

配位多面体を用いた結晶構造の簡素化表示

福地 正行^a, 梅下 友則^a, 野口 文雄^{a*}, 小林 秀彦^a, 八島 勇^b, 井筒 靖久^b

^a 埼玉大学工学部応用化学科, 〒 338-8570 浦和市下大久保 255

^b 三井金属鉱業総合研究所, 〒 362-0021 上尾市原市 1333-2

*e-mail: noguchi@apc.saitama-u.ac.jp

(Received: April 13, 2000; Accepted for publication: July 4, 2000; Published on Web: November 8, 2000)

原子球による描画では単位格子内に多数のイオンや原子が存在する複雑な結晶構造を認識することは困難である。そこで、配位多面体を用いた描画により、ケイ酸塩あるいは複合酸化物などの複雑な結晶構造を簡素化表示できる MS-Windows95/98/NT アプリケーションを Inprise 社の Borland C++ Builder 4 を用いて開発した。このソフトウェアによってセーブされた VRML のテキストファイルにより高品質の 3 次元グラフィックで表示できる。また、2 種類の結晶構造の同時表示や複数セルの表示によって結晶構造をより視覚的に理解しやすいものにした。

キーワード: Crystal structure, Coordination polyhedron, C++, VRML

1 はじめに

単位格子内に多数のイオンがある複雑な結晶構造を認識することは、通常の原子球を描画する結晶構造表示ソフトウェアでは困難である。ケイ酸塩の結晶は、ケイ素を中心に 4 個の酸素が配位する四面体の連なりを骨格とした結晶構造である。これに着目して配位四面体を描画することで、ケイ酸塩の結晶構造を認識してきた [1]。本ソフトウェアはスピネルなどの複合酸化物にも対応できるように中心原子および配位数に依存せず、形状の異なる配位多面体を共存表示できる、汎用性のあるソフトウェアへバージョンアップしたものである。配位多面体同士の頂点共有あるいは稜共有の様子が視覚化され、極めて複雑な結晶構造でも認識が可能となった。

2 方法

2.1 開発環境

MS-Windows 95/98 および NT が作動する 32 ビットパソコン上で作動するソフトウェアを開発した。開発環境はコンパイル速度が高速であり、実行速度の速いオブジェクト指向の C++ 言語のコンパイラである、Inprise 社の Borland C++ Builder 4 [2–6] を用いた。

2.2 表示方法

結晶構造の表示には VRML(Virtual Reality Modeling Language)[7] を用いた。

2.3 結晶構造データ

結晶構造を考えるときには次の3種の情報が必要である。即ち、単位格子の形および大きさを定める情報、単位格子内に存在する原子またはイオンの位置情報および元素記号や元素半径またはイオン半径など各元素が持つ固有の情報である[8, 9]。FIZ カールスルーエ, GMELIN 研究所が製作した, ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)のCD-ROM版には無機化合物の結晶構造データが49,000件(2000年現在)収録されている。本ソフトウェアはこの結晶データファイル, CIF(Crystallographic Information File)[10]から格子定数および原子座標の情報を得ることができ、無機化合物に関して膨大なデータへのアクセスを可能とする。

2.4 配位数の決定方法

配位数を決定するには、中心原子とこれに配位する原子との距離を知る必要がある。まず、中心原子を格子点に平行移動した単位格子を考え、この単位格子の原点を中心とした8セルを考える。これにより原点にある中心原子に配位している原子は全てこの8セルの中に含まれることになるので、中心原子と配位原子との位置関係を考えることができる。つぎに、中心原子と8セル内の全原子の距離を計算し、その距離の近い順に並び替える[11]。並び替えた原子同士の間隔を中心原子から近い順に計算し、この値が設定値(本ソフトウェアでは変数名を“Delta Distance”としている)を超える前までが配位していると考えられる。この処理の流れをFigure 1に示す。この例では配位原子4個目までの間隔は小さいが次の値はそれまでの値よりかなり大きい。これが設定値を超える場合、4個目までが配位していると思われるので4配位ということになる。設定値を超えない場合はさらに次の原子までの間隔と設定値を比較していくと、いずれか配位数が決定する。

3 アプリケーションの主な機能について

3.1 結晶情報および結晶構造表示

本ソフトウェアは2.3で述べたように結晶構造を表示するために必要な情報を取得している。これにより読み込んだ結晶の情報および原子球を用いた結晶構造を表示することができる(Figure 2)。

3.2 配位多面体を用いた結晶構造の表示

配位数および配位原子は2.4で述べた方法により決定しているが、中心原子およびDelta Distance(単位:)の設定は中心原子選択ダイアログ(Figure 3)によって行う。画面の左側には単

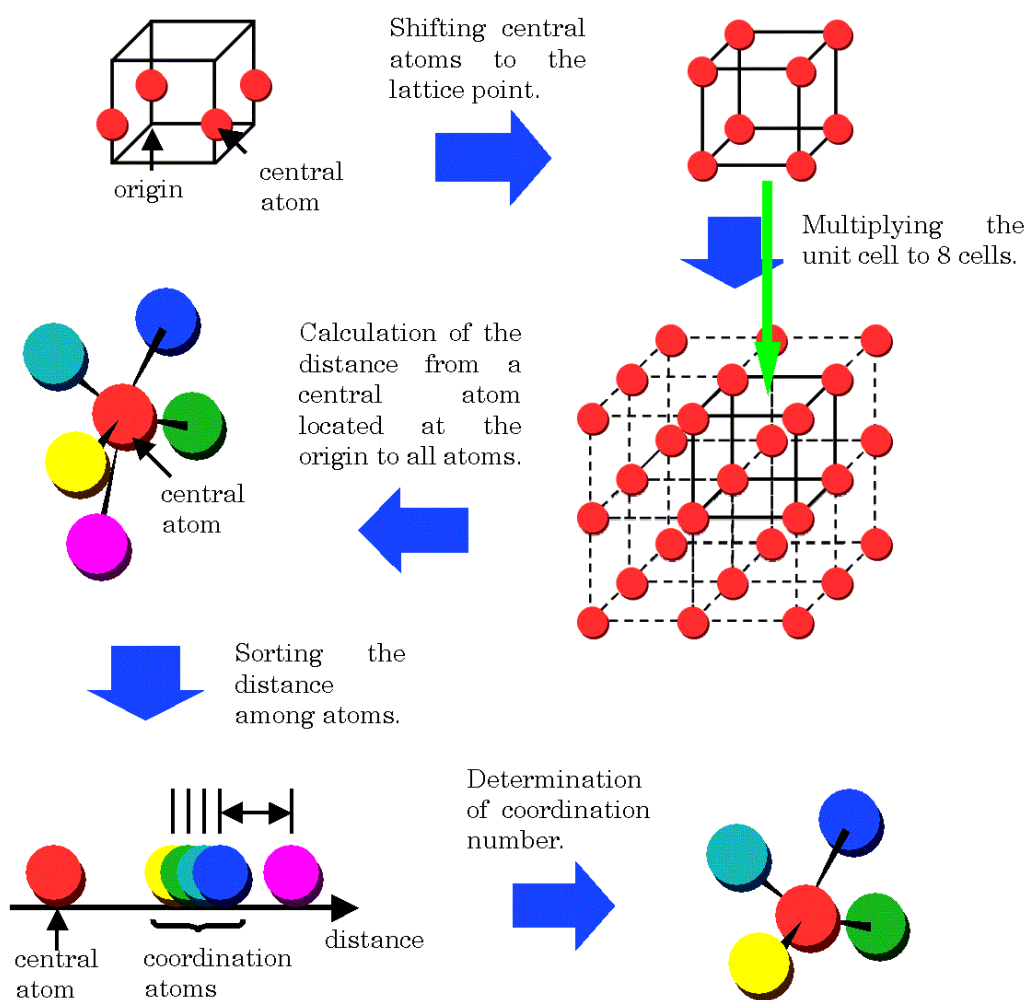
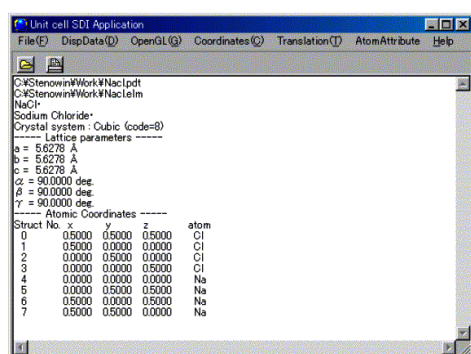
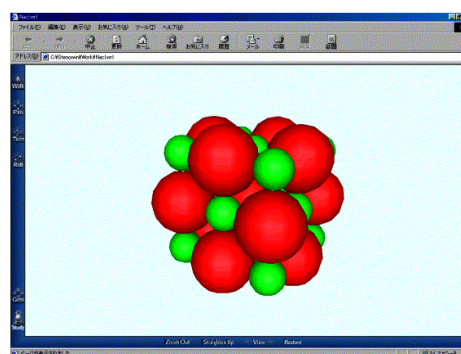


Figure 1. Algorithm scheme for the determination of coordination number.



(a) Information of crystal structure.



(b) Display of crystal structure using atom sphere.

Figure 2. Information and display of crystal structure. (Crystal: NaCl, green: Na⁺, red: Cl⁻)

位格子内にある全原子の原子座標が示されており，これを参考に画面右側の Delta Distance の数値入力のエディットと中心原子を選択するためのチェックボックスで設定する。これに基づきそれぞれの中心原子に対する配位数および配位原子を決定する。配位していると考えられた原子を各頂点として，そこから3点を抜き出し1つの三角形を作る。それを全組み合わせで行い配位多面体を生成する。これをすべての中心原子について行い，すべての配位多面体を生成する。

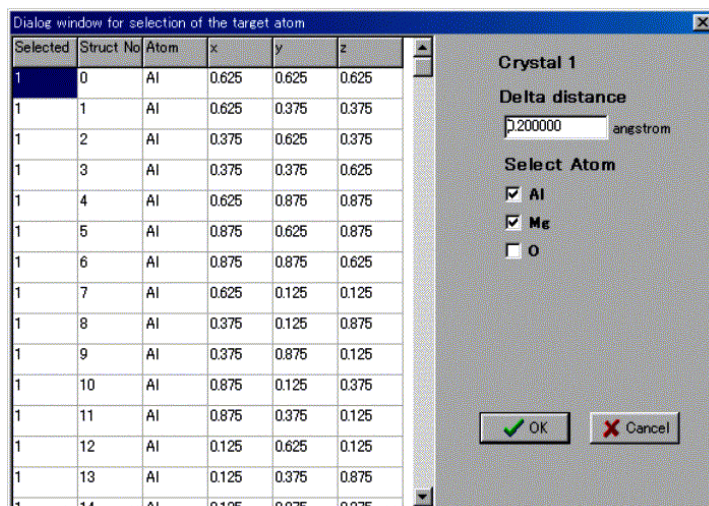


Figure 3. Dialog window for selecting central atoms.

このようにして生成された配位多面体を用いた結晶構造の表示例をスピネル (Al_2MgO_4) を用いて Figure 4 に示す。また Figure 5 に示すように中心原子の配位数，座標，および配位原子までの距離と極座標を用いた位置情報などがテキストファイルとしても出力され，各中心原子の配位情報を得ることができる。

3.3 結晶構造の同時表示

本ソフトウェアでは，2つの結晶データを読み込み2種類の結晶構造を同時に表示する事が可能である。この機能は同じ結晶を原子球と配位多面体の両方で表したものを見比べたり，異なる結晶を比較する際に用いたりすることができる。VRMLのドラッグセンサードを用いることによって，動かしたい方の結晶だけをドラッグしながら移動をさせることが可能である。さらに2種類の結晶構造が重なった場合でもお互いが区別できるように，片方の結晶構造は半透明で表示させた。表示例としてスピネルの結晶構造を原子球および配位多面体を用いて同時に表示したものを Figure 6 に示す。これによりスピネルは Mg^{2+} を中心として O^{2-} が4配位， Al^{3+} を中心として O^{2-} が6配位していることがわかる。

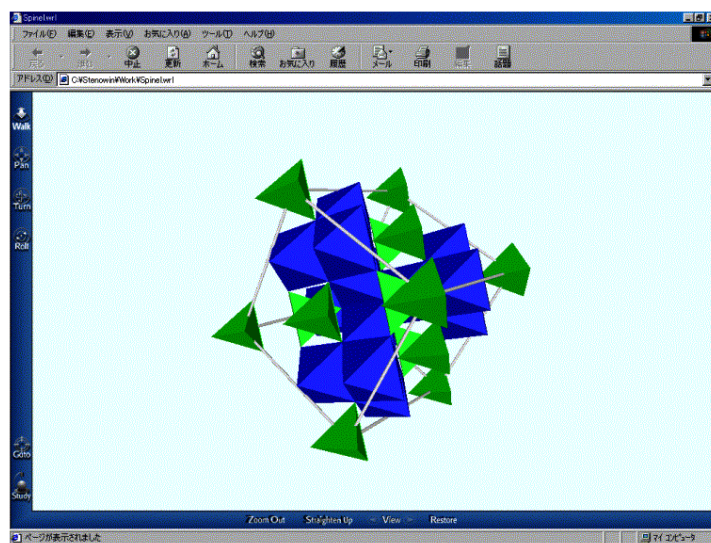


Figure 4. Display of crystal structure using coordination polyhedron.(green: tetrahedron, blue: octahedron)

```

SpinalDebug.txt - 3桁情報
ファイル 編集 検索 ヘルプ
===== Target Atom No. 0 =====
After translation: Al ( 0.00000 0.00000 0.00000) Coordination Number= 6
Before translation: struct No. 0 Al ( 0.62500 0.62500 0.62500)
Cartesian coordinate of target atom : ( 5.05000 5.05000 5.05000)
No. Element X Y Z ρ φ θ
1 0 ( 2.0200 0.0000 0.0000) ( 2.0200 0.0000 90.0000) # 29 < 0 0 0>
2 0 ( 0.0000 2.0200 0.0000) ( 2.0200 90.0000 90.0000) # 30 < 0 0 0>
3 0 ( 0.0000 0.0000 2.0200) ( 2.0200 indefinite 0.0000) # 31 < 0 0 0>
4 0 ( 0.0000 -2.0200 0.0000) ( 2.0200 270.0000 90.0000) # 26 < 0 -1 0>
5 0 ( 0.0000 0.0000 -2.0200) ( 2.0200 indefinite 0.0000) # 27 < 0 0 -1>
6 0 (-2.0200 0.0000 0.0000) ( 2.0200 180.0000 90.0000) # 25 < -1 0 0>
===== Target Atom No. 1 =====
After translation: Al ( 0.00000 0.00000 0.00000) Coordination Number= 6
Before translation: struct No. 1 Al ( 0.62500 0.37500 0.37500)
Cartesian coordinate of target atom : ( 5.05000 3.03000 3.03000)
No. Element X Y Z ρ φ θ
1 0 ( 0.0000 0.0000 -2.0200) ( 2.0200 indefinite 0.0000) # 38 < 0 0 -1>
2 0 ( 2.0200 0.0000 0.0000) ( 2.0200 0.0000 90.0000) # 36 < 0 0 0>
3 0 (-2.0200 0.0000 0.0000) ( 2.0200 180.0000 90.0000) # 24 < -1 0 0>
4 0 ( 0.0000 -2.0200 0.0000) ( 2.0200 270.0000 90.0000) # 39 < 0 -1 0>
5 0 ( 0.0000 2.0200 0.0000) ( 2.0200 90.0000 90.0000) # 27 < 0 0 0>
6 0 ( 0.0000 0.0000 2.0200) ( 2.0200 indefinite 0.0000) # 26 < 0 0 0>
===== Target Atom No. 2 =====
After translation: Al ( 0.00000 0.00000 0.00000) Coordination Number= 6
Before translation: struct No. 2 Al ( 0.37500 0.62500 0.37500)
Cartesian coordinate of target atom : ( 3.03000 5.05000 3.03000)
No. Element X Y Z ρ φ θ
1 0 ( 2.0200 0.0000 0.0000) ( 2.0200 0.0000 90.0000) # 27 < 0 0 0>

```

Figure 5. Text file on the information of coordination.

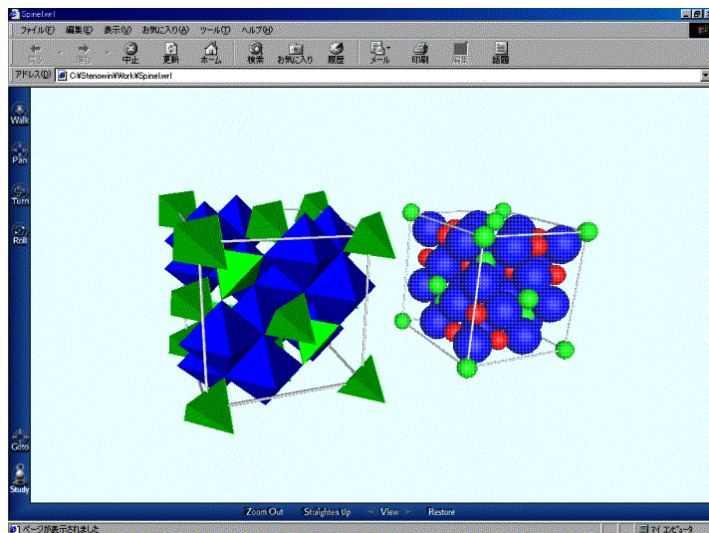


Figure 6. Display of crystal structure using coordination polyhedron and atom sphere.(Atom sphere: green: Mg^{2+} , red: Al^{3+} , blue: O^{2-})

3.4 複数セル表示

単体格子だけではわかりにくい結晶構造を，複数のセルを表示することでより理解しやすくなる場合がある。そこで結晶構造の表示セル数を複数セル設定ダイアログ (Figure 7) によって 1, 2, 4, 8, 12, 27 セルから選べるようになっている。複数セル設定を行うには Multi Cell チェックボックスにチェックを入れ，その下のエディットに表示したいセル数を入力する。

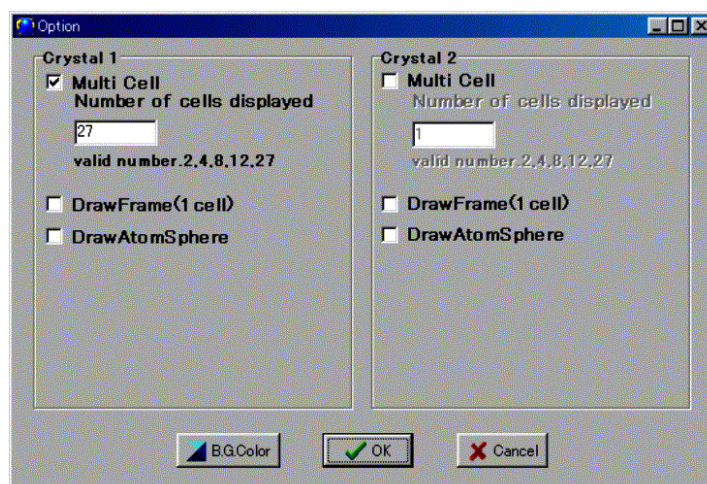


Figure 7. Dialog window for setting the multi cell mode.

4 結果と考察

4.1 ハウスマン鉱とスピネル

マンガンの酸化鉱物であるハウスマン鉱 ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) はスピネル型構造であり, Mn^{2+} を中心として O^{2-} が 4 配位, Mn^{3+} を中心として O^{2-} が 6 配位している。Figure 8 はハウスマン鉱 (半透明表示) とスピネルの結晶構造を配位多面体を用いて同時に表示したものである。格子定数が異なるため多面体の位置は完全に一致しないが, 4 配位多面体および 6 配位多面体の向きおよび相対的な位置が一致しており, ハウスマン鉱がスピネルと同じ構造を取っていることが確認できた。

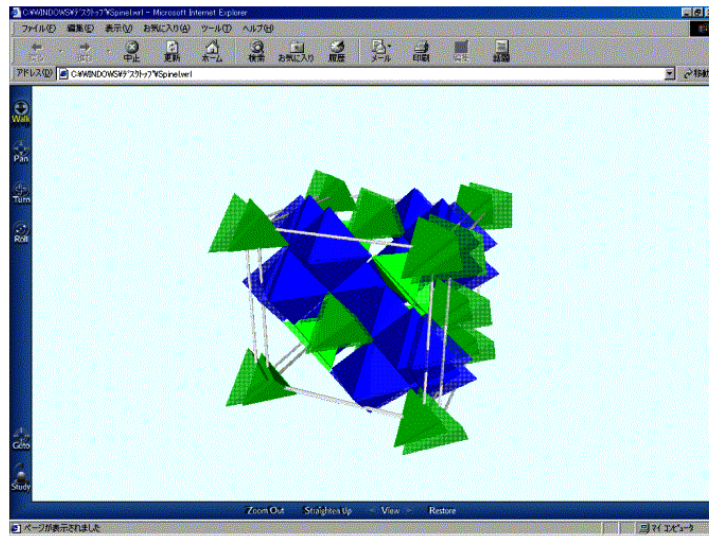


Figure 8. The crystal structure of hausmannite (transparency) and spinel by the overlapped display mode.

4.2 ゼオライトの結晶構造

合成ゼオライト, ZK-5 ($\text{Na}_{16}(\text{Al}_{30}, \text{Si}_{66})\text{O}_{192}$) の結晶構造を Figure 9 に示す。この結晶を構成している四面体はアルミニウムまたはケイ素を中心に酸素が 4 配位していることを示す。Figure 9 は 4 セルで表示し (100) 面から見た様子を示している。この方向から見ると 8 員環からなる空洞が連なっていることがわかる。

4.3 $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ の結晶構造

$6\text{ZrO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ は $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系において安定な組成である [12]。Figure 10 に $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ の配位多面体を用いた結晶構造を示す。それぞれの配位多面体について Figure 11 に示す。この結晶は Nb^{5+} または Zr^{4+} を中心として O^{2-} が 6, 7 および 8 配位の構造を形成していると報告されており [13], 本ソフトウェアでそれを確認することができた。

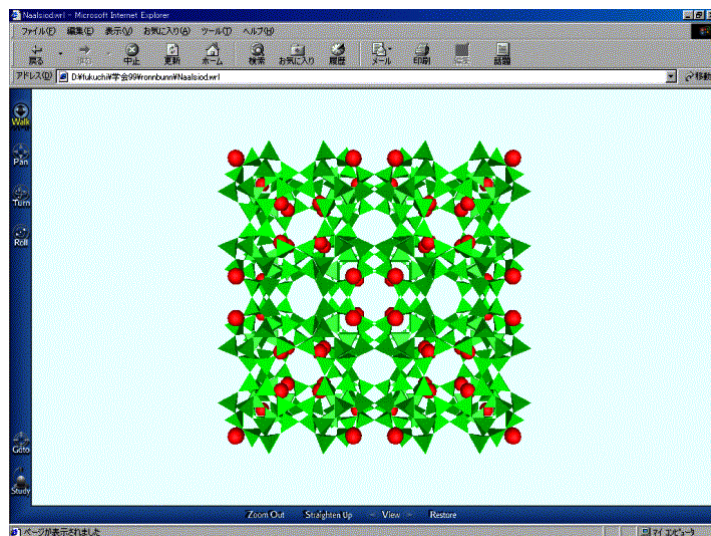


Figure 9. The crystal structure of zeolite. (sphere: Na^+ , tetrahedron: $(\text{Al,Si})\text{O}_4$)

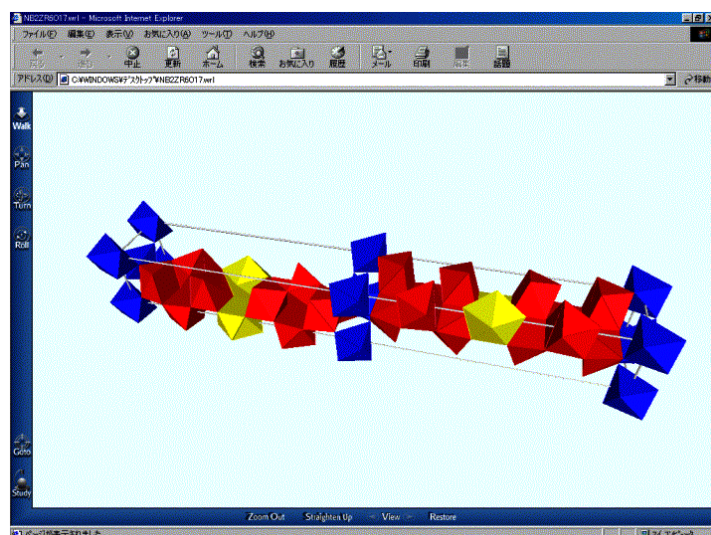
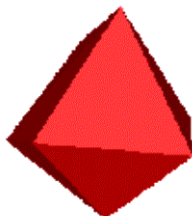


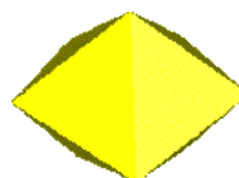
Figure 10. The crystal structure of $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$.



(a) octahedron



(b) sevenfold coordinated polyhedron



(c) square antiprism

Figure 11. Coordination polyhedrons of $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$.

5 結論および今後の課題

中心原子および配位数に依存せずに配位多面体を用いた結晶構造を表示することができ、ケイ酸塩や複合酸化物などの複雑な結晶構造に対して有効である。単位格子だけでなく複数のセルを表示することでその構造をより理解することができた。2種類の結晶構造を同時に表示する事が可能となり、同じ結晶を原子球と配位多面体の両方で表したものを見比べたり、異なる結晶の構造を比較したりすることができた。また、VRMLはその機能を使うことで結晶構造の認識に効果的であった。

現在、配位多面体を描く際にすべての組み合わせの三角形を描いている。しかし、原子の数が大きいときに計算の量が膨大になり、VRMLのファイルも大きくなってしまいうため移動や回転などを行うときに動きが遅くなってしまふ。そのため、表面に出てくる三角形だけを描くように改善する必要がある。

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(C)(2)No.12650666)の援助により遂行された。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 野口文雄, 浦野靖久, 花岡伸樹, 三浦 弘, 化学ソフトウェア学会 '97 研究討論会要旨集, 70 (1997).
- [2] 藤井 等, *Borland C++ Builder 入門*, アスキー出版局 (1997).
- [3] 田中和明, 手塚忠則, *Borland C++ Builder コンポーネント活用ガイド & 実践プログラミング*, カットシステム (1997).
- [4] 服部 誠, *Borland C++ Builder4 オフィシャルコースウェア 基礎編*, アスキー出版局 (1999).
- [5] 古川正寿, *Borland C++ Builder4 オフィシャルコースウェア 応用編*, アスキー出版局 (1999).
- [6] 田中和明, 手塚忠則, *Borland C++ Builder4 コンポーネント活用ガイド & 実践プログラミング Vol.1,2*, カットシステム (1999).
- [7] 中山 茂, *VRML2 動く 3D グラフィックス*, 技報堂 (1997).
- [8] 野口文雄, 菊池昭利, 三浦 弘, 化学ソフトウェア学会 '95 研究討論会要旨集, 34 (1995).
- [9] 野口文雄, 福地正行, 小林秀彦, 三浦 弘, 化学ソフトウェア学会 '98 研究討論会要旨集, 42 (1998).
- [10] 日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会, 結晶解析ハンドブック, 共立出版 (1999).
- [11] 涌井良幸, *BASIC による高速ソートプログラミング*, 誠文堂新光社 (1984).
- [12] R. S. Roth and L. W. Coughanour, *J. Res. NBS*, **55**, 209-213 (1955).
- [13] Jean Galy and R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, **7**, 277-285 (1985).

Simplified Display of Crystal Structure Using Coordination Polyhedron

Masayuki FUKUCHI^a, Tomonori UMESHITA^a, Fumio NOGUCHI^{a*},
Hidehiko KOBAYASHI^a, Isamu YASHIMA^b and Yasuhisa IZUTSU^b

^aDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University
255, Shimo-Ohkubo, Urawa city, Saitama 338-8570 Japan

^bCorporate R & D Center, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.
1333-2, Haraichi, Ageo city, Saitama 362-0021 Japan

**e-mail: noguchi@apc.saitama-u.ac.jp*

It is difficult to visualize a complex crystal structure that has many ions or atoms in the unit lattice by using the atom sphere. The Windows95/98/NT application which displays crystal structure using the coordination polyhedron, was developed using the Borland C++ Builder4. Display of complex crystal structures such as silicate or complex oxide can be simplified by using the coordination polyhedron. This application can use the CIF (Crystallographic Information File) offered from ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), (CD-ROM edition) as the crystal structure data. The crystal structure can be displayed by the 3D graphics of high quality by VRML file that was saved by this application. It was found that the zeolite has many big cavities when the crystal structure was displayed with coordination polyhedra (Figure 8). It is reported that the crystal structure of $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ contains the octahedron, the sevenfold coordinated polyhedron and the square antiprism, and it could be confirmed by this application (Figures 10, 11). Furthermore, the user can visually appreciate crystal structures by the overlapped display mode of a couple of different crystal structures or the display mode of multiple cells.

Keywords: Crystal structure, Coordination polyhedron, C++, VRML