



入門講座

分析試験法編-8

回折法を中心として

—X線回折法(XRD)、電子回折(ED)—

入戸野修

東京工業大学 工学部 金属工学科 教授

Nittono Osamu

Diffraction Techniques

—X-ray diffraction and Electron diffraction—

1 はじめに

原子尺度で物質の構造に関する情報を得る各種の分析法がある。そのうち、X線や電子の波動性を用いるX線回折法や電子回折法(電子線回折という場合もある)は広く利用されている。計測技術とコンピュータの急速な発展・普及のお陰で、最近では試料を回折装置にセットしさえすれば求める答が得られるほどブラックボックス化している。

しかし、回折法は単なる解析法にとどめるには勿体ないほど多くの重要な情報を提供する。ここで紹介する回折法の基本を知って効果的に材料研究に役立てて欲しい。

2 回折法の理解に必要な基礎知識

2.1 X線と電子線

レントゲンによって1895年に発見されたX線は、1912年にラウエによって波動であることが実証された。X線は可視光(波長: 380~800nm)と同じ電磁波であるが、その波長は短く0.05~0.25nmである。量子論によれば、X線は $h\nu$ (h はプランク定数、 ν は振動数)のエネルギーを有するフォトン(光子)の流れである。X線は加速電子を金属(ターゲット)に入射したときに発生する。入射電子のエネルギーの約1%だけがX線の発生に関与し、残りは熱に変換される。発生X線は、連続X線(白色X線、制動輻射)と特性X線(固有X線)とで構成されている。通常のX線回折法では適切なフィルターで $K\beta$ 線を軽減して選別した特性X線($K\alpha$ 線)を用いる(表1)。一般に $K\alpha_1$ 線の波長範囲(自然幅)の比較的狭いCu $K\alpha$ 線が使われる場合が多い。

一方、電子は質量 m 、電気素量 e を持つ粒子であると同時にド・ブロイ波として振舞い、波動に特有の回折現象を起す。この電子の回折現象は、1927年にデヴィッソンとガーマーおよびトムソンによって発見された。通常はエネル

ギーと方向のはぼそろっている電子の流れ(電子線、電子ビーム)として利用される。約1kV以下を低速電子回折(LEED)、約10kV以上を高速電子回折(HEED)と呼んで区別している。代表的な加速電圧 V と波長 λ を表2に示す。高速電子回折には反射法(反射高速電子回折RHEED)と透過法(透過電子回折TED)がある。1950年頃から、電子回折装置(ED)と電子工学者によって発明された透過型電子顕微鏡(TEM)が、理論的にも実験的にも融合して多くの分野で広く利用されている。

2.2 結晶と単位格子・格子定数

結晶は、原子(イオンまたは分子)が1個または数個の特有の配置を持った構造単位を作り、これが3次元的に規則正しく配列した固体である。結晶を構成する原子の配列には対称性があり、3次元的な規則性が結晶の外形に反映するので、結晶はある平面(結晶面)で囲まれる。

結晶 = 構造単位 + 格子

表1 構造研究に利用される代表的な特性X線(1Å=0.1nm)

元 素	$K\alpha_1(\text{\AA})$	$K\alpha_2(\text{\AA})$	$K\alpha(\text{\AA})$	フィルター
C r	2.28970	2.293606	2.29100	V
F e	1.936042	1.939980	1.937355	M n
C o	1.788965	1.792850	1.790260	F e
C u	1.540562	1.544390	1.541838	N i
M o	0.709300	0.713590	0.710730	Z r

表2 加速電圧 V と電子の波長 λ

$$\lambda = 1.226 / [V \times 10^3 (1 + 0.9788 \times 10^{-3} V)]^{1/2} (\text{nm})$$

加速電圧(kV)	波 長(nm)	加速電圧(kV)	波 長(nm)
0.100	0.1226	200	0.00251
0.500	0.0548	300	0.00197
1.000	0.03876	500	0.00142
10.	0.01220	1000	0.00087
100.	0.00370	3000	0.00036

結晶中における3次元の周期的な原子配列を記述するために単位格子(単位胞)を用いる。つまり、単位格子は原子配列を記述するための基本座標系である。単位格子の大きさとその中の原子の配置が分かれば、単位格子を3次元的に規則正しく配列することで結晶全体の原子配列が分かる。単位格子は、3つの単位ベクトル a, b, c (結晶軸)で規定される平行六面体である。その辺の長さ(a, b, c)とそれらの夾角(α, β, γ)を単位格子の格子定数(lattice parameters)と呼ぶ。平行六面体の形は本来どのように選んでも良い。しかし、通常は3つの結晶軸を最も高い対称性を持つ方向にとり7結晶系(立方、正方、斜方(直方)、菱面体、六方、単斜、三斜)に分類される。この7結晶系に7つの格子型(単純格子(P)、体心格子(I)、面心格子(F)、底心格子(A, B, C)、菱面体格子(R))を組合わせたのが14種のブラヴェ(Bravais)格子である(表3)。代表的な格子型の例と結晶構造との関係を図1に示す。

2.3 結晶面・結晶方位の記述

結晶面はイギリスの結晶学者ミラーによって一般化されたミラー指数を用いて表す。ミラー指数は、対象とする面が、それぞれの結晶軸(単位ベクトル a, b, c)と交わる点の原点からの距離の単位長(a, b, c)に対する比の逆数で定義

表3 結晶系と14種のブラヴェ格子と軸長・軸角

結晶系	ブラヴェ格子	軸長の関係	軸角の関係
立方晶系	P, F, I	$a=b=c$,	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方晶系	P, I	$a=b \neq c$,	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
斜方晶系 (直方晶系)	P, F, I C(A, B)	$a \neq b \neq c$,	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
菱面体晶系	R(P)	$a=b=c$,	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
六方晶系	P	$a=b \neq c$,	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
単斜晶系	P, C(A)	$a \neq b \neq c$,	$\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$
三斜晶系	P	$a \neq b \neq c$,	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

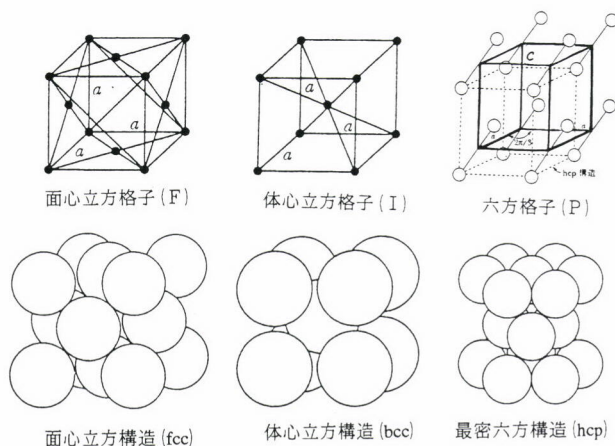


図1 代表的な格子型と結晶構造
格子点に1個の原子が対応する場合(面心立方構造、体心立方構造)と2個の原子が対応する場合(細密六方構造)

される(図2)。たとえば、ある面のミラー指数が (hkl) (この形の括弧に入れて表記することに注意)であるならば、その面は結晶軸 a, b, c と原点からそれぞれ $a/h, b/k, c/l$ の点で交わっている。逆に、ある面が a 軸と a の距離で、 b 軸と $b/3$ の距離で、 c 軸とは ∞ の距離で、つまり c 軸と平行であるとすると、単位長(a, b, c)をこれらの距離で割ったもの、 $a/a, b/(b/3), c/(\infty)$ 、すなわち $1, 3, 0$ がこの面のミラー指数であり、 (130) で表記される。面が結晶軸の原点から負側で交わる時には、 a 軸との切片が $-a$ であれば、ミラー指数は $\bar{1}$ として表される。一般にどんな面にもそれと平行な一連の同等な平行面が考えられ、そのうちの1面は必ず原点を通る。同等な面 (hkl) の間の距離は面間隔と呼び、 $d_{(hkl)}, d_{hkl}$ あるいは $d(hkl)$ などと記す。

面間隔 $d_{(hkl)}$ は結晶系ごとに異なる。どの教科書にも載っているので、ここでは代表的な結晶系の例を示す。

$$\cdot \text{立方晶系: } 1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$$

$$\cdot \text{斜方晶系: } 1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

結晶面のミラー指数としては、原点が一番近い原子網面(格子面)に対して用いる。通常は hkl に公約数を持たないように選ぶ。つまり、 (200) と言う面はなく、 (100) と表記される面があるとする。 (hkl) と表記する場合は単一面(あるいは特定な座標を規定した場合は特定な面)を示す。立方晶系において互いに 90° 回転ごとに重なる関係(4回対称の関係)にある $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$ の全ての面は等価な面であり、これらを総称して $\{100\}$ ($\{ \}$ に注意)と表記する国際的な決まりである。

一方結晶学的方向(軸方向)は単位格子の原点と座標点 u, v, w とを通る直線の方で定義され、 $[uvw]$ ($[\]$ に注意)で表記される。たとえば、座標が $u=1/2, v=1/2, w=1$ あるいは $u=1, v=1, w=2$ の場合、その方向は $[112]$ と表記される。面 (hkl) 上に軸方向 $[uvw]$ が乗っているとき、その軸方向は晶帯軸と呼ばれ、 $hu + kv + lw = 0$ の関係を満

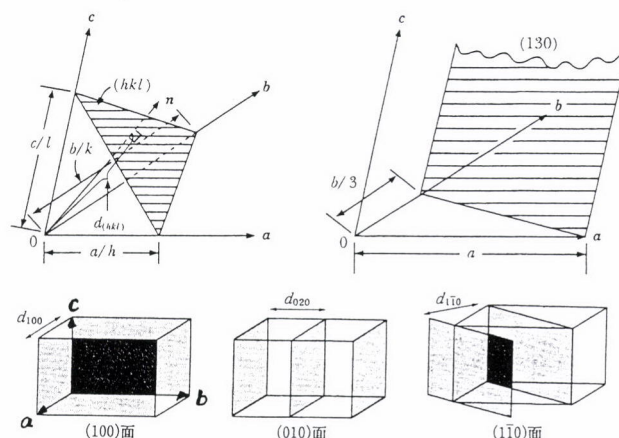


図2 ミラー指数表示の定義と格子面のミラー指数の例

たす。

また、単位格子中の原子の位置は、原点を0,0,0に固定し、結晶軸(単位長)を基準として記述する。たとえば、立方格子の体心の位置は、1/2,1/2,1/2で記述される。

3 結晶によるX線・電子の回折

波(波動)は何もないところでは直進するが、物の近くになると、その進路が曲がる。この現象を回折と言う。では、X線・電子が結晶に入射したときの散乱現象の中味は実際にどうなっているだろうか。

X線を散乱する主体は電子である。これは、散乱強度が散乱体の質量の2乗に反比例する(トムソン理論)ので、電子に比べて質量の大きな原子核からの効果は一般に無視されるためである。X線(電磁波)が物に入射すると、荷電粒子である電子は特に電場(電場≫磁場)により強制振動を受け、電磁波(散乱波)を発生する。このとき散乱の前後でエネルギー損失がない弾性散乱(トムソン散乱)と損失のある非弾性散乱が起こる。前者では、電子によって散乱されたX線の波長は変わらず、一定の位相関係(散乱することで半波長分位相がずれる)を保って互いに干渉する(可干渉性)。通常の回折法ではこの弾性散乱を取扱う。

結晶の中のX線波の振舞いを記述する基本方程式はマックスウェルの方程式を用いて導かれる。一方、電子は結晶のポテンシャルによって散乱され、結晶中の電子波の振舞いはシュレディンガーの方程式を用いて記述される。結晶中の波の振舞いを記述する基本方程式は、X線、電子の場合とも同様な微分方程式になる。このことは波の振舞いはX線、電子とも本質的には同じであることを意味する。

そこで、以下では、X線回折を中心に説明し、電子回折については注意すべき点のみを述べる。ここでは、結晶に入射したX線(電子)が結晶中で1回しか散乱を起こさないと仮定する場合(運動学的回折)を取扱う。何回も散乱する多重散乱(動力学的回折)は物質と波との相互作用が大きいとき、特に電子回折ではこの効果は大きい。

3.1 回折方向とブラッグの式

X線の回折は、X線の行路長によって波の位相がずれ、位相が合った場合には強め合い、位相が外れた場合には弱め合うと言う波の重ね合わせの性質から理解できる。

波長 λ の単色X線平面波が結晶表面(原子網面)に入射角 θ で入射した場合を考える。図3はX線の回折が可視光の鏡面反射と類似の幾何学で起こることを示す。その関係で、正しくは回折面、回折波と言うべきところを反射面、反射波と言うことがある。しかし、本来はX線(電子)の回折と

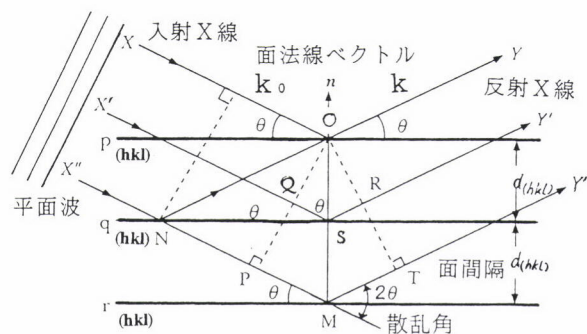


図3 格子面(hkl)からのX線の反射(ブラッグ反射の幾何学)

可視光の反射はいくつかの点で異なる。たとえば、可視光の反射はあらゆる方向で起こるが、X線(電子)の回折はブラッグの条件(後述)を満たす特定の入射角度でのみ起こる。面p,q,rは面間隔が $d_{(hkl)}$ の格子面(hkl)で、結晶表面に平行に並んでいる。面pによる反射(行路XOY)と面qによる反射($X'NY$)では行路差は $\overline{NO} - \overline{NP} = \overline{NM} - \overline{NP} = \overline{PM} = \overline{OM} \sin \theta = 2d_{(hkl)} \sin \theta$ となる。この行路差が波長 λ の整数倍(n)であると位相が合い反射波は互いに強め合う。この幾何学条件下では面pと面rでの反射における両者の行路差は 2λ であり、結局次々と隣り合った面からの反射波は位相が合い全部強め合う。行路 $X'NY$ と行路 $X'SY'$ とでは行路XOYに対して同じ行路差 $2d_{(hkl)} \sin \theta$ を持つ。このことは散乱体がNあるいはS、あるいはもっと一般的に面q上ならばどこにあっても回折方向は変わらないことを意味する。つまり、回折方向に含まれる情報は反射に関与した格子面の方向(面法線方向n)と面間隔 $d_{(hkl)}$ のみである。図3で散乱体の位置を図示しないのはこの理由からである。ここでは便宜的に結晶表面に平行な格子面を考えたが、実際には結晶中のどんな格子面についても同様な回折現象が起こる。

結局、 $2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$ の条件を満たすとき反射波は互いに強め合う。この式をブラッグの式と呼ぶ。ここで、 $n=1$ の場合を1次反射、 $n=2$ を2次反射と呼ぶ。たとえば、(111)格子面からの1次反射は111、2次反射は222と言う。すなわち、回折波は実際の面間隔(d)によるn次反射であるが、 $2(d_{(hkl)}/n) \sin \theta = \lambda$ の式から面間隔が (d/n) である仮想的な面の1次反射であると考えられる。そこで、面間隔が (d/n) である仮想的な反射面(格子面)、たとえば(222)からの1次反射と言う意味で、222反射などと言う。通常、 $d/n \rightarrow d_{(hkl)}$ と置き換えて、ブラッグの式を $2d_{(hkl)} \sin \theta = \lambda$ として使う場合が多い。

$$\text{ブラッグの式: } 2d_{(hkl)} \sin \theta = \lambda$$

実際には、いくつかの面(hkl)による回折方向、つまり θ を測定し、既知の波長値を用いて、この式からいくつかの

面間隔 $d_{(hkl)}$ を求めることができ、したがって単位格子の形と大きさ(格子定数)を決定できる。格子定数は物質に固有な数値であるから、物質を決定できる(物質同定)。

回折方向 $\Rightarrow$ 格子定数の決定 $\Rightarrow$ 物質同定

電子回折の場合にも回折現象の幾何学は同じで、ブラッグの式が満足されたときのみ回折が起こる。しかし、電子波の波長 λ は極めて小さく(表2)、散乱角も小さくなる($2\theta \ll 1$)ため、 $2d_{(hkl)}\sin\theta = \lambda$ は $2d_{(hkl)}\theta = \lambda$ の式で用いられる。電子線にはレンズ(電磁レンズ)が使え、拡大が効くので試料上でミクロな領域を選んで、そこからの結晶学的情報が得られる(制限視野電子回折法、SAD)。電子回折図形には、0.01nmの分解能で構造に関する情報が入っている。一方、高分解能電顕像(結晶構造像)は像解釈がそう簡単でなく、0.15nm以上の情報しか入っていない。これが電子回折法が使われる理由でもある(表4)。

3.2 回折強度と原子配列の情報

入射X線は原子核の周りの電子(電子雲)によって散乱され、その散乱の大きさ(散乱能)は電子の数と空間分布に依存する。1個の原子核に属する全部の電子からの散乱能を合成したものはX線原子散乱因子と呼ばれる。また、結晶は原子の集団で構成されているので、試料結晶全体からのX線の散乱振幅は、以下のような過程で求まる。

電子による散乱 $\Rightarrow$ 原子による散乱(原子散乱因子)

$\Rightarrow$ 単位格子による散乱(結晶構造因子)

$\Rightarrow$ (3次元の周期的配列) $\Rightarrow$ 試料結晶からの散乱

・原子による散乱：結晶からのX線の回折の基本量であるX線原子散乱因子 $f_X(k-k_0)$ は次式で与えられる。

$$f_X(k-k_0) = \int_{\text{原子内}} \rho(r) e^{2\pi i(k-k_0) \cdot r} dV$$

ここで、 k_0 と k はそれぞれ入射X線と散乱X線の方角を示すベクトルで(図3参照)、大きさはそれぞれ $(1/\lambda)$ であり、 $\rho(r)$ は原点から距離 r の電子密度分布である。孤立原子の電子雲が球状分布であるとする、 $\rho(r)$ は距離 $|r|=r$ だけの関数となり、 $f_X(k-k_0)$ は $\sin\theta/\lambda$ の関数となる無次元の量である。 f_X の値は $\sin\theta/\lambda=0$ では原子内の電子の総数(原子がイオン化されているときは荷電子数)に等しく、 $\sin\theta/\lambda$ の増加とともに単調に減少する。 $\rho(r)$ は波動関数 $\psi(r)$ から $\rho(r)=|\psi(r)|^2$ で求まるので、 $\sin\theta/\lambda$ に対する f_X の計算値は求められ、International Tables for X-ray Crystallography, vol. III, vol. IVに掲載されている。実際には原子の熱振動を考慮して f_j を $f_j e^{-M_j}$ ($M_j=8\pi^2 u^2(\sin\theta/\lambda)$)と温度因子を補正して算出される。ここで、 u^2 は温度による回折面に垂直な方向の原子変位の2乗平均を

表4 X線回折と電子回折の違い

項 目	X線回折	電子回折
回折効果	1回散乱 (運動学的回折)	多重散乱(禁制反射) (動力学的回折)
相互作用	比較的小さい	X線の 10^4 倍大きい
回折条件	$2d\sin\theta = \lambda$	$2d\theta = \lambda$
測定精度(d , 強度)	高い, $\Delta d/d: 10^{-4} \sim 10^{-5}$	低い, $\Delta d/d: 10^{-3}$
測定面積	数十 μm ~数十 μm 角	nm ϕ ~ 数 μm ϕ
情報深さ	~数十 μm (反射) ~数百 μm (透過)	~数十nm(反射) ~数百nm(透過)
回折装置	測定法で異なる	反射法, 透過法 (回折・像観察・分析)

表す。

・単位格子による散乱：結晶構造因子 $F_{\text{cell}}(hkl)$ は単位胞内の全原子原子散乱因子 f_j の配置(位置座標： x_j, y_j, z_j)による位相のずれを考慮して、次式で与えられる。

$$F_{\text{cell}}(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(hkl) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

この式はブラッグの式とともに大変重要な式である。

$F_{\text{cell}}(hkl)$ は原子配列に関する重要な情報を持っているので、ここではそれを求める具体例を述べる。

(1) 単位胞に原子2個を含む体心立方構造の場合：

原子位置 $x_j, y_j, z_j = 000, 1/2, 1/2, 1/2$

$$F_{\text{cell}}(hkl) = f e^{2\pi i \cdot 0} + f e^{2\pi i(h/2 + k/2 + l/2)} = f \{1 + e^{\pi i(h+k+l)}\}$$

$h+k+l$ が偶数の場合： $F=2f$, $F^2=4f^2$

$h+k+l$ が奇数の場合： $F=0$, $F^2=0$

観測できる反射指数、110, 200, 211, 220など。

(2) 単位胞に原子4個を含む面心立方構造の場合：

原子位置 $x_j, y_j, z_j = 000, 1/2, 1/2, 0, 1/2, 1/2, 0, 0$

$$\begin{aligned} F_{\text{cell}}(hkl) &= f \{e^{2\pi i \cdot 0} + e^{2\pi i(h/2 + k/2)} + e^{2\pi i(h/2 + l/2)} + e^{2\pi i(k/2 + l/2)}\} \\ &= f \{1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}\} \end{aligned}$$

h, k, l が全て偶数か奇数(非混合)： $F=4f$, $F^2=16f^2$

h, k, l が偶数と奇数の混合の場合： $F=0$, $F^2=0$

(3) 単位胞に2種以上の原子を含むCsCl構造の場合：

原子位置 x_j, y_j, z_j ：Cs；000, Cl； $1/2, 1/2, 1/2$

$$\begin{aligned} F_{\text{cell}}(hkl) &= f_{\text{Cs}} e^{2\pi i \cdot 0} + f_{\text{Cl}} e^{2\pi i(h/2 + k/2 + l/2)} = f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} e^{\pi i(h+k+l)} \\ h+k+l \text{が偶数の場合} &: F=f_{\text{Cs}}+f_{\text{Cl}}, F^2=(f_{\text{Cs}}+f_{\text{Cl}})^2 \\ h+k+l \text{が奇数の場合} &: F=f_{\text{Cs}}-f_{\text{Cl}}, F^2=(f_{\text{Cs}}-f_{\text{Cl}})^2 \end{aligned}$$

それぞれの原子散乱因子を原子番号で近似すると

$$\begin{aligned} f_{\text{Cs}} &= 55, f_{\text{Cl}} = 17 \text{であるから, } F_{\text{cell}}(111)^2 = (55-17)^2 \text{で} \\ F_{\text{cell}}(200)^2 &= (55+17)^2 \text{となり, 2つの回折強度の比は} \\ F_{\text{cell}}(111)^2 / F_{\text{cell}}(200)^2 &= 1444/5184 = 0.28 \text{となる。} \end{aligned}$$

・試料結晶からの散乱：試料結晶中にある単位胞の結晶構造因子(F_{cell})を単位胞の数だけそれらの位置に対する位相のずれを考慮して合成すると、試料結晶全体からの散乱振

幅 $A_c(hkl)$ が次式で求められる。

$$A_c(hkl) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} F_{\text{cell}}(hkl) e^{2\pi i(n_1h+n_2k+n_3l)}$$

$$F_{\text{cell}}(hkl) = \frac{(e^{2\pi i N_1 h} - 1)(e^{2\pi i N_2 k} - 1)(e^{2\pi i N_3 l} - 1)}{(e^{2\pi i h} - 1)(e^{2\pi i k} - 1)(e^{2\pi i l} - 1)}$$

ただし、ここでは試料結晶は3辺の長さが N_1a, N_2b, N_3c の平行六面体になっていると仮定している。

波の進行方向に垂直な単位面積を単位時間に通過するエネルギー量は強度と呼ばれ、その平均値は波の振幅の二乗に比例する。したがって、結晶からの回折波(散乱波)の強度 $I(hkl)$ は散乱振幅 $A_c(hkl)$ の2乗に一個の電子からの散乱強度 I_e を掛けたもので与えられ、次式で表せる。

$$I(hkl) = I_e |F_{\text{cell}}(hkl)|^2 \cdot \left\{ \frac{\sin^2 \pi N_1 h \sin^2 \pi N_2 k \sin^2 \pi N_3 l}{\sin^2 \pi h \sin^2 \pi k \sin^2 \pi l} \right\}$$

この式の $\{ \}$ の項はラウエ関数(L)と呼ばれる。この関数の値は、 N_1, N_2, N_3 が十分に大きい、すなわち大きい結晶のときは、 h, k, l が同時に全て整数(正または負)かまたは0のときだけ $(N_1 N_2 N_3)^2$ であり、そうでないときは0とみなせるほど小さい。つまり、結晶による回折が起こる方向は h, k, l が同時に整数になる条件(ラウエの回折条件)が満たされる方向である。

回折強度 $\Rightarrow$ 単位胞中の原子の位置座標(結晶構造解析)

電子回折では、X線原子散乱因子 f_x に対し、電子の原子散乱因子 $f_e = (me^2/2h^2)(\lambda/\sin\theta)^2(Z-f_x) = 2.38 \times 10^{-10}(\lambda/\sin\theta)^2(Z-f_x)$ が用いられる。ここで、 Z は原子番号、 m は電子の質量である。 f_e は f_x と同様に $\sin\theta/\lambda$ の関数であり、単調に減少するが、長さの次元を持つ。比較のために、 $(e^2/mc^2)f_x = 2.82 \times 10^{-13}f_x$ として長さの次元すると、両者の比の値は $f_e/(e^2/mc^2)f_x \sim 10^4$ である。すなわち、電子と物質との相互作用はX線と物質とのそれに比べて 10^4 倍も大きい。

4 多結晶試料(粉末試料)からの回折

4.1 X線ディフラクトメーター

ここでは、多結晶(粉末)試料からのX線回折測定によく使われているディフラクトメーター法を説明する。装置の概念図を図4に示す。装置は独立に回転する2つの回転軸(同軸)を有する精密装置である。1つの回転軸(ω 軸)は平板試料ホルダーを取り付け、入射角度 θ に設定するためのものである。もう1つの回転軸(2θ 軸)はX線検出器(カウンター)を載せており、反射X線を角度精度良く計測するためのものである。通常、 ω 軸が θ 回転すると、 2θ 軸が 2θ 回転するように設計されている。これは試料の回転角度の2

倍だけ反射X線が回転するからである。この機構によって、入射X線と反射X線が常に試料平面に対して同じ角度 θ を保つ。また、通常の回折装置では入射X線や反射X線の角度広がり(角度分散)を小さくし、測定精度を改善するためのスリット系がついている。

4.2 格子定数の測定と物質同定

未知試料からのX線の回折線の角度位置からブラッグの式を用いて格子定数 a が求まり、物質が同定できる。

具体的な例を以下に示す。いま、何らかの方法で未知試料の結晶相が立方構造を持っていることが分かっているものとする。CuK α 線で測定された5つの回折線の解析から体心立方と面心立方を仮定して解析して見る。

測定値: CuK α 線、波長 $\lambda = 1.542 \text{ \AA} = 0.1542 \text{ nm}$

$2\theta(^{\circ})$	43.4	50.6	74.2	90.0	95.2
θ	21.7	25.3	37.1	45.0	47.6
$\sin\theta$	0.369	0.427	0.603	0.707	0.739
$d = \lambda/2\sin\theta$	2.0894	1.8056	1.2786	1.0905	1.0433

(1) 体心立方構造と仮定した場合:

仮定したhkl	110	200	211	220	310
$h^2+k^2+l^2$	2	4	6	8	10
期待されるa	2.9548	3.6112	3.1319	3.0844	3.2992

この結果は体心立方の仮定が誤っていたことを示す。

(2) 面心立方構造と仮定した場合:

仮定したhkl	111	200	220	311	222
$h^2+k^2+l^2$	3	4	8	11	12
期待されるa	3.6109	3.6112	3.6164	3.6168	3.6141

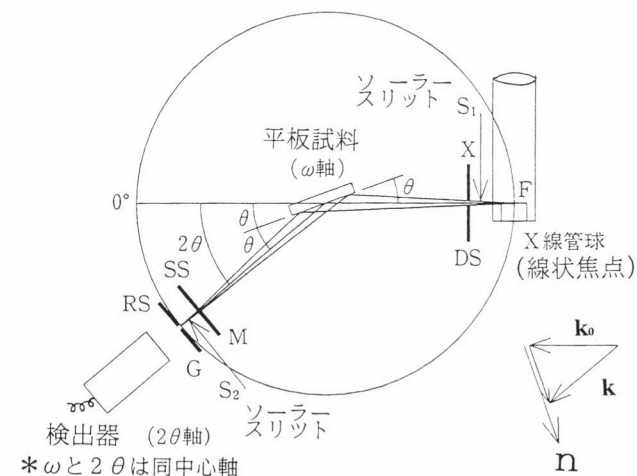


図4 X線ディフラクトメーターの概念図

水平方向分散制御: DS(発散スリット)、SS(散乱スリット)、垂直方向分散制御: S1, S2(ソラー スリット)、空間分解能決定: RS(受光スリット)

*X線焦点(F)・試料中心(C)・受光スリット(G)の3点を通る円は集中円(ローランド円)である

この結果は未知試料が面心立方構造を持つ格子定数が $a=3.611\sim 3.617\text{\AA}$ であることを示し、格子定数 $a=3.615\text{\AA}$ を持つ銅であることが同定できる。より精確に物質同定するには次に述べる回折強度による評価が必要である。

電子回折法の場合：ブラッグの式は $2d\theta=\lambda$ と近似される。一方、試料とフィルム間の距離 L と面間隔 d の回折斑点あるいは回折線と入射点 $0,0,0$ との距離 R との間には $R/L=\tan 2\theta\approx 2\theta$ の関係がある。この関係式は試料によって散乱角 2θ で回折された電子線が入射電子線に垂直に置かれたフィルム上(距離 L)に記録されると考えて導ける。したがって、両式から $L\lambda=dR$ の関係式が成立する。実際には、既知の物質たとえば金 Au を用いて既知の格子面間隔 d からカメラ長 ($L\lambda$) を決定しておき、測定した R から未知試料の格子定数 a を求め、予想された物質の格子定数の値と比較し同定する。

4.3 粉末試料結晶からの回折X線強度

実際の試料結晶では、単位胞が完全には周期的に並んでいないため、理想的に回折の起こる角度を中心にしてある幅を持って回折が起こる。そのため回折強度の解析は、結晶から単位立体角内に単位時間に回折される全エネルギーを取扱い、積分反射強度 $I(hkl)$ で評価される。

実際にフィルターを用いて単色化した特性X線を使ったディフラクトメーターで測定された各反射線 hkl に対するX線積分強度 $I(hkl)$ は次式で与えられる。

$$I(hkl) = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{1}{2\mu} (1 - e^{-2\mu t / \sin \theta}) e^{-2M}$$

ここで、各項はそれぞれ結晶構造因子、多重度因子 p (面間隔が同じで方位が異なる結晶面の数。たとえば立方晶系の場合、 $hkl:48$ 、 $hkk:24$)、ローレンツ偏光因子(回折を起こす状態の幾何学的な関係とX線偏光因子とで決まる因子、LP)、吸収因子および温度因子(デバイ・ワラー因子)である。厳密に言うと、この式に入射X線強度、線源から検出器までの距離、1個の電子による散乱強度、X線の波長、単位胞の体積および試料結晶の照射体積などの実験系

表5 回折線の相対強度の計算例($\text{CuK}\alpha$ 線 $\lambda=0.1542\text{nm}$)、銅($a=0.3615\text{nm}$)
(ただし、 $\sin \theta = \lambda (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / 2a$)

hkl	$\sin \theta$	$\sin \theta / \lambda$	f_{Cu}	F^2	p	LP	計算値	比	観測値
111	0.369	0.24	22.1	7810	8	6.02	3.76×10^4	100	vs
200	0.427	0.27	20.9	6990	6	4.25	1.78	47	s
220	0.603	0.39	16.8	4520	12	1.85	1.00	27	s
311	0.707	0.46	14.8	3500	24	1.42	1.19	32	s
222	0.739	0.48	14.2	3230	8	1.37	0.35	9	m

*ここで、 f_{Cu} は $\sin \theta / \lambda$ の値から計算表から求められ、 $F^2 = 16f^2$ で与えられる。観測値の vs=非常に強い、s=強い、m=中程度。

に関する数値をまとめた定数(尺度因子)が掛かる。実際には、この式を用いて対象試料の回折ピークの相対強度を見積もることができる。表5はCuに対する計算例を示す。試料は十分に厚いとして吸収因子は無視している。観測値と計算値とが良く対応したとき物質同定は完了する。

5 おわりに

上述したように、回折法は物質の平均構造を知る有力な手法であるが、微細構造についても多くの情報を提供する：(1)回折線角度位置；(a)結晶同定、(b)格子定数変化の測定、(c)応力測定。(2)回折線幅；(a)結晶粒の大きさ、(b)結晶粒の不完全さ、(c)原子の平衡位置からの外れ。(3)回折線の強度分布異常；(a)結晶配向特性、(b)配向度、(c)結晶粒の形態。(4)非晶性ハロー図形；(a)非晶質の構造解析、(b)微結晶と非晶質の混合状態。

本稿では、紙面の都合で回折の理解のために大変便利である「逆格子」の概念とその応用についての説明を省略した。それを知らないでも、十分に回折法の有効性が理解できるといったからである。本稿で述べた回折結晶学の基礎知識が、粉末試料の調製時における留意事項の重要性の再認識に役立つことができるならば幸いである。

[なぜ波を複素関数で表示するのか?]

通常、波動は正弦波(あるいは余弦波) $y=A \sin \{2\pi \nu t \mp (x/\lambda)\} = A \sin \{2\pi \nu t \mp \phi\}$ (ここで、 A :振幅、 ν :振動数、 λ :波長、 $-$ は進行波、 $+$ は退行波、 ϕ は位相)の形で表される。たとえば、光では進行方向(x 軸)に垂直な電界または磁界の強さの変化が y である。振幅と位相の異なる2つの波を重ね合わせるには、通常 $y=y_1+y_2=A \sin \{2\pi \nu t + (x/\lambda_1)\} + B \sin \{2\pi \nu t + (x/\lambda_2)\}$ の計算をする。多くの波を重ね合わせる場合、この計算はかなり面倒である。このような場合、実数表示よりも複素表示を使う方が簡単である。実関数の計算を複素関数の計算に持ち込むのは、物理学でごく普通に行われる手法である。すると、波は複素平面(縦軸；虚数、横軸；実数)上のベクトルで表せる。ここでは波の振幅 A と位相 ϕ は、それぞれベクトルの長さ A と、実数軸とベクトルとの間の角 ϕ とで与えられる。波は $y=A \exp [2\pi i \nu t + i(x/\lambda)] = A e^{2\pi i \nu t} e^{i\phi}$ と表示できる。通常は時間部分 $e^{2\pi i \nu t}$ を除いて $y=A e^{i\phi}$ を取扱う。波のベクトルの解析的表示はオイラーの関係式 ($e^{ix}=\cos x+i \sin x$) より、複素数 $y=A \cos \phi + i A \sin \phi$ で与えられる ($i=\sqrt{-1}$)。ここでの各項は、ベクトル A の水平成分および垂直成分である。この複素表示をすると、波の重ね合わせは、各波のそれぞれの成分ベクトルを加算することで求まる。すなわち、波の重

ね合わせは、 $\sum y_n = \sum A_n e^{i\phi_n} = \sum A_n \cos\phi_n + i \sum A_n \sin\phi_n$ と求まる。また、波の強さは波の振幅の2乗に比例するが、この量は直接に波のベクトルの絶対値の2乗 $|Ae^{i\phi}|^2$ を計算することで求まる。すなわち、 $|Ae^{i\phi}|^2$ は複素関数とその共役複素関数を掛けることによって、 $|Ae^{i\phi}|^2 = Ae^{i\phi} Ae^{-i\phi} = A^2$ (振幅の2乗)と計算できる。つまり波の形をこのように複素関数で表示することで、波に関する現象が解析的に理解することができる。これが波を複素関数表示する主な理由である。

参考文献：比較的最近のものに限った。

(入門書)：

- ・新版カリティ X線回折要論，松村源太郎訳，アグネ技術センター，(1980)

- ・加藤誠軌：X線回折分析，内田老革鶴圃，(1990)
- ・田中，寺内，津田：電子回折と初等結晶学(電子回折図形の指数付け)，共立出版，(1997)
(専門書)：
- ・山中高光：粉末X線回折による材料分析，講談社サイエンスフィク，(1993)
- ・早稲田，松原：X線構造解析(原子の配列を決める)，内田老革鶴圃，(1998)
- ・三宅静雄責任編集：電子回折・電子分光，共立出版(1991)
- ・データ集と解説：International Tables for Crystallography, Vol. A (1989), Vol. B (1996), Vol. C (1997)
(1998年8月19日受付)