

X線回折による格子定数測定の見誤差について

A班の人達のレポートを読んでいたら、時効熱処理による二相合金の格子定数変化を誤差付きで求めて、その変化が統計的に有意か議論している人がいました。電気抵抗率と Vickers 硬度については、測定結果を誤差付きで求めるように言いましたが、X線回折(XRD)の解析については誤差を全く考えていなかったのも、とても感心しました。折角なのでこの優れたレポートに便乗して、余り詳しく考えて来なかった XRD 測定の誤差について考えてみたいと思います。

まずは結果の紹介から。図1に時効熱処理前の純銅の回折図形を示します。 $2\theta = 43.2^\circ, 50.5^\circ, 74.1^\circ, 89.9^\circ, 95.0^\circ$, および 116.7° の6つの角度にピークが見えます。最後の桁は図から目分量で読み取ったので、もちろん誤差を含みます。また、最後の 116.7° はピークに見えないという意見もあるかも知れません。でもピークかも知れないから、他のピーク同様に解析してみてもおかしくなかったら捨てても遅くはないですよ。さて、Cuの $K\alpha$ 線の波長 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ を用いて、Braggの関係式 ($2d \sin \theta = \lambda$) から散乱角に対応する面間隔を求めると、表1の3列目が得られます。これらが面心立方格子の消滅則で消えない面反射、即ち (hkl) が偶奇非混合の指数を持つ面からの反射であると仮定して立方格子の格子定数を求めると、表1の右端の列の値が得られます。これを見ると各ピークから求めた格子定数は、ほぼ同じ値を示していると考えて良いでしょう。(400)反射もピークであったと考えて大きな問題はなさそうです。

ここで得た6つの格子定数の測定値はほぼ同じ値とは言ってもバラツキがあります。これらの平均及び標準偏差を計算することで、格子定数を誤差付きで求めたものが最初に言及したレポートです。ここで示した例とは系が異なりますが。この例では純銅の格子定数として、平均値 $\bar{a} = 3.622 \text{ \AA}$ 、標準偏差(不偏分散の平方根) $\sigma = 0.0043 \text{ \AA}$ を得ます。 10^{-3} \AA の桁には誤差があることが判ります。

表 1: 各ピークから計算される格子定数の予測値の比較。

番号	散乱角 (度)	面間隔 (\AA)	面指数 (予想)	格子定数 (\AA)
1	43.2	2.094	(1 1 1)	3.628
2	50.5	1.807	(2 0 0)	3.615
3	74.1	1.280	(2 2 0)	3.619
4	89.9	1.091	(3 1 1)	3.619
5	95.0	1.046	(2 2 2)	3.623
6	116.7	0.9057	(4 0 0)	3.623

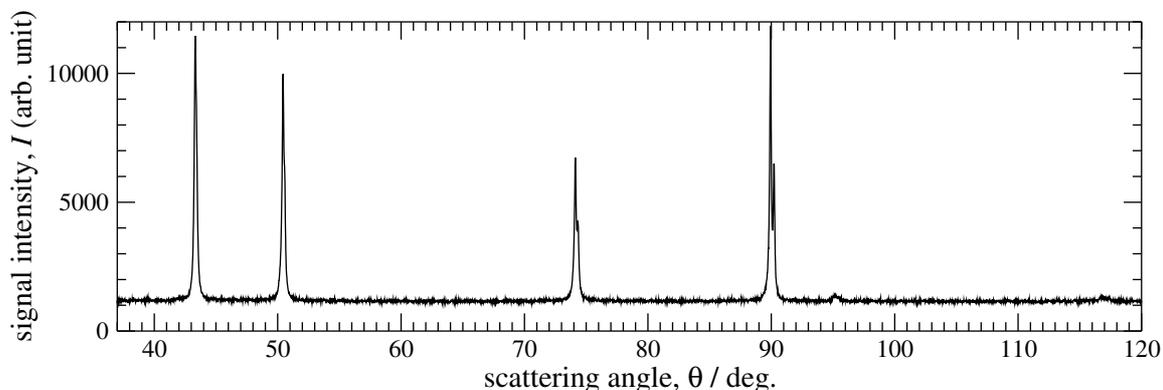


図 1: 純銅の X 線回折パターン。

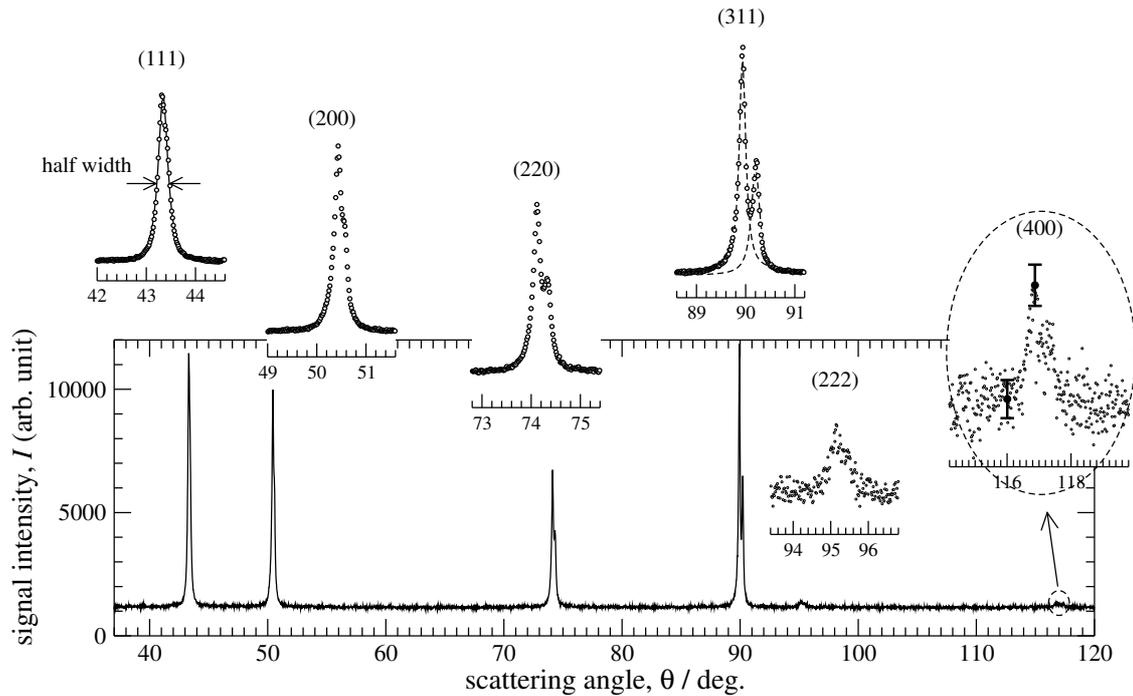


図 2: 純銅の X 線回折パターンの拡大図。

さて、上の議論での (400) ピークの扱いが少々気に入りません。結果が良かったら拾おうなどと言うのはひどいご都合主義で、科学的な態度ではありません。何とかならないでしょうか。実験で大切なのは得られたデータを良く見ることでしょう。とすることで実験結果を良く見てみましょう。図 2 に各ピークの拡大図を付け加えたチャートを示します。少しゴミゴミした絵になってしまいましたが、問題の (400) 反射が一番右側の破線で囲まれた拡大図です。こうして拡大してみると、 117° 付近はまわりに比べて X 線の計数が多い(グラフの縦軸方向が大きい)、つまりピークのように見えます。

もう少し詳しく考えてみます。まず、ピークのない場所でも X 線の計数はゼロになっていないことに着目します。拡大する前の図からも読み取ることができるのですが、この測定では 1200 カウントほどのシグナルがピーク以外のところでも常に観測されています。こうしたノイズを「バックグラウンド」と呼びます。拡大図を見るとわかるのは、バックグラウンドノイズがかなりのバラツキを持っているということです。X 線強度の測定は量子力学的な過程を利用して行なわれるため、測定結果は確定的ではなく確率的なものになるので、条件を一定にしても得られる計数はゆらいでしまうのです。¹ こうしたゆらぎは Poisson (ポワソン) 分布に従うことが知られています。Poisson 分布の標準偏差は、計数が N 回の時は \sqrt{N} になることが知られているので、バックグラウンドのレベルが 1200 カウントなら、その時の標準偏差は $\sqrt{1200} \sim 35$ 位と見積ることができます。この知識を利用して、図 2 では、(400) ピークの頂上付近と「麓(ふもと)」部分での計数の標準偏差をエラーバーにして示してあります。バックグラウンド部分の信号強度の過半数は $N \pm \sqrt{N}$ の範囲に入り、 $N \pm 2\sqrt{N}$ の範囲にはその大部分が入っていることが分ります。それに対してピークの頂上付近のデータは 5σ 近くもバックグラウンドの強度から離れています。とすることは、「 117° の辺りにあるのはピークではなくて、バックグラウンドの計数がたまたま大きな値だっただけ」と考えるのは不自然だということで、 117° 付近にはピークがあると考えられます。

もう一つ拡大図を見ると判ることは、各ピークが角度に幅を持っていることです。このピークの幅を定量的に取り扱う際に出て来るのが「半値幅」という言葉です。ピークの高さの半分の所で上りと下りのカーブ

¹ こうした計数のゆらぎはピークの位置を決める時に誤差の原因となり得ます。

にどれだけ差があるかでピーク幅を評価します。図2の一番左側の(111)ピークに“half width”と書き込まれた辺りに、ピークを左右から挟む二本の矢印が描いてあります。この二本の矢印の先っぽの間の距離がこのピークの半値幅です。(111)ピークでは半値幅は 0.3° 位です。高角度側の散乱になる程この幅は大きくなり、(400)ピークでは半値幅は 0.6° 位になります。

ピークそのものが幅を持っているということは、どうしてもピーク位置の決定に誤差をもたらします。この幅の原因の一つは、各ピークが角度がわずかに異なる二つのピークからできていることです。これも詳しくは説明しませんが、今回XRD解析に用いたCu K α 線はCu K α_1 、Cu K α_2 と呼ばれるとても近い波長を持つ二つの特性X線からなっているのです。これらの波長は、短い方がCu K α_1 で 1.5406 \AA 、Cu K α_2 は 1.5444 \AA です(高良、菊田「X線回折技術」より)。前者は後者の二倍の強度を持つことが知られているため、波長を2対1で加重平均した結果が上で用いた $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ です。この僅かな波長の差はXRDのチャート上では約 $0.1 \sim 0.3^\circ$ の線幅をもたらします。²

さて、このCu K α 線の微細構造の影響を取り除いた後にもまだ線幅は残っています。(311)反射のピークはK α_1 とK α_2 のピークが比較的良く分離していますが、それぞれのピークはまだ 0.3° 程の幅を持っていることが良く見ると分ります。X線はスリットを用いて細くしますが、極限までスリットを細くして、開口部の幅が完全に0になるとX線が出て来られないので、不可避免的にスリットは有限の幅を持ちます。これがピークに線幅をもたらす原因です。

精密な格子定数決定をしたければ、Cu K α_1 線とCu K α_2 を区別すると良いのですが、今回の実験では(111)ピークや(200)ピークではこの二つを分離することができていないので、角度の読み取り精度は 0.1° のオーダーの誤差を避けることができません。そんな訳で最初の表1では目分量で読んだ小数点1桁までで結果を報告しているのです。

²波長の差が散乱角に与える影響は、例えば(311)反射では $2\theta \sim 90^\circ$ なので、波長が $\delta\lambda$ だけ異なる時の散乱角の違いを $\delta\theta$ として、Braggの式 $\lambda + \delta\lambda = 2d \sin(\theta + \delta\theta)$ を θ の近くでTaylor展開して一次の項のみ残せば、 $\delta\lambda = 2d\delta\theta \cos(\theta)$ 。両辺を $\lambda = 2d \sin(\theta)$ で割って、 $\delta\lambda/\lambda = \delta\theta \cot(\theta) = 2.6 \times 10^{-3}$ 。結局 $\delta(2\theta) = 0.30^\circ$ と見積もることができます。以上の導出方法から高角度側ほど分離が大きくなるのがわかります。