

RIETAN-FP・VENUSシステムと 外部プログラムによる粉末構造解析

—3. 構造モデルの導出と電子・散乱長密度の三次元可視化—

泉 富士夫*

3・1 RIETAN-FP の出力ファイルを介した連携解析

RIETAN-FP をパターンフィッティングのエンジンとして利用し、各種プログラムとの連携を通じて様々な結晶解析に適用すれば、その存在意義が一段と高まる。RIETAN-FP は4つのアプリケーション、

1. MEP 法プログラム ALBA⁽¹⁾,
2. 未知構造解析統合システム EXPO⁽²⁾,
3. チャージフリッピング・プログラム superflip,
4. MEM プログラム Dysnomia

による結晶解析用の入力ファイルを出力するだけでなく、EXPO と Dysnomia の出力ファイルを読み込める。

ALBA と Dysnomia が VENUS システムに属するのに対し、EXPO と superflip はサードパーティー製プログラムである。EXPO はアカデミックユーザーに無償提供され、superflip はフリーソフトウェアとして公開されている。これらのソフトウェアとの連携を通じ、パターン分解後に未知構造モデルの構築(1~3)、リートベルト解析後に MPF による電子・干渉性散乱長密度の決定(4)へと移行しうる。ただし3・2(1)で述べるように、MEP 法は構造モデル構築の前処理とみなすのが妥当である。

上記4つのプログラム用入力ファイルを作成するには、RIETAN-FP用入力ファイル hoge.ins 中で整数変数のフラッグ MEP, NEXP, NCF, NMEM を1にセットすればよい。フラッグ、出力ファイル(“Output”の後)、外部プログラム

(“for”の後)は次のように対応している。

MEP=1: Output hoge.alb for ALBA.

NEXP=1: Output hoge.exp for EXPO.

NCF=1: Output hoge.inflip for superflip.

NMEM=1: Output hoge.prf and hoge.fos for Dysnomia.

以下、構造モデル構築用アプリケーション ALBA, EXPO, superflip との連携について3・2に、次に Dysnomia を使う MPF 解析について3・3に記す。

3・2 構造モデル構築用アプリケーションとの連携

(1) ALBA

MEM は多種多様な物理量に適応できるが、パターン関数

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)]$$

を対象とする場合、最大エントロピー・パターン(MEP)法と呼ぶ。ここで u, v, w は座標、 hkl は回折指数、 V は単位胞の体積である。構造因子 F は複素数であり、

$$F = |F| \exp(i\varphi)$$

と表せる。位相 φ は F が実軸となす偏角である。未知構造解析は位相問題を解決し、各反射の φ を求めることに他ならない。パターン関数は実測値 $|F_0|$ さえあれば計算でき、 φ が不要なため、未知構造物質の粉末回折データに適用できるという利点をもつ。

3・1で述べたように、hoge.ins 中で“MEP=1”と設定し

* 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 —3. Derivation of Structural Models and Three-Dimensional Visualization of Electron and Scattering-Length Densities—; Fujio Izumi (Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: powder diffraction, ab initio structural analysis, maximum entropy method, MEM-based pattern fitting, electron densities

2017年5月29日[doi:10.2320/materia.56.503]

て RIETAN マクロを実行すれば、パターン分解後に MEP 法により重畳反射の積分強度を改善できる。実際には hoge.alb を ALBA が読み込んで MEP 法で解析する。しかしバッチファイル RIETAN-FP.bat (Windows)あるいはシェルスクリプト rietan.command (macOS)中で grep, sed, tail, bc, cut などの UNIX コマンドを駆使することにより、あたかも RIETAN-FP のみでパターン分解と MEP 解析を連続実行するかのように見せかけている。すなわち RIETAN-FP の出力 hoge.lst と ALBA の出力 hoge.out を再編成し、RIETAN-FP と ALBA を実行する際の経過時間を記録した後、hoge.lst に上書きする。その結果、RIETAN-FP.bat と rietan.command はパターン分解+MEP 解析用ラッパー(wrapper)として機能する。

ここで、ALBA は MEP 法で改善した積分強度 $|F|^2$ を直接出力できる唯一の無料プログラムだということを強調しておきたい。MEP 解析は重畳反射における $|F|^2$ の改善を通じ、直接法やチャージフリッピングによる構造モデルの構築を成功に導く潜在力を秘めている。

(2) EXPO

hoge.exp では、RIETAN-FP によるパターン分解の結果を出力した hoge.ffe (MEP=0)または hoge.mep (MEP=1) のファイル名が REF2 の後ろに記録される。EXPO による Le Bail 解析では、REF2 の前に注釈マーク “>” を付けるとともに Le Bail 解析関連行の冒頭の “>” を削除する。さらに、回折強度データファイル hoge.int は EXPO 互換フォーマットで記録しなければならない。

EXPO で hoge.exp を入力した後は、ツールバー右の Next ボタンをクリックし続けるだけで一連の処理が進行していく。パターン分解で求めた $|F|^2$ から直接法で位相セット、ひいては構造モデルを決定すると、信頼度の指標 R_F の小さい順に構造モデルが Explore trials ウィンドウ内に列挙され、マウス・クリックで選択したモデルの結晶構造が

JAV(Just Another Viewer)によってグラフィック表示される。JAV はモデルの可否を一目で教えてくれることもあり、使い勝手が良い。有機分子の場合、Tools メニューで「Add Hydrogen > Automatic」を選ぶことにより水素原子を自動付加できる。

直接法は非対称単位内の原子が比較的少ない単純な構造を解くのに適している。EXPO で部分構造が得られたならば、それをフィードバックしたパターン分解も可能である。hoge.ins 中で “NMODE=5” に設定すればよい。重畳反射の初期積分強度が改善されるため、正しい解に到達する可能性が増す。

(3) Superflip

Superflip はチャージフリッピング専用プログラムである。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。

hoge.inflip の末尾(fbegin と endf で囲まれたブロック)には観測反射の回折指数 hkl , 半値全幅 H , 観測積分強度 $|F_o|^2$ が記録される。行頭の注釈マーク “#” を除去・付加するとともに、個々のチャージフリッピング計算に適した設定に試行錯誤で変更した後、superflip を実行する。

チャージフリッピングのプロセスを図3.1に示す。まず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(単位胞中の総 voxel 数: N)のうち閾値 δ より低い値の符号を反転する。得られた電子密度セットからフーリエ変換により φ を更新する。その際、強度の弱い反射については φ 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。収束するか、または指定したサイクル数に達するまで、上記のプロセスを繰り返す。チャージフリッピングは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。van der

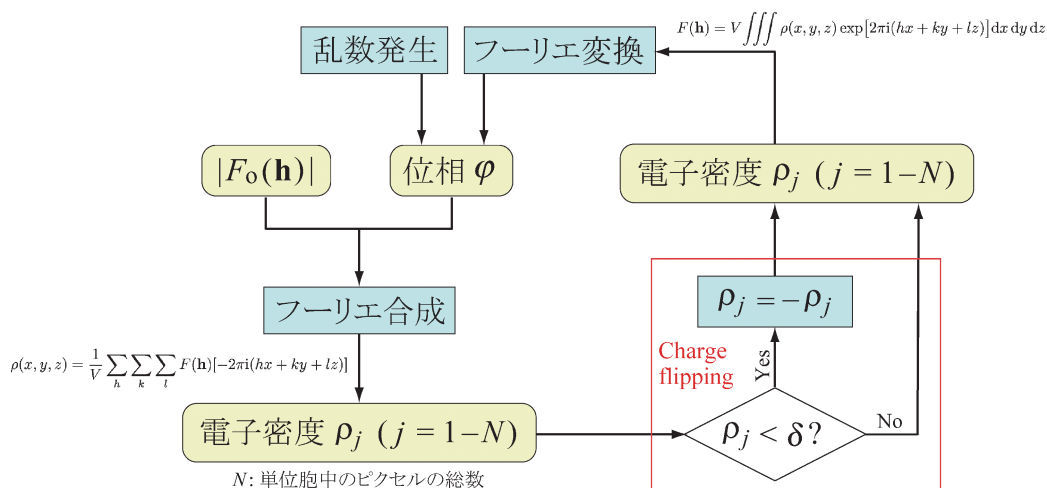


図3.1 チャージフリッピングのフローチャート。 \mathbf{h} : 回折指数 hkl 。構造因子のフーリエ合成が電子密度、電子密度のフーリエ変換が構造因子に相当する。(オンラインカラー)

Lee⁽³⁾は直接法とチャージフリッピングには、位相問題を解決し構造モデルを導出する能力に有意な差がないと指摘した。

チャージフリッピングによる構造モデル構築では、ヒストグラム・マッチング⁽⁴⁾の導入がしばしば必要となる。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使われる。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(または理想的な構造)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。この手続きは初期位相をしばしば改善させる。粉末回折データを用いたチャージフリッピングにヒストグラム・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。

フッ素アパタイトの粉末 X 線回折データを superflip で解析する場合、サイクル数や位相発生回数さえ適正ならば、MEP 法で重畳反射の $|F|^2$ を改良すると、常に正しい解に到達する。チャージフリッピング終了後に VESTA で描いた最終電子密度の等値曲面を図3.2に示す。引き続き EDMA マクロにより電子密度のピーク位置に原子を割り当ててから CIF を出力する。VESTA が当該 CIF を自動的に開くため、ただちに構造モデルの検証に移行しうる。

3.3 MPF 解析による電子・散乱長密度分布の可視化

3.3.1 リートベルト法の限界の克服

リートベルト法⁽⁵⁾は原子炉を利用する角度分散型中性子回折のために考案されて以来、X 線・放射光・飛行時間(time-of-flight)中性子回折にまで適用範囲が拡大され、広く普及している。しかしその間、本質的な進化を遂げたとは言いがたく、今や非線形最小二乗法に基づく古典的構造精密化法の感が強い。分率座標、原子変位パラメーター、占有率などの構造パラメーターでは表現し切れない不規則構造、非局在化電子の密度分布、非調和熱振動などを粉末回折データから解析

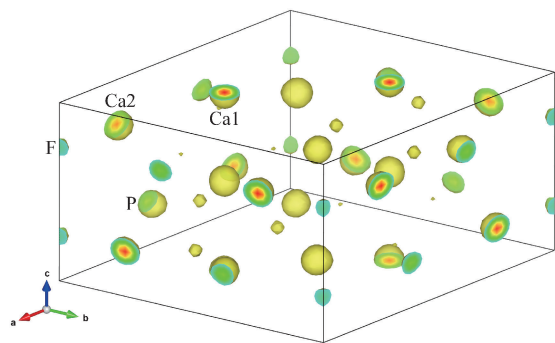


図3.2 粉末 X 線回折データのチャージフリッピング解析で決定したフッ素アパタイト中の電子密度分布。等電子密度レベル： 12 \AA^{-3} 。実在しない原子のピークがかすかに見える。(オンラインカラー)

できる先進的手法の出現が切望されていた。とくにイオン伝導体のリートベルト解析で採用する分割原子モデルは恣意的な構造精密化に堕する可能性があった。

我々は粉末回折による構造精密化の新方法論 MPF のアルゴリズムを RIETAN-2000 に導入するとともに、独自の MEM 解析プログラム PRIMA を開発することにより MPF の実用化と普及を図った⁽⁶⁾⁽⁷⁾。今では RIETAN-2000 は RIETAN-FP に、PRIMA は Dysnomia に世代交代しており、MPF の利用価値が一層高まっている。無償配付している Dysnomia が MEM の厳密解を比較的少ないメモリーで高速に求める limited-memory BFGS アルゴリズムを実装していることを誇りに思う。

3.3.2 MPFのアルゴリズム

MPF では、MEM 解析と全パターンフィッティング(whole-pattern fitting: w.p.f.)で求めた構造因子 F の相互供給を通じて結晶構造を最適化する(図3.3左)。

まずリートベルト解析後に見積もった観測構造因子 F_o (Rietveld) の MEM 解析で求めた電子・散乱長密度をフーリエ変換し、改善された構造因子 F (MEM) を計算する。VESTA で可視化した密度分布イメージが構造モデルの不十分な点を示唆しているようだったら、リートベルト解析用の構造モデルを一部変更してからリートベルト法と MEM で再解析する。以後、非の打ち所のない構造モデルに到達するまでリートベルト・MEM 解析を繰り返す。

この手法は MEM/リートベルト法(図3.3, 上の破線内)と呼ばれ、粉末回折パターンにおける隣接反射の重なり合いのために、リートベルト解析で採用した構造モデル寄りのバイアスが多少かかった電子・散乱長密度を与える。とは言い、MEM/リートベルト法は密度分布のおおまかな可視化にはそれなりに役立つ。ペロブスカイト太陽電池材料 (CH_3NH_3) PbI_3 において I^- イオンが格子間サイトを経由して移動する様が MEM/リートベルト法によって解明されたのが、その好例である⁽⁸⁾。

次に、構造因子を F (MEM) に固定し、全回折パターンを

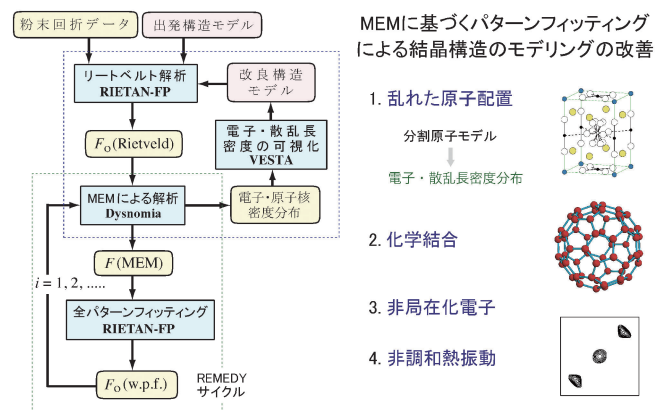


図3.3 MPF 解析のフローチャート(左)と典型的応用例(右)。(オンラインカラー)

対象として結晶構造と無関係なパラメーター、すなわち尺度因子、プロファイル・パラメーター、格子定数、バックグラウンド・パラメーターなどをリートベルト法で精密化する。その過程でMEM解析によって得た二次構造情報が粉末回折データの解析にフィードバックされる。w.p.f.終了後に、各ステップにおける観測ブラッグ反射強度を最新の F (MEM)に基づいて再分配することにより F_0 (w.p.f.)を計算する。引き続き F_0 (w.p.f.)をMEMで再解析し、 F (MEM)を求める。図3.3下の破線内に示すように、以後w.p.f.後の R_{wp} がもはや減少しなくなるまでw.p.f.とMEM解析を交互に繰り返す(REMEDY サイクル)。

REMEDY サイクルでは、通常、MPF で得た解析結果を精査して $|F_0|$ の誤差 $\sigma(|F_0|)$ を調節する。MEMでは観測・計算構造因子の差が能う限り $\sigma(|F_0|)$ の範囲に収まるような密度分布を求めるため、 $\sigma(|F_0|)$ の値が大なり小なり解析結果に影響する。尺度因子 s の誤差を無視すれば、誤差の伝播則に基づき $\sigma(|F_0|)$ は

$$\sigma(|F_0|) = \frac{|F_0|}{2} \sqrt{\frac{1}{EI_0}}$$

と表せる⁹⁾。ここで E は誤差調整因子、 I_0 は観測積分強度を示す。hoge.lst中のE(SCIO)が E の標準値に相当する。

信頼度の指標は第1サイクルでとりわけ顕著に低下するが、積分強度から算出する R_B と R_F がとくに激減し、第2サイクル以降も減少し続ける。密度分布に及ぼす構造モデルの影響はREMEDYサイクルが進むにつれ、急激に薄れていく。その過程で密度分布が感知できる程度に変化するの言うまでもない。MEMで得た構造情報を取り込んだw.p.f.を反復すれば、重畳反射における観測回折強度の分配はもとより、結晶構造と無関係な尺度因子やプロファイル・パラメーターなども改善される。

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w.p.f.で精密化するところにある。w.p.f.への F (MEM)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。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線回折データから化学結合を視覚化するのによってつけである(図3.3右)。

3・3・3 MPF解析の自動化

REMEDYサイクルには煩雑なファイル処理と反復計算が必要不可欠である。そこで、hoge.prf中で指定した通りに E を変えながら複数組のMPF解析を自動的に実行するための

シェルスクリプトMPF_multi.commandを作成した。 E を順次5500, 5700, 5900と変えて $\sigma(|F_0|)$ を調節する場合の手順が図3.4である。前述のように、DysnomiaによるMEM解析とRIETAN-FPによるw.p.f.を繰り返すことにより、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最小化する。MPF_multi.commandがUNIXベースのmacOSだけでなくWindows上でも動くことは特筆に値する。

hoge.prfとhoge.fosのペアはMPF_multi.commandの入力ファイルとなる。言い換えればRIETAN-FP・VENUS支援環境用マクロ以外で処理されるファイルである点が3・2で述べた三つのプログラムの入力ファイルと異なる。

hoge.insで“NMEM=1”に設定すると、利便性の向上と省力化を図るためにDysnomia用入力ファイルhoge.prfに加えMPF_multi.commandもカレントフォルダーに自動生成する。そしてMPF_multi.commandのアイコンをダブルクリックするだけでMPF解析が始まる。支援環境外で解析するのは、計算中にエディターを使おうとするとマクロを停止せざるを得なくなるためである。

なおhoge.prfがカレントフォルダーに存在する場合、RIETAN-FPはhoge.prfを上書きしないという仕様になっている。既存のhoge.prfを使い続けたいというケースが多いことを考慮したためである。hoge.prfを更新したいときは、RIETAN-FP実行前にhoge.prfを削除しなければならない。

MPF解析終了後に、そのログファイルhoge.logがカレントフォルダーに生成するため、それをエディターで閲覧するだけで、複数のREMEDYサイクルにおける信頼度指標の変化が見渡せる。また、異なる E 値に対応するフォルダーの下に各サイクルのサブフォルダーが生成し、そこに当該サイクルにおけるMEM解析とw.p.f.の入出力ファイルが格納される。密度分布のvoxelデータはバイナリーファイルhoge.pgridに保存され、VESTAで可視化できる。

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では、実質的に単位胞中の電子密度で結晶構造を表現するMPF解析による信頼度指標の改善が著しく、電子密度分布

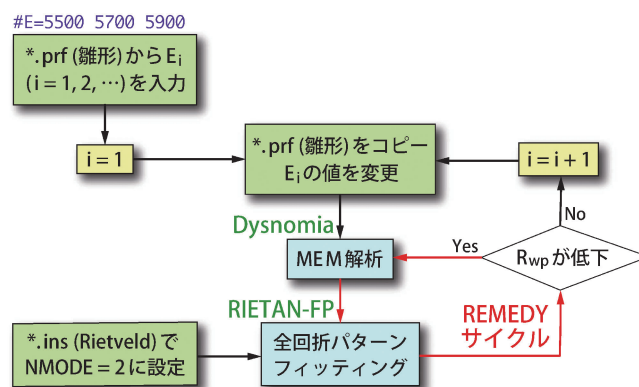


図3.4 シェルスクリプトMPF_multi.commandを用いるMPF解析のフローチャート。(オンラインカラー)

[†] 厳密には「誤差」は「不確かさ」とすべきである。

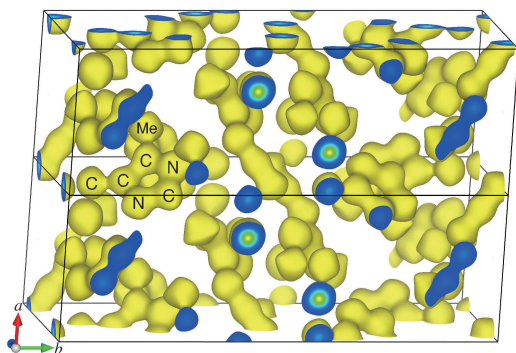


図3.5 放射光粉末 X 線回折データの MPF 解析で決定した cimetidine の電子密度分布. 等電子密度レベル: 1.11 \AA^{-3} . a 軸に沿って単斜単位胞を二つ積み重ねて表示している. (オンラインカラー)

イメージの見栄えも良くなる. Cimetidine のシンクロトロン X 線回折データを MPF で解析して得られた等電子密度曲面を図3.5に示す. 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 と C-N 結合が視覚化されており, H 原子に由来する「出っ張り」が C 原子の曲面に現れているのは感動的である. この等値曲面レベルではゴーストピークは見当たらない.

3・4 粉末構造解析の教材を目指して

紙面の限られた本講座に加え書籍⁽¹⁰⁾, レビュー(Web ページ⁽¹¹⁾)に列挙), マニュアルなども読み, いくら講演や講義を聴講したところで, 高度な解析技術がおのずと身に付くわけではない. 粉末回折に限った話でないが, 活字や一方通行の講義を通じて学んだ知識はなかなか血肉と化さないのである.

筆者は人材育成事業の短期講習や自主開催している無料講習会では, 講義よりはむしろ PC を使う実習を重視している. 実習の目的が座学の補完なのは言うまでもない. RIETAN-FP・VENUS システムと外部プログラムを自らインストールした後, それらを順次実行していき, 実戦経験を積むことにより粉末構造解析についての土地勘を養う.

ハンズオンで使用するプログラムはかなり多く, しかも目まぐるしく変わるため, 必要に応じてメモをとるのも煩わしい. そこで実習の円滑な進行を図るとともに, その内容に遺漏がないように Windows・macOS 上での操作手順を100ページ超にわたり懇切丁寧に記述したチュートリアルをインストーラーに同梱している. 後日, 印刷したチュートリアルを眺めながら, 復習するのもすこぶる役立つ.

チュートリアル中には近年筆者が書きためてきたブログ・エントリーや Evernote の公開ノートへのリンクが多数張られているため, 貴重な付加的情報も得られる. この文書の入手だけでも収穫が大きいため, 実習付き講習会への参加を強く勧めたい. 要請さえあれば, 喜んで大学などに無料講習会を出前する用意がある.

多種多様なプログラムからなるインストーラー, 計700ページになんなんとする RIETAN-FP・VENUS システムのマニュアル, チュートリアルが渾然一体となった巨大コンテンツを通じて多くの方々が粉末構造解析に関する知識と経験を深め, 種々の材料に応用し, 有用な成果を得たならば, これに過ぎる喜びはない. 本入門講座はその当該コンテンツの一部として, 単なる連載記事を超越した存在となることを願いつつ執筆したことを最後に申し添えておく. (完)

文 献

- (1) 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, (2006), 4章.
- (2) A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero and A. Falcicchio: *J. Appl. Crystallogr.*, **46** (2013), 1231-1235.
- (3) A. van der Lee: *J. Appl. Crystallogr.*, **46** (2013), 1306-1315.
- (4) C. Baerlocher, L. B. McCusker and L. Palatinus: *Z. Kristallogr.*, **222** (2007), 47-53.
- (5) H. M. Rietveld: *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969), 65-71.
- (6) F. Izumi: *Solid State Ionics*, **172** (2004), 1-6.
- (7) F. Izumi: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111** (2003), 617-623.
- (8) J. L. Minns, P. Zajdel, D. Chernyshov, W. van Beek and M. A. Green: *Nat. Commun.*, **8** (2017), No. 15152.
- (9) 泉 富士夫: *RADIOISOTOPES*, **59** (2010), 191-200.
- (10) 中井 泉, 泉 富士夫編著: 粉末 X 線解析の実際, 第2版, 朝倉書店, (2009).
- (11) <http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html>