プロフィールフィッティング法・WPPD法・ リートベルト法

虎 谷 秀 穂*

1. は じ め に

「材料研究のための回折結晶学的手法」と題したこの小特集の読者にとって、材料物性とその構造と密接な関係をもつことはいまさらいうまでもないことであろう。結晶構造、および組織・微構造を原子オーダーで3次元的に解析するには回折法が最も適している。しかし、多くの材料物質が粉末、あるいは薄膜や焼結体等の多結晶体であるため、その構造解析には単結晶回折法よりも粉末回折法を多用せざるを得ない。そこで回折結晶学的手法の最初の話が粉末法に関する話というわけである。

3次元の構造を解析するためには、回折データを3次元的に収集しなければならない。3次元の回折データが1次元に縮重したデータを取扱わなければならない粉末法固有の問題が回折線の重なりである。この問題を解決する画期的な方法として、1960年代の後半にリートベ

ルト法が提案された⁽¹⁾。その後、この方法を中心に粉末回折データの解析法が大きく発展し、材料構造解析にとっても有用性大であることが期待される。この話の後に中性子線回折およびエネルギー分散型 X 線回折の話が続いているので、ここでは話を角度分散型 X 線粉末回折に限定することができる。この小特集の読者は、ポピュラーな X 線粉末回折の実験法についてはほとんど御存知と考えられる。そこで、話の焦点を最近の粉末回折データ解析法に絞ってその原理と応用例を述べることにする。

2. 解 析 法

(1) 方法の原理

構造モデルを仮定してプロフィール強度を計算し、パターン全体のフィッティングによって構造パラメータを精密化する方法をリートベルト法と呼ぶ。一方、構造を参照せずに、重なった回折線を個々のブラッグ反射に分解する方

表1 各種解析法の分類.

		プロフィール フィッティング法	WPPD 法	リートベルト法
解析の主目的		パターンの分解	パターンの分解 格子定数の精密化	構造の精密化
解析の 2θ 範囲		パターンの一部	パターンの全体	パターンの全体
モデル	回折線の位置 面 積 (積分強度) プロフィール形	独立パラメータ 独立パラメータ 角度依存性無し	格子定数の関数 独立パラメータ 角度依存性有り	格子定数の関数 構造パラメータの関数 角度依存性有り
	精密化に必要な初期値	無し	格子定数の近似値	初期構造モデル

* 名古屋工業大学助教授; 窯業技術研究施設
Profile Fitting Method, Whole-Powder-Pattern Decomposition Method and Rietveld Method; Hideo Toraya (Ceramic Eng. Research Lab., Nagoya Institute of Technology, Tajimi)
Keywords: X-ray powder diffraction, profile fitting method, whole-powder-pattern decomposition method, Rietveld method, refinement of unit cell parameters, quantitative analysis, deconvolution, crystal structure analysis
1988 年 12 月 12 日受理

法をパターン分解法と呼ぶ⁽²⁾。プロフィールフィッティング法⁽³⁾⁽⁴⁾と WPPD 法(whole-powder-pattern decomposition method の略)⁽⁵⁾⁽⁶⁾は後者に分類される。これら3種の解析法の差異を表1に分類して示す。いずれの方法も原理は共通であり、プロフィールモデル(リートベルト法の場合にはプロフィールモデル+構造モデル)から求めた理論粉末回折図形を最小二乗法によって観測図形

にフィッティングすることにより、各回折線の位置、面積、および形に関する物理量を精密化する。観測データとしてはデジタル化したパターンを用い、角度分散型の場合には、その測定にステップスキャン法を多用する。

(2) プロフィール関数

回折図形を構成している個々の回折線の形を近似する関数をプロフィール関数と呼ぶ。観測プロフィールは入射ビームスペクトル、装置、および試料による影響がコンヴォリューションされている。プロフィール形は個々の実験条件によって変化するため、ほとんどの場合、高いフレキシビリティをもつ経験的な関数とその近似に用いられている。角度分散型 X 線粉末回折計の場合、ピアソン VII 関数、ヴォイト関数、およびその近似形である擬似-ヴォイト関数が観測プロフィールに良くフィットすることが知られている⁽⁷⁾。ピアソン VII 関数は次式で与えられる⁽⁸⁾。

$$P(2\theta)_p = [2\sqrt{2^{1/R}-1}\Gamma(R)][\sqrt{\pi}\Gamma(R-\frac{1}{2})W]^{-1} \cdot [1+4(2^{1/R}-1)(2\theta-T)^2/W^2]^{-R} \quad (1)$$

ここで T はピークの頂点位置、 W は半値幅、 R はプロフィール強度の減衰率、そして Γ はガンマ関数である。一方、擬似-ヴォイト関数は次式で与えられる⁽⁹⁾。

$$P(2\theta)_v = \eta(2/\pi W)[1+4(2\theta-T)^2] + (1-\eta)(2/W) \sqrt{\ln 2/\pi} \exp[-4 \ln 2(2\theta-T)^2/W^2] \quad (2)$$

ここで η はローレンツ関数とガウス関数の混合比であり、 η パラメータと呼ばれる。両関数とも $R=1\sim\infty$ 、あるいは $\eta=1\sim 0$ の範囲でローレンツ関数からガウス関数まで連続的に変化する。また、プロフィール関数は一般に $\int P(2\theta)d(2\theta) = 1$ となる様に規格化されている。

現実のプロフィールは非対称であるため、これらの対称関数を非対称化して用いる。非対称化の方法として、(1)対称関数のピークの低角側で1より大きいファクターを乗じ、反対に高角側で1より小さいファクターを乗じる方法⁽¹⁾、(2)異なる形をもつ複数個の関数を連続に繋ぎ合せたスプリット型関数を用いる方法⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾、および(3)複数個の対称関数を非対称に並べて重ね合わせる方法⁽⁴⁾が用いられる。プロフィールの非対称度を表わす非対称性パラメータも一般に最適化されるパラメータである。

(3) プロフィール形の角度依存性

図1に α -SiO₂ の解析から得られた半値幅の 2θ に対する変化を示す。この様にプロフィールの形を表わすパラメータは角度依存量である。プロフィールフィッティング法では一度に解析する 2θ 領域が狭いため、そのプロフィールモデルは一般に角度依存性を考慮しない。しかし、WPPD 法、あるいはリートベルト法のように一度にパターン全体をフィッティングする場合には、プロフィール形が

図1 半値幅の 2θ に対する変化。試料は α -SiO₂⁽⁶⁾。

回折角 2θ に依存して変化するモデルを用いる。半値幅に対しては、一般に次式が用いられている⁽¹¹⁾。

$$W = \sqrt{w_1 + w_2 \tan \theta + w_3 \tan^2 \theta} \quad (3)$$

ここで w_1 , w_2 , および w_3 は最小二乗法パラメータである。非対称性パラメータ、およびプロフィールの形を表わすパラメータ (R あるいは η パラメータ) も一般に角度依存量である⁽⁶⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

(4) 回折線の位置

プロフィールフィッティング法においてはピークの位置、 T が独立なパラメータとして精密化される。パターン全体を同時にフィッティングする WPPD 法、およびリートベルト法においては T は格子定数の関数である。指数 h, k, l をもつ回折線のピーク位置、 T は次式で与えられる。

$$T = 2 \sin^{-1}(\lambda d^*/2) \\ d^* = \{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*\}^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 λ は波長、 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*$, および γ^* は逆格子定数である。プロフィールフィッティング法で個々の回折線のピーク位置、 T を最適化するかわりに、WPPD 法、およびリートベルト法においては格子定数を精密化する。

(5) 回折線の強度

プロフィールフィッティング法および WPPD 法においては各回折線の積分強度、 I は独立なパラメータとして精密化される(表1)。リートベルト法においては、それは構造パラメータの関数である。回折強度の理論式は線源、および光学系によって異なる。十分に厚い平板試料、反射型、および θ - 2θ スキャン法を用いる X 線粉末回折計の場合、指数 hkl をもつ回折線強度は次式で与えられる。

$$I = Qp(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m / \sin 2\theta \sin \theta) |F(hkl)|^2 / U^2 \\ Q = I_0 \lambda^3 (e^2 / mc^2)^2 l / 32\pi \mu r \quad (5)$$

ここで、 p は反射の多重度、 θ はブラッグ角、 θ_m は結晶モノクロメータにおけるブラッグ角、 $|F(hkl)|$ は構造因子の絶対値、 U は単位胞体積、 I_0 は入射 X 線強度、

e は電荷, m は電子の質量, c は光速, l はスリットの長さ, μ は試料の線吸収係数, および r は試料-スリット間の距離である. 実際の計算では Q をスケール因子で置換える. $F(hkl)$ は次式で与えられる.

$$F(hkl) = \sum_j g_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] T_j \quad (6)$$

ここで, g_j は j 番目の原子の多重度, f_j は原子散乱因子, T_j は温度因子, x_j, y_j, z_j は原子の位置座標であり, $\sum_j$ の和は単位胞内のすべての原子に対して行う. リートベルト法の場合, 配向をもつ試料に対しては強度補正が必要である. 配向補正に関しては文献(1), (14)-(16)を参照していただきたい.

(6) プロフィール強度計算とフィッティング

あるテップ $2\theta_i$ における計算プロフィール強度, $y(2\theta_i)_{\text{calc}}$, は次式によって与えられる.

$$y(2\theta_i)_{\text{calc}} = b(2\theta_i) + \sum_j S_l I_{jk} P(2\theta_i)_{jk} \quad (7)$$

ここで $b(2\theta_i)$ はバックグラウンド関数, S_l は l 番目の成分に対するスケール因子である. ただし, プロフィールフィッティング法においてはスケール因子を用いない. バックグラウンド関数には多項式が多用され⁽¹⁷⁾, その次数はプロフィールフィッティング法で 0~2, パターン全体をフィッティングする WPPD 法やリートベルト法で ~5 である. $\sum_j$ の和は $2\theta_j$ でのプロフィール強度に寄与する近傍の回折線に対して行なう.

求めた理論粉末図形を, 非線形最小二乗法を用いて観測した粉末図形にフィッティングすることにより, 各種パラメータを最適化する. 最適化においては次の量, Δ , を最小化する.

$$\Delta = \sum_i^N w_i [y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{calc}}]^2 \quad (8)$$

ここで N は観測点の数, w_i は i 番目の観測値, $y(2\theta_i)_{\text{obs}}$, に対する重みである. 解析精度の評価に用いる信頼度因子については文献(2)を参照していただきたい.

3. 応 用

(1) パターンの分解

パターンの一部をローカルに分解するには, プロフィールフィッティング法を用いる. 解析領域に存在する回折線の本数は解析において有力な情報であるが, 経験を積み重ねればパターンの中に埋もれている未知の回折線を発見することもできる. 分解によってバックグラウンドの高さ, 重なった各回折線の位置, 積分強度, ピークの幅, および形に関する量が得られる. この解析例を図 2 と表 2 に示す.

図 2 プロフィールフィッティング法によるパターン分解の例. 試料は α -SiO₂. 図中, + は観測強度, 実線は計算強度, そして図の下部に両者の差をプロットして示す⁽⁶⁾.

表 2 プロフィールフィッティング法によって得られた各種パラメータ (試料は α -SiO₂).

バックグラウンド強度=25.9(2)s ⁻¹			
hkl	122,212	203,023	031,301
I_j	293(2)	347(2)	213(2)
T_j	67.7077(7)	68.1098(7)	69.2802(8)
W_j	0.1129(7)	0.1129	0.1129
A_j	1.51(4)	1.51	1.51
R_{Lj}	1.51(3)	1.51	1.51
R_{Hj}	1.11(2)	1.11	1.11

WPPD 法はパターン全体を一度に分解し, 精密化された格子定数, および解析領域内の全回折線の指数, d 値, 回折角, 積分強度, 形に関する情報を一覧表として出力できる. この方法においてはプロフィールモデルがパターン全体で一体化されていること, および各回折線の位置が格子定数によって拘束されているために, プロフィールフィッティング法よりも分解能力が一般に高い. WPPD 法の起動には格子定数の近似値が必要であるが, この方法を用いれば, 例えば JCPDS(PDF)カード記載に必要な事項の出力をコンピュータ処理で簡単・迅速に行うことができ, 従来の手作業的な処理に比較して格段のスピード化がはかられる.

リートベルト法をパターンの分解に使用することもできる. しかし, その分解は計算プロフィール強度に基づいたものであり, 差フーリエ合成を計算する目的以外には得られた分解結果は利用価値が少ない.

(2) 格子定数の精密化

WPPD 法, およびリートベルト法においては各回折線の位置が格子定数の関数であることを利用して, 両方法を格子定数の精密化に使用できる. ただし WPPD 法は構造が未知でも解析を実行できるが, リートベルト法

図3 単斜晶-斜方晶-正方晶 ZrO_2 +内部標準 Si の4種混合物試料を WPPD 法で解析した結果(図の表示は図2と同様). 図中の棒線は上段が斜方晶と正方晶 ZrO_2 , そして下段が単斜晶 ZrO_2 と内部標準 Si (*印)のそれぞれのブラッグ反射の位置を示す⁽¹⁹⁾.

表3 WPPD 法によって精密化された 2 mol% Y_2O_3 をドーピングした ZrO_2 の格子定数⁽¹⁹⁾(単位: 10^{-10}m).

単 斜 晶	斜 方 晶	正 方 晶
a 5.1605(3)	a 5.0456(2)	a 3.6053(2)
b 5.2117(4)	b 5.2619(2)	c 5.1781(4)
c 5.3203(4)	c 5.0967(2)	
β 99.050(5)°		

は構造モデルが既知であることが必要である. 両方法を用いて格子定数の精密化を行う時にはピーク位置のズレに対する補正が重要である. 試料が内部標準物質を含む場合には, 内部標準物質の格子定数に対してピーク位置のズレを自動的に補正できるプログラムも存在する⁽¹⁸⁾.

WPPD 法, およびリートベルト法は格子定数の精密化にパターン全体の情報を用いるので, とくに対称が低い結晶試料の回折図形の解析において, 従来の方法よりも格段に高い精度を得ることができる. 単斜晶-斜方晶-正方晶 ZrO_2 +内部標準 Si の4種混合物試料を WPPD 法で解析した結果を図3と表3に示す⁽¹⁹⁾.

(3) 定 量

プロフィールフィッティング法および WPPD 法を用いた積分強度測定によって, 従来からの検量線を用いた方法の定量精度を高めることができる. 一方, リートベルト法の構造精密化以外の使用法の一つが定量である⁽²⁰⁾. 原理的には X 線の回折強度が被照射体積に比例することを利用する. 多成分試料において, p 番目の成分の質量分率を W_p とした時, W_p は次式から求められる⁽²¹⁾.

$$W_p = S_p(Z_p M_p V_p) / \sum_i S_i(Z_i M_i V_i) \quad (9)$$

ここで S_p はスケール因子, Z_p は式数, M_p は式量, V_p は単位胞体積である. 式(9)により, スケール因子の精密化によって定量を実行できる.

(4) 重なった回折線のディコンヴォリューション

入射ビームスペクトル, 装置, および試料による影響がコンヴォリューションされた回折線のディコンヴォリューションには従来から, ストークスの方法, 反復法, およびダイレクトフィッティング法等, 種々の方法が知られている. これらは精度の高い解析ができるが, よく分離された単一ピークを必要とするのが難点である. プロフィールフィッティング法の手法を応用した方法は, 精度を多少犠牲にするが, 複数の重なった回折線をディコンヴォリューションできる. この種の方法の一つは, ヴォイト関数の観測プロフィールへのフィッティングによって真のプロフィールを求めるものである⁽²²⁾. また, 擬似-ヴォイト関数(あるいはヴォイト関数)をプロフィール関数として用いているリートベルト法プログラムの幾つかは, 結晶子の径と歪のパラメータを算定することができる⁽²³⁾. もう一つのアプローチは, 積分方程式をプロフィールフィッティングの手法によって直接解き, 真の回折線プロフィールを求める方法である⁽²⁴⁾. 後者による解析例を図4に示す.

(5) 結晶構造解析

リートベルト法の出現以来, 中性子線回折データを中心に多数の結晶構造精密化の結果が報告されてきた. このことに関するレビューとしては文献の(25), (26)を参

図 4 (a)装置関数として用いた標準物質の観測プロフィール, (b)正方晶 ZrO_2 の 112 と 200 の回折線が重なった図形に対してフィッティングした結果, および (c)得られた真の回折線プロフィール(図の表示は図 2 と同様)⁽²⁴⁾.

照していただきたい。リートベルト法は精密化に際して初期値となる構造モデルが必要である。同型構造が既知の場合には、リートベルト法によって構造精密化ができるが、全く未知の結晶構造の場合にはお手上げである。しかし、いくつかの可能な構造モデルをリートベルト法を用いて検証することが可能である。

全く未知の結晶構造を粉末法のみを用いて解こうとする試みが最近報告されている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。典型的な例の一つが sigma-2 という合成のケイ酸塩鉱物の解析である⁽²⁷⁾。この物質は正方晶であるが、 $a = 10.2387 \times 10^{-10}$ (1)m, $c = 34.3829 \times 10^{-10}$ (1)m と比較的大きな格子定数を持ち、測定には高分解能データが得られる放射光が用いられた。最初に WPPD 法によるパターン全体の分解によって得られた各反射の積分強度から構造因子を求め、次に直接法を用いて未知構造を解き、最後にリートベルト法によって得られた構造モデルの精密化を行っている。リートベルト法でフィッティングした結果を図 5 に、得られた原子パラメータを表 4 に、そしてそのパラメータを用いて描いた構造モデルを図 6 にそれぞれ示す。この結晶は独立な原子を 17 個含む。無機物質の中で比較的複雑な構造に属する沸石に類した構造がこの様に粉末回折法のみで解かれるということは、実験技術とともに最近の粉末回折データ解析法の進歩を示す好例である。

図 5 リートベルト法による sigma-2 の解析結果 (図の表示は図 2 と同様)⁽²⁷⁾.

4. おわりに

従来、対称が高いものに限られていた粉末回折法による種々の解析が、最近の 20 年間における解析法の発展によって回折線が重なった複雑なパターンへと、応用の範囲が拡大されつつあるのが現在の状況であろう。対称が高く単成分であるという条件をほとんどの場合満足

表 4 Sigma-2 の精密化された原子パラメータ⁽²⁷⁾.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (10 ⁻¹⁸ m ²)	Occupancy
Si(1)	0.2843(7)	1/4	0.1182(2)	0.1(2)	1.0
Si(2)	0.2811(6)	0	0	0.2(2)	1.0
Si(3)	0.1539(7)	1/4	0.0349(2)	0.1(2)	1.0
Si(4)	0.1510(7)	1/4	0.1954(2)	0.3(2)	1.0
O(1)	0	1/4	0.2072(6)	1.3(7)	1.0
O(2)	0.2165(9)	0.1201(9)	0.2131(3)	1.3(3)	1.0
O(3)	0.2297(13)	1/4	0.0754(4)	0.4(4)	1.0
O(4)	0.1689(13)	1/4	0.1493(4)	0.7(4)	1.0
O(5)	0	1/4	0.043(6)	1.9(7)	1.0
O(6)	0.1913(9)	0.1219(9)	0.010(3)	0.8(3)	1.0
O(7)	0.3729(9)	0.1229(9)	1/8	2.1(5)	1.0
C(1)	0.124(2)	-0.126(2)	1/8	10.0	0.60(4)
C(2)	0	-1/4	0.073(1)	10.0	0.60(4)
C(3)	0	-0.126(2)	0.099(1)	10.0	0.60(4)
C(4)	0	-0.003(8)	0.103(3)	10.0	0.46(5)
C(5)	0.115(5)	-0.151(6)	0.086(2)	10.0	0.53(5)
C(6)	0	-0.077(10)	0.145(3)	10.0	0.47(6)

図 6 (a)解析された sigma-2 の結晶構造の一部と(b)全体のフレームワーク⁽²⁷⁾.

しない物質を扱わざるをえない材料科学の分野においては、このことは単なる量的な範囲の拡大に止どまらないものがあると考えられる。解析法発展の背後には蓄積された膨大な粉末回折理論と、高輝度の X 線源、実験装置の精度、そしてコンピュータ処理能力の向上があることというまでもない。ここで紹介した 3 種の方法は、表 1 に示した様に、目的・機能が異なり、解析に際しては

これらの方法を相補的に運用することが必要になるであろう。ここに挙げた例はほんの一例であり、さらに詳しいことに関して参考文献を参照していただければ幸いである。

文 献

- (1) H.M.Rietveld : J. Appl. Cryst., 2(1969), 65.
- (2) R.A.Young, E.Prince and R.A.Sparks : J.Appl. Cryst., 15(1982), 357.
- (3) D.Taupin : J. Appl. Cryst., 6(1973), 266.
- (4) W.Parrish, T.C.Huang and G.L.Ayers : Trans. Amer. Cryst. Assoc., 12(1976), 55.
- (5) G.S.Pawley : J.Appl. Cryst., 14(1981), 357.
- (6) H.Toraya : J. Appl. Cryst., 19(1986), 440.
- (7) R.A.Young and D.B.Wiles : J. Appl. Cryst., 15(1982), 430.
- (8) M.M.Hall Jr, V.G.Veeraraghavan, H.Rubin and P.G. Winchell : J. Appl. Cryst., 10(1977), 66.
- (9) G.K.Wertheim, M.A.Butler, K.W.West and D.N.E. Buchanan : Rev. Sci. Instrum., 45(1974), 1369.
- (10) C. G. Windsor and R. N. Sinclair : Acta Cryst., A32 (1976), 395.
- (11) G.Caglioti, A.Paoletti and F.P.Ricci : Nucl. Instrum., 3(1958), 223.
- (12) A.Brown and J.W.Edmonds : Adv. X-ray Anal., 23 (1980), 361.
- (13) R.J.Hill and C.J.Howard : J. Appl. Cryst., 18(1985), 173.
- (14) H.Toraya and F.Marumo : Mineral. J., 10(1981), 211.
- (15) T.G.Worlton, J.D.Jorgensen, R.A.Beyerlein and D.L. Decker : Nucl. Instrum. Method., 137(1976), 331.
- (16) W.A.Dollase : J. Appl. Cryst., 19(1986), 267.
- (17) D.B.Wiles and R.A.Young : J. Appl. Cryst., 14(1981), 149.
- (18) H.Toraya : Adv. Ceramics, 21(1987), 811.
- (19) H. Toraya, O. Ohtaka and S. Kume : Mineral. J., 13 (1987), 500.
- (20) H.Toraya, M.Yoshimura and S.Sōmiya : J. Amer. Ceram. Soc., 67(1984), C119.
- (21) R.J.Hill and C.J.Howard : J. Appl. Cryst., 20(1987), 467.
- (22) J.I.Langford : J. Appl. Cryst., 11(1978), 10.
- (23) Th.H.De Keijser, E.J.Mitte-meijer and H.C.F.Rozendaal : J. Appl. Cryst., 16(1983), 309.
- (24) H.Toraya : J. Appl. Cryst., 21(1988), 192.
- (25) A.K.Cheetham and J.C.Taylor : J. Solid State Chem., 21(1977), 253.
- (26) A.Albinati and B.T.M.Willis : J. Apl. Cryst., 15(1982), 361.
- (27) L.B.McCusker : J.Appl. Cryst., 21(1988), 305.
- (28) M.Louër, J.Plévert and D.Louër : Acta Cryst., B44 (1988), 463.