

講座

粉末回折法の使い方(3) – 回折計の調整と校正 –

井田 隆

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭が丘 10-6-29

How to Use Powder Diffraction Method (3) – Adjustment and Calibration of Diffractometer –

Takashi IDA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071

Received March 13, 2009; E-mail: ida.takashi@nitech.ac.jp

This article is the third part of a series of introduction to powder diffraction method, intended to show how to adjust a diffractometer and calibrate measured diffraction data. Practical methods to adjust the zero-axis, two-theta and theta axes, and a curved graphite monochromator are described. Measurements of standard materials aiming at correcting systematic errors should be made whenever the measurement condition is changed. Methods of calibration using internal and external standards are compared. A formula to correct systematic shifts of diffraction peaks is presented.

Key Words: Powder Diffractometer, Adjustment of Optics, Orientation, Calibration

1. はじめに

今回は、粉末 X 線回折計の調整と校正の方法について解説する。市販の粉末回折計は、設置時に適切に調整されていれば再現性よく高精度のデータを得ることが可能であり、必ずしも頻繁に校正や再調整を行わなければならないものではない。しかし、測定目的に応じて、試料台やスリットボックスなどの付属品を交換して使用する場合も少なくないであろう。そのような場合には、その都度必要な箇所について再調整あるいは校正を行う必要がある。

実際に観測される回折ピーク位置は、回折角に依存して系統的にシフトする傾向があるが、測定に使用するスリット幅などの測定条件が同一なら、このシフトのしかたの再現性は高い。したがって、必ずしも特別な工夫をしなくても、系統的に調製された複数の試料に対する一連の測定結果を比較すれば、相対的な変化は直接調べることができる。逆に、回折計を再調整したり測定条件を変更したりすると、その前後では測定されたデータを単純に比較することが困難になる。複数の関連する試料を測定して粉末回折パターンを比較する場合には、途中で再調整は行わず、すべての試料を同じ条件で測定できるように実験を計画するべきである。

標準試料の測定結果に基づいて、目的とする試料の測定結果に含まれる系統的な誤差を補正する操作を校正と呼ぶ。ただし、粉末回折データが含む系統的な誤差は、複雑な要因の影響を含んでおり[1]、それ自体が現在でも基礎研究の対象になっている。回折装置の部品の形状や配置を数学的にモデル化し、コンピュータを用いてその影響を模擬的に再現する方法も最近実用化が進んでいる[1,2]。装置による系統的な誤差は、本来装置ごとに異なる性格を持つはずだが、一般的な粉末回折計の場合、ブラグープレナーノ型という共通のデザインが広く普及しているために、共通の数学モデルを適用することができる。特定の用途で有効な新しいデザインを持つ回折計も開発され続けているが、旧来のブラグープレ

ナーノ型粉末回折計を用いることには、このような点でも無視できない利点があると言える。既に測定されたデータに基づいて、現在の解析技術では実現できない精度が、将来実現される可能性は高い。ただし、このためには回折強度データだけでなく、測定条件が正しく記録されていることと、同じ条件で測定された標準試料の回折強度データが残されていることが重要であることを注意しておきたい。

また、すぐに精密な校正を実施するかは別として、標準試料を常に確保しておき、定期的に同じ条件で測定を行うようにすることが推奨される。この標準データは、同じ条件で測定された実験データに関する系統的な誤差の補正に用いることができるだけでなく、このデータを過去の記録と比較すれば X 線源や検出器の経時的な劣化などの影響を評価できるし、装置に突発的な問題が生じた場合にも、問題点を特定しやすい。

2. 回折計の調整

市販の粉末回折計では、コンピュータ制御により自動的に測定が行われるだけでなく、自動調整の機能が備えられているシステムも普及してきている。コンピュータによる自動調整は、知識と経験の豊富なオペレータによる手動調整と比較すると、精度も効率も劣る場合が多いが、再現性を確保しやすい面があるという点で一定の価値がある。しかし、装置に自動調整の機能が付いていたとしても、前述のように基本的にはなるべく調整をしないように、運用のしかたを工夫するべきであることには変わりない。

市販の X 線回折装置は、使用者が操作を誤った場合でも X 線被曝の危険を回避する機構(フェイルセーフ機構)が整備されており、日常的な使用においては被曝の危険性は極めて低いものである。しかし、回折計の機械的な調整の際には、日常的な使用法と異なり、フェイルセーフ機構を解除した状態で操作を行わなければならない場合もある。この場合、X 線

回折装置の機械的な調整の操作は、原則的に放射線障害予防に関する正しい知識を持ったオペレータのみが実施できる。放射線障害を予防するための三原則は、「遮蔽をすること」、「距離をとること」、「時間を短くすること」とされる。まず、回折計の機械的な調整が本当に必要であるかについて、あらかじめ十分に検討をするべきである。やむを得ず調整を実行しなければならない場合にも、実際の調整操作を行う前に、装置の構造、特に X 線発生装置とシャッターの位置や状態、X 線の行路と遮蔽壁の位置などを確認し、調整操作の手順とその意味を確実に理解しておく必要がある。

2.1 ゴニオメータの調整

回折計ゴニオメータ部の調整においては、(i) 発散スリット位置あるいは X 線管位置の機械的な調整(ゼロ軸調整)、(ii) 2 θ 軸調整、(iii) θ 軸調整が行われる。ゼロ軸調整が必要になるのは、X 線の管球を交換した場合などに限られる。一般的に 2 θ 軸調整と呼ばれる操作は、機械的な調整というよりも、むしろ機械的な基準角度と光学的な角度とのずれを測定して補正值として記録する校正実験に属する。しかし、ブラッグブレンターノ型回折計による測定の際には、集光条件を満たすために、検出器の回転と連動して、試料を検出器回転角(2 θ)の半分の角度(θ)回転させる方法がとられるので、測定の前にはあらかじめ 2 θ 軸調整と θ 軸調整を完了しておく必要がある。 θ 軸が 2 θ 軸と機械的に連動して駆動するタイプの回折計では、 θ 軸角度は機械的に調整される。 θ 軸が 2 θ 軸と独立して駆動するタイプの回折計では、 θ 軸調整も補正值を記録する校正実験の性格を持つ。

2.1.1 ゼロ軸調整

ゼロ軸調整とは、ゴニオメータ軸と発散スリット中心位置、X 線発光点位置を一直線上に揃えるように機械的な調整を行う操作を意味する(Fig.1)。X 線の管球を交換した場合には、X 線の発光位置が変化するのでこの操作が必要となる。ゼロ軸が正しい位置から極端にずれていると、設置された試料に X 線が照射されないことになってしまう。しかし、わずかなずれであれば、試料面の上で X 線が照射される範囲が中心からわずかにずれるだけであり、実際には測定される回折データに目立った影響は現れない。ゼロ軸調整が必要かどうかは、試料位置に蛍光板を設置して、試料の中心付近が X 線で正しく照射されているかを目で見て判断するのが、簡便で確実な方法だと思われる。

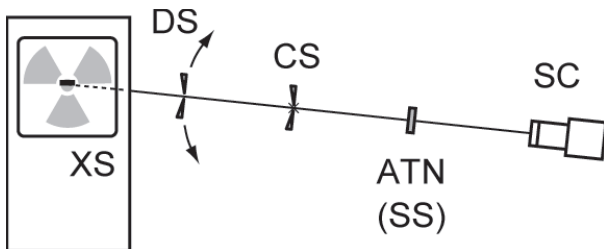


Fig.1 Schematic illustration for zero-axis adjustment. The beam intensity is reduced by inserting an attenuator (ATN) at the scattering slit (SS) position. A narrow center slit (CS) is placed at the center position of the goniometer axis. The position of the divergence slit (DS) is adjusted as maximum intensity is observed. XS is the x-ray source and SC is the scintillation counter.

ゼロ軸調整の具体的な手順の一例は以下の通りである。(i) 検出器の損傷を避けるために減衰器(たとえば 1 mm 厚さの Al 板)を散乱スリット(SS)位置に設置する。(ii) ゴニオメータの中心位置(通常試料が設置される位置)に 0.05 mm 幅のスリット(センタースリット)を設置する。(iii) 発散スリット(DS)位置に 0.05 mm 幅のスリットを設置する。(iv) シャッターを閉じたまま、X 線源を所定の出力(管電圧、管電流)に設定する。(v) シャッターを開き、検出器により観測される強度をモニターしながら、強度が最大になるように発散スリットの位置(あるいはゴニオメータ全体の傾き角)を調整する。はじめのずれが大きすぎて強度が検出されない場合には、広い発散スリットを用いて粗く調整してから、発散スリットの幅を狭めた調整の操作を繰り返す。

2.1.2 2 θ 軸調整

主成分や不純物を特定するための同定あるいは定性分析は、粉末回折測定の比較的初歩的な応用例だと言えるが、これらの目的では、特に正しい回折ピーク位置 2 θ の値が得られることが、決定的に重要であると言える。原則的に、粉末回折計ゴニオメータ部の 2 θ 軸の角度値には、概ね 0.01°程度以内の正確さが要求されるので、回折計の 2 θ 軸の調整の操作にもこの程度の精度が必要とされる。この理由は以下のように説明できる。

粉末回折測定による物質の同定あるいは定性分析の目的では、ICDD-PDF(International Centre for Diffraction Data - Powder Diffraction File)と呼ばれるデータベースが利用される[3]。このデータベースには、現時点で 20 万種を超える膨大な物質群の各々について、各回折ピークに対応する回折面間隔の値が 3 桁から 5 桁の精度で記載されている。物質の同定を行う場合には、測定される回折ピーク位置 2 θ と使用した X 線の波長 λ から、ブラッグの式

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

を通じて導かれる実測面間隔の値 d を、データベースに記載されている値と比較する。回折角のずれ($\Delta 2\theta$)と面間隔のずれ(Δd)の間には

$$\frac{\Delta d}{d} \sim \frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta}$$

の関係(角度はラジアン単位)があることは容易に導かれる。たとえば回折角 90°($\theta = 45^\circ$)付近のピークの位置から格子面の間隔を求める場合、回折角における $\Delta 2\theta \sim 0.01^\circ$ のずれが面間隔の相対誤差に及ぼす影響は $\Delta d/d \sim 8.7 \times 10^{-5}$ となり、データベースに記載されている面間隔値の精度と同程度になる。後述するように、実測のピーク位置に基づいて面間隔を計算すると、回折角に依存して変化する系統的な誤差の大きさが 0.01°を超える値になるのが普通だが、それでも常に 2 θ 角度が常に正しい値から 0.01°を大きく超える一定の値ずれるような状況は許容しがたいであろう。ゴニオメータ駆動部の機械的な基準位置を 0.01°という高い精度で調整することは現実には困難であるが、基準位置検出用のセンサを用いれば 0.01°程度の角度再現性を確保することは技術的に十分に達成可能である。したがって、校正実験により 2 θ 補正值を決定することが、見積もられる面間隔の値の正確さを向上するための現実的な解決策となる。

2 θ 補正值決定の具体的な手順の一例は以下の通りである(Fig.2)。(i) 検出器の損傷を避けるために減衰器(たとえば 1 mm 厚さの Al 板)を散乱スリット(SS)位置に設置する。(ii) 発散スリット(DS)位置に 0.05 mm 幅のスリットを設置する。

(iii) 受光スリット(RS)位置に 0.15 mm 幅のスリットを設置する。(iv) シャッターを閉じたまま、X 線源を所定の出力(管電圧、管電流)に設定する。(v) シャッターを開き、検出器角度を $2\theta = 0^\circ$ 付近で細かく(例えば $\pm 0.15^\circ$ の範囲、 0.01° ステップ)走査して、観測される強度図形を記録する。観測された強度図形のピーク位置を求め、この値を 2θ 補正值として保存する。ゴニオメータの半径が 185 mm の場合、0.15 mm 幅の受光スリットによる許容角度範囲は約 0.05° に相当するが、この操作によって得られる強度図形から概ね 0.01° の精度で 2θ 補正值が求められる。なお、このときに観測される強度図形は、X 線源線焦点の強度分布を反映したものになるので、このデータを保存しておけば、さらに進んだピーク形状解析に利用できる可能性がある。

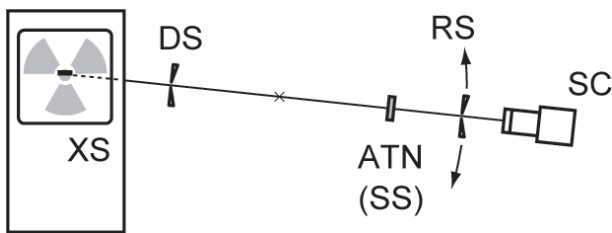


Fig.2 Schematic illustration for adjustment of the two-theta axis.

多相混合物試料の定性分析や、固溶体の組成評価、熱膨張率評価など、特に精密な面間隔評価が必要とされる場合には、標準試料の測定結果と比較するか、データ解析の際にソフトウェアで補正を施す。結晶構造が既知の場合に、 2θ 補正值が正しい値から 0.05° ずれている状況であっても、標準試料を使わずにデータ解析の段階で自動的に補正值を再調整し、 1×10^{-5} の相対精度で格子定数を求めることに成功した例も報告されている[4]。

無機化合物は有機化合物に比べて熱膨張率が小さいが、それでも $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度の熱膨張係数を持つ場合が多いので、相対誤差 1×10^{-5} より高い精度で格子定数を求めるためには、回折計の精密な調整あるいは校正、データ解析だけでなく、測定の際に試料温度を一定に保つための温度制御機構を設置することも必要になる。

2.1.3 Θ 軸調整

Θ 軸角度が本来の値から大きくずれると、焦点位置や試料面上での照射範囲のずれによる分解能の低下や強度誤差の原因となりうるが、 2θ 軸のずれに比べれば 2 次的な影響しか現れない。つまり、 Θ 軸調整の角度精度は必ずしも 0.01° という高い精度である必要はなく、概ね 0.1° 程度の精度でも許容できる。 2θ 軸と Θ 軸が機械的に連動して動作するタイプの回折計では、 2θ 軸補正角を決定した後、機械的に Θ 軸を調整する。 Θ 軸が 2θ 軸と独立に動作するタイプの回折計の場合には、 Θ 軸について粗く機械的な調整をした後、 2θ 補正值と同様に Θ 補正值を決定する。

Θ 軸が 2θ 軸と独立に動作する回折計の場合に、 Θ 補正值を決定する具体的な手順の一例は以下の通りである (Fig.3)。(i) ダイレクトビームの照射による検出器の損傷を避けるために減衰器(たとえば 1 mm 厚さの Al 板)を散乱スリット(SS)位置に設置する。(ii) 発散スリット(DS)位置に 0.05 mm 幅のスリットを設置する。(iii) 試料位置にセッティング治具(半割治具)を設置する。(iv) 受光スリット(RS)位置に

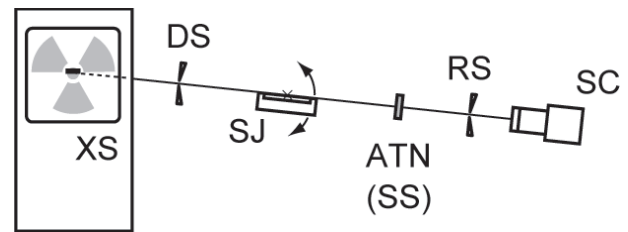


Fig.3 Schematic illustration for adjustment of theta-axis. The setting jig (SJ) is placed at the specimen position.

0.15 mm 幅のスリットを設置する。(v) 検出器角度を補正值を含めて $2\theta = 0^\circ$ に設定する。(vi) シャッターを閉じたまま、X 線源を所定の出力(管電圧、管電流)に設定する。(vii) シャッターを開き、試料角度を $\Theta = 0^\circ$ 付近で細かく走査して、観測される強度図形を記録する。観測された強度のピーク位置を求め、この値を Θ 補正值として保存する。

2.2 回折側モノクロメータの調整

回折計にモノクロメータをアタッチメントとして設置する場合には、モノクロメータ結晶の位置と角度とを正確に調整する必要がある。ただし、モノクロメータの調整をするたびに、X 線の有効な分光強度分布が変わってしまう可能性があることに注意するべきである。回折側に湾曲グラフィットモノクロメータを設置することは $K\beta$ 線の除去やバックグラウンド強度の低減のために効果的であるが、 $K\alpha_2$ 線を除去することはできない。それでも、通常は $K\alpha_1$ 線ピークの強度が最大になるようにモノクロメータの調整が行われるために、結果として観測される $K\alpha_2$ 線の強度はモノクロメータを使用しない場合に比べて相対的に弱くなるのが普通である。またモノクロメータ調整の再現性は確保しづらいので、調整のたびに有効な X 線の分光分布特性が変化しうる。

回折側の湾曲グラフィットモノクロメータは以下の手順で調整される。(i) 使用する特性 X 線の波長 λ とグラフィット結晶の曲率半径 R_c に応じた位置にグラフィット結晶を設置する。グラフィット結晶の 002 面間隔 $d_c = 0.3355 \text{ nm}$ [3] とすれば、グラフィット結晶角度 Θ_c は

$$\lambda = 2d_c \sin\Theta_c$$

から導かれ、グラフィット結晶と焦点位置の間の距離 R_{c-f} が

$$R_{c-f} = R_c \sin\Theta_c$$

となる場合に集光条件が満たされる。曲率半径 $R_c = 224 \text{ mm}$ の湾曲グラフィット結晶を用いた場合に、異なる X 線源に対する Θ_c と R_{c-f} の値を Table 1 に示す。(ii) 試料位置に標準試料(Si 粉末)を設置し、検出器角度 $2\theta_c = 0^\circ$ 、結晶角度 $\Theta_c = 0^\circ$ とし、結晶の前後位置 z_c を十分に後退させた条件で 2θ スキャンを行い、Si の 111 回折ピーク位置を探索する (Fig.4(a))。(iii) 次にこの位置に 2θ を固定し、検出器角度 $2\theta_c$ を所定の値に変更する。(iv) 検出される強度が最大となるように結晶の前後位置 z_c 、結晶角度 Θ_c 、傾き角 $\Delta\chi_c$ の調整を繰り返す (Fig.4(b))。

3. 標準試料を用いた回折データの校正

回折計を正しい手順で調整したとしても、厳密に調整しきれない部分(調整誤差)が必ず残る。また、回折計の特性とし

Table 1 Bragg angles Θ_c and distance between the crystal and focal point R_{c-f} for curved graphite monochromator with curvature of 224 mm.

X-ray source	λ / nm	$\Theta_c / ^\circ$	R_{c-f} / mm
Cu-K α	0.15418	13.30	51.5
Co-K α	0.17905	15.49	59.8
Fe-K α	0.19373	16.80	64.7
Mo-K α	0.07107	6.09	23.7

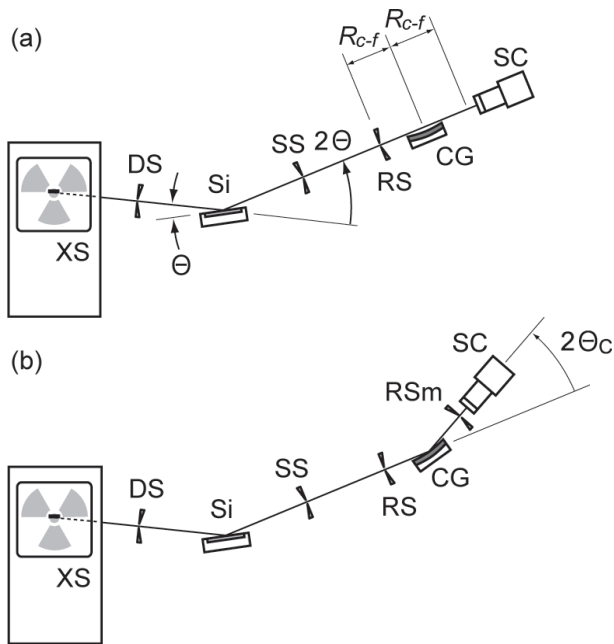


Fig.4 Schematic illustration for the adjustment of curved graphite monochromator (CG); arrangements for (a) peak search of Si 111-reflection and (b) adjustment of graphite monochromator on insertion of monochromator-receiving-slit (Rsm).

て、回折角に依存したピーク位置のシフトが測定の際に系統的な誤差として現れることは避けられない。統計的な(ランダムな)誤差は繰り返し実験や長時間測定によって軽減させることができるが、系統的な誤差は標準試料を用いた校正実験により取り除かなければならない。

粉末 X 線回折のための標準試料としては、米国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology; NIST) が作製している粉末回折測定用の標準粉末試料が用いられることが多い。特に現時点では標準シリコン粉末 (NIST, SRM640c) がピーク位置 (格子定数) の標準として良く用いられる。この標準試料の格子定数は 22.5 °C において 0.54311946 nm ± 0.00000092 nm とされており、異なる温度での格子定数の値は、熱膨張係数 2.581 × 10⁻⁶ °C⁻¹ から算出される [5]。NIST の標準試料は安価ではないが、精密な実験に基づいた標準データを記載した保証書が添付されるだけでなく、他機関の研究者からさらに高精度な解析結果が報告される例もある。NIST では一度にかなり大量の標準試料が作製されているが、同一型番の標準試料はすべて頒布されればなくな

ってしまう性格のものなので、時期によっては目的の標準試料を入手すること自体が困難になる場合もある。粉末回折測定データの信頼性を向上するための費用対効果を考えれば、可能なときに標準試料を入手して手元に置いておく価値は高いと思われる。

標準試料を使用した校正の方法には、(i) 目的の粉末試料に標準粉末試料をむらなく混合して同時に測定を行う内部標準法と、(ii) 試料とは別に標準試料のみを同じ条件で測定する外部標準法とがある。内部標準法は、特に格子定数の精密評価の目的で確実性の高い有効な方法である。しかし、内部標準法では、貴重な標準試料が測定のためごとに消費されるだけでなく、標準試料が混合された粉末試料は、その他の目的で用いることが難しくなる。外部標準法は、内部標準法と比較すると、同じように確度の高い校正を実現するための手順がやや複雑なものになる傾向があるが、同じ標準試料を何回でも繰り返し使用することができる上に、測定に用いた試料をそのまま回収して他の用途に使用できるので、実際には外部標準法が好まれる場合が多いと思われる。

いずれの場合にも、本来の回折ピーク位置からの実測の回折ピーク位置のずれ(ピークシフト)の回折角依存性は、その起源に応じてモデル化して補正する方法が用いられる。内部標準法では、標準試料の実測の回折ピーク位置と、既知の格子定数および特性 X 線波長から計算される理論回折ピーク位置との差から、ピークシフトの回折角依存性をモデル化するパラメータを決定し、このパラメータを用いて目的の試料のピークシフトを計算して補正を施すという単純な手続きが適用できる。外部標準法を用いて正確な校正を行う具体的な方法については別の回に詳述するが、ここでは原則的に目的の試料の測定と同一条件で標準試料の測定をするべきであることを強調しておく。

ピークシフトの回折角依存性をモデル化する関数の例として、以下の形式をあげることができる。

$$\Delta 2\Theta = \Delta 2\Theta_0 - \frac{a_1}{\tan \Theta} + a_2 \tan \Theta + \frac{S \cos \Theta}{R} - \frac{\sin 2\Theta}{\mu R}$$

この式の右辺の第 1, 2, 3 項は装置固有の特性として扱うことができ、回折計の再調整や測定条件の変更を行わない限り、試料が異なっても同一の挙動を示すと仮定することができる。右辺第 4, 5 項は試料によって異なる値をとる可能性があるので注意が必要である。以下各項の意味について述べる。

第 1 項 $\Delta 2\Theta_0$ は、 2Θ 軸補正值の誤差(調整誤差)を意味し、2.1.2 節で述べたように、典型的には ±0.01 °程度の値をとる。回折計ゴニオメータ駆動部の機械的な動作の再現性が高ければ、常に同じ値をとる装置固有の定数として扱える。

第 2 項の $\tan \Theta$ に反比例する回折角依存性を示す項は、軸発散収差の低角側成分と平板試料収差という 2 種類の異なる性格を持つ光学収差の寄与を表すものである [6]。いずれの収差も低角反射ほど実測のピーク位置を低角側にシフトさせる要因となり、一般的に $a_1 > 0$ となる。軸発散収差は回折円錐の湾曲と受光スリットの直線的な形状とに由来するものであり、軸発散を制限するためのソーラーズスリットを変更しない限り装置に固有の性格を持つ。一方、平板試料収差は、試料周縁部では平板状の試料面がローランド円(焦点円)上からずれることに由来し、このずれの大きさは使用する発散スリットの開き角の二乗に比例する。

第 3 項の $\tan \Theta$ に比例する回折角依存性を示す項も、軸発散収差の高角側成分と X 線の実効分光分布のずれという 2 種

類の異なる起源に由来する[6]。第2項と同様に軸発散収差に由来する成分は装置固有のもののみなせる。モノクロメータを使用しなければX線の実効分光分布のずれに由来する成分は存在しないと仮定して良い。モノクロメータを使用する場合には、モノクロメータの調整誤差によってX線の実効分光分布が特性X線の本来の分光分布からずれる場合があり、特性X線のピーク波長と強度比を仮定した解析を行う場合に、実測の回折角のずれとして寄与する。ただし、モノクロメータの再調整を行わない限り、この効果も装置固有のずれとして扱うことができる。

第4項の $\cos\Theta$ に比例する成分は、試料面位置のゴニオメータ軸からのずれに由来する。このシフト成分の大きさはゴニオメータ半径 R と、試料の面(ツラ)の位置のゴニオメータ軸からのずれ S によって一意に決定される。たとえば、ゴニオメータ半径 $R = 185 \text{ mm}$ 、試料の面が本来の位置から $S = 0.05 \text{ mm}$ 出っ張っている場合、 $2\Theta = 30^\circ$ 付近に現れるピーク位置は本来の位置から $+0.016^\circ$ 高角側に、 $2\Theta = 120^\circ$ 付近に現れるピーク位置は $+0.008^\circ$ 高角側にシフトすることになる。このシフトは装置固有のものではなく、測定試料の面が不揃いであれば、この効果に由来するシフトの大きさは試料毎に異なる値をとることに注意する。試料を設置する際に、面を正確に出すようにすれば、このずれを抑えられるので、測定試料を準備するときには、このことを意識しておくとうまいだろう。内部標準法では標準試料に由来する回折ピークと目的試料に由来する回折ピークとで共通の挙動を示すと仮定できる。

第5項の $\sin 2\Theta$ に比例する項は、試料のX線に対する透過性に由来する。このシフト成分の大きさはゴニオメータ半径 R と、試料の線吸収係数 μ によって決定される。X線の吸収の強い試料では顕著な影響が表れないが、透過性の高い試料ではかなり目立つシフトの原因となる[7]。試料の化学組成が既知であれば、作製した試料の嵩密度から線吸収係数を見積もることができる。この項に関しても、内部標準法を用いれば、標準試料に由来するピークと目的試料に由来するピークとで共通のシフトの挙動を示すと仮定できることは、第4項と同様である。外部標準法の場合には、目的の試料と標準試料とで線吸収係数が異なるものになることが避けられない。

しかし、試料の化学組成と嵩密度が既知であれば、試料透過性効果に由来するシフトの大きさを試料ごとに推定することが可能である。つまり、第2回の講座で触れたように、粉末試料を試料ホルダに充填する際に、試料ホルダの容積と充填された粉末の重量とを測定しておけば、この効果を修正することが可能である。

4. まとめ

粉末X線回折計の調整は、なるべくしなくても済むように実験を計画するべきである。それとは対照的に、系統的な誤差を補正するための標準試料の測定と、詳細な実験条件の記録は、すぐに解析に取り入れる予定がないとしても、データの信頼性を高めるために有意義である。標準的な測定方法を決めておき、定期的に同じ条件で標準試料の測定をすることも推奨される。測定条件を変更した場合や、回折計の調整を行った場合には、原則的にはその都度標準試料の測定を実施する必要がある。

粉末回折データが含む系統的な誤差は単純ではないが、本稿では、観測される系統的なピークシフトがどのような要因によるものであるかについて述べた。さらに具体的な粉末回折データの校正の方法については、本講座の別の回に詳述する予定である。

References

- 1) R. W. Cheary, A. A. Coelho and J. P. Cline, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **2004**, 109, 1.
- 2) P. Scardi, M. Leoni, *Acta Cryst. A*, **2002**, 58, 190.
- 3) International Centre for Diffraction Data Web site: <http://www.icdd.com/>
- 4) T. Ida, K. Kimura, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 634.
- 5) S. W. Freiman, N. M. Trahey, *Certificate Standard Reference Material 640c, National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD, U.S. **2000**.
- 6) T. Ida, H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **2002**, 35, 58.
- 7) T. Ida, K. Kimura, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 982.