

RIETAN — 今まで、そして明日から

泉 富士夫*

RIETAN—Past, Present, and Future

Fujio Izumi

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

RIETAN has already established its position as a *de facto* standard of Rietveld refinement programs in Japan. It was originally coded for angle-dispersive X-ray and neutron diffraction, but another version for time-of-flight neutron diffraction is now available for the analysis of intensity data measured on a HRP diffractometer installed at KENS. Since 1987, the structures of many superconducting oxides and related compounds have been refined using the combination of HRP and RIETAN. We trace the history of RIETAN for a little more than ten years. Next, the latest versions of RIETAN and an integrated Rietveld analysis system, FAT-RIETAN, are introduced in detail. FAT-RIETAN includes a convenient preprocessor for ORTEP-II: PRETEP. Finally, the future development of RIETAN is forecasted.

一年前に筆者は、ぐちといやみを除くとなにも残らない雑文——高温超伝導放談⁽¹⁾——を本誌に寄稿し、ひとにぎりの野次馬からは喝采を浴びたものの、大方の読者の失笑を買った。締切に追われながら、大急ぎで書きなぐった埋め草にすぎないのに、かくも反響が大きかったのには、身から出たさびとはいえ、ほとほと閉口した。思うこと、感じることを包み隠さず語るのは、やはり酒の席だけにとどめておくべきなのだろうか。

その放談中で公約したとおり、この一年半は超伝導の仕事を黙々と消化し、十分満足のいく成果を挙げた。中性子回折実験に適したサンプルを入手するための営業活動にも自ら乗り出し、マシンタイムを求めて二度にわたり渡米するようさえなった^{(2)~(5)}。

不思議なもので、地道に粉末中性子回折に取り組んでいるうちに、その重要性と底力を再認識し、あれほど忌みきらっていた超伝導体の構造解析にもしだいに興味を覚えるようになってきた⁽⁶⁾。思いつきのアイデアはたいてい壺にはまってくれるし、測定依頼もとぎれをみせない。結果として、論文に仕上げなければならない解析ずみのデータが現在、山積みになっている。このような順風満帆の状態を素直に喜んでよいのか、それとも新たなる憂鬱の種をつくっているにすぎないのか……うまく表現できないが、とにかく複雑な心境である。

そこへ本誌の編集部から再び原稿の依頼が来た。あのふまじめな泉めに今度こそシリアルな解説を執筆させ、その場しのぎの駄文で貴重な紙面を汚した罪をつぐなわ

* 無機材質研究所

せてやる——という意図なのだろう。

正直なところ、気が進まない。自由に使える時間が余りにも少なすぎる。むしろ滞っている原著論文の執筆を優先し、「黒字倒産」の恐れを少しでも減らすのが、最前線で奮闘している研究者の見識というものである。しかし、何をどのように書いてもかまわないということなので、なんの準備もいらない自家薬籠中のテーマ——RIETANについてのよもやま話——を選んで、筆をとることにした。またしても、やっつけ仕事になってしまったようだが、限られた力量を精いっぱい發揮し、少しでもよいソフトウェアを提供することによって、リートベルト法を広く普及させようと努力している姿勢は、感じとてもらえるに違いない。

1. RIETAN とそれをとりまく環境の変貌

ここ数年間に、日本におけるリートベルト法の知名度は上昇の一途をたどった。この手法を使って精密化した結晶構造を報告する論文の題名に、Rietveld analysis や Rietveld refinement という術語が含まれていないケースのほうが多くなった。応用物理学会の会誌に総合報告⁽⁷⁾が掲載され、さらに物理学辞典⁽⁸⁾の新項目として登場するまでに至ったのだから、リートベルト法は材料科学や固体物理・化学の領域に共通して役立つ構造解析法としてすっかり定着したといってよい。

日本においてリートベルト法がここまで急速に普及したのは、第一に高温超伝導体の構造解明の中心的研究手段として高く評価されたため^{(9)~(14)}、第二に筆者がリート

トベルト解析システム RIETAN を広く配布してきたためであろう。

日本結晶学会誌で RIETAN を紹介してから 6 年になる⁽¹⁵⁾。それ以来 RIETAN のユーザーは順調に増加し続け、日本におけるリートベルト解析プログラムの *de facto standard* として、さまざまな研究分野のユーザーに愛用されるようになった。RIETAN を配布するときの条件として、このソフトウェアを使用して得た研究成果を活字にする際には、文献(15)を引用するようユーザーに求めてきた。これまでに、RIETAN による構造精密化を扱った論文は予想外に数多く発表されたが、ほとんどすべてのユーザーがこの要望に誠実に答えてくれた。恐らく過去に日本結晶学会誌に掲載された記事のうちで、最も引用回数が多いのではないだろうか。

RIETAN における結晶学的計算と非線形最小二乗法のアルゴリズムは、本質的には当時のプログラムから進化していない。しかしこの 6 年の間に、①TOF 中性子回折版⁽¹⁶⁾の完成、②周辺プログラムとの接続^{(17), (18)}および③データ入力法の一新という三つの目覚ましい外的進展があったために、1985 年の紹介記事⁽¹⁵⁾は現在ではほとんど通用しない古ぼけたものとなってしまった。この時点での RIETAN の来歴をたずね、最新バージョンの概略を紹介するとともに、将来の発展を展望するのは、RIETAN のユーザーにとって興味深いばかりでなく、新たな利用者層の開拓にもある程度、役立つだろう。

リートベルト解析そのものについては総合報告⁽⁷⁾にくわしく記述したし、主な文献も網羅した。この小文は堅苦しい「かみしも」を身につけざるをえなかった、その総説の付録として、気楽に読んでいただければ幸いである。

2. ミニ・ヒストリー

2.1 幼年時代

リートベルト解析プログラムを作り始めてから、10 年あまりになる。当初は粉末回折の専門家になろうという気は毛頭なく、FORTRAN 77 の習得を兼ね、ひまにまかせてプログラミングを楽しんでいたに過ぎなかった。生馬の目を抜く世界で右往左往している現在からみると、信じられないほど牧歌的な時代だった。当時は、この X 線回折用プログラムを XPD (X-ray Powder Diffraction) と直に呼んでいた^{(19), (20)}。

ほぼ原型ができあがったころ、ジョージア工科大学の R.A. Young 教授から DBW2.9 というリートベルト解析ソフトウェアの作成を報じたプレプリント⁽²¹⁾が送られてきた。斬新なアイデアはほとんど盛り込まれていないものの、当時としては機能が非常に豊富なプログラムであり、単純素朴な XPD と比べると、明らかに完成度が高かった。しかし非線形最小二乗解法と独特の code-

word を使用する精密化条件の入力法があまりに旧式であり、そのほかにも大いに改善の余地があるように感じた。

DBW2.9 の機能を取捨選択して XPD に取り込むのは、大して難しいことではない。技癡に耐えなくなった筆者は、DBW2.9 を陵駕するプログラムに発展させるべく、XPD の機能を少しづつ増やしていく。演算速度の向上にも取り組んだ。原子炉を中性子源とし、モノクロメーターで単色化したビームを用いる角度分散中性子回折にも適用できるように拡張したのも、この頃である。その結果、もはや X 線回折専用ではなくなり、RIETAN (RIETveld ANalysis) と改名した^{(22), (23)}。「リエタン」でなく「リータン」と読む。簡潔で響きも美しく、まさに絶妙のネーミングだった。

2.2 試練と苦難の時代

ほぼ完成の域に達した 1983 年秋に、高エネルギー物理学研究所の中性子散乱研究施設 KENS に高分解能粉末中性子回折装置 HRP⁽²⁴⁾ が建設されることになった。この装置は冷中性子源から飛来してくる白色中性子ビームを試料に入射し、回折ビームを時間分解して一挙に全 Q 空間の強度を測定する飛行時間 (time-of-flight: TOF) 法を採用している。

リートベルト法が考案された 1969 年⁽²⁵⁾から今日に至るまで、結晶構造精密化用の粉末回折データ測定法の主流は一貫して中性子回折であった。せっかく苦労してプログラムを育成してきたのだから、同じくば市にある KENS の装置で測定したデータも解析できるようにしたいと考えるのは、自然のなりゆきである。筆者は HRP の装置グループに自ら志願して加わり、角度分散法専用だった RIETAN を、TOF 中性子回折用に書き換える作業を開始した。同様の装置がすでに稼働しているアルゴンヌ国立研究所で使用しているリートベルト解析プログラム⁽²⁶⁾の内容が分かっていたので、2 カ月もたてば完成すると高をくくっていた。

予想に反し、HRP 用のソフトウェアの作成は難航をきわめた。KENS はそれより数年前にスタートしており、すでに適当なビーム孔はすべて使用済みだったため、既設の装置の下流にしか HRP を置く場所はなかった。その結果、分厚い Al の隔壁を何枚も通り抜けてきた入射ビームを使わざるをえず、入射ビーム強度の波長依存性があちこちで不連続になってしまった。これは最小二乗法による入射ビーム強度分布のあてはめが不可能であることを意味する。さらに困ったのは、回折プロファイルのひずみである。当時は特殊な形状の減速材が使われていたことから、観測ピークの形が異常に複雑となり、解析的なプロファイル関数では、観測値にどうしてもフィットしなかった。

要するに、どこの中性子散乱研究施設にも必ず一台はある粉末回折装置が、KENS の発足時に不当にも設置されず、その上、将来の設置もまったく考慮せずに実験設備が整備されていたため、そのしわ寄せがことごとくソフトウェアのほうに押しつけられた形となったのである^{(1), (27)}。おまけに別の装置が上流に陣どっているために、入射ビームの強度は、1 サンプルの測定に 2 日もかかるほど弱かった。このような情けない事情をあらかじめ知っていたら、HRP には絶対かかわり合わなかつたに違いない。

この時期に筆者はプログラマーとして辛酸をなめつづいた。ろくに休みをとらずに、連日連夜コンピューターの端末に向かって、目を赤くはらしながら、HRP 用のプロファイル関数を模索し続けたこともあった。今さら HRP グループから逃げ出すわけにもいかず、必死に突破口を探した。結局、一時しのぎに 29 個ものパラメーターをもつ複雑なプロファイル関数を採用することによって、まがりなりにもリートベルト解析が実行できるようにしたが^{(15), (22)}、自称 chemometrics の専門家⁽¹²⁾としては、とうてい満足できる代物ではなかった。

幸い KENS の減速材は 1985 年秋に中性子源のパワーアップに伴い、単純な形状に変更された。その結果、HRP に適したプロファイル関数はじつにあっけなく見つかった。今度は計 10 個のプロファイル・パラメーターでピークの形をみごとに表現することができた⁽¹⁶⁾。引き続き、単純な磁気構造を解析する機能⁽²⁸⁾を追加するとともに、HRP の利用者が自ら強度データを処理できるようにマニュアルを整備した。そしてどうやら強度データの解析が軌道に乗りだし、回折装置⁽²⁴⁾と解析法⁽¹⁶⁾に関する論文 2 報を投稿し終わったところで、1987 年春の高温超伝導さわぎの渦に巻き込まれたのである^{(1), (9), (10), (29)}。

2.3 停滞の時代 —— 超伝導フィーバー以後

HRP-RIETAN の組み合わせは一連の新超伝導体と関連化合物の構造精密化につぎつぎと応用され、超伝導の研究の進展に少なからず貢献した。代表的な成果としては、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-z}$ ⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{LnCu}_3\text{O}_{7\pm z}$ ($\text{Ln}=\text{La}$ ⁽³³⁾, Nd ⁽³⁴⁾)、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_6$ ⁽³⁵⁾、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_{4-z}$ ^{(36), (37)}、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_{4-z}$ ⁽³⁸⁾、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$ ⁽³⁹⁾、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+z}$ ⁽⁴⁰⁾、 $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-z}$ ⁽⁴¹⁾ の構造精密化を挙げることができる。ほとんどのサンプルは無機材研あるいは X 線回折用 RIETAN のユーザーから提供されたものであり、筆者が嘗々と築いてきた人(ソフト?)脈をフルに活用したかたちとなった。HRP の貧弱な入射中性子ビームを使って、これほどがんばることができたのは、この方々のおかげである。

1987 年以降、プログラム開発にさける時間は激減し

た。超伝導関係の仕事に没頭せざるをえなくなったためである。しかしその合間にねって、筆者は①粉末中性子回折・リートベルト法・RIETAN の宣伝^{(7), (10), (42), (43)}、②複数のコンピューター (FACOM, HITAC, ACOS, VAX および SUN) への移植、③RIETAN と周辺プログラムとの接続^{(17), (18)} (cf. 4)、④マニュアルの拡充⁽¹⁷⁾に努めるばかりでなく、⑤粉末 X 線回折用 RIETAN の配布にも積極的に取り組んだ。

酸素に関する情報が乏しい上に、選択配向が顕著なことから、正直なところ、粉末 X 線回折は高温超伝導体の構造調べるのにあまり適していない。それに、高性能の中性子回折装置のすばらしさをいったん味わってしまうと、今さら通常の粉末 X 線回折装置を使って論文を書く気にならない。このため、やむをえない場合を除き、自分では粉末 X 線回折にほとんど手を出さなかった。しかし実験室で手軽に使用できる粉末 X 線回折計でも「そこそこの」構造精密化が可能なことは事実である。平均構造の解析を目的とするならば、最高クラスの高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) をはるかに上回る能力をもっている⁽⁴⁴⁾。そこで、リートベルト解析に自らチャレンジしたいという方には、喜んで X 線回折用 RIETAN をお渡しした。

角度分散粉末 X 線回折による構造精密化に RIETAN を用いた例は、枚挙にいとまがない⁽⁴⁵⁾。RIETAN の知名度は雪だるま式に上昇し、利用希望者が急増した。きちんと記録を保存してないので、正確には分からぬが、RIETAN を配布した研究室の数は 130 を軽く越しているだろう。一般性のない結晶解析ソフトウェアとしては異例の数だ。中でも、新超伝導体の発見で有名な青山学院大学の秋光研究室、ヒューストン大学の Chu 研究室、アーカンソー大学の Sheng 研究室で RIETAN を使っていただくようになったのは本当に名誉なことで、プログラマー冥利につきる思いだった。

RIETAN が今や一個人の愛玩の対象から、より公的なソフトウェア資産へと変化したのは明らかである。そしてユーザー \leftrightarrow RIETAN \leftrightarrow プログラマー(泉)のコネクションは、粉末中性子回折の研究を推進していく上で、はかりしれないほど貴重な財産となっている。

1987 年ごろから、X 線回折装置の計測制御とデータ処理部に、UNIX をオペレーティング・システムとし、32 ビット CPU を装備したワークステーションを使用するのが常識となってきた。RIETAN のような記憶容量と演算時間を大量に消費するプログラムにとって、このような時代の潮流は願ってもないことだった。X 線装置のメーカーが軒並み RIETAN の移植を開始した⁽¹⁷⁾。

強度データを大型コンピューターへ転送し、その上でデータを解析することは、結晶解析の専門家ならいざ知らず、粉末 X 線回折計の利用者にとっては非常に敷居

の高いことである。プログラムの移植やコンピューターの操作に苦労せずに、粉末回折データを測定しながらリートベルト解析を実行できるのなら、これに越したことではない。最近、このようなX線回折装置上で走るRIETANで得た研究成果も、ちらほら目につくようになってきた。

2.4 化粧なおし

1990年の初頭からは、RIETANの入力方法の全面的見直しに着手した。それまでに気づいていた入力上の欠点をできるだけ改善するように努め、同年内に一応完成させた。とくに回折強度計算用パラメーターの入力・指定法は、見違えるほど洗練されたものに生まれ変わった(*cf.* 3.2, 3.3, 3.4, 3.6)。また各サイクルで精密化するパラメーターを自動的に決めてくれるNAUTO=2の機能(*cf.* 3.5)は、一度使うとやめられなくなるほど便利である。

この最新バージョンRIETAN-9101は今のところ、積極的にはユーザーへ配布していない。バグが多いからではなく、最新版に対応したマニュアルが未完成のためだ。なにしろRIETANのマニュアルは角度分散型回折用とTOF中性子回折用をあわせると、250ページにも達する⁽¹⁷⁾。結晶学の基礎知識やデータベース・出力ファイルの内容などまで詳しく記載し、ユーザーが間違いやすいところ、迷いやすいところはすべて懇切丁寧に説明するように心掛けた結果、ここまでふくれあがってしまったのである。おまけに、オークリッジ国立研究所によって翻訳された英語版マニュアルまである。これらをすべて手直しするには、相当な時間と労力をつぎ込まなければならない。

それでは最新版は当分の間、指をくわえて見ているしかないのかというと、じつはそうでもない。暫定的な措置として、旧版RIETANからのすべての変更点を詳しく記述した文書⁽⁴⁶⁾がちゃんと用意してある。これさえあれば、以前からのユーザーなら、ほとんど抵抗なく乗り換えることができるはずである。使用希望者は筆者に申し込まれたい。

3. RIETAN-9101 最新情報

RIETAN-9101の概要は、近く出版されるリートベルト法の本⁽¹⁸⁾から、更に詳しい情報は前述の文書⁽⁴⁶⁾から知ることができる。ここでは、1989年末までに作成された旧バージョンからの主な変更点を順次、紹介していくことにしよう。紙面の都合上、角度分散型回折用のプログラムに話題を限定し、TOF中性子回折用RIETANの改良についてはまったく言及しないことをお断りしておく。

List 1にフッ素アバタイトに対する入力ファイルを示した。RIETANのユーザーは、入力方法が激変したの

にびっくりされたことと思う。以下の見出しの最後には、このファイルにおける該当行が直ちに分かるように、行番号を()内に与えておいた。

3.1 オプション選択用フラッグ(8)

これは従来、隠しコマンドで呼び出していた機能を正規の入力で利用できるようにしたものにはかならない。4行目の冒頭から“01001”というように五つ連続して入力する。

それぞれのフラッグは、次のようなオプションを選択するために使う。ただしNPRINTは出力の詳しさを示す指標である。

- | | |
|---------------|---|
| LFLAG(1): =0, | 必要な対称操作だけを用いて構造因子を計算する。 |
| =1, | 通常の構造精密化プログラムと同じように、すべての対称操作を用いて構造因子を計算する。 |
| LFLAG(2): =0, | NPRINT ≥ 1 の場合を除き、精密化後の反射一覧(hkl, d , 多重度など)は出力しない。 |
| =1, | 精密化後の中性子回折用反射一覧を出力する(NPRINT=0の場合に使う)。 |
| LFLAG(3): =0, | NPRINT=2の場合を除き、相関行列は印刷しない。 |
| =1, | 相関行列を印刷する(NPRINT=0, 1の場合に使う)。 |
| LFLAG(4): =0, | NPRINT=2の場合を除き、2θ, 回折強度の観測値、計算値のリストは印刷しない。 |
| =1, | 2θ, 回折強度の観測値、計算値のリストを印刷する(NPRINT=0, 1の場合に使う)。 |
| LFLAG(5): =0, | 入力ファイル#5中のパラメーターA(I)を最終精密化値に更新する際にスペースを二つずつ置きながら、できるだけ多くのパラメーターを一行に詰め込み、ラベルつきで上書きする。 |
| =1, | 入力ファイル#5中のパラメーターA(I)を最終精密化値に更新する際、このファイルにおけるパラメーター入力位置をまったく変えずに、重ね書きする。精密化値は有効数字6桁分だけ(たとえば-3.45678E-5, 1.23456というように)出力される。 |

3.2 ラベルつきパラメーター入力(17~30)

従来は一行にI番目のパラメーターA(I)と精密化の

```

FLUORAPATITE
# NBEAM: =0, NEUTRON; =1, X-RAY; =2, SR
# NNODE: =0, RA; =1, RA & PATTERN; =-1, RA & FILE; =3, SIMULATION.
1 0
# NLESQ(1,2,3), NRANGE(1,2), NXCC(0,1), NUPDT(0,1), NPRINT(0,1,2), NFR(0,1), NDA(0,N)
2 2 1 0 0 0 1
#2: REFL. LIST, #3: CORRELATION MATRIX, #4: INTENSITIES, #5 OVERWRITE PARAM.
00101
'CU' 0.497 0.8009 # TARGET, K-ALPHA2/K-ALPHA1, CTHM
# REAL SPECIES
'0-' 'P' 'CA2+' 'F-'
0 1 # NUMBERS OF VIRTUAL SPECIES AND PHASES
# PHASE NAME, VOL.NO.-(SPACE GROUP NO.), LSPSYM(0,1,2), INDIV(0,1)
'F-APATITE' 'A-176-1' 0 1
READ PARAMETERS TO CALCULATE DIFFRACTION INTENSITIES
ZERO 0.123071 1
BKSC 56.9291 -10.6041 -25.5102 -23.1807 64.9415 -14.212
2.115862E-3 1111111
FWHM 1.12168E-2 1.500899E-2 3.335865E-2 111
A-G-D 0.120565 0.93992 0.601275 111
PREF 0.0 8.42312E-2 01
CELLQ 9.36355 9.36355 6.88047 90.0 90.0 120.0 0.0 1010000
01/0- 1.0 0.325367 0.485144 0.25 0.610082 01101
02/0- 1.0 0.589704 0.467395 0.25 0.610082 01102
03/0- 1.0 0.340334 0.257268 6.95669E-2 0.610082 01112
P/P 1.0 0.399581 0.368499 0.25 0.91905 01101
CA1/CA2+ 1.00641 0.335353 0.666667 1.23444E-3 1.02111 10011
CA2/CA2+ 1.02648 0.241265 -7.76931E-3 0.25 1.02111 11101
F/F- 0.996267 0.0 0.0 0.25 1.6645 10001
ENDPARA
READ LINEAR CONSTRAINTS
A(C02,B)=A(C01,B); A(C03,B)=A(C01,B)
ENDLIN
1 1 0 0 # CORRECTION OF PREFERRED ORIENTATION FOR THE 1ST PHASE
READ TWO-THETA RANGES TO BE OMITTED
0.01 17.27
79.99 99.99
ENDRANGE
7.0 0.6 34.0 # PROFILE CUT-OFF, CSTB, AND RLIM
1 10/ # NAUTO(0,1,2), MAXIMUM NUMBER OF CYCLES
# PARAMETERS TO BE REFINED IN EACH CYCLE
2 3 4 5 6 7 8
FWHM_1 FWHM_2 FWHM_3
CELLQ_1 CELLQ_3
BKSC_2 PREF_2
ENDREF
IF NMODE = 1, YOU CAN INPUT DATA TO DRAW RIETVELD REFINEMENT PATTERNS.
/ IF NDA <> 0, YOU CAN INPUT DRFFE INSTRUCTIONS HERE.
# ENDOR

```

List 1 An input file for the Rietveld analysis of X-ray powder diffraction data for fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.
A line number is attached on the right end of each line.

指標 ID(I) を一組ずつ入力していた。この方法だと、必然的に入力行の数が増加するため、エディターで入力ファイルを作成する際、何度もページをめくって、前方あるいは後方を参照しなければならなかった。また数値データしか入力しないので、各行がどのパラメーターに対する入力なのかが、非常に分かりにくかったのも事実である。これでは入力ミスを犯しやすいし、データ入力の能率があまり上がらない。そこで従来の入力法との互換性はまったく失われるが、より洗練された、使い勝手のよい入力法を新たに採用することにした。

新入力法では、次の4つの規則に従って A(I) と ID(I) を入力する。

- 1) 行の先頭にはラベルを置き、つぎにそのラベルに所属する複数の A(I), ID(I) を 3) の方式で入力する。以後、これらのパラメーターはラベルの名のもとに管理できる (cf. 3.3, 3.4, 3.6)。ラベルは大文字の英字と数字からなるが、最初の一文字は英字に限る。ラベルの長さは最大 25 文字である。
- 2) 一つの結晶学的サイトには必ず一つのラベルを与

え、そのサイトに対する構造パラメーターを一まとめにする。そしてラベルの直後に空白を置かずに、"/" と化学種名を接続する。

- 3) ラベルの次には、間に一つ以上のスペースを置きながら、いくつかの A(I) を連続して並べる。LFLAG(5) = 1 とするときは、精密化パラメーター更新時にパラメーターどうしが重ならないように、十分なスペースを確保しておく。引き続き、これらのパラメーターに対する ID(I) を、スペースを挿入せず、一かたまりに入力する。A(I) あるいは ID(I) が一行に入りきらないときは、次の行に継続することができる。
- 4) ID(I) の意味は 3) のルールを採用した関係上、次のように変更となった。

ID(I):	=0,	このパラメーターは固定する。
	=1,	このパラメーターは精密化する。
	=2,	このパラメーターは線形の等式制約条件で束縛する。

3.3 ラベルつきパラメーター番号 (34, 46~48)

パラメーター間の線形制約条件式におけるパラメーターの番号 (*cf.* 3.4) や各サイクルで精密化するパラメーターの番号 (*cf.* 3.6) を, “ラベル, 番号”の形でも表現できるようになった。この場合の「番号」は全パラメーターを対象とした通し番号でなく, 各ラベルに属するパラメーターに範囲を限定した番号である。“ラベル, 番号”と通し番号の混在も許されるが, 前者を使うほうがパラメーターの内容がすぐ分かるので, はるかに便利だ。

構造パラメーターの場合, 同一ラベル内の通し番号の代わりに G (占有率 g), X, Y, Z (部分座標 x, y, z), B (等方性熱振動パラメーター B), BETA11, BETA22, BETA33, BETA12, BETA13, BETA23 (異方性熱振動パラメーター $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$) を使える。たとえば Cu(1) サイトの構造パラメーターが $g=1.0, x=0.25, y=0.25, z=0.3893, B=0.65$ で, z と B を精密化し, CU1 をラベルとする場合,

CU1/CU 1.0 0.25 0.25 0.3893 0.65 00011
と入力するが, Cu(1) サイトの z は “CU1,4” あるいは “CU1,Z”, B は “CU1,5” あるいは “CU1,B” と表現できる。

ラベルつきでパラメーターを指定する上記の方法を採用した結果, 従来のように, パラメーター番号をいちいち調べる必要がなくなったばかりでなく, 各パラメーターの内容が一目で分かるようになった。

3.4 線形制約条件式の入力法 (34)

線形制約条件式を一行に二つ以上, 並べることができるようにした。制約条件式の間はセミコロン (;) で区切り, たとえば

$$\begin{aligned} A(LA, G) &= 1.0 - 0.5 * A(SR, G); A(O2, BETA22) \\ &= A(O2, BETA11) \end{aligned}$$

というように入力する。行の最後には, セミコロンを置かなくてもよい。もちろん従来どおり, 一行につづつ入力しても大丈夫である。これほど単純明快な制約条件の入力法は, ほかのソフトウェアではけっしてお目にかかるないだろう。

3.5 NAUTO の変更 (43)

精密化の進め方を指図するためのフラッグ NAUTO の内容が次のように変わった。

NAUTO: =0, 可変パラメーターを一挙に精密化する。

- =1, 可変パラメーターをサイクルごとに指定し, 逐次, 精密化していく (段階的精密化, *incremental refinement*).
- =2, 段階的精密化を自動的に実行する。すなわち各サイクルにおいて精密化する

パラメーターを, プログラムが自動的に決定する。

- =3, NAUTO=2 の精密化を実行した後, 最終的に得られた解の正しさを共役方向法によりチェックする (全自动精密化・チェック機能)。

NAUTO が 0 および 1 の場合の処理内容は, 従来とまったく変わらない。ふつうは NAUTO を 2 に設定すれば, パラメーターの初期値がよほど悪くないかぎり, まず順調に収束する(この機能は RIETAN-9101 の目玉商品である)。NAUTO=2 ではうまく収束しないようだったら, NAUTO=1 に変えて, 各サイクルで精密化するパラメーターの番号を適当に指定するとよい。

3.6 各サイクルで精密化する番号の入力 (45~48)

NAUTO=1 のとき, 各サイクルで精密化するパラメーターの番号として, “ラベル, 番号”を入力できるようになったことは, 上述のとおりである。行の最後の文字が “+” のときは, そのサイクルで精密化するパラメーター番号の入力を次の行に継続し, “+” 以外の文字のときは, そこでそのサイクルに対する入力を打ち切る。

3.7 データセット #20 の変更

リートベルト解析結果を収納するファイル (#20) の最後に, 各反射に対する相の番号 NOPH をつけ加えた。このデータを読み込めば, 多相に対するリートベルト解析結果を図示する際, ブラック反射の位置を各相ごとに縦にずらして描くことができる。

3.8 注釈と空白行の挿入

次のルールに従って, 入力ファイル中に注釈と空白行を入れることができるようとした。

- 1) “#” ではじまる行は注釈行である。
- 2) “#” はデータの後ろにも置くことができる。この場合, “#” から行末までは注釈とみなされる。
- 3) “READ”, “INPUT”, “WRITE”, “IF”, “WHEN” あるいは “SKIP” という文字列を含んでいる行は注釈行とみなす。
- 4) 空白行は A(I) や ID(I) の入力行の直後を除く任意の行間に挿入できる。
- 5) パラメーター A(I) を入力する行の間に注釈や空白行を入れたり, パラメーター行の後部に注釈を置いたりしてはならない(ラベルが注釈の代わりとなるので, この制限は実用上, 問題となるまい)。

注釈を適当に挿入しておけば, 各行でどんなデータを入力しているのか, どういう場合にデータを入力するのかが, わざわざマニュアルをくらなくても, 即座に分

G, X, Y, Z, AND B/ANGSTROM**2 IN F-APATITE
B*100/NM**2

	G	X	Y	Z	B
O- (1)	1.0000	0.32564	0.48501	0.25000	0.601
O- (2)	1.0000	0.00101	0.00101	-	0.178
O- (3)	1.0000	0.59032	0.46783	0.25000	0.601
O-	-	0.00119	0.00114	-	-
O-	1.0000	0.34066	0.25757	0.06931	0.601
P	-	0.00085	0.00084	0.00086	-
P	1.0000	0.39973	0.36861	0.25000	0.926
CA2+ (1)	1.0186	0.35333	0.66667	0.00125	1.350
O.0104	-	-	-	0.00086	0.174
CA2+ (2)	1.0174	0.24131	-0.00768	0.25000	0.848
O.0095	0.00040	0.00051	-	0.111	-
F-	0.9725	0.00000	0.00000	0.25000	1.269
F-	0.0299	-	-	-	0.607

BETA*10**6, U*10**6/ANGSTROM**2, AND BEQ/ANGSTROM**2 IN F-APATITE
U*10**8/NM**2 BEQ*100/NM**2

	BETA11	BETA22	BETA33	BETA12	BETA13	BETA23	U11	U22	U33	U12	U13	U23	BEQ
O- (1)	2284	2284	3173	1142	0	0	7610	7610	7610	3805	0	0	0.601
O- (2)	2284	2284	3173	1142	0	0	7610	7610	7610	3805	0	0	0.178
O- (3)	2284	2284	3173	1142	0	0	7610	7610	7610	3805	0	0	0.601
P	3520	3520	4890	1760	0	0	11727	11727	11727	5864	0	0	0.926
CA2+ (1)	5134	5134	7131	2567	0	0	17103	17103	17103	8552	0	0	1.350
CA2+ (2)	3225	3225	4480	1613	0	0	10745	10745	10745	5372	0	0	0.848
F-	4824	4824	6700	2412	0	0	16069	16069	16069	8034	0	0	1.269
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.607

TEMP. FACTOR = EXP(-H**2*BETA11 + K**2*BETA22 + L**2*BETA33 + 2*H*K*BETA12 + 2*H*L*BETA13 + 2*K*L*BETA23)
 TEMP. FACTOR = EXP(-2*I**2*(H**2*(A**2)*U11 + K**2*(C*)**2*U22 + L**2*(C*)**2*U33 +
 2*H*K*(A**2)*(B**2)*U12 + 2*H*L*(A**2)*(C**2)*U13 + 2*K*L*(B**2)*(C**2)*U23))
 BEQ: EQUIVALENT ISOTROPIC THERMAL PARAMETER

NUMBER AND WEIGHT OF EACH SPECIES IN THE UNIT CELL, AND DENSITY FOR F-APATITE

ATOM	N	*	AT.WT.	/	6.02214E23	=	WT.
O-	24.00000	*	15.99940				6.376234E-22 G
P	6.00000		30.97375				3.085990E-22 G
CA2+	10.17888		40.07800				6.774155E-22 G
F-	1.94494		18.99840				6.135813E-23 G

$$D = \text{TOTAL/V} = 1.684996E-21 / 5.224298E-22 = 3.225306 \text{ G}/\text{CM}^3$$

List 2 A part of a printer output for the Rietveld analysis of fluorapatite. Structure parameters with their standard deviations at next lines, information about constituent atoms, density, etc. are listed in a very clear way.

かるようになる。

#5の入力ファイルは、RIETANに内蔵されているプリプロセッサー(前処理ルーチン)により注釈と空白行を取り除かれたのち、一時的な使い捨てファイル#4に変換される。したがって実際に入力データが読み込まれるのは、#4のファイルからである。

このプリプロセッサーの役割はTINKという名の短いサブルーチンが受けもつ。Tinkはピーター・パン⁽⁴⁷⁾とともに活躍する妖精Tinker Bellの愛称である。ピーター・パンとRIETANの発音がいくらか似ていることに注意していただきたい。永遠の少年ピーター・パンと異なり、Tinkはフック船長を退治した後、あっさり死んでしまうが、ピーター・パンはかつて命がけの冒險をともにしたTinkのことを、きれいさっぱり忘れてしまう。妖精(サブルーチン)の数はあまりに多いので、ピーター・パン(RIETAN)は一人一人の妖精のことなど覚えていないのである。

当初は、単結晶構造解析プログラムSHELX⁽⁴⁸⁾のよう

に、4文字のコマンドの後に引数を並べるという方法にRIETANの入力を統一しようと計画していた⁽¹⁾。しかしすべての行にコマンドをつけたり、引数の内容や順番をひんぱんに調べるのはあまりに面倒なことから、本機能の採用に踏み切った。“#”を注釈のはじまりとするルールは、FORTRANプリプロセッサーratfor⁽⁴⁹⁾の文法を踏襲した。

この一年ほど注釈機能を使用し続けた結果、ほとんどマニュアルなしで迅速に入力ファイルを作成でき、予想以上に役立つことが分かった。今後、作成するソフトウェアには必ず組み込みたい機能である。

3.9 CoKa 特性X線の追加

鉄鋼や鉄の化合物を取り扱う研究室ではCoKa特性X線を使用することが多いので、特性X線の種類として‘CO’も指定できるようにした。それに伴い、データベース・ファイルASFDCにCoKa特性X線に対する異常分散の補正項⁽⁵⁰⁾をつけ加えた。

3.10 構造パラメーターなどの一覧表

精密化の終了した後、原子座標 x, y, z 、占有率 g 、等方性熱振動パラメーター B 、異方性熱振動パラメーター β_{ij} と U_{ij} 、それらの標準偏差、等価等方性熱振動パラメーター $-B_{eq}$ 、各構成原子に関する諸情報、密度 d などの一覧表を出力するようにした (List 2)。

4. FAT-RIETAN システム

統合化リートベルト解析システム FAT-RIETAN については 2 年ほど前に、本誌で簡単に紹介した⁽¹⁷⁾。本節の記述は、その紹介記事のかなりの部分を多少、手直しして再録したものであることをお断りしておく。

4.1 なぜ統合化が必要か

RIETAN を単独のソフトウェアとして孤立無援の状態で使用すると、種々の結晶学的計算プログラムを使用する際に、対称操作や原子名などの基本入力データや解析結果——構造パラメーター、格子定数およびそれらの標準偏差——をユーザーが再入力せざるをえなくなる。リートベルト解析により精密化されたパラメーターは、無表情な数字にすぎない。フーリエ (D) 合成で構造モデルの妥当性をチェックし、原子間距離や結合角を求め、結晶模型を描いてみるとことによって、はじめて解析した結晶構造の全貌が理解できるのは言うまでもない。しかし上記のデータを再入力することは恐ろしくわずらわしい「よごれ仕事」であることから、RIETAN のユーザーは周辺ソフトウェアの利用をつい怠ってしまうのが常だった。これでは長時間を費やして強度データを収集し、解析した意味が薄れてしまう。

種々の周辺ソフトウェアも整備し、RIETAN で得られた解析結果を再入力することなしに実行できるようになれば、RIETAN の利用価値は明らかに低下する。しかし結晶解析に関する過去の蓄積がないかぎり、これらのソフトウェアをユーザーが自ら用意するのは難しい。たとえ自前で調達できたとしても、RIETAN と接続することはほとんど不可能に近い。そこで 1988 年の 6 月ごろから FAT-RIETAN (肥満体の RIETAN) という開発コードをつけ、リートベルト解析システムの統合化に着手した。同時に、RIETAN 本体の内容——とくに種々の結晶学的データの出力機能——にもいっそう磨きをかけるべく努力した。超伝導フィーバーの余波で多忙だったこともあり、研究の合間にねってのプログラミングは遅々として進展しなかったが、1989 年 2 月によく最終作業である ORTEP-II⁽⁵¹⁾との接続を終了し、RIETAN はスタンドアローンの素朴なソフトウェアから統合的なシステムへと生まれ変わった。

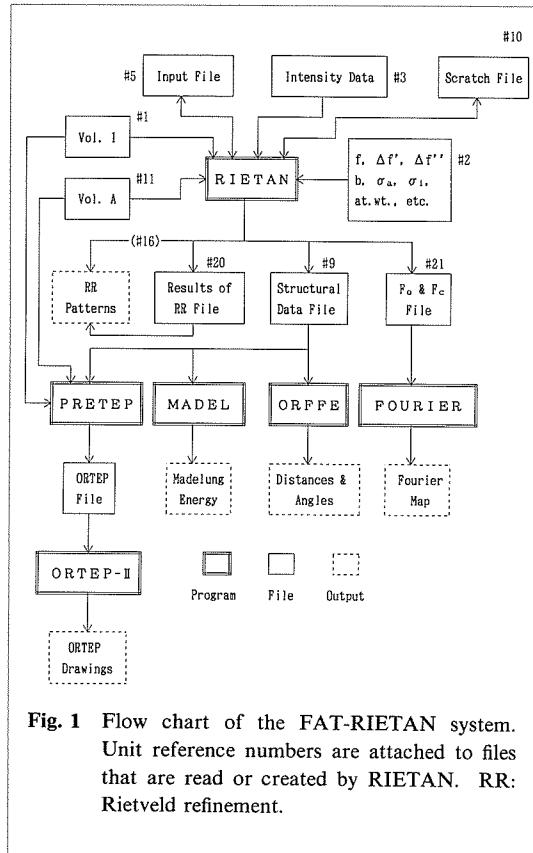


Fig. 1 Flow chart of the FAT-RIETAN system. Unit reference numbers are attached to files that are read or created by RIETAN. RR: Rietveld refinement.

4.2 FAT-RIETAN システムの内容

FAT-RIETAN システムでは、次に列挙するソフトウェア (1)~(5)) とデータベース (6)~(8)) が有機的に結びつき、一つの調和した統合環境を作り出している (Fig. 1)。すなわちユーザーの成長に応じて、リートベルト解析や粉末回折パターンのシミュレーションばかりではなく、ほかの結晶学的計算にも容易にチャレンジできるような環境がここに整ったのである。

1) RIETAN

粉末 X 線回折データをリートベルト法により解析する。構造がすでに解析されている化合物の粉末回折パターンをシミュレートすることもできる⁽⁴²⁾。

2) FOURIER

リートベルト解析の結果から推定した F_c を基にフーリエ合成と D 合成を行ない、等高線図 (contour map) を作図する。

3) ORFFE⁽⁵²⁾

原子間距離と結合角などを計算する。標準偏差の計算法が厳密なのが特長。

4) ORTEP-II⁽⁵¹⁾

結晶構造を作図する。FAT-RIETAN では、結晶

- 構造作画用のマクロ命令を PRETEP(*cf.* 4.3) とい
う前処理プログラムで ORTEP-II 用の命令に翻
訳するという 2 段がまえの構成をとっている。
- 5) MADEL⁽⁵³⁾
イオン結晶中の各サイトの静電ポテンシャルとマ
ーデルング・エネルギーをフーリエ法により計算
する。
 - 6) SPGRI
“International Tables” Vol. I に記載されている
230 の空間群に関する諸情報を収録したデータベ
ース。 Hermann-Mauguin の空間群名, ラウエ群,
第 2 設定も含めたすべての単位胞設定に対する対
称中心の有無, 消滅則, 一般同値位置の座標が記
録してある。
 - 7) SPGRA
“International Tables” Vol. A に記載されている
230 の空間群に関する諸情報を収録したデータベ
ース。 SPGRI と同様に, すべての単位胞設定に対
するデータを記録。
 - 8) ASFDC
原子散乱因子を計算するための係数, 異常分散の
補正項, 干渉性散乱径, 中性子吸収断面積, 非干
渉性散乱断面積, 原子量を収録したデータベー
ス。

4.3 PRETEP の概要

PRETEP はユーザーの入力した結晶構造作図用マク
ロ命令を ORTEP-II⁽⁵¹⁾の命令に展開するための前処理
系(プリプロセッサー)である。 RIETAN のユーザー以
外にとっても有用なので, とくにこれだけ取り出して,
説明しておく。

ORTEP-II は非常に高度な機能をもつ FORTRAN プ
ログラムであり, オークリッジ国立研究所の C. K. John
son によって開発された。 神業のようなプログラミング
技術を駆使することにより, 少ないメモリーの制約のも
とで, おどろくほど充実した作画機能を実現している。
1970 年代の半ばに開発されたかなり古いプログラムだ
が, 異方性熱振動の様子を図示する能力にかけては, い
まだに他の追随を許さない独創の才が閃いている。

ORTEP-II の最大の欠点は命令の数が多く, しかも 3
けたの数字で指定するため, なかなか身につかないこと
と, パラメーターの入力が固定欄形式を採用しているた
め, きわめて煩雑なことだ。多少慣れている人でも, し
ばらく ORTEP-II を使わないでいると, すぐ使い方を忘
れてしまうので, 一度作成したファイルは後生大事に保
存しておき, 次回に使うときの参考にするというのが実
状である。

一方 PRETEP を使えば, ユーザーは単に 4 文字の

PRETEP 命令と一つ以上の空白で区切られたパラメー
ターからなる作図指令を一行ずつ入力するだけですむ：

- 1) TITL title
- 2) LATT $a\ b\ c\ \alpha\ \beta\ \gamma$
- 3) SYMM xyz
SYMM vol-num-nset
- 4) atom $x\ y\ z\ B$
atom $x\ y\ z\ \beta_{11}\ \beta_{22}\ \beta_{33}\ \beta_{12}\ \beta_{13}\ \beta_{23}$
- 5) DMAX radius
- 6) DIST r
- 7) ADDA adc1 adc2
- 8) ABOX anr1 anr2 ncbox alim blim clim
- 9) ASPH org1 org2 tar1 tar2 iter rmax
- 10) DELA adc1 adc2
- 11) DBOX anr1 anr2 ncbox alim blim clim
- 12) DSPH org1 org2 tar1 tar2 iter rmax
- 13) ROTA phi1 phi2 phi3
- 14) SCAL factor prel x0 y0
- 15) BALL anr1 anr2 nplane nline
- 16) CELL
- 17) PAIR rad2 adc1 adc2
- 18) BOND anr1 anr2 anr3 anr4 d1 d2 ntype rad1
- 19) LABL adc xmove ymove height

PRETEP には詳しいマニュアルが用意されているので,
これら 19 の命令について説明するのは控えておく。

SHELX⁽⁴⁸⁾ と同様に, atom 命令(サイト名)を除き,
四つの大文字で表現したラベルが PRETEP 命令, その
後ろに空白で区切って並べてある小文字の引数が, 各命
令に付随するパラメーターである。ただし CELL 命令だ
け引数をもたない。 TITL, LATT, SYMM, atom の各命
令が入力された場合は, RIETAN で作成した ORFFE
(ORTEP-II) 用ファイル中の相当する部分は読み飛ばさ
れる。これら四つの命令がすべてユーザーによって入力
されたならば, ORFFE ファイルは OPEN されない。

PRETEP 命令は必ずしも上記の順序どおりに入力し
なくとも, ORTEP-II 用入力ファイル作成時にプログラ
ムが適当な順番に並べ換えてくれる。また省略したり,
繰り返し入力することも当然できる。

PRETEP 命令の一覧表を参照しさえすれば, ORTEP-II
そのものを直接つかう場合の数分の一の手間で入力フ
ァイルを作成できる。 PRETEP 命令はどのような順序で
並べてもよろしい。 PRETEP と ORTEP-II の関係は, い
わば FORTRAN や COBOL のような高級言語における
コンパイラ--と機械語の関係によく似ている。

80 K 級超伝導体 Ba₂YCu₄O₈ の結晶構造^{(4), (5)}(Fig. 2)
を描くために作成した PRETEP 入力ファイルを List 3
に示す。 RIETAN の解析結果を用いて作図する場合は,
TITL, LATT, SYMM 命令および各サイトの構造パラメ

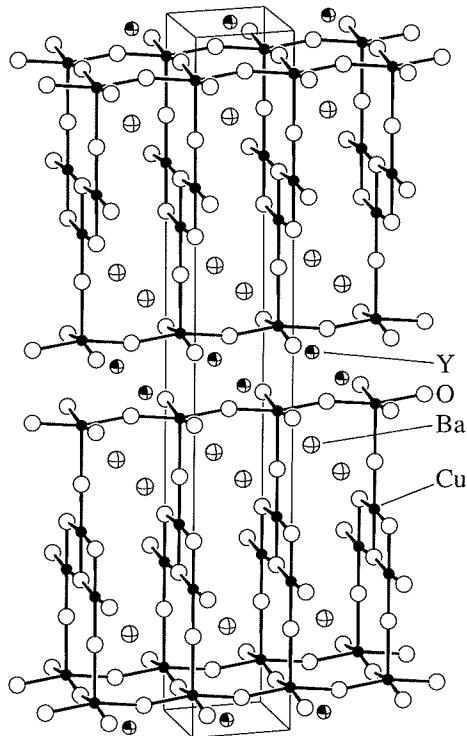


Fig. 2 An ORTEP-II drawing of the superconducting oxide $\text{Ba}_2\text{YCu}_4\text{O}_8$. Cu atoms were shaded dark manually.

```

TITL Ba2YC4O8 (Amm)
LATI 3.84584 3.87659 27.27024 90.0 90.0 90.0
SYMM X, Y, Z
SYMM X, Y+1/2, Z+1/2
SYMM -X, -Y, Z
SYMM -X, -Y+1/2, Z+1/2
SYMM -X, Y, -Z
SYMM -X, Y+1/2, -Z+1/2
SYMM X, -Y, -Z
SYMM X, -Y+1/2, -Z+1/2
SYMM -X, -Y, -Z
SYMM -X, -Y+1/2, -Z+1/2
SYMM X, Y, -Z
SYMM X, Y+1/2, -Z+1/2
SYMM X, -Y, Z
SYMM X, -Y+1/2, Z+1/2
SYMM -X, Y, Z
SYMM -X, Y+1/2, Z+1/2
Ba   0.5  0.5  0.13484  1.52
Y    0.5  0.5  0.0       1.019
Cu(1) 0.0  0.0  0.21330  0.6
Cu(2) 0.0  0.0  0.06131  0.6
O(1)  0.0  0.0  0.14530  1.4
O(2)  0.5  0.0  0.05248  1.4
O(3)  0.0  0.5  0.05238  1.4
O(4)  0.0  0.5  0.21798  1.4
ROTA 16.0 4.5 16.0
ABOX 1 8 -1 1.5001 0.5001 0.5001
ASPH 3 4 5 8 0 3.0
SCAL 0.7 85.0 0.0 0.0
BALL 1 1 4 0
BALL 2 2 4 5
BALL 3 8 1 0
BOND 3 4 5 8 1.7 2.5 5 0.04
CELL

```

List 3 An input file used to draw Fig. 2 by connecting PRETEP and ORTEP-II. Radii of atoms are proportional to their effective ionic radii. If the standard setting of the unit cell (Cmmm) were adopted, a series of SYMM instructions could be replaced with only one line: "SYMM A-65".

ーターを記載した行が不要となる。

5. RIETAN の未来は明るいか?

これまで、筆者はもっぱら KENS を舞台に、TOF 粉末中性子回折による構造研究を推進してきた。KENS の粉末回折装置 HRP には、入射ビーム強度が弱く、組成・温度・圧力を変えて多点の強度データを収集するに足るマシンタイムが確保できないという重大な欠点がある。しかし 1991 年の秋から始まる HRP の大改造によって、すくなくとも回折強度の計数効率は近い将来、大幅に向上するだろう。

また 1990 年からは、アルゴンヌ国立研究所の中性子回折装置を利用させてもらう手はずが整ったため、從来ならあきらめざるをえなかった、湯水のごとく中性子ビームを消費する実験が可能となった⁽²⁾。世界一の高分解能を誇るラザフォード・アップルトン研究所の粉末回折装置を利用する道も最近、開かれた。更に日本原子力研究所の改造 3 号炉に設置される角度分散型粉末中性子回折装置 HRPD⁽⁷⁾ も 1991 年から稼働はじめるので、マシンタイムが慢性的に不足している現在の状況は、今後

しだいに改善されるはずである。構造的に興味深い物質を提供してくれる研究グループも、着実に増えてきた。これからは、以前よりずっと見えたえのある解析結果を提供できるにちがいない。

RIETAN の将来を論じるべきところで、どうして日本における粉末中性子回折の現状についてくどくど述べたかというと、両者がいわば天秤の両端にぶら下がっているからである。手となり足となって働いてくれる部下はおらず、プログラミングを手伝ってくれる人もなく、体力はしだいに低下していくのに、雑用は年々増えるばかりなのだから、中性子回折による構造解析に力を注ぐほど、プログラムの育成はそれに応じておろそかになる——という trade-off の関係が典型的なかたちで成立している。つまり中性子ビームをふんだんに使えるような状況に近づいてきた今、RIETAN を更に優れたプログラムに育成するには、中性子結晶解析の仕事を控えざるをえないでのある。

当面、どちらの研究に重きを置くべきなのか、そして長い目でみて、どちらが日本における粉末回折の発展に寄与するのかは自分自身にも分からぬ。いずれにせ

よ、両天秤が無理なのは明らかだ。

もし時間的余裕ができたら、まっさきに着手しなければならないのが、プロファイル関数の改良である。角度分散型回折法用プロファイル関数については、これまで高分解能の粉末中性子回折装置が日本になかったことと、通常のX線回折装置の性能にはどうしても不満が残ることから、長いことまったく手を加えていない。ピークの非対称性を補正するための関数も、Rietveld⁽²³⁾が最初に提案した半経験式をそのまま用いている。原研でHRPDが稼働し始め、 $K\alpha_1$ ビームだけを試料に入射する高分解能のギニエ回折計⁽²⁴⁾が利用できるようになってきた今、プロファイル関数の改良に本腰を入れて取り組む必要がいよいよ出てきた。Simpson則積分により導いた多項式⁽²⁵⁾あるいはピークの左右を別なパラメーターで表現するスプリット関数⁽²⁶⁾をプロファイル関数として採用するべきであろう。

HRPのために最適化したTOF中性子回折用のプロファイル関数⁽¹⁶⁾は強度データに対するフィットが非常によいことでは定評がある。筆者は外国人研究者から再三再四“very beautiful”とほめられた。しかし物理的な意味のある式ではないので、結晶子サイズやひずみの効果でピークの幅が広がったときに、フィットが悪くなる傾向がある。HRPの改造を控えて、これもなんとか改良したいと願っている。

プロファイル関数の改善が終了したら、次はX線回折と中性子回折の強度データを合併したリートベルト解析⁽⁷⁾ができるよう拡張する番だ。X線と中性子回折は異なる構造因子を与えるという点で、相補的な関係にある。両者を併用して解析すれば、構造パラメーター間の相関が減り、単一のビームでは不確実にしか決まらないパラメーターが精度よく精密化できるようになる場合が多い。とくに複数サイトへの金属の分配を調べるのに有效である。すでに1万行に迫りつつあるRIETANがこれ以上膨張するのは気にかかるが、粉末中性子回折を生業してきた以上、いずれは真剣に取り組まざるを得ないだろう。

今後の課題はまだいくらでも挙げることができる。思いつくまま別紙にメモしてみたところ、あまりに多いのにはうんざりしてしまった。とうてい一人で片付く分量でない。誰か知恵や力を貸してくれる奇特な御仁はいるんだろうか？われと思わん方はぜひご一報いただきたい。しかし、これほど大変だ大変だとわめき散らした後では、……まず応募者はいないだろうね。

筆者は昨年8月末から喉の手術のために、10日あまりつくば市郊外の総合病院に入院した。自宅で数日静養した後、痛みをこらえながら研究所に出勤してきたところ、ある女性研究者から達筆の手紙が届いていた。最後

にその一部⁽²⁷⁾を披露して、秋の霧のように重苦しい拙文を春の花のように軽やかにしめくくることにしたい。

「2月にはRIETANをお送りいただき、ありがとうございました。おかげさまで、××××の構造上の疑問点をようやく解決することができました。(中略)。昨日お電話しましたところ、入院中とのことで、連絡できませんでした。お忙しいでしょうが、お体はくれぐれも大事にしてください。(中略)。RIETANを使ってみて、いちばん感心したのは、ソフトそのものよりも、むしろマニュアルが半端でないところです。International Tablesの読み方はもとより、温度因子と熱振動パラメーターの違い、SIユニットに関する注意、論文の執筆法に至るまで、すみずみまで神経を使って理路整然と説明しています。失礼ですが、泉先生には恐いもの知らずの豪傑というイメージを抱いていたので、意外でした。たしかに先生の論文は、このマニュアルどおり厳密に書かれています。またプログラムはコメントが多い上に、きれいに段付けされていて、とても読みやすくなっています。(中略)今後も私たちのために、よいソフトを提供してください。期待しています。(後略)」

注

- (1) 泉 富士夫: 理学電機ジャーナル, **20**, No. 2 (1989), 13.
- (2) 泉 富士夫: NSMF NEWS, No. 18 (1990), 12.
- (3) F. Izumi, J. D. Jorgensen, P. Lightfoot, Shiyu Pei, Y. Yamada, E. Takayama-Muromachi and T. Matsumoto: Physica C, **172** (1990), 166.
- (4) Y. Yamada, J. D. Jorgensen, Shiyu Pei, P. Lightfoot, Y. Kodama, T. Matsumoto and F. Izumi: Physica C, **173** (1991), 185.
- (5) P. Lightfoot, Shiyu Pei, J. D. Jorgensen, Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kodama and F. Izumi: Acta Crystallogr., Sect. C, in press.
- (6) 泉 富士夫: 現代化学, No. 242 (1991), 印刷中.
- (7) 泉 富士夫: 応用物理, **59** (1990), 2.
- (8) 物理学辞典, 培風館, (1991), 印刷中.
- (9) 泉 富士夫: 新超伝導体——開発の現状とその応用, 日経マグロウヒル, (1987), 179.
- (10) 泉 富士夫, 浅野 肇: 応用物理, **56** (1987), 1053.
- (11) 泉 富士夫: 現代化学, No. 200 (1987), 16.
- (12) 泉 富士夫, 浅野 肇: 化学と工業, **40** (1987), 1000.
- (13) 中井 泉, 泉 富士夫: 固体物理, **22** (1987), 989.
- (14) 泉 富士夫, 中井 泉: 日本結晶学会誌, **29** (1987), 365.
- (15) 泉 富士夫: 日本結晶学会誌, **27** (1985), 23.
- (16) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe: J. Appl. Crystallogr., **20** (1987), 411.
- (17) 泉 富士夫: 理学電機ジャーナル, **20**, No. 1 (1989), 42.
- (18) F. Izumi: The Rietveld Method (tentative title), ed by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, in press.
- (19) 泉 富士夫: X線分析の進歩, 第14集, (1983), 43.

- (20) 泉 富士夫: X 線分析の進歩, 第 15 集, (1984), 155.
- (21) D. B. Wiles and R.A. Young: *J. Appl. Crystallogr.*, **14** (1981), 149.
- (22) 泉 富士夫: 鉱物学雑誌, **17** (1985), 37.
- (23) 泉 富士夫: 現代化学, No. 180 (1986), 54.
- (24) N. Watanabe, H. Asano, H. Iwasa, S. Satoh, H. Murata, K. Karahashi, S. Tomiyoshi, F. Izumi and K. Inoue: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), 1164.
- (25) H. M. Rietveld: *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969), 65.
- (26) R. B. Von Dreele, J.D. Jorgensen and C. G. Windsor: *J. Appl. Crystallogr.*, **15** (1982), 581.
- (27) 泉 富士夫: ISTEC ジャーナル, **2**, No. 1 (1989), 25.
- (28) N. Yamada, S. Funahashi, F. Izumi, M. Ikegame and T. Ohoyama: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56** (1987), 4107.
- (29) 泉 富士夫: *Mater. Anal. Charac. Sci.*, **2** (1988), 2.
- (30) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L649.
- (31) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L1193.
- (32) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L1214.
- (33) F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, M. Kobayashi, Y. Uchida, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L824.
- (34) F. Izumi, S. Takekawa, Y. Matsui, N. Iyi, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L1616.
- (35) F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, Y. Nakai and H. Asano: *Physica C*, **157** (1989), 89.
- (36) H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimitsu, H. Matsubara, H. Watabe, S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi: *Nature (London)*, **337** (1989), 347.
- (37) F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, A. Fujimori, T. Kamiyama, H. Asano, J. Akimitsu and H. Sawa: *Physica C*, **158** (1989), 440.
- (38) F. Izumi, Y. Matsui, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura and H. Asano: *Physica C*, **158** (1989), 433.
- (39) F. Izumi, H. Kito, H. Sawa, J. Akimitsu and H. Asano: *Physica C*, **160** (1989), 235.
- (40) Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, H. Igarashi, F. Izumi and H. Asano: *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 10165.
- (41) F. Izumi, T. Kondo, Y. Shimakawa, T. Manako, Y. Kubo, H. Igarashi and H. Asano: to be published.
- (42) 泉 富士夫: セラミックス, **23** (1988), 557.
- (43) F. Izumi: *Rigaku J.*, **6**, No. 1 (1989), 10.
- (44) HRTEM で撮影した結晶構造像から原子座標, 熱振動パラメーター, 占有率などの構造パラメーターを精密化するのは, しょせん不可能である。しかし X 線・中性子回折におけるフーリエ・マップの代用品としての利用価値は非常に高い。
- (45) 例えば *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 の Vol. 26, No. 5 以降を参照されたい。
- (46) 泉 富士夫: RIETAN-9101 における変更点 (1991). RIETAN-9101 とともに配布される。
- (47) J. M. バリー: ピーター・パンとウェンディ, 石井桃子訳, 福音館, (1972).
- (48) G. M. Sheldrick: SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge University, (1976).
- (49) B. W. Kernighan and P. J. Plauger: ソフトウェア作法, 木村 泉訳, 共立出版, (1981), p. 14.
- (50) D. T. Cromer: *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32** (1976), 339.
- (51) C. K. Johnson: Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, (1976).
- (52) W. R. Busing, K.O. Martin and H.A. Levy: Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, (1964).
- (53) 加藤克夫: 未発表プログラム。
- (54) 小林勇二: 理学電機ジャーナル, **22**, No. 1 (1991), 45
- (55) C. J. Howard: *J. Appl. Crystallogr.*, **15** (1982), 615.
- (56) S. A. Howard and K. D. Preston: Modern Powder Diffraction, ed by D.L. Bish and J. E. Post, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., (1989), 217.
- (57) 本人 (いまだに面識なし) の了承を得て, 一部, 表現を変えた上で掲載。