

多目的パターンフィッティング・システム
RIETAN-FP の新機能について

On New Features in the Multi-Purpose
Pattern-Fitting System RIETAN-FP

泉 富士夫¹⁾

京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

2021 年 12 月 16 日

1) E-mail: fizumi3776@gmail.com

1 はじめに

RIETAN-FP [1] は多目的パターンフィッティング・システム RIETAN-2000 [2] の後継プログラムである。粉末中性子回折データの解析法のうち他を圧して広く利用されているのがリートベルト法 [3] なのは言うまでもない。しかしリートベルト法は 1969 年に提案されて以来、本質的な進化を遂げたとは言いがたく、今やルーチンワークに頻用される古典的構造精密化法の感が強い。群雄割拠し、なまかつ陳腐化したリートベルト解析プログラムを補強したところで、もはや高い評価は望むべくもない。

RIETAN-2000 は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 (MEM-based Pattern Fitting: MPF) [4-11] という新構造精密化法を実装した世界唯一のソフトウェアである。2000 年に公開されて以来、物理、化学、材料科学、地球科学などの広い研究分野で利用されてきた。RIETAN-FP の開発にあたっては、

1. RIETAN-2000 で不満の残っていた点の改善、
2. 回折指数と反射の多重度の発生に関する不具合の解決、
3. 一部 2θ 領域におけるフィットを劇的に改善するハイブリッド・パターン分解、
4. オリジナルな方法論である最尤法による構造精密化 [12, 13] の具現化、
5. フリーソフトウェア gnuplot [14] によるグラフ出力、
6. 三次元可視化システム VESTA [15-17] との連携の推進、
7. 充実したドキュメンテーションの提供、
8. RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境による RIETAN-FP と周辺ソフトウェアの効率的な運用、

といった改良を通じ、わが国における標準ソフトウェアとして能う限り長く使っていただけるよう精一杯努力した。今後も、必要に応じて有用な機能を追加するとともに、細部をブラッシュアップしていくつもりなので、ご支援・ご協力を賜りたい。

パーソナル・コンピュータがことごとく Intel (互換) のプロセッサを装着する時代に突入したことを考慮し、信頼性が高く、将来性があり、32・64 ビットコードを作成でき、しかも Intel 製プロセッサを対象とする徹底的な最適化が可能な Intel (Visual) Fortran Composer XE¹⁾ で Microsoft Windows および macOS 用の RIETAN-FP をビルドするよう変更した。RIETAN-FP 自体は Graphical User Interface (GUI) を包含していないため、少々古い PC 上でも軽快に動く。

本文書では、RIETAN-FP で実現した新機能と RIETAN-2000 からの変更点を詳述する。ただし、一部の機能は、諸般の事情から RIETAN-2000 の最新版に前倒しで組み込み済みである。RIETAN-2000 のユーザーは RIETAN-FP への移行に先立ち本文書を必ず通読し、両者の違いを認識しておかねばならない。

ほとんどの RIETAN-FP の入出力ファイルは、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 フォルダ中のファイルの場合、'Fapatite') となる。以後、慣例に従って、その文字列 (メタ構文変数) を 'hoge' で代表させることにする。また、入力ファイル hoge.ins の雛形は現配付ファイルに付属しているものを使うべきであり、日本語の注釈を含む hoge.ins は EUC エンコーディングで保存する必要があるということも指摘しておく。

1) <http://software.intel.com/en-us/fortran-compilers>

2 プリプロセッサ New Tink の拡張

RIETAN-FP では、ユーザー入力ファイル hoge.ins の前処理系（プリプロセッサ）New Tink が大幅に拡張され、Select ブロックの使用と If ・Select ブロックの二重ネストが可能になった。

2.1 Select ブロック

Fortran 90 の Select ブロックと同様な場合分け命令が使えるようになった。場合分けに用いる変数は整数に限られる。たとえば

```
Select case NSAMPLE
case 1
    # Data input when NSAMPLE = 1 are placed here.
case 2, 3
    # Data input when NSAMPLE = 2 or 3 are placed here.
case 4-6
    # Data input when NSAMPLE = 4-6 are placed here.
case default
    # Data to which the above conditions do not apply are placed here.
end select
```

では、RIETAN-FP の読み込む行が整数変数 NSAMPLE の値に応じて変化する。case default は otherwise と同様な意味をもち、それ以前の case 文に該当しないときに実行すべき命令が end select との間に置かれる。Select case の後ろには整数変数名、case の後ろには最大二つまでの整数が続く。二つの整数は‘,’あるいは‘-’（Fortran 90 と異なり、‘.’でないことに注意）で区切る。Fortran 90 の Select ブロックと異なり、case の後ろの変数名と整数はカッコで括らない。case 文は Select case および end select と比べ一段下げる必要はない。予約語（Select, case, default, end, select）中で大文字にするのは、Select ブロックの先頭文字 ‘S’ だけだということに注意していただきたい。

Select ブロックは New Tink により同価な If ブロックに変換される。case の後ろに置く整数が二つまでという制限はここに由来する。case 2, 4, 6 や case 1-3, 5 というような、やや複雑な場合分けを禁止しているのは、New Tink の文法に習熟していないユーザーを困惑させる恐れのある複雑な選択をせずに済むように整数変数の値を割り当てているためである。

2.2 If ・Select ブロックのネスト

さらに RIETAN-FP では、If ブロックと Select ブロックの二重ネスト、すなわち二重の入れ子が可能になった。たとえば

```
If NMODE = 4 then
    # Initial values of multiplicity X |Fc|**2 for the 1st phase are
    NSFF = 0: estimated according to the Wilson statistics.
    NSFF = 1! read in from hoge.ffi.
    NSFF = 2! all set at 100.0.
```

```

Select case NSFF
case 1
  NCONST = 0: |Fc|s are varied during least-squares fitting.
  NCONST = 1! |Fc|s remain constant during least-squares fitting.
case default
  INCMULT = 0: The integrated intensity is regarded as |F|**2.
  INCMULT = 1! The integrated intensity is regarded as m*|F|**2.

  CHGPC = 1.0: Cut-off is at first set at CHGPC*PC.
end select
end if

```

という例においては、If ブロックが Select ブロックを内包した入れ子構造となっている。当該 Select ブロック中のすべてのデータが NMODE = 4 の場合だけ入力されるのは言うまでもない。もちろん、If ブロック同士のネスト、Select ブロック同士のネスト、Select ブロック中に If ブロックを含めることも、二重ネストの範囲内で許される。ただし、内側のブロックは外側のブロックと比べ、少なくとも 1 桁は字下げしておかねばならない。2 桁あるいは 3 桁の字下げが望ましい。

Select ブロック中の If ブロックを以下に例示する。

```

Select case LSER
case 0
  LPAIR = 0! Input no pairs of site names for restrained bond lengths.
  LPAIR = 1: Input pairs of site names for restrained bond lengths.

  LTRIP = 0! Input no triplets of site names for restrained bond angles.
  LTRIP = 1: Input triplets of site names for restrained bond angles.

  If LPAIR = 1 then
    # Bond lengths between l_min and l_max are restrained.
    'A' 'B' l_min l_max Exp. value Allowed dev. {
    'P' 'O' 1.3 1.7 1.50 0.08
    } End of nonlinear restraints for bond lengths.
  end if
  If LTRIP = 1 then
    # Bond angles between phi_min and phi_max are restrained.
    'A' 'B' 'C' phi_min phi_max Exp. value Allowed dev. {
    'O' 'P' 'O' 99.47 119.47 109.47 6.0
    } End of nonlinear restraints for bond angles.
  end if
case 1
  Ser. No. Exp. value Allowed dev. {

```

```

122      1.47      0.01
123      1.54      0.01
178     108.0      3.0
} End of nonlinear restraints.
end select

```

3 原子散乱因子の高確度化

RIETAN-2000 では “International Tables for Crystallography”, Vol. C [18] に収録されている 9 つの係数を含む式

$$f_0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left[-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] + c \quad (1)$$

で各化学種の原子散乱因子 を近似していた。しかし $2 \text{ \AA}^{-1} < \sin \theta / \lambda < 6 \text{ \AA}^{-1}$ という高角領域では、式 (1) により計算した $f_0(\sin \theta / \lambda)$ の確度が著しく低下することが知られている [19]。

そこで、RIETAN-FP では 11 個の係数を含む式

$$f_0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^5 a_i \exp \left[-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] + c \quad (2)$$

で $f_0(\sin \theta / \lambda)$ を近似することとし、288 個の中性原子とイオンについて Waasmaier と Kirfel [19] が報告した係数をデータベース・テキストファイル asfde に追加した。式 (1) に含まれる 9 つの係数はそのまま残し、式 (2) に含まれる 11 個の係数を次の行（各化学種に対するデータの 3 行目）に挿入したため、各化学種につき 4 行が割り当てられることになった。これらの係数は hoge.lst の先頭近くに出力されるので、安全のために、文献 [19] に記載の値と一致しているか否かを必ずチェックしていただきたい。

式 (2) の使用により、粉末 X 線回折データのリートベルト解析における信頼度の指標がわずかに低下する可能性がある。

4 X 線分散の補正項の計算とグラフ化

RIETAN-FP では Cu $K\beta$ 特性 X 線と放射光を使用する場合、X 線（異常）分散の補正項 f' と f'' を hoge.ins で入力するようになっている。この作業は試料に含まれる元素の数が増えるにつれて手間が増していく。また、古くて確度の低い f' と f'' の表を参照するのは避けるべきである。

$f_0(\sin \theta / \lambda)$ を原子散乱因子、 f_{NT} を核トムソン散乱 (nuclear Thomson scattering)、 f_1 と f_2 ($= f''$) をそれぞれ前方散乱に対する（角度不依存）原子散乱因子成分の実数部分と虚数部分、 f_{rel} を相対論的補正因子 (relativistic correction factor)、 Z を原子番号とすると、原子形状因子 f は

$$f = f_0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) + f' + if'' + f_{\text{NT}} \quad (3)$$

$$f' = f_1 + f_{\text{rel}} - Z \quad (4)$$

と表される。そこで、現在もっとも信頼性が高いとされている f_1 と f_2 の表 (Henke ら [20] のデータを一部改訂したもの)、 f_{rel} と f_{NT} [21] を原子番号 Z とともにバイナリーファイル xdc.bin に格納

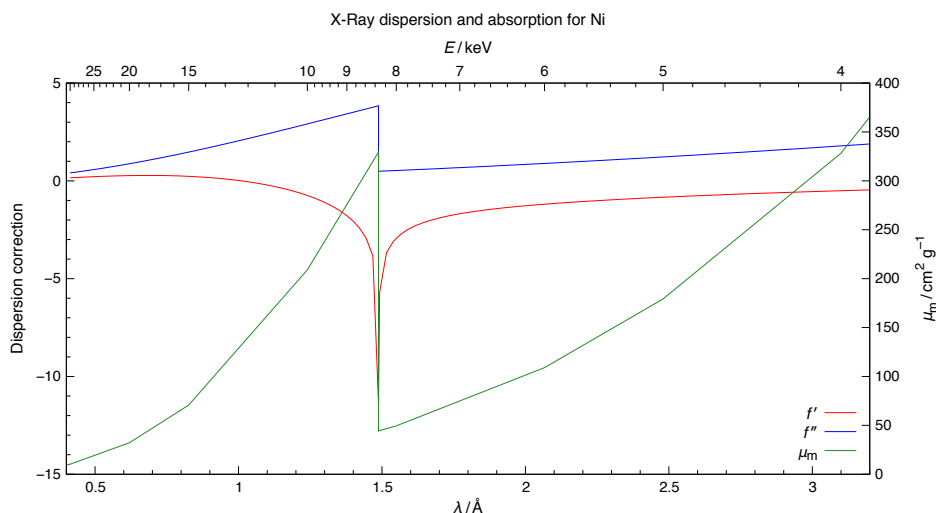


図 1 Ni における f' と f'' の波長（エネルギー）との関係

し、hoge.ins 中で $f' = f'' = 0.0$ と入力した元素については xdc.bin 中のデータから f' と f'' を補完により計算する機能を追加した。ただし吸収端近傍では f' と f'' が大きく変動するため、適切な補間が困難となる可能性が高いため、自分で入力することを推奨する。

f_{NT} はごく小さいため特性 X 線 ($Ag K\alpha$, $Mo K\alpha$, $Cu K\alpha$, $Co K\alpha$, $Fe K\alpha$, $Cr K\alpha$) の使用時は無視しているが、 f' と f'' を計算する場合に限り f' に含めるようにした。たとえば Cimetidine.ins 中で $NPRINT = 2$ と設定すると、 f_{NT} を無視したときの f' の値が Cimetidine.lst に出力される。

No.	Atom	f1	f(rel)	Z	f(NT)	f'	f'+f(NT)	f''
1	C	6.01891	-1.800000E-3	6	-1.644200E-3	1.710939E-2	1.546519E-2	9.441026E-3
2	N	7.03208	-3.000000E-3	7	-1.919100E-3	2.908278E-2	2.716368E-2	1.806140E-2
3	S	16.3328	-2.100000E-2	16	-4.380400E-3	0.311846	0.307465	0.542838

それを f' として再入力しても差し支えない。

hoge.ins 中で $NPRINT = 2$ に設定し、RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境用マクロ xdc (X-ray dispersion correction) を実行して元素記号を入力すると、RIETAN-FP がカレント・フォルダーに出力した gnuplot スクリプト・ファイル xdc.plt とデータファイル xdc.gpd を gnuplot [14] で処理することにより xdc-*.pdf (* は元素記号) が生成する。xdc-*.pdf では当該元素の f' 、 f'' 、質量減衰係数 μ_m が波長 λ (フォトン・エネルギー E) に対してプロットされている (図 1)。吸収端の位置が一目で分かるだけでなく、特定の波長における X 線吸収や蛍光 X 線のレベルを推測するのに役立つ。すなわち、 μ_m は K 吸収端よりわずかに短波長側 (高エネルギー側) で数倍に跳ね上がり、外殻電子が内殻空孔に遷移するとき放出される蛍光 X 線は吸収端より短波長側で強まるのである。

5 結晶構造データの標準化

5.1 STRUCTURE TIDY による結晶軸と分率座標の変換

RIETAN-FP では、標準化された結晶構造データ [22] を用いることが望ましい。その目的のために、RIETAN-FP には STRUCTURE TIDY [23] が実装されている。結晶構造データはシミュレー

ション・モード (NMODE = 1) で標準化する。STRUCTURE TIDY および LAZY PULVERIX [24] (6 節参照) では、

1. 単斜晶系： b 軸を主軸 ($\beta \neq 90^\circ$) とする
2. 三方晶系： 六方格子とする
3. 対称心を含む空間群 (centrosymmetric space group)： 対称心を原点に置く

を標準の軸設定としている。3 における対称心を原点に置く設定は、一般等価位置の座標に $(-x, -y, -z)$ が含まれることで見分けが付く。原点に対称心が存在する場合は、構造因子の計算が半分で済み、計算精度も上がる。

非対称単位に含まれる原子の数を N 、それらの原子の分率座標 (fractional coordinate) を x_j, y_j, z_j ($j = 1-N$) とすると、標準化パラメーター Γ は

$$\Gamma = \sum_{j=1}^n (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

と定義される [22, 23]。式 (5) は各サイトの占有率 g_j を含まないことに注意してほしい。STRUCTURE TIDY は Γ を最小とする一組の x_j, y_j, z_j ($j = 1-N$) を選ぶ。

さらに、構造タイプの分岐を区別しやすくするために、格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ も考慮した標準化パラメーター CG [23] も出力する：

$$\begin{aligned} \text{CG} = \frac{1}{nV} & \left[\left(a \sum_{j=1}^n x_j \right)^2 + \left(b \sum_{j=1}^n y_j \right)^2 + \left(c \sum_{j=1}^n z_j \right)^2 \right. \\ & \left. + 2ab \cos \gamma \left(\sum_{j=1}^n x_j y_j \right) + 2ac \cos \beta \left(\sum_{j=1}^n x_j z_j \right) + 2bc \cos \alpha \left(\sum_{j=1}^n y_j z_j \right) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (6)$$

ただし V は単位胞の体積を示す。

STRUCTURE TIDY により変換される各分率座標の絶対値は 1 未満でなければならない。さもないと、計算結果の出力が乱れる。結晶軸の変換に伴い格子定数や非対称単位内の原子の分率座標も変換されたならば、hoge.ins 中の該当部分をそれらと入れ換える。ただし、すでに標準の軸設定となっているならば、必ずしも標準化された分率座標と入れ換える必要はない。

単斜晶系で c 軸を主軸 ($\gamma \neq 90^\circ$) とし、三方晶系で菱面体 (R) 格子を採用し、正方・立方晶系で対称心を原点以外に置くのは、いずれも許されない。標準の軸設定となっていない場合は、リートベルト解析に先だって、必ず結晶軸と分率座標を標準化しておく必要がある。さもないと、LAZY PULVERIX が反射の回折指数 hkl と多重度 m を正常に導き出せなくなってしまう。

たとえば Si (空間群 $Fd\bar{3}m$) の場合、非対称単位内の Si を原点 $(0, 0, 0)$ に置く第 1 設定で hoge.ins を作成し、STRUCTURE TIDY で標準化すると、原点に対称心が存在するように Si を $(1/8, 1/8, 1/8)$ の位置に移してくれる (第 2 設定)。三方晶系の化合物において菱面体格子に基づく格子定数と分率座標を hoge.ins に入力した場合も、六方格子に基づく結晶データに変換される。

単斜晶系には、 b 軸が主軸で、なおかつ原点に対称心が存在する軸設定が複数 “International Tables for Crystallography”, Vol. A [25] に記載されている空間群 (たとえば $C2/m, P2/c, P2_1/c$) がある。そのような場合には、STRUCTURE TIDY で結晶データを標準化しておくのが無難である。

RIETAN-FP の実行形式ファイルを収めた RIETAN_VENUS フォルダ中には、STRUCTURE TIDY が用いる二つのテキストファイル Spgr.daf と Sets.daf が収納されている。NMODE = 1 と設定し、Spgr.daf (27.1 節と 27.2 節で述べる RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境で Space groups というメニュー項目を使う際には Space_groups.xls) に記載されている Hermann-Mauguin の空間群記号の直後に P 1 21/c 1* というように '*' (アスタリスク) を付けるだけで、STRUCTURE TIDY による結晶構造データの標準化が実行される。Spgr.daf 中の各行の最後にゼロ以外の整数が置かれている場合は、その番号の行に他の設定の空間群記号が記述されていることに注意せよ。当該 Hermann-Mauguin 記号中のスペースはけっして削除してはならない。不注意によるミスを防ぐために、Spgr.daf からのコピー&ペーストを推奨する。複数の相の空間群名に '*' が付いている場合は、最初の相の結晶構造データだけ標準化される。

各種パターンフィッティング (リートベルト解析、Le Bail 解析、MEM に基づく全回折パターンフィッティング [4-8,10,11]) では、STRUCTURE TIDY が導き出した空間群のシンボル (Spgr.daf 中に必ず記載されている) と軸設定を必ず使う。パターンフィッティングでは、もちろん空間群のシンボルの後ろに '*' は不要である。

結晶データを標準化する際、サイト名をきちんと出力するには、各結晶学的サイトに対するラベルに制限が課せられる。ラベルは化学種名 (2 文字以下のアルファベット文字) + 識別文字列からなっており、最大 6 文字である (たとえば O2, Fe3, H123a)。識別文字列の最初の文字は数字とすることが望ましい。リートベルト解析に移行した後は、このような制限はなくなる。

リートベルト解析に移行する際には、標準化された結晶データ (空間群記号、設定番号、格子定数、結晶構造パラメーター) を hoge.ins にフィードバックする必要があるのは言うまでもない。

結晶データの標準化は三次元可視化システム VESTA²⁾ [15-17] の Utilities メニューからも実行できる。VESTA には CIF (Crystallographic Information File) を入力し、RIETAN-FP の入力ファイル hoge.ins を出力する機能もあるので、VESTA を使う方が便利かもしれない。

対称中心のない空間群では、原点の選び方に任意性があるものが存在する。任意性の有無は、空間群の一般同価位置において正負の符号があるか否かで判定できる。任意性がある場合は、特定の原子の座標 (の一部) を固定しなければならない。

5.2 高温超伝導体の結晶データの標準化

結晶データの標準化の例を一つ挙げておく。高温超伝導体 YBa₂Cu₄O₈ の結晶構造 [26] は通常 *c* 軸を CuO₂ 平面に垂直にとり、空間群 *Ammm* (No. 65) で表現される。しかし、“International Tables for Crystallography”, Vol. A [25] に記載されている標準の軸設定は *Cmmm* であり、RIETAN-FP によるリートベルト解析も *Cmmm* に基づいて標準化する必要がある。*Ammm* に対する結晶データを *Cmmm* に対する結晶データへと変換し、かつ分率座標を標準化するには、まず hoge.ins 中で空間群名として

```
HKLM = 'A m m m*': Crystal-structure data based on the Hermann-Mauguin symbol ...
```

と入力し、さらにそれに対応する形で、格子定数と構造パラメーターの入力部分において

2) <http://jp-minerals.org/vesta/jp/>


```
CELLQ  3.8402  3.8708  27.2309  90.0  90.0  90.0  0.0  1110000
```

```
Y/Y      1.0  0.5  0.5  0.0      0.49  00001
Ba/Ba    1.0  0.5  0.5  0.13502  0.48  00011
Cu1/Cu   1.0  0.0  0.0  0.21296  0.43  00011
Cu2/Cu   1.0  0.0  0.0  0.06138  0.30  00011
01/0     1.0  0.0  0.0  0.14562  0.73  00011
02/0     1.0  0.5  0.0  0.05253  0.55  00011
03/0     1.0  0.0  0.5  0.05214  0.47  00011
04/0     1.0  0.0  0.5  0.21822  0.77  00011
```

と入力する。その後 RIETAN-FP を走らせると、hoge.lst の末尾に

```
Axes changed to : b,c,a
```

```
Setting x,y,z          origin  0.00000 0.00000 0.00000  gamma =  2.9785
```

```
( 65) C m m m      - j2 i5 c                      oS30
```

```
-----
DATA  YBa2Cu408                      2.9785  0.7284
CELL          3.8708 27.2309  3.8402                      *
ATOM   01          4(j)  0          0.05253  1/2          02
ATOM   Ba          4(j)  0          0.36498  1/2          Ba
ATOM   Cu1          4(i)  0          0.06138  0          Cu2
ATOM   02          4(i)  0          0.14562  0          01
ATOM   Cu2          4(i)  0          0.21296  0          Cu1
ATOM   03          4(i)  0          0.28178  0          04
ATOM   04          4(i)  0          0.44786  0          03
ATOM   Y           2(c)  1/2      0          1/2          Y
TRANS  b,c,a
REMARK Transformed from setting  A m m m.
```

というように、空間群 *Cmmm* に基づく結晶データが出力される。*gamma* (= 2.9785) は標準化パラメーター Γ [22, 23]、DATA 行末尾の数値 (0.7284) は CG [23]、各サイトの右端のデータは hoge.ins 中で入力したサイト名である。

そこで hoge.ins において

```
HKLM = 'C m m m': hkl and m are generated from the Hermann-Mauguin symbol.
```

と変更し、上の格子定数と結晶構造パラメーターを入力した後に、リートベルト解析へと移行する。

6 反射の回折指数と多重度の発生

RIETAN-2000 [2] に内包されている反射の回折指数 hkl と多重度 m の発生ルーチン KDRREF には原因不明のバグがあり、誤った hkl と m を発生することがまれにあった。そこで KDRREF を [Inorganic Crystal Structure Database](#) (ICSD) と Powder-X [27] でも利用されている信頼性の高い粉末回折強度計算プログラム LAZY PULVERIX [24] に置き換え、 hkl と m を完璧に発生させるようにした。 hkl と m は Burzlaff と Zimmermann [28] のルーチンにより Spgr.daf 中に記録されてい

る Hermann–Mauguin 記号 (5.1 項参照) から導出される。

“International Tables for Crystallography” の volume 名 - 空間群の番号 - 設定番号 (例: A-129-2) は上記の標準化された結晶データに相当するものを入力する。このデータは RIETAN-2000 との互換性を保ち、テキストファイル spgra から同価位置の座標を読み込むために必要となる。Volume 名はつねに ‘A’ としなければならない。したがって、空間群に関する情報を収録したファイルとしては、今後 spgra だけが使われ、spgri はもはや不要となった。

7 回折強度データファイル

二つのポピュラーなリートベルト解析プログラム DBWS [29, 30] および GSAS [31] 形式の強度データファイルの一部も入力できるようにした。両形式のファイルは FullProf [32] でも読み込める。RIETAN-2000 [2] では hoge.ins 中で強度データファイルのフォーマットを指定していなかったが、RIETAN-FP では次の 12 種類のファイル形式から一つを選ぶように変更した：

```
NINT = 0: RIETAN format.
NINT = 1: General (X-Y) format.
NINT = 2: IGOR text file.
NINT = 3: FVFM (Fully Variable ForMat).
NINT = 4: Standard DBWS format.
NINT = 5: DBWS format for multiple detectors.
NINT = 6: Free format.
NINT = 7: GSAS format (STD and ESD types).
NINT = 8: HRPD (JAERI, JRR-3M) formats.
NINT = 9: RIGAKU RINT 2000 ASCII format.
NINT = 10: MAC Science format.
NINT = 11: General-3 format.
```

NINT = 1 の general format では、2 行目のデータ点数の後ろに FADJUST が存在すると、全回折強度に FADJUST を掛けて調節できるようになった。この機能は、たとえばイメージング・プレートで測定した X 線回折強度データなどを扱う際、フィットの良さの尺度 S を適切な範囲内に収めるのに役立つ。NINT = 11 は名古屋工業大学の井田 隆氏との共同研究の成果、具体的には粒子統計を考慮した新構造精密化法 [12, 13] (19 節参照) を RIETAN-FP に実装するために追加した。このフォーマットでは回折強度の標準誤差も入力する。

8 Sidey の表面粗さ補正因子

RIETAN-2000 には 4 つの表面粗さ補正因子 $S_R(\theta_i)$ が組み込まれていた。これらの内、Sparks [33] のモデルは低角領域における回折強度の減少が 1–2 % 以下という単純なケースにだけ適用可能である。一方、他の三つの $S_R(\theta_i)$ [30, 34–36] はパラメーター p と q の間の相関、(b) p, q と尺度因子、原子変位パラメーター、占有率との相関が強く、精密化の手続きが複雑になるという欠点をもってい

る。そこで新たに Sidey [37] が提案した単一のパラメーター S を含む表面粗さ補正因子

$$\begin{aligned} S_R(\theta_i) &= \left(\frac{\theta_i}{90} \right)^{S/\theta_i} \\ &= \exp \left[\frac{S}{\theta_i} \ln \left(\frac{\theta_i}{90} \right) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

を追加した。ただし θ_i の単位は度 (degree) である。

RIETAN-FP の入力ファイル hoge.ins 中では、 $S_R(\theta_i)$ に含まれる 4 つの可変パラメーター q_0 – q_3 を次のように入力する。

1. Young [30] の結合モデル: $q_0 = p, q_1 = q, q_2 = r_s, q_3 = t$.
2. Sparks らのモデル [33]: $q_0 = q_1 = q_2 = 0, q_3 = t$.
3. Suortti [34] のモデル: $q_0 = p, q_1 = q, q_2 = q_3 = 0$.
4. Pitschke ら [35, 36] のモデル: $q_0 = p, q_1 = q, q_2 = q_3 = 0$.
5. Sidey [37] のモデル: $q_0 = q_1 = q_2 = 0, q_3 = S$.

ゼロに固定するパラメーター (実際にはダミー) の ID(I) はもちろんゼロに設定しなければならない。

なお S の適切な範囲は $0 \leq S \leq 0.15$ である。 $S = 0$ ならば、全 2θ 範囲にわたって $S_R(\theta_i) = 1$ となる。 S が最大値の 0.15 の場合は、 $\theta = 2^\circ$ における強度の減少は 25 % 程度である。

9 異方性ひずみに起因するプロファイル拡がりの半経験的モデル

Stephens [38] が提案し、Von Dreele [31] が表現を変更した異方的ひずみに起因するプロファイルの拡がり Γ_a を Thompson, Cox, Hastings [39] の擬フォークト関数に組み込んだ。

異方的ひずみのガウス成分を σ_a 、ローレンツ成分を γ_a 、反射 K の格子面間隔を d_K とすると、新たに拡張された擬フォークト関数におけるガウス成分の半値幅は

$$H_{KG} = \left\{ 8 \ln 2 \left[\left(U + \sigma_a^2 d_K^4 \right) \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W + P \sec^2 \theta_K \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

ローレンツ成分の半値幅は

$$H_{KL} = (X + X_e \cos \psi_K) \sec \theta_K + (Y + Y_e \cos \psi_K + \gamma_a d_K^2) \tan \theta_K \quad (9)$$

となる。すなわち、式 (8) と式 (9) はそれぞれ U と Y に異方的ひずみによる拡がりの効果を足した形となっている。 ζ を異方的ひずみのローレンツ成分分率とすれば、 σ_a と γ_a はそれぞれ

$$\sigma_a = (1 - \zeta) \Gamma_a \quad (10)$$

$$\gamma_a = \zeta \Gamma_a \quad (11)$$

と表される。 H_{KG} は U, V, W に、 H_{KL} は X と Y に主として依存する一方、 ζ と Γ_a により微調整される。

Stephens [38] は Γ_a を計算するための半経験式

$$\Gamma_a^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (12)$$

を導いた。ただし S_{HKL} は ζ とともに非線形最小二乗法で精密化すべきパラメーター、 H, K, L は $H + K + L = 4$ という拘束条件の付いた非負の整数（回折指数 hkl とは異なる）である。三斜晶系の場合、式 (12) の右辺は 15 個の独立な S_{HKL} を含む。

$$\begin{aligned} \Gamma_a^2 = & S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3\left(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2\right) + \\ & 2\left(S_{310}h^3k + S_{103}hl^3 + S_{031}k^3l + S_{130}hk^3 + S_{301}h^3l + S_{013}kl^3\right) + \\ & 4\left(S_{211}h^2kl + S_{121}hk^2l + S_{112}hkl^2l\right) \end{aligned} \quad (13)$$

より対称性の高い結晶系では、ラウエ対称に応じて独立な S_{HKL} の数が減り、もっとも対称性の高い立方晶系では二つ (S_{400} と S_{220}) となる。各ラウエクラスに対する Γ_a^2 の計算式については本マニュアル中の Appendix D (Expressions for Anisotropic Microstrain Broadening) を、各ラウエクラスにおいて独立に精密化すべき S_{HKL} については Table S-6 を参照されたい。

入力ファイル hoge.ins では、 ζ と S_{HKL} はプロファイル・パラメーターの最後に置いた。ダミーの場合も含めると計 16 個もある上、分割プロファイル関数 ($NPRFN > 0$) にはそれらに相当するパラメーターが存在しないためである。

```
# Dummy data
```

[illegible]

このように、 ζ と S_{HKL} の A(I) と ID(I) をすべてゼロにすれば、異方的ひずみの計算はスキップされる。

10 拡張 March-Dollase 選択配向関数

Dollase [40] は種々の選択配向関数をテストし、March 関数の特殊なケース

$$p_K(r) = \frac{1}{m_K} \sum_{j=1}^{m_K} \left(r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (14)$$

が最良の関数であると結論した。ただし K は反射の番号、 m_K は反射の多重度、 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 $h_p \mathbf{a}^* + k_p \mathbf{b}^* + l_p \mathbf{c}^*$ と反射 j の逆格子ベクトル $h_j \mathbf{a}^* + k_j \mathbf{b}^* + l_j \mathbf{c}^*$ とのなす角である。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総和を表す。

最大三つまでの選択配向ベクトルに対応するため、RIETAN-FP では式 (14) に代わり、式 (14) の線形結合

$$P'_K = f_1 P_K(r_1) + f_2 P_K(r_2) + f_3 P_K(r_3) \quad (15)$$

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (16)$$

で表される拡張 March–Dollase 選択配向関数を用いることにした。 f_1, f_2, f_3 はそれぞれの選択配向ベクトルに対応した選択配向の寄与の程度である。March–Dollase 関数 (14) は $f_2 = f_3 = 0$ の場合に相当する。同様な選択配向関数は GSAS [31] と Quanto [41] にも実装されている。

RIETAN-2000 [2] では立方晶系に属するか、選択配向ベクトルが主軸に平行でないときに限り式 (14) の総和を計算すればよかったが、RIETAN-FP では常に総和を計算するように変更した。総和

を計算すべきか否かについて、ユーザーが迷わないよう配慮した。拡張 March-Dollase 選択配向関数の導入に伴い、Sasa-Uda の選択配向関数は削除した。その結果、選択配向ベクトルは常に 3 組 ($h_p = k_p = l_p = 0$ の場合は選択配向を無視)、選択配向パラメーターは常に $f_1, r_1, f_2, r_2, f_3, r_3$ という順序で 6 つ入力するようになった。たとえば (6) の右辺の第 2 項、第 3 項を無視するときでも、必ず 6 つ入力する必要があることに十分注意せよ。もちろんそれらに対応する 6 つの精密化の指標 ID(I) も間に空白をおかずに入力しなければならない。

11 二面角に対する抑制条件の付加

格子面間隔 d の接近した反射が重なり合う粉末 X 線・中性子回折データから引き出せる構造情報には、質・量とも限界がある。このため、非対称単位が大きく、精密化する構造パラメーターが多い試料のリートベルト解析では、局所的な最小値 (local minima) に落ち込みやすくなるだけでなく、しばしば解が発散したり、不合理な幾何学的パラメーターが求まったりする。原子散乱因子 $f_0(\sin \theta/\lambda)$ (X 線回折) あるいは干渉性散乱長 b_c (中性子回折) の小さい原子に対する幾何学的パラメーターの場合、とりわけその恐れが強まる。リートベルト解析では、収束を安定化し、結晶化学的に自然で、類縁物質の構造と矛盾しない結合距離 l や結合角 ϕ を得るため、それらに強制条件 (constraint) や抑制条件 (restraint, soft constraint) を課することが多い [42]。

RIETAN-2000 [2] では、幾何学的パラメーター計算プログラム ORFFE [43] の出力ファイル hoge.ffe を参照しながら各結合距離・結合角に予想値と許容範囲を与え、罰金関数法で抑制条件を満足する解を求める。有機化合物の *ab initio* 構造解析 [44] が活発に行われるようになってきたことを考慮し、RIETAN-FP では二面角 (dihedral angle) にも抑制条件を課せるようにした。

4 個の原子 1, 2, 3, 4 を 1-2-3-4 というように結んだとしよう。ただし、これらの原子同士が実際に結合しているか否かは問わない。原子 1, 2, 3 を乗せた平面と原子 2, 3, 4 を乗せた平面とのなす角が二面角 ω である。原子 3 が原子 1 の位置に来るように 3-4 を並進させることにより 1-4' に置き、 $\alpha = \angle(2-3-4)$, $\beta = \angle(2-1-4')$, $\gamma = \angle(1-2-3)$ とすると、 ω は次式で計算できる [45]：

$$\cos \omega = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma} \quad (17)$$

一般に、有機化合物の構造を精密化する際には、 ω に対する抑制条件が必要となることが多い。たとえば芳香環を含む化合物では、三つの ω に抑制条件を付加することにより、芳香環をほぼ平らにできる。しかし、RIETAN-FP に付属する ORFFE の出力ファイル hoge.ffe には ω が出力されないの、hoge.ffe 以外の手段を使って原子 1-4 のサイト番号と対称・並進操作を与えなければならない。

そこで、三次元可視化システム VESTA [15-17] を活用した利便性の高い情報取得法を考案した。VESTA は三次元可視化ソフトウェアパッケージ VENUS [46, 47] に含まれる結晶構造作画プログラム VICS と電子 (原子核) 密度分布・電子構造可視化プログラム VEND を統合した後継プログラムである。

(1) 原子 1 と 2 との間の距離 l_{12} 、(2) 原子 2 を頂点とする原子 1, 2, 3 の間の結合角 ϕ_{123} 、(3) 原子 1, 2, 3, 4 に対する二面角 ω_{1234} に抑制条件を課すとしよう。罰金関数法では、残差二乗和 $S(\mathbf{x})$ とペナルティー (罰金) 項の和、すなわち目的関数 $F(\mathbf{x})$ を最小とする一組のパラメーター \mathbf{x} (具体的には格子定数と分率座標) を非線形最小二乗法で精密化する：

$$F(\mathbf{x}) = S(\mathbf{x}) + t^{(J)} [P_l(\mathbf{x}) + P_\phi(\mathbf{x}) + P_\omega(\mathbf{x})] \quad (18)$$

$$P_l(\mathbf{x}) = \sum_j w(l_{12j}) \left\{ \min[0, \Delta l_{12j}(\mathbf{x}) - |l_{12j}(\mathbf{x}) - l_{12j}(\text{exp})|] \right\}^2 \quad (19)$$

$$P_\phi(\mathbf{x}) = \sum_k w(\phi_{123k}) \left\{ \min[0, \Delta \phi_{123k}(\mathbf{x}) - |\phi_{123k}(\mathbf{x}) - \phi_{123k}(\text{exp})|] \right\}^2 \quad (20)$$

$$P_\omega(\mathbf{x}) = \sum_l w(\omega_{1234l}) \left\{ \min[0, \Delta \omega_{1234l}(\mathbf{x}) - |\omega_{1234l}(\mathbf{x}) - \omega_{1234l}(\text{exp})|] \right\}^2 \quad (21)$$

ここで $t^{(J)}$ は最小化の段階 J ($= 0, 1, 2, \dots$) におけるペナルティー・パラメーター、 J は $t^{(J)}$ を一定に保って $F(\mathbf{x})$ を最小化するステージの番号、 j は原子間距離の番号、 $w(l_{12j})$ は j 番目の原子間距離 l_{12j} に対する重み、 $l_{12j}(\mathbf{x})$ はステージ J における \mathbf{x} から計算した l_{12j} 、 $l_{12j}(\text{exp})$ は l_{12j} の予想値、 $\Delta l_{12j}(\mathbf{x})$ は $l_{12j}(\mathbf{x})$ の許容範囲、 k は結合角の番号、 $w(\phi_{123k})$ は k 番目の結合角 ϕ_{123k} に対する重み、 $\phi_{123k}(\mathbf{x})$ はステージ J における \mathbf{x} から計算した ϕ_{123k} 、 $\phi_{123k}(\text{exp})$ は ϕ_{123k} の予想値、 $\Delta \phi_{123k}(\mathbf{x})$ は ϕ_{123k} の許容範囲、 $w(\omega_{1234l})$ は l 番目の二面角 ω_{1234l} に対する重み、 $\omega_{1234l}(\mathbf{x})$ はステージ J における \mathbf{x} から計算した ω_{1234l} 、 $\omega_{1234l}(\text{exp})$ は ω_{1234l} の予想値、 $\Delta \omega_{1234l}(\mathbf{x})$ は ω_{1234l} の許容範囲である。

$w(l_{12j})$ と $w(\phi_{123k})$ として 0.0 (デフォルト値) を入力すると、重みはそれぞれ $l_{12j}(\mathbf{x})$ と $1/\phi_{123k}(\mathbf{x})$ に設定される。二面角は (ほぼ) 0° になる可能性があるので、個々の二面角に対し常にゼロ以外の重み $w(\omega_{1234l})$ を入力せねばならない。一般に $w(\omega_{1234l})$ をかなり小さくしないと、原子間距離と結合角に課せられるペナルティーとのバランスがとれなくなることに注意する必要がある。実際の解析では、試行錯誤で最適な $w(\omega_{1234l})$ を決めるとよい。非線形最小二乗法としては共役方向法が適していることが経験的に知られている。

VESTA で特定の二面角に関する情報を取得するには、まず hoge.ins あるいは hoge.lst を読み込み、球棒模型を表示する。Manipulation パネルで Angle モードをチェックし、Shift キーを押しながら 4 個の原子 1, 2, 3, 4 を選択すると、グラフィック部分の下 (text area) に ω とともにそれら 4 原子に関する結晶学的情報が出力される。

たとえば図 2 に示す 3-[4-(dimethylamino)phenyl]-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one [48] 中の芳香環に含まれる 4 つの炭素原子 C1 ($= 1$), C2 ($= 2$), C3 ($= 3$), C4 ($= 4$) の場合、

omega(C1-C2-C3-C4) = 2.36(8) deg.

```

5      C1  C  0.58190  0.79990  0.21900 ( 0, 0, 0)+ x, y, z
7      C2  C  0.52280  0.72240  0.11990 ( 0, 0, 0)+ x, y, z
9      C3  C  0.41240  0.66560  0.09830 ( 0, 0, 0)+ x, y, z
10     C4  C  0.36010  0.68130  0.17850 ( 0, 0, 0)+ x, y, z
```

という 5 行が VESTA の text area に表示される。 ω に関係する 4 原子に対する行 (2-5 行目) には、サイト番号、サイト名、化学種、分率座標 x, y, z , (**a**, **b**, **c** 方向への並進)+、等価位置の座標が記載されている。

ω に対する抑制条件を入力するには、まず hoge.ins 中でフラッグ LQUART を 1 に設定する。QUART は quartet (四つ組) の略である。次に 4 原子のサイト名、並進操作、等価位置などを含む上記 4 行 (2-5 行目) を選択して hoge.ins 中にコピー・ペーストし、必要なら行頭に適当な数のスペースを入れる。そして、その直後の行に ω の予想値と許容誤差を入力する。二つ以上の ω に抑制条件を付加するときは、見やすいように空白行を 1 行入れ、次の抑制条件データ (計 5 行) の入力を繰り返す。一連の入力が終わったら、'}' (+コメント) の行を置く。

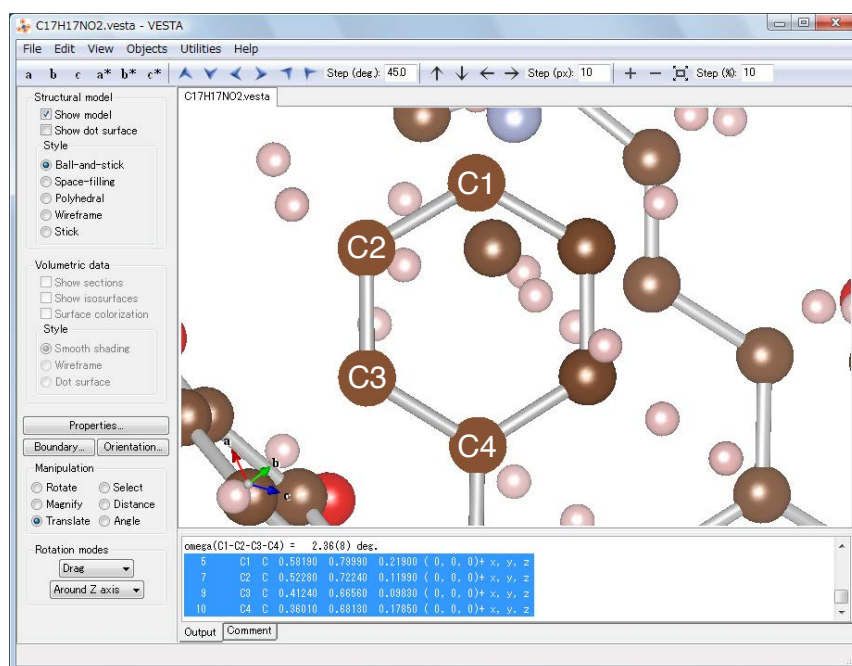


図2 3-[4-(dimethylamino)phenyl]-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one 中の芳香環に含まれる C1～C4 原子に対する二面角を VESTA で求め、それらの原子に関する情報をテキストエリアで選択したところ

12 結合距離・結合角に対する抑制条件付加の自動化

一般に、非対称単位内の原子が多く複雑な構造をもつ化合物を扱う場合、抑制条件の数が増し、それらの入力に長時間を費やすことになる。たとえば、分子量の大きい有機化合物の場合は、非常に多くの抑制条件が必要となる。必然的に入力ミスも増える。そこで RIETAN-FP には、結合を形成する化学種を指定するだけで全抑制条件を自動的に発生する機能を追加した。

抑制条件の自動発生機能を利用する際には、RIETAN-FP の標準入力ファイル hoge.ins において、各サイトのラベル（サイト名）を化学種+通し番号（たとえば Fe1, Ti2, O3）という形で入力する。化学種名はサイト名の先頭のアルファベット（大文字・小文字）部分であり、元素記号と無関係につけることができる。

この方式は、便宜上、Car（芳香環中の炭素。ar: aromatic ring）、Ct（sp³ 混成軌道をもつ四面体配位の炭素。t: tetrahedral）、Cp（sp² 混成軌道をもつ平面 3 配位炭素。p: planar）、Os（単結合の酸素。s: single bond）、Od（二重結合の酸素。d: double bond）、Alt（4 配位のアルミニウム。t: tetrahedral）、Alo（6 配位のアルミニウム。o: octahedral）というようなサイト名を採用すれば、結合距離の異なる化学種を容易に区別できるようになる。Os のように、サイト名がたまたま実際の元素記号と同じになっても差し支えない。情報処理の分野ではデータに関する情報を記述した付加的なデータをメタデータ（meta data）と呼ぶ。サイト名はそのサイトを占める化学種の結合距離についての情報を含むことから、一種のメタデータとみなすことができる。

抑制条件は、結合に含まれる原子の化学種名、hoge.fxe から選び出す 1 あるいは ϕ の最小・最大値、予想値、許容範囲を入力することにより指定する。最小値を入力するのは、分割原子モデ

ルにおいて、みかけ上、異常に短い結合が選ばれる恐れがあるためである。フッ素アパタイト $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ におけるリン酸イオン中の P–O 結合距離と O–P–O 結合角がそれぞれ $1.50 \text{ \AA} \pm 0.08 \text{ \AA}$ と $109.47^\circ \pm 6.0^\circ$ の範囲に入るように抑制条件を設定したときの hoge.ins の一部入力行はつぎのようになる：

```
If LPAIR = 1 then
  'A'  'B'  l_min  l_max  l_exp  Allowed dev.  Weight{
  'P'  'O'  1.3    1.7    1.50   0.08           0.0
}
end if

If LTRIP = 1 then
  'A'  'B'  'C'  phi_min  phi_max  phi_exp  Allowed dev.  Weight{
  'O'  'P'  'O'  99.47    119.47   109.47   6.0           0.0
}
end if
```

フラッグ LSER がゼロだと、抑制条件の自動発生機能が働く。フラッグ LPAIR と LTRIP はそれぞれ結合距離と結合角に対する抑制条件の自動発生用データを入力するか否かを指示するフラッグである。exp (expected) は幾何学的パラメーターの予想値、Allowed dev. (Allowed deviation) はその許容範囲を示す。

一度、抑制条件自動発生機能を使うと、すべての幾何学的パラメーターに対する抑制条件指定データが RIETAN-FP の標準出力ファイル hoge.lst に従来の形式で出力される。たとえば、フッ素アパタイト中のリン酸イオンにおける P–O 結合距離と O–P–O 結合角に上記の抑制条件を課す場合の出力は次のようになる：

I	KIND	GEOM_PAR	EXPCTD	DEV	WEIGHT	WEIGHT*VR**2	PERCENT	A	B ...
1	BL	1.51114	1.50000	0.01000	0.661752	8.612556E-07	50.0209	NSCONS =	34
2	BL	1.51114	1.50000	0.01000	0.661752	8.605361E-07	49.9791	NSCONS =	35
3	BA	111.01353	109.00000	3.00000	9.007910E-03	0.00000	0.0000	NSCONS =	59

ただし BL は Bond Length、BA は Bond Angle、VR は Violated Restraint、PERCENT は全ペナルティ項に占める本ペナルティ項の百分率である。

詳しくは英文マニュアル中の “Information about the restraints imposed on geometrical parameters after refinement” を参照されたい。とりわけ重要なのが、抑制条件の付加に使う hoge.ffe が既存の場合、hoge.ffe は決して重ね書きされないということである。リートベルト解析がある程度進展したり、サイト名を変えたりしたならば、古い hoge.ffe を削除して作り直さなければならない。

13 ORFFE–VESTA による結合・結合角・原子の三次元可視化

VESTA [15–17] では、GUI をすべてマルチプラットフォーム GUI ツールキット wxWidgets [49] で構築し直し、オブジェクト画像の品質を向上させ、多数の新機能を追加するとともに、メモリーの

使用効率とアルゴリズムの改良により軽快な動作をも実現した。OpenGL を駆使することにより普通の PC (Windows, macOS, Linux) 上で手軽かつ高速に結晶模型や電子・原子核密度などの等値曲面などを表示できる。8 節で説明した新機能と関連し、各結合距離・結合角を三次元的に理解するため、VESTA と ORFFE [43] との有機的連携も計った。

hoge.ffe 中の幾何学パラメーターを眺めたところで、それぞれの結合や結合角のイメージは湧いてこない。そこで、hoge.ffe に出力される原子間距離と結合角が球棒模型のどこに描かれているのかを Geometrical Parameters ダイアログボックス (Utilities → Geometrical Parameters...) を使って視覚化する機能を VESTA に組み込んだ (図 3)。

RIETAN-FP ユーザーの利便性を計るために、hoge.ins と同一フォルダーに hoge.ffe が存在するときは、hoge.ins に引き続き hoge.ffe も読み込むようにした。また、グラフィック画面内で結合 (2 原子) あるいは結合角 (3 原子) をマウスで選択すると、Geometrical Parameters ダイアログボックス内の当該結合・結合角が選択された状態になるよう工夫した。

Vectors ダイアログボックス (Edit → Vectors...) で表示される境界内原子についても、双方向での対応づけを可能とした。原子に矢印を付けるという本来の目的からは逸脱するものの、座標既知の原子や非対称単位内の原子がどこに位置しているかを知るのに便利である。

12 節および 13 節で述べた改訂により、多くの結合距離と結合角に抑制条件を課すのがすこぶる楽になった。有機化合物のように非対称単位内の原子が多い物質でとくに役立つ。RIETAN-FP-ORFFE-VESTA の有機的連携はリートベルト解析の利用価値をますます高めるに違いない。

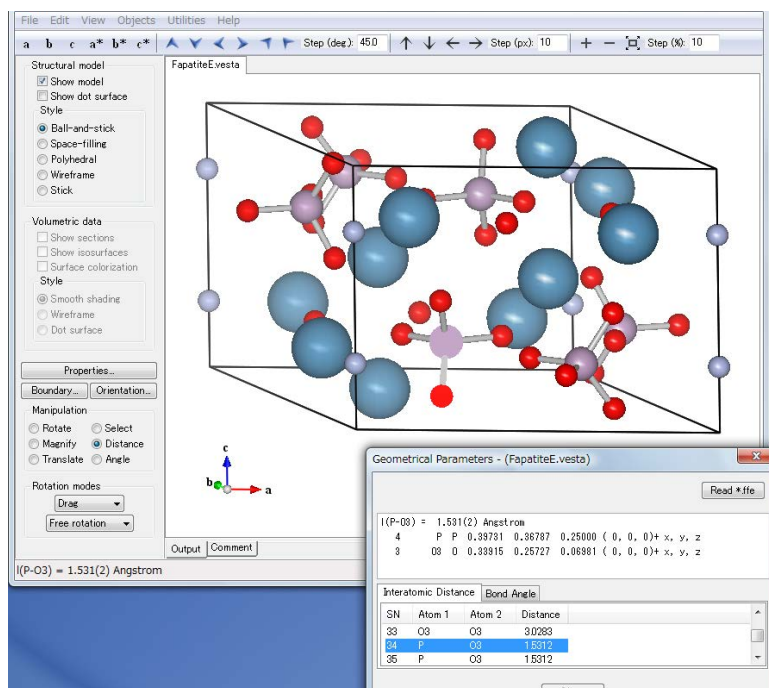


図 3 VESTA で hoge.lst と hoge.ffe を読み込み、フッ素アパタイト中の P-O3 結合一本を可視化したときのスナップショット

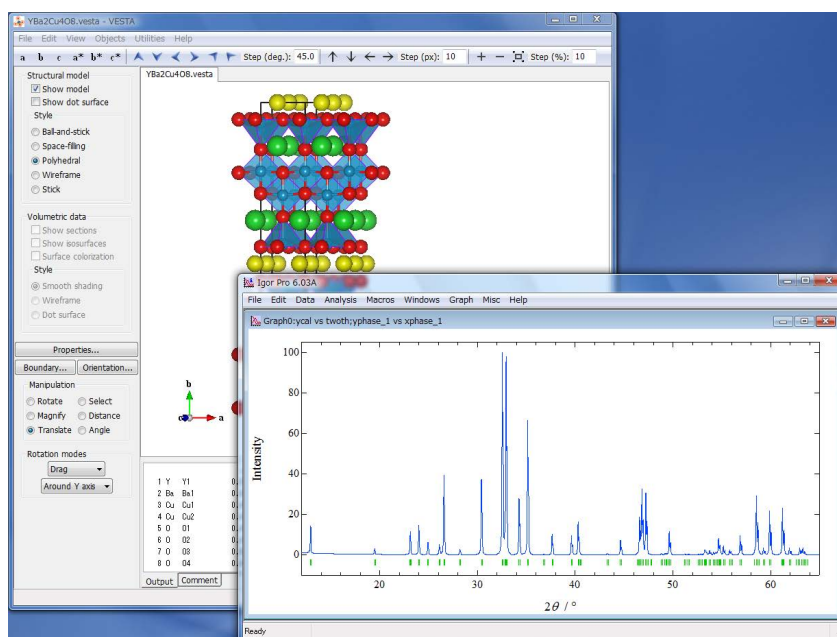


図 4 VESTA から RIETAN-FP と Igor Pro を起動して高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の粉末 X 線回折パターンをグラフ化したときのスナップショット

14 VESTA との連携による解析・シミュレーション結果のグラフ表示

VESTA [15-17] で結晶模型を表示しているとき、Utilities メニュー中の Powder Diffraction Pattern... を選ぶと、現在表示中の化合物の粉末回折パターンを RIETAN-FP で計算し、あらかじめ指定しておいたグラフ作成ソフトでプロットできる (図 4)。詳しくは VESTA のマニュアル³⁾を参照していただきたい。

15 混合物の定量分析

15.1 モル分率の出力

ほとんどすべてのリートベルト解析プログラムは二つ以上の相の混合物も扱える。この機能を活用すれば、相 i の質量分率 w_i はリートベルト解析で精密化した尺度因子 s_j ($j = 1, 2, \dots$) から

$$w_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_j s_j Z_j M_j V_j} \quad (22)$$

という単純な線形の式により簡単に算出できる [50, 51]。ただし Z は単位胞中に含まれる化学式単位の数、 M は化学式単位の質量、 V は単位胞の体積、 \sum_j は全相についての和を表す。RIETAN-FP では、単位胞あたりの式単位 (formula unit) の数 Z から混合物中の各相のモル分率も計算し、標準出力 hoge.lst に出力するよう改善された。また、 Z は当該相における全サイトの多重度 (Wyckoff 記号の前に置かれる整数) のうち、最小の値とするよう変更した。

3) <http://jp-minerals.org/vesta/jp/doc.html>

15.2 Microabsorption 効果の補正

特定相 A の比較的大きな粒子が相 B と共存している場合を想定してみよう。入射ビームが相 A 中で過ごす時間は相 B 中で過ごす時間に比べ長くなる。その結果、入射ビームが混合物の（空隙を除いた）平均線吸収係数の媒体を通過しているかのように吸収されるという近似は成立しなくなり、入射ビームは相 A の線吸収係数 μ に近い物質で吸収されるかのように振る舞う。言い換えれば、回折を起こしている結晶子内部での吸収は、その粒子サイズあるいは μ が十分大きい場合、無視できなくなる。

相 A の μ が相 B の μ よりはるかに大きい場合も同様である。たとえば LiF ($\mu = 18.3 \text{ cm}^{-1}$) と $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($\mu = 220.8 \text{ cm}^{-1}$) の混合物 [52] がこれに該当する。

このような吸収効果を microabsorption と呼ぶ。Microabsorption を無視し、式 (22) で混合物の含量を計算すると、 μ の小さい（吸収能の小さい）相の質量分率が実際より大きくなり、 μ の大きい（吸収能の大きい）相の質量分率が実際より減る傾向がある。Microabsorption の影響は、粒子サイズと波長が小さくなるにつれて薄れていく。中性子回折の場合は、よほど中性子吸収断面積 σ_a [53] の大きな元素が含まれていない限り、microabsorption を無視して差し支えない。このため、RIETAN-FP は X 線回折データのリートベルト解析でのみ microabsorption を補正する。

Brindley [54, 55] は混合物に含まれる各相の相対吸収能と粒子サイズに基づく microabsorption の補正法を提案した。Brindley の理論を式 (22) に導入すると、

$$w_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_j (s_j Z_j M_j V_j / \tau_j) \tau_i} \quad (23)$$

となる [52]。 τ_i は粒子吸収因子 (particle absorption factor) であり、 A_i を粒子の体積、 R_i を有効粒子半径とすれば、

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} \int_0^{A_i} \exp[-(\mu_i - \bar{\mu}) R_i] dA \quad (24)$$

という式で求まる。Brindley は球状粒子モデルに基づき、 τ_i を $(\mu_i - \bar{\mu}) R_i$ の関数として計算した [54, 55]。 μ_i は化学組成と各元素の質量減衰係数 (mass attenuation coefficient) μ/ρ ($= \mu_m$) から、 $\bar{\mu}$ は w_i の推定値と μ_i から計算できる。なお、Brindley の計算した τ_i は計算精度が非常に低いので、Thorkildsen と Larsen [56] の方法により計算した τ_i を DATA 文を通じて RIETAN-FP に組み込んでいる。

15.3 RIETAN-FP への Brindley 法の導入

RIETAN-FP では、試料に含まれる各元素の μ/ρ と R_i から w_i を求める。特性 X 線を用いる場合、Ag $K\alpha$, Mo $K\alpha$, Cu $K\beta$, Cu $K\alpha$, Co $K\alpha$, Fe $K\alpha$, Cr $K\alpha$ 特性 X 線に対する 98 元素の μ_m [57] が RIETAN-FP のソースコード内に DATA 文として実装済みであり、ユーザーが入力せずに済む。一方、放射光粉末 X 線回折データの解析では Hubbell と Seltzer [58] が編纂した μ_m の表中のデータから使用波長における各元素の μ_m を補間で求める。92 元素に対する μ_m (フォトン・エネルギー $E = 0.001\text{--}20 \text{ MeV}$) が RIETAN_VENUS フォルダ中のテキストファイル mac.tbl に保存されている。

R_i は SEM などの手段で直接調べるか、適当な経験値を仮定する。 $R_i = 0 \mu\text{m}$ と入力すれば、microabsorption を無視し、式 (22) により質量分率が計算される。hoge.ins 中での入力は次の通り：

```
# Effective radii for NPHASE phases. Enter '/' when neglecting microabsorption.
/
```

R_i の初期値はゼロなので、‘/’ で入力を打ち切るだけで済む。

RIETAN-FP では、まず、リートベルト解析で精密化した si から式 (22) で求めた w_i を初期値に用いて $\mu_i - \bar{\mu}$ を概算する。これらの w_i は microabsorption を補正せずに推定した値なので、 $\bar{\mu}$ ひいては $\mu_i - \bar{\mu}$ も近似値に過ぎない。引き続き、 τ_i vs. $(\mu_i - \bar{\mu}) R_i$ の表を補間することにより $(\mu_i - \bar{\mu}) R_i$ から τ_i を決定した後、式 (23) により w_i を算出する。次に、 $\mu_i - \bar{\mu}$ と w_i の計算を $\bar{\mu}$ の相対変化が 0.01 %未満に減少するまで繰り返すことにより w_i を最適化する。このような反復処理による質量分率の最適化は独自のアルゴリズムに基づく。

球状粒子モデルは明らかに現実離れしており、“better than none” 的近似の誹りを免れないが、実際の試料の定量分析に意外と有効に適用できる。Taylor と Matulis [52] が実例として示した LiF (60 %) と Pb(NO₃)₂ (40 %) の混合物の場合、microabsorption を補正しない定量分析は LiF (75.3 %) と Pb(NO₃)₂ (24.7 %) という真値からかけ離れた質量分率を与える ($\bar{\mu} = 200.6 \text{ cm}^{-1}$)。他方、両相の R_i を $5 \mu\text{m}$ と仮定して microabsorption を補正すると、3 サイクルで収束し、LiF (60.4 %) と Pb(NO₃)₂ (39.6 %) という秤量値に近い質量分率が求まる ($\bar{\mu} = 311.3 \text{ cm}^{-1}$)。

今のところ、 μ_i は固溶体などで使う仮想的化学種を想定せずに計算している。したがって多相の X 線回折データのリートベルト解析において microabsorption を補正する場合は、仮想的化学種を使う代わりに純粋な化学種を同一結晶学サイトに割り当てねばならない。さもないと、‘No microabsorption can be corrected on the use of virtual chemical species’ というエラーメッセージが出力され、プログラムが停止するようになっている。

15.4 無定形成分の定量分析

Bish と Howard [51] は結晶質の内部標準物質を秤量して試料に添加することにより、その試料中に含まれる無定形成分を定量する方法を提案した。RIETAN-FP では、内部標準物質の相番号 k とその質量分率 w_k を入力すれば、無定形成分の共存を考慮した結晶質相の質量分率が hoge.lst に出力される。

相 k に対するパラメーター C を

$$C = \frac{s_k Z_k M_k V_k}{w_k} \quad (25)$$

と定義すれば、結晶質相 i の質量分率 w_i は

$$w_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{C} \quad (26)$$

により容易に計算できる。無定形成分 a の質量分率 w_a は $1 - \sum_i w_i$ に等しい。

16 Collinear 磁気構造の解析

16.1 磁気形状因子関係の入力の簡素化

磁気形状因子 $f_j(\text{magn.})$ を計算するためのベッセル関数 $\langle j_0(s) \rangle$ と $\langle j_2(s) \rangle$ の係数 [59] を収めたテキストファイル J0_j2.dat を RIETAN_VENUS フォルダに追加した。その結果、Fe²⁺や Fe³⁺ というような化学種名と Landé の g 因子さえ入力すれば、RIETAN-FP が $f_j(\text{magn.})$ を求めてくれる

ようになった。

16.2 Commensurate かつ collinear な磁気構造の解析

RIETAN-2000 では化学的単位胞と磁氣的単位胞が一致する collinear な磁気構造しか解析できなかった。一方、RIETAN-FP では、VESTA [15-17] の単位胞変換機能の活用により化学的単位胞と磁氣的単位胞が異なる commensurate (整合) かつ collinear な磁気構造を解析できる。

粉末中性子回折の主要ターゲットである固体酸化物型燃料電池、リチウムイオン電池、水素吸蔵合金、巨大磁気抵抗を示す物質などの材料には、第一遷移元素 (Mn, Fe, Co, Ni など) などの磁性原子を含む物質が多い。また粉末中性子回折による磁気構造解析の対象となるのは、大半が collinear な強磁性体、反強磁性体、フェリ磁性体だといって過言でない。強磁性体の場合、純粋な磁気反射は観測されないことから、磁気散乱の寄与を無視する危険性があることに十分注意を払わなければならない。

磁気散乱を呈する化合物の構造因子 $F(\mathbf{h}_K)$ は結晶構造因子 $F(\mathbf{h}_K, \text{cryst.})$ と磁気構造因子 $F(\mathbf{h}_K, \text{magn.})$ からなる：

$$|F(\mathbf{h}_K)|^2 = |F(\mathbf{h}_K, \text{cryst.})|^2 + |F(\mathbf{h}_K, \text{magn.})|^2 \quad (27)$$

反強磁性体のように結晶学的単位胞 (crystallographic unit cell: CUC) と磁氣的単位胞 (magnetic unit cell: MUC) とが一致しない場合、空間群対称性からは消滅するはずの反射が観測される。そういう場合は、便宜上、

1. 全原子 (非磁性原子+磁性原子) を含む CUC を持ち、 $F(\mathbf{h}_K, \text{cryst.}) \neq 0$ かつ $F(\mathbf{h}_K, \text{magn.}) = 0$ の CUC 相、
2. 磁性原子だけからなる MUC を持ち、 $F(\mathbf{h}_K, \text{cryst.}) = 0$ かつ $F(\mathbf{h}_K, \text{magn.}) \neq 0$ の MUC 相 (三斜晶系)

が共存するとみなし、2 相混合物のリートベルト解析を行う。CUC における単位胞と分率座標を MUC における値に変換するには、VESTA で空間群対称性を $P1$ に落とし、変換に必要な行列 \mathbf{P} と \mathbf{p} を与えた後、テキストエリアに出力された磁性原子に関する情報を hoge.ins にコピー&ペーストすればよい。

混合物のリートベルト解析では、各相に異なる尺度因子を割り当てる。CUC 相の尺度因子を s 、CUC あたりの式単位 (f.u.) の数を Z 、CUC の体積を V とし、それらに相当する MUC 相の物理量のシンボルにはダッシュを付けることにすれば、MUC 相の尺度因子 s' は

$$s' = \frac{sZV}{Z'V'} \quad (28)$$

と表される [50]。ただし、f.u.(MUC) は f.u.(CUC) から磁性原子だけを抜き出した値である。

VESTA-RIETAN-FP の連携による collinear 磁気構造解析の機能は、比較的単純な collinear 磁気構造専用の磁気構造因子を用いるため、直感的に理解しやすく、初心者にも比較的とっつきやすい。今後、無機・金属材料の研究に広く活用していただければ本望である。なお本機能については、詳しい日本語の解説 [60] を実例 (BiCoO_3) 入りで執筆したので、そちらをお読みいただきたい。

17 非線形最小二乗計算におけるフェイルセーフ

RIETAN-FP によるリートベルト解析とパターン分解では、通常、正規方程式を立てる非線形最小二乗法、すなわち Gauss-Newton 法と修正 Marquardt 法により重み付き残差二乗和 $S(\mathbf{x})$ を最小化する。最小二乗解への収束に近づくか、パラメーターが発散し、ダンピング・ファクター α (Gauss-Newton 法) を減らすか、Marquardt パラメータ λ (修正 Marquardt 法) を増やしても $S(\mathbf{x})$ がもはや減少しなくなった時、精密化すべきパラメーターを最小の $S(\mathbf{x})$ を与える値に戻しても $S(\mathbf{x})$ が回復せず、 R_{wp} が増加してしまうことがある。このトラブルには長年悩まされてきたが、原因は未だに判明していない。

そこで、 $S(\mathbf{x})$ が減少しなくなったときは、

```
NAUTO = 3      ! Check convergence by the conjugate direction method
MITER = 1      ! Maximum number of iterations
STEP2 = 0.01   ! Coefficient to calculate the initial step interval
ACC = 1.0E-6   ! Small positive number used for convergence judgement
```

に設定した後、共役方向法による最小二乗計算を 1 サイクルだけ実行するよう変更し、その有効性を確認した。1 サイクルのみの精密化であっても $S(\mathbf{x})$ が従来の最小値より改善されることがあるのは言うまでもない。'The conjugate direction method (MITER = 1 and STEP = 0.001) will be used for a fail-safe check of convergence. To change MITER or STEP, set NAUTO at 3 in *.ins and run RIETAN-FP again' というメッセージが hoge.lst に出力されるのは、自動フェイルセーフの起動を指している。もちろん hoge.ins 中で NAUTO = 3 に設定している場合、この対症療法は実施されない。

18 ハイブリッド・パターン分解

18.1 Le Bail 解析のブラッシュアップ

全粉末回折パターンを対象として格子定数と観測積分強度 $|F_o|^2$ を決定するパターン分解は、Pawley 法 [61] と Le Bail 法 [62] に大別される。未知構造解析における重要なステップとなるパターン分解の利用価値は、近年、非常に高まっている。残念ながら、RIETAN-FP v1.X 以前に実装されていた Le Bail 解析ルーチンは収束性と利便性に問題があり、これまでのところ広く利用されるには至っていない。各反射の回折プロファイルを計算する範囲を徐々に広げていく必要があるだけでなく、いったん観測積分強度が不適切に分配されると、真の値からかけ離れた積分強度に留まり続けるという欠陥を抱えているためである。最小二乗法で積分強度を精密化していない弊害がこういうところに出てきている。

そこで、既成ソフトを超えるパフォーマンスの実現を目指し、ハイブリッド・パターン分解と呼ばれる折衷法を RIETAN-FP に追加した。単色化されたビーム（放射光、種々の $K\alpha_1$ 特性 X 線、Cu $K\beta$ 特性 X 線、中性子）ばかりでなく、 $K\alpha$ 特性 X 線 ($K\alpha_1 + K\alpha_2$) でも利用可能である。ハイブリッド・パターン分解の手続きは

1. バックグラウンド・ファイル hoge.bkg の作成（前処理）
2. Le Bail 解析
3. 積分強度 $|F|^2$ だけを精密化する一連の個別プロファイルフィッティング [63]
4. Marquardt 法により $ID(I) = 1$ の全パラメーターを 1 サイクルだけ精密化する Le Bail 解析

という 4 つのプロセスからなっている。3 の「積分強度 $|F|^2$ だけを精密化する一連の個別プロファイルフィッティング」はあまりにも長々しいので、以後、「積分強度の精密化」と呼ぶことにする。ハイブリッド・パターン分解では、Le Bail 解析と積分強度の精密化が互いに相補的な役割を担うことにより、最終的に最良のフィットをもたらす。

一組の入力ファイル hoge.ins, hoge.int, hoge.bkg, ... を処理する場合を例にとり、パターン分解を安定・確実に収束させるための手続きを以下、説明する。

18.2 バックグラウンド・ファイル hoge.bkg の作成

Le Bail 解析を安定に収束に導くには、確度の高い初期バックグラウンド強度が必要不可欠である。バックグラウンドのレベルが不正確だと、解析の初期段階における積分強度の誤差が増大し、順調な収束が覚束なくなる。たとえばバックグラウンド・パラメーターを精密化しても、観測バックグラウンド強度によくフィットしないままに留まってしまう。Sonneveld と Visser [64] の提案した簡便な方法で大まかなバックグラウンド強度を決めた後、バックグラウンドをそれらの値に固定するか、複合バックグラウンド関数 (composite background function) でバックグラウンドを表現すると、フィットの良さが確実に向上することが、最近、経験的にわかってきた。

18.2.1 RIETAN-FP による hoge.bkg の作成

NRANGE は 2 (hoge.bkg で与えた値に固定) あるいは 3 (hoge.bkg で与えた値と Legendre の多項式の積) とする。RIETAN-FP は hoge.bkg がすでに存在する場合はそれを入力するが、存在しないならば Igor text 形式の hoge.bkg を新たに作成する。hoge.bkg を RIETAN-FP に作成させるには、hoge.bkg が存在しないことを確認の上、hoge.ins 中で次の三つのパラメーターを入力する：

1. NPICKUP: バックグラウンド決定のために NPICKUP 個ごとに強度データを取り出す。
2. NREPEAT: バックグラウンド決定の繰り返し数。
3. CURVATURE: バックグラウンドの湾曲を考慮するための定数。Sonneveld と Visser の論文 [64] 中の定数 c を $c = \text{最大回折強度} \times \text{CURVATURE}$ と設定している。

これらのパラメーターやバックグラウンド決定のアルゴリズムについては、文献 [64] を参照されたい。

18.2.2 WinPLOTTR と RIETAN-FP の連携による hoge.bkg の作成

粉末回折用グラフィックツール WinPLOTTR⁴⁾ [65] はバックグラウンド（離散点）を計算し、拡張子 bgr のファイルに出力できる。グラフをチェックして不要なバックグラウンドを除去し、より適切のように思えるバックグラウンドの追加が可能なので、バックグラウンド強度の見積もりの柔軟性が高まる。WinPLOTTR は一般 (X-Y) 形式などの強度ファイルを直接入力できるので、WinPLOTTR による hoge.bgr の作成には、さほど時間と手間がかからない。そこで

4) <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>

1. hoge.ins 中で NRANGE = 2 または 3 と設定されている。
2. 全観測点のバックグラウンド強度を記録したファイル hoge.bkg がカレントフォルダーに存在しない。
3. WinPLOTTR の出力した hoge.bgr がカレントフォルダーに存在する。

という 3 条件が成立したならば、RIETAN-FP は hoge.bgr 中の離散バックグラウンド強度の補間により hoge.bkg を作成するようにした。複数のブロックが hoge.bgr に記録されている場合、RIETAN-FP は最後のブロック (最新のバックグラウンド強度) だけを入力する。なお RIETAN-FP と WinPLOTTR の連携については、Evernote のノート⁵⁾ に詳述し、ネットで公開している。

18.3 Le Bail 解析関係の入力データ

hoge.ins 中のバックグラウンド・パラメーターの入力行を

```
BKGD 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 111111111111
```

とする。こうすればバックグラウンド強度の初期計算値が hoge.bkg 中のデータと実質的に等しくなり、Wilson 統計 [66, 67] により計算する初期積分強度の確度が高まる。精密化するバックグラウンド・パラメーターの数は適宜減らしてもよい。

尺度因子 s の精密化と積分観測強度の推定は別段階で実行されるので、Le Bail 解析において s は固定・精密化のいずれでもよい。ただし、EXPO [68] との連携を図る場合は、EXPO の出力する hoge.out を参照し、 s をほぼ同じ値にしておくことが望ましい。選択配向は補正しない：

```
PREF 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 000000
```

各サイトの構造パラメーターや線形制約条件は注釈とするか、削除する。

さらに、各種フラッグを次のように設定する。

```
NMODE = 4: Conventional Le Bail analysis.
NRANGE = 3: Background = (background in hoge.bkg) * (Legendre polynomials).
NSFF = 0: Estimated according to the Wilson statistics.
NLESQ = 0: Marquardt method (recommended in most cases).
NAUTO = 2: Refine incrementally (automatic; recommended in most cases).
NC = 0: No nonlinear restraints are imposed on geometric parameters.
LSER = 0: Input site names for restrained bond lengths/angles.
LQUART = 0: Input no quartets of atoms related to restrained torsion angles.
```

NRANGE = 3 が複合バックグラウンド関数の指定に相当する。

18.4 積分強度の精密化関係の入力

局所的な積分強度の精密化では、プロファイル・パラメーター、格子定数、バックグラウンド・パラメーターは Le Bail 解析で精密化された値に固定し、Le Bail 解析で求めた積分強度を出発値とし、限られた 2θ 範囲の粉末回折データを対象として共役方向法 [69] により残差二乗和を最小化する積分強度を逐次求める。Le Bail 法で推定した積分強度の場合、系統的な相関 (serial correlation) が目立つ 2θ 領域におけるフィットが改善される。残差二乗和を共役方向法で最小化するのは、プログラミングが簡単で、偏導関数を使う Marquardt 法や Gauss-Newton 法に比べ、局所的な最小値に落ち込

5) <http://u999u.info/mZMA>

みにくいためである。局所的なカーブフィッティングを繰り返すという仕様を採用したのは、

- 残差二乗和に対する各反射の積分強度の寄与を十分大きくするため、
- 共役方向法では精密化するパラメーターの数が増すと急激に収束が遅くなるため

という二つの理由による。

全回折パターンの区分けは、回折プロファイルを計算する 2θ 範囲（プロファイル・カットオフ）と各 2θ 領域に位置する反射の数に基づき、RIETAN-FP が自動的に決定する。一般に各領域内の反射の数が増加するにつれて共役方向法による精密化計算が長引くので、十数個程度の反射数に抑えるようにしている。

hoge.ins 中の積分強度の精密化関係のデータは次の箇所で入力する：

NOPT = 0! No $|F|^2$'s are refined after Le Bail analysis.

NOPT = 1: $|F|^2$'s are refined after Le Bail analysis.

If NOPT = 1 then

MREG = 10: Maximum number of reflections in each group of overlapped reflections.

RWID = 0.350: $|F|^2$'s of reflections with $\Delta 2\theta < \text{RWID} \times \text{FWHM}$ are set equal.

XMAX = 135.0: $|F|^2$'s are refined up to XMAX/degrees.

WNEG = 1.0E11: Weight to suppress negative $|F|^2$'s.

end if

NOPT = 1 とすると、通常の Le Bail 解析終了後に積分強度の精密化へと移行する。ただしハイブリッド・パターン分解は単相試料にしか適用できないため、多相試料の場合は “NOPT = 1 can be input only when NPHASE = 1” というエラーメッセージを出力して RIETAN-FP が停止する。

MREG は重畳反射のグループにおける反射数を制限するための整数である。実際の反射数はプロファイルのカットオフから再計算するため、MREG 以上となる。

ピーク位置の差 $\Delta 2\theta$ が ($\text{RWID} \times \text{半値全幅}$) より小さい反射の積分強度を独立に精密化するのは困難あるいは不可能なため、それらの反射の積分強度は互いに等しいと近似する（等分配: equipartition）。

XMAX は積分強度の精密化を適用する領域の $2\theta_{\max}$ である。反射が混み合い、回折強度が弱まる高角領域の反射は実空間法による未知構造解析にはさほど役立たないため、適当な $2\theta_{\max}$ で打ち切っても差し支えない。一方、逆空間法 [70] や charge flipping 法 [90] では、少なくとも $d > 1.1 \text{ \AA}$ の反射は解析に含める必要がある。

共役方向法で精密化した積分強度 $|F|^2$ の一部は、物理的・数学的に意味のない負の値にしばしば収束する。RIETAN-FP では罰金関数法により、負の積分強度の出現を防止している。測定点 i における統計的重みを w_i 、観測回折強度を y_i 、 \mathbf{x} を当該領域に含まれる一組の反射の積分強度 (x_1, x_2, \dots)、計算回折強度を $f_i(\mathbf{x})$ 、 j を反射の番号、負の積分強度に課すペナルティーにおける重みを w_{neg} (= WNEG) とすれば、各 2θ 領域において最小化すべき重み付き残差二乗和は

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 + w_{\text{neg}} \sum_j [\min(0, x_j)]^2 \quad (29)$$

と表される。共役方向法で精密化するのは当該領域に含まれる反射の $|F|^2$ である。十分大きな WNEG を与えて式 (29) の右辺第 2 項、すなわち罰金関数を十分大きくしてやれば $x_j < 0$ の反射は出現しな

くなる。

18.5 ハイブリッド・パターン分解の実行

上述のように hoge.ins を編集し終えたら、ハイブリッド・パターン分解を行う。部分プロファイル緩和も適宜、利用できる。フィットの良さを示す尺度は Le Bail 解析と積分強度の精密化の両方で出力される。

収束したら PC あるいは CHGPC を少しずつ変えて解析し、 R 因子の変化を調べるとよい。 R_{wp} が最小になった時点で

```
NUPDT = 1: Variable parameters (ID = 1, 2) are updated in the packing mode.
```

として可変パラメーターを更新し、PC = 1.0 に戻す。

さらに精密化を進めるための高度なテクニックは以下の通りである。NSFF = 1, NCONST = 1, NOPT = 0, NLESQ = 2 (MITER はいくつでも可) と設定し、プロファイル・パラメーター、ピークシフト・パラメーター、格子定数、(可能なら) バックグラウンド・パラメーターを精密化した後、NCONST = 0, NOPT = 1, NLESQ = 0, NCYCL = 1 に設定して積分強度だけを精密化する。以前の hoge.fli を削除した後、hoge.ffo を hoge.fli と改名し、上記の手続きを繰り返していけば、ほぼ限界までフィットを向上させうる。パターン分解では、ある程度収束している段階でプロファイル・パラメーターと積分強度を同時に最適化すると、かえって R 因子が悪化することがある。初回のハイブリッド・パターン分解以降は、やや手間はかかるが、積分強度ファイルの更新 (hoge.ffo → hoge.fli) とともに、積分強度を固定した各種パラメーターの精密化と積分強度の精密化を交互に実行することにより、安定に収束させることができる。

平板試料の場合はバックグラウンドが単純なので、最後は hoge.bkg を使わず (NRANGE = 0)、バックグラウンド・パラメーターを精密化した方がいいかもしれない。その過程で、積分強度の固定 (NCONST = 1) が役立つ可能性がある。

一般にハイブリッド・パターン分解は通常の Le Bail 解析よりも低い R 因子を与え、直接法 [70] やチャージ・フリップング [90] による構造モデルの構築の強力な援軍となる。ハイブリッド・パターン分解の後に出力される積分強度ファイル hoge.ffo は EXPO⁶⁾ [68] の REF2 命令 (DATA ルーチン) と互換性があり、EXPO で直接処理できる。

ハイブリッド・パターン分解で求めた積分強度を superflip⁷⁾ [90] で解析する場合は、hoge.ins 中で NCF = 1 に設定すると、回折指数 hkl 、半値全幅 (FWHM)、積分強度 $|F|^2$ が hoge.inflip の末尾 (fbegin と endf の間) に出力される。

19 最尤法による構造精密化

粉末回折による結晶構造の精密化は、試料が回折条件を満たす結晶子を無数に含むことを前提としている。しかし、試料が十分に微細でないと、この前提条件が近似的に成立しなくなり、回折条件を満たす結晶子の数が有限であることに起因する観測回折強度の統計的な変動 (粒子統計) の影響が支配的になる。粒子統計は、試料ホルダーを面内で連続回転させる回折強度測定により改善されるが、回転試料台の使用に伴いサンプル量が数割増えるという欠点がある。

6) <http://www.ba.ic.cnr.it/content/expo>

7) <http://superflip.fzu.cz/>

そこで、名古屋工業大学の井田と泉 [12, 13] は試料を回転せずに Bragg-Brentano 型光学系で測定した粉末 X 線回折強度から統計誤差を推定し、それらの誤差を使って結晶構造を精密化する独自の方法論を提唱した。この方法では、各観測点における統計誤差について適切なモデルを設定し、構造パラメーターやプロファイル・パラメーターだけでなく統計誤差モデルまで含めて、尤度の概念を利用した最尤法 (maximum likelihood estimation: MLE) [71] により解を推定する。彼らはこの新解析法をフッ素アパタイト、硫酸鉛 (II)、硫酸バリウムの粉末 X 線回折データに適用し、単結晶法で精密化した構造パラメーターに近い値を得ることに成功した。

最尤法による構造精密化においては、RIETAN-FP と Igor Pro⁸⁾ のマクロを緊密に連携させることにより解析を進める。この新解析法に関する詳細な情報やソフトウェアは文献 [12] に加え、井田の Web ページ⁹⁾ から入手できる。なお新解析法では、RIETAN-FP は全回折パターンフィッティング用の非線形最小二乗フィッティング・エンジンとして使われる。最尤法で結晶構造を精密化する場合は、hoge.ins 中で三つのフラッグ NINT, NPAT, INDREF を

NINT = 11: General-3 format.

NPAT = 2: Output an Igor text file to plot Rietveld-refinement patterns.

INDREF = 1: The profile of each reflection is output to waves XREF and YREF.

と設定しなければならない。

20 結晶子サイズとミクロ歪みの決定

結晶子サイズが $1\mu\text{m}$ ($=10,000\text{\AA}$) より小さく、結晶に加わる張力や圧縮力に分布が存在すると、回折プロファイルが広がる [72]。Williamson-Hall [73, 74] および Halder-Wagner [75, 76] の方法により結晶子サイズ D とミクロ歪み ϵ (格子面間隔 d の変動 $\Delta d/d$) を推定する機能を追加した。リートベルト解析だけでなく Le Bail 解析やハイブリッド・パターン分解でも利用できる。Thompson, Cox, Hastings [39] の擬フォークト関数に含まれる U , X , Y のような他のプロファイル・パラメーターとの相関が強いプロファイル・パラメーターから D と ϵ を決定するより健全かつ合理的に見える。

β を積分幅 (ピークの面積/ピーク位置での回折強度)、 C (≈ 4) を歪み分布の積分幅から ϵ を求めるための係数、 K を形状因子 (shape factor)、 λ を波長とすると、Williamson-Hall 法では

$$\beta \cos \theta = C\epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{D} \quad (30)$$

という一次式を採用し、縦軸を $\beta \cos \theta$ 、横軸を $\sin \theta$ としてプロットし、縦軸の切片 $K\lambda/D$ から D を、直線の傾き $C\epsilon$ から ϵ を見積もる。

一方、Halder-Wagner 法では、一次式

$$\left(\frac{\beta}{\tan \theta} \right)^2 = \frac{K\lambda}{D} \cdot \frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta} + 16\epsilon^2 \quad (31)$$

を用い、縦軸を $(\beta/\tan \theta)^2$ 、横軸を $\beta/(\tan \theta \sin \theta)$ としてプロットし、縦軸の切片 $16\epsilon^2$ から ϵ を、直線の傾き $K\lambda/D$ から D を推定する。式 (31) は式 (30) と異なり C を含まない点が単純明快で、しか

8) <http://www.wavemetrics.com/>

9) http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/research/introduction/ida_izumi/index-j.html

も便利である。

Williamson–Hall プロット (MSCS = 1) と Halder–Wagner プロット (MSCS = 2) に必要なデータは gnuplot [14] 用データファイル hoge.gpd に、作画命令は gnuplot スクリプトファイル hoge.plt に注釈行として追加・保存される (25 節参照)。

```
## Determination of crystallite size and microstrain
```

以下の注釈行が Williamson–Hall または Halder–Wagner プロットの作画命令である。もちろん、これらの注釈行は必要に応じて一部変更して構わない。目盛りに付く数値が見やすくなるように、縦軸には $1000\beta \cos \theta$ (Williamson–Hall 法) あるいは $1000(\beta/\tan \theta)^2$ (Halder–Wagner 法) をプロットする。具体例に則した hoge.plt の変更法についてはブログ・エントリー「Williamson–Hall と Halder–Wagner プロットを好みに応じて変更する方法」¹⁰⁾ を参照されたい。

RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境で MSCS マクロを実行すると、ストリーム・エディター sed が hoge.plt の後半部分から Williamson–Hall または Halder–Wagner プロットの作画命令を取り出し、パイプを通じて gnuplot に渡すことによりグラフの PDF ファイル hoge-mscs.pdf が生成する。その中身は Sumatra PDF¹¹⁾ (Windows) またはプレビュー (macOS) で表示される。

D と ϵ によるプロファイルの広がりを実質的に無視できる標準試料の回折データを事前に解析し、得られた hoge.gpd を instrument.gpd と改名してカレントフォルダーに置くと、観測された広がり $\beta(\text{obs})$ から装置に由来する広がり $\beta(\text{instr})$ を

$$[\beta(\text{sample})]^n = [\beta(\text{obs})]^n - [\beta(\text{instr})]^n \quad (32)$$

という式で差し引いて試料の広がり $\beta(\text{sample})$ を算出できる。hoge.ins にデータをコピーする必要がないため、利便性が高い。 n は 1–2 の実数であり、 $n = 1$ がローレンツ関数、 $n = 2$ がガウス関数で表現される広がりに対応する。

CeO₂ ナノ結晶のラウンドロビン試料 [77] の Halder–Wagner プロットを図 5 に示す。回帰直線の傾きから求めた体積加重平均結晶子サイズ $\langle D \rangle_V$ は 28.92 nm となった。この値はラウンドロビンの結果 $\langle D \rangle_V = (32 \pm 11) \text{ nm}$ とよく一致している。縦軸の切片から、ミクロ歪みが無視できるほど小さいことが一目でわかる。

D と ϵ の決定機能は市販の粉末 X 線回折装置でフルに活用でき、二次電池の正極材料、固体酸化物燃料電池、水素吸蔵合金などの微細構造 (microstructure) のキャラクタリゼーションに有効であり、可動イオンの不均一分布、固溶体における組成変動、大きな表面の発生などの研究にも役立つことから、RIETAN-FP の利用価値を一層高め、多大な波及効果をもたらすと確信している。また、MSCS マクロが出力するグラフは視覚への訴求効果が大きく、異方的なプロファイルの広がりを認知するのに有効である。

詳しくは RIETAN-FP_manual.pdf 中の Chap. 13 をお読みいただきたい。

21 出力データの追加

RIETAN-FP で新たに標準出力 hoge.lst に出力されるようになったデータには次の 7 つも含まれる：

10) <http://blog.fujioizumi.verse.jp/?eid=299>

11) <http://blog.kowalczyk.info/software/sumatrapdf/free-pdf-reader.html>

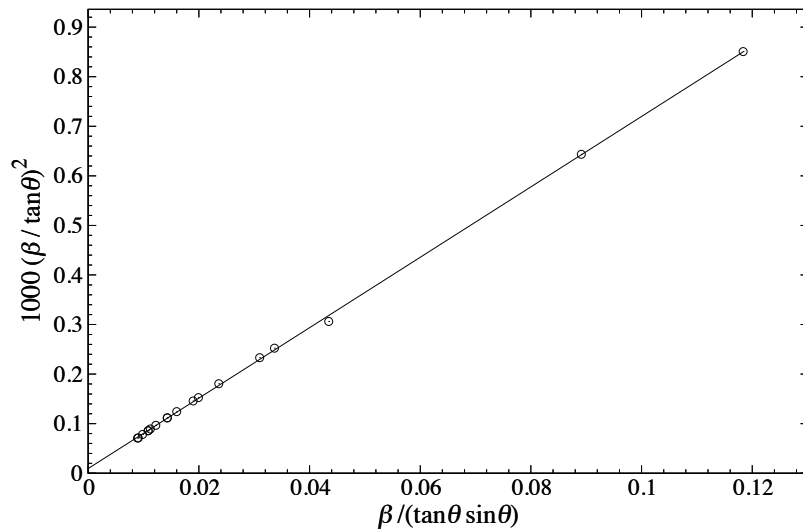


図5 CeO₂ ナノ結晶の Halder-Wagner プロット。直線は線形回帰により求めた。便宜上、縦軸の物理量 $(\beta / \tan \theta)^2$ を 1000 倍していることに注意せよ。

1. Hall の空間群シンボル [78]
2. STRUCTURE TIDY [23] によって標準化した結晶軸、格子定数、分率座標 (5 節参照)。
3. 各サイトの多重度と Wyckoff 文字 [25]。
4. 各サイトの最初の同価位置 (文献 [25] 中の記載に準拠)。
5. 3 の同価位置に対する非等方性原子変位パラメーター β_{ij} 間に課せられる線形制約条件の番号 [79]。
6. 結晶中に含まれる化学種 (仮想化学種を含む) の電子数。
7. 単位胞内の総電子数 $F(000)$ (X 線回折) あるいは単位胞内の干渉性散乱長 b_c [53] の和 (中性子回折。正・負別々)。

2-4 番のデータは STRUCTURE TIDY [23] を RIETAN-FP に組み込んだおかげで、出力できるようになった。ただし直方晶系の場合、STRUCTURE TIDY が軸設定を変えたり、原点をシフトすることにより標準化した結晶データにおける多重度+Wyckoff 文字が出力されるため、実際の解析における多重度+ Wyckoff 文字と一致しなくなる場合がある。もちろん事前に標準化した結晶データに基づいた解析では、そういうトラブルは生じない。

5 番の出力 (NCON) は RIETAN-FP の実行形式ファイルを収めたフォルダー中に置いたテキストファイル constr_beta から各空間群に対する制約条件を読み込むことにより実現した。NCON = 0 は 6 つの β_{ij} が独立である (制約条件が存在しない) ことを意味する。

6・7 番の出力は同フォルダー中のテキストファイル asfdc に全元素の原子番号を追加することにより可能となった。なお、5 番の電子数と 6 番の総電子数は中性化学種に対応する値であることに注意していただきたい。

7 番は MEM 解析プログラム Dynomia [11, 80, 81] 用データファイル hoge.fos を作成するための入力データとして役立つ。

22 MEM データセットファイルのフォーマット変更

MEM 解析における利便性向上のため、MEM 解析用出力ファイル hoge.fos をバイナリー形式からテキスト形式に変更した。別な OS 上で MEM 解析を実行でき、テキストエディターで出力データをチェックできるというメリットを考慮した。hoge.fos には観測結晶構造因子 $I_o(\mathbf{h}_K)$ の実数部分、虚数部分、絶対値に加え、観測積分強度 $I_o(\mathbf{h}_K)$ が出力されることに注意していただきたい。

テキスト形式の hoge.fos は v3.6 以降の PRIMA（現在は RIETAN-FP・VENUS 配布ファイルから削除）と Dysnomia で読み込める。その際には、拡張子を必ず fos としなければならない。

なお、hoge.fos → hoge.mem のファイル変換には、Alchemy v1.1 以降を使う必要がある。現時点では、Alchemy の使用方法に関する情報は共同研究の相手先にだけ提供している。興味のある方は、筆者に問い合わせられたい。

23 外部プログラムとの連携の強化

四つの結晶学的計算用外部アプリケーション、

1. チャージフリップング・プログラム superflip [90]
2. 最大エントロピー・パターンソン (MEP) 法プログラム ALBA [82, 83]
3. 未知構造解析統合システム EXPO [68]
4. 最大エントロピー法プログラム Dysnomia [11, 80, 81]

の入力ファイルの雛形を RIETAN-FP が出力するようにし、それらとの密接な連携と相互補完を図った。ALBA と Dysnomia は VENUS システムに含まれている。RIETAN-FP の入力ファイル hoge.ins 中で設定すべきフラッグ、出力ファイル名、アプリケーションの対応は次の通りである：

1. NCF = 1 : hoge.inflip for superflip
2. MEP = 1 : hoge.alb for ALBA
3. NEXP = 1 : hoge.exp for EXPO
4. NMEM = 1 : hoge.prf for Dysnomia

No. 1, 3, 4 の場合、必要に応じてテキストエディターでファイルの一部を変更した後、それぞれ superflip, ALBA, EXPO, Dysnomia が実行できる。No. 2 の hoge.alb は表には出てこない裏方として振る舞う。

18.5 で述べたように、No. 1 の hoge.inflip の末尾 (fbegin と endf に挟まれたブロック) には観測反射の回折指数 hkl 、半値全幅、積分強度 $|F|^2$ が含まれている。hoge.inflip を開いているエディター上で、先頭文字の注釈マーク '#' を除去したり、逆に '#' を付けたりして、個々のチャージフリップング計算に適した内容に変更した後、superflip を実行する。

No. 2 の MEP 解析は、実際には RIETAN-FP が出力した hoge.alb 中の指示に従って ALBA が実行するが、RIETAN-FP 実行用のバッチファイル RIETAN-FP.bat (Windows) とシェルスクリプト rietan.command (macOS) において grep, sed, tail, cut, bc などの UNIX 互換コマンドを駆使することにより、あたかも RIETAN-FP が単独でパターン分解と MEP 解析を順次実行しているかのようにみせかける。解析結果を収めたファイルについては、hoge.lst (RIETAN-FP の出力) と hoge.out

(ALBA の出力) を再編成し、RIETAN-FP と ALBA 実行の経過時間を記録した後、hoge.lst に重ね書きしている。結果として、RIETAN-FP.bat と rietan.command はパターン分解+ MEP 解析用ラッパー (wrapper) として機能することになる。

No. 3 の hoge.exp は RIETAN-FP によるパターン分解の結果を出力した hoge.ffe (MEP = 0 の場合) あるいは hoge.mep (MEP = 1 の場合) の名前が REF2 の後ろに記録されている。EXPO で Le Bail 解析を実行する場合は、REF2 の前に注釈マーク ‘>’ を付けるとともに、Le Bail 解析関連行の冒頭の ‘>’ を削除しなければならない。さらに、回折強度データ hoge.int は EXPO 互換のフォーマットを有している必要がある。

NMEM = 1 (No. 4) の場合、さらに MPF 解析用 bash スクリプト MPF_multi.command (30 節参照) までカレントフォルダーに自動生成し、利便性の向上と省力化の徹底を図っている。MPF_multi.command のアイコンをダブルクリックするだけで MPF 解析がスタートする。なお hoge.prf がカレントフォルダーに存在する場合、RIETAN-FP は hoge.prf を上書きしないという仕様になっている。既存の hoge.prf を使い続けたいというケースが多いことを考慮した。hoge.prf を更新したいときは、RIETAN-FP 実行前に hoge.prf を削除しなければならない。

筆者の知る限り、MEP 法で改善した積分強度 $|F|^2$ を直接出力できるパターンフィッティング・プログラムは世界初である。三つの異なる解析を順次かつシームレスに実行するスクリプトで求めた $|F|^2$ は、RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上で必要に応じて hoge.inflip と hoge.exp をコメント・プリフィクス (superflip: #, EXPO: >) を削除し、特定の行をコメント化し、他の行を修正した後、それぞれ superflip と EXPO で解析できる。hoge.inflip と hoge.exp は未知構造解析のエキスパートにアドバイスを要請して、仕様を決めた。長く superflip と EXPO を使い込むことにより獲得したスキルが惜しげもなく注入されているため、構造モデル構築にすこぶる役立つだろう。

24 実行形式ファイルの種類

Windows と macOS 用の RIETAN-FP は、それぞれ Intel Visual Fortran Composer XE と Intel Fortran Composer XE でビルドした。

Windows 版では 32・64 ビット CPU 用の RIETAN-FP と PRIMA が提供されるが、他のプログラムはすべて 32 ビットコードである。一方、macOS 版は 32・64 ビット兼用コードとなっている。CPU のアーキテクチャーに依存しない汎用コードとしてコンパイルしたため、たいていの CPU を搭載したマシンで動くはずである。

Mac 用コードは macOS 10.6 (Snow Leopard), 10.7 (Lion), 10.8 (Mountain Lion) 上でのみ実行できる。Intel 製 CPU 搭載機専用であり、PowerPC 機では動かないことにご注意いただきたい。

25 Gnuplot による解析・シミュレーション結果の作図

本節では、RIETAN-FP 用の入出力ファイルのベースネームを ‘hoge’ で表すことと約束する。従来、RIETAN-FP でパターンフィッティングやシミュレーションの結果をグラフ化する方法としては、Igor Pro テキストファイル hoge.itx を WaveMetrics 社の Igor Pro¹²⁾ で読み込ませ、グラフ表示するのが最も一般的だった。手元不如意のユーザーや学生の利用も考慮して Windows 版には無料ソ

12) <http://www.wavemetrics.com/>

フト RIETVIEW¹³⁾を同梱してきたものの、グラフの質が高くない上、長くバージョンアップされておらず、将来性に欠けるのは明らかだった。論文やスライドに要求されるレベルのグラフを得るのに高価な商用ソフトウェアの使用を余儀なくされるとするのは、RIETAN-FP のさらなる普及と教育目的の利用にとって憂慮すべき状況と言わねばならない。

そこで RIETAN-FP v2.3 以降では、フリーソフトウェア gnuplot¹⁴⁾ [14] 用のデータファイル作成機能を拡張し、作画用スクリプトファイル hoge.plt により手軽にグラフを作成できるよう改めた。インストールにかかる手間を極力減らすために、Windows・macOS 用 gnuplot を配付ファイルに同梱している。

入力ファイル hoge.ins 中で NPAT = 1 に設定することにより gnuplot を使うよう指示し、数個の設定データを入力すると、解析・シミュレーション終了後に RIETAN-FP は gnuplot スクリプトファイル hoge.plt と計算結果を記録したファイル hoge.gpd を出力する。以前は gnuplot 用の数値データファイルの拡張子は itx だったが、これは Igor Pro text file 用の拡張子なので、拡張子を plt と gpd に変更した。hoge.plt では terminal (出力先) が 'set terminal pdfcairo' と指定されているため、gnuplot はグラフを PDF ファイルとして直接出力する。余白は自動的にカットされる。

図 6 にグラフ化作業の流れを示す。

RIETAN-FP が hoge.plt と hoge.gpd を出力した後、RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境（後述）上で、秀丸エディタ (Windows) の [Plot] ボタンをクリックするか、Jedit Ω (macOS) で Plot マクロを実行すると、gnuplot がバッチモードで hoge.pdf を出力する。言い換えれば、gnuplot によるグラフ作成は RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境の使用を前提としている。次に、PDF 閲覧ソフト（ビューア）が hoge.pdf の内容をスクリーンに表示する。ビューアウィンドウ中のグラフの拡大・縮小は自由自在である。ベクターデータなので、拡大しても画質は低下しない。さらに、エディターが hoge.plt を自動的にオープンし、新たなタブを割り当てる。以後、エディターによる hoge.plt 中のデータの一部変更と gnuplot によるグラフ化を所望のグラフが得られるまで繰り返す。

Igor Pro 用ファイル hoge.itx を出力する場合は Igor Pro 内でグラフを表示・修正する。他方、

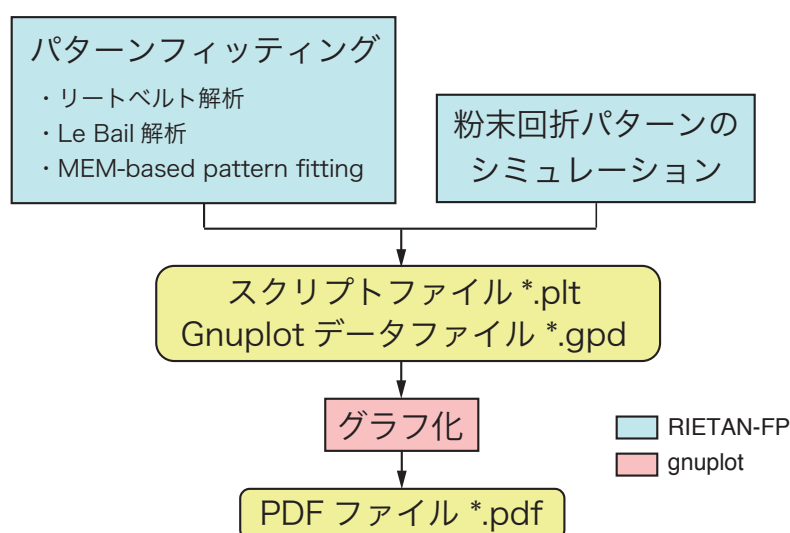


図 6 解析・シミュレーション結果のグラフ化

13) <http://drhell.web.fc2.com/labo/index.html>

14) <http://www.gnuplot.info/>

gnuplot はグラフ作成エンジン (graphing engine) としてバッチモードで実行するため、裏方として働くだけで表には一切現れない。Gnuplot をフォアグラウンドで使う対話モードの採用を見送り、RIETAN-FP が hoge.plt を出力するようにしたのは、多数のコマンドに習熟するのにはかなり時間がかかり、なおかつ gnuplot を長期間使わないでいると、マニュアルなしにはコマンドを入力できなくなるためである。

PDF ビューアとしては、Sumatra PDF (Windows) とプレビュー (Preview.app for macOS) を推奨する。本家の Adobe Acrobat Reader ではオープンされているファイルが排他ロックされる (同名の最新ファイルを入力・表示できない) ためである。あらかじめ、拡張子 pdf にそれらのビューアを関連づけておけば、自動的に hoge.pdf が開かれる。いずれも軽快に動く。なお、Sumatra PDF のインストールと設定については、ブログのエントリー¹⁵⁾ (2013 年 11 月 16 日) に記した。

タイトルや信頼度指標をグラフに出力するためのコマンドが hoge.plt に注釈として含まれているのは注目に値する。エディターでそれらの注釈行冒頭の '#' を削除するだけで、コマンドがグラフに反映される (図 7)。

hoge.plt の実例、その中で使われているコマンド、内容の変更方法、hoge.gpd のフォーマット (マルチブロック形式) については、英文マニュアルに詳述したので、それを参照されたい。Gnuplot 用の GUI フロントエンド・アプリケーションで hoge.plt を入力・編集し、グラフの外見を変えるのもよいだろう。Gnuplot に関する日本語情報が多数の Web サイト^{16), 17), 18)}で公開されていることも指摘しておく。

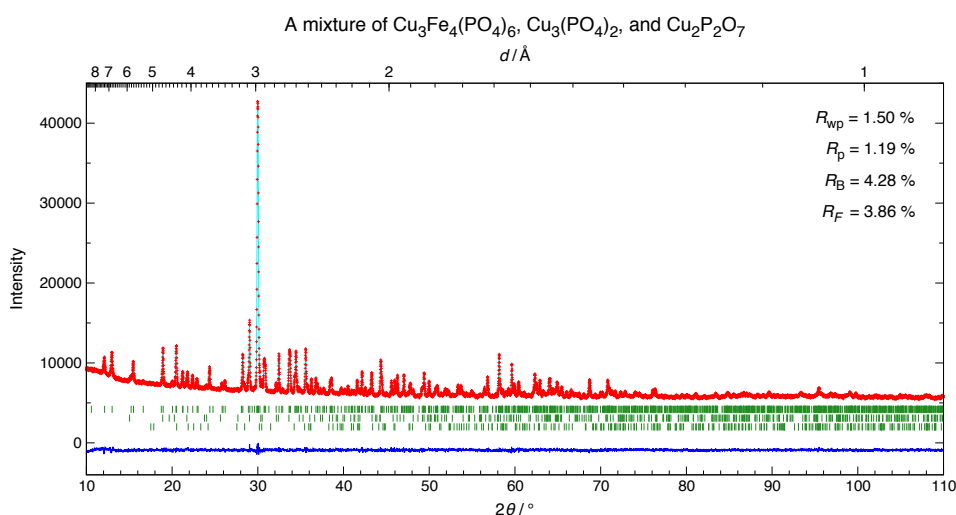


図 7 $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, and $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の混合物の X 線リートベルト解析結果。タイトルが図の上に、4 つの信頼度指標が図の内部に出力されている。

15) <http://blog.fujioizumi.verse.jp/?eid=230>

16) <http://folk.uio.no/hpl/scripting/doc/gnuplot/Kawano/>

17) <http://www.ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/person/yonezawa/contents/program/gnuplot/>

18) <http://www.gnuplot-cmd.com/>

26 PyAbstantia による移動経路の視覚化

自動車の電動化 (EV シフト) に起因する二次電池の需要拡大を受け、正極材料における陽イオンの移動経路を手軽に調べるためのフリーソフトウェアに対する需要が高まっている。Materials Studio が利用できる恵まれた経済環境なら 3DBVSMAPPER を使うという手もあるが、「鶏を割くに焉んぞ牛刀を用いん」という感が強い。一方、西村真一氏 (東京大学) が開発した PyAbstantia¹⁹⁾ は MIT License の下に公開されているフリーソフトウェアである。Python で書かれており、律速段階だけ Fortran プログラムが受け持つ。Python だけでなく数値計算ライブラリー NumPy も必要となる。

26.1 RIETAN-FP-PyAbstantia の連携

RIETAN-FP (シミュレーション・モード) と PyAbstantia の連続実行によりイオン伝導体における可動化学種の三次元分布を計算した後、3D ボクセルデータのバイナリーファイル BVS.pgrid あるいは BVEL.pgrid を出力すれば、VESTA で等値曲面として視覚化できる。hoge.ins 中には化学種として H, Li, Na, Mg のどれかが含まれていなければならない。

RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上で PyAbstantia を実行することの利点は次の通り。

1. PyAbstantia により結晶データを CIF から入力する際には pymatgen (Python Materials Genomics) で単位胞に相当する原子を発生させるが、その段階をスキップできる。すなわち pymatgen をインストールせずに済む。
2. RIETAN-FP は hoge.ins から PyAbstantia 関係のデータを入力し、BVS.inp あるいは BVEL.inp という PyAbstantia 用入力ファイルを出力する。引き続き RIETAN マクロ内で PyAbstantia が実行され、BVS.inp または BVEL.inp が入力されるため、あたかも RIETAN-FP が PyAbstantia を内包しているかのように BVS.pgrid あるいは BVEL.pgrid が得られる。
3. RIETAN-FP のリートベルト解析・シミュレーション機能や ORFFE による幾何学的パラメーターの計算なども平行して活用できる。
4. PyAbstantia による計算終了後に支援環境内で VESTA による結晶模型の作画に移行しうる。

PyAbstantia は hoge.ins 中で NPYABST = 1 または NPYABST = 2 に設定されたならば、RIETAN マクロで最後に実行される。あたかも RIETAN-FP が PyAbstantia を内蔵しているかのように見える。RIETAN.command 中の "C:/Program Files/PyAbstantia/pyabst.py" の後ろに -mp オプションを付加すれば、並列処理により計算スピードが劇的に増す。デフォルトは -mp 2 である。マルチコア CPU を使用する場合、コアの数を考慮し変更して差し支えない。

PyAbstantia には Adams らが提案した二通りの手法

- Bond-Valence Sum²⁰⁾ (BVS) [85, 86]
- Bond-Valence Energy Landscape (BVEL) [87]

が組み込まれている。

19) <https://shinichinishimura.github.io/pyabst/>

20) Bond softness-sensitive BVS [84] を含む。

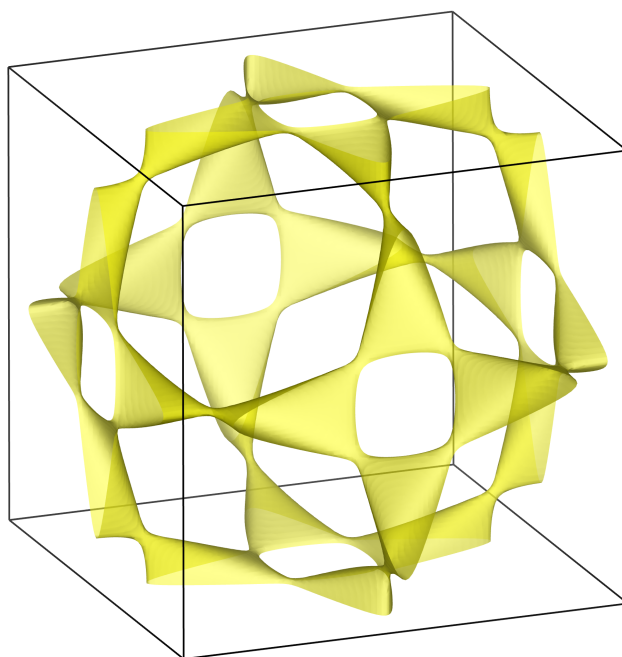


図8 α -AgIにおける Ag^+ イオンの伝導経路。 $|\Delta V|$ の等値
曲面レベル：0.364。

26.1.1 BVS

BVS モードについては Evernote の公開ノート「[BVS の 3D 分布計算プログラム PyAbstantia](#)」が役立つ。西村氏から教えて頂いた情報は細大漏らさずそこに記録した。BVS 値 $V(\text{target})$ と理想値 $V(\text{ideal})$ との差の絶対値、

$$|\Delta V| = |V(\text{target}) - V(\text{ideal})| \quad (33)$$

を 0.1~0.4 としたとき連続的な空間が得られることが望ましいが、たとえこの範囲から逸脱しても、連続的な経路が見えさえすれば BVS 分布の傾向は把握できよう。

小さな可動イオンの場合、構造中に比較的大きな空間が存在すると、その壁の近傍で BVS が理想値に近くなってしまう。また、イオン半径が近い同符号イオンのサイトも安定な場所とされる可能性が高い。これらは、BVS が対イオンとの距離のみに基づく指標であることに起因する本質的な欠点である。BVS は極度に単純化したモデルに立脚しており、無視している効果が多い。その限界をよくわきまえた上で使用せねばならない。

超イオン伝導体 α -AgI (160 °C) [88] の単位胞における $|\Delta V|$ の三次元分布を VESTA で可視化した実行例を図 8 に示す。

26.1.2 BVEL

BVEL に関する文献 [87] はオープンアクセス (DOI: [10.1002/pssa.201001116](#)) である。BVEL は、モース型類似のポテンシャルと遮蔽付きクーロン反発²¹⁾ からエネルギーを計算してマッピングする。比較的軽い計算であり、後述の並列処理も可能なことから、非力な PC でも 30 秒以内に終了するだろう。イオンの拡散障壁を評価するため、 Li^+ イオンであれば障壁が 1 eV 未満であることが望ましく、特性が良いものは 0.6 eV を切る物質が多いが、BVEL ではこの見積もりは当てはまらな

21) クーロン反発の遮蔽法が厳密から程遠いという誇りを免れない。

い。これは、BVEL のエネルギースケール自体にそれほど妥当性がないこと、構造の緩和や揺らぎを考慮していないことに起因する。最小エネルギーより 1~1.5 eV ほど大きいレベルで連続した等値曲面が得られるならば、拡散経路としてもっともらしいと見なせる。もちろん、より小さい値でも連続的な経路が見えるに越したことはない。

Morse ポテンシャルは原子位置に近づいていくと発散するし、静電反発も同様である。その結果、原子位置に極めて近い voxel のデータが無限大となり、初期等値曲面が適切に見積れずに NaN (Not a Number) を与えることがあるが、等値曲面レベルを設定すれば正常に表示される。

27 RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境

RIETAN-FP・VENUS システムは二つのテキストエディター、すなわち Windows 用の秀丸エディタと macOS 用の Jedit Ω を基盤とする RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上で動く。省メモリ、軽さ、OS との融合と調和が売り物の両エディターはすこぶる俊敏に動作し、豊富な機能によりファイルの入出力、編集、閲覧をアシストしてくれる。同支援環境の中核となっている多数のマクロはエディターのプルダウンメニュー、ボタン (Windows)、ポップアップメニュー (Windows)、コンテキストメニュー (macOS)、ショートカットを通じて実行される。RIETAN-FP の入力ファイル hoge.ins や出力ファイル hoge.lst のような長いファイルでも、瞬時にして目的位置にジャンプする機能を備えている。

27.1 Windows 用支援環境

コマンドプロンプト窓におけるコマンドやバッチファイルによるプログラムの実行は、GUI に慣れ親しんだユーザーが忌避する時代遅れの操作だといって過言でない。そこで、豊富な機能と高い安定性を誇る秀丸エディタを活用した RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境を構築した。同支援環境は多数の秀丸マクロ hoge.mac を中核としており、マクロの修正・追加・入れ換えが容易なことから拡張性に富む。重要なマクロはボタンのクリックにより実行するが、各マクロにショートカットを割り当てることもできる。

秀丸マクロ内で実行されるシェルスクリプト hoge.command では grep, sed, awk に代表される UNIX コマンドや正規表現を駆使しており、bash シェルによるテキスト処理のテクニックを学ぶのにも役立つ。すべての UNIX コマンドは bash シェル bash.exe に内包されており、単一の実行プログラム bash.exe を bash スクリプトのバックエンドとして活用している。bash.exe は 64 ビット版の組み込み UNIX プログラム busybox64.exe を改名したものに他ならない。シェルスクリプト hoge.command を bash.exe に関連付けるだけで多数の UNIX コマンドを bash スクリプト中で使えるようになる。

秀丸マクロは文法的に C 言語と似ており、比較的プログラミングしやすい。田楽 DLL というダイナミックリンクライブラリーが提供する拡張機能も手軽に呼び出せる。マクロを削除し、新たなマクロを追加し、マクロ構造を再編成するのはごく簡単である。自分の環境や好みに合わせて各マクロを改変できるの言うまでもない。

本支援環境を使えば、GUI 上の操作により RIETAN-FP・VENUS システムだけでなく第三者が作成・配付している無料プログラムも実行できる。粉末回折用ユーティリティ WinPLOT [65] との連携を通じ、ピークサーチ後に DICVOL14 [89] などによる指数づけプログラムが実行できるのも本支援環境の魅力となっている。

主な出力ファイルはマクロにより自動的に開かれ、それぞれにタブが割り当てられ、最前面のファイルはタブのクリックにより容易に切り換えられる。このため、スクリーンがウィンドウだらけにならずに済み、利便性と作業効率が大幅に向上する。タブの分離と再結合といった秀丸エディタの高度な機能も活用できる。

RIETAN-FP の機能増強とともに、hoge.ins の行数が増し、編集・閲覧したい箇所到達するのに一苦労することが多くなってきた。目的行付近を素早く表示するには、なんといってもしおり（ブックマーク）が便利である。秀丸エディタは強力なアウトライン解析機能を備えており、正規表現による検索でヒットしたしおりをアウトライン解析枠に自動表示できる。hoge.ins がカレントファイルとなっていて、しかも表示メニューで「アウトライン解析の枠」がチェックされていれば、スペースを除く最初の文字が感嘆符 “!” となっている注釈行が行頭のスペース数に対応した形でツリー表示される。下層のしおりは折りたためる。しおりのフォントとサイズはテキストと独立に変更できる。特定のしおりをクリックすると、ファイル中の相当する位置にジャンプする。しおり用注釈行はユーザーが好きなように追加、削除、変更できる。もちろん日本語も許される。hoge.ins のテキスト中で「!+注釈」を追加、削除、変更するや否やアウトライン解析枠に反映されるリアルタイム性は特筆に値する。

Windows 用支援環境における至便の機能が、ツールバーまたはステータスバー上のボタンをクリックするだけで主要マクロを起動できることである。ステータスバーの各ボタンはファンクションキーに相当する。ステータスバーの方は Ctrl キーか Shift キーを押せば表示を切り替えられる。

この他、フォルダーとファイルを一覧表示し、ファイルを入力、コピー、移動、削除するためのファイルマネージャ枠も備わっており、フォルダー（上部）とファイル（下部）を対象とする操作に使える。同枠のファイル表示部分でテキストファイルをダブルクリックするだけで、新たなタブの下に当該ファイルを開ける。またフォルダー部分でフォルダー右クリックし「開く」を選ぶと、当該フォルダーを表示したエクスプローラーのウィンドウが現れる。シェルスクリプトの実行やファイルの改名などに利用するとよい。

本支援環境の詳細については、アーカイブ・ファイル documents.zip に含まれている Readme_macros.pdf に詳述されている。

27.2 macOS 用支援環境

Jedit Ω を土台とする macOS 用 RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境では、AppleScript (hoge.scpt) をマクロとして使う。ほとんどの AppleScript において種々のプログラムを実行するための bash スクリプト hoge.command が実行される。hoge.scpt はいずれもごく短く、アプリケーションの実行、ファイル操作、テキストファイルの処理などを担当するのは hoge.command である。macOS は Mach カーネルと FreeBSD を組み合わせた Darwin を土台としているため、bash と UNIX コマンドを含んでいる。

残念ながら、Jedit Ω では Windows 用支援環境と異なり、マクロ実行用ボタンは使えない。マクロは次のどれかの操作により実行する。

1. マクロメニューからマクロを選ぶ。
2. ショートカットを押す。
3. control キーを押しながら Jedit Ω のウィンドウ内でマウスをクリックすると現れるコンテキストメニューからマクロを選ぶ。

マクロメニューは二階建てになっており、主要マクロを含むメインメニューに加え、比較的使用頻度の低いマクロを収めたサブメニュー ContextMenu, Information, LaTeX, Others も含んでいる。マクロメニューにおけるマクロの順番は、各マクロを control + クリックすると現れるダイアログボックスにおいて「表示位置優先順位」で指定する。フォルダーごとに 1 から 25 までの数字を入力する。同じダイアログで、必要に応じてショートカットキーを指定し、「コンテキストメニューにも表示する」をチェックできる。デフォルトのコンテキストメニューでは、頻用されるマクロ RIETAN, Plot, ORFFE, cif2ins, lst2cif, VESTA が ContextMenu に属するマクロの上に表示される。もちろん、既成の設定は好きなように変更して差し支えない。

秀丸エディタと同様に、複数の入出力テキストファイルをタブ切り替えして編集・閲覧し、必要に応じて分離・結合できる。また環境設定「スマートインデックス」で拡張子ごとに見出しにしたい行や文字列の正規表現を登録しておくと、スマートインデックス・メニューでファイル中の目次の一発でジャンプできるため、作業効率が一段と高まる。

秀丸エディタのファイルマネージャ枠に相当する機能は備えていないが、⌘ キーを押しながら最上部のタイトル部分 (ファイル名) をクリックすると、編集ファイルを内包する階層をメニュー化したフォルダーメニューが現れる。そこから一つのフォルダー名を選択すると、そのフォルダーが Finder で表示され、引き続きファイルやフォルダーを対象とする操作に移れる。

27.3 主要マクロの機能

使用頻度が比較的高い RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境用マクロ (ボールド書体) を以下に列挙する。

1. **RIETAN**: RIETAN-FP [1] によりリートベルト解析、ハイブリッド・パターン分解、粉末回折パターンのシミュレーションなどを実行。
2. **Plot**: Gnuplot [14] により hoge.plt と hoge.gpd を処理し、リートベルト解析・シミュレーション結果のグラフを PDF ファイルに出力し、スクリーンに表示する。Igor テキストファイル hoge.itx にも対応。
3. **ORFFE**: hoge.xyz から結合距離、結合角、二面角を計算し、hoge.dst に保存する。結合距離の計算後にもう一度 ORFFE を実行すると、全結合角が自動的に求まる。
4. **Superflip**: 双対空間法プログラム Superflip [90] により hoge.inflip から位相を決定し、得られた電子密度を hoge.xplor に出力した後、VESTA で等値曲面を表示する。
5. **EDMA**: EDMA [91] (Electron Density Map Analysis) により hoge.xplor 中の電子密度からピーク値と座標を求めて原子を割り当て、hoge-EDMA.cif に保存した後、VESTA で結晶模型を表示する。
6. **MSCS**: Williamson-Hall プロット [73, 74] あるいは Halder-Wagner プロット [75, 76] によりミクロ歪みと結晶子サイズ (MicroStrain and Crystallite Size) を決定する。hoge.plt 中の注釈化スクリプトを抽出した後、gnuplot により hoge.plt と hoge.gpd からグラフを hoge-mscs.pdf とスクリーンに出力する。
7. **VESTA/***: 拡張子が ins, lst, cif, pgrid または vesta のファイルを VESTA [16] で開き、結晶模型や電子密度の等値曲面などを視覚化する。macOS の場合は ‘/*’ がなく、現在表示しているファイルを VESTA で開く。
8. **xdc**: あらかじめ NPRINT = 2 に設定して RIETAN-FP を実行した後、異常分散補正 (X-ray

dispersion correction) の実部 f' と虚部 f'' 、質量減衰係数 μ_m の波長依存性を gnuplot でグラフ化。

9. **WinPLOT**/int: WinPLOT [65] による強度データファイル hoge.int (一般形式、自由形式など) の入力とグラフ化。
10. **lst2cif**: hoge.lst と hoge.dst を CIF ファイル hoge.cif に変換する。
11. **cif2ins**: CIF 中の結晶データ (空間群、格子定数、結晶構造パラメーターなど) と雛形ファイル template.ins から hoge.ins を生成する。
12. **cif2pdf**: hoge.cif、hoge.lst、結晶模型、電子・散乱長密度分布イメージなどを hoge-report.tex に変換し、それを pdflatex で組版して英文報告書 hoge-report.pdf を作成する。PDF ファイルも付録として追加できる。
13. **E2J**: hoge-report.tex を日本語 LaTeX ファイル hoge-report-j.tex に変換し、それを pLaTeX により日本語報告書 hoge-report-j.pdf として組版する。

ここで、RIETAN マクロの実行は二つの異なる MEM 解析、すなわち

- MEM に基づく全回折パターンフィッティング (MPF) による電子密度 (X 線回折) と干渉性散乱長 b_c の密度 (中性子回折) を決定するためのファイルを出力。
- パターン分解で得られた重畳反射の観測積分強度を最大エントロピー・パターンソン法により改善。

を可能にすることを強調しておきたいただしエディターの同時利用を妨げないように、MPF は RIETAN マクロの実行後にカレントフォルダーに生成する MPF_multi.command というシェルスクリプトを支援環境外で実行しなければならない (30 節参照)。一方、MEP 解析は RIETAN マクロ中で ALBA を MEM エンジンとして作動させることにより実行する。他に例を見ない両機能は RIETAN-FP・VENUS システムの存在意義を一段と高めている。

CIF 関連マクロ (No. 10~13) の充実ぶりには目を瞠るものがある。CIF は単なるテキストファイルに過ぎず、互換性には優れているものの、結晶構造に関する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、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。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いくつか出現した。publCIF がその代表例である。しかし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 L^AT_EX 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 (和文) による高速組版、図と付録がもたらす豊富な情報、L^AT_EX 文書ならではの美しさには感嘆の声が上がるに違いない。cif2pdf と E2J は RIETAN・VENUS システムに高付加価値を与える先進機能として珍重されよう。

28 CIF → hoge.ins 変換ユーティリティー cif2ins

近年、結晶学的データを Crystallographic Information File (CIF) [95] として保存し、種々の物質・材料に関する基礎的データとして利用・交換するとともに、結晶構造データベースの構築にも使うようになってきた。今では、多くの科学技術ソフトウェアが CIF を入出力する機能を備えている。構造既知の化合物と同形の化合物を対象としてリートベルト解析を行う機会はかなり多いに違い

ない。

そこで、CIF に記録されている化学組成、空間群、格子定数、結晶構造パラメーターなどを RIETAN-FP の入力ファイル hoge.ins に取り込むためのユーティリティー cif2ins を開発し、hoge.ins を編集する際の効率と利便性の向上を図った。ただし、CIF の公式ルール²²⁾ に則ったファイルを使用しないと、かえって手間がかかるかもしれない。サイト名 `_atom_site_label` が RIETAN-FP のルール（先頭の文字が大文字のアルファベットで 2 番目以降の文字が英数字）に従っており、なおかつ `_atom_site_type_symbol` が記録されていることを確認する必要がある。サイト名は元素名＋通し番号の形式が望ましい。また、空間群の Hermann-Mauguin 記号は RIETAN_VENUS フォルダ中のファイル Spgr.daf に記載されている通り、スペース入りで記述する。

二つの出発ファイル、すなわち適当なひな形ファイル template.ins（固定ファイル名）と CIF (hoge.cif) を同一フォルダーに置き、RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境上で hoge.cif を表示しているとき cif2ins を起動すると、hoge.cif が入力され、コマンドプロンプト (Windows) あるいはターミナル (macOS) のウィンドウにデータ処理の進行状況、エラーメッセージ、警告が出力される。深刻なエラーがなければ、hoge.ins が同じフォルダーに生成した後、エディターのカレントウィンドウに表示される。

cif2ins を実行する前に、結晶軸が Structure Tidy の標準設定となっているか否かを必ずチェックすべきである (5.1 参照)。標準設定でない場合は、hoge.cif 中のどこかに `#std` (standardize の略) という行を挿入すると、cif2ins が結晶データを標準化するための hoge.ins を出力してくれる。生成した hoge.ins を対象としてシミュレーション・モード (NMODE = 1) で RIETAN-FP を実行すると、hoge.ins 中の結晶データが RIETAN-FP 内蔵の Structure Tidy で標準化される。

29 lst2cif の全面的改訂

CIF を制定した国際結晶学連合 (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 checkCIF²³⁾ [96] 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 publCIF²⁴⁾ [97] の提供はその一環に他ならない。このような流れを受け、有力学術雑誌が軒並み 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。

新 lst2cif の使用方法については、RIETAN-FP_manual.pdf 中の Appendix E をお読み頂きたい。上記の潮流に乗るために、RIETAN-FP の出力ファイル hoge.lst と ORFFE の出力ファイル hoge.dst を CIF に変換するためのユーティリティー lst2cif (図 9) を全面的に改訂し、最低限の追加データ入力で checkCIF による検証に合格するよう努めた。ただし、現時点の checkCIF は不適切な検証結果を与える不具合を抱えており、それらにはユーザーが各自対処する必要がある。

22) <http://www.iucr.org/resources/cif/documentation/cifguide>

23) <http://journals.iucr.org/services/cif/checkcif.html>

24) <http://journals.iucr.org/services/cif/publCIF/>

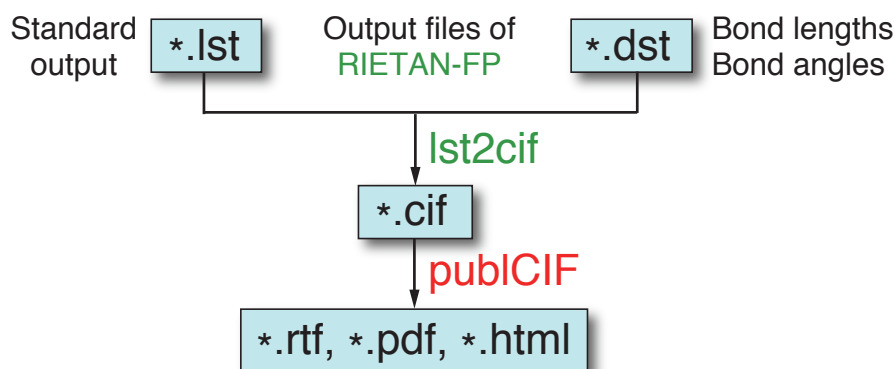


図9 lst2cif と publCIF の入出力ファイル

30 自動 MPF 解析用シェルスクリプト MPF_multi.command

角度分散型粉末 X 線・中性子回折の場合、MEM 解析と全回折パターンフィッティングを繰り返す MEM-based pattern fitting (MPF) の技法 [4–11] が利用できる。MPF では、MEM で改善した構造因子をパターンフィッティングに導入することによってリートベルト解析における構造モデル寄りのバイアスを最小に抑えて、実質的に結晶構造を精密化できる。MPF 解析の利便性を高め、その普及を促進するために、観測構造因子の誤差調節因子 E を hoge.prf 中の指示通りに変えながら MPF 解析を行うためのユーティリティ MPF_multi.command [11] を作成した。Bash で書かれたシェルスクリプトが一連の複雑な手続きを請け負ってくれる。

特筆すべきなのは、この UNIX 用スクリプトが macOS だけでなく Windows 上でも Cygwin 抜きで使えることである。当初 Windows 上ではコマンドプロンプト用のバッチファイル MPF_multi.bat で自動 MPF 解析を実現したが、2012 年夏に bash v1.14.2 互換の Win-bash に基づく bash スクリプト MPF_multi.command に切り換え、macOS 用スクリプトとの統一を果たした。6 年後の 2018 年には Windows 用組み込み UNIX プログラム `busybox64.exe` を `bash.exe` と改名して C:\Program Files\RIETAN_VENUS\Commands フォルダに格納し、`grep`, `sed`, `cat`, `bc` などの UNIX 互換コマンドを MPF_multi.command 中で使えるようにした。

MEM 解析と全回折パターンフィッティングの繰り返し (REMEDY サイクル) とそれに伴う煩雑なファイル処理が必要な MPF 解析が自動化されたことの意義はきわめて大きい。MEM 解析プログラム PRIMA の後継となる Dysnomia [11, 80, 81, 98] のリリースにより、MPF_multi.command の有効性がますます上がるに違いない。RIETAN-FP+Dysnomia+MPF_multi.command を用いた MPF 解析例三つ [81] における入出力ファイルが Dysnomia の Web ページ²⁵⁾ で公開されている。なお、Windows と macOS 用の MPF_multi.command の使用方法については、それぞれ MPF_multi_Win.pdf と MPF_multi_Mac.pdf に詳述されている。

謝辞

STRUCTURE TIDY と LAZY PULVERIX のソースコードを快く提供していただいた故 Erwin Parthé 博士 (元 Université de Genève 教授)、RIETAN-FP-ORFFE-VESTA 間の連携を実現して

25) <http://jp-minerals.org/dysnomia/jp/>

くださった門馬綱一博士、RIETAN-FP に追加すべき新機能を積極的に提案するとともにテストやデバッグを助けてくださった産業技術総合研究所の池田卓史博士、円筒状試料の吸収補正のための関数副プログラム TransmittanceCylinder012 を提供していただくとともに、最尤法による構造精密化法の開発を担っていただいた名古屋工業大学の井田 隆教授に謝意を表する。

参考文献

- [1] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [2] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321–324**, 198 (2000).
- [3] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- [4] F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, **378–381**, 59 (2001).
- [5] F. Izumi and T. Ikeda, *Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsletter*, No. 26, 7 (2001).
- [6] F. Izumi and R. A. Dilanian, “Recent Research Developments in Physics,” Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699–726.
- [7] F. Izumi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**, 617 (2003).
- [8] F. Izumi, *Solid State Ionics*, **172**, 1 (2004).
- [9] 泉 富士夫, “粉末 X 線解析の実際,” 第 3 版, 中井 泉, 泉 富士夫編, 朝倉書店 (2021), 11.2.3.
- [10] 泉 富士夫, *RADIOISOTOPES*, **59**, 191 (2010).
- [11] F. Izumi and K. Momma, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **18**, 022001 (2011).
- [12] T. Ida and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 921 (2011).
- [13] T. Ida and F. Izumi, *Powder Diffr.*, **28**, 124 (2013).
- [14] P. K. Janert, “Gnuplot in Action,” 2nd ed., Manning Pub. Co., Shelter Island (2016).
- [15] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- [16] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [17] 門馬綱一, 泉 富士夫, 日本結晶学会誌, **54**, 119 (2012).
- [18] E. N. Maslen, A. G. Fox, and M. A. O’Keefe, “International Tables for Crystallography,” Vol. C, 3rd ed., ed. by E. Prince, Kluwer, Dordrecht (2004), pp. 578–580.
- [19] D. Waasmaier and A. Kirfel, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **51**, 416 (1995).
- [20] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *At. Data Nucl. Data Tables*, **54**, 181 (1993).
- [21] C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**, 71 (1995).
- [22] E. Parthé and L. M. Gelato, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **40**, 169 (1984).
- [23] L. M. Gelato and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 139 (1987).
- [24] K. Yvon, W. Jeitschko, and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 73 (1977).
- [25] T. Hahn, ed., “International Tables for Crystallography,” Vol. A, 5th ed., Kluwer, Dordrecht (2005).
- [26] P. Lightfoot, S. Pei, J. D. Jorgensen, Y. Yamada, T. Matsumoto, F. Izumi, and Y. Kodama, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **47**, 1143 (1991).
- [27] C. Dong, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 838 (1999).
- [28] H. Burzlaff and H. Zimmermann, *Z. Kristallogr.*, **167**, 89 (1984).

- [29] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, and C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 366 (1995).
- [30] R. A. Young, A. C. Larson, and C. O. Paiva-Santos, “User’s Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns,” Georgia Institute of Technology, Atlanta (1999).
- [31] A. C. Larson and R. B. V. Dreele, “General Structure Analysis System (GSAS),” Report LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (2004).
- [32] J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B (Amsterdam, Neth.)*, **192**, 55 (1993).
- [33] C. J. Sparks, R. Kumar, E. D. Specht, P. Zschack, and G. E. Ice, *Adv. X-Ray Anal.*, **35**, 57 (1992).
- [34] P. Suortti, *J. Appl. Crystallogr.*, **5**, 325 (1972).
- [35] W. Pitschke, H. Hermann, and N. Mattern, *Powder Diffr.*, **8**, 74 (1993).
- [36] W. Pitschke, N. Mattern, and H. Hermann, *Powder Diffr.*, **8**, 223 (1993).
- [37] V. Sidey, *J. Appl. Crystallogr.*, **37**, 1013 (2004).
- [38] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 281 (1999).
- [39] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 79 (1987).
- [40] W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 267 (1986).
- [41] A. Altomare, M. C. Burla, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, and A. G. G. Moliterni, *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, 392 (2001).
- [42] C. Baerlocher, “The Rietveld Method,” ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1995), Chap. 10.
- [43] W. R. Busing, K. O. Martin, and H. A. Levy, “A FORTRAN Crystallographic Function and Error Program,” Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1964).
- [44] W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, and C. Baerlocher, eds., “Structure Determination from Powder Diffraction Data,” Oxford University Press, Oxford (1992).
- [45] C. Giacovazzo, “Fundamentals of Crystallography,” 3rd ed., ed. by C. Giacovazzo, Oxford University Press, Oxford (2011), p. 80.
- [46] F. Izumi, *Rigaku J.*, **36**, 18 (2005).
- [47] F. Izumi and R. A. Dilanian, *Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsletter*, No. 32, 59 (2005).
- [48] Z.-Q. Liu, Q. Fang, W.-T. Yu, G. Xue, D.-X. Cao, and M.-H. Jiang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **58**, o445 (2002).
- [49] J. Smart, K. Hock, and S. Csomor, “Cross-Platform GUI Programming with wxWidgets,” Prentice Hall, Upper Saddle River (2005).
- [50] R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 467 (1987).
- [51] D. L. Bish and S. A. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 86 (1988).
- [52] J. C. Taylor and C. E. Matulis, *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 14 (1991).
- [53] V. F. Sears, “International Tables for Crystallography,” Vol. C, 3rd ed., ed. by E. Prince, Kluwer, Dordrecht (2004), pp. 444–452.
- [54] G. W. Brindley, *Philos. Mag.*, **36**, 347 (1945).
- [55] K. Koopmans and G. D. Rieck, “International Tables for X-Ray Crystallography,” Vol. III,

- Kynoch Press, Birmingham (1962), pp. 194–200.
- [56] G. Thorkildsen and H. B. Larsen, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **54**, 186 (1998).
 - [57] D. C. Creagh and J. H. Hubbell, “International Tables for Crystallography,” Vol. C, 3rd ed., ed. by E. Prince, Kluwer, Dordrecht (2004), pp. 220–236.
 - [58] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, “Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients (version 1.4),” National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2004).
 - [59] P. J. Brown, “International Tables for Crystallography,” Vol. C, 3rd ed., ed. by E. Prince, Kluwer, Dordrecht (2004), pp. 454–460.
 - [60] 泉 富士夫, 門馬綱一, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **53**, 706 (2010).
 - [61] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 357 (1981).
 - [62] A. L. Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447 (1988).
 - [63] H. Toraya, “The Rietveld Method,” ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1995), Chap. 14.
 - [64] E. J. Sonneveld and J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.*, **8**, 1 (1975).
 - [65] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, **378–381**, 118 (2001).
 - [66] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, and G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 842 (1995).
 - [67] F. Izumi and T. Ikeda, *J. Crystallogr. Soc. Jpn.*, **44**, 30 (2002).
 - [68] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 1231 (2013).
 - [69] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, “Numerical Recipes in FORTRAN,” 2nd ed., Cambridge University Press, New York (1994), Sect. 10.5.
 - [70] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, and R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **42**, 1197 (2009).
 - [71] A. Antoniadis, J. Berruyer, and A. Filhol, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **46**, 692 (1990). Williamson:1953
 - [72] R. Jenkins and R. L. Snyder, “Introduction to X-Ray Powder Diffractometry,” John Wiley & Sons, New York (1996), pp. 89–94.
 - [73] W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc. A (London, U. K.)*, **10**, 741 (1949).
 - [74] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953).
 - [75] N. C. Halder and C. N. J. Wagner, *Acta Crystallogr.*, **20**, 312 (1966).
 - [76] N. C. Halder and C. N. J. Wagner, *Adv. X-Ray Anal.*, **9**, 91 (1966).
 - [77] D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër , O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens, and B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.*, **37**, 911 (2004).
 - [78] S. R. Hall, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **37**, 517 (1981).
 - [79] W. J. A. M. Peterse and J. H. Palm, *Acta Crystallogr.*, **20**, 147 (1966).
 - [80] K. Momma and F. Izumi, *Z. Kristallogr., Proc.*, **1**, 195 (2011).
 - [81] K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, and F. Izumi, *Powder Diffr.*, **28**, 184 (2013).

- [82] R. A. Dilanian and F. Izumi, “ALBA – a Fortran 90 Program to Determine 3D Patterson Functions from X-Ray and Neutron Diffraction Data by the Maximum-Entropy Patterson Method,” National Institute for Materials Science, Tsukuba (2005).
- [83] 泉 富士夫, “実験化学講座 11 物質の構造 III 回折,” 第 5 版, 日本化学会編, 丸善 (2006), pp. 168–174.
- [84] H. Chen and S. Adams, *IUCrJ*, **4**, 614 (2017).
- [85] S. Adams, *Solid State Ionics*, **136–137**, 1351 (2000).
- [86] S. Adams, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **57**, 278 (2001).
- [87] S. Adams and R. P. Rao, *Phys. Status Solidi A*, **208**, 1746 (2011).
- [88] R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wuensch, *Solid State Commun.*, **24**, 411 (1977).
- [89] D. Louër and A. Boulton, *Powder Diffr.*, **29**, S7 (2014).
- [90] L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 786 (2007).
- [91] L. Palatinus, S. J. Prathapa, and S. van Smaalen, *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 575 (2012).
- [92] S. van Smaalen, L. Palatinus, and M. Schneider, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **59**, 459 (2003).
- [93] K. Kato and F. Izumi, unpublished work (2008).
- [94] 桜井敏雄, “X 線結晶解析の手引き,” 裳華房 (1983), pp. 192–201.
- [95] “International Tables for Crystallography,” Vol. G: Definition and Exchange of Crystallographic Data, ed. by S. R. Hall and B. McMahon, Springer, Dordrecht (2006).
- [96] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 7 (2003).
- [97] S. P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.*, **43**, 920 (2010).
- [98] 河村幸彦, 門馬綱一, 泉 富士夫, 波紋, **23**, 66 (2013).