

講座

粉末回折法の使い方(4) – 測定条件の設定 –

井田 隆

名古屋工業大学 セラミ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 (4) – Setting of Measurement –

Takashi IDA

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

Received September 26, 2009; E-mail: ida.takashi@nitech.ac.jp

This article is the fourth part of a series of introduction to powder diffraction method, intended to show how to determine and/or modify the experimental settings of powder diffraction intensity measurement with a powder X-ray diffractometer. Guidelines for optimum settings about X-ray source, specimen, diffractometer, X-ray detection system, and data collection are discussed. The focus is on X-ray powder diffraction data collected on a laboratory Bragg-Brentano type powder diffractometer, but some features will be common to data collected with synchrotron and neutron diffractometers.

Key Words: Powder Diffractometer, Measurement Condition, Rietveld Analysis, Experimental Errors

1. はじめに

今回は、粉末X線回折強度測定を実施する際の測定条件の設定の考え方について解説する。粉末回折データを収集する際の最適な測定条件は、測定の目的と試料の性質、回折計の性能、さらにはデータ解析に用いるコンピュータの性能や解析方法・ソフトウェアにも依存する。コンピュータや解析ソフトウェアの性能は急速に進歩しているため、従来の常識的な測定条件が常に最適であり続けるとは限らない。解析技術の進歩に柔軟に対応して最適な測定条件を導くために、従来の考え方の基本的な骨格を正しく理解することが有益だと思われる。

一方で、第3回の講座でも述べたように、複数の関連する試料を比較する目的では、なるべく共通の測定条件を用いるべきである。標準的な測定条件を決めておき、必要な場合にだけ測定条件の一部を変更することが現実的な運用のしかたであると考えられる。粉末回折装置は複数のユーザが共同で利用することが普通なので、どのような目的でどのような物質の粉末回折測定を利用するユーザが多いかによって、実際に使用される測定条件が自然に決まってくる傾向がある。また、新しい物質系について研究を始める場合には、文献から測定条件について参考になる情報が得られる場合が多い。

測定条件として変更が可能な内容は、(i) X線発生装置の設定および(ii) 測定試料に関する設定、(iii) 回折計の設定、(iv) X線検出システムの設定、(v) データ収集に関する設定に分類される。本稿ではこの順に測定条件の設定の考え方について解説する。

Table 1 に筆者が実験室での粉末 X 線回折測定で用いる典型的な測定条件の例を示す。この条件では正味の計測時間は約 3.8 h であり、測定ステップの間の移動時間などを含めると全体で約 4.5 h の測定時間を要する。

2. 装置の設定

2.1 X線源の設定

2.1.1 特性X線の選択

粉末 X 線回折測定のための X 線源としては Cu ターゲットの封入管型 X 線源が用いられることが多い。しかし、Cu より原子番号が少し若い Fe, Co, Ni を多く含む試料の場合には、蛍光によって回折強度データのバックグラウンドが高くなるので、場合によっては Cr, Fe, Coなどをターゲットとする封入管が用いられるときがある。多くの場合に、粉末回折計の X 線発生装置は、容易に封入管の交換ができるように設計されている。ただし、封入管を交換した場合には、回折計のゼロ軸調整、2 θ 軸調整、 Θ 軸調整、回折側モノクロメータ(アナライザ)の調整と、後述する HV/PHA の調整が必要になる。特にモノクロメータの調整はやや複雑な操作が必要であり、再現性の高い調整が困難であることは前回の講座で述べた通りである。モノクロメータを用いる場合には、蛍光によるバックグラウンドがかなり抑えられるので、封入管としては常に Cu ターゲットを使い、再調整を避けるようにするのが現実的な使い方であると思われる。

回転対陰極型の X 線源の場合でもターゲットの交換は可能であるが、かなり手間と時間のかかる作業が必要になる。回転対陰極型 X 線源を用いる場合には、モノクロメータを併用して、ターゲットの交換をしなくても済むようにすることが必要である。

2.1.2 管電圧・管電流の設定

第1回の講座で述べたように、X線発生装置の出力は、冷却水送水装置がターゲットを冷却する能力によって決まる。装置内の温度上昇を抑える目的や、より長期間にわたって安定した出力を得る目的で、定格最大出力より低めの出力

Table 1 Typical condition for powder X-ray diffraction measurement.

X-ray source	
Target	Cu
Focus type	Normal (1×10 mm ²)
Take-off angle	6 °
Voltage	40 kV
Current	30 mA
Kβ elimination	Curved graphite monochromator
Diffractometer	
Goniometer radius	185 mm
Soller slits FWHM	2.5 °
Divergence slit open angle	1.0 °
Scattering slit open angle	1.0 °
Receiving slit width	0.15 mm
Monochromator receiving slit width	0.6 mm
Specimen	
Sample holder	cylindrical
Diameter	30 mmφ
Depth	0.6 mm
Rotation speed	1 revolution/s
Detection system	
Detector type	scintillation counter
Voltage	870 V
PHA baseline	30 %
PHA window	140 %
Data collection	
Scan axis	2θ / Θ
2θ range	9 °-145 °
Scan mode	step scan
Step interval in 2θ	0.02 °
Measurement time per step	2 s

を意図的に用いる場合がある。ここで注意が必要なのは、X線源の出力を制限する場合に、低めの管電流(放電電流)を用いることには問題が少ないが、管電圧(加速電圧)には必ず定格値を使うべきであるということである。一定の放電電流を低い加速電圧で実現するためにはフィラメントに流す電流を増やす必要があるため、フィラメントの消耗が激しくなり、封入管の寿命を縮めることになると言われている。

また、前回の講座で述べたように、2θ軸の補正値を求める校正操作では、Fig.1 に示すような配置で、SS 位置に減衰板(ATN)、DS、RS 位置に細いスリットを挿入した条件でダ

イレクトビームの強度測定を行うが、加速電圧を定格値より低めに設定すると、強度分布曲線がややぼやけた形状になる現象が実際に観測される(Fig.2)。封入管型 X 線源は定格電圧でターゲット上に電子ビームが収束するように設計されており、定格電圧より低い加速電圧だと、ターゲットの手前で電子ビームが収束してしまい、ターゲット上では電子ビームの照射される範囲がややぼやけた状態になることによると考えられる。

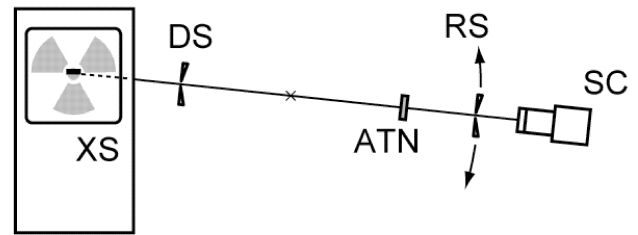


Fig.1 Schematic illustration for adjustment of the two-theta axis.

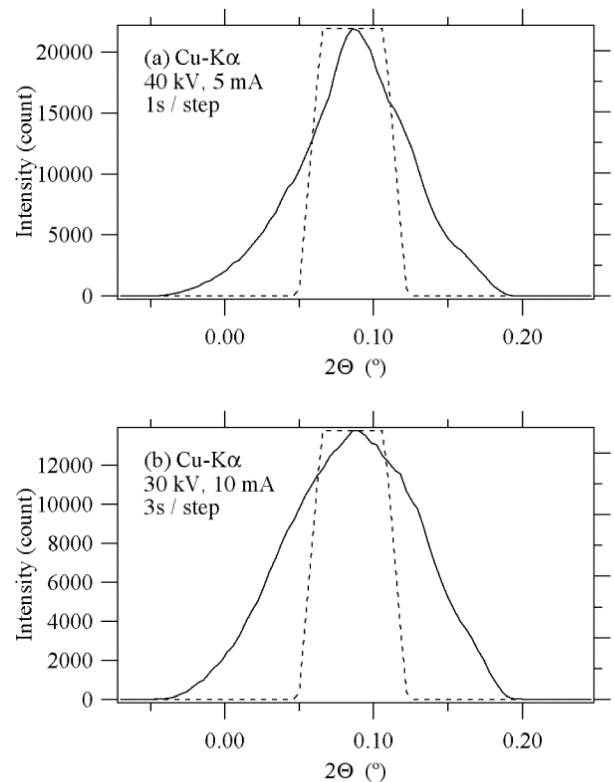


Fig.2 Intensity profiles of two-theta adjustment (solid lines) measured with DS and RS of 0.05 mm in width for a sealed Cu-K tube operated at (a) 40 kV, 5 mA and (b) 30 kV, 10 mA. Broken lines show window function expected from the finite widths of DS and RS.

2.1.3 単色化

Cu ターゲットの場合、Kβ線が Kα線のおよそ 1/4 の強度を持つ[1]。Kβ線を取り除かないと、回折強度データは Kα線と Kβ線のそれぞれの特性 X 線による回折ピークが重畳したデータとなるので、Kβ線の除去は必須とされる。Kβ線は、

Kβ フィルタあるいはモノクロメータを用いる方法によって取り除かれる。いずれの方法を用いるべきかは、実際には使用する装置によるが、市販の X 線回折装置では、モノクロメータはオプションのアタッチメントとして扱われる場合が多いので、粉末 X 線回折データを用いた論文や対外的なレポートなどでは、装置の製造会社と機種名だけでなく、どちらの方法を用いたかを明記するべきである。

Kβ フィルタはターゲット元素より原子番号が 1~2 番若い元素の吸収端を利用して Kβ 線の強度を減少させるものである。減衰率は用いる金属箔の厚さに依存するが、通常 Kβ 線の強度が Kα 線の強度の 1/100 になるような厚さのものが用いられる。Table 2 に代表的なターゲットに対して用いられる Kβ フィルタを列挙する。Kβ フィルタは通常回折ビーム側(試料と検出器の間)に挿入されるが、Fe, Co, Ni など Kβ 線で蛍光 X 線が励起される元素を測定する場合には、入射ビーム側(X 線源と試料との間)に Kβ フィルタを挿入する方が効果的だとも言われる[1]。

通常の集中法型粉末回折計では、回折ビーム側に湾曲グラフィット結晶モノクロメータが取り付けられることが多い。モノクロメータを用いれば、Kβ 線だけではなく蛍光 X 線や連続 X 線も除去されるので、Kβ フィルタを用いる方法と比較して、バックグラウンドの低い回折強度データが得られる。しかし、モノクロメータを用いる場合には、調整をし直すたびに分光強度分布がわずかに異なったものになることが避けられないという問題点があることは以前の講座で述べた通りであり、適宜標準試料を用いた校正を行い、なるべく再調整をしないようにすることが望ましい。

Table 2 Kβ filters for specific X-ray sources.

X-ray source	λ (nm)	Kβ filter	
		Element	Thickness (mm)
Cr-Kα	0.22896	V	0.011
Fe-Kα	0.19360	Mn	0.011
Co-Kα	0.17889	Fe	0.012
Cu-Kα	0.15406	Ni	0.015
Mo-Kα	0.7093	Zr	0.081
Ag-Kα	0.5594	Rh	0.062

2.2 回折計の設定

2.2.1 回転試料台の使用

第 2 回の講座で述べたように、回転試料台の使用は回折強度に寄与する有効な結晶粒の数を増加して、粒子統計に由来する統計的な誤差を低減させるために大きな効果がある。回転試料台を用いる場合、後述する定時計数法によるステップ測定モードと連続測定モードのいずれの場合でも、計数時間の間に必ず整数回転するように回転速度を設定する。例えば 1 秒間に 1 回転する速度を選び、計数時間を整数秒で指定すれば良い。回転試料台を回転させながら回折 X 線強度の変化を記録すると、試料の回転に同期した周期的な変動が現れる場合があるが、計数時間の間、整数回転させるようにすれば、このような変動の大部分が除去される。ただし回転速度を高

くしすぎると、遠心力で粉末試料が脱落しやすくなるので注意が必要である。

2.2.2 スリットの選択

実験室で一般的に用いられるプラグ・ブレンターノ型の粉末回折計では、発散スリット divergence slit (DS), 散乱スリット scattering slit (SS), 受光スリット receiving slit (RS) の幅を選択する必要がある。

発散スリット DS には固定開き角のスリットと、回折角に応じて照射面積が一定になるように自動的に開き幅が変化する自動可変スリットがある。Fig.3 (a), (b) に示すように、固定開き角のスリットでは、回折角によって照射面積は変化するが、試料面に対して深い角度で入射するほど深くまで X 線が侵入する関係から、照射体積は一定に保たれる。したがって、照射面積一定の自動可変発散スリットを用いる場合より、むしろ回折強度は単純な数式で表現される。

照射面積一定の自動可変スリットを用いる場合、Fig.3 (c) に示すように、回折角を変更した場合に試料面上での照射幅が一定になるように自動的に DS の幅が変更される。固定スリットと比較すると、観測される回折強度は以下の因子を掛けた値になり、高角反射では強度が高くなる[2]。

$$D(\theta_i) = \frac{2 \tan \theta_i}{\Phi_{DS}} \left[\left\{ \left(\frac{R}{l_s \cos \theta_i} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} - \frac{R}{l_s \cos \theta_i} \right] \sim \frac{l_s \sin \theta_i}{R \Phi_{DS}}$$

ここで、 $2\theta_i$ は回折角、 R はゴニオメータ半径、 l_s は試料照射幅である。 Φ_{DS} は固定開き角の場合に合わせて強度を換算するための開き角の値(rad 単位)であり、実験誤差の絶対値

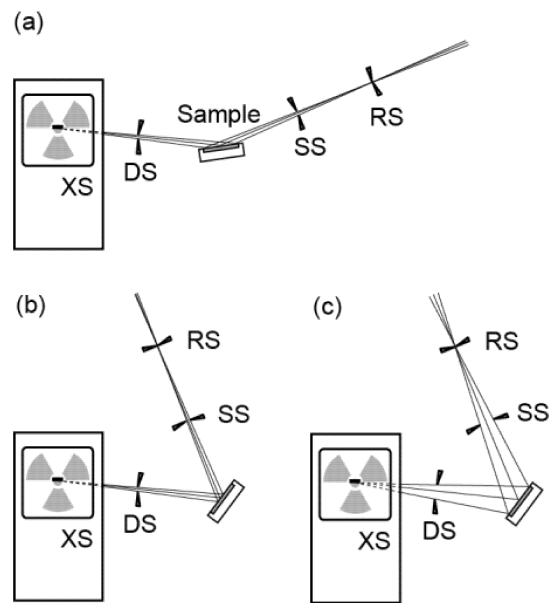


Fig.3 Schematic illustration for the relation between the DS open angles and irradiation area on sample face at (a) low diffraction angle, (b) high diffraction angle with fixed DS and (c) high diffraction angle with variable DS.

を考慮しない場合には、任意の値を用いることができる。しかし、Fig.3(c)からもわかるように、DSの幅を広げるとターゲットからの取り出し角が異なる入射X線ビームが混在する状況になるので、上の式を適用する場合には、入射X線ビームの断面の強度分布が一樣であることを前提とできるかが問題になる。さらにDSの幅を変化させた場合、検出器の受光面上での照射範囲も変化するので、受光面の感度が位置によらず一定であるかについても検討をする必要がある。シンチレーションカウンタを検出器として用いる場合、シンチレータの劣化により、受光面の感度が一樣とみなせない状況も実際にはありうることに注意すべきであろう。

逆に、固定開き角の発散スリットを用いた測定では、X線源や検出器の経時的な劣化の影響を受けにくいという利点がある。固定発散スリットDSの開き角としては、たとえば 0.5° 、 1° 、 2° のいずれかのスリットから一つを選択する。観測される回折ピークの積分強度は発散スリットの開き角 Φ_{DS} に比例するので、高い強度を得るためには幅の広い発散スリットを用いるのが有利だが、回折角の低い領域でX線の照射範囲が試料からはみだしてしまうことが本質的な問題となる。試料の幅 l_s とDS幅 Φ_{DS} 、ゴニオメータ半径 R によって、試料から照射範囲をはみ出さずに強度測定をできる最低の回折角 $2\theta_{min}$ は、以下の式に従って変化する。

$$2\theta_{min} = 2 \arcsin \frac{R\Phi_{DS}}{l_s}$$

標準的な試料幅 $l_s = 20$ mm、ゴニオメータ半径 $R = 185$ mmの場合には、 $\Phi_{DS} = 0.5^\circ$ 、 1° 、 2° のそれぞれの場合に $2\theta_{min} = 9.3^\circ$ 、 18.6° 、 37.7° となる。これらの値は、X線の波長 λ と面間隔の最大値 d_{max} に対して以下の式で関係づけられる。

$$d_{max} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{min}}$$

波長 $\lambda = 1.5406$ ÅのCu-K α_1 ピークを用いる場合、発散スリット角 $\Phi_{DS} = 0.5^\circ$ 、 1° 、 2° に対して、X線を試料からはみ出さずに測定できる面間隔の最大値は $d_{max} = 9.54$ 、 4.77 、 2.39 Åとなる。

粉末X線回折の標準試料として用いられるSi、LaB₆、 α -Al₂O₃ (corundum)、ZnO、TiO₂、Cr₂O₃、CeO₂、 α -quartz (SiO₂)で観測される最大の面間隔とCu-K α_1 X線で最低角に現れる回折ピークの位置の関係をTable 3に示す。

これらの物質では、発散角 $\Phi_{DS} = 1^\circ$ を用いれば、いずれも

Table 3 Maximum interplanar distance and lowest diffraction angle for typical inorganic materials.

Material	<i>hkl</i>	d_{hkl} (Å)	$2\theta_{hkl}$ (°)
Si	111	3.13	28.44
LaB ₆	100	4.16	21.36
α -Al ₂ O ₃	012	3.48	25.54
ZnO	100	2.81	31.70
TiO ₂	110	3.25	27.38
Cr ₂ O ₃	012	3.64	24.42
CeO ₂	111	3.12	28.62
α -quartz	100	4.26	20.86

X線を試料からはみ出させない条件で、観測可能なすべての回折ピークを測定できる。

しかし、さらに複雑な構造を持つ化合物では、これより広い格子面間隔に対応する低回折角のピークが現れる。低角反射でX線の照射範囲が試料面からはみ出した状態であっても、回折ピークが存在することは確認できるが、回折強度に関する定量性が損なわれることになる。低角領域で回折ピークが観測され、その定量的な解析が必要な場合には、開き角の狭い発散スリットを用いて測定しなおすのが普通である。

発散スリットを広げると、回折計の平板試料収差に由来する系統的なピークシフトと回折線幅のブロードニング、ピーク形状の非対称化の影響がいずれも増大する[3]。Fig.4に、LaB₆の111反射を $\Phi_{DS} = 0.5^\circ$ 、 1° 、 2° の条件で測定したときの実測の回折ピーク形状と、計算によってシミュレーションしたピーク形状曲線を示す。この回折ピーク形状はK α_1 ピークとK α_2 ピークから構成されているが、発散角が大きくなるほど、矢印で示した本来のK α_1 ピーク位置から、実測のK α_1 ピーク位置が低角側にシフトし、同時にブロードニングが起こっていることがわかる。このピークシフトとピーク形状の変形の大きさはいずれも $\Phi_{DS}^2 \cot \theta$ に比例し、発散スリットをある程度以上広げると、低角反射で特に目立った影響が表れる傾向がある。

精密な格子定数を求めたいときには、平板試料収差によるピークシフトとブロードニングを抑えるために、照射範囲が試料からはみ出さない限界よりも、さらに発散角を制限した

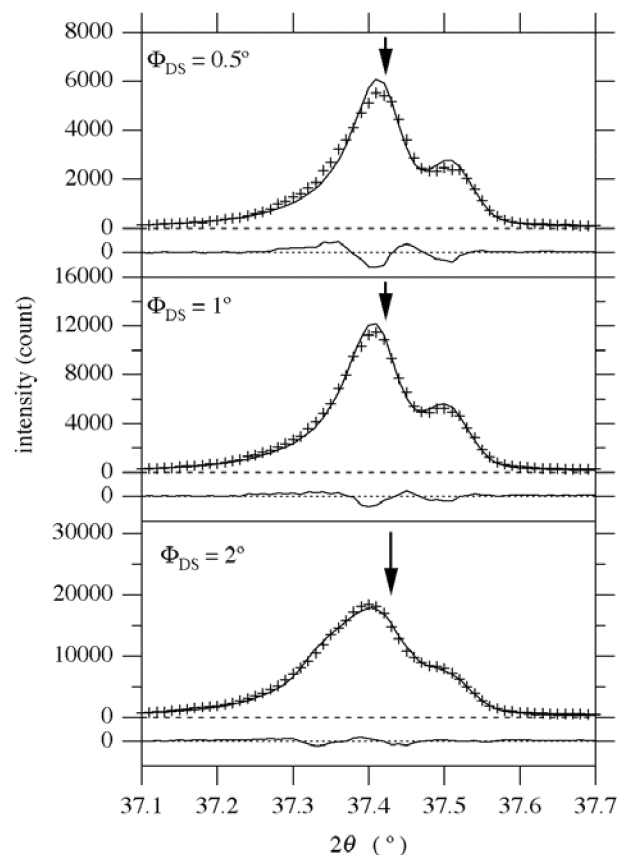


Fig.4 Comparison of observed (markers) and simulated (lines) diffraction peak profiles of LaB₆ 111-reflection measured for the divergence slit open angles of 0.5, 1 and 2°. Vertical arrows indicate the intrinsic peak position of K α_1 peak.

条件で測定を行うべきであるとする考え方もある。確かに、観測されたピーク位置をそのまま解析に用いる簡便な手法では、得られる格子定数の精度に差が現れることが予想される。一方で、装置収差の影響に関する正しいモデルを用いた解析を行えば、発散角を制限した場合のシフトの減少と、強度の減少による統計的な精度の低下の効果が相殺しあい、実現できる精度にはあまり差が現れないことも示唆されている[3]。

散乱スリット SS には原則として発散スリットと同じ開き角のものを用いる。使用しない場合と比較すると、散乱光や迷光の影響を低減させる効果があると考えられている。

受光スリット RS を広げると DS を広げた場合と同じように強度が増し、観測されるピークの幅が広がる。一方で、極端に受光スリットの幅を制限しても、X線源の有限な焦点サイズによる広がりの方が残るので、観測される回折ピークの線幅はほとんど変わらなくなる。通常のX線源では実効焦点幅が 0.1 mm なので、受光スリット幅としては、0.15 mm 以上の幅を用いるのが普通である。結晶性が良い試料では幅 0.15 mm の RS を用い、結晶性が低く試料固有の回折線幅が広い試料では幅 0.30 mm の RS を用いるのが良いと言われている。

2.3 X線検出システムの設定

ここでは、シンチレーションカウンタをX線検出器として用いて、パルス高さ分析器 pulse height analyzer (PHA) によってノイズを低減させる機能を備えた標準的な検出システムによって計数測定を行う場合について述べる。

第1回の講座で述べたように、シンチレーションカウンタはシンチレータに光電増倍管を組み合わせたものであり、光電増倍管には 700~1000 V 程度の高電圧 high voltage (HV) を印加する必要がある。通常の検出システムでは、PHA の特性に合わせて HV を調整し、その後選別するパルス高さの下限 base-line (BL) と許容幅 window (WIN) のパラメータが調整される。使用する特性X線を変更した場合には観測されるパルスの高さが変化するので、必ず HV と PHA の再調整が必要になる。同じターゲットを使い続ける場合であっても、最適なパラメータは検出器の経時的な劣化によって変化するので、定期的に再調整するべきであるとする考え方もある。しかし、前回の講座でも述べたように、必要がなければ HV, PHA についてもなるべくパラメータを変更しない方が良い。再調整の操作を行う場合には、あらかじめ元のパラメータを記録しておき、再調整前の条件に戻すことができるようにするべきである。

3. 測定プログラムの設定

3.1 走査軸の選択

標準的な粉末X線回折計では、検出器と試料を機械的に連動させて回転させるタイプのものと、それぞれを独立して回転させることができるタイプのものがある。後者のタイプの回折計の制御ソフトウェアでは、走査軸として検出器のみを回転させる 2 θ 軸単独走査、試料のみを回転させる Θ 軸(ω 軸)単独走査を選択できる場合があるが、通常の粉末回折強度測定では、広い角度範囲にわたる回折パターン測定に限らず、特定の回折ピークの形状を詳細に調べる測定においても、常に2 θ 軸と Θ 軸を連動させて走査するべきである。これは、第1回の講座で述べたように、異なる回折角で常に集光条件を成立させるためには、試料に対してX線源と受光スリットが対称的に配置される状態を維持する必要があるからである。

なお、2 θ 軸単独走査は、薄膜試料などに対して発散を抑えた入射X線ビームを試料面にすれすれに入射させた条件で

測定をする場合など特殊な用途に用いられるものである。また、 Θ 軸単独走査は、2 θ 角を特定の回折ピーク位置に固定して、 Θ 角の変化による回折強度の変化(ロッキングカーブ)を調べる目的で用いられる。

3.2 走査/計数方法の選択

粉末回折計の制御ソフトウェアでは、走査および計数測定の方法として、(i)連続走査 continuous scan と、ステップ走査 step scan 型の(ii)定時計数測定および(iii)定計数測定のいずれかを選べる場合がある。

定計数測定は、一定の計数値に達するのに要する時間を測定する方法であり、統計誤差が一定になる利点があるとされているが、バックグラウンドの低い場合には、バックグラウンド強度の測定に長時間が費やされることになり、実際には普通の粉末回折測定で利用される機会は少ない。

連続走査ではゴニオメータを連続的に一定速度でゆっくりと回転させながら、一定時間間隔で計数測定が行われる。この場合、ステップ駆動に必要な機械的な加減速動作が不要なので、ステップ走査より効率の高い測定が可能である。計数測定データの送受信が十分に迅速であれば、鋭いピークをとりこぼす危険が低いという利点もある。しかし、この方法では計数測定が行われている間も角度が送り続けられているので、得られる回折図形がややぼやけたものになり、角度値も一定の値ずれたものになることが避けられない。

精密な構造解析、格子定数評価、定量分析、ピーク形状解析などの目的では、定時計数測定によるステップ走査を用いるのが普通である。

3.3 走査範囲の設定

Cu-K α 特性X線を用いる場合、多くの無機化合物では2 θ < 60°の回折角領域に強い回折線が現れる。この回折角範囲は面間隔 d が $1.54 \text{ \AA} < d$ の範囲にあることに相当する。現実の物質では近接する原子間の距離が 2~3 Å であることを考慮すれば、原子配列の主な特徴に対応する強い回折線がこの領域に現れることは自然である。典型的な無機化合物の同定や定性分析、定量分析が主な目的であれば、この範囲を測定することで目的が達成できる場合が多い。

しかし、精密な構造解析や電子密度推定、精密格子定数評価、ピーク形状解析などの目的では、可能な限り高角の反射まで測定することが望ましいとされる。X線の波長を λ 、回折角の上限を2 θ_{\max} としたときに、

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{\max}}$$

で定義される値 d_{\min} は回折測定の空間分解能と呼ばれる。高い回折角のデータまで収集することは、空間分解能を向上する効果があると言える。

また、装置収差による回折ピーク位置のシフトは、通常の測定条件では2 θ_{\max} ~ 100°付近で最小になる。精密な格子定数評価を目的とする場合には、少なくともこの付近のデータを解析に取り入れるべきであり、さらにピーク位置シフトの系統的な挙動を実験結果から正確にモデル化するためにも、なるべく高角の反射まで測定する方が良い。

実際には粉末回折装置の幾何学的な制約から、測定可能な回折角の上限は2 θ_{\max} < 150°程度に制限される。特別な理由がなければ、測定可能な最高回折角近くまで測定しておくのが無難だと思われる。

2.2.2節で述べたように、通常の測定条件で発散角 $\Phi_{DS} = 1^\circ$ とした場合には、2 θ < 19°の領域では照射範囲が試料面から

はみだすことになるが、予想していなかった不純物や構造変調による回折ピークが現れる可能性もあるので、測定回折角範囲の下限についても余裕を見て低めの角度にしておくとの良い。不要な領域のデータは後から削除するか、解析プログラムで無視するように設定する。Table 1 に示した $9^\circ < 2\theta < 145^\circ$ という走査範囲はこのような考え方に基づいている。

3.4 ステップ間隔, 走査速度, 計数時間の設定

リートベルト解析用のデータを収集する場合、ステップ幅は最小半値全幅の $1/3 \sim 1/5$ 程度になるようにするべきだとする文献[4]と、 $1/5 \sim 1/10$ になるようにするべきだとする文献[5]がある。いずれも根拠は明確にされていないが、Fig.4 に示した測定例を参照すると、結晶性の良い試料の場合に実測の回折ピーク形状の特徴をとらえて正確な回折強度を得るためには、半値全幅の $1/5$ を超えるステップ幅では粗すぎる印象を受け、ステップ幅を最小半値全幅 $1/5$ 以下にするという基準の方が安全だと思われる。

一方で、測定のステップ幅を細かくしすぎることによる問題があるかは、必ずしも明確にされていない。ステップ幅を細かくするとデータ量が増えるので、コンピュータのメモリ資源の消費や解析ソフトウェアへの負荷の面で好ましくなかったことは事実であるが、現在では、このような意味でステップ幅を粗くする必然性はなくなっていると言える。

現実的な問題として、ステップ幅を細かくしすぎると、全測定時間のうちステップ間の移動やデータの送受信に要する時間(空走時間)の割合が増えるので、測定の効率が悪くなる傾向がある。しかし、これは駆動メカニズムや制御のアルゴリズム、データ通信速度にも依存するので、どのような測定システムにも一般的に成立する明確な基準があるとは言いがたい。

また、市販の粉末回折計のゴニオメータの機械的な角度精度として 0.01° の精度は保証されるのが普通だが、実際にどこまで正確な角度送りが実現されているか評価することは困難である。このような面で 0.01° より極端に細かい角度ステップを設定することが無意味な場合もありうる。

実験室回折計で RS 幅を 0.15 mm として結晶性の良い試料を測定した場合に、実測回折ピークの最小の半値全幅は 0.1° 付近の値になるので、測定ステップ間隔としては、 2θ 角の間隔として例えば 0.02° とすれば良いと思われる。ここで、RS 幅の 0.15 mm はゴニオメータ半径 $R = 185 \text{ mm}$ の回折計では 2θ 角度に換算して 0.046° に相当するので、少なくともこれよりも細かいステップで測定しなければデータを取りこぼす危険があるということも考慮するべきである。RS 幅として 0.30 mm を用いる場合には、 2θ 角度幅で 0.093° に相当するので、 0.05° ステップとすれば良いだろう。

最強反射のピーク位置における強度は $5000 \sim 10000$ カウントになるようにするべきで、これ以上カウント数を増やしても構造パラメータの精度は向上せず、むしろ見積もられるパラメータの誤差の値が不正確になるおそれがあるので避けるべきであると示唆する文献[4,6]も見られる。これは、計数法による強度測定データに対して、実測の強度の統計的な誤差がカウント数の平方根に等しいとみなすことを前提とした解析方法がとられる場合が多いことによる。

カウント数が 10000 の場合に統計誤差の相対値は 1% であるが、実測の回折ピーク形状にピーク形状モデル関数をあてはめて強度を評価する場合には、モデルの不完全さから 1% 程度の誤差が導入されるのは普通である[7]。また、粉末回折測定において、観測される回折強度に寄与する結晶粒の数が有限であることによる統計誤差(粒子統計誤差)は、従来の解析方法では無視できるものとして取り扱われていたが、実際に

は計数統計誤差と同程度かそれ以上の寄与を持つ場合が多い[8]。カウント数が 10000 を超えると、見かけ上相対誤差が 1% 以下になってしまうが、実際にそのような精度が実現されることは期待しにくい。

現時点では、計数統計誤差のみを誤差の起源として構造パラメータの誤差が見積もられるので、常にパラメータ誤差が過小評価される結果となることは避けられない。測定の際に、あえて統計誤差の大きいデータをとるように計数時間を短く設定するのはやや不自然な考え方のように思われるが、現状で信頼性の高い解析結果を得るための方法としては、やむを得ない面がある。

しかし、最強反射のカウント数が $5000 \sim 10000$ になるような測定条件では、共存する弱い回折ピークの強度を評価するために十分な統計精度を得ることが困難になる場合が多い。回折強度の弱い高角領域のデータ範囲では長めの計数時間で測定し、分割データセットあるいは多重データセットに対して同時に最適化計算を施すようなリートベルト解析をするというアプローチのしかたも提案されている[5]。しかし、どのように測定領域を分割するのが最適であるかは、試料の X 線散乱能や結晶性(線幅の広がり)、構造の複雑さ(回折ピークの重畳の度合い)などの多くの要因に依存し、一般的な指針を導くことは困難である。

近い将来に、解析技術の進歩によってこれらの問題が解決され、十分に時間をかけた回折測定で、正しいパラメータの推定値と誤差を評価できるような方法論が普及することが期待される。

4. おわりに

粉末 X 線回折測定の際に変更可能な測定条件は多岐にわたり、そのすべてについて最適な条件を決定することは実際には困難である。最適な条件を設定するために従来提案されてきた考え方の根拠について詳細に検討すると、そのかなりの部分は、必ずしも論理的に明確な根拠があるものではなく、むしろ経験的に導かれたものであることがわかる。

最適な測定条件は、測定の目的や、対象とする試料の性格、装置の特性、使用する解析法などに依存する。したがって、身近な場所にいる経験の豊富なユーザーの意見を参考にしたり、共通の装置や解析法を利用するユーザーの間で測定条件や解析結果に関する情報を共有することが推奨される。一方で、標準的に用いられる測定条件が常に最適なものであるとは限らないということも当然なので、測定の目的を達成するためには、測定条件の一部を変更して測定を繰り返すことも有意義である。

粉末回折データの解析技術は急速に進歩しているので、従来の常識的な測定条件の考え方が今後も妥当なもので有り続けるとは限らない。

目的や状況に応じて測定条件のどの項目をどのように変更するべきか、異なる測定条件で測定されたデータをどのように取舍選択するかなどの判断を求められる場合に、本稿で述べた測定条件の設定の考え方が参考になるのではないかとと思われる。

References

- 1) T. Fujinawa, *Humatsu Xsen Kaiseki no Jissai*, ed. by Nihon Bunseki Kagakukai Xsen Bunseki Kenkyu Kondankai, Asakura Shoten, Tokyo, 2002, Sect.2.2 [in Japanese].
- 2) C. Weidenthaler, R. X. Fischer, L. Abrams, A. Hewat, *Acta Cryst. B*, 1997, 53, 429.

- 3) T. Ida, K. Kimura, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 634.
- 4) R. J. Hill, *The Rietveld Method*, ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford, **1993**, Chap.5.
- 5) L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 36.
- 6) F. Izumi, *Hunmatsu Xsen Kaiseki no Jissai*, ed. by Nihon Bunseki Kagakukai Xsen Bunseki Kenkyu Kondankai, Asakura Shoten, Tokyo, **2002**, Sect.6.4 [in Japanese].
- 7) T. Ida, M. Ando, H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 1311.
- 8) T. Ida, T. Goto, H. Hibino, *J. Appl. Cryst.*, **2009**, 42, 597.