

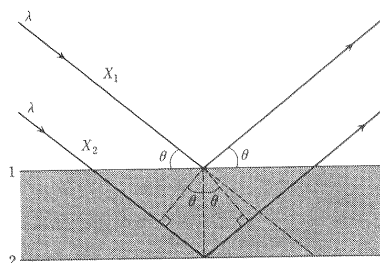
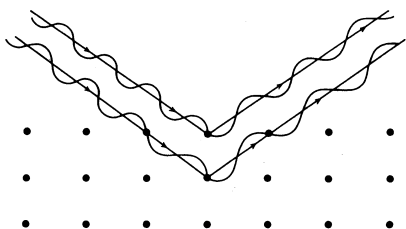
粉末X線回折測定による固体構造の研究

大阪教育大学 神鳥和彦

固体の結晶学的構造を調べる方法として、X線、電子線および中性子線による回折が用いられる。このうち、最も利用度の高いものはX線回折である。中でも固体粒子は、粉末X線回折強度測定による分析によって、その結晶の3次元構造を直接知ることができる。粉末X線回折法は特に無機化合物には有力な分析手段で、化合物結晶の構造、結晶粒子の大きさ、結晶化度などの情報が短時間の非破壊測定で得られる。今回は、粉末X線回折法の測定原理ならびに方法とその他の注意事項について学んで頂きたい。

1. Bragg 式の意味

重要な回折現象の解明は W.H. Bragg および W.L. Bragg の父子によって、同じ 1912 年になされた。Bragg の考えは、X線を単波長とし、これを結晶に当てると、原子に位置する“格子点”を含む結晶の“格子面”で反射されると考えた点が特徴である。図



1のように原子が並んでいる所へX線が当たると、ある格子面からの反射と、そのすぐ次の格子面からの反射との間に行程差があるはずである。これを少し単純化して書くと、図2のようであり、波長 λ のX線が格子面1と2に角度 θ で入射して反射するときの行程差は、格子面の距離を d とすると

$$2d \sin \theta$$

であることが分かる。X線も光と同じように波であれば、この行程差が λ の整数倍の時に位相が一致して強め合うし、その条件からはずれると急激に弱くなる。つまり、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

の条件に合う入射角 θ において強い回折が起こることになる。 n は1、2、…の整数で、回折の次数と言う。(1)式をBragg式と呼び、簡単で極めて適応性の広い重要な関係の一つである。

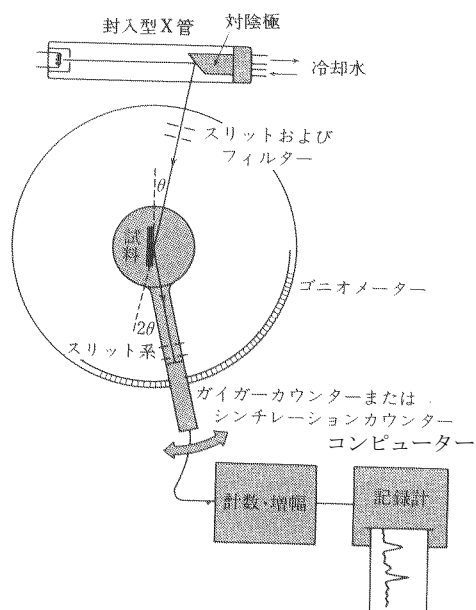
入射角が θ であると、反射X線の角度は、入射X線に対して 2θ である。このことは、図2から容易に理解できる。したがって、回折パターンを記録すると、回折角 2θ に対する回折強度の関係を得ることになる。

2. 粉末法

化学において、最も役に立つX線回折法は、粉末X線回折法である。これは、提案者の名をとって、Debye-Scherrer (デバイ・シェラー) 法とも呼ばれる。この方法の利点は、①方法そのものが原理的にBragg式を直接利用するだけの簡単なものであること、②試料がいかなる物質から成立しているかを半定量的に容易に決めうること、③もともと粉末状または粉末にした試料を使うために平均的な結果が得られることなどである。

図3は、現在広く使われているX線回折装置の原理図である。高電圧(30〜50kV)で発生したX線は、単波長にするために適当なフィルターを通過させる。すなわち、純金属に加速電子流を当てて得られる特性X線のうち、もっとも強い K_{α} 線だけにするため、

K_{β} ほかの波長部分をフィルターによって吸収させるのである。たとえば、Feに対してMnフィルターを、Cuに対してNiフィルターを通せば、 FeK_{α} 線($\lambda=1.037\text{\AA}$)および CuK_{α} ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)が得られる。試料粉末は所定のホルダーに正しく平面を作るように装入し、ゴニオメーターの中心に立てる。ゴニオメーターは自動的に試料の角度を変えて動き、回折されたX線はカウンターで受け、増幅され、ゴニオメーターの各角度でのカウンター数を0.02秒ごとにコンピューターに取り込むシステムとなっている。

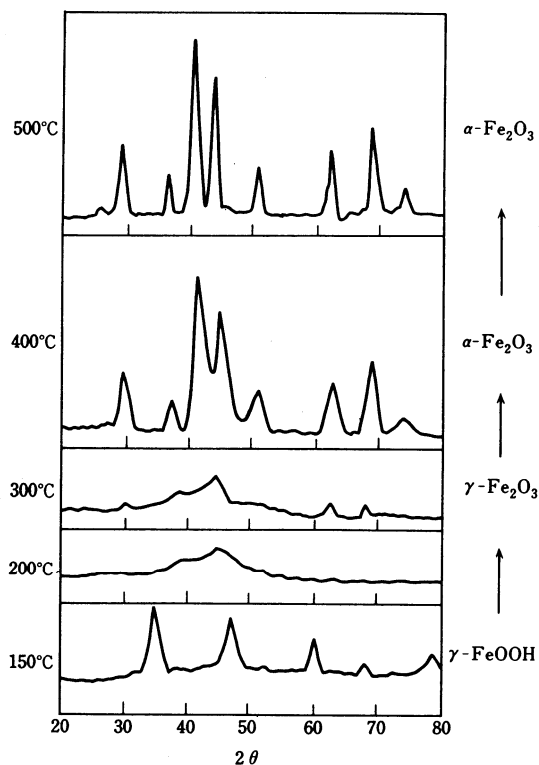


3. 粉末法によって得られる情報

- (1) 回折パターンから試料の格子間隔 (d) を求める。Bragg式で通常 $n=1$ とおき、おのおのの回折ピークの 2θ から θ を、そして $\sin\theta$ を求めて、 d が計算される。
- (2) 回折パターンがいくつかのピークから成立していれば、おのおののピークからの d によって、その試料の d の一組が得られる。それを既知物質の d の表と照合して、試料がいかなる物質から構成されているかを同定できる。

- (3) 2種類以上の構造を異にする物質から試料が構成されている場合も、識別できる。もし、混合比と回折強度の関係が検量されていれば、試料中の混在比が求められる。
- (4) ピークの広がり、結晶を作っている最小微結晶単位（これを結晶子という）の大きさと反比例の関係があるので、結晶子の大きさを計算でき、結晶性の良否を定量化できる。（結晶子については、事項4で詳しく述べる。）

今、一例として水酸化鉄から酸化鉄への結晶形の変化を挙げる。図4は γ -FeOOHをいろいろの温度で加熱した時の回折パターンの変化をまとめたものである。低温で γ -FeOOHであったのが、200~300°Cの範囲で脱水して、 γ -Fe₂O₃になり、さらに400°Cから急に別の構造を持つ α -Fe₂O₃に転移する。この結果は、表2のように、おのおの物質のdの組が知られているので、対比検索して分かるのである。この例では、構造転移が第1物質から物質へははっきり起こるが、中間温度では両者の混合物になることも少なくない。その場合は、両物質が別々にパターンを現すから、混在は分かる。さて、400°Cと500°Cのパターンを比較すると、同じ α -Fe₂O₃であっても、400°Cの方がすこしパターンに広がりがある。また、 γ -FeOOHのパターンは、著しく広がってはっきりしない。この広がりは、結晶子が小さいことを



物質	d[Å] 文献値	最強線に対する強度化	面指数 ^a	実測の d[Å] ^b
γ -FeOOH	6.26	100	020	6.40
	3.29	90	120	3.30
	2.47	80	031	2.49
	1.94	70	200, 051	1.95
	1.73	40	151	1.70
γ -Fe ₂ O ₃	3.75	100	106, 203	3.72
	2.95	100	206, 220	2.90
	2.52	100	119, 313	2.53
	2.09	100	400	2.10
	1.70	100	426	1.69
α -Fe ₂ O ₃	2.69	100	104	2.70
	2.51	50	110	2.53
	2.20	30	113	2.21
	1.84	40	024	1.84
	1.69	60	116	1.70

著しく広がってはっきりしない。この広がりは、結晶子が小さいことを

示しているのである。

4. 結晶子について

P. Scherrer によると、結晶子の大きさ（結晶子径） L は、ピークの広がりを強度半分の所に相当する 2θ （半値幅、 β ）で表すと、次の関係にある。

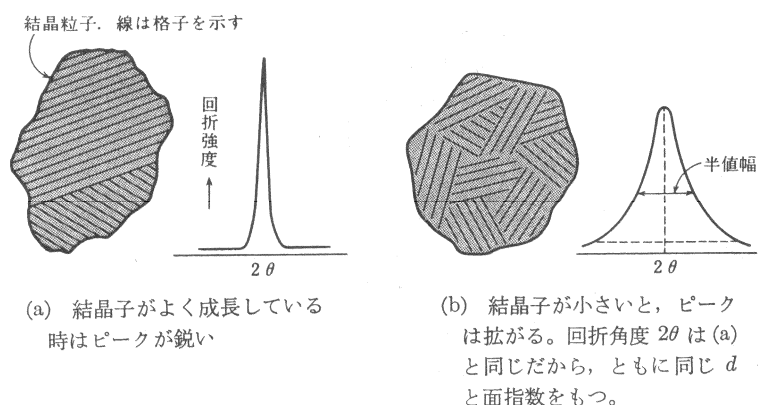
$$L = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

K は定数で、Scherrer は 0.9 を用いている。

図5に模式的に画いたように、“鋭い” ピークといえども半値幅はゼロではない。それゆえ、 β としては、“完全によく成長した” 結晶による半値幅 B を、実際の半値幅 b から引いて補正して用いなければならない。つまり、

$$\beta = b - B \quad (3)$$

である。この補正は、測定装置の総合誤差の補正をしたと考えることができる。



(a) 結晶子がよく成長している時はピークが鋭い

(b) 結晶子が小さいと、ピークは広がる。回折角度 2θ は (a) と同じだから、ともに同じ d と面指数をもつ。

(計算例)

本装置の $B=0.16$ である。また、 $\text{CuK}\alpha$ は 1.5418\AA である。 θ と β はラジアンで入力する必要がある。したがって、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の (110) 面に相当する $2\theta = 35.6^\circ$ （ラジアンでは $(35.6/2) \times (\pi/180) = 0.3107$ ラジアン）で、半値幅 b が 0.19° であった場合、

$$L = 0.9 \times 1.5418 / \{(0.19 - 0.16) \times (\pi/180) \times \cos(0.3107)\} = 2650 \text{ \AA} = 265 \text{ nm}$$

と計算できる。

5. 実験

本日は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粉末X線回折パターンを測定し、文献値と比較してみましょう。また、結晶子径を計算してみましょう。

(参考)

最後に、X線装置に関して知っておかねばならない事項、起りやすいトラブルとその対処法について簡単に説明する。

I. X線装置の安全性について

放射線の一種であるX線であるので、装置にはしかるべき防護がなされている。X線装置は防X線プラスチック壁で囲まれ、防護壁が閉まっていなかったりX線発生やシャッターオープンが表示ランプが切れている場合にはX線を発生できない安全機構により制御されているが、これを過信すべきではない。

通常測定による被曝の危険性はほとんど考えないが、装置の軸合わせなど調整の時は防X線カバーを開けてシャッターの開閉を行いながらの手作業となるので、作業者は自身の被曝を極力少なくし、また不意に装置に近づく人のないよう最新の注意を払わなければならない。

いずれにしても測定中の装置に不用意に近づいたり、スイッチ等に触れる事のないように行うこと。

X線被曝の他に注意すべきは高電圧についてである。高圧電源やケーブルに直接触れても普通はもちろん感電しないが、X線を発生させるため30～60kVもの高電圧で電子を加速している事を忘れて頂きたい。冷却水の漏れに充分注意して欲しい。

X線管球の窓には金属ベリリウムが張ってある。大変薄く、また有毒であるので、触れないように注意すること。

II. 良く起こる装置のトラブルについて

(1) 水

X線は高真空の管球内で陰極側のフィラメントから出た熱電子を数10kVの高電圧で加速しターゲットと言われる金属陽極にぶつけて内核電子を励起して発生させます。当然ターゲットは大変な熱を持ちますので熔融しないように絶えず水で冷却しなければならない。冷却水系のトラブルは以下のようなものがある。

水漏れ：

冷却水系を持つ装置は、絶対にいつか水漏れすると考えておかななくてはならない。良くあるのは水漏れに測定者、管理者が長時間気付かず、隣室や階下にまで漏水し迷惑を掛けるケース。入室者はかならず漏水をチェックすること。運悪く水が漏れた場合でも被害を最小限に食い止めるための手だてを講じておく必要がある。

主な水漏れの原因は、ホースジョイントの緩み、タンクの排水能を越えて水道蛇口から給水されタンク上部から水があふれる、装置内の循環系の詰まり、等である。

水量：

装置内には水量をチェックする電磁リレーがあり、供給される水量が多過ぎても少な過ぎてもアラームブザーが鳴ってX線を発生しないように制御されている。装置へ送る水量の調節はポンプのバイパスバルブの開閉によって行う。夏場などは水圧が落ち、たくさんの蛇口が並列されているX線装置室では元口から遠い蛇口の水量が不足する恐れ

があるので、流量制限の弁を取り付ける等無駄な水を流さないようにすること。ポンプや蛇口の送水量に問題がないのに装置内送水系の汚れで水圧不足となったり、リレーの接点不良などでアラームブザーが鳴りっぱなしになる場合もある。その時にはサービスマンを呼ぶ必要がありますが、いずれにしても送水量の確認を事前に行わなければならない。

水温：

夏場には貯水池や屋外の配水管等で水が暖まり、冷却効率が悪くなる場合がある。水温が基準値以上に上がってもアラームブザーが鳴るようになっている。気温の高い日には注意が必要である。水温、水量の制限から複数の装置の同時運転が難しくなる場合もある。

(2) 高圧

X線測定に必要な管球内部の電圧は通常35～50kV位です。一気に高電圧を掛けると管球内部に付着した汚れなどにより放電を起すので徐々に電圧を上げて表面のゴミを電子で叩いておく必要がある。これをエージングと呼ぶ。乱暴に電圧を上げ放電を繰り返し起させると一定の電圧で放電する癖が付きやすく、またターゲットやフィラメントの寿命を縮める。フィラメントやターゲットを交換した場合、測定を1ヵ月程度休止していた場合には特に注意が必要で、電流計で真空度をチェックしながら慎重に電圧を上げて行く必要がある。フィラメントが切れかかっている熱による蒸発がはなはだしくなったり、真空系がどこかで破れていたり、ターゲットが摩耗または穴が空くなど損傷がひどくなったり、また真空ゲージが傷んだりすると真空度が悪くなって高電圧がかからなくなる。フィラメントに異常がある場合はフィラメント電流が揺らいでアラームブザーが鳴りますので、予備のフィラメントに交換する。

(3) 真空度

(2)の高圧と関連しているが、ローター型管球では管球内をポンプで排気して高真空を作り出しています。排気はローターポンプ、ターボ分子ポンプの2段階で行っている。本装置ではVACUUMスイッチを押してから高真空になるまで20分くらいですが、古い装置ですと数時間かかるものもありますので、常に排気をONにする。

(4) 機械系

ゴニオメーター：

X線装置はX線の反射強度を角度を変えて測定する。粉末装置の場合は2軸である。ゴニオメーターは1/1000°の精度で試料や回折強度計を回転させる。ゴニオメーターには半年に一回程度の注油を行う必要がある。油切れがはなはだしいと軸が動かなくなりしますので注油記録を見てマニュアルに従い注油する必要がある。また室温があまりにも低いと油やグリースが硬化してゴニオメーターが動かなくなることがあるので室温が10度を切るような冬場は部屋を加熱しなければならない。

(5) カウンター

回折強度は、通常は通常NaI単結晶シンチレーションカウンターにより測定される。発光体であるNaI単結晶には潮解性があり、空気中の水分を吸収して徐々に黄濁、劣化してゆく。光学系の軸もきちんと合っていて試料の質も良いのに反射強度が弱い場合には、NaI結晶の劣化が進んでいる疑いがあるので、カウンター表面のカバーを開けて調べる必要がある。

(6) 安全機構について

装置に何の異常もないのにX線発生ができない (readyランプが点灯しない) のは、安全機構の不備による場合が多い。そのような時は以下の点をチェックすること。

防X線カバーがきっちり閉まっているか？

シャッターランプ (X線管球窓の横の赤いランプ) や

カバー上部の表示ランプが切れて居ないか？

アラームランプが切れていないか？

参考書

X線結晶学を専門としない人、主に化学分野の人を対象に参考書を選びました。さらに詳しい勉強をされたい方は、専門書をお読み下さい。

日本化学会編 化学者のための基礎講座 12

「X線構造解析」

大場茂 矢野重信編著

朝倉書店

「現代物理化学序説」

井上勝也著

培風館