

統合パターン・フィッティングシステム RIETAN-2000 を語る

泉 富士夫 (無機材質研究所)

この3年ほど、角度分散型回折用リートベルト解析プログラム RIETAN [1] の改良と拡張に邁進してきた。延々と開発し続けていても切りがないし、そろそろ最新版を披露してほしいという声が増しに高まってきたので、2000年3月に新たな機能を追加するのを停止し、安定版の完成に向けて注力しはじめた。数年前の予告 [2] に従って、この新版は RIETAN-2000 と呼ぶことにした。数多くの機能を相ついで投入した結果、超弩級の多目的ソフトへと肥大成長しており、こじんまりした RIETAN-94 [2] に慣れた人には、多頭の怪獣のように見えるのではなからうか。

RIETAN-2000 の作者である私が何を語るにしても、精彩を欠いた専門的な話一辺倒では、読者にそっぽを向かれるだけだろう。ここでは、RIETAN-2000 に関する理解を深めていただき、広く利用を呼びかけるため、その核心部分に焦点を絞り、脱線気味のエピソードを交えながら、対話形式で懇切丁寧に述べていくことにする。数式天こ盛りの細々とした技術報告を所望の方は、文献 3 と 4 を参照されたい。

なお、質問(Q)に対する答え(A)を「ですます体」で書かなかったのは、単に誌面を節約するためである。やや奇異に感じられるだろうが、ご容赦願いたい。

Q: RIETAN-2000 はどんな意図・目標のもとに開発されたのですか。

A: リートベルト法 [5-7] は放射光源やパルス中性子源の稼働、超伝導フィーバーという追い風に乗り、めざましい発展を遂げた。リートベルト解析を行うには、当初は大型コンピュータを使わざるをえなかったが、現在ではよほど複雑な構造でない限りパソコン上で手軽に解析できるようになった。たとえば、セメントクリンカー製造の工程管理、Li イオン二次電池用正極材料の開発、水素貯蔵合金における水素原子の位置の確定など、工業的な目的にも応用されている。

しかし、リートベルト法がその考案以来 30 年を経て、煮つまってきたのは否めない。つまり技術面での進歩がしだいに影を潜めてきたのである。私自身も研究の方向性をめぐり重要な転機を迎えていた。中性子回折用試料は黙って座っていても、次々と押し寄せてくる。自分でも、構造と物理的性質・化学特性との関係や構造の温度・圧力・組成依存性など、中性子回折向きのアイデアは途ざれることなく考えつく。しかし、中性子回折データをリートベルト法で解析し、論文を営々と生産

し続けるのには、飽きると同時に疲れ果てた。振り返れば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の衝撃的な発見以来、強く惹きつけられるような魅惑的な新物質にはめぐり会っていなかった。大きな話題を呼んだはしご型複合結晶の変調構造解析でさえ今一つ気合いが入らず、講演まで人まかせという体たらくだった。末期症状である。このような両面での閉塞感を打破し、粉末回折の可能性を極限まで追究するような研究に没頭したい——と次第に思いつめるようになっていた。

あれこれ思案をめぐらした末、独自の革新的アイデアを RIETAN に結実させ、その性能を大幅に強化するとともに多目的化も計ろうという決意を固めた。これだったら、自分のスキルとプロフェッショナルリズムを存分に発揮できる。そこで 1997 年春に、「今後はプログラミングに専念する。」と言い放ち、残務を手早く整理し終えるや否や開発に着手した。3 年の長きにわたるドン・キホーテ的奮闘がこうして始まった。

Q: RIETAN-2000 の目玉はなんでしょう。

A: RIETAN に新しい血を注ぎ、その戦略的意義を一段と高めるため、前バージョンには備わっていなかった 3 種類の解析法を組み込んだ。その結果、次のように用途が拡大した：

1. 粉末回折パターンのシミュレーション。
2. リートベルト法 [5-7] による格子・構造パラメータの精密化。
3. Le Bail 法 [8] によるパターン分解。
4. 局所的 (個別) プロファイル・フィッティング [9]。
5. 最大エントロピー法 (Maximum-Entropy Method: MEM) と連携した全回折パターン・フィッティング [3,4,10-12]。

2~5 の粉末データ解析では、夙に極め付きの非線形最小二乗法 (Gauss-Newton 法, 修正 Marquardt 法, Powell 法) [1] が三つとも使える。また後述の部分プロファイル緩和 [3,4,10,11,13] は 1~5 すべてにおいて導入できる。

Q: 3 以降が新たなパターン・フィッティング法ですね。2~5 の方法の違いを教えてください。

A: 最小二乗法により実測回折パターンにもっともよく合うように計算パターンを当てはめるパターン・フィッティング法という点はすべてに共通している [9,14]。

回答に先だち、粉末回折パターンに含まれる各反射 k のプロファイルを近似するプロファイル関数 $f(2\theta_i - 2\theta_k)$ に関連する予備知識を頭に入れて

もらおう．カッコ中の $2\theta_i$ はステップ i における回折角， θ_k はブラッグ角である． $f(2\theta_i - 2\theta_k)$ としては pseudo-Voigt 関数（ローレンツ関数とガウス関数の和）や Pearson VII 関数が広く使われている [6,14]． $f(2\theta_i - 2\theta_k)$ は半値全幅（FWHM） H_k ，ピークから裾に至るプロファイルの減衰の程度に関するパラメータ（pseudo-Voigt 関数では η ，Pearson VII 関数では m ），プロファイルの非対称性に関するパラメータなどを含む．これらを一次プロファイル・パラメータ（Primary Profile Parameter: PPP）と総称する．

PPP は θ_k に応じて変化するので，広い 2θ 範囲の回折データを処理するときは，PPP の θ_k 依存性を表現するための式が必要となる．この式における独立変数を二次プロファイル・パラメータ（Secondary Profile Parameter: SPP）と呼ぶ．従属変数は PPP である．たとえばガウス関数や Pearson VII 関数中の H_k は Caglioti らの式

$$H_k = (U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W)^{1/2} \quad (1)$$

で近似するが [3,6,14]，この式では H_k が PPP に， U, V, W が SPP に相当する．

Q: 全回折パターンを対象とするパターン・フィッティングでは，PPP でなく SPP を精密化するのですか．

A: その通り．PPP の総数に比べ SPP の数はずっと小さいから，可変パラメータの数を大幅に減らせる．

次に各解析法の違いを説明しておく．リートベルト法の目的は構造パラメータと格子定数を精密化することだ．構造パラメータは，原子座標，原子変位（熱振動）パラメータ B あるいは β_{ij} ，占有率 g などの構造因子 F_k を計算するためのパラメータである．積分強度（各反射のプロファイル面積）は $|F_k|^2$ に比例する． $2\theta_k$ は格子定数から計算する．すなわち，格子定数は $f(2\theta_i - 2\theta_k)$ に含まれている．全回折パターンを解析することため，尺度因子 s に加え SPP も精密化される．

Le Bail 法と局所プロファイル・フィッティング（individual profile fitting）は，いずれも構造モデル抜きで積分強度を決定するパターン分解法である．前者は全 2θ 領域，後者は文字通り限られた 2θ 領域を解析の対象とする．

Le Bail 法では，リートベルト法と同様に格子定数，尺度因子，SPP が最小二乗法で精密化される．構造因子の観測値 $|F_{ok}|^2$ は各サイクル終了後に Rietveld [5] が考案した便法で近似的に求める．精密化するパラメータと同様，反復サイクルが進むにつれて $|F_{ok}|^2$ はより確からしい値に向かって収束していく．

Q: $|F_{ok}|^2$ の近似解を得るための便法について，もう少し詳しく説明していただけませんか．

A: 元来は，リートベルト解析で積分強度に基づく R 因子 R_B と R_F を算出するために編み出された．ステップ i において何本かの反射（番号： K ）

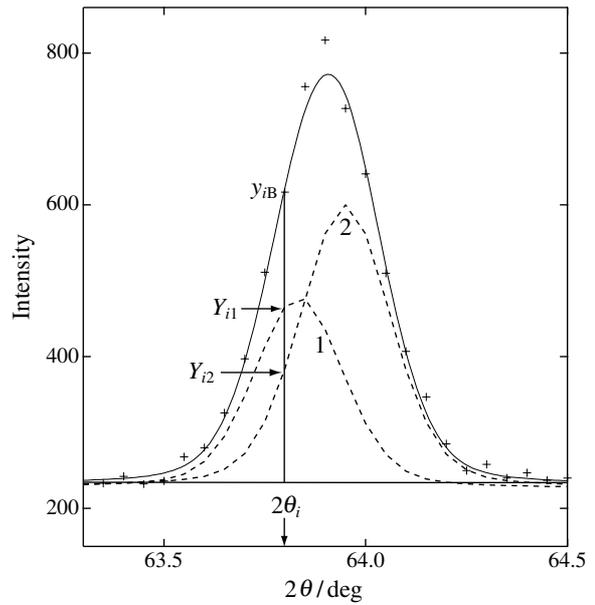


図 1． $\text{TL}_2(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の中性子回折データにおける観測ブラッグ反射強度 y_B と 2113 ($K=1$), 2016 ($K=2$) 反射の計算強度 Y_{i1}, Y_{i2} ．+ は y_i ，実線の曲線は計算強度，下の直線は $y_b(2\theta_i)$ ．

のプロファイルが重なり合っているとしよう．実測回折強度を y_i ，バックグラウンドを近似するための関数を $y_b(2\theta_i)$ とすると，観測ブラッグ反射強度 y_B は $y_i - y_b(2\theta_i)$ に等しい k 番目の反射の“観測”積分強度 I_{ok} は，リートベルト解析終了後に最終的な精密化パラメータから計算した各重畳反射のブラッグ反射強度 Y_{ik} に基づいて各測定点の観測強度 y_B を k に比例配分し，その値を横軸に沿って足し合わせることによって見積る（図 1）：

$$I_{ok} = \sum_i y_{iB} \frac{Y_{ik}}{\sum_K Y_{iK}} \quad (2)$$

ただし Y_{ik} は反射 k のブラッグ反射強度の計算値であり， \sum_i と \sum_K はそれぞれ反射 k に寄与する全回折点と y_{iB} に寄与する全反射についての和を表わす．多重度を m_k ，選択配向関数を P_k ，ローレンツ・偏光因子を L_k とすると， Y_{ik} は

$$Y_{ik} = sm_k P_k L_k |F_k|^2 f(2\theta_i - 2\theta_k) \quad (3)$$

と表される．この式で k を K に置き換えれば Y_{iK} となる．(3) 式中の F_k は，リートベルト法で精密化した最終的な構造パラメータから計算する．

Q: 「“観測”積分強度」というように引用符がついているのはなぜですか．

A: なかなか，うがった質問だ．“観測”積分強度 I_{ok} を求める式が計算値 F_k を含むということは，とりもなおさず，(2)，(3) 式を用いて決定した I_{ok} は構造モデルに大なり小なり影響されることを意味する．引用符でくくったのは， I_{ok} が厳密には観測値とみなせないためである． I_{ok} は“観測”構造因子 F_{ok} に変換された後，フーリエ・D 合成や

MEM 解析（後述）に再利用されるだけに，構造モデル寄りのバイアスがかかった I_{ok} しか得られないのは，惜しんでも余りあることだ．

孤立反射ではこういう問題は生じないことは直感的に理解できよう．この場合，(2) 式の分数部分は消え去り，

$$I_{ok} = \sum_i y_i B \quad (4)$$

という F_k を含まない式になってしまう．したがって，粗大粒子や選択配向の効果が無視でき，統計精度の十分高い強度データさえ測定されていれば [14]，構造モデルの色に染まっていない純然たる I_{ok} が得られる．

Q：Le Bail 法では構造モデル抜きで I_{ok} を決定するということでしたね．その手順がわかりにくいのですが．

A： $|F_k|^2$ の初期値はすべて同一とするか [8]，Wilson 統計により推定する [15]．各サイクル終了後に(2)，(3) 式で求めた観測値 $|F_{ok}|^2$ が次のサイクルにおける計算値 $|F_k|^2$ になる．(3) 式中の $|F_k|^2$ にはこの値を代入する．このように構造パラメータの助けを借りずに毎サイクル後に $|F_{ok}|^2$ を算出するところがリートベルト法と異なっている．ピーク位置が非常に接近している複数の反射では，積分強度は等分配同然になってしまうが，構造モデル抜きで事を済ませている以上，このような苦肉の策を取るしかない．

Q：Le Bail 解析の結果にはどんな利用価値があるのですか．

A：粉末回折データから非経験的に未知構造を決定する *ab initio* 構造解析 [16] に役立つ．直接法による位相問題の解決 [17] にも挑戦できるようになる．ICDD の Powder Diffraction File (PDF) のような hkl ， d ， l_{10} の反射表作成や格子定数の精密化など，*ab initio* 構造解析以外にも用途が開けている．単に格子定数を精密化だけだったら，Le Bail 法はリートベルト法に勝っている． I_{ok} が構造モデルによって拘束されず，粗大粒子や選択配向による積分強度の変動に苦しまなくてすむからだ．

なお Pawley 法 [9,18] でも同様の目的を達成できるが，全反射の積分強度を精密化するため，正規方程式が膨れ上がるほか，パラメータ間の相関のために最小二乗計算が悪条件となりやすいという欠点がある．Le Bail 法は Pawley 法と比べアルゴリズムがはるかに単純で，しかも高速なことから，Pawley 法を次第に駆逐しつつある．

Le Bail 解析のアルゴリズムには現在，磨きをかけている最中だが，すでにフィットのよさでは EXTRA [15] を凌駕している．とくに最終段階で Powell 法によりだめ押しの解析を行うと，局所的な最小値に落ち込んでしまった $|F_{ok}|^2$ をいとも簡単にすくい上げてくれるところが堪えられない．相当な数のメンバーを擁する研究チームが手塩にかけて育ててきたソフトを，産声を上げたばかり

のコードがあっさり打ち負かしてしまうというのは，なんとも痛快だ．Powell 法はやはり RIETAN の最大の強みだな——と再認識した．今後，バックグラウンドや弱い反射の取り扱いを改善し，実用性を高めていきたい．

RIETAN-2000 に Le Bail 法を装備したことの波及効果は大きいと思う．わが国における Le Bail 法の普及を促進するのは間違いあるまい．

Q：結晶学の知識をほとんど要求しませんから，合成や物性の研究者にも大いに喜ばれそうですね．次に局所的プロファイル・フィッティングについて補足説明をお願いします．

A：限られた 2θ 範囲の強度データを処理することはすでに述べた．最小二乗法で精密化するのは各反射の積分強度， $2\theta_k$ ，PPP であり， $2\theta_k$ は格子定数による束縛から解放されている．単純なカーブ・フィッティングの技法を粉末回折パターンの一部に適用するにすぎず，とりたてて卓抜なアイデアが盛り込まれているわけではない．精密化するパラメータの自由度がきわめて高いので，反射の重なり程度がはなはだしい場合は，パラメータ間に制約条件を課したり，一部のパラメータを固定せざるをえなくなる [9]．リートベルト解析，Le Bail 解析，*ab initio* 構造解析を行う過程で補助的に利用する道具というふうに位置づけている．

Q：部分プロファイル緩和は RIETAN-2000 で最初に実現された技術なのですか．

A：違う．このテクニックは 1996 年に TOF 中性子回折用の RIETAN-96T [19] に初めて組み込んだ．Vega で測定した強度データに適用したところ， R 因子の向上にきわめて有効なことがわかった．RIETAN-96T は Vega 専用ソフトとしてルーチンに活用されており，共同利用の成果が着々とあがっていくのに貢献している．

RIETAN-96T の予想外の成功に意を強くし，角度分散回折用 RIETAN に分割プロファイル関数 (pseudo-Voigt および Pearson VII 関数) [20] と部分プロファイル緩和の組み合わせを導入し，その有効性を検証した．分割プロファイル関数というのは，ピーク位置を境として低角側と高角側に異なる組の PPP を割り当てる関数であり，当てはめにおける柔軟性が高いという利点をもつ．

Q：部分プロファイル緩和にはどんなご利益があるのですか．

A：前述のように，通常のリートベルト法や Le Bail 法では PPP を θ_k の関数として表現し，SPP を精密化する．われわれはこれらの関数がフィットを大なり小なり悪化させる足かせと化すことが多いのに着目し，その対症療法的解決を図った．すなわち，他の反射と（ほとんど）重なり合わない反射については SPP を含む関数による束縛から PPP を自由にしてやり，PPP を直接，精密化できるようにしたのである．この機能を部分プロファイル緩和と呼ぶ．低角領域では反射同士がまざり重なり合わないから，ほとんどの反射にこのテ

クニックを適用できる．部分プロファイル緩和は PPP, ピーク位置, 積分強度のいずれにも仮定や近似が入り込まないという点で健全である．

部分プロファイル緩和は単純な発想に基づいてはいるものの, 意外に効果が大い．低角領域の孤立した反射におけるフィットは確実によくなる．このことは, 不規則構造など, 原子・電子が非局在化した構造の解析に有利なばかりでなく, 高角領域の重畳反射のあてはめにも間接的に好影響を及ぼす．とくに 20° 以下の低角領域に反射をもつ試料や, 異方的なプロファイルの広がりを呈する試料では R 因子が劇的に向上する．さらに, 三種のビーム (中性子線, 特性 X 線, SR), 様々な回折装置・光学系で測定した多種多様な試料の強度データに柔軟に対応し得るようになる．換言すれば, 既成のプロファイル関数がより汎用性に富んだものに変身するということだ．

Q: 部分プロファイル緩和の威力を遺憾なく発揮した例を拝ませただけませんか．

A: 水和ゼオライト Na-LTA の X 線リートベルト解析パターンの一部を **図 2** に示す [3,10,11,13]．回折指数 hkl を付した 5 本の反射で PPP を緩和した．プロファイルが極度に非対称性な (a), 長尺ソーラスリット [21] で軸発散を抑制することによりプロファイルの対称性を高めた (b), いずれの場合も驚異的なフィットが達成されている．なおプロファイル関数としては, 緩和反射にはガウス成分とローレンツ成分の FWHM が異なる拡張分割 pseudo-Voigt 関数 [3,4,10,13], その他の反射に分割 pseudo-Voigt 関数 [20] を用いた．前者は

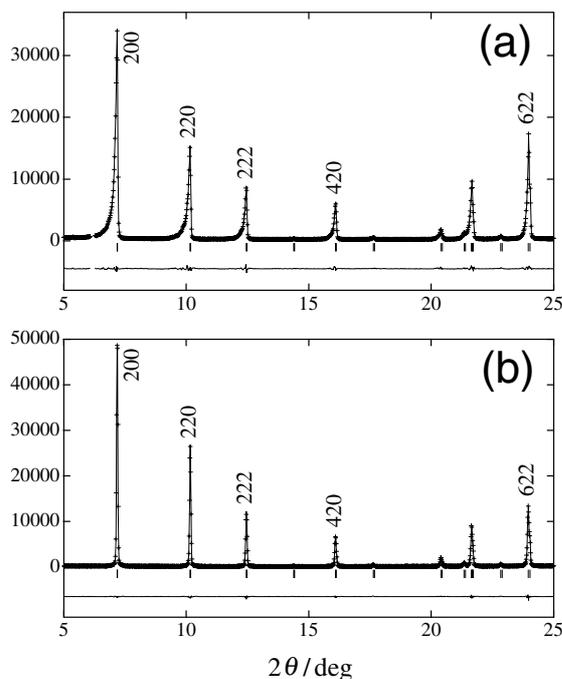


図 2. 水和 Na-LTA の X 線リートベルト解析パターンの一部．CuK α 特性 X 線を使用．ソーラスリットの開き角: (a) 5° , (b) 1° ．

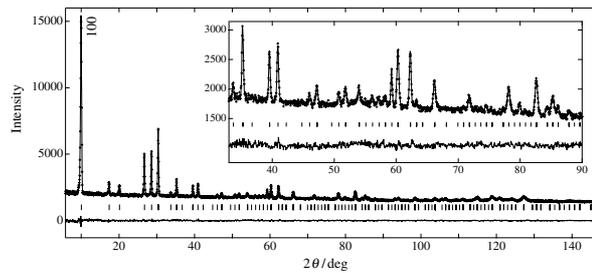


図 3. トリエチルアミンを含む $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の中性子リートベルト解析結果． $\lambda = 2.0785 \text{ \AA}$ ．

きわめて柔軟性が高く, 低角領域の反射の当てはめにうってつけである．これ以降で述べるすべての解析において, この組み合わせを適用した．

トリエチルアミンを鑄型分子として取り込んだ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の粉末中性子回折データ (NIST の BT-1 で測定) を解析した結果が **図 3** だ [22]． 10° 付近の非対称性の顕著な 100 反射を含む 10 本の反射の PPP を緩和した．粉末 X 線回折データから虎谷 [20] が決定した PPP の θ_k 依存性の式をいっさい変更せずに, これほどの当てはめのレベルに到達し得たのは望外の喜びだった．

通常のリートベルト法とプロファイル緩和リートベルト法により 5 つの無機化合物の X 線回折データを解析した結果得られた R 因子 R_{wp} を比較してみた (**図 4**) [3]．前者では Thompson ら [23] の pseudo-Voigt 関数を Finger ら [24] の方式で非対称化したプロファイル関数を用いた．このコンビはメジャーなリートベルト解析ソフト GSAS が採用している標準的な関数であり, かつ物理的に意味のある式だという触込みなので, 計算に相当な時間がかかるという欠点に目をつぶり,

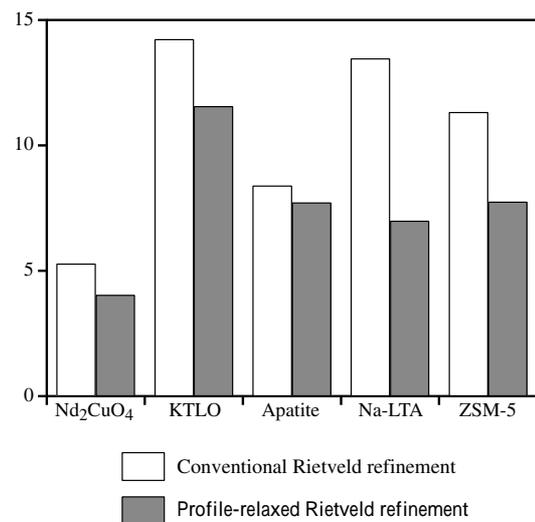


図 4. X 線回折データの通常およびプロファイル緩和リートベルト解析で得られた R_{wp} (%)．KTLO: $\text{K}_x\text{Ti}_{2-x/3}\text{Li}_{x/3}\text{O}_4$ ($x=0.8$) Apatite: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ Nd_2CuO_4 では SR, 他の化合物では CuK α 特性 X 線を使用．

一応組み込んでおいた。いずれの物質でも、プロファイル緩和リートベルト解析の方が通常の解析より低い R_{wp} を与えた。とくに低角領域に反射をもつゼオライト (Na-LTA と ZSM-5) では大差があった。フィットのレベルでは格が違う。現時点では、実際の回折パターンの当てはめに対する超現実主義的アプローチ [3,4,10,11,13] の方が正統的手法 [23,24] を圧倒しているということだ。

Q: 次は MEM と連携した全回折パターン・フィッティングの番ですが、むずかしそうですね。わかりやすく説明してください。

A: RIETAN と MEM プログラム MEED [25] との連携により構造を精密化するシステム REMEDY を熊澤紳太郎氏と共同で開発した [3,4,10-12]。REMEDY というのは論理システムの名称である。物理的には RIETAN-2000 と MEED が二つの中間ファイルを介して接続しており、シームレスではない。図 5 に REMEDY による構造精密化のフローチャートを示す。

REMEDY は MEM 解析と全パターン・フィッティングとを交互に繰り返す反復解法を採用しており、構造パラメータでは表現しきれない原子 (団) の不規則分布 [3,11,26]、非局在電子、共有結合、非調和熱振動 [27] などを扱うのに適している。とくに一定の位置に定住していない、乱れた配置をとる原子を扱うのにとってついでである。このような系の結晶解析では不規則配置を異方性

変位パラメータ β_{ij} に吸収させたり、いくつかの原子に分裂させたりする split-atom model が常套手段となっている。REMEDY では原子核 (中性子回折) や電子 (X 線回折) の実空間分布で構造を表現するので、こういう苦しまぎれの方法に頼らずに構造を精密化できる。

リートベルト解析後に求めた“観測”構造因子 F_{ok} を以後、 $F_o(\text{Rietveld})$ と呼ぶことにしよう。一組の $F_o(\text{Rietveld})$ を MEM 解析することにより決定した原子核 (厳密には干渉性散乱径 b_c)・電子密度には、程度の差こそあれ、リートベルト解析で採用した構造モデル寄りのバイアスが必然的にかかってしまう。しかし、実測強度から見積った $F_o(\text{Rietveld})$ は構造モデルで考慮していない寄与も含むし、孤立反射については構造モデルに依存することなく高い確度で求まるので、このような便宜的な手法でも構造の詳細を有効に抽出できる。

$F_o(\text{Rietveld})$ を MEM で解析すれば、逆空間に点在する回折強度が実空間を埋め尽くす原子核・電子密度へと可視化される。粉末回折データから決定したフーリエ合成図では、高次反射の切り捨てのために実体のない幻のピークが見えたり、負の密度部分まで出てきたりするのには珍しくない。一方、MEM は高次反射の構造因子を推定する能力に恵まれていることから、打ち切り効果に起因するノイズをかなり抑え込める。

MEM で決定した原子核・電子密度をプロットした等高線図は、見落としていたサイト、格子欠陥、部分的に占有されたサイトなどに関して不完全な構造モデルを修正する際、すこぶる役立つ [28-30]。密度マップを子細にチェックし、必要なら構造モデルを修正し、リートベルト解析を再度実行する。合理的な構造モデルが得られるまで、この手順を繰り返す。

Q: そのサイクルが図 5 上の破線で囲った部分ですね。

A: そうだ。その部分がいわゆる MEM/Rietveld 法 [28,29] に相当する。

MEM を構造モデル構築に応用した例として、不完全に脱水した Na-LTA の X 線解析結果 [30] を紹介しておこう。 $F_o(\text{Rietveld})$ から決定した (110) 面上の電子密度分布を図 6 にプロットした。(a) はフーリエ合成、(b) は MEM 解析で得られたマップである。(a) では残留水分子とさざ波状の幻影との見分けがつかないのに対し、(b) では β ケージ内の 4 つの位置 (矢印つき) に水分子中の酸素原子 ($g \approx 0.03$) が明瞭に検出された。特性 X 線で強度データを収集したにもかかわらず、構造モデルにまったく取り入れていない、わずかな残留水を捉え得たのはあっぱれだ。

Q: MEM/Rietveld 解析で納得のいく構造モデルを構築し終えてから、図 5 下の REMEDY サイクルに移行するということですね。その反復解法についてご教示ください。

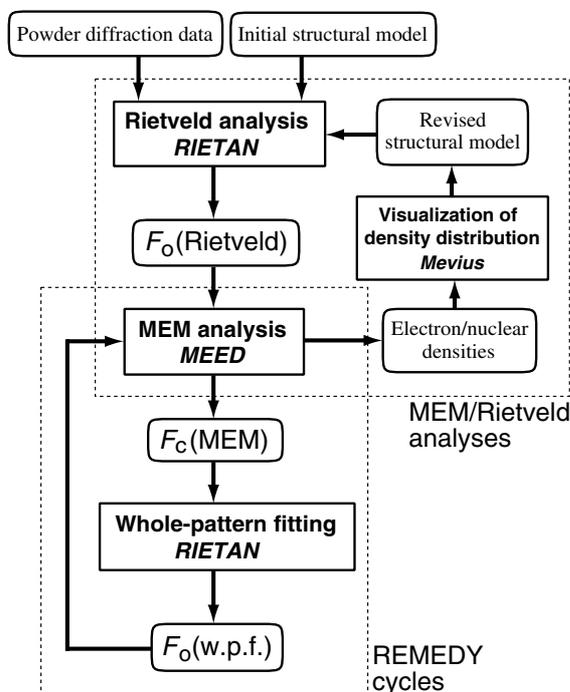
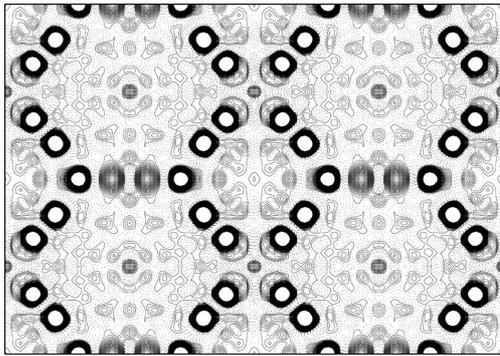
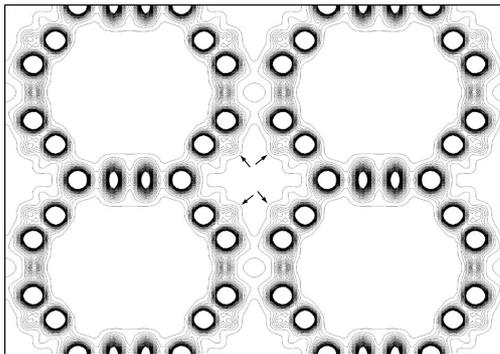


図 5. リートベルト解析と MEM に基づく全パターン・フィッティングによる構造精密化のフローチャート。Mevius は等高線図をプロットするための対話型プログラム。



(a)



(b)

図 6. $F_0(\text{Rietveld})$ から求めた Na-LTA の (100) 面上の電子密度。(a) フーリエ合成 範囲: $-1 \sim 5 \text{ e}/\text{\AA}^3$, ステップ: $0.12 \text{ e}/\text{\AA}^3$. (b) MEM 解析, 範囲: $0.1 \sim 5 \text{ e}/\text{\AA}^3$, ステップ: $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

A: REMEDY におけるさらに洗練された付加価値の高い機能が MEM 解析と全パターン・フィッティング (whole-pattern fitting: w.p.f.) の結果を双方向にやり取りする構造精密化である。単位胞内の原子核・電子密度をフーリエ変換すると、MEM 解析の結果に基づく構造因子 $F_c(\text{MEM})$ が求まる。構造因子を $F_c(\text{MEM})$ に固定し、回折パターン全体を対象に構造パラメータ以外のパラメータを最小二乗法で精密化すれば、MEM 解析で得た構造に関する情報が粉末回折データの解析に取り込まれることになる。この際、構造パラメータは X 線回折の場合に限り異常分散の寄与を $F_c(\text{MEM})$ に付加するという脇役としての役割を演じるにすぎない。

全回折パターンの当てはめ後に $F_0(\text{Rietveld})$ と同様に近似計算した $F_0(\text{w.p.f.})$ は再び MEM で解析する。以後、全パターン・フィッティングと MEM 解析を前者における R 因子がもはや減少しなくなるまで交互に繰り返す。 $F_0(\text{w.p.f.})$ に及ぼす構造モデルの影響は REMEDY サイクルが進むにつれ、急激に薄れていく。このような反復解法は Le Bail 法 [8] に似ているが、直前の MEM 解析で求めた $F_c(\text{MEM})$ に構造因子を固定するところが異なる。

REMEDY サイクルの過程で、リートベルト解析の構造モデルが原子核・電子密度に押しつけるバイアスを順調に減らしていくには、フィットのよさが申し分ない水準に到達している必要がある。そこで、部分プロファイル緩和という伝家の宝刀を抜くことになる。この機能なしには REMEDY サイクルの有効性に陰りが出てくる。

Q: REMEDY サイクルが付加的な構造情報を引き出してくれるということは、原子核・電子密度の精密決定には MEM/Rietveld 法は力不足で、前座に甘んじなければならないということですか。

A: 対称性が高く単純な構造の物質を扱う場合を除けば、その通りだ。しかし、反射同士がほとんど重ならないような化合物では、そもそもリートベルト法で $F_0(\text{Rietveld})$ を見積るまでもあるまい。

MEM/Rietveld 法がリートベルト解析における構造モデルの修正を支援するためのツールとして有効なことは一も二もなく同意する [30]。しかし、この方法は原子核・電子密度の精密解析にとって看過できない深刻な問題をはらんでいる。リートベルト解析で採用した構造モデルの影響からは所詮、脱却不可能なのだ。すでに述べた通り、孤立反射の $F_0(\text{Rietveld})$ こそ構造モデル抜きにまずまずの確度 (accuracy) で求まるものの、重畳した反射の $F_0(\text{Rietveld})$ についてはリートベルト解析で精密化した構造パラメータに基づく推定を余儀なくされる。高角領域の反射のほとんどは他の反射と重なり合う。したがって $F_0(\text{Rietveld})$ はリートベルト解析の構造モデル寄りのバイアスを多かれ少なかれ包含すると捉えてよい。

事実、REMEDY サイクルの過程で、電子密度分布は微妙に変化していくと同時に、積分強度を対象とした R 因子 (R_B と R_F) がかなり低下することをいくつかの例 [12,26,31] で実証した。これは、 $F_c(\text{MEM})$ に基づいて求めた重畳反射の $|F_{ok}|^2$ が真の構造因子に肉薄していくことに対応している。リートベルト解析では、 F_k を構造パラメータから計算するから、結合電子、非局在化した電子、原子の不規則な配置などを完璧に表現するのは無理である。とくに共有結合結晶では結合電子の密度にかなりの誤差が生じてしまう。このようなリートベルト法の限界も $F_0(\text{Rietveld})$ の精密な見積もりに暗影を投げかけている。

Q: REMEDY の応用例を拝見させてください。

A: KH_2PO_4 の秩序-無秩序転移に関する構造的な研究 [32] では、JRR-3M の HRPD により 1.16 \AA の波長で測定した粉末中性子回折データを REMEDY で解析した。MEM 解析には MEED でなく、負の干渉性散乱径をもつ元素を扱える兄弟分のソフト MEND [27] を用いた。 KH_2PO_4 はキュリー点 123 K 以上では常誘電相、それ以下では強誘電相が安定となる。室温で測定した常誘電相の強度データを解析して決定した (001) 面上での

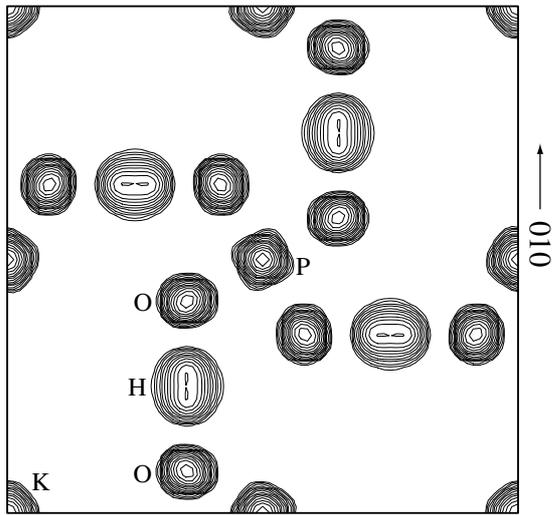


図 7. KH_2PO_4 の常誘電相の(001)面における原子核密度分布. 等高線は $2.5 \times 1.5^n \text{ fm}/\text{\AA}^3$ ($n = 0 \sim 20$) に対してプロットした.

原子核密度分布を図 7 に示す. 二つの酸素原子にはさまれた一対のポテンシャルの谷底に水素原子が統計的に分布している不整列状態が認められる. 両サイト間の距離は約 0.36 \AA であり, 文献値とよく一致している. 一方, 10 K に冷却した強誘電体中の水素原子は定説通り, 非対称型ポテンシャルのために一方の酸素原子側に寄り添い, 他方の酸素原子とは弱い水素結合を形成することが確認された.

Q: 水素原子がポテンシャルの最小点を無秩序に占めている様子まで眺めることができたのは, REMEDY サイクルの賜物なのですか.

A: まさに, そういふことだ. Rietveld/MEM 法にはそこまで細部を見るほどの「視力」はない. 部分プロファイル緩和による絶妙の応援も功を奏していることを指摘しておく.

次の例に移ろう. 炭酸イオン含量をできるだけ減らし, 比較的長時間 O_2 アニールすることにより T_c を 97 K に最適化した超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ を合成し [33], その原子核・電子密度を REMEDY で決定した [12,31]. 粉末中性子回折データは JRR-3M の HRPD により波長 1.823 \AA で収集した. 粉末 X 線回折データは後述の θ - θ 走査型回折計 [21] で測定した.

中性子, X 線回折のいずれの場合も, REMEDY を使った解析はリートベルト解析より低い R 因子を与える. とくに X 線回折で R 因子がより顕著に改善された. 原子座標, B , g などの構造パラメータから構造因子を計算するリートベルト法で結合電子の真の分布を表現するのは, 自ずから限界がある. 一方 REMEDY を使えば, 電子密度という自由度の高い物理量で化学結合を表せるため, $F_c(\text{MEM})$ が構造因子の観測値にさらに接近しうるのである.

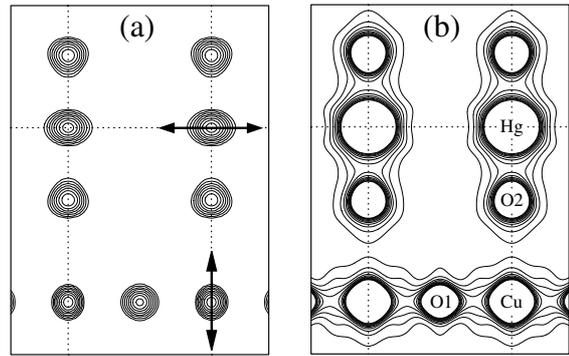


図 8. $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ における(100)面上の(a)原子核と(b)電子密度マップ. 矢印は熱振動が活発な方向を示している.

(100) 面の (a) 原子核密度マップと (b) 電子密度マップを図 8 に示す. 点線は正方単位胞の a , c 軸を表している. (b) においては, CuO_2 面上の Cu-O1 間と Hg-O2 間に結合電子が介在するのに対し, Cu と O2 とはほとんど静電相互作用を通じて結合している様子が視覚化されている. (a) と (b) を比較すると, Cu は CuO_2 面に垂直な $[001]$ 方向に沿って振動し, Hg の場合, $[\text{O2-Hg-O2}]^{2-}$ 錯イオンに垂直な $z = 0$ 面内での振動が卓越していることが読みとれる. O2 の等密度表面は楕円体からかなり逸脱していた. そこで O2 サイトについて非調和熱振動 [27] を解析したところ, 三次と四次の非調和項の存在が認められた.

他の金属原子と比べて酸素の原子散乱因子は相対的に小さいため, 格子間酸素欠陥 O3 ($1/2, 1/2, 0$) の g と B を粉末 X 線回折データから決定するのは無理である. たとえ中性子回折データを解析したとしても, ごく小さい $g(\text{O3})$ を $B(\text{O3})$ とともに精密化するのは不可能に近い. こういうケースでは, B をたとえば 1 \AA^2 のような根拠のない値に固定し, g だけ精密化するという姑息な手段に頼ることが多い. そこで, 単位胞内の原子核密度分布を直接積分して $g(\text{O3})$ を求め, 原子変位の二乗平均を計算することにより $B(\text{O3})$ を算定し, $g(\text{O3}) = 0.14$, $B(\text{O3}) = 1.5 \text{ \AA}^2$ という値を得た.

Q: REMEDY サイクルの効用はよくわかりましたが, REMEDY の完成度や解析能力はどれくらいの水準に達しているのでしょうか.

A: 当然のことながら, REMEDY には明らかに限界がある. そのパフォーマンスを手放して自画自賛するわけにはいかない. 過大評価・誇大宣伝・猪突猛進は禁物で, 限度をわきまえた上, 慎重に適用していくべきである.

いくら REMEDY サイクルのような凝った手法でリートベルト解析における構造モデルのバイアスを最小化しよう努めたといっても, 完全にその影響をぬぐい去ることなど原理的に不可能だ. 回折パターンが複雑になるほど, このバイアスはより重く解析結果にのしかかってくる. 反射の重

量が著しい化合物では、原子核・電子密度を非常に高い確度で決定できるはずがない。MEM 自体はモデルフリーだが、REMEDY テクノロジーを使った構造精密化は程度の違いこそあれ、モデルに依存する。REMEDY サイクル抜きの単なる MEM/Rietveld 解析 [28–30] どもりよりはましたが、完璧とは到底言えない。

Q: MEM による原子核・電子密度分布の解析自体はどのように評価されていますか。

A: まだ発展途上の、成熟の域に達していない解析法というのが率直な印象だ。粉末回折データの MEM 解析は、重畳反射の $|F_{ok}|$ の標準偏差 σ を合理的に決定し得ないという泣き所を抱えている。MEM は σ の範囲内で情報エントロピーを最大とする（言い換えれば、密度分布ができるだけ分散する）ような解を与えるので、 σ 次第で最終的な原子核・電子密度が微妙に変動してしまうことになる。リートベルト解析で最小二乗計算における重みを変えると、最終的な構造パラメータが幾分か変化するのに似ている。現状では、ほとんど理論的根拠のない便宜的方法で σ を求め、時には適当な係数を掛けて調節しているにすぎない。しかも孤立反射の積分強度でさえ、まったく同じ手法で計算している。単結晶データの場合ですら、 $|F_{ok}|$ の σ をどの程度に設定するかが悩みの種だと仄聞している。こんな段階で足踏みしているのに、原子核・電子密度が高い確度で決定できると胸を張って主張できるだろうか。

MEM による電子密度の決定法についても、大きく分けて二つの流派 [34,35] が熾烈な論争を繰り広げている。それぞれ自分らの手法の優位性を声高に主張し、互いに厳しく批判し合っており、決着がついていない。REMEDY では一方の陣営が製作した MEED [25] を MEM エンジンとして実装したが、解析手法まで精査し、より優れている方を選んだわけではない。たまたま以前から懇意にしていた熊澤氏から RIETAN と MEED の融合を持ちかけられたから、それに応じたというだけのことである。現実問題として、MEM と MEED を知悉した彼と二人三脚を組んだからこそ、粉末法による構造精密化に技術的躍進をもたらしたのだ。他に選択肢はなかった。

とにかく、これらの方法論上の課題をいつまでも放置しておくのはまずい。根本的な解決を図る必要がある。しかし、私などの出る幕ではない。MEM の専門家の方々がじっくり腰を据え、前向きに取り組むべき課題だろう。

Q: これまでのお話で、新規パターン・フィッティング法の全貌がほぼ見えてきました。それ以外の新機能にはどんなものがありますか。

A: すでに述べた機能も含め、以下に列挙しておく:

1. 分割 pseudo-Voigt 関数と分割 Pearson VII 関数 [20] をプロファイル関数として追加。

2. 分割プロファイル関数における異方的プロファイル拡がりの補正。
3. 分割プロファイル関数に対する部分プロファイル緩和の適用 [3,4,10,11,13]。
4. 部分プロファイル緩和における拡張分割 pseudo-Voigt 関数 [3,4,10,13] の利用。
5. Thompson ら [23] の pseudo-Voigt 関数を Finger ら [24] の方法で非対称化。
6. ピーク強度 × 定数をしきい値とするプロファイル計算範囲の設定。
7. ルジャンドル直交多項式で表現した二つのピーク位置移動関数。
8. 固定バックグラウンド強度（平滑化指示を含む）をファイルから入力。
9. 四つのモデルに基づく平板試料表面の粗さ（surface roughness）の補正 [10]。
10. 回折強度計算用パラメータの動的割り付け。
11. 1 ステップあたりの測定時間およびステップ幅を可変にした強度データへの対応。
12. 照射幅固定発散スリットを装備したゴニオメータで測定した X 線回折データを直接処理。
13. Igor Pro による解析・シミュレーション結果の表示に関連するパラメータを入力ファイル中で設定。
14. 入力ファイル中での else if と else ブロック、Go to + ラベル、局所整数変数の使用。
15. “観測” および計算積分強度の高精度化。
16. 幾何学的パラメータ計算ソフト ORFFE 拡張版（5 桁の atom designation を使用）に対応。
17. CIF (Crystallographic Information File) の出力。

Q: 実に壮観ですね。これほど多彩な機能を満載したとなると、ユーザーは多くのデータやフラグの入力に相当苦勞するのではありませんか。

A: 項目 14 に挙げたが、RIETAN-94 [2] ですでに装備していた character user interface、[Tink](#) を補強した。Tink は複雑極まりない RIETAN-2000 のコードを覆い隠す厚化粧をはぎ取るという、入力ファイル処理の裏方をつとめる。

HyperTeX でリンクを張ることにより文書内と WWW を自在に飛び回れるようにし、結構にも趣向を凝らした PDF (Portable Document Format) マニュアルも提供する。Web ブラウザあるいは Acrobat Reader で読めるので、解析しながら参照するのに便利だ。

なお、「粉末 X 線回折法の実践 — リートベルト解析入門」という単行本を 2001 年の 3 月ごろ朝倉書店から出版する。過去 4 回開催し好評を博した「粉末 X 線リートベルト解析」講習会のテキストに基づき、講師陣が中心となって執筆する。今後、当該講習会の受講者には、テキストとしてお渡しする。座右に置いて参照してほしい。

Q: 粉末 X 線回折といえば、項目 9, 10, 11 は特性 X 線回折専用の機能ですね。

A: そうだ。われわれは一定の試料照射幅を与

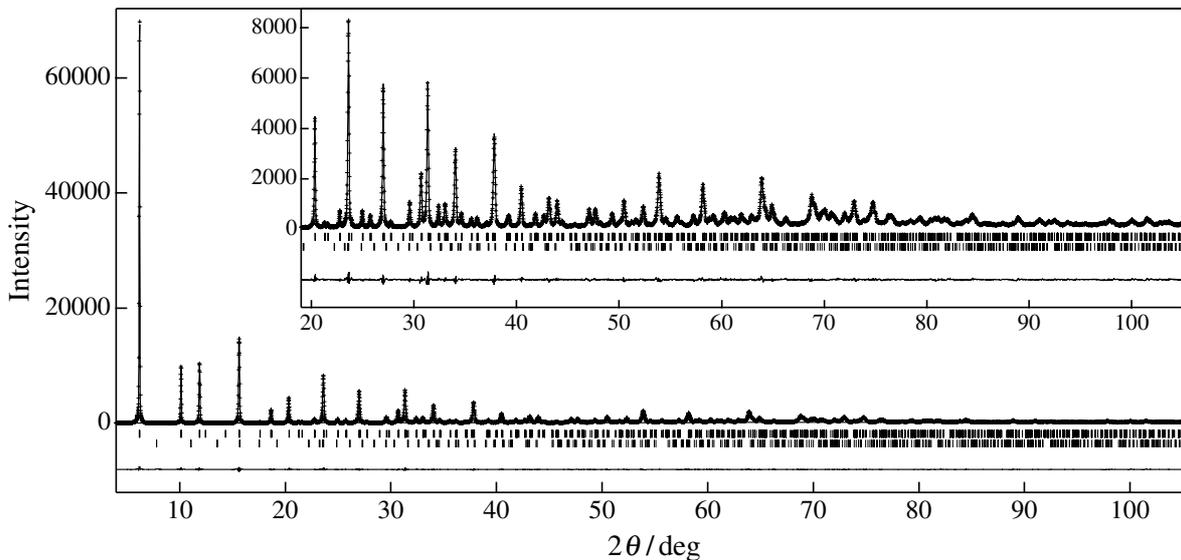


図9．脱水ゼオライトLi-FAUのX線リートベルト解析結果．不純物：Li-LTA．

える発散スリットと長尺ソーラスリット（開き角： 1° ）を装着した θ - θ 走査型回折装置で精密解析用粉末 X 線回折データを測定している [21]．X 線源は long fine focus ($0.4 \times 12 \text{ mm}^2$) の封入型セラミック管球（ $\text{CuK}\alpha$ ）である．この発散スリットは $\sin\theta$ に比例した強度を与え、高角領域での強度を相対的に増やしてくれる．実際にはさらに統計精度を上げるため、 2θ 走査範囲をいくつかの領域に分け、高角になるほど 1 点当たりの計測時間を増やしている．

この回折計で測定した脱水ゼオライト Li-FAU の X 線回折データを RIETAN-2000 で解析した結果が図 9 だ．8 本の反射に部分プロファイル緩和を適用したところ、 R_{wp} は 6.84% ($S = 1.40$)、 R_B は 0.84% にまで下がった．フィットの素晴らしさは感動的ですからある．

Q：RIETAN-2000 はどの OS 上で開発しているのですか．また、どんな機種で利用できるのでしょうか．

A：最近まで Mac OS 上の Language Systems Fortran を愛用していた．このコンパイラは 3 年も前に命数が尽きたのだが、長く慣れ親しんでいたもので、捨てがたかった．しかし、いつまでもこんな骨董品にしがみついていたら時代に取り残されると懸念し、Windows 用開発環境 Developer Studio + DIGITAL Visual Fortran に乗り換えた．デバuggが充実しているほか、最適化レベルが高く、生成コードの実行速度がかなり速い．今はこの秀逸な組み合わせを嬉々として使い込んでいる．

これまでの経験から、特定 OS 用のソースコードを無償で提供したところで、利用可能なプラットフォームがひとりでに増えていくわけではないということは、よく承知していた．そこで、Mac OS と Windows に加え、Linux (g77) と UNIX (DIGITAL Fortran) でも動くようにした．RIETAN-2000

は Fortran 90 のサブセットに準拠して書いた上、コンパイラ依存部分は五つの短い副プログラムとして切り離したので、上記四つ以外の OS にも容易に移植できよう．

Q：お勧めのプラットフォームはどれですか．

A：経済性と OS の安定性を重視する向きには頑健なフリー OS、Linux を推奨する．IBM-PC 互換機、Macintosh、Alpha プロセッサ搭載機などにインストールできる．この際には、解析結果の図示には熊澤氏作の riplx を使う．VMware (<http://www.vmware.com/>) の仮想 Windows マシン上で Igor Pro を動かすというマニアックな技もあるが、高速機でないとかつたらい．

Windows NT + Cygwin 混在環境も及第点を付けられる．NT 4.0 (SP6) は個人レベルで使っている分には至極堅牢である．Igor Pro で解析結果を表示・印刷したり、習熟した Windows 用エディタで入出力ファイルを編集できるのもありがたい．Cygwin (<http://sourceware.cygwin.com/cygwin/>) は Win32 API 用の GNU の開発ツールとユーティリティで、あたかも UNIX を操っているかのような気分を PC 上で手軽に味わえる．

筋金入り Mac 狂の私だが、Mac OS 9 の疲弊しきったテクノロジーにはさすがに愛想が尽きた．しかし 2000 年の夏には、長らく待ち焦がれていた Mac OS X の出荷が始まる．メモリー保護とプリエンティブ・マルチタスキングがようやく具現化するのだ．OS X に対応した Absoft Fortran を入手したら、ただちに Carbon アプリケーションを製作したい．

Q：この 3 年間は、本当にプログラミング以外の仕事から遠ざかっていたのですか．

A：「入魂の一作づくりに専心する．」と高らかに宣言したものの、これは言葉の綾にすぎなかった．過酷なプログラミングに黙々と励みながらも、

数カ月おきに外遊してリフレッシュするという習慣は相変わらずだったし、馬鹿でかいホームページまで開設し、リートベルト法や RIETAN に関する情報を発信しはじめた [36,37]。かなりの頻度で舞い込んでくる講演・講義・原稿 [3,4,10,11,14,31,37] の依頼は一つ残らず引き受け、過密スケジュールと倦怠感に呻吟しつつ、どうにかこうにか片づけていった。

論文数はかえって増えた。周辺の学生、ポストドク、若手研究者の業績が順調に上がっていくよう尽力しなければならない。それに RIETAN の新版についての前評判を聞きつけた人たちから、しばしば協力の要請があった。よちよち歩きのソフトのバグ退治やポリリッシュアップに資するため、積極的にサポートした。

もっとも、それらの論文で扱っている物質の物理や化学については、私はほとんど貢献していない。興味ない、というよりは、興味を抱いてはいけないのだ。己のキャパシティを考慮すると、プログラミング極集中体制が崩壊するのは目に見えている。アルチザンに徹するべきである。これらの論文やレビューの類は、「私は日がな一日パソコン相手に戯れているだけの廃人なんぞではありません。この通り、アウトプットを立派に出しています。」という顔をして、大手を振ってまかり通るための「通行手形」とみなしている。RIETAN は、もろもろの雑用や責務から逃れるための「免罪符」といったところか。

Q: RIETAN-2000 のリリースはいつごろですか。

A: その名を偽らぬよう、2000 年末までには必ず世に送り出す。もちろんフリーソフトウェアとしてだ。マニュアルは漸次、拡充していくことになろう。公開を心待ちにしておられる方は、私のホームページをたまに訪れていただきたい。

製作過程を顧みると、RIETAN-2000 は常軌を逸した無軌道プログラミングの果てに咲いた狂花と評すしかない。私自身は様々な物質の構造解析にこのソフトを徹底活用していく意欲に欠けている。しかし企業秘密として秘匿し、なんら実を結ぶことのない徒花として枯らしてしまうのは、なんとしても避けたい。インターネットを通じて公開・共有し、不特定多数の人々に分け隔てなく恩恵を施すのが最善の道だろう [36,37]。ソースコード、雛形、マニュアル、ノウハウなど、持てるものすべてを出し惜みせず差し出すつもりだ。

Q: RIETAN の未来についての展望をお聞かせください。

A: 少なくともあと 10 数年は生き長らえるよう、今後も絶えず増強していく。パトンタッチする人などいないし、老骨にむち打つしかない。

現下の緊急課題は、KENS の高分解能 TOF 粉末中性子回折装置 Sirius 用にプロファイル関数を最適化することである。磁気構造解析のパートの拡充も長いこと宿題となっている。中性子回折は各磁性原子サイトの磁気モーメントを決定する

唯一の手段であり、全面的な改装が焦眉の急務だ。Sirius の方は標準試料などの強度データさえ入手すれば、あっさり片づくど踏んでいるが、磁気構造の方は難渋をきわめるだろう。私が磁性に関心ない上、基礎知識に欠けているからだ。孤軍奮闘では新装開店は到底おぼつかない。この場を借りて、助っ人を募集する。我と思わん方は、ぜひ申し出ていただきたい。

このほかにも、やり残していることは山積みになっている。ただ、先が短いので、多くは望めない。何事も潮時というものがある。将来建設予定の大強度パルス中性子源での粉末回折については、新鮮な発想と不撓不屈の実行力をもつ若い世代に後事を託したい。

Q: 「若い世代」という言葉が出てきたところで、若手研究者に対するメッセージをどうぞ。

A: 無機材研に入所してから 5 年ほど、酸化物の水熱合成に従事した。幸い合成のセンスには恵まれていたとみえ、ユニークな成果 [38] が順調にあがった。しかし、否応なしのお仕着せ業務で、泥くさくて、どうにも好きになれなかった。30 才を過ぎてから初めてコンピュータに接し、プログラムづくりの面白さと奥深さに魅了された。拳句の果ては、どうしてもデジタルな世界に身を投じたくなり、無機合成から惜しげもなく足を洗ってしまった [39]。若気の至りである。結晶学、情報処理、応用数学は独学で勉強したが、初めの何年かは蹉跎と徒勞の繰り返しだった。当時の劣悪な計算機環境下ではソフト開発の能率が上がるはずもなく、辛酸をなめ尽くした。

ずぶの素人が無謀にもゼロから自作したという出自から想像がつこうが、RIETAN は洗練されたコードにほど遠い。書き改めたい箇所だらけだ。元々、確固たる設計方針に基づいて築き上げられていないところにつぎはぎを重ねてきたため、数多くの機能が錯綜するとともに、COMMON 文がやたらに増殖してしまった。アルゴリズムの複雑さと見通しの悪さは、今や限界に達しつつある。本来は根本的にコーディングし直すべきだったが、高温超伝導戦争以降の極限状況の中、そんな悠長なことに時間を割く余裕など持ち合せていなかった。

RIETAN に non-collinear な磁気構造に対する磁気構造因子を追加した稲見俊哉 [40] (現原研関西研究所) や異常散乱因子 f' と f'' を精密化できるようにした肖延安 [41] (現アルゴン国立研) のような飛切り優秀な若手が現れたのは心強い。複雑怪奇な RIETAN のコードをよくぞ読み切った——と作者自身が驚嘆の声を上げている。

ただ、斬新なアイデアをパターン・フィッティングのソフトに盛り込もうと意欲を燃やしている人は、RIETAN を土台とするのでなく、ぜひ新たに書き起こしてもらいたい。RIETAN のソースコードは全面的にオープンにしているので、私のように無数の試行錯誤に精魂を涸らしたり、紆余

曲折を経たりせずに、そこから膨大な量の知識を手っ取り早く吸収できるはずである。先人の遺産はそういう形で継承してほしい。21 世紀のパターン・フィッティングソフトは Fortran などではなく、C++ のようなオブジェクト指向言語で作成する方がよいということも申し添えておく。

RIETAN-2000 の開発を献身的に支援していただいた池田卓史と熊澤紳太郎、REMEDY 開発のきっかけを与えていただいた山本文子の諸氏には大変お世話になった。孤立無援では、ともすれば怠惰に傾きやすく、なかなか産みの苦しみに耐え抜けるものではない。これらの方々への助力や励ましには RIETAN-2000 は完成し得なかったはずである。ここに記して、謝意を表する。

引用文献

- [1] F. Izumi, "The Rietveld Method," ed by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1995), Chap. 13.
- [2] 泉 富士夫, 理学電機ジャーナル 27, No. 1 (1996) 18.
- [3] F. Izumi, *Rigaku J.* 17, No. 1 (2000), in press.
- [4] 泉 富士夫, 理学電機ジャーナル 31, No. 2 (2000), 印刷中.
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.
- [6] 泉 富士夫, "結晶解析ハンドブック", 日本結晶学会編, 共立 (1999), pp. 492-499.
- [7] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër and P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36.
- [8] A. Le Bail, H. Duroi and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447.
- [9] H. Toraya, "The Rietveld Method," ed by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1995), Chap. 14.
- [10] F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda and T. Ida, "Powder Diffraction," ed by S. P. Sen Gupta, Allied Publishers, New Delhi (1998), p. 24.
- [11] 泉 富士夫, 池田卓史, 熊澤紳太郎, 鉱物学雑誌 28 (1999) 57.
- [12] F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, in press.
- [13] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* 321-324 (2000) 198.
- [14] 泉 富士夫, "セラミック工学ハンドブック", 第 2 版, 日本セラミックス協会編, 技報堂 (2001), 基礎編第 4 章, 印刷中.
- [15] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni and G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 842.
- [16] K. D. M. Harris and M. Tremayne, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2554.
- [17] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori and M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 435.
- [18] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 357.
- [19] T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama, *Physica B (Amsterdam)* 234-236 (1997) 1093.
- [20] H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* 23 (1990) 485.
- [21] 池田卓史, 泉 富士夫, X 線分析の進歩 第 30 集 (1999) 219.
- [22] T. Ikeda, K. Miyazawa, F. Izumi, Q. Huang and A. Santoro, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 1531.
- [23] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79.
- [24] L. W. Finger, D. E. Cox and A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 892.
- [25] S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata and Y. Ishibashi, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 453.
- [26] F. Izumi, T. Ikeda, T. Sasaki and S. Kumazawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- [27] S. Kumazawa, M. Takata and M. Sakata, *Acta Crystallogr., Sect. A* 51 (1995) 651.
- [28] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Shinohara, *Nature (London)* 377 (1995) 46.
- [29] 高田昌樹, 日本結晶学会誌 41 (1999) 112.
- [30] T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira and T. Kamiyama, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3996.
- [31] F. Izumi, A. Yamamoto, N. R. Khasanova, S. Kumazawa, W.-Z. Hu and T. Kamiyama, *Physica C (Amsterdam)*, in press.
- [32] S. Kumazawa, S. Yamamura, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, F. Izumi and Y. Ishii, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 1407.
- [33] A. Yamamoto, W.-Z. Hu, F. Izumi and S. Tajima, *J. Low Temp. Phys.* 117 (1999) 789.
- [34] M. Sakata and M. Sato, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) 263.
- [35] P. Roversi, J. J. Irwin and G. Bricogne, *Acta Crystallogr., Sect. A* 54 (1998) 971.
- [36] 泉 富士夫, 化学と工業 50 (1997) 10.
- [37] 泉 富士夫, 現代化学 No. 318 (1997) 51.
- [38] 泉 富士夫, 現代化学 No. 93 (1978) 22.
- [39] 泉 富士夫, セラミックス 28 (1993) 952.
- [40] T. Inami, S. Maegawa and M. Takano, *J. Mag. Mater.* 177-181 (1998) 752.
- [41] Y. Xiao, S. Hayakawa, Y. Gohshi, M. Oshima, F. Izumi, H. Okudera, H. Toraya and K. Ohsumi, *Powder Diffr.* 14 (1999) 106.

著者紹介 _ お手数ですが、次の URL にアクセスしてください：<http://www.nirim.go.jp/~izumi/>