

結晶構造の空隙を可視化する PCアプリケーションの開発

野口 文雄*, 花岡 伸樹, 浦野 靖久, 小林 秀彦, 三浦 弘

埼玉大学工学部応用化学科 〒338-8570 埼玉県浦和市下大久保 255

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

(Received : February 20, 1998 ; Accepted for publication : September 7, 1998 ; Published on Web : October 21, 1998)

通常のパソコン結晶アプリケーションではメモリ上に結晶構造の空隙情報を蓄えていないため、空隙の数値位置座標を表示することはできない。そこで、空隙の位置および大きさを表示できる MS-Windows95/MS-WindowsNT アプリケーションを開発した。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、空隙の配列が高品位の 3 次元グラフィックで表示できる。ユ - ザ - は空隙の大きさに依存した色階調によって描かれた断面図を見ることにより、空隙の広がりや形状を認識できる。自作の結晶データベースを用いるため、本アプリケーションの開発では、データベースエンジンを搭載した Borland 社の C++ Builder を用いた。このため、上述の計算は有機・無機の結晶約 3500 の結晶について容易に実行できる。

キーワード : Vacant Space, Crystal Structure, PC MS-Windows Application, C++, VRML

1 はじめに

筆者らは、これまで結晶構造データベースの構築およびそれを用いた結晶構造表示アプリケーションを開発してきた [1-3]。ところが、材料設計に携わっている研究者は結晶構造の内部にある空隙の位置を知りたがっている。たとえば、複雑な結晶構造を持つゼオライトを分子ふるいとして利用したい場合、どれくらいのサイズの空洞が存在するのかという問題の解決や陰イオンだけからなる架空の構造から 6 配位や 8 配位のカチオンサイトの空隙を理解してイオン結晶の構造の成り立ちを考える場合、空隙の位置および大きさを知る必要がある。ところが、これまでに開発されてきた各種の結晶構造表示アプリケーションではイオンや原子の存在位置を情報として持っているものの空隙の位置情報を持っていないため、画面に表示された結晶構造からユーザーは直感で空隙のおよその位置を知り得ても、正確な位置や空隙の大きさを認識することはできない。そこで、計算位置を微小変化させながら単位格子内の全空間をスキャンニング (走査) して、空隙の位置およびそのサイトに入り込める原子球やイオン球の半径を出力できるソフトウェアを開発した。本ソフトウェアでは、これまで開発してきた結晶構造データ

ベースを用いて、データアクセスから空隙の認識までを一括処理している。また、空隙の情報を VRML のテキストファイルによって、3次元表示できる。

2 方法

2.1 開発・動作環境

MS-Windows 95 及び MS-Windows 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。プログラミング言語に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、Borland C++ Builder[4-6] を用いた。

2.2 空隙の計算方法

結晶構造を表すために必要な情報は、単位格子の大きさと形を定める格子定数データおよび原子・イオン・分子がどこに存在するかという原子座標データである。本ソフトウェアが利用する結晶データベースには、約 3,500 件のデータが登録されている [7]。これらの情報から千差万別の結晶構造における空隙の位置を解析的に割り出すことは甚だ困難である。そのため、単位格子内の位置座標 (x,y,z) を 3 重ループによって各 3 次元方向に dx,dy,dz ずつ微小変化させて単位格子内の全空間をスキャンニングして空隙の計算を行い、空隙情報 (空隙の位置座標、空隙サイトに入り込める球半径) を得る方法を考案して採用した。

空隙を認識する過程で問題となる空隙の重複を削除する方法として以下の方法を用いた。単位格子内すべての計算位置座標についてスキャンニングしたあと、その計算によって求められた最大の空隙位置に空隙の半径をもつ仮想の原子球を入れることにした。この処理によって、最大の空隙に隣接したサイトにある最大空隙より少し小さい空隙を、次の空隙候補から除くことができる。

2.3 具体的な計算手順

はじめに、空隙情報 (空隙半径 $(.r)$, 座標 $C(.x,.y,.z)$) をデータメンバとする C 言語の構造体配列 $M1,M2,M3$ を用意する。

1. 初期値として構造体配列 ($M2[0].r \sim M2[99].r$) に 0.0 を入れる。
2. 隣接した 26 セルを含む 27 セルの原子座標のうち、計算させる基準の座標を中心とする 1 単位格子分の原子の座標を選択する (Figure 1(a))。
3. $M1.r$ に初期値として十分に大きな値として 1000.0 を入れる。
4. Figure 1(b) のように 1 単位格子中に 8 個原子があるときを仮定すると、中心座標 C から原子球 1 までの距離を計算し原子球の半径を引き、これを座標 C における原子球 1 との空隙半径と名付ける。この空隙半径の計算結果を、 $M2[99].r$ より大きく $M1.r$ より小さい場合 $M1.r$ に空隙半径を保存する。
5. 4 の空隙半径の計算及び保存操作を原子球 1 ~ 8 について行い、空隙半径 ($M1.r$) と、座標

- を、構造体配列 (M 1) (空隙半径 (M1.r), 座標 $C(x(M1.x), y(M1.y), z(M1.z))$) に保存する。
6. 5で構造体配列 (M 1) 上に保存された空隙情報を、構造体配列 (M2) 上に保存する。また、ソートによって、構造体配列 (M2) 上には 100 点の座標情報を空隙半径について降順に並び替え、空隙半径の最小値 (M2[99].r) をもとめる。
 7. 2 ~ 6 の操作を格子内スキヤニングによって繰り返し行う。
 8. 構造体配列 (M 2[0]) 上にある空隙情報が、最大空隙の半径及び空隙位置座標である。
 9. M2 上の空隙データの中で違いに独立したデータのみ (球の一部を共有する場合は大きい方のところ) を、構造体配列 M3 へ保存する。

構造体配列 (M2) に保存する座標数を 100 としたのは、多くの座標を保存することによって、算出された空隙同士がお互いに接触しなければ、別の空隙とみなすことができるため、1 回のスキヤニングで多くの空隙を算出することが可能となるためである。

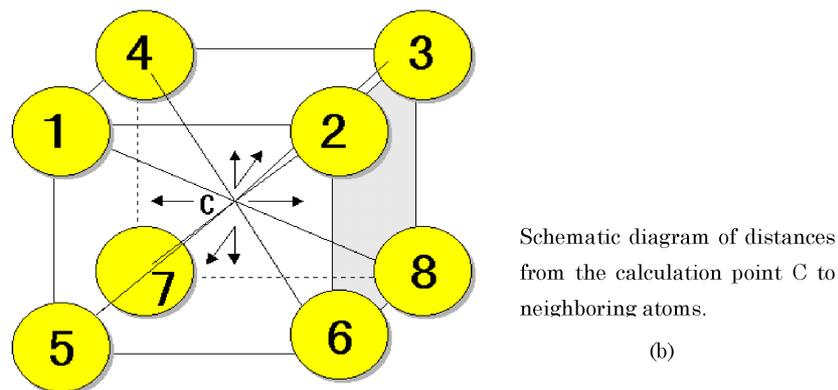
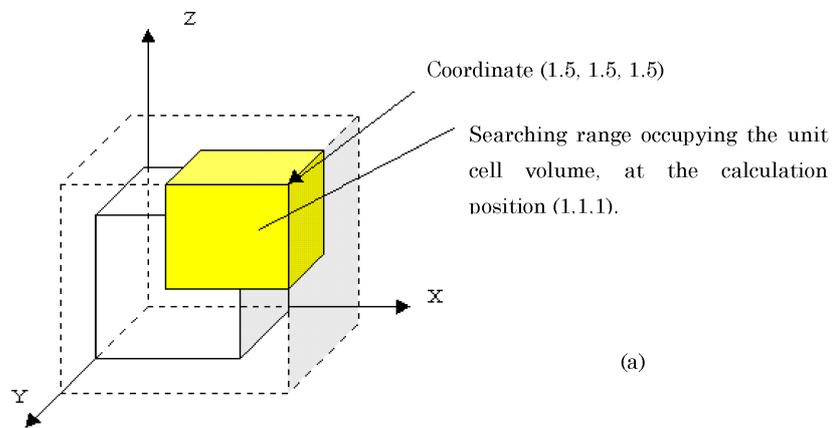


Figure 1. Search method of atomic coordinates on the calculation of vacant spaces in crystal structure.

具体的に、処理の流れを、フローチャートに示す (Figures 2, 3)。

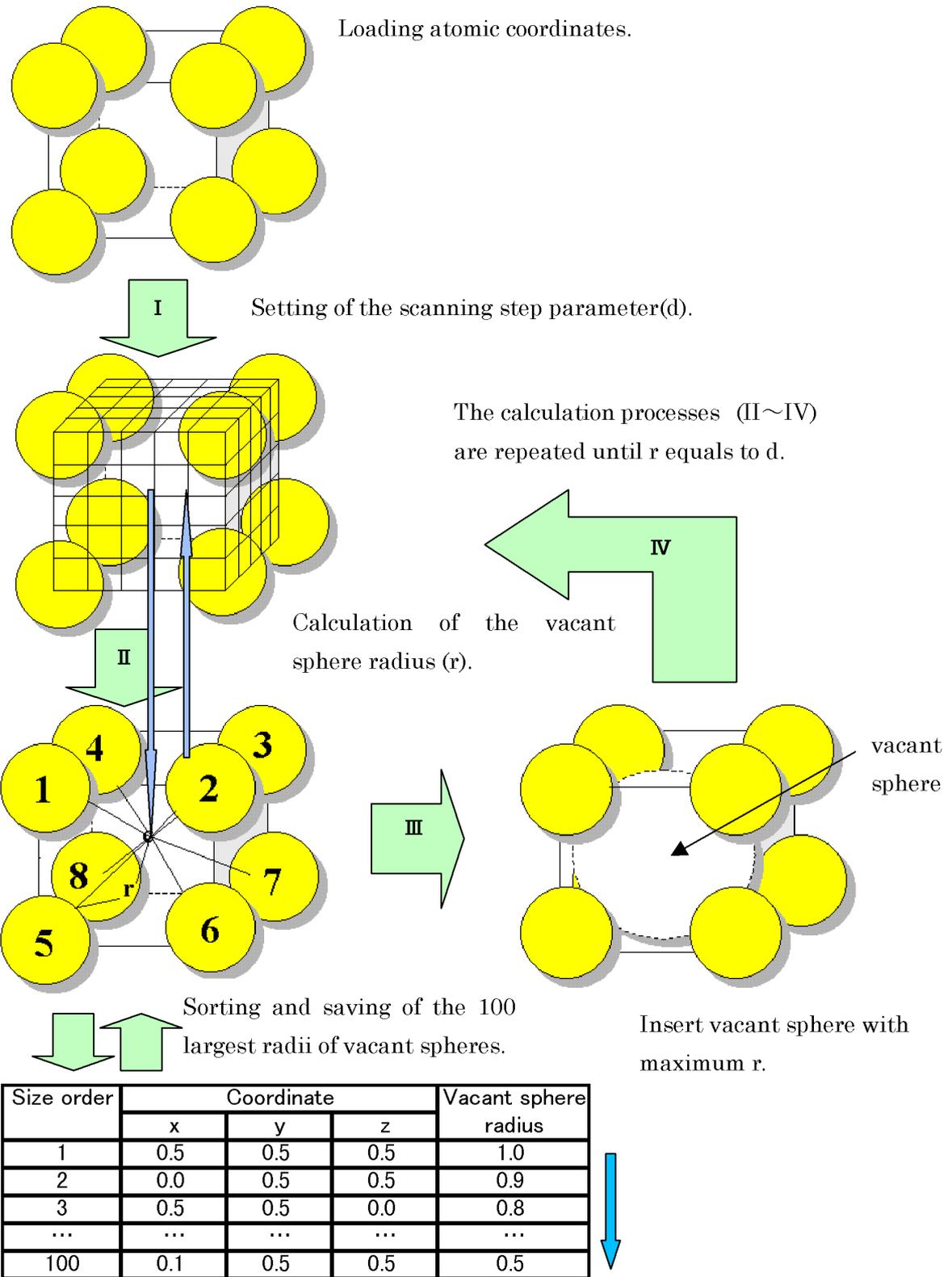


Figure 2. Algorithm scheme for visualization of vacant spaces.

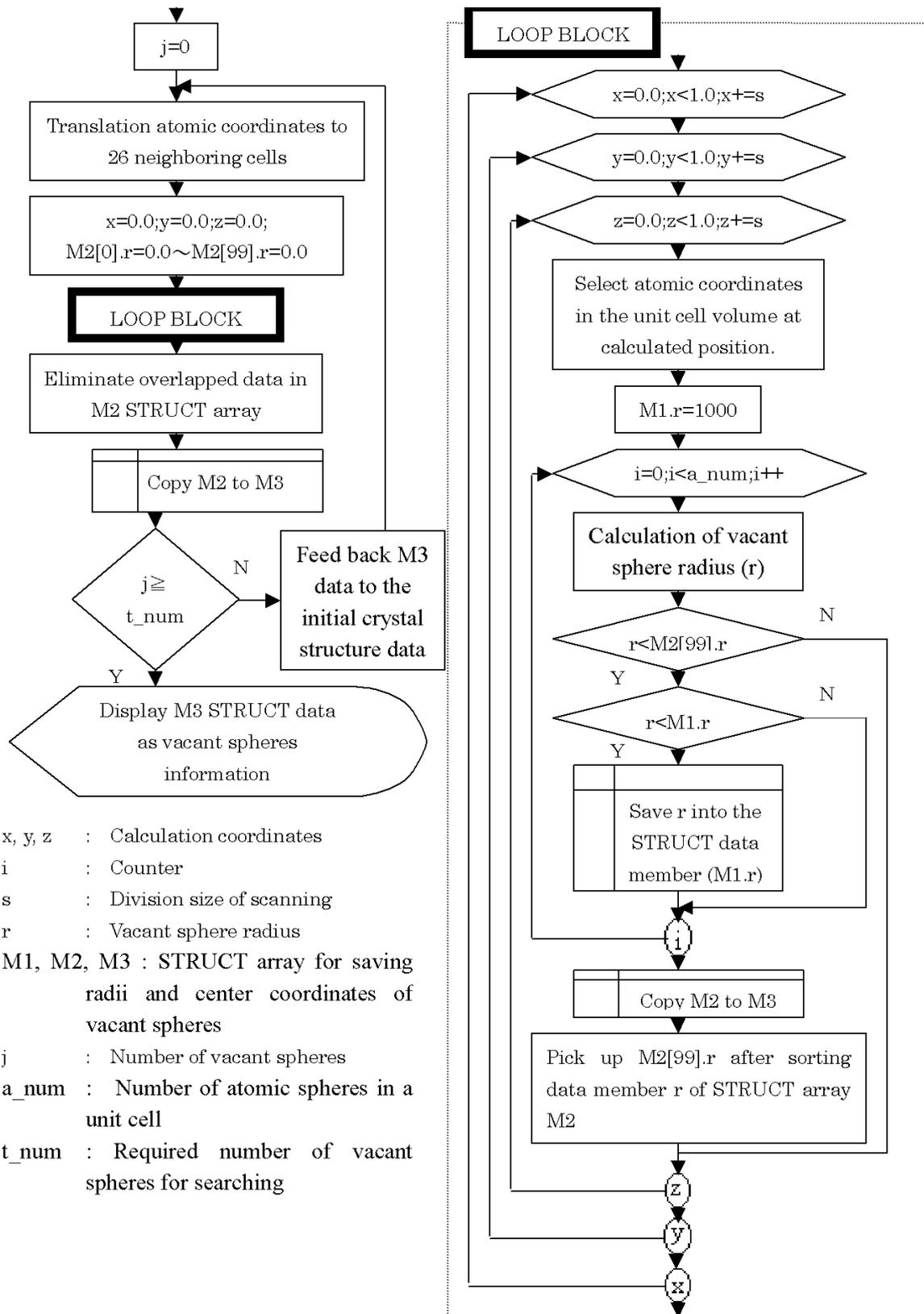


Figure 3. Flow chart for the calculation of vacant spaces in a crystal structure.

3 アプリケーションの主な機能について

3.1 空隙の認識

3.1.1 空隙位置を数値で表示

設定ダイアログボックスで検索条件(スキャン間隔, 個数・空隙半径など)を指定することによりその条件に合う空隙の座標とその半径が表示される (Figure 4)。また、VRML(仮想現実設計言語)[8]によって、空隙情報が3D表示される (Figure 5)。



Figure 4. Dialog window displaying calculation results.

(Crystal: Al_2MgO_4 , scanning step(dx=dy=dz=) 0.001, 100 vacant spheres)

3.1.2 特定座標の空隙半径

設定ダイアログボックス (Figure 6) で、空隙半径を知りたい座標 (x 座標・y 座標・z 座標) を指定することにより、その座標における空隙半径及び近接原子が表示される。

3.1.3 単位格子内の空隙位置

検索したい空隙の最小半径・最大半径を入力すると、条件を満たす空隙の座標・空隙に入れられる球の半径を表示し、また、3D表示 (Figure 7) される。Figure 7では、例としてゼオライト [9] を用いておりその検索条件は、スキャン間隔 0.05 で 1.8 以上を示したものである。この機能によって、ゼオライトには、中央部に 1.8 程度の穴が反対側にまで通じていることが推測される。

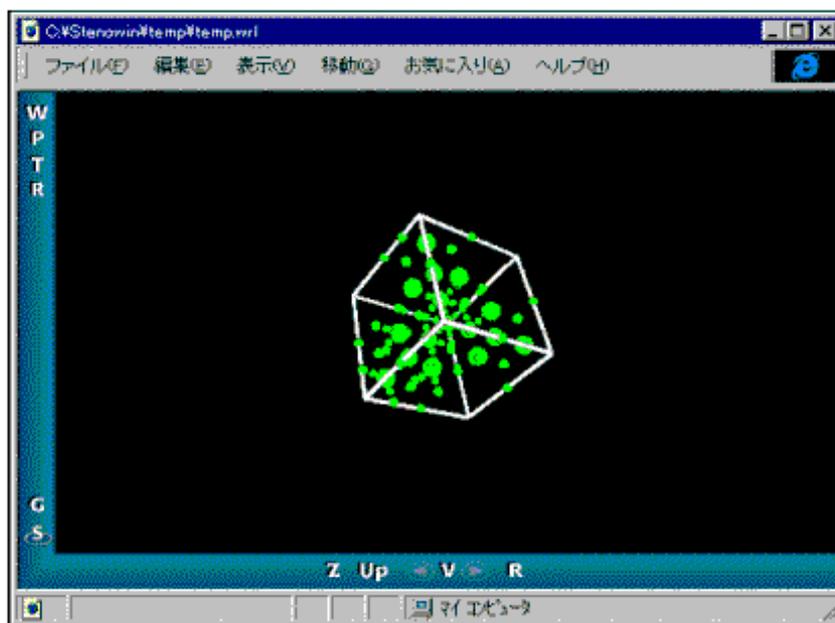


Figure 5. Display of vacant spaces using output file of VRML script.(Crystal: Al_2MgO_4 , scanning step(dx=dy=dz=) 0.001, 100 vacant spheres)



Figure 6. Display of vacant sphere radii and neighboring atoms on the ordered coordinate.

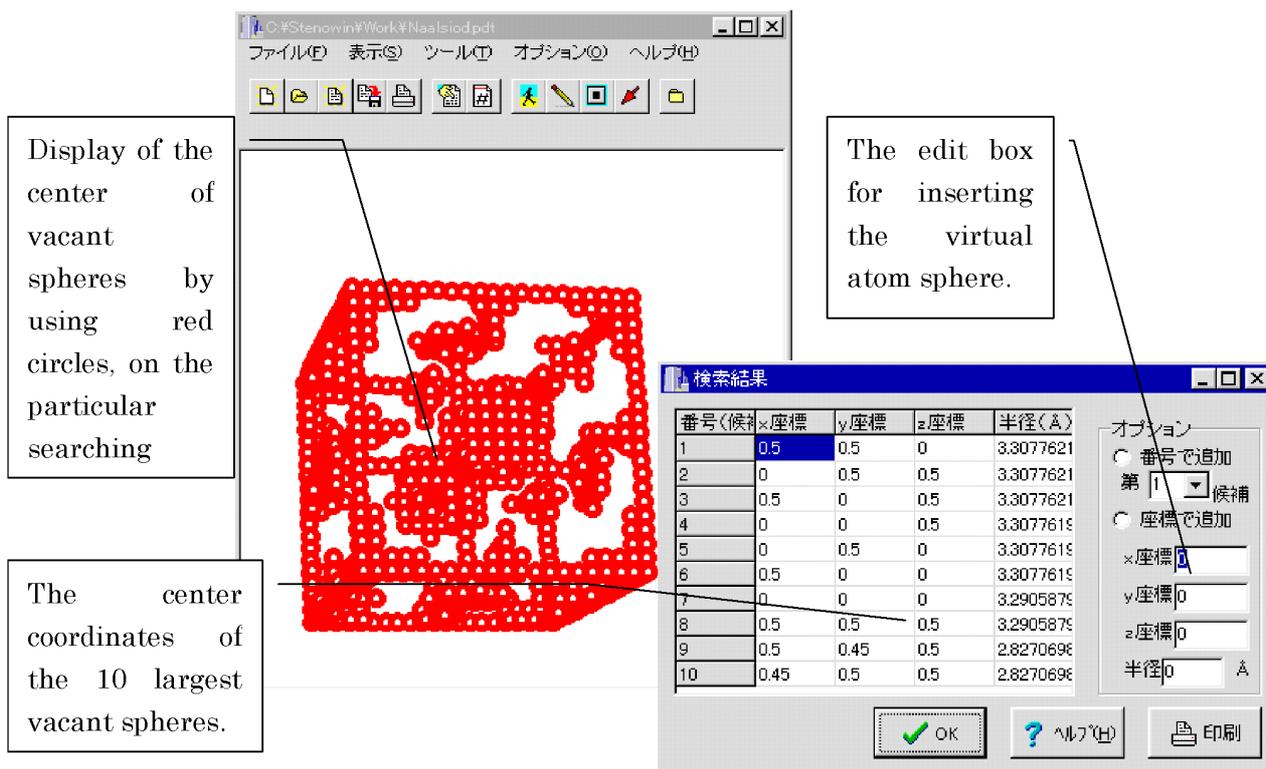


Figure 7. Display of vacant spaces.

3.1.4 特定断面の空隙状態の表示

断面 (xy, yz, zx 各平面) における空隙が、空隙半径によって異なる表示色で、2次元グラフィックス表示される (Figure 8)。

以上述べた各機能の使い分けとして、

- 空隙位置を数値で表示：精密な数値データを短時間で得たいとき
- 特定座標の空隙半径：空間群情報や Wyckoff の記号から知りたい空隙の場所が特定されているとき
- 単位格子内の空隙位置：単位格子内の空隙の様子をリアルタイムで見たいとき
- 特定平面の空隙状態：特定平面の空隙の広がりを見たいとき

が考えられる。

3.2 空隙の認識以外の機能

3.2.1 結晶データベース検索・作成機能

データベースからの検索 (化学式、結晶名などのあいまい検索や、SQL[10](Structured Query Language) 検索)(Figure 9) や、結晶座標のデータベースの作成 (Figure 10) がこのソフトウェアから行える。このことにより、新たに発見された物質のデータを入力することにより手軽に空

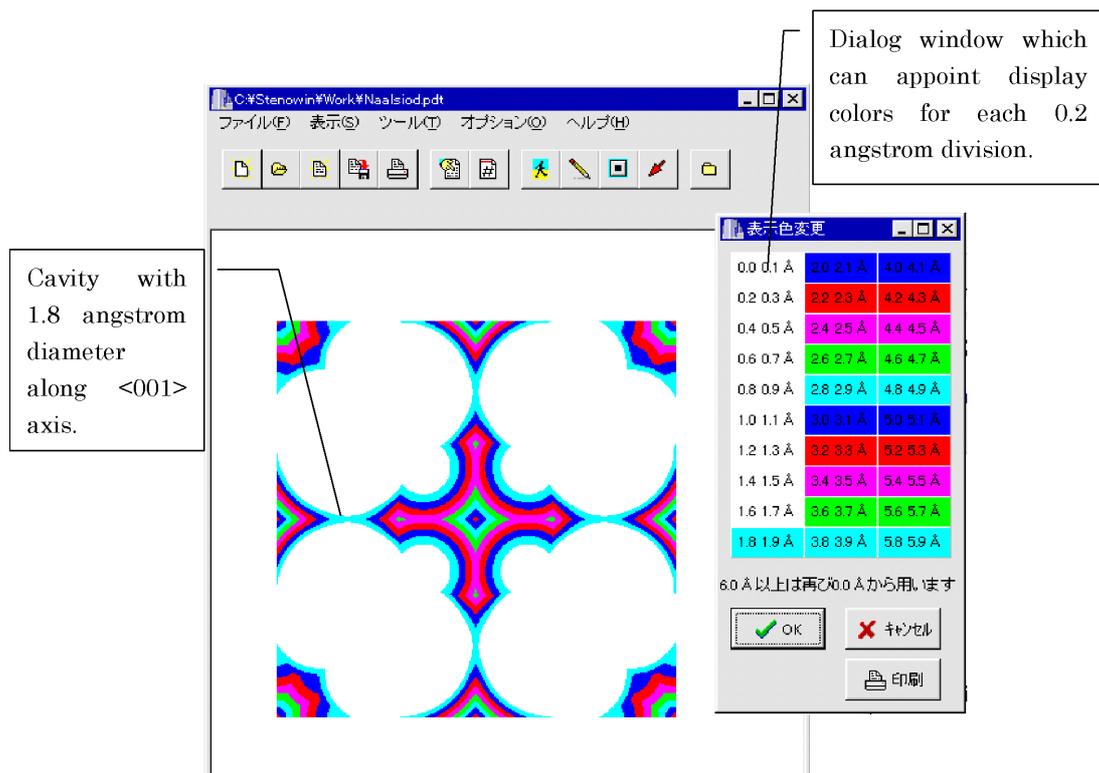


Figure 8. Vacant spaces of zeolite at (001) plane cross-section($z=0.5$).

隙を認識できる。

3.2.2 編集機能

データベースから読み込まれたデータを直接編集して使用できる (Figure 11)。

4 アプリケーションの実行結果の検証

塩化ナトリウムの塩素イオンを抜いて計算させることにより、塩素イオンの位置を特定することは可能であり、Table 1のように正しい答を得た。また、逆にナトリウムイオンを抜いて計算させることにより、ナトリウムイオンの位置を特定することも可能であった。

同様に、スピネル (Al_2MgO_4) のときには、格子から 16 個の空隙を算出させることによって Table 2 の値を算出させた。

スピネル (Al_2MgO_4) の空間群は、Fd3m であり、そのうち Mg が 8a、Al が 16d、O が 32e の Wyckoff の記号で示された各サイトをそれぞれ占めている [11, 12]。Table 2 に示した座標は、Fd3m の 6 配位の場所である 16c ($1/8, 1/8, 1/8; 1/8, 3/8, 3/8; 3/8, 1/8, 3/8; 3/8, 3/8, 1/8$) の F.C. 並進なので Table 2 の値はこの 16c の位置と重なっている。以上により、このソフトウェアによって、16c のサイトを認識していると考えられる。実際にも、スピネルにおいて最大空隙をもつ



Figure 9. Dialog window of the search for crystal data from the data base.

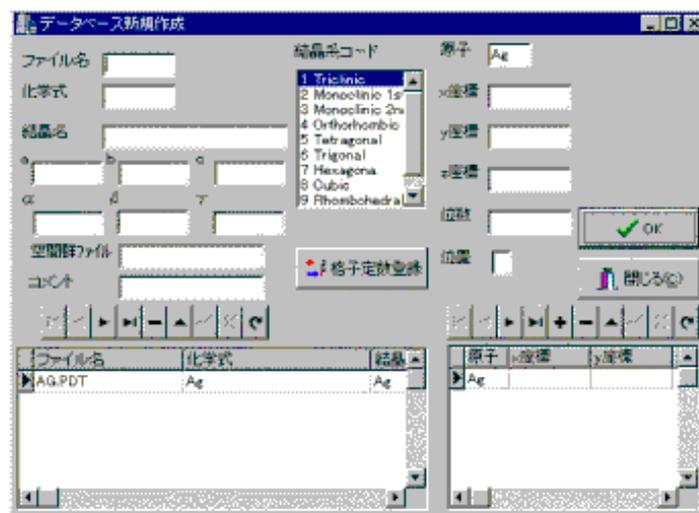


Figure 10. Dialog window which can append new crystal data to the data base.

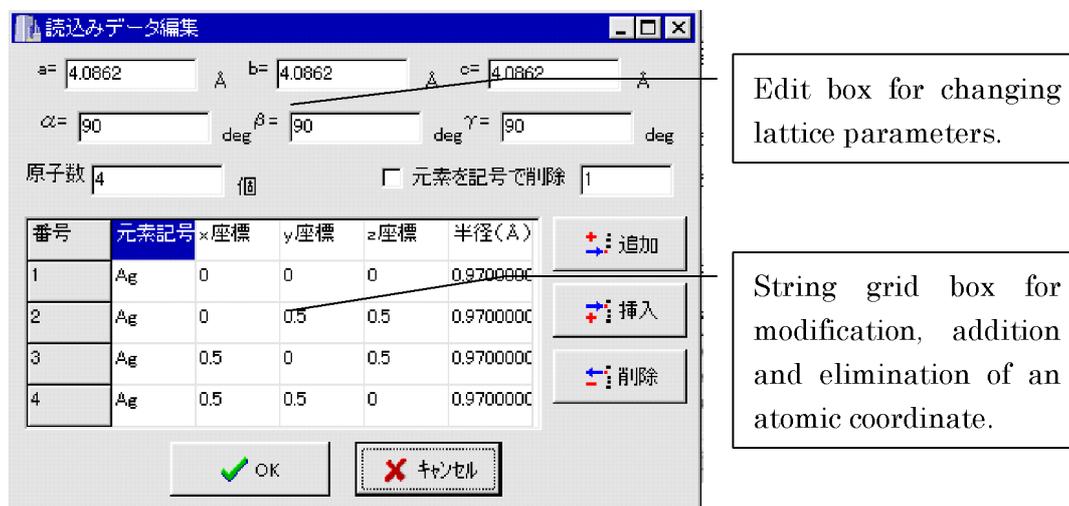


Figure 11. Dialog window for editing crystal data.

Table 1. The calculation results of vacant spaces in sodium chloride crystal structure eliminated only chloride ions or only sodium ions.

Ion	NaCl crystal data				Calculated value			
	Atomic coordinate			Ionic radius (angstrom)	Center coordinate of vacant sphere			Vacant sphere radius (angstrom)
	x	y	z		x	y	z	
Cl	0.5	0.5	0.5	1.81	0.5	0.5	0.5	1.8338950
Cl	0.5	0.0	0.0	1.81	0.5	0.0	0.0	1.8338950
Cl	0.0	0.5	0.0	1.81	0.0	0.5	0.0	1.8338950
Cl	0.0	0.0	0.5	1.81	0.0	0.0	0.5	1.8338950
Na	0.0	0.0	0.0	0.98	0.0	0.0	0.0	1.0038950
Na	0.0	0.5	0.5	0.98	0.0	0.5	0.5	1.0038950
Na	0.5	0.0	0.5	0.98	0.5	0.0	0.5	1.0038950
Na	0.5	0.5	0.0	0.98	0.5	0.5	0.0	1.0038950

Table 2. The calculation results of vacant spaces in a crystal structure of spinel(Al_2MgO_4).

Center coordinate of vacant sphere			Vacant sphere radius (angstrom)	Neighboring atom	Coordination number
x	y	z			
0.125	0.125	0.125	0.62	O	6
0.625	0.625	0.125	0.62	O	6
0.875	0.875	0.125	0.62	O	6
0.125	0.625	0.625	0.62	O	6
0.625	0.125	0.625	0.62	O	6
0.125	0.875	0.875	0.62	O	6
0.875	0.125	0.875	0.62	O	6
0.375	0.375	0.125	0.62	O	6
0.125	0.375	0.375	0.62	O	6
0.375	0.125	0.375	0.62	O	6
0.625	0.875	0.375	0.62	O	6
0.875	0.625	0.375	0.62	O	6
0.375	0.875	0.625	0.62	O	6
0.875	0.375	0.625	0.62	O	6
0.375	0.625	0.875	0.62	O	6
0.625	0.375	0.875	0.62	O	6

場所は 16c の位置であるので、本ソフトウェアは正確に空隙を認識していると推測される。

5 結論及び今後の課題

結晶の空隙位置を、正確な数値で得ることができ、結晶の特定断面を 2 次元グラフィックスで表現することにより空隙の広がりを知ることができた。さらに、VRML の導入により高品位な出力画像が得られるため 3 次元的な空隙を視覚化できた。SQL の検索機能により、結晶データの探索をすばやく行えるようにした。

スキヤニング間隔 0.01 でも 1,000,000 座標について計算を行う必要があり、計算回数は膨大になる。このことが、膨大な計算時間を費やしている(スピネルの場合 0.005 刻みで Pentium 133MHz を用いても 16 座標を求めるのに約 35 分かかる)。そのため、計算結果を早く算出させる工夫が必要である。

参考文献

- [1] 野口文雄, *Turbo Cで眺める結晶の世界*, 共立出版 (1992).
- [2] F. Noguchi, H. Miura and T. Mitamura, *Computer Aided Innovation of New Materials II*, Elsevier Science Publishers B. V. (1993), p1087.
- [3] 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研究討論会講演要旨集, 70 (1997).
- [4] 藤井等, *Borland C++ Builder 入門*, アスキー出版局 (1997).
- [5] 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).
- [6] Borland International, *ボーランド 編訳, ビジュアルコンポーネントライブラリ Vol.1, 2, ボーランド (株)* (1997).
- [7] 野口文雄, 菊池昭利, 三浦 弘, 化学ソフトウェア学会 '95研究討論会講演要旨集, 34 (1995).
- [8] 中山茂, *VRML2 動く 3Dグラフィックス*, 技報堂 (1997).
- [9] Ralph W. G. Wyckoff, *Crystal Structures Vol. 4*, Interscience Publishers (1968).
- [10] 原潔, *SQL テクニック Q&A*, ソフトリサーチ・センター (1997).
- [11] Ralph W. G. Wyckoff, *Crystal Structures Vol. 3*, Interscience Publishers (1965).
- [12] Theo Hahn, D. Reidel, *International Tables for Crystallography Vol. A* (1987).

Development of the PC Application for Visualization of Vacant Spaces in Crystal Structures

Fumio NOGUCHI*, Nobuki HANAOKA, Yasuhisa URANO,
Hidehiko KOBAYASHI and Hiroshi MIURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University
255, Shimo-Okubo, Urawa city, Saitama 338-8570 Japan

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

Many PC applications which can visualize various crystal structures have developed as PC ability has enhanced year by year. But workers engaging in design of materials are eager to know vacant space sites in crystal structures. However, PC applications can not usually display digital coordinates of vacant spaces because information about vacant spaces is not on memory. We developed the MS-Windows95/MS-WindowsNT application which can display locations and sizes of vacant spaces by scanning all space in a unit cell using infinitesimal change of the calculation position. Arrangement of vacant spaces can be displayed by the 3D graphics of high quality because the application can save a VRML text file(Figure 5). The user can recognize the stretch of vacant spaces by the cross section drawn by color tones which depend on the sizes of vacant spaces(Figure 8). In order to use the crystal database of own making, the application was developed by using the Borland C++ builder compiler which includes the database engine. Therefore, the above-mentioned calculations can be easily performed on ca. 3,500 crystals. Furthermore, the user can append new crystal data to the crystal database(Figure 10). In an inspection of calculated results for spinel, outputs of vacant spaces of maximum size coincided with Wyckoff notation 16c sites belonging to the space group Fd3m(Table 2). It was considered that the calculation of vacant spaces was carried out correctly.

Keywords: Vacant Space, Crystal Structure, PC MS-Windows Application, C++, VRML