

二つの RIETAN — プログラム開発余話

泉 富士夫*

Two RIETANs — Tidbits of Program Development

Fujio Izumi

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

Two new versions of Rietveld-refinement programs have recently been released. One is RIETAN-94 for angle-dispersive X-ray and neutron diffraction; both MS-DOS and Macintosh versions are available free of charge via Internet. The other is RIETAN-96T for time-of-flight neutron diffraction, containing a profile function optimized for the VEGA powder diffractometer installed at the KENS pulsed neutron source. The main features of the two programs as well as some interesting stories during the development of them are described.

1993年の秋から翌年にかけて、角度分散型粉末X線・中性子回折用リートベルト解析プログラムRIETAN^{(1),(2)}の大規模なバージョンアップに初めて取り組んだ。かねてからの懸案だったプロファイル関数の更新を実現したほか、多くの新機能を盛り込んだ。ほとんどのプログラミングは1993年末までに完了したが、マニュアルの作成やパーソナル・コンピューターへの移植は1994年に持ち越したため、RIETAN-94と命名した⁽³⁾。開発から2年ほど経過した現在では、バグはほぼ一掃され、すこぶる安定に動いている。

さらに1995年の夏には、高エネルギー物理学研究所(KEK)の飛行時間(time-of-flight: TOF)型粉末中性子回折装置VEGA^{(4),(5)}専用のリートベルト解析プログラムRIETAN-96Tの開発に着手した。現在、最終的な仕上げを行っている最中であり、近日中には公開できる見込みである。VEGAを利用して得られた成果がこれから続々と出てくるだろう。

この小文では、RIETAN-94, 96Tについて、それらの開発にまつわるサイド・ストーリーを交えながら紹介する。ただしその前に、現時点におけるリートベルト解析に関する自分なりの理解と評価について、次節で述べておく。10年弱の間、みずからRIETANを駆使して高温超伝導体の構造解析に取り組んできた結果、超伝導体の結晶構造⁽⁶⁾ばかりでなくリートベルト法に対する見方もしだいに変貌してきたので、それをぜひ伝えておきたいのである。もちろん、このような前置きがRIETANを活用していく上で直接役に立つわけではないが、リートベルト法に関する認識はかなり改まるであろう。

1. リートベルト法の存在意義と能力

1.1 リートベルト解析の多面性

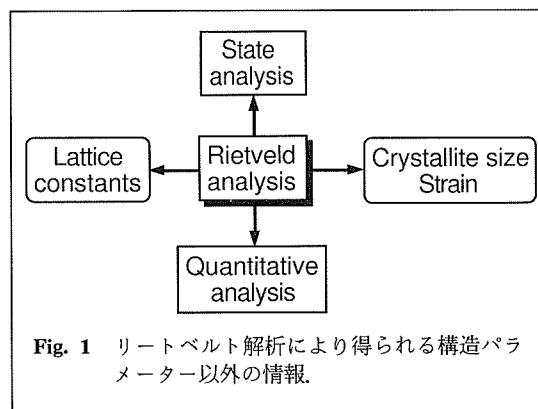
この十年ほどの間に、リートベルト法^{(7)~(10)}は固体物理・化学、材料科学、鉱物学などのさまざまな分野にすっかり定着した。リートベルト法が隙間市場を対象としたマイナーな解析法でないことは、今や誰の目にも明らかだろう。リートベルト法は、多結晶体の構造を精密化するという本来の目的以外に、四つの定量的計測法としての側面ももっている(Fig. 1):

1) 格子定数の精密化

$K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 反射の重なり、プロファイルの非対称性およびピーク位置のシフトを考慮し、粉末回折パターン全体を対象としてあてはめ(curve fitting)を行うので、線形最小二乗法によりピーク位置だけから格子定数を精密化する従来の方法より信頼性が高い。

2) 結晶性の程度の評価

回折プロファイルの広がりから結晶子サイズと歪み



* 無機材質研究所

(格子の大きさのばらつき) を求めることができる⁽¹¹⁾。

3) 状態分析

リートベルト解析は非対称単位内の各サイトの物理的・化学的状態（理想位置からの変位、占有確率、熱振動など）を定量的に調べるために役立つ。磁気的結晶構造の解析⁽¹²⁾（磁気モーメントの大きさ・方向を決定）もこの範疇に属する。同一サイトを複数の金属が占有する置換型固溶の研究にリートベルト法が有効なことが多い。また bond valence sum⁽¹³⁾ を計算すれば、金属-酸素結合距離から金属原子の酸化状態を容易に見積もることができる。このような直接・間接的な解析は、各サイトを対象とする一種の状態分析とみなすこともできよう。

4) 定量分析

リートベルト解析の副産物として得られる各相の尺度因子から、検量線を作成せずに混合物の質量分率が求まる⁽¹⁴⁾（厳密には吸収補正が必要⁽¹⁵⁾）。回折パターン全体を使って尺度因子を精密化するので、特定の反射だけを対象とした従来の定量法より必然的に高精度となる。

粉末法は単結晶法にくらべ構造に関する情報量の点ではるかに劣っているにもかかわらず、リートベルト解析で精密化するパラメーターは単結晶法の場合よりはるかに多い。すなわちリートベルト解析では、尺度因子と構造パラメーターばかりでなく、格子・ピークシフト・バックグラウンド・プロファイル・選択配向パラメーターまで精密化する必要がある。混合物を扱う際には、可変パラメーターの数がさらに増す。しかし、精密化するパラメーターの多いことがリートベルト法の重大な欠点だとは一概に言いかねない。リートベルト解析は構造パラメーター以外の様々な情報も提供してくれる——という見方も逆に成り立つのである。このような「懐の深さ」は、従来の粉末回折パターン解析法とは比較にならないほど高い利用価値と汎用性をリートベルト法に与えている。

1.2 楽器（粉末中性子回折）と演奏家（リートベルト法）

粉末中性子回折といえば、かならずといってよいほどリートベルト法と組み合わせて利用される。今日の粉末中性子回折の隆盛がリートベルト法ぬきには実現しえなかることは疑問の余地がない。

モーツァルトが行った改革は、ピアノ演奏の技術と可能性の拡大である。彼が生れた頃、すでにピアノは存在していたが、楽器としてはまだひ弱で、鳴り方も小さければ音の持続力も乏しく、音は、ベートーヴェンに言わせると、ハープのようだった。だがモーツァルトはこのピアノなる楽器の持っている潜在能力を認め、そこから極端に（当時の水準で）演奏技術の難しい代わりに、華麗な演奏効果を持つ

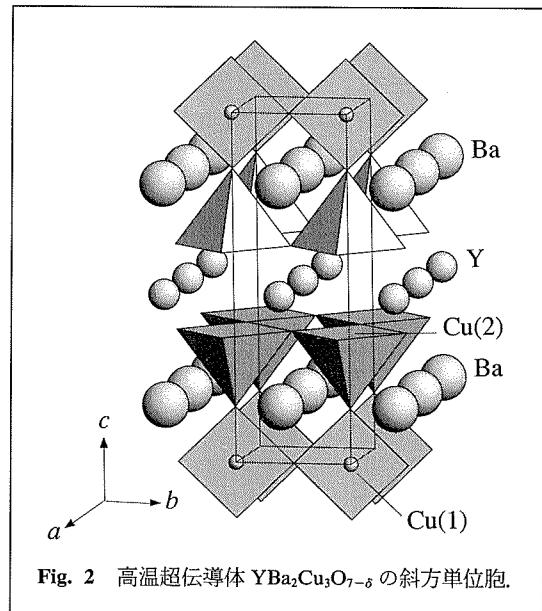


Fig. 2 高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の斜方単位胞。

ピアノ協奏曲を書くことを思い立ち、実行に移すようになる。

これは結晶学とは縁もゆかりもない音楽書の一節⁽¹⁶⁾であるが、「モーツァルト」を「リートベルト」に、「ピアノ」を「粉末回折法」に、「演奏」を「解析」に、「ピアノ協奏曲を書く」を「粉末データ解析法を開発する」に置き換えれば、この文章が1960年代の後半にリートベルト法が考案されたころの状況⁽¹⁷⁾の隠喩となっていることが理解できよう。

当時は、まだ高出力研究用原子炉やパルス中性子源が存在せず、粉末中性子回折装置の分解能はきわめて低かった。また粉末回折は本質的に構造解析能力が低いという偏見がはびこっており、その豊かな可能性を予見していた人はほとんど皆無だった。リートベルト法の開発まもないころ、それがほとんど黙殺された⁽¹⁷⁾のはこのためだろう。日本では粉末回折を用いた構造解析技術を軽視する風潮がとくに根強く残っていたが、高温超伝導フィーバーの渦中で粉末中性子回折が八面六臂の働きを見せた後では、さすがに影を潜めたようである。

1.3 超伝導体の構造解析と粉末中性子回折

液体窒素温度を越えた T_c をもつ初めての超伝導体、斜方晶系 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Fig. 2) の構造は粉末中性子回折データのリートベルト解析によりアメリカ、日本、ヨーロッパでほぼ同時期に解析された。筆者もその構造解明の先頭に立って戦闘した⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾。初期の段階では斜方晶（超伝導体）と正方晶（非超伝導体）の混合物しか手に入らなかったため、多相解析機能を使って両相の構造を同時に精密化せざるを得なかった。しかし怪我の功

名で, $z=0$ 面上における酸素の分布と占有率の違いが斜方晶と正方晶の差をもたらすことを世界で最初に発表することができた⁽²¹⁾。

一方, 斜方晶系 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は集片双晶を形成するため, その単結晶 X 線解析はほとんど失敗に終わった。注目の的となっていた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の構造解析において単結晶法を圧倒したことは, 粉末中性子回折やリートベルト解析の能力の高さと重要性を, それまでとは比較にならないほど多くの研究者に認識せしめた。

単結晶 X 線解析のエキスパートのなかには, 粉末データの解析で得られた超伝導体の結晶データは信頼性が低いという先入観念にとらわれた人も一部, 見受けられた。しかし $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のような比較的単純な構造の超伝導体を扱う場合, 単結晶 X 線解析のほうがはるかに優れているとはとうてい言えない。むしろ重金属と共存する酸素原子の構造パラメーターを精密に求めるという肝心な点では, 高分解能粉末中性子回折に一步ゆづるといって過言でない。事実, Calestani と Rizzoli⁽²²⁾ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の単結晶 X 線解析にチャレンジしたが, 粉末中性子回折により得られた構造に関する情報にほとんど何も追加できなかったばかりか, (CuO_3) 一次元鎖中の酸素サイトに欠陥がまったく存在しない ($\delta=0$) という, 現時点での常識では首を傾げざるをえないような結晶データを報告している。

初期の粉末中性子回折装置は入射ビーム強度が弱かったために, 分解能 $\Delta d/d$ (Δd : 格子面間隔 d を横軸とする半値幅) を低く押さえることにより測定強度を稼ぐしかなかった。そのような「視力が弱い」装置では, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の斜方晶と正方晶⁽²¹⁾ の差を見分けるのでさえ困難であろう。しかし分解能が十分高い装置を使えば, 十分な精度で斜方晶の構造を精密化できる。われわれが KEK の中性子散乱研究施設 KENS でしばらく前まで使用してきた TOF 粉末中性子回折装置 HRP⁽²³⁾ の分解能は, 高 Q (短波長) 領域において約 3×10^{-3} とかなり高く, 斜方晶の構造解析にはほとんど支障をきたさなかった。ラザフォード・アップルトン研究所の TOF 粉末中性子回折装置 HRPD は 4×10^{-4} もの超高分解能を誇っている⁽²⁴⁾。このような最先端の装置を使用すれば, かなり複雑な結晶構造でも十分な精度で解析できるにちがいない。

リートベルト法は「单なる」構造精密化の手段にすぎないと決めつける人もいた。「单なる」という言葉は, 能力の限定されたものを蔑視するときに使う言葉であろう。確かに単結晶法は未知構造を解析するとき, 絶大な威力を発揮する。三次元的な回折強度の情報が得られるのだから, 当然のことである。しかし高分解能粉末回折装置が諸所に設置され, 粉末回折データから未知構造を解析する非経験的 (*ab initio*) 構造解析の技法⁽²⁵⁾ が飛躍

的に発展し, 高分解能透過型電子顕微鏡により結晶構造像が容易に観察でき, 構造のモデリング・ツールも整ってきた今, 未知構造のモデルを構築するのが以前ほど困難でなくなったのも事実である。このような実験・解析技術の進歩に伴い, リートベルト法の利用価値はますます高まっている。少なくとも高温超伝導体の構造解析に関するかぎりは, 単結晶 X 線解析でなければにっちもさっちも行かないというケースはさして多くないだろう。ただし, 不純物の多い試料しか合成できないときは, 特定の相だけを取り出して解析できる単結晶法が威力を発揮するのはいうまでもない。

2. RIETAN-94 の誕生

日本におけるリートベルト法の普及・定着に FORTRAN プログラム RIETAN^{(1),(2)} が決定的な役割を果たしたことは, 誰もが認めことだろう。RIETAN は日本における標準的なリートベルト解析プログラムとして数多くの研究成果に貢献し続け, 今やほとんど公共的なソフトウェア資産とみなされるまでに至った⁽²⁶⁾。

一通りの機能を具備した RIETAN が完成したのは 1980 年代の半ばである。やや遅れて, HRP 用に最適化した RIETAN も登場した⁽²⁷⁾。この TOF バージョンは高温超伝導体^{(6),(18)-(21)}を中心とする無機・金属化合物の構造解析に威力を発揮し, 注目すべき成果を次々に生み出した。

RIETAN は無数のマイナーチェンジを繰り返すことによって徐々に充実したソフトウェアへと成長してきた。しかし 1987 年以来, 超伝導体の構造解析に全力で取り組まざるをえなくなり, 一度も大幅に改訂できなかつたことから, 古めかしい部分がしだいに多くなっていた。とくに, 回折プロファイルを近似するためのプロファイル関数が物理的に意味のあるパラメーターからなっていないため, 結晶子サイズや歪みに起因するプロファイルの等方的・異方的な広がりを解析に取り入れることができないのが RIETAN の泣きどころとなっていた。RIETAN は複雑かつ精緻な非線形最小二乗のアルゴリズムと入力の簡便さ・直截性において依然として世界最高の地位を保っていた。しかしこのまま放置しておいたら, 外国製のソフトウェア^{(11),(28)} が RIETAN に取って代わるという, ゆゆしい事態に陥りかねなかつた。

またパーソナル・コンピューター (PC) の演算速度と記憶容量がめざましく向上した結果, 少なくともリートベルト解析に関する限り, メインフレーム・コンピューターやワークステーションの存在意義は急激に薄れてしまった。これまで FACOM, HITAC, ACOS および VAX 用 RIETAN のソースコードをユーザーに提供してきた。しかし今日では, これらのコスト・パフォーマ

ンスが極端に低く、使い勝手の悪いコンピューター上でリートベルト解析を行う意味はほとんどなくなつたといつてよい。常日頃から使い慣れているPC上で走るRIETANさえあれば十分なのは明白だった。

これらの不満のほとんどを解消し、時代の流れに即したソフトウェアに変身させるために、1993年の9月からRIETANの大幅な改良・拡張に着手した。こうして誕生したのがRIETAN-94である^{(3),(29)}。

RIETAN-94開発のきっかけになったのは、1993年晩夏に中国を訪れた際のヘンテコリンな体験だった。そのとき受けた精神的衝撃が一種の躁状態をもたらし、大規模なソフトウェア開発を始める際にいつも立ちはだかってくる活性化エネルギーの壁を軽く乗り越えさせ、次第につらくなってきたはずのプログラミング作業に没頭させたのである。中国での出来事をここで回顧しておきたいところだが、読むに耐えるほどの文章をものする筆力はないし、個人のプライバシーに関係しているので、控えておく。芥川龍之介の「湖南の扇」をお読みになった人ならば、筆者の心情は大体、理解できよう。きびしい境遇にある中国人女性の一言が心の琴線に触れたという点で、あの話とかなり雰囲気が似通っている。

3. プロファイル関数

RIETAN-94では回折プロファイルを近似するプロファイル関数として Thompson, Cox, Hastings⁽³⁰⁾ の提案した pseudo-Voigt 関数を用い、GSAS⁽¹¹⁾に習って一部を拡張した。Pseudo-Voigt 関数では、ローレンツ関数とガウス関数の和で Voigt 関数（ローレンツ関数とガウス関数とのコンボルーション）を近似する：

$$\begin{aligned}\phi(\Delta 2\theta) &= \eta \phi_L(\Delta 2\theta) + (1-\eta) \phi_G(\Delta 2\theta) \\ &= \eta \frac{2}{\pi H_k} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta}{H_k} \right)^{2n-1} \right] \\ &\quad + (1-\eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta}{H_k} \right)^2 \right] \quad (1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\eta &= 1.36603 \left(\frac{H_{KL}}{H_k} \right) - 0.47719 \left(\frac{H_{KL}}{H_k} \right)^2 \\ &\quad + 0.11116 \left(\frac{H_{KL}}{H_k} \right)^3 \quad (2)\end{aligned}$$

$$H_k = (H_{kG}^2 + 2.69269 H_{kG}^4 H_{KL} + 2.42843 H_{kG}^2 H_{KL}^2 + 4.47163 H_{kG}^2 H_{KL}^3 + 0.07842 H_{kG} H_{KL}^4 + H_{KL}^5)^{0.2} \quad (3)$$

(1)～(3)式において、 $\Delta 2\theta = 2\theta_i - 2\theta_k$ (i : ステップ番号, k : 反射番号, $2\theta_i$: ステップ i の回折角, θ_k : 反射 k のブレグ角), ϕ_L は正規化したローレンツ関数, ϕ_G は正規化したガウス関数, η はローレンツ成分の割合, H_k は ϕ_L と ϕ_G の半値幅, H_{KL} と H_{kG} はそれぞれ pseudo-Voigt 関数 (1)に対応する Voigt 関数におけるローレンツおよびガウス関数の半値幅を表わす。

H_{kG} とガウス成分の分散 σ^2 との間には

$$H_{kG} = \sqrt{8\sigma^2 \ln 2} \quad (4)$$

という関係が成り立つ。 σ^2 はさらに半値幅パラメーター U, V, W とガウス型のプロファイル広がりに対するシェラー係数 P の関数

$$\sigma^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W + P \sec^2 \theta_k \quad (5)$$

で表わされる⁽³¹⁾。

H_{KL} は

$$H_{KL} = (X + X_e \cos \varphi_k) \sec \theta_k + (Y + Y_e \cos \varphi_k) \tan \theta_k \quad (6)$$

という θ_k 依存性を示す。 $\sec \theta_k$ に比例する部分は結晶子サイズ効果によるシェラー型のプロファイル広がりに、 $\tan \theta_k$ に比例する部分は歪みによるローレンツ型のプロファイル広がりに相当する。 X と Y は等方的な広がりを表現するのに必要な係数である。一方、 X_e と Y_e は異方的広がりを補正するための係数であり、 φ_k は hkl 反射の散乱ベクトル ($=ha^* + kb^* + lc^*$) と異方的広がりのもっとも大きい反射 $h_a k_a l_a$ の散乱ベクトル ($=h_a a^* + k_a b^* + l_a c^*$) とのなす角である⁽¹¹⁾。

プロファイルの非対称性は Howard⁽³²⁾ の考案したシンプソン則積分多項式

$$\phi'(\Delta 2\theta) = \frac{1}{3(n-1)} \sum_{j=1}^n g_j \phi(\Delta 2\theta') \quad (7)$$

$$\Delta 2\theta' = \Delta 2\theta + f_j A_s \cot 2\theta_k + Z + D_s \cos \theta_k + T_s \sin 2\theta_k \quad (8)$$

により補正する。ただし $\phi'(\Delta 2\theta)$ は非対称化した pseudo-Voigt 関数, $\Delta 2\theta'$ はプロファイルの非対称の程度 A_s , ピーク位置のシフトを補正するためのパラメーター Z , D_s , T_s により修正した $\Delta 2\theta$ を表わす。 Z は零点シフトであり, D_s は試料の変位, T_s は試料内部への X 線の侵入に関係するパラメーターである⁽³³⁾。Howard⁽³²⁾ の方法では、重み g_j とピーク位置のシフト f_j の異なる対称 pseudo-Voigt 関数を n 個重ね合わせて $\Delta 2\theta'$ を合成するため、非対称性の顕著な低角プロファイルにもよくフィットする。

$\phi'(\Delta 2\theta)$ は物理的に意味のあるプロファイル・パラメーターからなる——という点で健全である。しかも旧 RIETAN で採用していた pseudo-Voigt 関数より実測パターンによくフィットする。 $\phi'(\Delta 2\theta)$ を組み込んだ新バージョンを使って、いくつかの X 線・中性子回折データを解析してみたところ、すべての場合について R 因子が多少低下した (Fig. 3)。とくに異方的なプロファイルの広がりを示すサンプルで、 R 因子の減少が著しかった⁽³⁾。明らかに、新しいプロファイル関数の採用によりモデル関数（回折強度の理論式）が大幅に改善されたためである。

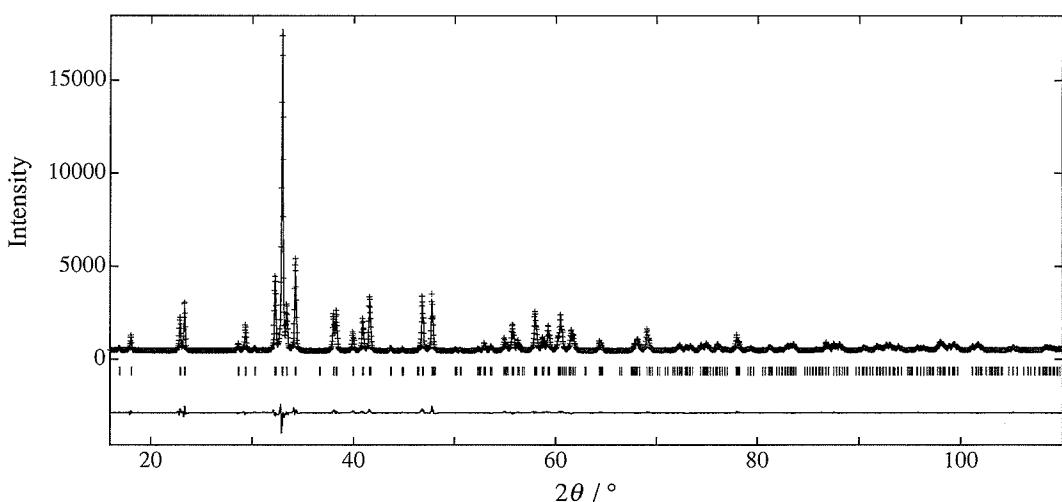


Fig. 3 高圧下で合成した斜方晶系 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の X 線リートベルト解析結果⁽³⁴⁾。プラス (+) のセンターシンボルは観測強度、それらに重ねてプロットされた実線は計算強度、一番下の実線は観測強度 - 計算強度を示している。短い縦棒はブレラグ反射の位置を表す。

4. プロファイル・パラメーター精密化のノウハウ

リートベルト解析において精密化しうるプロファイル・パラメーターは $U, V, W, P, X, X_s, Y, Y_s, A_s$ である。もちろんこれらのパラメーターすべてを独立に精密化してよいわけではない。むやみに可変パラメーターの数を増やすと、パラメーター間の相関のために不合理な値に収束したり、最悪の場合には最小二乗計算の条件が悪化して精密化が停止してしまう恐れさえある。また初期値によってはパラメーターが発散する可能性もあるので、慎重に取扱わねばならない。

歪みに起因するプロファイルの広がりは通常ガウス関数の形をとり $\tan \theta_k$ に比例するので⁽³⁵⁾、プロファイル・パラメーター U に吸収される。他方、結晶子サイズの効果はふつうローレンツ関数形の広がりを呈し $\sec \theta_k$ に比例するため⁽³⁵⁾、 X と関係する。 P は結晶子サイズの効果がガウス関数形の広がりを与えるという特殊な場合に必要となるにすぎないので、通常はゼロに固定する。

P を精密化した解析結果を出発点とし、 $P=0$ にリセットして再解析するときは、 P を少しづつ小さい値に固定した精密化を何回か行い、最終的に $P=0$ に固定すると、解が発散せず安定に収束する。これは P に限らず、他のプロファイル・パラメーターを適当な値に固定するときに役立つテクニックである。

U, V, W の間の相関がきわめて強いことには十分注意を払わなければならない。いろいろな U, V, W の組み合せがほとんど同じ残差二乗和を与える。ただし上に書いた理由から、 $U > 0$ となっていることが望ましい。さらに P を追加して、 U, V, W, P を同時に精密化すると、

必然的に係数行列が正定値 (positive definite) でなく特異 (singular) になってしまう。どうしても P を精密化したいときは、装置に固有な物理量である V と W の値を非常に結晶性の良い標準試料であらかじめ決定しておき、実際の試料の解析では V と W をそれらの値に固定し、 U と P だけ精密化するとよい⁽³⁶⁾。

真の解からかけ離れたプロファイル・パラメーターを初期値に使って解析すると、しばしば局所的な（偽の）最小値に落ち込んでしまう。ぶつけ本番はあまりに乱暴かつ危険である。局所的な最小値に落ち込んってしまった場合、ある程度 R 因子が低いと、気づかない恐れがある。偽最小値から脱出するのに共役方向法を使うという手もあるが、必ずしもうまくいく保証はない。RIETAN の旧バージョンで同じ強度データを解析してみて、新バージョンよりも低い R 因子を与えるようだったら、偽の極値に落ち込んだとみてさしつかえない。

Z, D_s, T_s と格子定数との相関が非常に強いことは言うまでもない。 T_s は無理だが、 Z や D_s は標準サンプルの解析により（温度補正した格子定数に固定して）あらかじめ精密化しておき、その結果求まった値に固定するか、これらの値を出発値にするとよいだろう。なお中性子回折の場合は、 $D_s = T_s = 0$ に固定しなければならないことを注意しておく。

5. 新入力システム F³IS

RIETAN-94 では、独自の工夫をこらした入力ファイル記述法 F³IS (Flat, Flexible, and Friendly Input System, F cubed IS と読む) を全面的に採用し、入力ファイルを

```

#1. Global parameters
# Peak-shift parameters, Z, Ds, and Ts
SHIFT -1.15654E-2 0.0 0.0 000
# Background parameters, bj (j = 0-11)
BKGD1 463.238 -1.37594 12.5579 -6.03353 3.18744 0.0 0.0 0.0
      0.0 0.0 0.0 0.0 0000000000000000

#2. Phase-dependent parameters
# Scale factor, s
SCALE 2.20257E-5 1
# Gaussian profile parameters, U, V, W, and P
GAUSS 1.52995E-3 0.0 9.15706E-5 0.0 0000
# Lorentzian profile parameters, X, Xe, Y, and Ye
LORENTZ 3.12675E-2 0.0 0.136193 0.0 0000
# Asymmetry parameter, As
ASYM 6.58495E-2 0
# Unused parameters (dummy)
VACANT 0.0 0.0 00
# Preferred-orientation parameters, r or (p1 and p2)
PREF 0.966743 0.0 10
# Lattice parameters and overall isotropic thermal parameter, Q
CELOQ 5.54818 10.4677 3.88011 90.0 90.0 90.0 0.0 1110000
# Label/species, g, x, y, z, B, and refinement identifiers (ID)
La/La3+ 1.0 0.31221 0.360194 0.5 0.280465 01101
Cu/Cu 1.0 0.292753 0.105659 0.0 0.381508 01101
O1/O- 1.0 0.282392 0.107139 0.5 1.0 01100
O2/O- 1.0 8.81625E-2 0.29508 0.0 1.0 01102
O3/O- 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 00002
}

# Read linear constraint(s) if ID(I) = 2 for at least one parameter.
A(O2,B)=A(O1,B)
A(O3,B)=A(O1,B)
}

# NEXC = 0: Use all the intensity data.
# NEXC = 1: Skip part of intensity data.

If NEXC = 1 then
  # DEGEXC: 2-theta ranges not to be used in the refinement.
  0.01 16.0}
end if

If NMODE = 0 then
  NRANGE = 0: Calculate the background using the background function.
# NRANGE = 1: Fix the background.

# NPAT = 0: Do not create any file storing Rietveld-refinement patterns.
# NPAT = 1: Create a PostScript file storing Rietveld-refinement patterns.
# NPAT = 2: Create a RietPlot file storing Rietveld-refinement patterns.
# NPAT = 3: Create a DMPLLOT file storing Rietveld-refinement patterns.
# NPAT = 4: Create a SigmaPlot file storing Rietveld-refinement patterns.
# NPAT = 5: Create an Igor Pro file storing Rietveld-refinement patterns.
end if

```

Fig. 4 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の X 線リートベルト解析⁽³⁴⁾における入力ファイルの一部。注釈 (“#” 以降) と if ブロックの併用により、非常に親しみやすく、使い勝手のよい CUI を実現。14 組のパラメーター群にラベルを与えている。

すばやく、しかも苦痛なしに作成できるようにした(Fig. 4).

具体的には、次の簡単な規則に従って入力ファイルを作成する。

1) 1行には80桁まで入力できる。81桁以降の文字はすべて無視される。

2) 最初の文字が“#”である行は注釈とみなされる。また行の途中に“#”が置いてあるときは、“#”以降の文字列はすべて注釈である。注釈には2バイト文字(漢字、ひらがな、カタカナ、ハングルなど)を使ってよい。

3) “VNAME=VALUE: COMMENT”という形の行では、変数名 VNAME, VNAME の値 VALUE (整数あるいは実数) が読み込まれるが、コロン以下はすべて注釈とみなされる。

4) “If 条件式 then” と “end if” という形の二行を対とし、その間に任意の数の行(if ブロック)を置くことができる。条件式の部分では、整数変数名 VNAME と数値の間に演算子 (=, >, >=, <, <=, <>) を置く。

5) If ブロックは “If” と “then” の間に置かれた条件式が成立しているときだけ読み込まれる(条件つきジャンプ機能)。

実例を挙げて説明しよう。以下の三行

```
# NBEAM = 0: Neutron powder diffraction.
NBEAM = 1: Conventional X-ray powder diffraction.
# NBEAM = 2: Synchrotron X-ray powder diffraction.
```

では、二行目の変数名 NBEAM とその値 (=1) だけが読み込まれ，“: Conventional X-ray powder diffraction.” の部分と残りの二行(冒頭に“#”あり)は読み飛ばされる。すなわち VNAME は NBEAM, VALUE は 1, COMMENT は “Conventional X-ray …” に該当する。

これら三行より後に

```
If NBEAM = 1 then
  TARG = 'Cu': Radiation.
  R12 = 0.5: I(K-alpha2)/I(K-alpha1).
  CTHM = 0.8009: cos(alpha)**2 for the crystal monochromator.
end if
```

という行が存在する場合、NBEAM=1 という条件が満たされているので、if ブロック中の TARG, R12, CTHM の変数名と値は読み込まれる。

If ブロックを使用すると、メニューを採用した対話形式のプログラムのような階層構造とならずすむため、どこでどのデータを入力するのかがわかりやすくなる。F³IS 中の “Flat” とは、入力様式がこのように「平屋」になっていることを指す。たとえ if … then 文中の条件式が偽であっても、if ブロック中のすべての行の先頭に“#”を付ける必要はない。このような場合は、注釈行であろうが入力データを含む行であろうが、読み飛ばされるからである。

F³IS は結晶学的計算という枠を越えた独創的な Character User Interface (CUI) である。プログラムの使い勝手に関する独自の美学が、F³IS には過不足なく盛り込まれている。破天荒ではあるが、独りよがりなところはない。使い慣れた PC 用エディターにより入力ファイルを編集すれば、対話形式・階層構造のソフトウェアよりも単純明快かつ迅速に入力を完了できる。マニュアルはほとんど不要だといって過言でない。入力ファイル自身が改変可能なマニュアルにはかならないのだから。

最近はダイアログボックスやプルダウンメニューなどを採用した GUI (Graphical User Interface) の全盛時代であり、F³IS のような CUI は一見、時代の流れに逆行しているように見えるかもしれない。しかし、対話型の GUI には回りくどく、融通がきかなくて、嫌気がさす面があるのは否定できない。データを変更するたびに、マウスのクリックを繰り返して何段もの階層を上がり降りするのは、実に面倒である(これをメニュー地獄と呼ぶ)。それに種々のノウハウやメモの類をメニューに書き込むわけにはいかない(RIETAN-94 ではジョークや誰かに貸したお金のことでも OK!)。リートベルト解析のように入力データがかなり多い場合、エディターを利用し、すばやくかつ直接に入力ファイルを作成するほうが、対話形式よりはるかに便利だ。また Mac OS や Windows 上では種々の操作法がシステムレベルで統一されているため、たとえ初めて使用するエディターでも、ほとんどなにも学習することなく、ただちに使いこなせる。このことも、F³IS のような CUI にとって強い追い風となっている。

プログラマーから見た F³IS の大きな利点は、OS やコンパイラが変わっても、F³IS のコードはまったく変更せずにすむことである。CUI の採用が移植性の高さに直結しているわけだ。

F³IS の舞台裏では、TINK というプリプロセッサー(前処理プログラム)が活躍している。ユーザーの作成した入力ファイルを中間ファイルに変換するのが TINK の役目である。TINK については以前にも本誌に書いたが⁽²⁶⁾、「ピーター・パンとウェンディー」中に出てくる妖精ティンカー・ベルのことを指す。ちょうど F³IS の部分を開発していたころ、長女が読みかけていた同書をパラパラめくっていたら、ほとんど結末に近いところで、次の第一節⁽³⁷⁾が目に止まった:

ウェンディーが、ティンカー・ベルが、じぶんにあって、喜んでくれればいいがと、自信なさそうに言いますと、ピーターは聞きました。

「ティンカー・ベルって、だれ？」

「ま、ピーター。」ウェンディーは、すっかりおどろいてしまいました。

けれども、ウェンディーが説明したあとでも、ピーターは思い出せませんでした。

「妖精って、とても大せいいるんだもの。」ピーターは言いました。「きっと、もう生きていないんだろう。」

きっとピーターの言うとおりだったのでしょうか。妖精というものは、長生きはしないのです。それでも、妖精はたいへん小さいので、かれらには、ずいぶん長く思えるのです。

ネヴァーランドの海賊退治に命がけで協力したのに、「もう生きていないんだろう。」の一言で片づけられてしまうとは、非情なものである。そこで、RIETAN（いかにもピーター・パンを髪飾させる名前だ）のためにほんの一瞬だけ働き、あとは忘れ去られてしまうプリプロセッサーにTINKと名づけ、哀れな妖精を供養することにした。

妖精ばかりでなく、早世の美少女もRIETAN-94に取り込まれている。旧バージョンでは、原子間距離や結合角に非線形制約条件を付加するには、CONという関数副プログラムをユーザー自身が作成し、コンパイル・リンクする必要があった。これではあまりに面倒なので、ORFFE⁽³⁸⁾との連携プレーを通じて、ユーザーが制約条件を入力ファイルに直接、書き込めるようにした。のために追加したサブルーチンをELEONORAという。これはE. A. ポーの美女再生譚の一つである「エレオノーラ」にちなんだ。こじつけめいた由来を説明するよりは、ポーと同様に、この響きの美しさに魅了されたとだけ言っておく方がよかろう⁽³⁹⁾。

ところで、入力ファイル*.insのひな型の末尾には、RIETAN-94がfreewareならぬehagakiwareである旨が記されている：

* If you like RIETAN-94, please send me a postcard of your home town.
* Is that too much to ask?

いろいろな町の絵はがきの大コレクションが完成するものとひそかに期待していたのだが、これまで絵はがきを実際に送っていただいた方は数名にすぎない。この予想外の結果は、RIETAN-94を気に入った人がそれしかいなかつたという冷厳な事実を物語っているのだろうか。そうではあるまい。(1)プログラムの作者に心から感謝し、(2)自分の町の絵はがきが手元にあって、(3)それに貼る切手もたまたま持っており、(4)筆まで、(5)極端に忙しいわけではなく、かつ(6)冗談半分の要望につきあう余裕がある、という全条件を満足する人はめったにいない——ということにすぎないのだろう。もっと簡単に実行できること——たとえば「このソフトを気に入った人は、つくばの方に向かって×××と×××

の馬鹿野郎と怒鳴ること」とか「このソフトを気に入った人は、東大通りの××（注：食堂の名前）では絶対××××××××を注文しないこと」とか——を書いておけば、ほとんどの人が気楽に実行してくれるのではなかろうか。作者にはその情報はまったく伝わらないけれど。

6. その他の新機能

紙面の都合上、言及できなかった新機能を以下に列挙しておく。RIETANがいかにめざましい進化をとげたかがお分かりいただけると思う。詳細については、RIETAN-94のマニュアルを参照されたい。

- 1) March-Dollase⁽⁴⁰⁾の選択配向関数を追加。
 - 2) ルジャンドルの直交多項式（最大12項）をバックグラウンド関数に採用。バックグラウンド・パラメーター間の相関が減少するとともに、非晶質成分の共存により生ずる「こぶ」にもよくフィット。
 - 3) 中性子回折およびシンクロトロンX線回折における円筒状試料の吸収補正⁽⁴¹⁾。
 - 4) 干渉性散乱径、異常分散の補正項などの物理量を最新値⁽⁴²⁾に更新。磁気形状因子の近似式 $\langle j_0 \rangle$ 中の係数⁽⁴²⁾を入力するよう変更。
 - 5) 一群のプロファイル・パラメーターや構造パラメーターなどにラベルを付加することにより線形制約条件やパラメーター番号を容易に記述(Fig. 4)。
 - 6) 隣接回折点間の相関の尺度であるDurbin-Watsonのd統計⁽⁴³⁾、各サイトに対する単位胞あたりの原子数、混合物における各相の質量分率⁽¹⁴⁾を新たに出力(Fig. 5)。
 - 7) HRPD（日本原子力研究所）、D2B（ラウェーランジュバン研究所）、HB-4（オークリッジ国立研究所）、NISTの高分解能粉末中性子回折装置、理学電機の粉末X線回折装置などの強度ファイルを直接読み込む機能を提供。
 - 8) 複数のカウンターを用いた粉末中性子回折装置で測定した強度データの統計的重みを適切に処理。
 - 9) 英文のマニュアルを添付。
- 7)の機能は、これらの装置で測定したデータを解析した機会に、一つ一つ付け加えていったものである。外国の粉末中性子回折装置が多いのは、ビームタイムを求めて諸国漫遊したなごりである⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾。
- 9)に記したように、英文マニュアル（厳密に言えば、まだ未完成）を新たに作成したのだが、それに伴い、日本語マニュアルはあっさり切り捨てた。両方とも作成している余裕など到底ないのである。以前、旧バージョンに日本語のマニュアルしかなかったとき、外国の国立研究所がわざわざそれを英語、ロシア語、朝鮮語に翻訳せざるをえなかつたことが念頭にあり、世界中の人に

Structure parameters, g, x, y, z, and B/Angstrom**2, in Rutile

100*B/nm**2

	neq	*	g	=	n	x	y	z	B
Ti2+	2	1.0000	2.0000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.031	
-	-	-	-	-	-	-	-	0.577	
O-	4	1.0000	4.0000	0.30792	0.30792	0.00000	0.00000	0.280	
-	-	-	-	0.00704	-	-	-	0.958	

neq: multiplicity of the Wyckoff position (number of equivalent points per unit cell)
n: number of equivalent atoms per unit cell

Thermal-displacement parameters, 10**6*beta, 10**8*U/nm**2, and B/Angstrom**2 in Rutile

	beta11	beta22	beta33	beta12	beta13	beta23	U11	U22	U33	U12	U13	U23	Beq
Ti2+	12215	12215	29439	0	0	0	13059	13059	13059	0	0	0	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O-	3317	3317	7993	0	0	0	3546	3546	3546	0	0	0	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

$$\begin{aligned}
\text{Isotropic temperature factor} &= \exp(-B * (\sin(theta) / \lambda)) = \exp(-B / (4 * d * 2)) \\
\text{Anisotropic temperature factor} &= \exp(-(h * 2 * beta11 + k * 2 * beta22 + l * 2 * beta33 + \\
&\quad 2 * h * k * beta12 + 2 * h * k * beta13 + 2 * k * l * beta23)) \\
&= \exp(-2 * pi * 2 * (h * 2 * (a * 2 * 2 * U11 + \\
&\quad k * 2 * (b * 2 * 2 * U22 + 1 * 2 * (c * 2 * U33 + \\
&\quad 2 * h * k * (a * (b * U12 + 2 * h * l * (a * (c * U13 + 2 * k * l * (b * (c * U23)))))))
\end{aligned}$$

Beq: equivalent isotropic thermal parameters calculated from anisotropic thermal parameters

Number and weight of each species in the unit cell, and density for Rutile

Atom	N	*	At.wt.	/	6.02214E23	=	Wt.
Ti2+	2.00000	*	47.86700	/		=	1.589702E-22 g
O-	4.00000	*	15.99940	/		=	1.062706E-22 g
-	-	-	-	-	-	-	-

$$d = \frac{\text{Total}}{V} = \frac{2.652407E-22}{6.244558E-23} = 4.247550 \text{ g/cm}^3$$

Mass fractions of compounds contained in the sample		
Anatase	0.8605	
Rutile	0.1395	

Fig. 5 アナターゼとルチル型 TiO_2 の混合物をリートベルト法で解析した際の出力の一部。教育的かつ便利な情報を提供している。

RIETAN-94 を使ってもらえるように、どうしても英語で執筆したかった。もちろん日本人には日本語の方が理解しやすいのに決まっている。日本語マニュアルも作ってほしいとの声もよく聞く。しかし、そもそも英文マニュアルだと読む気がしないとか、英文ではどうしても理解できないという人に、リートベルト解析を適切に実行し、しかもきちんとした結果を出す力があるのだろうか。ともあれ、結晶学分野での国際貢献（10節参照）のために、多少の不便はなんとか我慢していただくなきゃない。

7. PCへの移植

RIETAN-94 は SPARCstation 2 上で開発したが、MS-DOS マシン（IBM-PC/AT 互換機、PC-9801 など）と Macintosh（以下 Mac と略す）にも移植した。みずから PC 版の作成に取り組んだのは、RIETAN-94 を PC に移植するという作業はユーザーに少なからぬ出費を要求し、かなりむづかしく、しかも時間がかかると判断したためだ。つまり高価な FORTRAN コンパイラを購入し、難解きわまりないマニュアルを読んでその使用法を習得し、ファイルの入出力部分などを書き換えなければならないのである。分厚いマニュアルを一目見ただけで、戦意を喪失するのが落ちだろう。しかも PC 用のコンパイラにはバグがあることが多く、それを回避する方法を探るのは一苦労なのである。

MS-DOS 版は Microway 社の NDP FORTRAN-486 コンパイラで作成した。80486 用に最適化されたコードだが、80386(+80387) や Pentium を搭載した機種でも問題なく作動する。DOS Extender を組み込んだため、MS-DOS のいわゆる「640 KB の壁」とは無縁であり、拡張プロテクト・メモリーをフルに活用して演算する。DPMI および VCPI 互換のコードなので、Windows の DOS プロンプト・モード上でも動く。MS-DOS 版の魅力は、きわめてコスト・パフォーマンスの高い IBM-PC 互換機上で実行できることに尽る。とくに Pentium 搭載機を使用すると、おどろくほどのスピードで計算が終了してしまう。

MS-DOS 版 RIETAN-94 とリートベルト解析・シミュレーション結果の作図プログラム RietPlot（東京工業大学の大橋直樹氏が作成）とを組み合わせれば、Windows 上で快適にリートベルト解析を進めていくことが可能となる（Fig. 7 参照）。さらに、IBM-PC 専用のリートベルト解析パターン作図プログラム DM PLOT フォーマットのファイルを出力する機能も備わっている。

Mac のためには、Language Systems FORTRAN コンパイラにより 68030, 68040, PowerPC 用に最適化した三つの異なるコードを作成した。PowerPC 604 を搭載した機種の出現により、Mac 版はようやく満足のいく演

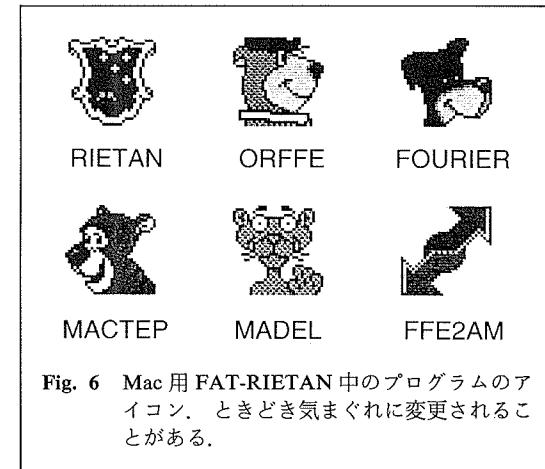


Fig. 6 Mac 用 FAT-RIETAN 中のプログラムのアイコン。ときどき気まぐれに変更されることがある。

算速度を達成するに至った。Language Systems 社は PowerPC 604 用およびマルチプロセッサー用のコンパイラを開発中らしい。それで RIETAN-94 をコンパイルし直したら、さぞかし強烈なスピードで走ることだろうと、その出現を心待ちにしている。Mac 版が MS-DOS 版より優れている点は、出力ウィンドーの具備にある。MS-DOS 版では計算結果はファイルに記録しておき、RIETAN-94 終了後にエディターを立ち上げて眺めるしかない。一方 Mac 版では、RIETAN-94 が立ち上がるときに出力ウィンドーが現れ、すべての解析結果がリアルタイムで表示される。計算終了後に前方にさかのぼって出力をチェックしたり、プルダウンメニューにより計算結果を印刷したりすることもできる。

Mac 版を魅力的なものとしているもう一つの機能は、WaveMetrics 社のグラフ作成ソフトウェア Igor Pro 用のフォーマットをもつ Igor text file を出力できることである。このファイルには解析結果以外に一連のコマンドも含まれており、そのアイコンをダブルクリックするだけで、Igor Pro が立ち上がり、ファイルを読み込み、リートベルト解析パターン（Fig. 3）やシミュレーション・パターンを見る間に描いてくれる。図を部分的に拡大したり、残差曲線を上下にずらしたり、2θ 範囲やフルスケールを変えたり、指定した点の 2θ 値を調べたりするのも自由自在だ。驚嘆に値する機能だと自画自賛している。MS-DOS 版にも SigmaPlot 形式のファイルを出力する機能があるものの、全自動では作図できない。実は、筆者は Igor Pro の enthusiast なのである。この機能を RIETAN-94 に組み込んだことにより、多少なりとも WaveMetrics 社の売り上げが増えれば、慶賀に堪えない。

長くソフトウェア開発に携わってきてようやく悟ったのは、適度なエンターテインメント性がプログラムを使う喜びを与えるということだ（プログラムに限らず、文章、授業、会話、デート、車の運転など、皆そうなのだ

ろうが). Mac OS 自身に遊び心が盛り込まれているのは周知の通りである。Mac 上で走る RIETAN-94 にも当然、娛樂的な性質は受け継がれている。RIETAN-94 のアイコンへの入力ファイルの drag and drop あるいは入力ファイルのダブルクリックにより RIETAN-94 が立ち上がり、そのファイルが自動的に読み込まれること、Igor Pro による自動作画、FAT-RIETAN (8 節) を構成するプログラムのかわいらしいアイコン (Fig. 6) などには、いくらか楽しさを感じられよう。科学技術計算というと、どうしても息苦しさや堅苦しさが付き物なのだが、Mac 版はある程度、このような重々しい雰囲気から逃れるのに成功している。

一方、MS-DOS 版にはエンターテインメント性のかけらもない。無愛想で、実用一点張りである。プログラムを実行するたびに、いちいちコマンドを入力するというのでは、あまりにも古くさい。しかし、これは改善への熱意が欠けているというより、NDP FORTRAN と MS-DOS の問題点そのものなのである。将来は、Windows 95 や Windows NT のユーザー・インターフェースを付与しろるコンパイラーに乗り換え、なんとか Mac 版の到達した境地に近づけたい——と願っている。

RIETAN-94 が PC 上で走るようになったことから、新たにリートベルト解析にチャレンジしようとする人がかなり出てくると予想される。劣悪な計算機環境に苦しんでいる人々や大型計算機の敷居の高さに尻込みしている人々にとって、PC 版の出現はすばらしい福音となるにちがいない。とくに、コスト・パフォーマンスの高い IBM-PC 互換機用の RIETAN-94 は、発展途上国におけるリートベルト法の普及に大いに貢献するだろう。

PC といえども馬鹿にできない。Pentium または PowerPC を搭載した上位機種ならば、下位のワークステー

ションに匹敵するスピードで RIETAN-94 が動く。PC の高速化と低価格化が今後ますますピッチを速めていくのは確実なので、一般に公開するのは PC 版 RIETAN だけに限定している (9 節参照)。

8. FAT-RIETAN システム

Mac 版 RIETAN-94 にはいくつかの周辺プログラムが付属しており、FAT-RIETAN と呼ばれるシステムを形成している (Figs. 6, 7):

- 1) ORFFE⁽³⁸⁾
原子間距離と結合角を計算する。
 - 2) FOURIER⁽⁴⁷⁾
フーリエ合成と D 合成を行い、電子密度マップをプロットする。
 - 3) MACTEP
結晶構造を作画する。とくに異方性熱振動の表現に優れている。入力ファイルをプリプロセッサー PRETEP で変換してから ORTEP-II⁽⁴⁸⁾ で処理しているので、非常に使いやすい。
 - 4) MADEL⁽⁴⁹⁾
マーデルリンク・エネルギーと各サイトのポテンシャルを計算する。
 - 5) FFE2AM
ORFFE 用出力ファイルから結晶構造作図プログラム ATOMS⁽⁵⁰⁾ および MADEL 用の入力ファイルを作成する。
- これらのプログラムは RIETAN-94 の作成したファイルを直接あるいは間接的に読み込むことができる (Fig. 7)。リートベルト解析における構造モデルの修正や解析結果の図示・評価・解釈に役立つ。

9. RIETAN-94 の配布

PC 用 RIETAN-94 は無機材質研究所の anonymous FTP サーバーから Internet を通じて無償で手に入る。このサイトにはつねに RIETAN-94 の最新バージョンが格納されており、いつでも自由にダウンロードできる。ご希望の方は、izumi@nirim.go.jp に電子メールをお送りいただきたい。折り返し、ファイルの転送方法を詳述したメールを返送する。ちなみに、anonymous FTP のログを調査したところ、1995 年の 6 月から 1996 年 1 月にかけての 7 カ月間における RIETAN-94 のダウンロードは 825 回に達していた。結晶学的計算プログラムとしては異例なほど多くの方が利用していることになる。プログラム開発の励みとなると同時に、責任の重さもあらためて痛感した。

また現在、理学電機が粉末 X 線回折装置に接続されている UNIX ワークステーションに RIETAN-94 を移植中である。この商用バージョンは近く同社から購入で

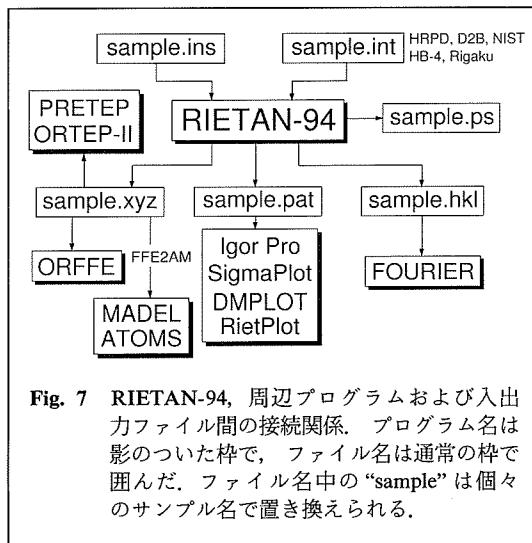


Fig. 7 RIETAN-94、周辺プログラムおよび入出力ファイル間の接続関係。プログラム名は影のついた枠で、ファイル名は通常の枠で囲んだ。ファイル名中の“sample”は個々のサンプル名で置き換える。

きるようになるだろう。

10. RIETAN-94 による国際貢献

PC 用 RIETAN-94 を携えてすでに数回ほど外国（インドネシア、アメリカ、韓国）に出張し、講習や技術指導を行ってきたが、すこぶる好評だった。言葉の壁はあっても、 F^3IS を理解してもらうのはいとも簡単で、基本的なユーザー・インターフェースの設計思想の正しさに自信を深めた。今年は台湾に出かける予定である。

聞くところによると、中国科学院物理研究所で合成された磁性体の粉末中性子回折データをインドネシアの研究用原子炉 RSG-GAS で測定し、IBM-PC 用 RIETAN-94 で解析するという形で二国間協力が順調に進展しており、10 報以上の論文が活字になる見込みだという。IBM-PC 版をつくった甲斐があったというものである。

1995 年末には、フランス CNRS の結晶学研究所とモスクワ大学から、透過型の光学系で測定したデータを処理するオプションを RIETAN-94 に追加するよう依頼された。ローレンツ・偏向因子と吸収因子を計算している箇所をほんの少し変更するだけなので、あっさり片が付いた。結晶学研究所にはつい最近、この拡張版をもって訪問し、大歓迎された。モスクワ大学化学科では以前から RIETAN がよく使われていた。同学科出身の N. R. Khasanova をポスドクとして指導しているという縁もあり、モスクワ大学をぜひ一度訪れるよう以前から招請されている。いずれ暇を見つけて訪問し、RIETAN-94についてくわしく紹介してきたい。このような国際貢献は日本のイメージアップにもつながるので、今後も鋭意、

続けていくつもりである。

11. TOF 中性子回折用リートベルト解析プログラム RIETAN-96T

11.1 新 TOF 粉末中性子回折装置 VEGA

われわれは 1983 年以来、KENS において HRP⁽²³⁾ を稼働してきた。HRP は冷中性子源を利用した粉末中性子回折装置としては世界で最初に建設されたものであることを強調しておきたい。HRP では、20 K の固体メタン減速材から出で来る高 Q 領域のパルス幅が小さい中性子ビームを利用し、約 20 m のターゲット-試料間距離 L_1 を確保することにより、運転開始当時、世界のトップレベルの分解能を実現していた。われわれは HRP 用に最適化したプロファイル関数を考案し、これを TOF 中性子回折用に改造した RIETAN に組み込んだ⁽²⁷⁾。この関数の導出までになめ尽くした辛酸については、すでに文献^{(26), (51)}に記した。HRP-RIETAN のコンビネーションは高温超伝導体^{(6), (18)~(21)}を中心とする無機・金属化合物の結晶構造解析に威力を発揮し、数多くの研究成果を挙げるのに貢献した。

HRP は計数効率があまりにも低いところに難点があった。限られた中性子源の運転期間の範囲内で、温度、圧力、化学組成などを変えて多点の強度データを HRP で測定するのは事実上、無理だった。まして少量の試料（たとえば超高压法により合成した超伝導体）の強度データを高い S/N 比で収集することなどは、ほとんど不可能に近かった。HRP の貧弱さにはあちこちで悲憤慷慨し続けてきたので^{(26), (45), (51), (52)}、ここで屋上屋を架す

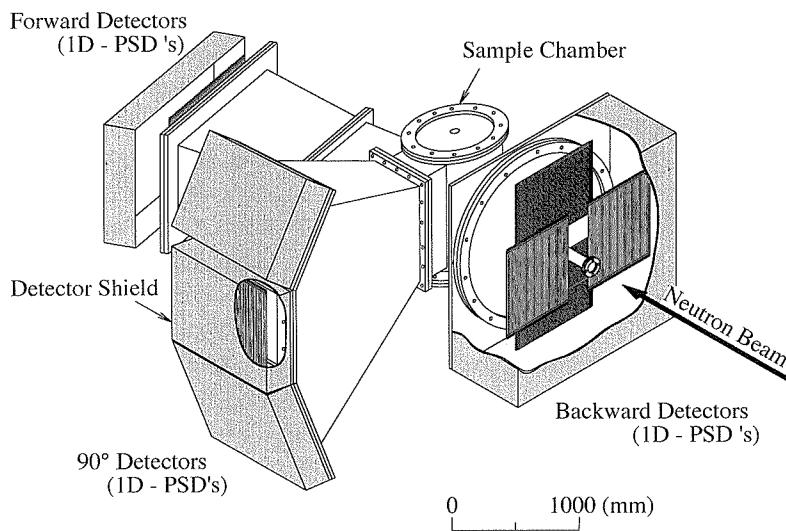


Fig. 8 KENS の TOF 粉末中性子回折装置 VEGA⁽⁴⁾.

愚を犯すのは避けたい。

パフォーマンスのきわめて低い装置を使わざるをえなかったにもかかわらず、高温超伝導の分野で注目に値する論文を次から次へと産み出すことができた。悲鳴をあげたくなるほど多くの依頼講演・執筆も、なんとかこなしてきた。教育者でもないのに、大学院の集中講義や講習会に講師として何度も足を運んだ。しかし、この程度のことでの満足し、惰性でこちらよりした仕事を続けていくわけにはいかなかった。TOF粉末中性子回折関連の研究設備をもっと充実させていかなければ、外国の同業者に、いくらがんばっても追いつけないほど差をつけられてしまうのだから。

細かい経緯は省略するが、結局、HRP の後継装置 VEGA^{(4),(5)} (Fig. 8) を KENS の冷中性子源実験室に設置し、1993年の秋から運転を開始した。KEK と無機材質研究所（科学技術庁マルチコア・プロジェクト）が予算の約半分ずつを負担した。VEGA は後方、90°、前方（平均 $2\theta = 30^\circ$ ）の位置に三つの位置敏感型検出器 (Position-Sensitive Detector: PSD) バンクを備えている。 90° と前方バンクは HRP に備わっていなかったものである。各バンクは棒状の一次元 PSD（直径 1.27 cm, 検出有効長 60 cm）を多数並べた構造となっているため、高分解能単結晶回折にも応用しうる。4–1570 K の範囲で試料温度を調節することもできる。

VEGA の各バンクに一次元 PSD を二次元的に敷き詰めたのは、検出器を水平面上に並べる従来の方法では大きな立体角を確保できず、計数効率を高める上で限界があったからである。PSD を使用すれば、デバイ - シェラー環に沿って強度を足し合わせることができるばかりでなく、不感帯の存在によるロスを最小限に抑えられる。しかも、粉末回折以外に高分解能単結晶回折や材料組織・残留歪みの計測などにも応用できるという利点もある。

後方バンクでは背面反射を観測するので、分解能が三つのバンクのうちもっとも高くなる。このため、通常の構造解析では後方バンクで測定したデータを用いる。後方バンクは 1.2 str の立体角をもつが、この値は HRP の立体角と比べて実に約 7 倍にも達する。

90° バンクは三つの副バンクからなっており、扇を垂直に立てたような構造をもつ。このような幾何学的配置を採用したのは、立体角を増大させ強度を稼ぐためばかりでなく、材料の組織などを調べるときの効率を高めるためである。 90° バンクを使えば、HRP の約 1/3 の時間で強度データを収集できる。 90° バンクは高温、高圧などの特殊条件下の実験に用いる。 2θ を固定する TOF 法は、このような *in situ* 回折実験にうってつけである。角度分散法では電気炉や高圧セルからの散乱中性子を拾ってしまうのは、大なり小なり避けられない。一方、TOF

法では入射ビームおよび $2\theta = 90^\circ$ の回折ビームをスリットで絞り込めば、炉体や高圧セルからのプラグ反射やバックグラウンドの寄与をほとんど含まない質の高い強度データを収集できる。

前方バンクは低 Q 領域の強度データを十分な統計精度で測定するために設置した。おもに磁気構造や単位胞の大きい物質の構造を解析するのに用いる。このような低角バンクは分解能が低いため、これまで一般的には使われていなかったものである。VEGA は PSD を採用しているため、デバイ - シェラー環の曲率が高いことに起因する分解能の低下がほとんどない上、単結晶を使った磁気反射の高分解能・高効率な探索などにも使用しうる。

11.2 VEGA 専用リートベルト解析プログラムの開発

上記のような斬新な光学系を採用したため、以前 HRP で使っていたプロファイル関数⁽²⁷⁾ はもはや通用せず、VEGA 用に最適化したプロファイル関数を新たに作成する必要が出てきた。 $\Delta d/d$ は 2×10^{-3} と HRP より若干改善されたにとどまるが、低波長側でプロファイルの立ち上がりがかなり急になった。このため、結晶子サイズが小さくローレンツ関数型のプロファイルの広がりを呈する試料では、これまで使用してきたプロファイル関数（ピーク位置より低波長側の部分がガウス関数）の修正が必要不可欠となった。

われわれは HRP 用のプロファイル関数を拡張した VEGA 専用のプロファイル関数を導き出した⁽⁵³⁾。この関数では、ピーク位置より短波長側のプロファイルをガウス関数ではなく pseudo-Voigt 関数で表現している。ピーク位置より長波長側については以前と変わらない。本プロファイル関数では、非対称 pseudo-Voigt 関数 (7) の場合と異なり、物理的な意味はあっさり切り捨て、観測パターンに対するフィットの良さをひたすら追求した。いわば「白い猫だろうが黒い猫だろうが、ネズミをよく捕る猫が良い猫だ」という現世利益優先思想に基づいて設計したのである。TOF 粉末中性子回折における回折プロファイル形は、光学系と試料だけではなく減速材の温度・材質・形状などにも依存していることから、複雑きわまりなく、しかも波長依存性が強い。短波長領域を除くと、プロファイルは著しく非対称的であり、ピーク位置より長波長側できわめて緩やかに減衰する (Fig. 9 参照)。このため、物理的に意味のあるパラメーターでプロファイルを表現しようとすると、どうしてもフィットが悪くなってしまうのである⁽²⁴⁾。

この新プロファイル関数を組み込むとともに、RIETAN-94 の新機能も取り入れた TOF 中性子回折用の新バージョン RIETAN-96T を 1995 年夏に作成した。プログラミングにあたっては、筑波大学大学院の学生、及川健一君の助けを借りた。例によって、躁状態でないとプ

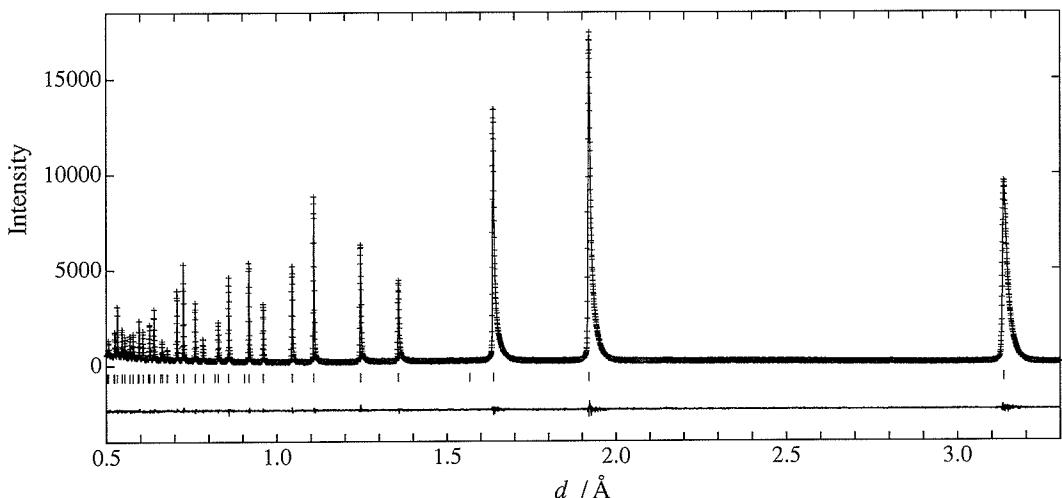


Fig. 9 VEGA で測定した Si の TOF 粉末中性子回折データを RIETAN-96T で解析した結果⁽⁵³⁾.

ログラミングがはかどらないのだが、また中国に渡航するわけにもいかないので、突拍子もない方法に頼った。以前、夢中になって読みふけた久世光彦の「一九三四年冬——乱歩」を再読したのである。この小説では、アイデアと才能が枯渇し、自信を持てる探偵小説がほとんど執筆できなくなつて麻布の張ホテルに姿を隠した江戸川乱歩が、「梶子姫」という一世一代の傑作をスイスイ書き上げてしまうのである。ついでに極めつきの怪奇幻想小説「闇に蠢く」(こちらは正真正銘の乱歩作)も読了した。乱歩の毒気にあたって頭が活性化したせいか、自分でもびっくりするほどのスピードでプログラミングが終了してしまった。バグ退治もあつという間に片づいた。年の功か、プログラミングを要領よく進行させていくためのノウハウを遅まきながら会得できたような気がした。しかし、こんな啞然とするようなやり方でセルフ・コントロールしないと大きな仕事にとりかかれなくなつたというところに、一抹の悲哀を感じる。

VEGA の後方パンクを使って測定したいいくつかの強度データを RIETAN-96T で試験的に解析してみた⁽⁵³⁾。Si 標準試料 (NIST 製 SRM 640b) の解析結果を Fig. 9 に示す。観測と計算パターンが非常によく一致していることがわかる。 R 因子は $R_{wp} = 6.00\%$ ($S = R_{wp}/R_c = 1.22$), $R_p = 3.98\%$, $R_I = 0.85\%$, $R_F = 0.56\%$ ときわめて低く、等方性熱振動パラメーター B の値 (=0.0048(4) nm²) も文献値 0.00461 nm² とよく一致していた。

本プロファイル関数を使用することにより、短波長側の裾におけるフィットが著しく改善され、構造パラメーター、とりわけ熱振動パラメーターを精度よく求められるようになった。今後の課題としては、(1) 強度補正式

の修正、(2) プロファイル・パラメーターの d 依存性を近似する式の改善、(3) 歪みや結晶子サイズの効果によりプロファイルが広がっている試料の回折データの解析、(4) 後方および 90°パンクの回折データの同時精密化、などが挙げられる。(4) の機能を実現するのは並大抵なことではないが、それ以外はめどが立っている。

すでに VEGA は順調に稼働しており、RIETAN-96T (Mac 専用) も間もなく完成するので、論文の量産体制が整ったことになる。日本における TOF 粉末中性子回折を利用した研究が一段と進展するのは確実である。

VEGA の建設にあたっては、装置 (光学・計測制御系)、ソフトウェアのいずれも既成の外国製技術に頼らず、100% 自主開発した。イミテーションあるいは改造品を製作するのではやりがいがなかったし、なによりもプライドが許さなかったのである。VEGA の運用が軌道に乗るまでかなり時間がかかったのは事実だが、このような志の高さに免じて大目に見ていただきたい。現在、KENS に建設中の高分解能粉末中性子回折装置 (仮称 HRP-II) とそのためのリートベルト解析プログラムでは、VEGA と RIETAN-96T の開発過程で得た膨大な技術的蓄積をフルに活用していく。たとえば、将来、第二世代のパルス中性子源に粉末中性子回折装置を建設する際、これまでの経験がものを言うのは間違いないまい。

12. むすび

RIETAN-94 と RIETAN-96T には、少なくともこれから十年間は大きな問題もなく使われ続けうるだけの充実した機能を盛り込んだと自負している。しかし今後も改良を積み重ね、細部にいっそう磨きをかけていくことに

変わりはない。これからも RIETAN 兄弟はまだまだ成長し続ける——と期待してもらつて結構である。4 年後には RIETAN-2000(T) が登場することをここに予告しておく。

身もふたもない言い方だが、高温超伝導体の構造解析は、自分自身の興味というより粉末中性子回折の振興をはかるための宣伝活動としての色彩が強かった。いくらすばらしい装置やソフトウェアを開発したところで、インパクトのある成果を挙げ有効性を実証してみせなければ、誰も評価してくれるのは世の習いである。超伝導フィーバーが始まった 1987 年当時の日本における粉末中性子回折の悲惨な状況^{(26),(51),(52)}から脱却するには、注目を浴びる研究成果や多少の「壳名行為」はぜひとも必要だったのである。

日本のパルスおよび原子炉中性子源において高強度と高分解能の粉末回折装置が稼働することを久しく夢見てきたが、その悲願はすでに成就したといってよい。日本原子力研究所改造 3 号炉 (JRR-3M) で HRPD⁽⁵⁴⁾, KENS で VEGA^{(4),(5)}が稼働しているほか、JRR-3M に東北大金属材料研究所の高能率回折装置 HERMES, KENS に HRP-II が建設されつつある。こうした順風満帆の状況を見ると、超伝導体の構造解析は粉末中性子回折のデモンストレーションとしての効果を十二分に發揮してくれたとつくづく思う。

しかし立ち止まって一息つく暇などない。新たに取り組んでいかなければならない仕事が次々に押し寄せてきている。当面予定していることだけでも、VEGA を用いた高温実験、直接法とバターソン法を利用した非経験的構造解析技術⁽²⁵⁾の確立、さらに HRP-II の運用準備などが挙げられる。すべてが好都合に運ぶとは限るまい。しかし粉末中性子回折の「黄金時代」が日本に到来するのを見届けるまで、微力を尽くしていくつもりである。

先日、旧知の外国人から電子メールが届いた。無機材質研究所を訪問したい旨を伝えたものだったが、その中に次の一節があった：

The more I work with RIETAN, the more I feel it is really a treasure.

ユーザーの喜びはプログラマーの喜びである。そして、このような望外の讃辞は、ともすれば衰えがちな活力をよみがえらせ、再びソフトウェアや中性子回折装置の開発へと筆者を駆り立てるのである。

謝辞

RIETAN-94 と RIETAN-96T の作成に協力いただいた R. B. Von Dreele, 金 容日, 及川健一, そして VEGA 建設の実行部隊——とりわけ神山 崇と古坂道弘の両氏——に感謝の意を表する。Figs. 3 と 4 は京都大学化学研

究所、広井善二助教授より提供を受けた。

引用文献

- (1) 泉 富士夫：日本結晶学会誌, **27** (1985), 23.
- (2) F. Izumi: The Rietveld Method, ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, (1993), Chap. 13.
- (3) Y.-I. Kim and F. Izumi: J. Ceram. Soc. Jpn., **102** (1994), 401.
- (4) T. Kamiyama, K. Oikawa, N. Tsuchiya, M. Osawa, H. Asano, N. Watanabe, M. Furusaka, S. Satoh, I. Fujikawa, T. Ishigaki and F. Izumi: Physica B, **213** & **214** (1995), 875.
- (5) 神山 崇, 古坂道弘: 波紋, **5**, No. 1 (1995), 15.
- (6) 次に列举するレビューを読み比べると、高温超伝導体の構造に関して筆者の考え方がどのように変遷したかがよくわかる：泉 富士夫：現代化学, 5 月号 (1991), 12; F. Izumi: Trans. Am. Crystallogr. Assoc., **29** (1993), 11; F. Izumi and E. Takayama-Muromachi: High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering, ed. by D. Shi, Pergamon, Oxford, (1995), Chap. 3; 泉 富士夫：日本結晶学会誌, **37** (1995), 258; N. R. Khasanova and F. Izumi: Advances in Superconductivity VIII, Proc. 8th Int. Symp. Superconductivity, Springer, Tokyo (1996), in press.
- (7) H. M. Rietveld: J. Appl. Crystallogr., **2** (1969), 65.
- (8) A. Albinati and B. T. M. Willis: J. Appl. Crystallogr., **15** (1982), 361.
- (9) 泉 富士夫：応用物理, **59** (1990), 2.
- (10) 泉 富士夫：日本結晶学会誌, **34** (1992), 76.
- (11) A. C. Larson and R. B. Von Dreele: GSAS, General Structure Analysis System, Report LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, (1990), pp. 121–124.
- (12) G. Shirane: Acta Crystallogr., **12** (1959), 282.
- (13) I. D. Brown and D. Altermatt: Acta Crystallogr., Sect. B, **41** (1985), 244.
- (14) R. J. Hill and C. J. Howard: J. Appl. Crystallogr., **20** (1987), 467.
- (15) J. C. Taylor and C. E. Mutulus: J. Appl. Crystallogr., **24** (1991), 14.
- (16) H. C. ロビンズ・ランドン：モーツァルト, 石井宏訳, 中央公論社, (1992), p. 11.
- (17) H. M. Rietveld: The Rietveld Method, ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, (1993), Chap. 2.
- (18) 泉 富士夫：日経ニューマテリアル, No. 27 (1987), 61.
- (19) 泉 富士夫, 浅野 肇: 応用物理, **56** (1987), 1053.
- (20) 泉 富士夫: Mater. Anal. Charac. Sci., **2**, No. 1 (1988), 2.
- (21) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L649.
- (22) G. Calestani and C. Rizzoli: Nature (London), **328** (1987), 606.
- (23) 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.
- (24) W. I. F. David: Neutron Scattering at a Pulsed Source, ed. by R. J. Newport, B. D. Rainford and R. Cywinski, Adam Hilger, Bristol, (1988), Chap. 12.
- (25) A. K. Cheetham: The Rietveld Method, ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, (1993), Chap. 15.
- (26) 泉富士夫: 理学電機ジャーナル, **22**, No. 1 (1991), 16.
- (27) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe: J. Appl. Crystallogr., **20** (1987), 411.
- (28) R. A. Young, A. Saktivel, T. S. Moss and C. O. Paiva-Santos: J. Appl. Crystallogr., **28** (1995), 366.
- (29) 泉富士夫: セラミックデータブック'95, 工業製品技術協会, (1995), p. 154.
- (30) P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings: J. Appl. Crystallogr., **20** (1987), 79.
- (31) R. A. Young: The Rietveld Method, ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, (1993), Chap. 1.
- (32) C. J. Howard: J. Appl. Crystallogr., **15** (1982), 615.
- (33) H. P. Klug and L. E. Alexander: X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed., Wiley, New York, (1974), p. 302.
- (34) Z. Hiroi and M. Takano: Nature (London), **377** (1995), 41.
- (35) C. W. Bunn: 化学結晶学, 笹田義夫訳, 培風館, (1970), pp. 335-341.
- (36) R. A. Young and P. Desai: Arch. Nauk. Mater., **10** (1989), 71.
- (37) J. M. バリー: ピーター・パンとウェンディー, 石井桃子訳, 福音館, (1972), p. 302.
- (38) 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, (1964).
- (39) 畠 孝之: E・A・ポウを読む, 岩波, (1995), 第五章.
- (40) W. A. Dollase: J. Appl. Crystallogr., **19** (1986), 267.
- (41) K. D. Rouse, M. J. Cooper, E. J. York and A. Chakera: Acta Crystallogr., Sect. A, **26** (1970), 682.
- (42) International Tables for Crystallography, Vol. C, ed. by A. J. C. Wilson, Kluwer, Dordrecht, (1992), pp. 219-222 and pp. 384-393.
- (43) R. J. Hill and I. C. Madsen: J. Appl. Crystallogr., **19** (1986), 10.
- (44) 泉富士夫: NSMF NEWS, No. 20 (1990), 12.
- (45) 泉富士夫: セラミックス, **28** (1993), 952.
- (46) 泉富士夫: セラミックス, **29** (1994), 932.
- (47) F. J. Rotella: Users Manual for Rietveld Analysis of Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Data at IPNS, Argonne National Laboratory, (1988), Chap. 13.
- (48) C. K. Johnson: ORTEP-II, a FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, (1976).
- (49) 加藤克夫: 未発表プログラム.
- (50) 泉富士夫: 日本結晶学会誌, **34** (1992), 41.
- (51) 泉富士夫: ISTEC ジャーナル, 2, No. 1 (1989), 25.
- (52) 泉富士夫: 理学電機ジャーナル, **20**, No. 2 (1989), 13.
- (53) 及川健一, 神山崇, 泉富士夫: 第3回中性子シンポジウム講演概要集, (1995), G-05.
- (54) 森井幸生: 日本結晶学会誌, **34** (1992), 62.