

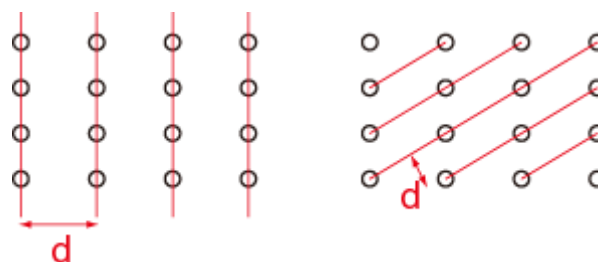
1. 粉末 X 線回折の簡単な解説

一般に、間隔 d の周期構造に波長 λ の光を入射すると、回折が起きる。回折の条件は、高校で習うように、

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

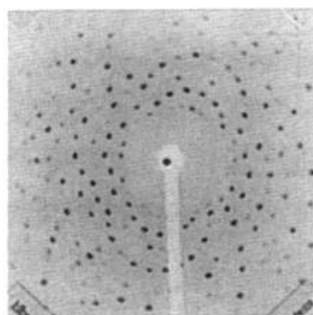
で与えられる。結晶に光を入射する場合も同様であるが、結晶格子の間隔は数 Å 程度なので、その程度の波長の光、即ち X 線を使う必要がある。

結晶は 3 次元的であるため、下のようにならぬ間隔 d の「周期構造」を考えることができる。それぞれの間隔 d に応じた回折が生じる。(このことの詳細を考えるために必要なのが、逆格子。これはあとで説明します)



● 単結晶の場合

点光源から出た X 線の回折模様は、点状である。X 線に反応するスクリーンで回折 X 線を検出すると、試料を回転させたり連続波長の線源を用いたりすれば、複数の回折スポットが観測できる。(下図の黒いスポットが回折した X 線によるスポット)



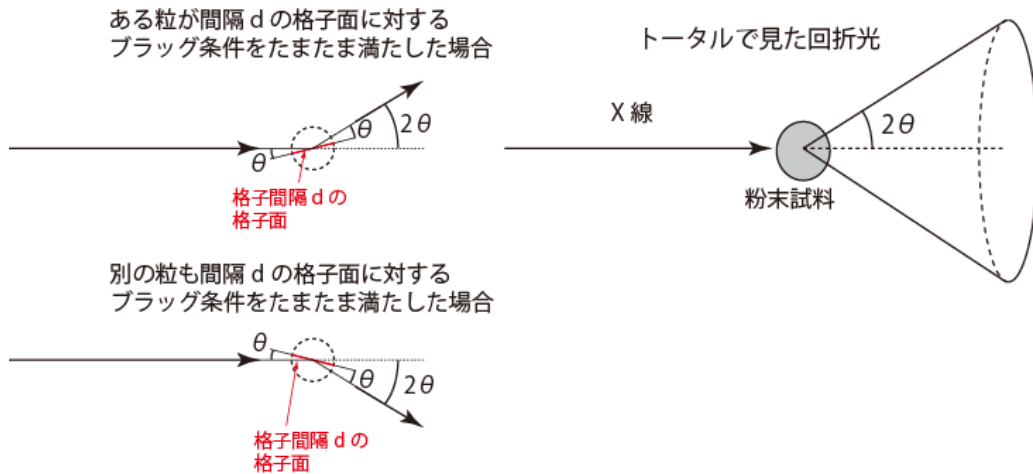
単結晶

● 粉末の場合

粉末の場合は若干複雑で、点光源から出た単色光であっても、回折模様は点状にならない。そのことを考えよう。

仮定として、粉末の粒一つ一つは単結晶で、それらの方向が完全にランダムだと考えよう。簡単のため、まずは、ある間隔 d の周期構造だけを考えよう。そこに単波長 λ の X 線を入射する。無数の粉末粒のうちほんのわずかなものだけが λ と d に対するブラッグの条件を満たして回折を生じる。そのうち、下図のようにある粒は上の方に回折スポットを出すだろうし、別の粒は下の方に回折スポットを出すであろう。また、別の粒は紙面に垂直な方向にスポットを出すかもしれない。重要なのは、いずれの場合でも、回折光は入射 X 線から見て 2θ の角度をなす方向に回折されると言うことである。完全に粒方向がランダムでかつ粒の数が十分多い粉末試料であれ

ば、個々の回折をすべて足し合わせて、トータルとして回折光は頂角が 2θ の円錐状に広がって行く。従って、結晶の向こう側にスクリーンを置けば、円状の回折パターンが得られるはずである。



先ほど述べたように、結晶の場合はいろいろな d を持つ周期構造があるため、それぞれの d に応じて、複数の円錐状の回折光が生じている。それらはスクリーン上では同心円状のパターンとなる。(デバイー・シェラー環)。また、X線検出機をスクリーンの中心にあたる位置から徐々に動かしていけば、検出器がデバイー・シェラー環を横切るときに回折X線が検出される。このようにして、Intensity vs. 2θ のスペクトルを得ることができ、そのピーク位置の θ の値と、ブラッグ条件を用いれば結晶の周期構造 d を決めることができる。

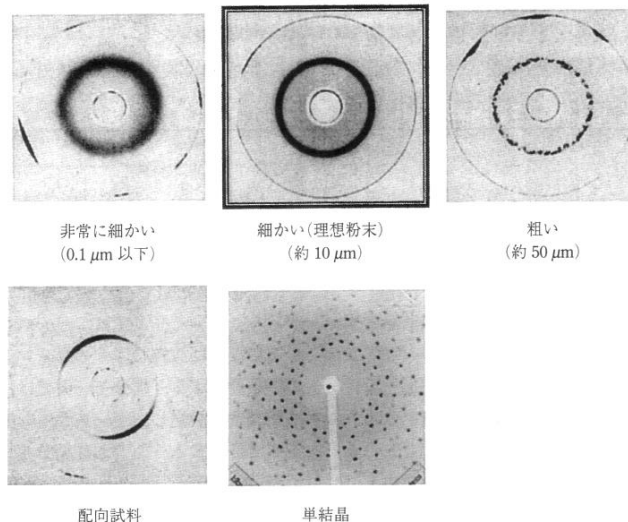
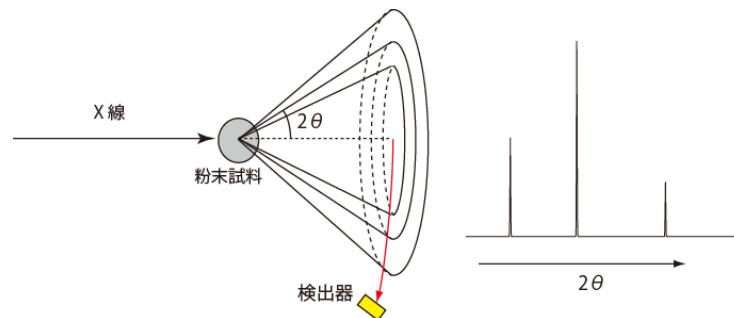


図 2.53 粒径の異なる 5 つの石英試料に対するデバイー・シェラー環
ラウエ法で測定した。

デバイー・シェラー環の例。粉末が理想的でない場合は環が等方的でなくなる。すると、回折光の強度が正しく測定できなくなる。実験の際に注意すること。(中井泉、泉富士夫、粉末 X 線解析の実際 第 2 版 朝倉書店より)

2. 粉末 X 線回折実験

試料の準備

- YBCO のペレットの一部を取り出して、秤量する。(欠片でよい)
- 乳鉢に入れて、力を入れ過ぎずに乳棒で粉末にする。
- ある程度細かくなったらセメダインとアセトン少量を加えて、さらに混ぜる。
- X 線用のガラス板に粉末試料を均一に乗せる。

装置へセットする

- X 線装置を立ち上げる
 - ✓ 装置名: _____ 社製 _____
- 【これはスタッフまたは TA が行います】ホルダーにガラス板をセットする。向きに注意。
- 測定を走らせる
 - 測定条件:
 - ✓ X 線源と波長: _____
 - ✓ 2 θ 範囲: _____
 - ✓ 2 θ ステップ幅: _____
 - ✓ 1 ステップあたり時間: _____
 - ✓ その他: _____

片づけ

- X 線装置をシャットダウンする。
- 乳鉢は塩酸・エタノールできれいにする。
- 試料のガラス板を取り出して、エタノールできれいにする。

グラフのプロット

- X 線装置の PC からプリントアウトしてノートに貼っておく。
- 時間があればさらに gnuplot でもプロットしてみる。

“Laboratory Work in Physics B4” -- Handout No.8b

Your name (_____) Dec. 12th, 2016 (Mon.)

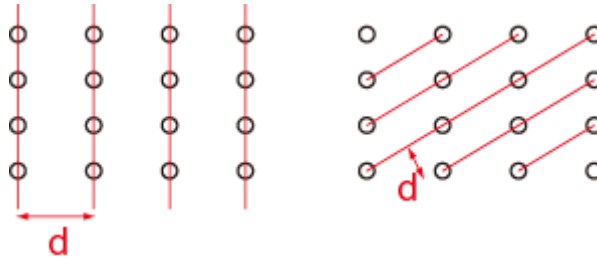
1. Simple explanation of powder X-ray diffraction

Generally, if one shine light with the wavelength λ to a periodic structure with spacing d , diffraction occurs. The condition for the diffraction is given by

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

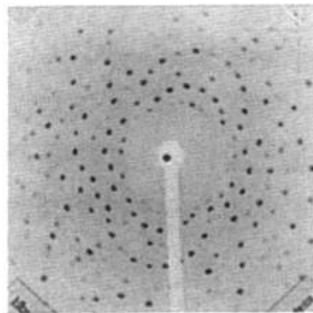
This law holds when you put light to a crystal. However, because the inter-atomic distance in a crystal is typically a few Å, one should use light with similar wavelength, namely X-ray.

Since a crystal structure is three dimensional, we can consider several periodic structures with different spacing d . Thus, various diffractions corresponding to each d occur. (To consider this more seriously, we need “reciprocal lattice”. I explain this later.)



- In case of single crystals

Diffraction pattern due to X-ray from a point-like source consists of spots. If you put a screen to detect X-ray, we obtain multiple diffraction spots if one rotate the sample or if one use continuous-wavelength source. (In the figure below, the black spots are due to diffracted X-ray)



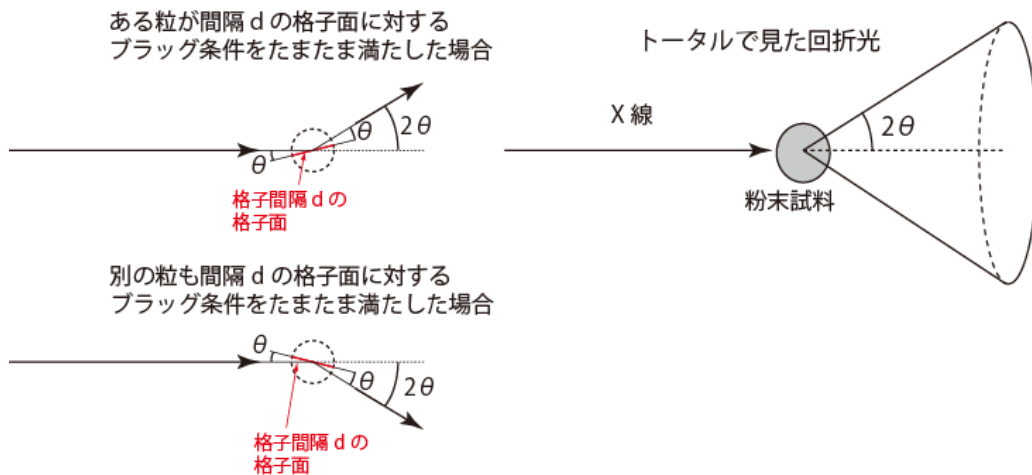
単結晶

- In case of powder

In case of powder, you don't get spot-like diffraction even when the source is point-like and the X-ray is of only one wavelength.

We assume that each grain of the powder is single crystalline and they align completely random directions. For simplicity first consider a periodic structure with the spacing d . One emits an X-ray of the wavelength λ . Then, among a large number of powder grains, only some satisfy the Bragg's condition between λ and d to produce diffraction. Among them, as illustrated below, some grains diffract X-ray to

the upper direction; some diffract to the lower direction; some diffract to the direction perpendicular to this paper. Important thing is that diffracted light always form angle 2θ with respect to the incident light. If directions of the grains are completely random and the number of the grains is large enough, adding up all individual diffractions, the total diffracted light form a cone with the top angle 2θ . Therefore, if you put a screen in the backside of the powder sample, we get circular diffraction patterns.



As I wrote before, a crystal has multiple periodic structures with different d values. Then the diffraction pattern contains multiple light-cones corresponding to each d , forming concentric circles on the screen. (Debye-Scherrer ring). If one move an X-ray detector from the center of the screen to the outer side, the detector get signals when it crosses one of the Debye-Scherrer rings. In this way, we get a spectrum Intensity vs. 2θ . The θ value of the peak and the Bragg condition allows you to determine d .

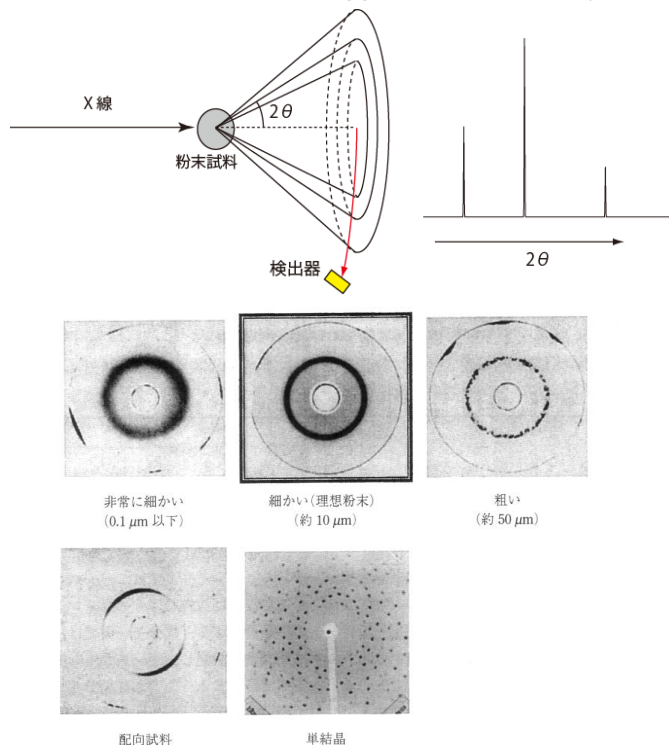


図 2.53 粒径の異なる 5 つの石英試料に対するデバイ-シェラー環。ラウエ法で測定した。

Examples of Debye-Scherrer rings. If the powder is not “ideal”, the rings are not isotropic, leading to error in the diffraction intensities. Be careful for your experiments. (quoted from 中井泉、泉富士夫、粉末 X 線解析の実際 第 2 版 朝倉書店)

2. Powder X-ray diffraction experiment

Sample preparation

- Take a part of a YBCO pellet. Just a small chunk is fine.
- Put the chunk in a mortar. Make powder but without too much force.
- Once you get some fine powder, add acetone and glue (cemedine) and mix further.
- Put the powder to the glass plate for X-ray diffraction. Make the surface flat.

Put into the instrument

- Start the instrument
 - ✓ Instrument name: _____, manufacturer: _____
- **【This process should be done by staff or TAs】**Put the glass plate to the holder.
- Run a measurement
 - Condition:
 - ✓ X-ray source, wavelength: _____
 - ✓ 2θ range: _____
 - ✓ 2θ step: _____
 - ✓ Time for 1 step: _____
 - ✓ Others: _____

Finishing

- Shut down x-ray instrument.
- Clean the mortar with HCl and ethanol
- Take the glass plate and clean it with ethanol

Plotting data

- Print results from X-ray machine PC.
- Try to plot with gnuplot.