

# 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

## 5. 粉末X線回折測定のための試料の準備

### 5.2 粉末試料の充填

#### (1) 粉末X線回折測定に用いられる試料ホルダー

ブラッグ・ブレンターノ型粉末回折計を用いる場合、粉末試料を平板状の試料ホルダー（試料板）に充填して測定試料とする。化学分析を目的とする場合、ガラス板に0.2 mm または0.5 mm 程度の凹みをつけたガラス製の試料ホルダーが扱いやすい。このタイプの試料ホルダーへの粉末の充填の仕方は、フロント・ローディング front-loading と呼ばれる。貫通穴をあけたアルミニウム板が試料ホルダーとして用いられ、背面から試料を充填するバック・ローディング back-loading と呼ばれる方法がとられる場合もある。これらの試料ホルダーは装置会社から購入することができる (Fig. 5.2.1)。粘土系の鉱物など層状化合物で通常の充填の仕方をを用いると、層状構造の積層方向が試料板の面と垂直な方向を向きやすくなるのが普通である。そのような場合に、サイド・ローディング side-loading という方法も取られる (Fig. 5.2.2)。微量な試料しか得られない場合に、シリコン単結晶を「回折条件を満たさない」方位で切り出した「無反射板」と呼ばれる板に粉末を付着させて測定をする方法もある。

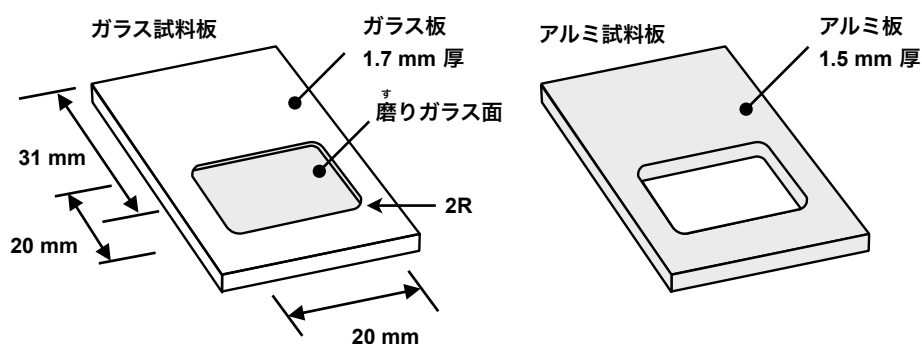


Fig. 5.2.1 ガラス試料板とアルミ試料板（リガク社の製品）

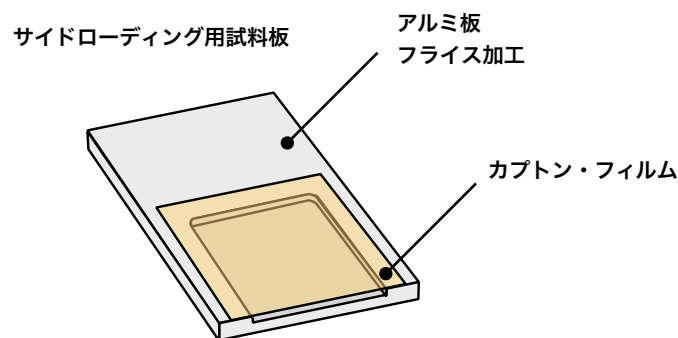


Fig. 5.2.2 サイド・ローディング用試料板。アルミニウム板の一部をフライス加工で削り落とし、カプトン Kapton (ポリイミド樹脂) のフィルムを貼り付ける。側面から粉末試料を流し込んで使う。

## (2) 試料ホルダーへの粉末試料の充填の考え方

試料ホルダーに粉末試料を充填するときの目標として、主に以下のことがあげられる。

- (i) **面一**に仕上げる<sup>つらいち</sup>こと。つまり、試料ホルダー表面の高さと試料粉末表面の高さが厳密に一致する状態にする (補足 5.2.1)。 (ii) 粉末試料の表面が**平滑**になるようにすること (補足 5.2.2)。 (iii) 結晶方位が試料面に対して特定の方向を向きがちになること (**選択配向 preferred orientation**) を避け、ランダム配向の状態を実現すること (補足 5.2.3)。 (iv) 粉がなるべく**均一**に、**緻密**<sup>ちみつ</sup>に詰まるようにすること (補足 5.2.4)。

これらの要請には、それぞれ理由があるが、試料粉末の性状によっては、同時に実現することが困難な場合もある。測定の目的に応じて、どの項目の重要性が高いか、どのような試料ホルダー・どのような充填方法をとるべきかを検討すると良いだろう。

## (3) ガラス試料板への粉末の充填 - フロント・ローディング

**ガラス製試料ホルダー** (ガラス<sup>しりょういた</sup>試料板) は、適当な大きさの板ガラスの所定の位置を部分的に研磨 (研削) 加工し、粉末試料充填のための凹み<sup>くぼ</sup>をつけたものである (Fig. 5.2.1)。凹みの底面の部分<sup>あらか</sup>はかなり粗めの磨りガラス状になっているが、底面が平滑に加工されているより、充填した粉末が脱落しにくくなる意味がある (補足 5.2.5)。

リガク社から、ガラス試料板として凹み<sup>くぼ</sup>の深さ 0.2 mm または 0.5 mm と称される製品を購入することができる。凹み<sup>くぼ</sup>は底面 20 mm × 20 mm の正方形柱状で、角には  $2R$  程度 (半径 2 mm の円筒面形状) の丸み<sup>かど</sup>がつけられている。ただし、実際に入手できるガラス試料板の凹み<sup>くぼ</sup>の深さにはかなりのばらつきがある (補足 5.2.6)。

ガラス試料板に粉末を充填する際には、(i) 過不足のない適切な分量の粉末を試料板の凹み<sup>くぼ</sup>部分に<sup>すく</sup>掬い入れる。(ii) 別の板ガラス (ガラス試料板でも良い) を使って、初めのうちは軽く押し付けたり、板ガラスの縁<sup>へり</sup>を使って凝集した粉<sup>ほぐ</sup>を解すなどの操作をして、凹み部分<sup>くぼ</sup>

の内側に粉末が緩く均一に分布するようにする。(iii) 操作側の板ガラスに浅い角度（数度程度）をつけて試料板に押し付けながら引く（ガラス板の縁を使って擦り切る）動作をする（Fig. 5.2.3）（ガラス板の縁は必ず面取り加工されているが、面取りが深すぎたり加工の精度が悪いと、擦り切った試料面が平滑でなくなるので注意する）。

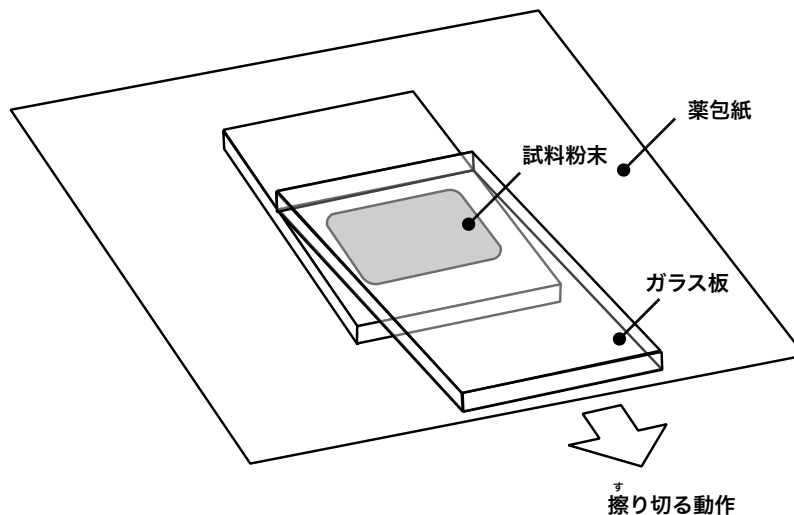


Fig. 5.2.3 ガラス製試料ホルダーに粉末を充填する作業の仕上げの動作。

この「擦り切る」操作により、粉末回折測定のための試料を面に、平滑に、均一に、またある程度緻密に仕上げることができる。このような粉末充填の方法は、試料を表の面から充填するのでフロント・ローディングとも呼ばれる。

縦型 ( $\theta$ - $2\theta$  型) ゴニオメーター (3.4 節) を使って比較的高角の回折データを測定するときには、試料板がかなり傾くので、粉末試料の充填が緩いと、試料粉末が動いたり、ガラス板から脱落する場合がある。ガラス試料板に粉末試料を充填する仕上げの工程が完了したら、試料板を手で持ち上げ、薬包紙の上で回転させ、 $90^\circ$  以上に傾けるオーバー・ハングの状態にしてみる。それで粉末試料が脱落すれば、充填がうまくいっていないので、充填の作業をやり直す。試料水平型 ( $\theta$ - $\theta$  型) のゴニオメーターでは試料を動かさないのが必要であるか明確でないが、緻密で均一な充填が実現されているか (補足 5.2.4) を確認するためには、やはり測定の前にこのチェックをしておくと思われる。

ガラス製試料ホルダーに粉末試料を充填する際の「擦り切る」動作は重要だが、試料によっては、この操作により「選択配向」が強調されることには注意した方がよい (補足 5.2.3)。

### (3) アルミ試料板への粉末の充填 - バック・ローディング

アルミニウム製試料ホルダー（アルミ試料板<sup>いた</sup>）は、適当な大きさのアルミニウム板の所定の位置に角丸四角形状の穴を開けただけの単純な部品（Fig. 5.2.1）であり、フライス盤を使えるのなら自作も難しくない（補足 5.2.5）。

アルミ試料板に粉末を充填する際には、例えば以下の手順をとる。

- (i) 10 cm 角程度のガラス板の上に薬包紙<sup>やくほうし</sup>を敷き、その上にアルミ試料板を置く（Fig. 5.2.4）。

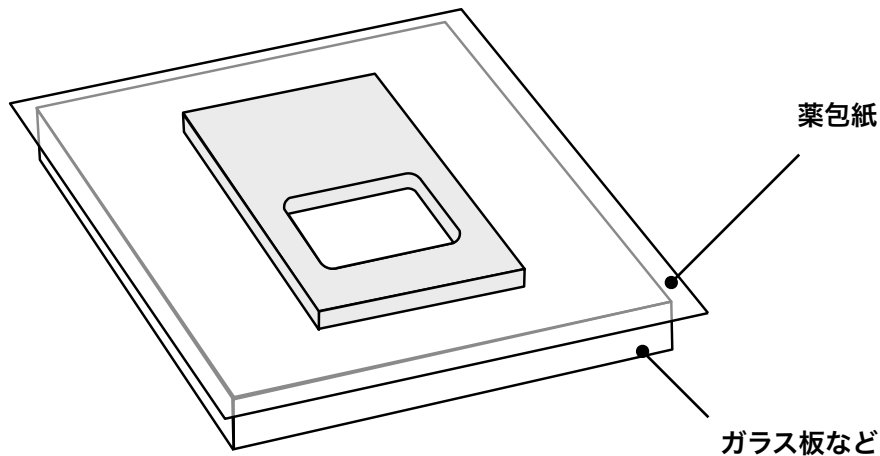


Fig. 5.2.4 ガラス板などの上に薬包紙を敷き、アルミ試料板を載せる。

- (ii) 適当な分量の粉末を試料板の開口部分に掬い入れる（Fig. 5.2.5）。

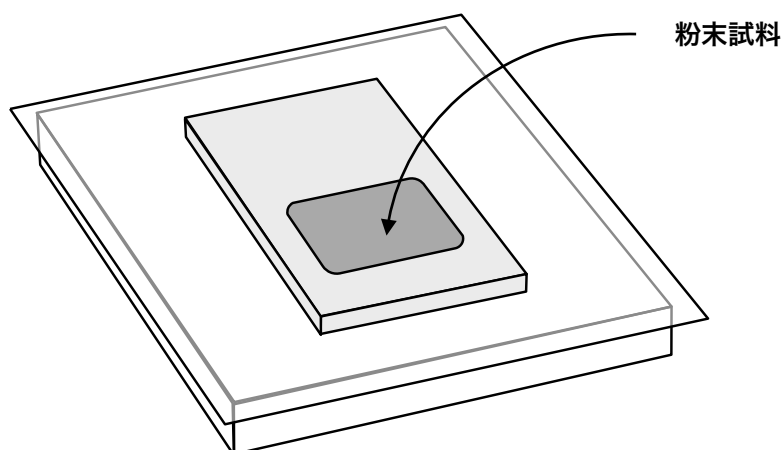


Fig. 5.2.5 アルミ試料板の開口部に粉末試料を入れる。

- (iii) 粉の上にもう一枚の薬包紙<sup>かぶ</sup>を被せ、その上から指で粉を押し付けて粉を固める（Fig. 5.2.6）。

- (iv) 試料板を裏返して、粉末が脱落しないことを確認して測定試料として用いる。

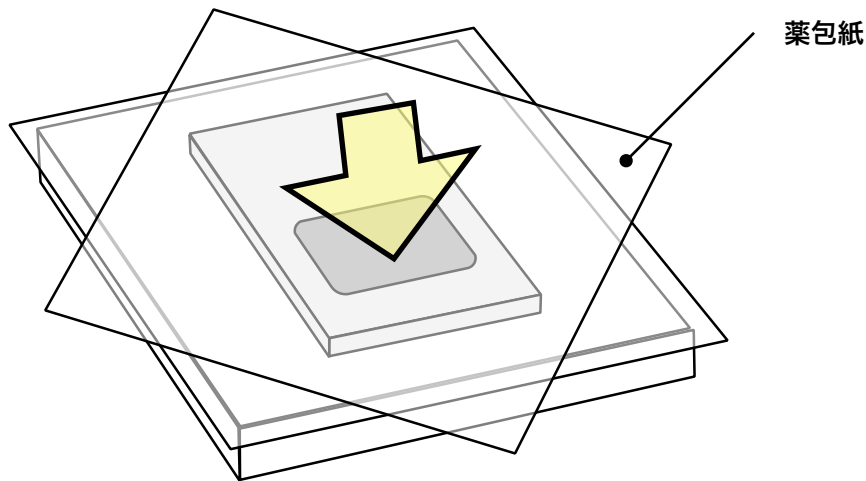


Fig. 5.2.6 薬包紙<sup>かぶ</sup>を被せ，粉を指で押す。

この方法では，測定に用いる試料面の裏側から試料を充填するので，バック・ローディングとも呼ばれる。粉末試料を面一<sup>つらいち</sup>に仕上げるのはフロント・ローディングよりむしろ容易である。試料粉末が脱落せず，線吸収係数評価（補足 5.2.4）が必要ないなら，試料板の開口部の体積に対して充填した粉末の量に多少の過不足があっても問題ない。

アルミ試料板を用いたバック・ローディングでは，ガラス試料板を用いたフロント・ローディングと異なり，表面を「擦り切る」操作が必要ないので，選択配向効果（補足 5.2.3）が少し軽減される利点もある。

粉末回折計のゴニオメーターとしては，古くは水平回転型（ $\theta$ - $2\theta$  型）のものが主流であり，その場合に試料板は常に  $90^\circ$  に立てた状態で測定が行われるので，フロント・ローディングのガラス試料板より，バック・ローディングのアルミ試料板を用いる方が，粉末試料を安定して保持しやすい面があった。しかし，現在では縦型（ $\theta$ - $2\theta$  型）あるいは試料水平型（ $\theta$ - $\theta$  型）のゴニオメーターの好まれる傾向がある（3.4 節）。それに伴って，標準的な測定ではガラス試料板の用いられる場合が多くなっていると思われる。

土台をガラス板でなく金属製にして，アルミ試料板の開口に合わせてピストン（パンチ）を製作し，油圧プレスで一軸加圧成形（バック・プレス）をすることも可能である。ただし，一軸加圧成形を用いると，選択配向が強調されることになる。

#### （補足 5.2.1）試料ホルダーへの粉末試料の充填の考え方 [1] 試料位置ずれの効果

試料ホルダーに粉末試料を充填する際の目標の一つは，面一<sup>つらいち</sup>に仕上げることである。つまり，試料ホルダー表面の高さと試料粉末表面の高さが厳密に一致する状態にすることを意識しながら充填の作業をする。

市販の粉末X線回折計の標準的な試料台は，試料板を，その背面から装置側の基準面に向けて板バネで押し付けて固定する構造を持つ。装置側の基準面は高い面精度で仕上げられており，ゴニオメーターの回転軸と

厳密に一致するように調整されている。基準面と試料板との間に粉末や塵埃などを挟み込んでしまい、試料板の角度や位置の狂うことのないように注意することも必要である。

装置のデザインや機械調整の精度にもよるが、ゴニオメーターの回転軸と基準面のずれは、概ね 0.01 mm 程度以内にまで抑え込まれている。また、板ガラスは、特別な加工が施されていない一般的な製品であっても、0.01 mm 程度以内の面精度を期待できる。したがって、**ガラス試料板**の場合、粉末試料の充填の際の**面**の目標は「0.01 mm 程度以内でガラスの面と試料粉末の面が一致する状態」である。もちろん実際には 0.01 mm 以内の面一を実現できる例は稀であり、0.02~0.05 mm 程度ずれることも普通である。

ブラッグ・ブレンターノ型の回折計について、試料の面がゴニオメーター軸からずれている場合に、どれだけ回折ピーク位置がずれるかは、単純な数式で表される。

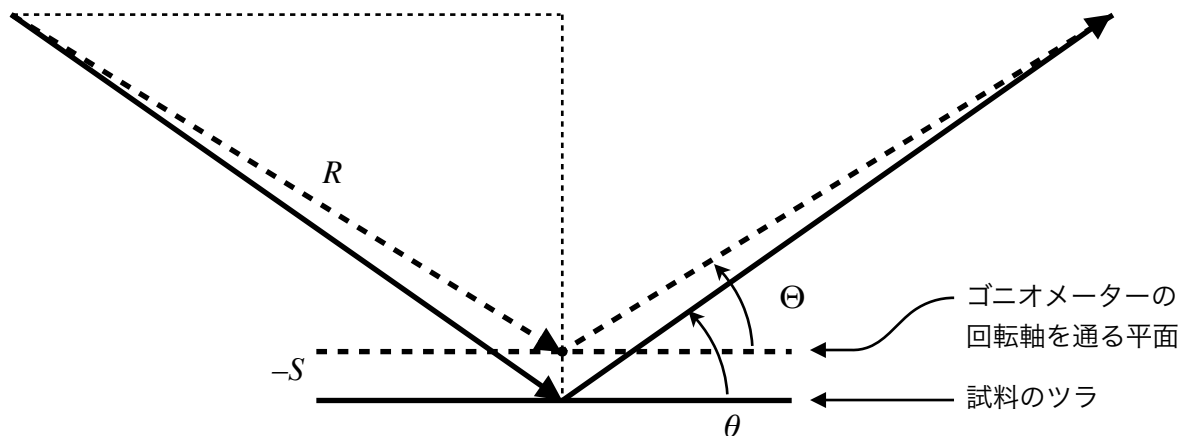


Fig. 5.2.7 試料位置ずれの効果。ゴニオメーターの角度を  $2\Theta$  ( $\Theta$  はギリシャ大文字のシータ), 回折角を  $2\theta$  ( $\theta$  はギリシャ小文字のシータ) で表す。

ゴニオメーター半径  $R$ , ゴニオメーター角  $2\Theta$ , 試料位置ずれ  $S$  (高すぎの場合プラス, 低すぎの場合マイナスの数値), ずれた位置での回折角  $2\theta \equiv 2\Theta + \Delta 2\theta$  とすれば, Fig. 5.2.7 から, 一般的に

$$\begin{aligned} R \cos \Theta \tan \theta &= R \sin \Theta - S \\ \Rightarrow R \cos \Theta \tan(\Theta + \Delta\theta) &= R \sin \Theta - S \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

の関係が成立することがわかる。回折角のずれ  $\Delta 2\theta$  が十分に小さい値であれば, 三角関数の加法定理と

$\lim_{x \rightarrow 0} \tan x = x$  の関係から,

$$\tan(\Theta + \Delta\theta) = \frac{\tan \Theta + \tan \Delta\theta}{1 - \tan \Theta \tan \Delta\theta} \simeq \frac{\tan \Theta + \Delta\theta}{1 - \Delta\theta \tan \Theta} \quad (5.2.2)$$

だから,

$$\begin{aligned} \frac{R \cos \Theta (\tan \Theta + \Delta\theta)}{1 - \Delta\theta \tan \Theta} &\simeq R \sin \Theta - S \\ \Rightarrow R \sin \Theta + R \Delta\theta \cos \Theta &\simeq R \sin \Theta - R \Delta\theta \tan \Theta \sin \Theta - S + S \Delta\theta \tan \Theta \\ \Rightarrow R \Delta\theta \cos \Theta &\simeq -R \Delta\theta \tan \Theta \sin \Theta - S + S \Delta\theta \tan \Theta \\ \Rightarrow (R \cos \Theta + R \sin \Theta \tan \Theta) \Delta\theta &\simeq -S \\ \Rightarrow \frac{R(\cos^2 \Theta + \sin^2 \Theta) \Delta\theta}{\cos \Theta} &\simeq -S \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta\theta &\simeq -\frac{S \cos \Theta}{R} \\ \Rightarrow \Delta 2\theta &\simeq -\frac{2S \cos \Theta}{R} \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

となる。

試料粉末の面が高過ぎれば、回折角  $2\theta$  はゴニオメーター角  $2\Theta$  より浅い角度になり、試料粉末の面が低過ぎれば、回折角  $2\theta$  はゴニオメーター角  $2\Theta$  より深い角度になる。

粉末回折ピークは、回折角  $2\theta$  がブラッグ条件を満たす時に現れる。**回折角  $2\theta$  とゴニオメーター角  $2\Theta$  とは意味が違うこと、粉末回折データは、ゴニオメーター角  $2\Theta$  に対して回折強度を記録するものであること**に注意する。粉末回折データの横軸の値  $2\Theta$  を便宜上「回折角」と呼ぶことが実際には多いのだが、正しくは「理想的な場合には回折角に相当する値」という意味である。

試料の面が高過ぎれば、回折データ中でピークが出現する  $2\Theta$  位置は回折角  $2\theta$  より高い角度になり、ピークは高角側へシフトしているように見える。現実の回折角  $2\theta$  が、思っていた角度より少し浅めの角度になるので、回折条件を満たすためには、少し余分にゴニオメーターを高角側に回さなければいけない。

試料の面が低過ぎれば、回折データ中でピークが出現する  $2\Theta$  位置は回折角  $2\theta$  より低い角度になり、ピークが低角側へシフトしているように見える。

これらのことから、「粉末回折データに関するピーク・シフト・モデル」としては、むしろ「ゴニオメーター角のずれ」を  $\Delta 2\Theta \equiv 2\Theta - 2\theta$  と定義して、

$$\Delta 2\Theta \simeq +\frac{2S \cos \Theta}{R} \quad (5.2.4)$$

と表現する方がわかりやすいだろう (Ida et al., 2018)。

この効果のことを**試料位置ずれ効果** specimen displacement effect と呼ぶ。

例えば、ゴニオメーター半径  $R = 185 \text{ mm}$ 、回折角 (ゴニオメーター角)  $2\Theta = 30^\circ$ 、位置ずれ  $S = +0.05 \text{ mm}$  の時、見た目の回折ピーク位置のずれは、

$$\Delta 2\Theta \simeq \frac{2 \times 0.05 \times \cos(30^\circ \times \pi/360^\circ)}{185} \times \frac{180^\circ}{\pi} \simeq 0.0299^\circ$$

となり、ピークの位置が  $0.03^\circ$  程度高角側にずれることになる。このずれは、十分に検出可能な大きさである。

### (補足 5.2.2) 試料ホルダーへの粉末試料の充填の考え方 [2] 表面粗さ効果

試料ホルダーに充填した粉末試料の表面は、なるべく平滑にする。試料の表面に凹凸があると、前項の試料位置ずれ効果によって、観測されるピーク形状に不規則な変形が現れる場合がある。なお、特に吸収の強い物質の場合に、X線が凸部で遮られて凹部に届かなくなり、入射視斜角 incident glancing angle が浅くなるほど観測される回折強度が相対的に減少する挙動の現れる場合があるとされる。これを**表面粗さ効果** surface roughness effect と言う。表面粗さ効果による強度の変化を模擬するための形式も提案されている (Pitschke et al., 1993) が、非対称反射法でのすれすれ入射 (入射視斜角の極端に低い条件での測定) を想定した形式であり、ブラッグ・ブレンターノ型の対称反射法に適用することに効果があるかは明確ではない。

### (補足 5.2.3) 試料ホルダーへの粉末試料の充填の考え方 [3] 選択配向効果

結晶粒子の形状が針状・細長い柱状・平たい板状などの場合に、粉末試料を充填する時に、試料板の面に対して特定の結晶軸が垂直の方向を向きやすくなったり、平行に向きやすくなる場合がある。これを**選択配向効果** preferred orientation effect と呼ぶ。特に粘土系の鉱物、層状化合物などでは、この効果が最大の問題になり、選択配向効果を軽減することが、「面一であること」や「表面の平滑さ」「緻密さ」「均一性」より優先される場合もある。

選択配向を軽減するための方法として以下の方法が知られている (Kleeberg et al., 2008)。

- (i) 試料板に側面から試料を充填する**サイド・ローディング** side-loading (Fig. 5.2.2) を用いる。
- (ii) わざと試料の**表面を荒らす**。スライドガラスに貼り付けた紙ヤスリで粉末の表面を擦るなど。
- (iii) 粉末を溶媒に分散させ、**噴霧乾燥** (スプレー・ドライ) で丸っこい形状の二次凝集粒子を作ってから充填する。
- (iv) 粉末を溶媒に分散させ、**凍結乾燥** (フリーズ・ドライ) でふわふわした粉を作ってから充填する。
- (v) 石英ガラス、プラスチック、コルクなどの**非晶質**を意図的に多めに混入する。
- (vi) 遊星ボールミル planetary ball mill やビーズミル beads mill などの**強力な粉砕機**を使って、とことん細くなるまで粉砕する。

これらの方法が単独で用いられる場合も、併用される場合もある。いずれの方法にも一長一短があり、選択配向効果の排除は「永遠のテーマ」のように思われている面がある。

Fig. 5.2.2 に示すように、サイド・ローディング用の試料ホルダーは、アルミ板の一部をフライス加工で削り、Kapton (ポリイミド系の合成樹脂) 膜を貼り付けるだけで容易に製作できるので、粘土系の鉱物などの評価が目的であれば、使用を検討してみると良いだろう。

2012 年から米国航空宇宙局 (NASA) の火星探査で用いられた自走式探査機 Curiosity の粉末 X 線回折測定ユニット CheMin はデバイ・シェラー型の装置 (3.3 節) であるが、10  $\mu\text{m}$  厚さの Kapton フィルム 2 枚を 0.175 mm の間隔で配置した隙間に、ロボット・アームで掬い取った火星の土壌を流し込み、圧電体を使って 2.15 kHz 以下の周波数の音波を当て続け、常に粉を動かしながら粉末回折測定をすることで、選択配向効果だけでなく粒子統計効果の影響 (5.1 節) も抑制できたと言われている (Bish et al., 2014)。

### (補足 5.2.4) 試料ホルダーへの粉末試料の充填の考え方 [4] 均一性・緻密性 → 試料透過性効果

試料ホルダーに充填した粉末は、ある程度きつく詰まっていなければ、試料の角度を変えたときや機械的な衝撃・振動などで動いてしまったり脱落してしまう場合があるので緻密でなければいけないという面もあるのだが、なるべく緻密に充填してほしい理由は、それだけではない。

X 線が粉末試料中に侵入できる深さは粉の詰まり方 (充填率) によって変わる。X 線が試料中に侵入することの効果は**試料透過性効果** sample transparency effect と呼ばれ、この効果によって観測されるピークの位置がずれるだけでなく、ピークの幅が広がり、ピーク形状が非対称に変形する要因の一つになる。ランバート・ベール Lambert-Beer の法則が成立する場合には、粉体の線吸収係数  $\mu$  は充填率に比例し、侵入深さ  $\mu^{-1}$  は充填率に反比例する。したがって、粉体の充填率が高いほど試料透過性効果の影響が軽減される。

試料透過性効果には、試料位置ずれ効果 (補足 5.2.1) と似た面があるが、試料位置ずれ効果がピークの「位置のずれ」のみに影響するのと比較すると、試料透過性効果はピーク形状の「ぼやけ」や「変形」の原因にもなるので、少し複雑になる。



Fig. 5.2.8 に示すように、深さ  $z$  の位置で反射した回折線は、試料中の  $2z / \sin \theta$  の距離を進行する。ここでは試料の面の位置はゴニオメーターの回転軸と厳密に一致しているとする。また試料位置ずれ (補足 5.2.1) の効果を参考にすると、深さ  $z$  の位置で反射した回折線は、

$$\Delta 2\theta \approx - \frac{2z \cos \Theta}{R} \quad (5.2.5)$$

で表される角度だけ「正しい回折角」からずれる。

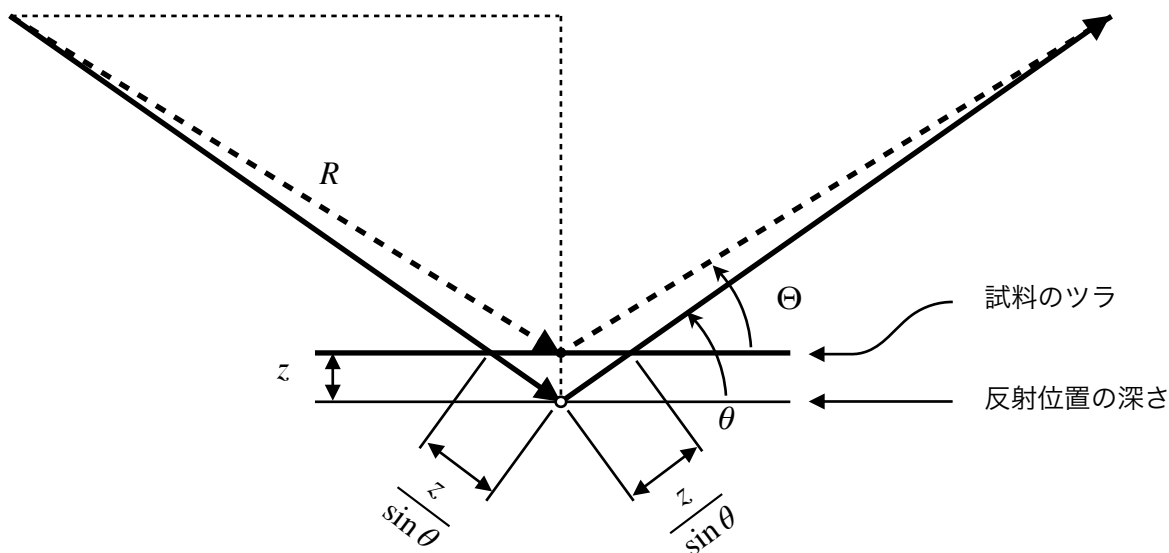


Fig. 5.2.8 試料透過性の効果。ゴニオメーターの角度を  $2\Theta$  ( $\Theta$  はギリシャ大文字のシータ), 回折角を  $2\theta$  ( $\theta$  はギリシャ小文字のシータ) で表す。

現実の粉末回折は、物質によってX線が散乱される現象に基づくのだから、反射法による測定では、必ず「試料の面」から有限の深さだけ侵入した「物質の存在する場所」で起こる。ブラッグ・ブレンターノ型回折計を使って観測される粉末回折のピーク位置は、試料透過性効果のために、正しいピーク位置から常に低角側にずれた位置に現れる。

試料の厚さが  $Z$  で表されるとする。試料粉末の単位体積あたりの「X線を散乱する能力」が一定の値  $S_V$  で表されるとする (この仮定は、粉末が十分に細かく、均一に充填されていることを前提として良いのであれば成立する) (5.1 節)。また、試料に入射されるX線ビームの断面積  $A$  の断面にわたって強度が一様で

(この仮定は発散スリットの開き角が十分に小さければ成立することを期待できるが、発散スリットの開き角が大きすぎる場合には怪しくなるかもしれない), 断面積あたりの強度 (単位時間に断面を通過するX線光子の数) が  $I_A$  と表されるとする (3.2 節, 3.3 節, 4.3 節)。

試料中の深さ  $z$  の位置から深さ  $z + \Delta z$  の位置までの範囲で、入射ビームで照らされる面積は  $A / \sin \Theta$  だから、この範囲で入射ビームに照らされる体積は  $A \Delta z / \sin \Theta$  で表される。

X線源 (3.2 節) から放出され、スリットなど (3.3 節) の妨害を受けず、試料まで辿り着いた「X線光子」であっても、自分が試料粉体の中のどの位置で散乱されることになるかを知らないし、選ぶこともできない。しかし、深さ  $z$  の位置で散乱されることになったのだとしたら、さらにX線検出器 (3.5 節) にまで到達して、検出してもらえることの実現確率が  $\exp(-2\mu z / \sin \theta)$  に比例することはわかる。ここで  $\mu$  は粉末の線吸収係数である。

このことから、深さ  $z$  の位置から深さ  $z + \Delta z$  の位置までの範囲で回折され、検出されるとき強度の期待値は、

$$S_V I_A \frac{A}{\sin \theta} \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) \Delta z \quad (5.2.6)$$

に比例する。試料粉末の厚さが  $Z$  (例えば 0.2 mm や 0.5 mm) の場合、現実の試料粉末からの回折強度が、(見た目の) 回折角度のずれ  $\Delta 2\theta$  の関数としてどのように変化するかは、以下の関数：

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) = \int_0^Z \delta\left(\Delta 2\theta + \frac{2z \cos \Theta}{R}\right) S_V I_A \frac{A}{\sin \theta} \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin \theta}\right) dz \quad (5.2.7)$$

で表される。式 (5.2.7) の中の  $\delta(x)$  はディラックのデルタ関数を表す。デルタ関数には、任意の関数  $f(x)$  に対して、

$$\int_a^b \delta(x) f(x) dx = \begin{cases} f(0) & [a < 0 < b] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (5.2.8)$$

となる性質がある。式 (5.2.7) について、変数変換： $\Delta 2\theta + \frac{2z \cos \Theta}{R} \equiv x$  による置換積分をすれば、

$$z = \frac{R(x - \Delta 2\theta)}{2 \cos \Theta}$$

$$dz = \frac{R dx}{2 \cos \Theta}$$

$$z : 0 \rightarrow Z$$

$$x : \Delta 2\theta \rightarrow \Delta 2\theta + \frac{2Z \cos \Theta}{R}$$

などの関係から、

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) = \frac{S_V I_A A}{\sin \theta} \int_{\Delta 2\theta}^{\Delta 2\theta + 2Z \cos \Theta / R} \delta(x) \exp\left[-\frac{2\mu R(x - \Delta 2\theta)}{2 \sin \theta \cos \Theta}\right] \frac{R dx}{2 \cos \Theta} \quad (5.2.9)$$

と書ける。 $2\theta \simeq 2\Theta$  であることと、三角関数の倍角公式： $\sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta$  とから、式 (5.2.9) は

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) \simeq \frac{S_V I_A A R}{\sin 2\Theta} \int_{\Delta 2\theta}^{\Delta 2\theta + 2Z \cos \Theta / R} \delta(x) \exp\left[-\frac{2\mu R(x - \Delta 2\theta)}{\sin 2\Theta}\right] dx \quad (5.2.10)$$

とも書ける。式 (5.2.8) に示したデルタ関数の性質を使えば式 (5.2.10) は解けて、

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) \simeq \begin{cases} \frac{S_V I_A A R}{\sin 2\Theta} \exp\left(\frac{2\mu R \Delta 2\theta}{\sin 2\Theta}\right) & [\Delta 2\theta < 0 < \Delta 2\theta + 2Z \cos \Theta / R] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (5.2.11)$$

となり、場合分けのところを書き直せば

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) \simeq \begin{cases} \frac{S_V I_A A R}{\sin 2\Theta} \exp\left(\frac{2\mu R \Delta 2\theta}{\sin 2\Theta}\right) & \left[-\frac{2Z \cos \Theta}{R} < \Delta 2\theta < 0\right] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (5.2.12)$$

となる (Ida and Kimura, 1999)。X線の侵入深さ  $\mu^{-1}$  と比較して十分に試料粉末の厚さ  $Z$  が大きい時には、 $Z \rightarrow \infty$  とみなすことにして、

$$I_{ST}(\Delta 2\Theta) \approx \begin{cases} \frac{S_V I_A A R}{\sin 2\Theta} \exp\left(\frac{2\mu R \Delta 2\Theta}{\sin 2\Theta}\right) & [\Delta 2\Theta < 0] \\ 0 & [0 \leq \Delta 2\Theta] \end{cases} \quad (5.2.13)$$

としても悪くない（多くの粉末回折データ解析は、このことを前提としている）。

このとき、ピークシフトの平均的な大きさは、

$$\langle \Delta 2\Theta \rangle = \frac{\int_{-\infty}^0 \Delta 2\Theta I_{ST}(\Delta 2\Theta) d(\Delta 2\Theta)}{\int_{-\infty}^0 I_{ST}(\Delta 2\Theta) d(\Delta 2\Theta)} = -\frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (5.2.14)$$

と表され、ぼやけの強さを標準偏差で表現するなら

$$\sigma_{ST} = \sqrt{\langle (\Delta 2\Theta)^2 \rangle - \langle \Delta 2\Theta \rangle^2} = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (5.2.15)$$

となる。試料位置ずれ効果は  $\cos \Theta$  に比例するが、試料透過性効果は  $\sin 2\Theta$  に比例し、 $2\Theta = 90^\circ$  の時に最も強く現れる。

例えば 0.1417 g のシリコン Si の粉末を「公称深さ 0.5 mm のガラス試料板」（実測の内容積  $0.1685 \text{ cm}^3$ 、平均深さ 0.42 mm）に充填したとする。この時嵩密度 bulk density は  $d_{\text{bulk}} = 0.841 \text{ g cm}^{-3}$  と見積もられる。Si の Cu K $\alpha$  X線に対する質量吸収係数は  $(\mu/\rho) = 61.42 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2$  だから、この時の侵入深さは  $\mu^{-1} = 0.137 \text{ mm}$  である（なお、Si の真密度 true density が  $d_{\text{true}} = 2.329 \text{ g cm}^{-3}$  とすれば、充填率は  $d_{\text{bulk}}/d_{\text{true}} = 36.1\%$  である）。 $2\Theta = 90^\circ$  付近の時には、平均値として

$$\langle \Delta 2\Theta \rangle = -\frac{0.137 \text{ mm}}{2 \times 185 \text{ mm}} \times \frac{180^\circ}{\pi} = -0.021^\circ$$

のピーク・シフトのあることが予想される。この大きさは検出可能か微妙なレベルだが、かりに充填率が 20% であれば平均的に  $0.04^\circ$  程度低角側にシフトすることになる。試料透過性効果の影響は、ガラス試料板の凹みの内容積の評価（補足 5.2.6）と充填した粉末の重量測定、質量吸収係数の調査（5.1 節）だけで見積もられるが、この情報があるかどうかで、測定によって得られたデータのクォリティが格段に変わる場合もあることを知っておく方が良いだろう。

### （補足 5.2.5）平板試料ホルダーの製作

市販の試料ホルダーより深いもの、浅いもの、充填部の面積が広いもの、狭いものなどが欲しい場合には、それに合わせて試料ホルダーを自作すれば良い。長方形の試料ホルダーはフライス盤加工で、円形の試料ホルダーは旋盤加工で作れる。金属を加工した穴に、光学部品として販売される磨りガラス板を嵌め込むなどしても良い。光学部品として販売される磨りガラスは肌理が細かすぎて粉末試料をホールドする効果をあまり期待できない面もあるが、平滑に研磨された面を使うよりは少しましのように思われる。

### （補足 5.2.6）ガラス試料板の凹みの寸法評価

試料充填部の体積がわかれば、粉末試料充填前後の重量変化から、粉末試料の嵩密度が求まり、さらに質量吸収係数  $(\mu/\rho)$  がわかっているれば線吸収係数  $\mu$  あるいは侵入深さ  $\mu^{-1}$  が求まる（5.1 節）。しかし、装置製作会社から入手可能なガラス試料板の凹みの深さにはばらつきがあり、底面の凹凸も強く、凹みの深さを寸法測定で評価するのは難しい。

ガラス試料板の凹み部分の体積は、2枚のガラス試料板を重ねて、一方のガラス試料板の凹み部に水を充填した状態での重量測定と、水を抜いた状態での重量測定を行って、差を取ることによって見積もられる。断面の面積はリガク社の試料ホルダーでは

$$2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} - (4 - \pi) \times (0.2 \text{ cm})^2 = 3.97 \text{ cm}^2$$

であり、凹み部分の体積を断面積で割れば平均深さが求まる。例えば深さ 0.5 mm と称されるガラス試料板の実測平均深さが 0.42 mm などの値をとることは普通である。

このようなガラス試料板の寸法評価は必須とされているわけではないが、ガラス試料板ごとに 1 回行えば良いし、必要になった時に、粉末回折測定後に粉末試料を除去してから実施するのも良い。ただし、粉末試料を充填した状態での試料板の重量測定は、必ずしておくようにするのが良いと思われる。

## 参考文献 5.2

Bish, D., Blake, D., Vaniman, D., Sarrazin, P., Bristow, T., Achilles, C., Dera, P., Chipera, S., Crisp, J., Downs, R. T., Frammer, J., Gailhanou, M., Ming, D., Morookian, J. M., Morris, R., Morrison, S., Rampe, E., Treiman, A. and Yen, A. (2014). “The first X-ray diffraction measurements on Mars,” *IUCrJ* **1**, 514–522. [doi: [10.1107/S2052252514021150](https://doi.org/10.1107/S2052252514021150)]

Ida, T. and Kimura, K. (1999). “Effect of sample transparency in powder diffractometry with Bragg-Brentano geometry as a convolution,” *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 982–991. [doi: [10.1107/S0021889899008894](https://doi.org/10.1107/S0021889899008894)]

Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. and Nomura, K. (2018). “Improvement of deconvolution–convolution treatment of axial-divergence aberration in Bragg–Brentano geometry,” *Powder Diffr.* **33**, 121–133. [doi: [10.1017/S0885715618000349](https://doi.org/10.1017/S0885715618000349)]

Kleeberg, R., Monecke, T. and Hillier, S. (2008). “Preferred orientation of mineral grains in sample mounts for quantitative XRD measurements: How random are powder samples?,” *Clays Clay Miner.* **56**, 404–415. [doi: [10.1346/CCMN.2008.0560402](https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560402)]

Pitschke, W., Hermann, H. and Mattern, N. (1993). “Microabsorption of scattered X-rays and its dependence on incidence angle in the reflection case,” *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 132–134. [doi: [10.1107/S0021889892009257](https://doi.org/10.1107/S0021889892009257)]