

ケイ酸塩の結晶構造可視化ソフトウェアの開発

The Development of the Software to Visualize a Crystal structure of Silicates

野口文雄*, 藤井秀彦*, 小林秀彦*

Fumio NOGUCHI, Hidehiko FUJII and Hidehiko KOBAYASHI

We have developed the PC software which can display a crystal structure of various silicate compounds by drawing SiO_4 tetrahedrons and a silicate framework respectively. A calculation part was written in the source code with C++, and the software was the specifications that a user looked at the three-dimensional image with a VRML viewer. The crystal data of the CIF file output from the inorganic crystal structure database (ICSD) were read, and the string analysis of those data was done and made to form atomic coordinates due to the coordinate expansion by the space group. It was made to recognize a SiO_4 tetrahedron by sorting a distance with the atom which adjoins each atom, and made to indicate a silicate framework with Si-O-Si bonds. The structure of the complicated zeolite could be visualized by giving the function which could recognize SiO_4 rings corresponding to the number of Si-O-Si bonds which a user specified. For example, the matter that the isolated AlO_4^{5-} ions of the zeolite-Y existed inside cubo-octahedron cages consisted of 4-membered and 6-membered rings, was visualized.

Keywords: Silicate, Zeolite, Visualization of crystal structures, CIF, ICSD

ケイ酸塩の SiO_4 四面体およびシリケート骨格表示によるケイ酸塩の結晶構造を表示する PC ソフトウェアを開発した。ソースコードは C++ で計算部が書かれており、ユーザーは VRML ビューアで 3 次元画像を観る仕様である。無機結晶構造データベース (ICSD) から出力される CIF ファイルの結晶データを読み込み、文字列解析による空間群展開により原子座標を生成させた。各原子に隣接する原子との距離をソートすることで、 SiO_4 四面体を認識させ、Si-O-Si 結合のボンドでシリケート骨格を表示させた。ユーザーが指定する Si-O-Si ボンドの数に相応する員環を認識できる機能を実現させて、複雑なゼオライトの構造も可視化できた。例えば、ゼオライト Y の孤立 AlO_4^{5-} イオンが 4 員環と 6 員環からなる立方八面体のケージの内部に存在することが可視化された。

1. 緒言

書籍に掲載されている結晶構造図は、一方向から見た図であるため、単位格子内に多数のイオン、原子を含む複雑な構造のケイ酸塩化合物の結晶構造を図から視覚化するのは大変困難である。しかし、Web ブラウザ上に結晶構造の 3 次元画像を呼び出し、フリーソフトウェアの VRML ビューアを用いれば、高品質の結晶構造 3 次元画像の回転・遠近ズームを容易に行えるため、簡単に結晶構造を視覚化できる。結晶構造を表現するには、原子球による描画が一般的であるが、ケイ酸塩結晶では、単位格子内に数百の原子・イオン

*埼玉大学 工学部 応用化学科

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

を含むため、通常の原子球描画で、構造を視覚化するのは困難である。Si を配位中心とする SiO_4 配位四面体を構造単位とする描画によれば、構造が簡素化されて、無機複合酸化物やケイ酸塩の構造をある程度可視化できる²⁾。ゼオライト（テクトアルミノケイ酸塩）では、四面体の頂点 O 原子の様々な共有により四面体が連鎖した 3 次元の複雑なネットワークを形成する。この場合、 SiO_4 配位四面体が背後の構造を隠蔽するため、配位多面体による簡素化表示でも、全体の構造の視覚化が妨げられる。そこで、ゼオライトの構造表示では、Si-O-Si 結合を 1 本のボンドで表現して、シリケート骨格を表示させたところ、ゼオライトの構造を可視化できた。シリケート骨格の部分構造は Si 原子の数が異なる種々の員環が存在するが、注目する員環を異なる描画色で表現するとゼオライトのさらに詳細な全体構造を可視化することができた³⁾。

2. ソフトウェアの開発方法

2.1 開発言語および結晶構造データ

VRML（仮想現実設計言語 Virtual Reality Modeling Language）で書かれたテキスト形式のスクリプトファイルは、Cosmo Player や Cortona などの VRML ビューアによって、3 次元画像の回転・遠近ズームが容易に行える⁴⁾。そこで、GUI(Graphical User Interface)部および結晶構造描画データの計算部を C++（Borland 社 C++ Builder 6）で書き、結晶構造画像データを VRML のスクリプト形式のファイルで出力させ、C++プログラムの内部から VRML ビューアをプラグインした Internet Explorer を呼び出して、結晶構造の 3 次元画像を描画させた。VRML ビューアによる 3 次元画像表示は、本格的なグラフィックスライブラリである OpenGL を用いた複雑で難解な 3 次元グラフィックスのプログラミング労力を回避するとともに、Web サイトから公開できる利点もある。

結晶構造を描画するに必要な情報は単位格子の大きさと形および結晶を構成する各原子・イオンが存在する位置である。結晶構造データのうち格子定数が前者

の、原子座標が後者の情報をそれぞれ提供する。ケイ酸塩の結晶構造データは、約 8 万件の無機化合物を収録した無機結晶データベース（ICSD: Inorganic Crystal Structure Database）に登録されているが、原子座標については、空間群の同価点座標が分数座標成分の x,y,z で表した文字式と代表原子座標（原子座標パラメータ）が記載されているだけで、結晶構造描画に必要な全原子座標のデータは存在しない。従って、ICSD が出力するテキスト型の CIF(Crystallographic Information File)を読み込んだだけでは、結晶構造の描画はできない。CIF は、アンダースコアではじまる項目名がデータブロックに記載されているので⁴⁾、これをキーワードとして、CIF ファイルをトークンに分解し文字列解析により、空間群同価点座標の文字式を認識させ、座標展開により結晶構造描画に必要な全原子座標を生成させた⁵⁾。ケイ酸塩の結晶構造可視化では、シリケート骨格構造を構成しないイオンも存在するため、原子球で結晶構造を描画する必要がある。また、簡単な構造の無機化合物の描画においても、原子球による結晶構造画像は重要である。原子半径あるいはイオン半径の情報がないと、球を描画できないため、文献⁶⁾のイオン半径を収録したデータベースを自作し、これにアクセスして半径データを取得した。半径データは結合の種類（イオン結合、共有単結合、共有二重結合、ファンデルワールス結合等）によって、同一の原子・イオンであっても半径が異なるが、CIF 記載の原子型を読み取り、プログラムからデータベースを操作し、デフォルト半径として適切な半径を自動的に取得する仕様とした。

2.2 アルゴリズム

2.2.1 SiO_4 四面体データ生成

結晶構造の可視化では、単位格子内の原子配列を表示しただけでは、単位格子の境界付近の構造の特徴を捉えることが困難な場合が多い。従って、多数セルの描画機能は不可欠であり、多数セルの構造を描画する際には、原子座標の増殖が要求される。単純な格子シフトによる原子座標の増殖では、セルの接合面で余分

な重複した原子座標が生成されてしまい、配位原子を検索する際の障害となるため、重複原子座標を削除する必要がある。この削除を容易にするため、空間群展開された全原子座標は、3次元座標の汎用クラス Point3d のベクトル η に格納した。配列を使用すると、データの格納の際にあらかじめ配列の大きさを取得してメモリを確保する必要があり二度手間のプログラムコードを要求される。この点、ベクトルは伸縮自在な袋に物を投げ入れるように自動的にサイズが確保されるので、非常に便利である。また、重複データの削除も容易かつ確実に行われる。

各 Si 原子に隣接する原子の種類および原子座標を検索し、Si 原子から隣接する原子までの距離をクイックソートによりソートし、SiO₄四面体の頂点酸素の原子座標を取得して、SiO₄四面体のデータを生成させた。本ソフトウェアでは、汎用性を高める目的で、配位中心原子を Si に限定せず、ユーザーが指定する任意の原子を配位中心原子として、四面体以外の任意の配位多面体を描画する機能も付与されている。

2.2.2 Si-O-Si ボンドのデータ生成

1 個の SiO₄四面体のデータは、データメンバに配位中心原子 Si の原子座標、4 個の頂点 O 原子の原子座標をもつクラスに格納されており、全 SiO₄四面体のデータは、このクラスのベクトルに格納されている。SiO₄四面体のベクトルを検索して、重複した頂点 O 原子の原子座標をもつ 2 個の SiO₄四面体のデータを抽出して、個々の Si-O-Si ボンドデータを生成させた。このボンドデータは、ボンドの両端にある Si 原子の原子座標をデータメンバとするクラスのベクトルに格納して、ケイ酸塩結晶のシリケート骨格表示に利用した。

2.2.3 ゼオライトの細孔に見られる員環の検索

ゼオライトには、Si 原子を他の原子で置換した固溶体のものもあり、TO₄四面体 (T は Al, P, Ga, Ti など) を構造単位とする。ゼオライト構造中には TO₄四面体が、頂点 O 原子を共有してリング状に連鎖した TO₄員環からなる細孔やケージがある。TO₄の員環には、T-O-T ボンドの数が 4~20 の各種員環があり⁸⁾、特定の数のボンドからなる員環を他と異なる描画色でゼオ

ライトの骨格構造を描画すると、細孔やケージの存在が明瞭に可視化される。しかし、人間はボンドで描画されたシリケート骨格画像から、特定の員環を簡単に認識できるが、プログラムからこの認識を行うのは、プログラムはファジーな判断ができないため、はなはだ困難である。そこで、この員環認識の問題を経路探索の問題と捉えて、次のようなアルゴリズムにより解決した。T 原子のベクトルのインデックス番号、配位 O 原子のベクトルのインデックス番号をデータメンバとするクラスを定義して、出発 T 原子のインデックスに一致する T 原子に出会うまで、再帰構文によるアルゴリズムで歩行させて、ユーザーが指定する歩行数 (T-O-T ボンドの数) で特定される員環を識別させた⁹⁾。

3. 結果と考察

ケイ酸塩化合物の結晶構造を可視化するために開発した本ソフトウェアによる主な出力例を以下に述べる。

3.1 代表的ケイ酸塩の結晶構造の可視化

ケイ酸塩結晶は Si 原子および O 原子以外の酸化数の異なる原子が石英 (SiO₂) に入り込んで、電気的中性を保つための電荷のバランスを補償するため、SiO₄四面体の連鎖の様式を様々に変化させた構造をもつ結晶であるとみなせる。石英はケイ素の Si-Si 結合を Si-O-Si 結合に置き換えた構造であることが、Fig. 1 と

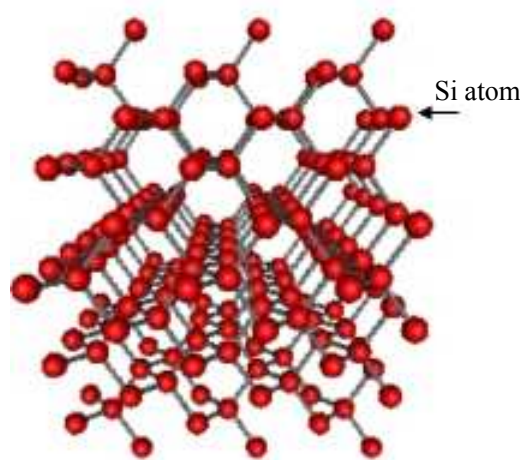


Fig. 1 The crystal structure of silicon.

Fig. 2 の比較から分かる。石英の化学式は、 SiO_2 であ



Fig. 2 The crystal structure of quartz.

り、 SiO_4 四面体の存在は矛盾を覚えるが、四面体の頂点 O 原子は 2 個の Si 原子と結合しており、1 個の Si

原子に寄与する O 原子は 1/2 個とみなせるので矛盾はない。 SiO_4 四面体の頂点 O 原子をすべて共有して、 SiO_4 四面体が 3 次元網目状に結合しており (Fig. 2)、 n を大きな数として、石英は $(\text{SiO}_2)_n$ の化学式で表現できる天然無機高分子化合物である。ケイ素の Si-Si 結合は直線であるが (Fig. 1)、石英の Si-O-Si 結合は折れ曲がったボンドである (Fig. 2)。石英の化学結合が Si および O 原子の sp^3 混成軌道の重なった共有結合と考えられ、この折れ曲がり、O 原子に存在する孤立電子対による電子反発によってもたらされたものと考えられる。

ケイ酸塩は、 SiO_4 四面体の連鎖の形式によって分類されており、各分類に所属するケイ酸塩の結晶構造を可視化した例を Fig.3 に示す。 SiO_4 四面体の頂点 O 原子が他の SiO_4 四面体と全く O 原子を共有しない場合

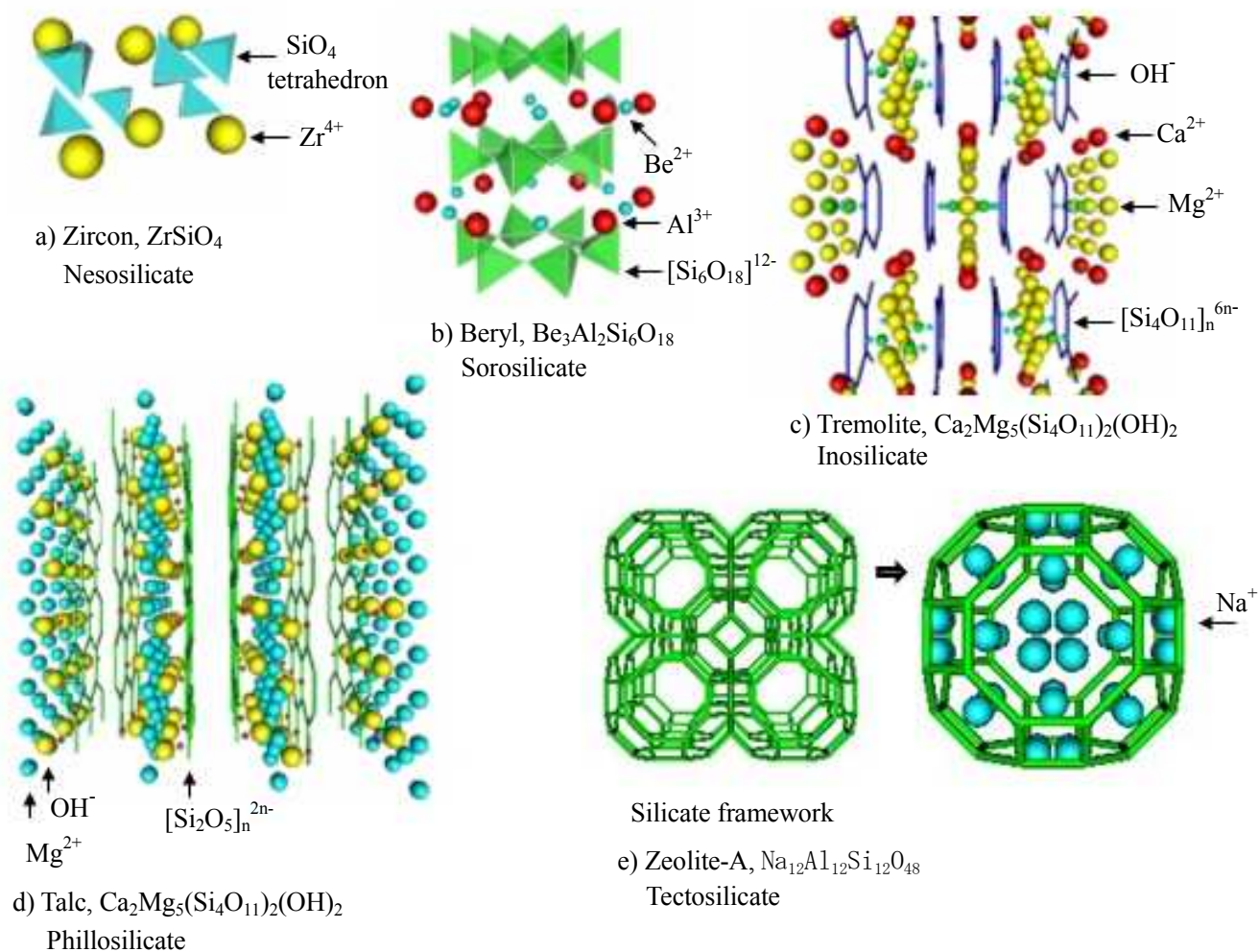


Fig. 3 The crystal structure output examples, by the classification of the silicate.

は、 SiO_4 四面体は孤立した SiO_4^{4-} イオンとなり、電荷補償のため、4 価のカチオンの存在を要求する。このようなケイ酸塩はオルトケイ酸塩と呼ばれており、ジルコン (ZrSiO_4) などがある (Fig. 3 a)。

SiO_4 四面体の2個の頂点O原子を共有して連鎖して孤立した員環を形成している場合はソロケイ酸塩と呼ばれる。緑柱石は、 $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ イオンと考えられる6員環の近傍に Be^{2+} が3個、 Al^{3+} が2個の割合でそれぞれ存在して電荷を補償している (Fig. 3 b)。

SiO_4 四面体の鎖状の連結や SiO_4 四面体の6員環がそれぞれ一次的に連なった高分子と考えられるケイ酸はイノケイ酸塩と呼ばれる。 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ の巨大陰イオンを Ca^{2+} , Mg^{2+} および OH^- の各イオンからなる全体として陽イオン層となる層によって電荷を補償した透閃石がある (Fig. 3 c)。Fig. 3 cは、 Si-O-Si 結合を直線のボンドで表現した簡素化表示である。

SiO_4 四面体の6員環が二次元的に連なったケイ酸塩はフィロケイ酸塩として分類されており、この分類に所属する滑石では、 $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4n-}$ の巨大陰イオンが Mg^{2+} および OH^- からなる陽イオン層を挟んで電荷を補償している (Fig. 3 d)。

Si原子をAl原子で部分的に置換固溶したケイ酸塩には $(\text{Si}, \text{AlO}_4)$ 四面体が三次元網目状に広がったテクトアルミノシリケートと呼ばれるものがあり、ゼオライトはこの分類に所属する (Fig. 3 e)。

本ソフトウェアの実行時には、VRMLビューアによる回転・遠近ズームも可能なため、以上のようにあらゆる型のケイ酸塩の構造を可視化できることが分かった。

3.2 ケイ酸塩結晶におけるイオンの電荷補償

本ソフトウェアの多セル描画機能を利用して、滑石の電荷補償について考察した事例を以下に紹介する。滑石の結晶構造について1セルおよび8セルの描画モードで出力した結果を Fig.4 に示す。

SiO_4 四面体による1セルの描画では、 SiO_4 四面体が単位格子内に8個、 OH^- イオンが4個、それぞれ存在することが読み取れた (Fig.4 a.)。 Mg^{2+} イオンの単位

格子内の数は、格子の稜上のものが $1/4 \times 4 = 1$ 個、面上のものが $1/2 \times 4 = 2$ 個、格子内部に3個あり、全部で6個存在する。8セル描画モードの出力画像には、1セル描画では見られなかった SiO_4 四面体の6員環の存在が明瞭に読み取れた (Fig.4 b)。

この SiO_4 四面体の連鎖は、3個の頂点O原子を共有しており、1個の頂点O原子が共有に預からないため、1個のSi原子に配位するO原子の数は、 $1/2 \times 3 + 1 = 2.5$ 個となり、1個の SiO_4 四面体の化学式は $[\text{SiO}_{2.5}]^-$ と表現

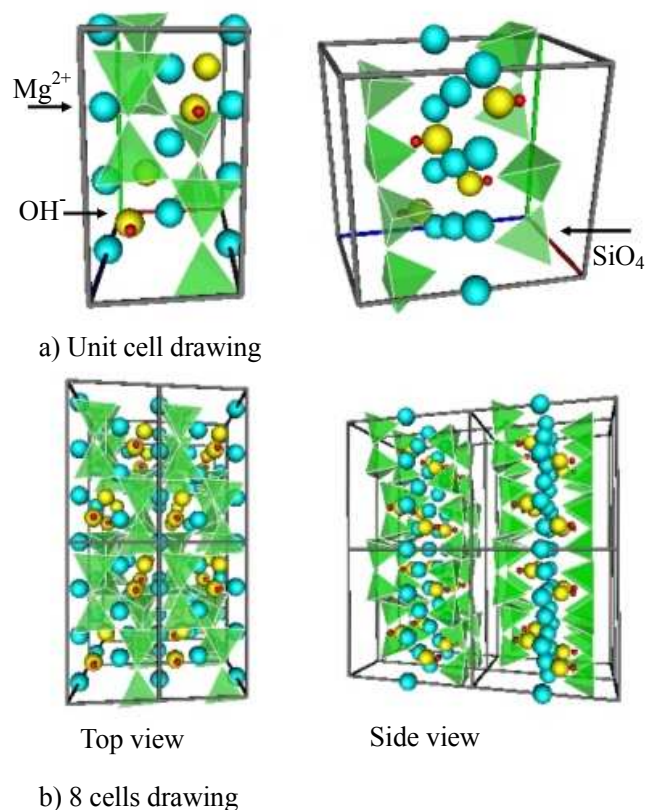


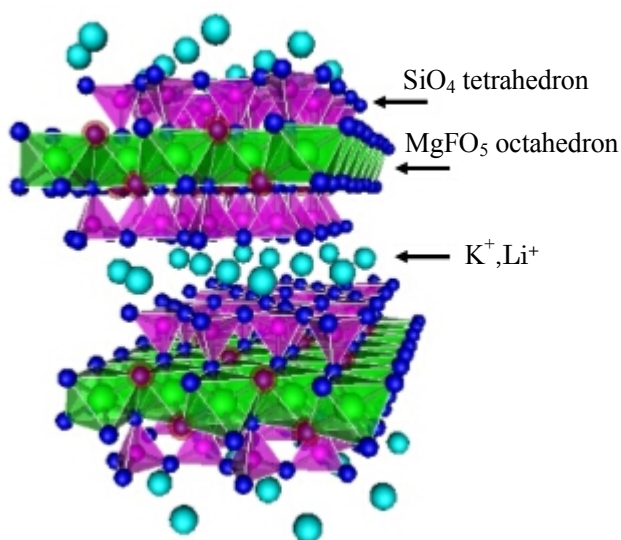
Fig. 4 The crystal structure of talc, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

され、この場合の SiO_4 四面体は1価の陰イオンと考えられる。単位格子内には $[\text{SiO}_{2.5}]^-$ イオンが8個、 Mg^{2+} イオンが6個、 OH^- イオンが4個それぞれ存在することになるので、単位格子内の陽電荷は+12、陰電荷は-12となり、結晶を電気的中性に保つための電荷補償が成立することが分かった。 SiO_4 四面体は2次元に層状に連鎖しているので、 SiO_4 四面体の6員環からなる層は、 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ で表現される巨大陰イオンの層と考えられる。この巨大陰イオンの二つの層に、全体として陽イオンとなる層が挟まれて、イオン結合による巨大

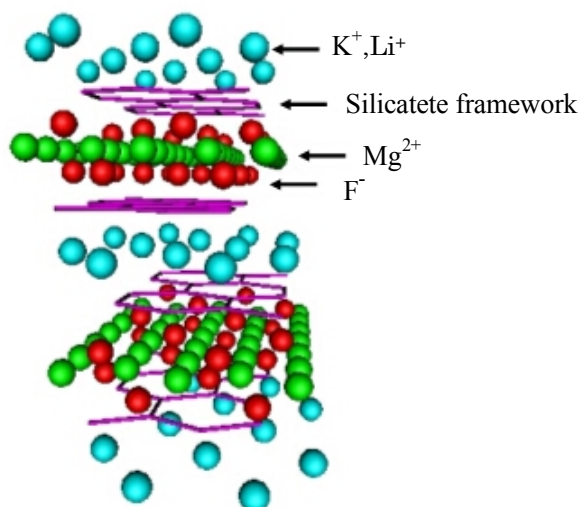
平面分子を形成し、その平面分子が層状に積層したものが滑石の結晶構造であることが分かった(Fig.4 b)。平面分子間に働く結合力は、ファンデルワールス力と考えられる。この結合力は小さいと考えられるため、滑石のモース硬度は1であり、滑石は軟らかい鉱物であるという事実が結晶構造からも裏付けられていることが分かった。

3.3 配位八面体によるケイ酸塩結晶の構造可視化

SiO₄四面体以外の配位多面体描画も併用したケイ酸塩化合物の構造可視化の例として、テニオライトの結晶構造の出力画像を Fig.5 に示す。

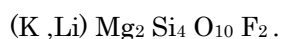


a) MgFO₅ octahedrons and SiO₄ tetrahedrons



b) Ion spheres and silicate frameworks

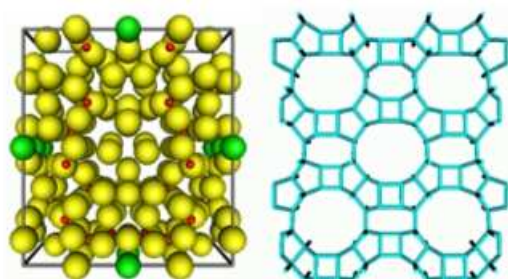
Fig.5 The crystal structure of taeniolite,



テニオライトは滑石と同じフィロケイ酸塩に分類されるケイ酸塩である。この結晶構造には、Mg²⁺イオンを配位中心とした八面体の頂点に5個のO原子および1個のF原子を持つMgFO₅八面体が稜共有して存在する(Fig. 5a)。MgFO₅八面体およびSiO₄四面体は、O原子を互いに共有していることが Fig.5 a より読み取れる。また、2つのSiO₄四面体の層によってMgFO₅八面体の層が挟まれており、これら3層の層間にK⁺,Li⁺のイオン層が存在していることも読み取れた。Si-O-Si ボンドによるシリケート骨格表示によると、MgFO₅八面体の層には、O原子（青色の原子球）が表示されず、MgFO₅八面体およびSiO₄四面体は、O原子を互いに共有していることが確かめられた(Fig. 5 b)。さらに、シリケート骨格表示では、フィロケイ酸塩に特有なSiO₄四面体の6員環が平面的に連鎖していることも分かった(Fig. 5 b)。

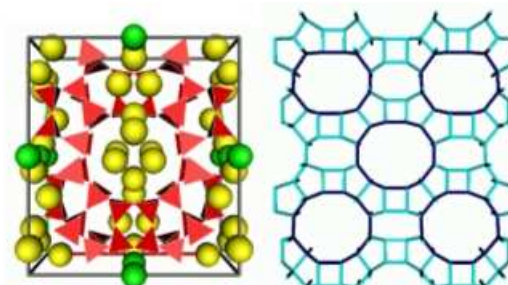
3.4 ゼオライトの結晶構造可視化

ゼオライトの構造可視化の例として、モルデナイトの結晶構造を各種の描画モードによって出力した画像を Fig.6 に示す。通常の原子球描画では、モルデナイ



a) Atom sphere drawing

c) T-O-T bond drawing

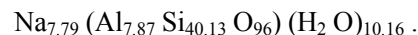


Blue frame : 12-membered ring

b) TO₄ tetrahedron drawing

d) Silicate framework

Fig. 6 The crystal structure of mordenite,



トの細孔を視覚化できない(Fig.6 a)。TO₄四面体描画によると、細孔の存在は認識できるが明瞭ではない(Fig.6 b)。シリケート骨格表示によると、TO₄四面体の12員環のからなる細孔が可視化され、4、5、6員環が骨格構造に存在することも分かった(Fig. 6 c)。員環指定モードで12員環を指定した描画では細孔の員環を他と異なる描画色で描画できた(Fig. 6 d)。

単純な経路探索のアルゴリズムで特定の員環を検索すると、架橋のある員環もプログラムは認識するが、架橋の存在を見極めて、架橋のある員環を削除できるコードを加えて、この問題を解決させた。しかし、12員環などの大きな細孔径を認識させる場合は、細孔として望ましくない員環まで、プログラムは認識してしまうことが分かった。Fig.7a に、モルデナイトのシリ

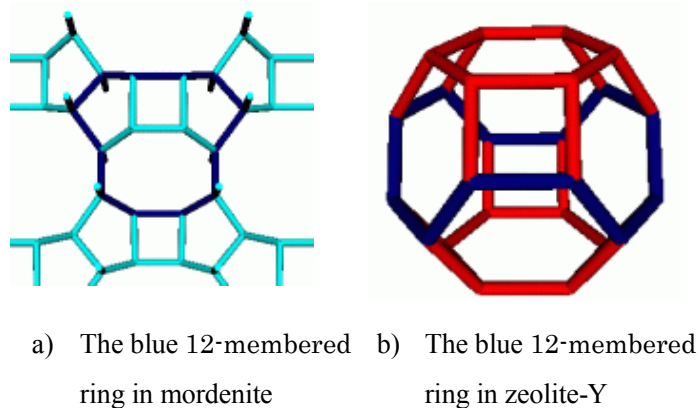


Fig. 7 The 12-membered rings which were detected by the route search algorithm and which are not desirable .

ケート骨格構造から検出された細孔としては望ましくない12員環を示した。Fig.7bには、ゼオライト-Yの立方八面体のケージから検出された12員環を示した。ゼオライトの細孔には20員環のような極めて大きい細孔を有するものもあり、特定の員環を異なる描画色で描画する際、ユーザーが指定するT-O-Tボンドの数が多くなると、望ましくない員環が検出される割合が増大する。そこで、プログラムが認識した員環のリストを表示し、ユーザーに削除すべき員環を指定してもらい、望ましくない員環を削除させて、この問題を解

決させた。前述の Fig. 6 dは、そのようにして細孔の表現に望ましい12員環のみを認識させて描画した画像である。しかし、この作業はわずらわしく、三次元画像をマウスでポイントして、削除すべき員環を指定できるようにプログラムを改良する必要があることが分かった。

ゼオライトYの結晶構造には、電荷補償のため孤立したAlO₄四面体が見られる(Fig.8 a)。員環を認識させない描画モードの画像からは、AlO₄四面体がシリケート骨格のどの部位にあるかは、マウス操作による回転・遠近ズーム機能を用いても、フレームが同じ描画色のため可視化することが困難であった。6員環のみを別な描画色で描画させると、Fig.7 bのような立方八面体を形成するケージの中央にAlO₄四面体が存在することが明瞭に読み取れた (Fig. 8b)。このように、特定の員環を他と異なる色で描画した三次元画像は、ゼオライトの細部の構造を可視化するのに極めて有効であることが分かった。

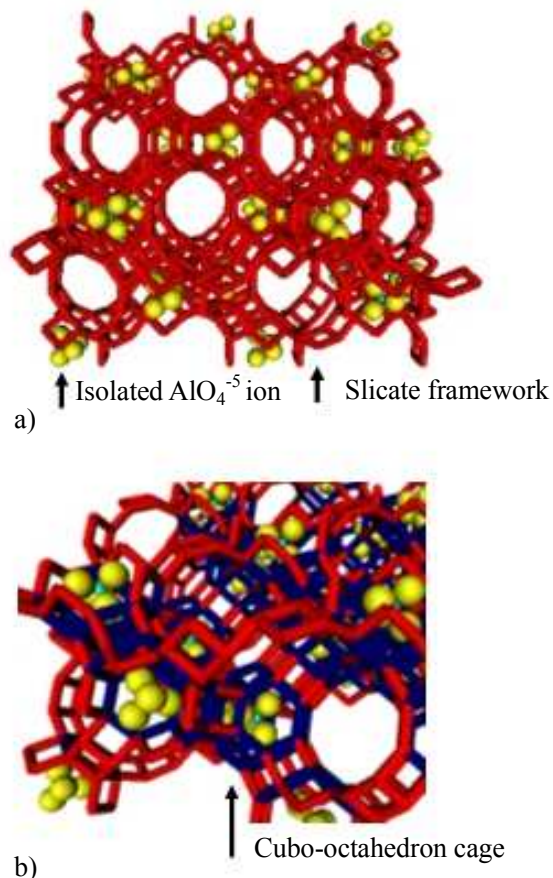


Fig. 8 The crystal structure of zeolite-Y, Si_{0.7276} Al_{0.2724} O₂ (Al (OH)₄)_{0.0068}.

4.まとめと展望

ICSD は、登録件数約 8 万件の無機結晶のデータを収録したデータベースである。本ソフトウェアは、ICSD から出力される CIF ファイルを読み取ることで、結晶構造の 3 次元画像を出力できるため、極めて汎用性に富んだものである。データベースへの登録で生じるタイムラグによる未登録の新規無機結晶であっても、CIF ファイルは、テキスト型のファイルであるため、ユーザーが、論文に掲載されている結晶データにもとづいて、簡単に CIF ファイルを作成できる。従って、本ソフトウェアは無機材料支援ソフトウェアとして活用できると期待される。

ユーザーが指定する配位中心原子を持つ任意の配位多面体を半透明色で描画する機能、シリケート骨格を描画する機能、ユーザーが指定する Si-O-Si ボンドの数によって特定される員環の認識機能等によって、原子球表示では可視化が困難な複雑な構造をもつケイ酸塩化合物の結晶構造の詳細を可視化できた。VRML には、ドラッグセンサーのコードを書けるため、マウスのドラッグ操作により、可視化を妨げる原子球や配位多面体を取り除く機能も搭載されており、実際にソフトウェアを走らせている状況では、マウスの回転動画・遠近ズームの操作を併用して、ケイ酸塩の結晶構造の可視化は問題なく行える。

本ソフトウェアには、結晶多面体の体中心（ウルフ点）から多面体表面の結晶面に至る結晶面の層数および多面体表面の結晶面指数を指定することで、任意の形状の結晶多面体を描画する機能も付与されている。その結晶多面体の中に原子・イオンをパッキングする描画機能もあるため、任意結晶面の原子配列を描画する機能も実現されている⁵⁾。

今後の課題としては、ゼオライトの可視化における経路探索アルゴリズムで検索される細孔の表現に望ましくない員環の削除をユーザーが 3 次元画像の画面と対話して、員環を削除する機能の充実が望まれる。この機能を実現するには、3 次元画像をユーザーがマウスクリックしたとき、どのグラフィックオブジェクト

にタッチしたかをプログラム側から検知する必要がある。OpenGL には、マウスでポイントされた点の 3 次元画像の最も手前の点およびの最も奥の点の 3 次元座標をそれぞれ返す関数があるため⁹⁾、VRML から OpenGL による画像出力にプログラムコードを書き換えることにより、ユーザーが 3 次元画像の画面との対話を実現できると思われる。

参考文献

- 1) 広内哲夫, Web3D グラフィックス,ピアソン・エデュケーション, 2001.
- 2) 野口文雄 他, 配位多面体を用いた結晶構造の簡素化表示, Journal of Chemical Software, Vol., pp. 47-56, 2001.
- 3) 藤井秀彦 他, VRML を用いた Zeolite の骨格構造の可視化, 日本コンピュータ化学会秋季年会講演予稿集, pp. 46- 47, 2002.
- 4) 日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会編, 結晶解析ハンドブック, 共立出版, 1999.
- 5) 野口文雄 他, ICSD を利用する結晶構造可視化ソフトウェアの開発, 第 24 回情報化学討論会講演要旨集, pp. 41-42, 2001.
- 6) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Crystallographica, Vol. 25, pp. 925-946, 1969.
- 7) Herbert Schildt 著, トップスタジオ訳, 独習 C++ 改訂版, 翔泳社, 2000.
- 8) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィク, 2000.
- 9) Manson Woo, Jackie Neider, Tom Davis, (株)アクロス 訳, OpenGL プログラミングガイド (原著第版), 1999.