

RIETAN-FP と VESTA の連携による 三次元可視化とファイル変換

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 序言

自作プリプロセッサ PRETEP を通じて ORTEP-II で結晶模型をプロットしていた筆者が結晶構造を三次元 (3D) 的に理解することの重要性を初めて認識したのは、「分子を描く」 [1] を読んだ時だった。やがて商用アプリケーション ATOMS [2] を使い始めたものの、3D 可視化ソフトウェアの開発など自分とは無縁の世界だと思い込んでいた。後に Windows 用結晶構造作画プログラム Balls & Sticks [3] の作者である故・小澤忠司博士から OpenGL を活用すれば比較的容易に 3D グラフィックス・ソフトウェアが製作できることを教わった。後に粉末回折の研究に役立つよう Balls & Sticks を改善してくれないかと彼に打診したが、そういう state-of-the-art software にまで拡張する気は毛頭ないと、にべもなく断られてしまった。そこでロシア人結晶学者 R. A. Dilanian 博士 (かつてのポスドク) が再来日した際、無謀にも結晶学と電子状態計算の橋渡し役としての役割を担える 3D 可視化プログラム VICS・VEND [4,6] のプログラミングを担当してもらうことにした。

- ブログエントリー「VESTA の両親 VICS・VEND 秘話 — 道楽の果て」
- Web ページ「電子・核密度と結晶構造の 3D 可視化プログラム」

をお読みいただければ、独自の可視化ソフトを開発しようとする固い意志と意気込みをひしひしと感じるに違いない。

VICS・VEND を統合・拡張した後継ソフトウェアが VESTA¹⁾ [7,8] である。VESTA では、C 言語で書かれた VICS・VEND を C++ で書き直し、GUI をすべてマルチプラットフォーム GUI ツールキット wxWidgets²⁾ で構築し直し、画像オブジェクトの品質を向上させ、多数の新機能を追加するとともに、メモリーの使用効率の向上、アルゴリズムの改良、オブジェクト指向プログラミングの採用により軽快な動作をも実現した。VESTA は普通の PC (OS: Windows, macOS, Linux) 上で手軽かつ高速に結晶構造模型、電子・干渉性散乱長密度や波動関数などの等値曲面を表示できる。複数のイメージのタブ切り替えを実現したのは言うまでもない。

VICS・VEND の開発を開始して以来、我々は 3D 可視化プログラムと RIETAN との密接な連携を図ってきた。RIETAN-FP [9] は無表情な英数字からなるテキストファイルしか出力しないため、それ単独では訴求効果が小さい。VESTA が国際的な普及を果たし、ブログエントリー「NIMS 発の論文で被引用数トップの地位を獲得！」に記したように VESTA に関する第二論文 [8] の被引用数が毎年増え続けている今、VESTA との親和性の高さが RIETAN-FP の強みとなっている。そこで RIETAN-FP と VESTA とを組み合わせることにより、どのようなことが実現できるのかを本文書としてまとめてみた。大半が既存のマニュアル、チュートリアル、解説記事などから抽出し、加筆・変更したものであることをあらかじめお断りしておく。

2 RIETAN-FP との連携

本実習の教材一式をインストールするための手続きと RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境については、「RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムによる粉末構造解析」講習会用チュートリアル (Windows 版) の 4 章を参照されたい。Windows 7 以降の 64 ビット Windows を搭載した

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

2) <http://www.wxwidgets.org/>

PC にインストールできる。リートベルト解析と MEM・MPF 解析については文献 [10] が参考になる。

2.1 RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境に含まれる VESTA 用マクロ

RIETAN-FP・VENUS 支援環境のマクロによって VESTA によるファイル入力とイメージ表示、あるいは VESTA の起動を命令できる。Windows 用支援環境は秀丸エディタ³⁾、macOS 用支援環境は Jedit Ω pro⁴⁾ を基盤としている。Windows 用マクロは秀丸マクロ、macOS 用マクロは AppleScript で書かれており、主要マクロからは bash スクリプトを起動するという二段階方式を採用している。Windows では 64 ビット版 BusyBox⁵⁾ に含まれているミニマム仕様の bash 上でスクリプトを実行する。BusyBox は grep, sed, awk などの UNIX 系コマンドも内包している。macOS は Mach カーネルと FreeBSD を組み合わせた Darwin を採用しているため、当然 bash を含む。Windows・macOS 用 bash スクリプト *.command の主要部分がほぼ共通なのは言うまでもない。

2.1.1 Windows 用 VESTA

秀丸エディタで現在表示しているファイルのファイル名からピリオドと拡張子を除いた部分⁶⁾に次の拡張子（コロンの前）を付けたファイルを開くための秀丸マクロ（コロンの後ろ）が用意されている。ステータスバー上のボタンをクリックすることにより実行できる。

- ins: VESTA/ins
- lst: VESTA/lst
- cif: VESTA/cif
- den: VESTA/den
- pgrid: VESTA/pgrid
- vesta: VESTA/vesta

バイナリーファイル hoge.pgrid は秀丸エディタではもちろん開けないが、VESTA では入力・表示できる。VESTA マクロを実行すると、単に VESTA が起動される。

2.1.2 macOS 用 VESTA

次の拡張子をもつテキストファイルを Jedit Ω で表示している場合に VESTA マクロを実行すると、VESTA がそれらのファイルを入力・表示する。

- ins
- lst
- cif
- xplor
- vesta

それら以外の拡張子のファイルを表示している状態で VESTA マクロを実行すると、単に VESTA が

3) <https://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html>

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

5) <http://frippery.org/busybox/>

6) たとえば Fapatite.ins だったら Fapatite。

起動される。

2.2 結晶構造データの標準化

2.2.1 STRUCTURE TIDY による結晶軸と分率座標の変換

RIETAN-FP では、標準化された結晶構造データ [11] を用いることが望ましい。その目的のために、RIETAN-FP には STRUCTURE TIDY [12] が実装されており、結晶構造データはシミュレーション・モード (NMODE = 1) で標準化する。一方、VESTA では「Utilities > Standardization of Crystal Data」を選ぶことにより標準化できる。

STRUCTURE TIDY では、

1. 単斜晶系： b 軸を主軸 ($\beta \neq 90^\circ$) とする
2. 三方晶系：六方格子とする
3. 対称心を含む空間群 (centrosymmetric space group)：対称心を原点に置く

を標準の軸設定としている。3 における対称心を原点に置く設定は、一般等価位置の座標に $(-x, -y, -z)$ が含まれることで見分けが付く。非対称単位に含まれる原子の数を N 、それらの原子の分率座標 (fractional coordinate) を x_j, y_j, z_j ($j = 1-N$) とすると、標準化パラメーター Γ は

$$\Gamma = \sum_{j=1}^n (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

と定義される [11, 12]。式 (1) は各サイトの占有率 g_j を含まないことに注意してほしい。STRUCTURE TIDY は Γ を最小とする一組の x_j, y_j, z_j ($j = 1-N$) を選ぶ。

さらに、構造タイプの分岐を区別しやすくするために、格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ も考慮した標準化パラメーター CG [12] も出力する：

$$\begin{aligned} \text{CG} = \frac{1}{nV} & \left[\left(a \sum_{j=1}^n x_j \right)^2 + \left(b \sum_{j=1}^n y_j \right)^2 + \left(c \sum_{j=1}^n z_j \right)^2 \right. \\ & \left. + 2ab \cos \gamma \left(\sum_{j=1}^n x_j y_j \right) + 2ac \cos \beta \left(\sum_{j=1}^n x_j z_j \right) + 2bc \cos \alpha \left(\sum_{j=1}^n y_j z_j \right) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2)$$

ただし V は単位胞の体積を示す。

STRUCTURE TIDY により変換される各分率座標の絶対値は 1 未満でなければならない。さもないと、計算結果の出力が乱れる。結晶軸の変換に伴い格子定数や非対称単位内の原子の分率座標も変換されたならば、hoge.ins 中の該当部分をそれらと入れ換える。ただし、すでに標準の軸設定となっているならば、必ずしも標準化された分率座標と入れ換える必要はない。

単斜晶系で c 軸を主軸 ($\gamma \neq 90^\circ$) とし、三方晶系で菱面体 (R) 格子を採用し、正方・立方晶系で対称心を原点以外に置くのは、いずれも許されない。標準の軸設定となっていない場合は、リートベルト解析に先だって、必ず結晶軸と分率座標を標準化しておく必要がある。さもないと、LAZY PULVERIX が反射の回折指数 hkl と多重度 m を正常に導き出せなくなってしまう。

たとえば Si (空間群 $Fd\bar{3}m$) の場合、非対称単位内の Si を原点 $(0, 0, 0)$ に置く第 1 設定で hoge.ins を作成し、STRUCTURE TIDY で標準化すると、原点に対称心が存在するように Si を

(1/8, 1/8, 1/8) の位置に移してくれる (第 2 設定)。三方晶系の化合物において菱面体格子に基づく格子定数と分率座標を hoge.ins に入力した場合も、六方格子に基づく結晶データに変換される。

単斜晶系には、*b* 軸が主軸で、なおかつ原点に対称心が存在する複数の軸設定が “International Tables for Crystallography”, Vol. A に記載されている空間群 (たとえば $C2/m$, $P2/c$, $P2_1/c$) がある。そういう空間群に属する物質の場合には、STRUCTURE TIDY で結晶データを標準化しておくのが無難である。

RIETAN-FP の実行形式ファイルを収めた RIETAN_VENUS フォルダ中には、STRUCTURE TIDY が用いる二つのテキストファイル Spgr.daf と Sets.daf が収納されている。NMODE = 1 と設定し、Spgr.daf (RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境で Space groups というマクロを使う際には Space_groups.xls) に記載されている Hermann-Mauguin の空間群記号の直後に P 1 21/c 1* というように ‘*’ (アステリスク) を付けるだけで、STRUCTURE TIDY による結晶構造データの標準化が実行される。Spgr.daf 中の各行の最後にゼロ以外の整数が置かれている場合は、その番号の行に他の設定の空間群記号が記述されていることに注意せよ。当該 Hermann-Mauguin 記号中のスペースはけっして削除してはならない。不注意によるミスを防ぐために、Space group マクロを実行すると表計算プログラムにより表示される Space_groups.xlsx からのコピー&ペーストを推奨する。複数の相の空間群名に ‘*’ が付いている場合は、最初の相の結晶構造データだけ標準化される。

各種パターンフィッティング (リートベルト解析、Le Bail 解析、MEM (Maximum Entropy Method)) に基づく全回折パターンフィッティングでは、STRUCTURE TIDY が導き出した空間群のシンボル (Spgr.daf 中に必ず記載されている) と軸設定を必ず使う。パターンフィッティングでは、もちろん空間群のシンボルの後ろに ‘*’ は不要である。

結晶データを標準化する際、サイト名をきちんと出力するには、各結晶学的サイトに対するラベルに制限が課せられる。ラベルは化学種名 (2 文字以下のアルファベット文字) + 識別文字列からなり、最大 6 文字である (たとえば 02, Fe3, H123a)。識別文字列の最初の文字は数字とすることが望ましい。リートベルト解析に移行した後は、このような制限はなくなる。

リートベルト解析に移行する際には、標準化された結晶データ (空間群記号、設定番号、格子定数、結晶構造パラメーター) を hoge.ins にフィードバックする必要があるのは言うまでもない。

対称中心のない空間群では、原点の選び方に任意性があるものが存在する。任意性の有無は、空間群の一般同価位置において正負の符号があるか否かで判定できる。任意性がある場合は、特定の原子の座標 (の一部) を固定しなければならない。

2.2.2 RIETAN-FP による高温超伝導体の結晶データの標準化

結晶データの標準化の例を一つ挙げておく。 $T_c = 80$ K の超伝導体 $YBa_2Cu_4O_8$ の結晶構造 [13] は通常 *c* 軸が CuO_2 平面に垂直となるように *a*, *b*, *c* 軸を設定し、空間群を $Ammm$ (No. 65) とする。しかし、“International Tables for Crystallography”, Vol. A に記載されている標準の軸設定は $Cmmm$ であり、RIETAN-FP によるリートベルト解析も $Cmmm$ に基づいて標準化する必要がある。 $Ammm$ に対する結晶データを $Cmmm$ に対する結晶データへと変換し、かつ分率座標を標準化するには、まず hoge.ins 中で空間群名として

```
HKLM = 'A m m m*': Crystal-structure data based on the Hermann-Mauguin symbol ...
```

と入力し、さらにそれに対応する形で、格子定数と構造パラメーターの入力部分において

```
CELLQ 3.8402 3.8708 27.2309 90.0 90.0 90.0 0.0 1110000
```

```

Y/Y      1.0  0.5  0.5  0.0      0.49  00001
Ba/Ba    1.0  0.5  0.5  0.13502  0.48  00011
Cu1/Cu   1.0  0.0  0.0  0.21296  0.43  00011
Cu2/Cu   1.0  0.0  0.0  0.06138  0.30  00011
01/0     1.0  0.0  0.0  0.14562  0.73  00011
02/0     1.0  0.5  0.0  0.05253  0.55  00011
03/0     1.0  0.0  0.5  0.05214  0.47  00011
04/0     1.0  0.0  0.5  0.21822  0.77  00011

```

と入力する。その後 RIETAN-FP を走らせると、hoge.lst の末尾に

```

Axes changed to : b,c,a

```

```

Setting x,y,z          origin  0.00000 0.00000 0.00000  gamma =  2.9785

```

```

( 65) C m m m      - j2 i5 c          oS30

```

```

-----
DATA  YBa2Cu4O8          2.9785  0.7284
CELL          3.8708 27.2309  3.8402          *
ATOM   01          4(j)  0          0.05253  1/2          02
ATOM   Ba          4(j)  0          0.36498  1/2          Ba
ATOM   Cu1          4(i)  0          0.06138  0          Cu2
ATOM   02          4(i)  0          0.14562  0          01
ATOM   Cu2          4(i)  0          0.21296  0          Cu1
ATOM   03          4(i)  0          0.28178  0          04
ATOM   04          4(i)  0          0.44786  0          03
ATOM   Y           2(c)  1/2      0          1/2          Y
TRANS  b,c,a
REMARK Transformed from setting  A m m m.

```

というように、空間群 $Cmmm$ に基づく結晶データが出力される。gamma (= 2.9785) は標準化パラメーター Γ [11, 12]、DATA 行末尾の数値 (0.7284) は CG [12]、各サイトの右端のデータは hoge.ins 中で入力したサイト名である。そこで hoge.ins において

```

NMODE = 0: Rietveld analysis of powder diffraction data.

```

```

.....

```

```

HKLM = 'C m m m': hkl and m are generated from the Hermann-Mauguin symbol.

```

と変更し、上の格子定数と結晶構造パラメーターを入力した後にリートベルト解析へと移行する。

VESTA によって $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の結晶データを標準化する手続きは、2.5 に記す実習手順に含まれている。

2.3 VESTA による RIETAN-FP 用入力ファイルの作成

VESTA が表示している結晶データを使って RIETAN-FP 用雛形ファイルを変換し、RIETAN-FP の標準入力 hoge.ins として export できる。ただし、事前に VESTA の Preferences ダイアログボッ

クスで RIETAN-FP の現バージョンと互換性があり、放射線の種類 (NBEAM)、X 線の波長 (XLMDX)、回折装置の光学系 (NTRAN) などが所望の設定になっている “Template (*.ins)” を指定しておかねばならない。NMODE = 1 に設定する必要はない。

2.2 で述べたように、結晶データは VESTA で「Utilities > Standardization of Crystal Data」を選んで標準化しておくことで RIETAN-FP との互換性が確保でき、リートベルト解析でつまづく可能性が減る。

RIETAN-FP のシミュレーション・モードでも、相に関する情報の入力部分で空間群のシンボルの後ろに ‘*’ を付けることにより結晶データを標準化できるが、GUI を通じて操作できる VESTA を使う方がはるかに利便性が高い。

2.4 粉末回折パターンのシミュレーション

標準的な軸設定に基づく結晶データを使って VESTA で結晶模型を表示しているとき、「Utilities > Powder Diffraction Pattern」を選ぶと、現在表示中の化合物の粉末回折パターンを RIETAN-FP で計算し、グラフとしてプロットできる。実際のデータ処理としては、VESTA が入力・表示している結晶データを使って RIETAN-FP 用雛形ファイルを hoge.ins に変換・保存した後、RIETAN-FP とグラフ作成プログラム gnuplot⁷⁾ あるいは Igor Pro の連携により粉末回折パターンのシミュレーションを実行する。ただし、2.3 に記したように、hoge.ins のひな形を Preferences で指定しておかねばならない。シミュレーション用のひな形ファイルでは NMODE = 1 に設定し、 a , b , c 軸方向に沿った分割数をすべてゼロに設定しておく (2.10 参照)。RIETAN_VENUS_examples¥BaSO4¥template.ins では、そのように入力している。

hoge.ins, hoge.lst, hoge.plt (gnuplot スクリプトファイル)、hoge.gpd (gnuplot データファイル)、hoge.pdf (gnuplot の出力ファイル)、hoge.itx (Igor Pro テキストファイル) などを置くための作業用フォルダーは次の通り:

- Windows : ~¥AppData¥Roaming¥VESTA¥tmp
- macOS : ~/Library/Application Support/VESTA/tmp

ただし ‘~’ はホームフォルダー⁸⁾を意味する。これらのフォルダーはグラフの表示に先立ちエクスプローラー (Windows) あるいは Finder (macOS) で開かれる。

計算結果の出力ファイル hoge.lst には回折指数 hkl , 2θ , d , 観測積分強度 I_o , 半値全幅 H , 多重度 m 分解能 $\Delta d/d$ などからなる反射リストが含まれていて利用価値が高い。ただサブフォルダーが存在せず複数の化合物のファイルが混在しているので、間違えないよう注意せよ。

Gnuplot を使う場合、ターミナルと呼ばれる出力先は pdfcairo [14] になっており、グラフは PDF ファイルとして出力される。ベクトル形式の高品質ファイルであり、Microsoft Word 文書、 \LaTeX 文書、Adobe Illustrator などのグラフィック・ファイル、プレゼンテーション用ファイルなどに容易に貼り込める。上記フォルダー中の gnuplot スクリプトファイル hoge.plt を修正し、それを秀丸エディタまたは Jedit Ω で読み込んだ後、Plot マクロを実行することによりグラフの見かけは容易に変えられる。

Igor Pro は優れたアプリケーションだが、かなり高価である上、粉末回折パターンのグラフ化という目的については過剰性能の域に達しているため、推奨を躊躇してしまう。フリーソフトウェアの

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

8) Windows の場合 C:¥Users¥(ユーザー名)、macOS の場合 /Users/(ユーザー名)。

gnuplot で十分だと主張したい。

VESTA によるシミュレーションに失敗する場合は、Evernote の公開ノート「[VESTA による粉末回折パターンのシミュレーション](#)」を読むことを推奨する。正常化するための対症療法が記載されている。

2.5 実習：高温超伝導体の結晶データの標準化と粉末回折パターンのプロット

$T_c \approx 80$ K の超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の結晶データを Structure Tidy で標準化した後、その粉末 X 線回折パターンをプロットしてみよう。

1. Fapatite¥Fapatite.ins を Fapatite_sim.ins にコピーし、Fapatite_sim.ins を秀丸エディタで開いてから、 $\text{NVOXA} = \text{NVOXB} = \text{NVOXC} = 0$ に設定する。こうしておかないと、ボクセル数が不適切だと判断され、RIETAN-FP が停止してしまう⁹⁾。
2. VESTA を起動し、「Edit > Preferences」で “Template (*.ins)” で Fapatite¥Fapatite_sim.ins を指定する。
3. 「Edit > Preferences」で “Start-up search for bonds” のチェックを外す¹⁰⁾。そう設定した方が本実習に都合がよいためである。[OK] をクリックする。
4. 秀丸エディタで Fapatite¥Fapatite.ins を開き、627 行目で $2\theta_{\text{max}}$ を 130° に変更した後、**[Ctrl]+[S]** を押して保存する。
5. 秀丸エディタで $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ¥ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.cif を入力し、[VESTA/cif] をクリックして $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の結晶構造 [13] を VESTA で表示する。
6. 「Utilities > Standardization of Crystal Data」を選び、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の結晶データを標準化する。
7. テキストエリアをスクロールして空間群が *Ammm* から *Cmmm* に変換され、格子定数や分率座標もそれに応じて変更されたことを確認する。
8. VESTA で「Utilities > Powder Diffraction Pattern」を選ぶと $10^\circ \sim 130^\circ$ の 2θ 範囲の粉末 X 線回折パターンが表示される (図 1)。
9. ~¥AppData¥Roaming¥VESTA¥tmp¥ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.lst を秀丸エディタで開き、反射リストを眺める。

2.6 RIETAN-FP との互換性の高い CIF の出力

VESTA において Structure Tidy [12] で結晶データを標準化してから「File > Export Data...」を選んで保存した CIF (Crystallographic Information File) は RIETAN-FP と互換性があり、しかも RIETAN-FP によるリートベルト解析にとって必要十分な結晶データを含む。当該 CIF 中の結晶データは、RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境の cif2ins というマクロにより hoge.ins に安全確実に導入できる。

CIF の厳密な記述法については、[core CIF dictionary v2.4.2](#) (coreCIF) [15] を参照せよ。国際結晶学連合 (International Union of Crystallography: IUCr) が公式に廃絶したデータ項目名¹¹⁾が

9) [Evernote ノート「VESTA で粉末回折パターンをプロットする際の注意」](#)

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

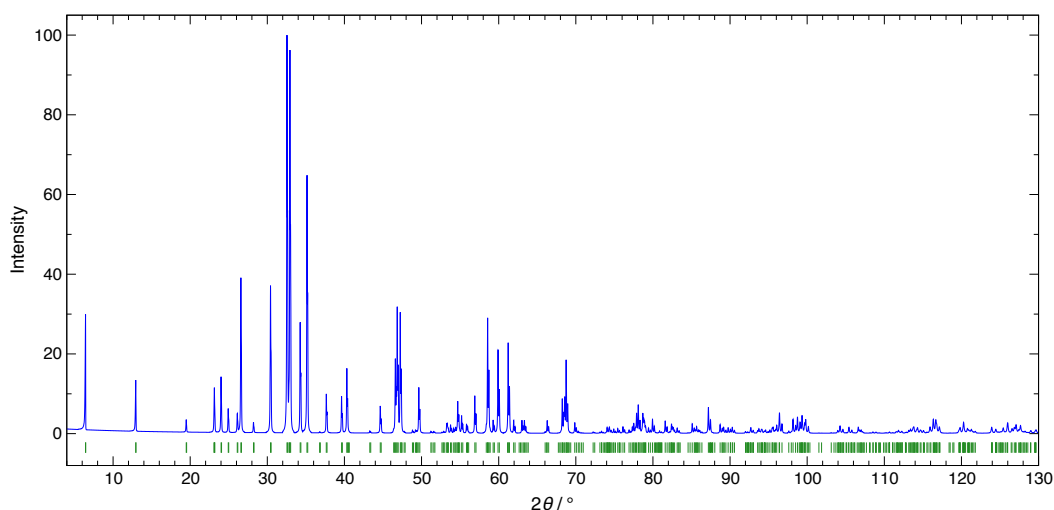


図1 YBa₂Cu₄O₈ の粉末 X 線回折パターン (Cu K α 特性 X 線) のシミュレーション結果。
最強反射の強度が 100 に規格化されている。

CIF 中でしばしば使われていることに注意してほしい。

2.7 実習：多相リートベルト解析用入力ファイルの作成

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 RIETA-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¹²⁾。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。多相入力ファイルの作成はとりわけ手間と時間がかかるので、cif2ins と combins の活用を推奨したい。

前述のように hoge.ins 中に導入すべき結晶データは VESTA で標準化しておくことが望ましい。以下の実習では、TiO₂ の三多形であるルチル、アナターゼ、ブルッカイトの混合物のリートベルト解析用入力ファイルを作成する手続きを学ぶ。

1. TiO₂_polymorphs フォルダ中には [American Mineralogist Crystal Structure Database](#) からダウンロードした TiO₂ の三多形の CIF (rutile.cif, anatase.cif, brookite.cif) を選択し、VESTA のグラフィック・ウィンドウにドラッグ&ドロップする。
2. 「Utilities > Standardization of Crystal Data」を選び、三つの結晶データを逐次、標準化する。
3. 「File > Export Data...」を選び、rutile, anatase, brookite の CIF をそれぞれ rutile@1.cif, anatase@2.cif, brookite@3.cif として保存する。‘@’ の後ろの数字は相番号を表す。欠番があってはならない。
4. Anatase の場合、結晶データの標準化により対称中心が原点に移動するため、Friedel 対 (hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) を発生させずに済むことを指摘する。
5. ファイルマネージャ枠で rutile@1.cif をダブルクリックして開く。
6. [cif2ins] をクリックする。

11) coreCIF には “This definition has been superseded” と繰り返し明記されている。たとえば `_symmetry_.....` がそれに該当する。

12) 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。

7. bash ウィンドウに cif2ins の標準出力が表示される。
8. **Enter** を押して bash ウィンドウを閉じると、秀丸エディタにより rutile@1.ins が開かれる。template.ins から変更された箇所を説明する。
9. ファイルマネージャ枠のファイル一覧を利用し、anatase@2.cif と brookite@3.cif について 4～7 と同様の手続きを繰り返し、それぞれ anatase@2.ins と brookite@3.ins に変換する¹³⁾。
10. TiO2_polymorphs フォルダ内の任意のファイルを表示している状態で [combins] をクリックし、カレントフォルダ中の全 *@*.ins ファイルを統合し、multi_phase.ins を作成するためのマクロ combins を実行する。
11. “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。
12. multi_phase.ins のしおりをアウトライン解析枠に表示し、3 相分のデータが入力されていることを確認する。

2.8 二面角に対する抑制条件の付加における活用

格子面間隔 d の接近した反射が重なり合う粉末 X 線・中性子回折データから引き出せる構造情報には、質・量とも限界がある。このため、非対称単位が大きく、精密化する構造パラメーターが多い試料のリートベルト解析では、局所的な最小値 (local minima) に落ち込みやすくなるだけでなく、しばしば解が発散したり、不合理な幾何学的パラメーターが求まったりする。原子散乱因子 $f_0(\sin \theta / \lambda)$ (X 線回折) あるいは干渉性散乱長 b_c (中性子回折) の小さい原子に対する幾何学的パラメーターの場合、とりわけその恐れが強まる。リートベルト解析では、収束を安定化し、結晶化学的に自然で、類縁物質の構造と矛盾しない結合距離 l や結合角 ϕ を得るため、それらに強制条件 (constraint) や抑制条件 (restraint, soft constraint を課することが多い [16]。

RIETAN-FP では、幾何学的パラメーター計算プログラム ORFFE [17] の出力ファイル hoge.ffe を参照しながら各結合距離・結合角に予想値と許容範囲を与え、罰金関数法で抑制条件を満足する解を求める。有機化合物の *ab initio* 構造解析が積極的に利用されるようになってきたことを考慮し、RIETAN-FP では二面角 (dihedral angle) にも抑制条件を課せるようにした。

4 個の原子 1, 2, 3, 4 を 1-2-3-4 というように結んだとしよう。ただし、これらの原子同士が実際に結合しているか否かは問わない。原子 1, 2, 3 を乗せた平面と原子 2, 3, 4 を乗せた平面とのなす角が二面角 ω である。原子 3 が原子 1 の位置に来るように 3-4 を並進させることにより 1-4' に置き、 $\alpha = \angle(2-3-4)$, $\beta = \angle(2-1-4')$, $\gamma = \angle(1-2-3)$ とすると、 ω は次式で計算できる [18]：

$$\cos \omega = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma} \quad (3)$$

一般に、有機化合物の構造を精密化する際には、 ω に対する抑制条件が必要となることが多い。たとえば芳香環を含む化合物では、三つの ω に抑制条件を付加することにより、芳香環をほぼ平らにできる。しかし、RIETAN-FP に付属する ORFFE の出力ファイル hoge.ffe には ω が出力されないの、hoge.ffe 以外の手段を使って原子 1-4 のサイト番号と対称・並進操作を与えなければならない。そこで、VESTA を活用した利便性の高い情報取得法を考案した。

13) フォルダ一覧で TiO2_polymorphs フォルダをクリックすると、ファイル一覧の内容が更新される。

(1) 原子 1 と 2 との間の距離 l_{12} 、(2) 原子 2 を頂点とする原子 1, 2, 3 の間の結合角 ϕ_{123} 、(3) 原子 1, 2, 3, 4 に対する二面角 ω_{1234} に抑制条件を課すとして。罰金関数法では、残差二乗和 $S(\mathbf{x})$ とペナルティー（罰金）項の和、すなわち目的関数 $F(\mathbf{x})$ を最小とする一組のパラメーター \mathbf{x} （具体的には格子定数と分率座標）を非線形最小二乗法¹⁴⁾で精密化する：

$$F(\mathbf{x}) = S(\mathbf{x}) + t^{(J)}[P_l(\mathbf{x}) + P_\phi(\mathbf{x}) + P_\omega(\mathbf{x})] \quad (4)$$

$$P_l(\mathbf{x}) = \sum_j w(l_{12j}) \left\{ \min[0, \Delta l_{12j}(\mathbf{x}) - |l_{12j}(\mathbf{x}) - l_{12j}(\text{exp})|] \right\}^2 \quad (5)$$

$$P_\phi(\mathbf{x}) = \sum_k w(\phi_{123k}) \left\{ \min[0, \Delta \phi_{123k}(\mathbf{x}) - |\phi_{123k}(\mathbf{x}) - \phi_{123k}(\text{exp})|] \right\}^2 \quad (6)$$

$$P_\omega(\mathbf{x}) = \sum_l w(\omega_{1234l}) \left\{ \min[0, \Delta \omega_{1234l}(\mathbf{x}) - |\omega_{1234l}(\mathbf{x}) - \omega_{1234l}(\text{exp})|] \right\}^2 \quad (7)$$

ここで $t^{(J)}$ は最小化の段階 J ($= 0, 1, 2, \dots$) におけるペナルティー・パラメーター、 J は $t^{(J)}$ を一定に保って $F(\mathbf{x})$ を最小化するステージの番号、 j は原子間距離の番号、 $w(l_{12j})$ は j 番目の原子間距離 l_{12j} に対する重み、 $l_{12j}(\mathbf{x})$ はステージ J における \mathbf{x} から計算した l_{12j} 、 $l_{12j}(\text{exp})$ は l_{12j} の予想値、 $\Delta l_{12j}(\mathbf{x})$ は $l_{12j}(\mathbf{x})$ の許容範囲、 k は結合角の番号、 $w(\phi_{123k})$ は k 番目の結合角 ϕ_{123k} に対する重み、 $\phi_{123k}(\mathbf{x})$ はステージ J における \mathbf{x} から計算した ϕ_{123k} 、 $\phi_{123k}(\text{exp})$ は ϕ_{123k} の予想値、 $\Delta \phi_{123k}(\mathbf{x})$ は $\phi_{123k}(\mathbf{x})$ の許容範囲、 l は二面角の番号、 $w(\omega_{1234l})$ は l 番目の二面角 ω_{1234l} に対する重み、 $\omega_{1234l}(\mathbf{x})$ はステージ J における \mathbf{x} から計算した ω_{1234l} 、 $\omega_{1234l}(\text{exp})$ は ω_{1234l} の予想値、 $\Delta \omega_{1234l}(\mathbf{x})$ は ω_{1234l} の許容範囲である。

$w(l_{12j})$ と $w(\phi_{123k})$ として 0.0（デフォルト値）を入力すると、重みはそれぞれ $l_{12j}(\mathbf{x})$ と $1/\phi_{123k}(\mathbf{x})$ に設定される。二面角は（ほぼ） 0° になる可能性があるので、個々の二面角に対し常にゼロ以外の重み $w(\omega_{1234l})$ を入力せねばならない。一般に $w(\omega_{1234l})$ をかなり小さくしないと、原子間距離と結合角に課せられるペナルティーとのバランスがとれなくなることに注意する必要がある。実際の解析では、試行錯誤で最適な $w(\omega_{1234l})$ を決めるとよい。

VESTA で特定の二面角に関する情報を取得するには、まず hoge.ins あるいは hoge.lst を読み込み、球棒模型を表示する。Vertical Toolbar 中の Dihedral angle をクリックしてから 4 個の原子 1, 2, 3, 4 をクリックして選択すると、グラフィック部分の下 (text area) に ω とともにそれら 4 原子に関する結晶学的情報が出力される。

たとえば図 2 に示す 3-[4-(dimethylamino)phenyl]-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one [19] 中の芳香環に含まれる 4 つの炭素原子 C1 ($= 1$), C2 ($= 2$), C3 ($= 3$), C4 ($= 4$) の場合、

omega(C1-C2-C3-C4) = 2.36(8) deg.

5	C1	C	0.58190	0.79990	0.21900	(0, 0, 0)+ x, y, z
7	C2	C	0.52280	0.72240	0.11990	(0, 0, 0)+ x, y, z
9	C3	C	0.41240	0.66560	0.09830	(0, 0, 0)+ x, y, z
10	C4	C	0.36010	0.68130	0.17850	(0, 0, 0)+ x, y, z

という 5 行が VESTA の text area に表示される。 ω に関係する 4 原子に対する行（2-5 行目）には、サイト番号、サイト名、化学種、分率座標 x, y, z , ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 方向への並進)+、等価位置の座標が記載されている。

14) 微分係数を使う解法より共役方向法の方が最小二乗計算が収束しやすいことが経験的に知られている。

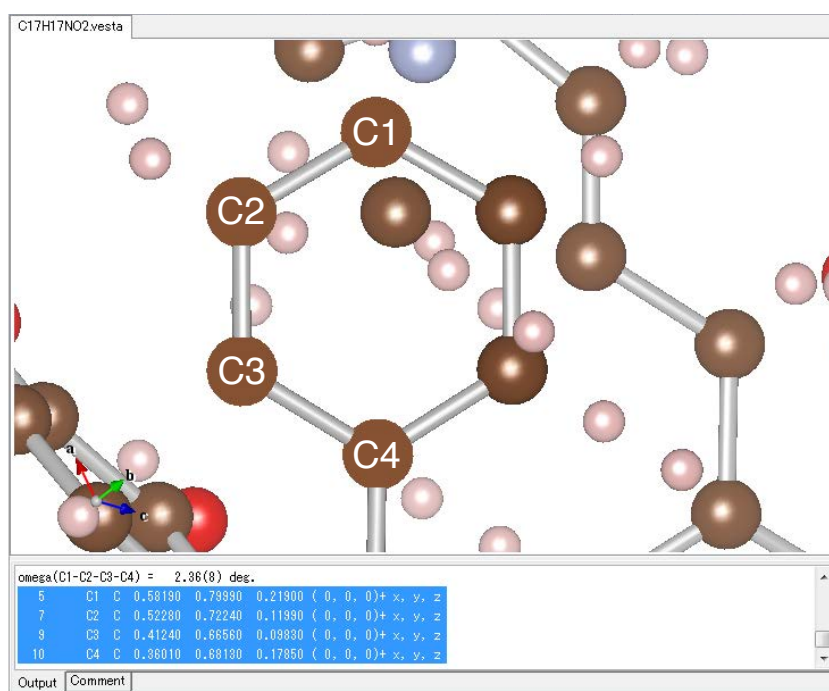


図2 VESTA で 3-[4-(dimethylamino)phenyl]-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one 中の芳香環に含まれる 4 つの炭素原子 C1, C2, C3, C4 に対する二面角を求め、それらの原子に関する情報をテキストエリアで選択したところ

ω に対する抑制条件を入力するには、まず hoge.ins 中でフラグ LQUART を 1 に設定する。QUART は quartet (四つ組) の略である。次に 4 原子のサイト名、並進操作、等価位置などを含む上記 4 行 (2-5 行目) を選択して hoge.ins 中にコピー・ペーストし、必要なら行頭に適当な数のスペースを入れる。そして、その直後の行に ω の予想値と許容誤差を入力する。二つ以上の ω に抑制条件を付加するときは、見やすいように空白行を 1 行入れ、次の抑制条件データ (計 5 行) の入力を繰り返す。一連の入力が終わったら、'}' (+コメント) の行を置く。

2.9 実習：リートベルト解析過程における結晶モデルの自動表示

i ($i = 1, 2, 3, \dots$) が非線形最小二乗法のサイクル番号、 j がサイクル番号の始点、 k がサイクル番号の増分を表すとしよう。もちろん、いずれも整数である。カレントフォルダーに

#Cycle j k (修正 Marquardt 法あるいは Gauss-Newton 法)

#Iter j k (共役方向法)

という注釈行 (#VESTA_FORMAT_VERSION という行より後ろ) の少なくとも一つを含む hoge.vesta が存在する場合、RIETAN-FP は同一階層に VESTA_folder が存在しなければ新たに作成し、既存の場合は事前に同フォルダー中の *.vesta を削除する。引き続き RIETAN-FP は格子定数と構造パラメーターを $j + k(i - 1)$ サイクル終了時の最新精密化値に更新した一連の VESTA 用入力ファイル

- Cycle i _hoge.vesta (i : 修正 Marquardt 法あるいは Gauss-Newton 法のサイクル数)
- Iter i _hoge.vesta (i : 共役方向法のサイクル数)

をサブフォルダー VESTA_folder に順次出力する。視覚化したい * i _hoge.vesta は手動で VESTA

により入力するという仕様になっている。

本機能は、非対称単位内の原子数が多い配位ネットワーク錯体やゼオライトなどのリートベルト解析で構造精密化の進捗状況と妥当性を検証するのに役立つ。

La₂CuO₄ の粉末 X 線回折データをリートベルト法で解析するときの手順は次の通り。

1. 秀丸エディタで La2CuO4¥La2CuO4.ins を開く。
2. 事前に作成した La2CuO4.vesta を VESTA で開き、結晶構造を表示した後、閉じる。
3. 秀丸エディタで La2CuO4.vesta を開き、一行目の後ろに

```
#Cycle 5 5
```

```
#Iter 2 2
```

と入力し、保存する。

4. [RIETAN] をクリックする。
5. La2CuO4.vesta 中の結晶データを指定サイクル終了時点の値に更新したファイル (Cyclei_hoge.vesta または Iteri_hoge.vesta) を RIETAN-FP¹⁵⁾ が出力した後、VESTA にそのファイルを入力させることにより順次、結晶模型を表示する。
6. 解析が終了したらファイルマネージャ枠で La2CuO4 フォルダをクリックするか、ツールバーにある同期ボタン [⇄] をクリックし、同フォルダの表示内容を更新する。
7. La2CuO4 フォルダ中に 4 つの Cycle*_La2CuO4.vesta と 2 つの Iter*_La2CuO4.vesta が生成したことを確認する。

2.10 実習：単位胞の適切な分割数の決定

Superflip [20] による双対空間法 (dual-space method。チャージ・フリップピングとも言う) 解析、Dysnomia¹⁶⁾ [21] による MEM 解析、ALBA による最大エントロピー・パターンソン解析、PyAbstantia¹⁷⁾ による可動化学種の伝導経路の可視化などを実行する際には、*a*, *b*, *c* 方向に沿った単位胞の分割数を hoge.ins 中で指定する。両プログラムでは必要最小限の領域内の物理量だけを処理することによって高速化を図っていることから、対称心、回転軸、らせん軸、鏡面などの対称要素はグリッド上に乗っていないとなければならない。VESTA で「Utilities > Model Electron Densities」を選んでから分解能を入力すれば、テキストエリアの前方に当該分解能に対する適切な分割数が出力される。十分スムーズなイメージが得られる分解能を試行錯誤で決めるべきである。

直方晶系の化合物 BaSO₄ を対象とし、分解能 0.06 Å に対応する適切な分割数を決定するための手続きは以下の通り。

1. 秀丸エディタで BaSO4¥BaSO4.ins を開く。
2. アウトライン解析の枠を表示してから “Voxel numbers” というしおりをクリックし、分割数の入力部分を表示する。
3. [VESTA/ins] をクリックして BaSO4.ins を VESTA で開く。
4. 「Utilities > Model Electron Densities」を選んでから Resolution として 0.06 Å を入力すると、

15) v3.0 以降が必要となる。VESTA の外部コントロール法については Evernote ノート「VESTA によるリアルタイム構造・等値曲面表示」を参照せよ。

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

17) <https://shinichinishimura.github.io/pyabst/>

次の出力がテキストエリアに表示される。Dimensions の後ろの三つの整数 (148, 92, 120) が a , b , c 軸方向に沿った分割数に相当する。

```
Title          BaSO4
Dimensions      148 92 120

Lattice type    P
Space group name P n m a
Space group number 62
Setting number  1

Lattice parameters

      a      b      c      alpha      beta      gamma
8.87529  5.45213  7.15271  90.0000  90.0000  90.0000
```

2.11 PyAbstantia との連携による可動イオンの空間分布の 3D 可視化

2.11.1 伝導経路の可視化技術 BVS と BVEL

二次電池や固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) の需要拡大を見込み、イオン伝導体における可動化学種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。Accelrys Materials Studio が利用できるなら [3DBVSMAPPER](#) を使うという手もあるが、恵まれた経済環境を享受していなければならない。一方、西村真一氏が開発した PyAbstantia¹⁸⁾ は MIT ライセンスの下に無償で配付されている。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。Windows 上で PyAbstantia を実行するには、[2.11.5](#) に記した手続きに従って Python と numpy をインストールする必要がある。

PyAbstantia には二通りの手法

- Bond-Valence Sum¹⁹⁾ (BVS) [[23](#), [24](#)]
- Bond-Valence Energy Landscape (BVEL) [[25](#)]

が組み込まれている。

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 3D 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。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。BVEL に関する文献 [[25](#)] はオープンアクセス (DOI: [10.1002/pssa.201001116](#)) である。

RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上で PyAbstantia を実行することの利点は以下の通りである。

18) <https://shinichinishimura.github.io/pyabst/>

19) Bond softness-sensitive BVS [[22](#)] を含む。

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

PyAbstantia は hoge.ins 中で `NPYABST = 1` または `NPYABST = 2` に設定されたならば、RIETAN マクロで最後に実行される。あたかも RIETAN-FP が PyAbstantia を内蔵しているかのように見える。RIETAN.command 中の `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。

hoge.ins において `NPYABST = 1` に変更してから RIETAN マクロを実行すると、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、BVS の理想値との差 $|\Delta V| = |V(\text{target}) - V(\text{ideal})|$ の 3D データを収めた BVS.pgrid を出力する。 $|\Delta V| = 0.1 \sim 0.4$ 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 分布の傾向は見積もれるだろう。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。

hoge.ins において `NPYABST = 2` に変更してから RIETAN マクロを実行すると、BVS モード用入力ファイル BVEL.inp が生成する。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。VESTA で BVEL 分布を可視化する際には、“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。

2.11.2 実習： α -AgI 中の 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 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²⁰⁾。 Ag^+ イオンはその間隙に相当する $12d$ サイト ($1/4, 0, 1/2$) の 16.67% を占め、あたかも液体のように振る舞うということから、副格子融解 (sublattice melting) と呼ばれる。

1. ファイルマネージャ枠を表示し、`AgI\AgI.ins` を開く。BVS・BVEL の 3D 分布はシミュレーションモード (`NMODE = 1`) で計算する。
2. アウトライン解析枠でしおり‘PyAbstantia’をクリックし、`NPYABST = 1` (BVS モード) に設定されていることを確認してから [RIETAN] をクリックする。この入力ファイルには Wright と Fender [26] が報告した α -AgI の結晶データを入力した。

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

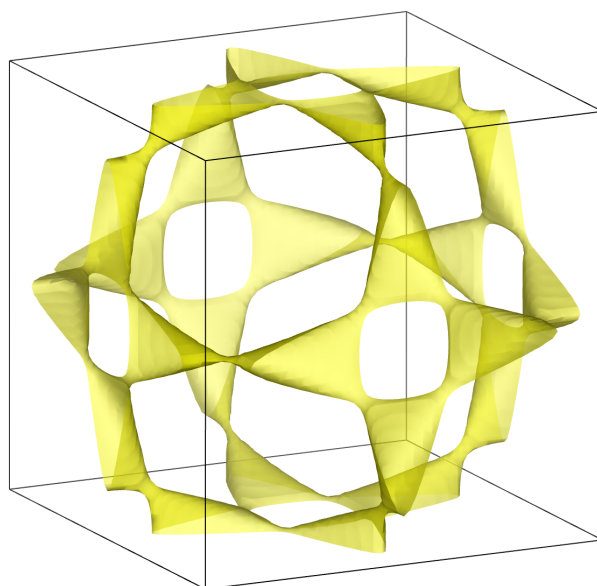


図3 超イオン伝導体 α -AgI における Ag^+ イオンの伝導経路。 $|\Delta V|$ の等値曲面レベル：0.28。

3. カレントフォルダーに BVS モード用入力ファイル BVS.inp が生成した後、PyAbstantia がそれを入力して BVS の 3D データを収めたバイナリーファイル BVS.pgrid を与える。
4. **[Enter]** を押して bash ウィンドウを閉じる。
5. 秀丸エディタのファイルマネージャ枠で AgI フォルダをクリックし、BVS.inp をダブルクリックしてから [VESTA/pgrid] をクリックして、VESTA によって BVS.pgrid を開く。
6. 「Style > Volumetric data」で “Show sections” のチェックを外す。
7. 「Properties > Isosurfaces」で No. 1 の等値曲面を選び、“Isosurface level” に $|\Delta V| = 0.28$ を入力すると、三角形同士が互いに頂点で連結した形の伝導経路が現れる (図3)。
8. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

スピネル型酸化物 LiMn_2O_4 (立方晶系, 空間群: $Fd\bar{3}m$, $a = 8.2483 \text{ \AA}$) は平均電圧 3.75 V、電池容量密度 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、質量エネルギー密度 $0.450 \text{ kW}\cdot\text{h/kg}$ の正極材料である。 LiMn_2O_4 における BVEL の 3D 分布を図4に示す。二つの Li^+ イオンの間がサイコロ状に膨らんでいるのが特徴である。

オリビン型リン酸塩 LiFePO_4 (直方晶系, 空間群: $Pnma$, $a = 10.4008 \text{ \AA}$, $b = 6.0523 \text{ \AA}$, $c = 4.7324 \text{ \AA}$) は平均電圧 3 V、電池容量密度 $150 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、質量エネルギー密度 $0.450 \text{ kW}\cdot\text{h/kg}$ の正極材料である。過充電などの異常時でも、結晶構造が壊れ酸素を放出するようなことがないという特長をもつ。 LiFePO_4 における BVEL の等値曲面 (図5) では、 b 軸に沿って Li^+ イオンが蛇行しながら拡散の様子が明瞭に可視化されている。

2.11.3 実習：三元系正極材料における BVEL 分布

次にリチウム二次電池の三元系 (NMC) 正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (平均電圧: 3.6 V、1 g 当たりの容量: $160 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) における BVEL の 3D 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。RIETAN-FP では Li^+ 以外に H^+ , Na^+ , Mg^{2+} も扱える。 α - NaFeO_2 型構造 (三方晶系, 空間群: $R\bar{3}m$, $a = 2.8657 \text{ \AA}$, $c = 14.259 \text{ \AA}$) の酸化物

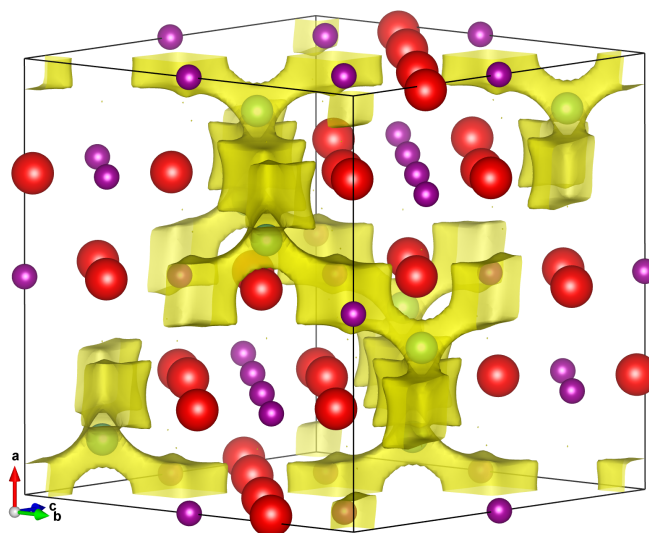


図4 BVEL法で可視化した LiMn_2O_4 における Li^+ イオンの伝導経路。等値曲面レベル：4.25 eV。原子の色はLiを緑、Mnを金、Oを赤で表している。

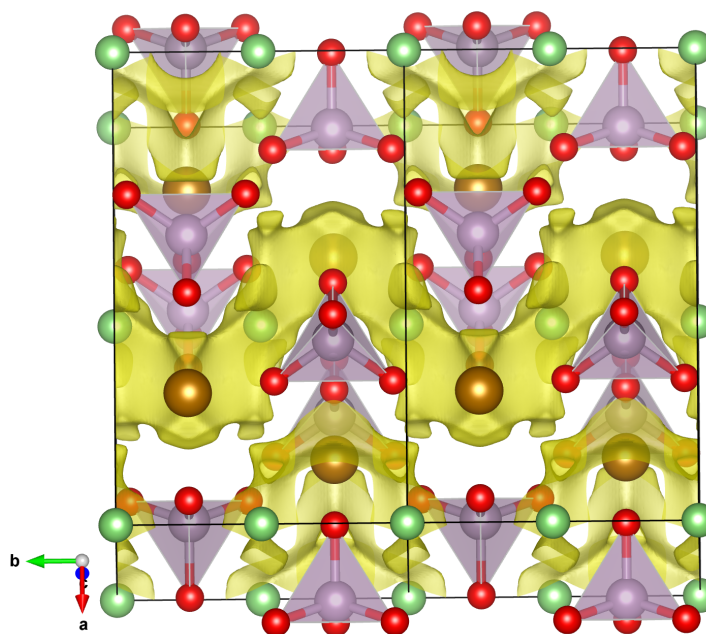


図5 BVEL法で可視化した LiFePO_4 における Li^+ イオンの伝導経路。 b 軸に沿って単位胞を二つ積み重ねた。等値曲面レベル：4.15 eV。原子の色はLiを緑、Feを金、Pを紫、Oを赤で表している。

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 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^+ イオンが占める。三元系正極材料はエネルギー密度がやや低いものの、長寿命で熱安定性に優れている。

1. ファイルマネージャ枠を表示し、 $\text{LiMO}_2 \nleftrightarrow \text{LiMO}_2.\text{ins}$ を開く。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. アウトライン解析枠でしおり 'PyAbstantia' をクリックし、NPYABST = 2 (BVEL モード) に設定されていることを確認する²¹⁾。この入力ファイルには Idemoto ら [27] 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 [28] 所収の値を使う。
3. [RIETAN] をクリックする。
4. RIETAN-FP がカレントフォルダーに BVEL モード用入力ファイル BVEL.inp が出力し終了した後、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. [Enter] を押して bash ウィンドウを閉じ、秀丸エディタで LiMO2.lst が前面に見えている状態で [VESTA.lst] をクリックし、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の単位胞中に存在する原子を表示する。
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。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の場合、-2.5 eV 程度が最適なので、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 6)。
12. VESTA を終了する。
13. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

2.11.4 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。

21) 他のひな形ファイル *.ins 中の相当部分には LiCoO_2 用のデータが入っている一方、FapatiteJ.ins だけ LiMn_2O_4 用のデータとなっている。

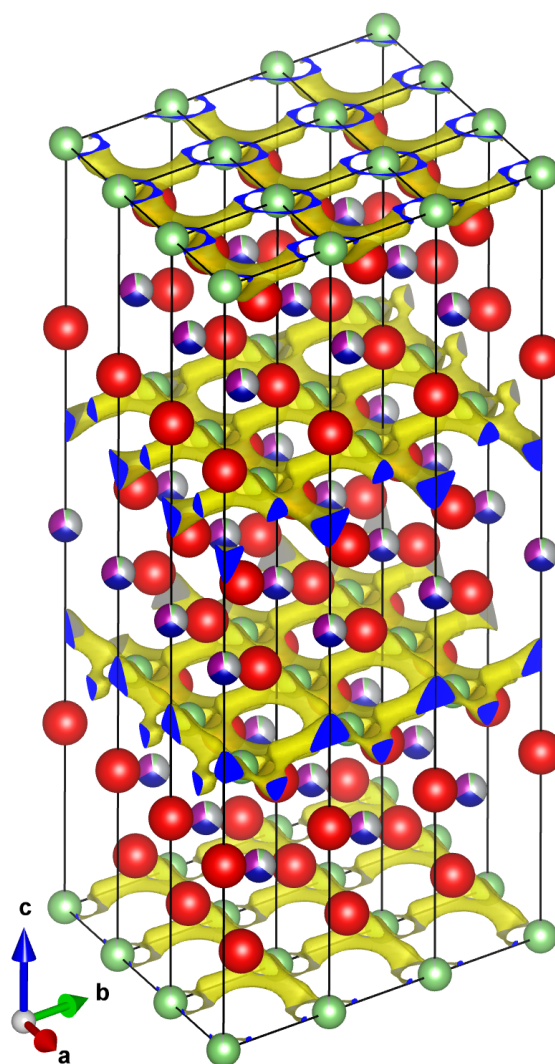


図6 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ における BVEL の 3D 分布。等値曲面レベル: -2.5 eV 。9 個の単位胞を作画した。緑、三色、赤の球はそれぞれ Li, $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})$, O を示す。

2.11.5 Windows における Python 利用環境の構築

macOS は標準で Python と numpy を含んでいるため、PyAbstantia がただちに動く。一方、Windows 上で PyAbstantia を実行するのに最低限必要な環境を整えるには、以下の手続きに従って Python と numpy をインストールする必要がある。

1. 64 ビット版 Python のインストーラー Windows x86-64 executable installer を Python の Web サイト <https://www.python.org/downloads/windows/> からダウンロードする。
2. インストーラーを起動し、“Add Python 3.7 to Path” をチェックしてから [Install Now] をクリックしてインストールする。[Install Now] の下にインストールするフォルダーが表示されている²²⁾。
3. コマンドプロンプト窓を開き “python -h” と入力し、Python に関する諸情報が表示されることを確認する。
4. ステップ 2 でインストールした Python のバージョンに対応する numpy の 64 ビット版

22) 当該フォルダーがパス指定されるので、カレントフォルダーがどこであっても “python” だけで実行できる。

インストーラー*.whl を <https://www.lfd.uci.edu/~gohlke/pythonlibs/#numpy> からダウンロードする。ファイル名中の cp ○○が python のバージョン、win_amd64 が 64 ビット Windows 用を表す。たとえば Python 3.7 に対応する 64 ビット版 numpy のインストーラーは numpy-1.16.2+mkl-cp37-cp37m-win_amd64.whl である。

5. コマンドプロンプト窓を開き、ダウンロードした*.whl をドラッグ&ドロップし、出力されたパスを利用して“pip install (*.whl のファイル名)”と入力する。

PyAbstantia は Python 2.7 と互換性がある。Windows 用のファイル変換ユーティリティ cifconv.command を使用するならば、Python 2.7 をインストールしなければならない。そういう場合は、ブログエントリー「[Windows 用 Python 2.7 と numpy のインストール](#)」を参照せよ。

3 ORFFE との連携

3.1 ORFFE で計算した結合距離と結合角の可視化

ORFFE による原子間距離、結合角、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](#)」が役立つ。

ORFFE の標準出力 hoge.dst や幾何学的パラメーターへの抑制条件付加用ファイル hoge.ffe 中の幾何学パラメーターを眺めたところで、それぞれの結合や結合角が結晶模型中のどの部分に該当するかについて、イメージは湧いてこない。そこで各結合距離・結合角を三次元的に理解するため、VESTA と ORFFE [17] との有機的連携を計った。

具体的には、hoge.ffe に出力される原子間距離と結合角が球棒模型のどこに描かれているのかを Geometrical Parameters ダイアログボックス (Utilities > Geometrical Parameters...) を使って視覚化する機能を VESTA に組み込んだ。RIETAN-FP ユーザーの利便性を計るために、hoge.ins や hoge.lst と同一フォルダに hoge.ffe が存在するときは、hoge.ins あるいは hoge.lst に引き続き hoge.ffe も読み込むようにした。結晶構造が表示されるわけではないが、Geometrical Parameters ダイアログボックスで原子間距離と結合角が一覧表示される。

Geometrical Parameters ダイアログボックスにおいて Interatomic Distance または Bond Angle タブをクリックし、目的の幾何学的パラメーターをクリックすると、結晶模型上の該当原子に黄色の+印と輪郭が施され、一目で識別できるようになる (図 7)。

逆に Vertical Toolbar で Distance または Angle のボタンをクリックしてからグラフィック画面内で結合 (2 原子) あるいは結合角 (3 原子) をマウスで選択すると、Geometrical Parameters ダイアログボックス内の該当する原子間距離または結合角が選択状態となる。ただし、hoge.ffe 中の出力と順番が一致していなければならない。Vectors ダイアログボックス (Edit → Vectors...) で表示される境界内原子についても、双方向での対応づけを可能とした。原子に矢印を付けるという本来の目的からは逸脱するものの、座標既知の原子や非対称単位内の原子がどこに位置しているかを知るのに便利である。

3.2 実習：フッ素アパタイトの幾何学的パラメーターとイメージの照合

1. 秀丸エディタで Fapatite¥Fapatite.ins を開く。
2. [VESTA/ins] をクリックし、構造精密化前のフッ素アパタイトの結晶構造を VESTA で表示

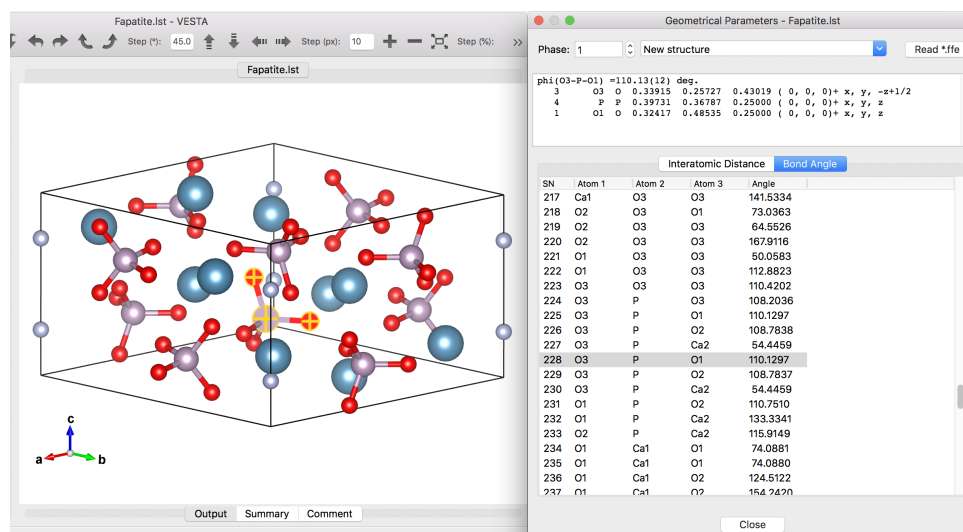


図7 Bond Angle タブをクリックし、フッ素アパタイトの幾何学的パラメーターを ORFFE で計算して得られた結合角 O3-P-O1 が VESTA で表示している結晶模型におけるどの部分に該当するかを選択表示したところ。

する。

3. [RIETAN] をクリックする。
4. Fapatite.*を表示している状態で [Plot] をクリックし、gnuplot で作画したリートベルト解析結果の観測・計算・差パターン (Fapatite.pdf) を Sumatra PDF で表示させる²³⁾。
5. グラフを見終わったら [Ctrl]+[W] を押して Fapatite.pdf を閉じる。
6. [VESTA/lst] をクリックし、精密化後のフッ素アパタイトの結晶構造を VESTA で表示する。
7. 秀丸エディタで [ORFFE] をクリックし、Fapatite.dst に全サイトの結合距離 (3.1 Å 以下) が出力されていることを確認する。Ca1・Ca2 サイトの配位数が互いに異なっており、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。
8. Fapatite.ffe²⁴⁾ がカレントフォルダーに存在する限り、Fapatite.ffe は更新されない。そこで Fapatite.ffe を削除してから再度 [ORFFE] をクリックすると、上記の結合距離から導出した全結合角が Fapatite.dst と Fapatite.ffe 中の原子間距離の後ろに追加される²⁵⁾。
9. [lst2cif] をクリックして Fapatite.cif を作成し、その中身を説明する。
10. [VESTA/cif] をクリックし、CIF に記録されたフッ素アパタイトの結晶構造を VESTA で表示する。
11. 秀丸エディタで Fapatite.lst を表示し、[VESTA/lst] をクリックして VESTA に Fapatite.lst を読み込ませることによりフッ素アパタイトの結晶模型を表示する。
12. 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。見終わったらチェックを外す。
13. 「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]。
14. 「Utilities > Geometrical Parameters」を選び、必要なら [Read *.ffe] をクリックすると、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

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

24) 後述の抑制条件付加用ファイル。

25) 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。

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、三つの原子が選択されることを確認する (図 7)。

15. **Ctrl+W** を押して VESTA の Fapelite.lst ウィンドウを閉じる。
16. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

4 Superflip と EDMA による出力の可視化

4.1 双対空間法による構造モデルの構築

双対空間法は未知構造のモデルを構築するための有力な方法であり、逆空間と実空間を行ったり来たりするため、双対空間法 (dual-space method) とも呼ばれる。双対空間法では、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²⁶⁾。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。

Superflip²⁷⁾ [20] は双対空間法専用の Fortran プログラムである。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というヒストグラム・マッチング [29] が利用できる。

Superflip は積分強度抽出機能を欠いているため、ハイブリッド・パターン分解だけでなく最大エントロピー・パターン解析の機能も有する RIETAN-FP との連携を通じて構造モデルを導出するとよい。幸い RIETAN-FP は superflip 用入力ファイル hoge.inflip のひな形ファイルを出力する機能をもつ。hoge.inflip の一部を修正後に Superflip マクロを実行すればよい。

VESTA で可視化するのは

1. superflip が hoge.inflip から双対空間法により位相を決定して出力した電子密度 (hoge.xplor)
2. EDMA⁸⁾ [30] (Electron Density Map Analysis) が hoge.xplor 中のデータから電子密度のピーク値と座標を求め、各サイトに原子を割り当ててから CIF (hoge-EDMA.cif) として出力した結晶データ

である。二つのマクロ Superflip と EDMA を実行すると、VESTA がそれぞれ hoge.xplor と hoge-EDMA.cif を自動的に開いてイメージを表示する ようになっている。したがって、ただちに VESTA 内で電子密度分布と構造モデルの妥当性の検証に移行しうる。図 8 にフッ素アパタイトの双対空間法解析によって決定した電子密度分布を示す。解析の手続きは粉末構造解析講習会のチュートリアルに詳述した。

4.2 実習： 複酸化物の構造モデル構築

K_2NiF_4 型酸化物 La_2CuO_4 (直方晶系, 空間群: $Fmmm$, $a = 5.352 \text{ \AA}$, $b = 5.398 \text{ \AA}$, $c = 13.152 \text{ \AA}$) は高温超伝導体 $(La,A)_2CuO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba$) の端成分として有名である。その構造モデルを粉末

26) flip には「裏返しにする」、「ひっくり返す」という意味がある

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

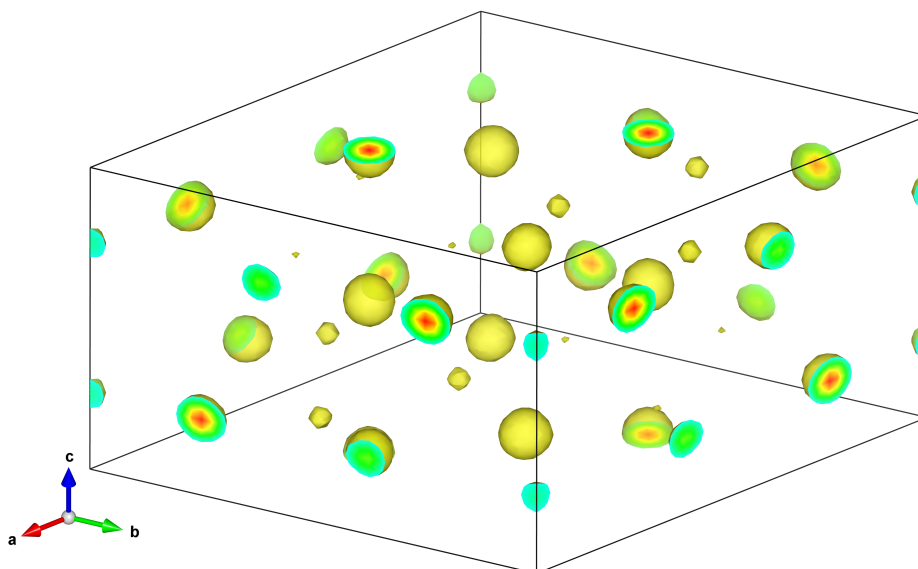


図8 粉末 X 線回折データの双対空間法解析で決定したフッ素アパタイト中の電子密度分布。この等値曲面レベルだと artifact（実在しない原子のピーク）がかすかに見える。c 軸上に乗っているのがフッ化物イオン。

X 線回折データ（Cu $K\alpha$ 特性 X 線）から双対空間法により構築してみよう。

1. ファイルマネージャ枠を表示し、La2CuO4_LB¥La2CuO4.ins を開く。
2. アウトライン解析枠でしおり ‘Pattern Decomposition’ をクリックし、NOPT = 0, INCLH = 1, MEP = 0 に設定されていることを確認する。
3. [RIETAN] をクリックする。
4. La2CuO4.lst に出力された Le Bail 解析結果を眺め、 R_{wp} が 6.115 % ($S = 1.2279$ %), R_B が 1.354 % という十分なフィットが達成できたことを確認する。
5. La2CuO4.inflip のタブをクリックする。双対空間法プログラム superflip と電子密度マッピング解析プログラム EDMA のコマンド、ファイル末尾の反射リストについて説明する。初期位相を乱数で発生させるため、不適切な位相から出発するとフルサイクル（デフォルト設定：1500）が無駄になり、運の悪い人は構造の構築に失敗する可能性があることを指摘しておく。
6. weakratio = 0.05、polish no²⁸⁾、fwhmseparation = 0.18 とする。
7. [Superflip] をクリックし、双対空間法による解析を実行する。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 La2CuO4.xplor に出力される。
8. VESTA が電子密度の 3D データファイル La2CuO4.xplor を自動的に開く。等値曲面レベルを Positive かつ 11（任意スケール）に設定し眺める（図 9）。
9. [EDMA] をクリックすると、電子密度のピークに対し原子を割り付け、La2CuO4-EDMA.cif が生成する。
10. VESTA が自動的に La2CuO4-EDMA.cif を開き、結晶模型を表示する。EDMA は標準軸設定の 4a (0, 0, 0) と 4b (0, 0, 1/2) のどちらかのサイトを Cu1 原子に割り当てる。Cu1 をいずれのサイトに置くのかは、乱数で発生させた初期位相に依存する。Cu1 サイトが 4b に置かれた場合は「Utilities > Standardization of Crystal Data」を選ぶと、4a に変わる。

28) 弱い電子密度が消されないようにする。

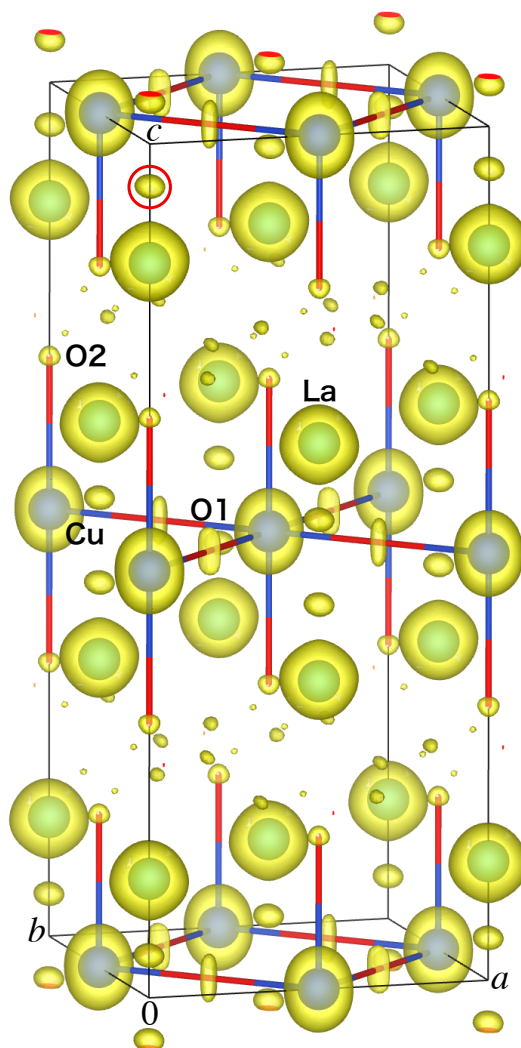


図9 Superflip で求めた La_2CuO_4 の電子密度分布。
 この場合、Cu 原子が $4b$ サイトを占めている。
 Cu-O 結合も重ねてプロットした。O1 原子が c
 軸方向に延びた楕円体となっているのが目に付く。

11. 「Edit > Bonds」を選び、[New] をクリックする。“Search additional atoms if A1 is included in the boundary” をチェックする。A1: Cu, A2: O, Max. length: 2.4 \AA とした後、[Apply] と [OK] をクリックする。
12. 秀丸エディタで La2CuO4-EDMA.cif に出力された結晶データを眺める。
13. VESTA で La2CuO4-EDMA.cif と La2CuO4.xplor を見比べる。各 Cu 原子は Jahn-Teller 歪みを有する CuO_6 配位八面体の中心に位置しており、4 本の Cu-O1 結合 (1.9 \AA) と 2 本の Cu-O2 結合 (2.36 \AA) をもつ。EDMA は図 9 において赤丸で囲った等値曲面 ($x = y = 0, z \approx 0.95$) には原子を割り当てなかった。この曲面は最近接の La との距離が 1.18 \AA しかないので、artifact と見なすべきである。
14. スタイルタブをクリックし “Polyhedral” をチェックする。
15. 結晶模型を見終わったら、**[Ctrl]+[W]** を押して La2CuO4-EDMA.cif と La2CuO4.xplor を閉じる。
16. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

一般に、La のような重原子と結合した O 原子の位置を決めるのは困難である。今回、Cu $K\alpha$ 特性 X 線によって比較的低い分解能 $d_{\min} = 0.84 \text{ \AA}$ で測定した強度データから二つの O サイトを見つけられたのは幸運だった。

5 MPF による電子密度分布の決定と分子軌道計算結果との比較

5.1 新世代構造精密化法：MPF 解析

—フィット改善の極致—

MEM に基づくパターンフィッティング (MEM-based Pattern Fitting: MPF) [31, 32] では、RIETAN-FP による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 Dysnomia [21] による MEM 解析を交互に繰り返すことによってリートベルト解析における構造モデル寄りのバイアスを極力減らし、単位胞中の電子・散乱長密度分布を高確度で決定する。

MPF の独創性は、構造因子の改善を MEM に任せ、結晶構造と無関係なパラメーターだけを全パターンフィッティングで精密化するところにある。MEM で求めた構造因子 $F(\text{MEM})$ の全パターンフィッティングへのフィードバックは、MEM による artifact の生成に歯止めを掛けることに直結する。言わば幻想から現実の世界へと引き戻してくれるのである。MPF は MEM の助けを借りて粉末回折データに含まれる構造情報を最大限に抽出できるという点で、リートベルト法を凌駕している。リートベルト法のような古典的構造精密化法では、結晶構造パラメーター (分率座標、占有率、原子変位パラメーター) から構造因子、ひいては積分強度を計算する。一方、MPF は単位胞中の電子 (X 線) あるいは散乱長 (中性子) の密度により実質的に結晶構造を表現する。したがって、イオン伝導体中の可動イオンのような不規則な配置をとる化学種の空間分布や非調和熱振動を X 線・中性子回折により決定し、X 線回折データから共有結合性の高い化学結合を視覚化するのにつけてである。

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 [21] の先進機能、すなわち

1. 複数の次数の一般化制約条件
2. 格子面間隔 d のべき乗の形をもつ重み
3. 情報エントロピー S が最大の厳密解を与える Limited-memory BFGS algorithm²⁹⁾ (L-BFGS)
4. 離散フーリエ変換 (DFT) と高速フーリエ変換 (FFT) の自動選択
5. OpenMP によるスレッドレベルの並列計算
6. コンパクトな電子・干渉性散乱長密度のボリュームデータ・ファイル *.pgrid を出力

を利用できることも同システムの大きな利点である。Dysnomia の完成により、従来の国産 MEM 解析プログラムが採用していた擬最大エントロピー法アルゴリズム Zero-th order Single-Pixel Approximation³⁰⁾ (ZSPA) からの脱却を果たし、無料 MEM 解析プログラムで初めて厳密解を得られるようにしたことを誇りに思う。

RIETAN-FP によるリートベルト解析後に MPF 解析用スクリプト MPF_multi.command を使っ

29) Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 法を記憶制限準ニュートン法にしたアルゴリズム。

30) 情報エントロピー S が最大とならない密度分布を与える。

て決定し、バイナリーファイル hoge.pgrid に保存された電子・干渉性散乱長密度分布は VESTA で視覚化する。MPF_multi.command では誤差調節因子 E を変えた複数組の MPF 解析を自動実行可能である。もちろん、結晶模型と重ね合わせ表示することもできる。

5.2 拡張 MPF 解析

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

サイクル No.2 以降の全パターンフィッティングにおいて

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

などを通じて REMEDY サイクルの続行、ひいては R_{wp} の改善を図る coarse-to-fine アルゴリズムを MPF に導入する拡張 MPF (modified MEM-based Pattern Fitting) を利用すれば、信頼度指標を改善できることが多い。1 番は 3 番の特殊なケース、すなわち一次プロファイル・パラメーター (primary profile parameter) の精密化に相当する。拡張 MPF を多くの解析に適用し、その有効性を実証した。

5.3 実習: cimetidine の拡張 MPF 解析

Cimetidine (単斜晶系, 空間群: $P2_1/c$, $a = 6.8246 \text{ \AA}$, $b = 18.818 \text{ \AA}$, $c = 10.394 \text{ \AA}$, $\beta = 106.44^\circ$ の放射光粉末回折データを拡張 MPF により解析する手順は次の通りである。

1. Cimetidine¥Cimetidine.ins を開く。ネットで配付している RIETAN-FP・VENUS システムに同梱している Cimetidine.ins に水素サイトを追加したものである。
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。アウトライン解析枠でしおり 'Voxel numbers' をクリックすると表示される分割数

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

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

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

はこうして決めた。

3. ファイルマネージャ枠に Cimetidine.prf が表示されていたら、新たな同名ファイルが出力されるように、右クリックして削除する。
4. アウトライン解析枠を表示してから '! Update of hoge.ins' をクリックし、Cimetidine.ins 中

の精密化パラメーターを最終リートベルト解析において収束した値に更新するため 'NUPDT = 1' に変更する。

5. アウトライン解析枠で '! MEM analysis' をクリックし、'NMEM = 1' となっていることを確認する。
6. **Ctrl**+**S** を押して Cimetidine.ins を保存する。
7. [RIETAN] をクリックする。
8. 秀丸エディタのファイルマネージャ枠で Cimetidine フォルダをクリックしてから Cimetidine.prf を開く。 $|F_o|$ 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。一般に E が増加するにつれサイクル数が増え、 R_B や R_F は減少するが、ゴーストが出やすくなる。
9. $E = 5713 \text{ rad}^{-1}$ での REMEDY サイクルを実行するため、'#_SCIO_' と '5713' (だけの行) をそれぞれ '_SCIO_' と '#5713' (注釈行) に変えて保存する³¹⁾:

```
_SCIO_  
#E=5713  
#5713
```

'#' 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=5000 6000 7000' と入力すると、各 REMEDY サイクルの解析結果はそれぞれサブフォルダー E5000, E6000, E7000 に格納される。

10. Cimetidine フォルダ内のシェルスクリプト MPF_multi.command を右クリックしてプロパティを選び、BusyBox multi-call binary または bash.exe に関連付けられていること確認する。
11. 秀丸エディタで MPF_multi.command を開き、時間の都合上 REMEDY サイクルを 2 回に留めるために 98 行目の for i in seq `1 10`; do を for i in 1 2; do に変える。さらにサイクル No.2 で拡張 MPF を実行するため、cd "\${Rdci}" (110 行目) の後ろに次の 3 行を挿入する。

```
if [ $i -eq 2 ]; then  
    sed -i 's/#PPP/PPP/; s/PC = 10.00/PC = 12.00/' $sample.ins  
fi
```

二つの文字列置換³²⁾により、第 2 サイクルのパターンフィッティングにおいて 4 つの反射に対し部分プロファイル緩和を適用し、プロファイル計算打ち切りの係数を 10.0 から 12.0 に増やすと、 R_{wp} が約 0.1 だけ改善されることが確認済みである。

12. ファイルマネージャ枠のフォルダ一覧で Cimetidine フォルダをクリックして「開く」を選ぶと Cimetidine フォルダがエクスプローラーで表示される。MPF_multi.command をダブルクリックして実行する³³⁾。秀丸マクロでなく bash スクリプトを実行するのは、繰り返し計

31) 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、講習会后に実行してもらう。

32) セミコロンで区切った二つの置換が各行に対し試みられる。上記 3 行は Cimetidine¥Modified_MPF.txt からコピー&ペーストできる。

33) ファイルマネージャ枠で MPF_multi.command をダブルクリックしてもエディタで開かれるだけである。

算に時間がかかり、その間、秀丸エディタが使えなくなると不便だからである。

13. bash ウィンドウに “The constraints have not been satisfied” というメッセージが出力されたなら、hoge.prf 中の最大サイクル数を適当に増やして収束させる (Cimetidine.prf の場合は大丈夫)。
14. 拡張 MPF 解析が 2 サイクル目で終了したら、bash ウィンドウを閉じ、MPF 解析のログファイル Cimetidine¥Cimetidine.log (その一部を下に示す) を開き、MPF 解析の過程で信頼度指標がどのように変化したかを説明する。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 6.264 %

R_p : 4.987 % \rightarrow 4.553 %

R_B : 3.539 % \rightarrow 1.331 %

R_F : 3.305 % \rightarrow 0.888 %

Rietveld [33] が提案した手続き³⁴⁾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 の劇的な改善がとりわけ目に付く³⁵⁾。共有結合性の高い C-C, C-N, C-S, C-H, N-H 結合が単位胞あたり 3,887,072 (= $98 \times 268 \times 148$) 個に達するボクセルの電子密度で十分に表現できたことが、その一因だろう。

15. 秀丸エディタが Cimetidine.* を表示している状態で [VESTA/lst] をクリックして Cimetidine.lst を読み込み、単位胞中の原子を表示する。
16. 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。
17. 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。
18. 「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³⁶⁾。図 10 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} ままで下げると、ようやく結合で結ばれる。次の実演で、温度の効果を無視した静的計算である第一原理計算で求めた電子密度でも同様な傾向が見られることを確認する。
19. VESTA を終了する。
20. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

5.3.1 DV-X α 分子軌道計算を支援するための統合環境

テキストエディターを基盤とする統合支援環境として、筆者は秀丸エディタと Jedit Ω 用の RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境だけでなく DV-X α 法計算支援環境 [34,35] も開発した。2017

34) (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。

35) $E = 7700 \text{ rad}^{-1}$ の場合、 R_{wp} と R_p がほとんど変わらないのに対し、 R_B は 1.324 % に、 R_F は 0.872 % に減る。

36) 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、要注意。

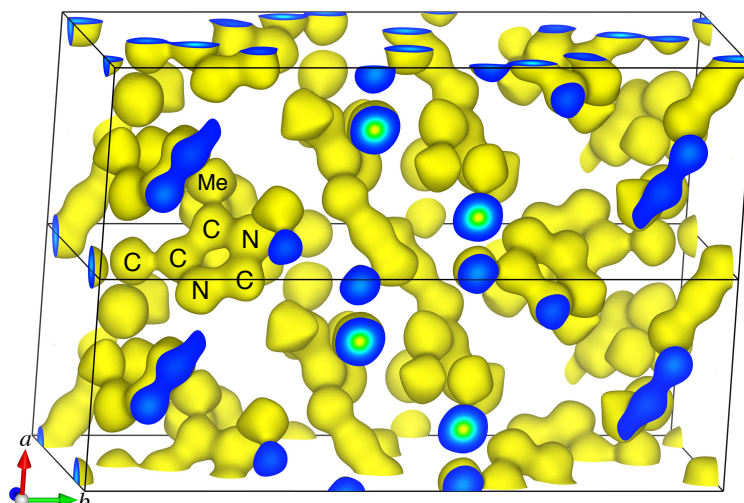


図 10 シンクロトロン粉末 X 線回折データの MPF 解析で決定した cimetidine の電子密度分布。等値曲面レベル: 1.11 \AA^{-3} 。a 軸に沿って単斜単位胞を二つ積み重ねて表示している。少なくとも一部が青い平面は単位胞のエッジにおける断面である。C (S 原子と結合)–イミダゾール環–メチル基 (Me) の C–C および C–N 結合が視覚化されている。H 原子に由来する「出っ張り」が C 原子に対する曲面に現れている。この等値曲面レベルではゴーストピークは見えない。

年に上梓された「新版 はじめての電子状態計算」 [36] は 6 章と 7-5 節を同支援環境の紹介と使用例に当てており、秀丸エディタと VESTA 使用時のスナップショットと VESTA で得られた 3D イメージを多数含んでいる。同書の 6-2 節を読めば、DV- $X\alpha$ 法のプログラム一式、DV- $X\alpha$ 法計算支援環境、教育用分子軌道計算システム eduDV をインストールできる。初心者にとっては、「DV- $X\alpha$ 法計算支援環境利用の手引き」(岡山理科大学・坂根弦太教授が執筆) も大いに役立つだろう。

以下の実演では、Cimetidine の電子密度と静電ポテンシャルを DV- $X\alpha$ 分子軌道計算³⁷⁾ で決定し、放射光粉末回折データから MPF 解析 (5.1) で計算した電子密度と比較する³⁸⁾。分子を対象とする DV- $X\alpha$ 分子軌道計算ではクラスターモデル、ひいてはマーデルンク・ポテンシャルを考慮するための入力ファイル F03 の作成が不要なので、結晶を扱う場合に比べ手軽に実行できる。なお今回の実演では、時間を節約するために 1 と 2 はスキップする。

5.3.2 実演：MPF 解析と分子軌道計算で得られた cimetidine の電子密度の比較

時間の都合上ステップ 1 と 2 のはスキップし、ステップ 3 から始める。

1. Cimetidine の CIF、Cimetidine_DV¥Cimetidine.cif を VESTA で入力し、cimetidine 一分子だけを残して他の原子は Select モードで除去する。
2. 「ファイル > Export Data」を選び、XYZ 形式の cimetidine.xyz として保存する。この際、「Do you want to save hidden atoms too?」の問いには「いいえ (N)」をクリックしなければならない。

37) プログラム一式をダウンロードするための情報は文献 [36] のページ vii に記載されている。

38) DV- $X\alpha$ 法による計算結果は坂根氏に提供して頂いた。坂根氏は DV- $X\alpha$ 法計算支援環境に関する豊富な情報と EduDV を http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/index.html#assistance_environment で提供しておられる。

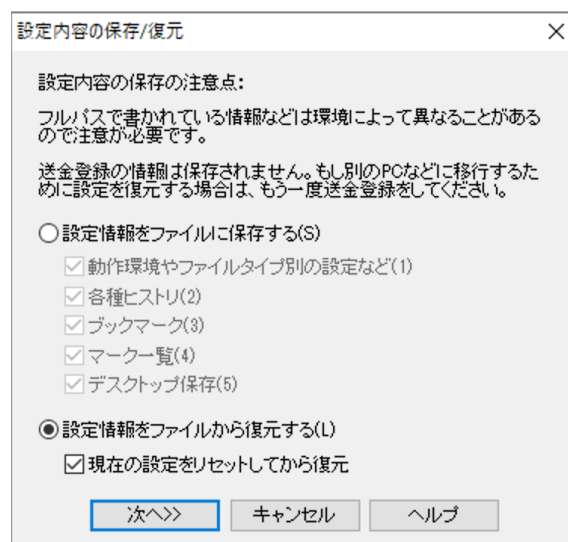


図 11 設定内容の保存/復元ダイアログ。

3. 秀丸エディタの「その他 > 設定内容の保存/復元³⁹⁾」を選んで設定内容の保存/復元ダイアログ (図 11) を開き、“設定情報をファイルから復元する”と“現在の設定をリセットしてから復元”をチェックした後、[次へ >>] をクリックする。
4. DV- $X\alpha$ 法計算支援環境用設定ファイル C:\¥dvxa¥Macros¥SCAT.hmereg⁴⁰⁾ を開くと、それに保存されている設定情報がレジストリに書き戻される。
5. 秀丸エディタヘルプのウィンドウが前面に現れるが、今は参照する必要がないので閉じておく。
6. 秀丸エディタで Cimetidine_DV¥Cimetidine.xyz を開く。
7. [XYZ2F01] をクリックして Cimetidine.xyz を MAKEF05 用入力ファイル F01 に変換する。F01 が新たなタブの下に表示される (図 12)。原子の種類と座標が記録されている。
8. [MAKEF05] をクリックし、F01 からメインの DVSCAT [37] 用入力ファイル F05 を作成する。
9. [DVSCAT] をクリックして DVSCAT により DV- $X\alpha$ 分子軌道計算を行う。バイナリーファイル F09 (固有ベクトルの値)、F39 (全配列値) などが出力される。
10. ステータスバー上の [MAKEC04D...] をクリックしてから “0” を入力し、F05, F09, F39 から CONTRD 用入力ファイル C04D を作成する。
11. 必要なら C04D の一行目に出力されている分割数を FORMAT(3I5) で変更する。滑らかな等値曲面を描きたいときは、三つとも 101 にするとよい。
12. ステータスバー上の [CONTRD] をクリックして F09, F39, C04D から波動関数、電子密度、静電ポテンシャルを記録した VESTA 用入力ファイル *.scat を作成する。
13. 秀丸エディタが F01 を表示している状態で [VESTA] をクリックする。
14. 黒枠は CONTRD で波動関数、電子密度、静電ポテンシャルの 3D データを計算・出力した範囲を示す。[Properties] をクリックし、「Unit cell > Line」で “Do not show” をチェックしてから [OK] をクリックして黒枠を消す。
15. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。
16. 「Edit > Edit Data > Volumetric Data > Isosurfaces」において 3D 電子密度のファイル

39) [Alt]+[O]+[U] でもよい。Parallels Desktop + Windows の場合は [option]+[O]+[U]。

40) 以前は二つの設定ファイル SCAT.key と SCAT.reg を読み込んでいたが、秀丸エディタ v8.00 以降で使えるようになった拡張子 .hmereg の設定ファイルを採用した。

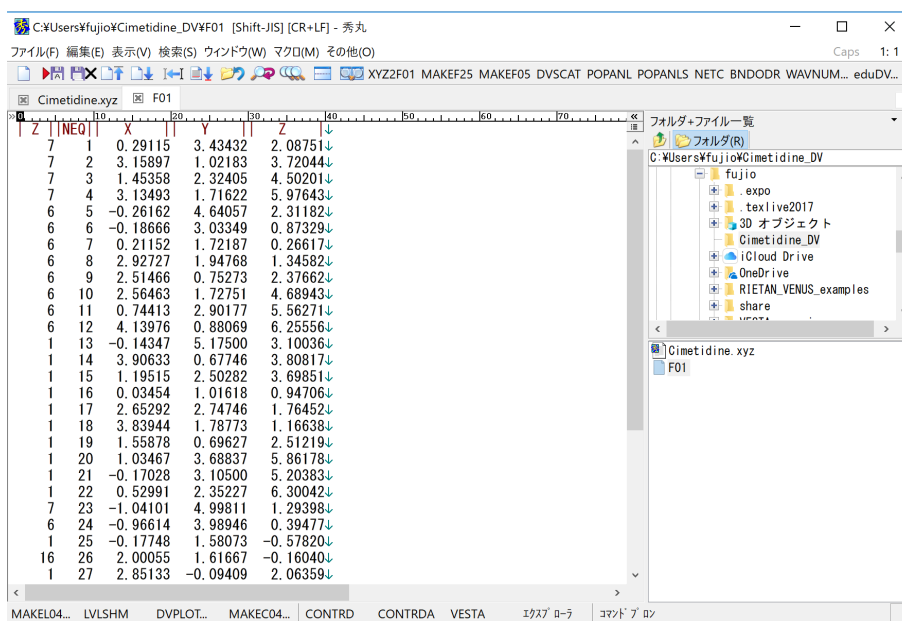


図 12 DV- $X\alpha$ 法計算支援環境上で XYZ2F01 を実行し、cimetine.xyz を F01 に変換した後のスナップショット。右側にフォルダ+ファイル一覧モードのファイルマネージャ枠が表示されている。

CHG3D.scats を読み込み、[OK]、[Apply]、[OK] をクリックする。

17. [Properties] をクリックし、[Isosurface] タブをクリックしてから “Isosurface level” に $0.1645 a_0^{-3}$ ($= 1.11 \text{ \AA}^{-3}$) を入力し、“Opacity 1” を 100 とする⁴¹⁾。
18. 「Edit > Edit Data > Volumetric Data > Surface coloring」において 3D 静電ポテンシャルのファイル POT3D.scats を読み込み、[OK]、[Apply]、[OK] をクリックして静電ポテンシャルの値に応じて電子密度曲面を彩色する (図 13)。
19. DV- $X\alpha$ 分子軌道法と MPF で求めた電子密度分布を比較する。とくに C5-S1 結合と C6-S 結合の密度分布に注目せよ。絶対零度における電子状態を計算する DV- $X\alpha$ 法で得られた等値曲面の方が痩せていることが見て取れる。
20. 秀丸エディタで「その他 > 設定内容の保存/復元」で RIETAN_VENUS.hmereg を選び、元の RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境に戻しておく。
21. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

6 電子エネルギー密度の可視化を通じた化学結合の理解

電子エネルギー密度 (electronic energy density) $h_e(\mathbf{r})$ は電子運動エネルギー密度 (electronic kinetic-energy density) $g(\mathbf{r})$ と電子ポテンシャルエネルギー密度 (electronic potential-energy density) $\nu(\mathbf{r})$ の和で表される [38]。

$$h_e(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + \nu(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{m} \left\{ \frac{3}{10} \left(3\pi^2 \right)^{2/3} [\rho(\mathbf{r})]^{5/3} + \frac{\lambda [\nabla \rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{k \nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{2} \right\} \quad (9)$$

41) a_0 は atomic unit (長さ) を表す。ボーア半径に等しい。 $a_0 = 0.529177211 \text{ \AA}$ 。

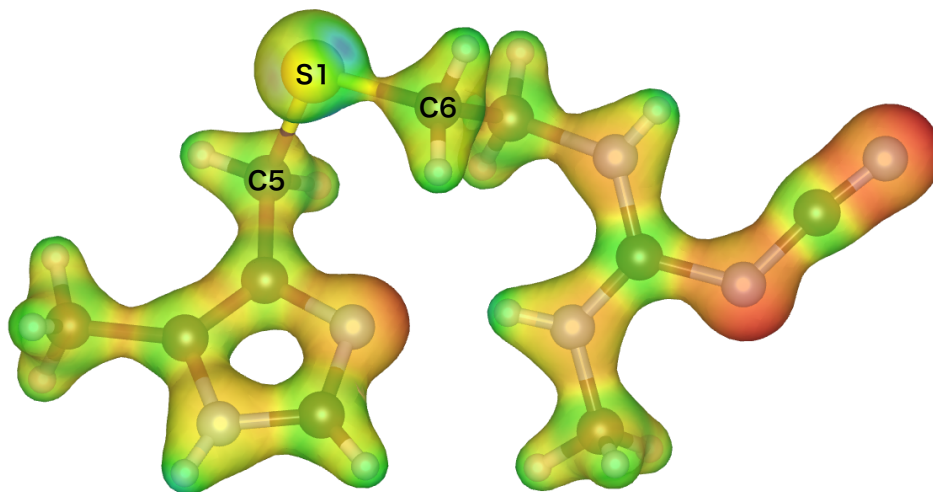


図 13 DV- $X\alpha$ 分子軌道計算で決定した cimetidine の電子密度分布。図 10 と同じ等値曲面レベル $0.1645 a_0^{-3}$ で作画し、静電ポテンシャルで彩色した。C5, C6, S1 原子のラベルは放射光データの MPF 解析 (5.3 参照) に合致させた。

ここで \hbar^2 はディラック定数、 m は電子の質量、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度である。 $\rho(\mathbf{r})$ の勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ がゼロとなる点 \mathbf{r}_b における $h_e(\mathbf{r}_b)$ は電子を共有するタイプの結合で $h_e(\mathbf{r}_b) < 0$ 、閉殻原子間相互作用のタイプの結合で $h_e(\mathbf{r}_b) > 0$ となることから、化学結合の性質を知るための直接的な尺度として役立つ。

しかし、 $g(\mathbf{r})$ を計算するのに必要な二つの定数 λ と k は適当なモデルに基づいて仮定せざるを得ないため、 $h_e(\mathbf{r})$ の確度は必ずしも高くない。そこで電子密度のラプラシアン (Laplacian of the electron density) $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ で $h_e(\mathbf{r})$ を代用の方が実用的である。 \mathbf{r}_b において電子密度が局所的に高まっている ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) < 0$) ならば、電子が両側の原子によって共有されている証拠となる。一方、電子がそれぞれの原子の近傍に濃縮している ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0$) ならば、閉殻タイプの原子間相互作用をもつとみなせる。

VESTA で「Utilities > Conversion of Electron Densities」を選ぶと、 $\rho(\mathbf{r})$ から $h_e(\mathbf{r})$, $g(\mathbf{r})$, $\nu(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})$ を計算できる。 $\rho(\mathbf{r})$ の変換によって得られる物理量の単位を表 1 に示す。

表 1 電子密度の変換により得られたボリューム・データの単位。 E_h
 $= 4.3597447 \times 10^{-18} \text{ J}$ (E_h : ハートリーエネルギー)。

入力データ	出力データ			
	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$g(\mathbf{r})$	$\nu(\mathbf{r})$	$h_e(\mathbf{r})$
\AA^{-3}	\AA^{-5}	$E_h a_0^{-3}$	$E_h a_0^{-3}$	$E_h a_0^{-3}$
a_0^{-3}	a_0^{-5}	$E_h a_0^{-3}$	$E_h a_0^{-3}$	$E_h a_0^{-3}$

VESTA が $\rho(\mathbf{r})$, $h_e(\mathbf{r})$, $g(\mathbf{r})$, $\nu(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ のボリューム・データを 3D 視覚化する機能を備えているのは言うまでもない。高 T_c 超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 中の粉末 X 線回折データを MPF で解析することにより決定した電子密度から $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ を計算したところ、超伝導を担う CuO_2 平面上の Cu-O1 結合の共有結合性が非常に強いことがわかった (図 14) [39]。

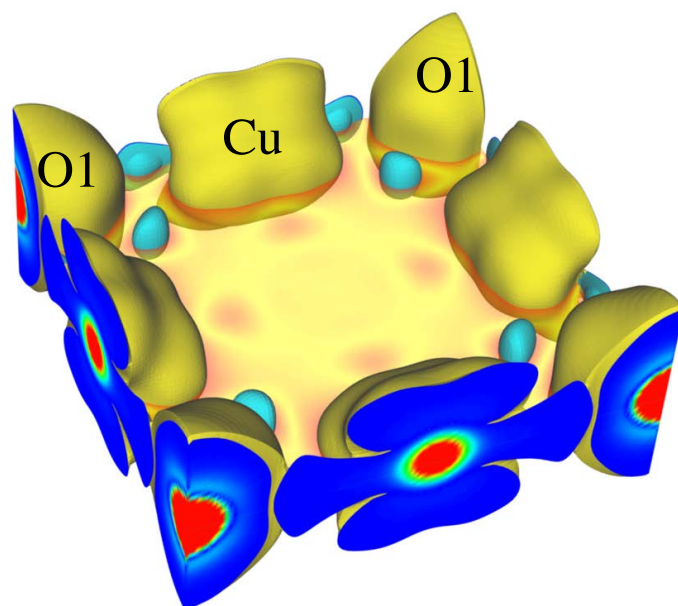


図 14 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 中の CuO_2 平面近傍における $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ の等値曲面。 z 座標の範囲: $0.4 \leq z \leq 0.6$ 、等値曲面レベル: $\pm 2 \text{ \AA}^{-5}$ 。黄は正、青は負の等値曲面を表す。

このように単位胞中の電子密度から $h_e(\mathbf{r})$ あるいは $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ を計算すると、原子間相互作用のタイプに関する情報が得られ、共有結合性やイオン結合性の程度を見積もれる。

7 リートベルト・MPF 解析結果の文書化における画像データの活用

7.1 \LaTeX 文書化マクロ cif2pdf と E2J

cif2pdf 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 [40]。リートベルト解析により精密化した結晶構造と MPF 解析 (5.1 節) で求めた電子・干渉性散乱長密度分布を VESTA で可視化し、それぞれ hoge-struct.pdf と hoge-density.pdf という形式の名前をもつ PDF ファイルとして hoge.cif⁴²⁾ とともにカレントフォルダーに置くと、cif2pdf によりリートベルト解析結果の英文報告書を \LaTeX 文書 hoge-report.pdf として組版できる。E2J はその報告書を「和訳」して hoge-report-j.pdf に変換するためのマクロである⁴³⁾。

cif2pdf と E2J は RIETAN-FP と VESTA の連携の究極形といって過言でない。CIF を文書化するプログラムは多数存在する。しかし、リートベルト解析パターンはもとより格子歪みと結晶子サイズを決定するためのグラフ、結晶模型や電子・干渉性散乱長密度のイメージまで自作ソフトで作成し、キャプション付きの図として自動的に書類に貼り込んでくれる、至れり尽くせりのプログラムは他に類を見ない。

両ユーティリティに関する詳細については、「RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムによる粉末構造解析」講習会のために執筆したハンズオン用チュートリアル「RIETAN-FP・

42) lst2cif マクロで hoge.lst から作成する。

43) 実際には sed による Fapattite-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。

VENUS システムと外部プログラムによる粉末構造解析」中の「リートベルト解析結果のドキュメンテーション」を参照していただきたい。組版用環境の構築法まで記載されている。

7.2 実演：フッ素アパタイトの解析結果の文書化

cif2pdf_E2J_Fapatite フォルダ内のコンテンツを対象とする実演の手順は次の通り。

1. cif2pdf_E2J_Fapatite フォルダ内の Fapatite.cif (Fapatite.* なら別なファイルでもよい) を秀丸エディタで開く。
2. [cif2pdf] を選んで上に列挙したファイルから L^AT_EX 文書 Fapatite-report.pdf を pdflatex で組版し、Sumatra PDF で表示する (図 15)。
3. [E2J] をクリックし、Fapatite-report.pdf を和訳することにより日本語文書 Fapatite-report-j.pdf を作成し、Sumatra PDF で表示する (図 16)。
4. こうして得られた英文と和文の報告書の一部を変更するには、それぞれ Fapatite-report.tex と Fapatite-report-j.tex を秀丸エディタで編集する⁴⁴⁾。必要に応じて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=' の後の数値を変更する。
6. ステータスバーで [Typeset] をクリックして組版する。もちろん TeXworks, TeXShop, TeXstudio などの T_EX 用統合環境を利用してもよい。
7. Sumatra PDF を終了する。
8. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

8 CIF のフォーマット変換

8.1 ListReplace による文字列の置換

Windows 用 RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境は変換リストによる連続置換用秀丸マクロ [ListReplace.mac](#) と二つの変換リストファイル cif_PDF-4+.txt と cif4MedeA.txt を含む。後者が VESTA と関係している。

原子スケールの材料シミュレーション用ソフトウェアパッケージを謳う [MedeA](#) は、なんと VESTA が出力した CIF を入力できない。正式なデータ項目名 `_symmetry_.....` でなく、IUCr が公式に廃絶したデータ項目名 `_symmetry_.....` しか受け付けなかったためである [15]。高価な商用ソフトウェアが由緒正しい CIF の入力を拒絶するという状況は不条理極まりない。

下記の実習手順に従い、VESTA が出力した CIF を秀丸エディタで入力してから ListReplace マクロを実行し、変換リストファイルとして cif4MedeA.txt を指定すれば、瞬時にして `_symmetry_.....` を含む旧形式の CIF に変換できる。`_symmetry_.....` というデータ項目名を含む CIF を MedeA 以外のソフトで入力する際にも役立つのは言うまでもない。

ListReplace は汎用性の高い秀丸マクロなので、変換リストファイル *.txt を自作し積極的に活用することを推奨する。たとえば Macros フォルダ中の cif_PDF-4+.txt は粉末 X 線回折データベース PDF-4+が出力する CIF 中のデータ項目名 `_symmetry_.....` を `_space_group_.....` に変

44) 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。

Table 1: Experimental conditions and analytical results

Compound	Fluorapatite
Chemical formula	$\text{Ca}_5\text{FO}_{12}\text{P}_3$
M_r	504.302
Crystal system	Hexagonal
Space group	$P6_3/m$ (No. 176)
Hall symbol	−P 6c
Center of symmetry	An inversion center at the origin
$a/\text{\AA}$	9.3690(1)
$b/\text{\AA}$	9.3690(1)
$c/\text{\AA}$	6.88384(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	120
$V/\text{\AA}^3$	523.300(9)
Z	2
$D_x/\text{Mg m}^{-3}$	3.2005
$F(000)$	500.00
Radiation source	Sealed X-ray tube
Characteristic X-ray	Cu $K\bar{\alpha}$
$\lambda/\text{\AA}$	1.5405929 ($K\alpha_1$), 1.5444274 ($K\alpha_2$)
Goniometer	Bragg–Brentano geometry
Divergence slit	Fixed width
$2\theta_{\min}/^\circ$	15.0000
$2\theta_{\max}/^\circ$	130.0000
$\Delta 2\theta/^\circ$	0.0200
Data points	5751
Refined parameters	44
Constraints	0
R_{wp}	0.08215
R_e	0.05588
$S = R_{\text{wp}}/R_e$	1.47011
R_p	0.06390
R_B	0.03782
R_{F^2}	0.01933
R_F	0.01924

図 15 Fapatite-report.pdf 中の粉末 X 線回折データ測定、結晶学的情報、リートベルト解析の表。

換し、結晶系の名前の最初の文字を小文字に変えるのに使う。

8.2 実習：VESTA が export した CIF の変換

1. AgNbO3¥AgNbO3.cif を秀丸エディタで開く。
2. 文字列置換用テキストファイル RIETAN_VENUS¥Macros¥cif4MedeA.txt を開いて説明する
3. **Ctrl**+**@** を押して ListReplace を実行すると、「変換リストによる連続置換」のダイアログが現れる。

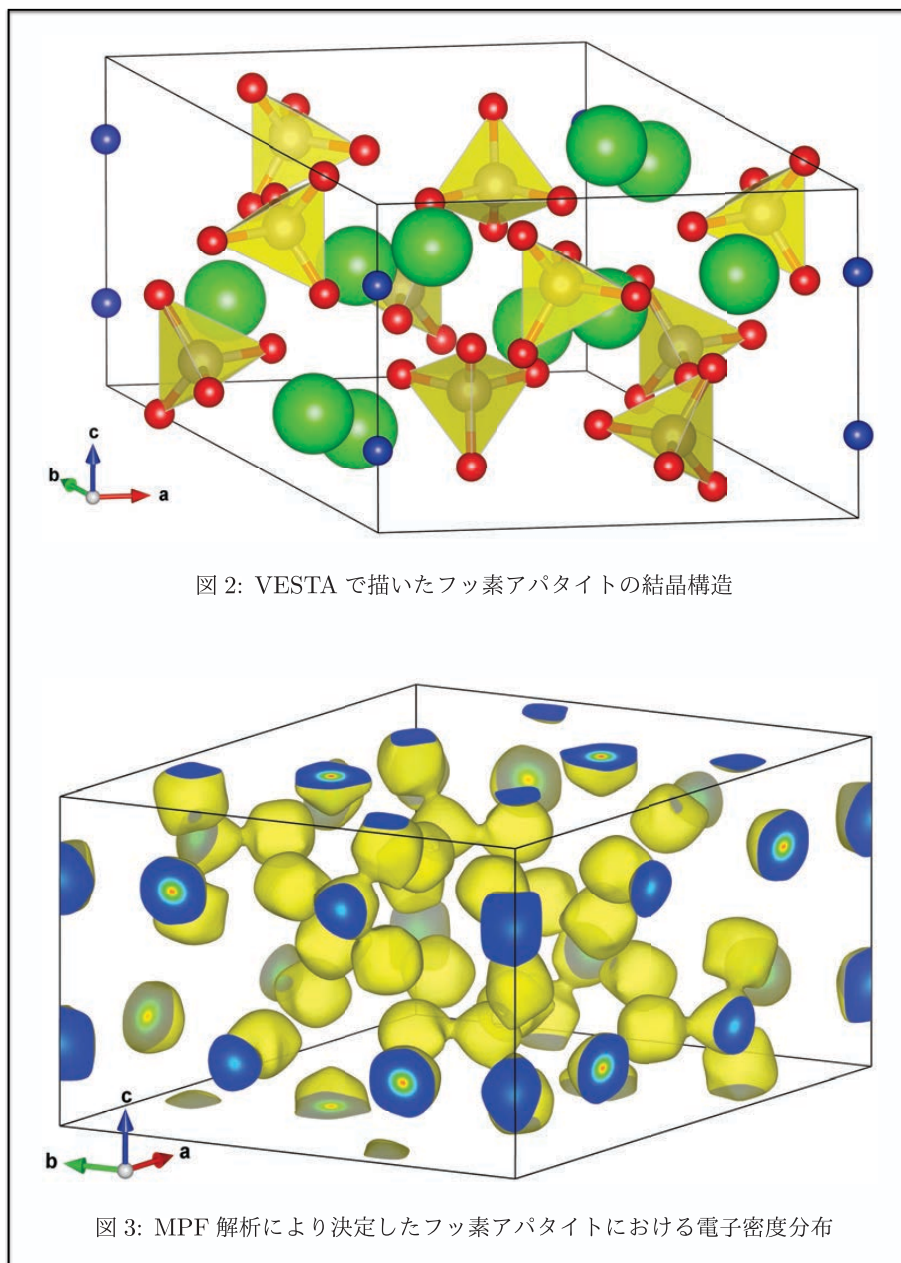


図 16 E2J が出力した PDF ファイルにおける結晶構造と電子密度分布の図（同一ページ）。後述のようにいずれも VESTA で PNG 形式ファイルとして出力し、GraphicConverter で余白を切り取った後、PDF ファイルとして保存した。

4. “区切り記号”として‘,’が含まれていることを確認する。
5. cif_PDF-4+.txt 中の一部の文字列が右端にスペースを含むため、左下の“両端のスペースを含む”をチェックする。
6. [置換実行] をクリックする。
7. 変換リストファイルとして RIETAN_VENUS¥Macros¥cif4MedeA.txt を開く。
8. 変換リストに従って変換されたファイルが表示される。
9. “このまま確定する”が選択された状態で **[Enter]** を押し、**[OK]** をクリックする。
10. 「ファイル > 名前を付けて保存」を選び、AgNbO3_new.cif として保存する。

11. 秀丸エディタで「ファイル > 全終了」を選ぶ。

9 ソフトウェアの使用許諾条件

本文書に記載した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、

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

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

Dynomia: 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).

を必ず引用しなければならない。

参考文献

- [1] 神沼二真, 鈴木 勇, “分子を描く — 創造性を拡大するコンピュータ”, 啓学出版 (1988).
- [2] 泉 富士夫, 日本結晶学会誌, **34**, 41 (1992).
- [3] T. C. Ozawa and S. J. Kang, *J. Appl. Crystallogr.*, **37**, 679 (2004).
- [4] F. Izumi and R. A. Dilanian, Commission on Powder Diffraction, IUCr Newslett., No. 32 (2005), pp. 59–63.
- [5] K. Momma and F. Izumi, Commission on Powder Diffraction, IUCr Newslett., No. 7 (2006), pp. 106–118.
- [6] 泉 富士夫, リガクジャーナル, **36**, No. 1, 18 (2005).
- [7] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- [8] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [9] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [10] “粉末X線解析の実際”, 第3版, 中井 泉, 泉 富士夫編, 朝倉書店 (2021), 8章, 11章.
- [11] E. Parthé and L. M. Gelato, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **40**, 169 (1984).
- [12] L. M. Gelato and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 139 (1987).
- [13] P. Lightfoot, S. Pei, J. D. Jorgensen, Y. Yamada, T. Matsumoto, F. Izumi, and Y. Kodama, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **47**, 1143 (1991).
- [14] P. K. Janert, “Gnuplot in Action,” 2nd ed., Manning Publ. Co., Shelter Island (2016), p. 210.
- [15] 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.
- [16] C. Baerlocher, “The Rietveld Method,” ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1995), Chap. 10.
- [17] 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).

- [18] C. Giacovazzo, “Fundamentals of Crystallography,” 3rd ed., ed. by C. Giacovazzo, Oxford University Press, Oxford (2011), p. 80.
- [19] Z. Q. Liu, Q. Fang, W. T. Yu, G. Xue, D. X. Cao, and M.-H. Jiang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **58**, o445 (2002).
- [20] L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 786 (2007).
- [21] K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diffr.*, **28**, 184 (2013).
- [22] H. Chen and S. Adams, *IUCrJ*, **4**, 614 (2017).
- [23] S. Adams, *Solid State Ionics*, **136–137**, 1351 (2000).
- [24] S. Adams, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **57**, 278 (2001).
- [25] S. Adams and R. P. Rao, *Phys. Status Solidi A*, **208**, 1746 (2011).
- [26] A. F. Wright and B. E. F. Fender, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 2261 (1977).
- [27] Y. Idemoto, T. Sakaya, and N. Koura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **74**, 752 (2006).
- [28] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2932 (2008).
- [29] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and L. Palatinus, *Z. Kristallogr.*, **222**, 47 (2007).
- [30] L. Palatinus, S. J. Prathapa, and S. van Smaalen, *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 575 (2012).
- [31] F. Izumi and R. A. Dilanian, “Recent Research Developments in Physics,” Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699–726.
- [32] F. Izumi, *Solid State Ionics*, **172**, 1 (2004).
- [33] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- [34] 門馬綱一, 泉 富士夫, 坂根弦太, DV- $X\alpha$ 研究協会会報, **20**, 252 (2007).
- [35] 坂根弦太, 門馬綱一, 泉 富士夫, DV- $X\alpha$ 研究協会会報, **21**, 13 (2008).
- [36] 足立裕彦, 小笠原一禎, 小和田善之, 坂根弦太, 水野正隆, “新版 はじめての電子状態計算 – DV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門”, 三共出版 (2017).
- [37] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875 (1978).
- [38] V. G. Tsirelson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **58**, 632 (2002).
- [39] 泉 富士夫, 日本結晶学会誌, **44**, 380 (2002).
- [40] 泉 富士夫, 先進セラミックス研究センター年報, **5**, 57 (2016).