

4. X線回折

1 目的

銅の粉末試料を用いた X 線回折測定を行い、粉末 X 線回折の測定方法と測定原理について学ぶ。また、得られた X 線回折のデータから格子定数の計算や結晶構造の同定を行えるようになる。あわせて、結晶を取り扱う上で重要な逆格子やミラー指数の概念についても理解する。

2 理論

2.1 X線の散乱

1913年、ブラッグ父子 (W. H. Bragg, W. L. Bragg) は、結晶を形成している物質に当たって散乱した X 線が特徴的なパターンを示すことを発見した。この現象は、入射 X 線が一定の波長と入射方向 (すなわち一定の波数ベクトル \mathbf{k}) をもつ場合に観察され、散乱した X 線には非常に強い強度のピークが見られた。そしてそのピークは、物質を構成する元素の種類や結晶構造で決まる特定の散乱角度にのみ現れるものであったため、この性質を利用した X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) の方法は、物質の種類や結晶構造を調べるための分析手段として現在も広く利用されている。

X 線の散乱は主に物質内の電子によって引き起こされる (X 線の波長領域では原子核による散乱の寄与は無視できるほど小さい)。物質に X 線 (より一般的には電磁波) が入射すると、原子内の電子は X 線電場の振動によってそれと同じ角振動数 ω で強制的に振動する。荷電粒子がこのような加速度運動を行うと、その振動と同じ角振動数 ω をもった電磁波が様々な方向に放射される。すなわち、入射 X 線が物質によって様々な角度へ散乱されたように観測されることになる。このような荷電粒子による電磁波の散乱をトムソン散乱といい、入射 X 線の強度を I_0 、入射 X 線と散乱 X 線のなす角を 2θ とするとき、物質から距離 r の位置における散乱 X 線の強度 I は

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2r^2} \quad (4.1)$$

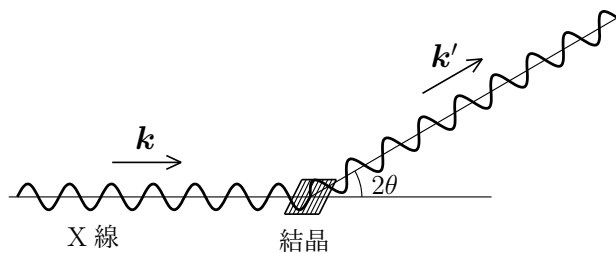


図 4.1 結晶による X 線の散乱

で与えられることが知られている。ただし、定数 e, ϵ_0, m, c はそれぞれ電気素量、真空の誘電率、電子の質量、光速を表す（散乱角 2θ を単純に θ と書いてもよいのだが、X線回折ではこの角度を 2θ と表すのが習慣になっている）。トムソン散乱の特徴は、散乱の前後で X 線の波長（あるいは振動数やエネルギーと言ってもよい）が変化しないことである（弾性散乱）。そのため、トムソン散乱では散乱 X 線が干渉を起こす。電子による X 線の散乱には、トムソン散乱以外にコンプトン散乱と呼ばれるものも起こるが、コンプトン散乱では散乱 X 線の波長が入射 X 線の波長よりもわずかに長くなるため（非弾性散乱）、干渉による強弱の変化は見られない。そのため X 線回折で重要となるのは電子によるトムソン散乱である。ただし、式 (4.1) はそのままでは散乱角 2θ のなめらかな関数であり、ブラッグが発見したような不連続的な強度のピーク（図 4.2 を参照）は現れない。これを説明するためには物質の結晶構造を理論に取り入れる必要がある。

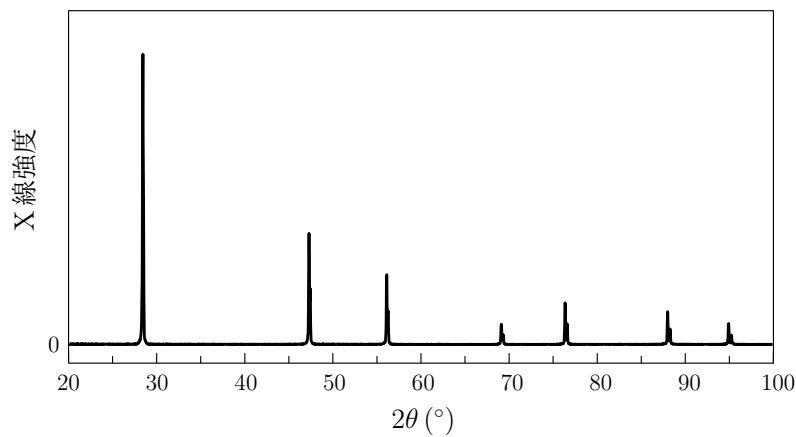


図 4.2 X 線回折の典型的なグラフ

2.2 多数の電子による X 線の散乱

物質の中にはたくさんの電子が存在している。それら多数の電子によって散乱した X 線が干渉する様子について解析しよう。

物質内に存在する電子を適当に 1 つ選び、その場所に空間座標の原点 O を取る。また、それとは別の、ある電子の位置ベクトルを \boldsymbol{x} で表す。この物質に X 線を照射したとき、原点 O にある電子によって散乱した X 線と、位置 \boldsymbol{x} にある電子によって散乱した X 線の位相差がどの程度になるか調べたい（図 4.3）。入射 X 線の波数を \boldsymbol{k} と置くと、物質に入射する X 線の電場の波は

$$Ae^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t+\alpha)} \quad (4.2)$$

と表すことができる（X 線回折では電磁波を複素数で表すことが多い。波の複素数表示について詳しくは付録 B を参照）。本来、電場はベクトルであるから、振幅 A はベクトルとして扱うべきだが、X 線回折では通常、偏光していない X 線を使用するため、電場の向きは考えずにその大きさ

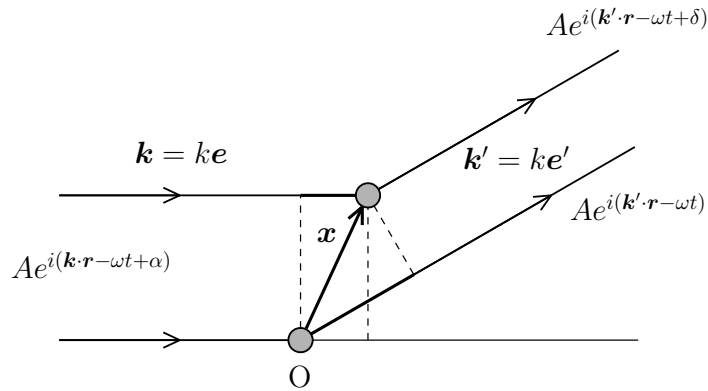


図 4.3 散乱した X 線の位相差

だけを取り扱うことにする。次に、散乱後の X 線を検出したい任意の方向を考えて、その方向への散乱 X 線の波数を \mathbf{k}' と置くと、原点 O にある電子からの散乱波は

$$Ae^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (4.3)$$

と書くことができる。ただし、波の位相の原点を適当にとることで位相の定数項を 0 とした（あるいは $Ae^{i\alpha'}$ を改めて A と置いたと考えてもよい）。同様に、位置 \mathbf{x} にある電子からの散乱波は

$$Ae^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta)} \quad (4.4)$$

と表すことができる。ここで注意すべきは、同じ \mathbf{k}' 方向に散乱した X 線であっても、その散乱の原因となった電子のある位置 \mathbf{x} に応じて、経路差 Δ あるいは位相差 δ が生じることである。図 4.3 を使ってこの位相差を求めてみよう。波数 \mathbf{k}, \mathbf{k}' 方向の単位ベクトルをそれぞれ \mathbf{e}, \mathbf{e}' と置くと、位置 \mathbf{x} にある電子へ入射する X 線の経路は、原点にある電子へのそれと比べて $\mathbf{x} \cdot \mathbf{e}$ だけ距離が長い。一方、散乱した X 線では $\mathbf{x} \cdot \mathbf{e}'$ だけ距離が短くなっている。したがって、位置 \mathbf{x} にある電子で散乱した X 線は、原点 O にある電子で散乱した X 線と比べて

$$\Delta = \mathbf{x} \cdot \mathbf{e} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{e}' \quad (4.5)$$

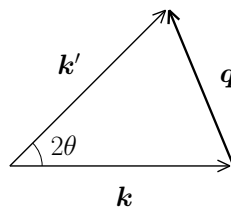


図 4.4 散乱ベクトル

だけ長い距離を進む。これを位相差 δ に直すと

$$\delta = 2\pi\left(\frac{\Delta}{\lambda}\right) = k\Delta = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x} = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{x} \quad (4.6)$$

である。ただし、トムソン散乱では散乱の前後で X 線の波長 λ が変わらないため $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k = 2\pi/\lambda$ であり、また散乱ベクトル \mathbf{q} を

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (4.7)$$

で定義した (図 4.4)。したがって、位置 \mathbf{x} にある電子からの散乱 X 線は

$$Ae^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})} \quad (4.8)$$

と表すことができる。

物質内のすべての電子による散乱波を求めるには、上の結果をすべての電子の座標 \mathbf{x}_i について加え合わせればよい。すなわち \mathbf{k}' 方向の散乱波は

$$\sum_i A e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i)} \quad (4.9)$$

で与えられる。もし同じ場所 \mathbf{x}_i に電子が 2 つあればその位置からの寄与は 2 倍になるだろう。より一般的に、物質内の電子数密度を $\rho(\mathbf{x})$ で表すと、位置 \mathbf{x} にある微小体積 dV の中には $\rho(\mathbf{x}) dV$ 個の電子があるから、その部分の散乱波への寄与は

$$Ae^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})} \rho(\mathbf{x}) dV \quad (4.10)$$

になる。物質内のすべての電子を考えるには、これをすべての座標 \mathbf{x} で積分すればよい (座標 \mathbf{r} は X 線強度を測定する位置であり、物質内の電子の位置 \mathbf{x} とは無関係であることに注意) :

$$Ae^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \int \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} dV \quad (4.11)$$

量子力学によると、電子は空間内のどこか決まった 1 点に点電荷として存在しているわけではなく、波動関数として連続的に、雲のように広がっているから、電子密度と積分を使ったこのような表現のほうが、点電荷と総和による表現よりも適切である。もし物質内の電子のシュレーディンガー方程式を解いて波動関数 $\psi(\mathbf{x})$ が求まっているならば、電子密度は $\rho(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2$ で与えられる。

散乱 X 線の強度は式 (4.11) の絶対値の 2 乗を計算することで求められる (付録 B 参照)。このとき、絶対値が 1 となる $e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ の部分は X 線強度の増減に寄与しないから書いても書かなくても結果は同じである。そこでこれを省略し、入射 X 線の振幅 A で規格化した

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} dV \quad (4.12)$$

という量を考えよう。この散乱振幅 (scattering amplitude) は、X 線の散乱方向 $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ の関数であり、その絶対値の 2 乗 $|F(\mathbf{q})|^2$ を計算することで \mathbf{k}' 方向への X 線強度 (に比例する量) を知ることができる。散乱振幅 $F(\mathbf{q})$ は、数学的には電子数密度 $\rho(\mathbf{x})$ のフーリエ変換になっている。

2.3 結晶による X 線の散乱

ここまでは X 線を照射する物質が結晶であることをとくに仮定することなく計算を行ってきた。ここから先では結晶による X 線の散乱を考えよう。

結晶とは、原子やイオンが空間的に規則正しく、周期的に配列してできた固体である。3次元空間の結晶は、3つの独立なベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ によって特徴づけられる。(図 4.5 は理解しやすくするため 2次元で描いたが、現実の 3次元結晶では $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ のいずれとも独立な第 3のベクトル \mathbf{a}_3 が存在することに注意せよ。3次元では平行四辺形が平行六面体になるが、基本的な考え方は 2次元も 3次元も同じである。) なお、ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ の長さや向きは、それらによって作られる平行六面体 (**単位格子** (unit lattice) あるいは**単位胞** (unit cell) と呼ばれる) が結晶内原子の周期的な配列の繰り返しの単位と同一になるように選ばれているものとする。このような $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ の選び方は唯一でなく、また、原子たちの配列の繰り返しの最小単位より大きなもの考えてもよい (例えば、ある最小の $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ があったとして、それを整数倍した $2\mathbf{a}_1, 3\mathbf{a}_2, 3\mathbf{a}_3$ などを改めて $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ として採用してもよい。このような少し大きな単位格子の選び方は、体心格子や面心格子、底心格子、六方格子と呼ばれるものを扱う場合に便利となる)。

以下では、必ずしも最小とは限らない、適当な 1つのベクトルの組 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ が選ばれているものとして話を進める。結晶は $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ を単位とした周期的な配列であるから、結晶内の任意の点 \mathbf{z} から結晶を眺めたとき、別の点

$$\mathbf{x} = \mathbf{z} + (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) \quad n_1, n_2, n_3 : \text{整数} \quad (4.13)$$

から結晶を眺めたときで、点 \mathbf{x} と点 \mathbf{z} 近傍の原子配列の様子は何も変わらない。この性質を使って式 (4.12) の散乱振幅を書き直してみよう。式 (4.12) は全空間の積分として書かれているが、結晶の外 (空気中) では電子密度が結晶内のそれと比べて非常に小さいから、結晶の外では $\rho(\mathbf{x}) = 0$

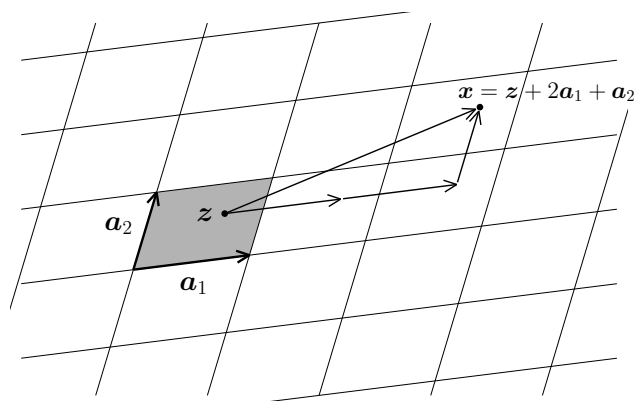


図 4.5 2次元格子

と考えるとよい。したがって、積分の範囲を結晶の体積 V の中に制限して、散乱振幅を

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} dV \quad (4.14)$$

と表すことにする。さらに、結晶の体積 V を単位格子に分割し、積分をそれらの総和で表してみる。結晶内にある各単位格子は、ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ にかかる整数 n_1, n_2, n_3 によって番号付けすることができるから、それによって区別された領域を $V_{n_1 n_2 n_3}$ で表すことにすると

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} \int_{V_{n_1 n_2 n_3}} \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} dV \quad (4.15)$$

のように各単位格子内での積分の和に書き換わる。ここで $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ に対応する単位格子の中を動く点 \mathbf{z} を考えて、積分変数の変換

$$\mathbf{x} = \mathbf{z} + (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \quad (4.16)$$

を行ってみよう。この変数変換によって \mathbf{x} の積分範囲 $V_{n_1 n_2 n_3}$ は、変数 \mathbf{z} の動く $V_{000} \equiv V_0$ に移る。これは単なる座標の平行移動なので体積素片 dV の大きさは不変である。よって、散乱振幅は

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} \int_{V_0} \rho(\mathbf{z} + (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{z} + (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3))} dV \quad (4.17)$$

になるが、結晶の周期性によって電子数密度は $\rho(\mathbf{z} + (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)) = \rho(\mathbf{z})$ であるから、最終的に

$$F(\mathbf{q}) = \left(\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i\mathbf{q}\cdot(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)} \right) \int_{V_0} \rho(\mathbf{z}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{z}} dV \quad (4.18)$$

$$= \left(\sum_{n_1} e^{-in_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{q}} \right) \left(\sum_{n_2} e^{-in_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{q}} \right) \left(\sum_{n_3} e^{-in_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{q}} \right) \int_{V_0} \rho(\mathbf{z}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{z}} dV \quad (4.19)$$

を得る。すなわち、結晶による X 線回折の散乱振幅 $F(\mathbf{q})$ は、電子密度 $\rho(\mathbf{z})$ を単位格子内でのみ積分したものに、 $\sum_{n_k} e^{-in_k \mathbf{a}_k \cdot \mathbf{q}}$ という形の因子を掛けたものとなる。今、仮に添字 n_1, n_2, n_3 に関する総和をそれぞれ独立に計算できる（すなわち結晶の巨視的な形状が平行六面体である）ものとして、次の関数

$$L_N(\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^N e^{-in\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}} = \sum_{n=1}^N (e^{-i\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}})^n \quad (4.20)$$

を評価してみよう。これは初項 $e^{-i\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}}$ 、公比 $e^{-i\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}}$ 、項数 N の等比数列の和であるから

$$L_N(\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}) = e^{-i\left(\frac{N+1}{2}\right)\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}} \frac{\sin\left(\frac{N}{2}\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}\right)}, \quad |L_N(\mathbf{a}\cdot\mathbf{q})|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{N}{2}\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{a}\cdot\mathbf{q}\right)} \quad (4.21)$$

となる。ラウエ関数 $|L_N(x)|^2$ のグラフを図 4.6 に示す。この図から分かるように、 $|L_N(x)|^2$ は x が 2π の整数倍となる点において最大値を取り、また単位格子の数 N が大きくなるほど、その最大

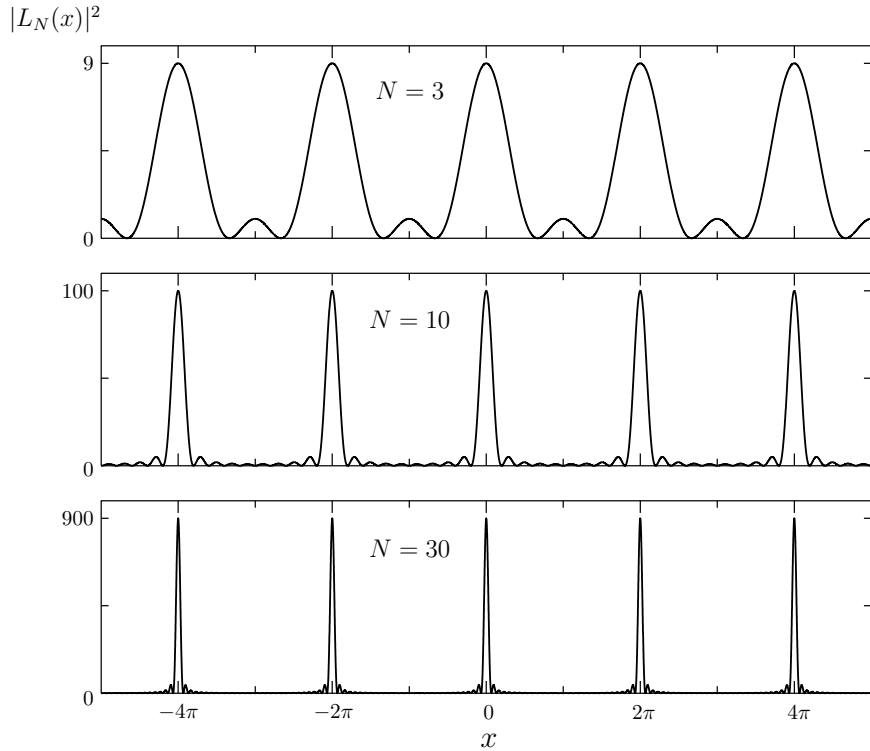


図 4.6 ラウエ関数 $|L_N(x)|^2$

点で鋭いピークを示すようになる。ところで、散乱 X 線の強度は散乱振幅の絶対値の 2 乗 $|F(\mathbf{q})|^2$ に比例するのであったから、それは $|L_N(\mathbf{a} \cdot \mathbf{q})|^2$ にもやはり比例することになる。これが結晶の X 線回折でピークが観察される理由である。物理的には、結晶内の無数と言えるほどに多くの単位格子からの散乱 X 線が、ある特定の方向でのみ干渉し、強め合うことによって非常に鋭いピークが現れる。今は結晶の形がきれいな平行六面体であることを仮定して計算を行ったが、一般的な形状の場合でも定性的な結果は同じである。すなわち、 $k = 1, 2, 3$ として $\mathbf{a}_k \cdot \mathbf{q}$ が 2π の整数倍となる場合にのみ、指数関数 $e^{-in_k \mathbf{a}_k \cdot \mathbf{q}}$ の部分が 1 となって X 線の干渉による強いピークが出現し、それ以外の散乱角では、多くの単位格子からの様々に位相のずれた散乱波の重ね合わせが、平均すると互いの振幅を打ち消し合うように振る舞って、散乱 X 線の強度はほとんど 0 になる。

問 1 式 (4.20) の等比級数を計算して式 (4.21) が成り立つことを確認せよ。

問 2 ラウエ関数 $|L_N(x)|^2$ の $x \rightarrow 0$ における極限

$$\lim_{x \rightarrow 0} |L_N(x)|^2 = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2\left(\frac{N}{2}x\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}x\right)} \quad (4.22)$$

を計算せよ。

2.4 逆格子

散乱 X 線が強め合うための条件、すなわち単位格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ と散乱ベクトル $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ の内積がすべて 2π の整数倍になるという条件

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{q} = 2\pi m_1, \quad \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{q} = 2\pi m_2, \quad \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{q} = 2\pi m_3 \quad m_1, m_2, m_3 : \text{整数} \quad (4.23)$$

についてももう少し詳しく考えよう。単位格子の選び方が決まっていれば $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は定数ベクトルだから、ここで知りたいのは、どのような \mathbf{q} に対して上の条件が満足されるかである。

まず簡単のために、 $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ が存在しない 1 次元空間の場合を調べよう。1 次元空間の場合は上の条件式が 1 つだけとなり、その形も

$$aq = 2\pi m \quad m : \text{整数} \quad (4.24)$$

という簡単なものになる。定数 a が与えられたとき、この条件を満足するような q は簡単に求められて、それは a の逆数に 2π を掛けたものの整数倍

$$q = \frac{2\pi}{a} m \quad (4.25)$$

である。では、3 次元の場合はどうなるだろうか。 \mathbf{q} の 3 つの成分に対する 3 元連立 1 次方程式を解けば、条件 (4.23) を満足する \mathbf{q} を求められるが、計算が面倒なためここではその結果だけを示す：

$$\mathbf{q} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (4.26)$$

ただし

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (4.27)$$

3 つのベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は単位格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ の逆数のようなものに 2π を掛けた形となっている。結晶内のある単位格子を別の単位格子へ平行移動するベクトル (**実格子ベクトル**)

$$\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 : \text{整数} \quad (4.28)$$

に対して、式 (4.26) のベクトル

$$\mathbf{b} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad m_1, m_2, m_3 : \text{整数} \quad (4.29)$$

を**逆格子ベクトル** (reciprocal lattice vector) という。ベクトルの内積や外積の性質より、実格子の単位格子ベクトル \mathbf{a}_i と逆格子の単位格子ベクトル \mathbf{b}_j は、次の関係を満たすことが容易にわかる：

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (4.30)$$

ただし、添字は $i, j = 1, 2, 3$ 、また δ_{ij} はクロネッカーのデルタである。この $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ という性質からも、 $\mathbf{q} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$ のときに条件 (4.23) が満足されることが理解できると思う。まとめると $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{b}$ 、あるいは

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + (m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3) \quad (4.31)$$

を満たすような散乱方向 \mathbf{k}' において X 線が干渉して強いピークが現れることになる（整数 m_1, m_2, m_3 は任意だから、その選び方によって複数のピークが生じ得ることに注意）。なお、具体的に $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ を求めたいときには、ベクトル三重積の性質

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad (4.32)$$

によって式 (4.27) の分母の値はすべて等しく、それが実格子の単位格子（平行六面体）の体積となることに注意せよ。

問 3 基本単位格子ベクトル（単位格子ベクトルのうち、それらが作る平行六面体の体積が最小となるもの）が次で与えられているときに、式 (4.27) から逆格子の単位格子ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ を計算せよ。ただし a は長さの次元をもった正の定数である。

(1) 単純立方格子 (sc)

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{e}_x, \quad \mathbf{a}_2 = a\mathbf{e}_y, \quad \mathbf{a}_3 = a\mathbf{e}_z \quad (4.33)$$

(2) 体心立方格子 (bcc)

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z) \quad (4.34)$$

(3) 面心立方格子 (fcc)

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \quad (4.35)$$

2.5 ミラー指数

逆格子に関連して、実格子の結晶面を表現するための**ミラー指数** (Miller index) について紹介しよう。3次元空間内の平面は、その平面を通り同一直線上に並ばない任意の3点を指定することで一意的に定めることができる。平面外に位置ベクトルの原点 O を適当に決めるとき、ミラー指数では、原点から測った単位格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ の長さをそれぞれ $1/h, 1/k, 1/l$ で切断するような3点をもって平面を指定する（図 4.7）。そしてこのように指定された面を (hkl) 面などと書いて表現する。なお、面が $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ のいずれかを切断しないような場合には、その方向のミラー指数を 0 とする。また $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ を負の方向に延長したところで平面に切断される場合には、それに対応するミラー指数も負数で表す。そして、その場合には負号の代わりにオーバーラインを付けるのが習慣となっている。例えば $h = 3, k = 2, l = -2$ である場合、 $(3\bar{2}\bar{2})$ とは書か

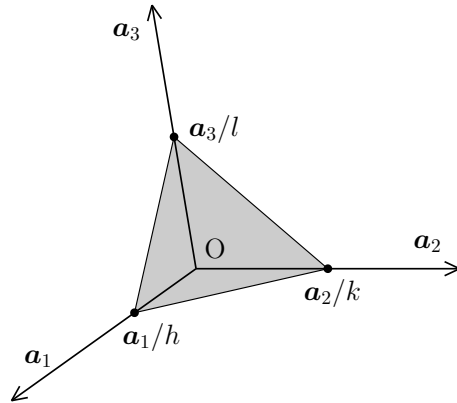


図 4.7 ミラー指数による面の表しかた： (322) 面

ずに $(3\bar{2}2)$ と表現する。結晶内には単位格子が周期的に配列しているから、ある単位格子に対してある平面を定めると、周期性によって、それと平行な無数の平面も同時に指定されることになる(図 4.8 を参照。この図は 2 次元的に描いている)。証明はしないが、このような周期性をもつ結晶面を考える場合には、位置ベクトルの原点を適当に移動することで、 h, k, l を互いに素な整数(すなわち公約数をもたない)にすることが常に可能である。もし 0 でない整数 h, k, l に公約数がある場合には、原点の位置をいずれかの平面上へ移動することで公約数のない形に書くことができる。本節では、この条件が満足されるように h, k, l を選んでいるものとして計算を進めよう。

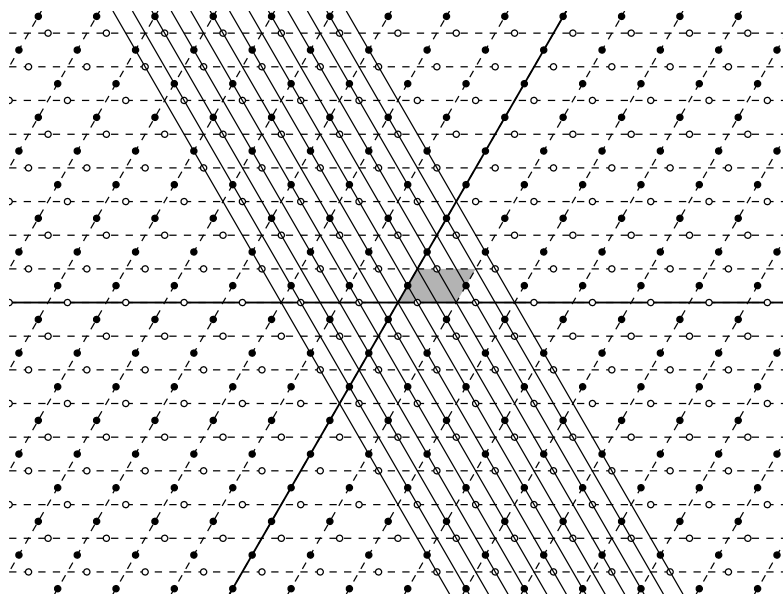


図 4.8 結晶内の面の例： (320) 面

さて、 h, k, l は整数だから、次のような逆格子ベクトルを考えることができる：

$$\mathbf{b} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (4.36)$$

実はこのようにして作った逆格子ベクトルは (hkl) 面に直交する。実際、図 4.7 より (hkl) 面に平行な任意のベクトルは、2つの実パラメーター s, t を使って

$$s\left(\frac{\mathbf{a}_2}{k} - \frac{\mathbf{a}_1}{h}\right) + t\left(\frac{\mathbf{a}_3}{l} - \frac{\mathbf{a}_1}{h}\right) \quad (4.37)$$

と表現することができるから、このベクトルと逆格子ベクトル (4.36) の内積をとることで

$$\left(s\left(\frac{\mathbf{a}_2}{k} - \frac{\mathbf{a}_1}{h}\right) + t\left(\frac{\mathbf{a}_3}{l} - \frac{\mathbf{a}_1}{h}\right)\right) \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) = 0 \quad (4.38)$$

が分かる。ただし、式 (4.30) の関係 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ を使った。

図 4.8 からも分かるように結晶内の (hkl) 面の集合は、平行に等間隔で並んでいる。この面間隔 d を求めてみよう。先に述べたように、整数 h, k, l が互いに素である場合には、位置ベクトルの原点がいずれかの平面上に乗る。そのため、原点を通らず、原点にいちばん近い平面の原点からの距離を計算すればそれが面間隔 d になる。原点にいちばん近い (hkl) 面上にある任意の点 \mathbf{r} の位置ベクトルは、2つの実パラメーター s, t を使って

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \frac{\mathbf{a}_1}{h} + s\left(\frac{\mathbf{a}_2}{k} - \frac{\mathbf{a}_1}{h}\right) + t\left(\frac{\mathbf{a}_3}{l} - \frac{\mathbf{a}_1}{h}\right) \\ &= \left(\frac{1-s-t}{h}\right)\mathbf{a}_1 + \left(\frac{s}{k}\right)\mathbf{a}_2 + \left(\frac{t}{l}\right)\mathbf{a}_3 \end{aligned} \quad (4.39)$$

と表現できる。上で示したように、逆格子ベクトル \mathbf{b} は (hkl) 面に垂直なベクトルだったから、面内の位置ベクトル \mathbf{r} の \mathbf{b} 方向への射影を考えると、その大きさが求める面間隔 d となる。ベクトル \mathbf{r} の \mathbf{b} 方向への射影とは、 \mathbf{b} 方向の単位ベクトル $\mathbf{b}/|\mathbf{b}|$ と \mathbf{r} の内積のことである：

$$\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{b}|} = \frac{1}{|\mathbf{b}|} \left(\left(\frac{1-s-t}{h}\right)\mathbf{a}_1 + \left(\frac{s}{k}\right)\mathbf{a}_2 + \left(\frac{t}{l}\right)\mathbf{a}_3 \right) \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \quad (4.40)$$

これに式 (4.30) の関係 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ を使うことで、求める面間隔 d が

$$d = \frac{|\mathbf{r} \cdot \mathbf{b}|}{|\mathbf{b}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{b}|} \quad (4.41)$$

で与えられることがわかる。

問 4 単位格子ベクトルが式 (4.33) で与えられる立方晶系に対して、 (hkl) 面の面間隔 d が

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.42)$$

となることを示せ。なお、立方体形の単位格子を採用した場合、この関係式は単純立方格子だけでなく、体心立方格子や面心立方格子においても成立する。

2.6 ブラッグの法則

ここまでの結果を用いて**ブラッグの公式**として有名な

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (4.43)$$

を導いてみよう。

X線回折の散乱波が干渉で強め合うための条件は、散乱ベクトル $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ が逆格子ベクトル $\mathbf{b} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ に等しいというものであった：

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{b} \quad (4.44)$$

ただし、 h, k, l は整数である。この式の両辺の2乗（辺々の内積）を計算すると

$$|\mathbf{k}'|^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' + |\mathbf{k}|^2 = |\mathbf{b}|^2 \quad (4.45)$$

になるが、散乱の前後で波長が変化しないトムソン散乱においては

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.46)$$

であった。また、図 4.4 のように \mathbf{k} と \mathbf{k}' のなす角を 2θ ととっていたから、上の式は

$$2k^2 - 2k^2 \cos 2\theta = |\mathbf{b}|^2 \quad (4.47)$$

と表せる。これに三角関数の倍角公式 $\cos 2\theta = 1 - 2\sin^2 \theta$ を用いると

$$4k^2 \sin^2 \theta = |\mathbf{b}|^2 \quad (4.48)$$

になるが、 $0 \leq 2\theta \leq \pi$ より $\sin \theta \geq 0$ であることに注意すると

$$2k \sin \theta = |\mathbf{b}| \quad (4.49)$$

となる。最後に X 線の波長と波数の関係 $k = 2\pi/\lambda$ と式 (4.41) を使えば、ブラッグの公式 (4.43) が得られる。すなわち、散乱ベクトルが逆格子ベクトルに等しいという条件 $\mathbf{q} = \mathbf{b}$ とブラッグの公式は同値である。

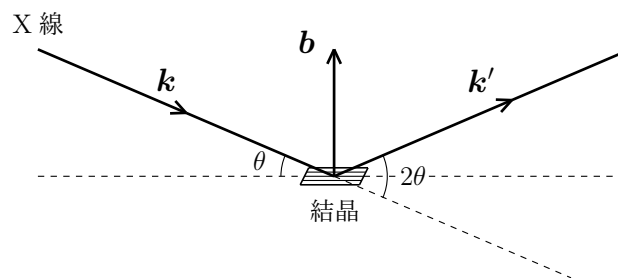


図 4.9 ブラッグの法則

2.7 結晶構造因子と原子散乱因子

ここまでは、式 (4.18) の散乱振幅

$$F(\mathbf{q}) = \left(\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{q}} \right) \int_{V_0} \rho(\mathbf{z}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{z}} dV \quad (4.50)$$

のうち、前半の総和の部分について詳しく解析し、散乱ベクトルが逆格子ベクトルに等しい、すなわち $\mathbf{q} = \mathbf{b} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ のときにだけ強い回折が起こることを見てきた。このとき

$$\begin{aligned} (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{q} &= (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \\ &= 2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l) \end{aligned} \quad (4.51)$$

より

$$\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{q}} = \sum_{n_1 n_2 n_3} 1 = N \quad (4.52)$$

であるから、整数 h, k, l の値によらず総和は結晶内に存在する全ての単位格子の数 N となる。

ここから先では式 (4.50) の後半の積分

$$F_{hkl} = \int_{V_0} \rho(\mathbf{z}) e^{-i\mathbf{b} \cdot \mathbf{z}} dV \quad (4.53)$$

について詳しく見ていくことにしよう (同じ「 F 」という記号を用いたが、 $F(\mathbf{q})$ と F_{hkl} の定義は微妙に異なる)。 F_{hkl} を結晶構造因子 (crystal structure factor)、あるいは単に構造因子 (structure factor) という。なお、強い回折が起こるのは散乱ベクトル \mathbf{q} が逆格子ベクトル \mathbf{b} に等しい時だけであったから $\mathbf{q} = \mathbf{b}$ と置いた。結晶構造因子の下付き添字 hkl は、逆格子ベクトル $\mathbf{b} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ の中に含まれる整数 (ミラー指数) hkl の意味である。なお、 V_0 は単位格子内部の領域、 \mathbf{z} はその中を動く位置ベクトル (積分変数)、 $\rho(\mathbf{z})$ は電子数密度を表していたのであった。

さて、結晶の単位格子の中には通常 1 つ、または複数の原子があり、各々の原子がもつ電子によって電子密度 $\rho(\mathbf{z})$ が決まる。今、単位格子内には複数の原子があるとして、電子密度 $\rho(\mathbf{z})$ をそれぞれの原子ごとに分けて考えることにしよう。単位格子内にある i 番目の原子の中心から測った電子密度の関数を $\rho_i(\mathbf{r})$ 、その原子の中心の座標を \mathbf{r}_i と置くと、位置 \mathbf{z} における電子密度は、複数の原子がもたらす電子密度の和として

$$\rho(\mathbf{z}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{z} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{総和の範囲は単位格子内の全ての原子}) \quad (4.54)$$

と表すことができる。この表現を結晶構造因子の式 (4.53) に代入すると

$$F_{hkl} = \sum_i \int_{V_0} \rho_i(\mathbf{z} - \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{b} \cdot \mathbf{z}} dV \quad (4.55)$$

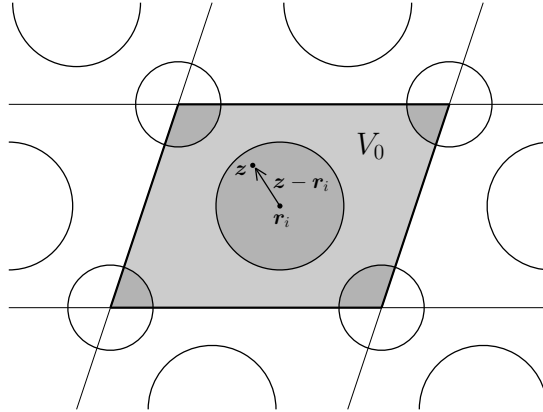


図 4.10 単位格子の中の原子 (2次元格子)

になるが、ここで積分変数の変換 $\mathbf{r} = \mathbf{z} - \mathbf{r}_i$ を行って、積分変数を \mathbf{z} から \mathbf{r} に変える。 \mathbf{r} とは i 番目の原子の中心位置を原点として測った位置ベクトルである。これによって元の積分領域 V_0 は \mathbf{r}_i だけ平行移動することになるが、結晶の周期性により、単位格子を任意に平行移動した領域での積分は、移動前の領域における積分と同一の値になる。そのため、積分領域は V_0 のまま変更しなくてよい (あるいは計算に都合がよいように自由に平行移動してよい)。これにより結晶構造因子は

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_i e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_i} \int_{V_0} \rho_i(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}} dV \\ &= \sum_i f_i e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (\text{総和は単位格子内の全ての原子}) \end{aligned} \quad (4.56)$$

となる。ここで定義した

$$f_i = \int_{V_0} \rho_i(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}} dV \quad (4.57)$$

を原子散乱因子 (atomic scattering factor) という (積分領域 V_0 は全空間に置き換えても十分よい近似である)。原子散乱因子 f_i は、単位格子内の i 番目の原子の種類および $|\mathbf{b}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ に依存し (式 (4.49) を参照)、この積分を一般的に実行することは難しいが、計算結果が元素の種類と $\sin \theta / \lambda$ をパラメータとした数表にまとめられているので、その表から f_i の値を調べることができる。あとはそれを式 (4.56) へ代入して、単位格子内に含まれる全ての原子の中心座標 \mathbf{r}_i について和をとれば結晶構造因子 F_{hkl} が求まる。散乱振幅 $F(\mathbf{q})$ は、結晶内に含まれる単位格子の数を N として $F(\mathbf{q}) = NF_{hkl}$ であったから、結晶構造因子の絶対値の2乗 $|F_{hkl}|^2$ が X 線の回折強度に比例する量ということになる。なお、X 線回折の実験においては、 hkl の値に応じて現れる複数の回折線の強度の相対値が重要であり、ある特定のピークの強度の絶対値そのものにはあまり興味がない (ピークの絶対値は入射 X 線の強度や X 線検出器の性能など、測定環境によっても変化してしまうから)。回折強度に比例する量 $|F_{hkl}|^2$ がわかればそれで十分なのである。

2.8 消滅則

図 4.11 で示した**体心立方格子** (body-centered cubic lattice, bcc) を例として、結晶構造因子 F_{hkl} を具体的に計算してみよう。単位格子としては 1 辺の長さが a の立方体

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{e}_x, \quad \mathbf{a}_2 = a\mathbf{e}_y, \quad \mathbf{a}_3 = a\mathbf{e}_z \quad (4.58)$$

を採用する。単位格子が立方体に取れるとき、その立方体の 1 辺の長さ a を立方晶系の**格子定数** (lattice constant) という。(実は本節の議論において、単位格子の形状が立方体であることに本質的な意味はないが、わかりやすいように立方格子を考えることにする。) 体心立方格子では、単位格子の中心と 8 つの頂点にそれぞれ 1 つずつ同じ種類の原子が配置している。このうち頂点にある 8 つの原子については単位格子に入っている部分がそれぞれ $1/8$ 体積ずつであるから、8 つを合わせて原子 1 つ分である。すなわち、単位格子には正味 2 個の同種原子が含まれていることになる。このように 2 つの原子が存在すると考えて結晶構造因子

$$F_{hkl} = \sum_{i=1,2} f_i e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (4.59)$$

を計算してみよう。今、2 つの原子は同一の種類であるから、原子の電荷分布によって決まる原子散乱因子は $f_1 = f_2$ となる。これを単に f と書こう。また、各原子の中心座標 \mathbf{r}_i は、頂点にある 8 つの原子のうちの適当な 1 つの座標を \mathbf{r}_1 、体心にあるもう 1 つの原子の座標を

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) \quad (4.60)$$

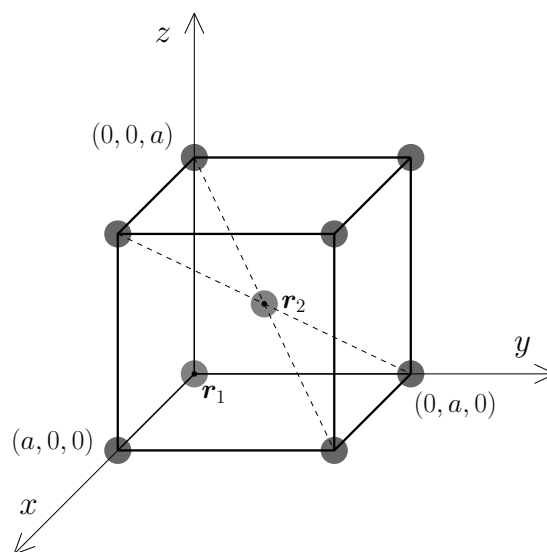


図 4.11 体心立方格子

と置くことにする。(位置ベクトルの原点はどこに取ってもよいので、計算を簡単にしたい場合は $\mathbf{r}_1 = 0$ と置いてもよい。このように取っても後の結果には影響しない。) このとき結晶構造因子は

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_{i=1,2} f e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_i} = f(e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_2}) \\
 &= f e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_1} (1 + e^{-i\mathbf{b}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)/2}) \\
 &= f e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_1} (1 + e^{-i(h\mathbf{b}_1+k\mathbf{b}_2+l\mathbf{b}_3)\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)/2}) \\
 &= f e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_1} (1 + e^{-i\pi(h+k+l)})
 \end{aligned} \tag{4.61}$$

となるが、 h, k, l は整数であるから

$$F_{hkl} = \begin{cases} 2f e^{-i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}_1} & h+k+l \text{ が偶数のとき} \\ 0 & h+k+l \text{ が奇数のとき} \end{cases} \tag{4.62}$$

を得る。回折線の強さは結晶構造因子の絶対値の 2 乗に比例するので、これを I と置くことにすると

$$I = |F_{hkl}|^2 = \begin{cases} 4|f|^2 & h+k+l \text{ が偶数のとき} \\ 0 & h+k+l \text{ が奇数のとき} \end{cases} \tag{4.63}$$

になる (なお、数表を用いて計算する場合は、原子散乱因子が実数で与えられるため $|f|^2$ を単に f^2 と書いてよい)。ここで重要なのは、本来すべての h, k, l の組み合わせに対して強い回折線が現れるはずなのに、体心格子に対しては $h+k+l$ の値が奇数となるような結晶面に対して回折線が消えてしまうことである。体心格子に限らず、本来あらわれるはずの回折線が消えてしまうこのような現象を消滅則という。

問 5 式 (4.58) の単位格子の中に 4 つの同種原子がそれぞれ

$$\mathbf{r}_1 = 0, \quad \mathbf{r}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3), \quad \mathbf{r}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_1), \quad \mathbf{r}_4 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \tag{4.64}$$

と配置しているとき (面心立方格子、face-centered cubic lattice, fcc)、その消滅則について考察せよ。

2.9 指数付け

多結晶試料や単結晶試料を粉末状にしたものを、ディフラクトメーターと呼ばれる X 線回折装置で調べることによって図 4.2 のような X 線回折の実験データが得られる。このデータから格子定数や結晶構造を同定する方法について、立方晶系 (単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子など) を例にして考えてみよう。

X 線回折の実験データからまず分かるのは、回折ピークが現れた角度 $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$ である。この回折ピークは、X 線の散乱方向を示す散乱ベクトル \mathbf{q} が、逆格子ベクトル $\mathbf{b} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$

表 4.1 ミラー指数 (hkl) とその 2 乗和 S

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(221)	(300)	(310)
S	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10

とちょうど等しくなる角度にだけ現れ、各々の逆格子ベクトルは結晶内の特定の面 (hkl) に対応している。さて、ブラッグの法則

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (4.65)$$

によると、角度の小さい方から順番に面間隔 d の大きな面に対応するピークが現れることがわかる。一方、式 (4.42) より、立方晶系の面間隔とミラー指数には

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.66)$$

の対応があるから、面間隔が大きいということはミラー指数の 2 乗和 $S = h^2 + k^2 + l^2$ が小さいことを意味する。すなわち、小さな角度に出てくるピークほどミラー指数の 2 乗和 S が小さい。より具体的に、ブラッグの公式 (4.65) へ式 (4.66) を代入してみると、立方晶系に対して次の関係式が得られる：

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 S \quad (S = h^2 + k^2 + l^2) \quad (4.67)$$

すなわち、各回折線が現れた角度 θ_i を使って $\sin^2 \theta_1, \sin^2 \theta_2, \sin^2 \theta_3, \dots$ を計算すると、それらは簡単な整数比をとる (X 線回折では通常単一波長の X 線を使うため λ は一定である。また格子定数 a も一定)。そして、その整数比は S を小さい方から順番に求めていくことにより

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 : 11 : 12 : 13 : 14 : 16 : 17 : 18 : 19 : 20 \dots \quad (4.68)$$

となることがわかる (表 4.1)。ただし、消滅則には注意しなければならない。例えば、体心立方格子では $h + k + l$ が奇数となるピークは消えてしまい、 $h + k + l$ が偶数の

$$S = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, \dots \quad (4.69)$$

に対応するピークだけが残る。逆に言うと、消滅則を見ることによって結晶構造の同定 (単純立方格子か、体心立方格子か、面心立方格子か) が行える。あとは格子定数を求めればよいが、それは各回折線への指数付けが終わってれば式 (4.66) などから簡単に行える作業である。

少し話はそれるが、上の表 4.1 にあるミラー指数 (220) は、互いに素な整数を使って表すというミラー指数の表現規則によると、正しくは (110) と書かれるべきものである。それ以外にも (200) や (300) も、単に面を指定するだけであれば (100) と表現するのがミラー指数の正しい書き方となる。しかしながら、X 線回折ではこのような既約でない書き方も普通に用いられている。というのも、本質的には同じ面で、同じ面間隔をもつはずの (110) と (220) の X 線ピークが、実際に異

なる 2 つの角度へ分かれて観測されるからである。実はここまでの議論でミラー指数が既約であるという性質を使って求めたのは、面間隔と逆格子ベクトルの関係式 (4.41) や (4.42) だけである。そのため、この性質を使わずに導いた干渉の条件は、ミラー指数が既約であるかどうかによらず正しく (単に整数であればよい)、(220) という整数や逆格子に対応した散乱角にも X 線ピークは出現する。この指数 (220) に対応するピークは、(110) 面による 2 次の回折線と見ることができる。物理的には、波長 λ の X 線が、その整数倍の波長 $n\lambda$ をもった X 線と同一視できることに起因して、面間隔 d は 1 つであっても、整数 n の値に応じて複数の散乱角にピークが出現するものと解釈される：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.70)$$

2.10 粉末 X 線回折の強度

図 4.9 に示したように、X 線回折で強い回折線が観察されるのは、結晶面の方向 \mathbf{b} と X 線の入射角や散乱角の関係がある特定の配置になったときだけである。とくに図 4.9 のように、X 線の入射角と散乱角を等しく取る配置では、結晶面の方向 \mathbf{b} が真上 (あるいは真下) を向いていない限り、どのような角度 θ においてもピークを観察することはできない。そのため、単結晶試料を用いてすべての回折線を得るためには、結晶を回転させながら測定を行う必要がある。一方、**粉末法**では単結晶を細かく粉碎した粉末状試料や、多結晶の試料を用いて測定を行う。粉末試料では、結晶の粉の 1 つ 1 つがそれぞれランダムな方向を向いているため、その中には図 4.9 で言うところの \mathbf{b} を真上に向けた粉末が必ず存在している (少なくとも測定精度の範囲内で近似的に上を向いたものが存在する)。そのため粉末法では、X 線の入射角と反射角が等しい条件で一度走査を行うだけで、結晶がもつすべての面の回折線を得ることができる。粉末法はとくに未知試料同定の目的でよく利用される方法である。

さて、前にも述べたように、X 線回折において基本的には重要なのは各ピーク強度の相対値であり、特定のピークの絶対値についてはあまり興味がない。そして、各回折線の強度の理論値は結晶構造因子の絶対値の 2 乗

$$I = |F_{hkl}|^2 \quad \text{ただし} \quad F_{hkl} = \sum_i f_i e^{-i\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (4.71)$$

に比例するのであった。しかし、粉末法の強度の理論値を計算するためにはそれだけでは不十分である。これは表 4.1 を見るとわかりやすい。表 4.1 ではミラー指数 (hkl) として、例えば $S = 1$ の場合には代表して (100) のみを記したが、正確には

$$(100), (\bar{1}00), (010), (0\bar{1}0), (010), (00\bar{1}) \quad (4.72)$$

という等価な 6 個の面がすべて $S = 1$ という結果を与える。もし $S = 2$ であれば

$$\begin{aligned} &(110), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}10), (\bar{1}\bar{1}0), (101), (10\bar{1}) \\ &(\bar{1}01), (\bar{1}0\bar{1}), (011), (01\bar{1}), (0\bar{1}1), (0\bar{1}\bar{1}) \end{aligned} \quad (4.73)$$

表 4.2 立方晶系の多重度因子 P

面形	$\{hkl\}$	$\{hhl\}$	$\{hk0\}$	$\{hh0\}$	$\{hhh\}$	$\{h00\}$
多重度因子 P	48	24	24	12	8	6

となって、今度は 12 種類もの等価な面が出てくる。粉末法では様々な方向を向いた結晶面が等しい確率で現れるから、上で示したような**多重度**の大きな面ほどその分だけピーク強度は倍増されて観測されることになる。したがって、粉末法の強度の相対値を正しく計算するには、等価な面の個数を表す**多重度因子 P** を掛けた

$$I = P |F_{hkl}|^2 \quad (4.74)$$

を用いる必要がある。立方晶系の多重度因子を表 4.2 に示す。

粉末法の X 線強度計算で用いらている補正因子には多重度因子の他にもいくつかある。その中でとくに重要な偏光因子とローレンツ因子を取り入れてみよう。**偏光因子**は、式 (4.1) のトムソン散乱の起こりやすさが散乱角に依存して変わることを取り入れた補正であり、それは

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (4.75)$$

に比例する（「偏光」因子という名前であるが、X 線が偏光していないことによる補正である）。もう 1 つの**ローレンツ因子**は、測定法自体に基づいて必要になる補正因子のことで、導出は省略するが、粉末法では

$$\frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (4.76)$$

に比例するものが用いられる。偏光因子とローレンツ因子はまとめて**ローレンツ偏光因子**と呼ば

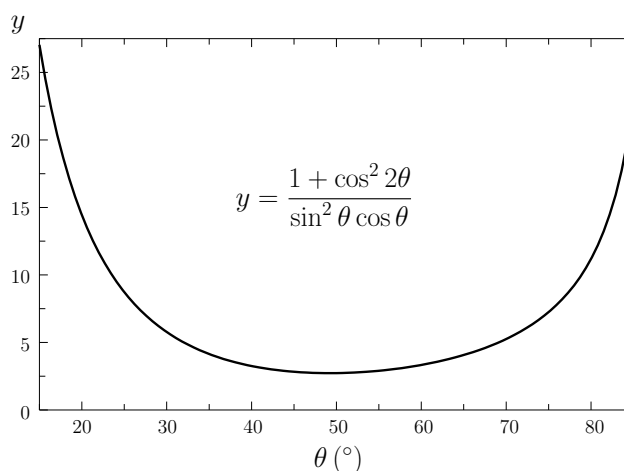


図 4.12 ローレンツ偏光因子

れる：

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (4.77)$$

以上をまとめると、多重度因子とローレンツ偏光因子による補正を取り入れた X 線強度の理論値は

$$I = P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) |F_{hkl}|^2 \quad (4.78)$$

になる（結晶構造因子 F_{hkl} の定義は式 (4.56) を参照）。立方晶系で格子定数 a を既知とする場合には、式 (4.67) の平方根

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.79)$$

から各回折線の現れる角度も理論的に計算できる。

3 実験器具

X 線回折装置（リガク、RINT-2100 Ultima+）、ガラス試料板、試料（銅粉末）

4 実験方法

- (1) X 線回折装置を起動する。冷却水を流す。
- (2) X 線管球に高電圧を印加して X 線を発生させ、約 20 分間エージング（ならし運転）を行う。
- (3) 粉末試料をガラス試料板へ充填する。すりガラスとなった少し凹んだ部分に薬さじで粉末をのせ、ガラス板表面の高さと同じになるように均一に充填する。
- (4) X 線回折装置の扉を開いて、試料をのせたガラス試料板を試料ホルダーへ取り付ける。
- (5) パソコンで測定条件を入力し、測定を開始する。測定条件は次のようにする。

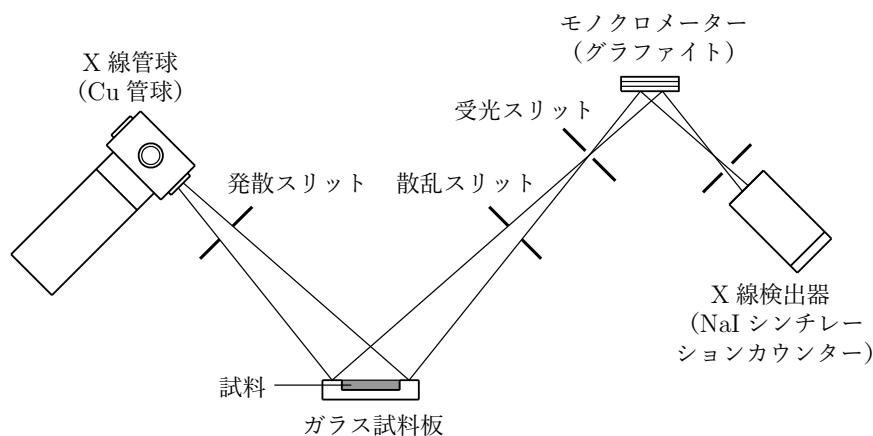


図 4.13 学生実験で使用する X 線回折装置の光学系

- 開始角度 $2\theta = 30.000^\circ$ 、終了角度 $2\theta = 100.000^\circ$
 - サンプリング幅 0.020° 、スキャンスピード $2.000^\circ/\text{min}$
 - 管電圧 40 kV、管電流 40 mA
 - 発散スリット 1° 、散乱スリット 1° 、受光スリット 0.30 mm
- (6) 測定が終了したら X 線を切り、そのまま 15 分間置いて X 線管球を冷却する。試料を取り外す。
- (7) 装置とパソコンの電源を切る。冷却水を止める。

5 実験結果の整理

- (1) 実験によって得られた回折パターンから各回折線の角度を読み取り、それぞれに対応する面間隔 d を計算する。なお、本測定に用いた X 線は銅の K_α 線である。
- (2) 立方晶系を仮定して、格子定数 a と結晶構造（単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子）を決定し、各回折線にミラー指数（面指数）を付ける。消滅則に注意すること。
- (3) 銅の結晶構造と格子定数の文献値を用いて、今度は逆に、X 線強度と回折角の理論値を計算する。X 線強度の各ピーク値は、もっとも強い回折線の強度を 100 として、それに対する相対値で示すこと（絶対値にあまり意味はない）。

6 課題

『X 線回折ハンドブック』等の資料を参考にして、X 線の性質や、学生実験で使用している X 線回折装置に関連する以下の項目について調べよ。

- (1) X 線は可視光と同じ電磁波であるが、可視光とは異なる性質も持っている。可視光と異なる性質をいくつか挙げよ。
- (2) X 線を発生させる方法について説明せよ。
- (3) 連続 X 線と特性 X 線について説明せよ。
- (4) X 線を検出する方法をいくつか挙げよ。なお、本測定装置ではヨウ化ナトリウム (NaI) シンチレーターによるシンチレーション計数管を使用している。
- (5) 本測定装置ではモノクロメーターにより X 線の単色化を行っている。モノクロメーターについて調べよ。

付録

A 平面波

3次元波動方程式

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad \text{すなわち} \quad \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad (\text{A.1})$$

は $f(\cdot)$ を 2 回以上微分可能な任意の関数として次の形の解をもつ：

$$\phi = f(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = f(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t) \quad (\text{A.2})$$

ただし、定数 $\omega > 0$ と定数ベクトル \mathbf{k} は次の関係式

$$\omega = c|\mathbf{k}| = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (\text{A.3})$$

を満足する。波動方程式は同次線形微分方程式であるから、複数の解を重ね合わせたものもまた解である。

問 1 式 (A.2) が波動方程式 (A.1) の解になっていることを示せ。

問 2 ϕ_1 と ϕ_2 が波動方程式 (A.1) を満たすとき、それらの重ね合わせ $\phi = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2$ も波動方程式を満足することを示せ。ただし C_1, C_2 は定数である。

関数 f が周期関数であるとき、式 (A.2) の形の解を平面波 (plane wave) という。周期関数は三角関数を使ってフーリエ級数に展開できるから、平面波の中でとくに重要なのは正弦波

$$A \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha), \quad A \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha) \quad (\text{A.4})$$

である。ここで、実数の定数 A, ω, α および定数ベクトル \mathbf{k} はそれぞれ波の振幅、角振動数、初期位相、波数を表す。 $\phi = f(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ という形の波動が平面波と呼ばれる理由は、位相 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t$

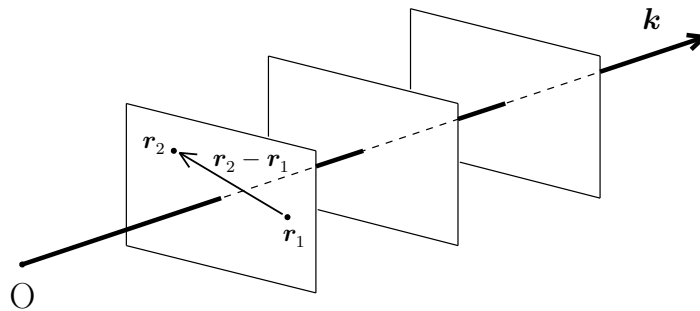


図 A.1 平面波

が一定の値をとる点の集合がすべて \mathbf{k} に直交した平面内にあるためである（等位相面）。これを確かめてみよう。ある時刻 t において、空間内の2つの点 \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 で平面波の位相が同一になったとすると、次の条件

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 - \omega t = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 - \omega t, \quad \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = 0 \quad (\text{A.5})$$

が成り立つ。すなわち、点 \mathbf{r}_1 と点 \mathbf{r}_2 を結んだベクトルは波数 \mathbf{k} に直交する。図 A.1 から分かるように、波数 \mathbf{k} に直交する平面内にある任意の2点は常にこの条件を満足している。そのため、波数 \mathbf{k} に直交する平面内で平面波の位相は一定になるのである。なお、位相 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t$ が一定の平面は、時間の経過と共に波数ベクトル \mathbf{k} の方向へ進んでいく。なぜならば、時間の経過にともなって $-\omega t$ が小さくなるから、位相が一定となるためには $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ は逆に増加しなければならない。これは、位置ベクトル \mathbf{r} の \mathbf{k} 方向成分が増加することを意味する。

平面波では f が周期関数だから、波動が同一の値をとる平面は唯一ではなく、 \mathbf{k} の方向へ周期的に、平行かつ等間隔で無数に並んでいることになる。この等価な位相をもつ平面どうしの間隔 λ を求めてみよう。図 A.2 のように、ある時刻 t で空間内の任意の場所に点 \mathbf{r}_1 を取り、波数 \mathbf{k} に直交して \mathbf{r}_1 を含む平面を考える。また、その平面のすぐ隣にあってそれと等価な位相をもつ平面、すなわち位相が 2π だけ増えた平面上に点 \mathbf{r}_2 を取る。このとき次の等式が成り立つ：

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 - \omega t = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 - \omega t + 2\pi \quad (\text{A.6})$$

この式を少し変形すると

$$\frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} - \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} \quad (\text{A.7})$$

になるが、 $\mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ というのは \mathbf{k} 方向の単位ベクトルだから、 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ とは位置ベクトル \mathbf{r}_i の \mathbf{k} 方向への射影を意味する。つまり、上の式は点 \mathbf{r}_1 を含む平面と点 \mathbf{r}_2 を含む平面の距離（波長）が

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} \quad (\text{A.8})$$

であると言っている。これはよく知られている波長と波数の関係式そのものである。

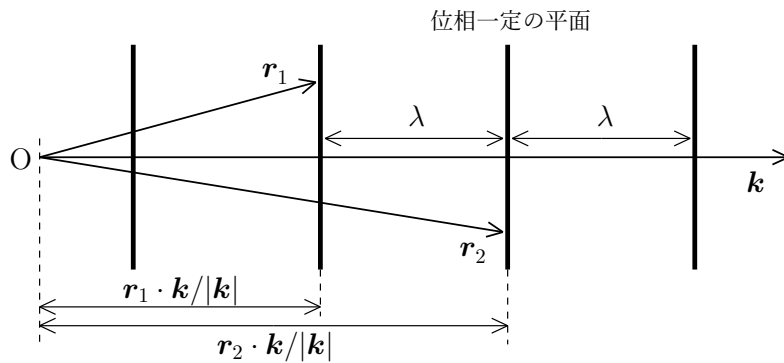


図 A.2 平面波の面間隔

B 波の複素数表示

正弦波

$$A \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha), \quad A \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha) \quad (\text{B.1})$$

を複素数で表すことを考えよう。これらはいずれも波動方程式の解となっているから、虚数単位 i を用いた形式的な重ね合わせ

$$\begin{aligned} \phi &= A(\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha) + i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha)) \\ &= A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha)} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

もやはり波動方程式の解である。現実の波動現象は実数値をとる物理量をもって観測されるため、複素数で表現した波がそのままの形で観測されることはないのだが、波の強度を知りたい場合などには複素数による表現を用いたほうが計算に便利なおことがある。これを具体的に見るため、実数の正弦波の重ね合わせ

$$\sum_i A_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha_i) \quad (\text{B.3})$$

を複素数表現へ書き換えることを考えよう。振幅 A_i や初期位相 α_i は各正弦波ごとに異なる値をとってよいが、波数 \mathbf{k} と角振動数 ω はすべての部分波で共通とした。 \mathbf{k} や ω が共通の場合には、各部分波が干渉を起こして合成波の強度に増減が現れるため、応用上とくに重要である。

式 (B.3) に対応する複素数を使った表現は

$$\phi = \sum_i A_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha_i)} \quad (\text{B.4})$$

である。実際、これは波動方程式を満たしており、この実部 $\text{Re} \phi$ を取ることで直ちに元の波動 (B.3) を得る。さて、この指数関数表現の合成波の強度（すなわち振幅の 2 乗）を知りたい場合にどうすればよいただろうか。そこで、まずは通常の合成波 (B.3) の振幅を求めてみよう。三角関数の加法定理式を使って式 (B.3) を展開し整理すると

$$\begin{aligned} \sum_i A_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha_i) &= \sum_i A_i \left(\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \cos \alpha_i - \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \sin \alpha_i \right) \\ &= a \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) - b \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ &= \sqrt{a^2 + b^2} \left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) - \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \right) \\ &= \sqrt{a^2 + b^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

という形に書ける。ただし、式が見やすくなるように新しい記号 a, b, δ を

$$a = \sum_i A_i \cos \alpha_i, \quad b = \sum_i A_i \sin \alpha_i, \quad \tan \delta = \frac{b}{a} \quad (\text{B.6})$$

で定義した。これより、式 (B.3) の合成波の振幅は $\sqrt{a^2 + b^2}$ で与えられることがわかる。よって、波の強度に比例する振幅の 2 乗 I は

$$I = a^2 + b^2 \quad (\text{B.7})$$

となる。

複素数の合成波 (B.4) に対しても同様に展開して、実部の振幅を取り出せば同じ結果が得られるが、より簡単には次を計算すればよい：

$$I = |\phi|^2 \quad (\text{B.8})$$

なぜならば

$$\begin{aligned} \phi &= \sum_i A_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha_i)} = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \left(\sum_i A_i e^{i\alpha_i} \right) \\ &= e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \left(\left(\sum_i A_i \cos \alpha_i \right) + i \left(\sum_i A_i \sin \alpha_i \right) \right) \\ &= (a + ib) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

より

$$|\phi|^2 = a^2 + b^2 \quad (\text{B.10})$$

となって式 (B.7) と同じ結果を得るからである。実数の合成波の強度を求めるためには、振幅を『取り出す』という手順が必要となり、振幅のあらわな表式が分かっていない場合には強度を直接的に数式で表現することができないが、複素数による表現では式 (B.8) のように簡単な数式で結果を表示できるため、波の強度についての一般的な議論を行いたい場合には、複素数表示を使ったほうが便利ことがある。