

# KEK放射光利用技術入門コース - 粉末X線回折による結晶構造解析 -

## < 1 . はじめに >

本コースは4章からなる。この1章では、KEKの放射光を使って実験するに  
当たり必要な事項として、講習の目的、注意事項、X線回折の概要を示す。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

# 目次

- 1 . はじめに
  - 1 . 1 講習の目的
  - 1 . 2 注意事項
  - 1 . 3 X線回折の概要

# (参考) 本コース全体の目次

1. はじめに
  - 1.1 講習の目的
  - 1.2 注意事項
  - 1.3 X線回折の概要
2. ビームライン実習(1)
  - 2.1 ビームライン概要
  - 2.2 光学調整
    - 2.2(1) BL-8Bにおける回折計の光学アライメント
    - 2.2(2)  $\text{CeO}_2$ による波長校正
3. ビームライン実習(2)

スピネル型遷移金属酸化物を例とした放射光X線粉末構造解析

  - 3.1 放射光X線粉末構造解析
  - 3.2 試料準備
  - 3.3 粉末試料測定の方法
  - 3.4 Displayプログラムによる画像データの一次元化
  - 3.5 低温測定
4. リートベルト法による粉末構造解析入門
  - 4.1 リートベルト法とは？
  - 4.2 解析の実際

## 1.1 講習の目的

放射光を用いた分析は、物質の構造解析に威力を発揮し、材料や医療・バイオ等の先端的な研究開発には不可欠のものである。本コースはその放射光分析の代表的な手法である粉末X線構造解析の基本の習得を目的とする。放射光ビームラインを用いて、実際に粉末結晶試料のX線回折プロファイルの測定を行い、測定原理、実験方法、データ処理、構造解析の基礎を学ぶ。

# 1.2 注意事項

## 1. 安全第一

放射光施設は安全規定を順守することで安全に実験を行うことができるが、作業手順を守らないと被爆の危険性がある。慎重に実験を行う必要がある。ハッチ扉を閉めてビームを出す場合は、中に人がいないかよく確認する。万が一実験ハッチ内に閉じ込められた時には躊躇なくダンプボタンを押し、放射光を遮断する。

## 2. 測定装置を乱暴に扱わない

放射光ビームライン、X線回折計は精密機械である。0.01mm, 0.001度の精度で調整されているので、目的なく不用意に触らないこと。

## 3. 必ず実験記録を残す

放射光実験に限ったことではないが、実験結果の正しさは、その測定のプロセスのみが保証してくれる。BL-8Bでは実験ノートを用意しているので、必ず実験ノートに作業内容を過不足なく記載すること。実験記録はコピーもしくは写真撮影して持ち帰ること。

# 1.3 X線回折の概要(1)

## ・ブラッグの法則

物質に、原子の間隔と同程度の波長(0.5Å ~ 3Å)を持つX線を入射すると、各原子で散乱されたX線が、一定の方向重ね合わさり強め合う。これがX線の回折現象である。X線回折が起こる条件は、Braggの法則として知られている。

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

$\theta$ : Bragg角

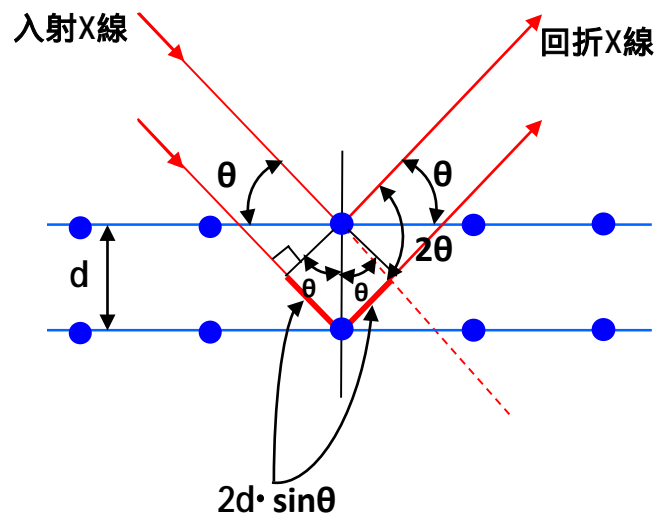
$d$ : 格子面間隔

$n$ : 正整数

$\lambda$ : 入射X線の波長

第1格子面で散乱されるX線と第2格子面で散乱されるX線の行路差は、 $2d \sin\theta$ となり、この行路差が $\lambda$ の $n$ 倍の時に波の位相が一致し、回折X線が生じる。 $2\theta$ (入射X線方向と回折X線方向とのなす角度)は回折角と呼ばれる。

既知波長 $\lambda$ の入射X線を物質に入射し、 $2\theta$ とそのX線強度を測定することによって、2ページあとのX線回折パターンを得ることができ、回折ピークの $2\theta$ 値から、物質の格子面間隔 $d$ を求めることができる。

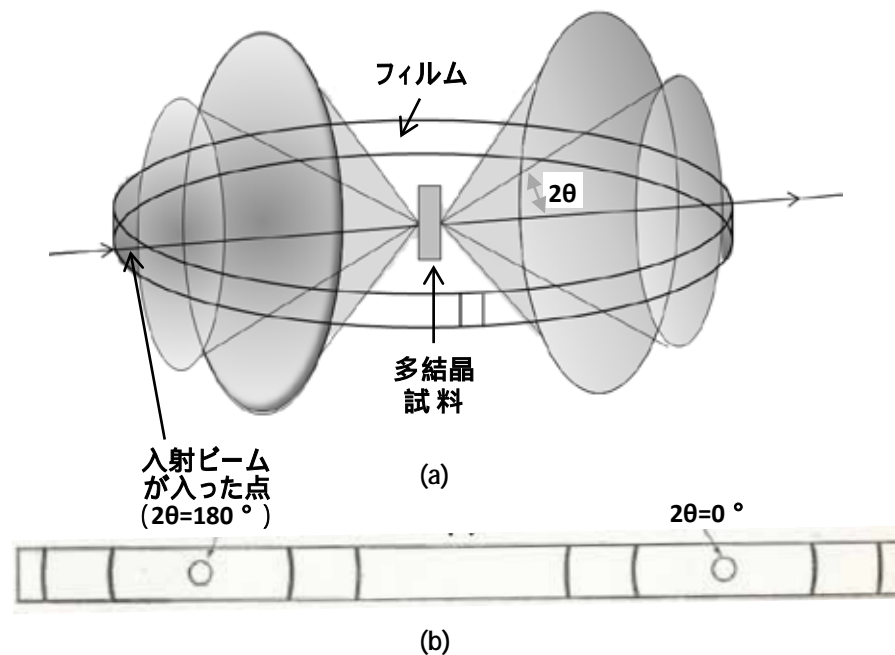


# 1.3 X線回折の概要(2)

## ・デバイ・シューラー粉末法

結晶体からなる物質を粉状にし、任意に集めると、各結晶の格子面はランダムの方角を向く。従って、どの格子面をとっても回折条件を満たすような角度を持った格子面が存在する。格子面で回折されたX線は、ブラッグの法則により回折角 $2\theta$ の半頂角を持つ円錐の表面に沿って直進する。つまり、粉末による回折X線は図(a)のように中心角が異なる多数の円錐を形成する。このような円錐を円筒フィルムで受けると図(b)のように、入射X線の位置を中心とする同心円状の回折線模様を得られる。これをデバイ・シェラー環(Debye-Scherrer ring)と言う。

3章で述べる放射光X線粉末構造解析では、この方法によって測定し、解析を行う。



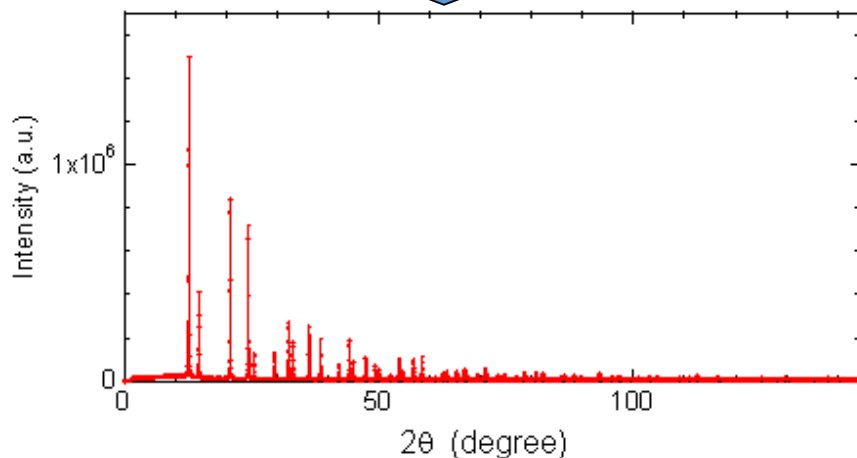
(a) フィルムと試料および入射ビームとの関係

(b) 平面に広げた時のフィルム

# 1.3 X線回折の概要(3)

## ・取得されるデータとX線回折パターンから得られる情報

放射光X線粉末構造解析では、3章に示すように、下図のデバイシューラーリングが測定され、これを横軸を回折角、縦軸をX線強度として1次元化し、粉末X線回折パターンを得る。このX線回折パターンを解析することで表のような知見が得られる。



回折パターンからの情報	得られる知見
回折線の位置	面間隔、格子定数、物質の同定
回折線のシフト量	残留応力、固溶度
回折線の幅	結晶子サイズ、格子歪
回折線の積分強度比	物質の定量、混合系では混合比
回折線の積分強度とハローの強度比	結晶化度の解析
回折線の有無・強度の強弱	集合組織や繊維組織の有無・配向性

JAIMA 日本分析機器工業会HP「X線回折装置の原理と応用」等を参照

<http://www.jaima.or.jp/jp/basic/xray/xrd.html>



## 粉末X線回折第1部 / 全4部

資料作成・監修

KEK物質構造科学研究所 熊井玲児 教授

KEK物質構造科学研究所 佐賀山基 准教授

Nanotech CUPAL KEK 事務局

2016年6月6日作成