

REFLEX QPA

データシート

Reflex QPAは、有機、無機系にかかわらず粉末回折データを用いて、混合物中の異なる相の相対的比率を決定することができます。これは相特性を解析する手法として、さまざまな産業で広く用いられています。

定量的多相分析 (QPA)¹とは、多相試料中の異なる相の相対量を決定する手法を意味します。材料科学およびエンジニアリングの分野においては、X線粉末回折は多成分混合物から多相に関する定量的な情報を得る場合に最も有用な手法であるといえるでしょう。また、この業界において品質管理やプロセス制御を行うための重要なツールでもあります。この手法のすぐれた点は、使い方が簡単であることと結果が迅速に得られることです。この手法は、法的分析や鉱物分析、繊維分析、さらに医薬品、腐食生成物、金属間化合物や汚染物質の分析にも応用されています。折は多成分混合物から多相に関する定量的な情報を得る場合に最も有用な手法であるといえるでしょう。また、この業界において品質管理やプロセス制御を行うための重要なツールでもあります。この手法のすぐれた点は、使い方が簡単であることと結果が迅速に得られることです。この手法は、法的分析や鉱物分析、繊維分析、さらに医薬品、腐食生成物、金属間化合物や汚染物質の分析にも応用されています。

REFLEX QPAで何が出来るか？

Reflex QPAは、混合物の粉末回折パターンから、その混合物中の異なる相の相対量を測定するために開発されました。Reflex QPAでは、混合物を構成する純粋成分の相を、次にあげる項目によって表します。

1. 結晶構造 (リートベルト法)

実験的回折パターンは、成分相の結晶構造からシミュレートされる粉末回折パターンの重なりで示されます。各相のパターン、試料、格子や構造パラメータは計算中に精密化できます。

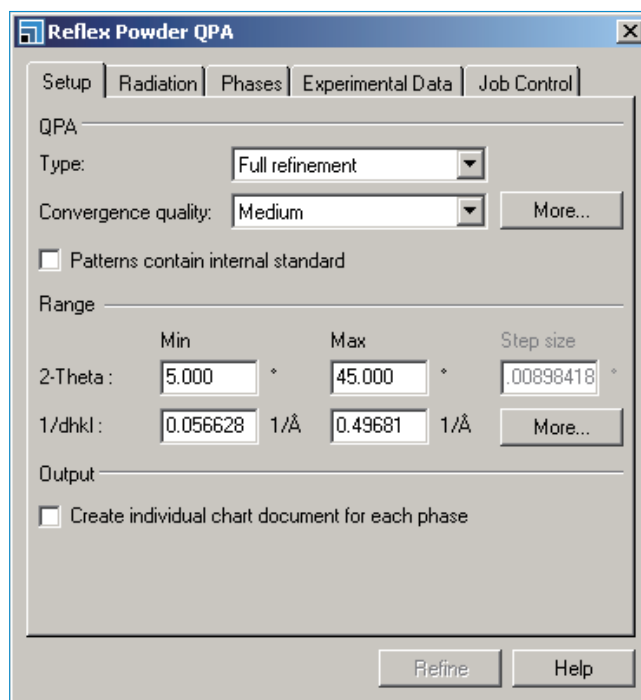
2. 実験的粉末回折パターン

Reflex QPAは、標準物質を用いない方法と内部標準法をサポートします。各相について、ラインシフト補正に関連したパラメータが精密化されます。

標準物質を用いない方法^{5, 6}では、すべてのパターンを全く同じ実験装置で記録することを前提としています。内部標準法^{7, 8}では、一定重量率の標準物質を、混合相だけでなくすべての単成分相にも加えてから、粉末回折パターンを記録します。

3. 1と2を組み合わせたもの

このアプローチでは、標準物質を用いないQPAについて、結晶構造をインプットとして使用するもの (リートベルト法) と、実験的粉末パターンをインプットとして使用するものを組み合わせて用います。



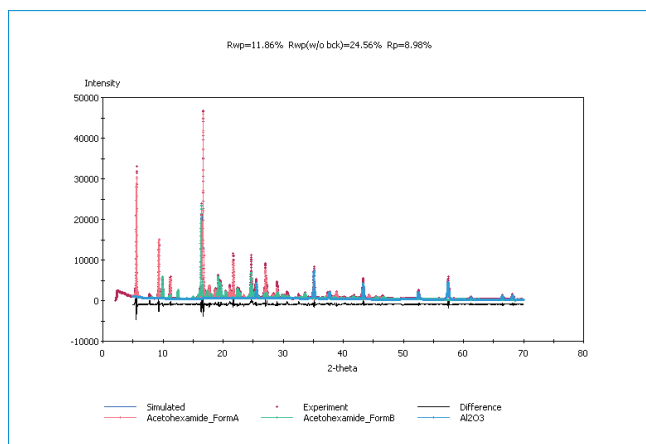
BIOVIA Materials Studio ユーザ インターフェイスの Reflex QPA のコントロールパネル

BIOVIA MATERIALS STUDIOの長所

Reflex QPA は、BIOVIA Materials Studio®のReflex製品シリーズの1つで、Reflexの他のモジュール (Powder Diffraction、Powder Indexing、Powder Refinement) や Reflex Plusとシームレスに統合した、結晶構造を完全に決定するための環境を提供します。実験的粉末回折パターンは Materials Visualizerを用いて容易に視覚化できます。BIOVIA Materials Studioの統合されたモデル構築および編集ツールによって、薬物、顔料、金属酸化物、ゼオライトなどの系の、結晶構造の非対称単位中の分子フラグメントの構築、視覚化および処理を行うことができます。

Reflex QPAによって得られる結果は、BIOVIA Materials Studioのスプレッドシートに似たstudy tableを用いて分析できます。study tableは、それぞれの純粋成分の相についての

結晶構造や実験的粉末回折パターンを、混合相での寄与の推定値（たとえば積分強度、強度比率、重量分率）に容易に結び付けることができます。また、有用なソートおよびプロットの機能も提供します。インプットされた混合相の実験的粉末回折パターンを、成分相のパターンによって分解したもののなどのチャートドキュメントをstudy tableに挿入することができます。



混合相の実験的粉末回折パターンを個々の成分相のパターンによって分解したチャート

構造情報、回折データおよびチャートドキュメントは他のPCアプリケーションとの間で簡単にエクスポートやインポートができるため、解析結果を社内で容易に共有でき、また標準的なワードプロセッサ、スプレッドシートやプレゼンテーションパッケージで作成された文書に簡単に挿入することができます。さらに、良質な画像も簡単に作成できます。

REFLEX QPAの動作

結晶構造を用いたQPA（一般的にはリートベルト法のことを言いますが）では、純粋成分の相は結晶構造によって表されます。混合物の回折パターンは分離されて、単成分の結晶構造からシミュレートされる粉末回折パターンの重ね合わせで表されます。QPAの計算中に、強度係数に加えて、すべてのシミュレーション強度のユーザ指定精密化パラメータ（パターン、試料、格子、構造パラメータなど）は精密化され、混合相の回折パターンと、単相の結晶構造からシミュレートされる強度の重ね合わせとが最大限に一致するようにします。このアプローチでは、重量分率の決定と、すべての純粋相の結晶構造についてのリートベルト精密化を組み合わせて行います。

粉末パターンを用いたQPAでは、純粋相は実験的粉末回折パターンによって表されます。Reflex QPAは、内部標準法とともに標準物質を用いない方法の使用もサポートします。

標準物質を用いない方法では、同じ実験条件で記録される純粋成分の相の粉末回折パターンに依存します。重量分率の計算では、純粋相のパターンの散乱強度を混合物の強度に直接関連付けます。さまざまな実験的な振れによって生じるラインシフト補正に関連するパラメータは、QPAの計算時に精密化することができます。

内部標準法では、特徴的な粉末パターンをもつ一定重量分率の標準物質（鋼玉であることが多い）を、すべての単相および混合相に加えます。標準物質による散乱は参照値となり、純粋相の粉末パターンの強度を混合相の粉末パターンの強度に関連付けることが可能になり、それから重量分率を得ることができます。共通の内部標準は、さまざまな実験条件、試料の吸着およびマトリクス効果を修正する手段となります。内部標準QPAの場合には特別な処理段階が必要で、標準物質による散乱強度の寄与がすべてのパターンに対して同じになるように、すべての実験的粉末パターンを規格化する必要が

あります。

内部標準法のプロセスは2段階で進みます。最初の段階では、各相における標準物質の強度が測定され、その散乱強度の寄与がすべてのパターンに対して同じであるようにパターン強度をスケールし直します。次の段階では、スケールされた混合物相と純粋相の粉末パターンを用いて定量的な相分析を行います。

結晶構造と実験的粉末パターンを組み合わせ使用し、1つのQPAの計算の中で成分の相を表すことも可能です。この場合は、1つ以上のキャリブレーション相を用いて、純粋相の実験的粉末回折パターンからの回折強度や、結晶構造から算出されるシミュレーション強度を関連付けることが必要です。較正相は純粋相であり、結晶構造と実験的粉末回折パターンの両方が計算に含まれています。この2つの強度スケール間の関係が推定できれば、結晶構造から作成される強度シミュレーションを、他の相についての実験的粉末パターンとともに使用し、重量分率を求めることができます。

REFLEX QPAの利点

Reflex QPAは、多相分析についての最先端のアルゴリズムを総合的に集めたものを提供します。単成分相をフレキシブルに表現できることは、Reflex QPAがなければ構造モデルなどについての情報不足のために不可能であると思われるような、多くのさまざまな産業におけるマテリアルの特性決定を容易にします。

Reflex QPAは有機、無機系のどちらにも適用できます。非晶相の量は内部標準法によって測定できます。内部標準物質を単成分の相と未知試料の両方に加えることにより機器効果とマトリクス効果を無くすことができ、また実験的粉末パターンを試料の各相に直接適応させることによって、制約を受けない分析が可能になります。選択配向効果の補正は、リートベルト法を通して利用できます。標準パターンの組み合わせは、最小二乗法による最小化を使って観測パターンにフィッティングされ、その結果ユーザ個人差や偏りの影響も減少させます。

Reflex QPAは、現実の産業問題を解決する際に、コンピュータ技術の応用の近道を研究者達に提供します。

特徴

セットアップ

- 初期結晶構造は、他の情報源から、あるいはMaterials VisualizerのCrystal Builderで容易に作成できます。
- 各種の回折計のファイルフォーマット（3CAM、Bruker、Galactic SPC、GSAS raw、ICDD PD3、ILL、JCAMP、PANalytical XRDML、Phillips、Scintag、Stoeなど）で読み込むことができます。
- 多波長の異なる線源やユーザ定義の偏光が可能です。
- 実験データの前処理（たとえばバックグラウンド除去法、データ補正、スケールリング、 $K\alpha_2$ ストリッピングなど）ができます。
- 純成分の相の数に制限はありません。
- 純成分相の結晶構造あるいは実験的粉末回折パターンは、スプレッドシート様のstudy tableに保存します。
- 複数のデフォルト設定は操作を簡単にしています。また、上級ユーザは、必要に応じて個々のシミュレーションパラメータを調整できます。
- 結晶構造によって表される純成分の相については、パターン、格子、試料や構造パラメータを精密化できます。パターンパラメータについては、広範囲のピークプロファイル（Gaussian、Lorentz、Mod. Lorentz#1、Mod. Lorentz#2、Pseudo-Voigt、Person VII、Thompson-Cox-Hasting、David-Voigt、Tomandl pseudo-Voigt）が提供されます。非対称補正には、Rietveld、Howard、Berar-Baldinozzi、Finger-Cox-Jephcoatが選択できます。試料パラメータとしては、試料および機器による線幅広化効果をシミュレートします。選択配向の効果と同様に、等方性と

異方性の温度要因も説明できます。構造パラメータには、単位格子のすべての分子フラグメントについての回転、並進運動、およびねじれの自由度が含まれます。

- 実験的粉末回折パターンによって表される純成分相については、ラインシフト補正に関連するパラメータを精密化できます。
- 精密化の設定を、1つの純成分についてのドキュメントから入力study tableの他のどの、あるいはすべての設定に反映させることができます。
- 混合物の粉末回折実験パターンバックグラウンドの寄与を、QPAの計算の一部として処理することができます。

計算機能

- 有機、無機系のどちらも取り扱うことができます。
- 単成分の相を、(1) 結晶構造、(2) 実験的粉末回折パターン、(3) (1) と (2) を一緒に用いたものによって表すことができます。
- 内部標準により粉末回折パターンの規格化に必要なスケール因子を決めることができます。
- 完全な精密化によって、混合物の粉末回折パターンからの指定数の繰り返し計算による入力パラメータのリトベルト精密化と、各成分相の重量分率計算により、混合物中の多数の特定純粋相の相対含有量を計算します。
- 重量精密化によって、混合物の粉末回折パターンから、その混合物中にある多数の特定純粋相の相対含有量を計算しますが、入力パラメータについては精密化しません。この効果は、すべての精密化オプションをオフにして精密化の計算を十分に行う場合と同じです。
- 各成分の相について積分強度、強度比率および重量分率を計算します。

結果

- 各成分の相について計算された積分強度、強度比率および重量分率は、純粋相の計算粉末回折パターンのチャートドキュメントと、混合物パターンへの純相の寄与推定値記したドキュメントとともに、study tableに保存されます。
- パラメータの設定は、各シミュレーションについて自動的に保存されます。

分析

- スプレッドシート状のstudy tableを用いて分析を行います。
- それぞれの単成分相の原子構造、あるいは実験的粉末回折パターンがstudy tableに組み込まれており、Materials Visualizerの3D Viewerツールを利用して個々に見ることができます。
- 混合物の実験パターンに対する、有力な相の寄与を示すチャートドキュメントを、Materials VisualizerのChart Viewerツールを利用して分析できます。
- ユーザ指定のサブセットを1つのstudy tableからふるい落とし、新規作成したtableに移すことができます。
- 自由なグラフ作成機能によって、相互間のプロパティのプ

ロットや、選択したサブセットへのプロットが可能です。

- Study tableのすべてまたは一部を、Microsoft Excel®やMicrosoft Word®にコピーアンドペーストできます。
- 構造やチャートドキュメントをビットマップファイルにエクスポートできます。

参考文献

1. Stephenson, G. A., Forbes, R. A., and Reutzel-Edens, S. M. 1. Adv. Drug Deliv. Rev. 48, 67-90 (2001).
2. Rietveld, H.M., 2. J. Appl. Cryst., 2, 65-71, (1969).
3. Hill, R. J. and Howard, C. J., 3. J. Appl. Cryst. 20, 467-474, (1987).
4. Bish, D. L. and Howard, S. A., 4. J. Appl. Cryst. 21, 86-91, (1988).
5. Alexander, L and Klug, H. P., 5. Powder Diffr, 4, 66-69 (1989).
6. Gilmore, C. J., Barr, G., and Paisley, J., 6. J. Appl Cryst. 37, 231-242 (2004).
7. Smith, D. K., Johnson, G. G. Jr, and Scheible, A., 7. Powder Diffr. 2, 73-77 (1987).
8. Bish, D. L. and Chipera, S. J., 8. J. Appl. Cryst., 35, 744-749 (2002).

ダッソー・システムズの3DEXPERIENCEプラットフォームでは、12の業界を対象に各ブランド製品を強力に統合し、各業界で必要とされるさまざまなインダストリー・ソリューション・エクスペリエンスを提供しています。

ダッソー・システムズは、3Dエクスペリエンス企業として、企業や個人にバーチャル・ユニバースを提供することで、持続可能なイノベーションを提唱します。世界をリードするダッソー・システムズのソリューション群は製品設計、生産、保守に変革をもたらしています。ダッソー・システムズのコラボレーティブ・ソリューションはソーシャル・イノベーションを促進し、現実世界をより良いものとするためにバーチャル世界の可能性を押し広げています。ダッソー・システムズ・グループは140カ国以上、あらゆる規模、業種の約19万社のお客様に価値を提供しています。より詳細な情報は、www.3ds.com (英語)、www.3ds.com/ja (日本語) をご参照ください。



3DEXPERIENCE®