

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

1C. X線回折 (XRD)

26 デバイ・ワラー因子って何ですか？

作成日： 2018 年 11 月 20 日

担当者： 久野 潤也

1C.17 で注目してきた原子散乱因子は原子が完全に静止状態にあるときの値である。実際には、結晶中の原子はかなりの振幅で熱振動しており、温度がたとえ絶対零度だとしても完全な静止状態にはならない。回折強度に及ぼす熱振動の効果は、原子の散乱因子にデバイ-ワラー因子をかけることで補正ができる。補正した式を式 (1) に示す。

$$F(hkl) = \sum_j f_j T_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad \text{式 (1)}$$

ここでは T_j がデバイ-ワラー因子（温度因子と呼ぶこともある）である。結晶構造因子の計算に熱振動に対する補正を取り入れるには3段階の近似法がある。

一つ目は最も簡単な方法で、すべての原子が同じ振幅で振動し、その運動はあらゆる方向に等方的で、球対称となっている仮定する方法である。この時、デバイ-ワラー因子は $\exp[-Q(\sin \theta_k / \lambda)^2]$ で近似する。この時の Q はすべての原子について同じ値をとるため、共通の等方性原子変位パラメーターと呼ばれる。この近似法は、1反射につき一度だけデバイ-ワラー因子を計算すれば良いので、演算時間が極めて短くなる。

二つ目は、各サイトに異なる等方性原子変位パラメーター B_j を割り当てて、球対称の熱振動をしていると仮定する方法である。この時、各サイトでのデバイ-ワラー因子は $\exp[-B_j(\sin \theta_k / \lambda)^2]$ となる。ただし、各反射に寄与する1つ1つの原子について計算をしていかなければいけないので、演算時間は増加する。通常の特異 X 線を用いると、この B_j の値が負になったり、以上に大きくなったりするらしい。これは、不完全な構造モデルや B_j とバックグラウンドパラメーターとの強い相関、理想的な粉末回折の条件が満たされていないことが問題だからである。このような場合には、単結晶法や粉末中性子回折法で決定された値に固定して解析をせざるを得ない。

実際の原子は球対称に熱振動をしていないため、先の二つの近似法では構造因子の計算誤差が大きくなる。そこで、三つ目は、高分解能粉末中性子回折データを用いた精密化の最終的な仕上げ段階であり、異方性の熱振動を考慮した方法である。熱振動が異方性で楕円体状の形を持つと、同様な位置に存在する原子でも、補正をいちいち忠実に計算する必要があるため、今までと比べ著しく計算量が増加する。熱振動の異方性を表現したデバイ-ワラー因子 T_j は式 (2) のように表わされる。

$$T_j = \exp[-(h^2\beta_{11j} + k^2\beta_{22j} + l^2\beta_{33j} + 2hk\beta_{12j} + 2hl\beta_{13j} + 2kl\beta_{23j})] \quad \text{式 (2)}$$

式 (2) からデバイ-ワラー因子は熱振動楕円体の大きさと方位を記述する異方性原子変位パラメーター $\beta_{11j}, \beta_{22j}, \beta_{33j}, \beta_{12j}, \beta_{13j}, \beta_{23j}$ で表現される。熱振動楕円体のモデルを Fig.1 に示す。Fig.1 は楕円体の主軸の大きさと方向が、結合や分子のパッキングに対して考えられる合理的な振動のモードに一致していることを示している。

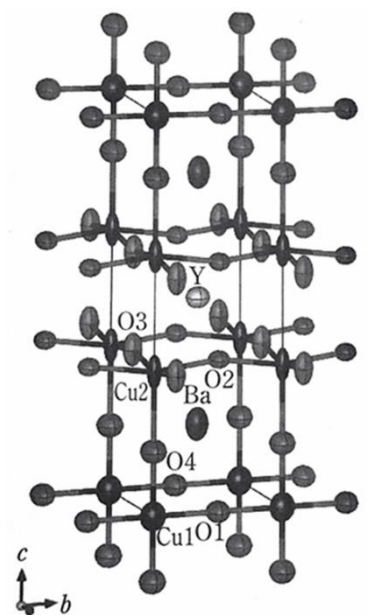


Fig.1 熱振動楕円体模型
(楕円体中に原子が存在する確率が 98%らしい)

【参考】

- ・粉末 X 線解析の実際 第 2 版 編集 中井泉、泉富士夫