

粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

井田 隆

3. 粉末X線回折装置

3.3 粉末X線回折測定装置の光学系

粉末X線回折測定ではブラッグ・ブレンターノ型光学系の用いられる場合が多いが、傾斜積層型人工多層膜鏡（ゲーベル・ミラー）が実用化されたことから、異なる光学系の利用も現実的になっている（補足3.3.1）。粉末X線回折測定装置の光学系デザインは、集中型 focal geometry と平行ビーム型 parallel-beam geometry に分かれる。また、試料表面で反射された回折X線を測定する反射法と、試料を透過した回折X線を測定する透過法とがある。歴史的に最も古く用いられたデバイ・シェラー法（補足3.3.2）は平行ビーム型透過法、ギニエ法は集中型透過法、ブラッグ・ブレンターノ法は集中型反射法に分類される。特別な名称は冠されていないが、平行ビーム型反射法も可能である。どの光学系を選択するのが適切であるかは、試料の性状や検出器の特性、測定目的などによる。ただし、化学分析を主な目的とする場合、ブラッグ・ブレンターノ型光学系による粉末X線回折測定が標準的な方法であり、他の光学系を用いるのは、特別な意図を持つ場合に限り、と考える良い。

ブラッグ・ブレンターノ型光学系の光学部品の配置を [Fig. 3.3.1](#) に示す。

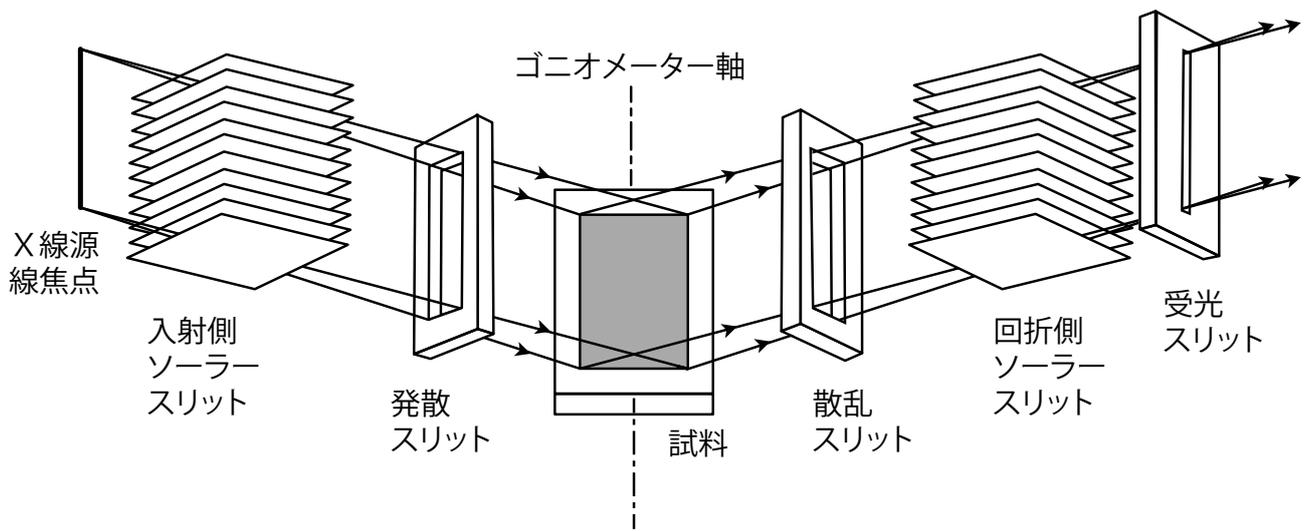


Fig. 3.3.1 ブラッグ・ブレンターノ型光学系の光学部品の配置

ブラッグ・ブレンターノ型光学系では、X線源を線焦点配置で用いることを前提とする。ゴニオメーター軸に垂直な面（赤道面）内から外れる方向（軸方向）に向かうビームを抑制するために、入射側と回折側に金属箔を一定間隔で積層したソーラー・スリット Soller slits が設置される。赤道面内方向へのビームの発散を制限するために入射側には発散スリットが設置される。この光学系は軸方向への集光は行わないので平行集中型 para-focusing geometry と呼ばれる場合もあるが、軸方向へのビームの発散（軸発散）が無視できる訳ではない。Fig 3.3.2 に入射側ソーラー・スリット、発散スリットと軸発散、赤道発散の関係を示す。

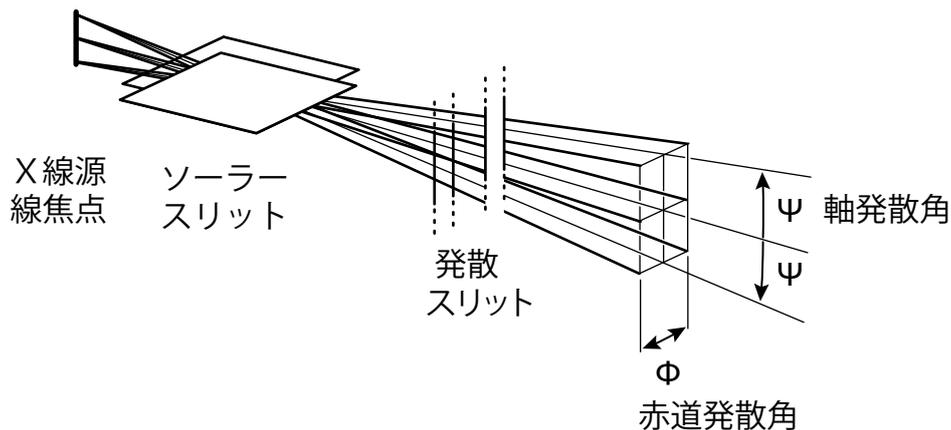


Fig. 3.3.2 ブラッグ・ブレンターノ型光学系のX線源とソーラー・スリット、発散スリット、軸発散、赤道発散の関係

シンチレーション・カウンターを検出器として用いる場合には、散乱光を制限するために、発散スリットと同じ開き角の散乱スリットを回折ビーム側に設置するのが普通である。

検出器の直前には 0.1~0.3 mm 程度の細い^{すきま}隙間を持つ受光スリットが設置される。

ソーラー・スリットと受光スリットは繊細な部品なので、誤ってスリット部に直接接触して汚してしまったり機械的な衝撃を与えないよう注意しなければならない。

次項で述べるゴニオメーターとして^{シータ} $\theta - 2\theta$ 型と $\theta - \theta$ 型のいずれを用いる場合でも、平板試料に対してX線源と受光スリットは対称な関係を保つように駆動される。これはブラッグ Bragg の回折条件と集中型光学系のローランド Rowland 条件を同時に満たすための要請による。

ブラッグの法則によれば、回折強度が観測されるのは、格子面に対する入射視斜角（90°から入射角を引いた値）と出射視斜角が等しい角度 θ であり、格子面間隔 d 、X線の波長^{ラムダ} λ に対して、

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3.1)$$

の関係を満たす場合のみである。ここで n は正の整数である。回折条件を満たす角度 θ のことをブラッグ角と呼び、回折角が 2θ で表される。結晶性粉末試料の場合、通常は小さい結晶粒がランダムな方向を向いており、そのうちで回折条件を満たす向きを向いた結晶粒が観測される回折強度に寄与する。

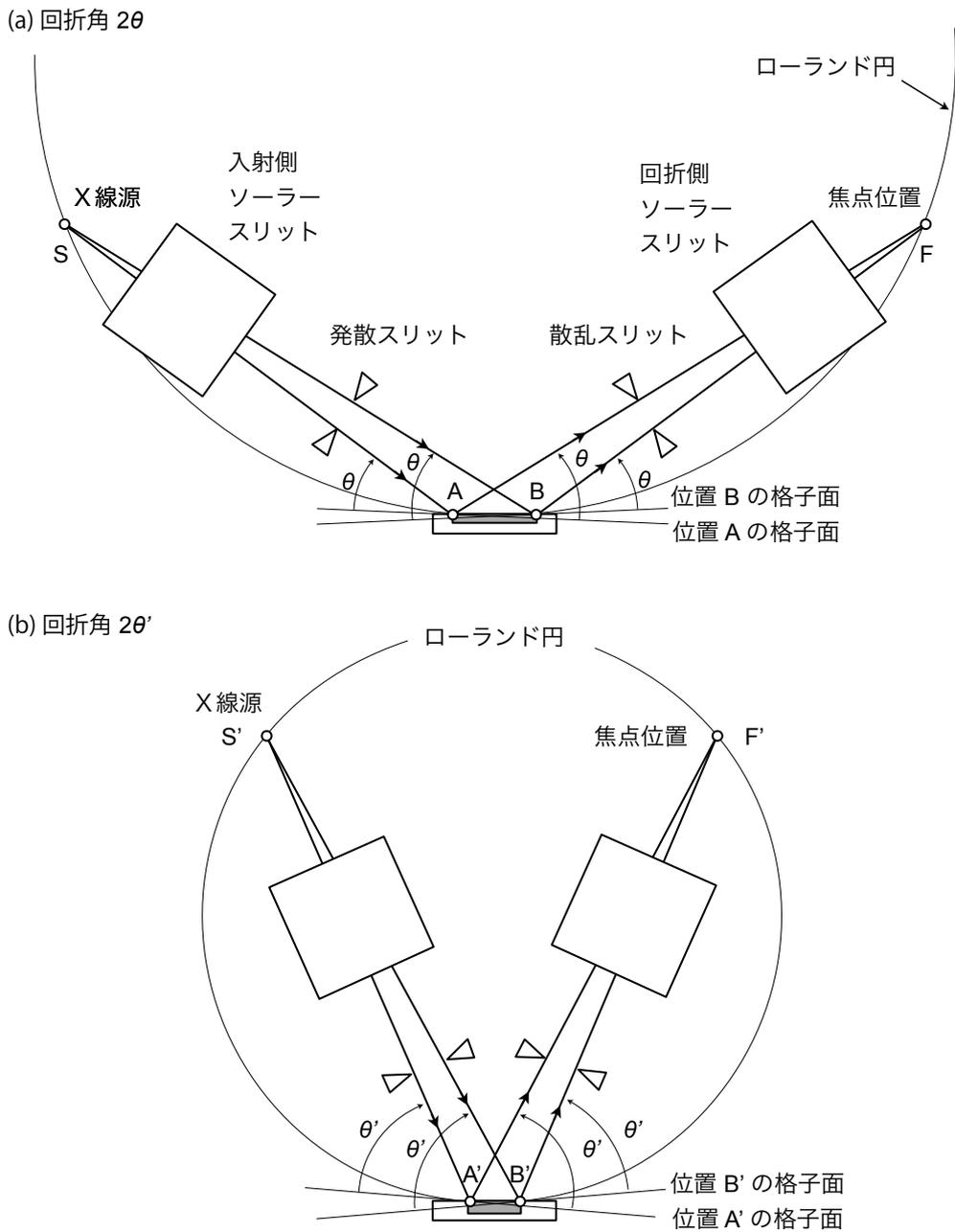


Fig. 3.3.3 ブラッグ・ブレンターノ型光学系の赤道面内集光条件

Fig. 3.3.3 (a) に示すように、回折角 2θ の反射は、赤道面内ではX線源 S を通り試料面に接する円（罗兰多円）の周上の点 F で焦点を結ぶ。回折角を変化させれば罗兰多円周上に沿って焦点位置は移動するが、それに追従して受光スリットと検出器を動かすためには、検出器の角度のみでなく試料と検出器の間の距離も変化させなければならない。そのような動作をする回折計は実在し、そのデザインはゼーマン・ボーリン Seemann-Bohlin 型と呼ばれる。機構が複雑になり機械精度を確保することも困難になる面があり、実際に用いられる例は稀である。

Fig. 3.3.3 (b) に示すように、X線源と受光スリットの角度が試料に対して対称になる関係を保てば、検出器とX線源、あるいは検出器と試料を連動して回転させるだけで集光条件

を満たすことができる。厳密には試料の表面がローランド円に沿って湾曲していなければならないはずだが、平板試料であっても近似的には集光条件が満たされる。ブラッグ・ブレンターノ型回折計のゴニオメーターが θ - 2θ 型あるいは θ - θ 型の駆動をすることは、単純な機構で赤道面内での集光条件を近似的に成立させるための工夫であると理解すれば良い。

回折装置の角度分解能は一義的には受光スリット幅と試料-検出器間距離（ゴニオメーター半径，カメラ半径）の比で決まる。ブラッグ・ブレンターノ型のデザインには、(i) 集光条件を利用することによって高い角度分解能が実現され、(ii) 発散するビームを有効に利用するので十分な強度が確保され、(iii) 集光条件を満たさない散乱光の影響を軽減できることにより、バックグラウンド強度が低くなるという3つのメリットがある。

（補足 3.3.1）粉末X線回折測定の光学系

光学的な反射であれば、点光源から平行ビームを作り出すには光源位置を焦点とする回転放物面形状の鏡を用いれば良いし、別の位置で焦点を結ばせるためには回転楕円面鏡の一方の焦点に点光源をおけば良い。光源が細長い直線状で、軸方向への光の発散を抑制する平行スリットを併用する使い方であれば、断面が放物面形状あるいは楕円面形状を持つ鏡が有効であろう。しかし、かりに単結晶をそのような形状に湾曲させるとすると、中心付近では回折条件を満たすことができたとしても、周縁部では回折条件を満たすことができない。単結晶の格子面間隔が一定であれば回折角は一定の値を取らなければならないので、集光条件を満たせない。

ところがX線散乱能の異なる2種の物質を交互に積層した人工超格子膜では、積層面の間隔を任意に変化させられるので、浅い角度での反射の必要な下流側では面間隔を広く、深い角度での反射の必要な上流側では面間隔を狭くするように調整することが可能である。これがX線光学素子として実現されたものが傾斜積層型人工多層膜鏡（ゲーベル・ミラー）と呼ばれる。

（補足 3.3.2）デバイ・シェラー法

本文に述べた通り平行ビーム型透過法に対応する方法はデバイ・シェラー法と呼ばれる場合が多いが、Debye & Scherrer (Debye & Scherrer, 1916) とほぼ同時期独立に米国ジェネラル・エレクトロニクス (GE) 社の企業内研究者であった Hull (Hull, 1917) が粉末回折法の詳細を発表しており、Debye, Scherrer, Hull の3人が粉末回折法の創始者と認められている。なお、Debye と Scherrer の方法は円筒型カメラを用いるが、Hull の方法は平面型カメラを用いるので、半導体2次元検出器を用いる粉末回折測定のジオメトリーは、むしろ Hull の提案したものに近い。

参考文献 3.3

Debye, P. & Scherrer, P. (1916). "Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I." *Physik. Zeitschr.*, **17**, 277–283. [full text: <https://eudml.org/doc/58947>]

Hull, A. W. (1917). "A new method of x-ray crystal analysis," *Phys. Rev.*, **10**, 661–697. [doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.10.661>].

