

結晶系化学CADシステム/データ構造と対称性処理

3V-4

小出昭夫 木下恒男

日本アイ・ビー・エム株式会社 東京基礎研究所

1. はじめに

この10年間に薬品・素材の研究開発を支援するためのコンピュータ・システム^{1,2)}が急速に発展してき、各企業で使用され始めている。グラフィックス画面を通してコンピュータの中に仮想分子を作成し、その特性や合成方法を各種のシミュレーションで予測しながら、効率よく実際の実験を進めるためである。しかし、現在の化学CADシステムは主として分子系化学CADシステムであり、固体系の素材を設計開発するのに充分使用できる統合システムはまだない。これは固体系素材の研究開発にコンピュータが不要だからではなく、問題は、ミクロからマクロにわたる種々雑多なシミュレーション手法が必要とされ、一見その統合化が不可能に見えることにある。しかし、素材特性や素材プロセス(生成)は本源的にはミクロなレベルでの原子種と混合比の選択、その3次元配置の選択からきているのだから、その記述と表示、画面加工を軸に、各種の手法と実験データを統合化できるはずである。ここでは、固体系素材を結晶系に限り、第2章で仮想結晶の作成・加工のための結晶データ構造、第3章で対称性(空間群)の処理、特にその自動検出について述べる。

2. 作成・加工のための結晶データ構造

[結晶の定義と記述] 結晶とは、無限個の原子からなるが、その周期性によって、有限個の原子配置の記述で全原子配置が記述できる仮想的構造である。素材研究開発の対象である全原子配置C、すなわち、原子の種類とその座標の組 (A_i, X_i) の無限集合Cが、周期を表す行列 $V = (v_1, v_2, v_3)$ とCの有限部分集合C'とから、

$$C = \{ (A_i, X_i) ; \exists (A_j, X_j) \in C' \text{ 整数ベクトル } \underline{n} \text{ such that } A_i = A_j \text{ and } X_i = X_j + V \underline{n} \}$$

で生成できるとき、結晶と呼ぶ。VとC'の組をcellと、Vをtranslation行列と呼ぶ。選択された集合C'の要素の数が最小のとき、特にprimitive cellと呼ぶ。この表現は一意的でなく、異なる有限部分集合C'、異なる周期Vの選択が可能であり、結晶の対称性に応じて習慣にもとづいて選択されている。cellを固定したとき、全原子の識別子は、整数ベクトル \underline{n} (格子識別子) とcell内の識別子jの組 (\underline{n}, j) で一意的に記述できる。

結晶は、各種のシミュレーションの入力データであるとともに、各種の実験結果を整理するときの物質の識別子でもある。どちらの場合も、通常は、原子の絶対座標 X_i より周期Vに対する相対座標 x_i で記述したほうが便利なが多く、ユーザとの数値による基本入出力では相対座標に取るべきである。ここで、 $X_i = V x_i$ である。ただし、結晶を大きな分子として扱う、クラスタ近似のシミュレーションでは、絶対座標 X_i が使用されるので、相互の転換機構も必要である。ユーザから見えないプログラム内部でどちらにすべきかは微妙な問題であり、筆者は相対座標を選択している。結晶を相対座標を用いて記述する応用上の利点の一つは、原子の絶対座標は温度や圧力によって変わるが、性質が同じなら相対座標はあまり変わらないことにある。すなわち、実験で得る特性データとの照合の観点から相対座標が好ましい。温度や圧力による結晶の変形はtranslation行列Vに主として吸収される。

[結晶の対称性] 同様な観点から結晶の重要な特徴量は対称性である。結晶Cに対し、 $(A_i, X_i) \in C$ ならば、すべて $(A_i, R X_i + v) \in C$ となるAffine transformation (R, v) を対称変換と呼び、その集合を空間群と呼ぶ。ここでRは直交行列である。対称性は温度や圧力によって通常保存され、対称性が変わるとき、マクロな特性が急激に変わることが多い。すなわち、素材設計での重要な指標である。一方、対称性は結晶Cから一意的に導かれるものである。従って、システムから見た場合、次の二通りの扱いがある。第一は、ユーザが対称性をまず指定し、続くユーザの原子の種類と座標などの入力をシステムが補間することにより、簡潔な仮想結晶作成環境を与えることである。すなわち、操作モデルとしての対称性の扱いである。第二は、ユーザの仮想結晶作成・加工の結果としてできた対称性のシステム側からの報告である。

[結合・電荷] 原子電荷(イオン状態)や結合は、ユーザあるいはシステム設計者の化学的・物理的モデルによって変わりうる量である。従って、VとC'の組に比べ、二義的情報である。原子電荷(イオン状態)や結合の変更が容易な環境を設定するとともに、これらの情報の分離併合が容易なデータ構造をとる必要がある。結合は識別子 (\underline{n}, j) と (\underline{n}', j') の組とその属性(結合の種類)からなるが、その周期性より、 $(\underline{n} - \underline{n}', j, j')$ で有限なサイズで記述できる。実時間画面加工の観点からは、cell内の原子識別子jまたはj'で結合がすべて迅速に呼びだせるよう、グラフのリスト構造表現³⁾が望ましい。

[表示と画面加工] 画面には複数のウィンドウがあり、仮想結晶の作成加工は活性化されたウィンドウを通じて行なわれる。結晶は複数のウィンドウをもつことができ、ウィンドウのおのおの固有の操作モデルと表示モデルが付随し、ウィンドウのコピーで継承される。ユーザ入力を補間する対称性は操作モデルの代表例の一つである。表示モデルには、ウィンドウの位置、スケール、視線方向、表示

Crystal Chemical CAD System/Data Structure and Symmetry Processing

Akio Koide and Tsuneo Kinoshita
IBM Japan Ltd. Tokyo Research Laboratory

タイプ(線画表示・球と棒表示・充填表示など)とに加え、結晶は無限に続く構造なので結晶の表示範囲がある。表示範囲のデフォルト値は対称性(Bravais格子)にもとづくが、かなり自由に表示の範囲を変更できる必要がある。表示範囲を凸体に、各面を平面に制限するなら

ば、表示範囲は、原子の座標に関する不等式（あるいは格子の識別子 n に関する不等式）の集まりの共通部分集合として記述出来る。表示範囲の指定は、クラスター近似における結晶の切取に使用できる。

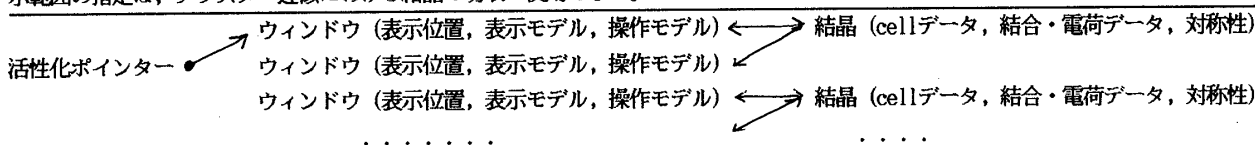


図1. 画面加工のためのデータ・モデル

[格子欠陥・不純物] マクロな素材特性を考える上で格子欠陥や不純物の考察は非常に重要になる。仮想結晶作成表示システムにおけるこれらの表現は視覚的に直感を支援するものとして位置付け、格子欠陥は特定の格子の原子の削除、不純物は特定の格子の特定の位置への原子の追加として考え、ファイル出力では結晶データに対する付帯データとして記述する。この記述では有限個の格子欠陥と不純物原子しか記述できないので、実験データとの照合には別の記述様式が必要となる。

3. 対称性の自動検出

仮想結晶作成表示システムにおける対称性の処理には、対称性による入力補間(操作モデル)と特徴量抽出の対称性がある。前者では、ユーザの対称性指定(キーボードからの対称性記号入力やカーソルによる対称性画面選択)に従い、対称変換(R, \underline{v})を呼びだし、対称性を満たす位置に新たな原子種と原子座標を設定すればよい。ここでは、後者についてさらに詳しく論ずる。

対称性の自動検出は、cellデータ V と C' の組から対称変換(R, \underline{v})をすべて求めるとともに、それと同値な空間群(3次元では230種)の名前を求め、習慣に沿った原点とtranslation行列 V の再設定を行うことである。同値とは、回転や平行移動で空間群が1対1に対応できることを指す。我々の開発しているシステムでは次の手順でこれを行っている。

- (1) Cellデータ V と C' の組からprimitive cellを求める。
- (2) その新たなtranslation行列 V が満たす対称性(Bravais格子)を求め、 V や座標系を標準の形に再設定する。
- (3) Bravais格子の対称性より絞り込まれた複数の空間群について、その群の生成元(R, \underline{v})が結晶 C を本当に不変にするか作用させて調べ、同値な空間群を決定する。
- (4) 求められた空間群に応じて、 V や座標系を標準の形に再設定する。

手順(2)を除いて計算時間はcell内の原子数に応じて増加する。また、手順(2)で得る対称性が低ければ、手順(3)(4)の時間は主として座標系変換に要する時間になる。原子数100以下ならパーソナル・コンピュータでも十分に実時間で全手順が実行できる。

手順(2)のBravais格子の決定は、2, 3, 4次元結晶では、通常、 $V^T V$ を被約な2次形式に変換する基底を求めることにより行なわれる⁴⁾。2次元では被約な2次形式基底を求めることは簡単にできるが、3次元以上ではそうではない。従って、我々は3次元結晶に対し次のようなアルゴリズムを開発し⁵⁾、システムで用いている。

- (a) $A = V^T V$ を基本整数行列で簡単化する。
- (b) 簡単化された A を不変にする2回転変換(鏡映でもよい)をすべて求める。
- (c) 2回転軸の数とその内積のなすパターンからBravais格子のタイプを決め、 V や座標系を標準の形に再設定する。

手順(a)では、基本整数行列 Q による変換 $Q^T A Q$ を繰返すことにより、対称行列 A の非対角要素 $2A_{ij}$ が $|A_{ij}| \leq A_{ii}, A_{jj}$ を満たすようにする。手順(b)では、2回転変換 P が整数ベクトル $\underline{v}, \underline{w}$ を用いて相対座標系で $P = \underline{v} \underline{w}^T - 1$ と書けることを利用する。対称性条件 $A = P^T A P$ から、整数ベクトル \underline{v} の範囲と、 \underline{v} の \underline{w} の関係 $\underline{w} = 2A\underline{v} / (\underline{v}^T A \underline{v})$ とが求まる。すなわち、整数ベクトル \underline{v} を範囲内で順次発生させ、ベクトル \underline{w} の整数性を調べれば、すべての2回転変換が求まる。原子座標の変換を除いて手順(2)に要する平均時間は、IBM PS/55-Kモデル+数値演算機構で0.049秒である。

手順(3)では、高い対称性をもつBravais格子に対し数十の空間群が対応するので、対称性のテストを行う群の生成元(R, \underline{v})の適切な順序づけが重要となる。このためにすべての空間群は等確率で出現し、各元(R, \underline{v})の対称性テストが同じ時間でできるとし、この仮定のもとに計算時間の期待値が最小になるようにテスト順をコンピュータで求め、それをもとにプログラムの簡単さも考慮しながらプログラム化している。

4. おわりに

我々の開発中の仮想結晶作成・表示システムをもとに、結晶のデータ構造、対称性のコンピュータ処理について述べた。我々の立場はミクロな構造データを軸に結晶系CADシステムを構築していく立場を取っている。マクロな素材は、必ずしも単一の結晶からできているわけではなく、結晶の破片がモザイク状に寄せ集まることによって、その特性がでることも多い。この場合、複数の結晶系、そのサイズ、形の記述も必要となる。今後、マクロな立場からの実験データ整理体系との整合性をはかる必要がある。

参考文献

- 1) Tucker, J.B.: Designing Molecules by Computer, High Technology, January, pp52-59(1984).
- 2) 小出昭夫: 化学CADにおけるコンピュータグラフィックス, 情報処理, Vol.29, No.10, pp1182-1189(1988).
- 3) 小出昭夫: 3次元構造作成/加工のための化合物データ表現, 情報処理学会情報学基礎研究会資料, 2-1, pp1-8 (1986).
- 4) Schwarzenberger, R.L.E.: Classification of Crystal Lattice, Proc. Cambridge Phi. Soc., Vol.72, pp325-349 (1972).
- 5) Koide, A.: A New Fast Classification Algorithm of Bravais Lattices, IBM TRL Research Report, TR87-1022 (1988).