

多目的パターン・フィッティングシステム

RIETAN-2000 ユーザーガイド

泉 富士夫*

User Guide for the Multi-Purpose Pattern-Fitting System RIETAN-2000

Fujio Izumi

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

A versatile system, RIETAN-2000, for pattern fitting of angle-dispersive X-ray and neutron powder diffraction data has recently been released as a free software. It can be used for simulation of powder diffraction patterns, Rietveld refinement, Le Bail refinement, individual profile fitting, and iterative whole-pattern fitting on the basis of the maximum-entropy method. This article deals with three topics associated with RIETAN-2000: the method of calculating the diffraction intensity (model function), the Le Bail method, and a preprocessor, New Tink, for input files. At first, various functions contained in the model function are described with special emphasis on profile functions. Next, the principle and know-how of the Le Bail method are clearly explained in comparison with Rietveld/Pawley refinement and individual profile fitting. Three modes are provided for determining initial integrated intensities in Le Bail refinement. The final section is devoted to the brief introduction of grammar for New Tink whereby input files are created in order.

1. 緒言

1997年5月以来、角度分散X線・中性子回折用リートベルト解析プログラム RIETAN の改良と拡張に明け暮れてきた⁽¹⁾。2000年初頭に Le Bail 法の機能を実装し終えたころには、3年の長きにわたるプログラミング・デバッグ・テストの苦役に精魂を漚らし、己のキャパシティをほぼ消耗し尽くしたと痛感するまでに至った。心身ともに疲弊しきっていた。来し方を振り返ってみると、春風秋雨十幾年、とぎれることなくワーカホリック環境に身をゆだねてきたといつて過言でない。何ごとにも潮時というものがある。そこで2000年3月の時点でコードフリーズし、遅くとも同年夏までに安定版を完成させ、GNUの一般公共使用許諾契約書に則って配布することを指すという方針に切り換えた。けっしてリリースを急がず、満を持して登場させることにしたのである。そして以前、本誌で予告した通り⁽²⁾、このフリー・ソフトウェアを RIETAN-2000 と名づけた。

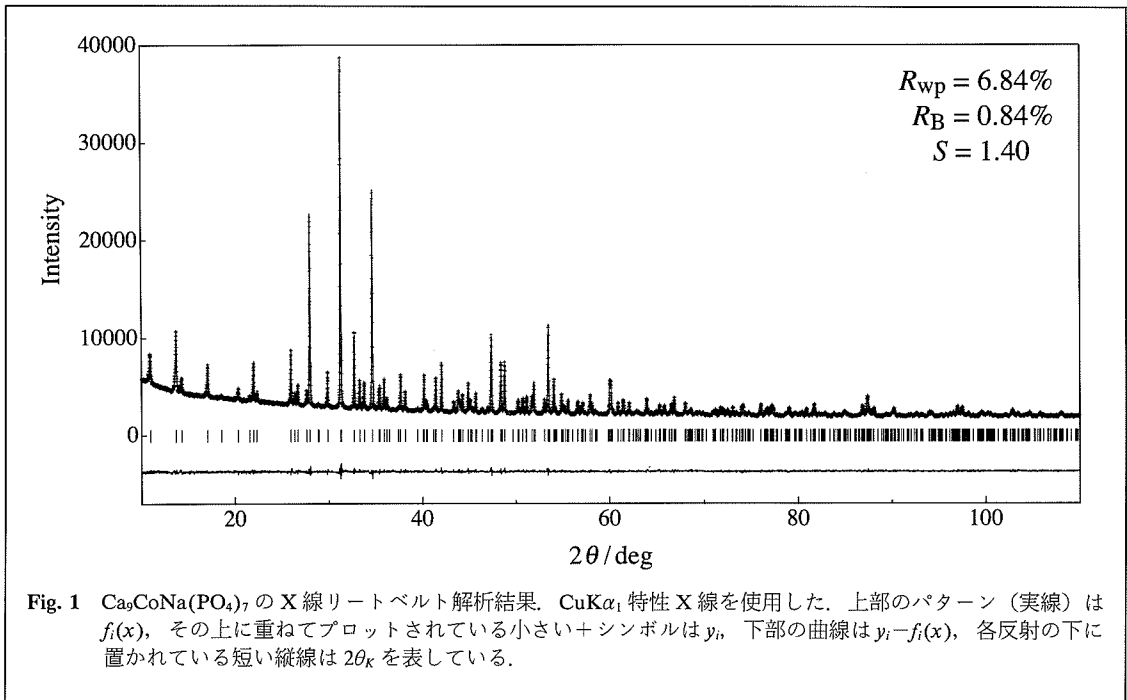
実は RIETAN-2000 の前身である RIETAN-98 の開発に熱中していたころから、新版に関するレビュー⁽¹⁾、⁽³⁾-⁽¹²⁾ を執筆するよう相ついで依頼されてきた。第18回国際結晶学連合会議のシンポジウム“30 years in Rietveld refinement”での招待講演で RIETAN-2000 の先導的構造精密化技法を紹介するという榮譽にも浴した。異例な事態だと言ってよい。RIETAN-2000

はこれほど注目的となっている、波及効果の大きいソフトウェアなのである。その公開を心待ちにしている方々は、さぞ多いことだろう。3年前に RIETAN の全面的刷新を一念発起していなかったら、自分の仕事に対する関心がここまで盛り上がることなどあり得なかった——と思うと、喜びもひとしおである。

RIETAN-2000 についてあちこちで書きまくっているのだとすると、それらと本記事の中身ができるだけ重複しないよう気を配るべきだろう。RIETAN-2000 の目玉が部分プロファイル緩和と最大エントロピー法 (Maximum-Entropy Method: MEM) に基づく全回折パターン・フィッティングなのは明らかだが、これらについては詳細にわたる解説がすでに4報⁽¹⁾、⁽⁵⁾-⁽⁷⁾ ほど活字になっている。ここでは両者の紹介はあえて割愛し、これまで書き漏らした重要かつ有用な情報を提供して RIETAN-2000 の活用に資することとしたい。具体的には、(a) 回折強度の計算法、(b) Le Bail 法、(c) 入力ファイルのプリプロセッサ New Tink の三つである。いずれも地味ではあるが、教育的配慮に満ちた内容になっていると信じる。

(a) では機能の新旧に拘泥せず、計算回折強度に含まれる諸関数を過不足なく記述しておく。(b) の Le Bail 法については、初耳だという方がほとんどではなかろうか。粉末回折の専門家以外にとって、そのアルゴリズムはやや難解なように思われるので、くどいくらい丁寧に

* 無機材質研究所



説明するよう努めた. (c) は New Tink の文法をかいつまんでまとめた付録程度のものにはすぎないが, 入力ファイル編集時の助けにはなるだろう.

解説^{(1), (3)-(10)}, 書籍^{(11), (12)}, 大量の注釈を含む入力ファイル *.ins の雛形に本記事が助っ人として参入すれば, RIETAN-2000 をまず支障なく使いこなしていけるにちがいない. マニュアル代わりに参照していただければ幸いである.

2. 回折強度の計算

2.1 リートベルト法の原理

まずリートベルト法⁽¹³⁾の基礎について, 手短におさらいしておく. 角度分散型 (波長 λ 固定, 2θ 可変) の粉末 X 線・中性子回折装置により, 一定の 2θ 間隔で一連の回折強度 y_i ($i=1, 2, 3, \dots$) を測定したとしよう. リートベルト解析では, 全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために, 実測パターンとできるだけよく一致するよう近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを当てはめる (Fig. 1). すなわち, i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$, 統計的重みを $w_i (=1/y_i)$ としたとき, 残差二乗和

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad (1)$$

を最小とする一組の変パラメーター x を非線形最小二乗法により精密化するのである. $2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(x)$ (モデル関数) はブラッグ反射の強度とバック

グラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (2)$$

に等しい. ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数をすべて吸収させた尺度因子, $S_R(\theta_i)$ はブラッグ-ブレンターノ光学系における平板試料表面の粗さ (surface roughness) の補正因子, $A(\theta_i)$ は吸収因子, K はブラッグ反射強度に実質的に寄与する反射の番号, m_K はブラッグ反射の多重度, F_K は結晶構造因子, P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数, $L(\theta_K)$ はローレンツ・偏光因子, θ_K はブラッグ角, $\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv \Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す.

2.2 理論回折強度に含まれる関数

RIETAN-2000 を活用するにあたっては, 式 (2) に含まれる 7 つの関数 $S_R(\theta_i)$, $A(\theta_i)$, F_K , P_K , L_K , $\Phi(\Delta 2\theta_{iK})$, $y_b(2\theta_i)$ をきちんと理解しておくことが望ましい. これらのうち $\Phi(\Delta 2\theta_{iK})$ については 2.3 で詳述するが, その他の関数についてはこれから個別に説明していくこととする.

2.2.1 表面荒さ補正因子

ブラッグ-ブレンターノ光学系においては, 平板試料の表面が十分平滑でなければならない. 表面に凹凸があると, 試料自身が回折ビームの一部を吸収してしまう. この効果は低角に向かうにつれて増大する. ただし SR

粉末回折のような平行ビーム光学系では、たとえ平板試料を用いたとしても、表面の粗さは回折強度の測定にとって実害ない。

表面荒さ補正因子 $S_R(\theta_i)$ としては、

1) Suortti⁽¹⁴⁾ のモデル

$$S_R(\theta_i) = 1 - p \exp(-q) + p \exp(-q/\sin \theta_i) \quad (3)$$

2) Sparks ら⁽¹⁵⁾ のモデル

$$S_R(\theta_i) = 1 - t(\theta_i - \pi/2) \quad (4)$$

3) 結合モデル

$$S_R(\theta_i) = r_s [1 - p \exp(-q) + p \exp(-q/\sin \theta_i)] + (1 - r_s) [1 - t(\theta_i - \pi/2)] \quad (5)$$

4) Pitschke ら^{(16), (17)} のモデル

$$S_R(\theta_i) = 1 - pq(1 - q) - \frac{pq(1 - q/\sin \theta_i)}{\sin \theta_i} \quad (6)$$

という4関数が提案されている。 p, q, t, r_s は最小二乗法で精密化するべきパラメーターである。式(5)は式(3)、(4)の一次結合の形をもつ。いずれの式も θ_i が $\pi/2$ のとき1となるように規格化してある。

2.2.2 吸収因子

ブラッグ-ブレンターノ光学系では吸収因子 $A(\theta_i)$ は θ_i と無関係に一定となる。キャピラリー中に封じた円筒状試料を用いるデバイ-シェラー光学系の場合、線吸収係数を μ 、試料の半径を R とすれば、 $A(\theta_i)$ は

$$A(\theta_i) = \exp[-(1.7133 - 0.0368 \sin^2 \theta_i)\mu R + (0.0927 + 0.375 \sin^2 \theta_i)(\mu R)^2] \quad (7)$$

という式で近似できる⁽¹⁸⁾。平板試料を用いる透過型光学系の場合は、試料の厚みを t 、試料とそれをマウントするフィルムの吸収係数と厚みの積の和を s_a とすると、 $A(\theta_i)$ は

$$A(\theta_i) = \frac{t}{\cos \theta_i} \exp\left(-\frac{s_a}{\cos \theta_i}\right) \quad (8)$$

と表される⁽¹⁹⁾。 t は尺度因子に吸収させる。 s_a は試料に直接入射した X 線ビームの透過率から求める。

2.2.3 結晶構造因子

j を単位胞内の原子の番号、 g_j を占有率、 f_j を原子散乱因子、 $\Delta f_j'$ と $\Delta f_j''$ とをそれぞれ異常散乱因子の実数部と虚数部、 T_j をデバイ-ワラー因子 (Debye-Waller factor, 温度因子と呼ぶことが多い)、 x_j, y_j, z_j を分率座標 (fractional coordinate) とすれば、結晶構造因子は

$$F_K = \sum_j g_j (f_j + \Delta f_j' + i\Delta f_j'') T_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (9)$$

となる。 Σ_j は単位胞中のすべての原子についての和を表す。実際には、非対称単位内の原子に対する構造パラメーターだけ入力し、残りの同価位置の分率座標は各空間群に固有の対称操作により発生させる。 $f_j + \Delta f_j' + i\Delta f_j''$ を干渉性散乱径 b_e に置き換えれば、式(9)は中性子回折用の式としても通用する。

T_j は原子の熱振動に起因する回折強度の減少を表す因子であり、等方性調和熱振動で近似する場合、

$$T_j = \exp\left[-B_j \left(\frac{\sin \theta_K}{\lambda}\right)^2\right] = \exp\left(-\frac{B_j}{4d_K^2}\right) \quad (10)$$

で与えられる。 B_j は等方性原子変位パラメーター (isotropic atomic displacement parameter) である。一方、異方性熱振動を考慮する場合、 T_j は異方性原子変位パラメーター (anisotropic atomic displacement parameter) $\beta_{11j}, \beta_{22j}, \beta_{33j}, \beta_{12j}, \beta_{13j}, \beta_{23j}$ からなる式

$$T_j = \exp[-(h^2\beta_{11j} + k^2\beta_{22j} + l^2\beta_{33j} + 2hk\beta_{12j} + 2hl\beta_{13j} + 2kl\beta_{23j})] \quad (11)$$

で表現される。

原点に対称心がない空間群では、異常分散効果のために hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の $|F_K|$ に差が生じる (Bijvoet 差)。RIETAN-2000 では、このような空間群の場合 m_K を 2 で割るとともに、 hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の F_K を別々に計算することにより計算精度を高めている。

2.2.4 選択配向関数

Dollase⁽²⁰⁾ は種々の選択配向関数 P_K をテストした結果、March 関数の特殊なケース

$$P_K = \frac{1}{m_K} \sum_{j=1}^{m_K} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2} \quad (12)$$

が最適の関数であると結論した。ただし r は選択配向に伴う試料の圧縮あるいは伸長の程度と関係するパラメーター、 α_j は選択配向ベクトル $h_j a^* + k_j b^* + l_j c^*$ と反射 j の逆格子ベクトル $h_j a^* + k_j b^* + l_j c^*$ とのなす鋭角である。選択配向ベクトルは板状結晶では劈開面に垂直であり、針状結晶では伸長方向に等しい。 Σ_j は K と等価な全反射についての和を表し、立方晶系あるいは選択配向ベクトルが対称軸と一致しない時にだけ、分母の m_K とともに必要となる。March-Dollase 関数(12)は板状、針状のいずれの形態をもつ結晶に対しても回折法の種類を問わずに通用する。

2.2.5 ローレンツ・偏光因子

ローレンツ・偏光因子 $L(\theta_K)$ は積分強度から $|F_K|$ を求めるときに施すべき2種の補正をドッキングした式

$$L(\theta_K) = \frac{1 - u + u \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta_K}{2 \sin^2 \theta_K \cos \theta_K} \quad (13)$$

で表される⁽¹⁹⁾。θ_Mは結晶モノクロメーターのブラッグ角である。ブラッグ-ブレンターノとデバイ-シェラー光学系の場合、uの値は0.5(特性X線)、約0.1(放射光。各装置での値は装置担当者に問い合わせること)、0(中性子)となる。

2.2.6 バックグラウンド関数

RIETAN-2000はバックグラウンド・パラメーターb_j間の相関をできるだけ減らすため、2θ_iを-1から1の間に正規化したq_iを横座標とするルジャンドルの直交多項式

$$y_b(2\theta_i) = \sum_{j=0}^M b_j F_j(q_i) \tag{14}$$

$$F_j(q_i) = \left(\frac{2j-1}{j}\right) q_i F_{j-1}(q_i) - \left(\frac{j-1}{j}\right) F_{j-2}(q_i) \tag{15}$$

をバックグラウンド関数y_b(2θ_i)に採用している。ただしF₀(q_i)=1, F₁(q_i)=q_iである。S(x)は次数M(最高11)を増やすにつれ減少するが、次第に頭打ちとなっていく。b_jの標準偏差はMが大きくなるとともに増加する傾向がある。最終的なMの値はS(x)とb_jの標準偏差に注目しつつ、慎重に決定しなければならない。

RIETAN-2000では、ユーザーが与えたスペクトルを式(14)の右辺に掛けた形の複合バックグラウンド関数(NRANGE=3)が新たに登場した。この関数のパフォーマンスは抜群で、デバイ-シェラー光学系や無定型物質が混入した試料のように複雑な形を呈するバックグラウンドにも十分対応できる(3.2参照)。

2.3 プロファイル関数

2.3.1 対称プロファイル関数

角度分散型回折法では、X線, SR, 中性子といった放射線の種類を問わず共通のプロファイル関数Φ(Δ2θ_{ik})が使える。まずピーク位置2θ_kを中心として対称な、理想化したΦ(Δ2θ_{ik})について述べる。対称プロファイル関数としては、ローレンツ関数の指数部を-mに一般化したPearson VII関数

$$\Phi(\Delta 2\theta_{ik}) = \frac{2\sqrt{2^{1/m}-1}\Gamma(m)}{\sqrt{\pi}\Gamma(m-1/2)H_K} \times \left[1 + 4(2^{1/m}-1)\left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_K}\right)^2\right]^{-m} \tag{16}$$

とη:1-ηの積分強度比でローレンツ関数とガウス関数を足し合わせた擬Voigt関数

$$\Phi(\Delta 2\theta_{ik}) = \eta \frac{2}{\pi} \left[1 + 4\left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_K}\right)^2\right]^{-1} + (1-\eta) \times \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}H_K} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_K}\right)^2\right] \tag{17}$$

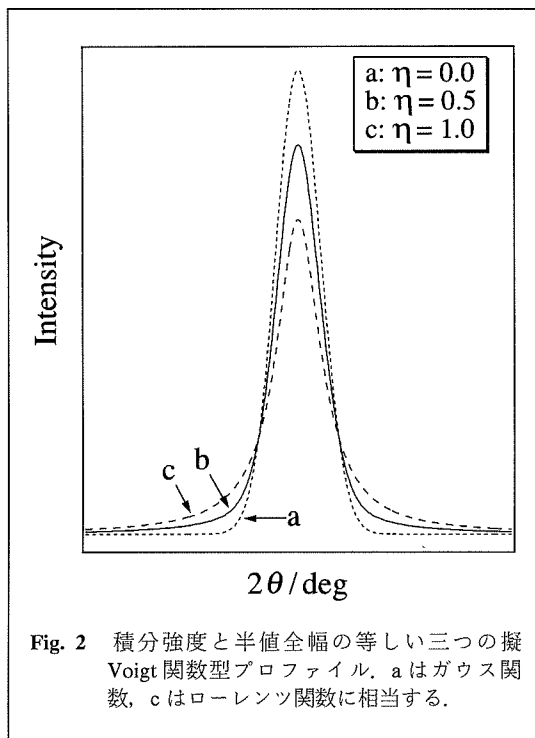


Fig. 2 積分強度と半値全幅の等しい三つの擬Voigt関数型プロファイル。aはガウス関数, cはローレンツ関数に相当する。

がもっともポピュラーである⁽²¹⁾。H_Kは半値全幅, Γはガンマ関数を表す。両者とも非常に柔軟性に富んでおり、裾が長く尾をひくローレンツ関数(η=1, m=1)から、裾へ向かうにつれ強度が急激に減衰するガウス関数(η=0, m=∞)までを連続的に表現しうる(Fig. 2)。

Thompsonら⁽²²⁾は擬Voigt関数において、Voigt関数におけるローレンツ成分の半値全幅H_{KL}のH_Kに対する比の3次関数としてηを近似する式

$$\eta = 1.36603 \frac{H_{KL}}{H_K} - 0.47719 \left(\frac{H_{KL}}{H_K}\right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_{KL}}{H_K}\right)^3 \tag{18}$$

を導いた。H_KはH_{KL}とVoigt関数におけるガウス成分の半値全幅H_{KG}を含む多項式

$$H_K = (H_{KG}^2 + 2.69269H_{KG}^3 H_{KL} + 2.42843H_{KG}^3 H_{KL}^2 + 4.47163H_{KG}^2 H_{KL}^3 + 0.07842H_{KG} H_{KL}^4 + H_{KL}^5)^{1/5} \tag{19}$$

で近似できるので、H_{KG}とH_{KL}が定まれば、ηとH_K、さらにはΦ(Δ2θ_{ik})が求まる。H_{KG}とH_{KL}のθ_k依存性はプロファイル・パラメーターU, V, W, P, X, X_e, Y, Y_eを含む式

$$H_{KG} = [8 \ln 2(U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W + P \sec^2 \theta_k)]^{1/2} \tag{20}$$

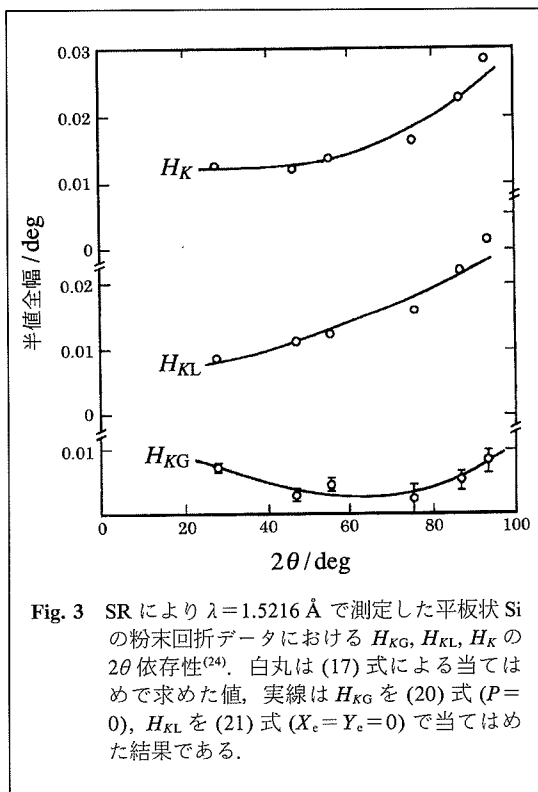


Fig. 3 SRにより $\lambda=1.5216 \text{ \AA}$ で測定した平板状 Si の粉末回折データにおける H_{KG}, H_{KL}, H_K の 2θ 依存性⁽²⁴⁾. 白丸は (17) 式による当てはめで求めた値, 実線は H_{KG} を (20) 式 ($P=0$), H_{KL} を (21) 式 ($X_e=Y_e=0$) で当てはめた結果である.

$$H_{KL} = (X + X_e \cos \varphi_K) \sec \theta_K + (Y + Y_e \cos \varphi_K) \tan \theta_K \quad (21)$$

で表現する⁽²¹⁾⁻⁽²⁴⁾. ただし U, Y, Y_e は格子ひずみに起因するプロファイルの拡がり, P, X, X_e は結晶子サイズの効果によるプロファイルの拡がりに関するパラメーターである. V と W は試料の結晶性とは無関係で, 回折装置・光学系ごとに異なる値をとる. X_e と Y_e は hkl に依存した異方的なプロファイル拡がりを取り扱うための係数, φ_K は異方的拡がりのもっとも顕著な反射の逆格子ベクトル $h_a a^* + k_b b^* + l_c c^*$ と反射 K の逆格子ベクトル $h a^* + k b^* + l c^*$ のなす鋭角を表す. Si 標準試料の SR 回折データから決定した H_{KG}, H_{KL}, H_K の 2θ 依存性を Fig. 3 に示す.

結晶子サイズ L が約 $0.1 \mu\text{m}$ より小さい微結晶は拡がった回折プロファイルを呈し, H_K の拡がり ΔH_K は $\sec \theta_K$ に比例する⁽²⁵⁾:

$$\Delta H_K = \frac{\lambda \sec \theta_K}{L} \quad (22)$$

また d_K の局所の変動に起因する格子ひずみ ε も $\tan \theta_K$ に比例した量

$$\Delta H_K = 2\varepsilon \tan \theta_K \quad (23)$$

だけ H_K を増やす⁽²⁵⁾. したがって十分広い 2θ 範囲の回折データを解析すれば, P, X, X_e から L, Y と Y_e から ε を見積もれる. L と ε の具体的な計算法については文献 23 を参照されたい.

2.3.2 プロファイルの非対称化法

実際の反射はとくに低角領域で非対称なプロファイルを呈する. 軸発散, 試料内部への X 線の侵入, 平板状試料の使用などのために, 2θ が減少するにつれて回折プロファイルの裾が低角側に長く裾を引くとともに, ピーク位置が低角側に移動する傾向がある⁽¹⁹⁾.

このような回折プロファイルの非対称性を $\Phi(\Delta 2\theta_K)$ に導入する方法は,

- (a) 対称プロファイル関数に非対称関数を掛ける^{(13), (26)},
- (b) ピーク位置と面積の異なる対称プロファイル関数をいくつか重ね合わせる⁽²⁷⁾,
- (c) 軸発散に起因する非対称性を試料の高さ $2h_s$, 検出器の高さ $2h_d$, 試料-検出器間の距離 l_{sd} の関数として表現する⁽²⁸⁾,
- (d) ピーク位置を境として低角および高角側に異なるプロファイル・パラメーターを一組ずつ割り当てる⁽²⁹⁾ (分割プロファイル関数),

という四通りのアプローチに大別される. RIETAN-2000 では, (b) に属する Howard⁽²⁷⁾ の方法あるいは (c) に分類される Finger ら⁽²⁸⁾ の方法で Thompson ら⁽²²⁾ の擬 Voigt 関数を非対称化するか, (d) に属する分割擬 Voigt 関数と分割 Pearson VII 関数⁽²⁹⁾ を利用する.

Howard⁽²⁷⁾ の方法においては, シンプソン則積分多項式

$$\Phi'(\Delta 2\theta_{ik}) = \frac{1}{3(n-1)} \sum_{j=1}^n g_j \Phi(\Delta 2\theta'_{ik}) \quad (24)$$

$$\Delta 2\theta'_{ik} = \Delta 2\theta_{ik} + f_j A_s \cot 2\theta_K \quad (25)$$

により対称プロファイル関数 $\Phi(\Delta 2\theta_{ik})$ を非対称プロファイル関数 $\Phi'(\Delta 2\theta_{ik})$ へと変換する. シンプソンの係数 g_j と f_j は, 重ね合わせる対称プロファイル関数の数 n ($= 3, 5, 7, \dots$) に依存する定数, A_s は非対称パラメーターである⁽³⁰⁾. この方法は, 高分解能回折装置で測定したデータには適しておらず, 非対称性が増すにつれ重畳反射の分裂が目立ってくるという欠点をもつ. とくに 20° 以下の低角領域に反射が出現すると, 実測・計算パターン的一致の程度 (以下, フィットと記す) が悪化する.

Finger ら⁽²⁸⁾ の方法は物理的に意味のある理論式で非対称性を表現しているという点で健全である. 現実の回折装置に固有な定数 h_s/l_{sd} と h_d/l_{sd} に対応した形で対称プロファイル関数を非対称化できる (現実には, 両者を精密化するのが常である). しかし非対称性をもたらす

種々の効果⁽¹⁹⁾のうち軸発散だけを考慮しているにすぎず、あらゆる光学系向けに最適化されているわけでないため、低角領域でのフィットが不十分なままに留まることも珍しくない。

虎谷⁽²⁹⁾は分割擬 Voigt 関数

$$\begin{aligned} \Phi(\Delta 2\theta_{ik}) = & \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2} (1-\eta_H)]}{\eta_L + \sqrt{\pi \ln 2} (1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2} (1-\eta_H)]} \\ & \times \left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H_K} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_K} \right)^2 \right]^{-1} \right. \\ & + (1-\eta_L) \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{2}{H_K} \\ & \left. \times \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_K} \right)^2 \right] \right\} \quad (26) \end{aligned}$$

と分割 Pearson VII 関数

$$\begin{aligned} \Phi(\Delta 2\theta_{ik}) = & \frac{2(1+A)}{\sqrt{\pi} H_K} \\ & \times \left[\frac{A\Gamma(m_L-1/2)}{\sqrt{2^{1/m_L}-1}\Gamma(m_L)} + \frac{\Gamma(m_H-1/2)}{\sqrt{2^{1/m_H}-1}\Gamma(m_H)} \right]^{-1} \\ & \times \left[1 + (2^{1/m_L}-1) \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_K} \right)^2 \right]^{-m_L} \quad (27) \end{aligned}$$

を提案した。A は非対称パラメーター、下付の L と H はそれぞれ $\Delta 2\theta_{ik} < 0$ と $\Delta 2\theta_{ik} > 0$ の 2θ 範囲を示す。いずれの式も $\Delta 2\theta_{ik} < 0$ の低角側にだけ適用する。 $\Delta 2\theta_{ik} > 0$ の高角側では、L と H を互いに交換するとともに A を 1/A で置き換えなければならない。なお、式 (26) をプロファイル関数として用いた場合、部分プロファイル緩和^{(5)-(8), (31)}を適用する反射に限り、ローレンツ成分とガウス成分の半値全幅がそれぞれ H_{K1} と H_{K2} ($H_{K1} \neq H_{K2}$) となるように拡張した分割擬 Voigt 関数^{(5), (7), (31)}による当てはめを行うことができる (NPRFN=2)。

両分割関数中の H_K, η, m, A は

$$H_K = [(U + U_e \cos^2 \varphi_K) \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W + P_e (\cos \varphi_K \sec \theta_K)^2]^{1/2} \quad (28)$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 (2\theta_K) \quad (29)$$

$$m = -1.517 + 0.980[m_0 + m_1(2\theta_K)] + 1.578[m_0 + m_1(2\theta_K)]^{-1} \quad (30)$$

$$A = A_0 + A_1(\sqrt{2} - \operatorname{cosec} \theta_K) + A_2(2 - \operatorname{cosec}^2 \theta_K) \quad (31)$$

という経験式で近似する。U, U_e , V, W, P_e , η_0 , η_1 , m_0 , m_1 , A_0 , A_1 , A_2 は最小二乗法で精密化するプロファイル・パラメーターである。格子ひずみと結晶子サイズの効果に起因する異方的なプロファイル拡がりに対応するため、式 (28) にはそれぞれ U_e と P_e が新たに導入されている。

2.3.3 ピーク位置の移動

ブラッグ-ブレンターノ光学系では、ゼロ点シフト以外に試料表面レベルのずれと試料内部への X 線の浸透もピーク位置をシフトさせる⁽¹⁹⁾。ゴニオメーター軸からの試料表面のずれを d_s 、試料 R_g をゴニオメーター円の半径とすると、 $2\theta_K$ は

$$\Delta 2\theta_K = -\frac{2d_s}{R_g} \cos \theta_K = D_s \cos \theta_K \quad (32)$$

だけ理想位置からずれる。 D_s を試料変位パラメーターと呼ぶ。一方、試料内部への X 線の浸透によるピークシフトは

$$\Delta 2\theta_K = \frac{1}{2\mu R_g} \sin 2\theta_K = T_s \sin 2\theta_K \quad (33)$$

と表せる。質量吸収係数 μ の小さな軽元素だけを含む化合物では、試料透過パラメーター T_s ひいては $\Delta 2\theta_K$ がかなり大きくなる。

デバイ-シェラー光学系では、中心位置からの試料のずれと入射ビーム方向の偏心がそれぞれ $\cos \theta_K$ と $\sin 2\theta_K$ に比例した $\Delta 2\theta_K$ を与える。また試料による X 線の吸収に起因する $\Delta 2\theta_K$ も $\cos \theta_K$ に比例する。結局、ブラッグ-ブレンターノとデバイ-シェラー、いずれの光学系でも $\Delta 2\theta_K$ は $\cos \theta_K$ と $\sin 2\theta_K$ に比例した項の和で表されることから、 $\Delta 2\theta_K$ はゼロ点シフト Z、式 (32)、式 (33) の和に等しくなる：

$$\Delta 2\theta_K = Z + D_s \cos \theta_K + T_s \sin 2\theta_K \quad (34)$$

RIETAN-2000 では、Thompson ら⁽²²⁾ の擬 Voigt 関数と式 (34) とを組み合わせた。

分割プロファイル関数 (26) と (27) における $\Delta 2\theta_K$ の角度依存性は四つの線形関数

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 \cos 2\theta_K + t_2 \sin 2\theta_K + t_3 \sin \theta_K \quad (35)$$

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1(2\theta_K) + t_2(2\theta_K)^2 + t_3(\Delta 2\theta_K)^3 \quad (36)$$

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 \tan 2\theta_K + t_2 \tan^2 2\theta_K + t_3 \tan^3 2\theta_K \quad (37)$$

$$\Delta 2\theta_K = \sum_{j=0}^3 t_j F_j(q_K) \quad (38)$$

からいずれか一つを選ぶ。 $t_0 \sim t_3$ は最小二乗法で精密化されるピーク位置変位パラメーターである。式 (38) では式 (14)、(15) の場合と同様に、 $t_0 \sim t_3$ 間の相関を減らすため $2\theta_K$ あるいは $\tan \theta_K$ を $-1 \sim 1$ の間に規格化した q_K を横座標とするルジャンドルの多項式を採用している。

Table 1 三種のパターン分解法とリートベルト法の比較

	局所的プロファイル・ フィッティング法	Pawley 法	Le Bail 法	リートベルト法
解析の目的	パターン分解	パターン分解 格子定数の精密化	パターン分解 格子定数の精密化	構造パラメーターと格子 定数の精密化
解析の対象範囲	パターンの一部	パターン全体	パターン全体	パターン全体
プロファイル	2 θ 依存性なし	2 θ 依存性あり	2 θ 依存性あり	2 θ 依存性あり
ピーク位置	独立パラメーター	格子定数の関数	格子定数の関数	格子定数の関数
積分強度	独立パラメーター	独立パラメーター	精密化後に計算	構造パラメーターの関数

3. Le Bail 法

RIETAN-2000 の戦略的意義を一段と高めるため、RIETAN-94 に備わっていなかった 3 種の解析法を新たに組み込んだ。その結果、RIETAN-2000 の用途は

- 1) 粉末 X 線・中性子回折パターンのシミュレーション、
- 2) リートベルト法⁽¹³⁾ による格子・構造パラメーターの精密化、
- 3) Le Bail 法⁽³²⁾ によるパターン分解 (pattern decomposition)、
- 4) 局所的プロファイル・フィッティング⁽³³⁾ (individual profile fitting)、
- 5) MEM と連携した全回折パターン・フィッティング^{(5)-(8), (34)}、

の五つに拡大した。このうち 2)~5) のパターン・フィッティングにおいては、夙に極め付きの三種の非線形最小二乗法 (Gauss-Newton 法, 修正 Marquardt 法, 共役方向法) を適宜、切り替えられる^{(30), (35)}。RIETAN-2000 は、いわば共通の 3 モード最小二乗エンジンの上に構築された多目的パターン・フィッティング用アプリケーションなのである。また 2), 3), 5) には部分プロファイル緩和^{(3), (5)-(8)} の技法を導入できる。

3)-5) の機能、とりわけ 3) の Le Bail 法は RIETAN-2000 に実装してから日が浅く、まだ完璧からは程遠い。今後、じっくり腰を据えてポリッシュアップしていきたい。

3.1 Le Bail 法の概要と特色

Le Bail 法⁽³²⁾ のアルゴリズムを明快に説き明かすのは意外とむずかしい。他のパターン・フィッティング法と比較しながら、その概要を紹介していくと理解しやすいだろう。

構造パラメーターをまったく精密化せずに、重なった反射を分離することをパターン分解と呼ぶ。構造モデル

が不要なので、リートベルト法と相補的な関係にある。パターン分解は、(a) 限られた 2 θ 領域内のパターンを制約条件ぬきで分離する局所的プロファイル・フィッティング法⁽³³⁾、(b) 全 2 θ 領域の回折パターンを一度に処理する Pawley 法⁽³⁶⁾ と Le Bail 法⁽³²⁾ に二分される。これらのパターン分解法とリートベルト法の相違点を Table 1 にまとめた。

局所的プロファイル・フィッティングでは、各反射の積分強度 I_k 、ピーク位置、プロファイル・パラメーターを最小二乗法で精密化する。すべての反射に対し独立にこれらのパラメーターを割り当てるので、ごく近接した反射どうしを解きほぐすことは困難であり、ルーチンワークに向いていない。この解析法は RIETAN-2000 にも備わっているが、あくまでリートベルト解析や Le Bail 解析の補助的手段とみなしているため、空間群や反射の指数などの入力を求められるほか、分割型プロファイル関数しか使えないという制限もついている。

Pawley 法は局所的プロファイル・フィッティングとリートベルトの両法を折衷した、巧妙なパターン分解法である。当初は中性子回折データを解析するために考案されたが⁽³⁶⁾、今日では X 線回折データにも広く応用されている⁽³³⁾。Pawley 法では個々の反射ごとに精密化するのは I_k だけで、プロファイル・パラメーターと格子定数はリートベルト法の場合と同じく、全 2 θ 領域に共通となる。一方リートベルト法では、 F_k に含まれる構造パラメーターを精密化し、 F_k は構造パラメーターから式 (9) により求める。

Le Bail 法において最小二乗法で精密化するのは、尺度因子とプロファイル・格子・バックグラウンドに関係したパラメーターに限られる。 I_k の初期値は、(a) すべての反射で同一 (たとえば 100) とする⁽³²⁾、(b) Wilson 統計により推定する⁽³⁸⁾、(c) 部分構造モデルに基づき、リートベルト法の場合と同様に計算する、という三通り

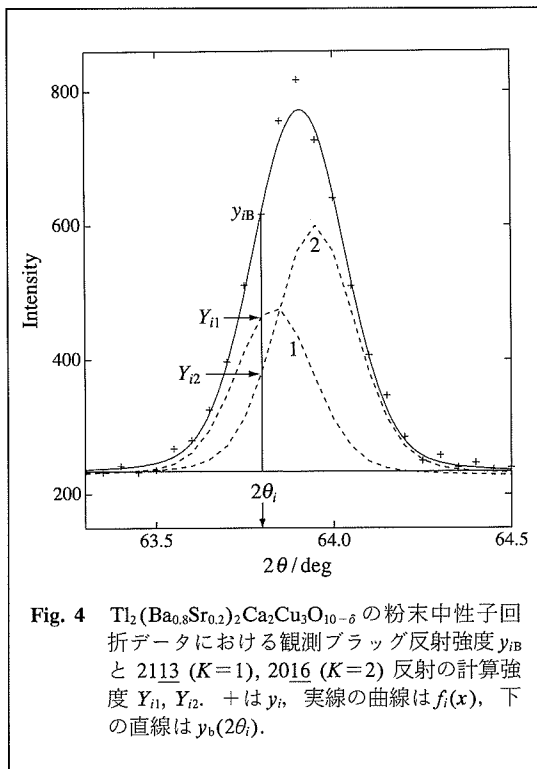


Fig. 4 $Tl_2(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ の粉末中性子回折データにおける観測ブラッグ反射強度 y_B と 2113 ($K=1$), 2016 ($K=2$) 反射の計算強度 Y_{i1}, Y_{i2} . + は y_{i1} , 実線の曲線は $f_i(x)$, 下の直線は $y_b(2\theta_i)$.

の方法で求める。(b)では

$$|F_K|^2 = \frac{y(2\theta_K) - y_b(2\theta_K)}{sm_K P_K L(\theta_K) \sum_j \Phi(\Delta 2\theta_{Kj})} \quad (39)$$

という式で推定した $|F_K|^2$ から I_K を算出する。ここで $y(2\theta_K)$ は $2\theta_K$ における観測強度、 \sum_j は $y(2\theta_K)$ に寄与する全ブラッグ反射についての和を示す。

Le Bail 解析では、 I_K を固定した全パターン・フィッティングの各サイクルが終わるたびに、その時点での反射 K の“観測”積分強度 $I_K(\text{“o”})$ を見積もる。ステップ i において何本かの反射 (番号: j) のプロファイルが重なっているとしよう。観測ブラッグ反射強度 y_B は $y_i - y_b(2\theta_i)$ に等しい。 $I_K(\text{“o”})$ は、リートベルト解析後に最終的な精密化パラメーターから計算した各重畳反射の強度 Y_{ij} に基づいて各ステップの観測強度 y_B を K に比例配分し、得られた値を横軸に沿って足し合わせることに近似する⁽¹³⁾ (Fig. 4):

$$I_K(\text{“o”}) = \sum_i y_{iB} \frac{Y_{iK}}{\sum_j Y_{ij}} \quad (40)$$

ただし Y_{iK} は反射 K のブラッグ反射強度の計算値であり、 \sum_i と \sum_j はそれぞれ反射 K に寄与する全回折点と y_B に寄与する全反射についての和を示す。

表面の粗さと吸収の効果を無視すれば、 Y_{iK} は

$$Y_{iK} = sm_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) \quad (41)$$

と表されることが式 (2) からわかる。 K を j に置き換えれば Y_{ij} となる。 $|F_K(\text{“o”})|$ は $I_K(\text{“o”})$ から容易に算出できる。 Y_{iK} は F_K を含むので、重畳反射の $I_K(\text{“o”})$ には構造モデル寄りのバイアスが必然的にかかっており、その結果 $I_K(\text{“o”})$ の確度が大なり小なり低下している^{(1), (38)}。

こうして求めた $I_K(\text{“o”})$ がそのまま次サイクルの計算積分強度 I_K となる。以後、最新の I_K に固定した全パターン・フィッティングと $I_K(\text{“o”})$ については I_K の更新を交互に繰り返すことにより格子定数と I_K を最適化していく。

I_K を最小二乗法で精密化せず、式 (40) のような単純な比例配分式で近似する Le Bail 法は、Pawley 法に比べアルゴリズムが単純で、正規方程式の次元がはるかに小さく計算が高速であるほか、 $I_K(\text{“o”})$ が負にならないという長所も備えている。RIETAN-2000 によりフッ素リン灰石の粉末 X 線回折データを Le Bail 法で解析した結果を Fig. 5 に示す。

Pawley 法と Le Bail 法に共通する欠点は、ピーク位置の接近した反射を分離するのが困難なことである。 $2\theta_K - 2\theta_{K-1}$ が閾値以下の反射対では $I_K = I_{K-1}$ として正規方程式が悪条件となるのを防ぐ (Pawley 法) か、自ずと同程度の $I_K(\text{“o”})$ に留まるにまかせる (Le Bail 法) という、なんら理論的根拠のない便法の適用を余儀なくされる。したがって、これらのパターン解析法で求めた $I_K(\text{“o”})$ からは、回折パターンに含まれる構造情報の一部が必然的に失われてしまう。構造モデルを構築ずみの物質については、その制約を I_K に課するとともに、構造パラメーターを最小二乗法で直接精密化するリートベルト法の方が Pawley 法や Le Bail 法で求めた $I_K(\text{“o”})$ を用いて構造パラメーターを精密化する方法より精度の高い構造パラメーターを与える。ただし Le Bail 法の場合、Fig. 5(b) の場合と同様に、暫定的な部分構造に基づいて計算した I_K を初期値とすれば、最終的に得られる $I_K(\text{“o”})$ の確度が多かれ少なかれ向上する。

Pawley 法と Le Bail 法における便宜的な重畳反射強度の配分方式に頼っているようでは、 $I_K(\text{“o”})$ を使って構造パラメーターを高確度で精密化するのは、事実上不可能だといって過言でない。これらの全回折パターン解析法の主な用途としては、(a) 格子定数の精密化、(b) PDF と同様な $hkl, d, I/I_0$ の表作成、(c) 粉末回折データから未知構造を決定する非経験的構造解析⁽³⁹⁾ に用いる $I_K(\text{“o”})$ の決定が挙げられる。格子定数の精密化を目指すときは、粗大粒子や選択配向による積分強度の変動に苦しまずにすむという点でリートベルト解析に優っている。とくに、データ処理に要する時間が比較的短い Le Bail 法は、わが国でも実用的な粉末回折データ解析法と

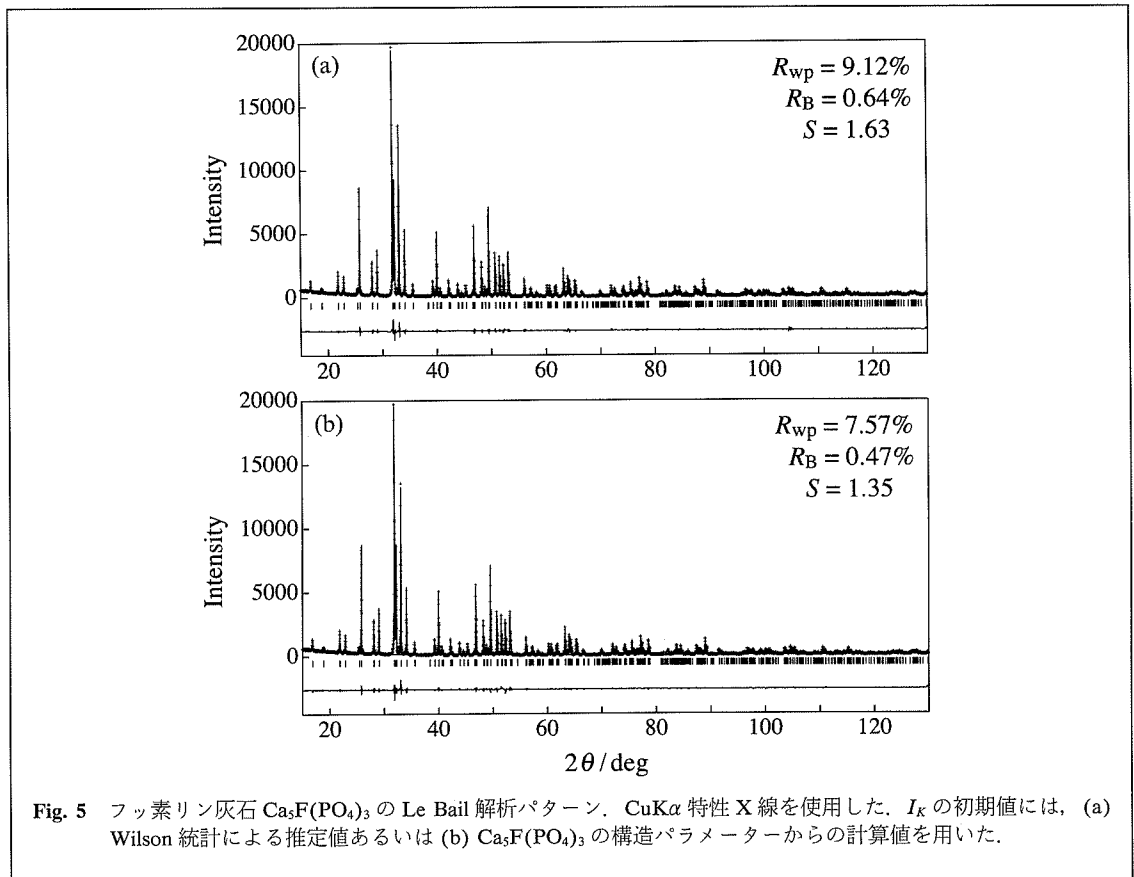


Fig. 5 フッ素リン灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ の Le Bail 解析パターン. $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 線を使用した. I_K の初期値には, (a) Wilson 統計による推定値あるいは (b) $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ の構造パラメーターからの計算値を用いた.

して次第に根づいていこう。

3.2 Le Bail 解析のノウハウ

RIETAN-2000 で Le Bail 解析を実行する際には、いくつか留意すべき点がある。今後、改良を重ねていけば、ユーザーがこれらを意識するに及ばなくなるはずだが、現時点では、これまで蓄積したノウハウを出し惜みせず伝授しておくべきだろう。

通常の Le Bail 法では構造モデルを使わないため、尺度因子は最高強度の測定点に対する統計的重み ($=1/y_i$) 程度に固定する。一般的な強度データでは、 10^{-4} から 10^{-3} 程度の値となる。

Le Bail 解析の初期段階でバックグラウンドを事前に求めておいた値に固定すると、順調に解が求まることが多い。バックグラウンドを決定するには 4 通りの方法がある。NRANGE=0 のときはルジャンドル多項式 (14) で計算する。積分強度の近似値がわかっているリートベルト解析の場合はまずこれでうまくいくが、Le Bail 解析は順調に収束するとはかぎらない。NRANGE=1 の場合、ブラッグ反射の寄与が事実上ないと見なせる測定点を最大 100 点指定し、それらの点におけるバックグラウンドの平滑化値を求め、残りの測定点のバックグラウ

ンドは補間により計算する。解析後に得られる *.pat ファイルから 2θ とバックグラウンドの部分抜き出せば、*.bkg ファイルを作成できる。もちろん PowderX⁽³⁹⁾ など他の粉末回折データ処理ソフトでバックグラウンドを求めてもよい。NRANGE=2 とすれば、*.bkg ファイル中の値にバックグラウンドが固定される。

キャピラリー中の試料を用いてデバイ-シェラー光学系で測定したデータや無定型物質、蛍光 X 線などにより生じたこぶ状のバックグラウンドを含むデータを扱う際には、式 (14) 単独ではしばしばうまくフィットしなくなる。そういうケースでは、*.bkg ファイルに収めたスペクトルを式 (14) の右辺に掛けた形の複合バックグラウンド関数 (NRANGE=3) が威力を発揮する。非常に弱い反射がバックグラウンド以下のレベルに埋没すると、それらの反射の積分強度は事実上ゼロとみなされてしまうので、十分注意を払わなければならない。

プロファイル・パラメーターについては、初期段階では標準試料などで求めた初期値に固定し、積分強度の分配がある程度進行した段階に至ってから精密化する。その際、留意すべきなのが、回折データの分解能とプロファイル計算範囲である。測定データの分解能が十分高

くないと、強い反射に埋没した弱い反射の強度が実質的にゼロにセットされるとともに、式(2)の第1項が無視できない(バックグラウンドのレベルがはっきりしない)領域も増えることから、精密化の過程で一部の I_K が発散しがちとなる。各反射に対するプロファイル計算範囲PC(Profile Cutoff)には、(a) $2\sigma \pm PC \times H_K$ の範囲、(b) ピーク強度を1としたとき、PCという値に強度が低下するまでの範囲、という二通りの定義がある。Le Bail解析では(b)を選ぶ方がうまくいくことが経験的に知れている。PCは解析の初期段階では0.05~0.1程度に留めておくのが重要なノウハウである。いきなり広い範囲までプロファイルを計算すると、反射の重なりが深刻化するにつれて発散しやすくなり、強度の分配が不適切となる可能性が増す。

最初にLe Bail解析を1サイクルだけ実行し、得られた大まかな積分強度を*.fioというファイルに出力する。このファイルの名前を*.fiiに変更し、次サイクル以降は積分強度の初期値をそこから読み込む。引き続きPCを段階的に減らしながら、格子・プロファイル・バックグラウンド関連のパラメーターを精密化してやれば、まずは順調に収束するだろう。その過程で*.fiiは適宜、更新する。最終的にはPCを0.003程度にまで減らす。

プロファイル・パラメーターについては、(a) ガウス成分中のパラメーター U, V, W , (b) 非対称パラメーター、(c) ローレンツ成分の割合の順に精密化していくとよい。バックグラウンド・パラメーターは最小二乗計算の初期過程でほぼ収束してしまう。このため、解析パターンを眺めてバックグラウンド部分のフィットが申し分ないようなら、以後、固定して構わない。格子定数についても同様である。

初期段階で重畳反射の分配に失敗すると、以後いくら精密化を進めても適切な値に収束しないことが多い。これは隣接プロファイルの重なり部分の面積とPCの値の相関が非常に強いことに起因する。そういう場合は、最適なPCの値を試行錯誤で決めざるを得なくなる。このような事態を避けるためにも、分解能の高いデータを測定することが望ましい。入射側モノクロメーターで $K\alpha_1$ ビームに単色化するのも、反射の重なりを減らしバックグラウンドのレベルが明確な 2θ 領域を広げるのに役立つ。また、できるだけ真の極値に近いパラメーターを出発値とするべきだというのは、リートベルト解析と共通する重要な指針である。

4. 入力ファイル前処理ルーチン New Tink

RIETAN-2000では入力ファイル*.insのプリプロセッサTink⁽²⁾を大幅に補強し、New Tinkへと脱皮させた。本節では、新旧の機能を取り混ぜつつNew Tinkについて概説する。入力ファイルの雛形中の具体例を参

照しながら学習すると効果的だろう。

New Tinkは複雑極まりないRIETAN-2000のコードを覆い隠す厚化粧をはぎ取るという、入力ファイルの前処理で裏方をつとめる。入力ファイル*.insはNew Tinkの文法に則って記述する。RIETAN-2000を起動するや否やNew Tinkが制御文や注釈などを取り除き、実際に読み込むべき数値や文字列だけに変換した後、中間ファイルに書き出す。解析に必要なデータはこのファイルから読み込む。

*.insの各行は80文字を超えてはならない。81桁目以降に文字が存在すると、その行を表示した後、ただちにプログラムが停止する。

Variableを変数名、Valueをその値、Commentを注釈とすると、

- 1) Variable=Value
- 2) Variable=Value: Comment
- 3) Variable=Value! Comment
- 5) # Comment
- 6) Comment {
- 7) } Comment

という書式で変数に値を代入したり、注釈を挿入したりできる。

変数名は大文字のアルファベット、数字、'@'(末尾のみ)からなり、その長さは10文字以下である。整数の変数名はI, J, K, L, M, Nで始まり、実数や文字列の変数名はこれら以外の大文字で始まる。名前の末尾に '@' が付いている局所整数変数は後述のブロックIfなどにおける条件式内で参照されるだけで、その値は中間ファイルには出力されない。つまりIf, else, end if, else ifブロックの入力/スキップの制御に関与する役割のみを担う。書式1)~3)における変数名として同じものが再度読み込まれると、エラーとなる。

文字列の値はたとえば'cu'というように引用符で囲み、実数の指数部はEnあるいはE-n(n: 正の整数)で表す。

2)~7)の書式に従って入力した注釈はすべて読み飛ばされる。5)は行の途中から入力してもかまわない。行の先頭が'#'である行、3), 6)の形式となっている行は全体が注釈とみなされる。6)と7)はふつつペアを組むが、6)の方は単なる注釈行にすぎず、省略しても構わない。7)は一連の入力行の終了を指示する役割を受けもつ(Commentはオプション)。

なお、漢字や仮名(半角仮名も含む)の注釈も許される。これは粉末回折のエキスパートでない日本人にとって、計り知れないメリットといつてよさそう。専門知識と英語という二重の障壁に苦しまなくてすむからである。

Fortran 77/90 の場合と同様のブロック If, else, end if, else if 文を用いれば、条件式が成立している場合にだけブロックを読み込める。条件式は 'If' と 'then' の間あるいは 'else if' と 'then' の間に置く。二つの条件式を 'and' あるいは 'or' でつなぐことが許される。Integer_variable を整数変数あるいは局所整数変数の名前、Operator を演算子、n を整数とすると、条件式は

```
Integer_variable Operator n
```

と表される。演算子は '=', '>', '<', '>=', '<=', '<>' (≠) のいずれか一つである。もちろん Integer_variable の箇所に実数変数や文字列の名前が現れてはならない。なお RIETAN-2000 では、 $f_i(x)$ を計算するためのパラメーターとそれらに対する精密化の指標 IDs を入力している部分でも、ブロック If, else, end if, else if がなら制限なく使えるようになった。

$f_i(x)$ を計算するためのパラメーターと IDs は

```
Label Parameter_values IDs
```

という形式で入力する。Label と IDs はいずれも文字列だが、例外的に引用符で囲まなくてよいことになっている。Label はパラメーター群を一括管理するためにつけた最長 25 文字のラベルであり、最初の一文字は大文字のアルファベットとする必要がある。Parameter_values のところは、間にスペースを置きながら、その Label に属するすべてのパラメーターを並べる。一行あたり 80 文字を超えないように複数行に分割してよしい。IDs では、スペースをはさまずに 0~3 の値をパラメーターと同数だけ入力する。部分プロファイル緩和^{(1),(3),(6)}を適用する各反射の一次プロファイル・パラメーター (Primary Profile Parameter: PPP) に対するラベルは、'PPPn_h, k, l' という例外的な形で記述する。n は相の番号、h, k, l は当該反射の回折指数である。

構造パラメーターの場合、

```
Site/Atom Parameter_values IDs
```

という例外的な形式の入力行となる。サイト名 Site がラベルに相当する。Atom はデータベース・ファイル asfdc に記載されている化学種名である。Site と Atom に引用符を付ける必要はない。たとえば Fe^{2+} イオンが Fe1 サイトを占め、その y 座標が x 座標に等しいときは、

```
Fe1/Fe2+ 1.0 0.3459 0.3459
0.5 0.6 01201
```

というように入力する。

Label と正の整数 (n) あるいは記号 (Symbol) を組み合わせることによって線形制約条件を記述したり、精密化するパラメーターの番号を指定したりできる。n はそのラベルに属するパラメーターのうち n 番目であることを示し、Symbol としては 'g' (占有率), 'x', 'y', 'z' (分率座標), 'B' (等方性原子変位パラメーター), 'B11', 'B22', 'B33', 'B12', 'B13', 'B23' (異方性原子変位パラメーター) が使える。'Label, Symbol' あるいは 'Label, n' はパラメーター番号, 'A (Label, Symbol)' あるいは 'A (Label, n)' はパラメーターの値を意味する。

Destination を任意の文字列としたとき、

```
Go to *Destination
```

と

```
*Destination
```

という一対の行が存在すると、'Go to *Destination' から '*Destination' というラベルへと無条件にジャンプする。

RIETAN-2000 の多目的化に伴う入力データの増加というデメリットを補って余りある簡明かつ単刀直入な Character User Interface (CUI) を実現できたのは、New Tink の賜物である。一度この CUI を用いたスピーディーな入力データ編集に慣れ親しむと、まだるっこい Graphical User Interface (GUI) など御免だという気分になるだろう。GUIの方が初心者にとって親切で、見映えもするということは認める。しかし RIETAN-2000 のように入力データ量とフラグによる場合分けがかなり多く、しかも最終結果に到達するまで何度も繰り返し実行するというタイプのアプリケーションでは、ダイアログボックスやプルダウンメニューは複雑な上、全体の構造が把握しにくいのである。それに GUI では、後々のためにメモや注釈を任意の箇所に書き込んでおくという、ごく簡単なことすらできない。少なくともパワーユーザー向きではないと思う。

5. 結言

RIETAN-2000 は旧版と比べると別物といってよいほどの肥大成長を遂げた⁽¹⁾。こじんまりした RIETAN-94⁽²⁾に慣れた人には、あたかも多頭の怪物のように見えるのではなかろうか。多彩な機能を満載しているからといって、データやフラグの入力に相当手こずるのではないかと恐れをなすには及ばない。RIETAN-2000 に添付されている懇切丁寧な雛形と卓抜なプリプロセッサ New Tink のおかげで、さほど支障なく入力ファイルを作成できるはずである。雛形の原型は 1997 年秋の NIST 滞在中に不眠症に苦しみながら、営々と拵えた。一目見

たとたん、その迫力に圧倒されよう。

RIETAN-2000 は Windows, Mac OS, UNIX, Linux といった主要 OS に対応しており、クロス・プラットフォーム環境下で scalability をもって運用できる⁽¹⁾。この記事が読者の目に触れるまでには、筆者のホームページ (<http://www.nirim.go.jp/~izumi/>) 上でこれらのバージョンを一斉に公開する——と堅く約束しよう。手たちの強度データの解析に試用し、その威力の程を実感してみることをお勧めする。RIETAN-2000 が種々の結晶化学的研究を鼓舞し、優れた成果に貢献し続けたなら、これに過ぎる喜びはない。

RIETAN はまだまだ進化していく。たとえば SPring-8 の共同利用の本格化を視野に置き、APS の Yanan Xiao 博士の協力を得て、吸収端近傍で測定した SR 粉末回折データを用いて Δf_j と $\Delta f_j'$ を精密化するためのコード⁽⁴⁾を追加しつつある。また中性子回折関連では、non-collinear な磁気構造を決定できるように拡張するべく同志を募っている⁽¹⁾。

RIETAN-2000 は門外不出の企業秘密としてでなく、オープンソース運動⁽⁴²⁾の一翼を担おうという意気込みで開発した。そのソース・プログラムは粉末回折のコミュニティで共有されるべき科学知識にほかならない。ソースコードは結晶学的計算のアルゴリズムを学ぶのに役立つだけでなく、独自の解析技術を検証・実現するための土台とし、バグを駆逐するのに必要不可欠である。活発なフィードバックを期待する。自らもプログラマーとして、RIETAN が息切れすることなく成長し続けるよう全力を傾けていきたい。

謝辞

Fig. 1 は Alexei Belik (モスクワ国立大学) 提供の粉末 X 線回折データを解析して得た結果である。Le Bail 法の勘所については無機材研の池田卓史に詳しくご教示いただいた。ここに記して謝意を表する。

引用文献

- (1) 泉 富士夫, 波紋, **10**, No. 2, 21 (2000).
- (2) 泉 富士夫, 理学電機ジャーナル, **27**, No. 1, 18 (1996).
- (3) 池田卓史, 泉 富士夫, 技報, **10**, No. 1, 22 (1998).
- (4) F. Izumi, Newslett. Commission Powder Diffr., IUCr, No. 20, 22 (1998).
- (5) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, and T. Ida, "Powder Diffraction," ed. by S. P. Sen Gupta, Proc. Int. School Powder Diffr. (ISPD '98), Allied Publ., New Delhi (1998), Chap. 2.
- (6) 泉 富士夫, 池田卓史, 熊澤紳太郎, 鉱物学雑誌, **28**, 57 (1999).
- (7) F. Izumi, *Rigaku J.*, **17**, No. 1, 34 (2000).
- (8) F. Izumi, A. Yamamoto, N. R. Khasanova, S. Kumazawa, W.-Z. Hu, and T. Kamiyama, *Physica C (Amsterdam)*, **335**, 239 (2000).

- (9) 大橋直樹, 泉 富士夫, セラミックス, **35**, No. 12 (2000), 印刷中.
- (10) 泉 富士夫, 池田卓史, 日本結晶学会誌, 印刷中.
- (11) 泉 富士夫, "X 線粉末回折法の実際 — リートベルト解析入門," 中井 泉, 泉 富士夫編著, 朝倉 (2001), 7 章, 印刷中.
- (12) 泉 富士夫, "セラミック工学ハンドブック," 第 2 版, 日本セラミックス協会編, 技報堂 (2001), 基礎編第 4 章, 印刷中.
- (13) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- (14) P. Suortti, *J. Appl. Crystallogr.*, **5**, 325 (1972).
- (15) C. J. Sparks, R. Kumar, E. D. Specht, P. Zschack, and G. E. Ice, *Adv. X-Ray Anal.*, **35**, 57 (1992).
- (16) W. Pitschke, H. Hermann, and N. Mattern, *Powder Diffr.*, **8**, 74 (1993).
- (17) W. Pitschke, N. Mattern, and H. Hermann, *Powder Diffr.*, **8**, 223 (1993).
- (18) A. W. Hewat, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **35**, 248 (1979).
- (19) W. Parrish and J. I. Langford, "International Tables for Crystallography," Vol. C, 2nd ed., ed. by A. J. C. Wilson and E. Prince, Kluwer, Dordrecht (1999), pp. 42-79.
- (20) W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 267 (1986).
- (21) R. A. Young, "The Rietveld Method," ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1995), Chap. 1.
- (22) P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 79 (1987).
- (23) A. C. Larson and R. B. Von Dreele, "GSAS — General Structure Analysis System," Report No. LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory (2000), pp. 158-166.
- (24) D. E. Cox, "Synchrotron Radiation Crystallography," ed. by P. Coppens, Academic Press, London (1992), Chap. 9.
- (25) 早川元造, "結晶解析ハンドブック," 共立 (1999), pp. 273-276.
- (26) J.-F. Bézar and G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 128 (1993).
- (27) C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 615 (1982).
- (28) L. W. Finger, D. E. Cox, and A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 892 (1994).
- (29) H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, **23**, 485 (1990).
- (30) F. Izumi, "Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis," ed. by H. Saisho and Y. Gohshi, Elsevier, Amsterdam (1996), Chap. 7.
- (31) F. Izumi and T. Ikeda, Proc. 6th Eur. Powder Diffr. Conf., *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
- (32) A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447 (1988).
- (33) 虎谷秀穂, "実験化学講座 10 回折," 第 4 版, 丸善 (1992), 5 章.
- (34) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, Proc. 7th Eur. Powder Diffr. Conf., *Mater. Sci. Forum*, in press.
- (35) F. Izumi, "The Rietveld Method," ed. by R. A.

- Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1995), Chap. 13.
- (36) G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 357 (1981).
- (37) A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, and G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 842 (1995).
- (38) L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 36 (1999).
- (39) K. D. M. Harris and M. Tremayne, *Chem. Mater.*, **8**, 2554 (1996).
- (40) C. Dong, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 838 (1999).
- (41) Y. Xiao, S. Hayakawa, Y. Gohshi, M. Oshima, F. Izumi, H. Okudera, H. Toraya, and K. Ohsumi, *Powder Diffr.*, **14**, 106 (1999).
- (42) “オープンソースソフトウェア,” クリス・ディボナ, サム・オックマン, マーク・ストーン編著, 倉骨 彰訳, オライリー・ジャパン (1999).