

粉末回折による構造解析のための新しい方法論

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

[井田 隆](#)

この文書は、粉末回折データを使って構造解析を行うための新しい方法の要点を紹介するものです。詳細な内容は論文 [Ida, T. & Izumi, F. “Application of a theory for particle statistics to structure refinement from powder diffraction data”, *J. Appl. Cryst.* **44**(5), 921-927 (2011)] として出版されました。

この方法は「最尤推定 (さいゆうすいてい) maximum likelihood estimation」という考え方に基づいていますが、最小二乗法を前提とした Rietveld (リートベルト) 法とは全く異なるものです。

回折角 $\{2\Theta_1, 2\Theta_2, \dots, 2\Theta_N\}$ で観測された回折強度 $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\}$ が計算平均強度 $y(2\Theta_j)$ を中心に標準偏差 σ_j の正規分布に従うとします。強度 Y_j が観測される確率は、以下の値：

$$p_j(Y_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{\Delta_j^2}{2\sigma_j^2}\right), \quad (1)$$

に比例することになります。ここで Δ_j は以下の式：

$$\Delta_j = Y_j - y(2\Theta_j). \quad (2)$$

で定義される偏差です。偏差 Δ_j が互いに独立であると仮定できる場合には、強度データセット $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_N\}$ が実現される確率は、個々の確率の積：

$$P(Y_1, Y_2, \dots, Y_N) = p_1(Y_1)p_2(Y_2)\cdots p_N(Y_N), \quad (3)$$

に比例します。この値を、「もっともらしさの尺度」＝「尤度 (ゆうど) 関数」“likelihood estimator” とみなすことができます。最尤推定法は尤度関数 $P(Y_1, Y_2, \dots, Y_N)$ を最大化することを意味しますが、このことは以下の値：

$$S \equiv -\ln P(Y_1, Y_2, \dots, Y_N) - N \ln \sqrt{2\pi} = \sum_{j=1}^N \left(\ln \sigma_j + \frac{\Delta_j^2}{\sigma_j^2} \right) \quad (4)$$

を最小化することと同じことです。統計分散 σ_j^2 は計数統計による分散 $(\sigma_{\text{count}})_j^2$ と粒子統計による分散 $(\sigma_{\text{particle}})_j^2$ の和によって近似できます。つまり、

$$\sigma_j^2 \approx (\sigma_{\text{count}})_j^2 + (\sigma_{\text{particle}})_j^2 \quad (5)$$

の関係が成立します。普通の測定システムでは、計数統計分散 $(\sigma_{\text{count}})_j^2$ は

$$(\sigma_{\text{count}})_j^2 \approx y(2\Theta_j), \quad (6)$$

によって近似され、粒子統計分散 $(\sigma_{\text{particle}})_j^2$ は

$$(\sigma_{\text{particle}})_j^2 \approx \frac{C_{\text{particle}} [y(2\Theta_j) - b(2\Theta_j)]^2 \sin \Theta_j}{m_j}, \quad (7)$$

によってモデル化されます。ここで C_{particle} は未知の比例定数であり、 $b(2\Theta_j)$ はバックグラウンド強度、 m_j は反射多重度を意味します。

$S = \sum_{j=1}^N \left(\ln \sigma_j + \frac{\Delta_j^2}{\sigma_j^2} \right)$ の値は $\sigma_j \rightarrow 0$ と $\sigma_j \rightarrow \infty$ の両極端で無限大に発散するので、この値

を最小化することによって、比例定数 C_{particle} の値を一意に決定できます。

Rietveld 法は残差の二乗和： $S' = \sum_{j=1}^N \frac{\Delta_j^2}{\sigma_j^2}$ を最小化する方法に過ぎず、粒子統計を考慮に入

れた誤差の推定は不可能であることに注意してください。

Figure 1 は BaSO_4 の粉末回折データについて Rietveld 法と新しい構造解析法の結果を比較したグラフです。すべての構造パラメータについて、新しい解析法の結果の方が Rietveld 法より単結晶構造解析の結果 (Miyake *et al.*, 1978) に近くなっていることがわかります。

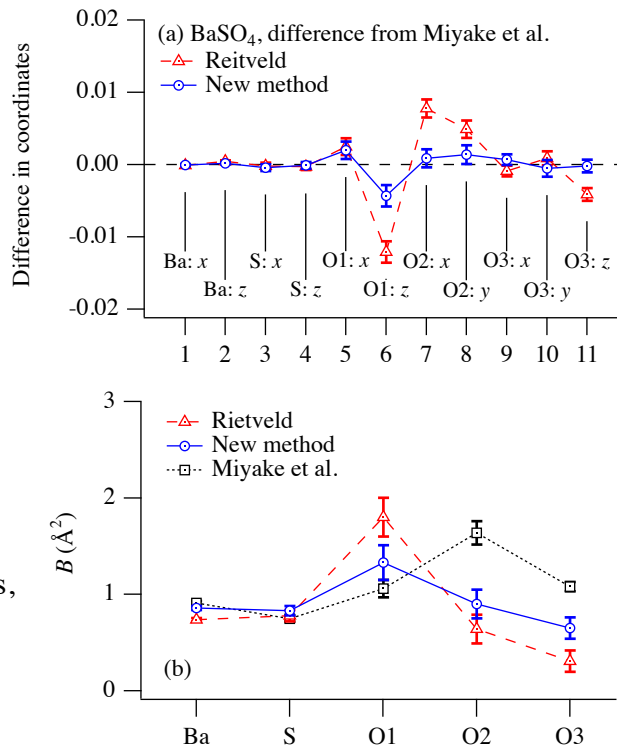


Fig. 1

(a) Deviations of the fractional coordinates optimized by the Rietveld and new methods, which are respectively marked by triangles and circles, from those obtained by the single-crystal X-ray analysis by Miyake *et al.* (1978) for BaSO_4 .

(b) Isotropic atomic displacement parameters optimized by the Rietveld and new methods (triangles and circles, respectively) and equivalent

isotropic atomic displacement parameters calculated from the single-crystal data (Miyake *et al.*, 1978).