鉱物科学における三次元可視化システム VESTA の応用

Applications of the three-dimensional visualization system VESTA in mineralogical sciences

門馬 綱一 (Koichi MOMMA)*

泉 富士夫 (Fujio IZUMI)*

VESTA is a three-dimensional visualization system for both structural models and volumetric data such as electron and nuclear densities, Patterson functions, electrostatic potentials, and wave functions. VESTA represents crystal structures by ball-and-stick, space-filling, polyhedral, wireframe, stick, dot-surface, and thermal-ellipsoid models. A variety of crystal-chemical information is extractable from fractional coordinates, occupancies, and oxidation states of sites. Volumetric data are displayed as isosurfaces, bird's-eye views, and two-dimensional maps. Isosurfaces can be colored according to other physical quantities such as electrostatic potentials. Translucent isosurfaces and/or slices can be overlapped with a structural model. Collaboration with external programs enables the user to standardize crystal data, simulate X-ray and neutron powder diffraction patterns, and calculate site potentials and Madelung energies. Electron densities determined experimentally are convertible into their Laplacians and electronic-energy densities.

Keywords: 3D visualization, Crystal-structure analysis, Electron density, Powder diffraction

I. はじめに

近年、最大エントロピー法(Maximum Entropy Method: MEM; Collins, 1982), MEMに基づくパターンフィッティング(MEM based Pattern Fitting: MPF; Izumi, 2004), charge flipping法(Oszlányi and Sütő, 2004, 2005, 2006)など、電子密度や干渉性散乱長 b_c の密度(以後、核密度と呼ぶ)の空間分布を通じて結晶構造を解析する手法が広く利用されるようになって来た。これらの方法による解析過程で得た電子・核密度データを精査するには、三次元(3D)可視化プログラムが必需品となる。情報量が少ない二次元マップに頼っているのは、複雑な空間分布を理解し難いためである。しかし、構造モデルと電子・核密度データを同時に扱え、かつ無機・金属化合物に適した無料ソフトウェアは、未だにほとんど出現していない。

このような状況を打開するため、著者らはここ数年、既存の結晶模型作画プログラム VICS とボリュウムデータ(volumetric data)可視化プログラム VEND(泉, 2005; Izumi and Dilanian, 2005)を統合するとともに、Graphical User Interface (GUI)を全面改裝した 3D 可視化システム

VESTA (Momma and Izumi, 2008)の開発に傾注してきた。VESTA は、結晶構造モデル、電子・核密度、Patterson 関数、静電ポテンシャル、波動関数などを統一的に可視化し、原子配置と種々の物理量の空間分布を三次元的に理解するためのソフトウェア・パッケージである。また、グラフィック表示だけに留まることなく、結晶化学的情報の出力を充実させた他、数種の結晶学関連ユーティリティーも追加し、鉱物学、結晶学、材料科学などの研究に多面的に使える高度なツールへと発展させた。

もちろん、VESTA は鉱物に関する研究に直接役立つ。操作が直感的で視覚に強く訴えるので、教育にも大いに貢献しうる。以下、VESTA の主要機能を概説し、鉱物科学における VESTA の積極的な活用を呼びかけることにしたい。

II. VESTA の概要

VESTA は Windows, Mac OS X, Linux 上で動く。オブジェクト指向プログラミングの方針を貫くため、その本体は C++ で書かれており、3D グラフィックには OpenGL を活用している。wxWidgets ツールキットにより再構築した

doi: 10.2465/gkk.100216

(平成 22 年 2 月 16 日受付, 平成 22 年 4 月 16 日受理)

* 物質・材料研究機構量子ビームセンター, 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

* Quantum Beam Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

E-mail: MOMMA.Koichi@nims.go.jp

メニュー、ダイアログボックス、ウィンドウなどは各 OS に固有の外観を備えており、違和感のない、ユーザーフレンドリーな GUI を提供する。タブ付きのマルチウィンドウを用い、少ないリソースで複数のデータを同時に開ける。

VESTA は Crystallographic Information File (CIF), Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD), Crystallographic Database for Minerals (MINCRYST) を含む 25 種類もの結晶データファイルを読み込める。構造モデルは、球棒、空間充填、配位多面体、ワイヤフレーム、スティック、熱振動楕円体として描画される。これらのうち、球棒模型、配位多面体、熱振動楕円体は鉱物の構造をイメージ化するのに特に適している (Fig. 1)。複数種類の原子が同一サイトを占有している場合、VESTA では占有率を反映した円グラフとしてサイトを描くため、直感的に占有率を認識できる (Fig. 2)。最近、VESTA により鉱物の構造を配位多面体で表現している論文がとくに増えてきた。白榴石型構造をもつ $\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造の再解析 (Bell *et al.*, 2010) がその一例である。

電子・原子核密度などのボリュームデータについては、14 種類の形式に対応しており、等値曲面 (isosurface) として描画する。等値曲面を構造モデルと組み合わせたり、任意の面での二次元スライスを追加したりすることも可能である。二次元表示ウィンドウでは、等高線入りの平面図や鳥瞰図、一方向へのボリュームデータの投影図などを描ける。原子の磁気モーメントや変位を矢印で表す機能もある。

III. 結晶化学的情報の出力

VESTA の出力する結晶化学的情報は多岐に渡っている。グラフィック・ウィンドウ内で原子を選択することにより、サイト名、元素名、分率座標、占有率、サイトの多重度とワイコフ記号、サイト対称性、並進・対称操作が表示される。結合や複数原子を選択すれば、原子間距離、結合角、二面角が求まる。格子定数と分率座標の標準偏差が入力されている場合、それらの標準偏差の近似値が幾何学的パラメータに付け加えられる。

配位多面体に対しては、それを構成する個々の原子と結合に関する情報に加え、

- (1) 配位多面体の体積、
- (2) Baur の歪み指標 (Baur, 1974),
- (3) 二次結合伸長 (Robinson *et al.*, 1971),
- (4) 結合角の分散 (Robinson *et al.*, 1971),
- (5) 有効配位数 (Hoppe, 1979; Hoppe *et al.*, 1989),
- (6) 電荷分布 (Hoppe *et al.*, 1989; Nespolo *et al.*, 1999),
- (7) bond valence sum (BVS) (Brown and Altermatt, 1985),
- (8) BVS から予測される結合距離

が出力される。

電荷分布や BVS の計算では、化学結合に関与する原子

Fig. 1. Crystal structure of henmilite (Nakai *et al.*, 1981) depicted as a polyhedral model with thermal-displacement ellipsoids at a probability level of 95%.

Fig. 2. Crystal structure of Watatsumiite (Matsubara *et al.*, 2003) depicted as a polyhedral model. Partially occupied sites are represented as 3D circle graphs.

しか処理しないので、あらかじめ全ての結合を Bonds ダイアログで定義しておく必要がある。また、各サイトの電荷 (酸化状態) は Structure ダイアログで入力する。

IV. 電荷分布法 (Charge-distribution method)

電荷分布法では、BVS 法と同様、結合距離から各サイトの電荷を計算する。ただし、BVS 法のように酸化状態や陰イオンの種類に固有な bond valence parameter を必要とせず、有効配位数を計算に取り入れることで、配位多面体の歪みを考慮する。結合距離の予測には使えないが、構造解析結果の妥当性の検証に適している。

配位多面体の中心原子 X が電荷 q_X をもつとき、 i 番目の配位原子が周囲の反対電荷の化学種から受け取る電荷 Δq_i は、

$$\Delta q_i = w_i q_X / \text{ECoN}_X \quad (1)$$

と定義される。ここで ECoN は有効配位数 (Effective Coordination Number), w は bond weight であり, 結合距離を l (av: 平均, min: 最小) とすれば, それぞれ

$$\text{ECoN} = \sum_k w_k = \sum_k \exp [1 - (l_k / l_{\text{av}})^6] \quad (2)$$

$$l_{\text{av}} = \sum_k l_k \exp [1 - (l_k / l_{\text{min}})^6] / \sum_k \exp [1 - (l_k / l_{\text{min}})^6] \quad (3)$$

と定義される。陰イオンの全電荷 Q_A は周囲の全陽イオンから受け取る電荷 $-\Delta q_i$ の和に等しい。原子 A の理想電荷を q_A とすれば, 陽イオンの電荷 Q_X は

$$Q_X = \left[\sum_k w_k (q_A / Q_A)_k / \text{ECoN}_X \right] q_X \quad (4)$$

により求まる。すなわち, 陰イオンと陽イオンの電荷は, それぞれ q_X と q_A / Q_A を w に基づいて分配することにより計算する。電荷の分配において配位多面体の歪みを考慮するため, q_X / Q_X は常に 1 に近い値をとることが期待できる。もし q_X / Q_X が 1 から大きく逸脱したならば, 構造モデルの妥当性を慎重に検証すべきである (Nespolo *et al.*, 2000a, 2000b)。

オリビン型構造の結晶 3 種類について, BVS と電荷分布を計算した結果を Table 1 にまとめた。配位多面体の歪みの程度を示す指標として, 有効配位数と Baur の歪み指標も与えた。

電荷分布法の場合, 陽イオンの電荷が形式電荷と良く一致するのにに対し, BVS 法では配位多面体の歪みが増すにつれて, 形式電荷との差が増える傾向がある。また q_A / Q_A の値は, 結合に寄与する電荷の大小 (over- or under-bonding effect) を BVS 法よりも正確に反映する (Ferraris, 2002)。こうした特色をもつ電荷分布法は, 特定サイトの電荷の見積もりや水酸基の位置の検討にも有効である。

q_X / Q_X が 1 から逸脱する理由としては, (a) 空孔の存在や原子の不規則分布を見落としている, (b) 酸化数の割り当てを誤る, (c) 配位多面体の歪が非常に大きい, (d) 構造中に同種の原子同士の結合やポリイオンが存在する, などが挙げられる。また水素結合が存在する場合も, 電荷分布法を適用できない。式 (2) は結合距離が大きくなるにつれて結合が弱まることを表しており, 結合距離の 6 乗という急激な減衰項を含んでいるものの, 水素結合のドナー・アクセプター間では, より長距離まで相互作用が及ぶためである。ただし, 水酸基が孤立しているか, 水素結合が微弱な場合には, 水素を単純に無視し, 酸素の酸化数を -1 と近似しても差し支えなからう。

サイト占有率が 1 未満のサイトや混合電荷サイトの理想

Table 1. Charge distribution and bond valence sums for forsterite, monticellite, and synthetic Ca-olivine

Forsterite	S	Q	ECoN	CN	D
Mg1	2.04	1.98	5.9660	6	0.0116
Mg2	1.87	2.02	5.7221	6	0.0332
Si	4.08	4.00	3.9906	4	0.0060
O1	-2.04	-2.04	—	—	—
O2	-2.08	-2.07	—	—	—
O3	-1.93	-1.95	—	—	—
Monticellite					
Mg1	1.85	2.01	5.8304	6	0.0281
Ca2	2.04	1.98	5.7741	6	0.0242
Si	4.19	4.01	3.9258	4	0.0156
O1	-1.92	-1.94	—	—	—
O2	-2.01	-1.98	—	—	—
O3	-2.07	-2.04	—	—	—
Ca-olivine					
Ca1	2.14	2.01	5.9333	6	0.0155
Ca2	1.83	2.00	5.9022	6	0.0156
Si	4.29	3.99	3.9169	4	0.0207
O1	-2.11	-2.05	—	—	—
O2	-2.10	-1.92	—	—	—
O3	-2.03	-2.01	—	—	—

S , bond valence sum; Q , charge distribution; ECoN, effective coordination number; CN, coordination number; D , distortion index defined by Baur (1974). Structure parameters for forsterite, monticellite, and Ca-olivine were taken from Hazen (1976), Sharp *et al.* (1987), and Gobechiya *et al.* (2008), respectively.

電荷, q_X や q_A については, 各イオンの酸化数と占有率の積を, 同一サイトを占める全てのイオンについて足し合わせた値として定義する。VESTA では, 占有率が与えられていればこの処理も自動で行われ, 占有率を考慮して電荷分布が計算される。同一サイトを占めるイオンが複数ある場合は, それら全てについて, Structure ダイアログから占有率と酸化数を入力しておく。

電荷分布法では, 陽イオンあるいは陰イオンのサイトがただ一つの結晶において常に $q_X / Q_X = 1$ が成り立つことに留意して頂きたい。Nespolo *et al.* (2001) は水素結合や著しく歪んだ配位多面体などを含む結晶に対しても電荷分布法を適用可能にする方法を提案した。その手法の VESTA への導入が今後の課題として残っている。

V. 結晶格子と空間群の変換

VESTA を使えば, 結晶軸と空間群を手軽に変換できる。原点の移動, 軸の入れ替え, 格子定数の変更などは 4 行 4 列の変換行列を指定することにより実行する。変換行列の行列式が 1 より大きい場合は, 新たな単位胞中に含まれるサイトを自動的に探し出し, 超構造を作成する。対称性を $P1$ にまで下げ, 単位胞中のすべての原子位置を独立サイトとして生成したり, より対称性の高い空間群に変更する際, 重複するサイトを削除したりすることもできる。これらの機能は, 超群 (supergroup)–部分群 (subgroup) 間

の変換や双晶接合面の構造モデル構築 (Momma *et al.*, 2009)などに使える。

例えば超群への変換では、Structure ダイアログの Option ボタンをクリックして Additional Lattice Settings ダイアログを開き、変換行列を入力して、格子の向きとサイズ、原点を変換する。この変換行列が単位行列でない場合には、Structure ダイアログ中の “Update structural parameters” のチェックを外してから、Additional Lattice Settings ダイアログを再度開き、変換行列を単位行列に戻す。そして、新たな空間群を入力してから “Remove duplicate atoms” ボタンをクリックし、重複する原子を削除する。このとき、隣接原子を同一と見なす原子間距離の閾値を適切に設定すれば、特殊位置からわずかに変位している重複原子は一つの特異位置に統合される。部分群への変換では、Remove symmetry ボタンをクリックして対称性をいったん $P1$ まで下げてから、上記と同じ手順を取ればよい。

VI. RIETAN-FP, ORFFE, STRUCTURE TIDY との連携

VESTA では、粉末回折データの統合解析システム RIETAN-FP (Izumi and Momma, 2007) との密接な連携を図っている。RIETAN-FP の入力ファイル *.ins と出力ファイル *.lst は VESTA で直接読み込める上、テンプレート・ファイル中の結晶データの部分を置き換えた *.ins を出力できる。

RIETAN-FP の使用にあたっては、回折指数 hkl と反射の多重度 m を発生させるためのルーチン LAZY PULVERIX (Yvon *et al.*, 1977) が受け付けてくれる標準的な結晶軸設定を選ばなければならない。そこで、VESTA は *.ins を出力する際、自動的に標準的な軸設定に変換する。

ただし、この変換では分率座標までは標準化しないので、あらかじめ VESTA で結晶データを標準化しておくことを推奨する。Utilities メニューから Standardization of Crystal Data を選べば、STRUCTURE TIDY (Gelato and Parthé, 1987) が外部プログラムとして実行され、結晶データが標準化される。非対称単位に含まれる原子の数を N とすれば、STRUCTURE TIDY は標準化パラメーター

$$\Gamma = \sum_{j=1}^N (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{1/2} \quad (5)$$

を最小とする分率座標 x_j , y_j , z_j ($j=1-N$) を与える。STRUCTURE TIDY は異方性原子変位パラメーター U_{ij} あるいは β_{ij} までは変換しないが、VESTA を介して標準化すれば、座標だけでなく U_{ij} あるいは β_{ij} も変換される。

STRUCTURE TIDY を呼び出すことにより、Niggli reduced cell (Giacovazzo, 2005) も決定できる。

RIETAN-FP, ORFFE (Busing *et al.*, 1964), VESTA 間の連携によって、リートベルト解析における幾何学的パラ

メーターのチェックや抑制条件の指定が一段と楽になった。RIETAN-FP の出力する *.xyz ファイルを ORFFE で処理すると、非対称単位内の原子について原子間距離と結合角の一覧が通し番号付きで *.ffe ファイルに出力される。VESTA は、RIETAN-FP の入出力ファイル (*.ins または *.lst) を入力する際、同一フォルダー内の *.ffe を自動的に読み込む。*.ffe の内容は Geometrical Parameters ダイアログに表示されるが、そのリスト中の幾何学的パラメーターとグラフィック・ウィンドウに表示されている構造モデル中の原子・結合は双方向で対応させ得る (選択状態になる)。ORFFE は分散・共分散行列の非対角項まで使って結合距離と結合角の標準偏差を計算するが、非対角項の情報は VESTA に入力される構造データには含まれないため、ORFFE の出力を読み込むことで、より正確な標準偏差が VESTA 上で確認できるという利点もある。また、リストの左端の通し番号を *.ins 中に入力すれば、個別の結合や結合角に対して抑制条件を指定できる。

*.ins 中で二面角に対する抑制条件を指定する際には、必ず VESTA を使用しなければならない。二面角とは、4 個の原子 1, 2, 3, 4 を 1-2-3-4 というように結んだとすると、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鋭角である。VESTA のグラフィック・ウィンドウにおいて 4 原子を選択すると、各原子のサイト番号、サイト名、原子名、分率座標、対称・並進操作がテキストエリアに出力されるので、それら 4 行を *.ins 中にコピーアンドペーストし、当該二面角に対する抑制条件を指定する。

VESTA の Utilities メニューから Powder Diffraction Pattern を選択すると、RIETAN-FP により粉末回折データのシミュレーションが行える。ビームの波長、光学系に関係するデータ、プロファイル関数、 2θ 範囲などのシミュレーション条件は、テンプレートとして指定した *.ins ファイル中のデータがそのまま使われる。

VII. WinGX, Jana2006 との連携

結晶構造解析パッケージ WinGX (Farrugia, 1999) と Jana2006 (Petříček *et al.*, 2006) は、フーリエ・D 合成結果の二次元断面図を等高線でプロットする機能をもつが、VESTA を用いれば 3D 可視化が可能となる。等高線図の方がデータの精査に適していることもあるが、電子密度の複雑な空間分布を把握するには 3D グラフィックの方が圧倒的に優れている。両者を相補的に使い分けると良い。

WinGX で三次元フーリエマップを作成するには、メニューから Map→FOURIER MAP→Slant Plane を選択する。ただし VESTA 互換のファイルを出力するには、次に記すよう設定しなければならない。“3D Fourier” と “Write MarchingCubes File” にチェックを入れ、目的の Fourier coefficient を選択する。Projection では “Z axis” を選択し、Summation limits は X, Y, Z とともに $\min = 0$,

max=1 と指定する。Resolution は、各軸方向の分割数ではなく、1 ピクセルあたりのサイズを Å 単位で直接指定する。例えば X 軸方向の格子の長さ、ピクセルサイズ、ピクセル数をそれぞれ L_x , d_x , N_x とすると、 L_x/d_x の整数部分は N_x に等しい。VESTA では、 X 軸方向を N_x-1 個に均等分割したデータとしてこれを読み込むため、 d_x が L_x の整数分の一でない場合、端数の分がそのまま表示のズレにつながる。Resolution の値は小数第 4 位まで入力できるので、 N_x-1 が対称性を満足し、なおかつ L_x/d_x がほぼ整数となるよう、できるだけ正確な値を入力することが望ましい。こうして出力されたファイル*.fou は、VESTA で直接読み込める。

Jana2006 では、外部の 3D 可視化プログラムとして VESTA を登録すれば、CIF やフーリエ合成ファイルの作成から VESTA の起動、可視化までを自動化できる。登録の際には、Tools メニューで Programs を選択し、Graphic viewer と 3d visualization of maps に VESTA の絶対パスを指定する。フーリエマップを可視化する場合、Contour メニューを実行して等高線図をプロットした後、Run 3d map ボタンをクリックすればよい。VESTA が立ち上がり、球棒モデルと等電子密度曲面を重ね合わせ表示する。

VIII. MEM 解析結果の可視化

MEM は単位胞中の電子・核密度を与えるため、最小二乗法による構造パラメータの精密化では表現し切れない結合電子や可動化学種の分布、原子(団)の不規則配置、非調和熱振動などの解析に威力を発揮する。

MEM 解析結果の 3D 可視化の例として、充填スクッテルダイト(skutterudite)型化合物 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の単結晶中性子回折データを MEM で解析した結果(Kaneko *et al.*, 2009) を Figure 3 に示す。スクッテルダイトは CoAs_3 という組

成の鉱物であり、Co と As が五角十二面体のケージ状構造を形成している。充填スクッテルダイト型化合物は一般式 MT_4X_{12} (M: アルカリ土類金属, ランタノイド, アクチノイド; T: 遷移金属; X: P, As, Sb) で表され、ケージ内のサイトを占める M 原子が顕著な非調和熱振動を示すため、最近、熱電材料として注目を集めている。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ においても、等値曲面、二次元断面図から Pr 原子の熱振動の非調和性が見て取れる。

IX. Charge flipping 解析への応用

近年、新しい構造モデル構築アルゴリズムとして charge flipping 法が考案され(Oszlányi and Sütő, 2004, 2005, 2006), 様々な結晶の構造解析を成功に導いている。Charge flipping 法では MEM と同様に単位胞内の電子密度を処理するため、解析結果のチェックに 3D 可視化が欠かせない。

Charge flipping 法における位相問題解決の仕組みは比較的単純である。まず観測構造因子の絶対値 $|F_o(\mathbf{h})|$ と乱数で発生させた位相 $\phi(\mathbf{h})$ とを組み合わせ、フーリエ合成により電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を計算する ($\mathbf{h}$: 回折指数, $\mathbf{r}$: 位置ベクトル)。得られた電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ のうち、ある閾値 δ より小さいものだけ符号を反転させ、一組の電子密度 $g(\mathbf{r})$ へと更新する。次いで、 $g(\mathbf{r})$ のフーリエ変換により新しい構造因子 $G(\mathbf{h})$ を求める。以後、 $F_o(\mathbf{h})$ の位相を $G(\mathbf{h})$ の位相に置き換えて上記の計算を繰り返し、位相を漸次改善していく。

直接法では、事前に空間群を与える必要があるが、構造が解ける前の段階では、空間群を一つに絞り込めないことも多い。一方 charge flipping 法では、空間群を指定せずに済み、charge flipping の計算終了後に電子密度の対称性を調べることで、対称心の有無も含め空間群を決定でき

Fig. 3. Distribution of coherent scattering lengths, b_c , obtained for $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ at 50 K by MEM from single-crystal neutron-diffraction data. (a) Composite image of isosurfaces for b_c and a ball-and-stick model. Isosurface level: $0.2 \text{ fm } \text{\AA}^{-3}$. (b) Bird's-eye view of the (100) section at $x=1/2$.

Fig. 4. Composite image of electron-density distribution in cobaltaustinite calculated by the charge flipping method from single-crystal X-ray diffraction data and the structural model obtained with SHELXL-97. The equi-density level is $4 \text{ \AA}^{-3}$.

る (Palatinus and van der Lee, 2008)。空間群の判定機能は、charge flipping 法プログラム Superflip (Palatinus and Chapuis, 2007) に組み込まれている。

Superflip でコバルトオースティナイト [cobaltaustinite, $\text{CaCo}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$] の単結晶 X 線回折データ (Yang *et al.*, 2007) を解析した例を Figure 4 に示す。この図では、Superflip が出力するファイル *.xplor から読み込んだ電子密度の等値曲面と球棒模型とを重ね合わせ表示している。Superflip では観測強度の平均化と展開、収束後の電子密度データの平均化のために空間群情報を使えるが、この計算では電子密度の対称性から空間群を判定する機能を使用しており、電子密度は平均化していない。

コバルトオースティナイトの空間群は対称心のない $P2_12_12_1$ だが、Superflip による空間群の判定では、何度計算を繰り返しても $Pnam$ となり、一見、判定に失敗したように見えた。しかし、電子密度分布と各対称要素との一致の程度を示す尺度を個別に精査すると、 a , b , c 軸回りの各 2 回らせん対称に対しては 1~3% 程度であるのに対し、反転対称などその他の対称要素に対しては 10% 以上となることが多く、実際には対称心のない構造だと結論できる (Table 2)。Figure 4 においても、ゴーストピークは多いものの、水素原子を除く全ての原子に対応する電子密度ピークが存在することから、ほぼ正しい初期構造モデルが導けたことが分かる。

X. サイト・ポテンシャルとマーデルング・エネルギー

VESTA は、外部プログラム MADEL を呼び出すことにより、サイト・ポテンシャルとマーデルング・エネルギー

Table 2. Agreement factors of electron densities in cobaltaustinite for symmetry operations compatible with the lattice

	symmetry operation			agreement factor (%)
$2_1(1,0,0):$	$1/2+x_1$	$-x_2$	$-x_3$	1.526
$2_1(0,1,0):$	$-x_1$	$1/2+x_2$	$-x_3$	1.924
$2_1(0,0,1):$	$-x_1$	$-x_2$	$1/2+x_3$	2.753
$m(0,0,1):$	x_1	x_2	$-x_3$	11.393
$a(0,1,0):$	$1/2+x_1$	$-x_2$	x_3	12.255
$n(1,0,0):$	$-x_1$	$1/2+x_2$	$1/2+x_3$	13.166
$-1:$	$-x_1$	$-x_2$	$-x_3$	14.377
$2(1,0,0):$	x_1	$-x_2$	$-x_3$	28.803
$2(0,1,0):$	$-x_1$	x_2	$-x_3$	28.845
$m(0,1,0):$	x_1	$-x_2$	x_3	39.278
$c(1,0,0):$	$-x_1$	x_2	$1/2+x_3$	40.533
$n(0,0,1):$	$1/2+x_1$	$1/2+x_2$	$-x_3$	41.996
$m(1,0,0):$	$-x_1$	x_2	x_3	51.525
$2(0,0,1):$	$-x_1$	$-x_2$	x_3	60.791
$c(0,1,0):$	x_1	$-x_2$	$1/2+x_3$	86.885
$n(0,1,0):$	$1/2+x_1$	$-x_2$	$1/2+x_3$	87.259
$b(1,0,0):$	$-x_1$	$1/2+x_2$	x_3	87.383
$a(0,0,1):$	$1/2+x_1$	x_2	$-x_3$	106.938
$b(0,0,1):$	$-x_1$	$1/2+x_2$	$-x_3$	112.153

The agreement factor is defined in analogy with the R factor, *i.e.*, the lower the better.

をフーリエ法で計算できる。いずれも単純な静電相互作用だけを考慮した近似計算に過ぎないが、ポーリングの規則と同様に、鉱物における化学結合の考察に意外と役立つ。サイト・ポテンシャルは特定のサイトを占める化学種の推定などに、マーデルング・エネルギーは多形の相対安定度の議論などに有用である。

MADL は空孔の静電ポテンシャルを計算できる。そのためには、File メニューの下で Export Data で MADEL 用の入力ファイル *.pme を出力した後、格子間位置の座標を最終行として追加すればよい。この機能はイオンが取り込まれやすい層間、空間、トンネル内のサイトを調べる際に役立つだろう。

MADL 活用の例として、斜ヒューム石 (clinohumite) 中の OH 基の位置を調べるために、サイト・ポテンシャルを計算した結果を Table 3 に示す。この計算では、水素位置が分からない場合を想定し、まず全ての酸素の酸化数を -2 と仮定し、水素原子は無視した。単位格子内の電荷の総和が 0 にならないため、厳密な計算とは言えないが、 OH^- イオンの位置を推定するという目的には十分になっているといつてよい。計算結果はサイトごとの値のばらつきが大きい、O9 サイトのポテンシャルが他の酸素サイトに比べてはるかに小さかったので、O9 サイトの形式電荷を -1 に修正して再計算を行った。その結果、サイトごとの値のばらつきが減少し、 OH^- イオンが O9 サイトを

占めていることが確認できた。

XI. ラプラシアンと電子エネルギー密度

電子密度の勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ が 0 となる点 $\mathbf{r}_b$ における電子密度のラプラシアン $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$ は化学結合の性質を知るための尺度として使える。電子密度が $\mathbf{r}_b$ で局所的に高まっている ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) < 0$) ならば、電子は両側の原子に共有されてお

り、原子間相互作用が共有結合的だとみなせる。他方、両側の原子近くにおける電子密度の局在 ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0$) はイオン結合、van der Waals 結合、水素結合といった閉殻的な相互作用の証拠となる。

原子間における局所的な電子密度の高まりや減少は、電子エネルギー密度 $h_e(\mathbf{r})$ と関連している。 $h_e(\mathbf{r})$ は電子運動エネルギー密度 $g(\mathbf{r})$ と電子ポテンシャルエネルギー密度 $v(\mathbf{r})$ の和に等しい：

$$h_e(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Table 3. Site potentials calculated from fractional coordinates of clinohumite (Berry and James, 2001) for two different sets of formal charges

	site	set 1		set 2	
		q	ϕ	q	ϕ
Mg1	2b	2	-1.10	2	-1.65
Mg2	4e	2	-1.42	2	-1.61
Mg3	4e	2	-1.92	2	-1.68
Mg4	4e	2	-1.28	2	-1.73
Mg5	4e	2	-2.24	2	-1.62
Si1	4e	4	-2.77	4	-3.23
Si2	4e	4	-3.39	4	-3.24
O1	4e	-2	2.37	-2	1.91
O2	4e	-2	2.36	-2	1.90
O3	4e	-2	2.09	-2	1.86
O4	4e	-2	2.36	-2	1.82
O5	4e	-2	1.75	-2	1.93
O6	4e	-2	1.69	-2	1.89
O7	4e	-2	2.03	-2	1.85
O8	4e	-2	1.44	-2	1.87
O9	4e	-2	0.76	-1	0.74

q , Formal charges; ϕ , site potentials in the unit of $e/\text{\AA}$ (e , elementary electric charge).

平衡系では常に $g(\mathbf{r}) > 0$, $v(\mathbf{r}) < 0$ が成り立ち、 $\mathbf{r}_b$ においてどちらが卓越するかは結合の性質に依存するため、 $h_e(\mathbf{r})$ は化学結合について直接的な情報を提供してくれる。すなわち、 $h_e(\mathbf{r}_b) < 0$ は両原子核が電子を共有するタイプの結合、 $h_e(\mathbf{r}_b) > 0$ は閉殻タイプの相互作用を示唆する。VESTA は $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ に加え、 $h_e(\mathbf{r})$, $g(\mathbf{r})$, $v(\mathbf{r})$ の各分布も、Tsirelson (2002) の手法により電子密度から計算する機能をもつ。

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ (Kanke *et al.*, 1992) の放射光粉末回折データから MPF 法 (Izumi, 2004) によって電子密度分布を決定し、 $h_e(\mathbf{r})$ を VESTA で計算・表示したのが Figure 5 である。Figure 5a は Na と V 原子を含む (001) 面上での $h_e(\mathbf{r})$ の分布であり、Figure 5b は MPF 法で得た電子密度分布である。この図から、(001) 面に乗っている 3 本の VO 結合は共有結合性が非常に高いこと、Na と O は閉殻タイプの相互作用で結合していることが明瞭に読み取れる。このように、高精度の電子密度データから $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ や $h_e(\mathbf{r})$ を計算

Fig. 5. (a) Electron-density distribution determined for $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ by MPF (isosurface level, $1 \text{ \AA}^{-3}$). (b) Distribution of electron-energy densities, $h_e(\mathbf{r})$, on the (001) section at $z = 1/4$.

し、それらを 3D 可視化すれば、化学結合の性質を理解するための強力な援軍となる。

XII. 電子状態計算結果の可視化

フーリエ合成や MEM で求まるのは、全電子密度の空間分布だけである。一般に化学結合、物性、化学的性質などに寄与するのはフェルミレベル近傍の電子であるため、電子密度の実験値をバンド構造・分子軌道計算の結果と比較し、相補的に考察することが望ましい。VESTA は、GAMESS (Schmidt *et al.*, 1993), Gaussian (Frisch *et al.*, 2003), SCAT (Adachi *et al.*, 1978), VASP (Kresse and Furthmüller, 1996), CASTEP (Clark *et al.*, 2005), WIEN2k (Blaha *et al.*, 2001) などの主要な電子状態計算ソフトウェアに対応しており、電子密度、スピン密度、静電ポテンシャル、波動関数などを手軽に 3D 可視化するためのツールとして、大いに役立つ。

電子状態計算への応用例として、骨組織を構成するヒドロキシアパタイトにおける骨伝導の機構に関する研究を紹介しよう。骨伝導性とは、骨組織が形成される際に成長の足場として機能し、新たな骨組織と密着する性質である。ヒドロキシアパタイトは骨伝導性を持ち、骨組織では六方格子の c 軸がほぼ一方向に配向している。生体材料の中で、このような一軸配向性をもつのはヒドロキシアパタイトだけであり、超高齢化社会に向けた新規骨補填材の開発にあたっては、骨伝導メカニズムの解明が重要な課題として浮上している。

石井ら(2007)はヒドロキシアパタイトの構造からクラスターを切り出して DV- $X\alpha$ 法(Adachi *et al.*, 1978)により電子状態を計算し、 c 軸配向性のメカニズムを探究した。こうして得られた最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO)の等値曲面を Figure 6 に示す。Ca1 の波

動関数が c 軸に沿って連続的に重なりあっている様が見て取れる。一方、Ca2 の波動関数は a 軸、 c 軸のいずれの方向とも、比較的局在している。Ca1-Ca1 距離は 3.426 Å であり、単体のカルシウム(fcc 構造)における原子間距離 3.943 Å より更に短いため、Ca1 原子同士は共有結合性の強い結合を形成していると考えられる。また、クラスターモデルのサイズが小さい場合には、上記のような Ca1 同士の波動関数の重なりは現れないことから、 c 軸に沿った波動関数の異方性が現れるためには、 c 軸方向に沿って、ある程度周期構造が形成されている必要があることが判明した。これらの結果から、ヒドロキシアパタイトの骨伝導性が波動関数の一軸異方性に由来することが突き止められた。

XIII. む す び

緒言で述べた通り、VESTA の前身は、筆者の一人(泉)と Dilanian によって作成された VICS と VEND という 2 つのプログラムである(泉, 2005; Izumi and Dilanian, 2005)。既に多くの研究に活用されていた両者を上回るプログラムを新たに作成しようとする企ては無謀にも見え、当初、VESTA の開発は、泉から VICS・VEND をバトンタッチされた門馬による個人的な実験としてスタートした。それが今日の姿にまで発展を遂げたのは、多くの方々からのコメント、フィードバック、励ましのお陰である。機能面ではまだ課題も多いが、単なる可視化プログラムだけに留まらない多機能かつユニークな「商売道具」として、鉱物学の研究に活用して頂ければ幸いである。

結晶構造解析が化学組成の分析とともに、鉱物研究の出発点であるのは言うまでもない。格子・構造パラメーターの決定に加え、種々の結晶化学的パラメーターの計算、電子密度解析、さらには電子状態計算にまで踏み込めば、結

Fig. 6. (a) and (b) A cluster model of hydroxyapatite viewed along [001] and [110] directions. (c) The highest occupied molecular orbital (HOMO) in the cluster model viewed along the [110] direction.

晶構造・化学結合と物性・化学的性質との関係をより詳細に解き明かせるであろう。

残念ながら、VESTA 製作の動機でもあった幾つかの先進的機能は、未だに実現できていない。より優れた結晶学的ツールとして成熟させるため、今後も鋭意、開発を進めていく所存である。

謝 辞 Figures 3, 5, 6 の作画に用いたデータはそれぞれ、日本原子力研究開発機構の金子耕士博士、物質・材料研究機構の菅家 康博士、香川大学の石井知彦教授に提供して頂いた。Jana2006 および Superflip との連携については、それぞれ Vaclav Petříček 教授と Lukáš Palatinus 博士から有用な助言を受けた。最後に、本解説を執筆する機会を与えて頂いた島根大学の赤坂正秀教授に謝意を表したい。

引用文献

- Adachi, H., Tsukada, M. and Satoko, C. (1978): Discrete variational X cluster calculations. I. Application to metal clusters. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875–883.
- Baur, W.H. (1974): The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 1195–1215.
- Bell, A.M.T., Knight, K.L., Henderson, C.M.B. and Fitch, A.N. (2010): Revision of the structure of $\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$ leucite as orthorhombic *Pbca*. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 1195–1215.
- Berry, A.J. and James, M. (2001): Refinement of hydrogen positions in synthetic hydroxyl-clinohumite by powder neutron diffraction. *Amer. Mineral.*, **86**, 181–184.
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D. and Luitz, J. (2001): WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Technische Universität Wien, Wien.
- Brown, I.D. and Altermatt, D. (1985): Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 244–247.
- Busing, W.R., Martin, K.O. and Levy, H.A. (1964): Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., Refson, K. and Payne, M.C. (2005): First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.*, **220**, 567–570.
- Collins, D.M. (1982): Electron-density images from imperfect data by iterative entropy maximization. *Nature*, **298**, 49–51.
- Farrugia, L.J. (1999): WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 837–838.
- Ferraris, G. (2002): Mineral and inorganic crystals. In *Fundamentals of Crystallography*, 2nd ed. (Giacovazzo, C. Ed.). pp. 526–528, Oxford University Press, Oxford.
- Frisch, A.E., Frisch, M.J. and Trucks, G.W., (2003): Gaussian 03 User's Reference. Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- Gelato, L.M. and Parthé, E. (1987): STRUCTURE TIDY—a computer program to standardize crystal structure data. *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 139–143.
- Giacovazzo, C. (2002): Crystallographic computing. In *Fundamentals of Crystallography*, 2nd ed. (Giacovazzo, C. Ed.). pp. 85–87, Oxford University Press, Oxford.
- Gobechiya, E.R., Yamnova, N.A., Zadov, A.E. and Gazeev, V.M. (2008): Calcio-olivine gamma- Ca_2SiO_4 : I. Rietveld refinement of the crystal structure. *Crystallogr. Rep.*, **53**, 404–408.
- Hazen, R.M. (1976): Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. *Amer. Mineral.*, **61**, 1280–1293.
- Hoppe, R. (1979): Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Z. Kristallogr.*, **150**, 23–52.
- Hoppe, R., Voigt, S., Glaum, H., Kissel, J., Müller, H.P. and Bernet, K. (1989): A new route to charge distributions in ionic solids. *J. Less Common Met.*, **156**, 105–122.
- 石井知彦, 工藤大輔, 莫谷新吾, 田中順三, 生駒俊之, 坂根弦太, 小和田善之, 小笠原一禎 (2007): 骨伝導メカニズムの解明. DV-X α 研究協会会報, **20**, 74–78.
- Izumi, F. (2004): Beyond the ability of Rietveld analysis: MEM-based pattern fitting. *Solid State Ionics*, **172**, 1–6.
- 泉富士夫 (2005): 結晶構造と電子状態の三次元可視化システム VENUS. リガクジャーナル, **36**(1), 18–27.
- Izumi, F. and Dilanian, R.A. (2005): VENUS: a 3D visualization system for crystal structures and electron/nuclear densities. *Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsletter*, No. 32, 59–63.
- Izumi, F. and Momma, K. (2007): Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Solid State Phenom.*, **130**, 15–20.
- Kaneko, K., Metoki, N., Kimura, H., Noda, Y., Matsuda, T.D. and Kohgi, M. (2009): Visualizing rattling in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ by single crystal neutron diffraction and maximum-entropy analysis. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 74710.
- Kanke, Y., Kato, K., Muromachi, E.T. and Isobe, M. (1992): Structures of $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ and $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1376–1380.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996): Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169–11186.
- Matsubara, S., Miyawaki, R., Kurosawa, M. and Suzuki, Y. (2003): Watatsumiite, $\text{KNa}_2\text{LiMn}_2\text{V}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$, a new mineral from the Tanohata mine, Iwate Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **98**, 142–150.
- Momma, K. and Izumi, F. (2008): VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653–658.
- Momma, K., Nagase, T., Kudoh, Y. and Kuribayashi, T. (2009): Computational simulations of the structure of Japan twin boundaries in quartz. *Eur. J. Mineral.*, **21**, 373–383.
- Nakai, I., Okada, H., Masutomi, K., Koyama, E. and Nagashima, K. (1986): Henmilite, $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. II. Crystal structure. *Amer. Mineral.*, **71**, 1236–1239.
- Nespolo, M., Ferraris, G. and Ohashi, H. (1999): Charge distribution as a tool to investigate structural details: meaning and application to pyroxenes. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **55**, 902–916.
- Nespolo, M., Isobe, M., Iida, J. and Kimizuka, N. (2000a): Crystal structure and charge distribution of ErFeMnO_4 . *J. Alloys Compd.*, **313**, 59–64.
- Nespolo, M., Isobe, M., Iida, J. and Kimizuka, N. (2000b): Crystal structure and charge distribution of YbFeMnO_4 . *Acta Crystallogr., Sect. B*, **56**, 805–810.
- Nespolo, M., Ferraris, G., Ivaldi, G. and Hoppe, R. (2001): Charge distribution as a tool to investigate structural details. II. Extension to hydrogen bonds, distorted and hetero-ligand polyhedra. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **57**, 652–664.
- Oszlányi, G. and Sütő, A. (2004): *Ab initio* structure solution by charge flipping. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **60**, 134–141.
- Oszlányi, G. and Sütő, A. (2005): *Ab initio* structure solution by charge flipping. II. Use of weak reflections. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **61**, 147–152.

- Oszlányi, G. and Sütő, A. (2006): *Ab initio* neutron crystallography by the charge flipping method. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **63**, 156–163.
- Palatinus, L. and Chapuis, G. (2007): SUPERFLIP—a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 786–790.
- Palatinus, L. and van der Lee, A. (2008): Symmetry determination following structure solution in *P1*. *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 975–984.
- Petríček, V., Dusek, M. and Palatinus, L. (2006): Jana2006. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- Robinson, K., Gibbs, G.V. and Ribbe, P.H. (1971): Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, **172**, 567–570.
- Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.J., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S., Windus, T.L., Dupuis, M. and Montgomery, J.A. (1993): General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347–1363.
- Sharp, Z.D., Hazen, R.M. and Finger, L.W. (1987): High-pressure crystal chemistry of monticellite, CaMgSiO_4 . *Amer. Mineral.*, **72**, 748–755.
- Tsirelson, V.G. (2002): The mapping of electronic energy distributions using experimental electron density. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 632–639.
- Yang H., Costin, G., Keogh, J., Lu, R. and Downs, R.T. (2007): Cobaltaustinite, $\text{CaCo}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **63**, i53–i55.
- Yvon, K., Jeitschko, W. and Parthé, E. (1977): LAZY PULVERIX, a computer program, for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 73–74.