

2011年12月14日(水) 作成

2012年1月5日(木) 修正

粉末回折測定における 粒子統計効果研究の歴史

試料粉末が十分に細かくなければ観測される粉末X線回折強度データの再現性は期待できません。比較的小さい結晶粒がランダムに配向した粉末試料であっても、回折に寄与する結晶粒の数が有限である事から、観測される回折強度は統計的に変動します。この統計変動は粒子統計誤差と呼ばれます。

このことは1948年にAlexanderらにより概ね正しく説明されています [1]。また、Alexanderらは、3種類の粒径の異なる粉末

試料のそれぞれについて、10回ずつ粉末を詰め直した繰り返し測定で統計分散を実験的に評価しようと試みました。しかし、10回の繰り返し測定で評価できる統計分散の精度は低いので、定量的な検証としては不十分な結果になっています。Alexanderらは、回折角 2θ の回折ピークについて、静止試料を対称反射法で測定した場合の粒子統計分散が $\sin\theta$ に比例することを理論的に予想しました。しかし、この回折角依存性を検証する実験は実施されませんでした。

1958年にDe Wolffは平板試料を面内で回転させながら測定した場合には粒子統計誤差が概ね1/10程度まで改善され、この場合には粒子統計分散の角度依存性が $\sin^2\theta$ に比例すると予想しました[2]。ただし、粒子統計

が装置による「ぼやけ」の影響を受けるので、粉末回折の粒子統計に関する回折角依存性を理論的に厳密に導く事は困難であることを指摘しています。1959年に De Wolff らは平板試料を面内に連続回転させながら強度測定をする事で、観測されるピーク強度の統計的な変動に関する標準偏差が $1/7 \sim 1/8$ 程度になり、積分強度の標準偏差が $1/4 \sim 1/5$ 程度になることを実験的に確認しました [3]。また、Alexander らが予測したように、静止試料の粒子統計分散が $\sin \theta$ に比例することと矛盾しない実験結果も得られています。しかし、回転試料に関する粒子統計分散が $\sin^2 \theta$ に比例するかは実験的には明確になっていません。

1986年に Yukino & Uno が平板試料の入射視斜角をスキャンする測定（ロッキングカーブ測定）を ε -スキャン法と称し、結晶粒の粗さと選択配向を定性的に評価しうることを示しました [4]。粉末X線回折強度測定そのものの信頼性についても言及されています。

2001年に Smith は粒子統計が定量分析の結果に与える影響が大きいことを指摘しています [5]。しかし、論拠のかなりの部分が間違っており、どこまで参考にできるかは疑問です。粉末回折測定における粒子統計の効果を正しく考慮することが難解な問題であることを示す結果にはなっています。

2009年に筆者らは、平板試料を面内にステップ回転した回折強度測定を行い、実験誤差を含めて粒子統計効果を定量的に評価しう

ること，従来困難であった数 μm オーダーの結晶粒径を評価しうることを実験的に示しました [6]。さらに2010-2011年に粒子統計分散を定量的に表現するための一般的な形式を提案し [7, 8]，軌道放射光を利用することにより平均的な結晶粒径だけではなく，粒径分布の広がりも評価しうることを実験的に証明しました [8]。また粒子統計効果を取り入れることによって粉末回折データに基づいた結晶構造解析の結果が改善されることも見出しました [9]。

装置や測定法に応じた粒子統計効果のさらに具体的な形式を見出すこと，実用的な評価方法を開発すること，それらを実験的に検証することなどが重要な課題として残されています。

参考文献

- [1] L. Alexander, H. P. Klug, E. Kummer, “Statistical Factors Affecting the Intensity of X-rays Diffracted by Crystalline Powders”, *J. Appl. Phys.* **19**, 742-753 (1948).
- [2] P. M. de Wolff, “Particle Statistics in X-ray Diffractometry I. General Theory”, *Appl. Sci. Res.* **7**, 102-112 (1958).
- [3] P. M. de Wolff, J. M. Taylor & W. Parrish, “Experimental Study of Effect of Crystallite Size Statistics on X-ray Diffractometer Intensities”, *J. Appl. Phys.* **30**, 63-69 (1959).
- [4] K. Yukino & R. Uno, ““ ϵ -Scanning”—A Method of Evaluating the Dimensional and Orientational Distribution of Crystallites by X-ray Powder Diffractometer”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 661-666 (1986).
- [5] D. K. Smith, “Particle Statistics and Whole-Pattern Methods in Quantitative X-ray

Powder Diffraction Analysis”, *Powder Diffr.* **16**, 186-191 (2001).

- [6] T. Ida, T. Goto & H. Hibino, “Evaluation of Particle Statistics in Powder Diffractometry by a Spinner-Scan Method”, *J. Appl. Cryst.* **42**, 597-606 (2009). [[リンク](#)]
- [7] 井田隆・後藤大士・日比野寿「軌道放射光粉末回折測定における粒子統計の効果」, セラミックス基盤工学研究センター年報 2009, 1-7 (2010). [[リンク](#)]
- [8] T. Ida, “Particle Statistics of a Capillary Specimen in Synchrotron Powder Diffractometry”, *J. Appl. Cryst.* **44**, 911-920 (2011). [[リンク](#)]
- [9] T. Ida & F. Izumi, “Application of a Theory for Particle Statistics to Structure Refinement from Powder Diffraction Data”, *J. Appl. Cryst.* **44**, 921-927 (2011). [[リンク](#)]

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](#)