

# 粉末 X 線回折測定による最尤推定構造精密化

(名古屋工業大学) ○堀公憲・日比野寿・井田隆

## 【緒言】

井田・泉は、粉末 X 線回折による結晶構造解析に粒子統計効果を考慮した最尤推定法を適用し、最適化された構造がリートベルト法の結果に比べて単結晶構造解析の結果に近くなる例について報告した<sup>[1]</sup>。しかし、これはテストデータとして公開された粉末回折強度データに対して解析を行ったものであり、試料の性状と測定条件の詳細が不明であった。そこで、本研究では粒径および試料の回転の有無が最尤推定法による結晶構造解析の結果にどのように影響するかを実験的に調査した。

## 【方法】

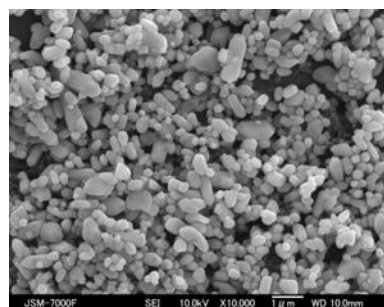
市販の BaSO<sub>4</sub> 粉末 (粒径 1 $\mu$ m 程度以下、Sample#1) に 1030 $^{\circ}$ C で加熱処理を施すことにより、粒径 50-100 $\mu$ m の粗大な結晶性粉末 (Sample#2) を得た。また、Sample#1 に対して Sample#2 を 80wt% 混合した粉末 (Sample#3) を調製した。それぞれの粉末試料について、CuK $\alpha$  線源を用いた粉末回折測定を行った。また、測定時に試料を面内回転させることの効果について調べた。リートベルト解析には RIETAN-FP を使用した。

## 【結果と考察】

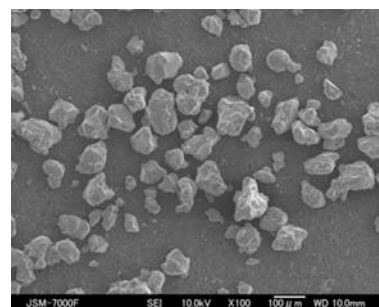
Sample#1 について観測された強度図形は試料回転の有無によらず計算曲線によく再現され、リートベルト解析の Rwp 値は 5.41% (回転あり)、5.46% (回転なし) となった。この場合には、最尤推定法を適用しても最適化された原子座標に顕著な変化は認められなかった。Sample#2 で面内回転ありの場合にはリートベルト解析の Rwp 値は 8.18% となった。このときにも最尤推定法を適用しても原子座標に明確な差は現れなかった。Sample#2 で面内回転なしの場合には、リートベルト解析による計算曲線での再現性は悪く、Rwp 値は 19.75% となった。このとき、リートベルト解析で最適化された原子座標は単結晶構造解析の結果から大きくずれていたが、最尤推定法では単結晶構造解析の結果に近くなる傾向がみられた。Sample#3 ではリートベルト解析後の Rwp 値は 8.17% (回転あり)、12.54% (回転なし) となった。これらに対して最尤推定法を適用しても原子座標に明確な差は現れなかった。また、最尤推定法によって最適化された原子変位パラメーターについて、表面粗さ効果を考慮しないモデルで得た値は Sample#1・#3 では単結晶構造解析の結果と同程度の値になったが、Sample#2 では単結晶構造解析の結果に比べて小さくなった。

## 【参考文献】

[1] T. Ida & F. Izumi, *J. Appl. Cryst* **44**, 921-927 (2011)



Sample#1



Sample#2

Fig.1 SEM images