

6. 鉱物の同定（Ⅱ）

・ X線を使った機器分析

X線を利用した分析

最初に発見された時は、未知のものを示すエックス（X）という文字が使われたX線ですが、現在ではその利用価値は大変大きなものとなっています。目に見える光（可視光線）と比べて極めてエネルギーが強い（波長が短い）ため、物質をよく透過するものがあり、レントゲンとして使われ、健康診断では欠かすことのできないものです。しかも、このX線が初期の頃一番活躍したのは、戦争で傷ついた兵士の状態を診察する時でした。最近では、このX線による検査は、遺跡で発掘された剣などの検査や油絵の下書きの調査、ダイヤモンドの割れ目に、ある種のガラスを含浸させたかどうかについて調べるためにも使われています。

ここでは鉱物の同定によく使われるX線回折装置（X-ray Diffractometer）の原理からその利用方法について説明します。

1. X線回折分析について

X線回折分析は、結晶性物質（以下、結晶と呼ぶ）を扱う分野で広く用いられ、重要な研究手段です。この分析により、鉱物の結晶構造の規則性に関する情報を得ることができます。

（1）X線の発生

X線は、波長が $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{m}$ （1pm $\sim$ 10nm）程度の電磁波（図6-1）です。

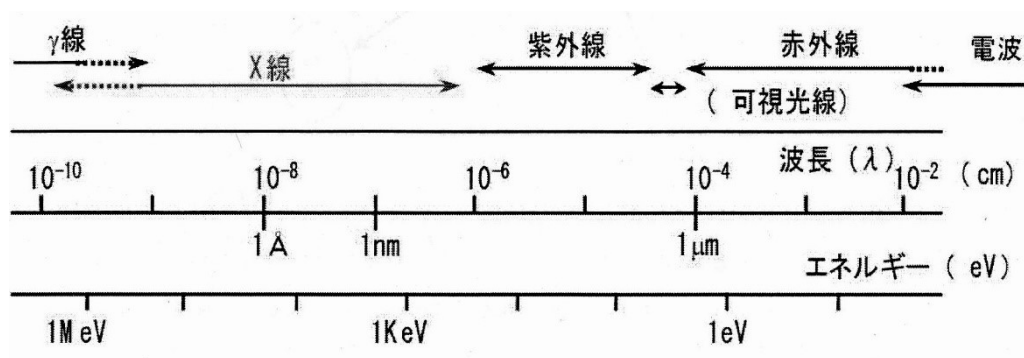


図6-1 電磁波の波長とエネルギー

X線は、真空中において高電圧(数万ボルト)で加速させた高速度の電子を、金属の陽極に衝突させた際に発生します。このようにして発生したX線は、電子が急に速度を失うため放出される連続X線と、原子の内殻電子の遷移による特性X線からなります（図6-2）。

連続X線の最大エネルギーは、波長 $\lambda_{\min}$ (短波長端) とすると、

$$eV = h\nu_m = hc/\lambda_{\min} \quad (1)$$

$$\therefore \lambda_{\min} = hc/eV \quad (1)'$$

e : 電子の電荷 (1.60×10^{-19} C) , h : プランク定数 (6.61×10^{-34} Js)

c : 光速 (3.00×10^8 m/s) , ν_m : X線の振動数

で表されます。

(2) X線を用いた測定法

X線を物体に照射すると、図6-2に示すように透過X線、蛍光X線、散乱X線などが発生し、透過X線はX線透過法、蛍光X線はX線分光法、散乱X線はX線回折法など様々な測定法に用いられています。

実際、X線回折分析で取り扱うX線の「回折」現象は、散乱X線に起因するものです。

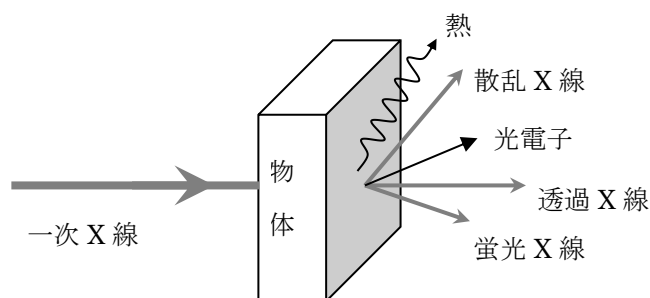


図6-2 X線を物体に照射した時に起こる現象

(3) X線の回折

物質は、原子や分子で構成されており、規則正しく並んでいるものや不規則に並んでいるもの、あるいはその中間的な状態で存在しているものなど様々あります。

規則正しく並んでいるものを結晶性物質、不規則に並んでいるものを非結晶物質と呼びます。結晶性物質は原子や分子の規則正しい配列が物質全体に連なっている、いわゆる単結晶と細かな結晶片がランダムな方向を向いて集っている多結晶に分けることができますが、いずれの物質もその原子や分子の間隔は数 Å (オングストローム) 程度です。

波長がその間隔と同程度かそれ以下のX線が結晶中に入射すると、各原子から散乱X線が放出され、この散乱X線を観測すると、互いにその位相が完全に一致し、強め合う回折現象を見ることができます。これはBraggの条件を満たす場合に起こるもので、条件を満たさないものは互いに打ち消しあって観測されません。

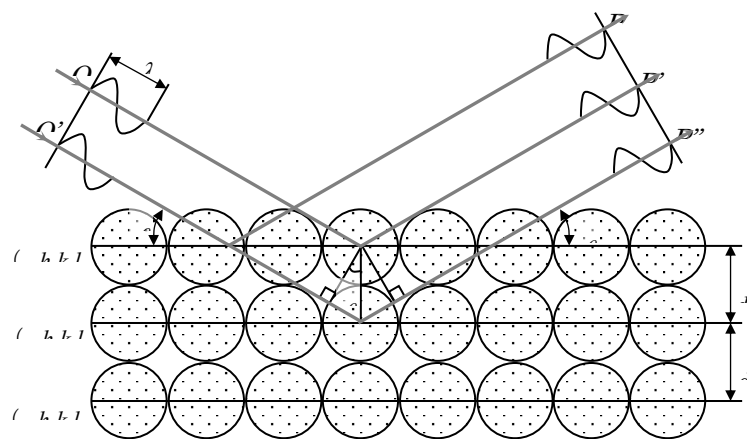


図6-3 結晶にX線が入射した場合のモデル

Braggの条件とは、等間隔に並んだ原子によってX線が入射した場合、そこから反射するX線が強めあったり弱めあったりすることを数式で表したもので、原子間の距離・X線の波長・入射角度によって求められます。即ち、原子の間隔を $d(\text{\AA})$ 、原子に対するX線の入射角(反射角)を $\theta(^{\circ})$ とすると、光路差の $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しいときに隣接する原子網面からの散乱波の位相が揃って回折現象が認められることになります。よってBraggの条件は次の式となります ((1)式)。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

この式はX線に限らず、電子線、中性子線及び可視光にも適用できます。

(4) 粉末X線回折法

結晶は原子や分子が3次元空間で規則正しく並んでいます。異なる結晶ではそれぞれの結晶を構成する原子が異なることから、X線を入射させると、それぞれの結晶を特徴づける散乱波によるX線回折パターンが得られます。特に、粉末にした結晶にX線を入射させた場合、様々な方向からの回折パターンが得られることになり、その回折パターンは結晶固有のものであり、結晶である鉱物の特徴を示すことから、鉱物の同定に使われます。

このX線回折に利用するX線の波長はおよそ $0.5 \sim 2.5 \text{ \AA}$ であり、この波長範囲は原子イオンの大きさと同程度であるため、結晶により回折した散乱曲線は鋭い線スペクトルを示します。また、非晶質物質では基本的にはゆるやかな波型の散乱曲線となります(図6-4)。

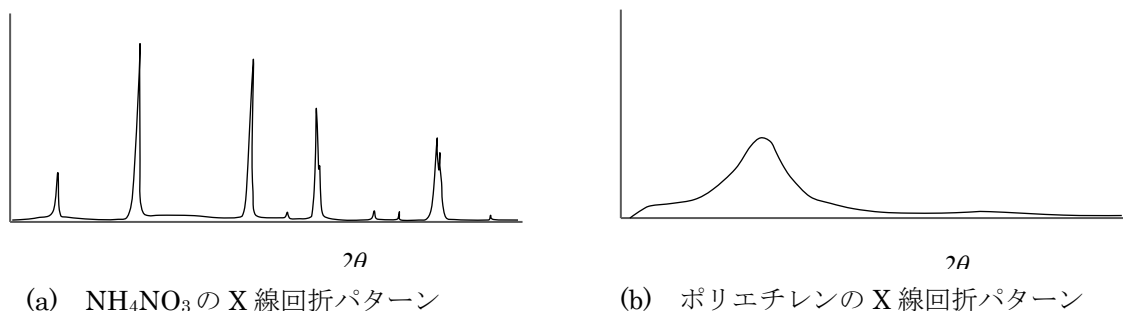


図6-4 代表的なX線回折パターン

(5) X線回折法による鉱物の同定

X線回折による定性分析は、未知鉱物の回折図形と既知鉱物の回折図形とを比較することで行います。既知鉱物等の回折図形は、ICDD (International Centre for Diffraction Data) によりデータ化され、最初はカード (図6-5) であり、現在では電子化されたものが入手できます。

◎X線回折データ

粉末X線回折データの標準として広く利用されている。このカードは一つの物質について、回折データ (格子面間隔、回折線強度、ミラー指数など)、結晶学的データ、光学的データおよび測定条件が記載されています。図右上のマークは、信頼性を示し、★が最も信頼性が高く、Iはその次、Cは計算によるもの、Oは信頼性が低いことを示しています。

カード番号→

5-0628 MINOR CORRECTION ↓最大の面間隔

強線_面間隔→

d	2.82	1.99	1.63	3.258	NaCl	←化学式						★ ←信頼性
I/I ₁	100	55	15	13	SODIUM CHLORIDE ←物質名 (HALITE)							

相対強度→

測定条件→

Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Coll.	3.258	13	111			
I/I ₁ G. C. DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?		2.821	100	200			
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, Vol. II, 41 (1953)			1.994	55	220			
			1.701	2	311			
			1.628	15	222			
Sys. CUBIC	S.G. O _h ⁶ - Fm3m		1.410	6	400			
a ₀ 5.6402 b ₀	c ₀	A C	1.294	1	331			
α	β	γ Z 4	1.261	11	420			
Ref. IBID.			1.1515	7	422			
			1.0855	1	511			
δ α	n ω β 1.542 γ	Sign	0.9969	2	440			
2V	D ₅₀ 2.164 mp	Color COLORLESS	.9533	1	531			
Ref. IBID.			.9401	3	600			
			.8917	4	620			
			.8601	1	533			
			.8503	3	622			
			.8141	2	444			
AN ACS REAGENT GRADE SAMPLE RECRYSTALLIZED TWICE FROM HYDROCHLORIC ACID. X-RAY PATTERN AT 26°C.								
REPLACES 1-0993, 1-0994, 2-0818								

2003

図6-5 ICDD のデータ例 (旧称JCPDSカードあるいはASTM data カード)

・X線回折法の応用例

～微小領域X線回折による非破壊での検査～

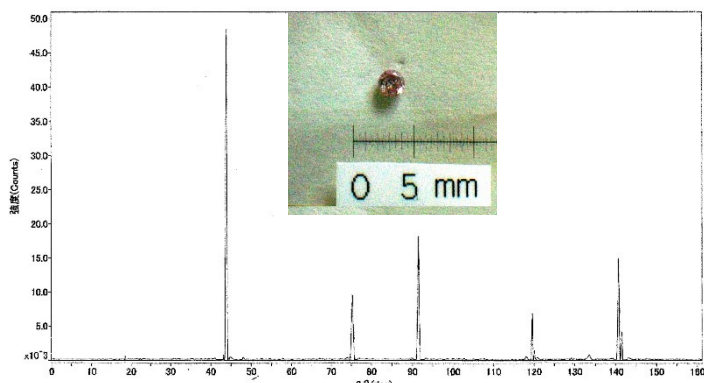


図6-6 微小領域X線回折装置 (右) と試料 (上), 試料のX線回折パターン (下)



試料を微小領域X線回折装置にセットして得られたX線回折パターン (図6-6) からダイヤモンドだと同定できました。

6 章のまとめ：

・身近な鉱物として、石英（Quartz：クォーツ）が挙げられます。現在では、人工的に造られた石英が、携帯電話やコンピュータなどの電子機器に使われています。この石英は、無色透明なので、（ ① ）と呼ばれています。

・鉱物の同定には、化学組成と結晶構造を調べる必要があります。なかでも（ ② ）は、結晶構造を調べるために使われる装置ですが、同定にも使われています。しかし、肉眼だけでも同定できるものや硬度・屈折率・比重などの物理特性により鉱物名が判明するものもあります。例えば、硬度で、コランダム（モース硬度 9）によって傷がつかなければダイヤモンド（モース硬度 10），屈折率で、1.69～1.66 を示したピンク色の鉱物はスポジューメン（クンツァイト）と思われる、などがあります。

上記の括弧内の①と②に入れる語句は？

① = ()

② = ()