

## Rietveld解析の初歩

Windows用に書いているので、Macの場合は適宜読み変えてください。分からない部分は、大人しくWindowsでやりましょう

前提: X線回折の基礎は勉強していること (粉末X線解析の実際 第二版 第1-6章あたりの内容を理解している)

目的: おおよそその結晶構造(そのもの、もしくは、母物質の空間群、格子定数、原子座標など)が分かっている物質の Rietveld解析を行う

(一部の原子を他のものに置き換えた程度では対応出来ないような、結晶構造が未知の物質の解析は、RIETAN-FPのほうが向いています。)

### GSAS+EXPGUIのインストール

<https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI/wiki/InstallWindows>

から

[https://subversion.xray.aps.anl.gov/EXPGUI/install/SetupGSAS\\_EXPGUI.exe](https://subversion.xray.aps.anl.gov/EXPGUI/install/SetupGSAS_EXPGUI.exe)

をダウンロードして、管理者として実行。

終わったら、デスクトップ上で右クリック → 新規作成 → ショートカット。項目の場所に

C:¥gsas¥exe¥ncnrpack.exe c:¥gsas¥expgui¥expgui

をコピー&ペースト。(お好みでアイコンをC:¥gsas¥expgui.ico に変える)

終わったら、C:¥GSASフォルダに、

<http://krdg.sitemix.jp/files/GSAS/makeregistry.bat>

を保存。右クリック → 管理者として実行。

.expファイルをダブルクリックした時に、EXPGUIが起動するようになる。

## その他、使用するソフトウェア

- Powder4 <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/ndragoe/html/software.html>

もしくは、PowDLL <http://users.uoi.gr/nkourkou/wdll/>

xy形式のデータなどを、GSAS用の.gsa (または、.gsas)形式に変換するのに使用

- 改行位置を表示出来るテキストエディタ

GSASの.expファイルや.gsaファイルは、一行80文字でないとダメなので、改行位置を表示出来ることが必須。

温度変化や組成がほぼ同じデータなど、.expを使い回し出来る場合は、テキストエディタでいじった方が早い。

```
52 HAP1 1 ZONE 0 0 0 0
53 HAP1 1 EXTPOW 0.00000E+00 N 0
54 HAP1 1 NAXIS 1
55 HAP1 1 PHSFR 1.0000 N 0
56 HAP1 1 PRCF 3 19 0.00500 5NNN NN NNNNNN
57 HAP1 1 PRCF 1 0.223228E+02 -0.831433E+01 0.125178E+01 0.000000E+00
58 HAP1 1 PRCF 2 0.522774E+00 -0.721895E+00 0.100000E-02 0.500000E-03
59 HAP1 1 PRCF 3 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
60 HAP1 1 PRCF 4 0.000000E+00 -0.244468E-01 0.130703E+00 0.194903E+00
61 HAP1 1 PRCF 5 -0.330855E-01 0.687463E-01 -0.187084E+00
62 HAP1 1 PRCF 6 1.000000 1.000000 0.000000 0.000000 1.000000 NN 0 0
63 HAP1 1 RADDDAM 0.00000E+00 N 0 0.00
64 HST 1 HFIL CeO2_20150709.gsa
65 HST 1 HNAM
66 HST 1 IFIL BL02B2.ins
```

Uneditorで桁数と改行位置を表示した状態

← HFILの後がデータファイル名なので、expを使い回す場合はここを書き換え

## UnEditor <http://www.yokkasoft.net/>

(123.456といった小数点付き数字をダブルクリックすると、全体が選択されるので、結果をコピーするのに便利。

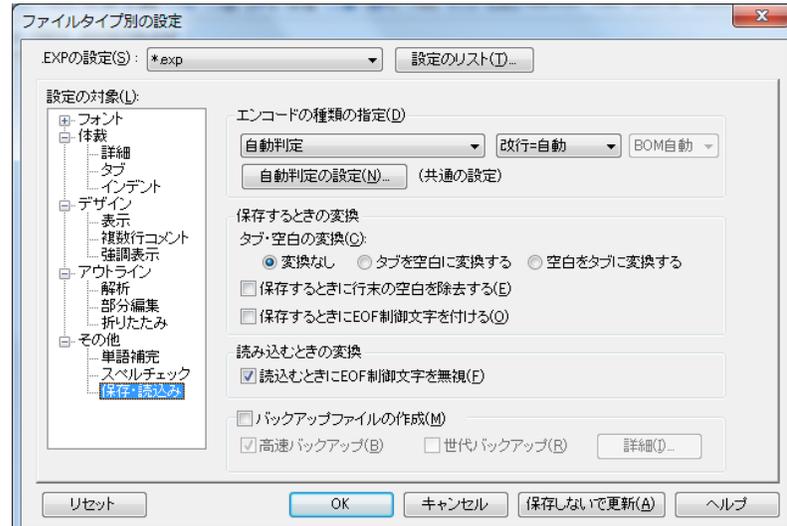
最近、ファイルを閉じようとする時などにエラーが出ることもあるけれど...)

## 秀丸エディタ <http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html> +

数値選択マクロ (RIETAN-FPのセットアップをすると導入される。)

その他 → ファイルタイプ別の設定 → 共通(もしくは、\*.exp) → その他 →

保存・読み込み → 「保存する時に行末の空白を削除する」のチェックを外しておくこと



- VESTA <http://jp-minerals.org/vesta/jp/download.html>  
結晶構造描画。RIETAN-FPと連携して、回折パターンのシミュレーションも可能
- RIETAN-FP <http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html>  
国産Rietveld解析プログラム。VESTAとの連携でシミュレーションに使用。f'とf''の計算もしてくれる。  
MEMとか、一つのサイトで $(1-x)\text{Li} + x*(2/3\text{Mn} + 1/3\text{Ni})$ みたいなRietveld解析をしたい場合に。
- めも電卓 <http://hatenachips.blog34.fc2.com/blog-entry-10.html>  
テキストエディタのような感じで計算出来る電卓。吸収係数の計算で使用。他のソフトや電卓でやっても可
- Winplotr <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>  
別のRietveld解析ソフトウェアグループFullprof Suite中のソフト。回折パターンの表示。GSASで、Fixed Backgroundをする時の点決め。
- Checkcell <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/achekcellid.htm>  
簡易的にピーク位置から格子定数を決めたり、空間群の候補を探したり。回折パターンやピーク位置をグラフィカルに表示出来るので、分かりやすい。

## Windowsでの拡張子の表示

適当なフォルダを開いて、整理 → レイアウト → メニューバーにチェック

ツール → フォルダーオプション

「表示」タブ → 「登録されている拡張子は表示しない」のチェックを外し、OKボタンをクリック

## 参考書

- 「粉末X線解析の実際 第二版」中井 泉、泉 富士夫 (編集) <http://www.amazon.co.jp/dp/4254140827/>
- 「RIETAN-FPで学ぶリートベルト解析」坪田雅己、伊藤孝憲 (著) <http://www.johokiko.co.jp/publishing/BC120701.php>
- 「The Rietveld Method」 R. A. Young (著) <http://www.amazon.co.jp/dp/0198559127/>
- 「International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry」 Th. Hahn (編集) <http://it.iucr.org/Ab/>

## ウェブサイト

- NIMS 物質・材料データベース <http://mits.nims.go.jp/> の Inorganic Material Database  
結晶構造のデータベース。無料。要登録。
- 東工大 佐々木研究室 <http://lipro.msl.titech.ac.jp/>  
吸収係数、異常散乱因子の表
- RIETAN-FP、VESTA関連メモ <http://krdg.sitemix.jp/>

## 1. データの準備

### xy形式のデータの用意

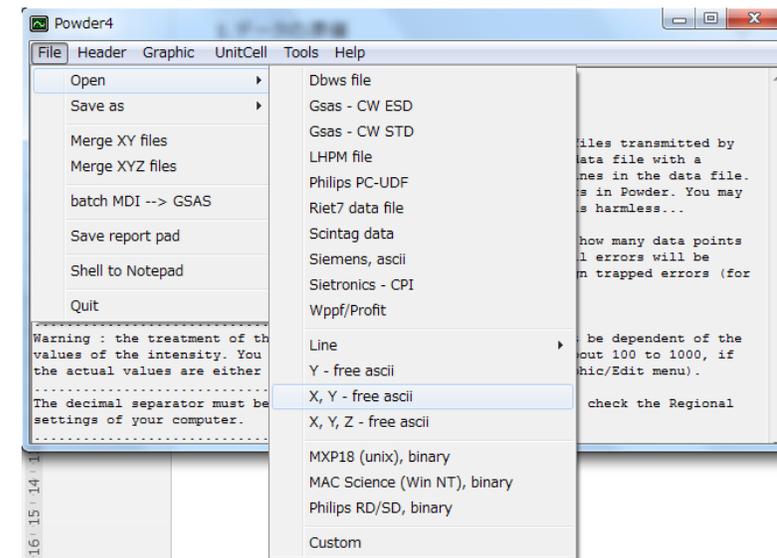
まず、テキスト形式の元のデータファイルのコピーを作って、テキストエディタで開く。先頭に、コメント文等があったら消す。角度と強度のペアの行だけにして、保存。拡張子を.xyに変えておく。

Powder4を起動し、File → Open → X, Y - free ascii を選択。(先程作ったxyファイルを読み込む。)もし、読み込みに失敗していたら、Powder4のウィンドウを下までスクロールすると、An error has occurred; と表示される。)

xyファイルを読み込ませたら、File → Save as → GSAS - CW ESD を選択。自動で開いたウィンドウでOKをクリックすると、開始角度とステップ角を尋ねてくる。ステップ角は、精度の問題で、0.01999 などと表示されることがあるので、0.02と正しく入力する。

ファイルの種類をGSAS esd or std (\*.gsa)にして、ファイル名を入力。(DATA.gsa等)

Winplotrで、File → Open pattern file → INSTRM 12: GSAS data として、.gsaファイルを選択。ダイアログが出るので、Constant Wavelength dataを選ぶ。回折パターンが表示されるので、正常であることを確認する。



## 2.格子定数、原子座標

1. 構造が既知のものであれば、論文や、NIMS物質・材料データベース<http://mits.nims.go.jp/> で空間群、格子定数、原子座標を調べておく。(これらの情報が入ったcifファイルをデータベースからダウンロードすることも出来る(回数制限あり))
2. VESTAに1で調べた情報を手入力するか、もしくは、cifファイルを読み込ませて、構造を確認する。
3. VESTA で、Edit → Preference で、RIETAN、VIEWER (VESTA付属のPowderPlot.exeを指定)、Templateを指定してあれば、Utilities → Powder diffraction pattern で、回折パターンのシミュレーションが出来る。  
VESTAフォルダのtemplate.insのコピーを作って、放射光用に波長等を設定しておく、放射光のシミュレーションも可能なので、実際の波長でシミュレーションを行っておく。  
また、VESTA¥Rietan.batを <http://krdg.sitemix.jp/files/VESTA/itx/RIETAN.bat> に差し替えておくと、シミュレーションを行なった際に、.xyファイルも同時に生成するので、グラフツール等で比較したい時などに便利。ファイル名を \_Cu.xyとか、\_0.5A.xyとかに変えておくと、波長も分かりやすいかも。
4. シミュレーションをした際に開かれたフォルダ(VESTA¥tmp)で、生成された.lstファイルをテキストエディタで開くと、最初のほうに、Coefficients for analytic approximations of scattering factors and dispersion terms として、含まれる元素のパラメータが表示される。行の最後のf'とf''の値は、後でGSASに入力することになる。
5. VESTAで、File → Export Dataを選択し、cifファイルを保存する。このファイルを後で、GSASに読み込ませる。

### 3.吸収係数の計算

デバイ - シェラー光学系 (SPring-8のBL02B2とか。キャピラリーの中を透過した光を測定する測定系)の場合は、吸収係数の計算が必要。(ブラッグ - ブレンターノ光学系(実験室のXRD等。平板試料を反射位置で測定する測定系)では不要。(光学系については、粉末X線解析の実際 2章 参照)

吸収係数を実際に測定する方法もあるが、簡易的に、各元素ごとに (各元素の結晶格子中の密度) x (元素ごとの質量吸収係数)を計算して合計する。

$\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ の時の $\text{CeO}_2$ の吸収係数をめも電卓で計算した例

<http://krdg.sitemix.jp/files/GSAS/absorption.MCL>

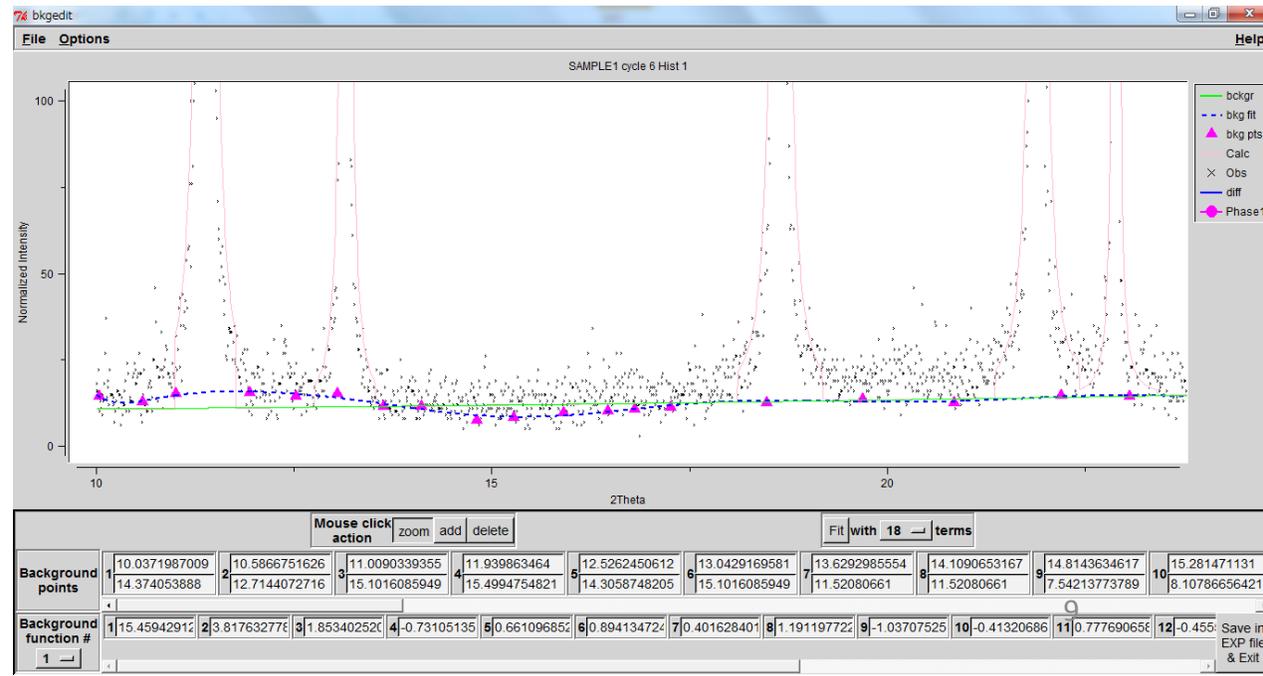
(ブラウザ上で見た時に文字化けしていたら、エンコードを日本語(シフトJIS)に設定)

体積や組成が絡んでくるので、解析前後で体積や組成が大きく異なる場合は、再計算するのも手。概算値なので、温度変化測定などで各温度ごとに吸収係数を再計算するのは、やりすぎな場合が多い

## 4. GSASへのデータの読み込み、初期値の入力

1. まずは、作業フォルダを用意する。  
例: C:\GSAS\MyWork\Sample1 を作成。(後々面倒なので、フォルダやファイル名は半角英数字と記号のみ、空白は使わない、としておくのが無難。)
2. 作業フォルダに先程作った.gsaファイルを置く。
3. 回折装置のパラメータファイルを用意し、作業フォルダに置く。  
Cu K $\alpha$ 1 + K $\alpha$ 2 <http://krdg.sitemix.jp/files/GSAS/CuKa.ins>  
放射光 ( $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ ) <http://krdg.sitemix.jp/files/GSAS/SPring-8.prm> (ICONS の後の数字が波長なので、適宜書き換え。波長の数字は1行目の最初の0の位置までに収め、空白を含め、1行80文字丁度にする)  
上記2つは、プロファイル関数のタイプが異なる。だいたいそれで上手く行くので、そういうものだと思って良い。
4. デスクトップのショートカットから、EXPGUIを起動。
5. 最初に作業フォルダとファイル名を尋ねてくるので、作業フォルダを指定し、下の空白のところに、sample1.exp等と入力して、Readをクリック。(ファイル名は半角英数字と記号のみ、空白は使わない、としておくのが無難。)
6. Input a value～はコメント。試料名、測定条件等を入れる。空白のままでも良い。(後で編集可能)  
Continueをクリック
7. Add Phaseをクリック。import phase from: の右のボタンをクリックして、Crystallographic Information File (CIF)を選択 → あらかじめ作っておいたcifファイルを指定。(用意していなければ、必要事項を手入力。)
8. continueをクリック → 開いたウィンドウで空間群が正しいことを確認して、continueをクリック → 原子座標が正しいことを確認して、Add atomsをクリック。(最後の空白行(name が(default)の行)のUse Flagにもチェックが入っていることがあるが無視して可。)
9. 原子座標や $U_{iso}$ などに間違いがあれば、その原子を選択して、一番下の枠で数字を直す。もしくは、複数の原子を選択して、Modify Atom をクリックして、一括変更。

10. 上から3段目のタブのうち、Powderタブに移動
11. Add New Histogramをクリック
12. Data fileには .gsaファイルを、instrument Parameter fileには、3.で用意したファイルを指定して、addをクリック
13. Edit  $\Delta f'$  and  $\Delta f''$  をクリック (ボタンが無い場合は、expedit をクリック → y[enter] l(小文字のL)[enter] o[enter] f[enter] c[enter] (もしくは、y l o f c[enter] (半角スペース区切り)で一気に移動しても良い) 各元素の $f'$ と $f''$ の値を入力。(VESTAでのシミュレーション参照。もしくは、東工大 佐々木先生の表 <http://ipro.msl.titech.ac.jp/scatfac/scatfac.html> を参照する。)
14. Edit Abs./Refl をクリックして、事前に計算した吸収係数を入力する。Absorption Functionは0のまま。最初は吸収係数を入力せずに、ある程度、格子定数を精密化して体積を決めてから入力しても良い。
15. powprefをクリック。(今のパラメータで、初期化を行う)
16. Set Data Limits & Exclude Regionsをクリック。一番下のExclude Regionsで、< 0.000と> 89.999のボタンをクリックして、解析に用いる角度範囲を決める。不純物ピークを解析から除く場合は、Add regionで範囲指定する。終わったら、Save & Finishをクリック。
17. powprefをクリック → genles (精密化)をクリック
18. Edit Backgroundをクリック → Fit Background Graphicallyをクリック
19. Zoomして、add で、バックグラウンド関数のフィッティングに用いる参照点を決めていく。バックグラウンドの形の複雑さによるが1-2点/° ぐらいで。最低角と最高角付近は丁寧に決めないと、バックグラウンド関数が発散する
20. Fit の横のterms数を決める。Cu Kaなら、16-20程度。放射光のデータでバックグラウンドが複雑なら、28とかに増やしても良いが、多くしすぎるとピークをバックグラウンドで底上げしてしまうことがあるので注意。



21. Fitをクリック。図を拡大し、バックグラウンドの線(黄緑)が、きちんとデータに沿っていることを確認。問題があれば、add と deleteで、ピンクの三角の点を修正する。  
バックグラウンドの初期値でしかないので、極端にうねっていないくて、そこそこ合っていればOK
22. Save in EXP file & Exitをクリック。
23. Load New をクリック。(外部プログラムが変更した、とか言っているが、これは、バックグラウンドを決めたプログラムのこと。GSASは、小さなプログラムの集合体であるため。)
24. Scalingタブに移動
25. 一番上のScaleは、試料全体の尺度因子。その下のは、各相の尺度因子。不純物相がある試料などの時に使用。Scaleの Dampingを5にする。その他、他のタブでも精密化するパラメータのDampingは5にしておく。
26. liveplotをクリック。赤線が今のモデルで計算した回折パターン。格子定数が大きくズれているようなら、格子定数を修正する。マウスで見たいピークの周囲を選択。カーソルのx座標をピンクの縦棒とおおよそ合わせて、キーボードのhを押すと、その反射の指数が表示される。(h00)、(0k0)、(00l)とかがあれば、a、b、cのどれをどう動かせば良いか決めやすい。PhaseタブのEdit Cellをクリックして、格子定数を修正。その後、powpref → genles。  
パラメータを手で書き換えたら、powprefをクリックして初期化する。  
genlesをクリックすると、チェックボックスにチェックを入れたパラメータを精密化する。genlesをしないと、liveplotでグラフが表示されない。
27. おおよそ格子定数が合っていれば、解析を開始する。

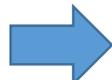
## 5. Rietveld解析

1. LS ControlタブのNumber of cyclesを7ぐらいに。(一回のgenlesで何サイクル精密化を行うか。適宜変えて良い。)
2. PhaseタブのRefine cell、PowderタブのRefine zero、Scale factorのscaleにチェックを入れて、Dampingを5にして、genles (チェックを入れたパラメータを精密化する) その他、精密化するパラメータのDampingは5に。  
zeroは、 $2\theta$ の原点のシフト(単位:  $1/100^\circ$ )
3. ProfileタブのGU、GW、LY、LX、GVを1個ずつ精密化。ある程度、数値が収束したら、GW+LY、GU+LX、GU+GW+LY、GU+GW+LX+LYと一緒に動かすのも試してみる。(GVのみ  $< 0$ 。GU  $> |GV| > GW$ 。LY  $> LX$ 。本来は0.0にはならないはずだが、場合による。) プロファイル関数の詳細は、GSAS付属のマニュアルを参照。  
注目するのは、Reduced  $CHI^{**2} =$  の値 (と、Fitted  $wRp = Rwp$ )。これが小さくなるほど、フィッティングが良い。  
解析が変な方向に行っていれば、増加したり、発散したりする。その場合は、Load Newをクリックせずに、Continue with oldをクリック。手でパラメータを書き換えた場合は、powprefをしてから、genlesする。  
genlesする度に、expファイルのバックアップコピーが.O0Aなど.Oxxファイルとして保存される。INFとか\*\*\*とか表示されるなど解析がおかしなことになったら、今のexpファイルを捨てて、.Oxxファイルを.expにリネームして、powprefで巻き戻せる。(どれにするかは、エクスプローラーの表示を詳細にして、最終更新時間を参考にして決める。解析が終わたら、.Oxxファイルは全て削除して良い。)  
 $GU \geq 10^6$ ,  $-GV \geq 10^5$ ,  $GW, LX, LY, L11-L33 \geq 10^4$ ,  $U_{iso} \geq 0.90$  になったら、明らかに発散しているので、手で編集し、まともな数値に戻すこと。手で数値をいじったら、genlesの前にpowprefを行う。(U<sub>iso</sub> をB<sub>iso</sub>と間違っ、2.0とかにしてしまわないように。  
 $B_{iso} = 2 \div U_{iso} = 0.025$ )
4. Peak cutoffは、ピークの裾をどこまで使うか。ピークの形を見て、必要なら変更

5. L11 – L33 までの6個のパラメータを1個ずつ ~ 6個まとめて精密化。L11 – L33 + GU、GV、GW、LX、LYの組み合わせも試す。(SNが悪かったり、phase fractionが少ない相の場合には、0.0のまま触らない。) 他のパラメータは、原則触らない。精密化するなら、きちんとマニュアル等を読んで意味を理解してから。
6. Powderタブのバックグラウンドや、Phaseタブの原子座標(Refinement flagsのX)、サイト占有率(F)、 $U_{iso}$ (U,  $B_{iso} = 8\pi^2 * U_{iso}$ )も必要に応じて精密化する。空間群での特殊位置(Pnmaでの(x,1/4,z)等)はきちんと考慮されるので原子座標を精密化しても大丈夫。
7. 2.-6.で動かしたパラメータを順次精密化。複数の組み合わせを試すなどして、Reduced CHI\*\*2 の値が収束するまで繰り返す。
8. Reduced CHI\*\*2が変わらなくなったら、プロファイルのパラメータ、バックグラウンド、Zeroのチェックを外す(これらは最後は精密化しない方が格子定数などの誤差は小さくなる。)
9. .lstファイル(解析結果の全履歴が書かれたファイル)のサイズが大きくなっているので、ゴミ箱へ。
10. genles (最後の解析での結果のみが書かれた.lstファイルが新規に作成される)
11. liveplot → File → Export plot → as .csv file (グラフツールでの作図用)
12. File → EraseHistory → OK (履歴は不要なので消す)。  
.Oxxファイルも不要なので、全部削除。他の.Pxxとか.Rxxとかは残す。
13. .lstファイルをテキストエディタで開いて、数値を確認する。最後のgenlesの際に精密化したパラメータしか記載されない

## 6. その他

- .expファイルをVESTAにそのままドロップして、構造を確認出来る
- Results → disagl で、原子間距離、結合角を計算出来る
- Constraint タブで、複数のサイトのxyzやUisoを一緒に動かす(今の値からの変化量を同じにする)、 $\Delta\text{Frac}(2) = -\Delta\text{Frac}(1)$ として、同じサイトにある2つの原子の占有率を1に保つようにするといった設定が可能。  
酸素等軽元素の $U_{\text{iso}}$ は共通化したほうが良いケースは多い。どのサイトにあるのか、隣接する元素は何か等を考慮すること。
- 原子座標が分からない場合に、空間群と格子定数、プロファイル関数などだけでフィッティングするLe Bail解析も出来る。(下手にpowprefを押すと初期化されるので、powprefを押す → 全部のパラメータのチェックを外す → gelesをある程度繰替えし、CHI\*\*2が収束してから、パラメータを精密化すること。)
- 解析を他の人に見てもらいたい場合は、フォルダごとzipファイルに圧縮して送れば、相手もそのまま見えるはず。(Oxxは不要なので、あらかじめ消しておくともファイルサイズが減る)
- 同じ組成の別の試料や温度変化のデータの解析などの場合は、expファイルのコピーを作成して、テキストエディタで開き、  
HST 1 HFIL CeO2\_20150709.gsa  
などとデータファイルを指定しているところだけ手で書き換えると楽な場合も。(一行80文字を守ること。)

 もっと詳しいことは、マニュアルや教科書(粉末X線解析の実際等)を読め！