

# 卒業論文

## X線回析装置を用いた構造分析

令和2年2月5日

京都教育大学

学籍番号 161205

藤崎 翔梧

# 目次

|                      |    |
|----------------------|----|
| 1.序論                 | 4  |
| 1.1.はじめに             | 4  |
| 1.2.X線について           | 4  |
| 1.2.1.X線とは           | 4  |
| 1.2.2.X線の発生          | 5  |
| 1.3.結晶の構造            | 6  |
| 1.3.1.格子定数           | 6  |
| 1.3.2.体心立方格子の構造      | 6  |
| 1.3.3.面心立方格子の構造      | 7  |
| 1.3.4.最密六方格子         | 8  |
| 1.3.5.ミラー指数          | 10 |
| 1.3.6.面間隔            | 11 |
| 1.4.X線回析法            | 11 |
| 1.4.1.X線の回析          | 12 |
| 1.4.2.ブラッグの条件        | 12 |
| 1.4.3.粉末X線回析装置       | 12 |
| 1.4.4.試料の作成          | 12 |
| 1.4.5.粉末X線回析装置の情報の特徴 | 13 |
| 2.粉末X線回析装置による結晶構造解析  | 13 |
| 2.1.方法               | 13 |
| 2.2.試料作製             | 14 |
| 2.3.測定結果             | 18 |
| 2.4.考察               | 20 |
| 2.4.1.回析ピークのミラー指数    | 20 |
| 2.4.2.消滅則を用いた構造決定    | 23 |
| 2.4.3.格子定数の算出        | 24 |
| 2.4.4.面間隔の算出         | 25 |
| 3.まとめ                | 25 |
| 4.参考文献               | 26 |

## 図目次

|      |                      |    |
|------|----------------------|----|
| 図 1  | X線管                  | 6  |
| 図 2  | 連続X線と固有X線            | 6  |
| 図 3  | 単位格子                 | 7  |
| 図 4  | 体心立方格子               | 8  |
| 図 5  | 面心立方格子               | 8  |
| 図 6  | 面心立方格子の単位格子          | 9  |
| 図 7  | 最密六方格子の積層            | 9  |
| 図 8  | 最密六方格子の原子配列          | 10 |
| 図 9  | ミラー指数の例              | 11 |
| 図 10 | X線回析の原理とブラッグの式       | 12 |
| 図 11 | 粉末X線回析装置             | 13 |
| 図 12 | 粉末X線回析装置の概要          | 14 |
| 図 13 | 試料作製の様子              | 15 |
| 図 14 | 鉄粉                   | 16 |
| 図 15 | 鉄の試料                 | 16 |
| 図 16 | 酸化アルミニウム             | 16 |
| 図 17 | 酸化アルミニウムの試料          | 16 |
| 図 18 | ダイヤモンド粉末の試料          | 17 |
| 図 19 | ダイヤモンド粉末             | 17 |
| 図 20 | 炭化ケイ素の試料             | 17 |
| 図 21 | 炭化ケイ素                | 17 |
| 図 22 | 装置に試料を設置したとき         | 18 |
| 図 23 | 鉄の測定結果               | 19 |
| 図 24 | 鉄の回析データ(回析ピーク付近を抜粋)  | 20 |
| 図 25 | 回析ピークのミラー指数(図9の一部抜粋) | 23 |
| 図 26 | ミラー指数と面間距離の関係        | 25 |

## 表目次

|     |                |    |
|-----|----------------|----|
| 表 1 | 回析ピークのミラー指数の決定 | 21 |
| 表 2 | 構造による回析条件の比較   | 22 |
| 表 3 | 消滅則による回析パターン   | 24 |
| 表 4 | 回析ピークの面間隔      | 26 |

## 1. 序論

### 1.1. はじめに

X線回折とは原子の隙間と同程度の短い波長であるX線を入射させると、各原子で散乱されたX線が特定の方向で干渉しあうことによって生じる強いX線を測定することによって行う解析法である。代表的なX線解析法として、粉末X線回折法、単結晶X線回折法などがある。本実験ではそれらの中の粉末X線回折法を用いて構造分析を行った。

粉末X線解析法は、粉末試料にX線を当てることによって試料の電子を強制的に振動させることによって生じる干渉性散乱X線による回折強度をそれぞれの回折角について測定し、試料の規則的な配列を調べるために用いられる。また、試料は粉末でなければならないため液体については測定することができず、粉末の場合は $50\mu\text{m}$ 程度の粒子径が望ましいとされている。

高校物理の教科書にもX線回折については簡単に触れられてはいるが、詳しくは記載されていないためより深く理解し、X線解析の技術やデータ処理を身につけるために本実験を行った。

### 1.2. X線について

#### 1.2.1. X線とは

X線は、電磁波の一種であり、波長は約 $0.01\sim 100\text{\AA}$ である。可視光に比べるとはるかに短い波長ではあるが、真空中を可視光と同じ速さで進むといったような似た特徴を持つ。X線固有の特徴として挙げられるのが粒子性と透過性の二つである。

粒子性とは、X線が非常に高エネルギーであるため、波としてではなく粒子としての性質を強く示すことである。

透過性とは、高いエネルギーを持ち粒子性が強くなった結果、物質を貫通する性質のことである。X線光子の波長は原子の大きさ程度であるため、軽い原子や分子には吸収されにくい、金属などの重い元素を含む物質には吸収されてしまう。この性質を利用したものとして一般的に知られているものがレントゲン撮影である。骨はカルシウムなどを含んでいるためX線を吸収してしまうが、水が大部分の臓器は透過する。結果、骨を撮影し検査することができる。

そのほかにも、空港での手荷物検査や機械の内部の損傷を調べる検査にもX線は用いられている。

### 1.2.2. X線の発生

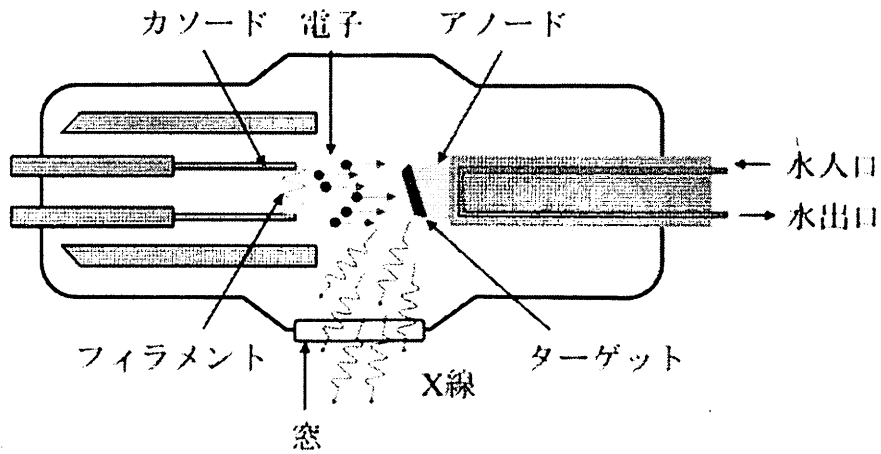


図 1 X線管

出展「金属の魅力をみなおそう第6回X線」 東北大学 正橋直哉

[file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/O1K0SGIZ/mon059\\_2.pdf](file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/O1K0SGIZ/mon059_2.pdf)

フィラメントを加熱し、電子を飛びやすくしアノードとカソードに電位をかけることによって両極間に電位差が生じる。それを利用して放出電子がターゲットに衝突するため、ターゲットからX線が発生する。そして、X線の吸収の小さいベリリウム窓からX線を取り出す。

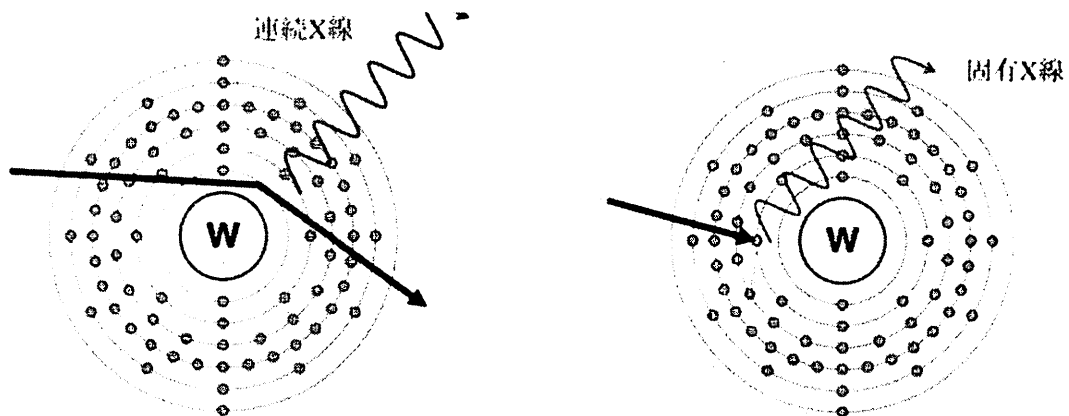


図 2 連続X線と固有X線

出展「金属の魅力をみなおそう第6回X線」 東北大学 正橋直哉

[file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/O1K0SGIZ/mon059\\_2.pdf](file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/O1K0SGIZ/mon059_2.pdf)

発生するX線にも種類があり、連続X線と固有X線に分けられる。

アノードに引き寄せられた電子が原子核に寄せられ急激に方向を変えることによってエネルギーが放出される。放出されたエネルギーのうち大部分は熱であるが、一部は X 線となり、これを連続 X 線という。

固有 X 線は、原子核周りの電子に衝突した電子がエネルギーをもらい外側の軌道に移動するが、不安定なため元の軌道に戻ろうとする。このときに X 線を放出し、エネルギーは元素固有である。

### 1.3. 結晶の構造

#### 1.3.1. 格子定数

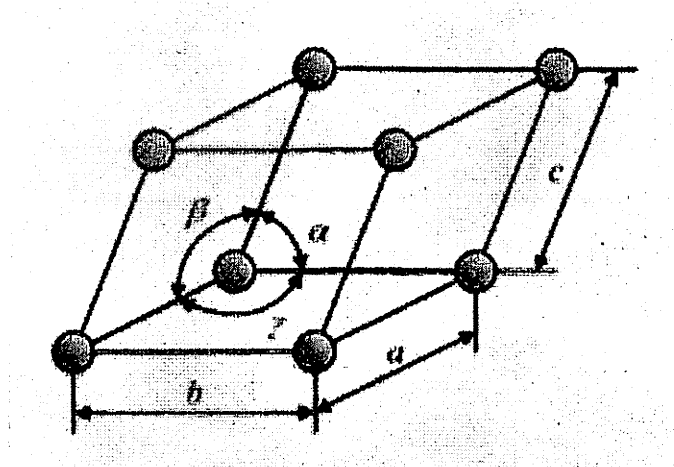


図 3 単位格子

出展 金属材料と結晶構造

<file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/XM3M45YR/金属材料と結晶構造.pdf>

単位格子は基本的に平行六面体で表される。それぞれの軸を  $a, b, c$ 、格子点とそれぞれのとの角度を  $\alpha, \beta, \gamma$  で表すことができ、これを格子定数という。

金属でよくある結晶系である立方晶系では  $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=\pi/2$ 、六方晶系では  $a=b \neq c, \alpha=\beta=\pi/2, \gamma=2\pi/3$  である。

### 1.3.2. 体心立方格子の構造

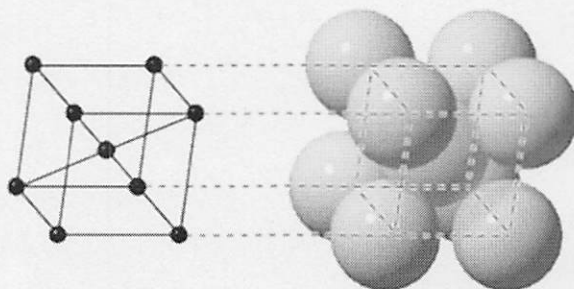


図 4 体心立方格子

出展 N I Cアルファマガジン.com

<http://alfaframe.com/mame/20471.html>

体心立方格子の配列は、単位格子の中心の原子が単位格子の8個の角と接するように配列しており、図4で見ると、下段の原子の配列と中段の原子の配列が交互に上に積み重なることによって成り立っている。また、立方晶系であるため単位格子の外枠の原子間の距離は等しく、単位格子の中心にも原子が存在している。近接原子間距離は $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ である。

### 1.3.3. 面心立方格子の構造

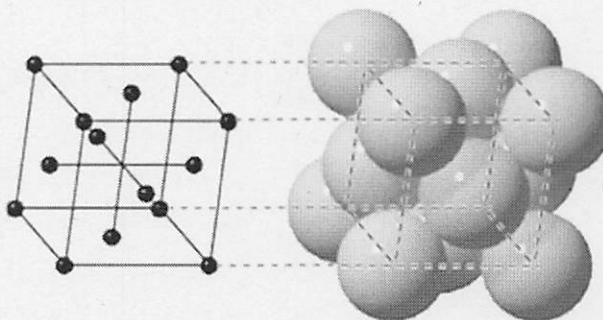


図 5 面心立方格子

出展 出展 N I Cアルファマガジン.com

<http://alfaframe.com/mame/20471.html>

面心立方格子の配列は、単位格子面それぞれの中心に原子があり、その原子と格子面の4つの角の原子が接するように配列している。図5で見ると下段の配列と中段の配列が交互に上に積み重なって成り立っている。また、立方晶系であるため単位格子の角の原子間の距

離は等しく、それぞれの面の中心に原子が存在している(図 6)。近接原子間距離は $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ である。

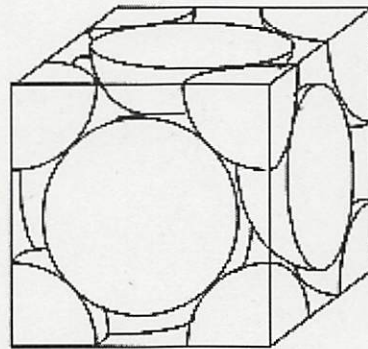
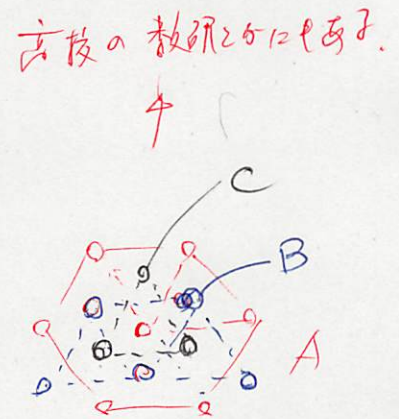


図 6 面心立方格子の単位格子

出展 <http://www2m.biglobe.ne.jp/~tfuna/model/unitcell/mensin.html>



#### 1.3.4. 最密六方格子の構造

← 面心立方は ABCABC と原子.

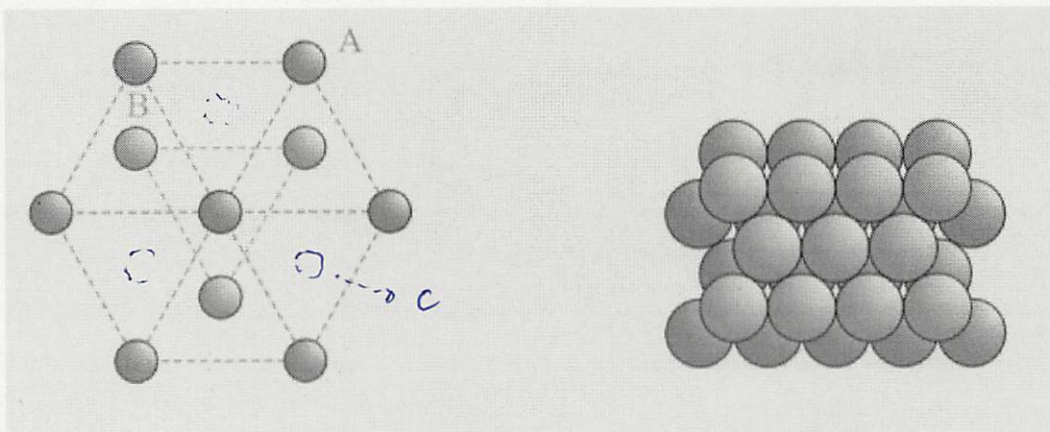


図 7 最密六方格子の積層

出展 金属材料と結晶構造

<file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/XM3M45YR/金属材料と結晶構造.pdf>

最密六方格子の配列を上から見ると六角形になっており、それが重なり合った構造をしており、積層順序を ABABAB, ABC の配列にすると面心立方格子と同様の配列として考えることができる特徴がある。



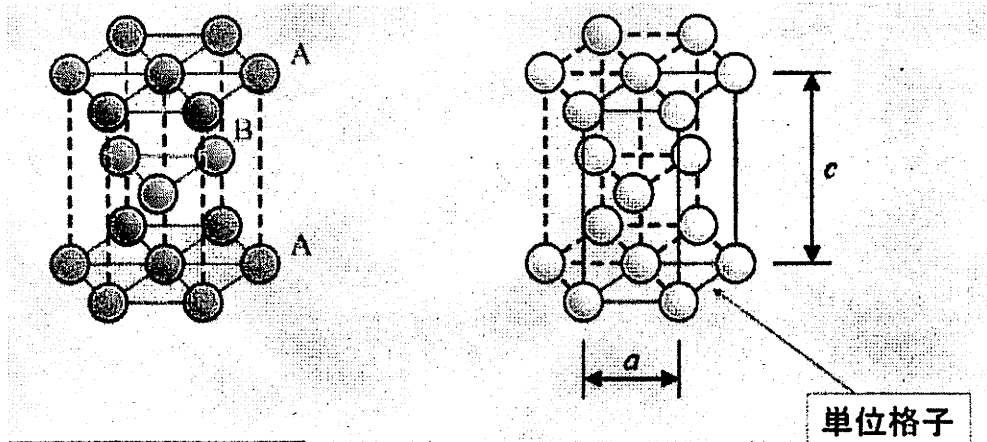


図 8 最密六方格子の原子配列

出展 金属材料と結晶構造

<file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/XM3M45YR/金属材料と結晶構造.pdf>

最密六方格子の単位格子は図 8 の赤枠の部分であり、各原子が球体とみなせる場合は、 $c/a$ (軸比)の値は 1.633 となる。しかし、ほとんどの物質において結合に当た寄りが生じてしまっているため、理想値とのずれが生じてしまっている。

近接原子間距離は  $a$  もしくは  $\sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}}$  である。

### 1.3.5. ミラー指数

格子点は互いに平行で等間隔な平面群(格子面)の上ののせることができる。格子面を各座標軸の切片の長さの逆数の最小整数比で示され、整数比が  $h:k:l$  のとき  $(h,k,l)$  と表す。指

数が負の値をとる場合は $(\bar{h},k,l)$ と表す。これをミラー指数という (図9)。

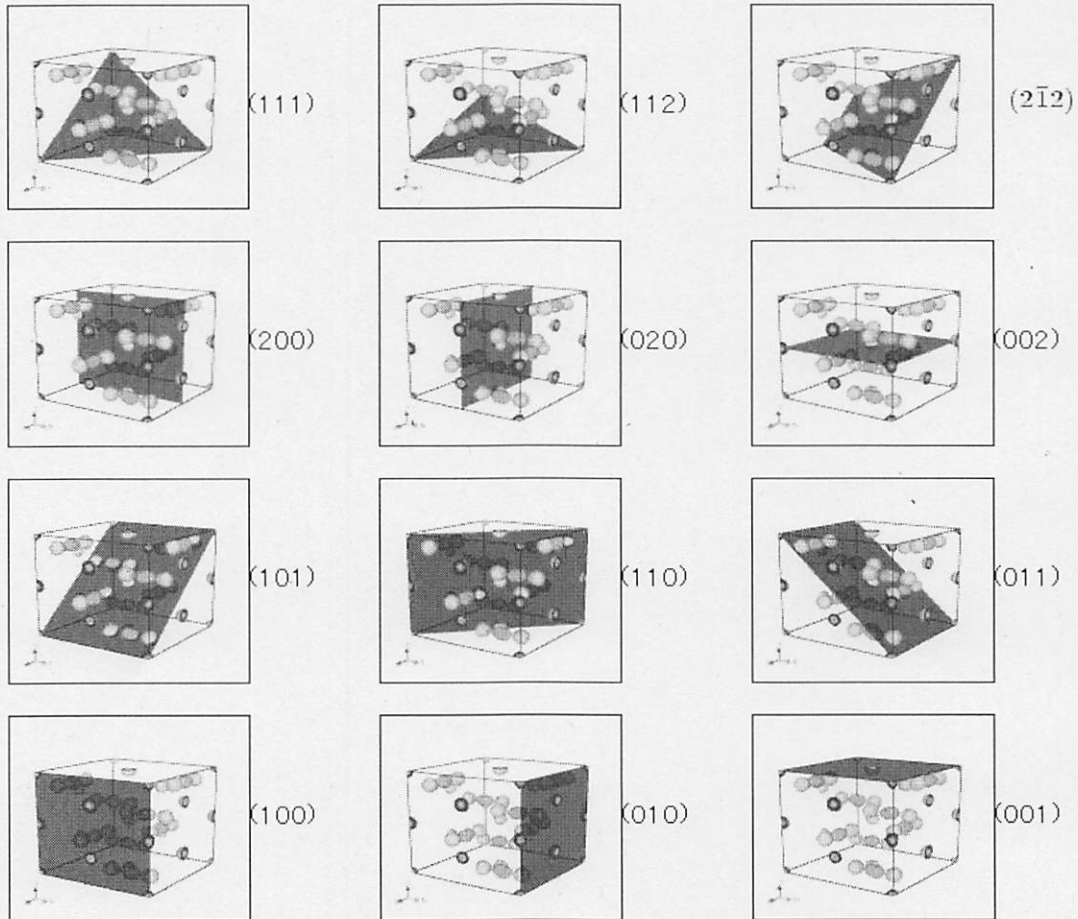


図9 ミラー指数の例

出展 物理のかぎしっぽ ミラー指数 (面)

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

上の図9を見ると、(100) (010) (001) は回転すると重なり合う。そのため、これらをまとめて (100) と表すことが多い。

### 1.3.6. 面間隔

ミラー指数 $(hkl)$ の格子面群は等間隔で配列している。これを面間隔とよび $d$ で表される。 $d$ と $(hkl)$ の関係式は結晶系によって異なり、立方晶系では

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

となる。

## 1.4. X線回析法

### 1.4.1. X線の回析

X線回析とは原子の隙間と同程度の短い波長であるX線を入射させると、X線は各原子で散乱される。散乱されることによってX線は特定の方向で干渉しあいそれによって強いX線が生じる。これを観測し、X線強度を調べ構造分析を行うことがX線回析法である。

### 1.4.2. ブラッグの条件

ラウエがX線の回析現象を発見した翌年にブラッグ父子がブラッグの式を発見し、X線の回析が起こる条件を明らかにした（図10）

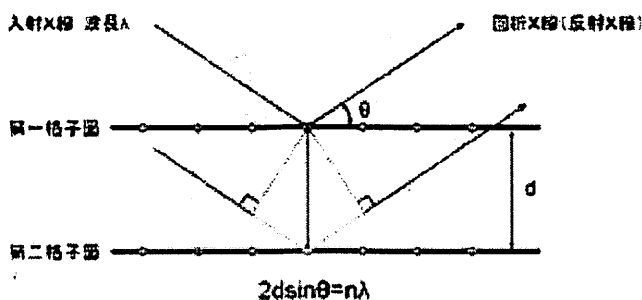


図10 X線回析の原理とブラッグの式

出典 分析機器情報 X線分析法の基礎と応用（一般社団法人日本分析機器工業会）

<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/foundation/>

格子面間隔を  $d$ 、ブラッグ角を  $\theta$ 、 $2\theta$  を回析角とすると、第一格子面で散乱されるX線と第二格子面で散乱されるX線の行路差は図10の黄色い部分  $2d\sin\theta$  である。子の行路差が波長の整数倍の時に山と山が重なって強め合うことになるため

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

という式が成り立つ。これをブラッグの条件という。

#### 1.4.3. 粉末 X 線回析装置



図 11 粉末 X 線回析装置

粉末 X 線回析装置(図 11)の構成は、X 線を発生させる X 線発生装置、角度を測るゴニオメーター、X 線強度を測定する計数装置、これらを制御し、軽数値の演算を行う制御演算装置の 4 つから構成されている。これらを簡略的にまとめたものが下の図 12 である。

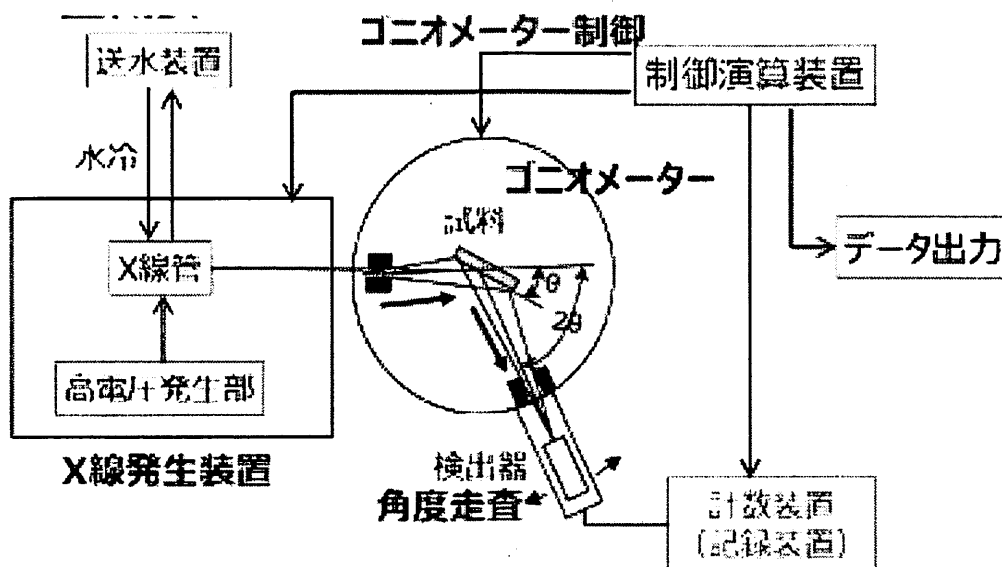


図 12 粉末 X 線回析装置の概要

出典 X 線回析法の原理 (イビデンエンジニアリング株式会社)

<http://www.ibieng.co.jp/analysis-solution/x0004/>

#### 1.4.4. 試料の作成

測定に用いる試料は微細結晶であり無配向である必要があり、大きさは  $10\ \mu\text{m}$  程度の大きさであることが望ましいとされている。測定したい物質を試料板に詰める際には反射に影響を与えないために、試料面を平面にし、試料板と平行になるようにしたうえで高さもそろえるように充填することが望ましい。

#### 1.4.5. 粉末 X 線回析装置の情報の特徴

粉末 X 線回析で得られる情報には構成成分の同定や定量、結晶化度、結晶子サイズなどがある。実際に測定して得られる回析パターンの情報としては主に回析角度と回析強度の関係性である。回析角度は物質の格子面間隔に依存し、回析強度は原子や分子の並び具合と原子種に依存する。

粉末 X 線回析法では、実測した回析パターンとデータベースにある既知の回析パターンとを比較して実測した物質を同定することができる。また、同一の化学組成であったとしても例えばダイヤモンドとカーボンのように結晶系が異なるものも含まれているため、結晶系の相異判定を行うことができる。

## 2. 粉末 X 線回析装置による結晶構造解析

### 2.1. 方法

まずは、粉末 X 線回析装置の使い方と、データ処理のソフトウェアである Jde を用いた構造解析について知るため、代表的な体心立方構造である鉄を試料として X 線回析装置を用いて実験を行い構造解析を行った。

本研究室で研究されている高い熱伝導性の接着剤と関連付けて、熱伝導性フィラーとして利用されているコランダム (酸化アルミニウム)、カーボランダム (炭化ケイ素)、窒化ホウ素と、高い熱伝導性を持つことで知られているダイヤモンドの 4 つを、粉末 X 線回析装置を用いて、回析強度と回析角度の関係を調べていく予定であったが、資料を準備したにも関わらず、装置が故障してしまったため実際に解析を行うことができたのは初めに行った鉄のサンプルのみである。

本実験の条件設定は以下のとおりである。

- ・特性 X 線 (Cu K $\alpha$ ) 1.5418 Å
- ・管電圧 40 k V
- ・管電流 40 m A
- ・走査速度 ( $2\theta$ ) 8.0° /min
- ・走査範囲 ( $2\theta$ ) 3~90°
- ・データ読取間隔 0.02°

### 2.2. 試料作製

鉄粉・ダイヤモンド粉末・酸化アルミニウム・炭化ケイ素・窒化ホウ素の 5 種類の試料をそれぞれ作成した。今回準備した試料はすべて粉末のものであるため、何も手を加えずにガラス製の試料板に入れた。その際に試料面を試料板と平行にするためにアイスの棒を用いた。

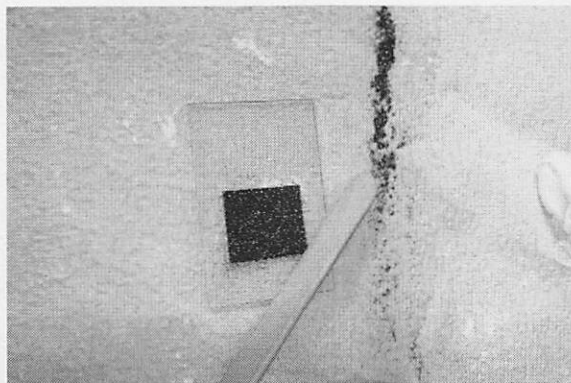


図 13 試料作製の様子

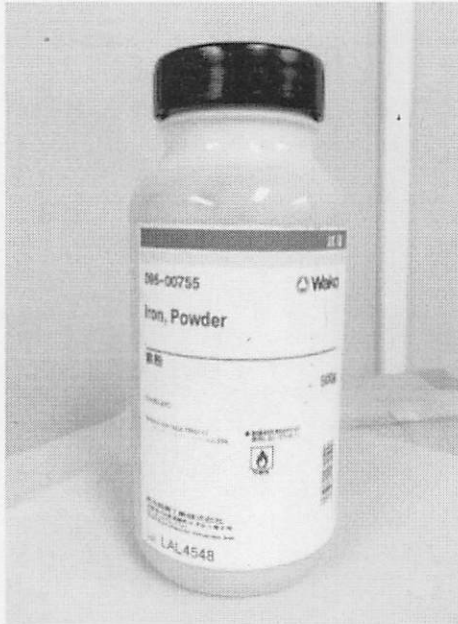


図 14 鉄粉

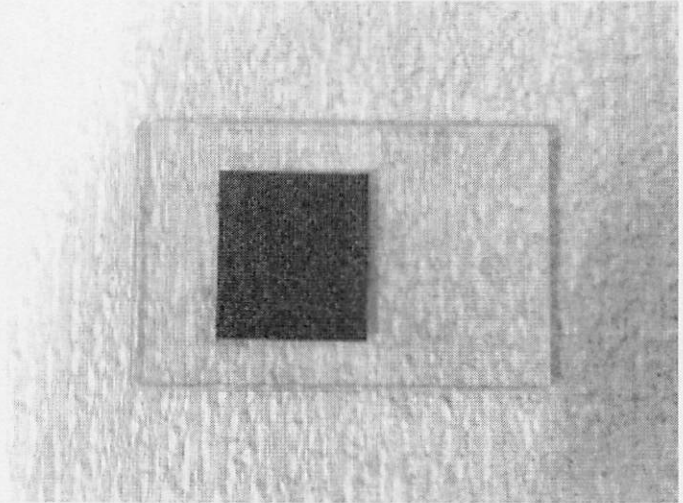


図 15 鉄の試料

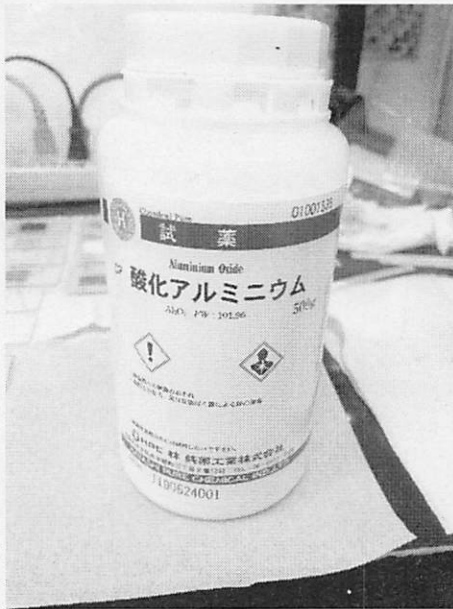


図 16 酸化アルミニウム

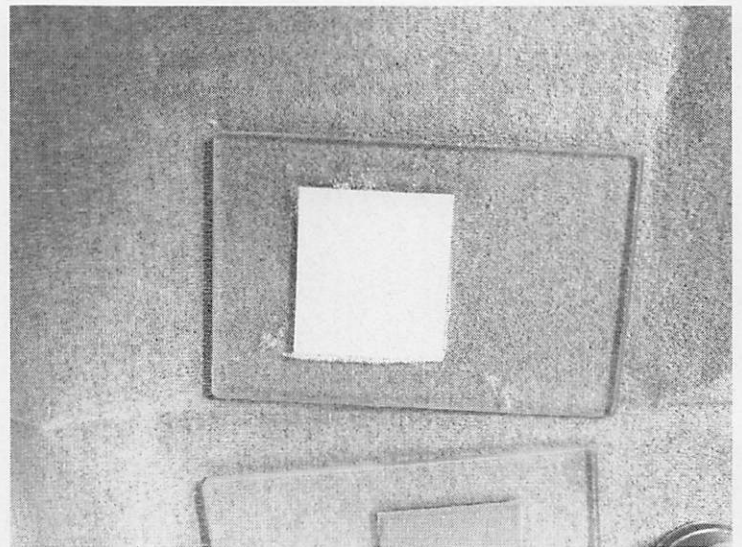


図 17 酸化アルミニウムの試料

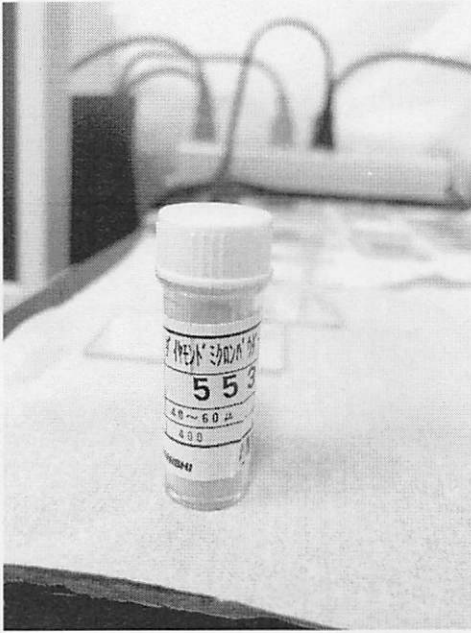


図 19 ダイヤモンド粉末

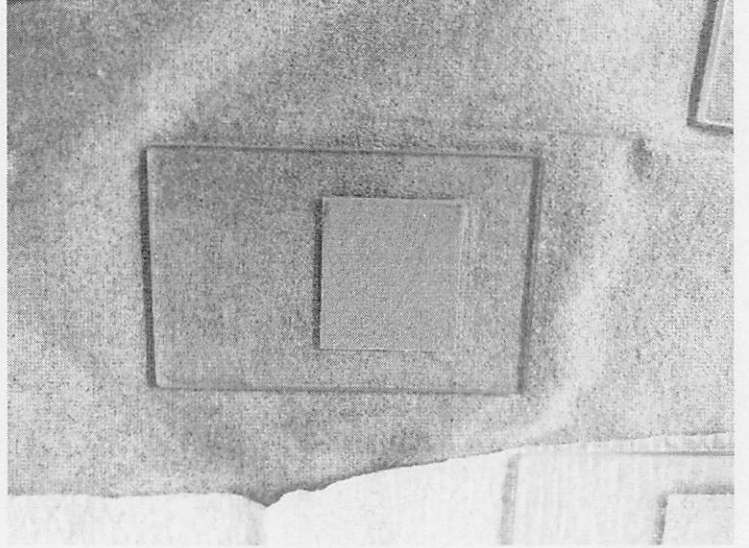


図 18 ダイヤモンド粉末の試料



図 21 炭化ケイ素

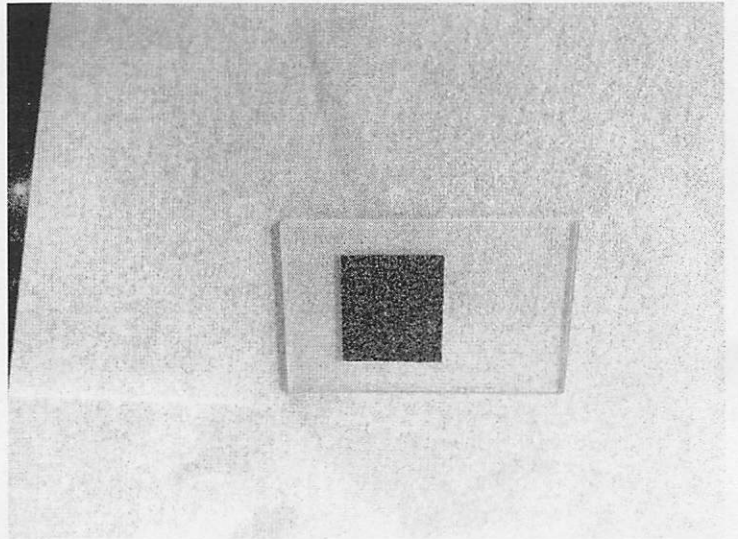


図 20 炭化ケイ素の試料



作成した試料を装置に設置すると下の図 22 のようになる。

手前側に試料が来るように装置の中に入れ固定し、銀白の蓋のねじを締めることで準備完了となる。

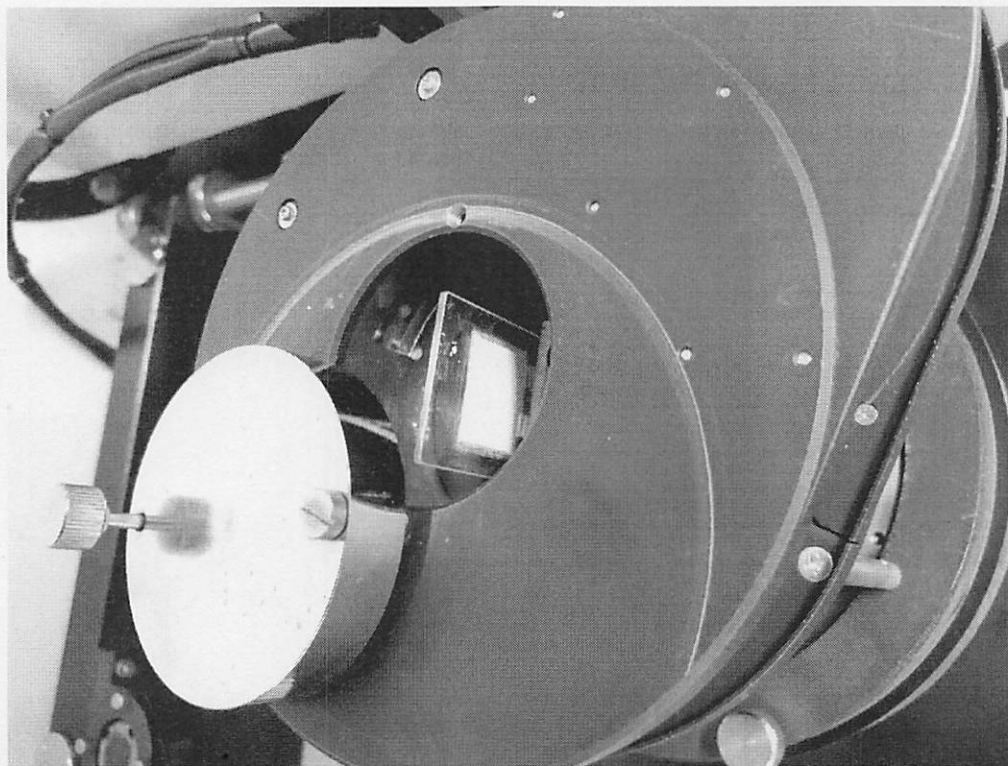


図 22 装置に試料を設置したとき

### 2.3. 測定結果

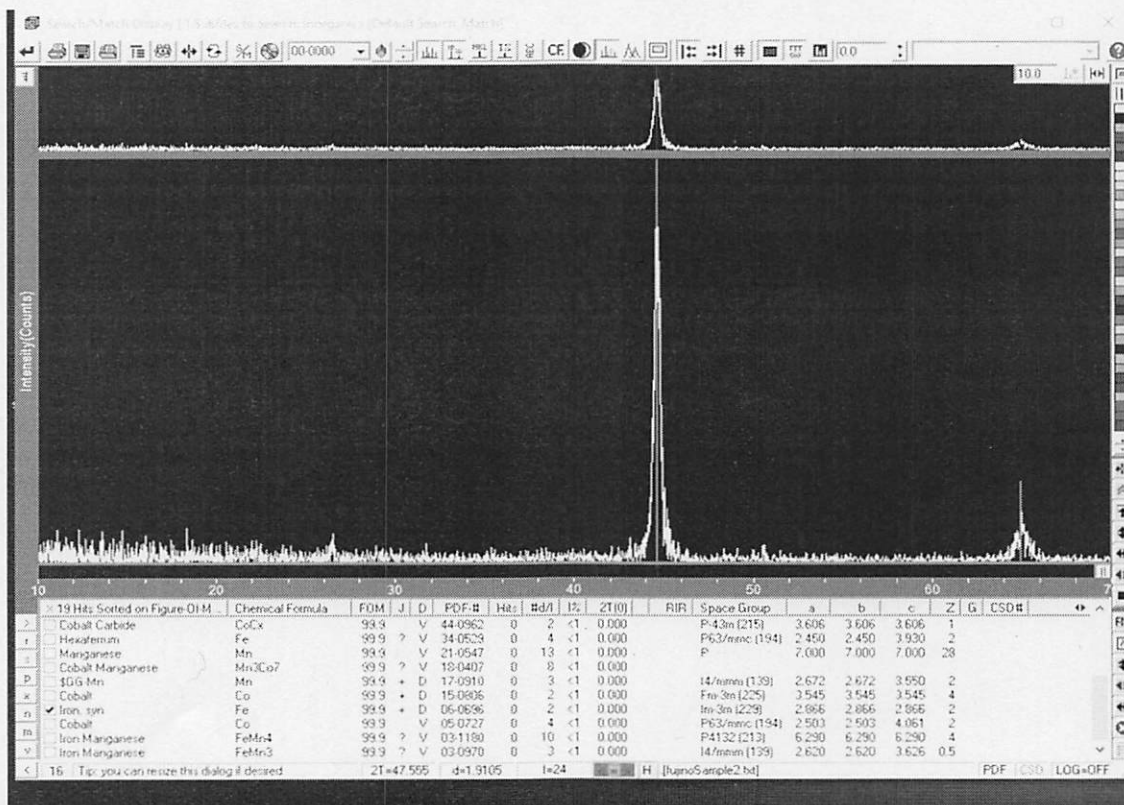


図 23 鉄の測定結果

鉄の粉末 X 線解析を行った結果、上の図 23 のようになった。

グラフの縦軸は回析強度(cps)、横軸は回析角度  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) を表している。鉄の回析強度と回析角度の関係を表しているのは図の白線である。

グラフから読みとれることとしては、鉄には回析角度  $2\theta$  が  $0^{\circ} \sim 70^{\circ}$  の間に回析強度が大きくなっている部分(回析ピーク)が二つあることである。一つ目の最も大きい回析強度を示している部分は  $40^{\circ} \sim 50^{\circ}$  の間にあり、2つ目は  $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$  の間にある。

グラフをみただけでは、回析角度の値がいくつの時に回析強度が最大になっているのかということとはわからないが、上の図のほかにもテキスト形式で回析データが得られている(図 24)ため、そのデータをもとに鉄の回析ピークを調べたところ、回析角  $2\theta = 44.72^{\circ}$ 、 $65.32^{\circ}$  であることが分かった。

また、図 23 の青色の線は Jede のデータベースをもとにした鉄の回析ピークを示している。このマッチングの結果から、本実験で用いた試料は鉄 (iron syn) であると同定できた。

鉄の回析データ - メモ帳

| ファイル(F) | 編集(E) | 書式(O) | 表示(V) | ヘルプ(H) |
|---------|-------|-------|-------|--------|
| 44.400  | 526   |       |       |        |
| 44.420  | 606   |       |       |        |
| 44.440  | 620   |       |       |        |
| 44.460  | 566   |       |       |        |
| 44.480  | 740   |       |       |        |
| 44.500  | 920   |       |       |        |
| 44.520  | 873   |       |       |        |
| 44.540  | 866   |       |       |        |
| 44.560  | 1426  |       |       |        |
| 44.580  | 1233  |       |       |        |
| 44.600  | 1386  |       |       |        |
| 44.620  | 1426  |       |       |        |
| 44.640  | 1553  |       |       |        |
| 44.660  | 1713  |       |       |        |
| 44.680  | 1506  |       |       |        |
| 44.700  | 1646  |       |       |        |
| 44.720  | 1733  |       |       |        |
| 44.740  | 1500  |       |       |        |
| 44.760  | 1686  |       |       |        |
| 44.780  | 1486  |       |       |        |
| 44.800  | 1413  |       |       |        |
| 44.820  | 1366  |       |       |        |
| 44.840  | 1206  |       |       |        |
| 44.860  | 1066  |       |       |        |
| 44.880  | 1053  |       |       |        |

図 24 鉄の回析データ(回析ピーク付近を抜粋)

## 2.4. 考察

### 2.4.1. 回析ピークのミラー指数

測定によって得られた2つの回析ピークについて、回析角度が小さい順に  $n=1, 2$  とし、それぞれのミラー指数(hkl)を決定する。

X線の波長  $\lambda$  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、

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

Feは立方晶系の結晶であるため、格子定数  $a$  と面間隔  $d$  の関係式は、

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

よって、

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

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

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  $n=1, 2$  それぞれについて  $m_1 \times \frac{\sin^2\theta_n}{\sin^2\theta_1}$  を計算し、 $n=1, 2$  の両方が整数となる組み合わせを探す。これを表に表すと、下の表1のような結果になった。

表1 回析ピークのミラー指数の決定

| n | $m_1$ | $2\theta$ (deg) | $\sin^2\theta$ | $1 \times \frac{\sin^2\theta_n}{\sin^2\theta_1}$ | $2 \times \frac{\sin^2\theta_n}{\sin^2\theta_1}$ | $3 \times \frac{\sin^2\theta_n}{\sin^2\theta_1}$ |
|---|-------|-----------------|----------------|--|--|--|
| 1 | 1     | 44.72           | 0.14           | 1.00   | 2.00   | 3.00   |
| 2 |       | 65.32           | 0.29           | 2.01   | 4.02   | 6.04   |

$m_1=1$  の時に最も  $n=1,2$  の値がそれぞれ整数に最も近づいている。しかし、 $n=1$  の時の (hkl) が (1.0.0) になってしまう。ミラー指数 (1.0.0) は、つまり単位格子の側面であり、そこでは X 線の回析は生じない。そのため、 $m_1=1$  は不適である。

また、 $m_1=2,3$  の時について比較すると、 $m_1=2$  の時の方が整数に近くなっている。しかし、どちらの場合も共に  $n=2$  の数値がともに差が小さいことから、この方法だけでミラー指数を決定するには根拠としては薄くなってしまう。そのため、違う観点からのミラー指数の決定を試みた。

金属は主に体心立方構造、面心立方構造、六方最密構造の 3 つに主に分類され、それにダイヤモンド構造が加えられることが多い。それぞれの構造で回析が生じる条件をまとめる。

- ・体心立方構造は、 $F=f[1+e^{\pi i(h+k+l)}]$  (F:結晶構造因子 e:電子の電荷) より、 $h+k+l$  が偶数の時に回析が生じる。
- ・面心立方構造は  $F=f[1+e^{\pi i(h+k)}+e^{\pi i(k+l)}+e^{\pi i(l+k)}]$  より、 $h,k,l$  が奇数のみ、または偶数のみの時に回析が生じる。
- ・六方最密構造は、格子間隔に異方性があるため単純に議論できない。
- ・ダイヤモンド構造は面心立方構造の場合から  $h+k+l=4m+2$  を除いたときに回析が生じる。

表 2 構造による回析条件の比較

| 構造       | 回析が生じるとき                                      |
|----------|---|
| 体心立方構造   | $h+k+l$ が偶数                                   |
| 面心立方構造   | $h,k,l$ が奇数のみ、または偶数のみ                         |
| 六方最密構造   | 単純に議論できない                                     |
| ダイヤモンド構造 | $h,k,l$ が奇数のみ、または偶数のみの時から $h+k+l=4m+2$ を除いたとき |

これらの条件を踏まえたうえで、鉄のミラー指数を決定していく。

・  $m_1=2$  のとき

ミラー指数(hkl)はそれぞれ、(1.1.0)(2.0.0)となる。これは、体心立方構造の条件に当てはまる。

・  $m_1=3$  のとき

ミラー指数(hkl)はそれぞれ、(1.1.1)(2.1.1)となる。これは、どの構造の回析条件とも一致しない。

以上を踏まえると、 $m_1=3$  のときは、どの構造にも当てはまらないため不適であることが分かる。よって、ミラー指数は、体心立方構造の回析条件に当てはまる  $m_1=2$  のときの (1.1.0) (2.0.0) である。

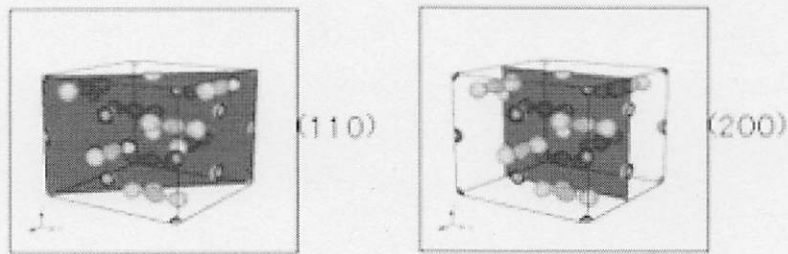


図 25 回析ピークのミラー指数 (図 9 の一部抜粋)

#### 2.4.2. 消滅則を用いた構造決定

回析ピークは化学組成と原子位置に依存して生じる。ブラッグの条件(図 10)で述べたように、格子面での X 線の行路差が生じ、それによって波の位相が重なることによって強め合い生じる。しかし、これはすべての格子面で起こるわけではない。これは、結晶の対称性によって特定の面からの反射が観測されないためである。この現象を消滅則という。

体心立方構造は、 $F=f[1+e^{\pi i(h+k+l)}]$  ( $F$ :結晶構造因子  $e$ :電子の電荷)より、 $h+k+l$  が偶数の時に回析が生じ、面心立方構造は  $F=f[1+e^{\pi i(h+k)}+e^{\pi i(k+l)}+e^{\pi i(l+k)}]$  より、 $h,k,l$  が奇数のみ、または偶数のみの時に回析が生じ、六方最密構造は、格子間隔に異方性があるため単純に議論できない。ダイヤモンド構造は面心立方構造の場合から  $h+k+l=4m+2$  を除いたときに回析が生じる。

鉄のミラー指数を特定するときに行った理論はこの消滅則の理論を用いている。本来であれば、ミラー指数を決定してから消滅則を用いて構造を特定していく順番を取るはずであったが、鉄の回析ピークが回析角  $90^\circ$  までの間に 2 点しかなかったため、決定するに値する十分な母数が確保できなかったため、今回は消滅則を用いたうえでミラー指数の決定を行った。

消滅則の理論に当てはめてみると、体心立方構造の特徴に当てはまっているため、鉄は体心立方構造であると判断できる。消滅則の理論について、先行研究の藤野が表にまとめたため引用しておく。

表 3 消滅則による回析パターン

| $h^2+k^2+l^2$ | 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      | —      | ○      | —        | —        |

出典：粉末 X 線回析装置を用いた物質の結晶構造解析

#### 2.4.3. 格子定数の算出

格子定数を求めるうえで、より精度の高い判別を行うためには、回析角度が  $0^\circ \sim 90^\circ$  の間で  $90^\circ$  に近いときの値について計算するのが一般的である。これは、 $90^\circ$  に近い (hkl) が高指数の面ほど、その面における単位面積当たりの原子密度が低くなるためである。これを式で表すと、

$$d = \frac{1}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (d : \text{格子座標における距離})$$

となり、格子定数  $a$  をかけて実際の距離へと変換すると、

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

となる。図で表すと下の図 26 である。

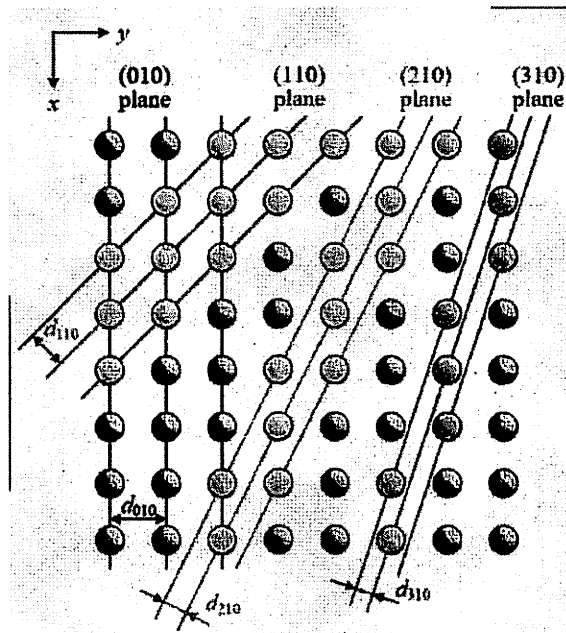


図 26 ミラー指数と面間距離の関係

出典：金属材料と結晶構造

<file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/XOCYKGMV/金属材料と結晶構造.pdf>

2.4.1 で求めた式

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

に、実験で得られた回折ピーク  $n=2$  のときの回折角  $65.32^\circ$ 、ミラー指数 (2.0.0)、特性 X 線の波長  $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$  を代入すると、格子定数  $a$  は、

$$a = 2.857 \text{ \AA}$$

と求まり、鉄の格子定数の文献値  $2.867 \text{ \AA}$  との誤差は  $-0.332 \text{ \AA}$  となった。



#### 2.4.4. 面間隔の算出

2.4.1 で求めた式

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

に、2.4.1 で求めた 2 つの回析ピーク n=1、2 それぞれのミラー指数(hkl)をもとにした  $h^2 + k^2 + l^2$ 、2.4.3 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、2.020Å、1.429Å となった。

表 4 回析ピークの面間隔

| n | 2θ (deg) | hkl     | $h^2 + k^2 + l^2$ | d(Å)  |
|---|----------|---------|-------------------|-------|
| 1 | 44.72    | (1.1.0) | 2                 | 2.020 |
| 2 | 65.32    | (2.0.0) | 4                 | 1.429 |

### 3. まとめ

粉末 X 線解析装置を用いて鉄の構造解析実験を行うことによって、ミラー指数と格子定数、面間隔を算出することができ、消滅則の理論を用いて鉄が体心立方構造であるということが分かった。

熱伝導率が高いとされており、熱伝導性フィラーとして用いられている物質である炭化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化ホウ素の 3 つに加え、熱伝導率が高いことで有名なダイヤモンドの計 4 つの試料について、準備はしていたものの装置の度重なる故障によって解析実験を行うことができなかつたことが残念である。今後の課題としては、これら 4 つの物質について粉末 X 線解析装置を用いて、鉄と同様のデータ解析を行い物質それぞれのミラー指数、格子定数、面間隔について調べることである。

また、熱伝導率が高いとされている物質は一般的に硬い物質であると言われている。そのため、準備していた物質の硬さの違いについて調べるとともに、ミラー指数や面間隔が物質の硬さや熱伝導率を高める役割にどのように影響を及ぼしているのかということについても調べていく必要がある。

#### 4. 参考文献

・「金属の魅力をみなおそう第6回 X線」 東北大学 正橋直哉

[file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/O1K0SGIZ/mono59\\_2.pdf](file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/O1K0SGIZ/mono59_2.pdf)

・「金属材料と結晶構造」

<file:///C:/Users/savan/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/XM3M45YR/金属材料と結晶構造.pdf>

・「物理のかぎしっぽ ミラー指数 (面)」

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

・一般社団法人日本分析機器工業会 「分析機器情報 X線分析法の基礎と応用」

<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/foundation/>

・イビデンエンジニアリング株式会社 「X線回折法の原理」

<http://www.ibieng.co.jp/analysis-solution/x0004/>

・佐藤・戸田研究室 「粉末 X線回折と構造解析」

<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp/satokougi/daigakuin/powderX-ray.pdf>

・宇野良清・津屋昇・森田章・山下次郎 「第5版 固体物理学入門上」丸善