

序文

粉末中性子回折データから結晶構造に関する情報を最大限に抽出するために Rietveld が考案したリートベルト法は、今や標準的な構造精密化法として広い研究・開発分野にわたって普及し、半ばルーチンワーク化するまでに至った。当初は、もっぱら原子炉施設で測定した角度分散型粉末中性子回折データに適用された。その後、次第に特性 X 線、放射光 X 線、パルス中性子で測定した粉末回折データにまで利用が拡大し、数え切れないほど多くの研究・開発に貢献してきた。我が国でも現在、Photon Factory, SPring-8, JRR-3, J-PARC といった放射光・中性子研究施設が共同利用のために解放されており、大学や公的研究機関はもとより、民間企業の研究者もこれらの施設で測定した粉末回折データを解析できる。また近年は、実験室系粉末 X 線回折装置における高感度の半導体検出器や位置敏感型検出器の利用が一般化し、Cu $K\alpha_1$ 特性 X 線を用いて回折強度が測定する機会が増えたことも、リートベルト解析の一層の普及に対する追い風になっている。

リートベルト解析には、結晶構造モデル (空間群、格子定数と構造パラメーターの初期値) が欠かせない。構造が既知の化合物については難易度がさほど高くないが、粉末回折データだけから未知構造を解くのは、一昔前には一部の専門家を除けば困難を極めていた。しかし近年、直接空間法、逆空間法、チャージフリップング法による未知構造のモデル導出の技法が長足の進歩を遂げ、今日では優れたソフトウェアが無償公開あるいは販売されている。それらのプログラムを使えば、かなり非対称単位内の原子の数が多い物質でも比較的容易に構造モデルを構築できる。時には、同形・類縁構造をもつ物質の調査や制限視野回折や超高压電子顕微鏡による結晶構造像の直接観察という「飛び道具」の活用により構造モデルが導けることもあるだろう。いったん構造モデルさえ得られればリートベルト法の出番が来るため、その利用価値はますます高まっていると言ってよい。

リートベルト法では、非線形最小二乗法により実測データに計算データを当てはめる。したがって、同法は最小二乗法的前提条件を満たしていなければならないのだが、あいにくそれほど行儀良く振る舞ってはくれないことが多い。誤差が正規分布を示さないという掟破りの挙動がリートベルト法のアキレス腱になっている。格子定数と構造パラメーターの標準誤差が実際の数分の一程度に過小評価されるという重大な欠点は、由緒正しい最小二乗計算からの逸脱に由来している。しかし、重なり合った反射を分離せずに格子定数と構造パラメーターを一挙に精密化できるというリートベルト法の特長を鑑みると、その地位を脅かすほどの理論的健全性と実用性を兼ね備え

た新解析法が出現するのは、遠い先のことであろう。今後も長くリートベルト法の黄金時代が続くのは間違いない。

リートベルト解析における回折強度の計算式はブラッグ反射の重畳や多相試料への対応のためかなり複雑にならざるを得ず、粉末回折の専門家以外にはやや理解しにくいではなからうか。また、尺度因子と構造パラメーターだけ精密化すれば済む単結晶法に比べ、精密化すべきパラメーターが大幅に増えているため、安定・確実に解に収束させるには、かなりの熟練を要する。拙作プログラム RIETAN-FP と言えども例外でない。RIETAN-FP の場合、詳細な英文マニュアルが付属しているだけでなく、その利用を前提として編纂した単行本「粉末 X 線解析の実際」第 2 版も上梓されており、最高レベルのドキュメンテーションを世に提供していると自負している。とはいえ、結晶学や粉末回折の専門家以外の方がリートベルト解析にチャレンジしようという場合、できるだけ多くの情報が得られるに越したことはない。RIETAN-FP を使いこなすのに多大な時間と労力を費やしてきた研究者が、ユーザーとしての立場から RIETAN-FP について解説すれば、多面的・重層的な知見を提供でき、RIETAN-FP の学習にこの上なく役立つに違いない。

このたび RIETAN-FP のパワーユーザーである坪田雅己と伊藤孝憲の両氏が豊富な利用経験を基に「RIETAN-FP で学ぶリートベルト解析」を執筆されたと伺い、通読させていただいた。本書は初学者がリートベルト解析技術を習得しようとする時に直面する専門知識と語学上の障壁をかなり低くしてくれたと感じる。RIETAN-FP をこれから使い込んでいこうと張り切っている人たちにとって、本書が貴重かつ豊富な情報源となることを確信している。不完全な自分から最大限の能力と気力を引き出して育成してきた RIETAN-FP の普及を切望している作者としては、これに過ぎる喜びはない。

RIETAN-FP のメンテナンスと改良は最後の最後まで続行するつもりだが、私がいつまでも矍鑠としていられるはずもない。RIETAN-FP はいずれ老朽化し、次第に見捨てられていけよう。しかし、RIETAN-FP と本書を通じて学んだ結晶学の基礎知識やリートベルト解析のノウハウは、一生を通じて活用できる貴重な財産として生き残るということを最後に強調して筆を擱く。

2012 年 3 月末日

泉 富士夫