

蛍光X線を用いた擬コッセル像とその解析

二神, 光次
九州大学応用力学研究所 : 助教授

明石, 義人
九州大学応用力学研究所 : 助手

<https://doi.org/10.15017/4743501>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 40, pp.33-46, 1973-11. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



螢光 X 線を用いた擬コッセル像とその解析

二 神 光 次*
明 石 義 人**

概 要

回転対陰極強力 X 線発生装置より発生する強力 X 線 (Mo, 60 kV, 200 mA) を物質に照射して得られる、発散螢光 X 線 (点源の大きさ約 0.1 mm ϕ) を用いて、試料の擬コッセル像 (反射法) を得た。試料として、LiF, Si, Ge および Fe 単結晶を用いた。また、螢光 X 線を発する物質としては、金属、合金、セラミックスおよびイオン結晶などが用いられた。金属が物質中に十数%しか含まれていない場合でも、その特性 X 線による像が得られた。物質として合金、例えば Fe-Co 合金 (1:1) を用いた場合、極めて波長の近い 2 つの特性 X 線による像が全く同じ実験条件で同時に得られた。擬コッセル像についての解析が行なわれ、正確な方程式について検討された。極めて波長の近い 2 つの特性 X 線を利用した場合の解析手順が示され、実際に鉄単結晶の格子定数の測定に応用した。その精度は 3~4 桁であった。

1. ま え が き

点状 X 線源より発生した特性 X 線を金属単結晶に照射することにより得られる回折像は、コッセル像 (線) と極めて類似したものであることから、擬コッセル像 (線) とよばれ、古くから知られている。1947 年に Lonsdal¹⁾ が、この擬コッセル像を詳細に解析し、ダイヤモンドの結晶構造の解析に応用し、極めて精度の高い結果を得た。以来、この精度が高いということのために、にわかにはいろいろな研究に用いられるようになった。特に金属単結晶においては、格子定数の精密測定^{2)~4)}、結晶内のひずみの分布状態の解析^{5)~8)}、結晶方位の決定^{2), 3)}、および格子欠陥の観察⁷⁾ などに対する有用な実験方法となっている。

しかし、一般にこの方法は、微小焦点からの発散 X 線を得るための特殊な装置が必要であることと、擬コッセル線の幾何学的関係が簡単な数式で表わすことができないため、比較的限られた実験者のみが用いるという傾向があった。しかし、精密測定ができるという点に関しては、他の方法と比較してもすぐれている上に、電子計算機の急速な発展に伴い、複雑な数値計算が簡単にできるようになったため最近再び注目を集めている。

本文では、まず実験方法として最近急速に普及して来た回転対陰極による強力 X 線を物質に照射することにより発生する螢光 X 線を利用して、簡単に擬コッセル像を得る方法について述べる。ついで、擬コッセル像の解析における幾何学的な関係について検討を加え、鉄単結晶の格子定数を擬コッセル像の

* 九州大学助教授、応用力学研究所

** 九州大学助手、応用力学研究所

解析より求める測定例を示す。

2. 実験方法

この実験においては、強力X線を物質に照射して発生する二次的な蛍光X線が用いられた。実験配置の概略図を図1に示す。回転対陰極より発生する強力X線を0.5 mm φのコリメーターで絞り、約1 mm 幅の溝、または約1 mm φの穴をあけた試料を通過させ、蛍光X線を発する物質（今後「蛍光物質」と呼ぶ）に照射する。この蛍光物質より発生する蛍光X線は小さな点源よりの発散X線となり、その前面におかれた試料によって回折され、背面位置におかれたフィルム上に擬コッセル像（反射法）を記録する。

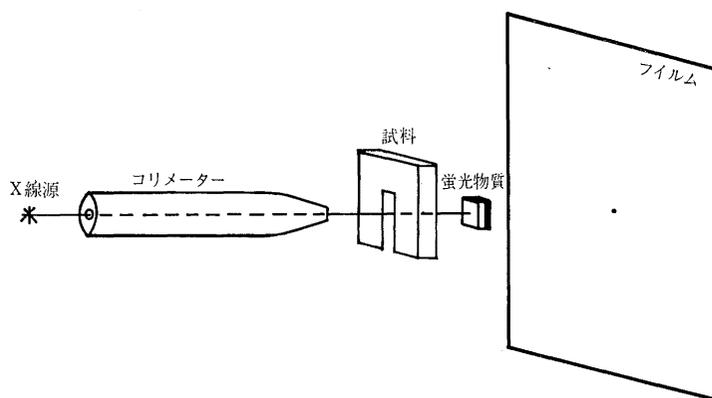


図 1 実 験 配 置 図

蛍光物質としては、金属、合金、セラミックスおよびイオン結晶などを用いることができ、その形状も固体、粉末のいかんにかかわらず用いられる（粉末の場合はパラフィンなどにより固めて用いる）。従来の方法では用いるX線が2, 3のものに限られるが、ここで述べる方法では簡単にあらゆる蛍光X線（特性X線）を利用することができる。特に合金などの場合は同時に2つ以上の $K\alpha$ 特性X線が利用できる。蛍光物質の大きさも 1 mm^2 以上あれば十分で、幾何学的な配置の関係で適当な大きさのものを用いることができる。

試料はもちろん単結晶で、大きさは数 mm^2 以上の大きさ、かつ、滑らかな表面をもつものである。無歪的に溝または穴の加工ができるものが望ましいが、加工できないものについても、試料の平行移動や回転を行ない、十分に解析しうる擬コッセル像を得ることができる。この実験で用いた試料はLiF, Si, GeおよびFeの単結晶である。LiFは $\{100\}$ 劈開面で囲まれた $10\times 10\times 3\text{ mm}^3$ のもので、1 mm幅の溝がダイヤモンドカッターで刻まれている。Siは $15\text{ mm}\phi\times 1\text{ mm}$ のもので、同じく1 mm幅の溝が刻まれている。Siの試料表面は(001)のものと(111)のものが用いられた。Geは $10\times 3\times 1\text{ mm}^3$ のもので、その表面は(111)である。Si, Geはその表面を鏡面仕上げされた後CP-4で腐蝕されている。Feは $10\times 10\times 1\text{ mm}^3$ でその中心に1 mm φの穴が化学研磨($\text{H}_2\text{O}_2+\text{HF}$)であけられている。その表面は(001)にはほぼ平行であり、表面は他の試料に比較して幾分粗い。

発散X線の点源の大きさは、KBrを蛍光物質として置き、X線の照射によって特に濃く青色に着色した部分を測定することにより、0.1 mmφであることがわかった。

X線源より試料(S)までの距離は150 mmであり、試料-蛍光物質(M)は1~3 mm、蛍光物質(M)-フィルム(F)は20~60 mmである。

露出時間は、試料および蛍光物質でまちまちであるが、モリブデン対陰極、60 kV、200 mAの点状X線(約1 mm²)で、フィルムにフジ工業用200番を用いた場合、30分~2時間であった。この程度の露出時間は、X線の写真法による実験では比較的短い露出時間であり、十分に実用になる。

3. 実験結果

得られた擬コッセル像のいくつかの例を写真1~4に示す。写真1は試料にLiF、蛍光物質に高純度Cuを用いたものである。S-Mは4 mm、M-Fは40 mmで、露出時間は1時間である。真円に近い像はCuK α による(004)反射である。他の像についても指数が付けられている。一部の像にかけた部分があるのは(例えば円の下半分の一部)、試料に刻まれた溝のためである。Bragg角(θ)の小さな反射((004)で $\theta=49^{\circ}11'$)ではK α doubletを分離していないが、 θ の大きな反射、{422}($\theta=70^{\circ}10'$)ではK α doubletの分離が観察される。この写真にみられる弱い回折線はK β 線によるものである。

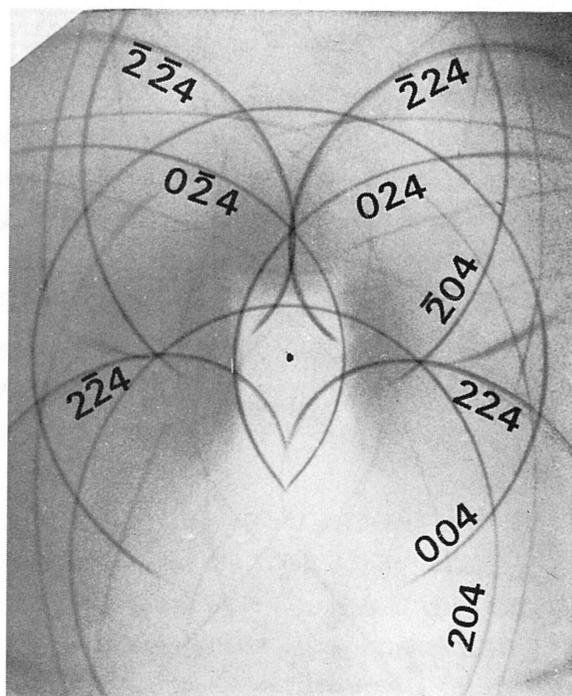


写真1 試料 LiF、蛍光物質 Cu の擬コッセル像

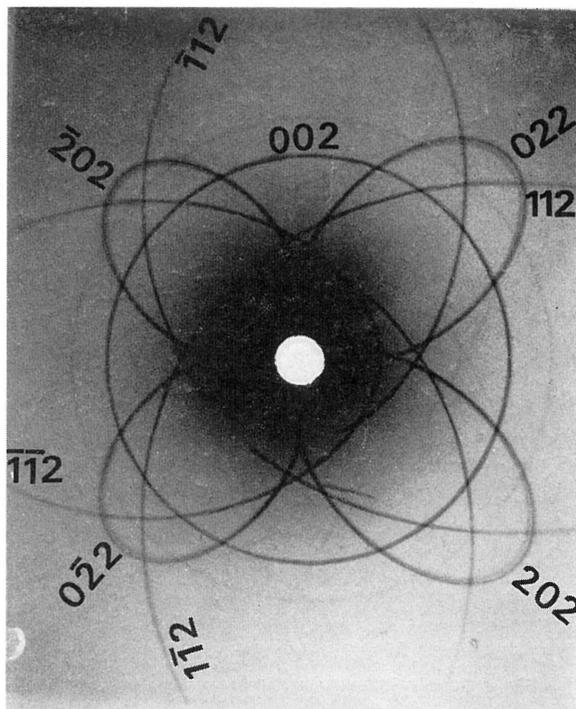


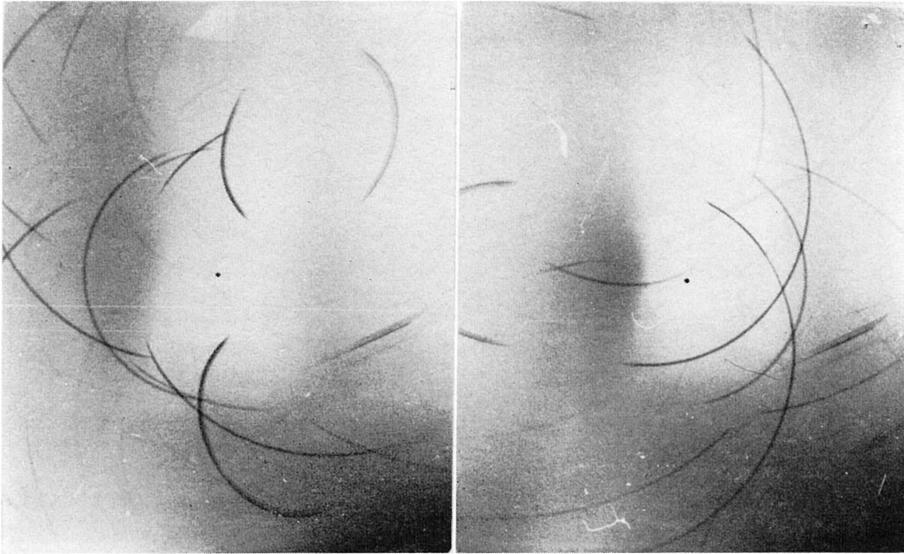
写真 2 試料 Fe, 蛍光物質 Fe の擬コッセル像

写真 2 は試料に鉄単結晶, 蛍光物質に高純度 Fe を用いたものである. S-M は 4 mm, M-F は 15.5 mm で, 露出時間は 30 分である. 円に近いものは, $\text{FeK}\alpha$ による (002) 反射 ($\theta=42^\circ 35'$) である. この場合は入射 X 線の通過が穴であるため, 円の一部が切れることがない. Bragg 角の大きな $\{220\}$ 反射 ($\theta=73^\circ 06'$) では, やはり $K\alpha$ doublet の分離が認められる. 写真 1 に比較して, 像が幾分粗いのは, 表面の粗さによるものであろう.

写真 3 は試料に Ge, 蛍光物質に Fe を用いた場合である. この試料は幅 3 mm で, 加工ができないので, 入射 X 線を試料のすぐ右側を通過させて得られた写真 (a) と, 左側を通過させて得られた写真 (b) の 2 枚を重ね合わせることで, (c) に示したような一枚の合成図を得た. この場合は, 像の一部が切られるが, 解析することはできる. S-M が 3.5 mm, M-F は 40 mm で, 露出時間は 1 時間 30 分である.

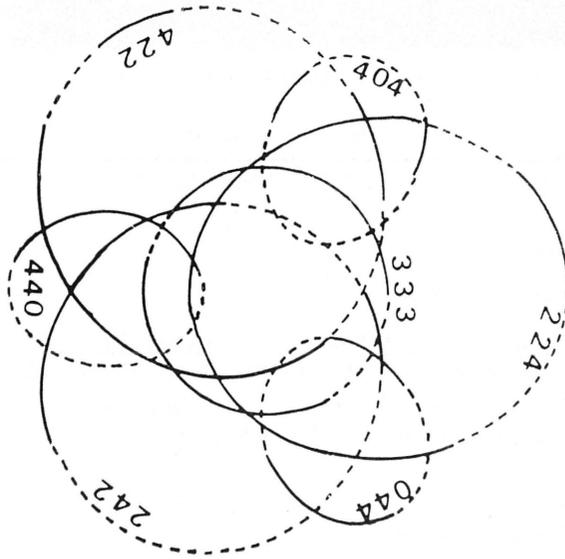
写真 4 は試料を Fe, 蛍光物質を Fe-Co 合金 (Fe:Co=1:1) とした場合の写真である. この場合には, 同時に同じ発生源から発生した $\text{FeK}\alpha$ と $\text{CoK}\alpha$ による像が全く同じ実験条件で記録される. 円に近いものは (002) 反射によるもので, 波長の長い $\text{FeK}\alpha$ ($\theta=42^\circ 35'$) による像が内側に, 波長の短い $\text{CoK}\alpha$ ($\theta=38^\circ 42'$) による像が外側に出ている. S-M は 4 mm, M-F は 13.3 mm で, 露出時間は 1 時間である. このように, ほとんど強度が等しく波長の近い特性 X 線による像を得ることができる.

その他, この実験で行なったいろいろな蛍光物質とその結果を表 1 にまとめて上げるが, 蛍光物質は



(a)

(b)



(c)

写真 3 試料 Ge, 蛍光物質Feの擬コッセル像 ($\frac{3}{4}$)
 入射X線が試料の右側を通過した場合 (a) と左側を通過した場合 (b), (c) は (a) (b) を重ねて得た図である.

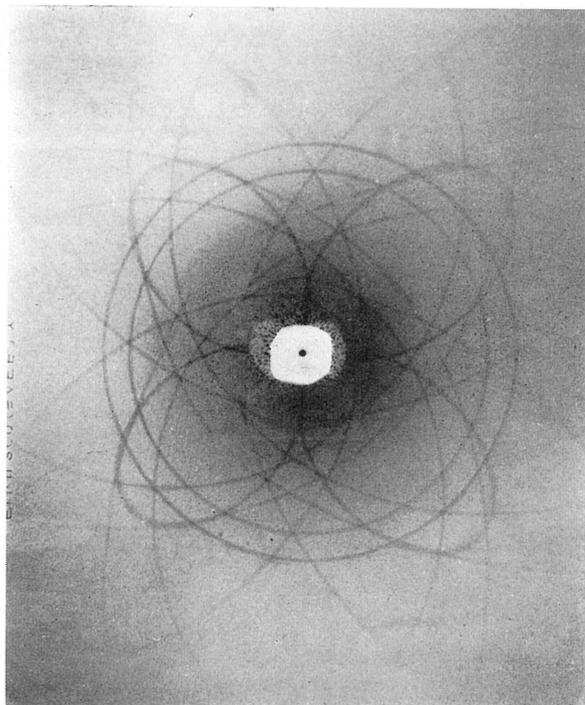


写真 4 試料 Fe, 螢光物質 Fe-Co 合金の擬コッセル像

表 1 実験で用いた螢光物質と結果

METALS	^{22}Ti (powder), ^{23}V , ^{24}Cr , ^{25}Mn , ^{26}Fe , ^{28}Ni , ^{29}Cu , ^{30}Zn ,		EXCELLENT
	^{32}Ge		GOOD
	^{40}Zr , ^{41}Nb , ^{42}Mo		FAINT
ALLOYS	Brass (55 %Cu, 45 %Zn) CuK α , ZnK α Stainless steel (18 %Cr, 8 %Ni) CrK α , FeK α , NiK α Fe-Co (50 %Fe, 50 %Co) FeK α , CoK α Tungsten carbide (18 %Co, 2.5 %TaC) CoK α		EXCELLENT
OTHERS	BaTiO ₃ TiK α , BaL α K ₂ Cr ₂ O ₇ (powder) CrK α		EXCELLENT
IONIC CRYSTALS	CaF ₂ CaK α		GOOD
	KBr BrK α		FAINT

X線励起電圧で制限される。また、たとえ励起電圧は低くても、あまり長い波長のX線を発生するものは、試料によって Bragg 条件を満足しないので、用いることができない。例えば表1において、金属の $^{22}\text{Ti}\sim^{30}\text{Zn}$ (上付き数字は原子番号を示す。) は、励起するためのX線がモリブデン対陰極、加速電

圧 60 kV であるため、強い特性X線 ($K\alpha$) を発生する。従って極めて鮮明な擬コッセル像が得られるが、 ^{82}Ge ではバック・グラウンドのやや強い像が、 $^{40}\text{Zr}\sim^{42}\text{Mo}$ についてはやっと判別しうるような像が得られる。一方、Ti より原子番号の小さいものは励起電圧はより低く従って極めて強い $K\alpha$ 線を発するのであるが、試料における回折の Bragg 条件を満足しない。例えば、 ^{13}Al では $\text{AlK}\bar{\alpha}=8.33681 \text{ \AA}$ を発生するので、ほとんどの試料に対して、 $\lambda/2d=\sin\theta>1$ (d は試料の回折面の面間隔) となり Bragg 条件を満たさない。

Mo より原子番号の大きな元素に対しては、励起電圧が高いため、 $K\alpha$ 線の利用はできない。しかしこのような元素についても、 BaTiO_3 の BaLa にみられるように、L 系列のX線は利用することができる。

合金などについては、含まれている金属元素によって、写真4にみられるような、同時に強い特性X線による像が得られる。この含まれている金属元素の量については、炭化タンゲステン (18% Co, 2.5% TaC) の例のように18%程度の Co を含むものでも $\text{CoK}\bar{\alpha}$ による極めてよい像が得られた。ステンレス・スチール (18% Cr, 8% Ni) では Fe, Cr, Ni の3種による鮮明な像が得られた。このように同時に同じ程度の強度の像を得ることは、極めて波長の近い像を同じ実験条件で得られることになるので、像の解析には有利である。波長の違ったものを用いるためには $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線を用いることも考えられるが、この場合には強度比がかなり違う上に、波長の違いも合金を用いる場合に比べて大きい。例えば、 $\text{FeK}\bar{\alpha}=1.93728 \text{ \AA}$, $\text{FeK}\beta=1.75653 \text{ \AA}$ であるが Fe-Co を蛍光物質として用いれば、 $\text{FeK}\bar{\alpha}$

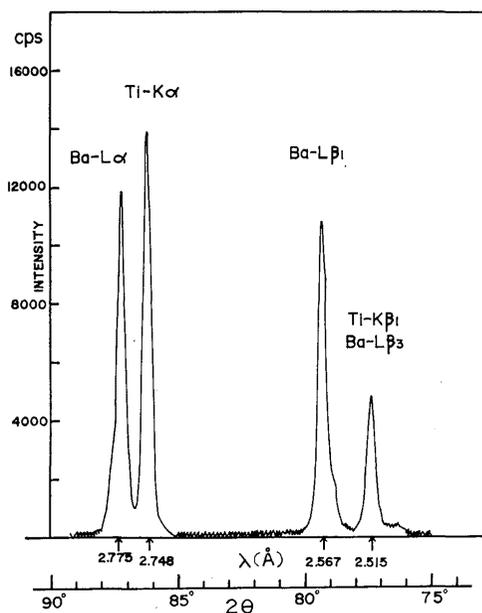


図 2 BaTiO_3 の蛍光分析結果
 分光結晶 LiF, X線管 W, 50 kV, 50 mA
 シンチレーション検出器

により近い波長の $\text{CoK}\alpha=1.79021 \text{ \AA}$ を用いることができ、強度比もほぼ 1:1 である。

BaTiO_7 では $\text{TiK}\alpha$ (励起電圧=4.95 kV, $\lambda=2.748 \text{ \AA}$) と $\text{BaL}\alpha$ (励起電圧=5.99 kV, $\lambda=2.775 \text{ \AA}$) の極めて波長の近いものが利用でき、強度比も蛍光分析の結果 (図 2), 1:0.85 であるので、十分利用できる。

イオン結晶についても実験を試みたが、これらも十分利用できることがわかった。この方法では、この他に、まだ多数の物質を種々の状態で蛍光物質として利用できる。

4. 解析方法とその応用例

4.1. 擬コッセル像の方程式

擬コッセル像の幾何学的な関係の数学的表示については、多くの人達によって種々検討されているが^{2)~6), 9)}, 1968 年 Rozhanskii⁹⁾ らが、これらの像 (線) を円錐曲線であると仮定して、解析を行なうと重大な誤差を含むことを指摘した。その後 Newman¹⁰⁾ によって、正確な方程式が求められた。ここでは Newman の計算に従って解析を試みるが、彼の論文からの引用をも含めて実際の解析手法を以下に述べる。

擬コッセル像の幾何学的関係を図 3 に示す。入射 X 線 O'SO_1 に垂直に、試料表面、蛍光物質面およびフィルム面が互いに平行におかれているとする。入射 X 線は蛍光物質面に照射され、それより発散した蛍光 X 線が試料表面と φ の傾きをなした回折面で Bragg 反射 (Bragg 角 θ) される。蛍光物質面 (S) — 試料表面 (O') の距離を h 、フィルム面 (O_1) — 試料表面の距離を D とする。

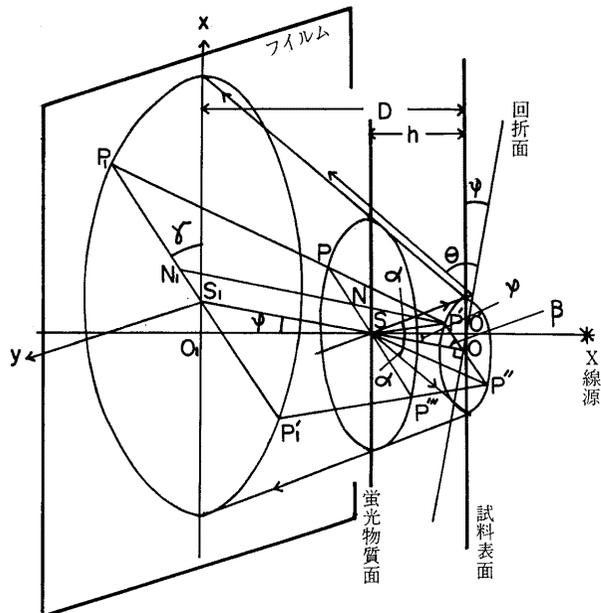


図 3 擬コッセル線の幾何学的関係図

Sより発散した蛍光X線のうち、考えている回折面で Bragg 条件を満足するものが作る円錐の頂角を 2α とする。ここで、 $\alpha=90^\circ-\theta$ の関係がある。また、回折面にたてた垂線を SO とし、直線 SO がフィルム面を切る点を S_1 とする。図3のように x 軸は OO' に平行に、y 軸はそれと直角にとる。即ち y 軸は試料表面と考えている回折面との交線の方向となる。擬コッセル線は、x 軸上に長軸をもつ有心曲線となる。この心はフィルム面上では S_1 、試料面上では O である。今、蛍光物質面上で、S を中心として x 軸より角 γ だけ傾いた点 P、 P'' を考え、この点に対応するフィルム面上、試料面上の各点を P_1 、 P_1' および P' 、 P'' とする。 $\angle SOP'=\beta$ とすると

$$\cos \beta = \sin \varphi \cos \gamma, \tag{1}$$

の関係が得られる。図4に面 $P_1P'P''P_1'$ を示す。この図で $\phi=90^\circ-\beta$ である。従って、

$$\sin \phi = \sin \varphi \cos \gamma, \tag{2}$$

が得られる。

このような幾何学的関係から、まず蛍光物質面上での擬コッセル線の方程式を考える。

平行四辺形 $SPP'P''$ および $SP'P''P'''$ より $SP=SP''=P'P''=OP'+OP''$ であるから、

$$OP' = OS \sin \alpha / \sin \{180^\circ - (\alpha + \beta)\}, \tag{3}$$

$$OP'' = OS \sin \alpha / \sin (\beta - \alpha), \tag{4}$$

$$OS = h / \cos \varphi. \tag{5}$$

従って

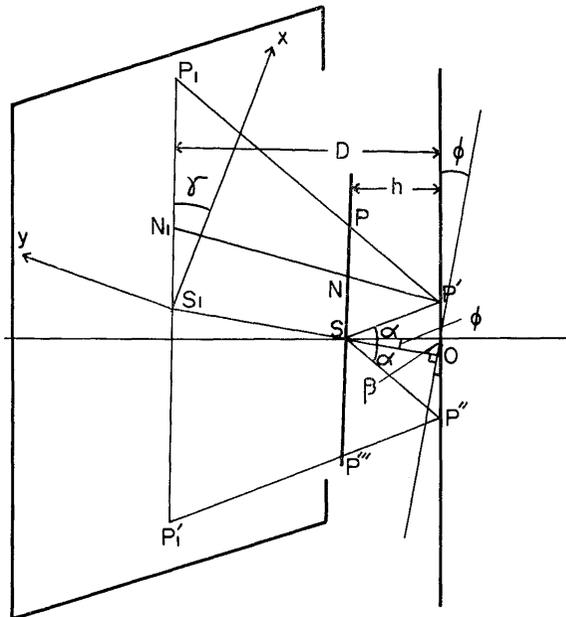


図 4 図 3 の $P_1P'P''P_1'$ 面

$$\begin{aligned}
 SP=r(\gamma) &= \frac{h \sin \alpha}{\cos \varphi} \left\{ \frac{1}{\sin(\beta+\alpha)} + \frac{1}{\sin(\beta-\alpha)} \right\} \\
 &= \frac{h \sin 2\alpha \sin \beta}{\cos \varphi (\cos^2 \alpha - \cos^2 \beta)} \\
 &= \frac{h \sin 2\alpha (1 - \sin^2 \varphi \cos^2 \gamma)^{1/2}}{\cos \varphi (\cos^2 \alpha - \sin^2 \varphi \cos^2 \gamma)}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

(6)式が求める螢光物質面上での擬コッセル線の方程式である。この式で $\gamma=0^\circ, 90^\circ$ は長軸, 短軸の $\frac{1}{2}$ を与える。即ち,

$$r(0^\circ) = \frac{2h \sin 2\theta}{\cos 2\varphi - \cos 2\theta}, \quad (7)$$

$$r(90^\circ) = 2h \cot \theta / \cos \varphi, \quad (8)$$

である。

(6)式を直角座標で表わすと,

$$\begin{aligned}
 &\{x^2(\cos^2 \varphi + \tan^2 \alpha \cos^2 \varphi - \tan^2 \alpha) + y^2\}^2 \\
 &= 4h^2 \tan^2 \alpha (x^2 + y^2 / \cos^2 \varphi), \quad (9)
 \end{aligned}$$

となり, これは4次曲線であることを示している。

$\varphi=0^\circ$ 即ち, 回折面が試料表面であるときは, この式は

$$(x^2 + y^2)^{1/2} = 2h \tan \alpha, \quad (10)$$

となり, 円となる。

つぎに, 螢光物質面と, フィルム面上との関係を求める。

$$\frac{SP}{OP'} = 1 + \frac{\sin(\beta+\alpha)}{\sin(\beta-\alpha)}, \quad (11)$$

$$\frac{S_1 P_1}{OP_1} = 1 + \frac{D \sin(\beta+\alpha)}{h \sin(\beta-\alpha)} = \frac{h \sin(\beta-\alpha) + D \sin(\beta+\alpha)}{h \sin(\beta-\alpha)}, \quad (12)$$

であるので

$$\frac{S_1 P_1}{SP} = \frac{1 + \frac{D \sin(\beta+\alpha)}{h \sin(\beta-\alpha)}}{1 + \frac{\sin(\beta+\alpha)}{\sin(\beta-\alpha)}} = \frac{\sin(\beta-\alpha) + \frac{D}{h} \sin(\beta+\alpha)}{\sin(\beta-\alpha) + \sin(\beta+\alpha)}. \quad (13)$$

従って, フィルム面上での擬コッセル線の方程式は,

$$S_1 P_1 = r'(\gamma) = r(\gamma) \frac{\sin(\beta-\alpha) + \frac{D}{h} \sin(\beta+\alpha)}{\sin(\beta-\alpha) + \sin(\beta+\alpha)}, \quad (14)$$

で与えられる。

この方程式には, 実験条件から決まる定数 D と h , 回折条件から決まる定数 α, φ および測定値 γ が含まれている。

4.2. 解析の手順

実際にフィルム上で擬コッセル像を解析する手順としては、 S_1 点を求めねばならない。もし、フィルム面が螢光物質面と同一であれば、この S_1 点は常に S 点即ち入射X線点となり、解析は極めて簡単になる。このような実験条件はごくまれである。一般には、フィルム面と螢光物質面とは同一ではない。しかし一致していない場合でも、もし他の方法（例えば Laue 写真など）から結晶の方位関係が知られていれば、角 φ が知られるので、 $O_1S_1 = (D-h)\tan\varphi$ で S_1 点を求めることができる。x 軸は、擬コッセル像の長軸である。即ちフィルムの中心 (O_1) を通り、擬コッセル像が左右対称になる直線であるから、像から求めることができる。

仮に、試料の方位関係が知られていない場合でも、長軸の長さ（または短軸の長さ）が予想できれば、擬コッセル像より各回折線に対する指数付けができ、結晶の方位関係を知ることができる。簡単な方法としてはフィルムの位置をかえ、2回露出する方法からも φ を求めることができる。

φ は、このように幾何学的関係を解析することで実験的に求められる。従って、これにより、 S_1 点がフィルム上に求められる。

つぎに、格子定数を求める方法について述べる。螢光物質として合金を用いる方法の利点は、写真4に例示したように、極めて波長の近い、 $K\alpha$ 線を同時に全く同じ実験条件で用いて、擬コッセル像を得られる点である。ここでは、この特徴を生かした解析方法について述べる。図5に、二つの波長の近いX線で得られた一つの回折面による擬コッセル線を図式的に示してある。この図で内側の線（波長 λ_1 ）は外側の線（波長 λ_2 ）より波長の長いものによる ($\lambda_1 > \lambda_2$)。この図で、x 軸、y 軸を求める。x 軸から角 γ をなし、原点を通る直線が線と交わる点を Q_1, P_1 とし、 $P_1S_1 = r'_1$ 、 $Q_1S_1 = r'_2$ とする。(6)、(14)式より、

$$\begin{aligned} \frac{r'_1}{r'_2} &= \frac{\{\sin(\beta - \alpha_1) + \frac{D}{h} \sin(\alpha_1 + \beta)\} \{\sin(\beta - \alpha_2) + \sin(\beta + \alpha_2)\}}{\{\sin(\beta - \alpha_2) + \frac{D}{h} \sin(\alpha_2 + \beta)\} \{\sin(\beta - \alpha_1) + \sin(\beta + \alpha_1)\}} \\ &\quad \times \frac{\sin 2\alpha_1 (\cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \beta)}{\sin 2\alpha_2 (\cos^2 \alpha_1 - \cos^2 \beta)} \\ &= \frac{\tan \beta \left(1 + \frac{D}{h}\right) - \tan \alpha_1 \left(1 - \frac{D}{h}\right) \cdot \tan \alpha_1 (\tan^2 \beta - \tan^2 \alpha_2)}{\tan \beta \left(1 + \frac{D}{h}\right) - \tan \alpha_2 \left(1 - \frac{D}{h}\right) \cdot \tan \alpha_2 (\tan^2 \beta - \tan^2 \alpha_1)}. \end{aligned} \quad (15)$$

ここで下付き数字1, 2は各々内側, 外側の線に対応する Bragg 角より決まるものである。(15)式の左辺は角 γ での内側, 外側の径の比であるので測定から求められる。また、(15)式において、 $\gamma = 90^\circ$ と 270° の点は $\cos \beta$ の $\tan \beta$ への変換、 $\tan \beta = \{(1/\sin^2 \varphi \cos^2 \gamma) - 1\}^{1/2}$ のとき、特異点となるので、ここでの測定は以後の計算処理には用いられない。また、この近傍も大きな誤差を生ずる原因となるので除外する。(15)式の左辺および $\tan \beta$ を測定値とし、 $A = \tan \alpha_1$ 、 $B = \tan \alpha_2$ および $C = D/h$ を未知数として整理する。(15)式はこれらの未知数に対して線型ではないので、直接最小自乗法で処理することができない。ここでは、これら未知数の予想値を考え、それを各々 A_0, B_0, C_0 とし、その補正値を各々

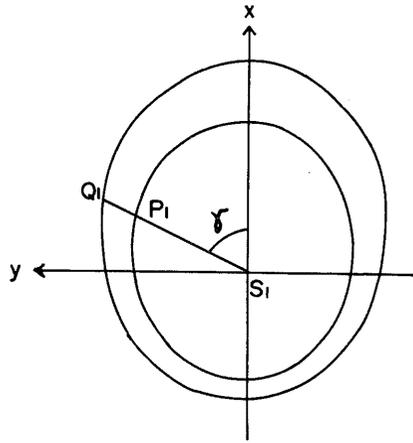


図 5 同一回折面で回折された2つの波長による擬コッセル線の図

$\Delta A, \Delta B, \Delta C$ として, (15) 式に代入し, Taylor 展開を施し, $\Delta A, \Delta B, \Delta C$ についての最小自乗による最確値を求めて, A, B, C を求める. このような手法で, $\tan \alpha_1, \tan \alpha_2$ の最確値が求まる. $\gamma=90^\circ$ (または 270°) の場合は, (2) 式より $\phi=0^\circ$ となり $\beta=90^\circ$ が得られる. 従って (14) 式および (8) 式より

$$r'(90^\circ) = r(90^\circ) \frac{D+h}{2h} = \frac{\cot \theta}{\cos \varphi} (D+h). \quad (16)$$

これより

$$\frac{r_1'}{r_2'} = \frac{\cot \theta_1}{\cot \theta_2} = \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} \quad (17)$$

が得られる.

つぎに考えている回折面の格子定数を d とすると, Bragg 条件より

$$\cos \alpha_1 = \frac{\lambda_1}{2d}, \quad (18)$$

$$\cos \alpha_2 = \frac{\lambda_2}{2d}. \quad (19)$$

これより

$$\frac{\tan^2 \alpha_2}{\tan^2 \alpha_1} = \frac{\lambda_1^2 (4d^2 - \lambda_2^2)}{\lambda_2^2 (4d^2 - \lambda_1^2)}, \quad (20)$$

従って,

$$d^2 = \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2 - \frac{\tan^2 \alpha_2}{\tan^2 \alpha_1} \lambda_2^2 \lambda_1^2}{4\lambda_1^2 - 4\lambda_2^2 \frac{\tan^2 \alpha_2}{\tan^2 \alpha_1}}. \quad (21)$$

これらの式より格子定数 d の最確値を求めることができる.

4.3. 格子定数の測定例

前節で述べた方法により写真4を解析して、鉄の格子定数を測定した。写真4から $\text{FeK}\alpha$ と $\text{CoK}\alpha$ による5組の回折線を選んだ。即ち、(1), 円に近い (002), (2), (112), (3), ($\bar{1}\bar{1}2$), (4), (022), (5), ($\bar{2}02$) である。 r の測定範囲は (1) $0^\circ \leq r \leq 360^\circ$, (2) $40^\circ \leq r \leq 150^\circ$, $210^\circ \leq r \leq 320^\circ$, (3) $40^\circ \leq r \leq 150^\circ$, $240^\circ \leq r \leq 320^\circ$, (4) $30^\circ \leq r \leq 140^\circ$, $210^\circ \leq r \leq 310^\circ$, (5) $40^\circ \leq r \leq 150^\circ$, $210^\circ \leq r \leq 330^\circ$ である。計算結果を表2に示す。第3欄には計測した ψ の値 (この場合は他の方法を用いず、すべてこの写真から求めた。) を、第4欄に計算で求めた各面の格子間隔 (d) を、第5欄には International Tables¹¹⁾にある鉄の格子定数 $a_0=2.8664 \text{ \AA}$ から計算した各面の格子面間隔 (d_0) を示す。第6欄には $|d-d_0|/d_0$ が示されている。これより d と d_0 は、3~4桁の一致が得られていることがわかる。ここで、 $\text{FeK}\alpha$ および $\text{CoK}\alpha$ の波長も International Tables のものを用いた。擬コッセル線の精密な解析では、格子定数測定において、 10^{-5} ぐらいの精度が得られると期待されるが、ここでは、それに比較すれば悪い結果となった。この理由としては、用いた鉄試料そのものによるとも考えられるが、主に次の理由によると考えられる。即ち、従来の擬コッセル線を用いる方法では、十分考えられた幾何学的配置で、かつほとんどの場合、真円の擬コッセル線のみを用いて解析している。本実験では、格子定数の精密測定を主目的とはしていないため、幾何学的配置に十分な注意が払われていないこと、および擬コッセル線の一部を用いて、しかも簡単な方法で解析を行なったことなどが考えられる。このような理由にもかかわらず、ここでは4桁程度の格子定数の一致をみたことは、むしろ良い結果というべきである。

表 2 鉄単結晶の格子定数測定結果

No.	hk l	ψ	d (Å)	d_0 (Å)	$\frac{ d-d_0 }{d_0}$
(1)	002	$1^\circ 31'$	1.433788	1.4332	4.1×10^{-4}
(2)	112	$36^\circ 21'$	1.173089	1.1701	2.6×10^{-3}
(3)	$\bar{1}\bar{1}2$	$35^\circ 45'$	1.175166		4.3×10^{-3}
(4)	022	$47^\circ 09'$	1.013319		1.0124
(5)	$\bar{2}02$	$46^\circ 18'$	1.013847	4.4×10^{-4}	

$\text{FeK}\alpha = 1.93728 \text{ \AA}$, $\text{CoK}\alpha = 1.79021 \text{ \AA}$
 $a_0 = 2.8664 \text{ \AA}$ (International Tables)

5. おわりに

以上入射X線を一度螢光物質に照射し、それより発生する螢光X線を利用して擬コッセル像を得る実験方法とその像の解析法について述べた。

この方法は、実験方法も簡単であり応用範囲は広いと思われる。特に、最近強力X線発生装置の普及がめざましく、従来のX線発生装置でこの方法を用いて、この種の像を得るためには20~40時間あるいは一週間の露出時間を必要としたものが、わずか数十分で撮ることができるようになった。この点も

この方法が実用になった理由である。また、この方法は用いられるX線の波長が多くしかも比較的自由に選べるので、試料についての波長の選択が容易である。

擬コッセル線の解析についても、ここではこの方法の特徴を生かした二つの波長を用いる場合についてのみ結果を示したが、もちろん一つの波長から得られた像を解析することもできる。いずれにしろ、電子計算機の発達で、複雑な数値計算が簡単に遂行できるようになり、従来あまりにも計算が複雑であるがために、用いられないか、少なくとも敬遠されていたこの方法が、再びその精密さのために、今後さらに用いられるようになると思う。この意味で、現在、さらに精度の高い解析方法と、実験装置を計画中である。

最後に、蛍光X線分析について、理学電機株式会社のお世話になった。計算については応用力学研究 所津屋崎海洋災害実験所の電子計算機および九州大学大型電子計算機を使用した。また、プログラム作成にあたっては田中幸子嬢の援助を受けた。ここに記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Lonsdale, K., Divergent-Beam X-Ray Photography of Crystals., *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 240, 1947, pp. 219-250.
- 2) Imura, T., The Study of Deformation of Single Crystals by the Divergent X-Ray Beams., *Bulletin of Naniwa Univ.*, ser. A2, 1954, pp. 51-70.
- 3) Imura, T., A Study on the Deformation of Single Crystals by Divergent X-Ray Beams (Part III)., *Bulletin of Univ. Osaka Prefecture*, ser. A5, 1957, pp. 99-120.
- 4) Imura, T., Weissmann, S. and Slade, Jr, J.J., A Study of Age-Hardening of Al-3.85% Cu by the Divergent X-Ray Beam Method., *Acta Cryst.* 15, 1962, pp. 786-793.
- 5) Ellis, T., Nanni, L. F., Shrier, A., Weissmann, S., Padawer, G. E. and Hosokawa, N., Strain and Precision Lattice Parameter Measurements by the X-Ray Divergent beam Method. I, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, pp. 3364-3373.
- 6) Slade, J. J., Weissmann, S., Nakajima, K. and Hirabayashi, M., Stress-Strain Analysis of Single Cubic Crystals and its Application to the Ordering of CuAu I. Part II, *J. appl. Phys.*, 35, 1964, pp. 3373-3385.
- 7) Hirabayashi, M. and Weissmann, S., Study of CuAu I by Transmission Electron Microscopy., *Acta metallurgica*, 10, 1962, pp. 25-36.
- 8) Newman, B. A. and Weissmann, S., Strain Inhomogeneities in Lightly Compressed Tungsten Crystals., *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, pp. 139-145.
- 9) Lider, V. V. and Rozhanskii, V. N., A New Method for Precision Determination of Interplanar Spacings from Patterns Taken in a Divergent Beam of X-Rays., *Soviet Phys. Solid State*, 9, 12, 1968, pp. 2787-2793.
- 10) Newman, B. A., The Equation of Pseudo-Kossel Curves., *J. Appl. Cryst.*, 3, 1970, pp. 191-193.
- 11) Kasper, J. S. and Lonsdale, K. (General Editor), *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. II and III, The International Union of Crystallography by the Kynoch Press, 1967.

(昭和48年5月29日 受理)