

構造化学配布資料 第 11 回 2025 年 7 月 11 日 (金)

20. 逆格子とブラッグの条件

第 14 節で議論したように, 直方格子での原点から (hkl) 面への距離 d , すなわち $\{hkl\}$ の面間隔は,

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

で表される. このとき, (hkl) 面と a 軸, b 軸, c 軸との交点をそれぞれ A, B, C とする. 原点 O から (hkl) 面への垂線と (hkl) 面が交わる点を D とする. このとき, $\overrightarrow{OD} \perp \overrightarrow{AB}$ かつ $\overrightarrow{OD} \perp \overrightarrow{BC}$ なので,

$$\overrightarrow{OD} // (\overrightarrow{AB} \times \overrightarrow{BC}) \quad 20-1$$

ここで

$$\overrightarrow{AB} = \overrightarrow{OB} - \overrightarrow{OA} = \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \quad 20-2$$

$$\overrightarrow{BC} = \overrightarrow{OC} - \overrightarrow{OB} = \frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{b}}{k} \quad 20-3$$

なので,

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

とすると

$$\begin{aligned} \overrightarrow{AB} \times \overrightarrow{BC} &= \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) \times \left(\frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{b}}{k} \right) = \frac{\mathbf{b}}{k} \times \frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{b}}{k} \times \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \times \frac{\mathbf{c}}{l} + \frac{\mathbf{a}}{h} \times \frac{\mathbf{b}}{k} \\ &= \frac{V}{hkl} \left(\frac{h(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}{V} - \frac{k(\mathbf{c} \times \mathbf{a})}{V} + \frac{l(\mathbf{a} \times \mathbf{b})}{V} \right) \\ &= \frac{V}{hkl} (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \frac{V}{hkl} \mathbf{K}' \end{aligned} \quad 20-4$$

である. ゆえに,

$$\overrightarrow{OD} // \mathbf{K}' \quad 20-5$$

となる. ラウエの条件が満たされるとき ($\mathbf{K} = \mathbf{K}'$ のとき), $\overrightarrow{OD}$ は散乱ベクトル $\mathbf{K}$ にも平行である. ベクトル $\overrightarrow{OD}$ はベクトル $\overrightarrow{OA} = \mathbf{a}/h$ の $\overrightarrow{OD}$ 方向への射影であるから, 19-5 を用いて

$$|\overrightarrow{OD}| = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{K}'}{h |\mathbf{K}'|} = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{K}'}{h |\mathbf{K}'|} \frac{1}{|\mathbf{K}'|} = \frac{1}{|\mathbf{K}'|} \quad 20-6$$

を得る．一方，ベクトル $\overrightarrow{OD}$ は原点から (hkl) 面への垂線なので，

$$|\overrightarrow{OD}| = d \quad 20-7$$

である．

逆空間での格子点へのベクトルである

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

は格子面 (hkl) に垂直であり，このベクトル $\mathbf{K}'$ の大きさは

$$|\mathbf{K}'| = \frac{1}{d} \quad 20-8$$

であることが分かった．

ラウエの条件が成立するとき，

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}' \quad 19-6$$

より，19-4 の $\mathbf{K}'$ に対応する $\mathbf{K}$ について

$$|\mathbf{K}| = \frac{1}{d} \quad 20-9$$

である．

散乱ベクトルの定義は

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

であることを思い出すことにする． $\mathbf{s}$ と $\mathbf{s}_0$ の配置から

$$|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| = 2 \sin \theta$$

なので，20-9 はブラッグの法則

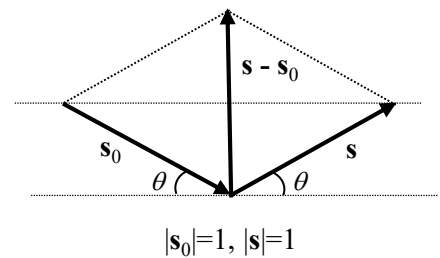
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 16-2$$

の $n=1$ の場合を与えている． $n=2$ の場合は， $\mathbf{K}'$ ではなく $2\mathbf{K}'$ を考えることに対応する．

2 1. エワルド球

X 線が回折されるためのラウエの条件

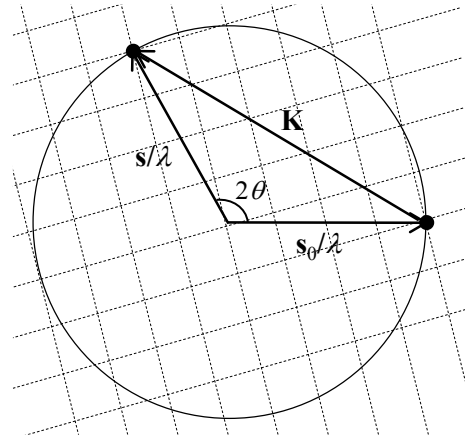
$$\mathbf{K} = \mathbf{K}' \quad 19-6$$



を幾何学的に示すのがエワルド球 (あるいはエバルト球, Ewald sphere) または回折球 (diffraction sphere) である. ただし, $\mathbf{K}$ が散乱ベクトル, $\mathbf{K}'$ が逆格子点を結ぶベクトルである.

入射ベクトル $\mathbf{s}_0$ を $1/\lambda$ 倍したベクトルを水平方向に書き, その終点 (右側) を逆格子点のひとつに一致させる. このベクトルの始点 (左側) を中心として, 半径 $1/\lambda$ の球 (エワルド球あるいは回折球) を描く. エワルド球が逆格子点と一致する点があったとき, ラウエの条件が満たされる. この場合, 出射ベクトル $\mathbf{s}$ を $1/\lambda$ 倍したベクトルは, ベクトル $\mathbf{s}_0/\lambda$ と始点を共有し, エワ

ルド球と一致した逆格子点を終点とする. この方向に X 線回折が観測されるのである. 試料となる結晶を回転させると逆格子も回転し, 回折が現れる方向も回転する.



2.2. 単位胞の構造因子

単位胞は, いろいろな構造を持っている. その構造によって, X 線の回折の様子も異なる. 逆に, X 線の回折の様子から単位胞の中の構造を知ることができる. 単位胞の任意の点 $\mathbf{r}$ での電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ とする (原子がある場所では電子密度が大きくなる). 単位胞全体からの散乱因子 $F(\mathbf{K})$ は,

$$F(\mathbf{K}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{K})) dV \quad 22-1$$

となる. これは, n 個の電子からの散乱の電場

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

における散乱因子が

$$\sum_{j=1}^n \exp(2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K})) \quad 17-14$$

であることの拡張になっている.

電子の位置を示すベクトル $\mathbf{r}$ を「単位胞の原点 (単位胞内のどこにあってもよい) から j 番目の原子へのベクトル $\mathbf{r}_j$ 」と「 j 番目の原子から電子へのベクトル $\mathbf{r}_j'$ 」の和で書くと,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j' \quad 22-2$$

である. j 番目の原子に属する電子の $\mathbf{r}_j'$ の密度を

$$\rho_j(\mathbf{r}_j')$$

とする. 22-1 は

$$\begin{aligned} F(\mathbf{K}) &= \sum_{j=1}^n \left[\int_{V_j} \rho_j(\mathbf{r}_j') \exp\left(2\pi i \left((\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j') \cdot \mathbf{K} \right) \right) dv \right] \\ &= \sum_{j=1}^n \left[\left\{ \int_{V_j} \rho_j(\mathbf{r}_j') \exp\left(2\pi i (\mathbf{r}_j' \cdot \mathbf{K}) \right) dv \right\} \exp\left(2\pi i (\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K}) \right) \right] \end{aligned} \quad 22-3$$

となる. 積分の範囲 V_j は, 各原子の周囲である. 単位胞の中の原子が互いに十分に離れているので, 電子密度の重なりがないと仮定している. 中カッコの中を各原子からの散乱因子 $f(\mathbf{K})$ と考えると,

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{K}) \exp\left(2\pi i (\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K}) \right) \quad 22-4$$

とまとめられる. $F(\mathbf{K})$ が単位胞の構造因子である. 単位胞内の各原子からの散乱電場を位相差を考慮して足し合わせている.