

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

4. 装置の取り扱いかた

4.3 測定条件の設定

粉末X線回折測定の結果得られるデータは、回折角 $\{2\theta_j\}$ と回折強度 $\{I_j\}$ の数値の組である。測定の仕方としては連続走査とステップ走査の2種類が選択可能な場合が多く、ステップ走査の場合には、さらに定時計数法と定数計数法を選択できる場合が多い。定時計数法はステップごとの計数時間を一定としてカウント数を記録する方法で、定数計数法はステップごとに設定したカウント数に達するまでの時間を計測して、時間あたりのカウント数を強度データとして記録する方法である。定数計数法の用いられる例は実際には多くないと想像されるが、各強度値の相対計数誤差が一定になる特徴がある。Si ストリップ検出器を利用する場合には、連続走査測定が前提となる場合もある。走査角度範囲と角度ステップ、スリット幅などはユーザーが任意に指定できる。

(1) 発散スリットと散乱スリットの設定

発散・散乱スリットは開き角度の異なるものが数種類用意され、ユーザーが手で交換する場合と、遠隔制御で交換可能な自動交換スリット、任意の開き幅を指定できる自動可変スリットが装備される場合もある。

シンチレーション検出器を用いた測定システムでは、散乱スリットは発散スリットと同じ開き角のものを選ぶ。Si ストリップ検出器を用いる場合には、発散スリットの開き角とゴニオメータ半径、検出素子サイズに応じて、回折ビーム側に適切なサイズのスリットを挿入すれば、不要な散乱光の影響による背景強度を低減できる可能性がある。また入射ビーム側の発散スリットの下流側に開き角の少し広いスリットを挿入することによって、主に発散スリットの縁で散乱された迷光を低減できる。これらはいずれも散乱防止スリット アンチ スキャッターリング anti-scattering slit と呼ばれる。

発散スリットの開き角を固定した固定発散スリット測定が標準的であるが、この場合には Fig. 3.3.3 に示されていたように回折角によって試料面上での照射幅が変化する。ただし、試料中への侵入深さは高角の反射になるほど深くなるので、結果的に「固定発散スリットでは回折角によらず『照射体積が一定』のデータが得られる」とされる（補足 4.3.1）。

装置に自動可変発散スリットが装備されている場合には、試料面上での照射幅を一定とするように連続的に発散スリット幅を変更する測定が可能である。固定発散スリットでは低角になるほど照射範囲が広がるので、低角に回折ピークの現れる物質では、試料充填部から入射X線ビームを横にはみ出させないようにするためには、発散スリットの幅を狭く制限しなければならず、高角側の強度が十分に得られなくなる問題が生じる。照射幅一定の測定では、高角反射で試料面の広い範囲を利用できるので、比較的弱い高角反射でも強度を確保することが可能である。ただし、現実のX線源から発生するビームの強度は発散角によらず一様というわけではないので、実際のX線強度が可変発散スリットで制限した発散角に比例するとは限らない。高角反射で発散角を広げると、平板試料のローランド円筒からのずれも相対的に大きくなるので、強度の点では有利だが、ピーク形状のぼやけがやや強くなることも避けられない。照射幅一定測定の有効性は、現状ではまだ限定的なものと思われる。

発散スリットの開き幅を固定する「固定発散スリット」測定では、最低角の回折ピークの現れる回折角 2θ で入射X線ビームによる照射範囲が試料からはみ出さないように設定するのが普通である。ゴニオメーター軸と垂直方向（赤道方向 ^{エクアトリアル} equatorial）への試料面の照射幅 W_{eq} とゴニオメーター半径 R 、発散スリットの開き角 Φ 、入射視斜角 θ の間には、近似的に以下の関係が成立する。

$$W_{eq} \sin \theta \sim R\Phi \quad (4.2.1)$$

ただし、ここで発散スリット角 Φ はラジアン rad 単位で表すものとする。標準的な試料ホルダーは試料充填部の幅が $W_{eq} = 20 \text{ mm}$ となるよう作られているので、この場合、ゴニオメーター半径が $R = 185 \text{ mm}$ であれば、試料から入射ビームがはみ出さない最低の角度は、 $\Phi = 1^\circ$ のとき

$$2\theta_{\min} = 2 \arcsin \frac{R\Phi}{W_{eq}} = \frac{360^\circ}{\pi} \arcsin \left(\frac{185 \text{ mm}}{20 \text{ mm}} \times 1^\circ \times \frac{\pi}{180^\circ} \right) \sim 19^\circ,$$

$\Phi = 2^\circ$ のとき $2\theta_{\min} \sim 38^\circ$ などとなる。

試料からX線ビームをはみ出させた条件で測定をしてはいけないということではない。ビームがはみ出す条件では、試料ホルダーからの散乱X線のために背景強度は増大するが、試料からの回折ピークが現れることは変わらない。回折ピークの相対強度は概ね

$\sim W_{eq} \sin \theta / R\Phi$ 倍になるので、強度の正確さが特別に重要でなければそのことを前提としてデータを解釈・あるいは加工すれば良い。精密な強度評価が必要であれば、固定発散スリットの開き角を狭くして測定をやり直せば良い。可変散乱スリットによる照射幅一定測定により得られる強度と固定発散スリット（照射体積一定）測定の強度の比の近似的な関係も $\sim W_{eq} \sin \theta / R\Phi$ で表される。

(2) 走査角度範囲と標本化ステップ、受光スリットの設定

走査できる回折角の範囲は装置とスリットの設定によって異なる。低角側ではダイレクト・ビームが検出器に入射することを避けなければならない。ダイレクトビーム・ストッパーを設置せずに固定散乱スリットによって測定する場合には、最低角度は少なくとも発散スリットの開き角の半分以上でなければならない。Si ストリップ検出器の場合には検出器の大きさとゴニオメーター半径に応じた余裕^{マージン} margin も必要となる。状況にもよるが、走査する回折角範囲の下限は、多くの場合に $2\theta = 5^\circ$ 程度の回折角になる。

高角側の上限は検出器系がX線源と衝突する角度で決まる。現実の装置では衝突を回避するためのリミット・スイッチが設置され、衝突する前にモーターが自動停止する。また、機械的なりミット・スイッチが作動するより低い角度しか指定できないように、ソフトウェア上のリミットも設定されるのが普通であり、実際上はソフトウェア・リミットが指定する上限の角度になる。多くのシステムでは、指定できる上限の値は 145° 程度の角度であると思われる。

同定・定性分析が主目的の場合、測定可能な上限まで走査する必要はなく、 $90^\circ, 100^\circ, 110^\circ$ などの回折角まで走査すれば良いと記述される例が多い。走査範囲を狭めれば測定時間を節約できるので、状況によってはその選択はありうる。しかし、物理的に測定可能な上限まで走査すれば良い場合が実際には多いと思われる。粉末X線回折測定そのものは自動的に行われ、むしろ測定試料の準備にかなりの時間がかかる。特に Si ストリップ検出器を用いる場合、検出効率が高いので、走査範囲を狭めて測定時間を節約する効果は薄くなっている。

走査ステップ（刻みの細かさ）を決定する際には、ナイキスト Nyquist の標本化定理を参考にすれば良い。ナイキストの定理によれば、装置の角度分解能の半分以下の角度ステップで標本データを記録すれば、情報の欠落が生じないことが保証される。測定時間が同じであれば、ステップを粗くすればステップあたりのカウント数が増えて統計誤差が小さくなるように見えるかもしれないが、標本数が減るので、このことに本質的な意味はない。滑らかな強度曲線が必要であれば、明確に定義されたフィルター関数を用いてスムージングを施し、それを明記すれば同じことである。

実効焦点幅が 0.1 mm のノーマルフォーカスのX線管でゴニオメーター半径が

$R = 185 \text{ mm}$ 、受光スリット幅が $W_{RS} = 0.15 \text{ mm}$ の場合、装置の基本的な角度分解能は、

$$\frac{\sqrt{W_{XS}^2 + W_{RS}^2}}{R} = \frac{\sqrt{(0.1 \text{ mm})^2 + (0.15 \text{ mm})^2}}{185 \text{ mm}} \times \frac{180^\circ}{\pi} = 0.056^\circ$$

と算出できる。この場合、 0.028° 以下の角度ステップを選べば良いことになる。きりの良い数として 0.02° と設定すれば結果が見やすく、得られたデータも扱いやすくなるだろう。受光スリット幅が $W_{RS} = 0.3 \text{ mm}$ であれば、基本分解能は 0.098° と算出されるので、角度ステップはその約半分として 0.05° とすれば良い。

X線源の有効サイズはノーマルフォーカスで0.1 mm程度であるから、それを大きく超えるような例えば0.3 mm幅の受光スリットを用いることの効果は単純ではない。特性X線は有限の分光幅を持ち、この分光幅に由来する回折線幅の広がり回折角を 2θ として $\tan\theta$ に比例する。高角側で観測される回折線幅広がり的大部分は装置の基本分解能ではなく特性X線の分光幅に由来するので、実際には受光スリット幅を0.3 mmまで広げても、高角領域ではピーク形状に大きな変形を与えずに検出される光子数を増加させることができる。

Si ストリップ検出器を用いる場合には、ストリップの間隔で検出器の角度分解能が決まる。実効焦点幅0.04 mmのファインフォーカスのX線管、ゴニオメーター半径 $R = 240$ mmでSi ストリップの間隔が0.075 mmの場合には、ゼロ次元検出器の場合の受光スリット幅 $W_{RS} = 0.075$ mmと同等なので、基本分解能は 0.020° となる。この場合にはサンプリングの角度ステップは 0.01° とするのが適当であろう。

(3) 走査方法

粉末X線回折測定の方法は、検出器と試料 (θ - 2θ 型)、あるいは検出器とX線源 (θ - θ 型)を連動させて回転させ、一定時間検出器のカウントする強度を記録する操作の繰り返しである。強度測定の方法には、ゴニオメーターを等角速度運動で連続回転させながら一定の時間間隔で計数測定をする連続走査と、一定の角度ステップで段階的に角度を変化させ、静止した状態で計数測定を行うステップ走査の二通りの走査方法がある。粉末X線回折装置に付属する測定制御プログラムでは、どちらの走査方法も選択できる場合が多い。

同定・定性分析などが主な目的である場合には連続走査を行い、精密な測定が目的である場合にはステップ走査を用いると良いと言われる場合がある。しかし、現在の測定制御技術からすれば、必ずしもこの考え方はあてはまらない。

計数回路は、あらかじめ計数時間を指定しておき、計数開始信号(トリガー)を送ればほぼ遅滞なく計数を開始し、計数時間が終了するまでのカウント数をレジスターに記録し、パソコンからのデータ送出要求を待機する仕組みになっている。パソコンからカウンターの数値を読み込むために要する時間は問題になりうるが、そのためにパソコンと計数回路の間のデータ送受信の方法には工夫が施されるのが普通である。二組の計数回路を内蔵してデータ送受信に関するタイムロスのない測定の可能な検出器も市販されている。データの送受信に要する時間は、検出器の選定の際には確認しておくべきポイントである。ここではこの時間が無視できるほど短いことを前提として、連続走査とステップ走査の特徴について述べる。

連続走査では、ゴニオメーター回転の角速度が ω 、計数時間が T の場合に、各強度データは $2\theta - \omega T/2$ から $2\theta + \omega T/2$ の範囲の有限の幅を持った回折角に対応させられることになる。そのために、ステップ走査と比較して、得られるデータは $\pm\omega T/2$ に相当する角度

の分、ぼやけることになる。また、走査速度を変えればぼやけ方も変わることになり、異なる走査速度で測定されたデータの比較が単純ではなくなる。

ステップ走査は制御と計測の手順が単純であり、結果の解釈も測定条件の最適化も比較的容易である。しかし、この駆動の仕方ではゴニオメーターが頻繁に加減速動作を繰り返すことになる。角度を変化させるために要する時間は空走時間と呼ばれ、この時間は計測の行われないう駄な時間になる。また、減速停止の際に検出器を支持する部材の弾性変形等のために、ゴニオメーターの「軸」が所定位置で静止しても検出器の位置はオーバーシュート（一旦所定位置を超えた位置に移動して、減衰振動しながら所定位置に近づくこと）してしばらく変動するので、この位置変動がおさまってからカウントを始めなければ角度が狂う。

シンチレーション検出システムでステップ走査が好まれる理由の一つに、平板試料を面内に連続回転させながら測定することにより、観測される回折強度の統計的な変動を低減させられることがある (de Wolff, 1959; de Wolff et al., 1959)。あまり高速に回転させると粉末試料が遠心力によって飛散するので、回転速度は 1 s に 1 回転程度とするのが普通である。この場合、ステップあたりの計数時間を 1 s の整数倍と設定したステップ走査であれば、どの角度ステップでも試料を 360° 回転させた時の平均的な回折強度が記録される。この時に連続走査を用いると、測定結果に試料の面内回転と同調した周期的な強度変化が現れてしまう。計数回路に計数開始信号を送出するタイミングを同期させれば変動が目立たなくなることが予想されるが、市販の装置でそのような対応ができるかは不明である。

Si ストリップ検出器で検出器角度走査を行えば、試料を面内回転させなくても、十分な回折粒子数を確保できる場合が多い。逆に試料の面内回転を併用する場合には、それと同期した測定を行うためにはデータ収集効率をあげることが困難になることも予想される。Si ストリップ検出器を用いる場合には、試料を面内回転させないことを前提として、連続走査を選択するのが合理的な場合が多いと思われる。

(補足 4.3.1) 「固定発散スリット→照射体積一定」の考え方

Fig. 4.3.1 に示すように、入射視斜角と出射視斜角が θ であり、試料表面から深さ z の位置で反射した X 線は、試料中 $2z/\sin \theta$ の距離を通過する。試料の線吸収係数が μ 、入射光の強度が $I_{\text{in}} = I_0$ の場合、出射光の強度は $I_{\text{out}} = I_0 \exp(-2\mu z/\sin \theta)$ となる。

試料の厚さが Z の場合に、総出射光強度は

$$\begin{aligned} \int_0^Z I_{\text{out}} dz &= I_0 \int_0^Z \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) dz = I_0 \left[-\frac{\sin \theta}{2\mu} \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \right]_0^Z \\ &= \frac{I_0 \sin \theta}{2\mu} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu Z}{\sin \theta}\right) \right] \end{aligned}$$

となり、試料のX線侵入深さ μ^{-1} と比較して試料厚さ Z が十分に大きければ、 $\frac{\sin \theta}{2\mu}$ に比例すると考えて良い。このことは、入射角が浅いほどX線が試料の深さ方向に潜り込める有効な深さも浅くなり、それが $\sin \theta$ に比例することを意味している。

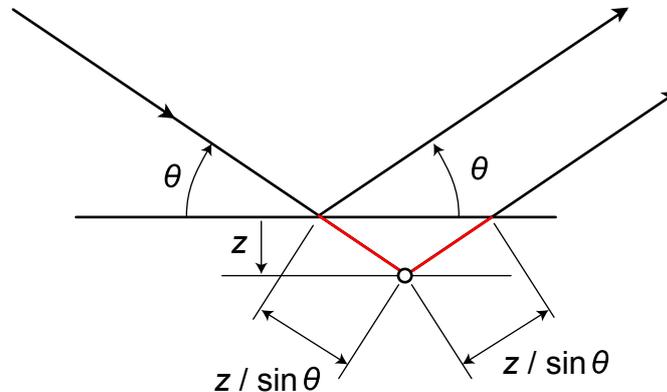


Fig. 4.3.1 対称反射条件下、反射点深さ z の場合の行路

一方で、入射X線ビームの（試料位置近くでの）有効断面積が A の時、入射角が θ であれば、試料面上の照射面積は $A / \sin \theta$ となる。発散スリット固定の場合、ビーム断面積は一定だから、試料が十分に厚ければ有効照射体積は一定値 $A\mu^{-1}/2$ をとる。これが照射体積一定とする考え方の根拠となる。ただし、試料が十分に厚くなければ、当然この関係は成立しない（補足 4.3.2）。

粉末試料を試料ホルダーに充填する場合、充填率 f によって粉末試料の平均的な線吸収係数は変化する。粒径がバルク侵入深さ μ^{-1} に比べて小さければランバート・ベール Lambert-Beer の法則が成立し、粉末の有効侵入深さは $\mu_{\text{eff}}^{-1} = \mu^{-1}f^{-1}$ となる。粉末試料からの体積あたりの散乱強度は散乱体の充填率 f に比例する。結果として、粉末試料が十分に厚ければ、散乱強度は充填率 f に依存しない。粉の詰まり方が悪ければX線は深くまで潜り込み、良く詰まっていればX線は浅いところまでしか潜り込まないので、どちらでも同じことであると解釈することができる。

粉末試料を試料ホルダーに充填する際、試料面内で粉の詰まり方はなるべく均一である方が好ましいのは確かだが、必要以上に均一性にこだわる必要はない。むしろ反射法による測定では試料の厚さが充分であることを正しく検討すべきであるのに、それが疎かになりやすいように思われる。

（補足 4.3.2）有限な試料厚さの効果

リガク社から購入できるガラス製試料ホルダーには深さ 0.2 mm のものと 0.5 mm のものがある。シリコン Si の Cu K α X線に対するバルク線吸収係数は $\mu = 143 \text{ cm}^{-1}$ 、侵入深さは $\mu^{-1} = 70 \mu\text{m}$ である。粉末の空間充填率が $f = 0.3$ 程度になることは普通だが、この場合、粉末試料の侵入深さは $\mu^{-1}f^{-1} \sim 0.2 \text{ mm}$ となる。

Table 4.3.1 に深さ 0.2 mm と深さ 0.5 mm の試料ホルダーを使った場合の有効体積比（無限厚さの試料に対する回折強度の比）の値を示す。

Si 粉末と同程度の透過性を持つ試料を 0.2 mm 深さの試料ホルダーに充填する場合、高い回折角ではかなりのX線が通り抜けてしまって強度が狂うので、0.5 mm 厚さの試料ホルダーを選択するのが普通の考え方で

ある。ただし、重量測定などで測定試料粉末の空間充填率と厚さを実測することは可能であるし、実測によらず概算で見積もることも可能であるから、それを考慮した解析を行う選択もあり得る。

Table 4.3.1 侵入深さ 0.2 mm, 厚さ 0.2 mm または 0.5 mm の試料の有効体積比

試料厚さ (mm)	$\theta = 20^\circ$	$\theta = 40^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 80^\circ$
0.2	0.997	0.955	0.901	0.869
0.5	1.000	1.000	0.997	0.994

参考文献 4.3

de Wolff, P. M. (1959). "Particle statistics in x-ray diffractometry I. General theory," *Appl. Sci. Res. Sect. B*, **7**, 102–112. [doi: [10.1007/BF02921902](https://doi.org/10.1007/BF02921902)]

de Wolff, P. M., Taylor, J. M. and Parrish, W. (1959). "Experimental study of effect of crystallite size statistics on x-ray diffractometer intensities," *J. Appl. Phys.*, **30**, 63–69. [doi: [10.1063/1.1734976](https://doi.org/10.1063/1.1734976)]