

X線回折装置について

機器分析センター 岩船 勝敏

1. はじめに

材料化学や結晶構造解析などに最も有用な粉末X線回折（XRD）法について紹介する。

2. XRD で何がわかるか

- ・ 未知物質の同定ができる……物質の種類、結晶構造がわかる
- ・ 多形を見分けることができる……他の分析では多形*を見分けることは困難であるが XRD 法では可能である。

(例. ダイヤモンドと黒鉛など)

※同じ化学的組成を持つが結晶構造の異なるものを多形という。

- ・ 結晶構造解析が出来る……粉末試料でもリートベルト解析により結晶構造解析が可能である。

3. 原理

結晶に、X線が照射されると、個々の原子によって散乱されたX線は互いに干渉しあう。それらが互いに強めあう場合にのみ回折線が観察される。つまり、XRD は原子の並び方に密接な関係がある情報が得られる。図1のように今、面(原子が平面的に並んでいる)間隔 d で規則正しく並んでいる結晶にX線が照射された場合の回折線が得られる条件は

ブラッグの式

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

で示されている。

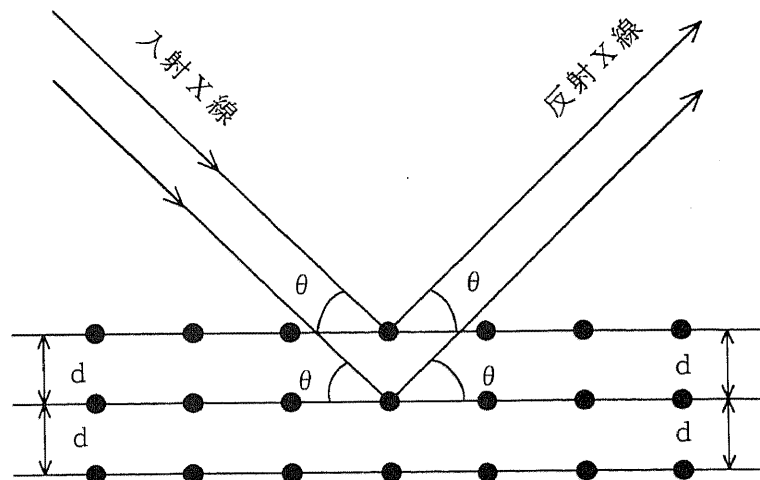


図 1. X線回折図の原理

粉末 XRD の場合は、試料全体には無数の結晶子が存在する(あらゆる方向を向いている)ので、先の式を満たした散乱線は入射 X 線の進行方向に対して 2θ の広がり円錐状の回折を起こす。この赤道に沿って計数管を走査するものが粉末 XRD である。

4. 試料調整

粉末状の試料を測定する際には乳鉢などで粒度を細かくする必要がある。

粒度の違いによって強度比等の再現性がないこともあるので注意する必要がある。図 2 は粒度の粗い NaCl を詰め替えて (同じサンプル) 3 回の測定を行ったものである。図から明らかなように、測定の度にピークの相対強度がばらついているのがわかる。このように粉末試料の場合、その粒度が測定精度に影響するので、直径 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 位 (325 mesh 以下) が適当である。

板状、ブロック状試料の場合にはアルミニウム試料板やブロック試料板にコンパウンド等で固定して測定する。測定面は試料板表面に一致させ試料表面の平面度も $2/100\text{mm}$ 程度必要である。

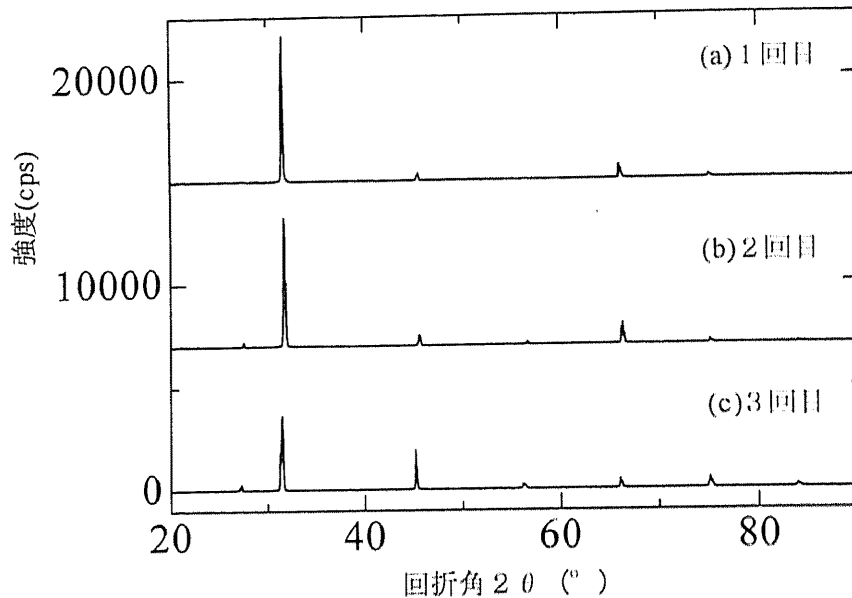


図2. 粗い粒子のNaClを測定した場合の再現性

5. 分析の具体的方法

5-1. 未知物質の同定

あらかじめ測定する試料が何であるかわかっている場合やそれが予想できる場合には既知物質のX線回折図と比較するのが簡単である。また、数個の面間隔の値から既知の値と比較するハナワルト法があり、これは回折強度の強いものから純に並べた3本の線を面間隔の順に並べた分類表（20-0.5Åの面間隔が63群に分類されている）から検索を行い、そのすべての回折線についてd値と強度比がほぼ一致するものが見つければ、それが目的の物質となる。

また、測定した化合物名があらかじめわかっている場合には化合物名がアルファベット順に載っている索引書から調べて比較することが出来る。

酸化鉄を測定した結果を図3に示す。

ハナワルト法で調べることにより、(a)(b)はそれぞれ Fe_3O_4 と FeO であることがわかる。

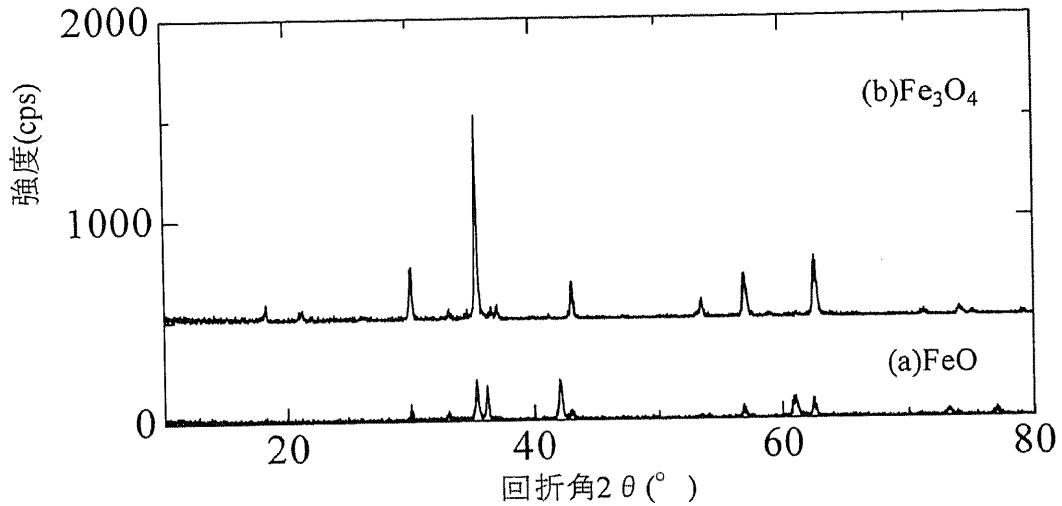


図 3. 鉄の価数の異なる酸化鉄の回折図

5-2. 多形を見分ける

全く同じ組成であっても結晶構造を異にするものがある。

炭素 C のダイヤモンドと黒鉛と無定形炭素、酸化チタン TiO_2 のルチルとアナターゼ、酸化ケイ素 SiO_2 の石英とクリストバライトとシリカガラスなどがその例である。ここでは TiO_2 と SiO_2 について測定した例を図 4, 図 5 に示す。同じ TiO_2 であってもルチル構造とアナターゼ構造、 SiO_2 でも同じように石英とクリストバライトを明確に見分けることが出来る。

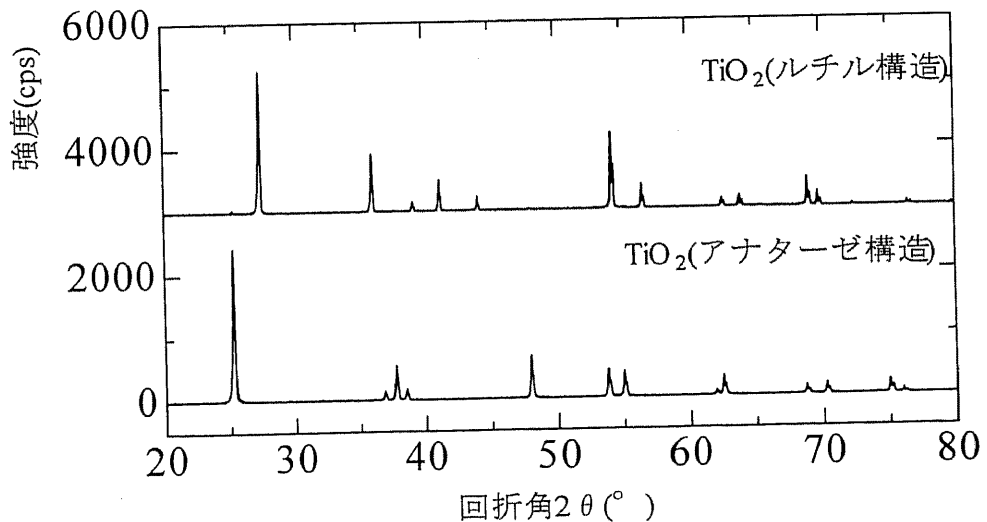


図 4. 結晶構造の異なる TiO_2 の回折図

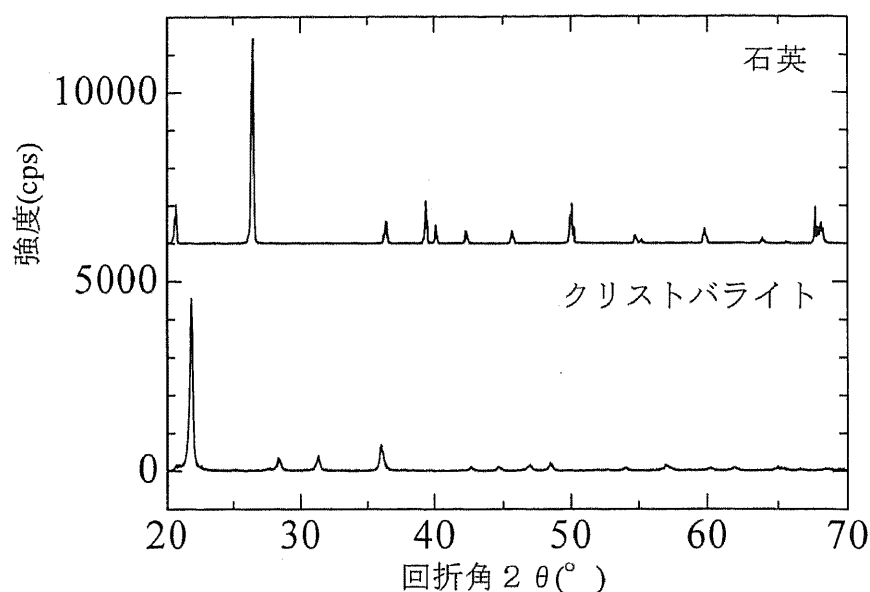


図5. 結晶構造の異なるSiO₂の回折図

5-3. 結晶構造解析

従来は単結晶でなければ結晶構造の解析は難しかったが、リートベルト解析が登場したことにより多結晶体の構造解析が可能になった。リートベルト解析は測定結果と、計算したパターンとを比較して結晶構造を解析する方法であり、プロファイル解析法とも呼ばれている。リートベルト法による解析結果は単結晶法に比べると精度は少し低いが、単結晶が育成できない物質や単一物を得られない物質に適用されている。

6. XRD の構成

XRD はX線発生装置、ゴニオメーター、計数記録回路、制御演算装置から構成されている。

X線発生装置はX線管球、高圧電源、制御回路からなる。X線管球には、封入型X線管球と組立式X線管球があり、後者は前者よりも高負荷をかけられるので弱い回折しか得られない試料の測定には適しているが、使用時は真空ポンプで高真空に保たなければならない。

ゴニオメーターは回折角 2θ を測定するための測角器である。

計数記録回路は計数管、計数回路、記録計などからなり、計数管には気体の電離作用を利用した比例計数管(PC)や固体の蛍光作用を利用したシンチレーションカウンター(SC)などがある。

制御演算装置は測定装置の制御、測定データの演算を行うコンピューターからなる。

7. 当機器分析センターのX線回折装置の仕様

リガク電機工業

- ・ 回転対極型強力X線発生装置
ターゲット：銅
定格 : 60kV, 200mA(12kW)
 2500回転/分
- ・ 縦型広角ゴニオメーター
精度 : 0.02度
2測角 : -3~+145度
検出器 : シンチレーションカウンター

8. おわりに

当機器分析センターに設置されているX線回折装置は共同利用であり、年間2000時間程度の高い稼働率を毎年維持している。また、工学部、理学部、歯学部、自然科学研究科などの多くの部局で利用されている。

当装置は導入してから15年が経過しており現在更新申請中である。

〈参考資料〉

1. 泉美治他, 機器分析の手引き (第2版), 化学同人(1996)
2. 加藤誠軌, X線回折分析, 内田老鶴圃(1991)