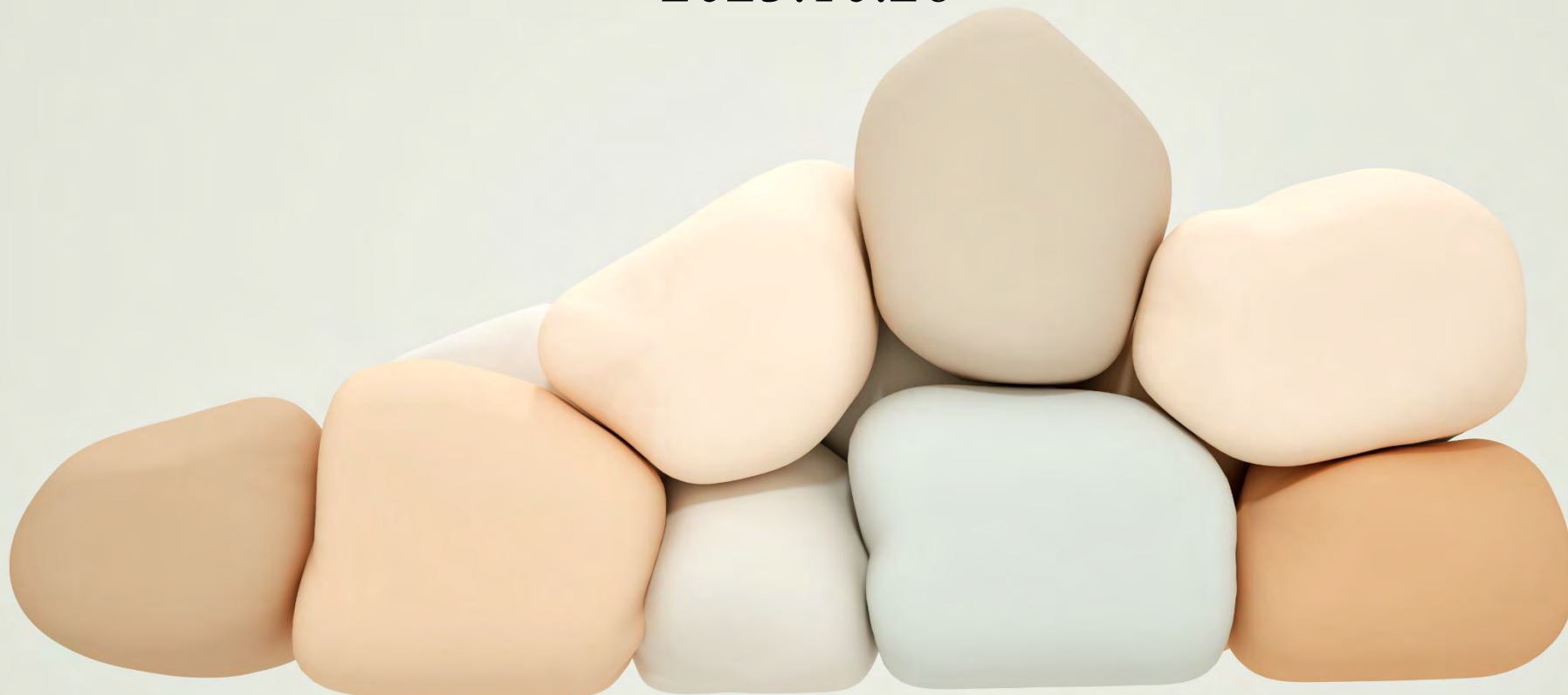


大学連携研究設備ネットワーク
令和5年度 粉末X線回折講習会
2023.10.26



東北大学 電気通信研究所 研究基盤技術センター

技術専門職員 丹野 健徳

eac-riec@grp.tohoku.ac.jp

(YouTube) <https://youtu.be/qahWXnDWY9U>



まずは！

分析装置初歩セミナー XRD基礎 熊本大学 志田 賢二 技術専門職員



- 基礎・入門から応用・測定事例までまとめられております。
- この講習会の視聴をオススメします。
<https://www.eqnet-portal.jp/eq-study/documents>
<https://youtu.be/7l2XygYejkU>
- 無機材料中心になります。
- 有機材料の分析や非晶質の構造解析については触れませんのでご了承ください。

参考文献の紹介



X線構造解析

早稲田 嘉夫, 松原 英一郎
内田老鶴圃



早稲田 嘉夫, 松原 英一郎, 篠田 弘造
内田老鶴圃

余談ですが....

表紙画像の六方晶は学生時代に描きました

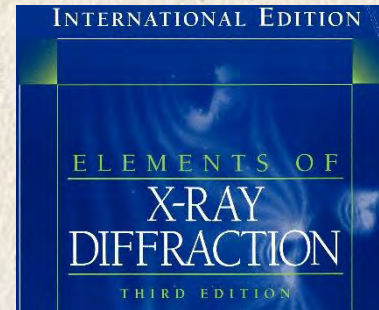
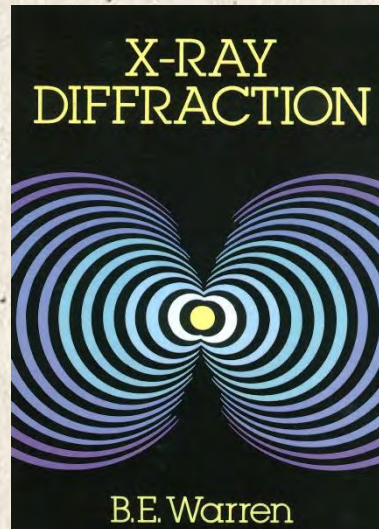


粉末X線解析の実際

中井 泉, 泉 富士夫
朝倉書店

現在は第3版

試料作製から
リートベルト解析まで網羅



Element of X-ray Diffraction
B. D. Cullity and S. R. Stock

X-ray Diffraction
B. E. Warren

X線装置メーカーの技術文書、
X線分析の進歩, 日本結晶学会誌などの
雑誌・学会誌もオススメです

レジュメ

1. X線回折とは

1. XRDの概要
2. XRDでわかること
3. ブラッグの式・ラウエの式
4. ミラー指数・ラウエ指数
5. 結晶構造の表し方

2. データベース・便利なソフトの紹介

1. データベースの紹介
2. データベースの注意点
3. 便利なソフトの紹介
4. RIETAN-FPとVESTAの連携
5. VESTAでXRDパターンが得られない時

3. 試料準備・調整の注意点

1. XRDの勘所
2. 試料汚染に注意
3. ホルダーへの充填
4. ホルダーの厚さ

4. 装置設定の注意点

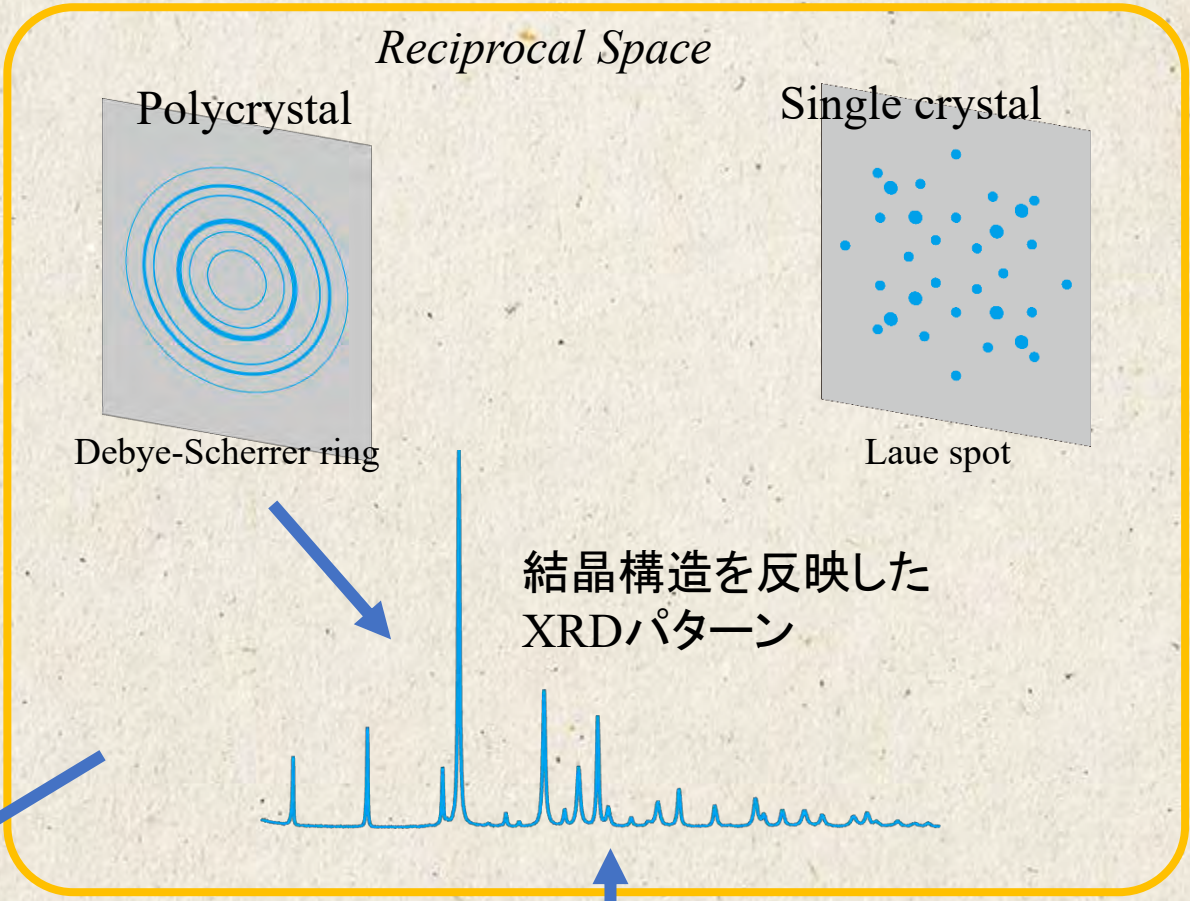
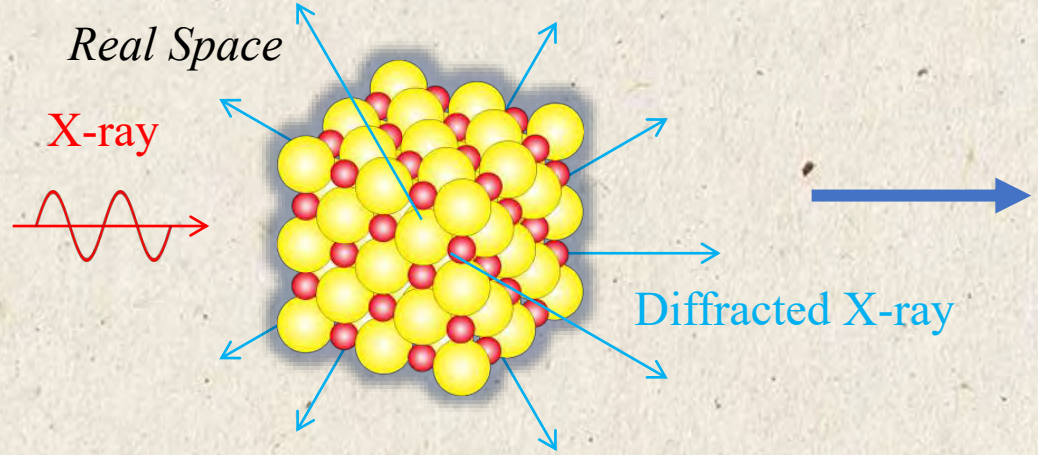
1. 光学系による分類
2. 装置の概要
3. 発散スリットと照射幅
4. 受光スリットと分解能
5. 測定精度

5. データ解析の注意点

1. 誤差因子
2. 格子定数の決定(ピーク位置)
3. 結晶子・格子ひずみ(ピーク形状)
4. 原子位置の決定(ピーク強度)

1.1 X線回折とは ~XRDの概要~

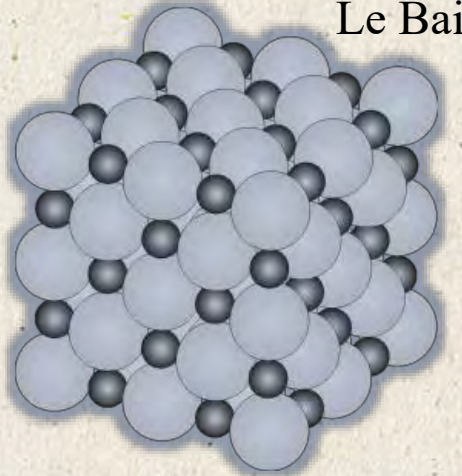
X線の波長 \approx 原子サイズ
相互作用を起こしやすい



XRDパターンから
結晶構造を再現

ピーク位置・ピーク強度から
原子位置などを計算
Rietveld method,
Le Bail method, etc.

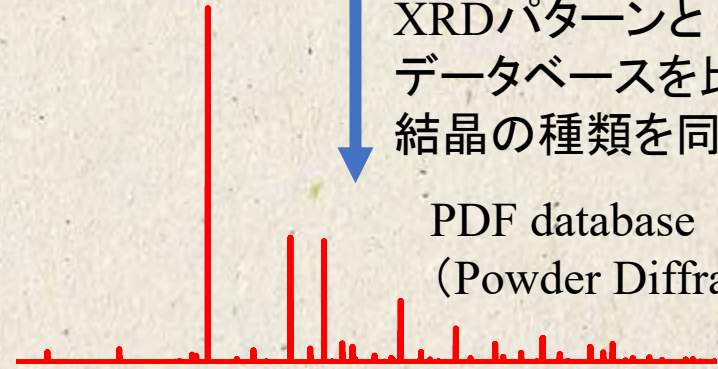
Real Space



結晶構造を反映した
XRDパターン

XRDパターンと
データベースを比較して
結晶の種類を同定

PDF database
(Powder Diffraction File)



1.2 X線回折とは ~XRDでわかること~

$$I = |F|^2 p(LP) \frac{1}{2\mu} (1 - e^{-2\mu t / \sin \theta}) e^{-2M}$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

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

ブラッグの式

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} = h\lambda$$

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} = k\lambda$$

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} = l\lambda$$

ラウエの式

粉末X線回折における回折X線強度を表す一般式。

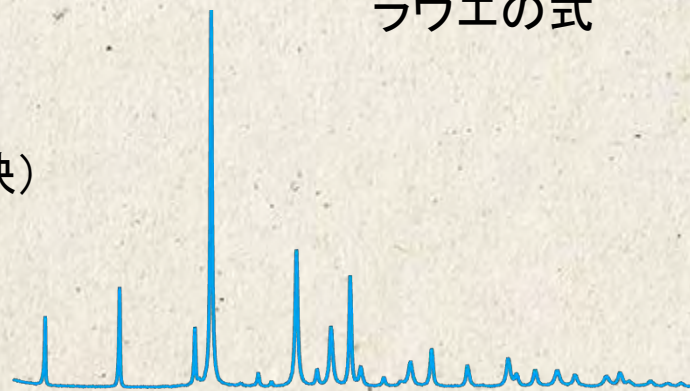
F : **構造因子** (結晶構造を反映) p : 多重度因子 (結晶の対称性を反映)

LP : ローレンツ偏光因子 (光学系と結晶の大きさを反映)

$1/2\mu^*(1-e^{-2\mu t / \sin \theta})$: 吸収因子 (試料によるX線の吸収を反映)

M : 温度因子 (熱振動による原子位置の変位を反映)

f : **原子散乱因子** (原子がX線を散乱する能力、**原子の種類**を反映)



XRDパターン

含まれる情報

分析手法

ピーク位置

面間隔 格子定数

定性分析 (結晶の種類)

ピーク強度
(消滅測)

原子座標
原子の種類 結晶の配向

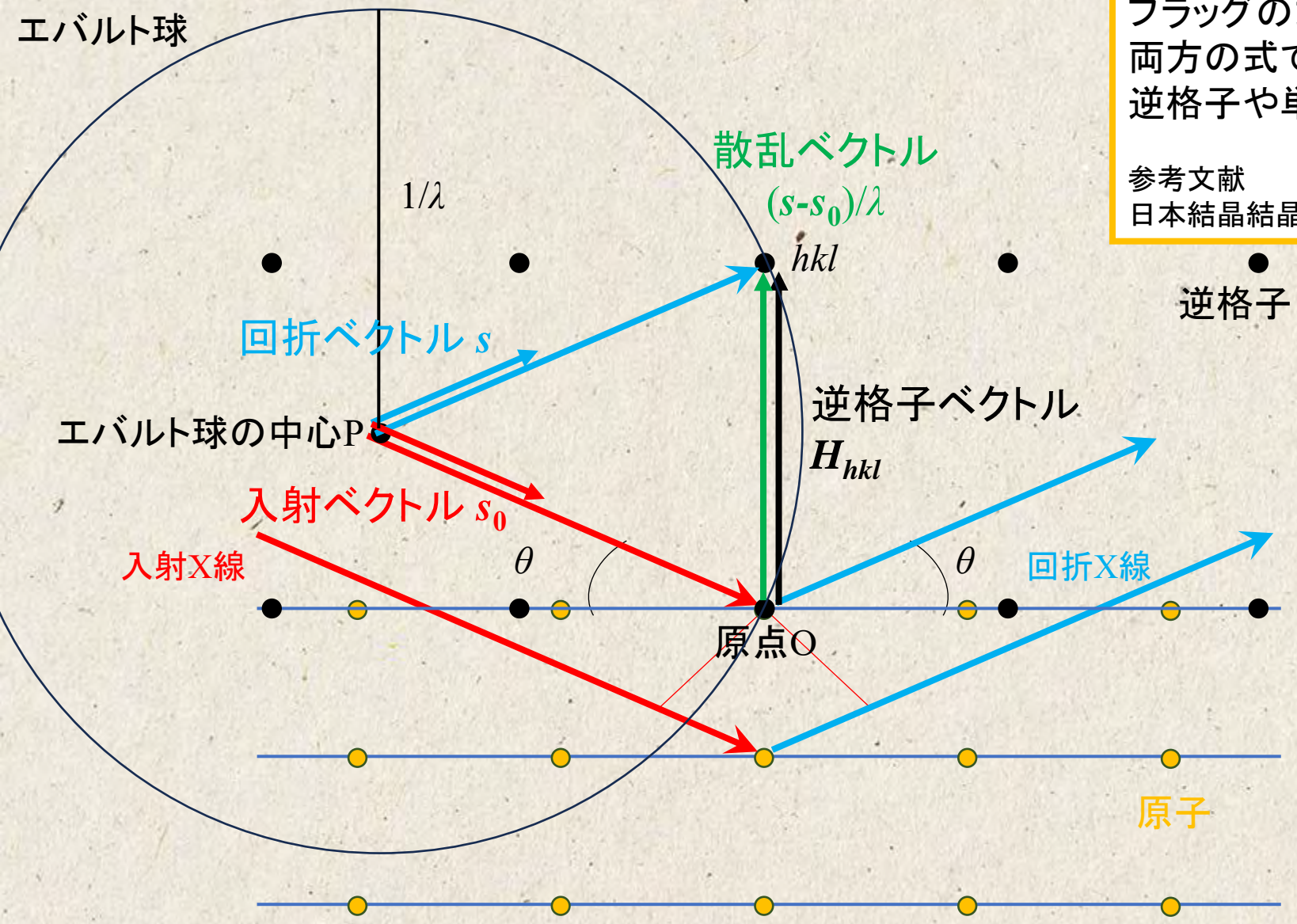
定量分析 (混合相の組成)
集合組織の解析

ピーク形状

結晶性 格子欠陥
格子不整 光学系

結晶子サイズの分析
格子歪、残留応力の解析

1.3 X線回折とは ~ブラッグの式・ラウエの式~



ブラッグの式からラウエの式が導出できる。
 両方の式で回折条件を理解することで、
 逆格子や単結晶XRD、薄膜XRDの理解につながる。

参考文献
 日本結晶結晶学会, 38, 128, (1996).

$$\begin{aligned}
 (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} &= h\lambda \\
 (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} &= k\lambda \\
 (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} &= l\lambda
 \end{aligned}$$

ラウエの式

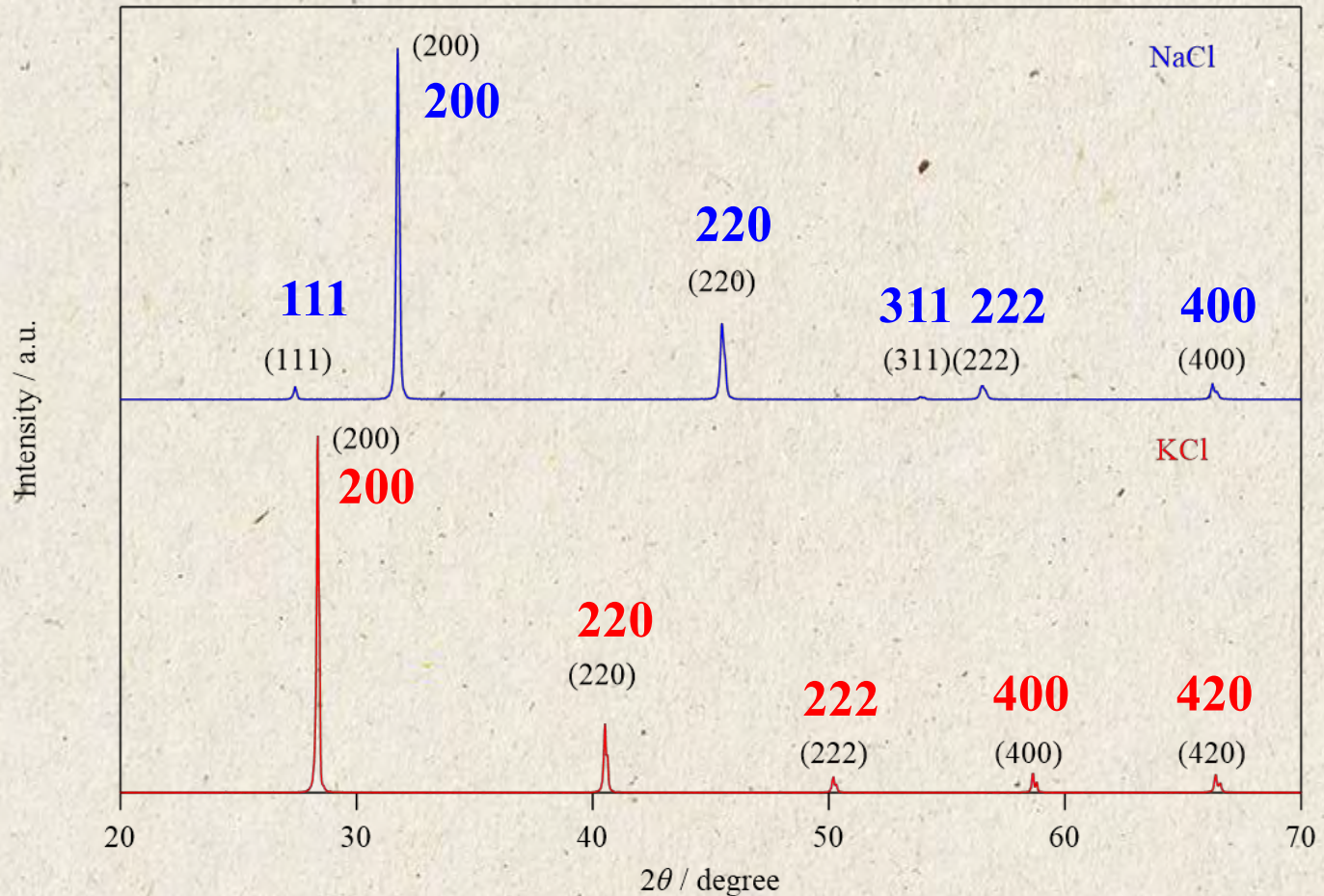
面→点に変換

d_{hkl} : (hkl)面間隔

$$\begin{aligned}
 2d \sin \theta &= n\lambda \\
 \text{ブラッグの式}
 \end{aligned}$$

1.4 X線回折とは ~ミラー指数・ラウエ指数~

! 間違い!



NaClとKClのXRDスペクトル

NaClとKClのXRDパターン(XRDプロファイル)

よくあるXRDのグラフですが間違っています！
解析ソフトの自動指数付けでよくありますが注意！

× XRDのピークに(200)などと指数を記入
→正しくは **200** 括弧()は付かない！

(hkl), {hkl}, [uvw], <uvw>は面や方向を表すミラー指数のため括弧でくる

ピークを表すラウエ指数には括弧()は付かない！

ラウエ指数 ≠ ミラー指数

nh, nk, nl反射 → n次の回折

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

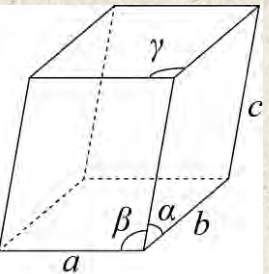
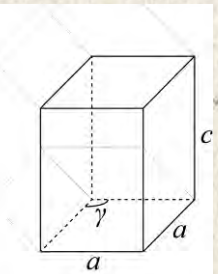
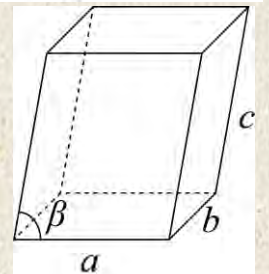
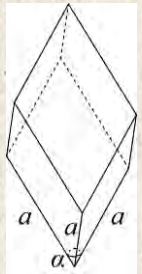
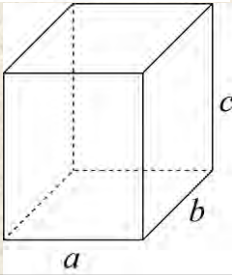
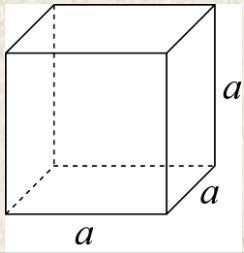
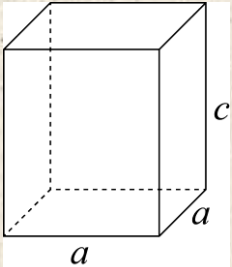
参考文献

日本結晶学会, 59, 150, (2017).

スペクトルは横軸がエネルギーで分光測定など

1.4 X線回折とは ~結晶構造の表し方~

結晶系・点群・ブラベー格子(14通り)・空間群(230通り)
 参考文献
 日本結晶学会の特集記事、入門講座、講習会

三斜晶 triclinic P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		六方晶 hexagonal P	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
単斜晶 monoclinic P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$		三方晶 (菱面体晶) trigonal (rhombohedral) P	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
直方晶 (斜方晶) orthorhombic P, I, F, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		立方晶 cubic P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
正方晶 tetragonal P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		三斜晶、単斜晶、直方晶(むかしは斜方晶)、正方晶、 六方晶、三方晶(菱面体晶)、立方晶、の7つ結晶系に分類される。 格子の種類は、P(単純)・I(体心)・F(面心)・C(底心)に分類される。		

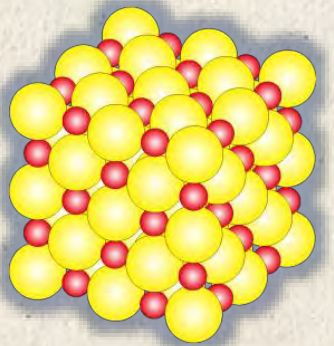
格子定数
原子座標



空間群
(対称要素)



実際の構造



2.1 データベースの紹介

- ICDD
 - International Center for Diffraction Data
 - 480,000以上のデータベース
 - PDF-4では原子座標の情報も
 - 有料
- ICSD
 - Inorganic Crystal Structure Database,
 - 210,000以上のデータベース
 - CIF (Crystallographic Information File) ファイルをダウンロード可能
 - ICDDとオーバーラップしていることも
 - 有料
- 大学・研究機関の図書館などで閲覧できる場合がある
- これらは基本的に無機材料のDB
有機材料はケンブリッジ結晶データセンター(CCDC)のCSDなど
- ATOM Works
 - 国立研究開発法人物質・材料研究機構によるデータベース
 - CIFファイルをダウンロード可能
 - 無料で利用できる (利用者登録必須)
 - <https://crystdb.nims.go.jp/>
- AMCSD
 - American Mineralogist Crystal Structure Database
 - CIFファイルをダウンロード可能
 - 無料で利用できる
 - <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
- Acta Crystallographica
 - 国際結晶学連合 (IUCr) による学会誌
 - ICSDなどにはない場合は論文検索も手

2.2 データベースを検索・見るうえでの注意

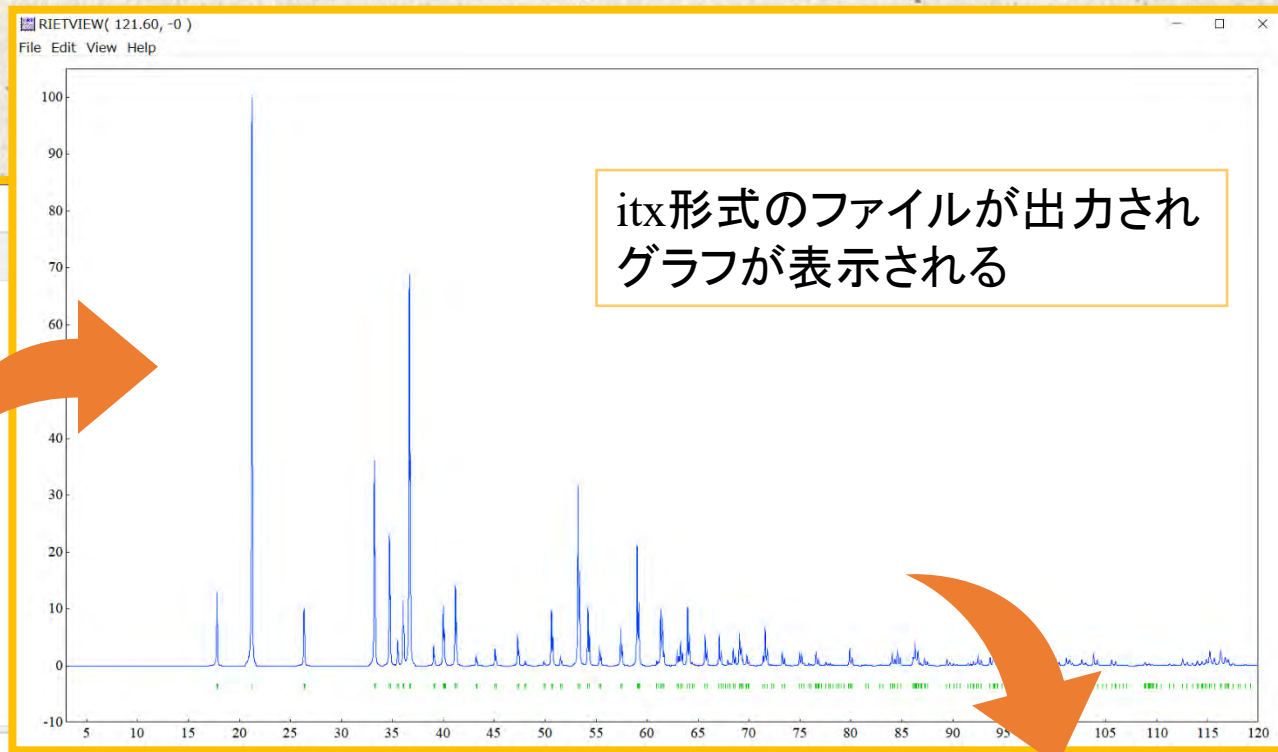
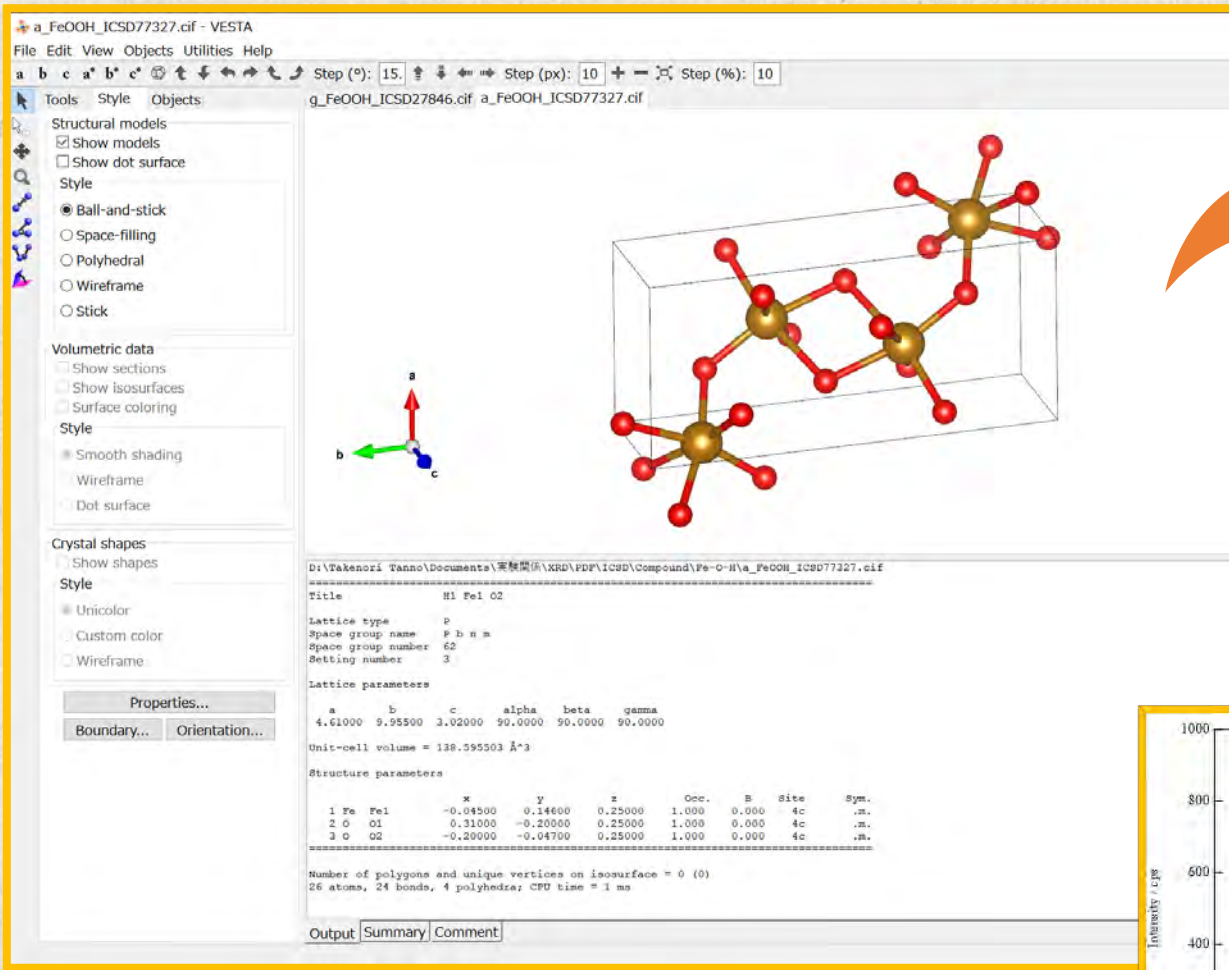
- そもそも構成元素が分からない！
 - XRFやSEM-EDX, EPMAで組成分析してみる
 - 三強線(強度の高い3つの回折線)の位置から検索してみる(ハナワルト法)
- データの信頼性(QM)に注意！
 - * (高信頼性), i (指数付けのみ中信頼性), C (単結晶回折などから計算), O or 「 (ブランク) 」 (低信頼性), H (仮説・仮定), R (リートベルト法で計算)
 - 「Deleted or Rejected」の記述があれば参照しない
信頼性が低いデータは削除されるが、データベースからは除外されない！
 - 「Additional Patterns: See PDF ##-##-#####」や「To Replace PDF ##-##-#####」
信頼性が高いデータが他にあるのでそちらを参照する
- データの測定条件
 - 単結晶XRD、粉末XRD、中性子回折、電子回折、計算など
 - 自然鉱物、合成物質、仮定物質など
 - 高圧、高温「Pattern taken at XXX K」
常圧では結晶相として存在しなかったり、格子定数が増えたりするので注意！

2.3 便利なソフトの紹介

- **RIETAN-FP**: リートベルト解析
 - F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130 , 15–20 (2007).
- **VESTA**: 結晶構造・電子状態の三次元可視化
 - K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. , 44 , 1272–1276 (2011).
 - RIETAN-FPとVESTAは以下のサイトからダウンロード可能
<http://jp-minerals.org/jp/>
- 秀丸(テキストエディタ, RIETAN-FPと連携), Igor Pro(データ解析・グラフ作成)などがあると更に便利
RIETAN-FPでは秀丸やIgor Pro用マクロが準備されている
※必須ではありませんので購入を勧めるものではありません

2.4 RIETAN-FPとVESTAの連携

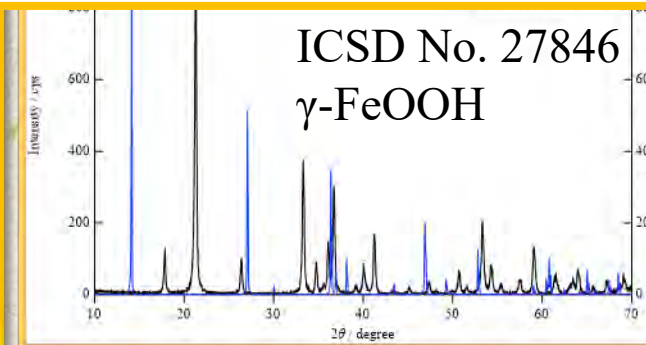
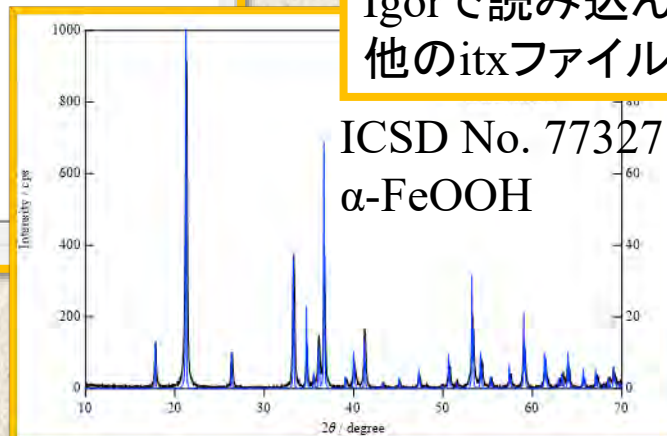
CIFファイルをVESTAで読み込んで結晶構造を描画
『Powder diffraction Pattern』からXRDパターンを計算



itx形式のファイルが出力され
グラフが表示される

Additional

Igorで読み込んで測定データ比較
他のitxファイルを読み込むとそのパターンが反映



2.5 VESTAでXRDパターンが得られない時

- **まずはRIETAN-FPやVESTAの保存場所の確認！**

RIETAN-FPのインストール手順に従って英数字のフォルダ階層下に保存してください。日本語名のフォルダ階層下だと上手く動作しません。

- **次にCIFファイルの名前を確認！**

ファイル名に「-(ハイフン)」、「() (括弧)」、「 (スペース)」があったり、複数の「.(ドット)」がある場合は上手く動作しません。

- **最後にCIFファイルをテキストエディタで開いてデータの確認！**

ファイル内の元素名に「() (括弧)」がある場合は上手く動作しません。

例: 元素の区別のため酸素を表す「O1」、「O2」はOKだが、結晶水の酸素を表す「O(W)」などはNG！

ただし格子定数や原子位置の誤差を表す「() (括弧)」は大丈夫です。

また1つのCIFファイル内に複数の結晶構造が記述されている場合や書式がおかしい場合もあるので注意。 例) 空間群の座標原点の取り方 (Origin Choice) や軸の取り方

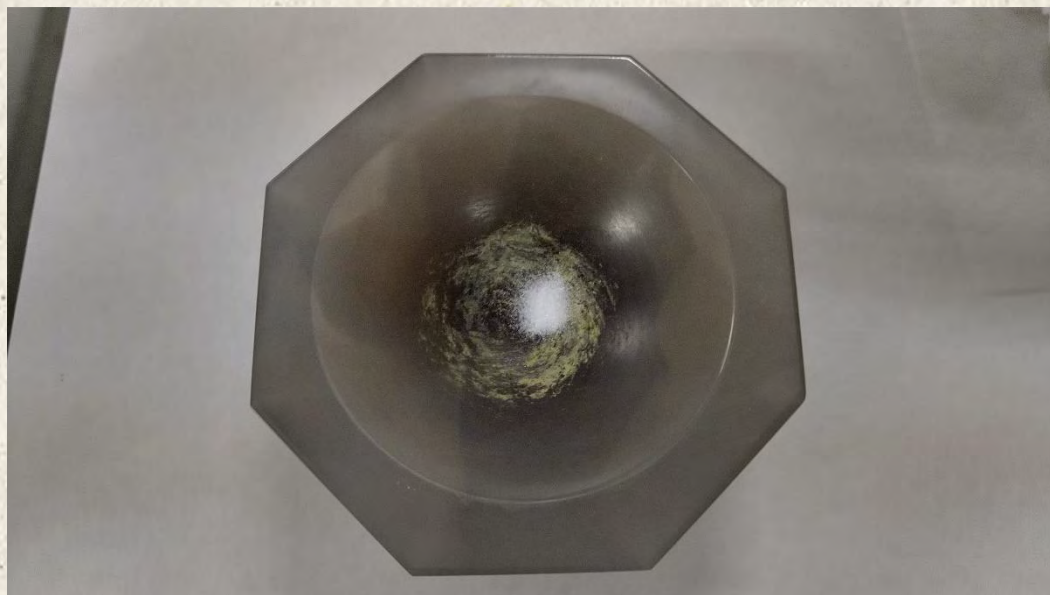
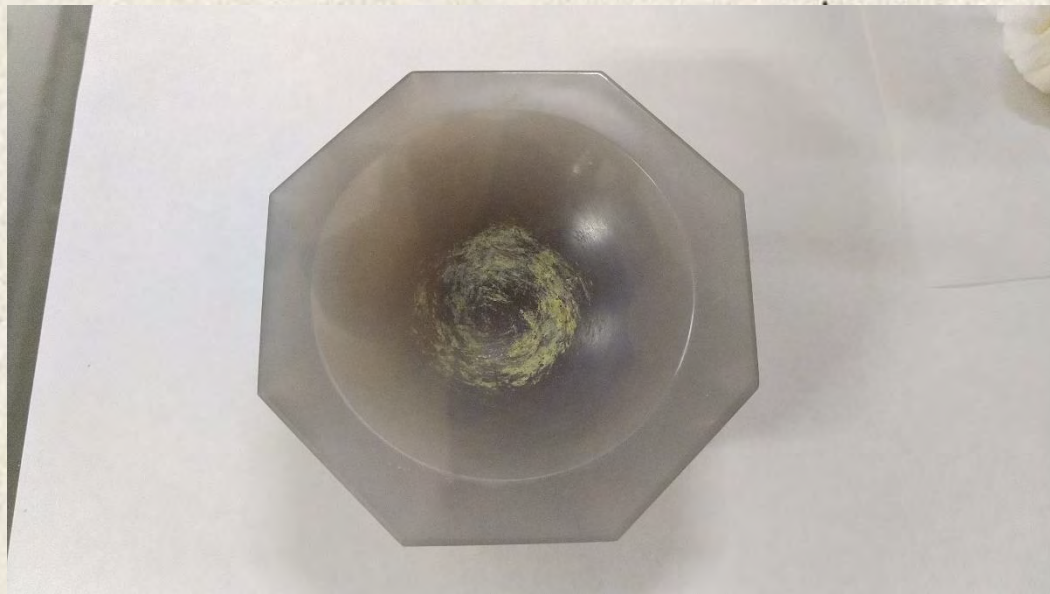
No.222 Pn-3n (Origin choice 1), (Origin choice 2)

No.61 Pbc_a (a, b, c) → Pcab (b, a, -c),

3.1 試料の準備・調整 ~XRDの勘所~

- 試料の準備・調整が測定結果や解析結果の精度に最も影響を及ぼす！
- 粒度が均一であること！
 - 電動ミルやメノウ乳鉢で粉砕する。少量ずつ粉砕した方が均一・早い
 - 非晶質化や結晶構造の変化、新たな化合物形成に注意(メカノケミカル)
 - エタノール・アセトン等を使用した湿式が効果的(有機物や可溶性の無機物を除く)
 - 板状、針状、劈開しやすい試料に注意。特定面が配向しやすい(キャピラリー・非晶質のバインダーの使用や接着剤で固めて再粉砕)
 - 最近の装置では試料を回転・揺動させて粗大粒の影響を除去可能
- 試料の粉砕・充填時には適切な保護具をご使用ください。

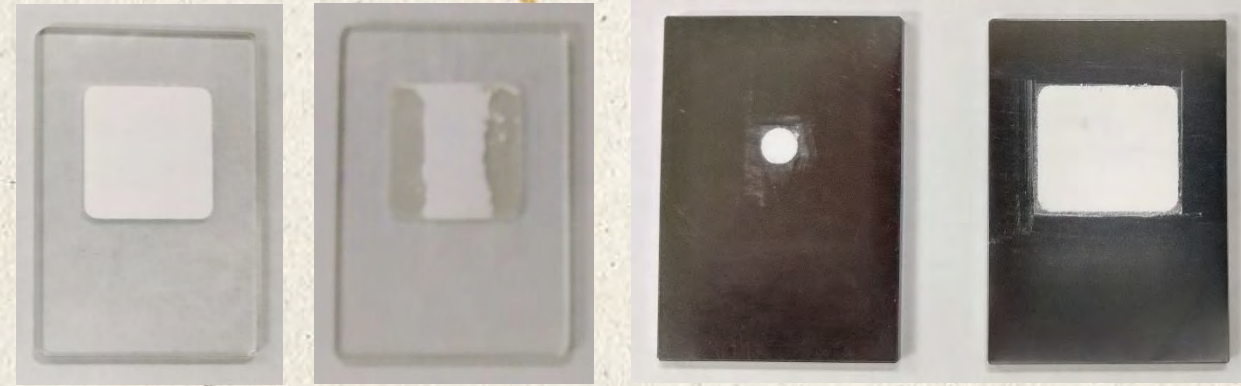
3.2 試料の準備・調整 ~ 試料汚染に注意 ~



- 乳鉢の汚染に注意が必要です。
使用後の乳鉢はきれいにしましょう！
- SiO₂粉末 (~100 μm程度) を粉砕することで乳鉢を研磨・洗浄します。
極少量のSiO₂粉末の粉砕を数回繰り返す。
- 業者に再研磨を依頼することも可能です。
- 作業場所の整理整頓と試料ごとの掃除を心掛ける！

3.3 試料の準備・調整 ~ホルダーへの充填~

- 平滑に充填(集中法の場合)！
 - ピーク位置がずれるなどの誤差が発生
- なるべく密に充填！
- この他の充填方法などは、「粉末X線回折の実際」で紹介されています。
- 試料が少ない時
 - バインダー(コロジオン液やセメダインなど)を塗り試料を振りかける
 - 揮発性有機溶剤と混合して塗る(スミアアマウント法)
 - Si無反射板の使用



逆さにしても粉末が落ちない様に充填するのが目安

もう一枚のガラス試料板(もしくはプレパラートなど)を用いて表面を平滑に充填する。

ガラス試料板を擦切る角度や抑える圧力を調整する。

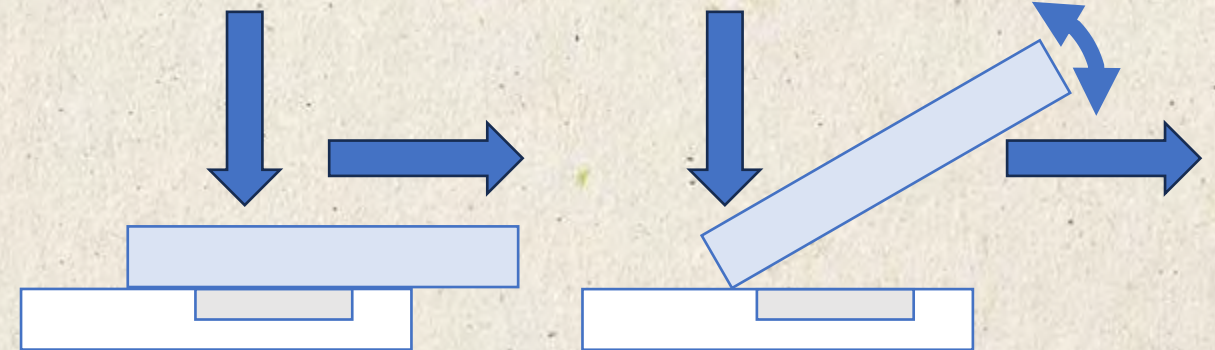
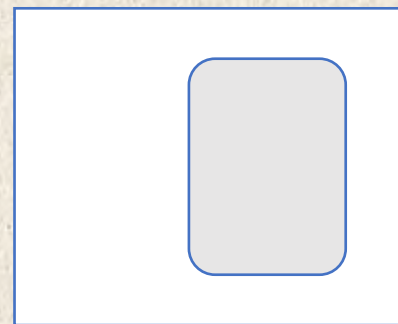
ナノ粒子だと擦切るよりも上から抑えるだけの方がいいなど、試料によって調整する。

粉末X線解析の実際 第2版

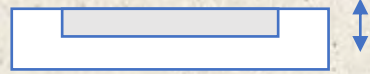
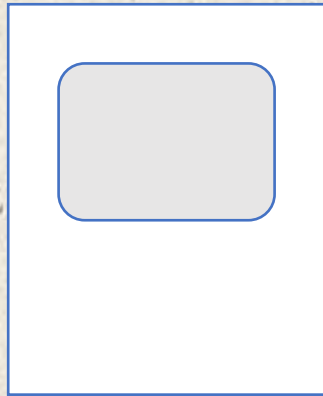
中井 泉 編集
泉 富士夫



朝倉書店



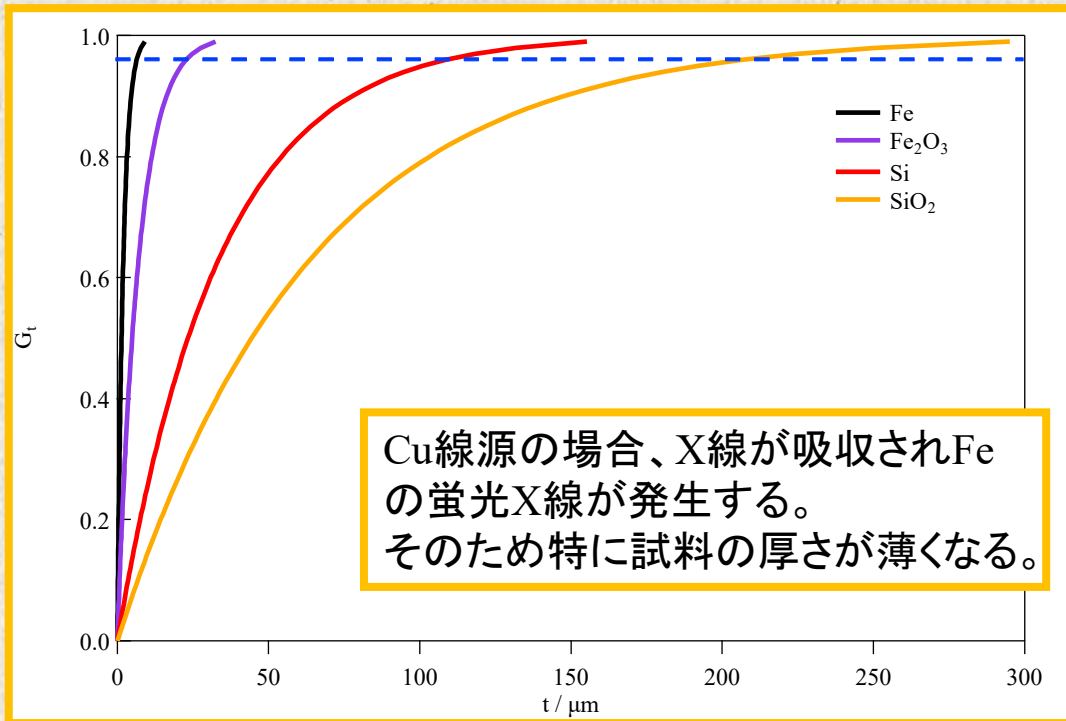
3.4 試料の準備・調整 ~ホルダーの厚さ~



サンプルホルダーの充填部の深さ
0.2 mmや0.5 mmがある

目安として金属なら0.2mm

酸化物・セラミック等なら0.5mmを選択



- 試料をサンプルホルダーに充填する際には、試料によるX線の吸収を考慮して、X線に対して十分に厚い必要がある。
(吸収補整が不要になる)

- 試料の吸収係数 μ と厚さ t 、試料表面からの散乱強度の割合 G_t は次式で表される。

$$G_t = \frac{\int_0^t \frac{I_0}{\sin \theta} e^{-2\mu x / \sin \theta} dx}{\int_0^\infty \frac{I_0}{\sin \theta} e^{-2\mu x / \sin \theta} dx} = 1 - e^{-2\mu t / \sin \theta}$$

$$t = -\frac{\sin \theta}{2\mu} \ln(1 - G_t)$$

- $G_t = 95\%$ や 99% となるような厚さになるような充填部の深さを選択すればよい。

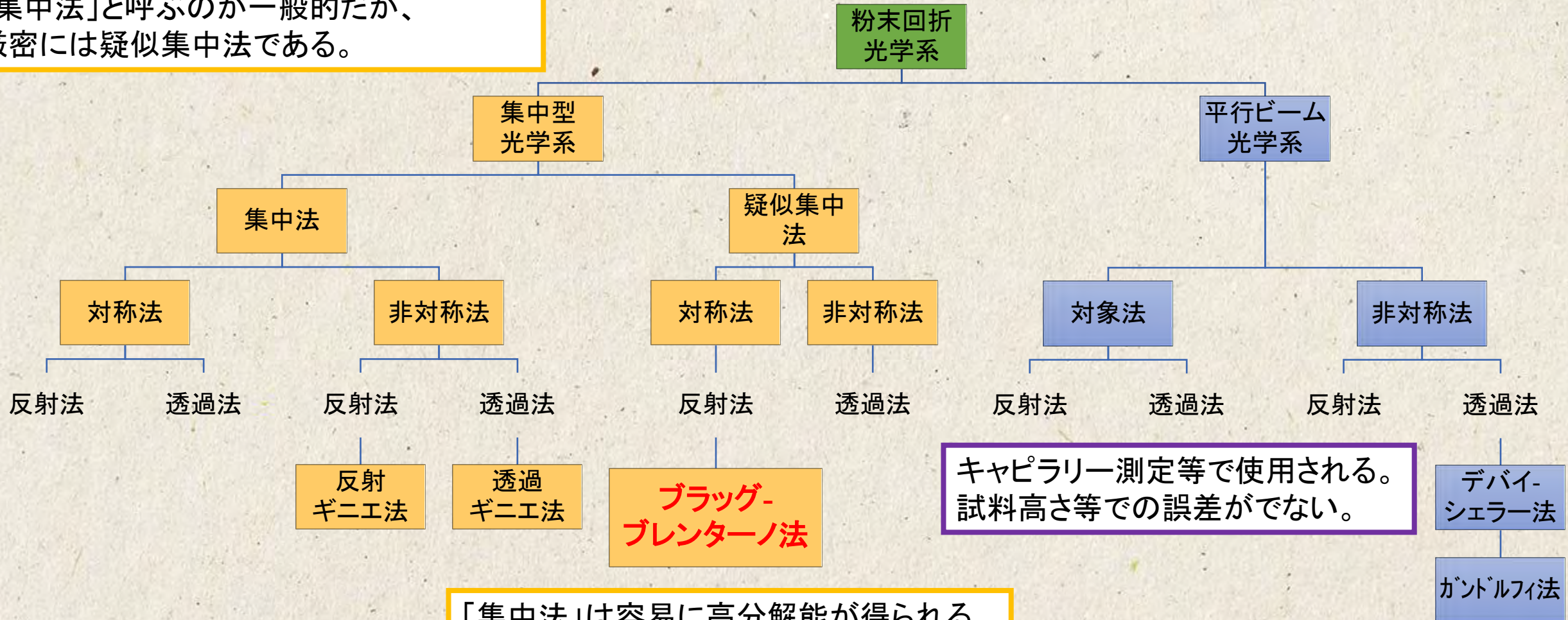
- 粉末の場合バルクよりも密度が低いため(バルクの1/2程度)厚めにする必要がある。

なるべく密に充填!

- 線源によって吸収係数が変わるため注意

4.1 装置設定の注意点 ~光学系による分類~

粉末XRD測定には**ブラッグ-ブレンターノの集中法光学系**が広く用いられる。
「集中法」と呼ぶのが一般的だが、
厳密には疑似集中法である。

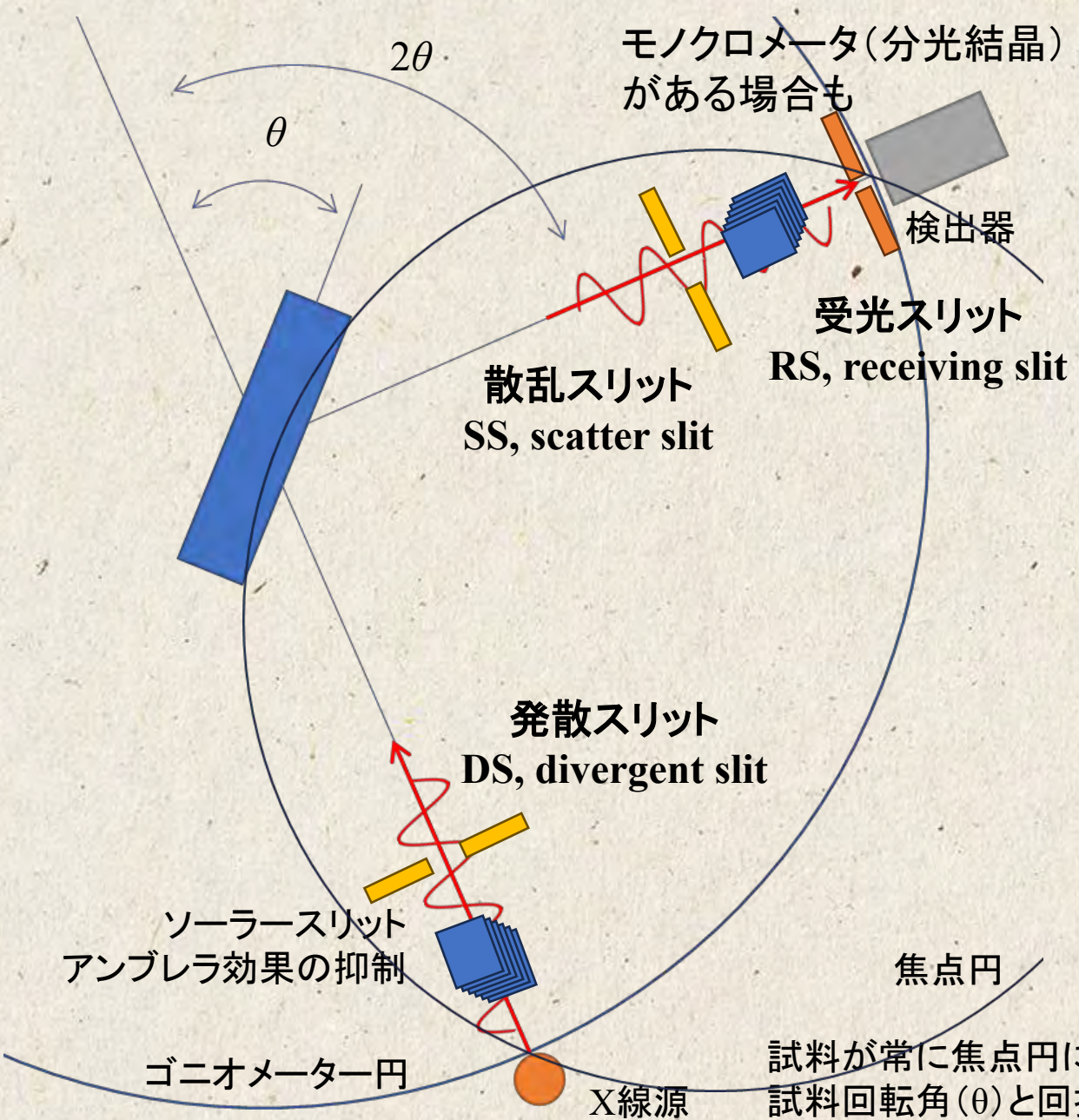


ブラッグ-ブレンターノ法

キャピラリー測定等で使用される。
試料高さ等での誤差がでない。

「集中法」は容易に高分解能が得られる。
高強度・高分解能の両立がしやすい。

4.2 装置設定の注意点 ~装置の概要~



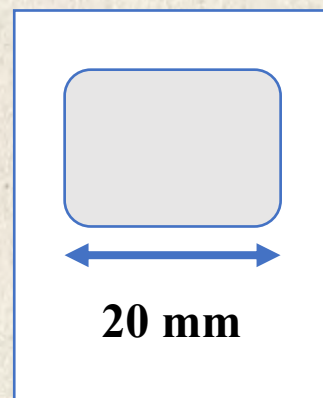
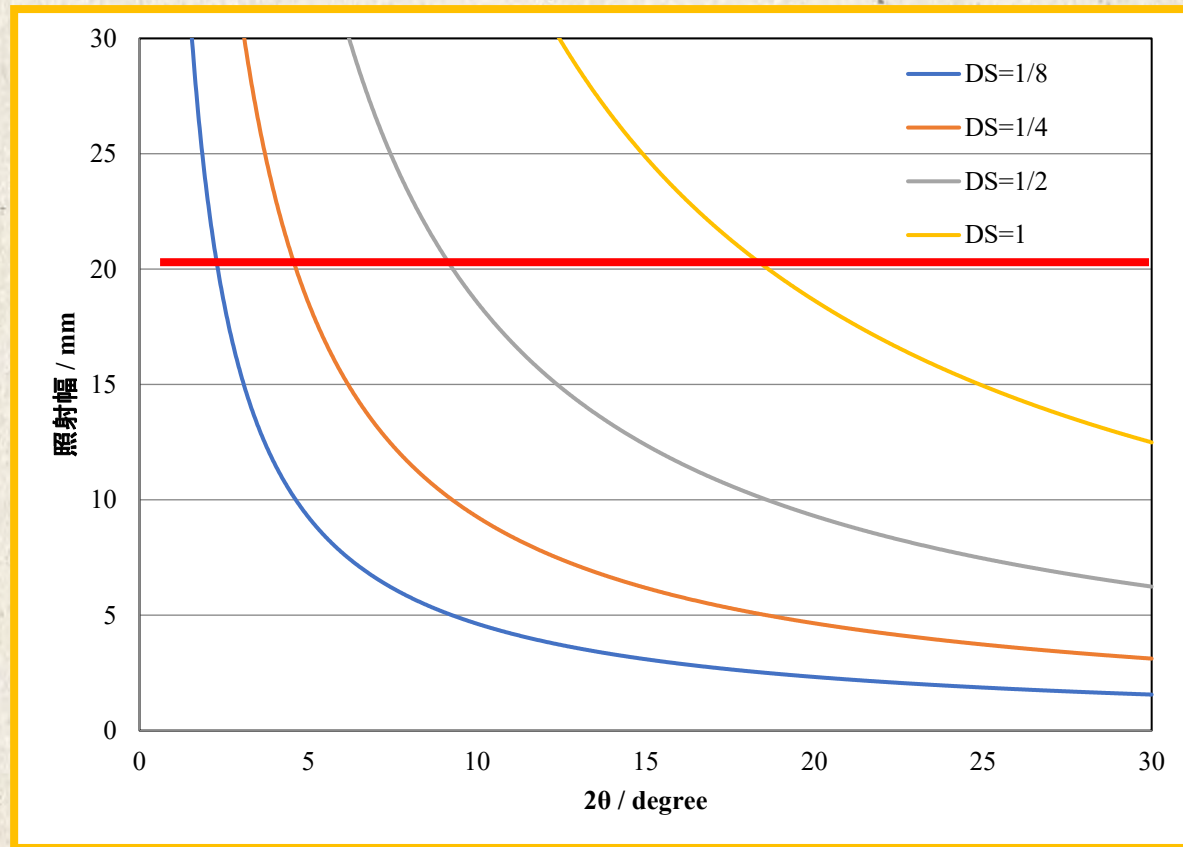
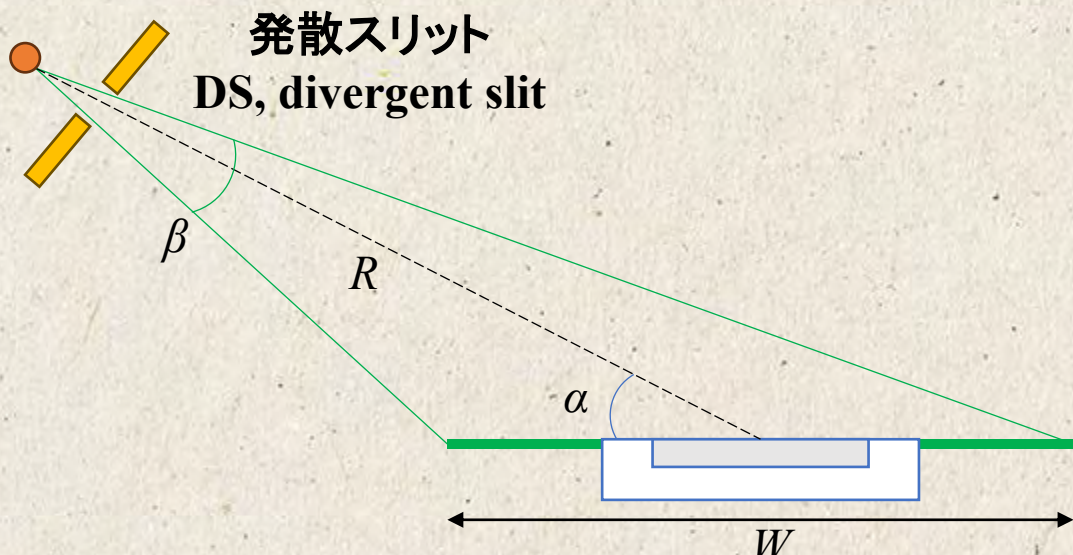
- X線源
 - Cuターゲットが一般的
 - 用途によってCoやCr, W, Moなども使用する
- 発散スリット
 - **X線の試料への照射幅の制限**
 - 角度分解用に影響
- 散乱スリット
 - DS = SS に設定
 - 散乱防止
- 受光スリット
 - 受光幅の制限
 - **角度分解能に強く影響**
- **検出器の劣化に注意**
 - シンチレータの潮解、フォトマルの劣化、ガス検出器のガス圧低下、半導体検出器へのX線ダメージ

試料が常に焦点円に接するには
試料回転角(θ)と回折角度(2θ)が1:2

4.3 装置設定の注意点 ~発散スリットと照射幅~

- 入射X線の照射幅が試料ホルダーのサイズからはみ出すと、回折X線の強度低下やガラスハローの検出等の問題が発生する。
- 入射X線が試料からはみ出さないように、照射幅を**発散スリット(DS)**によって制限する。
- W : 入射X線の照射幅, R : **ゴニオメーター半径**,
 α : 入射角度(集中法では θ), β : 発散角(DSの幅)

$$W = \left[\frac{1}{\sin(\alpha + \beta/2)} + \frac{1}{\sin(\alpha - \beta/2)} \right] R \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)$$



照射幅が試料からはみ出さないような発散スリットを選択する。

例: $R = 185 \text{ mm}$

5度から測定開始: $DS = 1/4^\circ$

10度から測定開始: $DS = 1/2^\circ$

装置によってゴニオメーター半径が異なるので注意!

4.4 装置設定の注意点 ~受光スリットと分解能~

- 集中法において、**分解能は受光スリットの幅に反比例**する。受光スリット(RS)の幅を狭めるほど回折強度は低下するが、分解能は向上する。

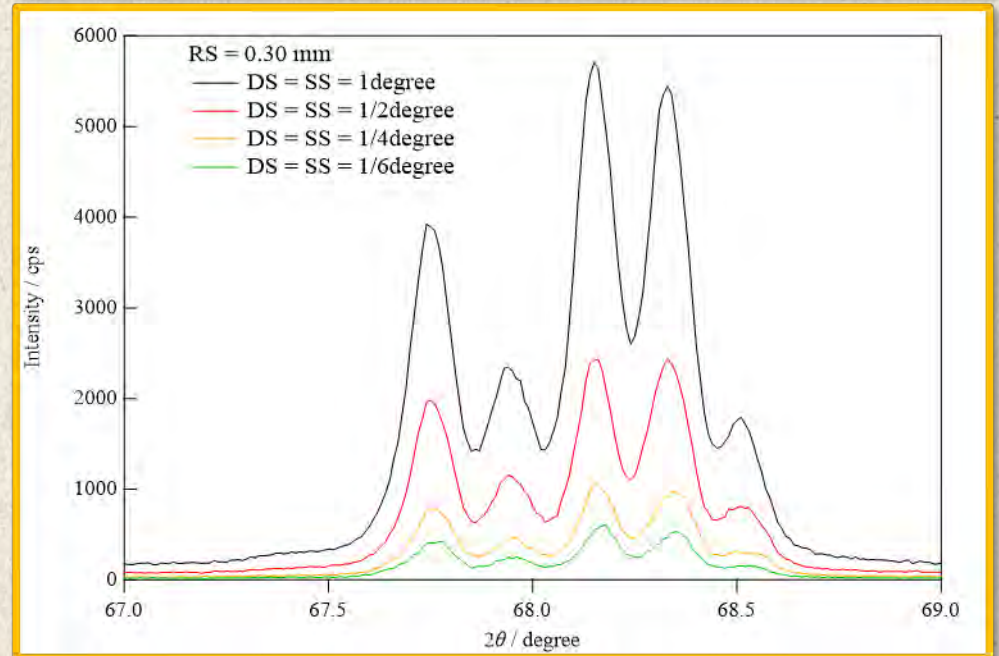
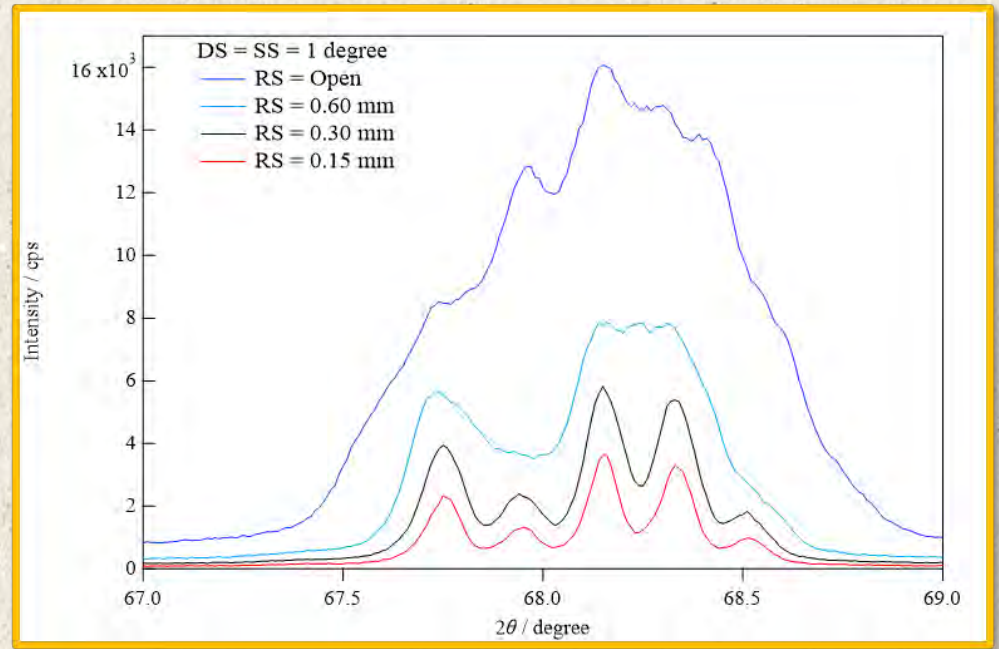
- 試料およびX線源に由来する回折線幅より**狭い受光スリットを用いても強度が低下するだけで分解能は向上しない。**
結晶性が低い試料の場合などは受光スリットを広げる。

- R:ゴニオメーター半径, W_{XS} :実効焦点幅,
 W_{RS} :受光スリット幅

$$Resolution(\text{degree}) = \frac{\sqrt{W_{XS}^2 + W_{RS}^2}}{R} \times \frac{180}{\pi}$$

参考文献:井田 隆, 粉末X線回折法による化学分析
<http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/education/ChemicalAnalysis/430condition.pdf>

- 集中法の分解能についてゴニオメーター半径にも依存



4.5 装置設定の注意点 ~測定精度~

- 連続測定: 一定速度で 2θ を変化させながら回折強度を測定
→ 同定などの定性分析
- 定時計数測定: 一定 2θ 間隔ごとに各軸を停止して一定時間回折強度を測定
→ パターンフィッティング用の精密データ測定
- 定計数測定: 一定 2θ 間隔ごとに各軸を停止して一定の回折強度になる時間を測定
→ 統計変動が一定

- 精度・時間: 定計数測定 > 定時計数測定 > 連続測定

- ステップ幅: 分解能の半分, 半値全幅の $1/3 \sim 1/5$ 程度, 最大強度の80%以上の測定点が5つ以上存在するように設定など
→ ステップ幅が狭すぎるとノイジー (特に結晶性が悪い試料など)

5.1 データ解析の注意点～誤差因子～

系統誤差

- X線焦点による誤差
 - 実効焦点による広がり。フィラメントやターゲットの劣化。
 - プロファイルの幅を対称に広げるため回折角には影響しない。
- 平板試料による誤差(集中法のみ)
 - 試料が平板のため試料に接する焦点円との不一致がある。
 - プロファイルの低角側に非対称に広げるため回折角を低角側に変位。
- X線ビームの垂直発散による誤差
 - 最も効果が大きく、低角度側で顕著。開口角の小さなソーラースリットで低減。
 - プロファイルの非対称化させるため回折角を変位。
- 受光スリットによる誤差
 - 分解能に強く影響。
 - プロファイルの幅を対称に広げるため回折角には影響しない。
- 試料透過による誤差(集中法のみ)
 - X線が試料内部で回折することで焦点円の大きさが変わる。
 - X線が試料内部に潜り込む高角度側ほど影響が大きい。特に
 - プロファイルの低角側に非対称に広げるため回折角を低角側に変位。

装置調整誤差

- ゼロ点誤差
 - $2\theta = 0$ の誤差。ターゲットの熱膨張。管電流に比例。
 - 精密測定をする場合は最初と最後に標準試料を測定。
- 偏心誤差(集中法のみ)
 - 試料高さが異なることで焦点円の大きさが変わる。
 - 試料の差し替えでもわずかに変位する。
 - 高さ調整(半割)や内部標準試料の使用。

試料調整誤差(3章を参照)

- 試料表面の平滑さ, 試料の厚み
 - 粗大結晶の残留, 選択配向
 - 試料の熱膨張
- ・固溶体(置換型・侵入型)
・結晶子サイズ・格子ひずみ
・積層不整(層状構造, 粘土鉱物など)
によってもプロファイルが変化

機械精度・制御による誤差

- ゴニオメータホイールの偏心, etc.

結晶相を同定する場合は、ピーク位置・ピーク強度がある程度ずれるものだと留意する

集中法では、試料高さ、試料表面の平滑さ、試料厚さ、粗大粒の残留などによって、回折ピーク位置の変位、回折強度の変化などが生じるため、試料の準備が重要になる(平行ビーム法では生じない)。

5.2 データ解析の注意点 ~ 格子定数の決定 ~

- 指数がわかっている回折ピークの面間隔を精密に測定して算出
- θ を90度に近づけると d を高精度で決定できる

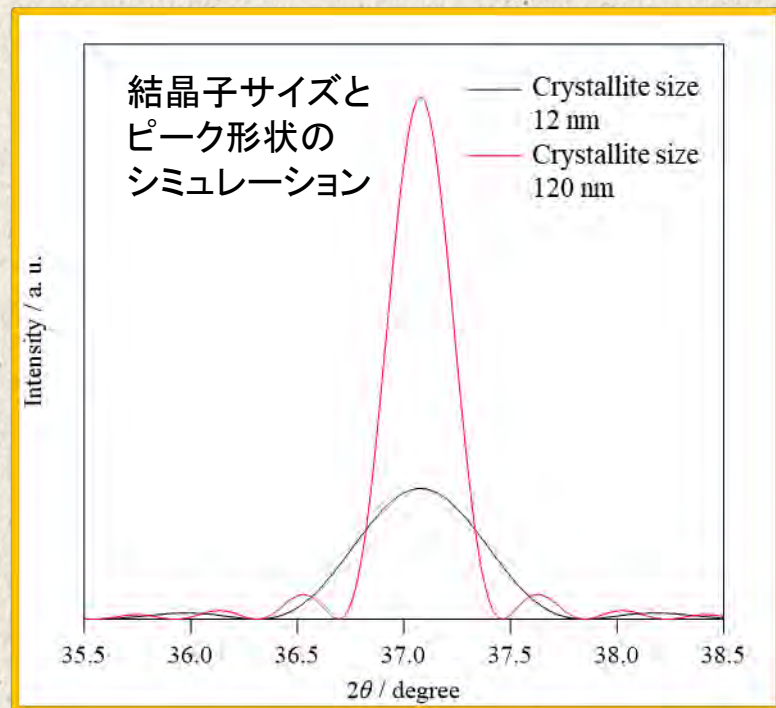
$$\frac{\Delta d}{d} = -\Delta\theta \cot\theta, \Delta\theta = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tan\theta$$

- 内部標準法 (標準試料を混合)
 - NISTのSRM No. 640 (Si), 660 (LaB₆), 674 (CeO₂, Cr₂O₃, TiO₂, ZnO) など
 - SRMは高価なため、安価な他の結晶の格子定数をSRMを標準として決定してから相対的な標準試料として使用することも可能
- 外部標準法
 - 標準試料と試料を同じ条件で測定・解析
 - 前述の誤差が問題となる

- 外挿法によって $\theta=90^\circ$ での d を算出
 - $\cos^2\theta, \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ (Nelson-Riley関数) でプロット
- 最小二乗法
 - 逆格子を用いて計算
- 全パターンフィッティング (WPPF)
 - Rietveld法
 - Pawley法
 - Le Bail法
- 試料温度に注意 (熱膨張)
- 広い範囲で正確なピーク位置・強度の測定が必要
- 内部標準試料は測定する試料のピークとよく分離していることが必要

5.3 データ解析の注意点 ~結晶子・格子ひずみ~

- X線回折に寄与する結晶子の大きさによって、ピーク形状・強度が異なる。結晶子が大きいほどピークは鋭く高強度となり、小さくなるほどピークは広がり低強度となる。
- 結晶子サイズが1 μm以下でピークの広がりはじめ、数 nm以下となるとX線回折的には非晶質とみなされる。
- 変形や残留応力などによって結晶粒内に不均一ひずみが生じることでもピークが広がる。



- ピークの広がりには、結晶子サイズ、格子ひずみ、光学系などの情報が含まれる。
 - 装置由来のピークの広がりを評価するため標準試料 (SRM640, 660)が必要となる。
- Scherrer法
 - 結晶子形状により定数 $K=0.94, 1.05$ などが使われる。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

参考文献: 井田 隆, シェラーの式の使い方に見られる混乱について <http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/research/memo/ConfusedScherrer.pdf>

- Williamson-Hall法
 - 結晶子と格子ひずみによるピークの広がりを考慮。

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2\varepsilon \sin \theta}{\lambda} + \frac{K}{D}$$

- FP (Fundamental Parameter) 法
 - 単一ピークフィッティング (SPF)
 - 全パターンフィッティング (WPPF)
 - 標準物質が基本的に不要 (精度向上には必要)

5.4 データ解析の注意点～原子位置の決定～

Rietveld法による結晶構造解析

- まずは単結晶XRDを検討
- 均一な試料の準備
正しくサンプルホルダーにマウント
- 高分解能かつ高強度のプロファイルが得られるように装置を設定
- 長時間をかけてSN比のいいデータを測定
- 未知試料の場合は指数付け
＝格子定数の決定
- 反射強度の抽出
 - Pawley法、Le Bail法、格子定数の精密化など
- 構造モデル→位相の初期値を与える。

$$I \propto |F|^2$$

- 左の前段階を経てRietveld法で構造を精密化
- 構造が正しいか確認
- 他の測定方法とも比較
 - 電子回折
 - 中性子回折
 - NMR etc.
- RIETAN-FP, GSAS II, Fullprof Suite, 各XRDメーカーの解析ソフトなどがあります。
まずは模擬データなどでRietveld解析を試してみてください。