

構造化学配布資料 第 10 回 2025 年 7 月 4 日 (金)

18. 結晶による X 線の散乱

各原子からの散乱電場を (位相を考慮して) 足し合わせたものを「構造因子 (structure factor)」と呼ぶ。結晶全体からの構造因子 $F_{\text{all}}(\mathbf{K})$ は、単位胞の構造因子を $F(\mathbf{K})$ を使って

$$F_{\text{all}}(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^n F(\mathbf{K}) \exp(2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K})) \quad 18-1$$

と表される。ここで、 $\mathbf{r}_j$ は j 番目の単位胞の位置を示す。

j 番目の単位胞が、全体の原点から a 軸 (格子ベクトル $\mathbf{a}$)、 b 軸 ($\mathbf{b}$)、 c 軸 ($\mathbf{c}$) の向きにそれぞれ n_1, n_2, n_3 番目に位置する単位胞とすると、

$$\mathbf{r}_j = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad 18-2$$

である。この式と 18-1 から、

$$\begin{aligned} F_{\text{all}}(\mathbf{K}) &= \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{n_3=1}^{N_3} F(\mathbf{K}) \exp(2\pi i((n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}) \cdot \mathbf{K})) \\ &= F(\mathbf{K}) \sum_{n_1=1}^{N_1} \exp(2\pi i n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K}) \sum_{n_2=1}^{N_2} \exp(2\pi i n_2 \mathbf{b} \cdot \mathbf{K}) \sum_{n_3=1}^{N_3} \exp(2\pi i n_3 \mathbf{c} \cdot \mathbf{K}) \end{aligned} \quad 18-3$$

となる。ここで、 N_1, N_2, N_3 は、それぞれ a 軸、 b 軸、 c 軸方向に並ぶ単位胞の数 ($\gg 1$) である。

式 18-3 に含まれる $\sum_{n_1=1}^{N_1} \exp(2\pi i n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K})$ 、 $\sum_{n_2=1}^{N_2} \exp(2\pi i n_2 \mathbf{b} \cdot \mathbf{K})$ および $\sum_{n_3=1}^{N_3} \exp(2\pi i n_3 \mathbf{c} \cdot \mathbf{K})$ をラウエ

関数 (Laue function) と呼ぶ。ここでラウエ関数、たとえば $\sum_{n_1=1}^{N_1} \exp(2\pi i n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K})$ の大きさを評価してみる。

(i) スカラー積 (内積) $\mathbf{a} \cdot \mathbf{K}$ が整数でない場合、 $n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K}$ ($n_1=0, 1, 2, \dots$) はいろいろな値をとる。いろいろな位相 $2\pi n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K}$ における $\cos(2\pi n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K}) + i \sin(2\pi n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K})$ の和を十分大きな n_1 まですし合わせるとゼロになる。

(ii) $\mathbf{a} \cdot \mathbf{K}$ が整数の場合、 $n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K}$ ($n_1=0, 1, 2, \dots$) も整数である。この場合、つねに $\exp(2\pi i n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K}) = 1$ となる。したがって、

$$\sum_{n_1=1}^{N_1} \exp(2\pi i n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K}) = N_1 \quad (N_1 \text{ は非常に大きな数}) \text{ となる。}$$

結晶に $\mathbf{s}_0$ の向きから入射した X 線の散乱を考える。このとき、散乱ベクトル $\mathbf{K}$ が

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{K} = i, \mathbf{b} \cdot \mathbf{K} = j, \mathbf{c} \cdot \mathbf{K} = k \quad (i, j, k \text{ は任意の整数}) \quad 18-4$$

の条件を満たすとき、 $\mathbf{s}_0$ と $\mathbf{K}$ から指定される $\mathbf{s}$ の向きへの X 線の散乱の構造因子が

$$F_{all}(\mathbf{K}) = F(\mathbf{K}) N_1 N_2 N_3 \quad 18-5$$

となって特異的に大きくなる。すなわち、X 線の散乱がいくつかの輝点となって現れる。このような輝点を「ラウエの斑点 (Laue spot)」と呼び、18-4 の条件を「ラウエの条件」と呼ぶ。

N_1 が十分に大きくない場合、たとえば N_1 が 10 程度 (大きさが 10 nm のナノ結晶) の場合は、事情が異なる。 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{K}$ が整数にとっても近い非整数の場合、 n_1 を 1 から 10 まで足しても円周上の 2π 付近を動くのみである。この場合、 $\exp(2\pi i n_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{K})$ の和はゼロにならない。このような場合は、X 線回折のピークが幅を持つ。

19. 逆格子

前節で導いた回折の条件 (ラウエの条件) を、より整理された形で表現することを考える。格子ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ に対して、次のような「逆格子ベクトル」を定義する。

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad 19-1$$

ただし、 V は単位胞の体積

$$V = (\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})) = (\mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})) = (\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})) \quad 19-2$$

である。 $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ からなる格子を逆格子と呼ぶ。 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ がつくる空間を実空間、 $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ がつくる空間を逆空間と呼ぶ。19-1 式のかわりに

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad 19-1'$$

と定義することも多い。

ここで、ベクトル積 (外積) について簡単に復習する。ベクトル $\mathbf{a}=(a_1, a_2, a_3)$ と $\mathbf{b}=(b_1, b_2, b_3)$ のベクトル積 $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ の成分は、

$$(a_2 b_3 - a_3 b_2, a_3 b_1 - a_1 b_3, a_1 b_2 - a_2 b_1)$$

となる。たとえば $\mathbf{a}=(1, 0, 0)$ と $\mathbf{b}=(0, 1, 0)$ のとき、 $\mathbf{a} \times \mathbf{b}=(0, 0, 1)$ である。 $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ の大きさは、 $\mathbf{a}$ と $\mathbf{b}$ の間の角度を θ とすると

$$|\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \sin \theta$$

となる。これは、 $\mathbf{a}$ と $\mathbf{b}$ がつくる平行四辺形の面積に等しい。

ベクトル積 $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ の向きは、ベクトル $\mathbf{a}$ とベクトル $\mathbf{b}$ のそれぞれに対して垂直 ($\mathbf{a}$ と $\mathbf{b}$ がつくる平行四辺形に対して垂直) で、 $\mathbf{a}$ から $\mathbf{b}$ の方向に右ネジを回したときにネジが進む向きである。こう考えると、19-2 の右辺が体積となることを理解しやすい。

直方晶の逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*$ は、 $\mathbf{bc}$ 面と垂直、すなわち $\mathbf{a}$ 軸と平行である。大きさは

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{|\mathbf{b} \times \mathbf{c}|}{V} = \frac{|\mathbf{b}||\mathbf{c}|\sin\frac{\pi}{2}}{|\mathbf{a}||\mathbf{b}||\mathbf{c}|} = \frac{1}{|\mathbf{a}|}$$

となる.

19-1 で定義された逆格子ベクトルは, 次の関係を満たす.

$$\begin{aligned}\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= 1, \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0, \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* &= 0, \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1, \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* &= 0, \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0, \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1\end{aligned}\tag{19-3}$$

逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ および $\mathbf{c}^*$ をそれぞれ整数倍してから足し合わせたベクトル

$$\mathbf{K}' = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*\tag{19-4}$$

とベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ および $\mathbf{c}$ との内積を計算すると,

$$\begin{aligned}\mathbf{a} \cdot \mathbf{K}' &= h(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^*) + k(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^*) + l(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^*) = h \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{K}' &= h(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^*) + k(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^*) + l(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^*) = k \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{K}' &= h(\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^*) + k(\mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^*) + l(\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^*) = l\end{aligned}\tag{19-5}$$

となつて, ラウエの条件 (18-4) を満たしている. つまり, 散乱ベクトルが逆格子の格子点へのベクトルに一致するとき, すなわち

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}' = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*\tag{19-6}$$

のときにラウエの条件が満たされ, X 線の回折が強くなる.