

1 原理

1.1 X 線の発生

電磁波の発生過程には黒体放射, 制動放射, 遷移放射などがある. 今回の実験で用いた X 線発生装置では制動放射と遷移放射が支配的になっているのでこれらについて述べる.

1.1.1 連続 X 線

連続 X 線とは制動放射により生じる X 線である. 連続 X 線は図 1 のスペクトルの連続的な部分である. 図 2 に X 線発生装置の概略を示す. 電子銃から放射された電子は銅のターゲットに衝突する. ターゲットに衝突した電子は様々な方向に散乱されるが, その程度によって制動の具合が異なってくる. これによって様々なエネルギーの X 線が放射されることになる. ここで電子銃の加速電圧を V としよう. 最も制動が大きいのは 1 回の衝突で全エネルギーを失うことに相当するので $hc/\lambda = eV$ から

$$\lambda_m = \frac{hc}{eV} \quad (1)$$

となる. この波長が加速電圧 V の連続 X 線で得られる最も高エネルギーな (すなわち波長が短い) 光になる. 連続 X 線の全強度は管電流を i , ターゲット原子の原子番号を Z とすれば

$$I \propto iV^m Z \quad (2)$$

となり, ターゲットに重元素を用いると効率よく X 線を得ることができる.[1] 連続 X 線スペクトルを求める方法としては Birch-Marshall のモデルが用いられる.[2]

1.1.2 特性 X 線

特性 X 線 (または固有 X 線) とは遷移放射により生じる X 線である. 特性 X 線は図 1 の鋭いピークの部分である. 特性 X 線は主量子数 n の高い準位にいる電子が低い準位に遷移する際に放射される X 線である. X 線の波長は準位間のエネルギーの差を ΔE とすれば

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (3)$$

となり, 同じ遷移による放射は常に同じ波長となることから鋭いピークが現れる. 原子では主量子数が 0 の軌道を K 殻, 1 の軌道を L 殻, 2 の軌道を M 殻と呼ぶが, それぞれの遷移について名前がついている. 図 3 のように L 殻から K 殻への遷移による X 線を K_α 線, M 殻から K 殻への遷移による X 線を K_β 線と呼ぶ. また角運動量子数 j の違いなどによって L, M 殻は微細構造を持つので波長が僅かに異なる X 線が発生する. 特に L_{III} 殻から K への遷移による X 線は $K_{\alpha 1}$ 線, 特に L_{II} 殻から K への遷移による X 線は $K_{\alpha 2}$ 線などと呼ばれる. これらの遷移確率は約 2 : 1 であり, すなわち強度比も 2 : 1 となる. これらの X 線の波長は非常に近接しており, 実験的には分離が困

難なため、その波長を加重平均した

$$\lambda_{K_{\alpha}} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}}}{3} \quad (4)$$

を用いる場合が多い.[1] ターゲットとして銅を用いた場合、これらの X 線の波長は表 1 のようになる.

表 1 X 線の波長

波長 / Å	
$K_{\alpha 1}$	1.5405
$K_{\alpha 2}$	1.5443
K_{α}	1.5418
K_{β}	1.3922

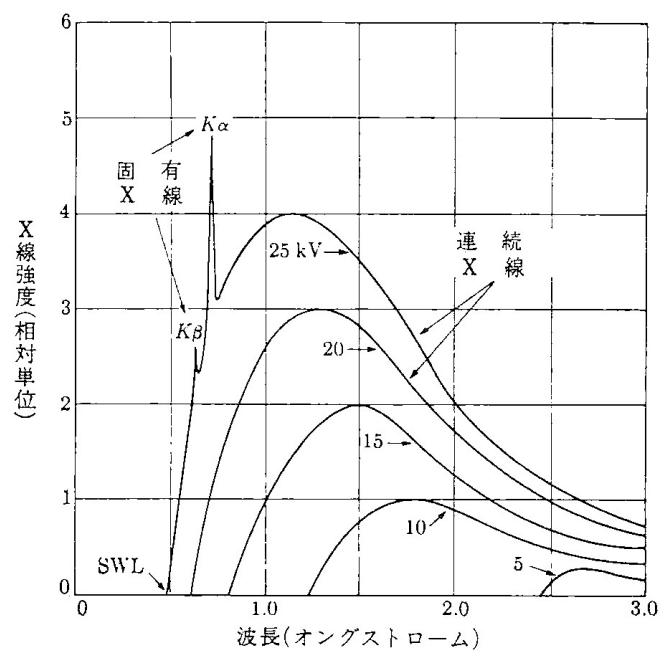


図 1 モリブデンターゲットによる X 線のスペクトル [3]

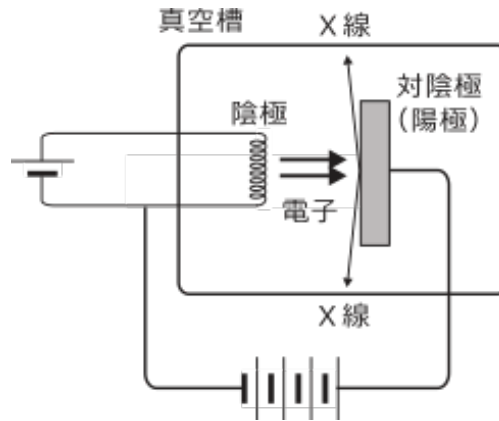


図2 X線発生装置の概略 (実験テキストから引用)

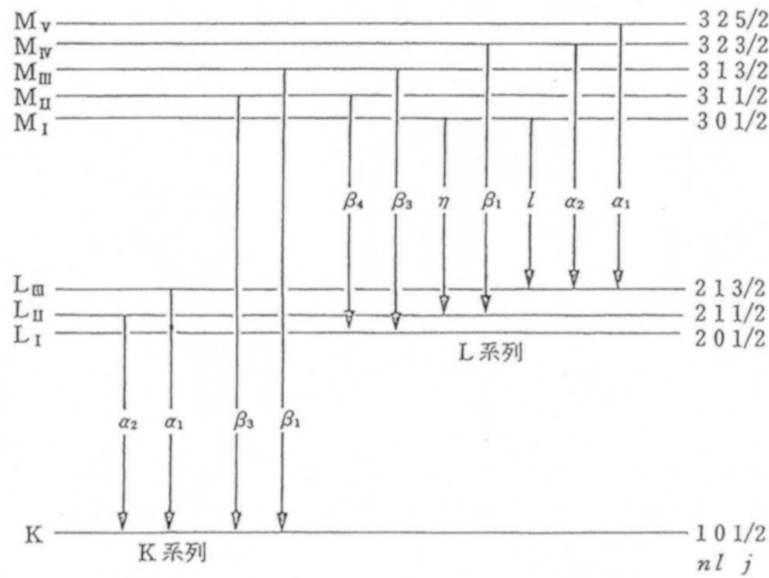


図3 準位間の遷移 [1]

1.2 X線回折法

Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (5)$$

ここで両辺 $-2\mu/\hbar^2$ を掛けると

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (6)$$

となる. ただし $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$, $U(\vec{r}) = 2\mu V(\vec{r})/\hbar^2$ とした. この解は平面波解

$$\psi_{\text{in}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \quad (7)$$

及び Poisson 方程式の Green 関数

$$G(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} \quad (8)$$

を用いて

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{\text{in}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \quad (9)$$

と表され, これは Lippmann-Schwinger 方程式と呼ばれる. 散乱問題では 1 項目が平面波である入射波と対応し, 2 項目は散乱波と対応する. ここで積分内の $\psi(\vec{r}')$ に左辺を逐次代入すると

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \psi_{\text{in}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\text{in}}(\vec{r}') \\ &\quad + \int \int d\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \int d\vec{r}'' G(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') \psi_{\text{in}}(\vec{r}'') \end{aligned} \quad (10)$$

ここで $U(\vec{r})$ の 2 次以降を無視すると

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \psi_{\text{in}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\text{in}}(\vec{r}') \\ &= \psi_{\text{in}}(\vec{r}) - \int d\vec{r}' \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi_{\text{in}}(\vec{r}') \end{aligned} \quad (11)$$

ここで $r \gg r'$ とすると

$$\begin{aligned} |\vec{r} - \vec{r}'| &= \sqrt{r^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}' + r'^2} \\ &\simeq r \left(1 - \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r^2} + O(r^{-2}) \right) \\ &= r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}' + O(r^{-1}) \end{aligned} \quad (12)$$

となるので

$$\frac{e^{ik(r-\vec{e}_r \cdot \vec{r}')}}{4\pi r \left(1 - \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r^2} \right)} = \frac{e^{ikr - i\vec{k} \cdot \vec{r}'}}{4\pi r} \quad (13)$$

したがって

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \psi_{\text{in}}(\vec{r}) - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d\vec{r}' e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \\ &= \psi_{\text{in}}(\vec{r}) - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \end{aligned} \quad (14)$$

ここで $\vec{k} - \vec{k}_0 =: \vec{K}$ を散乱ベクトルとした. (14) 式はポテンシャル $U(\vec{r}')$ の Fourier 変換となっている. 入射波が光であるとき主な散乱体は電子であると考えられるので $U(\vec{r}) \propto \rho(\vec{r})$ となるので, 散乱波の強度は

$$I \propto |\psi(\vec{r})|^2 \propto \left| \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'} \right|^2 \quad (15)$$

となることがわかる.

1.3 Miller 指数

結晶格子の面間隔 d が指定されたとき干渉条件は Bragg の公式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (16)$$

で与えられる。ここで面間隔は図のように格子の中で様々なとり方ができる。まず簡単のために 2 次元で考える。ここで a, b 軸は格子定数で正規化している。このとき Miller 指数は a, b 軸の切片の比の逆数で与えられる。たとえば図の赤線の場合は切片の比は $1 : 0.5$ なのでその逆数の比は $1 : 2 = h : k$ となる。また青線の場合は切片の比は $1 : 3$ なので $1 : 1/3 = 3 : 1 = h : k$ となる。緑線の場合は $1 : \infty$ なので $1 : 1/\infty = 1 : 0 = h : k$ となる。このように Miller 指数が指定されたとき、格子において注目する平面が決まり、これによって面間隔 d が指定できることがわかる。

以下では $b = a$ として考える。ある Miller 指数 h, k に対して、原点に最も近い直線は

$$hx + ky = a \quad (17)$$

であり原点との距離 (すなわち面間隔 d_{hk} は)

$$d_{hk} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (18)$$

となることがわかる。三次元の場合は c 軸についての指数 l を追加することで

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (19)$$

と表される。したがって (16) 式は

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (20)$$

となり、ある Miller 指数に対して干渉が起きる散乱角 θ が決まることがわかる。サンプルが単結晶のように異方性がある場合は hkl に対応する光線が点として決まるのに対して、粉末のような等方的なサンプルに対しては図 4 のように光線に対して軸対称な像が得られることになる。

また、ある Miller 指数に対応する散乱光の強度は

$$I(\theta_{hkl}) \propto |F(\theta_{hkl})|^2 \times p \times \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \times \exp(-2M) \quad (21)$$

で与えられる。1 項目の F は結晶構造因子という結晶の構造に依る因子である。2 項目の p は多重度という格子面の対称性に依存する因子であり、例えば立方晶の (100) 面は 6 方向に等価な面があるので $p = 6$ となる。3 項目は Lorentz 因子という因子である。図 5 のように Bragg の公式を満たす散乱角で散乱光強度は最大となるが、少しずれた角度でも散乱光が現れる。したがって観測される散乱光強度は図 5(b) の面積に比例する量となることが考えられ、これが Lorentz 因子として現れている。4 項目は Debye-Waller 因子と呼ばれ、温度に依存する因子である。

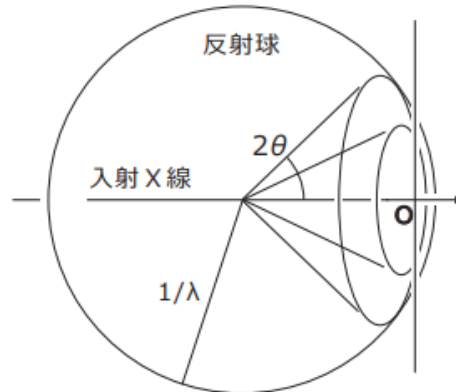


図 4 等方的なサンプルに対する散乱 (実験テキストから引用)

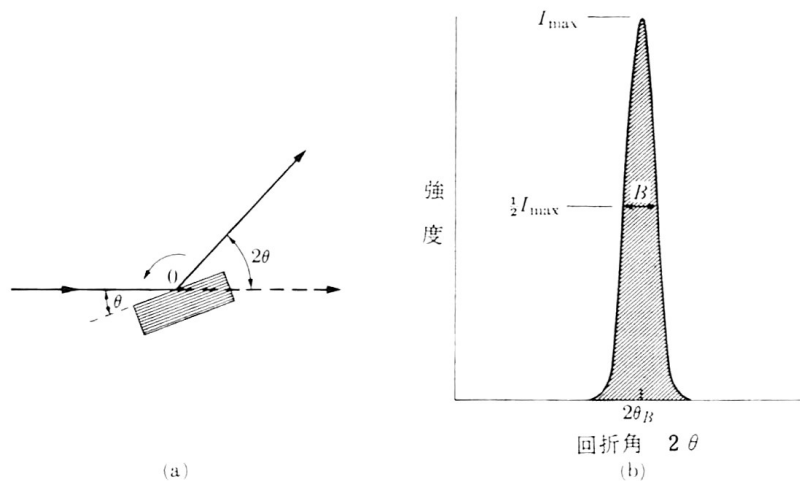


図 5 Bragg 角周りの散乱光強度

1.4 単結晶

単結晶は図のように結晶格子が周期的に並んだ構造である。一方で単結晶が多数集合して構成している物質は多結晶と呼ばれる。単結晶は強い力が加わったとき、ある格子面に沿って割れる。この現象は劈開と呼ばれる。劈開する格子面は物質によって決まっており、例えば岩塩の場合は (100) 面である。[4] 単結晶は溶媒を溶かした過飽和溶液を徐々に冷却し、水溶液中に設置した種結晶表面に析出させることで生成される。[5] またタンパク質の結晶などは重力下では重力の影響で高品質な単結晶が成長しにくいことから、国際宇宙ステーションなどの無重力環境で単結晶を作成する試みもある。[6] 一方で単結晶が複数集合してできた物質は多結晶と呼ばれる。

また 1.3 節で述べた通り、単結晶はその異方性から Miller 指数に対して干渉が起きる散乱角が定まり、干渉による像は図 6 のような点の集まりとなる。

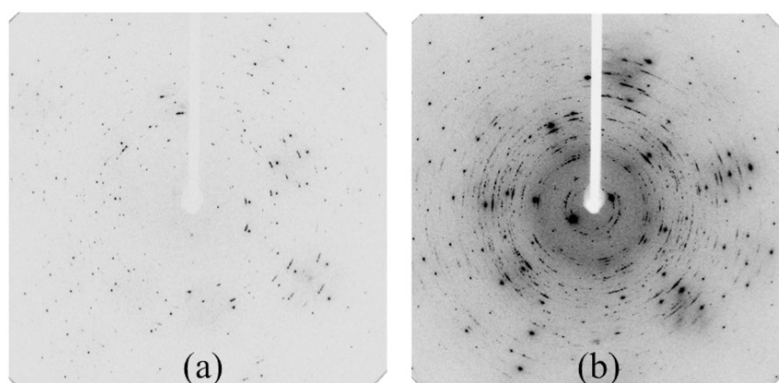


図 6 単結晶の X 線回折像 [7]

2 測定

2.1 2θ - θ スキャン

これまで示した通り, この実験においては散乱角 θ は Miller 指数と対応し, これを正確に決めることは構造の同定において重要である. 図に実験の概略図を示す. 図において散乱角は

$$2\theta + \gamma = 180^\circ \quad (22)$$

となっている. 2θ - θ スキャンとは, 試料と X 線源, 検出器が同一の円周上に並んでいると考えることで, 円周角の定理より $\alpha = \beta = \gamma$ となり, X 線のビーム幅がある程度大きくても正確に散乱角を測定できるセットアップである. これによって X 線強度を落とさずに正確に散乱角を測定できる.

また 2θ - θ スキャンで散乱角を変化させるとき, 試料を ϕ 回転させると散乱角は 2ϕ 変化することになる. 2θ - θ スキャンという名前はこの散乱角と試料の回転角との対応に由来する名称である.

2.2 実験装置

図 7 に実験装置のセットアップを示す. 実験装置は全て定盤上に固定されている. 実験装置は中央の X 線管があり, その左右に試料台と X 線露光装置が設置されている. X 線管と X 線露光装置の型番は表 2 のとおりである. X 線管から発生した X 線は光学系でビーム幅 0.1 mm 程度に収束され, コリメータを出て試料に照射される. 試料を透過した X 線は対する露光装置によって観測され 2 次元画像としてデータが出力される. ただし直接透過した X 線が露光装置に当たると故障の恐れがあるため, 受光面の中央にビームストップを設置し, それを防いでいる. 試料は備え付けられたゴニオメータに取り付けられ, 顕微鏡を覗きながら位置を調整できる. また装置自体は放射線遮蔽ガラスの扉に覆われており, 完全に扉が閉まっていなければ装置は作動しないようになっている. 更に動作中に扉が開いた場合直ちに装置がシャットダウンする.

表 2 実験装置の型番

名称	
X 線管	Rigaku Ultrax-18
露光装置	Rigaku R-AXIS IV

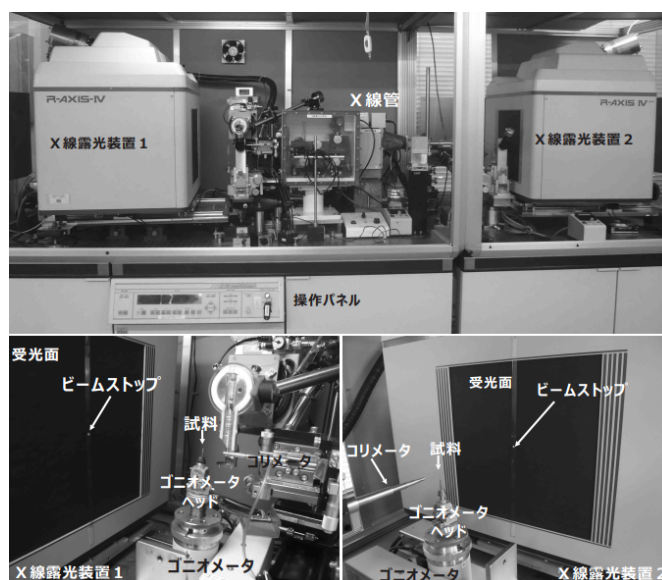


図 7 実験装置 (実験テキストから引用)

2.3 試料の準備

試料として表 3 の物を用いる。粉末試料は乳鉢で細かくすり潰し、錠剤成形機を用いて円盤状に固めたものをゴニオメータのヘッドに取り付けた。未知試料 1 は錠剤が脆いため、カプトンテープを用いて挟んで固定した。その他の金属箔やフィルムなどの試料は粘土を用いてゴニオメータのヘッドに取り付けた。また高分子フィルムは延伸方向が上下方向になるように取り付けられた。

表 3 試料の一覧

名称	形状
NaCl	粉末
KCl	粉末
未知試料 1	粉末
未知試料 2	金属箔
高分子 (PLA) フィルム	フィルム
高分子 (PLA) フィルム (延伸)	フィルム

2.4 測定手順

装置稼働中, 実験従事者は個人線量計を装着し, またその旨を記録した. 装置の立ち上げは以下の手順で行った.

1. 冷却水循環ポンプを稼働した
2. 真空ポンプを稼働し, 適当な真空度に至っていることを確認した
3. X 線発生装置を起動し, 加速電圧を 45 keV, 電流を 50 mA に設定した.
4. DOOR ボタンを押し, キースイッチを回して放射線遮蔽扉を開いた
5. 露光装置を操作しやすい位置まで後退させた
6. ゴニオメータに試料を取り付け, 試料の位置を粗調整した
7. 顕微鏡のレティクルの中央に試料が来るように微調整した
8. 顕微鏡を収納し放射線遮蔽扉を閉じた

以上で装置の立ち上げは完了した. 次に測定を以下の手順で行った.

1. 制御用 PC で制御ソフト (CrystalClear) を立ち上げた
2. プロジェクトとサンプルを適当に命名し, イメージングプレートの初期化を行った
3. 初期化完了後, Collect Image を行い表のように測定条件を設定した
4. Run を押し測定を開始した

設定した照射時間が経過したら測定は完了する.

表 4 測定条件

パラメータ	値
Width	0.1°
End Width	0.1°
Exp Time	900 s または 1800 s

3 結果

3.1 生データ

図 8 から図に NaCl 粉末, KCl 粉末, 未知試料 1, 未知試料 2 の散乱光強度- 2θ グラフを示す.

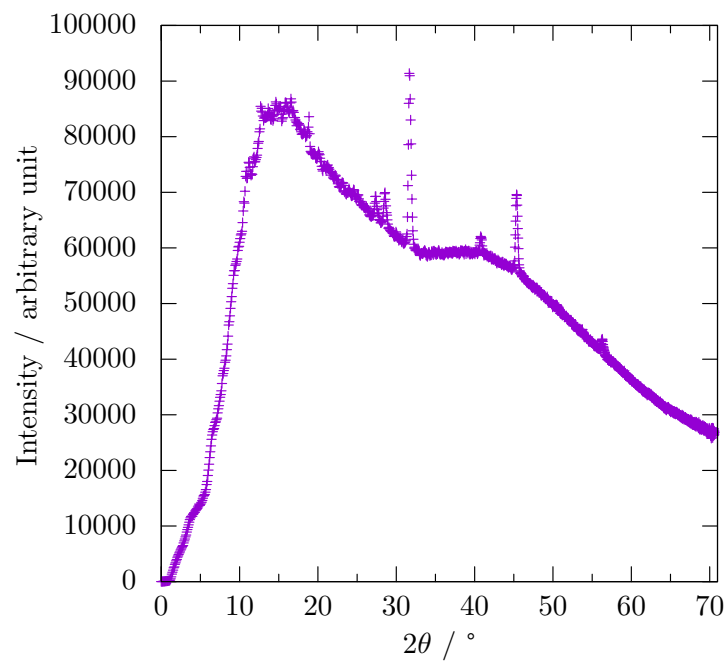


図 8 NaCl 粉末の測定データ

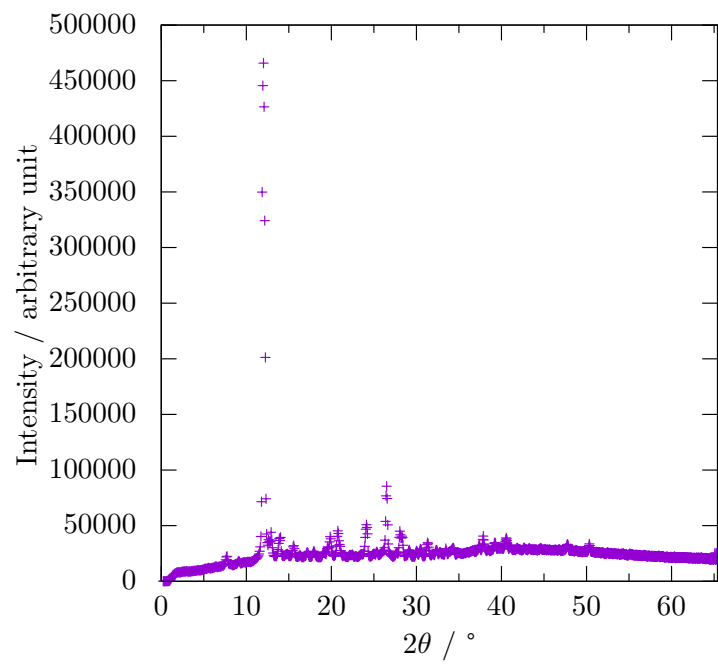


図 9 KCl 粉末の測定データ

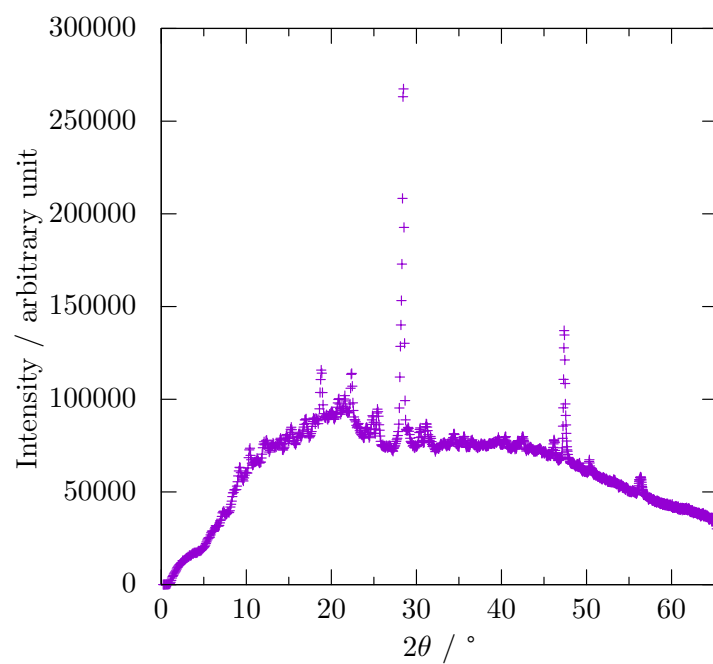


図 10 未知試料 1 の測定データ

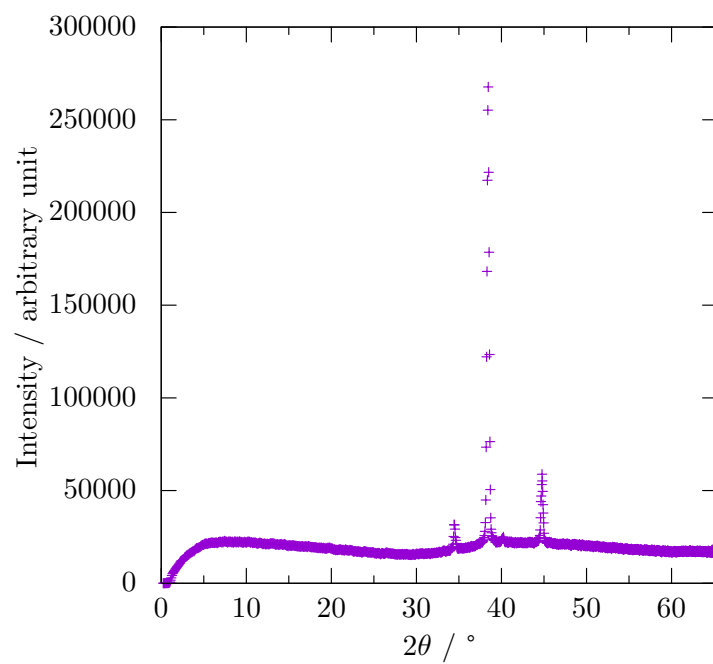


図 11 未知試料 2 の測定データ

3.2 NaCl の格子定数見積もり

図 12 に各 Miller 指数に対応するピークとそれに対する Fitting 曲線を示す. ただし Fitting は

$$f(x) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{A}{2\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{360}{\pi} \arcsin\left(\frac{1.5433}{1.54051} \sin\left(\frac{x_0}{2} \frac{\pi}{180}\right)\right)\right)^2}{2\sigma^2}\right) + B + Cx \quad (23)$$

という関数で gnuplot の非線形最小二乗 Fitting 機能を用いて行った. Fitting により各 Miller 指数に対応するピークの位置は表 5 のようになった. したがって

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (d = \lambda_{K_{\alpha 1}} / 2 \sin \theta) \quad (24)$$

より格子定数は

$$a = 5.651 \pm 0.006 \text{ \AA} \quad (25)$$

と求まった.

表 5 各 Miller 指数に対応するピーク位置

Miller 指数	$2\theta / ^\circ$
111	27.33
200	31.69
220	45.33
311	53.73
222	56.23

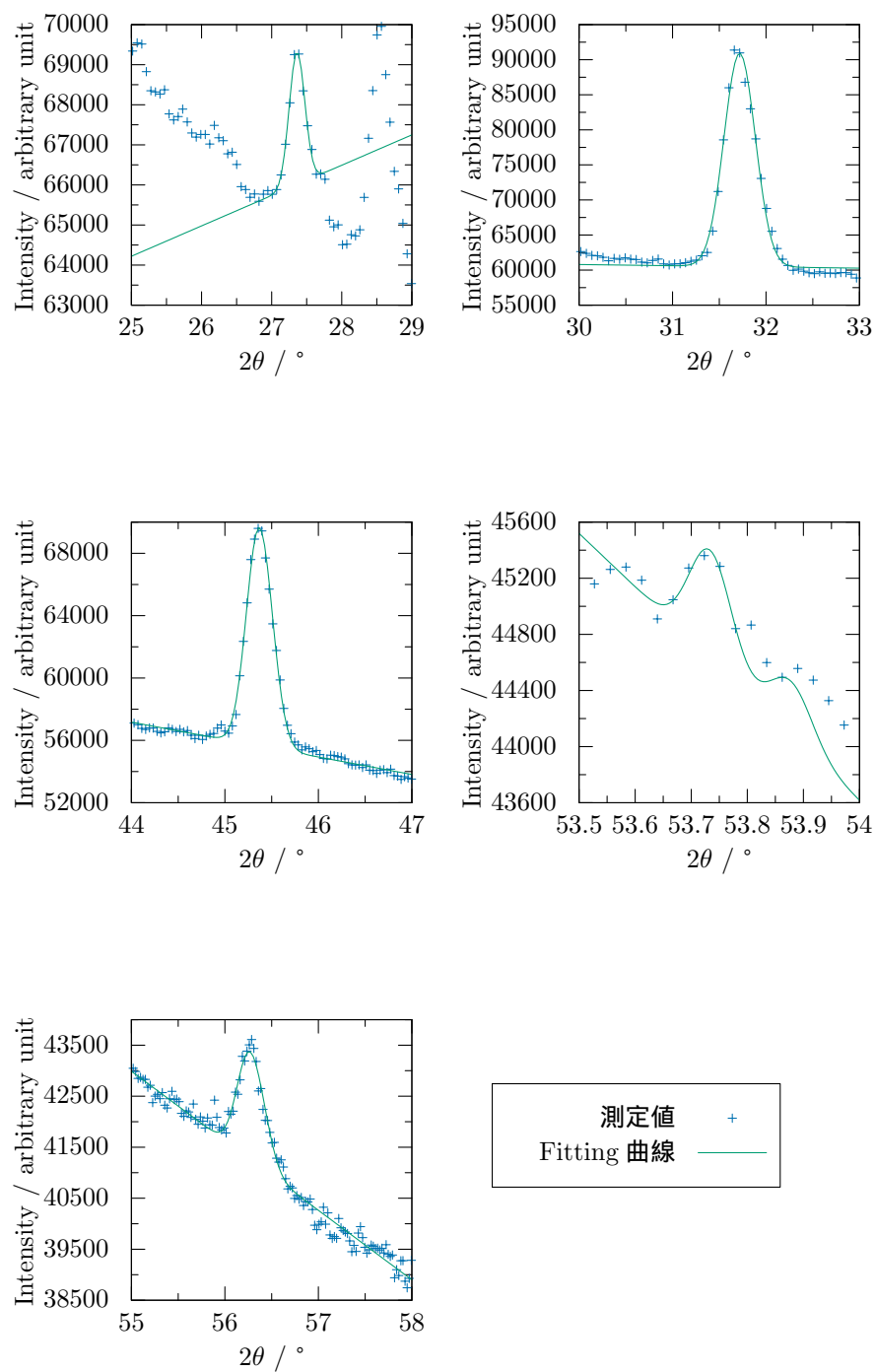


図 12 各 Miller 指数に対応するピーク (上段左:(111), 上段右 (200), 中段左:(220), 中段右 (311), 下段左 (222))

3.3 KCl の X 線ピークの指数付け

3.3.1 Ewald 球の作図

Ewald 球の作図 (図 13) によって各 Miller 指数に対する散乱角 2θ は表のようになった。ただし作図においては KCl を単純格子と見なしたため、Miller 指数は 2 倍になっている。

表 6 Miller 指数と散乱角 2θ の対応

Miller 指数	$2\theta / ^\circ$
200	27.8
220	40.0
222	50.5
400	59.8
240	66.0
440	90.0

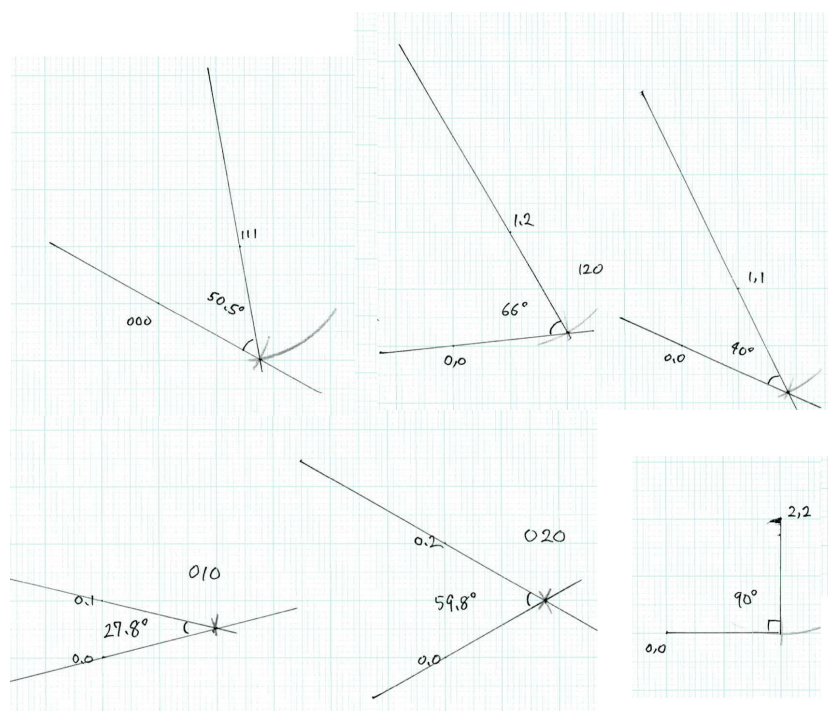


図 13 KCl に対する Ewald 球の作図

3.3.2 ピーク強度の理論値算出

図 9 に示した KCl のピークの強度と、理論的に予測される強度を比較することで Miller 指数との対応を調べる。PDXL2 による解析では (400) 以降に対応するピークが検出されなかったため、

(200), (220), (222) に対応するピークを同定する. 前節で得られた散乱角に近いピークを PDXL2 の出力から抽出した. その結果は表 7 のようになった. ここでピーク 1, 2 は (200) に近く, ピーク 3, 4 は (220) に近く, ピーク 5 は (222) に近い.

次に Ewald 球の作図で得た 2θ に対して (21) 式から散乱強度の理論値を計算すると表のようになった. ただし温度因子の計算には

$$M = \frac{1.15 \times 10^4 T}{A\Theta^2} \left(\frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi + \frac{x}{4} \right) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (26)$$

を用いた.[3] ただし A は原子量, Θ は Debye の特性温度, $x = \Theta/T$ である. ここで KCl のは $\Theta = 230$ K を用い, T は常温として 300 K とした.[8] 原子量 A には K の原子量と Cl の原子量の平均値を用いた. また散乱因子 f はマニュアルの付録表 3, 4 の値を線形補間したものを用いた.

この結果から散乱光の強度は (200) の強度が最も大きく, (220) の強度はその半分程度, (222) では 0.15 倍程度と予想される. したがって, 測定データの内尤もらしいピークは (200) に対応するのがピーク 1, (220) に対応するのがピーク 3, (222) に対応するのがピーク 5 であると考えられる. 図 14 に以上の結果を示す.

表 7 抽出したピークの強度

No.	$2\theta / ^\circ$	積分強度	吸収補正後強度	相対強度
1	26.476	13446	67824	100
2	27.694	599	3091	4.58
3	40.58	3263	23381	34.4
4	41.080	741	5396	7.95
5	50.334	1223	12656	18.6

表 8 KCl の散乱強度の理論値

Miller 指数	$2\theta / ^\circ$	相対強度
200	27.8	100
220	40.0	52.7
222	50.5	15.2

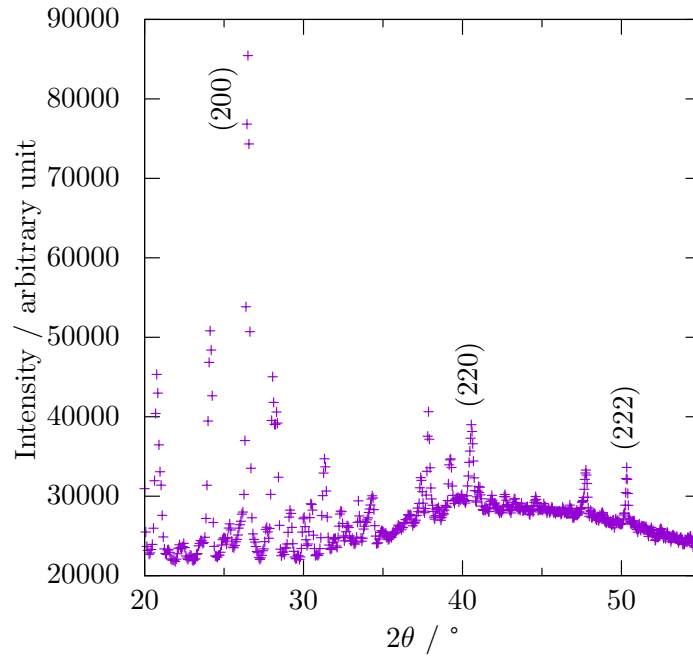


図 14 Miller 指数とピークの対応

3.4 未知物質の同定

3.4.1 未知試料 1

PDXL2 による解析でピークとして表 9 のものが検出された。結晶構造を仮定して Miller 指数を割り当て、それぞれのピークから得られた格子定数が同じ値になった構造が実際の構造であると考えられる。構造を仮定して Miller 指数を割り当て格子定数を計算すると、表 10 のようになる。Miller 定数の割り当てはマニュアルの付録表 2[9] を用いた。表 10 からダイヤモンド構造の場合が最も標準偏差が小さく、最も確からしいと言える。したがって未知試料 1 の格子定数は

$$a = 5.42(1 \pm 0.00) \text{ \AA} \quad (27)$$

である。マニュアルの付録表 1[9] を見るとダイヤモンド構造の結晶のうち Si の格子定数が 5.430 \AA であり、最も近い。したがって未知試料 1 は Si の結晶であると考えられる。

表 9 未知試料 1 で検出されたピーク

No.1	$2\theta / ^\circ$	d
1	28.4	3.13
2	47.4	1.91
3	56.3	1.63

表 10 未知試料 1 の格子定数の計算

No.	格子定数 / Å			
	ダイヤモンド	単純	fcc	bcc
1	5.43	3.13	5.43	4.44
2	5.42	2.71	3.83	3.83
3	5.41	2.82	4.61	3.99
平均	5.42(1 ± 0.00)	4.08(1 ± 0.06)	4.62(1 ± 0.14)	2.89(1 ± 0.06)

3.4.2 未知試料 2

未知試料 1 と同様に試料の同定を行う。PDXL2 による解析でピークとして表 11 のものが検出された。構造を仮定して格子定数を計算すると、表 12 のようになる。したがって面心立方格子の場合が最も標準偏差が小さく、最も確からしいと言える。したがって未知試料 2 の格子定数は

$$a = 4.05(1 \pm 0.00) \text{ Å} \quad (28)$$

である。マニュアルの付録表 1[9] を見ると面心立方格子の結晶のうち Al の格子定数が 4.049 Å であり、最も近い。したがって未知試料 2 は Al であると考えられる。

表 11 未知試料 2 で検出されたピーク

No.1	$2\theta / ^\circ$	d
1	38.4	2.34
2	44.8	2.02

表 12 未知試料 1 の格子定数の計算

No.	格子定数 / Å			
	ダイヤモンド	単純	fcc	bcc
1	4.06	2.34	4.06	3.31
2	5.72	2.86	4.05	4.05
平均	4.89(1 ± 0.17)	2.60(1 ± 0.10)	4.05(1 ± 0.00)	3.68(1 ± 0.10)

3.5 高分子フィルムの延伸と配向

図 15 に高分子フィルムの X 線画像を示す。これらを比較すると、延伸していない試料の画像は回転対称なのに対して、延伸した試料は左右、上下方向に強度の強い領域があることがわかる。延伸前の高分子の微結晶は乱雑に存在し、粉末試料と同様に等方的な試料と考えられることから軸対称な

画像が得られた。一方で延伸した試料は微結晶が延伸により配向し、異方性が生じたために 1.3 節で述べたように散乱光にピークが現れたと言える。

ここでは配向した試料の画像から、主鎖内での単量体の繰り返し長さと、主鎖同士の距離を計算する。画像の上下方向を y 方向、左右方向を x 方向とする。高分子フィルムは y 方向に配向しているので、 y 方向のピークが主鎖内の繰り返し単位の長さ、 x 方向のピークが主鎖同士の距離に対応する。ここで撮影装置は図 16 のようなジオメトリで配置されている。したがって散乱角 2θ は

$$2\theta = \arctan\left(\frac{l}{L}\right) \quad (29)$$

である。これを用いて距離は

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (30)$$

と表される。また撮像素子のピクセルサイズは $100 \text{ } \mu\text{m}$ であるので、中心からピークまでのピクセル数を n とすると

$$l = n \times 100 \times 10^{-6} \text{ m} \quad (31)$$

これを用いて主鎖内の繰り返し単位の長さ、主鎖同士の距離を求めると表 13 のようになる。ここで PLA の構造と各結合の距離は図 17 のようになっている。したがって全ての結合が一直線に並んでいるなら単量体の長さは

$$1.31 \text{ } \text{\AA} + 1.46 \text{ } \text{\AA} + 1.53 \text{ } \text{\AA} = 4.3 \text{ } \text{\AA} \quad (32)$$

であり、実際の結合は角度を持っていると考えられることから実際の繰り返し単位の長さは $4.3 \text{ } \text{\AA}$ 以下になると考えられる。実際に測定により得られた繰り返し単位の長さはそれ以下になっている。一方で主鎖同士の距離は $4.3 \text{ } \text{\AA}$ より大きく、妥当である。

表 13 繰り返し単位の長さと主鎖同士の距離

	ピクセル数	$2\theta / ^\circ$	距離 / \AA
繰り返し単位の長さ	467.5	33.7	2.65
主鎖同士の距離	213.5	17.0	5.22

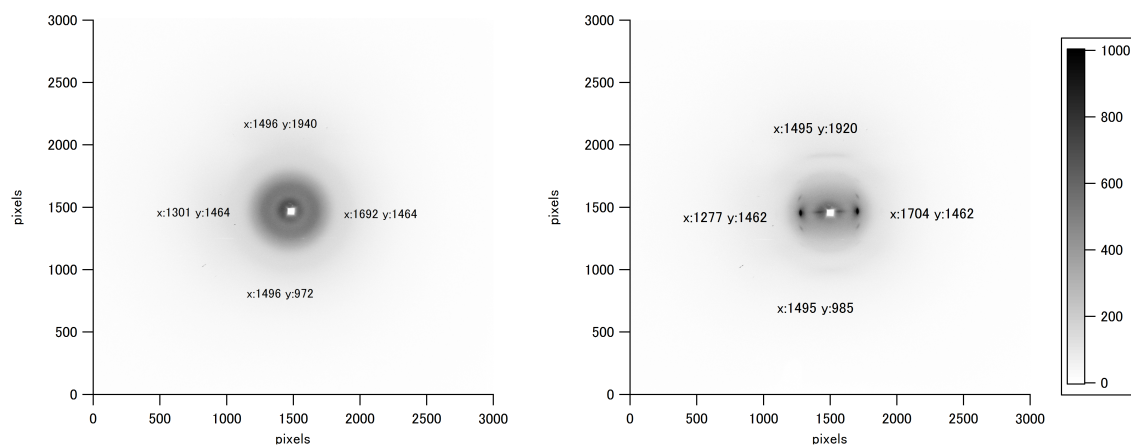


図 15 高分子フィルムの X 線画像 (左:配向なし, 右:配向)

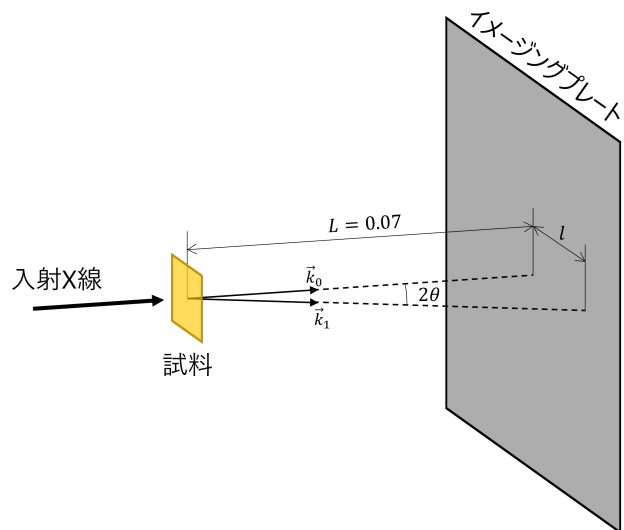


図 16 測定装置のジオメトリ

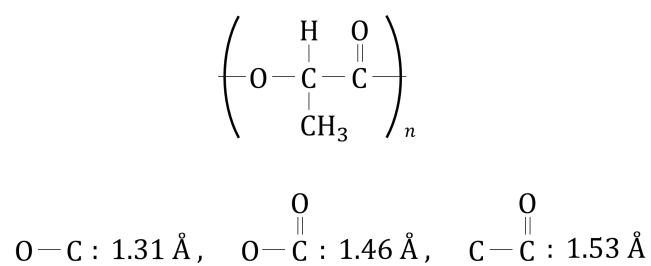


図 17 PLA の構造

4 考察

4.1 格子定数の精度について

NaCl の格子定数は 20 °C において

$$a = 5.640 \text{ \AA} \quad (33)$$

である.[10] したがって測定値の相対誤差は 0.19% となり, よく一致していることがわかる.

各ピークから計算された格子定数は表 14 のようになっている. NaCl の線膨張率は $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である.[10] したがって文献値が測定された 20 °C から仮に実験時の温度が 10 °C 度高く 30 °C だったとすると, 膨張後の格子定数は

$$a = 5.640(1 + 40 \times 10^{-6} \times 10) = 5.642 \quad (34)$$

であり, 温度の影響は十分小さいと考えられる.

ここで散乱角と格子定数の関係は図 18 のようになり, 相関係数は $R = 0.882$ と強い正の相関が見える. これは (24) 式を考えると, 散乱角が大きいほど散乱角が小さくなるようにシフトしていると考えられる. このように高角度側で散乱角がシフトする原因としては固溶体の影響が考えられる.[11] 固溶体は結晶構造の一部原子が別の原子に置換されることや, 格子内部に別の原子侵入する現象であり, 試料の不純物や経年劣化により格子定数が変化した可能性がある.

表 14 各ピークから計算される格子定数

Miller 指数	$2\theta / ^\circ$	格子定数 / \AA
111	27.33	5.646
200	31.69	5.641
220	45.33	5.653
311	53.73	5.653
222	56.23	5.661

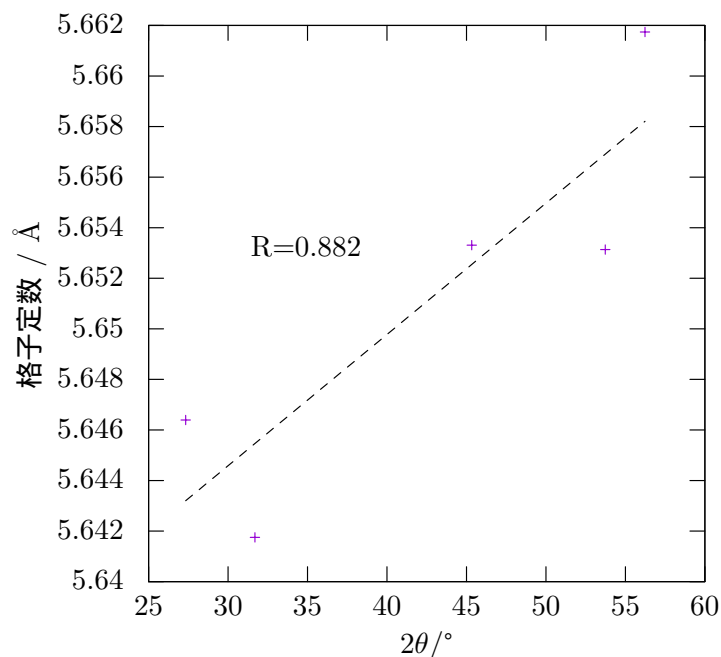


図 18 散乱角と格子定数の相関

4.2 NaCl の散乱強度

3.3.2 節で行ったのと同様に各ピークに対して散乱光の相対強度と理論値を計算すると表 15 のようになる。原子散乱因子はマニュアルの付録表 3, 4[9] を元に線形近似で求めた。ここで横軸に測定値、縦軸に理論値の相対強度をプロットすると図 19 のようになる。図 19 を見ると測定値と理論値の相対強度はある程度一致しているが、測定値が理論値よりも小さい傾向があることがわかる。理論値が正確であるとするならば、誤差の要因は測定値に求めるべきである。また全ての測定値に対して同様に小さくなっている傾向が見られることから、誤差の要因は吸収因子の計算にあると考える。吸収因子の計算にあたっては、完全な円盤試料に対して X 線が垂直に入射するとしたが、実際には試料は錠剤の形をしており、また入射角度も完全には調整していない。試料に X 線が斜めに入射した場合、X 線の通る経路が長くなるので吸収の影響はより大きくなると考えられる。これによって全ての散乱角が同様に減衰したために、図 19 のような結果になったと考えられる。

表 15 NaCl の散乱強度

No.	$2\theta / ^\circ$	Miller 指数	相対強度	
			測定値	理論値
1	27.3	111	6.59	8.76
2	31.7	200	100	100
3	45.3	220	57.4	59.7
4	53.7	311	1.41	1.61
5	56.2	222	14.5	17.6

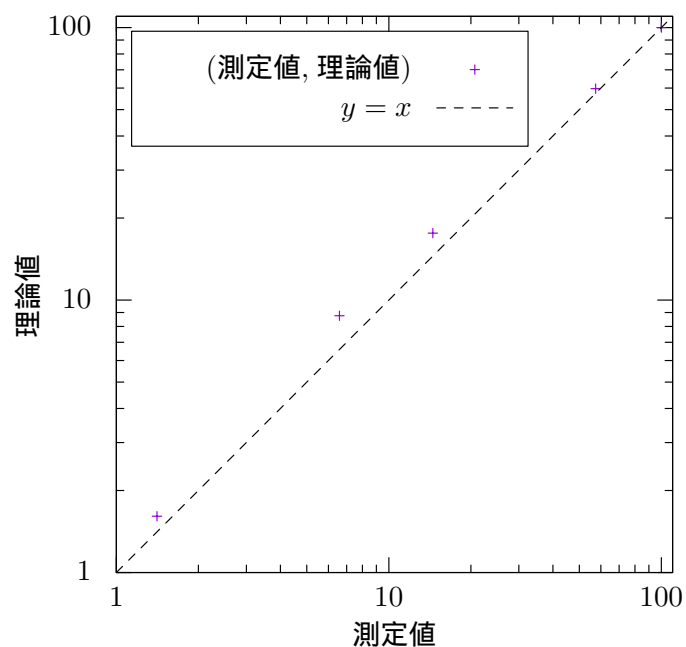


図 19 測定値と理論値の比較

4.3 問題点, 改善点など

改善を期待する点として以下がある.

- せっかく高度な実験機材が使えるので, 自ら装置を調整, 操作する機会が多いと良い
- ソフトウェアの操作についても同様
- 試料の作成についても同様
- (個人的には) 装置について詳細に知りたい
- 単結晶についても解析してみたい
- この実験に限ったことではないがテキストにパスワードが掛かっていると pdf に書き込みなどできないので不便

4.4 感想

久しぶりの対面実験だったが実験内容や議論を含めて興味深いものだった。また回折現象から格子定数などがそれなりの精度で求まり、微細な構造を調べる手段の 1 つを体験できたので有意義だった。また Rutherford の散乱実験なども知識としては知っていたが、あまり実験のイメージや解析の方法について知らなかったものが、今回の実験を通して多少イメージすることができた。

参考文献

- [1] 菊田惺志. X 線回折・散乱技術. 上, 1992.
- [2] 前川昌之. X 線スペクトルモデルの有用性と限界 (討論会テーマ:診断技術における x 線スペクトルの利用, 第 31 回計測分科会討論会 (4)). 計測分科会誌, Vol. 16, No. 1, p. 12, 2008.
- [3] B.D. Cullity. X 線回折要論, pp. 7,124–125. アグネ, 東京, 新版, 1980.
- [4] 木下是雄横田英嗣. 結晶の劈開. 精密機械, Vol. 31, No. 369, pp. 828–835, 1965.
- [5] 平林良次. 単結晶作成とその装置. 真空, Vol. 10, No. 6, pp. 210–224, 1967.
- [6] Jaxa | 高品質タンパク質結晶生成プロジェクト第 2 回宇宙実験結果速報. https://www.jaxa.jp/press/2003/11/20031119_protein_j.html. (Accessed on 12/19/2021).
- [7] Spring-8/SACLA. X 線マイクロビーム構造解析法による溶液成長させたエピタキシャル単結晶の構造解析. <https://user.spring8.or.jp/resrep/?p=11730>, 2016. (Accessed on 12/19/2021).
- [8] 阿竹徹. 熱容量 1. 入門. 熱測定, Vol. 28, No. 4, pp. 167–174, 2001.
- [9] 物質の構造とゆらぎ 微視的マテリアルサイエンス入門, 1987.
- [10] 国立天文台. 理科年表, p. 470. 丸善, 2021.
- [11] 中山将伸—名古屋工業大学. 粉末 x 線回折 2 (測定編). <https://mmnakayama.jimdofree.com/study/%E7%B2%89%E6%9C%ABx%E7%B7%9A%E5%9B%9E%E6%8A%98%E7%BC%92/>, 11 2004. (Accessed on 12/24/2021).