

氏名(本籍)	ゆきのの 雪野 健 (茨城県)		
学位の種類	博士 (理学)		
学位記番号	博乙第766号		
学位授与年月日	平成4年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
審査研究科	地球科学研究科		
学位論文題目	Evaluation Methods of Polycrystalline Materials by X-Ray Diffractometers: “ ε -& τ ” Scan Method and SXDM/XPD (X線回折計による多結晶体の評価法: “ ε -& τ ” 走査法とSXDM/XPD)		
主査	筑波大学教授	理学博士	末野重穂
副査	筑波大学教授	理学博士	下田右
副査	筑波大学教授	理学博士	梶原良道
副査	無機材質研究所主任研究官 理学博士 岡村富士夫		

論文の要旨

粉末結晶試料からのX線回折による結晶の研究技術と理論はすでに確立して、鉱物、無機材料などの同定・結晶構造解析に役立っていると考えられている。しかしながら、すでに殆どの専門書において指摘されているように、X線回折法ではその試料を作成する場合の調整の困難さ、即ち粉末が十分に細かく、且つほぼ同一サイズであり、また各粉末が完全にランダムな方向で充填されていることなどの条件が満たされないため、X線回折強度の信頼性はきわめて低く、この研究手法を結晶構造解析に応用した場合には、解析を精度よく行なう上で困難が伴う事も知られている。そこで実験を行なう上では、作成した各試料の調整結果そのものを直接評価し、その評価結果を基に回折強度を補正することが重要であるが、その方法はこれまで見出されていなかった。本論文ではこの点に着目し、粉末X線回折計により測定された反射強度の精度と信頼性を向上させるための粉末試料の評価法である ε 走査法、および τ 走査法を新たに発案し、同法の適用の有効性・重要性を理論・実験両面で証明した。

本論文では、始めにX線光学系を任意のブラッグ条件下に固定し、粉末試料を θ 軸回転(ε 走査)または試料面に対して平行移動(τ 走査)させることにより、その回折強度の変化曲線を直接観察し、結果の解析により強度データの補正を的確に行なう新しい方法を論じている。平板粉末試料からの回折強度は吸収因子 $A = (1 - \cot\theta \cdot \tan\varepsilon) / 2$ (ε は照射角のブラッグ角 θ からのずれ、すなわち回折に寄与する結晶粒子の方位角)に比例するが、この ε の関数としての回折強度曲線の解析、すなわ

ち ε 走査により、試料を構成する結晶粒子の方位分布、粒度分布などに関する定量的な情報を直接得ることができることを明らかにした。例えば $\varepsilon = 0$ の近傍では、測定される回折強度曲線の吸収因子より算出した理想的回折強度曲線からのずれは結晶粒子の選択配向に起因し、回折曲線に鋭い楕円状の乱れが認められる場合は粗い結晶粒子の混在による。この ε 走査曲線はブラッグ角と測定条件を固定したままで得ることができるので、選択配向面の方位分布率曲線 $\gamma_p(\varepsilon)$ を ε の広域にわたって測定・解析することにより、 $\gamma_H(0) = \gamma_p(\phi)$ の関係から任意の格子面について試料面に平行な粒子の分布率 $\gamma_H(0)$ を決定することができる。ただし、ここに ϕ は任意の格子面が選択配向面とのなす角である。このように、この度案出した方法では、従来の粉末回折計に何等の改造を加えることなく、単に試料を θ 軸回転させることにより、通常用いられている $2\theta/\theta$ 走査法で回折強度を測定した試料そのものを「その場」評価することができる。一方、 τ 走査法では任意の格子面の任意の方位について結晶粒子の粒度分布と充填密度分布を一次的、ないし二次元的に検出することができる。

次に、回折計の原理と光学計の調整について再検討を行なった結果、試料の実効厚さは用いる受光スリットにより制約を受けるため、通常用いられている無限大厚さに仮定は、一般に適用できないという事実を見出している。

最後に従来の $2\theta/\theta$ 走査法および今回発案した ε 、 τ 両走査法の発展的な応用として新しい形式の走査型X線回折顕微鏡(SXDM)および粉末X線回折計(XPD)を考察し、それに加えて線焦点を線源とする入射X線を試料面に集光させる方式を導入したもう一つの新しい走査型X線回折顕微鏡・回折計(SXDM/XPD)を設計・試作し、その基本的特性をテストしている。

審 査 の 要 旨

粉末結晶試料からのX線回折法は、鉱物、無機材料などの同定・結晶構造解析に重要な研究手法である。しかしながら、試料の完全な調整の困難さのため粉末試料からのX線回折強度の信頼性はきわめて低く、この研究手法を結晶構造解析に応用した場合の信頼性の低下を招いてしまう。本研究では、作成した各試料の調整結果そのものを直接その場で評価し、その評価結果を基に回折強度を補正するため、粉末試料の評価法である ε 走査法、および τ 走査法を新たに発案し、粉末X線回折計により測定された反射強度の精度と信頼性を向上させると共に、同法の適用の有効性・重要性を理論・実験両面で証明した。

その結果、粉末試料によるX線回折強度の高精度測定及び測定値の最適補正が初めて可能となったことは、今後の粉末試料による結晶構造解析により高い精度と信頼性をもたらすものであり、その意義は大きい。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。