

# 「CRietan2000 を用いた Rietveld 解析」

- 一般的なRietveld解析の手順 (LiFePO<sub>4</sub>を例に…) -

## Rietveld 解析の流れ

XRD 測定装置などにより測定した粉末パターンを Rietan 用のフォーマットの int ファイルに書き換える

任意の試料の ins ファイルを作成し、原子名や原子座標などの結晶学データを入力する  
解析を繰り返し、結晶構造の精密化を行う

適宜、原子間距離や電子密度マップなどの解析を行う

以下、Rietveld 解析の手順について、詳しく解説していく。

## 1. CRietan2000 の起動

1-1. CRietan2000 フォルダにある Example-Xray.lzh ファイルを適当なディレクトリに解凍する。  
解凍すると、LiFePO<sub>4</sub>-MacXray.dat と LiFePO<sub>4</sub>-icsd.txt の二つのファイルができる。

(以下、このディレクトリを作業フォルダとして解析を進めていく)

1-2. CRietan2000.exe をダブルクリックし、起動する (Fig.1)

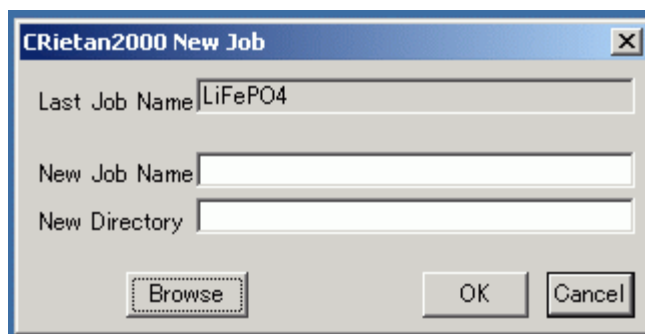


Fig.1

1-3. Browse をクリックし、任意の作業フォルダに移動してから Job Name を入力する。ここでは、「LiFePO<sub>4</sub>」とする (Fig.2)

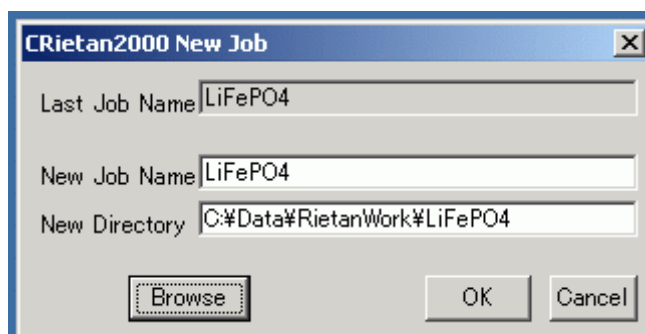


Fig.2

1-4. [Ok]をクリックすると、ins ファイルと int ファイルがないといったメッセージが出るが、そのまま[Ok]をクリックすると CRietan2000 の画面になる ( Fig.3 )

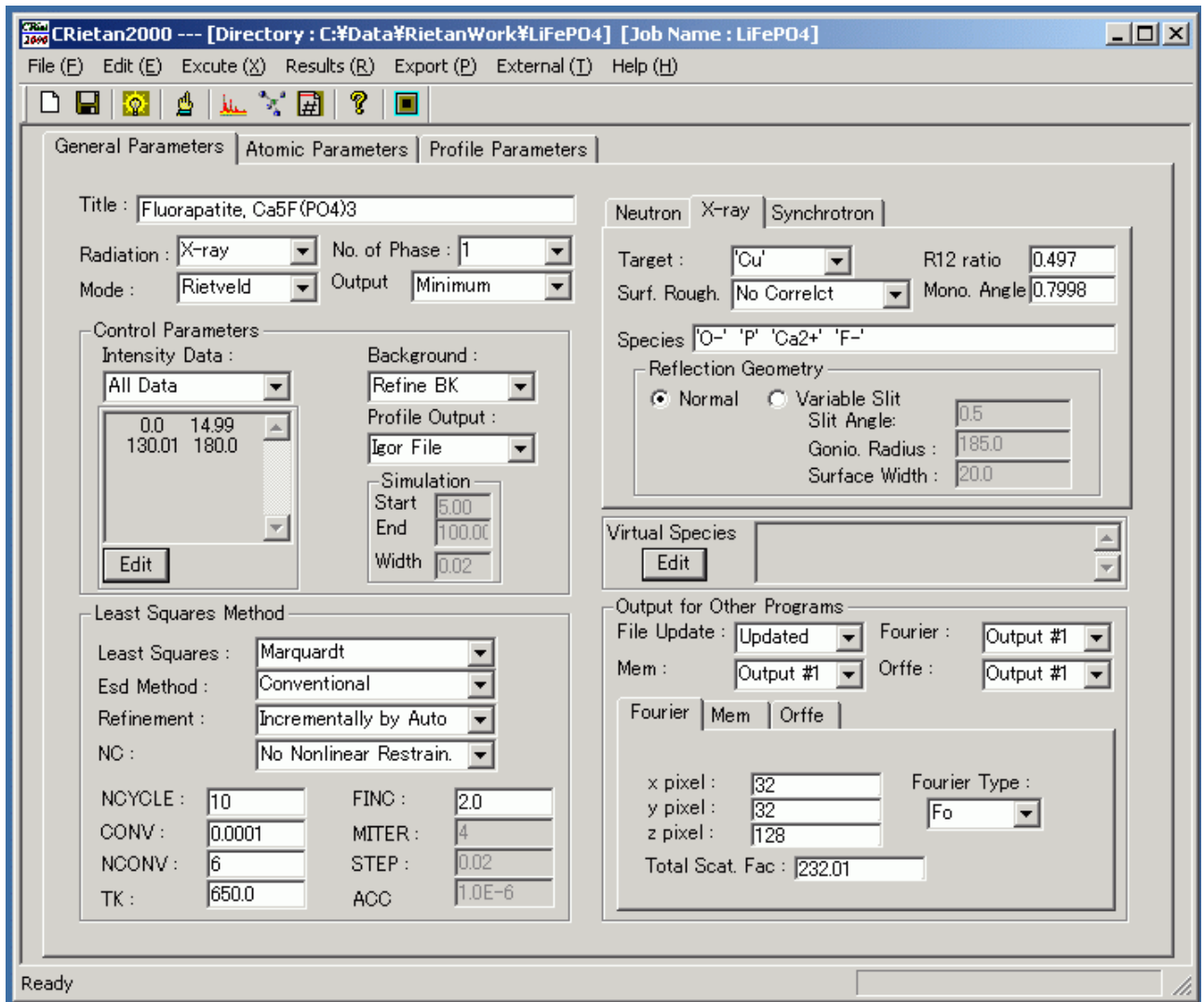


Fig.3

1-5. この段階では粉末パターンの int ファイルと Rietan の ins ファイルがないので、すべてデフォルトの設定になっている。

## 2. int ファイルの作成

2-1. まず Rietan 用のフォーマットの int ファイルを作成する。[File] [Make Int File]で PatView を起動する ( Fig.4 )

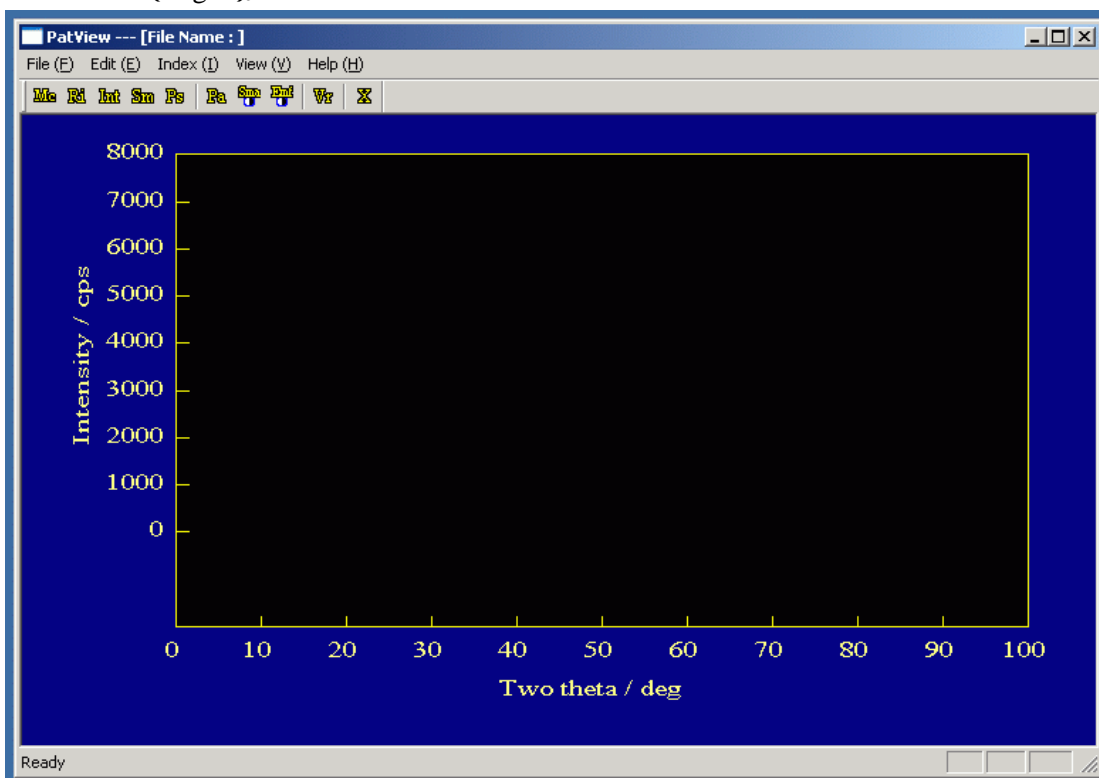
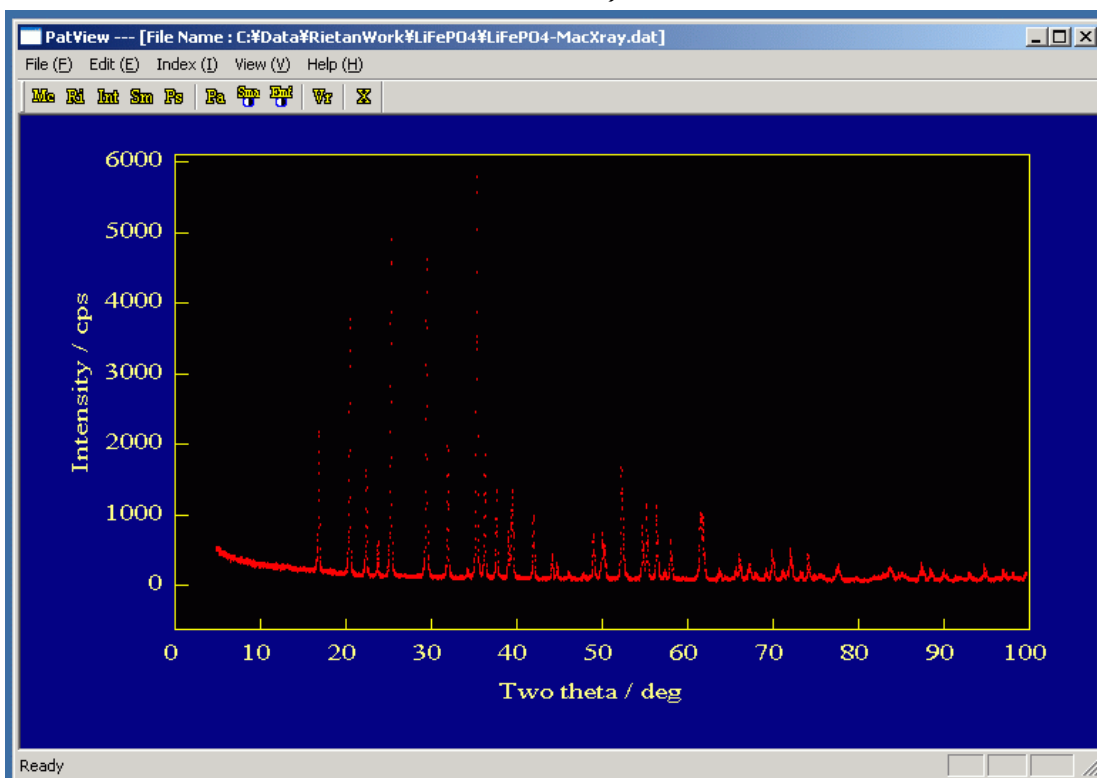


Fig.4

2-2. [File] [Load Raw Data] [Mac Data]より、最初に作成したディレクトリにある LiFePO4-MacXray.dat を選択すると、測定された粉末パターンが表示される ( Fig.5 )  
(ここで、測定した装置 ( Rigaku, Mac あるいは Hermes ) によってファイルの形式が異なるので、適宜自分が行った測定装置の Data を読み込む)

Fig.5



2-3. [File] [Export Powder Formats] [Rietan Normal Format]を選択すると、int ファイルのフォーマットを聞かれるので、[One-step Obs. Data]を選択して[Ok]をクリックする。

2-4. セーブするファイル名を聞かれるので、作業フォルダに必ず JobName.int (この場合は LiFePO4.int、拡張子の int は付けなくても自動的に付けてくれる。)の名前でセーブする。セーブ後、PatView を終了する。

### 3. ins ファイルの作成

3-1. [General Parameters]Tab Sheet について ( Fig.6 )

デフォルト値を変更する。

Title LiFePO4 X-ray、など

Species 'Li+' 'Fe2+' 'P' 'O2-' (この化学種の入力間違っていると解析ができないので注意)

他はデフォルトのままでよい。

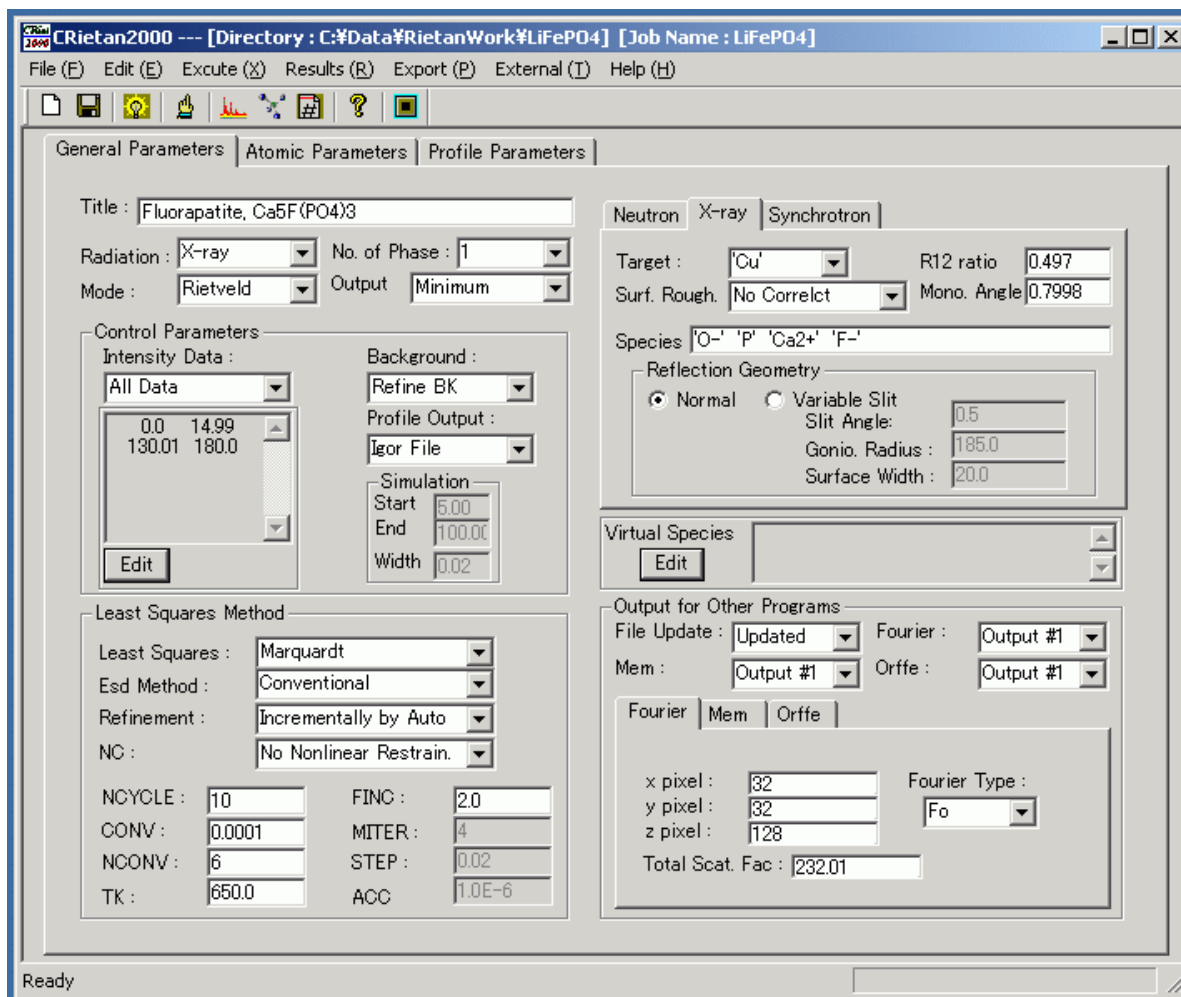


Fig.6

### 3-2. [Atomic Parameters]Tab Sheet について ( Fig.7 )

- [Option for Load(x,y,z)]ComboBox ( ) を [ICSD] にする
- 下の [Ok] をクリックして、作業フォルダにある LiFePO4-icsd.txt ファイルを選択する。
- [Axis Conversion] ウィンドウが開くので、Converted Setting を #1 にしてからコンバートの矢印ボタンをクリックする
- [Ok] をクリックすると、[Atomic Parameters] Tab Sheet の原子座標などが更新される
- [Label] 中の "P5+" は Rietan2000 のデータベースにはないので、すべて "P" に書き換える ( )
- 同じ化学種の原子が複数ある場合には、通し番号を付ける。O については3つあるので、O1/O2-、O2/O2-、O3/O2- とする

( 注意 : グリット中で書き換える場合、変更したいグリットのところで1回左クリックをすると、書き換えモードになる。変更し終わったら必ず [Update] ボタンを押すこと ( )、左クリックの応答が鈍いので注意すること )

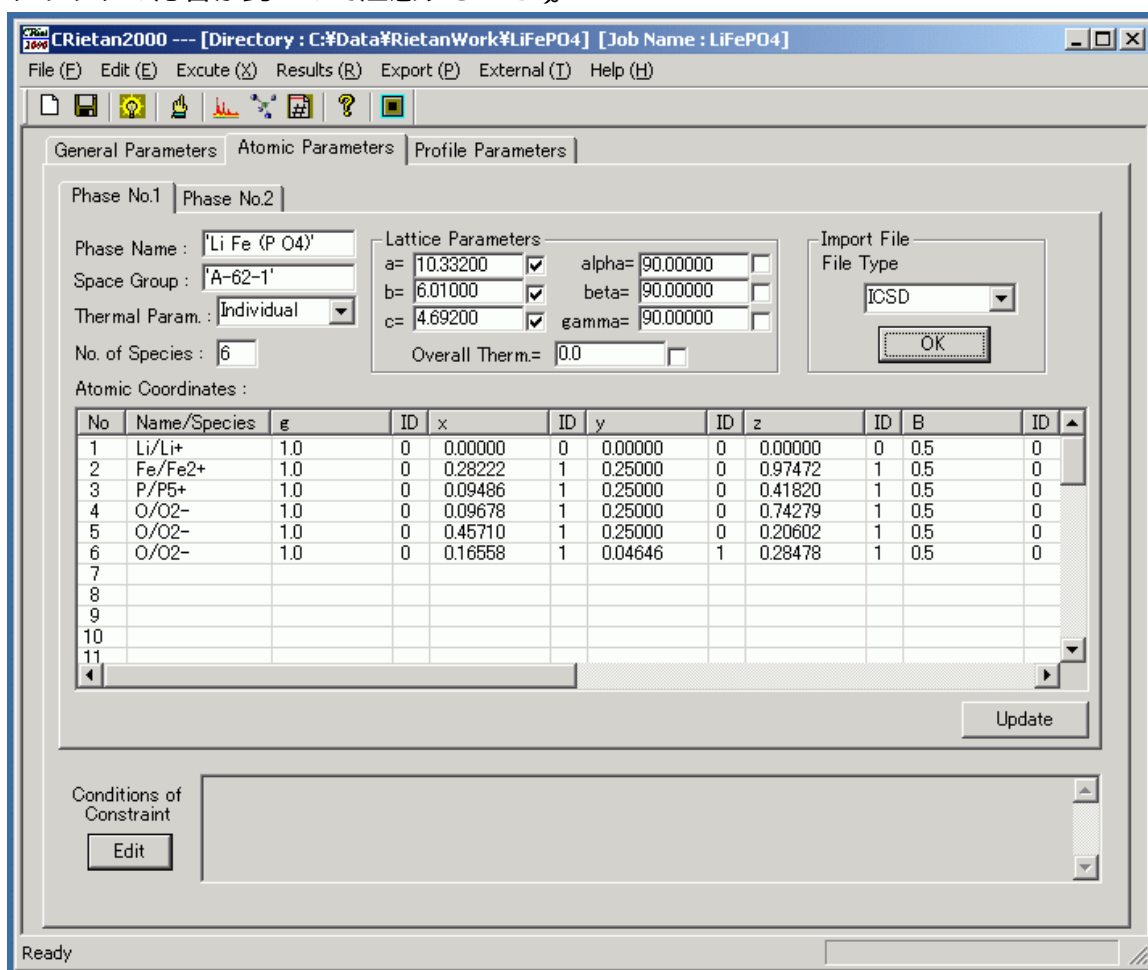


Fig.7

### Atomic Coordinates について

- Label : Species で入力した化学種と同じにする ( 入力できる化学種の Label は、Rietan-200 Folder の programs フォルダの中に asfdc というファイルがあるのでそれを参考にするとよい。 )
- occupancy : 占有率で、0 から 1 までの任意の数をとる ( LiFePO4 の場合はすべて 1 )
- x,y,z : 原子座標で、0, 1/4, 1/2 などの特殊位置は右のセルの中に 0 ( 固定 ) を、一般位置の場合は右のセルの中に 1 ( 可変 ) を入力する
- Beq : 熱振動パラメータで、0.5 が標準的な値

3-3. [Profile Parameters]Tab Sheet について  
デフォルト値のままよい。

## 4. Rietan2000 の実行

4-1. [Execute] [Rietan2000]により、Rietan2000 を実行すると DOS の Window が開いて計算が始まる ( Fig.8 )

(ここで、収束せず”not converged”と表示された場合は、テキストエディタが立ち上がり、その最下行に発散した原因が表示されるので、それを参照後、ins ファイルを適当に書き換え、再び Rietan2000 を実行する。)

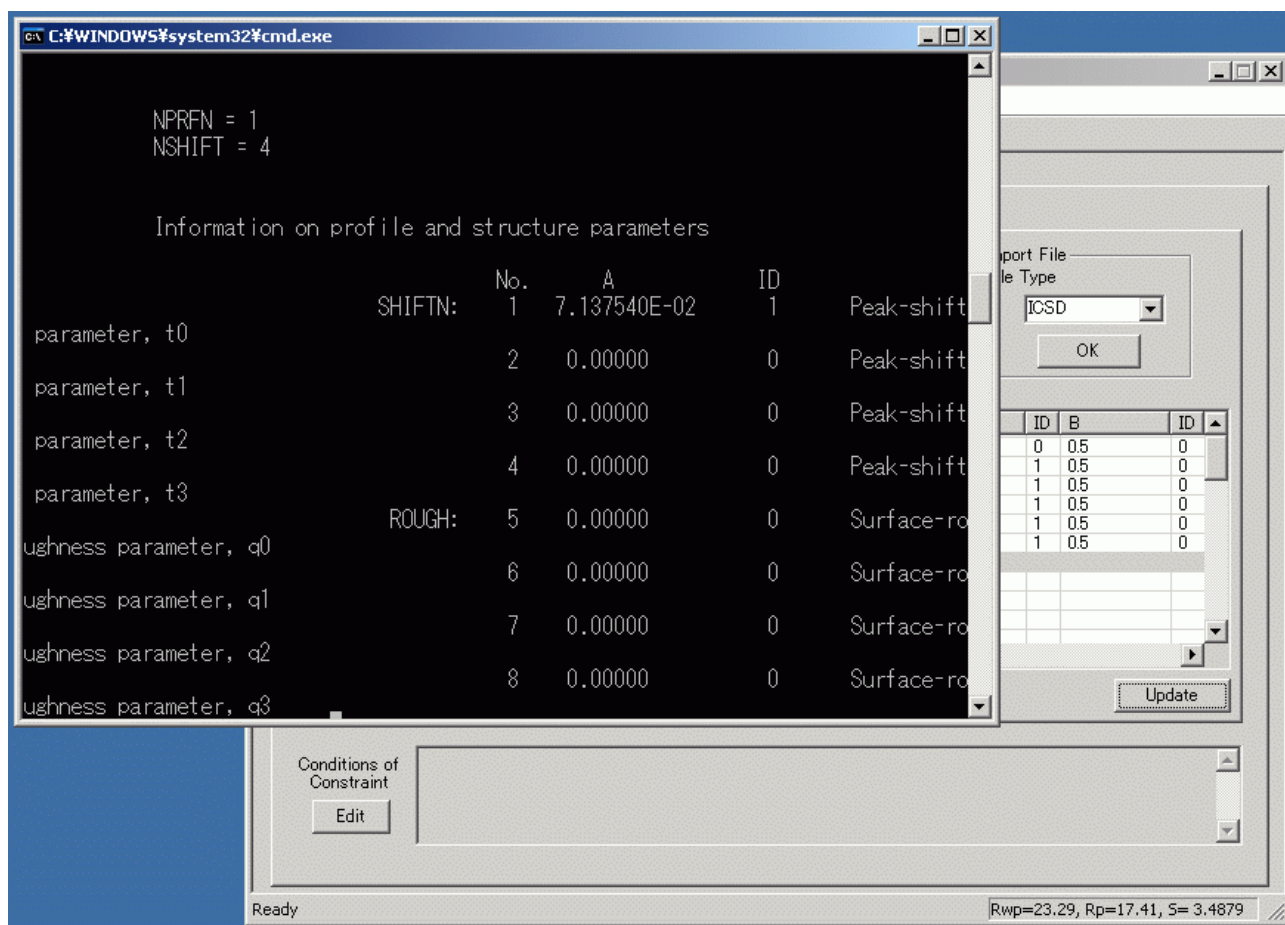


Fig.8

4-2. エディタが立ち上がり、解析結果が表示される ( Fig.9 )。また、CRieta2000 のダイアログの下 ( ) に R 因子の値、

$$R_{wp} = 23.29 \quad R_p = 17.41 \quad S = 3.4879$$

が表示される。

また、このテキストには原子座標やその信頼度、ピークに対する指数付けなどの解析結果が書き込まれているので参考にするとよい。

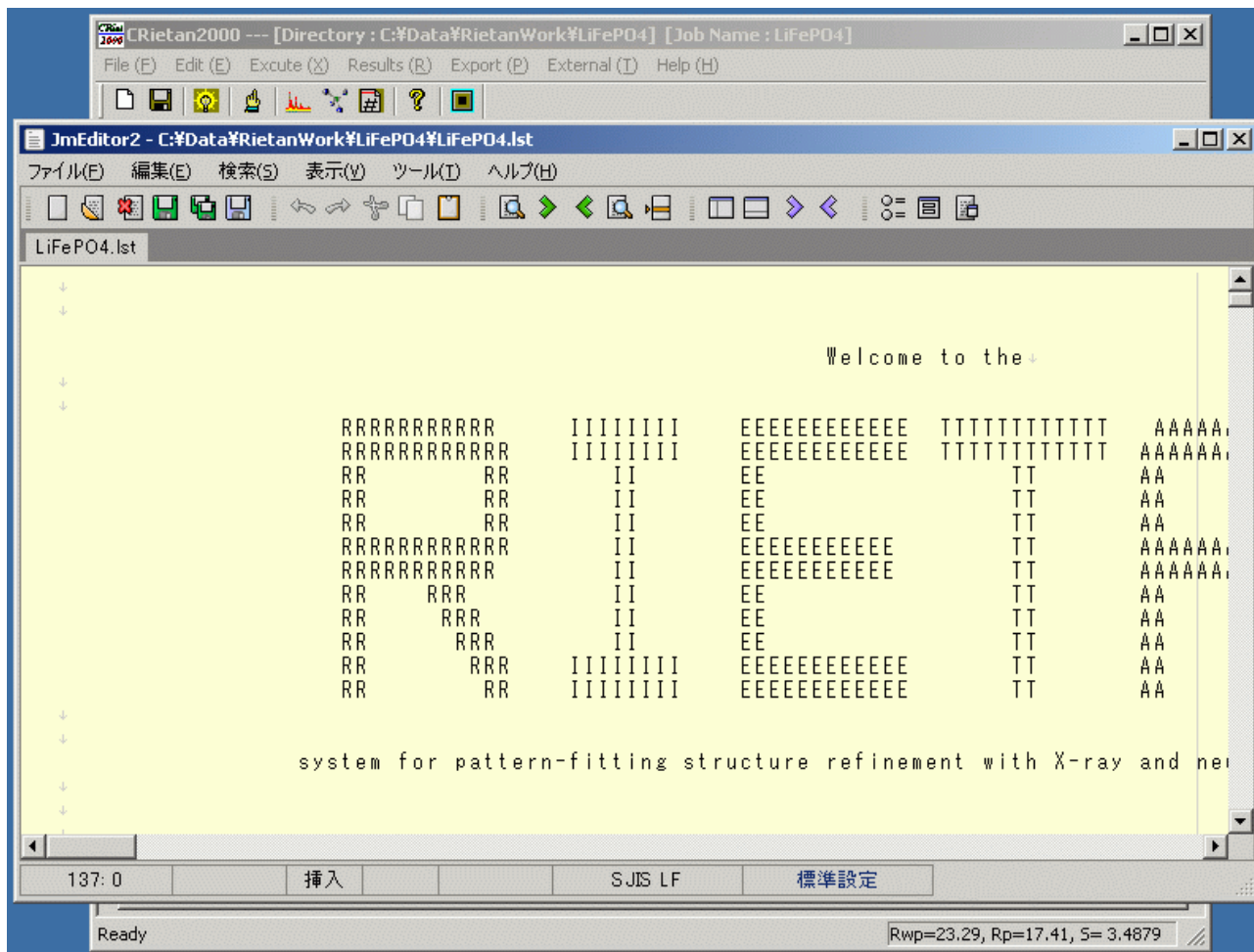


Fig.9

- 4-3. エディタを閉じる。
- 4-4. [Execute] [Update Ins File]でパラメータを更新する。
- 4-5. [Result] [Show Pattern]でフィッティング結果を見る ( Fig.10 )。この段階では強度はそれほどフィットしていないが、ピーク位置は大体合致している。

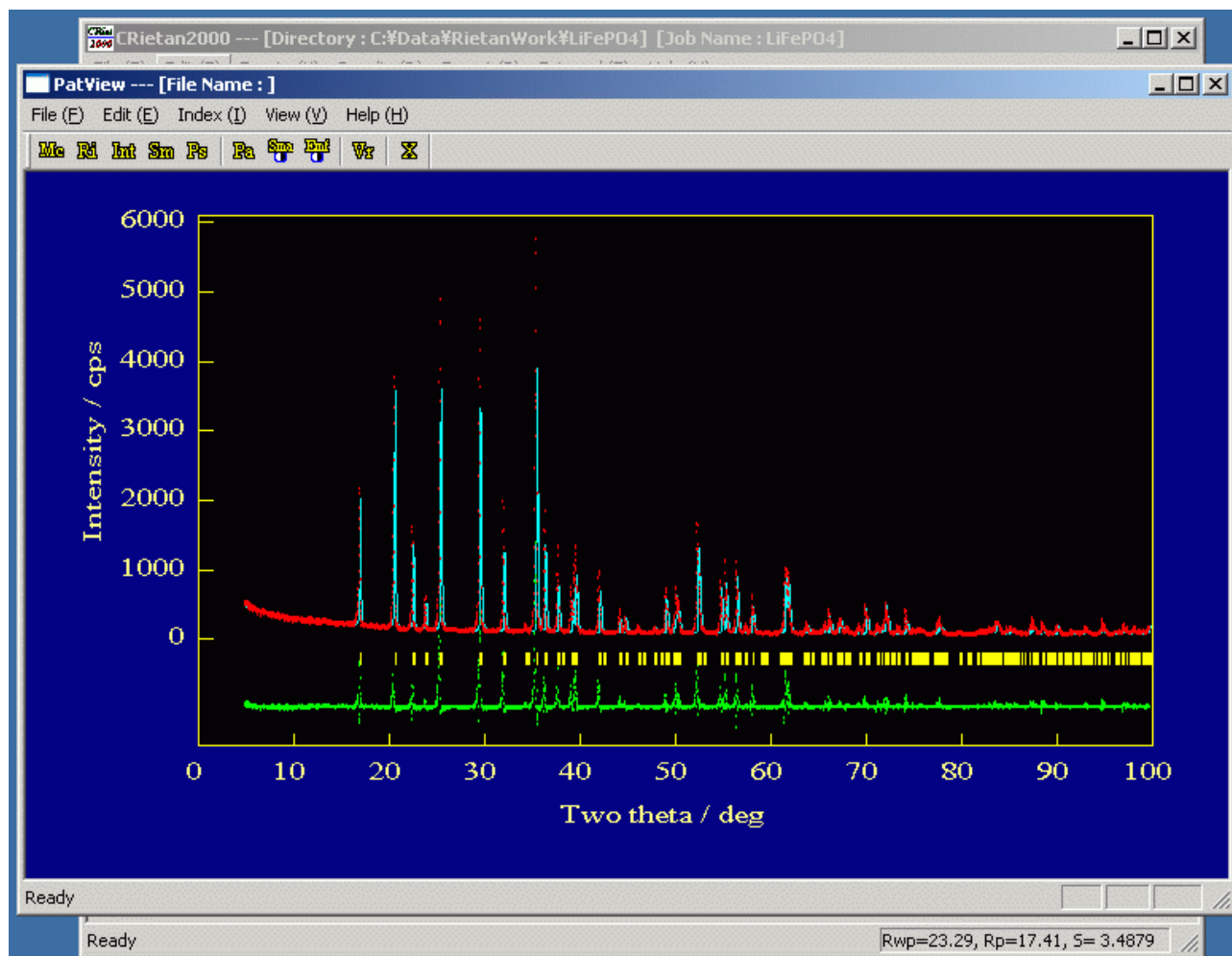


Fig.10



- 4-6. [Atomic Parameters]Tab Sheet を選択し、「Beq」欄の熱振動パラメータを可変にする。右のセルの0 をすべて1 にする。(グリット中で変更した場合、Update ボタンを忘れずに。)
- 4-7. 手順[4-1]から[4-5]を繰り返す。
- 4-8. LiFePO<sub>4</sub> の場合、3 回繰り返すと Rwp は 8.90 程度まで低下する。

注意：数回繰り返しても Rwp は 20%前後にしかならない場合の対処法。

- ・ 配向しているサンプルの場合、[Profile Parameters]Tab Sheet を選択し、[Orientation]ComboBox の”March-Dollase”を選択してから、”Preferred Vector”を例えば”100”（(100)面の配向）にし、”Preferred Coefficient”の”p1”値を”1.0”、さらにこの値を可変にするために右のセルを”1”にする。Rietan2000 を実行する。
- ・ 手順[4-1]から[4-5]を繰り返す。もしこの段階で”not converged”のウィンドウが開いたら、[Profile Parameters]Tab Sheet の[Default Profile Parameters]の CombpBox の”X-ray”を選択してから[Set]をクリックする。Rietan2000 を実行する。
- ・ これでうまくいく場合がある。

4-9. 最後に[Profile Parameters]Tab Sheet の”BackGround Parameters”の”b11”と”b12”を可変にして、Rietan2000 を実行する。(この場合も、Update ボタンを押すことを忘れずに。)

4-10. このデータでは最終的に Rwp 値が約 8.71 程度になるはずである。フィッティングもずっと改良される ( Fig.11 )

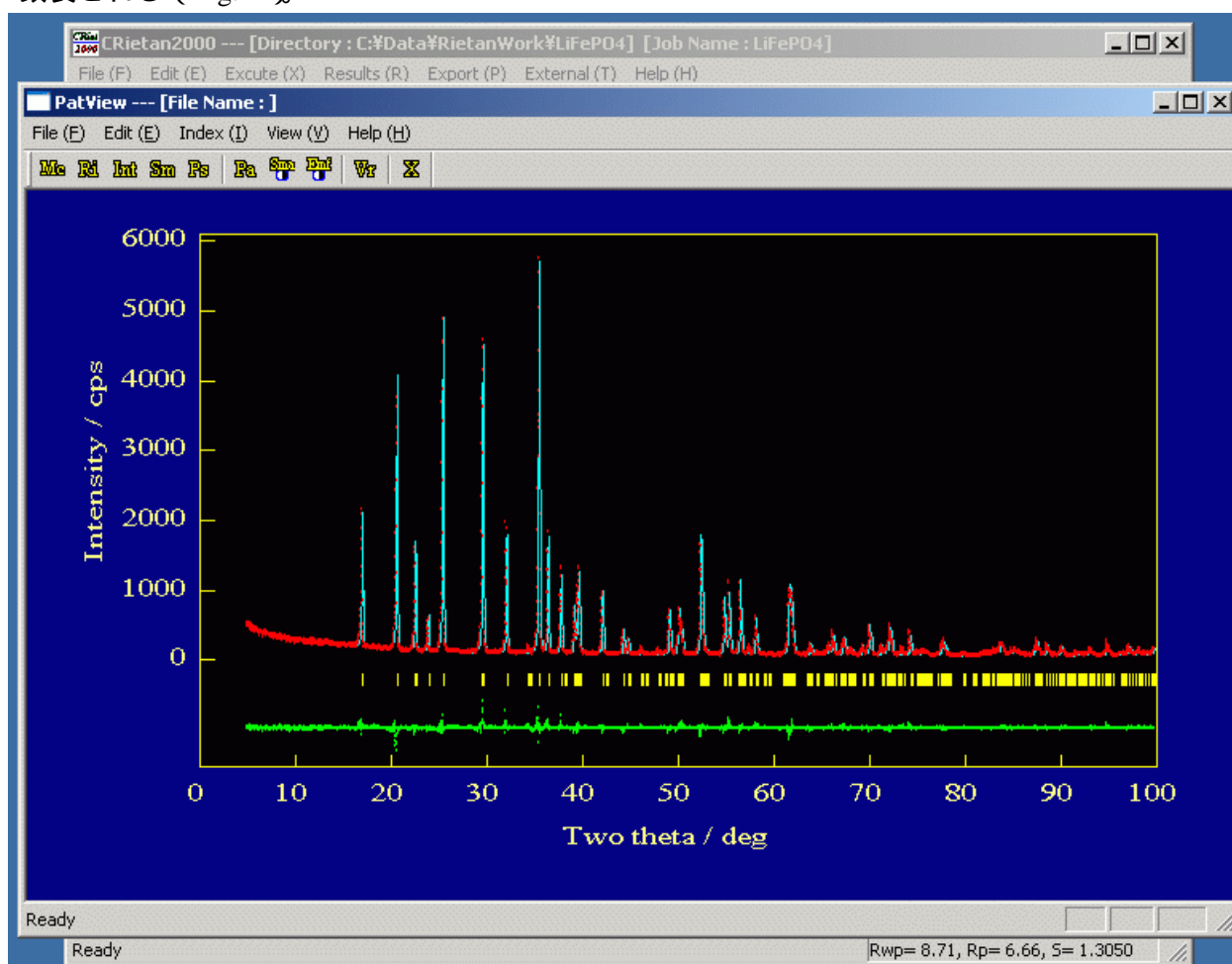


Fig.11

4-11. [Result] [Show Structure]で精密化された構造モデルを見る。StructView のデフォルト設定では非対称単位の原子しか見れないので、次のように設定を変える。

- [Model] [Projection b Axis]
- [Show Items] [Atoms in Unit Cell]
- マウスで少し回転させる

このように変更すると、Fig.12 のようなモデルを見ることができる。球の大きさは等方性熱振動パラメータの大きさに比例している。

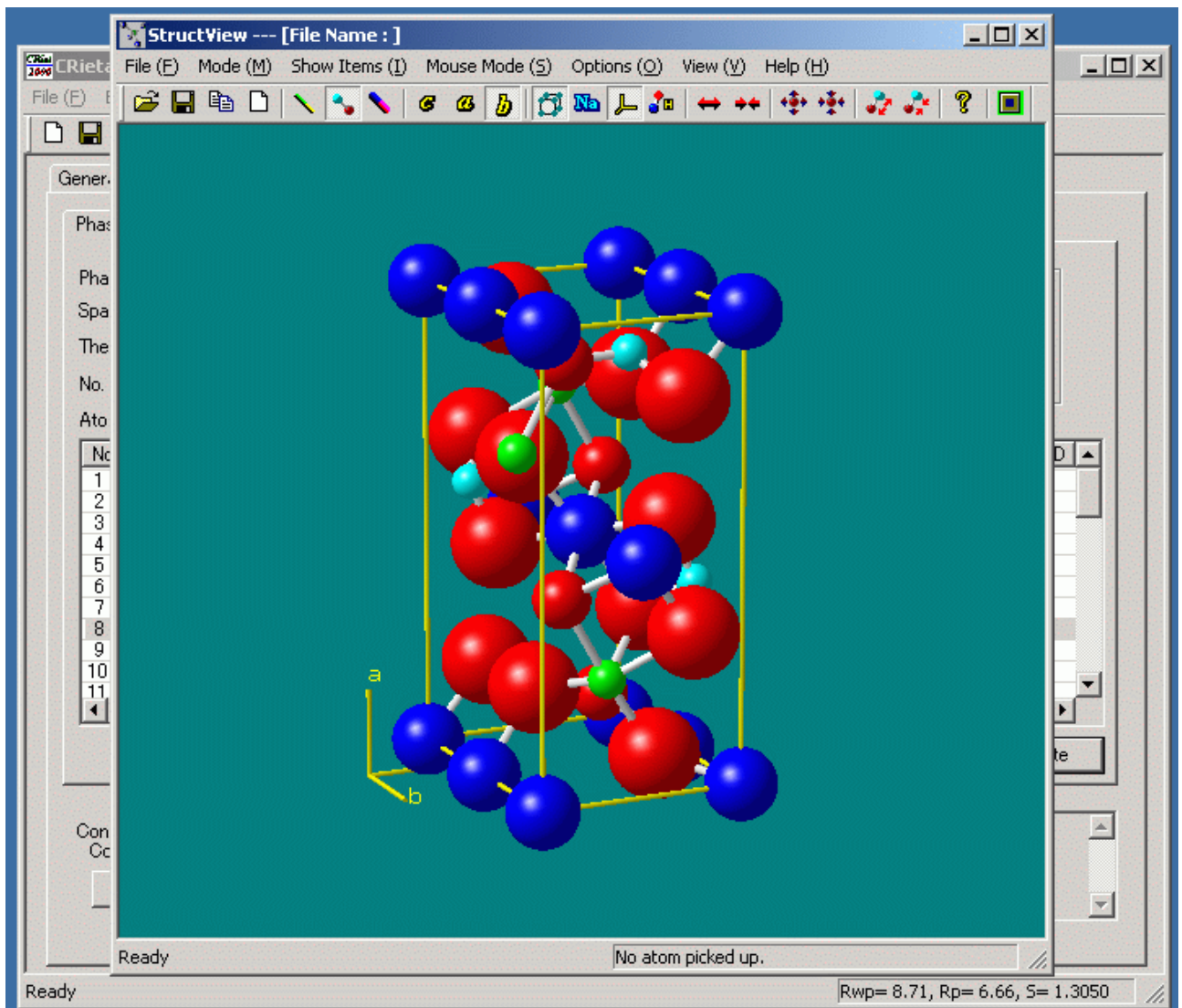
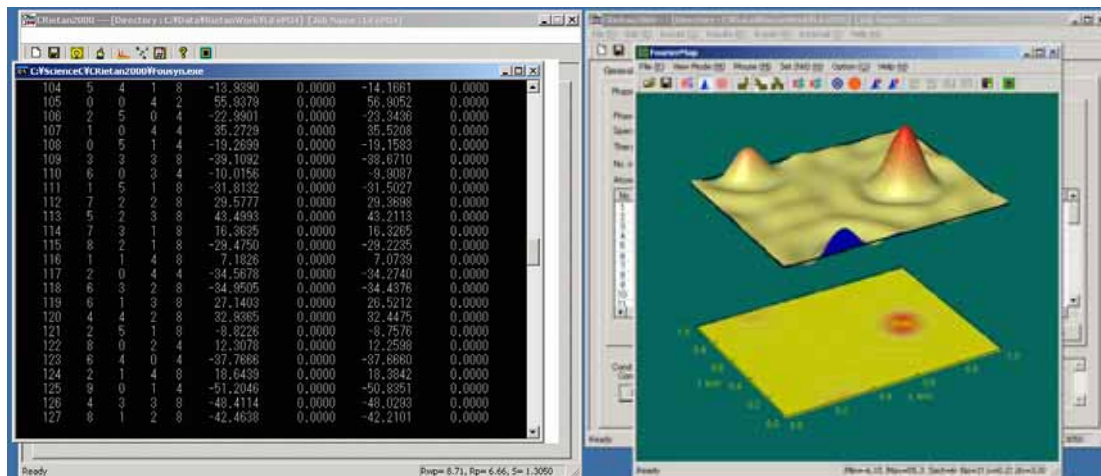


Fig.12

# 「CRietan2000 のその他の機能(スナップショット)」

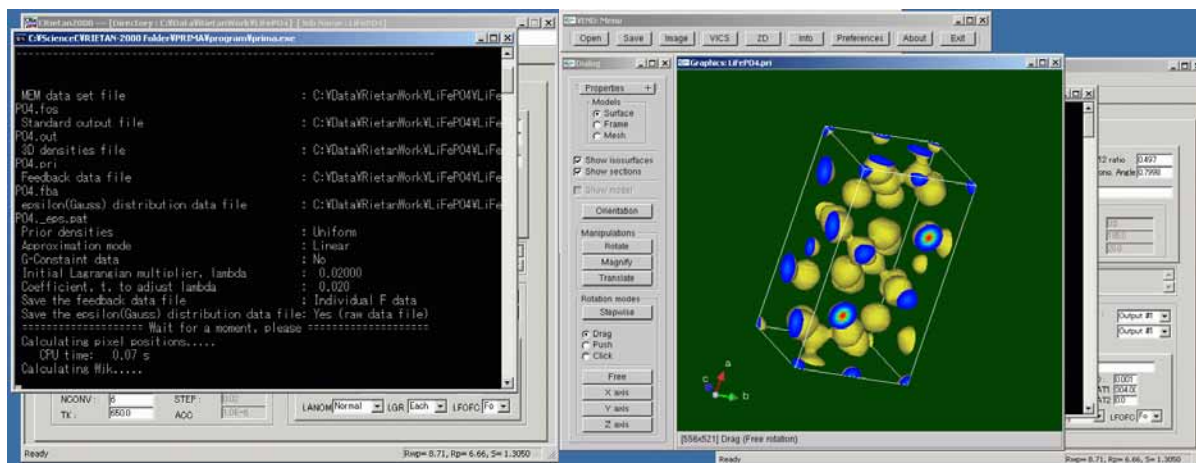
CRietan2000 でよく使用する機能の一部を以下にスナップショットの形式で示す。

## 1. フーリエ解析



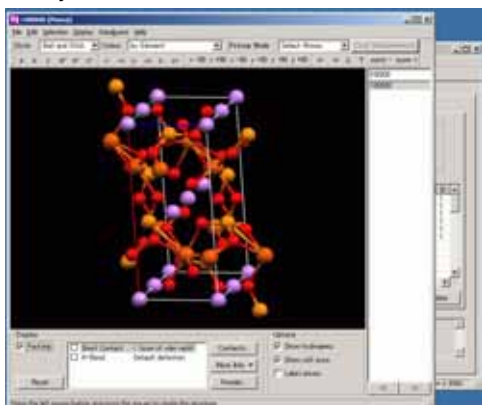
フーリエ解析を fousyn.exe で実行し(左図)、FourierMap.exe (右図) で見たところ。

## 2. MEM 解析

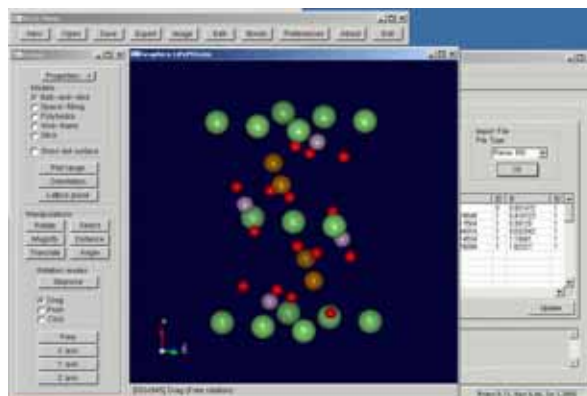


MEM 解析を PRIMA.exe で実行し、VEND.exe で見たところ。

## 3. Mercury



## 4. VICS



## まとめ

これまで説明してきた CRietan2000 でのいろいろな操作は Menu 中にある Item で実行してきたが、この内頻繁に使用するものは Menu の下にあるボタンでも実行できます。ボタンの上にマウスの矢印を置くとポップアップメニューが現れるので試していただきたい。PatView と StructView も同じ。

この Rietan2000 プログラムは、ここで示したほかに Rietan2000 が解析してくれる種々の結晶学的データを計算することができる。それらの結果が作業フォルダ内にいろいろなファイルとして出力されている。これらのファイルをエディタなどで直接見てもよいが、CRietan2000 からも見ることができる。詳細は、佐藤研究室のスタッフに聞くか、Rietan2000 のマニュアル等を参考にするなど、いろいろ試していただきたい。

佐藤峰夫

〒950-2181

新潟市五十嵐二の町 8050

新潟大学工学部化学システム工学科

Tel 025-262-6768

Fax 025-262-6768

E-mail [msato@eng.niigata-u.ac.jp](mailto:msato@eng.niigata-u.ac.jp)

Home Page <http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp>