

# 最尤推定に基づく新しい粉末構造解析法

井田隆

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## New Method for Structure Analysis from Powder Diffraction Data Based on Maximum-Likelihood Estimation

Takashi Ida

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology,

Asahigaoka 10-6-29, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

This article introduces a new method for structure analysis from powder diffraction data recently developed by the author. The method is based on maximum-likelihood estimation associated with optimization of a theoretical model for statistical errors in observed diffraction intensity data. The method has been applied to refinement of the crystal structures of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{PbSO}_4$  and  $\text{BaSO}_4$  from powder diffraction data. The structures optimized by the new method show significantly better coincidence with those obtained by single-crystal structure analyses than the Rietveld method.

### 1. はじめに

結晶性の物質にX線ビームを照射しながら写真を撮影すると、物質によって異なる図形が写真の上に現れる。その図形は原子がX線を回折（散乱）する現象に基づいており、物質の中で原子がどのように並んでいるかによって決まる。特に微細な結晶性粉末を試料として用いた場合に、同じ物質なら必ず共通の図形が現れる。この現象を利用して物質中の原子の並び方を推定する方法（粉末回折法）を、1915年に Debye と Scherrer が考案した。現在では金属やセラミックスなどの実用材料の評価や、天然の鉱物、医薬品を含む低分子量の有機化合物、腐食生成物の分析などに広く応用されている。

1969年に Rietveld が、原子炉から放射される中性子をX線のかわりに利用して測定された粉末回折強度データに最小二乗法と呼ばれる解析手法を適用する方法を考案した<sup>1)</sup>。この方法（リ

ートベルト法）によれば、かなり複雑な構造を持つ化合物中の原子配列を、粉末回折データから推定できる。リートベルト法は多くの研究者により改良が加えられ、中性子を使って測定された粉末回折データだけでなく、X線を使って測定された粉末回折データを解析するためにも用いられるようになった。1980年代に発見された高温超伝導体の多くはリートベルト法により構造が推定され、コンピュータ技術の進歩と普及に伴ってリートベルト法の利用は急速に拡大した。現在はX線あるいは中性子を使って測定された粉末回折データの解析法として中心的な役割を担っている。

一方で、十分に再現性のある粉末回折強度データを得るためには、典型的な測定条件では試料を  $5\ \mu\text{m}$  程度以下の微細な粉末にまで粉砕する必要のあることが、既に 1948 年に Alexander らにより指摘されていた<sup>2)</sup>。この条件を満たさない場合には、観

測される回折強度に寄与する結晶粒の数が有限であることによる統計的な強度変動が現れ、この強度変動は「粒子統計誤差」と呼ばれる。再現性の高い粉末回折測定をするためには、多くの場合に試料をかなり細かく粉砕しなければならないことは、経験的にも良く知られている。しかし、物質によっては、過度の粉砕により結晶構造が変化してしまったり、結晶中に歪みが導入されることなどが深刻な問題になる。

また、金属やセラミックス、天然鉱物の多くは微細な結晶粒の集合した多結晶体とよばれる組織構造を持ち、原理的には平滑な表面が得られれば粉末回折法を適用する事が可能なはずだが、多結晶体中の結晶粒が数  $\mu\text{m}$  以上の大きさに発達している場合に再現性のある粉末回折強度図形を得るためには、やはり試料を細かい粉末に粉砕してから回折強度測定を行うことが必要になる。このような粉砕処理を省略できれば、実用材料の評価法としての粉末X線回折測定の意義が飛躍的に向上する事が期待される。

さらに、最近の先端的な粉末X線回折研究においては、シンクロトロン軌道放射光など高輝度X線源の利用が拡大するとともに、CCD や CMOS 素子などを用いた高感度なX線検出器が実用化され、迅速に高精度な粉末回折データを収集する事が可能になる一方で、要求される精度を実現するために十分な品質の粉末回折強度データを得るためには、従来より微細な粉末を試料として用いる事が必要となる傾向がある。

リートベルト法に基づく解析では、観測強度値の平方根を誤差とみなす場合が多かった。これは、検出器が個々のX線光子を検出する事象は互いに独立であり、計数値の統計的な分布がポアソン Poisson 統計に従うことを前提としている。イメージングプレートのような積分型検出器を用いる場合にこの前提が成立しない事は当然であるが、シンチレーションカウンタなどの光子計数型検出器を用いる場合であっても、観測される回折強度の統計分布がポアソン統計に従う事を期待できない場合が少なくない。これは主に(1) 検出器の反応時間が有限であるために、一定の割合で必ず計数の欠落(数え落とし)が生じるこ

とと、(2) 回折に寄与する粒子数が有限であることによる統計的な強度変動(粒子統計誤差)が生じることによる。

筆者は、検出器の数え落としを無視できない場合に観測されるX線強度の統計的な変動に関して理論/実験による詳細な研究を実施し、統計分散を含めた高精度な近似モデルと、実用的な較正法を確立した<sup>3)-6)</sup>。しかし、強度及び統計分散に関する較正を施すとしても、モデル化が不完全であることによって生じる誤差をどのように扱うべきかという問題については最終的な解答を見出せずにいた。

筆者は、粉末回折測定における粒子統計に関しても一般性の高い理論を独自に構築し、スピナー・スキャン法という特殊な実験方法により粉末回折測定における粒子統計の効果を定量的に評価しうる事を見出した<sup>7)-10)</sup>。この方法では、試料をステップ回転させながら観測される回折強度の統計的な変動を解析する。マイクロメートル・オーダーの結晶粒径を評価できる方法として有用であることは確実だが、観測される回折強度に対する寄与として評価しうるのは静止試料に関する粒子統計であり、回転試料に関する粒子統計を評価する事ができない。一方で、粉末回折装置に試料を回転させる機構が附属していれば、試料を連続回転させながら強度測定を行う方が、統計精度の観点から常に有利である。したがって、スピナー・スキャン法は、粉末回折データに基づく構造精密化が目的の場合、実用的にはまったく無意味である。

粉末X線回折測定における粒子統計の効果は回折に寄与する結晶粒の数(有効回折粒子数)で決まる。有効回折粒子数は、主に結晶粒径と反射多重度、試料のX線に対する透過性に依存するが、粉末回折装置による「ぼやけ」の影響も受ける。先験的な方法で粒子統計誤差を評価することは、現実には非常に困難であるということは、1958年に de Wolff が指摘した通りである<sup>11)</sup>。

リートベルト解析は、検出システムの数え落としと粒子統計誤差とを無視できる特殊な条件でしか妥当性を保証できず、現

実に広く使われているにも関わらず、事実上その正当性を評価することができないという根本的な問題をかかえていた。

筆者は、リートベルト法による構造推定を論理的に正当化することが困難であるという問題について長い間悩まされていたが、2011年に、最小二乗法に基づくリートベルト法を捨てることにして、その上位概念にあたる「最尤推定」(さいゆうすいてい; maximum likelihood estimation) という方法を採用すれば、この問題を解決しようという着想を得た<sup>12)</sup>。以下、この新しい解析方法の概念と理論的な基盤、具体的な計算法、解析例について紹介する。

## 2. 理論

### 2.1 最尤推定法と最小二乗法

最尤推定とは、実験で観測されるデータを確率的な事象とみなし、「実験データが観測される確率」が最大になるように統計モデルを最適化する推定方法である。1912年から1922年にかけて英国の生物統計学者 Fisher により提唱された。

観測される粉末回折強度データが、各回折角  $\{2\Theta_j\}$  ( $j=1, \dots, N$ ) に対する観測強度値  $\{Y_j\}$  ( $j=1, \dots, N$ ) の組として表されるとする。さらに、構造モデルおよびピーク形状モデルから計算される計算回折強度が回折角の関数として

$$y_j = f(2\Theta_j) \quad (1)$$

と表され、各測定点で観測される強度の確率分布が統計分散  $\sigma_j^2$  の正規分布に従うとすると、観測されたデータセットが出現する確率  $P$  は、

$$P = \prod_{j=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{\Delta_j^2}{2\sigma_j^2}\right) \quad (2)$$

$$\Delta_j \equiv Y_j - y_j \quad (3)$$

という式で表される。この確率  $P$  の値を、統計モデルの尤もらしさを表す「尤度関数」とみなすことができる。最尤推定法は尤度関数を最大化する推定法であるが、これは以下の値：

$$S \equiv -2\ln P - N \ln(2\pi) = \sum_{j=1}^N \left( \ln \sigma_j^2 + \frac{\Delta_j^2}{\sigma_j^2} \right) \quad (4)$$

を最小化することとまったく等価である。また、かりに分散  $\sigma_j^2$  の値が既知であれば、式 (4) 中、分散の対数の項  $\ln \sigma_j^2$  を無視する事ができるので、最尤推定は、残差二乗和：

$$S' = \sum_{j=1}^N \frac{\Delta_j^2}{\sigma_j^2} \quad (5)$$

を最小化する最小二乗法に帰着する。しかし、最小二乗法による推定が正当化されるのは、分散あるいは統計誤差が既知である場合に限定されるのに対して、最尤推定法では実験データから分散を推定する事も可能であるという決定的な違いがある。

リートベルト法は粉末回折データに対する最小二乗法の適用に他ならず、この方法が正当化されるためには、誤差が既知である事が前提となっていることをあらためて強調しておきたい。

### 2.2 統計誤差モデル

実験室で一般的に用いられているブラッグ・ブレンターノ型の粉末X線回折計で観測される回折強度の統計分散  $\sigma_j^2$  は、計数統計分散  $(\sigma_c)_j^2$  と粒子統計分散  $(\sigma_p)_j^2$  の和で良くモデル化できることは、既に筆者らにより実験的に証明されている<sup>7)</sup>。つまり、モデル化の第一段階として、

$$\sigma_j^2 \approx (\sigma_c)_j^2 + (\sigma_p)_j^2 \quad (6)$$

$$(\sigma_c)_j^2 = y_j \quad (7)$$

$$(\sigma_p)_j^2 = C_p \frac{\sin \Theta_j}{(m_{eff})_j} (y_j - b_j)^2 \quad (8)$$

と表される統計誤差モデルを想定した。なお、式 (8) では静止試料に対する対称反射法で測定が行われた場合の形式を示しており、 $b_j$  はバックグラウンド強度を意味する。 $(m_{eff})_j$  は有効反射多重度であり、測定点  $j$  において複数の反射に由来する強度  $(I_1)_j, \dots, (I_M)_j$  が重畳して観測される場合、つまり、

$$y_j = b_j + (I_1)_j + \dots + (I_M)_j \quad (9)$$

と表される場合に、

$$(m_{eff})_j = \frac{[(I_1)_j + \dots + (I_M)_j]^2}{(I_1)_j^2 + \dots + (I_M)_j^2} \quad (10)$$

で定義される値である。式 (8) 中の  $C_p$  は装置および試料の透過性に依存する比例定数であり、構造およびピーク形状に関するモデルを固定すれば、このパラメータが式 (6)-(8) の中で、唯一の未知数である。式 (4) で定義される  $S$  の値は、 $C_p$  を変数とする一変数関数になる。

関数  $S(C_p)$  を  $C_p$  で微分した形式は容易に導かれるので、当初はバイセクション（二分割）法による極の位置の探索、さらに微分形式を用いない黄金分割法による最小化も試みた。しかし、関数  $S(C_p)$  は定義域内に複数の極を持つ場合があり、この方法で最小値を求めることは困難であった。

また、回折強度プロファイルのフィッティング残差には、(1) ピーク形状モデルの不完全さ、(2) 数え落とし補正の不完全さ、(3) 光源強度の統計的な変動、(4) 検出器感度の統計的な変動などの寄与が含まれると考えられ、これらはいずれも回折強度に比例する残差の要因になりうる。虎谷は回折強度に比例する誤差項を導入することにより、リートベルト解析の結果が改善された例について報告している<sup>13)-15)</sup>。虎谷による解析は、検出器の数え落としをまったく補正していない極端な例であるが、数え落とし補正が不完全な場合に、観測強度に比例する誤差項を導入することが効果的であることを間接的には裏付ける結果となっている。

そこで、統計誤差に関するモデル化の第二段階として、式 (6) に対して、観測強度に比例する誤差項を付け加えたモデル：

$$\sigma_j^2 \approx (\sigma_e)_j^2 + (\sigma_p)_j^2 + (\sigma_r)_j^2 \quad (11)$$

$$(\sigma_r)_j^2 = C_r y_j^2 \quad (12)$$

を試みることにした。ここで、強度に比例する誤差に関する比例定数  $C_r$  は未知のパラメータであり、関数  $S(C_p, C_r)$  は二変数関数となる。

### 3. 計算法

最尤推定解を導くためには、式 (4) について大域的な最適化を施すのが論理的には明快だが、リートベルト法による精密化と、その結果に基づいた統計誤差モデルの最適化を繰り返す方法を

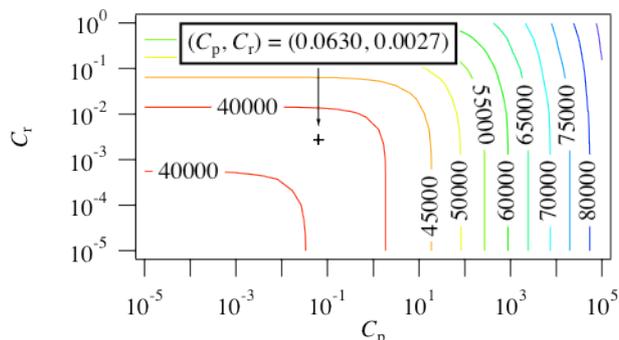
とることにした。このようにすれば、新しくコーディングする必要があるのは、統計誤差モデルを最適化する手続きだけになるので、ソフトウェア開発が効率的である。また、少なくとも開発の初期段階においては、リートベルト解析の結果から出発して、新しいコンセプトに基づく最適化の結果が逐次的にどのように変化するかを確認しながら解析例を積み重ねて行くことが好ましいと考えた。さらに、特に統計誤差モデルの最適化過程で偽の極小に陥る事がないか、あるとすればどのような条件でそのような状況になるかを明確にするために、最適化の過程を可視化した状態で計算を進行しうるアプリケーションプログラムの開発に集中することにした。

#### 3. 1 リートベルト解析

リートベルト解析の結果から式 (10) で定義される有効反射多重度を計算するためには、各標本点  $j$  で回折強度に寄与する成分反射の強度  $(I_1)_j, \dots, (I_M)_j$  に関する情報が必要である。幸いな事に、物質・材料研究機構の泉・門馬が開発したリートベルト解析プログラム *RIETAN-FP*<sup>16)</sup> には、成分反射強度プロファイルを個別に出力しうる機能 (INDREF=1 指定) が従来から備わっており、比較的最近のバージョンでは、各標本点での統計誤差をユーザが数値で指定する入力形式 (NINT=11 指定) が実装された。この時点で *RIETAN-FP* には最尤推定法による誤差評価を可能にする機能が既に備わっていたが、最尤推定法に基づく粉末構造解析アプリケーションの開発をさらに効率化するために、筆者の要望に応じて、INDREF=1 指定の際に、成分反射の多重度を出力する機能も追加されることになった。

#### 3. 2 最尤推定プログラム

最尤推定に基づく統計誤差推定のアプリケーションは、最適化関数の二次元等高線図を描画できること、最適化のプロセスをアニメーション表示できること、グラフィカル・ユーザ・インターフェース (GUI) とキャラクタ・ユーザ・インターフェース (CUI) の両方を装備し、いずれのインターフェースを利用して必



**Fig. 1.** Contour map and the minimum position of the function  $S$ .

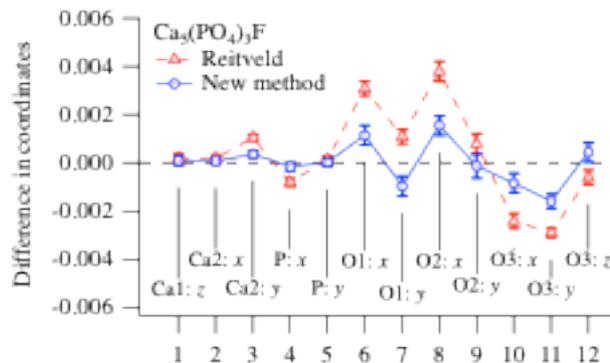
要な操作を完遂できる事、Mac OS と MS-Windows で共通のコードを使える事を前提とした。これらの要求を比較的容易に実現しうる環境として、Wavemetrics 社のグラフ描画ソフトウェア Igor Pro を選択し、マクロ言語によるコーディングを行った。

最適化アルゴリズムとしては、滑降型シンプレックス法を採用した。この方法を二次元の最適化に適用した場合、平面上の三角形が反転、拡大、縮小、収縮により移動と変形を繰り返しながら最適解に収束するが、このプロセスをアニメーション表示することを重視した。Fig. 1 に収束後のシンプレックスの描画例を示す。

遺伝的アルゴリズムもコーディングが容易であり、最適化にともなう世代毎の個体の分布の変化をアニメーション表示することに関心が持たれる。遺伝的アルゴリズムでは最適解に至る関数評価の回数が多くなりがちであり、個体数や初期集団の配置、突然変異の頻度、選択ルールの指定など選択肢も多いのでユーザインターフェースが煩雑になるが、並列計算による高速化が容易だと思われ、将来はこのような最適化アルゴリズムを搭載することも検討する価値があるだろう。

## 4. 解析例

### 4. 1 フッ素アパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$



**Fig. 2.** Deviation of the fractional coordinates optimized by the Rietveld and new methods, respectively marked by triangles and circles, from those obtained by the single-crystal X-ray analysis by Sudarsanan *et al.*<sup>18)</sup> for  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

はじめに、*RIETAN-FP*<sup>16)</sup> プログラムパッケージのテストデータとして附属する  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  の粉末回折強度データの解析を試みた。このデータは Young らにより開発されたリートベルト解析プログラム *DBWS*<sup>17)</sup> に附属していたデータが *RIETAN-FP* 用のテストデータとして転載されたものである。空間群は  $P6_3/mmc$  (No. 176) であり、独立な原子座標パラメータ数は 12 である。

この物質については、Sudarsanan らによる単結晶構造解析の結果<sup>18)</sup>が報告されている。粉末回折データから精密化された原子の分率座標が単結晶構造解析による原子位置からどれだけずれているかを Fig. 2 に示す。

リートベルト法により精密化された原子位置と比較すると、新しい解析法により精密化された原子位置の方が明らかに単結晶構造解析の結果に近いだけでなく、新しい解析法の結果はリートベルト解析の結果より、むしろ単結晶構造解析の結果に近いことがわかる。

リートベルト解析で測定に用いる試料は微細な粉末であるのに対して、単結晶構造解析で用いられる試料は比較的大きく発

**Table 1.** Crude estimation of likelihood estimators for the Rietveld ( $P_{\text{Rietveld}}$ ) and new ( $P_{\text{Ida-Izumi}}$ ) methods applied to the data of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{PbSO}_4$  and  $\text{BaSO}_4$ .

	$P_{\text{Rietveld}}$	$P_{\text{Ida-Izumi}}$	$P_{\text{Ida-Izumi}} / P_{\text{Rietveld}}$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$10^{-14698}$	$10^{-13654}$	$10^{1044}$
$\text{PbSO}_4$	$10^{-17386}$	$10^{-15305}$	$10^{2081}$
$\text{BaSO}_4$	$10^{-9567}$	$10^{-8682}$	$10^{885}$

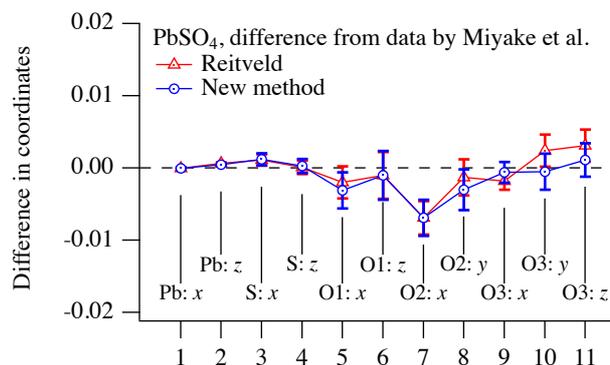
達した単結晶一粒なので、二つの方法で最適化された原子位置が誤差範囲を超えてずれていたとしても、実際に結晶構造がわずかに異なっている可能性を否定できなかった。しかし、新しい解析法ではリートベルト法で用いているのとまったく同じ実験データを用いているにも関わらず、リートベルト解析より単結晶構造解析の結果に近い結果が得られているのであるから、リートベルト解析の結果が間違っているとしか解釈できない。

リートベルト解析と新しい解析法で仮定した統計モデルに基づく尤度関数の概算値、 $P_{\text{Rietveld}}$  と  $P_{\text{Ida-Izumi}}$  を Table 1 に記載する。リートベルト法の統計モデルを仮定すると、観測されたデータが偶然出現する確率は、新しい解析法の統計モデルに対して「 $10^{1044}$  分の 1」である。ベイズ推定理論を形式的に適用すれば、リートベルト法と比較して新しい解析法で用いた統計モデルは「 $10^{1044}$  倍もっともらしい」と解釈しうる。

#### 4. 2 アングルサイト $\text{PbSO}_4$

次に、Rodriguez-Carvajal により開発された *FullProf* パッケージ<sup>19)</sup> のテストデータとして公開されているアングルサイト  $\text{PbSO}_4$  の粉末回折データを解析した。このデータは 1992 年 Hill によりリートベルト精密化ラウンドロビン (RRRR)<sup>20)</sup> 用のデータとして提供されたものである。空間群は *Pnma* (No. 62) であり、独立な原子座標パラメータ数は 11 である。

この物質については、Miyake らによる単結晶構造解析の結果<sup>21)</sup> が報告されている。粉末回折データから精密化された原子の分



率座標が、単結晶構造解析による原子位置からどれだけずれて

**Fig. 3.** Deviation of the fractional coordinates optimized by the Rietveld and new methods, respectively marked by triangles and circles, from those obtained by the single-crystal X-ray analysis by Miyake *et al.*<sup>21)</sup> for  $\text{PbSO}_4$ .

いるかを Fig. 3 に示す。

4.1 節の結果とは対照的に、このデータについてはリートベルト解析と新しい解析法の結果に顕著な差が認められなかった。RRRR に用いられたデータであることから、粉末回折測定に用いられた粉末試料が、十分に微細であったと想像される。

一見、新しい解析法によって結果が改善されていないようにも見えるが、 $\text{PbSO}_4$  の単結晶構造解析には  $0.17 \times 0.17 \times 0.03 \text{ mm}^3$  の薄片状の結晶について測定されたデータが用いられており、単結晶回折測定で用いられる  $\text{MoK}\alpha$  線に対する Pb の吸収係数が高いこともあり、必ずしも単結晶構造解析の結果の方がより信頼しうるとは限らない面がある。

また、かりに誤差モデルが不適切であれば、新しい解析法を適用する事で、リートベルト解析よりも結果が悪化する可能性もあるのに対して、少なくともそのような傾向は認められていない。この解析結果は、むしろ新しい解析法が好ましい性格を持つことを示しているように思われる。つまり、リートベルト解析の結果と比較して新解析法の結果に顕著な差が認められな

い場合、粉末回折測定が好条件で実施されたものであり、信頼性の高い結果が得られていることを期待できる。

このような場合には、新解析法の結果ではなく、リートベルト解析の結果を採用することにしても深刻な問題は生じないように思われる。ただし、Table 1 に記載したように、 $\text{PbSO}_4$  の粉末回折データの解析に関して  $P_{\text{Ida-Izumi}}$  の値は  $P_{\text{Rietveld}}$  の  $10^{2081}$  倍であり、統計モデルとしては、新解析法で用いたモデルの方が、リートベルト法で用いたモデルよりも圧倒的にもっともらしいことを意味する結果となった。

#### 4. 3 バライト $\text{BaSO}_4$

*RIETAN-FP* プログラムパッケージ<sup>16)</sup>のテストデータとして附属するバライト  $\text{BaSO}_4$  の粉末回折強度データの解析を行った。このデータは *RIETAN-2000* プログラム<sup>22)</sup>を泉と共同開発した池田が収集したものであり、入射側モノクロメータを設置した回折計を用いて  $\text{Cu-K}\alpha_1$  線源による測定が実施された。 $\text{BaSO}_4$  の空間群は *Pnma* (No. 62) であり、前節の  $\text{PbSO}_4$  と同形構造である。この物質についても Miyake らによる単結晶構造解析の結果<sup>21)</sup>が報告されているが、 $\text{BaSO}_4$  の単結晶回折測定には直径 0.15 mm の球形に整形された結晶試料が用いられており、単結晶構造解析の結果は  $\text{PbSO}_4$  の場合より信頼性が高いと判断しうる。

粉末回折データから精密化された  $\text{BaSO}_4$  の原子の分率座標が、単結晶構造解析による原子位置からどれだけずれているかを Fig. 4 に示す。この結果にはリートベルト解析と新しい解析法の違いが極めて顕著に現れている。リートベルト解析の結果は、単結晶構造解析の結果から明らかに誤差範囲を超えてずれているのに対して、リートベルト解析とまったく同一のデータを使用しているのにも関わらず、新解析法で精密化された結果は、O1 原子の z 座標を除くすべての原子座標が誤差範囲で単結晶構造解析の結果に一致している。

このように特に顕著な結果が得られた理由として、(1) 単結晶構造解析の信頼性が高いこと、(2) 粉末回折測定の結果

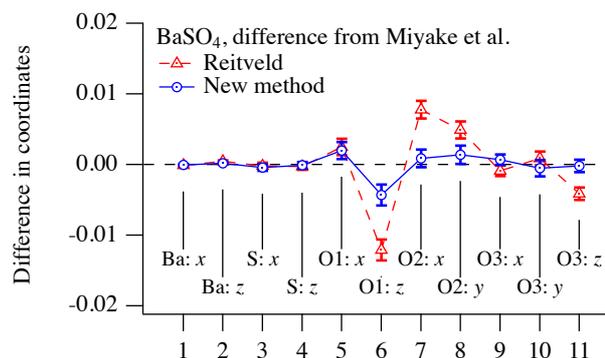


Fig. 4. Deviation of the fractional coordinates optimized by the Rietveld and new methods, respectively marked by triangles and circles, from those obtained by the single-crystal X-ray analysis by Miyake *et al.*<sup>21)</sup> for  $\text{BaSO}_4$ .

が粒子統計効果の影響を強く受けていると推定されることがあげられる。 $\text{BaSO}_4$  の結晶が比較的大きく成長しやすいことと、粉末回折測定で単色化されたX線が用いられており、装置によるばやけが少ないと考えられることは、いずれも粒子統計の影響が強くなる原因となりうる。

$\text{BaSO}_4$  の粉末回折データの解析に関しては、 $P_{\text{Ida-Izumi}}$  の値が  $P_{\text{Rietveld}}$  の  $10^{885}$  倍となった (Table 1)。この値が  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  や  $\text{PbSO}_4$  の場合に比べてやや小さい値をとっていることは、単色化されたX線が用いられているために回折強度が比較的低下していることや、新しくレスポンスの速い検出システムが用いられているために、数え落としの影響が弱くなっていることによる可能性がある。

## 5. 結論

リートベルト法は広く使われている方法であるが、論理的な整合性に破綻が生じている場合が少なくない。新しく開発された解析法の論理的な正当性は、初心者には理解しにくい面があることも想像できるが、リートベルト解析プログラムのテストデ

ータとして公開されている粉末回折強度データが解析され、リートベルト解析より新しい解析法の方が信頼性の高い結果が得られたという事実から、新しい解析法の妥当性を主張するためにデータが恣意的に選ばれたものでないということは想像しうるであろう。

リートベルト法で推定された結晶構造の報告例は多いが、そのうちかなりの部分は本質的な過誤に陥っている可能性がある。しかし、粉末回折データさえ残されていれば、新しい解析法を利用することにより妥当性を検証し、結果を改善できる場合が多いと思われる。

## References

- 1) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71 (1969).
- 2) L. Alexander, H. P. Klug, & E. Kummer, *J. Appl. Phys.*, **19**, 742-753 (1948).
- 3) T. Ida & Y. Iwata, *J. Appl. Cryst.* **38**, 426-432 (2005).
- 4) T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **40**, 964-965 (2007).
- 5) 井田隆・大矢哲久・日比野寿, 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター年報 **7**, 1-15 (2008).
- 6) T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **41**, 1019-1023 (2008).
- 7) T. Ida, T. Goto & H. Hibino, *J. Appl. Cryst.* **42**, 597-606 (2009).
- 8) 井田隆・後藤大士・日比野寿, 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター年報 **9**, 1-7 (2010).
- 9) T. Ida, T. Goto & H. Hibino, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **18**, 02202 (2011).
- 10) T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **44**, 911-920 (2011).
- 11) P. M. de Wolff, *Appl. Sci. Res.*, **7**, 102-112 (1958).
- 12) T. Ida & F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **44**, 921-927 (2011).
- 13) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* **23**, 485-491 (1990).
- 14) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* **31**, 333-343 (1998).
- 15) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* **33**, 95-102 (2000).
- 16) F. Izumi & K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15-20 (2007).
- 17) R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss & C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* **28**, 366-367 (1995).
- 18) K. Sudarsanan, P. E. Mackie & R. A. Young, *Mater. Res. Bull.* **7**, 1331-1338 (1972).
- 19) J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55-69 (1993).
- 20) R. J. Hill, *J. Appl. Cryst.* **25**, 589-610 (1992).
- 21) M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa & S. Iwai, *Am. Mineral.* **63**, 506-510 (1978).
- 22) F. Izumi & T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* **321-324**, 198-203 (2000).