

最尤推定に基づく粉末回折強度の解析法

Analytical method for powder diffraction intensity based on maximum likelihood method

井田隆
名工大セラ研

一般的に、粉末X線回折測定において、観測される回折強度に寄与する結晶粒の数は有限であり、このことが原因となって観測強度に統計的な変動(粒子統計効果)が現れる。また、高分解能測定ほど結晶粒が偶然回折条件を満たす確率は低くなるので、この影響がより深刻になる。KEK-PF BL-4B2 粉末回折実験ステーションでは試料を連続回転させながら強度測定をすることで、有効な結晶粒の数を増大させ、粒子統計による強度変動を抑制しているが、それでも条件によっては粒子統計の効果が甚大になる可能性がある。

従来粉末回折データに基づく結晶構造の精密化にはリートベルト法が用いられてきたが、多くの場合に観測強度の1/2乗に比例する計数統計誤差しか考慮されてこなかった。粒子統計誤差を先験的に記述することは困難であるが、特定の測定モードで正当化される誤差モデルは提案されている。そこで、我々は最尤推定に基づく誤差モデルの最適化をともなう新しい構造精密化法を開発した[1]。Fig. 1に、 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.03$) 相について、リートベルト法と最尤推定法とで精密化された構造を比較する。リートベルト法では Mn1, Mn2 原子の BVS 値が 2.97, 4.39 と見積もられたが、最尤推定法により最適化された構造では BVS 値が 3.82, 3.92 となり、よりもつともらしい結果が得られた。

現状では KEK-PF BL-4B2 で常用される回転試料に対する非対称反射モード測定に関する粒子統計モデルは確立されていないが、なるべく早い時期にこの誤差モデルを確立することが望まれる。

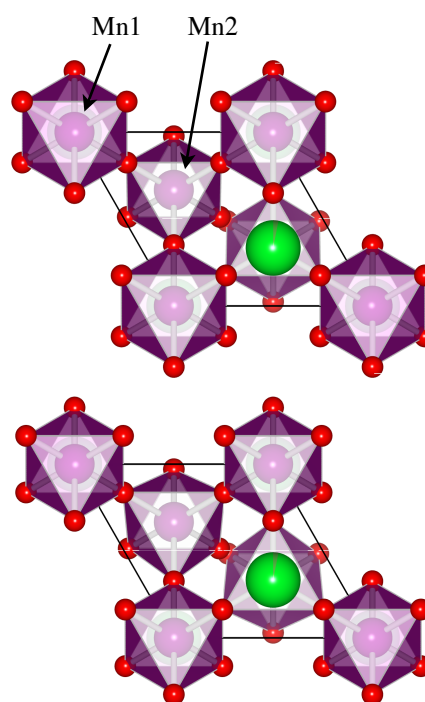


Fig. 1 Structures of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ optimized by LSQ (upper) and MLE (lower) methods. Sr(La), Mn and O atoms are colored by green, purple and red, respectively.

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