

# C++による無機結晶構造可視化ソフトウェアの開発

野口文雄

埼玉大学工学部 応用化学科

## 1 はじめに

無機材料の設計・開発には結晶構造の理解が必要となる。書籍の結晶構造図は特定の方向から見たものであるため、ゼオライトなどの複雑な3次元構造の可視化は不可能に近い。結晶構造を理解する最良の方法は結晶構造模型の作製である。しかし、模型の作製には多大な労力を強いられ、汎用性が全くない。そこで、遠近ズーム、回転動画を可能とする3次元コンピュータ画像として結晶構造を出力するソフトウェアの開発が望まれてきた。現在では、結晶構造データベース付属のものをはじめとして、各種の結晶構造可視化ソフトウェアが市販されている。例えば、Atoms や無機結晶データベース ICSD(Inorganic Crystal Database)の付属ソフトがある。しかし、これらソフトウェアのソースコードは公開されておらず、ユーザーはブラックボックスとして利用するしかなく、新たな機能の要求が生じてもプログラムのマイナーチェンジも行えず、出力結果の妥当性を検証することもできない。このような状況を打開するため、筆者は、ソースコードの公開を前提とした汎用性に富む無機結晶構造可視化ソフトウェアの開発に取り組んできた。

これまで、配位多面体による結晶構造簡素化表示、最近開発したケイ酸塩のSiO<sub>4</sub>四面体の骨格構造表示などの多彩な描画方法を取り入れた結晶構造表示機能、結晶の外形シミュレーション機能および結晶多面体の原子配列表示機能を統合したパソコン(PC)の試行版ソフトウェアを完成させた。このソフトウェアは、描画時に VRML のファイルを出力し、VRML ビューア (Cosmo player または Cortona) を起動して画像を表示する方式を取っているため、CAVE システムでも表示が可能となるため、今回は、プログラムの概要および各種出力例を紹介する。

## 2 プログラムの概要

### 2.1 ソフトウェア開発のプログラム言語

一昔前の PC の OS は MS-DOS が主流であったが、現在では Windows が主流となっている。MS-DOS アプリケーションでは、処理の流れをプログラマーが制御するので、プログラミングが楽である反面、ユーザーにとっては使いにくいものであった。Windows アプリケーションでは、あくまでもユーザーが主体となって処理の流れを制御するので、従来の BASIC, FORTRAN, C, PASCAL などのプログラム言語を利用したソフトウェア開発では、ユーザー天国、プログラマー地獄といった状況になる。

C 言語のスーパーセット言語である C++には C 言語の構造体を発展させたクラスがある。クラスは構造体のデータメンバに加えてメンバ関数を保持することにより、オブジェクトの属性 (プロパティ) のみならず挙動 (振る舞い) まで定義できるため、どのようなオブジェクトでも一つの変数として扱える利点がある。メンバ関数は無条件にクラスのデータメンバにアクセス可能であるが、他の関数からのデータメンバへのアクセスを拒否するためコードが安定化し、データメンバの変数にグローバル変数とローカル変数の中間的な性質を付与する「カプセルレーション機能」がクラスにはある。さらに、基本クラスから派

生クラスを作成できる「継承機能」およびオーバーロードコンストラクタによる「多態性」をもあわせもっている。

Windows アプリケーション開発のような複雑なプログラミングでは、フォーム、ボタン、エディットボックス、カラーダイアログボックス等のクラスオブジェクト(コンポーネント)のクラス定義がビジュアルクラスライブラリとして定義されている C++が断然有利なプログラム言語となる。筆者は、Borland 社の C++ Builder Professional Ver.6 をコンパイラとして使用している。C++ Builder の統合開発環境には、多数のコンポーネントが組み込まれており、クラスの継承機能を利用してコンポーネントをカスタマイズして組み合わせるだけで、簡易ワープロ、お絵かきソフトなど驚くほど簡単につくることができる。

遠近ズーム・回転動画をサポートする結晶構造の3次元画像を出力するには、優れたグラフィックスライブラリも必要となる。最も詳細にグラフィックスオブジェクトを制御するライブラリに OpenGL があるが、これを用いたプログラミングはかなり難解になるため、仮想現実設計言語 (VRML: Virtual Reality Modeling Language) を用いた。VRML ファイルは、拡張子を.wrl とするテキスト形式のファイルで、Internet explorer や Netscape Navigator などの Web ブラウザで直接に呼び込むことも、HTML ドキュメントにも埋め込むことも可能である。本ソフトウェアは、プログラムから結晶構造の VRML ファイルを出力する形式を取っているため、ソフトウェアの動作環境としては Windows 2000, Windows NT, Windows XP, Windows 98 に限定されるが、出力 VRML ファイルそのものは、PC に Web ブラウザがあれば、特定の CPU や OS に依存することなく結晶構造の3次元画像を見ることができる。

## 2.2 結晶構造データベース

結晶構造を描画するためには、結晶構造データの存在が不可欠となる。表 1 に世界の結

表 1 世界の結晶構造データベース

| データベース (DB)  | 対象         | 登録件数      | 追加登録状況              |
|--|------------|-----------|---------------------|
| 無機結晶構造DB (ICSD)<br>Inorganic Crystal Structure Database  | 無機結晶       | 59,000 件  | 年約 3,000 件追加        |
| ケンブリッジ結晶構造DB (CSD)<br>Cambridge Structure Database       | 有機結晶       | 233,000 件 | 年2回<br>約 15,000 件追加 |
| 金属結晶構造DB (CRYSTMET)<br>Metals Crystallographic Data File | 合金, 金属間化合物 | 67,000 件  | 年2回更新               |

頒布形態:CD-ROM (検索、表示ソフト付き) JAICI 社団法人 化学情報協会

晶構造データベースを示す。これらのデータベースに登録されている結晶データは、国際結晶学連合 (International Union of Crystallography) が定めたテキストファイル CIF (Crystallographic Information File) として保存されている。CIF には結晶構造解析の全データ (格子定数、晶系、原子座標パラメータ、空間群同価点座標、密度、組成、測定に用いた X 線の波長等) が記載されている。表 1 の各結晶データベースは、Acta Cryst., J. Am. Chem. Soc., Inorg Chem., Angew. Chem. 等の各論文誌が CIF の送付を義務づけているので、毎年登録件数が自動的に増えて行く仕組みになっている。従って、汎用性のある結晶構造可視化ソフトウェアの開発では、CIF を利用するものを目指さなければならない。

### 2.3 クラス設計と主なアルゴリズム

結晶構造を描画するには、単位格子の大きさとその形を定める格子定数、原子またはイオンの半径およびそれらの位置情報（原子座標）が必要となる。CIF の情報には、原子座標パラメータと空間群同価点座標はあるものの、直接使用できる形式の全原子座標データを保持しておらず、原子半径、イオン半径の情報も存在しない。そのため、CIF のファイル名をコンストラクタの引数にした CIF 読み取りの基本クラス(TCifReader)を実装する必要がある。空間群同価点座標式の文字列解析により全原子座標を展開する機能、文献値[1]のイオン半径を収録した自作 DB にアクセスして半径データを取得できる機能等を持つ TCifReader の派生クラス(TCrystal)を実装した。TCrystal のメンバ関数には、空間格子の基本並進ベクトルを基底とする原子座標を直交座標系の座標に変換する関数、多数の単位格子を連結した複数のセル描画に必要な原子座標増殖の関数、結晶多面体描画に必要な逆格子ベクトルを出力する関数等がある。これらの自作基本クラスを C++ Builder Ver.6 のカスタムコンポーネントとしてコンパイラに登録した。これら基本クラスからの派生クラスとして実装された主なものを表 2 に示す。

表 2 主要な派生クラス一覧

| クラス名                           | 機能                                       |
|--------------------------------|--|
| TUnitCrystal                   | 各種描画モードの単位格子結晶構造データ出力                    |
| TCoordinationPolyhedronCrystal | ユーザー指定配位中心原子の配位多面体データ出力                  |
| TPolyhedronCalc                | 凸多面体描画用グラフィックスデータ出力汎用クラス                 |
| TZeolite                       | ゼオライトの頂点共有 SiO <sub>4</sub> 四面体フレームデータ出力 |
| TFindSiO4Ring                  | ゼオライトの SiO <sub>4</sub> 員環認識、員環データ出力     |
| TMultiCellsCrystal             | 各種描画モードに対応する多セルデータ出力                     |
| TDrawCrystal                   | 各種の描画実行用 VRML ファイル出力                     |
| TCrystalShape                  | 単結晶多面体、結晶面原子配列描画データ出力                    |

結晶構造を原子球で表現する方法では、単位格子内の原子数が多くなると結晶構造可視化とはほど遠いものとなる。そのためケイ酸塩に代表される複雑な無機結晶の可視化には、配位多面体描画により表示原子球の数を少なくして結晶構造を描画する必要がある。無機結晶の配位多面体には四面体や八面体以外に様々な形態のものがある。VRML で多面体を描画するには、表面多角形の法線ベクトルおよび頂点座標が法線ベクトルに向かって反時計方向にソートされた座標配列が要求される。表 2 の TPolyhedronCalc クラスは、凸多面体の頂点数と頂点座標をコンストラクタの引数にしてクラスオブジェクトを作成すると、VRML が要求する描画データが得られる設計となっている。このクラスオブジェクトにはどのような凸多面体でも描画できるグラフィックスデータを提供できる汎用性がある。

ゼオライトの構造可視化では、配位多面体による簡素化表示機能をもってしても、配位多面体が邪魔になり、構造を可視化することが困難となる。表 2 の TZeolite クラスは、SiO<sub>4</sub>四面体情報から、四面体の頂点にある O 原子を共有する Si 原子同士を結ぶボンド情報を提供し、ゼオライトの SiO<sub>4</sub>四面体の連鎖からなる骨格構造 (SiO<sub>4</sub> フレーム) を描画するためのグラフィックス情報を提供するために、最近になって実装されたものである。SiO<sub>4</sub> フレーム描画により、ゼオライトの細孔を認識することが可能になったものの、フレーム構造の詳細を一目で理解するには、ゼオライトの構造を分類するために用いられる単 4 員環、単 6 員環、二重 6 員環などのゼオライトの 2 次構造単位を異なる描画色で表現する必要が

生じた。そこで、ユーザーが指定した員環数の員環を探索する機能を持つ表 2 の TFindSiO4Ring クラスを実装した。人間が SiO<sub>4</sub> フレームを見れば簡単に所定の員環を抽出できるが、コンピュータにとっては、一見して簡単そうに思えるこの種の認識はもっとも苦手なものの一つであり、このプログラミングが最も難航した。TZeolite クラスのボンド情報構造体の再利用にこだわったため、プログラムが複雑化することに気付き、O 原子を共有する Si 原子の接続情報をデータメンバとする構造体を定義し、再帰構文を活用することで、この問題を解決させた。

### 3 ソフトウェアの各種機能と結晶構造の可視化例

#### 3.1 メニュー体系

本ソフトウェアは、結晶構造表示機能と結晶の外形・結晶面原子配列表示機能を統合させた仕様となっている。結晶構造表示機能に関するメニュー体系を図 1 に示す。

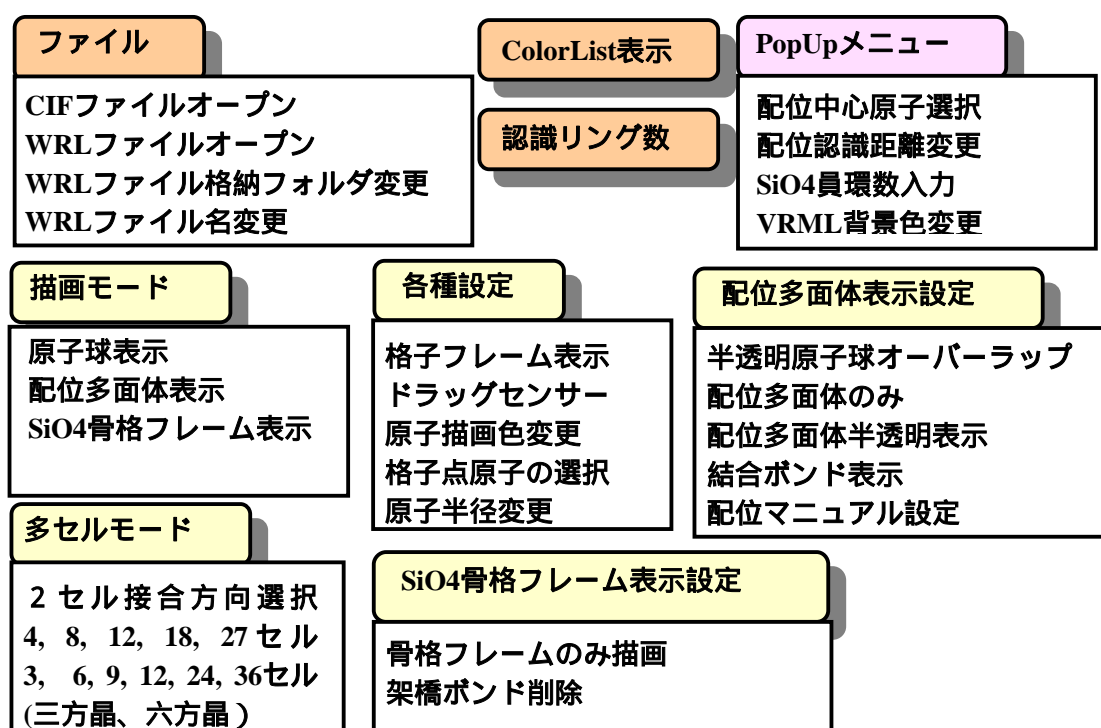


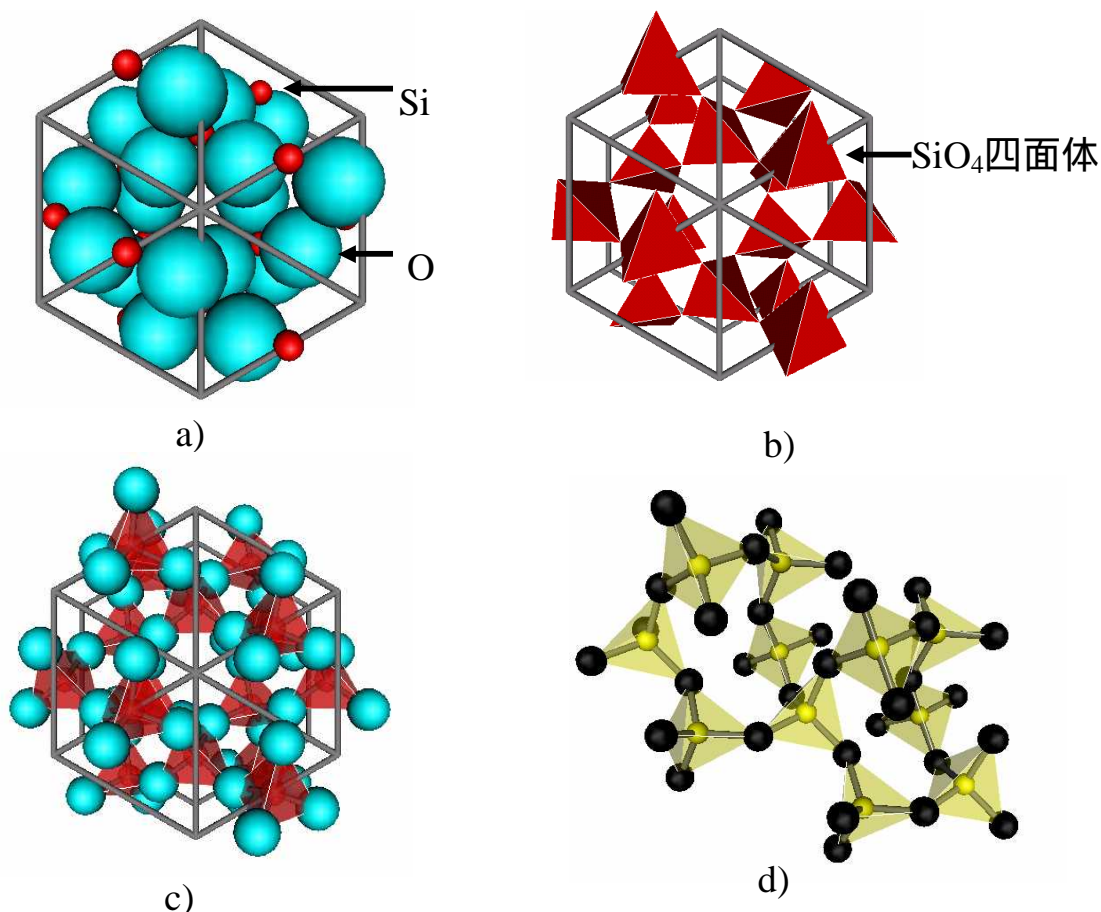
図 1 結晶構造可視化ソフトウェアのメニュー体系

ファイルメニューは、CIF ファイルオープン、WRL ファイルオープン等のサブメニューからなり、CIF 読み込みのみならず、一度作成した結晶構造の画像ファイルを再度呼び出して、Web ブラウザ上で再計算することなく結晶構造を眺める機能を持たせた。描画モードには原子球表示、配位多面体表示、SiO<sub>4</sub> 骨格フレーム表示があり、これら各描画モードにそれぞれ対応した多セル描画モードがある。多セル描画モードは、多数の単位格子を連結した構造図を出力するもので、単位格子のみの描画では分からない格子接合面の構造を把握するには欠かせない機能である。ColorList 表示メニューは画面に常駐して、画像の原子球描画色の説明フォームを表示するものである。このほか、多彩な描画方法を設定するための各種メニューがあり、画面を右クリックすると PopUp メニューが現れ、簡単に配位中

心原子の変更等をいつでも実現できる仕様となっている。これらメニューはページコントロールタブとして組み込まれており、結晶の外形・結晶面原子配列表示機能に関する同様なメニューも搭載されている。

### 3.2 配位多面体による結晶構造簡素化表示

代表的な結晶といえば水晶(rock crystal)が思い浮かぶ、水晶は無色な石英(quartz)を指す鉱物名である。石英の結晶構造を各種モードで描画させた出力図を図2に示す。石英は六



- a) 原子球描画モード、3セル描画
- b) SiO<sub>4</sub>四面体による配位多面体簡素化表示
- c) 結合ボン表示モード
- d) 結合ボン表示画像を回転編集描画した図

図2 各種描画方法による石英 (SiO<sub>2</sub>) の結晶構造図

方晶の結晶である。図2-a)は、原子球描画モードでc軸から見た3セルの構造図であるが、この描画図からは、中心原子のSiと四面体の各頂点にある酸素とが共有結合で結合したSiO<sub>4</sub>四面体の存在を視覚化することは困難である。図2-b)のように配位多面体による結晶構造簡素化表示とすると、石英のSiO<sub>4</sub>四面体は頂点共有して3次的に連なっていることが読み取れる。この図をコンピュータ画面で回転させて観察すると、SiO<sub>4</sub>四面体はc軸方向に3<sub>1</sub>らせん(右手らせん)対称を満たして巻き上がっていることも理解できた。半透明色の配位多面体に原子球をオーバーラップさせてSi-O結合ボンも描画した図2-c)を適当に回転させ、描画色・原子半径を変更し、ドラッグセンサー機能を働かせて描画オブジェ

クトを削除して編集描画したものが図 2-d)である。この図から石英は  $\text{SiO}_4$  四面体が 3 次元網目状に連なっていることが可視化できた。ゼオライトなどのケイ酸塩化合物は、石英と同様に  $\text{SiO}_4$  四面体が各種の形式で連鎖した骨格構造を示す。

複合酸化物の結晶構造可視化の一例として、バリウムフェライトの結晶構造を Fe および Ba を配位中心とする配位多面体による結晶構造図を図 3 に示す。Fe を配位中心とする配

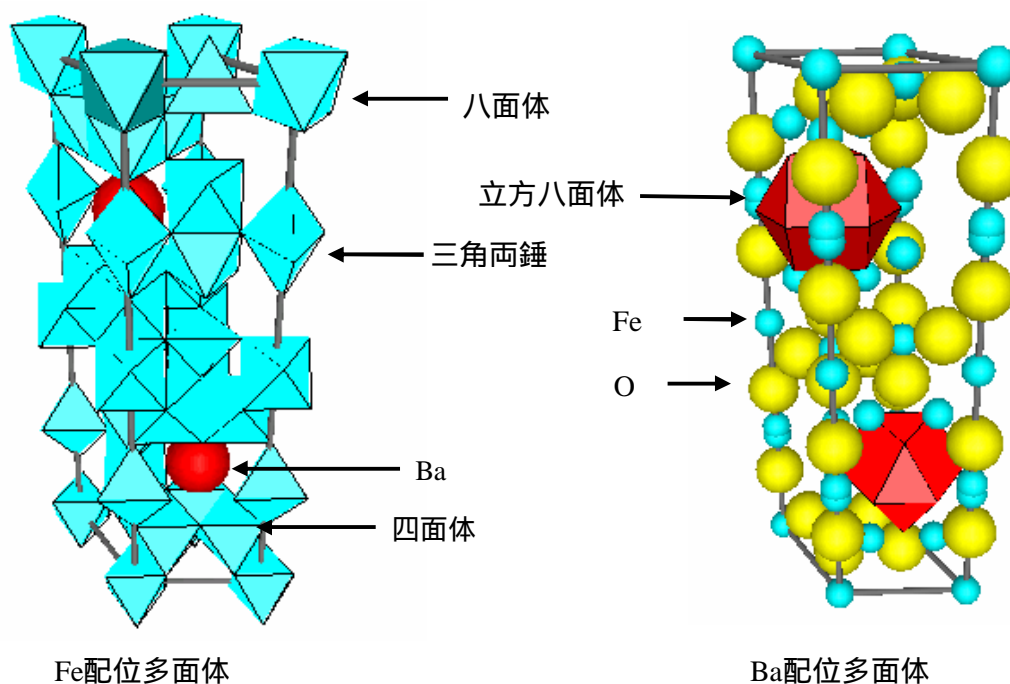


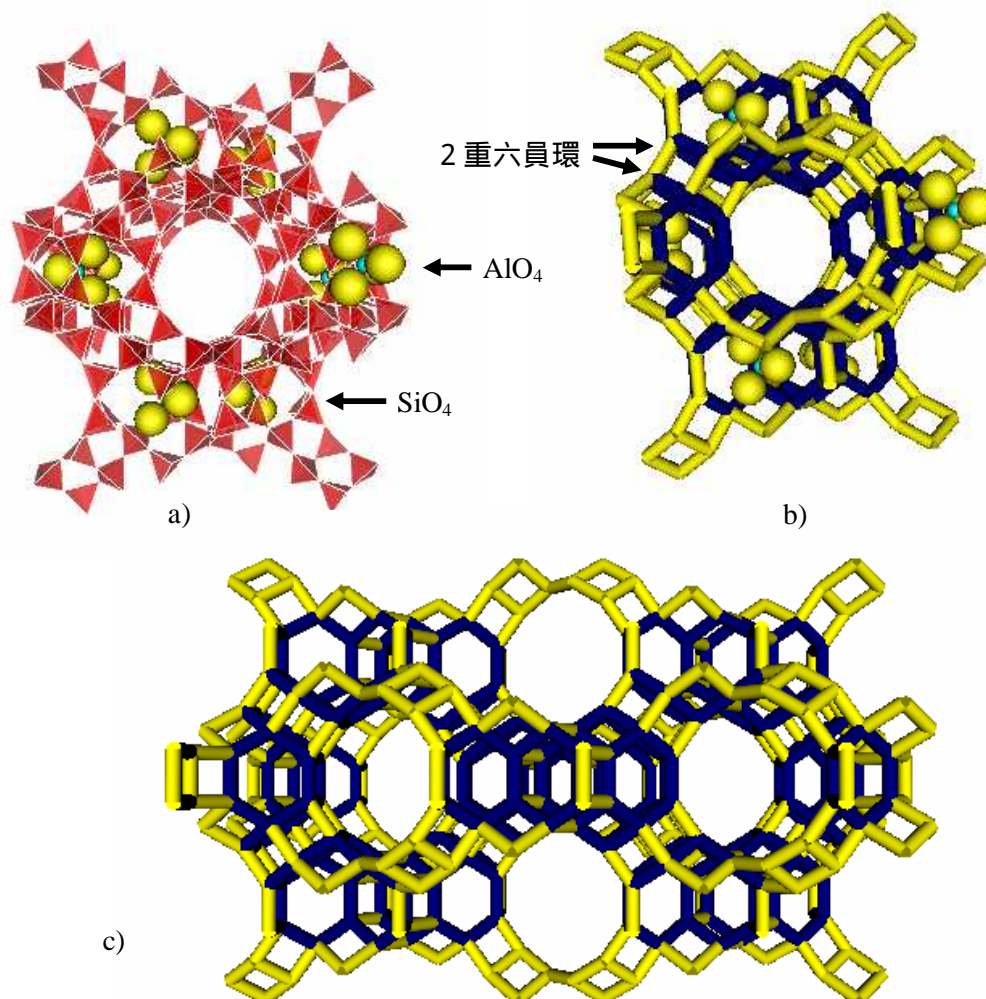
図 3 バリウムフェライト( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )の配位構造

位多面体には O と 4 配位、5 配位、6 配位の四面体、三角両錐、八面体がそれぞれ存在することが読み取れた。Ba を配位中心とする配位多面体は O と 12 配位の立方八面体であることが分かった。

### 3.3 ゼオライトの結晶構造可視化

ゼオライトは天然鉱物として 40 種以上、合成ゼオライトとして 150 種以上知られている。ゼオライトには結晶水を包蔵している細孔があり、結晶水を失うと吸着作用を示し、細孔そのものが分子ふるいとして利用でき、石油の接触分解触媒、排水処理、肥料等の多方面の用途を持っている。鉱物の Faujasite と類似な構造を示す合成 Zeolite-Y は、立方晶 (空間群  $\text{Fd-}3\text{m}$ ) の結晶で化学単位数は 192 と大きく、単位格子内の原子数は 546 個に達する。このような結晶の構造を原子球描画モードで描画しても、細孔の存在がぼんやりと視覚化されるに過ぎない。図 4 に Zeolite-Y の構造可視化の例を示す。図 4-a) は  $\text{SiO}_4$  配位多面体を描画して単位格子の構造を  $\langle 110 \rangle$  方向から見た図である。この方向に沿って細孔があり、Al を配位中心とする  $\text{AlO}_4$  四面体が孤立して存在していることが分かる。図 4-b) は、 $\text{SiO}_4$  四面体骨格フレーム描画モードで同様な方向から見た図である。 $\text{SiO}_4$  員環探索機能を利用して、六員環を探索させたところ、ゼオライトの構造を分類する基礎となる 2 次構造として、二重六員環の存在が明瞭に読み取れた。図 4-c) は 2 セルを連結させて表示した図であるが、この図より細孔は  $\langle 100 \rangle$  方向に交互に並んで分布していることが分かった。

なお、紙面では紹介できないが、コンピュータの画像からは多セル描画モードで様々に回転して調べたところ、孤立した  $\text{AlO}_4$  四面体は、 $\langle 100 \rangle$  型方向に垂直な  $\text{SiO}_4$  四員環と  $\langle 111 \rangle$  型方向に垂直な  $\text{SiO}_4$  六員環で囲まれたケージの中央に存在することを可視化した。

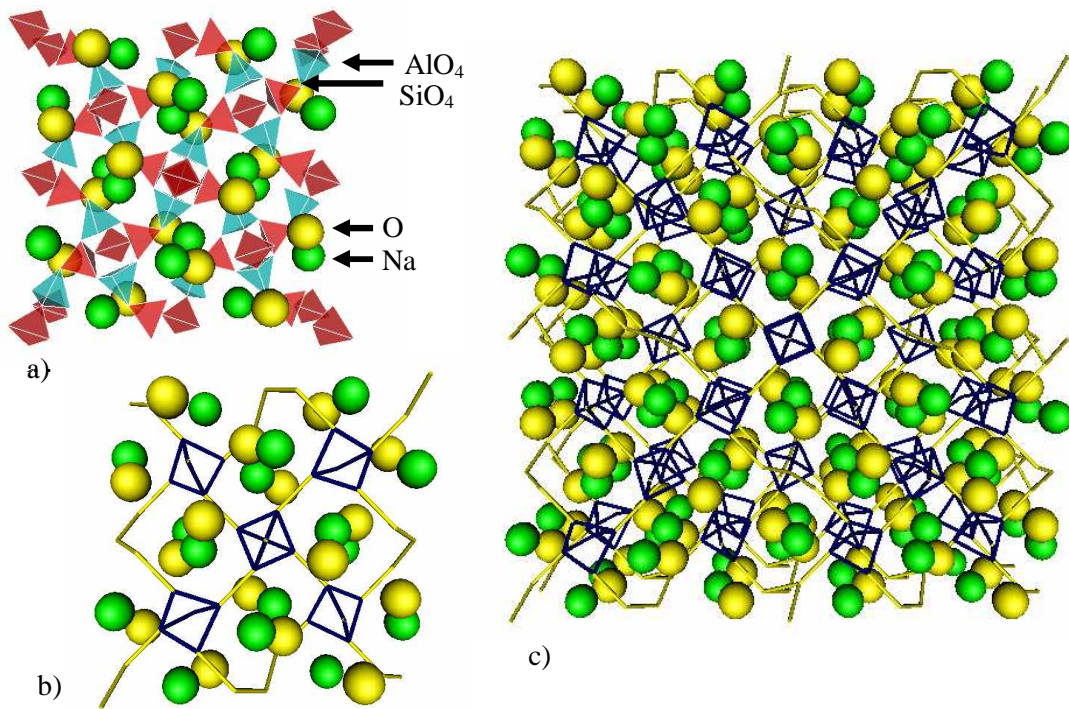


- a)  $\text{SiO}_4$  四面体による配位多面体簡素化表示 透視方位  $\langle 110 \rangle$
- b)  $\text{SiO}_4$  四面体骨格フレーム表示、 $\text{SiO}_4$  六員環認識描画モード
- c)  $\text{SiO}_4$  四面体骨格フレーム表示、 $\text{SiO}_4$  六員環認識描画モード、2セル連結

図4 合成 Zeolite-Y ( $\text{Si}_{.7276} \text{Al}_{.2724} \text{O}_2 (\text{Al}(\text{OH})_4)_{.0068}$ ) の結晶構造

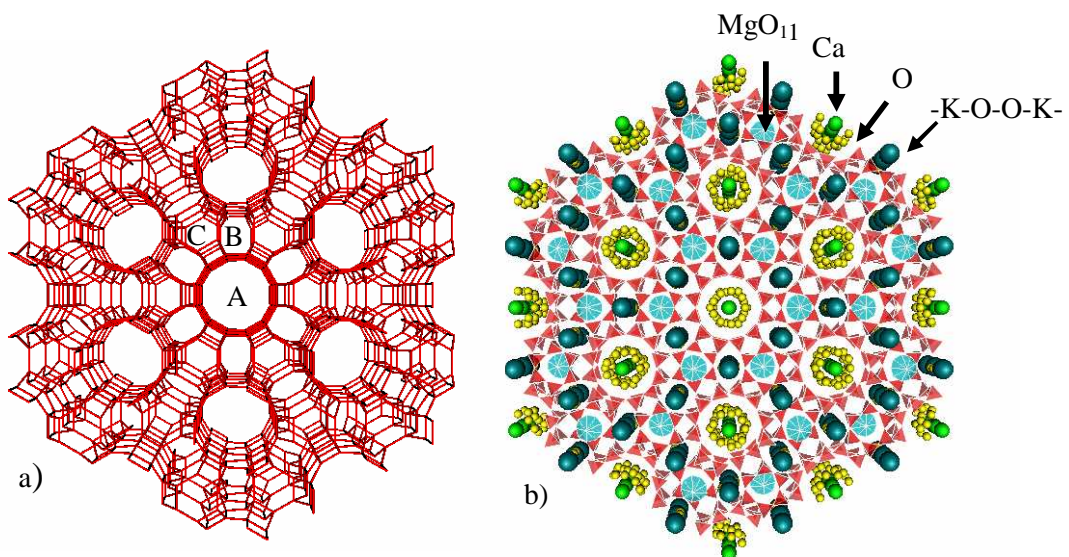
ソーダ沸石(Natrolite)は、2次構造単位を複合4 - 1とするゼオライトであり、斜方晶(空間群  $Fdd2$ )の結晶である。図5にソーダ沸石の構造可視化の例を示す。図5-a)は  $\text{SiO}_4$  四面体と  $\text{AlO}_4$  四面体で描画して、 $\langle 001 \rangle$  方向から見た図である。 $\text{AlO}_4$  四面体同士は、決して隣接せず、 $\text{AlO}_4$  四面体と  $\text{SiO}_4$  四面体が交互に隣接して骨格フレームを形成していることが分かった。図5-b)は単位格子、図5-c)は8セルとそれぞれ設定し、四員環探索モードで描画させた図である。これらの図より、2次構造単位を複合4 - 1の構造が明瞭に読みとれ、これを連結点とした細孔があり、細孔内には  $\text{Na}^+$  および  $\text{OH}^-$  が存在していること

を視覚化できた。



- a)  $\text{SiO}_4$ 、 $\text{AlO}_4$ 四面体による配位多面体簡素化表示 透視方位  $\langle 001 \rangle$
- b)  $\text{SiO}_4$ 、 $\text{AlO}_4$ 四面体骨格フレーム表示、 $\text{SiO}_4$ 四員環認識描画モード
- c)  $\text{SiO}_4$ 、 $\text{AlO}_4$ 四面体骨格フレーム表示、8セル描画

図5 Natrolite ソーダ沸石 ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ ) の結晶構造



- a)  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ 四面体骨格フレーム表示、36セル描画、透視方位  $\langle 001 \rangle$
- b)  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ 四面体による配位多面体簡素化表示、12セル描画

図6 Mazzite ( $\text{Na}_{0.30}\text{K}_{2.52}\text{Ca}_{1.06}\text{Mg}_{2.00}(\text{Al}_{9.72}\text{Si}_{26.28}\text{O}_{71.61})(\text{H}_2\text{O})_{31.87}$ ) の結晶構造



2次構造単位を単6員環とする Mazzite は、六方晶（空間群  $6_3/mmc$ ）の結晶であり、その構造可視化の例を図6に示す。この結晶の  $c$  軸方向には、 $\text{SiO}_4$ 12員環の細孔（図6-a）のAサイト）、 $\text{SiO}_4$ 六員環の細孔（図6-a）のBサイト）および $\text{SiO}_4$ 八員環の細孔（図6-a）のCサイト）の3種類の細孔が分布していることが分かった。図6-b)に示すように、 $\langle 001 \rangle$ 方向に沿った $\text{Ca}^{2+}$ イオン列を包む $\text{O}^{2-}$ イオン群がサイトAの細孔にあることが読み取れる。コンピュータの画像回転により調べたところ、サイトBの細孔には、 $-\text{K}-\text{O}-\text{O}-\text{K}-$ の連鎖が存在することが分かった。また、遠近ズームのマウス操作で調べたところ、サイトCには、 $\text{Mg}$ を配位中心とする $\text{MgO}_{11}$ 九角両錘の配位多面体が孤立して $\langle 001 \rangle$ 方向に点在していることを可視化できた。

### 3.4 黄鉄鉱の晶癖シミュレーション

自然界で観察される鉱物の結晶は、成長条件によって様々な外形を示す。本ソフトウェアは、単結晶多面体の表面多角形を構成する結晶面指数(hkl)および多面体の体中心（ウルフ点）から表面の結晶面に至る結晶面の層数を記載したテキストファイルを読み込むことにより、任意の単結晶多面体の3次元画像を出力する機能を有する。図7は黄鉄鉱の晶相（結晶表面の結晶面）を(100),(111),(210)とし、各結晶面の層数を種々変化させて作成した、晶癖変化の一例に対応した出力図である。本ソフトウェアには組み込まれていないが、双晶に見られる凹多面体を出力するプログラムも開発されている。

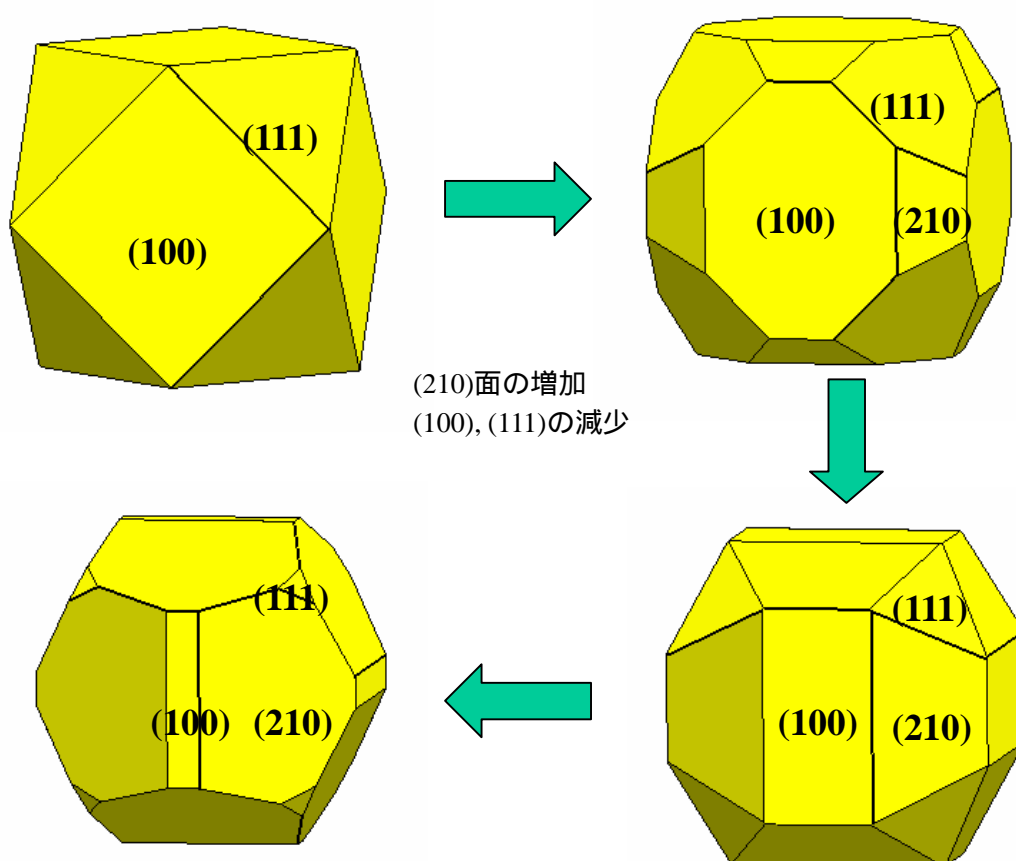


図7 黄鉄鉱(Pyrite  $\text{FeS}_2$ )の晶癖変化

### 3.5 結晶多面体の原子配列可視化

本ソフトウェアは、ユーザーが指定した任意な結晶面の原子配列を描画する機能を備えている。この機能を利用すると、触媒表面の吸着サイトの把握にも本ソフトウェアは役立つと思われる。また、単結晶の結晶多面体の表面および内部の原子配列を可視化する機能もある。図8は食塩の(100)および(111)面からなる立方八面体(クーボオクタヘドロン)の原子配列を描画したものである。マウス操作により、ユーザーが指定した結晶面を層あるいは1原子ごとに除去できる機能も備えている。

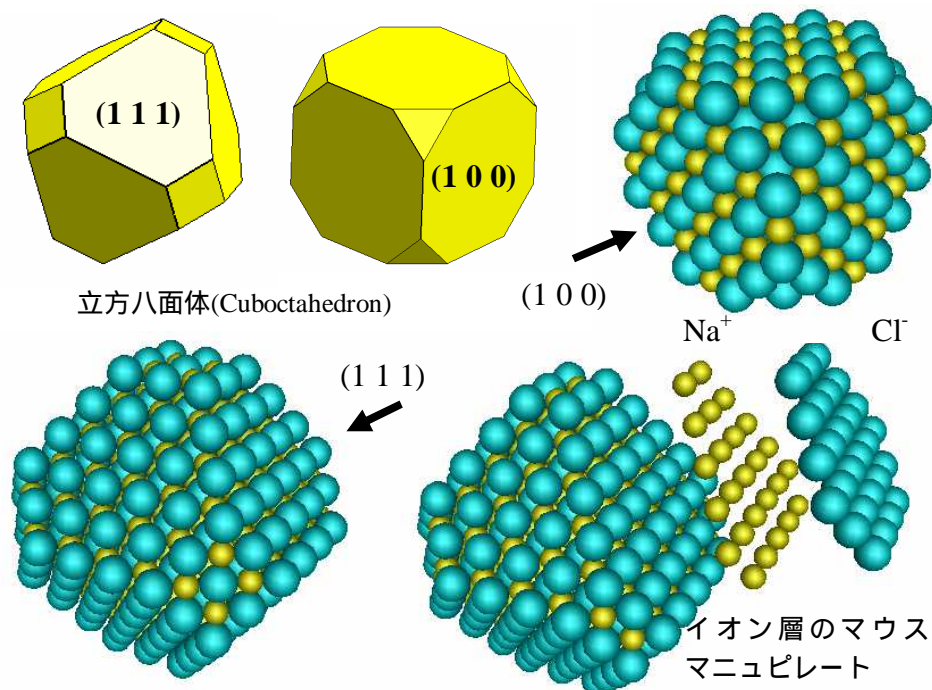


図8 食塩結晶のイオン配列の可視化

#### 4 おわりに

本ソフトウェアは、試行版の段階ではあるが、「InstallShield Express for C++Builder」で作成したインストーラ setup.exe があり、ユーザーは本ソフトウェアの組み込み削除を安全に行える。AVS, CAVE による表示については、経験の日が浅く、Zeolite-Y の SiO<sub>4</sub> フレーム表示を試みただけではあるが、AlO<sub>4</sub> 四面体が 8 個の SiO<sub>4</sub> 6 員環と 6 個の SiO<sub>4</sub> 4 員環からなるケージの中に存在することを、PC の表示より容易に確認できた。今回は、ICSD から出力される CIF のデータのみを扱った例を紹介したが、有機結晶データベース CSD および合金・金属間化合物データベース CRYSTMET のデータも CIF のデータ構造が同一であるため、同様な出力画像が得られる筈であることを付記する。現在は、本ソースコードの Java への移植に取り組んでいる。

**謝辞** 再帰構文を用いて、ゼオライトの SiO<sub>4</sub> 員環を認識する TFindSiO4Ring クラスを実装してくれた院生の藤井秀彦君に謝意を表します。なお、AVS/Express6 の使い方でお世話になった株式会社ケイ・ジー・ティーの衛藤奈緒美氏、本学の CAVE システムでの表示・CAVE 研究会での発表の場を提供いただいた埼玉大学総合情報処理センターの細井睦子氏に謝意を表します

文献 1) R.D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Crystallographica, **25**, 925-946 (1969)