

回折法を用いたX線分析を始める人のために

—X線回折の仕組み—

虎谷 秀穂*

1. はじめに

X線回折法は、結晶によってX線が回折されるという現象の発見から始まり、100年を超える歴史を持っています。また、X線回折法そのものを研究したり、この方法を用いて結晶構造を調べたりする専門分野をX線結晶学、あるいは結晶学と呼んでいます。この方法を用いて、結晶内の原子の空間的な位置を一般に 10^{-4} nm ($1\text{ nm}=10^6\text{ mm}$) の精度で決めることができます。また、材料を合成した時にどのような構造の結晶相が生成したのかを調べたり、材料に温度や圧力を加えた時の、原子の動きとそれに伴う結晶構造の変化を追跡したりできます。このように、X線回折法は物質の構造を原子オーダーで3次元的に明らかにすることに優れた方法です。材料の物性や機能は、その結晶構造に大きく依存していますので、材料の研究・開発において、X線回折法は欠くことができない手段の一つとして広く使用されています。

本稿は、X線粉末回折法を初めて用いる人々を読者と想定して書かれています。粉末回折実験では、通常、横軸に回折角と称する角度が目盛りされ、その上に回折線と呼ばれる多数のピークが並んだ、いわゆる回折パターンが得られます。赤外分光スペクトルや、熱分析におけるTG-DTA曲線に比較して、このパターンが何を意味しているのか分かりにくいと言われています。そもそも結晶にX線を照射すると、どのようにしてこのような回折パターンが得られるのでしょうか？その仕組みが分かれば、逆に回折パターンとそこから得られる結晶に関する情報との関係を理解できると思います。本稿は、結晶によるX線の回折の仕組みを理解して頂くのが目的です。必要な数学は三角関数、物理学は波の重ね合わせの原理のみで、後はその場で想像力を発揮し、考えていけば、理解して頂けると思います。

2. 結晶とは

読者は結晶がどのようなものであるかをご存知だと思いますが、後の議論のためにここで幾つか重要なことを繰り返しておきます。結晶質固体が非晶質固体と区別される大きな特徴は、原子配列の基本単位が3次元で繰り返すという、構造の周期性です。NaとClの原子が規則正しく配列したNaClの結晶構造モデルを図1(a)に、その基本単位を図1(b)に示します。この基本単位を単位胞 (unit cell) と呼び、その8つのコーナーを格子点 (lattice point)、周期的に並んだこれら格子点の配列を結晶格子 (crystal-lattice)、空間格子 (space-lattice)、あるいは単に格子と呼んでいます。実際の結晶では原子空孔や転位などの格子欠陥、固溶体における不規則な一部原子の置換等、多かれ少なかれ複雑な様相を呈していますが、ここではそれらを無視した理想の結晶を考え、単位胞における原子の配列が3次元で周期的に繰り返しているとして論じていきます。

3. 格子定数

格子は結晶に空間的枠組みを与えます。最も一般性の高い格子の形状は平行六面体で、その大きさと形状を3軸の長さ a, b, c および3軸がなす角度 α, β, γ で表すことができ (図2)、これら6個のパラメータを日本語で格子定数、英語でlattice constants, lattice parametersあるいはunit cell parametersと呼んでいます。格子の形状によって格子定数の間には特別な関係が生じ、パ

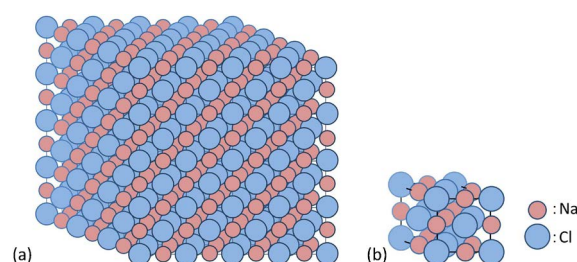


図1. (a) NaClの結晶構造モデルと (b) 基本単位となる単位胞。

*株式会社リガク 顧問

ラメータの個数も変化します。その結果、表1に示したように、格子は結晶系 (crystal system) と呼ばれる7つのタイプに分類されます。すべての結晶は7つの結晶系のいずれかに属し、例えば、NaClは立方晶系 (cubic system) に属するといった具合です。

図3はNaClの結晶構造を2次元に投影したものです。結晶が基本単位の繰り返しであるという定義のみに則れば、基本単位の採り方としてA以外にB, CあるいはDもあり得ます。しかし、倍の大きさの基本単位を用いたり (B), 原子の位置をわざわざ格子点か

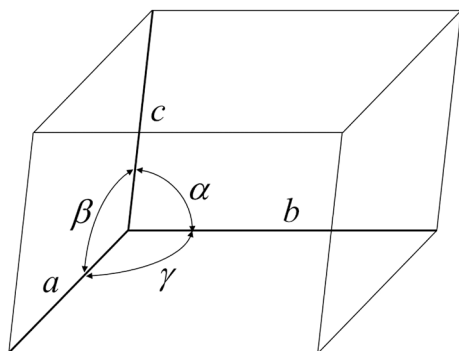


図2. 格子と格子定数.

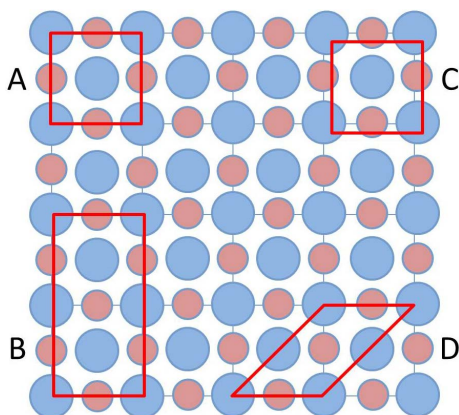


図3. NaClの2次元モデルと基本単位の採り方.

ら外したり (C), 直交座標系で表せるものに斜交座標系を導入したりして (D), より複雑にするようなことはしません。我々は格子を決めるにあたって、格子が最小体積、かつより高い対称性を持つことを原則にしています。これらのことは、より短い格子軸、および独立なパラメータの個数がより少ない格子を採用することに結び付きます。結晶系や対称性に関してこれ以上詳しく触れませんが、結晶学では対称性が大きな支配要素となっています。

4. X線の性質

我々が目で捉えることができる可視光は、波長 (以下、記号 λ を使用) が400から800 nm程度の電磁波です。我々が実験室で用いるX線も同じ電磁波ですが、その波長範囲は0.05から0.23 nm程度です。物理学に関心のある読者は、光が粒子性と波動性を併せ持つことをご存知でしょう。X線も粒子性と同時に波動性を持っています。粒子性を持つゆえ、フォトン計数型の検出器を用いてX線のフォトン一つずつ数えることができます。一方、X線回折とは、その波の性質が現れたものです。

5. 波紋

我々の社会生活でも「波紋」という言葉を使いますが、ここでその意味を説明する必要はないでしょう。我々が波紋を実際に目にするのは、例えば静かな池の水面に石を投げ入れた時です (図4)。この画像から分かるように、波紋は、発震源から同心円状に広がっていく波の伝播です。また、波は山と谷が交互に連なって伝播していくのが特徴です。

6. 光の回折

図5は、画面の下側から伝播してきた平面波がAとBにある2つのスリットを持った衝立に衝突し、次の

表1. 結晶系と格子定数.

結晶系	格子定数に関する制約条件	決めるべき格子定数
三斜晶系 (triclinic system)	None	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
単斜晶系 (monoclinic system)	b -unique setting: $\alpha = \gamma = 90^\circ$	a, b, c, β
	c -unique setting: $\alpha = \beta = 90^\circ$	a, b, c, γ
直方晶系 (orthorhombic system)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
正方晶系 (tetragonal system)	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
三方晶系 (trigonal system)	Hexagonal axes: $a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a, c
	Rhombohedral axes: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$	a, α
六方晶系 (hexagonal system)	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a, c
立方晶系 (cubic system)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a



図4. 水面に広がる波紋.

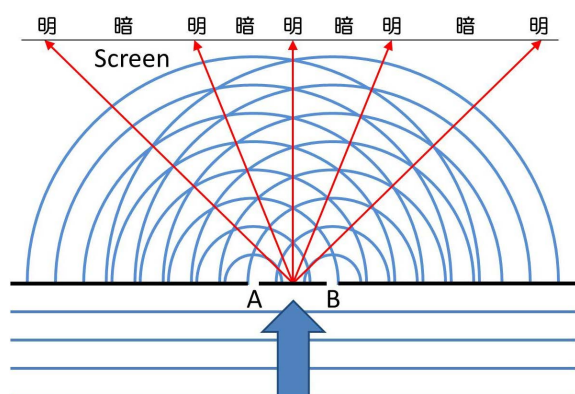


図5. 2つのスリットによる光の回折.

瞬間、これらスリットを発信源とした2つの球面波が広がっていく様子を表しています。ここで描かれた半円は波の山の部分を表し、ある半円とその一つ先を伝播する半円との中間位置に丁度波の谷があります。

「波の重ね合わせの原理」は、「2つの波が重なった時、その合成波の振幅はそれぞれの波の振幅の和に等しい」というものです。その結果、2つの波の山と山とが重なると、お互いに強め合って振幅が大きくなり、反対に山と谷とが重なると、打ち消しあって振幅が小さくなります。図5における赤い線は、山と山とが重なった位置を結んだものです。波の進行方向にスクリーンを置けば、矢印が当たった位置は2つの波がお互いに強め合った部分ですから明るく、逆にその他の部分は暗くなるでしょう。更に、2つのスリット間の距離を縮めると、スクリーン上の明と暗の相互の間隔が広がります。Bから広がる同心円をAの方向に目で動かしてみればその様子を想像できます。以上は光の回折現象ですが、X線の回折でも同じことが生じます。

7. X線の回折

図6は、図5に示した2つのスリットを2つの同種の原子で置き換えたものです。X線の散乱に実際に関わっているのは原子核の周りに存在する電子ですが、

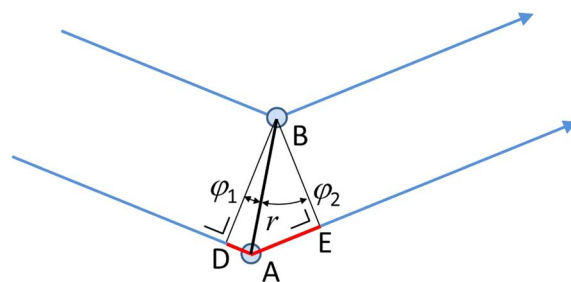


図6. 2点AおよびBにおけるX線の回折.

ここでは点AとBに原子があるとして話を進めます。なお、このことに関連して、X線結晶学ではpoint atomと言う概念を使います。図5では、光は衝突に垂直に入射しましたが、ここでは位相 (phase)^(注1)の揃ったX線がABに対して斜めに入射しています。我々がここで知りたいのは、回折が起こる条件と、その方向です。条件に関して、図5に描かれた光の回折から類推し、点AとBにある原子から散乱された2つのX線の波の位相が揃う条件を探しだせばよさそうです。方向に関しては、図5において波の山と山との重なりを結んだ赤い線に相当する方向を知りたいわけです。なお、図5に示された球面波のように、X線は原子からあらゆる方向に散乱されるわけですが、図6では赤い線に相当する方向を青い線で示しています。

図6において、Aから青線に沿った方向に散乱された波は、Bを通過した波に比べて $DA + AE$ の距離だけ余計な行路を通過します。これを行路差と呼び、本稿では記号 Δ を用いて表します。ここでDとEは、Aに入射したビームと、Aから出射するビームに対して、Bからそれぞれ降ろした垂線の足です。また角 $\angle ABD$ と $\angle ABE$ をそれぞれ ϕ_1, ϕ_2 とします。ABの距離を r とすれば、行路差 Δ は次式で計算されます。

$$\Delta = r \sin \phi_1 + r \sin \phi_2$$

この式に三角関数の公式を適用して次式に変換します。

$$\Delta = 2r \sin \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \cdot \cos \frac{\phi_1 - \phi_2}{2} \quad (1)$$

この行路差 Δ がX線の波長 λ の整数倍の時、つまり $\Delta = n\lambda$ (n : 整数) の時、AとBからから散乱された2つの波は再び位相が揃い、お互いに強め合うこととなります。

(注1) 一般に正弦関数 ($\sin \omega$) を用いて波の振動を表し、 ω が位相に相当します。複数の波の位相が揃うとは、 ω が同期していることで、例えば、波の山と山とが相互に一致しているという意味です。

8. Bragg の式

X 線回折のあらゆる場面で使われる Bragg の式を理解することが、一つの大きな山と思ってここで登り切ってください。これから Bragg の式を導くにあたり、図 6 において A および B をそれぞれ通り、かつ X 線の入射角と出射角が等しくなる傾きで 2 本の赤い線を引きます (図 7)。次に B から赤い線に垂線を降ろしてその足を F とし、角 $\angle ABF$ を φ_3 とします。ここで入射角および出射角を θ とすれば、 $\angle DBF = \angle EBF = \theta$ であり、図より $\varphi_1 + \varphi_2 = 2\theta$ です。また、 $\varphi_1 = \theta - \varphi_3$ および $\varphi_2 = \theta + \varphi_3$ なので、 $\varphi_1 - \varphi_2 = -2\varphi_3$ です。垂線 $\overline{BF}$ の長さを d とすれば、 $r \cos(-\varphi_3) = r \cos \varphi_3 = d$ より、式 (1) は次式に書き換えられます。

$$\Delta = 2d \sin \theta \quad (2)$$

式 (1) と同様に $\Delta = n\lambda$ 、すなわち次式が成り立てば、A と B からそれぞれ出射した X 線は再び位相が揃い、その方向に回折が起こります。

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (3)$$

この条件を Bragg 条件と言い、式 (3) を Bragg の式、この時の角度を Bragg 角と呼び、 Δ が任意の値を持つ時の θ と区別するため、しばしば記号 θ_B (あるいは θ_0) を用います。式 (1) におけるパラメータ (r, φ_1, φ_2) には、点 A と B を赤い線上のどこに置くかによって任意性が生じます。一方、後述するように d は結晶固有の値で

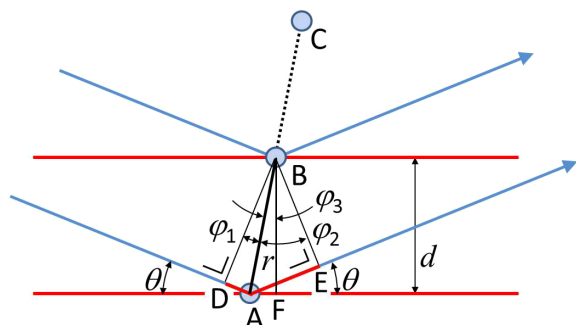


図 7. 図 6 に 2 本の赤線を加筆した図式。

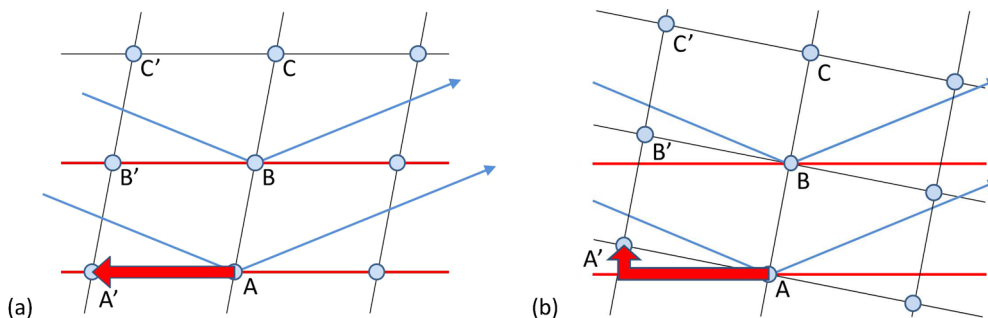


図 8. (a) 1 次元結晶を水平方向の併進によって展開した事例、および (b) 水平方向に垂直方向の併進を加えて展開した事例。

あり、X 線の波長が一定であれば、式 (3) より θ_B が一義的に決まります。すなわち、回折が起こるのは Bragg 条件が満足された時であり、その方向は角度にして θ_B ということになります。

9. 結晶全体で成り立つ Bragg の式

以上の議論は 2 点 A と B の間で成り立つ関係ですが、結晶全体ではどうなのでしょう？結晶は基本単位の周期的な繰り返しですので、串に刺さった団子のように、A と B に原子があれば、B から同じ距離 r 離れた点 C にも同種の原子があります (図 7)。A と B とで成り立った Bragg 条件は、B と C との間で、更に C とその先にある隣接原子との間でも同時に成り立つはずですが、しかし、これでは 1 次元結晶です。2 次元ではどうなのでしょう？

図 8 に 2 つの事例を示しています。入射および出射 X 線の方法はそのままにしておき、事例 (a) は 1 次元結晶のコピーを紙面内で水平方向のみに併進させて展開したもの、事例 (b) は、水平方向の併進に、同じく紙面内で垂直方向の併進を加えたものです。いずれも周期構造が保たれていますので、1 次元方向で位相が揃っていれば、それをどのような方向に動かしても、位相は揃っているのではないのでしょうか？

最初に事例 (a) を取り上げます (図 9)。ここでは 2 点 A' と B' との関係ではなく、相互の距離が r' にある A' と B との関係を考えます。行路差 Δ を求めるため、図 7 と同様に作図をし、角度をそれぞれ $\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ とします。行路差 $\Delta = \overline{HA'} - \overline{BG} = -\overline{BG} + \overline{HA'}$ は次式で与えられます。

$$\Delta = -r' \sin \varphi_4 + r' \sin \varphi_5$$

先と同様にして次式に変換します。

$$\Delta = 2r' \sin \frac{-\varphi_4 + \varphi_5}{2} \cdot \cos \frac{\varphi_4 + \varphi_5}{2}$$

図より $-\varphi_4 + \varphi_5 = 2\theta$ です。また $\varphi_4 = \varphi_6 - \theta$ および $\varphi_5 = \varphi_6 + \theta$ より、 $\varphi_4 + \varphi_5 = 2\varphi_6$ です。 $r' \cos \varphi_6 = d$ より、式 (2)

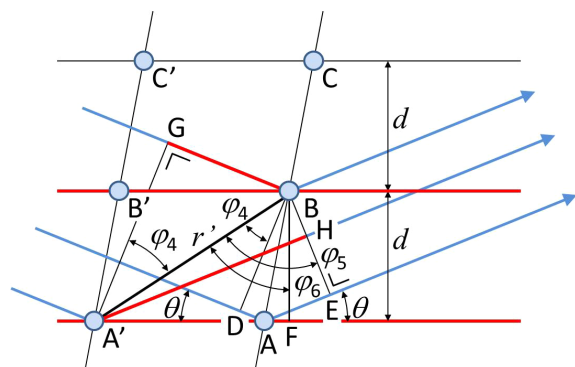


図9. 2次元結晶におけるX線の回折.

と全く同じ式, $\Delta = 2d \sin \theta$ が導かれます. すなわち, A と B との間で位相が揃っていれば, A' と B との間でも同様です.

ここで図7と図9とを比較すると, 図7における $\overline{AB}$ と他の線分とのなす角度の採り方と, 図9における $\overline{A'B}$ と他の線分とのなす角度の採り方が全く同等であることが分かります. すなわち, ϕ_4 と ϕ_1 とは逆の方向に振っていますのでマイナス記号が付いていますが, $\phi_1 \rightarrow \phi_4$, $\phi_2 \rightarrow \phi_5$, $\phi_3 \rightarrow \phi_6$ と対応しています. このことから, 図9には描いてありませんが, 点A'の更に左に点A''を想定して, $\overline{A''B}$ との間で図9と同じことを考えれば, 式 $\Delta = 2d \sin \theta$ が導かれることを容易に推察できるでしょう. 以上の考察は点CとB, 点CとB'との間でも同様です. それゆえ, 距離 d で隣接する2つの線上にある2点の間でBraggの条件が成り立てば, 2次元結晶のすべての点で同様に成り立つことが分かります. 一方, ここでは証明を記しませんが, 事例(b)では事例(a)で示した関係が成り立ちません. 図9の図式を多数, 紙面に垂直方向に, かつ等間隔に展開して, Braggの式が3次元で成り立つことを想像するのは難くないでしょう. この場合, 図9の赤い線は, 紙面に垂直な面になります.

10. 格子面

NaClの結晶構造の2次元投影図を図10に示します. NaClの格子定数は $a=b=c$ の関係を持ちますが, ここでは議論を分かりやすくするために a, b, c を用いて方向を表します. 格子点AとB, C, D, Eをそれぞれ通過する赤い線は, 紙面に垂直で, いずれも方向が異なる4つの仮想的な面を表しています. これらの面はたまたまAを起点として考えていますが, 同じ単位が無数に繰り返した結晶では, 他のどの格子点を起点にしても同様です. 例えばAとCを通過する面があれば, 同じ方向を持つOとDを通過する面があるというわけです(図11). 周期構造を持つ結晶では, このように同じ方向を持つ面が等しい間隔で無限に繰り返しています. これらの面を格子面 (lattice plane) と呼び,

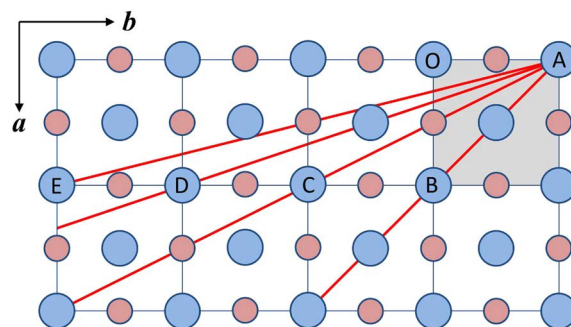


図10. 紙面に垂直で方向が異なる4つの面 (赤い線).

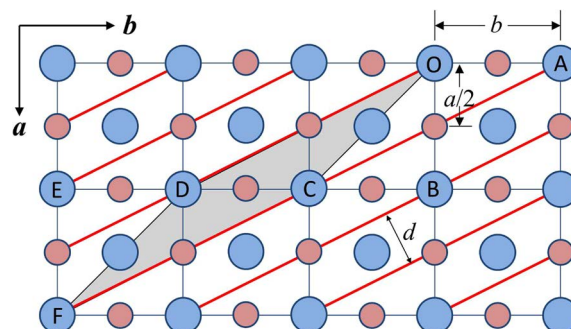


図11. 無数に存在する同方向の面.

格子面と隣接格子面との間隔を面間隔 (d -spacing) と呼びます. このような仮想の格子面が, Bragg条件と関係していることを後に述べます.

結晶を格子面でスライスすると, 格子面が同じ面間隔で繰り返しているだけではなく, 図11において例えば点OCDFを結んで得られる構造単位 (ハッチ部分) も格子面に対して平行および垂直方向に繰り返していることがわかります. 同じ大きさの構造単位を他の4点を結んで表すこともできます. いずれもそれを単位としてタイルのように張り合わせていけば結晶全体を構築できます. 図10に示した残る3つの面に対しても同様で, この場合, $\overline{AB}$, $\overline{AD}$, $\overline{AE}$ をそれぞれ単位としたパターンが繰り返され, 同時に面間隔が狭くなります.

11. 格子面の方向と指数

図11に示された同じ方向を持つすべての格子面は, ある格子点 (例えば点O) から見て a 軸方向において $a/2$ 周期の整数倍の位置, b 軸方向において b 軸長周期の同じく整数倍の位置を通過しています. 図10における残る3つの面に関しても同様で, それぞれ $a/1$, $a/3$, $a/4$ 周期の整数倍の位置で a 軸を横切っています. このことを3次元に展開し (図12), 格子面を abc の各軸をそれぞれ hkl 等分する位置 (a/h , b/k , c/l) で交差する面として定義します. ここで hkl は整数です. 括弧を用いてこの面を (hkl) と表し, hkl を面指数あるいはミラー指数 (Miller indices) と呼びます.

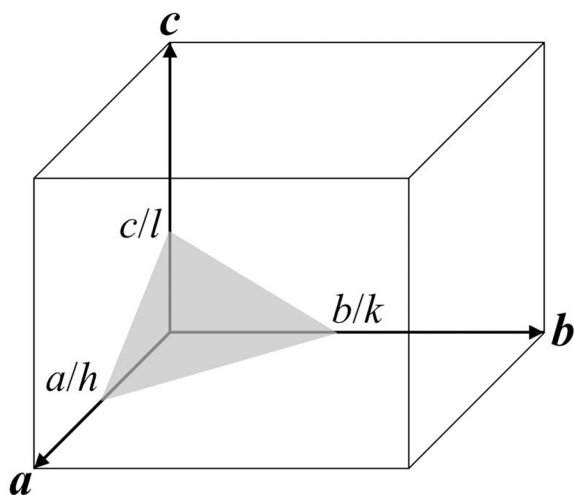


図12. 格子面の定義.

ちなみに、図10における各面は (110) , (210) , (310) , (410) と表されます。この場合の $l=0$ は $c/l=\infty$, すなわちどこまで行っても交わらない、 c 軸に平行な面ということです。なお、図12では一つの象限しか表していませんが、格子には8象限あることによって、同じ大きさ $|h|, |k|, |l|$ の指数を持つ8通りの面、 (hkl) , $(hk\bar{l})$, $(h\bar{k}l)$, $(h\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{h}kl)$, $(\bar{h}k\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ が定義されます。なお、ここで $\bar{h}$ は、 $-h$ を意味します。

ここで重要なことは、格子面の指数が整数に限定されることです。それゆえ、図11に見られるように、ある格子点が格子面上にあれば、平行に並んだ h 番目の面に必ず隣の格子点があり、構造の周期性が保たれています。指数が整数であるため、 $1/h, 1/k, 1/l$ は有理数ですが、これらが無理数、例えば $1/2$ の代わりに $1/\sqrt{2}$ になると、面に沿ってどこまで行っても周期性が成り立たないことが分かります。

12. 格子面と Bragg の条件

格子面は各軸方向に h, k, l 倍行った先で必ず格子点と交差します。それゆえ、図11に見られたように、格子面に対して平行および垂直方向に構造の周期性が保たれます。図11を時計回りに 30° 程度回転すると、図9と似た図式が得られます。図9に示された図式を3次元に展開した時の面（赤線）は格子面に他ならず、Bragg の式における d は面間隔と同一です。格子面がその定義を外れると、前節の最後に記したように、面に沿ってどこまで行っても周期性が成り立ちません。それは図8(b)と同様であり、位相が揃わないことになります。Bragg の条件は、格子面に対して X 線が同じ角度で入射および出射した時に成り立つことが分かります。

図11において、例えば OCFD にある原子は格子面上にあって、図9と同じ図式を与えます。しかし、読者の中には格子面と格子面の間にある原子や、O と

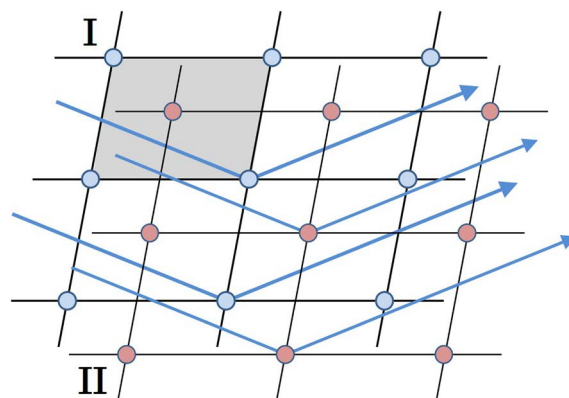


図13. 複合した2つの格子による回折.

D の間にある原子とは位相が揃わないのではないかと疑問を持たれる方もいるでしょう。図13は、図9に示された格子を複合して描いたもので、ここでこれらの格子を格子IおよびIIとします。図9を用いて証明したように、格子Iに属する原子群の間で Bragg 条件が成り立てば、格子IIに属する原子群の間でも同時に Bragg 条件が成り立つはずですが、また、どちらの格子を基準にしてみても、周期構造が成り立っています（格子Iを基準にした場合の構造単位にハッチを入れて示しています）。問題を考えるに当たって、最初、原子が格子面上にあるとして考えてきましたが、原子は必ずしも格子面上になくてよいわけです。

13. 回折強度

図13において格子IおよびIIに属する原子群同士でそれぞれ Bragg 条件が成り立ったとしても、格子Iに属する原子と格子IIに属する原子からそれぞれ散乱される X 線同士は位相が揃っているわけではなく、相互に干渉して全体の振幅に影響を与えます。このことが、回折線ごとに強度が異なる原因になります。

単位胞内のすべての原子から散乱される X 線の波を重ね合わせた合成波の振幅を構造因子（structure factor）と呼びます。ある原子がどれ位の強さの X 線を散乱するかを散乱能と呼び、一般に重たい原子ほど散乱能が大きく、より大きな振幅の X 線を散乱します。各原子から散乱された X 線の位相が相互にどのように干渉するかというのは、単位胞内の原子の相互位置関係によって決まります。更にこの位相関係は、X 線が単位胞にどの方向から入射し、どの方向に出射するかによっても変化します。すなわち、どの格子面に対する回折か、ということに依存します。よって構造因子は原子の種類、および位置座標の関数であるとともに、面指数 (hkl) の関数でもあり、一般に記号 $F(hkl)$ を用いて表されます。なお、 $F(hkl)$ は、厳密には更に原子の熱振動の影響が加わります。Bragg の式は回折が起こる条件およびその方向を与えます。構造因子

は Bragg 条件が満足された時の回折線の振幅を与え、その振幅の絶対値を 2 乗することによって強度が求まります。

14. 単結晶回折と粉末回折

回折には必ず格子面が関与していて、回折が起こるためには、格子面に対して X 線が等しい角度で入射および出射し、同時に Bragg 条件が満足されることが必要です。単結晶を用いた回折実験の場合、入射 X 線に対して結晶を回転させることによって Bragg 条件を満たすことができます。結晶の回転に伴う格子面の回転が、Bragg 条件が満たされる一瞬を引き起こすわけです。丁度照射された光を反射する回転ミラーボールのようなものです。一方、粉末回折実験の場合、微細な粉末試料を用いますが、これは無数の結晶粒がランダムにあらゆる方向を向いているという前提を満足するためです。ここではマイクロミラーボールの集合を思い浮かべてください。結晶粒があらゆる方向を向いていれば、試料を動かさなくても格子面はあらゆる方向を向いているはずです。このような粉末試料に X 線を照射すれば、回折条件を満たす方向を向いた格子面が統計的に必ず存在するというわけです。

15. 粉末回折実験

図 14 は、X 線が画面左手から画面中央の粉末試料に入射し、ある格子面 (hkl) に対して Bragg 条件が満足され、入射角 (θ_B) と等しい角度で X 線が出射されることを示しています。もちろん、格子面 (赤線) は極端に拡大されて描かれていて、実際には目に見えない大きさです。格子面に垂直な方向を法線ベクトル (ここでは記号 n_{hkl}) で表し、格子面の向きを法線ベクトルの向きで置き換えて表すことができます。図 14 の図形を AB 軸の周りに 360° 回転すると、円錐角が $\pi/2 - \theta_B$ および $2\theta_B$ となる 2 つの円錐 C と D が描かれます (図 15)。格子面 (hkl) があらゆる方向を向いていることに伴って、法線ベクトル n_{hkl} も同じくあらゆる方向を向くことになりますが、Bragg 条件を満足する n_{hkl} は円錐 C の上にあることが必要で、その時 X 線は円錐

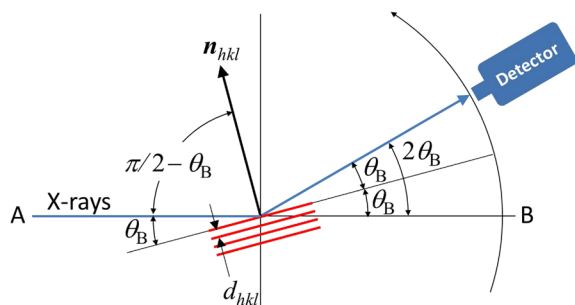


図 14. X 線粉末回折実験の幾何学的図式。

D に沿って回折されます。図 14 の画面右手、AB 軸に垂直に 2 次元検出器の検出面を置けば、回折リングが記録され、ゼロ次元あるいは 1 次元検出器を用いて図 14 右手の円弧に沿ってスキャンすれば、本稿の冒頭に記した所謂回折パターンが測定されます。なお、 $2\theta_B$ を回折角と称します。

16. 回折線の位置

以下に示すように、格子定数から面間隔が計算されます。面間隔が分かれば、Bragg の式 [式 (3)] を用いて回折角を計算し、回折パターン上の回折線位置が求まります。直方晶系の場合 (表 1)、格子面 (hkl) に対する面間隔 d_{hkl} は次式で与えられます (付録参照)。

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}$$

結晶系の中でも対称性が低い単斜晶系や三斜晶系の場合、式はより複雑になります。最も対称性が高い立方晶系の場合、次式になります。

$$d_{hkl} = a (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad (4)$$

式 (3) と (4) を用いて計算した NaCl ($a=0.5628$ nm) の面間隔と回折角を表 2 に与えます。なお、計算では、普段実験で使用される Cu の特性 X 線の波長 ($\lambda=0.1540562$ nm) を用いています。

実測された NaCl の粉末回折パターンを図 16 に示します。計算では $2\theta \leq 70^\circ$ の範囲に 15 本の回折線がありますが (表 2)、実際には黄色でマークした 6 本のみが観測されています。残る回折線が観測されない理由は、原子が特殊な位置関係にあって散乱される X 線がお互いに干渉し、構造因子がゼロ (= 強度がゼロ) になるためです。NaCl (図 1) のように、4 隅の格子点以外に格子の各面の中心にも同価 (等価とも言います) な点がある結晶格子を面心格子 (face-centered lattice) と呼びます。その場合、 $h+k, k+l, l+h$ の値がす

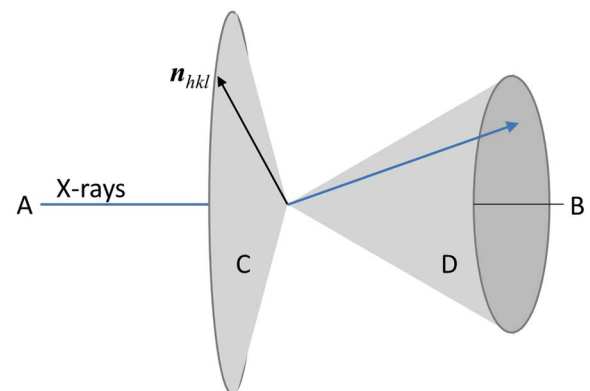


図 15. 図 14 の AB を軸にして 360° 回転した時に得られる 2 つの円錐。

表2. いくつかの指数の組み合わせに対する面間距離の計算値.

hkl	100	110	111	200	120	121	220	300/221
$h^2+k^2+l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9
d_{hkl} (nm)	0.5628	0.3980	0.3249	0.2814	0.2517	0.2298	0.1990	0.1876
$2\theta_B$ (°)	15.73	22.32	27.43	31.77	35.64	39.17	45.54	48.48

hkl	301	311	222	230	231	400	232
$h^2+k^2+l^2$	10	11	12	13	14	16	17
d_{hkl} (nm)	0.1780	0.1697	0.1625	0.1561	0.1504	0.1407	0.1365
$2\theta_B$ (°)	51.28	53.99	56.59	59.14	61.61	66.39	68.71

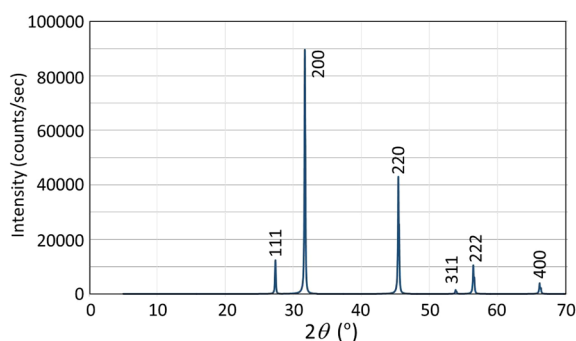


図16. NaClの粉末回折パターン.

べて偶数の時のみ回折線が現れ、それ以外は構造因子がゼロになって観測されません。このことは表2の hkl から確認できます。このように、指数あるいは指数を組み合わせた数が偶数か奇数かで回折線が現れたり現れなかったりする関係を消滅則 (extinction rule) と呼びます。

格子面とその面に対する回折線とは一対一に対応しますので、図16に示したように、面指数と同じ指数を回折線に与えます。ただし括弧を用いません。表2の、例えば第4列に200と記してありますが、NaClの場合、他に指数 $\bar{2}00, 0\bar{2}0, 00\bar{2}$ を持つ同価な格子面があり、同じ角度位置に同じ強度の回折線を与えます。表2および図16において、この回折線に対して200のみの指数しか記してありませんが、他に上記指数を持つ5本の回折線があり、図16ではそれらが同じ角度位置で重なって観測されているわけです。

図12から分かるように、格子面の指数が大きくなれば、面間隔が小さくなりますので、回折線は高角側に観察されます (図16)。光の回折 (図5) において、AとBにあるスリットの間隔を狭めると、スクリーン上の明と暗の位置の間隔が広がることを思い出してください。2つのスリットの間隔を狭めるのは、結晶の場合、格子が小さくなり、面間隔が縮小することに対応します。結局、光もX線も同じ回折の原理に基づいていることに帰結します。

17. 得られる情報

粉末回折パターンから得られる情報とそのために使用される手法に関して、代表的なものを以下に記します。

結晶相の同定 (crystalline phase identification) : 回折パターン上の回折線の位置は、表2の計算例で示したように、物質固有の値である格子定数に依存し、回折線の強度は単位胞内の原子種とその配列、すなわち結晶構造によって決まります。それゆえ、回折パターンはちょうど指紋のように、結晶相ごとに異なります。測定した回折パターンを、既に測定された既知物質の回折パターンと照合すれば、測定対象の試料がどの結晶相であるかを判定できます。炭素原子からできているダイヤモンド、グラファイト、カーボンナノチューブを化学分析では区別できませんが、回折法はそれらの結晶構造の違いを明確に示すことができます。この分析法は複数の結晶相が混在している多成分試料にも適用でき、定性分析 (qualitative analysis) とも呼ばれ、回折法によるX線分析で最も広く使われています。

多成分試料における各結晶相の重量比：試料中のある結晶相の重量が相対的に増加すれば、体積も増加し、それに比例して回折線強度も増大します。定量分析には様々な手法がありますが、基本的には測定した回折線の相対強度比から重量比が算出されます。定量分析 (quantitative analysis) とも言います。

格子定数測定 (measurement of unit-cell parameters) : 式(3)と(4)に示されるように、回折線の回折角は格子定数の関数です。逆に回折角の精密測定から格子定数を算出できます。格子定数は物質の固有の値であるだけでなく、温度や圧力、一部の原子の置換によって変化します。逆に格子定数の変化を追跡することによって、結晶構造の変化を追跡できます。

結晶子サイズ測定 (measurement of crystallite size) : 格子定数が1 nmの立方晶単結晶試料の一辺の長さが100 μm の場合、一辺に沿って10万個の単位胞が規則

的に並ぶことになります。10 万個の単位胞から回折された X 線は僅かな角度のずれでお互いに位相がズレ、回折線の強度が急速に減少し、鋭いピークを形成します。一方、1 辺の長さが 100 nm のナノ粒子の場合、その減少は緩やかになり、幅の広がった回折線を与えます。回折線の幅の広がりから結晶子（周期構造が連続して成り立つ領域を持つ結晶粒子）の寸法を測定でき、おおむね 200 nm 以下の結晶子サイズ測定に適用できます。

結晶構造決定と精密化（crystal structure determination and refinement）：本稿では、結晶構造から回折パターンの説明をしました。結晶構造決定では、その逆のを行います。回折線のピーク位置から格子定数を決定し、その強度から原子の配列を決めることができます。粉末回折データを用いた結晶構造の精密化では、結晶構造を表すパラメータ（格子定数、原子種、単位胞内における個々の原子の位置座標など）およびその他パラメータ（バックグランドやピーク形状を表すパラメータなど）から回折パターンを計算し、最小 2 乗法を用いて実測パターンにその計算パターンをフィッティングし、それらのパラメータを精密化します。

18. まとめ

X 線回折は光の回折と同じ原理に基づいています。結晶はその構造の周期性によって特徴づけられ、整数から成る指数 (hkl) によって定義された格子面に対して原子の規則的な配列が確保されます。その格子面に対して同じ角度で入射および出射した X 線の位相が揃い、Bragg 条件が満たされた時、回折が生じます。単結晶回折の場合、入射 X 線に対して結晶を回転させることにより、Bragg 条件を満足させることができます。粉末回折では、結晶粒があらゆる方向を向いている結果、入射 X 線に対して様々な面間隔を持つ格子面が Bragg 条件を満足することになります。検出器を用いてそれら回折線を低角側からスキャンしていけば、図 16 に示された回折パターンが観測されます。なお、個々の応用例に関して詳細は別の機会に記したいと思います。

謝 辞

本稿執筆にあたり、高エネルギー加速器研究機構・名誉教授・大隅一政博士をはじめ、株式会社リガク・アプリケーションソフトウェア開発部、知的財産部、応用技術センター、熱分析事業部、X 線解析機器事業

部業務部の各スタッフの皆さんから大変有益なコメントを頂きました。ここに謝意を表します。

付録

直方晶系に属する格子の格子面 (hkl) を図 17 に示します。 $\overline{OE}$ は格子面 (hkl) および $\overline{CD}$ に対して垂直、 $\overline{OD}$ は $\overline{AB}$ に対して垂直です。ここで $\overline{OD}$ および $\overline{CD}$ の長さをそれぞれ e および f とします。 $\triangle OCD$ の 3 辺の長さはピタゴラスの定理、 $f^2 = (c/l)^2 + e^2$ の関係にあり、両辺を $(c/l)^2 \cdot e^2$ で除して次式を得ます。

$$\frac{f^2}{(c/l)^2 \cdot e^2} = \frac{1}{e^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$\triangle OCD$ と $\triangle ODE$ は相似であり、よって $f/(c/l) = e/d_{hkl}$ 。これより次式を得ます。

$$\frac{f^2}{(c/l)^2 \cdot e^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

図 17 において $\cos\phi = e/(a/h)$, $\sin\phi = e/(b/k)$ および $\cos^2\phi + \sin^2\phi = 1$ より、次式を得ます。

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} = \frac{1}{e^2}$$

上記 3 式より、次式が得られます。

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}$$

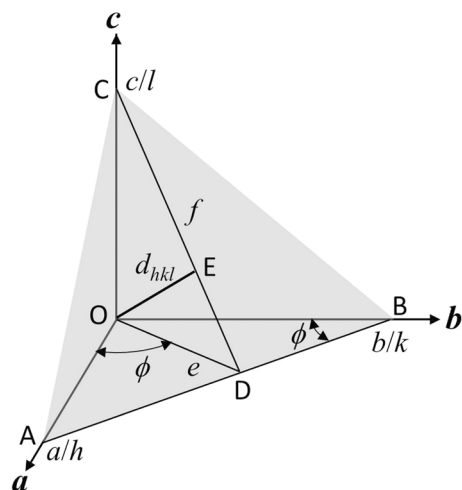


図 17. 格子面と面間隔の幾何学。