

電子回折の幾何学とその計算法

Geometry of Electron Diffraction and Its Calculation

小 暮 敏 博

Toshihiro Kogure

東京大学大学院理学系研究科

要 旨 パソコンを使って電子回折図形を幾何的に計算・描画する方法を逆格子，エワルドの作図，消滅則等を基に説明する。エワルドの作図から励起誤差を数式化し，それがあある範囲以内に収まる逆格子点をプロットすることで，高次のラウエゾーンも含めた回折図形を描画する。また実測された電子回折図形から，考えられる結晶の方位や反射の指数などを計算する手順を述べる。ゼロ次ラウエゾーンから得られる反射間の3つの距離を満足する指数あるいは方位の候補を探し，その方位で計算・描画した回折図形と比較することでその候補の妥当性を判断する。実測と計算との不一致の原因についても考察する。

キーワード：電子回折，逆格子，エワルドの作図，禁制反射，コンピュータープログラム

1. はじめに

透過電子顕微鏡 (TEM) で観察する非生物系試料の多くは結晶性であり，電子回折は最も手軽に試料の結晶学的情報を得ることができる手法である。このことは TEM が多機能化し，像分解能が著しく向上した今日でも変わっていない。電子回折では，主に結晶の格子定数と電子線の入射方向（結晶方位）によって決まる回折・反射の出現位置（ここでは回折図形と呼ぶことにする）と，主に結晶構造と試料厚さによって決まる回折強度を考えなくてはならない。後者については，電子回折ではいわゆる動力学的回折が支配的なため，その強度を再現するためにはマルチスライス法などの複雑な計算を要し，ここでは触れない。一方前者の回折図形は，よく知られた逆格子 (reciprocal lattice) とエワルド (Ewald) の作図による幾何学によって容易に計算できる（逆格子とエワルドの作図の知識のない読者は適当な結晶学の教科書を参照されたい）。本稿ではまず，主に逆格子やエワルドの作図等をもとにパソコンを使った回折図形の計算・描画法を解説する。このような計算と描画は，TEM の観察前に自分が扱う結晶性試料がどのような電子回折図形を示すかを理解する“予習”になるし，また初学者にはエワルドの作図で決まる回折図形が視覚的に理解され，電子回折がより身近に感じられるはずである。

一方，記録された回折図形から結晶相の同定や結晶方位を判断することが TEM を用いた研究者にはしばしば求められる。TEM で扱う試料は非生物系に限っても金属，半導体そしてセラミックス等さまざまである。単純な最密充填構造の

金属やダイヤモンド型構造の半導体はともかく，対称性の低い結晶系や複雑な結晶構造をもつ物質の電子回折図形の指数付けや方位決定にはそれなりのプログラム無しではかなり面倒な作業となる。ここでは筆者の作ったプログラムのもとになる考え方，考慮すべき点などを述べる。

2. 電子回折図形の計算・描画法

電子線の入射方向を実格子ベクトル $\mathbf{z} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ は結晶の単位格子ベクトル， u, v, w は整数で， \mathbf{z} は通常晶帯軸と呼ばれ $[uvw]$ と表記する) で表現する場合， \mathbf{z} に垂直な逆格子の指数 h, k, l は，実格子ベクトルと逆格子ベクトルの直交条件より，

$$uh + vk + wl = 0 \quad (1)$$

を満たすものとなる。よく知られているように電子回折のエワルドの作図では逆格子の間隔に比べエワルド球の半径（波長の逆数）がかなり大きいので，この式を満たす h, k, l の指数をもつ逆格子点を描けば $[uvw]$ 方向の電子回折図形にある程度対応するが¹⁾，これではいわゆるゼロ次ラウエゾーン (Zero-order Laue zone: ZOLZ) のみを描いたことにしかならない。実際の電子回折のように高次ラウエゾーン (High-order Laue zone: HOLZ) も含み，入射電子線が主要な晶帯軸からずれた場合などの回折図形を描くには，エワルドの作図に基づく回折条件に従う必要がある。今逆格子ベクトルを $\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ は逆格子単位ベクトル) とすると，この逆格子からエワルド球までの距離 S は次のように書ける (図 1)。

$$S = |\mathbf{g}| (\pi/2 - \theta_{zg} - \theta_B) \quad (2)$$

〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

E-mail: kogure@eps.s.u-tokyo.ac.jp

2015 年 1 月 4 日受付

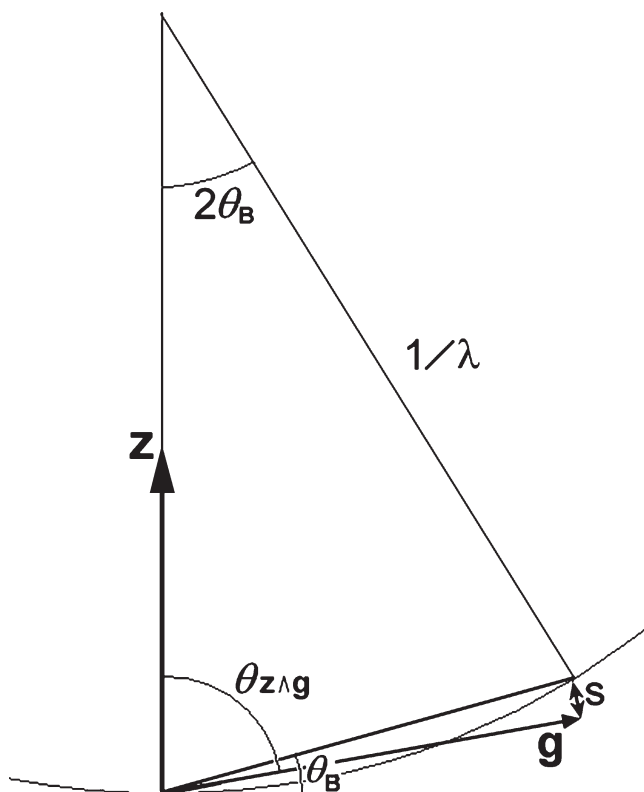


図1 エwaldの作図における電子線の入射方向 (z), 逆格子ベクトル (g) と励起誤差 (S) の関係.

S は一般に励起誤差 (excitation error) と呼ばれる長さ (励起誤差の正しい定義は逆格子点からエwald球までの電子線方向の距離であるが, 通常の加速電圧では上式の値でも有意な差は出ない) であり, 式中の θ_{z^g} は z と g の間の角度, θ_B はブラッグ角である. 回折条件とは, 逆格子がこのエwald球に乗ることであり, 原理的には $S=0$ を満たす h, k, l を選んでプロットすればよいが, 試料が薄膜であることによる逆格子の広がりや制限視野内の領域での結晶方位の不均一性のためある程度の大きさ以下の S を満たす逆格子を描くことになる. つまりこの S の最大値 (S_{\max}) も回折図形を描くためのひとつのパラメータと言える. プログラミングではある範囲のすべての整数 h, k, l について S を計算し, その値が S_{\max} 以下の逆格子点に関して原点からの距離を $L \cdot \tan 2\theta_B$ (L : カメラ長), また原点からの方向 (φ) については,

$$\cos \varphi = \cos \theta_{g, g_0} / \cos \theta_B \quad (3)$$

で計算し, パソコンのグラフィック機能で描画すればよい. ここで θ_{g, g_0} は z と直交する, ある基準の方向 g_0 (例えば $g_0 = w a^* + w b^* - (u+v) c^*$) と g との間の角度である. このようにして計算・作図された回折図形の例を図2a, bに示す. ここでパソコンのグラフィック機能を使い, S の値に応じて逆格子点に濃淡 (S が大きい場合は淡くする) をつけて実際の電子回折のような現実感を出しているが, 定量的な意味はない. 図2aは炭酸カルシウム (CaCO_3) の一種の霰石 (aragonite, orthorhombic) の $[010]$ から電子線 ($\lambda = 0.02507 \text{ \AA}$)

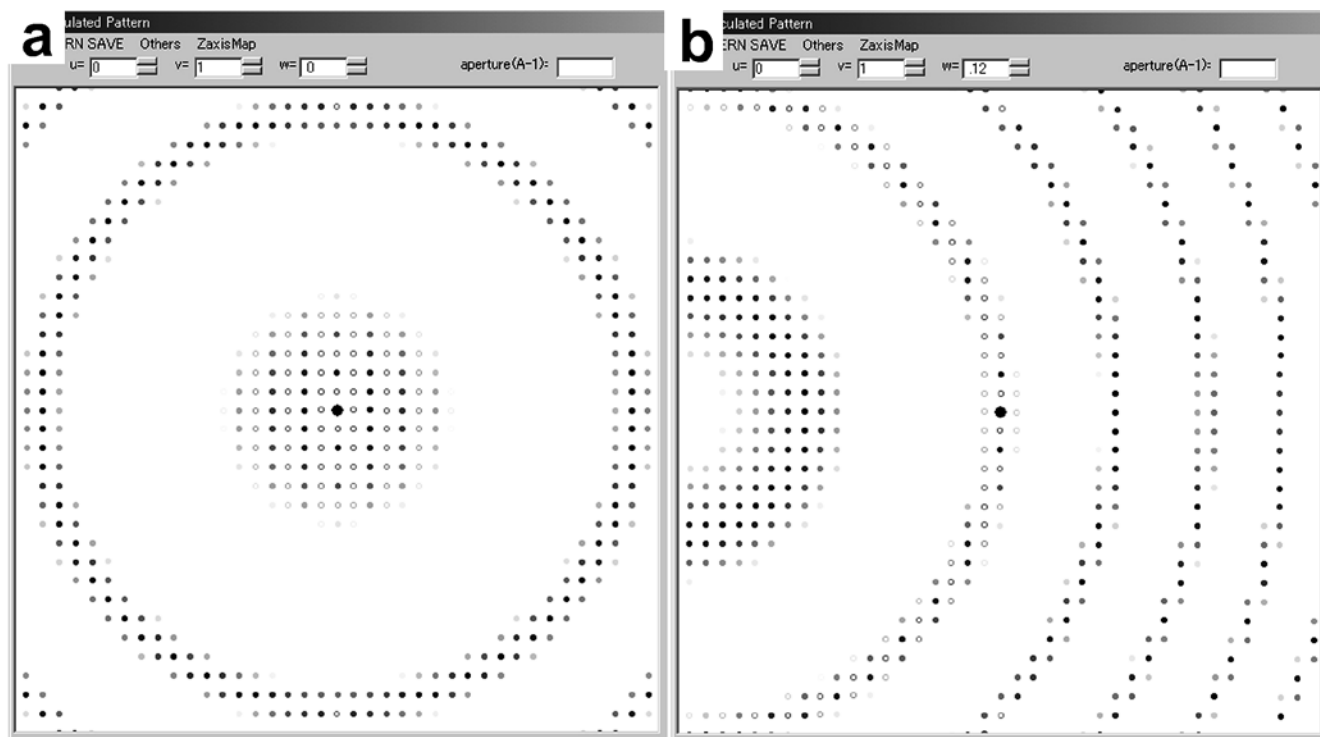


図2 図1で決まる S をもとに描画された電子回折図形. 結晶は aragonite で波長は 0.02507 \AA , S_{\max} は 0.02 \AA^{-1} に設定. (a) $[010]$ 入射の場合. (b) $[010]$ から c 軸方向に 5° 傾けた場合.

を入射したときの回折図形であり ($S_{\max} = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$), ZOLZ とともに原点を中心にもつ円形の 1 次ラウエゾーン (First-order Laue zone: FOLZ) が描かれている. また図 2b は w に小数を入力して結晶方位を図 2a から約 5° ずらしたときのパターンである. 実際の回折パターンのように多くのラウエゾーンが弧 (ラウエサークル) として現れている.

またこの計算・描画では当然のことながら, 消滅則 (Extinction rule) あるいは禁制反射 (forbidden reflections) のことを考慮しなければならない. 禁制反射とは, よく知られているように複合格子や単合格子内の並進を伴う対称性 (具体的には映進面とらせん軸) によってその逆格子あるいは反射が強度もたないものことである. まず面心 (F), 対心 (I) などの複合格子による禁制反射は電子回折でも決して現れることはないので, その消滅則に従って上記の描画条件を満たしても描かないようにする. 一方映進面とらせん軸による禁制反射については, 電子線が適当な晶帯軸に入射し, ZOLZ が 2 次元の格子図形を形成するときには, いわゆる多重反射により禁制反射もある程度の強度をもってしまう. ただし入射電子が映進面に垂直な方位では, この映進面による禁制反射はやはり現れない. このように映進面, らせん軸による禁制反射の現れ方は複雑であるから, たとえば禁制反射は色を変えるなどして描画し, どれが禁制反射かわかるようにしておくのが良いであろう. 単合格子の格子型と対象要素は空間群として表現され, 230 の各空間群における禁制反射の指数を示した表は多くの教科書に載っているので^{2,3)}, 少々面倒であるがプログラムにその表の条件を書き込んでしまうのが一策であろう. 図 2 ではこの結晶の \mathbf{b} 軸上にある \mathbf{c} 映進面による禁制反射が中抜き丸として描かれている.

3. 記録された回折図形の解析

3.1 基本的なアルゴリズム

先に述べたように, 電子回折から結晶性物質の同定をおこなったり, 結晶の方位を決定することは TEM の最も主要な機能のひとつである. しかし特に対称性が低く複雑な構造の物質において, フィルムや CCD で記録された電子回折図形からその指数や方位等を決定することは, 本特集で述べるような特別なプログラム無しではかなり面倒な作業となる¹⁾. 一方で初学者にこの“面倒な作業”を経験させないで, このようなプログラムを与えることは逆格子の計算法などの教育の機会を奪い去ることになってしまう. このあたりは悩ましい問題であるが, ここではこれ以上議論せず先に進みたい. 例えば試料中の結晶が未知なものであるとき, 回折図形からその同定や方位を決定する場合を考える. 最近の一般的な TEM はエネルギー分散型の X 線検出器 (EDS) が装着されているので, まず化学組成分析の結果等から想定される物質の格子定数や空間群等を入力する. 今図 3 のような回折図形 (ZOLZ の逆格子) が記録されたとすると, 結局この逆格子についての情報は原点に近い独立な 2 つの逆格子ベクトルの大きさ $|\mathbf{g}_1|$, $|\mathbf{g}_2|$ と, その間の角度あるいは $|\mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1| (= |\mathbf{g}_3|)$

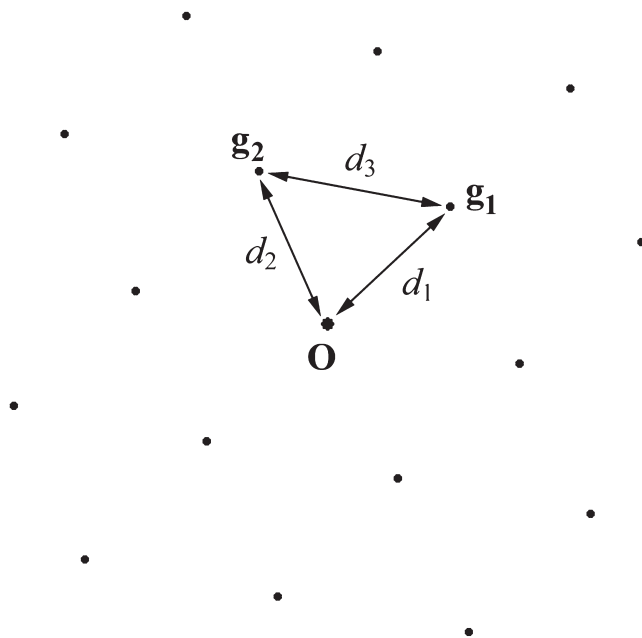


図 3 電子回折図形の解析に用いる ZOLZ 図形上の 2 つの逆格子ベクトル \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 と 3 つの距離 (d_1, d_2, d_3).

という 3 つのスカラー量がすべてとなる. 回折図形から求められた $|\mathbf{g}_1|$, $|\mathbf{g}_2|$, $|\mathbf{g}_3|$ に対応する長さの測定値をそれぞれ d_1 , d_2 , d_3 とし, さらに計測等の誤差の限界を Δd_{limit} とすれば, 考えうる範囲の h, k, l に対して,

$$d_1 - \Delta d_{\text{limit}} < \lambda L |h_1 \mathbf{a}^* + k_1 \mathbf{b}^* + l_1 \mathbf{c}^*| < d_1 + \Delta d_{\text{limit}} \quad (4)$$

$$d_2 - \Delta d_{\text{limit}} < \lambda L |h_2 \mathbf{a}^* + k_2 \mathbf{b}^* + l_2 \mathbf{c}^*| < d_2 + \Delta d_{\text{limit}} \quad (5)$$

を満たす h_1, k_1, l_1 と h_2, k_2, l_2 をまず選び (λ : 電子線の波長), さらにこの 2 組の指数の組み合わせより,

$$d_3 - \Delta d_{\text{limit}} < \lambda L |(h_2 - h_1) \mathbf{a}^* + (k_2 - k_1) \mathbf{b}^* + (l_2 - l_1) \mathbf{c}^*| < d_3 + \Delta d_{\text{limit}} \quad (6)$$

を満たす h_1, k_1, l_1 と h_2, k_2, l_2 が見つければ, これが \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 の指数の候補となる (逆に以上の条件を満たす h_1, k_1, l_1 と h_2, k_2, l_2 がまったく見つからなければ, その試料が想定した物質である可能性は否定される). しかしこれはあくまでも指数の“候補”であって, 正しい指数あるいは想定した物質と結論するには不十分であり,

$$\mathbf{u} = (k_1 l_2 - k_2 l_1), \mathbf{v} = (l_1 h_2 - l_2 h_1), \mathbf{w} = (h_1 k_2 - h_2 k_1) \quad (7)$$

で求まる $[\mathbf{u} \ \mathbf{v} \ \mathbf{w}]$ の方向で回折図形を上で述べたように作図してみる必要がある. まずは, 実測された回折図形とその方位で描画された図形との ZOLZ における逆格子の密度が一致しなくては行けない. 計算された回折図形には実測の図形では見られない余計な逆格子が存在するようなことはしばしば起こる. また入射電子方向に垂直な映進面によって消えるはずの禁制反射が \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 として選ばれている候補も

間違っている。さらにはHOLZの現れ方が計算と実測で対応しなくてはならない。このあたりは複雑なアルゴリズムを考えるよりも、上述のHOLZを含む回折図形を描画し、視覚的に判断する方がはるかに手取り早い。またHOLZの出現位置は、ZOLZとは独立な情報のため、結果の信頼性も向上させることができる。

3.2 誤差・不一致の原因とその対応

電子回折図形をフィルムやイメージングプレート (IP) に記録するにせよ、CCDカメラに記録するにせよ、上記の Δd_{limit} の設定を含めて回折図形の解析における誤差や不一致の原因について考えてみよう。それなりの高い加速電圧の場合ZOLZの逆格子はかなりの高角まで拡がっているから、図3の d_i ($i=1, 3$)の長さを測るのには可能な限り遠くの逆格子点までの距離を測り、その値をその距離に含まれる逆格子点の数で割ることで計測の誤差は最小限にできるであろう。これによって Δd_{limit} の設定をかなり小さくして指数の候補を絞り込めようであるが、実際には以下のような誤差要因を考慮しなくてはならない。

まず考えなくてはならないのはカメラ長 (L) あるいはそれに波長 (λ) を掛けたカメラ定数 (λL) の誤差である。カメラ長は試料高さや結像系レンズの条件によって設定値からかなり変化することはよく知られる。電子回折を記録するときは、試料高さを可能な限り一定にするように注意するとともに、フォーカス (対物レンズ電流) を含む結像系レンズの電流量を一定にすること (そしてそのときの標準試料などから求めたカメラ定数を計算に使うこと) が理想である。しかし実際の観察ではそのような理想的な条件が実現できない状況は多々あり得る。例えば小さい結晶サイズや制限視野絞りによって回折強度が弱くなり、これを補うためある程度照射ビームの収束角を大きくする必要も出てくるであろう。このとき (回折スポットを極小にするため) 中間レンズの電流を動かさなくてはならない。この回折図形の記録時の条件によってばらつくカメラ長の誤差を考慮し、 d_i の絶対的な長さだけでなく、 $d_1:d_2:d_3$ といった3つの長さの比を合致条件に加えることが考えられる。例えば Δd_{limit} を緩めに設定しておいて、上記不等式条件で選別された h_1, k_1, l_1 と h_2, k_2, l_2 によって計算される $d_{i,\text{calc}}$ と実測値 d_i の比 ($r_i = d_i/d_{i,\text{calc}}$) の差 $\Delta r_{ij} = |r_j - r_i|$ ($j > i$) がある値 (Δr_{limit}) 以下になるものをさらに選別するのも一案である。そしてカメラ長にそれなりの誤差が予測される回折図形の観察・記録条件では、3つの Δr_{ij} の値の中の最大値がその物質あるいは結晶方位が正しいかを判断するひとつの基準とすることができるであろう。

次に回折図形の解析のための誤差・不一致の原因として考えなくてはならないのが、結像レンズの収差等による回折図形の歪の問題である⁴⁾。TEMで記録された多結晶体からのデバシェラーリング (Debye-Scherrer ring) をよく見ると、それが真円ではなくわずかに楕円となっていることを確認された読者は多いに違いない。筆者の使っているTEM (JEOL JEM-2010) の場合、この楕円 (二次の歪) の長軸と短軸の

違いは現在約2.3%あり、またこの長軸の方向は水平方向から反時計回りに約25°の方向となっている。これは当然ながら上述の解析の誤差となってくるので、本来ははしかるべき補正をしなくてはならない。もしこのようにこの楕円の長軸の方向 (φ_{long}) と長軸と短軸の比 (r_{ellip}) がわかっていたら各 d_i に選んだ逆格子点の方向 (φ_i) に従い d_i の値に補正を加える。フィルムなどから d_i を計測する場合はこの φ_i も計測して入力しなくてはならないが (実際は φ_1 だけで十分で、 φ_2, φ_3 は d_i から計算できる)、CCDなどで記録された画像データからプログラム等で読み取る場合には、逆格子点を選択することで d_i と φ_i は同時に取得することができる。

4. プログラムについて

上記のような一連の計算・描画を実行するために“EDA”というプログラムを公開している⁵⁾。プログラムの入手やインストールの方法については筆者の研究室のHP (<http://www-gbs.eps.s.u-tokyo.ac.jp/kogure/EDANA/index.htm>) を参考にしてほしい。図4にこのプログラムの入力画面を示す。まず最上部に格子定数や空間群などの結晶情報を入力する (これらの情報は一度入力すればすべて保存・読込が可能)。格子定数の入力によって即座に逆格子定数 ($a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$) が計算・表示される。次に電子線の波長 (λ) とカメラ長 (L)、あるいはその積であるカメラ定数 (λL) を入力し、その下の段で、上で述べた指数の候補を選別する誤差の限界 (Δd_{limit} と Δr_{limit}) を入力する。ここでもし楕円歪みの補正をする場合は、このチェックボックスをマークして、 φ_{long} と r_{ellip} を入力する。最後に d_1, d_2, d_3 の3つの値を入力し (楕円歪みの補正をするときはさらに φ_1 を入力)、CALCと書かれたアイコンをクリックする。 $\Delta d_{\text{limit}}, \Delta r_{\text{limit}}$ 以下で d_i に合致する h_1, k_1, l_1 と h_2, k_2, l_2 がもしあれば、その下の大きなリストボックスに式 (7) で計算される $[uvw]$ 、 d_i の計算値、 d_1 と d_2 の間の角度、 r_i 、3つの $|r_i - 1|$ の最大値、3つの Δr_{ij} の最大値が出力される。上で述べたようにこの Δr_{ij} の最大値は回折図形の記録時のカメラ定数の誤差をキャンセルした場合の実測と計算の不一致を示していると言える。尚、このリストボックスには結晶学的に等価な指数や方位も出力されてしまうのでご容赦願いたい。次にこのリストボックス中の各候補をクリックすると、図2のようにその方位での回折図形を即座に描くようになっていたので、逆格子の密度や禁制反射、HOLZの出現状態を確認することで候補の妥当性をすぐに検証できる。尚、実測された回折図形の解析ではなく、単に回折図形の描画だけをするのであれば、波長やカメラ長を入力後に右下のPatternと書かれたアイコンをクリックすれば、回折図形描画用の画面が現れるので、 u, v, w, S_{max} 等を入力してDRAWと書かれたアイコンをクリックすればよい。

また一番上のメニューバーの“Observed pattern”をクリックすると、図5のような新しい画面が現れる。CCD等で取り込んだ画像 (bmp形式のみ) を読み込み、適当な3つの反射の位置をクリックするか囲むことで d_1, d_2, d_3 の大きさ

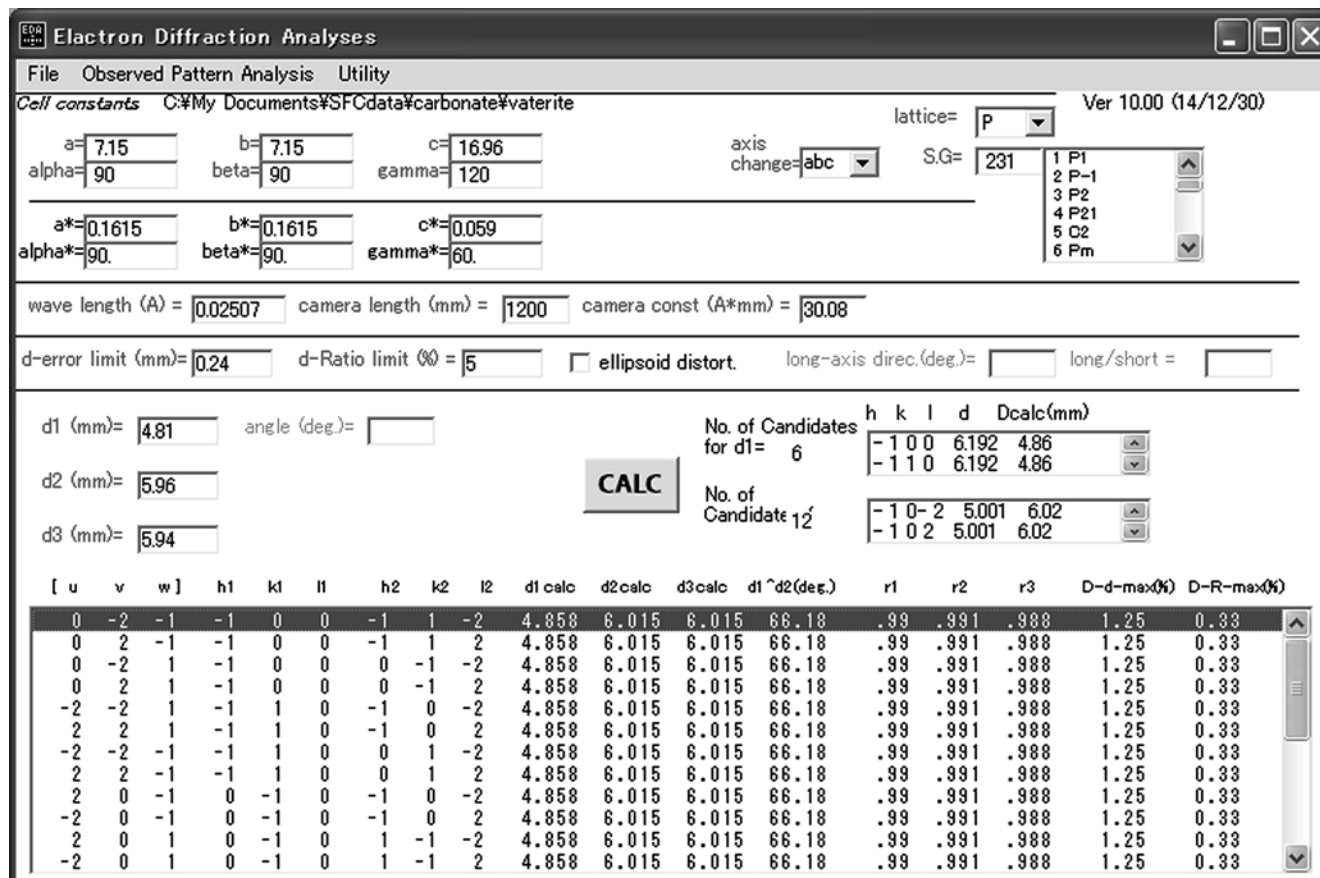


図4 プログラム“EDA”の主入力画面。

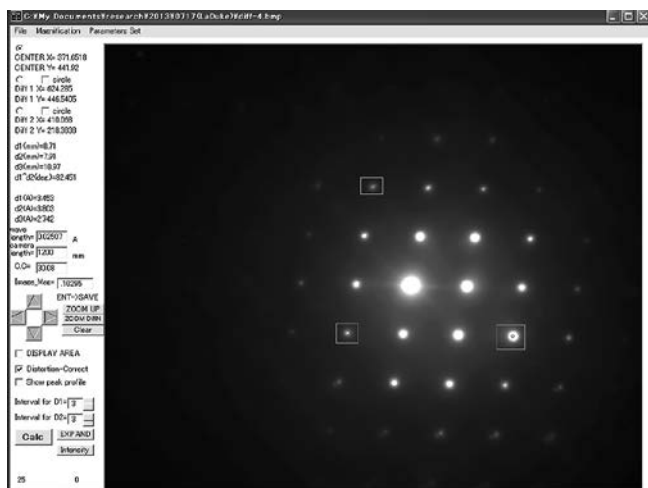


図5 電子回折の画像を取り込み d_1, d_2, d_3 を計測するための画面。

とその方向を取得することができる。その他使用法の詳細はホームページに載せたマニュアルを参照されたい。

5. 終わりに

このようなプログラムをつくり、実験や授業に使い始めてもう15年以上が経つ。上で述べたように2003年に筆者の

ホームページ上で公開したが、はたして現在どの程度の利用者がいるかは、正直言って把握していない。その後2005年に電子回折の記録に適したサイドマウントのCCDカメラをTEMに装着し、これと本プログラム、そして市販の結晶構造データベース(ICSD)をTEMの横に置くことで、迅速で効率的な電子回折の解析ができるようになった。あくまでも必要に迫られ、自分で使うことを主目的に作成したものであり、見栄えや使い勝手の良さはほとんど考えていない点をご容赦願いたい。むしろそのような使い勝手の悪さのために、より発展したプログラムを作成する後輩が今後現れることを期待したい。

文 献

- 1) 田中通義, 寺内正己, 津田健治: やさしい電子回折と初等結晶学, 共立出版, 東京 (1997)
- 2) 桜井敏雄: X線結晶解析の手引き 応用物理学選書4, 裳華房 (1983)
- 3) 堀内繁雄: 高分解能電子顕微鏡—原理と利用法, 共立出版, 東京 (1988)
- 4) Capitani, G-C, Oleynikov, P, Hovmoller, S. and Mellini M.: *Ultra-microscopy*, 106, 6-74 (2005)
- 5) 小暮敏博: 岩石鉱物科学, 32, 96-101 (2003)