

構造化学配布資料 第 9 回 2025 年 6 月 27 日 (金)

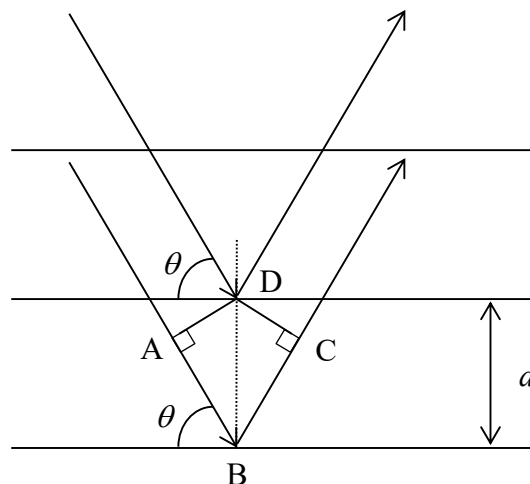
16. ブラッグの法則

結晶を、等間隔で面が並んだ構造でモデル化して、各面はある一定の確率で X 線を反射すると考える。このとき、「視射角」 θ を図のように定義する。この角度は、光学反射を議論するときの「入射角」や「反射角」とは異なるので注意すること（視射角と入射角の和が 90° になる）。ある面で反射した X 線と次の面まで進んでから反射した X 線が進む距離の差（「行路差」）は、面の間隔を d としたとき

$$AB + BC = 2d \sin \theta \quad 16-1$$

である。

異なる面からの X 線どうしが干渉した（振幅が足しあわされた）とき、結果として X 線の強度が大きくなるためには、16-1 の行路差が波長の整数 (n) 倍になっている必要がある。



$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 16-2$$

これを、ブラッグの法則と呼ぶ。

整数 n の値が、 $n = 2, 3, \dots$ に対応する反射光を 2 次光, 3 次光, ... と呼ぶ。16-2 は

$$\lambda = 2 \left(\frac{d}{n} \right) \sin \theta \quad 16-2'$$

とも書けるので、 n 次の反射光は n 分の 1 の間隔を持った面の組からの 1 次反射光とも考えられる。 $\{hkl\}$ の組があったとき、この半分の間隔を持った面の組は $\{2h \ 2k \ 2l\}$ である。

$\{hkl\}$ に属する近接した 1 組の平面間の距離 d は、直方格子において

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

である。立方格子の場合は

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad 16-3$$

となるから、 $n=1$ の場合について

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad 16-4$$

である。 $\{hkl\}$ と $h^2 + k^2 + l^2$ の関係は

$\{hkl\}$	$\{100\}$	$\{110\}$	$\{111\}$	$\{200\}$	$\{210\}$	$\{211\}$	$\{220\}$	$\{300\}$	$\{221\}$	$\{310\}$
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10

と計算できる．異なる $\{hkl\}$ 面からの反射が規則的に並ぶが， $h^2 + k^2 + l^2 = 7$ に対応する反射光のみが欠落することになる．

17. 電子による X 線の散乱

距離 r_{12} だけ離れた 2 つの点 P と Q にある電子に X 線が入射し，入射した X 線がこの 2 点で散乱する．X 線の入射方向のベクトルを $\mathbf{s}_0$ とする ($|\mathbf{s}_0| = 1$)．P と Q で散乱された X 線のうちで， $\mathbf{s}$ ($|\mathbf{s}| = 1$) の方向に散乱された X 線の干渉を考える．

点 P で散乱された X 線に比べて点 Q で散乱された X 線の方が長い距離を移動する．そのため，P で散乱された X 線に比べて Q で散乱された X 線の位相が遅れる．P と Q で散乱された X 線の電場成分の大きさをそれぞれ E_1 と E_2 とすると，

$$E_1 = E_0 \exp(2\pi i \nu t) \quad 17-1$$

$$E_2 = E_0 \exp(2\pi i \nu t - i\alpha) \quad 17-2$$

と書ける．ただし， E_0 は電場の振幅， ν は X 線の周波数である．点 P で散乱された X 線と点 Q で散乱された X 線の行路差 Δ は，P を始点，Q を終点とするベクトルを $\mathbf{r}_{21}$ とすると

$$\Delta = (\mathbf{r}_{21} \cdot \mathbf{s}_0) + (-\mathbf{r}_{21} \cdot \mathbf{s}) = \mathbf{r}_{21} \cdot (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \quad 17-3$$

である．このとき，17-2 の位相遅れは，波長を λ とすると

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r}_{21} \cdot (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \quad 17-4$$

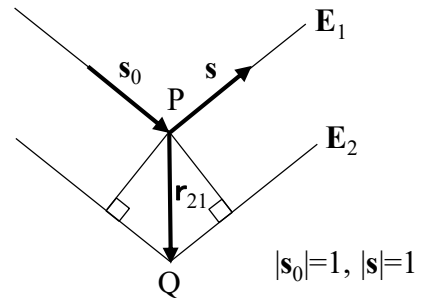
となるので，点 Q から散乱される X 線の電場は 17-2 より

$$E_2 = E_0 \exp\left(2\pi i \nu t - i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r}_{21} \cdot (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s})\right) = E_0 \exp\left(2\pi i \nu t + 2\pi i \left(\mathbf{r}_{21} \cdot \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}\right)\right) \quad 17-5$$

となる．

ある座標原点 O を始点として，点 P と点 Q をそれぞれ終点とするベクトルを $\mathbf{r}_1$ および $\mathbf{r}_2$ とすると，

$$E_1 = E_0 \exp\left(2\pi i \nu t + 2\pi i \left(\mathbf{r}_1 \cdot \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}\right)\right) \quad 17-6$$



$$E_2 = E_0 \exp \left(2\pi i v t + 2\pi i \left(\mathbf{r}_2 \cdot \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} \right) \right) \quad 17-7$$

である (P と Q で散乱した光の O で散乱した光に対する行路差(位相遅れ)をそれぞれ考えている).

散乱ベクトル $\mathbf{K}$ を

$$\mathbf{K} \equiv \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \frac{\mathbf{S}}{\lambda} \quad 17-8$$

と定義する. 散乱ベクトルを使うと, 17-6 と 17-7 は

$$E_1 = E_0 \exp \left(2\pi i v t + 2\pi i (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{K}) \right) \quad 17-9$$

$$E_2 = E_0 \exp \left(2\pi i v t + 2\pi i (\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{K}) \right) \quad 17-10$$

となる. E_1 と E_2 が干渉した波は

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &= E_0 \exp \left(2\pi i v t + 2\pi i (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{K}) \right) + E_0 \exp \left(2\pi i v t + 2\pi i (\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{K}) \right) \\ &= E_0 \exp \left(2\pi i v t \right) \left(\exp \left(2\pi i (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{K}) \right) + \exp \left(2\pi i (\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{K}) \right) \right) \end{aligned} \quad 17-11$$

である. X 線を散乱する電子が n 個あるときは,

$$E = E_0 \exp \left(2\pi i v t \right) \sum_{j=1}^n \exp \left(2\pi i (\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K}) \right) \quad 17-12$$

となる.

電磁波のエネルギー I の大きさは電場の大きさの 2 乗に比例するから,

$$I \propto |E|^2 = E E^* = E_0^2 \left| \sum_j \exp \left(2\pi i (\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K}) \right) \right|^2 \quad 17-13$$

である. 17-13 に含まれる

$$\sum_j \exp \left(2\pi i (\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K}) \right) \quad 17-14$$

を散乱因子と呼ぶ.