

卒業論文

粉末 X 線回折装置を用いた物質の結晶構造解析

平成 31 年 2 月 5 日

京都教育大学 理科領域専攻

学籍番号 151197

藤野 大地

概要

本研究では、X線測定技術や、データ処理技術についての知見を得ること及び、結晶構造についての理解を深めることを目的とし、粉末X線回折装置を用いた測定を行う。

そこで、ダイヤモンド構造の試料としてSiの粉末、NaCl構造の試料として食塩、体心立方格子の構造を持つ試料として鉄粉を用意し、その内、Siについて測定を行い、ミラー指数、格子定数、面間隔を求めると共に、消滅則の理論を用いて結晶構造を決定する。

また、石絵具用原石五種類を測定し、その構成成分について分析を行う。

なお、粉末X線回折装置の度重なる故障により、測定が困難となって以降は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた石絵具用原石の測定も行った。しかしながら、こちらで測定できるのは構成元素であり、化合物の同定が行えないため、今後、測定未実施の試料についても、粉末X線回折装置を用いた測定を行う必要がある。

目次

1 序論	7
1.1 緒言	7
1.2 X線について	8
1.2.1 X線の性質	8
1.2.2 X線の発生	9
1.3 結晶の構造	10
1.3.1 格子定数	10
1.3.2 ミラー指数	11
1.3.3 面間隔	11
1.4 結晶による X線の回折	12
1.4.1 X線の回折	12
1.4.2 ブラッグの条件	12
1.5 粉末 X線回折測定法	14
1.5.1 粉末 X線回折装置の構成	14
1.5.2 試料の作製と注意	15
1.5.3 得られる情報の特徴	15
1.6 蛍光 X線分析法	16
1.6.1 エネルギー分散型蛍光 X線分析装置の構成	16
1.6.2 蛍光 X線分析法	17
2 粉末 X線回折装置による物質の結晶構造解析	18
2.1 方法	18
2.2 測定結果	21
2.3 考察	22
2.3.1 回折ピークのミラー指数の決定	22
2.3.2 観測されないピークの指数から構造を決定	23
2.3.3 格子定数の算出	24
2.3.4 面間隔の算出	25
3 絵具用原石の分析	26

3.1 粉末 X 線回折装置による測定	26
3.1.1 方法	26
3.1.2 測定結果	29
3.1.3 考察	31
3.2 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による測定	32
3.2.1 方法	32
3.2.2 測定結果	35
3.2.3 考察	51
4 結言	52
謝辞	54
参考文献	54

目次

図 1-1 X線管	9
図 1-2 格子定数	10
図 1-3 ミラー指数の例.....	11
図 1-4 ブラックの条件.....	12
図 1-5 粉末 X線回折装置	14
図 1-6 粉末 X線回折装置の構成.....	14
図 1-7 エネルギー分散型蛍光 X線分析装置本体（左） 試料台（右）	16
図 1-8 分析装置の内部構成	17
図 2-1 試料「食塩」	18
図 2-2 鉄粉.....	19
図 2-3 試料「鉄粉」	19
図 2-5 エラーメッセージ「LINE CURRENT ABNORMAL」	19
図 2-6 エラーメッセージ「EXECUTE DATUM BECAUSE OF LIMITER-CONTACT」	20
図 2-7 Siの測定データ	21
図 2-8 Siの測定データのマッチング結果.....	21
図 3-1 株式会社 東京サイエンス 『天然に産する鉱物の絵具 石の絵具』（左） 試料の作製 研磨剤と水（右）	26
図 3-2 試料の作製 原石の研磨（左） 試料「アズライト」（右）	27
図 3-3 試料「グラファイト」（左） 試料「ジャスパー」（右）	27
図 3-4 試料「マラカイト」（左） 試料「ピクチャーストーン」（右）	27
図 3-5 試料「研磨剤」	28
図 3-6 試料「岩群青」	28
図 3-7 岩群青の測定データ	29
図 3-8 岩群青の測定データのマッチング結果.....	29
図 3-9 研磨剤の測定データ	30
図 3-10 研磨剤の測定データのマッチング結果.....	30
図 3-11 マラカイト（1）（左） マラカイト（2）（右）	32
図 3-12 マラカイト（3）	32
図 3-13 ピクチャーストーン（1）（左） ピクチャーストーン（2）（右）	33

図 3-14	アズライト (1) (左) アズライト (2) (右)	33
図 3-15	ジャスパー (1) (左) ジャスパー (2) (右)	33
図 3-16	グラファイト (1) (左) グラファイト (2) (右)	34
図 3-17	マラカイトの測定データ (1)	35
図 3-18	マラカイト (1) の定量分析結果	35
図 3-19	マラカイトの測定データ (2)	36
図 3-20	マラカイト (2) の定量分析結果	36
図 3-21	マラカイトの測定データ (3)	37
図 3-22	マラカイト (3) の定量分析結果	37
図 3-23	マラカイトの測定データ (1) ~ (3) の重ね合わせ	38
図 3-24	ピクチャーストーンの測定データ (1)	39
図 3-25	ピクチャーストーン (1) の定量分析結果	39
図 3-26	ピクチャーストーンの測定データ (2)	40
図 3-27	ピクチャーストーン (2) の定量分析結果	40
図 3-28	ピクチャーストーンの測定データ (1), (2) の重ね合わせ	41
図 3-29	アズライトの測定データ (1)	42
図 3-30	アズライト (1) の定量分析結果	42
図 3-31	アズライトの測定データ (2)	43
図 3-32	アズライト (2) の定量分析結果	43
図 3-33	アズライトの測定データ (1), (2) の重ね合わせ	44
図 3-34	ジャスパーの測定データ (1)	45
図 3-35	ジャスパー (1) の定量分析結果	45
図 3-36	ジャスパーの測定データ (2)	46
図 3-37	ジャスパー (2) の定量分析結果	46
図 3-38	ジャスパーの測定データ (1), (2) の重ね合わせ	47
図 3-39	グラファイトの測定データ (1)	48
図 3-40	グラファイト (1) の定量分析結果	48
図 3-41	グラファイトの測定データ (2)	49
図 3-42	グラファイト (2) の定量分析結果	49
図 3-43	グラファイトの測定データ (1), (2) の重ね合わせ	50

図 4-1 Si の測定データの回折ピークのミラー指数及び、面間隔	52
図 4-2 測定未実施の試料.....	53

表目次

表 2-1 3つの回折ピークのミラー指数 (HKL) の決定	23
表 2-2 消滅則による回折パターン	24
表 2-3 面間隔 D の算出	25

1 序論

1.1 緒言

粉末 X 線回折測定法は、粉末試料に X 線を照射し、その物質中の電子を強制振動させることにより生じる干渉性散乱 X 線による回折強度を、各回折角について測定する方法であり、物質を構成している化合物の原子の規則的配列を調べることを主な目的としている。ほとんどの固体物質は結晶状態で存在し、粉末 X 線回折装置による分析が可能であるが、非晶質や液体はこの分析に適した試料ではない。

X 線における測定技術や、コンピュータによるデータ処理技術は、所属する研究室の専門である素粒子物理学の分野においても重要であると同時に、X 線回折については、高校物理の教科書にも記述があるが、授業で深く取り上げることが少なく、その実際について関心を持った。

そこで本研究では、消滅則の理論や結晶構造についての理解を深め、X 線測定技術や、データ処理技術についての知見を得ること及び、石絵具用原石の構成成分を同定することを目的とし、1994 年 4 月より本学で利用されてきた、マック・サイエンス社製の X 線回折装置を用いて、三種類の異なる結晶構造を持つ試料及び、市販の石絵具セットに同梱されている原石五種類の測定を行った。

1.2 X線について

1.2.1 X線の性質

X線は、電磁波の一種であり、波長は紫外線よりさらに短い、約 $0.01\sim 100\text{ \AA}$ である。可視光と比較して波長が極めて短いために類似した性質と共に、いくつかの異なった性質を示す。

可視光と類似した性質として、真空中を光と同様の速度で進む。また、時には波動として、時には粒子としての振る舞いをみせる。

一方、異なった性質としては、目で識別できない、透過力の大きさ等が挙げられる。X線を物質に当てると一部は物質に吸収され、残りはそのまま透過する。この吸収と透過の割合は、物質の厚さや構成元素によって異なり、一般的には、原子番号の小さい元素では吸収されにくく、原子番号の大きい元素では吸収されやすい。このような強い透過力を利用して、X線は、医療診断におけるレントゲン撮影や、空港の手荷物検査、機械内部の検査等に用いられている。

1.2.2 X線の発生

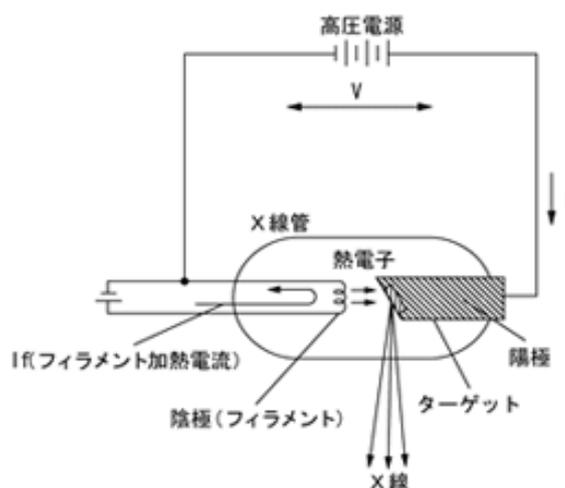


図 1-1 X線管

出典：放射線診療技術研修支援システム -社団法人 日本獣医師会-

<http://www.020329.com/x-ray/bougo/contents/chapter3/3-2-ref01-page2.html>

X線管はX線の発生に最もよく用いられる装置で、真空に近いガラス管に封入された二本の金属電極からなる（図 1-1）。”電流による発熱で陰極から放出される電子（熱電子）が、陰極・陽極間に加えた高電圧によって加速され、陽極（ターゲット）に衝突する。その際一個の電子のもつエネルギーの一部または全部がX線光子のエネルギーになり、残りはターゲットで発生する熱になる”[1]。

尚、電子が原子と相互作用して、その進行方向が曲げられて放出されるX線を連続X線と呼ぶ。また、電子やX線が当たって発生したX線を特性（固有）X線と呼び、なかでもX線が当たって発生したX線を蛍光X線と呼ぶ。

1.3 結晶の構造

1.3.1 格子定数

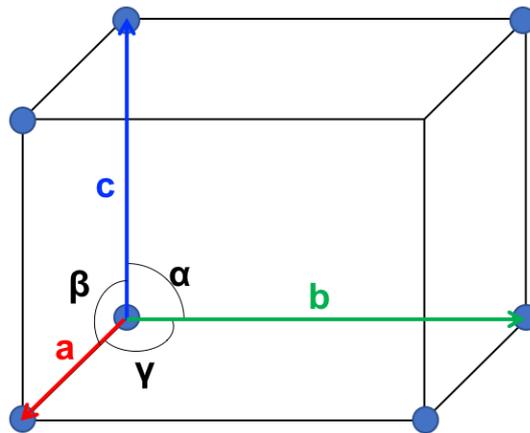


図 1-2 格子定数

出典：物理学のフィロソフィア 格子定数

http://physics.thick.jp/SolidState_Physics/Section1/1-5.html

図 1-2 のように通常、単位格子は六面体で表される。この単位格子を表す、 a 、 b 、 c ベクトルと、それらのベクトル同士が成す角度 α 、 β 、 γ のことを格子定数という。また、軸の長さを書く場合にはオングストロームが単位として用いられることが多い。

尚、立方晶系では、 $a = b = c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ となる。

1.3.2 ミラー指数

すべての格子点は、互いに平行で等間隔の平面群の上に乗せることができる。このような平面を格子面と呼ぶ。格子面群の中で、原点を通る格子面に最も近い格子面が結晶軸を、それぞれ a/h 、 b/k 、 c/l の位置で切るとき、この格子面群を (hkl) で表し、これをミラー指数という (図 1-3)。

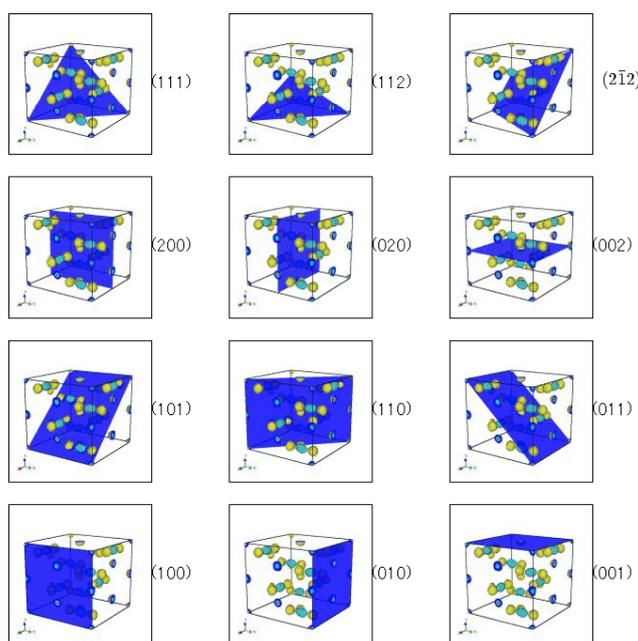


図 1-3 ミラー指数の例

出典：物理のかぎしっぽ ミラー指数 (面)

<http://hooktail.sub.jp/solid/millerIndex1/>

1.3.3 面間隔

ミラー指数 (hkl) の格子面群は、等しい間隔で配列しており、この間隔を面間隔とよび d で表す。

d と (hkl) の関係式は、結晶系によって異なり、立方晶系では、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

である。

1.4 結晶による X 線の回折

1.4.1 X 線の回折

物質に入射した X 線の一部は、波長が変わらずに散乱される（トムソン散乱）。この散乱は 1 個 1 個の電子によって生ずる。原子は電子の集合体であるので、トムソン散乱の干渉によって原子による X 線の散乱が説明できる。さらに、原子が規則正しく集合した結晶は、原子による散乱 X 線の干渉の結果、特定の方向に強く散乱する。これが結晶による X 線の回折である。

1.4.2 ブラッグの条件

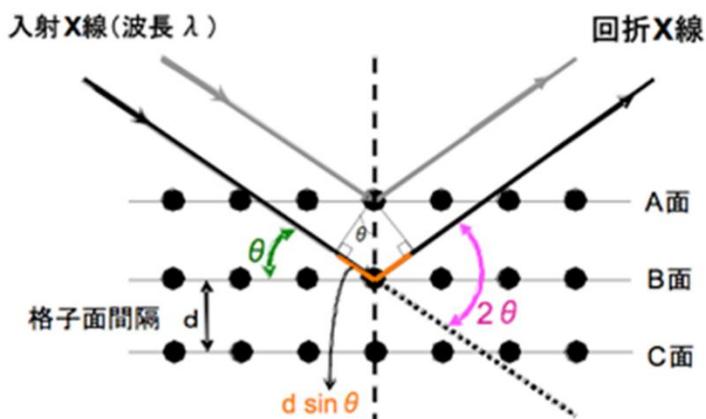


図 1-4 ブラッグの条件

出典：ナノサイエンス株式会社 組織分析：XRD(X 線回折)

http://www.nanoscience.co.jp/surface_analysis/technique/XRD.html

結晶内では、規則正しく並んだ原子を含む互いに平行な平面が何組も考えられる。その一組の平行平面に、波長 λ [m] の X 線を平面と角 θ をなす方向から入射させる。X 線は多くの平行平面内の原子によって散乱され、いろいろな方向に進む。散乱された X 線が干渉して強め合うのは、反射の法則を満たす方向で、しかも、隣り合う 2 つの平面で反射された X 線が同位相になるから、この条件は、

$$2d \sin \theta = N\lambda \quad (N \text{ は整数})$$

と表される。これをブラッグの条件という (図 1-4)。

1.5 粉末 X 線回折測定法

1.5.1 粉末 X 線回折装置の構成



図 1-5 粉末 X 線回折装置

粉末 X 線回折装置 (図 1-5) は、大きく分けて X 線を発生させる X 線発生装置、角度 2θ を測るゴニオメータ、X 線強度を測定する計数装置、これらを制御し、計数値の演算を行う制御演算装置の四つの部分からなる (図 1-6)。

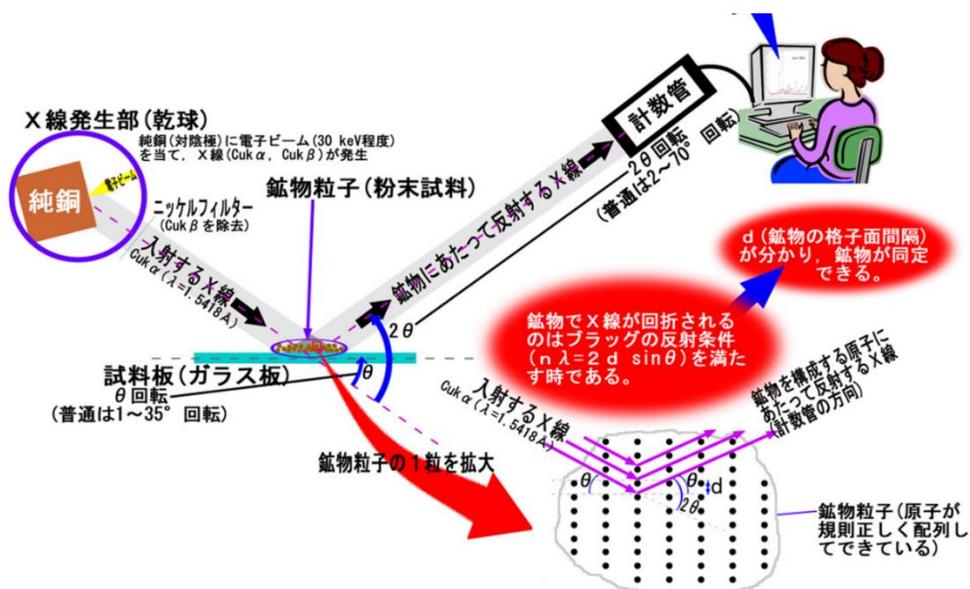


図 1-6 粉末 X 線回折装置の構成

出典：倉敷市立自然史博物館 通常の X 線粉末回折の実験システム

<http://www2.city.kurashiki.okayama.jp/musnat/geology/mineral-rock-sirabekata/mineral44/epx-mineral/XRD/XRD-system.html>

1.5.2 試料の作製と注意

試料は微細結晶で、無配向であることが前提であり、 $10\mu\text{m}$ 程度に粉砕することが望ましい。試料を指の間ですり合わせて粒を感じない程度が目安となる。

また、試料板に詰める際は、試料面を平面にし、試料板と平行に充境するよう注意する。

1.5.3 得られる情報の特徴

“粉末 X 線回折法では、回折データ（混合物でも可）と既知の単一化合物の回折データとの比較対照から、その化合物が同定される。結晶性化合物はそれぞれ固有の回折 X 線データ・パターンを有しているため、未知試料がどの既知化合物のデータ・パターンと一致するかを探索する事になる。

X 線回折で得られるデータ・パターンは原子配列の規則性を反映したものであるから、化学組成が同一で構造の異なる結晶形の相異判定等に威力を発揮する。二種以上の化合物の混合物の場合でも、それぞれの化合物の同定分析をすることができるし、単なる混合物か固溶体形成かの判断にも威力を発揮する。

一般的にあって、原子配列の規則性の不十分な結晶や結晶化の度合の低い固体になると回折強度は減少し、スペクトル・ピークは広巾化する。従って、混合試料中の微量化合物の同定分析に適した分析法とはいえない。微量物質の検出限界は試料によってまちまちであるが、 $0.1\sim 10\%$ 程度といわれている”[2]。

1.6 蛍光 X 線分析法

1.6.1 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の構成



図 1-7 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置本体（左） 試料台（右）

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（Energy Dispersive X-ray spectrometer、EDX と略記）は、試料に X 線を照射し、試料から発生する蛍光 X 線を検出する装置本体（図 1-7）と、EDX ソフトウェアによって装置本体を操作し、検出した蛍光 X 線データを分析・処理する PC、分析結果を印刷するプリンターで構成されている。

装置本体には、試料に X 線を照射する X 線管と、試料から発生した蛍光 X 線を検出する検出器が内蔵されている。測定の際は、ノイズを軽減するため、液体窒素を用いて検出器を冷却する（図 1-8）。

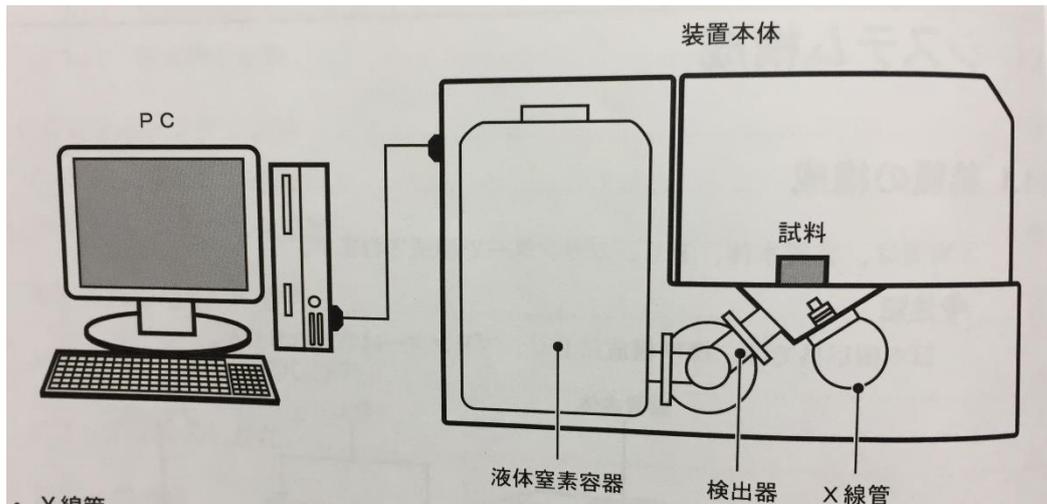


図 1-8 分析装置の内部構成

出典：島津エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 取扱説明書 [ハードウェア編]

1.6.2 蛍光 X 線分析法

測定は、装置本体の試料台に丸く空いている穴（図 1-7）を覆うように試料を置いて行う。

1.2.2 項で述べたように、X 線が物質（試料）に当たることによって発生する X 線を蛍光 X 線と呼ぶ。蛍光 X 線は元素によって固有のエネルギー（波長）を持っているので、それを調べることで元素を特定できる。

また、蛍光 X 線の強度は、元素の含有量に比例するので、その強度を測定することで元素の量を推定できる。

2 粉末 X 線回折装置による物質の結晶構造解析

2.1 方法

三種類の異なる結晶構造を持つ試料をそれぞれ粉末 X 線回折装置で測定し、そのデータを解析する。ダイヤモンド構造の試料として Si の粉末、NaCl 構造の試料として食塩、体心立方格子の構造を持つ試料として鉄粉を用意した。

最初に Si 粉末の測定を、特性 X 線： $\text{CuK}\alpha = 1.541 \text{ \AA}$ で実施し、データの解析を行った。

測定条件は以下の通りである。

管電圧・電流 : 40kV, 40mA

走査速度 (2θ) : $8.0^\circ / \text{min}$

走査範囲 (2θ) : $3 \sim 90^\circ$

データ取込間隔 : 0.02°

その後、食塩及び鉄粉 (図 2-1~3) の測定を幾度も試みたが、装置の不具合や故障 (図 2-4,5) が度重なり、本稿執筆時点で測定を完了することができていない。したがって、次節以降 Si の測定データ (図 2-6,7) についてのみ、解析を行う。



図 2-1 試料「食塩」

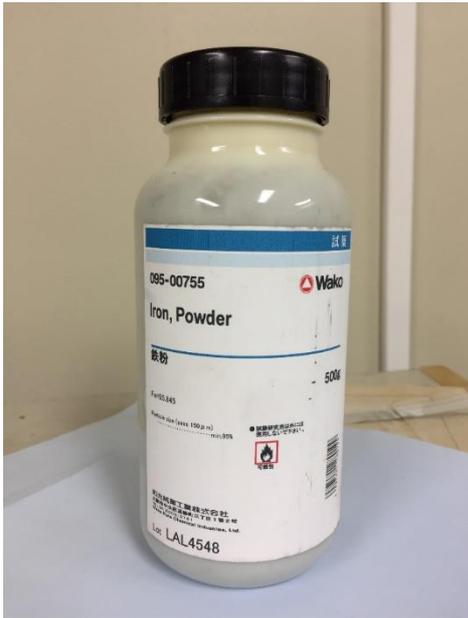


図 2-2 鉄粉

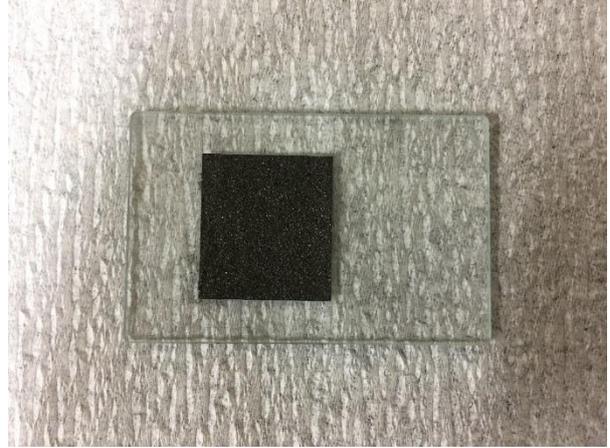


図 2-3 試料「鉄粉」

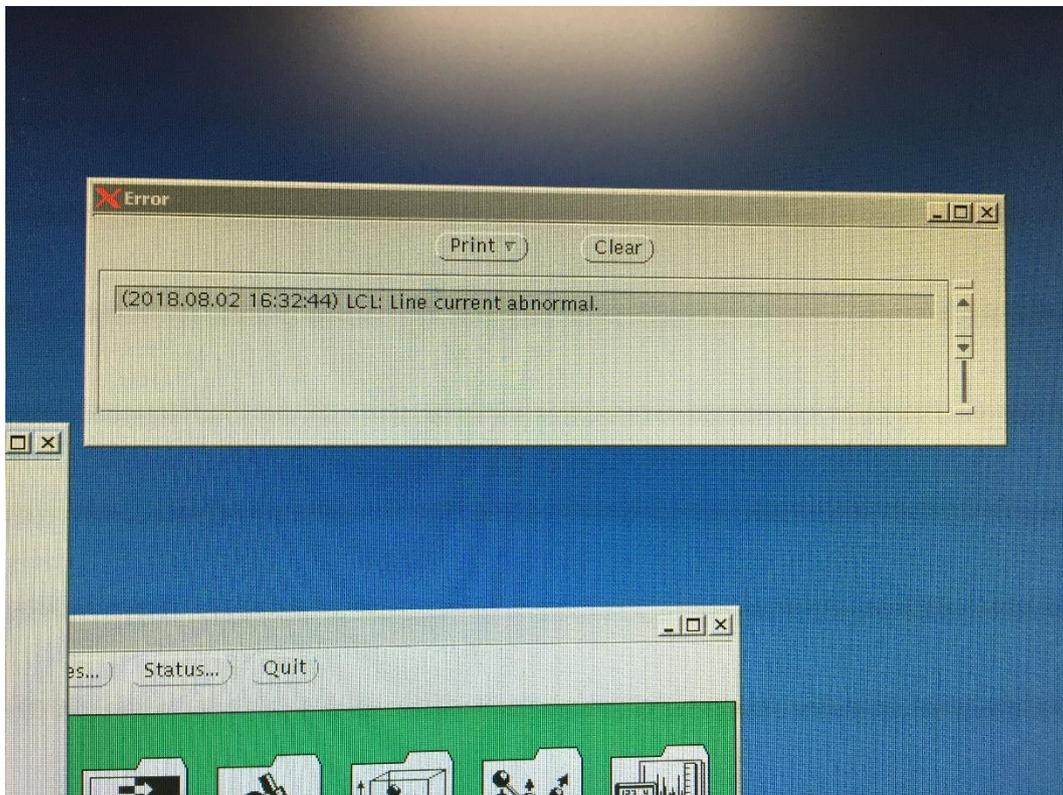


図 2-4 エラーメッセージ「Line current abnormal」

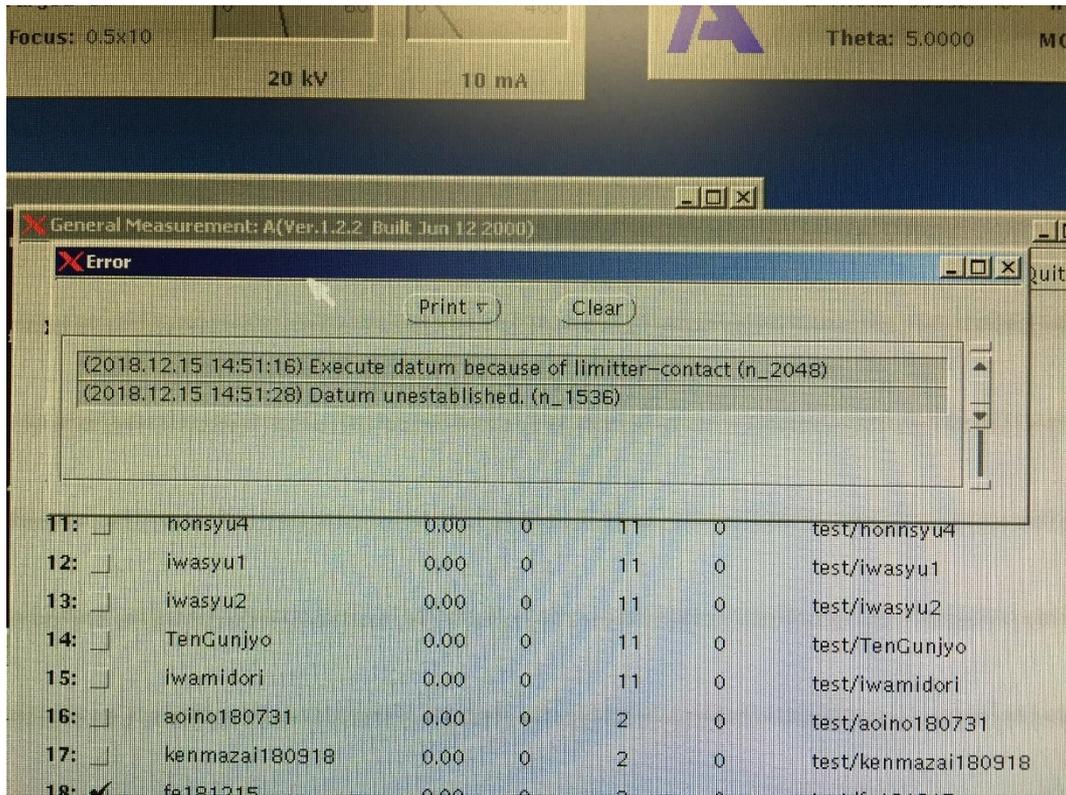


図 2-5 エラーメッセージ「Execute datum because of limiter-contact」

2.2 測定結果

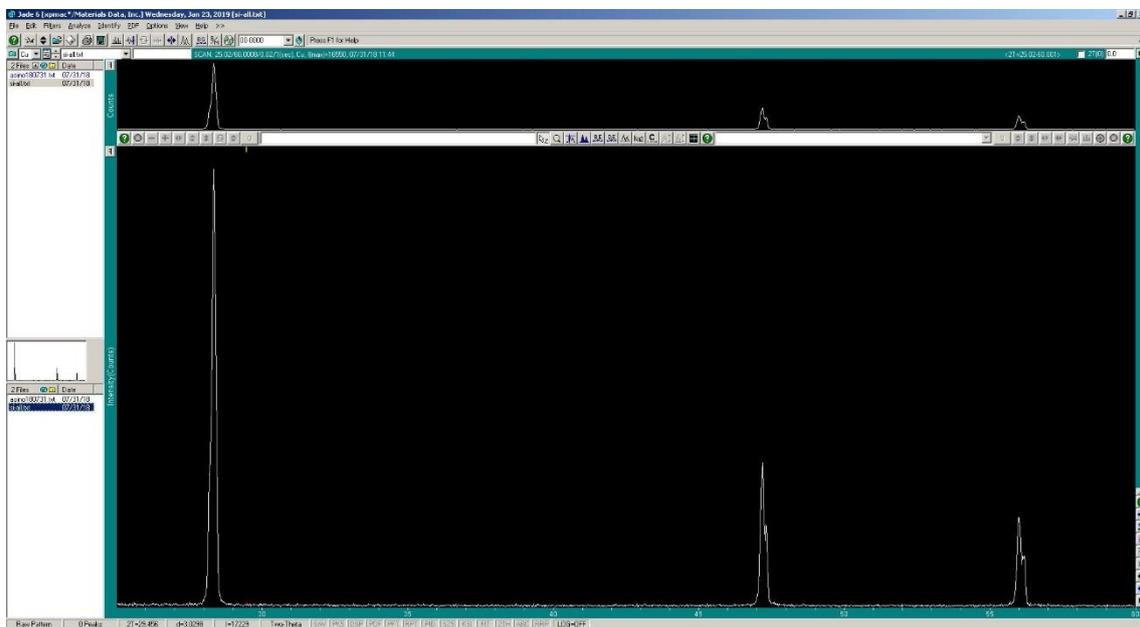


図 2-6 Si の測定データ

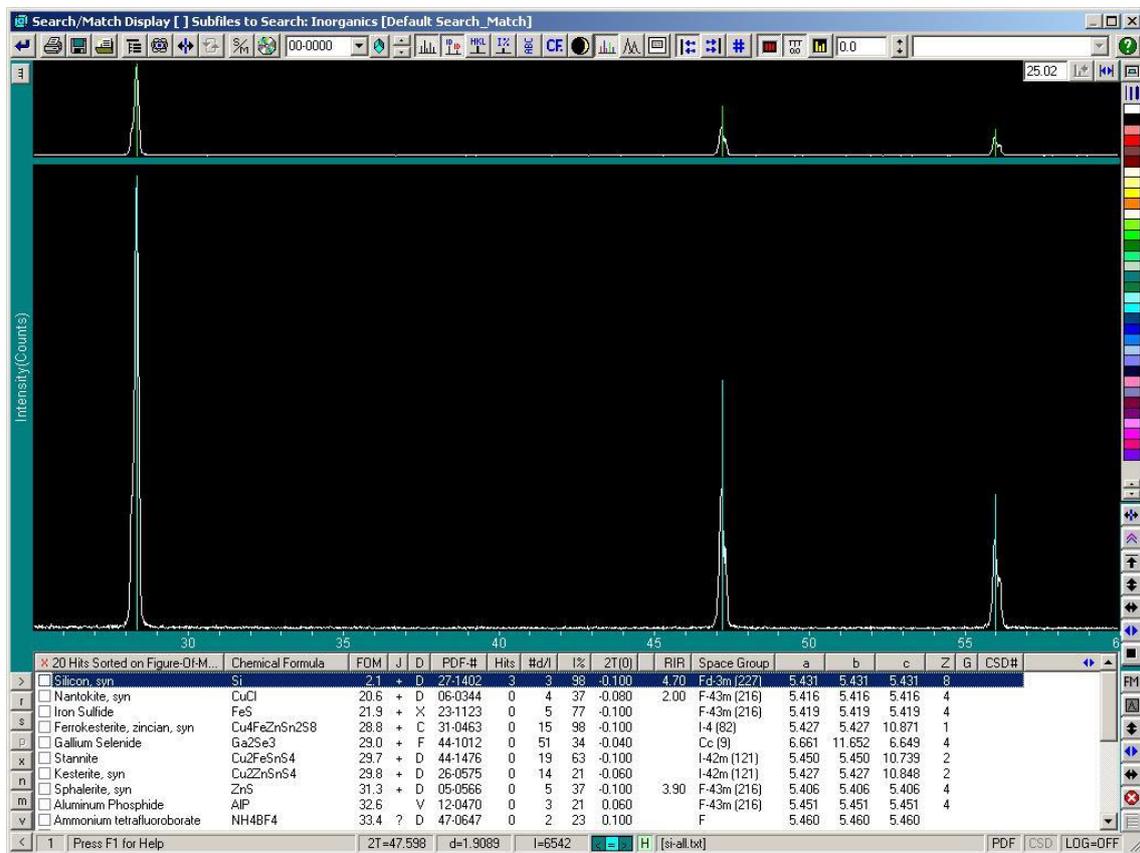


図 2-7 Si の測定データのマッチング結果

グラフの縦軸は回折強度(cps)、横軸は入射 X 線の延長と回折 X 線とのなす角、すなわち回折角 2θ ($^{\circ}$) を表す。

Si の測定データ (図 2-6) からは、明確な 3 つの回折ピークが確認できた。上で示した図の他に、各回折角での回折強度の値が示されたデータが、テキスト形式 (膨大な分量であるため掲載略) で得られており、そのデータから 3 つの回折ピークはそれぞれ、回折角 $2\theta = 28.34^{\circ}$ 、 47.22° 、 56.01° の位置に存在することが分かった。

また、マッチングを行った結果、Jade6 のデータベースより、「Si」と同定された (図 2-7)。

2.3 考察

2.3.1 回折ピークのミラー指数の決定

3 つの回折ピークについて、回折角が小さい順に、 $n=1, 2, 3$ とする。まず、それぞれのミラー指数 (hkl) を決定する。

X 線の波長 λ と結晶の面間隔 d について、ブラッグの条件 $2d \sin \theta = N\lambda$ より、

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2}$$

Si は立方晶系の結晶であることから、格子定数 a と面間隔 d の関係式は、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \dots \textcircled{1}$$

よって、

$$\frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = \frac{\sin^2 \theta_1}{m_1} = \frac{\sin^2 \theta_2}{m_2} = \dots = \frac{\sin^2 \theta_n}{m_n} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\text{但し、} m_n = h_n^2 + k_n^2 + l_n^2$$

さらに変形し、

$$m_n = m_1 \times \frac{\sin^2 \theta_n}{\sin^2 \theta_1}$$

$m_n = h_n^2 + k_n^2 + l_n^2$ より、 m_n は必ず整数を取るはずである。

よって、 m_1 に適当な整数を代入して、 $n=1, 2, 3$ それぞれについて、 $m_1 \times \frac{\sin^2 \theta_n}{\sin^2 \theta_1}$ を計算し、得られた値の全てが整数となる組み合わせを探す (表 2-1)。すると、 m_1 に 3 を代入した際の、 $m_1 \times \frac{\sin^2 \theta_n}{\sin^2 \theta_1}$ の値が、 $n=1, 2, 3$ についてそれぞれ、3、8.03、11.04 とほぼ全て整数となったことから、 $m_1 = 3$ 、 $m_2 = 8$ 、 $m_3 = 11$ とわかる。 $m_n = h_n^2 + k_n^2 + l_n^2$ であるから、3つの回折ピーク $n=1, 2, 3$ のミラー指数はそれぞれ、(111)、(220)、(311) であると考えられる。

表 2-1 3つの回折ピークのミラー指数 (hkl) の決定

n	2θ (deg)	$\sin^2 \theta$	$1 \times \frac{\sin^2 \theta_n}{\sin^2 \theta_1}$	$2 \times \frac{\sin^2 \theta_n}{\sin^2 \theta_1}$	$3 \times \frac{\sin^2 \theta_n}{\sin^2 \theta_1}$	$4 \times \frac{\sin^2 \theta_n}{\sin^2 \theta_1}$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl
1	28.34	0.060	1	2	3	4	3	111
2	47.22	0.160	2.68	5.35	8.03	10.71	8	220
3	56.01	0.220	3.68	7.36	11.04	14.72	11	311

2.3.2 観測されないピークの指数から構造を決定

“物質の原子配列に基づく格子面の全てで、回折ピークが得られるわけではない”[3]。これは、結晶構造因子 (結晶の単位胞の原子の種類と位置によって決まる、結晶からの回折波の振幅と位相を与えるもの) が 0 になるためであり、結晶の対称性によって、各原子の寄与が打ち消し合うことで、特定の面からの反射が観測されない。また、一般にこれを消滅則という。

消滅則より、面心立方格子では h, k, l が偶奇混合のときに、体心立方格子では $h+k+l$ が奇数のときに回折ピークが観測されない。さらに、面心立方格子のうちダイヤモンド構造では、 h, k, l が偶奇混合のときに加え、 $h+k+l = 4s+2$ ($s=0,1,2,\dots$) のときにも回折ピークが観測されない。

よって、2.3.1 項で決定した観測されたピークのみラー指数と、消滅則の理論により、Si はダイヤモンド構造であると判断できる (表 2-2)。

表 2-2 消滅則による回折パターン

$h^2+k^2+l^2$	ミラー指数	面心立方格子	体心立方格子	ダイヤモンド構造	観測されたピーク
1	100	—	—	—	—
2	110	—	○	—	—
3	111	○	—	○	○
4	200	○	○	—	—
5	210	—	—	—	—
6	211	—	○	—	—
7	—	—	—	—	—
8	220	○	○	○	○
9	300, 221	—	—	—	—
10	310	—	○	—	—
11	311	○	—	○	○
12	222	○	○	—	—
13	320	—	—	—	—
14	321	—	○	—	—

2.3.3 格子定数の算出

2.3.1 の②式、

$$\frac{\sin^2\theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

に、回折ピーク $n=3$ の回折角 $2\theta = 56.01^\circ$ 、ミラー指数 (311) 及び、X線の波長 $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ を代入すると、格子定数 a は、

$$a = 5.442 \text{ \AA}$$

と求まり、Siの格子定数の文献値 $a = 5.430 \text{ \AA}$ との誤差は、 -0.227% となった。

回折ピーク $n=3$ の値を計算に用いたのは、ブラッグの条件 $2d \sin\theta = \lambda$ を微分して整理すると、

$$\frac{\Delta d}{\Delta\theta} = -d \cdot \cot\theta$$

となり、回折角 θ の値を 90° に近づけたときにより精度の高い d 値を求めることができるため、高角度側のピークでは格子定数 a をより高精度に決定できるからである。

2.3.4 面間隔の算出

2.3.1 の①式、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

に、3つの回折ピーク $n = 1, 2, 3$ それぞれの、2.3.1 項で決定したミラー指数 ($h k l$)、2.3.3 項で求めた格子定数 a の値を代入して計算すると、面間隔 d の値はそれぞれ、3.147 Å、1.924 Å、1.641 Å と求めた (表 2-3)。

表 2-3 面間隔 d の算出

n	$2\theta(\text{deg})$	hkl	$d(\text{Å})$
1	28.34	111	3.147
2	47.22	220	1.924
3	56.01	311	1.641

3 絵具用原石の分析

3.1 粉末 X 線回折装置による測定

3.1.1 方法

株式会社 東京サイエンス『天然に産する鉱物の絵具 石の絵具』(図 3-1) より、原石五種類の構成成分を粉末 X 線回折装置での測定により同定する。原石は、アズライト (藍銅鉱)、グラファイト (石墨)、ジャスパー (碧玉)、マラカイト (孔雀石)、ピクチャーストーンの五種類。

原石を粉末にするため、以下の手順を踏む。

1. タイルの上に、研磨剤を適量おき、水を数滴加える (図 3-1)。
2. 水を加えた研磨剤の上に原石をのせそのまま 30 分程擦る (図 3-2)。
3. 作製した試料を試料板に平面に、試料板と平行に充填する (図 3-2~)。

上記の通りの手順を踏む為、試料には研磨剤が混入する。したがってまずは研磨剤のみ (図 3-5) を測定し、構成成分の同定を行った。

その後、原石の測定を行う予定であったが、2.1 節で述べた通り、装置の不具合や故障 (図 2-4,5) が度重なり、本稿執筆時点で測定を完了することができていない。したがって、次節以降では研磨剤の測定データ及び、事前に装置の動作テストで測定した天然岩絵具「岩群青」(図 3-6) の測定データを示し、考察を行う。



図 3-1 株式会社 東京サイエンス 『天然に産する鉱物の絵具 石の絵具』(左) 試料の作製 研磨剤と水 (右)

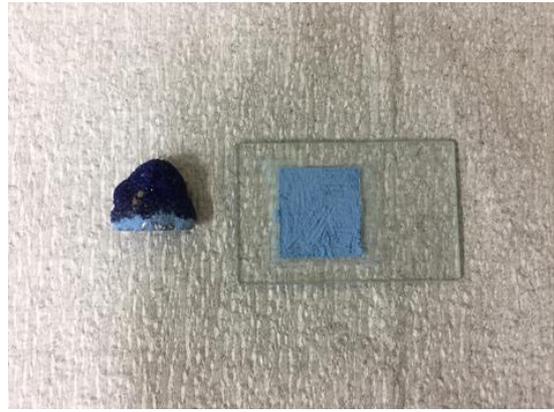


図 3-2 試料の作製 原石の研磨 (左) 試料「アズライト」(右)

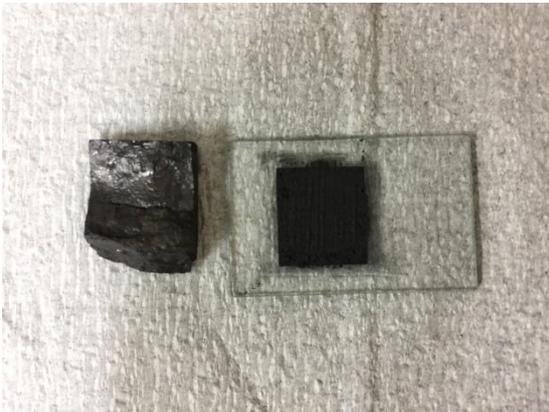


図 3-3 試料「グラファイト」(左) 試料「ジャスパー」(右)



図 3-4 試料「マラカイト」(左) 試料「ピクチャーストーン」(右)

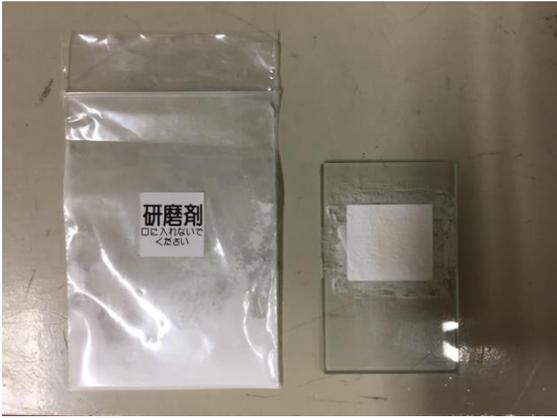


図 3-5 試料「研磨剤」



図 3-6 試料「岩群青」

3.1.2 測定結果

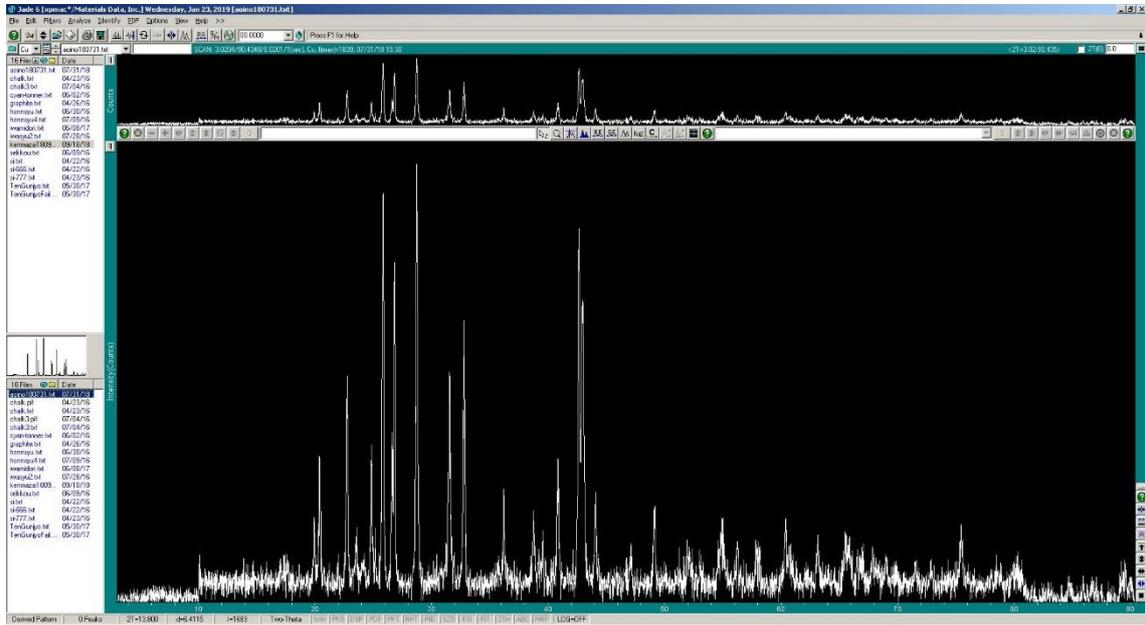


図 3-7 岩群青の測定データ

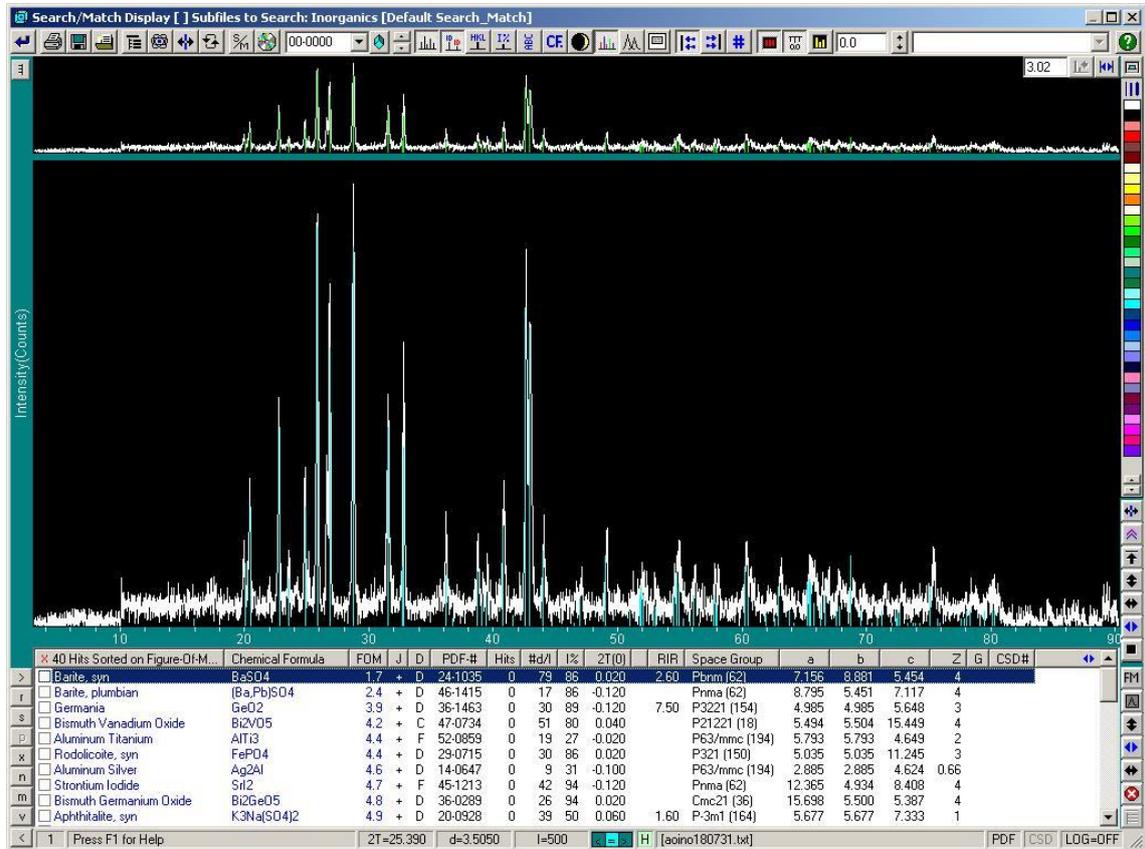


図 3-8 岩群青の測定データのマッチング結果

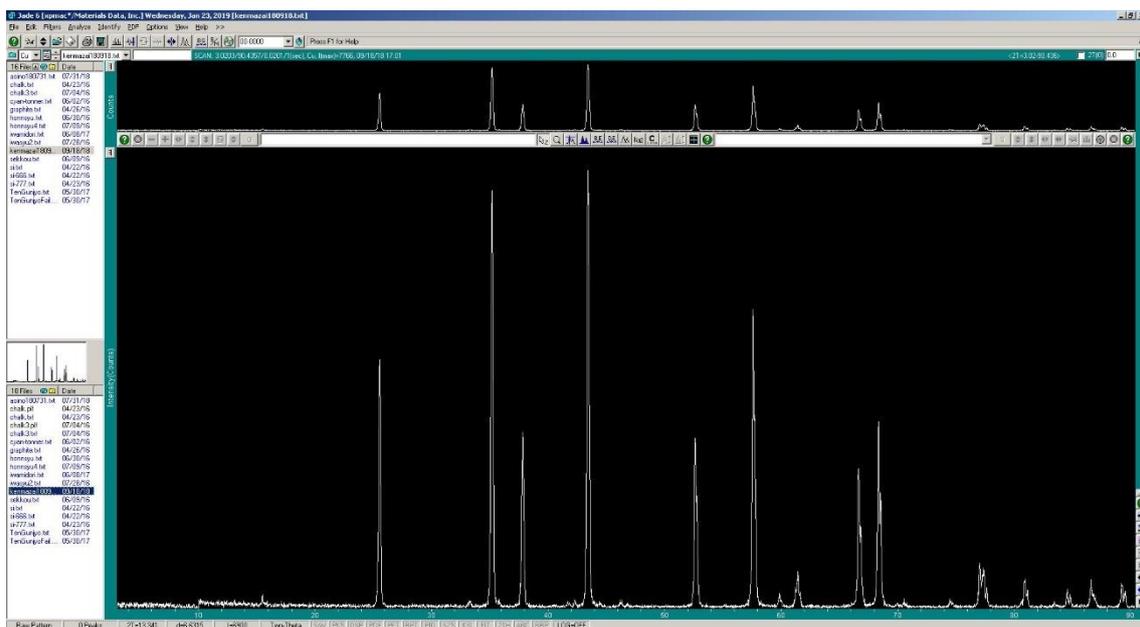


図 3-9 研磨剤の測定データ

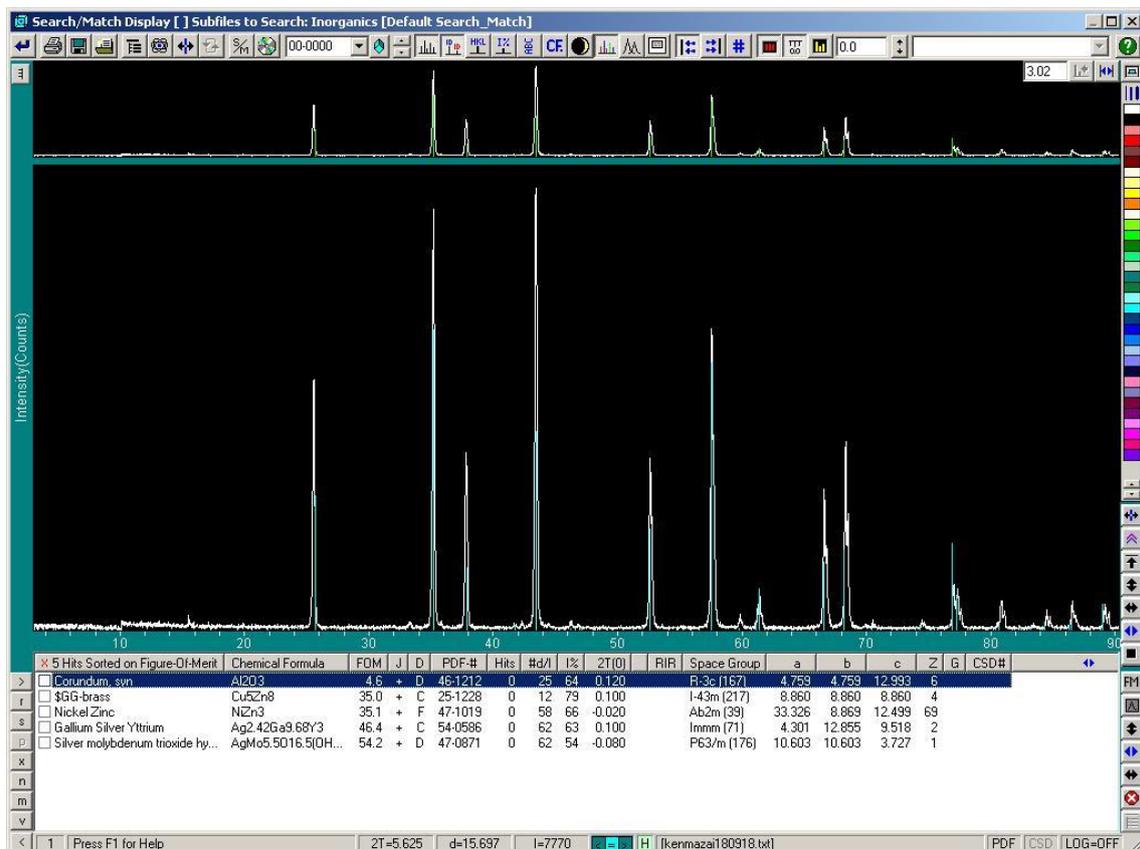


図 3-10 研磨剤の測定データのマッチング結果

岩群青の測定データ（図 3-7）には、大小無数の回折ピークが見られ、マッチングを行

った結果、Jade6 のデータベースより、硫酸バリウム BaSO_4 と同定された (図 3-8)。

研磨剤の測定データ (図 3-9) にも、複数の回折ピークが見られるが、岩群青の測定データと比較すると明確である。マッチングを行った結果、Jade6 のデータベースより、酸化アルミニウム Al_2O_3 と同定された (図 3-10)。

3.1.3 考察

酸化アルミニウム Al_2O_3 は、その結晶が純粋なものは無色透明でコランダムと呼ばれるが、結晶に組み込まれる不純物イオンによって色が付き、ルビー、サファイア等と呼び分けられる。古くから宝石として珍重されたが、現在では容易に人造でき、大規模に作られる多結晶の塊が、硬度を生かして研磨剤として使われていることが知られている。よって、今回の同定結果は妥当なものであると考えられる。

また、硫酸バリウム BaSO_4 も体質顔料として知られ、塗料の増量剤や、着色性・強度などを改善するための混合剤として用いられており、同定結果は妥当なものと考えられる。しかしながら、発色の元となっている物質 (無機顔料) を同定することはできなかった。物質の含有率が少ない、或いは「潜晶質」のような弱い回折しか示さない物質であるといったことが原因になっているのではないだろうか。

今後の課題として絵具用原石を測定する必要があるが、岩群青の測定結果を踏まえると、おそらくマッチングを行った際に、研磨剤、即ち酸化アルミニウム Al_2O_3 は同定される可能性が高いが、原石の構成成分についての分析がどれほど行えるかは不透明である。

3.2 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による測定

3.2.1 方法

前述の通り、粉末 X 線回折装置が使用できなくなったため、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置での原石五種類の測定を実施した。原石は、アズライト（藍銅鉱）、グラファイト（石墨）、ジャスパー（碧玉）、マラカイト（孔雀石）、ピクチャーストーン（の五種類）。

測定する面によって、構成成分が少なからず異なると考え、全ての原石で裏表両面（マラカイトのみ三面）の測定を行った。原石のどの面を測定したかを以下に画像で示す。

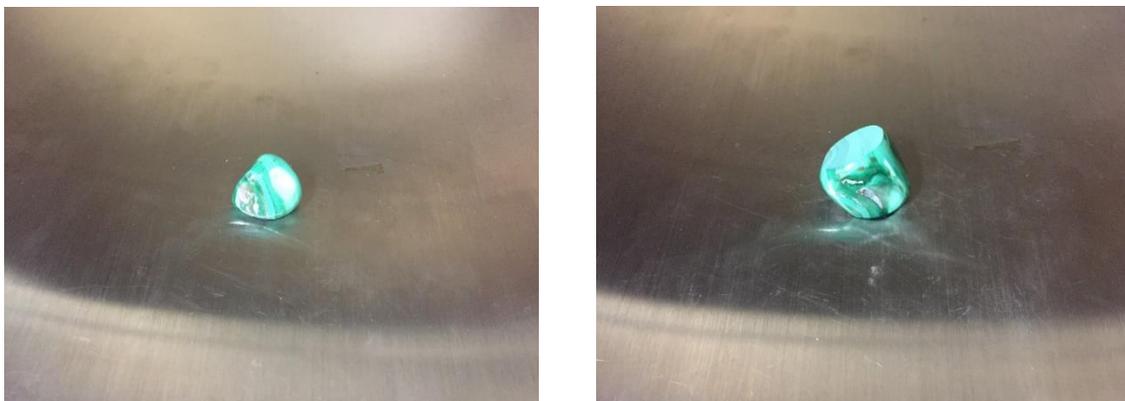


図 3-11 マラカイト（1）（左） マラカイト（2）（右）



図 3-12 マラカイト（3）

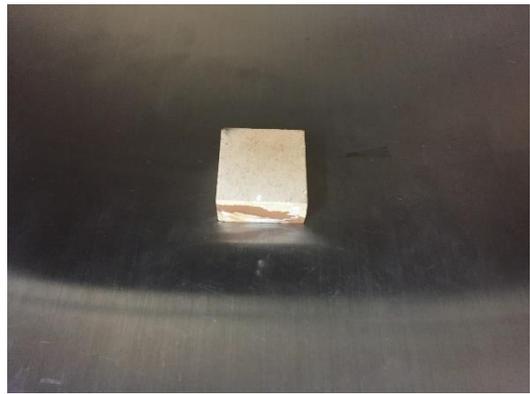
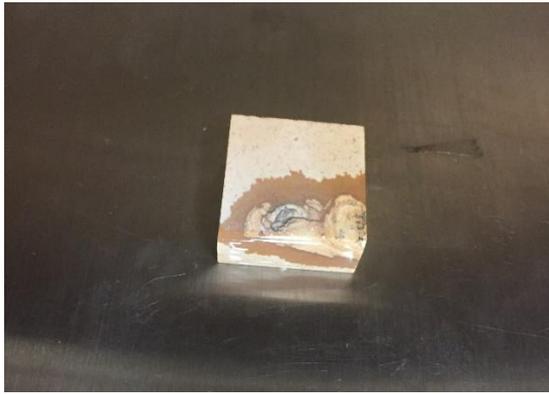


図 3-13 ピクチャーストーン (1) (左) ピクチャーストーン (2) (右)



図 3-14 アズライト (1) (左) アズライト (2) (右)



図 3-15 ジャスパー (1) (左) ジャスパー (2) (右)



図 3-16 グラファイト (1) (左) グラファイト (2) (右)

3.2.2 測定結果

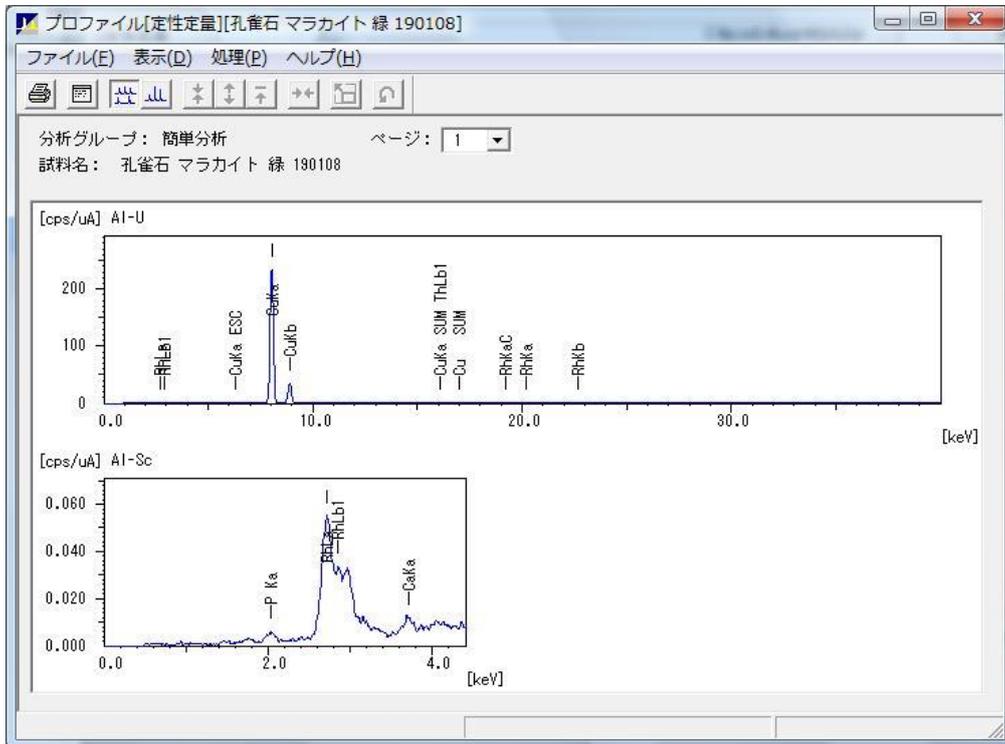


図 3-17 マラカイトの測定データ (1)

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Cu	99.475 %	[0.295]	定量-FP	CuKa	2170.0424
P	0.456 %	[0.099]	定量-FP	P Ka	0.0516
Ca	0.070 %	[0.014]	定量-FP	CaKa	0.0870

図 3-18 マラカイト (1) の定量分析結果

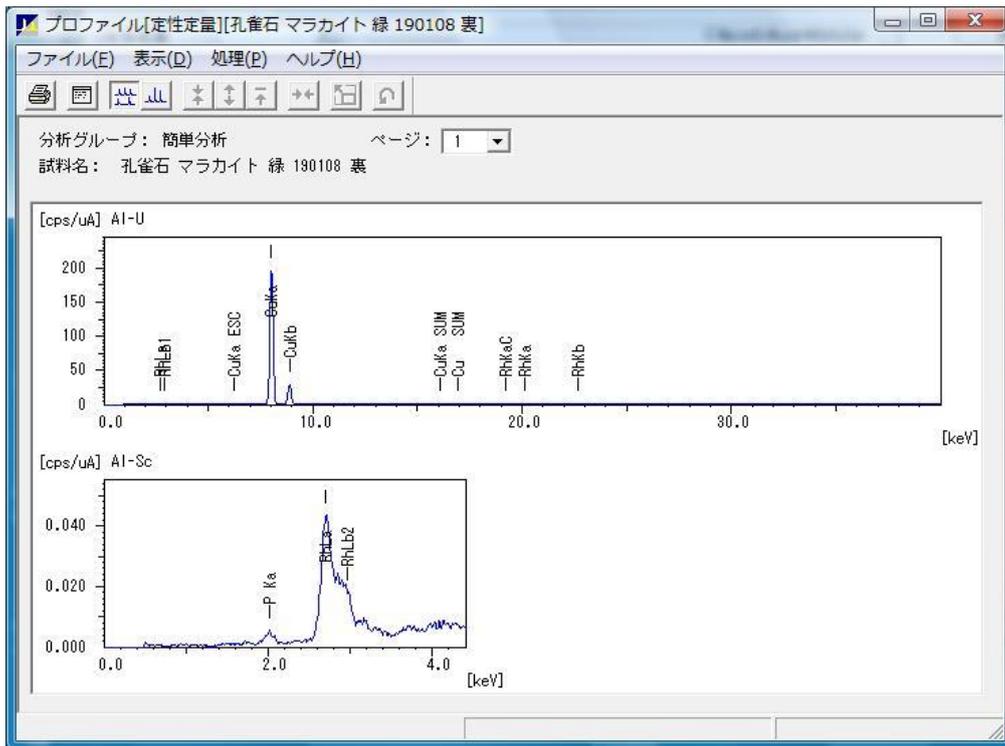


図 3-19 マラカイトの測定データ (2)

分析グループ: 简单分析
 試料名: 孔雀石 マラカイト 緑 190108 裏

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Cu	99.514 %	[0.289]	定量-FP	CuKa	1816.6490
P	0.488 %	[0.084]	定量-FP	P Ka	0.0460

図 3-20 マラカイト (2) の定量分析結果

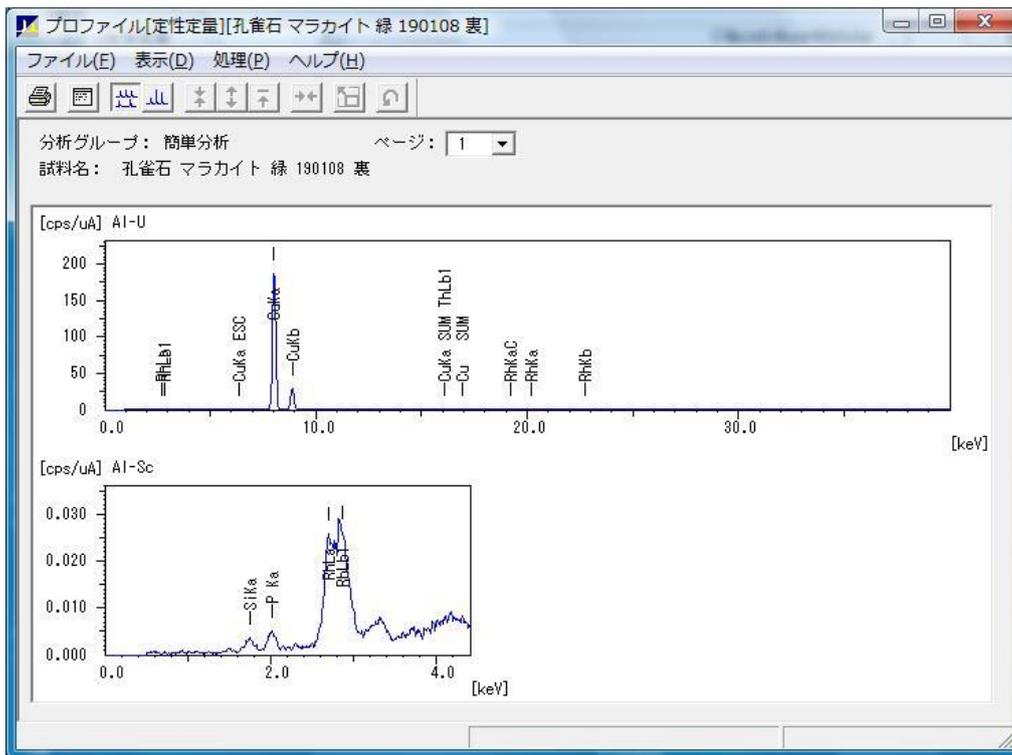


図 3-21 マラカイトの測定データ (3)

定量分析結果[定性定量][孔雀石 マラカイト 緑 190108 裏]

ファイル(E) 表示(D) 処理(P) ヘルプ(H)

分析グループ: 簡単分析
試料名: 孔雀石 マラカイト 緑 190108 裏

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Cu	98.130 %	[0.293]	定量-FP	CuKa	1734.5164
Si	1.372 %	[0.331]	定量-FP	SiKa	0.0308
P	0.499 %	[0.063]	定量-FP	P Ka	0.0454

図 3-22 マラカイト (3) の定量分析結果

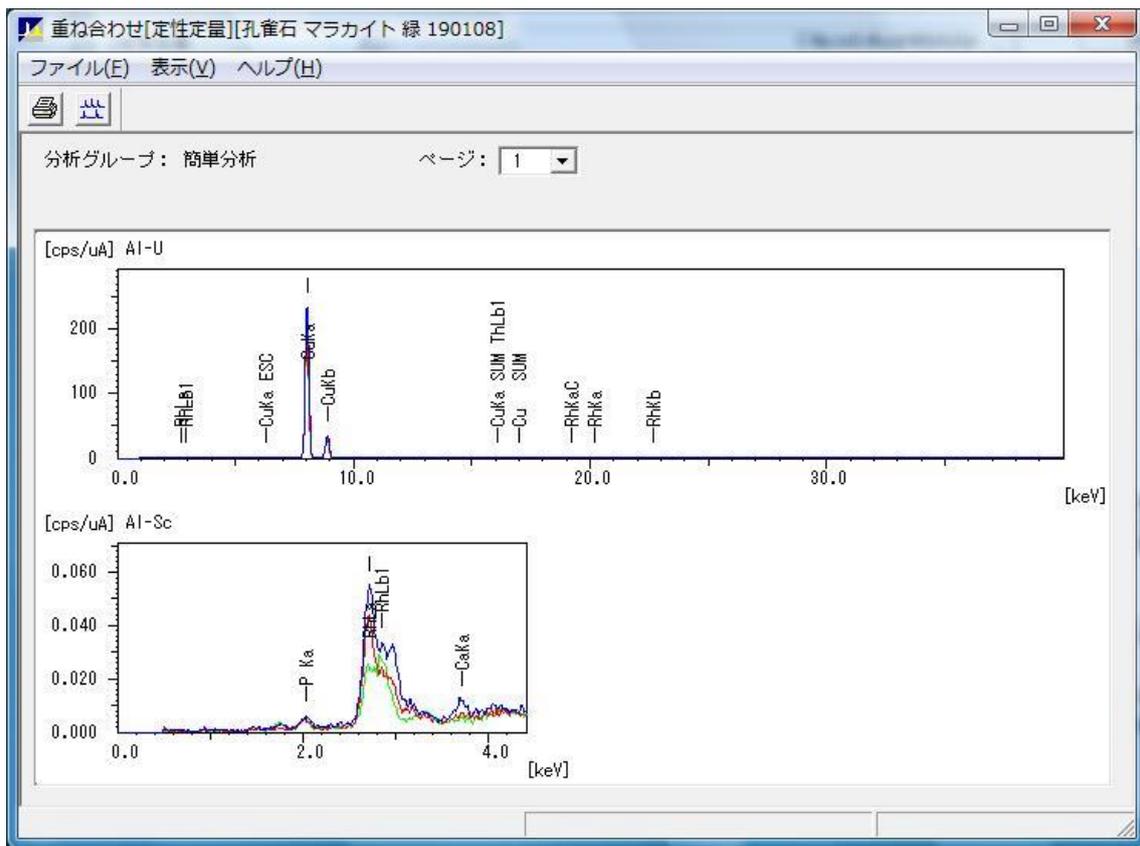


図 3-23 マラカイトの測定データ (1) ~ (3) の重ね合わせ

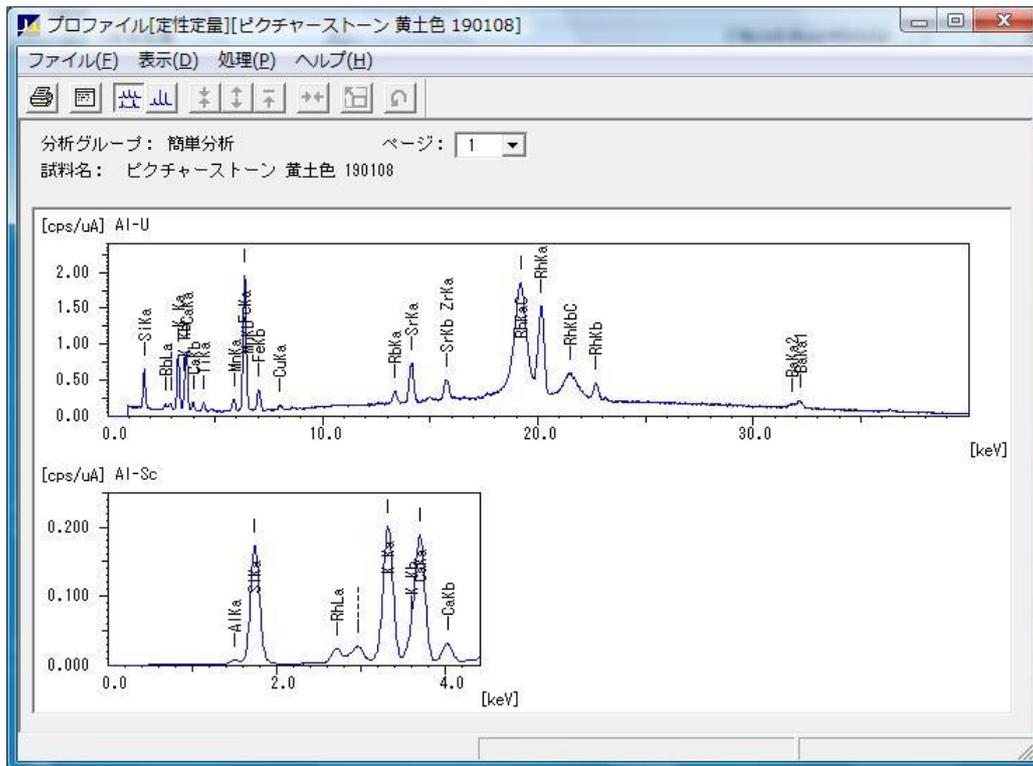


図 3-24 ピクチャーストーンの測定データ (1)

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Si	70.138 %	[0.612]	定量-FP	SiKa	2.1184
Al	11.461 %	[0.396]	定量-FP	AlKa	0.0658
K	9.184 %	[0.070]	定量-FP	K Ka	2.6331
Ca	6.302 %	[0.048]	定量-FP	CaKa	2.4533
Fe	2.028 %	[0.029]	定量-FP	FeKa	16.2399
Ti	0.377 %	[0.036]	定量-FP	TiKa	0.8446
Mn	0.231 %	[0.016]	定量-FP	MnKa	1.3512
Sr	0.142 %	[0.004]	定量-FP	SrKa	6.6681
Zr	0.048 %	[0.003]	定量-FP	ZrKa	2.6976
Rb	0.047 %	[0.003]	定量-FP	RbKa	1.9551
Cu	0.041 %	[0.006]	定量-FP	CuKa	0.5564

図 3-25 ピクチャーストーン (1) の定量分析結果

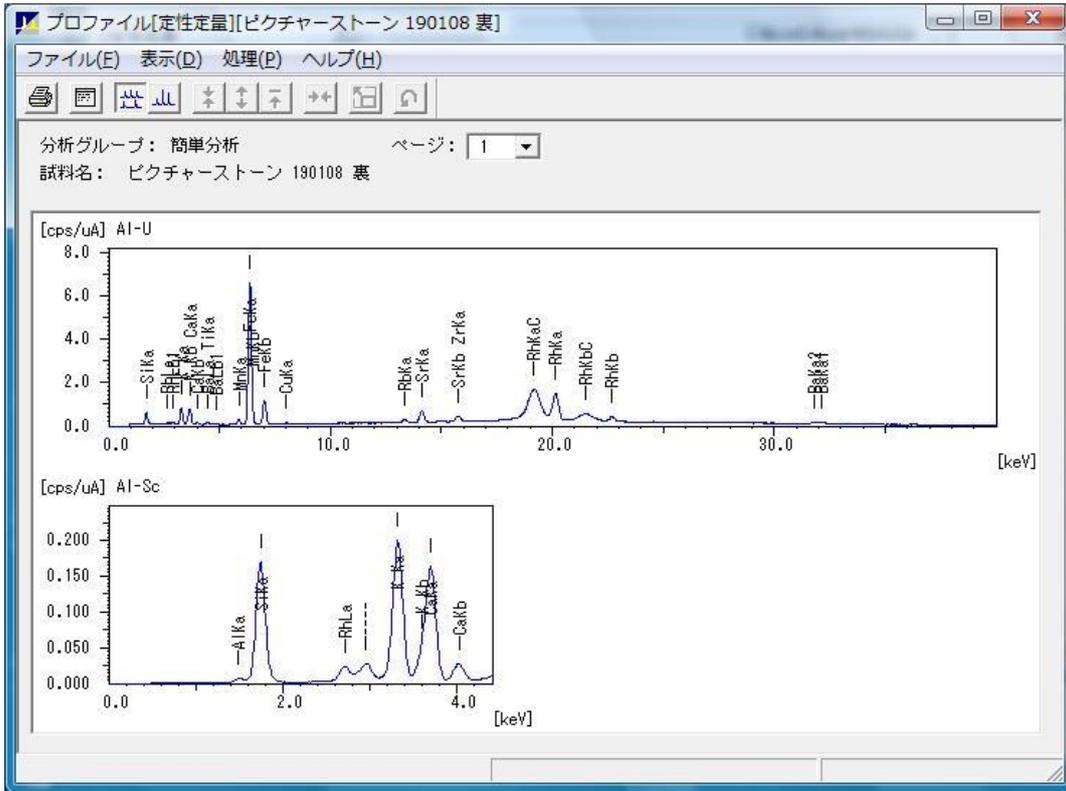


図 3-26 ピクチャーストーンの測定データ (2)

定量分析結果[定性定量][ピクチャーストーン 190108 裏]

分析グループ: 简单分析
 試料名: ピクチャーストーン 190108 裏

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Si	67.605 %	[0.688]	定量-FP	SiKa	2.0638
Al	11.419 %	[0.451]	定量-FP	AlKa	0.0633
K	8.230 %	[0.073]	定量-FP	K Ka	2.5543
Fe	6.601 %	[0.053]	定量-FP	FeKa	56.4601
Ca	4.887 %	[0.045]	定量-FP	CaKa	2.0967
Ba	0.491 %	[0.101]	定量-FP	BaLa	0.4323
Mn	0.276 %	[0.016]	定量-FP	MnKa	1.7456
Ti	0.219 %	[0.035]	定量-FP	TiKa	0.5553
Sr	0.139 %	[0.004]	定量-FP	SrKa	6.0698
Zr	0.048 %	[0.003]	定量-FP	ZrKa	2.5155
Rb	0.045 %	[0.004]	定量-FP	RbKa	1.7301
Cu	0.041 %	[0.007]	定量-FP	CuKa	0.5217

プロフィール画面に切り替えます。

図 3-27 ピクチャーストーン (2) の定量分析結果

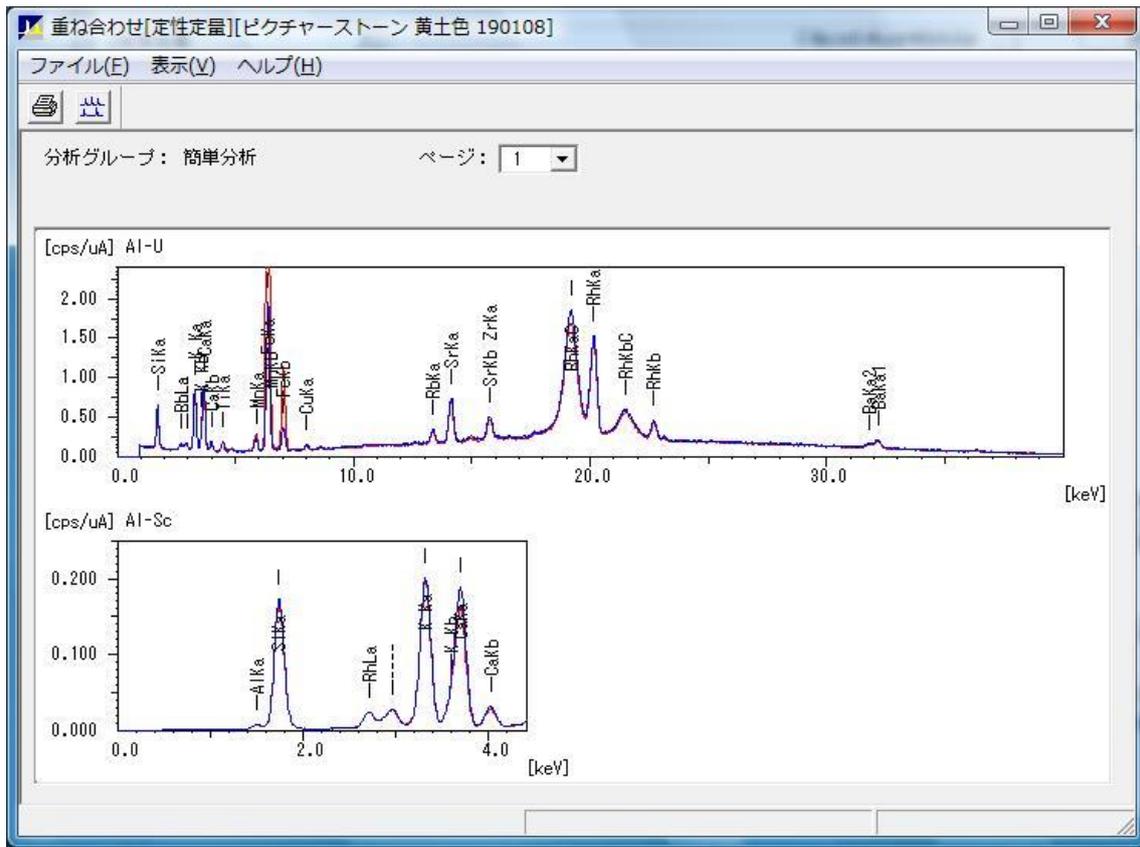


図 3-28 ピクチャーストーンの測定データ (1), (2) の重ね合わせ

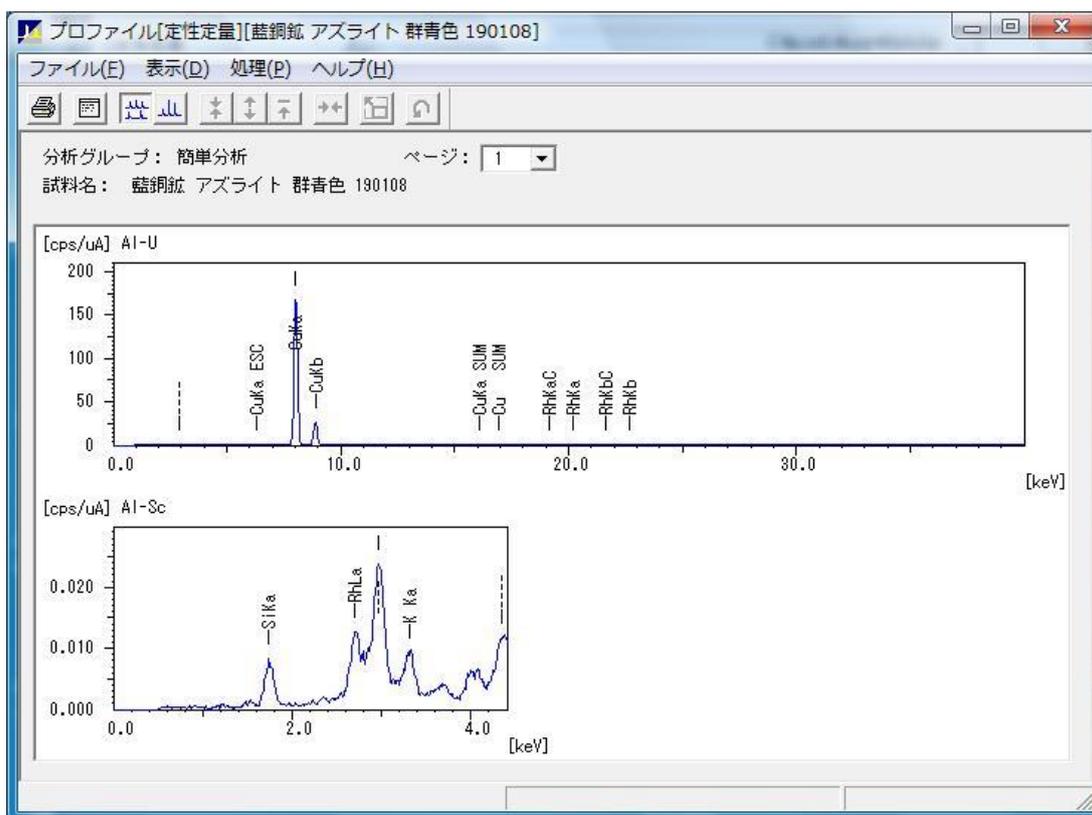


図 3-29 アズライトの測定データ (1)

分析対象	分析結果	[σ]	処理計算	分析線	強度
Cu	95.609 %	[0.275]	定量-FP	CuKa	1559.4253
Si	4.239 %	[0.395]	定量-FP	SiKa	0.0886
K	0.152 %	[0.021]	定量-FP	K Ka	0.0854

図 3-30 アズライト (1) の定量分析結果

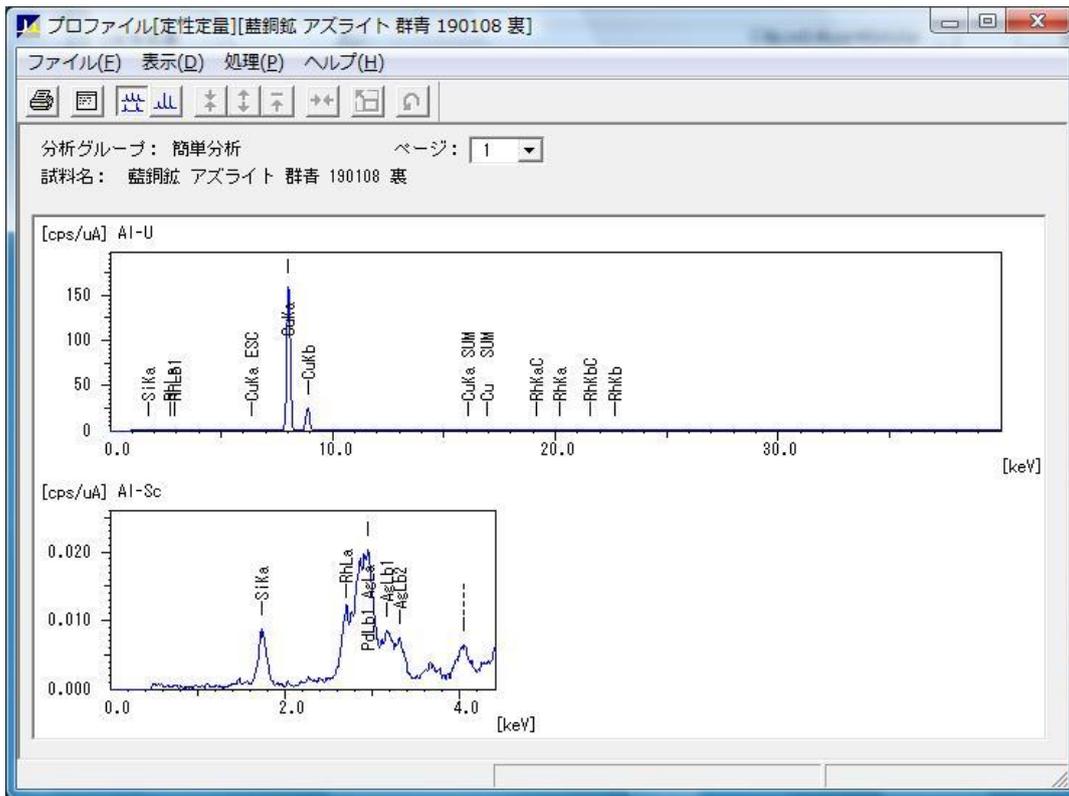


図 3-31 アズライトの測定データ (2)

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Cu	95.669 %	[0.283]	定量-FP	CuKa	1470.1390
Si	4.331 %	[0.394]	定量-FP	SiKa	0.0852

図 3-32 アズライト (2) の定量分析結果

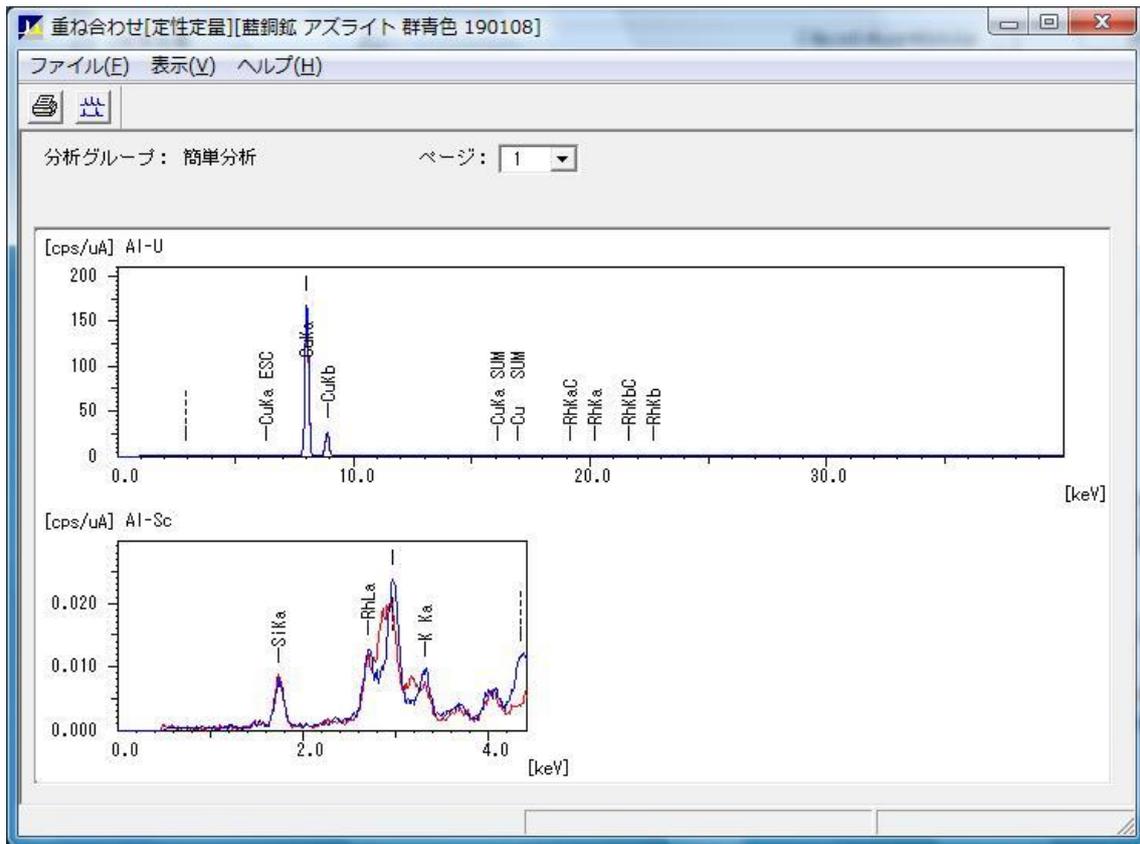


図 3-33 アズライトの測定データ (1), (2) の重ね合わせ

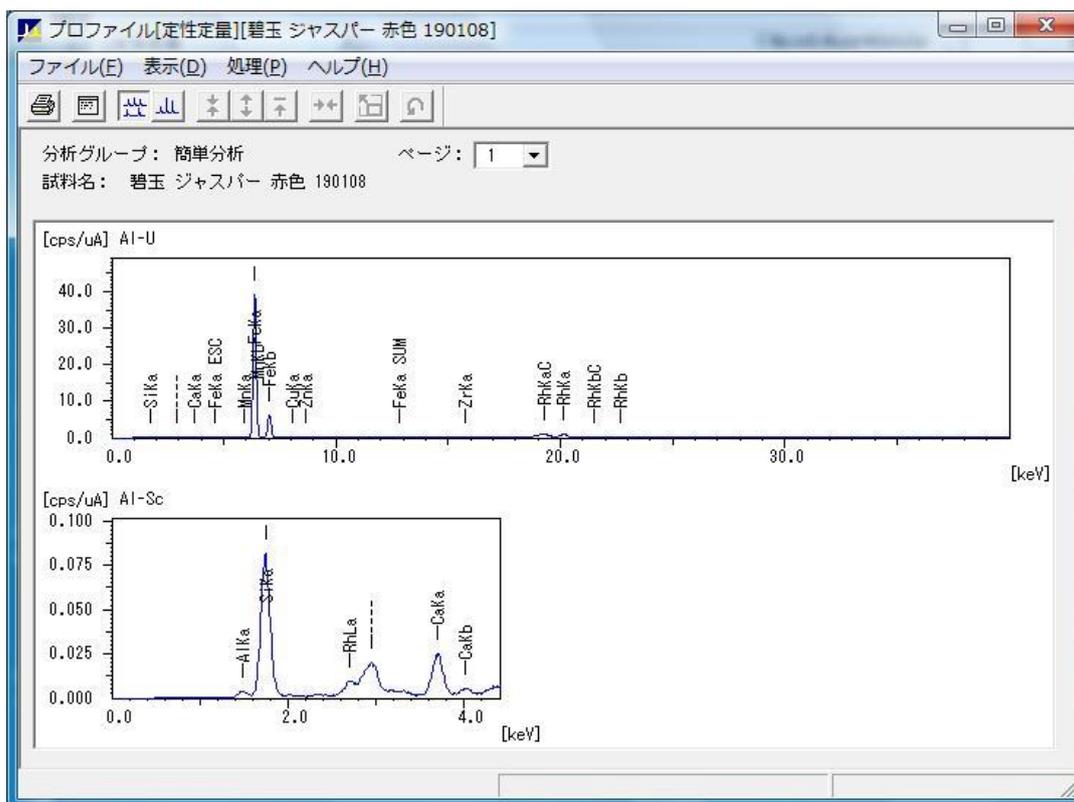


図 3-34 ジャスパーの測定データ (1)

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Si	46.263 %	[1.008]	定量-FP	SiKa	0.9479
Fe	39.748 %	[0.146]	定量-FP	FeKa	333.9285
Al	13.006 %	[1.125]	定量-FP	AlKa	0.0419
Ca	0.610 %	[0.021]	定量-FP	CaKa	0.3158
Mn	0.119 %	[0.016]	定量-FP	MnKa	0.8266
Zn	0.116 %	[0.011]	定量-FP	ZnKa	0.8984
Cu	0.092 %	[0.012]	定量-FP	CuKa	0.5864
Zr	0.047 %	[0.005]	定量-FP	ZrKa	1.2155

プロファイル画面に切り替えます。

図 3-35 ジャスパー (1) の定量分析結果

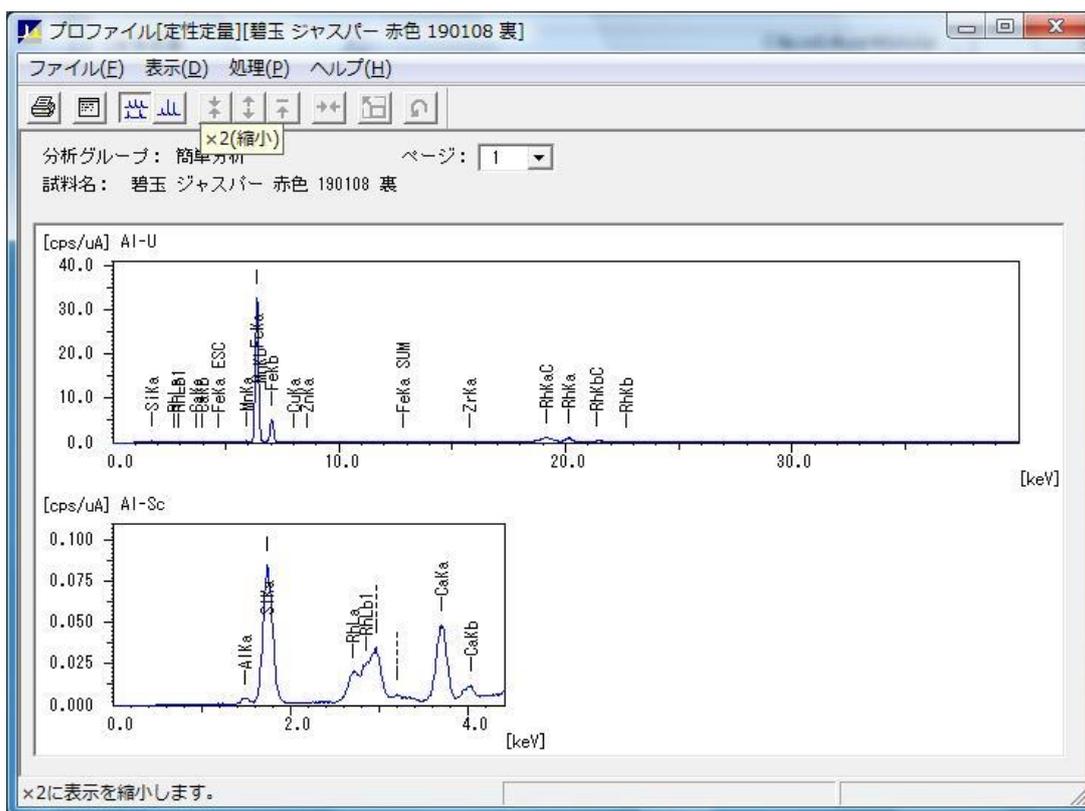


図 3-36 ジャスパーの測定データ (2)

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Si	49.957 %	[1.006]	定量-FP	SiKa	1.0059
Fe	34.712 %	[0.138]	定量-FP	FeKa	278.8755
Al	13.307 %	[1.100]	定量-FP	AlKa	0.0432
Ca	1.306 %	[0.032]	定量-FP	CaKa	0.6279
Mn	0.340 %	[0.020]	定量-FP	MnKa	2.2084
Zn	0.234 %	[0.014]	定量-FP	ZnKa	1.8519
Zr	0.072 %	[0.005]	定量-FP	ZrKa	1.3281
Cu	0.072 %	[0.013]	定量-FP	CuKa	0.4714

図 3-37 ジャスパー (2) の定量分析結果

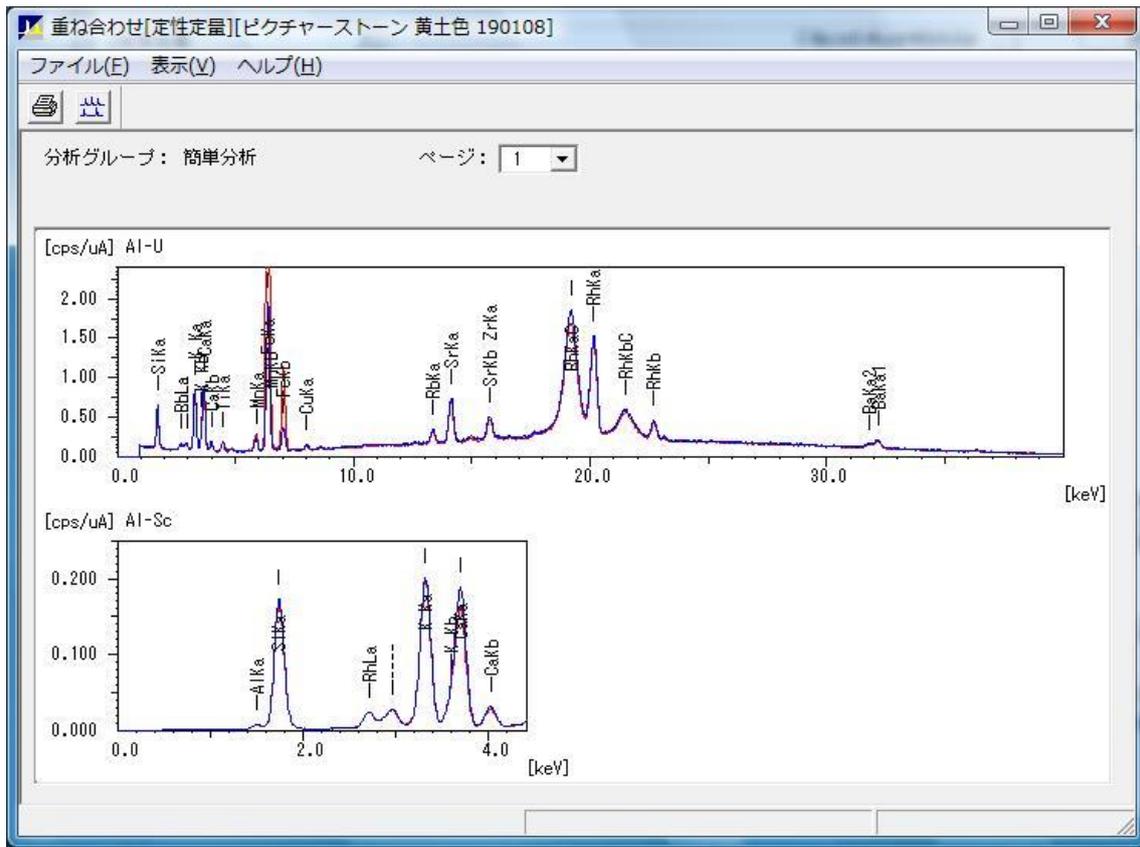


図 3-38 ジャスパーの測定データ (1), (2) の重ね合わせ

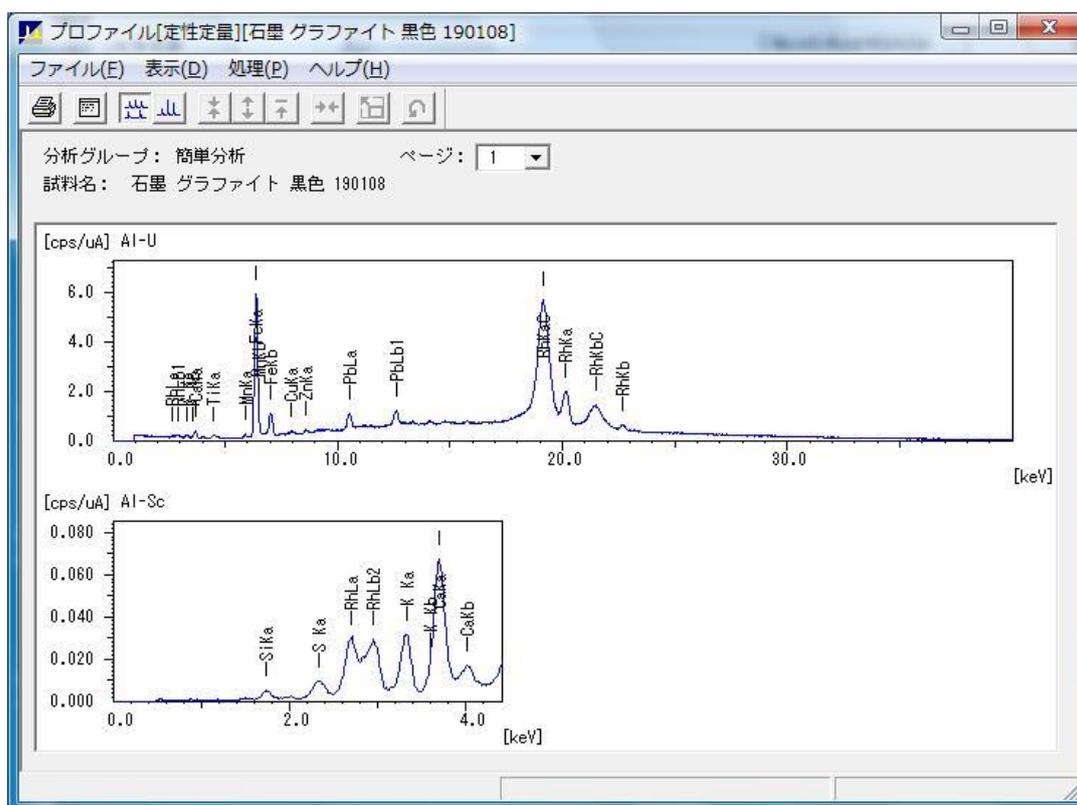


図 3-39 グラファイトの測定データ (1)

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Fe	49.847 %	[0.605]	定量-FP	FeKa	49.1419
Si	12.940 %	[0.952]	定量-FP	SiKa	0.0460
Ca	11.522 %	[0.210]	定量-FP	CaKa	0.8844
Pb	10.854 %	[0.751]	定量-FP	PbLb1	7.3549
K	5.894 %	[0.158]	定量-FP	K Ka	0.3387
Ti	2.932 %	[0.399]	定量-FP	TiKa	1.1923
S	2.364 %	[0.278]	定量-FP	S Ka	0.0904
Cu	1.314 %	[0.391]	定量-FP	CuKa	1.0983
Mn	1.303 %	[0.209]	定量-FP	MnKa	1.0385
Zn	1.230 %	[0.327]	定量-FP	ZnKa	1.2350

図 3-40 グラファイト (1) の定量分析結果

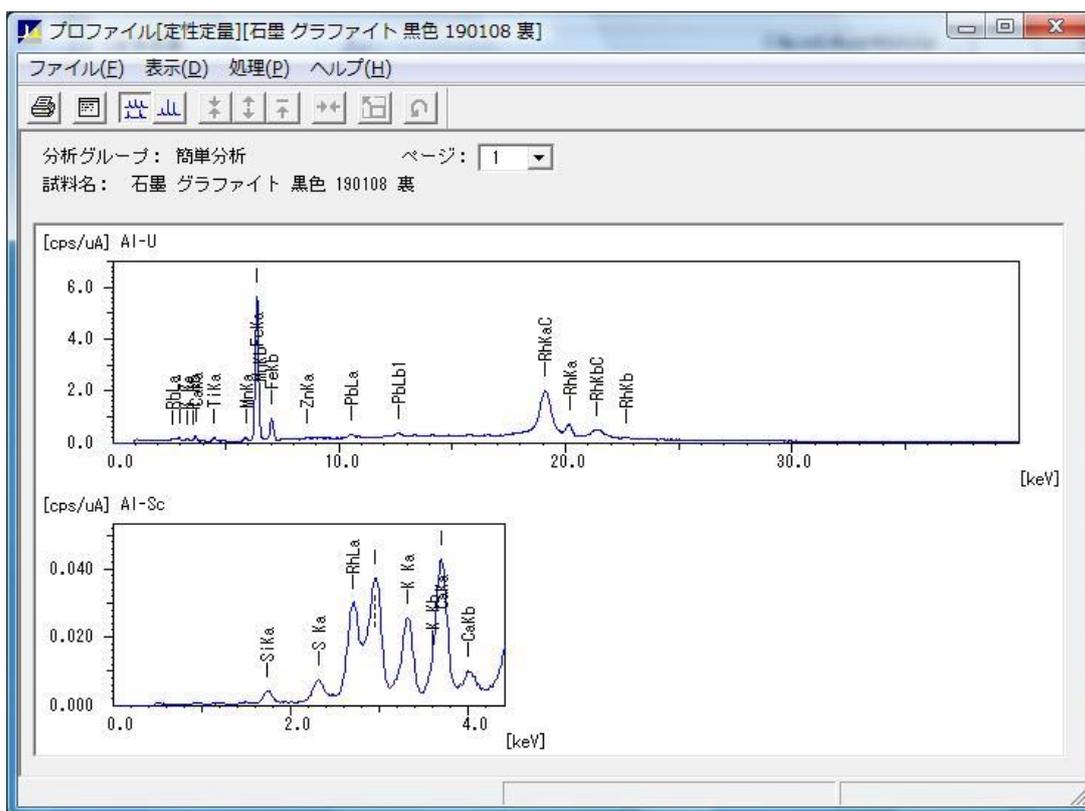


図 3-41 グラファイトの測定データ (2)

分析対象	分析結果	[3σ]	処理計算	分析線	強度
Fe	57.903 %	[0.458]	定量-FP	FeKa	47.0859
Si	15.431 %	[0.895]	定量-FP	SiKa	0.0411
Ca	8.221 %	[0.138]	定量-FP	CaKa	0.5449
K	6.081 %	[0.131]	定量-FP	K Ka	0.2975
Pb	3.709 %	[0.352]	定量-FP	PbLb1	1.9676
Tl	3.141 %	[0.228]	定量-FP	TlKa	1.1856
S	2.540 %	[0.205]	定量-FP	S Ka	0.0719
Mn	1.530 %	[0.129]	定量-FP	MnKa	1.0366
Zn	1.445 %	[0.183]	定量-FP	ZnKa	1.0348

プロファイル画面に切り替えます。

図 3-42 グラファイト (2) の定量分析結果

3.2.3 考察

マラカイトは最も一般的な銅の二次鉱物であり、その化学組成 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ は、サビの緑青の主成分と同じである。よって、銅がほとんどを占めている定量分析結果（図 3-18,20,22）の妥当性は高い。また、アズライトについてもマラカイトと同様、銅の代表的な二次鉱物の一つであり、ブルーマラカイトとも呼ばれ、マラカイトと共生することが多いことから、銅がほとんどを占めている定量分析結果（図 3-30,32）の妥当性は高い上に、構成成分が類似していることも説明がつく。

次に、ジャスパーは微細な石英の結晶が集まってできた鉱物であり、石英は二酸化ケイ素 SiO_2 が結晶してできた鉱物であることから、ケイ素 Si が最も多く含まれているという定量分析結果の妥当性は高い。さらに、ジャスパーには、酸化鉄や水酸化鉄などの不純物が混入しており、 Fe が約 35% 含まれているのはこのためであると考えられる。また、ピクチャーストーンは、ピクチャージャスパーとも呼ばれ、含まれる成分によって色の異なるジャスパーの一種である。よって、ピクチャーストーンとジャスパーの定量分析結果に類似点と相違点があることの説明がつく。

そして、グラファイトであるが、これは炭素からなる元素鉱物である。しかしながら、軽元素の蛍光 X 線は波長が長い（エネルギーが小さい）ため、軽元素の解析が難しく、炭素 C の検出が困難である。よって、今回定量分析結果において、X 線強度の値が極めて低かったのは、 Fe 等のグラファイトの表面に僅かに含まれていた元素のみを検出したためであると考えられる。

また、同じ原石同士で測定データの重ね合わせを行うと、どの原石のピークもおおよそ一致していたことから、今回測定した原石については、測定する面によって分析結果が激変するという可能性は、極めて低いといえる。

4 結言

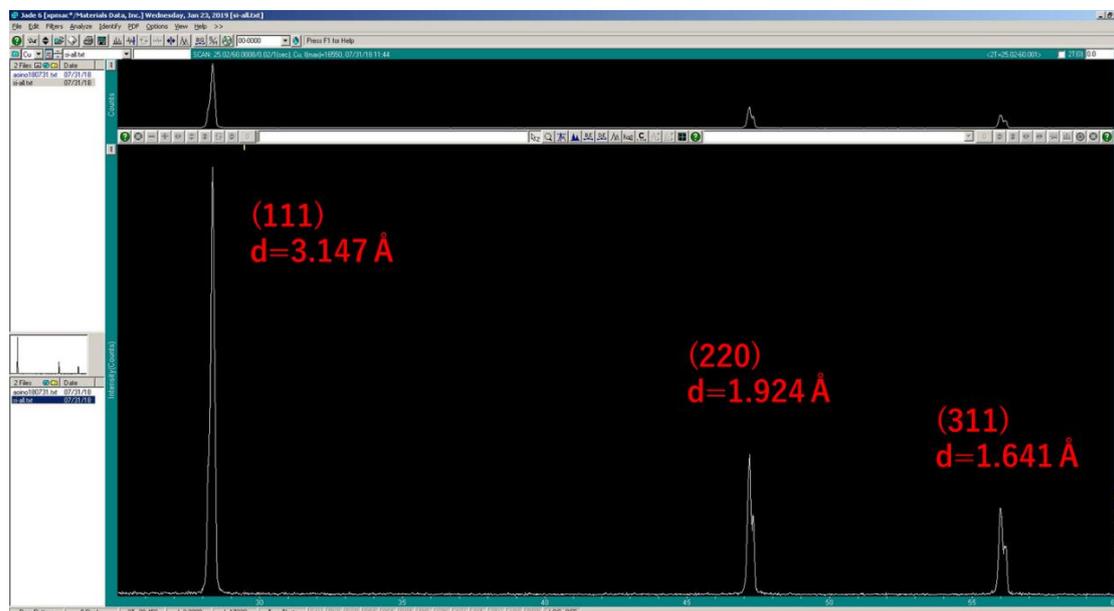


図 4-1 Si の測定データの回折ピークのみラー指数及び、面間隔

粉末 X 線回折装置にて、Si 粉末の測定を行って得られたデータについて、3 つの回折ピークのみラー指数及び面間隔 d は、図 4-1 のようであることが求められ、Si の結晶構造はダイヤモンド構造で、格子定数 a は、 $a = 5.442 \text{ \AA}$ と算出できた。

また、株式会社 東京サイエンス『天然に産する鉱物の絵具 石の絵具』に同梱されている研磨剤の成分は、酸化アルミニウム Al_2O_3 であることが分かった。

さらに、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置での測定によって、絵具用原石五種類の構成元素の種類や比率等の特徴が分かった。

今後の課題としては、粉末 X 線回折装置の故障によって実施できなかった、食塩及び鉄粉の測定及びデータの解析、絵具用原石の構成成分の同定を行うことが必要である。しかしながら、測定を予定する原石の中には、ジャスパー等の「潜晶質」という光学的には結晶構造が見られず、X 線解析において弱い回折しか示さないものもあるため、混合物の同定にも対応しているとはいえ、うまく測定できない可能性がある。その場合は、試料を研磨剤で削るのではなく、金槌で砕いた後、アルミナ製またはメノウ製の乳鉢に入れ、乳棒で磨り潰すといった、できるだけ不純物が混ざらない方法で試料の作製を行う必要がある。

また、砂糖やシナモン、ナツメグ等調味料や香辛料についても測定を検討しており、試料の準備を行っていたため、合わせて測定を実施したい (図 4-2)。



図 4-2 測定未実施の試料

謝辞

本研究を進めるに当たり、指導教官の高嶋隆一教授からは多大な助言を賜りました。厚く感謝を申し上げます。また、向井浩教授からは、研究に必要となる試料を提供して頂きました。厚く御礼申し上げます。また、本論文を執筆するにあたって参考にさせて頂いた文献の作成に関わった方々、大学生活を共に過ごした理科領域専攻の方々、大学で勉強する機会を与えてくれた両親にも厚く御礼を申し上げ、感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 國友正和ほか 10 名 (2012) 『物理』 数研出版
- [2] 澤田正實・田中高紀 『粉末 X 線回折装置』
<https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/tew/kikibunseki/tech-xray-bunseki/Manual/kikibunsekiyuumon-pxd.pdf>
- [3] 山中高光 (1993) 『粉末 X 線回折による材料分析』 講談社
- [4] 独立行政法人 医薬品医療機器総合機構 『粉末 X 線回折測定法』
<https://www.pmda.go.jp/files/000162752.pdf>
- [5] B.D.CULLITY (1961) 『X 線回折要論』 アグネ
- [6] H.イバツハ/H.リュート (2008) 『固体物理学 改訂新版 21 世紀物質科学の基礎』
シュプリンガー・ジャパン株式会社
- [7] 株式会社リガク (1998) 『X 線回折ハンドブック』 国際文献印刷社
- [8] 桜井敏雄 (1967) 『X 線結晶解析』 裳華房