

構造化学配布資料 第 8 回 2025 年 6 月 20 日（金）

14. ミラー指数

格子点を 3 個指定すると，結晶の中の平面を特定できる．周期的な構造を持つ結晶の中では，同じ条件の平面が無限に存在する．そのような平面あるいは平面の組を指定する方法を考える．

結晶軸である a 軸， b 軸および c 軸の上にある 3 個の点は平面を構成する．原点からこの 3 点までの長さをそれぞれ pa ， qb ， rc とする．ただし a ， b ， c は格子定数である．このとき， $1/p : 1/q : 1/r$ と同じ（最も小さい）整数の比が $h : k : l$ であるとする．この整数の組 (hkl) をミラー指数と呼び，ミラー指数で平面を指定する．

a 軸， b 軸および c 軸上の点 $4a$ ， b および $2c$ で指定される平面の場合，4，1 および 2 の逆数が $1/4$ ，1， $1/2$ であるから，ミラー指数は (142) となる．この平面がある結晶軸（たとえば a 軸）と平行であるとき，平面は a 軸とは交わらない．この場合は $p=\infty$ と考え， $h=0$ となる．たとえば， (100) 面は b 軸および c 軸とは交わらない．もしも平面を特定する点が軸の負の側にある場合は，たとえば k が負の数として $(h\bar{k}l)$ のように示す．立方結晶ではベクトル (h, k, l) は (hkl) 面と垂直になるが，このような関係が成立するのは立方結晶のみである．

（2 次元の場合の説明）2 次元の場合を考える． a 軸と b 軸上の点をそれぞれ A と B とする．このとき，ベクトル (h, k) あるいはベクトル $(1/p, 1/q)$ が $\overline{AB}$ と直交するかどうかを調べる．点 A の座標は $(p, 0)$ ，点 B の座標は $(0, q)$ だから， $\overline{AB} = (-p, q)$ である．

$$(1/p, 1/q) \cdot \overline{AB} = (1/p, 1/q) \cdot (-p, q) = -1 + 1 = 0 \quad 14-1$$

なので，ベクトル $(1/p, 1/q)$ と $\overline{AB}$ は直交する．

(hkl) 面と同じ条件の平面の組を $\{hkl\}$ という記号で表す．原点から (hkl) 面までの距離は， $\{hkl\}$ に属する近接した 1 組の平面間の距離に等しい．その距離を d とすると，直方格子における $\{hk0\}$ での近接した平面間の間隔（つまり 2 次元での面間隔）は

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad 14-2$$

となることがわかる．すなわち

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}}} \quad 14-3$$

である．

（説明）

図 14-1 の直角三角形の斜辺の長さは三平方の定理から

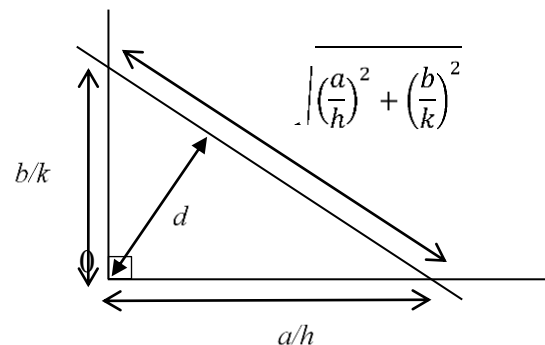


図 14-1 2 次元に投影した (hkl) 面と原点から (hkl) 面までの距離．

$$\sqrt{\left(\frac{a}{h}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2}$$

である．ここで三角形の面積を考えると，図 14-1 から

$$\frac{1}{2}d\sqrt{\left(\frac{a}{h}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{a}{h}\right)\left(\frac{b}{k}\right) \quad 14-4$$

なので，

$$d = \frac{\left(\frac{a}{h}\right)\left(\frac{b}{k}\right)}{\sqrt{\left(\frac{a}{h}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{a}{h}\right)^2\left(\frac{b}{k}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{a}{h}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\left(\frac{a}{h}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2}{\left(\frac{a}{h}\right)^2\left(\frac{b}{k}\right)^2}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\left(\frac{b}{k}\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{a}{h}\right)^2}}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2}} \quad 14-5$$

が成り立つ．式 14-3 が示された．

3 次元の直方格子では，

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 14-6$$

となる．

15. X 線の性質

電磁波は，横波である．電場と磁場が，同じ波長と位相で変化する．真空中では，光速で進む．マクスウェル方程式から，電磁波に対する波動方程式を導くことができる．

電磁波は，その波長によって特性を変える．波長が長い方から，電波，マイクロ波，赤外光，可視光，紫外光，X 線などと名称が変わる．たとえば，可視光の波長はおおよそ 400 nm から 800 nm である（1 nm は 10^{-9} m である）．この講義では今後，電磁波の中の X 線を利用した回折実験について解説する．X 線の波長は 0.1 nm（1 Å）程度である．X 線の波長が分子内の結合距離とほぼ等しいので，回折によって分子内の原子核配置を調べるときに X 線を使うのが好都合なのである．

物質中での X 線の屈折率は， $1 \cdot 10^{-5}$ から $1 \cdot 10^{-6}$ 程度である．X 線は物質中でほとんど屈折せず，直進する．

実験室で X 線を発生させるときには，加速した電子を金属に衝突させるのが一般的である．電子が金属に入射すると急に減速するが，その時に失った運動エネルギーを電磁波として放出する（制動放射）．このときに放射される X 線は連続なスペクトル分布を持ち，連続 X 線あるいは白色 X 線と呼ばれる．連続 X 線の最短波長は，電子を加速するときに使った電圧を V とすると

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{1.24 \times 10^3}{V \text{ (V)}}$$

15-1

となる。

金属中に入射した X 線は、金属を構成する原子の内殻の電子と衝突して、この電子を原子からはじき出すことがある。このとき、内殻（たとえば K 殻）には空孔（ホール）ができる。この空孔に上の準位にある電子が落ちるときに、そのエネルギー差に相当するエネルギーを持つ電磁波（X 線）を輝線として放出する。このような X 線を「特性 X 線（characteristic X-ray）」と呼ぶ。K 殻、L 殻、...にできた空孔に電子が落ち込むときの特性 X 線を K 放射線（K radiation）、L 放射線、...と呼ぶ。K 殻に L 殻、M 殻、...から電子が落ち込むときに放出される特性 X 線を K_{α} 線、 K_{β} 線、...と呼ぶ。X 線回折の実験では、銅からの K_{α} 線（Cu K_{α} , 0.15406 nm）がよく用いられる。銅からは K_{β} 線（0.13922 nm）も K_{α} 線の 1/4 程度の強度で放出されるが、回折の実験のときにはこの K_{β} 線を除去する。

近年、軌道放射光施設で輝度の大きな X 線を発生させることが可能になっている。日本には、播磨の SPring-8 や筑波の Photon Factory など数か所の施設がある。また、尖頭出力が大きいレーザーからの超短パルス光を金属に照射して X 線領域の高次高調波を発生させることで、X 線の超短パルスを得ることも可能になっている。