粉末回折データから得られた構造精密化結果の LaTeX 文書化

泉　富士夫 *,**

* 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 客員教授
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

** 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点
〒 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

LaTeX Documentation of Results Obtained by Structure Refinement from Powder Diffraction Data

Fujio Izumi*,**

*Guest Professor of Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

**Research Center for Advanced Measurement and Characterization,
National Institute for Materials Science
1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, JAPAN

Crystallographic information files（CIFs）are now widely used for recording crystal-structure data in the authorized manner. Two macros, cif2pdf and E2J, have recently been added to integrated assistance environments for the RIETAN-FP–VENUS system. Cif2pdf is used to convert CIFs, which are obtained by lst2cif and refln macros from output files of RIETAN-FP, into reports with the portable document format（PDF）. The resulting PDF files may include（a）graphs such as Rietveld-refinement patterns, and Williamson–Hall and Halder–Wagner plots output by gnuplot and（b）images such as structural models and three-dimensional electron- and nuclear-density distributions drawn by VESTA. E2J practically translates LaTeX text files, *.tex, output by cif2pdf into Japanese by means of a stream editor, sed. A set of files input by cif2pdf and procedures to execute cif2pdf and E2J are described in detail. These two documentation utilities must enhance the value of the assistance environments greatly.

Keywords: Crystallographic information file, Crystal data, Powder diffraction, Documentation, LaTeX, PDF

1. CIF の文書化

結晶データを記録したテキストファイル Crystallographic Information File（CIF）［1］の書式を制定した国際結晶学連合（International Union of Crystallography: IUCr）は結晶解析結果を報告する論文を投稿する際には CIF の提出を義務づけるよう全世界の主要科学技術雑誌に呼びかけるとともに、CIF 関係のアプリケーションとユーティリティーの整備も積極的に推進している。CIF の妥当性をチェックするためのクラウドサービス checkCIF や CIF を RTF, PDF, HTML 形式のファイルに変換するためのプログラム publCIF［2］の提供はその一環に他ならない。このような流れを受け、有力科学技術雑誌が軒並み CIF の蓄積に踏み切りつつある。たとえば IUCr やアメリカ化学会が発行する学術雑誌に投稿する場合は、checkCIF による検証にパスした CIF を提出しなければならない。

筆者は以前から RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境用に RIETAN-FP［3］で得られたリートベルト解析結果を CIF 化するマクロ lst2cif や CIF の末尾に反射リストを追加するマクロ refln を提供してきたが、publCIF のような文書化プログラムは未開発だった。そこで、無料組版システム LaTeX［4］により当該 CIF を PDF（Portable Document Format）の報告書として組版（タイプセット）するためのマクロ cif2pdf を Windows・macOS 用に追加した。

cif2pdf は三次元（3D）可視化プログラム VESTA［5］で作画した結晶模型、最大エントロピー法（Maximum-Entropy Method: MEM）に基づくパターンフィッティング（MEM-based Pattern Fitting: MPF）［6, 7］によって求めた電子・干渉性散乱長密度分布を VESTA で可視化した 3D イメージ、リートベルト解析パターンなどのグラフを貼り込むことにより視覚に訴求する文書が容易に得られる点で publCIF を凌駕している。同種のプログラムとしては ciftex［8］が公開されている。残念ながら ciftex は 2004 年以来改訂されておらず、近年の LaTeX の進歩を取り入れていない可能性が高い。

さらに、こうして組版した PDF ファイルの日本語版を組版するためのマクロ E2J（English to Japanese）も開発した。少なくとも国内では日本語報告書の需要が高いと判断したためである。E2J により日本語 PDF ファイルが容易かつ迅速に得られる。

本報告では cif2pdf と E2J の概略を紹介し、それらの積極的な活用を呼びかけたい。ほとんどの RIETAN-FP の入出力テキストファイルは、その名前から絶対パスとピリオド＋拡張子を除くと、同一の文字列（たとえば Fapatite.ins の場合 “Fapatite”）となる。以後、慣例に従い、その文字列をメタ構文変数（metasyntactic variable）“hoge” で代表させることにする。

2. 文書の内容

cif2pdf と E2J は RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境に特化した CIF → PDF 変換ユーティリティーである。cif2pdf は hoge.cif を LaTeX ファイル hoge-report.tex に変換し、それを pdflatex で組版して英文報告書 hoge-report.pdf を生成する。E2J は hoge-report.tex を日本語 LaTeX ファイル hoge-report-j.tex に変換した後、それを platex と dvipdfmx により日本語報告書 hoge-report-j.pdf に組版する。

両ユーティリティーは CIF、hoge.lst、グラフィックファイル、付録ファイルから次に列挙するデータや図表などを含む PDF ファイルを生成する。

・化合物名
・化学式
・化学式量（chemical formula weight）M_r
・結晶系（三斜晶系、斜方晶系、直方晶系、正方晶系、六方晶系、三方晶系、立方晶系）
・Hermann–Mauguin の空間群シンボル（番号）
・Hall の空間群シンボル
・原点における対称心の有無（centrosymmetric または noncentrosymmetric）
・格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
・単位胞体積 V
・密度 D_x
・$\sin\theta/\lambda = 0$ における構造因子 $F(000)$
　– X 線回折 : 単位胞中の総電子数
　– 中性子回折 : 単位胞中の干渉性散乱長 b_c の合計
・放射線源、特性 X 線
・光学系、発散スリット
・$2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$, ステップ幅 $\Delta 2\theta$, 回折強度の数
・非線形最小二乗法で精密化したパラメーターの数
・線形制約条件の数
・信頼度指標 R_{wp}, R_e, $S(=R_{wp}/R_e)$, R_p, R_B, R_{F^2}, R_F
・結晶構造パラメーター：サイト名 , 多重度 + Wyckoff 記号 , 分率座標 (x, y, z), 等方性原子変位パラメーター U , 占有率 g
・異方性原子変位パラメーター $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$
・リートベルト解析結果の観測・計算・差パターン
・原子間距離 l
・結合角 φ
・二面角 ω
・結晶構造模型
・電子・干渉性散乱長密度分布のイメージ
・Williamson–Hall プロット［9］または Halder–Wagner プロット［10］
・ミクロ歪み ε $(=\Delta d/d)$ と結晶子サイズ
・一般等価位置の座標
・観測可能な反射の回折指数 hkl, 回折角 2θ, 格子面間隔 d, 観測積分強度 I_o, 相対積分強度 I_o(rel), 構造因子の絶対値 $|F|$, 半値全幅 H

3. TeX Live のインストール

macOS 用 TeX Live は MacTeX の Web ページ［11］からインストーラー MacTeX.pkg をダウンロードし、それをダブルクリックしてインストールする。macOS 10.12 Sierra の場合 /Library/TeX/texbin にパスを通せば、TeX 関連プログラムが使えるようになる。パッケージの更新法や Mac 用 TeX 文書組版支援環境 TeXShop の設定については、筆者の Web サイトで公開している PDF ファイル「Mac 用 TeX による英文・和文のタイプセット」［12］を参照されたい。

Windows 用の TeX Live は Installing TeX Live over the Internet［13］から install-tl-windows.exe をダウンロードし、右クリックしてから「管理者権限として実行」を選べばインストールできる。たとえば TeX Live 2017 の場合、システム変数 Path に “C:¥texlive¥2017¥bin¥win32” が追加される。TeX 関連実行形式プログラムはすべてそのフォルダーに入っている。同フォルダー中の TeX Live 更新用 GUI プログラム tlmgr-gui.exe をダブルクリックしてから［導入済みのものをすべて更新］をクリックすれば、全パッケージを更新できる。

4. 組版用ファイルセット

筆者は 2015 年以来、科学技術人材育成費補助事業 Nanotech Career-up Alliance（Nanotech CUPAL）の一環として物質・材料研究機構の先端計測技術入門コースで博士課程学生や若手研究者らを主対象として粉末回折技術を教授し、彼らのキャリアアップを支援している。以下、同コースにおける実習時にインストールされる組版用ファイルセットを例にとり、macOS 用テキストエディター Jedit X［14］上に構築した RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上での cif2pdf と E2J による組版について説明しよう。Windows の場合は、秀丸エディタ［15］上に構築した支援環境を使用することになる。

インストール時にコピーされた cif2pdf_B2J_Fapatite フォルダーにはフッ素アパタイト $Ca_5(PO_4)_3F$ の粉末 X 線回折データ（RIETAN-FP･VENUS システム配布ファイルに同梱）をリートベルト・MPF 法により解析したとき RIETAN-FP・VENUS システムのプログラムなどが出力した種々のファイル、すなわち

- Fapatite.cif: lst2cif と refln で作成した結晶構造データ、幾何学的パラメーター、反射リストなどを記録した CIF
- Fapatite.pdf: RIETAN-FP によるリートベルト解析結果に基づいて Plot マクロでプロットした観測・計算・差パターン（リートベルト解析パターン）
- Fapatite-struct.pdf: VESTA で作画した結晶構造模型
- Fapatite-density.pdf: フッ素アパタイトの MPF 解析結果から VESTA で作画した電子密度の 3D 分布イメージ
- Fapatite-mscs.pdf: ミクロ歪みと結晶子サイズを評価するためのグラフ化マクロ MSCS で作成した Halder–Wagner プロット［10］
- append.pdf: 組版により生成する PDF ファイルの末尾に追加すべき付録ファイル。“International Tables for Crystallography,” Vol. A 中の空間群 $P6_3/m$ のページと X 線（異常）分散の補正項 f と f''、質量減衰係数 μ_m の波長依存性のグラフ

などが含まれている。すなわち “Fapatite” が hoge に相当する。グラフとイメージはいずれも PDF ファイルとして保存する。もちろん他の解析結果を処理する際には、上記ファイル名中の “Fapatite” を他の文字列に置き換えなければならない。

Fapatite-struct.pdf と Fapatite-density.pdf は VESTA で「File > Export Raster Image」を選ぶことにより出力した PNG 形式ラスターイメージ・ファイルの余白を GraphicConverter で切り取った後、PDF ファイルとして保存することにより作成した。macOS 標準のプレビューを使う場合は、「ツール > 長方形で選択」を選んで余白をカットしてから「ファイル > 書き出す」により PDF ファイルを保存する。他のプログラムで作成したイメージでも差し支えないが、組版の際、適切な位置に配置するために余白は必ず切り取っておく。

5. 組版の手続き

上記のファイルセットさえ取り揃えれば、それらを LaTeX 文書として統合するための手続きはごく単純である。

1. cif2pdf_B2J_Fapatite フォルダー内の Fapatite.cif（hoge = “Fapatite” なら別なファイルでもよい）を Jedit X で開く。
2. cif2pdf を実行し、上に列挙したファイルから pdflatex コマンドにより LaTeX 文書 Fapatite-report.pdf を組版し、プレビューで表示する。
3. E2J によって Fapatite-report.tex を Fapatite-report-j.tex に変換した後、それを platex + dvipdfmx で組版して日本語文書 Fapatite-report-j.pdf を作成し、プレビューで表示する。
4. こうして得られた英文と和文の報告書の一部を変更するにはそれぞれ Fapatite-report.tex と Fapatite-report-j.tex を Jedit X で編集する。図表のキャプションに化合物名、化学組成、鉱物名、実験条件などを追加することを推奨する。
5. 図の大きさをチェックし、必要なら “ \includegraphics［width=” の直後の数値を変更する。
6. Typeset を実行して組版する。
7. プレビューを終了する。
8. Jedit X を終了する。

E2J による和訳は実際のところ sed による Fapatite-report.tex の連続処理によって英語の文字列を日本語の文字列に繰り返し置換した後、platex + dvipdfmx で組版しているに過ぎない。開発の初期段階では組版エンジンとして直接 PDF ファイルを生成する luajitlatex を使用したが、実行時コンパイラー（just-in-time compiler）であるにもかかわらず低速な上、余計な警告を出力することに失望し、platex + dvipdfmx という枯れたプログラムの組み合わせに切り換えた。

RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境には hoge.tex 組版用の Typeset、BibTeX ファイル hoge.bib を利用した文献引用のための BibTeX、索引作成用の MakeIndex という三つのマクロも含めたので、hoge.tex を修正した後、ただちに再組版できる。変更・追加すべき箇所が多数あるならば、hoge-report.tex や hoge-report-j.tex を TeXworks, TeXShop, TeXstudio などの TeX 用統合環境で組版する方が便利だろう。

6. cif2pdf と E2J の存在意義とパフォーマンス

CIF は単なるテキストファイルであり、互換性には優れているものの、科学情報を過不足なく伝えるだけの表現力を持ち合わせていない。理工系文書に頻出するイタリック、ボールド、上付き、下付き、オーバーライン、ギリシャ文字、特殊文字などの書体や複雑な数式については、完全にお手上げである。広く普及している Microsoft Word はそれらを表現できる一方、数式が美しいとは言い難く、低レベルのカーニングのせいでしばしば不適切な文字間スペースを与える。Word には業務用品質での印刷は荷が重い。

そこで CIF を RTF, PDF, HTML などのファイルに変換するためのコンバーターが出現した。その代表例が publCIF［2］である。しかし前述のように Word 互換の RTF ファイルは見た目が悪すぎる。それを PDF 化したところで印字品質が向上するはずがない。自作ソフトで作画した種々のイメージやグラフを全自動で挿入するだけでなく、付録まで追加して LaTeX 文書として組版す

るという究極進化形は、筆者の知る限り皆無である。pdflatex（英文）と platex + dvipdfmx（和文）をエンジンとする高速組版、視覚に訴求するグラフとイメージと付録がもたらす豊富な情報量、LaTeX 文書ならではの美しさ（Fig. 1）には感嘆の声が上がるに違いない。cif2pdf と E2J のペアは RIETAN・VENUS システムに大きな付加価値を付与する秀逸な文書化ツールとして高く評価されると確信している。

Table 2: Fractional coordinates, isotropic atomic displacement parameters, and occupancies in fluorapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$. mW denotes an integrated combination of the multiplicity and Wyckoff letter.

Site	mW	x	y	z	U/Å^2	g
O1	6h	0.3242(3)	0.4854(3)	1/4	0.0094(9)	1
O2	6h	0.5918(4)	0.4698(4)	1/4	0.0094(9)	1
O3	12i	0.3392(3)	0.2573(3)	0.0698(3)	0.0106(6)	1
P	6h	0.3973(2)	0.3679(2)	1/4	0.0070(3)	1
Ca1	4f	1/3	2/3	0.0013(2)	0.0082(3)	1
Ca2	6h	0.2418(1)	−0.0080(2)	1/4	0.0067(2)	1
F	2a	0	0	1/4	0.018(1)	1

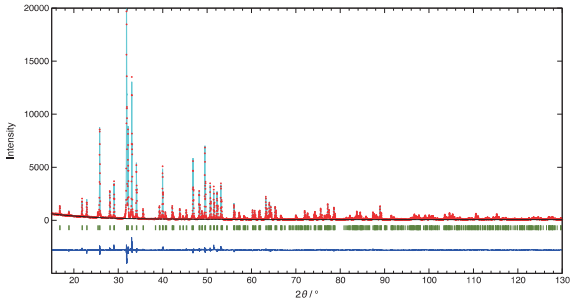

Figure 1: Observed (red), calculated (dark-blue), and difference (blue) patterns resulting from the Rietveld analysis of fluorapatite. Green vertical bars denote positions of Bragg reflections.

Fig. 1 Part of the PDF file obtained by cif2pdf from results of the Rietveld refinement for fluorapatite.

7. 結言

筆者は RIETAN・VENUS システムに新機能を鋭意追加し続け、時代遅れにならないよう腐心してきた。近年は本報告で紹介した LaTeX 文書化機能に加え、

- cif2ins と combins による hoge.ins への結晶構造データの導入と多相リートベルト解析
- hoge.ins 中の文字列を一部変更した一連のリートベルト解析を逐次実行し、得られた信頼度指標をログファイル hoge.log に一括出力するためのシェルスクリプト sda.command
- WinPLOTR［17］あるいは FOX［18］で得られた離散点のバックグラウンド・ファイル hoge.bgr の hoge.bkg（全回折点のバックグラウンドを記録したファイル）への自動変換
- Gnuplot［16］における pdfcairo ターミナルの利用を通じた余白のない PDF ファイルの高速出力
- f', f'', μ_m の波長依存性を gnuplot で作画するためのマクロ xdc

を追加投入した。

最近は RIETAN- FP・VENUS システムと外部プログラムによる粉末構造解析の実習付き講習会をときどき開催しており、受講者が復習できるように懇切丁寧なハンズオン用チュートーリアルも執筆した。一方通行の講義を拝聴するだけの座学より実習の方がはるかに学習効果が高い。今後も自作ソフトウェアの改良と教育・普及活動を通じた社会貢献を果たすべく注力していきたい。

引用文献

［1］S. R. Hall, F. H. Allen, I. D. Brown, Acta Crystallogr., Sect. A 47（1991）655–685.
［2］S. P. Westrip, J. Appl. Crystallogr. 43（2010）920–925.
［3］F. Izumi, K. Momma, Solid State Phenom. 130（2007）15–20.
［4］奥村晴彦 , 黒木裕介 , “LaTeX2ε 美文書作成入門”, 改訂第 7 版 , 技術評論社（2017）.
［5］K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44（2011）1272–1276.
［6］F. Izumi, R. A. Dilanian, “Recent Research Developments in Physics,” Vol. 3, Part II, ed. by S. G. Pandalai, Transworld Research Network, Trivandrum（2002）pp. 699–726.
［7］F. Izumi, Solid State Ionics 172（2004）1–6.
［8］http://www.iucr.org/resources/cif/software/ciftex
［9］G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta Metall. 1（1953）22–31.
［10］N. C. Halder, C. N. J. Wagner, Acta Crystallogr. 20（1966）312–313.
［11］http://www.tug.org/mactex/
［12］http://u0u0.net/CKrE
［13］https://www.tug.org/texlive/acquire-netinstall.html
［14］http://www.artman21.com/jp/jedit_x/
［15］http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html
［16］P. K. Janert, “Gnuplot in Action,” 2nd ed., Manning Publ., Shelter Island（2016）.
［17］T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum 378–381（2001）118–123.
［18］V. Favre-Nicolin, R. Cerny, J. Appl. Crystallogr. 35（2002）734–743.