セラミストのためのパソコン講座

パソコンによる計算の世界
難易度　★★★★☆
システム　Windows, Mac
キーワード　粉末回折パターン

第９回
結晶の世界への応用（III）
粉末回折データを用いた構造の精密化

泉　富士夫
大橋直樹

RIETAN は粉末回折データ解析法の定番であるリートベルト法を一般ユーザーの手が届くものにした純国産の優れたソフトである．このソフトが 3 年の歳月をかけて拡張され，2000 年夏に大きく生まれ変わった．ここでは，多目的パターンフィッティング・システムに進化した RIETAN-2000 の概要を開発者の泉氏に紹介してもらった後，パワーユーザーの大橋氏とともに Windows と Mac OS 上での RIETAN-2000 の使い方を説明していただく．［講座小委員会］

1．粉末回折データから抽出しうる情報

粉末回折パターンは実に多種多様な情報を含んでいる．セラミックス分野では，粉末X線回折パターンを連続スキャン方式で測定し，時には PDF [(1)] をサーチマッチのプログラムで検索し，どんな結晶相が含まれているか定性的に調べるという用途が圧倒的に多い．もちろん，なんらかの数値データを導き出そうとする定量的な目的にもすこぶる役立つ．すなわち，ピーク位置から格子定数，回折プロファイルの積分強度から構造パラメーター[(2)]，プロファイルの拡がりから格子ひずみと結晶子サイズ，混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる [(3)]．格子定数と構造パラメーターから結合距離を算出すれば，各金属サイトの bond valence sum，すなわち酸化状態を見積もれる [(3)]．さらに中性子回折では，積分強度から磁性原子サイトの磁気モーメントまで決定できる．固体物理・化学や材料科学において根本的に重要なこれらの物理量を一挙に求めうる，なんとも頼もしい粉末回折データ解析技術がリートベルト法 [(3), (4)] である．

リートベルト法の主目的が構造パラメーターの精密化であるのは言うまでもない．無機材料の分野では，結晶構造が既知の物質を扱うことが圧倒的に多い．それに，ほとんどのセラミストにとって，結晶学の素養が多少要求されるリートベルト解析はやや敷居が高いのではなかろうか．しかし，放射光・中性子粉末回折装置が一般に開放され，パソコンと粉末回折用ソフトが長足の進化を遂げた今，粉末構造解析の利用価値は飛躍的に高まっているはずである．

実例を挙げておこう．PDF[(1)]に固溶体のデータは少ない．固溶体はどんな回折パターンを呈するのか？本当に固溶体が生成したのか？

～ 某年某月某日，某研究室 ～

J：「この試料はペロブスカイト型固溶体なのだが，c/a ≈1 の正方晶系か，a が90°に近い三方晶系か，どうしたら見分けられるだろうか？」

N：「化学組成と格子定数を教えてくれ．シミュレーションしてみるから．」

・・・・・・

*N：「シミュレーション結果（**図 1**）が出た．正方晶と三方晶とで，反射の相対強度がかなり違うから，簡単に識別できるだろう．」*

(1) Powder Diffraction File の略．International Centre for Diffraction Data（ICDD）が収集している粉末X線回折パターンのデータファイル．空間群，格子定数，*hkl*，*d*，相対ピーク強度などが記録されている．セット 70 以降は，ICSD（「結晶の世界への応用（I）」を参照のこと）から計算したデータが大量に加わり，収録化合物の数が急増した．

(2) 原子座標 *x*, *y*, *z*，占有率 *g*，等方性原子変位パラメーター *B* など，構造因子 F_c に含まれるパラメーター．

(3)“粉末X線解析の実際 ― リートベルト法入門”，中井泉，泉富士夫編著，朝倉書店（2002）6 ～ 10 章．

(4)“The Rietveld Method”, Ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford（1995）; F. Izumi, “Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis”, Ed. by H. Saisho and Y. Gohshi, Elsevier, Amsterdam（1996）Chap. 7.

CD-ROM 版セラミストのためのパソコン講座
（セラミックス　35（2000）No. 12　p.1055 ～ 1064 に掲載）

(5)「泉富士夫の粉末回折情報館」というホームページ（http://homepage.mac.com/fujioizumi/）中の“Multi-Purpose Pattern-Fitting System RIETAN-2000”に RIETAN-2000関連のあらゆるファイルと情報が集積されており，三種の OS に対応した RIETAN-2000がダウンロードできる．

結局，J の試料は三方晶と同定された．

このように，シミュレーション機能だけ取り上げても，セラミックスの領域でリートベルト解析プログラムが本領を発揮しうる場は枚挙にいとまがない．リートベルト解析にまで乗り出せば，さらに豊富な構造情報が獲得できる．たとえ単結晶X線解析の結果が文献に報告されていたとしても，（多結晶）無機材料そのものの結晶構造を解析することは十分意義があると考える．

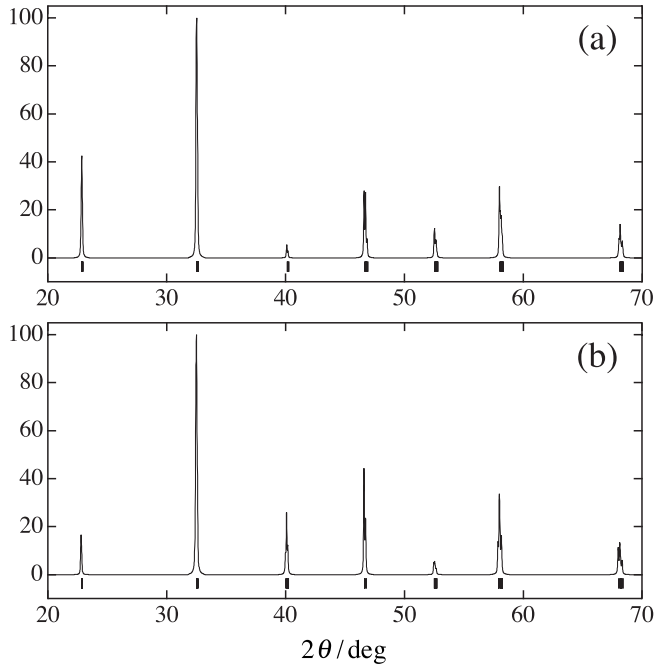

図 1（a）正方晶系（*P*4*mm*; $a = 0.389$ nm, $c = 0.390$ nm）と（b）三方晶系（*R*3*m*; $a = 0.389$ nm, $\alpha = 89.9^\circ$）を仮定したときのペロブスカイト型酸化物（$Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ の計算粉末X線回折パターン．このエピソードにおける実際の組成とは異なっていることをお断りしておく

2．ミレニアム・エディション RIETAN-2000

2.1　多目的化と高性能化を指向したアップグレード

リートベルト解析プログラム RIETAN は粉末データ解析の主力アプリケーションとして国内外に広く普及し，数多くの研究成果に貢献してきた．2000 年 8 月には，多目的パターンフィッティング･システムへと発展した最新版 RIETAN-2000 をフリーソフトウェアとしてリリースした[(5)]．実に 6 年ぶりのメジャーチェンジである．

RIETAN-2000 はこれ一本で，

1）リートベルト法による格子･構造パラメーターの精密化，

2）Le Bail 法[(6)] によるパターン分解[(7)]，

3）最大エントロピー法[(8)]（**M**aximum-**E**ntropy **M**ethod: MEM）と連携したパターンフィッティング，

4）局所的プロファイルフィッティング[(4)]，

という 4 種類のパターンフィッティングをこなしてくれる（**図 2**）．いずれの解析においても，収束性と安定性の高さで折紙つきの三種の非線形最小二乗法（Gauss-Newton 法，修正 Marquardt 法，共役方向

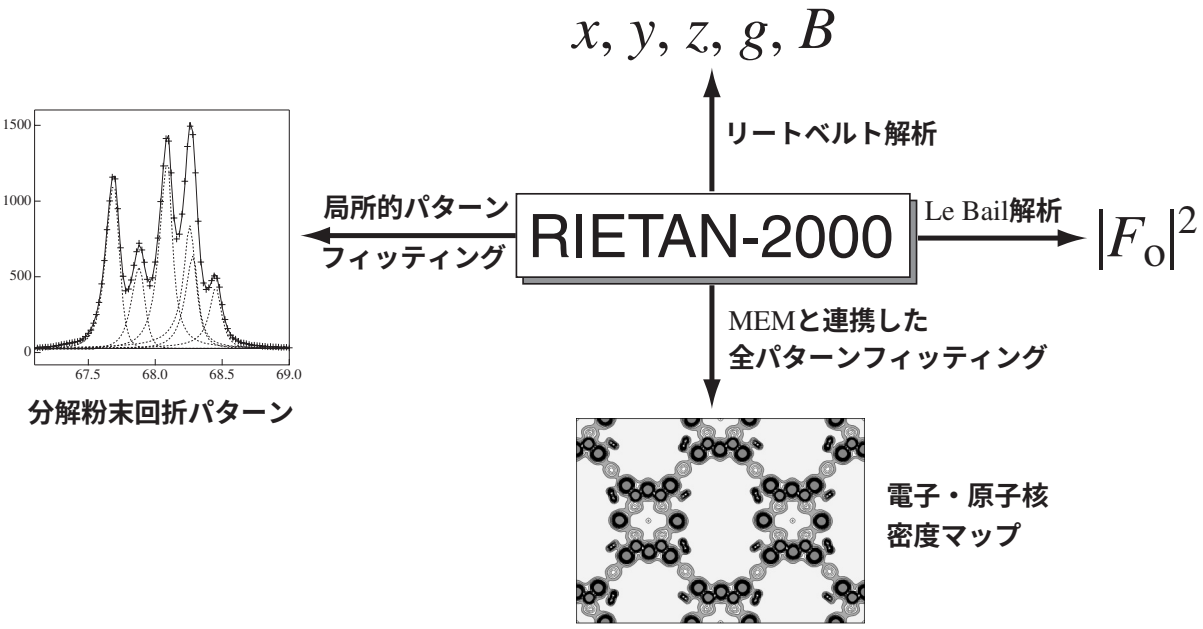

図 2　RIETAN-2000 の 4 つの用途

法)を適宜，切り替えられる．言い換えれば，RIETAN-2000は共通の最小二乗法エンジンの上に築かれた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．

1)～3）の解析には部分プロファイル緩和というオリジナルな技法を導入して，観測強度に対する計算強度のフィットを向上させうる．部分プロファイル緩和は，孤立あるいは半孤立反射の一次プロファイルパラメーターを2θ依存性の式から開放し独立に精密化することで，それらの反射における残差を最小にしようという手法である．奇抜な発想から生まれた技法だが，しばしば驚くほどR因子を低下させる．20°以下の低角領域に非対称性の顕著な反射が現れるときは，とりわけ効果てきめんで，**図3**に例示するような最高水準のフィットを楽々と達成する．

今回のバージョンアップでは，上記のように多機能･高性能化を計るとともに，複雑な構造をもつ微細孔物質などの解析でテストを積み重ねて，堅牢なシステムを構築するよう努めた．さらに，きめ細かな工夫を随所に散りばめ，隅々までポリッシュアップした．

解析1)～4）のうち，大量のメモリを積んだワークステーションでないと苦しいのは3)のMEM解析部分だけで，それ以外はパソコン上できびきび動く．Microsoft Windows 98/Me/NT/2000/XP（以下 Windows と略す），Mac OS 8.X/9.X，Mac OS X，UNIX/FreeBSD[9]/Linux[10]などの主要OS用のバージョンを取りそろえている．ソースコードを提供しているので，他のプラットホームへの移植は容易だが，ほとんどのユーザーはGraphical User Interface（GUI）環境下で動作するWindows版あるいはMac OS版に飛びつくに違いない．

2.2 追加投入した三種のパターンフィッティング法

リートベルト法[3),4)]は今やあまりにも有名で，あらためて解説するまでもないだろう．しかし，残る三つの解析法についてはここで概説しておく．

Le Bail 法[6]は非経験的（*ab initio*）構造解析[11]に必要な観測積分強度$|F_o|^2$を求める簡便な手段として考案された．精密化するパラメーターは，尺度因子およびプロファイル・格子・バックグラウンドに関係するものだけに限られる．各精密化サイクル終了後に，観測ブラッグ反射強度を計算プロファイルに応じて比例配分する便法により全反射の観測積分強度$|F_o|^2$を見積もる．こうして求めた$|F_o|^2$が次サイクルの計算積分強度$|F_c|^2$となる．RIETAN-2000はEXTRA[12]と同様に，$|F_o|^2$を粉末回折専用の直接法プログ

(6) http://www.cristal.org/iniref/tutorial/indexa.html に粉末回折データを用いて結晶構造を解析する方法が詳しく記載されており，Le Bail法については3.2.2で説明している．文献（3）の6.7節を参照せよ．

(7)構造モデルを使わず，積分強度や格子定数(ピーク位置）を決定する粉末回折パターンの当てはめ法．

(8)情報エントロピーを最大にするという規範のもとに，有限な測定データから真の情報を推定する手法．

(9) http://www.freebsd.org/.

(10) http://www.linux.org/.

(11)粉末回折データだけから格子定数と空間群を決定し，直接法やモンテカルロ法などでリートベルト解析のための近似構造へと到達する未知構造解析法．「結晶の世界への応用（II）」でEXPO (http://www.irmec.ba.cni.it/) を用いた解析について述べた．

(12)「結晶の世界への応用(II)」で統合粉末構造解析システムEXPO中のLe Bail法（EXTRA）と直接法(SIRPOW)のプログラムを紹介した．

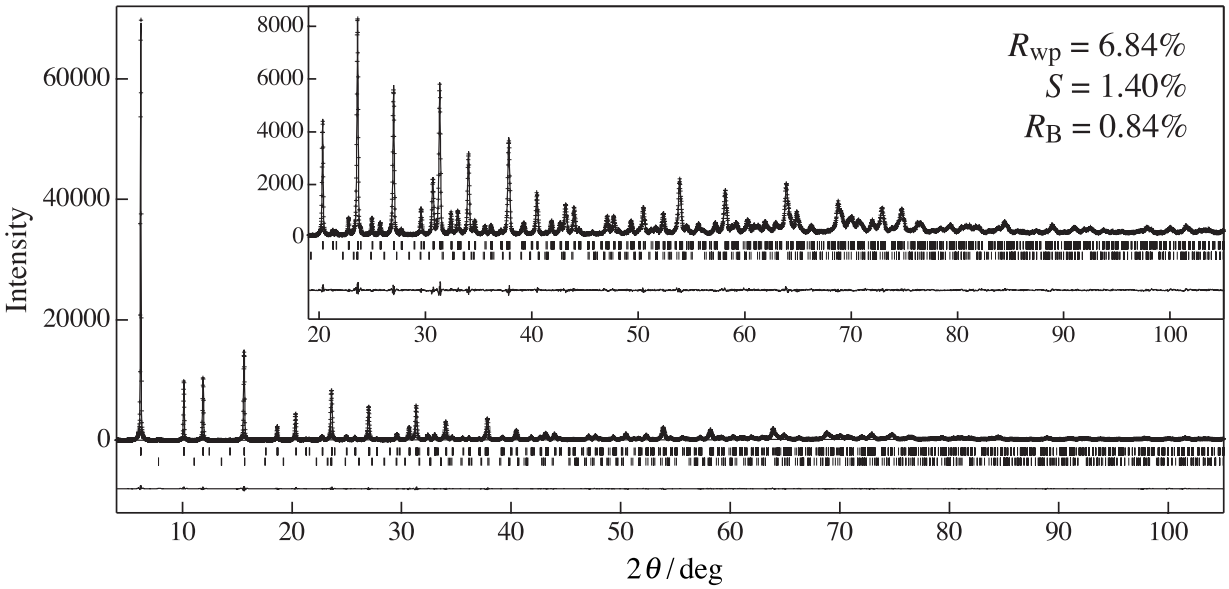

図3　脱水ゼオライトLi-FAUのX線リートベルト解析結果（Cu $K\alpha$ 特性X線）．不純物：Li-LTA

(13)全反射の積分強度を非線形最小二乗法で精密化する点がLe Bail法と異なる[3]．文献（3）の6.7節を参照せよ．

(14) F_oとその標準偏差からMEMによって電子・原子核密度分布を決定するフリーソフトウェア．観測構造因子に対して誤差の範囲で密度分布ができるだけ分散するような値が推定され，測定されていない高角領域の打ち切り部分に対してはゼロでない構造因子が推定される．

(15)注釈や入力制御文などが含まれる入力ファイル*.insを一時ファイルに変換するための前処理ルーチン．ちなみにTinkとは「ピーター・パンとウェンディ」に登場する妖精ティンカー・ベルの愛称である．

(16) 困ったことに，Windows 98/Me/NT/2000/XPのそれぞれでメニューやダイアログボックスを使った操作やフォルダ・ファイル名などが少しずつ異なることが多い．便宜上，以下の文ではWindows 2000を用いたときの操作だけを述べる．

ラムSIRPOW[12]形式のファイルとして出力する機能を備える．

Le Bail法はもう一つの全パターン分解法であるPawley法[13]と比べ，アルゴリズムがはるかに単純で，しかも高速だという利点をもつ．PDF[1]のようなhkl, d, I/I_1の反射表作成や格子定数の精密化といった用途も開けている．結晶学の知識がほとんど不要であり，とっつきやすい．格子定数の精密化を目的とするときは，粗大粒子や選択配向による積分強度の変動に苦しまなくてすむという点で，Le Bail法はリートベルト法より優れている．

MEMに基づくパターンフィッティング（**M**EM-based **P**attern **F**itting: MPF）ではRIETAN-2000とMEM解析プログラムMEED[14]との緊密な連携を通じて，電子（X線回折）あるいは原子核（中性子回折）が単位胞内でどのように分布しているかを決定する．MEM解析と全回折パターンフィッティングとを交互に繰り返す，凝ったアルゴリズムを採用することにより，真の電子・核密度分布へと肉薄するよう努めている．リートベルト法では構造パラメーターからF_cを計算する．一方，MPF法は単位胞内の電子・核密度をフーリエ変換することによってF_cを求めるため，構造パラメーターでは表現しきれない原子（団）の不規則分布や化学結合などを探究するのに適している（**図4**）．この先端解析技術の確立は，回折データを三次元の密度イメージへと可視化する超高分解能X線・中性子「顕微鏡」を手中に収めたことにほかならない．

局所的プロファイルフィッティングは限られた2θ範囲を対象とするパターン分解である．その領域内の反射に対し構造モデル抜きの当てはめを適用し，それらの積分強度，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．リートベルト法やLe Bail法と異なり，各反射のピーク位置は格子定数の拘束を受けない．

これほど多彩な機能を満載し，技術的優位性を謳う超弩級アプリケーションだからといって，データ入力に手こずるのではないかと尻込みするには及ばない．懇切丁寧な雛形とNew Tinkというプリプロセッサ[15]が見通しのよい，単刀直入なデータ入力を支援してくれるので，意外にあっさり片づく．New Tinkでは，If … then, else if … then, else, end ifブロックによる条件付き入力，If文中での局所的整数変数（変数名の最後が‘@’）の参照，Go to文による無条件ジャンプの機能を追加し，整数変数を参照した場合分けをすっきり記述できるようにした．

他にも多くの新機能を組み込んだが，誌面の都合上，紹介を割愛する．RIETAN-2000の全貌を知りたい方は，そのホームページ[5]で公開・掲示している大量の

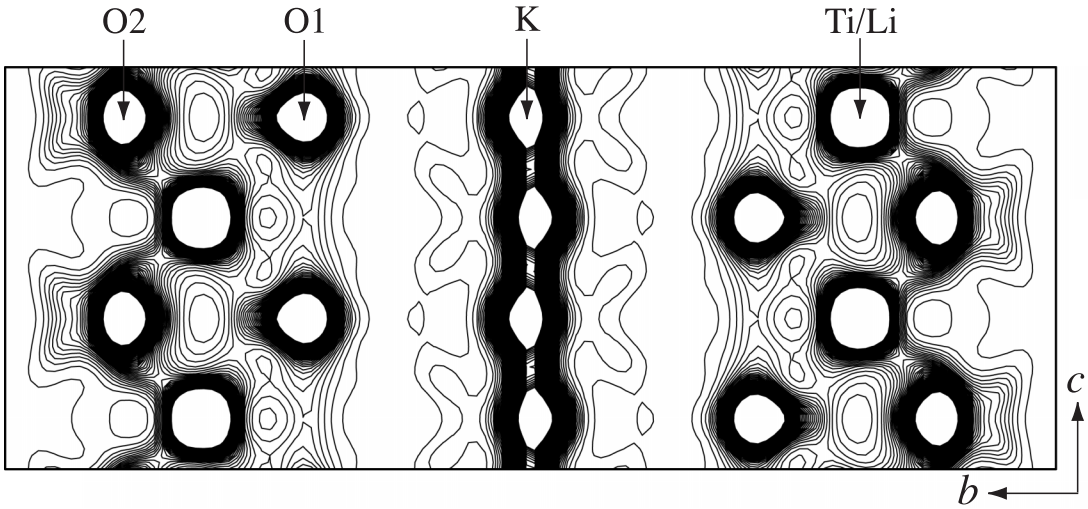

図4 層状化合物 $K_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$（$x = 0.8$）における（100）面上の電子密度分布
0.2 ～ 8 e/Å^{3}の範囲の等高線を0.2 e/Å^{3}のステップでプロットした．層間のK^+イオンの不規則分布と(Ti,Li)-O結合が見事に視覚化されている

文書・文献と“粉末X線解析の実際[3]”を参照されたい．

3. Windows用RIETAN-2000の手引き

GUIとバッチ処理を巧みに融合したWindows[16]バージョンを使いこなすには，結晶学や粉末回折の基礎[3]ばかりでなくコマンドプロンプト[17]をある程度理解しておかねばならない．本節ではWindows上でRIETAN-2000を操るための下準備，留意点，ノウハウなどを一通り教示し，コマンドを打ち込んだ経験のない人でもRIETAN-2000を習得できるよう案内していく．

3.1 必要なソフトとファイルを取りそろえる

●RIETAN-2000の配布ファイル

Netscape CommunicatorかInternet Explorerを使って「泉富士夫の粉末回折情報館[5]」からrietan2000w.tbzをダウンロードする．WindowsとMac OS用のRIETAN-2000パッケージはコンパイル・リンク[18]ずみの実行形式プログラムを含んでおり，Fortranコンパイラの難解さに苦しまずにすむ．

●アーカイバ

RIETAN-2000はtbz（= tar.bz2）形式で圧縮されたアーカイブ[19]の形で配布されている．必要なら，tbzファイル対応のアーカイバ[20]をあらかじめ入手しておく．

●テキストエディタ

RIETAN-2000の入出力ファイルはすべてテキスト形式ファイルである．したがって，検索，複数ファイル編集，印刷などの機能を備えた，軽快で使い勝手のよいテキストエディタ[20]（以後，エディタと略す）を駆使すれば，大いに作業がはかどる．

●グラフ作成ソフトウェア

実測回折強度とリートベルト解析結果から計算した回折強度を比較した図をプロットするのに用いる．RIETAN-2000は商用ソフトウェアIgor Pro[21]やフリーソフトウェアgnuplot[22]（Windows用RIETAN-2000パッケージに含まれている）で解析結果を作画するためのファイル（*.pat）を作成できる．また，これら以外にも，筆者の一人（大橋）が作成したRietPlot 2000などの*.pat表示用フリーソフトウェア[20]がWeb上で数種類公開されている．

●Fortranコンパイラ（ヘビーユーザー向けオプション）

RIETAN-2000は配布ファイルのままだと，たとえば反射の数は7000，結晶相の数は8つまでに制限されている．セメントクリンカーのような混合物を扱う際には，この上限を越えることもありうる．そうなったら，ソースコード中のPARAMETER文を変更し，再コンパイル・リンク[18]せざるをえない．変更可能な定数は主プログラム名の宣言（‘PROGRAM RIETAN’）の直後に明記してある．

3.2 インストール

Windows用のアーカイブrietan2000w.tbz[23]をCドライブのルートに解凍するという状況を想定して，RIETAN-2000をインストールしていこう．

tbz形式対応のアーカイバ[20]でrietan2000w.tbzを解凍すると，C:\RIETAN-2000 Folder中に三つのファイルreadme_win.txt, reflection.ipf, wgnuplot.iniとprograms,templates, batch filesなど六つのフォルダ[24]が現れる．readme_win.txtからはインストールに先だち心得ておくべき情報が手に入る．wgnuplot.iniはC:\WINNTに移動する．

フォルダprogramsには実行形式プログラムrietan.exeとorffe.exe，データベースファイル[25]，UNIX互換コマンドtee.exeとless.exe，グラフ作成プログラムgnuplot[22]一式を収めたフォルダGnuplotなどが入っている．orffe.exeはリートベルト法で精密化した構造パラメーターから原子間距離，結合角などの幾何学的パラメーターを算出するためのプログラムORFFEの実行形式プログラムである．ORFFEはRIETAN-2000の有能な側近といった存在で，4.3項で述べるように，幾何学的パラメーターに抑制条件を付加するためのツールとしても流用される．

フォルダtemplatesは入力ファイル（*.ins）の雛形とそれに対応する強度データファイルを含む．

(17) スタートボタンをクリックし，プログラム→アクセサリで呼び出すコマンドプロンプトにおいて，MS-DOS上位互換のコマンドを使用したり，バッチ処理を行ったりできる．

(18) RIETAN-2000はFortran 90のサブセットで記述されている．これを実行可能なバイナリプログラムにするには，Fortranコンパイラを用いてソースコードを機械語に翻訳し，リンカによって種々のライブラリと結合しなければならない．こうして作成した実行形式プログラムは特定のCPUとOSの組み合わせでのみ動作する．

(19) ファイルやフォルダを一つにまとめ，単一のファイルに圧縮したものがアーカイブである．アーカイブを作成・解凍（展開）するソフトをアーカイバあるいはアーカイブユーティリティと呼ぶ．

(20)「粉末回折情報館[5]」中の“Multi-Purpose Pattern-Fitting System RIETAN-2000”にリンクが張ってあるフリーソフトウェアをダウンロードすればよい．

(21) http://www.wavemetrics.com/.

(22) http://www.gnuplot.info/.

(23) 任意のフォルダを開いてツール→フォルダオプションを選び，表示タブをクリックしてから，「登録されているファイルの拡張子は表示しない」のチェックをはずしておく．さもないとrietan2000w.tbzの拡張子が省略され，rietan2000wとだけ表示される．

(24) コマンドプロンプトではディレクトリと呼ぶべきだが，ここではWindowsでの呼称に統一することにする．

(25)“Internatioal Tables for Crystallography”, Vols. A, Cに記載されている空間群や原子散乱因子などの結晶学的なデータがspgra, spgri, asfdcという三つのファイルに収録されている．

入出力ファイルの拡張子については，‘ pat ’はグラフ作成ソフトに，それ以外はすべてエディタに関連づける[26]ことが望ましい．ただし入力ファイルの拡張子‘ ins ’は，Windows のインターネット通信設定の拡張子に初期設定されている．‘ ins ’をエディタに関連づけた結果，万一トラブルが起きたなら，元の設定に戻し，‘ ins ’をたとえば‘ inp ’にでも変更するとよい．

3.3 試運転

●ファイルの準備

配布ファイルに含まれているフッ素アパタイト $Ca_5(PO_4)_3F$（六方晶系，空間群 $P6_3/m$）のX線回折データの解析例を用いて，動作チェックしてみよう．C:\Analyses\FapatiteJ というフォルダを作成し，C:\RIETAN-2000 Folder\templates 中の FapatiteJ.ins と FapatiteJ.int，C:\RIETAN-2000 Folder\batch files\RIETAN-2000.bat をそこにコピーする．FapatiteJ.ins は入力ファイルの雛形，FapatiteJ.int は強度データファイル，RIETAN-2000.bat はRIETAN-2000を走らせ，リートベルト解析パターンを表示するためのバッチファイルの雛形である．他のファイルとの整合性をとるために，RIETAN-2000.bat はFapatiteJ.bat と改名しておく．

●回折強度データ

粉末X線回折計は通常，ワークステーションかパソコンで制御されている．それらに保存した強度データファイルをフロッピーディスクあるいはネットワーク経由で解析用パソコンにコピーする．回折パターンのシミュレーションに留まるなら，強度データが不要なのは言うまでもない．

X線回折装置にUNIX搭載のワークステーションが接続されていて，RIETAN-2000 を Windows パソコンで動かす，あるいはWindowsパソコンで装置をコントロールしており，Mac OS上で解析するなど，様々なOSの組み合わせがありうる．Windows ではキャリッジリターン（CR），ラインフィード（LF）という二つの ASCII コード[27]のペアで改行コードを表わす．一方，Mac OS だと CR だけ，UNIXだとLFだけとなる．改行コードが適切でないと，プログラムはきちんと行を認識できない．このため，異なるOS間でファイルをやりとりするときは，エディタか改行コード変換ツールで改行コードを変換する必要がある．また，強度データの部分には全角の数字・スペースを紛れ込ませてはならない．

強度データファイル（*.int）は，普通，1 行目に‘ GENERAL ’という文字列，2 行目にデータ点の総数，3行目以降は空白を間に置いた 2θ と強度のペア，という書式[28]に従って作成する．

●バッチファイルの書き換えと動作チェック

雛形ファイルを用いてRIETAN-2000が問題なく動くかどうかテストしてみよう．まずエディタでFapatiteJ.batを開いて，4つの環境変数を設定する．C:\Analyses\FapatiteJ に一組のファイル（FapatiteJ.*）を置いたので，データファイルの所在フォルダ LOCINS を

```
SET LOCINS=C:\Analyses\FapatiteJ
```

とセットする．入力・強度ファイルのベースネーム（ピリオド＋拡張子を除く部分）SAMPLE は

```
SET SAMPLE=FapatiteJ
```

とする．RIETAN-2000の実行形式プログラムrietan.exe を含むフォルダの絶対パス RIETAN は

```
SET RIETAN=C:\RIETAN-2000 Folder\programs
```

と設定する[29]．最後に，解析パターンを出力するためのアプリケーション PATVIEWER を，たとえば

```
SET PATVIEWER=C:\Program files\Igor Pro
  \Igor.exe
```

というように指定する．ただし，RIETAN-2000 システムに含まれている gnuplot を使用するときは，PATVIEWER という環境変数は参照されない．

準備が整った．FapatiteJ.batのアイコンをダブルクリックすれば，RIETAN-2000が動き出す．**図5**に示すようなコマンドプロンプトの窓[30]がただちに現れ，計算結果がリアルタイムで流れていく．この間，Windows NT/2000/XPの場合，画面・ファイル同時出力コマンドtee.exeが舞台

(26)フォルダオプションでファイルタイプのタブをクリックして，拡張子を登録する．

(27)American Standard Code for Information Exchange の略．アルファベット，数字，各種記号を7あるいは8ビットで表わす標準コード系．

(28)FapatiteJ.intでは，この書式で強度データを記録した．これ以外の書式については，文献（3）の 8.3 節を参照して頂きたい．

(29) Windows では，‘ Program Files ’というようにフォルダやファイルの名前に半角スペースを挿入することが許される．スペースを含む名前をバッチファイルに記述する場合，通常はパス＋ファイル名をダブルクォーテーションマークで括らなければならない．しかし環境変数の設定では，その必要はない．

(30)コマンドプロンプトのタイトルバーを右クリックしてプロパティを選び，フォント（たとえばラスタフォント，8 × 12），窓のサイズ，背景色などを変更しておいた方がよい．画面バッファのサイズを大きめにしておけば，解析結果が長くなっても，出力全体をスクロールさせながら見渡せる．

裏でせっせと働いている．バッチファイルのおかげで，「ファイルを開く」ダイアログで入力ファイルを指示せずにすむ．解析が終了するとグラフ作成ソフトが起動し，FapatiteJ.pat を読み込んだ後，観測・計算・差パターンを自動的にプロットしてくれる．

なお Windows NT/2000/XP では，コマンドプロンプト専用バッチファイル DD.bat を使うことを推奨する．DD.bat は RIETAN-2000.bat と異なり，解析の対象とするファイルに応じて書き直す必要がまったくない，至便のバッチファイルである．そのアイコンに rietan.exe と *.ins をドラッグ & ドロップするだけで解析でき，両者が登録される．以後，DD.bat をダブルクリックするだけで解析が始まるようになる．RIETAN-2000 終了後に，ORFFE（4.3 項参照）が原子間距離・結合角を計算し，グラフ作成ソフトがリートベルト解析パターンをプロットし，ファイル閲覧コマンド less.exe が RIETAN-2000 と ORFFE の出力を表示し，エディタが *.ins を開く．

3.4 応用問題を解く

フッ素アパタイトは二つの Ca サイトを含む．これらのうち，サイズの大きな陽イオンを取り込みやすい Ca2 サイト（6*h*）に Sr^{2+} イオンが固溶しているかどうか調べてみることにしよう．エディタで FapatiteJ.ins を開き，下方に向かってスクロールしていくと，2番目のデータを入力するところに到達する（図 5）：

```
NBEAM = 0! 中性子回折．
NBEAM = 1: 特性 X 線を用いる…
NBEAM = 2! 放射光 X 線回折．
```

NBEAM = 1 の直後だけが ‘ : ’ であり，他の二つでは ‘ ! ’ となっている [31]．これで NBEAM = 1 が選択される．

さらに，つぎの箇所で試料に含まれる化学種 [32] に ‘ Sr2+ ’ を追加する：

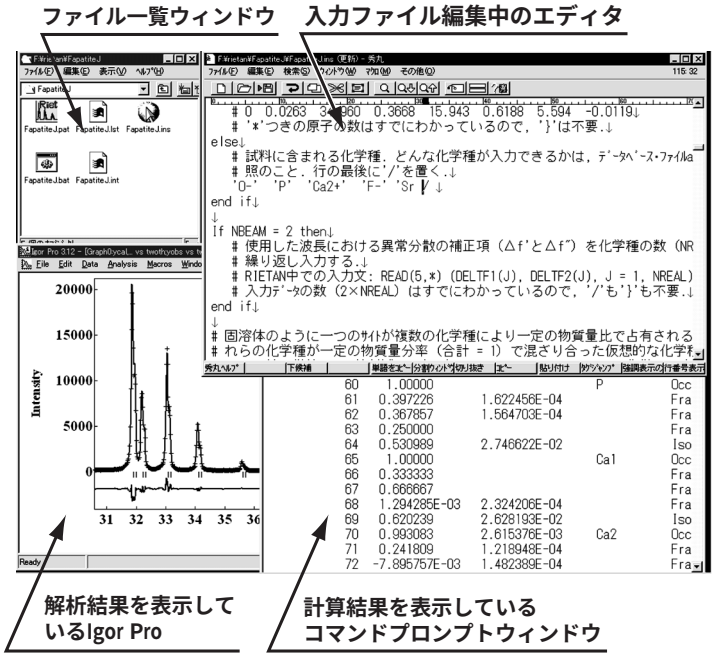

図 5　RIETAN-2000 実行後に入力ファイルを編集しているときのデスクトップ

```
If NBEAM = 0 then
 ・・・・・・
else
 ・・・・・・
 ‘O-’ ‘P’ ‘Ca2+’ ‘Sr2+’ ‘F-’/
end if
```

NBEAM は 1 なので，‘ else ’ と ‘ end if ’の間の化学種名5つだけが読み込まれる．このように整数変数の名前（上の場合‘ NBEAM ’）をその値（1）とともに記憶しておき，後に If 文や else if 文で参照して入力をコントロールするという離れ技 [33] は New Tink [15] 中白眉の機能であり，数あるデータ入力法の中でも異彩を放っている．

6*h* サイトの 5% を Sr^{2+} イオンが置換していると仮定し，Ca2 サイトの行を**図 6** のように変更する．各行のデータはサイト / 化学種名，*g*，*x*，*y*，*z*，*B* [2]，精密化の指標を示す．雛形では‘ 01101 ’だった Ca2 サイトに対する指標が ‘ 11101 ’（Ca2）と ‘ 22202 ’（Sr2）に変わってい

(31) 入力ファイル中では ‘ # ’, ‘ : ’, ‘ ! ’の後は注釈とみなされるため，漢字，仮名，半角カタカナの入力が許される．

(32) 化学種名は asfdc [24] に中に収録されているものに限られる．たとえば酸素の場合，‘ O ’ と ‘ O- ’ である．

(33) Fortran 77 のブロック IF，ELSE IF，ELSE，END IF 文と同様に，条件式が成立するか否かで入力する行を決定する．‘ If ’と‘ then ’の間には，単独の条件式あるいは論理演算子 ‘ and ’, ‘ or ’ で結んだ二つの条件式を記述できる．

```
Ca2/Ca2+   1.0    0.24188   -7.63573E-3   0.25   0.521463   01101
                              ↓
Ca2/Ca2+   0.95   0.24188   -7.63573E-3   0.25   0.521463   11101
Sr2/Sr2+   0.05   0.24188   -7.63573E-3   0.25   0.521463   22202
```

図 6　Sr2 サイト導入前後の 6*h* サイトに対する入力行

る．‘1’は精密化，‘0’は固定，‘2’は線形制約条件を付加するパラメーターを指す．g(Ca2) の指標を‘0’から‘1’に変えたのは，1に固定していたg(Ca2)を精密化するためである．引き続き，‘#}線形制約条件はこれでおしまい．’という行の直後に

```
A(Sr2,g)=1-A(Ca2,g)
A(Sr2,x)=A(Ca2,x)
A(Sr2,y)=A(Ca2,y)
A(Sr2,B)=A(Ca2,B)
}
```

という5行を挿入する．すなわちCa2とSr2のgを足すと1になり，両者のx，y座標とBは互いに等しいという制約条件を課す．

FapatiteJ.insを保存し，RIETAN-2000を実行したところ，g(Ca2) = 0.993(3)，g(Sr2) = 1-g(Ca2)= 0.007 に収束した．実際には試料に含まれていないSrをCa2と同一位置に置いたため，Srの固溶量は事実上ゼロに収束した．予想通りである．

同様な方法で，既知構造をもつ物質の結晶データに基づいて固溶体の構造を精密化しうる．ただし，固溶に伴う格子定数の変動に注意しないと痛い目にあう．格子定数が真の値からかけ離れていると，順調な収束はおぼつかない[34]．

4. Mac OS用RIETAN-2000の手引き

4.1 インストール

「粉末回折情報館[5]」からダウンロードしたrietan2000m.tbzをtbz形式対応のアーカイバbin-tar-gzip[20]で解凍すると，RIETAN-2000 Folderというフォルダが得られる．そこには，三つのファイルReadme_Mac，reflection.ipf，ランタイムライブラリStdCLibとPrograms，Templates，Scriptsなど六つのフォルダが含まれている．Readme_MacにはMac OS版を使うのに必要不可欠な情報が記されている．

Mac OS 9以前のOSを使っているならば，システムフォルダ中の機能拡張フォルダにStdCLibを移す．つぎにProgramsフォルダ中の実行形式プログラムrietanとorffeのアイコンをランチャー[35](Mac OS Xの場合Dock)にドラッグ＆ドロップする．最後にProgramsフォルダ中のPreferencesというファイルをエディタ[20]で開き，入出力ファイルのクリエータ[36]を変更する．普通はエディタのクリエータ(配布ファイルではJedit4の‘JED3’にしてある)を変えるだけでよい．以後，各ファイルのアイコンをダブルクリックすれば，クリエータに登録したアプリケーションがそれを開いてくれるようになる．

4.2 標準入出力

完全なGUI環境下で動くMac OS版は，予備知識をほとんど要求しない．Mac OSの常識に従って，直感的に操作できる．

ランチャー(Doc)内のrietanボタンをクリックし，RIETAN-2000を起動してみよう．標準出力を表示するためのMRWE[37]ウィンドウに続き，Openダイアログが画面に現れる．たとえばTemplates中のFapatiteJ.insを開けば，フッ素アパタイトのリートベルト解析が始まり，MRWEウィンドウに計算結果が出力されていく．すべての計算結果はrietan outputというファイルに書き出されるため，解析終了後でもこれをエディタで閲覧・印刷できる．Default Folder[38]やACTION Files[39]のようなOpen/Saveダイアログ強化ユーティリティがインストールしてあれば，2回目以降は，直前にアクセスした*.insが選択された状態でOpenダイアログが出現する．リターンキーを押すだけで即座に計算がスタートする．

Mac OSの神髄ともいうべきAppleScript[40]で書かれたExrietを使えば，よりエレガントな自動操作が可能となる．Exrietを立ち上げると，Openダイアログが，まずrietan，次に*.insを選択するよう尋ねてくる．両者を指定すると，解析が始まる．計算終了後にORFFE(4.3項参照)が原子間距離・結合角を計算し，Igor Pro[21]が*.patを読み込んでリートベルト解析パターンをプロットするとともに，エディタがRIETAN-2000とORFFEのプリンタ出力ファイルと*.insを表示する．これでExrietはrietanと*.insのありかを記憶するため，次回からはExrietをクリックするだけでrietanが*.insを読み

(34) 格子定数ばかりでなく，プロファイルパラメーターも真に近い値を入力しないと，順調に収束しなくなる可能性が高まる．あらかじめ粉末X線回折装置でSiのような標準試料の強度データを測定しておき，格子定数を固定したリートベルト解析を行い，得られたプロファイルパラメーターを以後の解析で初期値として用いるとよい．よほどプロファイルの拡がりが顕著でないかぎり，まずこれで大丈夫である．

(35) DragThing (http://www.dragthing.com/)というシェアウェアの方が使い勝手がよい．

(36) Mac OSでは4文字のタイプ(ファイルの種類)とクリエータ(ファイルを作成したアプリケーション)で各ファイルの属性を管理する．RIETAN-2000の入出力するテキストファイルのファイルタイプはすべて‘TEXT’である．たとえばFile Buddy (http://www.skytag.com/)でクリエータを調べ，さらには変更することができる．rietan，orffe，Igor Proのクリエータはそれぞれ‘RIET’，‘ORFF’，‘IGR0’である．

(37) Macintosh Runtime Window Environment．Absoft Pro Fortranでコンパイル・リンクしたプログラムに付与される標準出力環境．

(38) http://www.stclairsw.com/.

(39) http://www.act2.co.jp/.

(40) 外付けパソコン講座「AppleScript — 単純な繰り返し操作からの解放」を参照のこと．

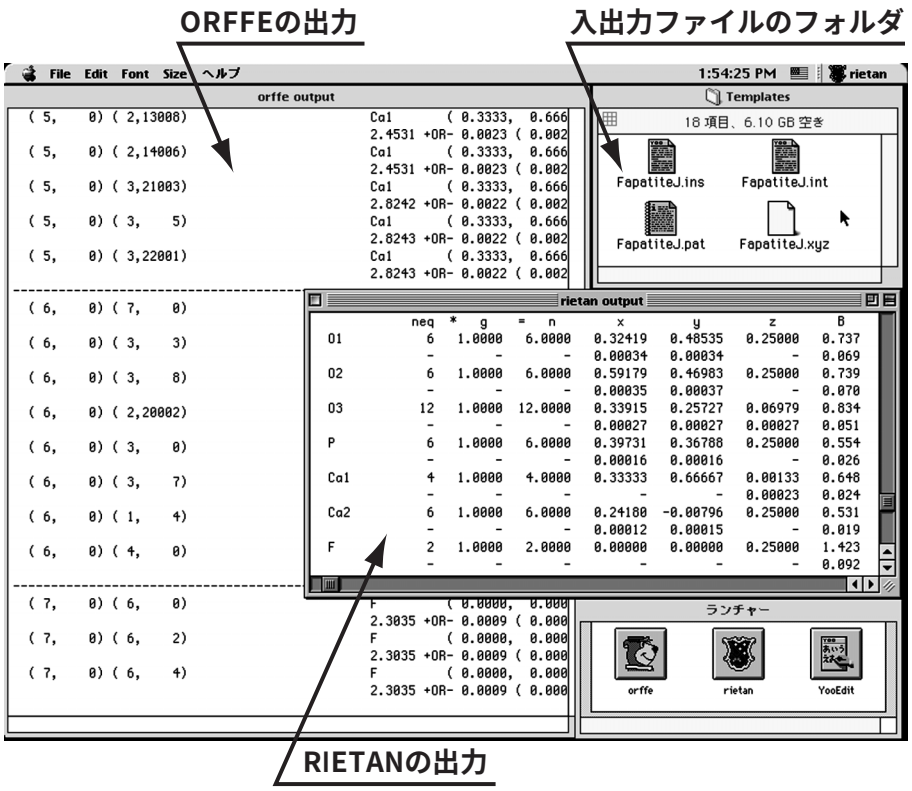

図 7　RIETAN-2000 と ORFFE を相ついで実行した後のデスクトップ

込むようになる．別の入力ファイルを処理したいときは，そのアイコンを Exriet の上にドラッグ & ドロップすればよい．

4.3　原子間距離と結合角の計算

3節ではORFFEの使い方に触れなかったので，ここで簡単に説明しておく．入力ファイル中で NDA の値を *n*（整数）とし，ORFFEの命令をファイル末尾付近の‘ ORFFE 命令スタート { ’と‘ } ORFFE 命令はこれでおしまい．’という行の間に記述しておけば，rietanは第*n*相に対するORFFE用ファイル*.xyzを保存する．ランチャー（Dock）内のorffeのボタンをクリックした後，ファイルダイアログでこのファイルを指定すると，ただちに幾何学的パラメーターが MRWE ウィンドウと orffe output というファイルに出力される（**図7**）．原子位置の表現法は，この中に詳しく記述されている．

各サイトに対する原子間距離を計算するには，命令番号 201，サイト数，10×最大距離（Å）を（2I5,15X,I5）の書式 (41) で入力する．原子2を頂点とする原子1，2，3の結合角を計算するときは，命令番号 2 と 3 組の *A*，1000× *C*+*S* を（7I5）という書式で入力する．各原子の*A*，*C*，*S* を知るには orffe output を参照すればよい．しかし，3 組の *A*，*C*，*S* を入力するのは面倒であると同時に入力ミスを犯しやすい．まず201命令だけを*.ins中に入力してから RIETAN-2000 を実行すると，201命令で計算された原子間距離に対応する原子対のあらゆる組み合わせに対する一連の 2 命令が *.xyz の末尾に追記される．この*.xyzをもう一度ORFFEで処理すれば，それらの2命令に記述された結合角が求まる．

通し番号つきの原子間距離と結合角を記録したファイル*.ffeは，それが現フォルダに存在せず，しかもNDA＞0のときに限り作成される．通し番号は抑制条件下のリートベルト解析で再利用される．すなわち，*.ins 中で幾何学的パラメーターの予想値と許容範囲とともに入力し，予想値から限度を超えて逸脱しないよう歯止めをかける．

5. むすび

リートベルト法の習得を目指す方は，入門書 (3) 片手に実戦経験をどんどん積んでいくとよい．習うより慣れろ ―である．いきなり複雑な構造の解析にチャレンジしたり，もっぱら専門知識の修得に励んだりするのは賢明でない．初心者は

(41)Fortranの書式つき入出力文における書式仕様．I5は5つの桁に右づめで整数を入力することを意味する．2I5では，整数二つを同様に入力する．15Xは15桁のスペースを表す．

(42)National Institute of Standards and Technology（http://www.nist.gov/）が回折角度標準試料 Si 粉末 SRM 640cや回折強度標準試料（5 点セット）SRM 674aなどを製造･販売している．オーバーシーズ･エックスレイ･サービス（info@oxs.co.jp）から購入できる．

(43) VENUS（**V**isualization of **E**lectron/**NU**clear densities and **S**tructures）は二つの独立なプログラム VEND（**V**isualization of **E**lectron/**N**uclear **D**ensities）と VICS（**VI**sualization of **C**rystal **S**tructures）からなる．OpenGL API の徹底活用により高速な三次元グラフィックスを実現している．詳しくは，「粉末回折情報館[5]」中の“電子・核密度と結晶構造の三次元可視化プログラム”を参照のこと．

(44) RIETAN-2000 の開発にまつわるドンキホーテ的奮闘物語ですべてを率直に語った：泉 富士夫，波紋，**10**[2], 21（2000）．このほか，いわゆる MEM/ リートベルトの深刻な欠陥を指摘するとともに，その解決策として MPF 法を提案している．「粉末回折情報館[5]」中の“Multi-Purpose Pattern-Fitting System RIETAN-2000”に PDF ファイルへのリンクが張られている．

まず Si や Al_2O_3 のような標準物質[42]の強度データを解析し，プログラムの操作にある程度慣れ，成功の快感を味わってから，より複雑な構造へとレベルアップしていくことをお奨めする．

RIETAN-2000 の訴求力には目を見張るものがある．RIETAN-2000 の公開以来，「粉末回折情報館[5]」への訪問者は急増した．RIETAN-2000 の利用を前提として執筆した粉末 X 線回折の専門書[3]を 2002 年 2 月に上梓し，結晶構造と電子・原子核密度の三次元可視化システム VENUS[43]との接続を果たしたことと相まって，結晶学関連ソフトとしては異例なほど大きな反響を呼び起こしている．今後，多種多様な化合物に適用され，卓抜な解析能力を活かした成果が次々にあがっていくことを祈る．RIETAN-2000 が結晶学と材料科学の接点に立ち，多結晶材料の研究者を結晶学の応用へと駆り立て，彼らの創造性を支援し続け得たならば，3 年以上の長きにわたるプログラミング・デバッグ・テストの労苦[44]は十分報われたと言ってよかろう．

なお，本 CD-ROM には二つのソフトウェア・パッケージ RIETAN-2000[5]（Windows，Mac OS 用）と VENUS[43]（Windows 用）の 2002 年 11 月時点での最新版を収録した．VENUS は結晶構造や電子・原子核密度分布ばかりでなく，電子状態計算（非経験的・半経験的分子軌道法，バンド計算，DV-Xα 法）と分子動力学計算の結果を視覚化する機能も備えており，商用ソフト顔負けの高機能を誇っている．第 7 回と第 8 回の記事でそれぞれ取り上げた $CaTiO_3$ と Gd_3GaO_6 の結晶構造のファイルもサンプルとして含む．VENUS を試用していただけば，可視化ソフトによる三次元的思考の支援により研究の創造性と生産性が大いに高まることを実感するにちがいない．

[連絡先]
泉 富士夫（いずみふじお）
〒 305-0044 つくば市並木 1-1
物質・材料研究機構 物質研究所 先端結晶解析グループ
E-mail: IZUMI.Fujio@nims.go.jp

大橋直樹（おおはしなおき）
〒 305-0044 つくば市並木 1-1
物質・材料研究機構 物質研究所 電子材料グループ
E-mail: OHASHI.Naoki@nims.go.jp

（セラミックス　35（2000）No. 12　p.1055 ～ 1064 に掲載）