

目次

第 13 章 線回折・散乱法による構造解析	477
13.1 結晶構造解析	477
13.1.1 結晶解析の手順	477
13.1.2 回折装置	478
13.1.3 位相決定	478
(1) パターソン関数法	479
(2) 直接法 (direct method)	479
(3) 単一同型置換法 (SIR 法)/多重同型置換法 (MIR 法)	481
(4) 単一波長異常分散法 (SAD 法)	482
(5) 多波長異常分散法 (MAD 法)	483
13.1.4 フーリエ合成	484
13.1.5 結晶構造の精密化	484
13.1.6 タンパク質結晶の解析	485
(1) 試料結晶の調整	485
(2) 回折強度の測定	486
(3) 位相決定法	486
(4) 解析例	487
13.2 粉末結晶の粉末回折法による結晶構造解析	491
13.2.1 リートベルト法	491
13.2.2 パターン分解法	493
13.2.3 <i>ab initio</i> 粉末構造解析	494
13.2.4 粉末回折実験装置	494
13.3 精密構造解析 — 結合状態の図示	496
13.3.1 差分合成	496
13.3.2 最大エントロピー法による電子密度分布の精密化	496
13.3.3 MEM 電子密度分布	500
(1) 金属内包フラーレン	500
(2) ペロブスカイト型マンガ氧化物の軌道整列	500
13.3.4 結晶構造因子の精密測定	501
(1) ペンデル縞法	502
(2) 反射曲線法	503
(3) 積分反射強度法	503
13.4 結晶表面・界面構造の X 線表面回折法による解析	503
13.4.1 表面からの X 線散乱のあらまし	504

	(1) 1枚あるいは数枚の原子面による散乱	504
	(2) 理想的に切断された結晶表面からの散乱 — CTR 散乱	505
	(3) 再構成構造や長周期構造をもつ結晶表面からの散乱	506
13.4.2	微小角入射 (・微小角反射) 回折法による 2 次元層原子配列の解析	508
	(1) 実際に使われるいくつかの手法	510
	(2) 解析例	511
13.4.3	ロッドプロファイル法 (広角入射・広角反射) による 3 次元構造の解析	514
13.4.4	ダーウィン流動力学的回折理論の利用	516
13.4.5	Si(111) 表面の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 吸着構造の解析	518
	(1) Bi の場合	518
	(2) Ag の場合 — 室温および低温	520
13.4.6	多様な解析法の発展	523
	(1) X線異常分散の利用	523
	(2) 2 次元検出器の利用 — 金属細線の撮影	524
	(3) 透過型 X 線回折法 — 硬 X 線の利用	526
	(4) 固液界面 — 電気メッキのアンダーポテンシャル析出の利用	527
13.5	結晶表面・界面構造の X 線定在波法による解析	528
13.5.1	定在波形成で生じる 2 次放射収量の異常	528
13.5.2	X 線定在波法による解析法	530
	(1) 解析手法	531
	(2) 実験装置	532
	(3) 解析例	533
13.5.3	特殊な条件での X 線定在波の形成と定在波法	534
	(1) 微小角入射	534
	(2) ミラーでの鏡面反射	534
13.5.4	軟 X 線定在波法	534
	(1) 軟 X 線利用の利点	534
	(2) 垂直入射および斜めにした側面からの電子収量の利用	535
	(3) 化学結合状態の識別	535
13.6	非晶質固体・液体の局所構造解析 — 動径分布関数の測定	535
13.6.1	非晶質固体・液体の散乱	536
13.6.2	単成分系非周期物質の 2 体分布関数	537
	(1) 水銀の超臨界流体の構造	539
13.6.3	2 成分系非周期物質の部分 2 体分布関数	541
	(1) 異常散乱を利用した部分分布関数の測定	544
	(2) 異常散乱と XAFS	545
13.6.4	異常散乱利用の環境動径分布関数	545
13.6.5	コンピューター・シミュレーションによる構造解析	547
	(1) 逆モンテカルロ法 — 酸化ホウ素ガラスの構造	548
	(2) フォルステライトガラスの構造	549
13.7	高圧下における構造解析	551
13.7.1	高圧発生装置	551

(1) マルチアンビル型高圧発生装置	551
(2) ダイヤモンドアンビル型高圧発生装置	551
13.7.2 高圧実験例	552
(1) 固体ヨウ素の分子解離と金属化	552
(2) 圧力により誘起された液体リンの1次相転移	553
(3) 地球深部の鉱物の構造	556
13.8 微小結晶の構造解析	557
13.8.1 放射光の白色線を用いたラウエ法による微小結晶・微小領域の構造解析	557
13.8.2 高輝度マイクロビームによる超小サイズ単結晶の構造	559
(1) ヘリカルアンジュレーターとゾーンプレートの利用 — 粉末試料の1粒子の単結晶	559
(2) 真空封止ハイブリッドアンジュレーターと超平坦ミラーの利用 — タンパク質 微小単結晶	560
参考文献	563
索引	567

第 13 章

X 線回折・散乱法による構造解析

X 線回折・散乱法での利用分野は物質科学から生命科学まで多岐にわたるが、構造解析は中心的な課題である¹⁻³⁾。構造解析は原子レベルの構造変化を解析するが、構造評価は原子レベルより広い領域の構造変化を解析するもので、第 14 章で述べる。

13.1 結晶構造解析

運動学的理論は 1 次のボルン近似理論に対応しており、物質中で入射波は 1 回だけ散乱されると仮定する。この場合、入射波が散乱のために弱まるということは考えない。物質全体からの散乱波の振幅は物質中の各部からの 1 回散乱された波を位相差を考慮して加え合わせたものになる。この理論は結晶が理想的に不完全で、いわゆるモザイク結晶の場合に成り立ち、現実の結晶で適用できるものが多い。結晶からの積分回折強度が $|F(\mathbf{g})|^2$ に比例するのが特徴であり、結晶構造解析の基礎を与える。

なお、構造解析は静的なものばかりでなく動的な構造変化の追跡も行なわれている。これに関しては、第 17 章で述べる。

13.1.1 結晶解析の手順

結晶構造解析は無機物質から分子量が数万の巨大な生体高分子の結晶に至るまで行なわれているが、ここでその手順について説明する。図 13.1 の結晶構造解析の流れに示すように、試料単結晶の準備から始まる。無機物質の場合は良質の単結晶を用意する。単結晶からの回折図形とその回折スポットの回折強度を観測する。

つぎの解析は 2 段階に分けられる。まず、結晶系を仮定して回折図形における各回折スポットの指数づけをする。それがうまくゆけば、それをもとにして結晶系から単位格子の形が分かり、回折線の位置と指数から単位格子の大きさ、格子定数を求める。試料の化学組成、密度なども参考にして、単位格子あたりの原子数を求める。さらに消滅則、対称性などのデータから空間群を決める。続いて、下記の各種の位相決定法により位相を決め、すべての回折斑点の回折強度からフーリエ合成によって電子密度分布 $\rho(r)$ を計算すれば、結晶構造（原子配置など）が求められる。

得られた近似構造を最小 2 乗法と差フーリエ合成を用いて精密化し、最終的な構造が得られる。

以下に回折装置、位相決定、フーリエ合成と結晶構造の精密化について述べる。なお、フーリエ合成については、基礎編 4.5.2 で解説しているので、その要点を記す。

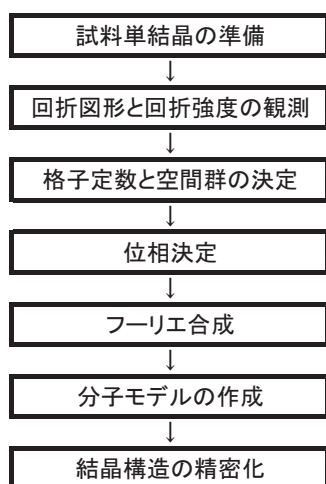


図 13.1 結晶解析の手順

13.1.2 回折装置

ラボX線あるいは放射光により，回折装置としてワイセンベルグ・カメラ，回転結晶カメラ，プリセッション・カメラや4軸型単結晶回折計などが用いられる（基礎編 6.1.2～6.1.5 参照）．カメラでは最近，写真フィルムの代わりに，湾曲したイメージングプレートが使われている．4軸型単結晶回折計では平板状のイメージングプレートが，例えば図 9.22 の読み取り機と組み合わせて利用されている．さらにCCD検出器や各種の2次元検出器も使われている．

高分子になると回折スポットの数が多くなるので，フィルム上で重ならないようにするため，結晶の振動の範囲を狭くする．この振動写真はスクリーンなしのワイセンベルグ・カメラや，図 6.10 のカメラを横に倒した形の回転結晶カメラで撮影される．いずれも水平の回転軸に特定の結晶軸を一致させ，マウントされた結晶試料に回転振動を与え，回折像を高次反射までとれる同心円筒フィルムに記録する．結晶からフィルムカセットまでの距離は大きくする．

単結晶のサイズはラボX線では，封入管の場合 0.4～0.5 mm ぐらい，回転陽極型の場合 0.2～0.3 mm ぐらいが用いられる．放射光では，ふつう 50～100 μm ぐらいが用いられるが，測定時間は大幅に短縮される．回折スポットの数は複雑な構造の結晶で数千個にもなり，タンパク質結晶では数万個から数百万個に及ぶ．

13.1.3 位相決定

回折強度は，例えば2次元検出器の計数値から求まるが，それにローレンツ因子，温度因子などによる補正をほどこせば $|F(\mathbf{g})|^2$ ，したがって $|F(\mathbf{g})|$ が得られる．しかし，位相 $\phi(\mathbf{g})$ は直接には求められないので，下記の方法で決めて， $\rho(\mathbf{r})$ を計算する． $F(\mathbf{g})$ の値は，高次の $\mathbf{g}$ で回折強度が弱くなるのに対応して小さくなるので，実際は有限個の $F(\mathbf{g})$ を用いることになる．

結晶構造解析における最大の課題は $F(\mathbf{g})$ の位相（角） $\phi(\mathbf{g})$ の決定であり，それにはつぎのような各種の手法がある²⁻⁴⁾．

(1) パターソン関数法

上述のように、散乱振幅 $F(\mathbf{K})$ が得られれば、そのフーリエ変換により散乱体の原子的構造 $\rho(\mathbf{r})$ が決められる。しかし実験的に直接観察されるのは強度に比例する $|F(\mathbf{K})|$ である。この $|F(\mathbf{K})|$ をフーリエ変換して得られるのがパターソン関数 (Patterson function)

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int |A(\mathbf{K})|^2 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{K} \quad (13.1)$$

であり (基礎編 4.5.4 参照)、それは $\rho(\mathbf{r})$ の自己相関関数、すなわち

$$P(\mathbf{r}) = \int_{\text{unit cell}} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (13.2)$$

としても表わされる。これからパターソン関数 $P(\mathbf{r})$ は、 $\mathbf{r}$ が i 原子と j 原子との原子間ベクトル $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ に一致する位置で原子番号の積 $Z_i Z_j$ にほぼ比例するピークをもつことを示している。したがってパターソン関数は位相決定の有力な手がかりになる。特に少数の重原子が含まれる場合にはそれが関わるピークが際立ち、有効である。

パターソン関数 $P(\mathbf{r})$ は (13.1) で $\mathbf{K}$ に関する積分の形で表わされているが、 $F(\mathbf{K})$ のフーリエ合成の場合と同じように、逆格子点 $\mathbf{g}$ についての和の形のフーリエ級数でも表わされる。

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}=-\infty}^{\infty} |F(\mathbf{g})|^2 e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.3)$$

なぜならば、(4.76) に (4.61) を代入し、(4.65) のデルタ関数の関係式を用いると

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}) &= \frac{1}{v_c^2} \int_{\text{unit cell}} \sum_{\mathbf{g}'} F(\mathbf{g}') e^{i\mathbf{g}' \cdot \mathbf{r}'} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}' + \mathbf{r})} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{v_c^2} \sum_{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}') F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \int_{\text{unit cell}} e^{i(\mathbf{g}' + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}') F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \delta(\mathbf{g}' + \mathbf{g}) \\ &= \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) F(-\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (13.4)$$

となり、吸収を無視した場合 $F(\mathbf{g})^* = F(-\mathbf{g})$ の関係から (13.3) が得られる。さらに

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} |F(\mathbf{g})|^2 \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (13.5)$$

とも表わされる。このようにパターソン関数は $|F(\mathbf{g})|^2$ を用いたフーリエ合成により得られる。

(2) 直接法 (direct method)

直接法は構造を仮定せずに数学的・統計的に位相を決定する方法で、いくつかの $F(\mathbf{g})$ の位相の関係式を利用する。それによりいくつかの位相既知の $F(\mathbf{g})$ の組から、位相未知の $F(\mathbf{g})$ の位相を推定する。

簡単のために単位格子中に1つの原子が含まれる結晶を考え、その原子の原子散乱因子を f とすると、逆格子点 $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ と $\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$ の結晶構造因子は

$$F(\mathbf{g}_1) = f e^{i\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{r}} \quad , \quad F(\mathbf{g}_2) = f e^{i\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{r}} \quad , \quad F(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) = f e^{i(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) \cdot \mathbf{r}} \quad (13.6)$$

である。それぞれの位相は

$$\phi(\mathbf{g}_1) = \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{r} \quad , \quad \phi(\mathbf{g}_2) = \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{r} \quad , \quad \phi(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) = (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) \cdot \mathbf{r} = \phi(\mathbf{g}_1) + \phi(\mathbf{g}_2) \quad (13.7)$$

となり, $\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$ の回折の位相は $\mathbf{g}_1$ と $\mathbf{g}_2$ での位相の和である. 位相 $\phi(\mathbf{g})$ は単位格子の原点の選び方で変わるが, このように位相の間の関係が原点の選び方に関わらず決まる. このような関係は**構造不変** (structure invariant) **な関係**とよばれる.

(セイヤーの関係式)

上述の例をもっと一般化して単位格子中に J 個の原子があり, それらの原子はすべて同種であるとする. 結晶構造因子は

$$F(\mathbf{g}) = f(\mathbf{g}) \sum_j e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.8)$$

となる. 電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は各原子の位置 $\mathbf{r}_j$ を中心とした球対称分布からなるとする. いま, 結晶中のすべての位置で電子密度を2乗した $\rho^2(\mathbf{r})$ の電子密度分布をもつ構造を仮に考える. この場合も同じ位置に球対称分布の原子があるが, 分布の形は鋭くなっている. その原子散乱因子を g とすると, 結晶構造因子は

$$G(\mathbf{g}) = g(\mathbf{g}) \sum_j e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} = \frac{g(\mathbf{g})}{f(\mathbf{g})} F(\mathbf{g}) \quad (13.9)$$

と表わされる. g と f は正の実数であるから $G(\mathbf{g})$ と $F(\mathbf{g})$ は同じ位相をもつ.

一方,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.10)$$

から

$$\begin{aligned} \rho^2(\mathbf{r}) &= \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{h}'} \left[\frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{h}') e^{i(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}} \right] \\ &= \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} \left[\frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \right] e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (13.11)$$

である. ここで $\mathbf{h} + \mathbf{h}' = \mathbf{g}$ と置いている. したがって結晶構造因子 $G(\mathbf{g})$ は

$$G(\mathbf{g}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.12)$$

となる. (13.9) と (13.12) を比較すれば

$$F(\mathbf{g}) = \frac{f(\mathbf{g})}{g(\mathbf{g})v_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.13)$$

が得られる. これが**セイヤーの関係式** (D. Sayer, 1952 年⁵⁾) であり, 結晶構造因子の間に関連があることを示している. (13.13) の右辺の積のうち際立って大きい項があれば,

$$F(\mathbf{g}) = \frac{f(\mathbf{g})}{g(\mathbf{g})v_c} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.14)$$

となり, 位相の間に

$$\phi(\mathbf{g}) \cong \phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.15)$$

の関係がある. これは $\mathbf{h} = \mathbf{g}_1$, $\mathbf{h} - \mathbf{h} = \mathbf{g}_2$ とすれば (13.7) と同じである. したがって逆格子ベクトル $\mathbf{g}_1$ と $\mathbf{g}_2$ の位置で $|F|$ の値が目立って大きい場合には, それらのベクトルの和 $\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$ の位置での位相がおおよそ決まることになる. 対称中心をもつ構造の場合には F は実数であるから, ϕ は 0 あるいは π である. そこで位相のかわりに符号 S を用いると

$$S(\mathbf{g}) \cong S(\mathbf{h}) \cdot S(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.16)$$

となる。

(tangent 関係式)

$|F(\mathbf{g})|$ は電子雲の広がりや熱振動によって散乱角とともに急激に減少するので、位相の関係を明瞭に表わすために電子雲のない点原子が静止している状態を仮定し、その規格化された構造因子 $E(\mathbf{g})$ が $F(\mathbf{g})$ の代りに用いられる。その位相は $F(\mathbf{g})$ のそれと同じである。これを用い、カールとハウプトマン (J. Karle and H. Hauptman, 1956 年)⁶⁾ はつぎのような **tangent 関係式** とよばれる式を導いた。

$$\tan \phi(\mathbf{g}) = \frac{\sum_{\mathbf{h}} |E(\mathbf{h})E(\mathbf{g} - \mathbf{h})| \sin \{\phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{g} - \mathbf{h})\}}{\sum_{\mathbf{h}} |E(\mathbf{h})E(\mathbf{g} - \mathbf{h})| \cos \{\phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{g} - \mathbf{h})\}} \quad (13.17)$$

このような関係式を用いて強い回折の位相から順次いもづる式に回折の位相が決められる。

直接法は原子数が 100 を超える分子に対しては適用できない。マルタン (MULTAN, Multiple Tangent Formula Method) とよばれるコンピューター・プログラムを発展させたプログラムが使われており、中程度に複雑な結晶では、これにより自動解析ができることが多い。単位格子中の原子数が非常に多く、高分解能のデータが得られにくい生体高分子結晶への適用は難しい。

(3) 単一同型置換法 (SIR 法)/多重同型置換法 (MIR 法)

タンパク質をはじめとする高分子の結晶に用いられる方法である。もとの結晶 (**ネイティブ結晶**, native crystal) の構造を変えずに特定の位置の重原子 (白金, 金, 水銀, セレンなど) を入れた同型の結晶 (重原子同型置換結晶, **重原子誘導体結晶** (derivative crystal)) を作成する。それには、タンパク質結晶を重原子試薬の溶液に浸漬して、重原子をタンパク質分子の特定部位に結合させる。もとの結晶と同型結晶の回折データを収集する。つぎに同型結晶中の重原子の座標をパターンソン法により決める。もとの結晶の結晶構造因子を $\mathbf{F}_P$ 、同型結晶の結晶構造因子を $\mathbf{F}_{PH}$ 、そのうち重原子の寄与を $\mathbf{F}_H$ とすると

$$\mathbf{F}_{PH} = \mathbf{F}_P + \mathbf{F}_H \quad (13.18)$$

すなわち

$$\mathbf{F}_P = \mathbf{F}_{PH} - \mathbf{F}_H \quad (13.19)$$

の関係がある。これをベクトルとして表わすと、図 13.2(a) の複素平面 (r, i) 上で表示できる。結晶構造因子の振幅 $|\mathbf{F}_P|$ と $|\mathbf{F}_{PH}|$ は測定から得られる。 $|\mathbf{F}_H|$ は重原子の位置座標が決まれば、その振幅と位相が計算により分かる。

図 13.2(b) に示すような複素平面上の作図により $\mathbf{F}_P$ の位相角 ϕ が求まる。つまり、まず原点を中心とする半径 $|\mathbf{F}_P|$ の円を描く。つぎに (13.19) の関係があるので、原点からベクトル $-\mathbf{F}_H$ を書き、その先端を中心として半径 $|\mathbf{F}_{PH}|$ の円を描くと、ベクトル $\mathbf{F}_P$ の先端はこの円周上のいずれかに位置していることになる。最初に描いた円と一般に 2 つの交点 A, B をもつ。この 2 つの交点のうち 1 つが求める位相角 ϕ を与える。1 つの同型結晶を用いてここまで位相角を絞り込む方法は**単一同型置換法** (single isomorphous replacement method, **SIR 法**) とよばれる。さらにもうひとつの同型結晶で同様の手続きをすれば 1 点に決まり、 $\mathbf{F}_P$ の位相角 ϕ が求まる。このように少なくとも 2 種類の同型結晶を用いて位相決定を行なう方法が**多重同型置換法** (multiple isomorphous replacement method, **MIR 法**) である。

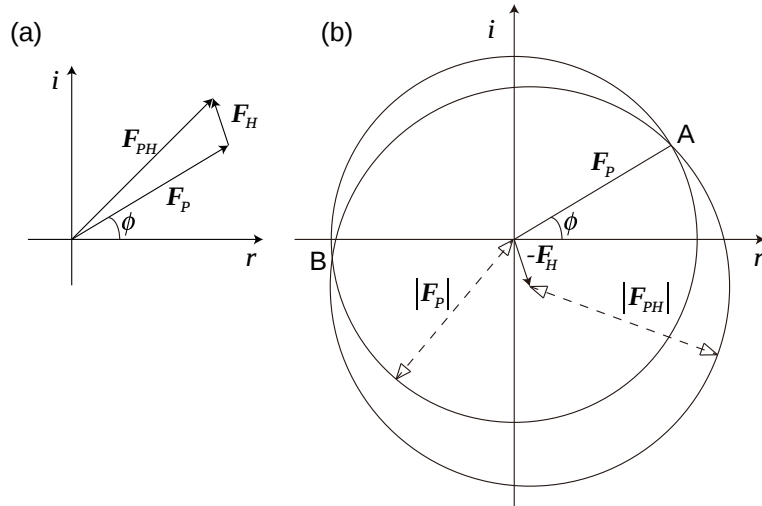


図 13.2 単一同型置換法 (SIR 法) の作図 重原子誘導体結晶をもう 1 つ用いれば, 多重同型置換法 (MIR 法) になる。

(4) 単一波長異常分散法 (SAD 法)

結晶中に異常分散効果を示す原子が含まれているとき, その結晶の構造因子 $F_P(g)$ は非異常分散原子からの寄与 $F_N(g)$ と異常分散原子からの寄与 $F_A(g)$ からなる。すなわち,

$$F_P(g) = F_N(g) + F_A(g) \quad (13.20)$$

ごく小さい異常分散効果を検出するために指数 g と $\bar{g}$ の反射の組であるパイフット対の反射が用いられる。その結晶構造因子に対しても (13.20) と同じような形に表わされる。

$$F_P(\bar{g}) = F_N(\bar{g}) + F_A(\bar{g}) \quad (13.21)$$

異常分散効果がないか, あるかに対応して, $F_N(g) = F_N^*(\bar{g})$, $F_A(g) \neq F_A^*(\bar{g})$ であるので, (13.20) と (13.21) から

$$F_P(g) - F_P^*(\bar{g}) = F_A(g) - F_A^*(\bar{g}) \quad (13.22)$$

が成り立つ。いま

$$F_A(g) - F_A^*(\bar{g}) = -\Delta \quad (13.23)$$

とおけば

$$F_P(g) = F_P^*(\bar{g}) - \Delta \quad (13.24)$$

となる。結晶構造因子 $F_P(g)$ の位相角は単一同型置換法と同じ手法で求めることができる。 $|F_P(g)|$ と $|F_P^*(\bar{g})| \equiv |F_P(\bar{g})|$ は測定から得られる。また異常分散原子の位置座標が分かれば, Δ が計算できる。そこで図 13.3 のように, 複素平面上で原点を中心とする半径 $|F_P(g)|$ の円を描く。つぎに原点からベクトル $-\Delta$ を書き, その先端を中心として半径 $|F_P(\bar{g})|$ の円を描く。これら 2 つの円の交点からベクトル F_P の向きが 2 つに絞られる。位相改良法との組み合わせにより正しい位相が得られる。

このように, 1 波長でパイフット対の回折強度を測定し, その強度差から位相を決定する方法を**単一波長異常分散法** (single wavelength anomalous dispersion method, **SAD 法**) とよぶ。MAD 法の利用が先行したが, MAD 法が 2 波長以上のデータで解析されるのに対して, SAD 法は 1 波長のデータでよいために利用が増している。

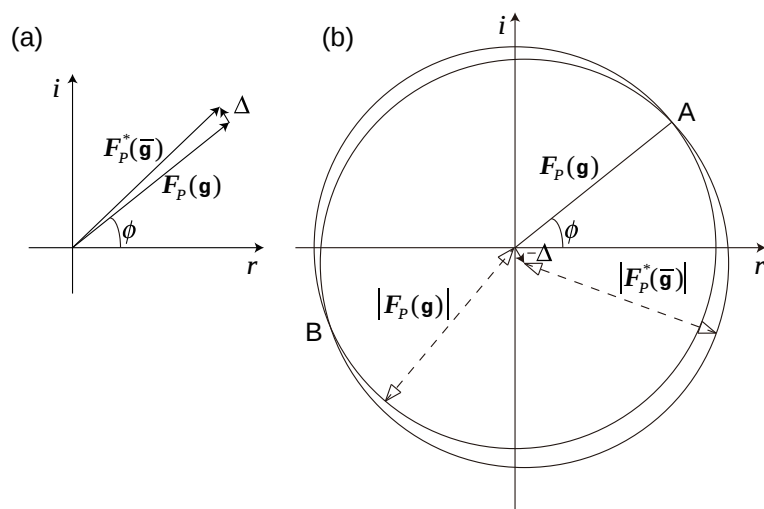


図 13.3 単一波長異常分散法 (SAD 法) の作図 ピーク、エッジ、リモートの 3 種の波長を選択すれば、多波長異常分散法 (MAD 法) になる。

(5) 多波長異常分散法 (MAD 法)

結晶中に重原子が含まれている場合に、その原子の異常分散効果が利用される。吸収端近傍の異なった波長のところで、重原子は異なった散乱能をもつ。したがって異常分散効果は重原子同型置換結晶と同等の働きをするので、重原子同型置換法 (MIR 法) と同じ原理で解析が行なわれる。放射光は連続スペクトルをもつので、波長の選択ができて効果的に利用されている。ただし重原子同型置換法における水銀、白金などの重原子は $f'' \sim 80$ であるのに比べて、異常分散は $\Delta f'' \sim 4$ (K 吸収端), ~ 10 (L 吸収端), $\Delta f' \sim 10$ と非常に小さいので、精密な光学系によって小さな強度差を高精度で測定する必要がある。

重原子同型置換法のように重原子同型置換結晶を作成せずに、1 個の結晶に対して、任意の波長を選択できる放射光を用いて特定原子の異常分散効果によって位相決定を行なう方法が多波長異常分散法 (multiple wavelength anomalous dispersion method, **MAD 法**) である。

実際に放射光を利用した測定では、少なくとも 3 つの波長を用いてそれぞれの点での回折強度の差から位相が決定される。3 つの波長は、異常分散原子の吸収端で f'' が最大になる付近 (peak), f' が負で最大になる部分 (edge) と吸収端から短波長側あるいは長波長側に十分に離れた点 (remote) が選ばれる。

(少数の同種原子だけが異常分散を起こす場合)

結晶中の大部分の原子 (N で示す) は異常分散を起こさず、少数の同種原子 (A で示す) だけが異常分散を起こす場合について考える。この結晶の結晶構造因子 $F_P(g)$ は、異常分散に関与しない原子からの結晶構造因子 $F_N(g)$ と異常分散原子からの結晶構造因子 $F_A(g)$ によって構成される。

$$F_P(g) = F_N(g) + F_A(g) \quad (13.25)$$

$F_A(g)$ は原子散乱因子 $f^o + f' + if''$ の正常項 f^o による $F_A^n(g)$ と分散項 $f' + if''$ による $F_A^a(g)$ からなる。それらをつぎのように表わす。

$$F_A(g) = F_A^n(g) + F_A^a(g) \quad (13.26)$$

$$F_A^n(g) = f^o \sum_j e^{ig \cdot r_j} = |F_A^n(g)| e^{i\phi_A} \quad (13.27)$$

$$F_A^a(g) = (f' + if'') \sum_j e^{ig \cdot r_j} = \frac{f' + if''}{f^o} F_A^n(g) \quad (13.28)$$

また (13.25) の $F_P(\mathbf{g})$ で波長に依存しない結晶構造因子をまとめて、つぎのように表わす.

$$\mathbf{F}_T(\mathbf{g}) = \mathbf{F}_N(\mathbf{g}) + \mathbf{F}_A^n(\mathbf{g}) = |\mathbf{F}_T(\mathbf{g})| e^{i\phi_T} \quad (13.29)$$

結局, (13.25) は

$$\mathbf{F}_P(\mathbf{g}) = \mathbf{F}_T(\mathbf{g}) + \mathbf{F}_A^a(\mathbf{g}) \quad (13.30)$$

となり, バイフット対の $|\mathbf{F}_P(\pm\mathbf{g})|^2$ は (13.28), (13.30) を用いて

$$|\mathbf{F}_P(\pm\mathbf{g})|^2 = |\mathbf{F}_T(\pm\mathbf{g}) + \mathbf{F}_A^a(\pm\mathbf{g})|^2 \quad (13.31)$$

$$\begin{aligned} &= |\mathbf{F}_T(\mathbf{g})|^2 + \frac{f'^2 + f''^2}{f_o^2} |\mathbf{F}_A^n(\mathbf{g})|^2 \\ &\quad + |\mathbf{F}_T(\mathbf{g})| |\mathbf{F}_A^n(\mathbf{g})| \left\{ \frac{2f'}{f_o} \cos(\phi_T - \phi_A) \pm \frac{2f''}{f_o} \sin(\phi_T - \phi_A) \right\} \end{aligned} \quad (13.32)$$

が得られる. この式で未知の量は $|\mathbf{F}_T(\mathbf{g})|, |\mathbf{F}_A^n(\mathbf{g})|$ と $\phi_T - \phi_A$ であるが, 2つの波長でバイフット対の測定をすれば, それらを求めることができる. つぎに $|\mathbf{F}_A^n(\mathbf{g})|$ を係数とするパターソン図から異常分散原子の位置が分かり, ϕ_A が求められる. したがって ϕ_T が求まり, $|\mathbf{F}_T(\mathbf{g})|$ といっしょに用いて構造が計算される.

13.1.4 フーリエ合成

結晶の単位格子内の電子密度分布 $\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r})$ をフーリエ変換することにより結晶構造因子 $F(\mathbf{K})$ が

$$F(\mathbf{K}) = \int \rho_{\text{cell}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (13.33)$$

のように得られる. この $F(\mathbf{K})$ をフーリエ逆変換することにより $\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r})$ が

$$\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{K} \quad (13.34)$$

のように求まる. 結晶の電子密度分布 $\rho_{\text{crystal}}(\mathbf{r})$ が3次元の周期性をもつので, $\rho_{\text{crystal}}(\mathbf{r})$ は $\mathbf{K}$ に関する積分の形ではなく, つぎのような逆格子点 $\mathbf{g}$ についての和の形のフーリエ級数で表わされる.

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.35)$$

(13.35) から $\rho_{\text{crystal}}(\mathbf{r})$ あるいは $\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r})$ を求める手続きは**フーリエ合成** (Fourier synthesis) とよばれる. $F(\mathbf{g})$ は一般に複素数であるので, 複素空間での位相を $\phi(\mathbf{g})$ とすると

$$F(\mathbf{g}) = |F(\mathbf{g})| e^{i\phi(\mathbf{g})} \quad (13.36)$$

のように表わされる. 回折実験から $|F(\mathbf{g})|$ が得られるので, 各種の方法により $\phi(\mathbf{g})$ が求められれば, フーリエ合成の計算から電子密度分布の極大の位置と大きさが求まり, 単位格子内の原子の座標と原子番号が分かる.

13.1.5 結晶構造の精密化

近似構造が決まると, 最小2乗法と差分合成 (13.3.1 参照) により結晶構造の精密化を行なう⁷⁾. 最小2乗法は, 測定値と計算値との偏差平方和を最小にするように理論モデルのパラメーターを推定する方法

である。いまの場合、得られた近似構造の原子配置がどれくらい正確に決められているかは、 $F(g)$ の測定値と計算値をそれぞれ F_{obs} と F_{cal} とすると、 **R 因子** (reliability factor)

$$R_F = \frac{\sum_g ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}||}{\sum_g |F_{\text{obs}}|} \quad (13.37)$$

を用いて判定される。原子の座標に修正を加え、また、はじめに等方性温度因子を用いていたのを、異方性温度因子に変換して、 R 因子の値が小さくなるようにする。この過程を繰り返して正しい構造に近づける。

13.1.6 タンパク質結晶の解析

ヒトのゲノム（全遺伝情報）の解読が完了したあと、ポストゲノム研究ではタンパク質の立体構造と機能の解明が主要な役割を担っており、タンパク質結晶のX線構造解析が中心的な方法である。これにより生命現象の解明や医薬品の開発に役立つ。なお、タンパク質の構造解析には、NMR（核磁気共鳴法）や電子顕微鏡も用いられる。

タンパク質の構造はタンパク質構造データバンク (Protein Data Bank, PDB) に登録される。これはタンパク質と核酸の3次元構造の構造座標を蓄積している国際的なデータベースであって、大阪大学蛋白質研究所に支所がある。

(タンパク質の構造の階層性)

タンパク質分子は20種類のアミノ酸がペプチド結合によってつながった長い直鎖状の高分子である。この1本のポリペプチド鎖におけるアミノ酸の配列は遺伝子の情報に基づいて定まるもので、タンパク質の**1次構造**とよばれる。この1次構造は生理的環境条件下で特定の立体構造をもつことが多い。

主鎖のある領域がくり返し規則性をもつ α ヘリックス、 β シートなどの立体構造をつくる。これは**2次構造**とよばれる。 α ヘリックスは主鎖がらせん状になる構造で、 β シートは主鎖が平行に隣合う形でシート状になる構造である。

さらに2次構造は折りたたまれて**3次構造**が形成される。これはくり返し規則性をもたない。1本の主鎖が折りたたまれてできた立体構造が、そのタンパク質の固有な機能を発現する。ランダムにほどけている鎖が、生理的条件が満たされれば、生理活性をもつ立体構造へ移っていく**折りたたみ過程** (folding) の解明は重要である。

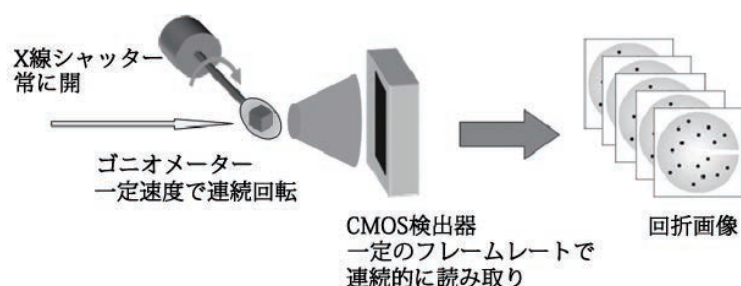
ある種のタンパク質では、3次構造をとった複数本の主鎖が集合して大きなタンパク質複合体を形成して高タンパク質結晶度な機能を発揮する。複合体を構成する各タンパク質はサブユニットという。このような構造は**4次構造**とよばれる。

図 13.1 の結晶構造解析の流れに沿って、タンパク質結晶の場合の特徴的なことを挙げる。

(1) 試料結晶の調整

最初の試料結晶の調整については、タンパク質結晶の場合、タンパク質の大量生産と結晶化である。タンパク質の大量生産は、遺伝子工学の技術により大量発現系が確立し、目的とするタンパク質をつくる遺伝子を大腸菌などに組み込んでできるようになったが、結晶化は特に手間のかかる作業である。

タンパク質結晶は多量の溶媒を含んでいるので、空気中ではその溶媒が蒸発し、壊れてしまう。そこで結晶をキャピラリーに封管する。タンパク質結晶は長時間X線にさらされ、X線を吸収すると、ラジカル（反応性電子）やオージェ電子が生じ、放射線損傷を受ける。それを低減するために、結晶を液体窒素で急

図 13.4 CMOS 検出器を用いた連続回転法の模式図⁸⁾

速に凍結させ、窒素気流で 100 K 程度に保って測定する。

(2) 回折強度の測定

タンパク質結晶の回折データの取得には、以前は 4 軸 X 線回折計が利用されていたが、1 点 1 点測定するため時間が長くなるので、CCD 検出器などの 2 次元検出器を用いる振動法に変わっている。シャッターを開閉して、結晶からの回折強度分布を 1° 程度の角度幅で測定し、少しずつ角をずらす。これに対して図 13.4 のように、高速な CMOS 検出器を用いると、シャッターを開けたまま結晶を連続的に回転させ、一定の時間間隔で回折画像を読み取る。その際、結晶の回折幅より小さな角度で回折画像を測定する。

PF には、巨大分子用ワイセンベルグカメラがあり、これにイメージングプレートが組み合わさっている⁹⁾。

文科学委託事業として SPring-8 の高輝度特性と PF の低エネルギー利用という特徴を生かして、最高性能で相補的なタンパク質構造解析用の放射光ビームラインが 2010 年に完成した^{10, 11)}。高難度の膜タンパク質やタンパク質複合体などの解析が可能になり、生命現象や疾病に関わるタンパク質の構造解析に貢献している。

SPring-8 での構造解析では結晶の大きさは $50\ \mu\text{m}$ 程度が一般的であるが、BL32XU では、 $1\ \mu\text{m}$ サイズの超高輝度微小ビームにより $10\ \mu\text{m}$ サイズ以下のタンパク質超微小結晶の構造回折ができる。これにはスロープエラーや表面粗さを最小にする EME 加工による K-B ミラーをビームの集光に用いて、ビームサイズ $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ 、光子密度 $10^{10}\ \text{photons/sec}/\mu\text{m}^2$ 以上を実現した。PF の BL1A では、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の微小結晶の構造解析が、重原子のラベルなしで、タンパク質に自然に含まれているイオウやリンなどの軽原子の異常分散効果を利用してできる、 $4\ \text{keV}$ ($3\ \text{\AA}$) 近傍の高輝度軟 X 線ビームが得られるビームラインを製作している。

(3) 位相決定法

タンパク質結晶の構造解析では、1980 年代半ばまでは**多重同型置換法 (MIR 法)**がよく用いられていた。白金、金、水銀などの重原子で置換した類似の結晶を作成し、重原子の大きい散乱因子 f^o を手がかりにして位相が決定される。

1980 年代終わりごろから放射光の波長選択性の利点を生かして、**多波長異常分散法 (MAD 法)**の利用が盛んになった¹²⁾。重原子はもちろんであるが、鉄や銅など中程度に重い原子が含まれる結晶でも放射光によるそれらの原子の吸収端近傍での異常分散を位相決定に効果的に利用できる。MAD 法では、ピーク、エッジ、リモートの 3 つの波長を迅速に切り換えられる分光器トリクロメーター (trichromator) が開発されている^{13, 14)}。

セレンメチオニン (Selenomethionine, Se-Met) を用いた MAD 法が威力を発揮している。タンパク質を構成するアミノ酸の 1 つであるメチオニンにはイオウが含まれているが、イオウをセレンに変えたのがセ

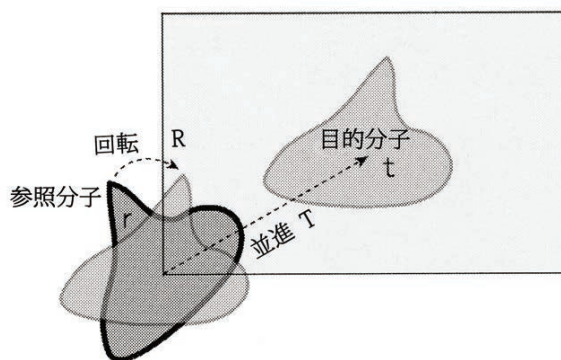


図 13.5 非対称単位内の参照分子 r と目的分子 t の関係¹⁷⁾

レノメチオンである。セレンの K 吸収端は 12.6540 keV であるので、セレンメチオン置換タンパク質は MAD 法による位相決定ができる。これにより重原子同型置換体をつくる時間と労力を減らすことができるのも利点である。

重原子誘導体を作成せずに、ネイティブ結晶から、単波長で異常分散を用いて位相を決定する**単一波長異常分散法 (SAD 法)**を軽元素のイオウに適用した S(Sulfur)-SAD 法が注目されている。タンパク質を構成するアミノ酸であるシステインやメチオニンに含まれているイオウ原子の微弱な異常分散効果を利用する。イオウの K 吸収端は 5.02 Å で、軟 X 線領域に入るうえに、異常散乱の強度も微弱であるので、難しい実験であるが、重原子を入れる必要がないのが大きな利点である¹⁵⁾。なお、イオウ原子以外の軽原子も含めて、低エネルギー SAD 法とよばれることもある。

ラボ X 線では、S-SAD 法に対して CrK α 線を利用する¹⁶⁾。分光効率のよい人工多層膜ミラーで微小焦点をつくり、前面をポリカーボネートフィルムで覆ったイメージングプレートを用いている。イオウ位置の決定は異常分散差を係数として直接法で決めている。精度の低い初期位相は溶媒の平滑化によって改良している。

分子置換法 (Molecular Replacement Method, MR 法)では、ネイティブ結晶の構造因子だけで構造を決定できるので、類似のタンパク質の立体構造がすでに知られている場合に¹⁷⁾。単位格子の中で対称操作により互いに移り変わることをできない領域は非対称単位 (asymmetric unit) とよばれる。図 13.5 に示すように、非対称単位内の参照分子 (既知の類似タンパク質) が回転 (R: 回転行列) と並進 (T: 並進ベクトル) の対称操作によって目的分子 (構造が未知の結晶の非対称単位内の分子) にうまくはめ込まれるかどうかから判断される。

結晶構造の精密化で、タンパク質結晶に特別なのは、**溶媒領域平滑化**である。タンパク質結晶中に含まれるタンパク質分子の体積は全体の 30~70 % で残りの部分は溶媒領域であって、その電子密度は一定になる。実際は、位相の誤差などのためにずれた電子密度が現われるので、その電子密度分布を平滑化することを繰り返して、真の電子密度に近づける。新しい電子密度をフーリエ変換して各反射の位相角を求める。

最終的に、得られた結晶構造の分解能が高いほど望ましいが、1.5 Å 程度の高分解能で水素が見えはじめる。ここしばらくの間にタンパク質結晶の構造回折の手法は格段に進展している^{18, 19)}。

(4) 解析例

はじめに、生体分子の構造解析についてノーベル賞受賞を例に振り返ってみる。1962 年の化学賞で J. C. Kendrew (ケンドルー) と M. F. Perutz (ペルツ) がミオグロビン (筋肉中で酸素を貯蔵するタンパク質) とヘモグロビン (赤血球中で酸素を運ぶタンパク質) のフーリエ解析に成功した。これが初めてのタンパ

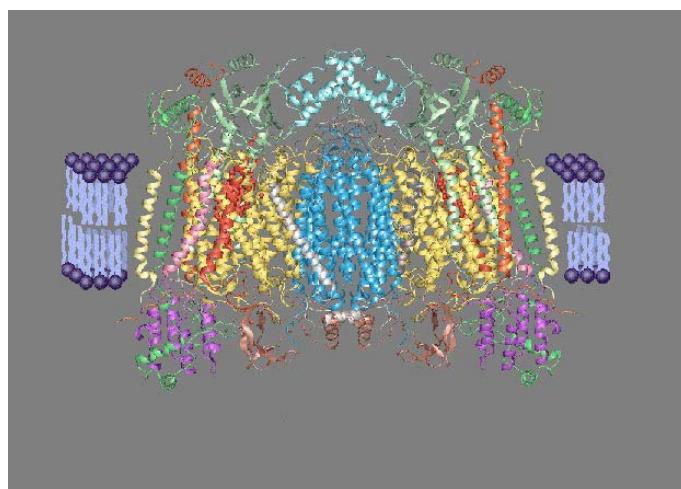


図 13.6 タンパク質結晶構造解析によるウシ心筋のチトクロム c 酸化酵素の立体構造 分子の折れたたみを分かりやすくするために、主鎖の構造だけをリボンで表示している。13 種のタンパク質のサブユニットを異なった色で描いている。

ク質の構造解析である。医学・生理学賞では M. H. F. Wilkins（ウィルキンス）が DNA 結晶の X 線回折写真の撮影に成功し、その写真から F. H. C. Crick（クリック）と J. D. Watson（ワトソン）が、らせん高分子の回折理論（14.2.1(4) 参照）を応用して、DNA の 2 重らせんモデルを提唱した。これに続いて、生理活性分子（ペニシリン）、タバコモザイクウィルス、光合成活性中心、ATP 合成酵素、チャネル、リボゾームなどの構造が決定された。

(a) ウシ心筋のチトクロム c 酸化酵素

この研究は発表された当時、高等動物の膜タンパク質に対する最初の成果であり、対象はもっとも巨大な生体超分子複合体であった^{20, 21)}。

チトクロム c 酸化酵素は、呼吸によって取り入れた酸素を、もともと食物に由来する水素によって水に還元する。それで得たエネルギーを使って、水素イオンをミトコンドリアの内膜の一方から他方に濃度勾配に逆らって能動輸送する（プロトンポンプ）。この酵素は 13 種の異なったタンパク質サブユニットからできており、さらに 2 量体を形成しているので、合計 26 のサブユニットになっている。立体構造を図 13.6 に示す。

PF の巨大分子用のワイセンベルグカメラを使用した。用いた波長は $1.0 \text{ \AA}$ で、振動幅 1.0° の振動法を採用した。その後、SPRING-8 の阪大蛋白研ビームラインも使用している。位相決定には、多重同型置換法で Hg 誘導体と Ir 誘導体を用いた。位相の精密化には溶媒領域の平滑化が有効であった。分子量は 41 万、格子定数は $a = 189 \text{ \AA}$, $b = 211 \text{ \AA}$, $c = 179 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である。結晶構造は $2.8 \text{ \AA}$ の分解能で解析され、のちに $1.6 \text{ \AA}$ まで向上した。

(膜タンパク質)

膜タンパク質 (membrane protein) は細胞または細胞小器官などの生体膜に付着しているタンパク質分子である。高等な生物のタンパク質では約 30 % が膜タンパク質であり、その構造と機能を解明することが、生体を理解するのに重要である。膜タンパク質は水溶性タンパク質に比べて結晶化が難しい。

(b) G タンパク質共役受容体の 1 種：ロドプシンの立体構造

網膜の視覚センサー分子であるロドプシンの立体構造を決定した^{22, 23)}。MAD 法を用い、水銀で標識したタンパク質の 1 つの結晶で解析された。結晶構造の模式図を図 13.7 に示す。

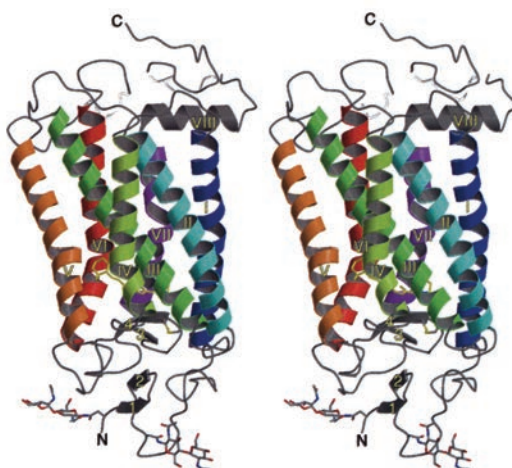


図 13.7 ウシ・ロドプシン結晶構造の模式図 ウシ・ロドプシンは7本の α ヘリックスが細胞膜の内外を貫通しており、もう1つの短い α ヘリックスが 90° 曲がって存在する。ロドプシンの視覚に関する構造と機能の関係を明らかにした。右目で右側の図を、左目で左側の図を見る。2枚の図が3枚に見えてきて、真ん中の図が融合して立体像に見える。

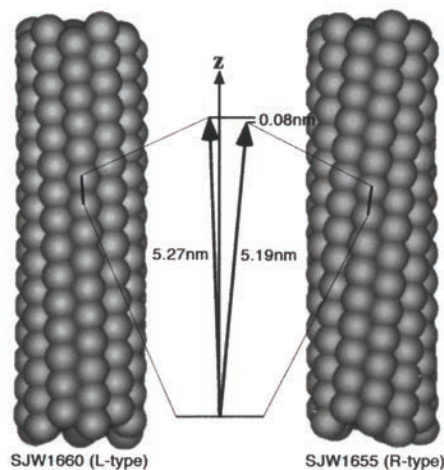


図 13.8 11本の素繊維からなるべん繊維の左巻き型と右巻き型²⁴⁾ 粒子状に描いているのがフラジェリン分子である。

ロドプシンは、Gタンパク質（情報の伝達・増幅因子として機能するタンパク質）共役受容体（物理的刺激を認識して、細胞に応答を誘起する構造体）の1種であり、数個の光子で活性化される極めて鋭敏な分子スイッチとして機能する。ここで得られた知見は医薬品開発の基盤となる。

<メモ：論文の引用回数（citation 数）>米国の科学雑誌「Science」に2000年に発表されたロドプシンの立体構造決定に関する論文が、他の論文で引用された回数は2007年に2000回を超えた。日本でトップレベルとされる研究機関の引用回数の平均が10~15回ということから見れば、図抜けた数字であることが分かる。

(c) べん毛のスイッチ機構

サルモネラ菌、大腸菌などの細菌は、数本のべん毛という器官をプロペラのように回転させて移動している。べん毛繊維は、素繊維とよばれる11本の細長い繊維が円筒状の束になっている。この素繊維はフラジェリンという分子量約5万のタンパク質分子から構成されている。図13.8に示すように、周期長が5.19

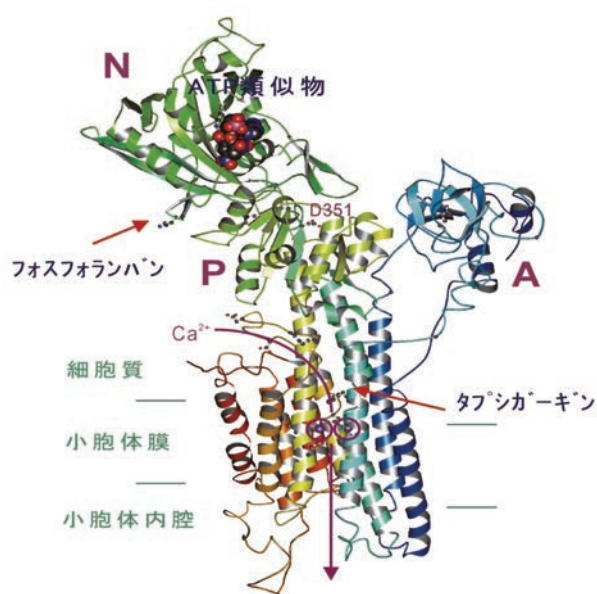


図 13.9 カルシウムポンプ・タンパク質の立体構造 このタンパク質は膜タンパク質で結晶化が難しく、得られた結晶は厚さが $20\mu\text{m}$ 程度しかないが、高輝度放射光を用いて、カルシウムを結合した状態の立体構造を $2.6\text{ \AA}$ の分解能で解明できた。

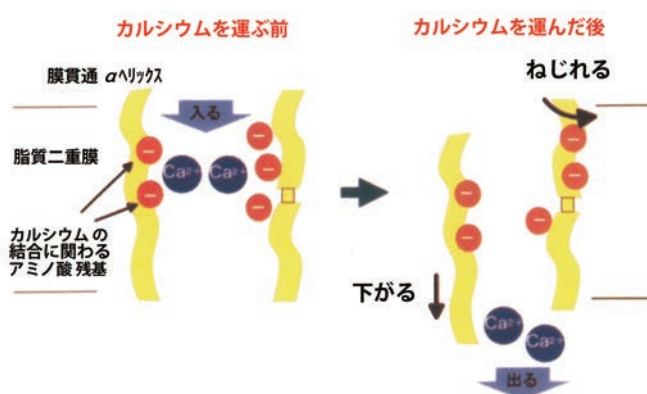


図 13.10 カルシウムポンプ・タンパク質におけるカルシウム結合部位の構造変化²⁶⁾

nm と 5.27 nm とわずかに異なる 2 種類の素繊維が、11 本の中である割合で存在するので、べん毛全体として緩やかにねじれた左巻きらせん構造を形成している。細菌の敏捷な方向転換として何本かの素繊維構造が切り替わると、らせんが左巻きから右巻きに変わる。これがタンパク分子内のスイッチ機構である^{24, 25)}。ナノスケール、サブナノスケールで動作するナノマシンであり、ナノテクノロジーへのお手本になる。

(d) カルシウムポンプタンパク質によるカルシウムイオンの運搬

筋肉の収縮は、筋小胞体とよばれる袋に貯えられたカルシウムイオンが筋細胞中に放出されることによって起きる。カルシウムポンプは筋肉を再び弛緩させるために ATP の化学エネルギーを使って、放出されたカルシウムを筋小胞体中に取り込むポンプである。ポンプタンパク質は生体膜を貫通する膜タンパク質である。図 13.9 は解明されたカルシウムポンプタンパク質の立体構造である。細胞質領域の 3 つのドメイン (A、N と P) と 10 本の膜貫通 α ヘリックスから成っている。図 13.10 のように 10 本のうちトンネル部分

を構成する 2 本が、カルシウムを運搬する前はカルシウムイオンを挟み込む形で結合し、保持している。運搬後は細胞膜の外に向かって動き、別の 1 本はねじれて、結合部分が 90° 横を向く。ポンプタンパク質が極微スケール（大きさ 14 nm）の手押しポンプのようにしてカルシウムイオンを運搬しているのが分かる^{26, 27)}。

13.2 粉末結晶の粉末回折法による結晶構造解析

粉末回折法は多結晶試料の評価法として、未知試料の同定、組成の定性・定量分析などに広く利用されている。結晶の構造解析は単結晶法により行なわれるのがふつうであるが、それに適した大きさの単結晶試料がなく、粉末状の試料や、薄膜、焼結体など多結晶状の試料しか得られないことも多い。そのような場合は粉末回折法が用いられる。単結晶 4 軸回折計などによる測定では 3 次元の逆格子空間が走査されるが、粉末回折法では 1 次元に縮重された回折図形（パターン）が測定される。そのため回折図形には多数の回折線の重なりが生じるので、この重なりを解く必要がある。

粉末回折法は当初、回折線の積分強度を用いていたが、回折図形のプロファイルに注目するようになって、実験と計算のプロファイルのフィッティングによって結晶の構造解析ができるようになった。実験で高精度のプロファイルが求まれば、単結晶の構造解析に劣らない結果が得られる²⁸⁾。

粉末回折法における回折図形の測定には、入射エネルギーを固定し散乱角を変える角度分散型と散乱角を固定してエネルギーを変えるエネルギー分散型がある。ここでは一般的に行なわれている角度分散型の場合について解析のあらましを述べる。

13.2.1 リートベルト法

1960 年代後半にリートベルト (H. M. Rietveld) が粉末回折図形の個々の回折線を分離せずに全体のプロファイルを計算によるプロファイルにフィッティングさせるリートベルト法 (Rietveld method) を考案した。当初、中性子回折で使われたが、1970 年代後半から X 線でも威力を発揮するようになった。材料科学に役立つ材料には多結晶が多く、酸化物高温超伝導体とそれに関連する化合物の構造はほとんどすべてがリートベルト法によって解析されている。リートベルト法は高圧、高・低温のような特殊条件下での構造変化の追跡などにも利用されている²⁸⁾。

この方法はすでに結晶の近似構造が得られている場合に構造を精密化するものである。各回折線の積分強度は構造モデルから計算される。そのプロファイルは実験に使われる光源、光学系と試料の影響を受けるので、その形を表わすプロファイル関数を用いて近似する。測定と計算の回折図形のプロファイル・フィッティングを最小 2 乗法により行ない、プロファイルの形に関するパラメーター、格子定数、および原子位置と温度因子の構造パラメーターを最適化する。

ふつう $\theta - 2\theta$ 走査法により各ステップごとに回折強度を測定し、回折図形が得られる。粉末回折図形の、観測されたプロファイルの強度 $y_{\text{obs}}(2\theta_i)$ に対応する、計算されたプロファイルの強度は、散乱角 2θ の関数としてつぎのように表わされる。

$$y_{\text{cal}}(2\theta_i) = sC(\theta_i) \sum_k m_k |F_k|^2 T_k P_k L_k P_k(2\theta_i - 2\theta_k) + B(2\theta_i) \quad (13.38)$$

ここで散乱角はステップ状にとられており、 $2\theta_i$ は i 番目のステップの角度位置である。 θ_k は k 番目の反射 hkl のブラッグ角である。第 1 項が回折プロファイル強度で、第 2 項はバックグラウンドの強度である。第 1 項の $\sum_k m_k |F_k|^2 T_k P_k L_k$ は、第 6 章に記してあるように回折強度に比例している。ここで T_k は温度因子、 P_k は偏光因子、 L_k はローレンツ因子であり、 m_k は多重度である。 $P_k(2\theta_i - 2\theta_k)$ は k 番目の回折線のプロファイルを近似するプロファイル関数であり、 $2\theta_k$ は k 番目の回折線のピーク位置である。 k につ

いての和は角度位置 $2\theta_i$ で回折図形のプロファイルの強度に寄与する近傍の回折線についてとる． $C(\theta_i)$ は回折強度の補正因子で，吸収，選択配向，表面粗さ，一定照射幅が関係する． s は尺度因子である．

(プロファイル関数)

回折線強度のプロファイルは光源，光学系と試料の影響を受ける．その形を表わすのがプロファイル関数である． $\theta - 2\theta$ 走査の各ステップを $2\theta_i$ とすれば， k 番目のブラッグ反射のプロファイル関数 $P(2\theta_i - 2\theta_k)$ は散乱角 $2\theta_k$ をピークとし，ピークからのずれの位置 $2\theta_i - 2\theta_k$ における強度を表わす．プロファイル関数はつぎに示すようにいずれも対称であり，積分値が1になるように規格化されている．プロファイル関数で基本的なものは，ガウス関数とローレンツ関数である．

ガウス関数 (Gaussian function) :

$$P(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}W_k} \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{W_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right] \quad (13.39)$$

ローレンツ関数 (Lorentzian function) :

$$P(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2}{\pi W_k} \left[1 + \frac{4}{W_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-1} \quad (13.40)$$

ここで W_k は半値幅である．ガウス関数はプロファイルが急激に減衰し，ローレンツ関数は裾を長く引く特徴がある．実際に測定によくフィットするのは，ピアソン VII 関数と擬似ヴォイト関数である．

ピアソン VII 関数 (Pearson VII function) :

$$P(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2\sqrt{2^{1/m} - 1}\Gamma(m)}{\sqrt{\pi}\Gamma(m - 0.5)W_k} \left[1 + \frac{4(2^{1/m} - 1)}{W_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m} \quad (13.41)$$

擬似ヴォイト関数 (pseudo - Voigt function) :

$$P(2\theta_i - 2\theta_k) = \eta \times (\text{ローレンツ関数}(2\theta_i - 2\theta_k)) + (1 - \eta) \times (\text{ガウス関数}(2\theta_i - 2\theta_k)) \quad (13.42)$$

ピアソン VII 関数はローレンツ関数の指数を変えたもので， m はプロファイルの強度の減衰率を表わす．擬似ヴォイト関数は，ヴォイト関数 (Voigt function) がローレンツ関数とガウス関数のコンボリューションであるのに対して，両関数の和で近似したもので， η はローレンツ関数とガウス関数の混合比を表わす．ピアソン VII 関数と擬似ヴォイト関数は，それぞれ $m = 1 \sim \infty$ と $\eta = 1 \sim \infty$ の範囲でローレンツ関数からガウス関数まで連続的に変えることができる．放射光利用の場合はガウス関数に近い．実際に用いるプロファイル関数は標準シリコン粉末試料などによって調べられる．

指数 hkl の回折線のピーク位置 $2\theta_j$ は，格子定数からブラッグの式を用いて計算される．

$$2\theta_j = 2 \sin^{-1} \frac{\lambda d^*}{2} \quad (13.43)$$

$$d^* = 1/d = \left(h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^* \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13.44)$$

ここで a^*, b^*, c^* と $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ は，それぞれ逆格子における軸長と軸角である．

プロファイル関数に含まれる半値幅 W は θ_B に依存し，パラメーター u, v, w を用いて

$$W = (u \tan^2 \theta_B + v \tan \theta_B + w)^{1/2} \quad (13.45)$$

のように与えられる．

また，プロファイルは試料による吸収などのためにピークを中心に両側で非対称になるので，パラメーターを用いてプロファイルに非対称性を与える．さらに試料の配向性も考慮し，補正を加える．

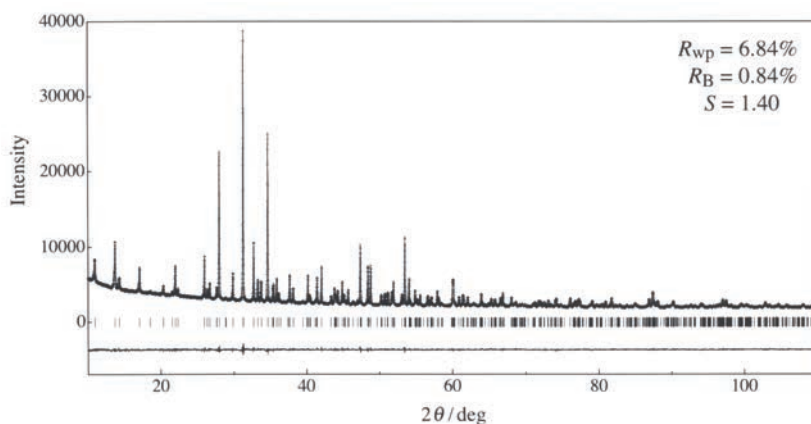


図 13.11 $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$ の粉末回折データ ($\text{CuK}\alpha$) のリートベルト解析におけるパターンフィッティングの結果 上部にある + マークは測定強度 y_{obs} で、それに重ねた実線は計算強度 y_{cal} である。下部の曲線は $y_{\text{obs}} - y_{\text{cal}}$ である。短い縦棒はプラグ反射の位置を表わす²⁹⁾。

以上の準備に続いて、モデルの各種パラメーター（プロファイルの形に関するパラメーター、格子定数、および原子位置と温度因子の構造パラメーター）を最適化するには、つぎの重みつき残差 2 乗和 Δ の値を非線形最小 2 乗法を用いて最小にする。

$$\Delta = \sum_i^N w_i [y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{cal}}(2\theta_i)]^2 \quad (13.46)$$

ここで w_i は i 番目の観測値に対する統計的重みで、計数統計がポアソン分布では $w_i = 1/y_{\text{obs}}(2\theta_i)$ で与えられる。 N はステップの数である。精密化の目安として

$$R_p = \sum_i^N |y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{cal}}(2\theta_i)| / \sum_i^N y_{\text{obs}}(2\theta_i) \quad (13.47)$$

$$R_{\text{wp}} = \left[\sum_i^N w_i \{y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{cal}}(2\theta_i)\}^2 / \sum_i^N w_i y_{\text{obs}}^2(2\theta_i) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13.48)$$

$$S = \sum_i^N w_i \{y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{cal}}(2\theta_i)\}^2 / (N - M) \quad (13.49)$$

などの **R 因子** (Reliability Factor, 信頼度因子) が用いられる。ここで R_p はプロファイル強度に対する R 因子で、 R_{wp} は重みをつけたものに対する R 因子である。 S は goodness-of-fit (適合度)、 M は精密化において変化させたパラメーターの数である。 R 因子が小さい値になるように、パターンフィッティングを行なう。このリートベルト解析用のソフト RIETAN-2000 などが開発されている。図 13.11 は $\text{Ca}_9\text{CoNa}(\text{PO}_4)_7$ の粉末回折データに関するリートベルト解析結果の例である²⁹⁾。

13.2.2 パターン分解法

粉末回折図形における重なった回折線を、リートベルト法とちがって構造モデルを用いずに、個々の回折線に分解する方法は**パターン分解法** (pattern decomposition method) とよばれる³⁰⁾。これには**個別プロファイル・フィッティング法** (individual profile-fitting method)、**全回折パターン・フィッティング法** (whole-powder-pattern decomposition method, WPPD 法) に二分される。後者には**ポーリー法** (Pawley method) と**ル・バイユ法** (Le Bail method) が属している。これらの特徴をリートベルト法と比較して、表

表 13.1 粉末回折法におけるパターン分解法とリートベルト法の比較²⁸⁾

	個別プロファイル・ フィッティング法	全回折パターン・フィッティング法 (ポーリー法/ル・バイユ法)	リートベルト法
解析の主な目的	回折パターンの分解	回折パターンの分解 格子定数の精密化	結晶構造の精密化 格子定数の精密化
回折パターン解析 の 2θ 範囲	一部	全域	全域
プロファイルの形 ピーク位置 面積 (積分強度)	2θ 依存性なし 独立パラメーター 独立パラメーター	2θ 依存性あり 格子定数の関数 独立パラメーター/精密化後に計算	2θ 依存性あり 格子定数の関数 構造パラメーターの関数

13.1 に示す。個別プロファイル・フィッティング法では、プロファイルの散乱角 2θ への依存が無視できるような狭い 2θ の範囲で、回折パターンの一部が分解される。全回折パターン・フィッティング法では、プロファイルの 2θ への依存性があり、回折パターンの全体が一度に分解され、あわせて格子定数が精密化される。

上述のプロファイル関数を使い、パラメーターとしてプロファイルの形に関するものと近似的な格子定数の値を用いてプロファイル強度を計算するが、その際、各回折線の積分回折強度は独立のパラメーターとして扱う。この計算と観測されたプロファイルとのフィッティングが行われる。最小 2 乗法により最適化されて、積分回折強度を得る。

13.2.3 *ab initio* 粉末構造解析

以前は粉末法による構造解析では初期構造モデルが必要であったが、*ab initio* 解析もできるようになっている。粉末回折図形から積分回折強度が得られるので、単結晶の構造解析の場合と同じ手順で未知構造を解析する *ab initio* (アブイニシヨ「最初から」) 粉末構造解析が原理的に可能である^{31, 32)}。

実空間において試験的に構造モデルを作成し、そのモデルから得られる計算パターンと、観測パターンを比較し、その一致度の評価から最適なモデルを探索するのが実空間法である。解の探索のひとつに遺伝的アルゴリズム (genetic algorithm) がある。これは生物の進化過程を模倣して最適化をはかるアルゴリズムである。ある解集団に対して、生物の進化を真似て、交叉、自然淘汰、突然変異などの操作を繰り返して施し、ある条件に最も適応度の高い解を探索する。この方法は低分子量の有機物質に効果的であり、実際、医薬品のコハク酸ブレドニゾロンの構造を数ミリグラムの粉末試料から決定できたので、医薬品開発研究の進展が期待される。

13.2.4 粉末回折実験装置

ラボX線用の粉末回折計 (6.2.3 参照) では、比較的簡単な構造の無機物の構造解析が行なわれる。集中法の条件を近似的に満たすブラッグ-ブレンタノ光学系や平行ビーム光学系が使われる。平行ビーム光学系には、出射側のアーム上の検出器の前に、長尺のソーラースリットあるいは単結晶アナライザーが配置される。

放射光用の粉末回折計では、角度分解のより高いデータが得られるので、複雑な構造の解析ができる。図

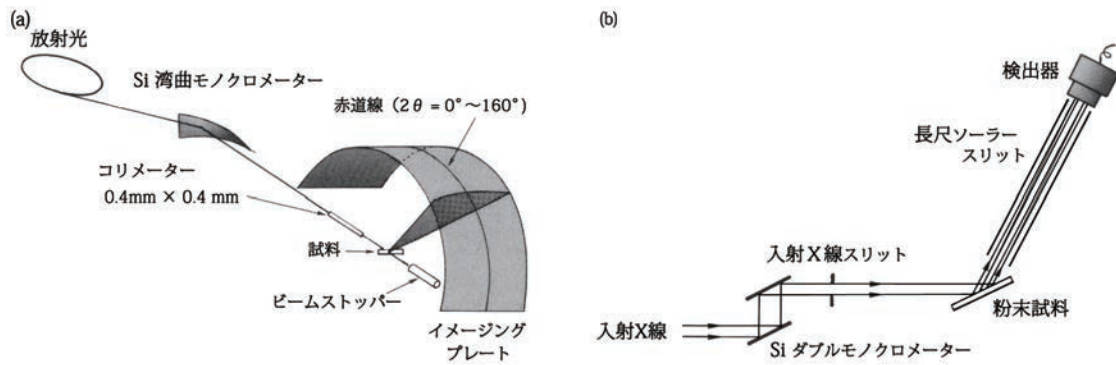


図 13.12 放射光粉末回折計の実験配置 (a) 大型デバイ-シェラーカメラ (透過法) (b) 長尺ソーラスリット利用 (反射法) ³³⁾

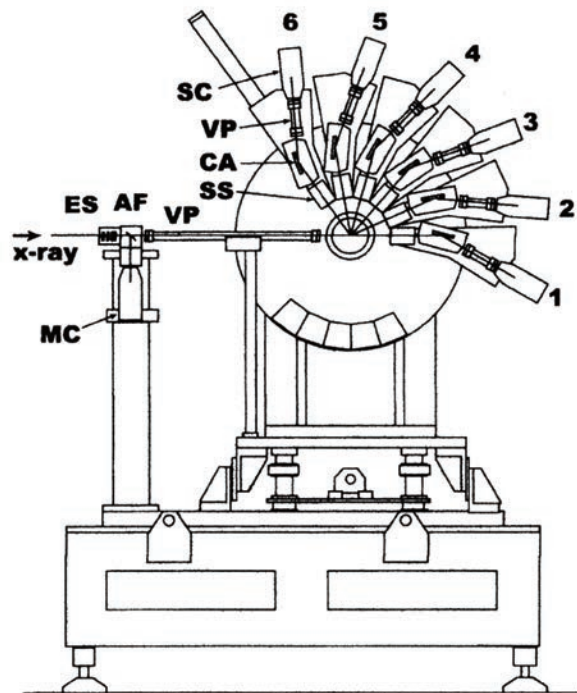


図 13.13 検出器を多連装化した粉末回折計 ³⁴⁾ ES: 入射ビーム制限スリット, AF: アルミニウム箔, MC: 入射ビーム強度モニター用シンチレーション検出器, VP: 真空パイプ, SS: ソーラスリット, CA: 平板単結晶アナライザー, SC: シンチレーション検出器

13.12(a) のような大型のデバイ-シェラーカメラ (半径 286 mm) が使われる。これには円筒状のイメージングプレートが付属している。試料はガラスキャピラリーに入れ、透過型で用いられる。カメラの半径がさらに大きく、572 mm のものも作られている。また、図 13.12(b) の場合は反射型で、平行ビームを平板粉末試料に入射し、反射 X 線を長尺ソーラスリットを通して検出する。一方、出射側に単結晶アナライザーを配置して回折線を角度分解する方式もある。この検出器のセットを図 13.13 のように多連装化したものが PF にはじめて設置された。6 本の検出器アームが 25° 間隔で放射状に並んでいる。各アームにはソーラスリット、単結晶アナライザーとシンチレーション検出器が載っている。これを 25° 回転することにより 150° 走査したことになり、効率的にデータが得られる ^{34, 35)}。最近では、デバイ-シェラーカメラをベースにピクセル型半導体検出器を搭載した装置や、多連装をモジュール化した検出器を搭載した装置が欧米を中心とした放射光施設で主流となっており、日本でも SPring-8 などではこれらが導入されている。

13.3 精密構造解析 — 結合状態の図示

結晶構造解析は初期には原子の幾何学的配置を決定することが主であったが、解析の精密化が進み、核外電子の分布や原子の熱振動なども調べられるようになった。

13.3.1 差分合成

$F(\mathbf{g})$ の実測値と構造パラメーターを用いた計算値との差, $F_{\text{obs}}(\mathbf{g}) - F_{\text{cal}}(\mathbf{g})$ をフーリエ合成したもの, すなわち

$$\Delta\rho = \rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{cal}} = \frac{1}{\nu_c} \sum_{\mathbf{g}} (F_{\text{obs}}(\mathbf{g}) - F_{\text{cal}}(\mathbf{g})) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (13.50)$$

は**差分**（フーリエ）**合成** (difference (Fourier) synthesis) あるいは **D 合成** とよばれる。これによって、計算にとり込めなかった原子の座標などの構造パラメーターに基づく電子密度分布が現われるので、構造決定を精密化することができる。原子散乱因子はふつう球状の電子密度分布を仮定して計算され、原子座標が正確に決められる。それが済んだのち、より高精度の回折データが得られるようになると、 $\Delta\rho$ は化学結合によって電子分布が球対称からどのように変形したかを表わすものになる。これには電子分布の異方性とともにより原子の非調和熱振動も含まれる。そのような観点から D 合成は**変形密度**とよばれることもある。結合電子の分布はつぎのようにして解析される。すなわち各原子の周辺の電子密度分布は内殻電子による球対称的な分布と外殻の結合電子による歪んだ分布に分けられる。歪んだ分布は多極子展開法あるいは原子軌道・分子軌道法によって精密化される。前者では歪んだ分布を球面調和関数で展開し、その係数をパラメーターとして最小2乗法によって決める。後者では原子の電子状態を仮定し、歪んだ分布を各種の軌道関数によって表わし、それらの寄与を調べる。これらの手法により近年、遷移金属化合物結晶などの電子密度分布が定量的に解析されるようになっている。

13.3.2 最大エントロピー法による電子密度分布の精密化

電子密度分布を得るにはフーリエ合成のための係数として無限個の回折指数の $F(\mathbf{g})$ が必要であるが、実際に実験で得られるフーリエ係数は有限個で、しかも誤差を含んでいる。したがってこの打ち切り効果を含むフーリエ合成から求めた電子密度分布は精度的に十分ではない。**最大エントロピー法** (Maximum Entropy Method, MEM) を用いれば、それを克服し、原子構造ばかりでなく、詳細な電子密度分布を知ることができる³⁶⁻³⁸⁾。

最大エントロピー法は情報理論で発展した推論の手法であって、**情報エントロピー**という情報の無秩序の度合い、あるいはあいまいさを示す量を用いる。電波・X線天文学の分野でその有効性が示されたが、光学的な画像処理に対して広く応用されている。例えば、ピンボケ画像からもとの像が再現される。

情報理論によると、情報エントロピー S は

$$S = - \sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad (13.51)$$

のように与えられる。ここで ρ_i は事象 i が起こる確率である。情報量 P は

$$P = - \ln \rho_i \quad (13.52)$$

と表わされるので、情報エントロピーは情報量の期待値である。最も乱雑な情報では情報エントロピーが最大になる。

最大エントロピー法は、限られた情報をもとに恣意性をもたずに真に近い情報を得ようとするもので、得られている情報に対してその情報の誤差の範囲内であいまいさのもっとも大きいものを推定し、得られていない情報に対しては先入観を入れずに推定する。いまの場合、得られている情報は測定された結晶構造因子 $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ とその標準偏差 $\sigma(\mathbf{g})$ であり、得られていない情報は測定されていない高指数の結晶構造因子である。

電子密度分布の精密化はつぎのように行なわれる。結晶の単位格子を網目状に細分割し、各素片をピクセルとよぶことにする。位置 $\mathbf{r}$ にあるピクセルの電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ とし、それをつぎのように規格化した電子密度を $\rho'(\mathbf{r})$ とする。

$$\rho'(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})} \quad (13.53)$$

$$\sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) = 1 \quad (13.54)$$

ここで $\mathbf{r}$ についての和は単位格子内のすべてのピクセルについてとられる。この方法では逐次的に近似を高める反復法 (iteration) が用いられるが、直前の反復の際の電子密度分布を $\tau(\mathbf{r})$ 、それを規格化したものを $\tau'(\mathbf{r})$ とする。

$$\tau'(\mathbf{r}) = \frac{\tau(\mathbf{r})}{\sum_{\mathbf{r}} \tau(\mathbf{r})} \quad (13.55)$$

$$\sum_{\mathbf{r}} \tau'(\mathbf{r}) = 1 \quad (13.56)$$

情報エントロピーとしては、 $\rho'(\mathbf{r})$ を用いた (13.53) の形の表式に直前の反復の際の $\tau'(\mathbf{r})$ も考慮したつぎのような条件つきエントロピーを用いる。ここでは Collins の表現に従っている³⁹⁾。

$$S = - \sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho'(\mathbf{r})}{\tau'(\mathbf{r})} \quad (13.57)$$

いま、何も情報がないときは $\rho(\mathbf{r})$ は一様な電子密度分布になる。このとき情報エントロピーがもっとも大きい。実際はいくつかの $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ の値が得られているので、情報エントロピーは最も乱雑な情報の状態よりも減少する。得られた情報を束縛条件として満足させながら情報エントロピーが最大になるような解を求める。測定値 $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ が計算値 $F_{\text{cal}}(\mathbf{g})$ とどの程度一致しているかをみるために束縛関数 C をつぎのように定義する。

$$C \equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \frac{|F_{\text{cal}}(\mathbf{g}) - F_{\text{obs}}(\mathbf{g})|^2}{\sigma^2(\mathbf{g})} \quad (13.58)$$

ここで N は測定値 $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ の数である。 σ_g は $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ の標準偏差である。 $F_{\text{cal}}(\mathbf{g})$ はふつう単位格子内の電子密度分布のフーリエ変換として積分の形で表わされるが、いまの場合つぎのように単位格子内の各ピクセルからの寄与が和の形で積算される。

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{g}) = v_c \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.59)$$

(13.53) を用いて

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{g}) = v_c \left\{ \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \right\} \sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} = F(0) \sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.60)$$

ここで $F(0)$ は散乱角 0° での結晶構造因子であり、また単位格子中の電子数で、 $F(0) = v_c \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})$ である。

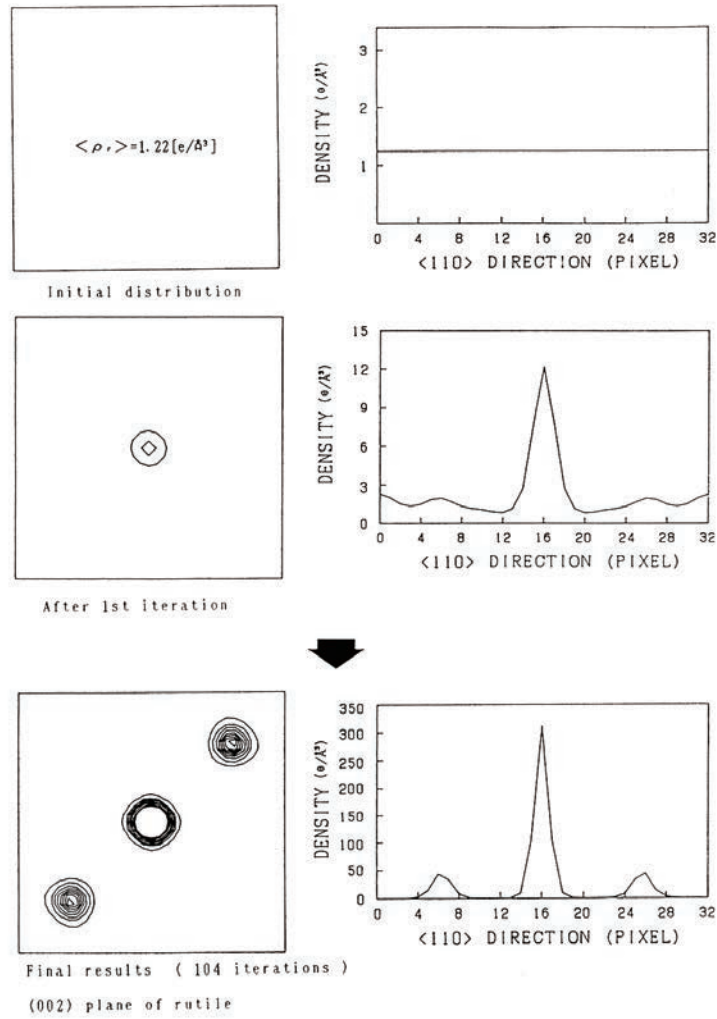


図 13.14 最大エントロピー法での反復過程 — ルチル (TiO_2) を例として³⁷⁾

誤差論により (13.58) の C の値は 1 程度になることが期待される. そこで (13.58) の $C = 1$ という束縛条件下で (13.57) のエントロピーが最大になるような電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を求める. そのためにラグランジュの未定乗数 λ を導入し, 束縛を受けたエントロピー $Q(\lambda)$ はつぎのように表わされる.

$$Q(\lambda) = - \sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho'(\mathbf{r})}{\tau'(\mathbf{r})} - \frac{\lambda}{2} (C - 1) \quad (13.61)$$

ここで右辺の最後の項についている $1/2$ は習慣的なものである. (13.61) を極大にする条件は

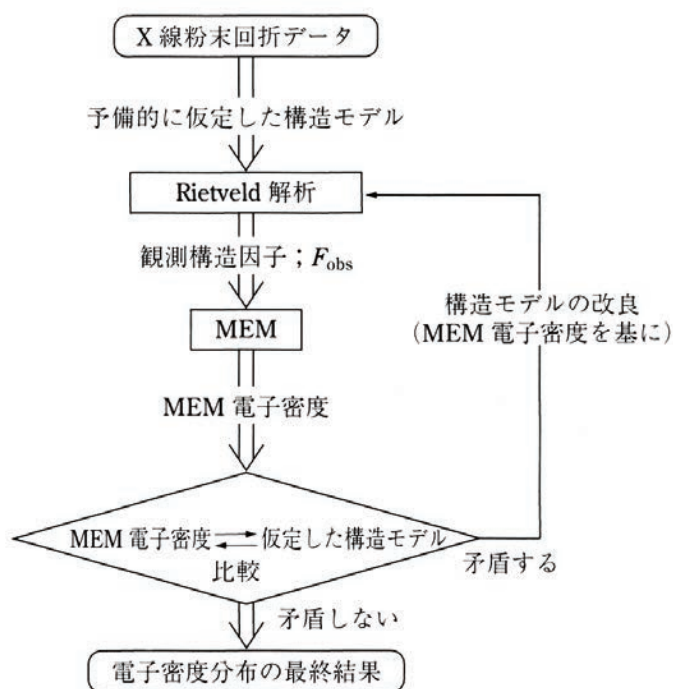
$$\frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \rho'(\mathbf{r})} = 0 \quad (13.62)$$

であり, これから近似をしたうえで, 最終的に

$$\rho(\mathbf{r}) = \exp \left[\ln \tau(\mathbf{r}) + \frac{\lambda F(0)}{N} \sum_{\mathbf{g}} \frac{1}{\sigma^2(\mathbf{g})} (F_{\text{obs}}(\mathbf{g}) - F_{\text{cal}}(\mathbf{g})) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (13.63)$$

が得られる. (13.63) において右辺の $F_{\text{cal}}(\mathbf{g})$ は (13.57) により $\rho(\mathbf{r})$ に依存するので, このままでは解が得られない. そこでつぎの近似を用いる.

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{g}) = v_c \sum_{\mathbf{r}} \tau(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.64)$$

図 13.15 MEM/リートベルト法のフローチャート³³⁾

これによって (13.63) の右辺は $\tau(\mathbf{r})$ の関数で表わされるので解 $\rho(\mathbf{r})$ が求められる。 $\tau(\mathbf{r})$ の初期状態はエントロピーがもっとも大きい状態である均一な電子密度分布とされる。すなわち

$$\tau(\mathbf{r}) = Z/M \quad (13.65)$$

ここで Z と M はそれぞれ単位格子内の全電子数とピクセル数である。得られた $\rho(\mathbf{r})$ を新たな $\tau(\mathbf{r})$ として用い、 $\tau(\mathbf{r})$ を更新しながら束縛条件 $C \lesssim 1$ が満たされるまで (13.61) の計算を繰り返して最適な解を求める。その際、空間群から要請される対称性を満たすことと単位格子内の総電子数を保存することの制約をおく。

最大エントロピー法は真に近い $F(\mathbf{g})$ として、測定された $F(\mathbf{g})$ に対して誤差の範囲内で電子密度分布ができるだけ分散するような値が推定される。測定されなかった打切りの部分の $F(\mathbf{g})$ に対してはゼロでない値が推定され、これは従来の解析法と著しく異なる。

実際にルチル (TiO_2) (原子構造は基礎編図 1.31 参照) を解析したときの反復の状況の一部を図 13.14 に示す³⁷⁾。この図の左側は (002) 面の電子密度分布であり、右側の上段は初期状態、中段は 1 回目の反復の結果、下段は最終結果 (105 回目の反復) である。

最大エントロピー法はリートベルト法と組み合わせて、電子密度分布の精密化が図られる。この解析法は MEM/リートベルト法 (MEM/Rietvelt method) とよばれる^{?, 33, 40, 41)}。その手順は図 13.15 のフローチャートに示されている。まず、予備的に仮定した構造モデルを使って、リートベルト解析を行なう。プロファイル・フィッティングから各散乱角の測定強度を各反射に振り分けて、構造因子を求める。それをもとに MEM による電子密度分布を得る。これを参考にして最初の構造モデルを改良する。新しいモデルを使って、リートベルト解析を行なう。MEM 電子密度分布と構造モデルがほとんど一致するまでこのプロセスを繰り返す。

精密な電子密度分布として関心をもたれるのは、内殻電子よりは空間に広がっている外殻電子の結合電子や伝導電子であって、MEM/リートベルト法から得られる電子密度分布には、このごく僅かな変化も的

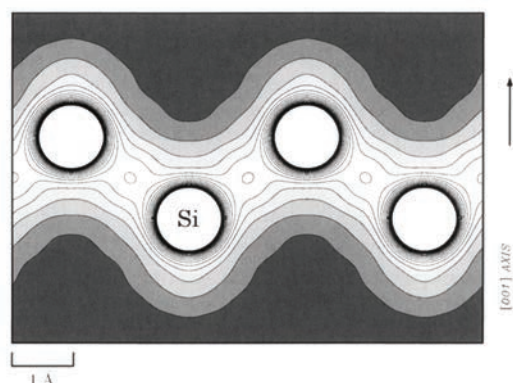


図 13.16 最大エントロピー法により計算された Si(110) 面の電子密度分布^{?)}

確に現われることがつぎの 2 例から分かる。はじめの例は、Si の結合電子についてである。Si のペンデル稿から測定した構造因子 30 個（これには禁制反射は含まれていない）を用いて⁴²⁾、Si(110) 面の MEM 電子密度分布を求めている^{?, 43)}。図 13.16 のように、高密度領域には Si の原子位置があり、低密度領域に共有結合による電子雲の広がりが見られる。同じデータで求めたフーリエ合成による電子密度分布には、結合電子は見られず、打ち切り効果の影響で電子密度に負の部分がある。つぎは、 MgH_2 の水素原子についてである⁴⁴⁾。水素原子の観測は従来、もっぱら中性子散乱によっていたが、放射光 X 線を用いて条件次第では観測できるようになっている。いまの場合、 MgH_2 結晶はイオン結合とともに弱い共有結合をもっている。

この手法が実際に威力を発揮するのは、信頼性の高い測定値が得られる場合である。なお、中性子核散乱のデータを用いれば、核密度分布が求まる。

13.3.3 MEM 電子密度分布

(1) 金属内包フラーレン

フラーレン (fullerene) の C_{60} は、炭素原子 60 個が 5 角形と 6 角形の骨格をもち、サッカーボール型の構造をしており、その存在は 1985 年に発見された。 C_{60} が最小のサイズで、 C_{70} をはじめ様々なボール状の炭素分子がある。フラーレンの内部に金属原子を取り込んだものが金属内包フラーレンとよばれる^{45, 46)}。例えば、 $\text{La}_2@C_{80}$ (@は内包を意味する) の電子密度分布が応用編の表紙に掲載してある。2 個の La 原子が C_{80} 分子の 6 角形の面に沿って高速運動をして、その運動の軌跡が正 12 面体の電子密度をもっている。

(2) ペロブスカイト型マンガン酸化物の軌道整列^{39,41,48)33, 45, 47)}

ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ は負の巨大な磁気抵抗効果をもつことで知られている。常磁性-反強磁性転移 ($T_N = 150 \text{ K}$) がある。図 13.17 に示すように³³⁾、2 重の層状ペロブスカイト構造をもち、正方晶の c 軸方向に 2 層つながった MnO_6 8 面体層がある。この Mn-O の結合の強弱が磁性に関係する。図 13.18 に示すように⁴⁵⁾、MEM によって得られた電子密度分布から、室温では Mn-O1, Mn-O2, Mn-O3 間の結合の強さはほぼ等しく、Mn-O 間の結合に異方性は見られなかった。これは Mn 原子上の遍歴的な e_g 電子が $d(3z^2-r^2)$ 軌道と $d(x^2-y^2)$ 軌道をほぼ等確率で占有している。一方、19 K では Mn-O1, Mn-O2 間の結合は弱く、Mn-O3 間の結合は強くなっており、 $d(x^2-y^2)$ 軌道が優先的に占有している。

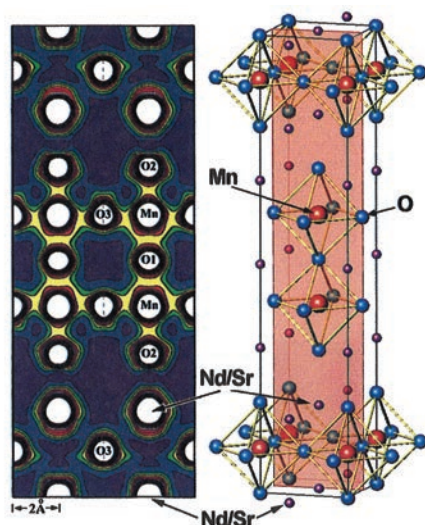


図 13.17 MEM/リットベルト法によるペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の室温での (100) 電子密度分布 等高線は $0.0 \sim 4.0(\times 10^3 \text{ e/nm}^3)$ の範囲を $0.2(\times 10^3 \text{ e/nm}^3)$ ステップで描いている。左図は結晶構造である。

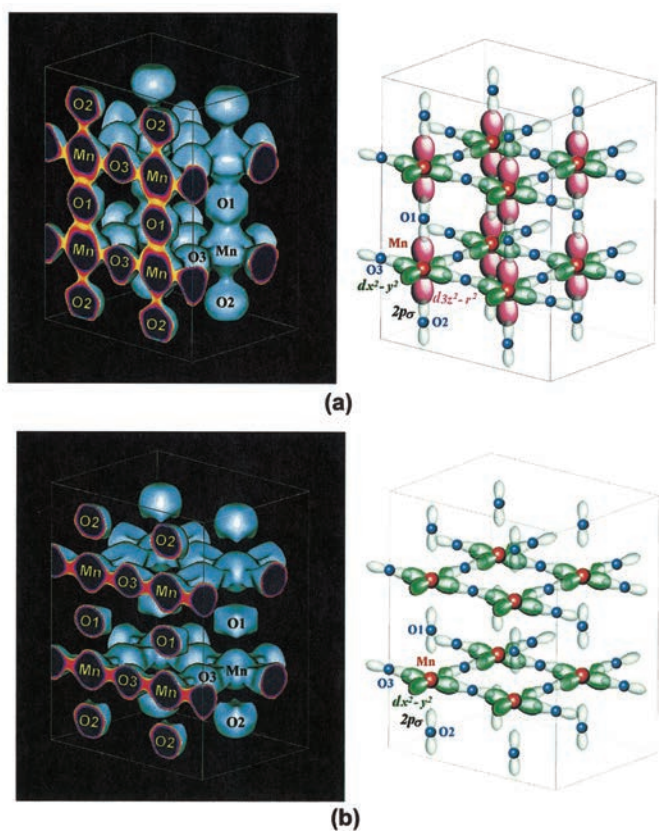


図 13.18 $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の MnO_6 八面体部分の等電子密度面 ($0.4 \times 10^3 \text{ e/nm}^3$) と軌道モデル (a) 室温 (b) 19 K

13.3.4 結晶構造因子の精密測定

動力学的回折理論に基づく結晶構造因子 $|F'_g|$ の精密測定の方法にはつぎのようなものがある。

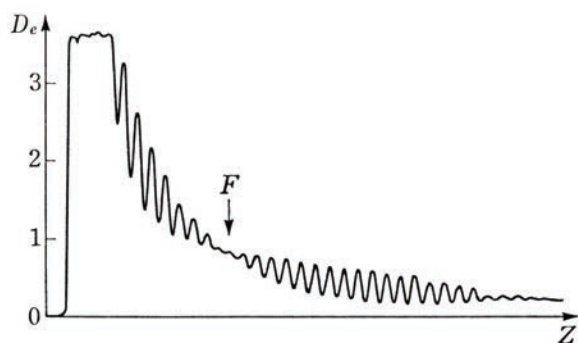


図 13.19 くさび形 Si 結晶のセクション・トポグラフの回折強度分布 (デンシトメーター・トレース)⁴⁸⁾ くさびの頂角 12° , 220 反射, $\text{AgK}\alpha_1$ 線. σ 偏光と π 偏光でのペンデル縞周期の違いによるコントラストの低下 (fading) がみられる.

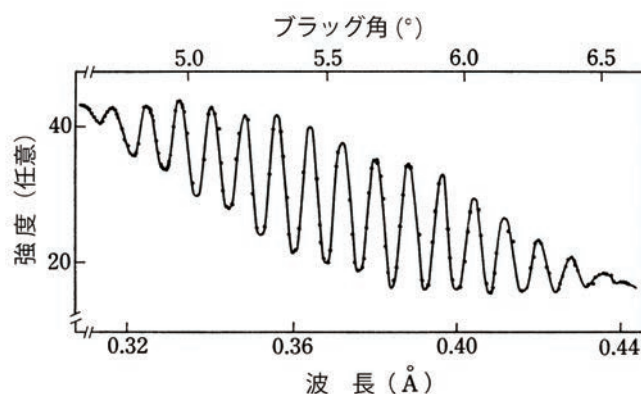


図 13.20 平板状 Si 結晶におけるボルマンファンの中央部の回折強度の波長による変化 結晶の厚さ 3.363 mm, 220 反射. fading がみられる⁴⁹⁾.

(1) ペンデル縞法

a) くさび形結晶におけるペンデル縞の厚さによる変化⁴⁸⁾

深さ方向のうなりの周期 Λ は基礎編 (5.134), すなわち

$$\Lambda = \frac{\lambda \cos \theta_B}{|P| |\chi_g|} \quad (13.66)$$

で与えられる. ここで χ_g は F_g に比例し, 吸収を考慮する場合は F'_g とする. くさび形結晶では, 基礎編 図 5.42(b) のように細いスリットで限った X 線束を入射すると, たけのこ状のペンデル縞が生ずる. たけのこ図形の中央線上での縞間隔は, はじめの数本を除いて等間隔になり, くさびの頂角, ブラッグ角を含む幾何学的因子を Λ に乗じたものである. Si, Ge, 水晶などの $|F'_g|$ の測定がある. 図 13.19 は, くさび形 Si 結晶のセクション・トポグラフの強度分布である. なお, 矢印のところには σ 偏光と π 偏光のペンデル縞の周期の違いによるコントラストの低下 (fading) がみられる.

b) 平板結晶におけるペンデルビートの波長による変化⁴⁹⁾

図 5.42(a) のように, 平板状結晶に生ずるボルマンファンの中央部からの回折線だけを細いスリットによって取り出す. 連続 X 線を用い, 波長による変化を測定すれば, 結晶構造因子 $|F'_g|$ が求められる. ボルマンファンが十分に広がるように, 厚めの結晶に対して硬 X 線を用いる. 図 13.20 は平板の Si 結晶におけるボルマンファンの中央部からの回折強度の波長による変化を測定したものである.

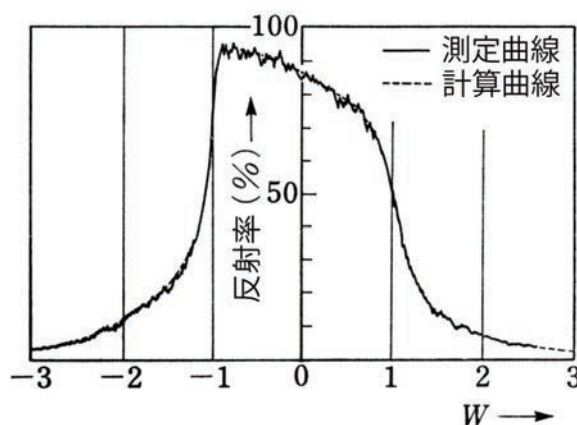


図 13.21 結晶法の (+, -) 平行配置で測定した Si からの回折強度曲線⁵¹⁾ 第 1 結晶は非対称 422 反射, 第 2 結晶は対称 422 反射, CuK α 線。

(2) 反射曲線法⁵⁰⁾

ブラッグケースの回折強度曲線の半価幅が $|F'_g|$ に比例していることを利用する。基礎編 (5.82) から分かるように, 対称ブラッグケースでは回折強度曲線の半価幅は θ スケールと W スケールでそれぞれ $\Delta\theta$ と ΔW とすれば,

$$\Delta\theta = \frac{|P||\chi_g|}{\sin 2\theta_B} \Delta W \quad (13.67)$$

の関係があるので, $|F'_g|$ が求められる。

(+, -) 平行配置で第 1 結晶に非対称反射を用いた 2 結晶法, あるいは (+, +, $\pm$) 配置で第 1 結晶と第 2 結晶により平行性, 単色性をよくした 3 結晶法を用いて, 試料結晶の固有な回折強度曲線に近い曲線を観測する。図 13.21 は Si 結晶で測定された回折強度曲線と計算曲線をフィッティングさせたものである。Si のほか, Ge, GaAs などの結晶で測定されている。

(3) 積分反射強度法

回折強度曲線の積分強度と入射 X 線の強度の比が積分反射能であって, これが $|F'_g|$ に比例することを利用する。(1) は長さ, (2) は角度から $|F'_g|$ が得られるのに対して, (3) は入射強度が関係するので, 精度が少し落ちる。

上記の手法は精度が 0.1 ~ 0.5 % 程度で高いが, 完全結晶が必要であるので, 適用が限られる。これに対して, 粉末試料を用いる手法では利用範囲が広い。粉末試料でも運動学的回折理論に基づく積分反射強度から結晶構造因子が求められる。これにはリートベルト法が用いられる。結晶構造因子の測定には, 消衰効果と吸収の補正に不確定さが残るが, 精度は数 % である。精密な測定では 1 % 程度である。

13.4 結晶表面・界面構造のX線表面回折法による解析

以前には, 表面の構造解析には, 電子回折法がもっとも広く利用されてきた。X 線回折法は X 線の物質との相互作用が電子のそれに比べて桁違いに弱く, 解析可能な散乱強度を得るにはかなりの数の原子が必要なので, バルクの結晶が主な対象であった。現在は, 高出力の回転陽極型 X 線発生装置からのラボ X 線や, 高輝度の放射光を利用することにより, X 線回折法によって表面の構造解析が行なわれるようになっている。X 線による方法は他のプローブを用いる方法に比べて解析される原子位置の精度が 0.01 nm ぐら

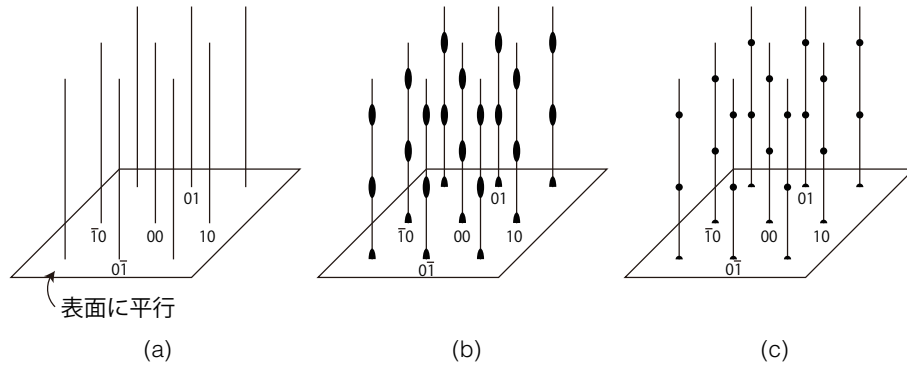


図 13.22 結晶トランケーションロッドの強度変化 (a) 1枚の原子面：一様な強度 (b) 数枚の原子面：ラウエ関数に応じた強度変化 (c) 半無限枚の原子面：逆格子点のごく近傍で大きな値、逆格子点の中間で1原子面程度の寄与

いと高いのが特徴の1つである．X線による評価法としては，ここで述べるX線表面回折法と13.5のX線定在波法，および15章の表面EXAFSが主として用いられ，結晶表面層の再配列構造，吸着原子構造や界面構造などが解析される^{50, 52-54}).

13.4.1 表面からのX線散乱のあらまし

表面の1原子層によるX線の反射率は 10^{-8} 程度と非常に小さいが，その難点が強力なX線源の実現により克服されると，相互作用の弱さのために解析が表面層において1回散乱の運動学的回折理論で扱うことができるといえるという利点になっている．低速電子回折では，電子の物質との相互作用が大きいため，回折図形の解析には，多重散乱を考慮した動力学的回折理論に基づく多量の計算が必要なのと対照的である⁵⁰).

結晶の表面はそこで周期性が切断 (truncate) されているので，逆格子空間では回折強度式に含まれるラウエ関数が，結晶表面の垂直方向に逆格子点を結んでロッド状に並ぶ．これは**結晶トランケーションロッド** (crystal truncation rod, CTR) とよばれる．ロッド上の回折強度は逆格子点付近で大きな値をもつが，逆格子点の中間あたりでも1原子層分程度の寄与がある (図13.22)⁵²).

(1) 1枚あるいは数枚の原子面による散乱

まず，1枚の原子面による回折を考える．原子面を構成する2次元格子は基本ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ をもつ．それぞれの方向での単位格子のくり返し数を N_a , N_b とする．散乱ベクトル $\mathbf{K}$ (K_x, K_y, K_z) の関数としての構造振幅は (4.12), (4.14) で $N_c = 1$ の場合に対応しており，つぎのようになる．

$$A(\mathbf{K}) = F(\mathbf{K}) \sum_{p=0}^{N_a-1} \exp(-ipK_x a) \sum_{q=0}^{N_b-1} \exp(-iqK_y b) \quad (13.68)$$

ここで $F(\mathbf{K})$ は2次元単位格子の結晶構造因子である．回折強度は

$$I(\mathbf{K}) = I_e |F(\mathbf{K})|^2 \frac{\sin^2 [(N_a/2)K_x a]}{\sin^2 [(1/2)K_x a]} \frac{\sin^2 [(N_b/2)K_y b]}{\sin^2 [(1/2)K_y b]} \quad (13.69)$$

散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の格子面に平行な成分ベクトル $\mathbf{K}_{\parallel}$ が

$$\mathbf{K}_{\parallel} \cdot \mathbf{a} \equiv K_x a = 2\pi h, \quad \mathbf{K}_{\parallel} \cdot \mathbf{b} \equiv K_y b = 2\pi k \quad (h, k : 0 \text{ または正負の整数}) \quad (13.70)$$

を満たせば，回折が生ずる．散乱ベクトルの格子面に垂直な成分 K_z にはラウエ条件はなく，どんな値でも回折が生ずる．

逆格子の基本ベクトル $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ を用いれば, (13.70) のラウエ条件は

$$\mathbf{K}_{\parallel} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* \quad (13.71)$$

と表わされる. したがって逆空間では, 回折は原子面に垂直なロッドとエwald球の交点で満たされることになる. h, k の組の逆格子ロッドは $(h\ k)$ ロッドとよばれる. ロッド上の位置は連続な値をもつ l で表わされる. そのとき回折強度は

$$I(hk) = I_e |F_{hk}|^2 N_a^2 N_b^2 \quad (13.72)$$

いま, 原子面が数枚になると, (13.68) に $\sum_{r=0}^{N_c-1} \exp(-irK_z c)$ が乗ぜられ, (13.69) に含まれるラウエ関数に $\sin^2[(N_c/2)K_z c] / \sin^2[(1/2)K_z c]$ が乗ぜられる. したがってラウエ関数は K_z に対して振動的に変化し, ラウエ条件

$$K_z c = 2\pi l \quad (l: 0 \text{ または正負の整数}) \quad (13.73)$$

を満たすところで

$$I(hkl) = I_e |F_{hkl}|^2 N_a^2 N_b^2 N_c^2 \quad (13.74)$$

となり, 結晶の場合と同じ表式になる.

(2) 理想的に切断された結晶表面からの散乱 — CTR 散乱

一方, 理想的に平らな面で周期性が切断されている結晶で, K_x , K_y が (13.70) のラウエ条件を満たし, K_z が (13.73) のラウエ条件からはずれている場合に注目する. この場合, K_z のラウエ関数は逆格子点近傍でだけ大きな値をもつが, 下述のようにラウエ条件からはずれた逆格子点間でもごく弱い有限の値をもつ. 結晶の表面に垂直方向の周期性が表面で切断されている. これによって生ずる散乱は **CTR** (crystal truncation rod) 散乱とよばれる. 表面で切断されている結晶は, 表面に垂直方向では表面で周期性が失われるので, 厳密に言えば垂直方向では単位格子の概念はなくなり, 3次元周期性をもつときの単位格子を垂直方向に半無限個加え合わせたものが, 2次元周期性をもつときの単位格子とみなされる (単位柱というべきもの). したがって構造振幅は

$$A(\mathbf{K}) = \sum_{p=0}^{N_a-1} \sum_{q=0}^{N_b-1} \sum_{r=-\infty}^0 F(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K} \cdot (p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c})} \quad (13.75)$$

となる. r についての和は

$$\sum_{r=-\infty}^0 e^{-irK_z c} = \frac{1}{1 - e^{iK_z c}} = \frac{i \exp(-\frac{1}{2}iK_z c)}{2 \sin(\frac{1}{2}K_z c)} \quad (13.76)$$

であるので, 回折強度は

$$I(\mathbf{K}) = I_e |F(\mathbf{K})|^2 \frac{\sin^2[(N_a/2)K_x a]}{\sin^2[(1/2)K_x a]} \frac{\sin^2[(N_b/2)K_y b]}{\sin^2[(1/2)K_y b]} \frac{1}{4 \sin^2[(1/2)K_z c]} \quad (13.77)$$

である. したがって, $K_x a = 2\pi h$, $K_y b = 2\pi k$ で, しかも $K_z c = 2\pi l$ (h, k, l は 0 または正負の整数) のときラウエ条件が満たされ, 逆格子点で回折強度は発散するが, 着目するのは l がそれ以外の値をとる逆格子点からはずれたところである. その場合, CTR 散乱強度は $1/\sin^2(\pi l)$ に比例する. 逆格子点付近では逆格子点からの l 成分のずれを ΔK_z とすれば, CTR 散乱強度は $1/(\Delta K_z)^2$ に比例して弱くなる. 逆格子点と逆格子点の中間の $K_z c = 2\pi(l + \frac{1}{2})$ のところでは CTR 散乱強度は (13.77) から分かるように 1 原子層からの散乱強度の $1/4$ というごく小さい有限の値をもつ. さらに (13.76) から逆格子点の前後で散乱波の位相が π だけ飛ぶのが分かる.

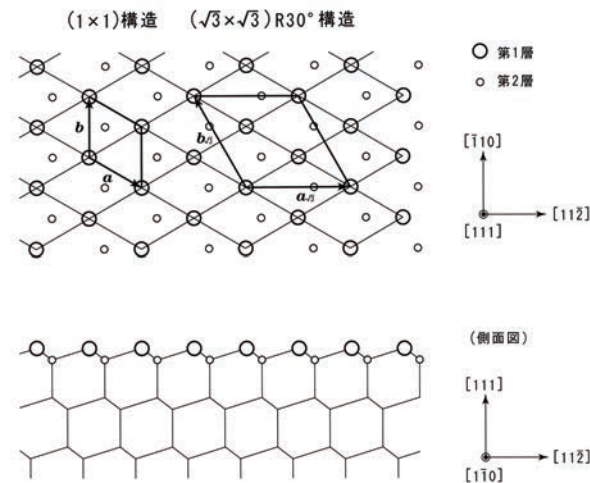


図 13.23 ダイヤモンド型結晶の再構成のない (111) 表面における単位格子 (1×1) 構造 (左) と吸着がある場合の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造 (右) 第 1 層の原子：大きい白丸，第 2 層の原子：小さい白丸 側面図を下に示す。

なお，結晶のトランケーションに基づく散乱は，結晶表面の原子スケールでの粗さ（凹凸）や再配列構造ドメインの分布など表面形態の乱れに非常に敏感である．そこでブラッグ点のまわりの散漫散乱のプロファイルから表面の乱れを調べることができる。

(3) 再構成構造や長周期構造をもつ結晶表面からの散乱

清浄表面における表面原子が再構成構造をもつ場合や表面に吸着した異種原子が長周期構造をもつ場合などでは，一般にその周期性はバルクとは異なる．再構成表面や長周期構造表面では，表面単位格子はバルクの単位格子よりも大きい．したがって逆空間で回折はバルクでは許されないところにもごく弱いが生ずる．再構成表面や長周期構造表面からの反射の指数を決めるには，ふつうバルクからの反射の指数を基準にする． (hk) ロッドは，バルク反射では整数次ロッドであるのに対して，表面の反射では整数次とともに分数次ロッドが含まれる．このような結晶表面からの散乱の構造因子は表面構造による F^{surf} とバルク構造による F^{bulk} からなっている。

(表面吸着構造の例)

Si (111) 面に Al, Ga, In や Ag, Bi など 1 原子層位吸着させると， $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が生ずる．図 13.23 は Si(111) の再構成していない表面において，表面構造の周期性を表わす単位格子である 1×1 構造と吸着層に現われる単位格子の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の配置を描いている。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は 1×1 構造の平行 4 辺形を基準にして，1 辺の長さが $\sqrt{3}$ 倍で， 30° の回転をしている（正確には， $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 構造と表示する）。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造をとる吸着原子の原子配列には，対称性から図 13.24 のような 3 つモデルが考えられ，順にシンプル構造，ハニカム構造とトライマー構造とよばれる．それぞれ単位格子中に吸着原子が 1, 2 と 3 個含まれ，被覆率でいえば $1/3$, $2/3$ と 1 である。

(表面格子とその逆格子の表記例)

Si, Ge のようなダイヤモンド型構造の結晶の (111) 表面についてみる⁵⁶⁾．図 13.25 はダイヤモンド型構造の単位格子で，(111) 面とその面内での 2 次元単位格子を示す．表面原子が再配列していない場合，(111) 表面の単位格子ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ は結晶のバルクでの単位格子の基本ベクトルをもとに表わすと，

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2} [1 \ 0 \ \bar{1}] \quad , \quad \mathbf{b} = \frac{1}{2} [\bar{1} \ 1 \ 0] \quad (13.78)$$

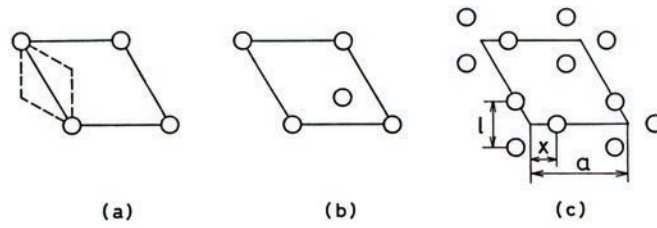


図 13.24 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 吸着構造における吸着原子の配列モデル (a) シンプル構造 破線は 1×1 単位格子を表す. (b) ハニカム構造 (c) トライマー構造⁵⁵⁾

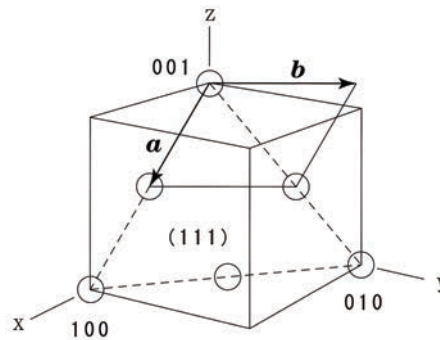


図 13.25 ダイヤモンド型構造の結晶の単位格子と (111) 面 a, b は (111) 面上の 2 次元単位格子の基本ベクトルである.

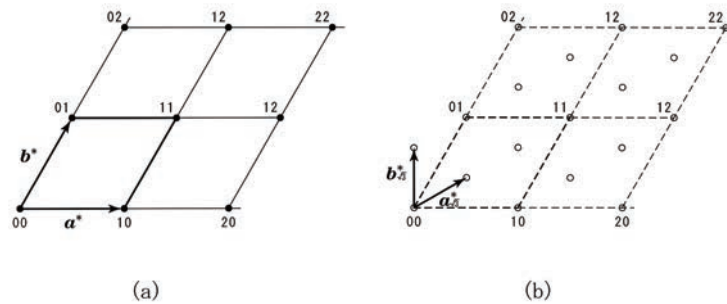


図 13.26 (a) (1×1) 構造の逆格子 (b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造の逆格子 図 13.23 に対応する.

である. 表面に垂直に第 3 のベクトルを

$$\mathbf{c} = [1 \ 1 \ 1] \quad (13.79)$$

ととる. その逆格子の基本ベクトルは (4.23) を用いて

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{3} [2 \ 2 \ \bar{4}] \quad , \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{3} [\bar{2} \ 4 \ \bar{2}] \quad , \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{3} [1 \ 1 \ 1] \quad (13.80)$$

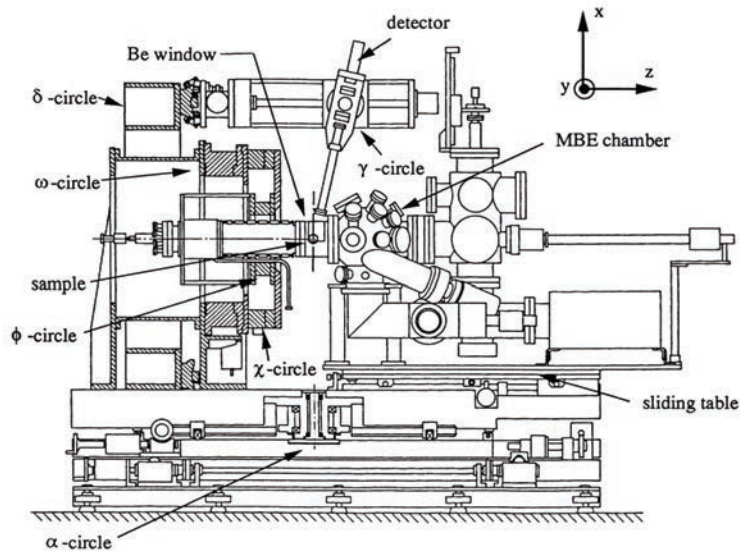
となる. このダイヤモンド構造の結晶の (111) 表面での (1×1) 構造の格子と逆格子をそれぞれ図 13.23 左と図 13.26(a) に示す. Si(111) 表面の (1×1) 構造のミラー指数 HKL とバルクでのミラー指数 hkl との関係は (13.80) を用いて

$$\frac{H}{3} [2 \ 2 \ \bar{4}] + \frac{K}{3} [\bar{2} \ 4 \ \bar{2}] + \frac{L}{3} [1 \ 1 \ 1] = [h \ k \ l] \quad (13.81)$$

から, つぎのように表わされる.

$$h = (2H - 2K + L)/3, \quad k = (2H + 4K + L)/3, \quad l = (-4H - 2K + L)/3 \quad (13.82)$$

この (111) 表面上に $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ の吸着構造がある場合 (図 13.23 右), その単位格子ベクトルは

図 13.27 表面構造解析用 6 軸 X 線回折計の全体図⁵⁷⁾

$$\mathbf{a}_{\sqrt{3}} = \frac{1}{2} [1 \ 1 \ \bar{2}] \quad , \quad \mathbf{b}_{\sqrt{3}} = \frac{1}{2} [\bar{2} \ 1 \ 1] \quad , \quad \mathbf{c}_{\sqrt{3}} = [1 \ 1 \ 1] \quad (13.83)$$

と表われ、その逆格子の基本ベクトル (図 13.26(b)) はつぎのようになる。

$$\mathbf{a}_{\sqrt{3}}^* = \frac{2\pi}{3} [0 \ 2 \ \bar{2}] \quad , \quad \mathbf{b}_{\sqrt{3}}^* = \frac{2\pi}{3} [\bar{2} \ 2 \ 0] \quad , \quad \mathbf{c}_{\sqrt{3}}^* = \frac{2\pi}{3} [1 \ 1 \ 1] \quad (13.84)$$

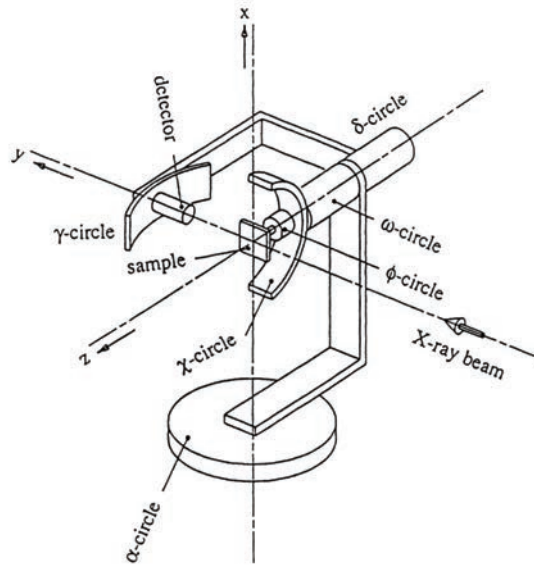
(実験装置)

実験では、超高真空内で試料結晶を高精度で回転する必要がある。そのため超高真空槽を大型の X 線回折計に載せて真空槽ごとくに回転させる方法や、超高真空槽に X 線回折計からの回転導入機構を組み込み、結晶を回転させる方法がある。X 線はベリリウム製の大きな円筒状の窓を通して真空槽内に入り、回折されて再び外に出て、多数の指数 ($h k$) の回折強度が測定される。真空槽には結晶の表面の処理、評価のための機器、MBE 装置などが組込まれる。

PF-AR に設置された **6 軸 X 線表面回折計** の全体図は図 13.27 のように高精度の回折計 (左側) と試料作成用の超高真空槽 (右側) が合わさっている。水平面内に偏光面がある直線偏光の放射光が回折計に水平方向から入射する。回折計の回転軸は、回折計全体を回転させる α 軸、試料を回転させる ω 軸 (主軸)、 χ 軸 (チルト) と ϕ 軸 (面内回転)、検出器を回転させる δ 軸 (ω 軸のまわりに回転)、 γ 軸 (ω 軸に直交する面からずらす) の 6 軸である (図 13.28)。試料の ω 、 χ 、 ϕ 軸はふつうの 4 軸回折計の ω 、 χ 、 ϕ 軸に対応し、検出器の δ 軸は 2θ 軸に対応する。5 軸 X 線表面回折計に平行移動機構に乗った γ 軸が付け加わったもので、散乱角の大きい回折 X 線が観察しやすい。超高真空槽中で分子線エピタキシー法による試料の作成と RHEED による評価をする位置と、ベリリウム窓のところの X 線回折の測定をする位置へ、試料がペローズの伸縮により移動できるようになっている。これをさらに改良した多軸表面回折計が SPring-8 に設置されている。

13.4.2 微小角入射 (・微小角反射) 回折法による 2 次元層原子配列の解析

X 線表面回折法における幾何学的配置は、結晶表面への X 線入射の仕方によって 2 種類に分けられる。ひとつは 微小角入射回折法で、X 線を表面へすれすれの視斜角で入射させる。もうひとつは 13.4.3 で述

図 13.28 6軸X線回折計の回転軸⁵⁸⁾

べるロッドプロファイル法で、ふつうの回折法と同じく広角で入射させる。微小角入射回折法 (grazing incidence X-ray diffraction 法, GIXD 法) ではX線の視斜角を臨界角近傍の微小角 (実際には、臨界角程度かそれよりやや大きい視斜角が用いられる) とし、しかも表面に対し微小角での出射線を観測するので、散乱ベクトルがほぼ結晶表面に含まれる, **in-plane (面内) diffraction** ともよばれる⁵⁴⁾。

X線が表面に対して臨界角よりも小さい視斜角で入射すると全反射を起こす (2.2.4 参照)。臨界角はふつう 10 ~ 30 分くらいである。全反射条件のとき、入射波に対して鏡面反射波とともに結晶内に伝わる波ができる。この波は振幅が表面から深さ方向に指数関数的に減衰するので、エバネッセント波 (減衰波) とよばれる。そのX線強度が深さ方向に $1/e$ になる侵入深さは数 nm にすぎない。X線がごく浅くしか内部に入り込まないので、バックグラウンドを生ずる原子の数はわずかになり、表面層からの回折強度の S/N 比は格段によい。

微小角入射条件では回折X線も表面すれすれ方向になるので、散乱ベクトルは表面にほぼ平行になり、表面構造を表面に平行な面に投影した2次元的な構造が得られる。2次元の周期性をもつので解析にはフーリエ合成の手法が利用でき、解析が容易である。この方法は界面構造の解析にも有力で、金属/半導体界面や半導体/半導体界面の超構造の解析に応用されている。

比較のために、ふつうの3次元格子もつ結晶における回折をみる。結晶表面に平行に平行に並んだ格子面に注目すると、図 13.29(a) のようになる。入射波と回折線の波数ベクトルをそれぞれ $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}$ 、逆格子ベクトルを $\mathbf{g}_{hkl}$ とすれば、散乱ベクトル $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \equiv \mathbf{K}$ は表面の垂線に平行で、回折条件

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}_{hkl} \quad (13.85)$$

を満たす。回折条件を変えるには、 $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}$ によって張られる散乱面に垂直な軸のまわりに θ 回転させる。これに対して、再構成構造や長周期構造のような2次元長周期構造をもつ表面にX線が全反射条件を満たして入射したときの幾何学的な関係は、図 13.29(b) のように面内の互いに平行な原子列による回折を生ずる。回折に関わる逆格子ベクトルを $\mathbf{g}_{hk}$ とすると、回折条件は

$$\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{0\parallel} = \mathbf{g}_{hk} \quad (13.86)$$

となる。ここで $\mathbf{k}_{0\parallel}$ と $\mathbf{k}_{\parallel}$ は、 $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}$ の結晶表面に平行な成分ベクトルで、 $\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{0\parallel} = \mathbf{K}_{hk}$ となる。この条件は、表面に投影した入射線方向と原子列が θ_B の角をなし、表面に投影した回折線と入射線は $2\theta_B$

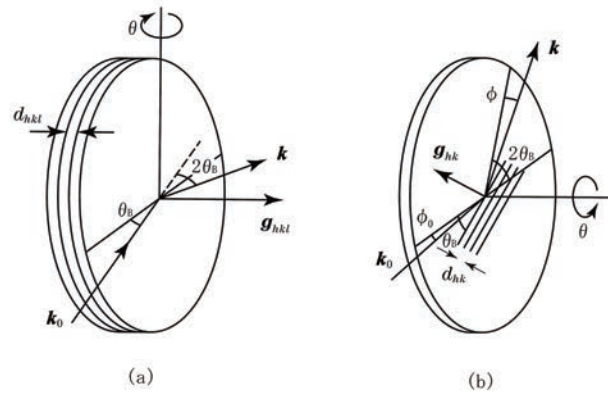


図 13.29 回折の幾何学的関係 (a) 3次元格子の場合 (b) 2次元格子の場合

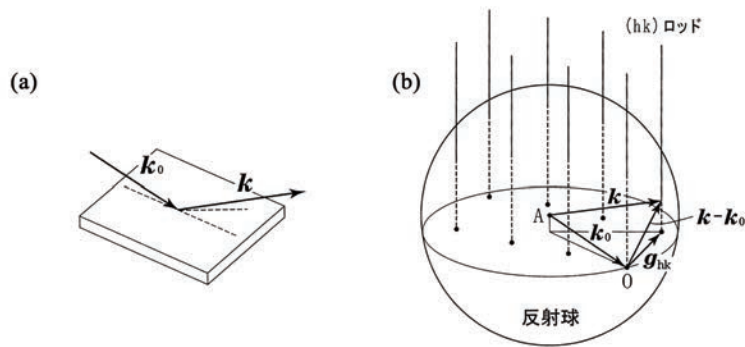


図 13.30 (a) 微小角入射X線回折法の配置 (b) エワルドの作図

の角をなすことである。回折条件を変えるには、表面に垂直な軸のまわりに θ 回転させる。この配置を簡単に表わすと図 13.30(a) のようになる。この回折条件を逆格子空間でエワルドの作図法によって示したのが、図 13.30(b) である。2次元格子の面に垂直な、 (hk) で指定されるトランケーション・ロッドが形成され、反射球（エワルド球）に交わる逆格子ロッドの根元付近 ($K_z \approx 0$) の回折強度が測られる。

微小角入射の場合、散乱ベクトルは結晶表面にほぼ平行になるので、回折データは主として表面の原子配置を表面に平行な面に2次元投影したものが情報として含まれる。解析の際、分数次の反射だけを用いれば、それには再配列表面が関わり基板結晶は無関係なので、再配列表面内での2次元的な原子配列が決定される。なお整数次の反射には基板結晶と表面の両方からの散乱波が干渉しあっている。

ここでは表面の2次元格子について述べたが、表面に垂直に入っている格子面に対しても、全反射条件下では同様な解析ができる。回折強度が2次元格子の場合より大きいので、最初に観測された⁵⁹⁾。特に薄膜の場合に効果的で、表面に垂直な回折面での格子定数の測定や結晶性の評価に役立つ。

(1) 実際に使われるいくつかの手法

多数の指数 (hk) の回折強度から2次元格子に対する構造因子

$$F_{hk} = |F_{hk}| \exp(i\alpha_{hk}) \quad (13.87)$$

の大きさ $|F_{hk}|$ が求まる．ここで α_{hk} は位相を表わしている．この F_{hk} を用いて，2次元格子に対するフーリエ合成（(13.4) 参照）によって結晶表面の電子密度分布

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} F_{hk} e^{i\mathbf{g}_{hk} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.88)$$

あるいは

$$\rho(x, y) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} F_{hk} \exp \{2\pi i (hx + ky)\} \quad (13.89)$$

$$= \frac{1}{S_c} \sum_{hk} |F_{hk}| \cos(hx + ky + \alpha_{hk}) \quad (13.90)$$

が求まり，原子の位置が決定される．ここで S_c は表面の2次元単位格子の面積である．(13.90) は吸収を無視したときに得られる．結晶構造解析で行われる位相決定の手法は，2次元格子の場合にも適用でき，パターン関数，異常分散などが用いられる．

実験から直接得られる $|F_{hk}|^2$ を用いてフーリエ合成すれば，2次元のパターン関数（(13.3) 参照）

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} |F_{hk}|^2 e^{i\mathbf{g}_{hk} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.91)$$

$$P(u, v) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} |F_{hk}|^2 \exp \{2\pi i (hx + ky)\} = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} |F_{hk}|^2 \cos(hx + ky) \quad (13.92)$$

が得られる．これはの自己相関関数として書き表わすこともできる．すなわち

$$P(u, v) = \int_{\text{unit cell}} \rho(x, y) \rho(u + x, v + y) dx dy \quad (13.93)$$

この式は (u, v) が2次元層内の i 原子と j 原子の原子間ベクトルにあたる $(x_i - x_j, y_i - y_j)$ の位置にそれらの原子数の積にほぼ比例するピークをもつことを示している．パターン図において，原点とピーク的位置を結ぶベクトルが，2次元層内の原子間ベクトルを与えるので，原子配列決定の有力な手がかりを与える．

さらに，差分合成 (13.3.1 参照) も用いられる． $|F_{hk}|$ の実測値と計算値を $|F_{hk}^{\text{obs}}|$ と $|F_{hk}^{\text{cal}}|$ とすると， $|F_{hk}^{\text{obs}}| - |F_{hk}^{\text{cal}}|$ をフーリエ合成したもの，すなわち

$$\Delta\rho(x, y) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} (|F_{hk}^{\text{obs}}| - |F_{hk}^{\text{cal}}|) \exp(i\alpha_{hk}^{\text{cal}}) \exp \{2\pi i (hx + ky)\} \quad (13.94)$$

は2次元の差分合成とよばれる．ここで， $(i\alpha_{hk}^{\text{cal}})$ は F_{hk}^{cal} は， F_{hk}^{cal} の位相である．これによって原子の座標などの構造パラメーターで計算にとり込めなかったものに関する電子密度分布が現われるので，構造決定を精密化することができる．その際， R 因子が小さくなるように構造モデルのパラメーターを修正する．

(2) 解析例

a) InSb(111)-2 × 2 再構成構造

清浄化された InSb (111) の表面に放射光X線 ($\lambda = 0.1119$ nm) を臨界角 (0.236°) で入射し，結晶を表面に垂直な軸のまわりに回転して，反射の積分強度が測定された．38 個の半整数次の回折強度が測られ，対称性から 16 個の (hk) の組にまとめられた．それらの $|F_{hk}|^2$ からフーリエ合成により2次元のパターン関数のマップが図 13.31 のように得られ，それをもとに原子間ベクトルとの対応から 2×2 構造が決められた．図 13.32 に示すように，(111) 面へ投影したバルクの原子配列は，ハニカム状の正六角形をしてい

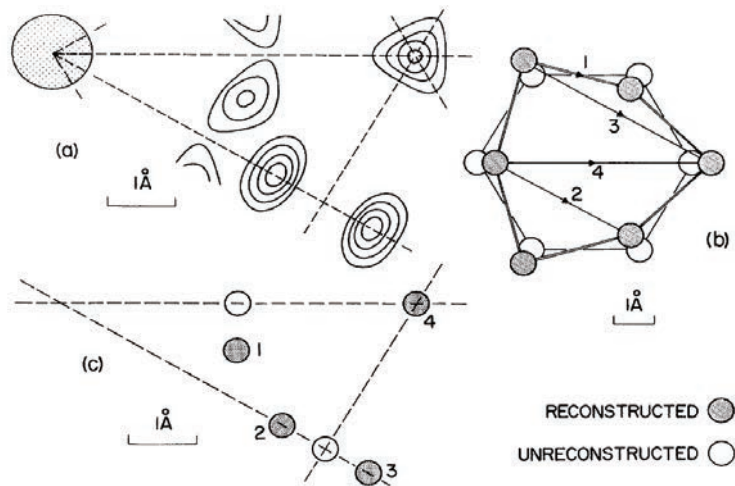


図 13.31 InSb(111)- 2×2 構造 (a) パターソン図 (正のピークだけを図示. 左端にある円の中心が原点) (b) 再構成表面 (歪んだ蜂の巣状の原子配置) と再構成していない表面 (c) (a) のパターソン図のピーク 1 ~ 4 が, (b) の原子間ベクトル 1 ~ 4 に対応⁶⁰⁾

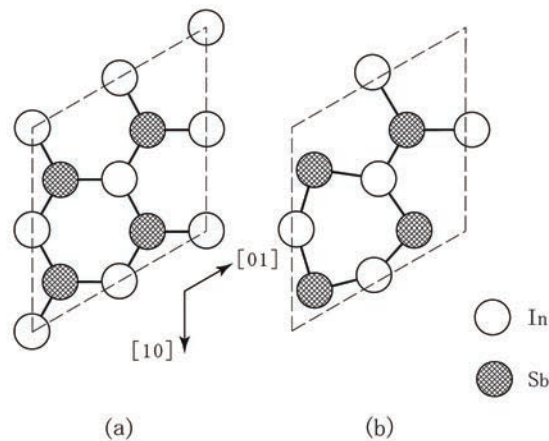


図 13.32 InSb(111) 表面の $[111]$ 方向に投影された原子配置 (a) 再構成していない構造 (b) 再構成した 2×2 構造⁶⁰⁾

るが、再構成された表面原子は、歪んだ六角形になっていることが分かる。そのため単位格子がバルクの (2×2) 倍になっている。表面の In 原子の結合角は増し、Sb 原子のそれは減っている。また単位格子は、In 原子が 1 個なくなり、7 個の原子からなっている。

b) Si(111)- 7×7 再構成構造

Si 表面の再構成構造として (111) 清浄表面にできる 7×7 構造は、透過高速電子回折法により初めて解析されたが⁶²⁾、X線表面回折法でも確認された⁶¹⁾。SSRL の SR X線を利用して、全反射条件下で 73 個の分数次反射の積分回折強度が測定された。最強の反射強度は 300 cps、バックグラウンドレベルは約 10 cps であった。解析には積層欠陥モデルが用いられた。このモデルは、表面超格子の単位格子を短い対角線を境として二分する。その一方で 21 個の原子が位置 A を占め、これはバルクの面心立方の積層から ABCA のように続く。他方で局所的に ABCB のように六方の積層になっている。このモデルによる計算が観測値からずれるのを明らかにするために差分合成が行なわれた。これは図 13.33 に示すように 12 個の大きなピークがみられる。これらのピークは走査型トンネル顕微鏡で観測されている表面形状における 12 個の山

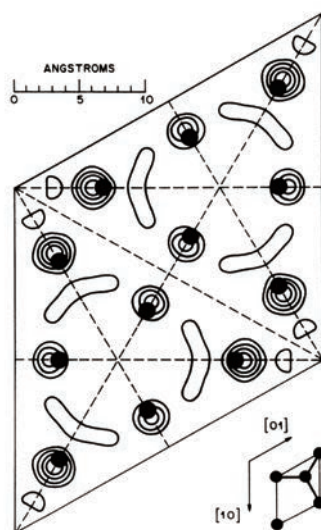


図 13.33 Si(111)-7×7 再構成構造における差分合成⁶¹⁾

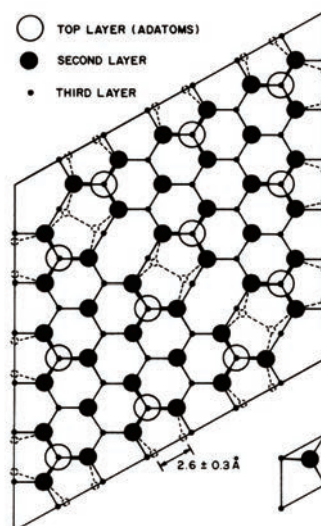


図 13.34 Si(111)-7×7 再構成構造の原子配置⁶¹⁾

に対応している．これらの原子を第 1 層として付け加え，また表面周期構造の隅の原子を抜いて計算すると，観測値とよく一致した．このようにして決められた原子配置を図 13.34 に示す．ここではさらに，この図の第 3 層の点線で示されたところでダイマーが形成されているとしている．結局，7×7 再構成表面は，内側から原子対 (Dimer) 層，積層欠陥 (Stacking fault) 層と吸着原子 (Adatom) 層の構造からなる，いわゆる DAS モデルの形をもつことが確認された．

c) 半導体界面の再配列構造

B 原子を約 1/3 原子層だけ Si(111) 表面に吸着させると， $B\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 構造が形成される．その上にアモルファス Si を 10 nm だけ MBE(Molecular Beam Epitaxy) 法によって堆積してキャップした．この試料から図 13.35 のように， $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が観測され，B 層が長周期を保存していることが分かった．構造モデルが示すように，B 原子は表面第 2 層の Si の位置に置換して入っている．B 原子のイオン半径が Si 原子のそれより小さいので，B 原子のまわりの第 1 層の Si が B 原子に向かって引き寄せられている

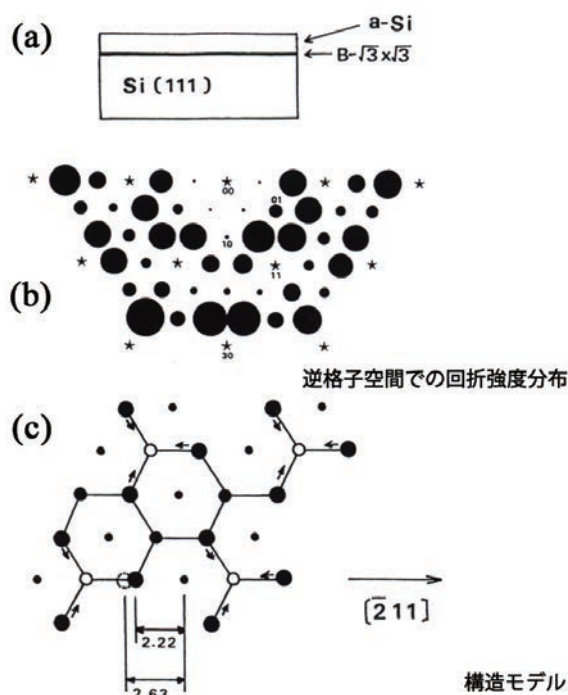


図 13.35 (a) Si 基板上に $B-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造を形成し、それにアモルファス Si をキャップした試料 (b) 逆格子空間での結晶構造因子の大きさの分布 (c) 界面における $B-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造モデル (topview と sideview⁶⁴⁾).

63, 64).

13.4.3 ロッドプロファイル法 (広角入射・広角反射) による 3 次元構造の解析

広角入射ではトランケーション・ロッドに沿って強度分布が測定されるので、表面構造を深さ方向も含めて 3 次元的に決めることができる。その配置の図 13.36(a) とエワルドの作図の図 13.36(b) は、図 13.30 の微小角入射 X 線回折法に対応するものである。この場合、散乱ベクトルが結晶表面に含まれないふつうの配置であって、out-of-plane diffraction とよばれる。表面層では表面に垂直な方向に対して周期性をもたないため、解析にフーリエ合成は使えず、いくつかの構造モデルを仮定して回折強度分布を計算し、プロファイルのフィッティングから構造パラメーターを得る。

基板結晶から散乱された、膨大なバックグラウンドとなる膨大な X 線を抑えるのに、前述の全反射を利用する方法のほかに、ここでは下地結晶の厚さを、例えば $5 \mu\text{m}$ ぐらいに薄くする方法がとられる。この場合は、X 線を大きな視斜角で入射させることができ、バルクの結晶に対するふつうの X 線回折法と同じ実験配置をとれる。この場合、散乱ベクトルの結晶表面に垂直方向の成分が大きいため、逆格子ロッドに沿っての回折強度分布を測定するのに適している。なお、よく用いられる Si(111) 表面に対する逆格子ロッドの指数を図 13.37 に示しておく。

整数次のロッドのプロファイルから原子位置の表面に垂直方向の成分も求まり、表面構造を 3 次元的に基板結晶との位置関係も含めて決定できる。微小角入射の場合の解析には表面に 2 次元周期性があるのでフーリエ変換の手法が使えたが、いまの場合、表面構造は表面に垂直方向では周期性をもたないので、もっぱら表面構造モデルに基づく回折強度の計算と実験のそれを比較して構造が決定される。

結晶表面からの回折に関係する構造因子は、清浄表面の再配列構造や表面に吸着した原子の超格子構造からの散乱に関わる F_{hk}^{surf} である。さらに整数次の反射に対しては基板結晶からの散乱にかかわる F_{hk}^{bulk} が加わる。すなわち、

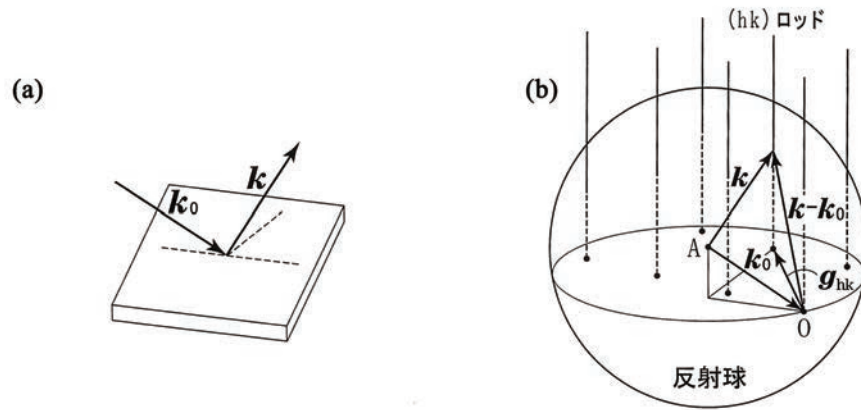


図 13.36 (a) ロッドプロファイル法の配置 (b) エワルドの作図

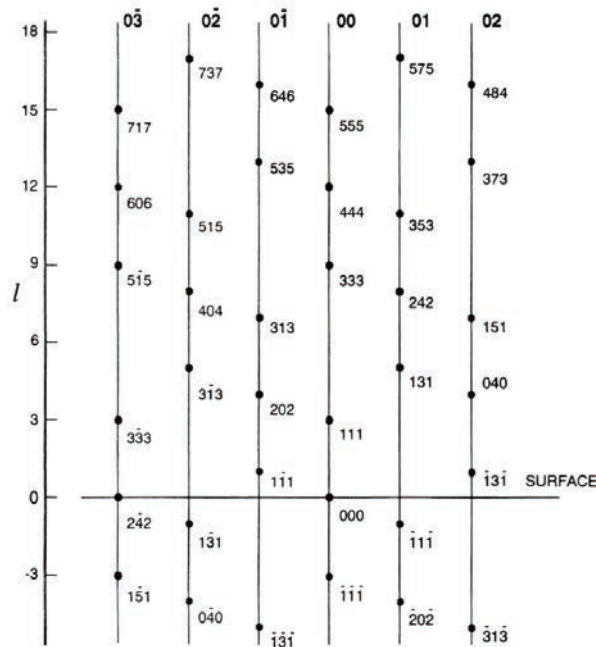


図 13.37 Si(111) 表面に対する逆格子ロッドの指数 (12 章 41)

$$F_{hk}^{\text{tot}} = F_{hk}^{\text{surf}} + F_{hk}^{\text{bulk}} \quad (13.95)$$

結晶はその大きさを無限と仮定すると、ラウエ関数はデルタ関数的になり、回折図形はブラッグ角で鋭いピークをもつ。しかし詳しくみると結晶は表面に垂直方向では表面で周期性が切れているので、 F_{hk}^{bulk} に含まれるラウエ関数は広がりを持ち、ブラッグ角から遠く離れたところまで散漫な散乱を生ずる。この散乱の強度は1原子層からの散乱と同程度であるので、表面回折を観測するときには十分に検出される。

逆空間でみれば、表面の2次元格子だけに注目した場合、表面に垂直なトランケーション・ロッドは一樣な強度分布をもつが、実際は、2次元格子からの回折波は基板結晶からの回折波と干渉し、指数hkが整数のトランケーション・ロッドに沿う強度分布は変調を受ける。この表面で周期性が切れることによるブラッグ点のまわりですじ状の強度をもつロッドは結晶トランケーションロッドとよばれる。

F_{hk}^{bulk} の位相はラウエ関数からわかるようにロッド上のブラッグ点の前後で π だけ変わる。つまり、例

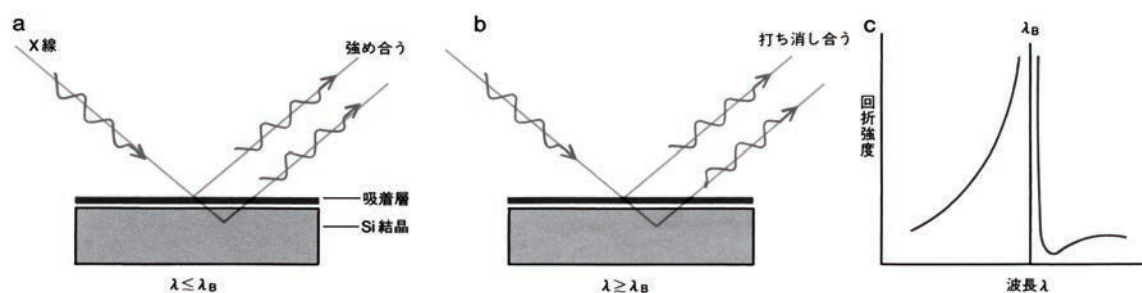


図 13.38 Si(111) 表面に対する逆格子ロッドの指数吸着位置の決定法 a と b において指数 hk が整数 (1×1 構造で整数値をとるように定義) の回折スポットは、ブラッグ条件を満たす前後の波長で基板結晶から回折した波の位相が π だけ不連続に変化することが利用される。いまの場合、回折強度の波長依存性は c のような非対称性を示す。⁶⁵⁾

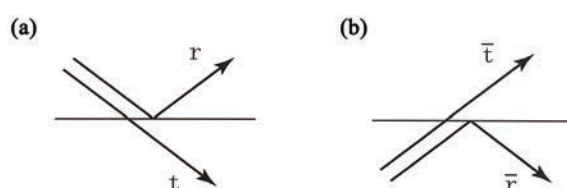


図 13.39 原子層によるX線の反射と透過 (a) 表からの入射の場合 (b) 裏からの入射の場合

えば入射波の波長を変えながらロッド上を走査していくと、回折条件を満たす波長の前後で基板結晶からの回折波の位相が不連続的に π だけ変わる。図 13.38 のように、この波が表面層からの回折波と干渉し合うので、ブラッグ点の片側で強め合えばもう一方の側で弱め合い、非対称なプロファイルを示す。このようなことから表面層と基板の原子の位置関係が分かる。

この手法の有効性が PF で初めて実証された。Bi の原子番号 83 が Si の 14 に比べて非常に大きく、観測しやすいので、Si(111) 表面に Bi を吸着させた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° 構造が解析された。13.4.5 でその解析を紹介する^{55, 65)}。

13.4.4 ダーウィン流動力学的回折理論の利用

CTR 散乱はふつう 1 回散乱に基づく運動学的回折理論で扱われるが、散乱強度式はブラッグ反射が生ずる逆格子点で発散してしまう。ダーウィン流の動力学的回折理論 12.4 によれば、逆格子点近傍を正確に記述でき、近傍から離れると、運動学的回折理論によるものと同じ傾向をもつ。

上記の回折データの解析はすべて運動学的回折理論に基づいてしかるべき結果が得られているが、ブラッグ条件を厳密に満たすときに回折強度が無限になり、プロファイル全体にわたる反射率を正確に計算できないという問題があった。これは最近 ダーウィン流の動力学的回折理論を表面回折に適用することにより解決された citenakatani1994,nakatani1995。またこの解析法は漸化式を用いるので基板と違った構造をもつ表面層を計算に入れるのが容易であって、表面解析に適している。

実際の表面で、再構成構造や吸着構造がある場合には、つぎのように扱われる。結晶をバルクの完全結晶とみなせる基板と基板とは異なった構造をもつ表面層に分ける。基板からの振幅反射率 R_∞ は (12.83) である。表面層では、そこでの原子構造がわかっているとして原子構造因子 F_{gS} を導入すると、表面層での反射振幅 r_s 、透過振幅 t_s および表面層の裏側での反射振幅 $\bar{r}_s$ 、透過振幅 $\bar{t}_s$ が (12.73) および (12.74) から得られる (図 13.39)。表面層と基板との間でX線が往復するときに生ずる位相差を $2\phi_s$ とする。表面層と基板の全体からの反射振幅は、図 13.40 のように繰り返し反射を逐次的に加えて

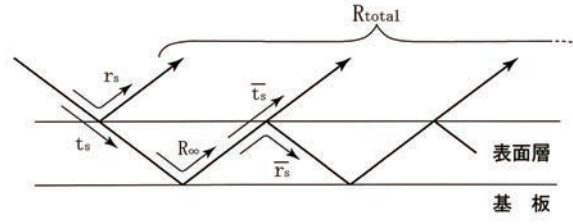


図 13.40 表面層と基板からの反射

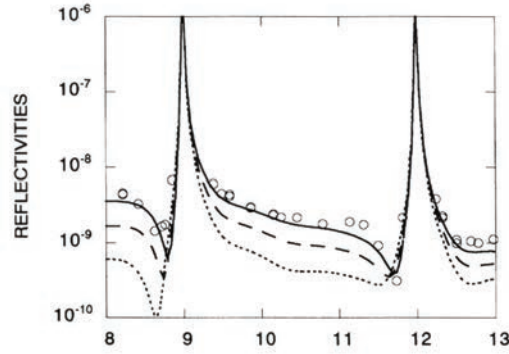


図 13.41 Ag 原子が吸着した Si(111) 表面に対する 00 ロッドの絶対反射率 丸印の測定値は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造での反射率で、実線の被覆率 1 ML をもつ HCT モデルに対する計算とよくフィットしている。比較のため、破線と点線のそれぞれ被覆率 2/3 と 1/3 ML をもつモデルに対する計算曲線を示す⁵⁷⁾。

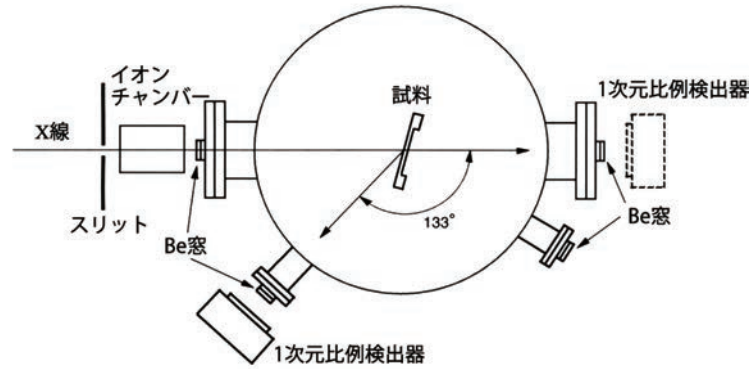


図 13.42 垂直に近い入射条件での広角入射・広角反射のX線表面回折法の実験配置 この場合、散乱角を一定に保つ。回折強度は NaI シンチレーション検出器あるいは1次元比例検出器により測られる。⁵⁶⁾

$$\begin{aligned}
 R_{\text{total}} &= r_s + t_s R_{\infty} e^{i2\phi_s} \bar{t}_s + t_s R_{\infty} e^{i2\phi_s} (\bar{r}_s R_{\infty} e^{i2\phi_s}) \bar{t}_s + \dots \\
 &= r_s + \frac{t_s R_{\infty} e^{i2\phi_s} \bar{t}_s}{1 - \bar{r}_s R_{\infty} e^{i2\phi_s}} \\
 &= \frac{r_s + (t_s \bar{t}_s - r_s \bar{r}_s) R_{\infty} e^{i2\phi_s}}{1 - \bar{r}_s R_{\infty} e^{i2\phi_s}}
 \end{aligned} \tag{13.96}$$

となる。実際には (13.96) の分子の $t_s \bar{t}_s - r_s \bar{r}_s \approx 1$ 、分母の $\bar{r}_s \ll 1$ であるから

$$\boxed{R_{\text{total}} = r_s + R_{\infty} e^{i2\phi_s}} \tag{13.97}$$

となり、動力的回折理論から絶対反射率 $|R_{\text{total}}|^2$ が得られる。反射率としては、試料の反射強度と基準物質の反射強度の比である相対反射率が比較的容易に測られる。これに比べて試料の反射強度と入射強度

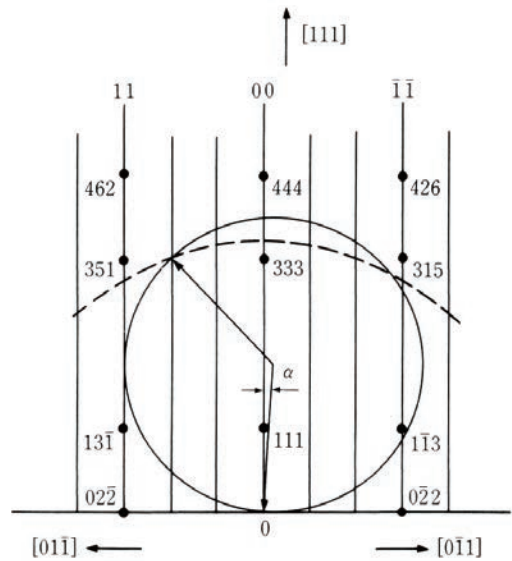


図 13.43 図 13.42 の実験配置の逆格子空間表示波長を変えながら逆格子ロッドに沿って回折強度を測定する。⁵³⁾

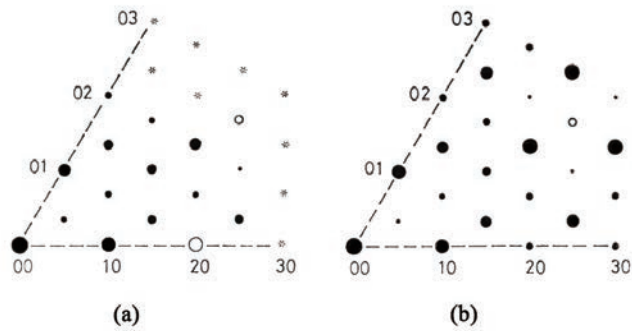


図 13.44 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 構造の回折図形 (a) 実験 (b) 計算 黒丸のスポットの面積は回折強度に比例している。小さい白丸は強度がゼロのスポットで、大きい白丸は近くで基板結晶からの回折条件が満たされ、表面層からの回折強度を測るのが難しいスポットである⁵⁴⁾。

の比である絶対反射率は測定に注意を要する。図 13.41 に例示するように、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の 00 ロッドの絶対反射率の計算から分かるように、被覆率が求められる。また、表面粗さの評価などに役立つ。

13.4.5 Si(111) 表面の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 吸着構造の解析

(1) Bi の場合^{55, 65)}

超高真空槽中に X 線回折計が設置された実験配置を図 13.42 に示す。X 線 (1.8 Å) を表面に垂直に近い角で入射し、散乱角が一定 (133°) の条件で結晶を回転させると、逆格子空間の図 13.43 のように、散乱ベクトルの長さを半径とする破線の円が描かれ、逆格子ロッドとの交点で反射が生ずる。逆格子ロッドに沿う回折波の強度は、入射波の波長と視斜角を変えて測定される。Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 構造の回折図形の実験と計算の結果を図 13.44 に示す。回折波の振幅に比例する結晶構造因子 F^{tot} は、Bi 吸着原子層からの寄与 F^{abs} 、表面付近の原子変位をうけた Si 原子層からの寄与 F^{surf} と基板結晶からの寄与 F^{bulk} からなる。まず、吸着原子の配列については、いまの場合 $|F^{\text{abs}}| \gg |F^{\text{surf}}|$ であり、また基板結晶の逆格子点から十分に離れたところでは $|F^{\text{abs}}| \gg |F^{\text{bulk}}|$ であるから、Bi 吸着層だけを考えればよい。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造をとる吸着層の配列としては、図 13.24 の 3 つのモデルの可能性があり、測定された回折図形から (c) のモデ

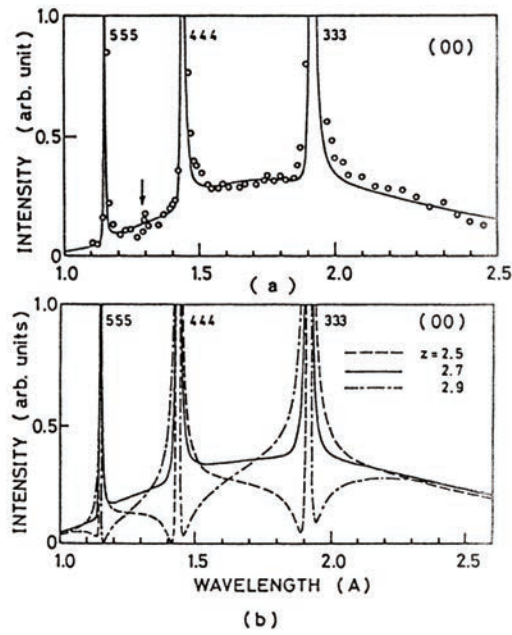


図 13.45 (a) Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 構造からの 00 ロッドに沿っての回折強度を波長を変えて測定 (丸印) (b) 吸着の高さ z の値を 2.7 Å を中心に 0.2 Å だけ増減させたときの回折強度の計算⁶⁵⁾

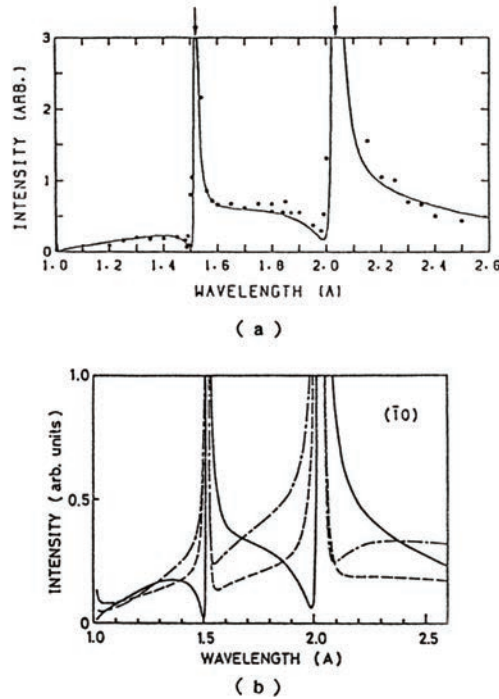


図 13.46 理想的な Si(111) 表面に Bi が 1 原子層吸着しているときの 10 ロッドに沿っての回折強度を波長を変えて測定 (黒丸印) (b) 面内の吸着位置をモデルに従って変えて計算された回折強度⁶⁵⁾

ルで $x/a = 4/15$ のときに合致した。

つぎに Bi 吸着層と Si 基板結晶の位置関係を考えると、逆格子点近傍で $|F^{\text{abs}}| \approx |F^{\text{bulk}}|$ となる領域では F^{surf} を無視すれば、 $|F^{\text{abs}} + F^{\text{bulk}}|^2$ となるので、 F^{abs} と F^{bulk} の位相差に強く依存する。 F^{abs} の位相から基板結晶の格子面に対する吸着位置が分かる。 F^{bulk} の位相は逆格子点の前後で π だけジャンプするので、 F^{abs} と F^{bulk} の干渉の仕方も逆格子点の前後で非対称なプロファイルになる。(00) ロッドは他の

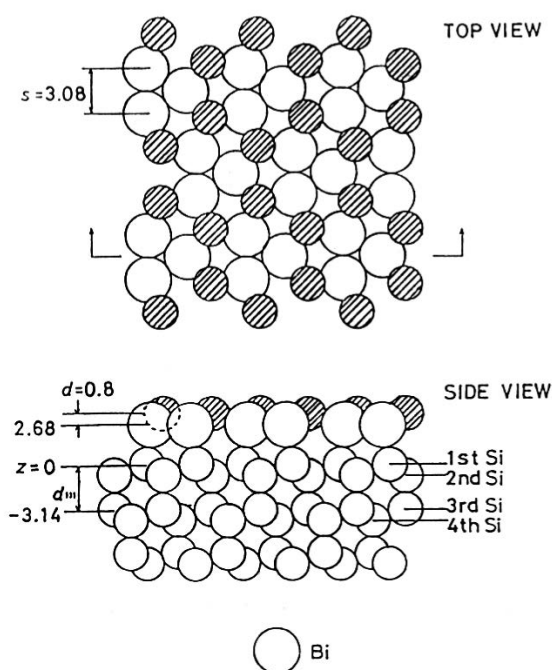


図 13.47 3次元的に決定された Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 構造の原子配置⁵⁴⁾

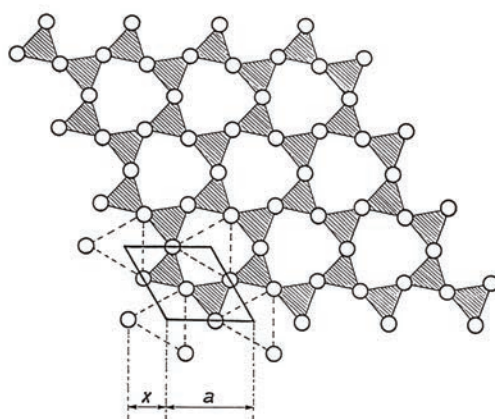


図 13.48 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag の HCT モデルにもとづく原子配置⁶⁶⁾

(hk) ロッドと異なり，ロッドに沿っての回折強度には原子座標の z 成分だけが寄与する．したがって，面内の吸着位置に無関係に高さが求められる⁵⁸⁾．それを図 13.45 に示す．図 13.46 は，理想的な Si(111) 表面に Bi が 1 原子層吸着しているとき， z の値 $2.7 \text{ \AA}$ を中心に $0.2 \text{ \AA}$ だけ増減させて回折強度を計算したものである．最終的に，3次元的に決定された Si(111)-Bi 構造の原子配置が図 13.47 である．

(2) Ag の場合 — 室温および低温

Si(111) 表面の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造は，図 13.48 に示すような HCT (Honeycomb Chained Triangle) 構造が提案された⁵³⁾．図 13.49(a) がその回折図形である．9 個の整数次と 9 個の非整数次のロッドプロファイルから最小 2 乗法によって図 13.50 のように原子の配置が決められた．図 13.51(a) の HCT モデルの構造のように，Ag 原子は破線で示した正 3 角形を形成する．単位格子内には実線で示した同じ大きさの小さな 3 角形が存在する．

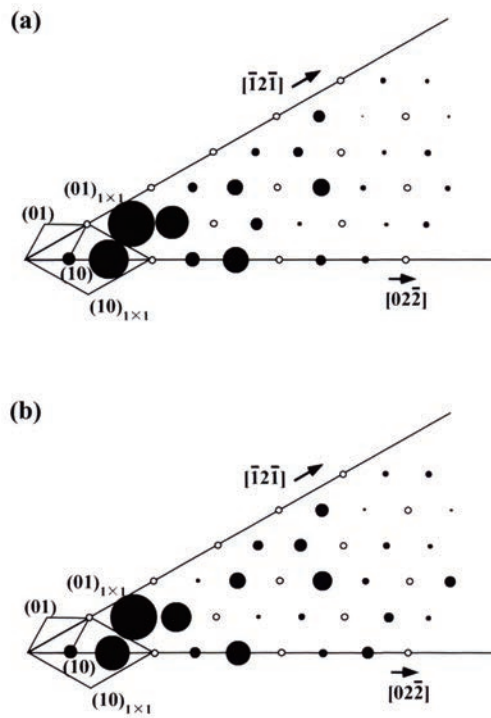


図 13.49 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の回折図形 (a) 室温 (b) 低温 (50 K) 黒丸のスポットの面積が回折強度に比例している。白丸は強度ゼロのスポット⁶⁷⁾。

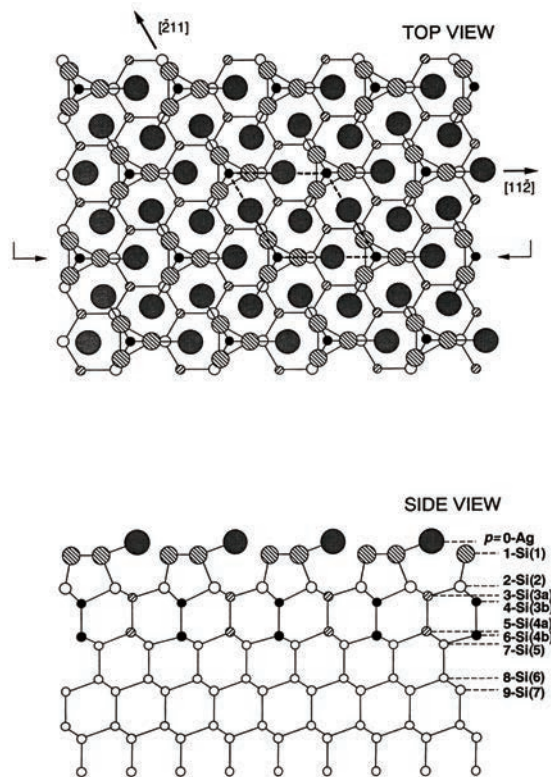


図 13.50 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造 (室温) の最終的な結果⁵⁶⁾

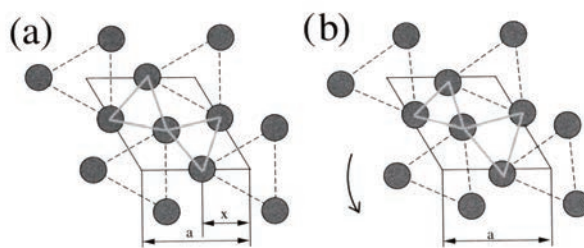


図 13.51 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の (a) *HCT*(honeycomb chained triangle) モデル(室温) (b) *IET*(inequivalenttriangle) モデル(低温)⁶⁸⁾

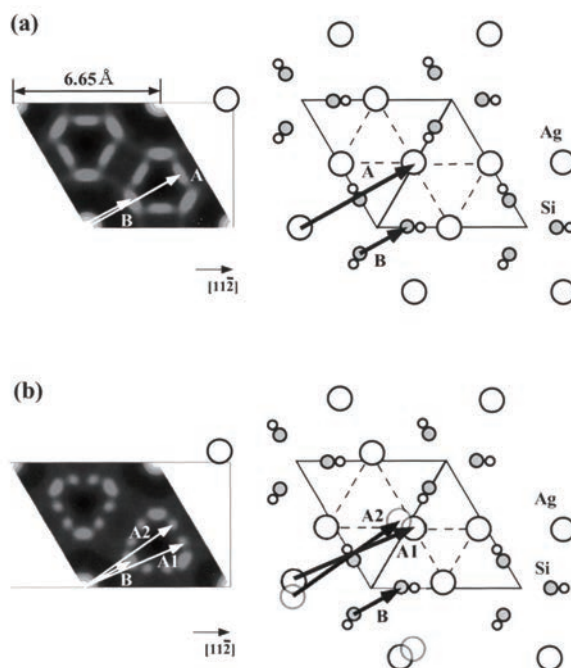


図 13.52 回折図形から得られるパターソン図 (a) 室温 (b) 低温 (50K) 室温では1つのピーク (A) であったものが、低温では2つのピーク (A と A') に分かれる⁶⁷⁾.

この系は 150 K で相転移する。その回折図形は図 13.49(b) のようになる。低温では対称性の低い *IET* (InEquivalent Triangle) 構造になる⁶⁷⁻⁶⁹⁾。図 13.51(b) のように、*HCT* 構造の破線で示した正 3 角形を各々 6° 程度回転させたモデルである。このとき、単位格子内では大きさの異なる小さな 3 角形になるので、*IET* モデルの名称がついている。回転の方向が逆の場合もあり、ツインの関係にある 2 つのドメインが存在する。

図 13.52 に示す、回折図形から得られるパターソン図をみれば、A と B はそれぞれ、Ag の 3 角形と Si のトライマーの原子間ベクトルである。室温では、Ag の 3 角形の Ag-Ag 原子間ベクトルに対応するピーク A ができるが、低温では、ツインドメインのために 2 つのピーク A_1 と A_2 に分裂する。

(STM による構造提案とのミスマッチの決着)

走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, *STM*) による *STM* 像は、ふつう明るい点が原子に対応するとみなすが、いまの場合、図 13.53 で小さな 3 角形の中心にあるとみれば、回折法の結論に一致し、第一原理による計算とも合い、しばらく続いた論争は決着した。この結果から *STM* 像で明るい点が

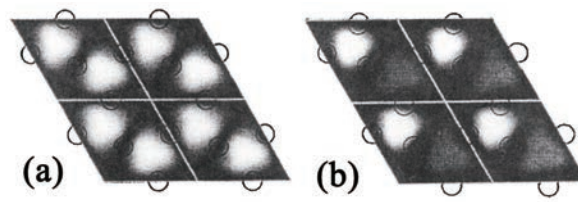
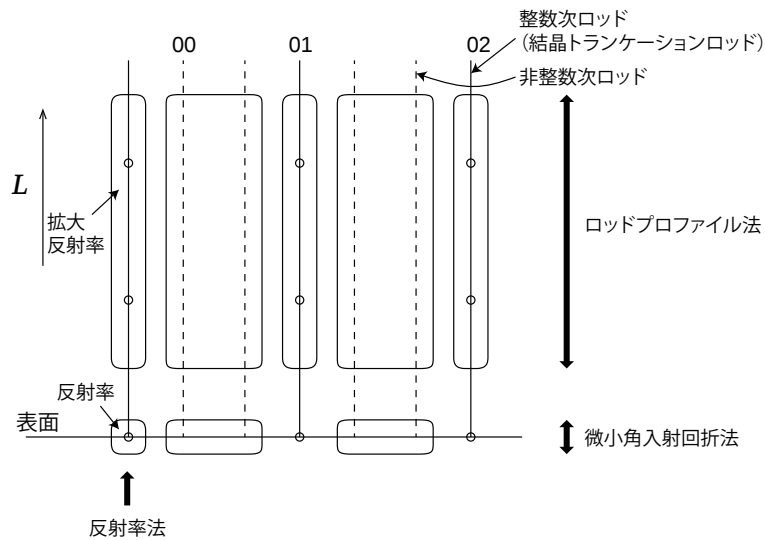
図 13.53 STM イメージ (a) HCT 構造 (b) IET 構造⁶⁸⁾

図 13.54 逆格子空間における各種の表面X線回折法微小角X線回折法，ロッドプロファイル法と反射率法が表示されている．非整数次ロッドは長周期構造由来のもので，ここでは3倍周期としている．

必ずしも原子位置とは一致しないということが広く知られるようになった。

(各種の表面回折法をまとめて逆格子空間で表示)

表面回折法には，前述のように微小角入射X線回折法，ロッドプロファイル法と反射率法がある．これらの関連を逆格子空間でまとめて表わしたのが図 13.54 である．

13.4.6 多様な解析法の発展

(1) X線異常分散の利用

表面・界面に多種類の原子が含まれている場合，ある特定の元素に注目して，その元素の吸収端近傍で回折強度を測定することによりその元素を分離して構造を解析することができる．この手法は多波長異常分散法 (MAD) としてタンパク質結晶の構造解析でよく利用されているが，表面・界面の解析にもそれに適した形で用いられる^{70, 71)}．

結晶中の大部分の原子 (1で示す) は異常分散を起こさず，少数の同種原子 (2で示す) だけが異常分散を起こす場合について考える．結晶構造因子は原子散乱因子の非共鳴トムソン散乱による項と異常分散項からの寄与に分けてそれぞれ n と a で示すと，つぎのようになる．

$$F(\mathbf{g}, E) = F_1^n(\mathbf{g}) + F_2^n(\mathbf{g}) + F_2^a(\mathbf{g}, E) \quad (13.98)$$

その第1項を

$$F_1^n(\mathbf{g}) = |F_1^n(\mathbf{g})| e^{i\phi_1(\mathbf{g})} \quad (13.99)$$

と表わす．異常分散を起こす原子の原子散乱因子は

$$f(\mathbf{g}, E) = f^0(\mathbf{g}) + f'(E) + if''(E) \quad (13.100)$$

のように，非共鳴トムソン散乱による正常項 f^0 は入射エネルギー E に依存せず，異常分散項 f' と f'' は E に依存する．(13.98) の第2項と第3項はそれぞれつぎのようになる．

$$F_2^n(\mathbf{g}) = \sum_j f^0 e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.101)$$

$$= |F_2^n(\mathbf{g})| e^{i\phi_2(\mathbf{g})} \quad (13.102)$$

$$F_2^a(\mathbf{g}, E) = \sum_j (f' + if'') e^{i\delta} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.103)$$

$$= \sum_j Q f^0 e^{i\delta} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.104)$$

$$= Q e^{i\delta} F_2^n(\mathbf{g}) \quad (13.105)$$

(13.103) と (13.104) の Q と δ は

$$Q(\mathbf{g}, E) = (f'^2 + f''^2)^{\frac{1}{2}} / f^0 \quad (13.106)$$

$$\delta(E) = \tan^{-1}(f''/f') \quad (13.107)$$

である．そこで (13.98), (13.99), (13.102) と (13.105) から

$$\begin{aligned} |F(\mathbf{g}, E)|^2 &= |F_1^n(\mathbf{g})|^2 + (1 + Q^2 + 2Q \cos \delta) |F_2^n(\mathbf{g})|^2 \\ &\quad + (2 + 2Q \cos \delta) |F_1^n(\mathbf{g})| |F_2^n(\mathbf{g})| \cos(\phi_1 - \phi_2) \\ &\quad + 2Q \sin \delta |F_1^n(\mathbf{g})| |F_2^n(\mathbf{g})| \sin(\phi_1 - \phi_2) \end{aligned} \quad (13.108)$$

(13.108) の中で未知数は $|F_1^n(\mathbf{g})|^2$, $|F_2^n(\mathbf{g})|^2$ と $\phi_1 - \phi_2$ の3つである．エネルギーに依存するのは Q と δ であるから，いろいろの逆格子点において何点かの異なったエネルギーで回折強度を測定すればよい．ここで重要な点は，全体の結晶構造因子を異常分散を生ずる原子による構造因子とその他の原子による構造因子に分離できることである．

解析例として GeSi 混晶の (111) 面上に吸着 B 原子によって $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° 構造を誘起させ，その上に Si エピタキシャル層を成長させた epi-Si/B- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ /Ge_xSi_{1-x}(111) 系をとりあげる^{70, 71)}．この系の界面 B- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が保存されることが知られている．入射 X 線のエネルギーを GeK 吸収端 11.1 keV 付近で変えて，回折強度が測定され，Si 原子と B 原子が関わる結晶構造因子の大きさと Ge 原子だけからのものが分離して求められた．この手続きがいろいろの逆格子点において行なわれた．つぎに Si と B の $|F_1^n|$ からパターン図 (図 13.55(a)) を求めて Si 原子と B 原子の位置を推定するとともに，Ge の $|F_2^n|$ だけからパターン図 (図 13.55(b)) を求めて Ge 原子の位置を推定し，最終的に図 13.56 のような構造が得られた．この図で B 原子のまわりを見ると，Ge 原子は最近接にはなく，Si 原子が優勢に存在しているのが分かる．

(2) 2次元検出器の利用 — 金属細線の撮影

表面の回折図形はふつう試料と検出器を1点1点回転させては順次測定されるのに対して，2次元検出器として円筒状イメージングプレートを利用し，試料を回転させずに，回折図形全体をいっぺんに撮影する方法が開発された^{72, 74)}．ここでは特に X 線が試料表面に微小角で入射する場合に注目する．図 13.57 の模式図のように，1次元ナノ構造の散乱体は逆空間でシート状になり，そのエワルド球との切り口が線

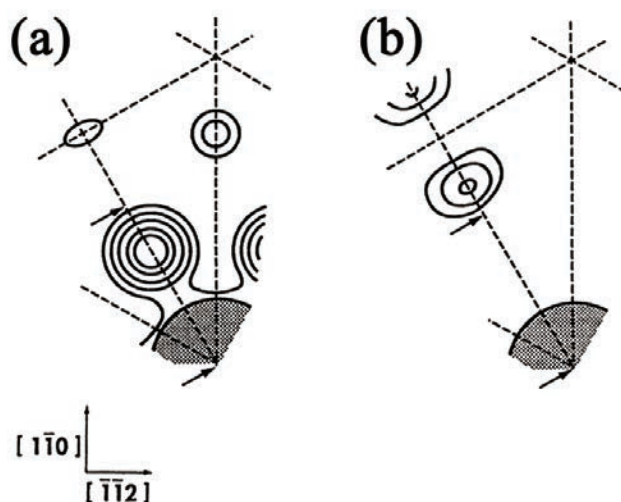


図 13.55 パターソン図 (a) Si 原子と B 原子の位置の推定 (b) Ge 原子の位置の推定⁷¹⁾

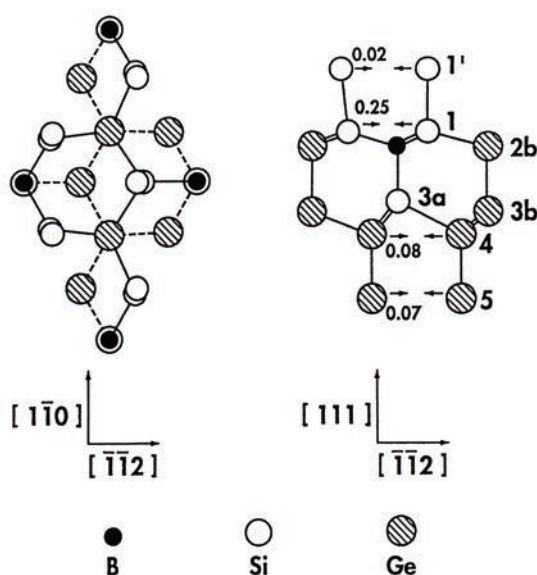
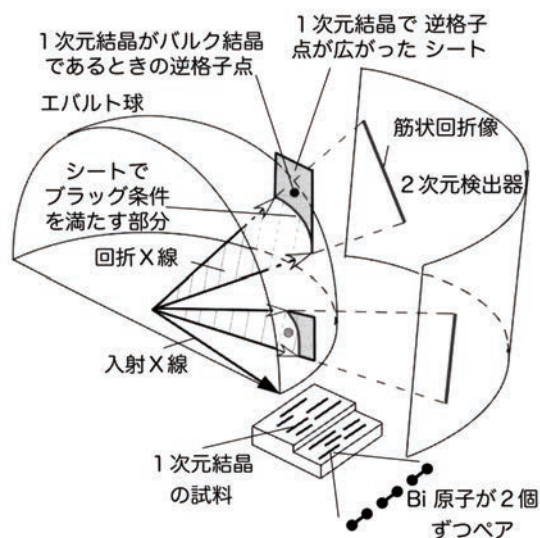
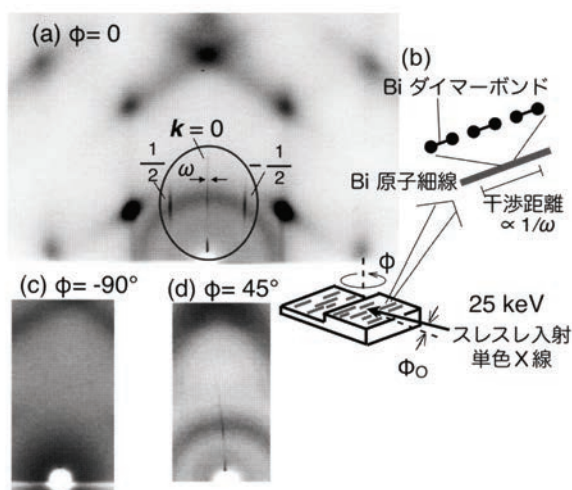
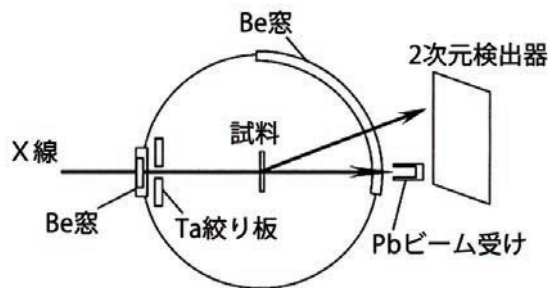


図 13.56 GeSi(111) 面上に吸着した B 原子によって誘起された $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の構造モデル⁷¹⁾

状に撮影される。Si(001) 表面に埋め込まれた極微量の Bi 細線構造の場合を紹介する。基板 Si(001) 表面に自己組織化により成長した Bi 原子細線（長さ $0.4 \mu\text{m}$ ，幅 1.5 nm ）が作製され，厚さ 11 nm のエピタキシャル Si で埋め込まれた。図 13.58 は 25.3 keV X線が 0.1° の視斜角で入射するときの回折図形で，図 13.58(a) は試料の細線に垂直方向から入射する場合 ($\phi = 0^\circ$) で，縦筋の 3 本の回折像が観察された。その筋状の回折像は，基板 Si の基本反射に $1/2$ の位置に現われる。これから試料は図 13.58(b) のように 1 次元構造をもち，細線と平行方向に 2 倍周期があり，細線内部では Bi 原子はペアになっている（ダイマー構造）。中央の筋状の反射像の幅から見積もると，細線は 100 nm の干渉距離をもっている。図 13.58(c) の平行の場合，筋状の回折像は観察できなかった。図 13.58(d) の 45° をなす場合，筋状の回折像は弧になった。

図 13.57 表面構造の回折図形撮影の模式図⁷²⁾図 13.58 回折図形の変化 (a) 入射X線が原子細線に垂直な場合 ($\phi = 0^\circ$) (b) は1次元構造を示す. (c) 平行な場合 ($\phi = -90^\circ$) (d) 45° をなす場合 ($\phi = 45^\circ$)⁷²⁾図 13.59 透過型X線回折の実験配置⁷³⁾ ディフラクトメーター上の UHV 槽を描いてある.

(3) 透過型X線回折法 — 硬X線の利用

X線表面回折はふつう反射型が用いられるが、透過型でも観測が可能である^{73, 75)}. 透過型X線回折法の実験配置を図 13.59 に示す. 回折強度はかなり弱い, つぎのような特徴がある. 硬X線を用いると, エワ

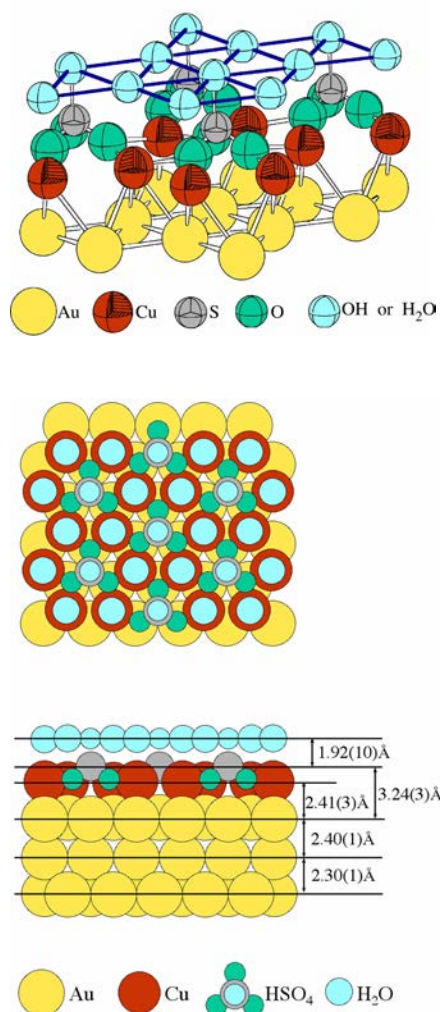


図 13.60 X線表面回折により解析された Au(111) 電極表面における $\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ の共吸着構造 ハニカム構造の Cu^+ の真上に水和した水分子がある。ハニカムの中心に SO_4^{2-} があり、その頂上に酸素原子が配列している。

ルド球の半径が大きくなり、多数の表面構造由来の2次元逆格子ロッドがエワルド球と交差するので、多数の回折スポットが2次元検出器(イメージングプレート)で同時に観測される。これは電子顕微鏡での透過回折パターンと類似している。反射型で各回折スポットごとに回折強度が測られるのに比べて、データ収集が効率的である。回折強度をちょうど $l = 0$ のところで測定することができる。また試料のX線照射領域が測定中にほとんど一定である。したがって高精度で回折強度が得られ、より正確に原子配列を決定でき、さらに表面原子の電子密度分布をイメージングできる可能性もある。また、熱散漫散乱が観測されている。

(4) 固液界面 — 電気メッキのアンダーポテンシャル析出の利用⁷⁶⁻⁷⁸⁾

電気メッキでは、金属析出と溶解反応が平衡状態にあるときの電位よりも負電位側にあると、金属イオンが析出する。ところが、析出する金属と電極基板との相互作用が析出する金属どうしの相互作用より強い場合には、平衡電位よりも正電位側(アンダーポテンシャル)で1層程度だけ金属が析出するという特異な析出現象が生じ、upd (underpotential deposition, アンダーポテンシャル析出)とよばれる。

いま、Au(111) 電極(表面が(111)方位の金電極)を CuSO_4 と H_2SO_4 の水溶液に浸漬し、電極電位を

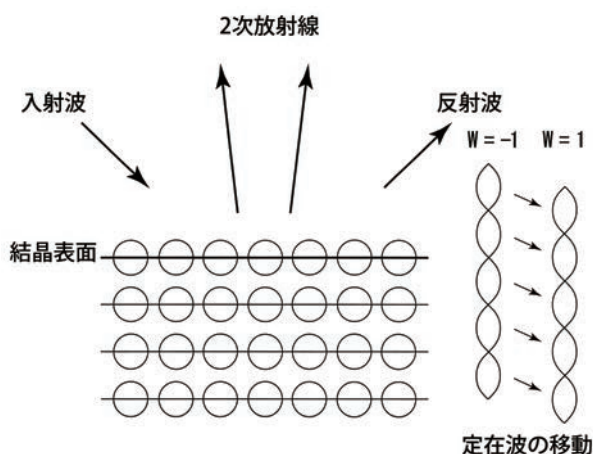


図 13.61 表面近傍での定在波の形成と2次放射線の放出

約 0.35 V に設定する．図 13.60 は解析された原子配置を順に見取り図と平面図・断面図により描いている．電極表面上に $\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ が一緒に吸着する．upd で生ずる Cu 吸着層はハニカム構造をしている．その上に電気2重層が形成され，上側の水分子層の酸素の位置まで決められた．水分子（酸素原子）は平面的に最密充填配列をしており，このような水の密度は異常に大きい（1.5 以上）．この原子配置の解析には，X線を Au(111) 電極表面に微小角で入射し，電極表面部分からの回折強度が測定され，独立反射数 53，最終 R 因子 8.8 % であった．

13.5 結晶表面・界面構造のX線定在波法による解析

X線定在波法は動力学的回折理論に基づいており，完全性の高い結晶中に入射方向の波と回折方向の波の干渉によって生ずる定在波を利用する（基礎編 5.3.1 参照）．図 13.61 のように，ブラッグケースで回折条件をわずかに変化させると，結晶内に生ずるX線定在波の節や腹の位置が格子面に対して移動する．定在波は，ロッキングカーブの全反射幅両端の，低角側 ($W = -1$) でブロッホ波 α からなり，定在波の節が格子面上にある．一方，高角側 ($W = 1$) でブロッホ波 β からなり，腹が格子面にある．したがって吸収を考慮すると，低角側で平均の吸収より小さく，高角側で吸収を大きく受ける．このように結晶中の原子とX線との相互作用の大きさが視斜角によって変わるので，それに伴って原子から放出される蛍光X線や光電子，オージェ電子のような2次放射収量が変化する^{79, 80)}．

13.5.1 定在波形成で生じる2次放射収量の異常

はじめに，結晶が完全な場合について最初に観測された結果を紹介する．回折過程において結晶中の位置 r で放出される2次放射線の収量は，そこでのX線定在波の強さ $|E(r)|^2$ と着目する原子が2次放射を起こす確率 $G(r)$ の積に比例する．さらに，図 13.62 に示すように深さ z （結晶表面に垂直内向きの単位ベクトルを $\hat{z}$ とする）のところから結晶表面の垂線と角 φ をなす方向へ向かう2次放射線は，その吸収係数を μ' とすれば，表面に達するまでに $\exp(-\mu' z \sec \varphi)$ だけ減衰する．したがって，頂角が φ と $\varphi + d\varphi$ の2つの円錐に囲まれた方向に放出される2次放射線の収量はつぎのように与えられる．この式に $\sin \varphi d\varphi/2$ の因子がかかるが，他の比例定数とともに省略している．K 殻，L 殻などの内殻の電子を励起する場合， $G(r)$ は原子の位置のみでデルタ関数的な値をもち，対称反射では $G(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta(r - nd\hat{z})$ とおくことができる．(13.110) の積分は格子面に垂直な z 成分だけを考えればよく，無限級数の和となる． $(\mu_z + \mu' \sec \varphi)d \ll 1$

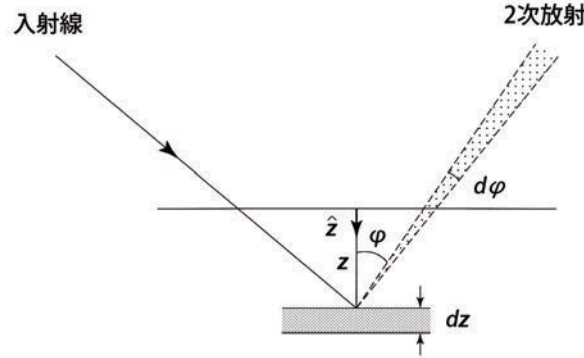


図 13.62 2次放射の発生と検出の幾何学的配置 2次放射が等方的に発生するとし、深さ z のところから結晶表面と角 ϕ と $\phi + d\phi$ の2つの円錐に囲まれた立体角の領域に放出される割合は $2\pi \sin \phi / 4\pi = \sin \phi / 2$ である。

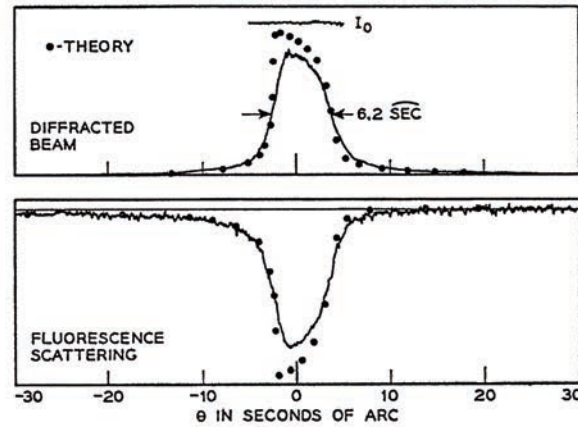


図 13.63 回折X線と GeKα 蛍光X線の視斜角による変化 MoKα 線のブラッグケース Ge (220) 対称反射の場合⁸¹⁾。

であるので、(13.110) はつぎのようになる。

$$I_s \propto \left| 1 + \frac{E_g}{E_0} \right|^2 / (\mu_z + \mu' \sec \varphi) \quad (13.109)$$

$$I_s \propto \int \exp(-\mu_z z) \left| 1 + \frac{E_g}{E_0} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \right|^2 G(\mathbf{r}) \exp(-\mu' z \sec \varphi) d\mathbf{r} \quad (13.110)$$

2次放射が蛍光X線の場合、 μ' は蛍光X線の吸収係数である。入射X線のエネルギー、結晶の種類と蛍光X線の出射角によって $\mu_z > \mu' \sec \varphi$, $\mu_z \simeq \mu' \sec \varphi$ などになる。 $\mu_z > \mu' \sec \varphi$ の場合、(13.109) は $I_s \propto |1 + E_g/E_0|^2 / \mu_z$ となり、これはほぼ回折強度曲線を上下に折り返した形である。図 13.63 はこの例で、Ge 単結晶を用い MoKα 線でブラッグケースの 220 対称反射を起こさせたとき、その回折過程で生じた GeK 蛍光X線の強度変化である⁸¹⁾。これは、図 13.64 のように2結晶法の平行配置の第2結晶に試料を置き、第2結晶をブラッグ角のまわりで回転させ、結晶から放出された蛍光X線が測定された (いまでは、測定と計算はよく一致する)。

この定在波の形成でコンプトン散乱との強度への影響が調べられた⁸²⁾。ブラッグケースで、結晶と波長を変えると、コンプトン散乱は主として原子の外側の電子により生ずるので、散乱断面積に2つの定在波で違いはあまりない。しかし熱散漫散乱はすべての電子が関係するので、ブロッホ波 β の方が大きくなる。

さらに2次放射が光電子やオージェ電子の場合も調べられた。(13.109) は $\mu_z \ll \mu' \sec \varphi$ で、 $I_s \propto$

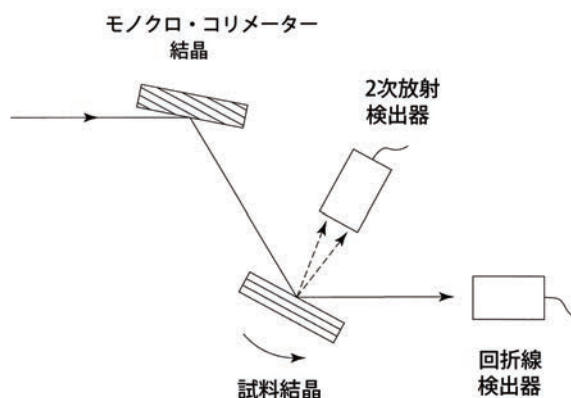
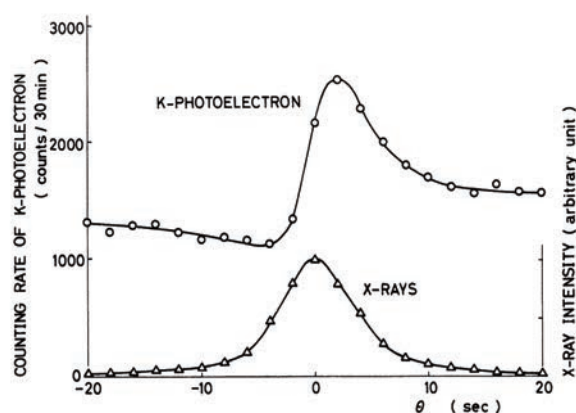


図 13.64 回折過程における2次放射収量測定のための2結晶法平行配置

図 13.65 Si Kα 光電子と回折X線の視斜角による変化 Cu Kα 線のブラッグケース Si (220) 対称反射の場合⁸³⁾。

$|1 + E_g/E_0|^2/\mu' \sec \varphi$ となる。すなわち結晶表面第1層の格子面の位置での波動場の強さに比例する。図 13.65 はこの例で、Si 単結晶を用い Cu Kα 線でブラッグケースの 220 対称反射を起こさせたとき、その回折過程でエネルギー損失なしに放出される Si K 光電子の収量変化である⁸³⁾。非対称反射での測定も行なわれた⁸⁴⁾。これらの場合、真空槽中に組み込まれた2結晶回折計が用いられ、127° 静電偏向型電子エネルギー分析器で測られた。

軟X線領域でも、定在波に影響された全電子収量の変化が観測された⁸⁵⁾。InP(100) 単結晶で、入射角の代わりに入射軟X線エネルギーを走査している。全電子収量のプロファイルは PK 吸収係数が大きく変わる PK 吸収端 (2143 eV) の上下付近で大きく変化した。

13.5.2 X線定在波法による解析法

図 13.66 に示すように、結晶表面の外側でも入射波と反射波が重なっている領域では内側と同じ定在波ができていますので、図 13.67 のように結晶表面に吸着した異種原子に着目すると、その原子から出る2次放射収量の回折角近傍での視斜角依存性の測定から、吸着原子面の表面原子面からの距離を決めることができる。また結晶界面の原子配置なども同様に解析できる。この方法がX線定在波法とよばれる。

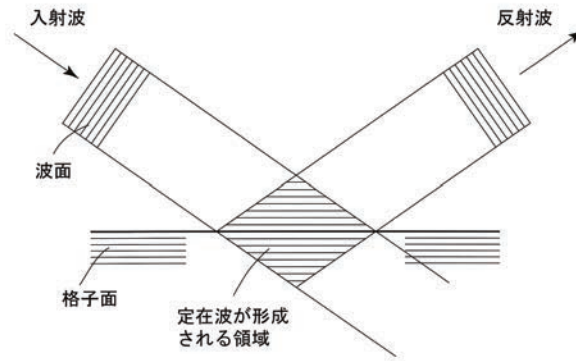


図 13.66 表面付近でX線定在波が形成される領域

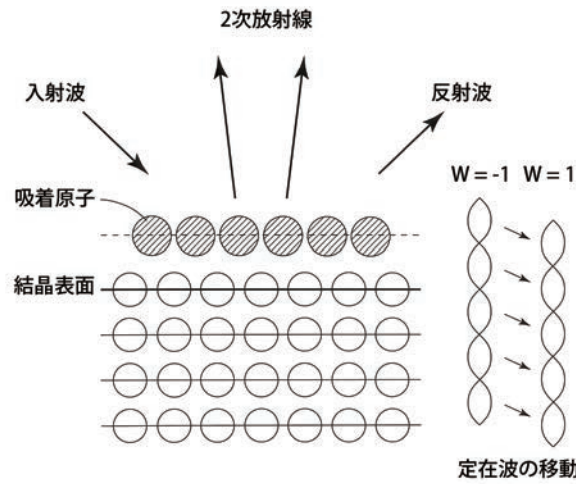


図 13.67 X線定在波法の原理

(1) 解析手法

そこで基板結晶上に原子層を形成させた場合を考える．原子層中の基板結晶とは異なった原子から放出される2次放射線が測られる．この2次放射線収量には表面近傍のX線の波動場だけが寄与し，また2次放射線の吸収は無視できるので，(13.110)において μ_z と μ' を含む2つの吸収因子は1に近似する． I_s が W に依存することを明示して

$$I_s(W) \propto \int \left[1 + \left| \frac{E_g}{E_0} \right|^2 + 2P \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_g}{E_0} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \right\} \right] G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13.111)$$

ここで，2次放射線に関与する内殻電子は原子核のごく近くに分布しているから $G(\mathbf{r})$ は表面層の原子の分布に依存する．

基板結晶上に1原子層だけ原子が吸着している場合(図13.68(a))，基板結晶の格子面間隔を d ，その最上面から吸着原子層までの距離を t ，表面に垂直な内向きの単位ベクトルを $\hat{z}$ とし， $G(\mathbf{r})$ を単純化して

$$G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} + t\hat{z}) \quad (13.112)$$

と表わせば，(13.111)は

$$I_s(W) \propto 1 + \left| \frac{E_g}{E_0} \right|^2 + 2PC \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_g}{E_0} \exp \left(-2\pi i \frac{t}{d} \right) \right\} \quad (13.113)$$

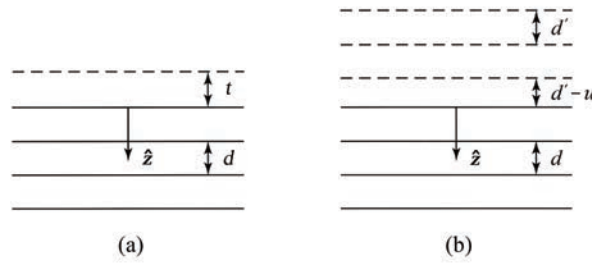


図 13.68 表面 (a) と界面 (b) における格子面の配列

となる．ここでは実際に吸着原子が規則的に配列している割合を考慮して，コヒーレント率 C を乗じている．完全に規則的に配列しているときは $C = 1$ である．

界面の場合 (図 13.68(b))，基板とエピタキシャル薄膜の格子面間隔をそれぞれ d と d' とする．基板最上面から薄膜の格子面までの距離を $d' - u$ とすれば，基板の最上面から薄膜の n 層目の格子面までの距離は $nd' - u$ であって， $G(\mathbf{r})$ は

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta\{\mathbf{r} + (nd' - u)\hat{\mathbf{z}}\} \quad (13.114)$$

のように表わされる． N は原子層の数である．このとき

$$I_s(W) \propto 1 + \left| \frac{E_g}{E_0} \right|^2 + 2PC \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{N} \frac{E_g}{E_0} \sum_{n=1}^N \exp \left(-2\pi i \frac{n(d' - d) - u}{d} \right) \right\} \quad (13.115)$$

となる．原子層が多数のときは，和を積分に書き換えて

$$I_s(W) \propto 1 + \left| \frac{E_g}{E_0} \right|^2 + 2 \frac{PC}{T} \int_0^T \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_g}{E_0} \exp \left(-2\pi i \frac{t - u}{d} \right) \right\} dt \quad (13.116)$$

によって近似する． T は薄膜の厚さ Nd' と格子面間隔の差 $d - d'$ に関係し， $T = N(d - d')$ である．定在波による位置情報が消えないためには， $T < d$ であることが必要である．

結局，表面層の着目する原子からの2次放射線の収量を視斜角の関数として測定し，一方，適当に選んだ C と T を用いて (13.115) や (13.116) を計算する．測定曲線と計算曲線のフィッティングから着目する原子面と基板原子面の距離 d' や u の値が決定される．表面近傍には格子緩和があるから，ここで求められる値は，正確には基板結晶のバルクの部分の格子位置を基準として測ったものである．なお C や T の値も構造の評価に役立つ．

この解析により，その回折面に垂直方向の構造情報が得られるので，もうひとつ別の回折面で解析を行なえば，着目している原子のサイトが3次的に決定される．

(2) 実験装置

測定には放射光X線が使われる場合が多い．試料へ単色で平行なX線を入射するために2結晶法の (+, -) 平行配置がとられる．第1結晶では非対称反射を利用して，反射線の発散角が全反射幅の 1/5 程度になるようにする．試料結晶の表面から放出される2次放射線は，蛍光X線の場合は半導体検出器などでエネルギー分析して測られる．光電子，オージェ電子の場合は 127° 静電偏向型のような電子エネルギー分析器を用いて測られる．基板結晶としては完全に近い結晶が望ましい．

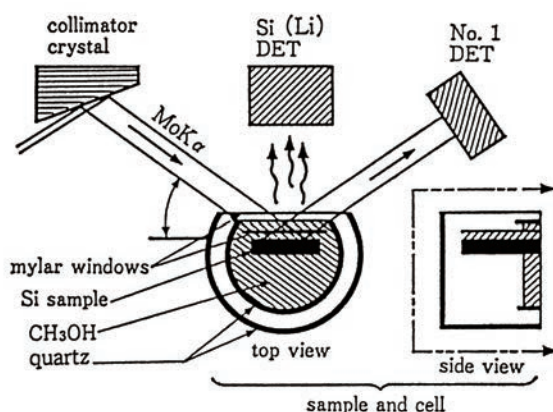


図 13.69 X線定在波法の実験配置 試料は溶液に浸した特殊な場合である⁸⁶⁾.

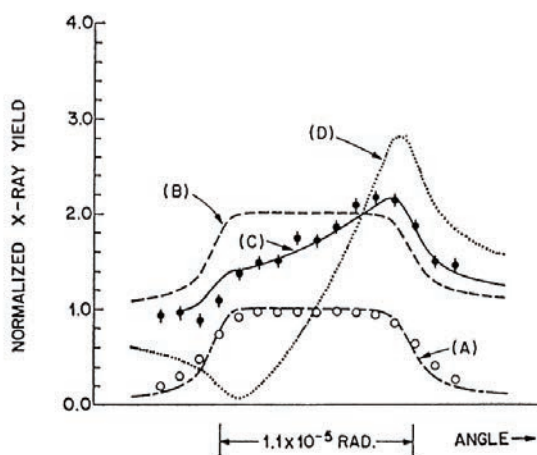


図 13.70 Br 原子を Si(110) 面に吸着させた試料のロッキングカーブ (A) と BrK α 蛍光X線収量の計算曲線 (B), (C), (D)⁸⁶⁾

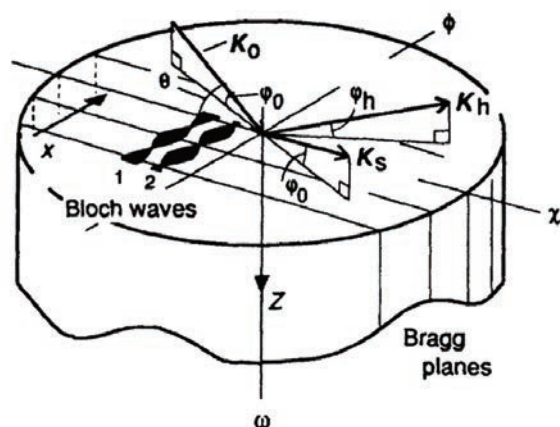
(3) 解析例

(a) Si(110) 面への Br 原子の吸着構造

Si 結晶をマイラー窓をもつセル中で微量の Br を含むメタノール液に浸しておくという特殊な条件下で行なわれた⁸⁶⁾。実験配置を図 13.69 に示す。MoK α 線を試料の表面に平行な (220) 面で回折させてロッキングカーブをとるとともに、試料から放出される BrK α 蛍光X線の収量を半導体検出器で測った。図 13.70 は BrK α 蛍光X線吸収量の視斜角依存性を示す。黒丸の測定値は計算曲線 (C) とよく一致している。この曲線は、Br 原子層が Si の最上層から 1.73 Å の距離にあり、コヒーレント率を 30 % としたときのものである。計算曲線 (B) と (D) はコヒーレント率がそれぞれ 0 % と 100 % の場合である。

(b) NiSi₂/Si(111) 界面の構造

X線定在波法が強力X線発生装置と PF を利用して、この結晶界面の構造解析にはじめて適用された^{87, 88)}。NiSi₂ は CaF₂ 型の結晶構造をもち、格子定数が 0.45 % だけ Si より小さく急峻な界面が形成される。試料から放出される NiK α 蛍光X線の収量の入射角依存性が測定された。(111) 面とともに試料表面に斜めの (111) 面を反射面に用いて、構造を立体的に決めた。試料は Si 基板上に NiSi₂ 薄膜をエピタキシャルさせてつくられたが、薄膜層の不均一性や基板の歪みがあった可能性があり、そのあとに続く実験が決着させた⁸⁹⁾。

図 13.71 微小角入射での軟X線定在波法の幾何学的配置⁹¹⁾

13.5.3 特殊な条件でのX線定在波の形成と定在波法

(1) 微小角入射

図 13.71 に示すように、X線波 K_0 が微小な視斜角 φ_0 で、しかも表面に回折面に対してブラッグ角に近い角 θ で結晶表面に入射する。 φ_0 が全反射の臨界角に近いとき、出射角が φ_0 の鏡面反射波 K_s と出射角が φ_h の反射波 K_h が生ずる。 K_0 、 K_s と K_h の波の干渉により表面に平行にブロッホ波を生ずる^{90, 91)}。これにより Si(111) の 1×1 表面に蒸着された As 原子の配置が決められた。

(2) ミラーでの鏡面反射

平面波をミラー面に臨界角以下の視斜角で入射すると、鏡面反射を起こす。入射波と鏡面反射波の重ね合わせにより鏡面の外側に定在波が形成される。この定在波は節面が鏡面に平行で、周期は $\lambda/(2 \sin \theta) \sim \lambda/(2\theta)$ (θ : 視斜角) で、視斜角に依存して変わり、 ~ 10 nm から ~ 100 nm の長周期になる。鏡面上に吸着分子があれば、その構成原子からの2次放射を検出し、表面からその原子までの距離が求められる。L-B 膜などが調べられている。L-B 膜 (ラングミュア・ブロッジェット (Langmuir-Blodgett) 膜) 上の約 200 Å のところに付けられた Zn イオン層の正確な位置が ZnK α 蛍光X線収量の視斜角依存性から決められている。

13.5.4 軟X線定在波法

(1) 軟X線利用の利点⁹²⁾

0.3 ~ 0.6 nm ぐらいの軟X線を入射線として用い、2次放射の蛍光X線やオージェ電子、光電子が測定される。PF で光電子やオージェ電子の収量変化がはじめて示された。この場合、真空あるいは He ガス中で実験をする必要があるが、つぎのような利点がある。物質との相互作用が大きいので軽元素の吸着原子に対して解析の感度が高い。全反射幅が広く、特にブラッグ角が 90° に近いときは度のオーダーになり入射線の発散角に対する条件がゆるくなるので、回折条件を変えるのに精密な角度走査のかわりに、試料を固定したまま入射線の波長を走査 (エネルギー走査) しても測定できる。この場合、光電子はエネルギーが変化するので、蛍光X線やオージェ電子が測定される。また結晶の完全性がそれほど高くなくても適用できる。さらにブラッグ角が大きくなるので、結晶表面でのX線の照射面積を小さくできる利点もある。

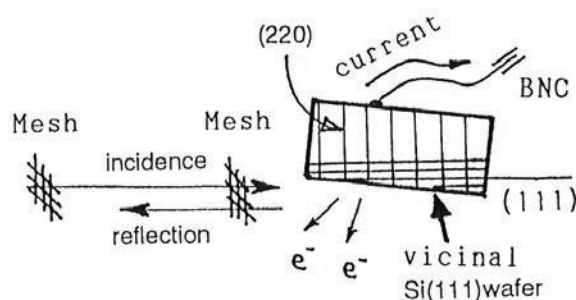


図 13.72 垂直入射と斜めにした側面からの電子収量を利用する軟X線定在波法の実験配置

(2) 垂直入射および斜めにした側面からの電子収量の利用

動力的回折でブラッグ角が 90° 近くの場合、回折幅はふうの場合の 100 ~ 1000 倍と広い。軟X線を利用すると、度のオーダーに及ぶこともあり、実験の精度や試料結晶の完全性に対する要請が軽減できる。偏光の影響もない。定在波が深さ方向に生ずるので、側面を斜めにして、そこから放射する電子の収量を、入射軟X線のエネルギーを変えながら測定する。

図 13.72 のように、ごくわずかに (3°) 傾いている Si(111) ウェーハにおいて、(111) 面に垂直な (220) 面により 90° 近くのブラッグ角で回折させる。側面からの電子放射が測られる。この方法で Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 構造の Au の位置を立体的に決めた⁹³⁾。

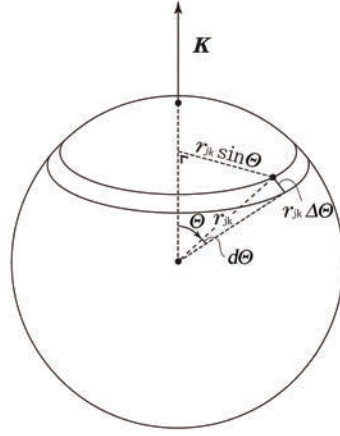
(3) 化学結合状態の識別

表面に吸着している原子に化学状態の異なるものが混在している場合、各化学状態は異なった原子配置に対応していると考えられる。光電子スペクトルに観測される化学シフトを利用すれば、軟X線定在波法により化学状態を識別した解析ができる。

S/GaAs(001) における例を挙げる⁹⁴⁾。GaAs(001) を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 水溶液に浸したのち、真空中に置いて表面に S 原子を吸着させると、S は Ga, As, S のそれぞれに結合し、3 種の化学状態が混在する。S 1s 光電子スペクトルには 2 つのピークが観測され、1 つは S-Ga, もう 1 つは S-As, S-S が対応する。それぞれについて解析された。

13.6 非晶質固体・液体の局所構造解析 — 動径分布関数の測定

原子や分子からなる物質には、それらが周期的に配列している結晶以外に非晶質（アモルファス）固体や液体のような非周期系物質があり、ランダム系物質ともよばれる。これらの物質でも配列は全く無秩序ということではなく、原子や分子の相互作用を反映して一般に短距離秩序や場合によっては中距離秩序をもっている。単結晶からの回折パターンには 3 次元の情報が含まれているのに対して、非晶質固体や液体では 1 次元の情報である。また、多結晶からの回折パターンがシャープなデバイリングを形成するのに対して、非晶質固体や液体ではいくつかのブロードなピークをもつ同心円状のパターンになり、ハローパターンとよばれる。この散乱角に対する強度曲線から局所構造に関する情報として動径分布関数などが求まる^{95, 96)}。

図 13.73 K 軸のまわりでの原子間ベクトル r_{jk} の方位に関する平均

13.6.1 非晶質固体・液体の散乱

非周期系物質を構成する原子 j の位置を $\mathbf{r}_j$ 、原子散乱因子を f_j とすると、散乱波の振幅（構造因子ともよばれる）はすべての原子からの散乱を加え合わせて

$$A(\mathbf{K}) = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (13.117)$$

と表わされる。ここで $\mathbf{K}$ は散乱ベクトルで、非周期系物質では $\mathbf{Q}$ などにも使われる。散乱強度は (13.117) から

$$I(\mathbf{K}) = I_e |A(\mathbf{K})|^2 = I_e \sum_j \sum_k f_j f_k \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{jk}) \quad (13.118)$$

となる。ここで $\mathbf{r}_{jk} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ は原子間ベクトルである。(13.118) をさらに変形すると

$$I(\mathbf{K}) = I_e \left\{ \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{jk}) \right\} \quad (13.119)$$

となり、第2項は $\mathbf{r}_{jk}$ の原子間ベクトルをもつ原子対からの散乱波の干渉の和になっている。非周期系物質はマクロにみれば等方的であり、 $\mathbf{r}_{jk}$ は空間的にあらゆる方向を向いているので、その平均をとる。図 13.73 で K 軸のまわりで $\mathbf{r}_{jk}$ が $\mathbf{K}$ となす角を θ とする。半径 r_{jk} の球の表面積に対して θ と $\theta + d\theta$ の間にある円環の面積 $2\pi r_{jk} \sin \theta \cdot r_{jk} d\theta$ が占める割合を考慮すれば、平均は

$$\langle \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{jk}) \rangle = \frac{1}{4\pi r_{jk}^2} \int_0^\pi \exp(-iKr_{jk} \cos \theta) 2\pi r_{jk}^2 \sin \theta d\theta = \frac{\sin(Kr_{jk})}{Kr_{jk}} \quad (13.120)$$

となる。ここで K は散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の大きさ、すなわち $K = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ である。したがって、(13.119) から

$$I(K) = I_e \left\{ \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k \frac{\sin(Kr_{jk})}{Kr_{jk}} \right\} \quad (13.121)$$

が得られる。

液体の場合、非晶質固体とちがって、原子の位置は時間的に変動している。しかしそれはX線波の振動に比べて非常に遅いので、ある瞬間に固定された原子配置が散乱を受ける。実際の測定は一定時間にわた

るので、散乱強度はそれらの時間平均になる。これは散乱強度の空間平均に等しいので、この解析法では液体を非晶質固体と同じに扱うことができる。

13.6.2 単成分系非周期物質の2体分布関数

非晶質固体あるいは液体で、簡単のために1種類の原子だけが含まれる単成分系（単元素系）の場合に、局所構造がどのように得られるかを示す。原子散乱因子 f の原子 n 個が散乱にあづかるとし、それぞれ r_j の位置にあるとすれば、散乱強度は (13.118), (13.119) から

$$\begin{aligned} I(K) &= I_e \left| \sum_{j=1}^n f \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 = I_e \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f^2 \exp\{-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} \\ &= I_e \left[nf^2 + f^2 \sum_{j \neq k} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} \right] \end{aligned} \quad (13.122)$$

この式の第2項における j と k の原子対についての2重和は、まずある原子に着目してそこを原点とし、その原子とまわりの原子 i との対について方位に関して平均をとったうえで i についての和をとり、ついで対の数 n を乗じたものと同じである。つまり

$$\sum_{j \neq k} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} = n \sum_i' \langle \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i) \rangle = n \sum_i' \frac{\sin Kr_i}{Kr_i} \quad (13.123)$$

であって、平均は (13.120) を参照すれば得られる。ここで原点にある原子の大きさのために $\mathbf{r}_i$ が原点のごく近くを占められないことをダッシュで示している。いま、 r 原点の原子から r だけ離れた位置の単位体積中の原子数を表わす動径密度関数 (radial density function) を $\rho(r)$ とする。 r が小さいところでは原子どうしの配置に相関性があるので、 $\rho(r)$ は固有の変化を示すが、十分遠方になると原子の平均数密度 ρ_0 に近づく。原点の原子から距離 r と $r + dr$ の間の球殻中に含まれる原子数は $4\pi r^2 \rho(r) dr$ であるので、上式の和を積分におきかえれば、

$$n \int_0^{r_m} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr$$

となる。ここで、 r の積分の上限 r_m はX線に照射される物質の大きさから決まる。さらにこれで

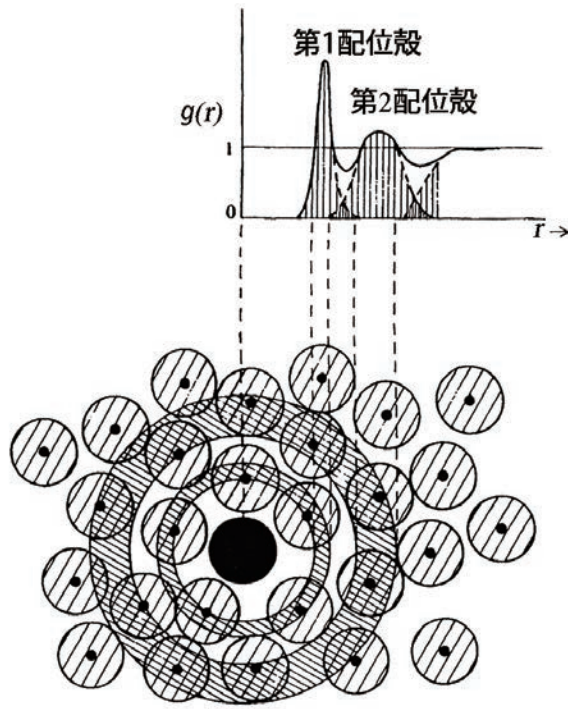
$$n \left[\int_0^{r_m} 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Kr}{Kr} dr + \int_0^{r_m} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin Kr}{Kr} dr \right]$$

のように $\rho(r)$ を ρ_0 におきかえた項を引いて加えたとき、第2項は電子密度が一樣な物質による散乱であって、 r_m が波長に比べて十分に大きいときは、ごく小さい散乱角以外では無視できる。また第1項の r_m は、 r が大きくなると $\rho(r)$ は ρ_0 に近づくことから無限大にとってよい。結局、非晶質固体による散乱強度は散乱ベクトルの大きさ K あるいは散乱角の関数として

$$I(K) = I_e n f^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Kr}{Kr} dr \right] \quad (13.124)$$

のように表わされる。 $I(K)$ を相関性のない場合の散乱強度 $I_e n f(K)^2$ で規格化したものは $S(K)$ と表わし、干渉関数 (interference function) とよばれる。これは構造因子 (structure function) とよばれることもあるが、(13.117) では散乱振幅に比例する量を構造因子とよんでいるので、名称の整合はとれていない。また K の代りに Q を用い、 $S(Q)$ と表記することもある。ここから Q に変える。

$$S(Q) \equiv \frac{I(Q)}{I_e n f^2} = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (13.125)$$

図 13.74 非晶質固体・液体（融体）の2体分布関数⁹⁷⁾

とおけば

$$Q \{S(Q) - 1\} = 4\pi \int_0^\infty r \{\rho(r) - \rho_0\} \sin Qr dr \quad (13.126)$$

となる。このフーリエ正弦変換の表式の逆変換は、付録 A の公式を参照して

$$r \{\rho(r) - \rho_0\} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr dQ \quad (13.127)$$

である。すなわち

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr dQ \quad (13.128)$$

となる。 $4\pi r^2 \rho(r)$ は**動径分布関数** (radial distribution function, *RDF*) とよばれ、原点にある原子を中心にした半径 r の球面上に存在する他の原子の密度分布を表わす。(13.128) は単原子からなる非晶質固体および液体（融体）による散乱強度から動径分布関数を得る基本式である。一方、 $\rho(r)/\rho_0 \equiv g(r)$ も (13.128) から

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr dQ \quad (13.129)$$

のように得られ、**2体分布関数** (pair distribution function) とよばれる。これは原点にある原子から距離 r だけ離れた位置に他の原子が存在する割合を表わす。図 13.74 に示すように、2体分布関数 $g(r)$ は r が原子のサイズで決まる距離より小さいところでは 0、最近接、第 2 近接などの原子の球殻のところでピークをつかって振動しながら遠方で 1 になる。図 13.75 は、このような単原子からなる非晶質固体・液体の構造因子と 2 体分布関数を模式的に描いている。比較のために気体の場合も示す。なお、試料が液体の場合には、液体内の原子の位置は時間的に変化するが、X 線波の振動に比べてはるかに遅いので、ある瞬間に凍結されていると考えてよく、非晶質固体の場合と同じように解析される。

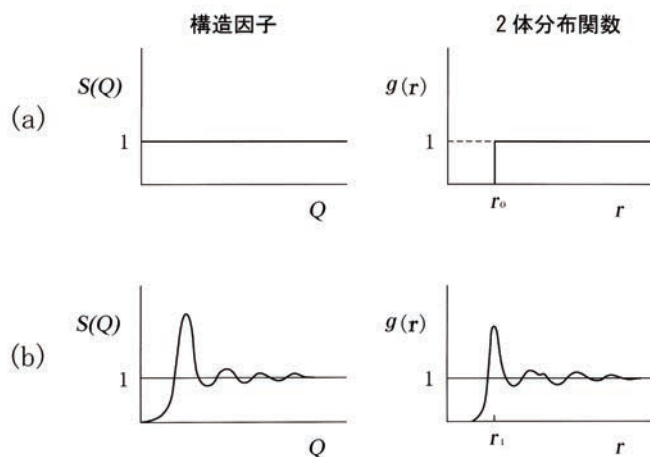


図 13.75 構造因子と 2 体分布関数 単原子分子（直径 r_0 ）の (a) 気体と (b) 非晶質固体・液体

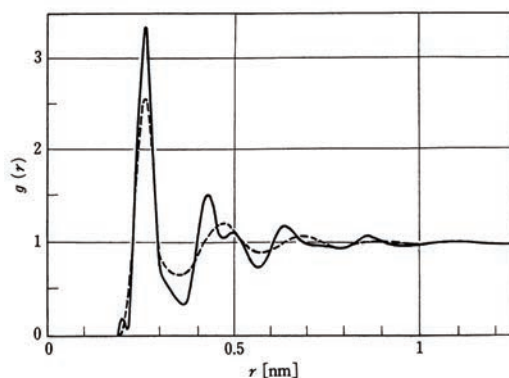


図 13.76 非晶質鉄（実線）と液体鉄（破線）の 2 体分布関数⁹⁸⁾

非晶質鉄と液体鉄の 2 体分布関数 $g(r)$ を図 13.76 に示す。非晶質鉄は極低温で作成された蒸着膜で、液体鉄は融点直上（1560 °C）の融体である。非晶質鉄の方が、第 1 ピークは鋭く、第 2 ピークは分裂し、さらに r の大きいところまで振動が見られる。これから非晶質鉄は液体鉄に比べて、原子配列の秩序性が高いことが分かる。

液体水銀に対する動径分布関数 $4\pi r^2 \rho(r)$ を図 13.77 に示す。 $r = 0.307$ nm が最近接原子間距離であり、ピークの面積から配位数が 10 であることがわかる。第 2 の極大は $r = 0.58$ nm 付近にあるが、かなり広がっている。

(1) 水銀の超臨界流体の構造¹⁰⁰⁻¹⁰³⁾

図 13.78 は温度と圧力に対して固体、液体、気体の 3 相を表わした相図である。液体と気体の境界線が途切れるところが臨界点で、その向こうに超臨界領域が広がる。矢印のように臨界点を迂回すると、液体から気体へと体積が連続的に千倍以上膨張する。これにより平均の原子間距離は十倍以上になる。この体積膨張の過程で物性が大きく変化し、金属流体の場合には絶縁体へ転移する。水銀の臨界点の温度は 1478 °C、圧力は 1673 bar である。臨界密度は 5.8 g cm^{-3} で、常温常圧下での密度 13.6 g cm^{-3} の半分以下である。金属-非金属転移の起きる密度は 9 g cm^{-3} で、臨界密度よりかなり大きく、液体側である。水銀の X 線回折測定を液体から超臨界領域を経て気体にいたる広い密度領域 ($13.6 \sim 1.9 \text{ g cm}^{-3}$) で行ない、図 13.79 の 2 体分布関数 $g(r)$ が得られる。この $g(r)$ の解析による配位数 N_A , N_B と第 1 極大位置 r_1 の密度に対す

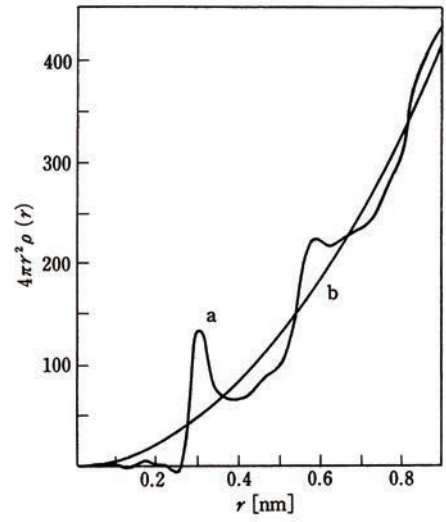


図 13.77 液体水銀の動径分布関数（曲線 a） 曲線 b は $4\pi r^2 \rho_0$ を示す⁹⁹⁾。

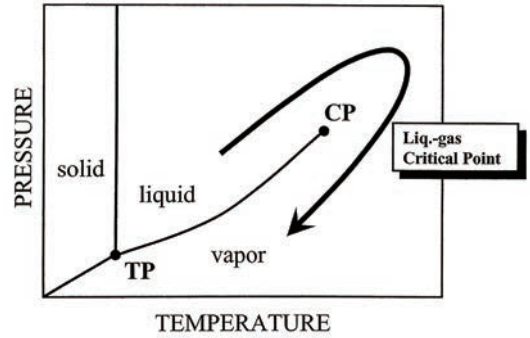


図 13.78 液体水銀の超臨界相図¹⁰⁰⁾。

る変化を示したのが図 13.80 である。付図の最近接原子分布で、 N_A はごく近接の位置にある原子の配位数で、 N_B はできるだけ広く原子を数えた場合である。 N_B は原点に向かって直線的に減少しており、これは水銀の体積膨張により結晶のように原子間距離が増大するのではなく、配位数が減少することを示している。一方、 N_A は金属領域においてほとんど直線的に減少するが、金属-非金属転移が始まる 9 gcm^{-3} 付近からほぼ一定値になる。さらに臨界密度を超えて気体領域に入ると再び減少し始める。この N_A の変化は r_1 の密度変化とよく符合しており、 N_A の減少が金属-非金属転移に関わっていることが分かる。実際、図 13.81 のように $g(r)$ の第 1 極大の非対称性に着目し、 $g(r)$ を 2 つのガウス関数でフィットすると、影をつけた遠い方の原子数は変わらないが、近接位置の原子数が選択的に減少している。さらに詳細な解析によれば、金属-非金属転移の始まる 9 gcm^{-3} 近傍で配位数のゆらぎが発生し、転移にマイクロ構造の不安定性が関わっていることを示唆している。

水銀が膨張するとき、図 13.82(a) ではなく、図 13.82(b) のように平均原子間距離はほぼ一定に保ったまま、配位数を大幅に減少させる。つまり、ランダムな配列をしている原子集団の中から原子を 1 個また 1 個と抜き去っていく。

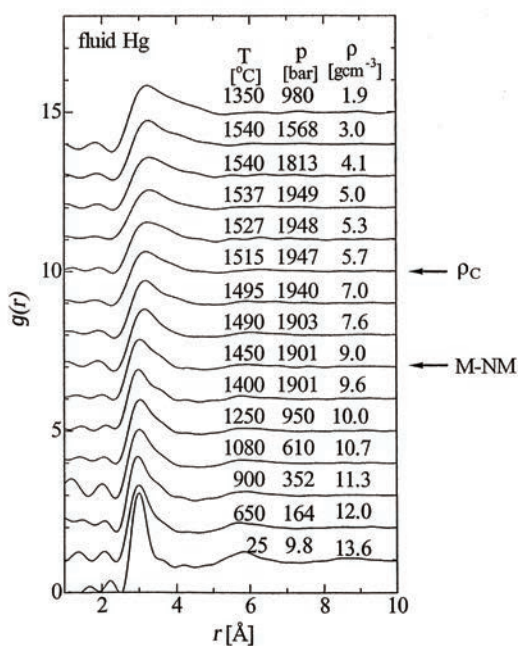


図 13.79 流体水銀の 2 体分布関数 $g(r)$ 矢印は ρ_c : 臨界密度, M-NM : 金属-非金属転移を示す¹⁰⁰⁾.

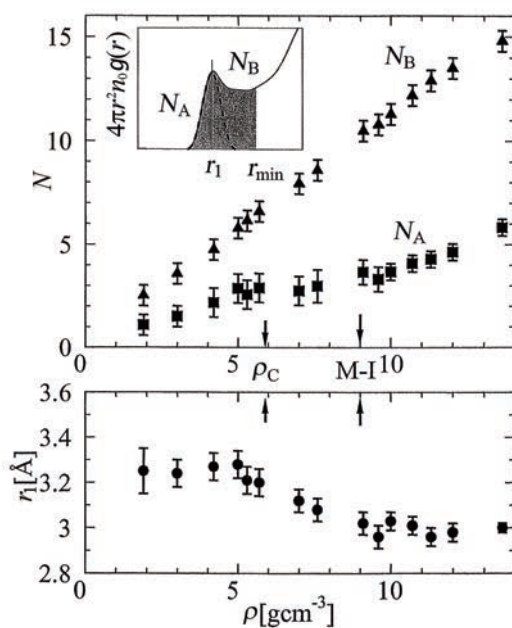


図 13.80 流体水銀の配位数 N_A , N_B , および $g(r)$ の第 1 極大位置 r_1 の密度変化¹⁰⁰⁾.

13.6.3 2 成分系非周期物質の部分 2 体分布関数

非周期物質が 2 種類の元素からなる 2 成分系 (2 元系) を扱う. 原子の総数を N とする. 2 種類の原子 A, B の分数組成を c_A , c_B ($c_A + c_B = 1$) とすると, 原子 A, B の数は $N_A = c_A N$, $N_B = c_B N$ である. 原子 A から距離 r だけ離れた位置の単位体積中の原子 A, B の数を $c_A \rho_{AA}(r)$, $c_B \rho_{AB}(r)$ のように表わす. また, 原子の平均密度を ρ_0 とする. この 2 元素系の散乱強度はつぎのようになる. ここから散乱強度は電子単位で表わすことにして, I_e を省く.

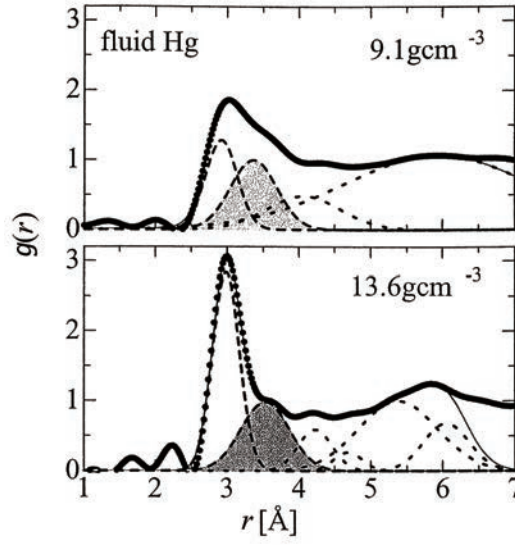


図 13.81 $g(r)$ のガウスフィット¹⁰⁰⁾.

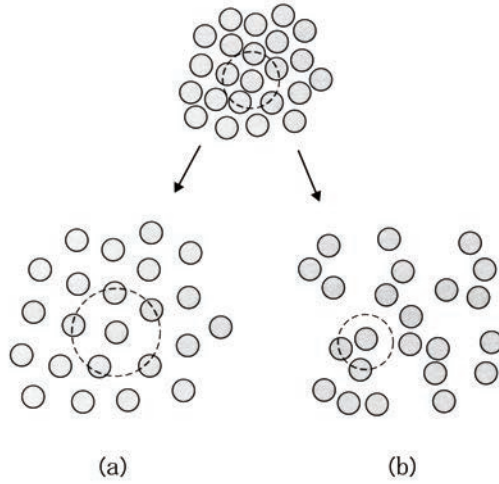


図 13.82 流体水銀の体積膨張に伴うミクロな構造変化の模式図 (a) 一様膨張 原子間距離 r_1 が増加し、配位数 N_1 は変化しない. (b) 不均質膨張 r_1 は変化せず、 N_1 が減少する.

$$I(Q) = \left| f_A(Q) \sum_{j_A=1}^{N_A} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_A}) + f_B(Q) \sum_{j_B=1}^{N_B} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_B}) \right|^2 \quad (13.130)$$

方位について平均をとって

$$\begin{aligned} I(Q) &= f_A^2 \sum_{j_A} \sum_{k_A} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_A k_A}) \rangle \\ &\quad + 2f_A f_B \sum_{j_A} \sum_{k_B} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_A k_B}) \rangle + f_B^2 \sum_{j_B} \sum_{k_B} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_B k_B}) \rangle \end{aligned} \quad (13.131)$$

(13.124) を参照すれば,

$$\begin{aligned} I(Q) &= (c_A N f_A^2 + c_B N f_B^2) + c_A N f_A^2 \int 4\pi r^2 \{c_A \rho_{AA}(r) - c_A \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \\ &\quad + c_A N f_A f_B \int 4\pi r^2 \{c_B \rho_{AB}(r) - c_B \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + c_B N f_A f_B \int 4\pi r^2 \{c_A \rho_{BA}(r) - c_A \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \\
& + c_B N f_B^2 \int 4\pi r^2 \{c_B \rho_{BB}(r) - c_B \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr
\end{aligned} \quad (13.132)$$

となる．ここで第1項は $j_A = k_A$ と $j_B = k_B$ の部分である．第2項以下は $j_A \neq k_A$, $j_B \neq k_B$ で、それぞれ A - A, A - B, B - A と B - B の原子対に対応する．A - B と B - A の原子対の数は等しく $c_A c_B \rho_{AB}(r) = c_B c_A \rho_{BA}(r)$ であるから、第3項と第4項は同じでひとつにまとめられる．さらに

$$\boxed{S_{\alpha\beta}(Q) = 1 + \int 4\pi r^2 \{\rho_{\alpha\beta}(r) - \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr} \quad \alpha, \beta = A, B \quad (13.133)$$

とおく． $S_{\alpha\beta}$, すなわち S_{AA} , S_{AB} , S_{BB} は3種の原子対についての空間的な相関を反映しており、**部分構造因子** (partial structure factor) とよばれる．部分構造因子にはいくつかの定義があるが、これは Faber-Ziman の定義によるものである．また

$$\left. \begin{aligned} \langle f^2 \rangle &= c_A f_A^2 + c_B f_B^2 \\ \langle f \rangle &= c_A f_A + c_B f_B \end{aligned} \right\} \quad (13.134)$$

とおく． $\langle f^2 \rangle$ と $\langle f \rangle$ はそれぞれ原子散乱因子の2乗の平均と原子散乱因子の平均である．これを用いれば、(13.132) は

$$\begin{aligned}
I(Q) &= N \left\{ \left(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \right) + c_A^2 f_A^2 S_{AA}(Q) + 2c_A c_B f_A f_B S_{AB}(Q) + c_B^2 f_B^2 S_{BB}(Q) \right\} \\
&= N \left\{ \left(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \right) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q) \right\}
\end{aligned} \quad (13.135)$$

ここで $\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = c_A c_B (f_A - f_B)^2$ は成分原子の原子散乱因子の差だけによる単調な散乱項である．

単成分系の場合と同様に、部分構造因子 $S_{\alpha\beta}(Q)$ をフーリエ変換することにより、2体分布関数に対応する**部分2体分布関数** (partial pair distribution function) $g_{\alpha\beta}(r) \equiv \rho_{\alpha\beta}(r)/\rho_0$ が得られる．A-B 間の部分2体分布関数 $g_{AB}(r)$ は、原子 A から r だけ離れた位置における原子 B の原子数の分布を意味する．また、**部分動径分布関数** (partial RDF) $4\pi r^2 \rho_{\alpha\beta}(r)$ もつぎのように得られる．

$$4\pi r^2 \rho_0 g_{\alpha\beta}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Q \{S_{\alpha\beta}(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ \quad (13.136)$$

部分構造因子のように各成分に分けない場合の**全構造因子** $S(Q)$ は

$$S(Q) = \frac{I(Q)/N - \left(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \right)}{\langle f \rangle^2} \quad (13.137)$$

のように与えられる．(13.135) から

$$\begin{aligned}
S(Q) &= \frac{1}{\langle f \rangle^2} \{c_A^2 f_A^2 S_{AA}(Q) + 2c_A c_B f_A f_B S_{AB}(Q) + c_B^2 f_B^2 S_{BB}(Q)\} \\
&\equiv \sum_{\alpha} \sum_{\beta} w_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(Q)
\end{aligned} \quad (13.138)$$

である．ここで $w_{\alpha\beta}$ はつぎのような $\alpha - \beta$ 原子間相関に対する重み因子である．

$$w_{\alpha\beta} = \frac{c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta}}{\langle f \rangle^2} \quad (13.139)$$

この全構造因子のフーリエ変換によって、各成分に分けない**全2体分布関数** $g(r)$ がつぎのように得られる．

$$4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ \quad (13.140)$$

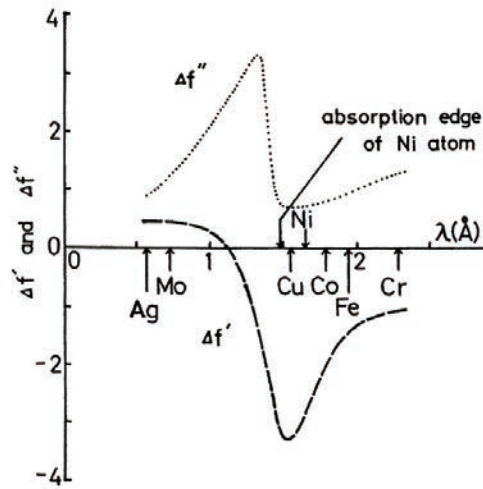


図 13.83 Ni 原子の K 吸収端近傍における異常分散項の変化 各種の K α 特性 X 線の波長を付記してある。

また，全 2 体分布関数 $g(r)$ は部分分布関数 $g_{\alpha\beta}(r)$ とつぎの関係がある。

$$\begin{aligned}
 g(r) &= \frac{c_A^2 f_A^2}{\langle f \rangle^2} g_{AA}(r) + \frac{2c_A c_B f_A f_B}{\langle f \rangle^2} g_{AB}(r) + \frac{c_B^2 f_B^2}{\langle f \rangle^2} g_{BB}(r) \\
 &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} w_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r)
 \end{aligned} \quad (13.141)$$

実際に求めたいのは 3 種類の部分分布関数 $g_{AA}(r)$, $g_{BB}(r)$, $g_{AB}(r)$ であるが，それらは各々部分構造因子 $S_{AA}(r)$, $S_{BB}(r)$, $S_{AB}(r)$ とフーリエ変換の関係で結びついている。1 種類の回折実験からは 1 つの全構造因子 $S^1(Q)$ が得られるので，さらに散乱能の異なる回折実験を 2 種類行ない $S^2(Q)$, $S^3(Q)$ を得れば，(13.128) の形の 3 つの式で 3 種類の回折実験での重み因子 $w_{\alpha\beta}^1$, $w_{\alpha\beta}^2$, $w_{\alpha\beta}^3$ が与えられるので，3 つの部分構造因子を分離して求めることができる。

(1) 異常散乱を利用した部分分布関数の測定

3 種類の回折実験の組み合わせとして 3 つのエネルギーの X 線での異常散乱が用いられる。いま例えば，X 線のエネルギーが 2 成分系の A 原子の吸収端近傍の低エネルギー側にあり，B 原子の吸収端から十分に離れているとすると，A 原子では異常散乱が生じ原子散乱因子は $f_A = f_A + f'_A + i f''_A$ となり，B 原子は正常散乱 $f_B = f_B$ が生ずる。これを (13.128) などの関係式に入れる。

その解析例を Ni-26 at% P 非晶質合金について示す。Ni K 吸収端近傍のエネルギーの CuK α 線と CoK α 線で異常散乱が生じ，吸収端から離れた MoK α 線では正常散乱になる (図 13.83)。軽原子のリン原子ではいずれの線でも正常散乱である。これらの 3 つのエネルギーの X 線で散乱強度が測定され，3 つの連立 1 次方程式から部分構造因子 $S_{\text{Ni-Ni}}$, $S_{\text{Ni-P}}$, $S_{\text{P-P}}$ が得られた。 $S_{\text{Ni-Ni}}$ と $S_{\text{P-P}}$ は Ni と P がそれぞれだけで液体状態にあるときの構造因子とほぼ同じ形をしている。部分構造因子 $S_{\alpha\beta}(Q)$ をフーリエ変換して得られた部分 2 体分布関数 $g_{\alpha\beta}(r)$ を図 13.84 に示す。Ni-Ni, Ni-P, P-P の最近接距離はそれぞれ約 2.5 Å, 2.5 Å, 3.1 Å である。Ni と P の原子半径はそれぞれ 1.25 Å と 1.66 Å であるので，Ni-Ni と P-P の結合では原子を剛体球とみなせるが，Ni-P の距離はかなり小さくなっている。

上記は 2 成分系の場合であるが，3 成分系では 6 種類の回折実験から 6 つのペア相関に対応する部分構造因子が得られる。これらの回折実験には放射光の利用が不可欠である。また中性子回折でも同様の解析ができ，元素や同位体による中性子の散乱能のちがいが利用される。同位体置換をした試料による中性子

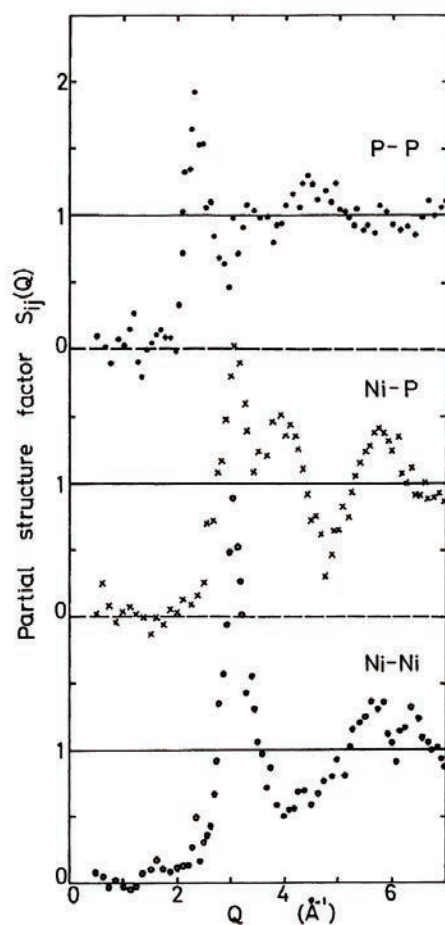


図 13.84 Ni-26 at% P 非晶質合金の部分分布関数¹⁰⁴⁾

回折や磁性体での偏向中性子回折も用いられる．X線回折と中性子回折の組み合わせは散乱能の違いが大きいので効果的である．

(2) 異常散乱と XAFS

図 13.85 に示すように，XAFS (15.1 参照) の場合は吸収端の高エネルギー側の f'' を利用するのに対して，異常散乱法では吸収端により低エネルギー側の f' が主として利用される．低エネルギー側で f'' の値は小さくほとんど一定であり， f' だけが急激な変化をする．そこで多元素物質における特定の原子に着目すると，複数の入射エネルギーに対して散乱能が変わることになるので，それらの散乱角の関数として観測される散乱強度の差は，特定元素の周囲の原子の分布に関係している．したがって，フーリエ変換の手法で特定元素のまわりの動径分布関数が求まり，結合距離や配位数を決めることができる．この方法は解析にあたって XAFS における位相シフトのようないくつかの付加的なデータは不要である．しかし微量の元素の分析は難しく，数原子 % 以上の濃度が必要である．

13.6.4 異常散乱利用の環境動径分布関数

関連する部分分布関数をすべて求めることはせずに，特定元素 A，すなわち異常散乱を起こす元素に注目して，特定元素の周囲の環境構造を決めるのは効果的な手法である¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾．特定原子 A のまわりの動

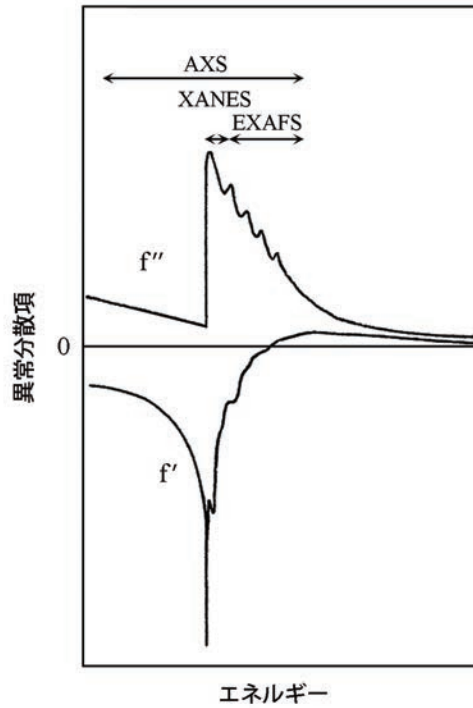


図 13.85 Fe の異常分散項の K 吸収端近傍における模式図

径分布関数 $4\pi r^2 \rho_A(r)$ は環境動径分布関数 (environmental *RDF*) とよばれ、つぎのように表わされる。

$$4\pi r^2 \rho_A(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q \Delta i_A(Q) \sin(Qr) dQ \quad (13.142)$$

これから元素 A 周囲の環境構造 $\rho_A(r)$ (部分構造関数 $\rho_{Aj}(r)$ の和) が得られる。

実験的には、元素 A の吸収端の低エネルギー側 200 ~ 300 eV 範囲で 2 つのエネルギー E_1 と E_2 ($E_{\text{edge}} > E_1 > E_2$) において散乱強度を測定する。このエネルギー範囲では元素 A の異常分散項の実部 $f'(E)$ のみに関係し、それ以外の散乱因子はほとんど変化しないので、測定される干渉性散乱強度の差 $\Delta I_A(Q) = I^{\text{coh}}(Q, E_1) - I^{\text{coh}}(Q, E_2)$ は元素 A の関わる構造情報だけを反映する。したがって、(13.142) に含まれる $\Delta i_A(Q)$ がつぎのように与えられる。

$$\Delta i_A(Q) = \frac{\Delta I_A(Q) - [\langle f^2(Q, E_1) \rangle - \langle f^2(Q, E_2) \rangle]}{c_A [f'_A(E_1) - f'_A(E_2)] w(Q)} \quad (13.143)$$

$$w(Q) = \sum_{j=1}^n c_j \text{Re} [f_j(Q, E_1) + f_j(Q, E_2)]$$

ここで、 c_j は j 種元素の原子分率である。

その解析例を超イオン導電ガラス $(\text{CuI})_{0.3}(\text{Cu}_2\text{O})_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ について示す。Cu と Mo の K 吸収端から -25 と -300 eV だけ離れた入射 X 線エネルギーを用いて得た Cu と Mo の環境構造に対応する干渉関数が図 13.86 である。これらをフーリエ変換した動径分布関数が図 13.87 である。このガラスは 4 つの元素を含むので、通常の散乱実験では 10 組のペア相関が関係するが、異常散乱を利用した環境構造には 4 組のペア相関だけに関わる (例えば Mo の場合は、Mo-O, Mo-Mo, Mo-I, Mo-Cu のペア相関である)。

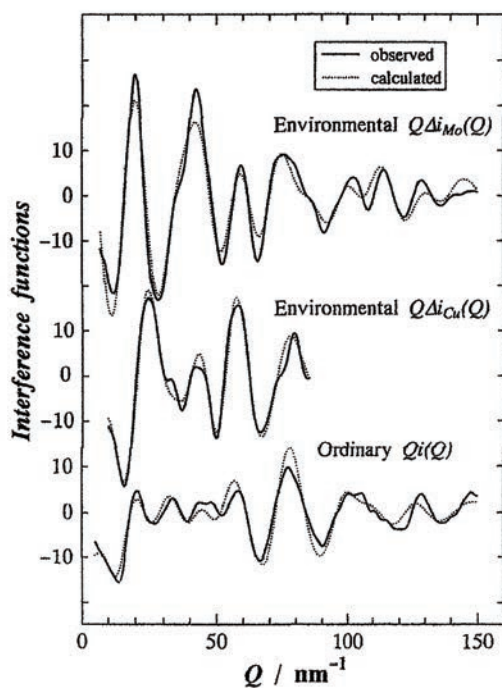


図 13.86 $(\text{CuI})_{0.3}(\text{Cu}_2\text{O})_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ ガラスの通常の干渉関数 $Q_i(Q)$, 環境干渉関数の $Q\Delta_i\text{Mo}(Q)$ と $W\Delta_i\text{Cu}(Q)$ 実験線が実験, 点線が計算を示す¹⁰⁷⁾.

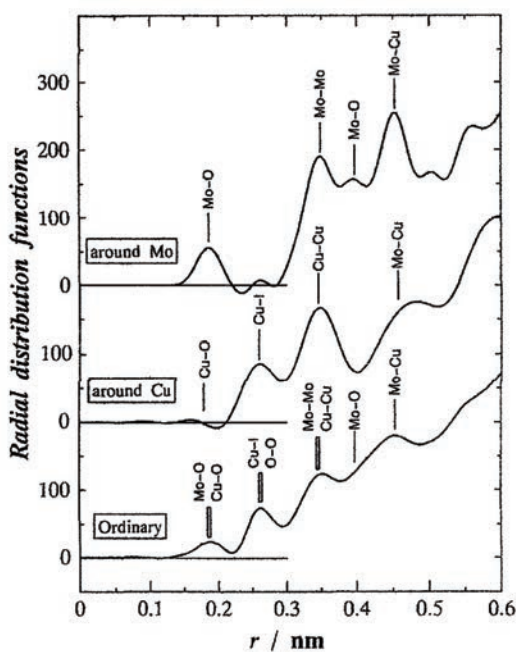


図 13.87 $(\text{CuI})_{0.3}(\text{Cu}_2\text{O})_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ ガラスの通常の RDF および Mo と Cu の周囲の環境 RDF¹⁰⁷⁾

13.6.5 コンピューター・シミュレーションによる構造解析

非晶質固体の局所構造をコンピューター・シミュレーションによって解析する方法には、モンテカルロ (MC) 法と分子動力学 (MD) 法がある。モンテカルロ法では、原子間のある相互作用ポテンシャルのも

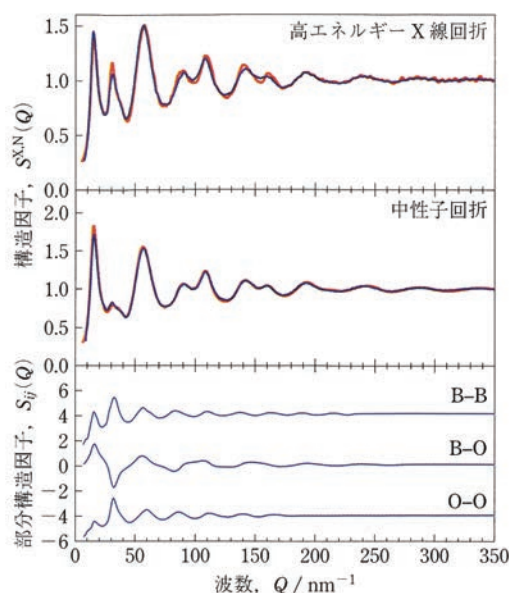


図 13.88 B_2O_3 ガラスの高エネルギーX線回折による構造因子 $S^X(Q)$ とパルス中性子回折による構造因子 $S^N(Q)$ (赤線が実験, 青線が RMC シミュレーションの結果) および RMC による部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ ¹⁰⁸⁾

とでボンドの長さや角度を変えてネットワークの局所エネルギーが最小になるように構造モデルをつくる。分子動力学では、多原子系のニュートン運動方程式をある相互作用ポテンシャルのもとで解き、極短時間間隔ごとに原子の位置を決める。

(1) 逆モンテカルロ法 — 酸化ホウ素ガラスの構造

非晶質固体や液体・融体からの回折図形は1次元の構造情報であるが、それを満たす3次元構造モデルを構築するのが逆モンテカルロ・シミュレーション法 (Reverse Monte Carlo (RMC) modelling) である。この手法により中距離構造を含む局所構造の解析ができる。

RMC の原理は構造モデルにおける原子配置をパラメーターとして、回折実験から得られる構造因子 $S^e(Q)$ と計算される構造因子 $S^c(Q)$ をフィッティングさせるものである。物質の原子数密度をもって3次元のセル中に原子を配置し、セルの壁で周期的な境界条件をもたせる。各原子の配置を乱数を用いて動かし、つぎの χ 因子が小さくなるようにもっていく。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \{S^c(Q_i) - S^e(Q_i)\}^2 / \sigma^2(Q_i) \quad (13.144)$$

ここで和は m 個の測定点にわたる。 σ は実験誤差である。

酸化ホウ素 (B_2O_3) ガラスの構造に触れる。結論的には、 BO_3 正三角形の構造ユニットが3つ連なったボロクソール・リング (bioxol ring, B_3O_6) とよばれる正六角形の中距離秩序が大量に存在し、それが3次元的に繋がっているネットワーク構造である (図 13.90)。 B_2O_3 ガラスの高エネルギー単色X線 (40.9 keV と 61.7 keV) 回折による高精度の構造因子 $S(Q)$ を高い Q まで得ている。図 13.88 に示すように、X線回折と中性子回折の実験値は RMC シミュレーション (原子数 4000 個) とよく一致している。図 13.89 に見られるように、 RMC 構造モデルから計算された最近接原子間の角度分布は O-O-O 結合角分布が 60° 、O-B-O が 120° に鋭いピークをもっているのは、多数のボロクソール・リングの存在による。図 13.90 に RMC 構造モデルから 0.5 nm の厚さで切り出した B-O ネットワーク構造とそのユニット構造を示す。

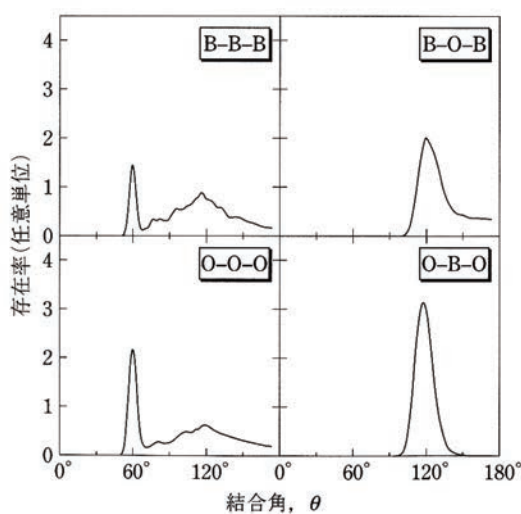


図 13.89 RMC シミュレーションによる B_2O_3 ガラスにおける短範囲原子間結合の角度分布¹⁰⁸⁾

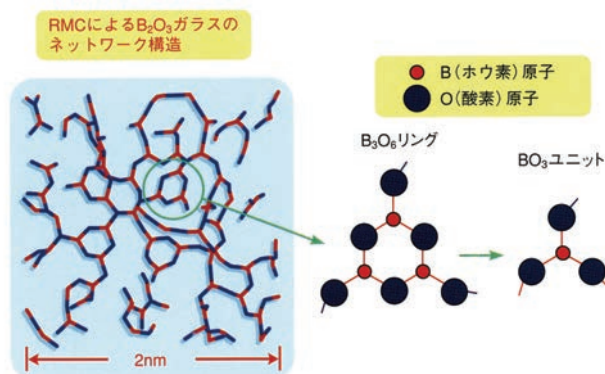


図 13.90 RMC シミュレーションによる B_2O_3 ガラスのネットワーク構造 (2.0 mm × 2.0 mm × 0.5 mm) と短範囲・中距離構造ユニット¹⁰⁸⁾

この図からも正六角形のボロクソール・リングが多数見出される。

(2) フォルステライトガラスの構造

地球の上部マントルの主要鉱物であるかんらん石はフォルステライト (Mg_2SiO_4) が主成分である。フォルステライトはシリケートガラスのひとつであるが、 MgO と SiO_2 のモル比が 2 : 1 で SiO_2 成分が少ない。融点が非常に高い (1890°C) ので融体と試料容器との反応が起こりやすく、高純度のガラスを得るのはむずかしい。そこでフォルステライトガラスは、不活性ガスと音波で浮遊させるコンテナレス法を用いてレーザー加熱で融解したうえで、レーザーの遮断による冷却で形成される。

RMC の解析によれば、フォルステライトガラスは短範囲構造として SiO_4 4 面体と 3 種の MgO_x ($x = 4, 5, 6$) 多面体を構造ユニットとしてもつ。 MgO_x 多面体のうち、 MgO_5 ユニットがもっとも多い。 MgO_4 ユニットが比較的対称な形であるのに対して、 MgO_5 と MgO_6 ユニットは $Mg-O$ の結合に MgO_4 ユニットのそれより長いものがある、非対称な形をしている。これらの構造ユニットのつながり方を表わす中距離構造については、まずシリカ (SiO_2) ガラスをみると (図 13.91(a)), SiO_4 4 面体の構造ユニットが酸素を頂点共有してネットワーク構造を形成する。これに対してフォルステライト (Mg_2SiO_4) ガラス

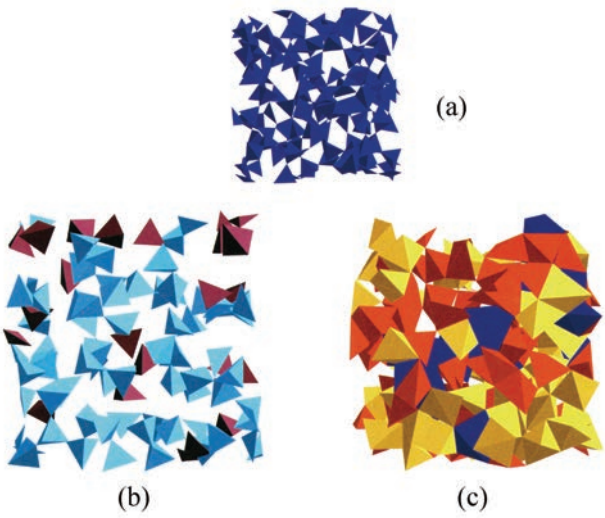


図 13.91 逆モンテカルロ法から得られたシリカガラスの構造 (a) とフォルステライトガラスの構造 (b), (c)¹⁰⁹⁾

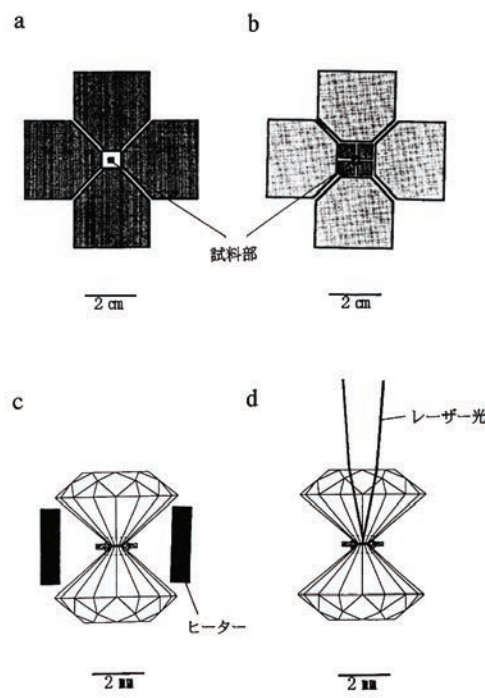


図 13.92 マルチアンビル装置による高圧の発生 a 1 段式マルチアンビル装置 b 2 段式マルチアンビル装置 c ヒーターによる加熱 d レーザーによる加熱¹¹⁰⁾

の場合は、見やすくするために Si-O (SiO_4 4 面体) と Mg-O (MgO_x 多面体) の分布を分けて図示すると (図 13.91(b) と (c)), SiO_4 4 面体のネットワーク構造はなく、孤立した単量体 (茶色) と 2 量体 (水色) がほぼ同じ割合で存在している. MgO_x 多面体については, MgO_4 (赤色), MgO_5 (黄色) と MgO_6 (青色) ユニットが酸素を頂点および稜共有してネットワーク構造を形成する. なおフォルステライト結晶では, 8 面体の MgO_6 ユニットが稜共有し, それに孤立した SiO_4 4 面体がつながった構造をしている.

13.7 高圧下における構造解析

高圧下で物質に現われる特有な構造や物性，高圧下にある地球内部の岩石鉱物の構造や状態などが，高圧発生装置を用いたX線回折によって直接観察される。

圧力は単位面積に働く力の大きさを表わされるが，大きい圧力を得ようとすれば試料の大きさは小さくなり，試料の体積が大きいほどより大きい荷重が必要である．圧力の単位には

$$10^5 \text{ Pa (パスカル)} = 1 \text{ bar (バール)} = 0.98693 \text{ 気圧 (約 1 気圧)}$$

$$1 \text{ GPa} \approx 1 \text{ 万気圧}$$

の関係がある．数 GPa 以上の圧力が**超高圧**とよばれる．

圧力は物質の体積を減少させ，原子間距離を縮める．ふつう 100 万気圧で体積は 50 % ぐらい減少し，原子間距離は 20 % ぐらい変化する．原子間距離が縮まると物質の結合様式には多様な変化が現われ，構造相転移がみられる．

13.7.1 高圧発生装置

高圧はアンビルの底面を大きくし，頂面をごく小さくして発生させる．X線回折に用いられる高圧発生装置には，加圧体積が大きくとれる**マルチアンビル型**と加圧体積は小さいがより高圧が得られる**ダイヤモンドアンビル型**がある¹¹⁰⁻¹¹³⁾．

これらの機械的に圧縮する静的な方法のほかに，爆薬を用いた衝撃波による動的な方法がある．この場合，100 GPa 以上の圧力が数 μs 以下の短時間で試料に加えられる．

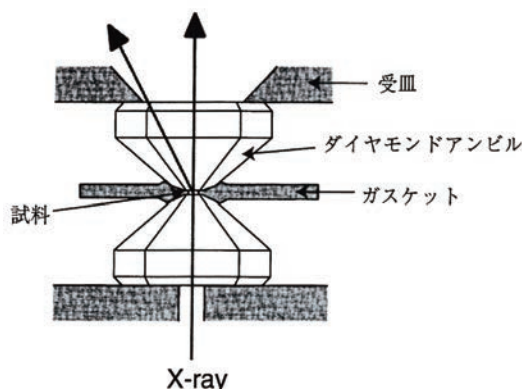
(1) マルチアンビル型高圧発生装置

図 13.92 のように，一辺が 6 mm ぐらいの立方体の試料部が 6 個のアンビルによって加圧される．そのうち 2 個が上下のアンビル，4 個が側面のアンビルであり，それぞれアンビル台についている．上下から 1 軸プレスで加圧すると，2 個の上下のアンビルと 4 個の側面アンビルが同期して進み，等方的に試料を加圧する．アンビルの素材にはタングステンカーバイト (WC) や焼結ダイヤモンドが用いられる．加圧される試料は BN などのカプセルを被せ，立方体の圧力媒体 (ボロン，エポキシレジン) の中に納める．圧力測定は試料とともに入れた NaCl など (より高圧では Au や MgO) のような圧縮率の分かっている圧力検定物質の格子定数の変化をもとに行なわれる．試料のまわりに組み込まれたグラファイトなどのヒーターにアンビルを電極として直接通電することにより加熱され，熱電対により温度が測られる．WC アンビルで 10 GPa，2000°C に到達できる．X線はアンビルのすきま ($\sim 0.5 \text{ mm}$) を通す．立体試料の垂直な稜の中心から水平に立方体の中心に向けて入射され，回折X線は反対側の稜から上下にひらき角約 $\pm 35^\circ$ の範囲が取り出される．半導体検出器を用いて，白色X線によるエネルギー分散型のX線回折図形が測定される．

上述のマルチアンビル装置は 6 個のアンビルによる 1 段式の加圧であるが，さらに高圧を得るために 2 段式のものも用いられる．この構造は 1 段目のアンビルの内側の立方体部分を 8 分割した 8 個の立方体が 2 段目のアンビルになっている．中心部を占める各立方体のコーナーが 3 角形状に切り落とされ，中心部に試料部のための 1 辺 2 ～ 3 mm の 8 面体の空間になる．WC アンビルで 25 GPa，2500°C，焼結ダイヤモンドアンビルで 40 GPa，2000°C に到達できる．

(2) ダイヤモンドアンビル型高圧発生装置

図 13.93 は圧力発生用のダイヤモンドアンビルセル (diamond anvil cell, DAC) である．対向させた 2 つのダイヤモンドアンビルで金属ガasketをはさみこみ，加圧する．ガasketの中央に直径 100 ～ 300

図 13.93 ダイヤモンドアンビルセルによる高压の発生¹¹²⁾

μm のごく小さい穴をあけ、そこに試料を封じ込める。圧力測定には、ルビーの微小結晶を試料に混ぜ、その蛍光線（R 線で、1 気圧では $6942 \text{ \AA}$ ）が圧力とともに長波長側にシフトするのを利用するルビー蛍光法が用いられる。励起された蛍光線は分光器に導かれ、測定した波長から圧力が求められる。ダイヤモンドを通してX線が入射、回折する。100 GPa で試料の大きさは $50 \times 50 \times 30 \mu\text{m}^3$ ぐらいになるので、X線は数 $10 \mu\text{m}$ の大きさに絞る必要がある。粉末回折図形はイメージングプレートあるいは位置分解型X線検出器によって角度分散法で測定される。その際、多数のコリメーターを放射状に配置したスリットを用いることで、回折線だけが検出器に効率的に取り込まれる。

DACは小型であるので高温や低温での実験が容易に行なわれる。高温実験ではヒーターでアンビル全体を加熱する方法により 700°C ぐらいまで昇温できる。より高い温度に対しては近赤外レーザーをダイヤモンドを通して照射して試料だけを加熱する方法が用いられる。SPring-8 の高压構造物性ビームラインでは、レーザー加熱ダイヤモンドアンビル装置により地球の中心部の超高压・超高温状態（364 万気圧、 5500°C ）が実現している。これにより地球内部のあらゆる物質を人工的に合成することが可能になった。

高压の低温実験では DAC がクライオスタットに装着される。

13.7.2 高压実験例

（1）固体ヨウ素の分子解離と金属化

ハロゲン元素の分子解離と絶縁体–金属転移の例を示す^{114–117)}。ハロゲン元素は2原子分子を形成するが、そのうちヨウ素は常温・常圧で固体であるので扱いやすい。実験はダイヤモンドアンビルセル（DAC）と1次元位置分解型X線検出器（PSPC）を組み合わせ、X線封入管の $\text{MoK}\alpha$ 線を用いて行なわれた。

室温における固体ヨウ素の結晶構造は、図 13.94 に示す。I 相では、 I_2 分子が底心斜方晶（空間群 Cmca ）をつくる分子性結晶である。（100）面内で分子がジグザグ構造をとり、その面が層状に積み重なっている。この分子性結晶は分子内は強い共有結合、分子間は弱いファンデアワールス結合をしており、電気的には絶縁体である。（b）の 20 GPa では、（a）と同じ結晶構造をもつが、原子位置と格子定数は変化している。（a）と（b）は I 相に入る。（c）の 30 GPa は II 相に属し、結晶構造は体心斜方晶（ Immm ）である。ヨウ素原子は等間隔で並び、単原子相になる。この現象は**圧力誘起分子解離**とよばれる。図 13.95 は固体ヨウ素の原子間距離（ $i-j$ ）の圧力依存性を示す。圧力の増加に従い、相転移が生ずる。加圧による比体積 V/V_0 （ V_0 ：常圧での体積）の変化を見ると、I 相から II 相への相転移圧力 21 GPa で体積が常圧の 0.6 にまで減少する。この間、分子間距離が第 1 近接（1–7）、第 2 近接（1–2'）などにみられるように選択的に縮まり、分子間の電荷移動がふえて電気伝導度は増大する。これに対して分子内結合距離（1–2）はほとんど変化しない。21 GPa までは分子性を保つが、それを超えると II 相で分子内結合距離（1–2）と分子間距離（1–7）が等し

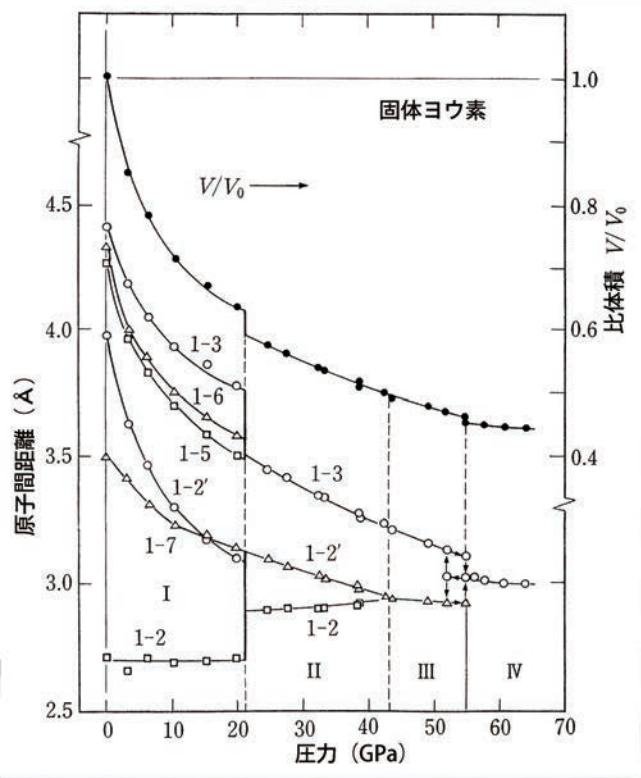


図 13.95 観測されたヨウ素の原子間距離 (i - j) と比体積の圧力変化 (室温) 原子の番号 i, j は図 13.94 による¹¹⁵⁾.

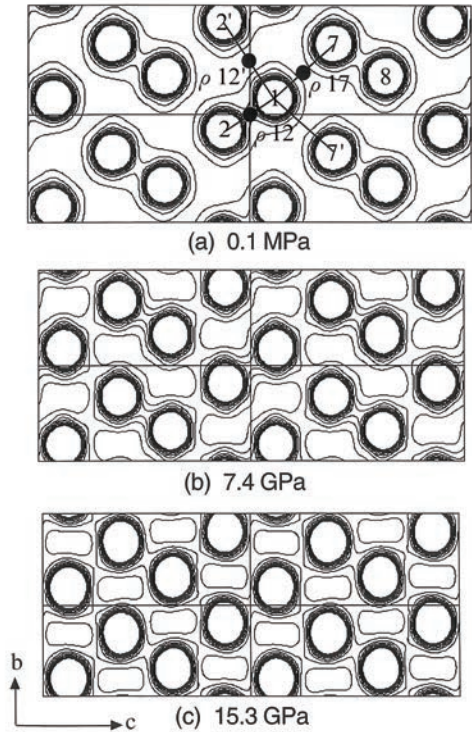


図 13.96 各圧力における固体ヨウ素の電子密度分布 単位格子 4 個分の bc 断面を表わしている. 等高線は $0.2 \sim 2.0 e/\text{\AA}^3$ の範囲を $0.2 e/\text{\AA}^3$ のステップで描いてある (図 13.94 と整合させるため原子のラベルを $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$, $1' \rightarrow 2'$ に読み替える¹¹⁷⁾).

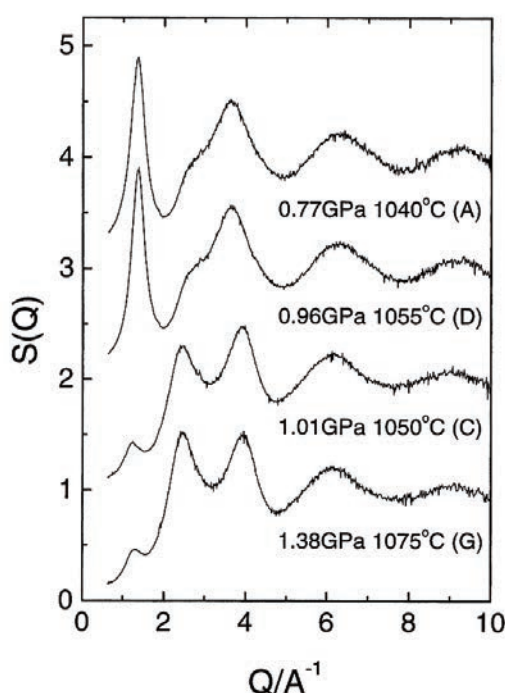


図 13.97 いくつかの圧力での液体リンの $S(Q)$ ¹¹⁸⁾

このような同素体のうち黒リンの融解曲線には他と異なる特徴があるので、マルチアンビル高压発生装置を用い、偏向電磁石からの白色X線によるエネルギー分散法で回折図形が測定された^{118, 119)}。1 GPa 近傍のいくつかの圧力、1050°C 前後の温度で測定された回折図形から図 13.97 のような $S(Q)$ が得られた。その中で 0.77 GPa および 0.96 GPa での $S(Q)$ と 1.01 GPa および 1.38 GPa での $S(Q)$ は全く違った形をしている。これは液体リンには2種の構造があることを示している。しかも 0.05 GPa ぐらいのごく狭い圧力範囲で異なった構造に変化している。 $S(Q)$ から求められた動径分布関数 (RDF) を図 13.98 に示す。1 GPa より低圧での RDF は 2.22 Å に極大があり、これはリンの共有結合長に一致する。この最近接原子より遠い距離ではブロードな極大があるだけである。この結果は分子内では強い結合があり、分子間には弱い結合があるという分子性液体の特徴を表わしており、白リンの融体のように正四面体の P_4 分子が乱雑に並んでいると考えられる。一方、高压での RDF には明瞭な第2ピークが 3.5 Å 付近にあり、第3ピークが 5 Å 付近にある。これは最近接原子だけでなく、第2、第3近接の原子にも共有結合で結ばれ、赤リンに似てリン原子の網目構造ができていると考えられる。以上のように明確に区別できる2つの構造が存在することに加え、その間で可逆で急激な変化をすることや中間の構造が観測されないことなどが示されており、この変化が1次の液体-液体相転移であることを強く支持している。黒リンの低压液体相と高压液体相の原子配列を図 13.99 に示す。

一方、X線回折法により得られた黒リンの相図の図 13.100 をみると、融点は転移が起こる圧力の約 1 GPa まで圧力とともにほぼ直線的に上昇し、そのあとはわずかな上昇になっている。融解曲線の傾きはクラウジウス・クラペイロンの式から融解に際して体積が大きくなる（密度が減る）ことに対応しているので、黒リンの融解曲線の傾きが転移の起こる点で不連続に変化しているのは体積のとび（密度のとび）があるためで、これも1次相転移であることを示唆している。図 13.100 で点線は液体リンの構造相転移曲線で、点線の左側が低压液体相で、右側が高压液体相である。

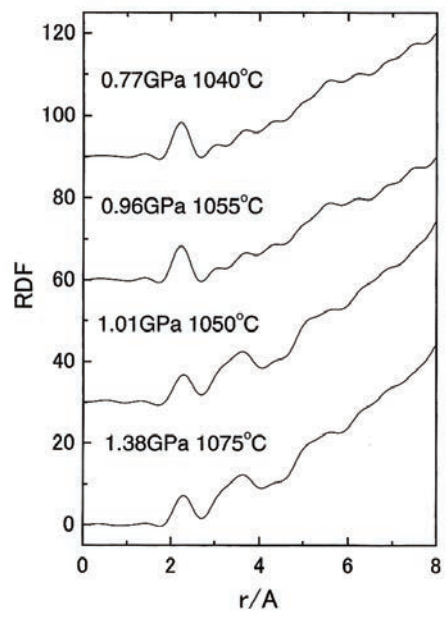


図 13.98 いくつかの圧力で液体リンの動径分布関数¹¹⁸⁾

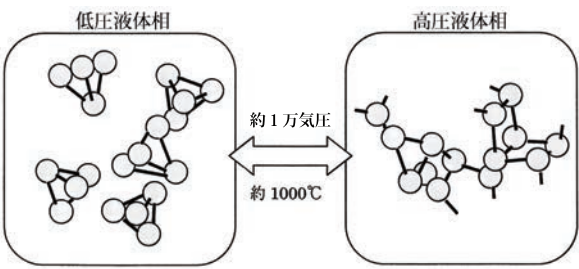


図 13.99 液体リンの低圧相と高圧相での原子配列の模式図 丸がリン原子で、線が原子間の強い結合を表わす。

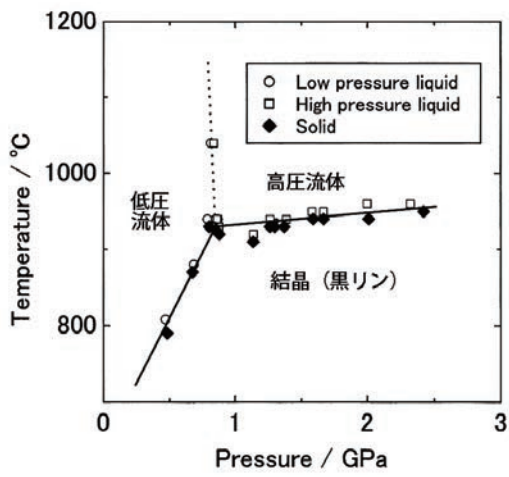
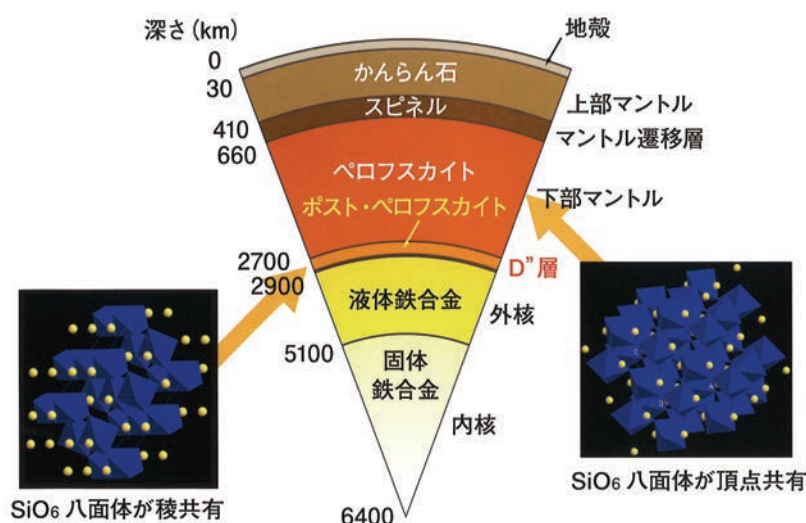


図 13.100 リンの状態図 黒リン結晶、低圧流体と高圧流体の間の温度圧力相図を表わす¹¹⁸⁾。

(3) 地球深部の鉱物の構造

図 13.101 に示すように、地球の内部は層構造をなしており、地殻、マントルと核の3つの部分に分かれている。マントルは上部マントル、マントル遷移層、下部マントルと D'' (ディーダブルプライムと読む)

図 13.101 地球内部の層構造 ¹²⁹⁾

層から構成され、核は液体の外殻と固体の内殻からなる。

マントル遷移層の境界では、410 km の深さでかんらん石 (Mg_2SiO_4) の構造がスピネル構造に変わるが、660 km の深さではX線その場回折実験 (23.5 万気圧) によってスピネル構造からペロフスカイト構造の MgSiO_3 と岩塩構造の MgO の 2 相 (ポストスピネル相) に分解するのが観察された ^{120, 121)}。

マントル最下層の D'' 層は、深さ 2700 ~ 2900 km にあり、125 万気圧で 2200°C の超高压、高温状態である。このような環境が実験室でレーザー加熱式ダイヤモンド・アンビルセル高压発生装置を用いて実現できるようになったので、 D'' 層では下部マントルの MgSiO_3 ペロフスカイトが相転移し、新物質 (MgSiO_3 ポスト・ペロフスカイトと名付けられた) が形成しているのが発見された。図 13.101 に見られるように、 MgSiO_3 ペロフスカイトに含まれる SiO_6 8 面体は頂点を共有しているのに対して、 MgSiO_3 ポスト・ペロフスカイトでは SiO_6 8 面体は稜を共有する構造に変わっている。これにより、 D'' 層から届く地震波の速度の不連続性や異方性が矛盾なく説明された ^{122, 123)}。

13.8 微小結晶の構造解析

放射光の微小サイズのビームを利用すれば、X線回折や蛍光X線分析などできわめて有用な情報が得られるが、ここではX線回折に限る。X線回折では、微小試料や微小領域が解析される。試料は、微小サイズの大きさしか育成できない結晶や、入手できるのが隕石中の微小な構成鉱物や星間塵などである。

単結晶の構造解析には少なくとも直径数十 μm の大きさが必要である。ここでは直径数 μm 以下の微小結晶を対象にする。回折強度は結晶の体積に比例するので、1 μm サイズと 10 μm サイズを比べると、回折強度は 1/1000 になる。バックグラウンドを低く抑える必要があり、細く絞った入射X線が効果的である。

13.8.1 放射光の白色線を用いたラウエ法による微小結晶・微小領域の構造解析

単結晶の構造解析はふつう単色X線を用いて行なわれるが、微小単結晶の場合は回折条件を満たす容易さから細く絞った放射光の白色線を利用したラウエ法によって解析される ¹²⁴⁻¹²⁸⁾。この方法では試料が静止状態でよいので、測定しやすい。なお、白色ラウエ法では回折線のエネルギーを何らかの方法で求めないと格子定数が決まらない。

ラウエ法では指数 $g(hkl)$ (h, k, l は既約) のラウエ斑点には高調波 λ_g/n による高次指数 $ng(nh \ nk \ nl)$

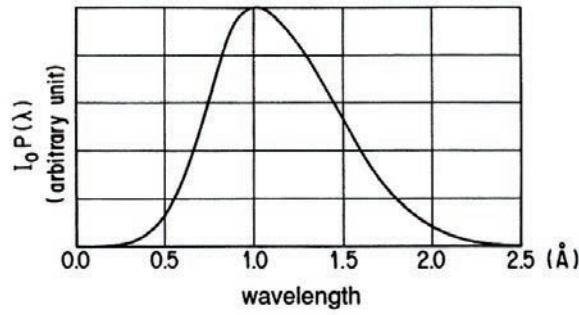


図 13.102 非対称ガウス関数で表わされた $I_0 P(\lambda)$ スピネル結晶 (MgAl_2O_4) の場合¹²⁵⁾

のブラッグ反射が重なる。したがって指数 g のラウエ斑点の積分強度 $I(g)$ はそれらの反射の積分強度の和となり、結晶構造因子 $F(ng)$ とつぎのような関係をもつ。

$$I(g) \propto \sum_n |F(ng)|^2 L(\lambda_g/n) P(\lambda_g/n) A(\lambda_g/n) E(\lambda_g/n) I_0(\lambda_g/n) D(\lambda_g/n) \quad (13.145)$$

ここで L と P はそれぞれローレンツ因子と偏光因子である。 A と E はそれぞれ吸収因子と消衰因子で、サブミクロンの微小結晶では無視できる。 I_0 と D はそれぞれ入射光のスペクトルと2次元検出器の波長に対する検出効率を示す。単色X線を用いる場合の積分強度との主な違いは、ブラッグ反射の和で表わされることおよび、 I_0 と D を考慮することである。 $I_0(\lambda_g/n)$ と $P(\lambda_g/n)$ の積は関数 $I_0 P(\lambda_g/n)$ で置き換えられ、非対称ガウス関数で与えられるとする。

$$I_0 P(\lambda) = \exp \left\{ -\alpha (\lambda - \lambda_m)^2 \right\} \quad (13.146)$$

ここで λ_m は $I_0 P(\lambda)$ の最大値を与える波長で、 α は $\alpha = \alpha_s$ ($\lambda < \lambda_m$ のとき)、 $\alpha = \alpha_\ell$ ($\lambda \geq \lambda_m$ のとき) である。したがって、非対称ガウス関数 $I_0 P$ は図 13.102 のような形をしている。

まず、試料が複数の微小結晶からなる場合には、ラウエ図形においてそれらの晶帯軸に属する反射に注目し、その極の方向から極間の角を得て、それをもとにラウエ斑点の指数づけを行なう。つぎにラウエ斑点位置での測定値と計算値が一致するように最小2乗法を用いて構造パラメーターの精密化を図る。その際、関数 $I_0 P(\lambda)$ もあわせて最適化する。最小2乗法ではつぎの残差因子 R を極小にもっていく。

$$R = \frac{\sum [I_{obs}(g) - k I_{cal}(g)]^2}{\sum I_{obs}(g)^2} \quad (13.147)$$

ここで I_{obs} と I_{cal} はそれぞれラウエ斑点の積分強度の観測値と計算値、 k はスケール因子である。

このようにして得られた精密化の成否はつぎのように評価される。ラウエ法では結晶構造因子を直接観測することはできないが、それに代わるものとして

$$|F_{obs}(ng)| = |F_{cal}(ng)| \sqrt{\frac{I_{obs}(g)}{k I_{cal}(g)}} \quad (13.148)$$

を用いれば、つぎのような通常の残差因子 r によって評価できる。

$$r = \frac{\sum ||F_{obs}(ng)| - |F_{cal}(ng)||}{\sum |F_{obs}(ng)|} \quad (13.149)$$

ここで和はすべての ng についてとられる。一方、無機結晶の場合には、比較対称性が高く、結晶学的に等価なラウエ斑点が含まれることが多いので、つぎの R_{eq} 因子も評価に有効である。

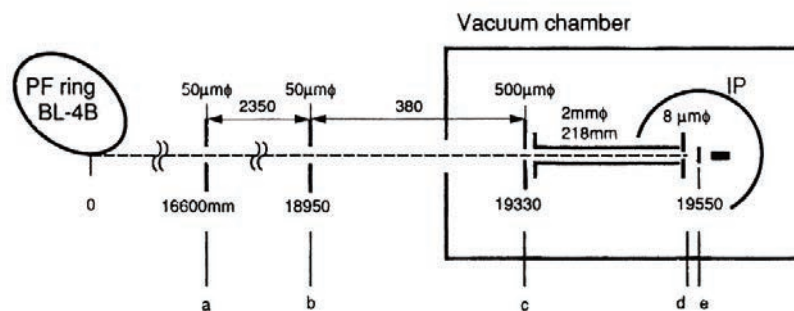


図 13.103 微小結晶・微小領域観察用の光学系と回折装置 a,b,c: ピンホール, d: マイクロピンホール, e: 試料, IP: イメージングプレート¹²⁶⁾

$$R_{eq} = \frac{\sum [|F_{obs}(ng)| - |F_{obs}(ng')|]^2}{\sum |F_{obs}(ng)|^2} \quad (13.150)$$

ここで ng' は ng と等価な指数を表わす。

サブミクロンの微小結晶、あるいは結晶の数ミクロンの領域の構造精密化をするために初期に PF の偏向電磁石光源のビームラインに設けられた装置（図 13.103）では、微弱な回折強度に対してバックラウンド強度を低減させる必要から集光系を用いず、ビームラインの 2 箇所に置いた $50 \mu\text{m}\phi$ のピンホールによってビームを絞り、空気散乱をなくするために真空槽に置かれた回折装置に導く。試料の直前に $1.6 \mu\text{m}\phi$ のマイクロピンホールを置いてさらにビームを絞り、発散角も $40 \mu\text{rad}$ にしている。ラウエ図形はイメージングプレートに撮影された。試料が $0.8 \mu\text{m}\phi$ の球状モリブデンの場合、14 個のラウエスポットが得られ、その解析から試料結晶はスピネル型双晶になっており、双晶の体積比と温度因子が求められた。また、宇宙空間にある直径 1 mm 以下の固体微粒子である宇宙塵なども調べられている。

13.8.2 高輝度マイクロビームによる超小サイズ単結晶の構造^{130, 131)}

単結晶の構造解析はふつう単色 X 線を用いて行われるが、光源の高輝度光学系と検出系の高度化に伴ってビームサイズの縮小化が図られ、より微小な単結晶の解析ができるようになっていく。

(1) ヘリカルアンジュレーターとゾーンプレートの利用 — 粉末試料の 1 粒子の単結晶^{130, 131)}

SPring-8 の高フラックスビームラインは、ヘリカルアンジュレーターを利用しており、高調波は軸外に放射されるので、軸上の放射光をスリットにより取り出すと、1 次光だけの準単色光 ($\Delta E/E \sim 2\%$) が得られる。フラックスは $\sim 10^{15}$ photons/s である。アンジュレーターの磁石間隔を変えることにより 8 ~ 17 keV を選択できる。このあとに図 13.104 のように位相型ゾーンプレートを置き、ビームを集光させる。 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ のビームが縦 $1.4 \mu\text{m}$ 、横 $2.9 \mu\text{m}$ に集光し、フラックス密度は約 400 倍になっている。ゾーンプレートと OSA (order sorting aperture)、および試料センタリング用光学顕微鏡は 1 軸ステージ上に載っており、測定・センタリング時に入れ替わる。

この計測系を用いて、粉末試料中に含まれるサブミクロンサイズの 1 粒子単結晶の構造解析が行われた。試料は BaTiO_3 である。結果を図 13.105 に示す。なお、 BaTiO_3 粒子の粒径と格子定数は、いまの場合と粉末回折で非常によく一致している。

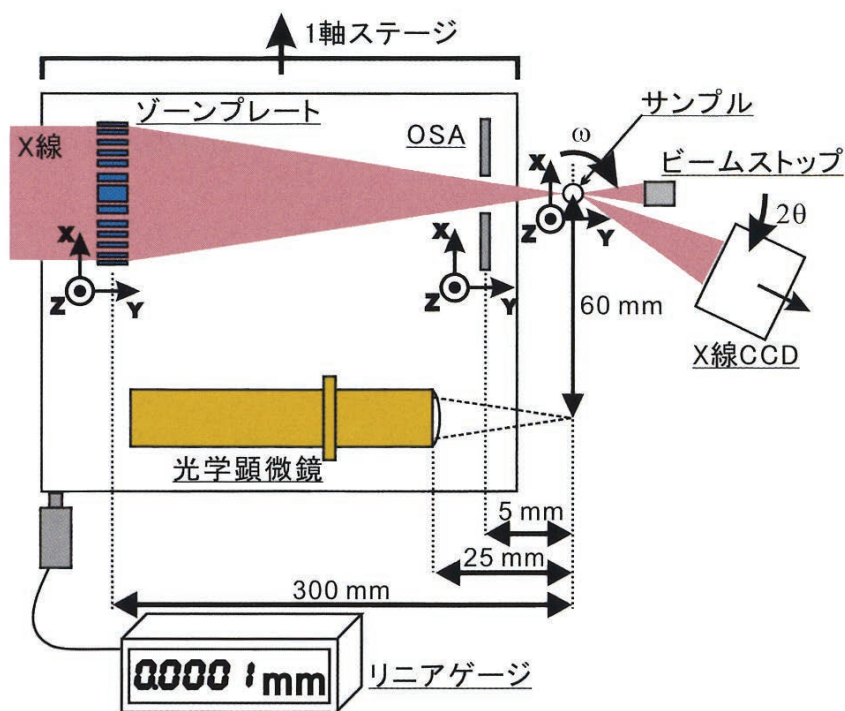


図 13.104 位相ゾーンプレート集光光学系と精密ゴニオメーター 集光光学系のゾーンプレートと OSA(order sorting aperture) は、試料センタリング用光学顕微鏡とともに1軸ステージ上に載っており、測定/センタリング時に入れ替わる。精密ゴニオメーターは ω 軸と 2θ 軸をもつ。 ω 軸は振動写真を撮るために偏芯誤差が $\pm 100 \text{ nm}/360^\circ$ のエアベアリングを用いている。 2θ 軸はX線 CCD 検出器を載せる¹³¹⁾。

(2) 真空封止ハイブリッドアンジュレーターと超平坦ミラーの利用 — タンパク質微小単結晶¹³²⁾

SPring-8 の理研ターゲットタンパクビームラインでは、真空封止ハイブリッドアンジュレーターからの高輝度光を超平坦ミラーで2次元集光させて、試料位置で $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 角サイズで $6 \times 10^{10} \text{ photons/sec}/\mu\text{m}^2$ のマイクロビームが得られ、2010 年から利用に供されている。この $1 \mu\text{m}$ 角のマイクロビームにより、 $10 \mu\text{m}$ サイズの膜タンパク質微小結晶から $3 \text{ \AA}$ の分解能で構造が決定された。タンパク質の放射線損傷を低減させるため、マイクロビームでの結晶上のX線照射位置を移動させるヘリカルデータ収集法が採用されている。

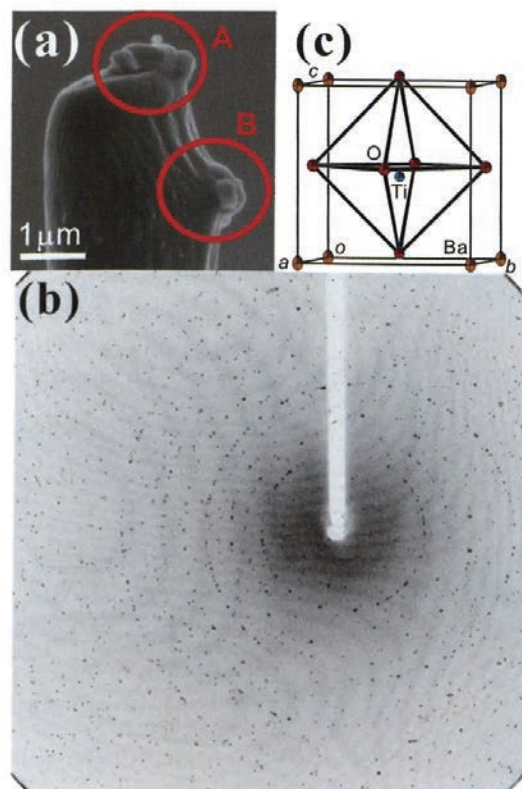


図 13.105 (a) 測定した BaTiO_3 試料の SEM 像 A, B の位置に数粒の粒子が接着されている. (b) 回折像 回折イメージは 360 枚のイメージを 1 枚に重ねている. 水平方向の測定範囲は $-30^\circ \sim 60^\circ$ である. (c) 得られた構造の ORTEP 図 (原子が 50% の確率で内部に存在する楕円体を描き, 結合を表わす棒でつないだ分子構造図)¹³¹⁾

参考文献

- 1) JASRI 研究調整部, 広報室: SPring-8 学術成果集「夢の光を使ってサイエンスの謎に挑む」理化学研究所, 高輝度光科学研究センター (2010).
- 2) 大場茂, 矢野重信編著: 「X線構造解析」化学者のための基礎講座 12, 朝倉書店 (1999).
- 3) 桜井敏雄: 「X線結晶解析の手引き」応用物理学選書, 裳華房 (1983).
- 4) 中川敦史: 日本結晶学会誌 **48** (2006)249.
- 5) D. Sayre: Acta Cryst. **5** (1952)60.
- 6) J. Karle and H. Hauptman: Acta Cryst. **9** (1956) 635.
- 7) 伊藤徹三: 日本結晶学会誌 **38** (1996)324.
- 8) K. Hasegawa, K. Hirata, T. Shimizu *et al.*: J. Appl. Cryst. **42** (2009) 1165.
- 9) 坂部知平: 構造生物 Vol. 6 ,No. 1 (2000).
- 10) 文部科学省量子放射線研究推進室: 平成 22 年度の報道発表.
- 11) 山本雅貴, 平田邦生, 引間孝明他: YAKUGAKU ZASSHI **130** (2010) 641.
- 12) T. Ueki and M. Yamamoto: Structure **7** (1999) R183.
- 13) M. Yamamoto, T. Kumasaka, T. Fujisawa and T. Ueki: J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 222.
- 14) 山本雅貴: 日本結晶学会誌 **48** (2006) 199.
- 15) 河本正秀, 清水伸隆, 馬場清喜他: 放射光 **21** (2008) 194.
- 16) 山野昭人, 佐藤貴久, 長谷川智一: 構造生物 **10** (2004) 1.
- 17) 竹中章郎: 日本結晶学会誌 **48** (2006) 311.
- 18) 若槻壮市: 日本結晶学会誌 **47** (2005) 380.
- 19) 月原富武: 日本物理学会誌 **51** (1996)506.
- 20) T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita *et al.*: Science **269** (1995) 1069.
- 21) 月原富武: 日本物理学会誌 **51** (1996)506.
- 22) K. Palczewski, T. Kumasaka, T. Hori *et al.*: Science **289** (2000) 739.
- 23) 宮野雅司, 熊坂 崇, 堀 哲哉, 山本雅貴: SPring-8 Information **5** (2000) 394.
- 24) 難波啓一: SPring-8 News No.2 (2002) 2.
- 25) F. A. Samatey, K. Imada, S. Nagashima *et al.*: Nature **410** (2001) 331.
- 26) 豊島 近, 野村博美: SPring-8 News No.9 (2003) 2.
- 27) C. Toyoshima, H. Nomura and T. Tsuda: Nature **432** (2004) 361.
- 28) 中井 泉, 泉 富士夫編著: 「粉末 X 線解析の実際」朝倉書店 (2002) .
- 29) 泉 富士夫: 理学電機ジャーナル **31**, **2** (2000) 17.
- 30) 虎谷秀穂: 日本結晶学会誌 **34** (1992) 86.
- 31) E. Nishibori, T. Ogura, S. Aoyagi and M. Sakata: J. Appl. Cryst. **41** (2008) 292.
- 32) 坂田 誠, 西堀英治, 澤 博: 日本結晶学会誌 **53** (2011) 269.
- 33) 高田 昌樹, 西堀英治, 坂田 誠: まてりあ **40** (2001) 267.

- 34) 井田 隆：日本結晶学会誌 **49** (2007) 347.
- 35) H. Toraya, H. Hibino and K. Ohsumi: J. Synchrotron Rad. **3** (1996) 75.
- 36) 坂田 誠：日本結晶学会誌 **30** (1988) 135.
- 37) 坂田 誠：理学電機ジャーナル **24 (2)** (1993) 9.
- 38) 坂田 誠：日本結晶学会誌 **36** (1994) 192.
- 39) D. M. Collins: Nature **298** (1982) 49.
- 40) 高田 昌樹, 坂田 誠：応用物理 **72** (2003) 1171.
- 41) M. Takata: Acta Cryst. A **64** (2008) 232.
- 42) T. Saka and N. Kato: Acta Cryst. A **42** (1986) 469.
- 43) M. Sakata and M. Sato: Acta Cryst. A **46** (1990) 263.
- 44) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata *et al.*: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2008.
- 45) 高田 昌樹：日本結晶学会誌 **41** (1999) 112.
- 46) 西堀英治：日本結晶学会誌 **48** (2006) 216.
- 47) M. Takata, E. Nishibori and M. Sakata: Z. Kristallogr. **216** (2001) 71.
- 48) M. Wada and N. Kato: Acta Cryst. A **33** (1977) 161.
- 49) T. Takama, N. Noto, K. Kobayashi and S. Sato: Japan. J. Appl. Phys. **22** (1983) L304.
- 50) 高橋敏男, 菊田惺志：応用物理 **55** (1986) 978.
- 51) S. Kikuta: Phys. Stat. Sol. (b) **45** (1974) 333.
- 52) 高橋敏男：日本金属学会会報 **28** (1989) 203.
- 53) 高橋敏男：固体物理 **23** (1988) 780.
- 54) 菊田惺志：表面科学 **10** (1989) 666.
- 55) T. Takahashi, K. Izumi, T. Ishikawa and S. Kikuta: Surf. Sci. **183** (1987) L302.
- 56) T. Takahashi and S. Nakatani：Surf. Sci. **282** (1993) 17.
- 57) M. Takahashi, S. Nakatani, Y. Ito, T. Takahashi, X. W. Zhang and M. Ando: Surf. Sci. **357-358** (1996) 78.
- 58) E. Vlieg: J. Appl. Cryst. **30** (1997) 532.
- 59) P. Eisenberger and W. C. Marra: Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 1081.
- 60) J. Bohr, R. Feidenhans, I. M. Nielsen *et al.*: Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1275.
- 61) I. K. Robinson, W. K. Waskiewicz, P. H. Fuoss *et al.*: Phys. Rev. B **33** (1986) 7013.
- 62) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: Surf. Sci. **164** (1985) 367.
- 63) K. Akimoto, I. Hirosawa, T. Tatsumi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1225.
- 64) 水木純一郎：Radioisotopes **47** (1998) 344.
- 65) T. Takahashi, S. Nakatani, T. Ishikawa and S. Kikuta: Surf. Sci. **191** (1987) L825.
- 66) 高橋敏男, 中谷信一郎：表面科学 **13** (1992) 2.
- 67) H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani *et al.*: Phys. Rev. B **68** (2003) 035330.
- 68) 高橋敏男, 田尻寛男, 隅谷和嗣, 秋本晃一：Photon Factory News **21**, No.1 (2003) 21.
- 69) T. Takahashi, H. Tajiri, K. Sumitani *et al.*: Surf. Rev. and Lett. **10** (2003) 519.
- 70) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirosawa *et al.*: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 2236.
- 71) 秋本晃一：日本結晶学会誌 **39** (1997) 45.
- 72) 坂田修身：日本結晶学会誌 **55** (2013) 171.
- 73) H. Tajiri, O. Sakata and T. Takahashi: Appl. Surf. Sci. **234** (2004) 403.
- 74) O. Sakata, W. Yashiro, D. R. Bowler *et al.*: Phys. Rev. B **72** (2005) 121407(R).

- 75) 田尻寛男, 高橋敏男: 放射光 **22** (2009) 131.
- 76) 伊藤正時: SPring-8 News No.4 (2002).
- 77) M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta *et al.*: Surf. Sci. **514** (2002) 227.
- 78) 中村将志, 星 永宏, 伊藤正時, 坂田修身: 放射光 **21** (2008) 187.
- 79) 高橋敏男, 菊田惺志: 応用物理 **47** (1978) 853.
- 80) 菊田惺志: 応用物理 **65** (1986) 697.
- 81) B. W. Batterman: Phys.Rev. **133** (1964) A759.
- 82) S. Annaka, S.Kikuta and K. Kohra: J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 1559.
- 83) S. Kikuta, T. Takahashi and Y. Tuji: Phys. Letter **50A** (1975) 453.
- 84) T. Takahashi and S. Kikuta: J. Phys. Soc. Japan **46** (1979) 1608.
- 85) T. Ohta, H. Sekiyama, Y. Kitajima *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) L475.
- 86) P. L. Cowan, J. A. Golovchenko and M. F. Robbins: Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 1680.
- 87) 秋本晃一, 菊田惺志: 日本結晶学会誌 **26** (1984) 228.
- 88) K. Akimoto, T. Ishikawa, T. Takahashi and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 1425.
- 89) E. Vlieg, A. E. M. J. Fischer, J. F. van der Veen *et al.*: Surf. Sci. **178** (1986) 36.
- 90) P. L. Cowan: Phys. Rev. B **32** (1985) 5437.
- 91) O. Sakata and H. Hashizume: Acta Cryst. A **51**(1995) 375.
- 92) 杉山宗弘: 放射光 **11** (1998) 229.
- 93) A. Saito, K. Izumi, T. Takahashi and S.Kikuta: Phys. Rev. B **58** (1998) 3541.
- 94) M. Sugiyama, S. Maeyama, S. Heun and M. Oshima: Phys. Rev. B **51** (1995) 14778.
- 95) J. M. Ziman: “Models of Disorder”, Cambridge Univ. Press (1979).
- 96) 西川恵子 (分担執筆): 『結晶評価技術』, 小川智哉他編集, 朝倉書店 (1993) .
- 97) 梅咲則正: 化学工業 No.7 (1998) 503.
- 98) T. Ichikawa: Phys. Stat. Sol. (a) **19** (1973) 707.
- 99) Y. Waseda and M. Ohtani: Sci. Rep. RITU **23** (1971/72) 188.
- 100) 田村剛三郎, 乾 雅祝, 松田和博, 石川大介: リガクジャーナル: **35** (2004) 28.
- 101) S. Hosokawa, T. Matsuoka and K. Tamura: J. Phys. Condens. Matter **3** (1991) 4443.
- 102) 田村剛三郎, 細川伸也: 固体物理 **29** (1994) 351.
- 103) M. Inui, X. Hong and K. Tamura: Phys. Rev. B **68** (2003) 094108.
- 104) Y. Waseda and S. Tamaki: Z. Phys. B **23** (1976) 315.
- 105) Y. Waseda, E. Matsubara and K. Sugiyama: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A **34** (1988) 1.
- 106) 杉山和正, 齋藤正敏, 早稲田嘉夫, 松原英一郎: 日本結晶学会誌 **39** (1997) 20.
- 107) 早稲田嘉夫, 齋藤正敏: 放射光 **10** (1997) 299.
- 108) 鈴谷賢太郎, 小原真司: まてりあ **41** (2002) 207.
- 109) 小原真司, 大石康生, 高田昌樹他: 日本結晶学会誌 **47** (2005) 123.
- 110) 八木健彦: 日本結晶学会誌 **41** (1999) 3.
- 111) 辻 和彦: Radioisotopes **47** (1998) 713.
- 112) 竹村謙一: 日本結晶学会誌 **41** (1999) 11.
- 113) 下村 理: 極限状態を見る放射光アナリシス (尾嶋正治編, 学会出版センター, 2002) p.147.
- 114) K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura and Y. Fujii: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1881.
- 115) 藤井保彦: 日本結晶学会誌 **30** (1988) 185.
- 116) 藤井保彦, 竹村謙一, 下村理: 固体物理 **24** (1989) 399.

- 117) H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura et al.: High Pressure Research **14** (1996) 335.
- 118) 片山芳則: 放射光 **14** (2001) 116.
- 119) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi et al.: Nature **403** (2000) 170.
- 120) T. Irifune, N. Nishiyama, K. Kuroda et al.: Science **279** (1998) 1698.
- 121) 入舩徹男: SPring-8 利用者情報 5 月 (1998) 20.
- 122) M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura et al.: Science **304** (2004) 855.
- 123) 廣瀬 敬, 河村雄行: 固体物理 **40** (2005) 129.
- 124) I. G. Wood, P. Thompson and J. C. Mattheumann: Acta Cryst. B **39** (1983) 543.
- 125) K. Ohsumi, K. Hagiya and M. Ohmasa: J. Appl. Cryst. **24** (1991) 340.
- 126) K. Ohsumi, K. Hagiya, M. Uchida et al.: Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1448.
- 127) 萩谷健治: 放射光 **10** (1997) 264.
- 128) 大隅一政: 日本結晶学会誌 **41** (1999) 25.
- 129) 理研, JASRI: SPring-8 学術成果集 2010.3. p.57.
- 130) N. Yasuda, H. Murayama, Y. Fukuyama et al.: J. Synchrotron Rad. **16** (2009) 352.
- 131) 安田伸広, 福山祥光, 金 延恩 他: 日本結晶学会誌 **51** (2009) 201.
- 132) 山本雅貴: 放射光 **27** (2014) 282.

索引

記号／数字

表面格子とその逆格子	506
(1 × 1) 構造の逆格子	506
α ヘリックス	485
β シート	485
$\rho(r)$ の自己相関関数	479
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° 構造	516
<i>ab initio</i> 粉末構造解析	494
1 次構造	485
1 次のボルン近似理論	477
20 種類のアミノ酸	485
2 次元検出器	478
2 次元単位格子の位相問題	511
2 次元格子の構造因子	510
2 次元単位格子	506
2 次構造	485
2 次放射収量の異常	528
3 次構造	485
4 軸型単結晶回折計	478
4 次構造	485

A

ATP 合成酵素	488
----------	-----

B

BaTiO ₃	559
BL32XU	486

C

CCD 検出器	478
CTR 散乱	505

D

DAS モデル	513
DNA の 2 重らせんモデル	488
DNA の X 線回折写真	488

E

EME 加工	486
--------	-----

G

G タンパク質共役受容体	488
--------------	-----

H

HCT(honeycomb chained triangle) モデル	520
-------------------------------------	-----

I

IET(inequivalenttriangle) モデル	520
-------------------------------	-----

K

K-B ミラー	486
---------	-----

L

L-B 膜 (ラングミュア・プロジェクト (Langmuir-Blodgett) 膜)	534
---	-----

M

MEM/リートベルト法	499
-------------	-----

N

NMR (核磁気共鳴法)	485
--------------	-----

P

PF-AR	508
-------	-----

R

RHEED	508
R 因子 (Reliability Factor)	493
R 因子 (reliability factor)	485

S

S(Sulfur)-SAD 法	487
Si(111)-7 × 7 再構成構造	512
SiK α 光電子	530
SPring-8	486, 508
STM による構造提案	522

T

tangent 関係式	481
-------------	-----

X

X 線回折・散乱法による構造解析	477
X 線定在波法	528, 530, 534
X 線表面回折法	513

あ

アミノ酸の配列	485
アモルファス Si	514
アンダーポテンシャル析出	527
イオウやリンなどの軽原子の異常分散効果	486
異常分散原子	482
異常分散項	544
異常分散効果	483
位相型ゾーンプレート	559
位相決定	477, 478
位相決定法	486
遺伝子工学	485
遺伝子の情報	485
遺伝的アルゴリズム (genetic algorithm)	494
異方性温度因子	485
イメージングプレート	486
医薬品開発	489
ウシ心筋のチトクロム c 酸化酵素	488
宇宙塵	559
運動学的回折理論	516
運動学的理論	477
液体水銀	539
液体窒素で急速に凍結	486
液体鉄	538
エバネッセント波 (減衰波)	509
エビタキシャル薄膜	532
エワルド球	510
エワルドの作図法	510
円筒状イメージングプレート	525
大型デバイ-シェラーカメラ	494
大阪大学蛋白質研究所	485
オージェ電子	528, 532
折りたたみ過程 (folding)	485
温度因子	478, 492

か

回折強度	478
------	-----

回折強度の測定	486	試料結晶の調整	485
回折スポットの数	478	結晶試料を回転振動	478
回折スポットの指数づけ	477	試料の化学組成	477
回折装置	477	試料の密度	477
回転結晶カメラ	478	真空封止ハイブリッドアンジュレーター	560
界面の超構造	509	シンブル構造	506
ガウス関数	492	水銀重原子置換	486
カルシウムイオン	491	水溶性タンパク質	488
カルシウムポンプ	490	スピネル結晶 (MgAl_2O_4)	558
干渉距離	525	スロープエラー	486
かんらん石	549	整数次ロッド	506
擬似ヴォイト関数	492	生体高分子結晶	481
軌道整列	500	生体高分子の結晶	477
逆格子点	479	セイヤーの関係式	480
逆格子の基本ベクトル	507	生理活性分子 (ペニシリン)	488
逆格子ロッド	518	生理活性をもつ立体構造	485
逆モンテカルロ法	548	積層欠陥 (Stacking fault)	513
吸収を無視した場合	479	セレノメチオニン (Selenomethionine, Se-Met) を用いた	
吸着原子 (Adatom)	513	MAD 法	487
吸着構造	507, 518	全反射臨界面角	509
共吸着構造	527	走査型トンネル顕微鏡	513
巨大分子用ワイセンベルグカメラ	486	ソーラースリット	494
近似構造	484		
金重原子置換	486	た	
筋小胞体	491	ダーウィン流理論	516
金属細線の撮影	524	ターゲットタンパクビームライン	560
金属内包フラーレン	500	第一原理計算	523
蛍光X線	528	対称中心をもつ構造	480
結晶系を仮定	477	大腸菌	485, 490
結晶構造因子	479	ダイマー (Dimer)	513
結晶構造因子の位相	482	ダイヤモンド型構造	506
結晶構造解析	477	大量発現系の確立	485
結晶構造の精密化	484	多重同型置換法 (MIR 法)	481
結晶トランケーションロッド	515	タバコモザイクウィルス	488
結晶表面からの散乱	506	多波長異常分散法 (multiple wavelength anomalous dispersion method, MAD)	483, 523
原子散乱因子	479	単位格子あたりの原子数	477
高圧下における構造解析	551	単位格子ベクトル	506
高圧発生装置	551	単一同型置換法 (SIR 法)	481
光合成活性中心	488	単結晶アナライザー	494
格子定数の決定	477	単結晶のサイズ	478
構造解析	477	タンパク質複合体	485
構造パラメーターの最適化	491	タンパク質結晶	478
構造評価	477	タンパク質結晶の解析	485
構造不変 (structure invariant) な関係	480	タンパク質構造解析	523
高速 CMOS 検出器	486	タンパク質構造データベース (Protein Data Bank, PDB)	485
光電子	528, 532	タンパク質の構造の階層性	485
高等動物の膜タンパク質	488	タンパク質固有な機能発現	485
コンピューター・シミュレーション	547	タンパク質超微小結晶の構造回折	486
コンプトン散乱	529	タンパク質の大量生産と結晶化	485
さ		タンパク質複合体	486
再構成構造	506, 509	タンパク質結晶を重原子試薬の溶液に浸漬	481
再構成した 2×2 構造	511	チャンネル	488
最小2乗法	484	超イオン導電ガラス	546
最小2乗法による精密化	477	高輝度マイクログリム	559
最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method, MEM)	496	超格子反射	513
差フーリエ合成による精密化	477	超格子面	506
サブユニット	485, 488	超高真空槽	508
差分合成	484, 496	超構造	509
サルモネラ菌	490	長尺ソーラースリット	494
参照分子	487	長周期構造	506, 523
散漫な散乱	515	超臨界相図	539
散乱波の干渉	510	直接法 (direct method)	479
尺度因子	492	ツインドメイン	522
重原子同型置換結晶	483	低エネルギー SAD 法	487
重原子誘導体結晶 (derivative crystal)	481	デルタ関数	479
重原子の位置決定	479	デルタ関数的ラウエ関数	515
重原子の座標決定	481	電子顕微鏡	485
消滅則から空間群を決める	477	電子密度分布 $\rho(r)$ を計算	477
初期位相	487	透過型X線回折法	524
		透過高速電子回折法	513

同型置換法	481	プロファイル関数	492
動径分布関数	545	分子置換法 (Molecular Replacement Method, MR)	487
動的な構造変化の追跡	477	分数次ロッド	506
等方性温度因子	485	粉末回折法による結晶構造解析	491
トライマー	522	ペプチド結合	485
トライマー構造	506	ヘモグロビン (赤血球中で酸素を運ぶタンパク質)	488
トランケーション・ロッド	515	ヘリカルアンジュレーター	559
トランケーション・ロッド	510	ベリリウム窓	508
な		ペローズ	508
ナノマシン	490	ペロブスカイト型マンガン酸化物	500
軟X線定在波法	534	偏光因子	492, 558
ネイティブ結晶 (native crystal)	481	べん毛繊維	490
熱散漫散乱	527	べん毛のスイッチ機構	489
は		放射光粉末回折計	494
バイフット対	482, 484	放射線損傷	486
白色ラウエ法	557	ポリペプチド鎖	485
パターソン関数 (Patterson function)	479, 512	ポンプタンパク質	491
パターソン関数 (Patterson function) 法	479	ま	
パターソン図	511, 524	膜タンパク質	486
パターンフィッティング	493	膜タンパク質 (membrane protein)	488
パターン分解法	493	膜タンパク質のけっしょうか	488
波長に依存しない結晶構造因子	484	マルタン (MULTAN, Multiple Tangent Formula Method)	481
白金重原子置換	486	マルチアンビル型高圧発生装置	551
ハニカム構造	506, 527	ミオグロビン (筋肉中で酸素を貯蔵するタンパク質)	488
バルク構造	506	ミラー指数	507
バルク反射	506	無機物質の結晶	477
ピアソン VII 関数	492	目的分子	487
ピーク, エッジ, リモート	482	モザイク結晶	477
微小角入射	508	や	
微小角入射回折法	508	溶媒領域平滑化	487
微小角反射	508	ら	
非晶質合金	544	ラウエ関数	505
非晶質鉄	538	ラウエ条件	505
非整数次ロッド	523	らせん高分子の回折理論	488
非対称単位 (asymmetric unit)	487	リートベルト解析	493
ヒトゲノム (全遺伝情報) の解読	485	リートベルト法	491
表面粗さの評価	518	リボゾーム	488
表面回折法	523	良質の単結晶の用意	477
表面吸着構造	506	類似のタンパク質の立体構造	487
表面構造解析用 6 軸 X 線回折計	508	ローレンツ因子	478, 492, 558
表面の回折図形	524	ローレンツ関数	492
フーリエ級数	479	ロッドプロファイル法	509, 514
フーリエ合成	477, 484	ロドプシン	488
フォルステライト (Mg_2SiO_4)	549	ロドプシンの立体構造決定	489
複素空間での位相	484	わ	
部分分布関数	544	ワイセンベルグ・カメラ	478
フラジェリン	490	湾曲したイメージングプレート	478
フラジェリン分子	488		
プリセクション・カメラ	478		
ブロッホ波	528		
プロトンポンプ	488		