

平成20年6月16日

リートベルト法を用いた定量法（非晶質相を含む）に関する手引き書

はじめに

この手引き書では、リートベルト法を用いた定量分析（非晶質相を含む場合）において、プログラム PFLS を用いる場合について解説を行います。

1. 定量分析手順の概略

（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すが、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す。そこで、一般には、①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②単成分ごとに精密化する方法があります。この手引き書で示す例では、前者の①を採用します。

（２）混合試料に含まれる各相（あらかじめX線粉末回折データを測定し、未知試料の同定を行う必要があります。なお、今回の未知試料には非晶質相が存在します。）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します。今回は、下記に各相の結晶構造パラメータの文献値を示します。

（３）リートベルト法のためのプログラム PFLS に必要なデータファイルを準備します。

（４）定量を行う混合試料には、非晶質相が存在するので、一定量の内部標準物質を添加してX線粉末回折データを測定します。なお、今回の共同研究では、あらかじめ内部標準物質としてコランダム（ α - Al_2O_3 ）を 20wt% 添加した粉末を未知試料としました。

（５）測定したX線粉末回折データをプログラム PFLS で解析可能なデータファイル形式に変換します。

（６）プログラム PFLS を用いてパターンフィッティングを行います。

（７）プログラム PFLS で求めたスケール因子から各相の重量分率を求めます。具体的な求め方は、下記に記します。

【各結晶相の結晶構造パラメータ】

①Yttria (Y_2O_3)

Cubic $Ia\bar{3}$ (206)

a=10.604(1), Z=16

Atom No	Site	g(席占有率)	x	y	Z	B(Å)
Y1	8b	1	1/4	1/4	1/4	0.63(7)
Y2	24d	1	-0.0320(1)	0.	1/4	0.47(5)
O1	48e	1	0.3911(5)	0.1516(5)	0.3827(6)	0.41(11)

ICSD Collection Code 66242

Ref. L. Smrcok, *Crystal Research and Technology*, **24**, 607-611 (1989).

②Zincite (ZnO)

Hexagonal $P6_3mc$ (186)

a=3.243, c=5.195, Z=2

Atom No	Site	g(席占有率)	x	y	z	B(Å)
Zn1	2b	1	1/3	2/3	0.	0.31
O1	2b	1	1/3	2/3	0.3826(7)	0.55

ICSD Collection Code 29272

Ref. T. M. Sabine and S. Hogg, *Acta Crystallographica B*, **25**, 2254-2256 (1969).

③Anatase (TiO₂)

Tetragonal $I4_1/amd$ (141)

a=3.784(1), c=9.515(2), Z=4

Atom No	Site	g(席占有率)	x	y	z	B(Å)
Ti1	4a	1	0.	0.	0.	0.39(6)
O1	8e	1	0.	0.	0.2081(2)	0.61(9)

ICSD Collection Code 9852

Ref. M. Horn, C. F. Schwerdtfeger and E. P. Meagher, *Journal of the American Ceramic Society*, **53**, 124-126 (1970).

④Corundum (Al₂O₃) : 内部標準物質

Trigonal $R\bar{3}C$ (167)

a=4.759(0), c=12.991(0), Z=6

Atom No	Site	g(席占有率)	x	y	z	B(Å)
Al1	12c	1	0.	0.	0.35200(7)	0.40(1)
O1	18e	1	0.3064(3)	0.	1/4	0.51(2)

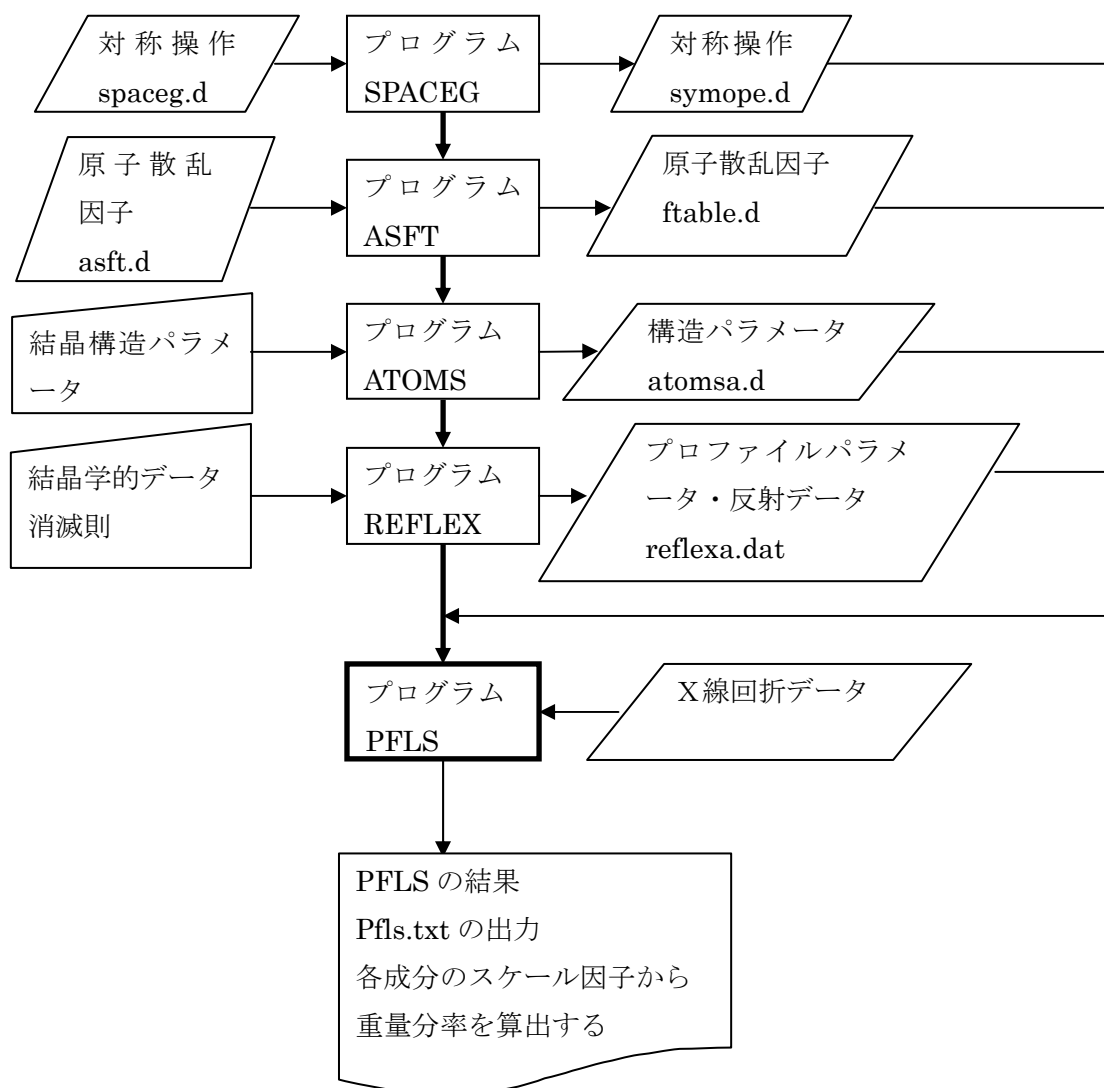
ICSD Collection Code 31546

Ref. Cox D E, MoodenbaughAW, ChenHY, *National Bureau of Standards (U.S.), Special Publication XNBSA*, **567**, 189-201 (1980).

※未知試料にはもう 1 成分、非晶質である溶融シリカが存在します。

2. 定量分析の手順

(1) プログラム PFLS を実行するためのフロー図



(2) プログラム SPACEG を用いて、対称操作に関するデータファイルを作成します。

プログラムSPACEG（ファイル名：spaceg.exe）を実行して、定量を行う試料に含まれる各相の空間群を指定することで、対称操作に関するデータファイル（ファイル名：symope.d）を作成します。（もちろん非晶質相は結晶構造がないので、対称操作の入力は不要です。）ここで、プログラムSPACEGでの各相の入力順は、プログラムREFLEXで入力する各相の入力順と同一となるようにご注意ください。プログラムSPACEGを実行するには、対称操作のデータベースであるspaceg.dファイルが必要で、spaceg.exeと同一のフォルダ（あるいはディレクトリ、例えば¥xbin）に存在しなければなりません。このsymope.dはプログラムPFLSを実行するのに必須のデータファイルの一つです。実際には、プログラムSPACEGを実行すると¥tmp（tmpディレクトリ、あるいはtmpフォルダと呼ばれる）にsymope

という拡張子なしのテキストファイルが出力されます。そして、リートベルト解析を実行する（すなわちプログラムPFLSやプログラムATOMSを実行する）ためには、このsymopeというテキストファイルの名前をsymope.dへ変更します（拡張子はdatではなくdとしてください）。さらに、このsymope.dファイルを必ずプログラムPFLSやATOMSを実行するディレクトリ（例えば、¥xbin）へ移動（あるいはコピー）してください。

なお、プログラムSPACEGの具体的な実行方法について、「プログラムSPACEGの実行例」に実行例を示しましたので、参考にしてください。

（３）プログラムASFTを実行して原子散乱因子のデータファイルを作成します。

プログラムASFT（ファイル名：asft.exe）を実行して、定量を行う試料に含まれる各相の化学種の原子散乱因子のデータファイル（ファイル名：ftable.d）を作成します。ここで、非晶質相についての入力是不要です。プログラムASFTを実行するには、原子散乱因子のデータベースであるasft.dファイルが必要で、asft.exeと同一のフォルダ（あるいはディレクトリ、例えば¥xbin）に存在しなければなりません。このftable.dはプログラムPFLSを実行するのに必須のデータファイルの一つです。実際には、プログラムASFTを実行すると¥tmp（tmpディレクトリ、あるいはtmpフォルダと呼ばれる）にftableという拡張子なしのテキストファイルが出力されます。そして、リートベルト解析を実行する（すなわちプログラムPFLSやプログラムATOMSを実行する）ためには、このftableというテキストファイルの名前をftable.dへ変更します（拡張子はdatではなくdとしてください）。さらに、このftable.dファイルを必ずプログラムPFLSやATOMSを実行するディレクトリ（例えば、¥xbin）へ移動（あるいはコピー）してください。

なお、プログラムASFTの具体的な実行方法について、「プログラムASFTの実行例」に実行例を示しましたので、参考にしてください。

（４）プログラムATOMSを実行して結晶構造パラメータ等のデータファイルを作成します。

プログラムATOMS（ファイル名：atoms.exe）を実行して、定量を行う試料に含まれる各相の結晶構造パラメータとそれらのパラメータの精密化に関する指定情報のデータファイル（ファイル名：atomsa.d等任意）を作成します。（もちろん非晶質相については入力不要です。）プログラムATOMSを実行するには、対称操作に関するデータファイルsymope.dと原子散乱因子のデータファイルftable.dが必要です。これらのデータファイルは、atoms.exeと同一のフォルダ（あるいはディレクトリと呼ぶ、例えば¥xbin）に存在しなければなりません。

なお、プログラムATOMSの具体的な実行方法について、「プログラムATOMSの実行例」に実行例を示しましたので、参考にしてください。

（５）プログラムREFLEXを実行してプロファイルパラメータと反射に関するデータファイルを作成します。

プログラムREFLEX（ファイル名：reflex.exe）を実行して、定量を行う試料に含まれ

る各相のプロファイルパラメータと反射等に関するデータファイル（ファイル名：reflexa.dat 等任意）を作成します。ここで、プログラム REFLEX での各相の入力順は、プログラム SPACEG で入力した各相の入力順と同一となるようにご注意ください。マニュアル「改訂版 PRO-FIT,WPPF および関連プログラムの使用法」（PDF ファイル）の 3.REFLEX(ver.2.00)の 3-1.プログラムの全体の流れの 1)反射データの新規作成（p.15）に従い作成してください。

また、Extinction rules（消滅則）については、「International Tables for Crystallography Vol.A Space-Group Symmetry」に載っている回折条件(Reflection conditions)を参照ください。分析分科会のホームページに今回の共同研究のガイダンスとともに International Tables for Crystallography Vol.A の中の必要なデータが掲載されていますので、参考にしてください。（著作権の関係から、この PDF ファイルは皆さんが参照するだけにとどめてください。）

なお、プログラム REFLEX の具体的な実行方法について「プログラム REFLEX の実行例」に実行例を示しましたので、参考にしてください。

（6）プログラム PFLS を実行してリートベルト解析を行い、各相のスケール因子を求めます。

リートベルト法のためのプログラム PFLS（ファイル名：pflsx.exe）を実行して、バックグラウンド関数、ピーク位置補正（零点補正のみ）、格子定数、プロファイルパラメータ（半値幅、非対称性、pseudo-Voigt 関数における η パラメータ）、スケール因子、および全体の温度因子を精密化します。そして、最終的に求めた各相のスケール因子から各相の重量分率を求めます。なお、各相の結晶構造パラメータ（席占有率、原子座標と等方性温度因子）は文献値（初期値）で固定します。

プログラム PFLS を実行するためには、①粉末X線回折データファイル、②プログラム SPACEG で作成した対称操作のデータファイル symope.d、③プログラム ASFT で作成した原子散乱因子のデータファイル ftable.d、④プログラム ATOMS で作成したデータファイル（例えば、atomsa.d）および⑤プログラム REFLEX で作成したプロファイル関数のパラメータと反射のデータファイル（例えば、reflexa.dat）が必要となります。

なお、プログラム PFLS の具体的な実行方法について、「プログラム PFLS の実行例」に実行例を示しましたので、精密化を行うパラメータの指定方法などの参考にしてください。

プログラム PFLS を実行し、解析が正常に終了すると解析結果が¥tmp¥pfls.txt に出力されます。その内容の一部を下記に載せます。

例【pfls.txt の内容（一部）】

```
=====
Rietveld Refinement by PFLS (ver. 5.00)
=====
```

File name of profile intensity data: h20.dat

4comp(Yt Zi An nonQz)80%+internal standard(Cor)20% RINT2500 40KV300mA

2theta-s	2theta-e	Step	Time	Nobs	Lambda1	Lambda2	I2/I1
10.000	135.000	0.020	2.0	6251	1.540562	1.544390	0.497

f-table contains atoms of Y , O , Zn, Ti, Al,

Space group: Ia3 (No.206) Centro symmetric

Space group: P63mc (No.186) Noncentro symmetric

Space group: I41/amd (No.141) Centro symmetric

Space group: R-3c (No.167) Centro symmetric

Profile parameters were read from a file: reflexa.d

Atomic parameters were read from datafile: atomsa.d

2theta-L	2theta-H	Nobs	Y(max) at 2theta	Y(min) at 2theta
10.000	130.000	6001	61072. 36.340	202. 112.460

Y(lim)	D.F.	bj	tj	I2I1	Cell	FWHM	Ae/m	axyzB	Scal	OATM	Xtex
2.2	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

L.S.	Ncyl	Nobs	Npar	Nvar	Rp	Rwp	Rp''	Re	GOF
dx < 5%*sx	8	6001	5621	59	0.06433	0.09234	0.09019	0.02810	3.286

Comp	Nref	SumIo	: SumIc	SumdI	RBragg	RF
1	173	1.00000	1.00027	-0.00027	0.10230	0.06276

Comp	Nref	SumIo	: SumIc	SumdI	RBragg	RF
2	23	1.00000	1.00576	-0.00576	0.04175	0.02355

Comp	Nref	SumIo	: SumIc	SumdI	RBragg	RF
3	35	1.00000	0.98161	0.01839	0.07851	0.03375

Comp	Nref	SumIo	: SumIc	SumdI	RBragg	RF
4	50	1.00000	1.04105	-0.04105	0.06797	0.06133

Refined parameters

b0	b1	b2	b3	b4	b5
260.314	55.157	257.332	-924.201	86.330	589.834
2.291	7.831	13.413	32.231	14.753	28.864
t0	t1	t2	t3	E	
0.096414	0.000000	0.000000	0.000000	0.497000	
0.001009	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
a	b	c	alpha	beta	gamma
10.610584	10.610584	10.610584	90.000000	90.000000	90.000000
0.000413	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
U	V	W	a0	a1	a2
0.042621	-0.025031	0.039619	0.838928	-0.496572	0.019976
0.005997	0.008064	0.002234	0.072383	0.081658	0.013176
e/mL0	e/mL1	e/mH0	e/mH1	UCvol	
0.245740	0.005984	0.985291	-0.004340	1194.5873	
0.041411	0.001197	0.061164	0.001245	0.1396	

a	b	c	alpha	beta	gamma
3.250911	3.250911	5.208337	90.000000	90.000000	120.000000
0.000054	0.000000	0.000091	0.000000	0.000000	0.000000
U	V	W	a0	a1	a2
0.010954	-0.012606	0.017024	1.040483	-0.914086	0.065040
0.000943	0.001444	0.000500	0.048458	0.104130	0.017739
e/mL0	e/mL1	e/mH0	e/mH1	UCvol	
0.048142	0.009292	0.809471	0.000479	47.6694	
0.024466	0.000555	0.044360	0.000708	0.0018	

a	b	c	alpha	beta	gamma
3.786600	3.786600	9.515624	90.000000	90.000000	90.000000
0.000104	0.000000	0.000285	0.000000	0.000000	0.000000
U	V	W	a0	a1	a2
0.025423	-0.025017	0.024071	0.916740	-0.665268	0.032709
0.002297	0.003001	0.000978	0.070628	0.087941	0.013234
e/mL0	e/mL1	e/mH0	e/mH1	UCvol	
0.353312	0.005807	0.881301	-0.002004	136.4382	
0.031326	0.000877	0.064597	0.001092	0.0085	

a	b	c	alpha	beta	gamma
4.761178	4.761178	12.998187	90.000000	90.000000	120.000000
0.000217	0.000000	0.000728	0.000000	0.000000	0.000000
U	V	W	a0	a1	a2
-0.001149	0.020503	0.017156	0.873558	-1.684300	0.209388
0.004430	0.008107	0.002848	0.105230	0.173334	0.030205
e/mL0	e/mL1	e/mH0	e/mH1	UCvol	
-0.138311	0.016095	1.243598	-0.002505	255.1775	
0.074219	0.001323	0.130286	0.002143	0.0273	

Scale	Temp	
<u>0.491299</u>	0.110952	←第1相のスケール因子 (注意)
0.002551	0.014091	この例では Yttria の結果

Scale	Temp	
<u>1.466298</u>	0.110952	←第2相のスケール因子 (注意)
0.005221	0.000000	この例では Zincite の結果

Scale	Temp	
<u>1.112030</u>	0.110952	←第3相のスケール因子 (注意)
0.005240	0.000000	この例では Anatase の結果

Scale	Temp	
<u>1.028936</u>	0.110952	←第4相のスケール因子 (注意)
0.009162	0.000000	この例では内部標準である Corundum の結果

※注意については、3. 各成分の重量分率の求め方の(1)
の①を参照してください。

No. Atom	alpha	x	y	z	Biso
----------	-------	---	---	---	------

1	Y1	1.00000	0.250000	0.250000	0.250000	0.6300
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000
2	Y2	1.00000	-0.032000	0.000000	0.250000	0.4700
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000
3	O1	1.00000	0.391100	0.151600	0.382700	0.4100
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000

No.	Atom	alpha	x	y	z	Biso
1	Zn1	1.00000	0.333333	0.666667	0.000000	0.3100
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000
2	O1	1.00000	0.333333	0.666667	0.382600	0.5500
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000

No.	Atom	alpha	x	y	z	Biso
1	Ti1	1.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.3900
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000
2	O1	1.00000	0.000000	0.000000	0.208100	0.6100
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000

No.	Atom	alpha	x	y	z	Biso
1	Al1	1.00000	0.000000	0.000000	0.352000	0.4000
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000
2	O1	1.00000	0.306400	0.000000	0.250000	0.5100
		0.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000

Quantitative phase analysis (normalized)

Comp.	Mol. wt.	Z	U(A3)	Dx	wt. (%)	
1	225.8082	16	1194.587	5.022	<u>11.987</u>	←第1成分の重量分率
2	81.3694	2	47.669	5.669	<u>35.776</u>	←第2成分の重量分率
3	79.8988	4	136.438	3.889	<u>27.132</u>	←第3成分の重量分率
4	101.9612	6	255.178	3.981	<u>25.105</u>	←第4成分の重量分率

注意 今回の試料には非晶質相が含まれますので、ここに表示される各成分の重量分率の結果は正しい値ではありません。下記の**3. 各成分の重量分率の求め方**により、各成分のスケール因子から算出してください。

***** 以下省略 *****

3. 各成分の重量分率の求め方

(1) Rietveld 法を用いた定量法の理論

Rietveld 法におけるスケール因子 S は、次式で表される。

$$S = \frac{K}{V^2 \mu} \quad (1)$$

ここで、 V は試料の単位胞体積、 μ は試料の線吸収係数、および K は次式のように表される。

$$K = \left\{ \left(\frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left(\frac{e^4}{2 m^2 c^4} \right) \right\} \frac{p}{V^2} |F|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{\sin 2\theta \sin \theta} \right) \quad (2)$$

混合物における第 m 相のスケール因子は、次式のようになる

$$S_m = C_m \frac{K}{V_m^2 \mu} \quad (3)$$

ここで、 C_m は第 m 相の体積分率、 μ は混合物の線吸収係数である。式(3)を重量分率と質量吸収係数を用いて書き直すと

$$S_m = W_m K / (\rho_m V_m^2 \mu^*) \quad (4)$$

となる。ここで、 W_m は第 m 相の重量分率、 ρ_m は第 m 相の密度、 V_m は第 m 相の単位胞体積お

よび μ^* は試料の質量吸収係数である。式(3)と $\rho_m V_m = Z_m M_m$ (Z_m は単位胞中に含まれる化学式単位の数である式数、 M_m は化学式単位の質量である) の関係から

$$W_m = \frac{\mu^*}{K} S_m Z_m M_m V_m = \frac{\mu^*}{K} S_m (ZMV)_m \quad (5)$$

となる。 $W_m / \sum_{k=1}^N W_k$ を求めると次式が得られる。

$$\frac{W_m}{\sum_{k=1}^N W_k} = \frac{\frac{\mu^*}{K} S_m (ZMV)_m}{\frac{\mu^*}{K} S_1 (ZMV)_1 + \frac{\mu^*}{K} S_2 (ZMV)_2 + \cdots + \frac{\mu^*}{K} S_N (ZMV)_N} \quad (6)$$

N 個の相からなる混合物の場合、 $\sum_{k=1}^N W_k = 1$ であるから式(6)より第 m 相の重量分率 W_m は次式を用いて求めることができる⁽¹⁾。

$$W_m = \frac{S_m (ZMV)_m}{\sum_{k=1}^N S_k (ZMV)_k} \quad (7)$$

なお、 M_k を求めるために各相の化学組成が必要となる。

また、試料中に非晶質相が含まれている場合は、内部標準物質 is を添加することで定量することが可能である。内部標準物質を重量分率 W_{is} の割合で添加すると、式(5)より定数項 (μ^*/K) は

$$\frac{\mu^*}{K} = \frac{W_{is}}{S_{is}(ZMV)_{is}} = C \quad (8)$$

となり、パラメーター C で表すと、未知相(j 相)の重量分率は次式で得られる。

$$W_j = CS_j(ZMV)_j \quad (9)$$

よって非晶質相の重量分率 $W_{amorphous}$ は、次式で求めることができる⁽²⁾。

$$W_{amorphous} = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} W_j \quad (10)$$

参考文献

1. R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 467-474 (1987).
2. D. L. Bish and S. A. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 86-91 (1988).

(2) スケール因子から各成分の重量分率を算出する手順

①リートベルト解析にて得られる内部標準物質であるコランダム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)のスケール因子を上記(1)の式(8)に代入して、パラメータ C を求めます。ここで注意する点は、プログラムPFLSで求めたスケール因子(Scale)は、各相の式数(Z)、化学式単位の質量(Mol.wt.)、及び格子体積(U)が乗じられているということです。ただし、式(8)と(9)を用いて各成分の重量分率を求める際に、プログラムPFLSで出力されるスケール因子(Scale)のままで計算しても、式数(Z)などの値は計算上キャンセルされます。よって、式(8)と(9)に代入するスケール因子はプログラムPFLSで出力されるScale値をそのまま用いていただいで結構です。

②計算例

・(前提条件) 内部標準物質であるコランダムは 20wt%存在します。残りの成分の合計が 80wt%となります。

・例えば、プログラム PFLS で解析した結果、各相のスケール因子 (プログラム PFLS でのスケール因子 Scale のこと) が次のようになったとします。

成分	Yttria	Zincite	Anatase	Corundum
Scale	0.491299	1.466298	1.112030	1.028936

・式(8)に、内部標準物質(is)の $W_{is}=0.20$, $S_{is}(ZMV)_{is}=\text{Scale}(\text{Corundum})=1.028936$ を代入して、

$$C = \frac{W_{is}}{S_{is}(ZMV)_{is}} = 0.194376$$

・Yttriaの重量分率は、式(9)に $S_{Yttria}(ZMV)_{Yttria}=\text{Scale}(\text{Yttria})=0.491299$ と C の値を代入し

て、

$$W_{Yttria} = CS_{Yttria} (ZMV)_{Yttria} = 0.194376 \times 0.491299 = 0.0955$$

よって、Yttria の重量分率は wt%表示にすると 9.6(%)となります。

・同様に、Zincite と Anatase の重量分率を求め、式(10)により、全体である 100wt%から Yttria、Zincite、Anatase と内部標準である Corundum の 20wt%を差し引くと、残りが非晶質相である溶融シリカの重量分率となります。

4. その他

・プログラムPFLSでの非線形最小二乗法サイクル（パラメータの精密化過程）にて、発散する等の問題にて解析が終了しない場合は、ダンピングファクターを半値幅(FWHM)、ピークの非対称性パラメータと減衰率 (Ae/m) に設定してみる等の工夫をしてください。ダンピングファクターは、1 以下の値を用います。例えば、0.5 , 0.25 , 0.125, …のように 2^{-n} で徐々に小さい値にしていき、最小二乗法サイクルが実行できる値を見いだすとよいでしょう。ただし、あまり小さな値のままで収束すると、真の収束値ではない可能性がありますので、その場合は、ダンピングファクターの値を元に（1 に）戻して最終解を求めてください。

（作成：三重県工業研究所窯業研究室 林 茂雄）