



Title	任意結晶格子を対象とするX線ラウエ写真の自動解析
Author(s)	植平, 一郎; Uehira, Ichiroh; 山田, 博憲 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 125, 61-68
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41914">https://hdl.handle.net/2115/41914</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_61-68.pdf



## 任意結晶格子を対象とする X 線ラウエ写真の自動解析

植 平 一 郎   山 田 博 憲\*  
渡 辺 英 裕   大 場 良 次

(昭和59年11月30日受理)

### Automatic Orientation Analysis of Crystallographic Axes of Arbitrary Lattice Using X-ray Laue Photograph

Ichiroh UEHIRA, Hironori YAMADA, Hidehiro WATANABE and Ryoji OHBA

(Received November 30, 1984)

#### Abstract

It is possible to determine the orientation of the reciprocal lattice vector (RLV) corresponding to the lattice plane which diffracts the incident X-ray beam to the spot, using the site of the spot in the X-ray Laue photograph. A counterpart can be found for a set of RLVs, whose orientations are determined by observed spots, by using angles between all pairs of the RLVs, in the allowable RLVs which are theoretically possible to diffract the incident X-ray. The reflection index, then, can be assigned to each spot by selecting the optimal allowable RLV that gains a maximum score of coincidence among the angles.

A computer program is developed on the basis of this principle for automatic analysis of the orientations of the crystallographic axes of single-crystals with an arbitrary lattice. The usefulness of the program is illustrated by analyzing several single-crystals with different lattices.

#### 1. はじめに

結晶解析において、試料の結晶軸の方位を決定するためにラウエ法がよく用いられる。これは結晶に白色X線を入射したときの回折線を、入射X線に垂直に置いたフィルムに感光させる方法であり、フィルム上にX線の入射点を中心とした放射状のスポット群が観測される。

実験手法は簡単であるが、この回折パターンから結晶軸方位を導出するには、ある程度の熟練とかなりの時間を要する。結晶構造が複雑になると、それは著しく困難になる。

著者等はX線ラウエ回折パターンから結晶軸方位を決定する一連の手順を、電子計算機を用いて自動的にこなせることを試みている。当初、試料を氷の単結晶に特定してプログラムを開発したが<sup>1)</sup>、その後、これを任意の格子形を持つ単結晶に対しても活用できるように拡張した<sup>2)</sup>。本論ではこの拡張プログラムについて解析原理、プログラムの構成を述べ、解析例を示す。

## 2. 解析原理

解析は逆格子空間で行う。任意の結晶の単位格子の軸を図1に示すように基本並進ベクトル  $a$ ,  $b$ ,  $c$  で表わすと、逆格子の基本並進ベクトル  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  は

$$a^* = b \times c / a \cdot b \times c \quad b^* = c \times a / b \cdot c \times a \quad c^* = a \times b / c \cdot a \times b \quad (1)$$

となる。すなわち  $a^*$  について言えば、向きが  $b$  と  $c$  が作る格子面に垂直で、長さがこの格子面の面間隔の逆数になる。任意の逆格子ベクトル  $\sigma$  は、これら逆格子の基本並進ベクトルの線形和で表わされ

$$\sigma = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2)$$

となる。ここで  $h$ ,  $k$ ,  $l$  は整数で面指数と呼ばれる。

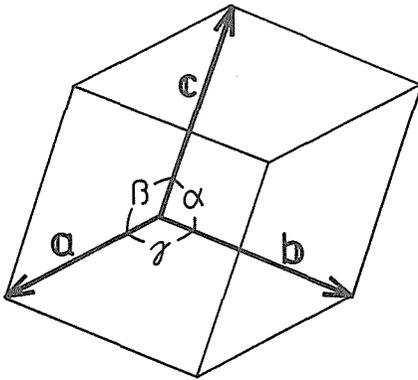


図1 結晶の単位格子と基本並進ベクトル

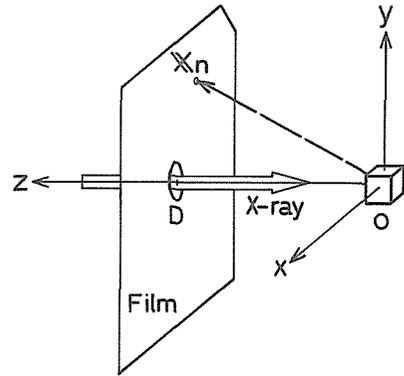


図2 座標系の規定

いま座標系を図2に示すようにとるものとする。すなわち原点  $o$  を結晶の中心にとり、入射X線に垂直に  $xy$  面をとる。ここで  $x$  軸を水平に  $y$  軸を垂直にする。また、 $z$  軸を入射X線と平行にX線源に向けてとる。フィルムは  $z$  軸上  $D$  の位置に軸に垂直にセットされる。図2には背面反射法の場合を示したが、透過法では  $D < 0$  となるだけで以下の議論はまったく同じである。

さて、結晶に白色X線を入射したところ、 $X_n = (x_n, y_n, D)$  にスポットが生じたとする。このとき回折線のベクトル  $X_n$  は、試料結晶のある逆格子ベクトル  $\sigma_n^o$  と次式の関係を満たす。

$$\sigma_n^o = (1/\lambda) (X_n / X_n + k) \quad (3)$$

ここで  $\lambda$  は回折X線の波長であり、 $k$  は  $z$  軸の単位ベクトルである。

ラウエ法の場合は白色X線を使用するため、 $\lambda$  をある波長に特定できないので(3)式からは逆格子ベクトル  $\sigma_n^o$  の方向は定まるが、その大きさは決定されない。そこで複数個のスポットをサンプリングし、それらスポットに対応する逆格子ベクトルの方向の相対的關係から、各々のスポットの面指数を明らかにしていく。

サンプリングされたスポット中の任意の2個のスポット  $X_m$ ,  $X_n$  に対応する逆格子ベクトルを(3)式より求め、それぞれ  $\sigma_m^o$ ,  $\sigma_n^o$  とするとこれらのなす角  $\theta_{mn}^o$  は次式で得られる。

$$\theta_{mn}^o = \cos^{-1} (\sigma_m^o \cdot \sigma_n^o / \sigma_m^o \sigma_n^o) \quad (4)$$

一方、入射X線の波長範囲、格子の散乱強度等の条件、またフィルムの面積等の制限を付加することにより、試料結晶に対して無数に存在する逆格子ベクトルの中から、理論的にスポットを生じさせる逆格子ベクトルを抽出して許容逆格子ベクトルとし、 $\sigma_i^i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) で表わす。この内、任意の2つのベクトル  $\sigma_i^i$ ,  $\sigma_j^i$  のなす角  $\theta_{ij}^i$  は  $\theta_{mn}^o$  と同様に(4)式から得られる。

これら  $\theta_{mn}^o$ ,  $\theta_{ij}^s$  を、各々サンプリングされたスポットおよび許容逆格子ベクトルの中から 2 個を取り出す全ての組み合わせについて計算し、 $\theta_{ij}^s$  の集合の中から  $\theta_{mn}^o$  が最も多く見い出せるように、スポット  $X_m$  に適当な面指数を対応させる。

### 3. プログラムの構成

結晶格子には多くの場合対称性があるので、面指数が異なっても物理的にまったく同等な格子面が複数個存在し得る。このことは解析において計算の不要な繰り返しや混乱を生じさせる原因となる。プログラムの作成にあたっては第一にこの重複による混乱を避けるように考慮した。

逆格子空間において、同等な格子面を表わす逆格子ベクトルが 2 つ以上存在しない最大領域の一つを選んでそれを主領域と定義し、境界面の交線上の単位ベクトル  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  を以ってこの領域を表わす。主領域内の逆格子ベクトルは、それと同等な逆格子ベクトルの代表として特に面形と呼び  $\{hkl\}$  と表わす。ここで  $h$ ,  $k$ ,  $l$  は代表的な面指数である。

以後、逆格子空間をこの主領域を中心として考える。

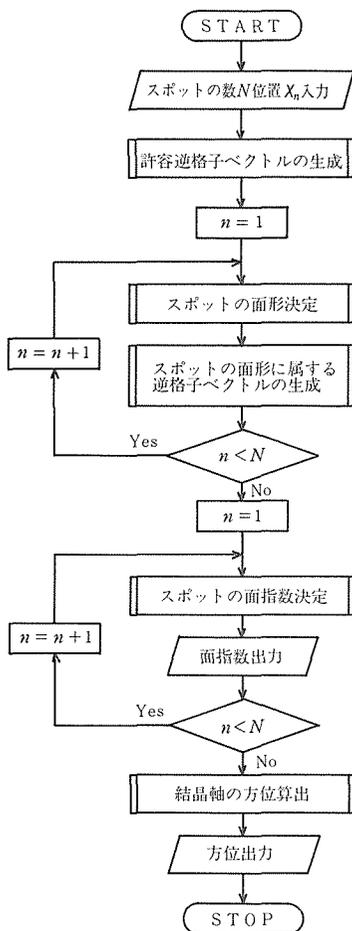


図3 プログラムの流れ図

図3にプログラムの流れ図を示す。このプログラムはSUB IからSUB IVまでの4つのサブプログラムから成り、さらに各サブプログラムはいくつかのステップに分かれている。以下にステップごとの説明を与える。

**SUB I** : 許容逆格子ベクトルのリストを作成する。

**STEP I-1** 以下に述べるスポットの発生条件を満足する逆格子ベクトルを生成する。

1) 単位格子の構造因子  $F_{hkl}$  の絶対値がある閾値  $F_{th}$  を超える。

$$|F_{hkl}| = \left| \sum_{n=1}^M f_n \exp [2\pi i (h u_n + k v_n + l w_n)] \right| \geq F_{th} \quad (5)$$

ここで  $M$  は単位格子に含まれる原子の数であり、 $(u_n, v_n, w_n)$  はその第  $n$  番目原子の実格子空間での位置座標である。また  $f_n$  はその原子の原子散乱因子である。

2) 逆格子ベクトルの長さは入射X線の波長の下限によって制限される。この波長の下限はフィルムの分光感度に依存する。

3) フィルムの面積が有限なので、記録される回折線の放射角には制限がある。したがって逆格子空間の全領域を考える必要はなく、ここでは主領域の境界ベクトルの和  $V = b_1 + b_2 + b_3$  と逆格子ベクトル  $\sigma^t$  とのなす角  $\theta_{th}$  がある閾値  $\theta_{th}$  以下となるように設定している。

$$\cos^{-1} (V \cdot \sigma^t / V \sigma^t) \leq \theta_{th} \quad (6)$$

4) 解析上、特に高次の面指数は必要ないことが多いので、面指数を以下のように制限する。

$$|h| \leq 8 \quad |k| \leq 8 \quad |l| \leq 10$$

**STEP I-2** STEP I-1 で得られた許容逆格子ベクトルの中の任意の2つのベクトル  $\sigma_i^j, \sigma_l^j$  のなす角  $\theta_{ij}^j$  を全ての組み合わせについて計算する。

**SUB II** : サンプリングされたスポット中の任意の2点  $X_m, X_n$  に対応する逆格子ベクトル  $\sigma_m^o, \sigma_n^o$  のなす角  $\theta_{mn}^o$  を全ての組み合わせについて計算する。

**SUB III** : スポットの面指数を決定する。

**STEP III-1** 任意のスポット  $X_m$  の指数が面形  $\sigma_i^j$  である可能性の大きさ  $P_{m(i)}$  を次のようにして求める。

$$P_{m(i)} = \sum_{n=2}^N \sum_{l=1}^{n-1} \left[ \sum_{j=2}^J \sum_{k=1}^{j-1} p(\theta_{ij}^j | \theta_{mn}^o) p(\theta_{jk}^k | \theta_{nl}^o) p(\theta_{ki}^i | \theta_{lm}^o) \right] \quad (7)$$

ここで関数  $p(\theta_{ij}^j | \theta_{mn}^o)$  は角度  $\theta_{mn}^o$  と  $\theta_{ij}^j$  の一致の度合を表わすもので、 $0 \leq p(\theta_{ij}^j | \theta_{mn}^o) \leq 1$ 。また  $N$  はスポットの数、 $J$  は許容逆格子ベクトルの数である。

すなわち  $P_{m(i)}$  は、さらに2つのスポット  $X_n, X_l$  を任意に選び、各々の指数を  $\sigma_j^j, \sigma_k^k$  と仮定したときの2つのベクトルの組  $(\sigma_m^o, \sigma_n^o, \sigma_l^o)$  と  $(\sigma_i^j, \sigma_j^j, \sigma_k^k)$  の間の角度の一致の度合を、許される全ての組み合わせ  $(n, l; j, k)$  について加え合わせたものである。全ての  $i$  について  $P_{m(i)}$  を求め、その最大値に対応する  $\sigma_i^j$  をスポット  $X_m$  の面形と決定する。

**STEP III-2** STEP III-1 において決定された各スポットに対する面形は、全て主領域内の逆格子ベクトルを表わしており、スポットから求めた逆格子ベクトルの相対的方位関係を必ずしも満足しない。そこで各面形を、その各々に属する同等な逆格子ベクトル群の中の適当な1つに置き換える必要がある。

このステップでは各面形に属する逆格子ベクトル群を対称操作により生成する<sup>2)</sup>。この対称操作は格子形によって異なるので、生成演算子  $T_i$  を用いて以下のように実施した。

$$\begin{array}{l} T_7 \circ T_4 \circ T_3 \\ T_6 \circ T_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T_7 \circ T_4 \circ T_3 \\ T_6 \circ T_5 \end{array}} \right\} \circ T_2 \circ T_1 (hkl) \quad (8)$$

各演算子の機能を表 1 に示す。

表 1 生成演算子

演算式	結果	機能
$T_1 (hkl)$	$(hkl), (\bar{h}\bar{k}\bar{l})$	$hkl$ 反転
$T_2 (hkl)$	$(hkl), (hk\bar{l})$	$l$ 反転
$T_3 (hkl)$	$(hkl), (h\bar{k}l)$	$k$ 反転
$T_4 (hkl)$	$(hkl), (khl)$	$hk$ 交換
$T_5 (hkl)$	$(hkl), (khl)$	$T_4$ と同じ
$T_6 (hkl)$	$(hkl), (\overline{h+kh}), (\overline{kh+k})$	$(hk)$ を $(hk\bar{h}+\bar{k})$ の中から 2 つ取り出す順列に変換
$T_7 (hkl)$	$(hkl), (khl), (lkh)$	$(hkl)$ の順列

これらの演算子は非可換であり、たとえば合成演算子  $T_k \circ T_1$  は  $T_1$  が作用した結果にさらに  $T_k$  を作用させるものと定義する。ある結晶格子形  $i$  (表 2 参照) において面形  $\{hkl\}$  に属する逆格子ベクトル群は、 $T_1$  から右側の演算子を  $(hkl)$  に作用させて得られる。たとえば六方晶の場合には  $i=6$  であるから次の演算式によって生成される。

$$T_6 \circ T_5 \circ T_2 \circ T_1 (hkl) \quad (9)$$

これより  $(hkl), (hk\bar{l}), (k(\bar{h}+\bar{k})l), (k(\bar{h}+\bar{k})\bar{l}), ((\bar{h}+\bar{k})hl), ((\bar{h}+\bar{k})h\bar{l}), (khl), (kh\bar{l}), ((\bar{h}+\bar{k})kl), ((\bar{h}+\bar{k})k\bar{l}), (h(\bar{h}+\bar{k})l), (h(\bar{h}+\bar{k})\bar{l})$  の 12 本の逆格子ベクトル群が得られる。

**STEP III-3** フィルム上のスポットの相対的位置関係を満足するように、各面形をそれに属する逆格子ベクトル群の中の適当な 1 つに置き換える。これは STEP III-1 に示したものと同様な方法による。

**SUB IV**：試料結晶の軸方位を決定する。「結晶の軸方位」は三軸ゴニオメータの各軸を基準方位から何度回転させたものであるかというように表わす。ここで基準方位とは結晶格子の  $a$  軸が  $zx$  面内にあり、 $c$  軸が  $z$  軸に一致する状態のことを言う。

ゴニオメータの  $z$  軸、 $x$  軸、 $y$  軸をそれぞれ  $p^\circ, q^\circ, r^\circ$  この順に回転させたたとすると、このときの直交変換行列  $\Phi$  は以下ようになる。

$$\Phi = \begin{bmatrix} \cos r & 0 & \sin r \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin r & 0 & \cos r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos q & -\sin q \\ 0 & \sin q & \cos q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos p & -\sin p & 0 \\ \sin p & \cos p & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

STEP III-3 で得られたあるスポットに対応する逆格子ベクトル  $\sigma_i^\dagger$  は、基準方位にある結晶に対する逆格子空間内での方位を持っている。一方、試料結晶においてそれと同じスポットに対応する逆格子ベクトル  $\sigma_i^\circ$  の方位は (1) 式によって計算される。これらの関係は直交変換行列  $\Phi$  を用いて

$$\sigma_i^\circ = \Phi \sigma_i^\dagger \quad (11)$$

と表わされる。(11) 式より  $\Phi$  の各要素を求めて  $p^\circ, q^\circ, r^\circ$  を算出する<sup>1)</sup>。

このプログラムの実行に要する入力データについて表2にまとめておく。また格子定数  $a, b, c$  と  $\alpha, \beta, \gamma$  の関係を図1に示す。

表2 入 力 デ ー タ

〔1〕 結 晶 格 子	
$I$	: 格子形 (1=三斜 2=単斜 3=斜方 4=正方 5=三方 6=六方 7=立方)
$(abc)$ (Å)	: 結晶軸の長さ
$(\alpha\beta\gamma)$ (°)	: 結晶軸間の角度 (図1参照)
$M$	: 単位格子当りの原子数
$(r_m, f_m)$ ( $m=1, 2, \dots, M$ )	: 原子の位置 $r_m$ と原子散乱因子 $f_m$
$(b_1, b_2, b_3)$	: 主領域の単位境界ベクトル
〔2〕 ラウエカメラ	
$D$ (mm)	: フィルムの設置位置 ( $z$ 軸上)
$(\lambda_{min}, \lambda_{max})$ (Å)	: 入射 $X$ 線の波長範囲
〔3〕 スポット	
$N$	: サンプル数
$(x_n, y_n)$ (mm) ( $n=1, 2, \dots, N$ )	: フィルム上のスポット位置

#### 4. 解 析 例

当プログラムを実行し、数種のラウエ写真によりその各々の軸方位を算出した。図4, 5, 6にそれぞれ  $H_2O$  (氷), Si, Cu Zn Al (9 R 構造)<sup>3)</sup>の解析例を示す。また表3にこれらの結晶の格子定数および単位格子中の原子数とその位置座標, そして解析結果として軸方位  $p^\circ, q^\circ, r^\circ$  を示す。

図4~6において(a)はそれぞれの単結晶のラウエ写真であり、(b)は(a)よりサンプリングしたスポット(O)と計算機でシミュレートしたスポット(-)および面指数を示している。このようにシミュレートされた回折パターンはラウエ写真とよく一致しており、各スポットの面指数および試料結晶の軸方位は正しく決定されていると考えられる。ただし図6の(b)において4個のサンプリングされたスポットの面指数が生成されていないが、これは表3に示したようにCu ZnAlの結晶格子は非常に長い $c$ 軸を持っていることに起因する。すなわち逆格子の基本並進ベクトル $c^*$ の大きさが小さいので、上記4点に生ずるスポットは大きな $l$ の値をとる必要があるが、STEP

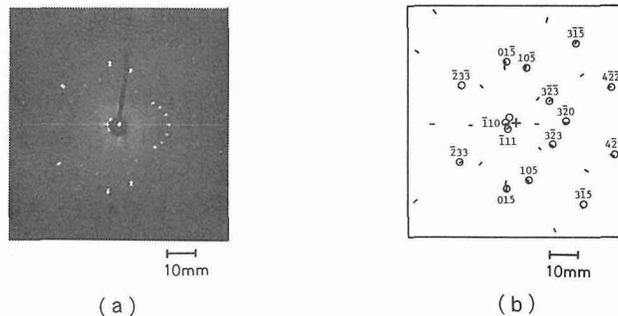


図4 -20°Cでの氷の単結晶のX線ラウエ写真(a)と、(a)よりサンプリングしたスポット(O)およびシミュレートしたスポット(-)とその面指数(b)

I-1 で  $l$  を  $|l| \leq 10$  と制限したことにより, そのような逆格子ベクトルが許容逆格子ベクトル群の中に含まれていないためである。

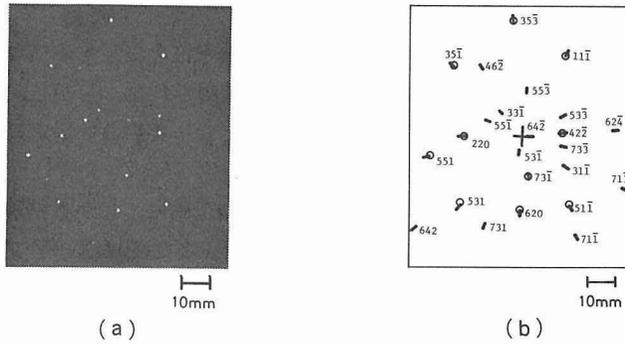


図5 Siの単結晶の X 線ラウエ写真 (a) と, (a) よりサンプリングしたスポット (○) およびシミュレートしたスポット (—) とその面指数 (b)

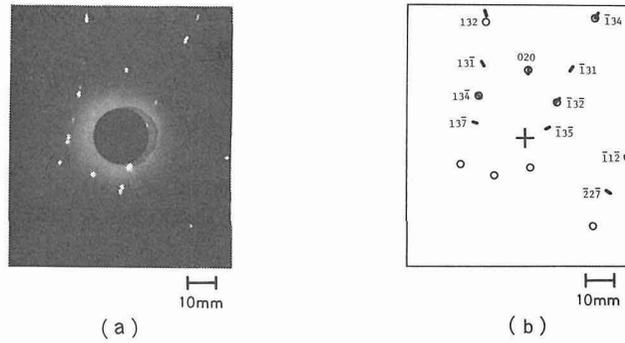


図6 CuZnAl (9R 構造) の単結晶の X 線ラウエ写真 (a) と, (a) よりサンプリングしたスポット (○) およびシミュレートしたスポット (—) とその面指数 (b)

表3. 解析例に示した結晶の格子形状と軸方位の解析結果

結晶名/格子形	$abc$ (Å)	$\alpha\beta\gamma$ (°)	$M$	$(a\ b\ c)$			$r_m$	$(a\ b\ c)$			$pqr$ (°)
H <sub>2</sub> O / 六方晶 @ -20°C	$a=4.52$	$\alpha=90$	4	0	0	0	2/3	1/3	1/2	$p=-88.9$	
	$b=4.52$	$\beta=90$		0	0	3/8	2/3	1/3	7/8	$q=-63.4$	
	$c=7.36$	$\gamma=120$								$\gamma=89.0$	
Si / diamond	$a=5.43$	$\gamma=90$	8	0	0	0	1/4	1/4	1/4	$p=-46.1$	
	$b=5.43$	$\beta=90$		0	1/2	1/2	1/4	3/4	3/4	$q=39.8$	
	$c=5.43$	$\gamma=90$		1/2	0	1/2	3/4	1/4	3/4	$\gamma=-108.1$	
				1/2	1/2	0	3/4	3/4	1/4		
CuZnAl / 9 R			18	0	0	0	1/2	1/2	0		
				0.357	0	1/9	0.857	1/2	1/9		
				0.191	1/2	2/9	0.691	0	2/9		
	$a=4.46$	$\alpha=90$		0.309	0	1/3	0.809	1/2	1/3	$p=41.3$	
	$b=2.66$	$\beta=89$		0.191	1/2	4/9	0.691	0	4/9	$q=-64.4$	
	$c=19.23$	$\gamma=90$		0.024	0	5/9	0.524	1/2	5/9	$r=137.0$	
				0.143	1/2	2/3	0.643	0	2/3		
		0.024	0	7/9	0.524	1/2	7/9				
		0.357	0	8/9	0.857	1/2	8/9				

## 5. ま と め

X線ラウエ写真のスポットの指数付け、および結晶の軸方位を決定するプログラムは、多くの解析例からあらゆる格子形の単結晶に適用されることが確認された。しかし、その汎用性のためにプログラムの構成は複雑となり、計算量も大きなものとなっている。計算時間の大幅な短縮は残された問題点であろう。

それはともかく、従来の手法に比べればより迅速にかつ正確に、しかも特殊な用具を用いることなく結晶の軸方位を導き出すことが可能となった。また、ここではX-Yプロッタでシミュレート回折パターンを作画しているが、このように適当な表示装置を用いれば、求めた軸方位の当否も同時に確認できる。したがって、たとえば大量の試料結晶の軸方位を決定する必要がある場合などには特に有用なものとなろう。

なお、実験に用いたX線ラウエ写真は本学応用物理学科応用物性学第一講座、および応用X線粒子線講座のご好意により提供されたものでありここに感謝する。また解析は本学大型計算機センターのM-280Hコンピュータシステムを用いて行なった。

## 参 考 文 献

- 1) R. Ohba, I. Uehira and T. Hondoh : Jpn. J. Appl. Phys., **20**(1981), 5, p.811.
- 2) R. Ohba, H. Yamada and H. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys., **23**(1984), 5, p.652.
- 3) 武沢, 佐藤 : 北大工学部研究報告, **74**(1975), p.125.