

X線回折における反射強度シミュレーションの実習について

佐藤徹哉

機器分析グループ

1 はじめに

粉末 X 線回折法は、セラミックスや金属の分野において主に定性分析を目的として利用されており、材料科学においては必須のキャラクタリゼーションである。近年、解析ソフトウェアの発展により、結晶構造解析など種々の解析を容易に行うことが可能になった。その反面、初学者における課題点として、得られた解析結果の妥当性について精査できない、解析がうまく進行しない場合においては、その対処がとれないことである。その理由として、回折パターンに含まれる情報を理解し難いことが原因と考える。そもそも、X 線回折パターンに表れる各ピークは反射指数 hkl (h, k, l はそれぞれ整数) で帰属され、グラフ横軸の反射角度 (2θ) は格子定数の情報を、縦軸の反射強度は構成元素の座標や種類の情報を含んでいる。この原理原則について理解不十分のまま解析を行っている状況が多く見受けられる。実際、反射強度は結晶構造因子など多くの因子に依存するため複雑であり、回折パターンに含まれる情報を直感的に読み取ることは困難である。さらに、結晶学の知識も必要になることから、初学者にとって独自に学習するには難易度が高い。ここで報告する実習は、結晶構造解析の初学者を対象としてコンピューターの表計算ソフトを用いて X 線回折の反射強度を算出シミュレーションするものであり、体験型の実習を通じて原理原則の理解を促すことを目的としている。

2 内容

多結晶粉末試料からの X 線回折の強度 I は式(1)で定義される。物理定数など定数項以外に注目すると、強度は多重度因子 j 、ローレンツ・偏光因子 (式中の三角関数部分)、結晶構造因子 F の積に比例することがわかる。式(2)は、 hkl 反射の結晶構造因子を表しており、原子散乱因子 f 、温度因子 T 、原子座標などの情報を含んでいることがわかる。実際の計算では、構造因子の指数関数部分を三角関数に変換して各反射の結晶構造因子を求め、さらに原子散乱因子、温度因子、多重度因子、ローレンツ・偏光因子を順次適応させて強度を算出する。

$$I = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4 v^2} \cdot \frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \mu^{-1} \cdot e^{-M} \cdot j \cdot |F|^2 \quad (1)$$

I_0 : 入射X線強度	A : 試料面積
e : 電子の電荷	r : 回折装置の光学的半径
m : 電子の質量	θ : ブラッグ角
c : 光速度	μ : 試料の吸収係数
v : 単位胞の体積	e^{-M} : 温度および $\sin\theta/\lambda$ の関数
λ : 入射X線の波長	j : 多重度因子
	F : 結晶構造因子

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n T_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2)$$

今回の実習では、計算対象の物質として立方晶系の単純な結晶構造の NiO (空間群: $Fm\bar{3}m$) や CsCl (空間群: $Pm\bar{3}m$) などを用いた。計算方法や回折強度に影響を与える因子について事前に講義を行い、計算で必要となる式や文献値、原子座標や格子定数など結晶の情報は配付資料に明記し、以下に示す Step で反射強度比を算出シミュレーションさせた。なお、X 線波長は CuK α_1 線の 1.5406 Å の値を用いた。

2.1 Step01 : すべての反射角度 2θ を求める

表計算ソフト(Excel)のワークシートにて、すべての反射指数 hkl を 100, 110, 111, 200, 210・・・と列挙し、指数を二乗した和 $S=h^2+k^2+l^2$ を求め、 S 値の昇順にソートを行う。次に、反射指数および格子面間隔(d_{hkl})と格子定数の関係から d 値を求める。さらに、ブラッグの条件から最終的に反射角度の 2θ 、つまりピーク位置を求める。図 1 に NiO の反射強度比のグラフを示す。ここでのグラフは、すべての強度を 100 としている。

2.2 Step02 : 消滅則の適応

原子の分率座標と反射指数から、元素ごとに三角関数に変換した結晶構造因子の $\Sigma \cos$ と $\Sigma \sin$ の部分のみを計算する。今回の結晶構造では、虚数項となる $\Sigma \sin$ はすべて 0 となる。結晶構造によっては $\Sigma \cos$ も 0、つまり結晶構造因子が 0 になる場合があるが、これが消滅則により反射が消滅することを意味する。グラフでは、結晶構造因子が 0 となる反射を消去した。ここで消滅もしくは出現する指数の組み合わせ(法則)に気づいて欲しいところである。

2.3 Step03 : 原子散乱因子と温度因子の適応

原子散乱因子と温度因子を結晶構造因子に適応させ、相対強度比を算出する。原子散乱因子は、International Tables for Crystallography, Vol. C に記載されている文献値を用いて近似式から計算することができる。X線は原子中の電子によって散乱され、散乱能は散乱角度が大きくなるほど低下する。このことが、X線回折パターンにおいて 2θ が高角度になるほど反射強度が低下する主な理由である。原子散乱因子を適応させたグラフから、その様子を確認することができる。

2.4 Step04 : 多重度因子とローレンツ・偏光因子の適応

最終 Step として、多重度因子とローレンツ・偏光因子を適応させて、最終的な相対強度比を求める。

3 まとめ

研究室所属の学生を対象として、表計算ソフトを用いて X線回折の反射強度比を算出シミュレーションする実習を行った。受講者自身が Excel にて数式を組み立て、結晶構造因子を求め、各因子を適応させて反射強度比を算出した。また、計算と同時に反射強度比のグラフを作図させ、因子の適応段階や構成元素が変化することで反射強度比が、格子定数が変化することでピーク位置が変化することを視覚的にも認識させた。受講者のアンケートから、参考になったと良好な評価を得ることができた。今後も、X線回折強度の測定から解析までの総合的な研究支援を行っていく予定である。本実習を通じて、回折パターンに含まれる情報の理解や結晶構造解析が促進され、ひいては研究発展の一助になれば幸いである。

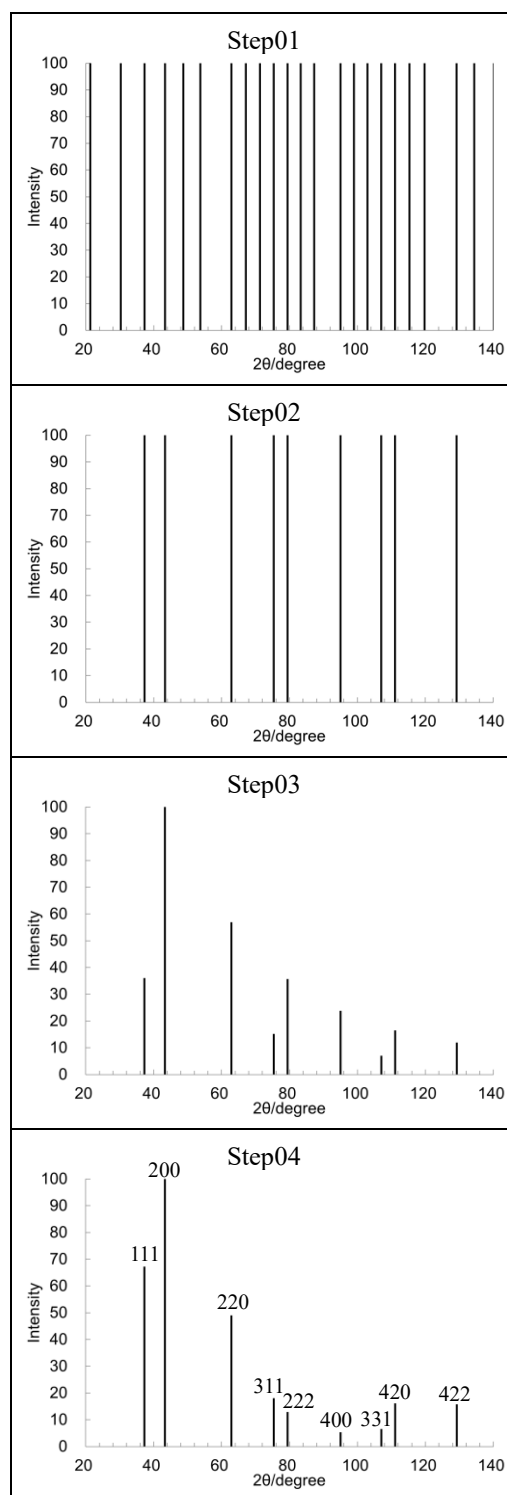


図 1 各 Step の NiO 反射強度比グラフ