

平成17年12月1日

第48回分析技術共同研究検討会

材料評価

X線粉末回折：窒化けい素の相組成分析



三重県科学技術振興センター
工業研究部窯業研究室
主任研究員 林 茂雄

1 . 共同研究の概要

1 - 1 . 共同研究の内容

事務局から配布された2種類の窒化けい素粉末を未知試料として、参加者が日本工業規格(以下、JISと略す)に従ってX線粉末回折強度を測定し、それら測定データを解析した。なお、用いたJIS規格はR1640:2002「窒化けい素の相組成分析方法」である。本共同分析における、解析方法は、(1)ガザーラ法(積分強度を用いること)と(2)リートベルト法の2種類とした。

本共同研究を通じて、参加者が2種類の解析法をトレーニングすることで、X線粉末回折法による定量分析の特徴を理解し、JIS規格の分析方法を習得することが期待される。

1 - 2 . 共同研究実施日程

試料送付日	平成17年6月30日
報告書提出期限	平成17年9月21日
検討会期日	平成17年12月1日
検討会会場	宮崎県宮崎市 ウェルシティ宮崎 (宮崎厚生年金会館)

1 - 3 . 配布物

(1) 未知試料(2種類)

電気化学工業(株)製窒化けい素 タイプ SN - 7

ロットNo.7365(2004.6.2) 化率76.0%

電気化学工業(株)製窒化けい素 タイプ SN - 9

ロットNo.9142(2004.6.2) 化率90.6%

(2) 手引き書等

共同分析の手引き書

JIS規格のインターネットでの閲覧方法

X線回折データの測定条件等について

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

ガザーラ法で用いるプロファイルフィッティング法の手引き書

プロファイルフィッティング法の解析例1、2および3

リートベルト法を用いた定量法に関する手引き書

各種解析プログラムの実行例(5種類)

2. 共同研究参加機関

申込数 22機関

報告数 15件(参加者は16名)

回答率 約70%

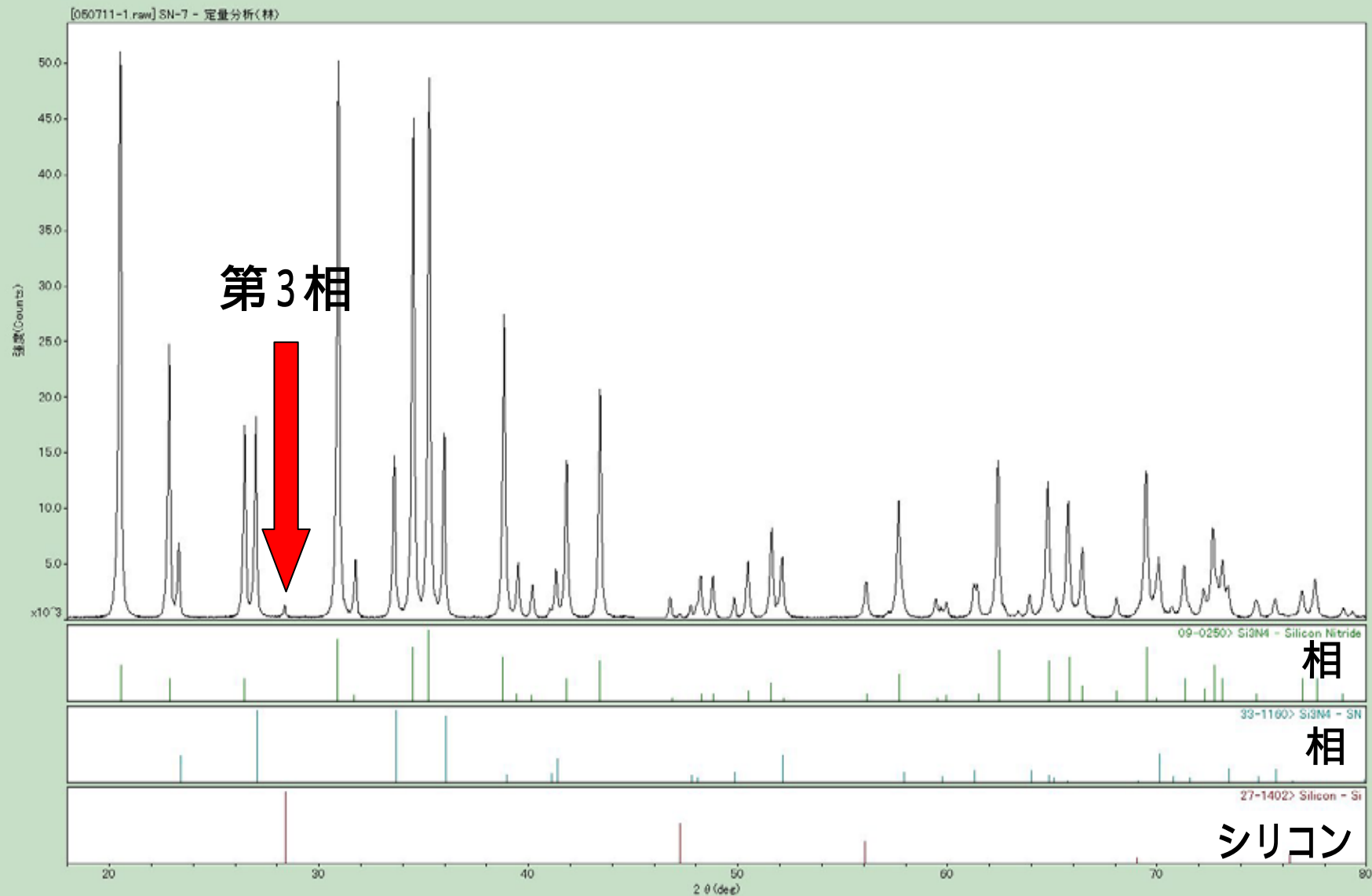
3. 共同研究の手順概要

JIS R1640:2002「窒化けい素の相組成分析方法」に従って、未知試料である2種類の窒化けい素粉末の 相と 相の相対的な質量比の分析を行う。

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(試料SN - 7の解析結果を記入)、シート2 - 2(試料SN - 9の解析結果を記入)、およびシート3(質問や意見を記入)に記入して報告する。

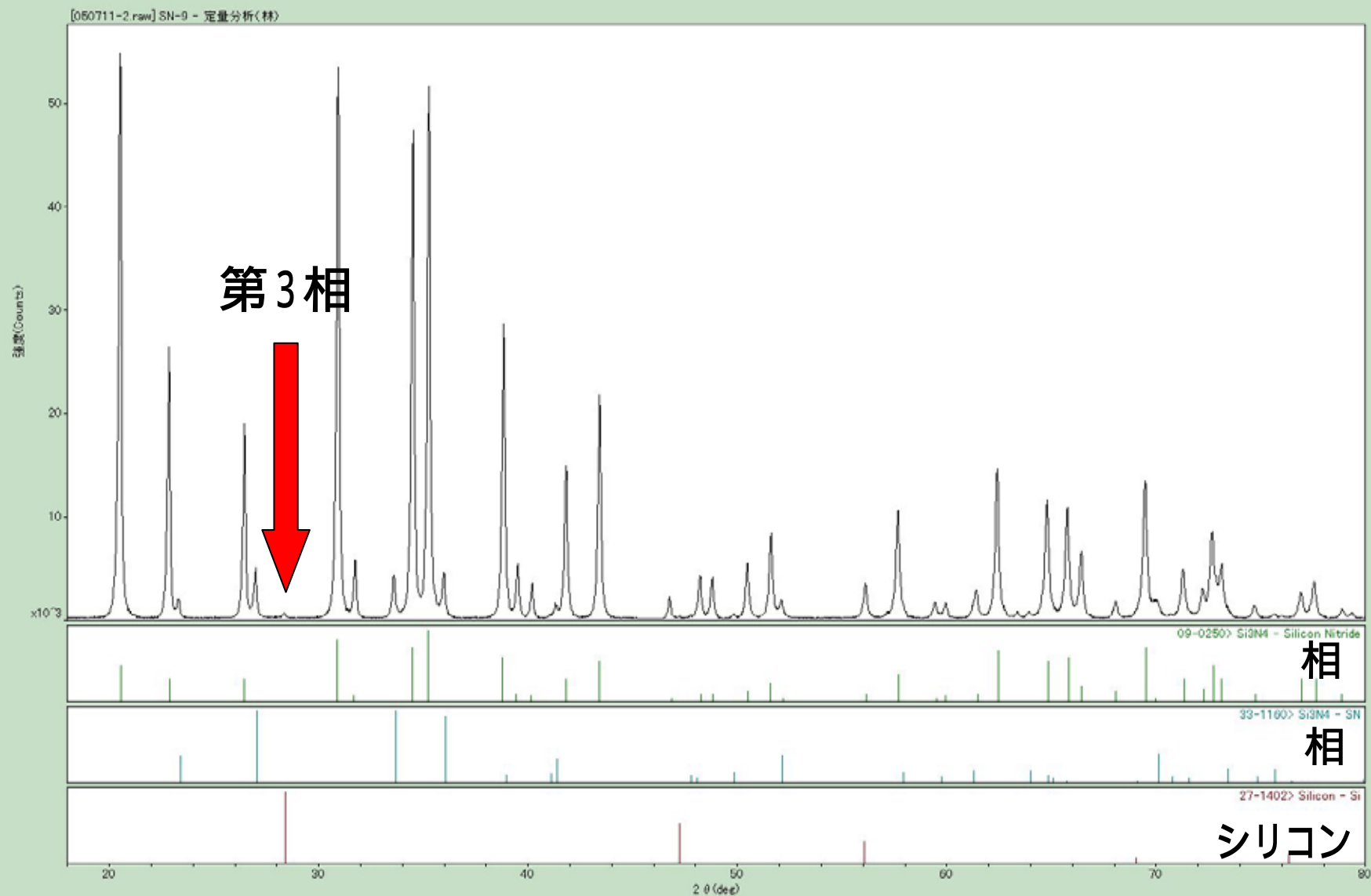
4. 共同研究結果

4 - 1. 定性分析結果 (1) SN-7



4. 共同研究結果

4 - 1. 定性分析結果 (2) SN-9



4. 共同研究結果

4 - 2. 試料SN - 7の分析結果

機関番号	01-1	04-1	06-1	07-1	08-1	11-1	16-2	19-3	20-1	21-3	22-1	23-2	24-1	40-2	47-1
装置の名称, 形式	マック・サイエンスMO3X-HF	Philips X Pert Pro	RINT 2000	RINT 2500VHF/PC	RINT2000ULTIMA+	RINT 2200V	RINT2100	RINT2000	RINT-1500	RINT2500PC	RAD-RVB	RINT2000	RAD-PVC/MDG	RINT2550V	島津 XD-D1
回折強度測定法															
管球の種類	封入式管球	封入式管球	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	封入式管球	封入式管球	封入式管球	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	封入式管球	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	封入式管球
管球の管電圧	40kV	40KV	40KV	40KV	30kV	40KV	40KV	40KV	40kV	40KV	40KV	40KV	40KV	40KV	40KV
管球の管電流	40mA	40 mA	150mA	300 mA	30mA	40 mA	40 mA	150mA	300mA	300 mA	80mA	20mA	50mA	150mA	30mA
モノクロメータ	有	無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
ガゼーラ法を用いた場合															
プロファイルフィッティング法のためのプログラム名称	profit.exe	PROFIT	PROFIT	PRO-FIT(ver.3.00)	PROFIT	PRO-FIT	profit.exe	profit	PRO-FIT	PRO-FIT Ver3.0	PRO-FIT	PROFIT	profit	PROFIT	PRO-FIT(ver.3.00)
使用したプロファイル関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	ピアソン関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	ピアソン関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	ピアソン関数
リートベルト法を用いた場合															
リートベルト法のためのプログラム名称	Pflsx.exe	PFLS	PFLS	PFLS(ver.5.00)	PFLS(ver.5.00)	PFLS	PFLS	PFLS	PFLS	PFLS Ver5.0	PFLS	PFLS	RIETAN2000 REV.2.2.5	PFLS	
分析値															
ガゼーラ法を用いた場合															
相 (%)	83.5	83.0	83.4	83.2	89.8	83.3	83.4	83.4	83.3	83.2	83.7	83.5	83.4	83.3	83.4
相 (%)	16.5	17.0	16.6	16.8	10.2	16.7	16.6	16.6	16.7	16.8	16.3	16.5	16.6	16.7	16.6
リートベルト法を用いた場合															
相 (%)	83.4	83.7	83.4	83.4		83.3	83.4	83.4	83.2	83.2	83.7	83.8	84.1	84.1	
相 (%)	16.6	16.3	16.6	16.6		16.7	16.6	16.6	16.8	16.8	16.3	16.2	15.9	15.9	
信頼度因子R _{wp} (%)	7.9	14.7	8.6	8.2		7.9	8.2	8.2	8.6	8.7	9.2	41.4	14.5	41.7	

ガゼーラ法を用いた場合	平均値	標準偏差	回答数
相 (%)	83.8	1.7	15
相 (%)	16.2	1.7	

リートベルト法を用いた場合	平均値	標準偏差	回答数
相 (%)	83.6	0.3	13
相 (%)	16.5	0.3	

4. 共同研究結果

4-3. 試料SN-9の分析結果

機関番号	01-1	04-1	06-1	07-1	08-1	11-1	16-2	19-3	20-1	21-3	22-1	23-2	24-1	40-2	47-1
装置の名称, 形式	マック・サイエンスMO3X-HF	Philips X Pert Pro	RINT 2000	RINT 2500VHF/PC	RINT2000ULTIMA+	RINT 2200V	RINT2100	RINT2000	RINT-1500	RINT2500PC	RAD-RVB	RINT2000	RAD-PVC/MDG	RINT2550V	島津 XD-D1
回折強度測定法															
管球の種類	封入式管球	封入式管球	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	封入式管球	封入式管球	封入式管球	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	封入式管球	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	封入式管球
管球の管電圧	40kV	40KV	40KV	40KV	30kV	40KV	40KV	40KV	40kV	40KV	40KV	40KV	40KV	40KV	40KV
管球の管電流	40mA	40 mA	150 mA	300 mA	30mA	40 mA	40 mA	150 mA	300mA	300 mA	80mA	20mA	50mA	150 mA	30mA
モノクロメータ	有	無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
ガゼーラ法を用いた場合															
プロファイルフィッティング法のためのプログラム名称	profit.exe	PROFIT	PROFIT	PRO-FIT(ver.3.00)	PROFIT	PRO-FIT	profit.exe	profit	PRO-FIT	PRO-FIT Ver3.0	PRO-FIT	PROFIT	profit	PROFIT	PRO-FIT(ver.3.00)
使用したプロファイル関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	ピアソン関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	ピアソン関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	ピアソン関数
リートベルト法を用いた場合															
リートベルト法のためのプログラム名称	Pflsx.exe	PFLS	PFLS	PFLS(ver.5.00)	PFLS(ver.5.00)	PFLS	PFLS	PFLS	PFLS	PFLS Ver5.0	PFLS	PFLS	RIETAN2000 REV.2.5	PFLS	
分析値															
ガゼーラ法を用いた場合															
相 (%)	95.1	94.9	94.6	94.4	97.0	95.0	96.3	94.5	94.8	94.7	95.0	94.9	94.8	94.9	94.5
相 (%)	4.9	5.1	5.4	5.6	3.0	5.0	3.7	5.5	5.2	5.3	5.0	5.1	5.2	5.1	5.5
リートベルト法を用いた場合															
相 (%)	94.8	94.9	94.6	94.5		94.7	94.7	94.5	94.7	94.6	94.8	94.9	92.0	94.8	
相 (%)	5.2	5.1	5.4	5.5		5.3	5.3	5.5	5.3	5.4	5.2	5.1	8.0	5.2	
信頼度因子R _{wp} (%)	7.9	15.6	8.6	7.7		8.4	8.0	8.0	8.5	8.3	9.0	41.0	10.9	41.5	

ガゼーラ法を用いた場合	平均値	標準偏差	回答数
相 (%)	95.0	0.7	15
相 (%)	5.0	0.7	

リートベルト法を用いた場合	平均値	標準偏差	回答数
相 (%)	94.5	0.8	13
相 (%)	5.5	0.8	

5 . 質問事項等

機関番号 04 - 1

・ガゼーラ法のパラメータ「 $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$: fix in the l.s.」を解説してほしい。

ガゼーラ法で必要な、回折線の積分強度を求めるために用いたプロファイルフィッティング法のためのプログラム「PROFIT」におけるプロファイルモデルの設定です。

回折プロファイルが $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ 二重線の場合、 E を $K\alpha_2$ 線の $K\alpha_1$ に対する強度比としたとき、積分強度の各成分 I_{j1} および I_{j2} は次式で与えられる。

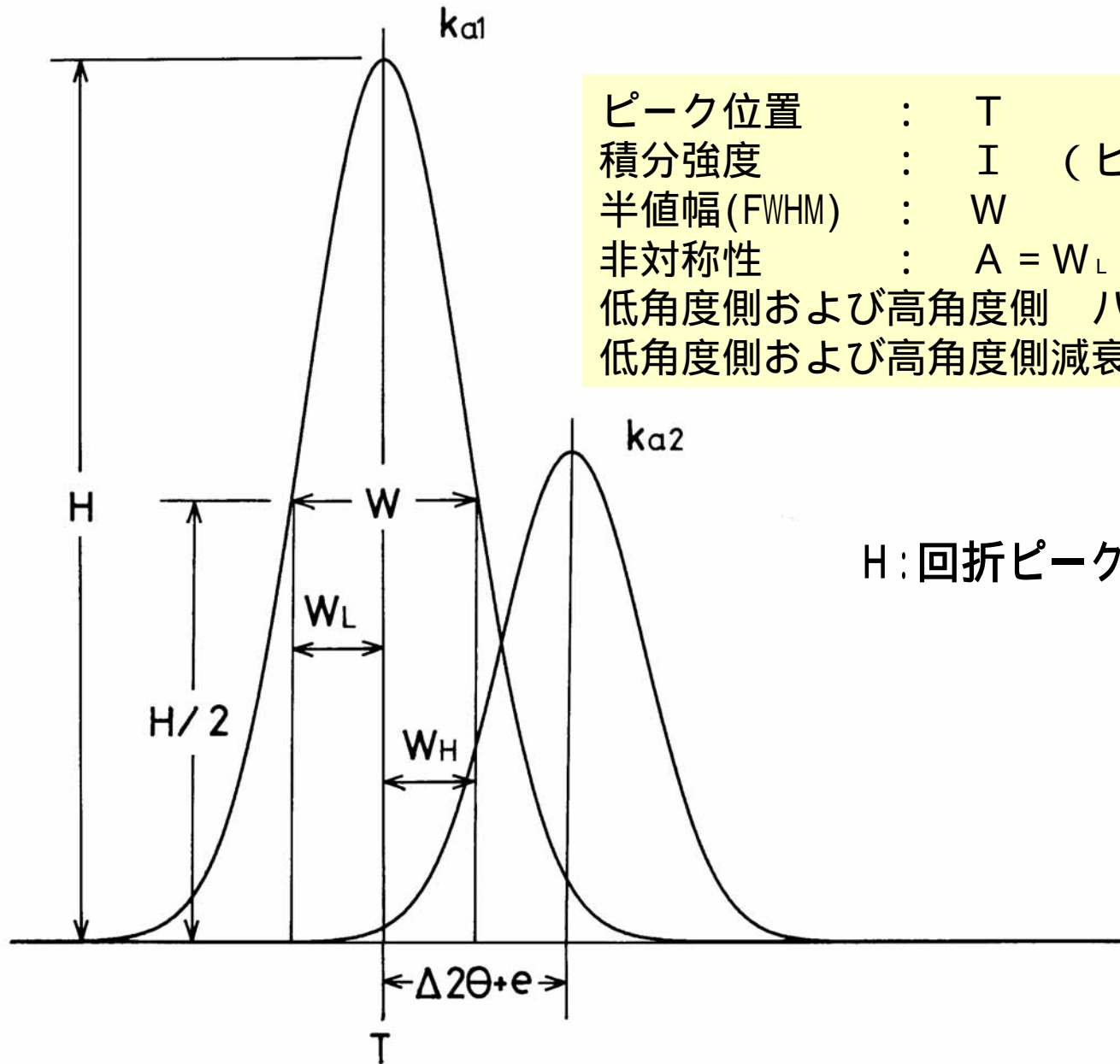
$$I_{j1} = I_j / (1 + E) \quad \text{および} \quad I_{j2} = E \times I_j / (1 + E)$$

E は最小二乗パラメータであり、 $E = I_{j2} / I_{j1}$ ($E = I(K\alpha_2) / I(K\alpha_1)$)

ここでは、強度比パラメータを固定する(初期値は0.497)という指定となります。

詳細は、「改訂版PRO-FIT, WPPFおよび関連プログラムの使用法」の2.PROFIT (ver.3.00), p7と付録2)プロファイルモデル, p31を参照してください。

プロファイル関数のパラメータ



ピーク位置	:	T
積分強度	:	I (ピークの面積)
半値幅(FWHM)	:	W
非対称性	:	$A = W_L / W_H$
低角度側および高角度側	パラメータ	: m_L, m_H
低角度側および高角度側減衰率	:	m_L, m_H

H : 回折ピーク強度(ピーク高さ)

5 . 質問事項等

機関番号 06 - 1

- ・前回に引き続き、詳細なマニュアルを作成していただき、問題なく作業することができました。大変ありがとうございました。
- ・JISでは試料の取扱について、粉碎や試料充填、ホルダの種類などの規定がありませんが、組成変化や配向など分析値の誤差に影響しないのでしょうか。当所では、粉碎操作なし、回転試料台にて測定を行いました。
- ・JISの測定に関する規定で「6. b) 4)計測時間」に「回折ピーク強度が平均で1000カウント程度得られるように」とありますが、どのように理解すればよいのでしょうか。(たとえば、 計算に用いるピークの強度が全て(または平均で)1000カウント
プロフィールフィッティングする範囲の各ステップの強度が平均1000カウント
測定領域の各ステップの強度が平均1000カウント など)
- ・擬似ヴォイト関数とピアソン 関数の使い分けはあるのでしょうか。分析値の違いは、擬似ヴォイト関数を用いた場合と比較して、ピアソン 関数を用いたときにはSN-7、SN-9いずれも0.1～0.2%程度 相が多く計算された程度でした。

5 . 質問事項等

機関番号 06 - 1

・JISでは試料の取扱について、粉碎や試料充填、ホルダの種類などの規定がありませんが、組成変化や配向など分析値の誤差に影響しないのでしょうか。当所では、粉碎操作なし、回転試料台にて測定を行いました。

試料の取り扱いについては、2 . 引用規格で示されている「JIS K 0131 X線回折分析通則」の 5 . 試料及びその調製方法 に述べられています。

粉碎による相変化の可能性は少ないですが、コンタミネーションに注意が必要です。なお、今回配布した試料は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下ですので、粉碎の必要はありません。

また、前回の共同分析でも検討しましたように、回転試料台の利用により解析精度が向上します。

5 . 質問事項等

機関番号 06 - 1

・JISの測定に関する規定で「6. b) 4)計測時間」に「回折ピーク強度が平均で1000カウント程度得られるように」とありますが、どのように理解すればよいのでしょうか。(たとえば、 計算に用いるピークの強度が全て(または平均で)1000カウント
プロファイルフィッティングする範囲の各ステップの強度が平均1000カウント
測定領域の各ステップの強度が平均1000カウント など)

解析対象となる個々の回折線の回折ピーク強度が、平均で1000カウントになるように、計数時間を設定します。1000カウントとしたのは、妥当な計数統計が得られるからです。(JIS R1640 解説 5 . 規定項目の内容 b)規格値の根拠 1)回折実験,p.16 参照)

具体的には、ガザーラ法での解析対象回折線の最も弱いピーク強度を示す回折線のピーク強度が1000カウント程度あることが望ましいです。

5 . 質問事項等

機関番号 06 - 1

・擬似ヴォイト関数とピアソン 関数の使い分けはあるのでしょうか。分析値の違いは、擬似ヴォイト関数を用いた場合と比較して、ピアソン 関数を用いたときにはSN-7、SN-9いずれも0.1～0.2%程度 相が多く計算された程度でした。

JIS規格では、解析用のコンピュータプログラムによっては、擬似ヴォイト関数とピアソン 関数のいずれかしか用意されていないこともあり、両者のいずれかを指定しています。

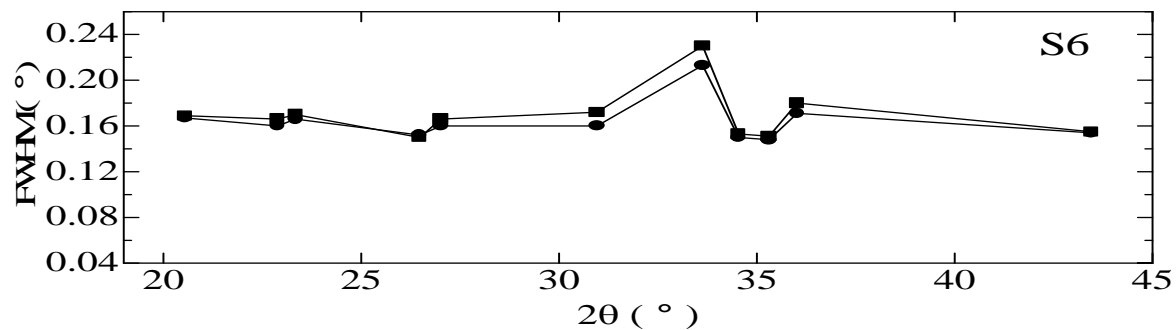
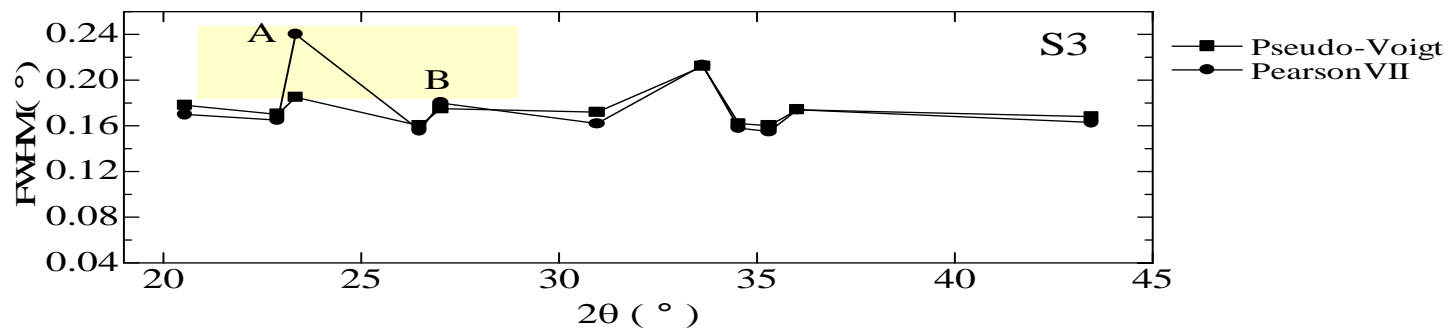
関数の使い分けについて:過去の研究にて 相が5%程度の微量の場合においては、擬似ヴォイト関数の方が定量誤差が小さく、逆に 相が5%程度の微量の場合においては、ピアソン 関数を用いた方が定量誤差が小さくなりました。

関数の選択には、弱い反射に注意し、2 に対する半値幅(FWHM)の変化を十分考慮する必要があります。

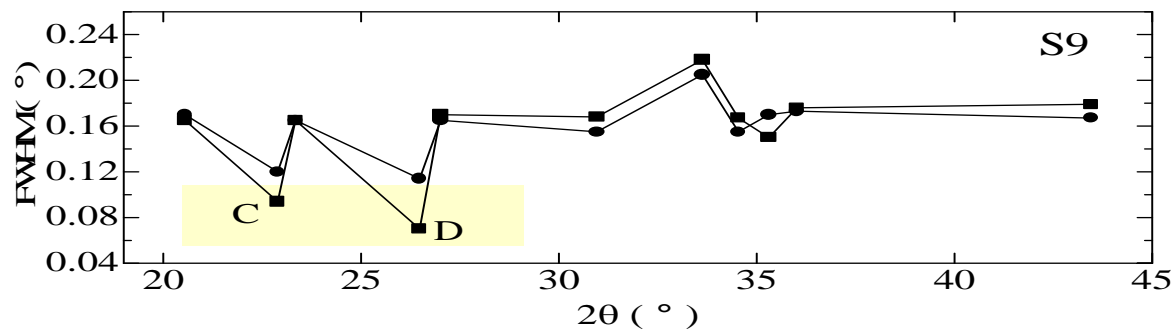
プロファイル関数による影響

ガザーラ法

相が微量: Pearson VII関数 半値幅の誤差大



相が微量: pseudo-Voigt関数 半値幅の誤差大



5 . 質問事項等

機関番号 08 - 1

・精密化を行ったパラメータの種類及び拘束条件とは、下記の項目でしょうか？

Background Function : 0th order polynomial function

Radiation : Ka1 singlet

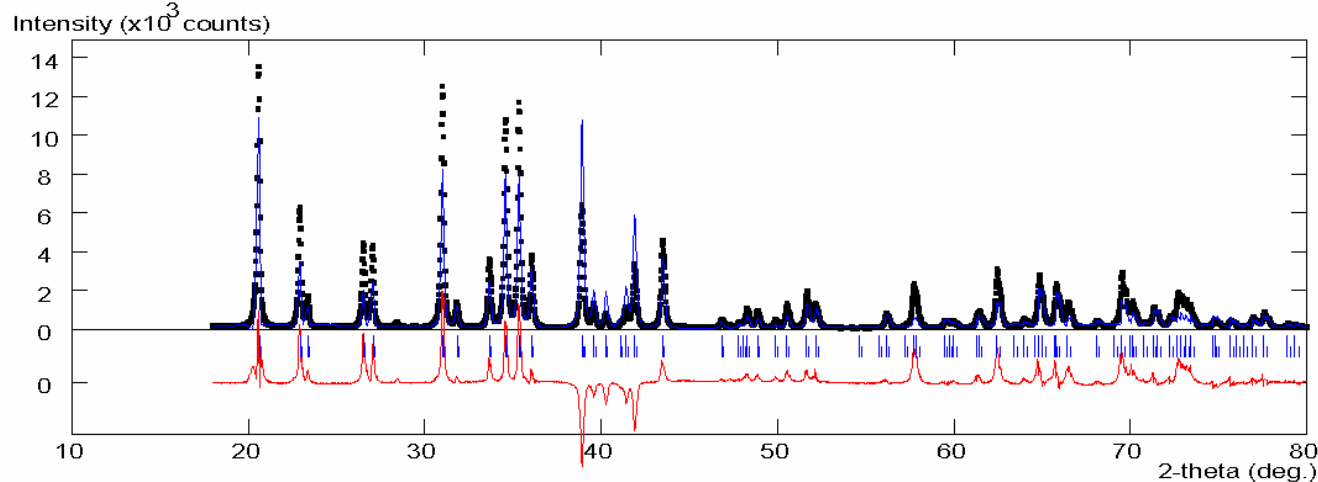
Profile Function : the pseudo-Voigt function

Constraint on FWHM : different FWHM for all reflexs

Profile Asymmetry : asymmetric width & tail

Data Resolution : sharp (FWHM-min = 0.1 deg)

・リ - トベルト法解析をプログラム [PFLS (ver.5.00)] にて行いました。計算上は収束したのですが、結果を図 (DISP) で確認すると残差が大きく残ってしまいました。条件をいろいろ変化させて検討したのですが、うまくいきません。どのように条件を設定して行けば良いのかご教示ください。参考に、試料 SN7 / 20 の解析結果を下記に記載します。



5 . 質問事項等

機関番号08 - 1

・精密化を行ったパラメータの種類及び拘束条件とは、下記の項目でしょうか？

Background Function : 0th order polynomial function
Radiation : Ka1 singlet ← これは $K\alpha_1$ に単色化した場合
Profile Function : the pseudo-Voigt function
Constraint on FWHM : different FWHM for all reflexs
Profile Asymmetry : asymmetric width & tail
Data Resolution : sharp (FWHM-min = 0.1 deg)

精密化を行ったパラメータの種類とは、最小二乗法にて動かした(固定しない)パラメータのことです。なお、この表示は、プログラムPROFITの結果の一部です。

JISでは、プロファイルフィッティング法でのパラメータの精密化において、バックグラウンド、回折線位置、積分強度、半値幅、及びプロファイル形状に関する各パラメータ(プロファイルの非対称性、パラメータ)を精密化するように求めています。

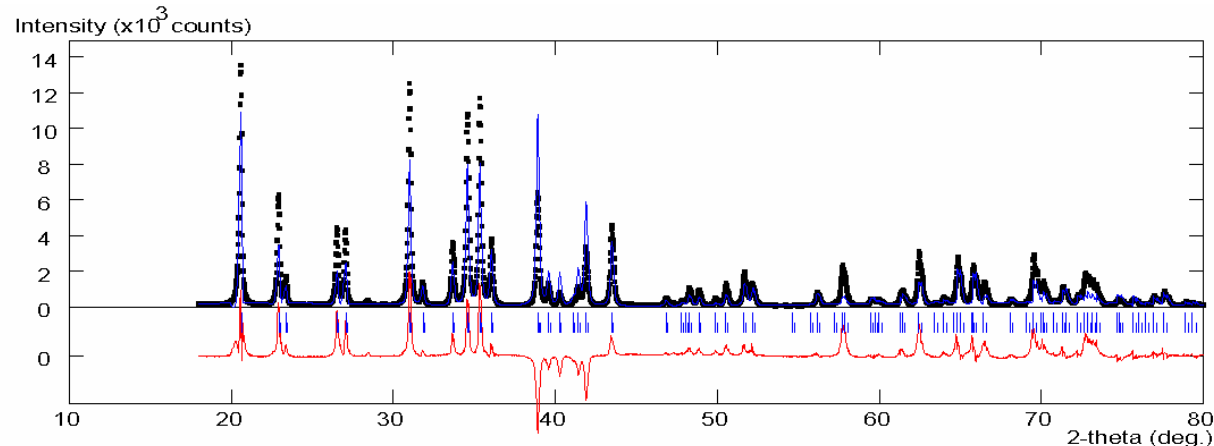
また、拘束条件としては、半値幅に関するパラメータは個々独立に、一方、プロファイル形状に関するパラメータは、その解析範囲内の各ピークとも同じ値を持つという拘束条件を課すことが望ましいと注記されています。

これは、プロファイル形状に関するパラメータに対する拘束条件は、個々独立に精密化することが物理的に意味がないことが理由である。

5 . 質問事項等

機関番号08 - 1

・リ - トベルト法解析をプログラム[PFLS (ver.5.00)]にて行いました。計算上は収束したのですが、結果を図(DISP)で確認すると残差が大きく残ってしまいました。条件をいろいろ変化させて検討したのですが、うまくいきません。どのように条件を設定して行けば良いのかご教示ください。参考に、試料SN7 / 20の解析結果を下記に記載します



添付されていたPFLSの解析結果から、相の原子パラメータの内、N(1)の位置座標Xの値がYの値となっていました(正しくは、0.0298)。プログラムATOMSにて構造パラメータのデータファイルを再作成(または修正)してください。

No.	Atom	alpha	x	y	z	Biso
1	Si1	1.00000	0.768600	0.174400	0.250000	0.3610
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000
2	N1	1.00000	0.329400	0.329400	0.262800	0.4390
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000

5 . 質問事項等

機関番号 16 - 2

・結晶性のよくない試料が含まれている場合どの程度の定量性があるのでしょうか。具体的経験があれば教えてください。

今回のJIS(窒化けい素)の場合、結晶性の違いは検討したことはありません。

第35回分析技術討論会でも発表したように、天然鉱物(粘土、長石、雲母、石英の最大6成分系)を定量した結果は、蛍光X線の化学分析結果とよい一致を示しました。これらの天然鉱物は粉碎された窯業原料(坏土)であることから結晶性はよくありませんでした。しかし、定量誤差(あるいは定量精度)と結晶性の関係を検討したことはありません。

・結晶配向した試料等は定量できるのでしょうか。

第35回分析技術討論会でも発表したように、WPPD法を応用した定量法の場合、解析範囲を適切に選定することができれば、定量誤差を減少し、正確な結果が得られることがわかっています。リートベルト法の場合、選択配向補正関数を用いることで定量誤差を減少できるとの報告もありますが、多成分系試料の場合、スケール因子と選択配向パラメータの相関が大きいため正しい結果が得られませんでした。

5 . 質問事項等

機関番号 19 - 3

・profitでフィッティングするときに、プロファイル関数を擬似ヴォイト関数からピアソンVII関数に替えたら、信頼度因子の値が小さくなり、フィッティングがうまくできました。装置の違い(装置のX線回折パターンのくせ)により、もしくは試料によって、適するプロファイル関数が変わってくるのでしょうか？

一般的に装置の光学系や試料によってプロファイル形状が異なりますので、その形状に適したプロファイル関数を用いることが必要です。本JISにおける窒化けい素の解析の場合については、機関番号 06 - 1 の質問に対する回答のとおりです。

・今回は、窒化けい素の定量でしたが、工業材料で他に応用できる材料はどのようなものがあげられますか？ TiO_2 のルチル型、アナターゼ型の定量の例は見たことがあります。他の工業材料で相ごとに分離して定量が重要になる(元素分析ではなく)材料にはどのようなものがあるのでしょうか？

例えば、ヘマタイト(Fe_2O_3)とマグネタイト(Fe_3O_4)、カルサイト(CaCO_3)、バテライト(CaCO_3)、アラゴナイト(CaCO_3)、無水石膏(CaSO_4)、半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)、2水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ジルコンの多型等が考えられます。

5 . 質問事項等

機関番号 23 - 2

・今回、初参加なのでとりあえず手順通りに測定を行った。ガゼーラ法については、2試料とも、ブロック1～4ではダンピングファクターをFWHMに対して0.5と設定することで収束した。リートベルト法については、2試料とも手順通りには収束せず、ダンピングファクターをFWHM, Ae/m, axyzBに対していろいろと設定を変えながら、収束するのに苦労した。このダンピングファクターの設定値には試料によってどんな関連性があるのでしょうか？

ダンピングファクターは、非線形最小二乗法(ガウスニュートン法)における精密化サイクルを安定にするためのものです。精密化を行う各パラメータの非線形性が大きく、相関が大きい場合、パラメータが収束せず発散することがあります。そこで、ダンピングファクターを用いて安定に収束させることが必要となります。

試料の種類や結晶性等によっては、ダンピングファクター等を適切に設定する必要があります。

・2試料とも第3相があったが、同定できなかった(d値:3.14、1.63)。

4 - 1 . 定性分析 で示したように、第3相はシリコンです。

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。

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。

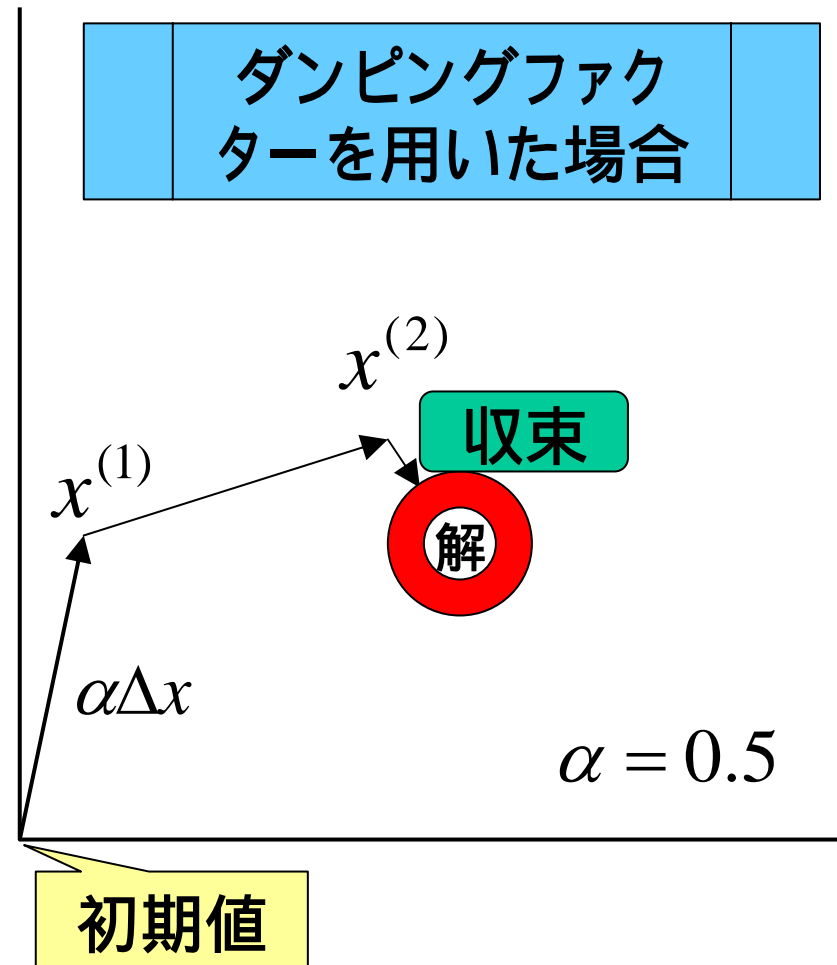
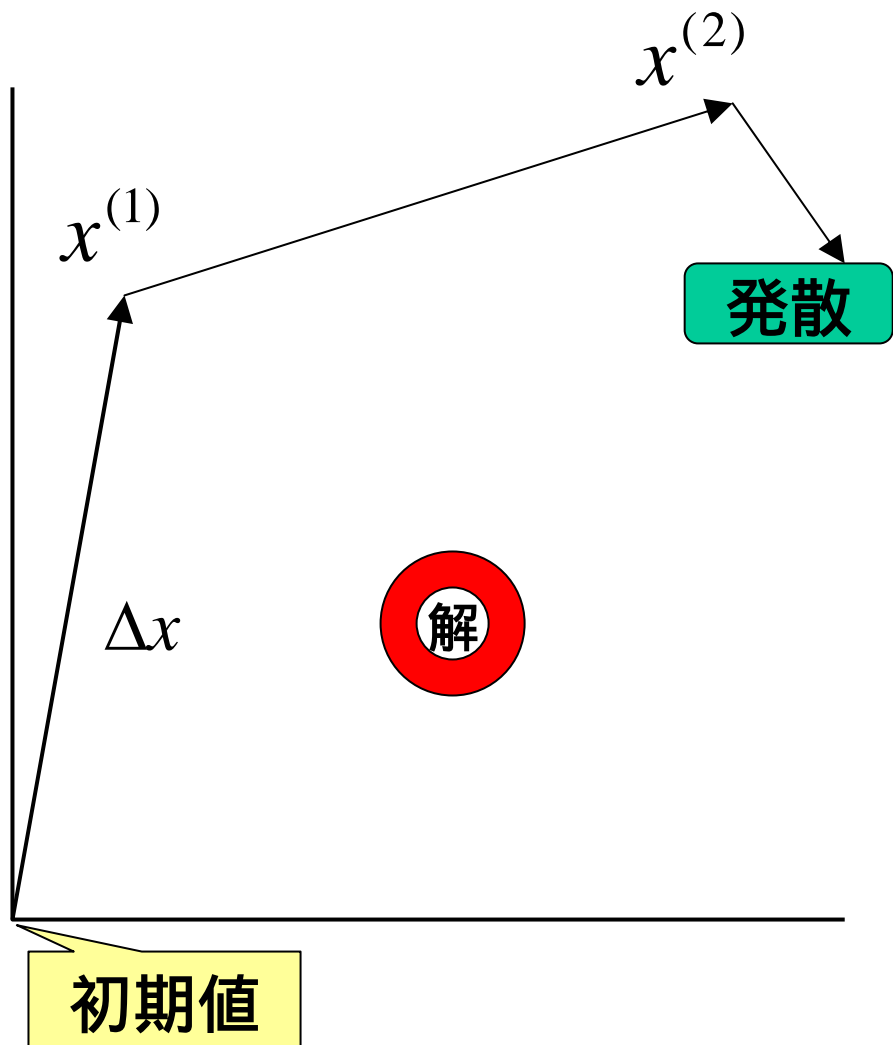
k 番目の近似値 $x^{(k)}$ に、次の最小二乗サイクルで求めた修正ベクトル Δx を加えることで、 $k+1$ 番目の近似値が得られる。

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

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

$x^{(1)}$
 Δx

初期値

解

収束

ダンピングファクター
を用いた場合の注意

$x^{(1)}$

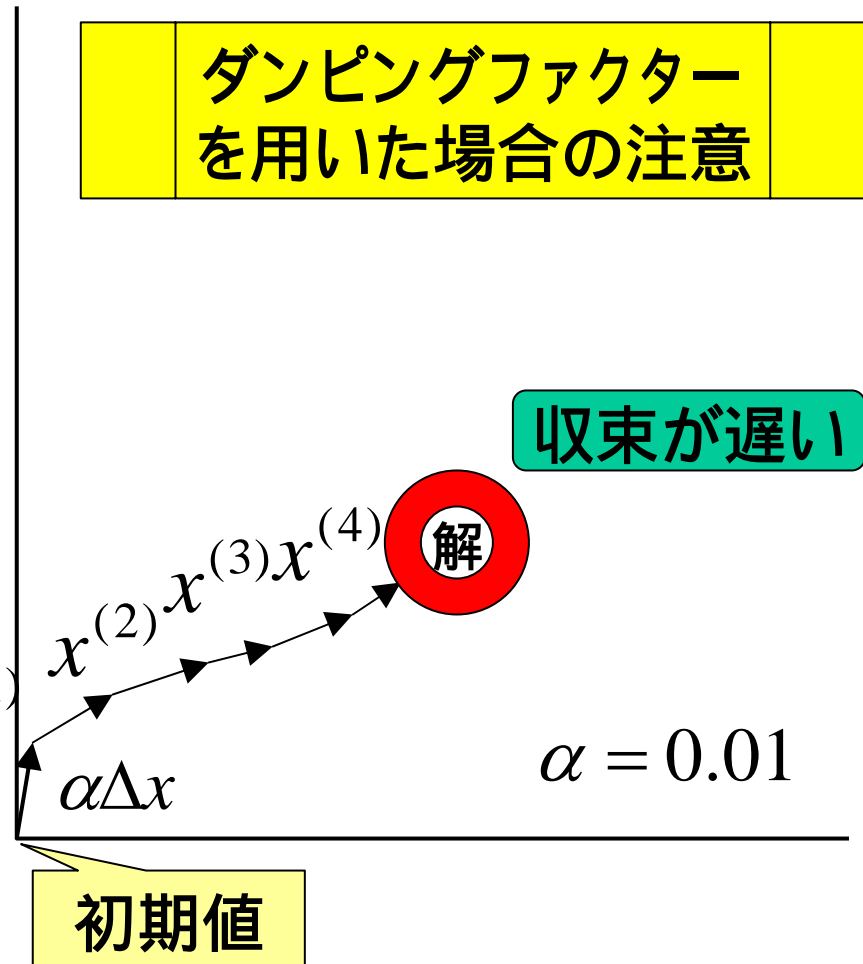
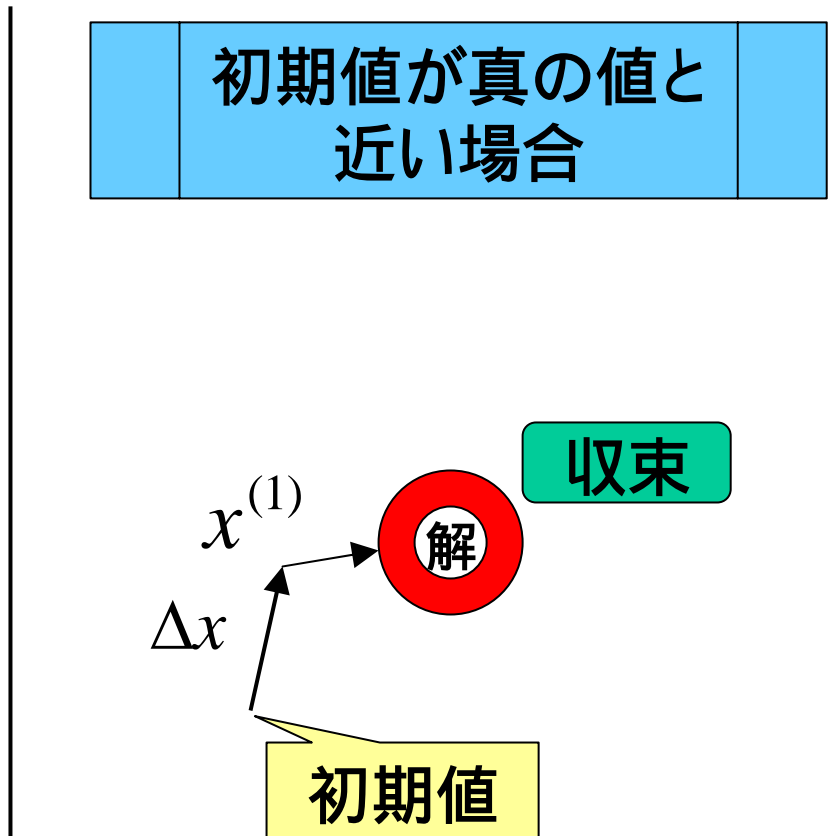
$x^{(2)}$ $x^{(3)}$ $x^{(4)}$

初期値

解

収束が遅い

$\alpha = 0.01$



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

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

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

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

5 . 質問事項等

機関番号 40 - 2

・リートベルト法では、どの因子をどのように変化させれば良いか分からなかったため、うまくフィッティングできませんでした。

機関番号 47 - 1

・パラメータの精密化の手順がよく理解できませんでした(拘束条件、パラメータの種類)。分かりやすいテキストがあれば、紹介をお願いします。

今回提供した手順書の解析例をご参考にしてください。

テキストとしては、「改訂版PRO-FIT,WPPFおよび関連プログラムの使用法」、「粉末X線解析の実際 - リートベルト法入門」(朝倉書店)、「第4版実験化学講座10回折」(丸善)の第5章「X線粉末回折法」等があります。

第47回分析技術共同研究でとりあげた5成分系混合試料の解析を再度行ってみてください。リートベルト法を実行方法が理解できると思います。