

# DIAMOND

Crystal and Molecular Structure Visualization

結晶/分子構造の視覚化ソフトウェア

Diamond

20080312

## 目次

はじめに .....	3
チュートリアルA：簡単な例題 .....	4
データのインポート .....	4
構造図の作成 .....	10
構造図の編集 .....	16
DIAMONDの設計思想 .....	22
目的 .....	22
画像の作成手順 .....	22
結合とフィルタ .....	23
結晶構造を探索的に調査する .....	24
結晶構造の画像 .....	24
チュートリアルB：具体的な例題 .....	25
分子構造 .....	25
構造を調べる .....	30
ゼオライト構造の描画 .....	41
POV-Rayによる高品質な画像の作成 .....	53
ビデオの作成 .....	61

Intel, Pentium および Pentium II はインテル社(米国カリフォルニア州サンタクララ)の登録商標です。

AMD および Athlon は AMD 社(米国カリフォルニア州サニーベール)の登録商標です。

Windows, WindowsNT そして PowerPoint は Microsoft 社(米国ワシントン州レッドモンド)の登録商標です。

“POV-Ray™”, “Persistence of Vision”, “POV-Team”, “POV-Help” は POV-Team(オーストラリア、ウイリアムズタウン)の商標です。

POV-Ray は DIAMOND CD-ROM に付属のソフトウェアです。DIAMOND のユーザは無償で利用できます。POV-Ray の公式版は無償で <http://www.povray.org/> からダウンロードできます。DIAMOND の CD-ROM に収録されている POV-Ray は公式版ですが、その利用にあたっては POVLEGAL.DOC ファイルにある使用許諾書の条件を満たす場合にに限られます。POV-Team はこのソフトの配布者やその製品について保証するものではありません。また、配布にともなって POV-Team は何の報酬も得ていません。

POV-Ray の使用条件についての詳細は POV-Ray の使用許諾書を参照してください。

Copyright 1997-2006 by CRYSTAL IMPACT

Dr.K. Brandenburg&Dr.H.Puts GbR

Rathausgasse 30

53111 Bonn

Germany

E-mail: [info@crystalimpact.com](mailto:info@crystalimpact.com)

ホームページ: <http://www.crystalimpact.com/>

翻訳 株式会社ライトストーン

東京都千代田区東神田2-5-12 龍角散ビル7F

TEL 03-3864-5211 FAX 03-3865-0050

E-mail: [sales@lightstone.co.jp](mailto:sales@lightstone.co.jp)

ホームページ: <http://www.lightstone.co.jp/>

## はじめに

結晶構造のデータ（空間群、格子定数、原子座標などの情報、または CIF など結晶構造のデータファイル）が手元にあれば、DIAMOND を次の用途に使うことができます。

- プレゼンテーションや出版用の高品質な画像の作成
- 構造の原理を調べる
- 教育用に結晶構造を色々な形式で視覚化する

DIAMOND は原子レベルで結晶構造を視覚化するためのソフトウェアです。v3 では視覚化の手順を分かりやすくするよう心がけました<sup>1</sup>。ですから、極端な話、マニュアルを読まずとも美しい画像を作ることができると思います。

しかし、DIAMOND には本当に強力な機能が豊富に用意されていますので、できれば、このマニュアルを通読してください。特に目を通していただきたい点についてまとめてみました。

1. すぐにでもソフトウェアを実際に起動させて、さまざまな画像を作ってみたいことだと思いますが、まずはソフトウェアを正しくインストールし、チュートリアル A(p.4) にならって操作してみましょう。
2. どうにか最初の画像を作成できたら、そこで少し休憩してください。DIAMOND の操作方法を学習する場合、なるべく打合せの予定がない、余裕のある日に取り組んでいただけると効果的です。
3. p.22 から始まる DIAMOND の設計思想をのんびりとした気分で読んでください。チュートリアル A で行ったことを思い出しつつ、実際に自分の研究でどのように使いたいのか、ゆっくり考えてください。
4. チュートリアル B の応用(p.25)に進みます。どんな話に発展してゆくのか、ご覧ください。
5. 自分の PC に戻り、チュートリアル B を実際に操作してみましょう。DIAMOND の優れた機能を体感してください。
6. 最後は自分の思うままに操作してください。ご自分のデータを利用してみると良いでしょう。
7. 操作方法が不明な場合は p.67 の項目「テクニカルサポート」を参照してください。

---

<sup>1</sup> DIAMOND v2 からバージョンアップしたユーザは、最初に DIAMOND を起動した画面の左上にある「What is new in version 3.0」をクリックし、v2 ユーザのための情報を参照してください。v3 の新機能が簡潔にまとまっています。

## チュートリアル A：簡単な例題

### データのインポート

ここでは次の機能について学ぶことになります。

- CIF ファイルなど、結晶構造データファイルのインポート
- 結晶構造図の自動作成
- ユーザインタフェース
- 結晶構造データ、距離や角度、回折パターンなどの表示

シンプルなおデータを使って基本的な操作方法を学びましょう。これからインポートするファイルはCIFファイル<sup>2</sup>で、これを取り込むことにより結晶構造図を作成します。具体的に言えば、このCIFファイルはPauling File Binaries Edition<sup>3</sup>のフラーレン(C<sub>60</sub>)です。

それではさっそくDIAMONDを起動してください<sup>4</sup>。“Start Screen”（図 1）を最初に表示します。この画面では既存のファイルを開いたり、データファイルのインポートを選択したりできます。マウスを使って目的のアイコンをクリックします。

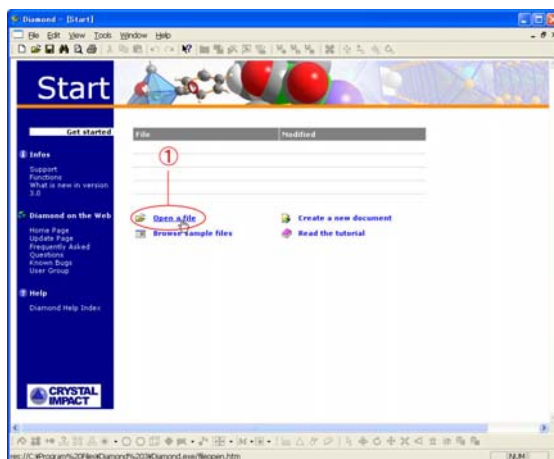


図 1. “Start Screen”ではファイルのインポートや既存ファイルの選択などを行います。

ここではファイルをインポートしますので、まず、[図 1]の画面で① “Open file” をクリックして「ファイルを開く」ダイアログを表示します。ファイルの種類が CIF(\*.cif)になっていることを確認し、Diamond をインストールしたフォルダ内の「Tutorial」フォルダにある「c60.cif」というファイルを選択します。そして、“開く” ボタンをクリックします。

<sup>2</sup> CIF(=Crystallographic Information File)は結晶構造データ用の最も汎用的なファイルフォーマットです。“Acta Crystallographica”のようなジャーナルも結晶構造データの交換にはCIFを推奨しています。CIFに関する詳細な情報は<http://www.iucr.org/iucr-top/cif/index.html> を参照してください。

<sup>3</sup> Pauling File Binary EditionはAMS International(米国オハイオ州マテリアルズパーク)からの出典です。

<sup>4</sup> 同じPCで他の研究者もDIAMONDを利用している場合、チュートリアルを行う前にデフォルトの設定に戻しましょう。“Tools”メニューから“Reset Settings”を選びます。

利用頻度の高いメニューコマンドにはツールバーのボタンやキーボードショートカットが用意されています。頻繁に利用するものはできれば覚えてしまいましょう。作業効率が高まります。メニューコマンドの左側にはボタンアイコンが、そして右側にはキーコンビネーションが表示されますから、すぐに覚えられるはずです。例えば、ファイルを開く場合、“File”メニューの“Open”ですが、その左側にはツールバーボタン(📁) 、そして右側にはキーコンビネーション“Ctrl+O”を表示しています。“Ctrl+O”とは[Ctrl]キーを押しながら、[O]キーを押すことです。

DIAMOND のデフォルト設定では、開くボタンをクリックすると [図 2] の「File Import Assistant」を表示します。この機能でファイルの種類などを段階的に解析してファイルをインポートします。アシスタントの下にある ② “次へ” ボタンをクリックしましょう。

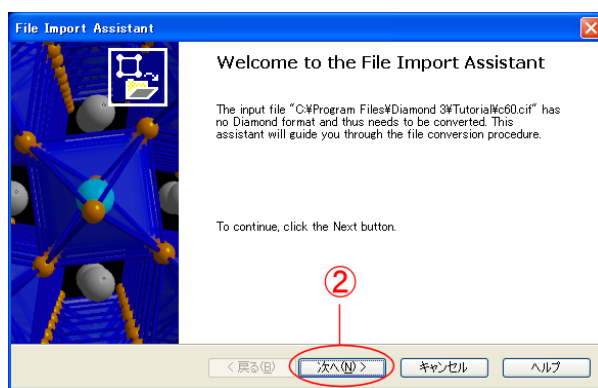


図 2. さまざまなオプションを利用して結晶構造データファイルをインポートします。

ファイル形式を自動的に判別してダイアログに表示します(図 3)。それが正しいものか確認しましょう (③)。ファイル形式のすぐ下にはインポートするデータセットの数が表示されています。この例の場合、データセット数は「1」です。確認したら、④ “次へ” ボタンをクリックして次のダイアログに進みます。

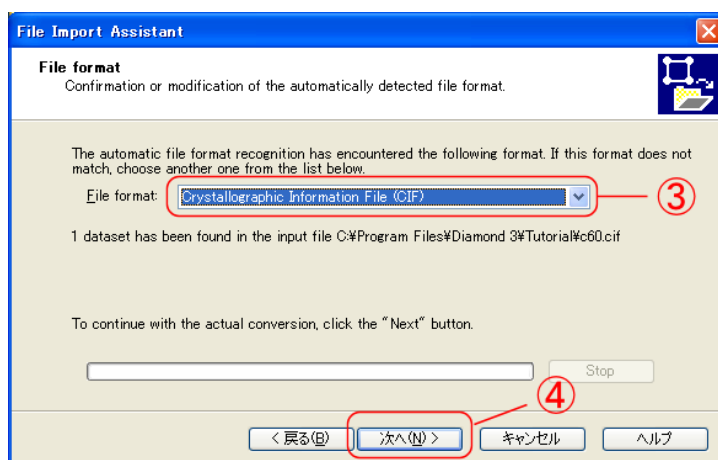


図 3. このダイアログでは自動判別したファイル形式を必ず確認してください。もし異なる場合はドロップダウンリストを使って、正しい形式を選択します。

次に表示されるダイアログ (図 4) では、「Structure Picture Creation Assistant」を使って結晶構造から画像を自動的に作成するか、空白の画像から始めるかを選びます。ここでは “If the dataset is a crystal structure” の項目で ⑤ “Create picture automatically” を選択して、「自動的に作成」を選びます。⑥ “次へ” ボタンをクリックして File Import Assistant の 4 番目(最後)のページに進みます。

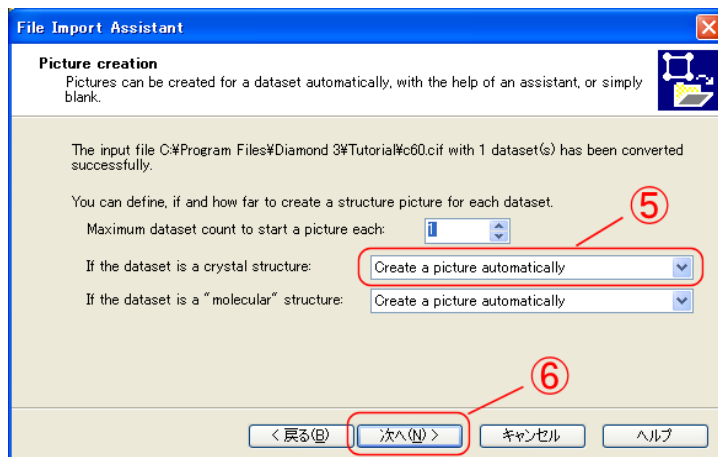


図 4. “File Import Assistant”の 3 番目のダイアログでは、インポートする結晶構造データファイルからの画像作成方法を決めます。

次に示す図 5 では、⑦ “Do not show this assistant again” のチェックボックスはチェックはせずに、下にある ⑧ “完了” ボタンをクリックします。DIAMOND は結晶構造の図を画面に表示します(図 6)。仮に⑦をチェックすると、次回以降、File Import Assistant のダイアログを表示せずに、自動的にファイルのインポート処理を実行します。

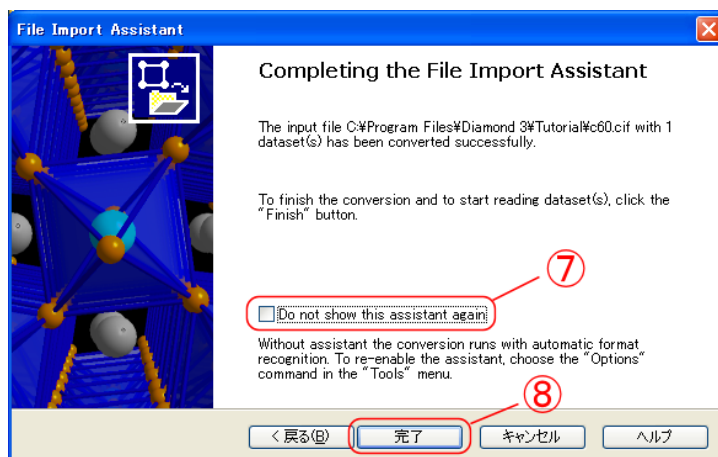


図 5. “File Import Assistant”の最後のページです。次回の処理でもダイアログを表示する場合はオプションを選択せずに完了ボタンをクリックします。

結晶構造図が表示されます(図 6)。ここでは DIAMOND を操作しながら、表示方法に関するオプション機能について学びます。[図 6]を参照してください。

ワーキングエリア<sup>5</sup>にはC<sub>60</sub>の立体図を表示しています。右側の文字や数字を表示している部分をパンと呼びます。さらに上部の表示範囲を②「テーブルパン」と呼び、ここには結晶構造データの重要な部分を概略的に表示します(Data Brief)。このパンには原子パラメータ、原子、平面、距離、角度など色々な情報を表示させることもできます。表示させる情報が増えると、画面右端のスクロールバーが表示されます。

パンのいちばん上に表示している“Data Brief”というタイトルをクリックし、リストから“Table of Created Atoms”を選択します。スクロールバーの機能を確認したら、元の「Data Brief」に戻します。そして構造図の黒い背景色部分をクリックします。これでパンがまたアクティブになります。

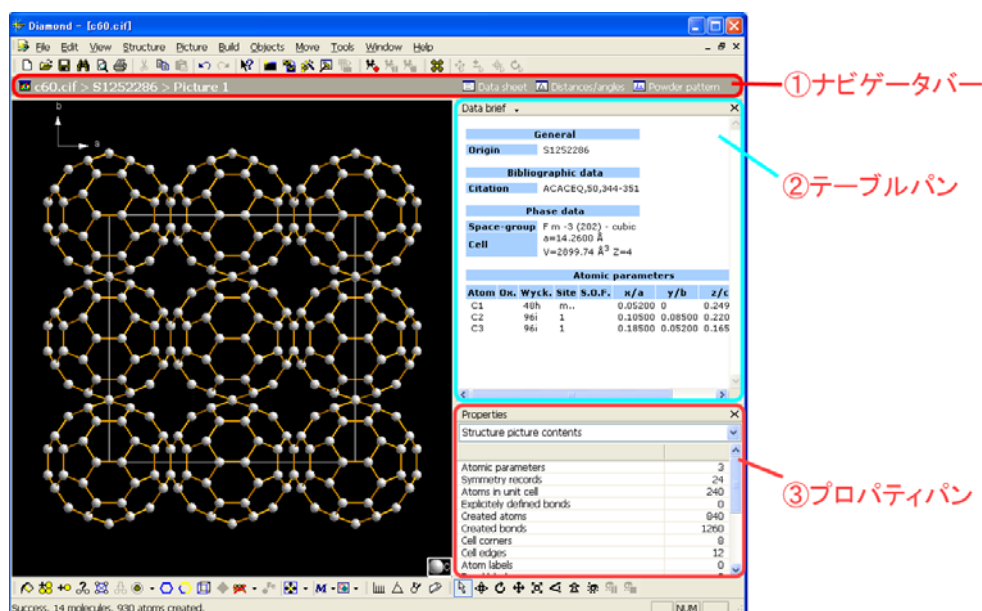


図 6. c60.cif ファイルから結晶構造データをインポートしました。ファイルを選択するだけで DIAMOND が自動的に図を作成しました。結晶構造のポイントになるような構造情報も画面の右側に表示されます。

画面右側の下は③「プロパティパン」という部分で、構造図と選択したオブジェクトに関する次のような情報を表示します。

- 構造図の内容
- 構造図に含まれる原子
- 選択したオブジェクト
- 選択した原子間または周囲との距離
- 選択した原子の線形性と平面性
- その他

<sup>5</sup> ツールバーといちばん下のステータスバーに囲まれる範囲をワーキングエリアと呼びます。

“Properties” という文字の部分をクリックして表示されるドロップダウンリストで “Automatic” を選択すると、構造図で選択したオブジェクトに応じた情報を表示します。“Properties” の選択肢を “Automatic” にします。

構造図のすぐ上にあるバー (図 6 の①の部分) をナビゲータバー(図 7) と呼びます。現在開いている DIAMOND ファイル中に、既に他の文字や図による情報が作成されていれば、ワンタッチで切り替えることができます。ここでは他の構造図は作成していませんので、現在の画面以外にはなにも表示されません。DIAMOND で色々な情報を異なる角度で調べたら、それらはまとめて DIAMOND ファイル(\*.diamdoc)として保存します。ちなみに、インポートした CIF ファイルのことを “構造レベル” のファイル、DIAMOND ファイルのことを “ドキュメントレベル” のファイルと呼ぶことにします。



図 7. ナビゲータツールバーは構造レベル、ドキュメントレベルを問わず、色々な情報画面(データシート、距離と角度、粉末回折パターンなど)への切り替えを簡単に行えます。

ナビゲータツールバーの表記について説明します。いま、ナビゲータツールバーの右端には「Picture 1」と表示されています。そして、階層を示す不等号「>」がその前に付いています。「c60.cif>S1252286>Picture 1」となっている場合、これは DIAMOND ファイル「c60.cif」に含まれる結晶構造図「S1242286」の図、「Picture 1」であるという意味です(①の部分)。

構造図の他には 3 つのビューが用意されています。ナビゲータツールバーの右側に次のような文字が表示されているはずです。

②**Data sheet** … データシートでは構造に関する全ての情報を表示します。これは Data Brief の拡張版と考えてください。

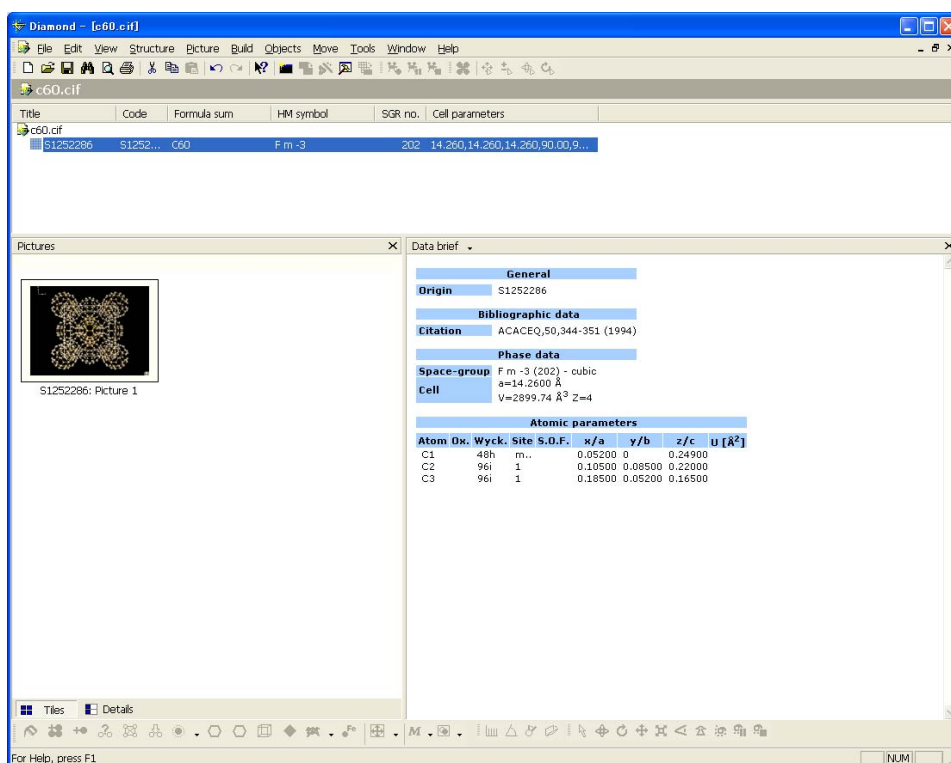
③**Distance and angles** … 構造図に含まれる原子間の距離と角度を表示します。

④**Powder pattern** … 構造データから粉末回折パターンを計算します。個々の反射パラメータ(放射線、波長、LP 修正、プロファイル関数など)と回折ダイアグラム(スケーリング、カラーなど)を表示します。このときの表示方法は調整できます。

実際にナビゲータツールバーを操作して、この画面を表示してみましょう。回折パターンや距離と角度の計算画面で、設定を変更してどのように画面が変化するか試してください。

ここまでの操作をまとめます。ナビゲータツールバーを利用すると、構造レベルのデータから作成した、色々な画面を簡単に切り替えることができます。結晶構造に関する重要な情報をまとめた **Data Brief** よりも、詳細な情報が必要な場合はナビゲータを利用して詳しい情報を表示します。


ナビゲータバーでいちばん上の階層にあたるファイル名、ここでは“c60.cif”をクリックすると文書レベルのすべての情報を表示します。画面の上部には選択可能なファイルをリスト形式で表示します。目的のファイルをクリックすると、その下のアイコンや **Data Brief** の表示も変わります。



ここまでの最初のチュートリアルです。ユーザインタフェースの概略と基本となるダイアログについて説明しました。次の章では実際にデータを入力して構造図を作ってみます。

## 構造図の作成

ここでは、必要な構造データがファイルとしてない場合に、手動で結晶構造データを入力する方法を学習します。例えば、データが印刷物として手元にある場合を想定します。DIAMOND を起動してください。

“File”メニューから“New”を選択するか、またはツールバーの新規作成のアイコン (  ) をクリックします。表示されるダイアログはデフォルトのまま、“OK” ボタンを押します。空白の画面を表示します。

ここでは、石英( $\text{SiO}_2$ )のデータ(Pauling File Binaries EditionのS541934)を利用します。

“Structure”メニューから“New Structure...”を選択すると、データ(空間群、格子定数など)を入力するための「New Structure assistant」ウィザードが開きます。“次へ” ボタンをクリックして 2 番目のダイアログに進みます(図 8)。

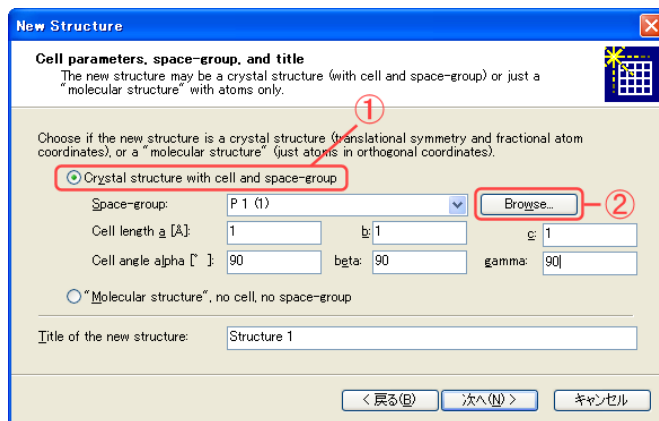


図 8: New structure assistant のこのダイアログでは結晶構造、または分子構造、どちらのデータを入力するか選択します。結晶構造データの場合は空間群と単位格子についてのパラメータを入力します。

[図 8]のダイアログで① “Crystal structure with cell and space group” が選択されていることを確認し、“space group” 入力欄の右上の② “Browse” ボタンをクリックします。[図 9]のダイアログが開くので、③ “P31 2 1 (152)” を選択して④ “OK” をクリックします。

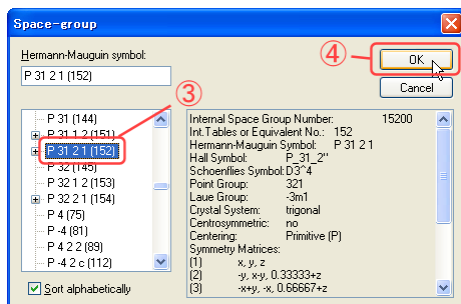


図 9. ダイアログの右側に選択した空間群に関する詳細な情報を表示します。これで内容を確認し、目的の空間群を選択します。

“New Structure assistant page” ダイアログの表示が、選択した空間群の値に変わります。⑤の部分で、 $a = 4.535 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.17 \text{ \AA}$ と格子定数を入力します。選択した空間群で固有の値は自動的にセルに入ります。⑥ “Title of the new structure” には、任意の名称を入力します。この結晶構造は結晶の低温領域の構造を示すものなので、例えば “Quartz low” と入力します。[図 10] のようになっていることを確認し、⑦ “次へ” ボタンを押します。

**New Structure**

**Cell parameters, space-group, and title**  
The new structure may be a crystal structure (with cell and space-group) or just a "molecular structure" with atoms only.

Choose if the new structure is a crystal structure (translational symmetry and fractional atom coordinates), or a "molecular structure" (just atoms in orthogonal coordinates).

☒ Crystal structure with cell and space-group

Space-group: P 31 2 1 (152) Browse...

Cell length a [Å]: 4.535 b: 4.535 c: 5.17

Cell angle alpha [°]: 90 beta: 90 gamma: 120

☐ "Molecular structure", no cell, no space-group

Title of the new structure: Quartz low

< 戻る(B) 次へ(N) > キャンセル

図 10. 空間グループ、単位格子パラメータ、そして構造図のタイトルを入力した画面。

原子に関するパラメータ（元素名、酸化状態、分極座標）を入力するためのダイアログが表示されます(図 11)。⑧ “Atom” フィールドには、元素名の「si」にこの化合物の酸化状態である「+4」を付加した “si+4” を入力します。次に “x/a” には、“0.4487” と入力します(フィールドの移動には TAB キーを利用すると便利です)。“y/b” には “0”、“z/c” には “0.3333” と入力します。⑨ “Add” ボタンを押して、入力したデータをダイアログ下部のテーブルに追加します。

**New Structure**

**Atomic parameters**  
The atomic parameters use fractional coordinates for a crystal structure but orthogonal coordinates (in Angstrom units) for a "molecular structure".

Here you can define element (with oxidation number) as well as x, y, and z for every atom. For mixed or defect sites, standard uncertainties, and displacement parameters, use the "Atomic Parameters" dialog ("Structure" menu) instead.

Atom: si+4 x/a: 0.4487 y/b: 0 z/c: 0.3333 Add

Atoms in the asymmetric unit:

Atom	x	y	z
si	0.4487	0	0.3333

Delete

< 戻る(B) 次へ(N) > キャンセル

図 11. 最初の原子(Si+4(0.4487,0,0.3333))のパラメータを入力したダイアログ。

Si と同様に 2 番目の原子(O-2)のパラメータを左から(0.367, 0.2952, 0.2427)と入力します。入力方法は Si+4 の場合と同じです。⑧のセル内には Si+4 の情報が残っていますが、それらを書き換え、⑨ “Add” ボタンをクリックします。図 12 と同じようになりましたか？

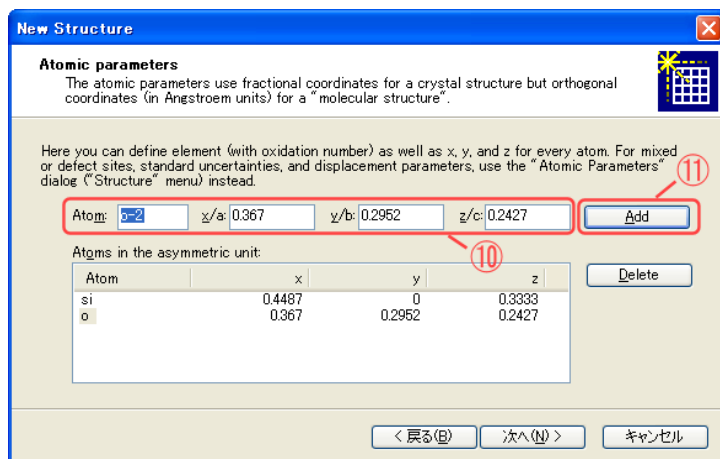


図 12. 非対称な単位結晶構造を持つ原子のパラメータを入力した画面の様子

“次へ” ボタンをクリックして最後のダイアログに進みます。ここまで入力してきたデータで構造図を作成するのか、いよいよここで決定します。最初のチュートリアルでフラーレン (C<sub>60</sub>) のCIFファイルをインポートしたとき (p.4) にはファイルの解析と作図を自動的に行いました。今回はStructure Picture Creation Assistantを利用して、必要な情報を入力しながら半自動で構造図を作成します。ソフトウェアにかなり慣れるまでは、このアシスタント機能を利用しましょう。

ダイアログで “Start structure picture” と “Launch the Structure Picture Creation Assistant” にチェックが付いていることを確認して “完了” ボタンをクリックします。

ここまでは結晶構造の情報を DIAMOND に与える、という作業です。ここから始まる Structure Picture Creation Assistant で結晶構造を基に作図作業を開始します。結晶構造の作図については、次章(p.22)でより詳しく説明します。

“Welcome to Structure Picture Creation Assistant” のダイアログの画面が表示されます。既に画面上で他の構造図を作成している場合は、オプションの “Destroy all atoms, bonds” を選びます。ただし、この例ではまだ何も作成していませんから、そのまま “次へ” ボタンをクリックします。

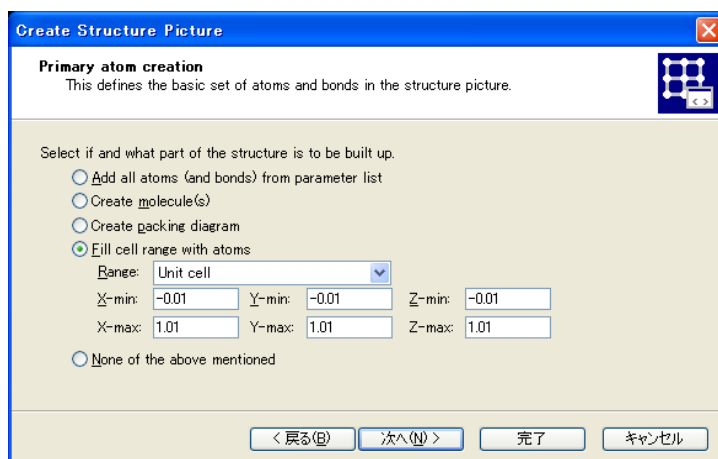


図 13. 構造図を作成する場合、最初に表示すべき構造図の種類を選択します。より詳細な設定は次のダイアログで行います。

Structure Picture Creation Assistant は構造図の新規作成だけでなく、既存の構造図の編集にも利用します。このアシスタント機能は“Picture”メニューの“Guidance”サブメニューから“Picture Creation Assistant...”コマンドを選択して呼び出せます。

結晶構造に応じた結晶構造図の種類を選択します。ここでは各方向に 2 つの単位格子を表示したいので、⑫ “Fill cell range with atoms” チェックボックスをチェックした上で、“Range” ドロップダウンリストから、“2 x 2 x 2 cells” を選択します。そして“次へ” ボタンをクリックします (図 14)。

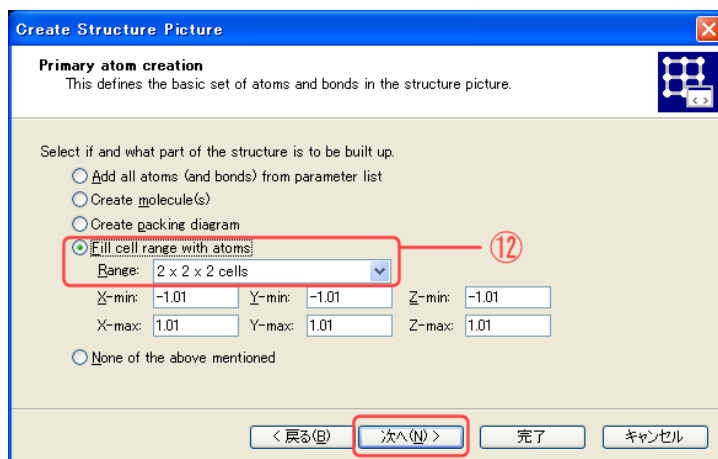


図 14. DIAMOND は合計 8 つの単位格子を使って結晶構造を表示します。選択した表示方法に従って各原子の結合状態を作図します。

このダイアログではケイ素原子を中心とした配位多面体（ポリヘドラ）の表示について、詳細を設定します。ダイアログ上部の“Create cell edges”と“Connect atoms”チェックボックスがチェックされていることを確認します。“Fill coordination spheres”のチェックを外し、⑬ “Create polyhedra around”をチェックし、“Central atom elements”フィールドに“Si”と入力します。その他のオプションは“Create broken-off bond”だけチェックをつけ、[図 15]のようになっていることを確認して“次へ”のボタンを押します。

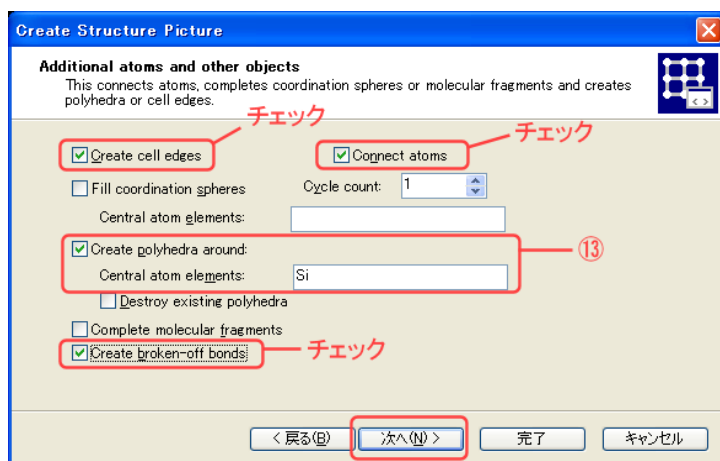


図 15. Si 原子を囲む配位多面体（ポリヘドラ）を作図するように設定しました。

ここで示した方法は多面体を作図する方法のうちのひとつです。ほかには、構造図で配位原子と中央原子を選び、“Build/Polyhedra...” から “Construct polyhedron” を選択するか、または中央原子と配位原子を別々に選び、原子グループを定義するダイアログで “Build/Polyhedra.../Add polyhedra” と操作します。

さて、いよいよ次のダイアログでは結晶構造図のデザイン上の設定を行います。モデルの形式はデフォルトの “Balls and Sticks” から “Wires” または “Space Filling” などに変更することができます。ここで重要なオプションは “Avoid duplicate atom main colors” です。このオプションは新たな構造図を作成する際は常にチェックされている必要があります。このダイアログはデフォルトの設定のままで、“次へ” ボタンをクリックします。

新しいダイアログが表示されます。このダイアログでは構造図の視点などを設定します。このダイアログで重要なオプションは“Adjust enlargement factor and position to fit picture in drawing area”です。このオプションがチェックされていると、構造モデルを完全に表示されるような大きさに自動的に画面を調整します。デフォルトのままで“完了”ボタンを押すと下図のような構造図(図 16)が作成されます。

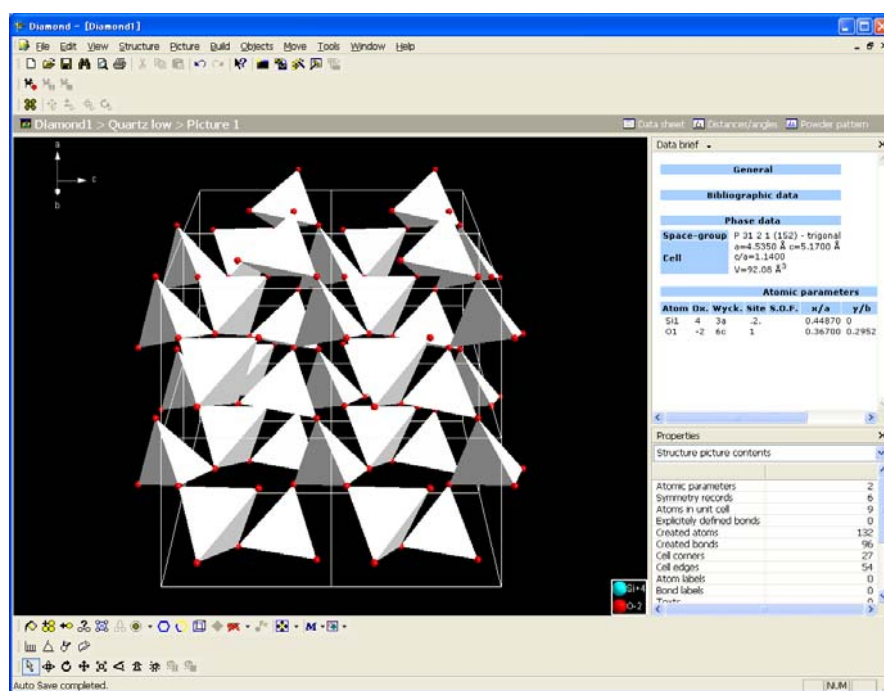


図 16. Si 原子を囲む多面体を作図するように設定しました。

おつかれさまでした。結晶構造図をどうにか作ることができたと思います。このファイルは“File”メニューから“Save as”を選んで必ず保存してください。次のセクションではデザインに関する詳細について説明します。

## 構造図の編集

ここでは次の3点について操作方法を説明します。

- デザイン(原子の色など)の編集方法
- 元に戻す(undo/redo)機能の使い方
- 構造図の方向の変え方

前章では石英の構造モデルを作成しました。ここではモデルを編集して、特定の箇所を強調する場合のテクニックを説明します。操作画面に石英の構造モデルを表示してください。

ここからは結晶構造図を水色の背景にしてマニュアルに表示します。ユーザの画面は黒いままですが、気にせず操作してください。背景の色を変えたい場合は、“Picture”メニューから“Layout”を選び、“Background”タブの“Background color”で色を選んでください。

石英の結晶構造の一部の表示方法を変更します。プレゼンテーションや資料作成の際にはぜひ、この機能を活用してください。着目する結晶構造の特徴に応じて表現方法をいろいろと変更してみましょう。

構造図の下側部分を初期状態“Ball and Stick”から“Space-filling”（空間充填）モデルに変更します。最初に変更する箇所をマウスで選択します。ここではマウスをドラッグして変更する範囲を最初に設定します。マウスボタンを離すと、その範囲内の原子が選択された形になります。選択した原子の周りには黄色または青の色が付きます(図 17 の①の部分)。目的の範囲を選択したら“Picture”メニューから“Model and Radii...”と操作します。

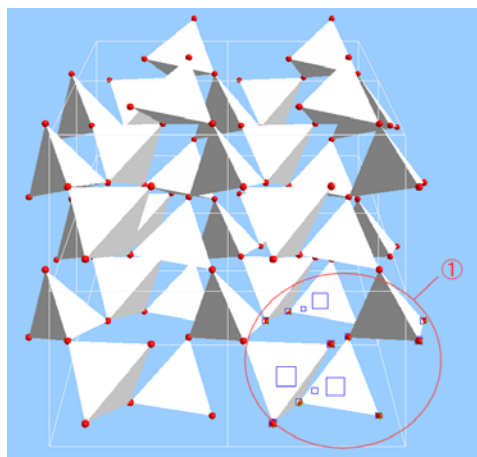


図 17. 右下部分の原子を選択しました。選択した原子は黄色または青のフレームで囲まれます。その色は背景色によって異なります。

構造モデルを最初から作成する時のコマンドは“Build”メニュー、そして構想図のデザインを変更するためのコマンドは“Picture”メニューに用意されています。平面、原子ベクトル、ラベルなど抽象的なオブジェクトを追加するコマンドは“Object”メニューに用意されています。

“Model” コンボボックスで “Space-filling” を選び、“OK” ボタンをクリックします。選択した原子をスペースフィリングモデルで表示します。原子の選択状態を解除する場合は <Esc> キーを利用します(図 18)。

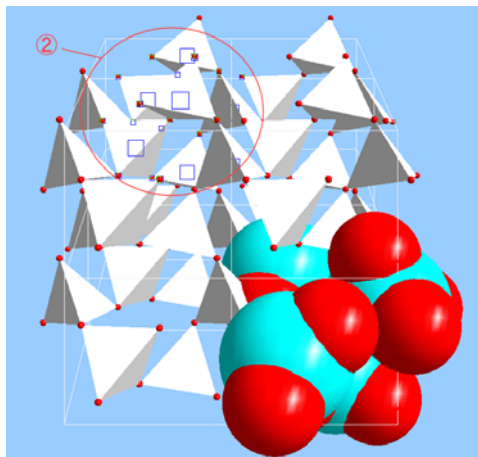


図 18. 「図 17」 で選択した部分がスペースフィリングモデルに変わりました。

ここまでの作図内容を少し振り返ってみましょう。デフォルトで  $\text{SiO}_4$  の 4 面体をコーナー結合型で作図し、その一部をスペースフィリングモデルに変更しました。次に、共有結合部を “wires/sticks” の描画タイプ、つまり、3 次元のネットワーク図で表示します。

スペースフィリングモデルに変更した場合と同じく、マウスを使って②のようにモデルの一部を囲みます。マウスの左ボタンをドラッグして矩形を描き、最後にマウスボタンを離します。ワイヤースティックの表示に変更する前に、モデルの描画方法を多面体から通常モードに切り替え、多面体オブジェクトの陰になって見えない部分を表示します。“Build” メニューから “Destroy” → “Polyhedra” と選択します(“Build/Destroy/Polyhedra”)。多面体の陰に隠れていた原子が見えるようになりました。このとき、原子はまだ選択された状態にあります(図 19)。

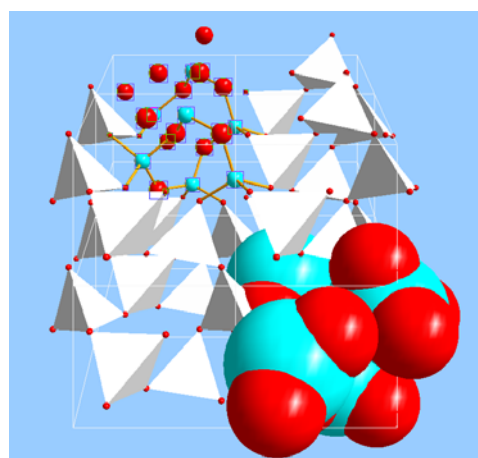


図 19. 構造図の中央部分にある多面体を削除し、原子の表示に変更しました。

次にこれら、選択した原子の表示を変更します。“Picture”メニューから“Model and Radii...”を選択します。ダイアログの上部にあるコンボボックスで“Wires/Sticks”を選び、OK ボタンをクリックします。表示が変わったら、“Esc” ボタンを押して原子の選択状態を解除します。Si には 4 つの結合部が、そして O には両端で結合する様子がよく分かります。

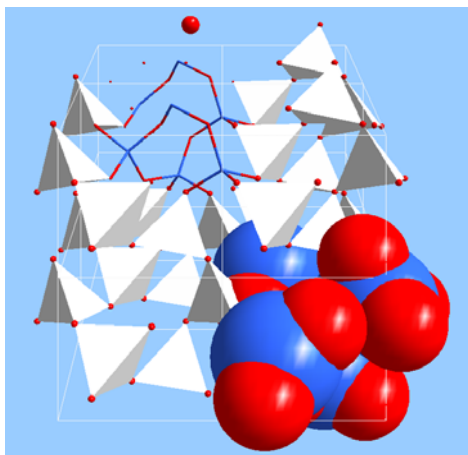


図 20. 石英の結晶構造を 3 種類の方法で表現しました。それぞれ、特徴的なスタイルでモデル化します。

構造図に使っている Si 原子の色を変更します。色を変更する場合も先ほど同じく最初に原子を選択します。マウスを使った選択方法は先に紹介しましたが、すべての Si 原子を選択するのは少し面倒です。ここでは全ての Si 原子の色を変更する便利な方法を紹介します。

原子をなにも選択していない状態で、“Picture”メニューから“Atom designs...”を選び、“Atom Group Designs”ダイアログを開きます(図 21)。最初に左上にある“Atom groups”で、①“Si+4”を選択します。すぐ下にある ②“Update atoms”のチェックボックスを選択します。③“Color”項目で下向き矢印“▼”をクリックして茶色(Brown)を選択します。最後に④“OK”ボタンをクリックして「Atom Group Designs」ダイアログを閉じます。全ての Si+4 の色が変わります。

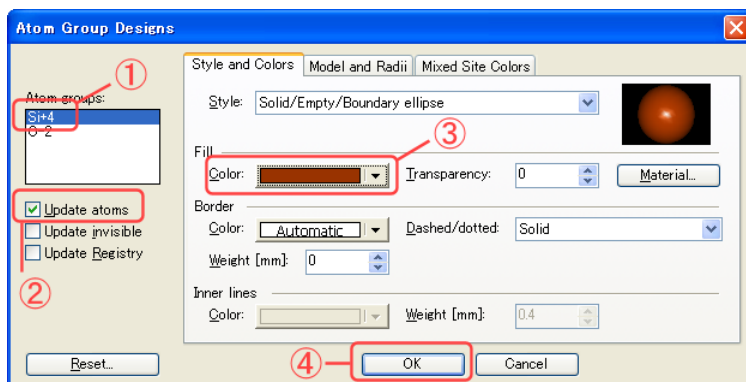



図 21. Atom Group Designs ダイアログの左上にある原子グループリストを最初に選択します。そして、グループ全体の色や表示方法を変更します。

DIAMOND は原子パラメータリストを使って原子をそれぞれグループ化します。同じ元素(Si)で、かつ同じ酸化状態(+4)のものでグループを作成します。このグループの属性を変更することで全ての原子の色を変更します。個別に原子の色を変更する場合は目的の原子を選択し、右クリックして表示されるメニューから“Edit/Atom design”と操作します。

“Atom Group Designs” や “Atom Design” ダイアログは原子の色を変更するだけでなく、原子のスタイル、表示方法、原子の質感などさまざまな属性を変更できます。これらの属性変更機能は POV-Ray を使った画像作成(p.53)の際にも頻繁に利用します。

Si+4 の色を茶色にしてみましたが、あまりしっくりきません。水素原子との違いを際立たせることができていません。もう一度、Si+4 の色を変更します。元に戻すのであれば“Edit”メニューから“Undo”コマンドを選択します。またはツールバーにあるアイコン()をクリックするか、キーボードで<Ctrl+Z>キーを押します。このように操作すると、Si+4 の色は元のシアンに戻ります。

元に戻す機能はさほど重要に見えませんが、これが DIAMOND では非常に利用頻度の高いコマンドになっています。操作ごとに元に戻すことができ、ファイルを最後に保存した時点まで、いくらでも戻ることができます。つまり元に戻る操作に制限のようなものはありません。元に戻す undo と対になる redo についても同じです。undo の操作を取りやめるのが redo です。実行回数に制限はありませんので、元に戻った分だけ、redo で再び同じ処理を繰り返すことができます。結晶構造のデザインを自由に編集してもこの機能を使えば、保存コマンドを実行しない限り、いつでも元に戻すことができます。

Si+4 原子の色を変更します。“Picture”メニューから“Atom Designs...”コマンドを選択します。Si+4 原子が選択されていることを確認して、再び色を選択する項目で現在のシアンからライトブルーに変更します。そして OK ボタンをクリックして“Atom Group Designs”ダイアログを閉じます。Si と O 原子のコントラストがすこし良くなりました。

構造モデル中にある単位格子の枠を消す方法を紹介します。“Build”メニューから“Destroy/All cell edges”と操作します。構造図は次のようにスッキリした表示に変わります。

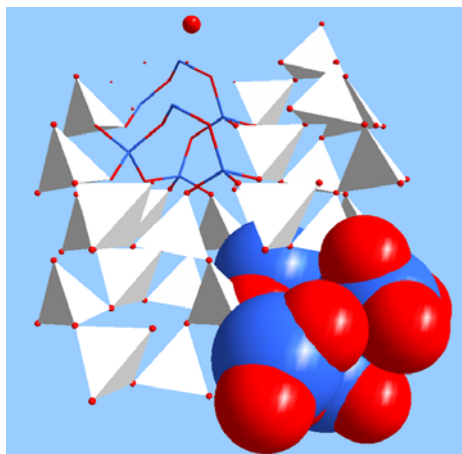






図 22. Si+4 の原子グループに属するすべての原子の色を変更し、さらに格子を取り去りました。かなりはっきりとした構造図になってきました。



構造図の編集はこのくらいにしておきます。次に、この構造を回転させてポイントを強調する方法を説明します。“Move”メニューから“Rotate along x-/y-axis”コマンドを選択するか、ツールバーでアイコン (  ) をクリックして“tracking mode”に変更します。このモードになったら構造図でマウスをドラッグすることによって、それを回転することができます。好みの角度で表示できたところでマウスボタンを離します。回転モードから通常モードに戻る場合は“Move”メニューから“no tracking”コマンドを選択するか、アイコン (  ) をクリックします。


ある一定方向に自動的に回転させることもできます。マウスを使って目的の方向にモデルをドラッグする要領で操作します。これは“Spin mode”と呼ばれる表示方法です<sup>6</sup>。最初にツールバーでスピンモードのアイコン (  ) をクリックし、次に、先ほどと同じ“Rotate along x-/y-axis”を選択します。もちろん、アイコン (  ) をクリックするだけでもかまいません。これで準備はできました。後は回転させたい方向にモデル上でマウスをドラッグします。マウスを放すと同時にモデルが自動的に回転を始めます。

構造図を表示する際の x 軸は水平軸、y 軸は垂直軸です。そして画面からユーザに向かう軸が z 軸になります。

回転方向を変更する場合は同じ操作を目的の方向に対して行います。回転方向の設定を中心に近くで行うほど、回転速度は遅くなります。逆に中心から離れた位置から設定を始めれば、それだけ速くなります。回転を一時停止させる場合は“Move”メニューから“Stop motion”コマン

<sup>6</sup> “Move”メニューにある“Rock’n Roll”コマンドのダイアログを使って回転軸と角度を設定する方法もあります。

ドを選択するか、ツールバーでアイコン (  ) をクリックします。“Spin” モードを解除する場合はアイコン (  ) をクリックします。表示角度をデフォルトの状態に戻す場合は“Picture”メニューから“Viewing Direction...”コマンドを選択し、“View along axis”の項目で“c”をクリックし、続けて“Close”ボタンをクリックします。

最後にモデルを通常のプリンタで印刷する場合の、ひとつの工夫について説明します。DIAMONDで作成した高品質なレンダリングモデルを通常のプリンタで印刷しても、画面ほどに美しく出力することはできません。むしろ、レンダリングが逆効果になってしまうことがあります。そのような場合はレンダリングモードを敢えて解除して、“flat”モードで印刷します。このモードでは次の図に示すように濃淡をはっきりつけてモデルを表示します。下側のツールバーにある“Rendering Settings”ポップアップメニュー (  ) で“Rendering”を解除するか、または、“Picture”メニューから“Representation...”コマンドを選択し、“Rendering”のチェックを外して“OK”ボタンをクリックします。<sup>7</sup>OpenGLを利用したシェーディングのかかった画像は次に示すようなフラットな画像に変わります。

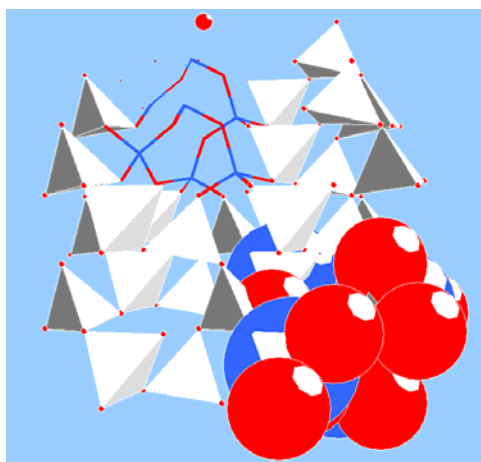


図 23. プリンタ出力の際、OpenGL によるレンダリングモードよりも、このようなフラットモードの方が適している場合があります。

画面表示方法がどちらであっても、操作できるコマンドに違いはありません。あくまで画面上の見栄えだけが異なるだけです。

---

<sup>7</sup> アイコンの右側にある下向き矢印をクリックして“ポップアップ”メニューを表示することもできます。

## DIAMOND の設計思想

DIAMOND を使って初めて結晶構造図を作成したところで、ソフトウェアの設計思想というものについて振り返ってみましょう。すべての機能について細かく述べる訳ではありません。基本的な設計思想をしっかりと理解することで、これから利用するであろうさまざまな機能について、利用方法を予測できるようになります。

### 目的

基本的な操作方法は単純です。結晶構造の数値データ、つまり、格子定数、空間群、原子座標などが印刷物やデータファイル(CIF ファイル)で手元にある場合について考えます。これらのデータから結晶構造の全体図や、基本構造部分だけを 3 次元画像として立体的に表現するのが DIAMOND の役割です。原子や分子だけを球で表現するパッキングモデル、原子間に結合を表現する原子モデル、そして、これらを混合させたモデルなど、それぞれ特徴を強調できるようなデザインが用意されています。結晶構造に関する既知の情報がない場合、ユーザがこれらのデザインを使って探索的にモデルを作成することになります。DIAMOND は研究発表などの席でも十分に利用できる高品質の 3 次元図を提供します。

### 画像の作成手順

すでに操作したように、DIAMOND では最初にデータを直接入力するか、データファイルをインポートします。しかし、データを与えてもすぐに構造図を表示するわけではありません。ただし、“automatic picture creation” の機能を使っている場合はすぐに画像を作成します。

DIAMOND を初めて利用するユーザの場合、この部分で戸惑うかもしれません。情報を与えた後、どのように操作すべきなのか、その手がかりがないからです。

結晶に関する情報を与えた時点で DIAMOND は無限空間における 3 次元配列を理解していますが、それをどのデザインで表示するか、という情報は持っていません。よって次のステップではデータの表示方法を DIAMOND に指示するということになります。

ここからの作業は単純です。表示すべき原子や結晶の範囲を指示します。原子、分子、配位多面体などを DIAMOND が指示に従って表示したら、それらのデザイン、つまり原子や結合の色などを目的に応じて編集します。


結晶構造を作成するためのステップをここでまとめておきます。

1. 結晶構造データ(CIF ファイル)をメニューコマンド “File/Open” で取り込みます。または “Structure/New Structure...” コマンドで直接入力します。
2. “Build” コマンド<sup>8</sup>を使って原子、単位格子などの構造モデルを作成します。ここでは “Picture Creation Assistant” や “Create Automatically” コマンドなども利用できます。
3. 結晶構造の各部(原子の色など)を “Picture” メニューのコマンドを使って編集します。

ここで説明する作図方法はあくまで最も基本的な方法だけです。例えば、すでに作成した構造図に原子や分子を追加することもできますが、ここでは話を簡単にするため、単純な操作だけを説明します。

## 結合とフィルタ

DIAMOND は結晶構造モデルを作成するためのソフトウェアです。画面に表示した構造に対して、選択したコマンドを実行し、構造モデルを作り上げてゆくという考え方です。すでにおわかりいただけように、DIAMOND は結晶構造作成のためのソフトウェアです。

ここまでの操作では利用していませんが、結晶構造を構築していく上で非常に利用価値の高いコマンドを 2 つ紹介します。ひとつは、“Build” メニューにある “Connectivity” コマンド (  ) です。このコマンドでユーザは化学結合状態にある原子間の距離を設定できます。原子グループ(または結合グループ)ごとにその距離を調整できます。結合グループに対して適切な原子間距離を設定したら、多面体の作成、原子パラメータリストにおける分子の自動検索、そして 3 次元モデリングなどの操作を即座に行えます。一度作成したモデルに対してさらに繰り返し、結合に関する設定を変更することも可能です。

もうひとつのコマンドは同じ “Build” メニューにある “Filter” コマンドです。このコマンドはパラメータリストを使って目的の原子を削除したり、手作業で作成中の結晶構造から一時的に特定の設定を除外することができます。このフィルタを利用すると、その後の操作の対象外となります。モデル作りが完了した段階で、このフィルタを解除しても画像に影響をおよぼすことはありません。

“Filter” ( “Build” メニュー)と “Hide” ( “Picture” メニュー)の機能を混同しないよう気をつけてください。“Filter” コマンドを適用した原子や操作は、あとでそのフィルタを外して操作の対象に付け加えることができますが、“Hide” コマンドは画面に表示されている構造に対してのみ有効です。どちらのコマンドも操作に対する一時的な対応に影響するだけで、DIAMOND のファイルに利用状況が保存されるものではありません。つまり、一度保存操作を実行すると、その時点でこれらのコマンドの効果は失われます。

---

<sup>8</sup> 画面に表示される最初の原子や構造図のことを “primary atoms” と呼びます。

## 結晶構造を探索的に調査する

未知の結晶構造の場合、その基本構造を直感的にイメージするのはとても難しいことです。そのような場合にはDIAMONDの色々なオプション機能を利用してモデルを作ってみましょう。例えば、いきなり全体の構造に取り組むのではなく、いくつかの部分に分けてそれらの3次元モデルを考えて行くという方法もあります。

一般的には原子間の距離について調査することから調査を始めます。典型的な原子間距離と比べ、どの程度異なるのかを比較することによって、化学結合と配位圈に関する定義を行います。実際には先に説明した結合に関する「Connectivity」コマンドを利用します。原子間距離を設定したら、次は個々の原子についてほかの原子を追加するなど、自分の考える方法で徐々にモデルを構築していきます。このように基本的な構造からモデル全体を構築していく過程で、新しい結晶構造の基本原理に関する知識を吸収します。

未知の結晶構造物に関するモデル作成の手順を次に示します。

1. 結晶構造データのインポートまたは入力
2. 原子間距離に関する統計量を参考にして結合状態をチェックします。
3. 個々の原子レベルから基本構造をモデル化します。基本的な構造原理を理解することが目的です。
4. 基本的な構造原理を上手に表現できる画像を作成します。

未知の結晶構造物に関するモデル構築の手法は次章(p.30)で詳しく説明します。

## 結晶構造の画像

DAIMONDで作成した画像をほかのアプリケーションで利用できます。代表的な画像の出力方法について簡単に説明します。

- “Edit/Copy” コマンドでクリップボードにコピーします。そして、Microsoft Word や PowerPoint に貼り付けます
- “File/Save As” コマンドで JPEG, BMP などの画像ファイルとして保存します。画像の形式や解像度の調整は “Picture” メニューの “Layout” ダイアログで行います
- “File/Print” コマンドで印刷します
- “Tools/POV-Ray” コマンドで POV-Ray による高品質な画像を作成します


画像だけでなく、“Tools/Video Sequence” コマンドでムービーファイルを作ることもできます。このモードで DIAMOND は回転中のモデルに対し、スナップショットを連続的に作成します(AVI ファイル)。これを Microsoft PowerPoint などに取り込んで、プレゼンテーションに利用することもできます。もちろん、AVI ファイルはウィンドウズの Media Player を使って単独で表示することもできます。Windows XP の Windows Movie Maker なら、タイトルを付けたり、フェード効果を加えることができます。

## チュートリアル B：具体的な例題

### 分子構造

この項目では主に次の事に焦点を当てて説明します。

- DIAMOND で分子構造を表示する方法
- パッキング図の作成方法
- 距離や角度を測定する、幾何学計算の実行方法

最初に DIAMOND で分子構造を表示する手順について説明します。DIAMOND を起動して、CIF ファイル形式で記述されている結晶構造の情報をインポートします。“File”メニューから“Open”コマンド（またはツールバーの ボタン）を選択します。ファイルを開くダイアログでファイルの種類が“CIF(\*.cif)”になっていることを確認し、Diamond のプログラムフォルダ(C:\Program Files\Diamond3\Tutorial)から“pyrene.cif”を選択して、“開く” ボタンをクリックします。「File Import Assistant」のダイアログが表示されるので、“次へ”のボタンをクリックします。次の画面では“File Format”が CIF であることを確認して同じく“次へ”のボタンをクリックします。Picture Creation のダイアログでは“**If the dataset is a crystal structure**”の項目を“**Launch the Picture Creation Assistant**”に変更して“次へ”のボタンをクリックします。最後の“Completing the File Import Assistant”ダイアログでは単に“完了” ボタンをクリックします。

続けて表示される“Structure Picture Creation Assistant”は前の章で石英の結晶構造図を表示するときに利用しました。ここでは①“Create Molecule(s)”を選び、図 24 の状態になっていることを確認し、②“次へ”のボタンをクリックします。“Additional atoms and other objects”ダイアログでは“Create cell edge”のオプションを外します。そして“完了ボタン”をクリックします<sup>9</sup>。完了 ボタンを押すと、構造図(図 25)が表示されます。

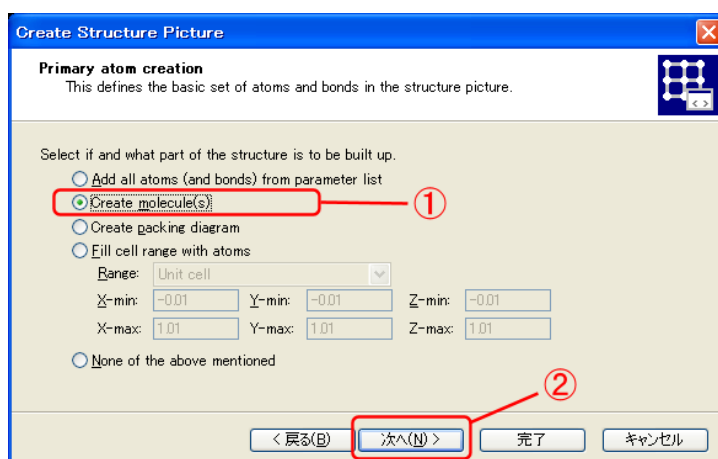


図 24. ここでは分子構造を表示することだけが目的なので、“Create molecule(s)”を選択します。

<sup>9</sup> この例では指示通り完了ボタンをクリックしてください。あえて次のダイアログを表示する必要はありません。

3次元構造をじっくり観察する場合は、画面下のツールバーで“Rotate along x/y-axis” ボタン(🔄)を押し、トラッキングモードに切り替えます。マウスでドラッグすると構造図が回転します。ピレンは4つの凝縮ベンゼン環からなり、それは平行面をなしていることがわかります。

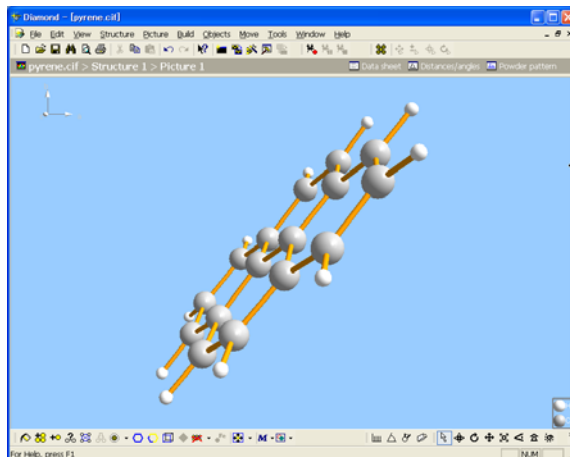


図 25. ピレンの結晶構造図。単一分子の非対称構造を形作ります。

分子構造の概略は把握できました。次に3次元空間における分子の配列を理解するために、“パッキング図”を作成します。下側のツールバーで“Fill Unit Cell” ボタン(📦)を押します。図からも明らかなように、単位格子のなかに結合が描かれていない状態で、原子だけを表示します。そして単位格子内にある分子の一部分だけを表示します。下側のツールバーにある“Compete fragments” ボタン(🔗)をクリックすると、結合が描かれ、単位格子外に分子がすべて入りきっていない分子についても、分子の全体を表示します。

パッキング図はこのようにして作成します。しかし、今、画面に表示している画像は若干複雑です。分子の数が多くしかも、位置関係が不明瞭です。このような場合は単位格子の座標軸を中心にして結晶構造を回転させてみることも必要です。“Picture”メニューから“Viewing Direction...” コマンドを選択します。このダイアログでは単位格子の軸や平面を基準に結晶を回転させるための設定を行います(図 26)。

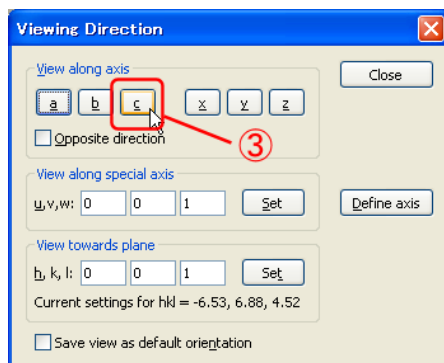


図 26. このダイアログを利用して表示方向を変更します。

単位格子の3つの軸 a,b,c を順番にクリックして回転させてみましょう。ここでは③ “c” ボタンをクリックした時の状態がもっともわかりやすいはず(図 27 の状態)。

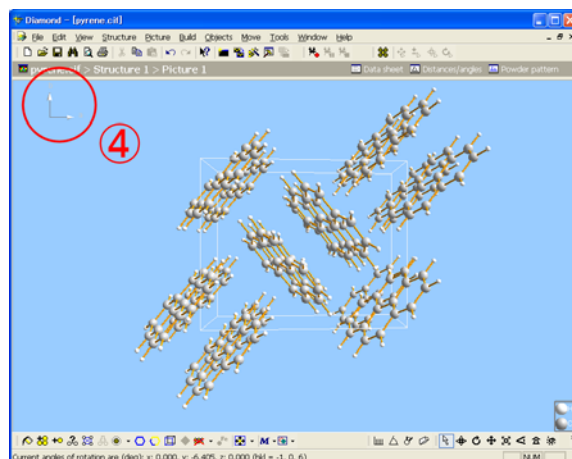


図 27. c 軸ボタンをクリックすると分子の配列状態を最も良く表現できます。④を見ると、どの方向から立体構造を見ているのかがわかります。

次に 2 つの分子の平面間距離を調べる方法を説明します。手順としては最初に 2 つの平行に隣り合った分子について“最小二乗”平面を作成し、次にその距離を計測します。

最初の平面を作成します。右側の分子で適当な原子を右クリックし、メニューから“Select Molecule(s)” コマンドを選択します。右側のすべての原子が選択された状態になり、黄色で表示されます。

次にメインメニューの“Object” から“Planes.../Create Plane Through Atoms...”を選択します。平面内に含む原子の選択を行うダイアログ(図 28)を表示します。ここではデフォルトのまま、すべての原子を利用して計算しますので、そのまま⑤“OK” ボタンをクリックします。

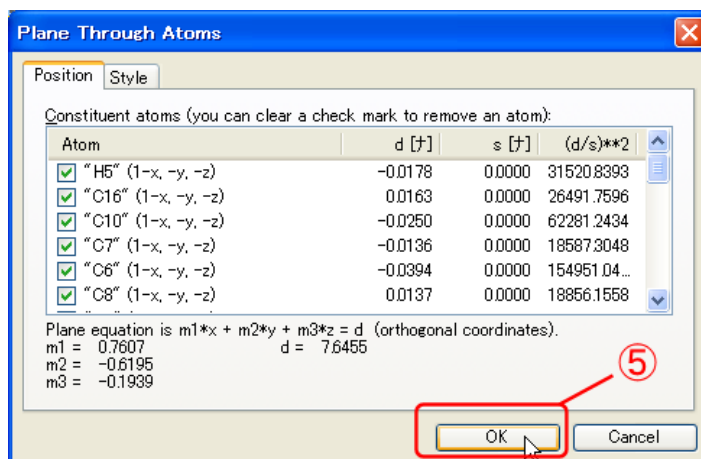


図 28. “Create Plane Through Atoms” コマンドで表示されるダイアログ。選択した分子を構成する全ての原子を表示します。チェックのついている原子を使って最小二乗法計算による平面間の距離を計算します。ダイアログの下側には平面の式を表示します。“Style” タブでは平面の色を設定できます。

平面を表示する画面に戻りますので、<ESC>キーを押して原子の選択状態を解除します(図 29)。

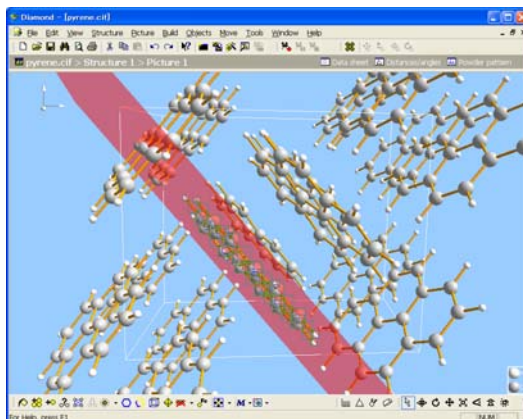


図 29. 右側の分子で定義される平面を作成します。

現在のバージョンでは構造図の画面から直接、平面を選択することはできません。つまり、既存の平面の色やタイトルを変更する場合は画面右側の「Data Brief」の表示を“Table of Planes”に変更して平面の一覧を表示します。そこで目的の平面を選択し、“Object”メニューから“Planes/Edit Plane...”と操作します。

また、平面を構成している原子についても、平面が存在する間は編集できません。平面を削除する場合は同じく“Table of Planes”で目的の平面を選び、“Object”メニューから“Planes/Delete Plane(s)”と操作します。

最初の平面を描画したら、2 番目の平面を作成します。左側の原子を右クリックして同じように“Select Molecule(s)” コマンドを選択します。先ほどと同じように操作して“Plane Through Atoms” ダイアログを表示します。

今度は平面の色を別の色にします。ダイアログの“Style”タブを表示します。色を選択する項目で紫色に設定したらダイアログを閉じます。元の構造図の画面に戻ったら、<Esc>キーを使って選択状態を解除します(図 30)。

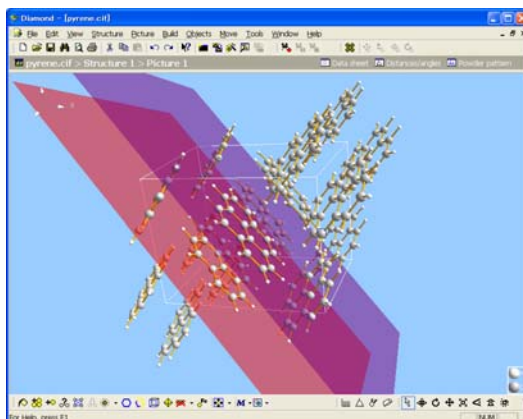


図 30. 2 つ目の平面を紫色で作成しました

“Rotate along x/y-axis” のボタン(🔄)を使って構造図を回転させると、2つの平面が平行であることが分かります。これを実際にデータで確認する場合は“Tools”メニューから“Calculate.../Angle Between Planes” コマンドを選択します。ダイアログのいちばん下に2平面の角度を表示します。ここでは⑥「0.000」度と表示されます(図 31)。

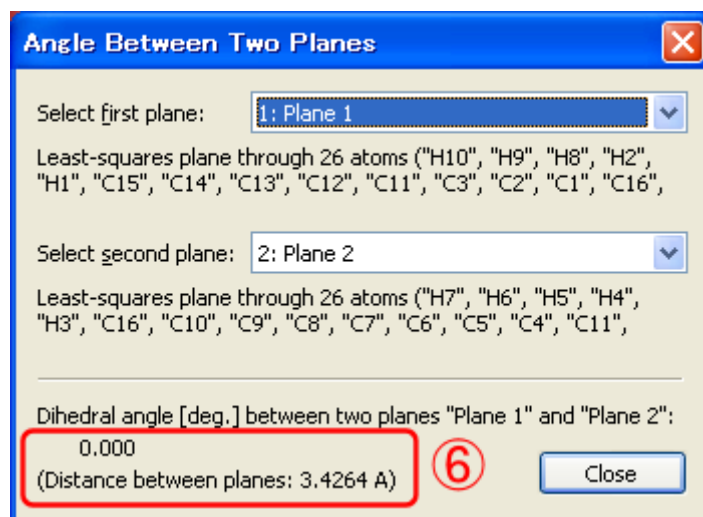


図 31. 二平面の角度は 0.0° です

ここでの目的は二平面間の距離を計測することでした。図 31 のいちばん下に⑥「3.4264 Å」と表示されていることを確認してください。

## 構造を調べる

ここでは次の操作方法について説明します。

- 結晶構造が不明なので、基本構造から徐々にモデルを構築して行く
- モデルを作成する過程で得た情報を生かして、さらにモデルを作り変えて行く

結晶構造を示すデータファイルの内容について情報が不十分、または全くないという事があります。そのような場合に役立つ DIAMOND の機能について詳しく説明します。

サンプルファイルとして“unknown.cif”という CIF ファイルを用意しました。最初のこのファイルをインポートします。DIAMOND を起動し、“File”メニューから“Open”コマンド(📁)を選択します。ファイルの拡張子が“CIF”であることを確認し、“Tutorial”フォルダにある“unknown.cif”を開きます。“File Import Assistant”が起動したら“次へ”のボタンをクリックします。“Picture creation”のダイアログでは“If the dataset is a crystal structure”の項目で選択肢を“Create a blank picture”にして同じく“次へ”のボタンをクリックします。最後のダイアログでは“完了”ボタンをクリックします。結晶構造を表示する画面はブランクですが、画面右側の数値情報を表示する画面で“Data Brief”を選択するとインポートしたファイルの情報を一覧で表示します。

ファイルをインポートしたら、まず画像として結晶構造のイメージを掴むことも大切です。ここではあえてファイルインポートの際に画面をブランクにするという選択を行いました。今からでも簡単に操作できます。“Picture”メニューから“Guidance/Create Automatically”を選ぶか、ボトムツールバーでボタン(🔍)をクリックします。DIAMOND が図 32 の画像を表示します。

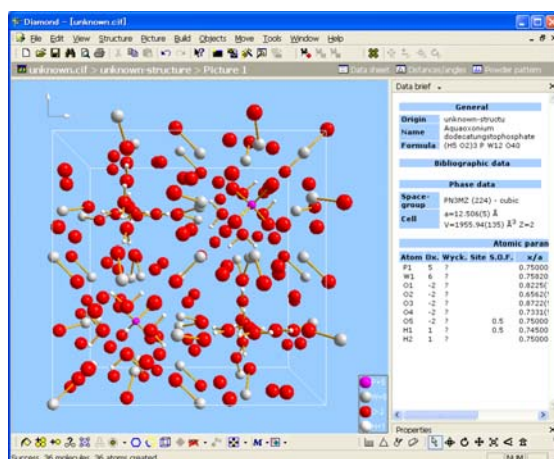




図 32. 事前情報が不明な結晶構造のファイルを DIAMOND で視覚化しました。複雑な構造であるという印象を受けます。

単位格子の中に多くの原子と結合が存在します。この図から構造を理解するということはやめ、原子単位から構造に関する理解を深めていくことにします。つまり、ひとつの原子

の周りに隣接する原子を追加し、その操作を繰り返して行うことにします。それでは画面上に表示した結晶構造の図を一度、破棄します。ボトムツールバーで“Destroy” ボタン(  )をクリックするか、または“Build”メニューから“Destroy/All”と操作します。結晶構造図は破棄され、ブランク画面に戻ります。

最初に原子間距離について調べることにします。DIAMONDには原子の配位圏を表示する機能があり、これで原子の結合状態を調べるだけでなく、定義することができます。“Build”メニューから“Connectivity”コマンドを選択するか、ツールバーで(  )をクリックします。[図 33]のダイアログが表示されます。

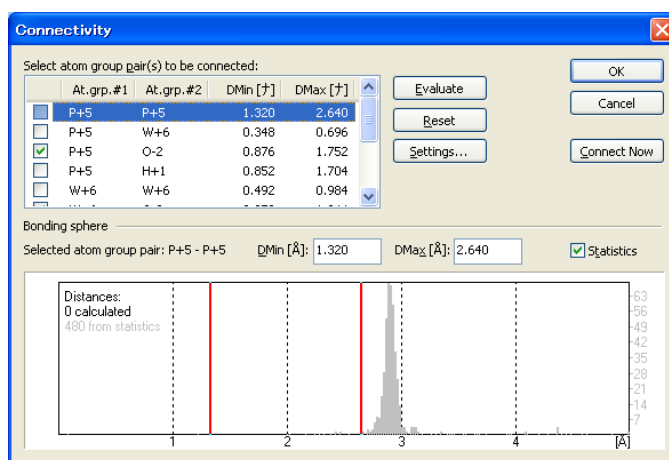


図 33. “Connectivity” ダイアログは DIAMOND の中心的な機能の 1 つです。各原子グループの原子間距離を定義します。DIAMOND はこの定義情報によって構造図を描画します。

ダイアログの左上には読み込んだデータファイルに含まれる全ての原子グループとその最大、最小距離を表示します。読み込んだデータの原子間距離がこの範囲内に収まれば、それらは化学的な結合状態にあるものと考えられます。それによって DIAMOND は結合や多面体を描画します。

同じ酸化状態にある原子を使って原子グループを定義します。この定義を変更する場合は“Build”メニューにある“Atom Group”コマンドを利用します。

原子グループと原子タイプという言葉を混同しないよう気をつけてください。原子タイプは元素と酸化状態によって定義されます。すなわち、原子グループとは異なり、原子タイプの定義を変更することはできません。原子タイプという考えは“Distances and angles”などのコマンドで利用します。

DIAMONDは各原子グループに関する有効な原子間距離の最大/最小値の情報を持っています。しかし、ここではDIAMONDの持っている定義情報にまかせるのではなく、一通り、

すべての原子グループについてチェックしてください。ダイアログにはICSDデータベース<sup>10</sup>から取得した原子間距離のヒストグラムと、それらを考慮した最大最小値の縦線“DMin”と“DMax”が表示されます。ダイアログの右側にあるStatisticsのチェックボックスをチェックしている場合のみ、ヒストグラムは表示されます。

ダイアログのいちばん上にある“P+5 – P+5”の原子グループから見ていきましょう。2本の赤い線の間に、結合状態を示す原子間距離のデータが存在しません。酸化化合物中に P 同士の結合状態が存在すること自体、考えられませんので当然のことと理解できます。同じことが2行目の“P+5 – W+6”についてもいえます。3行目の“P+5 – O-2”についてはどうでしょう？ 最大最小値の赤線内に有効な原子間距離の存在を示す黒い線が1本存在します。このような状態にある場合、原子は化学的に結合していると考えられます。最大値の DMax=1.752 Åのはるか上方に次の P-O 結合が(3.4 Å)が見受けられます。このように範囲外の結合についても、念のため見渡しておくといいでしょう(図 34)。

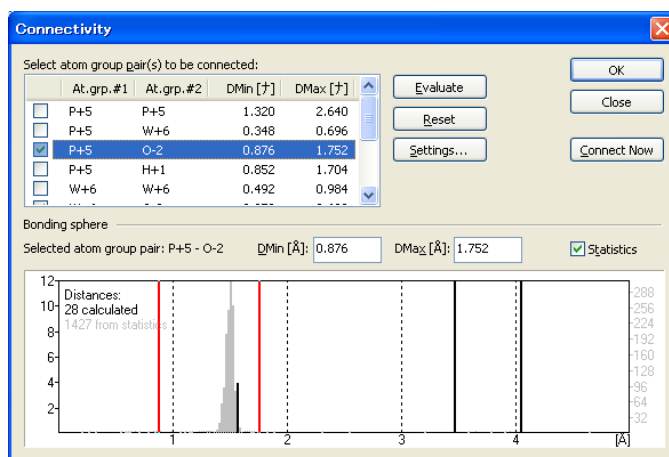


図 34. データファイルに含まれる原子グループ P-O の原子間距離のうち、1 つは結合範囲内に含まれますが、そのほかはかなり離れた位置にあることが分かります。

次は少し下のほうにある“W+6 O-2”について見ましょう。最大値 DMax1.944 の少し上に結合が存在します。さらに 2.6 Å 付近にもあります。これらの関係は結合状態にあるものとして考えたいと思います。よって、赤い境界線をマウスでドラッグするか、または、DMaxに 2.6 と入力します。<sup>11</sup>

<sup>10</sup> ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)はFachinformationszentrum Karlsruhe, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germanyが製作、配布しています。

<sup>11</sup> 数値入力完了したら、ダイアログのほかの部分(例えば赤い線)をマウスでクリックすれば、境界値が更新されます。

“O-2-O-2”について見ましょう。結合を示す範囲内に 1.685 Å という原子間距離の黒い線が存在します。しかし、操作画面の「Data Brief」にある「General」欄にある「Formula」をご覧ください。 $(\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  という化学式で酸素同士の結合が存在すると考えるは無理があります。このような異常な値が表示される理由は 2 つあります。

1. 原子配列に欠損があります。つまり、占有率(Site Occupation Factor)が 1.0 未満の状態になっています。このような場合の対応方法については後述する結晶構造作成の応用や微調整の項目で説明します。
2. 結晶構造データに誤りがあります。空間グループ設定の情報に誤りがある場合がよく見受けられます。

操作画面「Data Brief」のパラメータリストで、酸素原子の占有率SOFは 0.5 です。したがって、これについては考慮する必要はありません。<sup>12</sup> によってダイアグラムではチェックを外したままにしておきます。しかし、最終的に原子構造の原理が理解できるまで、このような元素が存在することは心にとめておきましょう。

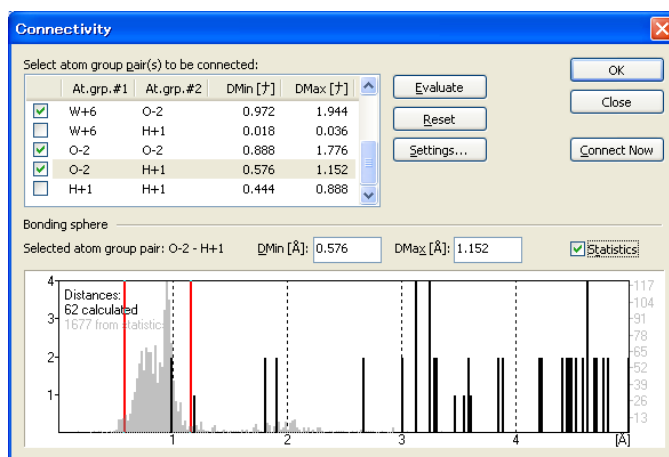


図 35. この原子グループには 2 つの結合配位圏があることが、ヒストグラムの様子から分かります。

次に“O-H”について調べましょう(図 35)。このヒストグラムではひとつ興味深い点があります。つまり O-H の結合配位圏が 0.995 と 1.19 Å、さらに 1.81 と 1.91 Å という具合に 2 つありそうだということです。2 番目の結合配位圏は通常の共有結合(O-H)の他に“水素結合”(O-H-O)の存在を示唆するものとなっています。ここでは共有結合にのみ着目することにします。水素結合の作成方法は p.40 で説明します。ダイアログは[図 36]のままの状態にかまいません。

<sup>12</sup> ただし、一般的には Reduced Site Occupation Factor について考える必要があります。

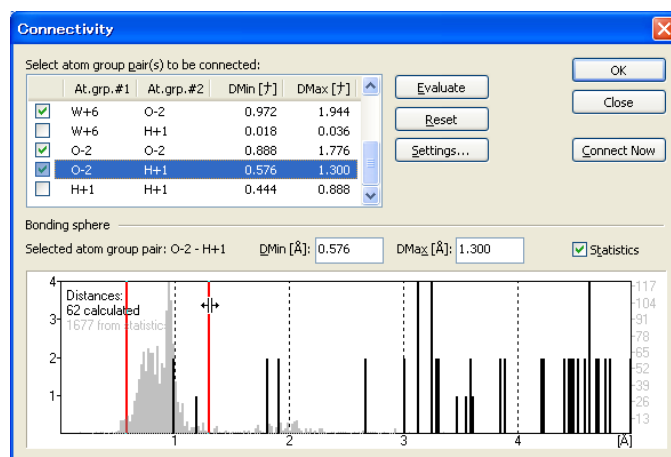


図 36. ここでは O-H の共有結合だけを使います。

最後に H-H を表示します。ここは特に問題はありませんので、OK ボタンをクリックしてダイアログを閉じます。これで配位圈に関する定義に関するチェックは完了です。次は構造図を作成するステップへと進みます。

ここでは当初の目標どおり、1つの原子を描画することからはじめます。“Build”メニューから“Add Atoms...”と操作するか、またはツールバーのアイコン(+●)をクリックします。“Add Atoms”ダイアログが表示されますので、ここで描画する原子を選択します。

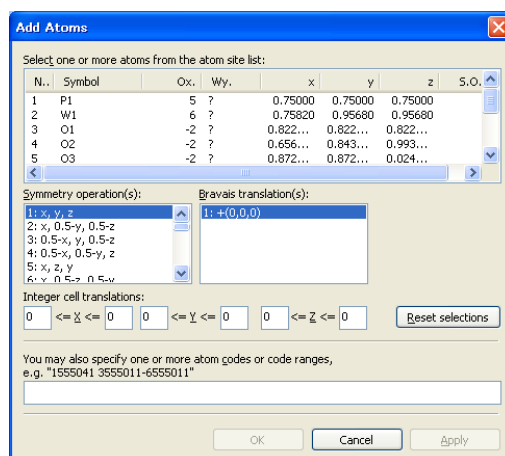


図 37. “Add Atoms” ダイアログでは画面に表示する原子を選択します。

ダイアログには原子とその原子パラメータがリスト形式で表示されます。その下には選択した原子に適用されるブラベーの並進と対称性を設定する項目があります。さらに、対称性や並進の結果、格子の並進が必要な場合はリストの下“Integer cell translation”を操作します。例えば、原子を X 軸方向の隣に描画する場合などはここを利用します。

ここでは話を簡単にして、最初にリン原子を非対称単位で描画します。リストのいちばん上にある“P1”を選び、対称性の項目で“(x,y,z)”を選択します。[図 38]のようになっていることを確認して“OK” ボタンをクリックします。紫色の P 原子が中心に表示されます。

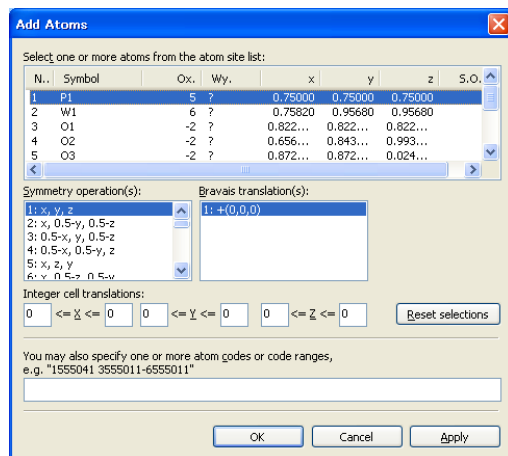




図 38. 非対称格子に P 原子を 1 っだけ描画します。

原子の結合に関しては先ほど、設定を行っていますからあとの操作は簡単です。ツールバーの“Fill Coordination Spheres” ボタンをクリックするか、または、キーボードで「Shift+Ctrl+S」キーを押します。P 原子の周りに原子が配置され、典型的な P-O 四面体が描画されます。

次に酸素原子に対して隣接する原子を表示します。再び、をクリックします。W 原子を O 原子の周りに描画しました(図 39)。

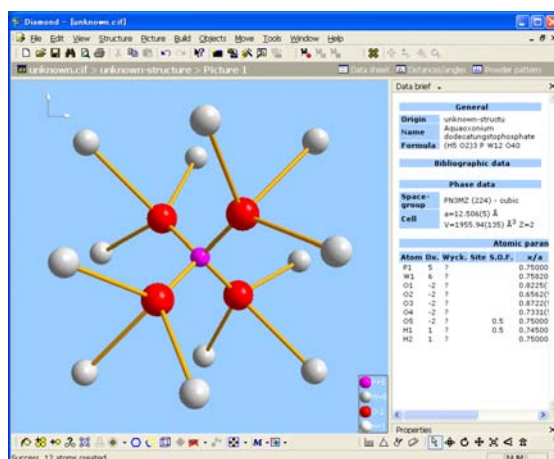




図 39. P 原子の周りに 4 面体を形作る O 原子を描画し、さらに W 原子を表示しました。

W 原子の周りの原子配列はまだ表示されていないので、ここで再び、をクリックします。さらに多くの O 原子を追加しました。これ以上、ボタンをクリックしても何も変わりません。つまり、この分子に直接、結合するものがないことがわかります。よって、ここからは描画した構造図についてさらに詳しく調べて行きます。

ここまで結晶構造をボールアンドスティックの形状で表示してきましたが、原子から結合が多いので少しわかりにくいところがあります。この種の無機酸素化合物(金属や非金属原子が酸素原子と結合しているもの)の場合、多面体による描画の方が好まれる場合があります。“Build”メニューから“Polyhedra.../Add Polyhedra”と操作して“Add Polyhedra”ダイアログを表示します(図 40)。

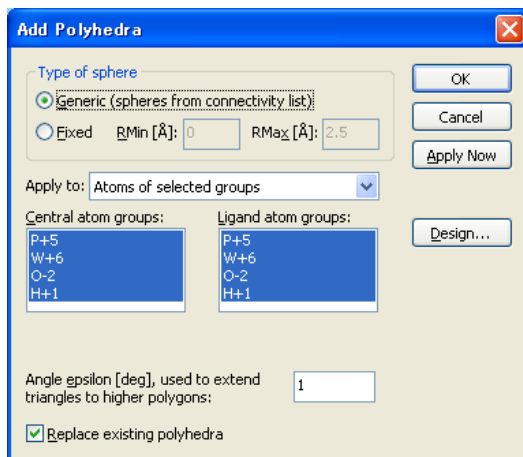


図 40. ここでは描画する多面体の中心原子と配位子を選択します。

ダイアログのいちばん上にある「Type of sphere」の項目は、配位圏を選択するもので、上は“Connectivity”ダイアログでユーザが設定したもの、下はここで新たに定義する原子間距離を入力するものです。ここではデフォルトの、既存の設定を利用するオプションを選択します。ダイアログの中央では多面体の中央に描画する原子群とその配位子を設定します。ここではPとWの周りに多面体を作成するので、左側の“Central atom groups”ではOとHの選択状態を解除します。逆に右側の配位子にはO原子を利用するので、P、W、Hの選択状態を解除します。この時のダイアログの様子を[図 41]に示します。

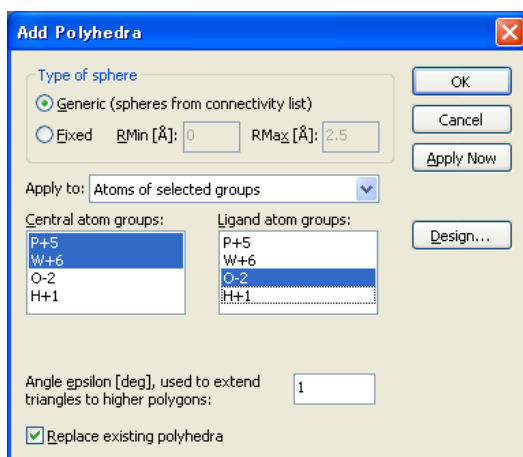


図 41. このダイアログの設定に従って DIAMOND は W と P 原子を囲み、O を配位子とする多面体を作図します。もちろん、描画される原子は“Connectivity”ダイアログの条件に合ったものになります。

さらにここでは原子と多面体の色についても編集します。もちろん、この作業があとから行うこともできます。

“Add Polyhedra” ダイアログの右側にある“Design...” ボタンをクリックすると、“Polyhedron Design” ダイアログが表示されます。多面体の表面の色(Fill)を変更します。“Fill” の項目の色のダイアログで“Central atom”を選択します(図 42)。そして“OK” ボタンをクリックして“Polyhedron Design” ダイアログを閉じます。

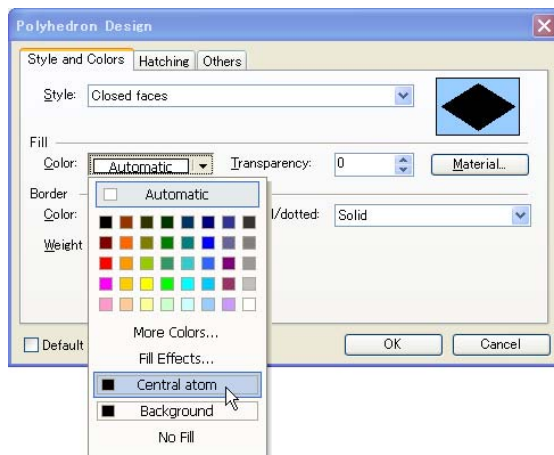


図 42. 多面体の色は元の原子の色に対応させることにします。

これで多面体の作図に必要な操作は完了です。“Add Polyhedra” ダイアログで“OK” ボタンをクリックしてダイアログを閉じます。DIAMOND は[図 43]のようになります。

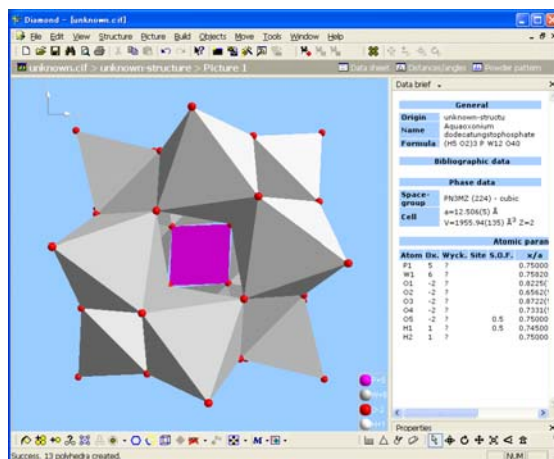



図 43. 構造の不明な化合物から P と W を中心とする多面体構造図を作成しました。


作図したものをDIAMONDのPOV-Ray(p.53)というソフトウェアで、のちほど加工します。ここでは、一旦、いまの状態をDIAMOND形式<sup>13</sup>のファイル(拡張子「.diamdoc」)で保存します。

<sup>13</sup> デモ版の場合、DAIMOND形式では保存できません。デモ版をご利用の方はこの項目をスキップしてください。

ツールバーで“Save”ボタンをクリックします。化合物に関する現在の情報と作図した画像をすべての保存する場合はDIAMOND形式のファイルを利用するようメッセージを表示します。そのまま“Yes”ボタンをクリックします。ファイルを保存するダイアログを表示します。DIAMONDのチュートリアルフォルダなどに“unknown.diamdoc”という名前で保存します。

この章のはじめに CIF 形式のファイルを開きました。結晶構造図の情報や多面体のデザインなど、DIAMOND で色々操作した情報を CIF ファイルに保存することはできません。操作内容をもれなく保存する場合には DIAMOND のファイル形式“.diamdoc”を利用してください。保存を終えるとタイトルバーのファイル名も変わります。

マウスを使ってモデルを回転させ、構造をより詳細に観察します。様々な角度から観察することで構図をより明確に理解することができます。“Move”メニューから“Rotate along x/y-axis”を選択するか、またはボトムツールバーでアイコン()をクリックしてトラッキングモードに変更します。マウスの左ボタンを使ってドラッグしてください。構造図を思いの方向に回転させることができます。構造の中央にあるPO<sub>4</sub>の四面体もよく確認できます。四面体の頂点は3つのWO<sub>6</sub>八面体が構成する群に繋がっています。このW<sub>3</sub>O<sub>13</sub>の各頂点で結合しており、“ケギン構造”とか、“ケギンイオン”と呼ばれています。

この結晶構造の単位格子でのケギン構造の配置について調べます。ボトムツールバーで“Non tracking”ボタン()をクリックします。そして構造図を元の表示角度に戻します。具体的には、“Picture”メニューから“Viewing direction...”と操作します。c 軸を基本に分子を表示するので、ダイアログ(図 44)で“c”ボタンをクリックし、さらに“OK”ボタンを押します。

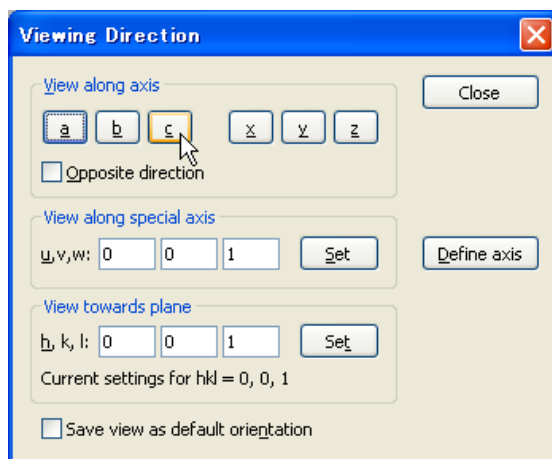



図 44. このダイアログを使って結晶構造の表示角度を調整します。

表示が元の角度に戻ったところで単位格子内のほかのケギン構造を描画します。操作画面の左下にある“Fill Unit Cell”ボタン()をクリックします。もう1つのケギン構造が八分円の1つに表示されます。これを最初のイオンと同じく多面体形式に変更します。“Build”メニューか

ら“Polyhedra/Add Polyhedra...”と操作して“Add Polyhedra”ダイアログを表示し、先ほど行ったように中央原子と配位子に関する選択を行います。その後、“Design”ボタンをクリックして、こちらも同じ要領で多面体の“Fill”カラーを“Central Atom”にします。そしてOKボタンをクリックしてダイアログを閉じると、[図 45]ができあがります。

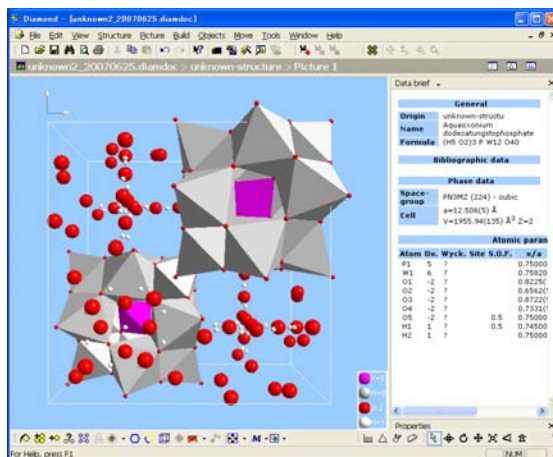


図 45. ケギン構造 2 つを単位格子に描画します。

2つのケギン構造の他にはOとHが存在します。これらは恐らく水の分子です。実際に原子を結合してそのことを確認してみましょう。“Connectivity”の設定を使って結合を描画します。ボトムツールバーのアイコン(🔗)をクリックするか、“Build”メニューから“Connect Atoms”コマンドを選択します。ショートカット<Shift+Ctrl+N>としても同じです。水の分子がきれいに表示されました。

最後にWO<sub>6</sub>八面对に隣接するものの結合していないO原子を図から削除します。“Build”メニューから“Destroy/Non-bonded atoms”と操作するか、または、ボトムツールバーのアイコン(✂️)の隣にある矢印(▼)をクリックして“Destroy non-bonded atoms”を選択します。かなりすっきりした結晶構造図を作成できました(図 46)。

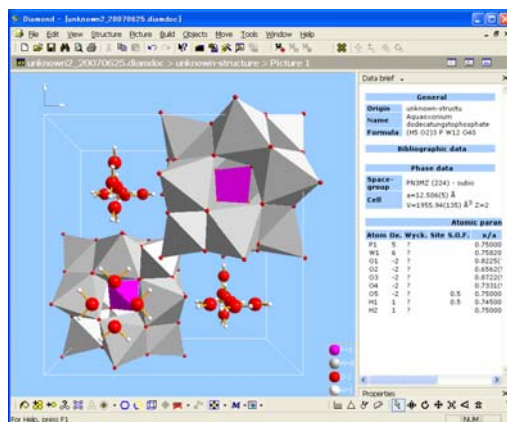


図 46. 結合していないO原子(ただし、隣接する単位格子のW原子に結合しています)を消去しました。すっきりとした構造図ができました。

この構造図を見ていると、ケギン構造と水分子間の結合状態に関する疑問が思い浮かぶ方がいるかもしれません。経験上、2つの構造物の間にいわゆる“水素結合”が存在することが考えられます。その結合状態を構造図に反映させてみましょう。“Build”メニューから“Create H-bonds...”を選択して“H-Bonds”ダイアログを表示します。このダイアログでは水素結合を作成する原子を選択し、結合の条件を設定します。すなわち、ドナー(D)である水素原子とアクセプター(A)原子間の最大/最小距離と角度を入力します。ここでは[図 47]のように設定して OK ボタンをクリックします。水素結合を点線で表示します。ケギン構造と水素原子の結合の様子が鮮明になりました。

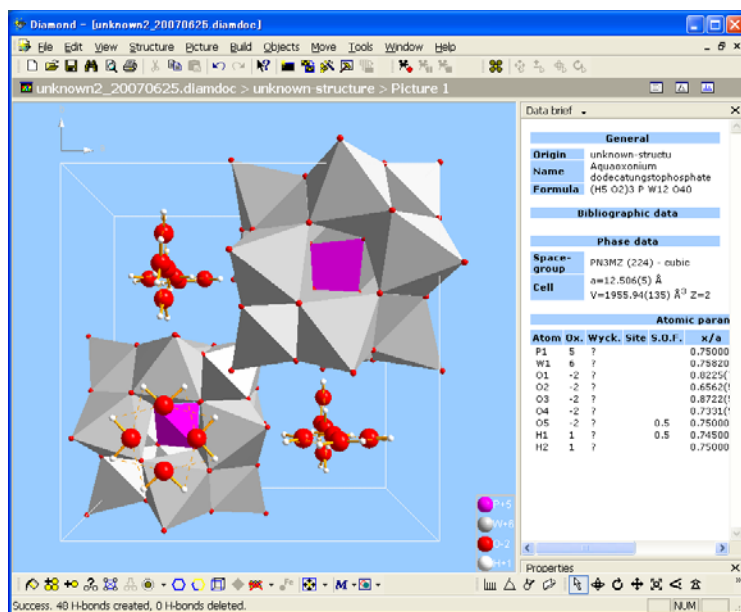


図 47. 構造図における水素結合の作成を定義します。

DIAMOND のさまざまな機能の一部をご体験いただきました。結晶構造の基本構造の解明に役立つ便利な機能をご理解いただけたでしょうか？ この機能を早速、研究やプレゼンテーションにお役立てください。


## ゼオライト構造の描画

この章では次のような操作について学習します。

- 複雑な構造物を幾つかのステップに分けて描画する
- フィルタ、ダミー原子、選択機能の利用方法

ゼオライトの代表的な構造にフォージャサイト型があります。このアルミノケイ酸塩の結合パターンのひとつに“ $\beta$  ケージ”と呼ばれるものがあります。この多面体化合物の角には必ずシリコンまたはアルミニウム原子が含まれます。また、その両端にはそれぞれ 2 つの原子と結合した酸素原子が存在します。この  $\beta$  ケージは互いに六方晶系の角柱を用いて結合します。

ここではこの複雑なフォージャサイト型  $\beta$  ケージの化合物を作図します。 $\beta$  ケージの結合状態を六方晶系の角柱で明確に作図するところがポイントです。

DIAMOND を起動します。“File” メニューから “Open” コマンドを選択するか、ツールバーの ボタンをクリックします。ファイルを開くダイアログでファイルの種類が “CIF(\*.cif)” になっていることを確認し、ダイヤモンドのプログラムフォルダ(C:\Program Files\Diamond3\Tutorial)から “faujasite.cif” を選択して、“開く” ボタンをクリックします。File Import Assistant のダイアログが表示されます。“次へ” のボタンをクリックします。“File Format” が「CIF」であることを確認して同じく “次へ” のボタンをクリックします。Picture Creation のダイアログでは “If the dataset is a crystal structure” の項目が “Create a blank picture” になっていることを確認し、“次へ” のボタンをクリックします。最後の “Completing the File Import Assistant” ダイアログでは単に “完了” ボタンをクリックします。結晶構造を示すデータを画面右側の「Data Brief」に表示します。構造図の部分にはまだ何も表示しません。

インポートした CIF ファイルにはひとつ問題があります。すなわち、この種の空間群には非中心対称と中心対称の 2 つの原点パターンがあります。CIF ファイルの内容から DIAMOND が自動的に原点の位置を決定することはできません。結果として本来とは違う原点が設定されています。このような場合、ユーザは次の手順で正しい原点を設定します。

“Structure” メニューから “Space-group” コマンドを選択し、[図 48]に示すように①空間群 227(内部番号 22701)の中心対称設定を選択します。そして “OK” ボタンを押します。

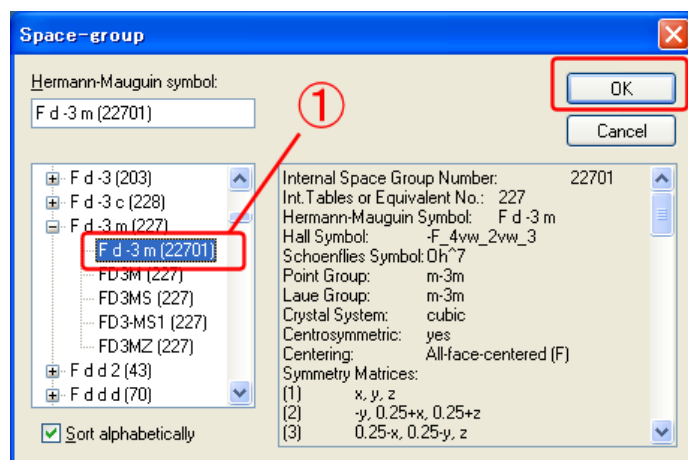


図 48. DIAMOND は CIF ファイルから自動的に空間群の原点設定ができません。ユーザが設定します。

結晶構造ファイルをインポートしたら必ず空間群の設定を確認してください。

“Connectivity” ダイアログで原子間距離を確認することも重要です。空間群の初期設定に誤りがあると、原子間距離が極端に短くなってしまいます。もっとも、[p.32]で行ったように別の理由で原子間距離が短くなる場合もあります。

最初に 1 つの原子を作図することからスタートします。ボトムツールバーから “Add atom(s)” ボタン(+●)をクリックして “Add atoms” ダイアログを表示します。パラメータリスト<sup>14</sup>のいちばん上にある ② “Si1-Al1” を選択します。そのほかの設定はそのままにして(図 49)、“OK” ボタンをクリックします。左側の画面に原子 1 個が表示されます。

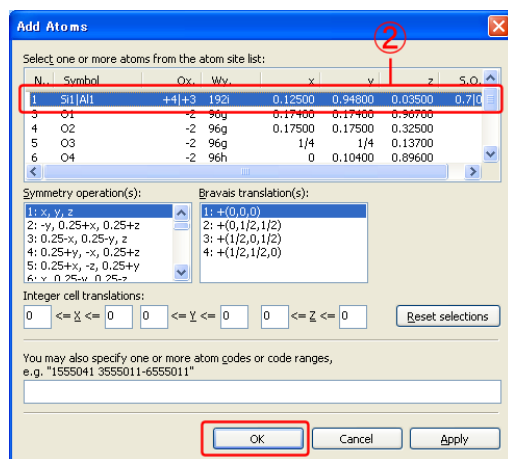


図 49. 構造図のなかに Si/Al 原子が 1 つ作成されます。DIAMOND はパラメータリストの座標軸を使って原子を配置します。対称操作は(x,y,z)、並進は(0,0,0)だけを適用します。

<sup>14</sup> 多くのゼオライトでSiとAlはランダムにこの位置に存在するので、パラメータリストの同じ位置に表示します。

原子が画面中に表示されない場合は“Automatic adjustment”の機能が働いていません。画面の中央に中心を配置し、化合物全体を表示できる大きさで自動的に表示させるためにはキーボードの[ F9 ]キーを押します。自動調整機能を常にオンにする場合は、“Picture”メニューから“Adjust...”コマンドを選択し、“Automatic adjustment”のチェックボックスをチェックして、“Adjust” ボタンをクリックします。

この章の最初に説明したように我々の目的は $\beta$  ケージを作成することです。すべての原子を描画するのではなく、Si/Al 原子とそれに結合しているものだけを画面に表示します。このような作業を行うために DIAMOND のフィルタ機能を利用します。

“Build”メニューから“Filter...”を選択して“Filter”ダイアログを表示します。“Atom groups”リストでは③“SiAl”だけを選択します。並進の項目では④“+(0,0,0)”だけを選択します。対称性に関する“Symmetry operations”リストは何も操作しません(図 50)。“OK” ボタンをクリックすると、今後は Si/Al 原子だけを表示します。並進操作は行なわれません。このフィルタが有効な間はアイコン(F)が画面の左下に表示されます。

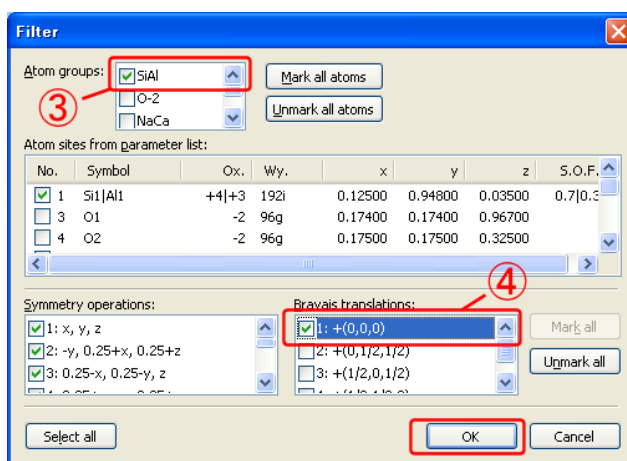


図 50. フィルタを解除する場合はフィルタアイコンをダブルクリックします。ここでは有効な状態を保ってください。

化学結合の視点から過剰酸素を含む化合物を見ることは意味のないことですが、ここでは Si/Al に直接結合する原子だけのモデルを作図します。DIAMOND の結合状態の設定を行う機能を使って化学結合を作成します。

ボトムツールバーのボタン(?)をクリックするか、“Build”メニューから“Connectivity”コマンドを選択します。いちばん上に表示されている⑤“SiAl-SiAl”を選択し、[図 51]に示すように配位圏を⑥「3.0」から「3.5」Åに変更して“OK”ボタンを押します。

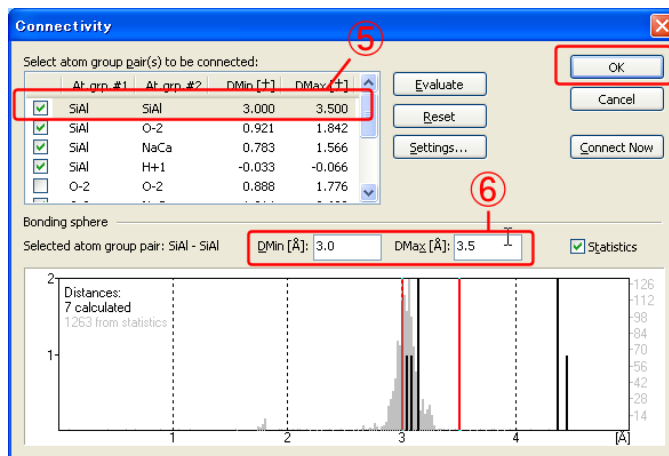


図 51. Si/Al 原子の配位圏を手作業で 3.0 から 3.5 Å に変更して構造図を作成します。

フィルタと結合に関する設定を終えましたので。ボトムツールバーで“Complete fragments”ボタン(?)をクリックします。DIAMOND は化合物の全体図を表示し、4 つの六方晶系角柱のついた  $\beta$  ケージを表示します。フィルタが有効になっていますから、Si/Al 原子だけを表示しています。また、並進操作を設定していませんので、隣接する原子を繰返し検索するという作業も行っていない(図 52)。

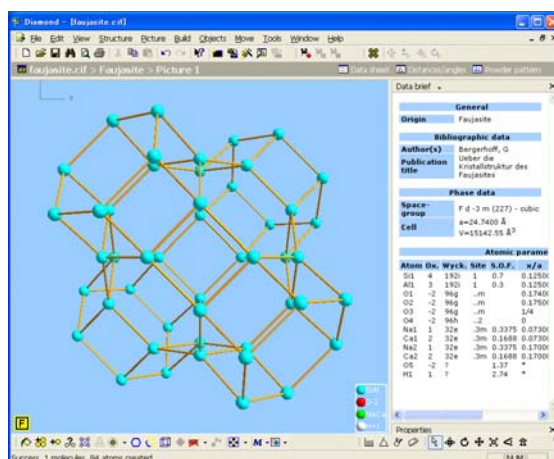


図 52. フォージャサイトにおける Si-Al 構造図。

$\beta$  ケージを多面体として描画しました。DIAMOND には多面体に中心原子を配置するという約束事があります。しかし  $\beta$  ケージには中心原子が存在しません。本来、最初になんらかの中心原子を作成してから  $\beta$  ケージを作成しなければなりません。今回のようなケースでは“ダミー原子”というものを利用します。

ダミー原子を追加する前に表示角度を調整します。単位格子の(1,1,1)面を基準にして構造図を表示してみましょう。“Picture”メニューから“Viewing Direction...”を選択して“Viewing Direction”ダイアログを表示します。図 53 に示すように ⑦ “h,k,l” の項目の隣にすべて「1」を入力し、“Set” ボタンを押すと DIAMOND は表示角度を更新します。

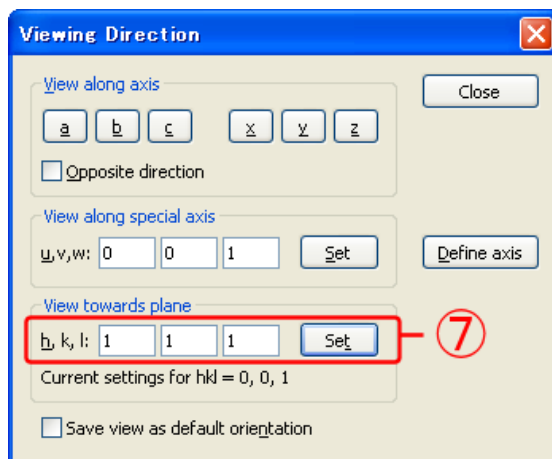


図 53. “Viewing Direction” ダイアログでは構造図の表示角度を設定します。ここでは hkl 平面(111)に垂直な方向から見ることにします。

“Close” ボタンをクリックしてダイアログを閉じます。さらに[ F9 ]キーを押して分子の全体的な描画サイズを調整します。

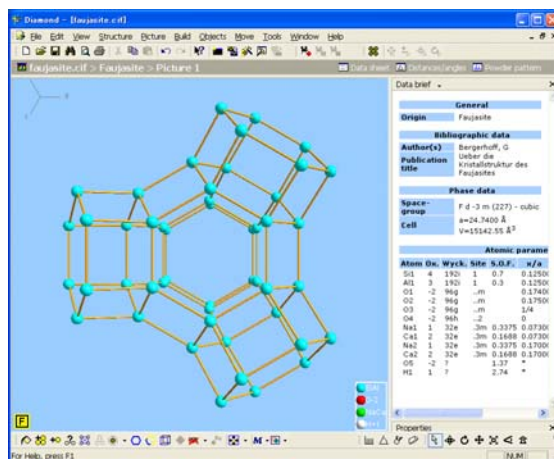



図 54. フォージャサイト Si-Al 部分構造を(1,1,1)平面に描画しました。

ここでダミー原子を  $\beta$  ケージの中央に作成します。最初にキーボードで [Ctrl] + [A] キーを押して、すべてのオブジェクトを選択します。次に “Structure” メニューから “Insert atom...” コマンドを選択するか、アイコン()をクリックして “Insert atom” ダイアログを表示します。

DIAMOND は選択したすべてのオブジェクトの中心を計算し、[図 55]に示すようにダミー原子の位置を表示します。“OK” ボタンをクリックしてダイアログを閉じます。そして、[Esc]キーを押してオブジェクトの選択を解除します。

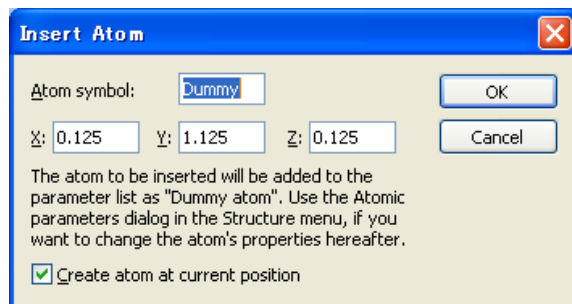


図 55. このダイアログで追加したダミー原子はパラメータリストにも追加されます。ダミー原子は自動的に全体の中央に配置されます。

ダミー原子を構造図の中心に配置しました。これが多面体の中心原子になります。画面右側の「Data Brief」のいちばん下にあるパラメータリストにダミー変数の情報が追加されたことを確認してください。

“Build” メニューから “Polyhedra/Add Polyhedra” と操作します。“Add Polyhedra” ダイアログでダミー原子を意味する ⑨ “?” を選択し、配位子の原子グループで ⑩ “SiAl” を選びます。配位圏の種類を ⑧ “Fixed” にして “RMin” を「1」、 “RMax” を「5」に設定します。このときのダイアログの様子を図 56 に示します。

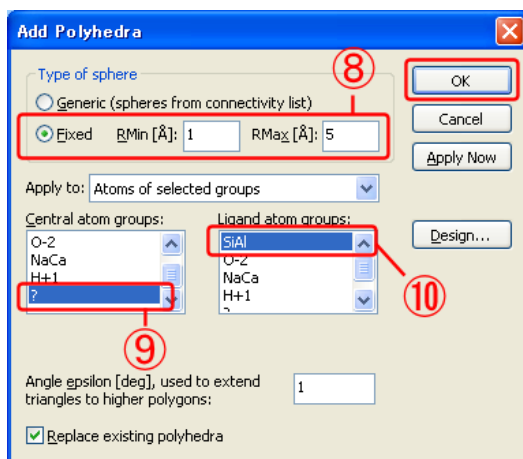


図 56. ダミー原子 ⑨ “?” を中心にして多面体を作成します。配位子は ⑩ “SiAl” にして、中心のダミー原子からの距離範囲を「1 から 5」 Å に設定します。

次に多面体のデザインについて設定します。[図 56]のダイアログの右側にある“Design”ボタンをクリックします。“Polyhedron Design”ダイアログは[図 57]のように設定します。色は⑪ “Color” で好きなものを選択してください。

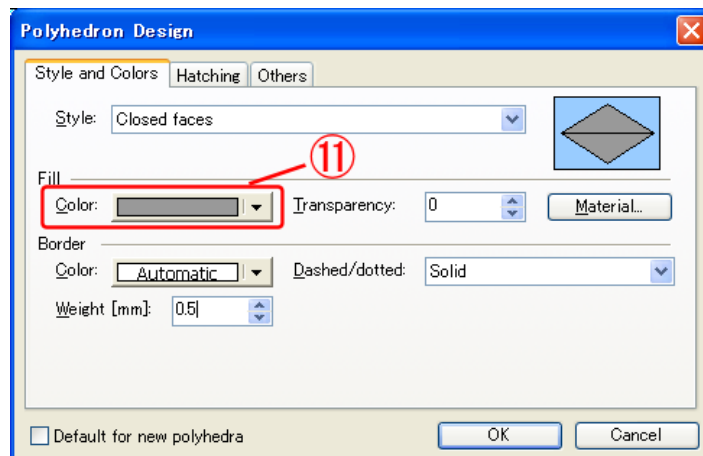


図 57. 多面体のデザインを設定します。

同じダイアログの“Others”タブを選びます。“Ligand atoms reducing factor”を「0.01」に変更します。これは多面体のコーナーに存在する原子の大きさを調整するものです。判別しにくい状態にはなりますが、図で選択することは可能です。最後に下のほうにある“Default for new polyhedra”をチェックして“OK”ボタンをクリックします。“Add Polyhedra”ダイアログに戻りますので、そこでも“OK”ボタンをクリックします。[図 58]のように多面体が表示されます。

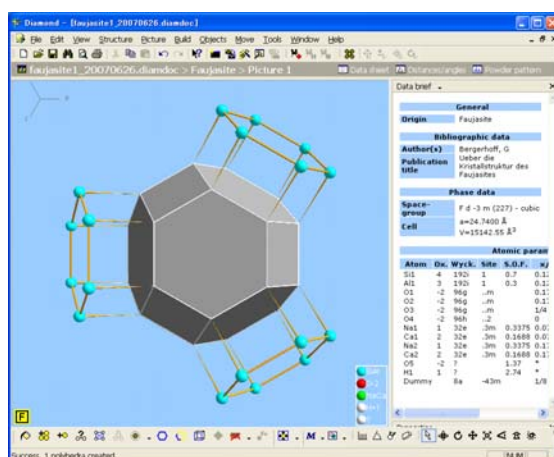


図 58. フォージャサイトにおける $\beta$ ケージの多面体表示。

次は第 3 ステップとして $\beta$ ケージに接続した六方晶系の立体を多面体として表示します。ここでは基本的に $\beta$ ケージを作図した時と同じ手法で作図します。

最初に、これから作図する多面体の中心原子を作成します。そのために分子を回転させて全体図を表示します。“Move”メニューから“Rotate Incrementally...”コマンドを選択し、“Rotate Structure”ダイアログを表示します。Z軸は「30」、x軸とy軸は「0」に設定し、“Apply”ボタンを押します。ダイアログを閉じることなく図が回転します。さらにz軸を「0」に戻し、x軸の値は「-20」(マイナス 20)に設定し、“OK”ボタンを押します(図 59)。

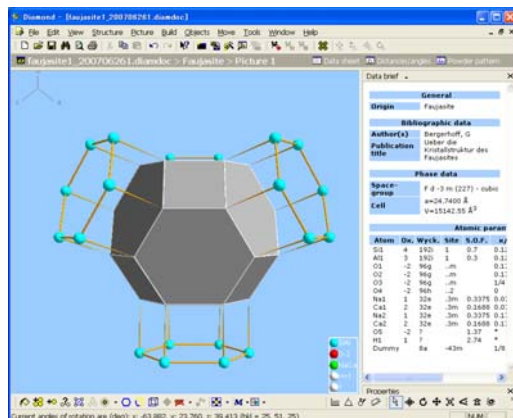


図 59. 下側の立体を選択しやすいように図を回転させました。

ここでマウスを使って、下側の六方晶系の立体を構成する 12 個の原子を選択します。間違っていちばん下の面を構成する 6 個だけを選択しないように注意してください。選択が完了したら“Structure”メニューから再び“Insert atom...”コマンドを選択するか、メニューバーにあるアイコン(🔍)をクリックします。選択した原子の中央位置を DIAMOND が計算し、ダミー原子の位置として(0.25, 1, 0.25)を表示します。それを確認して“OK”ボタンをクリックします。そして、[ Esc ]キーを押して原子の選択状態を解除します。新たなダミー原子が立体の内部に表示されます(図 60)。画面右側の「Data Brief」の原子パラメータリストにも新たなダミー原子の情報が追加されます。

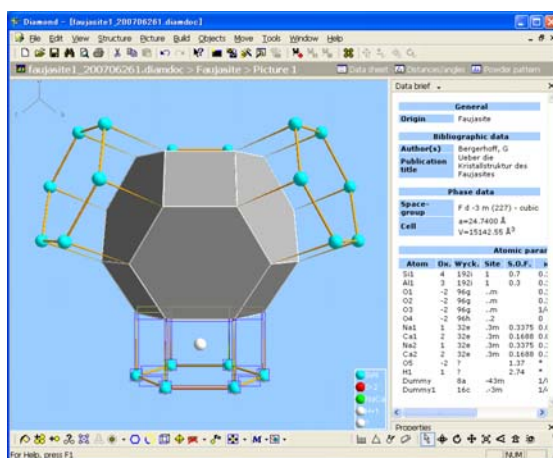


図 60. 下側の立体にダミー原子を作成しました。

ほかの六方晶系の立体にもダミー原子を追加するのですが、それには DIAMOND の対称操作機能を利用します。これを実行するためにはフィルタを修正する必要があります。最初にフィルタを設定したとき、(0,0,0)以外の並進操作を実行しないように設定していました。

“Build”メニューから“Filter...”コマンドを選択して“Filter”ダイアログを表示します。いちばん上にある原子群の項目ではダミー原子を示す ⑫“?”だけを選択した状態にします。その下にあるパラメータリストに表示されている ⑬原子の一覧では13番と14番のダミー原子だけがチェックされていることを確認します。いちばん下にある ⑭対称操作と並進の項目はすべて選択された状態にします。[図 61]と同じようになっていることを確認して“OK”ボタンをクリックします。

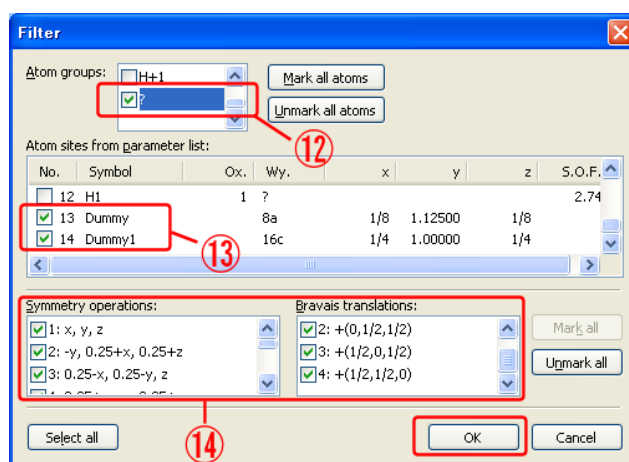


図 61. ダミー原子を追加するために空間群の対称性に関する設定を行います。したがって、原子のリストではダミー原子だけを選択します。

フィルタの修正が終わりましたのでダミー原子を追加します。“Build”メニューから“Fixed Spheres”コマンドを選択してダイアログを表示します。“RMin”を「0」に、“RMax”を「4」Åにし、“Apply this function to”の項目は“All atoms in picture”にします。“OK”ボタンを押すと DIAMOND は構造図の各原子から 4Å以内にあるすべてのダミー原子の位置を検索します。この操作により各六方晶系の立体の中心にダミー原子を作成します。

実際にダミー原子を囲む多面体を作図する前に Si/Al に対するフィルタを解除します。追加のダミー原子はあとから作成したもので、フィルタを解除しないと正しく認識できません。

“Build”メニューから“Filter”コマンドを選択します。いちばん上の原子群の項目でダミー原子が既に選択されていますが“SiAl”を追加で選択します。そして“OK”ボタンをクリックします。

これで多面体を作図する準備ができました。“Build”メニューから“Polyhedra.../Add Polyhedra”と操作して“Add Polyhedra”ダイアログを表示します。中心原子をダミー原子、配位子を“SiAl”にし、配位圏を“Fix”、“RMin”を「1」、「RMax」を「5」に設定します。そして“OK”ボタンをクリックしてダイアログを閉じます(図 62)。

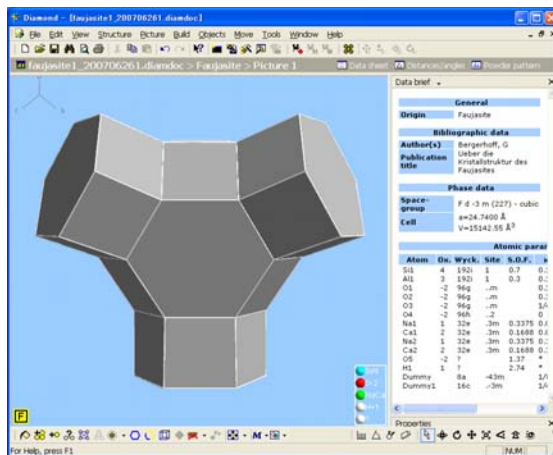


図 62. ダミー原子を追加するために空間群の対称性に関する設定を行います。したがって、原子のリストではダミー原子だけを選択します。

いよいよ最後のステップです。 $\beta$  ケージ同士を接続します。最初に再び表示平面を(1,1,1)に変更します。“Picture”メニューから“Viewing Direction”コマンドを選択します。そして“h,k,l”の項目をすべて「1」に設定し、“Set”ボタンをクリックしてダイアログを閉じます。表示角度が変化したら[F9]キーを押してバランスを調整します(図 63)。

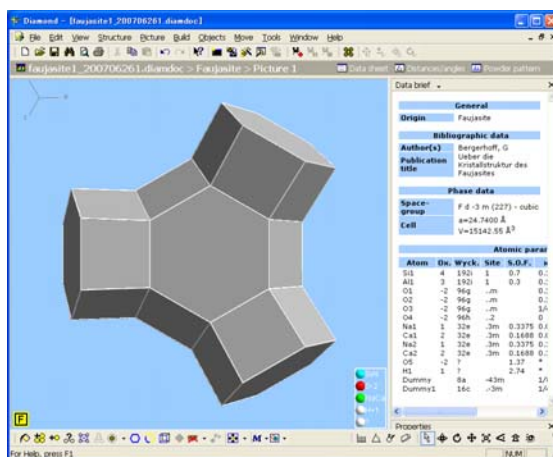


図 63. 表示平面を(1,1,1)に設定します。

“Build”メニューから“Fixed Spheres...”コマンドを選択してダイアログを開きます。配位圏を「0 から 5」Åにして“OK”ボタンをクリックします。Si/Al 原子とダミー原子が六方晶系の立体の周りに作成されます(図 64)。これらの原子以外のものも表示されている場合はフィルタ(Build メニュー)の設定を再度確認してください。

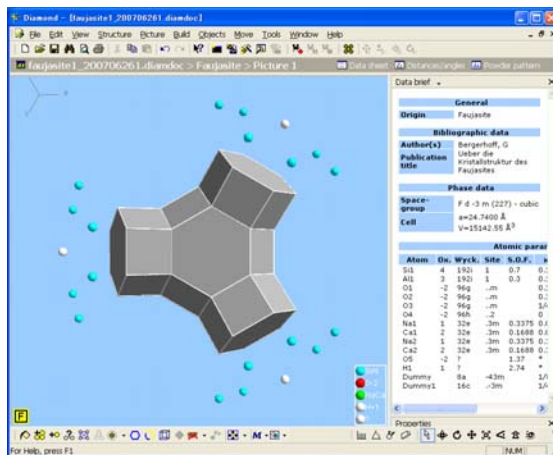





図 64.  $\beta$  ケージの接続部分に配位圏を設定し、Si/Al 原子とダミー原子を表示します。

ボトムツールバーにある  ボタンの右にある小さな矢印()をクリックし、表示される() “Fill Fixed Spheres Directly” をクリックします。配位圏に存在する原子を検索して多面体を作成します。同じ作業(配位圏の設定と多面体の作図)をもう一度繰り返すと、構造図は(図 65)のようになります。

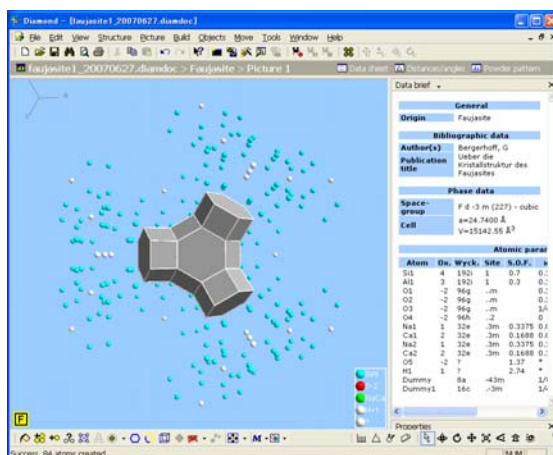


図 65. すべての結合した原子を表示します。

最後にこれらを多面体で表示します。“Build”メニューから“Polyhedra/Add Polyhedra”と操作します。そして、図 56 (P.46 を参照してください) のように設定して“OK”ボタンを押します。[図 66]に示すようなフォージャサイト型構造を作図します。

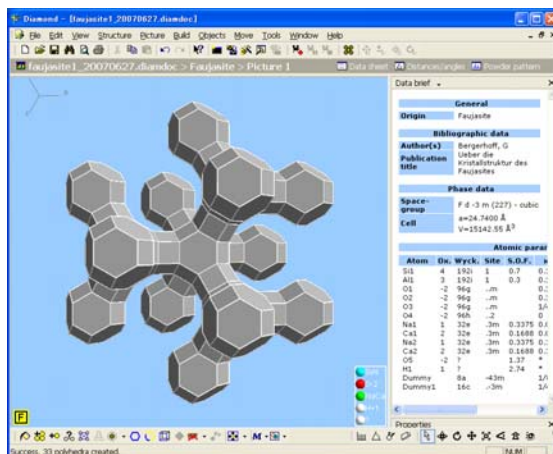


図 66. 多面体をよるフォージャサイト型構造図。

このように配位圏を設定し、多面体を作図することを繰り返すことによって大きな分子構造を作図します。P. 61 で説明する“ウォークイン”や“ビデオ”ではこの機能を使って操作説明を行います。“File”メニューから“Save As/Save Document As...”コマンドを選択します<sup>15</sup>。ファイルの種類を“Diamond 3 Document(\*.diamdoc)”にし、ファイル名を“faujasite.diamdoc”として保存ボタンをクリックします。

<sup>15</sup> デモ版では保存できません。デモ版をご利用の方はTutorialフォルダにある“faujasite.diamdoc”を利用してください。


## POV-Ray による高品質な画像の作成

この章では次の機能について説明します。

- POV-Ray を使って結晶構造の高品質な画像を作成する
- POV-Ray によるデザイン

POV-Ray はレンダリング機能を使って高品質な画像を作成するソフトウェアです。DIAMOND では POV-Ray を使って作成した高品質な画像のことを“シーン”と呼びます。シーンは結晶の配置や光の反射などを反映させて作ることができ、DIAMOND ファイルとは別のシーンファイルとして保存します。ここでは p.30 で作成したケギン構造の結晶構造図から POV-Ray でシーンファイルを作成します。

POV-Ray を PC にインストールしてありますか？ まだインストールしていない方はインストールしてください。

DIAMOND をまず起動します。「結晶構造を探索的に調査する<sup>16</sup>」の項目で利用した“unknown.diamdoc”ファイルを開きます。“File”メニューから“Open”コマンドを選択するか、“Open”ボタン()をクリックします。ファイルの種類が“Diamond 3 Document(\*.diamdoc)”または“All files(\*.\*)”になっていることを確認し、「Tutorial」フォルダにある“unknown.diamdoc”を選択します。最後に開くボタンをクリックします。多面体表示の“ケギン構造”が画面に表示されます(図 67)。

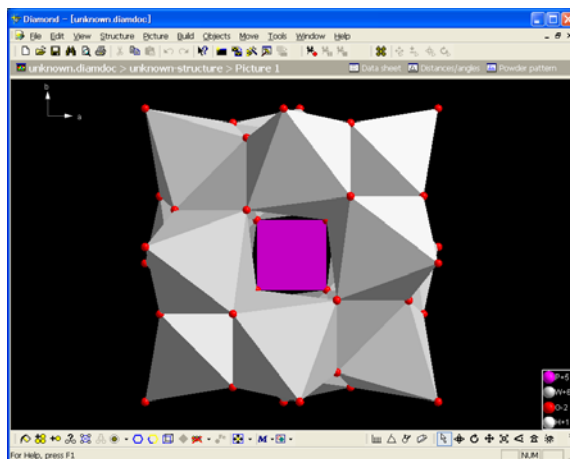


図 67. “結晶構造を探索的に調査する”の項目で利用したケギン構造

ここでは多面体ではなくスペースフィリングモデルで結晶構造を表示します。もちろん、既存の多面体構造図を利用してこれを作成します。多面体構造をコピーして、複製したもの  
の表示方法を変更します。

---

<sup>16</sup> デモ版でも同じファイルが用意されています。


“Picture”メニューから“New picture...”コマンドを選択して“New Structure Assistant”を表示します。最初のダイアログでは次へのボタンをクリックします。図 68 に示すように① “Create a copy of existing picture” を選択し、Source Picture が “Picture 1” になっていることを確認します。このダイアログのいちばん下に表示されている画像の名前②を “Picture 2” から “Space filling” に変更して “次へ” ボタンをクリックします。



図 68. “Picture 1” のコピーから新たに画像を作成します。画像の名前は② “Space Filling” にします。

3 番目のダイアログではツールを使って構造図を編集します。ここでは表示方法を変更するだけなので、選択肢から “No, I want to build up or change the structure picture manually” を選択して完了ボタンをクリックします。アシスタントダイアログが閉じますが、画面上は特に変わりません。しかし、構造図のいちばん上のナビゲーションバーの表示が “Space filling” になりました。つまり、現在の結晶構造ファイルに対して Picture 1 と Space filling の 2 つの構造図が作成されたことになります。

現在画面に表示している “Space filling” の表示方法を変更します。“Picture”メニューから “Model and Radii...” コマンドを選択します。ダイアログの “Model” コンボボックスから “Space-filling” を選択して “OK” ボタンをクリックします。多面体構造がスペースフィリングモデルで表示されます。

[F9] キーを押して表示のバランスを整えます。[F9] キーの代わりにボトムツールバーにある“Center and Adjust”ボタン(  )から“Center and Adjust now”を選択しても、構造図を適切なスケールに変更して画面に表示できます(図 69)。

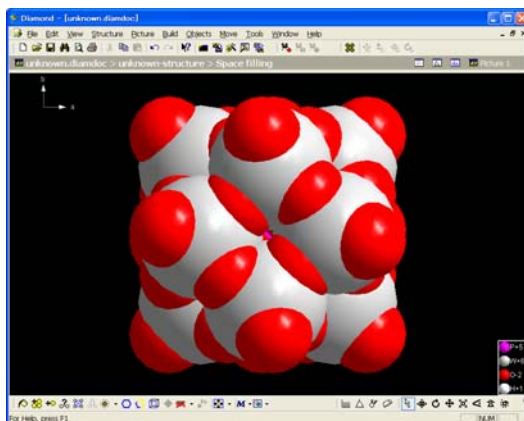



図 69. ケギン構造がスペースフィリングモデルで表示されます。

ケギン構造の表示をこの状態で保っておきたいので、デフォルトの自動調整機能をオフにしておきます。“Picture”メニューから“Adjust...”を選択してダイアログボックスにある“Automatic adjustment”のチェックを外します。ボトムツールバーの“Center and Adjust”ポップアップメニュー(  )でも同じ操作を行えます。ダイアログでオプションを外したので、ポップアップの“Automatic adjustment”のチェックも外れています。

もうひとつ重要な設定を行います。これは POV-Ray に関するものですが、DIAMOND 側で設定します。結晶構造を“parallel projection”(遠近感があまりありません)のまま POV-Ray でも利用しているユーザが多く見受けられますが、POV-Ray を利用する場合は“central projection”のほうが適切です。“Picture”メニューから“Representation...”コマンドを選択し、“Picture Representation”ダイアログで③ “Projection”タブを選びます。“Projection”を“Central”に変更し、“Enlargement factor”を“0.8”に設定します(④)。

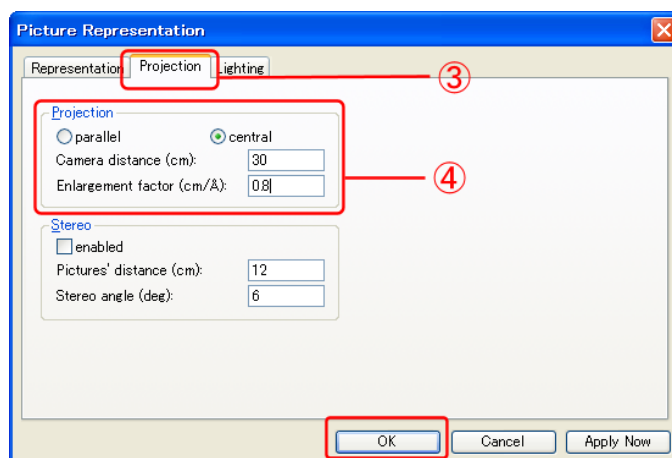


図 70. POV-Ray 用に“Central”オプションを選択します。

“Enlargement factor”は結晶構造図の表示サイズを調整する値です。単位は cm/Å です。例えば、値として「1.0」を入力すると画面上での 1cm が 1Å に相当します。「0.5」とすれば、画面上の 1cm は 2Å になります。結果として小さい値を入力するほど、構造図は画面上で小さく表示されます。

“Camera distance(cm)” を変更しても、立体感の表示にはあまり影響しません。これを小さくすれば、構造図はより大きく表示されます。逆に大きくすれば、より遠い距離から構造図をみることになります。逆に被写体(結晶構造図)が遠ざかっても、それだけズームすれば元の位置にある場合と同じ図を撮ることができます。もっとも、カメラの距離を小さくとれば、結晶構造の曲線部分をより強調することはできます。

POV-Ray はレイトレーシングソフトなので、物体の表面に反射する光を計算して作図します。その結果、あたかも物体に、石、金属、ガラスなどの質感を与えることができます。ここでは W 原子にソリッドクロムの質感を付けることにします。さっそく、原子群 W の表示方法を “Material” に変更します。

“Picture” メニューから “Atom Designs” コマンドを選択し、「Atom Group Designs」ダイアログを表示します。<sup>17</sup> 画面左側にある原子群の一覧で “W” を選択します。そして右側にある “Material” ボタンをクリックします。このとき、POV-Ray のスプラッシュ画面が表示されますので、それは適当に閉じます。それを閉じ、“Material Settings” ダイアログが表示されたら “POV-Ray” タブを選択します。このダイアログでは POV-Ray のグローバル設定か、または選択した原子群に対する個別設定のどちらかを選択します(図 71)。

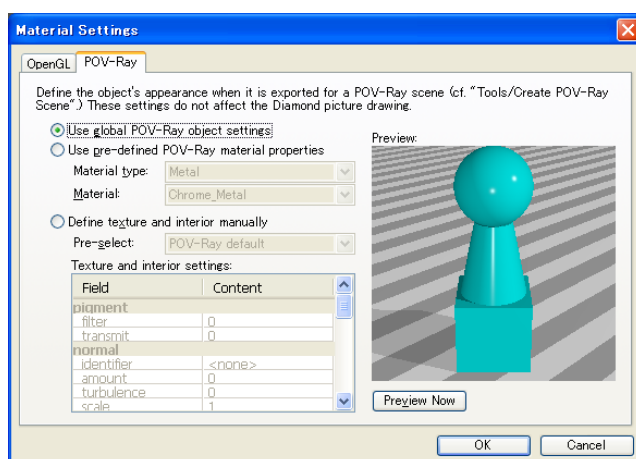


図 71. 選択した原子群に対する POV-Ray 設定、または個別設定のどちらかを選択します。

<sup>17</sup> 先に原子を選択してからこのコマンドを選択すると、個別の原子を対象とする “Atom Design” ダイアログが表示されます。

原子に対する個別設定デザインには 2 通りのオプションがあります。ひとつは定義済みのマテリアルプロパティ(テクスチャ)であり、もうひとつはユーザが新たに定義するテクスチャです。ここでは定義済みのものを利用することにします。ダイアログで⑤ “POV-Ray” タブを選び、⑥ “Use pre-defined POV-Ray material properties” を選択します。“Material Type” は “Metal” にし、“Material” は “Chrome\_Metal” を選択します(図 72)。

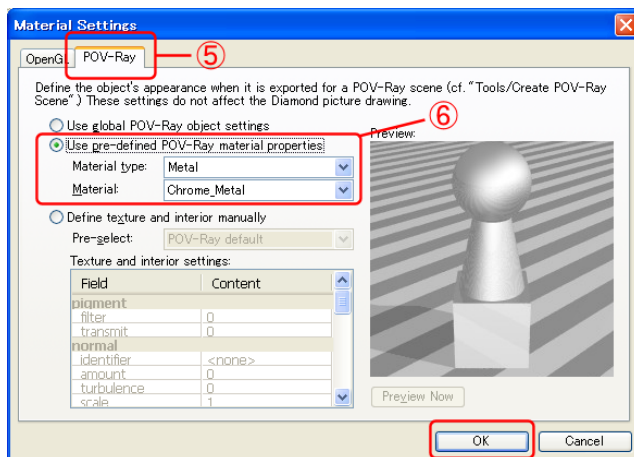


図 72. W 原子をクロム製のメタリックボールで表現します。

“OK” ボタンをクリックして「Atom Group Design」ダイアログに戻ったら、こちらのダイアログも “OK” ボタンをクリックして閉じます。

次に POV-Ray のグローバル設定を調整します。ここでは構造図の背景を設定します。夏の太陽の光が差す海面に分子が浮かぶような図を想像してください。“Tools” メニューから “POV-Ray/Global Settings...” と操作します。“Global POV-Ray Settings” ダイアログには “Objects”、“Background”、“Bottom”、“Lights” という 4 つのタブがあります。⑦ “Objects” タブですべての原子や結合に対して適用されるデフォルトのプロパティを設定します。初期設定は “Plastic” になっていますが、光の反射を表現するには不十分です。代わりに⑧ “Shiny” を選択します。そして、“Background” のタブを選びます(図 73)。

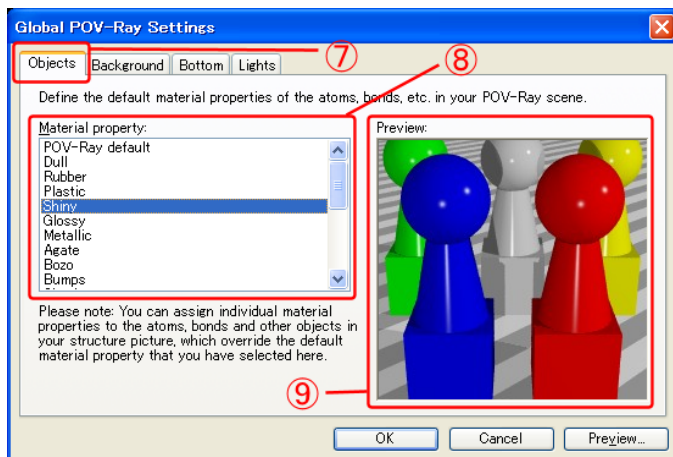


図 73. デフォルトの “Plastic” を “Shiny” に変更します。⑨にプレビュー画像が表示されます。

背景は青空にしてみましょう。⑩“Background”タブで、定義済みのリストから⑪“Summer sky”を選択します。画面の右側の⑫“Preview”にサンプルイメージが表示されます(図 73)。

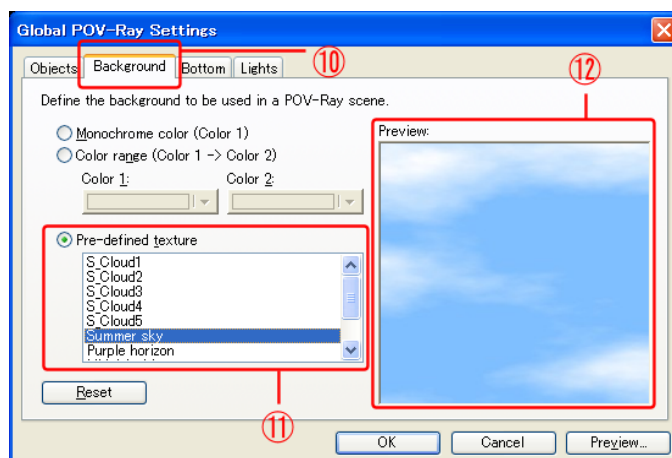


図 74. ⑪ “Summer day” を選択すると右側にある⑫ “Preview” に青空のイメージが表示されます。

次は⑬ “Bottom” のタブを選びます。ここでは中に浮かぶ原子の下の“底面”について設定を行います。リストの下の方にある⑭ “Ocean” を選択して “OK” ボタンを押します。

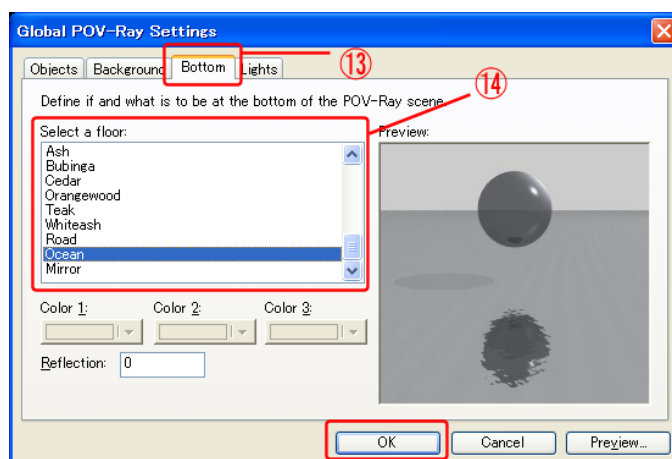


図 75. “Ocean” を選んで、構造図が海の上に存在するような画像を作成します。

これで POV-Ray に関する設定は終了です。実際にレンダリングを行ってみましょう。

“Tools”メニューから“POV-Ray/Render Into Bitmap...”と操作します。いちばん上の項目⑮では画像サイズを決めます。入力ボックスの下に表示されている数値は構造図を現在表示している画面のサイズです。ここでは横幅を「703」、高さを「598」に設定します(⑮)。

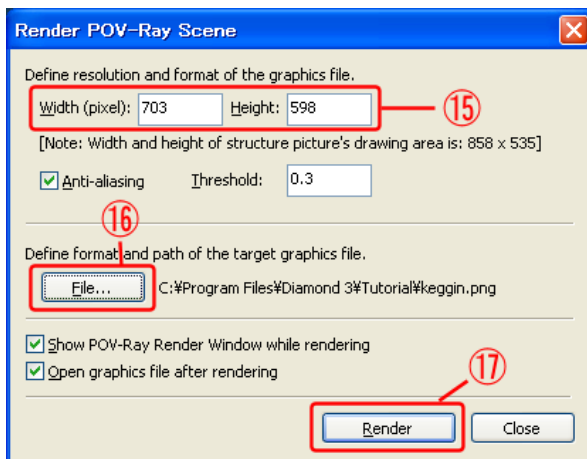


図 76. ダイアログの設定状態を確認します。

次は画像ファイルの名前と保存するフォルダについて設定します。⑯“File...”ボタンを押して DIMONAD のプログラムフォルダにある「Tutorial」フォルダを選択します。画像の形式は BMP または PNG から選択できます。ここではファイル名を“keggin”とし、ファイルの種類を“BMP”にします。そして保存ボタンを押します。“Render POV-Ray Scene”ダイアログに戻ります。他のオプションはそのままにして、[図 76]のような設定になっていることを確認します。

POV-Ray でレンダリングを実行します。ダイアログの“Render”ボタンを押します。最初に“スプラッシュスクリーン”が表示されます。しばらくするとレンダリングした画像が上から徐々に表示されます。レンダリングが完了すると、その画面が一度閉じ、改めて完成した画像が開きます。画像が表示されるソフトはユーザの環境によって異なります(図 77)。

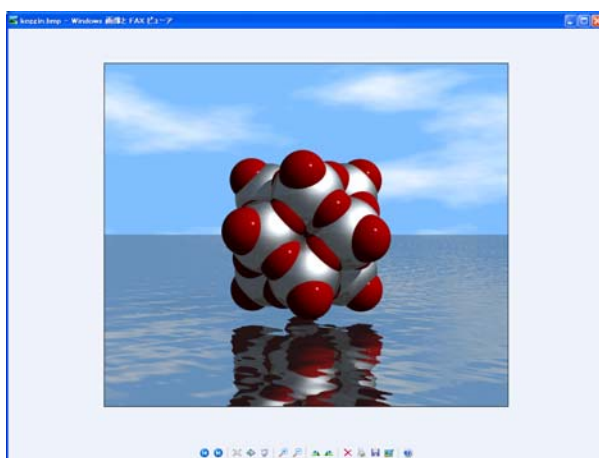


図 77. レンダリングが完了した図が表示されます。座標軸や凡例などは表示されません。

これで POV-Ray を利用した作図作業は完了です。この例からもわかるように、さまざまなオプションが用意されています。しかし、最初のうちは原子の質感や背景の変更など、わかりやすいところから始めましょう。POV-Ray を使いこなすにはある程度の経験が必要です。

DIAMOND から操作できる POV-Ray のオプションには限界があります。操作になれてきたら、DIAMOND でシーンファイルを作成し、それを POV-Ray で直接編集してみましょう。“Tools”メニューから“POV-Ray.../Launch Environment...”と操作すると POV-Ray のシーンファイルディレクトリを開くことができます。ただし、これにはかなり高度な専門的知識が必要になります。

## ビデオの作成



ここでは次の機能について説明します。

- プレゼンテーションやウェブサイト用ビデオを作成する
- 分子構造の内部から観察する

この章では **DIAMOND** を利用してビデオを作成する方法について説明します。基本的にはラジオ音楽を録音したり、4コママンガを描くような要領で操作します。おもな操作の流れを次に示します。

1. ビデオにして見せる内容をしっかりと決めます。見せたい画像とその順番を考えます。
2. 最初の画像を作成します。
3. 図が完成したらこれを録画します。**DIAMOND** は作成した画像を録画します。
4. 録画中に画像を編集します。
5. 途中の操作内容を録画しない場合は、“Pause” ボタンを押し、録画を再開する場合は“Continue” ボタンをクリックします。
6. 最後の画像を作成したら“Stop” ボタンをクリックして録画を終了します。終了するとダイアログが表示され、そこでフレーム数、画質、ビデオ名などを定義します。
7. ビデオファイルのファイル形式はAVIファイルです。**Windows Media Player** で再生したり、**Microsoft PowerPoint** にインポートできます。

ここでは前出のフォージャサイト構造(p.41)を利用して操作方法を説明します。まず、以前作成したフォージャサイトの構造図を画面に表示します。<sup>18</sup>

“File”メニューから“Open”を選択するか (  ) ボタンをクリックします。ファイルの種類を“DIAMOND 3 Document(\*.diamdoc)”または“All files(\*.\*)”として“Tutorial”フォルダにある“faujasite.diamdoc”を選択して、開くボタンをクリックします(  78)。

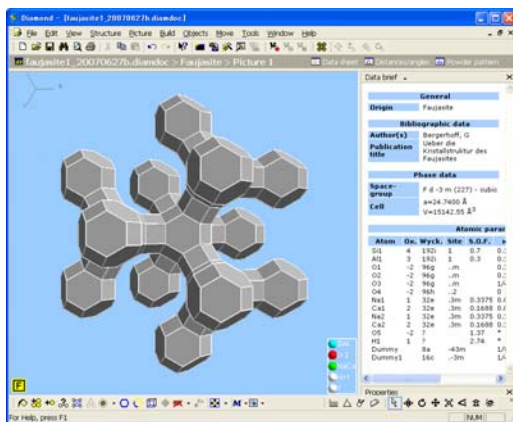


図 78. 前出のセクションで作成したフォージャサイト構造を表示します。

<sup>18</sup> デモ版を利用している場合はDIAMONDのサンプルファイルを利用してください。

この多面体構造物を少し拡張することになります。基本的には構造物を作成するときに行った操作を繰り返し行います。つまり、配位圏を拡張してその部分に多面体を作成します。このとき、重要なことがひとつあります。それはフォージャサイト構造を作成するときを利用した“フィルタ”は DIAMOND のデータファイルには保存されない、つまり、一時的な補助ツールに過ぎないということです。したがって、前回利用したものと同じフィルタを再度設定する必要があります。

“Build”メニューから“Filter...”コマンドを選択して“Filter”ダイアログを表示します。いちばん上にある原子グループのリスト①では“SiAl”および“?”(ダミー原子)だけを選択し、ほかのチェックは外します(図 79)。“OK”ボタンをクリックしてフィルタを設定します。フィルタが起動している場合は画面の左下に **F** が表示されます。

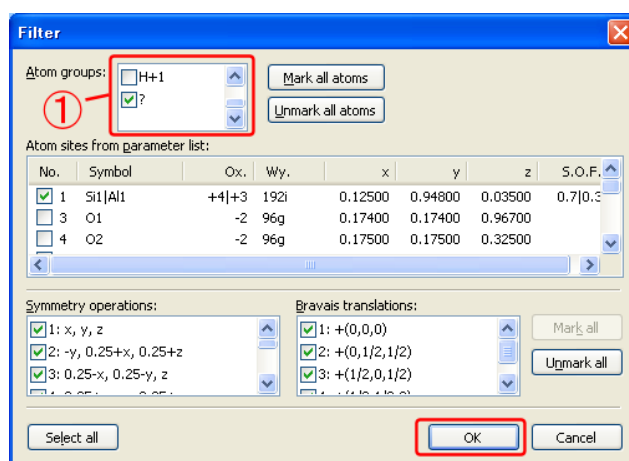




図 79. ①で Si/Al およびダミー原子“?”だけが操作の対象になるようフィルタを設定します。

ここでも前回と同じ操作を行って六方晶系の立体と  $\beta$  ケージを追加します。最初に配位圏の RMin と RMax を設定します。“Build”メニューから“Fixed Spheres”を選択してダイアログを表示します。“RMin”を「0」に、“RMax”を「5」Åに設定して“OK”ボタンをクリックします。これで隣接する原子群が表示されます。

ボトムツールバーにあるポップアップメニュー “Fill Coordination Spheres” (  )を押して “Fill Fixed Spheres Directly” (  )を選びます。範囲内にある原子が検索され、表示されます。配位圏の設定からこの作業をもう一度繰り返して、[図 80]のような構造図を作成します。

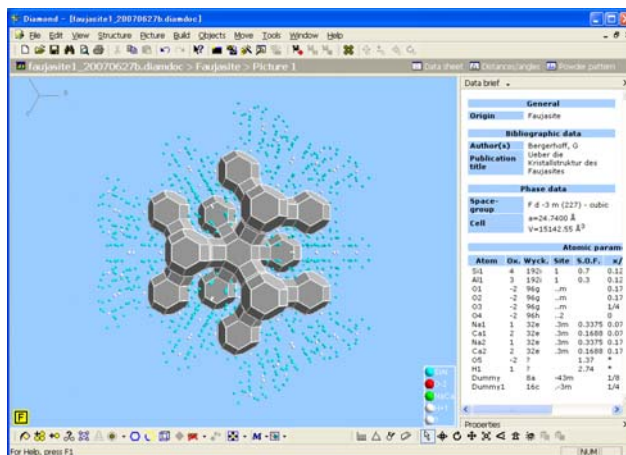


図 80. 3つの配位圏を拡張した図。

新たに描画した原子に対して多面体を作図します。“Build”メニューから“Polyhedra/Add Polyhedra”と操作します。「Add Polyhedra」ダイアログでは、中央原子として“?”(ダミー原子)、配位子原子として“SiAl”を選択します(③の部分で設定)。配位圏の種類を“Fixed”として“RMin”を「1」、「RMax」を「5」に設定します(②の部分で設定)。このとき、ダイアログの設定内容は[図 81]のようになります。

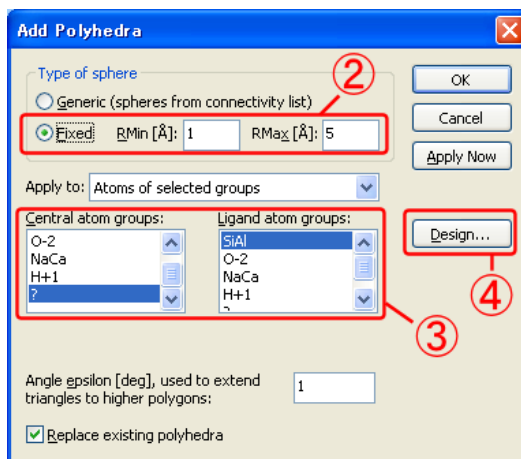


図 81. ダミー原子 “?” の周りに多面体を作成します。配位子は SiAl で中央のダミー原子からの距離は 1 から 5Åとします。

多面体のデザインもここで定義します。ダイアログの右側にある④ “Design...” ボタンをクリックします。“Polyhedron Design” ダイアログが開きます。

“Polyhedron Design” ダイアログの内容を[図 82]のように設定します。

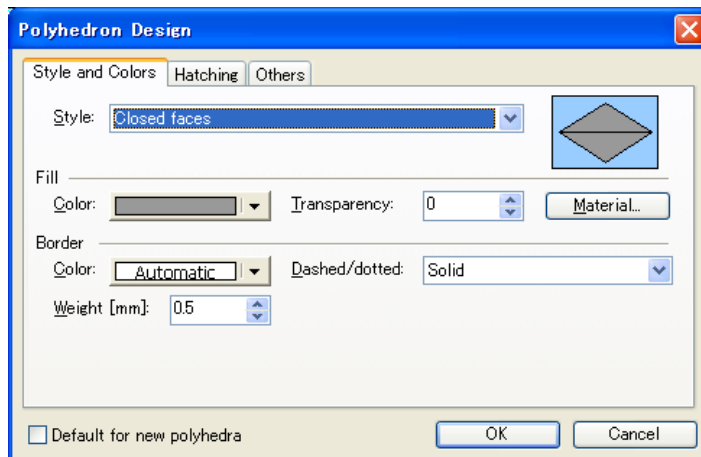


図 82. 多面体のデザインを設定します。

“Others” タブを選びます。そして “Ligand atoms reducing factor” を「0.01」に設定し、多面体のコーナーに存在する原子の大きさを縮小します。“OK” ボタンを押して “Add Polyhedra” ダイアログに戻り、さらに “OK” ボタンを押して操作画面に戻ります。DIAMOND は “Fixed Spheres” コマンドでユーザが設定した内容にしたがって多面体を作図します(図 83)。

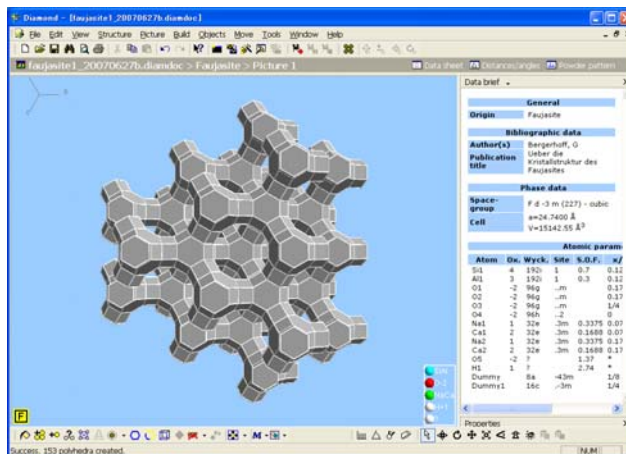


図 83. フォージャサイト構造体を拡張しました。

これで構造体の作成は完了しました。次はこれをどのようにビデオで表現するか考えます。ここでは遠距離から徐々に原子の中心に近づくものを作成しようと思います。そこで遠近感の表現方法を変更しておきます。“Picture” メニューから “Representation...” コマンドを選択します。ダイアログの “Projection” タブを表示します。

ここで投影法を通常(normal)から中心(central)に切り替えます。さらにカメラからの距離を30cm に設定し (⑤の部分で設定)、“OK” ボタンをクリックします(図 84)。

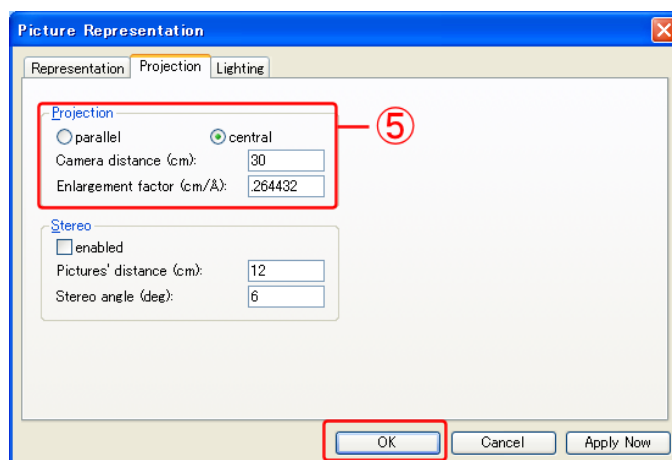


図 84. 遠近感をより強く表現するために投影法を **central** に変更します。

これからビデオの録画を開始します。“Tools” メニューから “Video Sequence/Start recording” と操作するか、またはボトムツールバーで “Record” ボタン(📹)をクリックします。ここから DIAMOND が作成する画像はすべてビデオとして録画されます。

DIAMOND が作成したビデオから任意の画像を削除することはできません。削除などの編集作業は Windows Movie Maker などのビデオ編集ソフトで行ってください。

徐々に構造体の中心に近づくよう操作します。通常の場合であればボトムツールバーの (📏) ボタンを押してトラッキングモードに切り替え、マウスを使って移動します。しかし、マウスによる操作ですと一定の速度で近寄るのはなかなか面倒です。そこで、録画作業の場合は一定の距離間隔で近づくことのできるキーボード操作を利用するほうが便利です。

一歩一歩進む場合は、キーボードの右側にある数値キーの “7” を利用します。キーボードの「NumLock」がオンになっていることを確認します。

数値キーの 7 を押します。1 回の操作でごく僅かに中心に近づきます。この操作を 28 回繰り返すと  $\beta$  ケージのダミー原子にかなり近づくことができます。キーボード操作を行う場合、必ず 1 回の操作による描画が完了してから次のキーを押してください。描画完了しないうちに連続してキーを押さないよう、気をつけてください。

ステップサイズにはここで利用した通常モードの他に、0.2cm 刻みのより小さなモードがあります。このモードを利用する場合は Ctrl キーと合わせて 7 キーを押します<Ctrl+7>。

中心に近づくことができたのでこれでビデオは終了ですが、いきなりビデオを終わらせずに最後の画像をしばらく画面に残しておきたいと思います。キーボードの[ F5 ]キーを押すことで自動的に最後の画面を追加できます。ここでは 10 回、[ F5 ]キーを押してください。

これでビデオに関するすべての処理を終了します。“Tools”メニューから“Video Sequence/Stop...”と操作するか、ボトムツールバーで (🎥) をクリックします。ダイアログでビデオの形式を選択します(図 85)。PowerPoint にも直接インポートする場合は AVI ファイル形式、個別の画像ファイルとして保存し、Ulead GIF アニメータなどのソフトで編集する場合は個別の画像ファイルで保存するオプションを選択します。

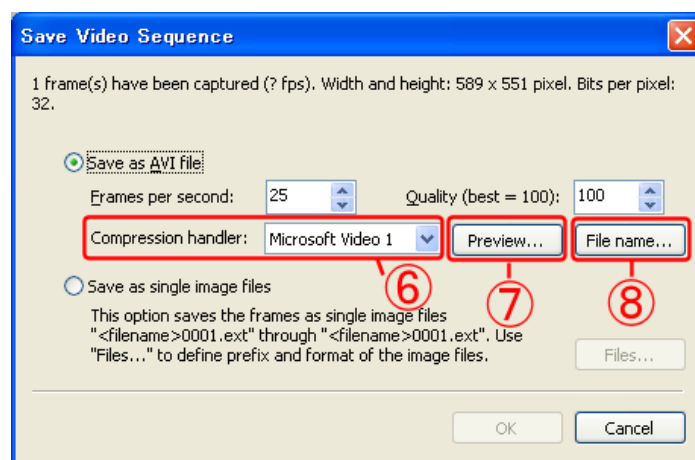




図 85. 録画したビデオの利用方法を考慮してフォーマットを決めます。

ここでは AVI ファイルを作成しますので該当するオプションを選択します(⑥で設定)。次に⑦“Preview” ボタンをクリックして、選択した“Compression handler”が正しく機能しているか確認します。例えば、“Video Stream Compressor rejected the bitmap format”などのエラーメッセージが表示されるような場合は他の圧縮方法を選択するか、または、“<no compression>”を選びます。もちろん、圧縮を行わない場合、ファイルはきわめて大きなサイズになりますので注意してください。

圧縮方法が決まったら⑧“File name...”ボタンをクリックして AVI ファイルの名前を決め、ファイルを保存します。ビデオを保存するダイアログも閉じます。

Windows のエクスプローラを使って保存した AVI ファイルを探し、ダブルクリックしてみましょう。AVI ファイルが上手く再生できたでしょうか。

もう少し複雑な動きを記録することもできます。連続した動作の間に、他の動きを加える方法を簡単に説明します。構造物の中心に向かいながら構造体を、Z 軸を中心に回転させます。この場合は、画面上部のツールバーにある“Pause/Continue”() ボタンを使います。

“Picture”メニューから“Representation...”と操作し、“Projection”タブでカメラの位置を 30cm に設定します。そしてツールバーの録画ボタン()を押して録画を開始します。

録画が始まったら次のように操作します。

1. 数値キーの 7 を押して 1 ステップ近づきます。
2. ボトムツールバーで“Pause/Continue” ボタンをクリックして録画を停止します。
3. [PageUp]キーを押して Z 軸の周りで回転させます。
4. ボトムツールバーで“Pause/Continue” ボタンをクリックして録画を再開します。

キー操作は必ず DIAMOND の描画が完了してから行います。中心に近づいたら[ F5 ]キーを 10 回押して静止画像を追加します。最後に“Stop” ボタンをクリックし、先ほどと同じ要領で AVI ファイルを作成します。

ビデオの作成がすべて完了したら、“Picture”メニューから“Representation...”と操作して、遠近表示方法を通常操作では便利な“parallel”に戻します。

## テクニカルサポート

DIAMOND のインストール方法や操作法がわからないときには、下記の株式会社ライトストーンのテクニカルサポートまでご連絡ください。

<テクニカルサポート>

株式会社ライトストーン

東京都千代田区東神田2-5-12 龍角散ビル7F

TEL 03-3864-5212

FAX 03-3865-0050

e-mail tech@lightstone.co.jp

ホームページ <http://www.lightstone.co.jp/crystal>

