

物理学実験III「X線回折」

「X線回折」は実験方法と課題が以下のように変更になりました。原理については変更はありません。(http://www.quant-ph.cst.nihon-u.ac.jp/takano/xray.pdf)

1 実験方法

- (1) 「粉末 X 線回折装置 (Mini Flex) 操作手順」に従い、Si、Ni および Zn の粉末 X 線回折測定を行う。
- (2) 「粉末 X 線回折装置 (Mini Flex) 操作手順」に従い、すべての試料についての測定結果 (2θ 、強度) のテキスト化を行う。

2 課題

- (1) テキスト化された測定結果を EXCEL に読み込み、すべての試料について EXCEL 上で 2θ と強度の関係のグラフを作成する。
- (2) すべての試料について、強度がピークとなる 2θ を読み取り、その値を用いて $\sin^2\theta$ を計算する。
- (3) Si、Ni は立方晶系に属している。2つの試料に対して上で求められた $\sin^2\theta$ の比から、各ピークに対応する Miller 指数を推定する。ピークの $\sin^2\theta$ の比が

1	,	2	,	3	,	4	,	5	,	6	,	...	(単純立方格子)
2	,	4	,	6	,	8	,	10	,	12	,	...	(体心立方格子)
3	,	4	,	8	,	11	,	12	,	16	,	...	(面心立方格子)
3	,	8	,	11	,	16	,	19	,	24	,	...	(ダイヤモンド構造、 面心立方格子の特別な場合)

のどれになっているかを探す。もちろん、実験値はこの整数値から微妙にずれている。これにより、試料の属する格子と Miller 指数 (整数) の値がわかる。推定された Miller 指数を用いて、格子定数のおおまかな値を求める。さらに、「Cohen の方法による格子定数の精密化」を参考にして、各試料の精密な格子定数を求める。

- (4) Zn は六方晶系に属している。「Cohen の方法による格子定数の精密化」の表 1 の 2θ の値を参考にして、各ピークに対応する Miller 指数を推定する。推定された Miller 指数を用いて、格子定数のおおまかな値を求める。さらに、「Cohen の方法による格子定数の精密化」を参考にして、Zn の精密な格子定数を求める。

3 粉末 X 線回折装置 (Mini Flex) 操作手順

3.1 試料の準備

- (1) ガラス試料板の凹部分に試料粉末を適量盛り、ヘラを用いてガラス部分と ”つらいち” にする (ガラス面と高さを一致させる)。
- (2) 薄めたフィクサチフを用いて、試料を固める。スポイトを用い、縁の部分からしみこませるようにする。5分程度で固まる。

3.2 装置の起動

- (1) Mini Flex 本体の背面にあるブレーカーおよび電源スイッチ ON。CW ランプのついていることを確認する。
- (2) 水道水を流す。蛇口を約 1 回転まわす。CW ランプの消えていることを確認する。
- (3) パソコンおよび液晶ディスプレイの電源 ON。パスワードをブランクのまま OK をクリックする。画面右下のコンピュータの色が緑と赤の点滅から青になることを確認する。

3.3 測定

- (1) Mini Flex 前面の扉をあける。試料面を上面にしてガラス板をセットする。
- (2) 扉を閉める。READY ランプのついていることを確認する。
- (3) X-ray ON。(1 回目だけはすぐに OFF になってしまう場合があるが、再度 ON にすればよい。)
- (4) パソコン画面の「標準測定」のショートカットキーをダブルクリックする。
- (5) フォルダ名が C: ¥ Windmax ¥ DATA ¥ gakusei の No.1 の ”使用” 欄に ” ” 印がついていること、”印刷” 欄に ” x ” 印がついていることを確認する。
- (6) データファイル名 「xxx.raw」 と試料名をテーブルに打ち込む。
- (7) 測定条件をクリックし、測定条件 No.1 に ” ” 印がついていることを確認する。入力されている内容を変更しないこと。開始角度が ” 10 ”、終了角度が ” 100 ”、スキャンスピードが ” 3.00 ” になっていることを確認する。
- (8) 測定キーをクリックする。測定が開始される。
- (9) 測定が終了したら、X-ray OFF。試料の交換を行う。

3.4 装置の停止

- (1) X-ray OFF の後、約 30 分間放置する。(すぐに電源を OFF してはいけない。)
- (2) Mini Flex 本体の背面にあるブレーカー OFF。
- (3) 水道水を止める。
- (4) パソコンをシャットダウンし、液晶ディスプレイの電源 OFF。

3.5 実験結果のテキストファイル化

- (1) 測定データは C:\¥Windmax¥DATA¥gakusei フォルダ内に格納されている。そのフォルダまで進む。
- (2) パソコン画面の「アスキー変換」のショートカットキーをダブルクリックする。
- (3) 変換形式を「汎用アスキー形式」にする。
- (4) 入力ファイルに「xxx.raw」を選択する。出力ファイルは「xxx.TXT」になる。
- (5) 変換条件で区切り文字を「カンマ」にする。
- (6) 変換内容を「プロファイルデータ」にする。
- (7) 変換実行をクリックする。「xxx.TXT」が同一フォルダ内に作られる。
- (8) 各自の記録メディアに保存する。

3.6 TXT ファイルの EXCEL への読み込み

- (1) EXCEL を立ち上げる。
- (2) ファイルの読み込みのために、「開く」をクリックする。このままでは、「xxx.xls」または「xxx.xlsx」しか表示されない。
- (3) 開くファイルの拡張子(属性)を「すべてのファイル (*.*)」にする。これにより、「xxx.TXT」ファイルが表示される。「xxx.TXT」ファイルを選択して、開く。
- (4) 「カンマやタブなどの区切り文字によってフィールドごとに区切られたデータ(D)」を選択し、「次へ(N)」をクリックする。
- (5) 区切り文字を「カンマ」にして、「次へ(N)」をクリックする。
- (6) 「完了(F)」をクリックすると、A 列に 2θ 、B 列に強度が挿入される。

4 Cohenの方法による格子定数の精密化

4.1 X線回折データの解析

X線回折の原理については「物理学実験」のテキストを参照して欲しい[1]。
粉末X線回折における Bragg 角 θ と Miller 指数 (hkl) の関係は、各晶系で

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \text{ (立方晶)} \quad (1)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \text{ (正方晶)} \quad (2)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \text{ (斜方晶)} \quad (3)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \text{ (六方晶)} \quad (4)$$

となる。ここで λ は使用する X 線回折装置の X 線の波長であり、Cu の $K\alpha$ 線を用いる場合には $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ である。

これらの式は格子定数が既知であるとき、ある Miller 指数に対応する反射角を求めるのに便利である。しかし、実際の実験では、実験で得られた Bragg 角から格子定数を求める必要がでてくる。このとき、結晶構造が全く未知の物質の場合には、実験で得られた Bragg 角にある Miller 指数を対応させて実験結果を矛盾なく説明するには大変である。しかも評価をしようとしている物質が単相であるかどうか分からない。しかし、俗に「結晶屋」とよばれる人たちは実際にそれをやっている。

ところが、現在、我々が問題にしている範囲内では、実験で得られた Bragg 角にある Miller 指数を対応させることができる。このような場合には、実験で得られた Bragg 角から格子定数を精密に求める方法がある。これが Cohen の方法 [2] である。

ここでは、六方晶を例にとって Cohen の方法について述べる。六方晶における Bragg 角と格子定数および Miller 指数の関係は上に示した通りである。

いま、

$$\frac{\lambda^2}{3a^2} = A \quad (5)$$

$$\frac{\lambda^2}{4c^2} = B \quad (6)$$

$$h^2 + hk + k^2 = x \quad (7)$$

$$l^2 = y \quad (8)$$

$$\sin^2 \theta = z \quad (9)$$

とすれば、

$$z = Ax + By \quad (10)$$

となる。そこで、実験で得られる Bragg 角から求められる $\sin^2 \theta$ を z_i とし、それに対してあらかじめ予想される Miller 指数から計算される $h^2 + hk + k^2, l^2$ を x_i, y_i とし、最小2

乗法を用いれば A, B が求められる。さらに、それを用いて格子定数 a, c を求めることができる。

実際に用いられる X 線回折装置では、装置のセッティングによる系統的な誤差がある（もちろん粉末試料のガラス板へのマウントが悪いなどの個人的な誤差は最小限にしなければならぬ）。その系統的な誤差は Bragg 角に依存している。粉末 X 線回折装置の場合にはその誤差は $\cos^2 \theta \sin \theta$ に比例することが知られている。これを考慮すると

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 + D \cos^2 \theta \sin \theta \quad (11)$$

となる。そこで $\cos^2 \theta \sin \theta$ を w とすると

$$z = Ax + By + Dw \quad (12)$$

となり、1 つ変数が増えた形になっている。この式に最小 2 乗法を適用し A, B, D を計算し、そのうちの A, B を用いて格子定数 a, c を求める。格子定数の計算には D は使用しない。最小 2 乗法については付録 A を参照されたい。

立方晶の場合には、装置のセッティングによる系統的な誤差も含めて考えて

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = A \quad (13)$$

$$h^2 + k^2 + l^2 = x \quad (14)$$

$$\cos^2 \theta \sin \theta = y \quad (15)$$

$$\sin^2 \theta = z \quad (16)$$

とすれば、

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta &= \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) + D \cos^2 \theta \sin \theta \\ z &= Ax + Dy \end{aligned} \quad (17)$$

となる。この式に最小 2 乗法を適用し A, D を計算し、 A を用いて格子定数 a を求める。格子定数の計算には D を使用しないのは同じである。

A 最小 2 乗法

A.1 直線回帰

相互に関連する 2 つの物理量 x, y があるとする。物理量 x を変化させて物理量 y を測定した結果を (x_i, y_i) ($i = 1 \cdots n$) とする。この測定点を図 1 中の点で表す。この両者の関係を、図にあるように $y = ax + b$ で近似するとき、一番もってもらしい(最適な) a, b を決めることを直線回帰という。この a, b を決める方法に最小 2 乗法がある。

今、 x, y の関係を $y = ax + b$ で近似したとすると、 $\{y_i - (ax_i + b)\}$ は実験値と近似直線から得られた値との差(誤差)になる。このとき、一般に $\{y_i - (ax_i + b)\}$ は正になることも、負にもなることもある。しかし、それらの自乗(2乗)をとった $\{y_i - (ax_i + b)\}^2$ は

表 1: 粉末 X 線回折参考データ (Cu $K_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)

Ni (立方晶)			Cu (立方晶)		
2θ ($^{\circ}$)	Int.	($h k l$)	2θ ($^{\circ}$)	Int.	($h k l$)
44.51	100	1 1 1	43.30	100	1 1 1
51.85	42	2 0 0	50.43	46	2 0 0
76.37	21	2 2 0	74.13	20	2 2 0
92.94	20	3 1 1	89.93	17	3 1 1
98.45	7	2 2 2	95.14	5	2 2 2
Si (立方晶)			Zn (六方晶)		
2θ ($^{\circ}$)	Int.	($h k l$)	2θ ($^{\circ}$)	Int.	($h k l$)
28.44	100	1 1 1	36.30	53	0 0 2
47.30	55	2 2 0	38.99	40	1 0 0
56.12	30	3 1 1	43.23	100	1 0 1
69.13	6	4 0 0	54.34	28	1 0 2
76.38	11	3 3 1	70.06	25	1 0 3
88.03	12	4 2 2	70.66	21	1 1 0
94.95	6	5 1 1	77.03	2	0 0 4
			82.10	23	1 1 2
			83.77	5	2 0 0
			86.56	17	2 0 1
			89.92	3	1 0 4
			94.40	5	2 0 2

必ず正になる。そこで、この正になる量を全ての測定点に対して和をとってものを S として

$$S = \sum_{i=1}^n \{y_i - (ax_i + b)\}^2 \quad (18)$$

この S が最小になるように a , b を決める。すなわち

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial a} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial a} \sum_{i=1}^n \{y_i - (ax_i + b)\}^2 &= 0 \\ \sum_{i=1}^n x_i \{y_i - (ax_i + b)\} &= 0 \\ a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i &= \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{aligned} \quad (19)$$

と

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 0$$

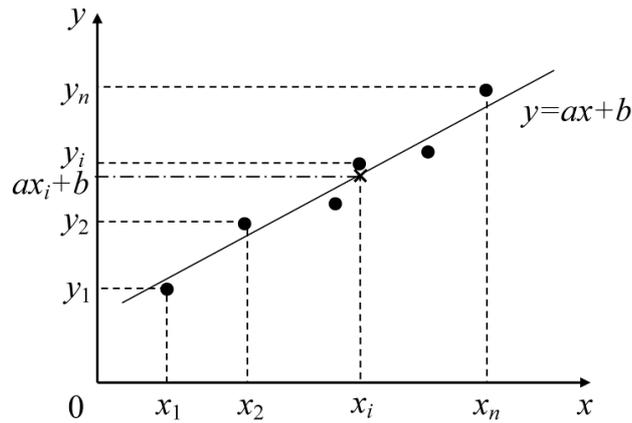


図 1: 最小自乗法

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial b} \sum_{i=1}^n \{y_i - (ax_i + b)\}^2 &= 0 \\
 \sum_{i=1}^n \{y_i - (ax_i + b)\} &= 0 \\
 a \sum_{i=1}^n x_i + b \sum_{i=1}^n 1 &= \sum_{i=1}^n y_i \\
 a \sum_{i=1}^n x_i + nb &= \sum_{i=1}^n y_i
 \end{aligned} \tag{20}$$

である。(19) 式と (20) 式は a , b についての連立方程式になっており、この連立方程式を解くことによって、最適な値が得られる。直線回帰により求められた直線が回帰直線である。

ここでは直線による回帰について述べたが、もっと高次の関数や指数関数などでもできるし、多変数になっても構わない。

A.2 多変数の場合

表 2 のように 2 つの物理量 x, y に対して 1 つの物理量 z が決まるとする。このときに、 x, y と z の関係を

$$z = ax + by \tag{21}$$

で回帰するときの最適な a, b の値は、前節と同様に

$$S = \sum_{i=1}^n \{z_i - (ax_i + by_i)\}^2 \tag{22}$$

を最小にするように決められる。そのときの条件は

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0 \tag{23}$$

表 2: 最 2 自乗法のデータ

x	y	z
x_1	y_1	z_1
x_2	y_2	z_2
...
x_i	y_i	z_i
...
x_n	y_n	z_n

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 0 \quad (24)$$

である。(23) 式、(24) 式を計算すると

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i y_i = \sum_{i=1}^n x_i z_i \quad (25)$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i y_i + b \sum_{i=1}^n y_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i z_i \quad (26)$$

となり、 a, b についての連立方程式が得られる。この連立方程式を解くことによって a, b が決定される。

以上は 1 組の値を 2 組の値で回帰する場合であるが、さらに多くの値の組で回帰する場合にも容易に拡張できる。3 組の値で回帰するには

$$S = \sum_{i=1}^n \{z_i - (ax_i + by_i + cw_i)\}^2 \quad (27)$$

を最小にする。そのときの条件は

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \frac{\partial S}{\partial b} = \frac{\partial S}{\partial c} = 0 \quad (28)$$

である。六方晶の解析には 3 つの未知数が出てくるので、(28) 式から導かれる 3 元連立方程式を求めてみよう。

A.3 EXCEL による連立方程式の解法

EXCEL を用いた連立方程式の解法を示しておく。例えば、次の 3 元連立方程式を解いてみよう。

$$A_1 x + B_1 y + C_1 z = D_1 \quad (29)$$

$$A_2 x + B_2 y + C_2 z = D_2 \quad (30)$$

$$A_3 x + B_3 y + C_3 z = D_3 \quad (31)$$

表 3: 3 元 1 次連立方程式の解法例 (EXCEL シート)

	A	B	C	D	E	F
1						
2		A_1	B_1	C_1	D_1	
3		A_2	B_2	C_2	D_2	
4		A_3	B_3	C_3	D_3	
5						
6						
7						
8						
9		↔	逆行列		↔	解

このとき、係数および定数を EXCEL の表中に表 3 の (B2) ~ (E4) の様に入力する。次に (B6) ~ (D8) の 9 個の欄を選択する (実際にはどこでもいいから 3×3 の領域を確保する)。関数 f_x をクリックし、その中から MINVERSE を選択し OK を押す。引数の配列の中に (B2) ~ (D4) を選択 (ドラッグ) する。[Ctrl] キーと [Shift] キーを同時に押しながら OK を押すと、(B6) ~ (D8) (3×3 の領域を選んだ場所) に (B2) ~ (D4) の逆行列が表示される。次に (E6) ~ (E8) の 3 つの欄を選択する (実際にはどこでもいいから 3×1 の領域を確保する)。関数 f_x をクリックし、その中から MMULT を選択し OK を押す。引数の配列 1 の中に (B6) ~ (D8) を、配列 2 の中に (E2) ~ (E4) を選択 (ドラッグ) する。[Ctrl] キーと [Shift] キーを同時に押しながら OK を押すと (E6) ~ (E8) (3×1 の領域を選んだ場所) の 3 つの欄に連立方程式の解が x, y, z の順に表示される。これはもちろん n 元連立方程式に用いることができる。

練習として、EXCEL を用いて

$$x + 2y = 3 \quad (32)$$

$$4x + 5y = 6 \quad (33)$$

を解いてみよう。

参考文献

- [1] 野木靖之他、「理工系のための物理学実験」(裳華房, 2005)
- [2] カリティ、「新版 X 線回折要論」(アグネ, 1980)
- [3] 室淳子他、「Excel でやさしく学ぶ 行列・行列式」(東京図書, 2002)

memo (..)φ