

平成16年11月25日

第47回分析技術共同研究検討会

材料評価2

X線粉末回折法による定量分析に関する共同研究



三重県科学技術振興センター
工業研究部窯業研究室
伊賀分室 主任研究員 林 茂雄

1．共同研究の概要

1 - 1．目的

X線粉末回折法における全パターンフィッティング法を用いた定量分析に関する技術を習得する。なお、用いる解析法は、
(1) 全粉末パターン分解法(WPPD* method)を応用した方法と
(2) リートベルト法(Rietveld method)を用いた方法の2種類である。

* whole-powder-pattern-decompositionの略

1 - 2．共同研究の内容

標準的な酸化物試薬を人工的に混合して調製した2種類の5成分系混合試料を未知試料として、WPPD法を応用した方法とリートベルト法を用いた方法にて相組成分析（各相の定量分析）を行う。共同研究を通じて、参加者が2種類の解析法をトレーニングすることで、X線回折法による定量分析の特徴を理解することが期待される。

1 - 3 . 共同研究実施日程

試料送付	なし。ただし、X線回折データと解析のガイダンス書等を知的基盤部会分析分科会のホームページにて配布。
報告書提出期限	平成16年8月31日
検討会期日	平成16年11月25日
検討会会場	徳島県徳島市 徳島東急イン

1 - 4 . 配布物

(1) 未知試料のX線回折データ (2種類)

5成分系その1 (ルチル、アナターゼ、ジンサイト、セリアとイットリア)

試料名 : mix 5 - 1

5成分系その2 (ルチル、アナターゼ、ジンサイト、石英とヘマタイト)

試料名 : mix 5 - 2

それぞれ、試料を回転 (60 rpm) した場合と非回転の場合の2種類のデータを提供した。

1 - 4 . 配布物

- (2) 標準試料の X 線回折データ (7 種類)
ルチル、アナターゼ、ジンサイト、セリア、イットリア、
石英とヘマタイトの単体のみのデータ
- (3) 解析ソフトウェアのダウンロードとインストール方法の
手順書
- (4) WPPD法を応用した定量法に関する手引き書、関連資料
と解析例等
- (5) リートベルト法を用いた定量法に関する手引き書と解析
例等

2 . 共同研究参加機関

申込数 2 3 機関
報告数 1 6 件 (参加者は 1 7 名)
回答率 約 7 0 %

3．共同研究の手順概要

紙面の都合上、配布した各解析法の手引き書から分析手順の概要のみ下記に載せる。

なお、解析結果は報告書のシート1（分析担当者の氏名等を記入）、シート2 - 1（WPPD法を応用した定量法による解析結果を記入）、シート2 - 2（リートベルト法を用いた定量法による解析結果を記入）、およびシート3（質問や意見を記入）に記入して報告する。

分析結果報告シート (1)

機関番号 _____ 担当者 _____

(1) W P P D法を応用した定量

試料名 : mix5-1 (試料回転有り)

解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 °

	Yttria	Ceria	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

試料名 : mix5-1 (試料回転なし) * 1

解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 °

	Yttria	Ceria	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

試料名 : mix5-2 (試料回転あり)

解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 °

	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

試料名 : mix5-2 (試料回転なし) * 1

解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 °

	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

試料名 : mix5-2 (試料回転あり) * 2

解析 2 範囲 : _____

	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

(注意) 重量分率は小数点以下 2 桁で表示 (小数点以下 3 桁目を四捨五入) してください。

* 1 : 試料回転なしのデータも解析した方は、ご記入ください。

* 2 : 解析 2 範囲を変えて解析を下方は、ご記入ください。

分析結果報告シート (2)

機関番号 _____

担当者 _____

(2) リートベルト法を用いた定量

試料名 : mix5-1 (試料回転有り)

解析 2 範囲 : 15 ~ 79.5 °

	Yttria	Ceria	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

試料名 : mix5-1 (試料回転なし) * 1

解析 2 範囲 : 15 ~ 79.5 °

	Yttria	Ceria	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

試料名 : mix5-2 (試料回転あり)

解析 2 範囲 : 15 ~ 79.5 °

	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

試料名 : mix5-2 (試料回転なし) * 1

解析 2 範囲 : 15 ~ 79.5 °

	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase
重量分率(%)					

解析ソフトウェア名 _____ * 2

(注意) 重量分率は小数点以下 2 桁で表示 (小数点以下 3 桁目を四捨五入) してください。

* 1 : 試料回転なしのデータも解析した方は、ご記入ください。

* 2 : プログラム PFLS 以外のリートベルト法プログラムを用いた場合は、そのプログラム名と Version 等をご記入ください。

シート3

質問・意見票

機関番号 _____

3 - 1 . WPPD法を応用した定量法の分析手順の概要

(1) 定量を行う混合試料 (未知試料) の定性分析 (相の同定) を行う。そして、各相の標準試料 (単成分試料) の粉末回折パターンを測定する。

(2) 標準試料 (単成分試料) の粉末回折パターンをWPPD法を用いてパターンフィッティングする [WPPD法を応用した定量の第 1 段階]。ここでは、格子定数、プロファイル形状パラメータとともに積分強度パラメータを精密化する。

(3) 第 1 段階で求めた各単成分試料の各種パラメータを初期値として、定量を行う混合試料に対してWPPD法にてパターンフィッティングを行う [WPPD法を応用した定量の第 2 段階]。ここで、各反射の積分強度パラメータについては、初期値のまま固定しておき、スケール因子を精密化することでパターンフィッティングを行う。

(4) 求めたスケール因子から混合物中の各相の重量分率を求める。

今回の共同研究では、混合試料を構成する成分が既知であるので、(1) の部分は省略となる。

3 - 2 . リートベルト法を用いた定量法の分析手順の概要

(1) リートベルト法を用いた混合試料の解析では、各相の構造の精密化と定量を同時に行うことが可能であるが、多成分系試料においては、十分な精度を得ることが困難である。そこで、一般には、各成分の結晶構造パラメータ（原子座標と温度因子）として 文献値を精密化しないでそのまま用いるか、あるいは 単成分ごとに精密化する方法がある。この手引き書で示す例では、前者の を採用する。

(2) 混合試料に含まれる各相の結晶構造パラメータを文献やデータベースなどから収集する。今回は、各相の結晶構造パラメータの文献値を別に示す。

(3) リートベルト法のためのプログラムPFLS等に必要なたデータファイルを準備する。

(4) 定量を行う混合試料に対してプログラムPFLS等を用いてパターンフィッティングを行う。プログラムPFLSは求めたスケール因子から自動的に各相の重量分率も出力可能である。

X線粉末回折法による定量分析法の理論

回折パターン全体を用いる定量法

全パターン分解法(WPPD法)を応用した定量法
リートベルト法を用いた定量法

フィッティング関数

$$Y(2\theta_i) = B(2\theta_i) + \sum_{k=1}^N S_k \sum_j I_{jk} P(2\theta_i)_{jk}$$

$Y(2\theta_i)$: i 番目のステップにおけるプロファイル強度

$B(2\theta_i)$: バックグラウンド関数

S_k : 各々の相のスケール因子

I_{jk} : k 番目の相からの j 番目の回折線の積分強度

$P(2\theta_i)_{jk}$: プロファイルの形を近似するプロファイル関数

WPPD法を応用した定量法

結晶構造パラメータが不要
標準参照パターンを用いた2段階法

ステップ1

単成分試料に対してWPPD法にてパターン
フィッティングを行う

各反射の積分強度を最適化する

ステップ2

混合試料に対して、ステップ1で求めたパラ
メータを初期値としてWPPD法にてパターン
フィッティングを行う

各反射の積分強度は、ステップ1で求めた値
で固定し、スケール因子を最適化すること
により重量分率を求める

WPPD法を応用した定量法

定量式

$$W_m = \frac{S_m}{\mu_m^*} \frac{1}{\sum_{k=1}^N \frac{S_k}{\mu_k^*}}$$

W_m : 第 m 相の重量分率

S_k : 各々の相のスケール因子

μ_m^* : 質量吸収係数

各成分の化学組成が既知であるか、
外部標準が必要である

リートベルト法を用いた定量法

標準試料が不要
結晶構造パラメータが必要

定量式

$$W_m = \frac{S_m Z_m M_m V_m}{\sum_{k=1}^N S_k Z_k M_k V_k}$$

W_m : 第 m 相の重量分率

S_k : 各々の相のスケール因子

Z_k : 単位胞中に含まれる化学式単位の個数

M_k : 分子量

V_k : 単位胞体積

4 . 共同研究結果

4 - 1 . WPPD 法を応用した定量法による結果

(1) 試料名 : mix5-1 (試料回転有り) 解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Yttria	Ceria	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
01-1	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
04-1	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
06-1	20.62	19.00	20.31	19.59	20.48	100.00
07-1	20.62	18.99	20.34	19.58	20.47	100.00
08-1	20.62	19.00	20.32	20.48	19.59	100.01
11-1	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
12-2	20.62	19.00	20.32	19.59	20.47	100.00
16-2	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
19-3	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
21-2	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
23-2	20.45	19.67	20.15	19.42	20.31	100.00
26-1	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
39-1	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
40-2	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
G-1	20.62	19.00	20.32	19.59	20.48	100.01
平均値	20.61	19.04	20.31	19.63	20.41	100.01
標準偏差	0.04	0.17	0.04	0.23	0.22	
最大値	20.62	19.67	20.34	20.48	20.48	
最小値	20.45	18.99	20.15	19.42	19.59	
max-min	0.17	0.68	0.19	1.06	0.89	

報告された各成分の標準偏差の中で、Yttria,Ceria と Zincite の値は小さいことから参加者の大多数は、正しく解析を行うことができたと考えられる。なお、機関番号 08-1 では、Rutile と Anatase の報告値が入れ替わっていると思われる。それゆえ、それらの成分に関して、標準偏差が 0.2 以上の値となっていると考えられる。

4 - 1 . WPPD 法を応用した定量法による結果

(2) 試料名 : mix5-1 (試料回転なし) 解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Yttria	Ceria	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	20.88	19.14	20.11	19.49	20.37	99.99
01-1	20.88	19.14	20.11	19.49	20.38	100.00
04-1						
06-1						
07-1	20.84	19.03	20.31	19.47	20.35	100.00
08-1	20.88	19.14	20.11	20.38	19.49	100.00
11-1	20.88	19.14	20.11	19.49	20.37	99.99
12-2						
16-2						
19-3	20.88	19.14	20.11	19.49	20.38	100.00
21-2	20.88	19.14	20.11	19.49	20.37	99.99
23-2	20.06	6.86	40.99	16.15	15.94	100.00
26-1	20.88	19.14	20.12	19.49	20.37	100.00
39-1	20.88	19.14	20.11	19.49	20.38	100.00
40-2	20.88	19.14	20.11	19.49	20.37	99.99
G-1						
平均値	20.80	18.01	22.03	19.27	19.89	100.00
標準偏差	0.25	3.70	6.29	1.07	1.34	
最大値	20.88	19.14	40.99	20.38	20.38	
最小値	20.06	6.86	20.11	16.15	15.94	
max-min	0.82	12.28	20.88	4.23	4.44	

機関番号 08-1 では、Rutile と Anatase の報告値が入れ替わっていると思われる。機関番号 23-2 では、各成分の報告値に誤りがあることから、正しく解析が行われなかったか、求めた各成分のスケール因子から定量値を計算する過程で誤りがあったと考えられる。

4 - 1 . WPPD 法を応用した定量法による結果

(3) 試料名 : mix5-2 (試料回転あり) 解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	22.20	18.24	20.05	19.26	20.26	100.01
01-1	22.21	18.24	20.04	19.26	20.26	100.01
04-1	22.21	18.24	20.04	19.26	20.26	100.01
06-1	22.21	18.24	20.04	19.26	20.26	100.01
07-1	22.20	18.23	20.05	19.26	20.25	99.99
08-1	22.21	18.24	20.04	20.26	19.26	100.01
11-1	22.20	18.24	20.05	19.26	20.26	100.01
12-2	22.21	18.24	20.04	19.26	20.26	100.01
16-2	22.21	18.24	20.04	19.26	20.26	100.01
19-3	22.21	18.24	20.04	19.26	20.26	100.01
21-2	22.20	18.24	20.05	19.26	20.26	100.01
23-2	22.21	18.24	20.04	19.25	20.26	100.00
26-1	22.21	18.24	20.04	19.26	20.25	100.00
39-1	22.21	18.24	20.04	19.26	20.26	100.01
40-2	22.20	18.24	20.05	19.26	20.26	100.01
G-1	22.21	18.24	20.04	19.26	20.26	100.01
平均値	22.21	18.24	20.04	19.32	20.20	100.01
標準偏差	0.00	0.00	0.00	0.25	0.25	
最大値	22.21	18.24	20.05	20.26	20.26	
最小値	22.20	18.23	20.04	19.25	19.26	
max-min	0.01	0.01	0.01	1.01	1.00	

報告された各成分の標準偏差の中で、Quartz,Hematite と Zincite の値は小さいことから参加者の大多数は、正しく解析を行うことができたと考えられる。なお、機関番号 08-1 では、Rutile と Anatase の報告値が入れ替わっていると思われる。それゆえ、それらの成分に関して標準偏差が 0.2 以上の値となっていると考えられる。

4 - 1 . WPPD 法を応用した定量法による結果

(4) 試料名 : mix5-2 (試料回転なし) 解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	23.50	18.13	19.47	19.07	19.83	100.00
01-1	23.50	18.13	19.47	19.07	19.83	100.00
04-1						
06-1						
07-1	23.67	17.96	19.52	19.06	19.80	100.01
08-1	23.31	17.99	19.31	19.67	19.72	100.00
11-1						
12-2						
16-2						
19-3	23.50	18.13	19.47	19.07	19.83	100.00
21-2	23.49	18.13	19.47	19.07	19.83	99.99
23-2	40.45	6.69	29.65	11.59	11.62	100.00
26-1	23.50	18.13	19.47	19.07	19.83	100.00
39-1	23.50	18.13	19.47	19.07	19.83	100.00
40-2						
G-1						
平均値	25.38	16.82	20.59	18.30	18.90	100.00
標準偏差	5.65	3.80	3.40	2.53	2.73	
最大値	40.45	18.13	29.65	19.67	19.83	
最小値	23.31	6.69	19.31	11.59	11.62	
max-min	17.14	11.44	10.34	8.08	8.21	

機関番号 23-2 では、各成分の報告値に誤りがあることから、正しく解析が行われなかったか求めた各成分のスケール因子から定量値を計算する過程で誤りがあったと考えられる。

4 - 1 . WPPD 法を応用した定量法による結果

(5) 試料名 : mix5-2 (試料回転あり) 解析 2 範囲 : 3 0 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
01-1	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
04-1						
06-1	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
07-1	20.86	18.46	20.64	19.52	20.52	100.00
08-1	20.45	18.62	20.57	19.68	20.68	100.00
11-1	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
12-2						
16-2						
19-3	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
21-2	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
23-2	20.47	18.73	20.61	19.58	20.61	100.00
26-1	20.47	18.73	20.60	19.59	20.60	99.99
39-1	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
40-2	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
G-1	20.47	18.73	20.61	19.59	20.60	100.00
平均値	20.50	18.70	20.61	19.59	20.60	100.00
標準偏差	0.11	0.08	0.01	0.03	0.03	
最大値	20.86	18.73	20.64	19.68	20.68	
最小値	20.45	18.46	20.57	19.52	20.52	
max-min	0.41	0.27	0.07	0.16	0.16	

機関番号 07-1 の解析 2 範囲は、3 0 ~ 7 0 ° である。

報告された各成分の標準偏差の値が小さいことから参加者の大多数は、正しい解析を行うことができたと考えられる。

また、Quartz の 101 反射 ($2\theta = 26.6^\circ$) は、非常に強いピーク強度であることからパターンフィッティング結果への影響が大きい。そこで、この反射を除いた $2\theta = 30 \sim 79.5^\circ$ の範囲でパターンフィッティングを行うと、観測パターンと計算パターンがよりよく一致し、信頼度因子 R_{wp} 値も減少し、定量値の誤差も減少することがわかっている。上記 (3) の Quartz の定量結果の平均値は、22.21(wt%)であったが、解析範囲を変更した (5) では 20.50(wt%)と 1.71(wt%)減少している。なお、Quartz は 20.00(wt%)となるように試料を調製してある。今回のように WPPD 法を応用した定量法においては、解析範囲を適切に設定することで定量の正確さが高くなることがわかる。

4 - 2 . リートベルト法を用いた定量法による結果

(1) 試料名 : mix5-1 (試料回転有り) 解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Yttria	Ceria	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	20.21	18.58	19.57	20.23	21.42	100.01
01-1	20.21	18.58	19.57	20.22	21.42	100.00
04-1	20.21	18.58	19.57	20.23	21.42	100.01
06-1	20.21	18.58	19.57	20.22	21.42	100.00
07-1	19.69	17.78	19.75	21.15	21.63	100.00
08-1	19.85	17.77	19.69	21.10	21.58	99.99
11-1	20.21	18.58	19.57	20.23	21.42	100.01
12-2	21.77	20.23	20.82	13.60	23.59	100.01
16-2	20.21	18.58	19.57	20.22	21.42	100.00
19-3	20.21	18.58	19.57	20.22	21.42	100.00
21-2	20.21	18.58	19.57	20.23	21.42	100.01
23-2	20.05	18.40	19.40	20.12	22.04	100.01
26-1	20.21	18.58	19.57	20.23	21.42	100.01
39-1	20.21	18.58	19.57	20.22	21.42	100.00
40-2	20.21	18.58	19.57	20.23	21.42	100.01
G-1	20.21	18.58	19.57	20.22	21.42	100.00
平均値	20.24	18.57	19.66	19.92	21.62	100.00
標準偏差	0.44	0.52	0.32	1.71	0.55	
最大値	21.77	20.23	20.82	21.15	23.59	
最小値	19.69	17.77	19.40	13.60	21.42	
max-min	2.08	2.46	1.42	7.55	2.17	

参加者の多数は、正しく解析を行うことができたと考えられる。しかし、一部では、解析に少し問題があると考えられるので、各成分の標準偏差がやや大きな値となっている。

4 - 2 . リートベルト法を用いた定量法による結果

(2) 試料名 : mix5-1 (試料回転なし) 解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Yttria	Ceria	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
01-1	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
04-1						
06-1						
07-1	20.20	17.74	19.39	20.99	21.68	100.00
08-1	20.39	17.73	19.31	21.63	20.93	99.99
11-1	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
12-2						
16-2						
19-3	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
21-2	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
23-2	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
26-1	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
39-1	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
40-2	20.50	18.71	19.39	20.09	21.32	100.01
G-1	20.49	18.84	19.17	20.31	21.20	100.01
平均値	20.47	18.56	19.37	20.31	21.31	100.01
標準偏差	0.09	0.39	0.07	0.49	0.16	
最大値	20.50	18.84	19.39	21.63	21.68	
最小値	20.20	17.73	19.17	20.09	20.93	
max-min	0.30	1.11	0.22	1.54	0.75	

参加者の多数で、ほぼ正しい解析がなされたと考えられる。

4 - 2 . リートベルト法を用いた定量法による結果

(3) 試料名 : mix5-2 (試料回転あり) 解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	20.91	18.53	19.43	20.28	20.85	100.00
01-1	20.88	18.53	19.44	20.29	20.86	100.00
04-1	20.91	18.52	19.43	20.28	20.85	99.99
06-1	21.85	18.48	18.78	20.22	20.67	100.00
07-1	22.56	17.30	18.44	21.14	20.56	100.00
08-1	21.85	18.48	18.78	20.22	20.67	100.00
11-1	20.89	18.53	19.44	20.29	20.86	100.01
12-2	20.53	18.83	19.38	20.23	21.03	100.00
16-2	21.85	18.48	18.78	20.22	20.67	100.00
19-3	21.85	18.48	18.78	20.22	20.67	100.00
21-2	20.89	18.53	19.44	20.29	20.86	100.01
23-2	20.91	18.53	19.43	20.28	20.85	100.00
26-1	20.90	18.53	19.44	20.28	20.85	100.00
39-1	21.85	18.48	18.78	20.22	20.67	100.00
40-2	20.89	18.53	19.44	20.29	20.86	100.01
G-1	20.53	18.83	19.38	20.23	21.03	100.00
平均値	21.25	18.47	19.16	20.31	20.80	100.00
標準偏差	0.61	0.33	0.36	0.22	0.13	
最大値	22.56	18.83	19.44	21.14	21.03	
最小値	20.53	17.30	18.44	20.22	20.56	
max-min	2.03	1.53	1.00	0.92	0.47	

参加者の多数で、ほぼ正しい解析がなされたと考えられるが、報告された定量値に多少のばらつきがあるので、標準偏差の値がやや大きい成分もある。

4 - 2 . リートベルト法を用いた定量法による結果

(4) 試料名 : mix5-2 (試料回転なし) 解析 2 範囲 : 1 5 ~ 7 9 . 5 ° (wt%)

機関番号	Quartz	Hematite	Zincite	Rutile	Anatase	Total
00-1	22.44	18.22	18.89	20.15	20.30	100.00
01-1	22.44	18.22	18.89	20.15	20.31	100.01
04-1						
06-1						
07-1	24.74	16.87	17.49	21.04	19.86	100.00
08-1	21.66	18.68	18.76	20.08	20.82	100.00
11-1	22.44	18.22	18.89	20.15	20.31	100.01
12-2						
16-2						
19-3	23.14	18.23	18.25	20.22	20.17	100.01
21-2	22.44	18.22	18.89	20.14	20.31	100.00
23-2	22.43	18.22	18.89	20.15	20.31	100.00
26-1	22.44	18.22	18.89	20.15	20.30	100.00
39-1	23.14	18.23	18.25	20.22	20.17	100.01
40-2	22.44	18.22	18.89	20.14	20.31	100.00
G-1	22.01	18.62	18.82	20.05	20.50	100.00
平均値	22.65	18.18	18.65	20.22	20.31	100.00
標準偏差	0.77	0.44	0.44	0.26	0.22	
最大値	24.74	18.68	18.89	21.04	20.82	
最小値	21.66	16.87	17.49	20.05	19.86	
max-min	3.08	1.81	1.40	0.99	0.96	

参加者の多数で、ほぼ正しい解析がなされたと考えられるが、報告された定量値に多少のばらつきがあるので、標準偏差の値がやや大きい成分もある。

定量誤差の見積もり

リートベルト法・WPPD法を用いた定量

統計誤差

$$\sigma(W_m) = W_m \left[\left\{ (1 - W_m) \left(\frac{\sigma(S_m)}{S_m} \right) \right\}^2 + \sum_{k \neq m}^N \left\{ W_k \frac{\sigma(S_k)}{S_k} \right\}^2 \right]^{1/2}$$

$\sigma(S_m)$: スケール因子の統計誤差

(Toraya, 1999)

系統誤差

$$\Delta(W_m) = W_m \left\{ (1 - W_m) \left| \frac{\Delta(S_m)}{S_m} \right| - \sum_{k \neq m}^N W_k \left| \frac{\Delta(S_k)}{S_k} \right| \right\}$$

$\Delta(S_m)$: スケール因子の系統誤差

(Toraya, 1999)

表 1 5成分系その1 (回転有り) の定量結果 (mix5-1r.dat)

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Yttria	20.00	20.62	0.06	0.62	20.21	0.07	0.21
Ceria	20.00	19.00	0.05	-1.00	18.51	0.06	-1.49
Zincite	20.00	20.32	0.07	0.32	19.57	0.08	-0.43
Rutile	20.00	19.59	0.08	-0.41	20.23	0.10	0.23
Anatase	20.00	20.48	0.07	0.48	21.42	0.09	1.42
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.07	0.57		0.08	0.76
R_{wp} (%)				6.36			6.30

$$\Delta W_k = W_k^{found} - W_k^{known}$$

表 2 5成分系その1 (回転なし) の定量結果 (mix5-1f.dat)

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Yttria	20.00	20.88	0.06	0.88	20.50	0.08	0.50
Ceria	20.00	19.14	0.05	-0.86	18.71	0.07	-1.29
Zincite	20.00	20.11	0.07	0.11	19.39	0.09	-0.61
Rutile	20.00	19.49	0.08	-0.51	20.09	0.11	0.09
Anatase	20.00	20.37	0.08	0.37	21.32	0.10	1.32
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.07	0.55		0.09	0.76
R_{wp} (%)				6.53			6.60

$$\Delta W_k = W_k^{found} - W_k^{known}$$

表3 5成分系その2 (回転有り) の定量結果 (mix5-2r.dat)

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Quartz	20.00	22.20	0.09	2.22	20.89	0.16	0.89
Hematite	20.00	18.24	0.08	-1.76	18.53	0.16	-1.47
Zincite	20.00	20.05	0.07	0.05	19.44	0.14	-0.56
Rutile	20.00	19.26	0.09	-0.74	20.29	0.18	0.29
Anatase	20.00	20.26	0.08	0.26	20.86	0.16	0.86
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.07	1.01		0.16	0.81
R_{wp} (%)				8.38			13.01

$$\Delta W_k = W_k^{found} - W_k^{known}$$

表4 5成分系その2 (回転なし) の定量結果 (mix5-2f.dat)

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Quartz	20.00	23.50	0.10	3.50	22.44	0.18	2.44
Hematite	20.00	18.13	0.08	-1.87	18.22	0.16	-1.78
Zincite	20.00	19.47	0.07	0.53	18.89	0.15	-1.11
Rutile	20.00	19.07	0.10	-0.93	20.14	0.19	0.14
Anatase	20.00	19.83	0.09	0.17	20.31	0.16	0.32
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.09	1.40		0.17	1.16
R_{wp} (%)				9.18			13.40

$$\Delta W_k = W_k^{found} - W_k^{known}$$

表3 5成分系その2 (回転有り) の定量結果 (mix5-2r.dat)

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Quartz	20.00	22.20	0.09	2.22	20.89	0.16	0.89
Hematite	20.00	18.24	0.08	-1.76	18.53	0.16	-1.47
Zincite	20.00	20.05	0.07	0.05	19.44	0.14	-0.56
Rutile	20.00	19.26	0.09	-0.74	20.29	0.18	0.29
Anatase	20.00	20.26	0.08	0.26	20.86	0.16	0.86
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.07	1.01		0.16	0.81
R_{wp} (%)				8.38			13.01

$$\Delta W_k = W_k^{found} - W_k^{known}$$

表5 5成分系その2 (回転有り) の定量結果 (mix5-2r.dat)

解析範囲： $2\theta = 30 \sim 79.5^\circ$

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Quartz	20.00	20.47	0.11	0.47	18.10	0.33	-1.90
Hematite	20.00	18.73	0.07	-1.27	20.24	0.21	0.24
Zincite	20.00	20.61	0.06	0.61	20.81	0.19	0.81
Rutile	20.00	19.59	0.09	-0.41	19.28	0.29	-0.72
Anatase	20.00	20.60	0.09	0.60	21.56	0.27	1.56
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.08	0.67		0.26	1.05
R_{wp} (%)				6.40			12.35

$$\Delta W_k = W_k^{found} - W_k^{known}$$

5 . 質問事項等

機関番号 04 - 1

・WPPD法・リートベルト法とも回転なしのデータ解析を試みましたが、プログラムが途中で停止してしまいました。回転なしの場合のデータの取り扱いについて、詳しく解説していただけないでしょうか？

機関番号 19 - 3

・WPPD法による定量で、試料回転なしの試料(mix5-1,mix5-2)でエラーが出たので、ダンピングファクターをFWHMに対して0.3に設定して計算したのですが、ダンピングファクターの設定はどのような意味があるのでしょうか。

機関番号 23 - 2

・回転無しの混合試料のWPPD解析時にプログラムが収束せずに終了してしまい苦労しました。パラメータのグルーピング(G.W.)及びY(lim)の値を変化させ何とか計算させました。そのため回転無しの結果については自信がありません。

機関番号 40 - 2

・WPPD法を応用した定量の【 試料名:mix5-2(回転なし)】の計算を行っているとき、計算が途中で終了してしまい定量できませんでした。よって、上記の箇所は空欄にて報告させていただきます。

機関番号 G - 1

・混合試料の試料回転有りデータ(mix5-1rおよびmix5-2r)のWPPF解析では、うまく処理できたのですが、試料回転なしデータ(mix5-1fおよびmix5-2f)をWPPF解析すると、計算がはじまったのち、プログラムが画面から消失してしまい、結果をえることができませんでした。2 =30 ~ 79.5としても、同じでした。

『エラー現象』

Microsoft Windows XP [Version 5.1.2600]
(C) Copyright 1985-2001 Microsoft Corp.

c:\¥xbin>wppf

```
*****  
*                                                                 *  
*           Computer Program WPPF (ver.3.00)                   *  
*                                                                 *  
*           for Whole-Powder-Pattern Decomposition              *  
*                                                                 *  
*                   By H.Toraya                                  *  
*                                                                 *  
*****
```

Enter job title (memorandum in max.70 characters)

Input the filename of the intensity data.
mix5-2f.dat 5成分系その2の回転なしデータの読み込み

Intensity data were read. N = 4001

File name of profile intensity data: mix5-2f-hp.dat

5comp.(Qu He Zi Ru An) flat glass holder Rigaku RINT2500 40KV 200mA

2theta-s	2theta-e	Step	Time	Nobs	Lambda1	Lambda2	I2/I1
10.000	90.000	.020	1.6	4001	1.540562	1.544390	.497

----- Input profile parameters -----

Select a file name

0:file A, 1:file B, 2:file C, 3:your option.

3

Input filename.

refmix5-2.dat reflex用データ (反射のデータ) の読み込み

Profile parameters were read from a file: refmix5-2.dat

----- Set 2-theta range for analysis -----

The 2theta-range of intensity data = 10.000 to 90.000

The 2theta-range of reflection data = 15.000 to 79.500

Input low- and high-angle limits of the 2theta range,
which is to be used for whole-powder-pattern fitting.

15.

79.5 解析範囲の指定

2theta-L	2theta-H	Nobs	Y(max) at 2theta	Y(min) at 2theta
15.000	79.500	3226	21356. 26.700	65. 73.260

----- Correction of parameters before the l.s. -----

- 1: terminate job (results will be aborted),
- 0: no change,
- 1: correct global and profile parameters,
- 2: correct reflection data,
- 3: see the pattern before the l.s.

0 初期パラメータ等の変更を行わない

----- Set calculation conditions -----

Closely overlapping reflections within the distance GW are
grouped together, and their intensities are equipartitioned.

Grouping width GW is defined as $GW(2\theta) = R \cdot FWHM(2\theta)$
where R is a fraction and R = 0 means no grouping.

Calculation of profile function is truncated
when profile intensity < Y(lim) (unit = counts).

Damping factors (DF) will be applied when parameters
oscillate or are apt to diverge during the least-squares.

G.W.	Y(lim)	D.F.	bj	tj	I2I1	Cell	FWHM	Ae/m	Scal	Intg
.000	2.4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Enter number to change parameters:

0: no change, 1: G.W., 2: Y(lim), 3: D.F.

0 ダンピングファクター(D.F.)等を指定しない

----- Optimization was started -----

Select a mode of refinement:

-3: terminate/pause l.s. cycles

-2: full-manual (single-step)

-1: manual

0: automatic

-2 最適化するパラメータを全部手動で指定する

----- Parameter selection for the L.S. of cycle 1 -----

Intensity parameters:

For all parameters, I, of the component 1

0 第1成分の全反射の積分強度を初期値で固定する。(第5成分まで同じ指定)

For all parameters, I, of the component 2

0

For all parameters, I, of the component 3

0

For all parameters, I, of the component 4

0

For all parameters, I, of the component 5

0

Global parameters:

For parameters: b0, b1, b2, b3, b4, b5,

1 1 1 1 1 1 バックグラウンド関数として5次の多項式を指定

For parameters: t0, t1, t2, t3,

1 0 0 0 ピーク位置の補正関数の定数項を最適化する(2 零点補正のみ行う)

For parameters: E,

0 K₁とK₂線の強度比である I₁ / I₂ の値は精密化せずに固定する

Profile parameters:

For 1th component:

For parameters: a, b, c, alpha, beta, gamma,

1
For parameters: U, V, W,

1 1 1
For parameters: a0, a1, a2,

0 0 0
For parameters: e/mL0, e/mL1,

0 0
For parameters: e/mH0, e/mH1,

0 0
For parameters: Scale,

1

For 2th component:

***** 途中省略 *****

How many cycles do you repeat this selectoin ?

-1: back to the beginning of selection

0: to parameter convergence

n: n cycles

0

Parameter selection in cycle 1: nr = 0

ip	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
gp	1	2	3	4	5	6	7	0	0	0	0						
pp	8	8	9	0	0	0	10	11	12	0	0	0	0	0	0	0	13
pp	14	14	15	0	0	0	16	17	18	0	0	0	0	0	0	0	19
pp	20	20	21	0	0	0	22	23	24	0	0	0	0	0	0	0	25
pp	26	26	27	0	0	0	28	29	30	0	0	0	0	0	0	0	31
pp	32	32	33	0	0	0	34	35	36	0	0	0	0	0	0	0	37

L.S.	Ncyl	Nobs	Npar	Nvar	Rp	Rwp	Rp''	Re	GOF
Before cyl	1	3226	3073	37	4.89037	8.46617	5.56328	.03711	228.129

解析が異常終了した原因

半値幅（FWHM）パラメータの最適化（最小二乗法のサイクル）において問題が発生したのが原因。

すなわち、

最適化するパラメータの初期値が真の解と大きく離れている。
モデル関数の非線形性が大きい。

エラーを回避する方法

- (1) パラメータの初期値を真の解に近い値に変更する。
- (2) ダンピングファクターを設定して、最小二乗法サイクルにおけるパラメータの変化値を強制的に小さくする。
- (3) 解析におけるパラメータの最適化の順序を変える。
同時に複数種類のパラメータを最適化しない。
- (4) パラメータ間に拘束条件をつける。
場合によってはこれらの組み合わせを行う。

Pawley法 (あるいはW P P D法)

(Whole-powder-pattern decomposition method)

ピーク位置 : 格子定数の関数

$$T_{jk} = 2(180/\pi) \sin^{-1}(\lambda_k d_j^*/2)$$

$$d_j^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*$$

$a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ は逆格子定数

最小二乗法計算では、初期値として格子定数の近似値が必要

プロファイル角度依存のモデル化

・半値幅
$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

$U, V, \text{および } W$ は最小二乗法で精密化されるパラメータ

・非対称パラメータ
$$A = a_1 + a_2(\sqrt{2} - 1/\sin \theta) + a_3(2 - 1/\sin^2 \theta)$$

$a_1, a_2, \text{および } a_3$ は最小二乗パラメータ

・擬ヴォイト関数の η パラメータ
$$\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta$$

η_0 および η_1 は最小二乗パラメータ

ダンピングファクター

最小二乗法は、重み付きの残差二乗和

$$S(x) = \sum_{i=1}^n w_i [y_i - f_i(x)]^2$$

を最小にする x を求めることである。

非線形最小二乗法の場合、解 x は連立方程式を 1 回解くだけでは求まらない。最小二乗法のサイクルを繰り返して真の解を求めることになる。

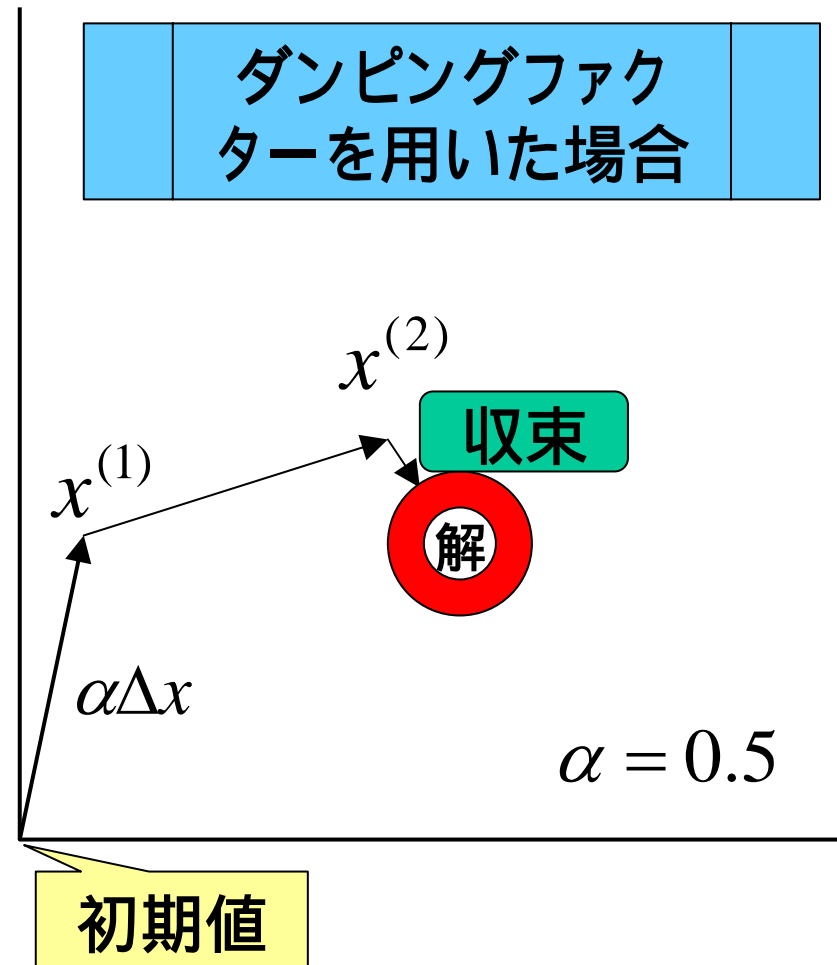
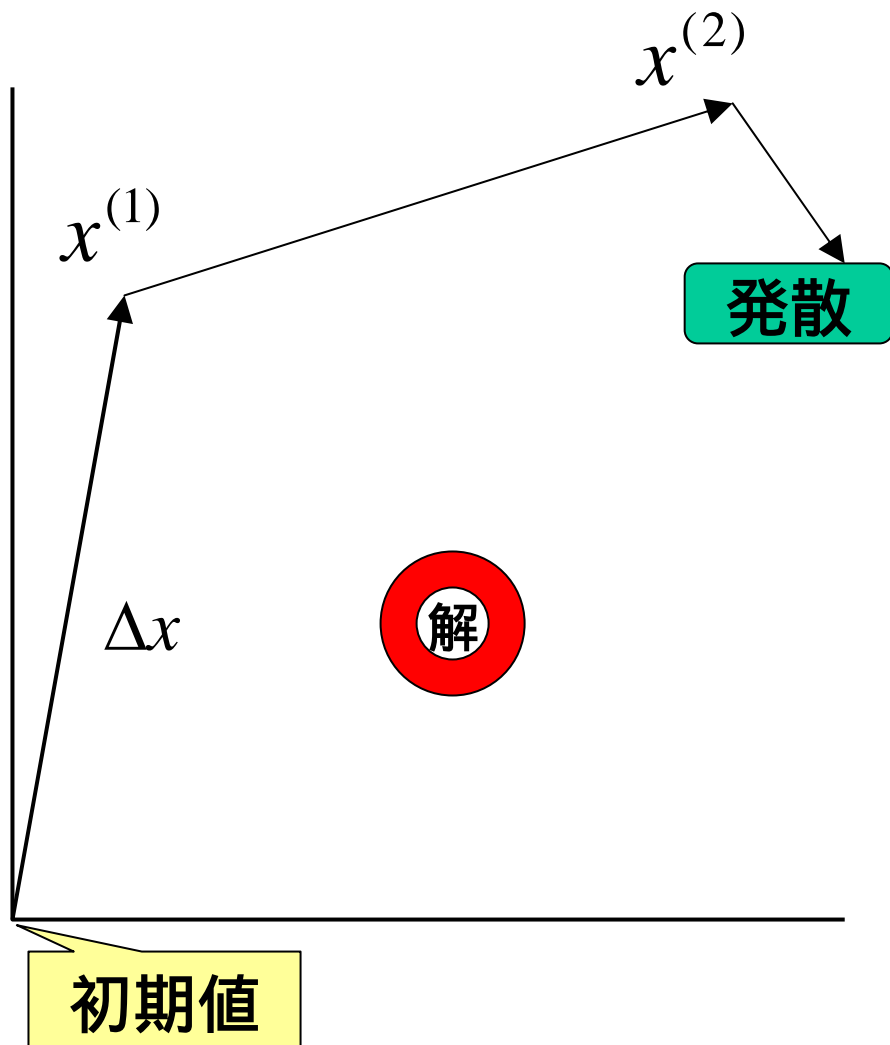
k 番目の近似値 $x^{(k)}$ に、次の最小二乗サイクルで求めた修正ベクトル Δx を加えることで、 $k+1$ 番目の近似値が得られる。

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} + \Delta x$$

ここで、非線形性が大きい等で、最小二乗サイクルが安定しない場合、修正ベクトルにダンピングファクター（縮小因子 $0 < \alpha < 1$ ）を乗じることで安定化を図る。

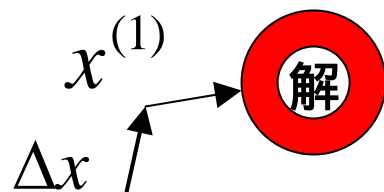
$$x^{(k+1)} = x^{(k)} + \alpha \Delta x$$

ダンピングファクターのイメージ



ダンピングファクターのイメージ

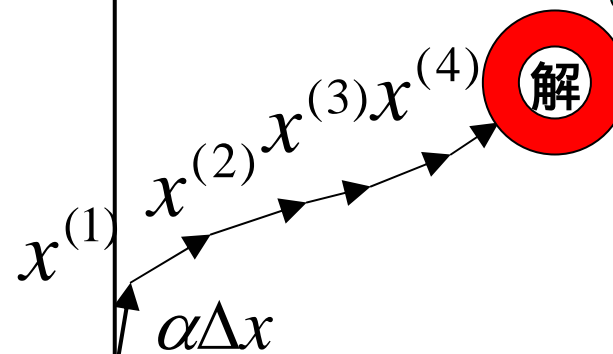
初期値が真の値と
近い場合



収束

初期値

ダンピングファクター
を用いた場合の注意



収束が遅い

$\alpha = 0.01$

初期値

ダンピングファクターを設定する方法

----- Set calculation conditions -----

Closely overlapping reflections within the distance GW are grouped together, and their intensities are equipartitioned.

Grouping width GW is defined as $GW(2\theta) = R \cdot FWHM(2\theta)$ where R is a fraction and R = 0 means no grouping.

Calculation of profile function is truncated when profile intensity < Y(lim) (unit = counts).

Damping factors (DF) will be applied when parameters oscillate or are apt to diverge during the least-squares.

G.W.	Y(lim)	D.F.	bj	tj	2 1	Cell	FWHM	Ae/m	Scal	Intg
.000	2.4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Enter number to change parameters:

0: no change, 1: G.W., 2: Y(lim), 3: D.F.

3 ダンピングファクター(D.F.)を選択します。

Input D.F. (default = 1) for bj, tj, E, cell, FWHM, Ae/m, Scal, Intg.

0 0 0 0 0.5 0 0 0

パラメータFWHM (5 番目) のみ 1 より小さい数字 (ここでは0.5) を入力します。それ以外は0 (または1) を入力してください。なお、ダンピングファクターには1以下の数値を設定します。

G.W.	Y(lim)	D.F.	bj	tj	I2I1	Cell	FWHM	Ae/m	Scal	Intg
.000	2.4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	.50	1.00	1.00	1.00

Enter number to change parameters:

0: no change, 1: G.W., 2: Y(lim), 3: D.F.

0

----- Optimization was started -----

***** 途中省略 *****

All parameters converge [d(x) < 5% of s(x)]. パラメータが収束しました。

(注) Rwp factor dose not change. この場合は、収束していません。

パラメータ間の拘束条件

原理的には、各プロファイルに対するパラメータは、個々独立に精密化可能

➡ パラメータ間の相関が強くなり、発散するので、パラメータ間に拘束条件をつける。

- (1) 独立に精密化するパラメータ
積分強度 (I_j) , 回折線の位置 (T_j)
- (2) 拘束条件を課す可能性があるパラメータ
 - プロファイルの幅に関するもの : 半値幅 (H_j)
 - プロファイルの形に関するもの : 非対称性 (A_j)
 - 低角側および高角側での (pseudo-Voigt)
 - 低角側および高角側での指数部 m (Pearson VII)

拘束条件のかけ方

(1) 対称なプロファイルを仮定

$$A=1, \quad i_k^{\text{low}} = i_k^{\text{high}} / m_{i_k^{\text{low}}} = m_{i_k^{\text{high}}}$$

(2) 多成分系試料の解析において、(k番目とk-1番目の相)に対して、同じ半値幅、同じ形を持つと仮定

$$H_k = H_{k-1}, \quad A_k = A_{k-1}$$

$$i_k^{\text{low}} = i_{k-1}^{\text{low}}, \quad i_k^{\text{high}} = i_{k-1}^{\text{high}} \quad (\text{pseudo-Voigt関数})$$

$$m_{i_k^{\text{low}}} = m_{i_{k-1}^{\text{low}}}, \quad m_{i_k^{\text{high}}} = m_{i_{k-1}^{\text{high}}} \quad (\text{PeasonVII関数})$$

回折線のグルーピングについて

考え方

ある距離以内に接近して重なっている反射（ j 番目と $j-1$ 番目）に対して、同じ強度を持つと仮定（equipartition）する。一方、その距離以上離れた反射に対して独立な積分強度を与える。

- ・ 全く同じ位置に重なった反射
- ・ 非常に接近して重なった反射

回折線の分解が
できない

これらの反射をグループ化

- ・ 個々の回折線位置は格子定数から計算
- ・ 積分強度は等しい強度を割り当てて精密化

条件: 2つの隣り合った反射の位置が、それらの R 倍以内に接近したらグループ化を行う。

グルーピングによる回折線の分解

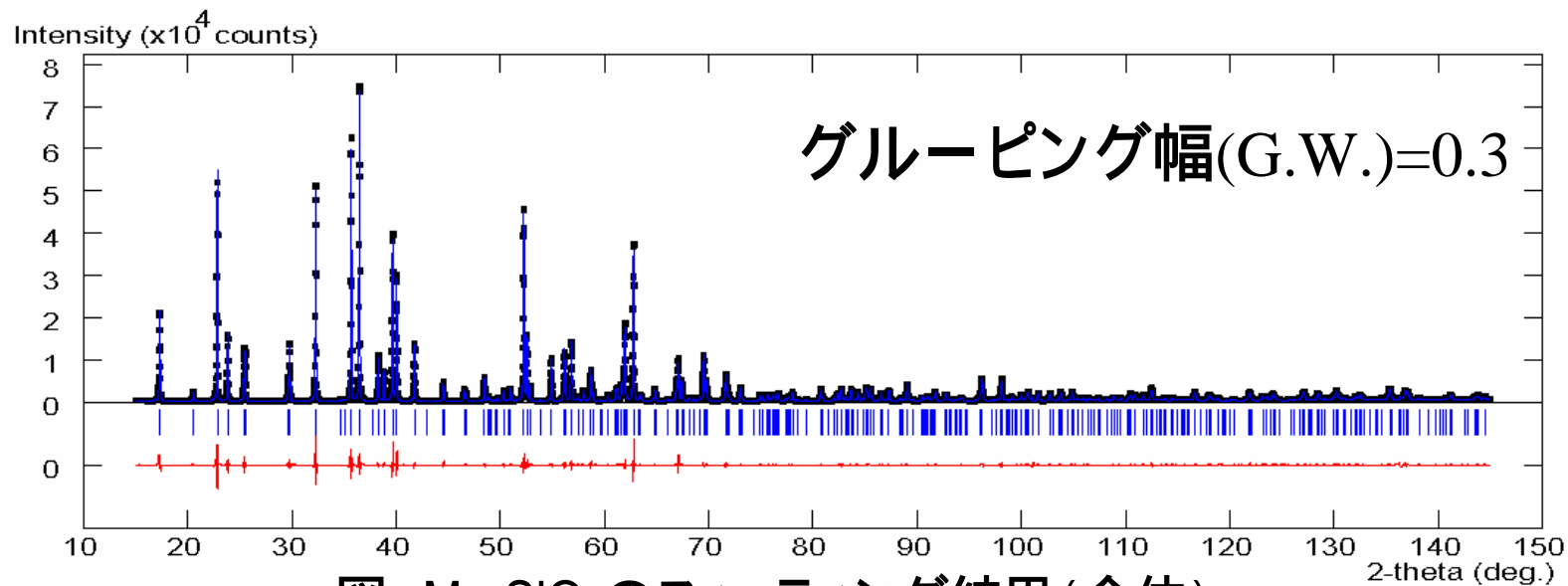


図 . Mg_2SiO_4 のフィッティング結果 (全体)

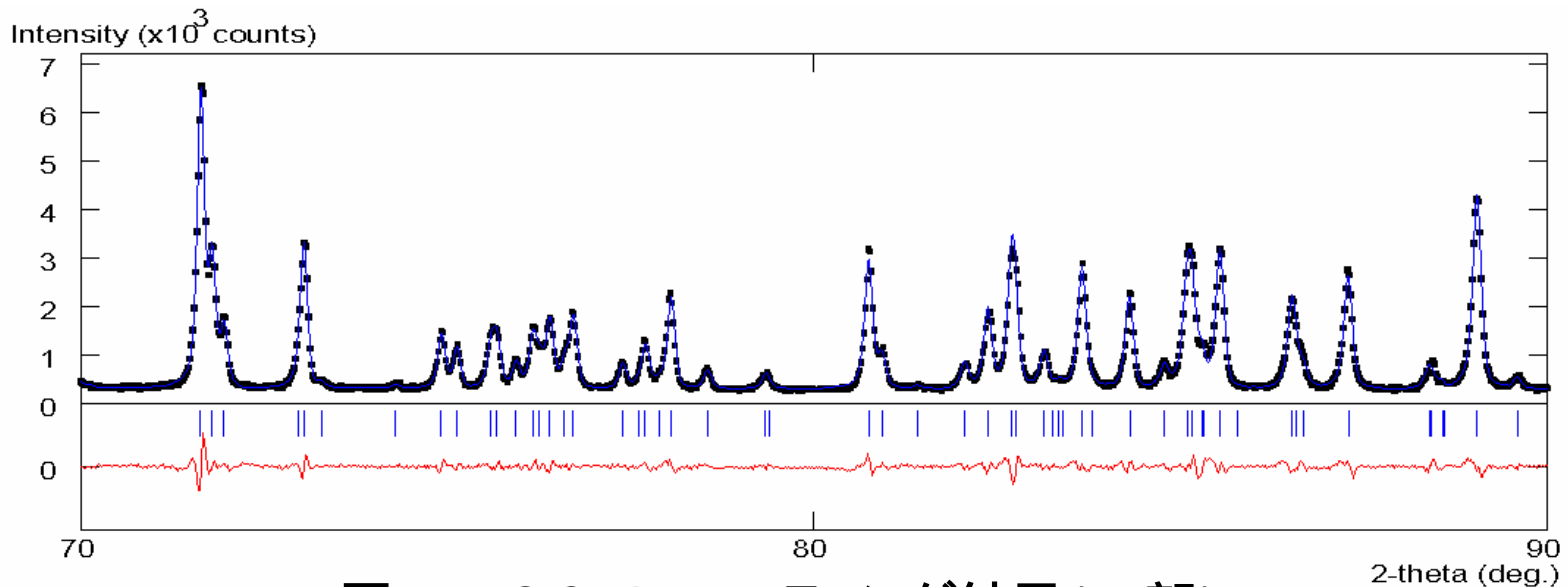


図 . Mg_2SiO_4 のフィッティング結果 (一部)

5 . 質問事項等

機関番号 07 - 1

- ・ WPPD法の手引書には5成分系の説明で「今回の解析は、標準試料の時のように精密化を自動で行うことができない」とあるが、なぜか。

機関番号 16 - 2

- ・ とても有意義だったと思います。企業からの相談があれば、研究的な応用できればよいと思っています。
- ・ 理論的なところ、結晶の構造的なところ、もう少し理解を深めていきたいと思っています。
- ・ 今回の手引き書は大変な労力だったのではないかと思います。丁寧な手引き、ありがとうございました。
- ・ これからも、企業にどれだけ利用してもらえるかを見据えて、このような共同研究に参加させていただきたいと思っています。

プログラムWPPDにおける自動精密化モード

(1) パラメータ変化の基本

強度 位置 形の順に動かすパラメータを増やしていく。
最終的には、全てのパラメータを同時に変化させる。

線形パラメータ(バックグラウンドおよび積分強度パラメータ)を変化させる。

回折線の位置(格子定数)を、上記パラメータと一緒に変化させる。

半値幅のパラメータを、上記パラメータと一緒に変化させる。

非対称パラメータを、上記パラメータと一緒に変化させる。

擬似ヴォイト関数のパラメータ、あるいはピアソン7関数の指数部 m を、上記パラメータと一緒に変化させる。

1 - 2二重線の場合、 2/ 1比を、上記パラメータと一緒に変化させる。

プログラムWPPDにおける自動精密化モード

(2) 自動精密化モードにおけるパラメータの変化

ここで設定されているパラメータの動かし方は、標準的なものである。また、これらのパラメータを動かすかのON/OFFは、全てREFLEXにおいて指定されたモデルに従う。

サイクル 動かすパラメータ

1 : b_0, b_1, \dots, b_5 および I_j

2 : 上記パラメータ + $a_k, b_k, c_k, \quad k, \quad k, \quad k$

3 : 上記パラメータ + U_k, V_k, W_k

(多成分試料の場合、拘束条件により $U_k = U_{k-1}, V_k = V_{k-1}, W_k = W_{k-1}$)

4 : 同上

5 : 上記パラメータ + a_{0k}, a_{1k}, a_{2k}

6 : 上記パラメータ + $0k^{low} / m_{0k}^{low}, \quad 0k^{high} / m_{0k}^{high}$

7 : 上記パラメータ + $1k^{low} / m_{1k}^{low}, \quad 1k^{high} / m_{1k}^{high}$

8 : 上記パラメータ + E