結晶学の原点を読む (2)

リートベルト法はどのようにして生まれたか

筑波大学物質工学系 神山 崇

Takashi KAMIYAMA : Rietveld's Invention : The Advent of his Method

Why H. M. Rietveld invented his famous method? What he intended? This article gives the historical view and reviews the Rietveld's original report which is still the most important one among all in the field of the Rietveld method.

入門講座「結晶学の原点を読む」の第2回目は、リートベルト法です。粉末回折法で構造を決定する非常に有力な手段であるリートベルト法は、現在非常に多くの利用者がおり、結晶学の分野では欠かせない解析法となっています。この方法の原理は非常に簡単であり、測定された粉末回折の強度データのパターンと構造モデルから計算された強度のパターンが一致するように最小自乗法でパラメーターを求めるだけです。このように簡単な原理からなっているにもかかわらず、計算機のプログラムは非常に複雑で多岐に渡っており、使用している方々のほとんどにとってそのプログラムの中身はまったくブラックボックスであり、かつ出力された結果に対する吟味もどのようにしたら良いかあまりわからず使っている感があります。また、リートベルト自身によるさまざまな物質への適用例は施設報告が多く手に入りにくいものです。そのような中には、現在の単結晶の実験からみて明らかに間違った結果を出している例も見られます。これも、当時の技術力と言うよりは、相転移のような微妙な構造変化の問題を取扱う時、リートベルト法は非常に注意が必要であると言う今日の問題です。これら、粉末回折でのリートベルト法の有利な点や適用範囲は何か、また、リートベルト自身がどのような問題点や注意点がこの方法にあると考えていたのかを原著論文で見ることは大変意義があると言えます。今回は、J. Appl. Cryst. に投稿されたリートベルト法の原点とも言える論文を易しく解説していただきます。

(編集委員会)

1. プロローグ

「リートベルト法に対する反響はまったくなかった!!」
 (“The response was slight, or rather, non-existent”).^{1), 2)}
 1966年に行われた第17回国際結晶学連合総会(モスクワ)を振り返り、最近H. M. Rietveldが語った言葉である。現在利用者が数万人いるとされるリートベルト法も、初めて世に出た時³⁾はほとんど注目されなかったのだ。彼は数年後所属機関の方針にしたがって研究分野を変え、ここで紹介する論文⁴⁾を最後にリートベルト法の舞台から姿を消している。しかし彼の残した足跡は、その後の粉末回折法に大きな変革をもたらした。Rietveldが投稿したJ. Appl. Cryst.⁴⁾は30年目を迎え、記念のロゴマークを作ったが、そこにはRietveldによる粉末回折パターンがデザイン化されている。今やリートベルト法は結晶学を代表する重要な発明と認識されているのである。彼の最後の論文は極めて完成度が高く、するどい洞察力に脱

帽してしまう。もしリートベルト法が早くから注目されていたならば、Rietveldはけっして研究分野を変えなかっただろうし、リートベルト法の進展も別な形になったのではないだろうか。Rietveldが現役を去ってから明らかにされたいろいろな問題点も、もしRietveldが挑んでいたならば別な解決をみたと思えてしかたがないのだ。

リートベルト法は粉末回折データから結晶構造を直接精密化する方法であるが、ブラッグ反射の積分強度のかわりにプロファイルの一点一点の強度を観測値として用いる点に特徴がある。それまで試料チェック程度にしか用いられていなかった粉末回折装置から、4軸回折装置並の精度で構造パラメータが得られる場合さえある。高温超伝導ブーム以降一挙に普及し、今では多くの分野の研究者・技術者にとって不可欠な手段となってきた(図1)。リートベルト法に基づいた新しいソフトウェアも次から次へと開発されている。このような中であつても、なお、30年前のRietveldの指摘は鋭く現在も新鮮である。そこ

図1 INSPECAによりRIETVELDをキーワードとして検索したときの論文数. X線用のリートベルト法が開発されたとき, 高温超伝導ブームのときなどに論文数が増えたが, ブームが去った現在も引き続き論文数が上昇している. なお, キーワードだけをを用いた検索なのでRIETVELD自身が1990年に報告した論文数より全体的に数倍小さいが傾向は反映している. (Number of publications, searched by INSPECA, having the name of Rietveld in their keywords.)

でRietveldの足跡を追い, リートベルト法がどのように誕生しRietveldが何を語っているかをみてみよう.

2. リートベルト法開発前夜

1950年代, 原子力の平和利用が唱えられるにしたがつて中性子回折も世界的に普及し始めていた. 中性子の施設では盛んにコンピュータが導入され, 紙テープに書き込まれたプログラムをもとに巨大なゴニオメータがコントロールされていた. 強度データも紙テープに記録されるというシステムが世界各地で作られつつあった. 日本では敗戦後しばらく原子力関連の研究は禁止されていたが, その後平和利用に限って解禁され, 1960年にJRR-2が臨界に達し翌年から利用を開始していた. 一方, オーストラリアのLucas Heightsにある原子炉施設HIFARでは, 西オーストラリア大学のC. J. B Clewsの協力を受けて中性子を構造解析に取り入れつつあった.⁵⁾このような時期に同大学の学生であったRietveldは, HIFARで最新の中性子結晶学とコンピュータを学んでおり, 中性子回折を用いた最初の構造解析の論文⁶⁾ (X-ray and neutron diffraction examination of p-diphenylbenzene)に共著者として名を連ねている.

1964年, 西オーストラリア大学から学位を与えられたRietveldは, オランダのPettenに移り住んだ. 当時, ノルウェー=オランダ両国間の協力関係に基づき, ノルウェーのKjellerで非弾性・弾性散乱をおこなっていたB. O. Loopstraたちが, 動き出して間もない原子炉のあるオランダPetten (the Reactor Centrum Nederland)で研究を進展させようとしていた.⁵⁾粉末回折装置はLoopstraを中心に

分解能や高次反射を取り除くなどの改善が進行していて, ソーラースリットの選択によっては(たとえば発散角5'), 現在でも通用する分解能を得ていた.⁷⁾

RietveldはLoopstraと協力して粉末回折プロジェクトを推進し始めた. 当時Loopstraらが関心を持っていたのはウラン化合物の構造研究で, 単結晶が得られないために粉末回折に力をいれていた. Rietveldが最初に扱った試料は M_3UO_6 (M: アルカリ土類)であり, 単位胞がおよそ $6 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA} \times 8 \text{ \AA}$, $\beta \approx 90^\circ$ と大きく, 求めねばならない部分座標の数が30もある複雑なものであった. 単位胞が大きいため回折線の重なりが激しく, Rietveldはデータの解析に新しい積分強度法を試みている.⁷⁾

すなわち, 測定された積分強度を入力データとして, 仮定した構造モデルに基づく構造パラメータを最小二乗法で精密化する点は従来の積分強度法と同じであるが, 重なった回折線の積分強度はグループ化して扱っている点が斬新だった. これはリートベルト法の一手手前の開発とみることができるが, この方法に満足しているわけではなかった. 「重なりがあるとはいえ精密に測定されたデータは最大限に利用すべきだ」と考え, 積分強度法に変わる新たな解析法を模索したのであった. これは, Loopstraらが装置の信頼性は十分に高いと確信していたことと無関係ではあるまい. Rietveldは, 重なった回折線をガウス関数でフィッティングすることで分離し, 積分強度を求めようとしたが, 重なりが激しい角度領域ではむしろ無力だった (この方法はのちに全回折図形を対象としたパターンフィッティングに発展し, そこから得られた積分強度から直接法に基づいて構造を解くという近年の新しい流れに繋がっていく⁸⁾). その後も信頼できる結果を得ようといろいろな試みを繰り返したようだ. 当時は大きな研究機関に大型計算機が導入されていた時期であり, 若いRietveldもいち早く取り組みはじめ, プログラムを機械語で書き上げて, X線回折データや中性子回折データに応用していた. リートベルト法を思いつく直前であった.

当時, 一部の粉末回折の専門家の間では, 発展しつつあったコンピュータを使って粉末回折図形を解析するアイデアが芽生えていたが, こういった試みは別の目的に基づくものだった. たとえばX線粉末回折図形をシミュレーションするプログラムもすでに作られていたが, これは工業技術的・鉱物学的要請から行われ, とてもリートベルト解析の発想はでてこなかった.

また, プロファイル(ブラッグ反射の形)を解析してそこから多くの情報を取りだそうという試みが1950年代にすでに行われていた. プロファイルには干渉関数の情報が含まれているので, 結晶の不完全性, すなわち, 結晶子サイズや歪み・面欠陥などの種類と程度を知ることができる. これは結晶構造の情報が積分強度(ブラッグ反

射の面積)に反映するのと対照的だ。当然ながらプロファイル解析に結晶構造の詳細な情報は不要である。有名な Warren & Averbach によるプロファイルのフーリエ解析法が 1952 年に JAP で発表され、⁹⁾ 回折線のプロファイル解析は粉末法の中心的な話題の一つとして活発に研究されるようになっていった。研究者はコンピュータの導入にも熱心で、いろいろな方法が提案されプログラムも多数作られた。これらの方法は材料研究者にも広く普及し、そのことがプロファイル研究を一層活発にしたのだ。フーリエ解析法はプロファイルのモデルを仮定しないものであったが、コンピュータの能力が向上するにつれて、仮定したプロファイルに対して最小二乗法によるプロファイル・フィッティング等をおこない、結晶欠陥の情報を抽出する研究が盛んになった(文献 10)に総説を掲げた)。これはリートベルト法が徐々に普及していった時期と一致しているが、プロファイルの研究者がリートベルト法を意識するようになったのは、70 年代後半からである。リートベルト法が産声を上げた頃も、プロファイルの研究者たちは結晶子サイズや歪み・面欠陥を求めたいと考えていたが、その研究対象は既知の簡単な結晶構造を持つものばかりであったし、反対に結晶構造を精密に求めることを目的としていた研究者は、結晶の不完全性は試料調整の段階で避けるべきだと考えていたのである。さらに当時中性子を用いた結晶学者は、X 線回折の研究者と比べ、貴重な中性子を用いているという意識が非常に強く、X 線回折の人が行っていたプロファイル解析という考え方はまったくなかったのだ。

3. リートベルト法の誕生

Rietveld が参加した第 17 回国際結晶学連合総会当時の粉末構造解析はもっぱら先に述べた積分強度法により行われていた。こういった状況にありながら、精密に測定されたデータを最大限に利用したいと考え続けてきた Rietveld は、ついに実測回折パターン全体を最小二乗法によりフィッティングすることを思い立った。中性子回折とはいえすでに高分解能であったから、データ点の数は千点を越えた。したがって、それまではコンピュータで全パターンを最小二乗法にかけるとは思いもよらなかったはずだ。しかし演算速度と記憶容量の大きい最新のコンピュータが研究所に導入され、複雑な構造を持つ単結晶が数多くのブラッグ反射の積分強度を用いて最小二乗法で解析できるのを体験した Rietveld は、それまでのコンピュータの能力では不可能なほどデータ点の多い粉末データでも、角度範囲を狭めたりピークがないところを除外するなどの対策を講じることで、一つ一つのデータ点を最小二乗法に取り込むことができると確信したのである。彼はさっそく ALGOL でプログラムを作成しその効果を確認した。ここに粉末法の新たな歴史がスター

14-7. A method for including the line profiles of neutron powder diffraction peaks in the determination of crystal structures. By H. M. RIETVELD, *Reactor Centrum Nederland, Petten, The Netherlands*. Probable journal not stated.

One of the factors limiting the use of neutron powder diffraction techniques is the occurrence of overlap in the diagram. While separation of overlapping peaks in many instances can be achieved by graphical or other methods, this more often proves to be either too inaccurate or altogether impossible. Based on the fact that the profile of a diffraction peak in a neutron powder diffraction diagram can be approximated by a Gaussian curve, a method of extracting the maximum of information from such a diagram was developed. It uses the fact that the intensity y_{obs} measured at any counter position is the sum of the weighted contributions of reflexions occurring in that region. The weight is determined by $w \propto j \times \exp(-2.7726x^2/b^2)/(b \sin 2\theta \sin \theta)$, where j is the multiplicity of the reflexion,

原著論文 1 第 17 回国際結晶学連合総会(モスクワ, 1966 年)に出されたアブストラクト³⁾。

トしたのだった。Rietveld はこの結果を 1966 年に行われた前述の国際結晶学連合総会で発表したが、その時の模様が冒頭に掲げた話題である。その会議のアブストラクト³⁾を原著論文 1 に掲げたが、残念ながら数多くの論文の中に埋没してしまったのだった。しかしその後リートベルト法の詳細が、1969 年、J. Appl. Cryst.⁴⁾に掲載されたフルペーパーで明らかにされ、さらにソフトウェアが各国の原子炉施設に配布されていくとともに次第に反響を呼ぶようになる。

4. リートベルト法のオリジナルペーパー

ここでリートベルト法のオリジナルペーパーとして頻繁に引用されている論文(A profile refinement method for nuclear and magnetic structures)⁴⁾の要旨を紹介するとともに、それぞれの記述が今日どういう意味をもっているかコメントすることにしよう。なお、項目や記号などは原著論文を参考にしたが、理解しやすくするために異なるところもある。なお、リートベルト法(the Rietveld method)の名は Young らが 1982 年に J. Appl. Cryst. で提案してから次第に定着するようになった。それ以前はいろいろな呼び方がされ、Rietveld はプロファイル精密化法(profile refinement method)を用いた。

「実験」

Petten の原子炉に設置された粉末中性子回折計(波長 2.57 Å, モノクロメータは Cu111 反射を利用)を利用した。実験に応じてソーラースリットは 10' ~ 30' を用い、それに対応して検出器の走査ステップ幅を 2.16' ~ 8.64' とした。バックグラウンドはところどころの点でグラフィカルに見積もり、その間は内挿して求めた。こうして求めたバックグラウンドを測定データから差し引いた。

J. Appl. Cryst. (1969). 2, 65

A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures

By H. M. RIETVELD

Reactor Centrum Nederland, Petten (N.H.), The Netherlands

(Received 29 November 1968)

A structure refinement method is described which does not use integrated neutron powder intensities, single or overlapping, but employs directly the profile intensities obtained from step-scanning measurements of the powder diagram. Nuclear as well as magnetic structures can be refined, the latter only when their magnetic unit cell is equal to, or a multiple of, the nuclear cell. The least-squares refinement procedure allows, with a simple code, the introduction of linear or quadratic constraints between the parameters.

Introduction

The powder method has gained a new importance in neutron diffraction owing to the general lack of large specimens for single-crystal methods. Even in those cases where it proves to be possible to grow large single crystals, these may still suffer from such effects as extinction and magnetic domain structures, making a proper interpretation of the diffracted intensities unreliable. Many of these systematic effects are either nonexistent in the powder method, or become isotropic and can therefore be more easily determined.

in the reflecting position. The sample is contained in a thin-walled vanadium tube, approximately 6 cm long and with a diameter of 1, 1.5, or 2 cm. The maximum scattering angle is $\sim 144^\circ$ and the step width usually ranges from $2.16'$ to $8.64'$ depending on the divergences of the Soller slits. The counter scans through the diffraction peaks and at each step, at position $2\theta_i$, measures a number of counts Y_i for a preset monitor count. The background of the recorded diagram is evaluated graphically at different positions and used to obtain, by linear interpolation, background corrections B_i for each intensity Y_i . To the corrected intensity, $y_i =$

原著論文2 本稿で紹介している原著論文の表紙.

(コメント)

当初計算機の性能の限界のためにこのようにバックグラウンドはあらかじめデータから除かれていたが、すぐのちに Rietveld 自身の手によってバックグラウンド自体のパラメータも精密化されるようになった。

「計算強度」

プロファイルはガウス関数で近似した。ガウス関数はあまり裾が広がっていないので、中心から半値幅の1.5倍まで計算に取り込めば十分だとした。反射が重なっている場合にもこの範囲に限り計算に取り込んだ。

(コメント)

プロファイル関数はその後のリートベルト法研究の中心課題の一つだった。現在用いられている主要なプロファイル関数は擬ポイト関数、ピアソン VII である。裾の取り込み範囲 (profile cut-off) の定義は Rietveld によって初めて導入された。現在は中性子回折装置でも一般に分解能が向上し、ローレンツ型成分のあるプロファイル関数を用いることが多いため、通常もっと広く解析に取り込む。

軸発散によるプロファイルの非対称性の補正には2次式

$$A_{i,k} = 1 - a(2\theta_i - 2\theta_k)^2 b / \tan \theta_k$$

を導入した。ただし、 a は非対称パラメータ、 i は各測定点、 $2\theta_k$ は Bragg 反射の位置、 b は $(2\theta_i - 2\theta_k)$ が正、ゼロ、負に対し、1, 0, -1 になる定数とする。

平板状試料の選択配向はその方向を別途指定し、その方向を中心とした分布の幅を表す G 、指定した選択配向の方向と反射面の方位とのなす角度 α_k を用いてガウス分布 $P_k = \exp(-G\alpha_k^2)$ で表現された。

(コメント)

低角や高角ではデバイ-シェラー環の曲率が小さくなり、垂直発散角 (軸発散) が大きい場合には回折線が非対称に広がる。非対称性の補正や選択配向の補正はその後多くの研究者がいろいろな式や方法を提案しているが、Rietveld はこれらの効果の少ない中性子データにおいてさえ当初から導入していた。

プロファイルの幅の角度依存性については、Cagliotiらの式¹⁾に基づいた。すなわち、半値幅 H_k の散乱角依存性の式はパラメータ U , V , W を用いて

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

とした。

構造因子 S_k として結晶構造因子 F_k のみならず磁気構造因子 J_k をも考慮した。磁気構造としては、結晶格子の単位胞の整数倍のものは扱えるように一般化したが、一軸性の磁気構造や立方晶の磁気構造をとる場合にはより簡単な表現を用いた。熱振動パラメータ (原子変位パラメータ) は、すべてのサイトに共通な熱振動パラメータ B を求めることも個々のサイトの熱振動パラメータを求めることもできるようにした。 B は選択配向因子 P_k と同様に F_k や J_k の外に出し、

$$S_k^2 = (F_k^2 + J_k^2) \times \exp(-2B \sin^2 \theta_k / \lambda^2) / P_k$$

と表現した。プロファイル関数 $f_{i,k}$ を用いると各測定点に対する計算強度 y_i は

$$y_i = \sum_k f_{i,k} S_k^2$$

$$f_{i,k} = t m_k L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left[-4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2\right] \times A_{i,k}$$

と表現できる。ここで t ；ステップ幅， m_k ；反射の多重度， L_k ；ローレンツ因子などである。

(コメント)

選択配向の効果が通常のX線の場合と逆になっていることに注意。通常のX線と中性子回折では、選択配向と試料ホルダー、および散乱面のジオメトリが異なるからである。

プロファイルの幅はモノクロメータ角，コリメータ発散角などの関数で角度依存性があり，それを表現したのがCagliotiらである。しかしここではリートベルト法に適するように単純化されており，むしろこの式が現在もっぱら利用されている。Rietveldは磁気構造解析に強い関心を寄せていた。磁気構造解析が可能なリートベルトプログラムは現在でも希少である。

「最小二乗法による精密化」

通常の積分強度法による構造精密化の場合は，観測された積分強度 $I_k(\text{obs})$ と計算された積分強度 $I_k(\text{calc})$ が一致するようにパラメータを最適化する。すなわち

$$M = \sum_k w_k (I_k(\text{obs}) - 1/c \times I_k(\text{calc}))^2$$

が最小になるようなパラメータをもとめる(c ：尺度因子)。しかし，プロファイル精密化(コメント：リートベルト法のこと)の場合には，積分強度の代わりにプロファイル強度を観測値として用い，最適化する関数 M は

$$M = \sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - 1/c \times y_i(\text{calc}))^2$$

となる。 w_i は重みである。

プログラムは任意のパラメータを固定したり可変にしたりできるようにし，さらにあらゆるパラメータ間に1次，2次の制約条件を入れられるようにした。

(コメント)

リートベルト法の原理はRietveldによって完成されていて今日と変わりが無い。また，彼はパラメータ間に線形制約条件のみならず，2次の制約条件も組み込んでいる。後者は磁気モーメントの大きさを固定するために導入されたが，後の研究者によりいろいろな非線形

制約条件，たとえば結合長，結合角，ねじれ角などの制約条件の付加へと発展する。⁸⁾

最適化の結果の良し悪しを，観測された積分強度と計算された積分強度の一致度で評価するために，観測された積分強度 $I_k(\text{obs})$ のよい近似値として，

$$I_k(\text{obs}) = \sum_i \{f_{i,k} S_k^2(\text{calc}) \cdot y_i(\text{obs}) / y_i(\text{calc})\}$$

を導入した。これを用いて R 因子を次のように定義した。

$$R_{\text{total}} = 100 \times \sum_k \left| S_k^2(\text{obs}) - \frac{1}{c} \times S_k^2(\text{calc}) \right| / \sum_k S_k^2(\text{obs})$$

$$R_{\text{nuclear}} = 100 \times \sum_k \left| F_k^2(\text{obs}) - \frac{1}{c} \times F_k^2(\text{calc}) \right| / \sum_k F_k^2(\text{obs})$$

$$R_{\text{magnetic}} = 100 \times \sum_k \left| J_k^2(\text{obs}) - \frac{1}{c} \times J_k^2(\text{calc}) \right| / \sum_k J_k^2(\text{obs})$$

$$R_{\text{profile}} = 100 \times \sum_i \left| y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} \times y_i(\text{calc}) \right| / \sum_i y_i(\text{obs})$$

(コメント)

重なった反射から $I_k(\text{obs})$ を正確に求めることはできないのは自明である。だからリートベルト法の初心者には $I(\text{obs})$ をどのように求めているか疑問に持つ。意外に知られていないのが， $I(\text{obs})$ の近似計算の仕方をRietveld本人が発明したということだ。彼は最適化の結果の良し悪しを評価し，単結晶法や粉末法による積分強度法の結果と比較する目的で $I(\text{obs})$ の近似計算方法を案出した。 R_{profile} 以外は単結晶法の R_I に対応する。後の研究者により多くの信頼因子が追加されたが，粉末法には独自の信頼因子が必要であることを最初に指摘したのがRietveldであった。パターン全体の一致度をあらわす R_{profile} がそれであるが，現在ではパターン全体の統計的な重み付き(weighted pattern) R 因子

$$R_{\text{wp}} = 100 \times \left[\sum_i w_i \left\{ y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} \times y_i(\text{calc}) \right\}^2 \right] / \sum_i w_i y_i^2(\text{obs})$$

を用いることが多い。

「コンピュータプログラム」

プログラムはAlgol 60で書かれ，48 K wordsの容量を持つElectrologica X-8で走らせた。これまでの積分強度法と異なり，実測パターンと計算パターンを図形的に比較することが必要である。

(コメント)

当初プログラムはALGOLで書かれていたが，数年後に彼自身がFORTRANに書き換えている。各地にプログラムが配布された結果，いろいろな機能が付加されて現在に至っている。リートベルト法を行う場合，フ

図2 Sr_2UO_5 のリートベルト解析パターン ($\lambda = 2.565 \text{ \AA}$). (Rietveld analysis pattern of measured at $\lambda = 2.565 \text{ \AA}$; from Rietveld: J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).)

イテイングパターンを常に見ながら最小二乗法をすすめるのは、現在では常識であるが、当時の積分強度法に基づいた解析では考えられないことだった。

「結果・結論」

重なりが激しい粉末図形 (Sr_2UO_5) でもフィットは良く、重なった反射からの情報も利用できることを示している (図2)。他のすべての例でもプロファイル精密化法は積分強度法などに勝っていることが分かった。粉末法の本質的な欠点の一つ、すなわち、回折線の重なりによる情報の劣化、はこの方法でかなり乗り越えられるだろうし、単結晶法で系統的な誤差が生じやすい場合などとは十分競争できるだろう。装置の分解能をさらに改善すれば、プロファイルに含まれる詳細情報が増大する。これによって、明らかなピーク分離を示さず、ピーク分離法が適用できない場合でもよい結果を生むだろう。プロファイル精密化法は、プロファイル関数さえ見いだせば原理的にはX線粉末法にも適用できるだろう。

(コメント)

最近、リートベルト法を用いると普通の分解能の回折装置からもそれなりの結果が得られるので、投資をして高分解能化する必要がないとする風潮がある。Rietveldはそれを予見していたかのように、高分解能化が重要だという指摘をしている。X線粉末回折用のリートベルト解析は1975年に報告されている。¹²⁾

5. リートベルト法への批判

リートベルト法が普及するにしたがって、リートベルト法により得られた構造パラメータの標準偏差が小さく見積もられ過ぎると指摘されるようになってきた。このことを詳細に検討した上で、リートベルト法に対する本格的批判を展開したのがSakataとCooper¹³⁾であった。リートベルト法に基づく議論はreconsiderされるべきだという強い主張もあってか、それを契機に大きな議論が巻き起こった。^{14), 15)}問題の本質はScottの表現¹⁵⁾を用いると次のようになる。なお、プロファイル関数は実測プロフ

ァイルを十分よく表現すると仮定する。

k 番目のブラッグ反射の強度 I_k 、モデルの不完全さに起因する積分強度の誤差を ΔI_k 、 k 番目の反射の下バックグラウンドを積分したものを B_k 、反射の数を N_B 、ステップ・スキャンで測定したデータ点の総数を N 、プロファイル・パラメータの総数を P_p 、構造パラメータの数を P_c とすると、重み付き2乗誤差の期待値は

$$E\{M_R\} = N - P_p + \sum (\Delta I_k)^2 / (I_k + B_k) \quad (\text{リートベルト法})$$

$$E\{M_I\} = N_B - P_c + \sum (\Delta I_k)^2 / (I_k + B_k) \quad (\text{積分強度法})$$

で与えられる。構造モデルが完全な場合、 $E\{M_R\}$ 、 $E\{M_I\}$ はそれぞれ $N - P_p$ 、 $N_B - P_c$ になるから、フィットの良さの指標 (goodness-of-fit) S は

$$S_R = 1 + \left(\sum (\Delta I_k)^2 / (I_k + B_k) \right) / (N - P_p) \quad (\text{リートベルト法})$$

$$S_I = 1 + \left(\sum (\Delta I_k)^2 / (I_k + B_k) \right) / (N_B - P_c) \quad (\text{積分強度法})$$

となる。 $\sum (\Delta I_k)^2 / (I_k + B_k)$ の部分は構造モデルがどの程度正しいかを表すわけであり、モデルが正しければ S_R も S_I も1になる。しかし、 $N - P_p$ は $N_B - P_c$ よりずっと大きいから構造モデルの誤差が S に占める割合はリートベルト法でずっと小さい。すなわち、 S_R はモデルの誤差に鈍感になる。さらに、ステップ幅を小さくしてデータ点の総数を増やせば S_R が小さくなってしまいうという奇怪な問題が生じる。標準偏差は S の平方根に比例して計算されるので、リートベルト法では標準偏差を過小評価してしまうのだ。

Sakataらの問題提起¹³⁾は、リートベルト法で得られた結果とそれに基づいた議論に強い疑問を投げかけたものであったが、その後 S_R を S_I に変換するScottの提案¹⁵⁾などがなされているものの、原理的な問題が未解決のままどんどん普及するに至っている。数多く蓄積された例がリートベルト法の有効性を示しているのは確かであるが、使い方を誤るとまったく間違った結果を出す。Sakataはその後モデルフリーを目指してまったく新しい方法(マキ

シマム・エントロピー法)¹⁶⁾を開発している。また、上の議論でプロファイル関数は実測プロファイルと完全に一致するとしたが、これが満たされない場合が現実には最も多く、この時、観測プロファイルと実測プロファイルの差 Δy_{ik} が観測データ点*i*に対しランダムな分布を示さなくなる。すなわち、隣り合った Δy_{ik} と $\Delta y_{i+1, k}$ が相関を持つようになり(serial correlation)、統計的な分布という最小二乗法の前提そのものが崩れてしまう。これを回避するためにステップ幅を広げるなどの対策がとられるが、それ以前にプロファイルが一致しているか入念にチェックする姿勢が必要である。Rietveldもこれらの問題点を大変気にして、リートベルト法の分野から撤退した後“もし仮定したモデルでパターンの一緻度が不十分であれば、収束したパラメータの精度(precision)も正確さ(accuracy)も信用できない”として再三注意を呼びかけている。^{1), 2)}

6. エピローグ

もし、高温超伝導ブームがなかったら、粉末回折法は結晶構造解析の方法として現在の地位を確保できたであろうか。当時、すでに長足の進歩を遂げていた単結晶法を用いると、少量の試料さえ得られれば結晶構造が求まるとされており、それが粉末法の意義を低く見なす風潮をつくっていた。Rietveldたちがデータの質に細心の注意を払い自信を持っていたのと対照的に、粉末試料はあらっぽくセットされ、せっかく測定されたデータも多くが目見ることの多かった。その風潮のなかで、粉末法とRietveld法の組み合わせは次から次に発見された高温超伝導体の構造をいち早く決め、その力をアピールした。図1に見るようにそれまで微増していたRietveld法関連の論文数が1987年に前年比2倍に跳ね上がっている。

超伝導ブームが去り、材料の開発にリートベルト法が用いられるようになってきた。図1の論文数で見ても超伝導ブーム以降に著しい増大が見られ、広い分野に浸透しつつあることを物語っている。リートベルト法は材料開発の現場にも有効な武器となりつつある。実用材料の研究においては、個々の結晶構造パラメータを精密に決めたいというよりも、合成条件や性能の変化と結晶構造の相対的な変化を知りたい場合が多い。定量分析法とし

ての機能もリートベルト法の魅力である。一方、複雑な結晶構造への適用例も次第に増えてきた。医療薬品の開発へ利用される日も遠くないかも知れない。信頼性の高い手段として、実用材料にも一層適用されるためには、今後何らかの指標が示される必要があるだろう。

リートベルト法や粉末法の発展については触れられなかったが、日本で独自のリートベルトプログラムをそれぞれ開発しておられる泉氏、虎谷氏の解説^{17), 8)}や文献1)を参考にして頂ければ幸いである。

文 献

- 1) H. M. Rietveld: *The Rietveld method*, p.39, Oxford University Press (1993).
- 2) H. M. Rietveld: *Aust. J. Phys.* **41**, 113 (1988).
- 3) H. M. Rietveld: *Acta Cryst.* **21**, A228 (1966).
- 4) H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- 5) G. E. Bacon: *Fifty years of neutron diffraction*, IOP Publishing Ltd. (1986).
- 6) C. J. B. Clews, E. N. Maslen, H. M. Rietveld and T. M. Sabine: *Nature* **192**, 154 (1961).
- 7) H. M. Rietveld: *Acta Cryst.* **20**, 508 (1966).
- 8) 虎谷秀穂: 日本結晶学会誌 **34**, 49 (1992).
- 9) B. E. Warren & B. L. Averbach: *J. Appl. Phys.* **23**, 497 (1952).
- 10) R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **312**, 1 (1982).
- 11) G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci: *Nucl. Instrum.* **3**, 223 (1958).
- 12) P. E. Mackie and R. A. Young: *Acta Cryst.* **A31**, S198 (1975).
- 13) M. Sakata and M. J. Cooper: *J. Appl. Cryst.* **12**, 554 (1979).
- 14) E. Prince: *J. Appl. Cryst.* **14**, 157 (1981).
- 15) H. G. Scott: *J. Appl. Cryst.* **16**, 159 (1983).
- 16) 坂田 誠: 日本結晶学会誌 **30**, 135 (1988).
- 17) 泉富士夫: 日本結晶学会誌 **34**, 76 (1992).

プロフィール

神山 崇 Takashi KAMIYAMA
〒305-8573 つくば市天王台
Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan
筑波大学物質工学系
Institute of Materials Science, University of Tsukuba
Tel. 0298-53-5030 Fax. 0298-55-7440
最終学歴: 東北大学大学院理学研究科物理学専攻
e-mail: kamiyama@ims.tsukuba.ac.jp
専門分野: 粉末中性子回折