

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

5.2.1 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のが標準的な使い方である。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製造会社から購入することができる

(Fig. 5.2.1.1)。粘土系の鉱物など層状化合物で通常充填の仕方を用いると、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 という方法が取られる場合もある

(Fig. 5.2.1.2)。

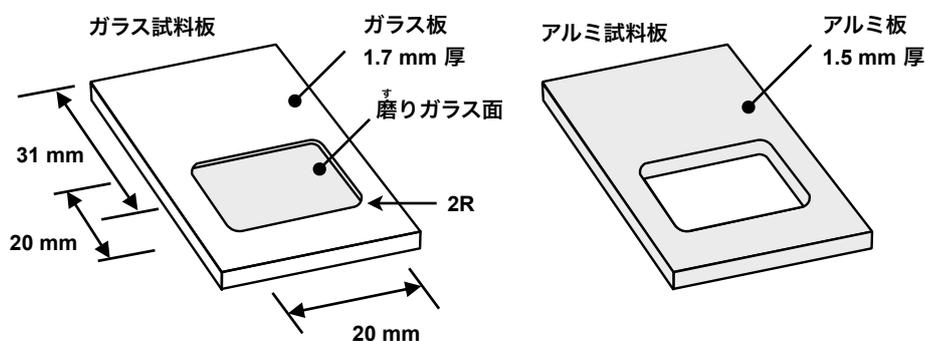


Fig. 5.2.1.1 ガラス試料板とアルミ試料板（リガク社の製品）

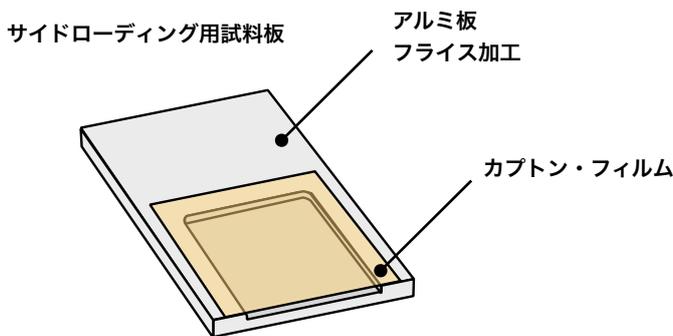


Fig. 5.2.1.2 サイド・ローディング用試料板。アルミニウム板の一部をフライス加工で削り落とし、カプトン Kapton（ポリイミド樹脂）のフィルムを貼り付ける。側面から粉末試料を流し込んで使う。

微量な試料しか得られない場合に、シリコン単結晶を「対称反射では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。

5.2.2 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**^{つらいち}に仕上げる。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（[補足 5.2.2.A](#)）。
- (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.B](#)）。
- (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**^{プリファード} preferred orientation）を避け、**ランダム配向**の状態を実現すること（[補足 5.2.2.C](#)）。
- (iv) 粉がなるべく**均一**に、**緻密**^{ちみつ}に詰まるようにすること（[補足 5.2.2.D](#)）。

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。

5.2.3 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（**ガラス試料板**^{しりょういた}）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**^{くぼ}をつけたものである（[Fig. 5.2.1.1](#)）。凹みの底面の部分**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 5.2.3.A](#)）。

リガク社から、ガラス試料板として凹みの深さ 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の深さにはかなりのばらつきがある（[補足 5.2.3.B](#)）。

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部分に掬い入れる。
- (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、板ガラスの縁を使って凝集した粉を解すなどの操作をして、凹み部分の内側に粉末が緩く均一に分布するようにする。

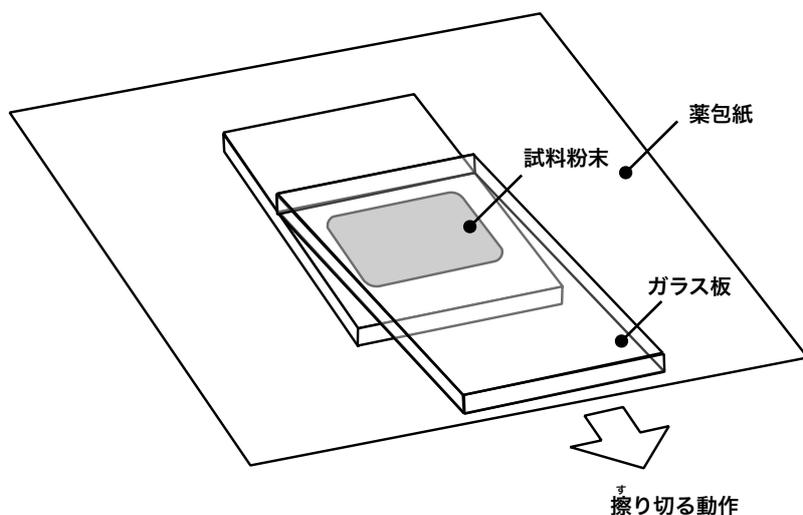


Fig. 5.2.3.1 ガラス製試料ホルダーに粉末を充填する作業の仕上げの動作。

- (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すり切る）動作をする（[Fig. 5.2.3.1](#)）（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、面取り加工の精度が悪いと、すり切った試料面が平滑でなくなるので注意する）。

この「すり切る」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。

ガラス製試料ホルダーに粉末試料を充填する際の「すり切る」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注意した方が良い（[補足 5.2.2.C](#)）。

縦型（ θ - 2θ 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、高い回折角の領域で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、極端な場合にはガラス試料板から脱落してしまう。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°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 (θ - θ 型) のゴニオメーターでは試料を動かさないが、緻密で均一な充填が実現されているか

([補足 5.2.2.D](#)) 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が良い。

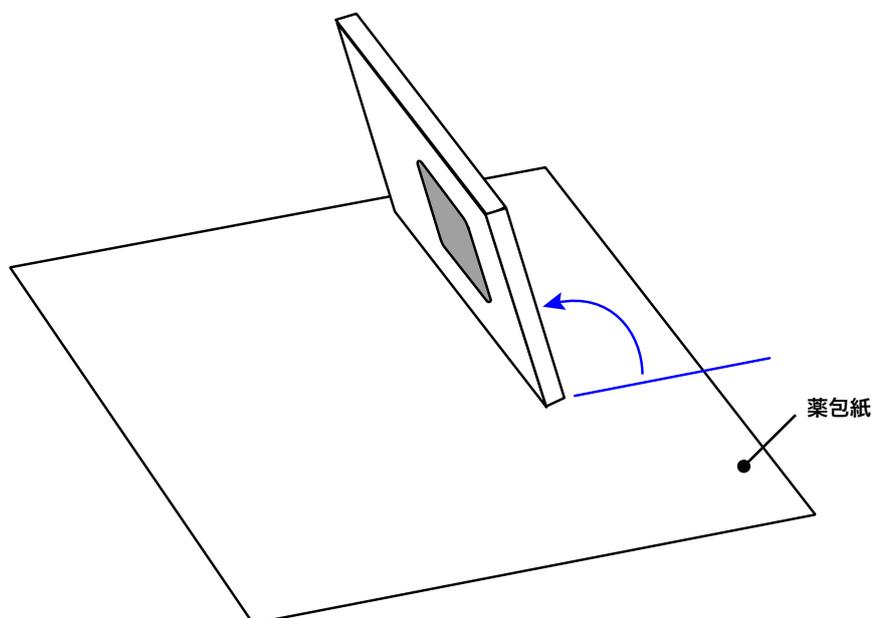


Fig. 5.2.3.2 θ - 2θ 型回折計を用いる場合には、測定の前に薬包紙の上で試料板を90°以上傾けて、粉末が脱落しないことを確認する。

5.2.4 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) 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. 5.2.1.1](#)) であり、フライス盤を利用できれば自作も難しくない ([補足 5.2.3.A](#)) 。

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 ([補足 5.2.4.A](#)) を敷き、その上にアルミ試料板を置く ([Fig. 5.2.4.1](#)) 。

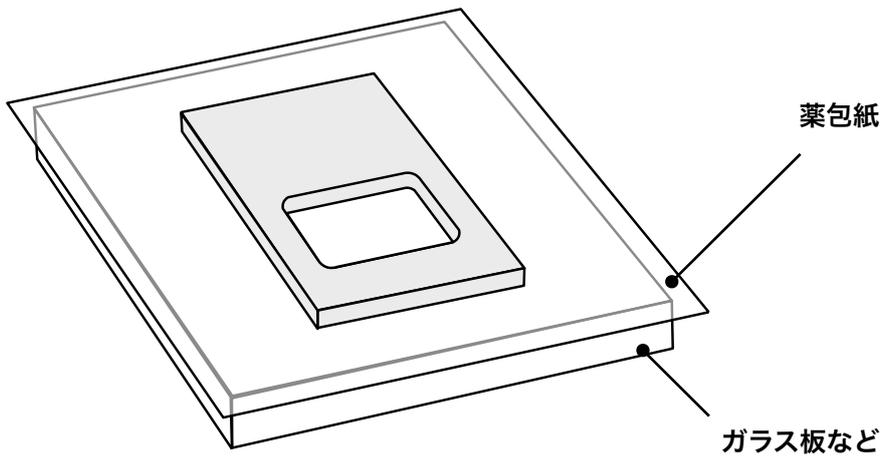


Fig. 5.2.4.1 ガラス板などの上に薬包紙を敷き、アルミ試料板を載せる。

(ii) 適当な分量の粉末を試料板の開口部分に掬い^{すく}入れる ([Fig. 5.2.4.2](#))。

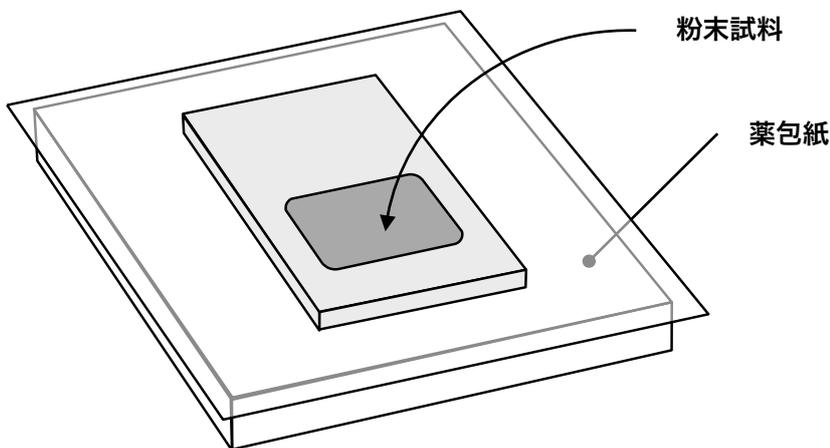


Fig. 5.2.4.2 アルミ試料板の開口部に粉末試料を入れる。

(iii) 粉の上にもう一枚の薬包紙^{かぶ}を被せ、その上から指で粉を押し付けて粉を固める ([Fig. 5.2.4.3](#))。

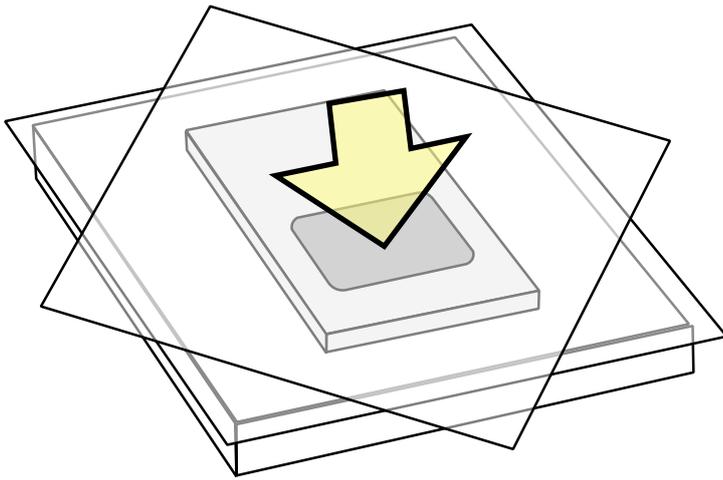


Fig. 5.2.4.3 薬包紙^{かぶ}を被せ、粉を指で押す。

(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。

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^{つらいち}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。試料粉末の脱落が不安になるかもしれないが、細かい粉末が緻密に充填されていれば脱落が起こることはなく、逆に脱落するような試料はブラッグ・ブレンターノ型の粉末回折測定には向いていないとも言える。X線に対する透過性の高い物質でなければ、試料板開口部の体積に対して充填した粉末の量に多少の不足があっても問題ない。有機物のように透過性の高い物質の場合や、正確なデータ解析のために試料透過性収差評価（[補足 5.2.D](#)）あるいは試料透過性収差補正を施すのであれば、試料の厚さを正確に評価する必要があるが、試料粉末の裏面を試料板の裏面の高さに概ね合わせるようにするのも通常要求される精度は実現できる。

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.C](#)）が少し軽減される面もある。

粉末回折計のゴニオメーターとしては、過去には水平回転型（ θ - 2θ 型）のものが主流であり、試料板は常に 90° に立てた状態で測定が行われた。フロント・ローディングによって試料の充填されるガラス試料板より、バック・ローディングによって試料の充填されるアルミ試料板を用いる方が、むしろ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（ θ - 2θ 型）あるいは試料水平型（ θ - θ 型）のゴニオメーターが好んで選択される傾向がある（[3.4 節](#)）。それに伴って、ガラス試料板にフロント・ローディングによって粉末を充填する方法が標準的となった面がある。

バック・ローディングの際に用いる基準面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) をした試料を用いることも可能である。ただし、一軸加圧成形を用いると、選択配向効果は強調される傾向がある。

5.2.5 嵩密度と線減衰係数・侵入深さ・充填率の見積

試料透過性収差 (sample transparency aberration) の効果を適切に考慮したければ、粉末試料の**線減衰係数** linear attenuation coefficient μ の値を見積もる必要がある。線減衰係数は cm^{-1} の単位で表されることが多いが、線減衰係数の逆数 μ^{-1} を**X線侵入深さ** x-ray penetration depth として、mm 単位で表す方が距離感・スケール感を掴みやすい。

線減衰係数は**質量減衰係数** mass attenuation coefficient (μ/ρ) に粉末試料の**嵩密度** bulk density ρ_{bulk} をかけることにより求められる。

質量減衰係数は試料の化学組成によって決まる。元素ごとの質量減衰係数を求めるために、過去には国際結晶学連合の発行する International Tables Vol. C に掲載された質量吸収係数 mass absorption coefficient を参照するのが普通であったが、物質中を進行するX線は吸収だけでなく弾性散乱によっても減衰することを考慮することが現在は標準的となっている。

米国標準技術研究所 (National Institute of Standard and Technology; NIST) のデータベース (NIST Standard Reference Database 126) (<https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients>) の Table 3 に、元素ごとの質量減衰係数の値がX線光子エネルギーによりどのように変化するかが掲載されている。

例えば Al_2O_3 試料を波長 $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ の $\text{Cu } K\alpha_1$ X線で測定する場合については、以下のように質量減衰係数を求める。このときX線の光子エネルギーは 8.04 keV である。

NIST のデータベースに、Al の質量減衰係数は光子エネルギー 8 keV で $(\mu/\rho)_{\text{Al}} = 50.33 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、10 keV で $(\mu/\rho)_{\text{Al}} = 26.23 \text{ cm}^2/\text{g}$ と記載されている。また質量減衰係数は光子エネルギーに対して指数函数的に変化する。8.04 keV での値を求めるためには重み付きの幾何平均を求めれば良い。つまり

$$\begin{aligned}(\mu/\rho)_{\text{Al}}(8.04 \text{ keV}) &\approx [(\mu/\rho)_{\text{Al}}(8 \text{ keV})]^{\frac{1.96}{2}} [(\mu/\rho)_{\text{Al}}(10 \text{ keV})]^{\frac{0.04}{2}} \\ &= (50.33 \text{ cm}^2/\text{g})^{0.98} \times (26.23 \text{ cm}^2/\text{g})^{0.02} \approx 49.68 \text{ cm}^2/\text{g}\end{aligned}$$

とする。同じように O 原子については

$$\begin{aligned}(\mu/\rho)_{\text{O}}(8.04 \text{ keV}) &\approx [(\mu/\rho)_{\text{O}}(8 \text{ keV})]^{\frac{1.96}{2}} [(\mu/\rho)_{\text{O}}(10 \text{ keV})]^{\frac{0.04}{2}} \\ &= (11.63 \text{ cm}^2/\text{g})^{0.98} \times (5.952 \text{ cm}^2/\text{g})^{0.02} \approx 11.48 \text{ cm}^2/\text{g}\end{aligned}$$

となる。Al のモル質量 (補足 5.2.5.A) は $w_{\text{Al}} = 26.98 \text{ g/mol}$ 、O のモル質量は $w_{\text{O}} = 16.00 \text{ g/mol}$ であることから、 Al_2O_3 の 8.04 keV での質量減衰係数は

$$(\mu/\rho)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(\mu/\rho)_{\text{Al}} \times w_{\text{Al}} \times 2 + (\mu/\rho)_{\text{O}} \times w_{\text{O}} \times 3}{w_{\text{Al}} \times 2 + w_{\text{O}} \times 3} \approx 31.70 \text{ cm}^2/\text{g}$$

と見積もられる。

かりに測定に用いた Al_2O_3 粉末試料の嵩密度が $\rho_{\text{bulk}} = 2.24 \text{ g/cm}^3$ と見積もられたとすれば、線減衰係数 μ は

$$\mu = (\mu/\rho)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times \rho_{\text{bulk}} \approx 71.01 \text{ cm}^{-1}$$

であり、X線侵入深さは

$$\mu^{-1} \approx 0.141 \text{ mm}$$

と見積もられる。

PDF 00-046-1212 によればコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の計算密度は $d_{\text{calc}} = 3.987 \text{ g/cm}^3$ とされる。見積もられた嵩密度 $\rho_{\text{bulk}} = 2.24 \text{ g/cm}^3$ から、粉末の充填率は 56.2% と見積もられる。手作業で粉末を充填した場合に充填率は 20% から 40% 程度の値をとることが多いのに対して、ここで見積もられた充填率の値は、それより大きめの値になっている。このことは、充填された試料粉末が試料ホルダの容積に対して過剰な状態になっていることを意味するかもしれない。

そのようなことを知るためにも、測定に用いる粉末試料の充填率を見積もっておくことが有効になる場合がある。

(補足 5.2.2.A) 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、^{つらいち}面一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は重要である。

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^{つらいち}面一の目標は「0.01 mm 程度以内でガラスの^{つら}面と試料粉末の^{つら}面が一致する状態」である。もちろん実際には粉末の充填の際に 0.01 mm 以内の^{つらいち}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^{つら}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。

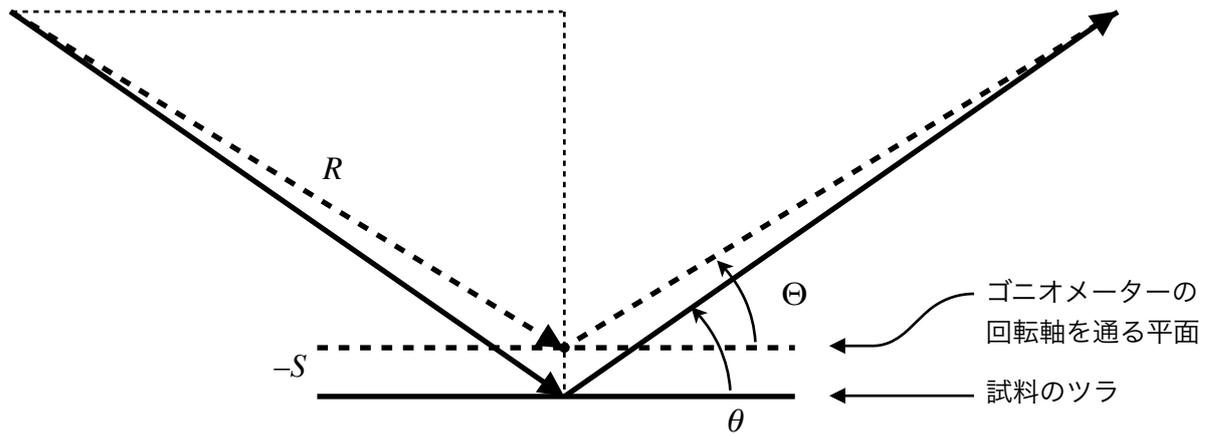


Fig. 5.2.2.A.1 試料位置ずれの効果。ゴニオメーターの角度を 2Θ (Θ はギリシャ大文字のシータ), 回折角を 2θ (θ はギリシャ小文字のシータ) で表す。試料のツラが凹んでいると, 本来の回折角 2θ より浅い (低い) ゴニオメーター角度 2Θ で回折ピークが出現し, 回折ピーク位置が低角側にずれる。

ゴニオメーター半径 R , ゴニオメーター角 2Θ , 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.A.1](#) から, 一般的に

$$\begin{aligned} R \cos \Theta \tan \theta &= R \sin \Theta - S \\ \Rightarrow R \cos \Theta \tan(\Theta + \Delta\theta) &= R \sin \Theta - S \end{aligned} \quad (5.2.A.1)$$

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,

$$\tan(\Theta + \Delta\theta) = \frac{\tan \Theta + \tan \Delta\theta}{1 - \tan \Theta \tan \Delta\theta} \simeq \frac{\tan \Theta + \Delta\theta}{1 - \Delta\theta \tan \Theta} \quad (5.2.A.2)$$

だから,

$$\begin{aligned} \frac{R \cos \Theta (\tan \Theta + \Delta\theta)}{1 - \Delta\theta \tan \Theta} &\simeq R \sin \Theta - S \\ \Rightarrow R \sin \Theta + R \Delta\theta \cos \Theta &\simeq R \sin \Theta - R \Delta\theta \tan \Theta \sin \Theta - S + S \Delta\theta \tan \Theta \\ \Rightarrow R \Delta\theta \cos \Theta &\simeq -R \Delta\theta \tan \Theta \sin \Theta - S + S \Delta\theta \tan \Theta \\ \Rightarrow (R \cos \Theta + R \sin \Theta \tan \Theta) \Delta\theta &\simeq -S \\ \Rightarrow \frac{R(\cos^2 \Theta + \sin^2 \Theta) \Delta\theta}{\cos \Theta} &\simeq -S \\ \Rightarrow \Delta\theta &\simeq -\frac{S \cos \Theta}{R} \\ \Rightarrow \Delta 2\theta &\simeq -\frac{2S \cos \Theta}{R} \end{aligned} \quad (5.2.A.3)$$

となる。

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

粉末回折ピークは, 回折角 2θ がブラッグ条件を満たす時に現れる。回折角 2θ とゴニオメーター角 2Θ 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 2Θ 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 2Θ を便宜上「回折角」と呼ぶことが実際には多いが、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 2Θ 位置は回折角 2θ 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 2θ 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 2Θ 位置は回折角 2θ 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、

$$\Delta 2\Theta \simeq + \frac{2S \cos \Theta}{R} \quad (5.2.A.4)$$

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° 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。

ブラッグ・ブレンターノ型の粉末回折計の装置取差によって観測されるピーク位置が本来の位置からずれて（シフトして）現れることについては、既に実用上問題のないレベルで自動補正することが可能になっている (Ida et al., 2018)。しかし、試料位置ずれ効果は、純粋に装置に由来するのではなく、試料によって変化する。試料位置ずれ効果によるピークシフトを補正するためには、実測の回折データを再現するように、式 (5.2.A.4) 中の位置ずれパラメーター S を調整する方法をとることが合理的である。逆に冪多項式やガウス・ルジャンドル多項式 (Gauss-Legendre polynomials) など、全く物理的な根拠を持たないシフトモデルを使って強引にフィットさせるような方法をとった場合には、見積もられる格子定数は信頼のできない値になるものと考えた方がよい。 (↩)

(補足 5.2.2.B) 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、このモデルは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 5.2.2.C) 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**を意図的に混入して共粉碎する。
- (vi) 遊星ボールミル planetary ball mill やビーズミル beads mill などの**強力な粉碎機**を使って、とことん細くなるまで粉碎する。

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、粉末 X線回折測定における選択配向効果の排除は「永遠のテーマ」のような面がある。

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 μm 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 5.2.2.D) 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たい理由は、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 μ は充填率に比例し、侵入深さ μ^{-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 5.2.2.A) 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。

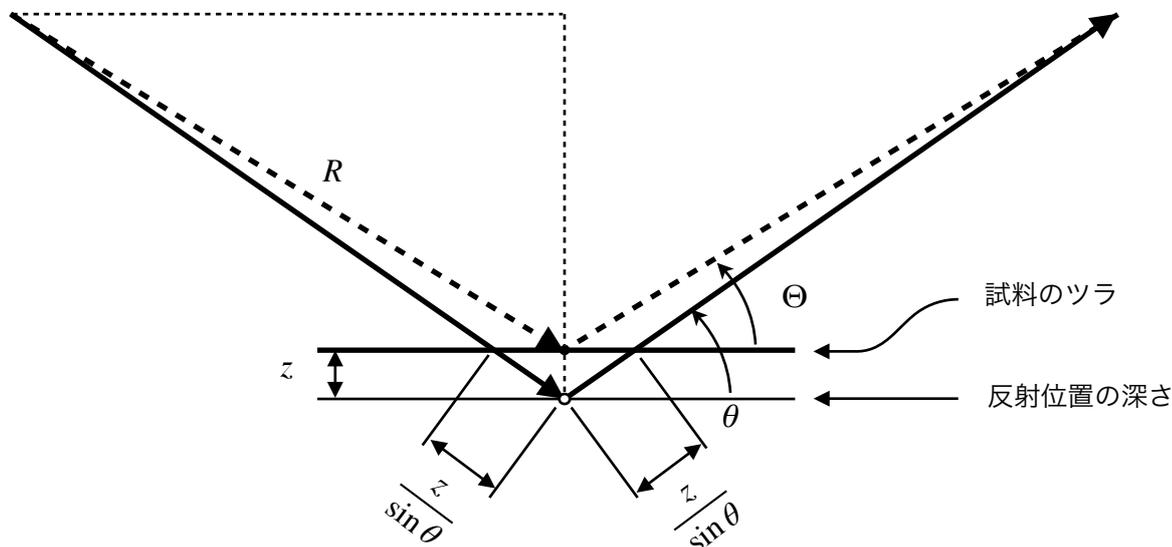


Fig. 5.2.2.D.1 試料透過性の効果。ゴニオメーターの角度を 2Θ (Θ はギリシャ大文字のシータ), 回折角を 2θ (θ はギリシャ小文字のシータ) で表す。

Fig. 5.2.2.D.1 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 5.2.2.A) の効果を参考にするると、深さ z の位置で反射した回折線は、

$$\Delta 2\theta \approx -\frac{2z \cos \Theta}{R} \quad (5.2.2.D.1)$$

で表される角度だけ「正しい回折角」からずれる。

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 μ 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、

$$S_V I_A \frac{A}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin\theta}\right) \Delta z \quad (5.2.2.D.2)$$

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：

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) = \int_0^Z \delta\left(\Delta 2\theta + \frac{2z \cos\theta}{R}\right) S_V I_A \frac{A}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin\theta}\right) dz \quad (5.2.2.D.3)$$

で表される。式 (5.2.2.D.3) 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、

$$\int_a^b \delta(x) f(x) dx = \begin{cases} f(0) & [a < 0 < b] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (5.2.2.D.4)$$

となる性質がある。式 (5.2.2.D.3) 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、

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

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

$$\begin{aligned} z : 0 &\rightarrow Z \\ x : \Delta 2\theta &\rightarrow \Delta 2\theta + \frac{2Z \cos\theta}{R} \end{aligned}$$

などの関係から、

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) = \frac{S_V I_A A}{\sin\theta} \int_{\Delta 2\theta}^{\Delta 2\theta + 2Z \cos\theta/R} \delta(x) \exp\left[-\frac{2\mu R(x - \Delta 2\theta)}{2 \sin\theta \cos\theta}\right] \frac{R dx}{2 \cos\theta} \quad (5.2.2.D.5)$$

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 (5.2.2.D.5) は

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) \simeq \frac{S_V I_A A R}{\sin 2\Theta} \int_{\Delta 2\theta}^{\Delta 2\theta + 2Z \cos\theta/R} \delta(x) \exp\left[-\frac{2\mu R(x - \Delta 2\theta)}{\sin 2\Theta}\right] dx \quad (5.2.2.D.6)$$

とも書ける。式 (5.2.2.D.4) に示したデルタ関数の性質を使えば式 (5.2.2.D.6) は解けて、

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) \simeq \begin{cases} \frac{S_V I_A A R}{\sin 2\Theta} \exp\left(\frac{2\mu R \Delta 2\theta}{\sin 2\Theta}\right) & [\Delta 2\theta < 0 < \Delta 2\theta + 2Z \cos\theta/R] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (5.2.2.D.7)$$

となり、場合分けのところを書き直せば

$$I_{ST}(\Delta 2\theta) \simeq \begin{cases} \frac{S_V I_A A R}{\sin 2\Theta} \exp\left(\frac{2\mu R \Delta 2\theta}{\sin 2\Theta}\right) & \left[-\frac{2Z \cos\theta}{R} < \Delta 2\theta < 0\right] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (5.2.2.D.8)$$

となる (Ida and Kimura, 1999)。X線の侵入深さ μ^{-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、

$$I_{ST}(\Delta 2\Theta) \approx \begin{cases} \frac{S_V I_A A R}{\sin 2\Theta} \exp\left(\frac{2\mu R \Delta 2\Theta}{\sin 2\Theta}\right) & [\Delta 2\Theta < 0] \\ 0 & [0 \leq \Delta 2\Theta] \end{cases} \quad (5.2.2.D.9)$$

としても悪くない (多くの粉末回折データ解析は、このことを前提とする)。

このとき、ピークシフトの平均的な大きさは、

$$\langle \Delta 2\Theta \rangle = \frac{\int_{-\infty}^0 \Delta 2\Theta I_{ST}(\Delta 2\Theta) d(\Delta 2\Theta)}{\int_{-\infty}^0 I_{ST}(\Delta 2\Theta) d(\Delta 2\Theta)} = -\frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (5.2.2.D.10)$$

と表され、ぼやけの強さを標準偏差で表現するなら

$$\sigma_{ST} = \sqrt{\langle (\Delta 2\Theta)^2 \rangle - \langle \Delta 2\Theta \rangle^2} = \frac{\sin 2\Theta}{2\mu R} \quad (5.2.2.D.11)$$

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 cm³, 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 α 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° 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 5.2.3.B) 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意味づけが格段に変わる場合もあることを知っておく方が良いでしょう。 (↔)

(補足 5.2.3.A) 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、狭いものなどを使いたい場合には、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 5.2.3.B) 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、さらに質量減衰係数 (μ/ρ) がわかっているれば線減衰係数 μ あるいは侵入深さ μ^{-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、凹みの深さをマイクロメーターなどを使った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^{くぼ}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^{くぼ}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^{くぼ}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が必須というわけではないが、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。(↔)

(補足 5.2.4.A) 薬包紙の扱い方 (↔)

少量の粉末を一時的に保存するときに薬包紙^{やくほうし}（パラフィン紙、パラピン）weighing paper を使う場合が多い。薬包紙^{やくほうし}は紙にパラフィン（脂肪族飽和炭化水素）を含浸させたものであり、疎水性があるので、医薬品などのように多くの場合に親水性 hydrophilic^{ハイドロフィリック}の粉末は付着しにくい^{ハイドロフォビック}が、疎水性 hydrophobic の粉末は普通の紙よりむしろ付着しやすい傾向がある。

薬包紙の折り方には色々な流儀があるが、三角に折ったあと、はじめに左右の角を水平に折る折り方では、粉を包んだ後に左右に傾けることを繰り返すと端から粉が漏れて出てくる場合があるので、左右を斜め上に折り上げる折りの方が確実に粉末を保持しやすい。

「薬剤師の薬包紙の折り方」と呼ばれる方法では、初めに薬包紙を折るときに、角を合わせずに、最初の折り目を対角線からずらして折る。理由は明確でないらしいが、「薬剤師の折り方」をすると、閉じた薬包紙を開いて粉を他の容器に注ぎ込む操作をするときに、粉がスムーズに流れやすくなる傾向があると思われる。(↔)

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. & 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. & 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. & 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)]