2層ワイセンベルグ写真の回折斑点の解析法*

三 戸 章 裕**

宮 本 正 道**

高 野 幸 雄**

A Method for Processing the Diffraction Spots on the Two-slits Weissenberg Photograph

Akihiro MITO** Masamichi MIYAMOTO**
and Yukio TAKANO**

Abstract

In order to process the diffraction spots on the two-slits Weissenberg photograph (Mito *et al.*, 1981), two computer programs have been prepared. One program is for construction of a chart by drawing the axial reciprocal lattice lines. The chart is available for interpretation of the general-inclination Weissenberg photographs taken on a camera with any diameter and any translation constant. The failure in indexing of high Bragg angle reflections can be prevented by using the chart. The other program is for refinement of the lattice constants and the orientation angles of crystallographic axes to the rotation axis. The reflections are indexed from the initial values of unit cell parameters, camera parameters and crystal orientation parameters. The parameters are optimized by the nonlinear least-squares method. The determination of crystal orientation parameters allows us to dispense with the pro-

1982年5月2日受理

* 1982年2月2日 岩鉱学術講演会(仙台)で発表。

** 東京大学教養学部基礎科学科

Department of Pure and Applied Sciences
College of General Education, University of Tokyo
Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153

cedure of the crystal alignment on the goniometer. These programs have been employed for the synthetic diamond crystals of the spinel-type twin to refine the cell dimensions and obliquity angle.

1. 序

強力 X 線源として SOR を利用することによって、結晶構造の動的な解析が可能になることが期待される。SOR はパルス光源であることから、通常のカウンター法では、ブラッグ反射のような強力な回折線を検出することは、種々の困難が予想される（たとえば、数え落としなど）。一方、フィルムを改良することによって、特性曲線の直線部分の幅が改善されれば、空間分解能がよく、積分型であるカメラ法は、検出装置として有力な方法となり得る。このことから、フィルムの改良とともに、カメラの改良、斑点処理方法の開発が望まれる。

カメラの改良については、スクリーンをツウ・スリットにすることにより、従来のワイセンベルグ、カメラの改良を行い、その効用を述べた¹⁾。今回は、撮影した写真の回折斑点を処理するためのコンピューター・プログラムを作成したので、その処理方法を述べる。主な目的は、回折斑点の正確な指数付けと空間群の導出を行なうこと、結晶配向と格子定数の決定及びそれらの精密化を行なうことである。フィルム・スキャナーを用いて、回折写真を処理するプログラムは多数作られており、結晶配向を決めるルーティンも含まれている（例えば、Wilson & Yeates, 1979; Schmid *et al.* 1981)²⁾³⁾。これらのプログラムはプリセッションや振動写真の処理に作られており、主として巨大な格子をもつ結晶のほう大な数の反射強度の測定のために開発されたものである。

まず、実際に撮影される任意のワイセンベルグ写真に使用できるウースター・チャートが描けるプログラムを作成した。これは、任意の結晶の格子定数、X 線の任意の入・出射角、そして任意の送りと半径をもつカメラに対応できる。次に、第 0 層と第 1 層を展開した写真の斑点座標から、グラフィック・ディスプレイ端末を利用することにより、格子定数と結晶配向を決定し、非線形最小 2 乗法により、それらの精密化を行なうプログラムを作成した。結晶配向の決定、精密化は、軸合わせの不精確さの補正と簡略化を兼ねるものである。これにより、短時間の照射で放射線損壊を起こし易い結晶を取り

扱うことも可能となる。これらのプログラムの適用例として、ダイヤモンド・タイプⅡの双晶斑点の解析を行ない、双晶する2個体間の軸関係を定量的に取り扱った。このことから、双晶反射、衛星反射などのサブ・スポットの解析は、処理方法の開発を行なうことにより、ワイセンベルグ法で高角度反射まで定量的に扱えることが期待される。

2. ウースター・チャートの作成

ワイセンベルグ法においては、カメラの機構上、逆格子列は歪んだ形で写される。このため、X線の入射角、取り出し角の値によっては、各斑点への指数配当は困難になる。超構造をもつ結晶を撮影する場合など、各斑点の間隔を広げるため、回転角に対する送りを長くとした装置や、倍半径のカメラなど規格外のカメラを必要とし、既存のチャートが使用できない。タンパク

Fig. 1 Flow chart of the computer program for drawing the reciprocal lattice lines.

Fig. 2 Two-slits Weissenberg photograph of diamond II taken by the normal-beam method. The lattice line chart drawn by the present program is superposed on the photograph.

質の結晶など格子定数の大きい結晶を撮影する場合、高角度付近で逆格子列の面間隔が狭くなり、消滅則によっては列を見誤り、誤った指数を付けかねない。また、等傾角の位置を決める手間を省いたり、等傾角法で必然的に入る $00l$ の反射 (c 軸を回転軸として) を除く場合には、任意の取り出し角で写真を撮らねばならない。以上の点を考えて、パラメーターとして、逆格子定数 a^* , b^* , γ^* , 入射角 μ , 取り出し角 ν , ギヤ比 C_x , C_y (C_x は、回転角 1 rad に対してフィルムが赤道線方向に進む距離, C_y はカメラ半径) を採用し、任意の結晶の格子定数に基づいてチャートが描けるコンピューター・プログラムを作成した。Fig. 1 にそのフローチャートを示す。プログラムの手順を以下に述べる。

Fig. 3 Flow chart of the computer program for refinement of the lattice constants and the orientation angles of crystallographic axes to the rotation axis.

①パラメーターの値を入力する。標準のテンプレート (STD とする) は $b^* = 0.05$ とした。

② b^* に応じて逆格子列の数 N_J を決める。

③送りの方向のステップを 0.01 cm として、曲線 (x, y) を描く。 x は赤道線方向、 y は赤道線と垂直の方向とする。

$$y = C_y \left(\frac{x}{C_x} \pm \cos^{-1} \left(\frac{\cos \mu}{\cos \nu} \right) \cos \frac{x}{C_x} + \frac{d^*}{\cos \nu} \right)$$

ここで d^* は逆格子面間隔⁴⁾。

④ライン数が N_J 以下なら③に戻る。

Fig. 4 Geometry of the zero- and upper-layer Weissenberg photography.

⑤STD はストップ。サンプルは b^* に a^* を代入して②へ戻る。

以上、サブルーチンは HITAC・M-200H コンピューター用のプロッター・ルーチンを使用した⁵⁾。Fig. 2 にダイヤモンドⅡの第0層、第1層の写真とそれに基づいて作成したチャートを合成したものを示す。入力値は、 $C_x = C_y = 90.0(\text{mm}/180^\circ)$, $\mu = 0.0^\circ$, $\nu = 0.0^\circ$ (第0層), $\nu = 11.26^\circ$ (第1層), $a^* = b^* = 0.1992$, $\gamma^* = 90.0^\circ$ である。

3. 格子定数、結晶配向の決定を行なうプログラムの作成

回折斑点の指数付け、格子定数の決定を行なうことが困難になるのは、たとえば、以下の場合が考えられる。

- i) 長時間の照射が不可能な物質の測定時間の短縮のため、軸合わせを簡略

Fig. 5 Schematic relation of the reciprocal lattice lines on the two-slits Weissenberg photograph with the errors in crystal orientation and in coordinate-measuring.

化しなければならない場合。

ii) 離溶現象や高温実験などにより，結晶相の配向が変化する場合。

そこで、グラフィックディスプレイ端末でフィルムの斑点座標値を基に、指数付けを行った後、格子定数、結晶配向を決定するプログラムを作成した。まず、結晶格子、カメラ、結晶配向に関するパラメーターを基に計算した各斑点座標と実測値を端末画面上で比較する。次に、パラメーターを補正することによって試行錯誤を行った後、パラメーターの最適化を行なうものである。Fig. 3にそのフロー・チャートを示す。プログラムの手順を以下に述べる。Fig. 4に各パラメーターと反射球との関係を示し、Fig. 5にワイセンベルグ写真上で、パラメーターがどのように現われるかを示した。

Fig. 6 Measured and calculated coordinates of the diffraction spots on the Weissenberg photograph, displayed with a graphic computer terminal.

①写真の第0層から、各斑点の座標 (x_{0i}, y_{0i}) を入力する (i は i 番目の斑点を示す。実測した斑点座標 (x_0, y_0) は Fig. 5 で計算した斑点座標 (x_m, y_m) に相当する)。逆格子面間隔の小さい軸を選び、 a^*, b^*, γ^* のおおよその値と a^*, b^* 軸のずれ δ_a^*, δ_b^* の値をパラメーターとして入力する。 (δ_a^*, δ_b^*) は a^*, b^* の回転軸と垂直な面からのずれとする (Fig. 4)。

②パラメーターの値を基に、反射球を横切るすべての指数 (h, k) に対応する斑点座標を計算し、実測値 (x_{0i}, y_{0i}) に最も近い距離を示すものを (x_{ci}, y_{ci}) とする (x_c, y_c は附を参照)。読み取りエラーは $\delta_x = \delta_y = \delta_\theta = 0.0$ 。

③端末画面上に、 (x_{0i}, y_{0i}) , (x_{ci}, y_{ci}) , (h, k) を表示する。Fig. 6 で+が実測値、○が計算値である。

④目でみて判断し、パラメーターの補正の必要があれば②へ戻る。

⑤入射角 μ を含めて、最適化するパラメーターを選ぶ。

⑥非線形最小2乗法の選択をする。直接探索法として、Hooke & Jeeves 法と⁶⁾⁷⁾ Simplex 法⁸⁾、他に、Newton 法⁹⁾ と Powell 法¹⁰⁾¹¹⁾を使用した。

⑦ $E = \sum_i w_i (|x_{0i} - x_{mi}|^p + |y_{0i} - y_{mi}|^p)$ が最小になるように、パラメーターの最適化を行なう。 (x_m, y_m) の計算式は附を参照。 w_i は重みを示す。

⑧第1層の (x_{0i}, y_{0i}) とパラメーター $z_g, \Delta a^*, \Delta b^*$ の大よその値を入力する。 $(\Delta$ は、 c^* のオフセット。 z_g は、回転軸上で層間距離を示す。Fig. 4)

⑨②へ戻り、繰り返す。

⑩最適化された第0層、第1層のパラメーターを使って、全格子定数を決定する。

4. 双晶斑点の解析

試料のダイヤモンド II は合成されたもので、三角板状を呈していることから（凹入角効果と思われる）、スピネル式双晶である可能性があり、Fig. 2にみられる双晶斑点を解析することにより、それを確認した。以下その方法を述べる。主反射から求めた格子定数を使って、空間群の要請を考慮することにより、 $a^*=b^*=c^*=0.199$, $\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90.0$ を仮定した。パラメーターとしては、2軸の回転軸からのずれ δ_{a^*} , δ_{b^*} と回転軸と垂直な面内での a^* のずれ δ_ϕ を採用した。指数 h, k, l に対し、 $-15 \leq h, k, l \leq 15$ の点を調

Fig. 7 Displacement of the reciprocal lattice line, spaced $a^*=0.1$, by the orientation errors ($\delta a^* = \delta_{a^*}$) of different degrees.

べることにより、双晶斑点座標の実測値に最も近くなるようにコンピュータで指数付けを行った。この時、消滅点は除いた。次に重みを1.0において、座標の実測値と計算値の差の2乗和 E を最小にするように、H & J 法でパラメーターを最適化した。収束した状態での残差 E は 0.735 mm^2 である。使用した双晶斑点数が12，パラメーターの数は3である。以上から、双晶する2個体間の軸のなす角度を求めた結果， 71.1° と求まった。理論値 70.5° に近い値が得られたことから，試料はスピネル式双晶であることを確認した。

5. 論 議

ウースター・チャートの作成

使用したパラメーターには，結晶の配向エラー δ_a^* , δ_b^* は含まれていない (δ_a^* , δ_b^* は a^* , b^* の回転軸と垂直な平面からのずれ)。格子定数が多い場合を扱うことを考えて，結晶の配向エラーによって逆格子列がどのように変化するかを計算した (Fig. 7 参照)。エラーが約 10° までは，逆格子列(第0層)はよい直線性を示し，送りと垂直な方向 y へのずれはほとんどないことがわかった。これにより，正確に軸合わせが行なわれていない場合でも，簡単な補正を行えば，指数付けを誤まることはないと思われる。また，任意の格子定数に基づいて逆格子列が描けるため，消滅則の確認が簡単で正確になるとともに，主反射以外の反射点を見誤ることがなくなる。

格子定数，結晶配向の決定

4種類の最適化の方法のうち，今回の問題に関しては，収束の遅いといわれる Hooke & Jeeves 法が最も有効であった。Simplex 法は残差 E が H & J 法より大きいことから，極小点の付近に収束したと考えられる。Newton 法と Powell 法は収束しなかった。H & J 法による各パラメーターの収束値を Table 1 に示す。相対誤差は 10^{-4} とした。計算時間は，第0層の8パラメーターを精密化するために，HITAC・M-200H コンピューターで約20秒かった。表1のAはスリットの赤道線に合わせて座標を読んだもの，Bは赤道線の位置を補正して座標を読み， δ_θ の代りに μ をパラメーターとしたものである。重みは1.0で最小にする関数 E の p は2とした。重みは， $w_i = 1.0/\sin^2 2\theta_i$ (θ はブラッグ角) の場合を， E 中の指数は $p=1, 4, 10$ の場合を

Table. 1 Results of optimization by Hooke & Jeeves method.

	A	B	reading
a*	0.19754	0.19844	parameters of 0-layer
b*	0.19832	0.19828	
δa^*	0.02260	0.02091	
δb^*	-0.00906	-0.00570	
γ^*	1.57080	1.56986	
$\delta \theta$	0.01203		
μ		0.03976	
δx	0.63883	0.23822	
δy	1.02055	0.32400	
Zg	0.20004	0.20258	parameters of 1st-layer
Δa^*	0.00066	-0.00133	
Δb^*	0.00199	-0.00109	
E	1.33871	2.99746	residual
a	3.5907	3.5743	lattice constants
b	3.5905	3.5743	
c	3.5466	3.5019	
α	90.1897	89.6243	
β	90.5707	89.6906	
γ	89.9881	90.0517	

調べた。その結果、導出した格子定数の値は、いずれも Table 1 より格子定数のばらつきが大きくなった。Table 1 より得られた格子定数の値は、 a , b が天然のダイヤモンドのものより大きい値を示し、 c が小さい値を示している。不純物により、 a^* , b^* が小さい値に収束したとも考えられるが、 z_0 , δy の値が大きいことから、読み取り誤差が系統的になった可能性が大きい。消滅則により、第0層の斑点数が少なかったことも原因の1つである。一般には、もっと多くの斑点が得られることから、格子定数の精度はよくなるはずである。今回は、測定誤差がどのようにパラメーターに吸収されるかを調べるため、格子定数相互に制限を設けなかった。しかし、写真の赤道線を正確に決める工夫が必要であるとともに、空間群を考慮に入れて、格子型に関係するパラメーターを減らすべきであろう。

作成したプログラムの利点の1つは、グラフィック・ディスプレイ端末を

使用することにより、指数付けが正しいかどうかを、実際に観察しながら判断できることである。試料の晶系によっては a^* , b^* , γ^* が一通りに決定できない場合、画面上でパラメーターの補正が可能である。もう一つの利点は、結晶の配向が決定できることである。これにより、正確な軸合わせが必要でなくなり、長時間の照射が行なえない試料を取り扱うことも可能になると思われる。

終わりに

今回作成したプログラムは、離溶現象などを研究する上で、結晶相の方位関係を調べるのに有効であると思われる。また、高温実験などで、格子変形を定量的に扱う場合にも、その迅速な処理が行なえると期待される。フィルム・スキャナーを使って斑点の位置をよめば、本法はワイセンベルグ写真の解析に威力を発揮するので、SOR などの強力 X 線源が利用可能になることにより、その有用性が高まるものと考えられる。

本稿を終えるにあたり、合成ダイヤモンドの実験試料を提供して下さった無機材質研究所の神田久生研究員に厚く御礼申上げる。また、ワイセンベルグ法の解析に関して種々の御教示を頂いた京都大学理学部森本信男教授並びに東京大学薬学部飯高洋一教授に深謝する。

附

第0層の (x_m, y_m) を求める。各パラメーターは Fig. 4, Fig. 5 参照。 (h, k) に対応する逆格子ベクトルの回転軸からの距離は、

$$\xi = (|ha^* + kb^*|^2 - \zeta_e^2)^{1/2}; \zeta_e = ha^* \sin \delta_a^* + kb^* \sin \delta_b^*$$

δ_a^* , δ_b^* は a^* , b^* の回転軸と垂直な面からのずれを示す。 ζ_e は逆格子ベクトルの回転軸方向へのずれを示す。 ξ が反射球を切るときの半径 r_1 は、

$$r_1 = \sin(\cos^{-1}(z_1)); z_1 = \sin \mu + \zeta_e$$

a^* , b^* の回転軸と垂直な平面の投影を a'^* , b'^* として、読み取りによるエラーがない場合の斑点座標 (x_e, y_e) は、

$$\begin{aligned} x_e &= C_x \cdot (\pi/2 - \cos^{-1}((\xi^2 + r_0^2 - r_1^2)/(2\xi r_0)) \\ &\quad + \cos^{-1}((r_1^2 + h^2 a'^{*2} - k^2 b'^{*2})/(2r_1 h a'^*)) + x_D \\ y_e &= C_y \cdot \cos^{-1}((r_1^2 + r_0^2 - \xi^2)/(2r_1 r_0)) \end{aligned}$$

r_0 は反射球の半径。 x_D は結晶の配向エラー δ_a^* , δ_b^* によるもので、

$$x_D = C_y \cdot (\tan \mu - z_1/r_1)$$

以上から、読み取りのエラーを含んだ斑点座標 (x_m, y_m) は、

$$x_m = x_c \cos \delta_\theta + y_c \sin \delta_\theta + \delta_x$$

$$y_m = -x_c \sin \delta_\theta + y_c \cos \delta_\theta + \delta_y$$

Fig. 5 で、 $(h00)$ ラインと赤道線の交点として、 $\delta_x, \delta_y, \delta_\theta$ は読み取りのエラーを示す。

次に第1層の (x_m, y_m) を求める。第0層の ha^*, kb^* を入れ換える。

$$ha^* \leftarrow ha^* + p_a^* + q_b^*, kb^* \leftarrow kb^* + p_b^* + q_a^*$$

p は格子型によるオフセット、 q は結晶の配向エラー δ_a^*, δ_b^* によるオフセットを示す。

$$p_a^*(b^*) = \Delta b^*(a^*) / \sin \gamma^*$$

$$q_a^*(b^*) = z_g (\sin \delta_b^*(a^*) \cdot \cos \gamma^* - \sin \delta_a^*(b^*)) / \sin^2 \gamma^*$$

() 内は指標の入換えを示す。 z_g は回転軸方向での層間距離。 ζ を層間距離として、 σ_1 を z_g と ζ のなす角、 σ_2 を ζ と c^* のなす角とする。 c^* の回転軸への投影 ζ_e は、

$$\zeta_e = z_g \cos \sigma_1 (\cos \sigma_2 \sin \sigma_1 \sin \sigma_2 + \cos \sigma_1 \cos \sigma_2) / \sin \sigma_2$$

$$\sigma_1 = \cos^{-1} (\cos^2 \delta_a^* - \sin^2 \delta_b^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \sin \delta_a^* \sin \delta_b^* \cos \gamma^*)^{1/2} / \sin \gamma^*$$

$$\sigma_2 = \cos^{-1} (-p \cdot q / pq)$$

第0層の z_1, x_c を順次入れ換える、

$$z_1 \leftarrow \sin \mu - \zeta_c - \zeta_e$$

$$x_c \leftarrow C_x \cdot \pi - x_c$$

以上から、読み取りエラーを含む斑点座標 (x_m, y_m) は、

$$x_m = x_c \cos \delta_\theta - y_c \sin \delta_\theta + \delta_x$$

$$y_m = x_c \sin \delta_\theta + y_c \cos \delta_\theta - \delta_y$$

文 献

- 1) 三戸章裕, 高野幸雄, 宮本正道: 鉱物雑, 15, 13 (1981)
- 2) Wilson, K. and Yeates, D.: Acta Cryst. A35, 146 (1979)
- 3) Schmid, M. F., Weaver, L. H., Holmes, M. A., Grütter, M. G., Ohlendorf, D. H., Reynolds, R. A., Remington, S. J. and Matthews, B. W.: Acta Cryst. A37, 701 (1981)

- 4) Buerger, M. J.: X-ray Crystallography, 309, John Wiley & Sons, New York, 531pp. (1942)
- 5) HITAC プログラム・プロダクト汎用図形出力ルーチン集 GPSL 機能編—第一分冊—, 第3版 (1980)
- 6) J. S. コワリック/M. R. オズボーン著「非線形最適化問題」山本/小山訳, 23, 培風館, 165pp. (1970)
- 7) L. C. W. ディクソン著「非線形最適化計算法」松原訳, 76, 培風館, 243 pp. (1974)
- 8) 数値計算副プログラム・ライブラリ MSL II, 機能編—第2分冊—関数計算, 第2版, 42 (1980)
- 9) T. R. マッカーラ著「計算機のための数値計算法概論」三浦/田尾訳, 225, サイエンス社 315pp. (1972)
- 10) 分類コード A~T に所属する東大開発プログラム集, 23
- 11) 数値計算副プログラム・ライブラリ MSL, 機能編—第3分冊—方程式, 微分・積分 148 (1977), 解説編 149 (1978)