

## 第7章 X線回折

### 7.1 波としてのX線

X線は可視光と同様に電磁波の一種であり、波動性と粒子性の両方の性質を備えている。X線と可視光の大きな差異はその波長であり、回折に用いられるX線の波長は、可視光のおよそ1/1000以下である。

日光や照明用の蛍光灯の可視光が種々の波長の光の混合物であるのに対し、粉末X線回折に使うX線はほとんど単色、つまり波長がほぼ一定である<sup>1</sup>。最初に、この単色光の波をどう記述するかということから始める。

#### 7.1.1 1次元の波を表す式

☆ まず高校理科の復習から....

高校の数学で、三角関数  $y = \sin \theta$  や  $y = \cos \theta$  を学習し、おおよその形は判っている。高校物理ではこれを応用し、単振動を  $y = A \sin(2\pi ft + \delta) = A \sin(\omega t + \delta)$  などと表現した。 $A$  は振幅、 $f$  は振動数で、 $\omega = 2\pi f$  は角振動数である。 $\delta$  は「初期位相」と呼ばれる定数であるが、ここではあまり重要ではない。カッコ ( ) の中は角度に相当するが、波の記述において、実際に分度器で測れる角度の実体が存在するわけではないので、角度とは呼ばずに「位相」と呼んでいる(扱いは「角度みたいなもの」と考えて良い)。

ここで、周期は  $T = 1/f$  で与えられるから、単振動の式はこれを用いて

$$y(t) = A \sin(2\pi t/T + \delta) \quad (7.1)$$

と書くことができる。この式は、ある点における振動状態の時間変化を表したものである。

この単振動が1次元方向に波として伝播(でんぱ)する場合、波の形も同様の三角関数で表現できる。波長  $\lambda$  の波が  $x$  軸方向に進行する場合、ある瞬間における波の式は

$$y(x) = A \sin(2\pi x/\lambda + \varepsilon) \quad (7.2)$$

<sup>1</sup>ラウエ写真の場合は種々の波長のX線の混合であるが、ここでは扱わない。

となる。 $\varepsilon$  は、原点での位相 (角度) である。この式は、ある時刻における波の形を表す。式 (7.1) と式 (7.2) は、意味が違うが、形は良く似ている。

電磁波については、その電場や磁場がこれらと同じ式で表される。例えば電場であれば、

$$\text{ある位置における 電場の時間変化 } E(t) = A \sin(2\pi t/T + \delta) \quad (7.3)$$

$$\text{ある時刻における 電場の空間分布 } E(x) = A \sin(2\pi x/\lambda + \varepsilon) \quad (7.4)$$

等と表すことができる。

### ☆ 波数について

式 (7.1) と (7.2) は、時間的に見るか、空間的 (まだここでは1次元だが) に見るかの違いであるから、2つの式の中で似たような位置に現れる変数の意味は、「空間的な〇〇」・「時間的な〇〇」ということになる。実際、第一の式に現れる  $T$  は「時間的な周期」を表し、第二式において同じ位置に現れる  $\lambda$  は「波長」すなわち「空間的な周期」である。当然ながら、「時間的振動数」に対応する「空間的振動数 (と言って良い?)」も存在する。これは重要な変数なのだが高校物理ではお目にかかっていない。これは単位長さあたりに存在する波の数であり、「波数」と呼ばれ、その値は  $k = 1/\lambda$  である。言葉の上では何か『数えている』ようにも聞こえるが、一般には整数ではない。

振動数に対して角振動数があるように、 $1/\lambda$  に  $2\pi$  を掛けたものも重要な変数である。しかしやっかいなことに、物理学ではこれを「角波数」とは呼ばないで、やはり「波数」と呼ぶ。使う文字も区別せず、 $k = 2\pi/\lambda$  で定義される。 $2\pi$  の付く・付かないは、状況に応じて判断するしかないのだが、慣れればそれほど苦にはならない。同様に、角振動数  $\omega$  も単に「振動数」と言うことが多い。ついでに書いておくと、数学屋さんの多くは  $2\pi$  を付けないで話をする。物理屋さんのうち、理論物理屋さんの多くも  $2\pi$  を付けない。一方、物理屋さんのうち固体物性を専門とする人と、材料屋さんで X 線回折や電子顕微鏡をよく使う人は  $2\pi$  を付ける場合が多い。ここでは  $2\pi$  を付ける流儀で話を進める。

### ☆ 波を特徴づけるのは $k$ と $\omega$

しつこいようだが、ここで波を特徴づける変数をもう一度整理しておきたい。

Table 1 波を表す各種数値

	繰り返し	繰り返し数	繰り返し数 $\times 2\pi$
時間的	$T$ 周期	$f = 1/T$ 振動数	$\omega = 2\pi/T$ (角) 振動数
空間的	$\lambda$ 波長	$k = 1/\lambda$ 波数	$k = 2\pi/\lambda$ 波数

波の性質は空間的繰り返しと時間的繰り返しである。従って**重要な変数は  $k = 2\pi/\lambda$  と  $\omega = 2\pi/T$  の2つ**である。振幅  $A$  も波の特徴づける数値であることには違いないが、明るさ (=強度) に関係するだけなので、さほど重要ではない。また、初期位相条件  $\delta$ 、 $\varepsilon$  は発生源の位置に関係するが、これもどうにでも設定でき、気にしなくて良い量である。そこで、

これ以後は、 $A = 1$ 、 $\varepsilon = \delta = 0$  とする

そうすると式 (7.1) と式 (7.2) はそれぞれ、 $y(t) = \sin \omega t$ 、 $y(x) = \sin kx$  のような簡単な形になる。ところで、波は式 (7.1) や式 (7.2) のように時間依存だけとか空間形だけとか別々に表されるべきものではなく、ある位置と時間を決めれば変位 (変動) が記述できるよう、本来は1つの式で書くことができるはずである。

実際これは簡単で (高校物理の範囲)、例えば、位置  $x$  と原点との距離を考え、時間の差を位相差に換算した上で、原点で観測する波の式 (7.1) を基に、位置  $x$  における波を記述すると、

$$y(x, t) = \sin(\omega t - kx) \quad (7.5)$$

となる。また逆に、式 (7.2) を基にして書き変えると、

$$y(x, t) = \sin(kx - \omega t) \quad (7.6)$$

が得られる。これらの2つの式では位相の符号が異なっているが、物理学においては両者とも正しい式であり、ある点の振動に着目した記述か、あるいは波の形に着目して記述したかの違いである。前者の式は「振動の式」と言うことが多い。一般に「波の式」と言うときには、後者の式を指すことが多い。X線回折を扱う際、昔 (タヌキが学生だった、1980年前半頃) は、単振動型の式 (7.5) が多く用いられていたのだが、最近は波の式を使う場合が多いようなので、以後は式 (7.6) の形を用いることにする。

## 7.2 3次元に拡張

3次元に...と言っても、今までの式(7.5)あるいは式(7.6)に少し毛が生えた程度のお話である。3次元における位置の指定には3つの変数が必要となり、 $x$ を用いる代わりに位置ベクトル  $\vec{x} = (x, y, z)$  で表記する。当然ながら、波数は波の進行方向に数えなくてはならないから、波数にも向きが決まるため、ベクトルとして扱う必要が生じる。そこで、「波数ベクトル」というものを導入する。これは  $\vec{k}$  で表され、波の進行方向を向き、 $2\pi/\lambda$  の大きさを持つベクトルである。この向きと観測点の位置ベクトル  $\vec{x}$  の向きは一般には一致しないのだが、観測点と原点との位相差は波数ベクトルと位置ベクトルの内積  $\vec{k} \cdot \vec{x}$  で与えられる(演習問題)ので、波の式(7.5)は

$$y(\mathbf{x}, t) = \sin(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) \quad (7.7)$$

と書くことができる。

問題1 式(7.7)を示せ(図を描いて考えると良い)

### 7.2.1 指数関数を用いた波の式の表示

さて、波の式は上記のように、三角関数を用いて表してきた。物理においては波を評価する上で、式を微分したり積分したり... 色々といちくり倒すのであるが、そうすると  $\sin$  と  $\cos$  がパタパタと入れ替わり現れて、結構扱いにくいことが多い。これに関しては、実数の三角関数を複素数に拡張して考えると便利である。指数関数と三角関数には、有名な Euler(オイラー) の式で知られる関係がある。

$$e^{i\theta} = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$$

ここで  $i$  は虚数単位である。つまり  $\sin(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)$  の代りに  $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}$  を考えるのである。

実際の波には虚数など無い (Schrödinger 波動方程式の解は別) ので、実際にはこの関数の実数部分 (=cos 成分) だけを考える、という方向が良い。もちろん、虚数部分だけ、すなわち  $\sin$  成分にしてもよいのだが、あまり一般的ではない。何か計算するときは複素数のまま変形し、最後に実数部分だけを取るようにすればよい。この点に関しては本稿ではあまり深入りしない。とりあえず計算がラクになるという程度に考えておいていただいて結

構である。その一例として、位相 (角度) が一定の値だけずれた場合の式の表記を挙げておこう。

例えば位相角が  $\theta$  が少しずれて、 $\theta + \delta$  となった場合を考えると、三角関数による表示なら

$$\sin(\theta + \delta) = \sin(\theta) \cos(\delta) + \cos(\theta) \sin(\delta)$$

であるが、指数関数表示なら

$$e^{i(\theta + \delta)} = e^{i\theta} \cdot e^{i\delta}$$

のように、かけ算で片付くので便利である。.... というワケで、以下の議論については波数ベクトル  $\vec{k}$  の波の式 (「波の式」をもとにしたもの) を

$$y_{\vec{k}}(\vec{x}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \quad (7.8)$$

と記述することにする。

### 7.3 X線の発生

最もよく知られた X 線発生方法は、直流高圧放電によるものである。真空中に電極を 2 枚置き、数百ボルト以上の電圧をかけて放電させると、いわゆる「陰極線」(電子の流れ: 電流と逆向き) が発生し、対極である陽極 (「ターゲット」という) に衝突する時に、持っていた運動エネルギーに相当する光子を放出する。これを「制動放射」と言う。このとき発生する X 線の振動数を  $\nu$  とすると、電圧を  $E$ 、Planck 定数を  $h$  とするとき、 $h\nu = eE$  ( $e$  は電子の電荷) の関係があることは高校物理で学習している。

電圧が高くなる (300kV を越える程度) と、電子の速度は光速に近づくため、相対性理論を用いた種々の補正が必要となるが、X 線回折に用いる X 線は、だいたい数 10kV 程度の加速電圧であるから、 $\nu = eE/h$  で近似しても誤差は大きくない。ただし、いろいろな要因があって、全エネルギーが X 線に変換されるわけではないので、実際の振動数  $\nu$  は、

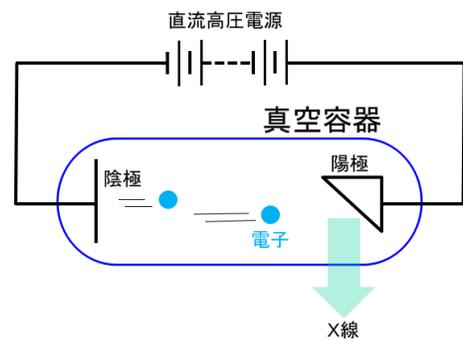


図 7.1: 放電による X 線の発生

$\nu = eE/h$  で決まる値を最大として、それより小さい値に幅広く分布する。振動数に広い分布をもったこの X 線を「白色 X 線」と呼ぶ。

電子が電極による制動を受けて X 線を出す際に、制動放射と同時に、物質特有の「特性 X 線」を放出する。これは電極を構成する元素の電子構造に由来するが、上記の白色 X 線とは異なり、ほぼ一定の振動数を持ち、またその強度は白色 X 線より 2 ~ 3 桁以上強いものが多い。特性 X 線は 1 本とは限らず、多くの金属は複数の特性 X 線を放出する。振動数  $\nu$  が決まれば、光速を  $c$  として、 $\lambda = c/\nu$  によって波長が決まる。典型的な X 線プロフィールを図に示す。

我々が使う X 線は、結晶の構造を知るためのものであるから、結晶の単位格子よりも長い波長を持っていると、中の構造を知ることができない。また、短すぎても不適切であるので、おおよそ結晶格子の大きさと同程度かそれより少し短い波長をもつものが望ましい。そこで、放電に使う電極(ターゲット)としては、上記の「特性 X 線」が結晶格子の大きさより少し小さい程度の波長を持つ金属を選ぶ。特によく用いられる材料は、Cu、Fe、Mo、Ag などである。

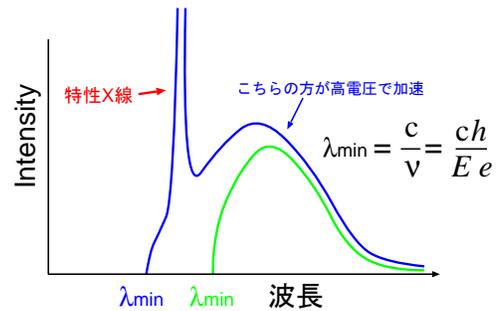


図 7.2: 放電による X 線の発生

## 7.4 原子散乱因子

### 7.4.1 散乱源の大半は、電子である

結晶の中で、X 線を散乱するのは荷電粒子である電子と原子核であるが、質量の軽い電子の散乱が圧倒的に大きく、原子核によるものは無視できる(→ 演習問題)。従って、結晶からの X 線の散乱を考える場合、まず個々の電子からの散乱を考え、それを基にして 1 つの原子全体による散乱波(原子散乱因子)を求める。さらにその後、単位格子中にある複数の原子からの散乱波を合計し、多数の単位格子からなる結晶全体からの散乱波の合成による干渉効果を考察する。

問題 2 電子による散乱が原子核による散乱より大きい理由を簡単に説明せよ

## 7.4.2 コンプトン散乱とトムソン散乱

X線が電子に当たると、当たり方によっていろいろな方向に散乱される。当たられた電子が、あちこち動き回れる場合(例えば自由電子)は、電子はX線のエネルギーの一部をもらい、運動を変化させる。散乱されたX線の方は、失ったエネルギーの分だけ波長が長くなり、振動数は低くなっている。これがコンプトン散乱の代表例である。

一方、X線の当たった電子が原子核に捕まっている場合、散乱は起こるが電子のエネルギーは変わらないことが多い。この場合、散乱されたX線はエネルギーも波長も不変であって、進行方向だけが変わる。これがトムソン散乱である。**エネルギーと波長が変化するのがコンプトン散乱で、変化しないのがトムソン散乱である。通常のX線回折では、このトムソン散乱だけ考えればよい。異常散乱を用いた分析においてはコンプトン散乱が重要であるが、本テキストでは扱わない。**

## 7.4.3 平面波

普通、波は発生源(「点」と考える)の近くでは球面状に広がるが、遠くに行けば球の半径は大きくなり、波の山・谷は、**進行方向に垂直な平面**となる。これを「平面波」と呼ぶ。もう少し詳しく表現すれば、**進行方向(波数ベクトルの方向)に垂直な平面内における位相が等しいような波**を平面波と呼ぶ。

ある電子にX線が当たって散乱される様子は、図(7.4.3)に示す通りである。左から波数ベクトル $\vec{k}_1$ のX線が入射し、電子に当たって波数ベクトル $\vec{k}_2$ の方向に散乱され、検出器で観測されるとする。X線発生源が遠くにあれば、入射前の波は平面波とみなすことができる。散乱直後は球面状に広がるが、少し離れるとまた平面波として扱うことができる。

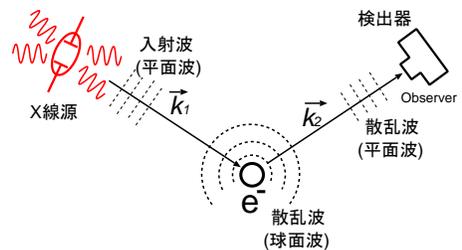


図 7.3: 1 個の電子による X 線の散乱

通常、我々が用いる観測系のサイズは、原子の距離のスケールに比べて桁違いに大きいから、入射波・散乱波ともに平面波と考えてよい。

今、トムソン散乱だけを考えているので、波数ベクトルの大きさは不変であるから、 $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = 2\pi/\lambda$ である。ここで図中の”observer”が観測する波を

$$\psi_0 = e^{-i\omega t} \quad (7.9)$$

と表しておく。

#### 7.4.4 散乱ベクトル

次に、電子の位置ベクトルを元の点から  $\vec{r}_1$  だけずらした場合、式 (7.9) で表される散乱波がどう変わるか考えてみる

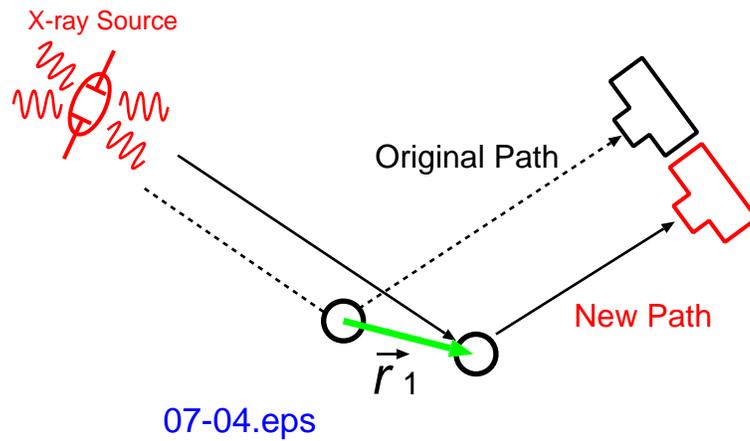
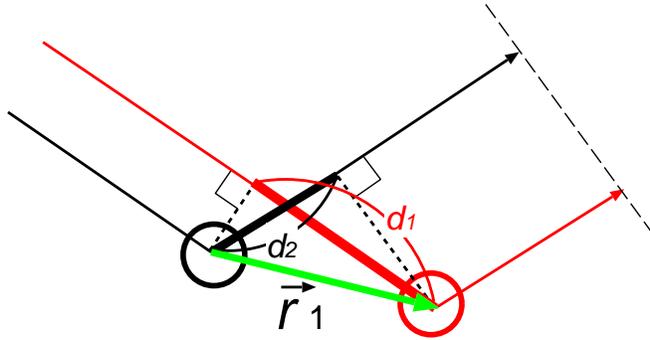


図 7.4: 電子の位置をずらす場合

電子の位置が前の例とは異なるので、観測点に到達するまでの距離 (行路差) が  $\vec{r}_1$  によって変わる。この行路差は  $(\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1 - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}_1)/(2\pi/\lambda)$  で与えられる (図を描くと判る)。ここで、散乱ベクトル  $\vec{K} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$  を導入する。これを使えば先の行路差は  $-(\vec{K} \cdot \vec{r}_1)/(2\pi/\lambda)$  と記述できるから、平行移動後の位相は  $\vec{K} \cdot \vec{r}_1$  だけ遅れる ( $\rightarrow -\vec{K} \cdot \vec{r}_1$  だけ「進む」)。

$\vec{r}_1$  だけ動かす前に観測される波は  $\psi_0 = e^{-i\omega t}$  であったから、平行移動後に観測される波は、位相差を考慮すれば  $\psi_1 = e^{-i(\omega t + \vec{K} \cdot \vec{r}_1)} = e^{-i\omega t} e^{-i(\vec{K} \cdot \vec{r}_1)}$ 、すなわち、

$$\psi_1 = \psi_0 e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_1} \quad (7.10)$$



**New Path** は **Original Path** より  $d_1 - d_2$  だけ長い

図 7.5: 電子の移動前後の行路差

となる。すなわち、電子の位置を  $r_1$  だけずらせば、新しく観測される波は、元の波に位相因子  $e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_1}$  を乗じたものになる、ということである。

#### 7.4.5 原子散乱因子 $f_M$

次に、 $n$  個の電子をもつ 1 個の原子による全散乱波の合計を考えよう。入射 X 線  $\vec{k}_1$  と散乱 X 線  $\vec{k}_2$  は全電子に共通で、散乱ベクトル  $\vec{K}$  も共通であるから、式 (7.10) を使えば、相対的な位置が解っている  $n$  個の電子集団からの散乱波の合成を簡単に記述することができる。原子核を原点に置いて、電子の位置ベクトルを  $\vec{r}_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, n$ ) で表すことにすると、 $\vec{k}_2$  方向の散乱波の合計は

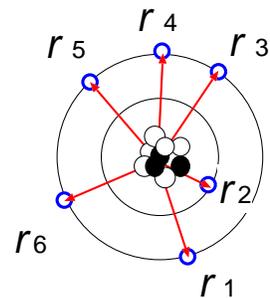


図 7.6: 多数の電子による散乱波を合計

$$\Psi = \sum_{j=1}^n \psi_0 \cdot e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} = \psi_1 \cdot \sum_{j=1}^n e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} \quad (7.11)$$

となる。

以上が、「 $n$  個の電子を持つ原子について、原子核を原点  $\vec{0}$  に置いた場合の全電子による散乱波の合計」 $\psi_0 \cdot \sum e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j}$  である。総和記号の項は、原子核の位置に対する各電子の位置と散乱ベクトルだけで決まる。また、各原子について、自由電子となって逃げる分を除けば、原子に対する電子の平均的な位置は Schrödinger 方程式から判るので、原子の種類と散乱ベクトル (入射・反射方向) が判れば  $\sum e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_j}$  は決まる。すなわち原子の種類  $M$  と

散乱ベクトル  $\vec{K}$  の関数である。これを原子散乱因子と呼び、記号  $f_M$  で表す。これは  $\vec{K}$  にも依存するので、本来なら  $f_M(\vec{K})$  と書くべきところであるが、慣例として単に  $f_M$  と簡略表記する。

#### ☆ 原子散乱因子の実際の計算 (最初は読み飛ばしてよい)

上記の  $f_M$  を実際に計算しようとする、電子の位置を知る必要があるが、実際には電子の速度はべらぼうに速く、波動関数による確率密度としてしか与えることができない。ある原子に属する  $n$  番目の電子について、時間を含まない Schrödinger 方程式の解が  $\phi(\vec{r}_n)$  で与えられるなら、 $n$  番目の電子が点  $\vec{r}$  における微小体積  $dxdydz = d\vec{r}$  に持つ個数 (?) は、

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} = \phi^*(\vec{r})\phi(\vec{r})d\vec{r}$$

で与えられる。 $\rho(\vec{r})$  は電子密度である。 $d\vec{r}$  はしばしば  $dV$  とも書かれる。本来  $dxdydz$  と書くべきであるが、ここでは慣例に従い、 $d\vec{r}$  と書くことにする。位置が連続変数になったのに伴い、表記の仕方が 総和  $\rightarrow$  積分となり原子の位置  $\vec{r}_n$  (特定の位置)  $\rightarrow$   $\vec{r}$  (空間全体) となる。 $n$  番目の電子の電子密度を  $\rho_n(\vec{r})$  と書くことにすると、

$$f_M = \sum_{\text{原子 M 全体}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_n} = \sum_n^{\text{原子 M の全電子数}} \iiint \rho_n(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

である。積分記号を見ただけで寒イボを出す人 (筆者含む) もいるだろうが、心配しないでも、こんな計算を実際にやる必要はない。ほぼ全ての原子やイオンについてすでに計算 (測定も) され、 $|\vec{K}|$  の関数 (実際には  $\sin\theta/\lambda$  等の関数) として表にまとめられている [1]。

## 7.5 結晶構造因子

### ☆ 原子をまるごと移動すると...

$n$  個の電子集団を持つ原子をそのまま平行移動したら、散乱波の合計はどうなるか? これに対しては、先述の、原子内で電子の位置をずらした場合と全く同じ論法が使える。平行移動量がベクトル  $\vec{R}$  で表されるとするとき、原子核の全ての電子に対し、 $\vec{R}$  に対応する位相因子  $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$  が等しくかかることになるので、波の式は

$$\sum_{\text{1原子に属する全電子}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} \cdot \psi_0 e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} = e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} \cdot f_M \psi_0 \quad (7.12)$$

で与えられる。 $\psi_0$ の係数を見ると、原子散乱因子に位相因子  $e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}}$  がついただけである。

もうこのあたりで気づいていると思うが、実は  $\psi_0$  は結構どうでもええ関数であって、あとでいろいろな計算をするときには消えてしまう。もう省いてしまって、係数だけを考えることにしよう。単位格子の中に原子が  $N$  個あったとして、それぞれの原子散乱因子を  $f_j$  とする。  $P$  個の各原子について、格子点に対する相対的な位置をそれぞれ  $\vec{R}_j$  で表すと、散乱波の係数は

$$F_{\text{cell}} = \sum_{j=1}^P e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}_j} \cdot f_j$$

で与えられる。この  $F_{\text{cell}}$  数を「結晶構造因子」または単に「構造因子」と言う。通常、この値には『単位格子 (単位胞) による因子』という意味で添字 "cell" を記するが、省いて単に  $F$  と書かれることも多い。

## 7.6 単結晶からの散乱強度

結晶の単位格子は、3本の基本ベクトル  $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$  によって与えられ、これは一般に平行六面体を作ることは既に学習している。また、この頂点を格子点と呼び、格子点の集まりを空間格子と呼んだ。結晶は、格子点の並び方を周期として、原子が規則正しく並んだものである。単位格子が、 $\vec{a}$  軸、 $\vec{b}$  軸、 $\vec{c}$  軸に沿ってそれぞれ  $N_a$  個、 $N_b$  個、 $N_c$  個並んだ単結晶を考える。

ここで、単結晶にある全ての電子からの散乱波の合計と、その散乱強度を計算してみる。先に述べたように、単位格子にある  $P$  個の原子について、格子点からの相対的な位置をそれぞれ  $\vec{R}_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, P$ ) とする。格子点の位置は  $\vec{L}_{lmn} = l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c}$  であるから、結晶中における任意の原子の位置は、

$$\vec{r}_j(l, m, n) = l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c} + \vec{R}_j$$

で与えられる。 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は整数で、単位格子の3次元的な番号と思えば良い。結晶全体からの散乱波はこれらの全ての原子による散乱波を全部重ねたものである。

ここでも再度、『 $\vec{R}$  だけ平行移動した場合、散乱波には位相因子  $e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}}$  が付加される』

という原理を使うことができる。散乱波の係数は、結晶構造因子  $F_{\text{cell}}$  を用いて

$$\begin{aligned} F &= \sum_l^{N_a} \sum_m^{N_b} \sum_n^{N_c} e^{-i\vec{K}\cdot(l\vec{a}+m\vec{b}+n\vec{c})} F_{\text{cell}} \\ &= F_{\text{cell}} \times \sum_l^{N_a} e^{-i\vec{K}\cdot l\vec{a}} \times \sum_m^{N_b} e^{-i\vec{K}\cdot m\vec{b}} \times \sum_n^{N_c} e^{-i\vec{K}\cdot n\vec{c}} \end{aligned} \quad (7.13)$$

と書くことができる。さらにここで  $L_1 = \sum e^{-i\vec{K}\cdot l\vec{a}}$ 、 $L_2 = \sum e^{-i\vec{K}\cdot m\vec{b}}$ 、 $L_3 = \sum e^{-i\vec{K}\cdot n\vec{c}}$  とおけば、

$$F = F_{\text{cell}} \times L_1 L_2 L_3 \quad (7.14)$$

と書ける。 $L_1 L_2 L_3$  を ラウエ (Laue) 関数と呼ぶ。

### 7.6.1 散乱波の強度

ここでようやく、散乱強度の計算に入る。波の強度は、|振幅|<sup>2</sup> に比例することが知られているので、しばらく省いていた  $\psi_0$  に上記の  $F$  をかけて強度  $I$  を計算すると、

$$I = |F\psi_0|^2 = (F\psi_0)^*(F\psi_0) = F^*F$$

である。 $\psi_0$  について『割とどうでもええ関数』と記したのはここで消えてしまうからである。さらに、上記の Laue 関数を用いれば、散乱 X 線の強度は

$$|F|^2 = F_{\text{cell}}^* F_{\text{cell}} \times L_1^* L_1 \cdot L_2^* L_2 \cdot L_3^* L_3 \quad (7.15)$$

と書くことができる。 $L_1 \sim L_3$  は等比級数である。 $L_1$  について見れば、公比は  $e^{-i\vec{K}\cdot\vec{a}}$  であるから、 $L_1^* L_1$  を計算すると、

$$L_1^* L_1 = \frac{1 - e^{i(N_a-1)\vec{K}\cdot\vec{a}}}{1 - e^{i\vec{K}\cdot\vec{a}}} \cdot e^{i\vec{K}\cdot\vec{a}} \cdot \frac{1 - e^{-i(N_a-1)\vec{K}\cdot\vec{a}}}{1 - e^{-i\vec{K}\cdot\vec{a}}} \cdot e^{-i\vec{K}\cdot\vec{a}} = \frac{1 - \cos(N_a - 1)\vec{K}\cdot\vec{a}}{1 - \cos(\vec{K}\cdot\vec{a})} \quad (7.16)$$

ここで  $N_a - 1 = N'_a$ 、 $\vec{K}\cdot\vec{a} = 2\theta_a$  と置き換えて、

$$L_1^* L_1 = \left( \frac{\sin(N'_a \theta_a)}{\sin(\theta_a)} \right)^2$$

が得られる。 $N'_b$ 、 $N'_c$  についても同様であるから、結局、強度  $I$  については

$$I = F_{\text{cell}}^* F_{\text{cell}} \times \left( \frac{\sin(N'_a \theta_a)}{\sin(\theta_a)} \right)^2 \times \left( \frac{\sin(N'_b \theta_b)}{\sin(\theta_b)} \right)^2 \times \left( \frac{\sin(N'_c \theta_c)}{\sin(\theta_c)} \right)^2 \quad (7.17)$$

が得られる。

### ☆ $N_a \sim N_c$ を大きくする

ところで、結晶においては  $N'_a$   $N'_b$   $N'_c$  はいずれもかなり大きな値を取る。そうすると、 $\theta_a$  が  $\pi$  の整数倍のときだけ  $L_1^* \cdot L_1$  は 1 となり、それ以外であった場合はゼロに収束してしまう。 $N_i$  が 5 や 10 程度ならあまり明確にこの傾向は見られないが、1000 以上ではかなりはっきりと見られる (Excel など、いちど  $|(\sin Nx)/x|$  を計算し、プロットしてみると判るであろう)。散乱 X 線が強度を持つ、つまり散乱強度が観測できるためには、ラウエ関数の 3 つの項のうちどの一つでもゼロとなつてはいけぬ。X 方向の項で言えば、 $\theta_a$  が  $\pi$  の整数倍となる、すなわち  $\vec{K} \cdot \vec{a}$  が  $2\pi$  の整数倍でなくてはならないことが必要条件となる。

$L_2^* \cdot L_2$ 、 $L_3^* \cdot L_3$  についても全く同様のことが言えるから、散乱 X 線が観測されるためには、

$$\vec{K} \cdot \vec{a}, \vec{K} \cdot \vec{b}, \vec{K} \cdot \vec{c} \text{ の全てが } 2\pi \text{ の整数倍}$$

という条件が導かれた。結晶によって  $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$  は決まっているから、 $\vec{K}$  も特定のものに限定される。つまり入射方向と散乱方向が決まってしまうということである。結晶に X 線を当てても、ある特定の入射・反射角のときだけ、強い X 線の反射が観測できるということである。この条件を満たす  $\vec{K}$  についてだけ、 $|F_{\text{cell}}|^2$  を考えればよい、ということになる。ずいぶんこれでラクになった (はずである)。

### 7.6.2 逆格子

$\vec{K} \cdot \vec{a}$ 、 $\vec{K} \cdot \vec{c}$  が  $2\pi$  の整数倍、という条件を数学で言う「逆格子」の考え方をを使って整理してみる。空間の基本ベクトルが  $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$  の 3 つ (一般に、長さは違って、かつ直交でもない。ただし線型独立であること) であるとき、この空間の格子点は、整数  $u$ 、 $v$ 、 $w$  を用いて  $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  で表すことができる。基本ベクトル  $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$  に対して、「逆格子ベクトル」と呼ばれる 3 つの基本ベクトルを次のように決める (×印はベクトル積を示す)。

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}, \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}$$

これら  $\vec{a}^* \sim \vec{c}^*$  の3つのベクトルによって張られる空間を逆格子空間といい、この空間において、整数  $h, k, l$  によって決められる位置  $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  を「逆格子点」という。先に出て来た、ラウエ関数がゼロにならない条件、というのは実は散乱ベクトル  $\vec{K}$  が、この  $\vec{G}$  に一致する、ということと同じである。逆格子は長さの逆数の次元を持っている。したがって、逆格子空間における長さは実空間の長さ (距離) の逆数であり、 $|\vec{K}| = 2\pi/\text{距離}$  となる。

逆格子と元の格子の基本ベクトルの内積について、よく知られた関係を記述しておく (簡単に確かめられるのでやっておくこと)

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 2\pi \quad (7.18)$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0 \quad (7.19)$$

### 7.6.3 Laue の回折条件

$\vec{K} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$  の両辺を自乗する。トムソン散乱では波長が不変なので、 $|k_1| = |k_2| = k$  であるから、

$$|\vec{k}_2|^2 = |\vec{K} + \vec{k}_1|^2 \quad \therefore \vec{K}^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{k}_1 = 0$$

が得られる。ここで、高校の物理でやった (やってない?) ように入射角 = 散乱角 =  $\theta$  においてやると、 $|\vec{K}| = 2|\vec{k}_1| \sin \theta = 2k \sin \theta$  となる。回折が起こる条件は、散乱ベクトル  $\vec{K}$  が逆格子点  $\vec{G}$  に一致する、という条件だったので、 $K \rightarrow G$  に (ちょっと小細工して、 $-\vec{G}$  に) 置き換えて、

$$\vec{G}^2 = 2\vec{G} \cdot \vec{k}_1 \quad \therefore |\vec{G}| = 2k \sin \theta$$

が得られる。これを『Laue の回折条件』という。少し前にも書いたとおり、 $|\vec{G}|$  は  $2\pi/(\text{実空間での距離})$  であるから、

$$\frac{2\pi}{d} = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \quad \therefore 2d \sin \theta = \lambda$$

が得られる。 $2d \sin \theta = \lambda$  の式において、 $d$  は結晶面の間隔を表している。この式は『Bragg の (回折) 条件』と呼ばれているが、Laue の条件と Bragg の条件は同じものである。

## 7.7 単位格子の構造因子の計算

以上で、構造因子については、単位格子についてだけ計算すれば充分であることが判った。さらに、散乱ベクトルは何でも良いというわけではなくて、Laue の条件を満たす、すなわち散乱ベクトルが逆格子点に一致する場合だけを考えれば良いことも判った。これらを用いてもう一度  $F_{\text{cell}}$  を書き直しておくと、原子  $j$  の格子座標を  $\vec{R}_j = (u_j, v_j, w_j)$  として、

$$\begin{aligned} F_{\text{cell}} &= \sum f_j e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}_j} = \sum f_j e^{-i(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (u_j\vec{a} + v_j\vec{b} + w_j\vec{c})} \\ &= \sum f_j e^{-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \end{aligned} \quad (7.20)$$

となる。 $h, k, l$  は整数である。内積については、「逆格子」のところに出て来た条件を使い、ゼロになるものは消去した。今まで変形してきた式に比べると、ずいぶん簡単になった。ここで例として、格子点に 1 個だけ原子が乗った単体の場合について、いくつか計算してみることにする。

### ☆ 単純格子

原子の種類は 1 つなので、原子散乱因子は  $f_1$  とする。格子点  $(0, 0, 0)$  に散乱因子  $f_1$  の原子を 1 個置いたとすると、 $F = f_1 e^{-2\pi i(0+0+0)} = f_1$  (あまり面白くもなさそう)。

### ☆ 体心格子

単位格子には格子点が 2 個あるから、原子も 2 個あって、格子座標はそれぞれ  $\vec{R}_1 = (0, 0, 0)$ 、 $\vec{R}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$  である。

$$F = \sum_{j=1}^2 f_1 e^{-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} = f_1 (1 + e^{-\pi i(h+k+l)})$$

この場合、 $h + k + l$  が奇数ならば  $F = 0$  となり、波は消えるため観測できなくなる。

## ☆ 面心格子

単位格子には格子点が4個あるから、原子も4個あって、格子座標はそれぞれ  $\vec{R}_1 = (0, 0, 0)$ 、 $\vec{R}_2 = (1/2, 1/2, 0)$ 、 $\vec{R}_3 = (1/2, 0, 1/2)$ 、 $\vec{R}_4 = (0, 1/2, 1/2)$  である。

$$\begin{aligned} F &= \sum_{j=1}^4 f_1 e^{-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \\ &= f_1(1 + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+l)} + e^{-\pi i(k+l)}) \end{aligned}$$

この場合、 $h, k, l$  が全て奇数または全て偶数ならば  $F = 4f_1$  となり、散乱波が観測できる。一方、 $h, k, l$  が偶数と奇数の混合であれば、 $F = 0$  となり、波は無くなって観測されなくなる。

### 7.7.1 消滅則

以上のように、複合格子の場合はある特定の  $hkl$  反射が消えてしまう。これを「消滅則」と呼んでいるが、「立方」とか「正方」などとは書いていないことに注意されたい。つまり、上記の体心格子で成立する消滅則は、体心正方晶でも体心直方晶でも成立する。消滅則は、単純格子が複合格子であるか否かの違いだけによって決まり、晶系（7つの晶系）の形状には関係ない。

ここでは格子点に原子を1個置いた場合を例にとって、単純・体心・面心について述べたが、実は原子が複数個（しかも格子点以外に置いた場合も含めて）あった場合についても同じことが言える。構造因子を計算するとき、「格子点だけに依存する項」×「基本構造だけに依存する項」という形に書けるからである。ようするに、消滅則は原子配置の詳細によらずブラベー格子だけで決まるということである。

### 練習問題

以下の物質について、単位格子の構造因子を計算せよ（計算はちょっと面倒かも....）。ブラベー格子は判っていないと計算できないが、格子定数は不要である。これは、2年後期で受講する「物理化学総合および演習」および3年前期で行う材料科学実験第一期（前期）の伏線である。

[1] ポロニウム（唯一の単純立方単体金属）

- [2] マグネシウム (六方最密)
- [3] ダイヤモンド (炭素原子の格子座標は自分で調べる)
- [4] 塩化セシウム と ヨウ化セシウム (CsI)
- [5] 塩化ナトリウム と 塩化カリウム

## 7.8 粉末 X 線回折法

### 7.8.1 なぜ「粉末」?

X 線回折の測定・解析においては、種々の  $(hkl)$  面について、Bragg 条件を満たす角度で X 線を照射して回折強度を測定し、計算で求めた  $|F_{\text{cell}}|^2 (= F_{\text{cell}}^* \cdot F_{\text{cell}})$  と比較するという作業を行う。では実際にはどうやって試料に X 線をあて、Bragg 条件を満たせばよいか?

ある単結晶を持って来て X 線発生装置と検出装置の間に置き、入射=反射角となるように設置して X 線を当てたとしても、それは単結晶固体の表面に対して入射角=反射角の関係が成り立つだけであって、結晶中の  $(hkl)$  面は別の方向を向いていることが多い。

そうすると、結晶固体をいろいろな方向に回転させ、 $(hkl)$  面が Bragg 条件を満たすような向きを探してやらなければならない。そんなめんどっちはやらねえ... ということで、実際にはもう少し単純な方法を使う。

結晶を細かい粉にして適当に圧粉成型すると、表面にある粉は色々な方向を向くが、どの方向を向く確率も一樣になる。このことから、粉を使うことによって一樣に回転させたのと同じ効果を狙うことができる。粉の形がいびつで無い限り、おおよそこの条件は満たされる。粉の形状が特殊な場合 (例えば試料が何かの加工を施されて鱗片状になっていた場合など) は、特定の結晶面だけが鱗片の垂線方向に向いたりして、一樣回転の条件が満たされない。

### 7.8.2 多重度因子 (一部は復習)

一樣な回転であれば、すべての面について、それが向く方向を向く確率は同じである。しかし、結晶面の中には等価なものがあり、同じ Bragg 角で回折を示す。従って、等価な面が多ければ、その数に比例して、見掛けの散乱強度は大きくなる。

例えば立方晶の場合、 $\{100\}$  で表される面は、 $(100)$ 、 $(010)$ 、 $(001)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$  の 6 個であり、これらは全て同じ散乱ベクトルを持つ (すなわち、同じ入射角・反射角を持つ)。

それぞれの強度はみな同じ  $|F_{\text{cell}}(100)|^2$  であるから、Bragg 条件をみたす角度で観測される回折線強度は  $6 \times |F_{\text{cell}}(100)|^2$  である。一方、 $\{110\}$  で表されるものは、 $(110)$ 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(101)$ 、 $(10\bar{1})$ 、 $(\bar{1}01)$ 、 $(\bar{1}0\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1})$ 、 $(011)$ 、 $(0\bar{1}1)$ 、 $(01\bar{1})$ 、 $(0\bar{1}\bar{1})$  の 12 個であるから、Bragg 反射による回折強度は  $12 \times |F_{\text{cell}}(110)|^2$  である。

この他、立方晶では、 $\{111\}$  については 8 個、 $\{123\}$  についてはなんと 48 個もある。等価な面の数を**多重度因子**といい、 $M_{hkl}$  で表すことは既に学習済みである。ある Bragg 角への回折強度を計算するときは、等価な面の中の 1 つだけについて  $|F_{hkl}|^2$  を計算し、それに多重度  $M_{hkl}$  を乗じてやればよい。

ただし、これは数え方だけの問題である。上記の「等価な面」を別々のものと見なし、個々の計算を行ってあとで合計する、という方法でも正しい強度が得られる。手計算でやるなら多重度の考えは便利だが、コンピュータを使って面指数  $hkl$  を自動生成させ、回折角の小さい順に並べ変えてから計算させるなどのプログラムを作る場合、多重度因子の場合分けを考えるほうがむしろ手間がかかる。

### 7.8.3 ローレンツ (Lorentz) 偏り因子

以上のように、電子の位置によって散乱される X 線の位相が変わるため、結晶全体からの散乱波を合成すると、干渉して強弱が発生する。しかし、散乱方向の違いにも依存して強弱が変動する。

#### 偏り因子

月は満月のときに明るく、新月の時に真っ暗で、その明るさは角度が  $0 \sim 180$  に変化する間に、直線的に変化する。一方、電子の場合は新月の時に明るさが最大となり、半月の状態でも最も暗くなる。図 3 のように、 $y$  軸方向に進んできた X 線 (波数ベクトルが  $y$  軸方向で、電場が  $z$  方向に振動しているとする) が、原点にある電子に散乱され、 $x - y$  平面内において図のように角度  $2\theta$  を変えて観察したとすると、その強度は

$$I \propto \frac{1}{2} \cdot (1 + \cos^2(2\theta)) \quad (7.21)$$

によって変化する。

## Lorentz 因子

また、結晶は有限の大きさを持っていることと、光学系の特徴などにより、Bragg 条件ぴったりの角度  $\theta_{\text{Bragg}}$  からわずかにずれていてもある程度の散乱波は観測できるので、観測できる角度に広がりができる。角度が広がった分だけ、強度が小さくなる (回折ピークの面積はほぼ一定に保たれる)。その変動比は

$$I \propto \frac{1}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (7.22)$$

で与えられる。

## Lorentz 偏り因子

以上の2つをかけ算して、Lorentz 偏り因子と呼ぶ。

$$\text{Lorentz 偏り因子} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (7.23)$$

これらの強度因子は、全ての電子に同様にかかってくるから、構造因子の外から乗じてやるだけでよい。

### 7.8.4 一応の最終形

ここで、今までに出てきた種々の因子を考慮して X 線回折強度を計算すると、以下の式となる。

$$|\text{単位格子の構造因子}|^2 \times \text{多重度因子} \times \text{Lorentz 偏り因子} \quad (7.24)$$

その他の因子として、これ以外に「吸収係数」と「配向性因子」等がある。さらに、温度因子もきっちりと原子散乱因子  $f_j$  の中に組み入れてやらなければいけない。精密な強度プロファイルを求めるならこれらを全て考慮する必要があるが、おおよその回折強度の計算なら、式 (7.24) で充分である。

## 参考文献

- [1] 「新版 X線回折要論」 カリテイ著、松村源太郎 訳: **アグネ** (1980), p.480-482.