



入門講座

材料の構造を見る回折現象－3

X線／中性子小角散乱

Small-Angle X-ray and Neutron Scattering

大沼正人

Masato Ohnuma

北海道大学 大学院工学研究院
量子理工学部門
教授

1 はじめに

小角散乱法は散乱現象を利用した解析法の一つであり、材料組織のサイズ情報や材料中に埋め込まれた組織の体積分率などの定量化を行うことができる。しかしながら、小角散乱の解析においては回折法とは一見すると異なる式を用いているため、回折現象に詳しい方でも小角散乱には抵抗感が強いようである。著者らはできるだけ平易に小角散乱を解説した記事をふえらむなどでこれまでも紹介してきた^{1,7)}。今回はそれらの解説とは視点を変えて回折現象を記述するところから議論を始め、ブラッグ回折ピークに現れるサイズ効果と小角散乱の起源が全く同じであることを紹介することで小角散乱の基本概念を理解いただくことをねらう。小角散乱にはあまり関係しないパラメーターについては極力簡略化して説明するため、回折現象の解析に関わる重要な部分については本特集のその他の解説を参照いただきたい。

2 消滅則から小角散乱へ -Bragg条件を外した波の重ね合わせ-

X線や中性子、電子などの量子ビームが $n+1$ 個の原子により散乱されるとき、それらの波の重ね合わせは以下の式で表すことができる

$$F_n = f_0 \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} i\Delta'_0\right) + f_1 \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} i\Delta'_1\right) + \cdots + f_n \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} i\Delta'_n\right)$$

ここで λ は使用する量子ビームの波長、 Δ'_n は量子ビームの線源から観測点までの全行路長である。重ね合わせを考えると重要となるのはある原子により散乱された波と他の原子により散乱された波との行路長の差であるので、これを0番目の原子による散乱される波との行路差 Δ_n として書き換えると

$$F_n = f_0 + f_1 \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} i\Delta_1\right) + \cdots + f_n \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} i\Delta_n\right) \cdots \cdots (1)$$

となる。図1に示したように行路差 Δ_n は各原子の位置ベクトル $\mathbf{r}_n$ (原子0を原点にとった) と散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ の単位ベクトル $\mathbf{Q}_i$ との内積 $\mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{r}_n$ を使うと

$$\Delta_n = 2\mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{r}_n \sin \theta$$

と書き換えられる。ここで、 Δ_n が負の場合は基準とした行路長より短い場合に相当する。これらを使うと (1) 式は

$$F_n = \sum_n f_n \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda} 2\mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{r}_n \sin \theta\right\} \cdots \cdots (1)'$$

と書き換えられる。これを図1に示した立方晶系を想定し(hkl)面による散乱を考えると、 $\mathbf{Q}_i$ は原子面に垂直であるのでベクトルの成分表示(h, k, l)を使って

$$|\mathbf{Q}_i| = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}(h, k, l)$$

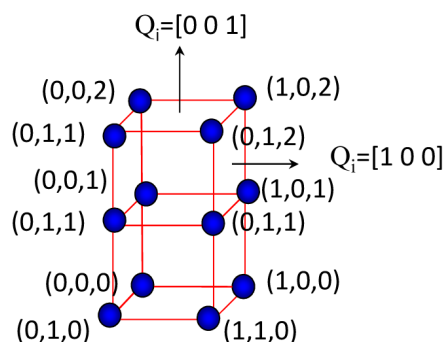


図1 12個の原子を単純立方構造で配置した際の原子位置の座標と2つの異なる散乱ベクトルとの関係。ひずみの考察では(0,0,1), (1,0,1), (0,1,1), (1,1,1)を(0,0,0.95), (1,0,0.95), (0,1,0.95), (1,1,0.95)に移動した。

と書ける。 $\frac{1}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ は $\mathbf{Q}$ を大きさ1の単位ベクトルとするために必要となる。一方、原子 n の位置ベクトル $\mathbf{r}_n$ は原子座標 (x_n, y_n, z_n) を使い、

$$\mathbf{r}_n = (x_n, y_n, z_n)$$

と書けるから、 $n+1$ 個の原子による散乱波の重ね合わせは以下ようになる。

$$F_n = f_0 + f_1 \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{2\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}(hx_1 + ky_1 + lz_1)\right) + Lf_n \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{2\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}(hx_n + ky_n + lz_n)\right) + \sum_{N=0}^n f_n \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{2\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}(hx_n + ky_n + lz_n)\right) \quad (2)$$

結晶の場合は (x_n, y_n, z_n) を格子定数 a と単位胞内の原子座標 (u, v, w) を使って $a(u + m_x, v + m_y, w + m_z)$ と記述できる(m_x, m_y, m_z は自然数)ので、(2)式を書き換えて

$$F_n = \sum_{m_x, m_y, m_z} \sum_{N=0}^{n'} f_{n'} \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{2a\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}(h(u_{n'} + m_x) + k(v_{n'} + m_y) + l(w_{n'} + m_z))\right) \quad (2)'$$

となる。ここで単位胞内の原子数を $n'+1$ 個、散乱体全体の原子数を n とした。Bragg条件を満たす場合には $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ であり $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ なので

$$F_n = \sum_{m_x, m_y, m_z} \sum_{N=0}^{n'} f_{n'} \exp\left(2\pi i(h(u_{n'} + m_x) + k(v_{n'} + m_y) + l(w_{n'} + m_z))\right) \quad (3)$$

となる。さらに、Bragg条件でのピークの出現のみを議論する場合には単位胞の繰り返しであると考えて $m_x, m_y, m_z = 0$ の場合で代表させることが出来るので

$$F_{cell} = \sum_{N=0}^{n'} f_{n'} \exp(2\pi i(hu_{n'} + kv_{n'} + lw_{n'})) \quad (3)'$$

が得られ、単位胞に含まれる $n'+1$ 個の原子について Σ を取れば良いとし、消滅則が得られる。例えば、体心立方晶bccについて考える場合には単位胞に含まれる2つの原子の座標 $(0, 0, 0)$ 、 $(1/2, 1/2, 1/2)$ を入れて

$$F_{bcc} = f[1 + \exp(\pi i(h+k+l))]$$

を得る。したがって、 $h+k+l$ が偶数のとき、位相が揃い、ピークが出現するが奇数の場合は $\exp$ の項が -1 になり、打ち消し合うために、Bragg条件を満たしていてもピークが出現しないというのが多くの方が一度は導出したことがある体心立方晶の消滅則である。さて、ピークの出現の有無ではなく、その形状を考えるとどうなるであろうか？ この場合はBragg条件を満たさない場合も含めて考えていく必要がある。そこで、(2)'式まで戻す必要がある。単純化のために、単純立方を考えよう。単純立方の単位胞内の原子位置座標は $(0, 0, 0)$ であるので(2)'式は以下になる。

$$F_n = \sum_{m_x, m_y, m_z} f_{n'} \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{2a\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}(hm_x + km_y + lm_z)\right) \quad (4)$$

ここで、図2に示した12個の原子からの散乱波を具体的に数値を入れて計算してみる。格子定数 $a = 0.2\text{nm}$ 、 $\lambda = 0.1\text{nm}$ とすると重ね合わせを考えると、(4)式より

$$F_{12} = f + f \exp\left(8\pi i \frac{h\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{k\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{(h+k)\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{l\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{(h+l)\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{(k+l)\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{(h+k+l)\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{2l\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{(h+2l)\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{(k+2l)\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) + f \exp\left(8\pi i \frac{(h+k+2l)\sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right) \quad (4)'$$

したがって散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ を (001) 面からの散乱と (010) 面からの散乱として考えると

$$F_{12}^{001} = f\{4 + 4\exp(8\pi i\sin\theta) + 4\exp(16\pi i\sin\theta)\} \quad (5) \\ F_{12}^{100} = f\{6 + 6\exp(8\pi i\sin\theta)\}$$

が得られる。図1に示した位置関係から、 $[001]$ 方向にはこの散乱体は大きく、 $[100]$ 方向には小さいため、 $[001]$ 方向の散乱 $F_{12}^{(001)}$ には $[100]$ 方向の散乱 $F_{12}^{(100)}$ と比較して、同じ $\mathbf{Q}$ に対しても位相差の大きい項(3項目)が含まれる。こ

のため、Bragg条件以外で足し合わせると打ち消し合いが強くなり、振幅が小さくなる。この式を用い、実部と虚部にわけて計算し、強度 $I = |F|^2$ を計算した結果を図2に示す。(4) および (5) 式より明らかな通り、行路差がゼロとなる $q=0$ では、各原子の散乱振幅の単純和となるので、全て同一原子であれば散乱に寄与する原子の個数の2乗になっていることが分かる。また、位相差を考慮して、各原子からの散乱波を足し合わせると当然の結果としてブラッグ条件を満たす角度でピークが出現する。それぞれ対応する面指数を図中に表示した。なお、ここでは f を角度によらず一定とした。実際にはX線回折の f は原子形状因子であり、散乱角度 θ に依存するためこの仮定は正しくないが、中性子では角度によらず一定であり、散乱長 b と表現される定数でありこの仮定は正しい。その他、多重度など、回折では当然考慮すべきパラメータは含んでいない。また、上述の議論では「単結晶」を想定していることになるので、粉末回折パターンではなく、ある方向について出現する回折スポットの1次元プロットに相当していることに注意が必要である。図3には角度ゼロのピークと $\{100\}$ 面の回折ピークをピーク位置からのずれを Q として表して両対数表示で示した。上述の通り、極めて単純化した議論ではあるが、散乱ベクトル方向の粒子サイズによる散乱プロファイルの広がりや角度ゼロのピークも含め、全て同等に出現することがわかる。

次にこの議論に原子面の歪みを加えてみよう。図1の $(0,0,1)$, $(1,0,1)$, $(0,1,1)$, $(1,1,1)$ にある4つの原子位置を5%下方にずらしてみる。その場合、 m_z を自然数ではなく、非整数とすれば表現できるので (4) 式の第5項から8項目までの1に係数0.95を乗じて (5) 式は以下のように書き換えられる。

$$F_{12}^{001} = f \{ 4 + 4\exp(8 \cdot 0.95 \pi i \sin \theta) + 4\exp(16 \pi i \sin \theta) \}$$

$$F_{12}^{100} = f \{ 6 + 6\exp(8 \pi i \sin \theta) \}$$

上式よりプロファイルの変化として出現する歪みは回折ベクトル

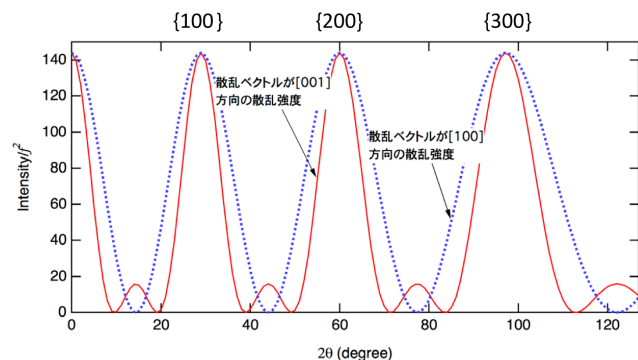


図2 図1に示した12個の原子からなる粒子の2つの異なる散乱ベクトル方向の散乱：散乱ベクトル方向のサイズが大きい [001] 方向で散乱ピークはシャープとなり、散乱ベクトル方向のサイズが小さい [100] 方向でdiffuseとなる

ル方向の成分のみであることがわかる。図4に歪みゼロとの場合の比較を示した。その影響は散乱角度が小さいほど小さく、散乱角度が大きいほど大きくなることが読み取れる。したがって、角度ゼロのピークを使う小角散乱測定ではひずみの影響は基本的には無視できる。(ただし、大きなひずみがある空間に存在している場合、局所的な数密度の差として後述の散乱長密度に影響を与えう。)

以上で、小角散乱と回折ピーク幅との共通性と違いについての説明を終え、以下では小角散乱を考える場合に用いられる表記について説明する。(1)式において、散乱ベクトルの大きさを

$$|Q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

と置くことで、より一般化して下記のように書き換える。

$$F_n = \sum_n f_n \exp\{Q \cdot r_n\} \approx \int_V \rho(r) \exp\{Q \cdot r\} dr$$

小角散乱では単位胞よりもはるかに大きなサイズを考慮することが多いので、個々の原子について足し合わせるのではな

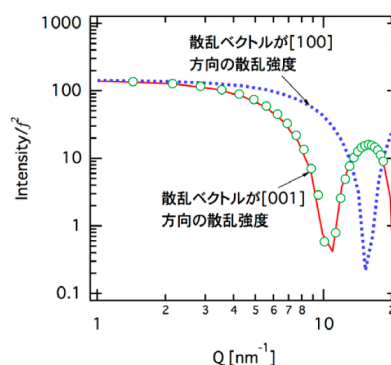


図3 図2に示したプロファイルの角度ゼロ付近の両対数プロット(点線および実線)。丸印は [001] 方向の散乱強度のうち、[300] ピークについてそのピーク位置からのずれを Q に対してプロットした。

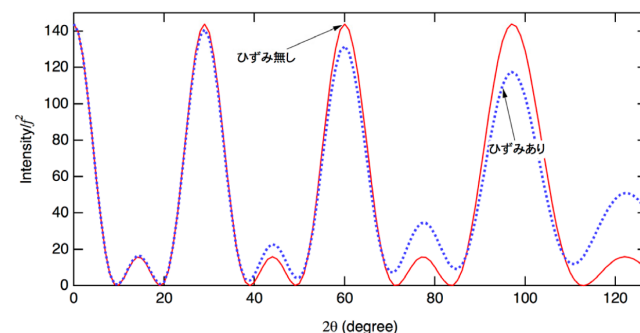


図4 図1に示した12個の原子からなる粒子の散乱ベクトル方向 [001] の散乱をひずみ無しの場合(図1のまま)とひずみありの場合 $((0,0,1), (1,0,1), (0,1,1), (1,1,1))$ を $((0,0,0.95), (1,0,0.95), (0,1,0.95), (1,1,0.95))$ に移動した場合)について計算した。

く、位置ベクトル $\mathbf{r}$ にある単位体積を構成する原子数に散乱振幅を乗じた散乱長密度 ρ を導入し、 $\mathbf{r}$ に関して連続体としてその体積 V にわたる積分に置き換えている。この場合、 $\theta = 0$ での重ね合わせは振幅 ρV となるが、これは V に含まれる全原子数にそれぞれの散乱振幅 f を乗じた値に他ならず、図2および3の議論と全く同じとなる。ここまでは一つの散乱体＝粒子について考えた。もちろん実際の測定試料においては多数の粒子が試料に含まれる。そこで、このような粒子が N 個あることを考える。第2相の分散状態などの場合、第2相粒子の体積分率は母相に比べて低い場合が多い。このような状態では隣接粒子はお互いの位置関係に相関がなく、様々な距離に存在する。そのような場合、粒子間の干渉効果は無視できる。このような場合には試料全体からの散乱強度はそれぞれの粒子の散乱強度 $I_{particle}$ の粒子数倍 $NI_{particle}$ となる。実際の系ではさらに、粒子と母相との散乱長の差 $\Delta\rho$ （コントラスト）という考え方を導入し、粒子数（または数密度）や体積分率を決定する^{1,3,4)}が、プロファイル形状から $\theta = 0$ の強度を外挿することで定量評価を行うため、絶対強度化した散乱強度による測定が不可欠である⁸⁾。サイズについてはすでに議論の通り、 $\theta = 0$ におけるピークの線幅解析であるため、絶対強度化は必ずしも必要ない。

3 おわりに

本稿では小角散乱が「回折手法とは別もの」的な印象を解消し、散乱・回折手法を総合的に把握いただくことを目指した。プロファイル形状解析の重要性が高まる中で、小角散乱と回折の共通性を再認識いただくことはそれぞれの特徴を利用していく上で重要なことと考える。本稿では小角散乱の詳細な説明は含んでいない。これらについては参考文献に挙げた著者らのこれまでの解説¹⁻⁷⁾ および参考図書⁹⁾をご一読いただければ幸いである。

参考文献

- 1) 大沼正人, 鈴木淳市: ふえらむ, 11 (2006), 631.
- 2) 大沼正人, 鈴木淳市: 電気製鋼, 79 (2008), 217.
- 3) 大沼正人: 非破壊検査, 60 (2011), 86.
- 4) 大沼正人: 表面科学, 33 (2012), 278.
- 5) 大沼正人, 佐藤馨: 精密工学会誌, 79 (2013), 826.
- 6) 大沼正人: まてりあ, 54 (2015), 616.
- 7) 大沼正人: 検査技術, 22 (2017) 4, 1.
- 8) F.Zhang, J.Ilavsky, G.Long, J.Auintana, A.Allen and P.Jemian: Metall. Mater. Trans. A, 41A (2010), 1151.
- 9) 大沼正人: 3.3 X線・中性子小角散乱, 金属ナノ組織解析法, 宝野和博, 弘津禎彦編, アグネ技術センター, (2006)

(2017年5月29日受付)