

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

—1. RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境—

泉 富士夫*

1.1 はじめに

われわれは粉末 X 線・中性子回折データの解析、関連データ処理、結晶構造と電子状態計算結果の三次元可視化などのソフトウェアを長年にわたり開発してきた。さらにプログラミングの産物を社会還元するため、多目的パターンフィッティング・システム RIETAN-FP⁽¹⁾⁽²⁾と三次元可視化システム VESTA⁽³⁾を中心とする自作ソフトウェアの集大成 RIETAN-FP・VENUS システムをネット上で無償公開している。絶えず同システムの改良と増強に努めており、近年はグラフ化ユーティリティー gnuplot⁽⁴⁾を活用するとともに、CIF (Crystallographic Information File) の LaTeX 文書化も実現した。こうした息の長い活動がいかに大きな波及効果をもたらしているかは、自作プログラムに関する論文⁽¹⁾⁽³⁾の被引用数から明らかである。

RIETAN-FP・VENUS システムの主要部分は粉末回折情報館 (<http://fujioizumi.verse.jp/>) で公開している。VENUS システムのうち VESTA⁽³⁾と MEM (Maximum Entropy Method) 解析プログラム Dynomia⁽⁵⁾⁽⁶⁾は JP-Minerals (<http://jp-minerals.org/jp/>) で配付しており、それらを所定のフォルダーに置けば構成メンバー同士が互いに協調して動作するようになる。

RIETAN-FP・VENUS システムの中核的存在である RIETAN-FP は非常にユニークなデータ入力法を採用している。まずその概要を説明しておこう。

1.2 RIETAN-FP 用入力ファイルの記述法

RIETAN-FP の主要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 Fapelite.ins の場合 “Fapelite”) となる。以後、慣例に従い、当該文字列をメタ構文変数 “hoge” で表すものと約束する。たとえばユーザー入力ファイルは hoge.ins, 回折強度データファイルは hoge.int となる。

hoge.ins は各種ひな形ファイルを元に独自の文法に則って記述する。RIETAN-FP 内蔵のプリプロセッサ Tink によるファイル処理と合致した hoge.ins の主要記述法を図 1.1 にまとめた。注釈には (1)~(5) の記述法がある。Tink はマルチバイト文字の注釈を挿入できるという点で通常の GUI に優っている。注釈抜きの「変数名=値」の場合は、常に変数名と値が入力される。If・Select ブロックは Fortran の構文と似ており、2 階層までのネストが許される。Go to 文中の “*Destination” はジャンプの行き先を表すラベルであり “Destination” を任意の文字列に置き換えて使う。

hoge.ins は RIETAN-FP の起動直後に Tink により

- 注釈と空行
- If 文, Select case 文, Go to 文とその行き先などの条件分岐制御文
- 整数変数の値に応じてスキップされる行
- データ入力終了を示す “}”

などが削除され、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。RIETAN-FP はそれを再入力し

* 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 客員研究者 (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Structure Analysis by Powder Diffraction with the RIETAN-FP-VENUS System and External Programs —1. The RIETAN-FP-VENUS System and Integrated Assistance Environment—; Fujio Izumi (Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: powder diffraction, structure analysis, Rietveld analysis, maximum entropy method, RIETAN-FP, VENUS system

2016年9月26日受理 [doi:10.2320/materia.56.393]

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
```

Go to 文

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

Select ブロック

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

図1.1 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.

た後, 解析へと移行する.

回折強度を計算するためのパラメーター $A(I)$ ($I=1, 2, 3, \dots$) は先頭にラベルを置いた後, 一つ以上のスペースを挟みながら入力し, 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構わない.

各サイトのラベルはサイト名/化学種名とする. 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. ラベルの後ろに占有率 g , 分率座標 x, y, z , 等方性原子変位パラメーター B , $ID(I)$ ($I=1, 5$) が続く.

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.

1.3 RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境

RIETAN-FP・VENUS システムは秀丸エディタ (Windows) と Jedit X (macOS) を基盤とする RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上で動く. 軽さが命である両テキストエディターはすこぶる俊敏に動作する. 同環境を構成する多数のマクロ (1.4 参照) はエディターの Graphical User Interface (GUI), すなわちプルダウンメニュー, ポップアップウィンドウ, ボタン (秀丸エディタのみ), ショートカットを通じて起動する.

(1) Windows

コマンドプロンプト窓におけるコマンド入力やバッチファイルによるプログラムの実行は, GUI に慣れ親しんだユーザーに忌避される時代遅れの操作だといって過言でない. そこで, 秀丸エディタのタブ付きウィンドウを活用した RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境を構築した. 同支援環境は多数の自作秀丸マクロからなっており, マクロの修正・追加・入れ換え (後述) が容易なことから拡張性に富む. バッチファイルによる Fortran プログラムの起動はマクロ内に隠

されている.

秀丸マクロは文法的に C 言語と似ており, 比較的程序ラミングしやすい. 田楽 DLL というダイナミックリンクライブラリーが提供する拡張機能も手軽に呼び出せる. マクロを削除したり, 新たなマクロを追加したり, マクロ構造を再編成したりするのはごく簡単である. 自分の環境や好みに合わせて各マクロを改変できるのは言うまでもない.

本支援環境を使えば, GUI 上の操作により RIETAN-FP・VENUS システムだけでなく第三者が作成・配付している無料プログラムも実行できる. 粉末回折用グラフィックツール WinPLOT⁽⁷⁾ との連携を通じ, ピークサーチとバックグラウンドの見積もりだけでなく DICVOL や TREOR などの指数づけプログラムも実行できるのも本支援環境の魅力となっている (1.5 参照).

主な出力ファイルは自動的に開かれ, それぞれにタブが割り当てられ, 最前面のファイルはタブのクリックにより容易に切り換えることができる. このため, スクリーン上に多くのウィンドウが現れてファイルを選択しにくくなるようなことはなく, 利便性と作業効率が大幅に向上する. タブの分離と再結合といった秀丸エディタの高度な機能がすべて活用できる.

RIETAN-FP の機能増強とともに, hoge.ins の行数が増し, データを入力すべき場所に到達するのに一苦労することが多くなってきた. 目的行を迅速に見つけるには, なんといってもしおり (ブックマーク) が便利である. 秀丸エディタは強力なアウトライン解析機能を備えており, 正規表現による検索でヒットしたしおりをアウトライン解析枠に自動表示できる. hoge.ins がカレントウィンドウとなっていて, しかも表示メニューで「アウトライン解析の枠」がチェックされていれば, スペースを除く最初の文字が感嘆符 “!” である注釈行が行頭のスペース数に対応した形でツリー表示される. 下層のしおりは折りたたむ. しおりのフォントとサイズはテキストと独立に変更できる. 特定のしおりをクリックすると, テキスト中の相当する位置にジャンプする. 図1.2 に示すように当該文字列は茶色に変わる.

しおり用注釈行はユーザーが好きなように追加, 削除, 変更できる. もちろん日本語も許される. hoge.ins のテキスト中で “!+注釈” を追加, 削除, 変更するや否やアウトライン解析枠に反映されるリアルタイム性は特筆に値する.

この他, フォルダー・ファイルを一覧表示するためのファイルマネージャも備わっている. テキストファイルの名前をダブルクリックするだけで, 新たなタブの下にそのファイルを開ける.

(2) macOS

前述のように Jedit X 上で動作する RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境も macOS 用に構築した. Jedit X では, ユーザーが作成した AppleScript をマクロメニューとコンテキストメニュー (control+クリック) に登録することにより GUI を通じた外部プログラムの起動が可能となる. その強力なカスタマイズ機能を徹底活用したのが macOS 用支援環境であ

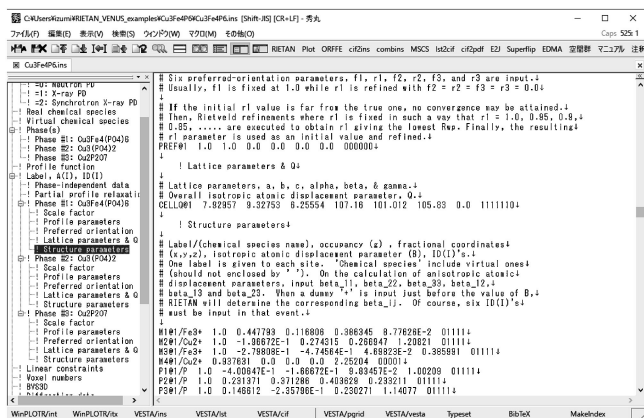


図1.2 3相混合物のリートベルト解析用入力ファイル Cu3Fe4P6.ins で第1相のしおり (! Structure parameters)をクリックしたところ。

る。ほとんどの AppleScript が bash スクリプトの実行命令を含んでいる。Windows 用支援環境と同様に複数ファイルのタブ切り換えとしおりの機能は備えているが、残念ながらマクロ起動用ボタンは使えない。

Jedit X は近い将来 Jedit Ω という次世代版に進化することが予告されており、それが発売された暁には macOS 用支援環境は大幅な修正を余儀なくされよう。したがって、さらに詳しい説明は控えておく。

1・4 主要マクロの機能

使用頻度が比較的高い RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境用マクロ(ボールド書体)を以下に列挙する。

- (1) **RIETAN**: RIETAN-FP⁽¹⁾⁽²⁾によりリートベルト解析、ハイブリッド・パターン分解、粉末回折パターンのシミュレーションなどを実行。
- (2) **Plot**: Gnuplot⁽⁴⁾により hoge.plt と hoge.gpd を処理し、リートベルト解析・シミュレーション結果のグラフを PDF ファイルとスクリーンに出力する。Igor テキストファイル hoge.itx にも対応。
- (3) **ORFFE**: hoge.xyz から結合距離、結合角、二面角を計算し、hoge.dst に保存する。結合距離の計算後にもう一度 ORFFE を実行すると、全結合角が自動的に求まる。
- (4) **Superflip**: Superflip⁽⁸⁾により hoge.inflip から位相を決定し、得られた電子密度を hoge.xplor に出力した後、VESTA⁽³⁾で等値曲面を表示する。
- (5) **EDMA**: EDMA⁽⁹⁾(Electron Density Map Analysis)により hoge.xplor 中の電子密度からピーク値と座標を求めて原子を割り当て、hoge-EDMA.cif に保存した後、結晶構造を VESTA で表示する。
- (6) **MSCS**: 結晶子サイズとマイクロ歪み (MicroStrain and Crystallite Size) を決定するための Williamson-Hall あるいは Halder-Wagner プロットを作画する。hoge.plt 中の注釈化スカラーを抽出した後、gnuplot により

hoge.plt と hoge.gpd からグラフを hoge-mscs.pdf とスクリーンに出力する。

- (7) **VESTA**/*: 拡張子.*(* は ins, lst, cif, pgrid など)のファイルを VESTA⁽³⁾で開き、構造模型や電子密度の等値曲面などを視覚化。Windows 専用。
- (8) **xdc**: あらかじめ NPRINT=2 に設定して RIETAN-FP を実行した後、X 線分散補正 (X-ray dispersion correction) の実部 f' と虚部 f'' 、質量減衰係数 σ_m の波長依存性を gnuplot でグラフ化。
- (9) **WinPLOT**/int: WinPLOT⁽⁷⁾ による強度データファイル hoge.int (一般形式、自由形式など) の入力とグラフ化 (1・5 参照)。
- (10) **lst2cif**: hoge.lst と hoge.dst を hoge.cif に変換する。
- (11) **cif2ins**: CIF 中の結晶データ (空間群、格子定数、結晶構造パラメーターなど) を雛形ファイル template.ins に導入し、hoge.ins を生成する。
- (12) **refln**: hoge.lst 中の反射リストから主要データを抽出し、hoge.cif の末尾に追加する。
- (13) **cif2pdf**: hoge.cif, hoge.lst, 結晶模型、電子・散乱長密度分布イメージなどを hoge-report.tex に変換し、それを pdfLaTeX で組版して英文報告書 hoge-report.pdf を作成する。PDF ファイルも付録として追加できる。
- (14) **E2J**: hoge-report.tex を日本語 LaTeX ファイル hoge-report-j.tex に変換し、それを pLaTeX + dvipdfmx により日本語報告書 hoge-report-j.pdf として組版する。

ここで、RIETAN マクロの実行は二つの異なる MEM 解析を可能にすることを強調しておきたい：

- MEM に基づく全回折パターンフィッティング⁽⁵⁾⁽⁶⁾ (MEM-based Pattern Fitting: MPF) による電子密度 (X 線回折) と干渉性散乱長 b_c の密度 (中性子回折) を決定するためのファイルを出力。
- パターン分解で得られた重畳反射の観測積分強度を Maximum Entropy Patterson (MEP) 法⁽¹⁰⁾により改善。

ただしエディターの同時利用を妨げないように、MPF の方は RIETAN マクロの実行後にカレントフォルダーに生成する MPF_multi.command というシェルスクリプトを支援環境外で実行しなければならない。一方、MEP 解析は RIETAN マクロ中で ALBA を MEM エンジンとして作動させることにより実行する。他に例を見ない両機能は RIETAN-FP・VENUS システムの存在意義を一段と高めている。

CIF 関連マクロ (No. 10~14) の充実ぶりには目を瞠めるものがある。CIF は単なるテキストファイルに過ぎず、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アック、ボールド、上付き、下付き、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。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いくつか出現した。publicCIF がその代表例である。しかし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

Table 2: Fractional coordinates, isotropic atomic displacement parameters, and occupancies. *mW* denotes an integrated combination of the multiplicity and Wyckoff letter.

Site	<i>mW</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²	<i>g</i>
O1	6 <i>h</i>	0.3242(3)	0.4854(3)	1/4	0.0094(9)	1
O2	6 <i>h</i>	0.5918(4)	0.4698(4)	1/4	0.0094(9)	1
O3	12 <i>i</i>	0.3392(3)	0.2573(3)	0.0698(3)	0.0106(6)	1
P	6 <i>h</i>	0.3973(2)	0.3679(2)	1/4	0.0070(3)	1
Ca1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0.0013(2)	0.0082(3)	1
Ca2	6 <i>h</i>	0.2418(1)	−0.0080(2)	1/4	0.0067(2)	1
F	2 <i>a</i>	0	0	1/4	0.018(1)	1

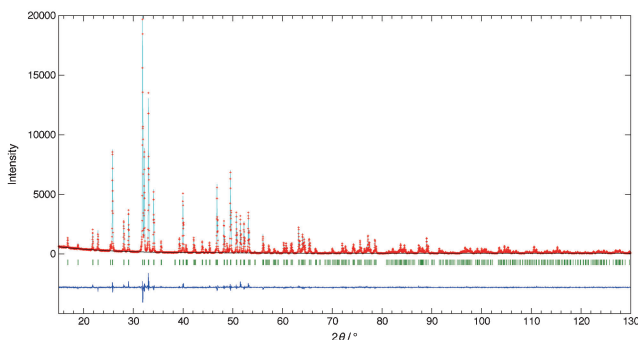


Figure 1: Observed (red), calculated (dark-blue), and difference (blue) patterns resulting from Rietveld analysis. Green vertical bars denote positions of Bragg reflections.

図1.3 フッ素アパタイトのリートベルト解析結果をcif2pdfで処理して得られたPDFファイルの一部。(オンラインカラー)

の知る限り皆無である。pdfLaTeX(英文)とpLaTeX(和文)をエンジンとする高速組版、図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(図1.3)には感嘆の声が上がるに違いない。cif2pdfとE2JはRIETAN・VENUSシステムに高付加価値を与える先進機能として珍重されよう。

1・5 WinPLOTR との連携

WinPLOTR⁽⁷⁾はRIETAN-FP独自の強度データ形式であるGeneralフォーマットやIgorテキストフォーマットなどのファイルまで読み込めるだけでなく、RIETAN-FPによる解析結果を収めたhoge.itxをグラフ化できる。その上、ピークサーチ、バックグラウンド強度の見積もり、指数づけなどのRIETAN-FPが提供していない前処理機能をもつため、RIETAN-FPを補完する役割を果たせる。そこで、Windows用統合支援環境にWinPLOTR関係の秀丸マクロを追加することによりRIETAN-FPとWinPLOTRとの密接な連携を実現した。

リートベルト解析やパターン分解(Le Bail法、Pawley法)のような全パターン・フィッティングでは、格子定数の初期値が順調な収束の決め手となる。真の値に十分近い格子定数を初期値として与えないと、計算プロファイルと実測プロファイルとの重なりが減少し、順調な収束が覚束なくなったり、局所的な最小値にトラップされたりする恐れがある。事前にWinPLOTRによりピークサーチと指数づけ(図1.4)を行い、得られた格子定数をリートベルト解析とパターン分解での初期値として入力することが収束性の向上に役立つ。

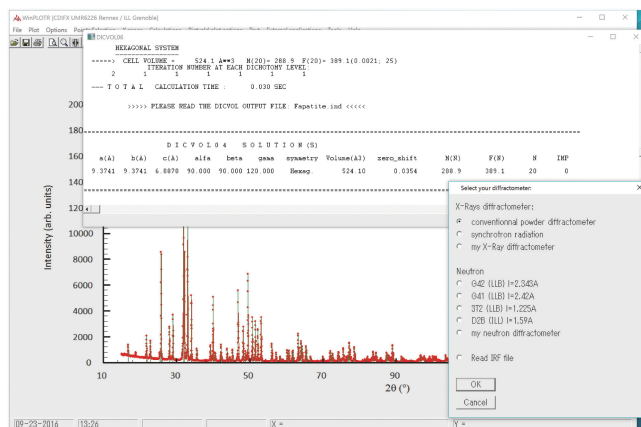


図1.4 WinPLOTRでフッ素アパタイトの粉末X線データからピーク位置を求め、内蔵のDICVOL06で指数づけしたところ。(オンラインカラー)

Cu K α 特性X線で測定した強度データではK α_1 とK α_2 反射が重なり合い、低角領域におけるピーク位置が判然としなくなるため、とりわけ有効である。

デバイセラー光学系で粉末回折データを測定すると、キャピラリー・ガラス中の短距離秩序のためにバックグラウンドの一部が「こぶ」のように盛り上がり、多項式だけではフィットが不十分となる。RIETAN-FPでは複合バックグラウンド関数(直交多項式×バックグラウンドの近似値)の利用によりバックグラウンドのフィットを向上させているが、そのためにはバックグラウンド強度ファイルhoge.bkgが必要となる。hoge.bkgはWinPLOTRの出力する離散点のバックグラウンドファイルhoge.bgrから補間により自動的に作成できる。WinPLOTRにおいて実測強度とバックグラウンド強度をスクリーンで眺めながらバックグラウンドを削除・追加できるのはとても便利である。人間の画像認識能力はコンピュータの処理能力をしばしば上回るので、選択肢が増えたのは大いに歓迎されるだろう。

(つづく)

文 献

- (1) F. Izumi and K. Momma: Solid State Phenom., **130**(2007), 15–20.
- (2) 泉 富士夫: 粉末X線解析の実際, 第2版, 朝倉書店, (2009), 7章.
- (3) K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr., **44**(2011), 1272–1276.
- (4) P. K. Janert: Gnuplot in Action, 2nd ed., Manning Publ., Shelter Island, (2016).
- (5) F. Izumi and K. Momma: IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., **18**(2011), 022001.
- (6) K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik and F. Izumi: Powder Diffr., **28**(2013), 184–193.
- (7) T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal: Mater. Sci. Forum, **378–381**(2001), 118–123.
- (8) L. Palatinus and G. Chapuis: J. Appl. Crystallogr., **40**(2007), 786–790.
- (9) L. Palatinus, S. J. Prathapa and S. van Smaalen: J. Appl. Crystallogr., **45**(2012), 575–580.
- (10) W. I. F. David: J. Appl. Crystallogr., **20**(1987), 316–319.