

X線回折理論と結晶構造解析の系譜および
高木-Taupin型X線多波動力学的回折理論の導出と検証

沖津康平

Genealogy of X-Ray Diffraction Theories and
Crystal Structure Analysis and Derivation and Verification of
a Takagi-Taupin-Type X-Ray n -Beam Dynamical Diffraction Theory

Kouhei OKITSU

X線分析の進歩 第36集(2005) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

X線回折理論と結晶構造解析の系譜および 高木-Taupin型X線多波動力学的回折理論の導出と検証

沖津康平

Genealogy of X-Ray Diffraction Theories and Crystal Structure Analysis and Derivation and Verification of a Takagi-Taupin-Type X-Ray n -Beam Dynamical Diffraction Theory

Kouhei OKITSU

Nano-Engineering Research Center, Institute of Engineering Innovation,
School of Engineering, The University of Tokyo
2-11-16, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

(Received 28 September 2004, Revised 30 November 2004, Accepted 30 November 2004)

Genealogy of X-ray diffraction theories is reviewed. Furthermore, a Takagi-Taupin-type X-ray n -beam dynamical diffraction theory the author has recently derived, is described. The status of the new theory with regard to the phase problem of the X-ray crystal structure analysis is also mentioned. The new theory is written with only one partial differentiation equation supposing that suffixes are taken in $2n$ ways. The new theory has been verified by a synchrotron radiation pinhole topograph experiment whose results were excellent agreements with images computer-simulated based on the new theory. Simple relations described by Fourier transform between Ewald-Laue dynamical theory and Takagi-Taupin equations and between the conventional n -beam theories and the present n -beam theory, are also mentioned.

[Key words] X-ray diffraction theory, X-ray crystal structure analysis, Dynamical theory, Phase problem, n -beam case, Simultaneous reflection, Computer simulation, Takagi-Taupin equations

X線回折理論の系譜をレビューし、筆者が導出した高木-Taupin型の多波(n ビーム)回折

注)この総説論文は「水曜会誌」第23巻第6号(京都大学水曜会2004年1月発行)pp.587-599に掲載された“位相問題に関わるX線回折理論の歴史と新しいX線多波動力学的回折理論の導出”を「水曜会誌」編集委員会および「X線分析の進歩」編集委員会の両者の許可を得て一部加筆して再掲したものである。

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構ナノ工学研究センター 東京都文京区弥生2-11-16 〒113-8656

理論について記述する．新理論と、結晶構造解析における位相問題の関わりについても言及する．新理論は、添え字を $2n$ 通りに組み合わせることを前提にたった1行で表示されるシンプルな形をしている．放射光を用いて得られた6波ピンホールトポグラフ図形は、新理論による計算機シミュレーション図形と非常によく一致している．Ewald-Laue 動力学理論と高木-Taupin の式の間、および従来の多波動力学理論と新たに導いた多波動力学理論の間に成立する単純なフーリエ変換の関係についても言及する．

[キーワード] X線回折理論, X線結晶構造解析, 動力学理論, 位相問題, 多波ケース, 同時反射, 計算機シミュレーション, 高木-Taupin の式

1. はじめに

結晶中でのX線の振る舞いを記述する理論には、大きく分けて、運動学的回折理論(運動学理論)と動力学的回折理論(動力学理論)の2つがある．運動学的回折理論は、強い透過X線の中に、歪みを多く含んだ比較的小さい結晶が置かれ、ブラッグ面が鏡のように一度だけ透過X線を反射すると仮定して導出された理論であり、X線回折強度は、結晶構造因子のほぼ2乗に比例する．X線結晶構造解析は、ほとんどの場合この運動学的回折理論に基づいて行われている．一方、動力学的回折理論は、X線がブラッグ面の表と裏で何度も反射が繰り返される効果を考慮した理論であり、完全結晶中でのX線の振る舞いを記述する理論である．X線回折強度は、結晶構造因子にほぼ比例する．

X線結晶構造解析には、位相問題という大問題がある．1914年のBragg父子によるNaClの構造決定直後から、この問題は発生した．結晶構造因子の絶対値は測定できるが、位相が測定できないというこの問題に対して非常に多くの克服策が工夫されてきた．パターンソン法、重原子置換法、異常分散法、そして直接法．1985年、ノーベル化学賞が直接法を開発した2人の結晶学者、HauptmanとKarleに与えられた．直接法の出現によってX線構造解析の能率は100倍以上アップした．この時点で、解けない位相問題は、ほぼタンパク質結晶だけに限られることとなった．

17年後、2002年のノーベル化学賞は、タンパク質の構造決定法に対して与えられた．構造決定法とは、核磁気共鳴法¹⁾と、構造決定にきわめて有効な情報を迅速に提供する質量分析法^{2,3)}である．ソフトレーザー脱着法²⁾による質量分析法では、島津製作所の田中が受賞することとなり、大きな話題になった．これらの方法は、タンパク質の分子構造は結晶化に成功して初めて解析できるとする、常識を覆しかねない、画期的なものであった．分子量の大きな重要なタンパク質は、結晶化すること自体が難しい場合が多い．しかし、結晶構造解析に対して、これらの構造解析法が取って代

わり、X線結晶構造解析を駆逐してしまうのかと考えた場合、答えは「No」であろう。核磁気共鳴による構造解析法を開発したWüthrich自身が告白しているように¹⁾、この方法により構造決定ができる分子の分子量の限界は、結晶構造解析の限界より小さく、結晶構造解析法とは相補的な立場にある。複雑なタンパク質に対しては、結晶構造解析、核磁気共鳴法、質量分析法など、様々な手法を総動員して構造決定に挑戦する態勢が続くであろう。

ところで、結晶構造因子の位相は、結晶が完全であれば測定可能という方法が、古くから知られている⁴⁻⁶⁾。透過X線に対して、2つ以上の反射波が強いケース(多波ケース)の回折強度プロファイルには、結晶構造因子の位相情報が含まれているのである。これは動力学的回折効果である。この手法による位相測定が主流になり得なかった理由は、現実の結晶が一般に動力学的回折理論が成立しないほど多くの歪みを含むためである。この方法にとっての悩みは、結晶格子歪みを取り扱える多波のX線動力学的回折理論が無かったことである。完全結晶に対する2波の動力学的回折理論⁷⁻¹⁰⁾があり、これを多波ケースに拡張した理論¹¹⁻¹⁴⁾もあった。結晶格子歪みを取り扱える2波の動力学的回折理論(高木-Taupinの式)¹⁵⁻¹⁷⁾もあったのだが、この理論は多波ケースに拡張されていなかった。それは、高木自身が指摘しているように¹⁶⁾、X線の偏光の取り扱いが、あまりにも厄介だったからである。本稿では、X線回折理論の系譜をレビューし、筆者が新しく導出した、偏光の効果と結晶格子歪みを正しく取り扱えるX線多波動力学的回折理論と、放射光を用いた検証実験の結果を記述する。新理論は、位相問題解決へ向けての一里塚となるであろう。

本稿は、当初、京都大学水曜会誌¹⁸⁾に総説として掲載された。基本的にはこれを改訂したものであるが、当初の執筆から1年以上が経過し、その間に理論、実験、両面において進展があったため、これらについては、付録C, D, Eを加筆することにより補足した。

2. X線回折理論と結晶構造解析の系譜

2.1 運動学的回折理論とX線結晶構造解析

ある1つの結晶の特定の指数 hkl のブラッグ反射面には、結晶構造因子という量があり、 F_h と記述することが多い。ここで \mathbf{h} は、 hkl 反射を与える散乱ベクトルで、添え字 \mathbf{h} は反射指数 hkl に対応することを示す。結晶中の電子密度は、単位胞を1周期とする周期関数 $\rho(\mathbf{r})$ であるが、 F_h は、 $\rho(\mathbf{r})$ をフーリエ展開したときのフーリエ係数であり、次の式が成立する。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}} \exp(-i2\pi\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}) \quad (1)$$

さて、ここで、上の(1)式とは逆に、 F_h が $\rho(\mathbf{r})$ を用いてどのように表されるかを考える。 \mathbf{r} は、結晶内の位置ベクトルである。上の(1)式の両辺に $\exp(i2\pi\mathbf{h}'\cdot\mathbf{r})$ をかけて積分することにより、次の式を得る。

$$\frac{1}{V_{Cr}} \int_{Cr} \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{h}'\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{v} = \frac{1}{V_{Cr}} \int_{Cr} \left\{ \sum_{\mathbf{h}} F_h \exp[-i2\pi(\mathbf{h}-\mathbf{h}')\cdot\mathbf{r}] \right\} d\mathbf{v} \quad (2)$$

ここで、 V_{Cr} は結晶の体積、 $\int_{Cr} d\mathbf{v}$ は結晶全体にわたる積分、 \mathbf{h}' は $h' k' l'$ 反射を与える散乱ベクトルである。(2)式の左辺は、次のように表される。

$$\frac{1}{V_{Cr}} \int_{Cr} \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{h}'\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{v} = \frac{1}{V_{Cr}} \sum_{\Delta\mathbf{r}_n} \int_{cell} \rho(\mathbf{r}_{cell}) \exp[i2\pi\mathbf{h}'\cdot(\mathbf{r}_{cell} + \Delta\mathbf{r}_n)] d\mathbf{v} \quad (3)$$

$$= \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \rho(\mathbf{r}_{cell}) \exp(i2\pi\mathbf{h}'\cdot\mathbf{r}_{cell}) d\mathbf{v} \quad (4)$$

(3)式右辺の $\sum_{\Delta\mathbf{r}_n} \int_{cell} d\mathbf{v}$ は、左辺の積分を単位胞ごとに行い、それを結晶を構成する全ての単位胞について足し合わせることを意味する。 \mathbf{r}_{cell} はある1つの単位胞の中の位置ベクトル、 $\Delta\mathbf{r}_n$ は基本並進ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の整数倍の一次結合 $\Delta\mathbf{r}_n = n_a\mathbf{a} + n_b\mathbf{b} + n_c\mathbf{c}$ (n_a, n_b, n_c は整数) である。一方、逆格子基本並進ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ は、 $\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\cdot\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\cdot\mathbf{c}^* = 1$ 、 $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}^* = \mathbf{b}\cdot\mathbf{c}^* = \mathbf{c}\cdot\mathbf{a}^* = 0$ 、 $\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b} = \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c} = \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a} = 0$ となるように定義されているから、ブラッグ条件が完全に満たされるとき $\mathbf{h}'\cdot\Delta\mathbf{r}_n$ は、必ず整数である。したがって $\exp(i2\pi\mathbf{h}'\cdot\Delta\mathbf{r}_n) = 1$ となり、(3)式の $\sum_{\Delta\mathbf{r}_n}$ は同じ値の定積分を結晶内の単位胞の数だけ足し合わせることになる。よって、(4)式の V_{cell} は単位胞の体積である。一方、(2)式右辺の $\exp[-i2\pi(\mathbf{h}-\mathbf{h}')\cdot\mathbf{r}]$ は、 $\mathbf{h} = \mathbf{h}'$ の時のみ一定の値1を持つが、それ以外の時は振動する関数となり、 $\int_{Cr} d\mathbf{v}$ の積分によってゼロになってしまう。したがって、(2)式右辺は次のようになる。

$$\frac{1}{V_{Cr}} \int_{Cr} \left\{ \sum_{\mathbf{h}} F_h \exp[-i2\pi(\mathbf{h}-\mathbf{h}')\cdot\mathbf{r}] \right\} d\mathbf{v} = \frac{1}{V_{Cr}} \int_{Cr} F_h d\mathbf{v} \quad (5)$$

$$= F_h \quad (6)$$

(4)式と(6)式を(2)式に代入し、 $\mathbf{h}' = \mathbf{h}$ であることを考慮して次の式を得る。

$$F_h = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \rho(\mathbf{r}_{cell}) \exp(i2\pi\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}_{cell}) d\mathbf{v} \quad (7)$$

(7)式は結晶構造因子が単位胞内の電子密度をフーリエ変換したものであることを示している。

次に、 F_h とブラッグ反射されるX線強度の関係を考える。入射X線と、散乱ベクトル \mathbf{h} による反射X線の伝播方向の単位ベクトルを、それぞれ $\mathbf{s}_0, \mathbf{s}_h$ とする。 $\mathbf{r}_{cell} = 0$ の位置で伝播方向が \mathbf{s}_0 から \mathbf{s}_h に変わる散乱の光路を基準にすると、 \mathbf{r}_{cell} の位置で散乱されるX線

の光路は、 $\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{r}_{cell} - \mathbf{s}_h \cdot \mathbf{r}_{cell}$ だけ長くなる。結晶中を透過するX線（波数ベクトル \mathbf{k}_0 、振動数 ν ）の複素電気変位ベクトル（複素振幅ベクトル） $\tilde{\mathbf{D}}$ を $\tilde{\mathbf{D}} = \mathbf{D}_0 \exp(i2\pi\nu t - i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ のように表す約束をすると \mathbf{r}_{cell} の位置で散乱されるX線の位相は、 $2\pi \frac{1}{\lambda} (\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{r}_{cell} - \mathbf{s}_h \cdot \mathbf{r}_{cell}) = -2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{cell}$ だけ遅れることになる。また、電子密度 $\rho(\mathbf{r}_{cell})$ の電子雲は入射X線の波長と振幅に依存する一定の揺れ幅と一定の周期で振動し、その振動によって位置 \mathbf{r}_{cell} からは、複素電気変位（複素振幅）が $\rho(\mathbf{r}_{cell})$ に比例したX線が輻射されることになる。したがって、結晶を構成する1つの単位胞から \mathbf{s}_h 方向に輻射されるX線の複素電気変位ベクトル \mathbf{D}_h は次のようになる。

$$\mathbf{D}_h \propto \frac{1}{V_{cell}} \left(D_o^{(\sigma)} \mathbf{e}^{(\sigma)} + \cos(2\theta_B) D_o^{(\pi)} \mathbf{e}^{(\pi)} \right) \int_{cell} \rho(\mathbf{r}_{cell}) \exp(i2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{cell}) d\mathbf{v} \quad (8)$$

$$= \left(D_o^{(\sigma)} \mathbf{e}^{(\sigma)} + \cos(2\theta_B) D_o^{(\pi)} \mathbf{e}^{(\pi)} \right) F_h \quad (9)$$

ここで、 $D_o^{(\sigma)}$ および $D_o^{(\pi)}$ は、反射ベクトル \mathbf{h} に対する σ および π 偏光の入射X線の複素振幅、 $\mathbf{e}^{(\sigma)}$ 、 $\mathbf{e}^{(\pi)}$ は σ および π 偏光方向の単位ベクトル、 θ_B はブラッグ反射角である。したがって結晶全てからのX線回折強度 I_h は、次の式で与えられる。

$$I_h \propto V_{Cr} |\mathbf{D}_h|^2 \quad (10)$$

$$= V_{Cr} \left[|D_o^{(\sigma)}|^2 + |\cos(2\theta_B) D_o^{(\pi)}|^2 \right] |F_h|^2 \quad (11)$$

(11)式を用いれば、結晶構造因子 F_h は、X線回折強度 I_h の測定により求めることが出来る。おおざっぱに言って、これがX線の運動学的回折理論であり、この理論によってX線結晶構造解析が行われている。運動学的回折理論においては、(11)式のように、X線回折強度は、結晶構造因子の2乗に比例する。

ただし、ここには問題が存在する。まず第1に(8)、(9)式を導出する際、入射波は完全にブラッグ条件を満たすことが前提になっている。第2に、結晶は入射X線に全浴されている状態にあり、ブラッグ反射によって入射X線のエネルギーが失われることや、反射X線が再びブラッグ反射されて透過方向に散乱される効果は考慮されておらず、いわゆるボルン近似が適用されている。実際に結晶構造解析を行う際には、結晶を回転させながら反射X線強度の積分強度をとり、その値が(11)式の右辺のようになるよう実験条件を工夫している。それは、小さな単結晶を用いることであったり、熱した結晶を急冷して取って多くの歪みを含ませることであったりする。さらに、結晶構造を求めるに当たり大きな障害がある(1)式を用いて結晶構造を決定する際、フーリエ係数である F_h が求められなくてはならないのだが、 F_h は一般に複素数である。実験と(11)式から求められるのは、 F_h の絶対値だけであり、位相を求めることが出来ない。これが、結晶構造解析における最大の難問、位相問題である。

2.2 X線動力学的回折理論

1912年のLaueによるX線回折の発見直後, 1914年にはDarwinによって^{7,8)}, 1917年にはEwaldによって⁹⁾, 完全結晶中でのX線の振る舞いを記述する理論である動力学的回折理論が構築された. 1931年にはLaueによって¹⁰⁾ プロッホ波の概念を持ち込んだEwald-Laue理論と呼ばれる理論が発表され, 今日なお標準的なX線動力学理論とされている. しかしながらこの動力学的回折理論は, 長く日の目を見なかった. 1950年代後半まで, 動力学理論が成り立つほど完全度の高い結晶を入手することがほとんど出来なかったからである. 動力学理論は, 運動学理論を用いて華々しい発展を遂げたX線結晶構造解析の陰に隠れるようにして, 長く顧みられない時代を迎えることとなった.

1950年代後半, シリコンの無転位結晶育成技術が開発されてから, 産業界側からのシリコン結晶評価への要請も手伝い, X線動力学理論には大きなスポットが当てられることとなった. スリットで細く切ったりボン状のX線入射によるセクショントポグラフ図形に現れるペンデル縞は, 加藤の球面波動力学理論¹⁹⁻²²⁾によって見事に説明された. ボルマンファンの中に積層欠陥を含む場合のセクショントポグラフ図形もまた加藤, 宇佐見, 片川²³⁾, Authier²⁴⁾によって解析的に解が求められ, 実験結果を見事に再現した^{25,26)}.

その他多くの理論的仕事の中で, 1962年に高木によって発表され¹⁵⁾その後, 高木-Taupinの式¹⁵⁻¹⁷⁾と呼ばれるようになった方程式は, 特筆に値する. 従来の動力学理論⁷⁻¹⁰⁾が, X線の波動場を, 逆空間で表現しているのに対して, 高木-Taupinの式は, 波動場を実空間内で表記する理論であり, さらに歪みを含んだ結晶にも適用できたのである. セクショントポグラフにおける転位の像²⁷⁻²⁹⁾, 面欠陥の像³⁰⁾, 強磁性ドメイン壁の像³¹⁾, 歪み中心の像^{32,33)}が, 高木-Taupinの式を用いた計算機シミュレーションによって求められ, 実験結果をよく再現した. これらの多くは, Epelboin^{34,35)}によって紹介されている.

加藤は, 高木-Taupinの式から出発して, 結晶中にランダムな歪みを含んだ結晶におけるX線の振る舞いを記述する統計的動力学理論を導出した³⁶⁻⁴¹⁾. これは, モザイク結晶中における2波ケースでのX線の振る舞いを記述するもので, 動力学理論と運動学理論をスムーズにリンクしようとする試みであった.

2.3 X線動力学理論の多波ケースへの拡張

Darwin, Ewald, Laueらの動力学理論⁷⁻¹⁰⁾は, 透過波と1つの反射波のみが強い, 2波ケースを記述するものであったが, これらの理論を2つ以上の反射波が強いケース

(多波ケース)へと拡張する試みは、1920年代から1930年代にかけて既に行われていた⁴²⁻⁴⁵⁾。抜け上がり (*Aufhellung*)、遠回り反射 (*Umweganregung*) といった現象が、これらの理論によって定性的に説明された。また1960年代には、Ewald-Laue 流の動力学理論が、偏光の効果を正しく取り扱える形で多波ケースに拡張された¹¹⁻¹³⁾。これらの理論は、完全結晶に平面波 X線が入射する場合に限り、数値解を求めることができる¹⁴⁾。2波ケースの場合は、 σ 偏光と π 偏光が独立であるため、偏光状態の取り扱いは簡単だが、多波ケースの場合は、偏光の扱いが非常にやっかいなのである。高木もまた、高木-Taupin の式の多波ケースへの拡張は、非常に難しいとしていた¹⁶⁾。

2.4 多波ケースによる位相問題へのアプローチ

多波ケースの回折強度分布の中に結晶構造因子の位相情報が含まれることは、1930年代から1940年代にかけて、Ott⁴⁾、Bijvoet & MacGillavry⁵⁾、Lipscomb⁶⁾ らによって指摘されていた。多波の動力学理論は当時は解けなかったが、仮にそれを解いたとすると、その解には結晶構造因子の位相情報(三位相構造不変量)が反映されることが見いだされていた。しかし、現実に構造解析を必要とする結晶は、動力学理論が成り立つような完全結晶ではなく、歪みを多く含んだ結晶である。従来の Ewald-Laue 型 X線多波動力学理論¹¹⁻¹⁴⁾ は結晶歪みを取り扱うことができず、多波ケースを用いる手法で位相問題を解こうとした場合、完全度の高い結晶を用意するしかなかったのである。

上の事情を横目で見ると、重原子置換法、同型置換法、異常分散法といった位相問題の克服法は、着々と成果を上げ続け、ヘモグロビン、ミオグロビンといったタンパク質結晶やインシュリン、ペニシリンといった高分子結晶の構造が続々と解かれていった。さらに DNA 結晶の二重螺旋構造までもが X線回折法で求められた。これらの結晶構造解析が、位相問題を個々に克服して成功を収めたことは、ほとんど奇跡的と言ってよかった。

また、Hauptman と Karle によって直接法という位相決定法が開発された。この方法は、結晶中の電子密度が正の実数であるという制約が結晶構造因子の位相に非常に大きな縛りを与えることに基づくもので、結晶構造因子の絶対値だけから、位相までもを純粋に数学的に求めてしまうという手法であった。比較的小さな分子量の結晶については、先に記述したように従来の結晶構造解析の能率を100倍以上アップさせた。

多波回折法による位相決定法は、上に記述したような華々しい成功の影で、ほとんど顧みられることがなくなってしまった。その流れの中で、1974年の Colella の実験¹⁴⁾ は、多波回折法による位相決定法に、再び結晶学者の関心を集めさせるきっか

けとなった⁴⁶⁻⁵⁰。そして、今日なお研究が続けられている⁵¹⁻⁵⁵。最近では、比較的分子量の小さなタンパク質の構造解析が、多波ケースを用いた方法により行われるようになってきている^{51,52}。Thorkildsen と Larsen らは、高木-Taupin の式を多波ケースに拡張すれば、加藤の統計的動力学理論の適用により、結晶構造因子の位相情報を抽出可能な多波理論が導けるはずだとしている^{53,54,56,57}。Thorkildsen は高木-Taupin の式を3波ケースに拡張した理論を導出したが⁵⁶、その理論は、偏光の効果を無視した粗い近似の理論であった。

3. 新しい高木-Taupin 型多波動力学理論の導出

3.1 理論導出の準備

本論文で記述するX線多波動力学理論の前提には、いくつかの約束事がある。n波理論を導出するのであるが、nの値は、 $n \in \{3, 4, 6, 8, 12\}$ の場合に限られる。同時反射が、ある光子エネルギーで起こる場合、12より多くの波が強いケースもあり得るのだが、そういうケースは、この理論では取り扱わない。n $\in \{3, 4, 6, 8, 12\}$ の場合に限られるのは、最も対称性の高い結晶系である立方晶においても、逆格子点(逆格子原点を含む) O, H_1, \dots, H_{n-1} が、1つの円の上に乗るケースというのは、上の場合に限られるからである。たとえば、4つの逆格子点(逆格子原点を含む) O, H_1, H_3, H_4 が長方形または等脚台形の頂点として配列する場合は、この理論が取り扱う4波ケースであるが、そうでない場合は、4波ケースとは見なさず、4つの3波ケースが独立に存在しているものとする。

上記のことに関連するが、結晶中での波数ベクトルの原点であるローレンツ点に、強い制約を与えている。これは、後述する理論の導出過程で、最終的に得られる偏微分方程式(35),(37)の高い対称性を保証するためのものである。逆格子空間でのローレンツ点の位置ベクトル \mathbf{L}_0 を次のように定義する。

$$\mathbf{L}_0 = \mathbf{L}_a + \overrightarrow{LaL_0} \quad (12)$$

$$= \mathbf{L}_a - \frac{1}{2} \chi_o K \frac{\overrightarrow{LaQ}}{\left| \overrightarrow{LaQ} \right| \cos \Theta_B^{(Max)}} \quad (13)$$

\mathbf{L}_a は、ラウエ点 La の位置ベクトル、ラウエ点は、逆格子点 O, H_1, \dots, H_{n-1} からの距離が全て同じ値 K (K はX線の真空中での波数) で、 \overrightarrow{LaO} が入射X線の波数ベクトルとなる点、点 Q は、逆格子点 O, H_1, \dots, H_{n-1} が乗っている円の中心である。また、 χ_o は、結晶のX線に対する電気感受率のゼロ次のフーリエ係数である。さらに、 $\Theta_B^{(Max)}$ は、 $i \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ について同じ値の $\angle QLaH_i$ である。

3.2 高木流基本方程式の変形

高木は 歪んだ結晶に適用可能な動力学理論基本方程式として次のような式を与えている¹⁶⁾ .

$$(\mathbf{s}_i \cdot \text{grad})\mathbf{D}'_i(\mathbf{r}) = i2\pi K \beta'_i(\mathbf{r})\mathbf{D}'_i(\mathbf{r}) - i\pi K \sum_{j \neq i} \chi_{\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j} [\mathbf{D}'_j(\mathbf{r})]_{\mathbf{s}_i} \quad (14)$$

\mathbf{s}_i は, i 番目の波の伝播方向の単位ベクトル, \mathbf{r} は結晶内の実空間の位置ベクトル, $\mathbf{D}'_i(\mathbf{r})$ は $\mathbf{K}_i - \overrightarrow{LaLo} - \text{grad}[\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})]$ の波数ベクトルを持つ, 結晶中の波の複素電気変位ベクトルである. ここで, \mathbf{K}_i はラウエ点 La から逆格子点 H_i に向かうベクトル, \overrightarrow{LaLo} はラウエ点からローレンツ点に向かうベクトル, \mathbf{h}_i は i 番目の反射を与える逆格子ベクトル, $\chi_{\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j}$ は逆格子ベクトル $(\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j)$ に対応する電気感受率のフーリエ係数, $[\mathbf{D}'_j(\mathbf{r})]_{\mathbf{s}_i}$ は複素電気変位ベクトル $\mathbf{D}'_j(\mathbf{r})$ の \mathbf{s}_i に垂直な成分ベクトルである. $\beta'_i(\mathbf{r})$ は, 次の式で表される.

$$\beta'_i(\mathbf{r}) = \beta_i - \frac{1}{K} \frac{\partial [\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{s}_i} \quad (15)$$

パラメーター β_i は高木の論文¹⁶⁾ で定義されており, 厳密なブラッグ条件からのズレを表す. $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ は, 結晶内の位置 \mathbf{r} における格子変位ベクトルである. β_i をゼロとおいても理論の一般性は失われず (このことについては, 原著論文⁵⁸⁾ の Appendix A を参照, また本稿の付録 C には, n -波条件からのズレの項を含む方程式 (106) の導出手順が示されている), また, この項は方程式の対称性に対する障害となるため, ゼロとおいて次式を得る.

$$\beta'_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{K} \frac{\partial [\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{s}_i} \quad (16)$$

where $\beta_i = 0$.

さらに, 次のようなユニタリー変換により, $\mathbf{D}_i(\mathbf{r})$ を得る.

$$\mathbf{D}_i(\mathbf{r}) = \mathbf{D}'_i(\mathbf{r}) \exp[+i2\pi \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] \quad (17)$$

(16), (17) 式を (14) 式に代入して, 多少の計算をおこなって, 次のような変形された動力学理論基本方程式が得られる.

$$(\mathbf{s}_i \cdot \text{grad})\mathbf{D}_i(\mathbf{r}) = -i\pi K \sum_{j \neq i} \chi_{\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j} \exp[i2\pi (\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] [\mathbf{D}_j(\mathbf{r})]_{\mathbf{s}_i} \quad (18)$$

やや話がそれるが, 上の (18) 式から, 高木-Taupin の式を導いてみよう. 2 波ケースの場合, $i, j \in \{0, 1\}$ となり, 複素振幅ベクトル $\mathbf{D}_0(\mathbf{r})$ と $\mathbf{D}_1(\mathbf{r})$ は, 次のようにスカラーの複素振幅に展開できる.

$$\mathbf{D}_0(\mathbf{r}) = D_0^{(\sigma)}(\mathbf{r})\mathbf{e}^{(\sigma)} + D_0^{(\pi)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_0^{(\pi)} \quad (19)$$

$$\mathbf{D}_1(\mathbf{r}) = D_1^{(\sigma)}(\mathbf{r})\mathbf{e}^{(\sigma)} + D_1^{(\pi)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_1^{(\pi)} \quad (20)$$

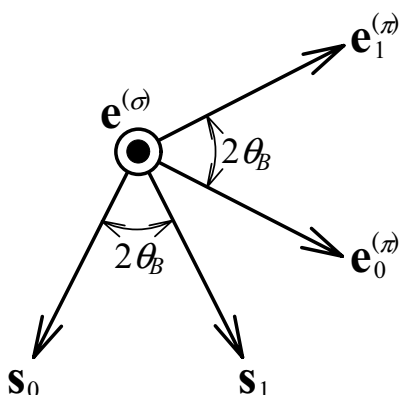


Fig.1 Geometrical relation among unit vectors $e^{(\sigma)}$, s_0 , s_1 , $e_0^{(\pi)}$ and $e_1^{(\pi)}$ in a two-beam case. θ_B is the Bragg angle.

ここで、ベクトル $e^{(\sigma)}$ は、入射面の単位法線ベクトル、 $e_0^{(\pi)}$ と $e_1^{(\pi)}$ は、それぞれ、 s_0 と s_1 に垂直な入射面内の単位ベクトルであり、Fig.1 に示すような関係にある。(19)式と(20)式を(18)式に代入し $i=0$ として、次の式を得る。

$$\begin{aligned} s_0 \cdot \text{grad} [D_0^{(\sigma)}(\mathbf{r})e^{(\sigma)} + D_0^{(\pi)}(\mathbf{r})e_0^{(\pi)}] \\ = -i\pi K \chi_{-h_1} \exp[-i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] [D_1^{(\sigma)}(\mathbf{r})e^{(\sigma)} + D_1^{(\pi)}(\mathbf{r})e_1^{(\pi)}]_{s_0} \end{aligned} \quad (21)$$

さて、ここで結晶中の位置ベクトル \mathbf{r} を s_0 , $e_0^{(\pi)}$, $e^{(\sigma)}$ で構成される直交座標系 (Fig.1 参照) を用いて次のように表す。

$$\mathbf{r} = s_0 s_0 + e_0^{(\pi)} e_0^{(\pi)} + e^{(\sigma)} e^{(\sigma)} \quad (22)$$

演算子 $s_0 \cdot \text{grad}$ を計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned} s_0 \cdot \text{grad} &= s_0 \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial s_0} s_0 + \frac{\partial}{\partial e_0^{(\pi)}} e_0^{(\pi)} + \frac{\partial}{\partial e^{(\sigma)}} e^{(\sigma)} \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial s_0} \end{aligned} \quad (23)$$

(23)式を(21)式に代入し、互いに干渉し合わない $e^{(\sigma)}$ の項と $e_0^{(\pi)}$ の項を辺々比較することにより、次の2つの式を得る。

$$\frac{\partial}{\partial s_0} D_0^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = -i\pi K \chi_{-h_1} \exp[-i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] D_1^{(\sigma)}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

$$\frac{\partial}{\partial s_0} D_0^{(\pi)}(\mathbf{r}) = -i\pi K \chi_{-h_1} \cos(2\theta_B) \exp[-i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] D_1^{(\pi)}(\mathbf{r}) \quad (25)$$

ここで、 θ_B は、ブラッグ反射角である。 $i=1$ として、(18)式を上と同様な手続きで変形することにより次の2つの式を得る。

$$\frac{\partial}{\partial s_1} D_1^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = -i\pi K \chi_{+h_1} \exp[+i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] D_0^{(\sigma)}(\mathbf{r}) \quad (26)$$

$$\frac{\partial}{\partial s_1} D_1^{(\pi)}(\mathbf{r}) = -i\pi K \chi_{+h_1} \cos(2\theta_B) \exp[+i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] D_0^{(\pi)}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

(24)-(27)式は、 l で偏光状態 ($l \in \{\sigma, \pi\}$) を示すことにして、偏光因子 $C^{(l)}$ を、 σ 偏光を扱うとき $C^{(\sigma)} = 1$ 、 π 偏光を扱うとき $C^{(\pi)} = \cos(2\theta_B)$ と置く約束をして、次のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial s_0} D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi K C^{(l)} \chi_{-h_1} \exp[-i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] D_1^{(l)}(\mathbf{r}) \quad (28)$$

$$\frac{\partial}{\partial s_1} D_1^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi K C^{(l)} \chi_{+h_1} \exp[+i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] D_0^{(l)}(\mathbf{r}) \quad (29)$$

(28)式と(29)式は高木-Taupinの式に他ならない。

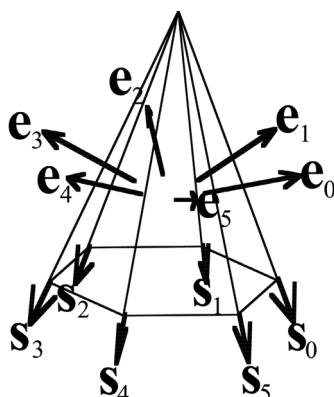
ところで、高木-Taupinの式は、Ewald-Laueの動力学理論をフーリエ変換することにより簡単に導出することができる。その逆も可能である。このことは、付録Aに示す。

さらに、高木-Taupinの式で積層欠陥を含む結晶内でのX線のふるまいを記述しようとする、動力学的回折理論と運動学的回折理論の本質的な違いが見えてくる。このことは、付録Bに示す。結論を先に記述すると、運動学理論は、単結晶内の異なる位置から回折されたX線を可干渉でない(インコヒーレント)とする理論であり、動力学理論は、可干渉である(コヒーレント)とする理論なのである。

3.3 基本方程式のスカラー展開

基本方程式(18)は、ベクトルの方程式であるが、これをスカラーの方程式に展開しなければ、解を得ることが出来ない。高木-Taupinの式が、導出されてから40年間にわたって多波ケースに拡張されることがなかったのは、偏光の取り扱いの厄介さによって、基本方程式をスカラー展開できなかったことによる。本論文では、X線の偏光状態を記述するにあたって Fig.2 の \mathbf{e}_i ($i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$) のように斜交するベクトルを基底にするスカラー展開を行ってゆく。これが必須でないことは付録Cに示されている。

Fig.2 は、6波ケースにおける偏光の基底となるベクトルの例を示している。 \mathbf{s}_i ($i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$) は、 i 番目の波の伝播方向の単位ベクトルである。これらのベクトルの始点を1点に定めて頂点とし、終点を結んで得られる六角形(必ずしも正六角形ではない)を底面とする六角錐を考える。この際、単位ベクトルの番号 i は Fig.2 のように、六角錐の底面を取り囲む順番で付けられていなければならない。 \mathbf{e}_i ($i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$) は、Fig.2 に示すように六角錐の斜面の単位法線ベクトルであり、次の式で定義される。



K. Okitsu: Acta Cryst. A59, 235-244 (2003).

Fig.2 Geometrical relation between s_i and e_i , where $i \in \{0, 1, \dots, n - 1\}$. Here, $n = 6$ ⁵⁸⁾.

$$\mathbf{e}_i = \frac{\mathbf{s}_{(i-1)'} \times \mathbf{s}_i}{|\mathbf{s}_{(i-1)'} \times \mathbf{s}_i|} \quad (30)$$

ここで $(i-1)'$ は $(i-1)$ を n で割り算した剰余である .例えば $n=6$ $i=0$ のとき $(i-1)' = 5$ である . (18)式における $\mathbf{D}_i(\mathbf{r})$ および $\mathbf{D}_j(\mathbf{r})$ は次のように表されることになる .

$$\mathbf{D}_i(\mathbf{r}) = D_i^{(0)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_i + D_i^{(1)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_{(i+1)'} \quad (31)$$

$$\mathbf{D}_j(\mathbf{r}) = D_j^{(0)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_j + D_j^{(1)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_{(j+1)'} \quad (32)$$

$D_i^{(0)}(\mathbf{r})$, $D_i^{(1)}(\mathbf{r})$, $D_j^{(0)}(\mathbf{r})$, $D_j^{(1)}(\mathbf{r})$ は ,スカラーの複素電気変位である (18)式に(31), (32)式を代入して次の式を得る .

$$\begin{aligned} & (\mathbf{s}_i \cdot \text{grad}) [D_i^{(0)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_i + D_i^{(1)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_{(i+1)'}] \\ &= -i\pi K \sum_{j \neq i} \left\{ \chi_{h_i - h_j} \exp[i2\pi(\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] [D_j^{(0)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_j + D_j^{(1)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_{(j+1)'}]_{\mathbf{s}_i} \right\} \quad (33) \end{aligned}$$

(33)式の右辺の \mathbf{e}_j および $\mathbf{e}_{(j+1)'}$ を \mathbf{e}_i および $\mathbf{e}_{(i+1)'}$ で表すようにすれば , \mathbf{e}_i および $\mathbf{e}_{(i+1)'}$ の項を両辺それぞれ比較することにより (18)式をスカラー展開することができる . 一般に単位ベクトル \mathbf{s}_i , \mathbf{e}_i , $\mathbf{e}_{(i+1)'}$ は同一平面上にはないから , \mathbf{e}_j は ,一義的に次のように表される .

$$\mathbf{e}_j = S^{(j,i)}\mathbf{s}_i + C_0^{(j,i)}\mathbf{e}_i + C_1^{(j,i)}\mathbf{e}_{(i+1)'} \quad (34)$$

$C_0^{(j,i)}$ と $C_1^{(j,i)}$ は ,導かれる最終的な方程式 (35),(37)において ,偏光因子となる量である .(34)式を(33)式に代入にして多少の計算の後 ,本理論の最終的な方程式の1つである次の式を得る ⁵⁸⁾ .

$$\frac{\partial}{\partial s_i} D_j^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi K \sum_{j \neq i} \sum_{m=0}^1 \chi_{h_i - h_j} \exp[i2\pi(\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] C_l^{[(j+m)',i]} D_j^{(m)}(\mathbf{r}) \quad (35)$$

where $i, j \in \{0, 1, \dots, n - 1\}$, $l, m \in \{0, 1\}$, $n \in \{3, 4, 6, 8, 12\}$

さらに、次のようなユニタリー変換により $D_i^{(l)}(\mathbf{r})$ を定義する。

$$D_i^{(l)}(\mathbf{r}) = D_i^{*l}(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \overrightarrow{LaLo} \cdot \mathbf{r}) \quad (36)$$

where $l \in \{0, 1\}$

(36)式を(35)式に代入し、(12)(13)式を考慮して計算することにより次の式を得る⁵⁸⁾。

$$\frac{\partial}{\partial s_i} D_i^{*l}(\mathbf{r}) = -i\pi K \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{m=0}^1 \chi_{\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j} \exp[i2\pi (\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] C_l^{(j+m),i} D_j^{*m}(\mathbf{r}) \quad (37)$$

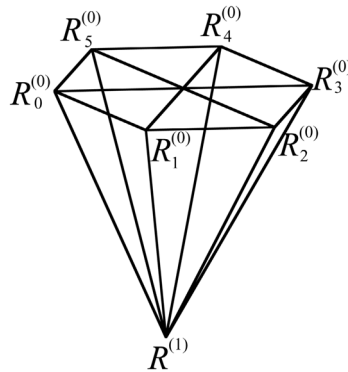
where $i, j \in \{0, 1, \dots, n-1\}$, $l, m \in \{0, 1\}$, $n \in \{3, 4, 6, 8, 12\}$

(37)式は、(35)式とは別の形の本理論の最終的な方程式である。

(37)式が(35)式と最も異なる点は、方程式の中に χ_o を陽に含んでいる点である。次の節で(37)式の数値解法を簡単に記述するが、 χ_o を位置の関数とすることによって、ラウエケースとブラッグケースが混在する状況や、複雑な形状の結晶、さらにはX線光路の中に位相物体、吸収物体を含んだ複雑な光学系の計算を行うことができるのである。もちろん、高木-Taupinの式と同様、結晶に任意の歪みがある場合にも対応する。付録Cには、(35),(37)式を更に一般化する手順について記述してある。

4. 新しいX線多波動力学理論の数値解法

方程式(35)または(37)の数値解法は、高木が1962年の論文¹⁵⁾の中で示した手法と基本的に同じである。異なるのは、2波の場合は、2次元的に小さなクサビで分割して計算を行うのに対して、多波の場合は、結晶は小さな n 角錐で3次元的に分割して(35)式または(37)式を解いてゆく。また多波の場合には、入射波の偏光状態は、ある特定の完全な偏光状態でなければならない。(37)式を6波ケースの場合について解いてゆく例について、以下に記述する。結晶を3次元的にFig.3のような小さな6角錐で分割する。 $R_i^{(0)} (i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\})$ のそれぞれの点での12ずつの複素振幅から点



K. Okitsu: Acta Cryst. A59, 235-244 (2003).

Fig.3 To solve eq. (35) or eq. (37), the crystal has to be divided into n -angular pyramids whose height is sufficiently small compared with the extinction length of forward diffraction⁵⁸⁾. $n = 6$ in this case.

$R^{(1)}$ における 12 の複素振幅が求められる．このとき $\left| \overline{R_i^{(0)} R^{(1)}} \right|$ の長さは，前方散乱に対する消衰距離 $1/(\chi_o K)$ より十分小さくなければならない．(37)式が， $R_i^{(0)} R^{(1)}$ ($i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$) の中点 Rm_i で成り立つとする次の 12 連立差分方程式を解いてゆくのである．

$$\frac{D_i^{*(l)}(R^{(1)}) - D_i^{*(l)}(R_i^{(0)})}{\left| \overline{R_i^{(0)} R^{(1)}} \right|} = -i\pi K \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{m=0}^1 \left\{ \chi_{h_i - h_j} \exp [i2\pi(\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{u}(Rm_i)] C_l^{[(j+m)^\gamma, i]} \frac{D_j^{*(m)}(R_i^{(0)}) + D_j^{*(m)}(R^{(1)})}{2} \right\} \quad (38)$$

where $i, j \in \{0, 1, \dots, n-1\}$, $l, m \in \{0, 1\}$, $n \in \{3, 4, 6, 8, 12\}$

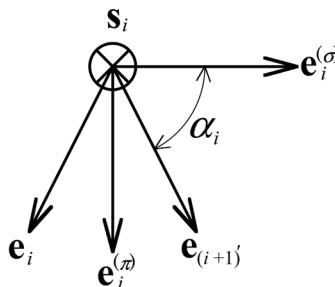
ここで $D_i^{*(l)}(R_i^{(0)})$ と $D_i^{*(l)}(R^{(1)})$ は s_i 方向に進む偏光状態 l の波の，点 $R_i^{(0)}$ と $R^{(1)}$ における複素電気変位である． $\mathbf{u}(Rm_i)$ は，点 Rm_i における格子変位ベクトルである．(38)式は未知数 $D_i^{*(l)}(R^{(1)})$ の数が $2n$ の $2n$ 連立 1 次方程式であるから $2n \times 2n$ の行列演算により解くことができる．次章に示すピンホールトポグラフ図形を計算する場合，結晶表面上の入射点 E_o のみで $D_o^{*(0)}(E_o)$ および $D_o^{*(1)}(E_o)$ に偏光状態を反映したゼロでない値を境界条件として与える．こうすると，結晶内では，入射点 E_o を頂点とする末広がりの「ボルマン六角錐」の中でのみ，ゼロでない波動場の解が得られることになる．

Fig.4 は，複素電気変位ベクトル $D_i^*(\mathbf{r})$ をスカラーの電気変位 $D_i^{*(0)}(\mathbf{r})$ と $D_i^{*(1)}(\mathbf{r})$ に分解する際の斜交する基底ベクトル \mathbf{e}_i , $\mathbf{e}_{(i+1)'}$ と，偏光状態を簡単に記述するのに便利な直交する単位ベクトル $\mathbf{e}_i^{(\sigma)}$, $\mathbf{e}_i^{(\pi)}$ の関係を示している．Fig.4 は，単位ベクトル s_i の起点側から見て描いてある．Fig.4 からわかるように次のような関係が成り立つ．

$$\mathbf{e}_i = -\cos\alpha_i \mathbf{e}_i^{(\sigma)} + \sin\alpha_i \mathbf{e}_i^{(\pi)} \quad (39)$$

$$\mathbf{e}_{(i+1)'} = \cos\alpha_i \mathbf{e}_i^{(\sigma)} + \sin\alpha_i \mathbf{e}_i^{(\pi)} \quad (40)$$

上の式を $\mathbf{e}_i^{(\sigma)}$, $\mathbf{e}_i^{(\pi)}$ について解くことにより，



K. Okitsu: Acta Cryst. A59, 235-244 (2003).

Fig.4 Geometrical relation of unit vectors \mathbf{e}_i , $\mathbf{e}_{(i+1)'}$ and $\mathbf{e}_i^{(\sigma)}$, $\mathbf{e}_i^{(\pi)}$ (58).

$$\mathbf{e}_i^{(\sigma)} = -\frac{1}{2\cos\alpha_i}\mathbf{e}_i + \frac{1}{2\cos\alpha_i}\mathbf{e}_{(i+1)} \quad (41)$$

$$\mathbf{e}_i^{(\pi)} = \frac{1}{2\sin\alpha_i}\mathbf{e}_i + \frac{1}{2\sin\alpha_i}\mathbf{e}_{(i+1)} \quad (42)$$

(39) 式と (40) 式を $\mathbf{D}_i''(\mathbf{r}) = D_i''^{(0)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_i + D_i''^{(1)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_{(i+1)}$ に代入して次の関係式を得る .

$$D_i''^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = -\cos\alpha_i D_i''^{(0)}(\mathbf{r}) + \cos\alpha_i D_i''^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (43)$$

$$D_i''^{(\pi)}(\mathbf{r}) = \sin\alpha_i D_i''^{(0)}(\mathbf{r}) + \sin\alpha_i D_i''^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (44)$$

次の章で記述するシミュレーション図形を求める際、水平偏光入射を仮定したシミュレーションを行う場合、 $D_0''^{(\sigma)}(E_0) = 1$ 、 $D_0''^{(\pi)}(E_0) = 0$ 、また垂直偏光入射を仮定したシミュレーションを行う場合は $D_0''^{(\sigma)}(E_0) = 0$ 、 $D_0''^{(\pi)}(E_0) = 1$ において、これらの値を (43) 式と (44) 式に代入して、 $D_i''^{(0)}(E_0)$ と $D_i''^{(1)}(E_0)$ について解くことにより、実際の偏光状態を反映した境界条件を与える。ちなみに任意のふたつの異なる偏光状態の境界条件について解を得た場合、別の異なる偏光状態についての解は、ふたつの解の1次結合によって得られる。例えば、X線の出射面上の位置を R_c として水平偏光入射のときの解を $D_i''^{(l)}(\text{horizontal}, R_c)$ 、垂直偏光入射のときの解を $D_i''^{(l)}(\text{vertical}, R_c)$ 、左ネジ円偏光入射のときの解を $D_i''^{(l)}(\text{leftscrew}, R_c)$ とすると、次のような関係式が成り立つ。

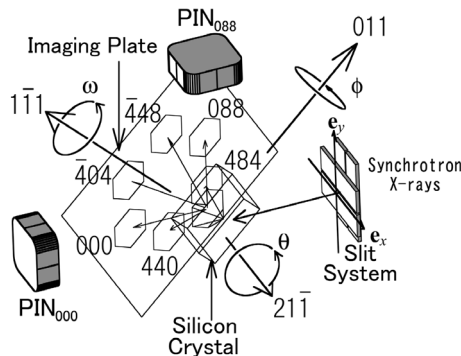
$$D_i''^{(l)}(\text{leftscrew}, R_c) = (1/\sqrt{2})D_i''^{(l)}(\text{horizontal}, R_c) - (i/\sqrt{2})D_i''^{(l)}(\text{vertical}, R_c) \quad (45)$$

このことは、(35)、(37) 式が、線形の方程式であることから、明らかである。

5. 6波ピンホールトポグラフィの実験とシミュレーション

5.1 実験配置

Fig.5 は、6波ピンホールトポグラフィの実験配置を示している⁵⁹⁾。SPring-8 BL09XU でのアンジュレーターからの1次光は、シリコン111の2回反射モノクロメーターで、



K. Okitsu, Y. Imai, Y. Ueji & Y. Yoda: Acta Cryst. A59, 311-316 (2003).

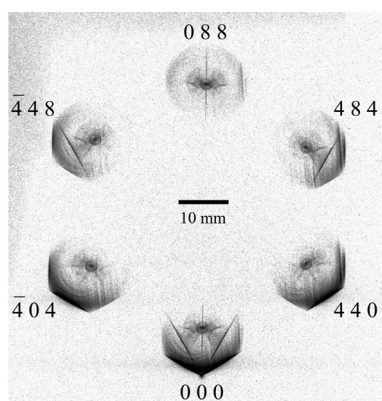
Fig.5 Experimental arrangement of the six-beam pinhole topography⁵⁹⁾.

18.5 keV のエネルギーに単色化され、スリットで、1 mm × 1 mm のサイズに絞られた (ピンホールトポグラフ撮影の際には 0.1 mm × 0.1 mm まで絞った)。偏光状態は、完全偏光度 0.99 以上の水平偏光である。スリットを通過した X 線は、厚さ 9.911 mm [1 $\bar{1}$ 1] 方位の FZ シリコン結晶に入射した。結晶は、Fig.5 のように $\phi - \omega - \theta$ 3 軸ゴニオメーターの上にマウントされた。PIN フォトダイオード PIN₀₈₈ で 088 反射をモニターし、PIN₀₀₀ で 440 反射と $\bar{4}$ 04 反射による異常透過を θ 軸を回転させて同時にモニターした。440 反射と $\bar{4}$ 04 反射による異常透過のピークは、6 波の条件が厳密に満たされていないと θ 軸を回転させたときふたつのピークに分かれて観測された。そしてそれらのピークの間で、088 反射の反射波が観測された。 ϕ 軸を精密に調整させることにより、 θ 軸を回転させたときの異常透過のピークが一つになり、同時にその位置で 088 反射の反射波が検出されるようにして、6 波の回折条件が完全に満足されるようにした。この状態で、四象限スリットをさらに 0.1 mm × 0.1 mm まで絞り、試料結晶の 1 $\bar{1}$ 1 方位の裏面から後方およそ 27 mm の位置に置いたピクセルサイズ 50 μ m × 50 μ m のイメージングプレートに 6 波の像を同時に記録した。

5.2 実験結果とシミュレーション結果の比較

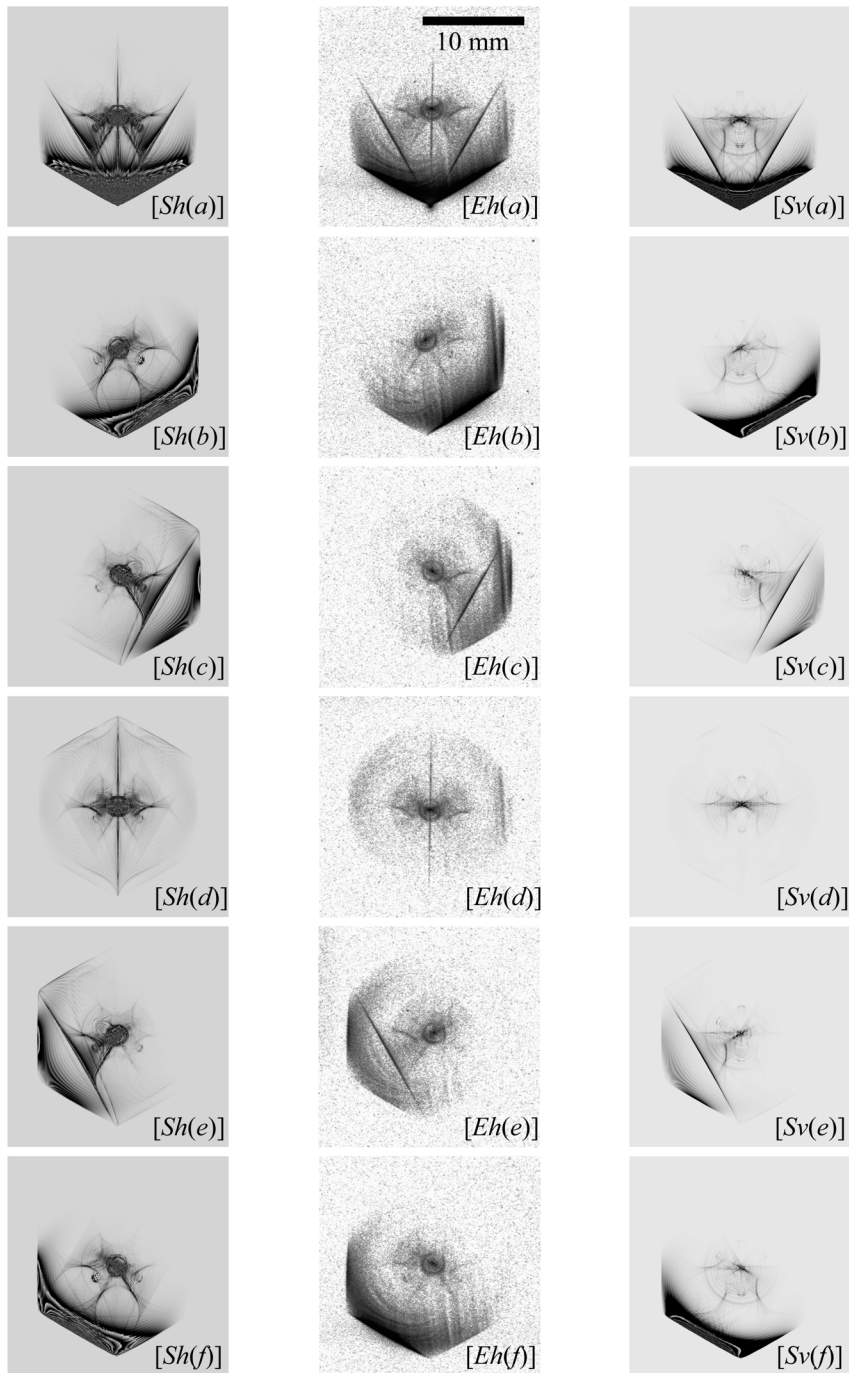
Fig.6 は、露光時間 30 秒で得られた 6 波セクショントポグラフ図形である⁵⁹⁾。

Fig.7 は、実験で得られた Fig.6 の拡大 (中央の列) と、実験と同じく水平偏光入射を仮定したシミュレーション結果 (左の列) および実験とは異なり垂直偏光入射を仮定したシミュレーション結果 (右の列) である⁵⁹⁾。Fig.7 左の列のシミュレーション結果は中央の列の実験結果をよく再現するが、右の列のシミュレーション結果は実験



K. Okitsu, Y. Imai, Y. Ueji & Y. Yoda: Acta Cryst. A59, 311-316 (2003).

Fig.6 Experimental six-beam pinhole topograph obtained at BL09XU of SPring-8 with incidence of horizontally (in the direction of horizontal direction of this figure) polarized X-rays. Pinhole size was 0.1 mm × 0.1 mm. Photon energy was 18.5 keV. Exposure time was 30 sec⁵⁹⁾. Figs.7 [$Eh(z)$]($z = \{a, b, c, d, e, f\}$) are enlargements of this figure.



K. Okitsu, Y. Imai, Y. Ueji & Y. Yoda: Acta Cryst. A59, 311-316 (2003).

Fig.7 Experimental and computer-simulated pinhole topographs. $[Xy(z)]$ where $X \in \{S, E\}$, $y \in \{h, v\}$ and $z \in \{a, b, c, d, e, f\}$. Here, $\{S, E\}$ means Simulated and Experimental topographs. $\{h, v\}$ means incidence of horizontally and vertically polarized X-rays. $\{a, b, c, d, e, f\}$ means 000 , 440 , 484 , 088 , $\bar{4}48$ and $\bar{4}04$ reflections⁵⁹⁾.

結果と明らかに異なっている。このことから、新しい多波動力学理論である(37)式とその数値解を求めるプログラムは、かなり高い確率で正しいと言えそうである。特に、偏光の効果が、新理論において正しく取り扱えていそうである。プログラムは、(37)式の高い対称性のゆえに比較的記述が簡単で、 $n=6$ 以外の場合にもマイナーチェンジで対応する。

6. まとめ

筆者は、高木-Taupinの式¹⁵⁻¹⁷⁾を、偏光の効果を無視することなく、40年ぶりに多波ケースの理論へと拡張した。6波ピンホールトポグラフの実験と新理論によるシミュレーション結果は入射偏光の仮定が正しいときのみ、非常によく一致した。新しいX線多波動力学理論が、かなり高い確率で、多波ケースにおけるX線の振る舞いを正しく記述できているようである。

新しいX線多波動力学理論に、加藤の統計的動力学理論の手法を適用すれば、多波の統計的動力学理論が導出できるであろう。その理論は、モザイク結晶における多波ケースを正しく記述し、結晶構造因子の位相情報を抽出できる理論になる可能性がある。

謝 辞

本研究は、文部科学省科学技術振興調整費先導的研究等の推進「アクティブ・ナノ計測基盤技術の確立」プロジェクトの一環として行われたこと、本研究における理論の導出および計算機シミュレーションは東京大学大学院工学系研究科総合機構ナノ工学研究センターの強力X線実験室において行われたことを明記します。また、実験は、Spring-8 BL09XUにおいて、高輝度光科学研究センター(JASRI)の承認(Proposal No. 2002A0499-NMD3-np, 2003B0594-NM-np, 2004A0330-ND3c-np, 2004B0575-ND3c-np)のもとに行われたこと、また物質構造科学研究所Photon Factory ARNE3Aにおいて、放射光共同利用実験審査委員会(PF PAC)の承認(Proposal No. 2003G202, 2003G203)のもとに行われたことを明記します。放射光実験は、高輝度光科学研究センターの今井康彦博士、依田芳卓博士、東京大学大学院新領域創成科学研究科の上工地義徳博士、物質構造科学研究所の張小威博士との共同研究として行われました。東京大学大学院新領域創成科学研究科の雨宮慶幸教授、東京大学大学院工学系研究科の菊田惺志名誉教授から、コメント、励ましを頂いたことに感謝します。また、東京大学大学院新領域創成科学研究科の浦野雄太氏、美才治悠樹氏に協力して頂いたことに感謝致します。本稿の執筆を勧めていただいた京都大学大学院工学研究科の河合潤教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Wüthrich: *Acta Cryst.*, **D51**, 249-270 (1995).
- 2) K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2**, 151-153 (1988).
- 3) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Menn, S. F. Wong, C. M. Whitehouse: *Science*, **246**, 64 (1989).
- 4) H. Ott: *Ann. Phys. 5. Folge*, **31**, 264-288 (1938).
- 5) J. M. Bijvoet, C. H. MacGillavry: *Chem. Weekbl.*, **36**, 330-331 (1939).
- 6) W. N. Lipscomb: *Acta Cryst.*, **2**, 193194 (1949).
- 7) C. G. Darwin: *Philos. Mag.*, **27**, 315-333 (1914).
- 8) C. G. Darwin: *Philos. Mag.*, **27**, 675-690 (1914).
- 9) P. P. Ewald: *Ann. Phys. 4. Folge*, **54**, 519-597 (1917).
- 10) M. v. Laue: *Ergeb. Exakten Naturwiss*, **10**, 133-158 (1931).
- 11) G. Hildebrandt: *Phys. Stat. Sol.*, **24**, 245-261 (1967).
- 12) P. P. Ewald, Y. Héno: *Acta Cryst.*, **A24**, 5-15 (1968).
- 13) Y. Héno, P. P. Ewald: *Acta Cryst.*, **A24**, 17-24 (1968).
- 14) R. Colella: *Acta Cryst.*, **A30**, 413-423 (1974).
- 15) S. Takagi: *Acta Cryst.*, **15**, 1311-1312 (1962).
- 16) S. Takagi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **26**, 1239-1253 (1969).
- 17) D. Taupin: *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **87**, 469-511 (1964).
- 18) 沖津康平 : 京都大学水曜会誌 , **23-6**, 587-599 (2004).
- 19) N. Kato: *Acta Cryst.*, **14**, 526-532 (1961).
- 20) N. Kato: *Acta Cryst.*, **14**, 627-636 (1961).
- 21) N. Kato: *J. Appl. Phys.*, **39**, 2225-2230 (1968).
- 22) N. Kato: *J. Appl. Phys.*, **39**, 2231-2237 (1968).
- 23) N. Kato, K. Usami, T. Katagawa: *Advances in X-ray Analysis*, **10**, 44-66 (1967).
- 24) A. Authier: *Phys. Stat. Sol.*, **27**, 77-93 (1968).
- 25) J. R. Patel , A. Authier: *J. Appl. Phys.*, **46**, 118-125 (1975).
- 26) A. Authier, J. R. Patel: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **27**, 213-222 (1975).
- 27) F. Balibar, A. Authier: *Phys. Stat. Sol.*, **21**, 413-422 (1967).
- 28) F. Epelboin: *J. Appl. Cryst.*, **7**, 372-377 (1974).
- 29) F. N. Chukhovskii: *Kristallografiya*, **19**, 482-488 (1974).
- 30) Y. Epelboin: *J. Appl. Phys.*, **50**, 1312-1317 (1979).
- 31) C. Nourtier, M. Kleman, D. Taupin, J. Miltat, M. Labrune, Y. Epelboin: *J. Appl. Phys.*, **50**, 2143-2145 (1979).
- 32) G. S. Green, C.-S. Fan, B. K. Tanner: *Philos. Mag. A*, **61**, 23-33 (1990).
- 33) K. Okitsu, S. Iida, Y. Sugita, H. Takeno, Y. Yagou, H. Kawata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3779-3785 (1992).
- 34) Y. Epelboin: *Mater. Sci. Eng.*, **73**, 1-43 (1985).
- 35) Y. Epelboin: *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **14**, 465-506 (1987).
- 36) N. Kato: *Acta Cryst.*, **A32**, 453-457 (1976).

- 37) N. Kato: *Acta Cryst.*, **A32**, 458-466 (1976).
- 38) N. Kato: *Acta Cryst.*, **A35**, 9-16 (1979).
- 39) N. Kato: *Acta Cryst.*, **A36**, 171-177 (1980).
- 40) N. Kato: *Acta Cryst.*, **A36**, 763-769 (1980).
- 41) N. Kato: *Acta Cryst.*, **A36**, 770-778 (1980).
- 42) G. Mayer: *Z. Krist.*, **66**, 585-636 (1928).
- 43) J. Weigle, H. Mühsam: *Helv. Phys. Acta*, **10**, 139-156 (1937).
- 44) M. Blanc, J. Weigle: *Helv. Phys. Acta*, **10**, 495-506 (1937).
- 45) M. Renninger: *Z. Phys.*, **106**, 141-176 (1937).
- 46) B. Post: *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 760-763 (1977).
- 47) B. Post: *Acta Cryst.*, **A35**, 17-21 (1979).
- 48) Q. Shen: *Acta Cryst.*, **A42**, 525-533 (1986).
- 49) S. L. Chang: *Phys. Rev. B*, **33**, 5848-5850 (1986).
- 50) E. Weckert, W. Schwegle, K. Hümmer: *Proc. R. Soc. Lond. A*, **442**, 33-46 (1993).
- 51) E. Weckert, K. Hümmer: *Acta Cryst.*, **A53**, 108-143 (1997).
- 52) E. Weckert, K. Hümmer: *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 653-678 (1998).
- 53) G. Thorkildsen, H. B. Larsen: *Acta Cryst.*, **A54**, 120-128 (1998).
- 54) H. B. Larsen, G. Thorkildsen: *Acta Cryst.*, **A54**, 137-145 (1998).
- 55) Y. P. Stetsko, H. J. Juretschke, Y.-S. Huang, Y.-R. Lee, T.-C. Lin, S.-L. Chang: *Acta Cryst.*, **A57**, 359-367 (2001).
- 56) G. Thorkildsen: *Acta Cryst.*, **A43**, 361-369 (1987).
- 57) G. Thorkildsen, H. B. Larsen, E. Weckert: *Acta Cryst.*, **A57**, 389-394 (2001).
- 58) K. Okitsu: *Acta Cryst.*, **A59**, 235-244 (2003).
- 59) K. Okitsu, Y. Imai, Y. Ueji, Y. Yoda: *Acta Cryst.*, **A59**, 311-316 (2003).
- 60) A. Authier: "Dynamical Theory of X-Ray Diffraction", (2001), (Oxford University Press).
- 61) K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, Y. Amemiya: *Acta Cryst.*, **A58**, 146-154 (2002).
- 62) 沖津康平, 上埜地義徳, 佐藤公法, 雨宮慶幸: *日本放射光学会誌*, **16**, 236-244 (2003).
- 63) K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka, S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L407-L410 (1991).
- 64) K. Hirano, T. Ishikawa, S. Koreeda, K. Fuchigami, K. Kanzaki, S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1209-L1211 (1992).
- 65) K. Hirano, T. Ishikawa, S. Kikuta: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **336**, 343-353 (1993).
- 66) K. Hirano, T. Ishikawa, S. Kikuta: *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1604-1609 (1995).
- 67) 平野馨一, 沖津康平, 百生 敦, 雨宮慶幸: *X線分析の進歩*, **33**, 25-43 (2002).
- 68) C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, E. Dartyge, A. Fontaine, C. Giorgetti, S. Pizzini: *J. Appl. Cryst.*, **27**, 232-240 (1994).
- 69) C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, A. Fontaine, E. Dartyge, S. Pizzini: *Nucl. Instr. Meth. A*, **349**, 622-625 (1994).
- 70) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, T. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1488-L1490 (1998).

- 71) 鈴木基寛：日本放射光学会誌, **13**, 12-22 (2000).
 72) K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, Y. Amemiya: *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 33-37 (2001).
 73) K. Okitsu, Y. Ueji, Y. Amemiya: *Proc. SPIE*, Vol. **5195**, 76-83 (2003).

付 録

A Ewald-Laue 動力学理論と高木-Taupin の式の等価性

本節では, Ewald-Laue 動力学理論と高木-Taupin の式が等価であることを記述するが, このことを明記した著書, 論文は, 筆者の知る限りでは無い.

2 波近似の Ewald-Laue 理論を理解する際に, Fig.8 のような作図をして, 平面波 X 線が平板結晶に入射するケースを考慮する機会が多い. 筆者による原著論文⁵⁸⁾ において n 波ケースの理論を導く際には, ローレンツ点 Lo は, n 個の波数ベクトルに対して等価でなくてはならず, 結晶中での X 線の吸収を取り扱う際にも \overrightarrow{LaLo} は, 実数成分と同じ方向を向いた虚数成分を持つ必要がある. 2 波近似の場合 \overrightarrow{LaLo} は, Fig.8 に示した単位ベクトルの和 $s_0 + s_1$ に平行でなくてはならず, X 線の吸収を取り扱う場合でも $s_0 + s_1$ に平行な虚数成分を持っていないといけない. \overrightarrow{LaLo} の虚数成分に任意性を許すとする著書もあるが, その扱いだとは, 基本方程式から最終的な数式を導出してゆく仮定で論理が破綻する.

さて, Ewald-Laue 理論が結晶内における X 線波動場の波数ベクトル始点に与える拘束条件である分散面 (Fig.8 の双曲線) は, 次のように表される.

$$\xi_0^{(l)} \xi_1^{(l)} = \frac{1}{4} K^2 C^{(l)2} \chi_{+h_1} \chi_{-h_1} \quad (46)$$

ξ_0 と ξ_1 は, それぞれ, 双曲線からの漸近線 P_1F, P_2G からの距離である ($\xi_0^{(l)}$ と $\xi_1^{(l)}$ は, 分散面の上のブランチでは正の値, 下のブランチでは負の値である. また, 上付き文字の l は $l \in \{\sigma, \pi\}$ である). $C^{(l)}$ は偏光因子で, σ 偏光のとき $C^{(\sigma)} = 1$, π 偏光のとき $C^{(\pi)} = \cos(2\theta_B)$ である. 次に斜交座標 ($\xi_0^{(l)}, \xi_1^{(l)}$) で表される分散面上の点 X とローレンツ点 Lo を結ぶベクトル $\Delta \mathbf{k}^{(l)} (= \overrightarrow{XLo})$ を Fig.8 に描いた $s_0 - e_0^{(\pi)}$ の直交座標系または $s_1 - e_1^{(\pi)}$ の直交座標系を用いて次のように表す (Fig.8 に示してある \overrightarrow{XLo} は, 厳密には $\Delta \mathbf{k}^{(\sigma)}$ である).

$$\Delta \mathbf{k}^{(l)} = \xi_0^{(l)} s_0 - \eta_0^{(l)} e_0^{(\pi)} \quad (47)$$

$$= \xi_1^{(l)} s_1 - \eta_1^{(l)} e_1^{(\pi)} \quad (48)$$

$\xi_0^{(\sigma)}$, $\xi_1^{(\sigma)}$, $\eta_0^{(\sigma)}$, $\eta_1^{(\sigma)}$ の長さの線分を, Fig.8 に示してある. Fig.8 の中で分散面上に示した点 $X(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ において励起される透過波と反射波の複素振幅 $D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ と $D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ の間に, Ewald-Laue 理論は次のような拘束条件を与える.

$$\frac{D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})}{D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})} = \frac{2\xi_0^{(l)}}{KC^{(l)}\chi_{-h_1}} \quad (49)$$

$$= \frac{KC^{(l)}\chi_{+h_1}}{2\xi_1^{(l)}} \quad (50)$$

$D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$, $D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ は 逆空間内の分散面上での透過および反射波の複素振幅である.

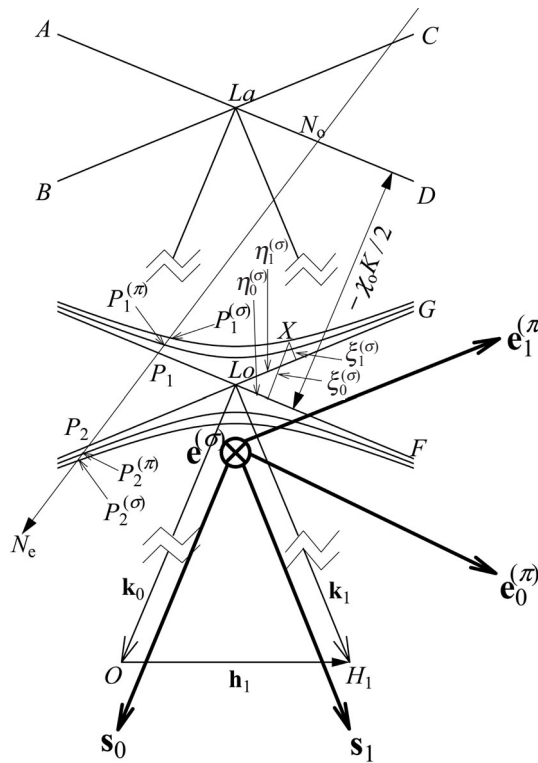


Fig.8 A figure showing the dispersion surfaces in the vicinity of Laue point La and Lorentz point Lo . Lines AD and BC which cross with each other at Laue point La are trajectory of points whose distances from reciprocal lattice points O and H_1 are the wave number of incident X-rays K . P_1F and P_2G which cross with each other at Lorentz point Lo are trajectory of points whose distances from reciprocal lattice points O and H_1 are $K(1 + \chi_0 K/2)$ where χ_0 is the zeroth order Fourier coefficient of the electric susceptibility of the crystal. Dispersion surfaces described by eq.(46) are hyperbolic curves whose asymptotes are lines P_1F and P_2G . When X-rays, of which the starting and terminal points of wave vector are N_o and O , respectively, are incident on the crystal, X-rays propagating in the crystal whose wave vectors are $\overline{P_x^{(l)}O}$ and $\overline{P_x^{(l)}H_1}$ where $x \in \{1, 2\}$ and $l \in \{\sigma, \pi\}$, are excited by a vector $\overline{N_o N_e}$ normal to the entrance surface of the crystal. The above consideration is based on the continuum condition of the wavefront.

結晶中の波数ベクトルに与える拘束条件(46)式と複素振幅に与える拘束条件(49), (50)式のみで Ewald-Laue の動力学理論は完結しており, これ以下でもこれ以上でもない。(46),(49),(50)式から高木-Taupin の式(28)と(29)を, 以下に導出してみよう。

実空間内での透過および反射波の複素振幅を $D_0^{(l)}(\mathbf{r}), D_1^{(l)}(\mathbf{r})$ とする。ここで実空間内での l 偏光 ($l \in \{\sigma, \pi\}$) の X 線波動場 $\mathbf{D}^{(l)}(\mathbf{r})$ は次のように記述されるとする。

$$\mathbf{D}^{(l)}(\mathbf{r}) = D_0^{(l)}(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_0^{(l)} + D_1^{(l)}(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_1^{(l)} \quad (51)$$

$$\mathbf{r} = s_0 \mathbf{s}_0 + e_0^{(\pi)} \mathbf{e}_0^{(\pi)} \quad (52)$$

$$= s_1 \mathbf{s}_1 + e_1^{(\pi)} \mathbf{e}_1^{(\pi)} \quad (53)$$

Fig.8 には, 紙面の法線方向に奥行きがあり, この方向の単位ベクトルは, Fig.8 に示した $\mathbf{e}^{(\sigma)} (= \mathbf{e}_0^{(\sigma)} = \mathbf{e}_1^{(\sigma)})$ である。厳密には, 逆空間のベクトル $\Delta \mathbf{k}^{(l)}$ と実空間のベクトル \mathbf{r} は, $\mathbf{s}_0, \mathbf{e}^{(\sigma)}, \mathbf{e}_0^{(\pi)}$ の 1 次結合, または $\mathbf{s}_1, \mathbf{e}^{(\sigma)}, \mathbf{e}_1^{(\pi)}$ の 1 次結合で表されなくてはならないのだが, $\mathbf{e}^{(\sigma)}$ の項を省略しても本節で議論する $\partial/\partial s_0, \partial/\partial s_1$ の微分と $\int_{\Delta \mathbf{k}}^{D.S.} d\Delta \mathbf{k}^{(l)}$ の積分に影響を及ぼさないため, (47),(48)式による $\Delta \mathbf{k}^{(l)}$ の記述および(52),(53)式による \mathbf{r} の記述においては, $\mathbf{e}^{(\sigma)}$ の項は省略してある。

$\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1$ は, Fig.8 に示すように \overrightarrow{LoO} および $\overrightarrow{LoH_1}$ である。 $D_0^{(l)}(\mathbf{r})$ は, $D_0^{(l)}(\Delta \mathbf{k}^{(l)})$ をフーリエ変換することにより次のように表される。

$$D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = \int_{\Delta \mathbf{k}}^{D.S.} D_0^{(l)}(\Delta \mathbf{k}^{(l)}) \exp(-i2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\Delta \mathbf{k}^{(l)} \quad (54)$$

積分 $\int_{\Delta \mathbf{k}}^{D.S.} d\Delta \mathbf{k}^{(l)}$ は, ローレンツ点 Lo の上と下, l 偏光 ($l \in \{\sigma, \pi\}$) の両方の分散面上すべてにわたる積分である。ここで(47),(52)式を上(54)式に代入して

$$D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = \int_{\Delta \mathbf{k}}^{D.S.} D_0^{(l)}(\Delta \mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_0^{(l)} s_0 - \eta_0^{(l)} e_0^{(\pi)})] d\Delta \mathbf{k}^{(l)} \quad (55)$$

(48),(53)式を(54)式に代入して

$$D_1^{(l)}(\mathbf{r}) = \int_{\Delta \mathbf{k}}^{D.S.} D_1^{(l)}(\Delta \mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_1^{(l)} s_1 - \eta_1^{(l)} e_1^{(\pi)})] d\Delta \mathbf{k}^{(l)} \quad (56)$$

(55)式を s_0 で微分して, 次の式を得る。

$$\frac{\partial D_0^{(l)}(\mathbf{r})}{\partial s_0} = -i2\pi \xi_0^{(l)} \int_{\Delta \mathbf{k}}^{D.S.} D_0^{(l)}(\Delta \mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_0^{(l)} s_0 - \eta_0^{(l)} e_0^{(\pi)})] d\Delta \mathbf{k}^{(l)} \quad (57)$$

また, (55)式に, (50)式を代入して

$$D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = \frac{2\xi_1^{(l)}}{KC^{(l)} \chi_{+h_1}} \int_{\Delta \mathbf{k}}^{D.S.} D_1^{(l)}(\Delta \mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_0^{(l)} s_0 - \eta_0^{(l)} e_0^{(\pi)})] d\Delta \mathbf{k}^{(l)} \quad (58)$$

(56)式を s_1 で微分して

$$\frac{\partial D_1^{(l)}(\mathbf{r})}{\partial s_1} = -i2\pi \xi_1^{(l)} \int_{\Delta \mathbf{k}}^{D.S.} D_1^{(l)}(\Delta \mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_1^{(l)} s_1 - \eta_1^{(l)} e_1^{(\pi)})] d\Delta \mathbf{k}^{(l)} \quad (59)$$

また、(56)式に(49)式を代入して

$$D_1^{(l)}(\mathbf{r}) = \frac{2\xi_0^{(l)}}{KC^{(l)}\chi_{-h_1}} \int_{\Delta\mathbf{k}}^{D.S.} D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_1^{(l)}s_1 - \eta_1^{(l)}e_1^{(\pi)})] d\Delta\mathbf{k}^{(l)} \quad (60)$$

(57)式と(60)式の比較、および(58)式と(59)式の比較より、次の2つの式を得る。

$$\frac{\partial}{\partial s_0} D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi KC^{(l)}\chi_{-h_1} D_1^{(l)}(\mathbf{r}) \quad (61)$$

$$\frac{\partial}{\partial s_1} D_1^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi KC^{(l)}\chi_{+h_1} D_0^{(l)}(\mathbf{r}) \quad (62)$$

(61)式と(62)式は、結晶歪みが無いときの高木-Taupinの式に他ならない。結晶歪みを取り扱う場合には、結晶中に無数の積層欠陥が入っている場合を想定すればよいのだが、これについては付録Bに記述する。

上の記述とは逆に、高木-Taupinの式からEwald-Laue理論を導出できることを、以下に記述する。要は、(61)式と(62)式から、結晶内での波数ベクトルに拘束を与える分散面の方程式(46)と、透過波と反射波の複素振幅に対する拘束条件(49)(50)式を導けばよい。Fig.8の分散面上の点Xが始点で、逆格子原点Oと逆格子点H₁がそれぞれ終点である波数ベクトル \overrightarrow{XO} と $\overrightarrow{XH_1}$ の平面波の複素振幅を $D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ 、 $D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ であるとする。結晶中に2波が強い条件での全波動場 $\mathbf{D}^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ は次のように表される。

$$\mathbf{D}^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) = D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp(-i2\pi\overrightarrow{XO} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_0^{(l)} + D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp(-i2\pi\overrightarrow{XH_1} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_1^{(l)} \quad (63)$$

Fig.8を参照し、 $\overrightarrow{XO} = \Delta\mathbf{k}^{(l)} + \mathbf{k}_0$ および $\overrightarrow{XH_1} = \Delta\mathbf{k}^{(l)} + \mathbf{k}_1$ を考慮すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) &= D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp(-i2\pi\Delta\mathbf{k}^{(l)} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_0^{(l)} \\ &+ D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp(-i2\pi\Delta\mathbf{k}^{(l)} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_1^{(l)} \end{aligned} \quad (64)$$

(47)(48)(52)(53)式を考慮して、さらに変形すると

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) &= D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_0^{(l)}s_0 - \eta_0^{(l)}e_0^{(\pi)})] \exp(-i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_0^{(l)} \\ &+ D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_1^{(l)}s_1 - \eta_1^{(l)}e_1^{(\pi)})] \exp(-i2\pi\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_1^{(l)} \end{aligned} \quad (65)$$

歪みの項を含まない高木-Taupinの式(61)と(62)は、波動場 $D_0^{(l)}(\mathbf{r})$ 、 $D_1^{(l)}(\mathbf{r})$ が、(51)式のように表されることを前提にしている。 $\Delta\mathbf{k}^{(l)}$ を分散面上のひとつの点に固定すると $D^{(l)}(\mathbf{r}) = D^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ と置けるので、(51)式と(65)式を比較することにより、

$$D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_0^{(l)}s_0 - \eta_0^{(l)}e_0^{(\pi)})] \quad (66)$$

$$D_1^{(l)}(\mathbf{r}) = D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_1^{(l)}s_1 - \eta_1^{(l)}e_1^{(\pi)})] \quad (67)$$

上の(66)(67)式を s_0 および s_1 でそれぞれ微分することにより、次の式を得る。

$$\frac{\partial}{\partial s_0} D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = -i2\pi\xi_0 D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_0^{(l)}s_0 - \eta_0^{(l)}e_0^{(\pi)})] \quad (68)$$

$$\frac{\partial}{\partial s_1} D_1^{(l)}(\mathbf{r}) = -i2\pi\xi_1 D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \exp[-i2\pi(\xi_1^{(l)}s_1 - \eta_1^{(l)}e_1^{(\pi)})] \quad (69)$$

(67) (68)式を歪みの項を含まない高木-Taupinの式(61)に代入することにより、次の式を得る。

$$-i2\pi\xi_0^{(l)} D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) = -i\pi K C^{(l)} \chi_{-h_i} D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \quad (70)$$

同様に、(66) (69)式を(62)式に代入することにより、

$$-i\pi K C^{(l)} \chi_{+h_i} D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) = -i2\pi\xi_1^{(l)} D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)}) \quad (71)$$

連立1次方程式(70) (71)が、ゼロでない $D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ 、 $D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ の解を持つ条件は、次の式で表される。

$$\xi_0^{(l)} \xi_1^{(l)} = \frac{1}{4} K^2 C^{(l)2} \chi_{+h_i} \chi_{-h_i} \quad (72)$$

where $l \in \{\sigma, \pi\}$

かつ、 $D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ と $D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})$ の比は、次のように表される。

$$\frac{D_1^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})}{D_0^{(l)}(\Delta\mathbf{k}^{(l)})} = \frac{2\xi_0^{(l)}}{K C^{(l)} \chi_{-h_i}} \quad (73)$$

$$= \frac{K C^{(l)} \chi_{+h_i}}{2\xi_1^{(l)}} \quad (74)$$

(72) (73) (74)式は、分散面の方程式(46)と複素振幅比を表す(49) (50)式に他ならない。すなわち、Ewald-Laue 動力学理論と高木-Taupinの式は、等価なのである。

B 積層欠陥を含んだ結晶中でのX線の振る舞いについて

積層欠陥を含んだ結晶中でのX線の振る舞いについては、1960年代の終わりに加藤、宇佐見、片川²³⁾およびAuthier²⁴⁾によってセクショントポグラフ図形の解析解が示され、PatelとAuthierによって実験との比較がなされ、解析解が正しいことが示された^{25,26)}。

積層欠陥を含むケースを考慮することは、動力学理論と運動学理論の本質的な違いを示し、さらに任意の歪みを含んだ結晶に対する動力学理論である高木-Taupinの式や、本稿に記述した n 波理論における格子変位の項の意味を直観的に理解する上で重要である。

Fig.9 (a)は、積層欠陥を含んだ結晶に対するセクショントポグラフ図形で、加藤、宇佐見、片川²³⁾による解析解から計算した図形である。想定している実験配置は、Fig.10のようなもので、 $A_1A_2A_3$ および $B_1B_2B_3$ を底面とする3角柱のボルマンファン

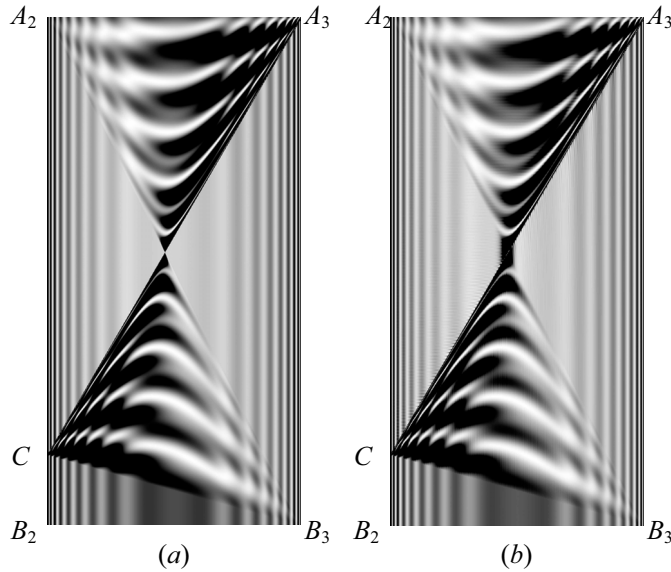


Fig.9 Calculated section topograph images of X-rays Bragg-reflected by a silicon crystal with a thickness of 0.15 mm which includes a stacking fault, (a): an image calculated from the analytical solution by Kato, Usami & Katagawa²³, (b): an image calculated using the Takagi-Taupin equations. Both (a) and (b) were obtained under an assumption that only σ polarized X-rays with wavelength of 1.5 Å whose beam dimensions were infinitesimal width and height of A_2A_3 , are Bragg-reflected by 2 2 0 reflection with a symmetric Laue geometry. Lattice displacement vector \mathbf{u}_{SF} at the stacking fault plane (see Fig.10) was assumed to be $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/3$ where \mathbf{a} , \mathbf{b} and \mathbf{c} are fundamental translation vectors of silicon crystal.

領域の中に3角形 A_1CB_3 の積層欠陥が入っている。Fig.9(b) は、Fig.9(a) と同じパラメーターで、高木-Taupin の式による数値解を求めた結果である。Fig.9(a) と Fig.9(b) に示した A_2, A_3, B_2, B_3 および C の位置は、Fig.10 に示した A_2, A_3, B_2, B_3 および C に対応する。Fig.9(b) を計算する手続きはまことに簡単で、高木-Taupin の式(28)と(29)で、格子変位ベクトル \mathbf{u} に対して、積層欠陥より上では \mathbf{u} にゼロベクトルを与え、下では一定の格子変位ベクトル $\mathbf{u} = \mathbf{u}_{SF}$ を与えるだけで計算できる。

対して、加藤、宇佐見、片川²³ や Authier²⁴ による解析解の導出過程は非常にやっかいである。まず、積層欠陥がない場合の透過波と回折波の複素振幅を $P_0^{(l)}$, $P_1^{(l)}$ として P 波とよぶことにする。Ewald-Laue 理論による透過波と反射波の複素振幅比の式(49),(50)は、 χ_{+h_1} , χ_{-h_1} を定義したときにとった原点で成り立つ式であるが、積層欠陥を境にして、Fig.11 に示すように原点の位置がずれてしまう。 P 波が次のように表されるとしよう。

$$\mathbf{P}^{(l)} = P_0^{(l)} \exp(-i2\pi\mathbf{k}'_0 \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_0^{(l)} + P_1^{(l)} \exp(-i2\pi\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{r})\mathbf{e}_1^{(l)} \quad (75)$$

ここで、 \mathbf{k}'_0 および \mathbf{k}'_1 は、分散面上の同じ位置を起点とし、それぞれ逆格子原点 O お

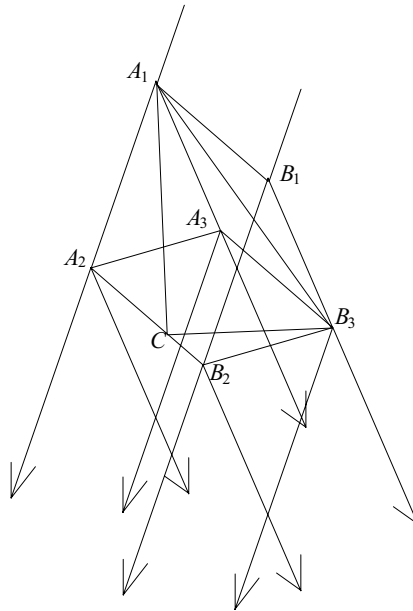


Fig.10 Experimental arrangement assumed when Figs.9(a) and 9(b) were calculated. Points A_2, A_3, B_2, B_3 and C on the exit surface of the crystal correspond to those shown in Figs.9(a) and 9(b). The stacking fault plane is triangle A_1CB_3 .

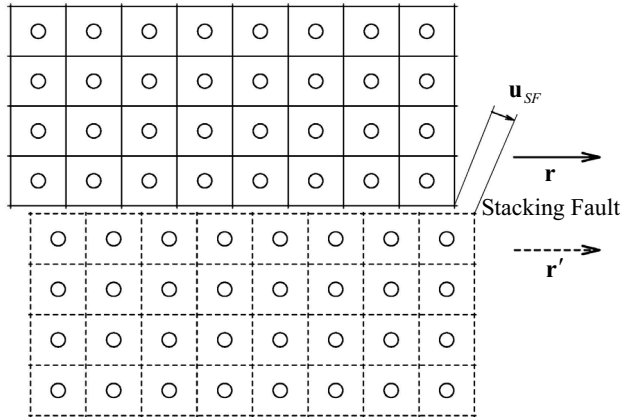


Fig.11 A schematic drawing of a stacking fault.

よび逆格子点 H_1 へ向かう波数ベクトルである．添え字 $l \in \{\sigma, \pi\}$ は，偏光状態を表す．上の式で表されていた P 波は， $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{u}_{SF}$ の位置ベクトルの変換により考え直さなくてはならない．積層欠陥より下での波動場 $\mathbf{D}^{(l)}$ は，次のようになる．

$$\mathbf{D}^{(l)} = D_0^{(l)} \exp(-i2\pi\mathbf{k}'_0 \cdot \mathbf{r}') \mathbf{e}_0^{(l)} + D_1^{(l)} \exp(-i2\pi\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{r}') \mathbf{e}_1^{(l)} \quad (76)$$

$$\begin{aligned} &= D_0^{(l)} \exp(i2\pi\mathbf{k}'_0 \cdot \mathbf{u}_{SF}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}'_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_0^{(l)} \\ &\quad + D_1^{(l)} \exp(i2\pi\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{u}_{SF}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_1^{(l)} \end{aligned} \quad (77)$$

積層欠陥の面内の同じ位置では、 $P^{(l)}$ と $D^{(l)}$ は、同じ値でなくてはならないので (75) 式と (77) 式の比較から、

$$D_0^{(l)} = P_0^{(l)} \exp(-i2\pi\mathbf{k}'_0 \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (78)$$

$$D_1^{(l)} = P_1^{(l)} \exp(-i2\pi\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (79)$$

ここで、 Q 波の透過波と反射波の複素振幅 $Q_0^{(l)}$ と $Q_1^{(l)}$ を次のように定義する。

$$Q_0^{(l)} = P_0^{(l)} [\exp(-i2\pi\mathbf{k}'_0 \cdot \mathbf{u}_{SF}) - 1] \quad (80)$$

$$Q_1^{(l)} = P_1^{(l)} [\exp(-i2\pi\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{u}_{SF}) - 1] \quad (81)$$

(80),(81) 式を (78),(79) 式に代入すると、

$$D_0^{(l)} = P_0^{(l)} + Q_0^{(l)} \quad (82)$$

$$D_1^{(l)} = P_1^{(l)} + Q_1^{(l)} \quad (83)$$

すなわち、積層欠陥の下では、積層欠陥において発生した Q 波が、 P 波と干渉すると考えるのである。 Q 波の群速度(あるいはポインティングベクトル)を解析すると、ボルマンファンを逆さにした 3 角柱の領域に Q 波の波動場が伝播することになり、Fig.9(a),(b) のような「砂時計」とよばれる図形が現れることになる。

一方、格子変位の項を含まない高木-Taupin の式(61)(62)を使って積層欠陥を含むケースを考慮する場合、やはり $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{u}_{SF}$ の座標変換を考えることになる。Fig.11 で、積層欠陥より上の実空間の波動場 $\mathbf{D}^{(l)}(\mathbf{r})$ が次のように表されるとする。

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = D_0^{(l)}(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_0^{(l)} + D_1^{(l)}(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_1^{(l)} \quad (84)$$

このとき、積層欠陥より下の波動場 $\mathbf{D}'(\mathbf{r}')$ は、同様に次のように表される。

$$\mathbf{D}'(\mathbf{r}') = D_0^{(l)}(\mathbf{r}') \exp(-i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}') \mathbf{e}_0^{(l)} + D_1^{(l)}(\mathbf{r}') \exp(-i2\pi\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}') \mathbf{e}_1^{(l)} \quad (85)$$

$$= D_0^{(l)}(\mathbf{r}') \exp[-i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{u}_{SF})] \mathbf{e}_0^{(l)} + D_1^{(l)}(\mathbf{r}') \exp[-i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{u}_{SF})] \mathbf{e}_1^{(l)} \quad (86)$$

$$= D_0^{(l)}(\mathbf{r}') \exp(i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{u}_{SF}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_0^{(l)} + D_1^{(l)}(\mathbf{r}') \exp(i2\pi\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{u}_{SF}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e}_1^{(l)} \quad (87)$$

積層欠陥面において、 $\mathbf{D}'(\mathbf{r}') = \mathbf{D}(\mathbf{r})$ でなくてはならないから (84) 式と (87) 式を比較して、

$$D_0^{(l)}(\mathbf{r}') = D_0^{(l)}(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (88)$$

$$D_1^{(l)}(\mathbf{r}') = D_1^{(l)}(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{u}_{SF}) \quad (89)$$

格子変位の項を含まない高木-Taupin の式(61)と(62)は、積層欠陥の下では、 $D_0^{(l)}(\mathbf{r})$ を $D_0^{(l)}(\mathbf{r}')$ と置いて、 $D_1^{(l)}(\mathbf{r})$ を $D_1^{(l)}(\mathbf{r}')$ と置いて成り立たなくてはならないので、

$$\frac{\partial}{\partial s_0} D_0^{(l)}(\mathbf{r}') = -i\pi KC^{(l)} \chi_{-h_1} D_1^{(l)}(\mathbf{r}') \quad (90)$$

$$\frac{\partial}{\partial s_1} D_1^{(l)}(\mathbf{r}') = -i\pi KC^{(l)} \chi_{+h_1} D_0^{(l)}(\mathbf{r}') \quad (91)$$

(88),(89)式を(90),(91)式に代入して整理すると

$$\frac{\partial}{\partial s_0} D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi KC \chi_{-h_1} \exp(-i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_{SF}) D_1^{(l)}(\mathbf{r}) \quad (92)$$

$$\frac{\partial}{\partial s_1} D_1^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi KC \chi_{+h_1} \exp(+i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_{SF}) D_0^{(l)}(\mathbf{r}) \quad (93)$$

(92)(93)は、結晶全体を Fig.11 の実線の格子で区切り、区切られた単位胞の中心における透過波と反射波の複素振幅 $D_0(\mathbf{r})$ と $D_1(\mathbf{r})$ の間に成り立つ方程式である。

ここで、モザイクの一つひとつが完全結晶であり、それらが積層欠陥によって区切られているという描像で、モザイク結晶を取り扱うことにしよう。Fig.11 の実線のような完全格子でモザイク結晶全体を区切り n 番目のモザイクの完全格子からのズレを \mathbf{u}_n で表すことにする。(92)(93)式を導出したのと同じ論理で、次の式を導くことができる。

$$\frac{\partial}{\partial s_0} D_0^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi KC^{(l)} \chi_{-h_1} \exp(-i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_n) D_1^{(l)}(\mathbf{r}) \quad (94)$$

$$\frac{\partial}{\partial s_1} D_1^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi KC^{(l)} \chi_{+h_1} \exp(+i2\pi \mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{u}_n) D_0^{(l)}(\mathbf{r}) \quad (95)$$

上の(94),(95)式で \mathbf{u}_n を位置 \mathbf{r} によって連続的に変化する関数 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ であるとした極限が、(28),(29)式で表される高木-Taupin の式に他ならない。積層欠陥で区切られた無数のモザイクでの回折を(94)式と(95)式で取り扱う場合、 $D_0(\mathbf{r})$ と $D_1(\mathbf{r})$ の位相のズレを考慮し、モザイク一つひとつでの回折を可干渉であるとして取り扱っている。動力学理論でのこのようなX線波動場の取り扱いは、モザイクの一つひとつからの反射には全く干渉性はなく、単に強度の合成であるという考え方をする運動学理論とは根本的に異なる。

C 高木-Taupin 型 n 波動力学理論のさらなる一般化

3.3 節では、(35),(37)式が高木-Taupin 型の X線 n 波動力学理論の最終的な形であるとしたが、本稿の記述は、初稿¹⁸⁾を執筆してから1年以上が経過し、その間に、理論、実験のいずれにおいても大きな進展があった。本節では、(35)(37)式をさらに一般化した方程式について記述する。

(35)(37)式は、複素振幅ベクトルを持ったX線波動場をスカラーの複素振幅の組に展開する際、(30)式で、Fig.2のように定義した $\mathbf{e}_i (i = \{0, 1, \dots, n-1\})$ を基底ベクトルとして用いたが、この事は必須ではない。一般的には、複素振幅ベクトル $\mathbf{D}_i(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{D}_j(\mathbf{r})$ は、次のように展開されていけばよい。

$$\mathbf{D}_i(\mathbf{r}) = D_i^{(0)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_i^{(0)} + D_i^{(1)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_i^{(1)} \quad (96)$$

$$\mathbf{D}_j(\mathbf{r}) = D_j^{(0)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_j^{(0)} + D_j^{(1)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_j^{(1)} \quad (97)$$

単位ベクトル $\mathbf{e}_i^{(0)}$ と $\mathbf{e}_i^{(1)}$ はともに \mathbf{s}_i (Fig.2 参照) に垂直で、 $\mathbf{e}_i^{(0)}$ と $\mathbf{e}_i^{(1)}$ のなす角度は、 $0^\circ; 180^\circ$ 以外でありさえすればいい。(96)式と(97)式では、スカラーに展開された複素振幅を、(31),(32)式と同じく、 $D_i^{(0)}(\mathbf{r}), D_i^{(1)}(\mathbf{r}), D_j^{(0)}(\mathbf{r}), D_j^{(1)}(\mathbf{r})$ と記述するが、これは、(31),(32)式のような展開が、 $\mathbf{e}_i^{(0)}$ を \mathbf{e}_i に、 $\mathbf{e}_i^{(1)}$ を $\mathbf{e}'_{(i+1)}$ に選択した特殊なケースに過ぎないからである。 $\mathbf{e}_i^{(0)}$ と $\mathbf{e}_i^{(1)}$ および $\mathbf{e}_i^{(0)}$ と $\mathbf{e}_i^{(1)}$ は、互いに直交するように選択するのが自然ではあるが、そうである必要はない。 $2n$ 個の基底ベクトルを決めた時点で、偏光因子 S と C は、(34)式と同様に次のように一義的に定義される。

$$\mathbf{e}_j^{(m)} = S_{i,j}^{(m)} \mathbf{s}_i + C_{i,j}^{(0,m)} \mathbf{e}_i^{(0)} + C_{i,j}^{(1,m)} \mathbf{e}_i^{(1)} \quad (98)$$

(96),(97),(98)式を基本方程式(18)に代入して整理すると(35)式を導出したのと同じ手順で次の式が導かれる。

$$\frac{\partial}{\partial s_i} D_i^{(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi K \sum_{j \neq i} \sum_{m=0}^1 \chi_{h_i - h_j} \exp[i2\pi(\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] C_{i,j}^{(l,m)} D_j^{(m)}(\mathbf{r}) \quad (99)$$

$$\text{where } i, j \in \{0, 1, \dots, n-1\}, \quad l, m \in \{0, 1\}, \quad n \in \{2, 3, 4, 6, 8, 12\}$$

さらに、(36)式のユニタリー変換によって(35)式から(37)式を得たのと同じ手続きで、次の式を得る。

$$\frac{\partial}{\partial s_i} D_i^{*(l)}(\mathbf{r}) = -i\pi K \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{m=0}^1 \chi_{h_i - h_j} \exp[i2\pi(\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})] C_{i,j}^{(l,m)} D_j^{*(m)}(\mathbf{r}) \quad (100)$$

$$\text{where } i, j \in \{0, 1, \dots, n-1\}, \quad l, m \in \{0, 1\}, \quad n \in \{2, 3, 4, 6, 8, 12\}$$

(35)式と(99)式および、(37)式と(100)式の違いは、偏光因子 C の定義のみであり、(35)式と(37)式は、それぞれ、(99)式と(100)式の特殊な形である。(99)式と(100)式においては、 $\mathbf{e}_i^{(l)}, \mathbf{e}_j^{(m)}$ と偏光因子の定義を一般化したことにより、 $n=2$ の2波ケースにも式の適用が可能で、これは即ち、高木-Taupinの式に他ならない。

Ewald-Laue 理論と高木-Taupinの式は、付録Aに示したように等価である。このことと同様に、(99),(100)式は、1960年代にEwald-Laue理論を多波ケース(3波ケースであるが)に拡張した理論^{11-13,60)}と等価な理論である。これらの理論^{11-13,60)}は、基本的には、平面波×線が完全結晶に入射する場合にしか対応しないが、これら逆空間の理論からフーリエ変換によって実空間の理論(99),(100)式を導くと、入射×線が平面波であるか球面波であるかを問わず、結晶歪みにも対応する理論となるのである。

次に、入射×線の波数ベクトルの起点が、ラウエ点から、 $\Delta\mathbf{K}$ だけずれている場合を考慮する。逆格子原点から半径 $K (= 1/\lambda)$ の球面を、ラウエ点近傍で平面であると近似して、 $\Delta\mathbf{K}$ を次のように置く。

$$\Delta\mathbf{K} = K(\beta^{(0)} \mathbf{e}_0^{(0)} + \beta^{(1)} \mathbf{e}_0^{(1)}) \quad (101)$$

(100)式の $D_i^{*(l)}$ に次のようなユニタリー変換を施す。

$$D_i^{(l)}(\mathbf{r})\exp(-i2\pi\mathbf{K}_i\cdot\mathbf{r})=D_i^{m(l)}(\mathbf{r})\exp[-i2\pi(\mathbf{K}_i+\Delta\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}] \quad (102)$$

したがって、

$$D_i^{(l)}(\mathbf{r})=D_i^{m(l)}(\mathbf{r})\exp[-i2\pi\Delta\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}] \quad (103)$$

同様にして、

$$D_j^{(l)}(\mathbf{r})=D_j^{m(l)}(\mathbf{r})\exp[-i2\pi\Delta\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}] \quad (104)$$

位置ベクトル \mathbf{r} は、単位ベクトル $\mathbf{s}_i, \mathbf{e}_i^{(0)}, \mathbf{e}_i^{(1)}$ の一次結合で、次のように表される。

$$\mathbf{r}=s_i\mathbf{s}_i+e_i^{(0)}\mathbf{e}_i^{(0)}+e_i^{(1)}\mathbf{e}_i^{(1)} \quad (105)$$

(98),(101),(105)式を考慮し,(103),(104)式を(100)式に代入すると、多少の計算ののち次の式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial s_i}D_i^{m(l)}(\mathbf{r}) &= i2\pi K(\beta^{(0)}S_{i,0}^{(0)}+\beta^{(1)}S_{i,0}^{(1)})D_i^{m(l)}(\mathbf{r}) \\ &\quad -i\pi K\sum_{j=0}^{n-1}\sum_{m=0}^1\chi_{h_i-h_j}\exp[i2\pi(\mathbf{h}_i-\mathbf{h}_j)\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r})]C_{i,j}^{(l,m)}D_j^{m(m)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (106)$$

where $i, j \in \{0, 1, \dots, n-1\}, l, m \in \{0, 1\}, n \in \{2, 3, 4, 6, 8, 12\}$

上の(106)式は、入射X線の n 波条件からのズレを考慮できる n 波動力学理論である。 $\beta^{(0)}$ と $\beta^{(1)}$ の項を用いることにより、 n 波トポグラフィのみならず、 n 波ゴニオメトリーをも計算できる。 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ の項を用いることにより、当然ながら、結晶格子歪みにも対応可能である。さらに(100)式と同様、(106)式が χ_0 を方程式の中に陽に含むことには重要な意味がある。 χ_0 以外の $\chi_{h_i-h_j}$ をゼロと置き、 χ_0 を位置の関数として $\chi_0(\mathbf{r})$ と記述する。不均一な単純透過物体の複素屈折率を $n(\mathbf{r})$ と置き、 $\chi_0(\mathbf{r})=2[n(\mathbf{r})-1]$ として(106)式を解くと、X線光路の中にある単純透過物体中でのX線波動場を取り扱うことができるのである。 χ_0 以外の $\chi_{h_i-h_j}$ がゼロであり $\chi_0(\mathbf{r})$ もゼロであれば、その部分は真空である。このことにより(106)式は、結晶格子歪みに対応し、ブラッグ条件からずれた平面波および球面波の入射に対応し、ラウエケース、ブラッグケースの混在をも許し、結晶の形状を問わず、偏光の効果を正しく取り扱える、極めて一般的なX線 n 波動力学的回折理論なのである($n \in \{2, 3, 4, 6, 8, 12\}$)。

D 任意偏光X線を用いた新理論の検証実験

本節では、偏光状態を任意にコントロールして得られた6波ピンホールトポグラフ図形と、新理論による計算機シミュレーション図形の比較について記述する。結論を先に書くと、計算および実験により得られた図形は、入射X線の偏光状態に強く依存し、両者の間には完全に近い一致が見られた。これにより新しいX線 n 波動力学理論の正しさが高い精度で検証された。また同時に、筆者らが開発した任意偏光生成X線

移相子システムが、設計した通りに機能していることが確かめられた。

Fig.12 は水平偏光X線を任意の偏光状態に変換する移相子システムを示している。これは筆者らが開発した光軸収差と色収差の両方を補償する四象限X線移相子システム^{61,62})を、透過X線のビーム軸回りに回転させられるようにしたものである。4枚の[001]方位のダイヤモンド結晶が、小さい角度で入射し大きい角度で出射する、非対称ラウエケースの111反射を満たす条件の近傍で、上流から下流に30mm間隔で取り付けられている。基本的には、透過型X線移相子⁶³⁻⁷¹)を4枚用いて、それらの入射面が、水平面から45°;135°;225°;315°傾いた状態で動作させる。この場合、円偏光や垂直偏光、長軸が縦方向ないしは横方向の楕円偏光を生成できる。このシステム全体を光軸回りに回転させることにより、傾いた直線偏光や楕円偏光(一般的には任意の角度だけ傾いた楕円偏光)が生成できるのである。本実験では、下流から見て第1,第2,第3,第4象限への反射を与える移相子結晶には、厚さがそれぞれ、1.545mm,2.198mm,1.565mm,2.633mm(合計厚7.941mm)の人工ダイヤモンド結晶が用いられた。人工ダイヤモンドの製造技術により、ダイヤモンド結晶の厚さの上限は、ほぼ4mmである。収差(入射X線の角度発散とエネルギー広がりによる位相シフト量の不均一)補償効

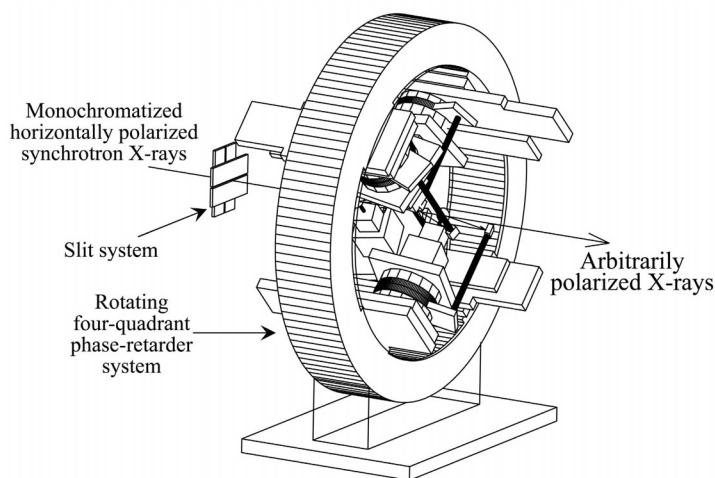


Fig.12 A schematic drawing of arbitrarily polarized X-ray generating system which can transform the incident horizontally polarized synchrotron X-rays to arbitrarily polarized X-rays. Angular deviations from the Bragg condition of four diamond X-ray phase-retarder crystals giving 111 reflection in an asymmetric Laue geometry, were controlled so that σ - π phase shifts caused by the four diamond crystals were adjusted to generate left- and right-screwed circular polarizations, vertical polarization and elliptical polarization with an arbitrary ellipticity. Direction of major axis of elliptical polarization can be controlled by rotating the χ circle. This apparatus was designed based on the four-quadrant X-ray phase-retarder system^{61,62,73}) which can generate left- and right-screwed circular polarizations, vertical polarization and elliptical polarization whose major axis is horizontal or vertical, with high degree of polarization caused by the aberration-compensating effect of the four-quadrant X-ray phase-retarder system^{61,62,73}).

果^{61,62,67,72,73})に加え,移相子結晶を重ねることにより得られる大きな実効厚によって,収差補償型移相子システムは高エネルギー光子エネルギー領域において特に有利である.左ネジおよび右ネジ円偏光では,この実験で用いた光子エネルギー(18.245 keV)において,円偏光度の絶対値0.99以上(計算値;計算方法は論文準備中)の値が得られる.

Fig.13は,試料結晶周辺の光学系を示している.Fig.12の装置で生成された任意偏光X線をFig.13(a)および13(b)に示した光学系に入射した.試料結晶は,厚さ9.6 mm, $[1\bar{1}1]$ 方位の高純度高抵抗のFZシリコン結晶で, ϕ - ω - χ - θ 4軸のゴニオメーター上にマウントされた.フォトダイオードPIN₀₀₀, PIN₄₄₀, PIN₄₈₄で,000(前方回折波), 440, 484反射の強度をモニターして6波が同時に強い条件に結晶方位を調整した後, Fig.12上流のスリットで, X線ビームサイズを25 μm \times 25 μm に絞った.試料結晶の背後およそ27 mmの位置に,ピクセルサイズ50 μm \times 50 μm のイメージングプレートに結晶と平行に置き,6波の回折強度図形を同時に撮影した.

一方,計算機シミュレーションは,3.3節に示したのと同様な方法で行われた.ただし,(38)式の替わりに(100)式を差分方程式に置き換えた次の(107)式を積分す

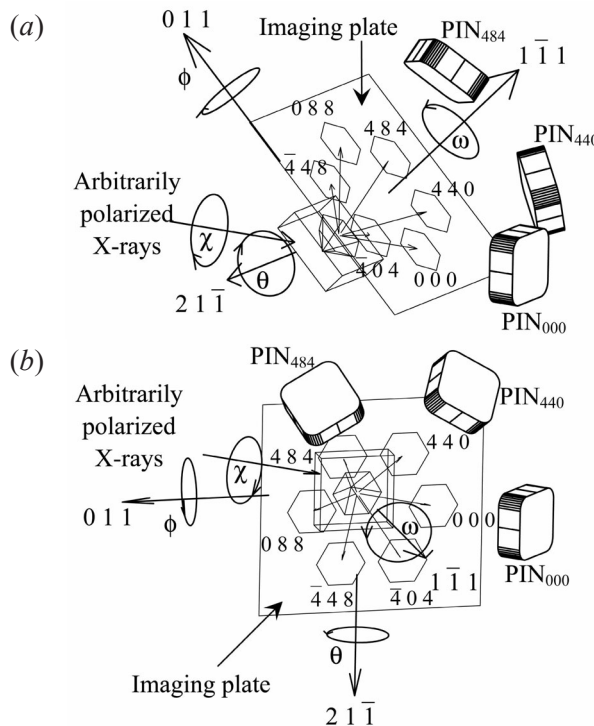


Fig.13 Experimental arrangements around the sample crystal. Difference of (b) from (a) is only 90° rotation around the transmitted beam axis (χ axis). Many different pinhole topograph images have been obtained with the arrangement (a) and (b) with the incidence of arbitrary polarized X-rays generated by the apparatus shown in Fig.12 and they are all in excellent agreements with computer-simulated topographs under the assumption of the incidence of corresponding polarization states.

ることによりシミュレーションが行われた。

$$\frac{D_i^{\sigma(l)}(R^{(1)}) - D_i^{\sigma(l)}(R_i^{(0)})}{\left| \overrightarrow{R_i^{(0)} R^{(1)}} \right|} = -i\pi K \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{m=0}^1 \left\{ \chi_{h_i - h_j} \exp[i2\pi(\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_j) \cdot \mathbf{u}(Rm_i)] C_{i,j}^{(l,m)} \frac{D_j^{\sigma(m)}(R_i^{(0)}) + D_j^{\sigma(m)}(R^{(1)})}{2} \right\} \quad (107)$$

where $i, j \in \{0, 1, \dots, n-1\}$, $l, m \in \{0, 1\}$, $n \in \{2, 3, 4, 6, 8, 12\}$

(107)式は(38)式の偏光因子 $C_i^{[(j+m)\sigma, i]}$ を $C_{i,j}^{(l,m)}$ に置き換えただけの差分方程式である。複素電気変位ベクトル \mathbf{D}_i を(96)式を用いてスカラーの複素電気変位の組 $D_i^{(0)}, D_i^{(1)}$ に展開する際、基底ベクトル $\mathbf{e}_i^{(0)}, \mathbf{e}_i^{(1)}$ には、Fig.4の $\mathbf{e}_i^{(\sigma)}, \mathbf{e}_i^{(\pi)}$ を、それぞれ選択した。(38)式と(107)式のいずれの式を用いても、当然ながら同じ計算結果が得られることが、確認されている。

Fig.14は、Fig.13(b)の配置で、左ネジ円偏光を入射して得られた実験による6波ピンホールトポグラフである。入射X線の光子エネルギーは、18.245 keV、露光時間は、900秒であった。Fig.15の左の列の図は、Fig.14の000(前方回折波)、440、484、088反射波の図形を拡大したものであり、Fig.15の右の列の図は相当するシミュレーション図形である。Fig.15の実験結果とシミュレーション結果の間には、非常によい一致が見られる。その他の偏光状態についても実験とシミュレーションはよく一致した。新しい n 波動力学理論は、高い精度で検証されたと言っていい。

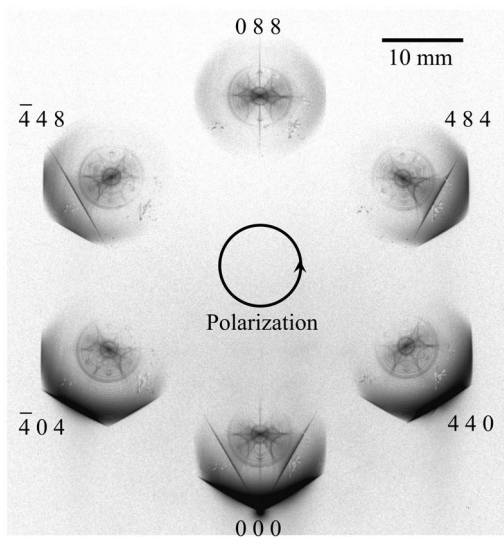


Fig.14 Pinhole topograph images obtained with the experimental arrangement shown in Fig.13(b) with an incidence of left-screwed circular polarization generated by the apparatus shown in Fig.12. Photon energy was 18.245 keV. Dimension of the incident X-ray beam was $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$. Exposure time was 900 sec.

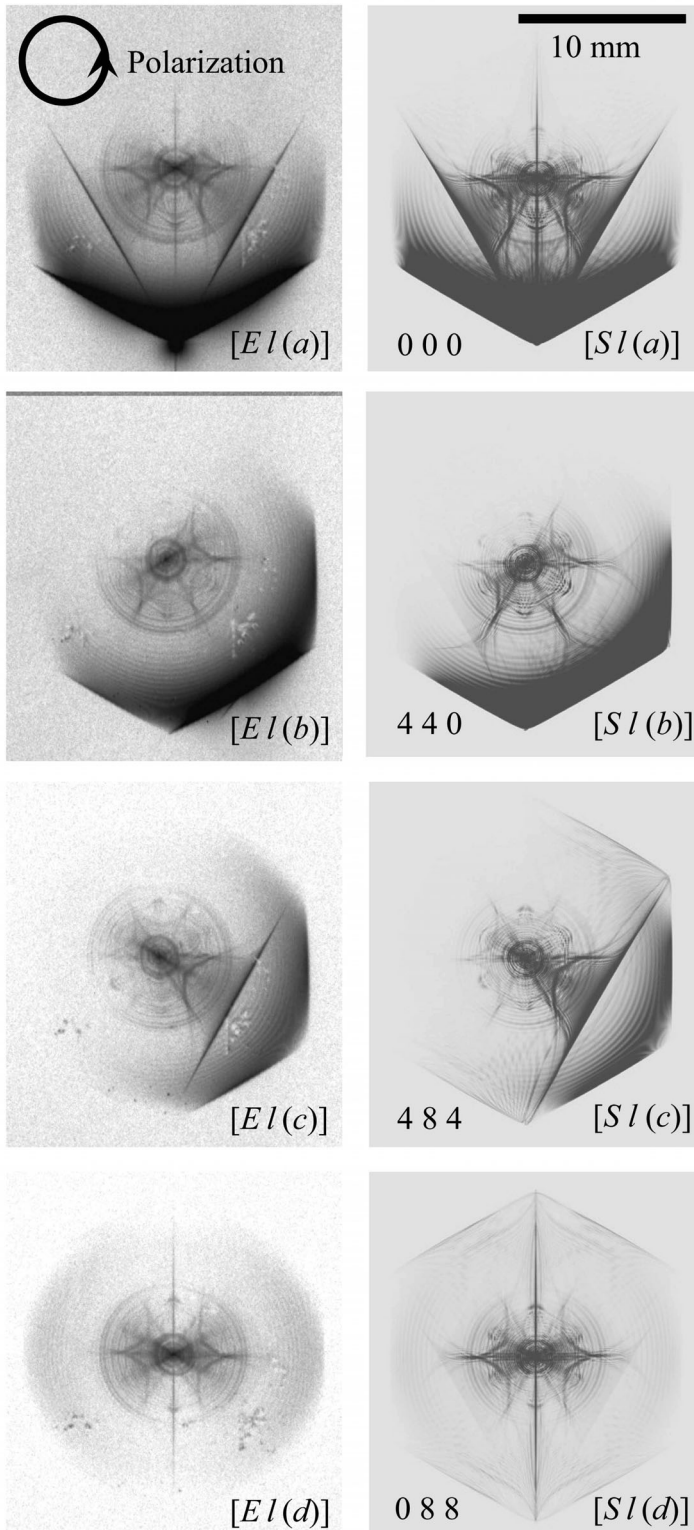


Fig.15

Six-beam pinhole topographs obtained by an experiment and computer simulations. $[Xl(y)]$ where $X \{E, S\}$ and $y \{a, b, c, d\}$, corresponds to pinhole topograph images obtained by Experiment or Simulation with incident X-rays with left-screwed circular polarization. $y \{a, b, c, d\}$ corresponds to 0 0 0-, 4 4 0-, 4 8 4- and 0 8 8-reflected X-rays, respectively. Figures in the left column are enlargements of Fig.14. Figures in the right column were computer-simulated images by dividing the silicon sample crystal of 0.96 mm thickness into 2000 layers. The simulation was performed layer by layer by solving (107). The experimental and computer-simulated topographs are in excellent agreements in detail.

E 入射X線のコヒーレンスについて

(106)式は、本稿に記述した n 波($n = \{2, 3, 4, 6, 8, 12\}$)動力学理論の最も一般的な形である。この式を用いることにより、既の実験結果が得られているピンホールトポグラフだけでなく、 $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ の項を考慮することで、 n 波のゴニオメトリー(ロッキングカーブ)を計算することもできる。6波条件が完全に満たされている場合のピンホールトポグラフについては、新理論に基づく計算機シミュレーションとの比較による検証実験がほぼ完了しているが、 n 波条件からずれたケースのピンホールトポグラフも(106)式の $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ の項を用いることにより計算することができる。ピンホールトポグラフィと(2次元の)ゴニオメトリーは、互いにフーリエ変換の関係にある。なお、多波ケースでのゴニオメトリーについては、現在、計算機シミュレーションと実験結果との比較による研究が進行中であり、実験とシミュレーションの間により一致が見られている。

2波の動力学理論については、1910年代から1930年代にかけてDarwinの理論^{7,8)}、Ewald-Laueの理論^{9,10)}による反射強度曲線(ロッキングカーブ)の研究が先行し、1961年から1968年にかけて、Ewald-Laueの平面波理論により導かれた透過振幅、反射振幅をフーリエ変換することにより、加藤の球面波動力学理論¹⁹⁻²²⁾が導出され、セクショントポグラフに現れるペンデル縞(加藤縞)が鮮やかに説明された。

角度広がりがあるX線ビームの入射を仮定したときに結晶内でのX線波動場を説明しようとする理論は、加藤以前に、Darwinにより導出されていたが、この理論ではペンデル縞を説明することはできなかった。Darwinの理論と加藤の理論の違いは、前者が平面波理論による反射「強度」を入射角により積分したものであり、後者が平面波理論による透過および反射波の「振幅」を積分した点にあった。このことは、実際のセクショントポグラフィにおける入射X線の干渉性(コヒーレンス)と密接に関わりがある。一般にコヒーレンスといえば、実空間における可干渉距離を指すことが多く、波の連続性が波の伝播方向である場合、時間的コヒーレンス、伝播方向に垂直な方向である場合、空間的コヒーレンスとよばれる。Darwinの球面波理論と加藤の球面波理論の違いは、入射X線を、逆空間において、空間的にインコヒーレントとして扱うか、コヒーレントとして扱うかの違いであった。加藤の球面波理論の成功は、セクショントポグラフィにおける入射X線が逆空間において空間的にコヒーレントであったことによる。セクショントポグラフィで用いられる、狭いスリットで切ったりポン状のビームは、結晶の入射面の狭い領域に局在することになる。このビームをフーリエ変換して空間周波数成分に展開したとき、位相がそろっているのである。Darwinの球面波理論では、空間周波数成分の位相がランダムだとして扱ったわけであるが、結果的にこれは間違っていた。

逆空間における空間周波数成分の位相がそろっているとき、これをフーリエ変換して得られる実空間の関数は、デルタ関数となる。空間周波数成分の位相が揃っていないときには、たとえ波の強度が局在していてもそれをデルタ関数として扱ってはならない。加藤が球面波動力学理論^{19,22)}を導出する以前においては、無限小幅のスリットで切った入射X線は、空間周波数成分の位相が揃っていないと考えられていたのである。高木-Taupinの式を解く際、結晶入斜面での1点でだけ透過振幅を与えるという境界条件は、デルタ関数の境界条件、即ち逆空間において空間的にコヒーレントな入射X線を考えているということに他ならない。デルタ関数の境界条件を与えて高木-Taupinの式を解いた場合、解析的にも、数値的にも、加藤の球面波理論と同じ解を与えるのは、このためである。セクショントポグラフィーにおいて用いるスリット幅を大きくした場合、ペンデル縞の像は無限小のスリットによる回折「振幅」ではなく回折「強度」とスリット幅の矩形関数とのコンボリューションで表されるが、このことは逆空間でコヒーレントな入射X線が、無限小でないスリット幅の実空間においてインコヒーレントであるためである。

6波のピンホールトポグラフ図形においても同じことがいえる。入射X線は、逆空間で(2次元的に)コヒーレントであるため、デルタ関数を入射条件に仮定した計算とよく一致する。かつ、ピンホールの無限小でない実空間でインコヒーレントであるため、実際のピンホールトポグラフ図形は、無限小のピンホールを用いた場合の回折「強度」とスリット幅の矩形関数のコンボリューションで表される。この為、 $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ のピンホールスリットで撮影したFig.15左の列の図と比較して、 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ のピンホールスリットで撮影したFig.7中央の列の図形は、不鮮明であり、例えばFig.15 $[Eh(\varepsilon)]$ ($\varepsilon = \{a, b, c, d\}$)に観察される髭状の細かい縞模様は、Fig.7 $[Eh(\varepsilon)]$ では見られない。

上述と逆の議論が、ゴニオメトリーについても成り立つと考えられる。すなわち、実空間において空間的にコヒーレントな平面波X線は、逆空間においてはデルタ関数となり、入射X線の無限小でない角度広がり逆空間において、空間的にインコヒーレントであるため、2次元のロッキングカーブは、無限小の角度広がりをもつ入射X線によるロッキングカーブの回折「強度」と角度広がり関数のコンボリューションで表される。このことは、実験とシミュレーションの比較からも確かめられている。

波のコヒーレンスに関する議論においては、3次元の実空間だけでなく3次元の逆空間を含めた6次元空間で、波の位相が揃っているか揃っていないかを考慮しなければならないのである。