

X線分析研究懇談会 第266例会

あいち産業科学技術総合センター 1階 講習会室A

2019年1月22日(水) 13:30-14:00

通常光源とシンクロトロン光源を用いた粉末X線回折

井田 隆

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター

ICDD Regional Co-Chair of Eastern Pacific Rim
& Director at Large

Committee member, Commission on Powder
Diffraction, IUCr



AichiSR



内容

1. 粉末X線回折

歴史, ICDD, 用途

2. 実験データの確率論的な解釈

ベイズ推定・最大事後確率推定・最尤^{さいゆう}推定, 最小二乗法,
最尤推定結晶構造解析

3. シンクロトロン光を利用した粉末回折

4. AichiSR の粉末回折実験施設

シンクロトロン光と二次元検出器の利用

5. 実験室での一次元検出器の利用

一次元検出器の利用, 収差モデル, 逆畳み込み・畳み込み処理

1. 粉末X線回折

粉末X線回折の歴史

1895年 Röntgen, X線の発見

1912年 Laue, X線回折の発見

1912年 Bragg & Bragg, ブラッグの法則

1915年 Debye & Scherrer, 粉末回折法

1916年 Hull, 粉末回折法



P. Debye



P. Scherrer



細かい粉末を試料として使うと,

「同じ物質なら必ず同じ回折強度図形が得られる」

1936年 Hanawalt & Rinn, 粉末回折による同定／定性分析

1941年 粉末回折法による**化学分析**のための合同委員会

Powder Diffraction File™ (PDF)



D. Hanawalt

1969年 粉末回折標準に関する合同委員会

= Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

1978年 国際回折データセンター

= International Centre for Diffraction Data (ICDD)

国際回折データセンター ICDD

粉末回折データの収集・編集・販売

Regional Co-chairs:



Eastern
Pacific
Rim

India

South
America

Indian
Ocean
Rim

North
America

European
Community

People's
Republic
of China

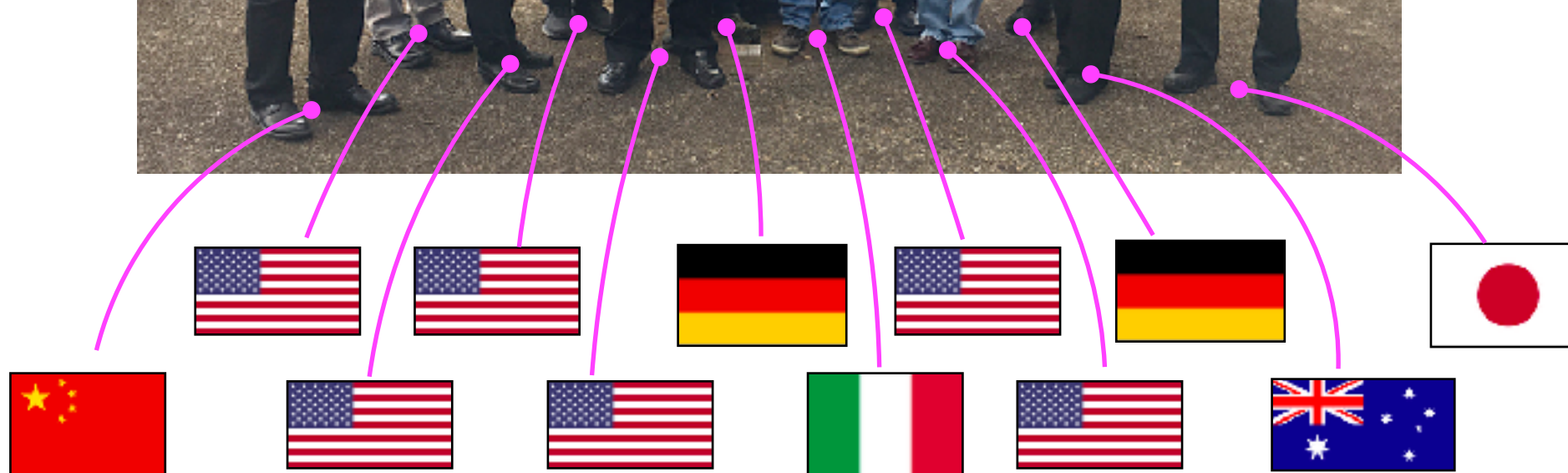
United
Kingdom
& Ireland

NIS (Newly
Independent
States)



国際回折データセンター ICDD

Board of Directors (2018-2020) :



粉末X線回折の用途

測定対象（2009年 ICDD ユーザー調査；複数回答可）

1 位: mineral **63%**, 2 位: metal & alloy **57%**, 3 位: ceramics **55%**,
4 位: electronic material **34%**, 4 位: catalyst **34%**, 6 位: energy material **32%**,
7 位: corrosion **29%**, 8 位: optical materials **24%**, 9 位: pharmaceutical **18%**,
10 位: forensic **9%**

粉末X線回折の目的（2006年 ICDD ユーザー調査；複数回答可）

相同定（定性分析） **95%**

定量分析

結晶化度評価

結晶子サイズ評価

多形スクリーニング

結晶構造解析

20 - 30%

2. 実験データの確率論的な解釈

ベイズ推定 Bayesian inference

条件付き確率 conditional probability : A が起こったとき B が起こる確率

日本の高校数学では $P_A(B)$ と書くが, $P(B|A)$ と書くのが主流。

同時確率 joint probability : A も B も起こる確率

日本の高校数学では $P(A \cap B)$ と書かれるが、 $P(A, B)$ と書くのが主流。

$$P(A, B) = P(B|A)P(A) = P(A|B)P(B) \quad \leftarrow \text{高校数学で習うこと}$$

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)}$$

← **ベイズの定理** Bayes's theorem

$$P(B) = \sum_A P(A, B) = \sum_A P(B|A)P(A)$$

ベイズ推定では

$P(A)$: 事前確率 ゆうど prior probability $P(A|B)$: 事後確率 posterior probability

$P(B|A)$: 尤度関数 likelihood function $P(B)$: エビデンス evidence

という語に対応づけられる。

ベイズ推定（ベイズ型の粉末構造推定）

A 仮説（構造モデル＋装置モデル）

B データ（粉末X線回折実験の結果）

$P(A)$ 事前確率 → 「仮説の確率的な表現」

実験の前に予想された確率。初回は**一様分布**が仮定される。

2回目以降は前回の学習・実験で得られた事後確率を用いる。

$P(B|A)$ **尤度関数**

仮説（モデル） A に基づき実験結果 B の

出現確率を予測する理論・筋道 ← これが要点

「知りたいこと」：

$P(A|B)$ **事後確率** → 「実験結果 B に基づいて修正された

『仮説（構造モデル）の確率的な表現』」

ベイズ定理を使って**事後確率**を求めるには $P(A)$ と $P(B|A)$ があれば良い。

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)} \qquad P(B) = \sum_A P(B|A)P(A)$$

ベイズ型の推論の特徴

事前確率は主観確率とも呼ばれ「先入観」「勝手な思い込み」でも良い。経験・実験を繰り返すたびに、**仮説の正しさ**を評価し直す（**ベイズ改訂 Bayesian update**）。**最尤推定法**では常に一様事前分布の仮定を強制され、過去の経験が全く活かされない。**最小二乗法**も同じ。

ベイズ推定では、複数の仮説を常に保持し、

しんじつ

「**真実はいつもひとつ !!**」としない。



ベイズ型の構造推定の利点と難点

1. 利点

- ◆ 複数回実験から得られる情報をすべて活用できる。
- ◆ 例えば「モデル a が一番もっともらしい」というだけでなく「モデル a の正しい確率が 95 % 以上, 他のモデル b, c, ... の正しい確率が 5 % 以下」のような情報が得られる。

＜例題＞「モデル a が正しくそれを採用すれば 10 円儲かり, 正しくないのにそれを採用したら 100 円損をする」状況とする。

ベイズ型の構造推定の利点と難点

1. 利点

- ◆ 複数回実験から得られる情報をすべて活用できる。
- ◆ 例えば「モデル a が一番もっともらしい」というだけでなく「モデル a の正しい確率が 95 % 以上, 他のモデル b, c, ... の正しい確率が 5 % 以下」のような情報が得られる。

＜例題＞「モデル a が正しくそれを採用すれば 10 円儲かり, 正しくないのにそれを採用したら 100 円損をする」状況とする。

「モデル a の正しい確率が 95 % 以上」→ モデル a を採用する動機になる。

「モデル a が一番もっともらしい」→ モデル a を採用する動機にならない。

ベイズ型の構造推定の利点と難点

1. 利点

- ◆ 複数回実験から得られる情報をすべて活用できる

- ◆ 例えば「モデル a が一番もっともらしい」確率が 95 % 以上, 他のモデルは得られる。

正しい確率 95% のときの期待値:
 $+10 \times 0.95 - 100 \times 0.05 = +4.5$ (円)

モデル a の正しい確率のような情報が

＜例題＞「モデル a が正しくそれを採用すれば 10 円儲かり, 正しくないのにそれを採用したら 100 円損をする」状況とする。

「モデル a の正しい確率が 95 % 以上」→ モデル a を採用する動機になる。

「モデル a が一番もっともらしい」→ モデル a を採用する動機にならない。

正しい確率 70% のとき期待値:
 $+10 \times 0.7 - 100 \times 0.3 = -23$ (円)

ベイズ型の構造推定の利点と難点

1. 利点

- ◆ 複数回実験から得られる情報をすべて活用できる。
- ◆ 例えば「モデル a が一番もっともらしい」というだけでなく「モデル a の正しい確率が 95 % 以上, 他のモデル b, c, ... の正しい確率が 5 % 以下」のような情報が得られる。

＜例題＞「モデル a が正しくそれを採用すれば 10 円儲かり, 正しくないのにそれを採用したら 100 円損をする」状況とする。

「モデル a の正しい確率が 95 % 以上」→ モデル a を採用する動機になる。

「モデル a が一番もっともらしい」→ モデル a を採用する動機にならない。

2. 難点

- ◆ パラメトリックな推定の場合, 確率モデルが必要。
- ◆ 演算ステップが多くなり, 抱え込む情報が膨大になりがち。
- ◆ ベイズ推定に関する論説のほとんどが怪しいw

ベイズ推定・最大事後確率推定・最尤推定

・最小二乗推定

最大事後確率推定 maximum *a posteriori* (posterior) probability (MAP) estimation

- ◆ 事後確率が最大になるパラメータを選択する。
- ◆ 事前確率は任意。

最尤推定 maximum likelihood estimation

- ◆ 20C 初頭英国の生物統計学者 Fisher により提唱された。
- ◆ 尤度関数が最大になるパラメータを選択する。
- ◆ 一様事前分布を仮定した最大事後確率推定と同じ。

最小二乗推定 least-squares estimation

- ◆ 18C ドイツの数学・物理学・天文学者 Gauss が考案したとされる。
- ◆ 統計誤差が既知な場合の最尤推定とほぼ同じ。



最^{ゆう}尤推定結晶構造解析 (Ida & Izumi, 2011)

動機

粉末X線回折測定の結果に現れる**統計変動**（繰り返し粉を詰め直して測定し直すと、そのたびごとに結果が変わる）は、**粒子統計**の影響を強く反映する(Alexander et al. (1948))。試料を細かく粉砕すると良いことは経験的にも知られる。

試料を破壊したくない場合、粉砕コストがバカにならない場合には？

粒が粗く信頼性の低い結果として、どの程度の信頼性ならあるのか？

誤差が事実上未知なので**最小二乗法**は使えない。

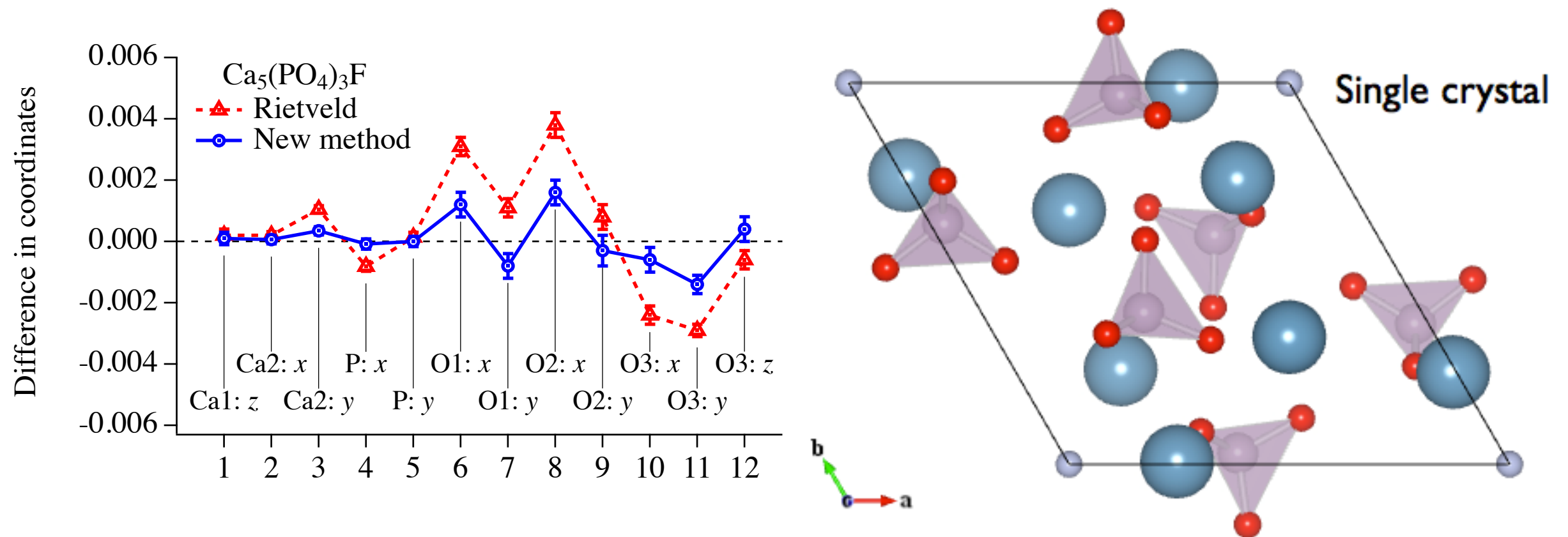
最尤推定なら誤差モデルも最適化できるのか？

方法

RIETAN-FP パッケージ中の example データに対して、想定される誤差要因（粒子統計誤差 Alexander et al., (1948)；強度に比例する誤差 Toraya (1998)）をパラメータ化した統計モデル（**尤度関数**）を構築し、これを最大化する「最尤推定法」を適用してみた。

最尤推定結晶構造解析

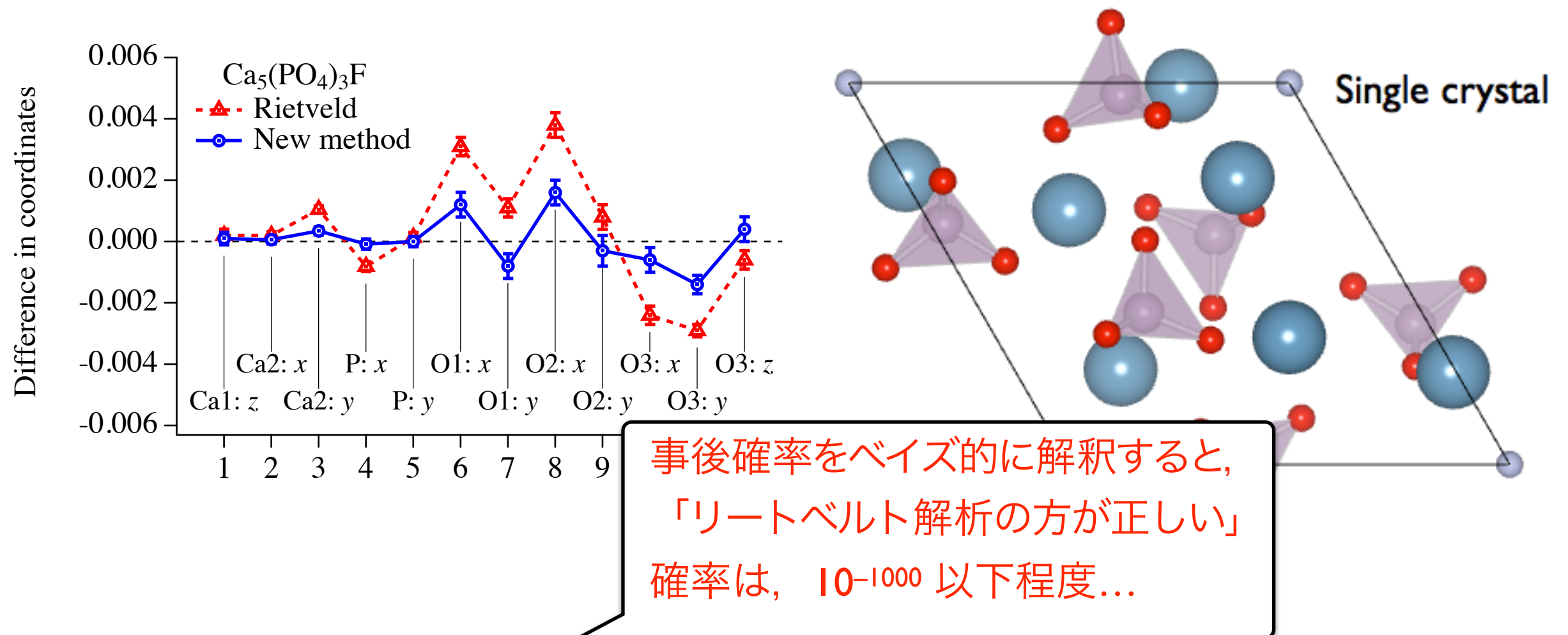
結果 (Ida & Izumi, 2011)



粉末データに「最尤推定構造解析を適用した結果」は同じデータに「平方根誤差を仮定したリートベルト法を適用した結果」より単結晶データの解析結果の方に近い。

最尤推定結晶構造解析

結果 (Ida & Izumi, 2011)



粉末データに「最尤推定結晶構造解析を適用した結果」は同じデータに「平方根誤差を仮定したリートベルト法を適用した結果」より単結晶データの解析結果の方に近い。

最尤推定結晶構造解析

議論

Q1 計算コストは？

A1 リートベルト法（最小二乗法）の数倍以上

Q2 最適化アルゴリズムは？

A2 Nelder-Mead 法を使ったが、パウエル系でもモンテカルロ系でも...

Q3 誤差モデルの正しいことが重要？

A3 そうかもしれないがそうでもないかもしれない

（この時点 (2011) では誤差モデルに不備があった）。

Q4 ソフトを公開する予定は？

A4 やや消極的（誤差モデルの不備，誤用される危険から）。

Q5 単結晶法の方が粉末法より優れている？

A5 結晶構造解析が目的なら。

Broyden-Fletcher-
Goldfarb-Shanno
法が主流？

マルコフ連鎖
Markov chain でも，
擬似焼鈍 simulated
annealing でも，遺伝
的アルゴリズム
genetic algorithm で
も ...

最尤推定結晶構造解析が実現されたことの意味

尤度関数（モデル）が導かれたのだとしたら、

ベイズ推定に進むためには「計算すれば良いだけ」。

3. シンクロトロン光を利用した 粉末X線回折

どうしてシンクロトロン光を使うのか？

X線吸収分光 **XAS** (←白色性)

⇒ 特定元素の周囲の局所構造 (触媒など)

小角X線散乱 **SAXS** (←高指向性)

⇒ 高分子, 微粒子, 多孔質, ...

X線蛍光分析 **XRF** (←偏光, 高輝度)

⇒ 微量元素分析, 微小部分分析

粉末X線回折 **PXRD** (←大強度, 高輝度)

⇒ 微量試料, 迅速測定, 高分解能測定 (?)

＊実験室回折計に比べて信頼性の高いデータが得られるわけではない。

＊実験も解析もラク。**XRD** に不慣れな人に向いている。

＊温度制御 (その場) 実験では迅速測定が有効



ハンドヘルド
蛍光X線分析装置



ポータブル
X線回折装置

実験室型装置とシンクロトロン光装置の比較 (目安)

項目	実験室型 (0D検出器)	実験室型 (1D検出器)	シンクロトロン (高分解能型)	シンクロトロン (迅速測定型)
測定時間	3 h ~ 12 h (*) 12 h ~ 48 h (**)	5 min ~ 1 h (*) 3 h ~ 12 h (**)	5 ~ 12 h	3 ~ 20 min
試料の 目安量	0.1 ~ 0.5 g	0.1 ~ 0.5 g (***)	0.1 ~ 0.5 g (***) 5 ~ 20 mg (****)	1 ~ 10 mg
角度 分解能	~0.1°	~0.1°	0.01°~0.02°	0.01°~0.07°
バックグ ラウンド	△ (*) ○ (**)	× (*) △ (**)	△	×

(*) 分光器なし, (**) 分光器あり

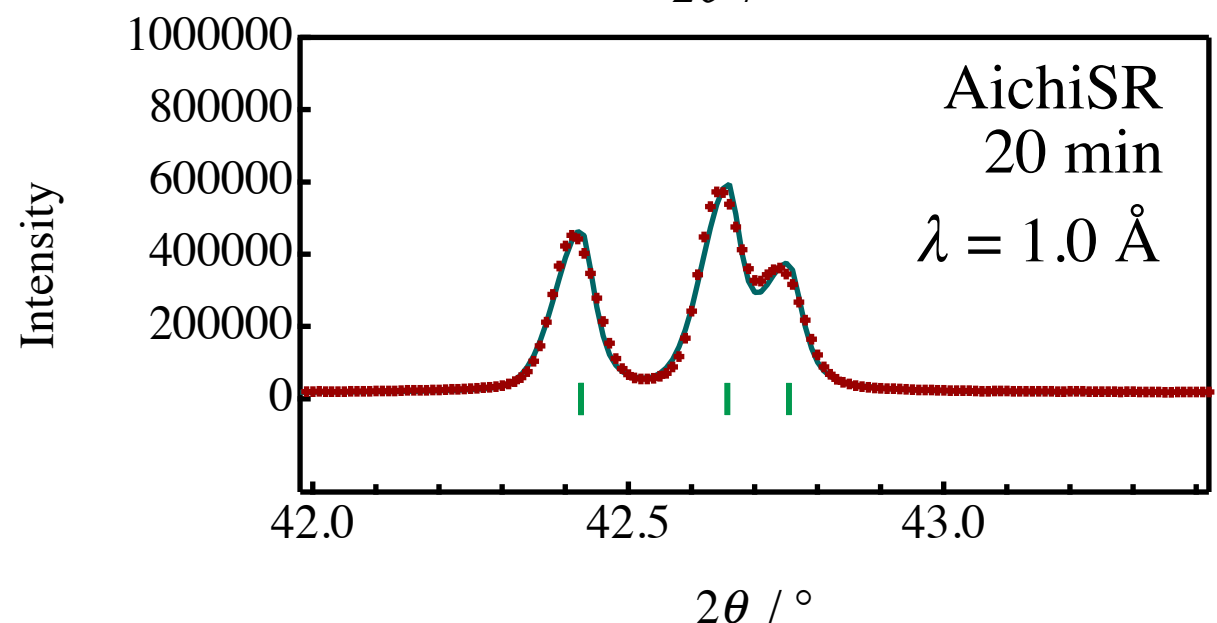
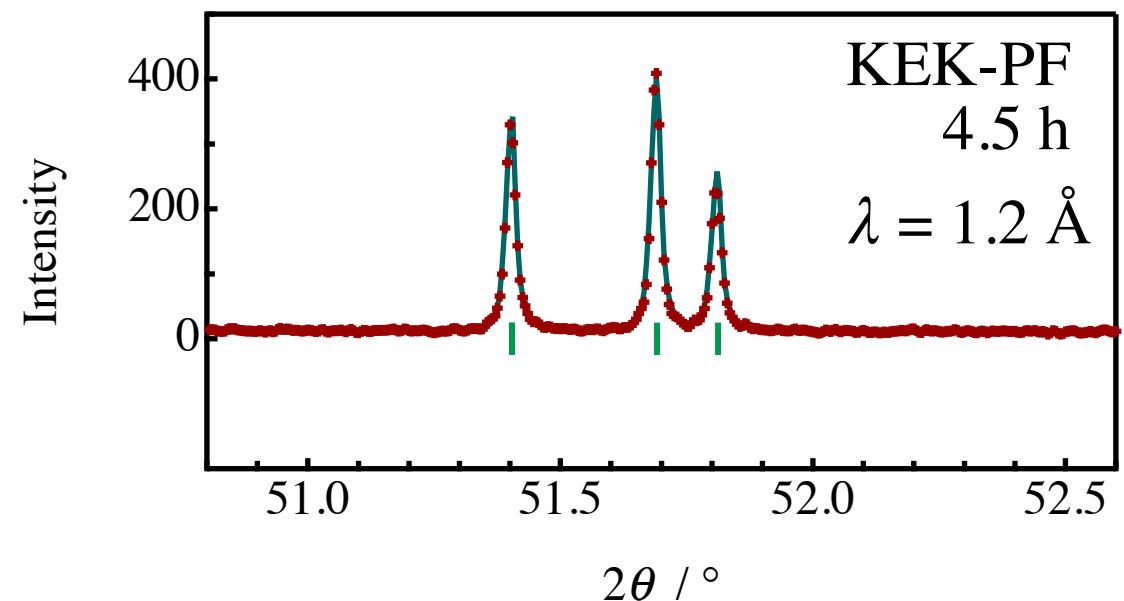
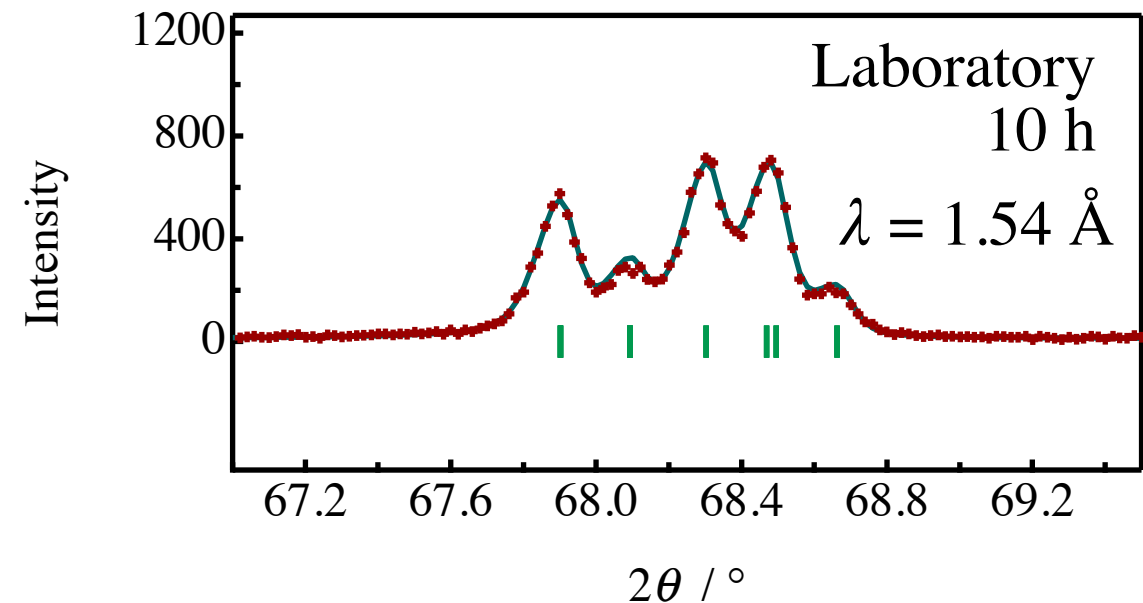
(***) 平板反射法, (****) キャピラリ透過法

実験室装置と シンクロトロン装置 の比較

α -石英の五重線

もっともありふれた
鉱物 α -石英 (quartz) の
212, 203, 301-反射を実験室
CuK α 線源で測定した図形は
五重線 quintuplet と呼ばれる。

昔はシンクロトロン装置を
使う動機になったが、
一次元検出器が普及して
様子が変わっている。



4. あいちシンクロトロン AichiSR

粉末回折ビームライン BL5S2

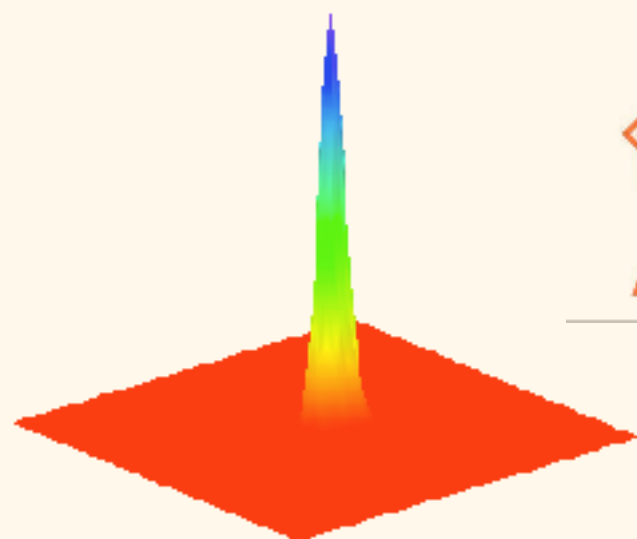
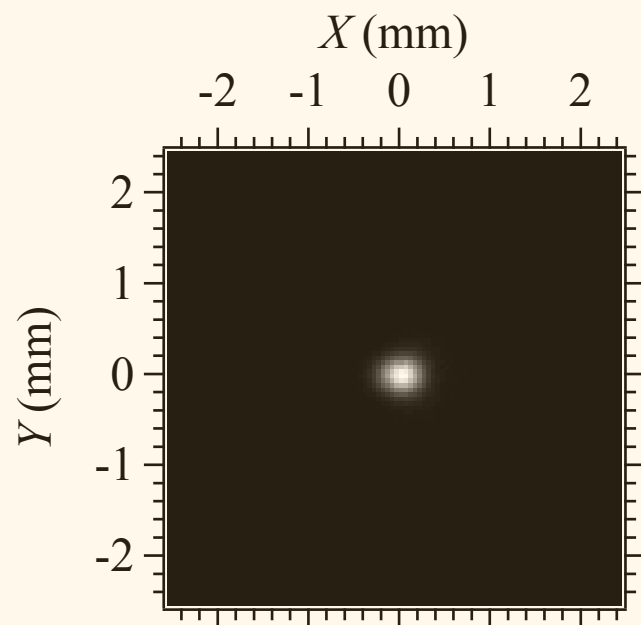
DENSO 社占有 XAS, XRD タンデム

型ビームライン BL2S3

(シンクロトロンと二次元検出器利用)

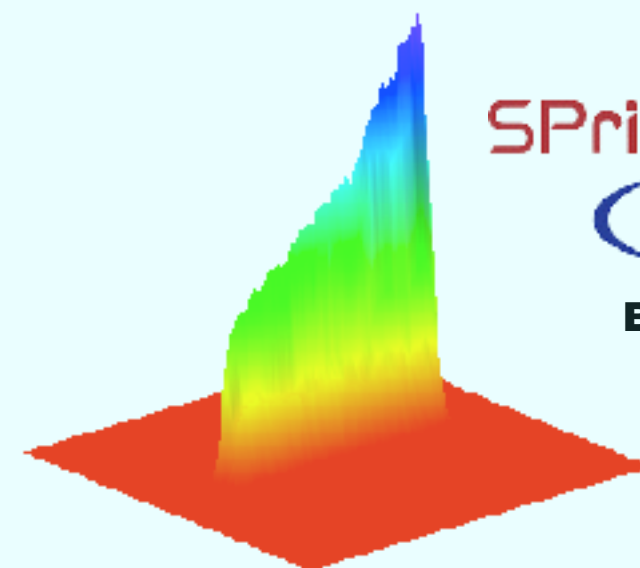
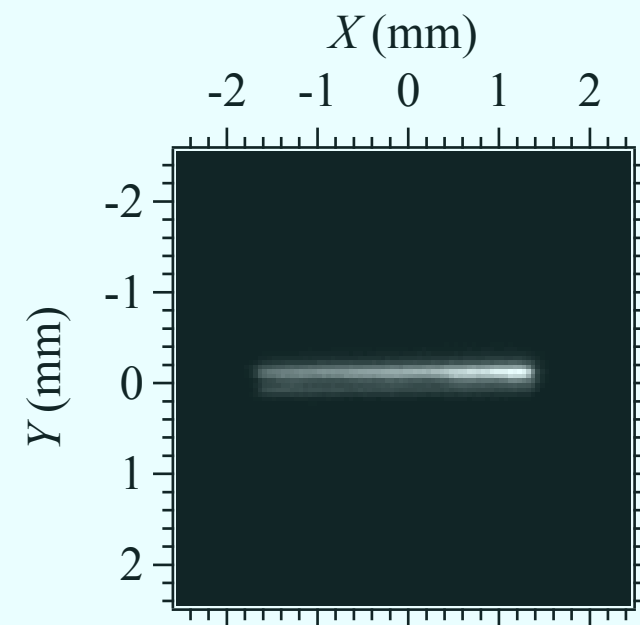
光源 産業利用 AichiSR BL5S2 と Spring-8 BL19B2

AichiSR BL5S2



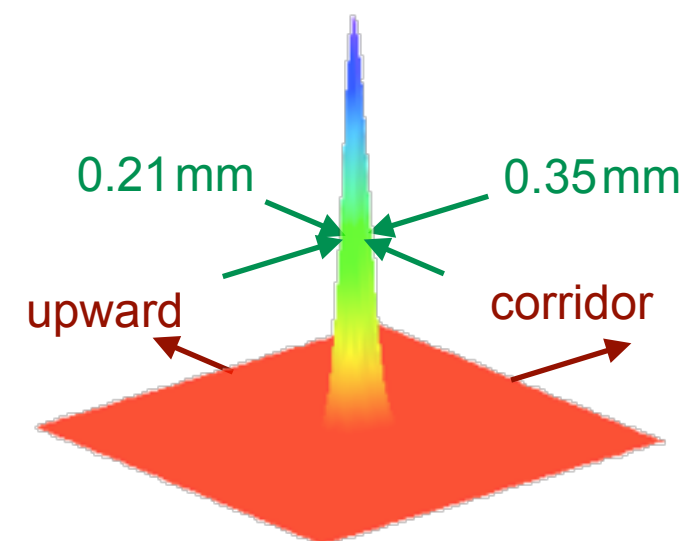
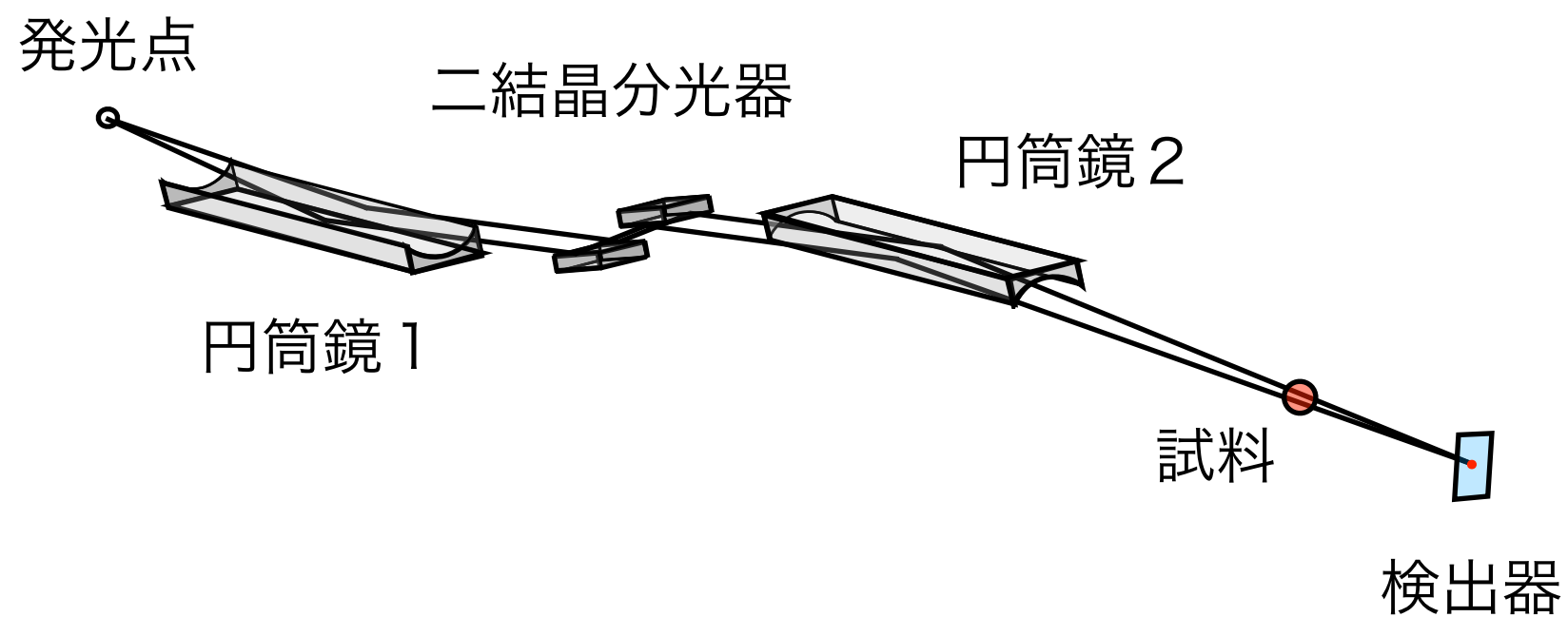
AichiSR
BL5S2

SPring-8 BL19B2

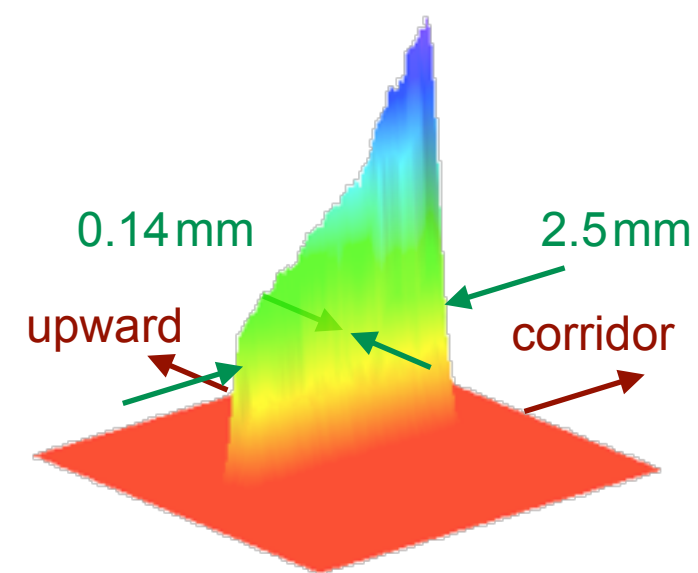
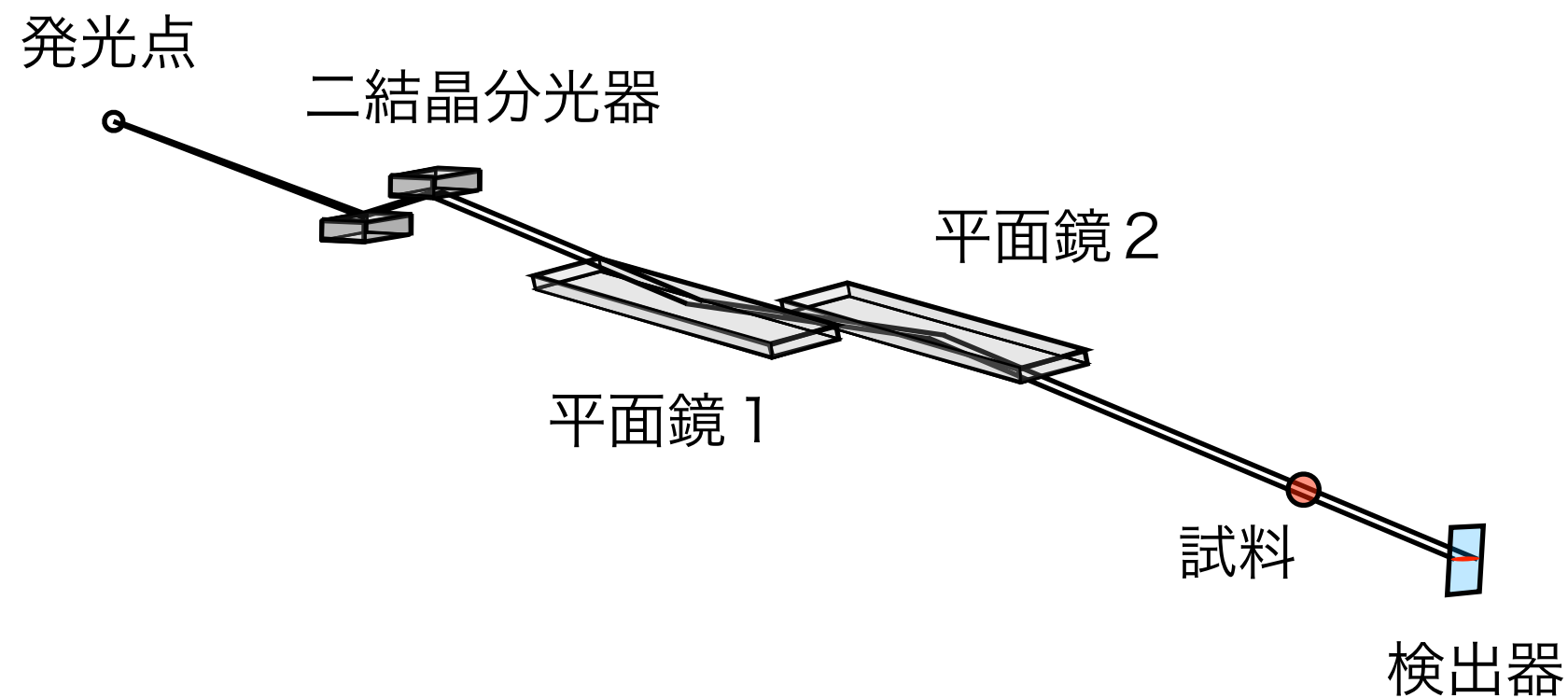


BL19B2

光源 集光ビームと平行ビーム 分光器と集光鏡

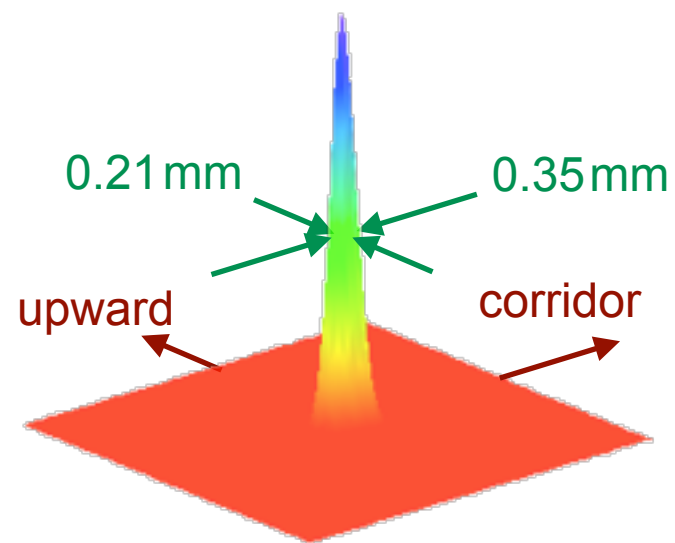


AichiSR BL5S2

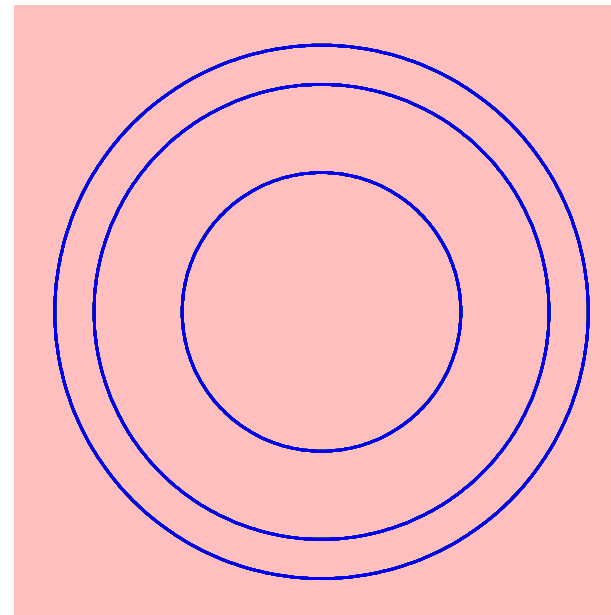


SPring-8 BL19B2

光源 ビーム断面強度分布と予想される粉末回折図形

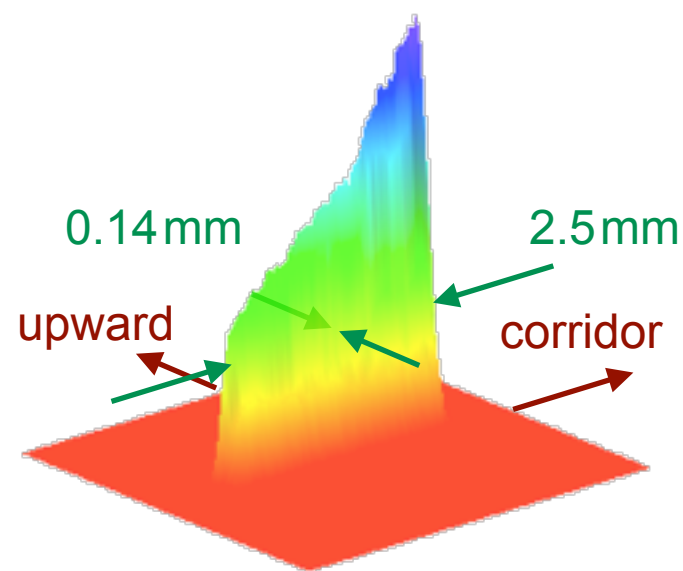


AichiSR BL5S2

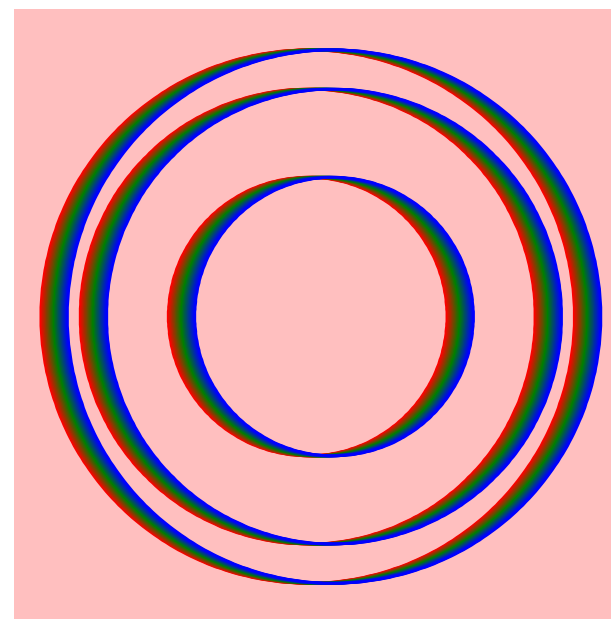


子午線上以外の場所でも回折環の太さがあまり変わらない。低角度反射でも問題ない。

二次元検出器が有効



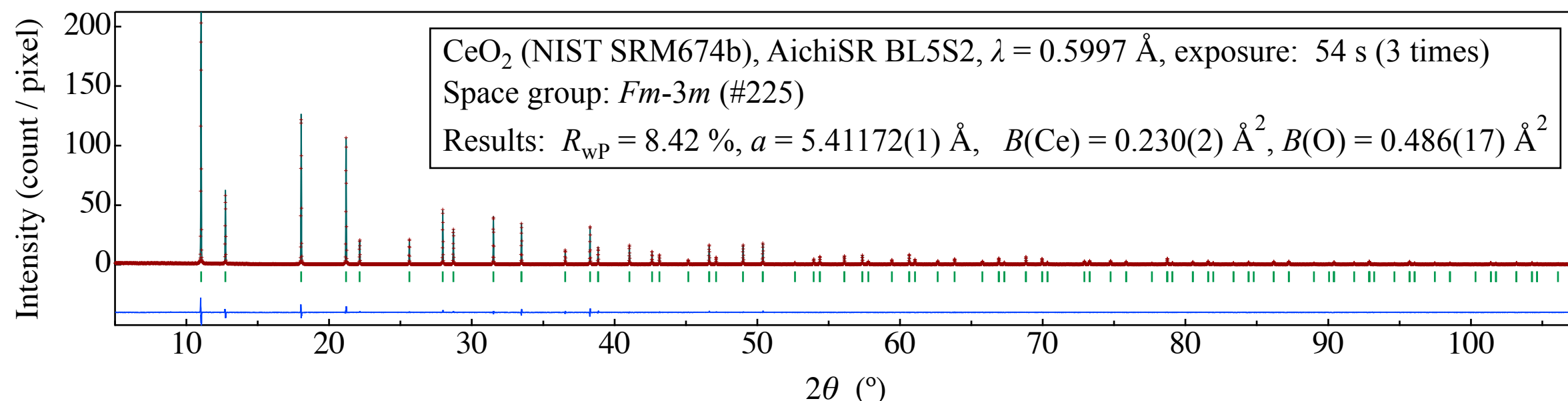
SPring-8 BL19B2



子午線上で細い。低角度反射では少し太くなりピーク形状が歪む。

一次元検出器が有効

AichiSR BL5S2 測定・解析例



試料：CeO₂ (NIST SRM674b) 0.1 mmφ キャピラリ，

測定条件： $\lambda = 0.5997 \text{ \AA}$ ，カメラ長 340 mm，54 s 露光 3 セット

解析：RIETAN-FP (Izumi & Momma, 2007), 定数ピークシフト $-0.0045(8)^\circ$ ，

半値幅 50 倍カットオフ，10 次多項式バックグラウンド，

対称擬フォークト関数，線幅 Caglioti *et al.* (1958) モデル，中性原子散乱因子，
等方性原子変位

結果： $R_{\text{WP}} = 8.42 \%$ ， $R_{\text{P}} = 6.41 \%$ ， $R_{\text{B}} = 2.68 \%$ ， $S = 1.15$ ，

$a = 5.41172(1) \text{ \AA}$ （参考値 $5.41165(6) \text{ \AA}$ ），

$B(\text{Ce}) = 0.230(2) \text{ \AA}^2$ ， $B(\text{O}) = 0.486(17) \text{ \AA}^2$

二次元検出器の利用

粉末 X 線回折 BL で二次元 X 線検出器利用の有効性が明確なのは,

AichiSR BL5S2 粉末回折ビームライン (公開, 有料, 企業利用で混雑)

Dectris, PILATUS-100K (0.174 mm/pixel) 4 連装

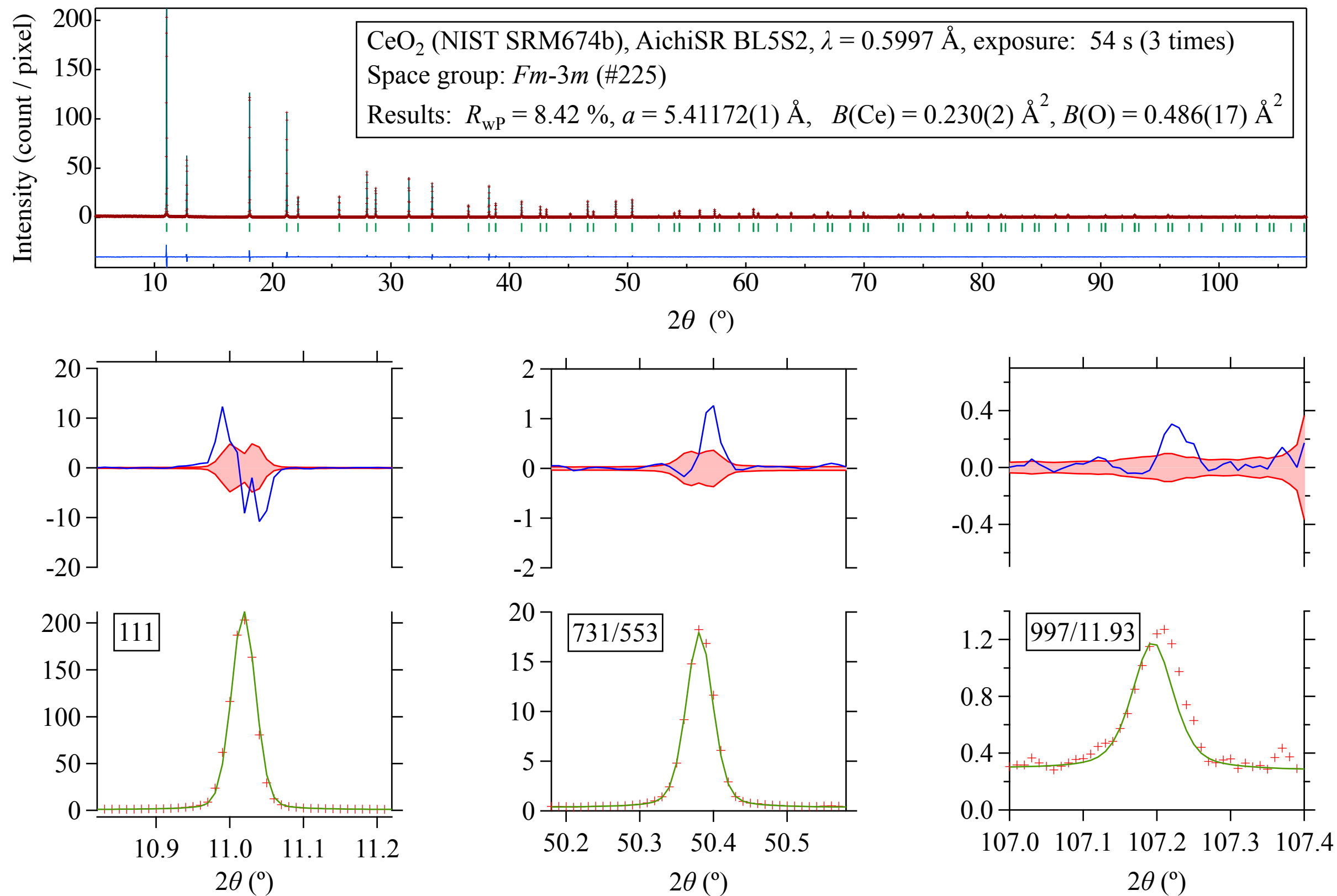
AichiSR BL2S3 企業専用ビームライン (XAS, XRD タンデム構成) (非公開)

Rigaku HyPix-3000 (0.100 mm/pixel) 1 基

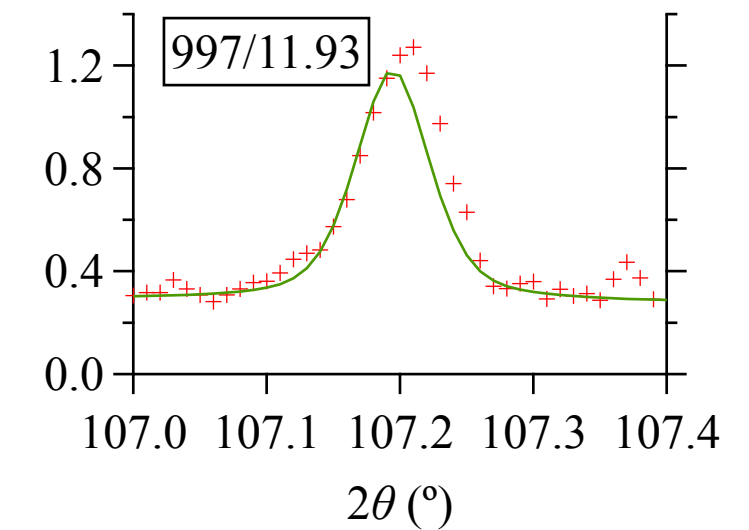
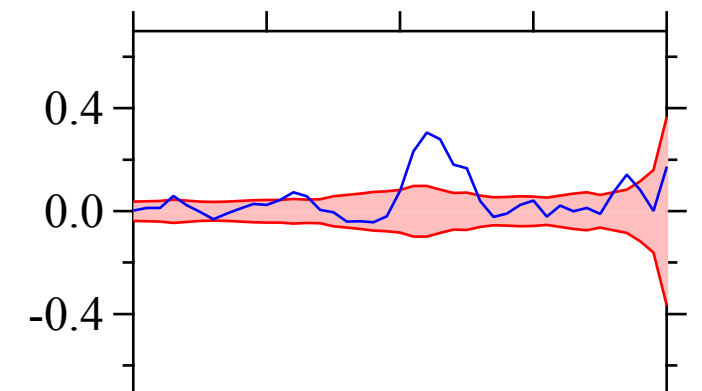
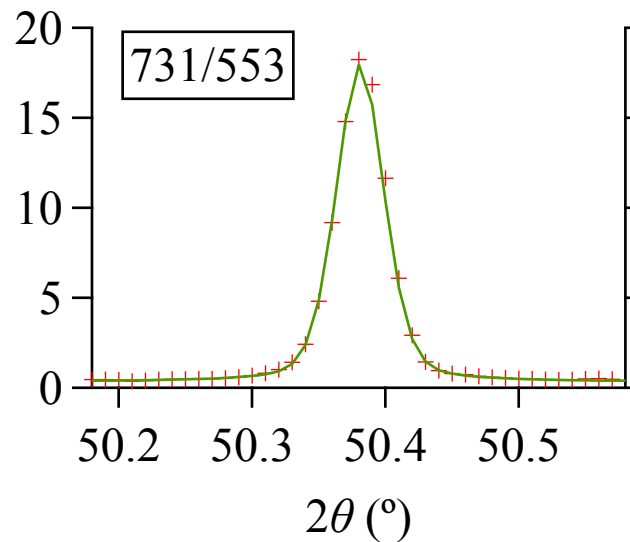
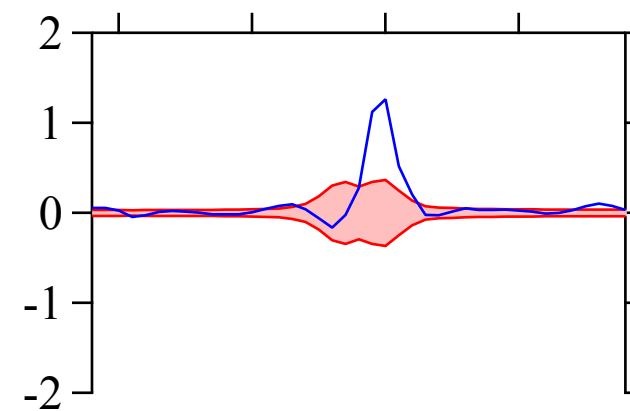
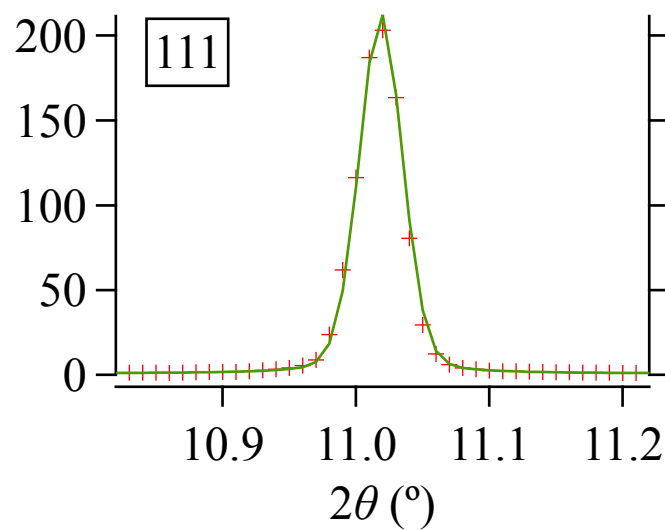
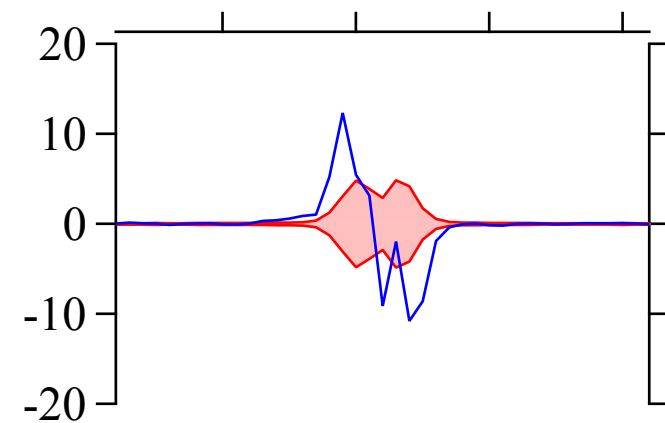
二次元検出器を使えば**回折環に沿った強度の平均**と, 強度変動 (**分散**) が容易に見積もられる。強度変動には「計数統計誤差」「粒子統計誤差」「**2 θ** 誤差伝播」(Ida, 2013) の全てが含まれる。

- 「**実験的に誤差評価が可能**」な世界で初めてのシンクロトロン粉末回折システム
- **リートベルト法** (最小二乗法) でも**最尤構造推定**が可能?
(「一番もっともらしい構造を導く」ことは意図しなかったけれど...)
 - 最適化計算による**格子定数**や**原子座標**の値の**誤差**を評価することが可能。
(これには「どれくらい信頼できる値か」という意味がある)

AichiSR BL5S2 測定・解析例



AichiSR BL5S2 測定・解析例



ほぼ左右対称なピーク形状

→ 実質的に装置収差が存在しない。

誤差が見積もられているらしいということは？

→ 最小二乗法（リートベルト法）でも最尤推定構造解析ができる。

5. 実験室での一次元検出器の利用

一次元検出器の利用



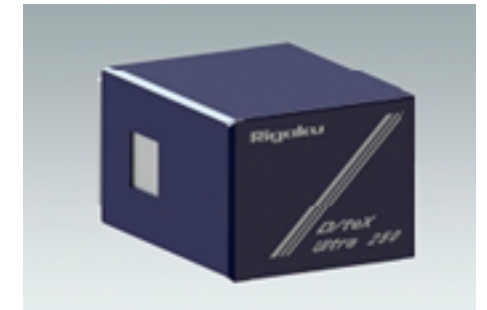
封入管X線源



PANalytical X'Celeator
75 μm , 128 strips



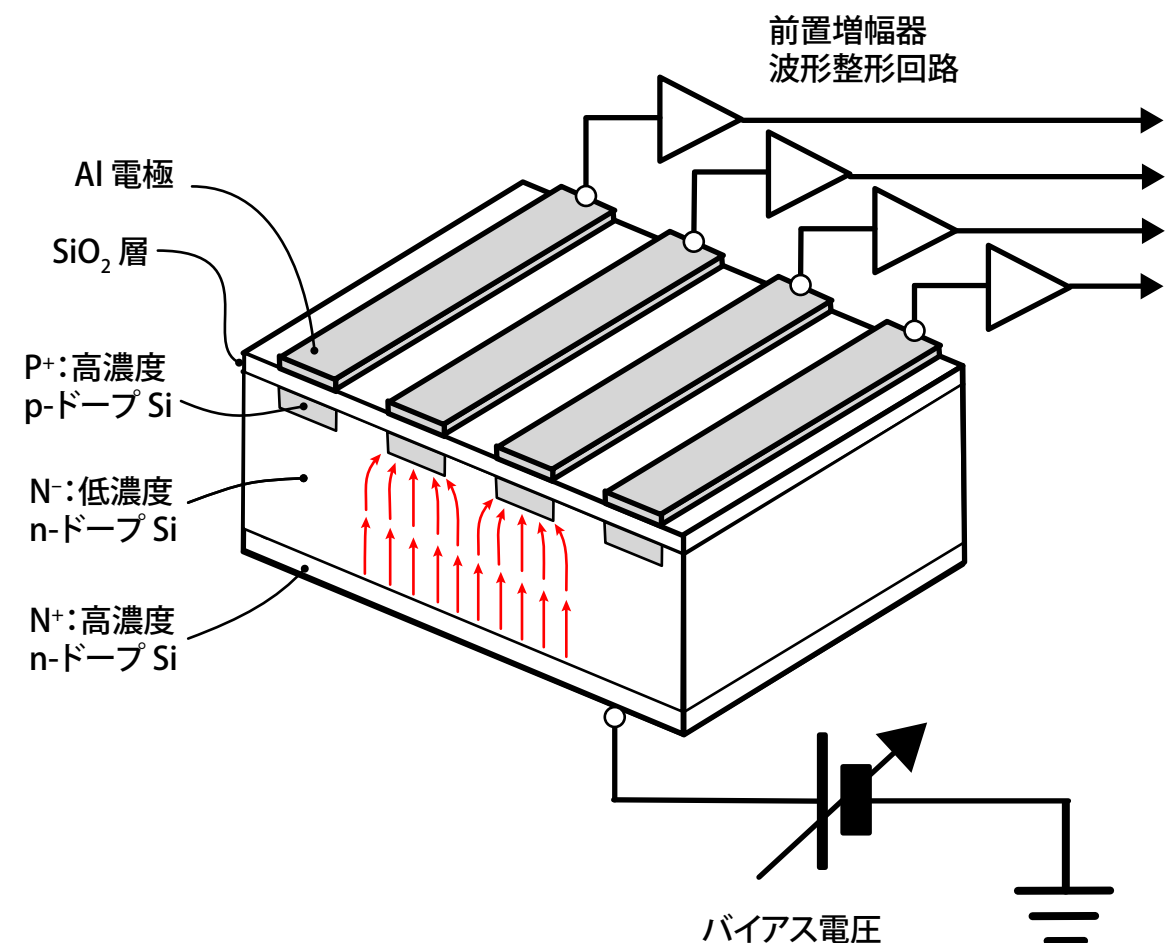
Bruker LINXEYE
75 μm , 192 strips



Rigaku D/teX
Ultra 250
75 μm , 256 strips

実験室の粉末X線回折装置では、**Cu K α** 封入管，一次元 **Si** ストリップ検出器構成として，**Ni** フィルタも使える組み合わせにするのがオススメ。

回折光学素子を使うとピーク形状が崩れ，強度の狂う傾向があるので，定性分析用途以外では勧められない。



一次元検出器利用のメリットとデメリット

利点

ゼロ次元検出器の **100 倍程度以上**速く測定できる。

連続走査でストリップごとの積算をする走査法 (リガク社は Time Delay Integration; TDI 法と呼ぶ) を用いれば「粒子統計誤差」が抑制される (回折に寄与する結晶粒子の数も 100 倍程度以上になる)。

エネルギー分解により蛍光によるバックグラウンドを低減できる場合がある。

Ni フィルタを用いれば, ピーク形状が崩れないので $K\alpha_2$ ピークの除去が容易。装置収差によるピーク形状の変形やピークシフトを自動的に修正できる。弱い Cu $K\beta$ ピークや Ni K-吸収端構造の除去も容易。

難点

ゼロ次元検出器 + アナライザと比較するとバックグラウンドは高めになる。

積算前の数値データが提供されるなら「実験的な誤差評価」もできそうなのに, 提供されなさそう。

一次元検出器 + Ni フィルタ + Cu $K\alpha$ 線源で 測定したデータの処理

方法

現実的な分光形状モデルと、正確な装置収差モデルを用いて、逆畳み込み－畳み込み処理を施す (Ida et al., 2018a, 2018b, 2018c)。

測定

産業技術総合研究所中部センター  に設置された

PANalytical X'Pert Pro システム

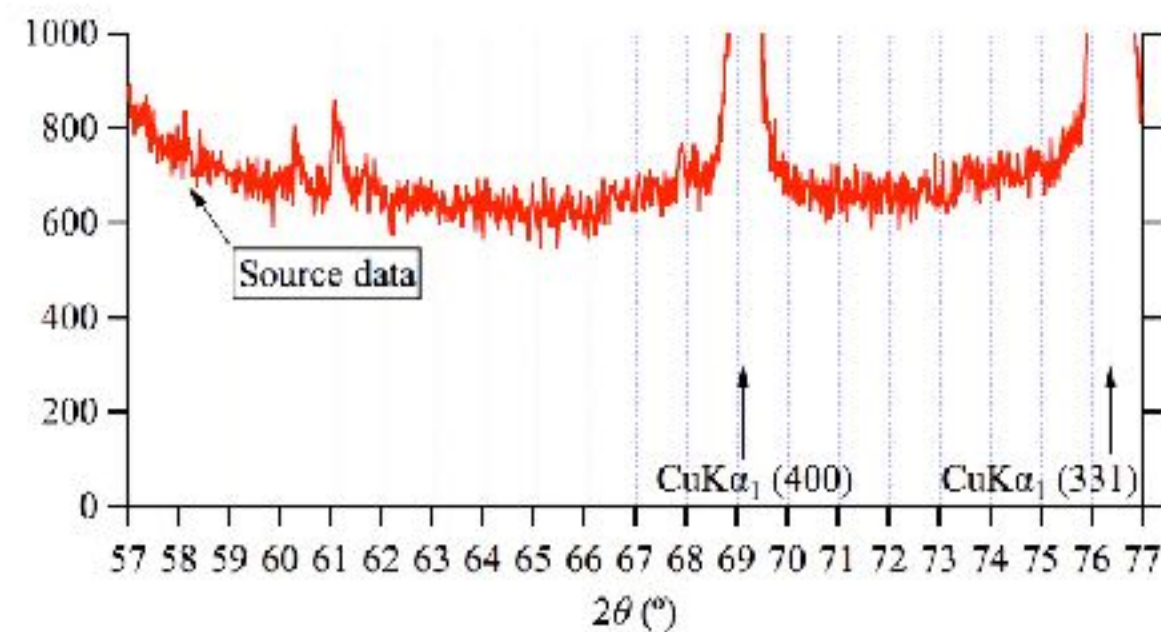
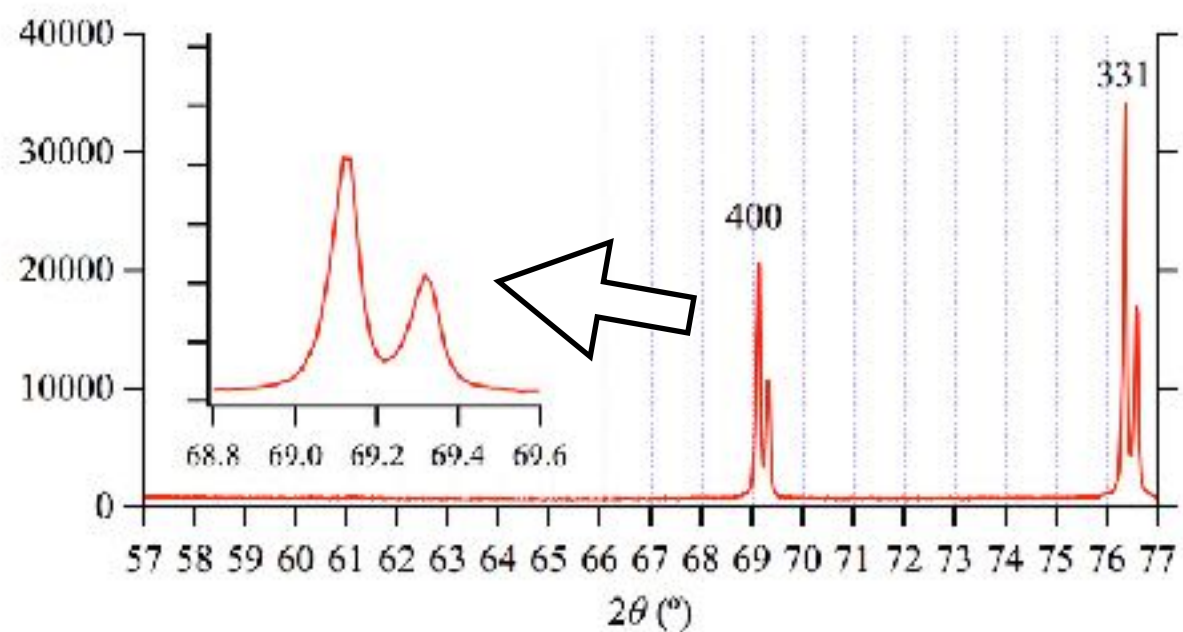
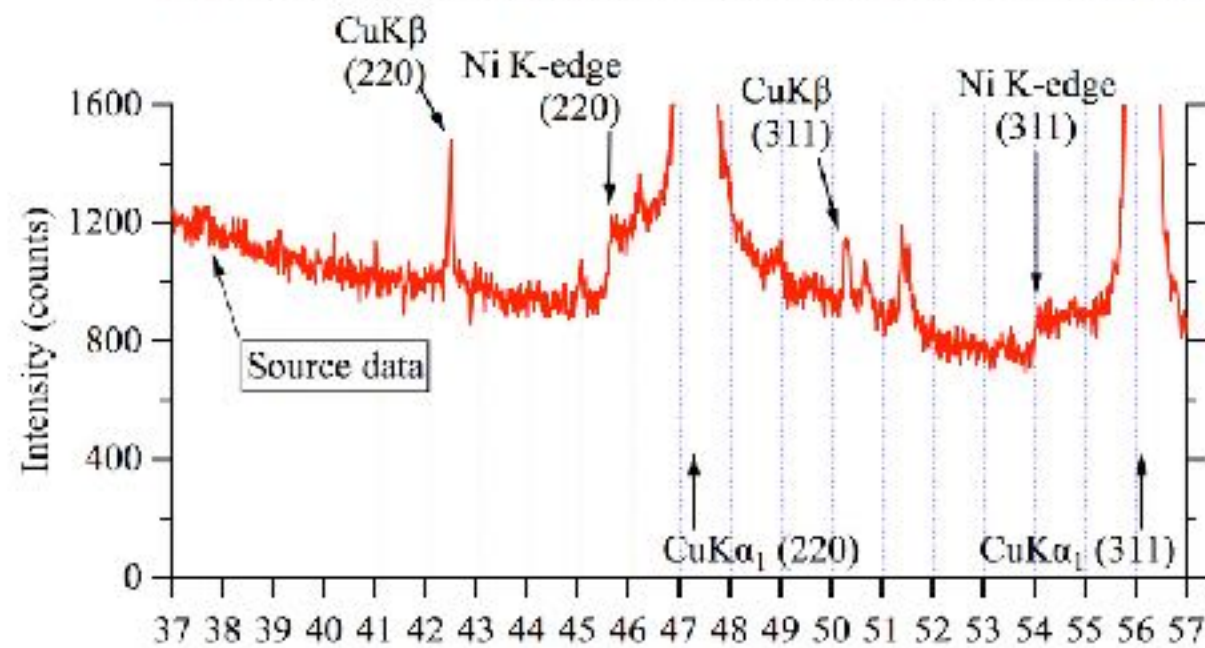
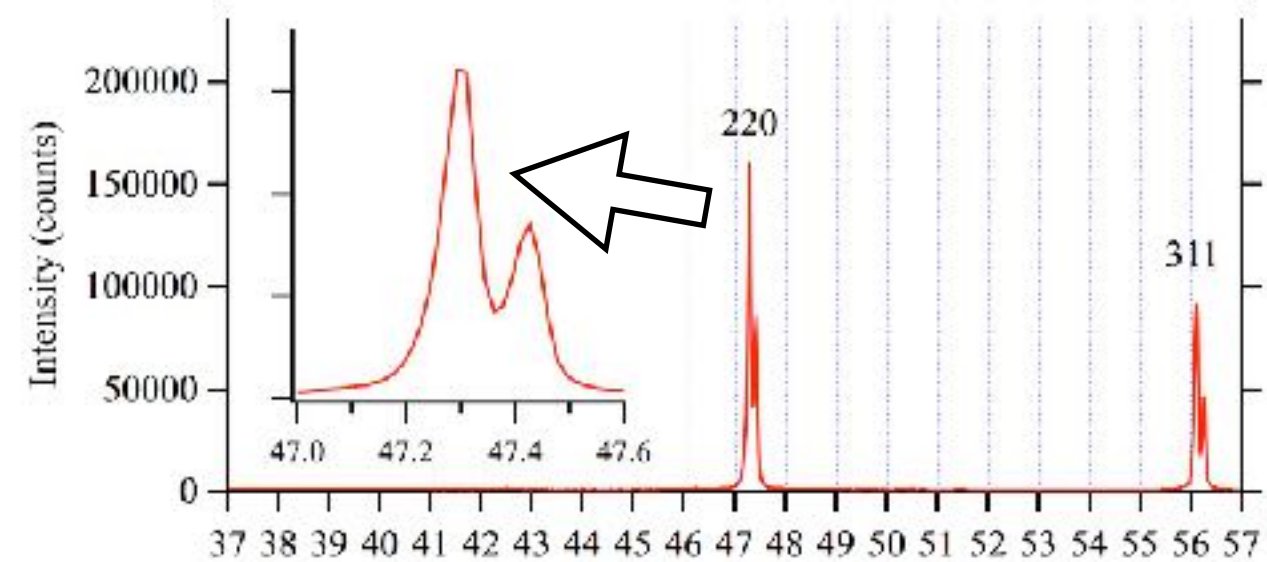
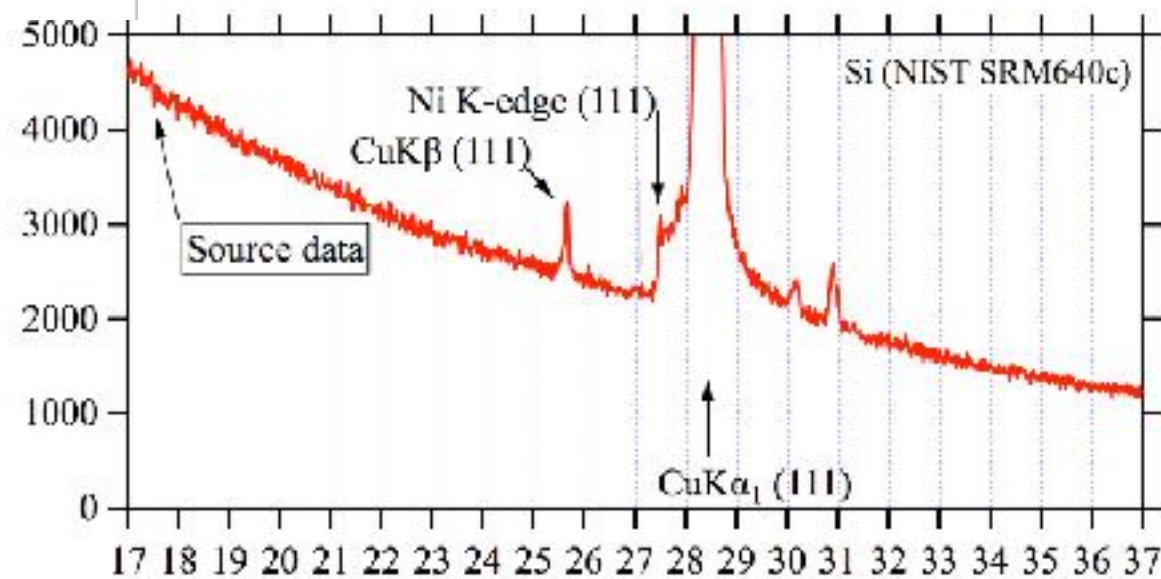
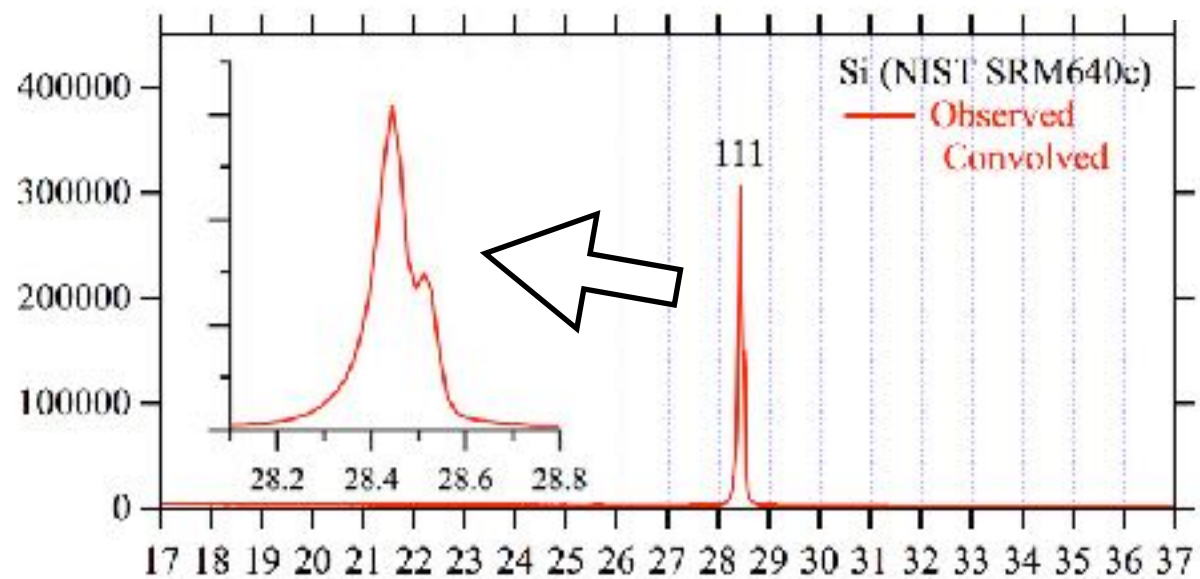
X線管球：PANalytical EMPYREAN TUBE 9430-033-7310, 45 kV, 40 mA

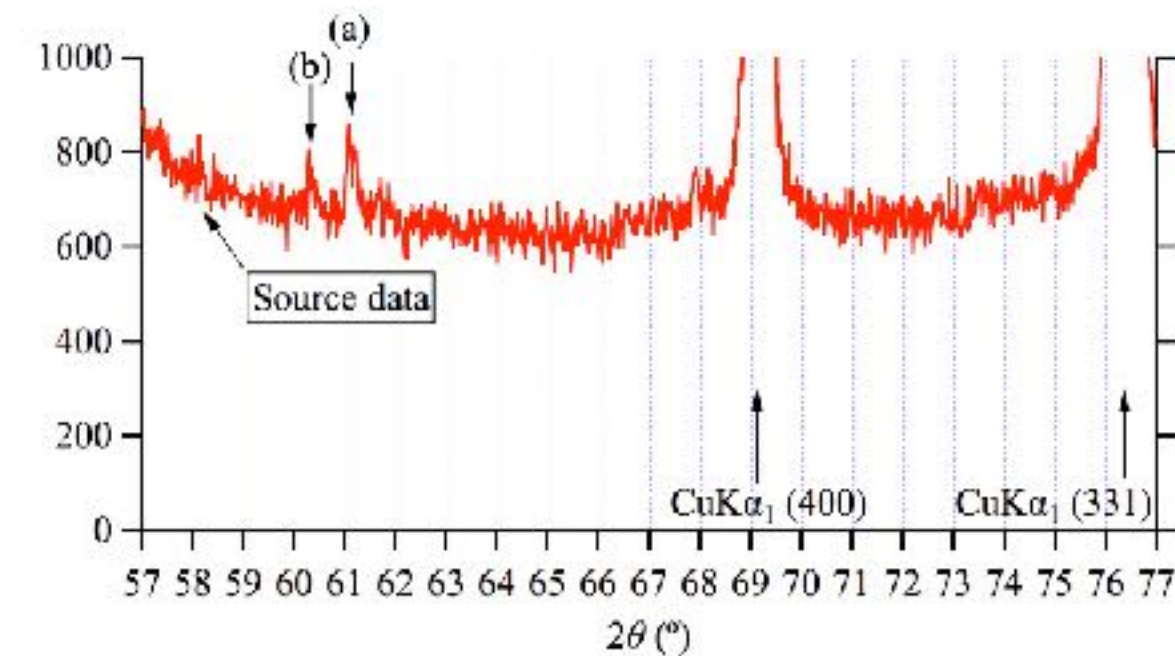
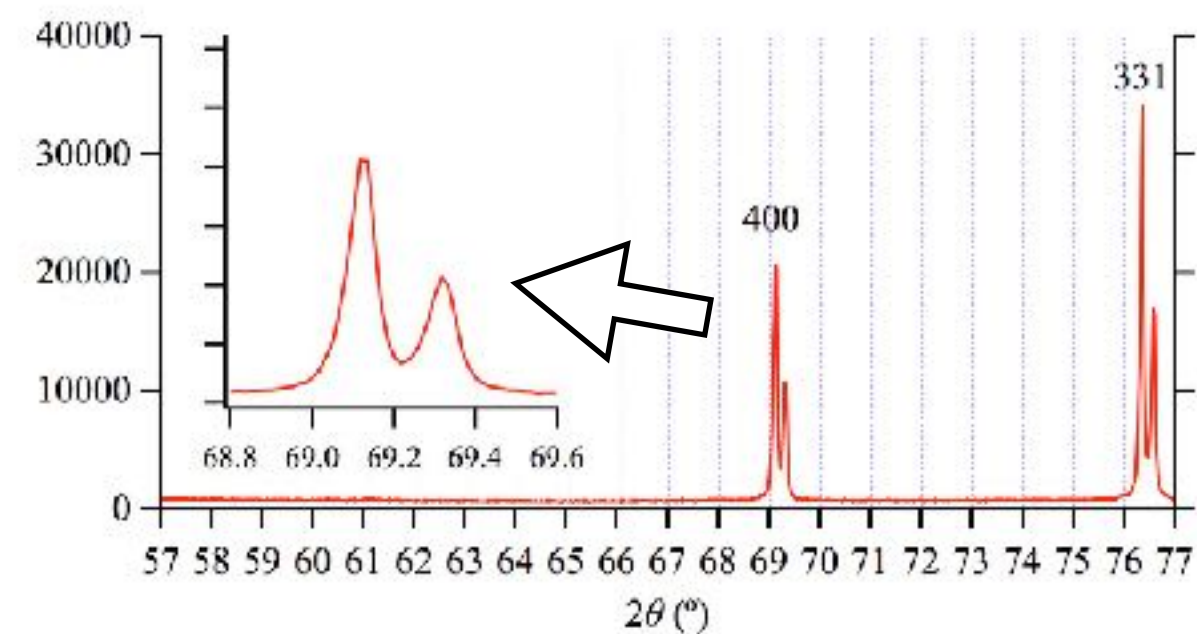
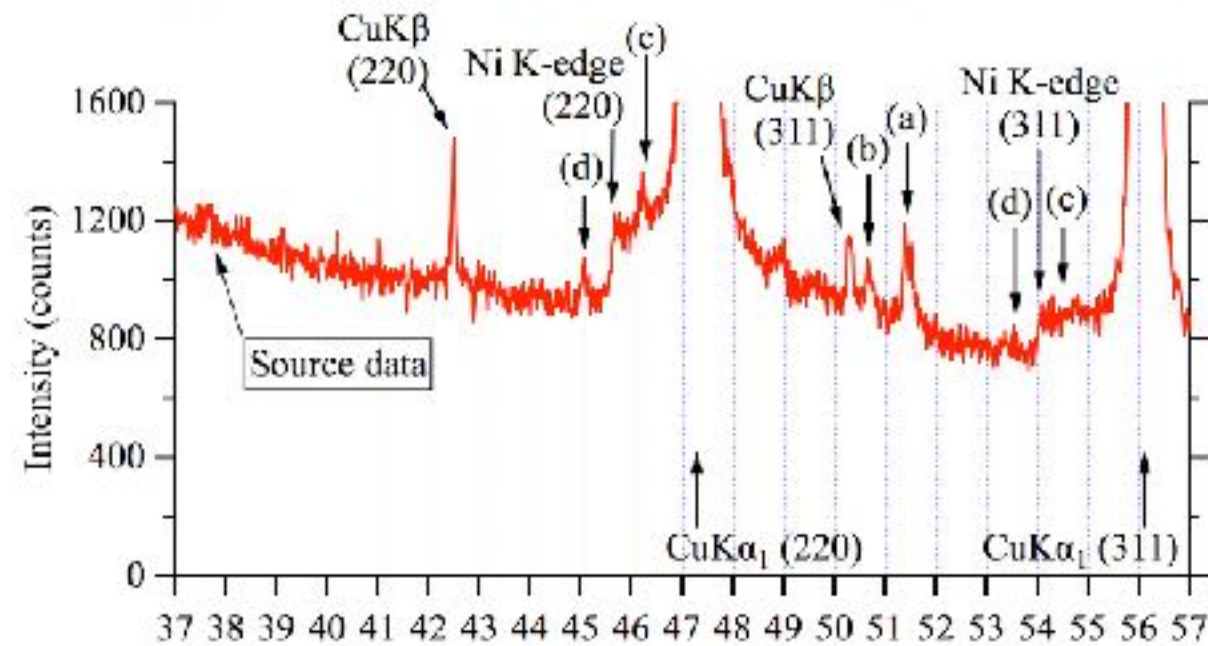
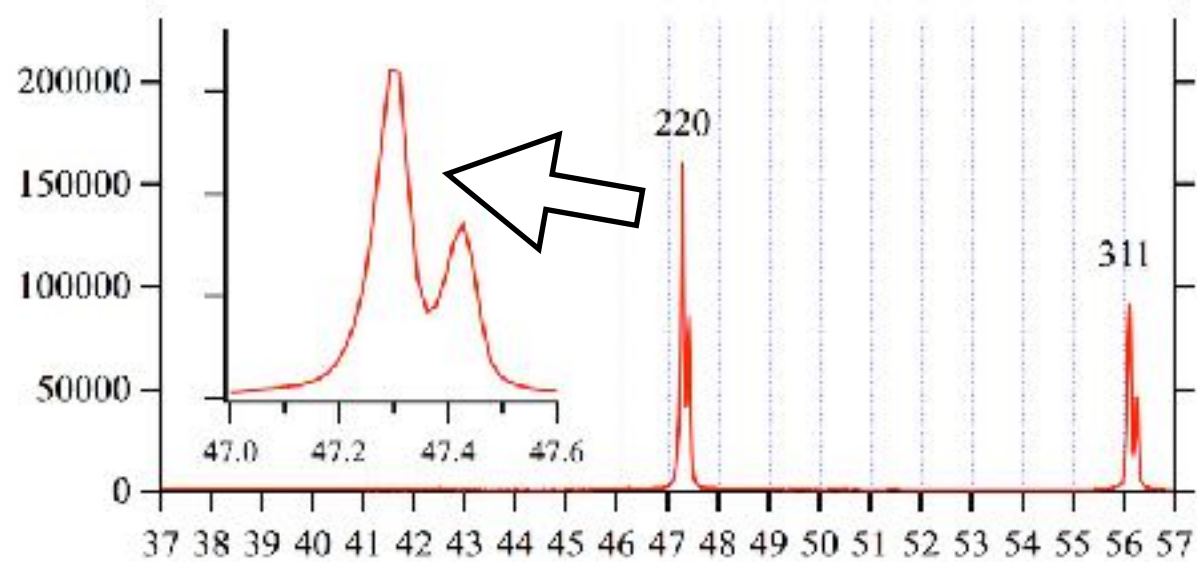
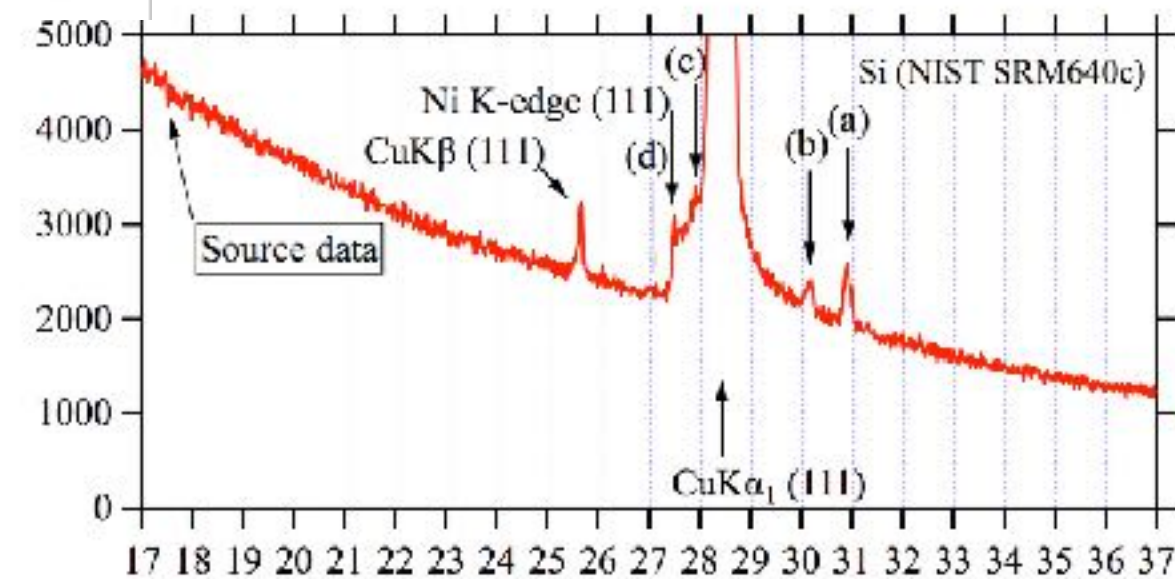
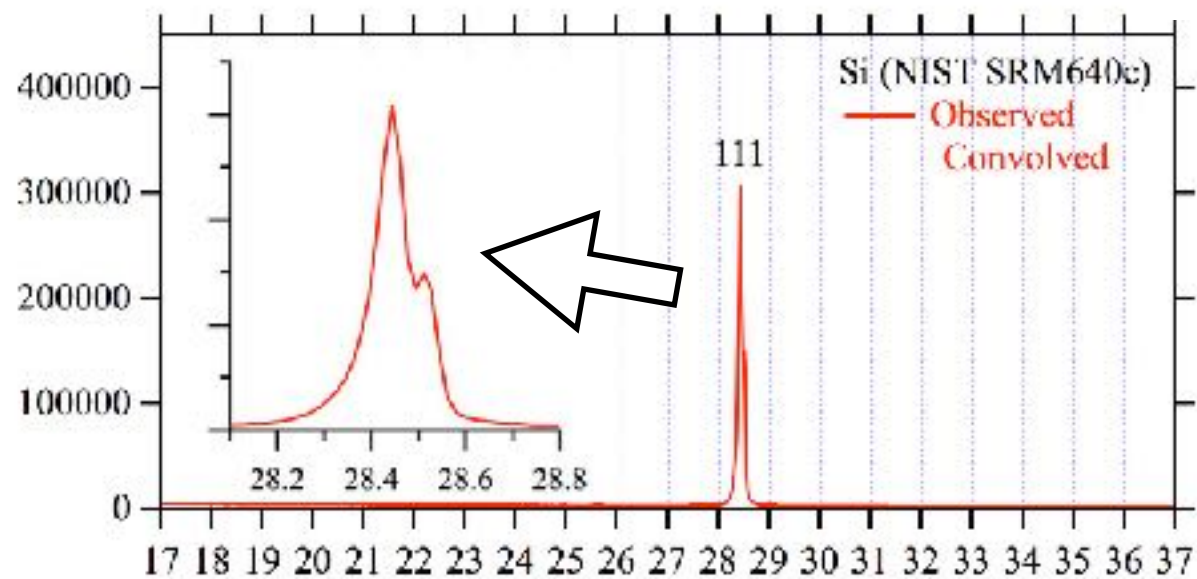
Ni フィルタ：0.02 mm 厚

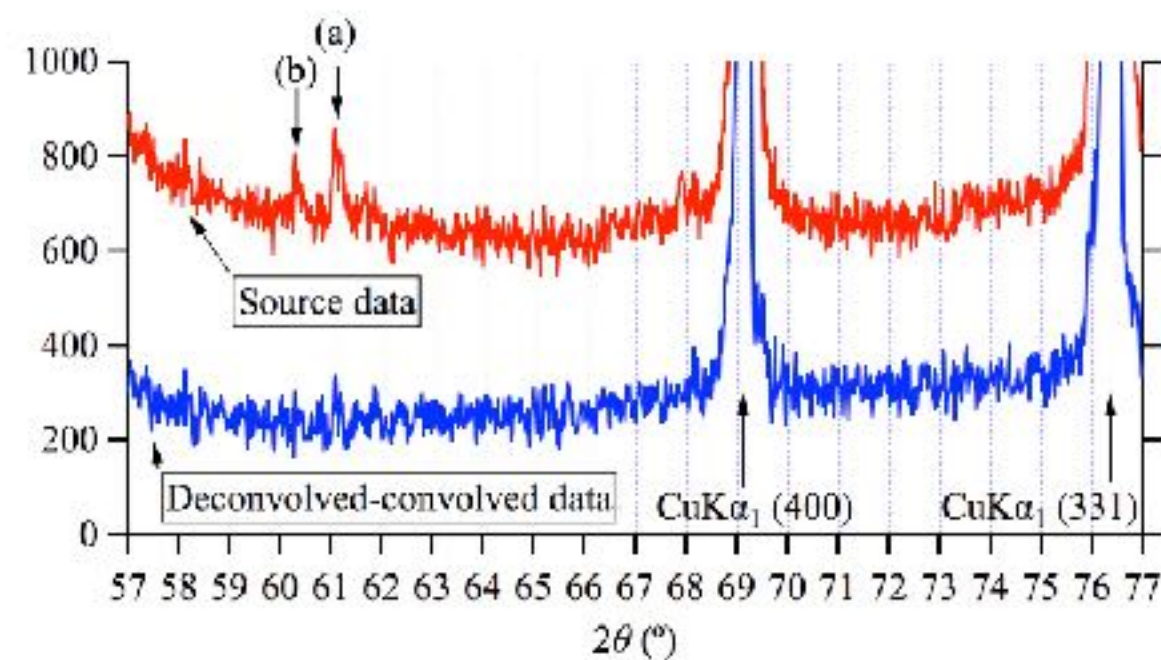
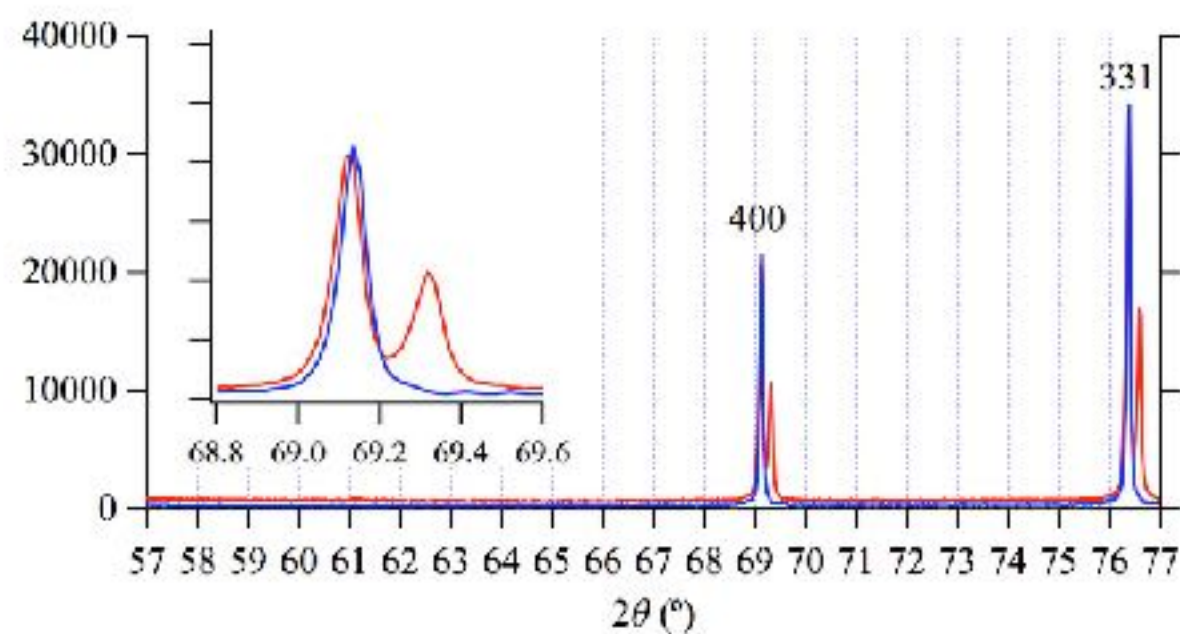
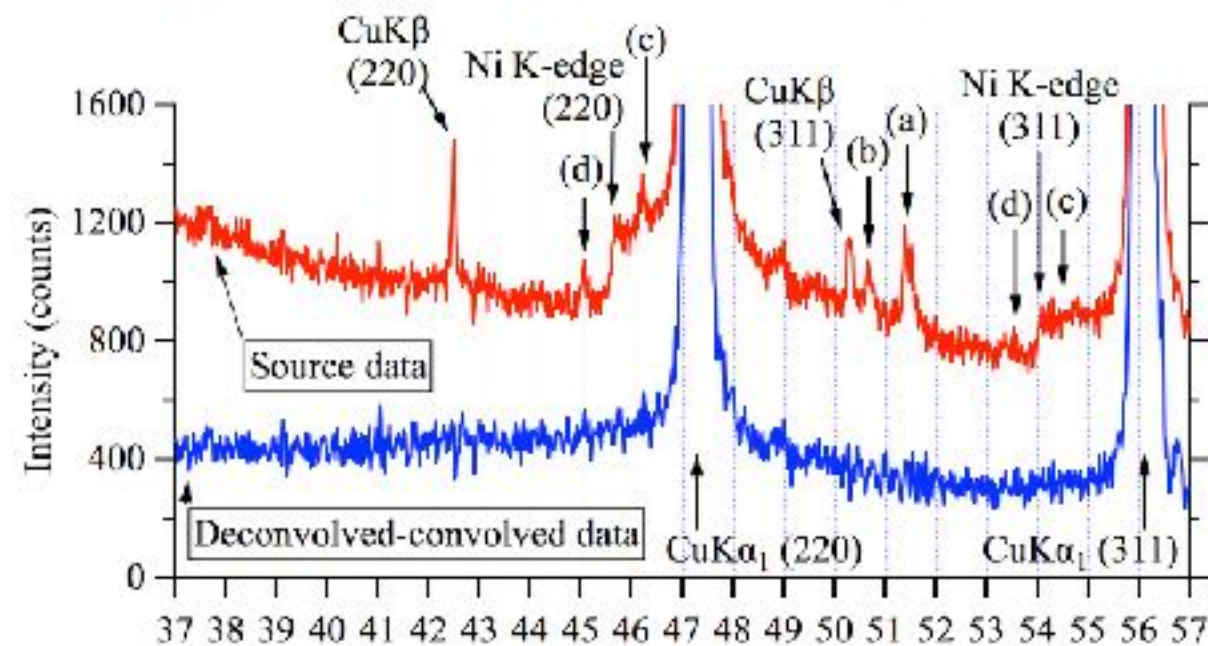
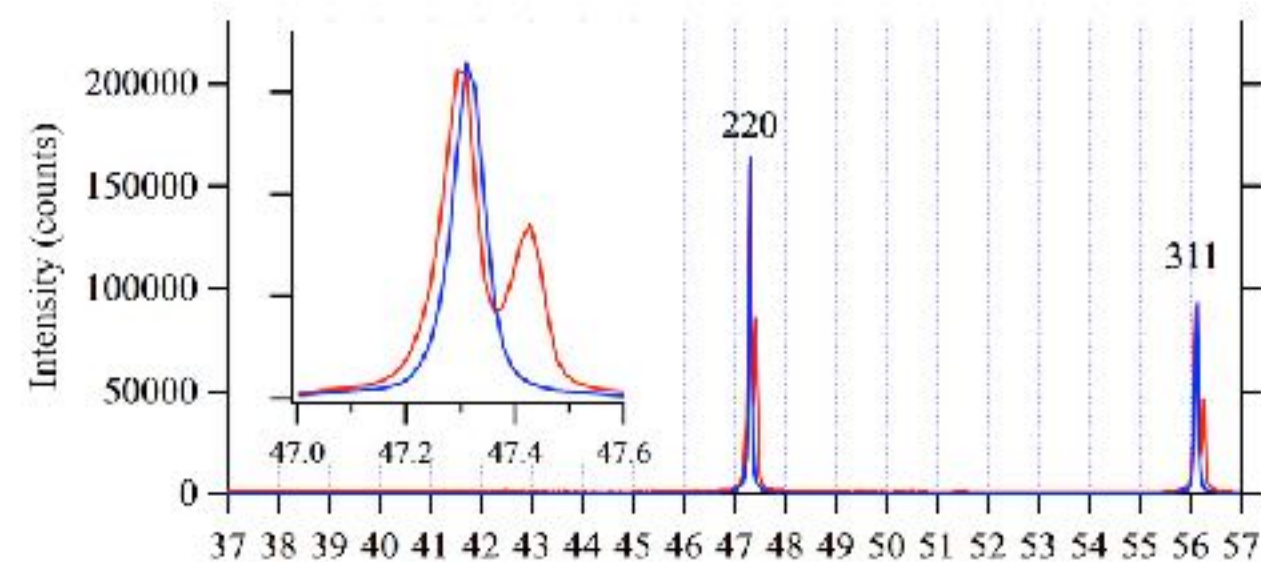
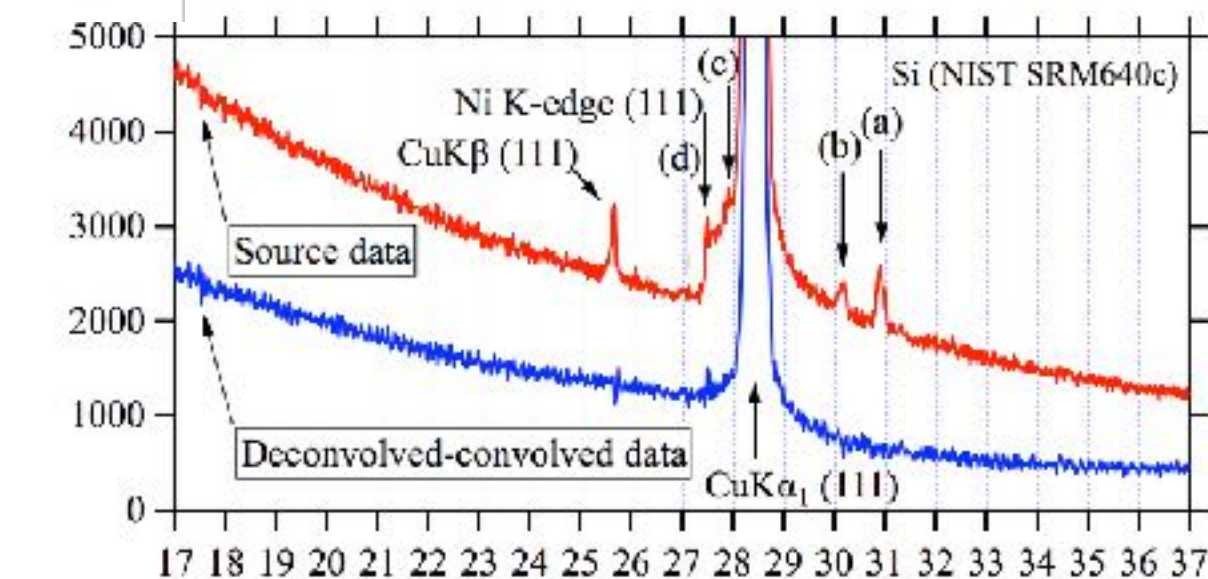
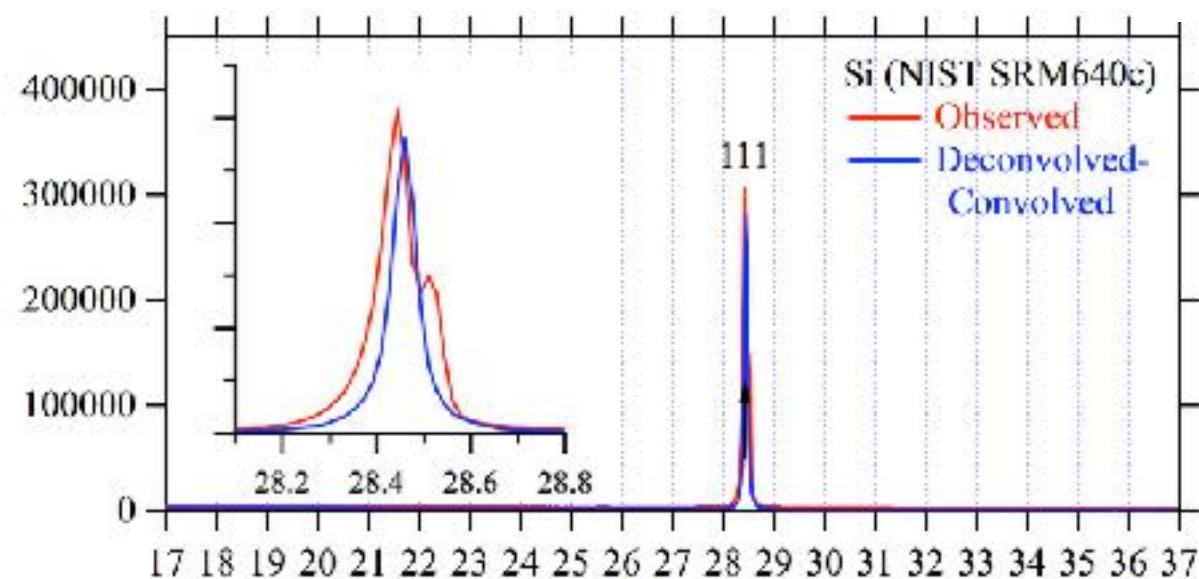
ソーラースリット：0.04 rad

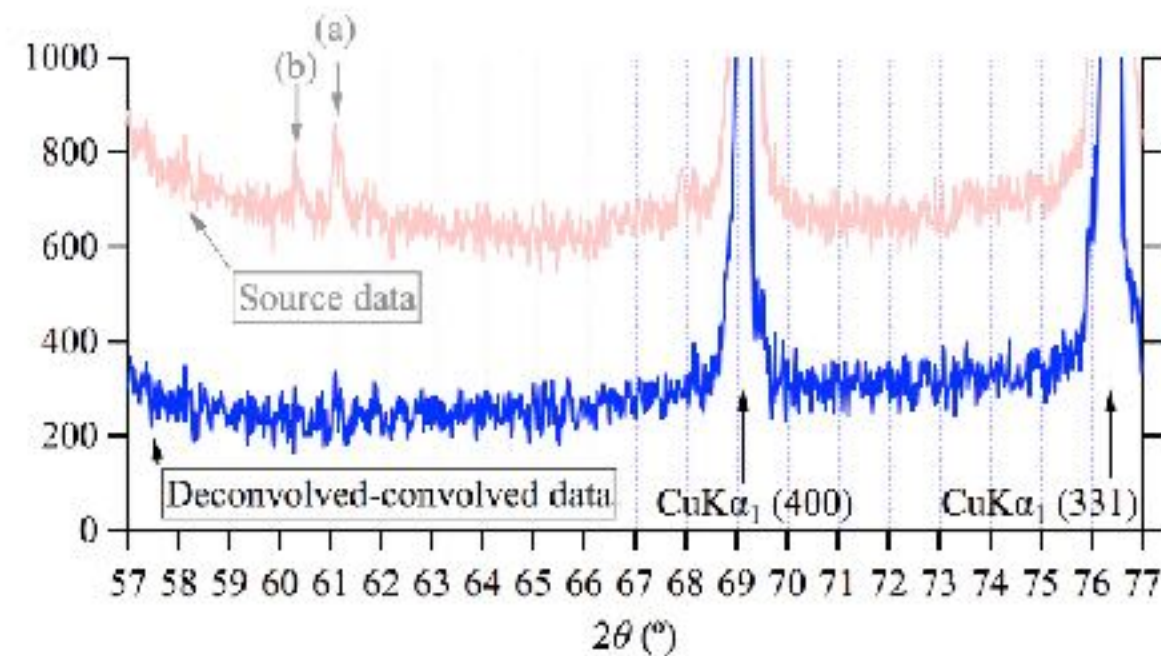
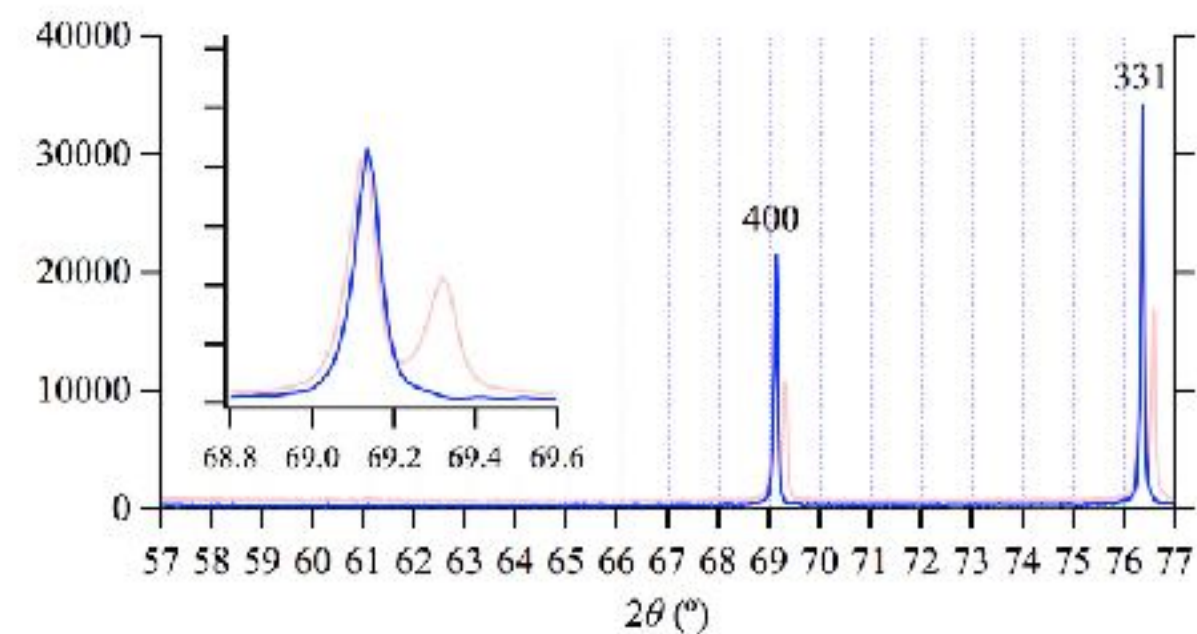
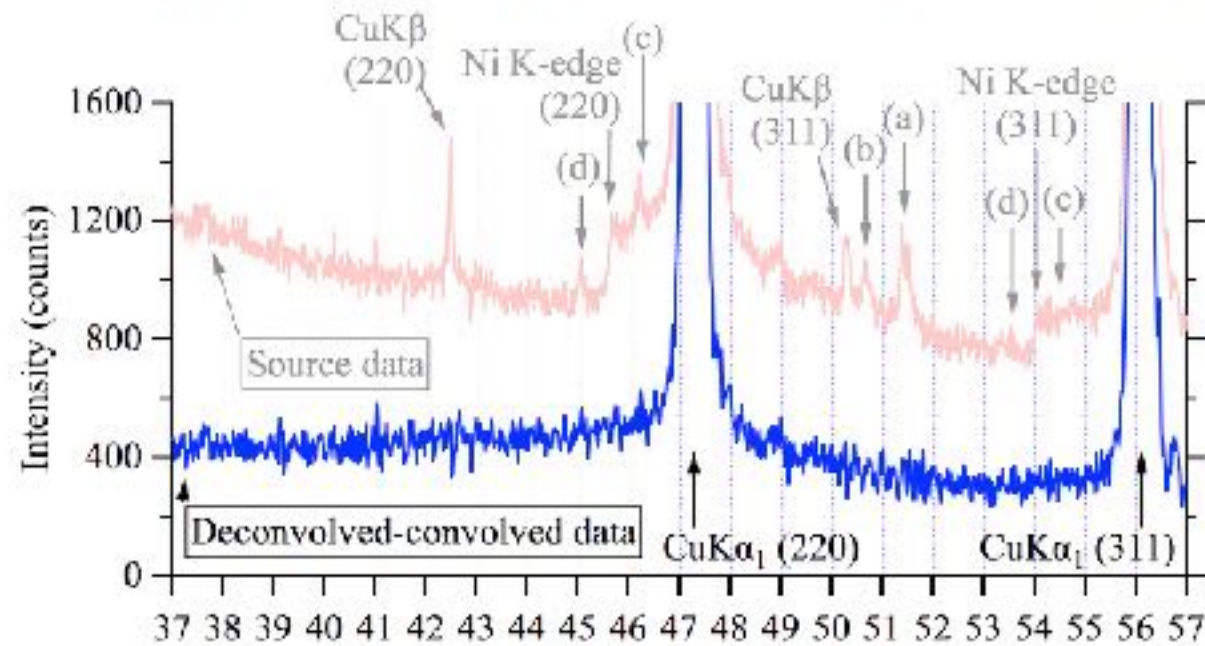
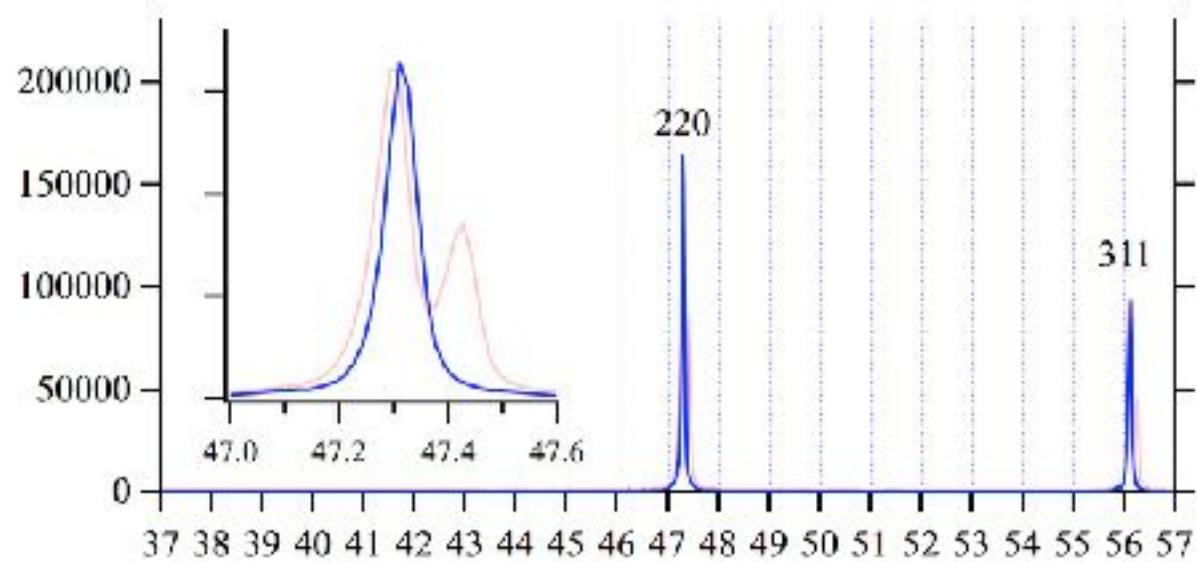
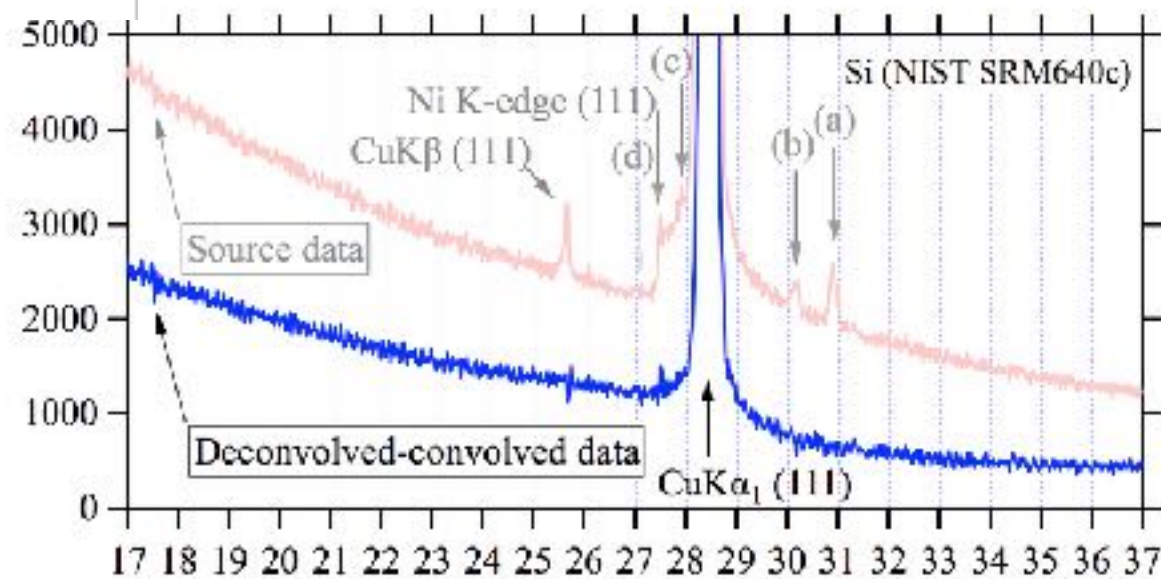
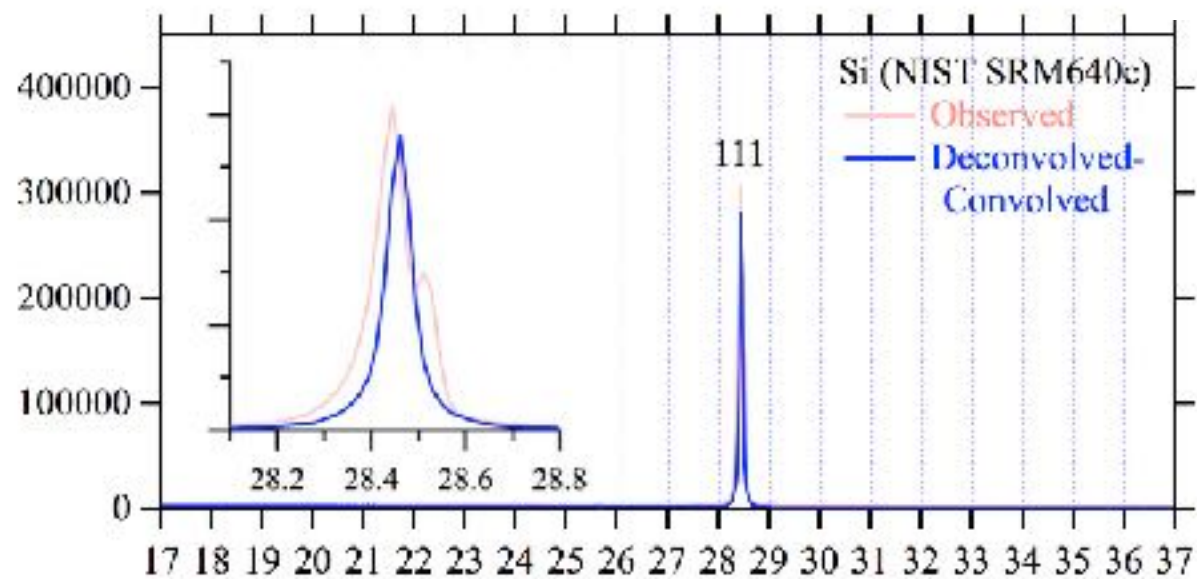
一次元検出器：PANalytical X'Celerator, カメラ長 240 mm

を用いた。









実験室型粉末X線回折装置の収差モデル

一次元検出器と Ni フィルタ, $\text{CuK}\alpha$ 線源の組み合わせなら, ほぼ先験的に (実験しなくてもわかる) 解析幾何学的な手法で, 満足のいく回折装置のモデル化が完了している (Ida et al., 2018a, 2018b)。X線管球の汚染による寄生ピークは, 一部実験的な方法でパラメータを求めれば除去できる (Ida et al., 2018c)。

- 装置収差によるピークシフトと変形は自動的に修正できる。
- 物理的な意味を持たない非対称ピーク形状モデルやピークシフトモデルなどを使わずにすむ。

実験室型粉末X線回折装置の収差モデル

X線源の分光強度分布

対数正弦スケール： $\chi_X \equiv \ln \sin \theta = \ln \frac{\lambda}{\lambda_0}$ では畳み込みとして表現される。

軸発散収差

$$\omega_A(\Delta 2\theta) \simeq \frac{1}{\Psi^2} \int_{-\Psi}^{\Psi} \int_{-\Psi}^{\Psi} \delta \left(\Delta 2\theta + \frac{(\alpha - \beta)^2}{4 \tan \theta} - \frac{(\alpha + \beta)^2}{4 \cot \theta} \right) \left(1 - \frac{|\alpha|}{\Psi} \right) \left(1 - \frac{|\beta|}{\Psi} \right) d\alpha d\beta$$

対数正弦・正割複合型スケール (Iida et al. 2018b)： $\chi_{\pm} = \pm \frac{\ln [1 + \beta \mp (1 - \beta) \cos 2\theta]}{1 - \beta}$

を用いれば二重の畳み込みとして近似できる。

$$\beta = \frac{71 - 14\sqrt{22}}{27}$$

平板試料収差

対数正割スケール： $\chi_{FS} \equiv -\ln \cos \theta$ で畳み込みとして表現される。

試料透過性収差

(条件つきで) 対数正接スケール： $\chi_T \equiv \ln \tan \theta$ で畳み込みとして表現される。

「逆畳み込み・畳み込み」処理

1. 偽ピーク・汚染ピークの除去

「現実的な分光強度形状」に関する「逆畳み込み」処理と、
「仮想的な左右対称・単一ピーク形状」に関する「畳み込み」処理を
同時に施せば、光源由来の背景強度の飛び、偽ピーク・汚染ピークの除去が
できる。

2. 装置収差によるピーク位置シフトの補正と非対称な変形の修整

「装置収差関数モデル」に関する「逆畳み込み」処理と、
「対称化した装置収差関数モデル」に関する「畳み込み」処理を
同時に施せば、位置シフトと非対称な変形を除去できる。
奇数次キュムラントがゼロになり、偶数次キュムラントは不変。
1次・3次キュムラントのみ正確な近似モデルでも有効。

文献

- Alexander, L., Klug, H. P. & Kummer, E. (1948). “Statistical factors affecting the intensity of x-rays diffracted by crystalline powders,” *J. Appl. Phys.* **19**, 742–253.
- De Wolff, P. M. (1958). “Particle statistics in x-ray diffractometry,” *Appl. Sci. Res. B* **7**, 102–112.
- Ida, T. (2013). “Powder x-ray structure refinement applying a theory for particle statistics,” *Solid State Phenomena*, **203–204**, 3–8.
- Ida, T. (2016). “Experimental estimation of uncertainties in powder diffraction intensities with a two-dimensional x-ray detector,” *Powder Diffr.* **31**, 216–222.
- Ida, T. & Izumi, F. (2011). “Application of a theory for particle statistics to structure refinement from powder diffraction data,” *J. Appl. Cryst.* **44**, 921–927.
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. (2018a). “Deconvolution-convolution treatment on powder diffraction data collected with Cu K α x-ray and Ni K β filter,” *Powder Diffr.* **33**, 80–87.
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. (2018b). “Improvement of deconvolution-convolution treatment of axial-divergence aberration in Bragg-Brentano geometry,” *Powder Diffr.* **33**, 121–133.
- Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. & Nomura, K. (2018c). “Removal of small parasite peaks in powder diffraction by a multiple deconvolution method,” *Powder Diffr.* **33**, 108–114.
- Toraya, H. (1998). “Weighting scheme for the minimization function in Rietveld refinement,” *J. Appl. Cryst.* **31**, 327–332.