

平成 25 年度 シンクロトン利用者研究会

実施日：2013年8月6日（火）

場所：あいちシンクロトン光センター会議室

課題 1：粉末回折法の基礎と リートベルト法による結晶構造解析

担当：名古屋工業大学 井田隆，泉富士夫

1. はじめに

天然の鉱物や、金属、セラミックスなどの実用材料の多くは、小さい結晶の粒が凝集したかたまり（多結晶体）の構造をとることが多い。粉末X線回折法は多結晶体あるいは結晶性の粉末試料における結晶相の同定／定性分析を主な目的として広く用いられる実験方法である。

「試料が既知のどの物質と同じものであるか」判定することを「同定」と呼ぶ。また、多相混合物の場合に、副成分まで同定すること、特に「不純物として何が含まれているか」調べることを定性分析という。さらに、各相が含まれている割合（分率）を求めることを定量分析と呼ぶ。結晶構造解析とは、結晶性の物質の中でどのような元素がどのような配置をとっているか推定することである。粉末X線回折測定に基づく結晶構造解析はやや進んだ利用法であるが、新しい機能を持つ材料を開発する現場では、原料の組成や処理温度によるわずかな結晶構造の違いを判別することが要求されることもあり、近年では結晶構造解析のための粉末X線回折測定の利用は拡大する傾向がある。

産業的には以下のような局面で粉末X線回折が利用される。

（1）原料調達：天然の鉱物や化学的に合成された原料は、産地や製造会社、製造時期によって品位が異なるのが普通である。原料を購入する場合、特に不純物としてどのような物質がどの程度含まれるかを知り、適切な原料を選択することが重要とされる。

（2）製造プロセス管理：一般的な材料製造プロセスでは、粉碎や分級、混合、合成、精製など多段階の手順が踏まれる。製造コスト（経済的なコストだけでなく資源・エネルギー

ギーの消費、環境負荷まで含む)を低減する目的でプロセスの合理化を達成するためには、最終製品だけでなく、中間製品／原料を評価することが必要となる。

(3) 製品管理：最終的な製品の品質を評価することは最も重要である。品質の劣る製品を販売すれば信頼が失われ、長期的にはむしろ経済的な損失を招く。製品を品質によって分類できれば、顧客の用途に適した品質の製品を供給することにより、トータルの製造コストが低減できる場合もある。

製造系、とくに材料系の民間企業では社内に粉末X線回折測定装置を所有することが少なくない。また公設および民間の工業・技術系試験研究機関の多くが粉末X線回折の依頼試験サービスを提供している。粉末X線回折測定は、日本薬局方で医薬品の試験項目としても指定されている。

この課題では、泉富士夫客員教授の開発したリートベルト解析（多目的粉末回折データ解析）プログラムシステム RIETAN-FP [1] を利用して、粉末回折データから結晶構造を推定し、その結果を報告としてまとめることについて実習する。また、門馬綱一氏と泉富士夫客員教授の開発した三次元可視化プログラム VESTA [2] を利用して、結晶構造投影図を描画するとともに、結合長や結合角などの構造化学的な情報を求める。

2. 理論的な背景

何らかの構造モデルと原子配置を仮定すれば、どのようなX線回折図形が現れるか（どのような位置にどのような強さの回折ピークが現れるか）を理論的に予測し、コンピュータを使って計算することができる。結晶構造解析では、計算した図形が観測された図形と

「なるべく良く合うように」原子の配置を調整し、最も良く合う（最適な）原子配置を求める。リートベルト解析プログラムを用いる場合、ほとんどの計算プロセスはコンピュータプログラムによって自動的に進行するが、あらかじめ適切な構造モデルを選択し、最適化された構造について適切な解釈をおこなうことは人間の仕事として残されている。このためには、結晶学や化学結合論をはじめとする構造化学の知識が基礎となり、さらに固体物理学や熱力学／統計力学、量子力学の知識に基づく解釈へと進む場合もある。

2-1 実験データに基づく推定

2-1-1 偏差のノルム

「予想された値の組」 $\{y_1, y_2, \dots, y_N\}$ から「観測された値の組」 $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\}$ がどれだけずれているかを表す指標は偏差（ずれ）のノルムと呼ばれる。許容偏差（誤差）を $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ としたとき、一般的には以下の式で表される。

$$L_\nu = \left[\sum_{j=1}^N \frac{|Y_j - y_j|^\nu}{\sigma_j^\nu} \right]^{1/\nu}$$

この式の中の ν は「ノルムの次数」であり、任意の値をとることができる。

2-1-2 最小二乗推定

「 L_2 ノルム」は、普通の意味での（ユークリッド空間での）「距離」という意味があり、「ユークリッド・ノルム」と呼ばれることがある。最小二乗推定は「 L_2 ノルム」を最小化する推定法であり、最も頻繁に用いられる。

観測データの出現確率が互いに独立な正規分布に従い、統計誤差が既知の場合、 L_2 ノルムを最小にする「最小二乗推定解」は、観測データの出現確率を最大にするという意味で最尤（さいゆう）推定解になる。このことは以下のように説明される。観測される値 $\{Y_j\}$ の出現する確率が平均 $\{y_j\}$ 、標準偏差 $\{\sigma_j\}$ の正規分布に従う場合には、観測値の確率密度分布関数が

$$p_{\text{normal}}(Y_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left[-\frac{(Y_j - y_j)^2}{2\sigma_j^2}\right]$$

で表される。さらに個々の観測値 Y_1, Y_2, \dots, Y_N の出現する事象（イベント）が互いに独立とみなせる場合、観測値の組（データ） $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\}$ が出現する確率は

$$\begin{aligned} P(Y_1, Y_2, \dots, Y_N) &= p_{\text{normal}}(Y_1) p_{\text{normal}}(Y_2) \cdots p_{\text{normal}}(Y_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \exp\left[-\frac{(Y_1 - y_1)^2}{2\sigma_1^2}\right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} \exp\left[-\frac{(Y_2 - y_2)^2}{2\sigma_2^2}\right] \cdots \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_N} \exp\left[-\frac{(Y_N - y_N)^2}{2\sigma_N^2}\right] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^N \sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N} \exp \left[-\sum_{j=1}^N \frac{(Y_j - y_j)^2}{2\sigma_j^2} \right]$$

と表される。標準偏差 $\{\sigma_j\}$ が既知の場合には係数の部分を固定値と考えることができる

ので、 L_2 ノルム：

$$L_2 = \left[\sum_{j=1}^N \frac{|Y_j - y_j|^2}{\sigma_j^2} \right]^{1/2}$$

が最小のとき確率 $P(Y_1, Y_2, \dots, Y_N)$ が最大になることがわかる。

同じ条件で繰り返し測定を行ったときの観測値 $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\}$ の算術平均

$$(\text{算術平均}) = \frac{Y_1 + Y_2 + \cdots + Y_N}{N}$$

をとることは「 L_2 ノルム」を最小化する最小二乗推定のうちの一例である。

($y_1 = y_2 = \cdots = y_N$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \cdots = \sigma_N$ であることを仮定すれば容易に導出できる)

また、観測値 $\{Y_j\}$ が $0, 1, 2, \dots$ の離散的な値をとり、平均 $\{y_j\}$ のポアソン分布：

$$p_{\text{Poisson}}(Y_j) = \frac{1}{(Y_j)!} (y_j)^{Y_j} \exp(-y_j)$$

に従う場合にも、 $\sigma_j = \sqrt{y_j}$ としたときの最小二乗解は、最尤推定解と一致する。

2-1-3 ロバスト推定

最小二乗推定は最も良く用いられる推定法であるが、観測データが「予期しない突発的な現象」で生じる「はずれ値」を含む場合に、 $\nu < 2$ のノルムを用いれば、「はずれ値」の影響を受けにくくなる。 $\nu < 2$ のノルムを最小化する推定法を一般的に「ロバスト推定」と呼び、画像認識（指紋認証、顔認証）などの分野で主に用いられる。「 L_1 ノルム」

$$L_1 = \sum_{j=1}^N \frac{|Y_j - y_j|}{\sigma_j}$$

を最小化するのが典型的な例である。「 L_1 ノルム」は「マンハッタン・ノルム」「イエローキャブ・ノルム」などと呼ばれることもある。

同じ条件で繰り返し測定を行ったときの観測値 $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\}$ について L_1 ノルムを最小化することは、中央値（中位数，メジアン）を選ぶことと同じである。ただし，データ数が奇数の場合「 L_1 ノルムを最小化する推定値」は一意に確定するが，データ数が偶数の場合には，「 L_1 ノルムを最小化する推定値」は「一定の範囲の間の任意の値」をとることができ，一意に確定しない。

2-1-4 ミニマックス推定

ロバスト推定とは逆に， $\nu > 2$ のノルムを用いる推定法もある。特に $\nu \rightarrow \infty$ の場合のノルムを最小化する推定法はミニマックス法と呼ばれる。 $\nu \rightarrow \infty$ のノルムは

$$L_\infty = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \left[\sum_{j=1}^N \frac{|Y_j - y_j|^\nu}{\sigma_j^\nu} \right]^{1/\nu} = \max \left\{ \frac{|Y_j - y_j|}{\sigma_j} \right\}$$

と表され，「 L_∞ ノルム」は「許容誤差の逆数の重みをつけた偏差（ずれ）」のうちの最大値と等しい。つまり「 L_∞ ノルム」を最小化することは，「最大偏差を最小にする」と同じである。ミニマックス法は，数値計算における関数近似や，リスクマネジメント（危機管理）の目的で用いられる場合がある。つまり，「最悪の事態が起こった場合の被害を最小限におさえる」選択であるが，実験データを解析するためには普通用いられない。

同じ条件で繰り返し測定を行ったときの観測値 $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\}$ に対するミニマックス推定（ L_∞ ノルムの最小化）は，最大値と最小値の平均を選ぶことと同じである。

2-2 リートベルト法

結晶性の良い物質の回折強度図形が理想的な装置によって測定されれば，非常に鋭いピーク状の図形として観測されるはずである。しかし実際に観測される粉末回折データでは，主に装置による「ぼやけ」の影響により個々の回折ピークが有限の幅を持つ。試料中の結晶の不完全さ（有限なサイズ，ひずみ）によって回折ピークが広がる場合もある。

また，散乱光や蛍光，迷光，電氣的なノイズなどの影響で，ピーク位置以外の回折角でも有限の強度（バックグラウンド）が現れるのが普通である。リートベルト法では，計算されるピーク位置にピーク形状モデル関数（プロファイル関数）を配置し，バックグラウンドモデル関数との和として全体の回折強度図形が計算される。

リートベルト法における最適化計算には、観測図形と計算図形の「 L_2 ノルム」を最小化する最小二乗法が用いられる。個々のピークの合い方（フィッティング）には、(1) ピークの強度、(2) ピーク位置、(3) ピーク幅、(4) ピーク形状の非対称性（歪み）、(5) ピーク形状の尖り具合の順に強い影響が表れる。

このうち(1)強度に関係するパラメータには構造パラメータ（原子の種類、原子位置の席占有率 g と原子の x, y, z 座標、原子変位パラメータ B ）とスケール因子（強度図形全体を定数倍する因子）、回折面方位に依存する選択配向パラメータがあり、(2)ピーク位置には格子定数 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) とピークシフト・パラメータが影響を与える。(3),(4),(5)の値は回折角と回折面方位に依存した適当なモデル関数で表されると仮定し、このモデル関数を特徴づけるパラメータが最適化される。

2-3 BVS

ポーリング Pauling は、イオン結晶中の陽イオンが持つ価数（形式電荷、酸化数）は、配位している陰イオンとの結合ごとに割り振ることができると考え、結合ごとに割り振った価数を結合価数 Bond valence と名付けた。

Brown と Altermatt は結合価数の考え方を拡張し、以下の式で表される結合価数和 Bond valence sum という考え方を提案した。

$$BVS = \sum_{j=1}^n \exp\left(\frac{r_0 - r_j}{b}\right)$$

ここで、陽イオンには n 個の陰イオンが配位しているとする。 r_j は配位している各原子から陽イオンへの距離である。 r_0 は原子の組み合わせによって決まるパラメータであり bond valence parameter と呼ばれる。パラメータ b には原子の組み合わせによらない定数 (0.37 Å) が用いられる。Brown と Altermatt は 1985 年の論文で 141 の bond valence parameter を発表した [3] が、他の研究者によって追加されたリストも入手可能となっている。パラメータ b の値をイオンの組み合わせによって変更することで精度を高めることも試みられている。

BVS は、形式的には「結晶構造からイオンの価数を求める」式であるが、逆に「イオンの価数から考えて推定された構造が妥当か」を判断するためにも用いることができる。

3. 実習の手順

3-1 環境の整備

3-1-1 AtomWork への登録

物質・材料研究機構の無機材料データベース AtomWork を使えるようにする。AtomWork (MatNavi) は無料で利用できるが、ユーザー登録が必要である。この実習では AtomWork のサイトにアクセスして、自分自身をユーザーとして登録することから始める。

多くの物質について結晶構造解析の結果が学術雑誌で論文として既に報告されており、これらのデータを収集して編集し直した有料／無料のデータベースを利用することができる。既知物質あるいは関連物質について報告されている構造をリートベルト解析での初期構造とすることが多い。このためには結晶構造データベースを利用するのが効果的である。

- (1) 物質・材料研究機構の無機材料データベース AtomWork にアクセスする。Web ブラウザの検索エンジンからは“AtomWork”“NIMS”などをキーワードとして検索すれば上位に表示されるはずである。
- (2) “AtomWork”のトップページからは [→ AtomWork の利用開始] ボタンをクリックすればログイン画面が表示される。“新規ユーザー登録”を選択し、指示に従って自分をユーザーとして登録する。

3-1-2 テキストエディタの使用

この実習で用いるリートベルト解析プログラムを制御する為の設定ファイルはテキストファイルとして提供されるので、ほとんどの作業はテキストエディタを用いて行う。

この実習ではテキストファイルの編集のために Windows 環境では TeraPad, Mac OS X 環境では mi (ミミカキエディット) という無料テキストエディタ・アプリケーションを利用することを推奨する。

Windows 7 あるいは Mac OS X 環境で TeraPad が正常に動作するようにするために、以下の操作を行う。

- (1) Web ブラウザ（インターネットエクスプローラなど）の検索エンジンを使って“terapad”あるいは“mi”を検索する。
- (2) “Vector”のWebサイトからTeraPadまたはmiをダウンロードし、指示に従ってパーソナルコンピュータにインストールする。（Vectorは無料ソフトウェア／シェアウェアなどを長年にわたって提供しているサイトで安心して利用できる）。

TeraPadには多くの機能が備わっているが、そのうち他のテキストエディタやワードプロセッサの多くでも共通の基本的な機能や、キーボードショートカット（多くの場合 [Ctrl] キーを他のキーと組み合わせて行う操作）を覚えると便利なことが多い。特定のキーワードと関連づけられている値を変更する機会が多いので、テキストエディタの文字列検索機能を使うのが便利である。（Mac OS Xでは [command] キーと他のキーを組み合わせた操作となり、多くのソフトウェアでキーボードショートカットの機能は統一されている）。

以下にキーボードショートカットの例を示す。

- (1) [Shift] + [◀] , [Shift] + [▶] , [Shift] + [△] , [Shift] + [▽] :カーソル位置から矢印の向きに選択範囲を一文字分ずつ広げてゆく。
- (2) [Ctrl] + [C] : 選択範囲を（クリップボードに）コピーする。
- (3) [Ctrl] + [V] : （クリップボードの内容を）カーソル位置にペーストする。
- (4) [Ctrl] + [F] : 検索文字列を設定する。
- (5) [Ctrl] + [S] : 上書き保存。
- (6) [Ctrl] + [Z] : 入力の取り消し

3-1-3 RIETAN-FP のインストール

RIETAN-FPは泉富士夫名古屋工業大学客員教授が中心となって開発され、日本国内の材料科学や固体物理学、分析化学、結晶学、軌道放射光科学、中性子科学など広い分野の研究者に利用されている粉末回折データ解析プログラムシステムである。指定されたルールに従えば、インターネットから無料でダウンロードして自由に利用することができる。

- (1) Web ブラウザ（インターネットエクスプローラなど）を使って、泉富士夫客員教授のWebサイト“RIETAN-FP・VENUSシステム配付ファイル”のページを開く。（「泉富士夫の粉末回折情報館」ページからは「・日本語（RIETAN-FP・VENUSシステム配

付ファイル) 」のリンクをクリックすれば良い)。なお、この演習では「統合支援環境 (秀丸エディタ) 」 「最大エントロピー法」は利用しない。

- (2) “RIETAN-FP・VENUS システム配付ファイル” のページから、ドキュメンテーションの圧縮ファイル “documentation.zip” をダウンロードして、解凍 (右クリック→すべてを展開...) する。
- (3) “documents” フォルダ中の “Readme_Win.pdf” ファイルを開き、指示にしたがってインストールを進める。
- (4) RIETAN-FP のインストーラー Install_RIETAN_VENUS.bat を実行する。警告が現れた場合、警告を無視して [実行] を選択する。
- (5) この時点でホームディレクトリに “RIETAN_VENUS_examples”, ホームディレクトリの “Program Files” フォルダに “RIETAN_VENUS” が作成されているはずである。

3-1-4 RIETAN-FP の動作確認

以下の手順で、RIETAN-FP が動作するかを確認する。

- (1) “RIETAN_VENUS_examples” フォルダには、各種の用途に用いるためのテンプレート (雛形; ひながた) ファイルがおさめられている。はじめに, “FapatiteJ” フォルダを選択し, 自分用のドキュメントのフォルダ (ホームディレクトリでも良い) にコピーを作成する。
- (2) 新しく作成した “FapatiteJ” フォルダの中の “*.bat”, “*.ins”, “*.int” ファイル以外を削除する (該当するファイルを [Ctrl] + クリックで選択し, 右クリック→ [削除] を選択すれば良い) 。
- (3) “FapatiteJ.bat” をダブルクリックして起動する。警告が現れた場合, [実行] ボタンをクリックする。
- (4) プログラムが動作して, 計算結果の出力ファイル “*.lst” などが作成され, “RIETVIEW” によるグラフが表示されることを確認する。この時点ではプログラムの動作の詳細な内容を把握する必要はない。動作を確認できない場合はためらわずに申し出ること。
- (5) 動作が確認できたら, “ダウンロード” フォルダの “Windows_versions” は削除しても良い。

3-1-5 VESTA のインストール

VESTA は国立科学博物館の門馬綱一氏と泉富士夫名古屋工業大学客員教授が共同で開発し、日本国内の材料科学や固体物理学，鉱物学，結晶学など広い分野の研究者に利用されている 3次元可視化プログラムシステムである。自分のパソコンにインストールする場合には，以下の手順にしたがえば良い。

- (1) Web ブラウザ（インターネットエクスプローラなど）を使って，門馬綱一氏の Web サイト“VESTA”のページを開く。
- (2) Web ページの左側に表示される“ソフトウェア”→“VESTA”→“ダウンロード”のリンクからダウンロードページを開き，指示にしたがってインストールを進める。

3-2 BaSO₄ の粉末結晶構造解析

硫酸バリウム BaSO₄ の粉末X線回折強度データが得られているとして、結晶構造解析を実施するための一連の手順について演習する。

3-2-1 作業用フォルダの作成と回折強度データファイルの準備

リートベルト解析に使用するファイルは一つのフォルダにまとめておくのが良い。以下の手順でフォルダを作成し、回折強度データファイルを準備する。

- (1) 自分の管理するフォルダ（ホームディレクトリでも良い）に、“BaSO₄”という名称で作業用のフォルダを新しく作成する。
- (2) “RIETAN_VENUS” 配付ファイルに含まれる “RIETAN_VENUS_examples” フォルダ中の “BaSO₄_LB” フォルダ（“BaSO₄” フォルダではないことに注意）を開き、このフォルダ中の回折強度データファイル “BaSO₄.int” のコピーを、作業用に作成した “BaSO₄” フォルダの中にペーストする。
- (3) 回折強度データファイル “BaSO₄.int” をテキストエディタで開き、ファイルの内容を確認する。初めて開くときに、“BaSO₄.int” ファイルを右クリック→ [プロパティ] → [変更...] → [参照...] → “ホームディレクトリ下の TeraPad.exe を選択” → [OK] の手順を実行すれば、以降このファイルをダブルクリックすれば TeraPad で開かれる。
- (4) このファイルの1行目には “GENERAL”，2行目にはデータ点数，3行目以降は一行ごとに回折角 2Θ ，強度 Y との2つの数値が記載されているはずである。以下の解析は、強度データファイルがこの形式であることを前提としているので注意する。
- (5) “BaSO₄.int” ファイルの内容を確認したら、保存せずに閉じる。

3-2-2 結晶構造データベースの参照

BaSO₄ の粉末回折データを解析するために、結晶構造データベースを参照する演習をする。以下の手順にしたがう。

- (1) Web ブラウザから物質・材料研究機構の無機材料データベース AtomWork の Web サイトを開く。

- (2) “AtomWork” のトップページからは [→ AtomWork の利用開始] ボタンをクリックすればログイン画面が表示される。
- (3) AtomWork (MatNavi) のユーザー登録が済んでいればログイン画面から登録した e-mail アドレスとパスワードを入力する。
- (4) “Search materials | Inorganic Material Database” ページの “Find materials that have ...” セクションのポップアップメニューから “Chemical system - e.g. Mg Al” を選択し、テキスト入力エリアに “Ba S O” と入力し、 [Search materials] ボタンをクリックする。これは 「Ba と S と O を含み、それ以外の元素を含まない物質」 を探索することを意味する。
- (5) 検索結果から Ba[SO₄] に該当するリンクをクリックする。
- (6) BaSO₄ の結晶構造については、現時点では Miyake らが 1978 年に “American Mineralogist” (略称 Am. Mineral.) という雑誌で発表した結果が最も信頼しうる。なおこの論文を引用する場合には、参考文献として [M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa and S. Iwai, *Am. Mineral.* **63**, 506–510 (1978)] と記載する。Web ページに表示されるこのデータに該当する “Data type” のうち、 “Structure” をクリックする。
- (7) 詳細表示の冒頭部に記載されている Space group (空間群) 記号と番号が以下のようになっていることを確認する。

Space group: Pnma, No. 62

- (8) “Crystal Structure (Standardized)” セクションの cell parameters (単位胞パラメータ) が以下のようにになっていることを確認する。なお、 “Crystal structure (Published)” セクションには著者が論文に記載したオリジナルの単位胞パラメータが示されているが、 “... (Standardized)” はこれを 「標準化された単位胞のとりかた」 に変更したものである。

Cell parameters: a = 0.8884 nm, b = 0.5457 nm, c = 0.7157 nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$

- (9) “Crystal Structure (Standardized)” セクションの “Atom coordinates” に記載された座標値は標準化された単位胞の取り方に基づくものである。ただし、原子を記載する順番は Ba, S, O1, O2, O3 の順に変更した方がよい。このページを表示したまま、以下の操作に移る。

3-2-3 リートベルト解析用バッチファイルと指示ファイルの作成

以下の手順で、「リートベルト解析プログラム RIETAN-FP の入出力ファイルを自動的に指定する機能を持つバッチファイル」“*.bat”と、「RIETAN-FP に動作の仕方を指示するためのファイル」“*.ins”を準備する。

- (1) “RIETAN_VENUS_examples” フォルダ中の “FapatiteJ” フォルダ (“Fapatite” フォルダでも “Fapatite_LB” フォルダでもないことに注意) を開き、バッチファイル “FapatiteJ.bat” とリートベルト解析用指示ファイル “FapatiteJ.ins” とのコピーを、作業用 “BaSO4” フォルダ中に作成する。
- (2) テキストエディタでバッチファイル “FapatiteJ.bat” を開き、

```
SET SAMPLE=FapatiteJ
```

となっているところを

```
SET SAMPLE=BaSO4
```

と変更して保存し、ファイルを閉じる。

- (3) “FapatiteJ.bat” と “FapatiteJ.ins” ファイルの名称を “BaSO4.bat”, “BaSO4.ins” と変更する。
- (4) ファイル “BaSO4.ins” には、RIETAN-FP アプリケーションプログラムにどのような動作をさせるかの指示内容が書き込まれている。テキストエディタで “BaSO4.ins” を開き、以下の作業に移る。

3-2-3 リートベルト解析用指示ファイル (*.ins) の編集

以下では、リートベルト解析用指示ファイル (*.ins) の「冒頭部」, 「各結晶相に共通のパラメーター」, 「第1相に関するパラメータ」, 「その他の条件」の順に必要な内容を書き換える。

3-2-3-1 冒頭部の編集

- (1) タイトル行 (45 行目) を

```
Fluorapatite, Ca5F(PO4)3
```

から

Barite, BaSO4

に書き換える。

- (2) NBEAM = 1: 使用するビームの種類 (48 行目)。ここで解析する BaSO4 の回折強度データは特性 X 線を用いて測定されたものなので変更しない。
- (3) NMODE = 0: 解析の内容 (51 行目)。リートベルト解析のまま変更しない。
- (4) NPRINT = 0 (62 行目) 出力の詳細さ。最小限でかまわない。
- (5) NTARG = 4: 特性 X 線の種類 (76 行目)。CuK α のまま変更しない。
- (6) R12: K α 2/K α 1 強度比 (81 行目)。BaSO4 強度データ “BaSO4.int” は K α 2 を含まない X 線を使って測定されたものなので、

```
R12 = 0.5: ...
```

から

```
R12 = 0.0: ...
```

に変更する。

- (7) CTHM1 = 0.7998: モノクロメーターのブラッグ角 (82 行目)。変更しない。
- (8) NSURFR = 0: 表面粗さ補正 (84 行目)。使用しない設定のまま変更しない。
- (9) NTRAN = 0: 回折計の光学系 (91 行目)。ブラッグ-ブレンターノ型のまま。
- (10) 試料に含まれる化学種を指定する。135行目の

```
'O-' 'P' 'Ca2+' 'F-' /
```

を

```
'Ba' 'S' 'O' /
```

に変更する。

- (11) PHNAME1: 第 1 相の名称 (168 行目)。

```
PHNAME1 = 'Fluorapatite': 相の名前 (英数字で25文字以内)。
```

を

```
PHNAME1 = 'Barite': 相の名前 (英数字で25文字以内)。
```

に変更する。

- (12) VNS1: 空間群番号 (170 行目)。

```
VNS1 = 'A-176': (Vol.No. of Int.Tables: A or I)-...
```

を

```
VNS1 = 'A-62': (Vol.No. of Int.Tables: A or I)-...
```

に変更する。

(13) HKLM1: 空間群のヘルマン・モーガン記号 (173 行目)。

```
HKLM1 = 'P 63/m': 回折指数hklと多重度mをHermann-Mauguinの記号...
```

を

```
HKLM1 = 'P n m a': 回折指数hklと多重度mをHermann-Mauguinの記号...
```

に変更する。

(14) LPAIR1: フリーデル対 (バイフット Bijvoet 対) 発生指定 (180 行目)。Barite は反転対称を持つ構造なので発生させなくて良い。

(15) INDIV1: 原子変位パラメータ個別指定指示 (189 行目)。変更しない。

(16) IHA1, IKA1, ILA1: 異方的な広がり方向指定 (192~194 行目)。変更しない。

(17) IHP1, IKP1, ILP1: 選択配向ベクトル第 1 方向 (204~206 行目)。ここでは

```
IHP1 = 1
```

```
IKP1 = 0
```

```
ILP1 = 0
```

のまま変更しない。

(18) IHP2, IKP2, ILP2, IHP3, IKP3, ILP3: 選択配向ベクトル第 2, 第 3 方向 (208~214 行目)。変更しない。

(19) NPRFN: ピーク形状関数指定 (231 行目)。NPRFN = 1 (虎谷の分割疑フオークト関数) のまま変更しない。

(20) NSHIFT: ピークシフト関数指定 (246 行目)。NSHIFT = 4 (3 次ルジャンドル直交多項式) のまま変更しない。

3-2-3-2 各結晶相に共通のパラメーターの編集

(1) SHIFTN: ピークシフトパラメータ (285 行目)。はじめの段階では固定パラメータとして扱う。

```
SHIFTN 7.11466E-2 2.42176E-2 3.77026E-3 0.0 1000
```

を

```
SHIFTN 0.0 0.0 0.0 0.0 0000
```

と変更する。

(2) ROUGH: 表面粗さパラメータ (289 行目)。変更しない。

(3) BKGD: バックグラウンドパラメータ (292~293 行目)。たとえば,

```
# バックグラウンド・パラメーター, bj (j = 0~11).
```

```
BKGD 114.731 -1.26701E2 139.203 -1.01934E2 68.1125  
-3.94252E1 23.2694 -7.40064 -2.04399 3.59303 0.0 0.0  
111111111100
```

のように記載されているはずである。この例の場合、10 個のパラメータを持つ 9 次式でフィッティングを行う指定となっている。ここではこれをそのまま使うことにする。

3-2-3-3 第 1 相に関するパラメータの指定

(1) SCALE: 尺度因子 (309 行目)。単位胞あたりの強度を意味する。変更しない。

(2) ピーク形状パラメータの指定 (347~362 行目)。初めの段階では固定する。以下のよう

うに

```
# 非緩和反射: 分割pseudo-Voigt関数, 緩和反射: 拡張分割...  
# 半値幅パラメーター, U, V, W, a dummy.  
FWHM12 5.77812E-3 -1.63943E-3 5.65595E-3 0.0 1110  
# 非対称パラメーター, a0, a1, a2, a dummy.  
ASYM12 1.04564 0.14424 -4.14686E-2 0.0 1110  
# 減衰パラメーター, eta_L0, eta_L1, eta_H0, and eta_H1.  
ETA12 0.6106 0.13955 0.502513 0.177147 1111  
# 異方性拡がりパラメーター, Ue and Pe.  
ANISOBR12 0.0 0.0 00  
# 16個のダミーデータ。  
DUMMY12 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 000000000000000000
```

の部分

```
# 非緩和反射: 分割pseudo-Voigt関数, 緩和反射: 拡張分割...  
# 半値幅パラメーター, U, V, W, a dummy.
```



```

FWHM12  5.77812E-3  -1.63943E-3  5.65595E-3  0.0  0000
# 非対称パラメーター, a0, a1, a2, a dummy.

ASYM12  1.04564  0.14424  -4.14686E-2  0.0  0000
# 減衰パラメーター, eta_L0, eta_L1, eta_H0, and eta_H1.

ETA12  0.6106  0.13955  0.502513  0.177147  0000
# 異方性拡がりパラメーター, Ue and Pe.

ANISOBR12  0.0  0.0  00
# 16個のダミーデータ.

DUMMY12  0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 000000000000000000

```

と書き換える。

(3) PREF: 選択配向パラメータ (386 行目)。はじめの段階ではランダム配向を仮定する。

```
PREF  1.0  0.998462  0.0  0.0  0.0  0.0  010000
```

を

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

と書き換える。

(4) CELLQ: 格子定数 (389 行目)。BaSO₄ について AtomWork で調べた結果に基づいて、

```
CELLQ  9.36903  9.36903  6.88384  90.0  90.0  120.0  0.0
1010000
```

を

```
CELLQ  8.884  5.457  7.157  90.0  90.0  90.0  0.0  1110000
```

と書き換える。

(5) 原子座標パラメータ (397 行目以降) の変更。また、はじめの段階では固定パラメータとして扱う。BaSO₄ について AtomWork で調べた結果に基づいて、

```

O1/O-  1.0  0.324174  0.485349  0.25  0.744733  01101
O2/O-  1.0  0.591772  0.469808  0.25  0.743478  01101
O3/O-  1.0  0.339147  0.257266  6.98124E-2  0.835736  01111
P/P    1.0  0.397305  0.367871  0.25  0.552323  01101
Ca1/Ca2+  1.0  0.333333  0.666667  1.33243E-3  0.648404  00011
Ca2/Ca2+  1.0  0.241797  -7.95224E-3  0.25  0.531459  01101

```

```
F/F- 1.0 0.0 0.0 0.25 1.42612 00001
```

の部分で、

```
Ba/Ba 1.0 0.1845 0.25 0.6585 0.5 00000  
S/S 1.0 0.0625 0.25 0.1911 1.0 00000  
O1/O 1.0 0.4122 0.25 0.394 1.0 00000  
O2/O 1.0 0.1823 0.25 0.0494 1.0 00000  
O3/O 1.0 0.0801 0.0298 0.3114 1.0 00000
```

と変更する。

3-2-3-4 その他の条件の指定

- (1) NCUT: 部分プロファイル緩和計算範囲指定。変更しない。
- (2) NEXC: 排除範囲指定。指定しない設定のまま。
- (3) NINNT: 強度ファイルフォーマット指定。1 のまま。
- (4) NRANGE: バックグラウンド固定指定。固定しない。
- (5) NPAT: プロット用出力データ形式。変更しない。
- (6) IWIDTH, IHEIGHT, IYMIN, IYMAX, LBG, LDEL, IOFFSETD, IPSIZE, IFSIZE, ILSIZE: プロットの見た目を指定するパラメータ。とりあえず変更しない。
- (7) INDREF: 個別反射表示指定。変更しない。
- (8) IOFFSET1: マーカー表示オフセット指定。変更しない。
- (6) PC: ピーク形状に関する計算打ち切り範囲指定。とりあえず 7.00 のまま変更しない。不純物相の弱いピークが主相の強いピークの裾での値のとびに近い場合などは、値を増やさなければいけない場合がある。
- (7) NLESQ: 最小二乗アルゴリズム指定。修正マーカート法を使うこととして、とりあえず変更しない。
- (8) NESD: 標準偏差計算法選択。通常の方法で計算することにして、とりあえず変更しない。
- (9) NAUTO: 精密化法指定。段階的に精密化することにして、とりあえず変更しない。
- (10) NCYCL: 最大反復回数。100 のまま変更しない。
- (11) CONV: 収束判定条件(1)。0.0001 のまま変更しない。
- (12) NCONV: 収束判定条件(2)。6 のまま変更しない。

(13)NC: 抑制条件付加指定。指定しないので 0 のままとする。

(14)NUPDT: 指示ファイル更新指定。更新をするため、以下のように変更する。

```
NUPDT = 0: この...
```

```
NUPDT = 1! 精密化...
```

から

```
NUPDT = 0! この...
```

```
NUPDT = 1: 精密化...
```

と変更する。

(15)NFR: 差フーリエ合成のためのファイル出力指定。指定しない。

(16)NMEM: 本来は最大エントロピー法を用いるための出力指定だが、NPRINT = 0 (簡易出力) 指定の場合に、出力ファイル“*.lst”中に反射ピークのリストを表示するために指定しておく。NMEM = 1 のまま変更しない。

(17)NDA: 直交座標での原子位置の出力指定。必要ないが、害もないので NDA = 1 のまま変更しないこととする。

(18)TITLE: “*.fos” ファイル中のタイトル。この演習では最大エントロピー法を使用しないので必要ないが、以下のように変更しておくことにする。

```
TITLE = 'Fluorapatite'
```

を

```
TITLE = 'Barite'
```

と変更する。

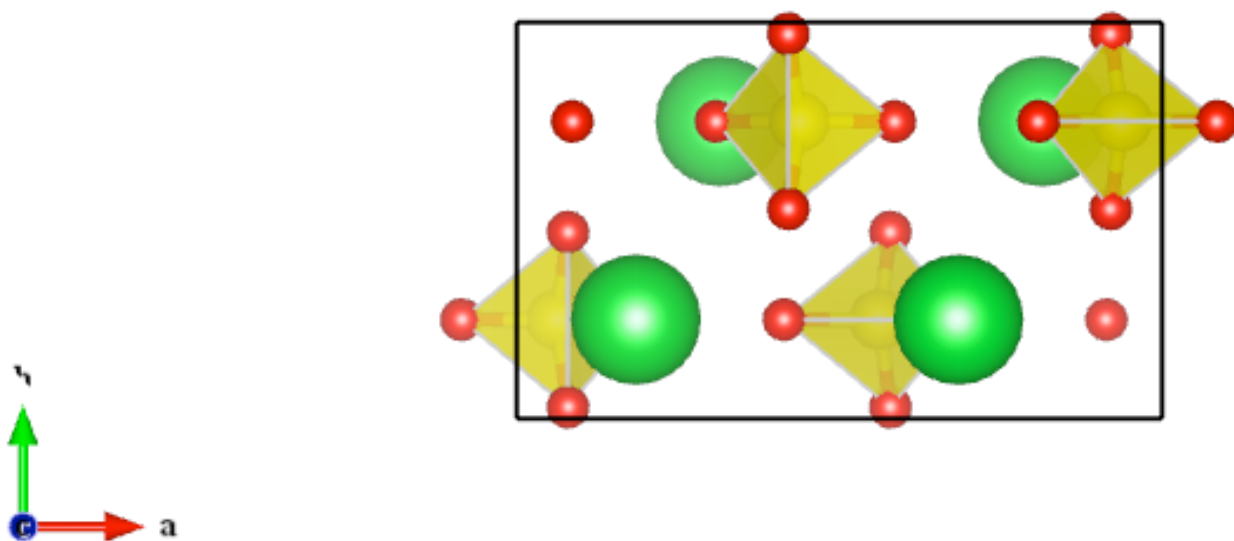
(19)LANOM, NPIXA, NPIXB, NPIXC, LGR, LFOFC, EPSD, TSCAT1, TSCAT2: いずれもこの演習では使用しない最大エントロピー法用ファイル出力のための指定である。ここではいずれも変更しない。

以上でリートベルト解析指示ファイル“*.ins”の内容の確認と変更が完了した。“*.ins”ファイルの末尾に記載されている注意事項を良く読んだ後、テキストエディタから編集後のファイルを保存して閉じる操作を行う。

3-2-3 初期構造の確認

リートベルト解析がうまくいかない場合の多くは指示ファイル“*.ins”の入力ミスによる。特に 指示ファイルに入力した結晶構造の対称性（空間群の指定）や格子定数，原子座標の入力はミスを犯しやすい。リートベルト法による精密化を始める前に，以下の手順で三次元可視化ソフトウェア VESTA を利用して確認すると良い。

- (1) VESTA を起動する。
- (2) “File” メニュー → “Open ...” から，入力完了した “BaSO4.ins” ファイルを開く。
- (3) [Edit] メニュー → [Bonds...] で “Bonds - BaSO4.ins” ダイアログを開く。
- (4) [New] ボタンをクリックし，“Search mode”として “Search A2 bonded to A1” ラジオボタンを選択，“Boundary mode”として “Search additional atoms if A1 is included in the boundary” ラジオボタンを選択する。
- (5) “A1:”として “S” を，“A2”として “O” を選択し，“Max. length:”として “3” を入力する。この指定は S 原子から 3 Å 以内の距離にある O 原子への結合を描くことを意味する。
- (6) [Apply] ボタンをクリックし，S 原子の周りに四面体状に O 原子への結合が表示されることを確認する。
- (7) [Ok] ボタンをクリックし，“Bonds - BaSO4.lst” ダイアログを閉じる。
- (8) [Style] タブを選択し，“Style” セクションから Polyhedral（多面体表示）を選択する。
- (9) 構造に関するパラメータが正しく入力されていれば，下図に示すような投影図が表示されるはずである。



- (10) 投影図の部分をドラッグして投影方向を変えるなどして、投影された構造に異常がないかを確認する。近づきすぎている原子がないか、配位多面体の形状が歪んでいないかなどに注意する。異常に気づいたら、“*.ins” ファイルをテキストエディタで開き直し、冒頭部の空間群の指定 (VNS1) , 格子定数 (CELLQ) , 原子座標の数値を調べて誤りを修正する。

3-2-4 指示ファイルの複製の保存

VESTA により確認した初期構造が正しくても、まだ指示ファイル “*.ins” に入力ミスが残っている場合がある。指示内容が誤っていると、最適化計算に失敗して本来適切であった初期値も失われる場合がある。はじめの最適化計算を開始する前に指示ファイルのコピーを保存しておく。(ファイル名は任意。後で参照できれば良い。)

3-2-5 はじめの最適化計算

以下の手順で最適化計算を実行し、結果を確認する。はじめの最適化計算の指示ファイル “*.ins” の内容では、バックグラウンドとスケール因子、格子定数だけを可変とした最適化計算の実行を指示しており、原子位置に関するパラメータの最適化は行っていないことに注意する。

- (1) バッチファイル “BaSO4.bat” を実行する。警告が表示される場合は「常に警告する」のチェックを外し、[実行] をクリックする。
- (2) コンソール画面に計算の経過が出力され、“RIETVIEW” の画面に実測強度図形 (茶色の点) , 計算強度図形 (暗緑色の線) , ピーク位置のマーカー (緑色の縦棒) , 差プロット (青線) が表示されることを確認する。
- (3) RIETVIEW の画面では、表示されているプロットの一部をドラッグすれば拡大表示することができる。また、[Edit] メニューから [Undo Axis] を選択すれば表示が元に戻る。計算強度図形が実測の強度図形と極端にずれていないこと、マーカーの位置が現れているピークの位置と概ね一致していることを確認する。このデータでは観測回折強度図形の最大の強度が 6,000 カウント程度であることを確認する。
- (4) RIETVIEW の画面を閉じ、“Click OK to quit the output window” のメッセージに対して [OK] ボタンをクリックする。
- (5) テキストエディタで RIETAN-FP の出力ファイル “BaSO4.lst” を開く。

- (6) 出力ファイル “*.lst” には、ユーザーが入力した情報、最適化計算の経過、最適化計算の結果（最終的なパラメータの値と見積もられた統計誤差、 R 因子、格子定数、構造パラメータ、原子変位パラメータ、回折ピークのリスト）の順に出力されている。
- (7) 「 R 因子」は観測値と計算値のずれの度合いを表す値であり、 R_{wp} は「重み付きの残差」をあらわす。 R_{wp} の値が 20 % 程度以下であれば、概ね正しい構造が求められていると判断できる。“Structure parameters” の部分を見て、以下のように記載されていることを確認する。

Atom	Site	neq	*	g	= ...
Ba	4c x 1/4 z	4		1.0000	...
		-		-	...
S	4c x 1/4 z	4		1.0000	...
		-		-	...
O1	4c x 1/4 z	4		1.0000	...
		-		-	...
O2	4c x 1/4 z	4		1.0000	...
		-		-	...
O3	8d x y z	8		1.0000	...
		-		-	...

この例では、O3 原子は「8d 席」と呼ばれる一般位置にあるが、他の原子が「4c 席」と呼ばれる対称性の高い特殊位置にあり、原子座標が“x, 1/4, z”で表される。つまり、この段階で、Ba, S, O1, O2 原子の y 座標は 0.25 という値に固定すれば良いことがわかる。

3-2-6 最適化計算

この演習で扱う例では、すべてのパラメータを固定パラメータから可変パラメータに同時に変更しても最適化計算を進めることができるが、複雑な結晶構造の解析では、少しずつ可変パラメータを増やしながらか最適化計算を進めたり、パラメータの間に制約をつけながら最適化計算を進行する方が確実であり、結果的には早く正解にたどり着ける場合も多い。その場合、(i) ピーク強度、(ii) ピーク位置、(iii) ピークの幅、(iv) ピークの非対称性、(v) ピークの尖り方の順に、関連するパラメータを最適化していくことを目安にすると良い。

構造パラメータは相対的なピーク強度に影響を及ぼすパラメータであるが、ある程度ピークの形状のフィッティングが良くなってから順に動かすようにした方が安全である。

とくに重原子（この例では Ba）の位置はピーク強度への寄与が大きい、軽元素（この例では O）の位置は寄与が小さい。重元素の位置の最適化が済んでから軽元素の位置の最適化をはじめるのは、良く用いられる手順である。

原子変位パラメータ B については、構造精密化の初めの段階では典型的な値（重元素で 0.5、軽元素で 1.0 程度の値）に固定して最適化すると良い。

ここでは以下の手順で最適化計算を進行する。

3-2-6-1 シフトパラメータの最適化

(1) テキストエディタで指示ファイル “BaSO4.ins” を開き直す。ピークシフトモデルパラメータに関する指示を以下のように変更する。

```
SHIFTN  0.0  0.0  0.0  0.0  0000
```

から

```
SHIFTN  0.0  0.0  0.0  0.0  1110
```

に変更する。

(2) 結果のグラフ表示を見やすくするために縦軸最大値指定を以下のように変更する。

```
IYMAX = 20000: y軸の最大値 (ゼロだと省略値)。
```

から

```
IYMAX = 7000: y軸の最大値 (ゼロだと省略値)。
```

に変更する。

(3) 指示ファイル “BaSO.ins” を保存して閉じる。

(4) バッチファイル “BaSO4.bat” を実行する。

(5) RIETVIEW にフィッティングの結果が表示されることを確認して閉じる。

3-2-6-2 線幅パラメータの最適化

(1) テキストエディタで指示ファイル “BaSO4.ins” を開き直す。

(2) 半値幅パラメータ (U, V, W) を最適化する指定に変更する。

```
# 非緩和反射: 分割pseudo-Voigt関数, ...
```

```
# 半値幅パラメーター, U, V, W, a dummy.  
FWHM12  5.77812E-3  -1.63943E-3  5.65595E-3  0.0  0000
```

の最後の行を,

```
FWHM12  5.77812E-3  -1.63943E-3  5.65595E-3  0.0  1110
```

と変更して保存, “BaSO4.ins” ファイルを閉じる。なお, U と W が同程度の正の値で, V が少し小さめの負の値となるのは普通にみられる傾向である。

(3) バッチファイル “BaSO4.bat” を実行する。

(4) RIETVIEW にフィッティングの結果が表示されることを確認して閉じる。

3-2-6-3 ピーク形状非対称性パラメータの最適化

(1) テキストエディタで指示ファイル “BaSO4.ins” を開き直す。

(2) ピーク形状非対称性パラメータ (a0, a1, a2) を最適化する指定に変更する。

```
# 非緩和反射: 分割pseudo-Voigt関数, ...  
# 半値幅パラメーター, U, V, W, a dummy.  
FWHM12  5.77812E-3  -1.63943E-3  5.65595E-3  0.0  1110  
# 非対称パラメーター, a0, a1, a2, a dummy.  
ASYM12  1.04564  0.14424  -4.14686E-2  0.0  0000
```

となっている箇所 (FWHM12 の数値は変わっているはずである) の最後の行の赤字の部分以下を以下の青字

```
ASYM12  1.04564  0.14424  -4.14686E-2  0.0  1110
```

のように変更する。

(3) バッチファイル “BaSO4.bat” を実行する。

(4) RIETVIEW にフィッティングの結果が表示されることを確認して閉じる。

3-2-6-4 ピーク形状尖り度パラメータの最適化

(1) テキストエディタで指示ファイル “BaSO4.ins” を開き直す。

(2) ピーク形状の尖り具合を表すパラメータ (eta_L0, eta_L1, eta_H0, eta_H1) を最適化する指定に変更する。

```
# 非緩和反射: 分割pseudo-Voigt関数, ...
```



```
# 半値幅パラメーター, U, V, W, a dummy.

FWHM12  5.77812E-3  -1.63943E-3  5.65595E-3  0.0  1110
# 非対称パラメーター, a0, a1, a2, a dummy.

ASYM12  1.04564  0.14424  -4.14686E-2  0.0  1110
# 減衰パラメーター, eta_L0, eta_L1, eta_H0, and eta_H1.

ETA12  0.6106  0.13955  0.502513  0.177147  0000
```

となっている箇所（ただし，ここでは FWHM12 と ASYM12 の数値は変わっていないはず）の最後の行を

```
ETA12  0.6106  0.13955  0.502513  0.177147  1111
```

と変更して，ファイルを保存して閉じる。

(3) バッチファイル“BaSO4.bat”を実行する。

(4) RIETVIEW にフィッティングの結果が表示されることを確認して閉じる。

3-2-6-5 重元素の位置の最適化

(1) テキストエディタで指示ファイル“BaSO4.ins”を開き直す。

(2) 重元素の位置 (Ba の x と z) を最適化する指定に変更する。Ba の y 座標は原子位置の対称性から 0.25 という値に固定する。

```
Ba/Ba  1.0  0.1845  0.25  0.6585  0.5  00000
```

を

```
Ba/Ba  1.0  0.1845  0.25  0.6585  0.5  01010
```

と変更して，ファイルを保存して閉じる。Ba 原子の y 座標は固定パラメータとして扱うことに注意する。

(3) バッチファイル“BaSO4.bat”を実行する。

(4) RIETVIEW にフィッティングの結果が表示されることを確認して閉じる。

3-2-6-6 重元素の原子変位パラメータと軽元素の位置の最適化

(1) テキストエディタで指示ファイル“BaSO4.ins”を開き直す。

- (2) 重元素の原子変位パラメータ (Ba の B) と軽元素の位置 (s, O1, O2, O3 の x, y, z) を最適化する指定に変更する。ただし Ba, s, O1, O2 の y 座標は 0.25 という値に固定することに注意する。

```
Ba/Ba 1.0 0.1845 0.25 0.6585 0.5 01010
S/S 1.0 0.0625 0.25 0.1911 1.0 00000
O1/O 1.0 0.4122 0.25 0.394 1.0 00000
O2/O 1.0 0.1823 0.25 0.0494 1.0 00000
O3/O 1.0 0.0801 0.0298 0.3114 1.0 00000
```

となっている箇所 (Ba の x, z 座標は変わっている) を

```
Ba/Ba 1.0 0.1845 0.25 0.6585 0.5 01011
S/S 1.0 0.0625 0.25 0.1911 1.0 01010
O1/O 1.0 0.4122 0.25 0.394 1.0 01010
O2/O 1.0 0.1823 0.25 0.0494 1.0 01010
O3/O 1.0 0.0801 0.0298 0.3114 1.0 01110
```

と変更して、ファイルを保存して閉じる。

- (3) バッチファイル “BaSO4.bat” を実行する。
(4) RIETVIEW にフィッティングの結果が表示されることを確認して閉じる。

3-2-6-7 軽元素の原子変位パラメータの最適化

- (1) テキストエディタで指示ファイル “BaSO4.ins” を開き直す。
(2) 軽元素の原子変位パラメータ (s, O1, O2, O3 の B) を最適化する指定に変更する。

```
Ba/Ba 1.0 0.1845 0.25 0.6585 0.5 01011
S/S 1.0 0.0625 0.25 0.1911 1.0 01010
O1/O 1.0 0.4122 0.25 0.394 1.0 01010
O2/O 1.0 0.1823 0.25 0.0494 1.0 01010
O3/O 1.0 0.0801 0.0298 0.3114 1.0 01110
```

(Ba 原子の B と s, O1, O2, O3 原子の x, y, z 座標の値は変わっているはず) を

```
Ba/Ba 1.0 0.1845 0.25 0.6585 0.5 01011
```

```
S/S 1.0 0.0625 0.25 0.1911 1.0 01011
O1/O 1.0 0.4122 0.25 0.394 1.0 01011
O2/O 1.0 0.1823 0.25 0.0494 1.0 01011
O3/O 1.0 0.0801 0.0298 0.3114 1.0 01111
```

と変更して、ファイルを保存して閉じる。

- (3) バッチファイル“BaSO4.bat”を実行する。
- (4) ここまでの手順で、通常のリートベルト計算は完了している。しかし、この段階で RIETVIEW の画面に示されている残差（青線）のプロットには、無視できない「ずれ」が現れているはずである。次のステップでは、RIETVIEW の画面を表示したまま、この「ずれ」の挙動について検討する。

3-2-7 最適化計算結果の検討

3-2-7-1 残差曲線と R 因子の調査

- (1) RIETVIEW の画面には、横軸（回折角）の値 20° から 50° の範囲に、比較的目立った残差が残っていることが確認できるはずである。以下このうち目立ったずれを示す反射がどのような面指数に対応するものかを調べる。
- (2) テキストエディタで出力ファイル “BaSO4.lst” を開く。
- (3) まず, “Reliability factors, ...” で始まるセクションを調べる。重み付きの残差指数 R_{wp} の値が 12 % 程度であることを確認する。この値は極端に悪い値ではないが、非常に良く合っているというほどでもない（条件が良ければ数 % 程度の値になる場合もある）。また R_e の値が 10 % 程度であることを確認する。 R_e の値は実験データについて見積もられた誤差に相当するものである。理想的には R_{wp} の値は R_e に一致するはずだが、原理的に R_e の値を下回ることはありえない。したがって、この結果は、「実験データからこれ以上の情報を引き出すことはほとんど無意味である」と言うことを意味するが、同時に「まったく無意味とも言いきれない」ということも意味している。以下に、選択配向補正によるフィッティングの改善を試みるが、本質的にあまり意味はないかもしれないことには注意すること。
- (4) 出力ファイル “BaSO4.lst” 中で, “*** Summary of possible reflections (based on the refined ...” で始まる反射ピークのリストのセクションを調べる。
- (5) RIETVIEW を操作して、グラフに現れているピークと, “BaSO4.lst” ファイルの反射ピークリストとを比較する。例えば以下のような反射に目立ったずれが現れていることがわかる。なお, RIETVIEW のウィンドウではグラフ領域をポイントするとタイトル領域に横軸と縦軸の値が表示されるので、およそのピーク位置の目安になる。

hkl	2-theta	Iobs	Ical	
011	20.472	12447	13676	(Iobs < Ical)
111	22.814	41762	46866	(Iobs < Ical)
002	24.884	31995	29778	(Iobs > Ical)
210	25.874	92965	97218	(Iobs < Ical)
102	26.863	76833	68112	(Iobs > Ical)
020	32.837	39397	46934	(Iobs < Ical)

ここで hkl は反射指数, 2-theta は回折角 ($^{\circ}$), I_{obs} は観測強度 (最大のピーク強度を 100000 としたときの相対値), I_{cal} は計算強度である。

(6) 上の表には, 「 $h0l$ 反射では $I_{\text{obs}} > I_{\text{cal}}$ 」となり, 「 $0k0$ 反射では $I_{\text{obs}} < I_{\text{cal}}$ 」となるような傾向が現れているとみなすこともできる。結晶粒が b 軸に沿って成長しやすく, 平板状の試料ホルダに充填したときに試料面内方向に b 軸が向きやすい場合には, このような傾向が現れうる。このような傾向を選択配向と呼ぶ。

3-2-7-2 選択配向補正パラメータの最適化

ここでは, 選択配向補正パラメータの最適化を試みる。

(1) 指示ファイル “BaSO4.ins” を開き直す。

(2) 選択配向パラメータのうち, $IHP1$, $IKP1$, $ILP1$: 選択配向ベクトル第 1 方向の指定を

```
IHP1 = 1
IKP1 = 0
ILP1 = 0
```

から

```
IHP1 = 0
IKP1 = 1
ILP1 = 0
```

に変更する。

(3) 選択配向パラメータ指定部の

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

を,

```
PREF  1.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  010000
```

と変更して, ファイルを保存して閉じる。

(4) バッチファイル “BaSO4.bat” を実行する。

(5) 今回の最適化計算の結果 RIETVIEW に表示されたプロットで, 残差が目立って減少したことが確認されるはずである。

- (6) テキストエディタで出力ファイル “BaSO4.lst” を開く（既に開いてあった場合には一度閉じて開き直す）。
- (7) “*** R factors, final parameters, and ...” で始まるセクションを調べる。選択配向パラメータ “Preferred-orientation parameter, r1” の値について、例えば 1.1016(14) などと見積もられているはずである。
- (8) “Reliability factors, ...” で始まるセクションを調べる。重み付きの残差指数 R_{wp} の値が9%程度になっているはずである。もう一度 R_e の値が10%程度であることを確認する（この値は観測強度データから算出される値であり、最適化計算をしても変化しない）。フィッティングが良くなるのは気分は良いが、 R_{wp} の値が R_e の値を下回ってしまっているのは、既に「決まり過ぎ」の状況であり、「実験データからこれ以上の情報を引き出すことは無意味である」と判断できる。最後に適用した選択配向補正パラメータの最適化については、「無意味かもしれないが、まったく無意味とも言いきれない」と結論される。したがって、最終的な結果としては、「選択配向補正を施す前の値」を用いても、「選択配向補正を施した後の値」を用いてもどちらでもかまわない。ただし、「補正する前の値」を用いる場合には「方位に依存する系統的なずれが認められた」ことを述べるべきであるし、「補正した後の値」を用いる場合には、どのような補正を施したか、どうして補正を施したかを述べなければならない。
- (9) “*** Summary of possible reflections (based on the refined ...” で始まる反射ピークのリストのセクションを調べる。以下のような結果となっているはずである。ここで“POF”は選択配向補正 (preferred orientation correction) によって、本来の回折強度を何倍して計算強度を求めたかを各反射ごとに示す値である。

hkl	2-theta	Iobs	Ical	POF
011	20.468	25230	27636	0.865
111	22.810	41763	44912	0.911
002	24.879	32048	32047	1.156
210	25.869	92955	95074	0.957
102	26.858	76871	77113	1.156
020	32.831	36265	35715	0.748

実際に、選択配向補正パラメータを調節することによって観測強度と計算強度の一致が良くなったことを確認する。

3-2-8 解析結果のまとめ

レポートを作成するために、この段階で以下の項目について記載したメモを作成しておく
と良い。

- (1) X線源の種類：Cu K α_1 特性X線
- (2) 回折角の範囲とステップ角
- (3) バックグラウンド関数
- (4) ピークシフト関数
- (5) ピーク形状関数
- (6) 化合物の名称，化学式
- (7) 晶系と空間群記号，空間群番号
- (8) R_{wp} 値
- (9) 格子定数
- (10) 単位胞中の化学単位数
- (11) 原子（イオン）の種類とワイコフ記号，席占有率，分率座標，原子変位パラメータ

以下のことに注意する。

- (1) レポートでは、計算された値のうち意味のある数字のみを記載する。見積もられた誤差の値から考えて、有効な数字のみを（四捨五入して）記載する。
- (2) 有効数字の最後の桁に対する誤差の値を、括弧の中に一桁の数字として記載する。ただし、誤差の数値の最初の桁が1のときのみ例外で、誤差の数値の上位2桁を括弧内に記載する場合が多い。誤差の値も1桁または2桁に四捨五入すれば良いが、切り上げた数字でも良い。
- (3) 対称性から固定された原子座標は該当する分数あるいは整数で記載し、誤差値はつけない。
- (4) 参考文献は本文中で引用をした箇所に対応する番号を挿入し、どこでどの文献を引用したかが明確になるようにする。
- (5) 参考文献をまとめたリストを本文の後に記載する。論文の場合、著者名（ファーストネームは通常イニシャル）と掲載誌名の略称（欧文の場合イタリック体で表記するのが普通），第何巻か（ボールド体またはアンダーライン），開始頁（-終了頁），発行年を記載する。

たとえば、以下のような記述になる。

CuK α_1 X線源を用い 2 Θ : 20° – 130° (0.02° ステップ) で測定された硫酸バリウム BaSO₄ の粉末X線回折データについてリートベルト解析を行った。リートベルト解析には泉と門馬により開発された RIETAN-FP を使用した [1]。バックグラウンド関数としては 10 次多項式, ピークシフトモデル関数としては一次のルジャンドル多項式, ピーク形状モデル関数としては虎谷の分割型疑フォークト関数を用いた。Miyake らの報告 [2] にしたがって, 斜方晶系, 空間群 *Pnma* (#62) を仮定した。 $R_{wp} = 2.22\%$ で最適化された構造パラメータを表 1 に示す。 ...

表 1 リートベルト法により最適化された構造パラメータ。Site は多重度とワイクフ記号, g は席占有率を表す。

$$a = 2.7777(?) \text{ \AA}, \quad b = 2.7777(?) \text{ \AA}, \quad c = 2.7777(?) \text{ \AA}, \quad V_{\text{cell}} = 277.777(?) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2, \quad d_{\text{calc}} = 2.22 \text{ Mg/m}^3$$

Atom	site	g	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Ba	4c	1	0.18443(9)	1/4	0.65894(9)	0.739(18)
S					
O1					
O2					
O3					

参考文献

[1] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15–20 (2007).

[2] M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa and S. Iwai, *Am. Mineral.*, **63**, 506–510 (1978).

参考になる文献をみつけたら, そのたびごとに書誌情報のメモを作っておくと良い。

3-2-9 結果の解釈

結合長、結合角、ボンド・バレンス・サム（結合価数積和，BVS; Bond Valence Sum）を検討し、最適化計算で求められた構造が、構造化学的に妥当な構造であるか判断をする。

3-2-9-1 結合長と結合角

SO₄²⁻ イオンの結合長と結合角を算出する。結果はたとえば表2のようにまとめる。4つの結合と6通りの結合角があるが、値の異なるものごとにまとめれば良い。

- (1) VESTA を起動し、[File] メニュー → [Open...] から “BaSO4.lst” ファイルを開く。結晶構造投影図が描画される。
- (2) [Edit] メニュー → [Bonds...] で “Bonds - BaSO4.lst” ダイアログを開く。
- (3) [New] ボタンをクリックし、“Search mode” として “Search A2 bonded to A1” ラジオボタンを選択，“Boundary mode” として “Search additional atoms if A1 is included in the boundary” ラジオボタンを選択する。
- (4) “A1:” として “S” を，“A2” として “O” を選択し，“Max. length:” として “3” を入力する。
- (5) [Apply] ボタンをクリックし，S 原子の周りに四面体状に O 原子への結合が表示されることを確認する。
- (6) [Ok] ボタンをクリックし，“Bonds - BaSO4.lst” ダイアログを閉じる。
- (7) [Style] タブを選択し，“Style” セクションから Polyhedral（多面体表示）を選択する。
- (8) 左端のカーソルモードエリアから “Select” アイコン（上から2番目の白矢印）をクリックし，“Select”（選択）モードに変更する。
- (9) 描画エリア上に表示されている SO₄ 配位四面体の一つをクリックする。この操作により下側のテキストエリアに表示される結合長をメモする。
- (10) 左端のカーソルモードエリアから “bond angle” アイコン（上から6番目）をクリックし，“bond angle”（結合角）モードに変更する。
- (11) 描画エリアから，3つの原子を選択する。“O1-S-O2” の結合角を求めたければ，O1 → S → O2 の順にクリックする。6通りの結合角をすべて求めてメモを残しておく。

表2 リートベルト法により最適化された SO₄ 配位四面体の結合長と結合角

Bond type	length (Å)
S-O1	1.418(8)
S-O2	1.508(8)
S-O3, S-O3'	1.476(4)

Bond type	angle (°)
O1-S-O2	117.5(3)
O2-S-O3, O2-S-O3'	107.0(3)
O1-S-O3, O1-S-O3'	107.9(3)
O3-S-O3'	109.3(3)

3-2-9-2 BVS

Ba イオンの BVS (Bond Valence Sum, 結合価数和) を算出する。

- (1) テキスト・エディタを使って、泉客員教授の Web サイトからダウンロードした “documents” フォルダ中、あるいは VESTA フォルダにあるボンド・バレンス・パラメータが記述されたファイル “bvparm2011.cif” を開く。
- (2) “bvparm2011.cif” 中で

```
Ba 2    O  -2 ...
```

で始まる行を探す。これは Ba +2 価、O -2 価の場合のパラメータであることを意味する。5 目目のカラムに記載されている “bond valence parameter” (r_0) の値を確認する。このとき、6 目目のカラムに記載されている数値 (b パラメータ) が 0.37 であることを確認する。VESTA では b パラメータとして常に 0.37 が仮定される仕様となっているからである。

- (3) VESTA の [Edit] メニュー → [Bonds...] で “Bonds - BaSO4.lst” ダイアログを開く。
- (4) “S - O” の代わりに “B - O” の結合を表示する指定に変更する。
- (5) [Ctrl] キーと [Shift] キーを同時に押しながら描画エリアの Ba 原子をクリックする (Mac の場合 [Shift]+[Command]+クリック) 。

(6) Bond valence parameter の入力要求に対して, “bvparm2011.cif” に記載されている r_0 の数値を入力する。

(7) VESTA の下部テキストエリアに “bond valence sum” の値が表示される。BVS の値が価数 (形式電荷) から 0.2 程度の値ずれることは珍しいことではない。それ以上の大きなずれがある場合に, 本当に「異常な価数」を持つことを意味する場合もありうるが, 構造モデルあるいは実験条件, 解析方法が不適切であることによる可能性が高い。

3-2-9-3 文献値との比較

既に報告されている結果と比較する。そのためには結晶構造データベースに記載されている事項だけではなく, 試料の調製や測定の方法などについての情報を得るために, データベースに記載されている参考文献 (原著論文, 一次文献) を読むことが必要になる。

この演習で解析した内容について比較すべき文献 [4] の書誌情報は以下の通りである :

M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa and S. Iwai, <i>Am. Mineral.</i> , 63 , 506–510 (1978).
--

【参考文献】

- [1] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15–20 (2007).
- [2] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272–1276 (2011).
- [3] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244–247 (1985).
- [4] M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa and S. Iwai, *Am. Mineral.*, **63**, 506–510 (1978).