

日本セラミックス協会 関東支部

第 14 回 セラミックス基礎秋季教室(2006)

コンピュータシミュレーションと 機能セラミックス研究

<http://kanto2006.msl.titech.ac.jp/>

セラミックスの機能は、材料のもつ原子（結晶）構造と電子構造とに深い関係があり、材料の設計は、原子構造と電子構造の理解から始まるといって過言ではありません。

本教室では、比較的入手が容易で使いやすい構造解析、分子シミュレーション、第一原理計算プログラムの原理と使い方を通して、セラミックス材料の設計、開発への応用例について紹介します。

平成 18 年 10 月 3 日(火) 13:20~17:00

東京工業大学 大岡山キャンパス

南 7 号館 2 階 201 講義室

問合せ先

東京工業大学 応用セラミックス研究所 神谷利夫

東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 篠崎和夫

編集 神谷利夫 (東京工業大学)

執筆 神谷利夫 (東京工業大学)、泉富士夫 (物質・材料研究機構)、門馬綱一 (東北大学)

主催 日本セラミックス協会 関東支部

協賛 東京工業大学 材料系 21 世紀 COE プログラム

プログラム

13:20-13:40 総論：結晶シミュレーションと無機結晶データベース
～ICSD と各種プログラムへのインターフェース～

講師： 神谷利夫（東工大）

13:40-14:20 RIETAN-2000 を用いた Rietveld 法による粉末 X 線構造解析

講師： 泉富士夫（物質・材料研究機構）

14:20-15:20 分子シミュレーション

分子動力学、格子力学による構造・物性計算

講師： 神谷利夫（東工大）

15:20-15:45 休憩

15:45-16:45 第一原理計算

各種第一原理法の比較と特徴

講師： 神谷利夫（東工大）

16:45-17:00 その他（フリーディスカッションなど）

目次

はじめに：今できる「材料設計」	1
注意	1
各ソフトウェアの特徴	3
その他、役に立つリンク	6
各ソフトウェアの機能(Web あるいはマニュアルより抜粋)	7
VASP Users Manual: Introduction	7
WIEN2k FEATURES	8
About PWScf	8
CRYSTAL06 Program Features	9
Overview of GULP capabilities	11
総論：結晶シミュレーションと無機結晶データベース	
～ICSD と各種プログラムへのインターフェース～	13
材料設計	14
今回紹介するプログラムとの関係	15
結晶構造データベースでできること	16
結晶を扱うのに必要な知識	17
結晶構造を決定するのに必要なパラメータ	17
単位格子内の原子の座標：内部座標、部分座標	17
多重格子と単純格子：ブラベー格子	17
晶系	18
空間群と、空間群のヘルマン-モーガン記号	19
空間群と格子の原点	19
International Tables for Crystallography	19
可視化ソフトウェアでできること	20
VICS-II	20
VEND,VESTA	21
シミュレーション手法：古典力学と量子力学	22
ソフトウェア：特徴	22
CIF ファイルの書式	23
ファイルフォーマットの変換	24
ビューワ	26
いくつか遊んでみましょう	27
3次元データを VEND/VESTA で可視化する：原子の波動関数を描いてみよう	27
DV-X α で、仮想的な系の波動関数を計算する	28
CASTEP で、Na の仮想的な1次元結晶の電子軌道を見る(HOMO)	28
CASTEP で、Si の電子と正孔の伝導路を見る	28
CASTEP で、酸化物の価電子帯と伝導帯を見る	29

RIETAN-2000 を用いた Rietveld 法による粉末 X 線構造解析	31
RIETAN 徹底活用ガイド(1) 入出力ファイル (泉富士夫 著)	32
RIETAN 徹底活用ガイド(2) 粉末回折データから得られる情報 (泉富士夫 著)	41
RIETAN 徹底活用ガイド(3) 電子・原子核密度分布の三次元可視化 (泉富士夫 著)	48
結晶構造と電子状態の三次元可視化システム VENUS (泉富士夫 著)	57
Three-dimensional Visualization in Powder Diffraction (Proc. XX Conference on Applied Crystallography (泉富士夫、門馬綱一 著)	67
多目的パターンフィッティング・システム RIETAN-FP の新機能について 泉富士夫 著	FP-1
1. はじめに	FP-2
2. プリプロセッサ New Tink の拡張	FP-2
3. 原子散乱因子の高確度化	FP-4
4. 結晶構造データの標準化	FP-5
5. 反射の回折指数と多重度の発生	FP-7
6. 回折強度データファイル	FP-8
7. 拡張 March-Dollase 選択配向関数	FP-8
8. ORFFE との連携による結合距離・結合角に対する抑制条件付加の自動化	FP-9
9. ORFFE-VICS-II による結合・結合角・原子の三次元可視化	FP-11
10. 混合物の定量分析	FP-12
11. 出力データの追加	FP-14
12. MEM データセットファイルのフォーマット変更	FP-15
13. 実行形式ファイルの種類	FP-15
謝辞	FP-16
分子シミュレーション	
分子動力学、格子力学による構造・物性計算	73
古典的方法と第一原理計算	74
マクロ理論と物性：いかに現象を物性値に結びつけるか	75
シミュレーションの難しさ	75
分子シミュレーションの概略	76
古典的分子シミュレーションの特徴	76
分子動力学(MD)法の基礎	77
基本モデル： MD 格子	77
統計モデル	77
力学モデル	77
Coulomb 相互作用の計算	78
原子・分子間ポテンシャルの決定方法	78
代表的なポテンシャル	78
A. ハードコア (剛体) ポテンシャル	78
B. ソフトコアポテンシャル	78
C. Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル	78
D. Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャル	79
E. Kawamura の方法 (MXDOrto/MXDTricl)	79
F. 多体ポテンシャルの例： Si のポテンシャル	79
(a) Stillinger-Waber (SW) ポテンシャル	79
(b) Tersoff ポテンシャル	80
G. 金属のポテンシャル (長距離振動ポテンシャル)	80
H. シェルモデル (電子分極の効果)	80
格子力学法の基礎	81
一番簡単な、一次元の場合を考えてみる (格子定数 $a=2l$)	81
三次元に拡張する	81
安定構造の計算	81
誘電率・弾性率・圧電定数の計算	82

応力がない ($\sigma=0$) 場合の誘電率の計算の詳細	82
熱膨張率の計算	83
物性とポテンシャルの微分係数	83
格子振動の計算	84
分子シミュレーション法 基礎と応用	
— ナノ構造物性とマクロ物性の架け橋 — 河村雄行 著	MD-1
1. はじめに	MD-2
2. 分子シミュレーション理論・計算の原理	MD-4
2.1 基本アルゴリズム	MD-4
2.1.1. 分子シミュレーション： 分子動力学法とメトロポリス・モンテ・カルロ法	MD-4
2.1.2 分子動力学法	MD-8
2.1.3. メトロポリス・モンテ・カルロ法	MD-18
2.2. 解析アルゴリズム	MD-20
2.2.1. 構造	MD-20
2.2.2 平衡物性	MD-24
2.2.3. 動的性質	MD-28
3. 原子・分子間相互作用モデル	MD-35
4. 発展	MD-39
5. 応用	MD-40
6. MPI 並列による大規模 MD 計算	MD-40
参考・引用文献	MD-42
MXD による MD 計算結果の可視化	i

第一原理計算

各種第一原理法の比較と特徴

各種第一原理法の比較と特徴	85
分子軌道計算法の基礎	86
量子力学のはじまり：原子核と電子のハミルトニアン	86
Born-Oppenheimer の断熱近似	86
一電子近似： Schrödinger 方程式と一電子波動方程式	87
自己無撞着法 (Self-consistent field approximation: SCF)	87
Hartree 近似	87
Hartree-Fock 近似	88
電子相関：配置間相互作用(configuration interaction)	88
Hartree-Fock 法と電子相関	89
局所密度汎関数(Local density approximation: LDA)法：Slater の $X\alpha$ 法	89
DV- $X\alpha$ (Discrete Variational $X\alpha$) 法	90
密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT)	90
密度汎関数	91
密度汎関数法と Hartree-Fock 法の比較	92
Car-Parrinello 法：第一原理分子動力学法	92
その他の第一原理分子動力学法	92
Roothaan-Hall 方程式：関数の一次結合を使う近似法	93
第一原理計算における自己無撞着(SCF)計算	94
密度汎関数法で使われている汎関数	95

具体例	97
バンド構造の読み方：Si を例に	98
構造緩和計算	99
原子間ポテンシャルを決める：分子動力学法と第一原理法の組み合わせ	101
スピン軌道相互作用・LDA+U・光学スペクトルの計算	102
格子振動計算	103
アモルファスの構造を決める：分子動力学法と第一原理法の組み合わせ	104
古典的分子シミュレーションを使う際の注意	105
第一原理計算を使う際の注意	105
プログラムの使い方	107
GULP の使い方(入力ファイルと出力ファイルの抜粋)	108
GULP での自由エネルギー、フォノン分散計算の例	iii
GULP での分子動力学計算の例	iii
WIEN2k の使い方(常に変更されています。保証は有りません)	111
VASP の使い方(常に変更されています。保証は有りません)	117
Si の基本単位格子を用いた POSCAR と KPOINTS(バンド計算用)の例(VASP)	ii
CASTEP の使い方(常に変更されています。保証は有りません)	121
単位格子の変換	123
ブリルアンゾーンの特異位置、字句の定義の調べ方	124
参考文献	126
Vol.I の訂正	裏表紙
連絡先およびソフトウェアの入手先	裏表紙

はじめに:今できる「材料設計」

材料研究でもっとも重要なことは、優れた機能を持つ新しい材料を創り出すことです。しかしながら、闇雲に化学組成と合成条件を変えて試料を作製し、測定・評価を行う試行錯誤の繰り返しでは、よほどの幸運がない限り新しい材料を見出すことはできません。そのため、多くの「材料設計」の指針が提案されてきました。

一概に材料設計といっても、その意味するところは、人によって捉え方が異なるでしょう。「化学組成を与えたら結晶構造がわかり、結晶構造から物性を第一原理的に知ることができる」という流れを材料設計と考える人もいます。最近では、複雑な第一原理量子計算でさえも数万円のパソコンで容易に実行できるようになり、大雑把に結晶構造がわかっている場合には、高い精度で安定な結晶構造、光学・誘電・磁気物性が予測できるようになってきています。

それに対して、化学組成から構造を知るとはそう簡単ではありません。現在の計算機の性能であれば、普通に使っているパソコンでも、単位格子に数十原子を含む程度の結晶では、化学組成から(準)安定な結晶構造の一つを予測することは容易にできます。しかしながら、多くの物質が、同じ化学組成を持っていても異なる結晶構造、つまり多形を持ちます。さらにはアモルファス構造のような準安定構造までを含めたら、その数は非常に多くなります。つまり、このようなアプローチの材料設計では、潜在的に存在するはずの多くの多形構造を見落とししてしまいます。また、全ての可能性のある組成・構造・物性について計算をしていたのでは、いかにコンピュータの能力が向上しても、現実的な時間内で有用な材料を見つけるのは不可能でしょう。

それに対して私たちグループが「材料設計」と呼んでいるのは、より簡便で現実的なものです。目的とする物性からスタートし、その物性を実現するために必要な電子構造を組み立てます。そして、その電子構造を実現できる結晶構造・構成元素を探します。これらのプロセスは必ずしも、厳密な量子化学や物理に基づいた演繹的なものには限りません。むしろ、多くの経験事実を総合して必要項を抜き出す、帰納的なアプローチの方が有用なことが多いかもしれません。

しかしながら逆に、経験的な知識だけでは誤った判断をする可能性がありますし(「経験則」とは、ほとんどの場合に正しい結論を与える規則ですが、それよりも圧倒的に多くの場合に間違えた結論を導く、ということ忘れてはいけません)、原子・電子レベルで何が起きているかを理解するには、経験則では不十分な場合が多くあります。

ですから、これからの材料研究・開発には、実験で培ってきた経験・知恵・知識と、信頼できる材料シミュレーションの結果を相補的に利用しながら、より頼りになる、具体的なイメージを作って研究を進めていく必要があると考えています。

この教室では、参加者の身近にあるコンピュータと、それほど高額でないソフトウェアを使うことで、現在の材料科学に対してどのような使い方ができるかを概論的に紹介したいと思います。時間の関係上、あまり詳しいことは説明できませんが、まず、何ができるかを知って頂き、その上で、そのソフトウェアの動作原理を学ぶ動機をつくり、より詳細を自分で調べるようになるきっかけとなればうれしく思います。

神谷利夫

2006年9月19日

注意

1. 本冊子に含まれている記事の多くは、東京工業大学 応用セラミックス研究所 細野・神谷研究室の研究方針と試料の特性を考慮し、冗長ではあっても無難な結果が得られると神谷が判断した手順を示しているものです。
2. 冊子作成の時間の余裕がなく、内容のチェックは十分ではありません。特に数式等は、専門書、論文等を参照し、確認の上でご理解・ご利用ください。
3. 本冊子を参考にして得られた結果については、神谷及び関係者は一切の責任を負いません。
4. また、記述に間違い、問題、改善した方が良い点などありましたら、ご連絡いただけるとうれしく思います。
5. 本冊子に関するソフトウェアの入手先、価格、使用条件などは変更される可能性があります。必ず最新版の情報に従ってください。
6. 本冊子に関するソフトウェアについて、その利用結果を公表する際、引用、謝辞などの形での公表が義務付けられているものが多くあります。必ず使用条件に沿うように心がけてください。

各ソフトウェアの特徴

データベース

Inorganic Crystal Structure Database (結晶構造)

(<http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/index.html>)

The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ)

Cambridge Crystallographic Data Centre (結晶構造) (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>)

Phase equilibria Diagrams (平衡状態図)

NIST Standard Reference Data Base31

The American Ceramic Society, National Institute of Standards and Technology

MALT for Windows gem & CHD (熱力学)

copyright: MALT group, published by 科学技術社

構造解析

RIETAN-2000 (<http://homepage.mac.com/fujioizumi/>)

物質・材料研究機構の泉富士夫先生が開発した、粉末 X 線/中性子回折法による構造精密化プログラム。

価格

無償で使えます。その他ライセンスについては、上記 Web ページを参照してください。

分子シミュレーション

MXDOrto/MXDTricl

東京工業大学の河村雄行先生が開発した、古典力学と経験的ポテンシャルを利用した分子動力学プログラム。

価格

日本コンピュータ化学会(SCCJ: Society of Computer Chemistry, Japan) (<http://www.sccj.net/>)から無償で配布されています。

(“ダウンロード”=>“JCPE 登録プログラム”, <http://www.sccj.net/download/JCPE/>)

NO.096(Machintosh 94-12 版)

NO.077(MXDTricl 96-02 版)

NO.029(MXDOrto 96-02 版)

NO.094(RYUGA (隆画) ver.1.61、視覚化プログラム)

注：以前は 1989 年に発足した日本化学プログラム交換機構(JCPE: Japan Chemistry Program Exchange)で配布されていましたが、JCPE は 2002 年 1 月より日本ソフトウェア学会と合併し、SCCJ として新発足したそうです

書籍の形で入手できますが、現在の出版状況は不明です (平尾一之、河村雄行著、「パソコンによる材料設計」、裳華房、1994 年第一版発行)

GULP (<http://www.ivec.org/GULP/>)

古典力学と経験ポテンシャルを利用した結晶構造・物性計算の格子力学・分子動力学プログラム。シェルモデルを使った高周波誘電率、低周波誘電率、弾性定数、格子振動、欠陥生成エネルギーなどの計算の他、経験ポテンシャルのパラメータ最適化などの機能もある。

価格

非アカデミック利用の場合、商用の Materials Studio のモジュールとして配布されています。

アカデミック利用の場合、<http://www.ivec.org/GULP/register.cgi> にて登録することで無償で使えます。

詳細及びライセンス条件については、上記 Web ページを参照してください。

For commercial and government use, you must contact Accelrys Inc (<http://www.accelrys.com/>).

日本では代理店のダイキン工業

(<http://www.comtec.daikin.co.jp/SC/prd/material/index.html>) に聞いてみればよいと思います。

GULP is available free of charge to academics provided you accept the following conditions of use:

1. The program is not to be distributed to anyone else without the express permission of the

author.

2. The program is not to be used for commercial research. For any commercial use of the program, a license must be obtained from Accelrys Inc, including contract research.
3. The program is supplied on an "as is" basis with no implied guarantee or support.

To download GULP you must register. The registration process checks that your email address is from a valid educational institution domain. Examples include .edu, .edu.au, and .ac.uk.

第一原理計算・第一原理分子動力学計算

WIEN2k (<http://www.wien2k.at/>)

APW/LAPW+lo 法のバンド構造計算プログラム。相対論計算、LDA、GGA、LSDA+U などが使えるため、重原子を含む系、磁性系の計算が得意。OPTICS、Phonon など、周辺プログラムにより光学スペクトルやフォノン分散の計算も可能 (OPTICS は WIEN2k パッケージに附属。Phonon は商用)。ただし、複数のプログラムを順に実行する必要があるため、計算には知識と経験が必要。

価格(<http://www.wien2k.at/order/index.html>)

Commercial Users: The standard licence fee (in EURO) for industry and commercial users is € 4000,-.

Governmental Labs: The reduced licence fee (in EURO) for Governmental Labs/Institutions is € 1000,-.

Academic institutions: There is a small cover charge of € 400,-.

VASP (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>)

擬ポテンシャル(PP)/平面波(PW)法のバンド構造計算、第一原理分子動力学計算プログラム。計算が速いので、軽原子だけを含む系の構造緩和、MD 計算などに向いている。

価格

2006/9/17 時点で不明。神谷が購入したときはアカデミックプライスで€ 4000,-程度だったと思います。

興味のある人はメールを送ってみてください (以下、上記 Web ページより抜粋)。

if you are interested in this package please contact Prof. Jürgen Hafner Juergen.Hafner@univie.ac.at.

PWscf (<http://www.pwscf.org/>)

PP/PW 法のバンド構造計算、第一原理分子動力学計算プログラムパッケージ ESPRESSO に含まれています。VASP と似ていますが、PP のライブラリが完全には揃っていません。ただし、Phonon 計算など、物性計算のオプションが多い。また、第一原理分子動力学プログラム FPMD、Car-Parrinello 法のプログラム CP、原子計算及び擬ポテンシャルの計算プログラム atomic と、入力ファイル作成支援プログラム PWgui も ESPRESSO に含まれています。

価格

GPL(GNU Public License)に従っているため、無償で使えます。その他ライセンスについては、上記 Web ページを参照してください。

CRYSTAL06 (<http://www.crystal.unito.it/>)

Hartree-Fock 法/密度汎関数法(DFT)の電子構造計算プログラムで、分子および 1~3 次元結晶を扱える。基底関数としては、ガウス関数型基底(GTO)と擬ポテンシャルを扱える。構造緩和、 Γ 点の格子振動、非調和振動、誘電物性の計算が可能。

価格

Unix/Linux or Windows

750.00 Euro Academic, degree granting, institutions

1800.00 Euro Non-academic, non-profit-making government agencies and laboratories

1800.00 Euro Computer centres serving non-profit-making communities

5000.00 Euro Private companies and profit-making institutions

Unix/Linux + Windows

1000.00 Euro Academic, degree granting, institutions

2400.00 Euro Non-academic, non-profit-making government agencies and laboratories

2400.00 Euro Computer centres serving non-profit-making communities

7000.00 Euro Private companies and profit-making institutions

DV-X α (<http://www.dvxa.org/>) 「DV-X α 法」の章を参照

米国ノースウェスタン大学の D.E. Ellis 先生、京都大学の足立裕彦先生らが開発した、分子軌道計算法のひとつです。スレーターの局所密度汎関数(LDA)法である X α 法を使った LCAO 法 (原子軌道関数の一次結合: Linear Combination of Atomic Orbitals) のプログラムで、原子基底関数の計算と Fock 行列要素(「Roothaan-Hall 方程式: 関数の一次結合を使う近似法」の章を参照)などの計算に数値積分を使うことで、次のような特徴を持っています。

1. 計算が圧倒的に速く、多原子・重原子系の計算ができる。

2. 数値解析をした原子軌道を用いているため、少ない基底関数で精度の高い計算が可能
3. 全電子計算のため、内殻電子が関わる物性の計算が可能
4. 励起状態の計算が可能
5. ただし、全エネルギー計算の精度がそれほど高くないため、エネルギーによる構造最適化計算は一般には困難。現在も改良が進められている。

価格

書籍の形で入手できます（足立裕彦 監修、「はじめての電子状態計算」、三協出版、1998 年初版発行）。ホームページには、「相対論 dvscat β 版限定公開のお知らせ」がでています（2006 年 9 月 17 日現在）。

CASTEP (<http://www.comtec.daikin.co.jp/SC/prd/material/index.html>)

商用の PP/PW 法のバンド構造計算プログラム。Windows で使える GUI(Graphical User Interface)プログラムである Materials Studio が使えるので、取り扱いが楽。計算結果の可視化にも便利。

価格

現在の価格は聞いていませんので、日本の代理店である「ダイキン工業」にお問い合わせください。

Virtual NanoLabo (<http://www.cybernet.co.jp/nanotech/atomistix/product/>)

PP/LCAO 法の第一原理計算プログラム。分子、結晶、2プローブ系の計算と輸送特性の計算が可能。

価格

現在の価格については、日本の代理店にお問い合わせください。代理店は「サイバーネット (<http://www.cybernet.co.jp/>)」など、複数あります。

Gaussian03 (<http://www.gaussian.com/>)

Gaussian 社で開発されている量子化学計算プログラムです。もともとは Hartree-Fock 法とスレーター型(STO)やガウス関数型(GTO)の基底関数を使ってクラスターの電子構造や安定構造を計算するものでしたが、現在では半経験法、密度汎関数法や周期的境界条件を入れた計算も行えます。Møller-Plesset 摂動(MP)法や配置間相互作用(CI: Configuration Interaction)なども取り入れられ、励起状態の計算精度が高いのも特徴です。

価格

代理店に確認してください。日本では「HIT(<http://www.hpc.co.jp/hit/>)」など複数あり、HIT から購入すると、日本語訳の「電子構造論による化学の探求」がついてきます。http://www.hpc.co.jp/hit/solution/gaussian_price.html にでている価格は 2006/9/19 現在で次のようになっています(ライセンス形態は他にも多数あります。他の代理店と同じ価格とは限りません。)

アカデミックライセンス

Windows 版 Gaussian03W のシングル CPU 単体ライセンス	¥94,500-
Windows 版 Gaussian03W のマルチプロセッサ CPU 単体ライセンス	¥144,900-
Windows 版 Gaussian03W のサイトライセンス(Linda つき)	¥919,8000-
一般/センターライセンス	
Windows 版 Gaussian03W のシングル CPU 単体ライセンス	¥252,000-
Windows 版 Gaussian03W のマルチプロセッサ CPU 単体ライセンス	¥504,000-
Windows 版 Gaussian03W のサイトライセンス(Linda つき)	¥4,536,000-

可視化プログラム

VENUS (<http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html>)

結晶構造を表示するプログラム VICS、電子密度を表示する VEND などを含むプログラムパッケージ。もともとは RIETAN-2000 の結果を表示するために開発されたが、現在では多くのプログラムの出力、入力を扱える多用途プログラムとなっている。

価格

無償で使えます。その他ライセンスについては、上記 Web ページを参照してください。

VICS-II β 版 (http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/vics.html)

VICS の次代バージョン。

価格

無償で使えます。その他ライセンスについては、上記 Web ページを参照してください。

VESTA β 版

VENUS の一部として東北大の門馬綱一さんによって開発が進められている、結晶構造と電子密

度などを統合的に表示できるプログラム。

価格

β版ですので、まだ一般公開はしていません。

XCrySDen (<http://www.xcrysdn.org/>)

WIEN2k,CRYSTAL,Gaussian などの入力ファイル、出力ファイルを使い、結晶構造、電子密度、波動関数や逆格子を表示できるプログラム。AXSF ファイルを使うことで、分子動力学、構造緩和などにおけるアニメーションの表示や、そのアニメーションの MPEG, AnimationGIF ファイルなどの作製が可能。速度などのベクトルの表示もできる。

価格

無償で使えます。その他ライセンスについては、上記 Web ページを参照してください。

XCrySDen is released under the GNU General Public License.

Whenever graphics generated by XCrySDen are used in scientific publications, it shall be greatly appreciated to include an explicit reference. The preferred form is the following:

[ref] A. Kokalj, Comp. Mater. Sci., 2003, Vol. 28, p. 155. Code available from

<http://www.xcrysdn.org/>.

p4vasp (http://cms.mpi.univie.ac.at/odubay/p4vasp_site/news.php)

VASP の出力を可視化するプログラム。

価格

無償で使えます。その他ライセンスについては、上記 Web ページを参照してください。

GDIS (<http://gdis.sourceforge.net/>)

結晶や分子構造を表示するプログラムです。神谷はあまり使っていないので、ホームページの以下の説明を参考にしてください。

1. Support for many common file formats (eg CIF, PDB, XTL, XYZ)
2. Assorted tools for visualization (measurements, ribbons, polyhedral display)
3. Useful manipulation tools, including matrix transformations and supercell construction
4. Powerful surface generation and crystal morphology tools.
5. Diffraction pattern generation and plotting.
6. Animation and movie generation for multi-frame files.
7. Analysis of Molecular Dynamics simulations.
8. Model rendering (courtesy of POVRay)
9. Energy minimization (courtesy of GULP)

価格

GPL に沿っていますので、無償で使えます。その他ライセンスについては、上記 Web ページを参照してください。

PWgui (<http://www-k3.ijs.si/kokalj/pwgui/>)

PWscf の入力ファイル作成支援ソフトです。

価格

GPL に沿っていますので、無償で使えます。その他ライセンスについては、上記 Web ページを参照してください。

その他、役に立つリンク

- ・ 元素の物性など
Web Elements : <http://www.webelements.com/>
- ・ 空間群データベース (逆格子についてのデータもあります)
Bilbao Crystallographic Server : <http://www.cryst.ehu.es/>

Introduction

VASP is a complex package for performing ab-initio quantum-mechanical molecular dynamics (MD) simulations using pseudopotentials or the projector-augmented wave method and a plane wave basis set. The approach implemented in VASP is based on the (finite-temperature) local-density approximation with the free energy as variational quantity and an exact evaluation of the instantaneous electronic ground state at each MD time step. VASP uses efficient matrix diagonalisation schemes and an efficient Pulay/Broyden charge density mixing. These techniques avoid all problems possibly occurring in the original Car-Parrinello method, which is based on the simultaneous integration of electronic and ionic equations of motion. The interaction between ions and electrons is described by ultra-soft Vanderbilt pseudopotentials (US-PP) or by the projector-augmented wave (PAW) method. US-PP (and the PAW method) allow for a considerable reduction of the number of plane-waves per atom for transition metals and first row elements. Forces and the full stress tensor can be calculated with VASP and used to relax atoms into their instantaneous ground-state.

The VASP guide is written for experienced user, although even beginners might find it useful to read. The book is mainly a reference guide and explains most files and control flags implemented in the code. The book also tries to give an impression, how VASP works. However, a more complete description of the underlying algorithms can be found elsewhere. The guide continues to grow as new features are added to the code. It is therefore always possible that the version you hold in your hands is outdated. Therefore, users might find it useful to check the online version of the VASP guide from time to time, to learn about new features added to the code. Here is a short summary of some highlights of the VASP code:

- VASP uses the PAW method or ultra-soft pseudopotentials. Therefore the size of the basis-set can be kept very small even for transition metals and first row elements like C and O. Generally not more than 100 plane waves (PW) per atom are required to describe bulk materials, in most cases even 50 PW per atom will be sufficient for a reliable description.
 - In any plane wave program, the execution time scales like N^3 for some parts of the code, where N is the number of valence electrons in the system. In the VASP, the pre-factors for the cubic parts are almost negligible leading to an efficient scaling with respect to system size. This is possible by evaluating the non local contributions to the potentials in real space and by keeping the number of orthogonalizations small. For systems with roughly 2000 electronic bands, the N^3 part becomes comparable to other parts. Hence we expect VASP to be useful for systems with up to 4000 valence electrons.
 - VASP uses a rather “traditional” and “old fashioned” self-consistency cycle to calculate the electronic groundstate. The combination of this scheme with efficient numerical methods leads to an efficient, robust and fast scheme for evaluating the self-consistent solution of the Kohn-Sham functional. The implemented iterative matrix diagonalisation schemes (RMM-DISS, and blocked Davidson) are probably among the fastest schemes currently available.
 - VASP includes a full featured symmetry code which determines the symmetry of arbitrary configurations automatically.
 - The symmetry code is also used to set up the Monkhorst Pack special points allowing an efficient calculation of bulk materials, symmetric clusters. The integration of the band-structure energy over the Brillouin zone is performed with smearing or tetrahedron methods. For the tetrahedron method, Blöchl’s corrections, which remove the quadratic error of the linear tetrahedron method, can be used resulting in a fast convergence speed with respect to the number of special points.
 - VASP runs equally well on super-scalar processors, vector computers and parallel computers. Presently support for the following platforms is offered:
 - Pentium II, III, IV and Athlon based PC's under LINUX
 - only the Portland group compiler and the Intel Fortran compiler are supported (<http://www.pgroup.com/> and <ftp://ftp.pgroup.com/x86>)
- etc...(以下略)

WIEN2k FEATURES

<http://www.wien2k.at/features/index.html>

Calculated properties

- Energy bands and density of states,
- electron densities and spin densities, x-ray structure factors,
- Baders's "atoms-in-molecule" concept,
- total energy, forces, equilibrium geometries, structure optimization, molecular dynamics,
- Phonons, with an interface to K.Parlinski's PHONON program
- electric field gradients, isomer shifts, hyperfine fields,
- spin-polarization (ferro- or antiferromagnetic structures), spin-orbit coupling,
- x-ray emission and absorption spectra, electron energy loss spectra
- optical properties,
- fermi surfaces,
- LDA, GGA, meta-GGA, LDA+U, orbital polarization,
- centro- or non-centrosymmetric cells, all 230 spacegroups built in

About PWscf

<http://www.pwscf.org/about.htm>

PWscf can currently perform the following kinds of calculations:

- ground-state energy and one-electron (Kohn-Sham) orbitals
- atomic forces, stresses, and structural optimization
- molecular dynamics on the ground-state Born-Oppenheimer surface, also with variable-cell
- Nudged Elastic Band (NEB) and Fourier String Method Dynamics (SMD) for energy barriers and reaction paths
- phonon frequencies and eigenvectors at a generic wave vector, using Density-Functional Perturbation Theory
- effective charges and dielectric tensors
- electron-phonon interaction coefficients for metals
- interatomic force constants in real space
- third-order anharmonic phonon lifetimes
- Infrared and Raman (nonresonant) cross section
- macroscopic polarization via Berry Phase

CRYSTAL06 Program Features

(<http://www.crystal.unito.it/features.html>)

CRYSTAL06

R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri
K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Amico, M. Llunell

Full Features

Hamiltonians

- **Hartree-Fock Theory**
 - Restricted
 - Unrestricted
- **Density Functional Theory**
 - Local functionals [L] and gradient-corrected functionals [G]
 - Exchange functionals
 - Slater (LDA) [L]
 - von Barth-Hedin (VBH) [L]
 - Becke '88 (BECKE) [G]
 - Perdew-Wang '91 (PWGGA) [G]
 - Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [G]
 - Correlation functionals
 - VWN (#5 parameterization) (VWN) [L]
 - Perdew-Wang '91 (PWLS) [L]
 - Perdew-Zunger '81 (PZ) [L]
 - von Barth-Hedin (VBH) [L]
 - Lee-Yang-Parr (LYP) [G]
 - Perdew '86 (P86) [G]
 - Perdew-Wang '91 (PWGGA) [G]
 - Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [G]
 - Hybrid HF-DFT functionals
 - B3PW, B3LYP (using the VWN5 functional)
 - User-defined hybrid functionals
 - Numerical-grid based numerical quadrature scheme

Energy derivatives

- **Analytical first derivatives with respect to the nuclear coordinates and cell parameters**
 - Hartree-Fock and Density Functional methods
 - All-electron and Effective Core Potentials

Type of calculation

- **Single-point energy calculation**
- **Automated geometry optimization**
 - Uses a modified conjugate gradient algorithm
 - Optimizes in symmetry-adapted cartesian coordinates
 - Optimizes in redundant coordinates
 - Full geometry optimization (cell parameters and atom coordinates)
 - Freezes atoms during optimization
- **Harmonic frequencies at Gamma**
- **Anharmonic frequencies for X-H bonds**

Basis set

- **Gaussian type functions basis sets**
 - s, p, d, and g GTFs
 - Standard Pople Basis Sets
 - STO-nG n=2-6 (H-Xe), 3-21G (H-Xe), 6-21G (H-Ar)
 - polarization and diffuse function extensions

User-specified basis sets supported

- **Pseudopotential Basis Sets**
 - Available sets are:
 - Hay-Wadt large core
 - Hay-Wadt small core
 - User-defined pseudopotential basis sets supported

Periodic systems

- **Periodicity**
 - Consistent treatment of all periodic systems
 - 3D - Crystalline solids (230 space groups)
 - 2D - Films and surfaces (80 layer groups)
 - 1D - Polymers (75 rod groups)
 - 0D - Molecules (32 point groups)
- **Automated geometry editing**
 - 3D to 2D - slab parallel to a selected crystalline face (hkl)
 - 3D to 0D - cluster from a perfect crystal (H saturated)
 - 3D to 0D - extraction of molecules from a molecular crystal
 - 3D to n3D - supercell creation
 - Several geometry manipulations (reduction of symmetry; insertion, displacement, substitution, deletion of atoms)

Wave function analysis and properties

- **Band structure**
- **Density of states**
 - Band projected DOSS
 - AO projected DOSS
- **All Electron Charge Density - Spin Density**
 - Density maps
 - Mulliken population analysis
 - Density analytical derivatives
- **Atomic multipoles**
- **Electric field**
- **Electric field gradient**
- **Structure factors**
- **Compton profiles**
- **Electron Momentum Density**
- **Electrostatic potential and its derivatives**
 - Quantum and classical electrostatic potential and its derivatives
 - Electrostatic potential maps
- **Fermi contact**
- **Localized Wannier Functions (Boys method)**
- **Dielectric properties**
 - Spontaneous polarization (Berry Phase)
 - Spontaneous polarization (Localized Wannier Functions)
 - Dielectric constant

Software performance

- **Memory management: dynamic allocation**
- **Full parallelization of the code**
 - parallel SCF and gradients for both HF and DFT methods
 - Replicated data version (MPI)
 - Massive parallel version (MPI) (distributed memory)

Overview of GULP capabilities

<http://www.ivec.org/GULP/overview.html>

System types

- clusters (0-D)
- defects (0-D)
- polymers (1-D)
- line defects (1-D)
- surfaces (2-D)
- slabs (2-D)
- grain boundaries (2-D)
- bulk materials (3-D)

Energy minimisation

- constant pressure / volume
- shell only relaxations (optical)
- breathing only relaxations
- symmetry adapted relaxation
- unrestrained relaxation
- constraining of internal and cell coordinates
- Newton/Raphson, conjugate gradients or Rational Function Optimisers
- DFP or BFGS updating of the hessian
- automatic scanning of potential energy surfaces
- partial occupancies of sites allowed

Transition states

- location of nth order stationary points
- mode following

Crystal properties

- elastic constants
- bulk moduli
- Young's modulus
- Poisson's ratios
- shear moduli
- static dielectric constants
- high frequency dielectric constants
- refractive indices
- piezoelectric constants
- phonon frequencies
- non-analytic correction for gamma point modes
- phonon densities of states
- projected phonon densities of states
- phonon dispersion curves
- Patterson symmetry used in k space
- zero point vibrational energies
- entropy (constant volume)
- heat capacity (constant volume)
- Helmholtz free energy
- electrostatic potential
- electric field
- electric field gradients
- Born effective charges
- frequency dependent dielectric constant tensor
- reflectivity

Defects

- Mott-Littleton method
- defect energies
- transition states for defect migration
- defect frequencies

Fitting

- empirical fitting to elastic constants, bulk moduli, static and high frequency dielectric constants, lattice energy,

piezoelectric constants, gradients, frequencies, electrostatic potential and structure
simultaneous relaxation of shell positions and radii during fitting
relax fitting - fit to displacements rather than to gradients. This also means that the properties of the relax structures are fitted
fit to multiple structures simultaneously
vary core/shell charge split
vary all charges
fit QM derived energy surfaces to obtain interatomic potentials

Genetic algorithms for fitting/optimisation

Molecular dynamics

NVE, NVT & NPT ensembles
shell model MD allowed
extrapolation of shells for adiabatic algorithm

Libraries of potentials

option available to have libraries of standard potentials
libraries available for zeolites and metal oxides
zeolites
metal oxides (Bush et al)
metal oxides (Lewis and Catlow)
glasses
metals (Sutton and Chen)
tersoff
garofalini
vashishta
dreiding
streitzmintmire

Shell models

dipolar
spherical breathing

Electronegativity equalisation method

EEM model to determine charge distributions for silicates and organic systems
QEq model to determine charge distributions for all elements

Structure analysis

bond lengths
distances
angles
torsion angles
density and cell volume

Structure manipulation

construct full cell from asymmetric unit
create supercells

File generation for other programs

Marvin input (without surface specification)
XTL files
CSSR files (for Cerius2)
Archive files (for Cerius2/InsightII/Materials Studio)
XR files (for G-VIS)
FDF files (for SIESTA)
HIS files (for After)
FRC files (for QMPOT)
STR files (for DLV)
THBREL/THBPHON input (no longer supported)

総論：
結晶シミュレーションと
無機結晶データベース

ICSD と各種プログラムへの
インターフェース

材料設計

なぜ結晶構造と電子構造が重要か？

- ・ 酸化物は多様な元素、結晶構造をもつ
- ・ それゆえに、多様な機能—化学、電子、光、磁気機能—をもつ
- ・ これら機能はすべて、電子に起源を持つ
 - ・ 化学反応 : 電子の授受
 - ・ 電子機能 : 電子の移動、分布の変化
 - ・ 光機能 (吸収・発光) : 電子の準位間遷移
 - ・ 磁気機能 : スピン配列

つまり、

- ・ 材料の機能 : 電子構造と密接に関係している
- ・ 電子構造 : 結晶構造・組成によって決まる

理想的な材料設計

- ・ コンピュータに欲しい物性を入力したら、結晶構造・化学組成と合成方法が出力される

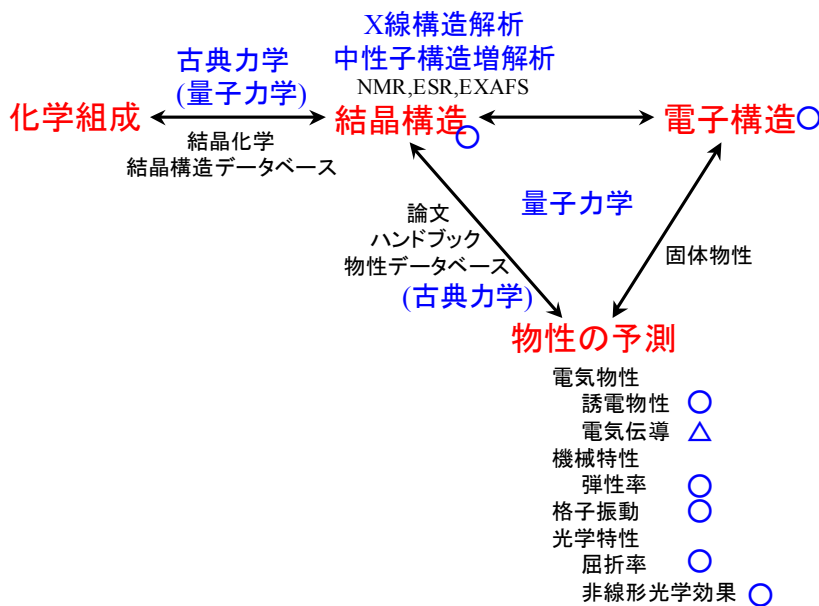
無理なので、少し妥協する

- ・ コンピュータに化学組成を入力したら、安定な構造と物性が出力される

これでも難しそう

より現時的に

- ・ コンピュータまかせにしないで、自分でも考える
- ・ 知識と理論の都合の良い方を使う
- ・ コンピュータシミュレーションを実験の補助として使う



○印は、現在、第一原理計算によって良い精度で計算できる部分を示す

今回紹介するプログラムとの関係

欲しい物性を考える
必要な電子構造
必要なイオン



満たす結晶構造は？
結晶構造データベース
類似構造を探索
関連物質を探索



類似物質のモデルをつくる
イオンの置換
結晶構造構成要素の結合

合成してみる
目的の結晶構造ができたか
確かめる
構造解析(**RIETAN-2000**)

安定な構造をとれるか調べる
分子動力学(**MXDOorto, GULP**)
第一原理計算(**VASP, CASTEP**)

測定してみる
物性測定
物性計算(**PWScf, GULP**)

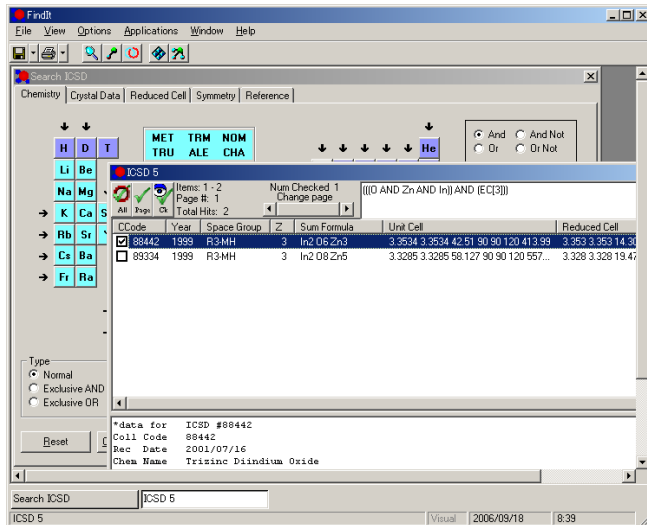
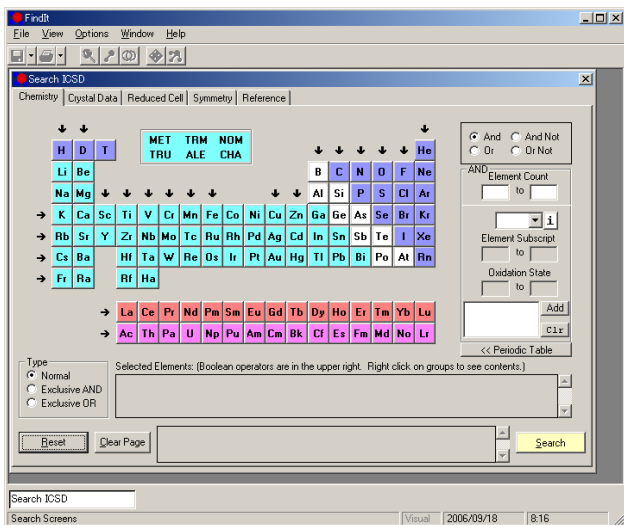
目的の電子構造はできたか？
測定(UPS)
計算(**WIEN2k, VASP**, etc.)

仮想的な構造の物性を調べる
計算(**WIEN2k, VASP**, etc.)

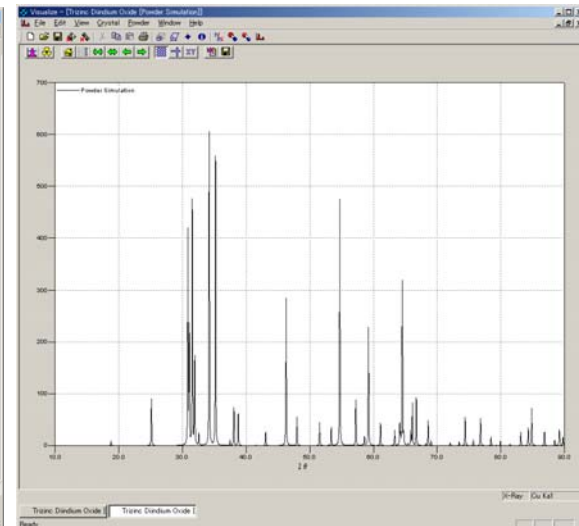
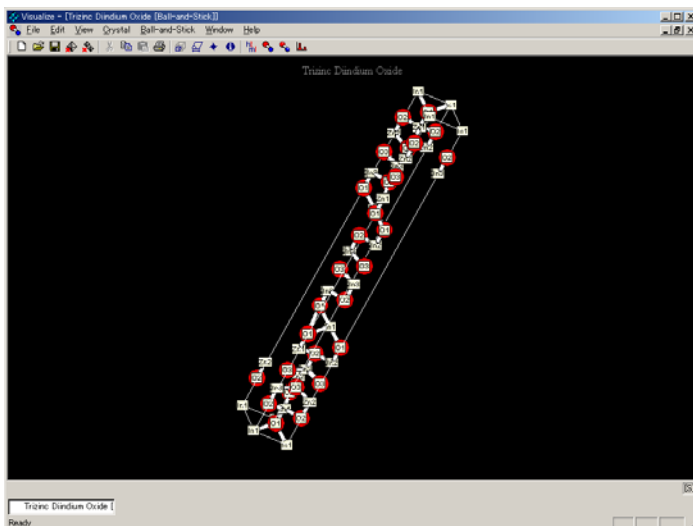
結晶構造データベースでできること

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)

The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ)
(<http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/index.html>)



- 元素を選ぶ (数の範囲指定も可能)
- 結晶構造で選ぶ (格子定数、空間群、化学式量その他の範囲指定も可能)
- ブラベー格子で選ぶ
- **Reference**で選ぶ
- CIFファイルの出力
- 原子間距離、結合角度の計算
- 結晶構造の可視化(Visualizer)
- 結晶構造情報の表示
- X線回折図形の表示



結晶を扱うのに必要な知識

結晶構造を決定するのに必要なパラメータ

結晶の定義は、「原子が並進対称性をもって周期構造を持っている物質」です。ですから、結晶の中の、等価な点を集めると、下の左図のようになり、その中に、周期構造の単位構造となる平行六面体を見つけ出すことができます。この平行六面体を「単位格子」といいます。単位格子の形は、下中図にあるように、基本ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} によって張られ、辺の長さ a , b , c と (\mathbf{a}, \mathbf{b}) , (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , (\mathbf{c}, \mathbf{a}) がなす角 γ , α , β で表されます。これらをあわせて「格子定数(lattice parameters)」といいます。

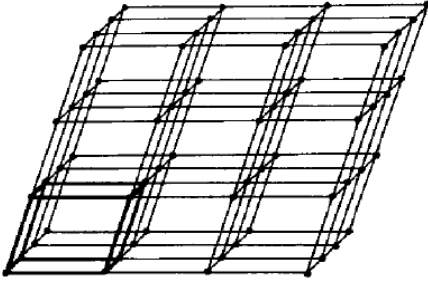


図 2.2.1 空間格子

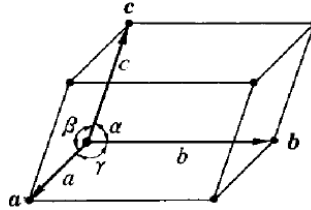


図 2.2.2 単位格子

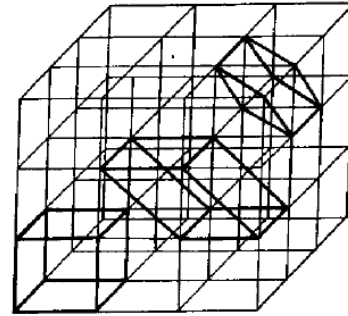


図 2.2.3 単位格子の選び方

「X線回折分析」より

注意が必要なのは、単位格子の選び方は一意的には決まらないということです。上右図に描いているように、もっとも対称性が高く見える立方体の周期配列においても、菱形を面とする六面体など、見かけの対称性が低い単位格子を任意に取れます。

単位格子内の原子の座標：内部座標、部分座標

結晶の構造は、さらに、単位格子内に、どのように原子が入っているか、その種類と座標を指定する必要があります。通常、それぞれの原子の位置は、格子定数を単位とした 0 から 1.0 の範囲の座標で指定され、これを「内部座標(internal coordinate)」あるいは「部分座標(fractional coordinate)」と呼びます。

注意： 部分座標は、便利のため、 $-1 \leq x \leq 1$ などの範囲でも (あるいはそれ以外でも)使われることがあります。

多重格子と単純格子：ブラベー格子

どのような結晶であっても、単位格子のとり方には無限の任意性があります。そのほとんどは、結晶が持つ対称性が自明でないものですが、別に、結晶が持つ対称性が単位格子のとり方を変えることによって変わるわけではありません。

そのため、結晶が持つ対称性をはっきりとわかる単位格子をとることが慣習となっており、そのような格子は、下図の 14 種類に分けられることがわかっています。これを「ブラベー格子(Bravais lattice)」といいます (慣習的にとる格子という意味で conventional cell と呼ばれることもあります)。これに対して、最小の単純格子をとったものを「基本単位格子(primitive unit cell)」と呼びます。

単位格子に 1 つしか格子点を持たないものを「単純格子(simple lattice)」、複数持つものを「複合格子」あるいは「多重格子」と呼びます。複合格子には体心格子、面心格子、A 底心格子、B 底心格子、C 底心格子があり、それぞれ I, F, A, B, C で表し、これに単純格子である P と菱面体格子 R (これも単純格子ですが、特別扱いをします) を加えたものを空間格子とよぶことがあります。なお、底心格子は「一面心格子」とも呼ばれ、たとえば A 面心格子などとかかれることもあります。

格子定数を示す場合は、一般の単位格子を使うと対称性がわからず、また、任意性が多すぎるので、通常はブラベー格子の格子定数によって表します。それでも対称性の低い格子の場合、その表現の仕方は一意的に決まりません。

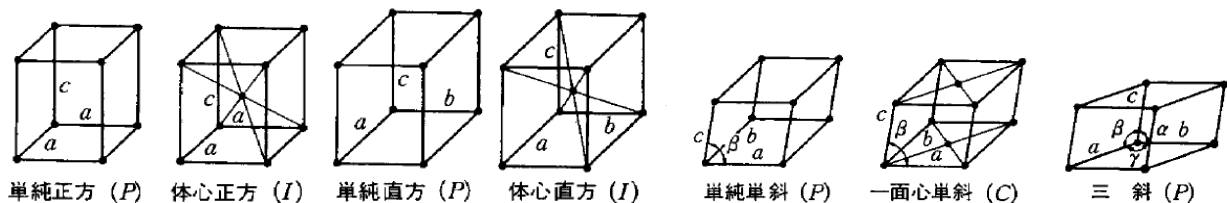
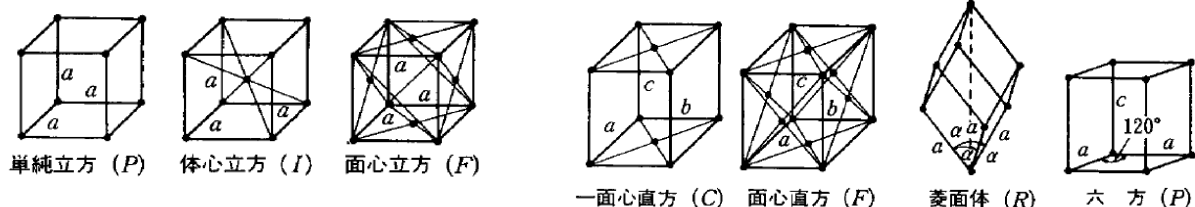


図 14 種のブラベー格子。 「X線回折分析」

注：直方格子は斜方格子とも呼ばれる。

晶系

結晶構造は、単位格子の形と、単位格子内の原子の位置を指定することによって決定できます。単位格子の形は、下の表にある7つの晶系のいずれかの種類と、それぞれに独立な格子定数 (a, b, c, α , β , γ) を指定することで決まります。

表 7つの晶系と対称性の条件。

晶系	対称要素	ブラベー格子の格子定数		空間格子	結晶点群		ラウエ群
		必要条件	命名の 約束		対称心 なし	対称心 あり	
三斜晶(triclinic)	1 回軸 (対称性なし) または 1 回回反軸 (反転)		$c < a < b$ $\alpha \geq 90^\circ$ $\beta \geq 90^\circ$	<i>P</i>	<i>I</i>	$\bar{1}$	$\bar{1}$
単斜晶 (monoclinic) (第2種) (第1種)	2 回軸または 2 回回反軸	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ$	$c < a, \beta \geq 90^\circ$	<i>P, C</i> ** <i>P, B</i>	<i>2, m</i>	<i>2/m</i>	<i>2/m</i>
斜方晶 (orthorhombic) (直方晶とも呼ばれる)	直交する 3つの2回軸 または2回回反軸	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$c < a < b$	<i>P, C (A, B)</i> <i>F, I</i>	<i>222, mm2</i>	<i>mmm</i>	<i>mmm</i>
正方晶 (tetragonal)	4 回軸または 4 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		<i>P, I</i>	<i>4, 422, \bar{4}</i> <i>4mm, \bar{4}2m, \bar{4}m2</i>	<i>4/m, 4/mmm</i>	<i>4/m, 4/mmm</i>
六方晶 (hexagonal)	6 回軸または 6 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		<i>P</i>	<i>6, 622, \bar{6}, 6mm, \bar{6}m2, \bar{6}2m</i>	<i>6/m, 6/mmm</i>	<i>6/m, 6/mmm</i>
三方晶(trigonal) (菱面体晶 (rhombohedral))	3 回軸または 3 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ ($a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$)****		<i>P</i> (<i>R</i>)	<i>3, 321, 312, 3m1, 31m</i>	$\bar{3}, \bar{3}m1, \bar{3}1m$	$\bar{3}, \bar{3}m1, \bar{3}1m$
立方晶(cubic)	立方体体対角方向の 4つの3回軸 または3回回反軸	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		<i>P, F, I</i>	<i>23, 432, \bar{4}3m</i>	$m\bar{3}, m\bar{3}m$	$m\bar{3}, m\bar{3}m$

*軸の長さによる命名の約束は絶対的なものではなく、空間群との対応などで適当に変更する場合があります。

**底心格子では軸の選び方によって *A, B, C* のどれかに変わることがあります。

*** 単斜晶系では対称軸の一方だけが特別扱いできます。これを *c* 軸にとる選び方が、国際的な規約として第1種と呼ばれています。しかし、古くから、これを *b* 軸に選ぶ習慣があり、第2種と呼んで現在でも使われています。*a* 軸を選ぶことは行われていません。

「X線結晶解析の手引き」 p.32 より引用しましたが、一部変更しています

空間群と、空間群のヘルマン-モーガン記号

あらゆる3次元の結晶は、230種類の「空間群」に分けられます。これらの空間群の名前は「短縮ヘルマン-モーガン(HM)記号」というもので表されています。以下、HM記号の読み方を説明します。

例：P2₁/a

最初の記号：空間格子を表す。P(単純), F(面心), I(体心), H(六方晶), R(菱面体)

2番目：第一対称軸(c軸にとる)に関する対称性
/の後は、対称軸に直交する対称性

3番目以降：第2,3番目の対称軸に関する対称性

第2, 第3対称軸は、等価でないものを選びます。たとえば立方晶の第2対称軸は面对角方向に、第3対称軸は体対角方向にとります。正方晶の第2対称軸はa軸方向に、第3対称軸はab面对角方向にとります。対称記号は必要にして十分なものだけ使った省略記号(短縮ヘルマン-モーガン記号)を用いるのが一般的です。ただし、実際には短縮記号からすべての対称要素を推定することは難しい。

以下に、いくつかの例を示します。

(a) P1 (No.1)：対称要素の無い空間群

P格子(単純格子)で、主軸(c軸)の回転対称性が"1"(つまり回転対称性も無いし、鏡映など他の対称性も無い)。対称性がないから三斜晶。

(b) P2 (No.3)

単純格子で、主軸に2回軸がある。2回軸が一つあるから単斜晶。

(c) C2/m (No.12)

C格子(C面心格子)で、主軸に2回軸、主軸の2回軸に垂直な鏡映面がある。2回軸が一つあるから単斜晶。

(d) P2₁2₁2₁ (No.19)

単純格子で、主軸(c軸)に2₁らせん軸、主軸に垂直な独立方向(a軸)に2₁らせん軸、もう一つの独立な軸方向(b軸)にも2₁らせん軸がある。3つの2回軸/2回らせん軸が共存するのはそれぞれが90度で交わる場合だけで、斜方晶に属する。

(e) P4/mmm (No.123)

単純格子。主軸に4回軸、主軸に垂直な鏡映面がある。主軸に独立な方向(a軸)に垂直な鏡映面があり、もう一つ独立な方向(正方晶の場合[110]方向)に垂直な鏡映面がある。4回軸が一つだけあるから正方晶。

(f) R $\bar{3}m$ (No.166)

R格子(菱面体格子)であるから、菱面体晶。主軸([111]方向)に3回回反軸、主軸に独立な方向(この場合は主軸に垂直な方向)に鏡映面がある。

(g) Fm $\bar{3}$ (No.202)

F格子(面心格子)で、主軸以外に3回回反軸があるので立方晶。主軸(c軸)を含む鏡映面がある。

空間群と格子の原点

原理的には、格子の原点はどこにとってもかまわないので、どのような結晶でも一意的に原点を定めることはできません。ただし空間群で表現する場合は、原点が主たる対称要素に乗るようにとるため、原点が一意的に決まる空間群も多くあります。

一部の空間群には複数の同等の対称要素をもつものがあるため、原点も複数のとり方ができ、その場合には座標や対称操作の「具体的な表現(数式表現)」も変わってしまいます。International Tablesでは、このような複数の原点を取れる場合について、Origin Set 1, Origin Set 2などとして区別して掲載しており、RIETAN-2000のデータベースファイルSPGRIなどでも、この設定がありますし、多くのシミュレーションプログラムの結晶構造の入力においても、この指定をする必要があります。

International Tables for Crystallography

なお、空間群に関する情報は、「International Tables for Crystallography(略してInternational Tablesと呼ばれる)」という本のVol. Aにまとめられています。空間群には対称性が低いものから高いものへと、1~230の番号が振られています。

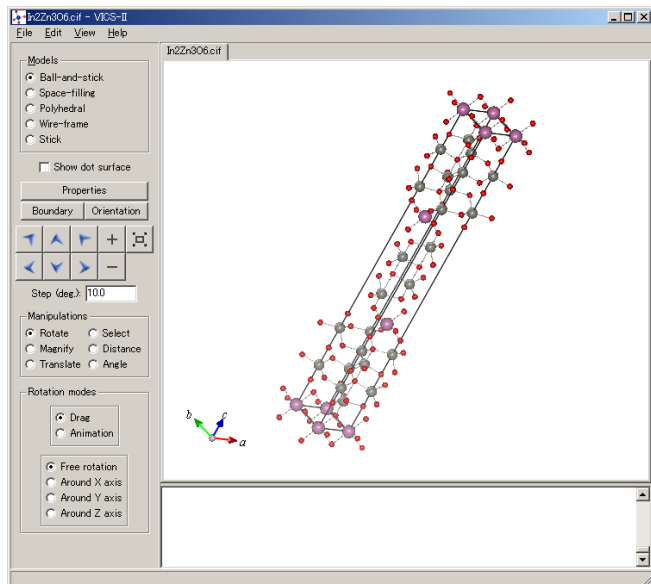
論文などで空間群を表記する際には短縮ヘルマン-モーガン記号を書くのが一般的ですが、最近では便利のため、International Tablesの番号を併記するものが多くあります。また、前述のように、空間群には複数の原点を取ることができ、それによって座標が変わるものがあります。このような場合にはOrigin set 1, Origin set 2などとして別に記載されているので、Origin setの番号も明記する必要があります。

可視化ソフトウェアでできること

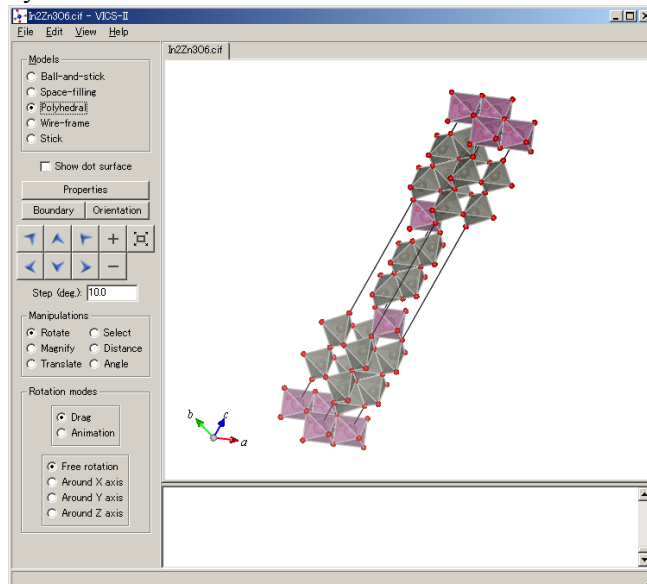
VICS-II

- ・ 結晶構造の表示
- ・ ファイルの変換

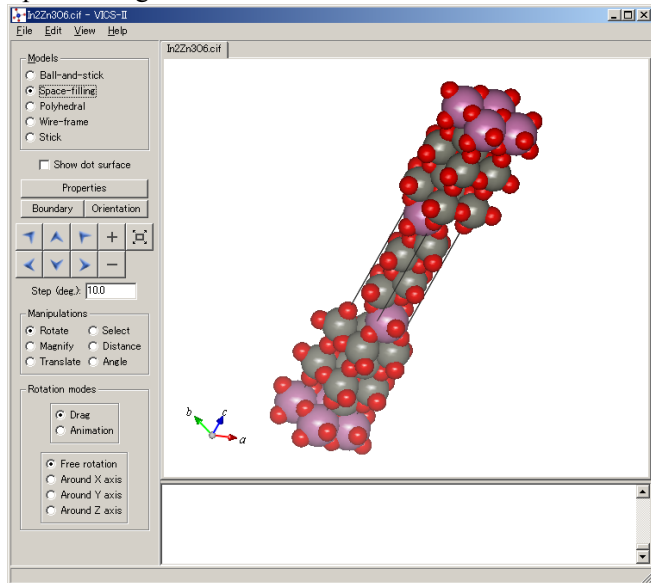
Ball&Stick View



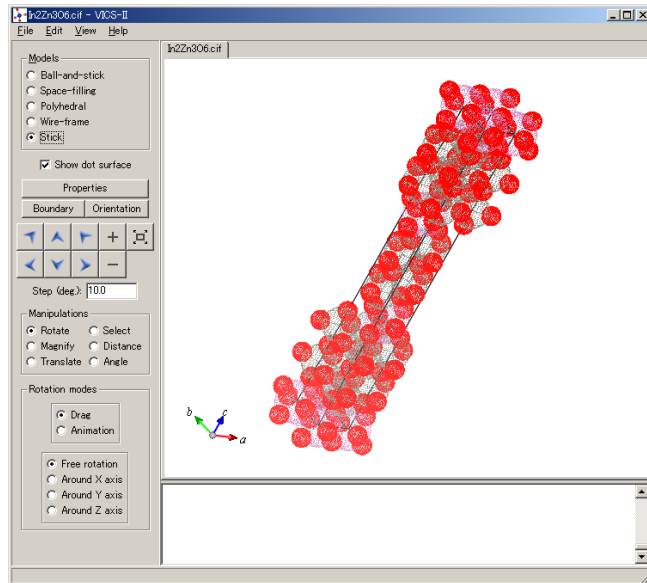
Polyhedral View



Space filling



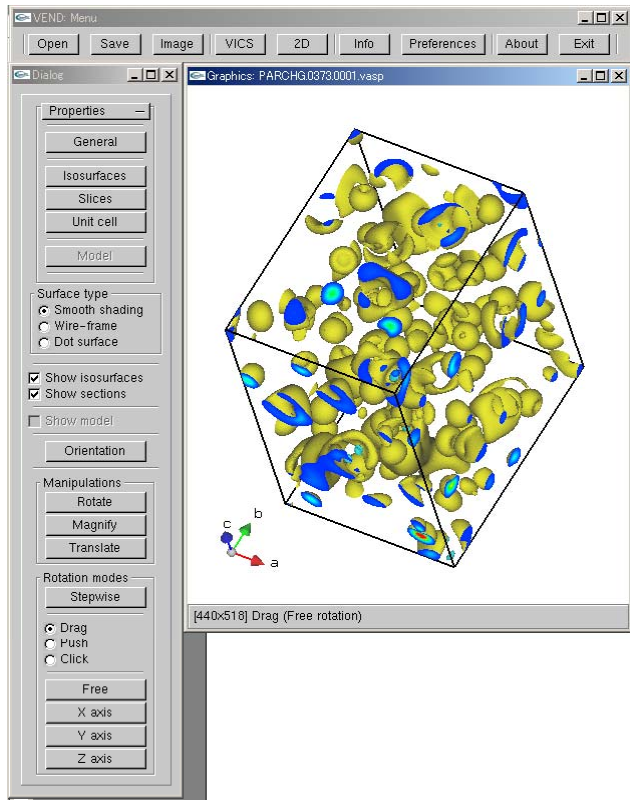
Stick & Dot surface



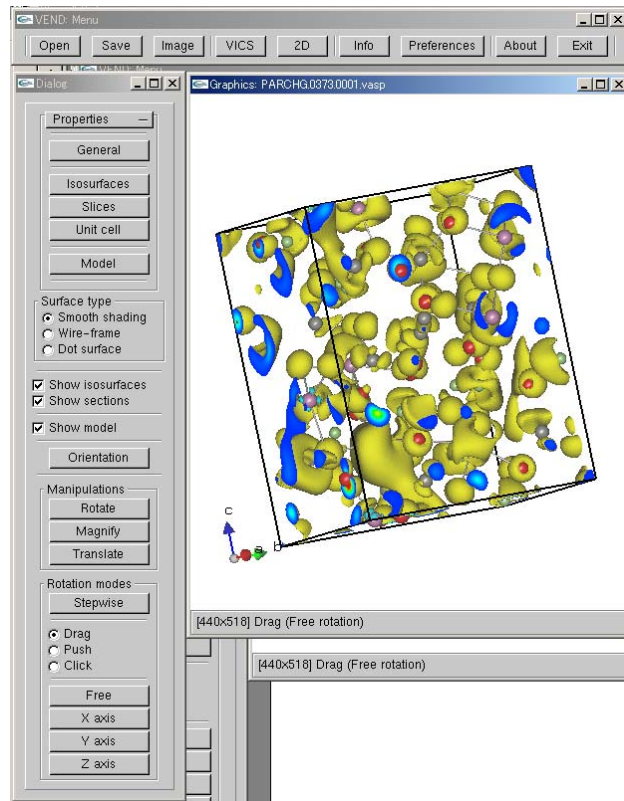
VEND

- ・ 電子密度（構造解析、電子構造計算の結果）の表示
- ・ ファイルの画像ファイルへの変換

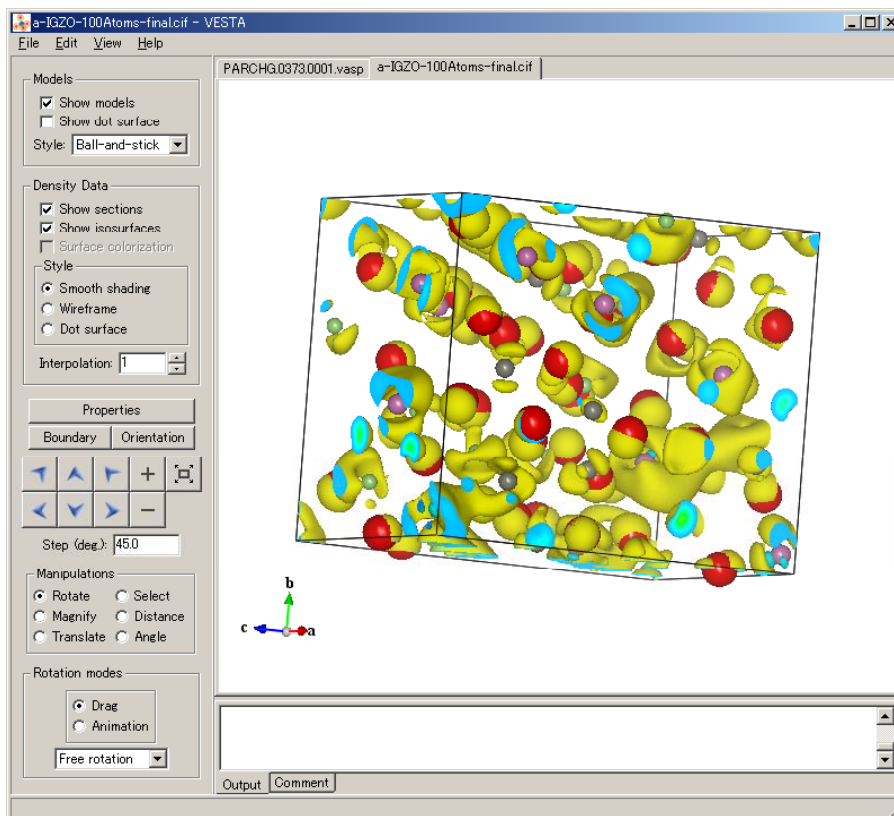
VASPで計算したHOMOの波動関数の自乗



結晶構造を重ねて描いた



注：VENDの機能は、VICS/VICS-IIの機能と統合し、VESTAという新しいソフトウェアの開発が進んでいます。



シミュレーション手法: 古典力学と量子力学

古典力学 (Newton's equation of motion)

- 格子力学(LD)法 : 運動方程式を解析的に解く
- 分子動力学(MD)法 : 運動方程式を時系列に沿って解く
- Monte Carlo(MC)法 : Boltzmann分布を基礎として、確率論的に統計母集団を作って物性を計算する

いずれも、原子間ポテンシャルが与えられていなければならない。

量子力学 (Shrödinger equation)

- ・経験的方法・半経験的方法 (量子力学にしたがって解くが、経験パラメータが必要)
- ・第一原理的方法 (経験パラメータを必要としない)

分子軌道法

- 経験的方法 : Hückel法, CNDO法, etc.
- 第一原理的方法 : DV-X α 法, Gaussian03, GAMESS, etc.

バンド計算

- 経験的方法 : Harrison's Tight Binding
- 第一原理的方法 : Hartree-Fock法(CRYSTAL06), FLAPW/APW法(WIEN2k), 擬ポテンシャル/平面波法(VASP, PWscf, CASTEP), FLMTO法, OLCAO法

ソフトウェア: 特徴

分子動力学

MXDOorto/MXDTricl : ~1800 原子系、20000 ステップで 2~3 時間
簡単、ポテンシャルが必要

GULP :

簡単、MXDOorto に較べると MD 計算は遅い?
構造緩和、ポテンシャル最適化、誘電率・弾性率・フォノン分散 etc

第一原理計算 (結晶)

WIEN2k : ~100 原子系で 2~3 日(Unix)

使い方は少し難しい、低速、精度は高い
構造緩和計算は面倒、相対論計算、LDA+U

PWScf : ~100 原子系で数時間 (Unix)

簡単、高速、PP が必要 (一般的な軽元素であれば問題なし)
構造緩和計算、MD etc.

VASP: 原理はほとんど PWScf と同じ (Unix)

簡単、高速、PP が必要 (ほとんど揃っている)
構造緩和計算、MD etc. LDA+U も OK?

CASTEP: ~100 原子系で 1~2 日 (Windows, Unix)

いちばん簡単、速い、PP は揃っている、高価
構造緩和計算、MD、sX などによる励起状態計算

第一原理計算 (クラスター)

DV-X α : ~100 原子系で数時間 (Windows, Unix)

簡単、高速、エネルギー精度低い
エネルギー準位、波動関数 etc.

Gaussian03 : 計算速度は不明。DV-X α と同程度か? (Windows, Unix)

簡単、半経験法から ab-initio まで、周期的境界条件を入れられる
構造緩和、励起状態、振動 etc.

CIF ファイルの書式

CIF ファイルは「Crystallographic Information File」の略で、結晶構造を扱うソフトウェアの多くで読み込み、書き出しができることから、事実上の共通ファイル書式になっています。ですから、多くのプログラム間で結晶などの構造データをやり取りする場合、CIF ファイルを介するようになると便利です。

以下、CIF ファイルの重要な部分だけを抜粋して説明します。組成や単位格子体積、単位格子に含まれる化学式量など、空間群と原子位置からわかる情報も含まれますが、これらは便利のために冗長な情報を残しているものです。

CIF ファイルの形式は、_で始まるキーワードと、それに対応する値の組み合わせになっています。また、原子座標のように、不特定数の複数の値がある場合、loop_キーワードによって、空白行あるいは他のキーワードを見つけるまで、繰り返し読み込みます。

このような柔軟な構造のため、CIF ファイルは、結晶構造データだけにしか使われていないものではないことを書き添えておきます。

_chemical_name_systematic	'Sodium Polyaluminate * - Beta'	化合物名
_chemical_formula_sum	'Al ₂₂ Na ₂ O ₃₄ '	組成
_cell_length_a	5.593	格子定数
...		
_cell_angle_alpha	90.	
...		
_symmetry_space_group_name_H-M	'P 63/m m c'	空間群のヘルマン-モーガン記号
_symmetry_Int_Tables_number	194	International Tables の番号
_atom_type_symbol		
_atom_type_oxidation_number		
Al ³⁺ 3		イオンの種類と形式電荷
...		
loop_		対称操作ででてこない独立な原子位置だけを書く
_atom_site_label		
_atom_site_type_symbol		
_atom_site_symmetry_multiplicity		
_atom_site_Wyckoff_symbol		
_atom_site_fract_x		
_atom_site_fract_y		
_atom_site_fract_z		
_atom_site_occupancy		
Na1 Na ¹⁺ 2 d 0.6667 0.3333 0.25 1.		原子位置に一意的に振られたラベル、イオンの種類、多重度、ワイコフ記号、座標 x,y,z、占有率
Al1 Al ³⁺ 2 a 0 0 0 1. 0		
Al2 Al ³⁺ 4 f 0.3333 0.6667 0.022 1.		
Al3 Al ³⁺ 12 k 0.3333 0.1667 0.106 1.		
Al4 Al ³⁺ 4 f 0.3333 0.6667 0.178 1.		
O1 O ²⁻ 12 k 0.1667 0.3333 0.05 1.		
O2 O ²⁻ 4 f 0.6667 0.3333 0.05 1.		
O3 O ²⁻ 4 e 0 0 0.144 1.		
O4 O ²⁻ 12 k 0.5 0.5 0.144 1.		
O5 O ²⁻ 2 c 0.3333 0.6667 0.25 1.		

ファイルフォーマットの変換

ソフトウェア	読み込み可能ファイル	書き出し可能ファイル
VICS-II	VICS (.vcs) AMCSD (.amc) Chem3D (.cc1) CIF (.cif) Crystal Maker (.cmt) CRYSTIN (.cry) CSSR (.cssr;.css) FDAT/CSD (.fdt;.csd) GAMESS (.inp) Gaussian Cube (.cube;.cub) ICSD (.ics) MDL mol (.mdl) MINCRYST (.min) MOLDA (.mld) PDB (.pdb) RIETAN ins (.ins) VASP (.vasp;.vas) WIEN2k (.struct;.str) XCrySDen (.xsf) Xmol xyz (.xyz) asse (.asse) SCAT (f01) MXDOrto (file*.dat) FEFF input (.inp)	構造データ CIF (.cif) PDB (.pdb) RIETAN-2000 (.ins) XYZ (.xyz) Chem3D (.cc1) VRML (.wrl) 画像データ (ビットマップ) BMP (.bmp) EPS (.eps) JPEG (.jpg) JPEG2000 (.jp2) PNG (.png) PPM (.ppm) RAW (.raw) RGB (.rbg) TGA (.tga) TIFF (.tif) 画像データ (ベクター) EPS (.pps) PDF (.pdf) PostScript (.ps)
VEND	PRIMA (.prim;.pri) MEM (.den) Gaussian Cube (.cube;.cub) MacMolPlt (.mmp) SCAT (.scat;.sca) VASP (.vasp;.vas) VEND 3D (*.ed) WIEN2k (.rho) XCrySDen (.xsf) Energy band (.eb) VEND (.vnd)	構造データ CIF (.cif) PDB (.pdb) RIETAN-2000 (.ins) XYZ (.xyz) Chem3D (.cc1) VRML (.wrl) XTALDATA (.txt) Fractional Coordinate (.txt) Moldy input (.in) GULP input (.gin) 画像データ (ビットマップ) BMP (.bmp) EPS (.eps) JPEG (.jpg) JPEG2000 (.jp2) PPM (.ppm) RAW (.raw) RGB (.rbg) TGA (.tga) TIFF (.tif) 画像データ (ベクター) EPS (.pps)
VESTA	Structure data VESTA (.vesta) VICS (.vcs) AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database) (.amc) asse (.asse) Chem3D (.cc1)	Structure data VESTA (.vesta) Chem3D (.cc1) CIF (.cif) DL POLY CONFIG PDB (.pdb) RIETAN-FP input (.ins)

	<p>CIF (.cif) Crystal Maker (.cmt) CSSR (.cssr;.css) CSD/FDAT DL POLY CONFIG FEFF input ICSD (.ics) ICSD-CRYSTIN (.cry) MDL Molfile (.mdl) MINCRYST (.min) MOLDA (.mld) PDB (.pdb) RIETAN-FP input (.ins) RIETAN-FP output (.lst) WIEN2k (.struct) XMol xyz (.xyz) SCAT (f01) SCAT/contrd (C04D) MXDORTO/MXDTRICL (FILE07.DAT) MXDORTO/MXDTRICL (FILE06.DAT) XTL file (.xtl) 3D pixel data PRIMA (.pri;.prim) MEED/PRIMA text data (.den) DV-Xα (.sca) WIEN2k (.rho) by wien2venus.py GSAS fourier map (.grd) VEND 3D (.?ed) Energy Band (.eb) Structure & 3D pixel data GAMESS input and 3D surface data output by MacMolPlt Gaussian Cube (.cube;.cub) VASP (.vasp;.vas) XCrySDen XSF (.xsf)</p>	<p>Xmol XYZ (.xyz) VRML (.wrl) P1 structure 3D pixel data VEND 3D (.?ed) GSAS fourier map (.grd) Graphic formats (raster image) BMP (.bmp) EPS (.eps) JPEG (.jpg) JPEG2000 (.jp2) PNG (.png) PPM (.ppm) RAW (.raw) RGB(SGI) (.rbg) TGA (.tga) TIFF (.tif) Graphic formats (vector image) EPS (.pps) PDF (.pdf) PostScript (.ps) SVG</p>
XCrySDen	<p>XCrySDen structure (.xsf) Animation XSF (.axsf) B XSF (Fermi surface etc.) (.bxsf) XCrySDen Script XYZ (.xyz) PDB (.pdb) Gaussian Z-Matrix Gaussian98 Output Gaussian98 Cube (.cube) PWscf input PWscf output FHI98MD (inp.ini) FHI98MD (coord.out) WIEN2k struct (.struct) WIEN2k Calculated Density WIEN2k Select k-path WIEN2k Fermi Surface CRYSTAL-98/98/03</p>	<p>構造データ XCrySDen structure (.xsf) CRYSTAL-98/98/03 Input WIEN2k struct (.struct) 画像データ (ベクター) MPEG Animation GIF その他？</p>

入力ファイル	出力ファイル	方法
CIF	VRML	VICS/VICS-II ATOMS
	Pov-Ray	ATOMS Web/CGI
	Rietan 入力ファイル(*.ins)	VICS/VICS - II
	ESPRESSO(PWScf) 入力ファイル(*.inp)	PWGui
	WIEN2k 入力ファイル(*.struct)	w2web
	GULP の入力ファイル(*.glp)	VEND
	Gaussian03 の入力ファイル	GaussView
	PDB ファイル	VICS/VICS-II ATOMS MS Modelling etc.
	Chem3D ファイル(*.cc1)	VICS/VICS-II
	XYZ ファイル	VICS/VICS-II
Rietan2000: 入力ファイル(*.ins)	CIF	VICS/VICS-II
Rietan2000: 出力ファイル(*.lst)	CIF	RIETAN-2000 添付の lst2cif.exe .ins ファイルを更新するようにし、 VICS/VICS-II で読み込む
WIEN2k: 出力	VEND 用電子密度	wien2venus.py
DV-X α : 出力	VEND 用電子密度	contr3d
DV-X α : 出力	Gaussian .cube	contr3d+contr3dconv

ビューワー

- 結晶構造
 - VICS / VICS-II (VESTA)
 - XCrySDen
 - p4vasp
 - ATOMS (商用)
- 電子構造、電子密度
 - VEND(VESTA)
 - XCrySDen
 - p4vasp
 - GDIS
 - GaussView (商用)
- グラフ等
 - p4vasp

いくつか遊んでみましょう

3次元データを VENDOR/VESTA で可視化する：原子の波動関数を描いてみよう

1. 読み込み可能なファイルの書式を調べる。
2. ここでは.vasp ファイルを使います (以下、#から始まる行はコメントなので入力しない)。

#コメント。何でもいい

Electron density for Z=5.0, n=4, l=3, m=1

#ここからしばらくはおまじない (本来の.vasp ファイルでは、結晶構造情報が書かれています)

10.000000

1.000000 0.000000 0.000000

0.000000 1.000000 0.000000

0.000000 0.000000 1.000000

1

Direct

0.500000 0.500000 0.500000

#3次元メッシュの数

51 51 51

#51×51×51の数だけ、それぞれのXYZ点における数値を書く

0.0053602 0.0052114 0.0049173 0.0044547 0.0038008 0.0029338 0.0018349 0.00048853 -0.0011154 -0.0029807

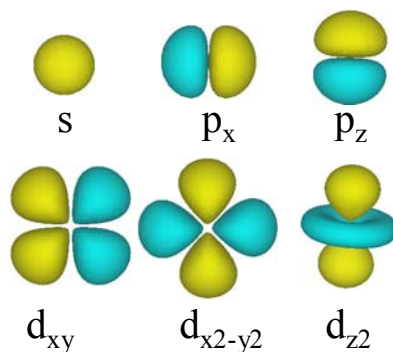
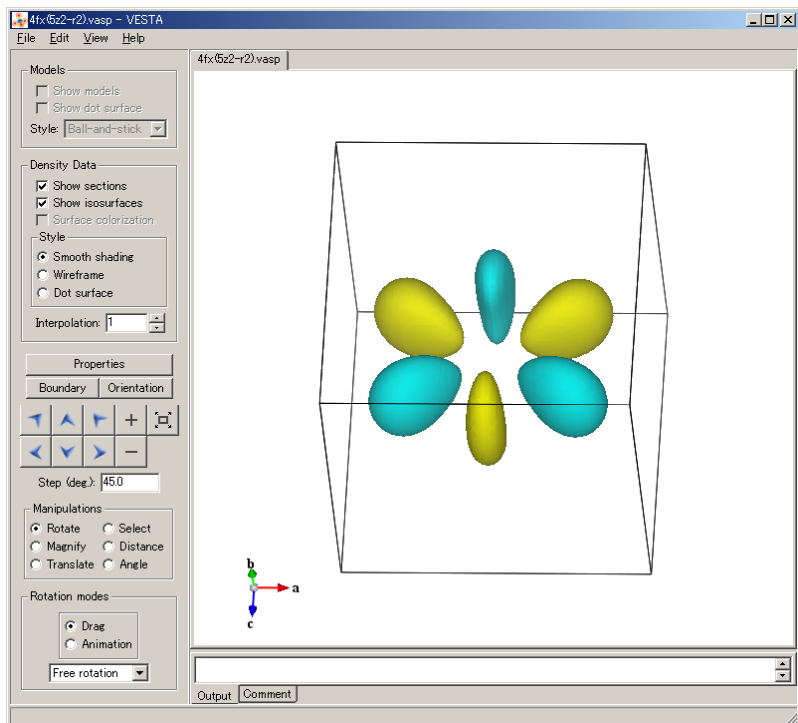
-0.0051035 -0.007471 -0.010061 -0.01284 -0.015766 -0.018785 -0.021836 -0.02485 -0.027753 -0.030469

-0.032922 -0.035042 -0.036763 -0.038034 -0.038813 -0.039075 -0.038813 -0.038034 -0.036763 -0.035042

...つづく

3. 表示したい量を計算して、上で解析した書式にあうファイルを作るプログラムを作ります。拡張子は.vasp にします。
4. 作ったファイルを VENDOR あるいは VESTA で読み込みます。

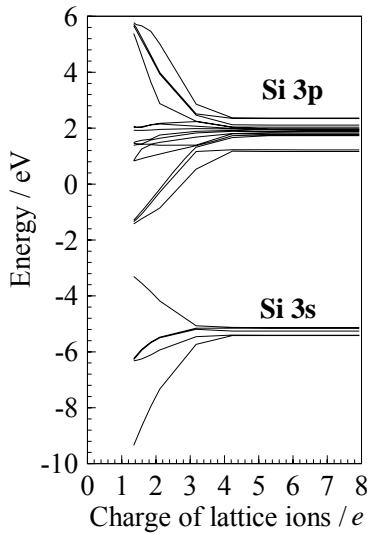
下の左は、VESTA で f 軌道のかたちを描かせたもので、右図は、他の軌道の絵を抜き出したものです。



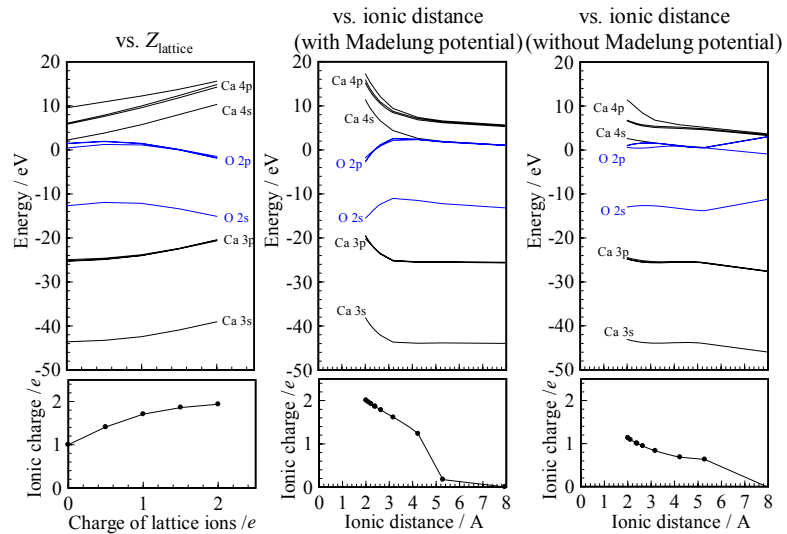
DV-X α で、仮想的な系の波動関数を計算する

原子間距離やイオン電荷（マードルングポテンシャル）を変えて、クラスター中の電子構造がどのように変わるかを見てみましょう。

シリコンのバンドが形成されていく様子
Si 間距離が近づくほど、3s,3p バンドが広がる

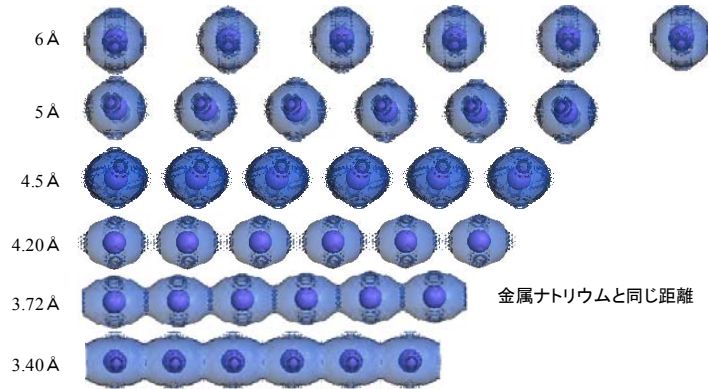


マードルングポテンシャルを変えたときのイオンの電子準位とイオン電荷の変化
クラスター外部のイオンの電荷とイオン間距離を変えたときの準位の変化をみている

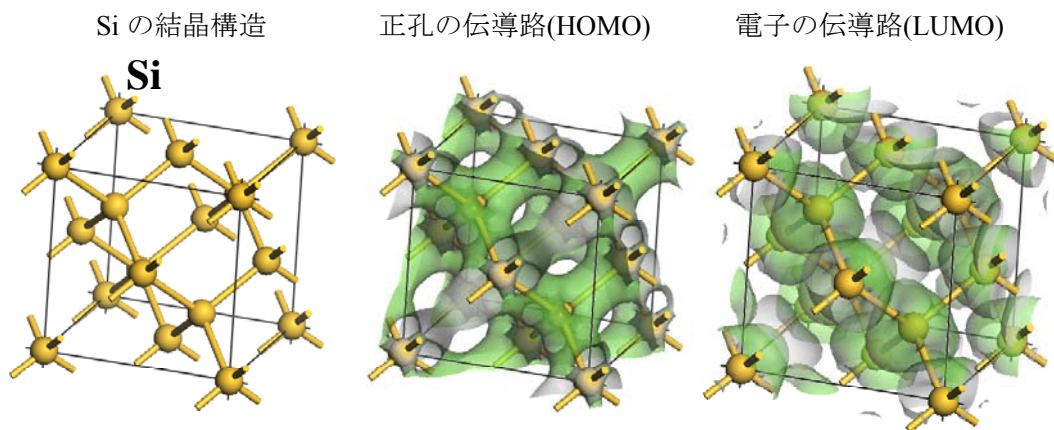


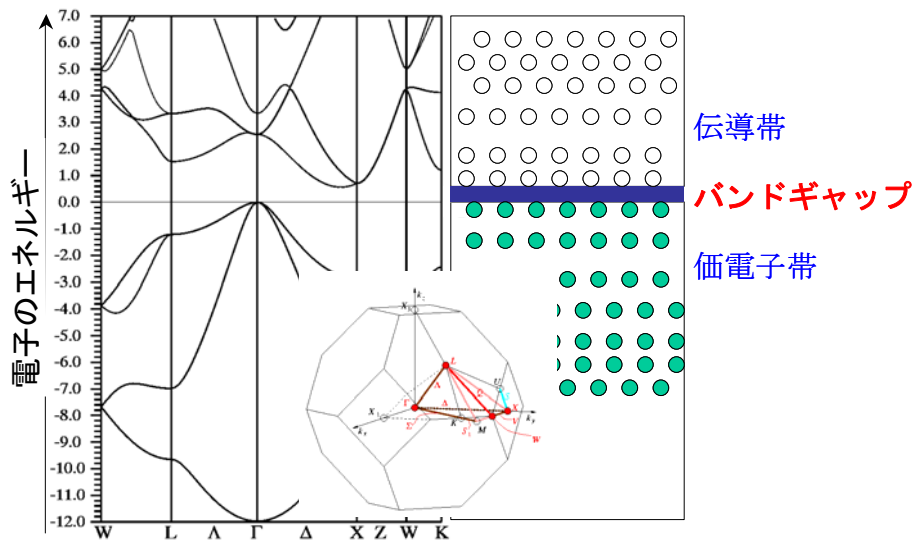
CASTEP で、Na の仮想的な 1 次元結晶の電子軌道を見る(HOMO)

Na 原子間距離が 4.2Å より小さくなると波動関数の重なりが大きくなり、電子が流れやすくなる感じがみてとれます。

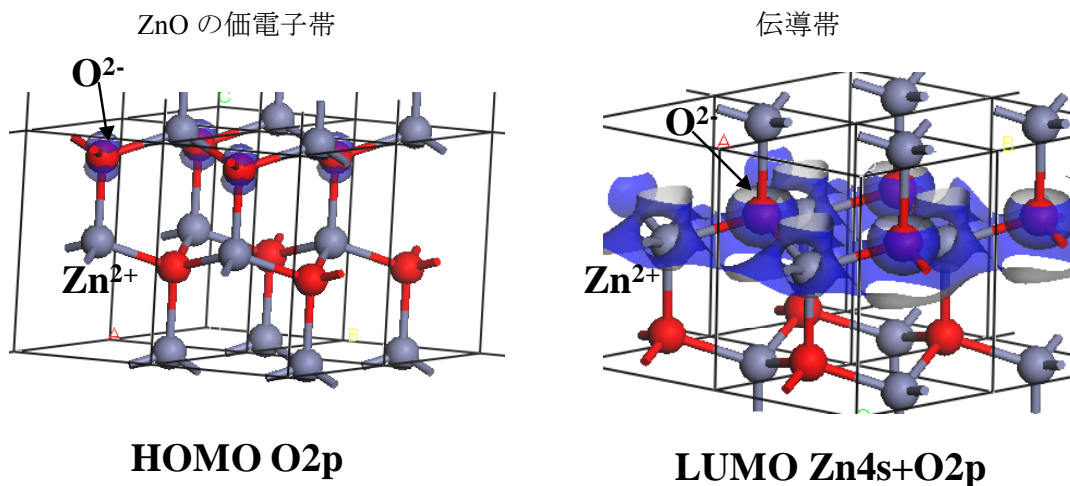


CASTEP で、Si の電子と正孔の伝導路を見る

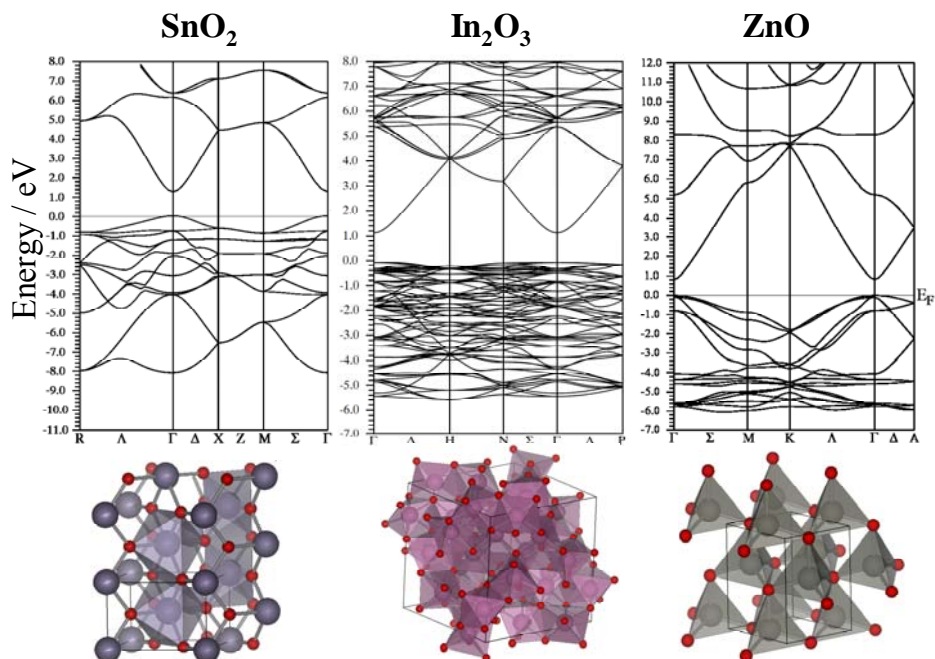




CASTEP で、酸化物の価電子帯と伝導帯を見る



- 酸化物の価電子帯（正孔の伝導路）は酸素の 2p 軌道
- 伝導帯（電子の伝導路）は主に金属イオンの s 軌道（物質によって酸素との混成）
- 伝導帯の分散は大きい(電子の有効質量は小さい)が、価電子帯の分散は小さい(正孔は重い)



**RIETAN-2000 を用いた
Rietveld 法による
粉末 X 線構造解析**

実験室

RIETAN 徹底活用ガイド (1) 入出力ファイル

物質・材料研究機構 物質研究所 泉 富士夫

Fuji IZUMI: A Guide to Full Utilization of RIETAN, Input and Output Files

RIETAN-2000/2001T are connected with several related programs via a variety of text files for cooperative crystallographic computation and visualization. Contents of input and output files of RIETAN are explained for its full utilization. The knowhow of measuring reliable powder diffraction data recorded in *.int and parts of data in the user-input file, *.ins, are described particularly in detail.

1. はじめに

多目的パターンフィッティング・システム RIETAN-2000¹⁾は3年以上の長きにわたって苦闘し続けた末ようやく完成し、2000年8月にフリーソフトウェアとしてリリースしました²⁾。これで一件落着かと思いきや、バグ退治、Mac OS と Windows 用の使い勝手のよいスクリプトの作成、ホームページ³⁾の充実、解説⁴⁾の執筆、RIETAN-2000の利用を念頭に置いた粉末X線回折に関する書籍⁵⁾の出版、その本をテキストとした講習会の開催などに忙殺されることになりました。配布開始から2年の歳月が流れ、やっと一段落ついた⁶⁾という感じです。RIETAN-2000を利用して得た成果を報告した論文の数はすでに50を超え、増加の一途をたどっています。

さらに、2001年初頭には、パルス中性子源 KENS の飛行時間 (time-of-flight : TOF) 型粉末中性子回折装置 Vega と Sirius 用に最適化したリートベルト解析プログラム RIETAN-2001T が出現しました。RIETAN-2000 における改良点を RIETAN-96T⁷⁾ に取り入れたマイナーチェンジ版です。RIETAN-2000 に比べると機能が限定されていますが、両装置で測定した回折データに広く適用されており、多くの研究成果に貢献しています。以下、RIETAN-2000/2001T に共通する事項を述べるときは RIETAN とだけ記すと約束しておきましょう。

最近の朗報は、OpenGL を駆使した結晶構造と電子・核密度分布の三次元可視化システム VENUS を RIETAN の周辺ソフトとして完成させ、2002年6月に Web⁸⁾ 上で公開したことです。できたてのほやほやのベータ版ですが、頻繁な更新を通じ急激に安定度が向上しつつあります。VENUS は2つの独立したプログラム VICS と VEND からなっており、VICS は結晶構造を、VEND は電子・核密度を扱います。いずれも貧弱な PC 環境に優しいプログラムであるうえ、RIETAN のユーザー入力ファイル *.ins や最大エントロピー法 (Maximum-Entropy Method : MEM) プログ

ラム MEED⁹⁾ で計算した電子・核密度のファイル *.den を直接読み書きできます。つまり、結晶構造に加え、MPF (MEM-based Pattern Fitting) 法¹⁰⁾により決定した電子・核密度を迅速かつ視覚に訴える形で表現する道具が手に入ったこととなります。高性能・高速性・使い勝手の良さ、scalability を兼ね備えた強力なフリーソフトウェアはほかに見当たりませんから、RIETAN のユーザーばかりでなく結晶質固体の研究・教育に携わる人々へのこのうえない贈り物として拍手喝采されるはずですが、RIETAN は無味乾燥な数値データを大量に吐き出すだけの地味な存在です。華やかかつ俊敏な三次元グラフィックソフトという頼もしい援軍の到来は、錦上花を添えることになるでしょう。

さらに、MEED に換わる独自の高速 MEM 解析ソフト¹¹⁾も完成途上にあることを予告しておきます。ハイエンドのパソコンで十分動くようにするつもりです。MPF 法による結晶構造精密化のルーチンワーク化に威力を発揮するにちがひありません。

周辺ソフトが勢揃いし、RIETAN-2000 が十分枯れきった現時点で、あらためて初学者向きに RIETAN の活用法を説き、その普及を計るのは有意義だと思われまふ。そこで、RIETAN と周辺ソフトに関する記事を3回にわたり本誌に連載します。限られた誌面になにもかも詰め込むのは無理ですから、実際に解析を進めていくうえでキーポイントとなること、これまで説明不足だったことに重点を置いて解説していきます。RIETAN を用いてリートベルト解析に取り組む際、肝に命じておくべきこと、知っておくと便利なノウハウを伝授しましょう。RIETAN については、すでに解説・単行本・Web などで繰り返し紹介してきました。出し惜しみしている情報やソフトなど、まったくありません。しかし情報があちこちに散在しているために、見過ごされてきたことも多いのではないのでしょうか。そこで、自他の文献に加え Web の URL も多数引用しますので、ぜひ参照してください。

今回は、RIETAN の入出力ファイルに関する事柄に焦

点を絞って話を進めていきます。RIETANは実に多くのファイル処理しますから、それぞれのファイルについての知識を仕入れておけば、スムーズにRIETANを使いこなすのに役立つでしょう。

2. 入出力ファイル

RIETAN-2000が入出力する主なファイルを以下に列挙します(ワイルドカード'*'は共通のサンプル名、ピリオドの後ろの3文字が拡張子)。

●入力

- *.ins: ユーザー入力ファイル(標準入力)
- *.int: 粉末X線・中性子回折データ
- *.bkg: バックグラウンドをおおまかに表現するための数値データ
- *.ffe: 原子間距離と結合角に非線形抑制条件を課すためにORFFE¹²⁾が作成するファイル
- *.fba: MPF法による解析用にMEM解析プログラムが作成するファイル
- *.ff: Le Bail解析⁹⁾¹³⁾により求めた'観測'積分強度 $|F_o|^2$ (算出法については文献4を参照)などを収めたファイル

●出力

- *.pat: リートベルト解析パターンあるいはシミュレーションで求めたパターンをプロットするためのデータ
- *.hkl: フーリエ・D合成用データ(VEND⁹⁾で処理することにより非対称単位内の電子・核密度分布が求まる)
- *.xyz: 原子間距離と結合角などを計算するプログラムORFFE用入力ファイル
- *.mem: MEM解析用データ
- *.ffo: Le Bail解析で推定した'観測'積分強度 $|F_o|^2$ などを収めたファイル(後述のように、*.ffは逐次Le Bail解析のために*.ffoを改名したもの)
- *.lst: RIETANによる計算結果(標準出力)

すべてテキストファイルであり、共通のフォルダ(ディレクトリ)に置きます。これらのうち、すでに文献6で述べたものについては説明の重複を避けることにします。*.insの作成は8章全体、*.xyzを作成するために*.ins中で入力すべきデータは8.5.23、*.ffeを用いた抑制条件の付加は6.6と8.5.23に詳述しました。また電子・核密度の決定は3回目の記事で扱いますから、*.fba、*.hkl、*.memについても言及しません。

注意を喚起しておきたいのは、いずれのファイルでも最終行で必ず改行しなければならないことです。これを怠ると、得体の知れないエラーに苦しむ羽目に陥るでしょう。

3. 粉末回折データ測定時の留意点

まず解析以前の問題として、*.intに記録する強度データについて述べておきます。雑に測定したデータからは正しい構造情報は絶対引き出せませんから、十分注意を払って日本結晶学会誌 第44巻 第4号(2002)

測定してください。

リートベルト解析の主目的はもちろん構造パラメーター(分率座標、占有率、原子変位パラメーターなど)の精密化です。構造パラメーターに関する情報は積分強度(回折プロファイルとバックグラウンドに囲まれた部分の面積)に含まれています。測定しようとしている試料に結晶子サイズが数10 μm を超すような粗大結晶が含まれている場合や、板状や針状の結晶を扱う場合には、無数の結晶子が完全に無秩序に配向しているという粉末回折の前提条件がくずれてしまいます。粗大結晶はデバイーシェラー環中にスポットを与えますし、選択配向が顕著な場合、劈開面や針の伸長方向に平行な回折面の強度が強まります。粗大結晶の効果はもとより、選択配向も理論式による厳密な補正はほとんど不可能です。ビームの平行性が極度に高い放射光を用い、平板試料からの回折強度を測定する場合、選択配向はとりわけ深刻となります。

一般に結晶子サイズが3 μm 程度にまで微細化すると選択配向はほとんど観察されなくなります。そのためには、アセトン、エタノール、ヘキサンのような有機溶媒に浸漬しながら試料を十分粉砕します。しかし、粒成長した試料をメカノケミカルな変化を起こさずに、この程度のサイズまで徹底的に粉砕するのは困難なことが多いです。粉砕中に回折プロファイルが広がってしまうようだったら、赤信号です。どうしても微細化が不完全なままに留まるときは、粒成長を抑えるよう合成条件を変更したらどうでしょうか。

粗大結晶が混入しているかどうかについては、 ω 走査法¹⁴⁾で手軽に調べることができます。 ω 走査では、反射 k のブラッグ角 θ_k を中心とする適当な θ 範囲内で試料面を回転させ、 $2\theta_k$ の位置に固定した検出器で計数することにより粒度分布を推定します。 ω 走査は特定の反射のデバイー

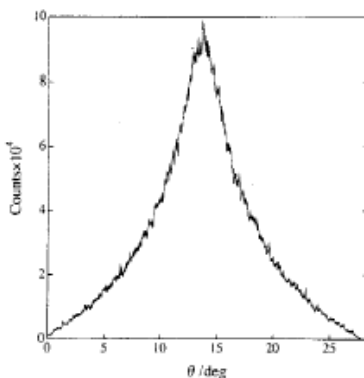


図1 Si標準試料(SRM 640b)の111反射に対する ω 走査プロファイル。 $(\omega$ -scan profile for the 111 reflection of a standard reference material 640b, Si.)

シェラー環に沿って回折強度を収集することにはなりません。粗大結晶からの反射がデバイーシェラー環に含まれていると、 ω 走査で測定されたプロファイルは滑らかでなくなり、ところどころ粗大結晶に起因する「ひげ」が生えているような状態となります(図1)。

放射光による粉末回折では、キャピラリーに試料を詰め、回転させながら測定するデバイーシェラー型光学系を採用することにより、粗大結晶や選択配向の効果を最小限に留めることができます。ただし、回折に寄与する結晶子の数が少なくなるという両刃の刃的側面もあります。

特性X線を平板試料に照射して回折強度を測定するブラッグプレッターノ型光学系は、試料表面が平滑であることを前提とするため、選択配向が顕著になりがちです。一方、粉末中性子回折では、円筒状のV試料容器に力を加えずに試料を注ぎ込み、試料を回折計に取り付け終わるまで衝撃を加えないよう留意します。また、一般に中性子は試料により吸収されにくいので、選択配向が起こりにくい試料内部まで中性子ビームが入り込みます。したがって選択配向がどうしても軽減できない場合は、粉末中性子回折に頼るというのも1つの手です。

強度データ測定時に忘れがちなのが、ブラッグプレッターノ型光学系における低角領域での試料照射幅の増大です。最低角で照射幅が試料の幅を超えたら、観測強度がその分、減少しますから、発散スリットの発散角と照射幅の関係(文献6, 6.2.3と7.2.2を参照のこと)を考慮し、照射X線ビームが試料部からはみ出さないように気をつけてください。発散角を自動調節する発散スリットの場合でも同様です。

4. 強度データファイル*.intのフォーマット

RIETAN-2000の読み込める強度データファイルのフォーマットのうち、現在最もよく使われているのは、不等間隔の 2θ で測定した強度データも扱える一般フォーマットでしょう。この形式では、最初の行で'GENERAL'、2行目でデータ点数、3行目以降で 2θ と回折強度を1組ずつ入力します：

```
GENERAL
5000
10.00      .55
10.03      57
. . . . .
```

RIETANでは各反射の'観測'積分強度を拡張シンプソン則で高精度に求めるよう工夫をこらしています。Le Bail解析やMPF法における最重要のデータなので、精度の向上を図るのは当然のことです。その結果、単一反射のプロファイル内で2回以上間隔が変わることがあるような変則的な回折データの場合だけ、簡略に計算するという'裏技'を繰り出さざるを得なくなりました。例えば、

248

原研のJRR-3M原子炉に設置されている2台の粉末中性子回折装置HRPDとHERMESで測定したデータがそれに該当します。このような場合、一般フォーマットのファイルの1行目を'GENERALS'とし、特殊な強度データであることをRIETAN-2000に指示してやります。'観測'積分強度の精度が落ちますから、局所的にステップ幅が何度も変わるような強度データを作るのは避けるべきです。

一般に角度分散型回折法では、高角側に向かうにつれて半値幅が増すとともに、回折強度が減少します。ときには、ステップ幅と各回折点での測定時間を変化させて強度データを測定したくなることも多いでしょう。RIETAN-2000は一般フォーマットを拡張した完全可変フォーマット(Fully Variable Format: FVFMと略す)でステップ幅、測定時間を変化させて測定したデータを読み込めます。最初の行に'FVFM'と記し、各行に 2θ 、回折強度、各ステップでの最短測定時間に対する倍数を記録します：

```
FVFM
10.00      55      1.0
10.03      57      1.0
. . . . .
90.00      825     2.0
90.05      819     2.0
. . . . .
```

この場合、 10° で10sの間カウントしたとすると、 90° では20sカウントしたことになります。全回折強度がスムーズにつながるように、実測強度(カウント)をそれらの倍数で割って回折強度とします。最小二乗法における各ステップの統計的重みは強度と倍数から自動的に計算されます。

5. 複合バックグラウンド関数計算用ファイル*.bkgの作成法

RIETAN-2000ではバックグラウンド・パラメーター b_j 間の相関をできるだけ減らすため、ステップ i の回折角 2θ を-1~1の間に正規化した q_i を横座標とするルジャンドルの直交多項式

$$y_i(2\theta) = \sum_{j=0}^M b_j F_j(q_i) \quad (1)$$

$$F_j(q_i) = \left(\frac{2j-1}{j} \right) q_i F_{j-1}(q_i) - \left(\frac{j-1}{j} \right) F_{j-2}(q_i) \quad (2)$$

をバックグラウンド関数 $y_0(2\theta)$ に採用しています。ここで $F_0(q_i) = 1$ 、 $F_1(q_i) = q_i$ です。

放射光を用いたデバイーシェラー光学系で測定したデータの場合、試料を封じ込めるキャピラリーが複雑な形をしたバックグラウンドを与えるため、式(1)だけでは実測バックグラウンドによくフィットしません。そこでバックグラウンドの概略の形を*.bkgに数値データとして記録

日本結晶学会誌 第44巻 第4号 (2002)

し、これらのデータを式(1)の右辺に掛けた形の複合バックグラウンド関数を計算します。¹⁹⁾ *bkg中のデータ点数は*int中の強度データと同一です。リートベルト解析やLe Bail解析で、式(1)中の係数 b_i を精密化することにより、*bkg中のバックグラウンドレベルを微調整します。

実際には、われわれはPowderX¹⁶⁾というWindows用フリーソフトウェアを用い、次のような操作で*bkgに記録するデータを求めています。まず、一般フォーマットで書かれた回折強度ファイルを作成し、拡張子をxrdとします。PowderXを立ち上げ、File→Import Data→X-Yというメニュー項目を選び、*xrdを読み込みます。次に、メニューバーの下に並んでいる10個のボタンのうち、左から5番目のボタン(Subtract Background)をクリックします。Pickup Pointは150~300程度、Repeating Timeは20~50程度とするのが一般的です。Showボタンを押してバックグラウンドを計算・表示させます。バックグラウンドの見積もりが適切かどうかチェックするために、左から3番目のZoom Plotボタンを押し、拡大すべき箇所をドラッグで指定します(図2)。見積終わったら、Finishボタンを押します。試行錯誤でPickup PointとRepeating Timeを変え、満足のいく結果が得られたら、Backgroundウィンドウ内でOKボタンを押し、File→Save Data→X-Yというメニュー項目を選び、バックグラウンドを差し引いた強度データをファイルとして保存します。

引き続き、表計算ソフトやグラフ作成ソフトなどを用いて、生データから上記の操作で求めたデータ(ブラッグ反射強度)を引いてバックグラウンド強度を求め、ヘッダーも何も付けずに、スペースを間に置き、 2θ とバックグラウンドのベアを各行に並べたテキストを*bkgに保存します。換言すれば、*bkgは一般フォーマットの1行目と2行目を削除したような形式となっています。

もちろん、PowderXを使わずに同様なデータ処理を行って*bkgを作成しても構いません。このスペクトルでバックグラウンドの形はほぼ表現できているので、式(1)における次数 M はさほど大きくせずに済みます。バックグラウンドの標準偏差が大きくなるように注意して、適当な M の値を決めてください。

6. 入力ファイル, *.ins

6.1 異常散乱因子の計算

放射光粉末回折では任意の波長が選べます。放射光を利用して測定したデータを解析する際には、入射ビームの波長に応じた異常散乱因子の実数部と虚数部が必要となります。Cromer-Lieberman法¹⁷⁾により異常散乱因子を計算するフリーソフトウェアCROMER¹⁸⁾が配布されています。Kissel-Pratt補正を施しており、強度の高い値が得られます。これを使えば、異常散乱因子の波長依存性が数値データとして得られるだけでなく、グラフとして表示できますので、吸収端近傍での異常散乱因子の急激な変化を一目で見渡せます。

6.2 吸収補正

放射光粉末X線回折や粉末中性子回折では、キャピラリーに試料を充填するデバイセラー光学系が主流となっています。この場合、円筒状試料によるX線・中性子の吸収を補正します。 μR (μ :線吸収係数, R :試料の半径)はダイレクトビームを試料に入射し、その透過率を計測することによって求めます。すなわち

$$I = I_0 \exp(-2\mu R) \quad (3)$$

I_0 : 入射ダイレクトビーム強度

I : 強度 I_0 のビームが厚み $2R$ (キャピラリーの直径)の物質を通過した後の強度

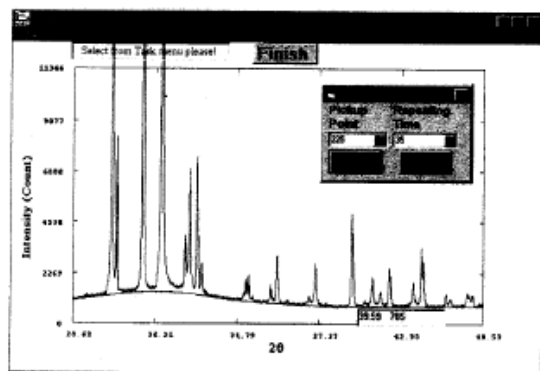


図2 9,10-ジオキソアントラセン($C_{14}H_8O_2$)の放射光粉末回折データのバックグラウンド強度をPowderXで見積もり、拡大表示しているところ。(Background intensities in synchrotron X-ray powder diffraction data of 9,10-dioxoanthracene are estimated with PowderX and zoomed on the screen.)

という式で μR を決定します。もちろん透過率が1番低くなる $2R$ に相当するところを通過したビームで I を測定します。 $*.ins$ では、こうして求めた μR を入力します。円筒状バナジウム試料セルを用いる中性子回折でも、同様に μR を決定する必要があります。

わが国の放射光・中性子研究施設では、上記のようにきちんと μR を実測している粉末回折装置グループはほとんどないようです。というより、ダイレクトビームの透過率を測れるようにさえていないところがほとんどです。しかし、X線や中性子の吸収が大きい物質を扱う場合、その手間を惜しむと、必然的に原子変位パラメーターがしわ寄せを受けることになります。デバイワラー因子と吸収因子は互いによく似た指数関数の形をもつからです。ただしSPRing-8などで短波長のX線を用い、しかも質量吸収係数 μ/p の小さい(原子番号の小さい)元素だけからなる化合物の強度データを測定するようときは、事実上、吸収補正は必要ありません。

6.3 結晶データ・結晶格子の変換

冒頭で述べた結晶構造作図プログラムVICSは、読み込み可能なファイルフォーマットの多さにかけては突出しています。

1. VICS独自のファイル(出力可)
2. RIETAN-2000/2001Tのユーザー入力ファイル*.ins(出力可)
3. CIF(Crystallographic Information File, 出力可)
4. ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)
5. ICSD-CRYSTIN
6. MINCRYST(Crystallographic Database for Minerals)
7. American Mineralogist Crystal Structure Database
8. CSSR(Crystal Structure Search and Retrieval)
9. FDATA/CSD
10. CrystalMakerテキストファイル
11. PDB(Protein Data Bank, 出力可)
12. Chem3D
13. MDL molfile
14. XMol XYZ(出力可)
15. MOLDA

4, 6, 7の無機化合物・鉱物結晶構造データベースのほか、金属・金属間化合物を収録するCRYSTMET¹⁹⁾はCIFを、有機・有機金属化合物を収録するCambridge Structural Database²⁰⁾はCIFとPDBファイルを出力できますから、主要結晶構造データベースの検索結果はすべて*.insに取り込めます。残念ながら、カルテシアン座標を採用している11番以降のフォーマットの結晶データは、*.insで再利用するわけにはいきません。

RIETANでは文献21の7章に収録されているcell/origin choiceを与えます。例えば $R3m$ の菱面体格子を採用する場合は、空間群を'A-166-2'(Vol. A, No. 166, 第2設定)と

いうように指定します。斜方晶系の場合、

$abc \quad bac \quad cab \quad cba \quad bca \quad acb$

という6つの異なる軸設定が存在します(文献21, Table 4.3.1)。これらのうち文献21の7章に記載されているのは abc 設定だけです。2番以降の設定番号は斜方晶系には存在しません。例えば高温超伝導体の場合、 c 軸が CuO_2 二次元平面に垂直になるようにセットするのが普通です。その慣例に従えば、 $YBa_2Cu_3O_7$ は $Ammm$ (cab 設定)という空間群(No. 65)に属することになりますから、 abc 設定に相当する空間群 $Cmmm$ における結晶軸と分率座標に変換し、空間群を'A-65-1'あるいは'A-65'と入力しないと、RIETANには処理できません。このほか、大方格子と菱面体格子の変換や b 軸・ c 軸を主軸とする単斜格子の変換などもよく行われます。

結晶軸・原点の変更に伴う座標変換のように面倒で汚い仕事は、コンピュータにまかせるべきでしょう。VICSのEdit Dataダイアログボックス中で"Update parameters with current settings"をチェックした後、軸設定の番号を変えるだけで、格子定数とすべての分率座標を瞬時に変換してくれます(図3)。その後、Exportボタンをクリックし*.insとして保存すれば、直ちに粉末回折パターンのシミュレーションやリートベルト解析へと移行できます。このように、VICSには種々のデータベースや文献から得た結晶データから*.insを作成する変換ソフトとしての使い道もあります。

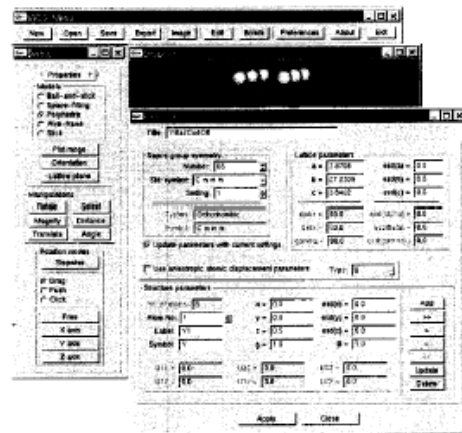


図3 VICSのEdit Dataダイアログボックスで $YBa_2Cu_3O_7$ の空間群を $Ammm$ (cab)から $Cmmm$ (abc)に変換するために軸設定番号を変える。(In the Edit Data dialog box in VICS, the setting number is changed to convert the space group of $YBa_2Cu_3O_7$ from $Ammm$ to $Cmmm$.)

6.4 ピーク位置に関するパラメーター

リートベルト解析や全回折パターン分解 (Le Bail 解析を含む) を順調に収束させるうえで最重要なことは、真の値にできるだけ近い格子定数を初期値として入力することです。ピーク位置を規定する格子定数が真値から遠ざかるにつれて、残差二乗和が急激に増大するのは直感的に理解できましよう。安定・確実な収束にとって致命傷になりかねません。例えば、かなり多くの異種金属をドーブした置換型固溶体の解析を行う際、端成分の格子定数を ICSD や CRYSTMET など調べ、それらを初期値にしたならば、まず解が発散してしまうでしょう。なんらかの手段で適切な格子定数を求め、それらを初期値にするよう心がけてください。

RIETAN-2000 で用いるピーク位置のシフトに関するパラメーターは次のとおりです:

Thompson, Cox, Hastings²³⁾ の擬フォーク関数: Z, D, T ,
分割擬フォーク関数, 分割ビヤソン VII 関数²⁴⁾ $\eta_0, \eta_1, \eta_2, \eta_3$
これらのパラメーターは格子定数との相関が極めて強く、格子定数とともに精密化するのほとんど不可能です。厳密に言えば、格子定数を高精度で決定するには、NIST の SRM 640c (Si 粉末) のような回折角標準試料を内部標準として混ぜ、標準試料の格子定数を固定した多相リートベルト解析を行うべきです。といっても、標準試料はかなり高価であり、試料が回収できなくなり、多相試料だと解析精度が悪化することから、リートベルト解析のために標準試料を混ぜて回折データを測定するのは現実的ではありません。測定試料と同程度の線吸収係数をもつ物質と標準試料を混合して測定した強度データから決定したパラメーターに固定するという妥協策をとることをお勧めします。ただし、測定ごとに動きやすい零点シフト Z あるいは η_0 は常に精密化したほうがよいかもしれません。もちろん、このような外部標準による測定は、回折計の使用状況や試料の種類などに応じて臨機応変に行う必要があります。

6.5 X線回折における化学種の選定

講習会などでよく受ける質問は、粉末 X 線回折データのリートベルト解析で、どの化学種を使うべきか、ということ。RIETAN-2000 では、4 つの指数関数と定数項の和で原子散乱因子 f を近似する式²⁴⁾ を用い、*asfde* というテキストファイルに格納してある 9 つの係数から任意の $\sin\theta/\lambda$ における f を計算します。V, V^{2+} , V^{3+} , V^{5+} に対して計算した f を図 4 にプロットしました。酸化状態の異なる化学種の原子散乱因子に実質的な差が生じるのは、 $\sin\theta/\lambda$ が小さい領域、言い換えれば低角領域だけであることがわかります。原子核から遠く離れた外殻電子は $\sin\theta/\lambda$ が小さいところの f にしか寄与しない²⁵⁾ ためです。

低角領域の反射は占有率を精密に決定するのにとりわけ重要であり、低角に反射が出現する不定比化合物では慎重

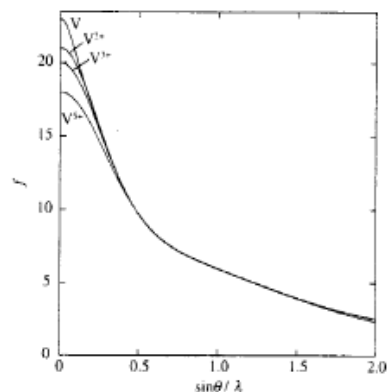


図 4 V, V^{2+} , V^{3+} , V^{5+} の原子散乱因子の $\sin\theta/\lambda$ 依存性。
(The dependence of the atomic scattering factors of V, V^{2+} , V^{3+} , and V^{5+} on $\sin\theta/\lambda$.)

に化学種を選ぶ必要があります。逆に低角に反射が存在しない化合物では、どれを選んだところで解析結果には大差ありません。酸化物や硫化物は大きなり小なり共有結合性を持ち、孤立した陽・陰イオンからなるわけではありませんから、形式電荷にこだわることはないと思います。現に、 O^{2-} イオンは *asfde* から除外されています。どうしても O^{2-} イオンの f を使いたいときは、文献 26 を参照してください。

6.6 分率座標

ラフな値を入力してはならないのは、格子定数ばかりではありません。特殊位置の分率座標のうち、1/6, 1/3, 2/3 のような割り切れない数がある場合には、横着せずに 6 桁以上入力してください。RIETAN は同値位置同士が重なるかどうかを判定して構造因子の計算に必要な同値位置を選ぶため、3 桁程度しか入力しないと、重なるの判定を誤る可能性があります。

7. Le Bail 解析用中間ファイル*.ffi と*.ffo

RIETAN-2000 による Le Bail 解析では、各反射のプロファイル計算する範囲を段階的に広げていかねばなりません。¹⁴⁾ プラッグ反射強度の計算値が (ピーク位置でのプラッグ反射強度の計算値) \times PC 以上となる 2θ 範囲内で計算するとしましょう (PC: Profile Cutoff)。回折装置と試料に依存しますが、通常は PC を 16% 程度の極端に高い値から 0.2% 程度に数段階で減少させながら、Le Bail 解析を繰り返します。各 Le Bail 解析終了後に *.ffo というファイルが出力されます (図 5)。*.ffo の各行には回折指数 hkl 、半値全幅、観測積分強度 $|F_o|^2$ 、格子面間隔 d 、ピーク位置 2θ 、プロファイルの面積、相対プロファイル面積が書かれています。PC を減らして次の Le Bail 解析に移行する際

>	h	k	l	FWHM	IP ²	d	2-th	Area	I/I ₀
	0	2	0	0.0425	722.11	9.4093	9.321	6.57925	4.3
	1	1	0	0.0423	92.3383	8.8095	9.957	1.47533	1.0
	1	2	0	0.0416	2871.65	6.8428	12.830	27.7248	18.2
	-1	0	1	0.0414	2.262861E-08	6.5459	13.414	9.999977E-11	0.0
	-1	1	1	0.0413	77.4503	6.1826	14.206	0.610963	0.4
	0	1	1	0.0412	5273.69	6.0247	14.581	39.5131	26.0
	-1	2	1	0.0409	8292.22	5.3735	16.359	49.4898	32.6
	1	3	0	0.0409	2526.23	5.3093	16.558	14.7212	9.7
	0	2	1	0.0409	9234.40	5.2688	16.686	53.0007	34.9
	2	0	0	0.0408	14942.4	4.9846	17.645	38.4098	25.3
	2	1	0	0.0407	7288.04	4.8185	18.259	35.0304	23.1
	-2	1	1	0.0407	410.241	4.7195	18.645	1.89236	1.2
	0	4	0	0.0407	1496.30	4.7047	18.704	3.42950	2.3
	1	0	1	0.0407	2312.94	4.6504	18.925	5.18074	3.4
	-1	3	1	0.0407	4235.93	4.5290	19.437	18.0071	11.9
	1	1	1	0.0407	7049.07	4.5146	19.499	29.7768	19.6
	0	3	1	0.0406	10963.9	4.4659	19.714	45.3284	29.8

図5 Cimetidine (C₁₀H₁₆N₂S) の放射光粉末回折データの Le Bail 解析後に出力された *.ffo ファイル。(A *.ffo file output after the Le Bail analysis of synchrotron X-ray powder diffraction data for Cimetidine.)

に *.ffo を *.fit と改名しておけば、このファイル中の |F₀|² を |F₀|² の初期値として読み込むことができます。拡張子の最後の文字がそれぞれ output と input を表しています。

*.ffo は粉末構造解析システム EXPO²⁷⁾ 中の直接法プログラム SIRPOW²⁸⁾ で直接読み込めるフォーマットをもっています。EXPO は Le Bail 解析プログラム EXTRA²⁹⁾ を含んでいます。RIETAN-2000 に比べるとプロファイルのフィットという点で劣っており、正しい近似構造が SIRPOW では導き出せないことさえあります。そういう場合は、RIETAN-2000 と SIRPOW を *.ffo を介して連携させるとよいでしょう。EXTRA に RIETAN-2000 の前座をつとめさせるという手もあります。EXTRA は全自動で |F₀|² を求めてくれますから、これらを RIETAN-2000 による Le Bail 解析の初期値に使えば、かなり小さい PC を出発点としても大丈夫なはずで、

8. 解析・シミュレーションパターンプロット用ファイル、*.pat

リートベルト解析や Le Bail 解析では、観測・計算・差パターンを適宜、表示して解析の進み具合をチェックします。解析パターンは、順調に収束しないとき、その原因を突き止めるのに有効です。ピーク位置やプロファイルの半値幅はよく合っているか、計算強度と実測強度が大幅に食い違っていないかどうか、不純物の反射は出現しないか、といったことを一目で認識できますから、解析結果のリストを眺めるよりよほど有効なことが多いです。

RIETAN-2000 は Igor Pro³⁰⁾ と gnuplot³¹⁾ 用の解析・シミュレーションパターンプロット用ファイル *.pat を出力します。*.pat の内容を表示・印刷するには商用ソフト Igor Pro が圧倒的に便利かつ高機能ですが、学生が個人的に開発元から直接購入する場合 (\$85) を除き、かなり高価だと言わざるを得ません。gnuplot は独自のコマンドを

駆使しなければならず、GUI に慣れきった方々には少々敷居が高いでしょう。しかし、さまざまなグラフをプロットできる汎用フリーソフトウェアなので、戻込みしないでぜひマスターしてほしいです。gnuplot を用いた *.pat の表示については、RIETAN-2000 配布ファイルの readme に詳述しておきました。懇切丁寧な gnuplot 入門サイト³²⁾ を閲覧することもお奨めします。

筆者の知る限り 8 種類の *.pat プロット用フリーソフトウェアが Web 上で配布されています。独田地獄齋作 RIETVIEW³³⁾ は高速が売り物の Windows プログラムですが、*.pat のドラッグ&ドロップ、カーソル位置のリアルタイム表示、グラフの部分的拡大 (図 6) も可能です。日常の解析で手軽に使うにはこれで十分——という印象を受けました。掘り出し物として推薦します。

RIETAN を用いて得た解析結果を報告する論文を眺めてしばしば残念に思うのは、自動的にプロットされた図が無造作に使われていることです。例えば、残差曲線が x 軸と接触しかねないほど底部に置かれている図をよく見かけます。Igor Pro の場合、Graph ⇒ Modify Trace Appearance で Trace として delta を選び、Offset... のチェックボックスをダブルクリックし、Y Offset を適当な値に変えれば、残差曲線が y 軸に平行に移動します。残差曲線の位置に応じて y 軸の作図範囲の下限も調節するといいでしょ。ピーク位置を表す短い縦棒も同様にシフトできます。このほか、軸の目盛、フォントの大きさ、センターシンボルの大きさなどを適切に設定することにより、ずっと見栄えのする図が出来上がります。もちろん *.ins 中の Igor Pro 関連の設定を適切に変更するのも結構ですが、その場合はもう一度 RIETAN を走らせなければなりません。

なお Igor Pro 用には、reflection IPF というシンプルなマクロも提供しています。各反射の hkl, d, 2θ (TOF 中性子回折では飛行時間 t) をスクリーン上で調べるのに重宝します。

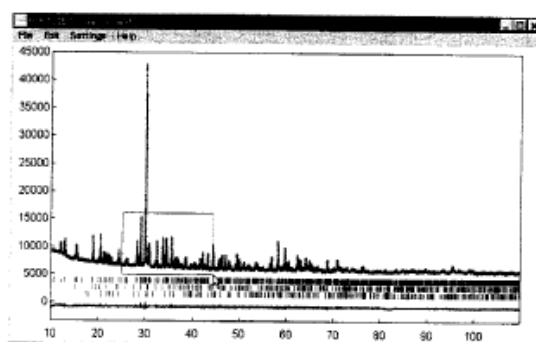


図6 $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ の X 線リートベルト解析パターンを RIETVIEW で表示し、グラフの一部を拡大しようとしているところ。(With RIETVIEW, X-ray Rietveld-analysis patterns for $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ are displayed and zoomed on the screen.) 不純物相は $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ と $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

9. 結晶構造作画用ファイル

ユーザー入力ファイル *.ins と同じフォルダに結晶構造作画プログラム VICS³⁹⁾ 形式の入力ファイル *.vcs と CrystalMaker³⁰⁾ (Mac OS 専用) テキストファイル *.cmt を置くと、リートベルト解析後に RIETAN がそれらのファイル中の格子定数と分率座標の部分を自動的に最新値に更新します。便宜上、2 節では入出力ファイルのリストから省きましたが、RIETAN がそのようなサービスを提供していることを覚えておくを得をします。この結晶データ更新機能が便利なのは、作図領域、原子・結合・配位多面体に対する設定、結晶模型の種類などを再入力せずに済むことです。残念ながら、CrystalMaker テキストファイルは除去した原子、縮尺、模型の向きなどに関する情報を含んでいません。つまり重要な情報の一部を企業秘密としてバイナリーファイル中に隠蔽しているのです。一方、VICS は何も隠し立てせず、完全に同じ画像を再現してくれます。フリーソフトウェアの強みはこういうところにも顕在しています。

10. CIF の作成

RIETAN-2000 配布パッケージは RIETAN の計算結果を取ったファイル (プリンター出力に該当) *.lst を CIF³⁵⁾ に変換するユーティリティー lst2cif を含んでいます。多相試料も扱えます。CIF は結晶データを記録するための由緒正しい形式のファイルですから、さまざまな目的に使えます。筆者の場合、結晶構造の作画プログラム (ATOMS,³⁶⁾ CrystalMaker, Balls & Sticks,³⁷⁾ VICS) で CIF を読み込ませたほか、Acta Crystallogr. と J. Solid State Chem. に論文を投稿した際、CIF を提出するよう求められました。念のために CIF が文法どおりに記述されているかどうかを vcif³⁸⁾ でチェックしましたが、規則違反を指摘されずに済みました。

日本結晶学会誌 第 44 巻 第 4 号 (2002)

VICS は *.ins を直接読み込めますが、VICS 関連で lst2cif の出番がなくなる、ということはありません。*.ins には格子定数や分率座標の標準偏差が含まれていませんから、原子間距離、結合角、ねじれ角を標準偏差つきで表示させたいときには、CIF が必要です。これからもおおいに活用してほしいです。

11. むすび

このように入出力ファイルの数が増したのは、周辺プログラムによる RIETAN の機能増強を計ったためです。なにもかも 1 つのプログラムで片づけるというのは避け、ファイルを通じて RIETAN との連携を計り、RIETAN がありきたりのパソコン上でも軽快に動くよう努めています。グラフ作成ソフト、ORFFE、MEM 解析プログラム、VICS、VEND などが提供する機能を RIETAN に詰め込んだとしたら、ふつうのパソコン上では、ほとんど身動きがとれないような肥満ソフトになったことでしょう。これらの周辺ソフトを徹底的に活用することにより RIETAN は初めて真価を発揮する———ということを心に刻み込んでおいてください。

文 献

- 1) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **321-324**, 198 (2000).
- 2) 泉 富士夫, 池田卓史: 日本結晶学会誌 **42**, 516 (2000).
- 3) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto and K. Oikawa: *Mater. Sci. Forum* **378-381**, 59 (2001).
- 4) 泉 富士夫, 池田卓史: 日本結晶学会誌 **44**, 30 (2002).
- 5) http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle_dispersive/angle_dispersive.html
- 6) 中井 泉, 泉 富士夫 (編著): 粉末 X 線解析の実際—リートベルト法入門—, 朝倉書店 (2002).
- 7) http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/tof_neutron/tof_neutron.html
- 8) T. Ohia, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama: *Physica B* **234-236**, 1093 (1997).

- 9) <http://homepage.mac.com/fujiizumi/visualization/visualization.html>
- 10) S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata and Y. Ishibashi: *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 453 (1993).
- 11) R. A. Dilanian and F. Izumi: unpublished work.
- 12) W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy: Report OIRNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge (1964).
- 13) A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet: *Mater. Res. Bull.* **23**, 447 (1988).
- 14) K. Yukino and R. Uno: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 661 (1986).
- 15) 池田卓史, 泉 富士夫: X線分析の進歩 **32**, 45 (2001).
- 16) C. Dong: *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 838 (1999); <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powderx/>
- 17) D. C. Creagh: *International Tables for Crystallography*, Vol. C, 2nd ed., p. 245, Kluwer, Dordrecht (1999).
- 18) <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/>
- 19) <http://www.iothcanada.com/>
- 20) <http://www.ccdc.cam.ac.uk/prods/csd/csd.html>
- 21) *International Tables for Crystallography*, Vol. A, 5th ed., Kluwer, Dordrecht (2002).
- 22) P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings: *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79 (1987).
- 23) H. Toraya: *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 485 (1990).
- 24) E. N. Maslen, A. G. Fox and M. A. O'Keefe: *International Tables for Crystallography*, Vol. C, 2nd ed., pp.559-575, Kluwer, Dordrecht (1999).
- 25) C. Giacovazzo: *Fundamentals of Crystallography*, ed. by C. Giacovazzo, p.147, Oxford University Press, Oxford (1994).
- 26) M. Tokonami: *Acta Crystallogr.* **19**, 486 (1965).
- 27) A. Altomare, M. C. Burla, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Rizzi: *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 339 (1999); <http://www.irmec.ba.cnr.it/>
- 28) A. Altomare, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori and M. Camalli: *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 435 (1994).
- 29) A. Altomare, M. C. Burla, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni and G. Polidori: *J. Appl. Crystallogr.* **28**, 842 (1995).
- 30) <http://www.wavemetrics.com/>
- 31) <http://www.gnuplot.info/>
- 32) <http://art.aees.kyushu-u.ac.jp/members/kawano/gnuplot/>
- 33) <http://members.tripod.co.jp/DrHell/labo/>
- 34) <http://www.crystalmaker.co.uk/>
- 35) <http://www.iucr.org/iucr-top/cif/>
- 36) <http://www.shapesoftware.com/>
- 37) <http://www.toyrate.org/>
- 38) <http://www.iucr.org/iucr-top/cif/software/vcif/>

プロフィール



泉 富士夫 Fujio IZUMI
 物質・材料研究機構 物質研究所
 Advanced Materials Laboratory, National Institute
 for Materials Science
 〒 305-0044 茨城県つくば市並木1-1
 1-1 Namuki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan
 e-mail: IZUMI.Fujio@nims.go.jp

実験室

RIETAN 徹底活用ガイド (2) 粉末回折データから得られる情報

物質・材料研究機構 物質研究所 泉 富士夫

Fuji IZUMI: A Guide to Full Utilization of RIETAN, Information Obtained from Powder Diffraction Data

The most important purpose of Rietveld analysis is the refinement of lattice and structure parameters. In addition, we can obtain geometric data (in turn, bond valence sums), magnetic moments (neutron diffraction), crystallite sizes, microstrains, and mass fractions. They are briefly described so that one can gain a better understanding of the information extractable from powder diffraction data.

1. 粉末回折データに含まれる情報

前号¹⁾では RIETAN の入出力ファイルについて述べましたが、今回は粉末回折データから得られる種々の物理量に関する理解を深めていただくことにしましょう。粉末回折データから直接・間接に抽出し得る物理的・化学的情報は次のとおりです：

ピーク位置→格子パラメーター→単位胞体積
 積分強度→構造パラメーター
 →幾何学的データ { 結合距離→bond valence sum
 結合角
 ねじれ角

積分中性子回折強度→磁気モーメント
 回折プロファイル形→結晶子サイズ・格子ひずみ
 尺度因子→質量分率

ピーク位置に関係するパラメーターを精密化する際の留意点については、前号記事¹⁾の 6.4 に記しました。これらのうち格子パラメーターは基本的に重要な物理量であり、幾何学的データを求めるのにも使われます。格子パラメーターの精密化はリートベルト解析の主目的の一つとなっています。

積分強度は回折強度プロファイルの面積のことを指し、尺度因子、ローレンツ・偏光因子、多重度、選択配向関数などの積で割れば構造因子 F の絶対値の 2 乗 $|F|^2$ に変換されます。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) は F に含まれます。RIETAN により精密化した結晶構造 (格子・構造パラメーター) は、ユーザ入力ファイル *.ins あるいは CIF (Ist2cif により *.lst から作成) を VICS に読み込ませることにより三次元 (3D) 的に視覚化できることは、前回、述べたとおりです。²⁾ 幾何学的データは、RIETAN が出力する *.xyz を ORFFE³⁾ で処理して求める以外に、VICS の GUI を介して計算することも可

日本結晶学会誌 第 44 巻 第 5 号 (2002)

能です。磁気的結晶構造の解析⁴⁾は中性子回折の最も重要な用途の一つですが、VICS は磁気モーメント入りの構造モデルを描けます。

積分強度は単位胞内の電子密度 (X 線回折) や原子核密度 (正確には干渉性散乱径 b_0 の密度、中性子回折) の分布に関する情報も含んでいます。RIETAN-2000 は古典的なリートベルト解析だけでなく、MPF (MEM-based Pattern Fitting) 法⁵⁾による電子・原子核密度分布の決定にも応用できます。さらに電子・原子核密度の 3D 可視化には VEND が絶大な威力を発揮します。これら最新の話題については次号で述べますから、楽しみにしてください。

結晶子サイズと格子ひずみは無機・金属材料の分野で重要なパラメーターです。リートベルト解析の主目的はもちろん格子・構造パラメーターを精密化することですが、回折プロファイルの当てはめの副産物として、これらの物理量も手に入ります。材料としての特性と結晶子サイズあるいは格子ひずみが密接に関連しているならば、材料開発に間接的に役立つでしょう。

質量分率 (mass fraction) の決定⁶⁾は混合物の定量分析にはかなりません。すでにセメントクリンカーの工程管理やリチウム二次電池正極材料のキャラクタリゼーションなどに用いられています。企業秘密として表に出てこない工業的応用例は、すでに相当な数に達しているのではないのでしょうか。

上の文から、今や VENUS (= VICS + VEND) は、RIETAN の頼もしい側近として存在感を高めてつづけることがおわかりになるでしょう。本来、結晶構造や電子密度分布は三次元的に理解すべきものです。⁷⁾ いずれも複雑さを増すにつれ、平面 (紙媒体) 上に描かれた構造モデルや等高線図だけでは情報が不足してきます。3D カラーグラフィックを駆使し、表示設定をいろいろ変え、しかも四方八方から眺めないと全貌が把握しにくいのです。例え

311

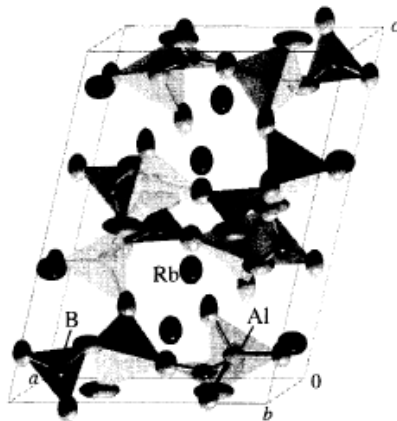


図1 VICSで描いた $Rb_2Al_2B_2O_7$ の斜方単位胞。(Orthorhombic unit cell of $Rb_2Al_2B_2O_7$ drawn with VICS.) Rb⁺イオン, AlO_4 四面体, BO_3 三角形からなる。

ば熱振動楕円体と半透明の配位多面体で表現した $Rb_2Al_2B_2O_7$ の結晶構造⁹⁾は、紙上に白黒で描かれた図(図1)では今一わかりにくいですが、カラーディスプレイ上でオブジェクトを回しながら見ると、容易に理解できます。最近、結晶学と計算化学¹⁰⁾とを橋渡しするような3D可視化ソフトの必要性を痛感し、分子軌道法(Gaussian 98)やDV-X α 法¹¹⁾(SCAT)で計算した電子密度、波動関数、静電ポテンシャルを視覚化する機能をVENDに追加しましたが、これらについてもまったく同じことが言えます。後2者は正・負の値をとるので、なおさら3Dグラフィックが欠かせません。RIETANユーザの必携ツールとしてVENUSを併用することを強くお勧めします。

2. 幾何学的データと bond valence sum

ORFFE⁸⁾による原子間距離と結合角の計算については文献12)に詳述されています。ここではVICSのGUIを通じて幾何学的データを求める方法を紹介しましょう。視覚に訴える形で幾何学的データが得られるのはありがたいです。

RIETANによるリートベルト解析においてNUPDTを1に設定し、*.ins中の格子・構造パラメータを更新しておきます。この*.insをVICSで読み込ませれば、解析結果に基づく結晶構造が描けます。作図領域、原子の色、結合の太さなどを設定した後、SaveボタンをクリックしてVICSテキストファイル*.vcsを*.insや*.intと同一フォルダに保存します。その後は、RIETANを実行するたびに*.vcs中の格子・構造パラメータが標準偏差つきで自動的に更新されます。*.ins中には標準偏差は含まれてお

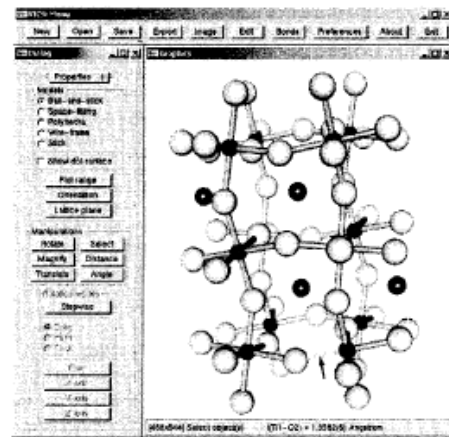


図2 VICSでペロブスカイト $CaTiO_3$ 中のTi-O結合(矢印)の距離を表示させたところ。(A Ti-O bond length in perovskite $CaTiO_3$ has been displayed with VICS.)

らず、CIFに記載できる標準偏差の有効数字は一桁にすぎないので、*.vcsの自動更新には幾何学的データの標準偏差¹³⁾の有効数字の桁数が増すという御利益もあります。VICSの諸設定は以前のまま引き継がれるので、RIETANにより*.vcs更新した後もほぼ同様な図が描けます。

球棒模型を表示しておく、幾何学的データを計算するのに好都合です。これらの値を求めるには、まずMenuウインドウ中のSelectボタンをクリックします。引き続きGraphicウインドウ内で目的の結合をクリックすると、Graphicウインドウ最下部のInfoバーに結合距離が出力されます(図2)。CIFやRIETANにより更新された*.vcsを読み込んだときは、結合距離の標準偏差がかつこ内に表示されます。結合で結ばれていない原子同士の距離を知るには、Distanceボタンをクリックした後、両原子をクリックすれば、同様にInfoバーに原子間距離(と標準偏差)が出力されます。結合角とねじれ角(torsion angle)を計算するには、Angleボタンをクリックし、それぞれ3つの原子A, B, C (Bを頂点とする角度)と4つの原子A, B, C, D (AがBCD平面に乗るようにB-C結合を軸としてAを回転)を続けてクリックします。いずれの場合も、計算値がInfoバーに表示されますが、Outputウインドウにも各原子の分率座標、対称操作、並進ベクトルなど、より詳細な結晶学的情報が出力されます。

配位多面体の任意の面をクリックすると、その配位多面体に関する諸情報(原子位置、結合距離、体積、ひずみパラメータなど)がOutputウインドウに表示されます(図3)。このうち、配位多面体の体積とひずみパラメータ¹⁴⁾(quadratic elongation, $\langle \lambda \rangle$ とbond angle variance,

```

POLYHEDRON:
  1  Ti1 Ti  0.00000  0.50000  0.00000  ( 0, 0, 0)+ x,y,z
-----
  3  O1  O  0.07040  0.48420  0.25000  ( 0, 0, 0)+ x,y,z
  3  O1  O -0.07040 -0.48420  0.75000  ( 0, 1,-1)+ -x,y+1/2,-z
  4  O2  O  0.71090  0.28840  0.03690  (-1, 0, 0)+ x,y,z
  4  O2  O  1.21090  0.21160 -0.03690  (-1, 0, 0)+ -x+1/2,-y,z+1/2
  4  O2  O -0.71090 -0.28840 -0.03690  ( 1, 1, 0)+ -x,-y,-z
  4  O2  O -0.21090  0.78840  0.03690  ( 0, 0, 0)+ x+1/2,y,-z+1/2
-----
l(Ti1-O1) = 1.9526(3) Angstrom
l(Ti1-O1) = 1.9526(3) Angstrom
l(Ti1-O2) = 1.9582(6) Angstrom
l(Ti1-O2) = 1.9593(6) Angstrom
l(Ti1-O2) = 1.9582(6) Angstrom
l(Ti1-O2) = 1.9593(6) Angstrom
Volume = 9.9872 Angstrom^3
Quadratic elongation = 1.0001
Bond angle variance = 0.3730 deg^2
-----
Input a bond valence parameter: 1.815
Bond valence sum = 4.091
Input an oxidation number [0 for quit]: 4
Expected bond length = 1.965 Angstrom

```

図3 コントロールキーを押しながらCaTiO₃中のTiO₆八面体をクリックし、bond valence sumと予想結合距離を求めた際の出力。(Output resulting from calculating a bond valence sum and an expected bond length by clicking on a TiO₆ octahedron in CaTiO₃ while pressing the control key.)

σ^2 は高温・低温・高圧下での構造変化を精査するのに役立ちます。図3に示したCaTiO₃の場合、 $\langle \lambda \rangle$ はほとんど1に等しく、 σ^2 はわずか0.3773 deg²(以後、便宜上degreeをdegで表します)であり、TiO₆八面体はほとんどひずんでいないことがわかります。

コントロールキーを押しながらクリックした場合は、上述の配位多面体に関する情報を出力した後、さらにOutputウィンドウ内に“Input a bond valence parameter:”というプロンプトが出ます。そこで、中心金属イオンと陰イオンに対応したbond valence parameter¹⁵⁾を打ち込むと、ただらにその中心金属イオンに対するbond valence sum¹⁶⁾が計算されます(図3)。これまで文献に報告されたすべてのbond valence parameterがBrownによりbvparm.cif¹⁵⁾というCIFに収録されているので、これを参照するといいでしょう。Bond valence sumは金属イオンの酸化数とみなせます。XPSやXANESを使わずに酸化状態を推定できるのは素晴らしいことです。構造モデルの信頼性を検証するのに有効ですから、おおいに活用してください。

Bond valence parameterのもう1つの重要な用途は、bond valenceから結合距離を予想することで、イオン半径¹⁷⁾の和を使うより一般に信頼性が高いとされています。¹⁸⁾そこでVICSでは、配位多面体中のすべての結合が同一のbond valenceをもつと近似したときの結合距離も引き続き求めるようにしました。Bond valence sumの計算が終わると“Input an oxidation number [0 for quit]:”とたずねてきます。ここで中心金属イオンの形式電荷を入力すると、その値と当該配位多面体の配位数に対する結合距離が出

日本結晶学会誌 第44巻 第5号 (2002)

力されます(図3)。同一の陰イオンが配位していない場合はゼロを入力し、この計算をスキップします。酸化状態が不変の金属(例えば高温超伝導体YBa₂Cu₃O_{7- δ} 中のYとBa)の結合距離の予測や実測結合距離との比較にとりわけ便利です。

GUIを通じて、さまざまな結晶学的情報が楽々と手に入るのは、3Dグラフィックソフト自作の賜です。安直なVRMLなどに頼っていたら、こういう芸当は不可能です。未経験の分野で辛酸を嘗め尽くしましたが、その労苦は報われたといってよいでしょう。

リートベルト法では占有率を直接精密化できます。しかし、占有率は原子変位パラメーターとの相関が強く、高い確度で決定するのはかなり困難です。また複数の原子が同一サイトを占める場合、両者の回折能力の差が大きくないと、それぞれの占有率の確度は一層低下してしまいます。格子定数や分率座標、ひいては結合距離ははるかに高精度な値が得られます。したがって、化学組成を多少変えた複数の試料を作成し、当該サイトの原子間距離を求め、bond valenceから求めた結合距離や陽・陰イオンの有効イオン半径¹⁷⁾の和も参考にしながら比較対照すると、元素の分配の傾向がわかることがあります。¹⁹⁾

3. 磁氣的結晶構造

中性子回折は各磁性原子サイトの磁気モーメントの向きと大きさを直接決定し得る唯一の手段であり、²⁰⁾ 磁性的の実験的研究で確固たる地位を占めています。すべての磁性原子サイトの磁気モーメントが同一方向にそろっている

一軸性の磁氣的結晶構造 (collinear magnetic structure) は, Shirane²⁰⁾ の式に基づき RIETAN で解析できます。もちろん逆向きのスピンの混在は許されます。一方, 磁気モーメントが一方方向にそろっていないらせん磁気構造や三角磁気構造などを解析するときは, FullProf や GSAS などほかのソフトに頼らざるを得ません。

ブラッグ反射 K が磁気散乱の寄与を含む場合, その構造因子 F_K は結晶構造因子 $F_K(\text{cryst.})$ と磁氣的結晶構造因子 $F_K(\text{magn.})$ からなっています:

$$|F_K|^2 = |F_K(\text{cryst.})|^2 + |F_K(\text{magn.})|^2 \quad (1)$$

Collinear な磁氣的結晶構造では, $F_K(\text{magn.})$ を

$$F_K(\text{magn.}) = \left(\frac{\gamma e^2}{2m_e c} \right) (1 - \langle \cos^2 \eta \rangle)^{1/2} \left| \sum_j s_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right| \quad (2)$$

という比較的簡単な式で表せます。^{3), 20)} ただし, γ は中性子磁気モーメント/核磁子, e は素電荷, m_e は電子の質量, c は光速, η は散乱ベクトルと磁気モーメントとのなす角, j はサイト番号, s_j は磁気モーメント μ_j の大きさ, f_j は磁気形状因子²¹⁾ (magnetic form factor), T_j はデバイワー因子, hkl は回折指数, x_j, y_j, z_j は分率座標を示します。 $\langle \cos^2 \eta \rangle$ はすべての等価な (hkl) 面からの反射について $\cos^2 \eta$ を平均した値です。また, s_j は μ_j の方向に応じて正あるいは負の値をとります。

各結晶系に対する $\langle \cos^2 \eta \rangle$ を表 1 に列挙しました。²⁰⁾ 電通大の山田修義教授²²⁾ が導かれた単斜晶系と三斜晶系

に対する式もこの表に含めました。リートベルト法で精密化する磁氣的結晶構造パラメーターは s_j, φ (立方, 六方, 菱面体, 正方), $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ (斜方), $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ (単斜, 三斜) です。粉末回折データを解析する以上, 磁氣的結晶構造についての情報は一部失われてしまいます。例えば, $\langle \cos^2 \eta \rangle = 1/3$ の立方晶系の場合, 磁気モーメントの方向はまったくわかりませんが, 斜方晶系では a, b, c 軸方向に対する磁気モーメントの成分が求まります。

スピンの向きまで考慮すると結晶学的には同価な磁性原子サイトが同価でなくなる時は, 特別な取り扱いが必要です。これに該当する反強磁性絶縁体 LaMnO_3 (空間群: $Pbnm$)²³⁾ では, X線回折で消滅する 001, 003 などの反射が出現します。このような場合は, 磁氣的構造の対称性に適合する空間群を選び, 適当な等式制約条件を構造パラメーターに課します。たとえ一軸性磁気構造であっても, 磁気構造の対称性を結晶学的空間群で表現できなければ, RIETAN では解析不可能です。強磁性体に限定しても, 磁気対称群 (黑白群) は 275 種に達し, 結晶構造の対称群 (230 種) より多いので, こういうケースは珍しくありません。

VICS は各磁性原子に対し, 磁気モーメントを表す矢印を付加する便利な機能を備えています。 LaMnO_3 における磁気モーメントの分布を図 4 に示します。矢印は陰影つきで立体的に表示されるので, なかなか見栄えがします。 LaMnO_3 は上述の CaTiO_3 と同じく, GdFeO_3 型といわれる歪ペロブスカイト型構造をもちます。立方晶系ペロブスカイト型化合物の格子定数を a_p で表すと, その斜方格子は $a = b = \sqrt{2}a_p, c = 2a_p$ という大きさになります。Mn の磁気

表 1 7つの結晶系に対する $\langle \cos^2 \eta \rangle$ の値。 (Values of $\langle \cos^2 \eta \rangle$ for seven crystal systems.)

結晶系	$\langle \cos^2 \eta \rangle$	
立方	1/3	
六方	$\left\{ \frac{1}{2}(h^2 + k^2 + hk)a^2 \sin^2 \varphi + l^2 c^2 \cos^2 \varphi \right\} d^2$ φ は μ と c 軸とのなす角	(3)
菱面体	$\left\{ 2(n-r)(1 - \cos \alpha^*) \sin^2 \varphi + (n+2r)(1 + 2\cos \alpha^*) \cos^2 \varphi \right\} \frac{1}{3} a^2 d^2$ $n = h^2 + k^2 + l^2, r = hk + kl + lh$ φ は μ と $[111]$ 軸とのなす角。	(4)
正方	$\left\{ \frac{1}{2}(h^2 + k^2)a^2 \sin^2 \varphi + l^2 c^2 \cos^2 \varphi \right\} d^2$ φ は μ と c 軸とのなす角	(5)
斜方	$(h^2 a^2 \cos^2 \varphi_a + k^2 b^2 \cos^2 \varphi_b + l^2 c^2 \cos^2 \varphi_c) d^2$ $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ はそれぞれ μ が a, b, c 軸となす角	(6)
単斜	$\left\{ (ha^* \cos \varphi_a + lc^* \cos \varphi_c)^2 + (kb^* \cos \varphi_b)^2 \right\} d^2$ $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ はそれぞれ μ が a^*, b^*, c^* 軸となす角	(7)
三斜	$(ha^* \cos \varphi_a + kb^* \cos \varphi_b + lc^* \cos \varphi_c)^2 d^2$ $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ はそれぞれ μ が a^*, b^*, c^* 軸となす角	(8)

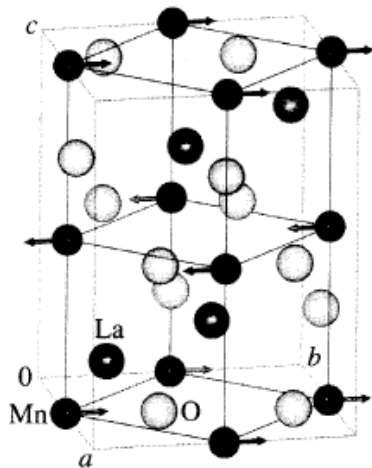


図4 LaMnO₃の磁気的結晶構造。(Magnetic crystal structure of LaMnO₃.) 点線は斜方単位格子, 実線は $a=b=c=a_0$ の primitive 格子を示す。

モーメントはすべて b 軸に平行で、その大きさは $3.87\mu_B$ (μ_B : ボア磁子) です。 ab 面内の磁気モーメントは強磁性的配置をとり、隣り合う ab 面間では反強磁性的に配置している様子が図4から一目でわかります。もちろん、このような矢印は原子の静的変位を示すのにも使えます。

4. 結晶子サイズと格子ひずみ

結晶子サイズ L と格子ひずみ ϵ を決定したいときは、物理的に意味のあるプロファイル・パラメーターを含む Thompson, Cox, Hastings²⁴⁾ の擬フォークト関数をプロファイル関数として用います。分割擬フォークト関数と分割ビヤソン VII 関数²⁵⁾ は実測回折プロファイルに経験的によくフィットする関数にすぎないので、 L と ϵ を求めるのには使えません。プロファイル・パラメーターからの L と ϵ の計算法については文献^{26), 27)} をお読みください。注意しなければならないのは、GSAS²⁶⁾ と RIETAN-2000²⁷⁾ とではプロファイル・パラメーターの単位が異なることです。GSASの場合、 U, V, W は centideg², X, X_c, Y, Y_c は centideg という変則的な単位に対応する値を出力するのに対し、RIETAN-2000では U, V, W の場合 deg², X, X_c, Y, Y_c の場合 deg という単位となっています。

ここで、結晶子サイズと格子ひずみがプロファイル幅を広げる理由を定性的に説明しておきましょう。 L が約 $1\mu m (= 10^4 \text{ \AA})$ より小さい微結晶は広がった回折プロファイルを与えます(図5)。²⁸⁾ この理由を指数 hkl の反射 K について説明します。波長 λ の X 線がブラッグ角 θ_K で (hkl) 面に入射すると、格子面間隔 d_K で配列したすべての (hkl) 面からの反射 X 線の位相がそろい、互いに強め合う

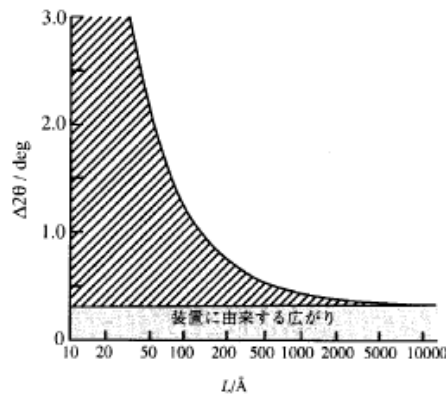


図5 回折プロファイルの半値全幅 $\Delta 2\theta$ の結晶子サイズ依存性。(Dependence of the full width at half maximum of the diffraction profile on the crystallite size.)

結果、ブラッグ反射が観測されます。

θ_K から多少逸脱した回折角で入射した X 線が (hkl) 面で回折されたとしましょう。この場合、ブラッグ条件 $\lambda = 2d_K \sin \theta_K$ が厳密には成立していません。 L が十分大きければ、この回折 X 線は別な (hkl) 面で反射した $\lambda/2$ だけ位相がずれた回折 X 線と必ず打ち消し合います。両 (hkl) 面が互いにどれだけ離れているかは θ_K からのずれに依存します。結晶子サイズの減少とともに、このような打ち消し合いは次第に起きなくなっていくため、より低い 2θ で回折が始まり、より高い 2θ で回折が終了する(回折反射の半値幅が広がる)ようになります。²⁹⁾ 結晶子サイズ効果による回折プロファイルの広がりは $L \cos \theta_K$ に反比例します。

結晶子サイズに関連して3点ほど注意を喚起したいことがあります。²⁹⁾ 第1点は、粉末回折で知ることのできるのは微細単結晶の大きさ L であり、結晶子の集合体である粒子の大きさではないということです。第2点は、回折プロファイルの広がりがわずかだと、信頼のおける L は求まらないということです。十分結晶子サイズの大きい試料の回折プロファイルとの比較を通じて L を決定するので、当然のことです。図3からわかるように、粉末回折による L の決定はおおよそ $50 \text{ nm} (= 500 \text{ \AA})$ より小さい L をもつ試料に適していると言えましょう。第3の点は、回折プロファイルの広がりは L の分布については何の情報も与えてくれないという事実です。粉末回折で求めた L は、あくまで平均値にすぎません。

置換型や侵入型固溶体では化学組成がまったく均一とは限りません。化学平衡に達するように十分時間をかけて合成したとしても、結晶間、ときには同一結晶内の各部分で化学組成がしばしば不均一になります。回折プロファイルが組成変動に対応して広がるのは言うまでもありませ

ん。また一定の組成をもつ物質であっても、ひずみのかかった結晶は局所的な格子パラメーターの変動のために、広がったプロファイルを与えます。微結晶内の不均一なひずみは転位(最も重要な原因)、空孔、格子欠陥、剪断面などさまざまな原因により生じます。格子の大きさの変動があらゆる方向に対して等方的なとき、プロファイルの広がりは $\epsilon \tan \theta_k$ に比例します²⁹⁾

このように結晶子サイズと格子ひずみに起因するプロファイルの広がりは異なる θ_k 依存性を示すことから、十分広い 2θ 範囲にわたって測定した回折データを解析すれば、これら2つの効果を分離できます。実際に工業材料のリートベルト解析に取り組んでおられる方は、一度、 L , ϵ と反応性や材料特性との相関関係について調べてみたらいかがでしょうか。

5. 質量分率の決定

複数の相からなる試料中の相 α に対する尺度因子を S_α 、質量分率を W_α 、密度を ρ_α 、単位胞体積を V_α とすると、

$$S_\alpha = W_\alpha K / \rho_\alpha V_\alpha^2 \mu^* \quad (9)$$

という式が成り立ちます。試料の質量吸収係数 μ^* と種々の物理量を吸収した定数 K が定まらない限り、式(9)で W_α を求めることはできません。 μ^* と K を決めるのは困難ですが、リートベルト解析に含めた以外の結晶相と無定形相は試料にまったく含まれていないと仮定すれば、 μ^* と K は消去されてしまいます。例えば試料が相 α と相 β からなる場合、

$$\begin{aligned} W_\alpha &= W_\alpha / (W_\alpha + W_\beta) \\ &= S_\alpha \rho_\alpha V_\alpha^2 / (S_\alpha \rho_\alpha V_\alpha^2 + S_\beta \rho_\beta V_\beta^2) \end{aligned} \quad (10)$$

となります。相 i の質量分率を W_i とすれば、

$$W_i = S_i \rho_i V_i^2 / \sum_j S_j \rho_j V_j^2 \quad (11)$$

という一般式³⁰⁾が成立します。RIETAN のプリンター出力 *.lst の最後尾に出力される質量分率は式(11)により計算した値です。

リートベルト法で求めた質量分率は3つの要素に左右されます。第1に、全相の構造モデルが妥当であり、全相においてプロファイルがよくフィットしていなければ、高精度の尺度因子、ひいては高精度の質量分率は求まりません。構造がうまく解析できない相があったり、選択配向、低角領域におけるプロファイルの非対称性(アンブレラ効果)、異方的なプロファイル広がりなどのために当てはめのレベルが低かったりすると、質量分率の信頼性は低下してしまいます。第2に、無定形相が含まれていると、解析に含めた全相の質量分率の和が1という前提条件を満足しなくなり、必然的に誤差が生じます。そのような場合は、既知量の内部標準物質を添加してリートベルト解析

を行う必要があります³¹⁾。第3に、線吸収係数 μ がかなり異なる相が共存すると、マイクロ吸収³¹⁾ (microabsorption) が無視できなくなり、 μ が大きい化合物ほど質量分率が減少するという傾向が出てきます。マイクロ吸収を抑制するには、試料をできるだけ微小化するが、短波長 X 線が、一般に吸収の少ない中性子線を使わなければなりません。

尺度因子を通じた結晶構造に関する制約の導入と全回折パターンを対象に解析することによる統計的利得を考慮すれば、リートベルト法による混合物の定量分析が非常に有用であるのは明らかです。しかし、精度の高い質量分率はあくまで上記3点がクリアされたときにだけ得られることを心に留めておいてください。

6. むすび

同定や格子定数の決定などのキャラクターゼーションに粉末法を利用していたユーザにとって、初等結晶学の知識が要求されるリートベルト解析はかなり手ごわいのではないのでしょうか。しかし、上述のように多面的に活用し得る便利さは何ものにも代え難く、結晶学の勉強に費やす労苦を補って余りあります。リートベルト解析に取り組んでいるうちに、結晶学の知識がおのずと身に付いていくというメリットもあるので、くじけずに習得するよう努めてください。

単結晶回折データを用いて精密化するのには、尺度因子と構造パラメーターだけです。一方、リートベルト法では、さらに格子・プロファイル・ピーク位置シフト・バックグラウンド・選択配向パラメーターなども精密化します。単結晶法に比べて結晶構造に関する情報はるかに貧弱なものにもかかわらず、精密化するパラメーターが多く、モデル関数(理論回折強度)の非線形性が強いのですから、一筋縄ではいきません。順調に収束するパラメーター範囲が狭く、残差二乗和が最小値付近で平坦になったり、局所的な最小値に落ち込む、といった困難にしばしば直面します。しかし、実用材料たる多結晶試料そのものを対象として構造パラメーターを精密化できること、結晶子サイズ、格子ひずみ、質量分率などの重要な物理量も知り得ることは高く評価すべきです。化学組成や反応条件を変えて複数の粉末試料を合成し、高温・低温・高圧・特殊雰囲気などの環境下で粉末回折実験を行うことが比較的容易なことと相まって、リートベルト法は独自の存在意義と魅力もっています。

文 献

- 1) 泉 富士夫: 日本結晶学会誌 44, 246 (2002).
- 2) 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 (1964).
- 3) 国富信彦: 中性子回折, 実験物理学講座 22, 至塾社編, 2巻, 10章, 共立出版 (1976).

- 4) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto and K. Oikawa: *Mater. Sci. Forum* **378-381**, 59 (2001).
- 5) A. A. Bellik, F. Izumi, T. Ikeda, V. A. Morozov, R. A. Dilanian, S. Torii, E. M. Kopnin, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo and B. I. Lazoryak: *Chem. Mater.* **14**, in press.
- 6) R. J. Hill and C. J. Howard: *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 467 (1987).
- 7) D. L. Bish and S. A. Howard: *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 87 (1988).
- 8) 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).
- 9) J. L. Kissick and D. A. Keszler: *Acta Crystallogr., Sect. E* **58**, i85 (2002).
- 10) D. Young: *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, Wiley, New York (2001).
- 11) 小和田善之, 田中 功, 中松博英, 水野正隆: はじめての電子状態計算, 三共出版 (1998).
- 12) 神山 崇: 粉末X線解析の実際, 中井 泉, 泉 富士夫編, p. 133, 朝倉書店 (2002).
- 13) C. Giacovazzo: *Fundamentals of Crystallography*, ed. by C. Giacovazzo, pp. 122-124, Oxford University Press, Oxford (1994).
- 14) R. M. Hazen, R. T. Downs and C. T. Prewitt: *High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 41, ed. by R. M. Hazen and R. T. Downs, p. 6, Mineral. Soc. Am. (2000).
- 15) http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web_mirrors/i_d_brown/
- 16) I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta Crystallogr., Sect. B* **41**, 244 (1985).
- 17) R. D. Shannon: *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751 (1976).
- 18) N. E. Brese and M. O'Keeffe: *Acta Crystallogr., Sect. B* **47**, 192 (1991).
- 19) K. Kinoshita, F. Izumi, T. Yamada and H. Asano: *Phys. Rev. B* **45**, 5558 (1992).
- 20) G. Shirane: *Acta Crystallogr.* **12**, 282 (1959).
- 21) P. J. Brown: *International Tables for Crystallography*, Vol. C, 2nd ed., ed. by A. J. C. Wilson and E. Prince, pp. 450-457, Kluwer, Dordrecht (1999).
- 22) 山田修義: 私信 (1995).
- 23) F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudjen, L. Pinsard and A. Revcolevschi: *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
- 24) P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings: *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79 (1987).
- 25) H. Toraya: *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 485 (1990).
- 26) A. C. Larson and R. B. Von Dreele: *General Structure Analysis System (GSAS)*, Report No. LAUR 86-748, pp. 164-166, Los Alamos National Laboratory (2000).
- 27) 伏家悦男: 粉末X線解析の実際, 中井 泉, 泉 富士夫編, pp. 164-167, 朝倉書店 (2002).
- 28) R. Jenkins and R. L. Snyder: *Introduction to X-Ray Diffractometry*, pp. 89-94, Wiley, New York (1996).
- 29) C. W. Bunn: 化学結晶学, 笠田義夫訳, pp. 335-341, 培風館 (1970).
- 30) B. H. O'Connor and M. D. Raven: *Powder Diffr.* **3**, 2 (1988).
- 31) D. L. Bish and R. C. Reynolds, Jr.: *Modern Powder Diffraction*, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 20, ed. by D. L. Bish and J. E. Post, Chap. 4, Mineral. Soc. Am. (1989).

プロフィール



泉 富士夫 Fujio IZUMI
 物質・材料研究機構 物質研究所
 Advanced Materials Laboratory, National Institute
 for Materials Science
 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan
 e-mail: IZUMI.Fujio@nims.go.jp

RIETAN 徹底活用ガイド (3) 電子・原子核密度分布の三次元可視化

物質・材料研究機構 物質研究所 泉 富士夫

Fuji IZUMI: A Guide to Full Utilization of RIETAN, Three-Dimensional Visualization of Electron- and Nuclear-Density Distribution

The combination of RIETAN-2000 and a new MEM analysis program PRIMA enables us to represent crystal structures with densities of electrons (X-ray diffraction) or coherent-scattering lengths (neutron diffraction) instead of structure parameters in Rietveld analysis. We have devised sophisticated methodology named MEM-based pattern fitting, where whole-pattern fitting and MEM analysis are alternately repeated to reduce the bias of a structural model in Rietveld analysis as much as possible. Applications of MPF to some compounds will be demonstrated. A 3D visualization program VENUS serves to display and manipulate electron and scattering-length densities, electrostatic potentials, wave functions, and so forth.

1. RIETAN-2000-VENUS-PRIMA 連合体の完成

われわれは本連載を執筆中にもソフトウェア開発に注力し続け、2002年11月にVENUSの正式版をCD-ROM書籍りに収録するとともに、MEED²⁾に取って代わる新MEM (Maximum-Entropy Method) 解析プログラムPRIMAのベータ版も公開しました。MEM解析には電子・原子核(厳密には干渉性散乱長さ)密度分布の3D可視化が付き物ですから、VENUSとPRIMAの配布をはほぼ同時期に開始したことは意義深いです。もともと、PRIMAは超弩級システムRIETAN-2000およびVENUSとは比べ物にならないほど単純な小プログラムなので、2大巨頭を補佐する脇役とみなしています。PRIMAの正式版は、RIETANシステムにおける1st2cif同様、一種のテキストファイル変換ユーティリティーとしてVENUSに添付することになるでしょう。

電子・原子核密度を視覚化するにはAVS、Noesys、OpenDXのような汎用ソフトを使うことが多いですが、六方晶系や単斜晶系のような斜交座標系が扱いにくく、操作法の習得には相当な時間を費やします。さらに商用3D可視化ソフトは概して高価です。使い勝手のよい専用フリーソフトウェアが手に入るなら、それに越したことはありません。VENUSの登場により、

- (1) 半透明の等電子密度表面と球棒模型とを重ね合わせた描画
- (2) 等密度表面図、鳥瞰図と二次元マップの同時表示
- (3) 補強平面波 (Augmented Plane Wave) 法パッケージWIEN2k³⁾で計算した電子密度の3D可視化
- (4) 非経験的分子軌道法プログラムGaussian 98⁴⁾とDV-X α 法プログラムSCAT^{5),6)}で計算した電子密度、静電ポテンシャル、波動関数などの3D可視化

表1 6つの粉末回折データから求めた“観測”構造因子のMEM解析。(MEM analyses of “observed” structure factors evaluated from six powder diffraction data.) N_s は非対称単位中のピクセルの数、 t_M と t_P は、それぞれMEEDとPRIMAによる実行時間を表す。K_{5,7}@K-LTA:過剰のKをドーブしたK型ゼオライトLTA, TI-2223: Ti₂(Ba_{0.5}Sr_{0.5})₂Ca₂Cu₃O₇。クロック2 GHzのPentium 4をCPUとするWindows 2000機(主記憶容量: 1 GB)で計算した。

化合物	放射線	反射数	ピクセル数	N_s	t_M/s	t_P/s	t_M/t_P	文献
TiO ₂ (ルチル)	Cu K α	34	64×64×64	17441	24.0	4.1	5.9	
K _{5,7} @K-LTA	Cu K α	630	200×200×200	166900	3473.6	756.4	4.6	8, 9
BaSO ₄	Cu K α	352	104×64×84	72073	199.0	37.3	5.3	
Sr _{0.5} Ni _{0.5} (PO ₄) ₂	放射光	287	64×64×128	15790	203.4	29.1	7.0	10~12
アントラキノン	放射光	453	64×32×96	49154	314.8	28.0	11.2	10
TI-2223	中性子	223	32×32×256	9873	158.4	10.0	15.8	13

(5) 電子エネルギー密度 $n_e(r)$ 、電子運動エネルギー密度 $g(r)$ 、電子ポテンシャルエネルギー密度 $v(r)$ 、電子密度 $\rho(r)$ のラプラシアン $\nabla^2 \rho(r)$ の可視化を手軽に行えるようになりました。

PRIMA では、ソースコードの徹底的な最適化、動的記録割り当ての活用、ラグランジュの未定乗数 λ の自動調節、Newton-Laphson 法の導入などにより、表 1 にまとめたように MEED 比で 4.5 ~ 16 倍の高速化を果たしました。このベンチマークテストでは、単一 CPU の Windows 機を使用しましたが、K₂@K-LTA のような大規模な計算でも 13 分程度で完了してしまいます。この拿駄天走りを目の当たりに見て、ありふれたパソコンで MEM を駆使し得る時代がいつに到来したと実感しました。パソコンの高性能化とコスト/パフォーマンス比の低下は留まるどころを知らませんから、時の流れとともに PRIMA の利用価値が急速に高まっていくのは確実です。

後述のように、われわれは全パターンフィッティング (whole-pattern fitting: w.p.f.) と MEM 解析を複数回繰り返す MPF (MEM-based Pattern Fitting) 法^{9)~11)14)15)} による電子・原子核密度決定の必要性を主張し続けています。PRIMA は PRactice Iterative MEM Analysis の略にはかなりませんが、願わくば、MEM 解析の高速化という強い追い風に乗り、MPF 法が順調に普及してほしいです。

RIETAN-2000 と PRIMA の組み合わせはリートベルト解析用構造モデルの修正 (いわゆる MEM/リートベルト法¹⁶⁾) と MPF 構造精密化という 2 つの目的に使えます。一般に、結晶化学的に自然で、しかも物性や化学的特性と一致した構造モデルを試行錯誤的に構築するのは多くの時間を消費し、しかも正しい解に到達するとは限らない、困難な解析過程です。モデル抜きの解析法である MEM を使えば、解析者の主観や偶発的な思いつきに依存せずに構造モデルを修正できますから、結晶解析の初心者にとって特に有用だと考えられます。

一方、MPF 法は反射同士の重なりによって失われた構造情報をできるだけ補いながら電子密度分布を決定するための反復解法であり、対称性が比較的低い物質の電子密度を精密に求めるのにとりわけ有効です。もちろん「大は小を兼ねる」わけですから、構造モデル構築にも MEM/リートベルト法よりは MPF 法を適用することを推奨します。

連載の最後となる今回は、RIETAN-2000-PRIMA-VENUS 三位一体の連携プレーによる MPF 構造精密化と VENUS による電子・原子核密度の 3D 可視化について概説します。MPF 法と OpenGL API を駆使した 3D 可視化技術のインパクトは、粉末回折による構造精密化に対する既成概念の変革を迫るほど強烈です。電子密度を X 線回折により実験的に求める結晶学者とバンド構造計算¹⁷⁾ 分子軌道法¹⁸⁾ DV-X α 法¹⁹⁾²⁰⁾ などより決定する電子状態計算屋にはほぼ完全に相分離しているのが現状ですが、VENUS が両者

日本結晶学会誌 第 44 巻 第 6 号 (2002)

の橋渡し役としての役割をいくぶんなりとも担うよう期待を寄せています。

2. REMEDY サイクル — バイアス治療の特効薬

MPF 法では、RIETAN-2000 と PRIMA との密接な連携を通じて構造を精密化します。MPF 法は MEM 解析と w.p.f. とを交互に繰り返す反復解法を採用しており、リートベルト法における結晶構造モデル、言い換えれば構造パラメーターでは表現しきれない原子 (団) の不規則分布、非局在電子、価電子、非調和熱振動などを扱うのに適しています。

2.1 第 1 近似に基づく電子・原子核密度のイメージング

MPF 法による構造精密化のフローチャートを図 1 に示します。リートベルト解析が終了した後、最終的な精密化パラメーターから計算した各反射のプロファイル強度に基づいて各測定点の観測ブラッグ反射強度を比例配分し、反射ごとに足し合わせることで「観測」構造因子 F_o (Rietveld) を近似的に算出します¹¹⁾¹⁷⁾ (出力ファイル: *.mem)。粉末回折パターンにおいては大半の反射が重なり合うので、このような便法で「観測」積分強度を求めざるを得ないのです。反射が重畳する領域でブラッグ反射強度を分配する際には、既得権 — リートベルト解析結果に基づいて計算した構造因子 F_c (Rietveld) — が位相込みで 100% 尊重されます。かくして、重畳反射に対する F_o (Rietveld) は純然たる観測値でなく、観測値と計算値の「混血児」となり果ててしまいます。こうした近似法で求めた

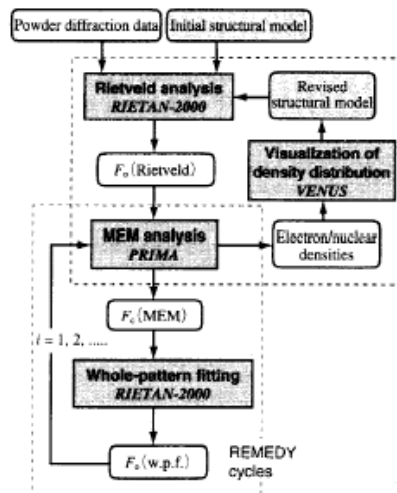


図 1 リートベルト解析と MEM に基づく全パターンフィッティングによる構造精密化の手続き。(Procedures of structure refinement by Rietveld analysis followed by MEM-based whole-pattern fitting.)

F_0 (Rietveld) にリートベルト解析における構造モデルのバイアスが重くのしかかってくることは、火を見るより明らかです。¹⁸⁾

MEM/リートベルト法¹⁹⁾ (図1 上部の破線枠) では、上記の第1近似に基づいて求めた F_0 (Rietveld) をMEM解析して電子・原子核密度を決定します (出力ファイル: *.den)。重畳反射の F_0 (Rietveld) を F_0 (MEM) から「計算」した付けは、こうして求めた電子・原子核密度に回ってきます。MEMで決定した密度分布を精査して、リートベルト解析用構造モデルの修正をいくらか繰り返したところで、モデルの影響からは逃げられません。粉末X線データのリートベルト解析では、便宜上、熱振動は等方的と近似します。粉末X線回折では、たとえ放射光を用いたにせよ、異方性原子変位パラメーターを精密化するのほとんど不可能です。等方性熱振動近似で計算した F_0 (Rietveld) に基づいて求めた“観測”積分強度が多かれ少なかれ誤差を含むのは、直感的に理解できましょう。

もちろん、上記のバイアスは結晶の対称性、ひいては粉末回折パターンの重なるの程度にも依存します。反射同士がほとんど重なり合わないならバイアスは確実に減りますが、3.1項で述べる尺度因子に起因する系統誤差の問題は相変わらずつきまといます。

しかし、実測強度から見積もった重畳反射の F_0 は構造モデルで考慮していない奇号も含ますし、化学結合に関する情報を含む低角領域の孤立反射については、より高い確度で F_0 が求められます。したがって、このような便宜的な手法でも構造の詳細をかなり有効に抽出できます。 F_0 (Rietveld) をMEMで解析すれば、逆空間に点在する回折強度が実空間を埋め尽くす電子・原子核密度へと視覚化されます。こうして決定した電子・原子核密度をプロットした等高線図は、見落としていたサイト、格子欠陥、部分的に占有されたサイトなどに関して不完全な構造モデルを修正する際、すこぶる役立ちます。^{14), 19), 20)} 粉末回折データから決定したフーリエ合成図では、高次反射の切り捨てのために実体のない[虚]のピークが見えたり、負の密度部分まで出てきたりするのには珍しくありません。一方、MEMは高次反射の構造因子を推定する能力に恵まれている上、負の電子密度を与えませんから、打ち切り効果に起因するノイズをかなり押さえ込めるのです。

2.2 全パターンフィッティングの反復による密度分布の最適化

RIETAN-2000-PRIMAの真骨頂は、MEM解析とw.p.f.の結果を双方向にやり取りするMPF法(図1 下部の破線枠)で遺憾なく発揮されます。

PRIMAはMEMで求めた電子・原子核密度をフーリエ変換し、MEM解析の結果に基づく構造因子 F_0 (MEM) をファイル*.fbaを出力します。次は再びRIETAN-2000の順番です。構造因子を*.fba中の F_0 (MEM) に固定し、回折

パターン全体を対象として構造と無関係なパラメーターを精密化すれば、MEM解析で得た構造に関する情報が粉末回折データの解析へとフィードバックされることになります。このw.p.f.では、RIETAN-2000の入力ファイル*.ins中の構造パラメーターは、X線回折の場合に限り異常分散の奇号を F_0 (MEM) に付加する役割を受け持つにすぎません。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_0 (MEM) に基づいて再分配することにより F_0 (w.p.f.) を計算し、それらを*.memに保存します。引き続き F_0 (w.p.f.) をMEMで再解析し、 F_0 (MEM) を*.fbaに出力します。

以後、w.p.f.とMEM解析とを、前者における R 因子がもはや減少しなくなるまで交互に繰り返します(REMEDYサイクル)。 F_0 (w.p.f.) に及ぼす構造モデルの影響はREMEDYサイクルが進むにつれ、急激に薄れていきます。

このような反復解法はLe Bail法^{10), 21)} に似ていますが、直前のMEM解析で求めた F_0 (MEM) に構造因子を固定するところが異なります。MEM解析で求めた構造情報を盛り込んだw.p.f.を反復すれば、プロファイルが重なった 2θ 領域における観測回折強度の分配はもとより、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ます。せっかく、より真値に近づいた構造因子 F_0 (MEM) をMEM解析で得たにもかかわらず、それらをw.p.f.にフィードバックせず、むざむざ捨て去って頼みないMEM/リートベルト法は画竜点睛を欠くと言わざるを得ません。

ここで特筆大書しておきたいのは、RIETAN-2000とPRIMAを自由に利用できる今、MPF法はとりたてて高度な技術・知識や高価なワークステーションを要求しないということです。簡単なスクリプトやバッチファイルを書きさえすれば、パソコン上で容易に自動反復できます。

3. 電子密度分布のMPF解析

3.1 REMEDYサイクルの効能

REMEDYサイクルの過程では、密度分布と R 因子の両方が多かれ少なかれ改善されます。この事実は、REMEDYサイクルが一種の構造精密化法として機能していることを物語っています。例えば、Cu $K\alpha$ 特性X線で測定した高温超伝導体 $HgBa_2CuO_{4-x}$ (P4/mmm) の粉末X線回折データをMPF法で解析すると、 CuO_2 平面上の電子密度と R 因子はREMEDYサイクルの進行とともにかなり変化していきます(図2)。⁹⁾ 積分強度に基づく R 因子 R_B の低下(1.66%→0.89%)は特に顕著です。Cu-O1結合の共有結合性やCuとO1原子の異方的な熱振動を無視したリートベルト解析の結果に基づくMEM解析を1回だけ実行して一件落着としているようでは、構造モデルの影響は拭い去れないことがよく認識できたでしょう。超伝導を担う CuO_2 平面の電子密度を精密に決定するにはREMEDYサ

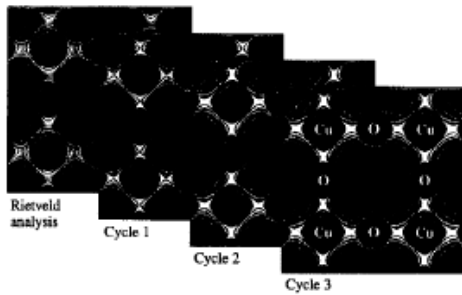


図2 HgBa₂CuO_{4-δ}の粉末X線回折データのMPF解析過程におけるCuO₂平面上の電子密度の変化。(Changes in electron densities on the CuO₂ plane during the MPF analysis of the X-ray powder diffraction data for HgBa₂CuO_{4-δ}.) 電子密度の範囲: 0 ~ 3 e/Å³, 間隔: 0.3 e/Å³.

イクルが欠かせません。

回折プロファイルの分解能が極度に高く、反射同士の間隔が狭い放射光粉末回折データを扱う際には、MPF法は無用の長物と化すでしょうか。答えは否です。よほど対称性の高い化合物でない限り、リートベルト解析における構造モデルの呪縛からは解放されません。REMEDYサイクルの過程で電子密度とR因子はいずれも明瞭に変化します。

具体的な証拠を提示しましょう。SPring-8の物質・材料研究機構ビームラインBL15XUに設置されている粉末回折装置はアンジュレータ光源の高い輝度と指向性を十分活かしており、日本はもとより世界でもトップレベルの高分解能を誇っています。単一の検出器を使用しているので、IPで問題となる感度むらやカウント数の経時変化とは無縁です。この回折装置により5つの化合物のX線回折データをデバイスシャー光学系で測定し、MPF法で解析したときのR因子の変化を表2にまとめました。それぞれ芳香族化合物(アントラキノン¹⁰⁾ P2₁c)、金属酸化物(NaV₆O₁₁, P6₃/mmc)、リン酸塩(Sr₉₃Ni₁₂(PO₄)₇)¹⁰⁻¹²⁾ R $\bar{3}$ m)、含水層状ケイ酸塩(カネマイト, Pbcn)、ゼオライト(LTL, P6/mmm)とパラエチーに富んでおり、構造の複雑さ、反射数、ピクセル数も互いにかなり異なっています。表2では、第1サイクルにおけるR因子の劇的な低下が特に目を引きます。R_{wp}の減少は、とりもなおさず尺度因子が改善されることを意味します。尺度因子の変化はすべてのF_o(w.p.f.)に直接反映されますから、その影響はかなり大きいと見なければなりません。表2からは、積分強度と関係するR因子R_BとR_Fの低下が特に顕著なことも読みとれます。さらにREMEDYサイクルの過程で、電子密度は容易に感知できる程度に変化します。

われわれはこれら以外にも多くの放射光粉末回折デー

日本結晶学会誌 第44巻 第6号 (2002)

表2 放射光粉末X線回折データのMPF解析過程におけるR因子(%)の変化。(Changes in R factors during MPF analyses of synchrotron X-ray powder diffraction data.) サイクル0は最終リートベルト解析, サイクル1以降がREMEDYサイクルを表す。カネマイト: NaSi₂O₄(OH)·3.7H₂O, LTL: ゼオライト Linde Type L (Al₉K₉Si₂₇O₇₂)。

化合物	サイクル	R _{wp}	R _B	R _F
アントラキノン	0	5.37	3.54	7.13
	1	4.97	1.63	1.54
	2	4.86	1.03	1.34
	3	4.90	0.78	1.33
NaV ₆ O ₁₁	0	3.94	2.87	1.84
	1	3.74	1.56	1.41
	2	3.72	1.35	1.28
	3	3.68	1.33	1.24
Sr ₉₃ Ni ₁₂ (PO ₄) ₇	0	5.39	2.80	1.88
	1	5.20	1.01	0.82
	2	5.18	1.03	0.82
	3	5.20	1.01	0.82
カネマイト	0	4.65	1.47	0.88
	1	4.63	1.26	0.68
	2	4.60	1.05	0.59
	3	4.62	0.94	0.55
LTL	0	4.90	1.60	1.59
	1	4.72	1.21	1.14
	2	4.53	1.01	0.97
	3	4.46	0.69	0.84

タをBL15XUで測定・解析しました。その結果、MEMで計算した構造因子に固定したw.p.f.を最低1回は実行し、得られたF_o(w.p.f.)をMEMで解析して電子密度を決定するのが必要不可欠であると結論しました。

3.2 アントラキノンのMPF解析結果

p-キノイド構造を含むアントラキノン(C₁₄H₈O₂)では、σ電子と非局在化したπ電子が共有結合を形成しており、異方的な熱振動が著しく、分子平面の配向が多少不規則なため、通常のリートベルト法ではその構造を十分に表現できません。そこで、前述の放射光粉末回折装置を用い、室温においてλ=1.5496 Åで測定したアントラキノンの強度データをMPF法で解析してみました。¹⁰⁾ 積分強度に基づくR因子は、最終リートベルト解析におけるR_B=3.54%, R_F=7.13%からMPF解析におけるR_B=1.03%, R_F=1.34%にまで激減します(表2参照)。予想をはるかに超えるパフォーマンスです。このように、MPF法は対称性の低く、価電子数/全電子数の小さい有機化合物でとりわけ威力を発揮します。

最終MEM解析で得た電子密度をVENDで視覚化したのが図3です。ベンゼン環に結合した水素原子が乳首のよう見え、C-C結合とC-O結合における等密度面の広がりがかかり異なっています。等密度面は単位胞の各面で切断されており、切り口にはレインボー形式(赤: 最大値, 青: 最小値)で密度分布が描かれています。

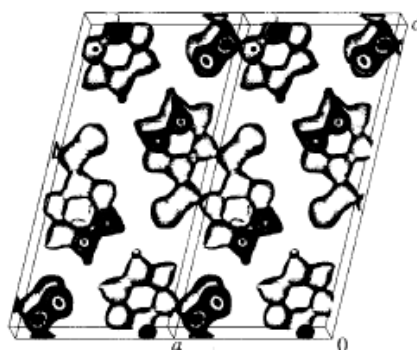


図3 放射光粉末X線回折データのMPF解析で決定したアントラキノンの電子密度の等値表面 (等密度レベル: $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$). (Isosurfaces of electron densities determined for anthraquinone by the MPF analysis of its synchrotron X-ray powder diffraction data. Equi-density level: $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.)

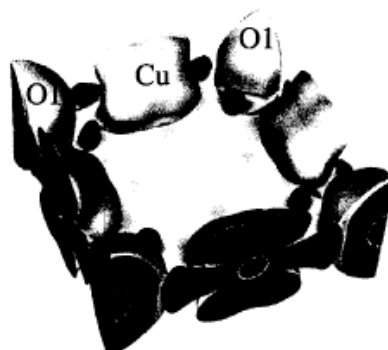


図4 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ における $\nabla^2\rho(r)$ の等値表面 (z 座標の範囲: $0.4 \leq z \leq 0.6$, 等値レベル: $\pm 2 \text{ e}/\text{\AA}^3$). (Isosurfaces of $\nabla^2\rho(r)$ in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ in the region of $0.4 \leq z \leq 0.6$ with an isosurface level of $\pm 2 \text{ e}/\text{\AA}^3$.) 黄は正, 青は負の等値面を表す.

3.3 電子エネルギー密度による化学結合の理解

電子エネルギー密度 $h_e(r)$ は電子運動エネルギー密度 $g(r)$ と電子ポテンシャルエネルギー密度 $v(r)$ の和で表されます:

$$h_e(r) = g(r) + v(r) \quad (1)$$

電子密度 $\rho(r)$ の勾配 $\nabla\rho(r)$ がゼロとなる点 r_0 における $h_e(r_0)$ は, 電子を共有するタイプの結合で $h_e(r_0) < 0$, 閉殻原子間相互作用のタイプの結合で $h_e(r_0) > 0$ となりますから, 化学結合の性質を知るための直接的な尺度として役立ちます.

しかし, $g(r)$ を計算するのに必要な2つの定数 λ と k (文献6), 式(5)参照)を適当なモデルに基づいて仮定せざるを得ないため, $h_e(r)$ の精度は必ずしも高くありません. そこで電子密度のラプラシアン $\nabla^2\rho(r)$ で $h_e(r)$ を代用するほうが実用的です. r_0 において電子密度が局所的に高まっている ($\nabla^2\rho(r_0) < 0$) ならば電子が両側の原子によって共有されており, 電子がそれぞれの原子の近傍に濃縮している ($\nabla^2\rho(r_0) > 0$) ならば閉殻タイプの原子間相互作用をもつとみなせます. 例えば, 3.1項で述べた $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ 中の Cu-O1 結合の場合, 共有結合性が非常に強いことがわかります (図4).

このように $h_e(r)$ あるいは $\nabla^2\rho(r)$ を3D電子密度から計算すれば, 原子間相互作用のタイプに関する情報が手に入り, 共有結合性やイオン結合性の程度を見積もれます. VEND は $\rho(r)$ ばかりでなく $h_e(r)$, $g(r)$, $v(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ を3D視覚化する機能も備えています.

3.4 理論電子密度との比較

X線回折データから求まるのは全電子密度の空間分布

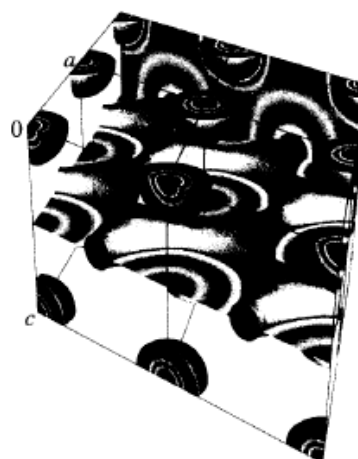


図5 補強平面波法で求めた MgB_2 の電子密度の等値表面 (等密度レベル: $0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$). (Isosurfaces of electron densities calculated for MgB_2 by an augmented plane wave method. Equi-density level: $0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$.)

だけです. 実験的に決定した電子密度をバンド構造計算³⁾や分子軌道法⁴⁾で得たポピュレーション解析結果, エネルギー準位図, 状態密度図などと比較・検討し, 多角的かつ相補的に考察することが望ましいのは言うまでもありません. その際には VEND が強力な助っ人として加勢してくれます.

無機・金属結晶における理論値と実験値の比較には, 結晶の周期と一致する電子密度が求まる本格的なバンド構

造計算法が最も適しています。WIEN2k⁹⁾で計算した超伝導体MgB₂¹⁰⁾の電子密度のイメージを図5に示します。陰電荷を帯びたB原子層 ($z = 1/2$ 平面) が共有結合性の強いB-B結合を含むのに対し、この層とMg²⁺イオンとはイオン結合で結ばれていることが一目で理解できます。図5では、等電子密度表面に加え、二次元密度分布を2枚のスライスにレインボー表示しています。スライスは3枚まで挿入できます。

Gaussian 98⁹⁾により計算レベルHF/6-31G (d)で求めたアントラキノンの電子密度を可視化したのが図6です。VICSで描いた球棒模型が等電子密度表面中に内包されています。熱振動や分子配向の乱れの影響を受けた図3のイメージと直接比較するのは無理ですが、実験的・理論的に決定した電子密度をいずれもVENUSで可視化できるということだけ記憶に留めておいてください。

図7はSCAT⁹⁾で計算したTi₆Cクラスターの分子軌道(文献5)、7章参照)を2つ示しました。便宜上、VICSで



図6 非経験的分子軌道法により計算したアントラキノンの電子密度の可視化。(Visualization of electron densities calculated for anthraquinone by an *ab initio* molecular orbital method.)

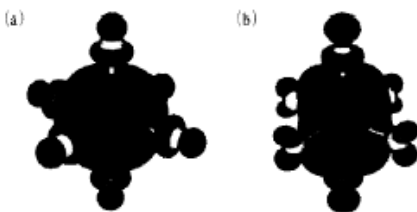


図7 Ti₆Cクラスターにおける2つの波動関数 (a) W12 (等値レベル: ± 0.03)と (b) W87 (等値レベル: ± 0.04)の可視化。(Visualization of wave functions (a) W12 and (b) W87 in a Ti₆C cluster with isosurface levels of ± 0.03 and ± 0.04 , respectively.) 赤は正、青は負の等値表面を表す。

描いた球棒模型(黄: Ti, 緑: C)を重ねて表示しています。正・負の値をとり、しかも複雑な形を呈することが多い分子軌道の視覚的表現は3Dグラフィックの独壇場と言って過言ではありません。

4. 中性子回折による不規則構造の解析

通常の単結晶解析やリートベルト解析では、静的・動的に不規則分布している原子に分割原子モデル (split-atom model) を適用します。すなわち不規則配置した原子をより対称性の低いサイトに移し、占有率 g を分割数で割って構造パラメーターを精密化します。分割原子モデルは原子分布の乱れがあまり大きくないときは功を奏しますが、超イオン伝導体、高温での不規則性を保ったまま急冷された化合物、ゲストの位置・配向が乱雑な包接化合物、柔粘性結晶などでは、不規則構造を正確に表現できなくなることが多いです。これらの化合物には、REMEDYサイクルを通じた構造精密化が文字どおり効験あたたかな「特效薬」として作用します。電子・原子核密度という自由度の高い様式で複雑な不規則構造を表現し得るからです。

粉末X線回折データのMPF解析によるK_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O₄ ($x = 0.8$)における層間K⁺イオンの不規則分布^{9),14),23)}とSr_{9-x}Ni_{13-x}(PO₄)₇ ($x = 0.3$)の位置・配向不規則性¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾の研究については、すでに別なところで解説しました。今回は、角度分散粉末中性子回折データの解析例を紹介することにしましょう。不規則な原子配置を調べるという目的には、原子核による散乱だけを観察し得る中性子回折が適しています。格子面間隔 d の大きい反射で消衰効果が無視できなくなる飛行時間型中性子回折よりは、原子炉を用いた角度分散中性子回折のほうがMPF解析に向いています。一般に角度分散型の粉末中性子回折装置には高2 θ 領域で分解能が悪化するという泣き所がありますが、対称性が比較的高い物質ならば、こうした困難はMPF法により十分克服できるはずで

4.1 Ba₂CaCu₂O₈CO₃における炭酸イオンの配向不規則性

Ba₂CaCu₂O₈CO₃は空間群 $P4/mmm$ に属し、ペロブスカイト型化合物ABO₃におけるAサイトをBaが、BサイトをCa, Cu, C原子が占めた形の構造をもちます。Ca原子とCu1O₄四辺形が $z = 0$ 平面上で共存しており、BaとO2原子が $z = 1/4$ のレベルに、Cu2 (1b; 0, 0, 1/2)とC原子 (1d; 1/2, 1/2, 1/2) が $z = 1/2$ 平面上に位置しています。もちろんC原子を中心として3つのO原子が三角形を形成するはずで

室温で測定した粉末中性子回折データのリートベルト解析²⁴⁾により、1つのO3原子はCとCu2を結ぶ直線上の4分割4kサイトを占めることが明らかになりました。ところが炭酸イオンの配向が非常に乱れており、残る2つのO4原子の位置を決めるのは事実上無理でした。致し方なく、4分割サイト8rサイト (x, x, z ; $x = 0.43, z = 0.36$)に

O4を置いて解析したところ、等方性原子変位パラメータ-Bが異常に高い値(12 Å²)となってしまいました。

その後、NISTの粉末中性回折装置BT-1で測定した中性回折データをMPF法で再解析し、*b_c*密度分布を3D視覚化したところ、リートベルト解析では完全に見落としていたのが見えてきました(図8)。²⁵⁾すなわち、1*d*サイトから約1.29 Å離れたO3、O4原子(2*k*; 1/2, 1/2, *z*; *z* ≈ 0.43)のサイトに加え、1*d*サイトから[110]方向に沿って約1.85 Å離れた4つの位置も明らかに占有されているのです。1.85 ÅはCu-O結合距離に相当することから、1*d*サイトの一部がCuで置換されており、それに配位した4つのO5原子がMEMで浮き彫りになった、ということが判明しました。図8bではO3原子に比べO5原子のほうがピークが高くなっていますが、*z* = 1/2面以外の空間におけるO3原子の存在確率がかなり高いため、全体としてはO3原子のほうがO5原子よりはるかに多く含まれています。単位胞の中心付近が炭酸イオンによって完全

に占有されているという先入観は、こうしてあっさり打ち破られてしまいました。

4.2 Rb₄Cu₁₆I₇Cl_{12.8}におけるCu⁺イオンの動的不規則配置

Rb₄Cu₁₆I₇Cl_{12.8}(*P*₄/32)は室温における伝導率が0.34 S cm⁻¹であり、すべての超イオン伝導体中で最も高い値をもちます。この物質では格子欠陥が熱動起で生成するため、イオンがあまり動かない相から高イオン伝導相に至るまで、相転移なしに徐々に変化します。²⁶⁾オークリッジ国立研のHB-4粉末回折装置を用いて11 Kから280 Kの間で測定したRb₄Cu₁₆I₇Cl_{12.8}の粉末中性回折データをMPF法で解析した結果を図9に示します。²⁷⁾図8aと図8bの大きな違いは、11 KではCu⁺イオンが一定の位置に留まっているのに対し、280 KではCu⁺イオンが非局在化し、らせん状に連なることです。

二次元的なイオン伝導を呈する化合物でしたら、等高線図をプロットすれば十分です。一方、このように複雑な伝

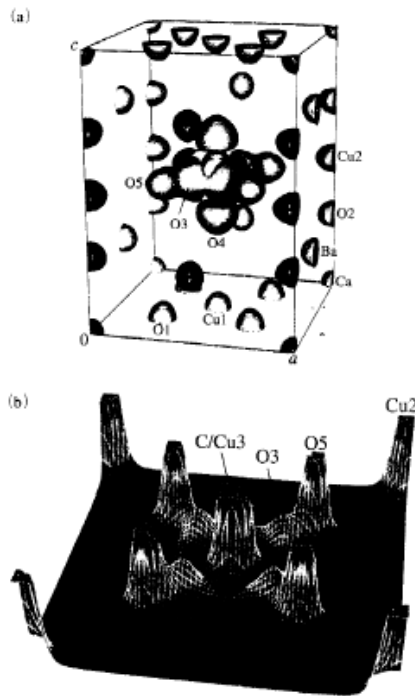


図8 Ba₄CaCu₂O₆CO₃における(a)0.6 fm/Å³レベルでの等*b_c*密度表面と(b)*z* = 1/2面上の*b_c*密度の鳥瞰図。(Isosurfaces of *b_c* densities at a 0.6 fm/Å³ level and (b) a bird's-eye view of *b_c* densities on the *z* = 1/2 plane in Ba₄CaCu₂O₆CO₃.) (b)では、最大値663.9 fm/Å³の8%までを描いた。

386

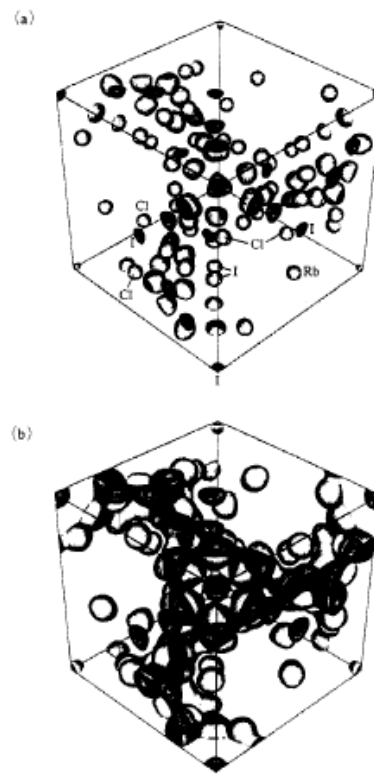


図9 (a)11 Kと(b)280 KにおけるRb₄Cu₁₆I₇Cl_{12.8}中の等*b_c*密度表面(等密度レベル:0.2 fm/Å³)。 (Isosurfaces of *b_c* densities in Rb₄Cu₁₆I₇Cl_{12.8} at (a)11 K and (b)280 K. Equi-density level : 0.2 fm/Å³.)

日本結晶学会誌 第44巻 第6号 (2002)

導経路を理解するには、VENDで3D表示し、いろいろな方向から眺めわたすべきです。静止画像にすぎない図8からも、3Dカラーグラフィックの豊かな情報量が感じ取れるでしょう。

5. 終わりにあたって

5.1 RIETANの強み

今や全世界で使われているリートベルト法プログラムは、かなりの数に達しています。それぞれ独自の特色を備えていますから、目的に応じて使い分けるとよいでしょう。ほかのプログラムと比較したとき、RIETANは次の5点において卓越しています：

- 1) 共役方向法により局所的な最小値から脱出したり、発散しやすい問題を解いたりすることができます。
- 2) 部分プロファイル緩和 (14), (15), (20), (28) により孤立反射における当てはめを単刀直入に改善できます。
- 3) MPF法 (9)-(12), (14), (15) によりリートベルト解析の構造モデルの影響を希釈した構造精密化を行います。
- 4) 強力な3D可視化プログラムVENUS (PRIMAを包含) と事実上一体化しており、その主要機能を享受できます。
- 5) 豊富な日本語情報 (1), (14), (15), (29), (30) が手に入ります。

これまでの経験によれば、1) の共役方向法を用いて、局所的な最小値 (local minima) から脱出したり、どうしても発散してしまう解をうまく収束させたりしたケースが数え切れないほど多かったです。計算時間が長いのが難点ですが、安定・確実な収束により難局を切り抜けられるなら、少々待たされたところで許せるでしょう。ほかのリートベルト解析ソフトに共役方向法がいまだに組み込まれていないのが不思議でなりません。

2) の部分プロファイル緩和は、過去数年に発表したほとんどの構造解析で利用しました。R因子が劇的に改善されることが多く、本当に重宝しました。

3) のMPF法と4) のVENUSはRIETAN-2000に大きな付加価値を授けてくれました。MPF法はMEMとw.p.f.の能力を十分に活用し、粉末回折データから極限近くまで情報を引き出す精妙な構造精密化技術です。REMEDYサイクルは数多くのピクセルにおける電子・原子核密度を最適化していることに相当しますから、非常に柔軟性が高く、実測積分強度を適切に反映した解析結果を与えます。リートベルト法で求める構造パラメーターを一次構造情報だとすると、より詳細な二次構造情報が得られるのです。構造精密化への古典的アプローチであるリートベルト法に食傷気味の方はぜひMPF法にまで踏み込んでみてください。

多くのノウハウを習得し、しかも解析を何度も繰り返す必要があるRIETANと異なり、PRIMAは事実上ブラックボックスとして使え、通常は1回走らせるだけで済みます。専門家以外は手出し無用のツールでは断じてない—日本結晶学会誌 第44巻 第6号 (2002)

ということを強調したいです。最終的には、3つの異なるMEMのアルゴリズムを組み込み、扱う問題に最も適した方法を選ぶようにするというのも申し添えておきます。

VENUSによる構造と密度の視覚化は、今やRIETANの目玉になった感があります。RIETANとVENUSは規模の大きさという点では互いに遜色ありませんが、RIETANは無味乾燥な文字と数字しか吐き出さない地味な存在です。華やかなビジュアル系ソフトであるVENUSは、RIETANの外面の悪さを補って余りある、頼もしい援軍です。RIETANの複雑さや気むずかしさに挫折しそうになっても、親しみやすいGUIを備え、ゲーム感覚で操れるVENUSがその傍らに控えていることを思い出せば、解析を続行する勇気が湧いてくるでしょう。

OpenGL対応のビデオカードさえパソコンに装着すれば、VENUSはグラフィック・ワークステーション顔負けの高速リアルタイム3Dグラフィックスの醍醐味を満喫させてくれます。まったく土地勘のない分野に敢えて参入し、短期間のうちにいまだかつてない規模のアプリケーションとして結実させたことを誇りに思います。RIETANとVENUSの一体化が実現して以来、スタンドアローンのリートベルト解析・MEM解析プログラムの魅力はすっかり色あせてしまったのではないのでしょうか。結晶解析や電子状態計算などに携わるわが国の研究者にとって、このような先進的3D可視化ソフトウェアは今後、必需品と化すと確信しています。

5) は日本人だけの特典ですが、初心者や学生にとっては大きな助けになるはずですが、まずRIETANに習熟しておけば、ほかのリートベルト解析プログラムに習熟するための手間を大幅に軽減できます。

5.2 RIETANファミリーに明日はあるか

RIETANやその周辺ソフトは完璧からは、ほど遠いですが、これからも地道にポリッシュアップと機能強化に努めていくつもりですが、もう先が長くありません。めばしい後継者がいないという悲しい現実のもとでは、道半ばにして止むのは必至です。しかし、注釈をふんだんに散りばめたソースコードだけでなく、関連情報をことごとく公開しているわけですから、後継世代の方々は解析システムをゼロから築き上げていく茨の道を歩まずに済みます。つまり、筆者が第一線を退いた後に備え、布石は抜かりなく打ってあるのです。これらの蓄積を活かすも殺すも、若手研究者の力量とやる気次第です。卓抜な新人が彗星のごとく現れ、既存のソフトウェア資産をなんらかの形で継承し、発展させてくれることを祈りつつ、本連載を閉筆します。

謝 辞

この数年来、筆者のソフト開発に参加・協力していただいた熊澤紳太郎、池田卓史、Ruben A. Dilanianの協力なしには、RIETAN-2000、VENUS、PRIMAは現在の形にま

で到達し得なかったでしょう。また新井正男、水野正隆の両氏には、それぞれWIEN2kとSCAT用のファイル変換ソフトを作成していただきました。ここに明記して謝意を表します。

文 献

- 1) セラミストのためのパソコン講座 (CD-ROM版), 日本セラミックス協会 (2002).
- 2) S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata and Y. Ishibashi: *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 453 (1993).
- 3) <http://www.wien2k.at/>
- 4) <http://www.gaussian.com/>
- 5) 小和田善之, 田中 功, 中松博英, 水野正隆: はじめての電子状態計算, 三共出版 (1998).
- 6) <http://www.sci.hyogo-u.ac.jp/ykowada/>
- 7) V. G. Tsirelson: *Acta Crystallogr., Sect. B* **58**, 632 (2002).
- 8) T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi and S. Kumazawa: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 447 (2000).
- 9) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto and K. Oikawa: *Mater. Sci. Forum* **378-381**, 59 (2001).
- 10) F. Izumi and T. Ikeda: *Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsl.* No. 26, 7 (2001).
- 11) 泉 富士夫: 日本結晶学会誌 **44**, 30 (2002).
- 12) A. A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, V. A. Morozov, R. A. Dilanian, S. Torii, E. M. Kognin, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo and B. I. Lazoryak: *Chem. Mater.* **14**, 4464 (2002).
- 13) Y. Idemoto, F. Izumi, Q. Huang, A. Santoro, M. Matsuzawa and N. Koura: High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials, ed. by G. Van Tendeloo *et al.*, p. 129, Kluwer (1999).
- 14) 泉 富士夫, 池田卓史, 熊澤紳太郎: 鉱物学雑誌 **28**, 57 (1999).
- 15) 泉 富士夫, 池田卓史: 日本結晶学会誌 **42**, 516 (2000).
- 16) M. Takata, E. Nishibori and M. Sakata: *Z. Kristallogr.* **216**, 71 (2001).
- 17) H. M. Rietveld: *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- 18) L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër and P. Scardi: *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 36 (1999).
- 19) T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira and T. Kamiyama: *Chem. Mater.* **10**, 3996 (1998).
- 20) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **321-324**, 198 (2000).
- 21) A. Le Bail, H. Duroi and J. L. Fourquet: *Mater. Res. Bull.* **23**, 447 (1988).
- 22) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature* **410**, 63 (2001).
- 23) F. Izumi, T. Ikeda, T. Sasaki and S. Kumazawa: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 253 (2000).
- 24) M. Kikuchi, F. Izumi, M. Kikuchi, E. Ohshima, Y. Morii, Y. Shimajo and Y. Syono: *Physica C* **247**, 183 (1995).
- 25) R. A. Dilanian, F. Izumi, M. Kikuchi and Q. Huang: unpublished work.
- 26) R. Kanno, K. Ohno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, O. Yamamoto, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi and S. Kondo: *J. Solid State Chem.* **102**, 79 (1993).
- 27) K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kanno, F. Izumi, T. Ikeda and B. C. Chakoumakos: Proc. EPDIC 8, *Mater. Sci. Forum*, in press.
- 28) T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama: *Physica B* **234-236**, 1093 (1997).
- 29) http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle_dispersive/angle_dispersive.html#PDF_documents
- 30) 中井 泉, 泉 富士夫 (編著): 粉末X線解析の実際—リートベルト法入門—, 朝倉書店 (2002).

プロフィール



泉 富士夫 Fujio IZUMI
物質・材料研究機構 物質研究所
Advanced Materials Laboratory, National Institute
for Materials Science
〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan
e-mail: IZUMI.Fujio@nims.go.jp

結晶構造と電子状態の三次元可視化システム VENUS

泉 富士夫

物質・材料研究機構 物質研究所 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

VENUS System for Three-Dimensional Visualization of Crystal Structures and Electronic States

Fujio Izumi

Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science,
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

No cross-platform free software for three-dimensional (3D) visualization of crystal structures and electron/nuclear densities is obtainable. As such, we realized a new mini-project to develop a premier system VENUS (Visualization of Electron/Nuclear densities and Structures). We designed, from the ground up, programs taking full advantage of the OpenGL technology. VENUS bears the bell in 3D visualization, rendering, and manipulation of crystal structures and electron/nuclear densities determined not only by X-ray/neutron diffraction but by electronic-structure calculations with Gaussian, GAMESS, SCAT, WIEN2k, VASP, and ABINIT. It also makes it possible to visualize electrostatic potentials and wave functions calculated with Gaussian, GAMESS, SCAT, and ABINIT. Furthermore, VENUS includes two programs for maximum-entropy methods. They allow us to determine electron/nuclear densities and Patterson functions, which are readily displayed in three dimensions as described above.

1. VENUS 製作の動機と経緯

結晶構造を作画するプログラムはいくちもある。一方、結晶構造に加え電子密度と原子核密度（厳密には干渉性散乱径長の密度）も三次元 (3D) グラフィックスにより可視化するマルチプラットフォーム用フリーソフトウェアとなると、お目にかかったことがない。電子・核密度分布の詳細は3次元的に理解すべき性質をもつ。従来、常用されてきた等高線図では特定の平面に関する知見しか手に入らず、複雑な空間分布を理解するのは至難の業である。

電子・原子核密度を3D可視化するには、AVSやTecplotのような汎用プログラムを使うことが多い。しかし、六方晶系や単斜晶系のような斜交座標系が扱いにくく、操作法の習得には相当な時間を費やす。さらに商用3D可視化ソフトウェアは一般に高価である。中には毎年、多額の保守料金を請求される金食い虫さえある。使い勝手のよい専用フリーソフトウェアが手に入るなら、それに越したことはない。

こうした状況を踏まえ、筆者はロシア人結晶学者のRuben A. Dilanianとともに高機能3D可視化ソフトウェア・パッケージVENUS[®] (Visualization of Electron/Nuclear densities and Structures) を世に送り出すためのミニプロジェクトを2001年夏に発足させた。3D

グラフィック・エンジンとしてOpenGLを採用し、完全に白紙の状態からスタートした。二人ともグラフィック・アプリケーションの製作経験がなく、しかも軍資金が枯れ保証もなかったのだから、無謀の誇りは免れなかった。

VENUSにはX線・中性子回折データから実験的に決定した電子・原子核密度ばかりでなく、電子状態計算プログラムにより求めた電子密度、静電ポテンシャル、波動関数などの物理量を3D可視化する機能も組み込むことにした。これほどの重装備を図った理由は二つある。第一は、X線回折で決定した電子密度は内殻・外殻電子の総数（フーリエ合成）あるいは結合電子や非局在電子の総数（D合成）についての密度に過ぎないことである。物性や化学的特性を左右するフェルミレベル近傍の電子状態を探究するには貧弱すぎる数値データだと言ってよい。第二は、化学結合の性質を探究しようとしている研究者がX線結晶解析（実験的研究）と電子状態計算（シミュレーション）の2分野に相分離しており、それらを併用・融合した研究は僅少なものである。そこで、両者の架け橋となるキラー・アプリケーションを無償配付し、二つの異なる専門領域で旋風を巻き起こすことを狙った。

意外にも、VENUSの開発は順調に進んだ。アプリ

ケーションのデザインに長け、アイデアが豊富な泉と結晶学とプログラミングに精通した Dilanian の二人三脚はミニプロジェクトを着実に前進させた。一方、研究資金—具体的には Dilanian の雇用経費—の枯渇には終始悩まされ通しだった。科学技術ソフトウェアの開発・配布のような知的研究基盤の構築は Web を通じた情報発信と同様、個人業績評価の重視という時流に合わないことなのである。必然的に「個人的趣味」同然の扱いに甘んじることになる。もちろん、競争的資金の獲得に直結するタイプの研究活動でもない。恥を忍んで筆者の Web サイトで寄付や委託研究の依頼を呼びかけたが、応じてくれた方はごく僅かであり、焼け石に水だった。RIETAN-2000 開発時の激務と心労が祟って、筆者が体調を崩しがちなことも悩みの種となった。

苦勞話はさておき、2002 年暮れには日本セラミックス協会発行の CD-ROM 書籍「セラミストのためのパソコン講座」に VENUS の正式版を収録するところにまで漕ぎ着けた。さらに翌年 3 月には、同協会年会でミニシンポジウム「三次元可視化技術のインパクト」を開催し、大いに氣勢を上げた。逆境の中で、こうして学会のお墨付きを与えられたことは実にありがたかった。4 月からは筆者の Web サイトで正式版を配布し始めた。その後も新機能と周辺プログラムの追加に注力するとともに、バグ退治とブラッシュアップにも努めた。現時点では、結晶構造作画部分だけでも、商用ソフトウェアに引けをとらないレベルに仕上がったと自負している。

残念ながら、Dilanian は 2004 年 6 月末に物質・材料研究機構を去った。VENUS の進化もこれで終焉を迎えるものと覚悟したが、幸い、そういう羽目には陥らなかった。VENUS のパフォーマンスと存在意義を高く評価してくれる献身的な外部支援者（大木寛と門馬綱一）が現れたのである。VENUS の Web ページ⁽¹⁾を閲覧すれば、2004 年 7 月以降も VENUS の更新は途切れていないことが即座にわかる。後述するように、3D 可視化プログラムを全面的に書き改めた次世代版を現在、門馬氏が鋭意、製作中である。VENUS の前途は洋々、春の海の如し— といっておくべきでない。

2. VENUS の構成

VENUS システムは 4 つの独立したプログラムからなる：

VICS: Visualization of Crystal Structures
 VEND: Visualization of Electron/Nuclear Densities
 PRIMA: PRactice Iterative MEM Analyses
 ALBA: After Le Bail Analysis

VICS と VEND はそれぞれ結晶構造と電子・原子核密度などの物理量を視覚化するのに使う。

VENUS は 2 つの最大エントロピー法 (Maximum-Entropy Method: MEM) プログラムも含んでいる。PRIMA は X 線回折データから電子密度を、中性子回折データから原子核密度を MEM⁽²⁾により決定するためのプログラムである。その名が示すように、MEM に基づくパターンフィッティング⁽³⁾⁽⁴⁾ (MEM-based Pattern Fitting: MPF) を念頭に置いて製作した。ALBA は最大エントロピー・パターン法⁽⁵⁾ (Maximum-Entropy Pattern method: MEP 法) プログラムであり、観測積分強度からパターン関数を計算するとともに、重畳反射の積分強度を改善するのに用いる。こうして求めたパターン関数が VEND で 3D 表示できるのは言うまでもない。

3. 3D 可視化プログラム VICS と VEND

移植性を高めるため、VICS と VEND は ANSI C で書いた、OpenGL ユーティリティ・ツールキットには GLUT と GLUI の組み合わせを採用した。Windows, Linux, Mac OS X (未完) 上で動く。

VENUS はグラフィック・ワークステーションや商用アプリケーションとは無縁の「貧しい人々」に 3D 可視化の恩恵をもたらすという理想に燃えて製作した。VICS と VEND を動かすには、ありふれた PC で十分である。OpenGL 加速機構をもつビデオカードを装着すれば、オブジェクトの動きが俊敏となり、イメージファイルの出力に要する時間が減少する。

3.1. VICS

VICS は結晶構造を配位多面体、棒・球棒・空間充填・針金模型、熱振動楕円体 (thermal ellipsoid) として表現する。配位多面体を半透明にすれば、内部の原子や結合を透視できる。棒・球棒模型を van der Waals 半径に相当する点表面で覆うオプションもある。

熱振動楕円体については、直線・曲線をプロットするだけの古典的なグラフィック・プログラム ORTEP-III⁽⁶⁾より VICS の方が表現力に富んでおり、熱振動の異方性を認識しやすい (Fig. 1)。光の入射方向に応じてそれぞれの楕円体の明度、彩度、陰影が不均一に変わり、しかも結晶模型全体を回転させて四方八方から眺められるためである。

画面に表示する原子は ORTEP-III における convoluting sphere および reiterative convoluting sphere に類似した技巧的方法でも探索可能である。後者は、分子中の一部原子から分子全体を萃づる式に探し出してくれる。

マウス・クリックでオブジェクト (原子、結合、配位多面体) を選択することにより、次に列挙する情報が得られる：

- 1) 原子 → 分率座標、対称操作、並進ベクトル、原子間距離、結合角、ねじれ角 (torsion angle)。
- 2) 結合 → 結合距離、当該結合で結ばれる原子に関

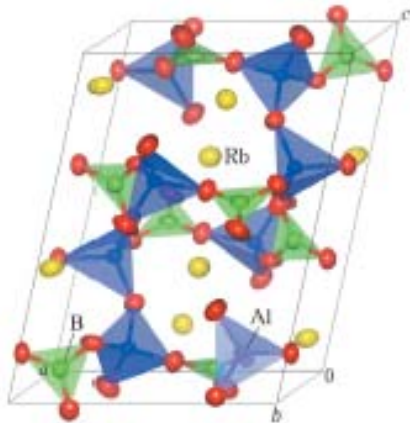


Fig. 1. Monoclinic unit cell of $Rb_2Al_2B_2O_7$ (space group $P2_1$; $a=8.901 \text{ \AA}$, $b=7.530 \text{ \AA}$, $c=11.905 \text{ \AA}$, and $\beta=103.97^\circ$) represented by thermal ellipsoids with a probability of 90% and translucent coordination polyhedra. Its structure consists of Rb^+ ions, AlO_4 tetrahedra, and BO_3 triangles. Red ellipsoids show oxygen atoms.

する情報。

- 3) 配位多面体 → 当該多面体に含まれる原子と結合に関する情報、体積、Baur⁽⁹⁾の歪み指標、二次結合伸張⁽¹⁰⁾ (quadratic elongation)、結合角の分散⁽¹⁰⁾ (bond angle variance)、中心金属の bond valence sum⁽¹¹⁾、中心金属の酸化状態と bond valence parameter⁽¹¹⁾から予想される結合距離 (Fig. 2)。

VICS は選択した原子に対し、磁気モーメントあるいは原子位置の変位を表す立体的な矢印を付すオプションも備えている。透明度可変、マウスによる平行移動可の格子面も表示できる。

3.2. VEND

VEND は電子・原子核密度、静電ポテンシャル、波動関数を等値曲面 (isocurve)、具線図、2次元マップとして3D可視化する。等値曲面は、陰影をつけた連続曲面 (透明度可変)、ワイヤフレーム、点表面で表現する。正負の値を取る物理量 (たとえば波動関数と原子核密度) の2色表示、等値曲面と VICS で作成した棒・球棒模型の重ね合わせ表示、補間による等値曲面の平滑化、3枚までのスライス (物理量の値に応じて着色した平面) の挿入も可能である。

作画範囲は a, b, c 軸に沿った単位胞の数で指定する。Fig. 3 に示すように、断面、すなわち単位胞のエッジはスライス同様、物理量の値に対応して彩色される。

3.3. VICS-VEND に共通な操作・設定

結晶模型、等値曲面、格子面、スライスなどのオブジェクトはマウスを使って回転、拡大、縮小、並進する。4通りの回転モード (drag, push, click, automatic) を

2	Wt No	0.0000	0.0000	0.5000	(-1, 0, -1)	-x1, -y1/2, z1
3	O1	0	0.2220	0.2500	-0.5000	(-1, 0, 0) → y1/4, -x1/4, -z1/4
4	O1	0	0.0000	0.6750	0.2500	(-1, 0, -1) → -x1, -y1/2, z1
3	O1	0	0.0000	0.1720	-0.2500	(-1, -1, 0) → -x1, y1/2, -z1
3	O1	0	-1.2220	0.2500	-0.5000	(0, 0, 0) → -y1/4, -x1/4, -z1/4
3	O1	0	-1.2220	0.7500	-0.4918	(0, -1, 0) → -y1/4, x1/4, -z1/4
3	O1	0	0.2220	0.7500	-0.4918	(-1, -1, 0) → y1/4, x1/4, -z1/4

1062-O1) = 1.990(C) Angstrom
 1062-O1) = 2.282(C) Angstrom
 1062-O1) = 2.282(C) Angstrom
 1062-O1) = 1.990(C) Angstrom
 1062-O1) = 1.990(C) Angstrom
 1062-O1) = 1.990(C) Angstrom
 Average bond length = 2.0474 Angstrom
 Polyhedral volume = 11.1818 Angstrom³
 Distortion index (bond length) = 0.07842
 Quadratic elongation = 1.0236
 Bond angle variance = 38.8034 deg²
 Input a bond valence parameter: 1.78
 Bond valence sum = 3.004
 Input an oxidation number [0 for quit]: 3
 Expected bond length = 2.026 Angstrom

Fig. 2. Parts of the Output Window of VICS when selecting an MnO_6 octahedron in Mn_2O_3 (space group $J4_1/amd$; $a=5.765 \text{ \AA}$ and $c=9.442 \text{ \AA}$) and calculating a bond valence sum. Jahn-Teller distortion in the MnO_6 octahedron with Mn^{2+} as the central cation can be quantitatively understood.

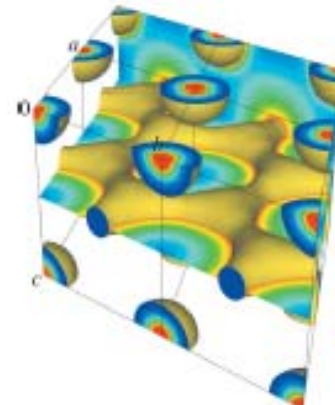


Fig. 3. Isosurfaces of electron densities (density level: 0.7 \AA^{-3}) calculated for MgB_2 by an augmented plane wave method with WIEN2k. (100) and (002) planes are inserted as slices.

備えているのが VICS と VEND の強みとなっている。視点、投影方向、オブジェクトのレンダリング (色、分解能、透明度、入射光の向きなど) はダイアログ・ボックス中で設定する。

4. VICS 用結晶データファイル

VICS は 23 種類のフォーマットに対応する:

- 1) VICS (入出力)
- 2) American Mineralogist Crystal Structure Database

- 3) Chem3D
- 4) CIF (Crystallographic Information File; 入出力)
- 5) CrystalMaker テキストファイル
- 6) ICSD-CRYSTIN
- 7) CSSR (Crystal Structure Search and Retrieval)
- 8) CSD/FDAT
- 9) GAMESS の入力および 3D データファイル (MacMolPlt が出力)
- 10) Gaussian Cube
- 11) ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)
- 12) MDL Molfile
- 13) MINCRYST (Crystallographic Database for Minerals)
- 14) MOLDA
- 15) PDB (Protein Data Bank; 入出力)
- 16) RIETAN-2000⁽²⁾⁽¹⁾の入力ファイル, *.ins (入出力)
- 17) VASP
- 18) WIEN2k: struct
- 19) XCrySDen XSF (ABINIT が出力)
- 20) XMolXYZ (入出力)
- 21) asse
- 22) SCAT⁽⁴⁾F01 および control C04D
- 23) MXDORTO FILE07.DAT

種々の形式のファイルを VICS で *.ins に変換すれば、引き続き RIETAN-2000 で粉末回折パターンシミュレーションとリートベルト解析が実行できる。RIETAN-2000 の旨者はこの機能を大いに歓迎するに違いない。リートベルト解析プログラムのユーザーにとって、このような 3D 可視化パッケージが必須ツールとなる時代がいずれ到来するだろう。

5. VEND 用 3D データファイル

VEND は以下に列挙する 11 種類の 3D データファイルを読み込める:

- 1) PRIMA (電子・原子核密度)
- 2) MEED (電子・原子核密度)
- 3) ALBA (パターソン関数)
- 4) Gaussian Cube
- 5) GAMESS (電子密度, 静電ポテンシャル, 波動関数; MacMolPlt が出力)
- 6) SCAT⁽⁴⁾ (電子密度, 静電ポテンシャル, 波動関数; control の出力ファイル)
- 7) VASP (電子密度, 静電ポテンシャル)
- 8) VEND 3D データファイル (入出力)
- 9) WIEN2k (電子密度; wien2venus が出力)
- 10) XCrySDen XSF (電子密度, 静電ポテンシャル, 波動関数; ABINIT が出力)
- 11) エネルギー固有値ファイル (バンド構造計算プログラムの出力)

バイナリーファイルを VEND で読み込んだ後、

VEND 3D データ形式で保存すれば、テキストファイル *.3ed が得られる。

平行六面体中の 3D データは、箱のサイズや物理量の種類を問わず、VEND で可視化するということを頭の片隅にしまっておくとよい。平行六面体を仮想的単位胞とみなす真ツザだが、任意の物理量の空間分布を手っ取り早く眺めたいときに便利である。

6. ファイル変換ツール

筆者の依頼で、ファイル・コンバーター control と wien2venus が作成された。いずれも Web から入手できる。

6.1. control

control (大阪大学, 水野正隆博士作) は DV-Xα 法プログラム DVSCAT⁽⁶⁾ の出力するバイナリーファイル F09 と F39 を 3D テキストデータファイルに変換するための Fortran プログラムである⁽¹⁾。

坂根ら⁽¹⁵⁾はリガク・イメージングプレート X 線回折装置 R-Axis IV で測定した単結晶 X 線回折データからニトリロ三酢酸 (H_2ata : nitritriacetic acid) を配位子とする $[Co(H_2O)_4][Cd(S_4Mo_2(Hnta)_3)_2] \cdot 2H_2O$ の結晶構造を決定し、S 架橋七核錯イオン $[Cd_7S_4Mo_2(Hnta)_3]^{2+}$ の電子状態を DV-Xα 法で研究した。坂根氏の Web サイト⁽¹⁶⁾で公開されているファイル F09 と F39 を control で処理し、その出力データを VEND で 3D 可視化してみた。

静電ポテンシャルに応じて彩色した等電子密度曲面を z 軸に沿って眺めたのが Fig. 4 である。このように二つの異なる物理量を同時に視覚化すれば、一枚の図に盛り込める情報が増えるだけでなく、プレゼンテーション効果抜群の華やかな図面が得られる。このタイプの画像は静電ポテンシャルの高低から化合物の反応性を予測するのに役立つ。

あらかじめ VICS で作成した球棒模型と最高被占軌

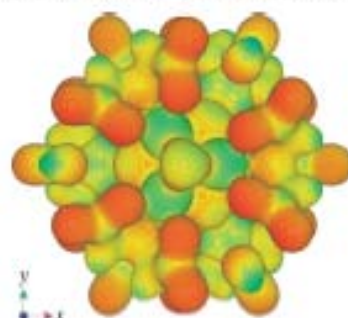


Fig. 4. Iso-surfaces of electron densities in a $[Cd_7S_4Mo_2(Hnta)_3]^{2+}$ ion with a density level of $0.07a_0^{-3}$, where a_0 is the Bohr radius. The color applied to the surface is based on the magnitude of the electrostatic potential at that point in space.

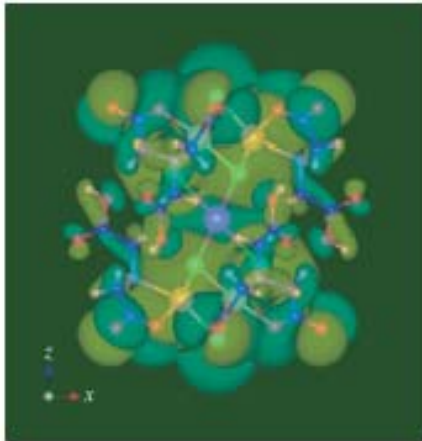


Fig. 5. A composite image of isosurfaces of the $64a_g$ orbital and a ball-and-stick model for the $[\text{Cd}_3\text{S}_4\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{12+}$ ion. The isosurface levels of the wave function were set at $0.001a_0^{-3/2}$ (yellow) and $-0.001a_0^{-3/2}$ (blue).

道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) $64a_g$ とを重ね合わせた画像を Fig. 5 に示す。等値曲面の透明度を上げ、内部の結晶模型を透視できるようにした。複雑な空間分布を呈し、しかも正負の値をとりうる波動関数は、色覚も働かせつつ 3 次元的に理解すべき性質のものだということを Fig. 5 は如実に物語っている。

板根氏の Web サイト⁽¹⁹⁾は、SCAT, control, VENUS を利用した電子状態計算と 3D 可視化に関する豊富な情報を発信するとともに、VICS と VEND で作成した美しいイメージを多数展示している。DV-X α 法のユーザーはぜひ訪問していただきたい。

6.2. wien2venus

Python スクリプト wien2venus⁽¹⁷⁾ (物質・材料研究機構、新井正博博士作) は、WIEN2k の計算結果を lapw5 というユーティリティで繰り返し処理することにより、三次元の電子密度を取めたファイル *.rho を出力する。Fig. 3 は MgB_2 の電子密度を記録した *.rho を VEND で読み込んで可視化したイメージである。共有結合性の高い B-B 結合で形成されている B_2 シートと Mg^{2+} イオンがイオン結合していることが一目でわかる。

7. グラフィック・イメージの保存

VICS と VEND は次の形式をもつグラフィックデータ・ファイルを所望の分解能で保存できる：

1. BMP
2. EPS (ピクセルデータ)
3. EPS (ベクトルデータ)
4. JPEG

5. JPEG 2000
6. PPM
7. RAW
8. RGB (SGI)
9. TGA
10. TIFF

EPS と JPEG 2000 形式のファイルの出力はとりわけ魅力的である。EPS ファイルは LaTeX 文書に直接、貼り付けられる。ベクトルデータ入りの EPS は、ファイル出力やファイル変換に伴うイメージの劣化を防ぐのに有効である。JPEG 2000 は BMP 比で約 15% もの可逆圧縮を達成する。

8. MPF を意識した MEM 解析プログラム PRIMA

われわれは粉末回折データを用いる新構造精密化法として、リートベルト法と異なるアプローチである MPF 法を提唱した⁽²⁰⁾。伝統的な精密化法であるリートベルト法では、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) を最小二乗法で精密化する。一方、MPF 法は単位胞内の膨大な数のメッシュにおける電子密度 (X 線回折) あるいは ρ_e の密度 (中性子回折) で結晶構造を実質的に表現する。粉末回折データから 3D 密度データを決定することから、回折データのイメージング技術とみなすこともできる。

いわゆる MEM/リートベルト法⁽²¹⁾は、多かれ少なかれ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のかかった密度分布を与える。それに対し、MPF 法は MEM 解析と全回折パターンフィッティングを交互に繰り返す REMEDY サイクルにより構造モデルの影響を薄めようとする。技巧を凝らした構造精密化法である。一般に REMEDY サイクルの過程では、全回折パターンフィッティングにおける R 因子、とりわけ R_w と R_p がかなり減少し、電子・原子核密度の分布は感知できる程度に変化する。

MPF 法は結晶構造パラメーターでは表現し切れない原子 (団) の動的・静的不規則分布⁽²²⁾、結合電子、非局在電子、非調和熱振動などを扱うのに適している。不規則構造の MPF 解析に関心を寄せている研究者がとくに多い。たとえば固体イオニクスの分野では、中性子回折による二次電池用正極材料、燃料電池、プロトン伝導体における可動化学種の移動経路の解明^(10,2 参照)に今後、広く応用されていこう。

MPF では複数の MEM 解析が必要となるので、高速な MEM 解析プログラムの使用が望ましい。以前、粉末 X 線・中性子回折データから求めた観測構造因子 $F_o(h_k)$ (K : 反射の番号, h_k : 回折指数) の MEM 解析に用いていた MEED⁽²³⁾は極度に遅いだけでなく、単位胞中の電子数あるいは ρ_e の合計がユーザー入力値から逸脱するという致命傷を抱えていた。そこで、われ

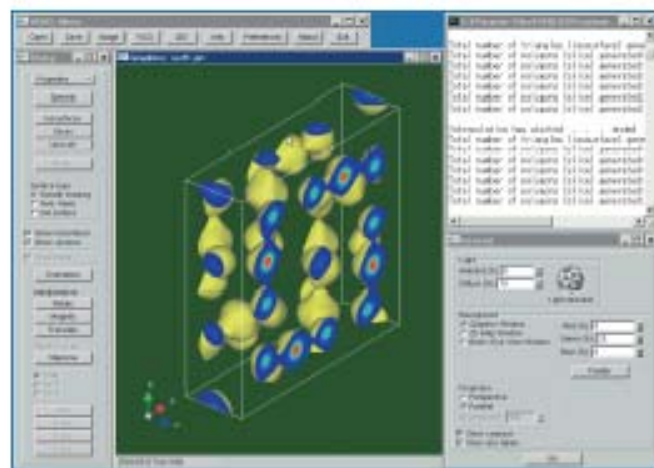


Fig. 6. Visualization of electron-density distribution (density level: 1 \AA^{-3}) determined by the MPF method from synchrotron X-ray powder diffraction data of $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ with VENDOR.

われは MPF の発展・普及戦略の一環として MEM 解析アプリケーションの自主開発に踏み切り、Fortran 90 プログラム PRIMA として結実させた。

PRIMA は、動的配列の使用、空間群の対称性の徹底活用、非線形単一ピクセル近似、ラグランジュの未定乗数法の自動調整、Pentium 4 プロセッサ用最速化などにより MEED の数 10 倍もの速さで MEM 解析をやっている¹⁴。但し、非線形単一ピクセル近似は、反射数が少ないときは使えない。PRIMA は負の b_i をもつ原子 (H, Li, Ti, Mn など) を含む化合物にも適用できる。また、 $|F_o(h_k)|$ の推定標準偏差 σ_k を PRIMA 中で調整するように改善し、RIETAN-2000¹²⁾¹³⁾もこれに適合させた。PRIMA で採用した MEM 解析のアルゴリズムは、付属文書 PRIMA.pdf 中に詳述した。計算法に興味のある方は参照されたい。

本嶋ら¹⁵⁾は SPring-8 の BL15XU ビームラインに設置された粉末 X 線回折装置を用い、hollandite 型化合物 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ の強度データ ($\lambda=0.9997 \text{ \AA}$) を MPF 法で解析することにより、電子密度分布を決定した。最終リートベルト解析における R 因子は $R_{\text{wp}}=2.66\%$ ($S=1.659$)、 $R_p=2.02\%$ 、 $R_G=3.00\%$ 、 $R_B=1.50\%$ だったのに対し、MPF 解析後は $R_{\text{wp}}=2.52\%$ ($S=1.588$)、 $R_p=1.92\%$ 、 $R_G=1.41\%$ 、 $R_B=0.86\%$ にまで向上した。

$\alpha\text{-MnO}_2 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ の等電子密度曲面を VENDOR で精査している際の画面を Fig. 6 に示す。Menu Bar, Dialog Bar, Graphics Window, General Dialog Box, Output Window をタイム状に並べているが、Output Window 以外の位置とサイズ (Graphic Window だけ) は Preferences Dialog Box 中でデフォルト値として保存できる。

9. MEP 法プログラム ALBA

ALBA は粉末回折データの Le Bail 解析²²⁾と単結晶 X 線回折で得た $|F_o(h_k)|$ を MEP 法⁷⁾で解析するための Fortran 90 プログラムである。ALBA という呼称は、その特徴 — RIETAN-2000¹²⁾¹³⁾による Le Bail 解析が終了した後 (After Le Bail Analysis), MEP 解析を行う — に由来している。

筆者の知る限りでは、MEP 解析用フリーソフトウェアは誰も公開していない。そこで、われわれは PRIMA の強力な MEM エンジンを改造した上、ALBA に実装し、超高速 MEP 解析を実現した。

ALBA で使っている式に基づき、そのアルゴリズムを概説しよう。ピクセル j における規格化パターン関数密度を P_j 、事前の知識に基づく規格化パターン密度を Q_j 、単位胞中の全ピクセル数を N とすると、MEP 法における情報エントロピー S は

$$S = - \sum_{j=1}^N P_j \ln(P_j/Q_j) \quad (1)$$

と表される。パターン関数の初期値は単位胞内の総電子数 $F(000)$ (X 線回折) あるいは b_c の合計 (中性子回折)、単位胞の体積 V から計算する。 Q_j は均一密度分布を仮定して求める。

MEP 法では、4 つの制約条件

$$P_j > 0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{M_r} \sum_{k=1}^{M_r} \frac{[|F(h_k)| - |F_o(h_k)|]^2}{\sigma_k^2} = 1 \quad (3)$$

$$\frac{1}{M_G} \sum_{k=1}^{M_G} \frac{(G_k - G_{\text{ex}})^2}{\sigma_k^2} = 1 \quad (4)$$

$$\sum_{j=1}^N P_j = 1 \quad (5)$$

のもとで S を最大とするような P_j をラグランジュの未定乗数法により反復改良して決定する。ここで、 M_p は他の反射と重なっていない反射の数、 $F(h_d)$ は構造因子、 M_G は重畳反射グループの数、 G_x と G_{ox} はそれぞれ重畳反射の $|F(h_d)|$ と $|F_o(h_d)|$ の (重みつき) 平均値である。通常、 σ_x は MEM 解析の場合と同様に、計数統計 (counting statistics) と誤差の伝播則に基づく手法で近似する。 L_x を重畳反射グループ K の全反射数、 m_i を同グループに属する反射 i の多重度とすると、 G_x と G_{ox} はそれぞれ

$$G_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{L_x} m_i |F(h_i)|^2}{\sum_{i=1}^{L_x} m_i} \quad (6)$$

$$G_{ox}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{L_x} m_i |F_o(h_i)|^2}{\sum_{i=1}^{L_x} m_i} \quad (7)$$

と表される。

式 (2) の束縛はすべて正のパターソン関数を与える。電子・原子核密度分布決定の場合と同様、式 (3) は誤差の範囲内で $|F_o(h_d)|$ と一致するような $|F(h_d)|$ を与えるパターソン関数の分布へと解を収束させる。式 (4) は重畳反射に対して式 (3) と同様な等式制約条件を付加する。

式 (1)–(7) を使い、電子・原子核密度の決定の場合と同様のアルゴリズムにより MEM による反復解析を実行すれば、観測値 $|F_o(h_d)|$ と誤差の範囲内で一致し、かつ S を最大とする一組の P_j が求まる。

r を位置ベクトル、 V を単位胞の体積とすると、 $|F(h_x)|^2$ の改良値はパターソン関数 $P(r)$ のフーリエ変換

$$|F(h_x)|^2 = \int_V P(r) \cos(2\pi h_x r) dV \quad (8)$$

により、ただちに求まる。

RIETAN-2000 を用いて α - Al_2O_3 の粉末 X 線回折データを Le Bail 法で解析し、得られた $|F_o(h_d)|$ を ALBA で MEP 解析してみた。Le Bail 法では重畳反射のピーク位置が互いに近づくにつれ、観測ブロッグ反射強度は等分配同然になっていく。完全あるいは分解不可能な程度に重なり合った反射のグループ 9 組に対し、Le Bail 法と MEP 法で求めた $|F_o(h_d)|$ を $|F(h_d)|$ とともに Table 1 にまとめた。両法で見積もった観測値を計算値と比較すれば、重畳反射の $|F_o(h_d)|$ を推定する能力において MEP 法が Le Bail 法をはるかに凌駕しているのは明らかである。

Table 1. Structure factors obtained for overlapped reflections by the Le Bail and MEP methods from X-ray powder diffraction data of α - Al_2O_3 . Calc. $|F(h_d)|$ denotes the structure factor calculated from structure parameters.

h	k	l	$d, \text{\AA}$	Le Bail $ F_o(h_d) $	MEP $ F(h_d) $	Calc. $ F(h_d) $
0	0	18	0.7215	80.96	41.23	47.56
5	1	4	0.7215	33.31	44.17	40.68
6	0	0	0.6867	37.71	48.48	53.85
3	2	13	0.6866	22.96	13.06	7.86
2	2	18	0.6169	15.53	9.97	5.70
1	6	4	0.6169	14.73	18.70	19.32
4	4	0	0.5947	20.39	25.40	23.38
5	1	13	0.5946	14.51	7.84	11.43
0	7	2	0.5862	15.82	20.02	23.49
5	3	2	0.5862	11.34	7.18	0.32
3	5	4	0.5791	22.24	29.91	29.66
7	0	4	0.5791	31.82	14.18	6.73
1	4	18	0.5627	16.62	9.50	5.31
4	1	18	0.5627	16.62	8.61	5.31
6	2	4	0.5627	16.5	25.11	29.03
5	3	8	0.5533	12.24	10.43	2.89
0	7	8	0.5533	17.41	19.43	24.70
7	0	10	0.5361	31.02	32.37	36.72
3	5	10	0.5361	21.79	19.88	15.69

MEP 解析に引き続き、パターソン関数を用いた重原子法あるいは直接法による解析へと移行する。いずれの手法を採用するにせよ、より真値に近い $|F_o(h_d)|$ の見積もりが位相問題の解決を容易にする。

重原子法は単結晶 X 線解析の場合と同様の手続きにより実行する。5 節で述べたように、ALBA の出力するパターソン関数ファイル (*.pā) の内容は VEND で 3D 可視化できる。単位胞内のパターソン関数の 3D イメージは少数の重原子の位置を決めるのに役立つ。しかし、重原子法のパワーユーザーがめっきり減った今、習熟を要さない直接法に頼る方が現実的だろう。

ALBA は RIETAN-2000⁽¹²⁾⁽¹³⁾ と非経験的 (*ab initio*) 構造解析システム EXPO⁽²⁰⁾ 中の直接法プログラム SIRPOW⁽²¹⁾ との連携を前提として設計した。粉末回折データ中の重畳反射の積分強度は、精緻なアルゴリズムで武装した ALBA で解析することにより、大なり小なり真値に近づく。したがって、MEP 解析は直接法による位相問題の解決、ひいては初期構造モデル構築の

前処理プロセスとして有効である。

David⁽⁷⁾が開発した唯一の MEP 法プログラムは、Powley 法で見積もった $|F_o(h_d)|^2$ を解析する。しかし、ほとんどのリートベルト法プログラムはパターン分解に Le Bail 法を採用している。Le Bail 解析では、各サイクル終了後にリートベルト解析における二つの R 因子、 R_0 と R_p の算出に必要な $|F_o(h_d)|$ を求めるのと同じ観測ブラッグ反射強度分配法で $|F_o(h_d)|$ を計算する⁽²²⁾。したがって、リートベルト法プログラムに Le Bail 解析機能を実装するのは、比較的やさしいのである。反射の面積も出力するようにリートベルト法ソフトウェアを拡張すれば、ALBA による重畳反射の $|F_o(h_d)|$ の改善が実現し、SIRPOW による初期構造モデルの構築が順調に進む可能性が増す。

10. MPF 解析結果の 3D 可視化

VENUS の波及効果には目を惹くものがある。ここでは、MPF 解析結果の 3D 可視化の代表的研究例を挙げておく。

10.1. 超伝導 Co 酸化物

高田ら⁽²⁵⁾はソフト化学プロセスにより $\text{Na}_{0.247}(\text{H}_2\text{O})_{0.227}\text{CoO}_2 \cdot 1.19\text{H}_2\text{O}$ (空間群: $P6_3/mmc$; $a = 2.8114 \text{ \AA}$, $c = 11.2111 \text{ \AA}$) を合成し、この層状化合物が $T_c = 5 \text{ K}$ の超伝導体であることを発見した。Cu 以外の第一遷移周期金属が O 原子とともに層を形成している超伝導体はこれが初めてであり、熱電変換材料として有名な Na_xCoO_2 がホストという意外性も手伝って、世界的な反響を呼び起こした。当初は H_2O^+ イオンの存在が見逃されていたが、後にラマン分光によりその確認が得られた⁽²⁶⁾。

2枚の CoO_2 層にはさまれたゲスト (H_2O , H_3O^+ , Na^+) の複雑かつ不規則な配置を解明するのに、PRIMA による放射光粉末 X 線回折データの MPF 解析と VEND による 3D 可視化が威力を発揮した⁽²⁶⁾。多大な注目を集めた新超伝導物質が PRIMA の最初の適用例となったのは、幸運以外の何物でもなかった。MEM 自身はモデル技きの解析法なので、先入観に囚われることなく包接化合物中のゲストの位置を突き止めることができた。

VEND で描画した三つの単位胞中の等電子密度曲面を Fig. 7 に示す。共有結合性の高い Co-O 結合が明確に見えている。MPF 解析に先立つリートベルト解析では、 H_2O^+ イオンと Na^+ イオンが M1 サイト (2/3, 1/3, 1/4) と M2 サイト (0, 0, 0.2413) を統計的に占めると仮定した。M2 が 2b 位置 (0, 0, 1/4) からわずかに逸脱するため、M2 原子の等値曲面は c 軸に沿って延びた形をもつ。 H_2O は M1, M2 サイトを包み込むように、 $z \approx 0.17$ と $z \approx 0.33$ のレベルで不規則分布する。

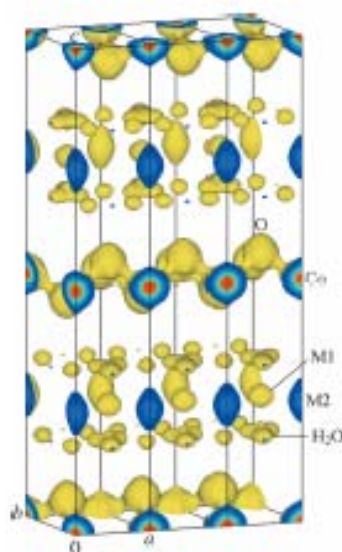


Fig. 7. Electron-density distribution (density level: 1 \AA^{-3}) determined by the MPF method from synchrotron X-ray powder diffraction data of $\text{Na}_{0.247}(\text{H}_2\text{O})_{0.227}\text{CoO}_2 \cdot 1.19\text{H}_2\text{O}$.

10.2. 固体電解質におけるイオン伝導経路

一部の化学種が不規則配置をとる場合、古典的な構造精密化では分割原子モデル (split-atom model) で不規則構造を近似するのが常である。従来の研究もその域に留まっていた。しかし、固体電解質のようにイオンが非局在化する場合、分割原子モデルの限界が露呈する。解析結果が構造モデルに強く依存するだけでなく、可動イオンの連続的な分布を表現するのが困難なのである。MPF 法は単位胞内のピクセルにおける電子・原子核密度を可変パラメーターとする構造精密化に相当するため、きわめて柔軟性に富んでおり、固体電解質の *in situ* 回折実験データの解析にうってつけである。

固体電解質に関する先駆的な研究としては、超イオン伝導体 $\text{Rb}_x\text{Cu}_y\text{I}_z\text{Cl}_{12-x}$ (空間群: $F4_32$) における Cu^+ イオンの動的な不規則配置の解明⁽²⁷⁾が挙げられる。オークリッジ国立研究所の HB-4 粉末中性子回折装置を用い、室温以下の数点で測定した強度データ ($\lambda = 1.50158 \text{ \AA}$) を MPF 法で解析した。11 K では Cu^+ イオンが一定の位置に留まるのに対し、280 K では Cu^+ イオンが非局在化し、螺旋状に連なることが見出された (Fig. 8)。

中性子の散乱体は原子核なので、 b_c の密度は原子核近傍でのみ局所的に高まり、電子密度の場合のような広い空間には広がらない。このことは不規則構造を調べるには好都合だが、各原子が特定のサイトに局在化

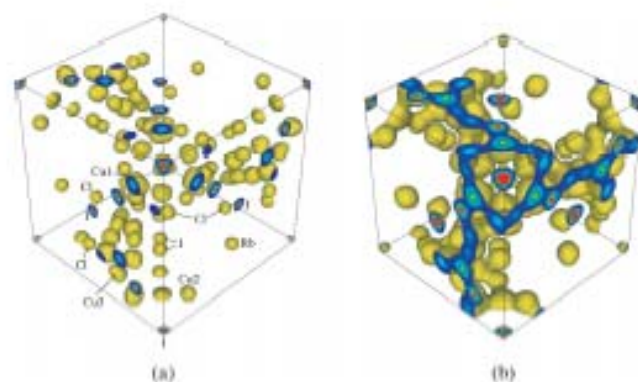


Fig. 8. Isosurfaces of b_2 densities (density level: 0.2 fm^{-3}) in $\text{EbxCo}_{1-x}\text{Cl}_2$ at (a) 11 K and (b) 280 K.

している結晶では、 b_2 の等値曲面は概して寂しい印象を与えがちである。一方、固体電解質では等値曲面内のボリュームが膨らみ、VENDの本領を發揮した Fig. 8 のようなイメージが得られる。

八島ら⁽²⁰⁾⁽²¹⁾は高温で測定した粉末中性子回折データ ($\lambda = 1.82 \text{ \AA}$) の MPF 解析によりイオン伝導化合物 $\text{Bi}_2\text{O}_7 \cdot \text{CeO}_2$ ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.11}\text{Co}_{0.09}$) O_{3-x} における酸化物イオンの伝導経路を研究した。酸化物イオンの動的不規則分布を 3D 可視化するのに PRIMA と VEND が徹底活用された。

高温で測定した回折データの場合、高角領域における回折強度が弱まるだけでなく熱散漫散乱が顕著なため、精密な構造解析は困難となる。MPF 法は、あくまで可動化学種の移動経路を半定量的に調べるための手段とみなすべきである。

10.3. ゼオライト CDS-1 の構造解析

池田ら⁽²²⁾は粉末 X 線回折データの Le Bail 解析、SIRPOW による位相問題の解決、分子動力学シミュレーションを通じて、新規ゼオライト CDS-1 およびその前駆体であるケイ酸塩 PLS-1 の初期構造モデルを導き出し、両化合物の結晶構造をリートベルト法により精密化した。直接法で得た不完全な構造モデルの修正には、MPF 法による電子密度分布の 3D 可視化が有効だった。ゼオライトの未知構造が日本で初めて決定されたことは特筆に値する。CDS-1 には国際ゼオライト学会の Structure Commission により CDO というフレームワーク型コードが割り当てられた。

$\text{Cu K}\alpha$ 特性 X 線で測定された粉末回折データから複雑な微細孔構造が決定されたことには、驚きを禁じ得ない。非経験的構造解析技術の進歩と非凡な個人的技量が相俟って獲得し得た研究成果だと言ってよさそう。

11. むすび

筆者はこれまで、無表情な数値データを吐き出す無

味乾燥なプログラムしか作成した経験がなかった。味気ないことである。その反動として、エンターテインメント性に富む、華のあるソフトウェアに憧れの念を抱き続けてきた。右脳に訴求するアプローチに飢えていたといってもよい。リタイアを数年後に控えた、この時期を逃せば、3D 可視化システムの自主開発の夢は潰える。そこで、残された研究期間を VENUS の製作に捧げ尽くそうと決意した。筆者に期待された仕事の大半を放擲し、VENUS の完成に向けて突き進んだのは事実だが、マルチ処理が不得手な以上、他に選択枝はなかった。

一見、突拍子もない企てが成功を収め得たか否かの問いには、前節で紹介した研究成果を提示するだけで十分だろう。VENUS の人気と知名度が日増しに上がっていることは、粉末回折情報誌⁽²³⁾へのアクセス数の推移から一目瞭然である。RIETAN-2000⁽¹²⁾⁽¹³⁾のユーザーにとって、今や VENUS は必須ツールだといって過言でない。PRIMA による MPF 解析の結果や VICS・VEND で作成した図面が多くの論文・解説などに立て続けに現れていることも、VENUS の存在価値の高さを証拠立てている。

VICS と VEND を駆使した 3D 可視化は結晶学と電子状態の研究に役立つばかりでなく、一種の娯楽としても楽しめる。両プログラムの醍醐味は、実際にマウスを握って PC 上で種々のオブジェクトを加工し、操ってみなければ味わえない。ぜひご自分の PC に VENUS をインストールし、OpenGL を駆使した 3D 可視化の世界を体験していただきたい。ここに書き漏らした多彩な機能を満載しているので、あたかも宝探しに興じているかのような高揚感を与えてくれるだろう。物質・材料の構造や化学結合を研究している方々に VENUS を愛用していただき、彼らの創造力をかき立てることができたなら、これに過ぎる喜びはない。VICS と VEND は大学教育にも貢献しようかと確信して

いる。退屈かつ平板になりがちな授業や実習の活性化に利用されたいかがだろうか。

リガクの商用ソフトウェア Visual RIETAN は RIETAN-2000 専用の Graphical User Interface (GUI) である。Ver.1.5 には PRIMA および VEND との GUI が追加され、完成度が高まった。リートベルト解析に加え、超高速 MEM 解析と 3D 可視化を手軽に実行したい初心者にも喜ばれるだろう。

今後、MEM 解析プログラム PRIMA と ALBA に大きな変更を加える予定はない。一方、VICS と VEND の次期メジャーチェンジでは GUI を一新する。これまで GLUT-GLUI のペアで営々と構築してきた GUI は、すべて wxWidgets⁽²²⁾ で書き換える。その作業は主として門馬綱一氏が担当する。GLUT-GLUI が時代遅れになりつつある今、オブジェクト指向の GUI ライブラリーの導入は必要不可欠である。完成の暁には、同一のソースコードから Windows, Linux, Mac OS X に固有な GUI を構築した 3バージョンをビルドできるようになる。プルダウン・メニュー、複数のイメージのタブ切り換え、マルチウィンドウも実現する。プログラミング、ブラッシュアップ、ドキュメンテーションに膨大な時間と労力を費やすタフな仕事となるだろう。しかし、30 数年の長きにわたる研究生活の幕を下ろすにあたり、有終の美を飾るためにも、この次世代版は是が非でも完成させたい。

謝 辞

VENUS システムは Ruben A. Dilanian 博士 (現 Monash University) とともに製作した。その改善にあたっては、広島大学の木寛博士と東北大学の門馬綱一氏から多大な協力を賜った。VASP の出力ファイルと XCrySDen XSF ファイルを読み込む機能の導入にあたっては、東京大学の高橋純武氏と野口祐二博士の助けを借りた。DVX α 法関連の情報・ファイルは岡山理科大学の坂根弘太博士に提供していただいた。記して感謝の意を表する。

文 献

- (1) <http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html>
- (2) M. Sakata and M. Sato, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46, 263 (1990).
- (3) 泉富士大, 日本結晶学会誌, 44, 380 (2002).
- (4) F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699-726.
- (5) F. Izumi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 111, 617 (2003).
- (6) F. Izumi, *Solid State Ionics*, 172, 1 (2004).
- (7) W. L. F. David, *J. Appl. Crystallogr.*, 20, 316 (1987).
- (8) M. N. Burnett and C. K. Johnson, "ORTEP-III: Oak

Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations," Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Oak Ridge, Tennessee, 1996.

- (9) W. H. Baur, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30, 1195 (1974).
- (10) K. Robinson, G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe, *Science*, 172, 567 (1971).
- (11) I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 41, 244 (1985).
- (12) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324, 198 (2000).
- (13) "粉末 X 線解析の実際", 中井泉, 泉富士大編著, 朝倉書店 (2002), 6, 8, 9 章.
- (14) 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆, "はじめての電子状態計算", 足立裕彦監修, 三共出版 (1998).
- (15) G. Sakane, H. Kawasaki, T. Oomori, M. Yamasaki, H. Adachi, and T. Shibahara, *J. Cluster Sci.*, 13, 75 (2002).
- (16) <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/>
- (17) <http://www.nims.go.jp/cmso/staff/arai/wien/venus.html>
- (18) M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.*, 216, 71 (2001).
- (19) A. A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, V. A. Morozov, R. A. Dilanian, S. Torii, E. M. Kopylov, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, and B. I. Lazoryuk, *Chem. Mater.*, 14, 4464 (2002).
- (20) S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata, and Y. Ishibashi, *J. Appl. Crystallogr.*, 26, 453 (1993).
- (21) N. Kijima, T. Ikeda, K. Oikawa, F. Izumi, and Y. Yoshimura, *J. Solid State Chem.*, 177, 1258 (2004).
- (22) A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 23, 447 (1988).
- (23) A. Altomare, R. Calandro, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, R. Spagna, and J. Gonzalez-Platas, *Z. Kristallogr.*, 219, 833 (2004).
- (24) A. Altomare, G. Casarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, and M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, 27, 435 (1994).
- (25) K. Takada, H. Sakumi, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature*, 422, 53 (2003).
- (26) K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakumi, E. Takayama-Muromachi, and T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, 14, 1448 (2004).
- (27) K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kurno, F. Izumi, T. Ikeda, and B. C. Chakoumakos, *Mater. Sci. Forum*, 443-444, 337 (2004).
- (28) 八島正知, 日本結晶学会誌, 46, 232 (2004).
- (29) 八島正知, 野村勝裕, *Electrochemistry*, 73, 71 (2005).
- (30) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, and E. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 4892 (2004).
- (31) <http://homepage.mac.com/fujioizumi/>
- (32) <http://www.wxwindows.org/>

Three-dimensional Visualization in Powder Diffraction

Fujio Izumi^{1,a} and Koichi Momma^{2,b}

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

²Institute of Mineralogy, Petrology, and Economic Geology, Tohoku University,
Aoba, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

^aIZUMI.Fujio@nims.go.jp, ^bmonmakou@ganko.tohoku.ac.jp

Keywords: powder diffraction, maximum-entropy method, three-dimensional graphics, electron densities, nuclear densities, electronic-structure calculations

Abstract. A multi-purpose pattern-fitting system, RIETAN-2000, has been extensively utilized to contribute to many structural studies. It offers a sophisticated structure-refinement technique of whole-pattern fitting based on the maximum-entropy method (MEM) in combination with a MEM analysis program PRIMA. We have recently completed a successor system, RIETAN-FP, to RIETAN-2000, adding new features such as standardization of crystal-structure data, an extended March-Dollase preferred-orientation function, and automation of imposing restraints on bond lengths and angles. Further, we have been developing a new three-dimensional visualization system, VESTA, using wxWidgets as a C++ application framework. VESTA excels in visualization, rendering, and manipulation of crystal structures and electron/nuclear densities determined by X-ray/neutron diffraction and electronic-structure calculations. VESTA also enables us to display wave functions and electrostatic potentials calculated with part of these programs.

1. Introduction

A multi-purpose pattern-fitting system, RIETAN-2000 [1], has been extensively utilized to contribute to many structural studies since its release in 2000. It offers a sophisticated structure-refinement technique using the maximum entropy method: MEM-based Pattern Fitting (MPF) [2–4]. MPF is an alternative to a classical approach, *i.e.*, Rietveld analysis, to structure refinement from powder diffraction data. Crystal structures are, in practice, represented not by structure parameters in Rietveld analysis but by electron and nuclear (coherent-scattering length) densities in MPF. An ultra-fast MEM analysis program, PRIMA [3], in a three-dimensional (3D) visualization system VENUS [5,6] is used for MPF in combination with RIETAN-2000. MPF is capable of modeling disordered atomic configurations, chemical bonds, nonlocalized electrons, and anharmonic thermal motion more adequately than the Rietveld method. For example, atomic arrangements of K clusters incorporated in α -cages of K-LTA [7], disordered distribution of H₂O molecules, and H₃O⁺ and Na⁺ ions between two CoO₂ layers in superconducting Na_{0.343}(H₃O)_{0.237}CoO₂·1.19H₂O [8], and diffusion paths of mobile Li⁺ ions in La_{0.62}Li_{0.16}TiO₃ [9] have been successfully clarified by the MPF method.

More than 450 papers reporting results of structure refinements with RIETAN-2000 have been published since its release in 2000. However, further revision is indispensable for maintaining the momentum of RIETAN-2000 and extend its expiration date. We have recently completed a successor system, RIETAN-FP, to RIETAN-2000, adding several new features that will be introduced shortly in sect. 2.

Crystal structures and spatial distribution of electron and nuclear densities determined by MPF

should be understood three-dimensionally. VICS and VEND in the VENUS system [5,6], respectively, allow us to visualize crystal structures and electron/nuclear densities by making full use of OpenGL technology. VEND also serves to display results of electronic-structure calculations, *e.g.*, electron densities, wave functions, and electrostatic potentials.

VICS and VEND have some limitations in their features. The graphical user interface (GUI) in VICS and VEND is not very user-friendly and rather old-fashioned because the combination of GLUT and GLUI, which have not been upgraded anymore, was adopted to build it. With these two programs, objects are somewhat slow in their movements owing to unrefined programming. To overcome these problems, we have recently integrated VICS and VEND into a next-generation system VESTA. Details in VESTA will be described in sect. 3.

2. RIETAN-FP

Representative new features implemented in RIETAN-FP are listed as follows:

- 1) The Case construct in a preprocessor, Tink, to convert standard input files, *.ins.
- 2) Double nesting of Case and If constructs in Tink.
- 3) Introduction of eleven coefficients into an approximation to atomic scattering factors as a function of $\sin\theta/\lambda$ [10].
- 4) Standardization of crystal-structure data with STRUCTURE TIDY [11].
- 5) Generation of reflection indices and multiplicities with LAZY PULVERIX [12].
- 6) An extended March-Dollase preferred-orientation function, *i.e.*, a linear combination of three March-Dollase functions.
- 7) Automation of imposing restraints (soft constraints) on bond lengths and angles using a file, *.ffe, output by ORFFE [13] for calculating geometrical parameters.
- 8) Quantitative X-ray analysis correcting for microabsorption according to Brindley's procedure [14].
- 9) Quantitative X-ray analysis of samples containing amorphous phases by addition of a weighted internal-standard sample [15].

Thanks to these new capabilities, RIETAN-FP is expected to survive, at least, in the next decade. In what follows, only feature 7, which is particularly useful when analyzing diffraction data of organic compounds, will be described in more detail.

On the use of feature 7, a chemical species + a serial number, *e.g.*, Fe1, Ti2, and O3, are input for each site in *.ins. The 'chemical species' is alphabetical characters at the top of a site name and not related to any elemental symbols. Such a manner of giving site names has an advantage that we can distinguish two or more chemical species with different bond lengths by adopting site names such as Car (C within an aromatic ring), Ct (tetrahedral C), Ctr (C with triangular coordination), Alt (tetrahedral Al), and Alo (octahedral Al).

Each restraint is specified by inputting names of chemical species, minimum and maximum geometrical parameters, expected value of the geometrical parameter, and an allowance for the geometrical parameter. Geometrical parameters whose values lie between the minimum and maximum ones are selected from *.ffe and restrained with expected values and allowed deviations. The minimum geometrical parameter is required to reject extraordinarily short bonds in split-atom models.

When P–O bond lengths and O–P–O bond angles are respectively restrained within (1.50 ± 0.08) Å and $(109.47 \pm 6)^\circ$, restraints are given as follows:

```

If LPAIR = 1 then
  'A' 'B' l_min l_max l_exp Allowed dev. {
  'P' 'O' 1.3 1.7 1.50 0.08
  }
end if

If LTRIP = 1 then
  'A' 'B' 'C' phi_min phi_max phi_exp Allowed dev. {
  'O' 'P' 'O' 99.47 119.47 109.47 6.0
  }
end if

```

where LPAIR and LTRIP are flags to specify whether restraints are automatically generated for bond lengths and angles, respectively.

RIETAN-FP with feature 7 is suitable for Rietveld refinements of compounds containing many atoms in asymmetric units, for example, organic compounds. In such cases, least-squares solutions are often trapped in local minima near initial fractional coordinates even if we adopt Rietveld analysis using a basically correct structural model, imposing constraints or restraints on geometrical parameters. The conjugate-direction method, which is one of the fastest direct-search method, implemented in RIETAN-FP makes it easier to escape from local minima in combination with feature 7.

In nearly all reanalyses from X-ray powder diffraction data of organic compounds distributed on the Web with RIETAN-FP, reliability indices have been improved more or less. On further use of MPF [2–4], reliability indices, in particular R_B and R_F based on integrated intensities, decrease dramatically. Table 1 lists results of reanalyses of two organic compounds from synchrotron X-ray powder diffraction data [16,17]. Reliability indices were appreciably improved by reanalyzing them by the Rietveld and MPF methods with RIETAN-FP and PRIMA [3].

3. VESTA

VICS and VEND [5,6] were thoroughly rewritten in the C++ language to integrate them into VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis). During the course of the programming, we eliminated various limitations in their features and added new capabilities. We employed wxWidgets [18,19] as a cross-platform C++ application framework to create a new state-of-the-art GUI. VESTA runs on Windows, Mac OS X, and Linux. For each platform, both 32- and 64-bit applications will be distributed.

VESTA is quick in action; in particular, searches for bonds and calculations of isosurfaces are

Table 1 Reliability indices (%) obtained in Rietveld refinements and subsequent MPF analyses (in parentheses) from two sets of synchrotron X-ray powder diffraction data.

Compounds	R_{wp}	R_B	R_F	Ref.
[Cr(C ₇ H ₈) ₂ C ₆₀	10.5	26.5	17.6	[16]
[Cr(C ₇ H ₈) ₂ C ₆₀	6.77 (6.61)	4.03 (1.87)	3.91 (2.33)	This work
D-Sorbitol	4.38	1.66	2.18	[17]
D-Sorbitol	2.48 (2.44)	0.88 (0.44)	1.09 (0.49)	This work

much faster with VESTA than with VICS and VEND because of significant improvements in algorithm. VESTA makes it possible to deal with a practically unlimited number of objects such as atoms, bonds, polyhedra, and polygons on isosurfaces. Multiple windows are supported, and multiple files can be opened in each window to which tabs corresponding to the files are attached. Various kinds of information are output to the bottom area, where comments can be input after clicking the comment tab.

VESTA can read in files with 35 kinds of formats such as CIF, ICSD, and PDB and output files with 11 formats such as CIF, PDB, and XMol XYZ. Users of RIETAN-FP will be pleased to learn that *.ins can be both input and output by VESTA. VESTA has a feature to convert general equivalent positions from conventional to non-conventional settings with a transformation matrix, which is also used for (primitive lattice)–(complex lattice) conversions and for creating superstructures. When saving a text file with a VESTA format, VESTA records not 3D pixel data but a file name preceded by a relative path. Consequently, the size of the resulting file is so small as to be saved promptly. VESTA also allows us to export graphic files with 14 image formats including 4 vector graphic ones.

VESTA represents crystal structures as ball-and-stick, space-filling, polyhedral, wireframe, stick, and thermal-ellipsoid models. Ball-and-stick, wireframe, and stick models can be overlapped with dotted-surfaces corresponding to van der Waals radii. We can insert a lattice plane of adjustable opacity and move it by dragging it with a mouse.

Selection of objects (atoms, bonds, and coordination polyhedra) provides us with a variety of crystallographic information:

- 1) fractional coordinates,
- 2) symmetry operations and translation vectors,
- 3) site multiplicities plus Wyckoff letters derived by STRUCTURE TIDY [11] embedded in RIETAN-FP (for some file types)
- 4) interatomic distances, bond angles, and torsion angles,
- 5) information on coordination polyhedra including volumes, Baur's distortion indices, quadratic elongations, bond angle variances, bond valence sums of central metals, and bond lengths expected from bond valence parameters [5,6].

VESTA cooperates closely with RIETAN-FP and ORFFE [13], making it possible to locate bonds and bond angles in *.ffe output by ORFFE on a graphic window. When *.ffe shares the same folder with the current file, the Geometrical Parameters dialog box lists interatomic distances and bond angles recorded in *.ffe. On selection of a bond (2 atoms) or a bond angle (3 atoms), the corresponding object in a ball-and-stick model is highlighted, and *vice versa*. Thus, atom pairs and triplets associated with geometrical parameters on which restraints are imposed in Rietveld analysis with RIETAN-FP are easily recognized in the ball-and-stick model. In addition, if we select an atom in the asymmetric unit in the Vectors dialog box, the corresponding object in a ball-and-stick model is highlighted, and *vice versa*.

Electron/nuclear densities, wave functions, and electrostatic potentials are visualized as isosurfaces, bird's-eye views, and two-dimensional maps. Physical quantities, *e.g.*, wave functions and nuclear densities having both positive and negative values can be expressed by isosurfaces with two different colors. VESTA has a feature of surface colorization to show another kind of a physical value at each point on isosurfaces. A typical example is to colorize isosurfaces of electron densities according to electrostatic potentials. In this case, blue and red colors are assigned to minimum and maximum potentials, which makes it easier to recognize differences in potentials at a

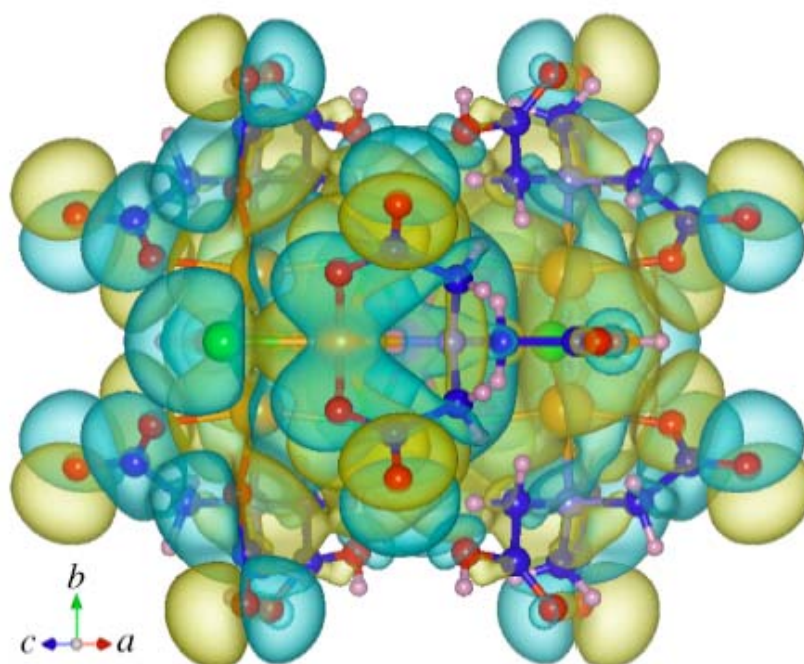


Fig. 1 A composite image of isosurfaces of the $64a_{1g}$ orbital and a ball-and-stick model for the $[\text{Cd}\{\text{S}_4\text{Mo}_3(\text{Hnta})_3\}_2]^+$ ion [20]. The wave function was calculated with DVSCAT [21]. The isosurface levels of the wave function were set at $0.001a_0^{-3/2}$ (yellow) and $-0.001a_0^{-3/2}$ (blue).

certain electron-density level.

As Fig. 1 illustrates, translucent isosurfaces can be overlapped with a structural model. The opacity of the isosurfaces is calculated with a linear combination of two opacity parameters to improve the visibility of both isosurface outlines and an internal structural model. In the case of Fig. 1, the two opacity parameters were set at 10 % and 100 %. Lattice planes may be further inserted to display two-dimensional distribution of the same physical quantity.

Drawing boundaries are defined by ranges along x , y , and z axes as well as lattice planes. We usually prefer that coordination polyhedra whose central atom is situated within the boundaries are not omitted. For this purpose, we must search for bonds by checking "Beyond the boundary". If bonds in an organic compound are generated in the "Search molecules" mode with at least one atom included within drawing boundaries, the entire atoms of a molecule are automatically searched in a way similar to reiterative-convoluting spheres in ORTEP-III [22].

Boundary sections and lattice planes are colorized on the basis of pixel data. The saturation level is specified as (a) a value normalized between 0 and 100 corresponding to the minimum and maximum values, respectively, and (b) a value corresponding to raw data. The two kinds of data are colored with blue and red assigned to the minimum and maximum data, respectively. When "Absolute value" is not checked, we can distinguish positive and negative values, assigning different colors to them.

The quality of rendering objects such as isosurfaces, sections, and lattice planes in VESTA is much higher than that in VEND. VESTA displays very smooth isosurfaces and generates neither

artificial lines on colored isosurfaces nor improper colors on boundary sections or lattice planes. Therefore, VESTA permits high-quality rendering with a relatively small number of pixels.

With all the advanced features and high performance described above, VESTA is expected to contribute many investigations of crystal and electronic structures. It will act as a 'mediator' between structure analysis and electronic-structure calculations. We will polish it up further to make it more useful and more powerful.

Acknowledgments

We wish to thank Takuji Ikeda of AIST and Genta Sakane of Okayama University of Science for providing us with the results given in Table 1 and Fig. 1, respectively

References

- [1] F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* 321–324 (2000) 198.
- [2] F. Izumi and T. Ikeda: *CPD-IUCr Newslett.* No. 26 (2001) 7.
- [3] F. Izumi and R.A. Dilanian, in: *Recent Research Developments in Physics*, vol. 3, part II, pp. 699–726, Transworld Research Network (2002).
- [4] F. Izumi: *Solid State Ionics* 172 (2004) 1.
- [5] F. Izumi: *Rigaku J.* 36, No. 1 (2005) 18.
- [6] F. Izumi and R.A. Dilanian: *CPD-IUCr Newslett.* No. 32 (2005) 59.
- [7] T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi, T. Ikeshoji and K. Oikawa: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17709.
- [8] K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R.A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi and T. Sasaki: *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1448.
- [9] M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma and Y. Morii: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3491.
- [10] D. Waasmaier and A. Kirfel: *Acta Crystallogr., Sect. A* 51 (1995) 416.
- [11] L.M. Gelato and E. Parthé: *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 139.
- [12] K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthé: *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 73.
- [13] W.R. Busing, K.O. Martin and H.A. Levy: Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory (1964).
- [14] J.C. Taylor and C.E. Matulis: *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 14.
- [15] D.L. Bish and S.A. Howard: *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 86.
- [16] A. Hönnerscheid, R. Dinnebier and M. Jansen: *Acta Crystallogr., Sect. B* 58 (2002) 482.
- [17] M. Rakhia, J. Refebvre, O. Hernandez, W. van Beek and M. Serpelloni: *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 766.
- [18] Information obtainable from <http://www.wxwindows.org/>
- [19] J. Smart, K. Hock and S. Csomor: *Cross-Platform GUI with wxWidgets*, Prentice Hall (2005).
- [20] G. Sakane, H. Kawasaki, T. Oomori, M. Yamasaki, H. Adachi and T. Shibahara: *J. Cluster Sci.* 13 (2002) 75.
- [21] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* 45 (1978) 875.
- [22] M.N. Burnett and C.K. Johnson: Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory (1996).

分子シミュレーション

分子動力学、格子力学による
構造・物性計算

古典的方法と第一原理計算

この10年ほどに、計算機の能力は速度、容量ともに数桁の伸びを示し、今では、身近にあるパソコンを使っても数十原子を含む結晶の第一原理電子構造計算が可能になっています。ただし、そうはいっても、第一原理計算で扱える原子数は、2GBytesのメモリーを使っても100原子程度が限界で、これ以上であれば、かなり高価な並列・分散計算システムが必要になります。そのため、より原子数が多い系を扱う必要がある場合は、精度や信頼性を犠牲にしても、より計算が簡単・高速で、大きな系を扱えるアプローチも必要になります。

そのため依然として、(a)古典力学か量子力学 (b)経験法、半経験法か非経験法、(c)静的な計算か動的な計算か、といった区別を、目的に応じて選択する必要が出てきます。

古典力学に基づく原子・分子スケールの計算機シミュレーションは、一般に分子シミュレーションと呼ばれ、Monte Carlo法、分子動力学法、分子力学法、格子力学法などを含みます。これらは、物質を原子・分子などの粒子からなる系とみなし、多数の粒子を含む系について粒子間の相互作用を用いてシミュレーション計算を行う手法です。これらの手法では、原子間ポテンシャルを経験的に決定してシミュレーションが行われています。

古典的分子動力学法では、各原子に働く力を原子間ポテンシャルから求め、Newtonの運動方程式に従って数値解析により各原子の運動を時間の関数として計算していきます。そのため、任意の温度、圧力における挙動を原子レベルで追いかけることができ、実験的に直接観測することが困難な超高温、超高压化の物質の振舞いや原子領域の構造を直接観察することができるという特長があります。

格子力学法では、分子動力学法のように運動方程式を時間の関数として解くのではなく、静的な計算から、安定構造や格子振動、誘電率、弾性率などの物性を計算します。格子振動が求められると格子振動のエントロピーが統計力学から計算できますので、原理的には自由エネルギーの計算もできます。

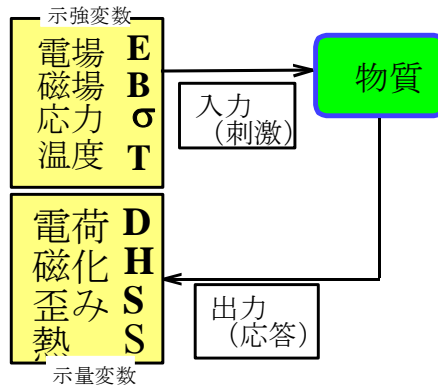
しかしながら、経験ポテンシャルを用いると、(a)既知データが必要 (b)原子配置、結合性状が大きく異なる系への応用には限界がある、(c)共有性の強い系、結合の異方性の大きい系への応用に限界あがる、などが問題となり、実験データの乏しい系、あるいは未知系では適用範囲が制限されてしまいます。

量子計算を基盤とした方法にも、経験パラメータを必要とするHückel法、Tight-binding法などの経験・半経験的方法があり、電子構造を簡便に知りたい場合や、温度や配位状態によって結合性状が大きく変わる場合など、古典的分子動力学法や格子力学法では困難であった問題に対して使われています。

一方、LAPW/APW法や第一原理擬ポテンシャル／平面波法など、ポテンシャルパラメータやエネルギー／共鳴積分パラメータなどの経験的なパラメータを必要としない第一原理計算が、現在では簡単に行えるようになってきており、数十原子系の安定構造や、数百ステップ程度の分子動力学計算がパソコンレベルでも可能です。古典的方法では、経験パラメータを決めるのに多大な時間を消費することを考えると、未知の系については第一原理計算を行った方が簡単で早いという状況も多々起こるようになってきました。

マクロ理論と物性:いかに現象を物性値に結びつけるか

- 物性とは? : 物質に入力があつた時にどのような出力があるか
 入力とは : 電場、力などの「刺激」
 出力とは : 電荷、電流、歪みなどの「応答」



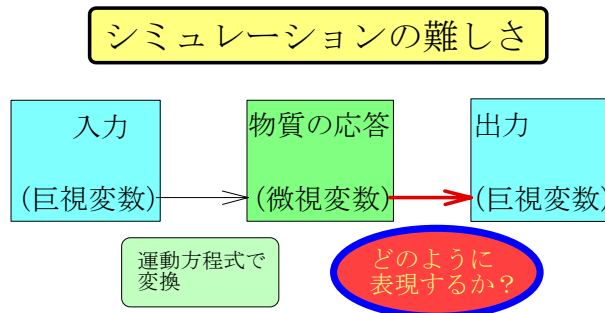
つまり、

物質とは、ある入力を他の出力に変換する変換装置である

物性値とは、「入力」と「出力」をつなげる「比例係数」「変換効率」である

シミュレーションの難しさ

- どのようにして巨視変数である入力と出力を、微視変数である原子座標、電子の運動などと結びつけるか。



一般的なアプローチ : 自由エネルギー・・・巨視変数の関数

変数 T, P, V, E, H, μ , etc.

系の(内部)エネルギー $U(S, V, a_i)$

ヘルムホルツエネルギー $F(T, V, a_i)$

ギブスエネルギー $G(T, P, a_i)$

$$U = U_0 + \frac{1}{2} C \varepsilon^2 + \frac{1}{2} \varepsilon E^2 + \frac{1}{2} \mu H^2 + \dots$$

熱力学エネルギーを $\varepsilon, \mathbf{E}, \mathbf{H}$ などで表現できれば、その微分から弾性率、誘電率、磁化率などが求まる

次の問題 : どのようにして熱力学エネルギーを電界 \mathbf{E} や微視変数 (原子座標、電子など) で表すか?

分子シミュレーションの概略

古典的分子シミュレーションの特徴

- 分子シミュレーションでできることは、理論的には統計力学によって取り扱いが可能
 - ただし、理論的に解析しようとする、ほとんどの場合は近似理論を導入する必要がある
 - 分子シミュレーションではそうした近似を用いらずに系の性質を調べることが出来る
 - このため、理論的に解析が困難な系で、より現実的な計算結果が得られる
 - 実験的に観測・検証が困難な $\sim 10\text{\AA}$ の原子スケール領域や $\sim \text{ps}$ 程度の極短時間の運動の時間変化を視覚的に把握し易く、現象を理解する助けにもなる
 - 融体や非晶質固体のように、実験的に局所構造を決定することが困難な系の情報を与える
 - 相転移や非平衡から熱平衡状態への移行を観察しながら理解できる
 - 極端な温度・密度・圧力・濃度条件での実験的に困難な条件における物性予測などが期待される
 - ポテンシャルパラメータを意図的に変えることで、現実にはない性質をもった原子・イオンを含む系での挙動を調べられる
-
- 経験的ポテンシャルの選択によって結果が全く変わる
 - 経験ポテンシャルが得られている系、あるいはポテンシャルを決定できるだけの物性データのある系にしか使えない
 - 構造、結合性状が変わる系では、既知の経験ポテンシャルの妥当性が保証されない。このような場合、既知のポテンシャルの信頼性は低いと考え、十分に検証する必要がある。

分子動力学(MD)法の基礎

基本モデル：MD格子

一般に材料計算の対象物質は、 10^{23} 個程度の原子・分子から構成されています。しかしながら計算能力の制限から、シミュレーションでは、そのうちの一部だけを取り出しています。取り出したモデルの最外殻に表面がある場合（クラスターモデル）、計算結果には表面の影響が残ります。特に小さいクラスターの場合（たとえ数百原子の系でも）、表面の効果は無視できません。分子動力学法などでは、表面効果を避けるため、抜き出したモデルが3次元の周期構造を持つという、「周期的境界条件」を用います。ただしこの場合も、MD格子が小さいと周期的境界条件による束縛のため、現実から離れた結論が得られる可能性があり、なるべく多くの原子数を含むMD格子を用いる必要があります。

統計モデル

実際の実験においては、温度一定、圧力一定といった条件下で実験を行うことが多いですが、分子動力学法では、これらの条件を任意に変えることができます。そのため、どのような条件下でシミュレーションを行うかによって、幾つかのアンサンブル（統計集団）があり、シミュレーションを実行する前にアンサンブルを選ぶ必要があります。

(a) NVE アンサンブル（小正準集合）

粒子数(N)、体積(V)、エネルギー(E)を一定に保つ孤立系。

(b) NVT アンサンブル（正準集合）

粒子数(N)、体積(V)、温度(T)を一定に保つ系。熱留とエネルギーのやり取りをします。

(c) NPH アンサンブル

粒子数(N)、圧力(P)、エンタルピー(H)を一定に保つ孤立系。基本セルの体積が変化します。

(d) NPT アンサンブル（ T - P 集合）

粒子数(N)、圧力(P)、温度(T)を一定に保つ孤立系。熱留とエネルギーのやり取りをし、基本セルの体積が変化します。

(d) μ TV アンサンブル(大正準集合)

NTV アンサンブルのうち、粒子数が変化する場合。平衡実験で観察される系であり、相平衡や化学平衡を考察するためには本来この系を用いる必要がある。成分の化学ポテンシャル μ が一定であることが条件となります。粒子の生成消滅を伴うモンテカルロ法で行われている。

力学モデル

MD法では、原子間ポテンシャルから力を計算し、数値解析により、連立2階微分方程式となっているNewtonの運動方程式を解いていきます。

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad \text{この方程式が原子数だけあります}$$

この連立方程式の数は粒子数 $\times 3$ になります。さらに、数百万にも及ぶステップにわたって連立微分方程式を解くため、1ステップでは計算誤差がわずかでも、数百万ステップ後には結論が全く変わることが起こりえます。そのため、多くのステップ計算を経ても十分に信頼できる結果が得られるアルゴリズムが検討され、使われています（Verlet法、Beeman法、予測子-修正子法など）。

温度、圧力一定のMD計算では、温度や圧力を一定にするためにいくつかの工夫がされており、「速度、体積Scalingによる方法」や「Noséの方法」などが使われています。

Coulomb 相互作用の計算

イオン結晶を古典的に扱う場合は、クーロン相互作用によるエネルギー和を如何に効率よく計算するかが重要になります。これは、クーロン相互作用が r^{-1} に比例してしか減少しないため、単純に順番に和を取っても、無限遠点まで計算しても収束しないためです（表面積は r^2 に比例して増大するのに、エネルギーは $1/r$ でしか減少しないことに注意）。電荷の中性が保たれるイオン団毎に和をとることで収束性が良くなります（単位格子単位でとる方法がEwald法?）。クーロン和を実空間と逆格子空間で分離してとることにより、劇的に計算時間を速くしたのがEwald法で、多くのプログラムで使われています。ただし最近では、Ewald法よりも早い方法がいくつも提案されているそうです。

原子・分子間ポテンシャルの決定方法

古典的に分子シミュレーションを行う際には、原子・分子間の相互作用の具体的な形が必要です。そのモデルは、結合性状、粒子（原子、イオン、分子）の性質などにより、適したモデルがそれぞれ提案されています。

古典的分子シミュレーション法では、各原子の個性は、ポテンシャルパラメータにしか現れません。そのため、まず、対象とする系について用いるポテンシャル形状を決定し、原子毎あるいは原子対毎のパラメータを決定する必要があります。分子シミュレーションに使われるポテンシャルにはさまざまな形がありますが、

- (1) 現実どこまで近いポテンシャル形状をしているか
- (2) パラメータを簡単に決定できるか
- (3) 同じポテンシャル関数でどれだけ多くの物質が扱えるか

などを基準にしてポテンシャルモデルが選択されます。

酸化物などのイオン性物質でもっとも多く使われているのは、2つの原子・イオン間の距離だけでポテンシャルが決まる「2体中心ポテンシャル」ですが、共有性、異方性の大きな物質では、角度などにも依存する「多体ポテンシャル」を使う必要がある場合があります。

また、ポテンシャル形状を決めるためには、大きく分けて次の2つが考えられます。

- (a) 熱力学量などの実験データを元に決める
結晶構造、弾性特性、誘電特性、熱膨張などの実験データを再現するように経験的に決定する方法です。Lennard-Jonesポテンシャル、Born-Mayer-Hugginsポテンシャルなど。
- (b) 量子力学計算の結果から求める
第一原理分子軌道法計算によりポテンシャル曲面を直接計算します。水、生体高分子などの複雑なポテンシャルで主流でしたが、現在では第一原理計算が気軽に使えるようになっているため、応用範囲は広がると考えられます。

代表的なポテンシャル

以下では、代表的なポテンシャルの種類をまとめておきます。

A. ハードコア（剛体）ポテンシャル

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \infty & r \leq \sigma \\ &= 0 & r > \sigma\end{aligned}$$

半径 σ の剛体球ポテンシャルです。 σ より内部では ∞ のポテンシャルを持つため、半径 σ の表面で全ての粒子が弾性反射します。

B. ソフトコアポテンシャル

$$\phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n$$

ハードコアポテンシャルの球内部のポテンシャルを緩やかにして、弾性を持たせたもの。 ε はポテンシャルの深さ、 σ は原子の大きさに関する定数、 n はポテンシャルの硬さを表し、大きいと硬いポテンシャル、小さいと柔らかいポテンシャルとなります。斥力項のみからなる。

C. Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル

$$\phi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right\}$$

引力及び斥力を含むポテンシャル。そのまま使えるのは希ガス固体・液体のみですが、他のポテンシャルと組み合わせて利用されます。 r^{-6} の項は分散力です。斥力項が r^{-12} でなければいけない理由はなく、他の指数因子も使われます。ただし、 r^{-12} にすると、ちょうど分散力の2乗の形になり、数学的に扱い易いために良く使われています。

また、近接反発相互作用を表す関数としては、

$$\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad : \text{Born型}(n=5-12)$$

の他に

$$A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad : \text{Born-Mayer 型}$$

などをとるポテンシャルも使われます。

D. Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャル

BMH ポテンシャルは、アルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライドなどのイオン結合性物質やイオン性の熔融塩など、Coulomb 力が支配的な系のシミュレーションに使われます。

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8}$$

第1項がCoulomb力、第2項は斥力、第3、4項が双極子-双極子、双極子-四重極子相互作用で、分散力と呼ばれます。 b は斥力の大きさを表すパラメータで、 σ_i はイオンの大きさに対応するパラメータ、 ρ はソフトネスパラメータと呼ばれる。

E. Kawamura の方法 (MXDOorto/MXDTricl)

なるべく多くの結晶構造を再現するように、

$$U_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) e^{\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right)} + \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}$$

の各パラメータを試行錯誤で決定しています。結晶構造の再現性は、結晶構造データの原子位置からの平均自乗変位が $0.01-0.02\text{\AA}^2$ 程度以内になるようにし、できれば圧力、密度-格子定数-温度-圧力関係なども再現させるというものである。また、Si-Oのように共有性の大きな原子間のポテンシャルにはMorseポテンシャル項を加えた

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j}\right) + D_{ij} \left(\exp[-2\beta_{ij}(r - r^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r - r^*)] \right)$$

が使われています。

F. 多体ポテンシャルの例：Siのポテンシャル

完全共有性のSi, Geなどの半導体では、2体力だけでは不十分で、3体力以上の多体力を使う必要があります。Siの古典的ポテンシャルの形としては数多くが提案されていますが、異なる配位数の構造にも適用できる高精度なものとして、Stillinger-Weberポテンシャルや Tersoffポテンシャルなどがあります。

(a) Stillinger-Weber (SW)ポテンシャル

4配位構造で最安定になるような3体力を含むポテンシャルです。Si結晶の融解や熔融状態をシミュレーションすることを目的としたため、4配位以外でも使えることも条件して決定されています。

$$\phi = \sum_{i < j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} \phi_3(r_i, r_j, r_k)$$

第一項は2体力項、第二項が3体力項です。

$$\phi_2(r_{ij}) = \varepsilon f(r_{ij}/\sigma)$$

$$f(x) = \begin{cases} A \left(\frac{B}{x^p} - \frac{1}{x^q} \right) \exp\left(\frac{1}{x-a}\right) & x < a \\ 0 & x \geq a \end{cases}$$

$$\phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon g\left(\frac{\mathbf{r}_i}{\sigma}, \frac{\mathbf{r}_j}{\sigma}, \frac{\mathbf{r}_k}{\sigma}\right)$$

$$g(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) = h(x_{ij}, x_{ik}, \theta_{jik}) + h(x_{ji}, x_{jk}, \theta_{ijk}) + h(x_{ki}, x_{kj}, \theta_{ikj})$$

$$h(x_{ij}, x_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{x_{ij}-a} + \frac{\gamma}{x_{ik}-a}\right) \left(\cos\theta_{jik} + \frac{1}{3}\right)^2 & x_{ij} < a \text{ and } x_{ik} < a \\ 0 & x_{ij} > a \text{ or } x_{ik} > a \end{cases}$$

ここで、 θ_{jik} は i を頂点とした時に \mathbf{x}_j と \mathbf{x}_k がなす角です。

SW ポテンシャルはこのように、正四面体構造を安定にするポテンシャルなので、ダイヤモンド構造を取るもの以外には使えません。

(b) Tersoff ポテンシャル

結合の強さが周りの原子配置(結合数)に依存するポテンシャル。系のエネルギーは2体ポテンシャルの和で表しますが、2体ポテンシャルの関数に原子対の周囲の原子の存在の効果を含む項を持つため多体ポテンシャルとなっています。パラメータは各種の構造、性質を再現するように決められ、Si の表面をうまく再現できるという特徴があります。

$$\begin{aligned} \phi &= \sum_{i < j} f_c(r_{ij}) \left\{ A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \right\} \\ B_{ij} &= B_0 \exp\left(\frac{-Z_{ij}^n}{b}\right) \\ Z_{ij} &= \frac{\sum_{k \neq i, j} \left\{ w(r_{ik}) / w(r_{ij}) \right\}^n}{c + \exp(-d \cos\theta_{jik})} \\ w(r_{ij}) &= f_c(r_{ij}) \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \\ f_c(r_{ij}) &= \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1 - \sin(\pi(r - R) / 2D)}{2} & R - D \leq r \leq R + D \\ 0 & R + D < r \end{cases} \end{aligned}$$

B_{ij} が結合の強さ、 Z_{ij} は結合(ij)と競合する結合の位置に相当しています。 B_{ij} は Z_{ij} の指数関数で減少するため、競合する結合の数が多くなると急速に小さくなり、結合が飽和した状態になります。 $A, B_0, c, d, n, \lambda_1, \lambda_2$ を Si の凝集エネルギー、格子定数などを再現するように決定されています。

G. 金属のポテンシャル(長距離振動ポテンシャル)

金属の長距離におけるポテンシャルは

$$U(r) \approx \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$$

k_F : Fermi 定数

と表され、これに近接反発相互作用を含めたものが使われます。実用的には、Born-Mayer 型の反発相互作用を含めた

$$U(r) = \varepsilon \psi(r / \sigma)$$

$$\psi(x) = Ax^{-3} \cos(2k_F \sigma x + B) + E \exp[F - G(\sigma / r_0)x]$$

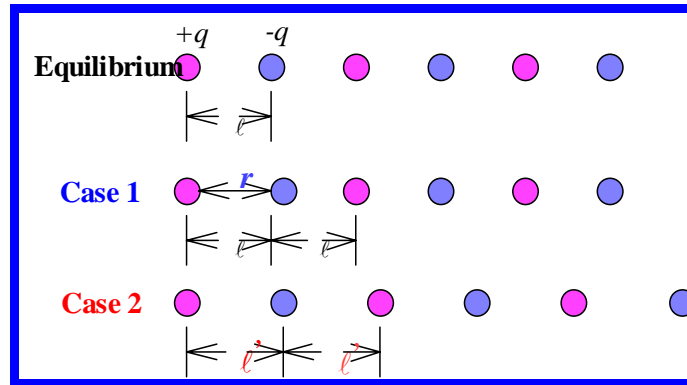
が使われています。

H. シェルモデル (電子分極の効果)

以上のポテンシャルモデルでは、電子分極をイオン分極と完全に独立に扱っていましたが、モデルの精度向上のためには、電子分極を含めた計算をする必要があります。Shell model は、電子分極の効果電子の単純な調和振動子として取り込みます。イオンを原子核と電子雲に分解し、原子核と電子雲は互いにはばね定数 k で相互作用させ、イオン間の反発ポテンシャルは電子雲同士のポテンシャルとして与えます。電子雲には適当な仮想質量を与えて、原子核と電子雲を運動方程式に従って運動させることで、分子動力学法の手順が使えます。

格子力学法の基礎

一番簡単な、一次元の場合を考えてみる (格子定数 $a = 2l$)



Case 1 全エネルギー : $U = \sum U_{ij}(r_{ij}) = \sum U_{ij}(r_{0ij} + \delta r_j - \delta r_i)$

誘電率 $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{q^2}{l} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)^{-1}$

Case 2 全エネルギー : $U = \sum U_{ij}((j-i)l)$

弾性定数 $C = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial l^2} \right)_0 l_0^2$

三次元に拡張する

安定構造の計算

分子動力学法で説明したように、適当な原子間ポテンシャルのモデルとパラメータを決めると、現実的に近い物質シミュレーションが可能になります。格子力学法では、運動方程式を時間に従って解くのではなく、全エネルギーや自由エネルギーの最小点から安定構造を求めたり、微分係数を計算することで物性を計算したりしています。

ここではまず、どうやって安定構造を決めるかを説明します。格子中のあるイオン k 、 k イオンからベクトル $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ だけ並進移動した格子中の k' イオン間の原子間ポテンシャルを $U_{kk'n}$ とすると、 k イオンの持つポテンシャルエネルギー U_k は

$$U_k = \sum_{k'} \sum_n U_{kk'n}$$

となります。これから結晶の全エネルギー $U_{\text{lattice},0}$ は

$$U_{\text{lattice},0} = \frac{1}{2} \sum_k U_k$$

と表されます。ここで、 $U_{\text{lattice},0}$ を各原子の座標 x_{ki} と格子定数 l_i でそれぞれ微分すると、それらすべての値が 0 になる条件が安定な原子位置と格子定数を与えるので、安定構造を決めることができます。

$$F_{ki} = \frac{\partial}{\partial x_{ki}} U_{\text{lattice},0} = 0, \quad x_{ki} \text{ は } k \text{ 番目イオンの } i \text{ 番目座標 } (x_1=x, x_2=y, x_3=z)$$

$$\frac{\partial}{\partial l_i} U_{\text{lattice},0} = 0, \quad l_i \text{ は格子定数}$$

誘電率・弾性率・圧電定数の計算

物質に電場を印加する：イオンが変位し格子が歪む

物質応力を印加する：格子が歪み、イオンが変位する

実はどちらも同時に起こる現象

$$s_{ij} = \left(\frac{\partial \delta x_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \delta x_j}{\partial x_i} \right), \quad s_{11} = \frac{\delta a}{a}, \quad s_{12} = \delta(\cos \gamma)$$

S_{ij} : 歪み、 x_i : イオンの座標

$$U(x, s) = U(x_0, s_0) + \frac{1}{2} \delta x^T W_{xx} \delta x + s^T W_{sx} x + \frac{1}{2} \delta s^T W_{ss} \delta s - q \delta x^T E + V \sigma^T s$$

安定条件

$$\frac{\partial U}{\partial(\delta x)} = W_{xx} \delta x + W_{sx}^T s - qE = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial s} = W_{sx} \delta x + W_{ss} s + V \sigma = 0$$

$$\ast \delta x = W_{xx}^{\sigma^{-1}} qE - V W_{xx}^{\sigma^{-1}} W_{sx}^T W_{ss}^T \sigma$$

$$W_{xx}^{\sigma} = W_{xx} + W_{sx}^T W_{ss}^{-1} W_{sx} : \sigma \text{一定でのポテンシャル曲率}$$

δx から分極密度を出すと、誘電率と圧電定数が求められる（次の「応力がない場合」を参照）。

$E=0$ で求めると、

$$\frac{\partial U}{\partial s} = W_{sx} \delta x + W_{ss} s + V \sigma = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\delta x)} = W_{xx} \delta x + W_{sx}^T s = 0$$

$$\ast \sigma = \frac{1}{V} \left\{ W_{sx}^T W_{xx}^{-1} W_{sx} + W_{ss} \right\} s$$

$$W^E = \left\{ W_{sx}^T W_{xx}^{-1} W_{sx} + W_{ss} \right\} : \text{原子に働く力が0の時のポテンシャル曲率}$$

弾性率が求められた

応力がない($\sigma=0$)場合の誘電率の計算の詳細

格子振動の振動数よりも低いGHz以下の領域では、誘電率には、電子分極とイオン分極の両方が寄与しています。ただし、異常分散などがなければ、電子分極率は結晶によって大きくは異ならないため、大きな誘電率を示すイオン性結晶ではイオン分極が主要な役割をしていると考えて差し支えありません。そのためここでは、電子分極の寄与を無視しましょう。

上で求めた式

$$\delta x = W_{xx}^{\sigma^{-1}} qE - V W_{xx}^{\sigma^{-1}} W_{sx}^T W_{ss}^T \sigma$$

で $\sigma=0$ として、

$$\delta x = W_{xx}^{\sigma^{-1}} qE$$

が得られます。ここで、

$$W_{x_i x_j}^{\sigma} = \frac{d^2 U}{dx^i dx^j}$$

であり、 $W_{x_i x_j}^\sigma$ はエネルギーの、原子座標に関する二階微分であることがわかります。分極密度 \mathbf{P} は

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \mathbf{q}' \delta \mathbf{x} = \frac{1}{V} \mathbf{q}' W_{xx}^{\sigma-1} \mathbf{q} \mathbf{E}$$

となります。ここで \mathbf{q} は、イオンの電荷をベクトルとして表したものです。これと誘電テンソル $\boldsymbol{\varepsilon}$ の定義

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E}$$

から、

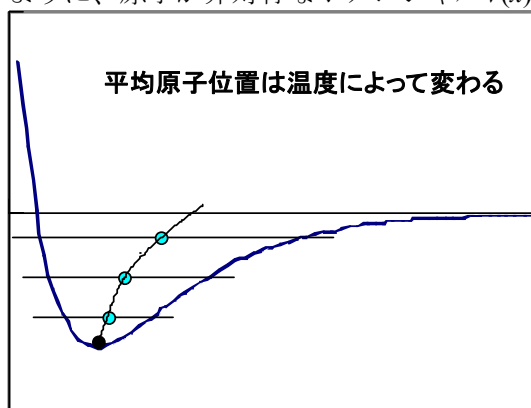
$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{V} \mathbf{q}' W_{xx}^{\sigma-1} \mathbf{q}$$

が得られます。

つまり、エネルギー U の原子座標による2階微分係数 $W_{x_i x_j}^\sigma$ を計算することによって、イオン分極による誘電率を計算できます。

熱膨張率の計算

下図のように、原子が非対称なポテンシャル $V(x)$ を運動していることを考えてみましょう。



$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad V(x) = V_0 + \frac{1}{2} ax^2 - bx^3 - cx^4 \dots$$

原子の平均位置は、ボルツマン分布を考慮した統計的平均になります。

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\tau V(x)} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\tau V(x)} dx} = \frac{\frac{3b}{\tau a^2}}{1 + \frac{3c}{\tau a^2} + \frac{15b^2}{2\tau a^3}} \cong \left(\frac{3b}{a^2} kT \right)$$

これから、線熱膨張係数が次のように求まりました。つまり、熱膨張係数は、ポテンシャルの3次の係数によって決まります。

$$\alpha_{line} \propto \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{3bk}{a^2}$$

物性とポテンシャルの微分係数

以上をまとめると、異なる物性量は、全エネルギーの異なるパラメータ(座標か格子定数か)あるいは微分係数の次数に対応していることがわかります。つまり、例えば誘電率の温度依存性が合うように経験ポテンシャルを決めたとしても、熱膨張率が合うとは保証できないわけです。

次数	座標	格子
2	誘電率	弾性率
3	誘電率の正の温度変化	熱膨張
4	誘電率の負の温度変化	

圧電効果 : 原子座標と格子歪みの複合(結合)で決まる。

電気光学効果 : 圧電・非線型光学効果の複合

格子振動の計算

ここでは簡単のため、長波長極限（つまり、波長 $\lambda \gg \infty$ 、 Γ 点でのフォノンモード）に限定します。そうすると、結晶の並進操作に対して等価な格子中の原子は、変位が等しくなりますので、計算が単純化される。さらに調和近似を用いると、結晶のハミルトニアン(全エネルギー)は次のように表されます。ここで、 i 番目イオンの質量を m_k 、変位を u^{ik} とします。

$$H = \sum \frac{1}{2} \frac{P^{ik^2}}{m_k} + \frac{1}{2} \sum W_{iki'k'} u^{ik} u^{i'k'}$$

Hamiltonの運動方程式から、次式が得られます(この結果は、Newtonの運動方程式からも導ける)。

$$m_k \frac{d^2 u^{ik}}{dt^2} = - \sum g^{il} W_{lki'k'} u^{i'k'}$$

この解は平面波となるので、長波長極限においては

$$u^{ik} = \frac{U^{ik}}{\sqrt{m_k}} \exp(j\omega t)$$

とおけます。これから、次式の固有方程式

$$\omega^2 U^{ik} - \sum_j \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} g^{il} W_{ilki'k'} U^{i'k'} = 0$$

を解くことにより、フォノン振動数と振動パターンが、それぞれ固有値 ω^2 と固有ベクトル U^{ik} として得られることとなります。

分子シミュレーション法

基礎と応用

- ナノ構造物性とマクロ物性の架け橋 -

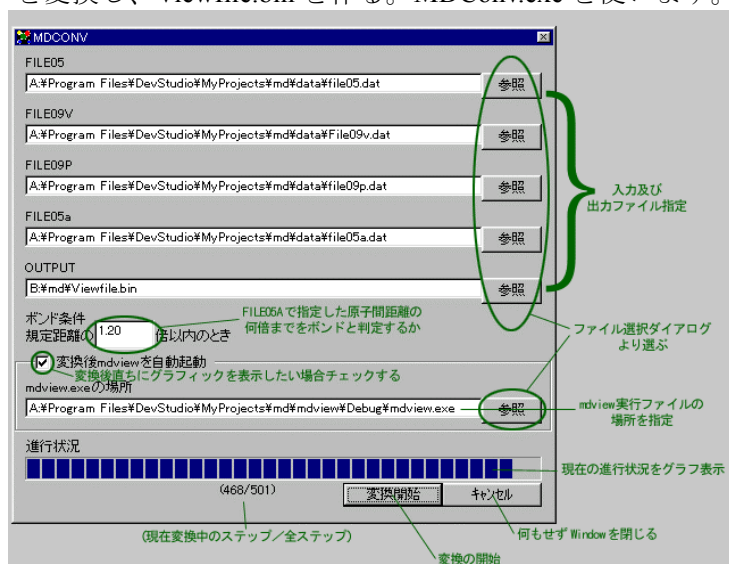
河村雄行

東京工業大学 地球惑星科学専攻

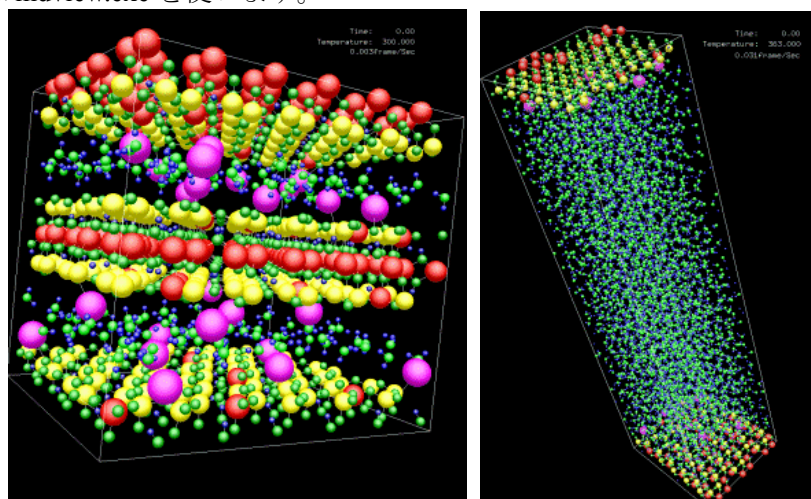
MXD による MD 計算結果の可視化

出典：MXD/mdview に附属のマニュアル
神谷が改変しています。

1. MXDInput で入力ファイルを作製する。
2. MXDOrto/MXDTricl を起動し、シミュレーションを行う。
3. 結果の出力ファイルを変換し、Viewfile.bin を作る。MDCConv.exe を使います。



- ・ FILE05,FILE09V,FILE09P,FILE05a,及び変換後の出力ファイルをフルパスで指定する。
 - ・ ボンド条件を数値で入力する。
 - ・ 「変換開始」ボタンを押す。
 - ・ 変換中は、進行状況がグラフ等で表示される。変換がすべて終了すると、その旨のメッセージが表示されるので、「OK」ボタンを押す。
4. 結果の可視化は mdview.exe を使います。



- ・ 「color define file」の場所を聞いて来るので、color.ini (背景を黒にしたい場合) もしくは、white.ini (背景を白にしたい場合)、あるいは自分で作った任意の色定義ファイルを指定してください。

操作方法

- ・ 回転：マウスの左ボタン+ドラッグ / Jキー | Kキー (X軸)、H | L (Y軸)、I | M (Z軸)
- ・ 平行移動：CTRL+左ボタン+ドラッグ / カーソルキー
- ・ 拡大・縮小：SHIFT+左ボタン+ドラッグ / Xキー (拡大)、Zキー (縮小)

アニメーション表示

- ・ マウスの右ボタンをクリックしてポップアップメニューを出す。
- ・ Propertyメニューから「Time」を選択し、ダイアログを表示する。

Playボタンを押す。

第一原理計算

各種第一原理法の比較と特徴

分子軌道計算法の基礎

量子力学のはじまり：原子核と電子のハミルトニアン

物質中に N 個の原子核 $R_1(X_1, Y_1, Z_1), R_2(X_2, Y_2, Z_2), R_3(X_3, Y_3, Z_3), \dots, R_N(X_N, Y_N, Z_N)$ と n 個の電子 $r_1(x_1, y_1, z_1), r_2(x_2, y_2, z_2), r_3(x_3, y_3, z_3), \dots, r_n(x_n, y_n, z_n)$ があるとすると、これら全粒子の運動は Schrödinger 方程式

$$H^{total} \psi^{total} = E^{total} \psi^{total}$$

を解くことで得られます。 H^{total} は原子核と電子を含む系の全ハミルトニアンで、運動エネルギーを表す演算子とポテンシャルエネルギーとの和です。すなわち

$$H^{total} = K^{total} + V^{total}$$

K^{total} : 全運動エネルギー V^{total} : 全ポテンシャルエネルギー

となります。全系の波動関数は

$$\psi^{total}(R_1, R_2, \dots, R_N; r_1, r_2, \dots, r_n)$$

と表されます。運動エネルギー K^{total} は原子核の運動量を P_1, P_2, \dots 、電子の運動量を p_1, p_2, \dots とすれば

$$K^{total} = \frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + \dots + \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots)$$

M_i : 原子核の質量 m : 電子の質量

$$V^{total} = -\sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_v}{r_{iv}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_v \sum_{\mu<v} \frac{Z_\mu Z_\nu e^2}{R_{\mu\nu}}$$

です。 r_{iv} は原子核 v と電子 i との距離、 r_{ij} は電子 i と j との距離、 $R_{\mu\nu}$ は原子核 μ と ν の距離です。第 1 項が原子核と電子との引力、第 2 項が電子間反発、第 3 項は原子核間の反発を表しています。最初の式は

$$\left[\frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + \dots + \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots) + V^{total} \right] \psi^{total}(R_1, R_2, \dots; r_1, r_2, \dots) = E^{total} \psi^{total}(R_1, R_2, \dots; r_1, r_2, \dots)$$

と書けますが、この式は $3(N+n)$ の座標を変数として含む偏微分方程式であり、このような多体問題を正確に解くことは非常に困難です。

Born-Oppenheimer の断熱近似

そのため、原子核が電子よりもはるかにゆっくり運動しているということから、電子の運動と原子の運動を分離し、原子核の運動エネルギーおよび原子核間の反発ポテンシャルを H^{total} から切り離し、電子系のハミルトニアン H^{el} を独立に扱います。そのため、Schrödinger 方程式および波動関数は電子のみの座標を用いて

$$H^{el} \psi^{el} = \varepsilon \psi^{el}$$

ε : 全電子系のエネルギー

$$H^{el} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 + \dots + \mathbf{p}_n^2) - \sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_v e^2}{r_{iv}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\psi^{el}(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

となります。Schrödinger 方程式はこの式に

$$\mathbf{p}_i = -i\hbar \nabla_i = -i\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial x_i} + i \frac{\partial}{\partial y_i} + i \frac{\partial}{\partial z_i} \right)$$

の置き換えをすることで得られます。したがって、上の H^{el} は

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \dots + \nabla_n^2) - \sum_v \sum_i \frac{Z_v e^2}{r_{iv}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

と書くことができます。

原子単位

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529177 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$e = 4.803242 \times 10^{-10} \text{ esu}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 4.359814 \times 10^{-11} \text{ erg} = 27.211605 \text{ eV} \quad m = 9.109534 \times 10^{-28} \text{ g}$$

を使うと、上式は簡単になり、

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_v \sum_i \frac{Z_v}{r_{iv}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}}$$

となります。今後、 H^{el} のことを H と略記します。

一電子近似： Schrödinger 方程式と一電子波動方程式

実際には上の Schrödinger 方程式は、 $3n$ 個の変数を持つ偏微分方程式であり、この方程式を解くことは現実的ではありません。そのため、多電子の Schrödinger 方程式を他の電子の作る平均的な場の中を運動する一電子方程式として解く方法が提案されました。この場合には、ある各電子は他の電子と原子核の作る平均的な電荷密度によって作られる静電場の中を独立に運動をすると考えます。そこで、全電子系の多電子系波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ を独立な一電子軌道関数 $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ の積で表します(一電子近似、Hartree 積)。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n)$$

$\phi_i(\mathbf{r}_i)$: i 番目の電子の一電子波動関数

この近似によって、波動方程式を変数分離して一電子の波動方程式になおすと、全ハミルトニアンは一電子ハミルトニアン $h_i(\mathbf{r}_i)$ の和となります。

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_i h_i(\mathbf{r}_i) = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right)$$

ここで、 V_i は電子 i に作用する有効一電子ポテンシャルで、他の電子による平均場を含んでいますので、実際には他の電子の一電子波動関数に依存しています。この近似によって、各一電子波動関数 $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ は

$$h_i(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i(\mathbf{r}_i)$$

を解くことで得られます。また、ここで得られた $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ から、全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi|^2 = \prod_i |\phi_i|^2$$

として計算できます。

Hartree 近似

Self-consistent な場における一電子有効ポテンシャルは

$$V_i(\mathbf{r}_1) = -\sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2$$

と書けます。右辺の第1項は原子核による引力ポテンシャル、第2項は全電子が作る平均静電ポテンシャルです。結局、全ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{iv}} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right\}$$

となります。Schrödinger 方程式の左から ψ^* をかけて積分すれば

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

として全電子系のエネルギーが求まりますので、

$$\varepsilon = \sum_k \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \frac{1}{2} \sum_l \int \frac{\rho_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_k(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

とが得られます。{}内の第1項は運動エネルギー、第2項は原子核の引力ポテンシャル、第3項、4項は電子間反発ポテンシャルです。

ハミルトニアンが与えられると、その期待値(つまり全エネルギー)を最小にすることで最も近似の良い波動関数が得られます(変分原理)。ここでは結果だけ書きますが、

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{r_{1\nu}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{r_{12}} - \int \frac{\phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{r_{12}} \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1)$$

を解くことで、もっとも精確な解に近い $\phi_k(\mathbf{r})$ を求めることになります。これが Hartree 近似です。

Hartree-Fock 近似

しかしながら、Pauli の排他律からは、同じ量子数の状態に 2 つ以上の電子がいてはいけないという条件が課せられます。つまり、波動関数は奇数回の電子の置換について反対称であることが要求されます。ところが、上の Hartree の波動関数は単なる一電子波動関数の積なので、この条件を満たしません。つまり、電子間の排他律が全く無視されています。

そこで、反対称な波動関数として次のような Slater 行列式

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \phi_1(r_3) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \phi_2(r_3) & \dots & \phi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(r_1) & \phi_n(r_2) & \phi_n(r_3) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\pi} \delta_{\pi} p_{\pi} \{ \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \}$$

p_{π} : 交換演算子 δ_{π} : 偶置換に対して 1、奇置換に対して -1

を導入することで、Pauli の排他律を満たす波動関数を作る事が出来ます。これから電子系の全エネルギー ε を計算すると、

$$\varepsilon = \sum_k \left[\int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{r_{1\nu}} \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_l \iint \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_l \iint \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right]$$

となります。この右辺第 3 項が Hartree の式とは異なっています。一電子波動関数を求めるには、変分原理により、

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{r_{1\nu}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{r_{12}} + V_{X_k}(\mathbf{r}_1) \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1)$$

を解けばいいことが解ります。これが Hartree-Fock 方程式です。ここで、 $V_{X_k}(\mathbf{r}_1)$ は Hartree 近似には出てこなかった項で、

$$V_{X_k}(\mathbf{r}_1) = - \frac{\sum_l \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{\phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_1)}$$

であり、交換ポテンシャルと呼ばれます。

電子相関：配置間相互作用(configuration interaction)

Hartree-Fock の近似では、最終的に個々の電子の波動関数を別々に解くことになります。ところが、このようにして電子構造を求めると、特に励起状態の計算精度に大きな問題があることがわかりました。これが「電子相関」と呼ばれる問題です。

分子の軌道を表現するのに、原子価結合法と分子軌道法があります。ここでは、単純な水素分子 H_2 を考えて見ましょう。水素分子には、原子核が 2 つと電子が 2 つあります。この原子核それぞれの 1s 軌道の波動関数を ϕ_1 、 ϕ_2 、それぞれの電子の座標を 1, 2 で表します。そうすると、波動関数

$$\Psi = \phi_1(1) \phi_2(2)$$

は電子 1 が原子核 1 に、電子 2 が原子核 2 にいる状態を表します。ただし電子 1 と 2 は区別のしようがないので、これを入れ替えても、波動関数はせいぜい符号が入れ替わる関数でないといけません。その結果、一番エネルギーの低い関数は

$$\Psi = [\phi_1(1) \phi_2(2) + \phi_1(2) \phi_2(1)]$$

になります。このように、まず原子の軌道を考え、電子をそれぞれの原子の軌道に割り振る考え方を「原子価結合法」といいます。

一方、先に分子全体の軌道を作る方法があります。この場合、エネルギーが低い水素分子の分子軌道は

$$\phi_+ = \phi_1 + \phi_2$$

になります。 ϕ_+ には電子が2つ入るので、これらに電子1,2を割り振って全体の波動関数を作れます。

$$\Psi = [\phi_1(1) + \phi_2(1)][\phi_1(2) + \phi_2(2)]$$

これが、「分子軌道法」です。

上で得られた2つは、同じ水素分子の波動関数を表しているのですが、本質的には同じものをあらわします。ところが実際には、分子軌道法の波動関数は

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)$$

であり、原子価結合法に比べ、

$$\Delta\Psi = \phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)$$

の項が余分です。この項は、2つの電子が両方とも原子1にいる、つまり、 H^+H^+ の状態と、2つとも原子2にいる H^+H の状態の、イオン化した水素同士が結合をつくっている状態を表しています。それに対して、

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)$$

の項は、中性原子が結合した H^0H^0 に対応します。

つまり、原子価結合法ではイオン化した状態を完全に無視しており、一方で分子軌道法では、イオン化した状態を中性原子の結合状態と同じ比率で考慮しています。分子軌道法では、原子核1と2が無限に離れたとしても波動関数の表式は変わりませんから、 H^+H の状態を中性原子の状態と同じだけ取り込んでしまうことがわかります。このことはつまり、分子軌道法では、イオン化状態を大きく見積もりすぎていることを意味しています。

このようなことを考えると、よりよい近似解は、両者の線形結合で表されるはずということになります。

$$\Psi = [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)] + \lambda[\phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)]$$

このように、異なる電子配置の状態の線形結合を作ることにより、電子の配置に特定の制限を加えることの無い、より正確な波動関数を作ることができます。これが「配置間相互作用(Configuration Interaction: CI)」の考え方の基本です。Gaussian03などではCIの計算が可能で、分子の励起状態の計算では一般的になっています。

Hartree-Fock 法と電子相関

Hartree-Fock 法を含む一電子近似では、上で議論したような、複数の電子配置を持った波動関数 Ψ を考慮していません。つまり、Hartree-Fock 法では、Pauli の排他律を満たす解を得られ、同じ向きのスピンを持つ電子同士が近づかないという交換相互作用は取り入れられていますが、異なる電子配置の状態を考慮していません。この効果は、基底状態で電子が詰まっている軌道についてはそれほど気にしなくても大丈夫ですが、電子のいない軌道—励起状態—の計算では非常に大きな問題を起こします。実際、Hartree-Fock 法や後述の密度汎関数法など、一電子近似の波動関数からは、励起状態のエネルギー準位をまともに計算することはできません。

局所密度汎関数(Local density approximation: LDA)法 : Slater の $X\alpha$ 法

Hartree-Fock 近似では、交換相互作用項の計算が複雑なため、Slater は、平面波の基底関数を用いて交換相互作用項を近似する方法を提案しました。その結果、交換相互作用が次のように電子密度の1/3乗に比例することを見出しました。

$$V_{x,\uparrow}(\mathbf{r}) = -3 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}$$

交換相互作用の値をより精確にするため、この交換相互作用項に原子に依存する係数 α を導入しており、これが、Slater の $X\alpha$ 近似と呼ばれる所以になりました。

この後、Gaspar, Kohn, Sham らが一般的な理論に展開し、密度汎関数法を作り上げ、この $V_{x,\uparrow}$ に因子2/3をかけなければいけないことを示しました。そのため、 α は2/3に近い値をとります。実際、K. Schwarz は多くの原子について最適な α を求め、軽原子から重原子まで、0.75 から 0.69 まで α が変化することを見出しています。

Slater の交換相互作用は、電子密度の「位置」だけで決まっているので、これが密度汎関数理論として一般化されると、「局所密度汎関数法」として分類されることになりました。

詳しいことを説明することはできませんが、電子相関を考慮していない Hartree-Fock 法から導かれた $X\alpha$ 法ですが、密度汎関数理論の発展とともに、電子相関の一部を取り込んだ計算になっていることがわかりました。

DV- $X\alpha$ (Discrete Variational $X\alpha$) 法

交換相互作用として Slater の $X\alpha$ 法を用い、基底関数として原子の波動関数の一次結合を使う、LCAO (Linear combination of atomic orbitals)法を使います。原子の波動関数の計算と、固有値方程式の行列要素 (Fock 行列と重なり積分行列) の計算に数値計算を行うため、他の第一原理法と比較して計算時間が圧倒的に早くなります。

実際の計算においては、クラスターに 2000~10000 点程度のサンプル点を用いて、1 原子当たり、数百~数千点のサンプル点で積分を行います。この積分点は通常の 3 次元空間積分法と比較すると非常に少ないのですが、実際にはこの程度の積分点で一電子軌道エネルギー値は約 0.1eV 以下の精度で求めることができます。このように、DV 法では比較的少ない積分点数でも十分な積分精度が得られますが、このことは一般の数値積分法には当てはまりません。

これは、固有値方程式にある次のような理由によるものです。関数 $f(x)$ が演算子 $Q(x)$ の固有関数である場合、つまり、

$$Q(x)f(x) = qf(x)$$

を満たしている場合には、

$$\int f^*(x)Q(x)f(x)dx = q \sum f^*(x)f(x)$$

が成立し、

$$q = \frac{\int f^*(x)Q(x)f(x)dx}{\sum f^*(x)f(x)}$$

となりますが、右辺が正確な $Q(x)$ の固有値であることに注意すると、 $f(x)$ が正確な固有関数でありさえすれば、原理的にはたった一点だけで右辺を計算しても正しい q 値を得ることができることとなります。同様に DV- $X\alpha$ 法では、LCAO 近似の各原子軌道が原子核付近で固有関数になっているため、積分精度が向上し、数百点の積分点で精度の高い固有値を得ることが出来るのです。

しかしながら、力や双極子モーメントなどの計算では、原子基底がそれらの演算子の固有関数になっていないため、同程度のサンプル点では積分精度が上がりません。密度汎関数法では全ハミルトニアンも原子基底や一電子波動関数の固有演算子にならないため、全エネルギーの計算精度が高くありません。

そのため、全エネルギーを最小化する形での構造緩和計算の精度がとれず、現在も改良が続いています。

密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT)

Hartree-Fock 近似では、個々の電子が異なる配置の仕方をするを考慮していません。ところが金属のようにバンドギャップが 0 の場合、フェルミエネルギー近傍の電子は、お互いに異なる電子配置を、ほぼ同程度の寄与でするはずで、つまり、多くの電子配置 (すなわち Slater 行列式) を考慮して電子間の相関効果 (多電子配置効果: configuration interaction -CI-) を取り入れる必要があることを示しています。しかしながら、CI 法では考えられるすべての電子配置をとりこんで計算する必要があり、電子・軌道数が増えるに従い、計算量が莫大になります。

これらの問題の解決方法の一つとして、多電子配置の効果を有効ポテンシャルに繰り込んだ全ハミルトニアンを導入するという方法がとられるようになりました。その結果、数学的に「基底状態の全エネルギーが電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として表すことが出来る」という Hohenberg-Kohn 定理が証明され、密度汎関数 (DFT) 法が発展してきました。この場合には、ハミルトニアンも電子密度の汎関数として表す必要があり、例えば自由電子なら

$$T[\rho] = c_0 \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} dv$$

$$c_0 = 2.871234$$

で計算できます。しかしながら、原子・分子のような系では運動エネルギーについて精度の良い汎関数形を求めることは困難なため、運動エネルギーは演算子のまま残します。また、DFT の場合にも、計算を簡単にするため一電子方程式に還元する方法がとられています。演算子で表現した運動エネルギーと密度の汎関数と電子密度で表した全ハミルトニアンから、変分原理を使うと、Schrödinger 方程式と似た式が得られます。これが Kohn-Sham 方程式と呼ばれています。

現在の多くのプログラム（というよりも、結晶のバンド計算に関してはほとんど）でこの方法が使われています。この方法では、系の凝集エネルギーや結晶の格子定数などが2~3%以下の精度で求められることが知られています。

密度汎関数

Kohn-Sham 方程式の一電子ハミルトニアンのうち、運動エネルギーは演算子のまま残り、他の電子とのクーロン相互作用は電子密度から計算できますが、交換相互作用をどのように扱うかが、まだ決まっていません。そのため、交換相互作用項をどのように電子密度で表すかにはいろいろな形が提案されています。また、密度汎関数法には電子相関効果も取り入れられているため、この項も形もいろいろなものが提案されています。そのため、交換相互作用と電子相関相互作用をどの密度汎関数モデルを使うかによって、計算結果も影響を受けます。

前述の X α 法も、ポテンシャルが

$$V_{xc} = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} = -0.04923725 (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (\alpha = 0.7)$$

として電子密度の汎関数として表されることから、密度汎関数法の一種です。ただし、ある座標 \mathbf{r} での電子密度しかつかわないため、局所密度汎関数法 (Local Density Approximation: LDA) と呼ばれます。他にも Hedin、Lundqvist らは自由電子の相関エネルギーを計算し、

$$V_{corr} = -0.0255 \log \left(1 + 33.8537671 \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \right)$$

を、Gunnarsson は

$$V_{corr} = -0.03329334 \log \left(1 + 18.37671 \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \right)$$

を理論的に得るなど、LDA にもいくつかの汎関数が存在します。

しかしながら、LDA では

- (a) 半導体や絶縁体のバンドギャップを非常に過小評価する
- (b) 鉄の常温常圧での安定状態は体心立方構造で強磁性であるのにも関わらず、LDA では面心立方構造で非磁性(あるいは弱い反強磁性)になってしまう(「構造緩和計算」の章を参照)

などの問題点が指摘されています。こうした例は 3d 元素を含む化合物の幾つかについても知られており、3d 状態が空間的に局在しているための強い電子相関の効果が LDA では十分には考慮されていないことによると考えられています(解決法として LDA+U などが提案されています。「スピン軌道相互作用・LDA+U・光学スペクトルの計算」の章を参照)。

LDA の解決法として(a) 非局所密度理論、(b) 密度勾配展開法、(c) 自己相互作用 (self-interaction correction -SIC-) 補正などが考えられています。特に良く使われているのは、Becke や Perdew-Wang らにより提案された密度勾配展開法で、場所 \mathbf{r} の関数 $\rho(\mathbf{r})$ (局所密度) だけではなく、その勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ を含み、 $r \rightarrow \infty$ で $-1/r$ になる交換相互作用を用いています。この方法では、交換ポテンシャルエネルギーは

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} dv + E_x^{NL}$$

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}}, \quad b = 0.0042 a.u.$$

と与えられます。この考え方は一般密度勾配法(generalized gradient approximation: GGA)と呼ばれ、いくつかの汎関数が提案されており、PBE96 などとの呼称で区別されています。

密度汎関数法と Hartree-Fock 法の比較

Hartree-Fock 法と密度汎関数法は、ともに一電子近似を使っているため、交換相互作用の形以外は同じに見えますが、厳密に数式を追っていくと、いくつか大きな違いがあります。

一つ目は、一電子波動関数を解いて求めた固有値の物理的解釈です。全ハミルトニアンの固有値には「全エネルギー」という明確な物理的意味がありますが、一電子波動関数の固有値の物理的意味は、慎重に検討する必要があります。Hartree-Fock 法の場合には、Koopmans の定理があり、「i 番目の一電子波動関数の固有値は、i 番目の電子軌道から電子 1 個を抜き取るエネルギーに等しい」ということがわかっています。

つまり、 i 番目の電子のイオン化ポテンシャルに対応します。

それに対して、密度汎関数法による一電子波動関数の固有値は、Janak の定理により

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

が成り立つことがわかっています。従って、この固有値は、電子軌道から 1 電子を取り去る、あるいは付け加えるエネルギーとは異なることとなります。ですから、一電子軌道エネルギーは、Hartree-Fock 法と DFT では異なります。

また、LCAO 法を使った Hartree-Fock 法では、交換相互作用の計算を局在性が非常に強い原子の波動関数で計算することになり、原子内での電子間の反発を大きく見積もることになります。その結果、バンドギャップを大きく見積もります。

一方で、Slater の $X\alpha$ ポテンシャルが、空間的に均一に広がった自由電子の波動関数から求められたことから予想できるように、局所密度汎関数法では電子間の交換相互作用を過小評価します。これが、密度汎関数法でバンドギャップを過小評価する一因になっています。

これらの問題を解決するため、Hartree-Fock 型の交換ポテンシャルと局所密度を混合したり、他の密度汎関数を作ったりして計算精度を上げる工夫がされています（「密度汎関数法で使われている汎関数」の章を参照）。バンドギャップを精確に求める一つの方法としては、多体摂動論に基づく GW 近似が提案されています。G は 1 電子グリーン関数、W は動的クーロン相互作用を意味しています。

Car-Parrinello 法：第一原理分子動力学法

Car-Parrinello は、密度汎関数理論と分子動力学法を結び付けて、系の安定な原子構造と電子構造を同時に効率よく計算する新しい方法を提案しました。この方法では

$$K = \sum_I \frac{1}{2} M_I \left| \dot{\mathbf{R}}_I \right|^2 + \sum_I \frac{1}{2} \mu \int \left| \dot{\psi}_I \right|^2 d\mathbf{r}^3 + \sum_\nu \frac{1}{2} \mu_\nu \dot{\alpha}_\nu^2$$

として仮想的な運動エネルギーを定義し、Lagrange 方程式を解くことで、 $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ の規格直交条件のもとで $\{\mathbf{R}_I\}$ 、 $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ 、 $\{\alpha_\nu\}$ それぞれに対する運動方程式が得られます。つまり、仮想的な質量 μ と μ_ν を適当に決め、それらの運動方程式を解くことで、原子の位置と波動関数を同時に解くことが出来ます。

その他の第一原理分子動力学法

現在の第一原理法では、系の全エネルギーを高い精度で計算できます。また、各原子に働く力も「ヘルマン-ファインマン力」として計算できます。そのため、ある構造でヘルマン-ファインマン力を計算し、次に、その力をもとに Newton の運動方程式を解くことで、経験ポテンシャルを必要とせず、第一原理分子動力学計算が可能です。

Newton 方程式を解くことに較べて、電子状態の第一原理計算は、数桁長い時間がかかります。そのため、あらゆる第一原理計算プログラムでも原理的には、ヘルマン-ファインマン力から運動方程式を解き次のステップの原子配置を計算する簡単な補助プログラムを作ることで、分子動力学計算が可能です。

Roothaan-Hall 方程式: 関数の一次結合を使う近似法と固有値方程式

Schrödinger 方程式の近似解法の一つに、関数の一次結合を使う方法があります。実際、ほとんどの量子化学計算プログラムでは、基底が原子基底か、GTO/STO か、平面波かなどの違いはあれ、これらの一次結合で波動関数を表します。この時には、計算すべき方程式は行列の固有値方程式になります。以下、このことを証明します。

ここで、任意の関数 u_n (基底関数: basis function) の一次結合 $\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n u_n$ を試行関数として変分法を実行します。この場合も、

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle u_m | H | u_n \rangle}{\sum_n C_n^* C_n \langle u_m | u_n \rangle}$$

が最少になるように C_n, C_m^* を決めればよいことになります。ここで、 C_n^* を独立変数として変分をとれば、

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$

が得られます。このことは、基底関数によるハミルトニアン $H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$ と重なり積分 $S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$ を使うと、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

の固有値方程式を解く問題に帰着します。これを Roothaan-Hall 方程式といい、行列の表現で

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$$

ともかけます。これから、 n 個の固有値として E が、 n 組の固有ベクトルとして (C_m) が得られます。 \mathbf{H} のことを Fock 行列といいます。

第一原理計算における自己無撞着(SCF)計算

自己無撞着法 (Self-consistent field approximation: SCF)

上記のように一電子波動関数が求められますが、これらの波動関数を用いて計算した全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、一電子波動関数を計算する際に用いた V_i に使った電子密度とは違い、矛盾が生じます。そのため、計算によって得られた電子密度と V_i で使われている電子密度が等しくなるように、計算した波動関数から電子密度と V_i を計算し、 V_i からまた波動関数を計算し直し、両者が同じになるまで繰り返し計算を行います。

このような方法を自己無撞着(Self-consistent)法といいます。Self-consistent 法にも、自己無撞着になった状態を電荷密度によって判断する Self-consistent charge-SCC-法と波動関数で判断する Self-consistent Field-SCF-法があり、通常は近似の精度の高い SCF 法の事をさします。

注 : SCF: Self-consistent Field

- 一電子波動関数のハミルトニアンには電子密度として、波動関数が含まれている

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{lm}} + \sum_m \int \frac{\phi_m^*(\mathbf{r}_m) \phi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m + V_{xl}(\mathbf{r}_l) \right\} \phi_l(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \phi_l(\mathbf{r}_l)$$

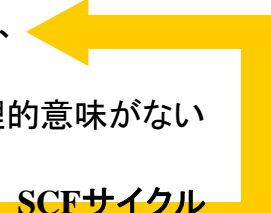
- 最初の計算では、電子密度 ρ_{ini} を何らかの方法で計算する必要がある:
原子の電子密度の和など



- 計算して得られた波動関数 $\phi_m(\mathbf{r}_m)$ から求めた「電子密度 ρ_{fin} 」は、波動関数を解く際に用いたものとは違う



ρ_{ini} と ρ_{fin} は一致しないと、物理的意味がない



- より整合性が高いだろうと考えられる電子密度 ρ_{new} を推定し、**SCFサイクル** 同様の計算を行う **$\rho_{fin} = \rho_{ini}$ になるまで繰り返す**

例: $\rho_{new} = \rho_{ini} + k_{mix}(\rho_{fin} - \rho_{ini})$

k_{mix} は、SCFサイクルでの計算が発散しないようにかける係数。

Mixing factor などと呼ばれる。1に近い値を使うと発散しやすくなる。

2回以上までの電子密度を使い、推定精度を高める方法などがあるらしい

(Broydenの方法?)

密度汎関数法で使われている汎関数

DFT 法は、交換汎関数と相関汎関数を対にして定義されます。以下に、代表的な汎関数を挙げます。

- Slater の $X\alpha$ ポテンシャル(LDA)

$$V_{xc} = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} = -0.04923725(\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (\alpha = 0.7)$$

- Hedin, Lundqvist の相関汎関数(LDA)

$$V_{corr} = -0.0255 \log \left(1 + 33.8537671 \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \right)$$

- Gunnarsson の相関汎関数(LDA)

$$V_{corr} = -0.03329334 \log \left(1 + 18.37671 \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \right)$$

- Becke(1988)の交換汎関数(Becke88) (GGA)

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} dv + E_x^{NL}$$

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}}, \quad b = 0.0042 a.u.$$

- Perdew と Wang (1991)の相関汎関数(PW91) (LDA)

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(\mathbf{r})), \zeta) dv$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}, \quad \zeta = \frac{\rho_{\alpha} - \rho_{\beta}}{\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}}$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)}$$

- Hartree-Fock(HF)近似による Exact exchange (密度汎関数ではありませんが、下で使うので書いておきます)

$$V_{X_k}(\mathbf{r}_1) = - \frac{\sum_l \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2)}{\phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_1)}$$

混合汎関数

- Becke の混合汎関数

$$E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$$

- Becke の 3 パラメータ汎関数(B3LYP)

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{Becke88}^X + E_{VWN3}^C + c_c (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C)$$

c_0 により、HF と LDA の寄与を変えられる => バンドギャップをあわせられる

Becke88 により、GGA の寄与が入る

局所相関汎関数 VWN3 を含む

LYP 相関補正を c_c を使って取り込める

Becke が決めた値： $c_0=0.20, c_X=0.72, c_c=0.81$

その他：

SVWN, SVWN5, LYP(Lee, Yang, Parr の GGA)、BLYP(LYP+Beck88)、B3PW91(混合汎関数法に PW91 を用いたもの)などが、Gaussian03 には取り込まれています。

具体例

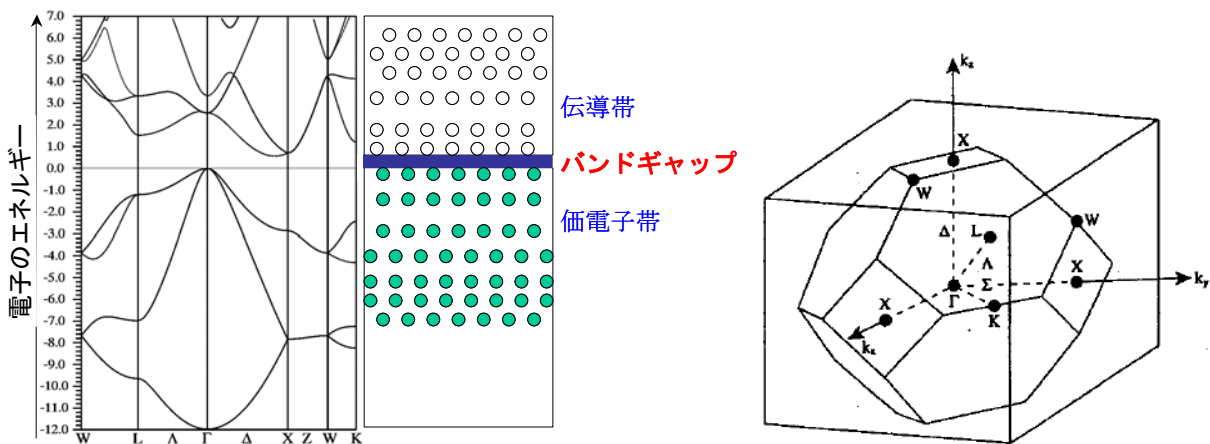
バンド構造の読み方: Si を例に

下図に、WIEN2k で計算した Si のバンド構造図(左)と電子配置の模式図(中)を示します。バンド構造図の横軸は波数ベクトル k をブリルアンゾーンの高対称点・軸を表す記号で表しており(それぞれの記号があらあわす向きは、下右図の第一ブリルアンゾーンの図から読めます)、縦軸はエネルギー準位を表しています。つまり、グラフ中の線が $E(k)$ を表しています。このような図を「バンド構造」と呼び、結晶の電子構造を表すもっとも一般的な図です。

金属で、絶対零度において電子が占めているエネルギー準位のうち最高のエネルギーを「フェルミエネルギー」と呼びます。半導体、絶縁体ではフェルミディラック分布からフェルミエネルギーが決められます。

一般的なバンド構造の描き方では、エネルギーの原点をフェルミエネルギー(E_F)、最高被占有準位(HOMO: Highest occupied molecular orbital)、あるいは最低非占有準位(LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital) のエネルギーにとります。そのため、負のエネルギーの準位は電子が詰まっている「被占有準位」、逆に正のエネルギーの準位は電子がない「非占有準位」です。結晶の場合には特に、これらの準位を「価電子帯(Valence band: VB)」と「伝導帯(Conduction band: CB)」と呼びます。

注意: 小さい分子の場合にはエネルギーが離散的になるため、最高被占有準位と最低非占有準位の間にはやはり電子が存在できないエネルギー帯があります。この場合は単に「エネルギーギャップ」と呼んでバンドギャップと区別した方が良いでしょう。



(左) 密度汎関数法によって計算した Si のバンド構造。密度汎関数法の近似のため、バンドギャップは実験値(~1.1eV)よりも小さくなっていることがわかります。

(中) 伝導帯、バンドギャップ、価電子帯の模式図

(右) ダイヤモンド構造の第一ブリルアンゾーン

この図からわかることは、シリコンは Γ 点 ($k=(0,0,0)$) に価電子帯上端 (Valence Band Maximum: VBM) をもち、 Γ -X 軸 (X 点は、 a 方向の第一ブリルアンゾーン境界上の点です) の途中に伝導帯下端 (Conduction Band Minimum: CBM) を持つことです。このバンド構造では、VBM を形成している電子準位の k 点と CBM を形成している k 点が異なりますので、「間接遷移型半導体」といいます。このバンドギャップ (間接バンドギャップ) の実測値は 1.12eV です。しかし、上図のバンドギャップはもっと小さく見えます。これは、WIEN2k が密度汎関数法を使っているため、バンドギャップを過小評価していることによるものです。

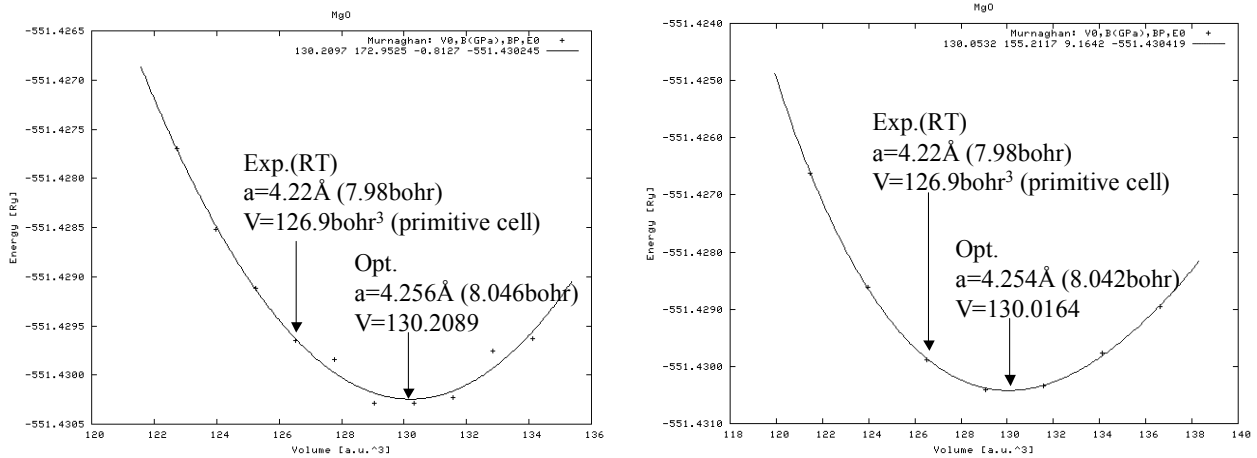
このような場合、見かけのバンド図のバンドギャップを実験値にあわせたり、光学スペクトルの計算精度を実測値に近づけたりするために、非占有準位のすべてに一定のエネルギー Δ を加えることがあります。この Δ を仰々しい呼び方で「Scissors operator」といいます。

構造緩和計算

第一原理計算における安定構造決定 (構造緩和) の原理は、全エネルギーを最小化することです。WIEN2k パッケージには、単位格子のパラメータを系統的に変え、全エネルギー変化を計算するプログラムがあります。

それを用いて、0K における MgO の安定構造を GGA(PBE96) を使って計算したのが下の結果ですが、体積で 2.6%、格子定数で 0.9% の誤差で一致していることがわかります。また、量子計算における特徴ですが、電子系の全エネルギーを計算しますので、そのエネルギーの値は 500Ry、7000eV (1Ry=13.6eV) にもなりません。それに対して、最適構造を決めているエネルギー変化はわずかに 0.001Ry、0.02eV 程度に過ぎません。MgO のような軽い物質でもこの状況ですので、重原子を含む場合には、全エネルギーはさらに 2 桁以上大きくなります。一般に、第一原理計算における構造最適化の精度を出すためには、有効数字 8~10 桁以上が必要とされています。

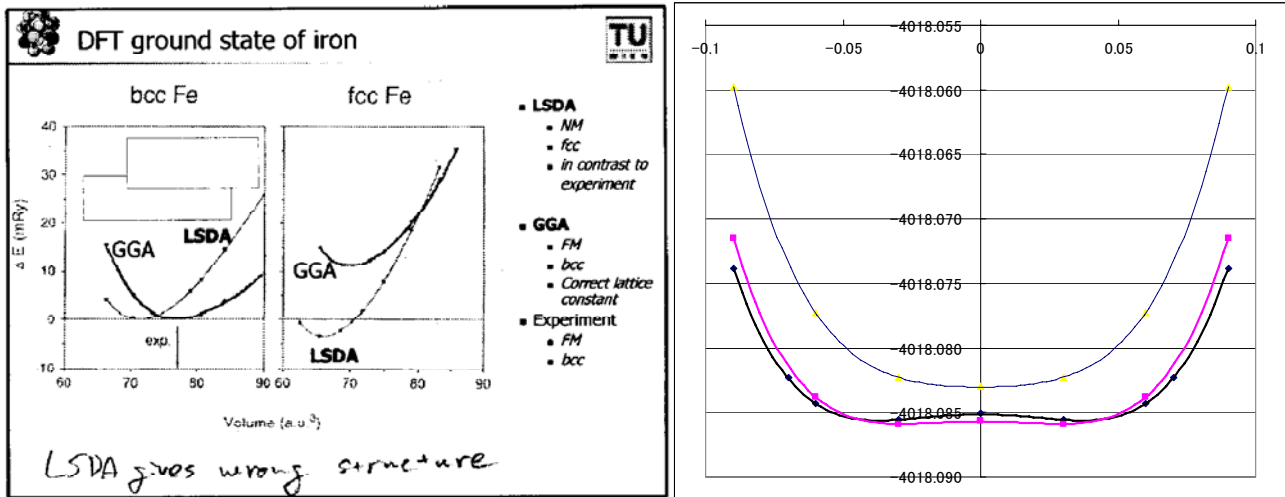
また、下の左図では k 点数を 200 点として計算しましたが、計算精度が十分でなく値にばらつきが出ているのがわかります。右図では k 点数を 400 点としていますが、計算値のばらつきがなくなったのがわかります。このように、バンド計算では、k 点数の選択も、計算精度に大きな影響を与えます。



WIEN2k では、格子定数と原子座標の全てを同時に緩和させる Full relaxation 計算が面倒ですが、VASP では簡単にできます。以下に、いろいろな酸化物について、VASP で安定構造を求めた結果をまとめておきます。括弧内が計算して得た緩和構造の結果です。

C12A7(12CaO·7Al₂O₃)では、平均構造は立方晶ですが、一部の酸素イオンの占有率が 2/12 になっています。そのため、体心立方位置にこれらの酸素イオンを割り当てて計算すると、正方晶に近い構造に歪みます。下の計算結果もそのようになっていることが確認できます。

MgO	a = 4.2109 (4.23617)
ZnO	a = 3.2427 (3.2041) c = 5.1948 (5.1319)
In ₂ O ₃	a = 10.117 (10.0316)
SnO ₂	a = 4.738 (4.71537) c = 3.1865 (3.18356)
β-Ga ₂ O ₃	a = 12.23 (12.026) b = 3.04 (2.9927) c = 5.8 (5.7185) β = 103.7 (103.86)
InGaO ₃ (ZnO) ₁	a = 3.299 (3.29491) b = 5.714 (5.70415) c = 26.101 (25.4037)
12CaO·7Al ₂ O ₃	a = 11.989 (12.0284, 11.997, 11.9884) α = 90 (α=89.9895, β=89.9334, γ=89.9619)



ただし、多形や相転移が近傍にあるような微妙な構造では、計算の結果には注意が必要です。たとえば上左図の鉄の場合には、LSDA (スピンを考慮し、スピン密度で局所密度汎関数を使っている方法。Local Spin Density Approximation) で計算すると面心立方格子、非磁性構造が安定になるとの結論が出ますが、実際には体心立方格子で強磁性です。これは、GGA を使うことで正しい結果が得られます。また、ルチル構造の TiO_2 においても、密度汎関数の選択によっては強誘電構造が安定になってしまうという問題があることがわかっています。鉄の場合には GGA で正しい結果が得られましたが、必ずしも LSDA(LDA)よりも GGA の方が正しいとは限りませんので、結果の解釈には注意が必要です。

原子間ポテンシャルを決める: 分子動力学法と第一原理法の組み合わせ

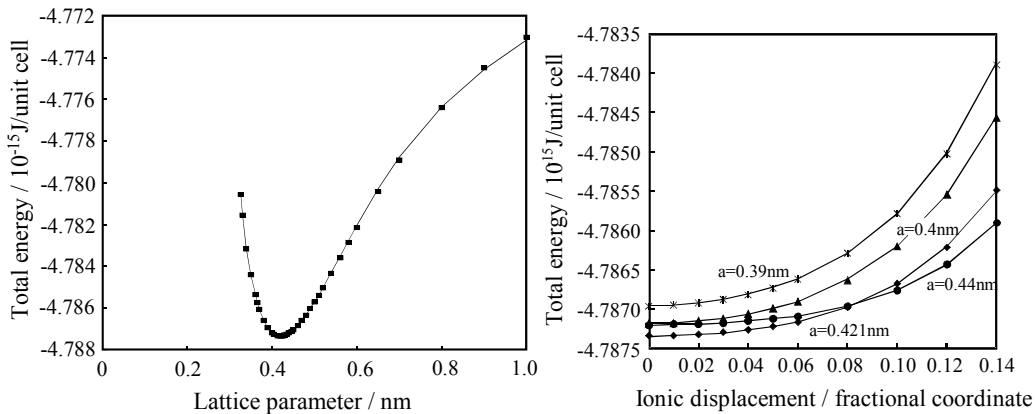
古典的分子動力学、格子力学法の問題は、計算結果が経験ポテンシャルの選択に大きく依存することにありました。そのため、経験ポテンシャルを第一原理計算によって決める試みもされています。以下は昔神谷が使った方法です (T. Kamiya, *Determination of interatomic potential by ab-initio periodic calculation for MgO*, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 3688)。

まず、原子間ポテンシャルを Coulomb ポテンシャルと反発項に分けて考えます。一般的には、反発項を単一の指数関数で近似していたため、ポテンシャルの形がこの関数形で決まっていたのですが、ポテンシャル形状を任意にするため、複数の指数項とべき乗項を取り入れました。

$$\varphi_{mm'}(r_{ii'}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_m q_{m'}}{r_{ii'}} + \sum_l \frac{A_{mm',l}}{r_{ii'}^{n_{mm',l}}} + \sum_l B_{mm',l} e^{-r_{ii'}/b_{mm',l}}$$

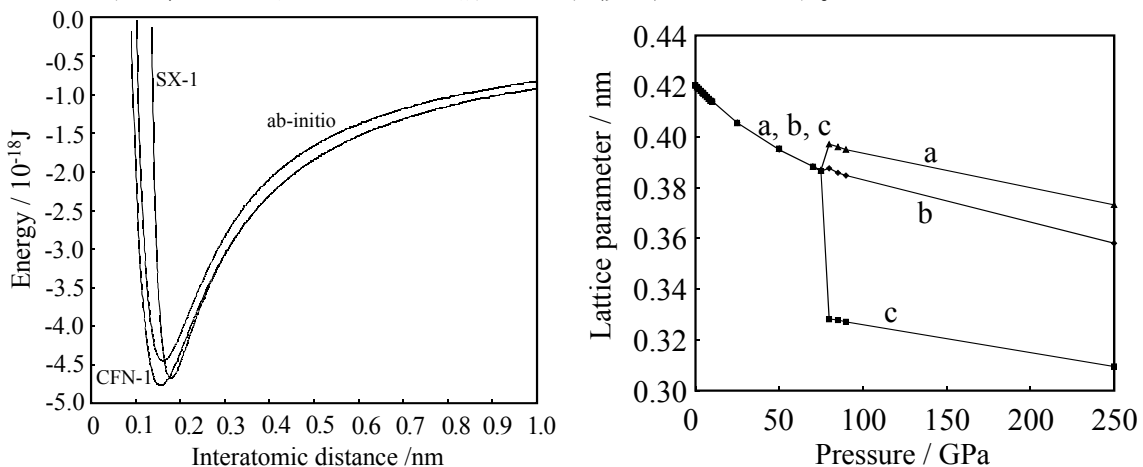
ここで、 i と i' は r_i , $r_{i'}$ に位置する m 番目と m' 番目のイオンを意味しています。右辺第 2 項において $n_{mm',l}=6$ の項が分散力項になります。次に第一原理計算によって、原子座標、格子定数を変えた構造で全エネルギー計算を行います。この全エネルギーのデータに合うように、パラメーター q_m , $A_{mm',l}$, $B_{mm',l}$, $b_{mm',l}$ を最小自乗法で決めることによって、原子間ポテンシャルが決定できます。

下の結果は、第一原理計算プログラムとして Crystal88 を使い、MgO についてイオン間ポテンシャルを求めたものです。格子体積と原子座標を変えて Crystal88 で全エネルギー計算を行い、上のポテンシャル式のパラメータをフィッティングしたものです。



第一原理計算で求めた全エネルギー(シンボル)にポテンシャル式をフィッティングした結果 (実線)

下の図は、経験ポテンシャルである SX-1,CFN-1 と第一原理計算で求めた ab-initio を比較したのですが、特に CFN-1 の形と良く一致していることがわかります。また、右図は圧力を上げて MD シミュレーションを行ったものですが、80GPa 付近で CsCl 型構造への転移が認められます。

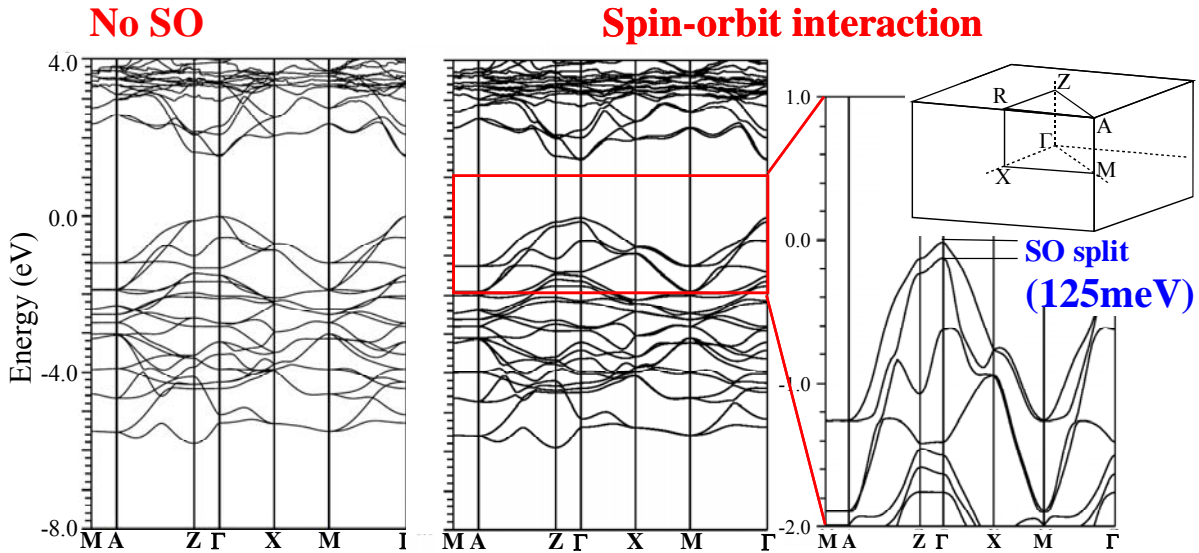


第一原理計算で決めたポテンシャル(ab-initio)と経験ポテンシャル SX-1,CFN-1 の比較

ab-initio ポテンシャルを用いて高圧化で行った MD 計算の結果。NaCl 型構造から CsCl 型構造への転移がみられる。

スピン軌道相互作用・LDA+U・光学スペクトルの計算

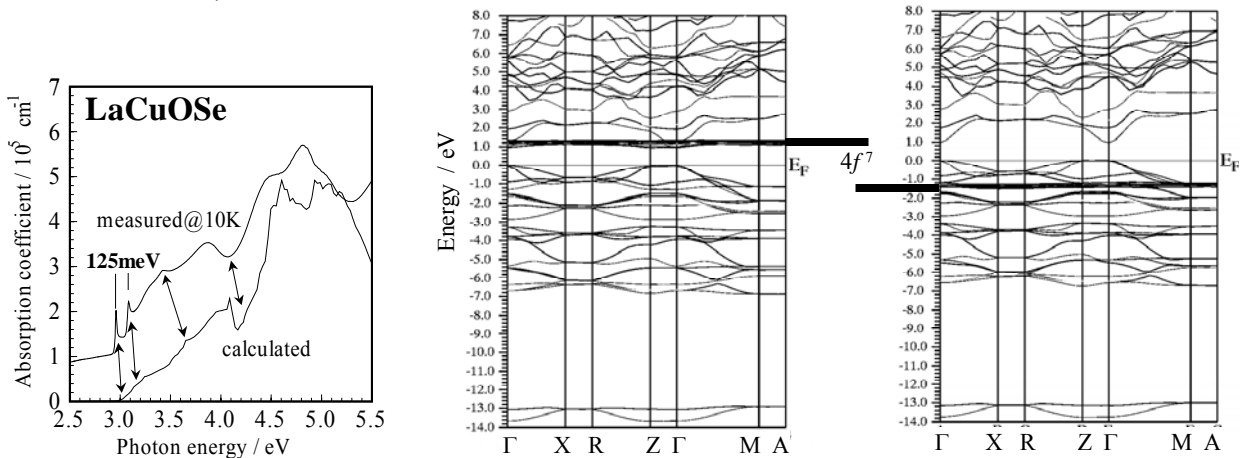
WIEN2k で層状酸硫化物のバンド構造を計算した結果を示します。下は LaCuOSe という結晶のバンド構造ですが、一番左はスピン-軌道相互作用を考慮していません。WIEN2k の標準では MT 球内の内殻準位については Dirac 方程式を解いて相対論効果を取り入れています。価電子準位については非相対論計算を行っています。しかしながら、Se 程度の重さの原子でも、電子構造を見るうえではスピン-軌道相互作用は無視できず、125meV の価電子帯の分裂を示します(Scalar-Relativistic レベルで取り込んでいます)。



	E_g (eV)	E_{S-O} (meV)
LaCuOS	3.2 (1.65)	9 (8)
LaCuOSe	2.9 (1.49)	125 (125)
La ₂ CdO ₂ Se ₂	3.3 (1.97)	180 (180)
CdSe	1.7 (0.53)	418 (376)

カッコ内の値が、WIEN2k で計算した値

この効果は 10K で測定した光吸収スペクトルにはっきりと現れます。また、この結果は、OPTICS(WIEN2k パッケージに付属)を使って計算した結果と、励起子の鋭いピークを除いてよく一致します。



上右図は、EuCuFS について計算したバンド構造です。標準で WIEN2k で計算すると、Eu 4f⁷ のバンドが伝導帯下端近傍に現れますが、これは、f 軌道内の電子間反発を考慮していないためで、実測と合いません。電子間反発効果を考慮する LDA+U 計算を行うことで、紫外光電子分光測定と一致する位置に Eu 4f 軌道が見られるようになります。

格子振動計算

PWscf, CASTEP には格子振動計算のコードが含まれています。また、WIEN2k でも別に入手可能な Phoon (有償) プログラムを使うと、格子振動の計算が可能です。

下は、K. Parlinski et al., J. Chem. Phys. 114 (2001) 2395 で計算された、CaTiO₃ の結果です。正方晶構造で計算をすると虚数の振動数 (グラフ中で負の部分) がでてきますが、これは、この正方晶構造が不安定で、相転移を起こしてより対称性の低い構造に変わることを意味しています。実際、斜方晶で計算した結果では、負の振動数は消えています。

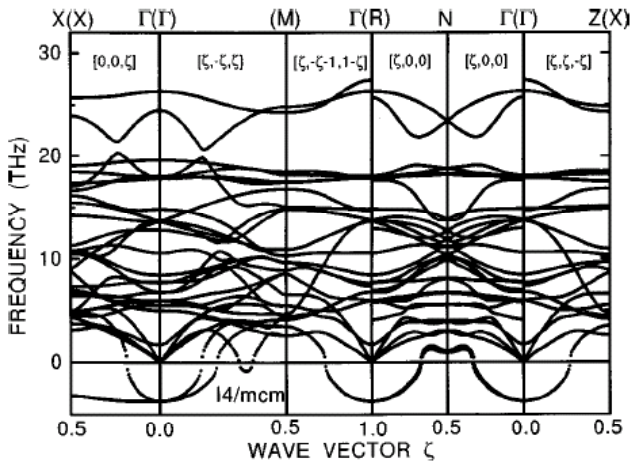


FIG. 2. Phonon dispersion relations of CaTiO₃ for tetragonal *I4/mcm* phase. The path in reciprocal space, along which the phonon branches are calculated, corresponds to the same path as for *Pm3m* phase. Exact phonon frequencies are at Γ , X, and Z points.

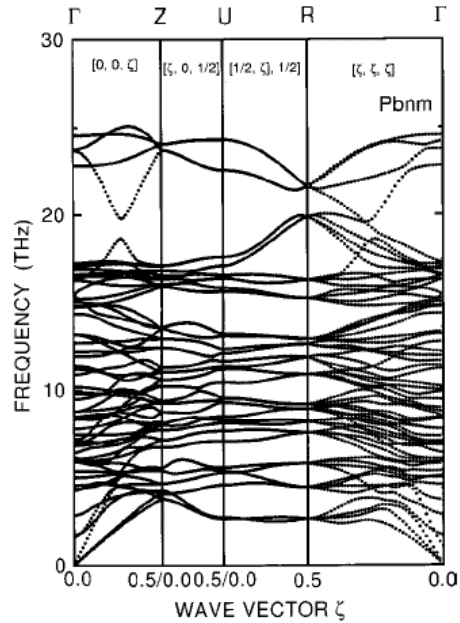
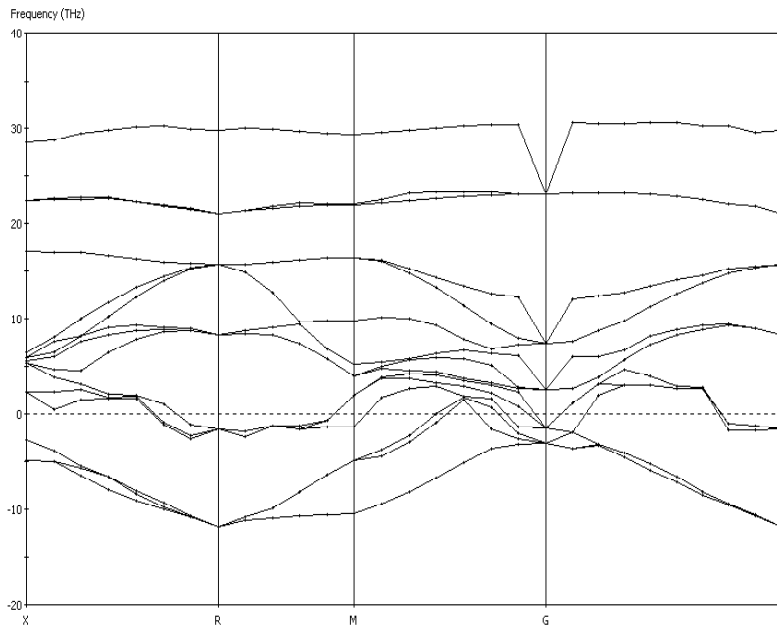


FIG. 4. Phonon dispersion relations of CaTiO₃ for orthorhombic *Pbnm* phase, as calculated from the elongated supercell. Exact phonon frequencies are at Γ and Z points.

参考のため、CASTEP (MS3.2) で計算した結果も示します。このときには計算に 20 日ほどかかっており (現在は改良されていると思います)、所々変な結果がでていますが、全体として WIEN2k+Phonon と同じ結果が出ています。



アモルファスの構造を決める: 分子動力学法と第一原理法の組み合わせ

古典分子動力学法

- ・計算が速く、大きい系(数万原子、数千万ステップ(～数十ナノ秒)) (PCLレベル)
- ・結晶の熔融・冷却固化によりアモルファス(超急冷)構造を作る
- ・結果が経験パラメータに大きく依存

第一原理構造緩和法/分子動力学法

- ・構造信頼性は高い(格子定数で誤差2~3%以下)
- ・計算が重く、100原子、数百ステップ(～ピコ秒)がPCLレベルでの限界
- ・初期構造付近の極小値で準安定構造をつくる
- ・アモルファスの安定構造を決めるのは難しい

初期モデル構造の作製: 古典分子動力学法(MXDOrto)

Busing型経験2体ポテンシャル:
結晶の構造とアモルファスの密度を再現するように決定 (実測密度 5.9 g/cm³)

2段階でアモルファスモデルを作製

1. なるべく大きい系で信頼性の高いモデル構造作製:
1890原子を含む(InGaZnO₄)₂₇₀の単位格子
5,500 Kで熔融、12.5 K·ps⁻¹で1Kまで冷却 (密度 5.735 g/cm³)

2. LDA計算の可能な大きさと緩和計算用モデルを作製:
84原子を含む(InGaZnO₄)₁₂の単位格子 (密度 5.795 g/cm³)

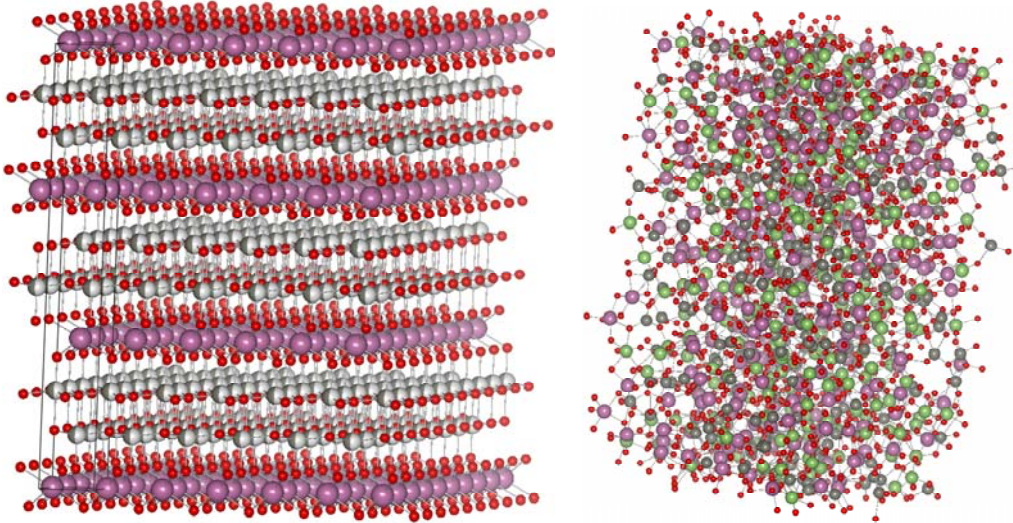
第一原理構造緩和計算(VASP)

局所密度汎関数法(LDA)、擬ポテンシャル平面波法 (密度 5.708 g/cm³)

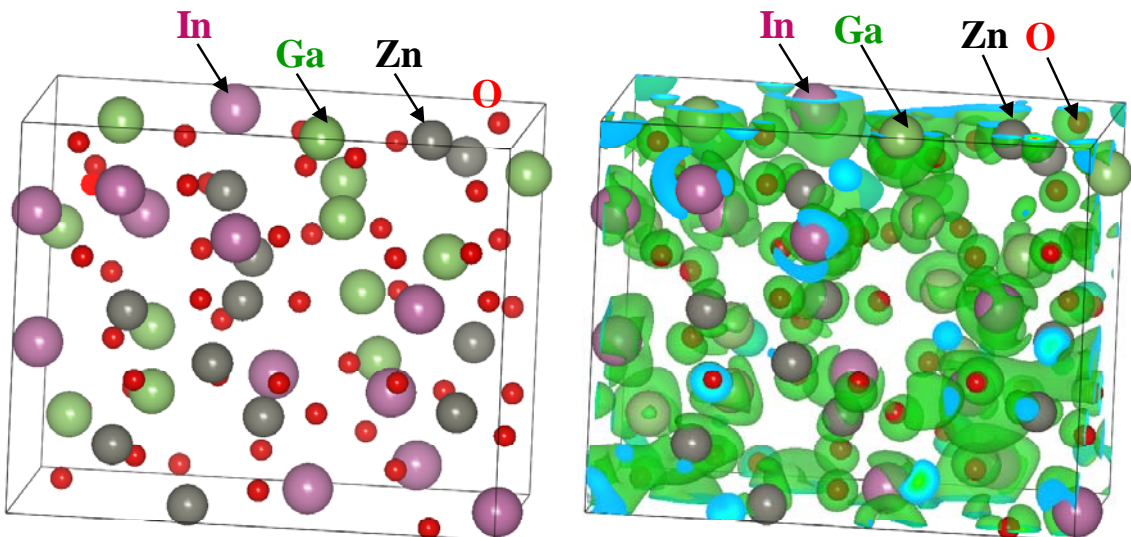
二段階でアモルファス構造を作る

1. 古典分子動力学法でアモルファス構造の初期モデルを作る
2. 第一原理法で量子力学的安定構造を求める

InGaZnO₄の結晶構造と、MD計算で熔融・固化させたアモルファス構造。



MDで得たアモルファス構造を初期構造として、VASP(LDA)で構造緩和させて得たアモルファス構造とLUMOの波動関数の自乗。



古典的分子シミュレーションを使う際の注意

- すでに報告されているポテンシャルモデルは、同じ結晶系、元素、温度・圧力条件近傍では使えると考えられるが、それでも注意が必要である。
- 同じ元素であっても、結晶構造や温度が大きく変わる場合、用いているポテンシャルの妥当性の検証には十分注意が必要。
- 結晶構造、弾性率、誘電率、熱膨張などは、イオン間ポテンシャルの異なる微分係数によって決まる。そのため、このうちの複数を再現できるようにポテンシャルを決めたとしても、他の物性に対する妥当性があるかどうかはわからない。
- できるなら、得られた構造の安定性を第一原理計算で再確認したほうが良い。
- 分子動力学シミュレーションにおいては、対象とする物性に寄与する最大の格子振動数よりも短い時間ステップを使う必要がある。
- 一方、対象とする物性に寄与する最低の光学フォノン振動数よりも十分に長い時間をかけてシミュレーションする必要がある。
- 融解、結晶化には、MD 格子の大きさ、制約条件だけでなく、融解核や結晶核となる構造(欠陥など)が有るか無いかで大きく変わる。また、同じ温度で十分長い時間維持する必要がある。

第一原理計算を使う際の注意

- 密度汎関数法は、構造、物性の精度は高く、格子定数では 0.数%~2%程度の誤差で決定できる。
- 一電子電子構造計算では、被占有準位の精度は高いと考えられる。
- 一方、電子のいない非占有準位は物理的な意味を持たない。そのため、“Virtual state”と呼ばれることもある。
- ただし、経験的に、非占有準位全体を平行移動させることで実験結果をよく説明できることがわかっているため、Virtual state を伝導帯・励起状態の電子構造とみなすことが多い。
- それでも、一電子電子構造計算では電子相関が十分に取込まれていないため、励起状態を使って分光データと定量的に議論するためには電子相関を取り入れた計算を行う必要がある。
- 一般論として、LCAO-HF 法ではバンドギャップを過大評価し、密度汎関数法では過小評価する (bandgap problem)。
- 部分状態密度(Partial Density of State)やイオン電荷を、化学的な感覚で客観的、一意的に決める手段はない。そのため、これらは、評価理論とパラメータ(VASP でいうなら WS 球半径、WIEN2k なら MT 球半径も効いてくる)に大きく依存する。
波動関数の対称性から部分状態密度を決めることは一意的にでき、投影状態密度 (Projected Density of State) と呼ばれる。CASTEP ではこの方法をとっているようで、原子ごとの部分状態密度は出てこない。
その他の部分状態密度の表し方としては、異なる位置の原子ごとに部分状態密度を出すことにより、電子構造の位置依存性を見ることができ。これを「局所状態密度」などといったりしている。
これらの状態密度は、電子準位ごとか、バンド毎か、k 点も限定して計算しているかを確認する必要がある。明記されている場合は、“Band decomposed DOS”などとかかかれていることもある。
- 実際の計算においては、計算に用いているパラメータ (Ecut, k 点数, MT 球半径など) を変えても計算結果が変わらないことを確認しなければならない。
- SCF 計算が完全に収束していることを確認する。
- 計算対象によっては、密度汎関数の選択によって結果が変わることがある。一般的な傾向として、LDA よりも GGA などの非局所密度汎関数の信頼性が高いといわれるが、必ずしもそうならない。

プログラムの使い方

GULP の使い方 (入力ファイルと出力ファイルの抜粋)

動作環境

Windows あるいは Linux で動きます。ソースコードだけでなく、バイナリーコードも配布されています。

使い方のマニュアルは作っていませんので、典型的な入力ファイルと出力ファイルを載せておきます。

* MgO.glp: 最初の行で、「構造最適化を行い」、「物性計算をする」を指定しています。

* 最後の comp は一定圧力を指定していますが、この場合は関係ありません

```
opti prop comp
title
MgO
end
name MgO
cell
  4.210900  4.210900  4.210900  90.000000  90.000000  90.000000
frac
Mg core  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.000000  1.000000  0.0000  1 1 1
Mg shel  0.00000000  0.00000000  0.00000000  2.000000  1.000000  0.0000  1 1 1
  O core  0.50000000  0.50000000  0.50000000  0.000000  1.000000  0.0000  1 1 1
  O shel  0.50000000  0.50000000  0.50000000  2.000000  1.000000  0.0000  1 1 1
space
225
species 4
Mg core  1.580
Mg shel  0.420
O core  0.513
O shel -2.513
buck
Mg shel O shel  2457.243 0.2610  0.00 0.0 10.0 0 0 0
O shel O shel   25.410 0.6937 32.32 0.0 12.0 0 0 0
spring
Mg 349.95 0
O  20.53 0
```

出力ファイルの抜粋

Primitive cell parameters :

Full cell parameters :

```
a =  2.9776  alpha =  60.0000  a =  4.2109  alpha =  90.0000
b =  2.9776  beta  =  60.0000  b =  4.2109  beta  =  90.0000
c =  2.9776  gamma =  60.0000  c =  4.2109  gamma =  90.0000
```

Fractional coordinates of asymmetric unit :

No.	Atomic Label		x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Mg	c	0.000000	0.000000	0.000000	1.580000	1.000000
2	O	c	0.500000	0.500000	0.500000	0.513000	1.000000
3	Mg	s	0.000000	0.000000	0.000000	0.420000	1.000000
4	O	s	0.500000	0.500000	0.500000	-2.513000	1.000000

**** Optimisation achieved ****

Final energy = -40.99536011

Final asymmetric unit coordinates :

No.	Atomic Label	x	y	z	Radius

	Label		(Frac)	(Frac)	(Frac)	(Angs)
1	Mg	c	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
2	O	c	0.500000	0.500000	0.500000	0.000000
3	Mg	s	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
4	O	s	0.500000	0.500000	0.500000	0.000000

Final cell parameters and derivatives :

a	2.974121 Angstrom	dE/de1(xx)	-0.000192 eV/strain
b	2.974121 Angstrom	dE/de2(yy)	0.000000 eV/strain
c	2.974121 Angstrom	dE/de3(zz)	0.000000 eV/strain
alpha	60.000000 Degrees	dE/de4(yz)	0.000000 eV/strain
beta	60.000000 Degrees	dE/de5(xz)	0.000000 eV/strain
gamma	60.000000 Degrees	dE/de6(xy)	0.000000 eV/strain

Density of cell = 3.598387 g/cm**3
 Primitive cell volume = 18.602054 Angs**3

a = 4.206042 b = 4.206042 c = 4.206042
 alpha= 90.000000 beta= 90.000000 gamma= 90.000000

Elastic Constant Matrix: (Units=10**11 Dyne/cm**2= 10 GPa)

Indices	1	2	3	4	5	6
1	33.48202	20.25495	20.25495	0.00000	0.00000	0.00000
2	20.25495	33.48202	20.25495	0.00000	0.00000	0.00000
3	20.25495	20.25495	33.48202	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.00000	20.25490	0.00000	0.00000
5	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	20.25490	0.00000
6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	20.25490

Bulk Modulus (GPa) = 246.63973

Stress axis :	x	y	z
Youngs Modulii (GPa) =	182.12710	182.12710	182.12710
Poissons Ratio (x) =		0.37693	0.37693
Poissons Ratio (y) =	0.37693		0.37693
Poissons Ratio (z) =	0.37693	0.37693	

Piezoelectric Strain Matrix: (Units= C/m**2)

Indices	1	2	3	4	5	6
x	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Piezoelectric Stress Matrix: (Units=10**-10 C/N)

Indices	1	2	3	4	5	6
x	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

z 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

 Static dielectric constant tensor :

	x	y	z
x	14.34787	0.00000	0.00000
y	0.00000	14.34787	0.00000
z	0.00000	0.00000	14.34787

 High frequency dielectric constant tensor :

	x	y	z
x	4.61890	0.00000	0.00000
y	0.00000	4.61890	0.00000
z	0.00000	0.00000	4.61890

 Static refractive indices :

1 = 3.78786 2 = 3.78786 3 = 3.78786

 High frequency refractive indices :

1 = 2.14916 2 = 2.14916 3 = 2.14916

GULP での自由エネルギー、フォノン分散計算の例

```

opti prop conp free_energy phon eigenvectors
title
MgO
end
name MgO
cell
  4.210900  4.210900  4.210900  90.000000  90.000000  90.000000
frac
Mg core  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.000000  1.000000  0.0000  1 1 1
Mg shel  0.00000000  0.00000000  0.00000000  2.000000  1.000000  0.0000  1 1 1
O core   0.50000000  0.50000000  0.50000000  0.000000  1.000000  0.0000  1 1 1
O shel   0.50000000  0.50000000  0.50000000  2.000000  1.000000  0.0000  1 1 1
space
225
species 4
Mg core  1.580
Mg shel  0.420
O core   0.513
O shel  -2.513
buck
Mg shel O shel  2457.243 0.2610  0.00 0.0 10.0 0 0 0
O shel O shel   25.410 0.6937 32.32 0.0 12.0 0 0 0
spring
Mg 349.95 0
O 20.53 0
dispersion

```

```
0.5 0.0 0.0 to 0.0 0.0 0.0
dispersion
0.0 0.0 0.0 to 0.5 0.5 0.5
dispersion
0.5 0.5 0.5 to 0.5 0.5 0.0
dispersion
0.5 0.5 0.0 to 0.0 0.0 0.0
output phonon MgO
```

GULP での分子動力学計算の例

一行目を変える：
conp md

上記の dispersion 以降を変える：
super 4 4 4
cutp 12.0 1.0
integrator leapfrog verlet
ensemble npt 0.1 0.1
temperature 600
equil 1.00 ps
produ 1.00 ps
timestep 0.0005 ps
sample 0.0020 ps
shellmass 0.1
dump every MgO-MD.res
output trajectory MgO-MD.trg
output history MgO-MD.his

WIEN2k の使い方

動作環境

WIEN2k は Linux にインストールされていることを前提とします。動作チェックは Red Hat Linux7.x-8.x、Fedora Core2-4、CentOS4.2 x86 EM64 版で確認しています。

WIEN2k は \$HOME/wien、XCrySDen は \$HOME/xcrysdn、Launcher、TkPlot は \$HOME/bin/Perl/(Launcher|TkPlot) にインストールされており、環境変数、PATH が適切に設定されているとします。

WIEN2k の基本

計算モデル

- **WIEN2k は Full potential LAPW/APW+lo 法**を基本にした、第一原理バンド計算プログラムです。つまり、一電子近似を使います。つまり、一つの電子が感じるポテンシャルは、原子核と、他の電子の電荷分布が作るとして、方程式自身は一つの電子だけの座標に関する方程式を解きます。
- 密度汎関数(DFT)法を使います。つまり、計算に時間がかかる交換相互作用も、電子密度の汎関数で表して計算を簡略化しています。
注意：「計算を簡略化している」のはあくまでも結果にすぎません。DFT の原理からは、電子密度だけで基底状態の系の状態（波動関数）は一意的に決まるので、DFT 自体には近似は含まれていません。近似が入ってくるのは、汎関数を適当な関数で置き換えることによります。
- 汎関数としては、局所密度汎関数法(LDA)、一般化勾配法(GGA)が使えます。
- 密度汎関数法を使っているため、基底状態のエネルギー、占有軌道の精度は高いが、励起状態は一般にエネルギー準位を低く見積もります。
- 汎関数の選択によって、計算結果は微妙に（あるいは大きく）変わってくる。
- LAPW/APW 法なので、空間を、原子固有の波動関数だけであらわされる半径 **RMT** の球（Muffin-Tin 球）と、その外側の空間に分ける必要があります。そのため、RMT 球の大きさの設定が不適切だと、不正確な結果を出すことがあります。
- 外側の空間の波動関数は最大波数 k_{\max} の平面波の重ねあわせであらわし、**MT 球**内の波動関数と 1 次微分まで連続な条件から、一電子 Schrodinger 方程式の固有値問題を解きます。
このため、計算は本質的に第一原理（人為的な計算パラメータを必要としない）ですが、RMT、 k_{\max} などを適切に選択する必要があります。
これらの値は、適当な値である限り計算結果に影響を与えませんが、非常識な値からはとんでもない結果（Ghost band など）が得られることがあります。
平面波を使う計算では、その精度を論文などに記す際に、 k_{\max} か、それに対応するエネルギー $E_{\text{cut}} = 1/2 \cdot \hbar^2 k_{\max}^2$ を使います。WIEN2k では、このパラメータは $\mathbf{Rkmax} = \text{Min}(\text{RMT}) * k_{\max}$ という形式で指定していますので、論文に書く際は、 E_{cut} に直す必要があります。（Min(RMT)は、RMT の値のうち、一番小さいもの）
- Full potential 法なので、**擬ポテンシャル(PP: Pseudo Potential)**を使わず、原子の内殻軌道まで、Schrödinger 方程式を解きます。PP 法では内殻の軌道の計算はしないので、X 線吸収スペクトルなどの計算が可能な点は PP 法に対して有利。ただし、その分計算時間がかかりますし、また、内殻の軌道計算精度が十分かどうかは検証する必要があります。
- 原子軌道は基本的に**相対論**計算を行っている（オプションで非相対論計算も可能）。そのため、相対論効果が価電子にも効いてくる Pb 系列以後の元素に対しても信頼性が高い。
- 結晶軌道での相対論効果は、摂動として取り入れている（**スピン-軌道相互作用**）。
- LAPW 法と APW 法を軌道ごとに選択できる。また、APW 法の場合は local orbital (lo)を使うこともできるため、収束を早くすることが可能。
- **スピン-軌道相互作用**、**LDA+U 法**、分極軌道などを取り入れることが可能。
- **重原子**、**磁性**を扱う際の信頼性が高いと考えられている。
- PP 法を用いた CASTEP や VASP と比べると、計算時間がかかるという短所があります。
- 原理的に構造緩和計算も可能だが、環境はあまり整備されていません。

WIEN2k の計算プロセス

WIEN2k では、複数のプログラムを順次実行することで、複雑な計算をしています。たとえば、一番簡単な SCF 計算のプロセスは次の過程をとります。

I) 結晶構造データ作成

1. **StructGen**: 結晶構造データを作成し、Muffin-Tin 球のサイズ(RMT)を決めます。RMT は自分で入力することもできますが、決め方をよく理解していない場合は、**StructGen** で自動的に決める方が無難。

II) 初期化

1. **initlapw** (w2web の「initialize calc.»): 結晶構造ファイル*.struct から、SCF 計算に必要なファイルを作成します。
2. **x nm**: *.struct ファイルから最近接間距離を計算し、それぞれの原子の RMT から、Muffin-Tin 球が重なっていないことを確認します。
3. **x sgroup**: *.struct ファイルよりも適切な空間群設定が無いかどうかを確認します。もしある場合、sgroup に*.struct ファイルを作り直させることができます。
4. **x lstart**: Muffin-Tin 球内の波動関数を計算します。
5. **x kgen**: SCF 計算に必要な逆格子空間点のリスト(klist)を作成します。*.struct の空間群情報から、最小の k 点のリスト及び、各 k 点の多重度を計算します。
6. **x dstart**: 各原子内の電子密度を計算し、その和として結晶の電子密度の初期値を作ります。スピン分極計算をする場合、-up / -dn オプションをつけた計算をする必要もあります。
この出力は、SCF 計算の結晶内電子密度の初期値を作成するのに使われます。

III) Schrodinger 方程式を自己無撞着(SCF)に解く

1. **lapw0**: 結晶の電子密度から、クーロンポテンシャル、交換相関ポテンシャルを計算します。
2. **lapw1**: L/APW 法の行列要素を計算し、対角化することによって固有値、固有ベクトルを計算します。
3. **lapw2**: lapw1 の結果から、電子配置を計算し、新しい電子密度を計算します。
4. **lcore**: 新しい電子密度から Muffin-Tin 球内の波動関数を計算します。
以上のプログラムを繰り返して実行し、エネルギー、電荷分布あるいは Hermann-Feynmann 力が無撞着になったら SCF 計算を終了する。
5. **mixer**: 新しい電子密度と古い電子密度を、Mixing Factor (*.inm で指定されている)の割合で混合し、次の SCF サイクルの電子密度分布を作成します。

IV) 物性等の計算

1. SCF 計算により、自己無撞着なポテンシャルが得られたら、物性等の計算が可能になる。
2. 好きな k 点の組について Schrödinger 方程式を解くことでバンド構造を計算する。
3. B.Z.内全域でのエネルギー準位の和をとることで状態密度が得られる。
4. 部分状態密度を計算するには、**lapw2-qt1** を実行し、各軌道における原子軌道の寄与を計算する。
5. Optics コードを使うことにより光学誘電関数を計算する。
6. X 線吸収スペクトルを計算する。
7. 弾性テンソルを計算する。

通常の使用方

準備

1. WIEN2k をインストールします。
2. 計算機を立ち上げたら、自分のアカウントで login して、**w2web** を実行します。
% w2web
w2web は Web サーバーとして機能し、デフォルトではポート番号 7890 でアクセスできます。
以後は、計算機を停止するまで、この操作は必要ありません。
3. Web ブラウザを立ち上げ、
http://サーバーアドレス:7890/
でアクセスし、ユーザー名とパスワードを入力します (ポート番号 7890 は設定によって変わります)。
以下、この Web ブラウザに表示されるインターフェースを、**w2web** と呼びます。

結晶構造ファイルを作ります。2つの方法があります。

方法 1 : w2web/StructGen で直接入力する

1. WIEN2k の標準的な方法は、w2web の最初の画面の右に「結晶名」を入力し、「Create」を押します。
2. 次にディレクトリィを選ぶ画面が出るので、データディレクトリィを作るディレクトリィに移動した後、「結晶名」でディレクトリィを作ります。

【注】 必ず、最初に入力する名前とディレクトリ名は同じにします

3. 「Choose current directory」を選びます。
4. StructGen を選び、結晶構造を入力します。ここで入力するのは、空間群、格子定数の単位、格子定数、原子の名前、部分座標だけです。原子情報の入力欄には Z=などを入力する場所がありますが、必ずここは「0」にします。
部分座標の入力では、1/4 などの入力も可能です。
その他、不明なパラメータは入力しない。
5. Save Struct ボタンを押し、「Automatically set RMT」を選び、RMT (Muffin-Tin well の半径) を、w2web に自動決定させます。
6. 再度 Save Struct ボタンを押し、「Save and Clean up」を選びます。

方法 2 : CIF ファイルを読み込ませる

1. ICSD など、CIF ファイルを保存します。
2. w2web/StructGen で CIF ファイルを読み込むことができます。
ただし、失敗する場合も多いようなので、その場合には方法 1 で入力します。

上の方法で作った Struct ファイルが、自分が考えている結晶の構造と同じかどうかを確認します。

1. 作られた.struct ファイルを確認するためには、w2web の「View Struct」を使います。XCrySDen をインストールしてあれば、XCrySDen が起動し、結晶構造を表示します。
もし XCrySDen が起動しなかったら、複数の X Window を開いていないか (コンソール、X Server ソフトなど) を確認します。たとえば、表示させる X Window 側で
% xhost +
を実行すると、表示されることがあります。
2. w2ewb で「initialize calc」を選びます。
3. 「x nn」を実行します。nn factor を聞かれますが、2 と答えておいて問題になることはありません (どれだけの距離で隣接原子間距離を探索するかの因子)。
nn の出力を見て、最近接原子間距離がまともな値かどうかを確認します (nn の出力は原子単位、つまり、長さは bohr 半径 $a_0=0.529\text{A}$ 単位です)。
ついでに、RMT の値がまともかどうかチェックしましょう。

.struct ファイルを最適化する

1. 上の方法で作った Struct ファイルが、WIEN2k の計算に最適なものとは限らないので、ここで最適化します。
2. w2ewb で「initialize calc」を選びます。
3. 「x nn」を実行し、選択した RMT に問題が無いかどうかを確認します。
エラーが出なければ OK です。
4. 「x sgroup」を実行し、もっと良い空間群がないかどうか、あるいは、原点の選択が最適かどうかを確認します。
「initlapw」ボタンで「initialize calc」画面に戻ったとき、sgroup のメッセージで表示される空間群が、自分で入力した空間群と違う場合は、どちらを使った方がいいか、慎重に検討する必要があります。
5. 「view outputsgroup」を選び、「save」ボタンを押します。ここで「initlapw」を押してもとに戻ると、
Use struct-file generated by sgroup?
という質問が表示されます。通常は No で構いませんが、次の場合は Yes を押してください。
 1. sgroup が選んだ空間群がもっともであり、かつ、CIF ファイルから Struct ファイルを作製した場合
 2. sgroup が選んだ空間群の方がよさそうな場合
 3. 後の initialize あるいは SCF などの計算でエラーが起こった場合Yes を押した場合は、次の手順を踏んでください。
「Start StructGen?」ボタンを押して、StructGen に入ります。
StructGen で、Save Struct ボタンを押し、「Save and Clean up」を選びます。

入力ファイルの初期化

1. w2web で initialize calc.を選び、左上から順番にボタンを押していきます。
プログラムの出力に明確に「Error」が出なければ、正常終了しています。
「view ...」のボタンでは、出力ファイルを見た後、念のため、「save」を押してください。

たまに、「save」などを押したあと、「initlapw」ボタンが表示されないことがあります。この場合、Linuxの英語版 Web ブラウザからもう一度試します。

- 「x symmetry」の後の「copy struct_st」は必須です。
- 「x lstart」の実行後、「view outputst」をみて、core charge leak が無いことを確認します。leak がある場合、lstart のエネルギー値を変え、問題のない値を探します。
- 「check LaMnOP.in1_st」の RKmax を適当な値に変えます。
 - * 大雑把な計算の場合 ~5.0
 - * 正確な計算の場合 ~7.0
 - * スピン軌道相互作用などを取り込む場合 ~9.0
- x kgen で、とりあえず小さい数字を入れてみます。
 - * 参考程度：k の値を “100/単位格子” の原子数程度にして試してみても良いでしょう
- x dstart を実行し、原子内の電子密度を作ります。ここで、「ROTDEF Error」が出たら、sgroup で作成した.struct ファイルを使い、やりなおす。ROTDEF は、「Local Rotation Matrix」のことで、x symmetry が作成するので、最低、x symmetry もやりなおす必要があります。ただし、initlapw を全部やり直した方が無難です。
- スピン分極計算の場合、「Perform spin-polarized calc?」で Yes を押し、up/down の原子内の電子密度を作ります。並列計算機であれば、up/down スピンの計算は同時に行えます。

計算実行

- run SCF を押し、「start SCF cycle」をする

k 点数の最適化

- SCF 計算が終わったら、w2web の左のメニュー「Utils」の「analysis」で「ENE」をチェックし、全エネルギーの収束値を確認します。
- 次に k 点を適当に増やします。「initialize calc.」で「x kgen」を再実行します。増やす量は case by case ですが、k 点が少ない場合は倍にすればいいでしょう。大きくなってきたら、適度に増やします。
- 「run SCF」を実行します。ここで*.broyd[1|2]ファイルを削除するかどうか聞いてくるので、削除を選び、再度「run SCF」を選択します。
- 「start SCF cycle」ボタンを押し、SCF 計算を再実行します。
- 前回の全エネルギー値と比較し、必要な精度内でエネルギー値が一致する k 点数を調べます。

【注】ここでは全エネルギー値で k 点数を決めましたが、これは目的によって変わります。

構造最適化の場合は、力などが収束する k 点数を使う必要があるかもしれません。

固溶体でサイトを選んで結晶構造を作る場合

WIEN2k などの第一原理計算の多くは、占有率が 1 より小さいサイトを持つ結晶の計算ができません (平均場近時などを用いて計算できるプログラムもあるようです)。

この場合、スーパーセルを作ったり、固溶している原子位置毎に原子種を選んだりして、すべての原子位置の占有率が 1 になる構造データを作る必要があります。

計算の途中経過の確認

WIEN2k では、WIEN2k の計算プロセスに書いたように、複数のプログラムを順次実行することで、複雑な自己無撞着(SCF)計算をしています。

SCF 計算の途中経過を確認するには、w2web の「Utils.」内の以下のメニューを使います。

まず、左のメニューから「Utils.」を選んで開きます。

show dayfile

計算経過のうち、どのプログラムがどのような時間経過、収束過程で実行されているかを表示します。

show STDOUT よりもこちらを見ることを薦めます。

show STDOUT

標準出力を表示します。show dayfaile と似ていますが、complementary な部分もあります。

たまに見てみると良いでしょう。

analysis

パラメータを指定して SCF の収束過程を確認します。

通常の計算では、ENE(全エネルギー)、FER (フェルミ準位)、DIS(電荷密度の変動)をチェックします。スピン分極計算では CUP,CDN (up,down スピンの原子内電荷分布)もチェックします。構造緩和計算では FOR (各原子にかかる局所座標系での力)もチェックする方が良いでしょう。

部分状態密度の計算

SCF 計算が終わったら初めて、物性量などの計算が可能になります。まず一番最初に見るべきなのは状態密度でしょう。

1. w2web の「Tasks」を選び、「DOS」ボタンを押します。
2. x lapw2 -qtl ボタンを押し、各軌道における各原子の寄与を計算します。
3. 初めて DOS を計算する場合、どの軌道の PDOS を計算するかを指定する *.int ファイルを作成する必要があります。
「edit *.int」ボタンを押すと、自分で *.int ファイルを編集できます。
2. で「x lapw2 -qtl」を実行してあると、画面の上に、各原子の原子波動関数が順番に表示されます。左から、0 から始まる整数に対応するので、*.int ファイルに、PDOS を計算したい原子の番号と波動関数の番号を記入します。
4. 「Save」ボタンを押してもとに戻ります。
5. 「x tetra」を実行し、PDOS を計算します。
6. 計算結果は「dosplt」で確認できます。

バンド構造の計算

SCF 計算が終わったら、バンド構造の計算もできます。

1. w2web で「Tasks」を開き、「Bandstructure」を選択します。
- #### バンド計算用 k 点リストの作製
2. 「Generate k-mesh using XCrySDen」を選ぶと、XCrySDen でバンド構造表示の k パスを選択できます。XCrySDen が起動すると、c*軸を画面奥行き方向にした逆格子空間図が表示されます。ここで高対称点 (図中●で示されている) を選ぶと、右のリストボックスに逆格子座標が表示されます。対応している空間群については、label に逆格子点の名前も表示されます。必要なパスを選んだら、OK ボタンを押します。
M multiplier には、適当な整数 (通常はデフォルトのままで OK)、
Total number of k-points には、(k 点数-1) × 1 0 程度を入力すると、きれいな図が描けます。
OK を押すと、保存するファイル名を聞いてくるので、「xcrysden.klist」というファイル名で保存します。
 3. w2web の次の行のリストボックスから「from xcrysden」を選び、「create *.klist_band」ボタンを押し、*.klist_band ファイルを作ります。
以上の作業は、k 点リストを変更する場合以外は、やり直す必要はありません。

k 点リストファイルにそってエネルギー準位を計算する

4. 「x lapw1 -band」を実行し、*.klist_band の k 点にそって、エネルギー準位を計算します。
5. 「edit .insp」ボタンを押し、Fermi エネルギーを入力します。同画面の上に、*.scf ファイルに書かれている Fermi エネルギーが表示されているので、その中から適切な値を入力します。
6. 「save」ボタンを押してもとに戻ります。
7. 「x spaghetti」を実行し、バンド構造図を描きます。
8. 「plot bandstructure」ボタンを押すと、バンド構造を観ることができます。

【重要】 バンド構造計算後の注意点

バンド構造を計算した場合、出力ファイルの k 点リストは、バンド構造計算用に非常に空間的に偏った k 点になっています。また、SCF 計算の k 点数とも合いません。

そのため、バンド構造計算後に他の計算、たとえば PDOS 計算などをしようとする、x lapw2 でエラーが発生します。

これを修正するには、w2web の「Execution」で「single prog.」を選び、lapw1 を実行します。ただ、オプションの指定がよくわからない場合は、もう一度 SCF 計算をしない方が確実です。

SCF 計算などの再実行

WIEN2k では、SCF 計算などでは、前回 cycle までの情報を利用し、収束を早くする工夫をしています。このアルゴリズムとして広く使われているのが Broyden のアルゴリズムで、その情報を *.broyd* というフ

イルに保存しています。

そのため、構造を変えたりして（たとえ変えなくても）SCF 計算を再実行する場合は、*.broyden* ファイルを削除しないと再実行できないようになっています。素直に「Remove the files *.broyd[1|2]」を選び、「delete」してから再度「run SCF」を実行しましょう。

（強引にできる場合もありますが、この場合は中で何が行われているかをきちんと理解してすること）

構造緩和

WIEN2k には、結晶格子（格子定数）と内部自由度（原子の部分座標）を同時に変えて、最少エネルギー構造を求める、いわゆる full relaxation の機能がありません。

ただし、mini と呼ばれる部分座標の最適化スクリプトと、optimize と呼ばれる一部の格子定数の最適化スクリプトが用意されているので、これらを組み合わせることで、Orthorhombic（立方晶、正方晶、斜方晶）な格子の full relaxation 計算が可能です。

格子定数の最適化（Volume optimization, c/a, b/a optimization）

1. まず、SCF 計算をしておく。収束させる必要はありません（初期電荷密度ファイルが必要なだけなので）。
2. w2web の Optimize を選択する。
3. どのように格子定数を最適化するかを、次の中から選びます。

Volume Optimization with constant a:b:c ratio
c/a ratio with constant volume (tetra, hex. lattices)
c/a ratio with constant volume and b/a (orthor. lattice)
b/a ratio with constant volume and c/a (orthor. lattice)

4. 最適させるパラメーターの変化量を指定します。
5. スクリプトファイルを編集します。
スピン分極計算、複素数計算、スピン軌道相互作用、軌道依存ポテンシャルを使うときなどは、必ず編集しなおす必要があります。

例：次の行を編集する必要がある。#がある行はコメントで、実行されない

```
# run_lapw -ec 0.0001 -inlnew 3 -inlorig -renorm
# runsp_lapw -ec 0.0001
# min -I -j "run_lapw -I -fc 1.0 -i 40 "
run_lapw -ec 0.0001
```

一番簡単な場合：

デフォルトのまま、つまり
run_lapw -ec 0.0001
だけをコメントアウトする。

スピン分極計算の場合：

SCF 計算のスクリプトは runsp_lapw なので、
runsp_lapw -ec 0.0001
だけをコメントアウトする

スピン軌道相互作用、LDA+U 計算、並列計算もする場合：

編集して
runsp_lapw -ec 0.0001 -so -orb -p
だけを残してコメントアウトする

内部自由度（原子の部分座標）も最適化する場合：

min を実行するので、
min -I -j "run_lapw -I -fc 1.0 -i 40 "

をコメントアウトする。min の引数の run_lapw 以下は、上記と同様、計算の方法によって書き換える。

6. 「run optimize.job」を押して、最適化計算を実行します。
7. 計算終了後、「plot」を押し、Volume Optimization なら「E vs. volume」を選び、右のテキストボックスに"*vol*"を入力して「plot」を押します。
c/a Optimization なら「E vs. c/a」を選び、右のテキストボックスに"*coa*"を入力して「plot」を押す。

VASP の使い方

<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

注意点

- ・複合格子の場合、正しいバンド構造を計算する場合は、POSCAR を基本格子について作成し、KPOINTS を逆格子の基本ベクトルに対して RECIPROCAL キーワードを使って作製する必要がある。
- ・構造緩和計算はまず、原子座標の緩和から行う。
 - PREC=Normal
 - ISIF=0 (cell shape 固定、pressure 計算せず)
 - IBRION = 2 (共役勾配法)
- ・格子の緩和も含めるときは、必ず PREC=High にする。
 - PREC=High
 - ISIF=3 (pressure 計算を行い、cell shape も緩和させる)
 - IBRION = 2 (共役勾配法)

VASP の基本

計算モデル

- ・ VASP は 擬ポテンシャル法あるいは **Projector-Augmented wave (PAW) 法** (<http://www.pt.tu-clausthal.de/~paw/index.html>) と、**平面波基底関数(Pseudo Potential / Plain wave)**を用いた、第一原理バンド計算プログラムです。
- ・ **一電子近似**を使います。つまり、一つの電子が感じるポテンシャルは、原子核と、他の電子の電荷分布が作るとして、方程式自身は一つの電子だけの座標に関する方程式を解きます。
- ・ **密度汎関数(DFT)法**を使う。つまり、計算に時間がかかる交換相互作用も、電子密度の汎関数で表して計算を簡略化しています。

注意: 「計算を簡略化している」のはあくまでも結果にすぎません。DFT の原理からは、電子密度だけで基底状態の系の状態 (波動関数) は一意的に決まるので、DFT 自体には近似は含まれません。近似が入ってくるのは、汎関数を適当な関数で置き換えることによります。
- ・ 汎関数としては、局所密度汎関数法(LDA)、一般化勾配法(GGA/PBE)などが用意されています。
- ・ 密度汎関数法を用いているため、基底状態のエネルギー、占有軌道の精度は高いが、励起状態は一般にエネルギー準位を低く見積もります。
- ・ 汎関数の選択によって、計算結果は微妙に (あるいは大きく) 変わってきます。
- ・ 外殻電子の波動関数は最大波数 k_{\max} の平面波の重ねあわせであらわし、変分法により一電子 Schrödinger 方程式の固有値問題を解きます。

このため、計算は本質的に第一原理 (人為的な計算パラメータを必要としない) ですが、 k_{\max} は必要な精度が得られる十分に大きい値を選択する必要があります。
- ・ 計算時間は WIEN2k の FLAPW/APW 法に較べて早い。
- ・ 構造緩和計算が整備されていて、full relaxation (格子定数、原子座標をすべて最適化する) も簡単に実行できます。
- ・ **スピン軌道相互作用、LDA+U 法**などを取り入れられます (試していません)。
- ・ **擬ポテンシャル(PP: Pseudo Potential)**あるいは PAW 法を使うため、WIEN2k のように、内殻軌道の議論はできません。

VASP の計算プロセス

WIEN2k と異なり、VASP の実行プログラムは基本的に一つだけですが、バンド構造を得るためには、いくつかの手順をとる必要があります。

I) 入力データ作成

注意: 複合格子(F,I,A,B,C)の場合にバンド構造をプロットする際は、INCAR ファイルも基本格子で作る必要があります。

結晶構造データ POSCAR, 擬ポテンシャルファイル POTCAR, 入力制御ファイル INCAR, K 点ファイル KPOINTS を作る必要があります(VASP のマニュアルと下記のファイルの例を参照)。

II) SCF 計算

状態密度(DOS)やバンド構造を計算するにはまず、自己無撞着計算(SCF)をする必要があります。

1. I) で SCF 用の入力ファイルを作っているのので、それらを同じディレクトリにコピーします。
2. そのディレクトリで、
% vasp
と入力して計算を実行します。

III) DOS 計算

1. SCF 計算が終わったら、すべてのファイルを適当なディレクトリ、例えば./SCF にコピーしてバックアップをとっておきます。
もし、SCF 計算の後で他の非 SCF 計算(DOS,Band など)をした場合、念のためコピーした SCF 状態の波動関数、電荷密度をコピーし戻した方が無難です。
\$ cp SCF/{WAVE*,CHG} .
2. INCAR ファイルを、DOS 計算用につくりなおします。
PDOS (投影状態密度: Projected Density-Of-State) を計算するには、INCAR ファイルに、RWIGS(ウィグナーザイツ球半径)を追加し、適当な値を入力する必要があります。POTCAR に RWIGS が書かれていますので、参考にします。WS 球の合計体積が結晶体積のほぼ 100% になるように決める必要があります。
3. % vasp
と入力して計算を実行します。
4. 結果は、p4vasp で表示させることができます。
 - 1) p4v で electronic -> DOS + bands を選ぶ。
 - 2) スケール操作等のアイコンが横に並んでいるバーの上のメニューの"show"から、"Bands"または"DOS and Bands"メニューを選ぶ。
 - 3) 横並びのアイコンの一番左にあるオートスケールボタンをおす。

IV) Band 構造計算

注意: 複合格子の場合、正しいバンド構造を計算する場合は、POSCAR を基本格子について作成し、KPOINTS を逆格子の基本ベクトルに対して RECIPROCAL キーワードを使って作製する必要があります。

SCF 計算が終わったら、すべてのファイルを適当なディレクトリ、例えば./SCF にコピーします。
もし、SCF 計算の後で他の非 SCF 計算(DOS,Band など)をした場合、念のためコピーした SCF 状態の波動関数、電荷密度をコピーし戻した方が無難です。
\$ cp SCF/{WAVE*,CHG} .

1. INCAR ファイルを、Band 計算用につくりなおします。
2. 計算したい k 点の組を選び、KPOINTS ファイルを作ります。
k 点を選ぶ際には、XcrysDen を使うのが便利です。
% vasp
と入力して計算を実行します。
3. 結果は、p4vasp で表示させることができます。
 - 1) p4v で electronic -> DOS + bands を選ぶ。
 - 2) スケール操作等のアイコンが横に並んでいるバーの上のメニューの"show"から、"Bands"または"DOS and Bands"メニューを選ぶ。
 - 3) 横並びのアイコンの一番左にあるオートスケールボタンをおす。

IV) 構造緩和計算

構造緩和計算では、基本的に原子配置を変えるごとに SCF 計算をやりなおします。
そのため、その前に SCF 計算をしていたかしていないかにかかわらず、構造緩和計算をすることができます。

1. INCAR ファイルを、構造緩和計算用につくりなおします。
2. % vasp
と入力して計算を実行します。

V) 波動関数 (電子密度)

SCF 計算が終わったら、すべてのファイルを適当なディレクトリ、例えば./SCF にコピーします。

もし、SCF 計算の後で他の非 SCF 計算(DOS,Band など)をした場合、念のためコピーした SCF 状態の波動関数、電荷密度をコピーし戻します。

SCF 状態の CHGCAR は上書きされてしまいます

```
$ cp SCF/{WAVE*,CHG} .
```

1. INCAR ファイルで次の追加あるいは修正をします。
 LPARD = .TRUE.
 NBMOD = 0
 LSEPB = .TRUE.
 LSEPK = .TRUE.
2. 計算が終わったら、"PARCHG.バンド番号.k 点番号" というファイルが、バンド数×k 点数だけ作られています。
3. VEND あるいは VESTA で読み込む場合、拡張子を.vasp に変えます。

VASP の入力ファイル例

SCF 計算

*INCAR

```
ISTART = 1
ICHARG = 11
#INIWAV = 1
NWRITE = 2
PREC = Normal
EDIFF = 1e-04
EDIFFG = 1.0e-3
LREAL = .FALSE.
#ENCUT = 200.00 eV
ISPIN = 1
```

Ionic Relaxation

```
#ISIF = 3
#NSW = 100
#IBRION = -1
ISYM = 1
```

DOS related values:

```
RWIGS = 1.524 .820
ISMEAR = -1
SIGMA = 0.02 broad. in eV
```

*KPOINTS

```
Automatic mesh
0
Gamma
4 4 4
```

*POSCAR (FCC のブラベー格子で計算しています)

```
MgO
4.210900
1.000000 0.000000 0.000000
0.000000 1.000000 0.000000
0.000000 0.000000 1.000000
4 4
Selective dynamics
Direct
0.000000000 0.000000000
0.000000000 T T T
```

```
0.000000000 0.500000000
0.500000000 T T T 0.500000000
0.500000000 0.000000000
0.500000000 T T T 0.500000000
0.000000000 T T T 0.500000000
0.500000000 0.500000000
0.500000000 T T T 0.000000000
0.500000000 0.000000000
0.000000000 T T T 0.500000000
0.000000000 T T T 0.000000000
0.000000000 0.500000000
0.500000000 T T T 0.000000000
```

*POTCAR

擬ポテンシャルファイルを、POTCAR にある原子の順番につなげて作る

Band 計算

SCF 計算終了後、SCF 計算でできた WAVECAR,CHG,CHGCAR ファイルを使って計算します。

*INCAR

```
ISTART = 1
ICHARG = 11
#INIWAV = 1
NWRITE = 2
PREC = Normal
EDIFF = 1e-04 stopping-criterion for ELM
EDIFFG = 1.0e-3
LREAL = .FALSE.
#ENCUT = 200.00 eV
ISPIN = 1
```

Ionic Relaxation

```
#ISIF = 3
#NSW = 100
#IBRION = -1
ISYM = 1
```

DOS related values:

RWIGS = 1.524 .820
 ISMEAR = -1
 SIGMA = 0.02 broad. in eV

***KPOINTS** (注意： FCC 格子で計算しているので、ブリルアンゾーン体積が 2 倍になっています)

k-points along high symmetry linesA
 11
 Line-mode
 Reciprocal

0.0000	0.0000	0.0000	! A
0.5000	-0.5000	0.0000	! B
0.5000	-0.5000	0.0000	! B
0.7500	0.0000	0.0000	! C
0.7500	0.0000	0.0000	! C
0.0000	0.0000	0.0000	! D
0.0000	0.0000	1.0000	! E

***POSCAR, POTCAR, WAVECAR,**

***CHG, CHGCAR**

SCF 計算と同じものを使います。

状態密度(DOS)計算

SCF 計算終了後、SCF 計算でできた WAVECAR,CHG,CHGCAR ファイルを使って計算します。

***INCAR**

ISTART = 1
 ICHARG = 11
 #INIWAV = 1
 NWRITE = 2
 PREC = Normal
 EDIFF = 1e-04 stopping-criterion for ELM
 EDIFFG = 1.0e-3
 LREAL = .FALSE.
 #ENCUT = 200.00 eV
 ISPIN = 1

Ionic Relaxation

#ISIF = 3
 #NSW = 100
 #IBRION = -1
 ISYM = 1

DOS related values:

RWIGS = 1.524 .820
 ISMEAR = -5
 SIGMA = 0.02 broad. in eV

***KPOINTS, POSCAR, POTCAR, WAVECAR,**

***CHG, CHGCAR**

SCF 計算と同じものを使います。

構造緩和(VC-Relax)計算

***INCAR**

ISTART = 0
 #ICHARG = 11
 #INIWAV = 1
 NWRITE = 2
 PREC = High
 EDIFF = 1e-04 stopping-criterion for ELM
 EDIFFG = 1.0e-3
 LREAL = .FALSE.
 #ENCUT = 200.00 eV
 ISPIN = 1

Ionic Relaxation

ISIF = 3
 NSW = 100
 IBRION = 2
 ISYM = 1

DOS related values:

RWIGS = 1.524 .820
 ISMEAR = -5
 SIGMA = 0.02 broad. in eV

***KPOINTS, POSCAR, POTCAR**

SCF 計算と同じものを使います。

Si の基本単位格子を用いた POSCAR と KPOINTS (バンド計算用)ファイルの例(VASP)

***POSCAR** (対称性がはっきりわかる書き方)

Si-PrimitiveCell
 3.832410
 0.250000 0.250000 0.000000
 0.000000 0.250000 0.250000
 0.250000 0.000000 0.250000
 2
 Selective dynamics
 Direct
 0.000000000 0.000000000
 0.000000000 T T T
 0.250000000 0.250000000
 0.250000000 T T T

***POSCAR** (最初の基本ベクトルを X 軸上に、2 つ目を XY 面上に配置した場合)

Si-PrimitiveCell
 3.832410
 1.000000 0.000000 0.000000
 0.500000 0.866025 0.000000
 0.500000 0.288675 0.816497

2

Selective dynamics			0.2750	0.2750	0.2750
Direct			0.0000	0.0000	0.0000
0.000000000		0.000000000			
0.000000000 T T T			0.0000	0.0000	0.0000
0.250000000		0.250000000	0.2500	0.0000	0.0000
0.250000000 T T T			0.2500	0.0000	0.0000
*KPOINTS (Band 計算用)			0.5000	0.0000	0.0000
k-points along high symmetry linesA			0.5000	0.0000	0.0000
8			0.5000	0.0000	0.0000
Line-mode			0.5000	0.2500	0.0000
Reciprocal					
0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.2500	0.0000
0.2750	0.2750	0.2750	0.5000	0.5000	0.0000

CASTEP の使い方

CASTEP の基本

計算モデル

1. CASTEP は、VASP とほぼ同じで、擬ポテンシャル法と、平面波基底関数(Pseudo Potential / Plain wave)を用いた、第一原理バンド計算プログラムです。
2. VASP よりメモリーの消費が多いようです。
3. ユーザーインターフェースが良くできており、初心者でも簡単に使えます。
4. 吸収スペクトル、フォノン分散などの物性計算のモジュールが用意されています (試していません)。

CASTEP の計算プロセス

CASTEP の実行は、基本的に MS Modeling という Graphical User Interface のソフトウェアから行います。

I) 入力データ作成

1. MS Modeling を起動する。
2. 新しいプロジェクトを作る。
3. 左ペインでマウスの右ボタンをクリックしてコンテキストメニューを表示する。
"New" => "3D Atomistic Document"を選んで作製する。
4. "Build"メニューから"Build"=>"Build crystals"を選択し、空間群、Origin set、格子定数を入力する。
5. "Build"メニューから"Add atoms"を選択し、原子の種類と座標、イオン化数を入力する。占有率は意味が無いはずなので、常に 1.0。
6. 右ペインに結晶構造図が表示されるので、コンテキストメニューから「Display Style」を選択し、でてきたダイアログの「Atom」タブで「Ball and Stick」を選ぶといつもの結晶構造図が見られる。
7. 元素記号を表示させる場合、コンテキストメニューから「Label」を選択し、「ElementSymbol」を選んで「Apply」ボタンを押す。

3.で、コンテキストメニューの"Import"を使うと、CIF ファイルを読み込むこともできます。ただし、CIF ファイルのパス名は、空白などが入っていない、なるべく簡単なフォルダーに保存する方が無難です。MS Modelling を起動する。

II) Energy 計算(SCF,DOS,Band)

1. MS Modeling で、結晶構造ファイル"* .xsd"を選択します。
2. メニューで"Modules"=>"CASTEP"=>"Calculation"を選び、計算ダイアログを表示します。
3. 「Setup」タブの"Task"で"Energy"を選択します。この際に、計算精度 (Quality:Coarse から Ultrafine まで) なども選択する。
4. 「Electronic」タブで計算パラメータを設定します。通常はいじる必要はありません。
5. 「Properties」タブで、計算したい量を指定します。通常は
 - ・「Band structure」にチェックする。
 - ・「Density of states」にチェックし、「Calculate PDOS にもチェックする」。で十分でしょう。
6. 「Job Control」タブで計算サーバー (Gateway location) と使う CPU 数 (Run in parallel on . . .) を指定し、「Run」ボタンを押す。

注意: 単位格子が大きい場合など、「Empty band が無い」という Warning がでることがあります。

この場合は、「Electronic」タブの「More」ボタンを押し、出てきたダイアログの「SCF」タブで「Empty bands」を増やす。同じ設定が、「Properties」タブの「Band」と「Density of states」にもあります。

III) 構造緩和計算

1. MS Modeling で、結晶構造ファイル"* .xsd"を選択します。
2. メニューで"Modules"=>"CASTEP"=>"Calculation"を選び、計算ダイアログを表示します。
3. 「Setup」タブの"Task"で"Geometry Optimizat on"を選択します。この際に、計算精度 (Quality:Coarse から Ultrafine まで) なども選択します。
4. 格子定数も緩和させるなら、「More」ボタンを押し、「Optimize cell」にチェックします。この際、「Fixed Basis Quality」を選べば大丈夫でしょう。
5. 「Job Control」タブで計算サーバー (Gateway location) と使う CPU 数 (Run in parallel on . . .) を指

定し、「Run」ボタンを押す。

IV) 途中経過の確認

1. <http://計算機サーバー:18888> で確認できる。
2. Job をクリックし、"running"状態のジョブの名前をえらぶ。
*.castep ファイルを手元にダウンロードして読めばよい。

V) 緩和構造の表示

1. 構造緩和が終了したら、その*.xsd ファイルを表示してかくにんします。
2. "File"メニューの"Export"で"CIF"ファイルを選ぶと、*.cif ファイルに保存できます。ただし、パス名には空白などの文字が入っていない方が無難です。

VI) Band、DOS

1. 計算が終了したら、その*.xsd ファイルを表示します。
2. "Modules"=>"CASTEP"=>"Analysis"を選びます。
3. "Band structure"を選び、"View"ボタンを押します。
DOS の計算も行っていれば、"Show DOS"、"Partial"などもチェックできるはずです。
4. グラフの拡大・縮小は、グラフ内にマウスマウスカーソルを置き、マウスの右ボタンを押しながらドラッグします。
グラフの表示範囲の移動は、スクロールバーを使います。

VI) 波動関数

1. 計算が終了したら、その*.xsd ファイルを表示します。
2. "Modules"=>"CASTEP"=>"Analysis"を選びます。
3. "Orbitals"を選び、表示したいエネルギー領域のバンドを選択して"Import"ボタンを押します。

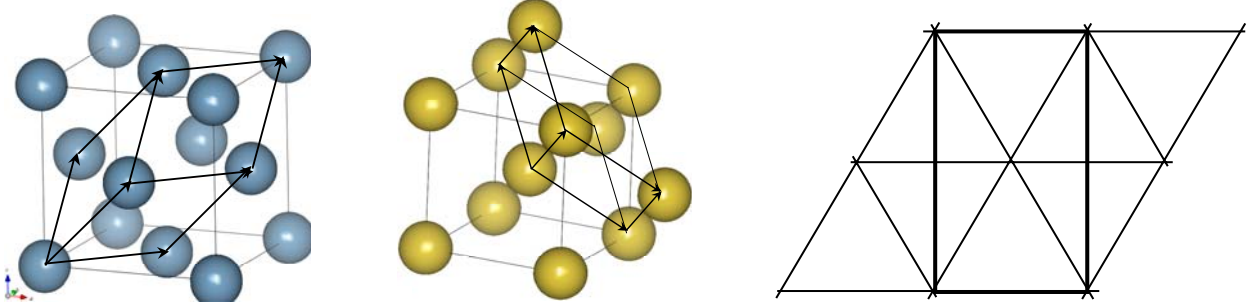
単位格子の変換

あらゆる複合格子は、「見かけの対称性が低い」単純格子に変換でき、バンド構造計算などでは、この単純格子を使う必要があるものがあります。

また、場合によっては、六方格子を斜方格子に変換することで、全ての格子軸角を 90° にした方が便利なこともあります（見かけの対称性のレベルは落ちてしまうことに注意。六方晶格子で自由に変えられる格子定数は a, c の2つだが、斜方晶にすると見かけ上 a, b, c の3つに増えてしまう。）。

菱面体晶については、（対称性のレベルを変えずに）六方格子と三方格子のどちらのとり方も可能です。

以下に、これらの変換による関係をまとめておきます。



面心立方格子と菱面体格子の変換 体心立方格子と菱面体格子の変換 六方格子と斜方格子の変換

ブラベー格子	ブラベー格子内の格子点の数	変換後の格子	変換後の格子内の格子点の数
体心立方格子	2	軸角が 109.5° の菱面体	1
面心立方格子	4	軸角が 60° の菱面体	1
六方格子	1	$b/a = \sqrt{3}$ の斜方格子	2
菱面体格子	1	六方軸格子	3
三方晶の六方軸格子 (単純格子)	1	三方軸格子	3

ブリルアンゾーンの特殊位置、軸の定義の調べ方

bibao crystallographic server: <http://www.cryst.ehu.es/>

Space Groups Retrieval Tools

の

KVEC The k-vector types and Brillouin zones of Space Groups

を選んで空間群番号を入力する。

この結果得られる下のような表には、第一ブリルアンゾーンにおける対称性の高い点の名称と、逆格子の部分座標が並べられている（下表の”k-vector label”）。点の名称については、ギリシャ文字は2文字の英字アルファベットで表されている（たとえばGMは Γ 、SMは Σ など）。

例： ZnO: ウルツ鉱型、六方晶、 $P6_3mc$ (No.186)

===結果===（注：下表の記号でGMは Γ 点のこと）

The k-vector types of space group 186 [$P6_3mc$]

(Table for arithmetic crystal class 6mmP)

($P6mm-C_{6v}^1$ (183) to $P6_3mc-C_{6v}^4$ (186))

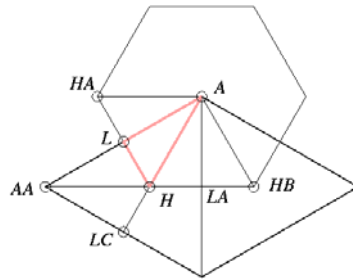
Reciprocal-space group ($P6mm$)*, No. 183

[Brillouin zone]

k-vector label		Wyckoff position			Parameters
CDML		ITA			ITA
GM	0,0,0	1	a	6mm	0,0,0
A	0,0,1/2 ex	1	a	6mm	0,0,1/2
DT	0,0,u ex	1	a	6mm	0,0,z : 0<z<1/2
D U	0,0,-u ex	1	a	6mm	0,0,z : -1/2<z<0
GM + A + DT + D U [GA]		1	a	6mm	0,0,z : -1/2<z<= 1/2
K	1/3 ,1/3 ,0	2	b	3m.	2/3,1/3,0
H	1/3 ,1/3 ,1/2	2	b	3m.	2/3,1/3,1/2
P	1/3 ,1/3 ,u ex	2	b	3m.	2/3,1/3,z : 0<z<1/2
P A	1/3 ,1/3 ,-u ex	2	b	3m.	1/3,2/3,z : -1/2<z<0
K + H + P + P A [JH]		2	b	3m.	1/3,2/3,z : -1/2<z<= 1/2
M	1/2 ,0,0	3	c	2mm	1/2,0,0
L	1/2 ,0,1/2	3	c	2mm	1/2,0,1/2
U	1/2 ,0,u ex	3	c	2mm	1/2,0,z : 0<z<1/2
U A	1/2 ,0,-u	3	c	2mm	1/2,0,z : -1/2<z<0
M + L + U + U A [NL]		3	c	2mm	1/2,0,z : -1/2<z<= 1/2
SM	u,0,0	6	d	..m	x,0,0 : 0<x<1/2
R	u,0,1/2 ex	6	d	..m	x,0,1/2 : 0<x<1/2
D	u, 0, v ex	6	d	..m	x,0,z : 0<x<1/2; 0<z<1/2
D A	u, 0, -v ex	6	d	..m	x,0,z : 0<x<1/2; -1/2<z<0
SM + R + D + D A		6	d	..m	x,0,z : 0<x<1/2; -1/2<z<= 1/2
LD	u, u, 0	6	e	.m.	x,x/2,0 : 0<x<2/3
T	1/2 -u, 2u, 0 ex	6	e	.m.	x,2x-1,0 : 1/2<x<2/3
T ~ T ₁ [KM C]					x,x/2,0 : 2/3<x<1

S	$1/2 -u, 2u, 1/2 ex$	6	e	.m.	$x, 2x-1, 1/2: 1/2 < x < 2/3$
S ~ S ₁ [HL C]					$x, x/2, 1/2 : 2/3 < x < 1$
Q	$u, u, 1/2$	6	e	.m.	$x, x/2, 1/2: 0 < x < 2/3$
C	u, u, v	6	e	.m.	$x, x/2, z: 0 < x < 2/3; 0 < z < 1/2$
CA	$u, u, -v$	6	e	.m.	$x, x/2, z : 0 < x < 2/3; -1/2 < z < 0$
F	$1/2 -u, 2u, v ex$	6	e	.m.	$x, 2x-1, z: 1/2 < x < 2/3; 0 < z < 1/2$
F ~ F ₁ [KM CHL C]					$x, x/2, z: 2/3 < x < 1; 0 < z < 1/2$
FA	$1/2 -u, 2u, -v$	6	e	.m.	$x, x/2, z: 2/3 < x < 1; -1/2 < z < 0$
FA ~ FA ₁ [KM CJN C]					
LD + T ₁ + S ₁ + Q + C + CA + F ₁ + FA ₁					
[GM M CA L C]		6	e	.m.	$x, x/2, z: 0 < x < 1 \forall x=2/3; -1/2 < z \leq 1/2$
GP	u, v, w [KMA H L]	12	f	1	$x, y, z: 0 < y < x/2; 2x-1 < y; -1/2 < z \leq 1/2$

[Brillouin Zone]をクリックすると、第一ブリルアンゾーンの形と高対称点のが表示される。下図で2文字の英字アルファベットで表されている点 (HA, HB など) は、対称点で等価な点(H)を区別しているだけであるので、物理的には同じとして扱う。



参考文献

無機結晶構造データベース	Inorganic Crystal Structure Database (The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ)) http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/index.html
空間群をまとめた本	International Tables for Crystallography Vol. A (国際結晶学連合(IUCr)) Vol. D まで刊行されているが、空間群についての情報は A で間に合う。個人で買うようなものではない。
Rietveld 法 X 線回折の入門書	「粉末 X 線解析の実際ーリートベルト法入門」、中井泉、泉富士夫編著、朝倉書店、2002 “The Rietveld Method”, Ed. R.A. Young, Oxford Science Publications, 1993
粉末 X 線構造解析プログラム	RIETAN2000 http://homepage.mac.com/fujioizumi/index.html
結晶構造表示プログラム	VICS-II http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/vics.html
空間群データベース	http://www.cryst.ehu.es/
MXDOrto/MXDTricl	「パソコンによる材料設計」、平尾一之、河村雄行 著、裳華房、1994
格子力学	“Dynamical Theory of Crystal Lattices”, Max Born and Huang Kun, Oxford Science Publications, 1954 “Thermodynamics of Crystals”, Duane C. Wallace, Dover Publications, 1998
分子動力学	“Molecular Dynamics Simulations”, Ed. F. Yonezawa, Springer-Verlag, 1992
WIEN2k	“Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method”, Ed. David J. Singh, Lars Nordstrom, Springer, 2006
CRYSTAL	“Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems”, C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Springer-Verlag, 1988
DV-X α	「はじめての電子状態計算」、足立裕彦 監修、三協出版、1998 年 「量子材料科学入門ーDV-X α 法からのアプローチ」、足立裕彦 著、三協出版、1991 「スレーター分子軌道計算」、J.C. Slater 著、菅野暁 監訳、足立裕彦・塚田訳、東京大学出版会、1982 “Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science”, Ed. H. Adachi, T. Mukoyama, J. Kawai, Springer, 2006
Gaussian マニュアル 量子化学計算の一般論	「電子構造論による化学の探求 第二版」、James B. Foresman, Eileen Frisch 共著、田崎健三訳、ガウシアン社 日本での購入は、「HIT(http://www.hpc.co.jp/hit/)」など代理店にご確認ください。
LMTO	“The LMTO Method”, H.L. Skriver, Springer-Verlag,
実際のバンド計算 (Tight-binding 法)	固体の電子構造と物性、W.A.ハリソン、現代工学社、1984 年 ”Elementary Electronic Structure”, Walter A. Harrison, World Scientific, 1999
バンド理論一般	バンド理論 物質科学の基礎として、小口多美夫、内田老鶴圃、1999 固体の電子構造と物性、W.A.ハリソン、現代工学社、1984 年 ”Elementary Electronic Structure”, Walter A. Harrison, World Scientific, 1999
神谷の博士論文	「第一原理及び分子シミュレーション法による誘電性無機結晶の研究」、神谷利夫、東京工業大学工学部、1996
結晶構造	図解 ファインセラミックスの結晶化学、F.S.ガラッソー著、加藤誠軌、植松敬三訳、アグネセンター、1984
ブラベー格子などの定義	・結晶・準結晶・アモルファス、竹内伸、枝川圭一著、内田老鶴圃、1997
群論の基礎 (点群)	分子の対称性と群論、中崎昌雄、東京化学同人、1973
群論の基礎 (点群、空間群)	物性物理/物性化学のための群論入門、小野寺嘉孝著、裳華房、1996
群論について詳しいことを知りたい場合	物質の対称性と群論、今野豊彦著、共立出版、2001
イオン半径	R.D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A, 32 , 751 (1976)
X 線構造解析	X 線回折分析、加藤誠軌、内田老鶴圃、1990

X線回折の基礎	<ul style="list-style-type: none"> ・ X線構造解析、早稲田嘉夫、松原栄一郎著、内田老鶴圃、1998 ・ 結晶・準結晶・アモルファス、竹内伸、枝川圭一著、内田老鶴圃、1997 ・ X線回折要論、カリティ、松村源太郎訳、アグネ、昭和55年
X線構造解析	<ul style="list-style-type: none"> ・ X線結晶解析の手引き、桜井敏雄著、裳華房、1983 ・ X線結晶解析、桜井敏雄著、裳華房、1967
固体物性	<ul style="list-style-type: none"> ・ キittel 固体物理学入門 第6版、C. Kittel、宇野良清、津屋昇、森田章、山下二郎共訳、丸善、S63 ・ 固体の電子構造と化学、P.A.Cox、魚崎浩平ほか訳、技報堂、1989 ・ 物性化学 第3版、松永義夫、裳華房、昭和60年 ・ 電気伝導性酸化物 第8版、津田他共著、裳華房、2001年 ・ 基礎固体電子論、西村久、技報堂出版、2003年
量子化学	<ul style="list-style-type: none"> ・ 量子化学入門、米沢貞次郎他共著、化学同人 ・ 量子化学演習、米沢貞次郎、加藤博史編、化学同人
違った見方で量子力学を勉強したい場合	量子ダイナミクス入門、飯高敏晃著、丸善、平成6年
物理理論のしっかりした半導体電子論	半導体の基礎、R.Y.ユー、M.カルドナ著、末元他訳、シュプリンガー・フェアラーク、1999年

Vol. I の訂正

1. 河村雄行先生の「分子シミュレーション法 基礎と応用」では、分子シミュレーションを「多数の原子、分子の集団系を有限温度（絶対零度ではない）で扱う手法」としており、絶対零度における格子力学法を除いています。
本教室では、この定義に統一したいと思います。
2. P.3 「MXDOrto/MXDTricl」の入手方法ですが、直接河村雄行先生に連絡を取ってください（連絡先は下記のとおり）。
3. P.99 「構造緩和計算」で、VASP で計算した安定構造は、密度汎関数として PBE を使い、十分な k 点数を使うことで、すべて格子定数で 1% 以内の誤差で一致します。ただし、VASP で得られる安定構造は絶対零度における構造であることに注意してください。

連絡先、ソフトウェアの入手先など

本教室に関するご意見、ご質問など：神谷利夫

tkamiya@mssl.titech.ac.jp

<http://www.khlab.mssl.titech.ac.jp/>

RIETAN-2000、VENUS など：泉富士夫先生

IZUMI.Fujio@nims.go.jp

<http://homepage.mac.com/fujioizumi/index.html>

- ・ RIETAN-2000, VENUS は上記ページより入手可能です。
- ・ VICS-II は

http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/vics.html
より入手可能です。

- ・ 本教室の参加者は、メールで依頼していただければ、RIETAN-FP を配布いたします。

VICS-II、VESTA など：門馬綱一さん

monmakou@ganko.tohoku.ac.jp

MXD、mdview など：河村雄行先生

kats@geo.titech.ac.jp

<http://www.geo.titech.ac.jp/kawamuralab/kawamuralab.html>

- ・ MXD、mdview の入手については、メールでお問い合わせください。