

## 《解 説》

プロファイルフィッティング法による  
X線粉末データの精密解析

中牟田 義 博

九州大学理学部地球惑星科学科

X線粉末法はX線を用いて結晶の構造状態を見る最も簡便な方法で、多くの研究室で広く利用されている。しかし、X線粉末法では、三次元的に分布する逆格子情報を一次元に重ね合わせて取り出すため、得られたデータから結晶の構造状態を引き出すことは、回折線の重なりのために非常に難しいものとなっている。ここでは、重なり合った回折線の分解にプロファイルフィッティング法を適用し、回折線の位置、強度、形を精度よく決定することによって、輝沸石-斜プチロル沸石の精密な格子定数や、陶磁器中の非晶質相の含有量を決定した。また、50 $\mu\text{m}$ 大の石英の微小結晶についても、Gandolfiカメラで得られた粉末回折パターンにプロファイルフィッティング法を適用することによって、精密な格子定数が得られることを示した。

## 1. はじめに

X線粉末法は、結晶のキャラクタリゼーションを行うための重要な方法の一つとして古くから用いられ、実験が容易で手軽に行えることから、それを行うためのX線回折装置は、現在でも多くの研究室で使用されている。

X線粉末法は、三次元的に分布する逆格子情報を一次元に重ね合わせて取り出すもので、X線粉末回折パターンは、結晶から回折される一組ないし数組のブラッグ反射よりなっている。個々のブラッグ反射は、位置、強度、形の三つの要素で特徴づけられ、回折線の位置は単位格子の形や大きさ、強度は単位格子中の原子位置、また多相系であれば各相の量比、回折線の形は試料中の結晶子の大きさや不均質歪みの程度などを表している。粉末データに含まれるこれらの情報を余すところなく活用できれば、X線粉末法がゼオライトの研究に果たす役割は大きいといえる。しかしながら、X線粉末法は、原理的に、三次元情報を一次元的に取り出すため、回折線の重なりが大きく、また、多くの場合 $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線が重なった光源を用いるため、回折線の位置を正確に決定するだけでも大変な作業となる。

プロファイルフィッティング法は個々のブラッグ反射をプロファイル関数で近似することによって、その位置、強度、形を精度よく決定するための方法で、回折線がある程度の重なりを持つ場合でも分解が可

能である。X線粉末データから直接結晶構造を精密化するRietveld法とは異なり、重なり合った回折線を局所的に分解していくため、少量のパーソナルコンピュータで、特別の知識を要せず、容易に実行できることが利点である。

プロファイルフィッティングのためのプログラムは、新しいX線回折装置の多くで利用できるようになっており、また、従来の装置を改良することによっても比較的簡単にデータをパーソナルコンピュータに取り込み、プロファイルフィッティング法による解析が可能となる。我々の研究室では、旧式の回折装置を改良し、プロファイルフィッティングのためのプログラムは自作のものを使用している。

ここでは、プロファイルフィッティング法を用いたX線粉末データの精密解析の例をいくつか述べることによって、ゼオライト研究へのその役割を探ってみたい。

## 2. プロファイルフィッティング法

プロファイルフィッティング法の原理については、これまでも多くの報告がなされている<sup>1~4)</sup>が、ここでは簡単にその概要にふれた後、重なり合いの大きな回折線を分解するときに注意しなければならない点について述べてみたい。

## 2.1 原理の概要

今、ステップスキャン等で観測された $i$ 番目の回

折強度を  $y(2\theta_i)_{\text{obs}}$  とすると、この測定強度に対する計算強度  $y(2\theta_i)_{\text{calc}}$  は

$$\sum_j A_j P(2\theta_i - T_j)_j + b(2\theta_i)$$

で与えられる。ここで  $b(2\theta_i)$  はバックグラウンド強度、 $A_j$  は  $j$  番目の回折線の強度、 $P(2\theta_i)$  は回折線プロファイルの形を近似するプロファイル関数、 $T_j$  はピーク位置である。プロファイルフィッティング法は

$$\Delta = \sum_j w_j \{y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{calc}}\}^2$$

で表される重みつき残差二乗和 ( $\Delta$ ) を最小にする各種パラメータを非線形最小二乗法を用いて最適化するものである。Table 1 に各種プロファイル関数を示す<sup>6)</sup>。Table 1 において  $c$  は定数で Gauss 関数では  $4 \cdot \ln 2$ 、Lorentz 関数では 4 の値をとる。 $w$  は半値幅 (FWHM)、 $x = 2\theta_i - T_j$  である。これらのプロファイル関数の中、ピークの裾における減衰が最も急なのが Gauss 関数で、最も緩やかなのが Lorentz 関数である。X 線回折ピークは普通両者の中間の減衰度を持ち、pseudo-Voigt 関数と Pearson VII 関数では減衰度も最適化できるので柔軟性が大きく、プロファイル関数として他よりすぐれている。

X 線回折線は低角側と高角側で半値幅やプロファイルの形がかなり異なることがあり、回折線の非対称性も考慮する必要がある。これは Table 1 に示した対称プロファイル関数に非対称関数を掛け合わせる方法<sup>6)</sup> や、プロファイル関数において一本の回折線の低角側と高角側を独立したパラメータで最適化させるスピリット型を用いる方法<sup>7, 8)</sup> などがあるが、スピリット型を用いる方がよい結果が得られる。

## 2.2 重なりが大きな回折線の分解

プロファイルフィッティング法は、計算を行う範囲のパターン全体について、観測強度と計算強度の差が最小になるように各種パラメータを決定するもので、基本的に、決定すべき回折線の位置、強度、形の各パラメータにたいしての制約はない。このため、重なりが大きな回折線を分解する場合、観測値と計算値が全体としてよく一致しても、相互のパラメータが干渉しあい、それを構成する各回折線の位置、強度、形については間違った結果になることも多い。

Fig.1 に輝沸石の 530, 261, 061 の各反射を、スピリット型 pseudo-Voigt 関数によって分解した結果を示す。計算に用いたプログラムは我々の研究室

Table 1 Some profile shape functions.

Functions	Name	Symbol
$A \exp(-cx^2/W^2)$	Gaussian	G
$A(1+cx^2/W^2)^{-n}$		
$n=1$	Lorentzian	L
$n=1.5$	Intermediate Lorentzian	IL
$n=2$	Modified Lorentzian	ML
$A \int_{-\infty}^{\infty} L(x') G(x-x') dx'$	Voigt	V
$A[\gamma G + (1-\gamma)L]$	Pseudo-Voigt	p-V
$A[1+x^2/(ma^2)]^{-m}$	Pearson VII*	PVII

\* P VII goes from pure L with  $m=1$  to pure G with  $m=\infty$  and includes L, IL and ML as special cases.

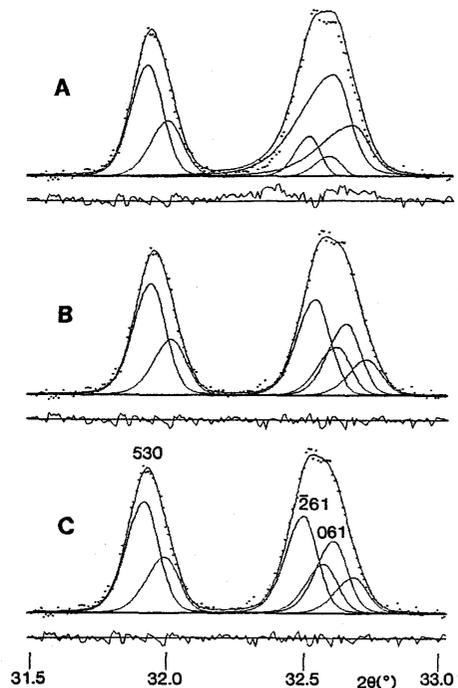


Fig. 1 Least-squares fits for overlapped reflections. **A**: shape parameters of each reflection are determined as independent, **B**, **C**: shape parameters of 261 and 061 reflections and of all reflections, respectively, are determined as the same. Dots are the experimental data, and solid lines are the profile calculated and its  $K\alpha_1$  and  $K\alpha_2$  components. Differences between observed and calculated intensities are also shown together with them.

で作成したものである<sup>9)</sup>。Fig.1 中、**A** は回折線位置、強度、低角側半値幅、高角側半値幅、ガウス成分の割合の 5 つのパラメータ全てについて三本の回折線が独立であるとして計算したもの、**B** は重なり

の大きな $\bar{2}61$ 反射と $061$ 反射について回折線の形に関するパラメータ(半値幅, Gauss成分の割合)が共通として計算したもの,  $C$ は $530, \bar{2}61, 061$ の全ての反射について回折線の形に関するパラメータを共通にして計算したものである。 $A$ の計算では全体のパターンは比較的好くあうものの,  $\bar{2}61$ 反射と $061$ 反射が相互に干渉しあい,  $061$ 反射の形は大きく崩れたものとなっている。これは,  $\bar{2}61$ 反射の高角側と $061$ 反射の低角側とが重なってしまったため, 両者が独立に決定できず, 解として不定になったためである。このように解が不定となる状況は,  $B, C$ のように, 形に関するパラメータを共通とし, 位置, 強度のみを独立にとることによって回避できる。

Table 2 にフィッティングにより求められた各パラメータを示す。Table 2 の $B$ と $C$ を比較すると, 位置と強度は誤差の範囲内でほぼ一致し,  $C$ の回折線の形に関するパラメータは $B$ の二組のパラメータを平均したものとなっている。回折線の形の $2\theta$ 依存性は比較的緩やかで,  $2\theta$ が数度の範囲内では, 多くの場合, その形はほとんど変化しないことから, 観測強度に含まれる誤差を考えるならば, 近接した回折線については形に関するパラメータを共通にとった方がよい結果が得られる。

以上のことから, 重なるの多い回折線をプロファイルフィッティング法により分解する場合, 求めるべき解が不定にならないような工夫を凝らせば, かなりの精度で各回折線の位置, 強度, 形に関するパラメータの決定が可能である。

Table 2 Profile parameters of overlapped reflections for each least-squares fit.

	$hkl$	$2\theta (^{\circ})^1$	$I^2$	$FWHM^3$	$PA^4$	$R.G.^5$
A	530	31.9389(7)	14.4(6)	0.159(1)	1.26(2)	0.87(1)
	$\bar{2}61$	32.607(2)	4(2)	0.124(5)	1.48(6)	1.0(2)
	061	32.708(2)	22(2)	0.249(4)	2.14(5)	0.72(2)
B	530	31.9382(3)	14.4(3)	0.1564(7)	1.269(6)	0.838(6)
	$\bar{2}61$	32.6040(4)	12.3(3)	0.1593(9)	1.327(9)	0.902(5)
	061	32.7300(5)	9.2(2)			
C	530	31.9394(3)	14.5(2)	0.1575(5)	1.309(5)	0.848(3)
	$\bar{2}61$	32.6037(3)	12.6(2)			
	061	32.7290(4)	9.3(1)			

1: peak position for  $CuK\alpha_1$  radiation in degree, 2: area of reflection in cps·degree, 3: full width at half maximum of the reflection in degree, 4: peak asymmetry defined as  $FWHM_{High}/FWHM_{Low}$ , 5: ratio of the Gauss component in a pseudo-Voigt function.

### 3. 輝沸石-斜プチロル沸石の格子定数の精密測定

天然に産する沸石では, 大きな単位格子と低い対称性を持つものも多く, このような沸石の回折パターン中では回折線の重なりが大きく, 正確な回折線位置の測定が難しいものとなっている。輝沸石-斜プチロル沸石においても同様で, 格子定数の測定にあたって正確に位置が読みとれる回折線の数は通常の方法では20本程度である<sup>10)</sup>。ここでは, X線ディフラクトメータを用いて得られた輝沸石-斜プチロル沸石の回折パターンの解析にプロファイルフィッティング法を適用し, 正確な格子定数の決定を試みた。

Fig. 2 の上に示した図は, 内部標準として石英を添加した輝沸石タイプ1の回折パターンで, その下の $a$ と $b$ はその一部をプロファイルフィッティング法により分解したものである。輝沸石の重なり合った回折線は, Fig. 2 の $a$ と $b$ に示されるように, プロファイルフィッティングによりうまく分解できていることが分かる。

Table 3 はこのようにして分解された輝沸石タイプ1(試料1), 輝沸石タイプ2(試料2), 斜プチロル沸石(試料3)の各回折線位置と強度を示したものである。各鉱物とも,  $2\theta < 38^{\circ}$ の範囲で約50本の回折線が分離でき, これは結晶構造から出現が予測される回折線の約8割に相当している。Table 4 にTable 3のデータをもとに最小二乗法により計算された格子定数を示す。なお, 格子定数の計算にあたっての回折線の指数付け, 格子定数の計算はCRYSTAL UTILITY<sup>11)</sup>を用いて行った。得られた格子定数に含まれる標準偏差は従来報告されたもの<sup>10)</sup>とほぼ同程度であるが, 回折線の読みとりに主観が入らないこと, 用いた回折線の数が多いことなどの点で, 得られた結果の信頼性はより高いものと考えられる。

Table 4 に示した格子定数についてみると, 輝沸石タイプ1から斜プチロル沸石へと組成が変化するのに伴い,  $a$ 軸と $c$ 軸の長さは減少し,  $b$ 軸の長さや単位格子の体積は増加するという傾向が読みとれる。Fig. 3 に, 酸素数を72としたときの構造中に含まれるAl量を横軸とし,  $a \cdot c \cdot \sin\beta$ で表される $a-c$ 面の面積,  $b$ 軸の長さ, 単位格子の体積, をそれぞれ縦軸にとった図を示す。黒丸が今回得られた結果で, 白抜き記号は文献値<sup>10, 12)</sup>である。同図より, 構造中のAl量と $a-c$ 面の面積には正の相関, Al量と $b$ 軸の長さおよび単位格子の体積との間に

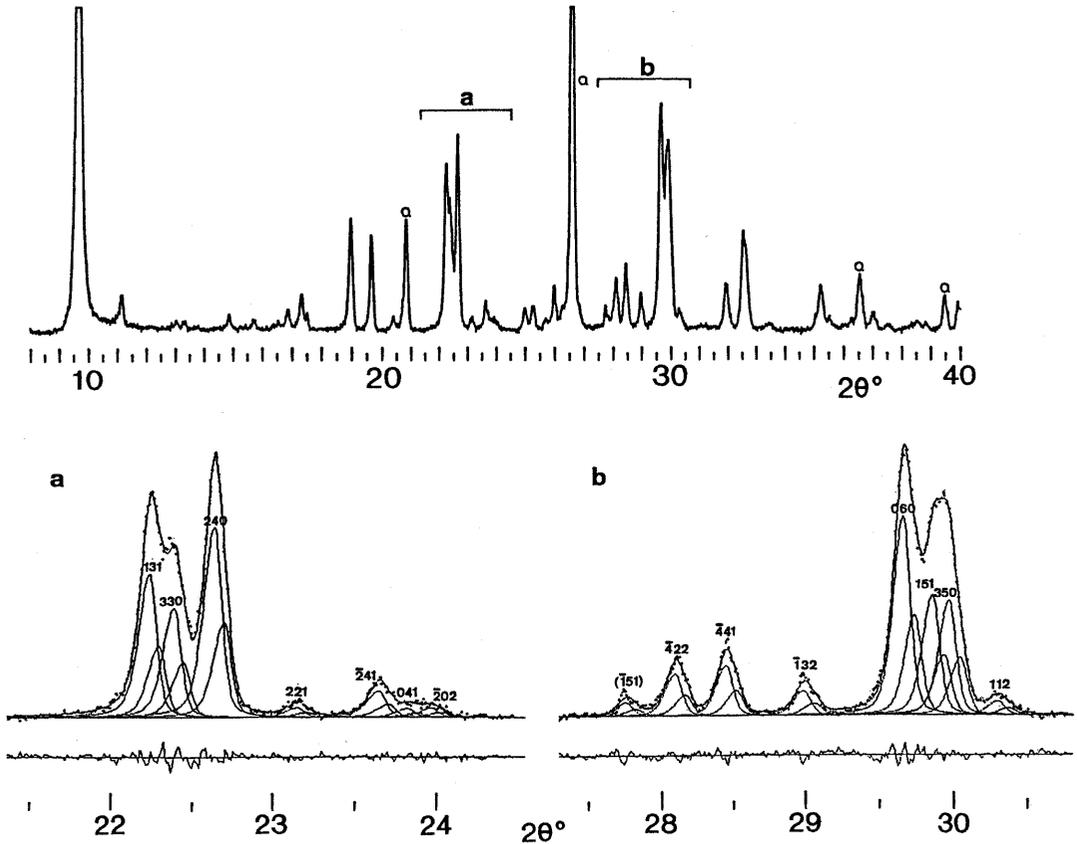


Fig. 2 X-ray powder diffraction pattern of heulandite type 1 and least-squares fit of a part of it. Bragg's index is shown at the upper part of each peak.

は負の相関が認められる。今回得られた格子定数は、このような相関からのばらつきが従来出されたデータに比べて小さく、格子定数の測定精度が高くなっていることを示している。Al量と $a$ - $c$ 面の面積についてはBoles<sup>10)</sup>によりすでに指摘されたところであるが、Al量と $b$ 軸の長さの関係およびAl量と単位格子の体積との関係については今回初めて明らかになったことである。

ディフラクトメータを用いて測定された粉末データを基に格子定数を決定する場合、プロファイルフィッティング法を適用することによって、回折線位置を客観的に求めることが出来る、格子定数の計算に用いることが出来る回折線の数が多い、などの点で、得られる格子定数の信頼性は従来の方法に比べてかなり高くなると考えられる。

#### 4. 非晶質相の定量

沸石を合成する際、結晶質の沸石に伴い非晶質相が混在する場合も多い。非晶質相は結晶相に比べ反射の幅が非常に広く、ピークの高さが低いので、注意深く検討しないと見落とす場合が多い。X線吸収係数が同程度の相どうしの混合物の場合、試料中に含まれる各相の含有量はX線反射の積分強度にほぼ比例し、反射の高さが低く見落とす程度の非晶質相でも、反射の幅が広いいためその積分強度は大きく、実際に見積もられる含有量は意外に大きなものとなっている。プロファイルフィッティング法は結晶相からのブラッグ反射に限らず非晶質相からの反射についてもフィッティングでき、非晶質相による反射の積分強度を正確に見積もることによって、その定量が可能となる。

Fig. 4は陶磁器の粉末回折パターンで、石英(Q)、ムライト(M)に伴い非晶質相が含まれ、 $2\theta = 20 \sim$

Table 3 X-ray data for heulandite group zeolites.

			1			2			3		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l</i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l</i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>l</i>
0	2	0	8.94	8.91	100.0	9.00	8.98	100.0	9.03	9.01	100.0
2	0	0	7.931	7.925	6.2	7.910	7.899	3.4	7.905	7.903	2.8
2	0	1	6.805	6.794	2.8	6.789	6.779	1.6	6.779	6.773	0.7
0	0	1	6.648	6.642	1.6	6.634	6.630	1.3	6.634	6.632	0.6
2	2	0	5.934	5.923	1.7	5.942	5.936	1.3	5.947	5.946	1.0
1	3	0	5.581	5.570	1.0	5.611	5.608	1.1	5.624	5.622	0.8
2	2	1	5.415	5.417	0.2						
0	2	1	5.336	5.329	2.0	5.341	5.338	1.3	5.346	5.345	0.4
3	1	1	5.261	5.255	5.0	5.252	5.246	3.6	5.245	5.244	1.5
1	1	1	5.117	5.118	6.3	5.110	5.106	4.3	5.112	5.107	2.3
3	1	0	5.071	5.068	4.8	5.061	5.058	2.2	5.059	5.058	1.1
1	3	1	4.649	4.643	15.3	4.664	4.663	1.1	4.670	4.667	7.2
0	4	0	4.472	4.466	2.0	4.501	4.499	2.9	4.513	4.506	5.5
4	0	1	4.370	4.367	2.7	4.359	4.357	1.3	4.352	4.349	0.8
1	3	1	3.978	3.977	25.9	3.985	3.988	15.2	3.990	3.990	9.0
3	3	0	3.956	3.953	11.2	3.962	3.961	13.5	3.965	3.964	7.3
4	2	1	3.926	3.922	7.1						
2	4	0	3.895	3.893	15.6	3.912	3.915	18.7	3.919	3.919	13.5
2	2	1	3.836	3.841	3.2	3.834	3.837	1.4	3.836	3.836	0.7
2	4	1	3.737	3.740	1.8	3.752	3.753	2.4	3.757	3.758	1.9
0	4	1				3.725	3.727	2.4	3.732	3.732	0.7
2	0	2	3.713	3.717	3.8	3.705	3.707	1.2	3.702	3.701	0.6
4	2	0	3.625	3.630	0.5						
3	1	2	3.567	3.568	3.0	3.560	3.561	2.5	3.556	3.557	1.1
1	5	0	3.521	3.522	0.6	3.515					
1	5	0	3.490	3.490	1.5	3.511	3.514	1.9	3.520	3.520	1.6
5	1	1	3.475	3.474	2.1	3.467	3.466	1.1	3.463	3.463	0.3
2	2	2	3.429	3.430	7.4	3.426	3.427	4.9	3.425	3.425	2.7
4	0	2	3.402	3.403	4.6	3.394	3.396	1.5	3.389	3.390	0.4
0	0	2	3.324	3.324	1.7	3.317	3.318	1.1	3.317	3.316	0.7
4	2	2	3.180	3.179	10.3	3.176	3.176	6.2	3.173	3.173	3.3
4	4	1	3.125	3.126	6.1	3.131	3.131	8.3	3.133	3.133	4.1
1	3	2	3.076	3.076	4.2	3.077	3.077	2.5	3.078	3.077	1.6
5	1	2	3.038	3.037	1.7						
3	5	1	3.000	3.000	6.7	3.011					
0	6	0	2.981	2.981	14.5	3.001	3.005	18.5	3.009	3.009	16.0
1	5	1	2.972	2.973	20.3	2.984	2.985	18.5	2.989	2.990	9.6
3	5	0	2.963	2.963	23.4	2.974	2.974	17.0	2.979	2.978	11.4
1	1	2	2.955	2.955	13.1	2.949	2.948	3.0	2.950	2.948	1.0
4	0	1	2.886	2.887	0.8	2.879	2.878	0.7			
5	3	0	2.801	2.801	12.3	2.799	2.798	7.8	2.799	2.799	4.1
2	6	1	2.731	2.729	6.7	2.745	2.744	9.6	2.750	2.750	6.9
0	6	1	2.720	2.721	4.7	2.734	2.734	4.4	2.740	2.739	4.0
4	4	2	2.708	2.710	2.1						
1	3	2				2.676	2.674	1.1	2.678	2.678	0.4
0	4	2	2.668	2.670	1.6	2.670	2.673	1.1	2.673	2.674	0.7
2	2	2	2.559	2.557	1.0	2.555	2.555	1.3	2.556	2.556	0.8
1	5	2	2.534	2.533	2.7	2.540	2.539	5.3	2.543	2.545	3.4
5	5	1	2.517	2.518	3.9	2.522	2.523	1.4	2.524	2.524	0.9
3	5	1	2.485	2.486	2.7	2.490	2.488	1.2	2.493	2.492	0.4
4	6	1				2.472	2.472	1.2	2.475	2.475	0.8
2	6	1	2.440	2.440	2.9	2.449	2.448	2.2	2.453	2.453	0.7
4	4	1	2.425	2.425	3.7	2.425	2.426	2.8	2.427	2.427	1.5
4	6	0				2.391	2.392	2.8	2.394	2.395	0.6

1: heulandite type 1, 2: heulandite type 2, 3: clinoptilolite.

Table 4 Lattice parameters of heulandite group zeolites.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å <sup>3</sup> )
1	17.713(5)	17.884(3)	7.431(2)	116.49(1)	2107(1)
2	17.678(4)	18.005(2)	7.413(2)	116.50(1)	2112(1)
3	17.653(4)	18.053(2)	7.407(1)	116.41(1)	2114(1)

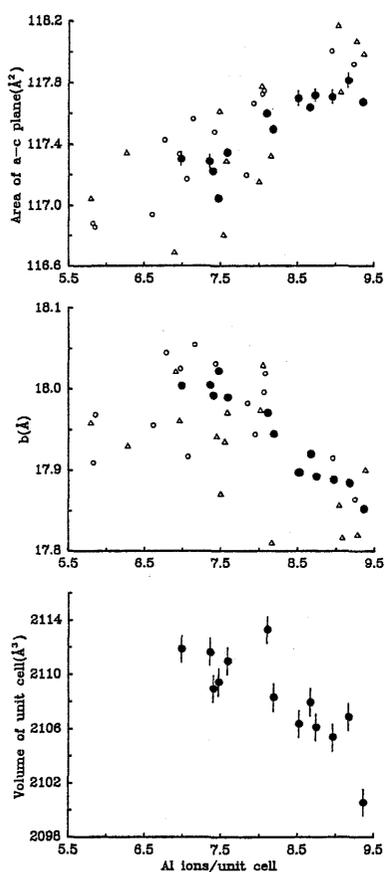


Fig. 3 Plot of area of  $a-c$  plane,  $b$  cell edge and volume of unit cell vs. Al ions/unit cell.

30°付近にわずかではあるが幅広い反射が認められる。Fig. 4 に示した3つの回折パターン強度のフルスケールは同じにとってあり、各相の回折強度から、試料A, B, Cの順に石英が減少し、非晶質相が増加していることが推定できる。

プロファイルフィッティング法により結晶相と非晶質相を同時に分解したものがFig. 5で、結晶相と同時に非晶質相もうまくフィッティングにより分解できていることが分かる。Table 5はフィッティングにより得られた非晶質相の反射のピーク位置( $2\theta$ ,  $\text{CuK}\alpha_1$ ), 積分強度( $I$ , cps $\cdot$ degree), 反射の高さ(P.H., cps), 半値幅(FWHM, degree), 形の非対称性( $\text{P.A.} = \text{FWHM}_{\text{High}}/\text{FWHM}_{\text{Low}}$ ), および積分強度より検量線法で求められた含有量(wt%)を示したものである。非晶質相の反射は結晶相に対してかなり低いにもかかわらず、反射の幅が広いいため積分強度は大きく、注意しないと見落とす程度の

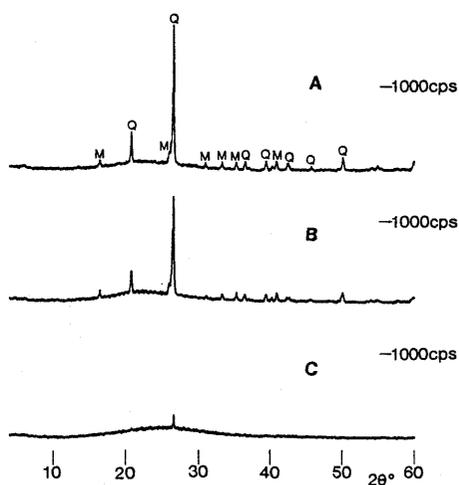


Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns of pottery. Q: reflections from quartz, M: reflections from mullite.

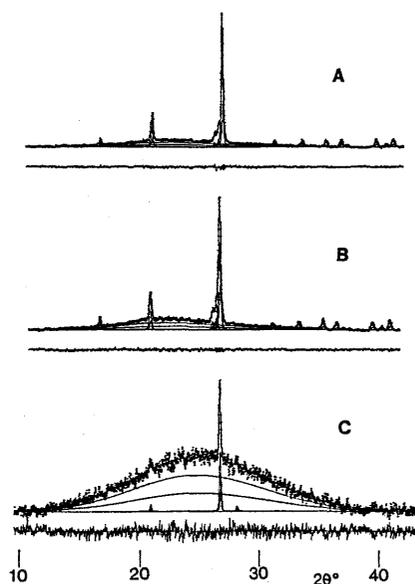


Fig. 5 Least-squares fits of diffraction patterns of pottery.

Table 5 Profile parameters and contents of glass phase in pottery.

	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$I$	P.H.	FWHM	P.A.	wt(%)
A	22.2	4.00	628	55	10.5	1.41	54
B	21.9	4.06	762	65	10.5	1.45	66
C	24.7	3.60	930	68	12.9	1.07	80

反射しか示さない試料 A (Fig. 4) でも約 50% 程度の非晶質相を含むという結果となっている。

一般に、非晶質相の X 線によるキャラクタリゼーションは、その反射がはっきりしないことから大変難しいものとなっている。しかし、プロファイルフィッティング法により得られた Table 5 に示すデータでは、試料 A, B と試料 C とで回折線位置や FWHM, 形の非対称性 (P.A.) について大きな違いが認められ、その物理的な意味については今後の課題であるが、非晶質相のキャラクタリゼーションも可能となることがうかがわれる。

プロファイルフィッティング法は、測定強度と計算強度を単に数学的に合わせるための手法であることから、フィッティング関数として pseudo-Voigt 関数や Pearson VII 関数のように柔軟なものを用いるならば、非晶質相の定量ならびにキャラクタリゼーション等、その適用範囲は非常に広いといえる。

### 5. 微小鉱物のキャラクタリゼーション

粉末回折データを得る手段としては、実験が容易なことから、現在、ディフラクトメータによる方法が最も広く行われている。しかしながら、ディフラクトメータによる方法では実験に数百 mg と多量の試料を要するため、少量しか試料が得られない場合については粉末回折データを得ることが困難となっている。天然に産する沸石は多種の微小結晶が集合して産することが多く、このような場合、ディフラクトメータを用いた精密な解析が難しいものとなる。

Gandolfi 法<sup>13)</sup> は 30  $\mu\text{m}$  大の結晶を用いて X 線粉末データを得るための方法で、回折パターンは通常 57.3 mm ないし 114.6 mm 径のカメラを用いてフィルムに記録される。Gandolfi 法は従来微小鉱物の同定に多く用いられてきた方法であるが、これにプロ

ファイルフィッティング法を適用することによって、回折線の正確な位置、強度、形が決定でき、微小鉱物の精密なキャラクタリゼーションが可能となる<sup>14)</sup>。現在、我々の研究室では、微小な結晶を用いて精密な格子定数を決定するための基礎実験を行っているところで、沸石への応用はまだであるが、ここでは石英の精密な格子定数の測定例を述べることによってその可能性を示したい。

実験に用いた石英は熱水合成により得られた径約 50  $\mu\text{m}$  の微小な結晶である。この微小石英結晶の表面に回折線位置を補正するためのシリコン粉末を 20  $\mu\text{m}$  厚に均質に塗布した後、Gandolfi カメラにより粉末回折パターンをフィルムに記録した。粉末回折パターンの撮影に用いたカメラの直径は 57.3 mm である。フィルムに記録されたデータをマイクロデンストメータで読み取り、プロッターに出力したものが Fig. 6 である。Fig. 6 に示すように、50  $\mu\text{m}$  程度の結晶についても、Gandolfi カメラで撮影し、そのフィルムをマイクロデンストメータで読み取ることによって、ディフラクトメータで得られると同様の回折パターンを得ることが出来る。

Fig. 6 に示した回折パターンにプロファイルフィッティング法を適用し、各回折線の位置 ( $2\theta$   $\text{CuK}\alpha_1$ ) と強度を求めたものが Table 6 である。なお、石英の回折線位置は、標準試料として塗布したシリコンの回折線で補正してある。プロファイルフィッティングにより分離された回折線の数は約 50 本で、このうち強度が弱く回折線位置に大きな誤差を含むと思われる回折線を除き、格子定数の決定に用いた回折線は 41 本である。Gandolfi 法により得られた格子定数をディフラクトメータを用いて得られた値とともに Table 7 に示す。微小結晶を用いて得られた格子定数は有効数字 5 桁にわたり、誤差の範囲内で

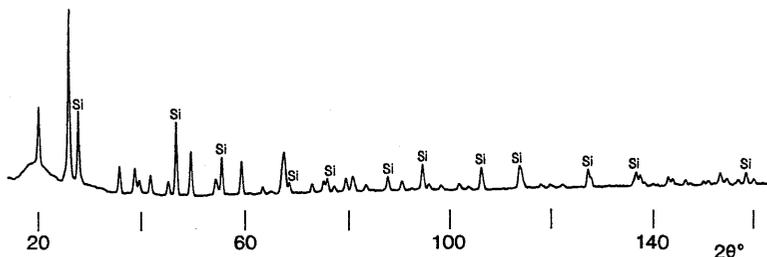


Fig. 6 X-ray powder diffraction pattern of quartz obtained by using a Gandolfi camera. Si: reflections from silicon added as the internal standard.

Table 6 X-ray data of quartz obtained by using a very small crystal.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta$	obs	dcalc	<i>I</i>
1	0	0	20.888	4.249	4.255	138.2
0	1	1	26.634	3.344	3.343	387.4
1	1	0	36.550	2.4564	2.4566	66.5
1	0	2	39.468	2.2812	2.2813	62.4
1	1	1	40.284	2.2368	2.2364	30.8
2	0	0	42.450	2.1276	2.1274	46.9
2	0	1	45.799	1.9795	1.9796	32.7
1	1	2	50.142	1.8177	1.8178	112.8
0	2	2	54.916	1.6705	1.6716	39.3
0	1	3	55.539	1.6532	1.6591	11.7
1	2	1	59.966	1.5413	1.5414	86.7
1	1	3	64.057	1.4524	1.4528	16.8
3	0	0	65.747	1.4191	1.4183	6.5
1	2	2	67.628	1.3841	1.3820	26.5
2	0	3	67.922	1.3788	1.3749	56.6
0	3	1	68.240	1.3732	1.3719	78.9
1	0	4	73.462	1.2879	1.2879	22.7
3	0	2	75.661	1.2559	1.2559	29.6
2	2	0	77.672	1.2283	1.2283	15.4
2	1	3	79.915	1.1994	1.1998	35.5
2	2	1	79.907	1.1995	1.1977	37.4
1	1	4	81.147	1.1842	1.1840	23.9
3	1	0	81.470	1.1804	1.1801	28.2
1	3	1	83.822	1.1531	1.1529	18.8
2	0	4	85.001	1.1401	1.1406	3.6
1	3	2	90.813	1.08166	1.08149	28.7
4	0	0	92.814	1.06351	1.06372	5.9
0	1	5	94.618	1.04793	1.04773	17.6
4	0	1	94.702	1.04723	1.04370	31.3
2	1	4	96.223	1.03467	1.03455	17.7
2	2	3	98.781	1.01461	1.01488	13.6
0	4	2	102.194	0.98978	0.98981	12.3
1	1	5	102.131	0.99022	0.98945	9.7
1	3	3	102.374	0.98853	0.98719	15.2
0	3	4	104.088	0.97688	0.97833	10.1
2	3	1	106.661	0.96030	0.96060	77.0
4	0	3	114.600	0.91533	0.91599	24.4
4	1	1	114.600	0.91533	0.91509	24.4
2	2	4	115.874	0.90890	0.90890	5.3
0	0	6	117.523	0.90087	0.90085	3.3
1	2	5	118.309	0.89716	0.89717	14.9
3	1	4	120.136	0.88880	0.88885	11.9
1	4	2	122.575	0.87824	0.87812	10.2
0	2	6	136.399	0.82958	0.82954	19.9
1	4	3	137.893	0.82535	0.82534	25.5
3	3	0	140.299	0.81891	0.81886	9.6
5	0	2	143.262	0.81161	0.81169	36.5
2	2	5	143.262	0.81161	0.81149	36.5
2	4	0	146.647	0.80407	0.80410	20.0
1	3	5	150.204	0.79705	0.79712	15.2
2	3	4	153.535	0.79126	0.79127	44.2
1	2	6	157.079	0.78592	0.78594	15.0

ディフラクトメータで得られたものと一致する。その精度は、ディフラクトメータで得られた回折データからプロファイルフィッティング法を適用しないで決定される精度に匹敵している。Fig. 7は各回折線の測定位置と計算位置との差を $2\theta$ に対してプロットしたものである。各回折線の測定位置と格子定数から計算される位置との差はFig. 7に示されるように $0.05^\circ$ 以下に収まり、得られた格子定数が妥当なものであることを示している。

従来、結晶が微量な場合、ディフラクトメータではその粉末回折データを得ることが難しく、また、微小領域X線回折計などにより粉末回折データが得

Table 7 Lattice parameters of quartz.

	a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
Gandolfi	4.9131(2)	5.4051(3)	112.99(2)
Diffractionmeter	4.91302(2)	5.40474(4)	112.980(2)

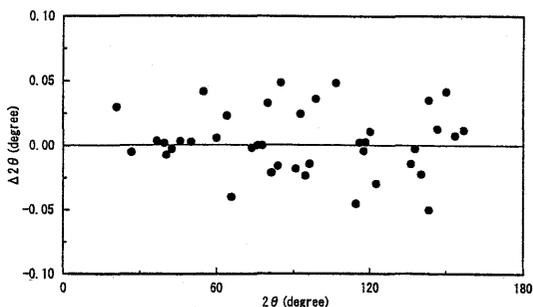


Fig. 7 Differences between observed and calculated peak positions of quartz.

られた場合でも分解能などの点でその精密な解析には限界があった。このことから、X線粉末法は微量の鉱物の精密なキャラクターゼーションの手法として位置づけられることが少なかったように思われる。しかしながら、Gandolfi法で得られた粉末回折データにプロファイルフィッティング法を適用することによって、格子定数の測定に限らず、X線粉末法による微量鉱物の精密解析が可能となる。

## 6. おわりに

X線粉末法はX線を用いて結晶の構造状態を見る最も簡便な方法で、この簡便さのためにディフラクトメータは現在でも多くの研究室で広く利用されている。しかしながら、この簡便さとは裏腹に、三次元的に分布する逆格子情報を一次元に重ね合わせて取り出すというX線粉末法の原理的な制約のために、得られたデータから結晶の構造状態を引き出すという作業が非常に難しいものとなっている。

近年、粉末法で得られたデータを基に結晶構造を精密化するRietveld法が比較的手近に行えるようになり、沸石についてもRietveld法を用いた研究が多く認められるようになってきている。しかし、Rietveld法により結晶構造を精密化するためには、初期構造データが必要であること、結晶の配向性についても十分吟味しなければならないこと等、結晶学的知識、および正しい構造を導くための技術的な習熟が必要とされる。

ここでは、X線粉末データを解析するための一つの簡単な方法としてプロファイルフィッティング法を取りあげ、その応用例をいくつか述べてきた。プロファイルフィッティングの技術はRietveld法の基礎ともなるもので、結晶構造の決定には至らないまでも、精密な格子定数の決定、多相系での各相の量比の推定、結晶子径や不均質歪みの決定など、実行の簡単さの割にはその応用範囲は広い。

プロファイルフィッティング法は重なり合ったX線反射を特別の制約を設けずに分解していくため、非常に重なりが大きな回折線については分解が不可能な場合も生じる。このような場合には、Pawley法<sup>18)</sup>やRietveld法による全パターンフィッティングが必要となる。これらは取り扱う試料の状態や目的に合わせて選択されなければならない問題である。

## 文 献

- 1) A. M. Hindleleh, D. J. Johnson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 259 (1971).
- 2) M. M. Hall, V. G. Veeraraghavan, H. Rubin, P. G. Winchell, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 66 (1977).
- 3) M. Hecq, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 60 (1981).
- 4) S. Enzo, S. Polizzi, A. Benedetti, *Z. Krist.*, **170**, 275 (1985).
- 5) R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430 (1982).
- 6) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
- 7) C. G. Windsor, R. N. Sinclair, *Acta Cryst.*, **A32**, 395 (1976).
- 8) A. Brown, J. W. Edmonds, *Adv. X-ray Anal.*, **23**, 361 (1980).
- 9) 中牟田義博, 島田允堯, 青木義和, X線分析の進歩, **22**, 243 (1991).
- 10) J. R. Boles, *Amer. Mineral.*, **57**, 1463 (1972).
- 11) 中牟田義博, 鉱物学雑誌, **20**, 71 (1991).
- 12) A. Alietti, *Amer. Mineral.*, **57**, 1448 (1972).
- 13) G. Gandolfi, *Miner. Petrogr. Acta*, **13**, 67 (1967).
- 14) 中牟田義博, 鉱物学雑誌, **22**, 113 (1993).
- 15) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440 (1986).

## Precise Analyses of X-ray Powder Data by Using a Profile Fitting Technique

Yoshihiro NAKAMUTA

Department of Earth and Planetary Sciences,  
Faculty of Science, Kyushu University

X-ray powder diffraction methods are the simplest ones by which we can obtain a useful piece of information on the structure of a crystal, and are used in many laboratories. Diffractions which arise from reciprocal lattice points distributed in a three-dimensional space are recorded linearly in an X-ray powder diffraction diagram. Then, it is usually very difficult to obtain some information on the structure from powder data, because of the overlaps of reflections.

A profile fitting technique is applied to resolve the overlapped reflections in a powder diagram, and the position, the intensity, and the shape of each reflection are precisely determined. Lattice constants of heulandite-clinoptilolite group zeolites and the amounts of the amorphous phase in pottery can be determined precisely by using the positions and the intensities resolved in this way. Precise lattice parameters of a very small quartz crystal, 50  $\mu\text{m}$  in diameter, can be also determined by applying a profile fitting technique to a powder diagram obtained by using a Gandolfi camera.

Key words: X-ray powder diffraction, Profile fitting, Lattice parameters, Amorphous, Small crystal.