

粒子統計を考慮した粉末回折による多相混合物解析

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

リートベルト法の用途のかなりの部分が多相混合物の定量分析であると言われる。混合物における微量成分は粒子数が少なく、粒子統計の影響を強く受ける可能性が高い。粒子統計を考慮した新しい粉末構造解析法は、より正確な定量分析を実現するために有効である可能性がある。

RIETAN-FP は多相混合物の解析に対応しているが、新解析法を実現するためのアプリケーションは単相試料にしか対応していなかった。この状況はバランスが悪く、公開バージョンでは多相混合物の解析にも適応しうるように拡張を施すべきであると考えられる。

多相混合物において、各相の結晶粒径は一般的に異なるものになる。

はじめに、二相混合物について観測される強度の二乗と「粒子統計に由来する強度の分散」の比は

$$\frac{\langle Y \rangle^2}{\langle (Y - \langle Y \rangle)^2 \rangle} = \frac{(\langle Y_1 \rangle + \langle Y_2 \rangle)^2}{\langle (Y_1 - \langle Y_1 \rangle)^2 \rangle + \langle (Y_2 - \langle Y_2 \rangle)^2 \rangle} \sim \frac{(N_1 \rho_1 I_1 + N_2 \rho_2 I_2)^2}{N_1 \rho_1 I_1^2 + N_2 \rho_2 I_2^2}$$

$$= \frac{(C_1 m_1 g(2\theta) I_1 + C_2 m_2 g(2\theta) I_2)^2}{C_1 m_1 g(2\theta) I_1^2 + C_2 m_2 g(2\theta) I_2^2} = \frac{(C_1 y_1 + C_2 y_2)^2}{\frac{C_1 y_1^2}{m_1} + \frac{C_2 y_2^2}{m_2}} g(2\theta)$$

と書ける。ここで Y は全観測強度に対応する値であるが、バックグラウンドは差し引くものとする。 Y_1 と Y_2 はそれぞれ第一相、第二相に由来する観測強度である。はじめの等式は「畳込み強度のキュムラントが成分強度のキュムラントの和に等しい」という関係から直接導かれる。 N_i は i 相における「X線に照射される粒子の数」、 ρ_i は「回折条件を満たす確率」、 I_i は「回折条件を満たすときの強度」、 m_i は「反射多重度」を表す。 $g(2\theta)$ は装置および測定モードによって決まる回折角依存性であり、静止試料の対称反射法なら

$g(2\theta) = 1/\sin\theta$ と書ける。 $C_i = \frac{N_i \rho_i}{m_i g(2\theta)}$ は試料および装置には依存するが、回折角には依

存しない定数であると考えられ、最尤推定法で最適化すべきパラメータとなる。対称反射法では N_i は定数になるが、 ρ_i は回折角に依存することに注意する。 $y_i = m_i I_i$ とする。

上の式から、

$$\langle (Y - \langle Y \rangle)^2 \rangle = \frac{\langle Y \rangle^2}{(C_1 y_1 + C_2 y_2)^2} \left(\frac{C_1 y_1^2}{m_1} + \frac{C_2 y_2^2}{m_2} \right) f(2\Theta)$$

の関係が導かれる。ここで、 $f(2\theta) = 1/g(2\theta)$ とする。したがって、 M 相混合物の粉末回折データの解析で最小化すべき尤度評価関数は $(M+1)$ 変数の関数であり、

$$S(C_r, C_1, \dots, C_M) = \sum_{j=1}^N \left(\ln \sigma_j^2 + \frac{\Delta_j^2}{\sigma_j^2} \right)$$

$$\sigma_j^2 = (\sigma_c)_j^2 + (\sigma_r)_j^2 + (\sigma_p)_j^2$$

$$(\sigma_c)_j^2 = y(2\Theta_j)$$

$$(\sigma_r)_j^2 = C_r [y(2\Theta_j)]^2$$

$$(\sigma_p)_j^2 = \frac{[y(2\Theta_j) - b_j]^2}{\left[\sum_{i=1}^M C_i (y_i)_j \right]^2} \sum_{i=1}^M \frac{C_i (y_i)_j^2}{(m_i)_j} f(2\Theta_j)$$

ここで $C_i = 1/C'_i$ とモデル化することも可能であり、どちらが好ましいかは判断が悩ましい。

今回新しく導入した C_i の定義は、単相の場合には、前の論文で用いた粒子統計誤差寄与係数 C_p との間に $C_p = 1/C_1$ の関係がある。したがって、粒子統計の効果が無視できる場合には、形式的に $C_1 \rightarrow \infty$ となってしまう。逆に多相混合物の場合に、寄与の少ない相 i に対応する C_i の数値が小さくなることは好ましい性格である。

これとは逆に、 C_i の代わりに $C'_i = 1/C_i$ をパラメータとして用いると、単相で粒子統計の寄与を無視できる場合に $C'_i \rightarrow 0$ となるが、多相混合物の中の寄与の少ない相 i に対応する C'_i の数値が極端に大きくなる。

実際の最適化計算では対数スケールを用いているので結果には影響がない。

ここでは $\{C_i\}$ を用いることにする。

なお、各相の回折パターンにピークのオーバーラップがあり、成分反射の強度が $(y_{ik})_j$ 、

多重度が $(m_{ik})_j$ である場合には、各相ごとに

$$\frac{(y_i)_j^2}{(m_i)_j} = \sum_k \frac{(y_{ik})_j^2}{(m_{ik})_j}$$

$$(y_i)_j = \sum_k (y_{ik})_j$$

と書ける。各相毎に「回折に寄与する有効粒子数」を多重度で割った値は

$$\frac{(N_{eff})_i}{m_i} = \frac{N_i \rho_i}{m_i} = C_i g(2\Theta) = \frac{C_i}{f(2\Theta)} = \frac{1}{C_i f(2\Theta)}$$

により計算できる。