

# 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 線は図のスペクトルの連続的な部分である. 図に 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  $\Delta E$  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 2 のように L 殻から K 殻への遷移による X 線を  $K_\alpha$  線, M 殻から K 殻への遷移による X 線を  $K_\beta$  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
$K_{\alpha}$	1.5418
$K_{\beta}$	1.3922

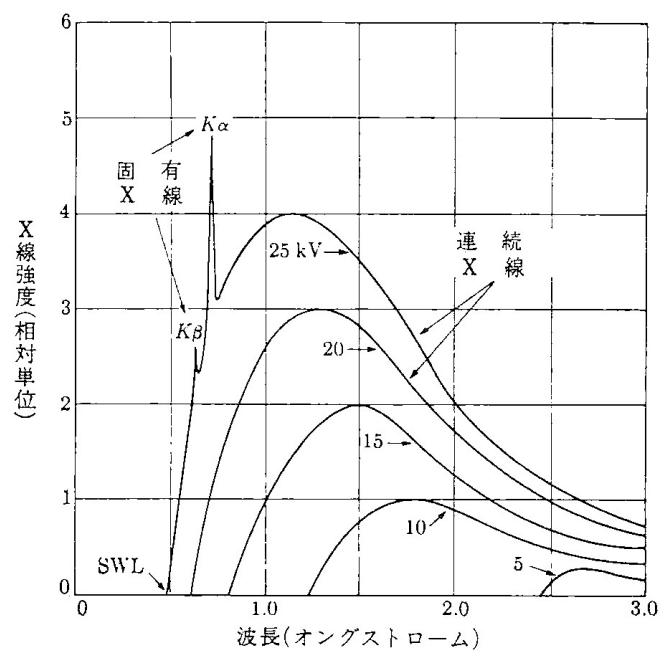


図 1 モリブデンターゲットによる X 線のスペクトル [3]

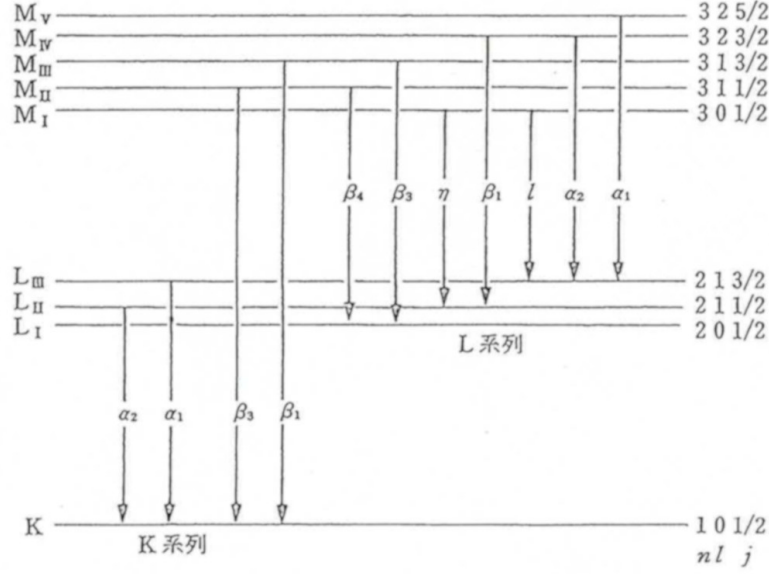


図 2 準位間の遷移 [1]

## 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

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

ここで  $U(\vec{r})$  の 2 次以降を無視すると

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

ここで  $r \gg r'$  とすると

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

となるので

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

したがって

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

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

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

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  $\theta$  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 3 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 4 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 4(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。

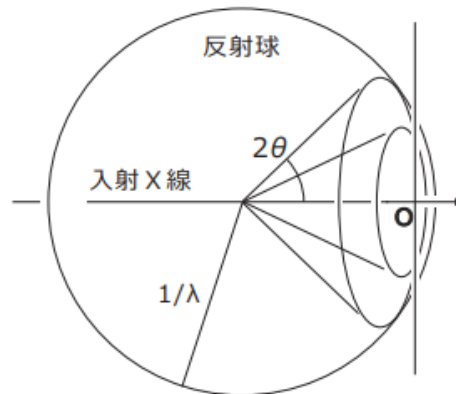


図 3 等方的なサンプルに対する散乱 (実験テキストから引用)

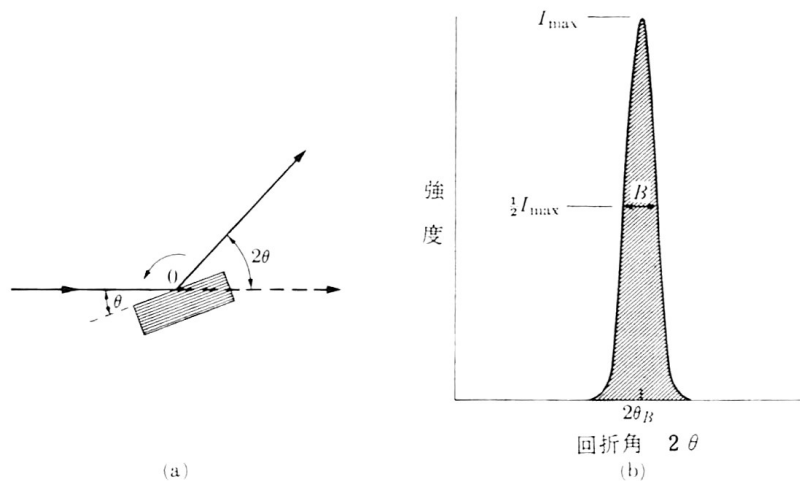


図 4 Bragg 角周りの散乱光強度

## 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 5 のような点の集まりとなる。

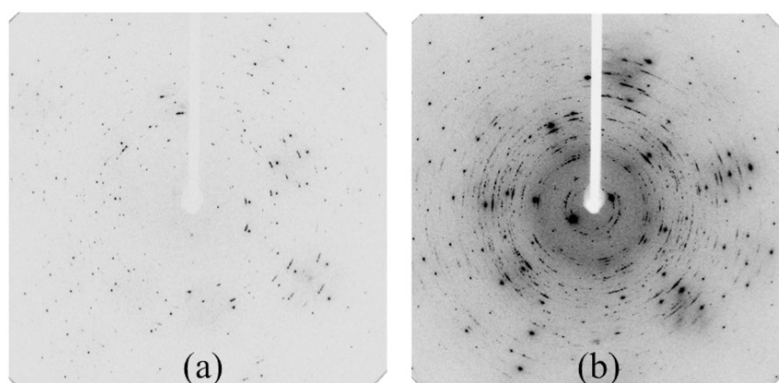


図 5 単結晶の X 線回折像 [7]

## 2 測定

### 2.1 $2\theta$ - $\theta$ 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  $\theta$  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.  $2\theta$ - $\theta$  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らることで, 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  $2\theta$ - $\theta$  スキャンで散乱角を変化させるとき, 試料を  $\phi$  回転させると散乱角は  $2\phi$  変化することになる.  $2\theta$ - $\theta$  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 6 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

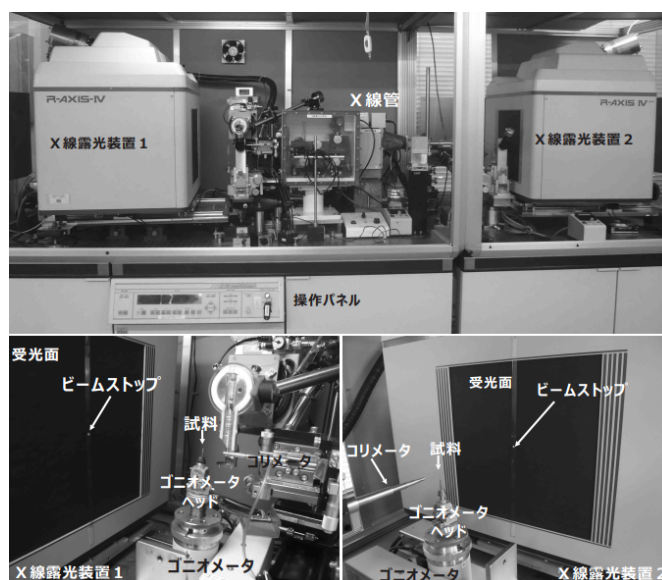


図 6 実験装置 (実験テキストから引用)

## 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。

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
高分子フィルム	フィルム
高分子フィルム (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 7 から図 10 に NaCl 粉末, KCl 粉末, 未知試料 1, 未知試料 2 の散乱光強度- $2\theta$  グラフを示す. また図 11, 図 12 に高分子フィルムの X 線画像を示す.

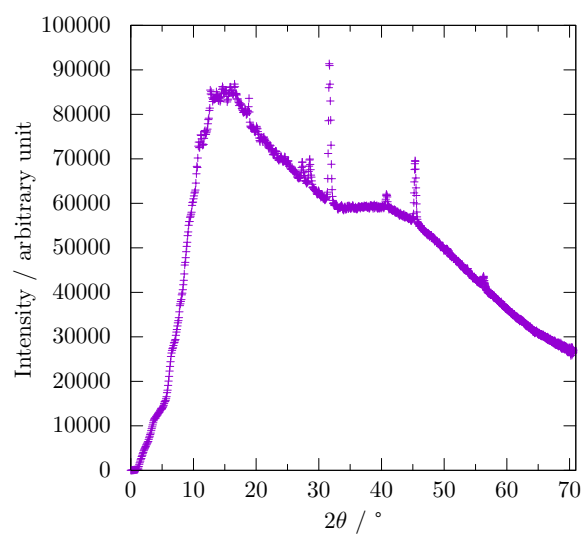


図 7 NaCl 粉末の測定データ

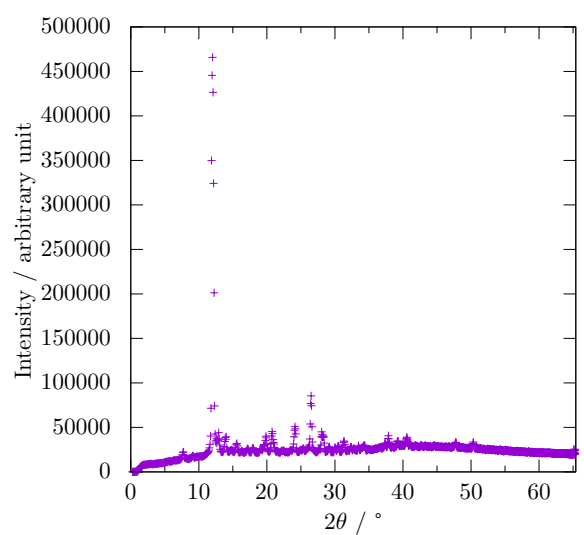


図 8 KCl 粉末の測定データ

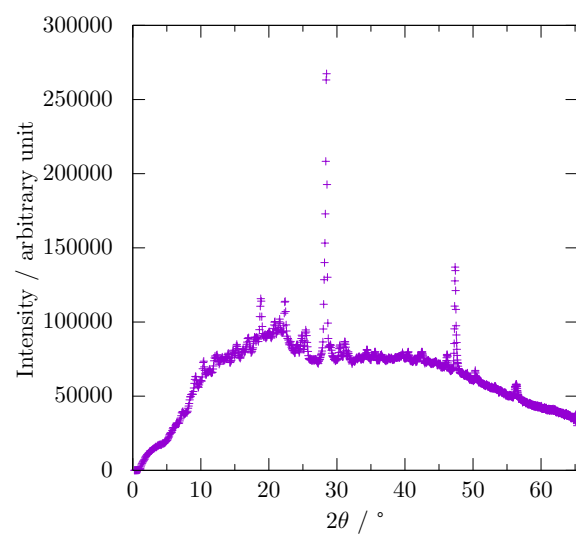


図 9 未知試料 1 の測定データ

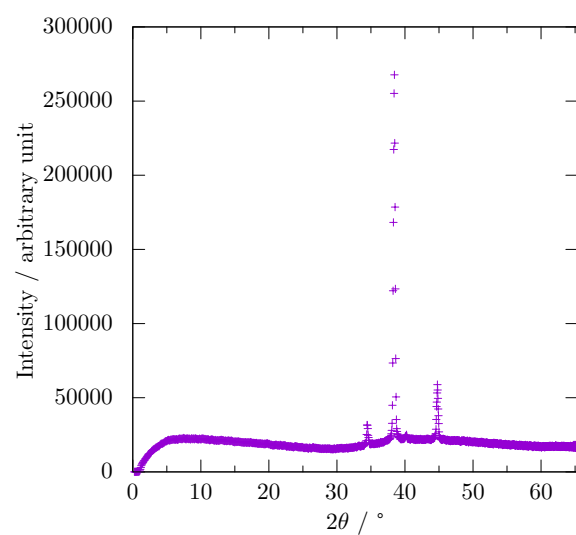


図 10 未知試料 2 の測定データ

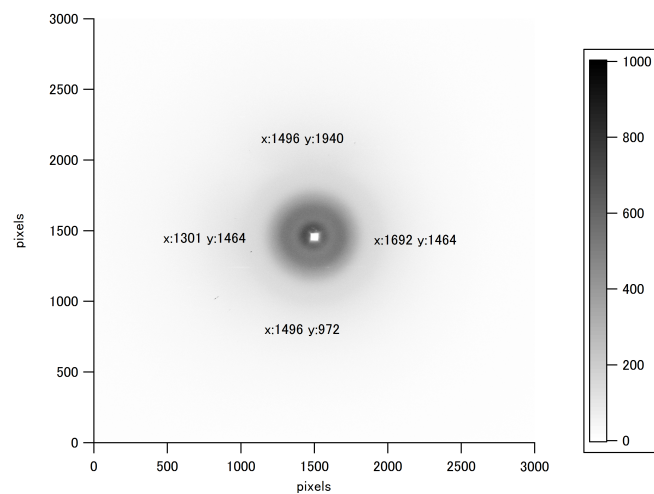


図 11 高分子フィルムの X 線画像

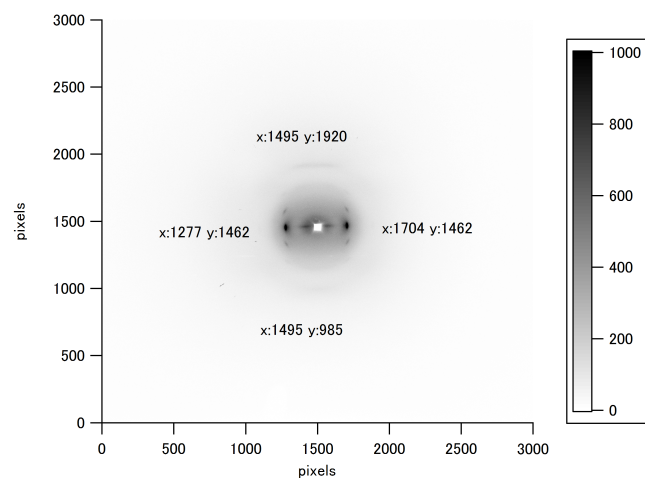


図 12 高分子フィルム (延伸) の X 線画像

### 3.2 NaCl の格子定数見積もり

図 13 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

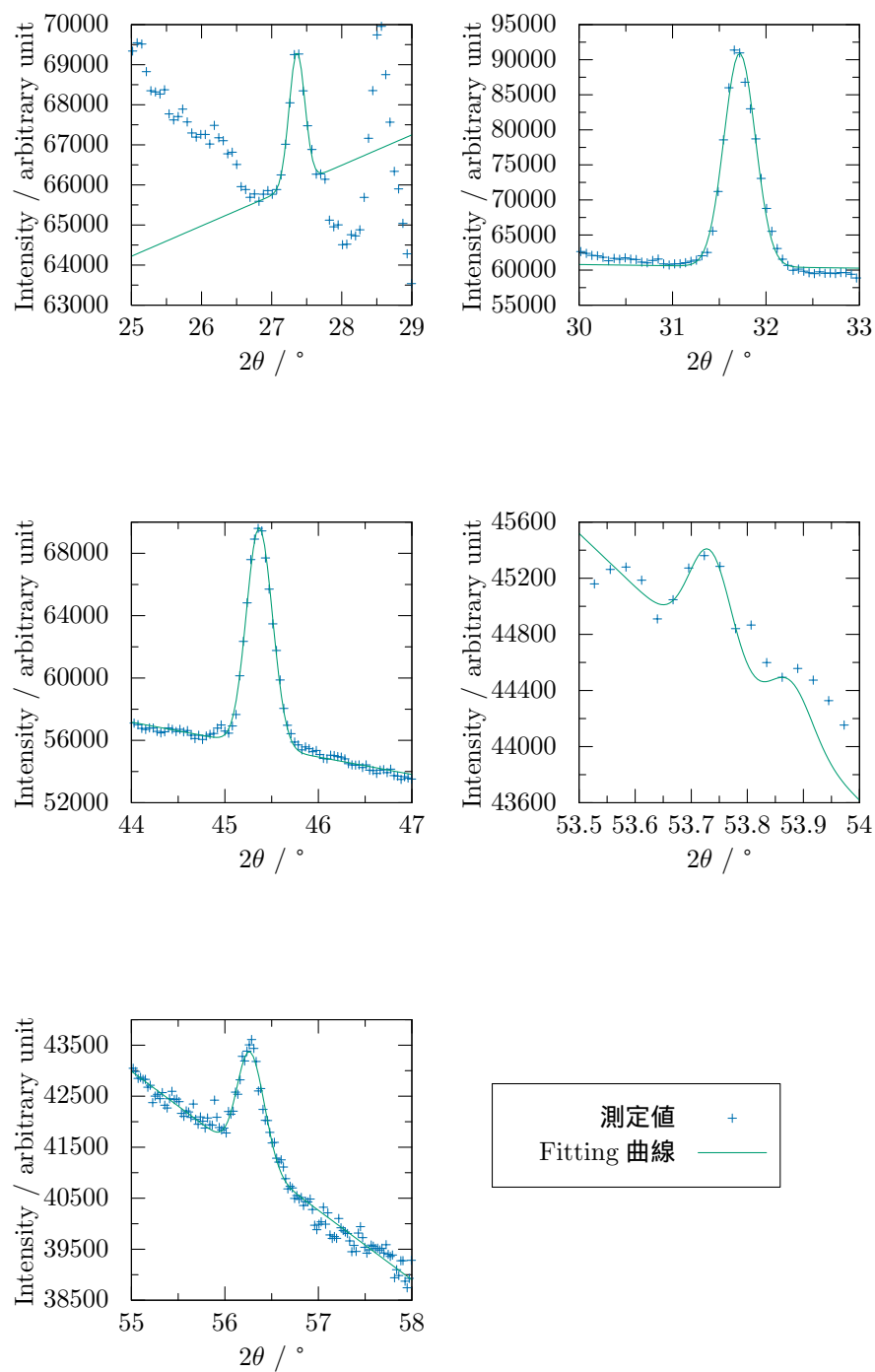


図 13 各 Miller 指数に対応するピーク (上段左:(111), 上段右 (200), 中段左:(220), 中段右 (311), 下段左 (222))

### 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 14) によって各 Miller 指数に対する散乱角  $2\theta$  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  $2\theta$  の対応

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

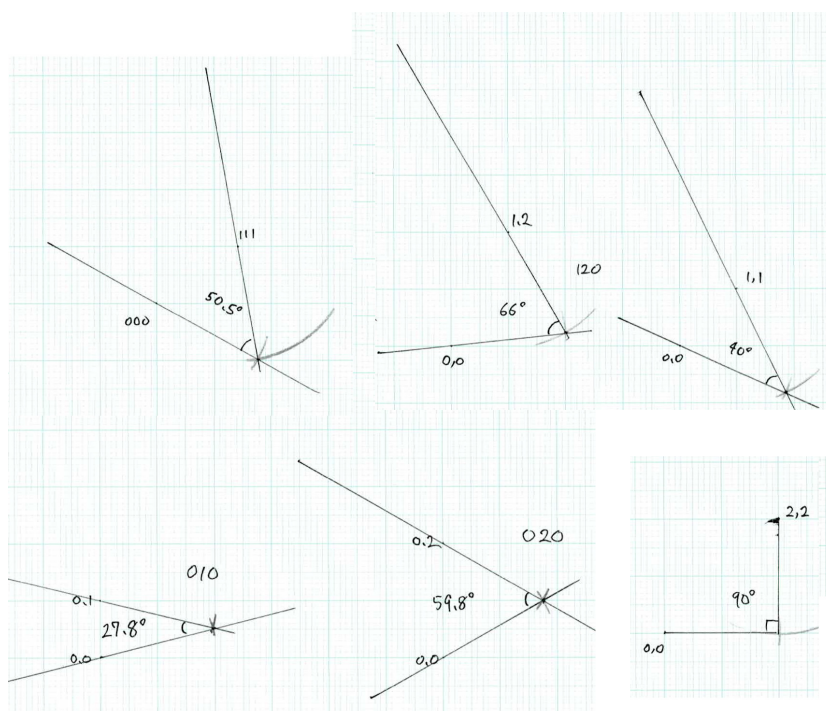


図 14 KCl に対する Ewald 球の作図

#### 3.3.2 ピーク強度の理論値算出

図 8 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  $2\theta$  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,  $\Theta$  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] 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 15 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

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



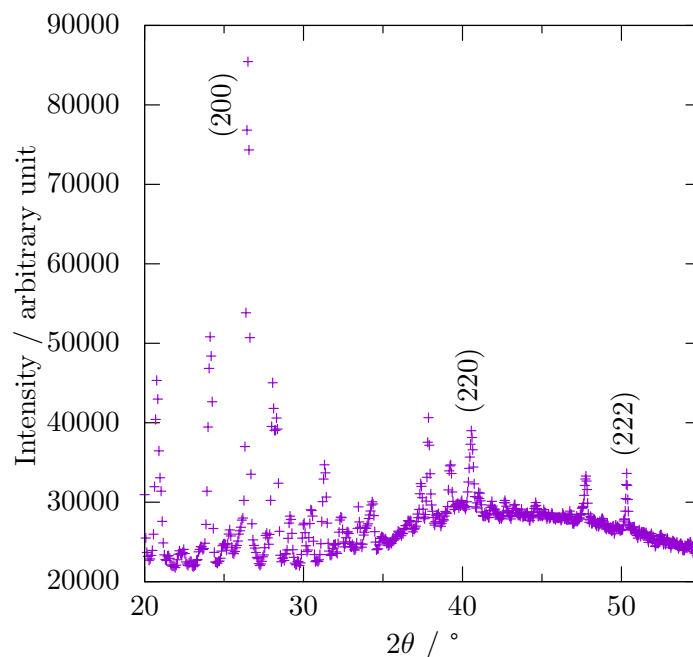


図 15 Miller 指数とピークの対応

## 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](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.