X線ディフракトメーターにおける炭素材料の吸収因子

Absorption factor for carbon materials in X-ray diffractometer

菱山幸宥*, 鐺木 裕**, 吉田 明**

Yoshihiro Hishiyama*, Yutaka Kaburagi**, and Akira Yoshida**

The absorption factor for carbon materials, one of very weakly absorbing materials, was investigated with a simple assumption that the cross section of the incident X-ray beam with a rectangle of a height (h) and breadth (b_r) to the flat sample was kept for the scattered X-ray beam. For calculation, in both of the reflection and transmission methods of diffraction measurements, the divergence angles of the divergence slit β and scatter slit γ were considered in two cases with $\beta < \gamma$ and $\beta = \gamma$. For the case $\beta < \gamma$, all of the scattered beam could be determined with the detector. The following results were obtained.

a) Reflection method

$$A(\theta) = \frac{b_r h}{2\mu'} (1 - e^{-2\mu' t \cos \theta}) \quad (\beta < \gamma),$$

$$A(\theta) = \frac{hb_r}{2\mu'} \left[\left(1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta}\right) \right\} + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp\left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta}\right) \right] \quad (\beta = \gamma \text{ and } t \leq \frac{1}{2} b_r \sec \theta)$$

$$A(\theta) = \frac{b_r h}{2\mu'} \left[1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\mu' b_r}{\sin 2\theta}\right) \right\} \right] \quad (\beta = \gamma \text{ and } t > \frac{1}{2} b_r \sec \theta).$$

b) Transmission method

$$A(\theta) = b_r h t e^{-\mu' t \sec \theta} \sec \theta \quad (\beta < \gamma),$$

$$A(\theta) = b_r h t e^{-\mu' t \sec \theta} \left(\sec \theta - \frac{1}{b_r} \tan \theta \right) \quad (\beta = \gamma \text{ and } t \leq \frac{1}{2} b_r \csc \theta),$$

$$A(\theta) = \frac{hb_r^2}{2} \frac{e^{-b_r \mu' t \sec \theta}}{\sin 2\theta} \quad (\beta = \gamma \text{ and } t > \frac{1}{2} b_r \csc \theta),$$

where $A(\theta)$ is the absorption factor at glancing angle θ , $b_r = R \sin \beta$, R is the radius of the goniometer, μ' is the apparent absorption coefficient of the sample and t is the thickness of the sample. Influence of the absorption factor on intensity recording of the 002 diffraction was examined for the powder samples contained in a glass holder of 0.2 mm depth, assuming the intensity could be expressed by Gaussian functions. The influence could be significant for the intensity recording when the full width at the half maximum for the intensity plotted against 2θ exceeds 3° .

KEYWORDS : Carbon materials, X-ray diffraction, X-ray diffractometer, Absorption factor

1. はじめに

炭素材料のようなX線弱吸収物質からのX線回折をX線ディフракトメーターによって測定するとき、入射ビームの試料内部への侵入があることから回折線は試料表面からだけではなく、試料内部からも起こる。X線ディフракトメーターは集中法を採用した測定機である。近年、数多く用いられるようになったカウンターモノクロメーター付きゴニオメーターを備えたX線ディフракトメーターでは、X線源からのX線ビームは発散スリットによって発散角 β が制限されて試料を照射し、試料によって回折(反射)され

て回折ビームとなり、散乱スリット、受光スリットを通してモノクロメーター分光結晶を照射し、分光結晶によって二次回折されて二次回折ビームとなり、モノクロメーター受光スリットを通して検出器に入るようになっている。散乱スリットは空気散乱などの試料以外のところからからの散乱X線が計数管に入るのを防ぐ目的で取り付けられたスリットであるが、炭素材料のようなX線弱吸収物質からの回折の場合には、後に示すように受光スリットに入る回折ビームの発散を制限する役割も果たす。ゴニオメーターにおいては、集中条件が厳密に満足されるのは試料表面だけである。それゆえ、X線弱吸収試料の場合は、試料内部からの回折

* Corresponding Author, E-mail: ykabura@sc.musashi-tech.ac.jp

(平成18年9月21日受理, 平成19年2月9日採択)

* 武蔵工業大学名誉教授: 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1

* Professor Emeritus, Musashi Institute of Technology: 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, Japan

** 武蔵工業大学工学部: 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1

** Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology: 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, Japan

ビームも検出器に入ることになり、測定される回折パターンは正しいパターンから広げられ、回折ピークには真のブラッグ角からのズレをきたす。それゆえ、薄い試料であっても測定された回折線には吸収に対する補正を行う必要がある¹⁾。吸収補正の因子すなわち吸収因子は、入射ビームの格子面とのなす角（この角は入射角の余角で光学分野では視射角または照角 (glancing angle) と呼ばれているので以後視射角と記す）に依存する。炭素材料研究者、技術者の間で広く用いられているいわゆる学振法、すなわち「炭素材料の格子定数および結晶子の大きさ測定法」(旧学振法)はローレンツ・偏光因子、原子散乱因子に対する補正に加えてこの視射角に依存する吸収因子を取り入れた解析法である²⁾。旧学振法は、1963年に制定された測定法で、机上作業による解析を基本とする解析法であるので、2005年4月、パーソナルコンピュータの使用を取り入れた「改正学振法」が、日本学術振興会産学協力研究委員会炭素材料第117委員会において制定された³⁾⁻⁶⁾。改正学振法においては吸収因子として次式が用いられている。

$$A(\theta) = \left(1 - \frac{\sin(2\theta)}{2\mu' b_r}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-2\mu' t}{\sin\theta}\right)\right) + \frac{2t \cos\theta}{b_r} \exp\left(\frac{-2\mu' t}{\sin\theta}\right) \quad (1)$$

(1) 式において、 2θ は回折角、 μ' は標準試料（高純度シリコン）を混入した試料の試料全体（厚さ t ）としての線吸収係数で次式によって算出される。

$$\mu' = \frac{\mu}{\rho} \cdot \rho' \quad (2)$$

(2) 式で $\frac{\mu}{\rho}$ は試料全体としての質量吸収係数で、 $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C$ 、 $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si}$ をそれぞれ炭素およびシリコンの質量吸収係数とすると

$$\frac{\mu}{\rho} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C x_C + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} x_{Si} \quad (3)$$

と表される。 x_C 、 x_{Si} は炭素およびシリコンの割合である。また、 b_r は入射ビーム断面の幅で、 $\theta = 90^\circ$ における試料面におけるX線の照射幅に等しく、 R をゴニオメータ半径、 β を発散スリットの発散角とすると次式のようになる。

$$b_r = R \sin\beta \quad (4)$$

(1) 式は元来、Milbergによって導出された式で、この式を適用する条件として $0 \leq t \leq \frac{1}{2} b_r \sec\theta$ が付されている^{7), 8)}。またMilbergは、 $t \geq \frac{1}{2} b_r \sec\theta$ のときは

$$A(\theta) = 1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \left\{1 - \exp\left(\frac{-2\mu' b_r}{\sin 2\theta}\right)\right\} \quad (5)$$

となることを示している。

吸収因子の導出においては散乱スリットの発散角（開き角）および発散スリットの発散角が重要な役割を果たす。本報では次の単純な条件を設定し、反射法測定および透過法測定における吸収因子の導出を行った。

- (i) 散乱スリットの発散角を発散スリットの発散角に比べて十分に大きくする場合
- (ii) 散乱スリットの発散角を発散スリットの発散角に等しくする場合

2. 吸収因子

一般に、強度 I_0 、断面積 A のX線ビームが吸収係数（線吸収係数） μ' をもつ物質中に入射し、侵入するとき、物質中の体積要素 dV から散乱され、物質の外に出るとき dV の積分反射能は次式によって表される⁹⁾。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dI}{I_0} &= Q j e^{-\mu' s} dV \\ Q &= K \cdot LP \cdot |F_g|^2 \cdot e^{-2M} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここで dI は dV からの反射ビーム（散乱ビーム）の積分強度、 j は多重度、 s はX線ビームが物質中に侵入してから出ていくまでの経路長である。 K は定数、 LP はローレンツ・偏光因子、 F_g は物質の構造因子、 e^{-2M} は温度因子である。吸収因子 $A(\theta)$ は次式によって定義される。

$$A(\theta) = \frac{I}{I_0 Q j} = \int_V e^{-\mu' s} dV \quad (7)$$

(7) 式の定義では、 θ は本来ブラッグ角であるが、3章以降に展開するように、X線の格子面による散乱を格子面による反射ととらえれば、 θ をブラッグ角と特定する必要はない。

本報の目的は以下の簡単な仮定によって $A(\theta)$ を求めることにある。今、均質な厚さ t の板状試料にX線ビームが視射角 θ で入射し、格子面によって反射（回折）されるものとし、入射X線ビームの直断面は幅 b_r 、高さ h の長方形（ $A = b_r h$ 、通常用いられているガラスホルダーでは $h = 1.6\text{cm}$ ）で、この形状は反射によって変わることなく保たれるものとする。この平行ビームの仮定はゴニオメータ半径に比べて幅 b_r がきわめて小さいことから試料面の近傍では十分に成り立つと考えられる。また、入射ビームのかんりの部分は試料を透過するものとする。反射ビームは散乱スリットを通して検出器に入るが、ここでは前章に記した2つの仮定に従って吸収因子 $A(\theta)$ を求める。なお、入射ビームあるいは反射ビームは以下に示す各図では $I_1 I_2$ のようにビーム端を並べて表し、ビーム端例えば I_1 、 I_2 に付けた矢印は入射ビームあるいは反射ビームの進行方向を表すものとする。

3. 反射法測定における炭素材料の吸収因子

3.1 反射ビームがすべて検出器に入る場合

この場合の試料断面と試料の近傍の光学系をFig.1に示す。入射X線ビーム $I_1 I_2$ が視射角 θ で試料に入射し、ブラッグ反射を受けるものとする。Fig.1において入射ビームの入射点を O 、 O' とし、 O を原点とする座標軸 $O-x$ を試料表面に垂直にとる。今、試料を試料表面に平行な厚さ dx の薄板に分割し、分割したそれぞれの薄板からの反射を考える。入射ビームの一部は、表面に接する薄板上の面積 $OO' \cdot h$ でブラッグ反射され反射ビーム $R_0 R_0'$ となって検出器に向かい、入射ビームの残部は逐次薄板からブラッグ反射されて検出器に向かうが、入射ビームのかんりの部分が試料を透過する。位置 x における薄板に入射したビームは面積 $CD \cdot h$ においてブラッグ反射され反射ビーム $R_C R_D$ を形成して検出器に向かい、試料の裏面に接する薄板からは面積 $EF \cdot h$ においてブラッ

Fig.1 Geometry of X-ray diffraction in reflection mode for the flat sample with low absorption coefficient using a receiving slit of a large angular aperture. The X-ray beam incidents into the lattice planes parallel to the sample surface with a glancing angle and is reflected to the direction with the same glancing angle.

グ反射され反射ビーム $R_E R_F$ として検出器に検出される。よって反射ビームは全体としてビーム $R_O R_F$ を形成して検出器に入ることになる。すなわち散乱は平行四辺形 $OO'FE$ を底面とする四角柱からの散乱となる。位置 x における薄板の入射ビームに対する散乱体としての体積 dV は **Fig.1** から

$$dV = CD \cdot h \cdot dx = b_r \operatorname{cosec} \theta \cdot h \cdot dx \quad (8)$$

であり、入射ビームが薄板によって反射されて試料の外へ出るまでの経路長は $2x \operatorname{cosec} \theta$ であるから、吸収因子 $A_{r,\beta}(\theta)$ は

$$\begin{aligned} A_{r,\beta}(\theta) &= \frac{I}{I_0 Q_j} = \int_0^t e^{-2\mu' x \operatorname{cosec} \theta} b_r h \operatorname{cosec} \theta dx \\ &= \frac{b_r h}{2\mu'} (1 - e^{-2\mu' t \operatorname{cosec} \theta}) \end{aligned} \quad (9)$$

となる。() 内第2項は $e^{-2\mu' t \operatorname{cosec} \theta} < 0.01$ であれば無視してよいであろう。このとき

$$A_{r,\beta}(\theta) = \frac{b_r h}{2\mu'} \quad (10)$$

となって $A_{r,\beta}(\theta)$ は視射角に依存しない。しかし、炭素材料を試料として深さ 0.2mm のガラスホルダーを使用するときには炭素の質量吸収係数が小さいゆえにこの条件はきわめて小さい 2θ の場合を除き満足し得ない。また、(10) 式は試料の厚さが十分厚いときにも成り立つが、その場合は集中法の意味がなくなる。

実際のデータ処理においては $\theta = 0$ における吸収因子の値を1と置いて、測定値を相当する吸収因子で割ればよい。そのような吸収因子を規格化吸収因子と名づけ、記号 A の上に $\sim$ 印を付けて記すところの場合次のようになる。

$$\tilde{A}_{r,\beta}(\theta) = 1 - e^{-2\mu' t \operatorname{cosec} \theta} \quad (9')$$

3.2 散乱スリットの発散角が発散スリットの発散角に等しい場合

Fig.2 に試料断面と試料の近傍の光学系を示す。**Fig.1** におけるように、入射ビーム $I_1 I_2$ の試料表面での照射面を OO' とし、 O を座標原点にとり、試料表面に垂直に x 軸を定める。また、試料を

Fig.2 Geometry of X-ray diffraction in reflection mode for the flat sample with low absorption coefficient using a receiving slit of the angular aperture equal to that of the divergence slit.

試料表面に平行な厚さ dx の薄板に分割する。入射ビーム $I_1 I_2$ はまずこの照射面 (格子面) で反射され、反射ビーム $R_O R_O'$ となり散乱スリットを通して検出器に入るが、内部の薄板からの反射は散乱スリットによって遮られ、それぞれの薄板からの反射ビームは R_O の射線よりも試料側を切り取られた断面をもつビームとして検出器に入る。したがって検出器で検出される反射ビームには薄板の位置に制限が加わり、図の P 点よりも深い位置にある薄板からの反射ビームは検出されない。それゆえ、試料中に入射し、試料によって反射されて検出器に入るビームは二等辺三角形 OPO' を底面とし、高さを h とする三角柱から散乱されたビームとなる。 P 点の x 座標 x_P は図から

$$x_P = b_r \operatorname{cosec} 2\theta \cdot \sin \theta = \frac{1}{2} b_r \sec \theta \quad (11)$$

となる。 x_P は入射ビームの実効進入深さというべきものに対応する座標と言えよう。よって (7) 式の積分は試料の厚さ t に対し、(i) $0 < t \leq \frac{1}{2} b_r \sec \theta$ と (ii) $t \geq \frac{1}{2} b_r \sec \theta$ の2つの条件で求める必要がある。

Fig.2 において、 x に位置する薄板の散乱体積は

$$dV = CD \cdot h \cdot dx = h(b_r \operatorname{cosec} \theta - 2x \cot \theta) dx$$

で、薄板に入射し、散乱されて試料外に出るビームの全経路長は $s = OC + DO' = 2x \operatorname{cosec} \theta$ であるから吸収因子は次のようになる。

(i) $0 < t \leq \frac{1}{2} b_r \sec \theta$ のとき

吸収因子を $A_{r1,\beta}$ と記すと

$$\begin{aligned} A_{r1,\beta} &= \frac{I}{I_0 Q_j} = \int_0^t e^{-2\mu' x \operatorname{cosec} \theta} \cdot h(b_r \operatorname{cosec} \theta - 2x \cot \theta) dx \\ &= \frac{hb_r}{2\mu'} \left[\left(1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp \left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

となる。[] 内は (1) 式に一致する。(12) 式において、吸収係数 μ' が大きいときは $\frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} = 0$, $\exp \left[-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right] = 0$ としてよいから

$$A_{r1,\beta}(\theta) = \frac{b_r h}{2\mu'}$$

となって(10)式に一致し、視射角によらず一定となる。しかしこのようなことは炭素材料では起こらない。

また、(12)式も $\theta \rightarrow 0$ のときは(10)式によって表すことができるから、 μ' が小さい場合には θ の増加とともに実効散乱体積が減少し散乱強度が弱められることを示す。

(ii) $t \geq \frac{b_r}{2} \sec \theta$ のとき

この場合は(12)式で $t = \frac{b_r}{2} \sec \theta$ と置き、吸収因子を $A_{r,2}(\theta)$ と記すと

$$A_{r,2}(\theta) = \frac{I}{I_0 Q j} = \frac{b_r h}{2\mu'} \left[1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\mu' b_r}{\sin 2\theta}\right) \right\} \right] \dots\dots\dots (13)$$

となる。[]内は(5)式に一致する。この式の θ に対する変化は(12)式の場合と同様に理解することができる。

$\theta = 0$ における吸収因子の値を1と置いた規格化吸収因子 $\tilde{A}_{r,1}(\theta)$ および $\tilde{A}_{r,2}(\theta)$ はそれぞれ

$$\tilde{A}_{r,1}(\theta) = \left(1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta}\right) \right\} + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp\left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta}\right) \dots\dots\dots (12')$$

$$\tilde{A}_{r,2}(\theta) = 1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\mu' b_r}{\sin 2\theta}\right) \right\} \dots\dots\dots (13')$$

となる。

4. 透過法

透過法では反射ビームを、試料中を透過させて検出する実験手法である。透過法における吸収因子も反射法の場合と同様にして求めることができる。

4.1 反射ビームがすべて検出器に入る場合

この場合のFig.1に対応する試料断面と試料の近傍の光学系はFig.3に示すようになる。入射X線ビーム $I_1 I_2$ が試料表面に垂直な格子面に視射角 θ で試料に入射し、ブラッグ反射を受けるものとする。Fig.3において入射ビームの入射点をO, O'とする。入射点Oを原点とする座標軸O-xを試料表面に垂直にとる。試料を試料表面に平行な厚さ dx の薄板に分割し、分割したそれぞれの薄板からの反射を考える。反射法の場合と同様に、反射ビームは全体としてビーム $R_O R_E$ を形成して検出器に入ることになる。すなわち散乱は平行四辺形OO'FEを底面とする四角柱からの散乱となる。位置 x における薄板の入射ビームに対する散乱体としての体積 dV はFig.3から

$$dV = CD \cdot h \cdot dx = b_r \sec \theta \cdot h \cdot dx$$

となり、入射ビームが薄板によってブラッグ反射されて試料の外へ出るまでの経路長は $t \sec \theta$ となるから、吸収因子 $A_{t,\beta}(\theta)$ は

$$A_{t,\beta}(\theta) = \frac{I}{I_0 Q j} = \int_0^t e^{-\mu' t \sec \theta} b_r h \sec \theta dx = b_r h t e^{-\mu' t \sec \theta} \sec \theta = b_r h t e^{-\mu' t} \sec \theta e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} \dots\dots\dots (14)$$

となる。(14)式は $\theta \rightarrow 0$ において $b_r h t e^{-\mu' t}$ となり、 $b_r h t \sec \theta$ は θ における試料のX線照射体積であるから $b_r h t \sec \theta e^{-\mu' t}$ は θ における試料の実効X線照射体積となる。また、 $e^{\mu' t (1 - \sec \theta)}$ は θ におけるX線エネルギーの吸収による実効X線照射体積の減衰効果を与え

Fig.3 Geometry of X-ray diffraction in transmission mode for the flat sample with low absorption coefficient using a receiving slit of large angular aperture. The X-ray beam incidents into the lattice planes perpendicular to the sample surface with a glancing angle and is reflected to the direction with the same glancing angle.

る。すなわち、(14)式は実効X線照射体積の増加と吸収による減衰効果のかねあいで決まり、前者の θ に対する増加が減衰効果による減少をしのげば $A_{t,\beta}(\theta)$ は θ に対して増加する。

$\theta = 0$ における吸収因子の値を1と置いた吸収因子 $\tilde{A}_{t,\beta}(\theta)$ は

$$\tilde{A}_{t,\beta}(\theta) \equiv \tilde{A}_t(\theta) = \sec \theta e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} = \tilde{V}_t(\theta) F_{ab}(\theta) \dots\dots\dots (14')$$

$$\tilde{V}_t(\theta) = \sec \theta, \quad F_{ab}(\theta) = e^{\mu' t (1 - \sec \theta)}$$

となる。

4.2 散乱スリットの発散角が発散スリットの発散角に等しい場合

Fig.4に試料断面と試料の近傍の光学系を示す。Fig.1におけるように、入射ビーム $I_1 I_2$ の試料表面での照射面を OO' とし、Oを座標原点にとり、試料表面に垂直にx軸を定める。また、試料を試料表面に平行な厚さ dx の薄板に分割する。入射ビーム $I_1 I_2$ はまずこの照射面に垂直な格子面によって反射され、反射ビーム $R_O R_O$ となって散乱スリットを通して検出器に入るが、内部の薄板の格子面からの反射は散乱スリットによって遮られ、それぞれの薄板からの反射ビームは R_O の射線よりも下側の射線が切り取られた断面をもつビームとなって検出器に入る。したがって検出器で検出される反射ビームはFig.1の場合と同様にして図の二等辺三角形 OPO' を底面とし、高さ h とする三角柱から散乱されたビームとなる。図のP点のx座標は、すなわち入射ビームの実効進入深さというべきものに対応する座標 x_p' は

$$x_p' = \frac{1}{2} b_r \csc \theta \dots\dots\dots (15)$$

となるから、(7)式の積分は試料の厚さ t に対し、(i) $0 < t \leq \frac{1}{2} b_r \csc \theta$ と(ii) $t \geq \frac{1}{2} b_r \csc \theta$ の2つの場合に分けて求める。 x における薄板の体積 dV は

$$dV = CD \cdot h dx = (b_r \sec \theta - 2x \tan \theta) h dx$$

であり、薄板に入射し散乱されて試料外に出るビームの全経路長は $t \sec \theta$ であるから、吸収因子は次のようになる。

(i) $0 < t \leq \frac{1}{2} b_r \operatorname{cosec} \theta$ のとき

この場合の吸収因子を $A_{t1,\beta}(\theta)$ と記すと

$$\begin{aligned} A_{t1,\beta} &= \frac{I}{I_0 Q_j} = \int_0^t e^{-\mu' t \sec \theta} (b_r \sec \theta - 2x \tan \theta) h dx \\ &= b_r h t e^{-\mu' t \sec \theta} \left(\sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta \right) \\ &= b_r h t e^{-\mu' t} \left(\sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta \right) e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} \quad \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

となる。(16) 式も (14) 式と同様に理解することができる。すなわち、(16) 式において、 $b_r h t e^{-\mu' t} \left(\sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta \right)$ は θ における試料の実効X線照射体積となり、 $e^{\mu' t (1 - \sec \theta)}$ は θ におけるX線エネルギーの吸収による実効X線照射体積の減衰効果を与える。前者における項 $-\frac{t}{b_r} \tan \theta$ は散乱スリットの発散角を発散スリットの発散角に等しくした効果として現れるものである。

(ii) $t \geq \frac{1}{2} b_r \operatorname{cosec} \theta$

この場合の吸収因子を $A_{t2,\beta}(\theta)$ と記すと

$$\begin{aligned} A_{t2,\beta} &= \frac{I}{I_0 Q} = \int_0^{\frac{1}{2} b_r \operatorname{cosec} \theta} e^{-\mu' t \sec \theta} (b_r \sec \theta - 2z \tan \theta) h dz \\ &= \frac{h b_r^2 e^{-\mu' t}}{2} \frac{1}{\sin 2\theta} e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} \\ &= \frac{OO' \cdot x_P'}{2} h e^{-\mu' t} e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} \quad \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

となる。 $\frac{OO' \cdot x_P'}{2} h$ は、Fig.4において、底面が $\Delta OPO'$ 、高さが h の三角柱の体積、すなわち、検出器に入る散乱X線の散乱に与る物質の体積部分に等しい。よって $\frac{OO' \cdot x_P'}{2} h e^{-\mu' t}$ は物質の実効散乱体積と言うべきものとなる。 θ が小さいとき x_P' は非常に大きな値をもつようになるから、 θ が小さいときに $t \geq \frac{1}{2} b_r \operatorname{cosec} \theta$ の条件で測定を行うことはあり得ないと考える。

$\theta = 0$ における吸収因子の値を1と置いた規格化吸収因子 $\tilde{A}_{t1,\beta}(\theta)$ および $\tilde{A}_{t2,\beta}(\theta)$ はそれぞれ次のようになる。

Fig.4 Geometry of X-ray diffraction in transmission mode for the flat sample with low absorption coefficient using a receiving slit of the angular aperture equal to that of the divergence slit. The X-ray beam incidents into the lattice planes perpendicular to the sample surface with a glancing angle and is reflected to the direction with the same glancing angle.

$$\tilde{A}_{t1,\beta}(\theta) = \left(\sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta \right) e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} = \tilde{V}_{t1,\beta}(\theta) F_{ab}(\theta) \quad \dots\dots\dots (16')$$

$$\tilde{V}_{t1,\beta}(\theta) = \sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta, \quad F_{ab}(\theta) = e^{\mu' t (1 - \sec \theta)}$$

$$\tilde{A}_{t2,\beta}(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta} e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} = \tilde{V}_{t2,\beta}(\theta) F_{ab}(\theta) \quad \dots\dots\dots (17')$$

$$\tilde{V}_{t2,\beta}(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta}, \quad F_{ab}(\theta) = e^{\mu' t (1 - \sec \theta)}$$

5. 数値計算の例

吸収因子の表式をまとめて以下に記す。

(1) 反射法

i) $\beta < \gamma$

$$A_{r,\beta}(\theta) = \frac{b_r h}{2\mu'} \left(1 - e^{-2\mu' t \operatorname{cosec} \theta} \right) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\tilde{A}_{r,\beta}(\theta) = 1 - e^{-2\mu' t \operatorname{cosec} \theta} \quad \dots\dots\dots (9')$$

ii) $\beta = \gamma$

$$t \leq x_P, \quad x_P = \frac{1}{2} b_r \sec \theta$$

$$\begin{aligned} A_{r1,\beta}(\theta) &= \frac{h b_r}{2\mu'} \left[\left(1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp \left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta) &= \left(1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right\} \\ &\quad + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp \left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right) \quad \dots\dots\dots (12') \end{aligned}$$

$t \geq x_P$

$$A_{r2,\beta}(\theta) = \frac{h b_r}{2\mu'} \left[1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{2\mu' b_r}{\sin 2\theta} \right) \right\} \right] \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\tilde{A}_{r2,\beta}(\theta) = 1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{2\mu' b_r}{\sin 2\theta} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (13')$$

(2) 透過法

i) $\beta < \gamma$

$$A_{t,\beta}(\theta) = b_r h t e^{-\mu' t} \sec \theta e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\tilde{A}_{t,\beta}(\theta) \equiv \tilde{A}_t(\theta) = \sec \theta e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} = \tilde{V}_t(\theta) F_{ab}(\theta) \quad \dots\dots\dots (14')$$

$$\tilde{V}_t(\theta) = \sec \theta, \quad F_{ab}(\theta) = e^{\mu' t (1 - \sec \theta)}$$

ii) $\beta = \gamma$

$$t \leq x_P, \quad x_P = \frac{1}{2} b_r \operatorname{cosec} \theta$$

$$A_{t1,\beta} = b_r h t e^{-\mu' t} \left(\sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta \right) e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\tilde{A}_{t1,\beta}(\theta) = \left(\sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta \right) e^{\mu' t (1 - \sec \theta)} = \tilde{V}_{t1,\beta}(\theta) F_{ab}(\theta) \quad \dots\dots\dots (16')$$

$$\tilde{V}_{t1,\beta}(\theta) = \sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta, \quad F_{ab}(\theta) = e^{\mu' t (1 - \sec \theta)}$$

$$t \geq x_p$$

$$A_{t2,\beta} = \frac{hb_r^2}{2} e^{-\mu' t} \frac{1}{\sin 2\theta} e^{\mu' t(1-\sec \theta)} \dots (17)$$

$$\tilde{A}_{t2,\beta}(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta} e^{\mu' t(1-\sec \theta)} = \tilde{V}_{t2,\beta}(\theta) F_{ab}(\theta) \dots (17')$$

$$\tilde{V}_{t2,\beta}(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta}, \quad F_{ab}(\theta) = e^{\mu' t(1-\sec \theta)}$$

x_p および吸収因子の数値計算の例を以下に記す。試料および発散スリットの発散角 β は次のように想定した。

(1) 反射法

高密度 1.0 g/cm^3 の粉末試料について、試料ホルダーの試料充填孔の深さ t を 1 mm , 0.2 mm とし、発散スリットの発散角を $1/6^\circ$, $1/2^\circ$, 1° , 2° , 4° として吸収因子を算出した。また、密度 2.0 g/cm^3 , 厚さ t が 0.1 mm のフィルム試料について、発散スリットの発散角を $1/6^\circ$, $1/2^\circ$, 1° , 2° , 4° として算出した。

Fig. 5 x_p values in reflection mode for divergence angles of divergence slits, $1/6^\circ$, $1/2^\circ$, 1° , 2° and 4° .

Fig. 6 x_p values in transmission mode for divergence angles of divergence slits, $1/6^\circ$, $1/2^\circ$, 1° , 2° and 4° .

(2) 透過法

反射法で吸収因子を算出した密度 2.0 g/cm^3 , 厚さ t が 0.1 mm のフィルム試料について、発散スリットの発散角を $1/6^\circ$, $1/2^\circ$, 1° , 2° , 4° として算出した。

x_p の計算値の対 2θ プロットを Figs. 5, 6 に示す。

反射法における吸収因子の算出は、 $t = 0.1 \text{ cm}$ の粉末試料の例においては、 $\beta = \gamma$ の場合、 $\beta = 1/6^\circ$ のときは $t > x_p$ となるから、吸収因子には $A_{r2,\beta}(\theta)$ あるいは $\tilde{A}_{r2,\beta}(\theta)$ を用いる。 $\beta = 1/2^\circ$ のときは、 $2\theta \leq 71.505^\circ$ で $t \geq x_p$ となるから吸収因子には $A_{r2,\beta}(\theta)$ あるいは $\tilde{A}_{r2,\beta}(\theta)$ を用いる。 $2\theta \geq 71.505^\circ$ では $t \leq x_p$ となるから $A_{r1,\beta}(\theta)$ あるいは $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ を用いる。 $\beta = 1^\circ$, 2° , 4° では常に $t < x_p$ となっているから $A_{r1,\beta}(\theta)$ あるいは $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ を用いる。 $t = 0.02 \text{ cm}$ の粉末試料や $t = 0.01 \text{ cm}$ のフィルム試料においては常に $t < x_p$ とな

Fig. 7 Absorption factors in reflection mode for the powder sample filled in the sample holder of 1 mm depth with the apparent density of 1 g/cm^3 .

Fig. 8 Absorption factors in reflection mode for the powder sample filled in the sample holder of 0.2 mm depth with the apparent density of 1 g/cm^3 .

Fig.9 Absorption factors in reflection mode for the film sample with the density of 2 g/cm³.

Fig.10 Normalized absorption factors in reflection mode for the powder sample filled in the sample holder of 1 mm depth with the apparent density of 1 g/cm³.

Fig.11 Normalized absorption factors in reflection mode for the powder sample filled in the sample holder of 0.2 mm depth with the apparent density of 1 g/cm³.

Fig.12 Normalized absorption factors in reflection mode for the film sample with the density of 2 g/cm³.

Fig.13 Absorption factors in transmission mode for the film sample with the density of 2 g/cm³.

Fig.14 Normalized absorption factors in transmission mode for the film sample with the density of 2 g/cm³.

っているから、吸収因子には $A_{r1,\beta}(\theta)$ あるいは $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ を用いる。

透過法の例である厚さ0.01cmのフィルム試料では常に $t < x_p'$ となっているから吸収因子には $A_{r1,\beta}(\theta)$ あるいは $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ を用いる。

吸収因子の計算例を対 2θ プロットとしてFigs.7～14に示す。なお、Fig.9においては、各 β において、 $A_{r,\beta}(\theta)$ と $A_{r1,\beta}(\theta)$ の差は小さく、かすかに2本の曲線が認められる。 $A_{r1,\beta}(\theta)$ は下側の曲線である。

6. 吸収因子による真の回折プロファイル変調の効果

透過モード測定においては、薄い試料の場合でも発散スリットおよび散乱スリットの発散角を $1/6^\circ$ に設定しないと歪のない回折プロファイルを得ることはできない¹¹⁾。発散角を $1/6^\circ$ とすると、試料厚みが0.1mmのときは、Fig.13および14から吸収因子が各回折線の真の回折プロファイルを変調させる効果は低いとみなすことができる。そこで、学振法で使用を制定している深さ0.2mmのガラスホルダーに粉末試料を充填した場合の吸収因子が回折プロファイルを変調させる度合いを、真の回折プロファイルをガウス関数 $G(2\theta)$ で近似することによって検討する¹⁰⁾。 $G(2\theta)$ を用いるのは所望量が回折線プロファイルのピーク位置（ブラッグ角）と半値幅であるからである。

$G(2\theta)$ の変調は測定時に入ってくるローレンツ・偏光因子
 $LP = (1/\sin^2\theta \cos\theta)(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 26.56^\circ)/(1 + \cos^2 26.56^\circ) \dots (18)$
 (2 θ ; 試料の回折角)

原子散乱因子

$$f_c = 2.26069 \exp[-0.226907(\sin\theta/\lambda)^2] + 1.56165 \exp[-0.00656665(\sin\theta/\lambda)^2] + 1.05075 \exp[-0.0975618(\sin\theta/\lambda)^2] + 0.839259 \exp[-0.5555949(\sin\theta/\lambda)^2] + 0.286977 \dots (19)$$

(λ ; X線の波長=0.15419nm; CuK α_m)

の2乗 f_c^2 および(12')式で表される吸収因子 $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ による⁴⁾。

$G(2\theta)$ の変調のシミュレーションは $G(2\theta)$ に各補正因子を乗ずることによって行うことができる。 $\tilde{G}(2\theta)$ の変調の度合いは002回折線において著しいと見られるから、シミュレーションを行う回折線は002回折線とした。変調 $G(2\theta)$ と非変調ガウス関数 $G(2\theta)$ との比較は変調されたガウス関数 $\tilde{G}(2\theta)$ の最大値を1に規格化することで行う。

シミュレーションにおける試料設定は次のとおりとした。ただし、試料粉末には高純度シリコン粉末10%が均質に混入され（見かけの吸収係数 $\mu' = 10\text{cm}^{-1}$ ）、測定は深さ0.2mmのガラスホルダーを用い、 $\beta_{DS} = 1/2^\circ$ として行われるものとする。

- (a) グラファイト試料, $d_{002} = 0.3375\text{nm}$ ($2\theta_B = 26.41^\circ$), 結晶子寸法30nm ($G(2\theta)$ の半値幅=0.300°)
- (b) 乱層構造をもつ試料, $d_{002} = 0.3401\text{nm}$ ($2\theta_B = 26.20^\circ$), 結晶子寸法9.1nm ($G(2\theta)$ の半値幅=1.000°)
- (c) 乱層構造をもつ試料, $d_{002} = 0.3401\text{nm}$ ($2\theta_B = 26.20^\circ$), 結晶子寸法3.0nm ($G(2\theta)$ の半値幅=3.000°)

(a), (b), (c)の条件に対応する $G(2\theta)$ を具体的に記すと次のようになる。

Table 1 Relative change R in LP , f_c^2 and $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ in 2θ ranges for Fig.15 (a), (b) and (c).

	$2\theta_1$ (°)	$2\theta_2$ (°)	R
	25.8	27.0	
LP	18.85	17.14	-0.0949
f_c^2	18.9	18.0	-0.0494
$\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$	0.761	0.749	-0.0177
	24.4	28.0	
LP	21.17	15.88	-0.285
f_c^2	20.0	17.3	-0.1477
$\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$	0.777	0.737	-0.0530
	20.0	32.0	
LP	31.92	11.98	-0.908
f_c^2	23.8	14.6	-0.4768
$\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$	0.829	0.696	-0.1748

Fig.15 Simulation of the modulation effect of $LP f_c^2$ and $LP f_c^2 \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ on 002 diffraction profiles expressed by Gaussian function $G(2\theta)$ with FWHM of 0.3° (a), 1.0° (b) and 3.0° (c). The maximum intensities of $(LP f_c^2) G(2\theta)$ and $(LP f_c^2 \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)) G(2\theta)$ in the figure are normalized to 1.

Table 2 Diffraction angle for 002 diffraction $2\theta_{002}$, interlayer spacing d_{002} , and full width FWHM related to original Gaussian function $G(2\theta)$ and those to modified function $LP \cdot f_c^2 \cdot G(2\theta)$. Shifts of $2\theta_{002}$, d_{002} and FWHM after modification of $G(2\theta)$ by $LP \cdot f_c^2$ are denoted with each of these notations after Greek letter Δ and are included.

$G(2\theta)$			$LP \cdot f_c^2 \cdot G(2\theta)$					
$2\theta_{002}$ (°)	d_{002} (nm)	FWHM (°)	$2\theta_{002}$ (°)	$\Delta(2\theta_{002})$ (°)	d_{002} (nm)	$\Delta(d_{002})$ (nm)	FWHM (°)	$\Delta(\text{FWHM})$ (°)
26.410	0.3375	0.300	26.408	-0.002	0.3375	0	0.300	0
26.200	0.3401	1.000	26.178	-0.022	0.3404	0.0003	1.000	0
26.200	0.3401	3.000	25.997	-0.203	0.3428	0.0027	3.006	0.006

Table 3 Similar table as **Table 1** for original Gaussian function $G(2\theta)$ and modified function $LP \cdot f_c^2 \cdot A(\theta) \cdot G(2\theta)$.

$G(2\theta)$			$LP \cdot f_c^2 \cdot A(\theta) \cdot G(2\theta)$					
$2\theta_{002}$ (°)	d_{002} (nm)	FWHM (°)	$2\theta_{002}$ (°)	$\Delta(2\theta_{002})$ (°)	d_{002} (nm)	$\Delta(d_{002})$ (nm)	FWHM (°)	$\Delta(\text{FWHM})$ (°)
26.410	0.3375	0.300	26.408	0.002	0.3375	0	0.300	0
26.200	0.3401	1.000	26.176	-0.024	0.3405	0.0004	1.001	0.001
26.200	0.3401	3.000	25.990	-0.210	0.3429	0.0028	3.005	0.005

$$(a) G(2\theta) = \exp \left[-25282.9 \left\{ \frac{(2\theta - 26.42^\circ)\pi}{180} \right\}^2 \right]$$

$$(b) G(2\theta) = \exp \left[-9101.8 \left\{ \frac{(2\theta - 26.20^\circ)\pi}{180} \right\}^2 \right]$$

$$(c) G(2\theta) = \exp \left[-1011.3 \left\{ \frac{(2\theta - 26.20^\circ)\pi}{180} \right\}^2 \right]$$

Table 1 に示すように、 $LP \cdot f_c^2$ および $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ それぞれが $G(2\theta)$ に及ぼす変調の度合いは $LP \cdot f_c^2$, $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ の順になっている。3つの因子による変調の効果はこれらがまとまって作用するとき著しい。よって $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ が回折プロファイル $G(2\theta)$ に及ぼす変調の効果は、 $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ の効果を見捨てた $LP \cdot f_c^2$ による変調プロファイル ($LP \cdot f_c^2 G(2\theta)$) と $LP \cdot f_c^2 \cdot \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ による変調プロファイル ($LP \cdot f_c^2 \cdot \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta) G(2\theta)$) とを比較することによって行うことができる。 $G(2\theta)$, ($LP \cdot f_c^2 G(2\theta)$) および ($LP \cdot f_c^2 \cdot \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta) G(2\theta)$) を **Fig.15** に示す。図では ($LP \cdot f_c^2 G(2\theta)$) および ($LP \cdot f_c^2 \cdot \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta) G(2\theta)$) それぞれの最大値を1に規格化した。**Fig.15 (a)** に示すように半値幅 0.300° の $G(2\theta)$ は $LP \cdot f_c^2$ および $LP \cdot f_c^2 \cdot \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ による変調を受けない。**Fig.15 (b)** に示すように、 $G(2\theta)$ の半値幅が 1.000° になると $LP \cdot f_c^2$ および $LP \cdot f_c^2 \cdot \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ の変調はわずかながらあるが、 $G(2\theta)$ のピーク位置を低角側にシフトさせる。その結果、**Fig.15 (b)** のプロット曲線の幅が **Fig.15 (a)** におけるよりも広く描かれる。しかし、 $LP \cdot f_c^2$ と $LP \cdot f_c^2 \cdot \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ による変調の差異は認められない。 $G(2\theta)$ の半値幅が 3.000° になると、 $LP \cdot f_c^2$ と $LP \cdot f_c^2 \cdot \tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ による変調が $G(2\theta)$ のピーク位置をより低角側にシフトさせることを明瞭に示す。図で、変調曲線の幅が未変調曲線 $G(2\theta)$ の幅よりも広く描かれているのは $\tilde{A}_{r1,\beta}(\theta)$ によるさらなるシフトを示すものであるが、その効果は小さい。**Fig.15** の結果を **Tables 2, 3** にまとめて示す。以上のシミュレーションはシフトの効果が未変調回折プロファイルの半値幅が広いほど著しいこと、変調がローレンツ・偏光因子、原子散乱因子によってほぼ支配されることを示す。吸収因子があまり効いて

こないのは使用としたガラスホルダーの深さが浅いことによると考えられる。深いホルダーを用いるときには吸収因子の取り扱いには注意を要する。

7. まとめ

X線ディフラクトメーターにおける炭素材料の吸収因子を長方形の入射X線ビームの直断面が散乱X線ビームに対しても保たれるという仮定の下で考察した。回折測定の方法および透過法においてともに、受光スリットおよび散乱スリットの発散角 β および γ に対して $\beta < \gamma$ と $\beta = \gamma$ の2つの場合を仮定した。 $\beta < \gamma$ の場合には、反射ビームはすべて検出器に入る。 $\beta = \gamma$ の場合は入射ビームの実効進入深さと言うべき $x_p (= \frac{1}{2} b_r \sec \theta)$ (反射法) あるいは $x_p' (= \frac{1}{2} b_r \csc \theta)$ (透過法) と試料の厚さ t との対応が異なる $0 < t \leq x_p$ ($0 < t \leq x_p'$) および $t \geq x_p$ ($t \geq x_p'$) の2つの条件において吸収因子を求めた。得られた結果は次のとおりである。

a) 反射測定

$$A(\theta) = \frac{b_r h}{2\mu'} (1 - e^{-2\mu' t \csc \theta}) \quad (\beta < \gamma),$$

$$A(\theta) = \frac{h b_r}{2\mu'} \left[\left(1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right\} + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp \left(-\frac{2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right] \quad (\beta = \gamma \text{ and } t \leq \frac{1}{2} b_r \sec \theta)$$

$$A(\theta) = \frac{b_r h}{2\mu'} \left[1 - \frac{\sin 2\theta}{2\mu' b_r} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{2\mu' b_r}{\sin 2\theta} \right) \right\} \right] \quad (\beta = \gamma \text{ and } t > \frac{1}{2} b_r \sec \theta).$$

b) 透過測定

$$A(\theta) = b_r h t e^{-\mu' t \sec \theta} \quad (\beta < \gamma),$$

$$A(\theta) = b_r h t e^{-\mu' t \sec \theta} \left(\sec \theta - \frac{t}{b_r} \tan \theta \right) \quad (\beta = \gamma \text{ and } t \leq \frac{1}{2} b_r \csc \theta),$$

$$A(\theta) = \frac{h b_r^2}{2} \frac{e^{-b_r \mu' t \sec \theta}}{\sin 2\theta} \quad (\beta = \gamma \text{ and } t > \frac{1}{2} b_r \csc \theta).$$

ここで $A(\theta)$ は視射角 θ における吸収因子、 $b_r = R \sin \beta$, R はゴニ

オメーター半径, μ' および t はそれぞれ試料の見掛けの吸収係数および厚さである。

これらの吸収因子の具体的な計算例を反射法においては, 嵩密度 1.0g/cm^3 の粉末試料について, 試料ホルダーの試料充填孔の深さ t を 1mm , 0.2mm とし, 発散スリットの発散角を $1/6^\circ$, $1/2^\circ$, 1° , 2° , 4° として吸収因子を算出した。また密度 2.0g/cm^3 , 厚さ t が 0.1mm のフィルム試料について, 発散スリットの発散角を $1/6^\circ$, $1/2^\circ$, 1° , 2° , 4° として算出した。透過法においては密度 2.0g/cm^3 , 厚さ t が 0.1mm のフィルム試料について, 発散スリットの発散角を $1/6^\circ$, $1/2^\circ$, 1° , 2° , 4° として算出した。得られた結果から, 透過モード測定においては発散角を $1/6^\circ$ とすると, 試料厚みが 0.1mm のときは吸収因子が各回折線の真の回折プロファイルを変調させる効果は低いとみなされた。

次に, 学振法で使用を制定している深さ 0.2mm のガラスホルダーに粉末試料を充填した場合の吸収因子が 002 回折線プロファイルを変調させる度合いを, 真の回折プロファイルをガウス関数 $G(2\theta)$ で近似することによって検討した。回折プロファイルをシフトする効果が未変調 002 回折線プロファイルの半値幅が広いほど著しいこと, 変調がローレンツ・偏光因子, 原子散乱因子によってほぼ支配されることがわかった。吸収因子があまり効

いてこないのは使用したガラスホルダーの深さが浅いことによると考えられる。

文 献

- 1) 稲垣道夫, 炭素材料入門 (炭素材料研究会編) (1962) pp.184-192.
- 2) 炭素材料のX線回折法に関する学振法, 最新の炭素材料実験技術 (分析・解析編) (炭素材料学会編) (2001) pp.156-162.
- 3) N. Iwashita, *TANSO* **2006** [No.221] 48-51 [in Japanese].
- 4) The 117 Committee of the Japan Society for the Promotion of Sciences, *TANSO* **2006** [No.221] 52-60 [in Japanese].
- 5) M. Shiraishi and M. Inagaki, Carbon Alloys (E. Yasuda, ed.) (2003) pp.161-73, Elsevier.
- 6) N. Iwashita, C. R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, *Carbon* **42** (2004) 701-714.
- 7) M. E. Milberg, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 64-65.
- 8) M. Shiraishi and K. Kobayashi, *TANSO* **1963** [No.73] 49-50 [in Japanese].
- 9) 白石 稔, 昭和62年度炭素材料学会イブニングスクール「炭素材料のキャラクタリゼーションテクニック」テキスト (リアライズ社).
- 10) B. E. Warren, *X-ray diffraction* (1990) pp.1-381, Dover Publication, Inc., New York.
- 11) 菱山幸宥, 吉田 明, 鎗木 裕, 日本学術振興会第117委員会資料 117-274-B2 (2005).