■ Rietveld 法の原理

Step Sampling された XRD Pattern において，i 番めの回折強度 $y_i(o)$ に対する計算値 $f_i(c)$ は

$$f_i(c) = y_{iB}(c) + y_{ib}(c) \tag{1}$$

で表される．ここで $y_{iB}(c)$ は Bragg 反射強度を，$y_{ib}(c)$ はバックグラウンド強度を表す．$y_{iB}(c)$ はさらに

$$y_{iB}(c) = \sum_k S_k |F_k|^2 m_k P_k L(\theta_k) G(\theta_i, \theta_k) \tag{2}$$

で表される．(2) において k は相の番号，S_k はスケールファクター，F_k は構造因子，m_k は多重度，P_k は選択配向関数，θ_k は Bragg 反射角度，$L(\theta_k)$ は Lorentz 因子，そして $G(\theta_i, \theta_k)$ はプロファイル関数を表す．

選択配向関数 P_k は試料が針状あるいは強いへき開を示す場合に XRD Pattern に現れる特殊な傾向を補正するために用いる関数である．RIETAN では，

$$P_k = P_1 + (1 - P_1)\exp\left(-P_2 \varphi_k^2\right), \tag{3}$$

$$P'_k = \exp\left[P_2\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_k\right)^2\right] \tag{4}$$

のどちらかを使う．ここで φ_k は

$$\varphi_k = \begin{cases} \phi_k, & \text{へき開面を持つ場合,} \\ \frac{\pi}{2} - \phi_k, & \text{針状の場合} \end{cases}$$

である．

ここで (3),(4) 式における ϕ_k を求めるために選択配向ベクトル $\boldsymbol{P}^* = h_p\boldsymbol{a}^* + k_p\boldsymbol{b}^* + l_p\boldsymbol{c}^*$ を導入する．$\boldsymbol{P}^*$ は針状結晶の伸長方向に平行で，へき開面の法線方向に平行と定める．この $\boldsymbol{P}^*$ と逆格子ベクトル $\boldsymbol{b}^* = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$ の成す鋭角が ϕ_k である．

XRD Pattern におけるプロファイル関数 $G(\theta_i, \theta_k)$ は，

$$G(\theta_i, \theta_k) = a(\theta_i, \theta_k) \cdot g(\theta_i, \theta_k) \tag{5}$$

と表される．(5) で $a(\theta_i, \theta_k)$ は低 2θ 領域における Bragg 反射角度 θ_i のシフトとピークシェイプの非対称性を表す関数，$g(\theta_i, \theta_k)$ は対称プロファイル関数である．

$a(\theta_i, \theta_k)$ は，

$$a(\theta_i, \theta_k) = \frac{Q\sin(\Delta\theta_{ik})(2\Delta\theta_{ik})^2}{\tan\theta_k} \tag{6}$$

で表される．ここで Q はピークシェイプの非対称性を表すパラメターであり，$\Delta\theta_{ik} = |\theta_i - \theta_k|$ である．

$g(\theta_i, \theta_k)$ は，

$$g(\theta_i, \theta_k) = A\left\{\gamma\exp\left[-\frac{C_0(2\Delta\theta_{ik})^2}{H_G(\theta_k)^2}\right] + (1-\gamma)\left[1 + \frac{C_1(2\Delta\theta_{ik})^2}{H_L(\theta_k)^2}\right]^{-1}\right\} \tag{7}$$

で表される．(7) で A は規格化因子，$x = 2\theta_i - 2\theta_k$, $A\exp(-Cx^2/H_G(\theta_k)^2)$ は $H_G(\theta_k)$ を半値幅とする Gauss 関数，$A(1 + Cx^2/H_L(\theta_k)^2)$ は $H_L(\theta_k)$ を半値幅とする Lorentz 関数，γ はピークに対する Gauss 関数成分の割合を表す．

(7) 式における $H_G(\theta_k)$ は

$$H_G(\theta_k) = \left[U(\tan\theta_k - q)^2 + V(\tan\theta_k - q) + W\right]^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

で与えられる．(8) 式のなかでは $q = 0$ または $q = 0.5$ である．$H_L(\theta_k)$ は回折角度とともに変化し，

$$H_L(\theta_k) = (X + X_e\cos\varphi_k)\sec\theta_k + (Y + Y_e\cos\varphi_k)\tan\theta_k \tag{8$'$}$$

で与えられる．

バックグラウンド関数 $y_{ib}(c)$ は

$$y_{ib}(c) = \sum_{j=0}^{5} b_j\left[\frac{2\theta_i - \theta_{max} - \theta_{min}}{\theta_{max} - \theta_{min}}\right]^j \tag{9}$$

で与えられる．θ_{max}, θ_{min} は回折角度の最大値と最小値を表す．θ は Bragg 反射角度である．