

# X線回折

野澤恵理花<sup>1</sup>

共同実験者

HAさん

実験日時

平成 26 年	10 月	13 日	13 時 20 分	~	17 時 00 分
平成 26 年	10 月	27 日	13 時 20 分	~	17 時 30 分
平成 26 年	10 月	30 日	13 時 20 分	~	15 時 00 分
平成 26 年	11 月	6 日	13 時 20 分	~	17 時 30 分

要旨

X線回折は、物質の構造を解析する基本的な手法である。本実験では、塩化ナトリウム NaCl、及び、塩化カリウム KCl の回折パターンを測定し、得られた回折パターンを解析することで、それら試料の結晶構造を決定した。特に、解析の原理では、様々な因子を取り上げ、物理的要因の異なる、それら因子の特徴について詳細に調べた。また、NaCl と KCl の回折パターンの違いから、回折強度と各因子との関係を考察する。

各設問については、以下に示す節において述べた。

【問 1】	…	第 2.1.1 節	【問 12】	…	第 2.4.1 節
【問 2】	…	第 2.1.2 節	【問 13】	…	第 2.4.1 節
【問 3】	…	第 2.1.1 節	【問 14】(1)	…	第 5.1 節
【問 4】	…	第 6.1 節	【問 14】(2)	…	第 5.2.1 節
【問 5】	…	第 3 節	【問 15】	…	第 5.2.2 節
【問 6】	…	第 2.3 節	【問 16】(1)	…	第 5.2.2 節
【問 7】	…	第 2.4.2 節	【問 16】(2)	…	第 5.2.2 節
		第 2.4.3 節	【問 16】(3)	…	第 2.4.5 節
【問 8】	…	第 2.2 節	【問 16】(4)	…	第 5.2.2 節
【問 9】	…	第 2.2 節	【問 16】(5)	…	第 6.2 節
【問 10】	…	第 2.4.1 節			第 6.3 節
【問 11】	…	第 2.4.1 節			第 6.4 節

---

<sup>1</sup>g1220217@edu.cc.ocha.ac.jp

## 1 序論

1895年、クルックス管を使って陰極線の研究をしていたレントゲンは、蛍光紙上に現れた暗い線を見つけた。クルックス管は黒いボール紙で覆われており、既知の光は届かなかったが、レントゲンは、この線が装置由来であると考えた。この未知の光が、後に言う「X線」である<sup>[1]</sup>。このX線が陰極線のような粒子の流れなのか、あるいは、電磁波なのかという問いに対して、1912年、X線の波長が結晶の格子定数よりも短いことに気付いたラウエは（当時推定されていた、結晶の格子定数は $10^{-10}$ [m]程度であり、X線の波長は $10^{-11}$ [m]程度であった）、硫酸銅の結晶にX線を照射し、その回折像を得ることで、X線が非常に短い波長をもつ電磁波であることを示した<sup>[2]</sup>。その後、ラウエは、結晶中の複数の原子によって散乱されたX線同士がどのように干渉し合うか、すなわち、X線の回折条件について、結晶の基本ベクトルとX線の散乱ベクトルによる説明を行った。これに対し、ブラッグ親子は、1913年、結晶面で散乱されたX線同士の光路差を考えることで、ラウエの回折条件と等価であるが、より簡潔な関係式（ブラッグの法則）を導いた<sup>[3]</sup>。現在、X線回折は、物質の構造を解析する基本的な手法として、物理学、化学、生物学などの様々な分野で利用されている<sup>[3]</sup>。



図 1: SACLA(SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser)。http://xfel.riken.jp/index.html より転載。

近年、X線源として、シンクロトロン放射光が利用されている。シンクロトロン放射光は、磁場中で円運動をする非常に高速な電子から発生し、その特徴として、強度が大きく高輝度である点や、パルス状の連続X線である点、非常に指向性が強い平行光線である点、直線偏光なされている点などを挙げることができる<sup>[4][5]</sup>。さらに、この放射光をコヒーレントな状態（X線自由電子レーザー、XFEL）にすることで、原子や分子の瞬間的な運動を観測することができる。日本でも、SACLA(SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser、図 1) によってXFELが実現され、最近では、ナノ結晶中の超高速構造変化を観測することに成功している<sup>[6]</sup>。今後、このような研究がますます盛んになり、X線回折の新たなステージとして、物質の動的な構造への理解がますます進んでいくであろう。

## 2 原理

この節では、X線、結晶系、X線の回折条件、X線の回折強度について述べる。

## 2.1 X線

X線は、X線回折実験における最も重要な構成要素である。この小節では、

- X線の発生
- X線の除去

について述べる。

### 2.1.1 X線の発生

本実験では、X線の発生にX線管球を用いる。X線管球では、フィラメントとターゲット金属の間に高電圧をかけ、フィラメントから発生した熱電子を加速し、ターゲット金属に衝突させることで、X線を発生させる。このとき発生するX線には、連続X線と特性X線の2つの種類がある。連続X線は、高電圧により加速され、非常に高い運動エネルギーを持った電子が、ターゲット金属との相互作用により、急激に減速させられることで生じ、そのX線スペクトルは連続的である。一方、特性X線は、励起状態の原子において、電子が低いエネルギー準位へと遷移するときに放出する余分なエネルギーによって生じ、そのX線スペクトルは離散的で非常に鋭いピークを持つ。

【問1】図2に、特性X線の $K_{\alpha}$ 線、 $K_{\beta}$ 線が発生する様子を示す。K殻の電子が、衝突電子により運動エネルギーを得て電子軌道を飛び出すと(図2(a))、原子は励起状態になる。原子がもとの基底状態に戻るために、L殻の電子がK殻へと遷移し、L殻とK殻との軌道エネルギーの差を $K_{\alpha}$ 線として放出するか(図2(b))、M殻の電子がK殻へと遷移し、M殻とK殻との軌道エネルギーの差を $K_{\beta}$ 線として放出する(図2(c))。

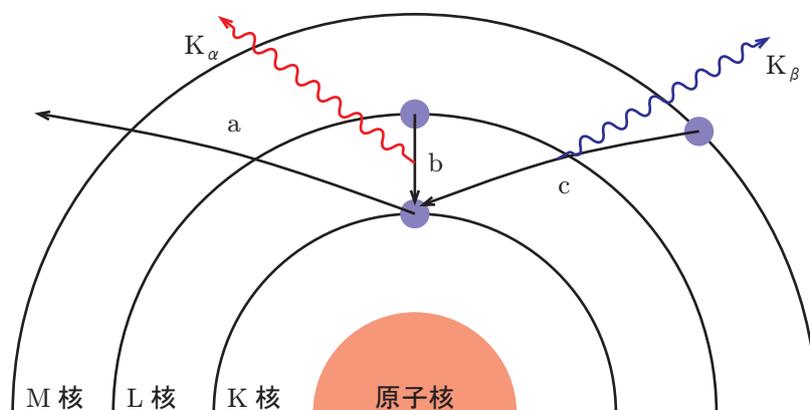


図2:  $K_{\alpha}$ 線、 $K_{\beta}$ 線が発生する様子。青い丸が電子である。(a)K殻の電子が電子軌道を飛び出す。(b)L殻の電子がK殻へと遷移して $K_{\alpha}$ 線を放出する。(c)M殻の電子がK殻へと遷移して $K_{\beta}$ 線を放出する。

さらに $K_{\alpha}$ 線には、 $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線という異なる波長を持つ2つのX線が存在する。【問3】L殻には、3つのエネルギー準位があり、そのうち、最も高いエネルギー準位から電子が遷移するときに放出されるのが $K_{\alpha 1}$ 線であり、中間のエネルギー準位から電子が遷移するときに放出されるのが $K_{\alpha 2}$ 線である。これら2つのエネルギー準位は非常に接近しているため(例えばCuでは、 $K_{\alpha 1}$ 線のエネルギーは8.049[keV]、 $K_{\alpha 2}$ 線のエネルギーは8.029[keV]であり<sup>[7]</sup>、両者は非常に近い値を取る)、どちらか一方から放出されるX線のみを取り出すのは難しい。 $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線の強度は、各エネルギー準位からK殻への遷移確率に比例し、その比は $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} = 2 : 1$ 程度となる<sup>[5]</sup>。

### 2.1.2 X線の除去

X線回折実験では単色のX線を用いるため、 $K_\beta$ 線を取り除かなければならない。【問2】 $K_\beta$ 線を除去する方法として、次の2つが考えられる。

- フィルターを用いる場合
- 結晶モノクロメーターを用いる場合

以下では、それぞれの方法について説明する。なお、本実験では、 $K_\beta$ 線を取り除いていないX線を入射X線として用いた。

#### (a) フィルターによる $K_\beta$ 線の除去

この方法では、質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ の特性を利用する<sup>[5][7]</sup>。厚さ $x$ の物質を通過した後のX線の強度 $I(x)$ は、

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad (1)$$

と与えられる。ここで、 $I_0$ は入射X線の強度、 $\mu$ は線吸収係数であり、 $\rho$ は物質の密度である。式(1)から、厚さ $x$ が大きくなるほどX線の強度は減衰し、その減衰率は質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ に比例することが分かる。

質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ は、入射X線の波長(エネルギー)に依存する<sup>[5][7]</sup>。X線の波長が短くなる(X線のエネルギーが高くなる)ほど、X線が物質を通過しやすくなり、質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ は減少する。また、X線のエネルギーがK殻の電子を軌道から飛び出させるのに必要な値に達すると(X線の波長がK吸収端まで短くなると)、X線はK殻の電子に吸収されるため、質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ が急激に増加する。図3に、波長 $\lambda$ に対する質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ の概形を示す。

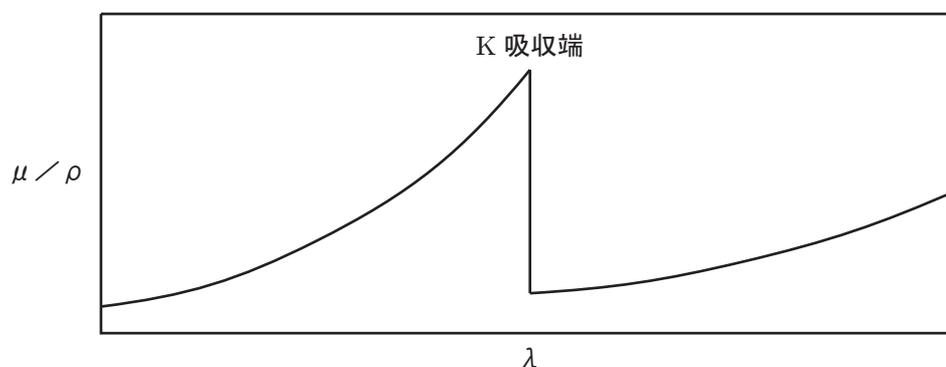


図3: 波長 $\lambda$ に対する質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ の概形。横軸は波長 $\lambda$ であり、縦軸は質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ である。質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ が大きく変化しているところがK吸収端である。

K吸収端の前後で質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ の値が大きく変化することを利用すると、 $K_\beta$ 線を除去するフィルターを簡単に作ることができる。フィルターを構成する元素として、そのK吸収端の波長 $\lambda_K$ が、X線源が放出する $K_\alpha$ 線の波長 $\lambda_\alpha$ よりやや短く、 $K_\beta$ 線の波長 $\lambda_\beta$ よりやや長くなる( $\lambda_\beta < \lambda_K < \lambda_\alpha$ )ものを選べばよい。このようなフィルターを用いると、図3、及び、式(1)から分かるように、 $\lambda = \lambda_K + \Delta\lambda$ では質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ の値が非常に小さいので、 $K_\alpha$ 線は殆ど減衰しないが、 $\lambda = \lambda_K - \Delta\lambda$ では質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ の値が非常に大きいので、 $K_\beta$ 線は大きく減衰する。したがって、フィルターにより $K_\beta$ 線のみを除去する(大きく減衰させる)ことができる。通常、フィルターを構成する元素には、X線源となる金属ターゲットの元素よりも原子番号が1つだけ小さな元素が選ばれる<sup>[5][7]</sup>。

(b) 結晶モノクロメーターによる  $K_\beta$  線の除去

この方法では、結晶モノクロメーターによる X 線回折を利用する [7]。図 4 に結晶面における X 線回折の様子を示す。図 4 のように、1 つの結晶面に X 線が角度  $\theta$  で入射されると、結晶面の原子によって散乱された X 線同士が互いに干渉し合い、散乱角  $2\theta$  の回折 X 線として観測される。このとき、各結晶面で散乱された X 線の光路差は、次の条件、

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

を満たす。ここで、 $d$  は面間隔、 $\lambda$  は X 線の波長であり、 $n$  は任意の整数である。式 (2) から、波長  $\lambda$  が  $K_\alpha$  線の波長と一致するような入射角  $\theta$  を選べば、 $K_\beta$  線を (バックグラウンドの X 線も含めて) 除去できることが分かる。一般に、回折 X 線の強度の点から、結晶モノクロメーターに用いる結晶は、曲げられ、特殊な形状に削られている [7]。これは、図 4 にあるような互いに平行な入射 X 線同士のみでは、その回折 X 線の強度が非常に小さくなってしまいうためである [7]。

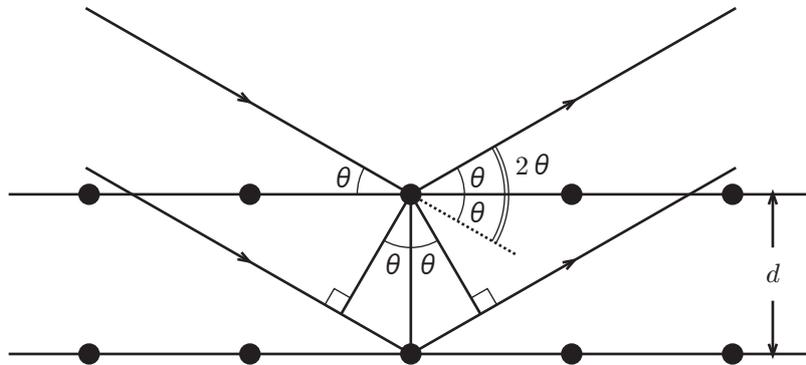


図 4: 結晶面における X 線回折の様子。黒い丸は原子を表し、黒い丸を貫く直線は結晶面を表す。X 線は結晶面に入射角  $\theta$  で入射され、散乱角  $2\theta$  で散乱される。2 つの結晶面で散乱された X 線の光路差は  $2d \sin \theta$  となる。

## 2.2 結晶系

結晶の単位格子は、3 辺の長さ、辺と辺とのなす角を用いて、7 つの結晶系 (立方、正方、斜方、菱面体、六方、単斜、三斜) に分類される [5][7]。単位格子内のある面を表す面指数  $hkl$  と、結晶内の隣接する  $(hkl)$  面間の距離を表す面間隔  $d_{hkl}$  との関係は、結晶系によって異なる。まず、3 辺の長さが全て異なり、辺と辺とのなす角も全て異なる値 ( $\neq 90^\circ$ ) をとるような結晶 (三斜晶) において、面指数  $hkl$  と面間隔  $d_{hkl}$  との関係式を導く。【問 8】図 5 のような、三斜晶の単位格子を考える。各辺は基本ベクトル  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  に平行であり、その長さは、それぞれ、 $a_1 = |\mathbf{a}_1|$ 、 $a_2 = |\mathbf{a}_2|$ 、 $a_3 = |\mathbf{a}_3|$  である。 $\mathbf{a}_2$  と  $\mathbf{a}_3$  とのなす角を  $\alpha_1$ 、 $\mathbf{a}_3$  と  $\mathbf{a}_1$  とのなす角を  $\alpha_2$  とし、 $\mathbf{a}_1$  と  $\mathbf{a}_2$  とのなす角を  $\alpha_3$  とする。逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ 、 $\mathbf{b}_3$  は、基本ベクトル  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  によって、

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V} \quad (3)$$

と定義される [5]。ここで、 $V$  は単位格子の体積である。 $(hkl)$  面の逆格子ベクトル  $\mathbf{H}_{hkl}$  は、逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ 、 $\mathbf{b}_3$  を用いて、

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (4)$$

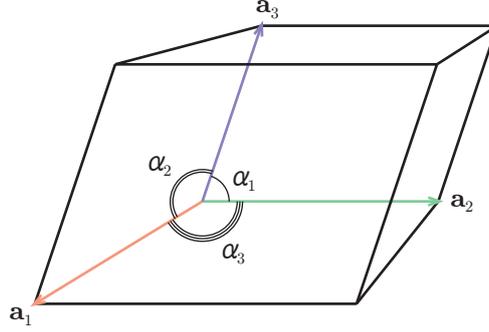


図 5: 三斜晶系の単位格子。赤い矢印は $\mathbf{a}_1$ 、緑の矢印は $\mathbf{a}_2$ であり、青い矢印は $\mathbf{a}_3$ である。 $\mathbf{a}_2$ と $\mathbf{a}_3$ とのなす角が $\alpha_1$ 、 $\mathbf{a}_3$ と $\mathbf{a}_1$ とのなす角が $\alpha_2$ であり、 $\mathbf{a}_1$ と $\mathbf{a}_2$ とのなす角が $\alpha_3$ である。

と表される<sup>[5]</sup>。 $(hkl)$ 面の逆格子ベクトル $\mathbf{H}_{hkl}$ の絶対値は、

$$|\mathbf{H}_{hkl}|^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (5)$$

を満たす<sup>[5][7]</sup>ので、 $|\mathbf{H}_{hkl}|^2$ を計算することによって、面指数 $hkl$ と面間隔 $d_{hkl}$ の関係式を求める。式(4)から、

$$\begin{aligned} |\mathbf{H}_{hkl}|^2 &= (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \\ &= h^2|\mathbf{b}_1|^2 + k^2|\mathbf{b}_2|^2 + l^2|\mathbf{b}_3|^2 + 2hk(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2) + 2kl(\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{b}_3) + 2lh(\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{b}_1) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。よって、面指数 $hkl$ と面間隔 $d_{hkl}$ の関係式は、式(5)、式(6)から、

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2|\mathbf{b}_1|^2 + k^2|\mathbf{b}_2|^2 + l^2|\mathbf{b}_3|^2 + 2hk(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2) + 2kl(\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{b}_3) + 2lh(\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{b}_1) \quad (7)$$

となる。ここで、式(3)から、

$$|\mathbf{b}_1|^2 = \frac{1}{V^2} |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|^2 = \frac{1}{V^2} (a_2 a_3 \sin \alpha_1)^2 \quad (8)$$

$$|\mathbf{b}_2|^2 = \frac{1}{V^2} |\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1|^2 = \frac{1}{V^2} (a_3 a_1 \sin \alpha_2)^2 \quad (9)$$

$$|\mathbf{b}_3|^2 = \frac{1}{V^2} |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|^2 = \frac{1}{V^2} (a_1 a_2 \sin \alpha_3)^2 \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 &= \frac{1}{V^2} \{(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)\} = \frac{1}{V^2} \{(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3)(\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1) - (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1)(\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_3)\} \\ &= \frac{1}{V^2} a_1 a_2 a_3^2 (\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - \cos \alpha_3) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{b}_3 &= \frac{1}{V^2} \{(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)\} = \frac{1}{V^2} \{(\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1)(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) - (\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_2)(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1)\} \\ &= \frac{1}{V^2} a_1^2 a_2 a_3 (\cos \alpha_2 \cos \alpha_3 - \cos \alpha_1) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{b}_1 = \frac{1}{V^2} \{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)\} = \frac{1}{V^2} \{(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3) - (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3)(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2)\}$$

$$= \frac{1}{V^2} a_1 a_2^2 a_3 (\cos \alpha_3 \cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) \quad (13)$$

である。また、単位格子の体積  $V$  は、

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = \sqrt{|\mathbf{a}_1|^2 |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|^2 - |\mathbf{a}_1 \times (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|^2} \quad (14)$$

となり、その第 2 項は、

$$\begin{aligned} |\mathbf{a}_1 \times (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|^2 &= |\mathbf{a}_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3) - \mathbf{a}_3(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)|^2 \\ &= \{\mathbf{a}_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3) - \mathbf{a}_3(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)\} \cdot \{\mathbf{a}_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3) - \mathbf{a}_3(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)\} \\ &= |\mathbf{a}_2|^2 (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3)^2 + |\mathbf{a}_3|^2 (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)^2 - 2(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3)(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3)(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) \\ &= (a_1 a_2 a_3)^2 (\cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 - 2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3) \end{aligned} \quad (15)$$

となるので、結局、単位格子の体積  $V$  は、

$$\begin{aligned} V &= \sqrt{(a_1 a_2 a_3)^2 \sin^2 \alpha_1 - (a_1 a_2 a_3)^2 (\cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 - 2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3)} \\ &= a_1 a_2 a_3 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_1 - \cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_3 + 2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3} \end{aligned} \quad (16)$$

となる。式 (7) から、面間隔  $d_{hkl}$  は面指数  $hkl$  と格子定数 (単位格子の辺の長さ  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、及び、辺と辺とのなす角  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ ) によって与えられることが分かる。

【問 9】次に、 $a_1 = a_2 = a_3 = a$  とし、 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{\pi}{2}$  とすると、1 辺の長さを  $a$  とする立方晶の単位格子が得られる。このとき、式 (16) から  $V = a^3$  となり、式 (8)、式 (9)、式 (10) から  $|\mathbf{b}_1|^2 = |\mathbf{b}_2|^2 = |\mathbf{b}_3|^2 = \frac{1}{a^2}$  となり、式 (11)、式 (12)、式 (13) から  $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{b}_3 = \mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{b}_1 = 0$  となるので、立方晶における面指数  $hkl$  と面間隔  $d_{hkl}$  との関係式は、式 (7) から、

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (17)$$

となる。

### 2.3 X 線の回折条件

第 2.1.2 節(b) で述べたように、結晶面に角度  $\theta$  で入射された X 線は、式 (2) を満たすときのみ、回折 X 線として観測される。ここでは、3 次元結晶における X 線の回折条件を求めたい。【問 6】図 6(a) のような平行六面体の結晶を考える。結晶の 3 辺は基本ベクトル  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  に平行であり、単位格子は各方向へそれぞれ、 $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$  個並んでいる。このような結晶において、ラウエ関数  $|G(\mathbf{k})|^2$  は、

$$|G(\mathbf{k})|^2 = \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2(\pi \mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i)}{\sin^2(\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i)} \quad (18)$$

となる [4][5]。ここで、 $\mathbf{k}$  は散乱ベクトルであり、X 線の入射方向の単位ベクトル  $\mathbf{s}_0$ 、散乱方向の単位ベクトル  $\mathbf{s}$ 、波長  $\lambda$  を用いて、

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} \quad (19)$$

と表される。図 6(b) から、散乱ベクトル  $\mathbf{k}$  の絶対値は、

$$|\mathbf{k}| = \frac{|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|}{\lambda} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (20)$$

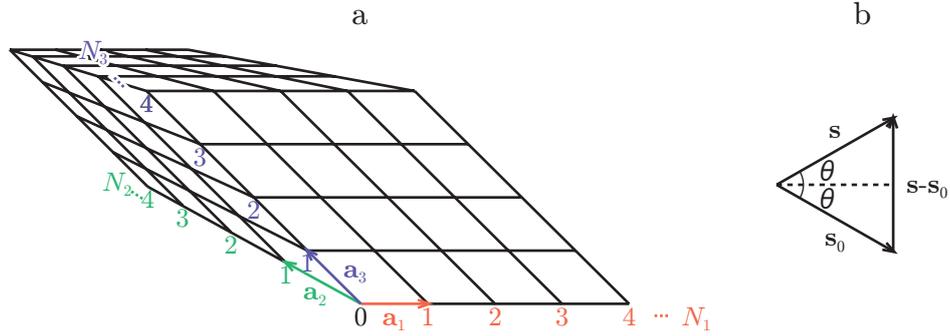


図 6: (a) 平行六面体の 3 次元結晶と (b) X 線の入射方向の単位ベクトル  $s_0$  と散乱方向の単位ベクトル  $s$ 。赤い矢印は基本ベクトル  $a_1$ 、緑の矢印は基本ベクトル  $a_2$  であり、青い矢印は基本ベクトル  $a_3$  である。

となる。

まず、式 (18) の第  $i$  項において、 $x = \pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i$  ( $0 \leq x \leq 2\pi$ )、 $N_i = 20$  とし、

$$g(x) = \frac{\sin^2 N_i x}{\sin^2 x} \quad (21)$$

をプロットすると図 7 になる。図 7 から、 $g(x)$  は  $x = n\pi$  ( $n$  は任意の整数) においてのみ、 $N_i^2$  (通常の結晶の場合、 $N_i^2 \sim 10^{14}$  程度である [5]) の鋭いピークを持つことが分かる。よって、散乱ベクトル  $\mathbf{k}$  が、

$$\begin{cases} \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = h \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = k \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3 = l \end{cases} \quad (h, k, l \text{ は任意の整数}) \quad (22)$$

を満たすとき、ラウエ関数  $|G(\mathbf{k})|^2$  は鋭いピークを持つ。これをラウエの回折条件と言う。

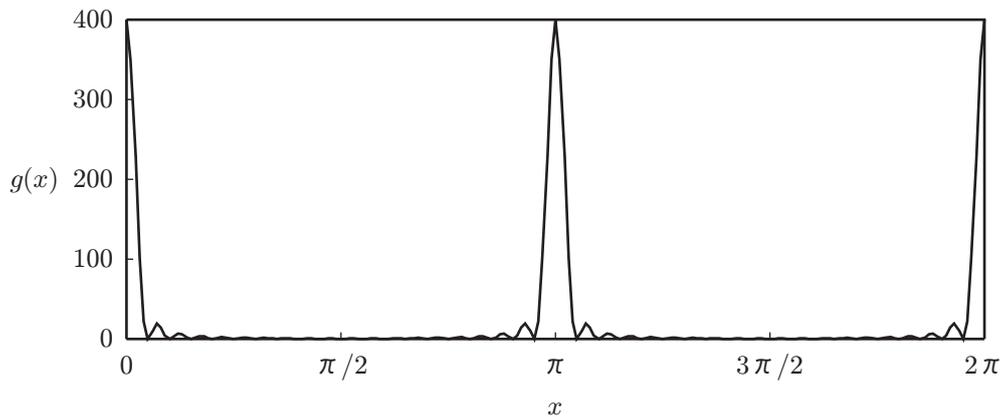


図 7: ラウエ関数  $|G(\mathbf{k})|^2$  の第  $i$  項。横軸を  $x = \pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i$  とし、縦軸を  $g(x) = \frac{\sin^2 N_i x}{\sin^2 x}$  とした。  $N_i = 20$  とし、 $0 \leq x \leq 2\pi$  の範囲をプロット。

次に、逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) を用いて、任意のベクトル  $\mathbf{H}$ 、

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^3 p_i \mathbf{b}_i \quad (23)$$

を考える。ここで、基本ベクトル $\mathbf{a}_i$ と逆格子ベクトル $\mathbf{b}_i$ には、式(3)から、

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij} \quad (\delta_{ij} \text{はクロネッカーのデルタ}) \quad (24)$$

という関係が成り立つので、

$$p_i = \mathbf{H} \cdot \mathbf{a}_i \quad (25)$$

となる。式(25)を式(23)に代入し、

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^3 (\mathbf{H} \cdot \mathbf{a}_i) \mathbf{b}_i \quad (26)$$

を得る。 $\mathbf{H}$ に散乱ベクトル $\mathbf{k}$ を代入すると、式(22)のラウエの回折条件から、

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \mathbf{b}_i = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 = \mathbf{H}_{hkl} \quad (27)$$

となる。ここで、 $\mathbf{H}_{hkl}$ は $(hkl)$ 面の逆格子ベクトルである。式(27)は、散乱ベクトル $\mathbf{k}$ が $(hkl)$ 面の逆格子ベクトル $\mathbf{H}_{hkl}$ と一致するときに、回折X線が観測されることを示している。また、 $\mathbf{H}_{hkl}$ は、

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (28)$$

を満たすので、式(20)、式(27)、式(28)から、

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \iff 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (29)$$

となり、ブラッグの式を得ることができる。式(29)は、

$$\theta = \sin^{-1} \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (30)$$

となり、面間隔 $d_{hkl}$ は格子定数によって与えられる(第2.2節)ので、回折条件を満たす角度 $\theta$ は格子定数によって決まることが分かる。

## 2.4 X線の回折強度

X線の相対回折強度の計算では、試料の結晶構造や、実験装置の幾何学的配置、温度などの影響によって、次のような因子が考慮され<sup>[5][7]</sup>、実験値をうまく説明するための工夫が図られる。

- 構造因子  $F$
- ローレンツ因子  $L$
- 偏光因子  $P$
- 多重度因子  $m$
- 吸収因子  $A$
- 温度因子 (デバイ・ワラー因子)  $DW$

ローレンツ因子 $L$ と偏光因子 $P$ は、2つを掛け合わせて、ローレンツ偏光因子 $LP$ とすることもある。上に挙げた因子のうち、吸収因子 $A$ は、ディフラクトメーターを用いた本実験では、入射角 $\theta$ の値によらず定数となる<sup>[5][7]</sup>ので、相対回折強度の計算からは除外することができる。この小節では、吸収因子 $A$ を除く各因子についての説明を行う。

### 2.4.1 構造因子 $F$

構造因子  $F$  は、単位格子内の原子によって散乱された X 線の振幅と位相を表す式であり、

$$F = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (31)$$

と定義される<sup>[4][5][7]</sup>。ここで、 $N$  は単位格子に含まれる原子の数、 $f_n$  は  $n$  番目の原子の原子散乱因子（同一原子であれば同じ値）であり、 $u_n v_n w_n$  は  $n$  番目の原子の単位格子中の位置である。構造因子  $F$  を具体的に計算してみる。【問 11】単原子からなる面心格子の場合、単位格子中の原子の位置は、

$$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2} \quad (32)$$

であるので、式 (31) から、構造因子  $F$  は、

$$\begin{aligned} F &= f e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f e^{2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0)} + f e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})} + f e^{2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot 0 + l \cdot \frac{1}{2})} \\ &= f \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right\} \\ &= \begin{cases} 4f & \cdots h, k, l \text{ が全て偶数または全て奇数のとき（非混合）} \\ 0 & \cdots h, k, l \text{ が全て偶数または全て奇数でないとき（混合）} \end{cases} \end{aligned} \quad (33)$$

となる。また、単原子からなる体心格子の場合、単位格子中の原子の位置は、

$$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \quad (34)$$

であるので、式 (31) から、構造因子  $F$  は、

$$\begin{aligned} F &= f e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f e^{2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})} = f \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k+l)} \right\} \\ &= \begin{cases} 2f & \cdots (h+k+l) \text{ が偶数のとき} \\ 0 & \cdots (h+k+l) \text{ が奇数のとき} \end{cases} \end{aligned} \quad (35)$$

となる。式 (33)、式 (35) から、回折 X 線の強度が 0 になるような面指数  $hkl$  が存在して、それは単位格子内の原子の位置  $u_n v_n w_n$  に依存していることが分かる。回折 X 線の強度が 0 になるとは、X 線の入射角  $\theta$  が式 (29) のブラッグの式を満たしていても、回折線が観測されないことを意味する。よって、回折 X 線の強度分布を測定することにより、単位格子内の原子の位置を特定することができる。式 (33)、式 (35) のような、回折線が消滅する面指数  $hkl$  の規則性を消滅則と言う<sup>[4]</sup>。

本実験では、試料に塩化ナトリウム NaCl と塩化カリウム KCl を用いた。そこで、NaCl と KCl の構造因子を計算し、消滅則を求める。【問 10】図 8 に、NaCl (KCl) の結晶構造を示す。図 8 にあるように、NaCl、KCl は共に立方晶であり、単位格子は面心立方格子である。NaCl (KCl) の単位格子において、 $\text{Na}^+$  イオン ( $\text{K}^+$  イオン) の位置は、

$$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2} \quad (36)$$

であり、 $\text{Cl}^-$  イオンの位置は、

$$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0 \quad (37)$$

である。【問 12】、【問 13】 $\text{Na}^+$  イオンの原子散乱因子を  $f_{\text{Na}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$  とし、 $\text{Cl}^-$  イオンの原子散乱因子を  $f_{\text{Cl}^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$  とすると、式 (31) から、NaCl の構造因子  $F_{\text{NaCl}}$  は、

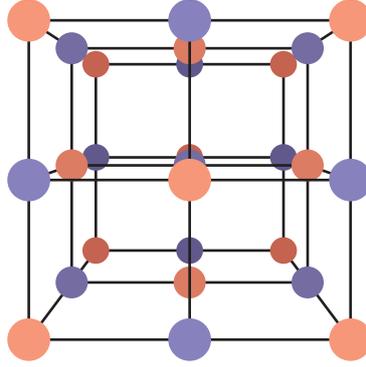


図 8: 塩化ナトリウム NaCl (塩化カリウム KCl) の単位格子。赤い丸は  $\text{Na}^+$  イオン ( $\text{K}^+$  イオン) であり、青い丸は  $\text{Cl}^-$  イオンである。

$$\begin{aligned}
 F_{\text{NaCl}} &= f_{\text{Na}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right\} \\
 &+ f_{\text{Cl}^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \left\{ e^{\pi i(h+k+l)} + e^{\pi i l} + e^{\pi i h} + e^{\pi i k} \right\} \\
 &= \left\{ f_{\text{Na}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + f_{\text{Cl}^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{\pi i(h+k+l)} \right\} \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right\} \\
 &= \begin{cases} 4 \left\{ f_{\text{Na}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + f_{\text{Cl}^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \right\} & \cdots h, k, l \text{ が非混合} \wedge (h+k+l) \text{ が偶数のとき} \\ 4 \left\{ f_{\text{Na}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) - f_{\text{Cl}^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \right\} & \cdots h, k, l \text{ が非混合} \wedge (h+k+l) \text{ が奇数のとき} \\ 0 & \cdots h, k, l \text{ が混合のとき} \end{cases} \quad (38)
 \end{aligned}$$

となる。KCl の構造因子  $F_{\text{KCl}}$  は、 $\text{K}^+$  イオンの原子散乱因子を  $f_{\text{K}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$  とすると、式 (31) から同様に、

$$\begin{aligned}
 F_{\text{KCl}} &= \left\{ f_{\text{K}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + f_{\text{Cl}^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{\pi i(h+k+l)} \right\} \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right\} \\
 &= \begin{cases} 4 \left\{ f_{\text{K}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + f_{\text{Cl}^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \right\} & \cdots h, k, l \text{ が非混合} \wedge (h+k+l) \text{ が偶数のとき} \\ 4 \left\{ f_{\text{K}^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) - f_{\text{Cl}^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \right\} & \cdots h, k, l \text{ が非混合} \wedge (h+k+l) \text{ が奇数のとき} \\ 0 & \cdots h, k, l \text{ が混合のとき} \end{cases} \quad (39)
 \end{aligned}$$

となる。式 (38)、式 (39) から、NaCl や KCl では、面指数  $hkl$  が混合のときに回折 X 線の強度が 0 となる (回折線が消滅する) ことが分かる。また、面指数  $hkl$  が非混合のときであっても、 $(h+k+l)$  が偶数のときと奇数のときで、構造因子が変化することに注意する必要がある。

#### 2.4.2 ローレンツ因子 $L$

【問 7】ディフラクトメーターにおけるローレンツ因子  $L$  を求めたい。ここでは、ローレンツ因子  $L$  を次の 3 つの小因子に分けて考える。

- 回折線の広がりによる小因子  $L_1$
- 回折に寄与する結晶粒数による小因子  $L_2$
- カウンターの配置による小因子  $L_3$

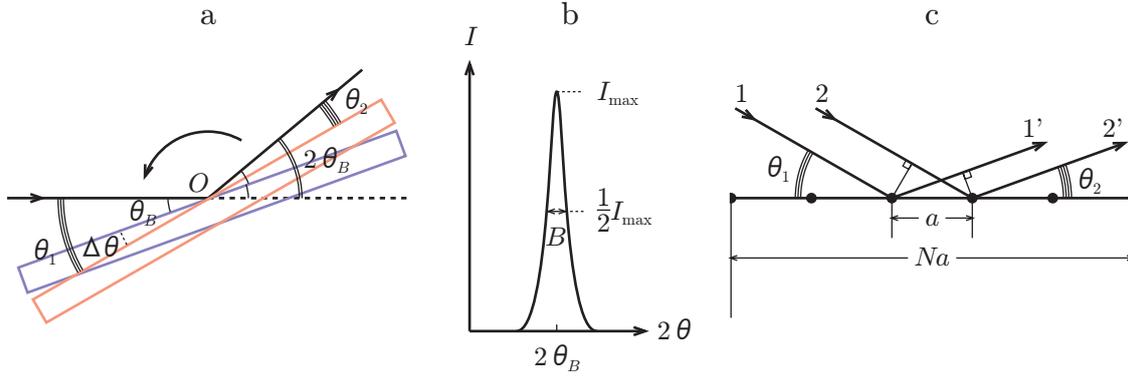


図 9: 積分強度  $I_{int}$  のブラッグ角  $\theta_B$  依存性。(a) ブラッグ角  $\theta_B$  から  $\Delta\theta$  回転する試料、(b) 散乱角  $2\theta$  に対する回折強度  $I$ 、(c) ブラッグ角  $\theta_B$  から  $\Delta\theta$  回転する試料の結晶面。(a) において、青い面は散乱角  $2\theta_B$  に対応する面であり、赤い面はブラッグ角  $\theta_B$  から  $\Delta\theta$  回転した面である。(b) において、横軸は散乱角  $2\theta$  であり、縦軸は回折強度  $I$  である。

回折 X 線は、式 (29) のブラッグの式を正確に満たすような角度  $\theta_B$  (ブラッグ角) で、X 線が試料に入射されたときのみ観測される。しかしながら、図 9(b) のように、ディフラクトメーターで観測される回折線には広がりがあり、入射角  $\theta$  が  $\theta_B \leq \theta \leq \theta_B + \Delta\theta$  となる X 線によっても、回折 X 線が観測される。このような回折線の広がり、回折 X 線の積分強度  $I_{int}$  を計算することで求められる。積分強度  $I_{int}$  とは、図 9(b) の回折線に囲まれた面積のことであり、回折線のピーク強度  $I_{max}$  と半値幅  $B$  により、

$$I_{int} = I_{max}B \quad (40)$$

と近似される<sup>[8]</sup>。積分強度  $I_{int}$  はブラッグ角  $\theta_B$  の値に依存する。このことをピーク強度  $I_{max}$  と半値幅  $B$  のブラッグ角  $\theta_B$  への依存性から導く。

ピーク強度  $I_{max}$  のブラッグ角  $\theta_B$  依存性を求める。図 9(a) のように、試料は点  $O$  を中心にしてブラッグ角  $\theta_B$  から  $\Delta\theta$  回転している。X 線は角度  $\theta_1 = \theta_B + \Delta\theta$  で入射し、角度  $\theta_2 = \theta_B - \Delta\theta$  で散乱される。図 9(c) は図 9(a) を拡大して見たものである。図 9(c) に示したように、原子間距離を  $a$  とすると、結晶面の長さは  $Na$  と表される。このとき入射 X 線 1、2 の光路差  $\Delta_{12}$  は  $\Delta_{12} = a \cos \theta_1$  となり、回折 X 線 1'、2' の光路差  $\Delta_{1'2'}$  は  $\Delta_{1'2'} = a \cos \theta_2$  となることから、隣接する原子によって散乱された 2 本の X 線の光路差  $\delta_{12}$  は、

$$\begin{aligned} \delta_{12} &= \Delta_{1'2'} - \Delta_{12} = a \cos \theta_2 - a \cos \theta_1 = a \{ \cos(\theta_B - \Delta\theta) - \cos(\theta_B + \Delta\theta) \} \\ &= a \{ \cos \theta_B \cos \Delta\theta + \sin \theta_B \sin \Delta\theta - (\cos \theta_B \cos \Delta\theta - \sin \theta_B \sin \Delta\theta) \} \\ &= 2a \sin \theta_B \sin \Delta\theta \\ &\sim 2a \Delta\theta \sin \theta_B \quad (\Delta\theta \ll 1 \text{ より}) \end{aligned} \quad (41)$$

となる。この結晶面の両端の原子によって散乱された 2 本の X 線の光路差は、結晶面の長さが  $Na$  であることから、 $2Na\Delta\theta \sin \theta_B$  となる。両端の原子による散乱 X 線の光路差が 1 波長分のとき、その内側の原子による散乱 X 線の光路差は全て 1 波長に満たず、散乱 X 線同士が打ち消し合い、回折強度  $I$  は 0 になる。よって、回折強度  $I$  が 0 になる条件は、

$$2Na\Delta\theta \sin \theta_B = \lambda \iff \Delta\theta = \frac{\lambda}{2Na \sin \theta_B} \propto \frac{1}{\sin \theta_B} \quad (42)$$

となる。ピーク強度  $I_{max}$  は  $\Delta\theta$  に依存する [7] ため、式 (42) から、ピーク強度  $I_{max}$  は  $\frac{1}{\sin\theta_B}$  に比例することが分かる。 $\theta_B = 0$  のとき  $\frac{1}{\sin\theta_B} = \infty$  となり、 $\theta_B = \frac{\pi}{2}$  のとき  $\frac{1}{\sin\theta_B} = 1$  となるので、ピーク強度  $I_{max}$  は低角側では大きくなり、高角側では小さくなる。また、半値幅  $B$  は  $\frac{1}{\cos\theta_B}$  に比例し [7]、ピーク強度  $I_{max}$  とは逆に、低角側では小さくなり、高角側では大きくなる。よって、式 (40) から、積分強度  $I_{int}$  は、

$$I_{int} = I_{max}B \propto \frac{1}{\sin\theta_B} \frac{1}{\cos\theta_B} = \frac{2}{\sin 2\theta_B} \quad (43)$$

となり、 $\frac{1}{\sin 2\theta_B}$  に比例することが分かる。したがって、回折線の広がりによる小因子  $L_1$  は、

$$L_1 = \frac{1}{\sin 2\theta_B} \quad (44)$$

と与えられる。

粉末試料の場合には、散乱角  $2\theta_B$  の X 線回折に寄与する結晶粒が、全結晶粒に対してどの程度あるかにより、積分強度が変化する。結晶粒はでたらめに並んでいるため、図 10(a) のように、散乱角  $2\theta_B$  の X 線をその母線とする回折円錐（青い二等辺三角形）と、その回折円錐の形成に寄与する結晶粒の面法線の分布（赤い帯）を考える。図 10(a) は、回折円錐、及び、面法線の分布の  $xz$  平面への射影であり、等辺  $r$  の青い二等辺三角形は、母線の長さ  $r$  の回折円錐を表し、幅  $r\Delta\theta$  の赤い帯は、入射角  $\theta$  を  $\theta_B \leq \theta \leq \theta_B + \Delta\theta$  とする結晶粒の面法線の分布を表す。緑の面は、青い二等辺三角形の形成に寄与する結晶粒の結晶面の 1 つであり、その面法線は半径  $r$  の球上で赤い帯の形成に寄与する。全結晶粒数を  $N$  とし、X 線回折に寄与する結晶粒数を  $\Delta N$  とすると、 $\frac{\Delta N}{N}$  は、半径  $r$  の球の表面積に対する赤い帯の面積の比に等しく、図 10(a) から、

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r\Delta\theta \cdot 2\pi r \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_B\right)}{4\pi r^2} = \frac{\Delta\theta \cos\theta_B}{2} \quad (45)$$

となる。式 (45) から、低角側ほど回折に寄与する結晶粒数が多いことが分かる。積分強度は  $\frac{\Delta N}{N}$  に比例するため、回折に寄与する結晶粒数による小因子  $L_2$  は、

$$L_2 = \cos\theta_B \quad (46)$$

と与えられる。

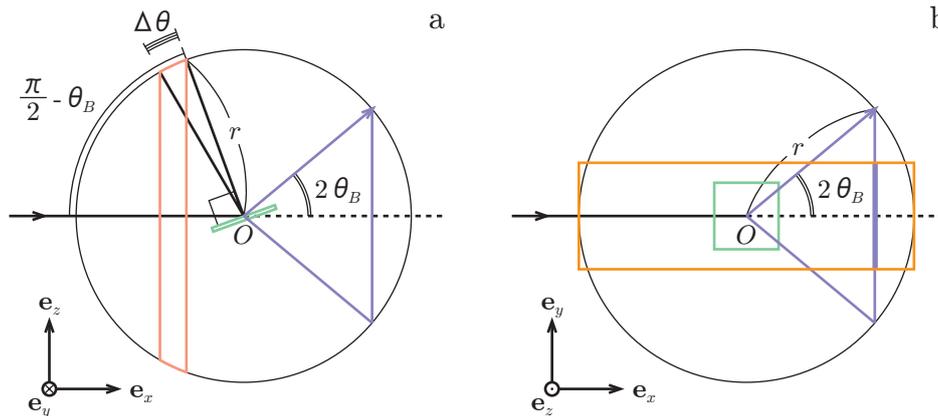


図 10: 散乱角  $2\theta_B$  の X 線をその母線とする回折円錐と (a) 回折円錐の形成に寄与する結晶粒の面法線の分布 ( $xz$  平面への射影) (b) カウンターの測定範囲 ( $xy$  平面への射影)。青い三角形は、散乱角  $2\theta_B$  の X 線をその母線とする回折円錐、緑の面は、回折円錐の形成に寄与する結晶粒の結晶面の 1 つ、赤い帯は、回折円錐の形成に寄与する結晶粒の面法線の分布であり、オレンジの帯は、カウンターの測定範囲である。

相対回折強度は、ある回折線の一定の長さあたりの積分強度  $I_{int}$  ( 図 10(a) の回折円錐により示された全回折強度ではない) を比較することによって得られる。図 10(b) は、回折円錐、及び、カウンターの測定範囲の  $xy$  平面への射影 ( 図 10(a) を上から見た図) である。青い二等辺三角形は、回折円錐を表し、オレンジの帯は、カウンターによって測定される範囲を表す。カウンターによって測定可能な回折円錐の範囲は青い太線で示されている。円錐の弧の長さが長くなるほど、全回折強度に対する積分強度  $I_{int}$  が小さくなるので、積分強度  $I_{int}$  は円錐の弧の長さに反比例する。図 10(b) から、円錐の弧の長さは  $2\pi r \sin 2\theta_B$  となるので、ある回折線の一定の長さあたりの積分強度は、 $\frac{1}{\sin 2\theta_B}$  に比例する。よって、カウンターの配置による小因子  $L_3$  は、

$$L_3 = \frac{1}{\sin 2\theta_B} \quad (47)$$

と与えられる。

ローレンツ因子  $L$  は、これまで述べてきた、回折線の広がりによる小因子  $L_1$ 、回折に寄与する結晶粒数による小因子  $L_2$ 、カウンターの配置による小因子  $L_3$  の 3 つの小因子をかけ合わせたものである。 $\theta_B$  を改めて  $\theta$  とすれば、ローレンツ因子  $L$  は、

$$L = L_1 L_2 L_3 = \frac{1}{\sin 2\theta} \cos \theta \frac{1}{\sin 2\theta} = \frac{\cos \theta}{\sin^2 2\theta} = \frac{\cos \theta}{4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (48)$$

となる。

### 2.4.3 偏光因子 $P$

【問 7】1 個の電子によって散乱された X 線の強度  $I_{sc}$  は、

$$I_{sc} = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (49)$$

と定義される [4][5][7]。ここで、 $I_0$  は入射 X 線の強度、 $K$  は定数、 $r$  は電子からの距離であり、 $\alpha$  は電子が加速される方向と散乱 X 線の進行方向とのなす角である。式 (49) から、散乱 X 線の強度  $I_{sc}$  は散乱方向によって変化することが分かる。図 11 に、1 個の電子によって散乱される X 線の様子を示す。

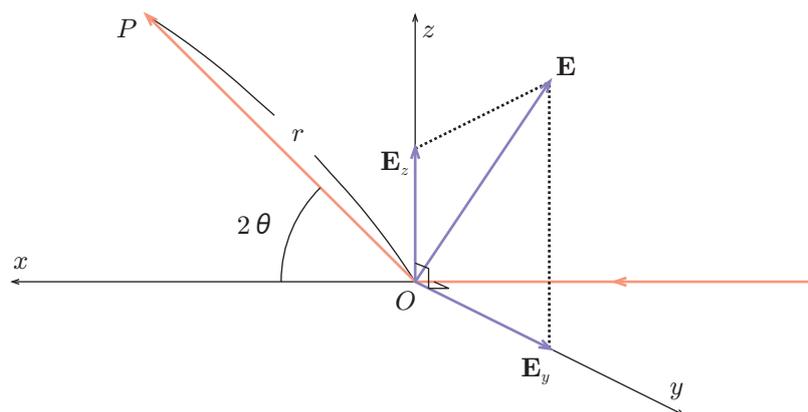


図 11: 1 個の電子によって散乱される X 線の様子。 $x$  軸方向へ進む入射 X 線は、原点  $O$  にいる電子によって、 $xz$  平面上に散乱角  $2\theta$  で散乱される。赤い線は入射 X 線、及び、散乱 X 線であり、青い線は X 線の電場  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_y + \mathbf{E}_z$  である。

図 11 のように、 $x$  軸方向へ進む入射 X 線が、原点  $O$  にいる電子によって、 $xz$  平面上に散乱角  $2\theta$  で散乱されるとする。このとき点  $P$  における散乱 X 線の強度  $I_{sc}(P)$  を求める。 $x$  軸方向へ進む入射 X 線は、 $yz$  平面上に任意の方向を向いた電場  $\mathbf{E}$  を持ち、

$$|\mathbf{E}|^2 = |\mathbf{E}_y + \mathbf{E}_z|^2 = |\mathbf{E}_y|^2 + |\mathbf{E}_z|^2 \quad (50)$$

と表されるとする。ここで、 $\mathbf{E}_y$  は電場  $\mathbf{E}$  の  $y$  軸方向の成分であり、 $\mathbf{E}_z$  は電場  $\mathbf{E}$  の  $z$  軸方向の成分である。今、入射 X 線は偏光性を持たず、 $\mathbf{E}$  の方向はランダムであるため、平均的な  $\mathbf{E}_y$  と  $\mathbf{E}_z$  は等しい。よって、式 (50) から、

$$|\mathbf{E}_y|^2 = |\mathbf{E}_z|^2 = \frac{1}{2}|\mathbf{E}|^2 \quad (51)$$

となる。入射 X 線の強度  $I_0$  は、電場の二乗に比例するので、 $y$  軸方向の成分を  $I_{0y}$  とし、 $z$  軸方向の成分を  $I_{0z}$  とし、式 (51) から、

$$I_{0y} = I_{0z} = \frac{1}{2}I_0 \quad (52)$$

となる。また、点  $P$  での散乱強度  $I_{sc}(P)$  は、 $y$  軸方向の散乱強度  $I_{scy}(P)$  と  $z$  軸方向の散乱強度  $I_{scz}(P)$  により、

$$I_{sc}(P) = I_{scy}(P) + I_{scz}(P) \quad (53)$$

となる。 $y$  軸方向の散乱強度  $I_{scy}(P)$  は、 $\alpha = \frac{\pi}{2}$  より、式 (49) から、

$$I_{scy}(P) = I_{0y} \frac{K}{r^2} \sin^2 \frac{\pi}{2} = I_{0y} \frac{K}{r^2} \quad (54)$$

となり、 $z$  軸方向の散乱強度  $I_{scz}(P)$  は、 $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$  より、式 (49) から、

$$I_{scz}(P) = I_{0z} \frac{K}{r^2} \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} - 2\theta \right) = I_{0z} \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta \quad (55)$$

となる。よって、式 (52) ~ 式 (55) から、点  $P$  における散乱強度  $I_{sc}(P)$  は、

$$I_{sc}(P) = \frac{K}{r^2} (I_{0y} + I_{0z} \cos^2 2\theta) = \frac{K}{r^2} \left( \frac{1}{2}I_0 + \frac{1}{2}I_0 \cos^2 2\theta \right) = I_0 \frac{K}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (56)$$

となり、偏光因子  $P$  は、

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (57)$$

となる。

また、ローレンツ偏光因子  $LP$  は、式 (48) のローレンツ因子  $L$  から係数  $\frac{1}{4}$  を除いた式と、式 (57) の偏光因子  $P$  を用いて、

$$LP = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (58)$$

となる。図 12 に、散乱角  $2\theta$  に対するローレンツ偏光因子  $LP$  の様子を示す。図 12 から分かるように、ローレンツ偏光因子  $LP$  は、低角側 (散乱角  $2\theta \sim 0$ ) では非常に大きく、散乱角  $2\theta$  の増加に伴って急激に減少すると、 $2\theta \sim \frac{\pi}{2}$  付近で最小値を取った後、高角側 (散乱角  $2\theta \sim \pi$ ) において再び大きくなる。

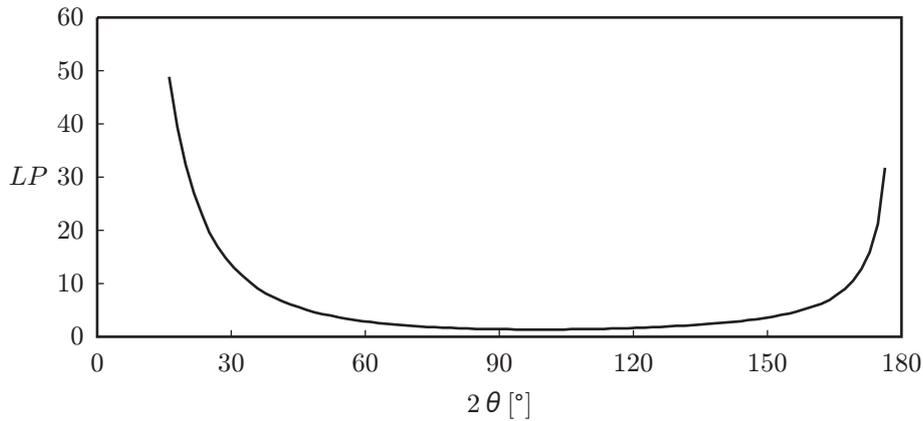


図 12: 散乱角  $2\theta$  に対するローレンツ偏光因子  $LP$  の様子。横軸は散乱角  $2\theta[^\circ]$  であり、縦軸はローレンツ偏光因子  $LP$  である。

#### 2.4.4 多重度因子 $m$

立方晶系において、 $(100)$  面に等価な面は  $(010)$ 、 $(001)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$  である。等価な面は全て面間隔が等しいため、これらの面から散乱された X 線は、散乱角  $2\theta$  の値も全て等しくなる。ある  $(hkl)$  面に等価な面が多いとき、その散乱角  $2\theta$  における回折強度  $I$  も大きくなる。よって、多重度因子  $m$  は、ある  $(hkl)$  面に等価な面の数として定義される。ある  $(hkl)$  面に等価な面の数は、結晶系の種類によって異なるため（例えば、立方晶では  $(100)$  と  $(001)$  は等価な面であるが、正方晶では等価な面でない）、多重度因子  $m$  も結晶系の種類によって異なる。

#### 2.4.5 温度因子（デバイ・ワラー因子） $DW$

【問 16(3)】温度因子（デバイ・ワラー因子） $DW$  は、結晶中の原子の熱振動（格子振動）による因子である。結晶中の原子は格子振動をしているため、結晶面は固定されず（厚みを持ち）、面間隔  $d$  は変化する。このため、格子振動がある結晶では、散乱 X 線同士の強め合い（回折）が不完全なものとなる。つまり、原子の平均位置からのずれを  $u$  とすると（このとき結晶面の厚みが  $2u$  となる）、 $\frac{u}{d}$  が大きいほど、散乱 X 線同士の強め合いが不完全となり、X 線の回折強度  $I$  は減衰する<sup>[5][7]</sup>。 $\frac{u}{d}$  が大きくなる要因として、

- 温度が高くなることによって、原子の位置のずれ  $u$  が大きくなる。
- 散乱角  $2\theta$  が大きくなることによって、式 (29) のブラッグの式を満たす面間隔  $d$  が小さくなる。

が挙げられる。この減衰を回折強度  $I$  に加味するために、因子  $e^{-M}$  を考え、原子散乱因子  $f$  を、

$$f = f_0 e^{-M} \quad (59)$$

と置きなす。ここで、 $f_0$  は格子振動が無い場合の原子散乱因子であり、 $M$  は、原子の位置のずれの二乗の平均  $\overline{u^2}$  を用いて、

$$M = 2\pi^2 \frac{\overline{u^2}}{d^2} = 2\pi^2 \left\{ \frac{\overline{u^2}}{\left(\frac{\lambda}{2\sin\theta}\right)^2} \right\} = 8\pi^2 \overline{u^2} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \equiv C \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \quad (60)$$

と与えられる<sup>[7]</sup>。回折強度  $I$  は構造因子  $|F|^2$  に比例し、第 2.4.1 節から、構造因子  $|F|^2$  は原子散乱因子  $f^2$  に依存するため、デバイ・ワラー因子  $DW$  は、

$$DW = e^{-2M} \quad (61)$$

となる。図 13 に、 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  に対する NaCl のデバイ・ワラー因子  $DW$  の様子を示す。ここで、 $C = 1.5 [^{\circ}]^2$  とした。図 13 から分かるように、デバイ・ワラー因子  $DW$  は、 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  が大きくなる（散乱角  $2\theta$  が大きくなる）ほど減少していく。デバイ・ワラー因子  $DW$  は、回折強度  $I$  の温度変化を与える。

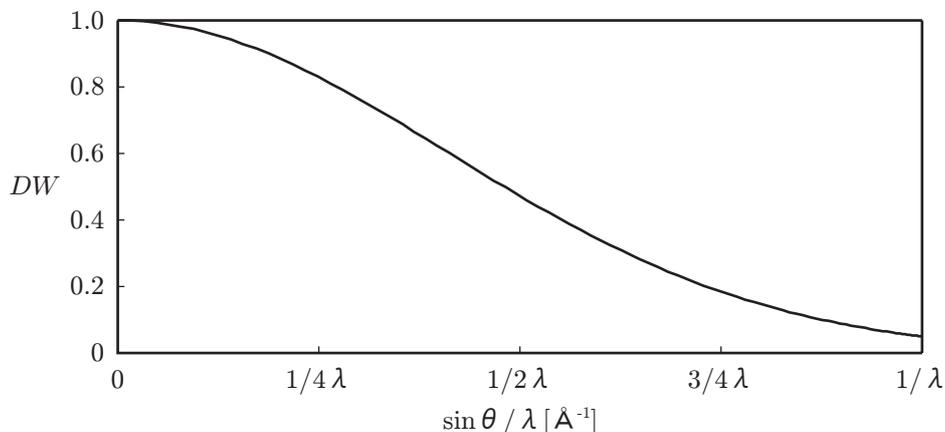


図 13:  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  に対するデバイ・ワラー因子  $DW$  の様子。横軸は  $\frac{\sin\theta}{\lambda} [^{\circ}\text{Å}^{-1}]$  であり、縦軸はデバイ・ワラー因子  $DW$  である。 $C = 1.5 [^{\circ}]^2$  とした。

### 3 装置

図 14 に、装置構成図を示す。図 14 に示したように、装置は、コンピュータ、粉末 X 線回折装置（ディフラクトメーター）、ユニットクーラーからなる。ディフラクトメーターにおいて、散乱角  $2\theta$  ごとの回折 X 線の強度が測定され、そのデータがコンピュータへと送られる。ディフラクトメーターは、X 線管球のフィラメントにかかる高電圧により、非常に高温になるため、ユニットクーラーから冷却水を送り込み、冷却する。

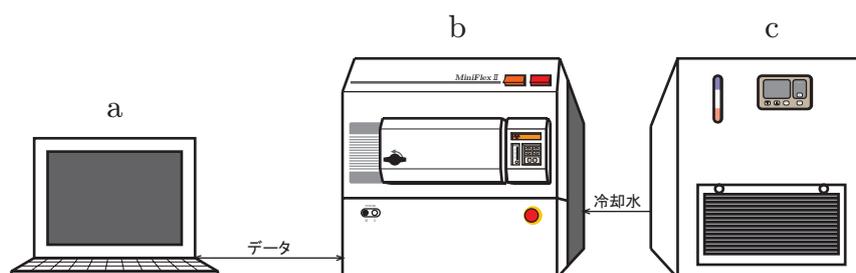


図 14: 装置構成図。装置は、(a) コンピュータ、(b) 粉末 X 線回折装置（ディフラクトメーター）、(c) ユニットクーラーからなる。

図 15 に、ディフラクトメーターの概略図を示す。ディフラクトメーターは、X 線管球、ソーラースリット、発散スリット、試料、散乱スリット、受光スリット、カウンターからなる。ソーラースリットは 2 つあり、一方は X 線管球と発散スリットとの間に置かれ、もう一方は散乱スリットと受光スリットとの間に置かれている。X 線管球から放出された X 線は、ソーラースリットにより垂直方向のばらつきを取り除かれ、発散スリットにより水平方向のばらつきを取り除かれ、試料へと入射する。試料により散乱された X 線は

散乱スリットを通過する。散乱スリットは、X線の水平方向のばらつきを制御することで、試料外からの散乱X線をカットする。散乱スリットを通過したX線は、ソーラスリットにより垂直方向のばらつきを取り除かれ、受光スリット上の焦点に水平方向の集光をする。また、Oを中心に試料が $\theta$ 回転すると、それに同期してカウンターは $2\theta$ 回転する。これにより、【問5】X線の入射角 $\theta$ と散乱角 $2\theta$ は、 $\theta$ の値によらず常に保たれる。さらに、このような回転方法を用いると、受光スリットにおいて、常に散乱X線が集光するため、大きな回折強度と高い分解能を持った回折パターンを得ることができる<sup>[5][7]</sup>。

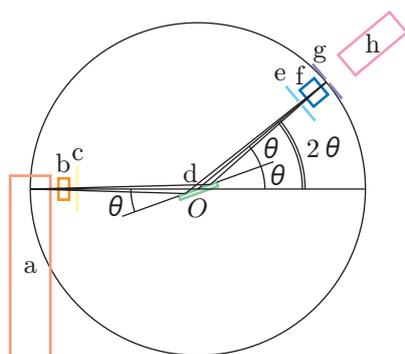


図 15: ディフラクトメーターの概略図。ディフラクトメーターは、(a)X線管球、(b)ソーラスリット、(c)発散スリット、(d)試料、(e)散乱スリット、(f)ソーラスリット、(g)受光スリット、(h)カウンターからなる。

図 16 に、試料と試料を準備するための器具を示す。本実験では、試料に塩化ナトリウム NaCl と塩化カリウム KCl を用いた。乳鉢でこれら試料の粉末を細かくすりつぶし、すりつぶした試料をさじを用いて試料板へとのせる。その際、試料表面が均一となるように注意する。

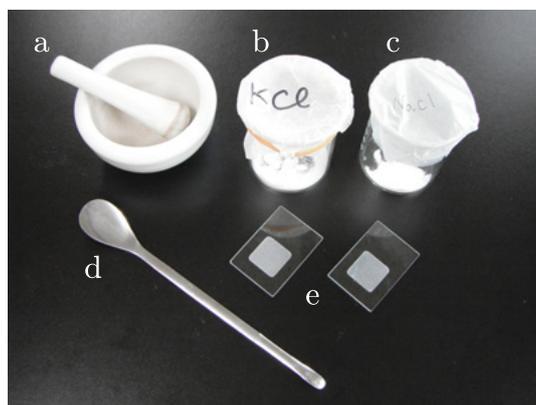


図 16: 試料と試料を準備するための器具。(a) 乳鉢、(b) 塩化カリウム KCl、(c) 塩化ナトリウム NaCl、(d) さじ、(e) 試料板。

## 4 実験手順

以下の手順により、NaCl と KCl の回折パターンを測定した。

1. パソコン (図 14(a))、ディフラクトメーター (図 14(b))、ユニットクーラー (図 14(c)) の電源を入れた。
2. 乳鉢 (図 16(a)) に NaCl (図 16(c)) を入れ、粉末がサラサラな手触りになるまですりつぶした。
3. さじ (図 16(d)) を用いて、試料板 (図 16(e)) にすりつぶした NaCl の粉末をふんわりのせた。
4. NaCl をふんわりのせた試料をディフラクトメーターの試料台に設置した。
5. パソコンの rigaku を起動し、NaCl をふんわりのせた試料の回折パターンを測定した。
6. さじを用いて、試料板にすりつぶした NaCl の粉末をぎゅっと詰めた。
7. 4、5 と同様の手順で、NaCl をぎゅっと詰めた試料の回折パターンを測定した。
8. 2~7 と同様の手順で、KCl の回折パターンを測定した。
9. パソコンの PDXL を起動し、測定した 4 つの回折パターンについて、散乱角  $2\theta$  [°]、ピーク強度  $I_{max}$  [cps]、半値幅  $B$  [°] を計測した。

4 つの試料全ての測定が終了した後、パソコン、ディフラクトメーター、ユニットクーラーの電源を落とすが、このときユニットクーラーの電源は、ディフラクトメーターの電源が落ちて 10 分程度経過してから落とすことに注意する。これは、ディフラクトメーターのフィラメントが非常に高温になっており、ディフラクトメーターの電源を落としても、すぐには熱が下がらないためである。

## 5 結果

この節では、本実験の測定結果と解析結果について述べる。

### 5.1 測定結果

図 17 に、NaCl をふんわりのせた試料、NaCl をぎゅっと詰めた試料、それぞれにおける、回折パターンを示す。また、【問 14(1)】表 1 に、NaCl をふんわりのせた試料、NaCl をぎゅっと詰めた試料、それぞれにおける、各回折線の散乱角  $2\theta$  [°]、ピークカウント数  $I_{max}$  [cps]、半値幅  $B$  [°] の測定値を示す。図 18 に、KCl をふんわりのせた試料、KCl をぎゅっと詰めた試料、それぞれにおける、回折パターンを示す。また、【問 14(1)】表 2 に、KCl をふんわりのせた試料、KCl をぎゅっと詰めた試料、それぞれにおける、各回折線の散乱角  $2\theta$  [°]、ピークカウント数  $I_{max}$  [cps]、半値幅  $B$  [°] の測定値を示す。

### 5.2 解析結果

この小節では、第 5.1 節に示した測定結果について、

- 面指数  $hkl$  の決定
- 相対強度  $RI_{calc}(hkl)$  の計算

を行う。

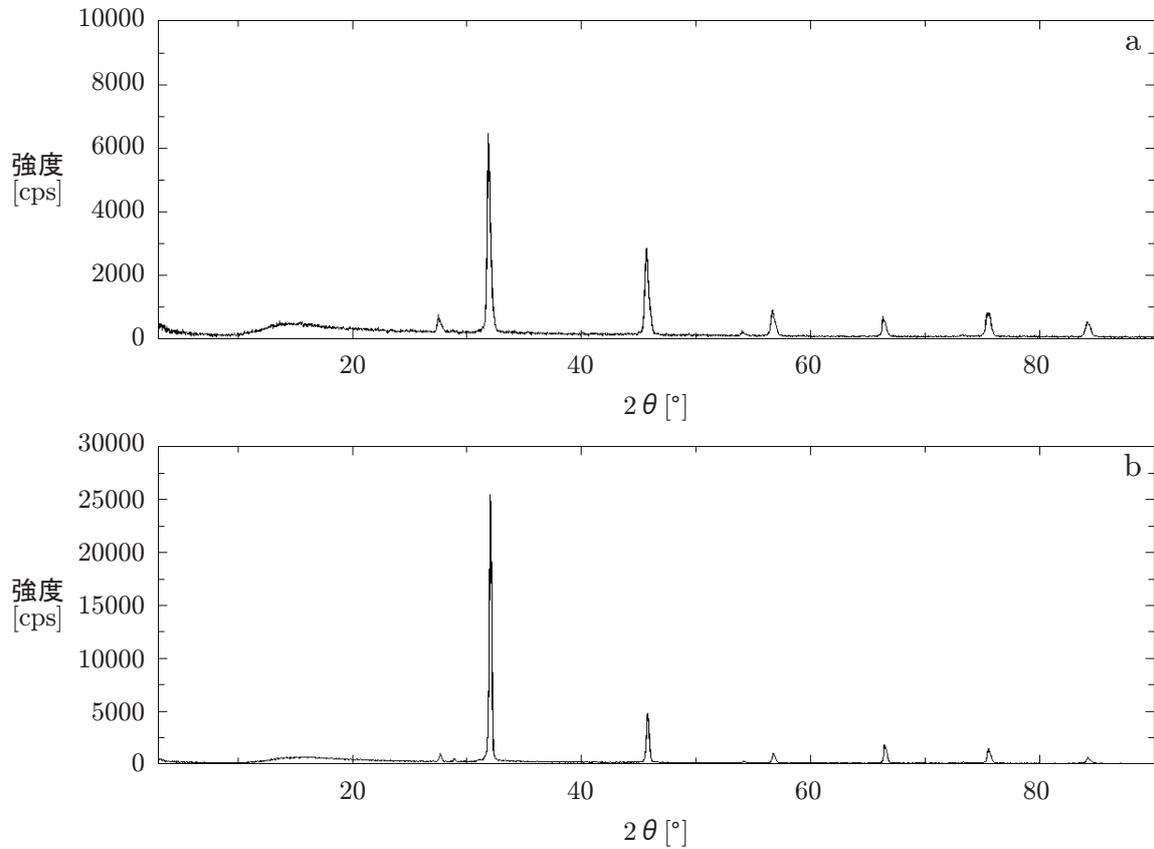


図 17: NaCl における回折パターン。(a) ふんわりのせた試料、(b) ぎゅっと詰めた試料。横軸は散乱角  $2\theta$  [°] であり、縦軸は強度  $I$  [cps] である。

表 1: NaCl における各回折線の散乱角  $2\theta$  [°]、ピークカウント数  $I_{max}$  [cps]、半値幅  $B$  [°] の測定値。

(a)NaCl をふんわりのせた試料				(b)NaCl をぎゅっと詰めた試料			
Peak No.	$2\theta$ [°]	$I_{max}$ [cps]	$B$ [°]	Peak No.	$2\theta$ [°]	$I_{max}$ [cps]	$B$ [°]
1	27.4562	290.41	0.3951	1	27.6881	498.22	0.2315
2	31.7948	4121.12	0.3034	2	32.0234	19313.01	0.1876
3	45.5700	1857.52	0.3800	3	45.7584	3618.4	0.2200
4	54.0132	101.34	0.2286	4	54.1708	128.54	0.2209
5	56.5781	565.26	0.3899	5	56.7429	790.56	0.2200
6	66.3064	556.41	0.2323	6	66.4567	1664.56	0.1936
7	75.3906	630.5	0.3899	7	75.5241	1377.55	0.2094
8	84.1408	382.4	0.3963	8	84.2215	507.8	0.2591

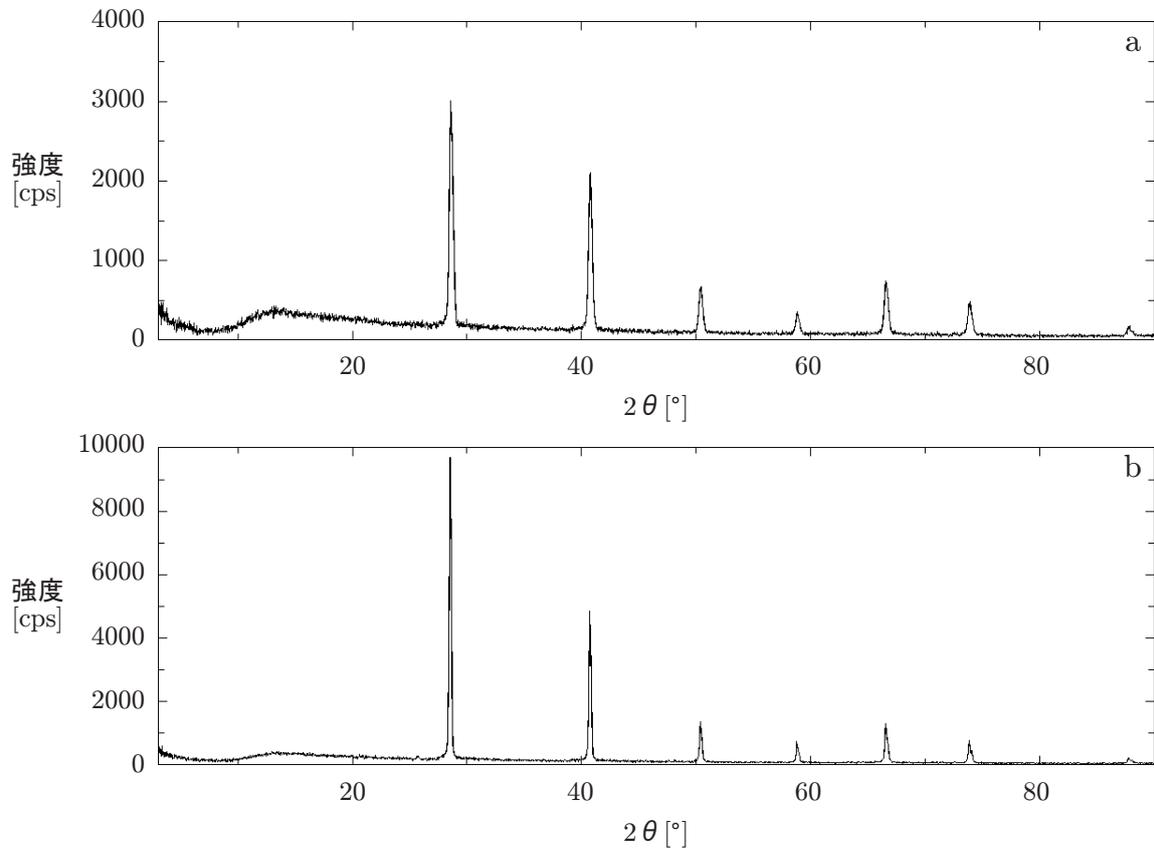


図 18: KCl における回折パターン。(a) ふんわりのせた試料、(b) ぎゅっと詰めた試料。横軸は散乱角  $2\theta$  [°] であり、縦軸は強度  $I$  [cps] である。

表 2: KCl における各回折線の散乱角  $2\theta$  [°]、ピークカウント数  $I_{max}$  [cps]、半値幅  $B$  [°] の測定値。

(a) KCl をふんわりのせた試料				(b) KCl をぎゅっと詰めた試料			
Peak No.	$2\theta$ [°]	$I_{max}$ [cps]	$B$ [°]	Peak No.	$2\theta$ [°]	$I_{max}$ [cps]	$B$ [°]
1	28.5385	1943.84	0.3499	1	28.5281	7230.11	0.1791
2	40.6946	1364.02	0.3483	2	40.7079	3951.14	0.1641
3	50.3457	425.74	0.3528	3	50.3706	1119.81	0.1645
4	58.8045	198.82	0.3168	4	58.7970	617.75	0.1458
5	66.5487	555.71	0.2994	5	66.5515	1154.63	0.1660
6	73.8402	334.5	0.3261	6	73.8675	680.54	0.1707
7	87.8674	91.82	0.3327	7	87.8007	158.18	0.2137

### 5.2.1 面指数 $hkl$ の決定

【問 14(2)】表 1、表 2 にある散乱角  $2\theta$  の測定値から、各回折線の面指数  $hkl$  を決定したい。ピーク No. を  $i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) とし、式 (29) のブラッグの式を満たす NaCl (KCl) の  $(h_i k_i l_i)$  面を考える。NaCl (KCl) は立方晶であるので、 $(h_i k_i l_i)$  面の面間隔  $d_i$  は、式 (17) から、

$$\frac{1}{d_i^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{a^2} = \frac{N_i}{a^2} \iff a^2 = N_i d_i^2 \quad (62)$$

を満たす。ここで、

$$N_i = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2 \quad (63)$$

とした。式 (62) と式 (62) において  $i = 1$  としたものをを用いて、

$$N_i = \frac{a^2}{d_i^2} = N_1 \frac{d_1^2}{d_i^2} \quad (64)$$

と表せる。また、式 (29) のブラッグの式から、面間隔  $d_i$  は散乱角  $2\theta_i$  を用いて、

$$\frac{1}{d_i^2} = \left( \frac{2 \sin \theta_i}{\lambda} \right)^2 = \frac{4 \sin^2 \theta_i}{\lambda^2} \quad (65)$$

となる。式 (62) ~ 式 (65) を用い、次の手順で各回折線の面指数を決定する。

1. 式 (65) から、散乱角の測定値  $2\theta_i$  を用いて  $\frac{1}{d_i^2}$  を求める。
2. 式 (64) に、1 で求めた  $\frac{1}{d_i^2}$  と  $N_1 = 1$  を代入し、 $N_i$  を求める。
3.  $N_i$  は自然数でなくてはならないので、2 で求めた  $N_i$  の小数点以下を四捨五入し、新たに  $N_i$  とする。
4. 式 (62) から、1 で求めた  $\frac{1}{d_i^2}$  と 3 で求めた  $N_i$  を用いて、各  $i$  についての格子定数  $a$  を求め、それを  $a_i$  とする。
5. 式 (64) に  $N_1 = 2, 3, 4, \dots$  と代入し、2、3、4 の手順を繰り返しながら、4 で求めた格子定数  $a_i$  が全ての  $i$  について一定 (格子定数  $a_i$  の分散を最小) とするような  $N_i$  の値を求める。
6. 式 (63) から、5 で求めた  $N_i$  を用いて面指数  $h_i k_i l_i$  を求める。
7. 6 で求めた面指数  $h_i k_i l_i$  が NaCl (KCl) の消滅則を満足しているか確かめる。

表 3 に、表 1 にある散乱角  $2\theta$  の測定値から計算した、NaCl をふんわりのせた試料、NaCl をぎゅっと詰めた試料、それぞれにおける、各回折線の散乱角  $2\theta$  [°]、面間隔  $d_{hkl}$  [Å]、面指数  $hkl$ 、格子定数  $a$  [Å] を示す。表 4 に、表 2 にある散乱角  $2\theta$  の測定値から計算した、KCl をふんわりのせた試料、KCl をぎゅっと詰めた試料、それぞれにおける、各回折線の散乱角  $2\theta$  [°]、面間隔  $d_{hkl}$  [Å]、面指数  $hkl$ 、格子定数  $a$  [Å] を示す。ここで、波長  $\lambda$  は CuK $\alpha$  線の波長  $\lambda = 1.541838$  [Å]<sup>[7]</sup> とした。表 3、表 4 から、誤差幅付きの格子定数  $a$  を求める。表 3(a) から、NaCl をふんわりのせた試料では  $a = 5.633 \pm 0.002$  [Å] となり、表 3(b) から、NaCl をぎゅっと詰めた試料では  $a = 5.613 \pm 0.006$  [Å] となる。NaCl の格子定数  $a$  は  $a = 5.639$  [Å] である<sup>[7]</sup> ので、NaCl をふんわりのせた試料の方が、NaCl をぎゅっと詰めた試料よりも、文献値に近い結果が得られていることが分かる。また、表 4(a) から、KCl をふんわりのせた試料では  $a = 6.278 \pm 0.004$  [Å] となり、表 4(b) から、KCl をぎゅっと詰めた試料では  $a = 6.277 \pm 0.004$  [Å] となる。KCl では、2 つの試料から得られた格子定数  $a$  はほとんど同じ値であることが分かる。KCl の格子定数  $a$  は  $a = 6.290$  [Å] である<sup>[7]</sup> ので、どちらの試料においても、文献値に近い結果が得られていることが分かる。

表 3: NaCl における各回折線の散乱角  $2\theta$  [°]、面間隔  $d_{hkl}$  [Å]、面指数  $hkl$ 、格子定数  $a$  [Å]。

(a)NaCl をふんわりのせた試料					(b)NaCl をぎゅっと詰めた試料				
Peak No.	$2\theta$ [°]	$d_{hkl}$ [Å]	$hkl$	$a$ [Å]	Peak No.	$2\theta$ [°]	$d_{hkl}$ [Å]	$hkl$	$a$ [Å]
1	27.4562	3.2485	111	5.6266	1	27.6881	3.2218	111	5.5804
2	31.7948	2.8144	200	5.6289	2	32.0234	2.7949	200	5.5897
3	45.5700	1.9906	220	5.6303	3	45.7584	1.9829	220	5.6084
4	54.0132	1.6977	311	5.6307	4	54.1708	1.6931	311	5.6155
5	56.5781	1.6267	222	5.6350	5	56.7429	1.6224	222	5.6200
6	66.3064	1.4097	400	5.6387	6	66.4567	1.4068	400	5.6274
7	75.3906	1.2608	420	5.6384	7	75.5241	1.2589	420	5.6299
8	84.1408	1.1506	422	5.6365	8	84.2215	1.1497	422	5.6321

表 4: KCl における各回折線の散乱角  $2\theta$  [°]、面間隔  $d_{hkl}$  [Å]、面指数  $hkl$ 、格子定数  $a$  [Å]。

(a)KCl をふんわりのせた試料					(b)KCl をぎゅっと詰めた試料				
Peak No.	$2\theta$ [°]	$d_{hkl}$ [Å]	$hkl$	$a$ [Å]	Peak No.	$2\theta$ [°]	$d_{hkl}$ [Å]	$hkl$	$a$ [Å]
1	28.5385	3.1277	200	6.2555	1	28.5281	3.1288	200	6.2577
2	40.6946	2.2171	220	6.2710	2	40.7079	2.2164	220	6.2690
3	50.3457	1.8124	222	6.2784	3	50.3706	1.8116	222	6.2755
4	58.8045	1.5703	400	6.2812	4	58.7970	1.5705	400	6.2819
5	66.5487	1.4051	420	6.2839	5	66.5515	1.4051	420	6.2837
6	73.8402	1.2834	422	6.2872	6	73.8675	1.2830	422	6.2852
7	87.8674	1.1111	440	6.2854	7	87.8007	1.1118	440	6.2892

### 5.2.2 相対強度 $RI_{calc}(hkl)$ の計算

【問 15】、【問 16(1)(2)(4)】表 6 に NaCl をふんわりのせた試料の、表 7 に NaCl をぎゅっと詰めた試料の、表 1 にある散乱角  $2\theta$ 、ピーク強度  $I_{max}$ 、半値幅  $B$  の測定値からそれぞれ計算した、第 2.4 節の各因子、積分強度の理論値  $I_{calc}(hkl)$ 、相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$ 、相対強度の測定値  $RI_{obs}(hkl)$  を示す。表 8 に KCl をふんわりのせた試料の、表 9 に KCl をぎゅっと詰めた試料の、表 2 にある散乱角  $2\theta$ 、ピーク強度  $I_{max}$ 、半値幅  $B$  の測定値からそれぞれ計算した、第 2.4 節の各因子、積分強度の理論値  $I_{calc}(hkl)$ 、相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$ 、相対強度の測定値  $RI_{obs}(hkl)$  を示す。また、図 19、図 20 に、面指数  $hkl$  に対する NaCl、KCl の相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$  をそれぞれ示す。表 6～表 9 の各数値は、以下のように求めた。面指数  $hkl$ 、格子定数  $a$  は第 5.2.1 節で求められているので、それらを用いて式 (17) から面間隔  $d$  を求め、得られた面間隔  $d$  を用いて式 (29) から散乱角  $2\theta$  を求めた。また、 $\text{Na}^+$  イオン、 $\text{K}^+$  イオン、 $\text{Cl}^-$  イオンの原子散乱因子  $f_{\text{Na}^+}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $f_{\text{K}^+}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $f_{\text{Cl}^-}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$  は、

$$f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} + c \quad (66)$$

により求めた。ここで、 $a_j$ 、 $b_j$ 、 $c$  には表 5 の値を用いた。構造因子  $F^2$  は式 (38) の  $F_{\text{NaCl}}$ 、または、式 (39) の  $F_{\text{KCl}}$ 、ローレンツ偏光因子  $LP$  は式 (58)、デバイワラー因子  $DW$  は式 (60)、及び、式 (61) から求めた ( $\text{NaCl}$  において  $C = 1.5[ \text{ } ]^{[9]}$  とし、 $\text{KCl}$  において  $C = 2.0[ \text{ } ]^{[10]}$  とした)。積分強度の理論値  $I_{calc}(hkl)$  は、

$$I_{calc}(hkl) = F^2 m LP DW \quad (67)$$

により求め、積分強度の測定値  $I_{obs}(hkl)$  は、式 (40) の  $I_{int}$  を  $I_{obs}(hkl)$  として求めた。相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$ 、相対強度の測定値  $RI_{obs}(hkl)$  は、比率  $\frac{100}{\max I_{calc}(hkl)}$ 、 $\frac{100}{\max I_{obs}(hkl)}$  を求め、この比率を  $I_{calc}(hkl)$ 、 $I_{obs}(hkl)$  に乗じて求めた。

表 5:  $\text{Na}^+$  イオン、 $\text{K}^+$  イオン、 $\text{Cl}^-$  イオンの原子散乱因子  $f$  の係数  $a_j$ 、 $b_j$ 、 $c$ <sup>[8]</sup>。

イオン	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$a_3$	$b_3$	$a_4$	$b_4$	$c$
$\text{Na}^+$	3.2565	2.6671	3.9362	6.1153	1.3998	0.2001	1.0032	14.039	0.404
$\text{K}^+$	7.9578	12.6331	7.4917	0.7674	6.359	-0.002	1.1915	31.9128	-4.9978
$\text{Cl}^-$	18.2915	0.0066	7.2084	1.1717	6.5337	19.5424	2.3386	60.4486	-16.378

表 6: NaCl をふんわりのせた試料における ( $hkl$ ) 面の相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$ 。表中の  $x$  は  $x = \frac{\sin\theta}{\lambda}$  である。また、P.N. は Peak No.、 $f_{\text{Na}^+}$  は  $f_{\text{Na}^+}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $f_{\text{Cl}^-}$  は  $f_{\text{Cl}^-}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $I_{calc}$  は  $I_{calc}(hkl)$ 、 $RI_{calc}$  は  $RI_{calc}(hkl)$  であり、 $RI_{obs}$  は  $RI_{obs}(hkl)$  である。

P.N.	$hkl$	$2\theta[^\circ]$	$x[^{-1}]$	$f_{\text{Na}^+}$	$f_{\text{Cl}^-}$	$F^2$	$m$	$LP$	$x^2[^{-2}]$	$DW$	$I_{calc}$	$RI_{calc}$	$RI_{obs}$
1	111	27.4	0.154	8.98	13.6	341	8	16.4	0.0236	0.932	41600	8.70	9.18
2	200	31.8	0.178	8.68	12.7	7340	6	12.0	0.0315	0.910	479000	100	100
3	220	45.5	0.251	7.63	10.6	5290	12	5.39	0.0630	0.828	284000	59.2	56.5
4	311	54.0	0.294	6.98	9.63	112	24	3.67	0.0867	0.771	7630	1.59	1.85
5	222	56.6	0.307	6.78	9.39	4190	8	3.29	0.0945	0.753	83000	17.3	17.6
6	400	66.4	0.355	6.09	8.67	3490	6	2.31	0.126	0.685	33200	6.93	10.3
7	420	75.5	0.397	5.51	8.19	3000	24	1.79	0.158	0.623	80600	16.8	19.7
8	422	84.2	0.435	5.03	7.83	2640	24	1.51	0.189	0.567	54500	11.4	12.1

表 7: NaCl をぎゅっと詰めた試料における  $(hkl)$  面の相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$ 。表中の  $x$  は  $x = \frac{\sin\theta}{\lambda}$  である。また、P.N. は Peak No.、 $f_{Na+}$  は  $f_{Na+}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $f_{Cl-}$  は  $f_{Cl-}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $I_{calc}$  は  $I_{calc}(hkl)$ 、 $RI_{calc}$  は  $RI_{calc}(hkl)$  であり、 $RI_{obs}$  は  $RI_{obs}(hkl)$  である。

P.N.	$hkl$	$2\theta[^\circ]$	$x[^{-1}]$	$f_{Na+}$	$f_{Cl-}$	$F^2$	$m$	$LP$	$x^2[^{-2}]$	$DW$	$I_{calc}$	$RI_{calc}$	$RI_{obs}$
1	111	27.5	0.154	8.97	13.6	339	8	16.2	0.0238	0.931	41100	8.67	3.18
2	200	31.9	0.178	8.67	12.7	7320	6	11.9	0.0317	0.909	473000	100	100
3	220	45.7	0.252	7.62	10.5	5270	12	5.35	0.0635	0.827	280000	59.1	22.0
4	311	54.2	0.295	6.96	9.61	112	24	3.63	0.0873	0.770	7520	1.59	0.784
5	222	56.8	0.309	6.77	9.37	4170	8	3.26	0.0952	0.752	81800	17.3	4.80
6	400	66.7	0.356	6.07	8.66	3470	6	2.29	0.127	0.683	32600	6.90	8.89
7	420	75.8	0.398	5.49	8.17	2990	24	1.78	0.159	0.621	79300	16.8	7.96
8	422	84.6	0.436	5.01	7.82	2630	24	1.51	0.190	0.565	53700	11.3	3.63

表 8: KCl をふんわりのせた試料における  $(hkl)$  面の相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$ 。表中の  $x$  は  $x = \frac{\sin\theta}{\lambda}$  である。また、P.N. は Peak No.、 $f_{K+}$  は  $f_{K+}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $f_{Cl-}$  は  $f_{Cl-}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $I_{calc}$  は  $I_{calc}(hkl)$ 、 $RI_{calc}$  は  $RI_{calc}(hkl)$  であり、 $RI_{obs}$  は  $RI_{obs}(hkl)$  である。

P.N.	$hkl$	$2\theta[^\circ]$	$x[^{-1}]$	$f_{K+}$	$f_{Cl-}$	$F^2$	$m$	$LP$	$x^2[^{-2}]$	$DW$	$I_{calc}$	$RI_{calc}$	$RI_{obs}$
1	200	28.4	0.159	15.0	13.4	12900	6	15.2	0.0254	0.903	1060000	100	100
2	220	40.7	0.225	13.0	11.2	9390	12	6.96	0.0508	0.816	640000	60.4	69.9
3	222	50.4	0.276	11.6	10.0	7450	8	4.30	0.0761	0.737	189000	17.8	22.1
4	400	58.8	0.319	10.5	9.21	6240	6	3.02	0.102	0.666	75300	7.09	9.26
5	420	66.6	0.356	9.78	8.66	5440	24	2.30	0.127	0.602	180000	17.0	24.5
6	422	74.0	0.390	9.20	8.26	4880	24	1.86	0.152	0.544	118000	11.2	16.0
7	440	88.0	0.451	8.39	7.70	4140	12	1.44	0.203	0.444	31800	3.00	4.49

表 9: KCl をぎゅっと詰めた試料における  $(hkl)$  面の相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$ 。表中の  $x$  は  $x = \frac{\sin\theta}{\lambda}$  である。また、P.N. は Peak No.、 $f_{K+}$  は  $f_{K+}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $f_{Cl-}$  は  $f_{Cl-}(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ 、 $I_{calc}$  は  $I_{calc}(hkl)$ 、 $RI_{calc}$  は  $RI_{calc}(hkl)$  であり、 $RI_{obs}$  は  $RI_{obs}(hkl)$  である。

P.N.	$hkl$	$2\theta[^\circ]$	$x[^{-1}]$	$f_{K+}$	$f_{Cl-}$	$F^2$	$m$	$LP$	$x^2[^{-2}]$	$DW$	$I_{calc}$	$RI_{calc}$	$RI_{obs}$
1	200	28.4	0.159	15.0	13.4	12900	6	15.2	0.0254	0.903	1060000	100	100
2	220	40.7	0.225	13.0	11.2	9390	12	6.96	0.0508	0.816	640000	60.4	50.1
3	222	50.4	0.276	11.6	10.0	7450	8	4.30	0.0761	0.737	189000	17.8	14.2
4	400	58.8	0.319	10.5	9.21	6240	6	3.02	0.102	0.666	75300	7.09	6.96
5	420	66.6	0.356	9.78	8.66	5440	24	2.30	0.127	0.602	180000	17.0	14.8
6	422	74.0	0.390	9.20	8.26	4880	24	1.86	0.152	0.544	118000	11.2	8.97
7	440	88.0	0.451	8.39	7.70	4140	12	1.44	0.203	0.444	31800	3.00	2.61

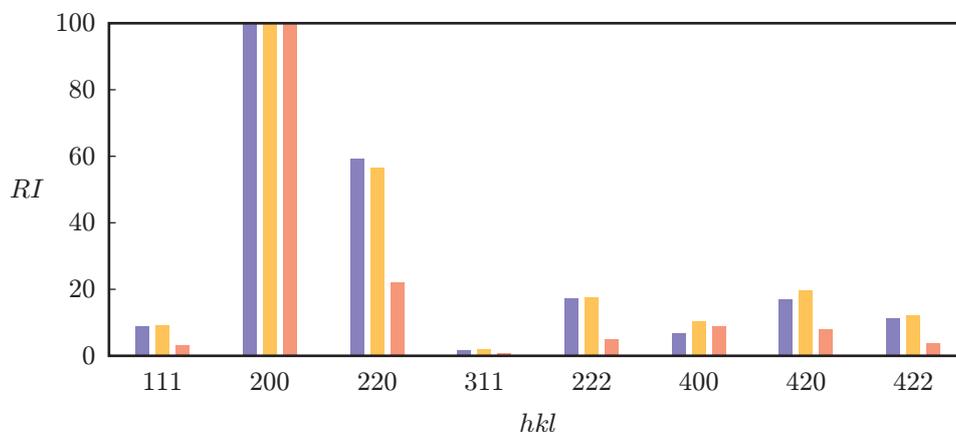


図 19: 面指数  $hkl$  に対する NaCl の相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$ 。横軸は面指数  $hkl$  であり、縦軸は相対強度  $RI(hkl)$  である。青い線は相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$ 、オレンジの線は NaCl をふんわりのせた試料の相対強度の測定値  $RI_{obs}(hkl)$  であり、赤い線は NaCl をぎゅっと詰めた試料の相対強度の測定値  $RI_{obs}(hkl)$  である。

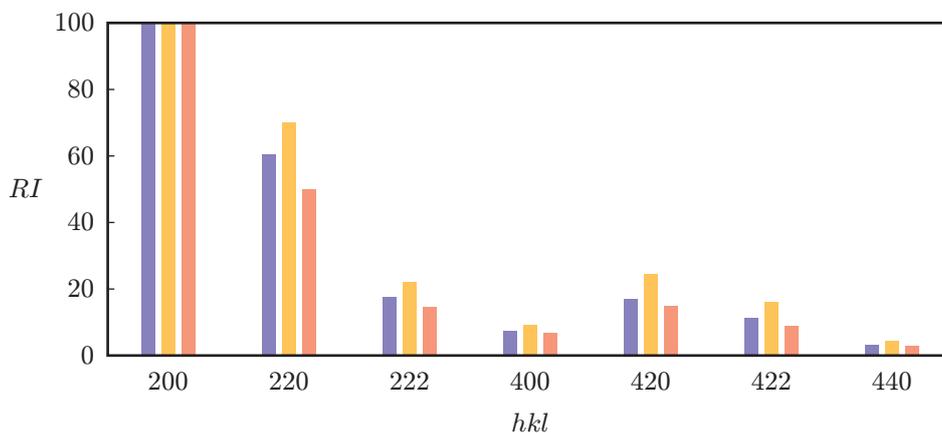


図 20: 面指数  $hkl$  に対する KCl の相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$ 。横軸は面指数  $hkl$  であり、縦軸は相対強度  $RI(hkl)$  である。青い線は相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$ 、オレンジの線は KCl をふんわりのせた試料の相対強度の測定値  $RI_{obs}(hkl)$  であり、赤い線は KCl をぎゅっと詰めた試料の相対強度の測定値  $RI_{obs}(hkl)$  である。

図 19 から、NaCl をふんわりのせた試料では、相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$  はよく一致していることが分かる。一方、NaCl をぎゅっと詰めた試料では、(200) 面と (400) 面において、理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$  はよく一致しているが、他の面においては、測定値  $RI_{obs}(hkl)$  が理論値  $RI_{calc}(hkl)$  より大分小さくなっている。また、図 20 から分かるように、KCl をふんわりのせた試料では、測定値  $RI_{obs}(hkl)$  が理論値  $RI_{calc}(hkl)$  より大きくなっている。KCl をぎゅっと詰めた試料では、NaCl と同様に、(200) 面と (400) 面において、理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$  はよく一致しているが、他の面においては、測定値  $RI_{obs}(hkl)$  が理論値  $RI_{calc}(hkl)$  より小さくなっている。さらに、図 19 の NaCl では、(111) 面と (311) 面からの回折線が観測できたが、図 20 の KCl では、それらは見当たらない。これらのことについては、第 6 節において考察する。

## 6 考察

この節では、

- 高角側のダブルット
- NaCl ( KCl ) の (h00) 面における回折強度の測定値  $I_{obs}(h00)$  の増大
- KCl の相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  に対する測定値  $RI_{obs}(hkl)$  のずれ
- KCl の (111) 面と (311) 面の回折線の消失

について考察する。

### 6.1 高角側のダブルット

【問 4】本実験のディフラクトメーターでは、第 2.1.2 節で述べたフィルターや結晶モノクロメーターを用いていないため、入射 X 線には  $K_\alpha$  線と  $K_\beta$  線の両方が含まれる。 $K_\alpha$  線の波長を  $\lambda$  とし、 $K_\beta$  線の波長を  $\lambda'$  とすると、 $K_\beta$  線は  $K_\alpha$  線よりもそのエネルギーが高いことから、 $\lambda' = \lambda - \Delta\lambda < \lambda$  となる。式 (29) のブラッグの式から、散乱角  $2\theta$  は波長  $\lambda$  に依存して変化するため、波長  $\lambda$  が異なれば回折線の現れる角度も異なる。そこで、波長  $\lambda$  のずれ  $\Delta\lambda$  に対する角度  $\theta$  のずれ  $\Delta\theta$  を求め、 $K_\alpha$  線と  $K_\beta$  線の 2 つの波長を含む X 線による回折線の様子を探ろう。 $\Delta\theta$  は、 $\Delta\lambda \ll 1$  より、

$$\Delta\theta = \theta(\lambda) - \theta(\lambda') = \theta(\lambda) - \theta(\lambda - \Delta\lambda) \sim \frac{d\theta}{d\lambda} \Delta\lambda \quad (68)$$

と近似できる。式 (29) のブラッグの式から、

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{d(2d \sin \theta)} \frac{d(2d \sin \theta)}{d\lambda} = \left\{ \frac{d(2d \sin \theta)}{d\theta} \right\}^{-1} \frac{d\lambda}{d\lambda} = \frac{1}{2d \cos \theta} \quad (69)$$

となり、角度のずれ  $\Delta\theta$  は、

$$\Delta\theta = \frac{1}{2d \cos \theta} \Delta\lambda \quad (70)$$

となる。式 (70) から、角度  $\theta$  が大きくなるほど  $\Delta\theta$  が大きくなることが分かる。つまり、 $K_\alpha$  線と  $K_\beta$  線は低角側では殆ど重なっているが、高角側では 2 本の回折線 (ダブルット) となって観測される。しかし、図 17、図 18 から分かるように、高角側の回折線にダブルットは見当たらない。その理由として、本来 2 本ある回折線が 1 つに重なって見えていることが予想される。もしそうであれば、式 (70) から求めた  $\Delta\theta$  と回折線の幅  $w$  が  $w > \Delta\theta$  を満たすはずである。

本実験に用いた X 線は CuK 線であるため、 $\lambda = 1.541838$ 、 $\lambda' = 1.392218$ 、 $\Delta\lambda = 0.14962$  となる<sup>[7]</sup>。回折線の面指数  $hkl$  と格子定数  $a$  は第 5.2.1 節において得られているので、それらを用いて、式 (17)、式 (29)、式 (70) から角度のずれ  $\Delta\theta$  を求める。一方、回折線の幅  $w$  は半値幅  $B$  を用いて  $w \sim 2B$  と近似できる<sup>[7]</sup>。表 10 に、NaCl、KCl をふんわりのせた試料における角度のずれ  $\Delta\theta$  と回折線の幅  $w$  を示す。

表 10: NaCl、KCl をふんわりのせた試料における角度のずれ  $\Delta\theta$  [°] と回折線の幅  $w$  [°]。

(a)NaCl			(b)KCl		
Peak No.	$\Delta\theta$ [°]	$w$ [°]	Peak No.	$\Delta\theta$ [°]	$w$ [°]
1	1.357	0.7902	1	1.409	0.6998
2	1.582	0.6068	2	2.059	0.6966
3	2.334	0.7600	3	2.614	0.7056
4	2.832	0.4572	4	3.136	0.6336
5	2.994	0.7798	5	3.654	0.5988
6	3.637	0.4646	6	4.188	0.6522
7	4.303	0.7798	7	5.370	0.6654
8	5.024	0.7926			

表 10 から、高角側のみならず低角側でも  $w < \Delta\theta$  となっており、予想 ( $w > \Delta\theta$ ) に反していることが分かる。また、最も高角の回折線では、角度のずれ  $\Delta\theta$  が  $\Delta\theta \sim 5$  [°] にもなるのに、図 17、図 18 にはダブルレットが全く見当たらない。これらのことから、図 17、図 18 の回折パターンを得た際、 $K_\beta$  線が取り除かれていたと考えることが妥当であるように思われる<sup>2</sup>。

## 6.2 NaCl (KCl) の $(h00)$ 面における回折強度の測定値 $I_{obs}(h00)$ の増大

【問 16(5)】NaCl をふんわりのせた試料では、相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と測定値  $RI_{obs}(hkl)$  はよく一致しているが、NaCl をぎゅっと詰めた試料では、(200) 面と (400) 面以外の面においては、測定値  $RI_{obs}(hkl)$  が理論値  $RI_{calc}(hkl)$  より大分小さくなっている。(h00) 面 ( $h = 2, 4$ ) 以外の面の測定値  $RI_{obs}(hkl)$  が大分小さくなっている理由として、(h00) 面の積分強度の測定値  $I_{obs}(h00)$  が他の面に比べて大きくなっていることが考えられる。実際、表 1 に基づいて、NaCl をぎゅっと詰めた試料とふんわりのせた試料において、測定値  $I_{obs}(hkl)$  ( $I_{obs}(hkl) = I_{max}B$ ) を比較すると、(200) 面と (400) 面以外の面ではほぼ等しいが、(200) 面では約 3 倍ほど、(400) 面では約 2.5 倍ほど増加している。

(h00) 面の測定値  $I_{obs}(h00)$  のみが増加していることから、粉末試料中の結晶粒の多くが (h00) 面を向いていると考えられる。これは、NaCl が立方晶であるため、NaCl の粉末試料を試料板にぎゅっと詰めると、試料板上に結晶粒がきれいに敷き詰められたような構造を取り、多くの (h00) 面が試料板に平行に並んだ結果、(h00) 面による X 線回折が多く観測されるようになるからである。このように、粉末結晶の詰め方によって、特定の方向を向いた結晶粒が多くなることがある。これを「選択配向」という<sup>[11]</sup>。

KCl も立方晶であるため、KCl をぎゅっと詰めた試料において、NaCl と同様の選択配向が観測されるはずである。確かに、(200) 面と (400) 面以外の面では減少しているが、その程度は非常に小さい。これは、KCl をぎゅっと詰めた試料を作成した際、KCl の粉末を試料板にあまり強く押し付けなかったためか、試料

<sup>2</sup>測定結果のプリントを確認してみると、フィルタの項目に「 $K_\beta$  フィルタ」と記載されていました。測定をした際にソフトの使い方を誤ってしまったのか、あるいは、始めからそのような設定になっていたのか、いずれにせよ、装置の設定を見直して頂く必要があるかもしれません。

板にのせた KCl の粉末の量が少なかったために、結晶粒間の隙間が増えてしまい、KCl がきれいに敷き詰められなかったせいではないかと思われる。

### 6.3 KCl の相対強度の理論値 $RI_{calc}(hkl)$ に対する測定値 $RI_{obs}(hkl)$ のずれ

【問 16(5)】KCl をふんわりのせた試料においては、(200) 面以外では、相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  よりも測定値  $RI_{obs}(hkl)$  の方が大きかった。測定値  $RI_{obs}(hkl)$  は、比率  $\frac{100}{\max I_{obs}(hkl)}$  を求め、この比率を  $I_{obs}(hkl)$  に乗じて計算した。このとき、もし、 $\max I_{obs}(hkl)$  に他の  $I_{obs}(hkl)$  に比べて大きな誤差がのっていたとすると、比率  $\frac{100}{\max I_{obs}(hkl)}$  が本来の値から大きく狂ってしまい、 $\max I_{obs}(hkl)$  以外では、測定値  $RI_{obs}(hkl)$  が大きくずれてしまうことになる。そこで、Peak No. を  $j$  とし、 $j$  番目の積分強度の測定値  $I_{obsj}$  を基準とした比率  $\gamma_j$ 、

$$\gamma_j = \frac{RI_{calcj}}{I_{obsj}} \quad (71)$$

を新たに導入する。比率  $\gamma_j$  に対する  $k$  番目の相対強度の測定値  $RI_{obsjk}$ 、

$$RI_{obsjk} = \gamma_j I_{obsk} \quad (72)$$

から、比率  $\gamma_j$  に対する相対強度の測定値  $RI_{obsjk}$  と理論値  $RI_{calck}$  のずれ  $\Delta RI_j$ 、

$$\Delta RI_j = \sum_k \frac{|RI_{obsjk} - RI_{calck}|}{RI_{calck}} \quad (73)$$

を計算し、 $\Delta RI_{\tilde{j}} = \min \Delta RI_j$  となる  $\tilde{j}$  を求め、その  $\tilde{j}$  についての  $RI_{obs\tilde{j}k}$  を新たに相対強度の測定値とする。表 11 に、KCl をふんわりのせた試料において、式 (71)、式 (72)、式 (73) から求めた、比率  $\gamma_j$  に対する相対強度の測定値と理論値のずれ  $\Delta RI_j$  を示す。表 11 から、4 番目のピークにおいて、 $\Delta RI$  が最も小さいことが分かる。そこで、 $\tilde{j} = 4$  とし、式 (72) から相対強度の測定値  $RI_{obs4k}(hkl)$  を求める。図 21 に、相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と  $\tilde{j} = 4$  としたときの相対強度の測定値  $RI_{obs4k}(hkl)$  を示す。

表 11: KCl をふんわりのせた試料における、比率  $\gamma_j$  に対する相対強度の測定値と理論値のずれ  $\Delta RI_j$  の様子。

Peak No.	$\gamma_j$	$\Delta RI_j$
1	0.1470	2.077
2	0.1271	1.116
3	0.1184	0.8358
4	0.1126	0.7459
5	0.1022	0.7722
6	0.1024	0.7690
7	0.09811	0.9431

図 21 から、(200) 面以外では、相対強度の測定値  $RI_{obs4k}(hkl)$  は理論値  $RI_{calc}(hkl)$  とよく一致していることが分かる。図 20 と見比べると、元の測定値  $RI_{obs}(hkl) = RI_{obs1k}(hkl)$  よりも新たな測定値  $RI_{obs4k}(hkl)$  の方が、理論値  $RI_{obs}(hkl)$  とのずれが小さくなっていることが確認できる。

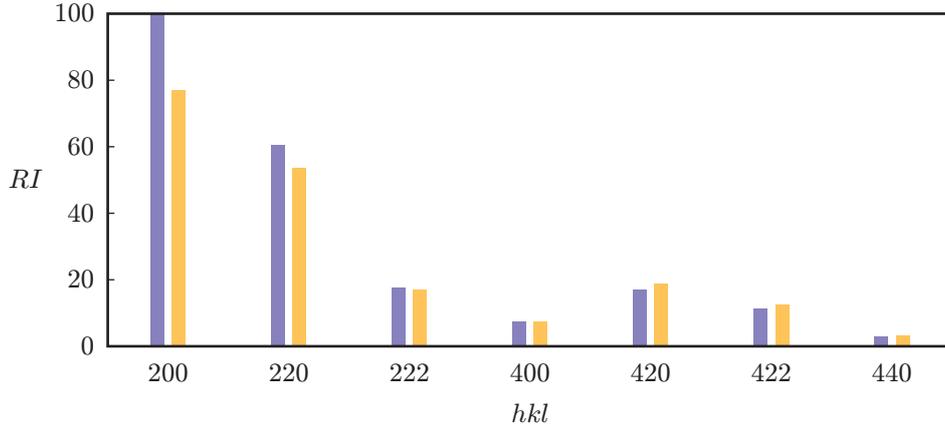


図 21: 相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  と  $\tilde{j} = 4$  としたときの相対強度の測定値  $RI_{obs4k}(hkl)$ 。横軸は面指数  $hkl$  であり、縦軸は相対強度  $RI$  である。青い線は相対強度の理論値  $RI_{calc}(hkl)$  であり、オレンジの線は KCl をふんわりのせた試料の相対強度の測定値  $RI_{obs4k}(hkl)$  である。

#### 6.4 KCl の (111) 面と (311) 面の回折線の消失

【問 16(5)】NaCl では、(111) 面と (311) 面からの回折線が観測できたが、KCl では見られない。NaCl と KCl は単位格子中の原子配置が同じであるので、式 (38)、式 (39) から分かるように、回折線の消滅則 ( $h, k, l$  が混合のときに回折線が消滅する) は同じである。にもかかわらず、NaCl では観測できた回折線が、KCl には見当たらない。(111) 面や (311) 面は  $h, k, l$  が非混合であり、かつ、 $h + k + l$  が奇数であるため、式 (38)、式 (39) から、NaCl の構造因子  $F_{NaCl}$  と KCl の構造因子  $F_{KCl}$  は、

$$F_{NaCl} = f_{Na^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) - f_{Cl^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \quad (74)$$

$$F_{KCl} = f_{K^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) - f_{Cl^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \quad (75)$$

となり、 $Na^+$  イオンと  $Cl^-$  イオンの原子散乱因子の差、 $K^+$  イオンと  $Cl^-$  イオンの原子散乱因子の差として与えられる。ここで、原子散乱因子  $f$  に注目する。原子散乱因子  $f$  とは、1 つの原子内の複数の電子によって X 線が散乱されるとき、散乱された X 線同士の干渉によって散乱 X 線の振幅がどのように変化するかを考慮するための因子であり、原子の種類や散乱角  $2\theta$  の値に依存して変化する。散乱角  $2\theta = 0$  のとき、原子中の各電子によって散乱された X 線の間には光路差が無いいため、散乱 X 線の振幅は、入射 X 線の振幅を電子の個数 (つまり原子番号) 倍したもので与えられる。 $Na^+$  イオンの電子の数は 11 であり、 $Cl^-$  イオンの電子の数は 18 であるため、散乱角  $2\theta = 0$  のとき、 $Na^+$  イオンの原子散乱因子と  $Cl^-$  イオンの原子散乱因子との差は 0 にはならない。一方、 $K^+$  イオンと  $Cl^-$  イオンの電子の数は共に 18 であるため、散乱角  $2\theta = 0$  のとき、 $K^+$  イオンの原子散乱因子と  $Cl^-$  イオンの原子散乱因子との差が 0 になり、構造因子  $F_{KCl}$  は 0 になる。図 22 に、式 (66) と表 5 の値から計算した、 $Na^+$  イオン、 $K^+$  イオン、 $Cl^-$  イオンの原子散乱因子  $f_{Na^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ 、 $f_{K^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ 、 $f_{Cl^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$  の様子を示す。図 22 から、(111) 面と (311) 面を含む各散乱角  $2\theta$  において、 $f_{K^+} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$  と  $f_{Cl^-} \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$  の値がほとんど変わらないことが分かる。よって、 $K^+$  イオンの原子散乱因子と  $Cl^-$  イオンの原子散乱因子との差がほぼ 0 となり、KCl では、(111) 面と (311) 面の回折線が消失する。

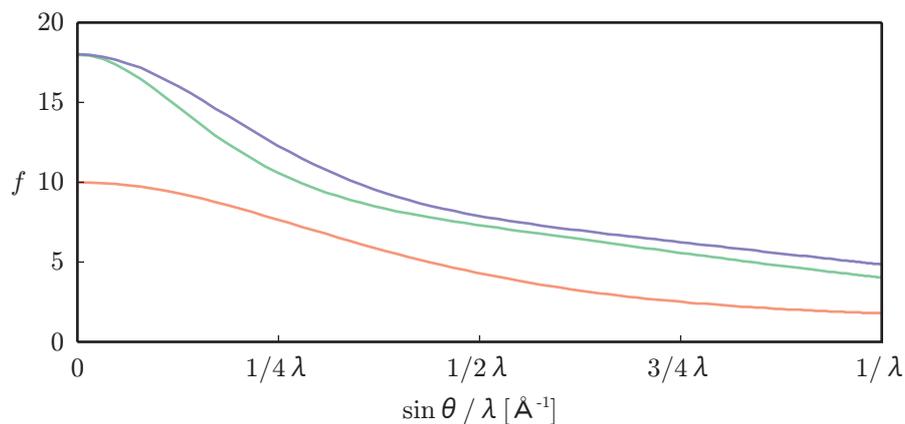


図 22:  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  に対する原子散乱因子  $f$  の様子。横軸は  $\frac{\sin \theta}{\lambda} [\text{\AA}^{-1}]$  であり、縦軸は原子散乱因子  $f$  である。青い線は  $\text{K}^+$  イオンの原子散乱因子、緑の線は  $\text{Cl}^-$  イオンの原子散乱因子であり、赤い線は  $\text{Na}^+$  イオンの原子散乱因子である。

## 参考文献

- [1] Wikipedia, "ヴィルヘルム・レントゲン", Wikipedia (2014), 2014 年 11 月 3 日取得.
- [2] 鈴木賢治著, "X線材料強度史年表", <http://x-ray.ed.niigata-u.ac.jp/museum/html/nenpyo1.html> (1996), 2014 年 6 月 30 日取得.
- [3] Wikipedia, "X線回折", Wikipedia (2014), 2014 年 11 月 3 日取得.
- [4] 浜谷望著, "物理実験学 講義プリント" (2013).
- [5] 早稲田嘉夫, 松原英一郎著, "材料学シリーズ X線構造解析 原子の配列を決める", 内田老鶴圃 (2007).
- [6] Marcus C. Newton *et al.*, "Time-Resolved Coherent Diffraction of Ultrafast Structural Dynamics in a Single Nanowire", *Nano Letters*, 14 (5) (2014).
- [7] B.D.Cullity 著 (松村源太郎訳), "新版 X線回折要論", アグネ承風社 (2012).
- [8] 浜谷望, "X線回折実験 プリント" (2014).
- [9] A.W.Pryor, "Debye-Waller factors in crystals of the sodium chloride structure", *Acta Cryst* **20** (1966).
- [10] K.Srinivas and D.B.Sirdeshmukh, "X-ray determination of the mean Debye-Waller factors and Debye temperatures of KCl-RbCl mixed crystals", *Pramana-J. Phys.* **31** (1988).
- [11] 浜谷望, 私信 (2014).