

平成26年度 日本結晶学会年会

2014年11月1日(土)–3日(月) 東京大学農学部

3-OA-08 (2014年11月3日 16:00-16:15)

粉末回折測定における 選択配向因子

井田 隆^{1,2}・東郷祐貴¹・舟橋秀斗¹・日比野寿¹

¹ 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

² 科学技術交流財団シンクロトロン光センター



AichiSR

内容

背景

通常光源を用いた Bragg-Brentano 型粉末回折計

選択配向

対称反射法と非対称反射法, キャピラリ透過法

配向モデルと配向因子

March-Dollase の選択配向モデル

対称反射法とキャピラリ透過法, 非対称反射法を選択配向因子

実験と解析

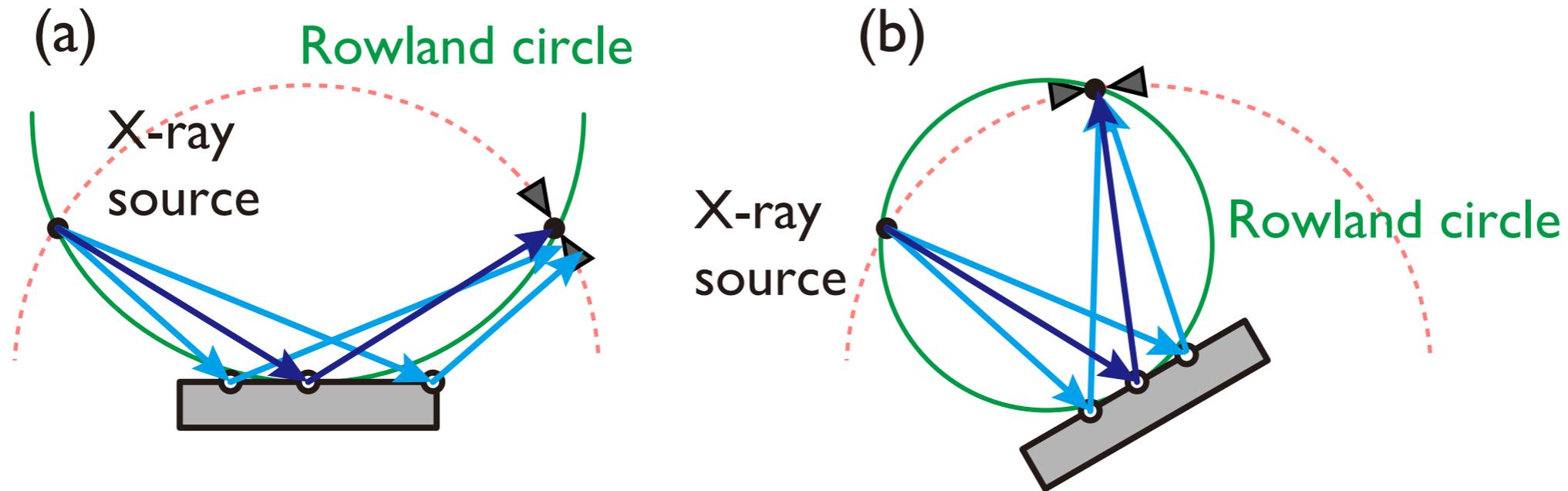
NaCl 焼結体の非対称反射粉末回折強度測定

NaCl 焼結体の入射視斜角走査回折強度測定

まとめ

背景 (1) 通常光源粉末X線回折

通常X線源を用いた Bragg-Brentano 型粉末回折計
対称反射法



Bragg 条件と Rowland 条件, 粒子配向の randomness

発散ビームを有効に利用

→ 十分な強度

集光条件 / 細かい受光スリット

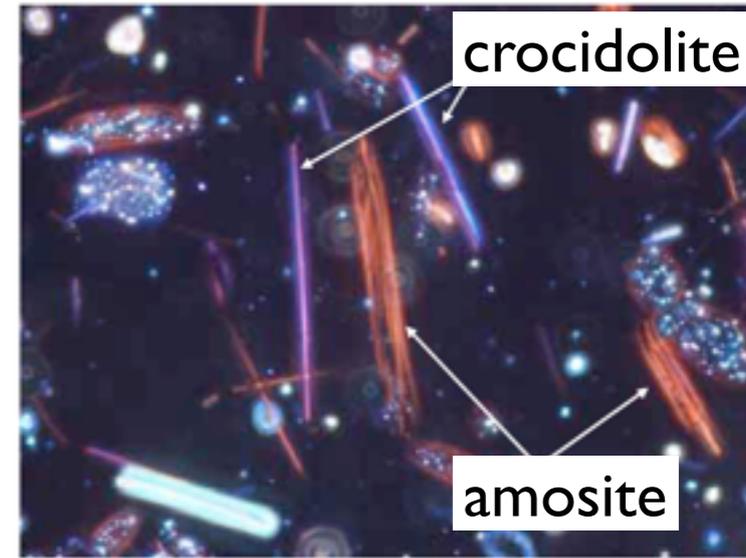
→ 0.03° 程度の角度分解能,

→ 低バックグラウンド

背景 (2) 選択配向



Muscovite : $KAl_3Si_3O_{11}H_2$



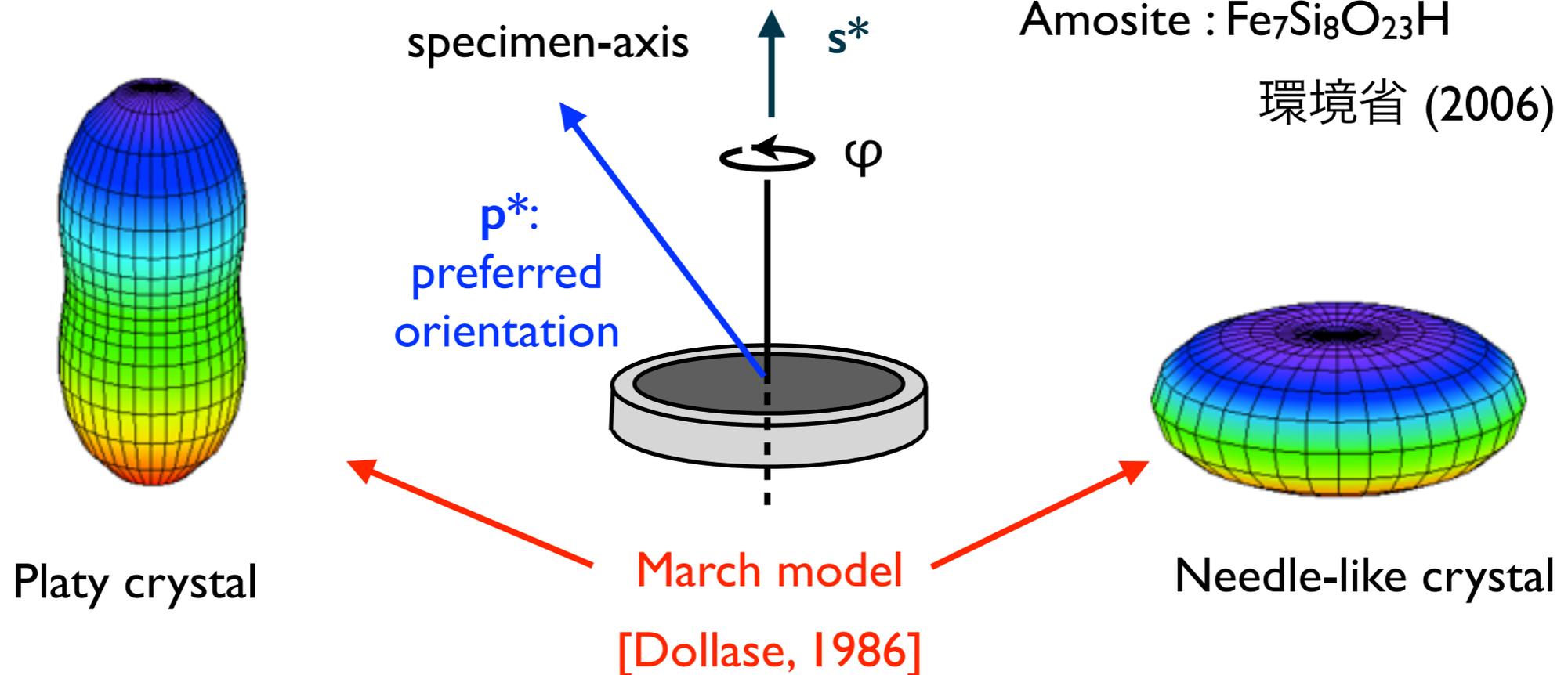
Asbestos

Chrysotile : $Mg_3Si_2O_9H_4$

Crocidolite : $Na_2Fe_5Si_8O_{23}H$

Amosite : $Fe_7Si_8O_{23}H$

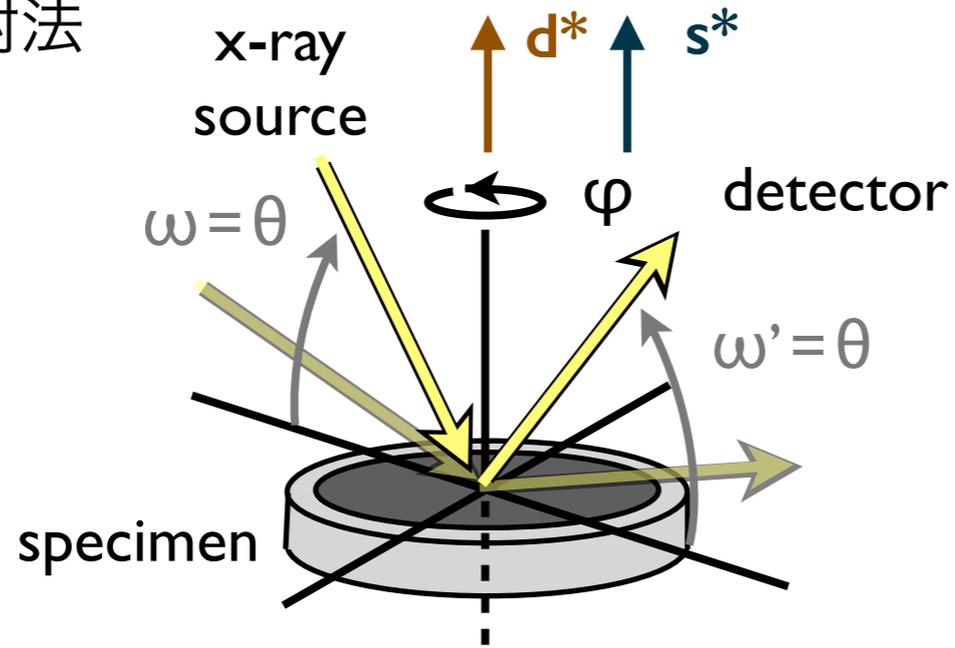
環境省 (2006)



背景 (3)

対称反射法と非対称反射法, キャピラリ透過法

対称反射法



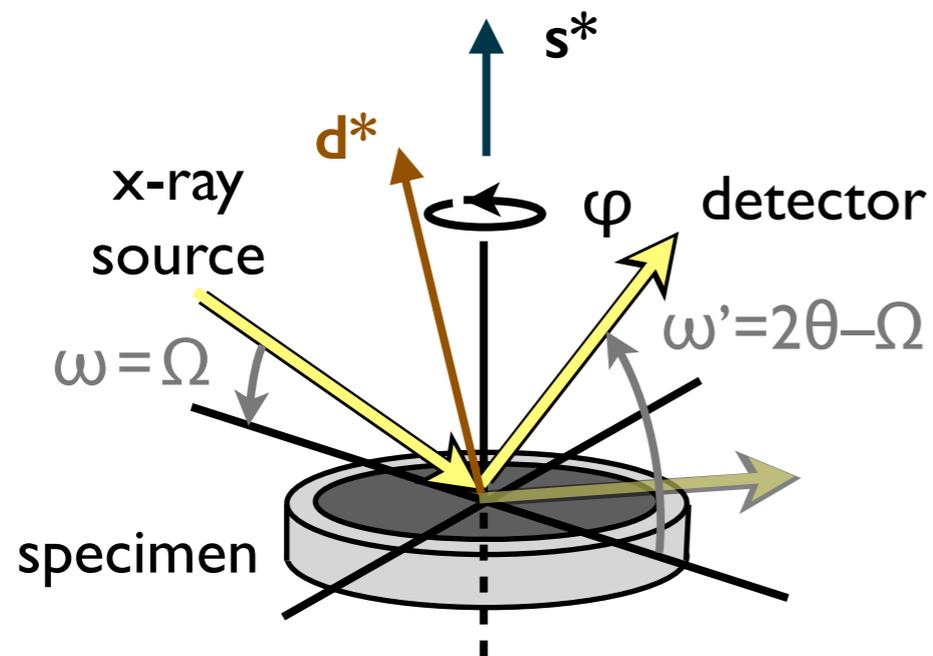
選択配向方向:

$$p^*_{HKL} = H a^* + K b^* + L c^*$$

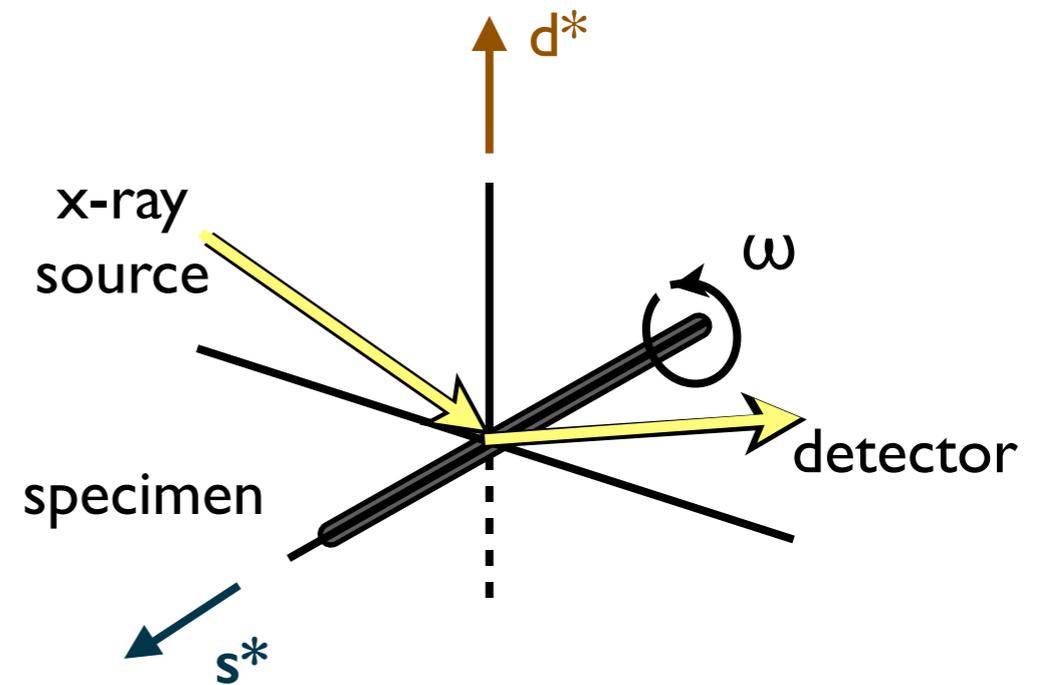
逆格子ベクトル (回折ベクトル):

$$d^*_{hkl} = h a^* + k b^* + l c^*$$

試料軸: s^*



非対称反射法



キャピラリ透過法

配向モデルと配向因子（1）

March-Dollase の配向モデル pole-density profile function

$$P_{\mathbf{p}^*}(r, \rho) = \left(r^2 \cos^2 \rho + \frac{\sin^2 \rho}{r} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

極角 ρ :

選択配向方向 \mathbf{p}^* と

試料軸 \mathbf{s}^* のなす角

対称反射法の選択配向因子

$$f_{\mathbf{d}^*, \text{SR}}(r, \alpha) = \left(r^2 \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{r} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

偏角 α :

選択配向方向 \mathbf{p}^* と

逆格子ベクトル \mathbf{d}^* のなす角

キャピラリ透過法の選択配向因子

$$f_{\mathbf{d}^*, \text{CT}}(r, \alpha) = \frac{r^{3/2}}{\pi} \int_0^\pi \left[1 + (r^3 - 1) \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi \right]^{-3/2} d\varphi$$



[Dollase, 1986]

配向モデルと配向因子（1）

March-Dollase の配向モデル pole-density profile function

$$P_{\mathbf{p}^*}(r, \rho) = \left(r^2 \cos^2 \rho + \frac{\sin^2 \rho}{r} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

極角 ρ :

選択配向方向 \mathbf{p}^* と

試料軸 \mathbf{s}^* のなす角

対称反射法の選択配向因子

$$f_{\mathbf{d}^*, \text{SR}}(r, \alpha) = \left(r^2 \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{r} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

偏角 α :

選択配向方向 \mathbf{p}^* と

逆格子ベクトル \mathbf{d}^* のなす角

キャピラリ透過法の選択配向因子

$$f_{\mathbf{d}^*, \text{CT}}(r, \alpha) = \begin{cases} \frac{2r^{3/2} \text{E}(\sqrt{1-r^3} \sin \alpha)}{\pi [1 - (1-r^3) \sin^2 \alpha]} & [r < 1] \\ \frac{2r^{3/2} \text{E}(1 / \sqrt{\text{cosec}^2 \alpha / (r^3 - 1) + 1})}{\pi \sqrt{1 + (r^3 - 1) \sin^2 \alpha}} & [1 < r] \end{cases}$$

$$\text{E}(k) \equiv \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} \, d\varphi$$

Legendre の第二種完全楕円積分

配向モデルと配向因子（2）

非対称反射法の選択配向因子

$$f_{\mathbf{d}^*, \text{AR}}(r, \alpha, \Delta) = \frac{r^{3/2}}{\pi} \int_0^\pi \left[1 + (r^3 - 1)(\cos \alpha \cos \Delta - \sin \alpha \sin \varphi' \sin \Delta)^2 \right]^{-3/2} d\varphi'$$

偏角 α :

選択配向方向 \mathbf{p}^* と

逆格子ベクトル \mathbf{d}^* のなす角

傾き角 Δ :

試料軸 \mathbf{s}^* と逆格子ベクトル \mathbf{d}^* のなす角

= Bragg 角 θ と入射視斜角 Ω の差 ($\Delta = |\theta - \Omega|$)

配向モデルと配向因子（2）

非対称反射法の選択配向因子

$$f_{d^*, AR}(r, \alpha, \Delta) = \frac{r^{3/2}}{\pi} \int_0^\pi \left[1 + (r^3 - 1)(\cos \alpha \cos \Delta - \sin \alpha \sin \varphi' \sin \Delta)^2 \right]^{-3/2} d\varphi'$$

$$\approx \frac{r^{3/2}}{\pi} (\xi_1 - \xi_0) \sum_{j=0}^{N-1} w_j g(\xi_j)$$

変数変換→置換積分

$$g(\xi) = \left(\sin^2 \alpha \sin^2 \Delta - \left\{ \cos \alpha \cos \Delta + \xi \left[1 - (r^3 - 1) \xi^2 \right]^{-1/2} \right\}^2 \right)^{-1/2}$$

$$w_j = \frac{\pi}{2N} \sin \frac{\pi(j+0.5)}{N}$$

$$\xi_j = \frac{\xi_1 + \xi_0}{2} + \frac{\xi_1 - \xi_0}{2} \cos \frac{\pi(j+0.5)}{N}$$

Gauss-Chebyshev 積分

$$\xi_0 = -\frac{\cos(\alpha - \Delta)}{\sqrt{1 + (r^3 - 1)\cos^2(\alpha - \Delta)}}$$

$$\xi_1 = -\frac{\cos(\alpha + \Delta)}{\sqrt{1 + (r^3 - 1)\cos^2(\alpha + \Delta)}}$$

$\Delta = \theta - \Omega$: Bragg 角 θ と入射視斜角 Ω の差

実験と解析 (1)

固定入射角非対称反射粉末回折強度測定

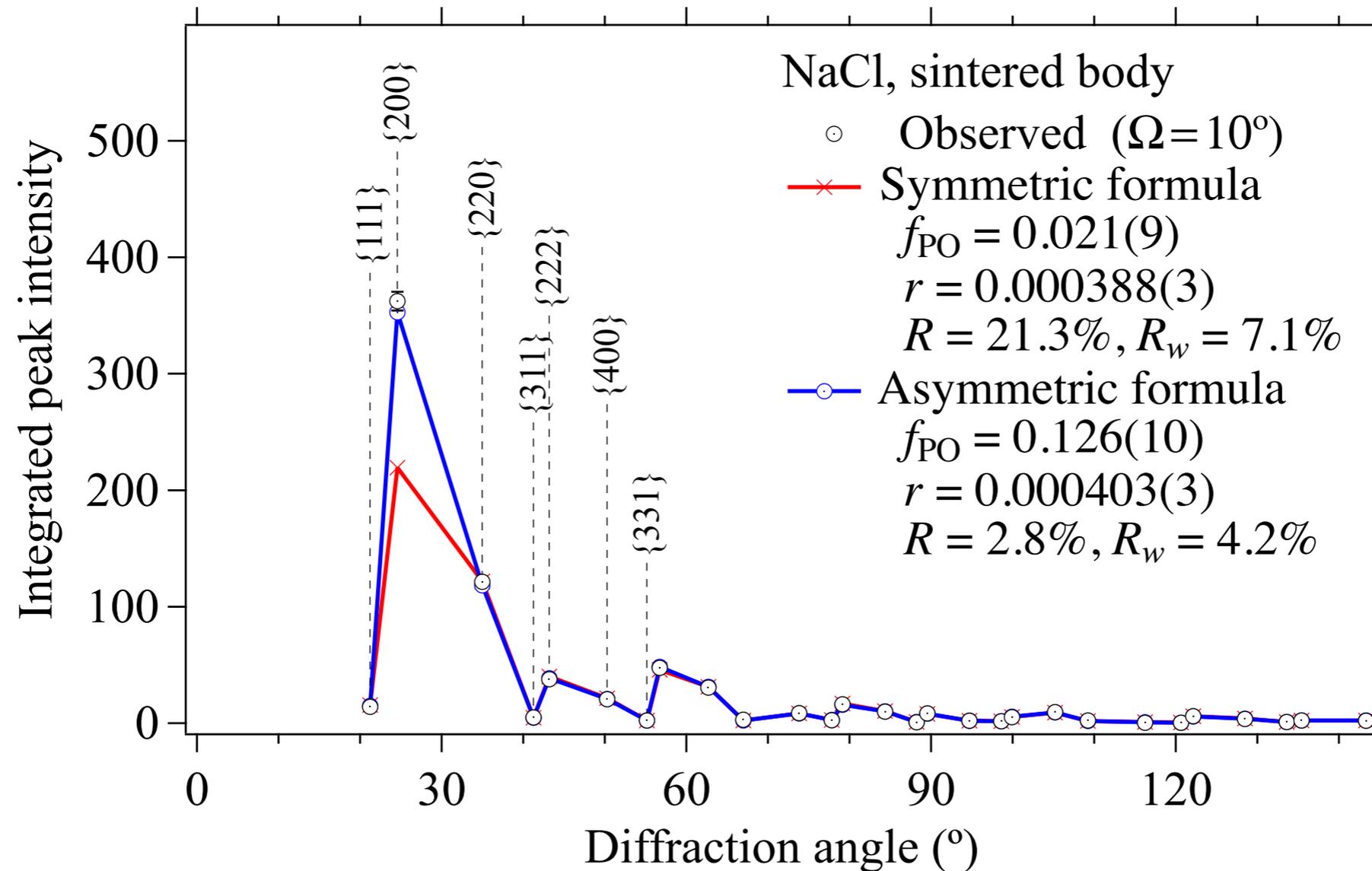
試料：NaCl 焼結体, 25 mmφ

装置：KEK-PF BL-4B2 検出器多連装型粉末回折計

配向モデル：（配向＋無配向 2 相モデル） $f(f_{\text{PO}}, r, \alpha, \Delta) = 1 - f_{\text{PO}} + f_{\text{PO}} \cdot f_{\text{d}^*, \text{AR}}(r, \alpha, \Delta)$

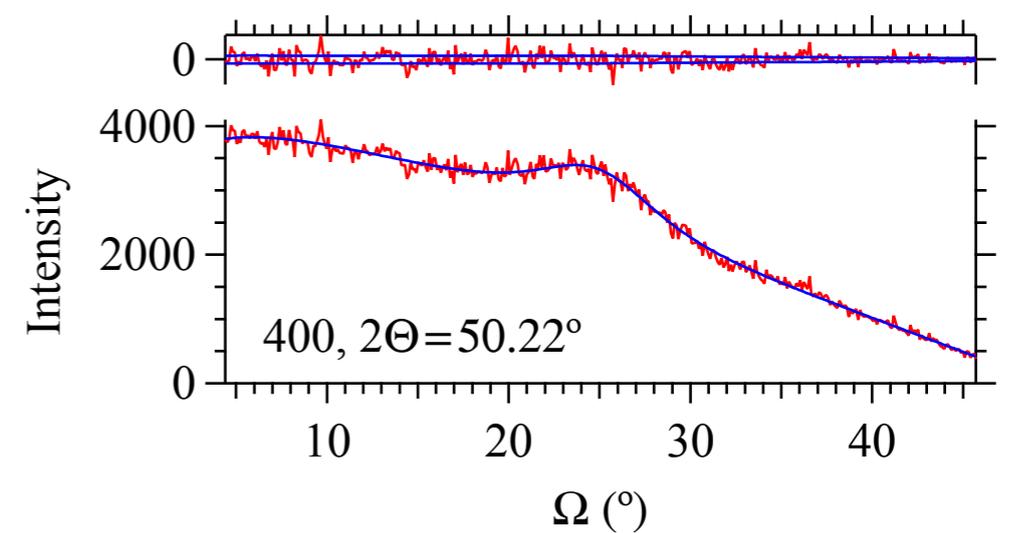
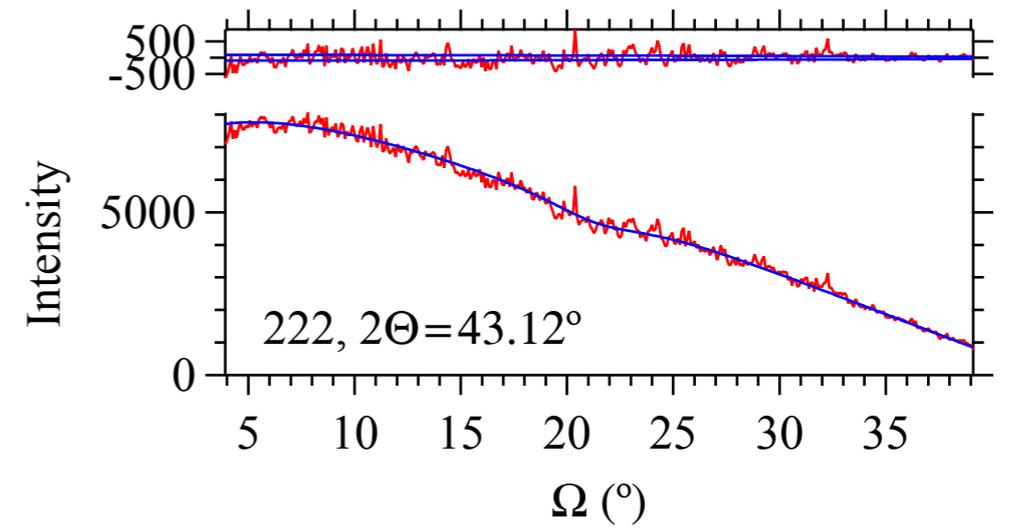
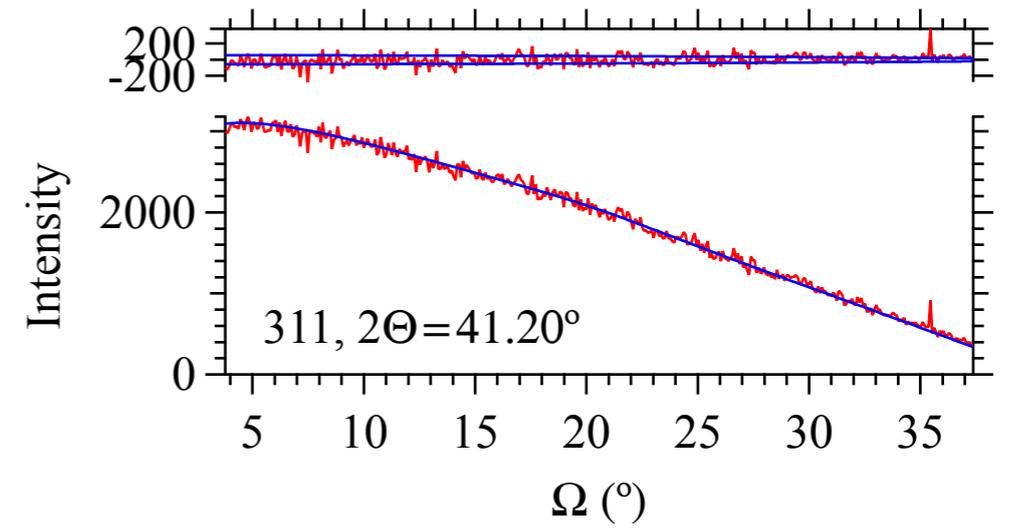
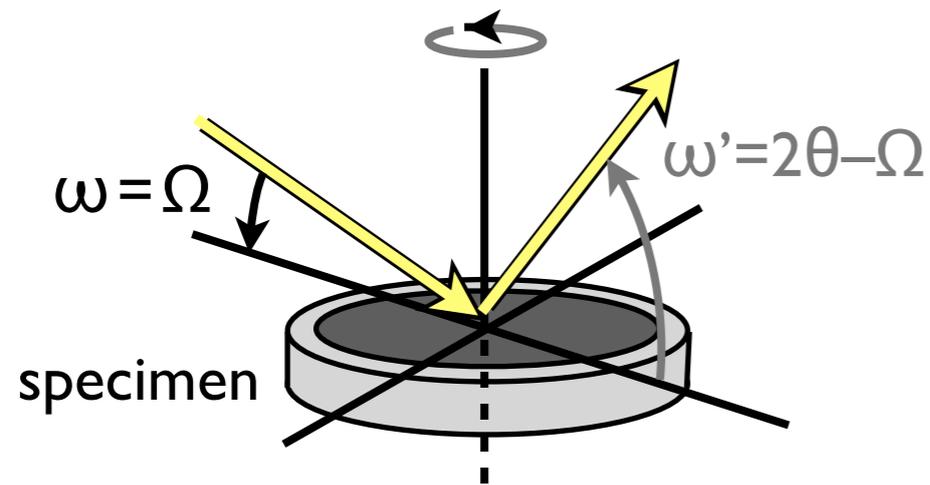
無配向相

配向相



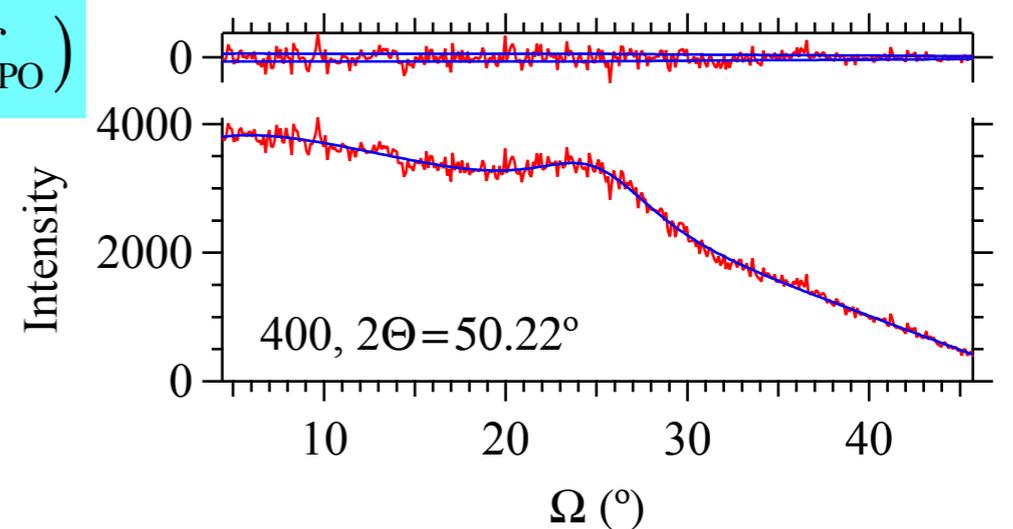
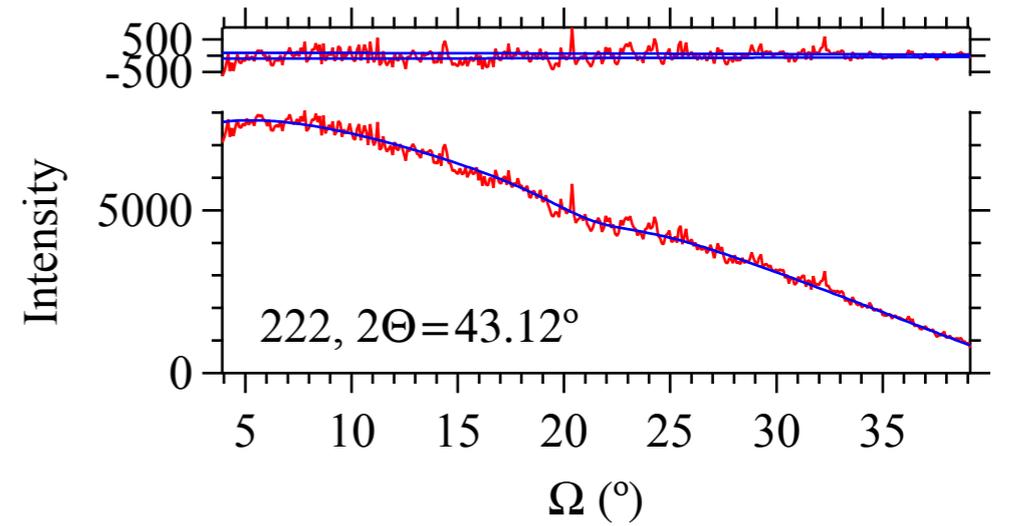
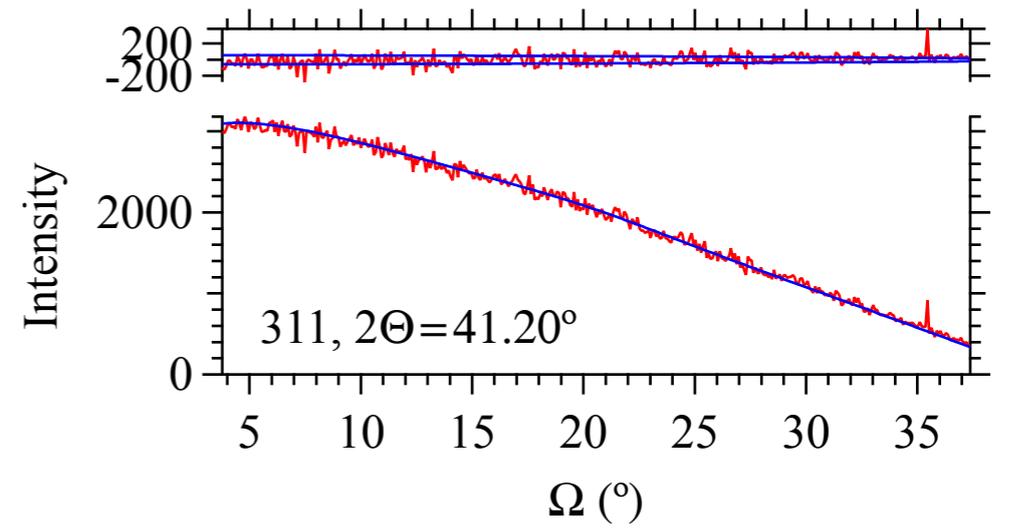
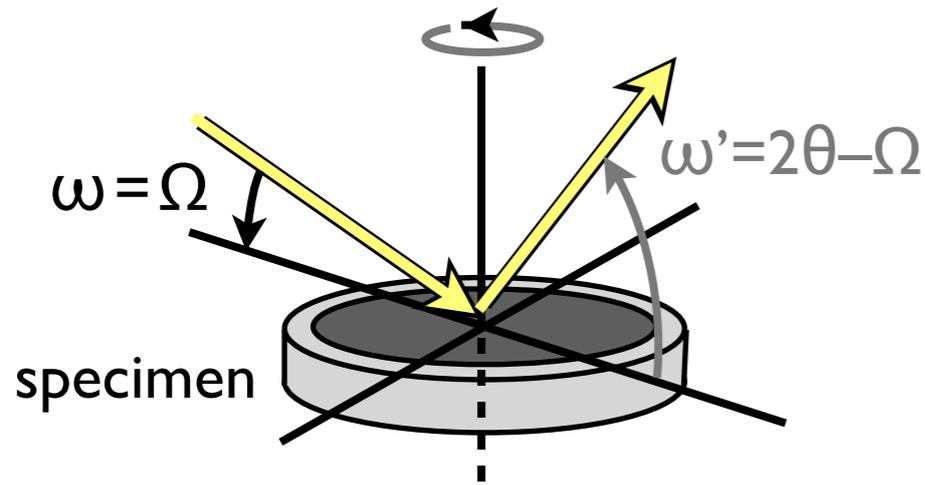
実験と解析 (2)

入射視斜角 (Ω)-走査強度測定



実験と解析 (2)

入射視斜角 (Ω)-走査強度測定

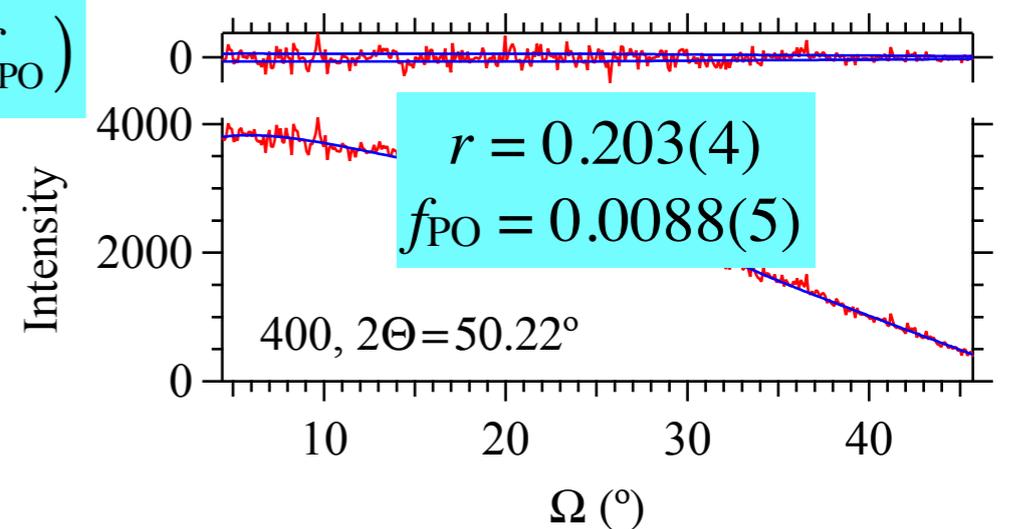
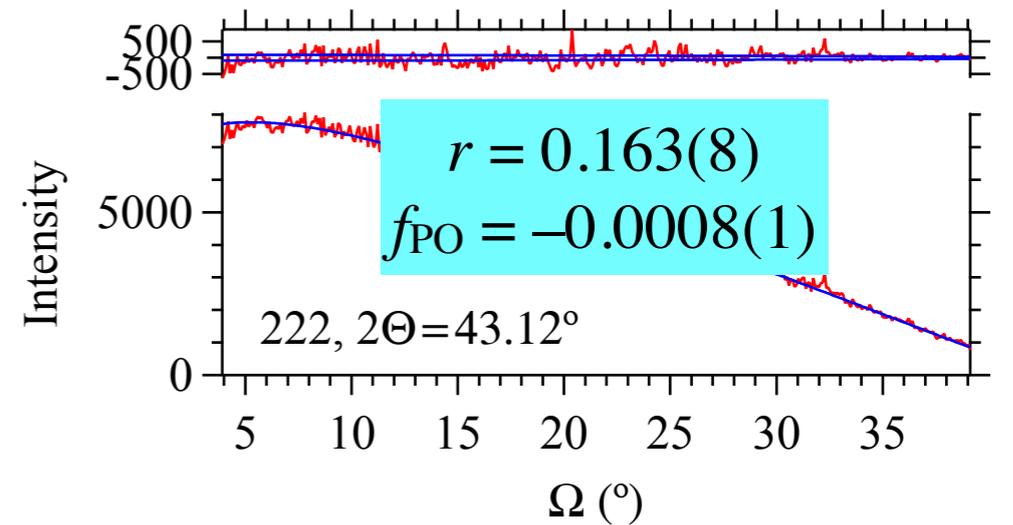
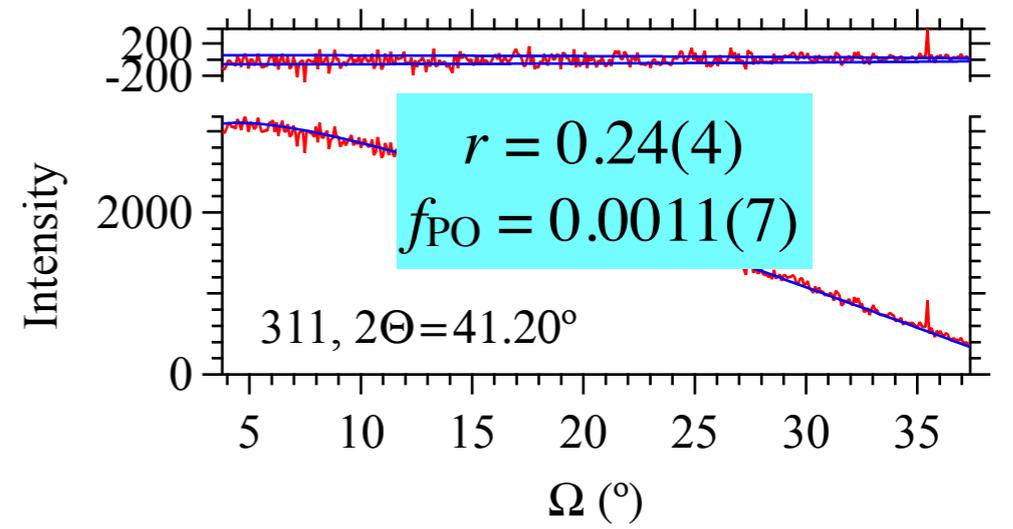
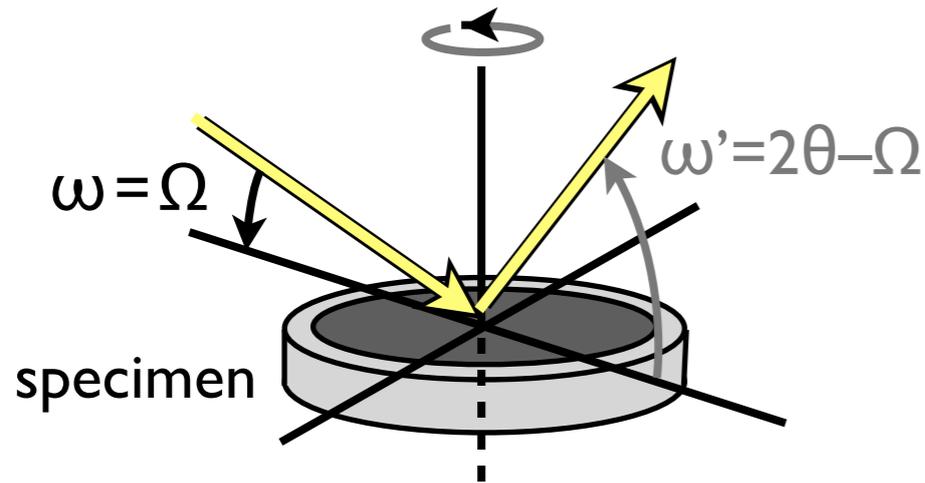


$$I(\Omega) = I(\theta) \times \frac{1 - \frac{\alpha_0}{1 + \frac{1/\mu_0 t_0}{\sin \Omega + \sin(2\theta - \Omega)}}}{\frac{1}{2} \left[1 + \frac{\sin \Omega}{\sin(2\theta - \Omega)} \right]} \times f(\mathbf{d}^*, \mathbf{p}^*, \mathbf{s}^*, f_{PO})$$

表面粗さモデル [Pitschke et al. 1993] 非対称反射 2相 Marchモデル

実験と解析 (2)

入射視斜角 (Ω)-走査強度測定



$$I(\Omega) = I(\theta) \times \frac{1 - \frac{\alpha_0}{1 + \frac{1/\mu_0 t_0}{\frac{1}{\sin \Omega} + \frac{1}{\sin(2\theta - \Omega)}}}}{\frac{1}{2} \left[1 + \frac{\sin \Omega}{\sin(2\theta - \Omega)} \right]} \times f(\mathbf{d}^*, \mathbf{p}^*, \mathbf{s}^*, f_{PO})$$

表面粗さモデル [Pitschke et al. 1993] 非対称反射 2相 Marchモデル

まとめ

軌道放射光粉末回折で用いられるキャピラリ透過法と非対称反射法による粉末回折強度の解析の際に適用しうる選択配向因子の形式を導いた。

NaCl 焼結体について非対称反射粉末回折強度測定と入射視斜角走査回折強度測定を実施し、100 配向を示す結果を得た。

粉末回折強度データから抽出した 28 反射の回折強度に、2 相 March 選択配向を仮定した対称反射形式／非対称反射形式の選択配向因子を適用した結果 $R = 21.3\%$, $R_w = 7.1\%$ / $R = 2.8\%$, $R_w = 4.2\%$ となった。

入射視斜角走査回折強度曲線は Pitchke の表面粗さ（微小吸収）モデルと組み合わせた 2 相 March 選択配向モデルでフィットされたが、異なる反射のデータに基づいて最適化された配向モデルの間に矛盾が認められた。