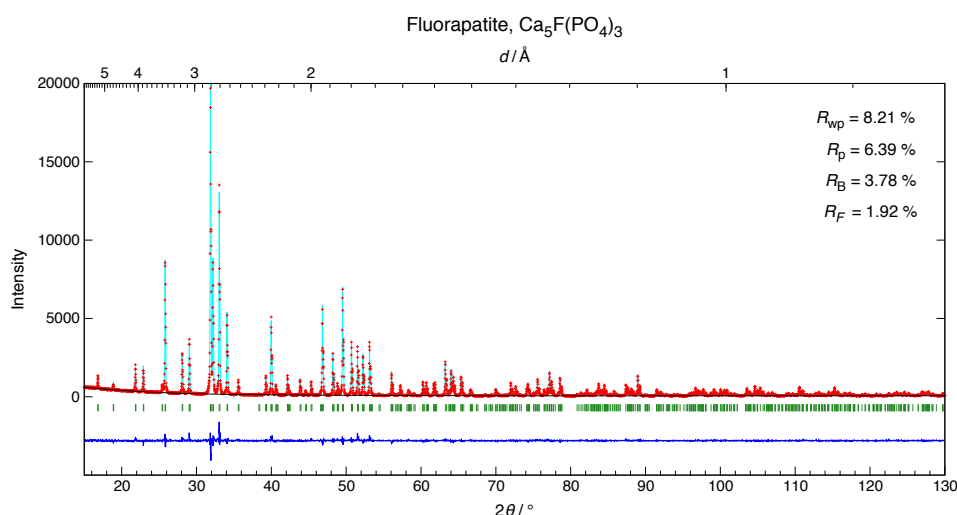


図 12 Gnuplot で描いたフッ素アパタイトの X 線リートベルト解析パターン。

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 13)。
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 の時はマウスのボタンを押したままにすること。最後に 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] を押して削除する。「Edit > Undo」で復活する。マウス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ことを教える。
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. 罂W を押して VESTA の Fapatite.lst ウィンドウを閉じる。

5.2.2 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ー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、線形パラメーターである尺度因子でさ

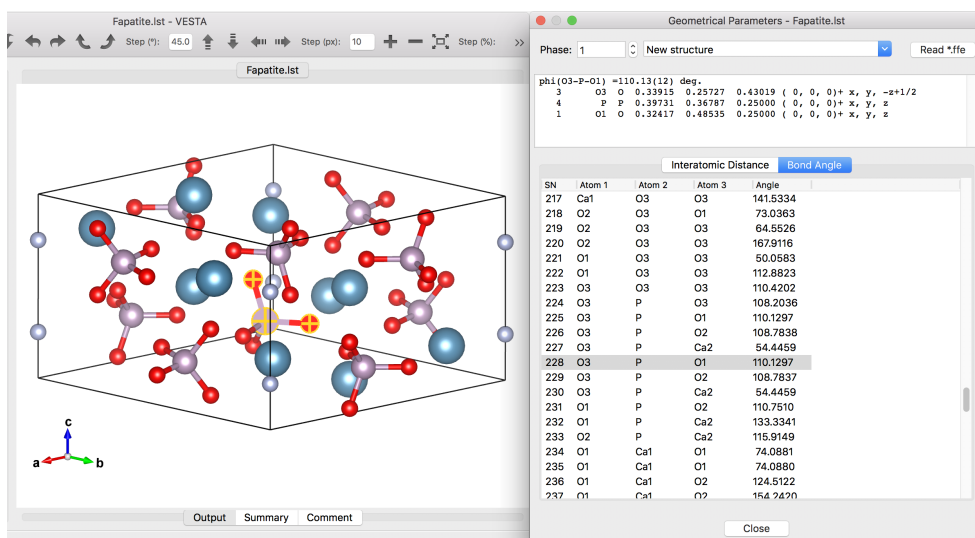


図 13 Bond Angle タブをクリックし、フッ素アパタイトの幾何学的パラメータを ORFFE で計算して得られた結合角 O3-P-O1 が VESTA で表示している結晶模型におけるどの部分に該当するかを選択表示したところ。

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 12 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ことを察知する能力をもつ。

5.2.3 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 [7] を読むとよい。

前述のように hoge.plt では terminal pdfcairo 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)。

5.2.4 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/commands_common/mcz.command を Fapatite フォルダにコピーする。
2. mcz.command をダブルクリックし、Fapatite-mcz.pdf を表示する (図 14)。
3. グラフを見終わったら、⌘W を押して Fapatite-mcz.pdf を閉じておく。
4. Jedit Ω で mcz.command を開き、UNIX 互換のストリーム・エディター sed を拡張正規表現 [20] 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。

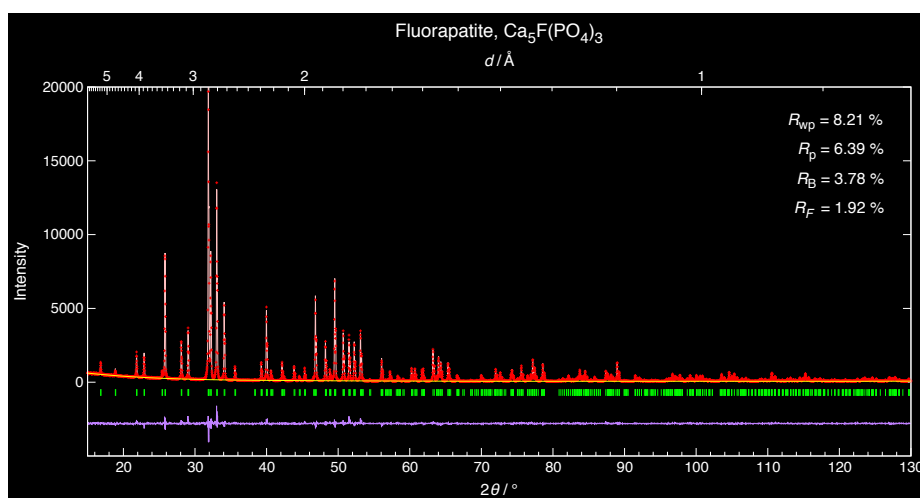


図 14 mcz.command によりプロットしたフッ素アパタイトの X 線リートベルト解析パターン。図 12 の背景、線、文字の色を変更したもの。

5.2.5 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 を実行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。吸収端の波長をブラウザで表示するという離れ業も楽しめる。この機能は放射光だけでなく 特性 X 線でも使える。

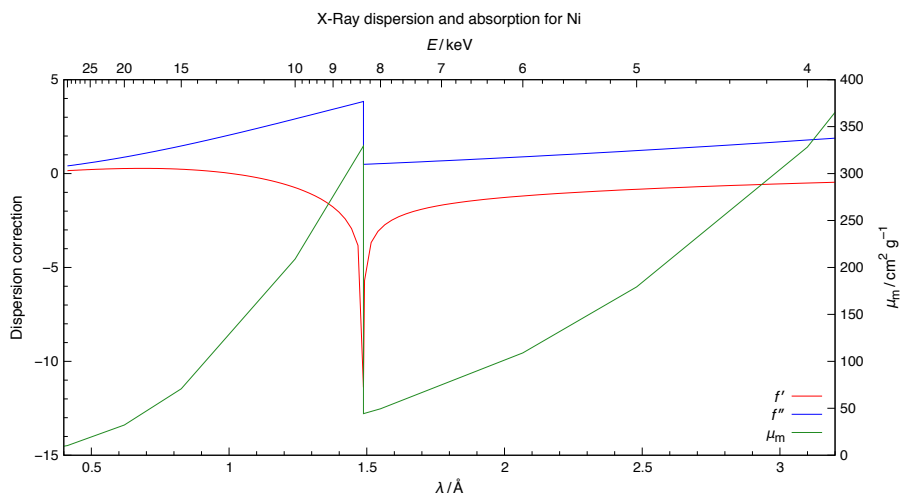


図 15 Ni における f' , f'' , μ_m と波長 (フォトン・エネルギー) との関係。上下左右に軸目盛りとラベルが付いている。 y 軸に対する数値のマイナスは `set minussign` コマンドで出力できる。

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. Fapatite.* のどれかを Jedit Ω のカレントファイルとする。
2. `xdc` を実行し、ターミナルで '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⁵⁹⁾ (図 15)。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 Mac 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、吸収端の波長が表示される⁶⁰⁾ (図 16)。
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。
5. グラフを見終わったら、 $\mathbb{H}W$ を押して `xdc-Ni.pdf` を閉じる。
6. Jedit Ω で「ファイル > すべてを閉じる」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

59) 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。

60) Mac がネットに繋がっていない場合は、ブラウザが立ち上がり、当該ページを開けないというメッセージが出力されるだろう。

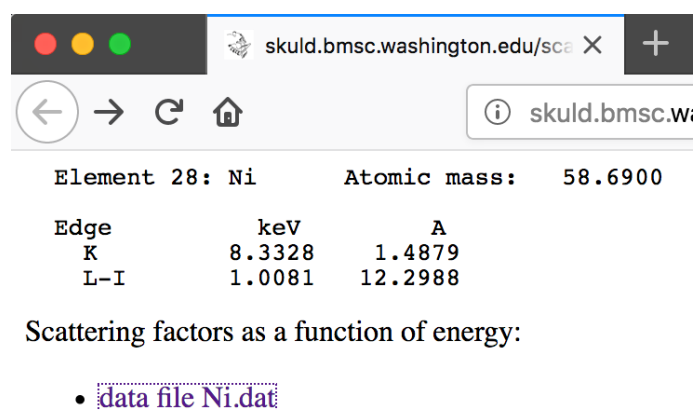


図 16 X-ray Anomalous Scattering の Web サイトにおける Ni の吸収端の光子エネルギーと波長。 f' と f'' のエネルギー依存性の表も参照できる。

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。

5.2.6 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⁶¹⁾ (Primary Profile Parameter: PPP)

に分類できる [22]。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。

`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。Jedit Ω で hoge.lst を表示している状態で `listPPP` を実行する。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。

5.3 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⁶²⁾。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

61) 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。

62) 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。

combins の活用を推奨したい。

5.3.1 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) [23] 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ーが出力する 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⁶³⁾。
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 互換に変更するには、VESTA を使うのがもっとも楽である (5.3.2)。
6. 複合格子 (体心 I 、面心 F 、六方 H ⁶⁴⁾、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” がチェックされていることを確認せよ (図 17)。
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⁶⁵⁾。
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。

63) 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。

64) 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。

65) 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。

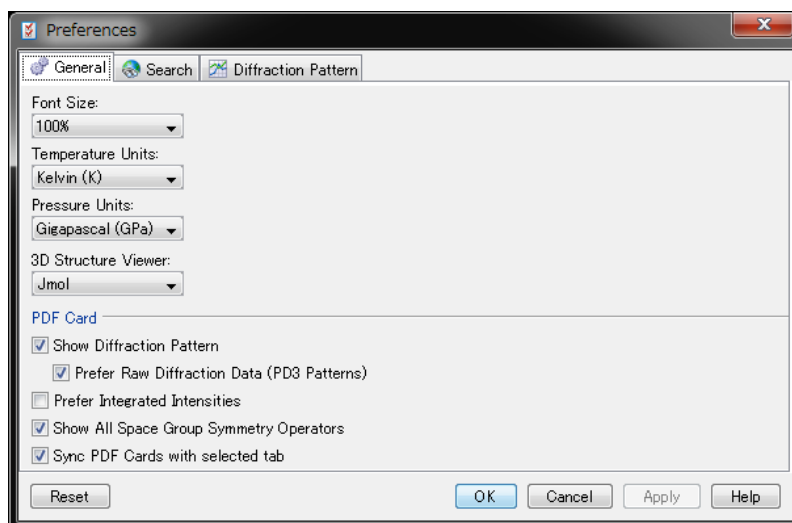


図 17 PDF-4+データベースの Preferences ダイアログで General タブをクリックすると、“Show All Space Group Symmetry Operators”というチェックボックスが表示される。本来、並進位置を含む等価位置の座標は常に出力すべきであり、このチェックボックスは過去の誤った仕様との互換性を保つために追加された。

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、**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 `multit_phase.ins` 中の元素名を適当な化学種名に変更する。

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 [21]。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⁶⁶⁾。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 [24] という時代遅れの値を採用しているのも理解に苦しむ。

5.3.2 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⁶⁷⁾。

なお、RIETAN-FP のシミュレーション・モードでも標準化できる。

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

67) 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 [21]。

5.3.3 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⁶⁸⁾。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。

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

5.3.4 複数の入力ファイルの統合とリートベルト解析

cif2ins と **combins** 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` フォルダー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。

68) 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。

2. カレントフォルダー中に 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 フォルダーには Cu₃Fe₄_PO₄_6@1.cif, Cu₃_PO₄_2@2.cif, Cu₂P₂O₇@3.cif が存在する。
3. Jedit Ω で Cu₃Fe₄_PO₄_6@1.cif を開く。
4. cif2ins を実行する。
5. ターミナルのウィンドウに cif2ins の標準出力が表示され、カレントフォルダーに Cu₃Fe₄_PO₄_6@1.ins が生成した場合は Jedit Ω によって開かれる。

```

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)  0
O11   0.202(1)   -0.054(1)    0.232(1)    1          2 i Uiso  0.0070(9)  0
O12  -0.055(1)   -0.302(1)    0.206(2)    1          2 i Uiso  0.0070(9)  0
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 .....

```

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 の修正後に **return** を押してターミナル・ウィンドウを閉じ、ステップ 4 に戻る。

6. **return** を押してターミナル・ウィンドウを閉じ、Cu3Fe4_PO4_6@1.ins における template.ins から変更された箇所を説明する。
7. 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** を実行し、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。
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 のスマートインデックス・メニューを表示し、3 相分のデータが入力されていることを確認する。**実習時間が足りないので、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 multi_phase.ins におけるタイトル行、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、5.3 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・パラメータを第 1 相の相当するパラメータ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** を実行する。
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	μ/ρ	μ	$[\mu - \mu(\text{mean})]R$	τ	w	X	$w(\text{cor})$	$X(\text{cor})$
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** を実行し、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、 $\text{⌘}W$ を押して Cu3Fe4P6.pdf を閉じる。
17. Jedit Ω で「ファイル > すべてを閉じる」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 **combins** 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。

5.4 sda.command による逐次リートベルト解析

5.4.1 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⁶⁹⁾、
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⁷⁰⁾、
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 (5.4.5)

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。

69) 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。

70) 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。

5.4.2 sda.command 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⁷¹⁾。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 (5.4.4 参照)。hoge.sda がカレントフォルダーに存在する状態で RIETAN を実行すると、シェルスクリプトのひな形/Applications/RIETAN_VENUS/commands_common/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), で始まる行では、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。ストリームエディター sed により文字列を置換するため、文字列を正規表現 [20] 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 Jedit Ω 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) 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 (5.4.5 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⁷²⁾
5. . (ドット): 任意の一文字
6. []: [] 内の文字のどれかに一致⁷³⁾
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、\ (バックスラッシュ) をその直前に付けてエスケープする⁷⁴⁾

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 Jedit Ω の検索ダイアログ (⌘F で開ける) で容易にチェックできる。“正規表現” と “折り返す” 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

71) 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。

72) ‘+’ 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 (Windows) あるいは -E (macOS) を追加する必要がある。

73) 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。

74) 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。

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。

5.4.3 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. 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 を実行する。
3. カレントフォルダに sda.command が生成する⁷⁵⁾。
4. Jedit Ω で sda.command を開き、手短に説明する。
5. sda.command の先頭で文字型変数 `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を `replace_block.txt` の中身

```
# [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]
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。1) 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. sda.command を選択して⌘I を押し、“このアプリケーションで開く” が「ターミナル」となっていることを確認する。
8. sda.command をダブルクリックする。ターミナルのウィンドウに実行中の標準出力が表示される。
9. リートベルト解析 No. 1~7 が終わると、Jedit Ω がログファイル `pov/pov.log` を表示する。た

75) sda.command はリートベルト解析を実行すると、カレントフォルダに自動的に生成する。環境変数 `Rietveld_dir` と `hoge` が自動的に書き込まれる。

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。

10. Jedit Ω で「ファイル > すべてを閉じる」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。

`case` ブロック内の各行が長くなったら、6) のように行の継続を示す `'/'` (あるいは `'\'`) を行末に置いて複数行に分けた方が可読性が向上する。

5.4.4 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。

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⁷⁶⁾。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(<>) {  
    [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。macOS は Perl を標準装備している。

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(/regexp/, "replacement")` を `';` で区切って繰り返し入力する。やや冗長だが、`regexp` と `replacement` が `()` で囲まれていて誤入力にくい。なお、macOS では Ruby もインストール抜きで使える。

76) 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。

5.4.5 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。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。

多点強度データを対象とする自動リートベルト解析の手続きは次の通り。

1. hoge.ins や hoge.int と同一階層に hoge.sda を作成する。
2. Jedit Ω で hoge.ins を開き、**RIETAN** を実行して上記階層に hoge.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ーは hoge.ins, hoge.int, sda.command などの入出力ファイルと同一階層のフォルダーに収容される。以後、当該フォルダーの名前を便宜上 '*Refinements*' とする。
3. sda.command を Jedit Ω で開き、文字型変数 out を *Refinements* 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する。
5. *Refinements* フォルダー中にサブフォルダー R0, R1, R2, を作成し、それらの中に *.int を解析順に一つずつ置く。
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ーに hoge.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、hoge.lst などのファイルが出力される。サブフォルダーの数だけリートベルト解析が繰り返される。
7. *Refinements* フォルダー中にログファイル *Refinements.log* が生成し、Jedit Ω でオープンされる。

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。

5.5 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、Jedit Ω が hoge.* を表示している状態で **R_indices** を実行すると、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、Jedit Ω 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. Jedit Ω で La2CuO4.ins を開く。

2. **RIETAN** を実行する。
3. Log_folder フォルダに `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** を実行する。
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 フォルダにコピーされたことを Finder で確認する。
6. Jedit Ω で `La2CuO4.*` を表示した状態で、**R_indices** を実行する。
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 RF² = 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 RF² = 1.897

5.6 パターン分解と双対空間法（硫酸バリウム）

5.6.1 双対空間法について

双対空間法 (dual-space method。チャージ・フリッピングとも言う) [25, 26] (図 18) 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⁷⁷⁾。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 $|F|$ 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) と呼ばれる。

van der Lee [27] はと双対空間法には、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。Superflip [10] 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 BaSO_4 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。[デモンストラーション用ムービー](#)も公開されている。

5.6.2 実習手順

1. Jedit Ω で `BaSO4_LB/BaSO4.ins` を開く。
2. スマートインデックス・メニューでしおり ‘! Pattern Decomposition’ を選び、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** を実行する。

77) flip には「裏返しにする」、「ひっくり返す」という意味がある。

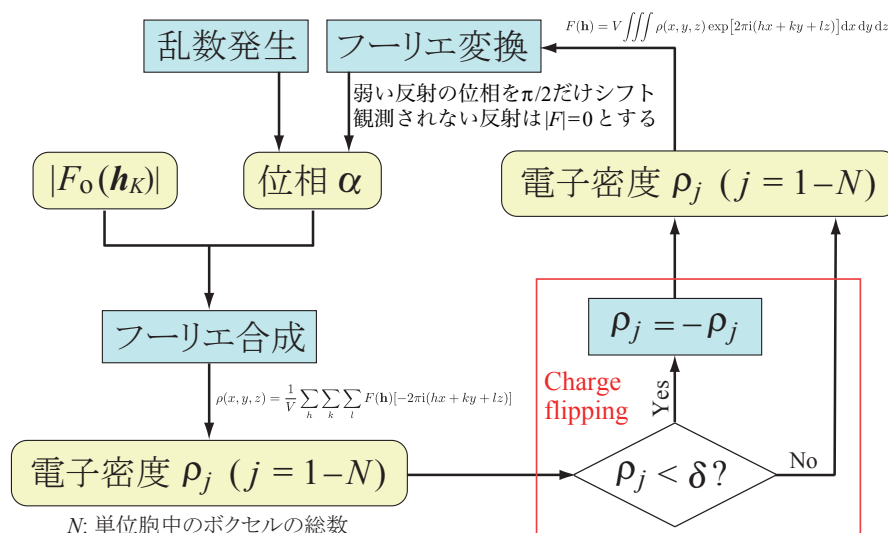


図 18 チャージ・フリッピングのフローチャート。構造因子のフーリエ合成が電子密度、電子密度のフーリエ変換が構造因子に該当する。

4. スマートインデックス・メニューを使って BaSO4.lst 中の 'Reliability indices' にジャンプし、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 7.941 %であることを確認する。
5. **Plot** を実行してハイブリッド・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、⌘W を押して BaSO4.pdf を閉じておく。
6. **MSCS** を実行する。Halder-Wagner プロットを見終わったら BaSO4-mscs.pdf は ⌘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) [11] 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. 双対空間法により電子密度分布を求めるために、**Superflip** 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** を実行すると、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、⌘W を押して BaSO4-EDMA.cif と BaSO4.xplor を閉じる。
14. Jedit Ω で「ファイル > すべてを閉じる」を選ぶ。

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。
- ・**hmparameters 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 19 チャージ・フリッピング実行時に役立つノウハウ。

5.7 パターン分解と双対空間法 (フッ素アパタイト)

5.7.1 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 [28]。

双対空間法の主な勘所を図 19 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。

5.7.2 実習手順

1. Jedit Ω で 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。スマートインデックス・メニューでしおり ‘! Voxel numbers’ を選ぶ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⁷⁸⁾。

3. スマートインデックス・メニューでしおり '!' Pattern Decomposition' を選ぶ。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** を実行する。計算が延々と続く。休憩または実演 (Windows を使用) とする。
6. Fapatite.lst⁷⁹⁾ において 'Reliability indices' のしおりをクリックし、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** を実行し、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、Fapatite.pdf を閉じておく。
8. **MSCS** を実行する。見終わったら 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 1500⁸⁰⁾
repeatmode 5⁸¹⁾
- Control parameters for histogram matching
histogram composition 0.1
hmparameters 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⁸²⁾。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 20) を眺める。最適な Isosurface level は 12 (任意スケール) である。
13. **EDMA** を実行すると、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:

78) 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よい。

79) **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。

80) Mac の性能が低い場合や時間が足りない場合は 1000。

81) Mac の性能が低い場合や時間が足りない場合は 3。

82) かなり時間がかかるため、休憩または実演 (Windows を使用) となる。

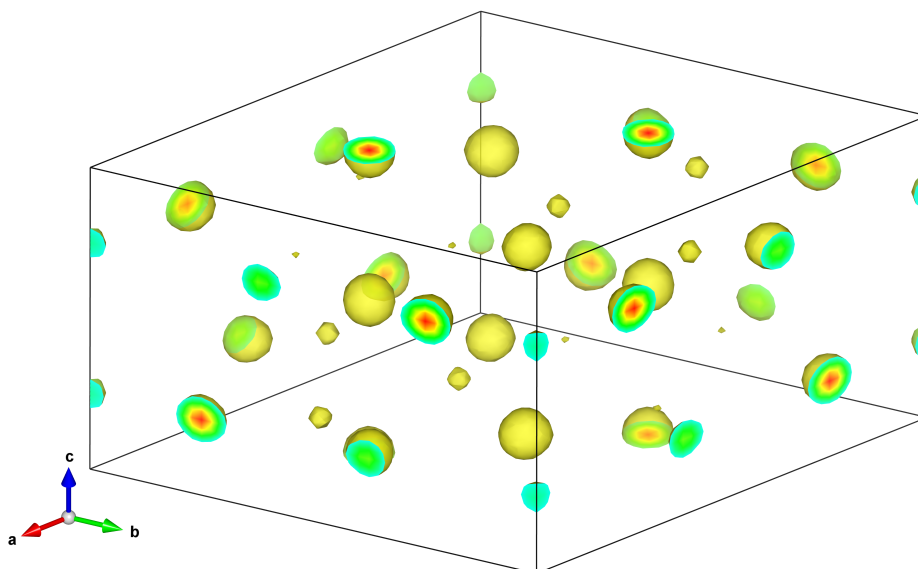


図 20 粉末 X 線回折データのチャージ・フリップング解析で決定したフッ素アパタイト中の電子密度分布。このレベルだと artifact（実在しない原子のピーク）がかすかに見える。c 軸に乗っているのがフッ化物イオン。

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. 罨W を押して Fapatite-EDMA.cif を閉じる。
20. Jedit Ω で「ファイル > すべてを閉じる」を選ぶ。

5.8 実空間法による未知構造解析

5.8.1 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 [4] を使う構造モデル構築の実習では、ヒスタミン H₂ 受容体拮抗薬 **cimetidine**（図 21）のシンクロトロン粉末 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⁸³⁾）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) が参考資料として役立つ。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。

1. Fox を起動し、[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

83) 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。

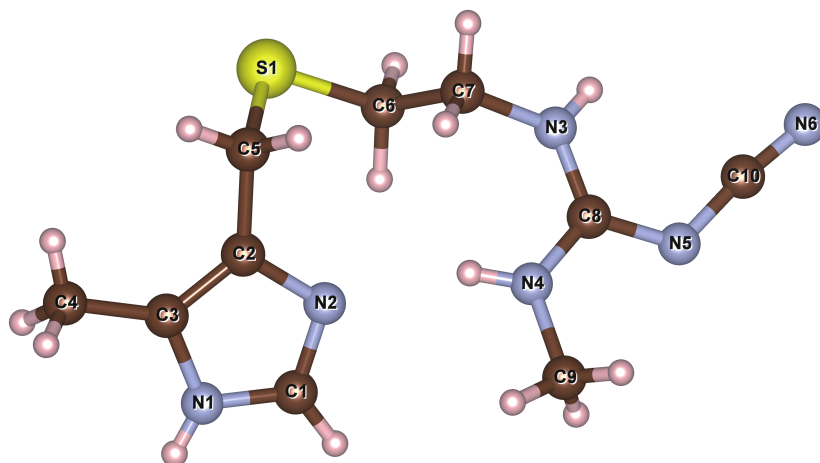


図 21 Cimetidine ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$) の球棒模型。イミダゾール環とよばれる五員環を含む。胃酸の分泌を抑制する作用をもつ。

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 **[control]** + クリックで「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. 主ボタンを押しながらマウスをドラッグするとイメージが回転し、**[shift]** と主ボタンを押しながらドラッグするとイメージが移動する。**[+]**・**[-]**を押すとイメージを拡大・縮小できる。このウィンドウでリアルタイム表示されるのが、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 2 000 000 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 22)。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。

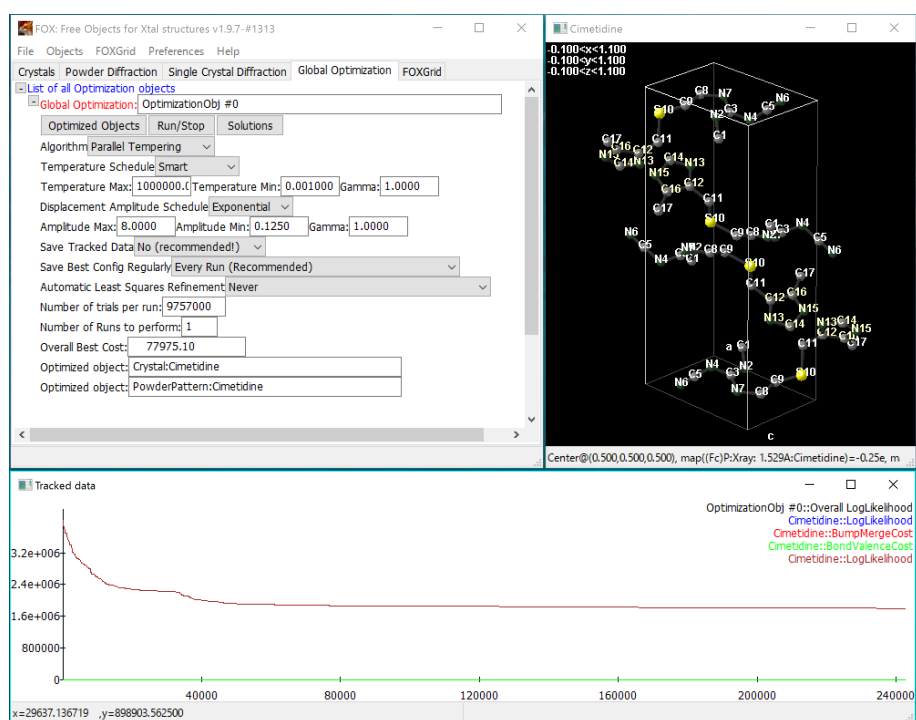


図 22 FOX でレプリカ交換法により cimetidine の構造モデルを決定しているときのスクリーンショット。左上が Global Optimization ダイアログ、右上が現時点における構造模型、下が cost vs. trial のグラフ。

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。
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 \AA 、C-N: 1.6 \AA 、C-S: 1.9 \AA と設定する。
17. 罂W を押して CIF を閉じる。

5.8.2 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 は表示している原子をすべて 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。

5.8.3 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 [8] 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) で **RIETAN** を実行する。
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⁸⁴⁾。
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 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 **ffe2ins** を実行すると、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 中に自動挿入される。たとえば test_ffe2ins/test_ffe2ins.ins の場合、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 hoge.ins 中の ‘Ser. No. Exp. value Allowed dev. Weight {’ という行の直後

84) 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。

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。誤って削除すると何も実行されない。3 以降の操作を経験するには、RIETAN_VENUS_examples/test_ffe2ins/test_ffe2ins.ins を Jedit Ω で開けばよい。より詳細な手順については Evernote のノート「[macOS 用 ffe2ins を安定・確実に動かすための手続き](#)」を参照されたい。

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。

5.9 直接法による未知構造解析

5.9.1 RIETAN-FP と EXPO2014 との連携

macOS 用 EXPO2014 [12] は [EXPO2014 download の Web ページ](#) から Yosemite, El Capitan, Sierra 用のディスクイメージファイルのいずれか一つをダウンロードし、ダブルクリックしてマウントした後、Applications フォルダーにドラッグすればにインストールできる。

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 フォルダー中の Cimetidine.mep と Cimetidine.exp から cimetidine (5.8.1 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。

5.9.2 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 を指定する。
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 Viewer⁸⁵⁾ が cimetidine の球棒模型を表示する。この例では

85) JAV: Just Another Viewer。

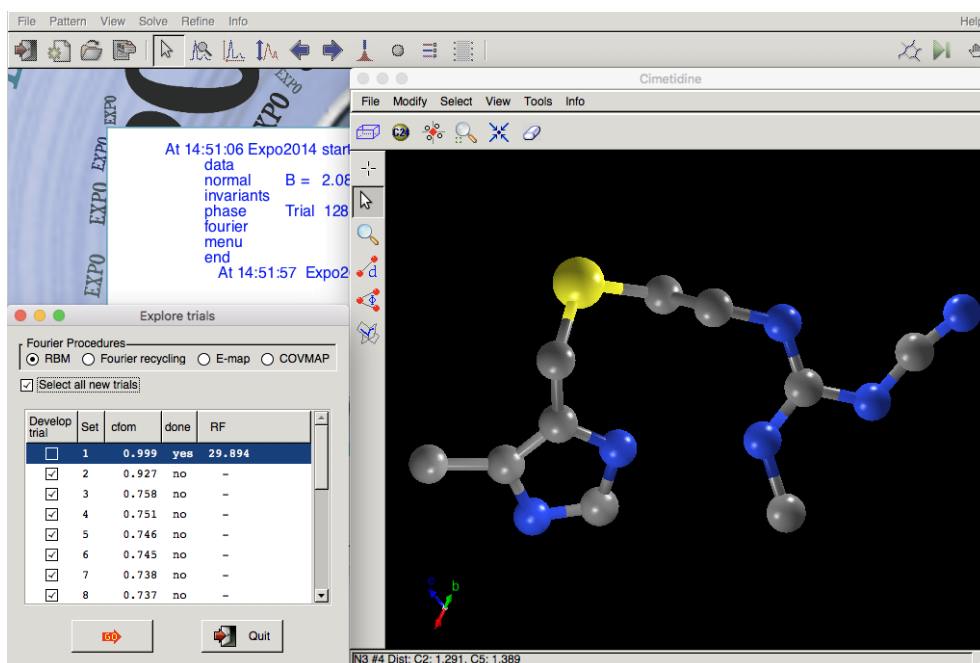


図 23 MEP 法で改善した観測積分強度から EXPO2014 により直接法で Cimetidine の構造モデルを構築し、JAV（右）で球棒模型を表示した後、Explore trials のウィンドウ（左下）を開いたところ。背後に隠れているのが EXPO2014 のメイン・ウィンドウ。

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。

- EXPO2014 のウィンドウで「Solve > Explore trials」を選ぶと、最大の combined figure of merit (cfo = 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 23)。
- JAV で「Tools > Add Hydrogens > Automatic」を選び、水素原子が自動付加する。
- 「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。
- 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⁸⁶⁾。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。
- 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⁸⁷⁾。
- 「Modify > Delete Selected atoms or bonds」を選んで H6 原子を削除する。
- N1 原子を左クリックして選択する。
- 「Tools > Add Hydrogens > Aromatic C-H」を選んで N1-H1B 結合を発生させる⁸⁸⁾。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⁸⁹⁾ (図 24)。
- 「File > Export Structure」を選び、Cimetidine.cif をカレントフォルダーに保存する。
- VESTA を起動し、「Edit > Preferences」を選び、“Start-up search for bonds” をチェックして

86) 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。

87) 原子上で、もう一度クリックすると選択が解除される。

88) 実際は芳香環の C-H 結合ではないが、便宜上それを選ぶ。

89) 5.9.3 にこの結合距離を変更する方法を記した。

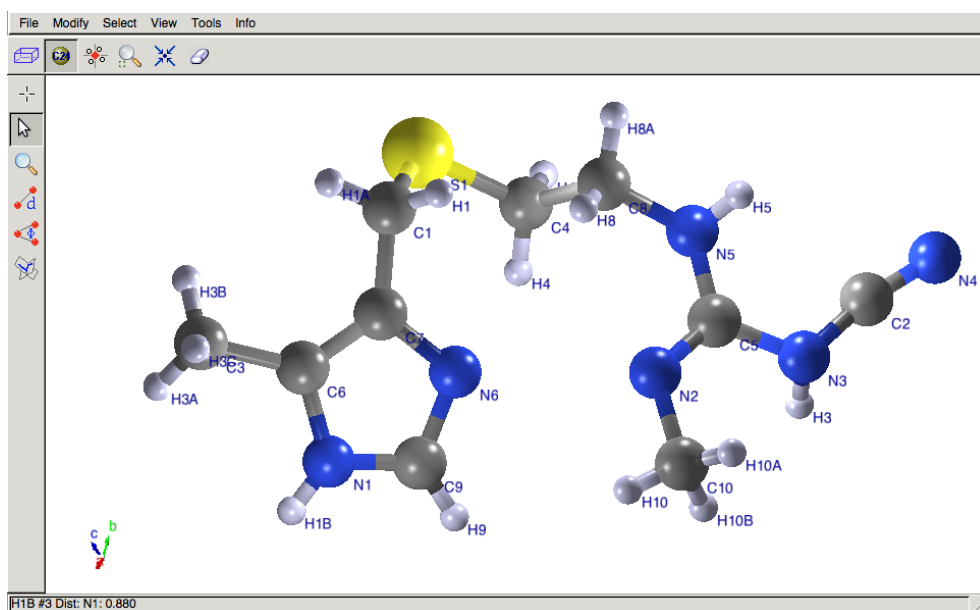


図 24 JAV で cimetidine 分子に H 原子を自動発生させ、N6 原子と結合していた H 原子を削除し、N1-H1B 結合を追加した後の球棒模型。

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。
17. 「Edit > Preferences」を選び、“Start-up search for bonds”のチェックを外す。
18. ^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、 を押して EXPO2014 を終了する。

5.9.3 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_H.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⁹⁰⁾。 $l(\text{N1-H1B}) = 0.87993 \text{ \AA}$ (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⁹¹⁾。
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⁹²⁾。
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」を選ぶと、それらの原子の座標がメルク分子力場計算⁹³⁾により最適化される⁹⁴⁾。
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。
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. ^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、return 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。

90) 「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。

91) 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。

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

93) 詳しくは <http://www.ba.ic.cnr.it/softwareic/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。

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

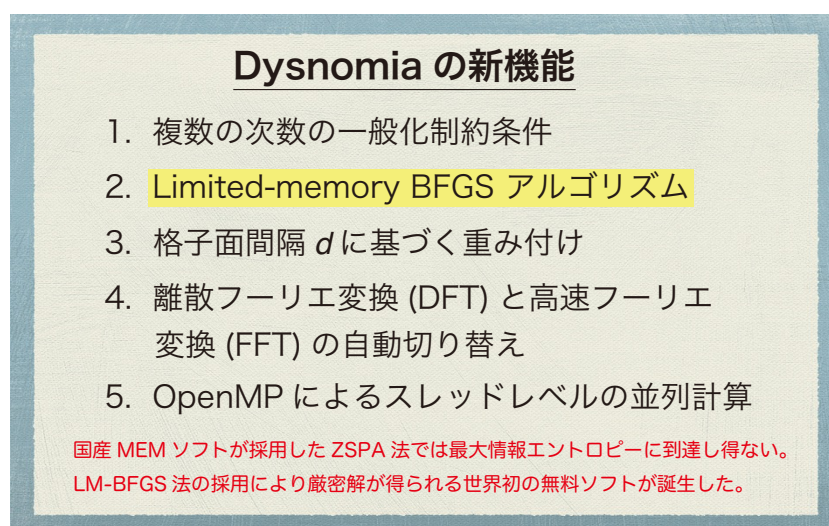


図 25 MEM 解析プログラム Dysnomia に実装された新機能。

5.10 Cimetidine の MPF 解析

5.10.1 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) [29] 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 Dysnomia [13] (図 25) 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 [6] 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 26) 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⁹⁵⁾。

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_Mac.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

95) 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。

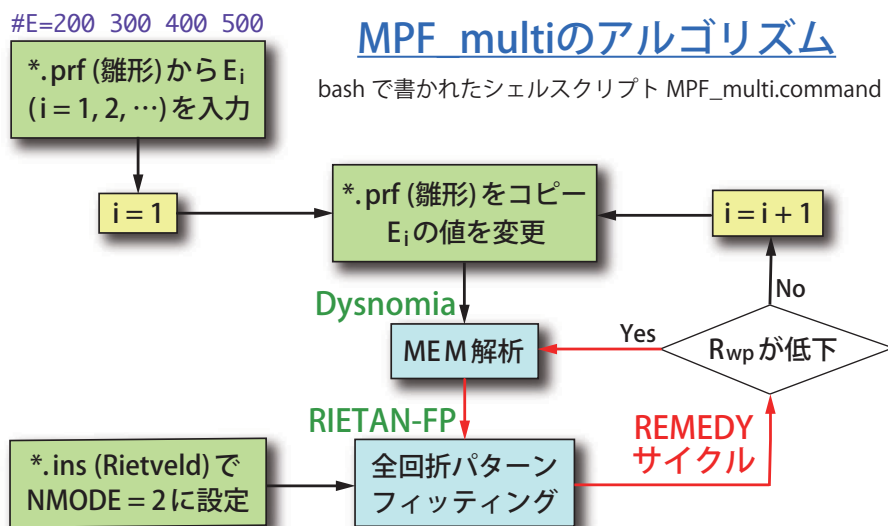


図 26 シェルスクリプト MPF_multi.command を用いる MPF 解析のフローチャート。この例では E を 200, 300, 400, 500 と変えて $\sigma(|F_o|)$ を調節している。Dysnomia による MEM 解析と RIETAN-FP による全回折パターンフィッティング (w.p.f.) を交互に繰り返す REMEDY サイクルを通じてリートベルト解析の構造モデル寄りのバイアスを最小化し、最も確からしい密度分布を求める。

- MPF 解析時の線形制約条件
- 不確かさの重み

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 [13] (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。4.6.1 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。

5.10.2 実習手順

1. Jedit Ω で 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。
2. 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。スマートインデックス・メニューでしおり「! Voxel numbers」を選ぶ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。

3. を押しながらタイトル部分 (Fapatite.ins) をクリックして階層構造のフォルダーメニューを表示し、Cimetidine.ins が置かれたフォルダーを Finder で表示し、Cimetidine.prf が存在するな

- ら、それを削除する。こうしておくと **RIETAN** の実行後に新たな同名ファイルが出力される。
4. スマートインデックス・メニューで ‘! Update of hoge.ins’ を選び、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。
 5. スマートインデックス・メニューで ‘! MEM analysis’ を選び、‘NMEM = 1’ となっていることを確認する。
 6. **RIETAN** を実行する。
 7. Dysnomia 用入力データが Cimetidine.prf に出力され、Jedit Ω 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。
 8. Jedit Ω 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 ‘#’ は注釈であることを教える。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。
 9. $E = 5714 \text{ rad}^{-1}$ での REMEDY サイクルを実行するため、‘#_SCIO_’ と ‘5707’ (だけの行) をそれぞれ ‘_SCIO_’ と ‘#5707’ (注釈行) に変えて保存する⁹⁶⁾:

```
_SCIO_
#E=5707
#5707
```

- ‘#’ 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。
10. Finder で Cimetidine フォルダー内のシェルスクリプト MPF_multi.command をダブルクリックして実行する。Jedit Ω のマクロでなく 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、Jedit Ω が使えなくなると不便だからである。
 11. ターミナル窓に “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)。
 12. MPF 解析のログファイル 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 %
 $R_B$ : 3.541 %  $\rightarrow$  1.410 %
 $R_F$ : 3.302 %  $\rightarrow$  1.062 %
```

96) 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。

Rietveld [16] が提案した手続き⁹⁷⁾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。

13. Jedit Ω において Cimetidine.lst を表示した状態で **VESTA** を実行して Cimetidine.lst を読み込み、単位胞中の原子を表示する。
14. 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 $F(\text{MEM})$ を記録した w.p.f. 用ファイル、Cimetidine.pgrid が MEM で計算した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。
15. 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。
16. Style タブをクリックし、“Show models” のチェックを外す。
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 27 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。

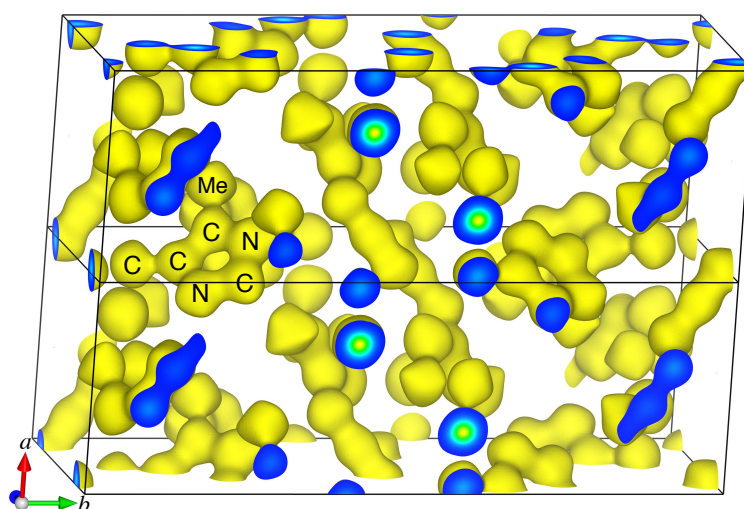


図 27 シンクロトロン粉末 X 線回折データの MPF 解析で決定した cimetidine の電子密度分布。等電子密度レベル: 1.11 \AA^{-3} 。a 軸に沿って単斜単位胞を二つ積み重ねて表示している。少なくとも一部が青い平面は単位胞のエッジにおける断面である。C (S 原子と結合)-イミダゾール環-メチル基 (Me) の C-C および C-N 結合が視覚化されている。H 原子に由来する「出っ張り」が C 原子に対する曲面に現れている。この等値曲面レベルではゴーストピークは見えない。

97) (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。

19. Jedit Ω で W を押して Cimetidine.* を閉じる。

Cimetidine.log の主要部分:

Rietveld analysis

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

MEM-based pattern fitting with E = 5704

MEM analysis No. 1

```
Elapsed time: 197.719 s
Number of cycles = 1756
CONSTR = 9.9980612E-01    RF = 0.007045
wCONSTR = 9.9980612E-01    wRF = 0.007964
```

w.p.f. No. 1

```
Elapsed time: 19.984 s
Rwp = 6.365    Rp = 4.635    RR = 9.148    Re = 2.304    S = 2.7619    ...
RB = 1.413    RF = 1.059    RF^2 = 1.063    E(SCIO) = 5677.74
```

MEM analysis No. 2

```
Elapsed time: 150.562 s
Number of cycles = 1339
CONSTR = 9.9980805E-01    RF = 0.007431
wCONSTR = 9.9980805E-01    wRF = 0.006378
```

w.p.f. No. 2

```
Elapsed time: 14.437 s
Rwp = 6.391    Rp = 4.662    RR = 9.198    Re = 2.304    S = 2.7734    ...
RB = 1.324    RF = 0.951    RF^2 = 0.954    E(SCIO) = 5694.79
```

6 CIF を出発点とする結晶学的情報の取得

Cryscalc⁹⁸⁾ は FullProf Suite⁹⁹⁾ 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 **cryscalc** により CIF (hoge.cif) から cryscalc 用入力ファイル hoge.cfl¹⁰⁰⁾ 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.cfl を自分で書いてから **cryscalc** 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、cryscalc.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

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

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

100) 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。

(*cif)”を指定してから保存すれば、CIFに変換してから `cryscalc` で処理できる。

6.1 実習手順

1. Jedit Ω で RIETAN_VENUS_examples/CIF_cryscalc/Fapatite.cif¹⁰¹⁾を開き、コンテキストメニューから **cryscalc** を選ぶか $\text{⌘}@\text{}$ を押す。
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 `cryscalc` 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、`cryscalc.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。
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 **cryscalc** を実行する。
5. 詳細な結晶学的情報が Fapatite.cco に再出力され、表示される¹⁰²⁾。
6. 全サイトの bond valence sum, V [30] 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、**Bond valence parameters** により `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. **cryscalc** を実行する。
11. Fapatite.cco が表示される。INFORMATION FROM TABULATED X-RAY SCATTERING FACTORS の下に表示されている反射リストによれば、最低角に現れるのは $2\theta = 10.89535^\circ$, $d = 8.11379 \text{ \AA}$

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

102) 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。

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 (5.2 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。

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 $P 6_3/m$

Multp	Site	Representative Coordinates (centring translations excluded)		
6	h	$x, y, 1/4$ $-x, -y, 3/4$	$x-y, x, 3/4$ $-x+y, -x, 1/4$	$-y, x-y, 1/4$ $y, -x+y, 3/4$
6	g	$1/2, 0, 0$ $1/2, 0, 1/2$	$1/2, 1/2, 1/2$ $1/2, 1/2, 0$	$0, 1/2, 0$ $0, 1/2, 1/2$
4	f	$1/3, 2/3, z$ $1/3, 2/3, -z+1/2$	$2/3, 1/3, z+1/2$	$2/3, 1/3, -z$
4	e	$0, 0, z$ $0, 0, -z+1/2$	$0, 0, z+1/2$	$0, 0, -z$
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 // [001] 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 [001] 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¹⁰³⁾。

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 β_{11} , β_{22} , β_{33} , β_{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。‘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

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

103) 文献 [19] の 4.5.3 と 4.8 を参照せよ。

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。上式から明らかのように、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

cif2pdf¹⁰⁴⁾ 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 [14]。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¹⁰⁵⁾, 正方晶系, 六方晶系, 三方晶系¹⁰⁶⁾, 立方晶系)
- Hermann-Mauguin の空間群シンボル¹⁰⁷⁾ (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)
- 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
- 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 28)
- 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 28)
- 原子間距離 l

104) **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。

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

106) 菱面体晶系とも呼ばれる。

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

- 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 29）
- 電子・干渉性散乱長密度分布のイメージ（図 29）
- Williamson–Hall または Halder–Wagner プロット¹⁰⁸⁾
- ミクロ歪み ϵ ($= \Delta d/d$) と結晶子サイズ D ¹⁰⁹⁾
- 一般等価位置の座標¹¹⁰⁾

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

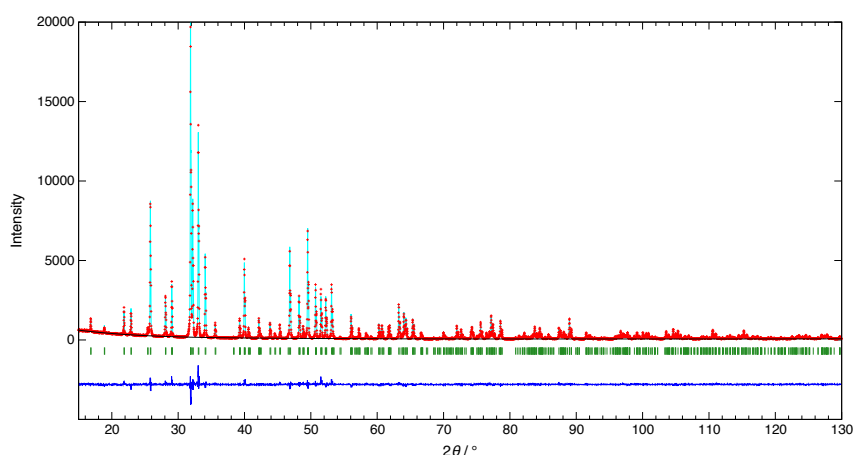


図 1: フッ素アパタイトのリートベルト解析によって得られた観測 (赤)・計算 (紺青)・差 (青) パターン. 緑の縦棒はブラッグ反射の位置を表す.

図 28 **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。

108) 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。

109) 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ー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。

110) 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。

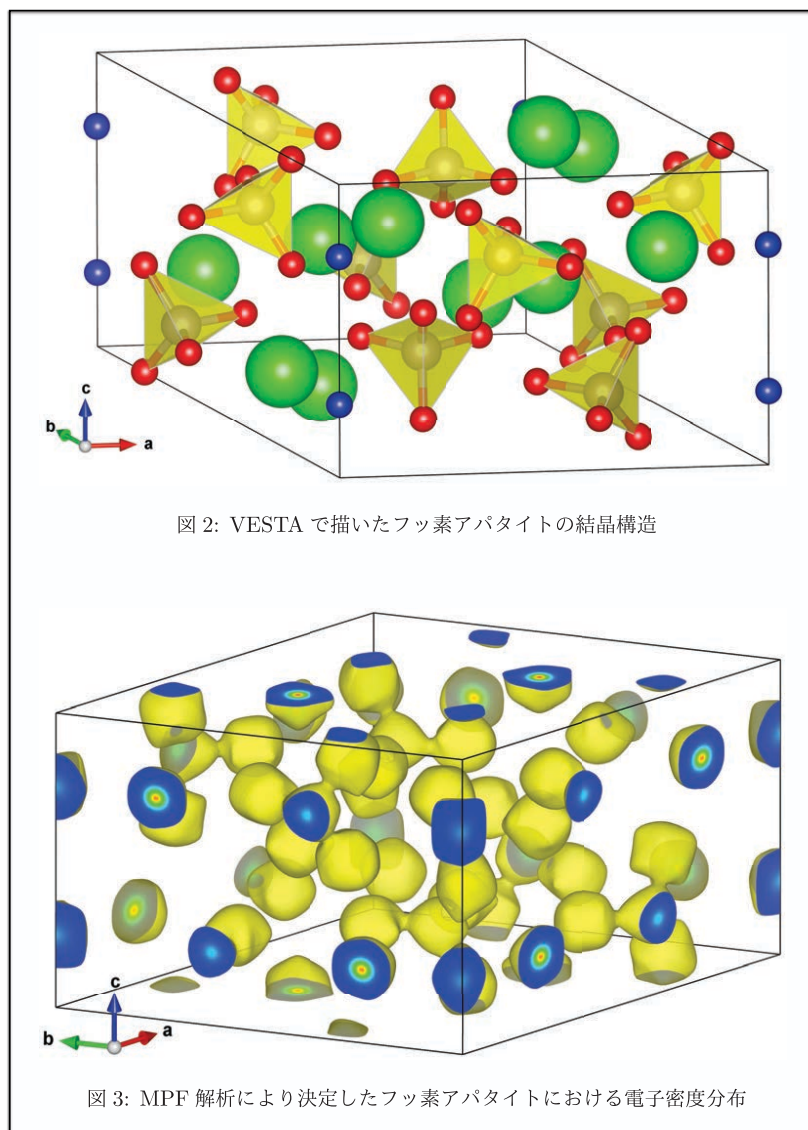


図 29 **E2J** が出力した PDF ファイルにおける結晶構造と電子密度分布の図 (同一ページ)。後述のようにいずれも VESTA で PNG 形式ファイルとして出力し、GraphicConverter により余白を切り取った後、PDF ファイルとして保存した。

- 観測可能な反射の回折指数 hkl ¹¹¹⁾, 回折角 2θ , 格子面間隔 d , 観測積分強度 I_o , 相対積分強度 $I_o(\text{rel})$ ¹¹²⁾, 構造因子の絶対値 $|F|$, 半値全幅 H

7.2 \LaTeX 文書の組版

7.2.1 TeX Live のインストールと更新

`cif2pdf` と **E2J** 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、[MacTeX](#) の最新版をダウンロードしてインストールすればよい。組版用シェルスクリプト

111) (hkl) と書いてはならない。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。

112) 最強反射の強度を 100 としたときの相対強度。

cif2pdf.command, E2J.command, Typeset.command, BibTeX.command, MakeIndex.command では /Library/TeX/texbin と /usr/texbin をパス指定しているため、何の設定もなしに L^AT_EX 関係のマクロが実行できる。

TeX Live に含まれるすべてのパッケージを更新するには、/Applications/TeX/TeX Live Utility を使用するとよい。

7.2.2 組版用ファイルセット

cif2pdf_E2J_Fapatite フォルダーには 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** でプロットした観測・計算・差パターン (図 12)
- 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イメージ
- Fapatite-mscs.pdf: **MSCS** 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。
“International Tables for Crystallography”, Vol. A 中の空間群 $P6_3/m$ のページと図 15 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。

7.2.3 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 フォルダー内の Fapatite.cif (Fapatite.* なら別なファイルでもよい) を Jedit Ω で開く。
2. **cif2pdf** を実行し、上に列挙したファイルから L^AT_EX 文書 Fapatite-report.pdf を pdflatex で組版し、プレビューで表示する。

3. **E2J** を実行し、Fapatite-report.pdf を和訳¹¹³⁾ することにより日本語文書 Fapatite-report-j.pdf を作成し、プレビューで表示する。
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 Jedit Ω で編集する¹¹⁴⁾。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. **Typeset** を実行して組版する。
7. プレビューを終了する。
8. ⌘Q を押して Jedit Ω を終了する。

もちろん TeXworks, TeXShop, TeXstudio などの \TeX 用統合環境を利用してもよい。TeXShop については、「[Mac 用 \$\text{\TeX}\$ による英文・和文のタイプセット](#)」を読むことを勧める。英文と和文の組版時にはそれぞれタイプセットメニューの“pdfTeX”と“TeX + DVI”をチェックしておく。

図 28 と図 29 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。

7.2.4 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。

macOS・Windows 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。

113) 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、platex + dvipdfmx で組版しているに過ぎない。

114) 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。

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 も必要だが、ありがたいことに macOS ではインストールせずに使える。

PyAbstantia には Adams らが提案した二通りの手法

- Bond-Valence Sum¹¹⁵⁾ (BVS) [[32](#), [33](#)]
- Bond-Valence Energy Landscape (BVEL) [[34](#)]

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 $V(\text{ideal})$ 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 [[34](#)] はオープンアクセス (DOI: [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¹¹⁶⁾ 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

115) Bond softness-sensitive BVS [[31](#)] を含む。

116) 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。

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。

macOS 用 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. macOS では python 2.7.* が工場出荷時の状態で使えるため、python をインストールする必要がない。
2. 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。
3. 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。
4. 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の計算なども平行して活用できる。
5. 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** 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 /Applications/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。

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¹¹⁷⁾。 Ag^+ イオ

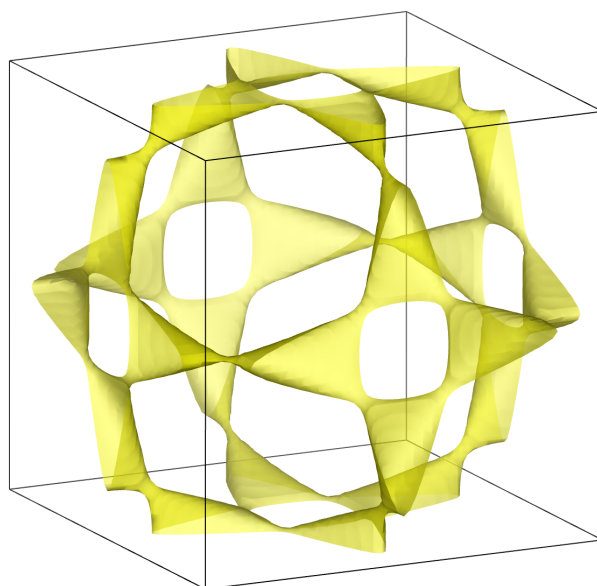


図 30 超イオン伝導体 α -AgI における Ag^+ イオンの移動経路。 $|\Delta V|$ の等値曲面レベル：0.28。

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. Jedit Ω で 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. スマートインデックス・メニューで ‘PyAbstantia’ を選び、NPYABST = 1 (BVS モード) に設定されていることを確認してから RIETAN を実行する。この入力ファイルには Wright と Fender [35] 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. `return` を押して bash ウィンドウを閉じる。
5. VESTA で 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 30)。

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 mA·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。

117) 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。

1. Jedit Ω で LiMO2/LiMO2.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。PyAbstantia を利用する際には、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. スマートインデックス・メニューでしおり 'PyAbstantia' を選び、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 [36] 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 [37] 所収の値を使う。
3. RIETAN を実行する。
4. カレントフォルダーに PyAbstantia 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. **return** を押してターミナル・ウィンドウを閉じ、Jedit Ω で LiMO2.lst が前面に見えている状態で VESTA を実行し、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 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] , [Apply] , [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。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 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 31)。
12. VESTA を終了する。
13. Jedit Ω 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、 $|\Delta V|$ 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。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 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。

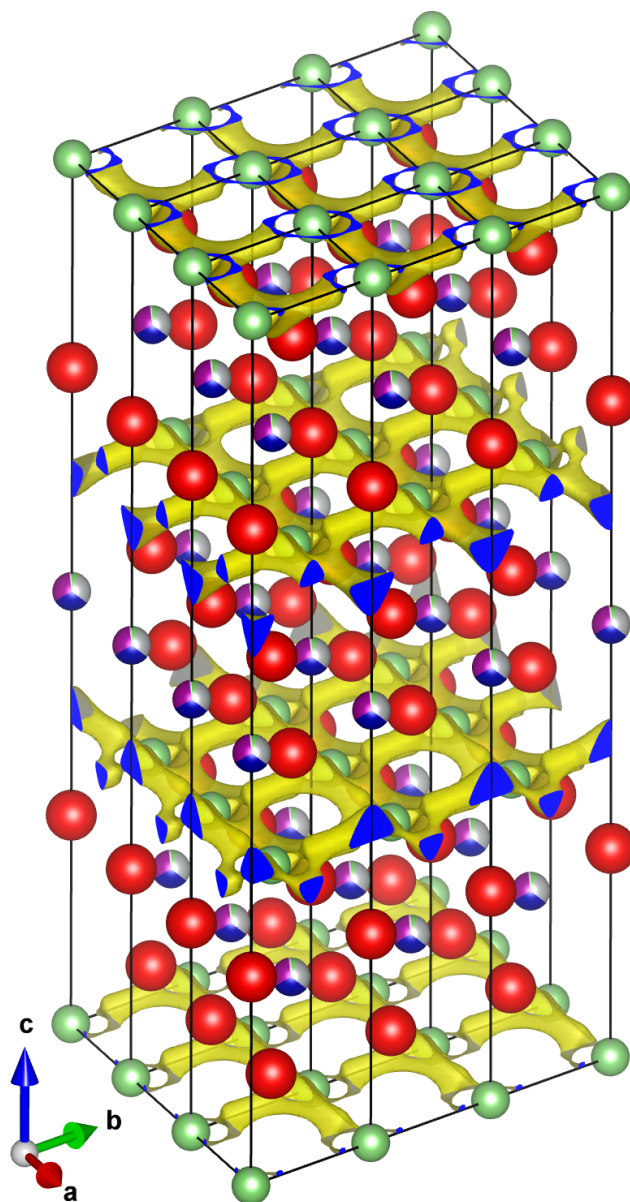


図 31 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ における BVEL の三次元分布。等値曲面レベル: -2.5eV 。9 個の単位胞を作画した。緑、三色、赤の球はそれぞれ Li, $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})$, O を示す。

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 [15] 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 [38] より優れている¹¹⁸⁾。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¹¹⁹⁾。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 [39] 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 [21] を選んで supercell, cif2ins¹²⁰⁾ (5.3 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 [15] 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_’ [21] 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 [23] 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。‘_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。

118) 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 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の処理には役立たずである。

119) 「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。

120) 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。

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¹²¹⁾。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 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ [36] 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

121) [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。

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 [40] 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 [21] を使う。

1. RIETAN_VENUS_examples/Al2TiO5/Al2TiO5_COD.cif¹²²⁾ 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. Jedit Ω 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¹²³⁾。
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、
#supercell 2x1x1
という行を Al2TiO5.cif の冒頭に挿入する¹²⁴⁾。

6. 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。

122) 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。

123) 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。

124) $A=B=C=1$ 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。

7. 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。
8. 必要なら Jedit Ω 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 の関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。
9. Jedit Ω で Al2TiO5.cif を表示した後、supercell マクロを実行する。
10. 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_1.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 32 に示す。
11. 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 $b_c = -3.37$ fm なので、 $b_c = 3.449$ 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。
12. Jedit Ω で「Jedit Ω > Jedit Ω を終了」を選ぶ。

VASP 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 からマーデルング・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、
- RIETAN-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 などを用いた構造精密化結果のドキュメ

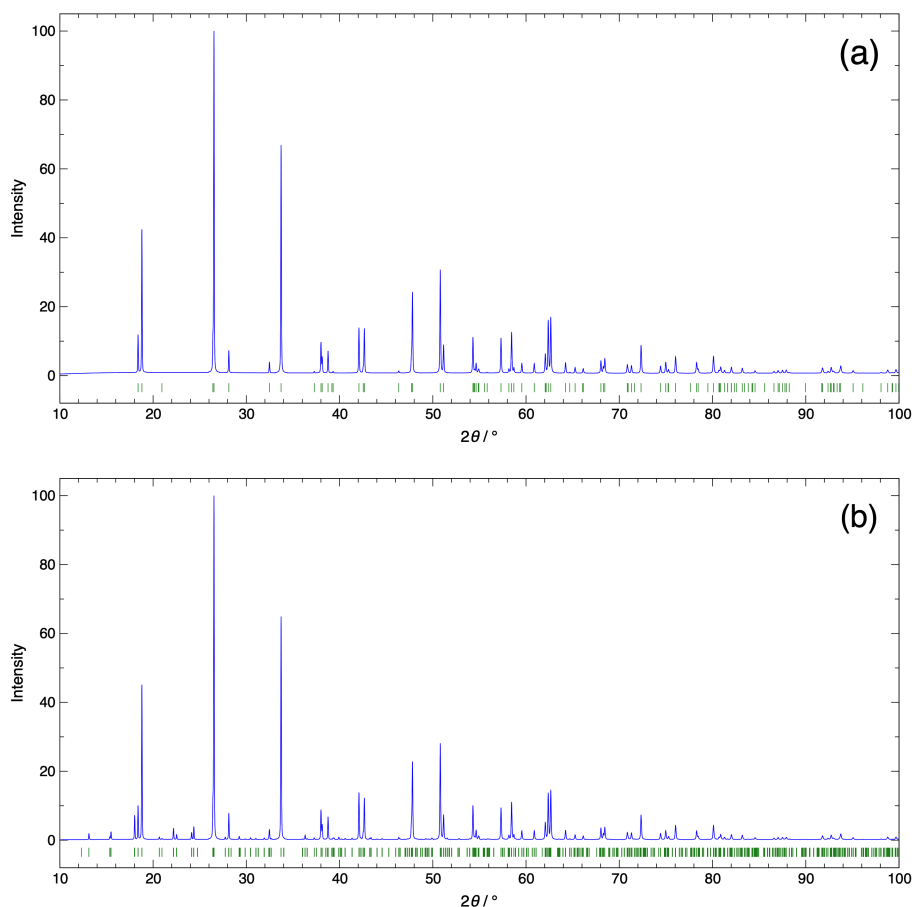


図 32 Supercell マクロでプロットした Al_2TiO_5 の粉末 X 線回折パターン ($\text{Cu K}\alpha_1$ 特性 X 線)。(a) 結晶解析結果を記録した CIF から得られたパターン。(b) 静電エネルギー的に最も安定な $2\times 1\times 1$ 誘導構造 ($E_{\text{M}} = -2646.189 \text{ eV}$) のパターン。

ンテーション、

- Jedit Ω (macOS) と秀丸エディタ (Windows) 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.command** 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段と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だければ幸甚である。

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。

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

VESTA [6]: K. Momma and F. Izumi, “VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis,” *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272–1276 (2011).

Dynomia [13]: K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, “Dynomia, 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 [9]: 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] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 734 (2002).
- [5] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [6] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [7] P. K. Janert, “Gnuplot in Action,” 2nd ed., Manning Publ., Shelter Island (2016).
- [8] 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).
- [9] 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.
- [10] L. Palatinus and G. Chapuis *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 786 (2007).
- [11] L. Palatinus, S. J. Prathapa, and S. van Smaalen, *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 575 (2012).
- [12] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 1231 (2013).
- [13] K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diffr.*, **28**, 184 (2013).
- [14] 泉 富士夫, 先進セラミックス研究センター年報, **5**, 57 (2016).
- [15] K. Okhotnikov, T. Charpentier, and S. Cadars, *J. Cheminform.*, **8**, 17 (2016).
- [16] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- [17] 西村めぐみ, 新居雅行, “macOS×コマンド入門”, 技術評論社 (2020).
- [18] “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).
- [19] 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).
- [20] 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).
- [21] 泉 富士夫, 宮崎晃平, セラミックス, **54**, 473 (2019).

- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 78 (1967).
- [25] G. Oszlányi and A. Süto, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **60**, 134 (2004).
- [26] G. Oszlányi and A. Süto, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **61**, 147 (2005).
- [27] A. van der Lee, *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 1306 (2013).
- [28] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and L. Palatinus, *Z. Kristallogr.*, **222**, 47 (2007).
- [29] F. Izumi and R. A. Dilanian, “Recent Research Developments in Physics,” Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699–726.
- [30] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **41**, 244 (1985).
- [31] H. Chen and S. Adams, *IUCrJ*, **4**, 614 (2017).
- [32] S. Adams, *Solid State Ionics*, **136–137**, 1351 (2000).
- [33] S. Adams, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **57**, 278 (2001).
- [34] S. Adams and R. P. Rao, *Phys. Status Solidi A*, **208**, 1746 (2011).
- [35] A. F. Wright and B. E. F. Fender, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 2261 (1977).
- [36] Y. Idemoto, T. Sakaya, and N. Koura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **74**, 752 (2006).
- [37] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 2932.
- [38] A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 353 (1990).
- [39] 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.
- [40] B. Morosin and R. W. Lynch, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **28**, 1040 (1972).