

講義「X線回折入門」

関西学院大学理工学研究科
高橋功

電子1個によるX線の散乱

電子:

負電荷($-e$)をもつ素粒子のひとつ、原子の構成要素

Q. 座標原点に電子があるとその周囲の空間には何がある?

電場 $E(r) = -e/4\pi\epsilon_0 r^2 \mathbf{e}_r$ が生じる ($\mathbf{e}_r = \mathbf{r}/r$)

この $E(r)$ により、位置 \mathbf{r} にある別の電荷 q は

Coulomb力 $\mathbf{F} = q\mathbf{E}(r)$ を受ける

X線:

波長1nm程度の電磁波(光) (波長的には、紫外線とガンマ線の中間)

※回折実験では0.1nm程度のX線を用いるケースが多い

電磁波(光):

電場と磁場の振動が空間を伝わる現象

Q. 電子にX線を照射すると、電子はどうなる?

電子は振動する電場によるCoulomb力を受けて振動する

Q. 電子がつくる電場はどうなる?

電子がつくる電場も振動する

Q. 振動する磁場も発生...する?

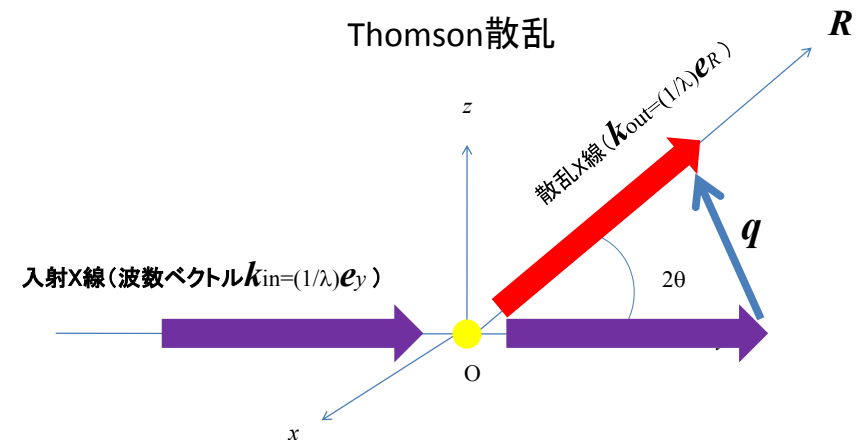
電子がつくる電場 & 磁場の振動数は? 伝搬速度は?

入射X線の振動数と同じ、光の速さで周囲の空間に伝わる...

電子は電磁波を放出する (=電子は電磁波を散乱する)

目次

- はじめに
- 電子1個によるX線の弾性散乱
- 複数電子によるX線の弾性散乱、回折
- 理想結晶によるX線の回折
- まとめ



原点Oに1つの電子

散乱X線の観測地点を R 、 $\mathbf{e}_R = \mathbf{R}/|\mathbf{R}|$ $R \gg 1$

$\omega = 2\pi c|\mathbf{k}|$ が成立している

波数ベクトル \mathbf{k}_{in} と \mathbf{k}_{out} のなす角を 2θ 、

散乱ベクトルを $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$ ($|\mathbf{q}| = 2\sin\theta/\lambda$)、と定義する

$$\vec{E}_{in}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp(2\pi i \vec{k}_{in} \cdot \vec{r} - i\omega t)$$

$$m_e a = F$$

$$m_e a = -eE_{in} \quad a = -eE_{in} / m_e$$

$$|\vec{E}_{out}(\vec{R}, t)| \propto |E_0| \frac{e}{m_e} \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \frac{1}{c^2}$$

$$I(\vec{R}) = \frac{1}{\mu_0} \langle \vec{E} \times \vec{B} \rangle_{\text{Time}} \propto E \cdot E^*$$

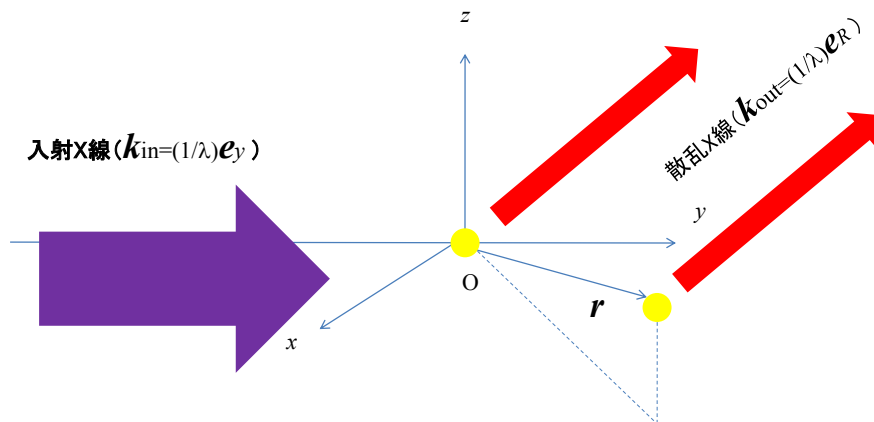
※ベクトル E_{in} は
 e_y (// k_{in})に垂直
(電磁波は横波)

$$I = I_0 \left\{ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \right\}^2 P \frac{1}{R^2}$$

$$P = 1, \cos^2(2\theta), \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}, \dots$$

※ $E(r, t, \omega)$ とともに角振動数 ω で振動する磁場(磁束密度)成分の波動 $B(r, t, \omega)$ も生じて、それらがin-phaseで光速 c で伝搬する...

複数電子によるX線の散乱、回折



原点Oと r に計2個の電子がある場合

$$\text{原点にある電子からは } E_{out}^0(\vec{R}, t) \propto E_0 \exp(2\pi i \vec{k}_{out} \cdot \vec{R})$$

r にある電子による散乱X線は、原点にある電子からの散乱X線 E_{out}^0 に対して
光路差 $e_R \cdot r - e_y \cdot r$ に対応する位相差 $2\pi(e_R \cdot r - e_y \cdot r)/\lambda = 2\pi(\vec{k}_{out} \cdot \vec{r} - \vec{k}_{in} \cdot \vec{r})$ があるので、

$$E_{out}^r(\vec{R}, t) \propto E_0 \exp(2\pi i(\vec{k}_{out} \cdot \vec{R} + \vec{k}_{out} \cdot \vec{r} - \vec{k}_{in} \cdot \vec{r}))$$

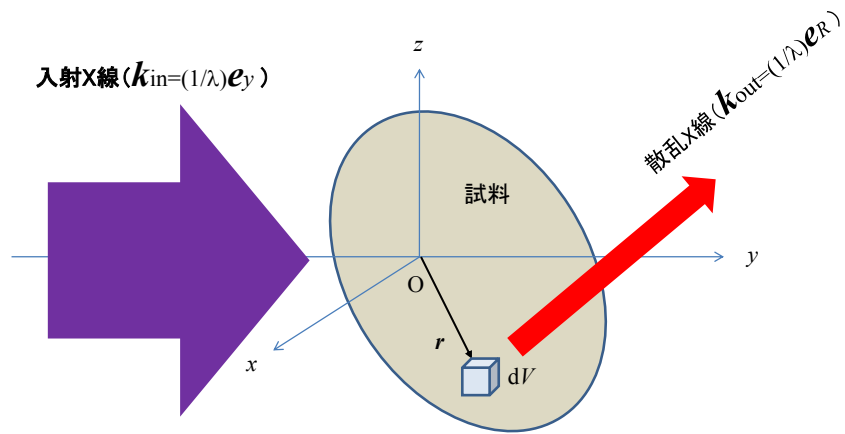
$$\propto E_0 \exp(2\pi i \vec{k}_{out} \cdot \vec{R}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r})$$

$$E_{out}^{total}(\vec{R}, t) = E_{out}^0 + E_{out}^r \propto (1 + \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}))$$

$$I(\vec{q}) \propto 2(1 + \cos(2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}))$$

※散乱ベクトル \vec{q} ($|\vec{q}| = 2\sin\theta/\lambda$) の関数として、検出器の位置では干渉パターン(干渉縞)が観測される...この干渉パターンから r を知ることができる

回折波とFourier変換



r における微小領域 dV 内の微小電荷 $dQ = \rho(r)dV$

$$E_{out}^{\vec{r}}(\vec{R}, t) \propto dQ \exp(2\pi i(\vec{k}_{out} \cdot \vec{R} + \vec{q} \cdot \vec{r}))$$

$$\propto \rho(\vec{r})dV \exp(2\pi i(\vec{k}_{out} \cdot \vec{R} + \vec{q} \cdot \vec{r}))$$

$$E_{out}^{total}(\vec{R}, t) \propto \int_{sample} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}) dV$$

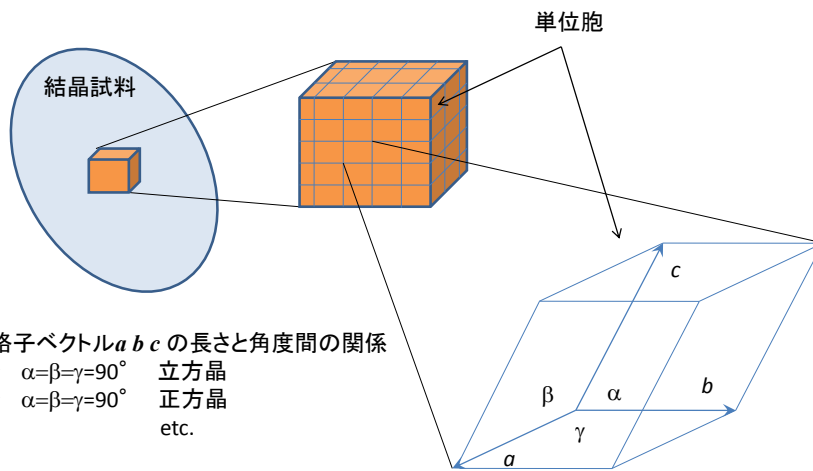
※回折X線の振幅は電子密度分布のFourier変換に比例する

回折X線の振幅の大きさと位相成分が知られていれば、
電子密度分布 $\rho(r)$ は、逆Fourier変換で求められる・・・はず

しかし・・・

測定されるのが回折X線の強度($\propto \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*$)のみであるならば、一般に
逆Fourier変換のやり方は使えない

理想結晶によるX線の回折



単位格子ベクトル a, b, c の長さや角度間の関係
 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 立方晶
 $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 正方晶
 etc.

結晶＝単位胞の繰り返し
結晶の場合、

$$E_{out}^{total}(\vec{R}, t) \propto \int_{sample} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}) dV \text{ の計算ももう少し工夫できる}$$

結晶構造因子

$$F^{sample}(\vec{q}) \equiv \int_{sample} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}) dV$$

$$\vec{L}_{n,n',n''} = n\vec{a} + n'\vec{b} + n''\vec{c} \text{ に対して } (n, n', n'' \text{ は整数}) \quad \rho(\vec{r} + \vec{L}_{n,n',n''}) = \rho(\vec{r})$$

$$F^{sample}(\vec{q}) = \sum_{n,n',n''} \int_{unit\ cell} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{L}_{n,n',n''})) dV$$

$$= \sum_{n,n',n''} \int_{unit\ cell} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}) dV \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{L}_{n,n',n''})$$

$$F^{sample}(\vec{q}) \equiv F(\vec{q}) \sum_n \exp(2\pi i n \vec{q} \cdot \vec{a}) \sum_{n'} \exp(2\pi i n' \vec{q} \cdot \vec{b}) \sum_{n''} \exp(2\pi i n'' \vec{q} \cdot \vec{c})$$

ただし $F(\vec{q}) \equiv \int_{unit\ cell} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}) dV$ (結晶構造因子)

$$\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{ただし} \quad \vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

とすると、

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{a} = h\vec{a}^* \cdot \vec{a} = h \quad \text{等より}$$

$$F^{sample}(\vec{q}) \equiv F(\vec{q}) \sum_n \exp(2\pi i n \vec{q} \cdot \vec{a}) \sum_{n'} \exp(2\pi i n' \vec{q} \cdot \vec{b}) \sum_{n''} \exp(2\pi i n'' \vec{q} \cdot \vec{c})$$

$$= F(h, k, l) \sum_n \exp(2\pi i n h) \sum_{n'} \exp(2\pi i n' k) \sum_{n''} \exp(2\pi i n'' l)$$

$$I(\vec{q}) \propto |F^{sample}(\vec{q})|^2$$

$$= |F(\vec{q})|^2 \left| \sum_n \exp(2\pi i n h) \right|^2 \left| \sum_{n'} \exp(2\pi i n' k) \right|^2 \left| \sum_{n''} \exp(2\pi i n'' l) \right|^2$$

逆格子、Laue関数、Bragg反射

$$\left| \sum_n \exp(2\pi i n h) \right|^2 = \left| \sum_{n=0}^{M-1} \exp(2\pi i n h) \right|^2 = \frac{\sin^2 \pi h M}{\sin^2 \pi h} \equiv L_M(h)$$

$L_M(h)$ (Laue関数) は M が十分に大きいとき、 h =整数近傍でのみゼロでない値をもつ

実空間のベクトル $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$ に対して (注: xyz は次元をもたない fractional coordinate とする)

逆空間のベクトル $\vec{G}(h, k, l) = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ を定義する

xyz が整数の点を格子点 \mathbf{L} とみなすのに対応して、
 hkl が整数の際のベクトル $\mathbf{G}(h, k, l)$ の終点を逆格子点とよぶ

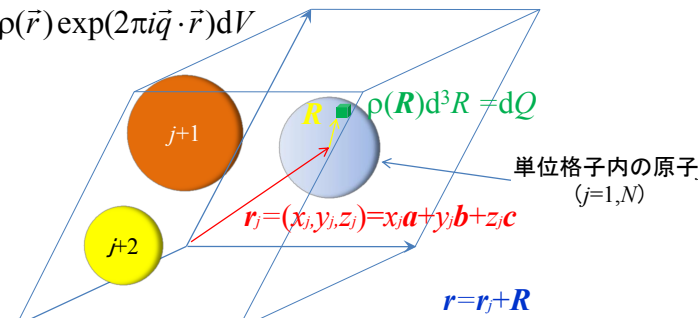
結晶からの回折X線は hkl が整数の q に対してのみ観測される、ということは

$\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ が逆格子点 \mathbf{G} に一致したときのみ観測される

$$I(\vec{q}) = I(h, k, l) \propto |F^{sample}(\vec{q})|^2 = |F(h, k, l)|^2 L(h) L(k) L(l)$$

「指数 hkl の Bragg 反射」

原子形状因子

$$F(\vec{q}) \equiv \int_{unit\ cell} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}) dV$$


単位格子内の原子 j ($j=1, N$)

$\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j) = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$

$\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{R}$

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N \int_{atom\ j} \rho_j(\vec{R}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}) d^3 R \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_j)$$

$$= \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) \exp(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$$

$$f_j(\vec{q}) = \int_{atom\ j} \rho_j(\vec{R}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}) d^3 R \quad (\text{原子形状因子})$$

原子形状因子

$$f_j(\vec{q}) = \int_{atom\ j} \rho_j(\vec{R}) \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}) d^3 R \approx f_j(|\vec{q}|) = f_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$$

$$f_j^{real}(\vec{q}) = f_j(|\vec{q}|) + \Delta f_j'(\lambda) + i \Delta f_j''(\lambda)$$

異常分散項

異常分散の利用 (放射光のメリットのひとつ)

消滅則

$F(h,k,l) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$ について b 軸に平行に2回らせん軸対称がある場合、

(x,y,z) に原子があれば、 $(-x, y+1/2, -z)$ にも同じ原子が存在するので、たとえば、指数 $0k0$ のBragg反射は

$$F(0,k,0) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp(2\pi iky_j) + f_j \exp(2\pi ik(y_j + 1/2))$$

$$= (1 + (-1)^k) \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp(2\pi iky_j) \text{ の様にまとめられるので、}(0k0) \text{ 反射で、}$$

$$k=\text{奇数の反射は強度ゼロとなる(消滅則)}$$

これら消滅則より結晶構造がもつ対称性や格子の種類を知ることができる

Braggの法則

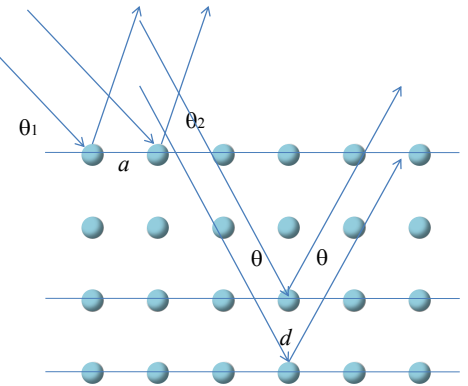
結晶によるBragg反射は $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ の hkl が整数のときに生じる

一方 $|\vec{q}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ かつ $|h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} = 1/(\text{ミラー指数 } hkl \text{ の格子面の面間隔})$ より

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \text{ (Bragg反射の法則)}$$

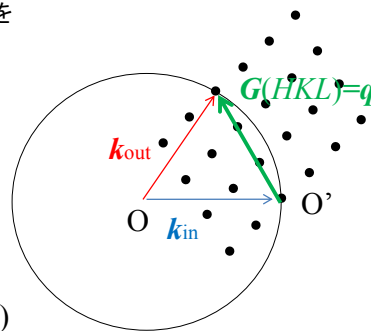
干渉で強めあう条件は
 $a(\cos \theta_1 - \cos \theta_2) = m\lambda$
 $m=0$ が最強・・・
 $\theta_1 = \theta_2$ (鏡面反射条件)

干渉で強めあう条件は
 $2d \sin \theta = n\lambda$ (n は整数)
 よって
 $2(d/n) \sin \theta = \lambda$



Ewaldの作図法

- 目の前に単結晶がある、この a 、 b 、 c と方位を求める (a^* 、 b^* 、 c^* も計算する)
- O' を原点にとり逆格子点 $G(hkl)$ を配する
- O' を終点にして \vec{k}_{in} (// 入射X線 の方向) をひく
- \vec{k}_{in} の始点を O とし、 O を中心とする半径 $1/\lambda$ のEwald球を描く
- 或る逆格子点 $G(HKL)$ がEwald球上に乗っていたら
- O から点 $G(HKL)$ に向かう方向にピュッと波数ベクトル \vec{q} 、指数 HKL のBragg反射が出る
 $(\vec{k}_{out} - \vec{k}_{in} = \vec{q} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^* = \vec{G}(HKL))$



指数 HKL のBragg反射を観測するためには、『結晶を回転させる ($G(hkl)$ を O' の周りで回転させる)、あるいは入射X線の向きを変える (\vec{k}_{in} の向きを変えてEwald球を O' の周りで回転させる)、あるいは入射X線の波長を変える (Ewald球の半径を変える) などして $G(HKL)$ をEwald球面状に乗るようにしむけてやる』必要がある。

Ewald球による作図法は回折条件のみならず、光学系の分解能、同時反射、散漫散乱、非完全結晶 (微小結晶、表面) からの回折、等様々な場面で極めて便利な道具

結晶構造解析のながれ

まず、がんばって $I(\vec{q}) = I(h,k,l) \propto |F(h,k,l)_{Obs.}|^2$ を測定

$F(hkl)$ の位相 $\varphi(h,k,l)$ の推定 ($F(h,k,l) = |F(h,k,l)| \exp(i\varphi(h,k,l))$ の $\varphi(h,k,l)$)

電子密度関数 $\rho(r)$ の構築 $\rho(\vec{r}) \propto \int F(\vec{q}) \exp(-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}) d^3 q$

$$\propto \sum_{h,k,l} |F(h,k,l)_{Obs.}| \exp(i\varphi(h,k,l) - 2\pi i(hx + ky + lz))$$

原子座標 (x_j, y_j, z_j) $j=1, N$ の初期値の推定の後

$S = \sum_{h,k,l} w(h,k,l) (|F(h,k,l)_{Obs.}| - |F(h,k,l)_{Cal.}|)^2$ の最小化、ただし

$$F(h,k,l)_{Cal.} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

原子座標 (x_i, y_i, z_i) $j=1, N$ の精密化

レポート課題

1. $M = 10$ の場合と100の場合のLaue関数 $L_M(h)$ を計算し、グラフに表せ(それぞれ縦軸が線形のもの、対数目盛の2通りのグラフを作成せよ)。ピークの高さと幅はどの程度になるか、答えよ。
2. ミラー指数について調べ、説明せよ。
3. Siの結晶構造因子 $F(h, k, l)$ を計算し、消滅則を求めよ。