

# 粉末 X 線回折法による相組成分析と 球形試料の吸収補正

井田 隆

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター  
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Quantitative Phase Analysis by Powder X-ray Diffraction Method and Absorption Correction for Sphere

Takashi Ida

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

The error in quantitative phase analysis is a distinctly serious problem in the application of powder diffraction method. It is shown that the problem is intimately related to the absorption effect of each crystallite in a mixed powder or polycrystalline material. This article reviews advancement in theories for absorption correction, and criticizes a methodology of quantitative phase analysis by powder X-ray diffraction method. Revised numerical table for absorption correction for sphere and Brindley's table for microabsorption correction, calculated by an advanced method, are attached as appendices of this article.

### 1. はじめに

多相混合物について、各結晶相および非晶質相がどのような比率で含まれているかを数値化する定量分析は、実用的に極めて重要である。全粉末回折パターンを用いた分析法であるリートベルト法<sup>1)</sup>は広く普及しているが、そのかなりの部分は、精密な構造解析よりも、むしろ相組成の定量分析を目的として用いられていると言われる。例えば、実用材料の原料となる鉱物の品位の評価<sup>2)</sup>や、セメントなど多相混合物として実用性を発揮する製品の品質管理への応用<sup>3)</sup>は産業的に重要であるし、科学捜査や裁判資料としての試料鑑定においても多相混合物の相組成分析結果が重要な判断材料になる場合がある<sup>4)</sup>。

混合物の粉末 X 線回折パターンは各結晶相に由来する回折図形の重ね合わせとなるので、基本的には各相に帰属しうるピークの強さから相組成を推定することができる<sup>5),6)</sup>。また、試料中に含まれない別の結晶性物質を一定の割合混入し、これを基準として試料中のすべての結晶相の分率を確定すれば、残った非晶質相の分率まで推定できる場合もある<sup>7)</sup>。

しかし、X 線吸収能の異なる相が混在する場合に、観測される回折強度比と相組成比が直線関係からずれる場合があることが古くから知られている<sup>8)</sup>。この効果は微

小吸収効果 microabsorption effect の影響と解釈され、たとえば Izumi & Momma により開発された粉末回折データ解析プログラムシステム *RIETAN-FP*<sup>9)</sup> には Taylor & Matulis<sup>10)</sup> の提案した補正法が実装されている。

Taylor-Matulis の補正法では、各相の線吸収係数  $\mu$  と結晶子半径  $R$  とを入力パラメータとして用いる。しかし、現実的な問題として、含まれる成分が多種の場合にすべての相の結晶子径を実験的に決定する事は容易ではない。またかりに電子顕微鏡による結晶子像の抽出が可能であったとしても、球形ではない結晶子について「半径」をどのように見積もるべきか、結晶子の統計的なサイズ分布データからどのような代表径を選択すれば良いかが明確でないという問題もある。

さらに、Taylor-Matulis の補正法は、極めて単純化されたモデルに基づくのにも関わらず、やや高度な計算の結果を用いるので、この点で応用の妨げられる面があると思われる。この計算の内容は、単結晶構造解析で頻繁に用いられる球形試料の吸収補正の計算と基本的にはまったく同一である。球形試料の吸収補正の目的では *International Tables for Crystallography Vol. C* の数表に記載された数値を内挿して近似値を求めることが標準的な方法であった<sup>11)</sup>。数表を用いる方法は計算時間を節約

するために効果的な場合が多い。しかし、現行の International Tables には、実用上問題ない程度であるが、誤った値が記載されている。この数表を作成する際に用いられた計算方法の効率が悪いために繰り返し計算の際に計算誤差が積み重なってしまい、標準的な計算システムでは正しい値が得られないという根本的な問題があったのである。

その後、円柱試料と球形試料の吸収補正計算について新しい解法と高効率な計算アルゴリズムが見出され<sup>12)</sup>、特殊な計算システムでなくても正しく吸収補正係数の計算ができるようになった。従来難度が高いと思われていた計算が、遥かに容易に実現できるようになっている。

粉末 X 線回折法の方法論に残されている実用的にも深刻な問題と言って良い「定量分析値のずれ」の問題は、結晶粒による吸収の効果を計算する問題と深く関わっている。本稿ではまず「球形試料の吸収補正の計算」という数学的な問題がどのように解決されたかについて解説する。また粉末回折法による定量分析に関する現象論を述べ、さらに微小吸収効果に関して提案された Taylor-Matulis モデルの基本的な考え方について批判的に検討し、粉末回折測定による相組成分析の信頼性を向上するために要求される事柄を明らかにすることを主な目的とする。

## 2. 球形試料の吸収補正

半径  $R$  の球体の内部が一律で線吸収係数  $\mu$  を持つとする。球体の内部の点で反射されるビームの強度は、入射位置から反射点に至る経路と、反射点から出射位置に至る経路とを進行する際に減衰する。断面強度分布が一律な入射ビームの進行方向に対して、球体から回折角  $2\theta$  で反射されるビーム強度  $I$  の入射ビーム強度  $I_0$  に対する比  $I/I_0$  は、線吸収係数と球体半径の積  $\mu R$  とブラッグ角  $\theta$  とで決まる。この値は透過係数 transmission coefficient と呼ばれ、以下の式で表す事ができる。

$$A(\mu R, \theta) = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^R \exp\left(-\mu\left[\left(R^2 - r^2 \cos^2 \alpha - r^2 \sin^2 \alpha \sin^2(\theta + \varphi)\right)^{1/2} + \left(R^2 - r^2 \cos^2 \alpha - r^2 \sin^2 \alpha \sin^2(\theta - \varphi)\right)^{1/2} - 2r \sin \theta \sin \alpha \sin \varphi\right]\right) r^2 dr d(\cos \alpha) d\varphi \quad (1)$$

International Tables for Crystallography にはこの式を用いて Dwiggin が数値計算により求めた補正係数  $A^*(\mu R, \theta) \equiv 1/A(\mu R, \theta)$  の値<sup>13)</sup> が Table 6.3.3.3 として掲載されている。

しかし、式 (1) の形式に沿って計算を実行するのは効

率が悪く、正確な値を求める事も困難である。Thorkildsen & Larsen は、式 (1) の代わりに以下の式を用いて計算する方法を提案した<sup>14),15)</sup>。

$$A(\mu R, \theta) = \begin{cases} \frac{3\{1 - [1 + 2\mu R(1 + \mu R)]e^{-2\mu R}\}}{4(\mu R)^3} & [\theta = 0] \\ \frac{2}{\pi \sin 2\theta} \int_0^{2\theta} \int_0^{\pi-2\theta} h dx dy & [0 < \theta < \frac{\pi}{2}] \\ \frac{3\{(1 + 4\mu R)e^{-4\mu R} - 1 + 8(\mu R)^2\}}{64(\mu R)^3} & [\theta = \frac{\pi}{2}] \end{cases} \quad (2)$$

$$h = \sin(x+y)\sin(x-y+2\theta) \times \left[ {}_1F_2\left(2; \frac{1}{2}, \frac{5}{2}; \frac{a^2}{4}\right) - \frac{9\pi}{4a} I_2(a) - \frac{3\pi}{4} I_3(a) \right] \quad (3)$$

$$a = \frac{2\mu R \sin x \cos(y-\theta)}{\cos \theta} \quad (4)$$

式 (3) 中の  ${}_1F_2(a_1; b_1, b_2; x)$  は「一般化された超幾何関数」generalized hypergeometric function と呼ばれる特殊関数であり、以下の級数形式：

$${}_1F_2(a_1; b_1, b_2; x) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a_1)_n x^n}{(b_1)_n (b_2)_n} \quad (5)$$

で定義される。式 (5) 中、 $(x)_n$  は、ポツホハマー記号 Pochhammer symbol と呼ばれ、以下の有限積：

$$(x)_n = \begin{cases} 1 & [n=0] \\ \prod_{k=0}^{n-1} (x+k) & [0 < n] \end{cases} \quad (6)$$

を表す。式 (3) 中の関数  $I_\nu(x)$  は第一種変形ベッセル関数 modified Bessel function of the first kind であり、以下の級数：

$$I_\nu(x) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{2n+\nu}}{n! \Gamma(n+\nu+1)} \quad (7)$$

で定義される。なお、式 (7) 中の関数  $\Gamma(x)$  はガンマ関数 Gamma function であり、以下の式

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad (8)$$

で定義される特殊関数である。以上、紛らわしさを排除する為に特殊関数の定義を明記したが、「一般化された超幾何関数」と「第一種変形ベッセル関数」の数値演算ライブラリを利用できる環境であれば実際のコーディングの難しさは指数関数や三角関数などの初等関数を組み合わせた計算と何ら変わることがない。

式 (1) が三次元の積分であるのに対して、式 (2) は二次元の積分になっていることに注目すべきである。このために計算の繰り返し回数がかかなり節約され、計算誤差の

累積が抑えられる。また、式 (2) の被積分関数は比較的滑らかな形状なので、例えば 12 項のガウス・ルジャンドル Gauss-Legendre 積分を用いれば十分な精度で正確な値が得られる<sup>12)</sup>。この場合、二次元の積分でもただか 12 × 12 = 144 回の繰り返し計算をすれば良いだけである。具体的には以下の式で表されるような計算をすれば良い。

$$\int_c^d \int_a^b f(x,y) dx dy \approx (d-c)(b-a) \sum_{j=0}^{11} w_j \sum_{i=0}^{11} w_i f(x_i, y_j) \quad (9)$$

$$x_i = a + (b-a)\xi_i \quad (10)$$

$$y_j = c + (d-c)\xi_j \quad (11)$$

ここで  $\xi_i$  と  $w_i$  はそれぞれ数値積分における標本点の位置と重みを意味し、12 項のガウス・ルジャンドル積分の場合、以下の数値を用いれば良い。

$$\xi_0 = 0.009219682876640, \quad w_0 = 0.023587668193254$$

$$\xi_1 = 0.047941371814763, \quad w_1 = 0.053469662967441$$

$$\xi_2 = 0.115048662902848, \quad w_2 = 0.08003916427114$$

$$\xi_3 = 0.206341022856691, \quad w_3 = 0.101583713361521$$

$$\xi_4 = 0.316084250500910, \quad w_4 = 0.116746268269177$$

$$\xi_5 = 0.437383295744266, \quad w_5 = 0.124573522906701$$

$$\xi_i = 1 - \xi_{11-i} \quad [i=6, \dots, 11]$$

$$w_i = w_{11-i} \quad [i=6, \dots, 11]$$

International Tables には、実用的には問題ない程度であるが、わずかに誤った値が掲載されている。このことは、式 (2) で示したように、解析解が初等関数の組み合わせで表される  $\theta=0$  と  $\theta=\pi/2$  での値を調べれば、すぐに確認する事ができる。この記事の Appendix A として正しい数値を記載した表を掲載する。

### 3. 粉末回折測定による定量分析

#### 3. 1 粉末回折測定による定量分析値のずれ

リートベルト解析を用いるかに関わらず、基本的には粉末回折測定の結果に現れる各相の回折ピークの強度比から相組成が見積もられると考えて良い。しかし、組成既知の混合粉末試料について回折測定を行うと、観測される回折ピークの強度比と組成比が直線関係からずれることが少なくない。経験的に以下のことが知られている。(i) 成分相の「吸収の強さ」が揃っている場合にはいずれは小さいが、(ii) 「吸収の強さ」が相ごとに異なる場合、吸収の強い物質からの回折ピーク強度が相対的に低く現れ、また (iii) 結晶の粒が粗いほどその傾向が強くなる。

したがって、粉末回折測定に基づく定量分析値の系統的なずれを抑えるためには、(i) 試料粉末をできる限り細かく粉砕すること、(ii) 粉末回折測定で通常用いられる

CuK $\alpha$  線より透過能力の高い短波長の X 線 (MoK $\alpha$  線や高エネルギーの軌道放射光など) あるいは中性子を線源として用いれば良いことが現象論的に推測される。

一方で、「組成既知の混合物を調製して較正曲線を求めておく」という方法<sup>16)</sup>が適用できるかは微妙な問題である。回折強度比と組成比の線形関係からのずれの大きさは結晶粒径に依存するので一見無理のようにも思えるが、原理的には被検試料と全成分について結晶粒径を揃えた標準混合物を調製できれば良いはずである。経験を積んだオペレータであれば、瑪瑙製の乳鉢と乳棒で試料粉末を微粒化する際に、指先の感覚などを駆使して、確かにある程度そのような状況を実現しうる可能性がある。しかし、むしろ機械を使った粉砕で「被検試料と同じ程度の粒の粗さまで粉砕された標準試料」を調製する事は極めて困難であろう。

#### 3. 2 微小吸収効果

前節に記した粉末回折測定による定量分析値のずれ方の傾向は、微小吸収効果 microabsorption effect によるものとして概ね説明できる。この効果を端的に述べれば「結晶粒の大きさが X 線の侵入深さより十分に小さければその結晶粒からの回折強度は結晶粒体積に比例するが、侵入深さと同程度以上の大きさの結晶粒の場合、吸収の効果によって観測される回折強度がこれより小さい値になる」ということになるだろう。吸収の強い成分の粒が大きいと、見かけ上観測される回折強度が弱くなる。これは、試料全体の平均的な吸収の効果とは異なり、試料の中に存在する一粒一粒の結晶子内部の吸収の効果なので、微小吸収効果と呼ばれるわけである。

なお、この効果は、多相混合物だけでなく、単一成分の粉末試料においても現れるはずである。試料ホルダに粉末を充填して得られる試料は、粉末と空隙の複合系であり、平均的な吸収係数はバルク (塊) の吸収係数より低くなる。Appendix A に記した球形試料の吸収補正係数の値からもわかるように、微小吸収効果は回折角依存性を持ち、低角反射 (散乱) ほど顕著になる。したがって、吸収が強い物質で粒径が十分に細くない場合、低角反射ほど見かけの強度が弱くなり、高角反射では相対的にやや高め強度が観測されることになる。

結晶構造解析において通常用いられる回折強度モデルでは、原子位置の統計的な変位の大きさを表す原子変位パラメータが大きくなるほど高角側での回折強度の減少が急激になる。したがって、 $\mu R$  値の大きい試料について測定された粉末回折強度データに微小吸収効果を無視したリートベルト解析を適用すると、原子変位パラメータとして本来の値より低い値が見積もられることになるであろう。米国標準技術研究所 NIST から回折ピーク形状標準として頒布されている六ホウ化ランタン LaB<sub>6</sub> 粉末について「リートベルト解析をすると原子変位パラ



メータが負になってしまう」と言う話をしばしば耳にする。粉末の充填のしかたにも依存するだろうが、標準 LaB<sub>6</sub> 粉末として頒布されている SRM660b の保証書に記載されている代表粒子径が 10 $\mu\text{m}$  付近であるのに対して、CuK $\alpha$  線波長での侵入深さは  $\mu^1=9.2\mu\text{m}$  と見積もられるので、通常の方法で作製された NIST SRM660b 粉末試料で微小吸収効果の影響が現れても不思議ではない。このことは多相混合物だけではなく、単一成分の粉末試料であっても微小吸収効果を考慮すべき状況が少なからず存在することを示唆している。

一般的に結晶の形状は異方性を持ち、特殊な加工をしない限り球形にはならない。立方晶であっても多面体状の形状をとりやすい傾向（晶癖）を示すが、立方晶でない場合には、例えば c 軸方向に成長しやすかったり、逆に ab 面に沿って成長しやすい場合などがある。かりに c 軸に沿って結晶が成長しがちな形状異方性を持つ場合には、比較的強い反射が観測される低角領域の反射では 00l 反射より hk0 反射の方が試料中の行路長が長くなり、微小吸収の効果を受けやすくなる状況となる。つまり、00l 反射が強めに、hk0 反射が弱めに観測される。一方で、通常の試料の充填のしかたであれば、c 軸方向に伸ばした細長い結晶粒は c 軸が試料面に対して平行な方向を向きやすく、00l 反射が弱めに、hk0 反射が強めに観測されるはずである。このように、形状異方性の影響を受けた微小吸収効果と選択配向効果とはまったく逆の傾向を示すはずだが、いずれの場合でもリートベルト解析の際に選択配向モデルを導入すれば、一見フィッティングが良くなるように見えるだろう。つまり、吸収が強い物質の場合には、形状異方性の影響を受けた微小吸収効果が選択配向性によるものと誤認される危険がある。

### 3. 3 Taylor-Matulis の微小吸収効果補正

前節に記したように、微小吸収効果は回折角と粒子形状の異方性とに依存するはずであるが、回折角依存性も粒子形状異方性の影響も無視した微小吸収効果モデルが Taylor と Matulis により提案された<sup>10)</sup>。

Taylor と Matulis の論文では「Brindley の理論により…」と引用されているが、Brindley の論文<sup>17)</sup>で解析例としてあげられているのは、微小吸収補正の回折角依存性が事実上無視できる場合なので、本来適用しうる範囲を強引に拡大しているように見える面ではむしろ Taylor と Matulis の論文の内容には独創性がある。

本来なら微小吸収の効果はローレンツ因子や偏光因子などと同じように回折図形の強度モデルに織り込むべきだが、Taylor-Matulis の手法は、回折図形の計算の際には微小吸収効果の影響を無視し、フィッティングの結果に補正を加えて辻褃を合わせようとするものなので、姑息な方法のように見える。しかし、本記事の付録として添えた表にも見られる通り、極端に吸収が強い粒子径が

大きくない ( $\mu R$  値が比較的小さい) 場合であれば、吸収補正の回折角依存性はそれほど顕著ではなく、そこまでしなくても充分なことが多いという面もあるだろう。

注意は必要であるが、現状では Taylor-Matulis の微小吸収効果補正法にも一定の有用性があることは間違い無い。少なくとも粉末回折測定に基づく定量分析の結果にどの程度微小吸収効果が寄与しうるかに関する情報が得られる点で有意義である。

Taylor-Matulis の方法では成分  $i$  の重量分率  $w_i$  が以下の式で求められる。

$$w_i = \frac{S_i M_i V_i / \tau_i}{\sum_j S_j M_j V_j / \tau_j} \quad (12)$$

ここで  $S_i$  は成分  $i$  の尺度因子と呼ばれ、リートベルト解析で最適化されるパラメータである。観測された回折強度が単位胞の何個分あるいは何 mol 分に相当するかを表す値だと考えれば良い。 $M_i$  は単位胞あたりの質量であり、 $V_i$  は単位胞体積である。式 (12) 中の  $\tau_i$  は成分  $i$  の粒子吸収因子 particle absorption factor と呼ばれ、以下の式で表される。

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} \int_0^{A_i} \exp[-(\mu_i - \bar{\mu})x] dx \quad (13)$$

ここで  $A_i$  と  $\mu_i$  は成分  $i$  の粒子体積と線吸収係数を意味し、 $\bar{\mu}$  は試料の平均線吸収係数である。式 (13) の表現では意味が不明瞭だが、式 (1) あるいは (2) で示した透過係数の  $A(\mu R, \theta)$  の  $\mu R$  を  $(\mu_i - \bar{\mu}) R$  に置き換えたものと等価である。ただし  $\mu R$  とは異なり  $(\mu_i - \bar{\mu}) R$  は負の値をとりうるので、International Table に掲載された吸収補正係数の数表 (Table 6.3.3.3) だけでは Taylor-Matulis の補正法を適用することができない。Taylor-Matulis の補正を適用するためには、1945 年の Brindley の論文に掲載された数表 (Table V) が用いられる。この表には負の  $(\mu_i - \bar{\mu}) R$  に対する  $A((\mu_i - \bar{\mu}) R, \theta)$  の値も記載されている。ただし、Brindley の論文に掲載された数値は International Tables に掲載されている数値よりさらに不正確なので、本記事の Appendix B として正確な値を記載した数表を添える。

原理的に微小吸収効果には回折角依存性があるのだから、球形の粒子形状とみなせる場合であっても、本来ならば式 (12) の代わりに

$$S_i(2\theta) = \frac{w_i A((\mu_i - \bar{\mu}) R, \theta)}{M_i V_i} \sum_j \frac{S_j(2\theta) M_j V_j}{A((\mu_j - \bar{\mu}) R, \theta)} \quad (14)$$

を用いて、尺度因子の角度依存性を考慮すべきである。今後のリートベルト解析プログラムの改良に期待が持たれる。

また、微小吸収効果に対する粒子形状異方性の影響も、形状異方性を楕円体でモデル化できる場合には定式化が

困難ではないであろう。なお、Brindley が例としてあげた Cu/Al 混合物, Cu/KCl 混合物も、Taylor-Matulis が試料として用いた LiF/Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混合物もいずれも立方晶系の物質のみを含むものであり、形状異方性の効果については触れられていない。この点についても今後の研究の発展が期待される。

#### 4. 結論

粉末回折法による相組成の定量分析は重要であるが、現在の方法論にはまだ多くの問題点が含まれている。しかし本稿で指摘した内容を考慮すれば、現状でも有意義な解析は可能であり、方法論を改善するための方向性もおのずと明らかになると思われる。

#### Appendix A. Absorption correction for spheres

Values of  $A^*$  (absorption correction) for spheres [revised version of Table 6.3.3.3 in *International Tables for Crystallography*]

$\mu R$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 5^\circ$	$\theta = 10^\circ$	$\theta = 15^\circ$	$\theta = 20^\circ$	$\theta = 25^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 35^\circ$	$\theta = 40^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 50^\circ$	$\theta = 55^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 65^\circ$	$\theta = 70^\circ$	$\theta = 75^\circ$	$\theta = 80^\circ$	$\theta = 85^\circ$	$\theta = 90^\circ$
0.0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.1	1.1610	1.1609	1.1609	1.1607	1.1606	1.1603	1.1601	1.1597	1.1594	1.1590	1.1586	1.1582	1.1578	1.1574	1.1571	1.1568	1.1566	1.1564	1.1564
0.2	1.3457	1.3456	1.3453	1.3447	1.3439	1.3428	1.3415	1.3400	1.3384	1.3367	1.3348	1.3330	1.3312	1.3296	1.3281	1.3268	1.3259	1.3253	1.3251
0.3	1.5574	1.5571	1.5562	1.5546	1.5524	1.5497	1.5463	1.5425	1.5384	1.5339	1.5293	1.5247	1.5203	1.5162	1.5126	1.5096	1.5073	1.5059	1.5054
0.4	1.7994	1.7988	1.7968	1.7936	1.7890	1.7833	1.7765	1.7688	1.7604	1.7515	1.7425	1.7335	1.7249	1.7170	1.7100	1.7042	1.6998	1.6971	1.6962
0.5	2.0755	2.0743	2.0707	2.0648	2.0565	2.0461	2.0340	2.0203	2.0055	1.9901	1.9745	1.9592	1.9447	1.9313	1.9196	1.9099	1.9027	1.8982	1.8966
0.6	2.3898	2.3878	2.3817	2.3716	2.3578	2.3406	2.3206	2.2983	2.2746	2.2501	2.2255	2.2016	2.1790	2.1585	2.1405	2.1258	2.1148	2.1079	2.1056
0.7	2.7467	2.7435	2.7337	2.7177	2.6959	2.6691	2.6381	2.6041	2.5682	2.5316	2.4953	2.4602	2.4275	2.3978	2.3720	2.3509	2.3352	2.3255	2.3222
0.8	3.1511	3.1461	3.1313	3.1069	3.0740	3.0339	2.9882	2.9387	2.8870	2.8347	2.7835	2.7346	2.6892	2.6484	2.6132	2.5845	2.5631	2.5499	2.5454
0.9	3.6083	3.6009	3.5789	3.5431	3.4952	3.4375	3.3724	3.3028	3.2310	3.1593	3.0898	3.0240	2.9635	2.9095	2.8631	2.8254	2.7975	2.7802	2.7743
1.0	4.1238	4.1131	4.0815	4.0304	3.9626	3.8818	3.7920	3.6970	3.6003	3.5050	3.4135	3.3278	3.2496	3.1802	3.1210	3.0731	3.0376	3.0157	3.0083
1.1	4.7038	4.6887	4.6441	4.5728	4.4792	4.3689	4.2479	4.1216	3.9948	3.8712	3.7539	3.6451	3.5465	3.4598	3.3861	3.3267	3.2828	3.2557	3.2465
1.2	5.3545	5.3336	5.2722	5.1746	5.0478	4.9005	4.7410	4.5768	4.4141	4.2574	4.1102	3.9750	3.8536	3.7474	3.6576	3.5855	3.5323	3.4995	3.4884
1.3	6.083	6.054	5.9711	5.8398	5.6713	5.4781	5.2718	5.0625	4.8576	4.6628	4.4817	4.3169	4.1700	4.0424	3.9350	3.8489	3.7856	3.7466	3.7334
1.4	6.896	6.858	6.746	6.573	6.352	6.103	5.8407	5.5782	5.3247	5.0865	4.8674	4.6698	4.4950	4.3440	4.2175	4.1165	4.0423	3.9966	3.9810
1.5	7.802	7.751	7.604	7.377	7.093	6.776	6.447	6.123	5.8146	5.5276	5.2664	5.0329	4.8278	4.6516	4.5046	4.3876	4.3018	4.2489	4.2310
1.6	8.807	8.741	8.549	8.256	7.895	7.498	7.092	6.697	6.326	5.9853	5.6779	5.4054	5.1677	4.9646	4.7959	4.6620	4.5639	4.5034	4.4829
1.7	9.921	9.835	9.588	9.215	8.760	8.268	7.774	7.299	6.859	6.458	6.101	5.7866	5.5142	5.2826	5.0909	4.9391	4.8281	4.7597	4.7364
1.8	11.152	11.042	10.727	10.255	9.690	9.088	8.492	7.928	7.411	6.946	6.535	6.176	5.8666	5.6050	5.3893	5.2188	5.0942	5.0175	4.9914
1.9	12.509	12.368	11.970	11.381	10.686	9.957	9.246	8.583	7.982	7.447	6.979	6.572	6.224	5.9314	5.6906	5.5008	5.3621	5.2767	5.2476
2.0	14.000	13.822	13.323	12.595	11.748	10.874	10.034	9.262	8.570	7.961	7.432	6.975	6.587	6.262	5.9947	5.7847	5.6314	5.5370	5.5048
2.1	15.635	15.412	14.792	13.898	12.876	11.838	10.856	9.965	9.175	8.487	7.893	7.385	6.954	6.595	6.301	6.070	5.9021	5.7984	5.7630
2.2	17.423	17.146	16.381	15.294	14.070	12.849	11.710	10.689	9.796	9.023	8.362	7.800	7.326	6.931	6.610	6.358	6.174	6.061	6.022
2.3	19.374	19.032	18.095	16.783	15.330	13.904	12.594	11.435	10.430	9.570	8.838	8.220	7.701	7.270	6.921	6.647	6.447	6.324	6.282
2.4	21.496	21.077	19.938	18.367	16.656	15.003	13.507	12.200	11.079	10.126	9.321	8.645	8.079	7.612	7.233	6.937	6.721	6.587	6.542
2.5	23.800	23.290	21.915	20.045	18.045	16.144	14.449	12.984	11.739	10.691	9.810	9.074	8.461	7.956	7.547	7.228	6.995	6.852	6.803

#### Appendix B. Particle absorption factor for microabsorption correction

Numerical values of the particle absorption factor  $\tau$ , for spherical crystals at three different  $2\theta$ 's

$(\mu_i - \bar{\mu})R$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 90^\circ$	$(\mu_i - \bar{\mu})R$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 90^\circ$
0	1	1	1	0	1	1	1
0.01	0.985	0.985	0.985	-0.01	1.015	1.015	1.015
0.02	0.970	0.971	0.971	-0.02	1.030	1.031	1.031
0.03	0.956	0.956	0.956	-0.03	1.046	1.046	1.046
0.04	0.942	0.942	0.942	-0.04	1.062	1.062	1.063
0.05	0.928	0.928	0.929	-0.05	1.078	1.079	1.079
0.06	0.914	0.915	0.915	-0.06	1.094	1.095	1.096
0.07	0.901	0.901	0.902	-0.07	1.111	1.112	1.113
0.08	0.887	0.888	0.890	-0.08	1.128	1.129	1.131
0.09	0.874	0.875	0.877	-0.09	1.145	1.147	1.149
0.1	0.861	0.863	0.865	-0.1	1.163	1.165	1.167
0.2	0.743	0.748	0.755	-0.2	1.354	1.363	1.376
0.3	0.642	0.652	0.664	-0.3	1.579	1.602	1.639
0.4	0.556	0.571	0.590	-0.4	1.843	1.893	1.972
0.5	0.482	0.502	0.527	-0.5	2.155	2.246	2.396

## References

- 1) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71(1969).
- 2) F. R. Feret, "Selected Application of Rietveld-XRD Analysis of Aluminum Industry Materials", *Denver X-ray Conference 2012*, Denver, U.S.A.(2012).
- 3) 佐川孝広、粉末 X 線解析の実際第 2 版, pp.234-235, 中井・泉編、朝倉書店 (2009).
- 4) W. Kugler, *Advances in X-ray Analysis*, **46**, 1-16(2003).
- 5) R. Glocker, *Metallwirtsch.* **12**, 599-602(1933).
- 6) K. Schäfer, *Z. Krist.* **99**, 142-52(1938).
- 7) D. L. Bish & S. A. Howard, *J. Appl. Cryst.* **21**, 86-91(1988).
- 8) L. Alexander & H. P. Klug, *Anal. Chem.* **20**, 886-889(1948).
- 9) F. Izumi & K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15-20(2007).
- 10) J. C. Taylor & C. E. Matulis, *J. Appl. Cryst.* **24**, 14-17(1991).
- 11) E. N. Maslen, *International Tables for Crystallography*, Vol. C, edited by A. J. C. Wilson, pp. 520-529. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers(1999).
- 12) T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **43**, 1124-1125(2010).
- 13) C. W. Dwiggin, *Acta Cryst.* **A31**, 146-148(1975).
- 14) G. Thorkildsen & H. B. Larsen, *Acta Cryst.* **A54**, 172-185(1998).
- 15) G. Thorkildsen & H. B. Larsen, *Acta Cryst.* **A54**, 186-190(1998).
- 16) 紺谷貴之、粉末 X 線解析の実際第 2 版, pp. 59-68, 中井・泉編、朝倉書店 (2009).
- 17) G. W. Brindley, *Philos. Mag.* **36**, 347-369(1945).