

# 無機固体化学

## 第 6 回 X線回折と結晶構造解析(2006/6/2)

### 教科書

ブラベ格子などの定義：結晶・準結晶・アモルファス、竹内伸、枝川圭一著、内田老鶴圃、1997

X線回折の入門書：粉末 X線解析の実際ーリートベルト法入門、中井泉、泉富士夫編著、朝倉書店、2002

### 参考

X線回折の基礎：

X線構造解析、早稲田嘉夫、松原栄一郎著、内田老鶴圃、1998

結晶・準結晶・アモルファス、竹内伸、枝川圭一著、内田老鶴圃、1997

X線回折要論、カリティ、松村源太郎訳、アグネ、昭和 55 年

X線構造解析

X線結晶解析の手引き、桜井敏雄著、裳華房、1983

X線結晶解析、桜井敏雄著、裳華房、1967

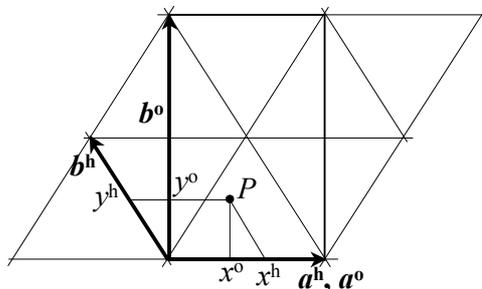
粉末 X線構造解析プログラム RIETAN2000

<http://homepage.mac.com/fujioizumi/index.html>

## 0. 数学的準備

0-1. 数学的準備：ベクトル、テンソル、座標変換と、結晶学への応用

高校の線型代数の授業では、ベクトルの成分をデカルト座標における成分(x,y,z)で表すことから始める。しかしながら、ベクトルの成分をこのような特定の座標系で明記するのでは、ベクトルを使うメリットがわからないだろう。ベクトルを使う際には、その具体的な成分は必要ないからベクトルを使う意味があるのである。例えば、各ベクトルの長さ(ノルム)と 2 つのベクトルがなす角度がわかれば、それらのベクトルがつくる幾何学的な関係はすべてわかる。実は、結晶の単位格子のとり方を変えるのは、座標変換をしていることと同じである。このような実例を通してみると、ベクトルがいかに便利かがわかるのではないかと考え、この余計な章を加えた。



以下、もっとも簡単な例として、六方格子と斜方格子の変換を、ベクトルを使って説明してみよう。上図に、六方格子と、それに対応する斜方格子の a-b 面における関係を表している。六方格子と斜方格子の基本ベクトルをそれぞれ( $a^h, b^h, c^h$ ), ( $a^o, b^o, c^o$ )とすると、次の関係があることがわかる(これらの基本ベクトルの成分を具体的に知る必要は無いことに注意)。

$$a^o = a^h, b^o = a^h + 2b^h, c^o = c^h$$

この場合は  $c^o = c^h$  であるから簡単のため、a-b 面の 2 次元だけで考えよう。この格子中の点 P の「内部座標」が、六方格子と斜方格子のそれぞれで ( $x^h, y^h$ ), ( $x^o, y^o$ ) と表されるとすると、点 P の位置ベクトルを  $\mathbf{P}$  として

$$\mathbf{P} = x^h \mathbf{a}^h + y^h \mathbf{b}^h = x^o \mathbf{a}^o + y^o \mathbf{b}^o$$

が成立する。ベクトルとベクトルの成分は混同しやすいが、ベクトル自体は基本ベクトルの選び方によって変わらず、ベクトルの成分が基本ベクトルの選び方によって変わるだけである。そのため、上式では、六方格子であらわした  $\mathbf{P}$  と斜方格子であらわした  $\mathbf{P}$  が同じであるという(当たり前の)関係を使っている。これに、( $a^h, b^h$ ) と ( $a^o, b^o$ ) の関係を代入すると、

$$x^h \mathbf{a}^h + y^h \mathbf{b}^h = x^o \mathbf{a}^o + y^o (\mathbf{a}^h + 2\mathbf{b}^h)$$

が成り立つ。 $a^h, b^h$  は独立なベクトルであるから、上式が成立するためには

$$x^h = x^o + y^o, y^h = 2y^o$$

が成立する必要がある。これらの式からはわかりにくいだが、( $a^h, b^h$ ) と ( $a^o, b^o$ ) の関係と ( $x^h, y^h$ ) と ( $x^o, y^o$ ) の関係を行列で表してみよう。

$$\begin{pmatrix} a^o \\ b^o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^h \\ b^h \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} x^h \\ y^h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^o \\ y^o \end{pmatrix}$$

つまり、 $(a^h, b^h)$ を $(a^o, b^o)$ に変換する行列を  $T$  とすると、 $(x^h, y^h)$  を $(x^o, y^o)$ に変換する行列は  $T$  の転置行列の逆行列  $T^{-1}$  となる。 $(a^h, b^h)$ を「ベクトルを成分として持つベクトル」として  $A^h$  と書き、同様に $(a^o, b^o)$ を  $A^o$  と書こう。座標のベクトルのそれぞれも、 $(x^h, y^h)$ を  $X^h$ 、 $(x^o, y^o)$ を  $X^o$  と書くと、上の関係は簡単に次のように書ける。

$$\begin{aligned} A^o &= T A^h, & A^h &= T^{-1} A^o \\ X^o &= T^{-1} X^h, & X^h &= T X^o \end{aligned}$$

この関係は3次元以上であっても一般に成立し、基本ベクトルと座標は座標変換によって異なる関係で変換され、それらの変換行列は転置行列の逆行列になる関係が常に成立する。基本ベクトルを変換させる法則、つまりは変換行列  $T$  さえわかれば、座標がどのように変換されるかもわかるし、たとえば変換された後のベクトルの長さ、ベクトル間の幾何学関係も次のようにして知ることができる。

$$|b^o|^2 = |a^h + 2b^h|^2 = |a^h|^2 + 4 a^h \cdot b^h \cos 120^\circ + 4 |b^h|^2 = 3 |a^h|^2 \quad (\text{六方格子なので、}|a^h| = |b^h| = a)$$

$$\text{※ } b^o = \sqrt{3} a^o$$

$$\cos \gamma^o = a^o \cdot b^o / |a^o| |b^o| = a^h \cdot (a^h + 2b^h) / |a^o| |b^o| = (|a^h|^2 + 2 |a^h|^2 \cos 120^\circ) / (\sqrt{3} |a^h|^2) = 0$$

$$\text{※ } \gamma^o = 90^\circ$$

## 0-2. 余分な数学知識：共変ベクトルと反変ベクトル

上では基本ベクトルと座標で異なる変換の関係があることを説明したが、実は、基本ベクトル以外にも、基本ベクトルと同じ変換を受ける量が存在する。たとえば、ある座標系  $h$  で $(x^h, y^h, z^h)$ に粒子がある系の全エネルギーが  $U$  であるとしよう（上の例と対応させやすいように、2つの座標系の記号を  $h$  と  $o$  で表すが、六方/斜方晶などはもはや関係ない）。エネルギーは座標系のとり方に依存しない（このように座標系を変えても変わらない量を「スカラー」と呼ぶ）。この粒子にかかる  $x^h$  軸方向の力は  $dU/dx^h$  に比例するが、この力は、別の座標系  $o$  ではどのように表されるかを考えよう。 $(x^o, y^o)$ は $(x^h, y^h)$ の関数で表されるわけだから、

$$\frac{dU}{dx^o} = \frac{dU}{dx^h} \frac{dx^h}{dx^o} + \frac{dU}{dy^h} \frac{dy^h}{dx^o}, \quad \frac{dU}{dy^o} = \frac{dU}{dx^h} \frac{dx^h}{dy^o} + \frac{dU}{dy^h} \frac{dy^h}{dy^o}$$

となる。上に出てくる基本ベクトルの変換行列  $T$  を

$$T = \begin{pmatrix} t_{xx} & t_{xy} \\ t_{yx} & t_{yy} \end{pmatrix}$$

と書くと、座標はその転置行列で  $X^h = T X^o$  と変換されるので、

$$\begin{pmatrix} x^h \\ y^h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{xx} & t_{yx} \\ t_{xy} & t_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^o \\ y^o \end{pmatrix}$$

という関係がある。これから、上式は

$$\begin{pmatrix} dU/dx^o \\ dU/dy^o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} dx^h/dx^o & dy^h/dx^o \\ dx^h/dy^o & dy^h/dy^o \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dU/dx^h \\ dU/dy^h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{xx} & t_{xy} \\ t_{yx} & t_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dU/dx^h \\ dU/dy^h \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} dU/dx^h \\ dU/dy^h \end{pmatrix}$$

と書けることがわかる。つまり、「力」は「基本ベクトル」と同じ変換を受けることがわかる（「座標」と違う変換を受けることに注意）。「力」のように、基本ベクトルと同じ変換を受けるベクトルを「共変ベクトル(covariant vector)」、座標のように基本ベクトルと転置逆行列の関係で変換されるベクトルを「反変ベクトル(contravariant vector)」と呼び、全てのベクトルはこのどちらかになる。

両者が異なる変換を受けることを明確にするために、一般に、共変ベクトルの  $x, y, z$  の添字を下付き添字に、反変ベクトルの添字上付き添字として書き、添字を  $i$  など で表す。整理しておこう。

$$\text{共変ベクトルの変換則： } (X^{oi}) = T (X^{hi})$$

$$\text{反変ベクトルの変換則： } (X^o_i) = T^{-1} (X^h_i)$$

この関係を使い、反変ベクトル $(v^j)$ と共変ベクトル $(w_i)$ の内積を調べてみよう。

$$(v^{oi}) \cdot (w^o_i) = (v^{oi})^t (w^o_i) = (X^{hi})^t T^{-1} T^{-1} (w^h_i) = (v^{hi})^t (w^h_i) = (v^{hi}) \cdot (w^h_i)$$

となり、座標系  $O, h$  の両方で同じ表現式になる。つまり、任意の「反変ベクトルと共変ベクトルの内積はスカラーになる」ことがわかる。このことは言い換えれば、同じ記号  $i$  の「上付き添字」と「下付き添字」の組み合わせがあってその記号についての和をとると、その結果はスカラーになるということである。このため、「上付き添字」と「下付き添字」が組で出てきた場合に和記号も書かずに、次のように表現することがある。

$$(v^i) \cdot (w_i) = v^i w_i$$

以上のような、「共変ベクトル」と「反変ベクトル」の違いは、大学の教養課程の線型代数までは明示的に意識されてこなかっただろう。これは、基本ベクトルの長さを1とした直交座標系（デカルト座標系）同士の変換しか扱ってこなかったことと、「座標と基本ベクトルは異なる変換を受ける」ことを前提として講義がされているためである。しかしながら、結晶格子を扱うときのように、非直交座標系を扱う場合、ベクトルによる微分を扱う場合などは、両者の違いを明確にしないと、座標変換をする際に問題が起こる。

0-3. フーリエ変換(Fourier transformation)

定義:  $f^*(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(ikx) dx$

$f(x) = \exp[-(x/w)^2]$  のフーリエ変換を考える

$$f^*(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(ikx) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(x/w)^2 + ikx] dx$$

$$f^*(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(1/w)^2(x - iw^2k/2)^2 - k^2w^2/4] dx \propto \exp(-k^2w^2/4)$$

フーリエ変換の特徴

- ・ 変数の次元が逆数になる (exp(iωt)の指数部ωtは無次元だから)。
- ・ xについて広がった関数のフーリエ変換はkについて狭い関数になる  
幅 Δx=w が、Δk=2/w になる。
- ・ xについて狭い範囲の情報は大きいkのf\*(k)に、xについて広い範囲の情報は小さいkのf\*(k)に反映される。
- ・ f(x)はf\*(k)のフーリエ逆変換によって知ることができる。

3. X線結晶学

3-1. 波の回折とX線

位相のそろった波を、波長と同程度の距離離れたスリットに通すと、干渉縞が現れる。このようなスリットを同じ間隔ずつ離して周期的に多数ならべたものが「回折格子」で、ある角度に特定の波長だけを回折させて、違う波長の波を「分光」することができる。

同様に、結晶にも周期構造があるので、格子定数に近い波を入射すると「結晶による回折現象ーブラッグ反射(Bragg reflection)」が起こる。一般的な格子定数は原子数個の大きさ、つまり数Åであり、これに対応する波長がX線領域になる(下左図)ため、結晶の構造解析にはX線が使われる(その他、中性子、電子なども使われている)。

3-2. X線の発生と検出、計数

結晶の回折測定に使われるX線の波長(下左図)は1Å前後であり、そのエネルギーは数keVになる(E(eV)=1240/λ(nm)の関係覚えておこう)。そのため、X線を発生させるには、これよりも高いエネルギーを、X線を発生する物質に与える必要がある。実験室レベルの装置では、熱フィラメントから電子を取り出し、この電子を数十kV(典型的な値で30kV以上)に加速し、Cuなどの金属ターゲットに衝突させてこのような高エネルギーのX線を取り出している(下中図)。

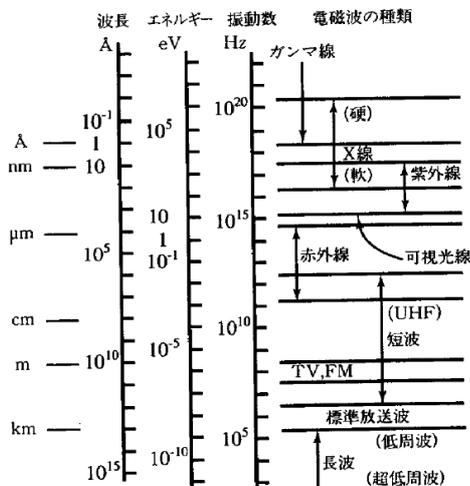


図 1.1 電磁波の種類。

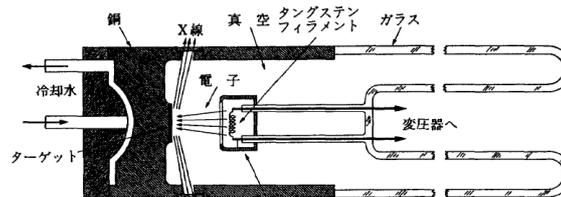
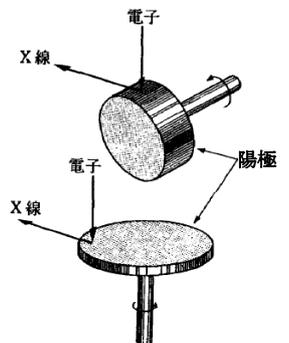


図 1-15 封じ込みフィラメントX線管の断面。



回転対陰極X線源のターゲット

エネルギー $E_K$ の電子がターゲットに衝突する際、電子の速度が急激に落とされるが、電磁気学の結論から、電荷の加速度運動は電磁波を放出する。つまり、この過程において、電子が失うエネルギーによってX線が放出される(「制動放射」)。このようなX線は $\lambda(\text{nm})=1240/E_K(\text{eV})$ よりも長い連続的な波長を持ち、「連続X線(continuous

X-rays/radiation)」あるいは「白色 X 線(white radiation)」と呼ばれる (下左図)。一方で、 $E_K$ がある値よりも大きくなると、放射される X 線のスペクトルに非常に鋭いピークが現れるようになる (下左図)。これはターゲットの原子内で電子が励起されてできた空準位に、外殻電子が落ちてくる際のエネルギー変化として、X 線が放出される結果である (下中図)。この X 線は、最初にできた空準位によって決まる離散的なエネルギーを持つため、「特性 X 線(characteristic X-rays/radiation)」あるいは「固有 X 線」と呼ばれる。

一般に、ターゲットから放出される X 線の全エネルギー  $I_{全}$  は、

$$I_{全} = AiZV^m$$

と表される。A は定数、 $i$  は電子線の電流、Z はターゲット元素の原子番号、V は電子の加速電圧であり、m は約 2 の定数である。つまり、高輝度の X 線を取り出すためには、重金属をターゲットに用い、高い電圧、電流の電子線を衝突させれば良い。

特性 X 線は、空準位を作った殻によって、K 線、L 線、M 線という名前がつけられる (下中図)。どの殻にいる電子がこの空準位に落ちてくるかによりこれら X 線の波長は変わり、L 殻から K 殻に落ちる際に放出される X 線を  $K_{\alpha}$  線、M 殻から K 殻に落ちる際に放出される X 線を  $K_{\beta}$  線と呼ぶ。 $K_{\alpha}$  線はさらに  $K_{\alpha 1}$  線と  $K_{\alpha 2}$  線に分かれる (L 殻の準位が分裂しているため) が、 $K_{\alpha 1}$  線と  $K_{\alpha 2}$  線の強度比はほぼ 1:0.5 である。 $K_{\beta 1}$  線の強度は原子番号によって異なるが、平均して  $K_{\alpha 1}$  線の 1/5 程度である (Cu K 線では 1/7.5)。特性 X 線を放出するためには最低電圧があり、K 線の場合、最低電圧を  $V_K$  とすると、特性 X 線の強度  $I_K$  は

$$I_K = Bi(V - V_K)^n$$

と表される。n は定数で約 1.5 である。特性 X 線は強度が強だけでなく、その線幅も、多くの場合、0.0001nm 以下 (強度が 1/2 になる幅) と非常に狭い。

上記のような形で放出される X 線は、電子線がターゲットにあたる領域から、あらゆる方向に発散して放出される。そのうちの一部をベリリウム窓 (X 線吸収率が小さいためにベリリウムが使われる) を通して取り出している。電子線を放出する熱フィラメントは線形状をしているため、フィラメントに対して取り出す窓の向きに対して、X 線が線上に取り出される (線取り出し) か、点状で取り出される (点取り出し) か、が変わる。

実験室でよく使われている X 線源は、上中図にあるような、フィラメント(陰極)とターゲット(対陰極、陽極)を真空中に封入した封入管式 X 線源である。ターゲットは高エネルギーの電子線によって加熱されるため、溶解・腐食を避けるために水で冷却されている。この冷却効率によって電子線の (つまりは X 線源の) 出力限界が決まっており、一般的な装置では電子線の加速電圧 30kV、電子線電流 40mA の 1.2kW 程度で運用されている。より強い X 線を得るために、上右図のように、ターゲットを回転させて熱放散効率を上げてより高い電子線出力にも耐えられるようにしたのが回転対陰極 X 線源(rotating anode X-ray source)であり、50kV×300mA=15kW 程度の負荷もかけられる。この場合、固有 X 線の強度を示す上式によると、Cu  $K_{\alpha}$  線の  $V_K$  を 1240/(0.15405nm)=8050V として、約 20 倍の強度が得られる。

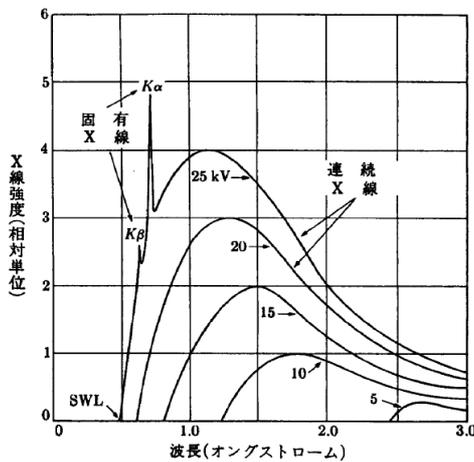


図 1-4 電圧の関数として示されているモリブデンの X 線スペクトル。固有線の幅は実際はもっと狭い。

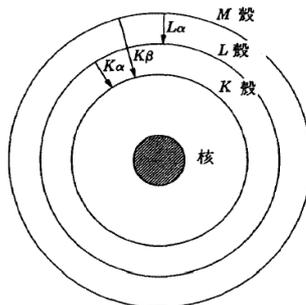


図 1-7 原子内での電子の移行、X 線の放出は矢印で示されている。

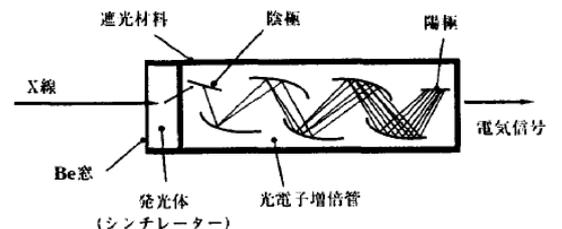


図 2.22 シンチレーション計数管の構造

X 線が試料に照射されると、透過、反射、回折といった現象を起こすが、X 線回折では、これらの X 線がどのような角度にどの程度の強度で散乱されてくるのかを測定する。微弱な光子を検出するには「光電子増倍管」の感度が最も高く、一光子ずつの検出も可能である。しかし、X 線の光子エネルギーが高すぎて通常の光電子増倍管の光電面では感度が出ないため、まず、「シンチレーター (発光体)」と呼ばれる物質に X 線を照射し、エネルギーの低い可視光に変換してから、この光を光電子増倍管に照射する (上右図)。光電子増倍管の光電面において光電効果により、照射された可視光が電子として放射され、この電子が、光電子増倍管内で「雪崩現象—アバランシェ増倍効果(Avalanche multiplication)」を起こし、多数の電子を生成し、これを電圧パルスとして検出する。増倍効果で生じる電子数のばらつきは非常に大きい、X 線光子が入射する時間間隔が電圧パルス幅よりも十分に長ければ、X 線光子一つから生成される電圧パルスは一つに限られるため、電圧パルスを数えることで X 線光子数を「数える」ことができる。ただし、X 線が強くなると X 線光子が入射する時間間隔が電圧パルス幅と同程度になり、もはや電圧パルスを分離して数えられなくなり「数え落とし」が生じる。この場合には X 線強度を落

とすか、数え落としの補正が必要になる。

このような構成の X 線計数管を「シンチレーション計数管(カウンター)」と呼ばれ、シンチレーターとしては微量の TI で活性化した NaI 結晶が一般に使用されている。NaI には潮解性があるため、不活性雰囲気保持される環境で使われるようになってきているが、一定期間使用すると交換する必要が出てくる。

X 線の検出には他に、感光性フィルム、イメージングプレート、1次元/2次元検出器などが使われている。

### 3-3. X 線の種類と特徴

実験室でよく使われている X 線は、下表にまとめてある金属から放出される K 特性 X 線である。最近の装置では、湾曲モノクロメータ (後述) によって  $K_{\beta}$  線をカットできるが (古い装置では、Cu 線源に対して Ni など、 $K_{\beta}$  線だけを強く吸収する金属箔をはさむことで、 $K_{\beta}$  線をカットしていた)、波長の近い  $K_{\alpha 1}$  と  $K_{\alpha 2}$  は分離できず、両方の波長による回折線が測定される。これらの回折線が分離できない場合、その波長を強度による重み平均をとった波長として使うことがある (最近では、コンピュータで波形分離をするため、この操作をすることは少なくなっている)。また、2~4 個のモノクロメータを使うことにより、 $K_{\alpha 1}$  線だけに分離した X 線が使われることもある。実験室レベルの装置でもっとも良く使われるのは、Cu の  $K_{\alpha}$  線であり、 $K_{\alpha 1}$  線の波長は  $1.5405\text{\AA}$  である。

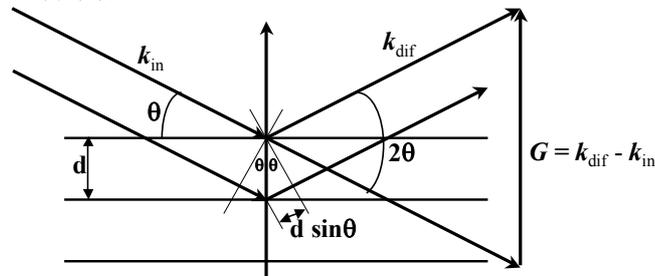
その他には、回折ピーク数を増やして構造解析の精度を上げる目的で、波長の短い Mo  $K_{\alpha}$  線が使われたり、 $K_{\alpha 1}$  と  $K_{\alpha 2}$  の混在を気にする場合には  $K_{\beta}$  線が使われたりすることもある。Mo K 線を使う別の例は、Cu K 線に比べて吸収係数が小さいため、試料を透過して測定する場合に用いられることがある。Cu 線を使う際の別の問題は、Cu よりも少し原子番号の小さい Fe~Ni の元素を含む試料の場合、Cu  $K_{\alpha}$  線によってこれら元素の蛍光 X 線が比較的強く現れ、バックグラウンドとなってデータの質を下げることである。そのため、これらの元素を含む試料を測定する場合には Fe  $K_{\alpha}$  線が使われることもあったが、最近の X 線回折装置は、検出器側に Cu  $K_{\alpha}$  線だけを回折する湾曲モノクロメータ (カウンタモノクロメータ、後述) を搭載しているものが多く、このような装置では、蛍光 X 線が測定に影響を与えることは無い。

表 X 線回折測定でよく使われる K 固有線の波長 ( $\text{\AA}$ )。

$K_{\alpha}$  は、 $K_{\alpha 1}$  と  $K_{\alpha 2}$  の波長を 2:1 の重みつきで平均したもの。

元素	$K_{\alpha}$ (重みつき平均)	$K_{\alpha 2}$ 強い	$K_{\alpha 1}$ 非常に強い	$K_{\beta 1}$ 弱い
C	2.29100	2.293606	2.28970	2.08487
Fe	1.937355	1.939980	1.936042	1.75661
Co	1.790260	1.792850	1.788965	1.62079
Cu	1.541838	1.544390	1.540562	1.392218
Mo	0.710730	0.713590	0.709300	0.632288

### 3-4. X 線の回折：ブラッグの回折条件



X 線も通常の波と変わることなく取り扱えるので、上図のように幅  $d$  (面間隔) で平行に並んでいる複数の面からの反射では、反射した X 線が干渉した結果作る X 線の強度が最大になるのは、隣同士の面から反射した X 線の光路長の差が波長の整数倍になったときである。ある一点から位相がそろって発生した波では、発生点から同じ距離では波の位相は同じである。試料を十分遠い場所において X 線が(波長のサイズで)平行線であるならば、上の図で、波の進行方向に垂直な面で位相は同じになる。反射した後の X 線を試料より十分遠い場所で平行 X 線として干渉させるならば、結局、距離  $d$  だけ離れて置かれている 2 つの面で反射された X 線の光路長差は上図の  $d \sin \theta$  の 2 倍である。これが波長  $\lambda$  の整数倍である場合、つまり  $n$  を整数として

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3 \dots)$$

の時に 2 つの面で反射された X 線が強めあって強度ピークを示す。これが「ブラッグ(Bragg)の回折条件」であり、この条件を満たして反射される X 線を「ブラッグ反射(Bragg reflection)」あるいは「回折線(diffraction)」と呼ぶ。逆に、光路長差が半整数倍になる

$$2d \sin \theta = (1/2+n)\lambda \quad (n=0,1,2,3 \dots)$$

では弱めあって回折強度が零になる。

X 線回折の場合は、便宜上、強めあう式を

$$2d_n \sin \theta = \lambda$$

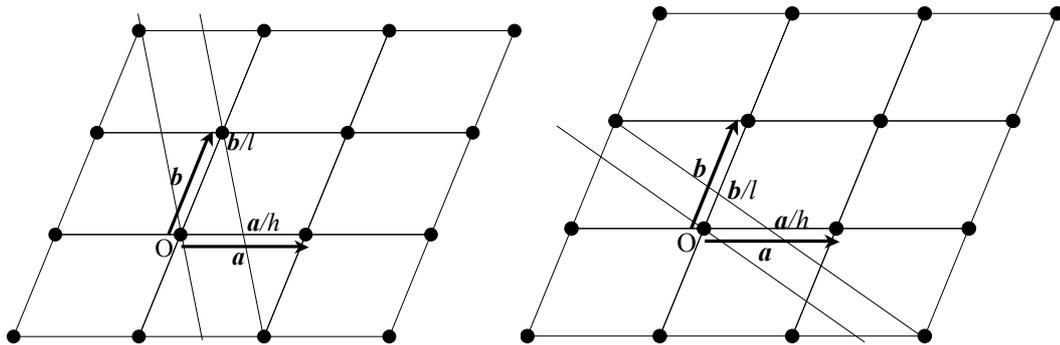
$$d_n = d/n$$

と書き、ブラッグ条件から任意の整数を消し、面間隔として  $d_n$  を導入する。

# 上図のように入射 X 線と反射 X 線を描いて光路長差を求めることは、恣意的に図を描いているように見えるだろう。実際、この図は恣意的に結論が合うように描かれているが、X 線が面内の点全部から反射されることを考慮すると、このように描くことが正当であることがわかる。

### 3-5. 結晶格子の面、方位の表現方法：ミラー指数

このようにした方が便利なのは、結晶の面間隔をどのように定義するかを理解することで納得できるであろう。上の例で、「周期的に並ぶ面」からは X 線が回折されることがわかった。それでは、「結晶格子」にはどのような「周期的な面」があるのだろうか。簡単のため、まずは 2 次元格子で調べてみよう。下図に書いてあるように、任意の 2 つの格子点を含む線（3 次元では、任意の 3 つの格子点を含む面）がすべて周期性をもつ面になる。そこで、それらの面を一意的に指定できる指数—ミラー指数(Miller indices)—を定義する。例えば下の右図で、原点 O を含む単位格子を見てみよう。このとき、2 つの格子点を結んだ面が単位格子の基本軸を横切る点を  $a/h$ ,  $b/l$  とし、この面を  $(hk)$  面と表すことにする。このようにすると、周期的な面は任意の整数  $h, k$  の組に対して異なる面が定義でき、無限にあることがわかる。実際、回折線は、このすべての面について現れる（ただし、後述の消滅則により、結晶の対称性から回折線強度が 0 になることはある）。



同様に 3 次元の場合も、面が単位格子の基本三軸— $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸—と交わる点の座標をそれぞれ  $(a/h, b/k, c/l)$  とし（下図。内部座標で書けば、 $(1/h, 1/k, 1/l)$  となる。）、この面を  $(hkl)$  と書く。この  $h, k, l$  をミラー指数と呼ぶ。面がある軸に平行な場合は、交わる点を  $\infty$  と考えればよく、その場合のミラー指数は 0 になる。

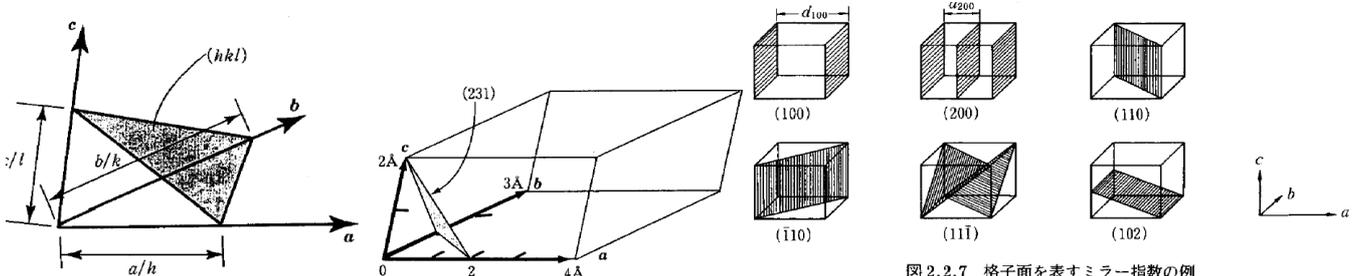


図 2.2.7 格子面を表すミラー指数の例

ミラー指数の決め方

指数が負になる場合は、数字の上に横線を書き、 $(\bar{1}00)$  のようにあらわす。また、2 桁以上の指数になる場合には下線を引いて  $(1\underline{12}3)$  とあらわす（ $(1,12,3)$  や  $(1\ 12\ 3)$  と書かれることもある）。

適当な整数  $n$  を使って  $(nh\ nk\ nl)$  と表される面はすべて、 $(hkl)$  面に平行である。また、原点から面までの距離を「格子面間隔」と呼び、 $(nh\ nk\ nl)$  面の格子面間隔は  $(hkl)$  面の  $1/n$  になることが上の図からわかるだろう。

ただし、ミラー指数による表示では、六方晶の場合には直接対称関係がわからない。そのため、六方晶の場合には指数の対称関係がわかりやすくなるように、新しい指数  $i = -h-k$  を導入して  $(hkil)$  面と表記することも多い（ミラー—ブラベー(Miller-Bravais)指数と呼ばれる）。 $i$  を明記しないが六方晶であることを表現する場合には  $(hk \cdot l)$  という書き方も使われる。

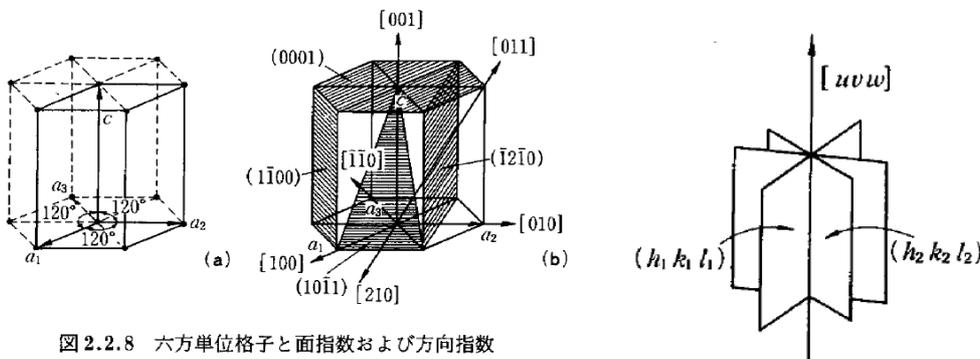


図 2.2.8 六方単位格子と面指数および方向指数

晶帯軸と晶帯軸に属する結晶面

鉱物学の項で「有利指数の法則(Law of rational indices)」に触れたが、これは、

適当な独立な 3 軸  $x, y, z$  を座標軸にとると、結晶形に現れる面は、適当な定数  $a, b, c$  と簡単な有理数の組  $h, k, l$  を用いることにより、 $hx/a+ky/b+lz/c=1$  と表すことができる。

という経験法則であり、結晶構造が明らかになる前からすでに知られていた法則である。実はここにでてくる  $a:b:c$  が単位格子の軸長の比に対応し、 $h, k, l$  は上記のミラー指数に比例することがわかるであろう。結晶の外形というマクロな量が、実は原子の配列と対称性というマイクロな量で決まっていることの好例である。

### 3-6. 座標、面、指数の表現

これまでに出てきた部分座標やミラー指数では、括弧の有無、種類によって表現する量が定義されている。以下にまとめておくので注意しよう。回折線の指数を  $(hkl)$  と括弧をつけて表記されている例が最近の論文に多いがこれは間違いであり、回折線の指数に括弧をつけてはいけない。一方で、「 $(hkl)$  面からのブラッグ回折線」などと書く場合には、 $()$  をつける。

ここで、座標等についてもまとめておき、それぞれの表記方法を示しておく。

座標の定義 (一般) : 基本ベクトルが  $a_x, a_y, a_z$  のとき、ある点  $P$  の位置ベクトル  $R$  が

$$R = xa_x + ya_y + za_z$$

と表されるとき、 $(x, y, z)$  を点  $P$  の座標という。

実格子の座標  $(u, v, w)$

単位格子の基本ベクトルを  $a, b, c$  とするとき、単位格子の原点から測ったある点までの位置ベクトル  $R$  が

$$R = ua + vb + wc$$

と表されるとき、 $(u, v, w)$  を座標という。

内部座標

格子の並進対称性から、すべての原子の座標は  $u, v, w$  は  $0 \sim 1$  の範囲の数値で表すことができ、これを内部座標という。

実格子における方位  $[uvw]$

$ua + vb + wc$  のベクトルの示す方位を  $[uvw]$  で表す。この際、方位を表すだけであればベクトルの長さは

任意に取れるため、 $u, v, w$  がもっとも単純な整数になるように選ぶ。

逆格子の座標  $hkl$

逆格子において、逆格子の基本ベクトルを  $a^*, b^*, c^*$  とするとき、逆格子の原点からのベクトルが  $R^*$  が

$$R^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

と表されるとき、 $hkl$  を逆格子の位置 (座標) という。

逆格子における方位

逆格子において、 $ha^* + kb^* + lc^*$  が示す方位。原点から  $hkl$  点までの逆格子ベクトル  $G_{hkl}$  と同じ。

ミラー面  $(hkl)$

面が単位格子の基本三軸  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸と交わる点の座標をそれぞれ  $(a/h, b/k, c/l)$  とし、この面を  $(hkl)$  と書く。

表記方法

$(hkl)$ : 面をあらわす

$\{hkl\}$ : 等価な面の集合 (型面) をあらわす

例えば立方晶の  $(100), (010), (001)$  などは対称性から等価な面である。このような等価な面をすべて含む。(ただし、 $(\bar{1}00)$  などは型面に含まれるが、面間隔の異なる  $(200)$  などは型面には含まない)。

$hkl$ : 後述するが、回折指数をあらわす。逆格子点の座標と同じ指数になる。

$[uvw]$ : 方向や軸を表す場合には、格子定数を単位としたベクトル成分の最も簡単な整数比  $u, v, w$  を使って  $[uvw]$  とあらわす。六方晶の場合のミラー-ブラベー指数では  $[uvtw]$ 、 $t = -u-v$  とあらわす。

$\langle uvw \rangle$ : 等価な方向や軸の集合 (型方向) をあらわす。

u,v,w: 格子点の座標

関連した用語だが、2つの結晶面が交わってできる軸を「晶帯軸」と呼び、これも[uvw]で表す(上右図)。晶帯軸は、自形が現れている結晶の面が交わってできている軸に対応する。晶帯軸[uvw]とその晶帯に属する面は直交するため、 $hu+kv+lw=0$ の関係がある面はすべて[uvw]に属する。

### 3-7. 良く使われる回折系

#### a) Laue 法

Laue が最初に X 線回折実験を行った、最も古い回折法である。連続 X 線を固定された単結晶に入射し、回折線を平らな感光フィルムに露光する方法。各回折線を作る X 線の波長がそれぞれ異なる。試料を透過させて回折線を露光する「透過 Laue 法(下左図)」と反射させて露光する「背面(反射)Laue 法(下中図)」がある。単結晶から回折される回折線を一度に露光でき、また、対称性の高い面からの回折パターンからは、鏡映面や回折軸の有無を判断する事ができるため、結晶の対称性の判定、面方向の同定が比較的簡単な方法である。同じ晶帯軸に属する回折線は同じ曲線上に乗って現れるという特徴がある。

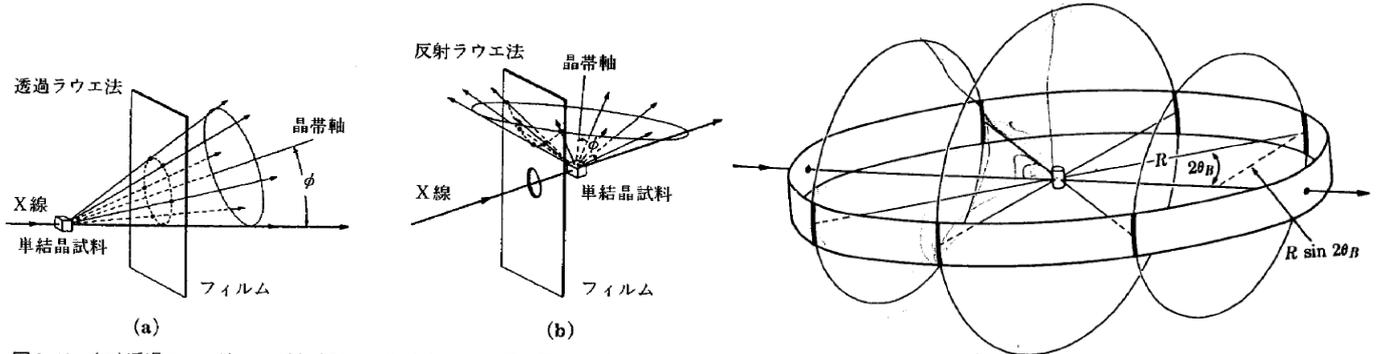


図 8.10 (a)透過ラウエ法および(b)背面反射ラウエ法の概念図およびそれぞれの回折パターン。

図 4-16 回折 X 線の円錐と Debye-Scherrer フィルムの交線。

#### b) Debye-Scherrer 法

上右図のように、帯状の感光フィルムを円筒状に配置し、その中心にキャピラリーと呼ばれる細長い試料管に入れた粉末試料をおき、単色 X 線を入射して回折線を帯状フィルムに露光する方法。各回折線を作る結晶の向きがそれぞれ異なる。回折パターンはフィルム上に細長い線として記録されるので、この線の位置から回折角がわかるので、X 線の波長と併せて、 $d_{hkl}$ を測定できる。 $d_{hkl}$ から試料の同定(試料がどのような結晶であるかを調べる)や格子定数の決定に使われていたが、現在では分解能、感度の高い下記の集中光学系が使われている。ただし、放射光を用いた装置などでは Debye-Scherrer 光学系が主流である(「光学系」とは、X 線がどのように試料に入射し、どのような回折 X 線を記録するかだけを問題にするので、記録をする媒体が感光フィルムかイメージングプレートなどの撮像素子や半導体カウンターであるかなどは関係ない)。

#### c) ブラッグーブレントリーノ型集中光学系

分解能と回折強度のバランスが良い光学系であり、実験室レベルの装置の基本となっている。この光学系は円周角の定理に基づいている。つまり、下左図のように円周上に乗っている S と F にスリットをおき、同様に円周上に試料を置くと、点 A と B において S-A-F がなす角度と S-B-F がなす角は等しい。そのため、試料を円周上に配置すると、S から発散した X 線は、試料のいずれの点からも  $2\theta$  の角度で回折を受け、その回折線は別のスリット F に集光する。これが、集中光学系の名前の由来である。一点から発散した X 線がすべて別の一点に集束して測定できるため、X 線の強度をかせぐために入射 X 線の発散角を大きめに取っても分解能の低下が小さい。

「集中光学系」に対応するのは「平行光学系」で、X 線源から放出された X 線をソーラスリット(複数の薄い平板を狭い間隔で並べたものに通すことで、一つの方に平行な X 線のみを透過するスリット。下右図の横線のある箱。) コリメータ(細長い直線管などを通して X 線の点状の平行成分だけを取り出す部品)や X 線ミラー(X 線の波長程度の周期積層膜を人工的につくり、発散 X 線を平行 X 線に変える鏡)を使って平行 X 線を作り出している。

この S に X 線源を、F に受光スリット(Receiving slit: RS)を置いた光学系がブラッグーブレントリーノ型集中光学系である。試料、S、F が載る円周を「焦点円」、試料を中心として X 線源、RS を通る円を「ディフラクトメータ円」、その半径を「ゴニオメーター半径」と呼ぶ。

注: ゴニオメータとは、試料やカウンターを指定の角度だけ精密に回転させる機械系のことを指す

厳密には試料表面は焦点円と同じ曲率を持つ局面である必要があるが、実際には平板試料を使って近似する。X 線源からの発散角を決めるスリットを発散スリット(Divergence slit: DS)、散乱 X 線のうち F に集束する X 線だけを選択するスリットを散乱スリット(Scattering slit: SS、空気などによって散乱された X 線を切る役割から散乱スリットと呼ばれる)と呼び、下左図の光学系からわかるように、DS と SS の発散角度は同じにする必要が

ある。

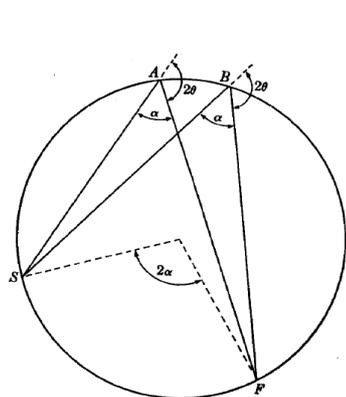


図 6-6 集中カメラの幾何学的関係。

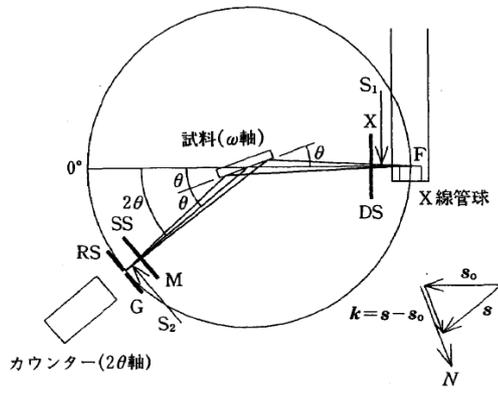


図 5.1 ディフラクトメータの概念図。

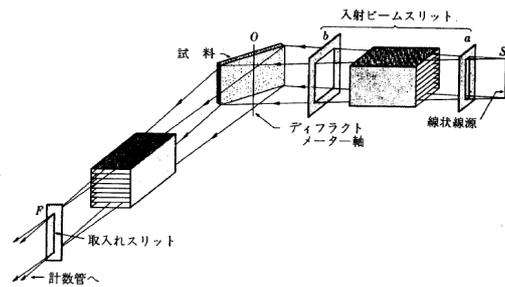
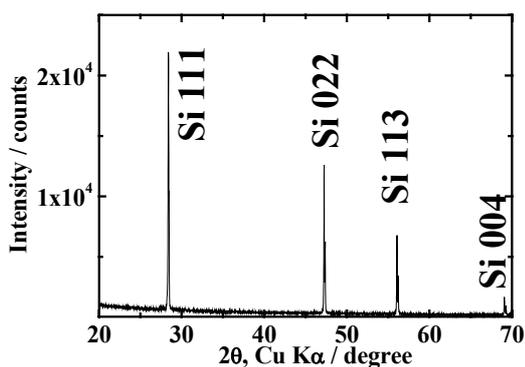


図 7-8 ディフラクトメータのスリットの配置。

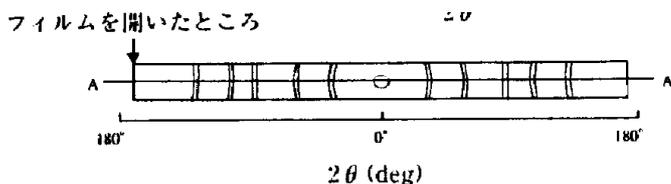
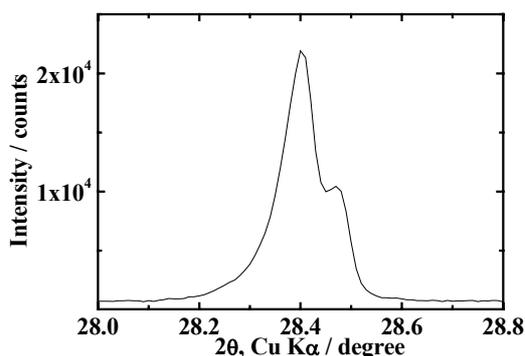
上中図にあるように、最近の粉末 X 線回折系では、回折 X 線の強度を測定にするのに、回転機構（ゴニオメータ）に載せたカウンターを用いており、この回転軸を「 $2\theta$  軸」と呼ぶ。また、試料もゴニオメータに載っており、その軸は一般的には  $\omega$  軸と呼ばれるが、集中光学系での測定では  $\omega$  は  $2\theta$  角度の  $1/2$  に固定になるため、「 $\theta$  軸」と呼ばれる。これは X 線回折に特有の慣例であるが、「 $2\theta$  軸」というのは「 $\theta$ 」の 2 倍の角度という意味ではなく、独立な軸の名前として用いられる。そのため、下図にこの光学系で測定した典型的な粉末 X 線回折図形 (powder X-ray diffraction profile: powder XRD 図形) を示しているが、横軸に回折角「 $2\theta$ 」を、縦軸に X 線のカウンタ数（回折 X 線の強度は、シンチレーションカウンターを使うことでフォトン数で数えることができる）でプロットするのが一般的である。このような図は、一般的な分光法のスペクトルと変わりは無いため、X-ray spectrum と書いている論文などもあるが、一般的な呼称ではない。グラフの横軸には、線源を明記して、 $2\theta$ , Cu  $K\alpha$  などと書くのが正式な表記方法である。

XRD 図形には下左図のように鋭い複数のピークが観察されるが、そのうちの一本を拡大したのが下右図である。このピークには、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  線による回折線が重なっていることがわかる。このことを考慮して回折角度を正確に決めることで、後述のように格子定数の精密測定ができる。また、 $K\alpha_1$  線と  $K\alpha_2$  線の重なり以外に、低角度側に裾を引いていることがわかる。下右図の下部に Debye-Scherrer 法のフィルムを開いたところを図示しているが、散乱 X 線が垂直方向にも発散すること、発散 X 線がフィルム（カウンター）上に円周を描くため（上の Debye-Scherrer 法の図を参照）、 $2\theta \ll 90^\circ$  あるいは  $2\theta \gg 90^\circ$  の回折線のピークはそれぞれ、低角度側あるいは高角度側に裾を引く、非対称な形になる。これを「アンブレラ(umbrella)効果」という。

ちなみに、下左図の Si の XRD 回折図形では、 $00l$  回折線のうち  $l$  が 4 の倍数のものしか表れない。これは、ダイヤモンド構造では  $[001]$  方向に 4 つの同じ層が面内方向に位置がずれて（回折面内の原子配置は回折線の位相に影響を与えない。後述）積層されているため、最小の繰り返し単位が格子定数の  $1/4$  になるためである。その他、非混合指数が出ていないのはダイヤモンド構造が FCC 構造を基本構造としてもつためであり、これらが後述の「消滅則」に対応する。



結晶シリコンの X 線回折図形



上記のデバイシェラーフィルムを開いたところ。回折角が  $90^\circ$  から離れると回折線の湾曲が無視できなくなる。

c) ギニエ(Guinier)光学系

ブラグーブレターノの集中光学系に、特定の波長の X 線だけを選別する「モノクロメータ」を組み合わせたのがギニエカメラであり、現在、主流の光学系である。モノクロメータは、黒鉛などの単結晶を用い、その回折角度を入射 X 線の波長に一致させることで、 $K_{\beta}$ 線や蛍光 X 線などを除去して X 線を単色化するものである。ブラグーブレターノ型集中光学系と同じ原理によって、単色化によっても X 線強度が極端に下がらないよう、モノクロメータも焦点円の曲率に一致するように湾曲させる「湾曲モノクロメータ」が使われる。モノクロメータを入射 X 線側に入れる場合と、散乱 X 線側に入れる場合があるが、前者では試料から放出される蛍光 X 線を除去することはできない。通常のモノクロメータでは  $K_{\alpha}$ 線と  $K_{\beta}$ 線を分離することはできるが、 $K_{\alpha 1}$ 線と  $K_{\alpha 2}$ 線を分離することはできない。そのため、多くの装置で測定された XRD 図形には、 $K_{\alpha 1}$ 線と  $K_{\alpha 2}$ 線による回折ピークが、2:1 の強度比で重なった形で観測される。

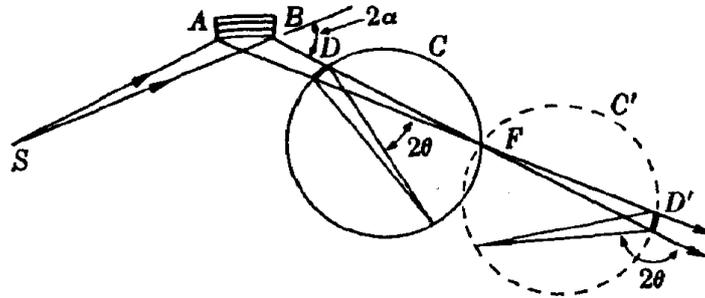


図 6-16 集中モノクロメータとともに使われるカメラ。ただ 1 本の回折ビームのみを示す。Guinier [G. 10] による。

### 3-8. 面間隔と逆格子

前述のように面を定義すると、(hkl)面は、原点 O と (hkl)面の距離に等しい間隔で周期的に並んでいることがわかるだろう。そこで、原点 O と (hkl)面の距離を  $d_{hkl}$  と書き、これを「(hkl)面の面間隔」と呼ぶ。

さて、最初にブラグの回折条件を説明した図では、面間隔を  $d$  と書いた。その面が (hkl)面だとすると  $d=d_{hkl}$  に対応する。ブラグの回折条件  $2d \sin \theta = n\lambda$  を  $d_n = d/n$  に置き換えて  $2d_n \sin \theta = \lambda$  と表現するという約束を説明したが、(nh nk nl)面の面間隔は  $d_{hkl}/n$  であるから、 $d_n$  が  $d_{nh nk nl}$  に対応する。つまり、3次元結晶に関するブラグの回折条件は

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

と一般的に書くことができ (nh nk nl など整数なので、h k l の中に含まれる)、 $\theta$  を走査しながら回折ピークがでる角度を測定すると、上の式から、そのピークに対応する面間隔  $d_{hkl}$  が測定できることになる。

それでは、 $d_{hkl}$  はどのようにして計算できるのであろうか？ 例えば立方晶の場合は、

$$d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

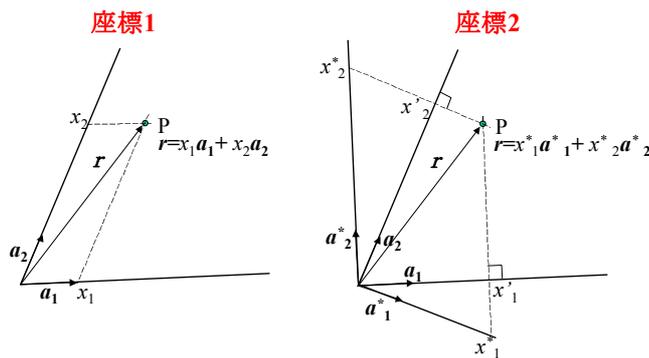
になることは、簡単な幾何学の問題として解くことができる。ところが、一般的な場合、三斜晶ではこのように簡単ではない。ここで逆格子を導入し、このような問題に対して逆格子が役に立つことを示しておこう。

### 3-9. 逆格子

少し脱線するが、非直交座標系における座標の定義は、実は一意的ではないことを指摘しておこう。下の図は、 $a_1, a_2$  を基本ベクトルとする同じ座標系であるが、点 P から基本ベクトルに平行に座標  $(x_1, x_2)$  を定義するか (座標 1)、点 P から基本軸に垂線を落として座標  $(x_1^*, x_2^*)$  を定義するか (座標 2) の 2 通りの座標の定義の仕方を示している。通常使われているのが座標 1 の取り方で、この場合は点 P の位置ベクトル  $\mathbf{r}$  は

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2$$

と表される。一方で、座標 2 の座標  $(x_1^*, x_2^*)$  を使って  $\mathbf{r}$  を  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  で表すのは簡単ではない。どちらの座標の取り方も、作図による手間は大差ないが、数学的に表現すると座標 2 はかなり複雑になる。そのため、通常は座標 1 のように座標を定義している。



ところが、基本ベクトルとして、 $a_1, a_2$  に直交するベクトルの組  $a_1^*, a_2^*$  をとると、点 P は

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1^* + x_2 \mathbf{a}_2^*$$

と表せることが、上右図からわかるだろう。

実は数学的には、このような2つの座標の定義が、逆格子にそのまま対応し、 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$ が逆格子の基本ベクトルになる。この両者が対応していることには本質的な意味はないが、ここでは、「2通りの座標の定義の仕方があり、その都度便利な方を使えばいい」程度に考えて、逆格子という「道具」を受け入れよう。後述のように、実は逆格子は「結晶格子（逆格子に対して実格子という）のフーリエ変換である」という特徴が有り、実格子の点は逆格子の方向に、逆格子の点は実格子の方向に対応する。その他、数学的には実格子の座標が反変ベクトルになるのに対して逆格子の座標が共変ベクトルになり、両者の内積がスカラーになるなどの特徴から、実格子と逆格子を併用すると表式が単純になる。物性論では、実格子の座標が空間座標であるのに対し、逆格子の座標が運動量になるため、物性を座標ではなく運動量（つまり速度）で表現する際に逆空間表示（「格子」がなくても逆空間は定義できる）が使われる。

かえって話がわかりにくくなったかもしれないが、上の例に倣って、実格子の基本ベクトル $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ に垂直なベクトル $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$ をつくり、これらがつくる格子を「逆格子」と定義しよう。実格子の基本ベクトルに垂直なベクトルを作るには外積を作ればよいので、これを実格子の体積 $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ で規格化して $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$ を定義する。

$$\mathbf{a}_k^* = \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

この定義を使うと、

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} \quad (\delta_{ij} \text{はクロネッカーのデルタで、} i=j \text{ のとき } 1, \text{その他は } 0)$$

の関係があり、 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ と $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$ が規格直交化されていることが確認できる。この逆格子の定義は回折学で一般に使われているものであるが、固体物性では、

$$\mathbf{a}_k^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

と $2\pi$ の係数だけずれた定義が一般に使われている。

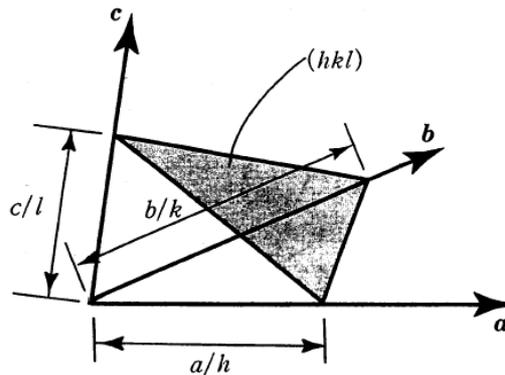
この基本ベクトル $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$ を基本ベクトルとすると、 $(h, k, l)$ の座標で定義される逆格子のベクトルは

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$$

と表される。後述の Ewald の作図法で明らかになるが、逆格子の座標が回折線に対応する（このことがすなわち、「逆格子は実格子のフーリエ変換である」ことの所以である）。

### 3-10. 逆格子と面間隔 $d_{hkl}$

やっと、逆格子を学ぶ一つ目のメリットがわかる話になる。上で $(hkl)$ 面を下図のように定義し、面間隔  $d_{hkl}$  を原点から $(hkl)$ 面の距離とした。



数学的に面を定義するには、面の法線ベクトルと面が通る点を一つ指定すればよい。実は、上のように逆格子を定義すると、 $(hkl)$ 面の法線は $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$ になることが証明できる。この証明には、 $(hkl)$ 面内の独立な2つのベクトルが $\mathbf{G}_{hkl}$ に直交することを示せばよいが、 $(hkl)$ 面内の独立なベクトルは、 $a, b, c$ 軸（ $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 軸）との交点を結ぶベクトルをとればよい。これから、

$$(\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_2/k) \cdot \mathbf{G}_{hkl} = (\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_2/k) \cdot (h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*) = \mathbf{a}_1/h \cdot h\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_2/k \cdot k\mathbf{a}_2^* = 0$$

$$(\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_3/l) \cdot \mathbf{G}_{hkl} = (\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_3/l) \cdot (h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*) = \mathbf{a}_1/h \cdot h\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_3/l \cdot l\mathbf{a}_3^* = 0$$

であることが確認できる。ここで、 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}$ の関係を使った。

次に、 $d_{hkl}$ を求めよう。 $(hkl)$ 面上の任意の点ベクトルを $\mathbf{P}$ とすると、幾何学の知識から $d_{hkl}$ は

$$d_{hkl} = |\mathbf{P}| \cos \phi, \quad \cos \phi = \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{P}| |\mathbf{G}_{hkl}|}$$

で求められる。ここで、 $\phi$ は $\mathbf{P}$ が面の法線ベクトルに対してなす角である。これから

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \frac{(\mathbf{a}/h) \cdot (h\mathbf{a}^*_1 + k\mathbf{a}^*_2 + l\mathbf{a}^*_3)}{|\mathbf{G}_{hkl}|} = \frac{1}{|\mathbf{G}_{hkl}|}$$

となる。つまり、逆格子ベクトルの長さの逆数が、面間隔に等しい。ここで点Pとして(hkl)面が  $\mathbf{a}_1$  軸と交わる点を取ったが、他の点をとっても同じ結果になる。

### 3-11. 逆格子とブラッグの回折条件

ブラッグの回折条件をもう一度思い出そう。下のような図で、

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

がブラッグ条件であるが、これは、

$$2 \sin \theta = \lambda |\mathbf{G}_{hkl}|$$

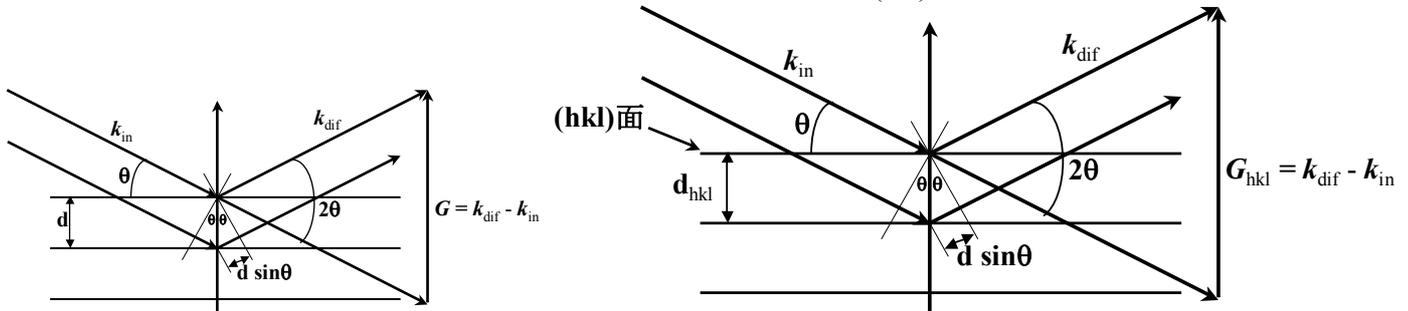
と書くことができることが、上の  $d_{hkl}=1/|\mathbf{G}_{hkl}|$  の関係からわかる。下左図では、入射 X 線の波数ベクトル  $\mathbf{k}_{in}$  を、長さ  $2\pi/\lambda$  で X 線の進行方向を向くベクトルとして定義し、反射ベクトル  $\mathbf{k}_{dif}$  を同じ長さ（弾性散乱しか考えないので、 $\lambda$  は変わらない）で方向が  $2\theta$  変わった向きのベクトルとして定義している。このとき、 $\mathbf{G} = \mathbf{k}_{dif} - \mathbf{k}_{in}$  として「散乱ベクトル」を定義すると、幾何学関係から

$$G = 2|\mathbf{k}_{in}| \sin \theta$$

の関係があることがわかる。ここで  $|\mathbf{k}_{in}|=1/\lambda$  を使うと、

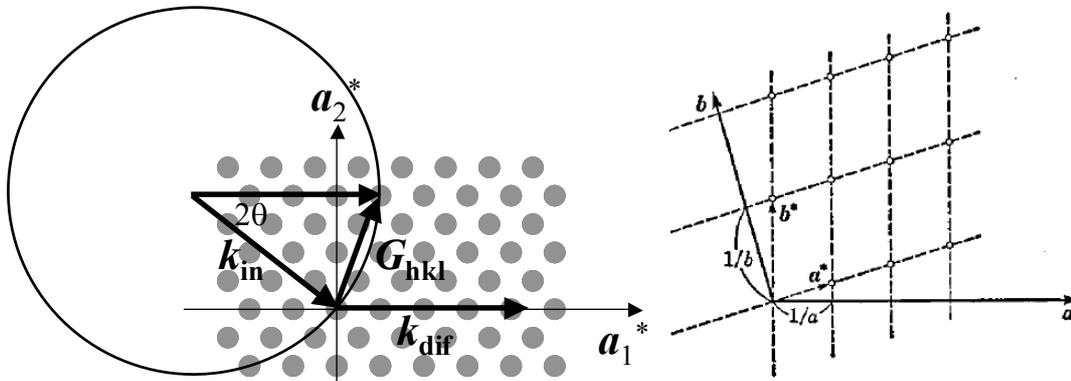
$$\lambda G = 2 \sin \theta$$

となるが、上のブラッグ条件と比較すると、散乱ベクトル  $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  に対応することがわかる。さらに、 $\mathbf{G}_{hkl}$  は回折している面の法線ベクトルであることから、この面が(hkl)面に対応していることが確認できる。



### 3-12. 逆格子の回折条件への応用：Ewald の作図法

ブラッグの回折条件  $\mathbf{G}_{hkl} = \mathbf{k}_{dif} - \mathbf{k}_{in}$  は、次のような手順で図解することができる。



1.7-1 図 結晶格子と逆格子

1. 逆格子の基本ベクトル  $\mathbf{a}^*_1, \mathbf{a}^*_2, \mathbf{a}^*_3$  から、逆格子点（上図の●）を作図する。  
これを作図するには、逆格子の基本ベクトルは、それらが実格子の基本ベクトルの外積で定義されていることを思い出せばよい。  
例えば  $\mathbf{a}^*_3 = \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 / V$  であるから、 $\mathbf{a}_1$  と  $\mathbf{a}_2$  に垂直で、長さが  $a_1 a_2 \sin \gamma$  に比例するベクトルを引けば  $\mathbf{a}^*_3$  になる（上右図）。
2. 入射 X 線のベクトル  $\mathbf{k}_{in}$  を、その終点が逆格子点の原点に一致するように描く。
3.  $\mathbf{k}_{in}$  の始点を中心として、半径  $1/\lambda$  の球を描く。これは「Ewald 球」と呼ばれる。Ewald 球は必ず逆格子の原点を通る。
4. 反射 X 線のベクトル  $\mathbf{k}_{dif}$  の長さは  $|\mathbf{k}_{in}|$  に等しく、 $1/\lambda$  である。そのため、 $\mathbf{k}_{dif}$  の始点を  $\mathbf{k}_{in}$  の始点とあわせて  $\mathbf{k}_{dif}$  を描くと、その終点は Ewald 球の表面に乗る。
5. ブラッグの回折条件  $\mathbf{G}_{hkl} = \mathbf{k}_{dif} - \mathbf{k}_{in}$  は、このようにしてとった  $\mathbf{k}_{dif}$  の終点が、いずれかの逆格子点に一致することに等価である。

つまり、上記のように逆格子と Ewald 球を描くと、回折が生じるためには、Ewald 球の表面が原点以外の逆格

子点を通ることが必要であることがわかる。このときの散乱ベクトルは、Ewald 球の表面に載っている逆格子の座標  $\mathbf{G}_{hkl}$  に等しく、回折面は  $\mathbf{G}_{hkl}$  に垂直な面である。

上の作図を具体的にしてみると、実は、Ewald 球の表面が原点以外の逆格子点を通ることは、かなりの偶然がない限り難しいことがわかるだろう。実際、上のような作図は、回折する結晶の向きが入射 X 線の向きに対して固定されており、さらに、入射 X 線の波長が  $\lambda$  だけ、つまり「単色 X 線」の時の回折条件に対応している。実際、このような「固定された単結晶」と「単色 X 線」の組み合わせでは、回折線を観測することは非常な偶然がない限りありえない。実際の X 線回折の測定では、例えば次のような組み合わせで測定が行われる（既に説明した Laue 法と粉末 X 線回折法の説明をみなおしてみよう）。

1. 粉末 X 線回折： いろいろな向きの単結晶を含む試料（つまり粉体）と単色 X 線を使う。  
Ewald の作図法で、逆格子を回転させて、Ewald 球面上に逆格子点に乗った方向に回折が生じることに対応。
2. 単結晶カメラ法（ラウエ法）：向きを固定した単結晶を使うが、X 線には連続 X 線を使う。  
Ewald の作図法で、Ewald 球の表面に連続 X 線の波長域に対応する厚さ  $\Delta(1/\lambda)$  を考慮することに対応する。
3. 4 軸単結晶 X 線回折装置：試料は単結晶、X 線も単色 X 線を使うが、複数の回転軸を持つ機構を使い、単結晶を回転させながら回折線がでる方向を探す。

つまり、回折線を観測するためには、「試料が単結晶か多結晶か」、「試料を固定するか回転させるか」、「X 線が単色 X 線か連続 X 線か」の 3 つの選択肢のうち、最低 1 つは、後者の条件をとる必要がある。

ここで、 $\lambda$  が逆格子点の間隔に比べて非常に小さくなる場合について考えよう。このとき、Ewald 球面は実質的に平面に見える。実は回折条件を満たすためには、Ewald 球面と逆格子点とが厳密に一致している必要はない。原子が振動していること、結晶が完全結晶ではないこと、測定装置系の分解能の限界があるため、実際には、逆格子点からある程度離れた場所を Ewald 球面が通っても、回折が観測される。そのため、透過電子顕微鏡などで高エネルギー入射電子線を使い（この場合も、X 線と同様に回折が生じる） $\lambda$  を非常に小さくして回折像をとると、うまく結晶の向きをあわせると、原点を通った逆格子をそのまま、回折パターンとして観察することができる。

上述のように、逆格子点から少し離れた位置をとっても回折が観察される状況を、逆格子点に大きさをつけて描くことがある。実際、透過電子による回折像は、このような「大きさを持つ逆格子点」に対応する像が観測される。これはまた、「実格子のフーリエ変換パターン」そのものに対応する。

### 3-13. まとめ：逆格子の重要な特徴

1. 逆格子の基本ベクトルは実格子の基本ベクトルに直交する。
2. 逆格子の長さは実格子は逆数に対応する（厳密には非直交軸角を考慮する必要がある）。
3. 逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  は  $(hkl)$  面の法線ベクトルである。
4.  $(hkl)$  面の面間隔  $d_{hkl}$  は座標  $hkl$  の逆格子点の距離を用いて  $1/|\mathbf{G}_{hkl}|$  と求められる。
5. ブラッグの回折条件は  $\mathbf{G}_{hkl} = \mathbf{k}_{\text{dif}} - \mathbf{k}_{\text{in}}$  と表される。  
入射 X 線方向と回折 X 線方向の 2 分角が  $\mathbf{G}_{hkl}$  の方向であり、回折面の法線ベクトルの向きである。
6. ブラッグの回折条件は「Ewald の作図法」によって図示できる。

3-14. 実格子、逆格子における距離、角度の求め方

立方：
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

正方：
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

六方：
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

斜方晶：
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

斜方：
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

単斜：
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

三斜：
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

三斜晶の式において  $V$  = 単位格子の体積 (下式参照)

$$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha, \quad S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta, \quad S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma,$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma), \quad S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$$

$$S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

「カリテイ X線回折要論」

$$V = abc \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}{+ 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$$

$$V^* = a^* b^* c^* \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}{+ 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}$$

$$a = \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*}, \quad b = \frac{c^* a^* \sin \beta^*}{V^*},$$

$$c = \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*}$$

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}, \quad b^* = \frac{ca \sin \beta}{V},$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\cos \beta = \frac{\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}$$

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

「X線結晶解析の手引き」

非直交座標での距離をどのように計算するかについてまとめておこう。この実格子の任意の点  $\mathbf{r}$  は、

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3$$

とかかれるが、その長さ (ノルム) は

$$|\mathbf{r}|^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = \sum g_{ij} x_i x_j$$

となる。ここで、 $g_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$  であり、右辺の和は、 $i=1,2,3, j=1,2,3$  についての2重和をとる (和記号の添え字  $ij$  は省略している)。つまり、任意の座標系におけるベクトルの長さ (原点から点  $\mathbf{r}$  への距離) は、基本ベクトルの内積で定義される  $g_{ij}$  とベクトルの成分 ( $x_i$ ) だけで計算できる。このように  $g_{ij}$  は、この座標系で点  $\mathbf{r}$  への距離を定義する基本的な量であり、「計量テンソル(metric)」と呼ばれる。

同様に、逆格子点の原点からの距離  $|\mathbf{G}_{hkl}|$ 、つまりは面間隔  $d_{hkl}$  は、

$$|\mathbf{G}_{hkl}|^2 = \sum S_{ij} h_i h_j = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

と表される。ここで、 $S_{ij} = \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^*$  であり、逆格子の計量テンソルである。同様に、ベクトル  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{R}$  のなす角、つまり内積も

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} = \sum g_{ij} x_i X_j$$

と、計量テンソルで表される ( $X_j$  は  $\mathbf{R}$  の成分)。逆格子での 2 つのベクトルがつくる内積も、 $S_{ij}$  で計算できる。

上表に、 $d_{hkl}$  を求める式をまとめておくと、三斜晶における  $S_{ij}/V^2$  が逆格子の計量テンソルに対応している。

### 3-15. 線形最小二乗法による格子定数の精密決定

上で得られた関係

$$\sum S_{ij} h_i h_j = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

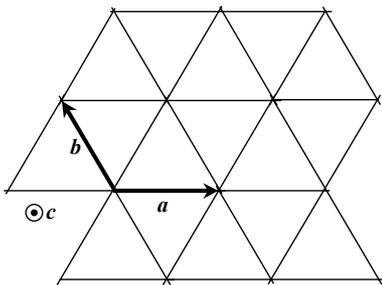
を使うと、複数の回折線の回折角度  $2\theta$  を測定して得られた  $d_{hkl}$  から、線形最小二乗法により、一般の晶系に対して格子定数を定めることができる。具体的には、指数が  $hkl=(h_1, h_2, h_3)$  がわかっている複数の回折線について面間隔  $d_{h_1 h_2 h_3}$  を測定しておき、次の関数

$$F = \sum_{h_1, h_2, h_3} \left( \frac{1}{d_{h_1 h_2 h_3}^2} - \sum_{i, j=1, 3} S_{ij} h_i h_j \right)^2$$

を最少にするように独立な  $S_{ij}$  (全ての場合に  $S_{ij} = S_{ji}$  なので、独立な  $S_{ij}$  は最大で  $S_{11}, S_{22}, S_{33}, S_{12}, S_{23}, S_{31}$  の 6 つである。正方晶などでは  $S_{11}=S_{22}, S_{13}=S_{23}$  などの条件も入る) を最小二乗法で決めればよい。このようにとると、最適化する変数  $S_{ij}$  は線形に  $F$  の残差自乗和に寄与しているため、最大で 6 元の一次連立方程式を解くことですべての  $S_{ij}$  が得られる。 $S_{ij}$  が得られたら、 $(S_{ij})$  の逆行列を求めると実格子の計量 ( $g_{ij}$ ) が得られるので、例えば  $a = \sqrt{g_{11}}$  などの関係から格子定数を知ることができる。

### 第 8 回講義 レポート課題

ZnO は六方晶系に属する結晶である。下に、 $c$  軸方向から見た六方晶の格子を  $a$ - $b$  面に投影した図を示す。次の質問に答えよ。



(ア)  $a^* - b^*$  面内の ZnO の逆格子ベクトルと逆格子を描け。

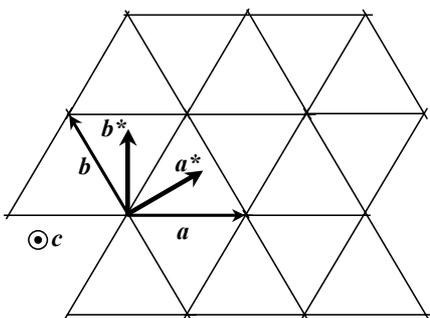
(イ)  $[100]$  ベクトル、 $(100)$  面と逆格子の 100 点を描け。

(ウ)  $[110]$  ベクトル、 $(110)$  面と逆格子の 110 点を描け。

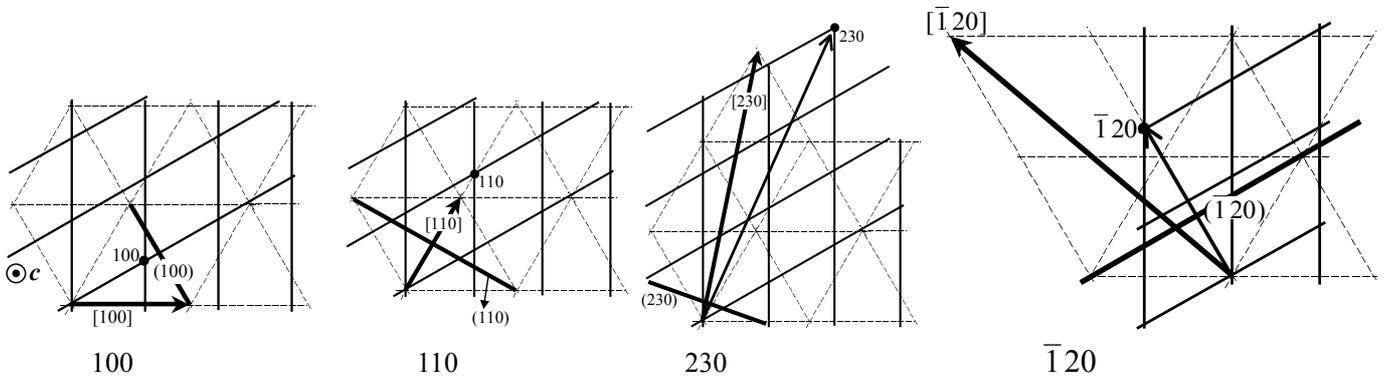
(エ)  $[230]$  ベクトル、 $(230)$  面と逆格子の 230 点を描け。

(オ)  $[\bar{1}20]$  ベクトル、 $(\bar{1}20)$  面と逆格子の  $\bar{1}20$  点を描け。

解答



逆格子の基本ベクトル



### 3-16. X線の回折強度と結晶構造解析

#### 3-17. 電子によるX線の散乱

荷電粒子に電磁波を入射すると、その電磁波の一部は散乱される。この過程は、荷電粒子が電磁波の電場によって強制振動を受け、さらに、この強制振動されている電荷の加速度運動により同じ周波数を持つ電磁波を放出する過程として考えることができる。

いま、z方向に偏光したX線が入射し、点Oでその電場が次式で表されるとする。

$$E = E_0 \cos(\omega t + \delta)$$

点Oに電荷e、質量mの粒子があれば、その運動は

$$m\ddot{z} = eE = eE_0 \cos(\omega t + \delta)$$

で表される。そのため、初期条件を適当にとると

$$z = -\frac{e}{m\omega^2} E_0 \cos(\omega t + \delta) = -\frac{e}{m\omega^2} E$$

が得られる。この振動運動により電磁波が放射され（「双極子放射」）、その強度は点Oから十分離れた距離Rの点Pで

$$I_{rad} = I_{in0} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2 \sin \phi}{m R} \right)^2$$

で与えられる。ここで $I_{in0}$ は入射X線の強度、 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ m kg/C}^2$ 、 $\phi$ はz軸とOPのなす角である。これを「トムソン散乱」と呼ぶ。

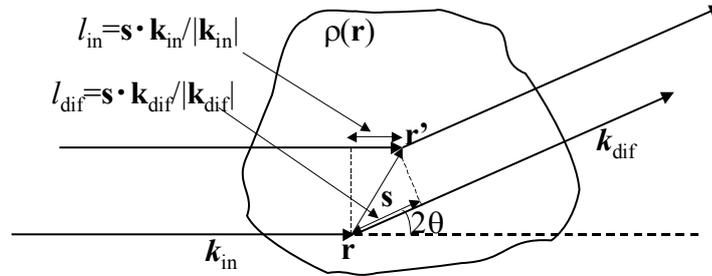
この結果は、放出されるX線の強度は、 $e^4/m^2$ に比例することを示している。ここで、電子の質量と一般の原子核の質量が10000倍以上違う（電子と陽子の質量比は1/1839である）ことを考えると、X線は主に電子によって散乱されることがわかる。

上の式から、散乱されるX線は入射X線と同じ振動数、波長を持つことがわかる。つまり、入射X線と散乱X線のエネルギーは同じであり、このようにエネルギーの散逸を伴わない散乱過程を「弾性散乱」と呼ぶ。上の式から、この散乱過程による位相の変化は $-180^\circ$ であることがわかる。実際にはこの値よりも少しずれるが、全ての電子から散乱されたX線も同じ位相関係を持っていると考えてよい。そのため、結晶中の異なる電子によって散乱されたX線は互いに干渉できる（可干渉(coherent)）。ただし、ここで考えた散乱過程は弾性散乱であるが、他の散乱過程、たとえば「コンプトン散乱」では、入射X線のエネルギーの一部を電子に与えることで、散乱X線のエネルギーが変わり、互いに干渉しあうことはない。このような波を「非干渉性(incoherent)」と呼ぶ。X線構造解析では、実際に干渉した波のみについて議論をするので、非干渉性の散乱は無視している。

注意：X線が原子によって吸収される場合、散乱されるX線の位相差の違いが無視できなくなる。このような場合は、後述の原子散乱因子を複素数と考慮して、位相差の違いを考慮する。

注意が必要であるが、上記の散乱の式は、純粹に古典力学によって与えられているが、角度依存性は量子力学によって得られる結果と完全に一致する。古典的な理解が量子力学が与える結果と一致する例であるが、実際に古典的な描像が正しいものであるかどうかは、量子力学理論および実験との対応によって確かめられる必要がある。

### 3-18. 電子の集合による X 線の散乱



上図にあるような、任意の形状をした電子密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  によって、X 線がどのように散乱・干渉するかを考えよう。上図に示した 2 本の入射 X 線が点  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{r}'$  で  $\mathbf{k}_{\text{dif}}$  方向に散乱されると考えると、それぞれの光路の差  $\Delta$  は、

$$\Delta = l_{\text{dif}} - l_{\text{in}} = \mathbf{k}_{\text{dif}} \cdot \mathbf{s} / |\mathbf{k}_{\text{dif}}| - \mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{s} / |\mathbf{k}_{\text{in}}|$$

で与えられる。この光路差を波長  $\lambda$  で割り、 $2\pi$  をかけると位相差  $\delta$  になるから、 $|\mathbf{k}_{\text{in}}| = |\mathbf{k}_{\text{dif}}| = 1/\lambda$  を使うと、

$$\delta = 2\pi (\mathbf{k}_{\text{dif}} - \mathbf{k}_{\text{in}}) \cdot \mathbf{s}$$

となる。散乱 X 線の強度は電子密度に比例するから (X 線散乱の場合は、他の電子の効果は無視していいことがわかっている)、この物体  $\rho(\mathbf{r})$  によって散乱・干渉した X 線の電場は

$$E_{\text{dif}} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\{i(\omega t + \delta(\mathbf{s}))\} d\tau = F \exp(i\omega t)$$

で与えられる (積分は物体の体積  $\tau$  内の全ての  $\mathbf{s}$  についてとる)。ここで、

$$F = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\delta(\mathbf{s})) d\tau$$

と置き換えたが、 $F$  は物体の形状、つまり  $\rho(\mathbf{r})$  だけで決まる値であり、「構造因子」と呼ばれる。

X 線の強度は  $|E|^2$  に比例するから、散乱 X 線の強度は

$$I_{\text{dif}} \propto E_{\text{dif}} E_{\text{dif}}^* = |F|^2$$

となる。つまり、散乱 X 線強度は構造因子のみで決まることがわかる。

さて、上の式には見かけ上  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{r}'$  が入ってくるが、干渉は 2 つの波の相対的な関係だけが問題になるから、 $\mathbf{r}$  を原点に固定して積分をとってかまわない。 $\mathbf{s} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$  も  $\mathbf{r}$  に置き換えて書き直し、散乱ベクトル  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{dif}} - \mathbf{k}_{\text{in}}$  を使うと、

$$F(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\tau$$

と表される。 $F$  は散乱ベクトル  $\mathbf{k}$  の関数であることに注意しよう。結晶によって回折が起こる条件では

$$\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$$

であるから、

$$F_{hkl} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) d\tau$$

となり、結晶の構造因子は、ミラー指数  $hkl$  によって決まる値を持つことがわかる。また、一般に構造因子は複素数であることに注意しよう。

### 3-19. 原子による X 線の散乱

構造因子が出ると、後は個々の電子の集団 — 原子、単位格子、結晶 — について、 $\rho(\mathbf{r})$  を代入することで、それぞれの電子の集団がどのような散乱能を持つかを知ることができる。多くの原子、イオンは球形状をしており、電子密度は中心からの距離  $r$  だけの関数  $\rho_{\text{atom}}(r)$  と考えてよいので、構造因子は

$$f(s) = \int \rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\tau = 4\pi \int_0^\infty r^2 \rho_{\text{atom}}(r) \exp(sr) / (sr) dr$$

となる (体積積分を  $r$  の積分に直す際には、 $\mathbf{k}$  方向を  $z$  座標、 $\mathbf{k}$  と  $\mathbf{r}$  がなす角を  $\theta$  とする極座標をとり (注意: この  $\theta$  は曲座標の角度座標であり、回折角ではない)、 $\theta$  と  $\phi$  の積分をとってみよう。原子が球対称なので、 $f$  も  $\mathbf{k}$  の方向によらず、 $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$  だけの関数になる。)。これを、「原子散乱因子 (atomic scattering factor) あるいは「原子形状因子 (atomic form factor)」と呼ぶ (「原子構造因子」と呼んでもよいはずだが、一般的ではない)。 $\rho_{\text{atom}}(r)$  は指数関数的に減少するので、 $\mathbf{k}$  が大きくなると  $f(\mathbf{k})$  は急激に小さくなっていく (下図)。上式から原子散乱因子の重要な特徴として、 $f(0)$  が原子・イオンが持つ全電子数に等しいことがわかる。つまり、小さい散乱角における原子散乱能は全電子数に比例する。そのため例えば、 $\text{K}^+$  イオンと  $\text{Cl}^-$  イオンは電子数が同じであり近い原子散乱因子を持つため、X 線的にはほぼ同じイオンのように見える。また、上記積分のうち、虚数部は原子の球対称性から零になり、原子散乱因子は実数になることがわかる。ただし、X 線の波長が原子の吸収端に近い場合 (光の吸収の場合も、吸収領域付近の分散が通常と逆になる。X 線の場合も同じ現象なので「異常分散」と呼ばれる) には、上記の  $\exp()$  項に散乱によって位相がずらされる項を考慮する必要があり、原子散乱因子は複素数  $f = f^0 + \Delta f' + i\Delta f''$  として修正される。ここで  $f^0$  が通常原子散乱因子で、 $\Delta f' + i\Delta f''$  が異常分散によるものである。

この後にでてくる式もそうであるが、回折現象を扱う場合には、 $\sin \theta / \lambda$  を変数とすることで、全ての数式に X 線の波長や回折角といった測定系に依存する量が出てこなくなり、結晶構造 — 特に格子面間隔 — だけで表される

式になる。そのため、多くの式で  $\sin \theta / \lambda$  を変数としてとっている。

原子散乱因子は、水素様原子の場合には解析的に求められるので、例としてあげておく。原子核の電荷が  $+Ze$  である水素様原子の  $1s$  波動関数は

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0), \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2 Z}$$

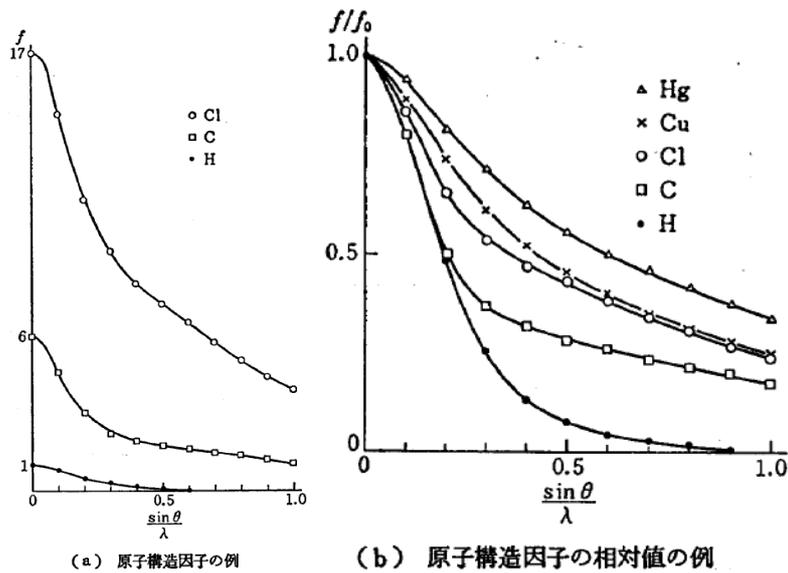
で与えられる。  $\rho(r) = |\Psi|^2$  と原子散乱因子の式から、

$$f^H(r) = \frac{1}{(1 + 4\pi^2 a_0^2 (\sin \theta / \lambda)^2)^2}$$

が得られる。この式では原子散乱因子はほぼ  $\sin^4 \theta$  に反比例して小さくなるのがわかる。他の原子では、内殻電子の密度が原子の内側に集中するため、原子散乱因子は  $\sin \theta / \lambda$  が大きい領域にも広がる（下右図）。これは原子散乱因子が電子密度のフーリエ変換になっていることを反映しており、電子密度の分布幅が広い方がフーリエ変換では広がりを持つことに対応する。

実際の原子散乱因子は、量子計算で得られた原子の電子密度などから計算されており、International Tables for Crystallography に数値表と次の近似式のパラメータ  $A_i, B_i$  として与えられている。

$$f(s = \sin \theta / \lambda) = A_0 + A_1 \exp(-B_1 s) + A_2 \exp(-B_2 s) + A_3 \exp(-B_3 s) + A_4 \exp(-B_4 s)$$



### 3-20. 単位格子による X 線の散乱

単位格子中の電子密度  $\rho_{\text{lat}}(\mathbf{r})$  は、構成原子  $i$  の電子密度  $\rho_i(\mathbf{r})$  を使って

$$\rho_{\text{lat}}(\mathbf{r}) = \sum \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

で表される ( $i$  は単位格子中の原子について和をとる。  $\mathbf{r}_i$  は  $i$  番目原子の中心座標) ので、構造因子は

$$F(\mathbf{k}) = \int \rho_{\text{lat}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\tau = \sum \int \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) d\tau$$

$$F(\mathbf{k}) = \sum f_i(k) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$$

となる。ブラッグの回折条件  $\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$  を考慮すると、

$$F_{hkl} = \sum f_i(k) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i)$$

となる。

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$$

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{a}_1 + y_i \mathbf{a}_2 + z_i \mathbf{a}_3$$

と実格子、逆格子の基本ベクトルの関係  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}$  を思い出すと、

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i = hx_i + ky_i + lz_i$$

$$F_{hkl} = \sum f_i(k) \exp(2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i))$$

となり、この最後の式がよく使われる。この  $F_{hkl}$  を「結晶構造因子」と呼ぶ。結晶構造因子は、原子の種類が  $f_i(k)$  として、原子の位置が内部座標 ( $x_i, y_i, z_i$ ) として含まれており、単位格子の構造が決まると、回折指数  $hkl$  の組に対して定まる (回折角度は回折指数とブラッグの回折条件を通して  $\mathbf{k} = \sin \theta / \lambda$  の形で入っている)。

今までと同様に回折 X 線の強度は、 $|F_{hkl}|^2$  に比例することに注意しよう。また、原子散乱因子が実数であるため、 $F(\mathbf{k})$  は  $\mathbf{k} \Rightarrow -\mathbf{k}$  の操作をしても値が変わらない。つまり、実格子に反転対称性が無くても、逆格子を表す構造因子には反転対称性が常にある (異常散乱がある場合には反転対称性が崩れる)。このため、逆格子や回折パタ

一の対称性の議論には、ラウエ群を使うことになる。ただし、原子散乱因子を複数として扱わなければいけない場合、つまり、異常分散が無視できない場合には、回折パターンは中心対称でなくなる。

もう一点、結晶構造が回折強度に与える重要な特徴について述べる。上の式から、 $F_{hkl}$ の式には  $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i$  が含まれるが、回折面の法線ベクトルが  $\mathbf{G}_{hkl}$  であるから、回折面内の原子の座標成分についてはこの内積が零になるため、回折強度に影響を与えないことがわかる。つまり、回折強度に影響するのは、原子座標の  $\mathbf{G}_{hkl}$  方向の成分だけである。そのため、らせん軸や回映軸、ブラベー格子の並進ベクトルがある場合は、その方向に対して同じ面内構造の面が面内の原子配置だけを変えて積層する構造になり、新しい消滅側を発生する。

蛇足： $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i$  が  $hx_i + ky_i + lz_i$  と簡単な式になるのには理由がある。最初に書いたように、実格子の位置を示す  $\mathbf{r}_i$  は反変ベクトルであるが、逆格子の位置を示す  $\mathbf{G}_{hkl}$  は共変ベクトルである。そのため、両者の内積はスカラー量になり、上記のような単純な表式になる ( $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i$  は干渉波の位相を表すため、座標変換で変わっては困るので、スカラーになることは納得できるだろう)。

### 3-21. 有限な数の単位格子からの X 線の散乱 (Laue 関数) : 回折指数 $hkl$ が整数で無ければならない理由

ここで、単位格子が散乱ベクトル方向に  $N$  個並んだときの散乱の式を求めよう。この  $n$  個の単位格子中の電子密度  $\rho_{crystal}$  は、単位格子の電子密度  $\rho_{lat}$  を使って

$$\rho_{crystal}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1, N} \rho_{lat}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)$$

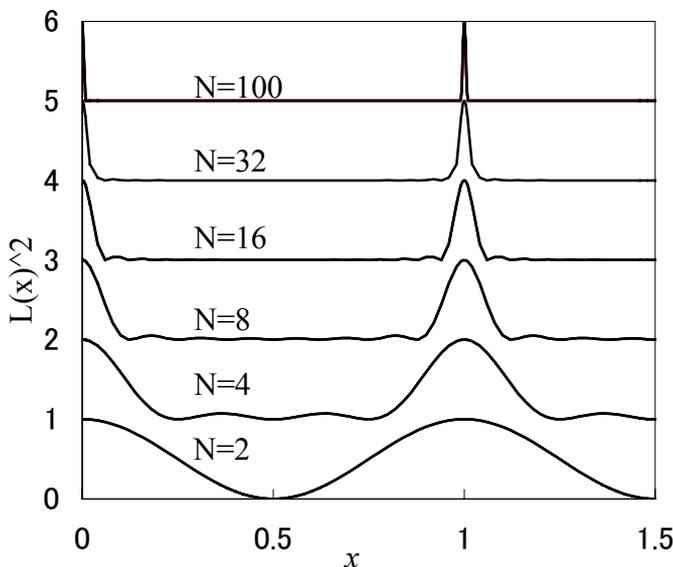
と表される ( $\mathbf{t}_i$  は  $i$  番目単位格子の原点の座標) ので、構造因子は

$$F(\mathbf{G}_{hkl}) = \int \rho_{crystal}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) d\tau = \sum \int \rho_{lattice}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}_i) d\tau$$

$$F(\mathbf{G}_{hkl}) = F_{hkl} \sum_{i=1, n} \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}_i) = F_{hkl} \frac{1 - \exp(2\pi i N \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})}{1 - \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})} = F_{hkl} \frac{\sin(\pi N \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})}{\sin(\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})}$$

となる。ここで  $\mathbf{t}$  は散乱ベクトル方向の単位格子の並進ベクトルである。この最後の分数の項は「Laue 関数」と呼ばれる。

Laue 関数は、 $N$  が大きくなると、 $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}$  が整数になる近傍で非常に鋭いピークを持つ関数になる。格子の並進ベクトル  $\mathbf{t}$  は  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  のいずれかであるから、この条件は回折指数  $h, k, l$  が全て整数のとき、鋭い回折線が観測されるということを意味している。回折強度は  $|L(\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})|^2$  によって決まるので、ためしに、 $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}$  を実数変数  $x$  に置き換えた  $|L(x)|^2 = (\sin(\pi N x) / \sin(\pi x))^2$  の形を調べてみると良い。  $N$  を変えてプロットした図を下に示す。



### 3-22. 複合格子による X 線の回折 : 消滅則

結晶構造因子

$$F_{hkl} = \sum f_i(k) \exp(2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i))$$

を、いくつかの結晶構造について求めてみよう。

(i) 単純格子 :  $(0,0,0)$  に原子散乱因子  $f$  を持つ原子だけがある場合

$$F_{hkl} = f$$

(ii) 体心立方格子 :  $(0,0,0)$  と  $(1/2, 1/2, 1/2)$  に原子散乱因子  $f$  を持つ原子だけがある場合

$$F_{hkl} = f[1 + \exp(\pi i(h+k+l))]$$

この式を注意深く見ると、 $h+k+l=2n$  ( $n$  は整数) の時、 $\exp(2\pi i)=1$  であるから、

$$F_{hkl} = 2f$$

、 $h+k+l=2n+1$  の時、 $\exp(2\pi i)=-1$  であるから、

$$F_{hkl} = 0$$

となる。つまり、体心立方格子では、 $h+k+l$  が奇数の回折線は強度が零になる。このように、単位格子の内部構造 (対称性) に起因して回折強度が正確に零になる回折指数の規則を「消滅則」と呼ぶ。

(iii) 面心立方格子：(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)に原子散乱因子  $f$  を持つ原子だけがある場合、

$$F_{hkl} = f[1 + \exp(\pi i(h+k)) + \exp(\pi i(h+l)) + \exp(\pi i(k+l))]$$

となる。このとき、 $h,k,l$  の全てが偶数か、全てが奇数の場合 ( $h,k,l$  が非混合指数であるという) には

$$F_{hkl} = 4f$$

、 $h,k,l$  が奇数と偶数の両方を含む場合 (混合指数) には

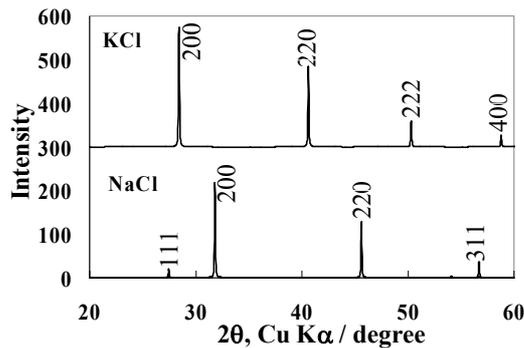
$$F_{hkl} = 0$$

となり、回折線が消滅することを確認しよう。

(iv) 岩塩型構造：NaCl の場合、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  がそれぞれ面心立方格子の位置に存在し、それぞれの位置が (1/2,1/2,1/2) ずれているので、

$$F_{hkl} = (f_{\text{Na}} + f_{\text{Cl}} \exp(\pi i(h+k+l)))[1 + \exp(\pi i(h+k)) + \exp(\pi i(h+l)) + \exp(\pi i(k+l))]$$

となる。消滅則が面心立方格子と同じであることがわかるが、これは、消滅則は単位格子の対称要素によって決まってしまうため、同じ面心立方格子をもつ岩塩型構造では、面心立方格子の消滅則が成立するためである。



また、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が (1/2,1/2,1/2) だけずれているために、 $h+k+l$  が奇数の指数では、 $F_{hkl}$  は  $f_{\text{Na}} - f_{\text{Cl}}$  に比例することがわかる。このことは、単位格子中の原子の配列により、特定の指数の回折強度が弱くなったり、強くなったりすることを意味しており、このような回折線ごとの強度の違いから単位格子の構造を解析するのが「X線結晶構造解析」である。

ここで、KCl の場合にならうかを考えてみよう。 $\text{K}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が持つ電子数はほとんど同じであるから、特に回折指数が小さくて回折角度が低い場合、 $f_{\text{K}}$  と  $f_{\text{Cl}}$  は近い値を持ち、 $h+k+l$  が奇数の指数では、 $F_{hkl}$  はほとんど0になって消滅したように見える。それに対して、NaCl は KCl よりもはるかに強い強度の回折線を示す。ただしこれは、原子散乱因子が似ている原子があるために生じる効果であり、「消滅則」とはいわない。

### 3-23. フーリエ変換と結晶構造解析

構造因子の式

$$F(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\tau$$

は、数学用語で言えば、「 $F(\mathbf{k})$  は  $\rho(\mathbf{r})$  のフーリエ変換」である。このことは一般的に成立し、ある波と相互作用する何らかの密度  $\rho(\mathbf{r})$  をもつ物体に波を照射したとき、その散乱波が干渉した結果は、 $\rho(\mathbf{r})$  のフーリエ変換になる。

このことは逆に、 $F(\mathbf{k})$  を逆フーリエ変換したら  $\rho(\mathbf{r})$  が求められることを意味している。上で説明した構造因子もそれぞれ、

原子の電子密度のフーリエ変換が原子散乱因子

単位格子の電子密度のフーリエ変換が結晶構造因子

という関係にある。つまり、X線回折測定によって回折 X線強度を測定し、それから  $F_{hkl}$  の組を知ることができれば、逆フーリエ変換して単位格子内の電子密度を一意的に決めることができる。しかしながら実際に測定できるのは、複素数としての  $F_{hkl}$  ではなく、その絶対値である  $|F_{hkl}|^2$  だけである。つまり、上の式に出てくる位相因子

$2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  を実験的に決めることはできない。さらに、全ての  $hkl$  についての  $|F_{hkl}|^2$  を測定することもできない。そのため、実際の構造解析では、まず結晶構造の初期モデルをつくり（初期モデルを作る方法については専門書を参考のこと）、そのモデルから得られる位相因子を用いて回折 X 線強度を計算し、測定値に合うように原子位置などを非線形最小二乗法で精密化していく。このため、結晶構造の初期モデルから推定・提案する場合を「構造解析(structure analysis)」(主に単結晶を使って行われる)、後述の Rietveld 法で一般に行われているように、既に報告されている結晶構造から構造パラメータを精密化する場合を「構造精密化(structure refinement)」として区別することがある。

構造モデルがあれば位相因子を計算(推定)することができるため、フーリエ変換を実行することができ、測定した  $|F_{hkl}|$  から実際に 3 次元の電子密度をプロットすることができる。ただし、 $|F_{hkl}|$  で測定していない項を零にしてしまっているため、単にフーリエ変換をすると、「リップル」と呼ばれる振動する電子密度パターンが重畳されてしまい、また、負の電子密度という物理的に意味のないデータも出現し、電子密度の信頼性が悪くなる。そのため、「窓関数」を使うなど、リップルを減らす工夫がされているが、最近では、情報エントロピーの概念を利用して、(リップルが少なくなるように)測定していない  $|F_{hkl}|$  の値を推測して取り込む「最大エントロピー法(Maximum Entropy Method:MEM)」が代わりに使われるようになっており、フーリエ変換を利用した構造解析の精度が上がっている。

また、 $|F_{hkl}|$  として測定の結果得られた  $|F_{hkl}^{obs}|$  と、精密化した結晶構造から計算で得られた  $|F_{hkl}^{cal}|$  からは、少し異なる電子密度が得られる。この差を調べることで、構造モデルのどこが実際とずれているのかのヒントを知ることができる。この両者から求めた電子密度の差をプロットしたものを「差フーリエ図」あるいは MEM を使う場合は「差 MEM 図」と呼ぶ。

ここで、これまで何度か出てきた「格子のフーリエ変換が逆格子」という意味を、もう一度考えてみよう。結晶を表現するのに、格子点  $i$  に何らかの物理量  $\rho_i(\mathbf{r})$  があるとする。これまでは、原子の電子密度として  $\rho_i(\mathbf{r})$  をとっていたわけであるが、これは別に何をとってもかまわない。そこで、 $\rho_i(\mathbf{r})$  のフーリエ変換を  $f_i(\mathbf{k})$

$$f_i(\mathbf{k}) = \int \rho_i(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\tau$$

とすると、

$$F(\mathbf{k}) = \sum f_i(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$$

が得られるわけであるが、格子が無限に続く並進対称性を持つことから、 $F(\mathbf{k})$  は  $\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$  を満たすときのみ、零でない値をとる。 $(h,k,l)$  を 3 次元の座標にとると、零でない  $\mathbf{k}$  の点は、基本ベクトルを  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  とする 3 次元格子において、座標が整数の点のみになる。これが逆格子が「実格子のフーリエ変換」である所以である。X 線回折において消滅則の説明をしたが、逆格子点でも、同じように消滅側によって、 $(h,k,l)$  が整数であっても  $F(\mathbf{k})$  が零になる点が存在する。消滅則を見直してみると、次の関係があることがわかるだろう。

単純立方格子の逆格子は単純立方格子

単純六方格子の逆格子は単純六方格子

体心立方格子の逆格子は面心立方格子

面心立方格子の逆格子は体心立方格子

上の議論で  $\rho(\mathbf{r})$  が電子密度に限らないことから、この関係は X 線回折だけでなく一般に成立する関係である。

### 3-24. X 線回折装置によって測定される回折強度

上記のように、結晶によって回折される X 線の強度は、結晶構造因子の絶対値の自乗に比例する。しかしながら実際の X 線回折測定では、測定系に依存する以下の因子を考慮する必要がある。

- i) 偏光因子(polarization factor)
- ii) 結晶構造因子(structure factor)
- iii) 多重度因子(multiplicity factor)
- iv) Lorentz 因子(Lorentz factor)
- v) 吸収因子(absorption factor)
- vi) 温度因子(temperature factor)

以上を考慮すると、 $hkl$  の回折線の相対強度は次の式で表される。ここで、 $|F_{hkl}|^2, T(\theta)$  以外は測定系に依存する量であり、構造解析の際には、それらを精密に評価して  $|F_{hkl}|^2$  のみを取り出す必要がある(この場合、温度因子  $T(\theta)$  は構造因子に取り込まれた形で得られる)。

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 pLP(\theta)A(\theta)T(\theta)$$

ここで X 線回折における重要な特徴の一つをまとめておく。

1. 回折角度  $2\theta_B$  は格子定数だけで決まる。
2. それに対して、回折線の強度比のほとんどは、格子定数に依存せず、単位格子内の原子座標、つまり原子の部分座標で決まる(結晶構造因子には部分座標だけしか入っていないことに注意しよう)。

他に回折線の強度比に効く因子は、格子定数の違いを通して回折角度が異なることによって影響を与えるだけである。

ここで、実験室で最も使う可能性の高い粉末 X 線回折計を例に、それぞれの因子について説明する。

i) 偏光因子

ひとつの電子によって散乱される X 線の強度が

$$I_{rad} = I_{in0} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2 \sin \phi}{m R} \right)^2$$

で表される (トムソン散乱) ことはすでに述べた。ただしこれは、入射電場の電界ベクトル  $E_z$  の向きに対して角度  $\phi$  の方向、距離  $R$  にある点  $P$  における散乱 X 線強度である。通常測定に使われる入射 X 線は偏光を持たないため、この電界  $E_z$  に垂直な電界  $E_y$  の成分を同じ強度でもつ (入射 X 線の進行方向を  $x$  方向とした)。このときの  $E_y$  と  $P$  のなす角は零であるから、 $E_y$  による X 線の散乱強度は

$$I_{rad} = I_{in0} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2}{m R} \right)^2$$

になる。ここで、 $\phi$  は  $E_z$  と  $P$  のなす角、回折角  $2\theta$  は入射 X 線の進行方向  $x$  と  $P$  のなす角であるから、 $\phi = 90^\circ - 2\theta$  の関係がある。上の 2 つの強度を加えたものが全散乱 X 線強度になるから、その  $\theta$  依存性は

$$P(\theta) = 1 + \cos^2 2\theta$$

で与えられる。これが偏光因子である。

上記の偏光因子はモノクロメータを含まない光学系で有効であるが、入射 X 線にモノクロメータを使う場合は

$$P(\theta) = \frac{1 + x \cos^2 2\theta}{1 + x}$$

理想的モザイク結晶のモノクロメータの場合:  $x = \cos^2 2\theta$

理想的完全結晶のモノクロメータの場合:  $x = \cos 2\theta$

、散乱 X 線にモノクロメータを用いた場合は上記の  $x$  について

$$P(\theta) = 1 + x \cos^2 2\theta$$

という修正が必要になる。

ii) 結晶構造因子  $F_{hkl}$

記述なので省略。

iii) 多重度因子 (multiplicity factor)  $p$

単結晶からの X 線回折では、たとえば、立方晶からの 100 回折線と 010 回折線は、回折角度  $2\theta$  は等しいが、空間的に異なる方向に現れる。ところが、粉末試料を使った測定では、等価な {100} 面の全てからの回折線が同じ  $2\theta$  角度に重畳するので、回折強度が等価な {100} 面の数だけ大きくなる。この因子を多重度因子と呼ぶ。たとえば正方晶では、100 回折線は 100, -1 0 0, 0 1 0, 0 -1 0 の 4 つが同じ回折角度を持つので、 $p_{100}=4$  である。一般的な多重度は、 $hkl$  の指数のうち、等価な指数に関する置換と、指数の負数も同等であることを考慮して順列組み合わせを考えて求めればよい。

立方晶の例:

hkl ( $h, k, l$  がすべて異なり、0 でない):  $h, k, l$  の任意の入れ替えについて  $3 \times 2 = 6$  通り、 $h, k, l$  のそれぞれに + と - の選択肢があるので、さらに  $2 \times 2 \times 2 = 8$  通りの組み合わせがあり、全部で  $p=48$  である。

hk0 ( $h$  と  $k$  は異なり、0 でない):  $h, k, 0$  の任意の入れ替えについて 6 通り、 $h, k$  のいれかの仕方が 2 通り、 $h, k$  に + と - の選択肢があるので、 $p=24$

hh0 ( $h$  と  $k$  は異なり、0 でない):  $h, h, 0$  の任意の入れ替えについて 3 通り、一つ目と 2 つめの  $h$  に + と - の選択肢があるので、 $p=12$

iv) Lorentz 因子 (詳しくは「カリティ X 線回折要論」参照)  $L(\theta)$ 、 $LP(\theta)$

回折装置の光学系に依存する幾何学因子のうち、 $\theta$  に依存する寄与を集めたものを Lorentz 因子と呼ぶ。粉末 X 線回折装置の場合、主に次の寄与を考える。

- a) 回折線が、正確な回折角度  $\theta_B$  からずれた角度にも散乱され、それが積分強度を増大させる効果  $1/\sin \theta_B$  に比例
- b) 回折に寄与する面の数が有限である (粒径が有限である) ために回折線幅が広がって積分強度を増大させる効果  $\cos \theta_B$  に比例 (後述の Scherrer の式を参照)
- c) 回折に寄与できる面の割合が  $\theta_B$  によって変わる効果 (下図の球の表面積に対するグレーの帯状領域の

面積比)

$\cos \theta_B$  に比例

- d) 回折線が角度  $2\theta_B$  方向のすべての方向に球面上の帯状に現れるのに対し、回折線の積分強度を測る検出器が、そのうちのある一定の幅だけしか検出していない効果

$1/\sin 2\theta_B$

以上の効果をまとめると、Lorentz 因子は

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin \theta_B} \frac{1}{\cos \theta_B} \cos \theta_B \frac{1}{\sin 2\theta_B} = \frac{\cos \theta_B}{\sin^2 2\theta_B} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta_B \cos \theta_B}$$

で与えられる。Lorentz 因子と偏光因子を併せて、

$$LP(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta_B}{\sin^2 \theta_B \cos \theta_B}$$

を Lorentz 偏光因子と呼ぶことがある。

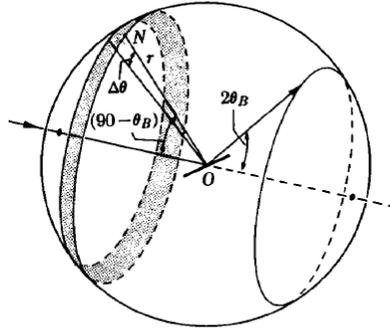


図 4-15 反射 X 線のある円錐に対応する面法線の分布。

- v) 吸収因子  $A(\theta)$

ある物質を X 線が通過するとき、X 線の強度はランベルトの法則(Lambert's law)に従い、

$$I(x)/I_0 = \exp(-\mu x)$$

で減少する。左辺が  $x$  だけ物質中を透過したときの透過強度比であり、 $\mu$  が吸収係数である。

実際に X 線がどの程度吸収されるかは、回折装置の光学系によって変わる。現在一般に使われているブラッグーブレントリーノ光学系では、吸収因子は  $\theta$  に依存せず  $A(\theta) = 1/2 \mu$  になるため、考慮する必要がなくなる。一方、球状試料を用いる単結晶 X 線構造解析などでは、吸収因子を正確に評価し、補正する必要がある。

物質による X 線の吸収係数は、原子の種類と密度だけでほぼ見積もることができる。各元素の X 線吸収係数が密度で規格化されたものがそれぞれの X 線について表になっており (International Tables for Crystallography など)、これを「質量吸収係数」と呼ぶ。大雑把に、吸収係数は物質の電子密度に比例すると考えても良く、つまりは密度が大きくなると吸収係数も大きくなるという一般的傾向がある (電子数が多いということは、質量のほとんどを決めている核子の数も多くなるということ)。

- vi) 温度因子(temperature factor)

これまで、結晶中の原子は、ある座標に静止しているとして議論をしてきたが、実際にはそれらの原子は温度で決まる熱振動をしている。熱振動は、結晶の周期性を乱して回折強度を下げる効果、もとの電子密度を空間的に広げる効果、干渉性の散乱を減少させてバックグラウンドを上昇させる効果などとして働く。回折強度は結晶構造因子の自乗に比例するので、振動する原子の位置を  $\mathbf{r}_i + \delta \mathbf{r}_i(t)$  と書くと、

$$\begin{aligned} I(t) &\propto F_{hkl} F_{hkl}^* = \sum f_i(k) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r}_i + \delta \mathbf{r}_i(t))) \sum f_j(k) \exp(-2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r}_j + \delta \mathbf{r}_j(t))) \\ &= \sum \sum f_i(k) f_j(k) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \exp(-2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\delta \mathbf{r}_i(t) - \delta \mathbf{r}_j(t))) \end{aligned}$$

観測される強度は時間平均であるから、

$$I = \langle I(t) \rangle \propto \sum \sum f_i(k) f_j(k) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \langle \exp(-2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\delta \mathbf{r}_i(t) - \delta \mathbf{r}_j(t))) \rangle$$

最後の時間平均の項について指数関数を展開すると、奇数時の項の時間平均は零になることを考慮して

$$\begin{aligned} \langle \exp(-2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\delta \mathbf{r}_i(t) - \delta \mathbf{r}_j(t))) \rangle &\sim 1 - \frac{1}{2} \langle (2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\delta \mathbf{r}_i(t) - \delta \mathbf{r}_j(t)))^2 \rangle + \dots \\ &\sim \exp\left(-\frac{1}{2} \langle (2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\delta \mathbf{r}_i(t) - \delta \mathbf{r}_j(t)))^2 \rangle\right) \end{aligned}$$

と近似できる。ここで、回折に寄与する原子座標は  $\mathbf{G}_{hkl}$  に平行な成分のみであるから、 $\delta \mathbf{r}_i(t)$  の  $\mathbf{G}_{hkl}$  に平行な成分を  $u_i(t)$  とし、 $i$  原子と  $j$  原子が異なるときにそれぞれの振動に相関が無いとする  $\langle \delta \mathbf{r}_i(t) \delta \mathbf{r}_j(t) \rangle = 0$  の条件を使い、

$2\pi|\mathbf{G}_{hkl}|=4\pi\sin\theta/\lambda$ を $Q$ と書く(今まで出てきた散乱ベクトルに $2\pi$ を掛けたもの)と、

$$I \propto \sum \sum f_i(k)f_j(k)\exp(2\pi\mathbf{G}_{hkl}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j))\exp\left(-\frac{1}{2}Q^2\langle u_i^2\rangle\right)\exp\left(-\frac{1}{2}Q^2\langle u_j^2\rangle\right)$$

が得られる。このことは、結晶構造因子を

$$F_{hkl} = \sum f_i(k)\exp(2\pi\mathbf{G}_{hkl}\cdot\mathbf{r}_i)\exp\left(-\frac{1}{2}Q^2\langle u_i^2\rangle\right)$$

と書ける事を意味している。ここで、

$$M_i(\theta) = \frac{1}{2}Q^2\langle u_i^2\rangle$$

として

$$T(\theta) = \exp(-M(\theta))$$

を温度因子と呼ぶ。この挙動については、次のようにして理解することができる。回折角度が高くなると、回折に寄与する回折面間隔 $d_{hkl}$ は小さくなるが、それに対して熱振動振幅は変わらない。つまり、回折角度が高くなるほど熱振動による周期性の乱れの効果は大きく出て、指数関数の依存性で回折強度が弱くなる。 $M(\theta)$ の正確な形を求めることは簡単ではないが、Debyeは立方対称な構造に対して

$$M(\theta) = \frac{6h^2T}{mk\Theta^2}\left[\phi(x) + \frac{x}{4}\right]\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2$$

の近似式を与えた。 $h$ はプランク定数、 $m$ は原子の質量、 $\Theta$ はDebye温度、 $x=\Theta/T$ である。

上述のように、 $M(\theta)$ は $\mathbf{G}_{hkl}$ 方向の原子の平均自乗変位と関係がある。そのため、原子の振動に異方性があれば、 $M(\theta)$ も方向によって変わり、テンソルとして $M_{ij}(\theta)$ で表される。実際には温度因子を $M_{ij}(\theta)$ で表すことは稀で、

$$M_{ij}(\theta) = B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2$$

としたときの $B$ で表す。 $B$ は原子の振動変位が等方的であると仮定したときのパラメータで「等方性熱振動パラメータ (isotropic thermal parameter)」と呼ばれ、反射面に垂直な方向への原子の平均自乗変位 $\langle u_i^2\rangle$ と $B=8\pi\langle u_i^2\rangle$ の関係がある。

原子の振動変位が各方向で異なるとするときには、温度因子を次の形

$$T(\theta) = \exp\left(-\left(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{12} + 2kl\beta_{23} + 2lh\beta_{31}\right)\right)$$

で表した $\beta_{ij}$ を「異方性熱振動パラメータ (anisotropic thermal parameter)」として用いる。この表現の $\beta_{ij}$ はテンソルであるが、2の係数をまとめて $2\beta_{12}$ など $\beta_{12}$ などと書いている論文もあるので注意が必要である。

### 3-25. 結晶構造を決める一般的な手順

1. 単結晶を成長させる
2. 単結晶 X 線回折測定を行い、面方位を決める: Laue 法
3. 晶系、ブラベー格子、空間群を決める: ワイセンベルグカメラ、プリセッションカメラ
4. 回折線(スポット)に回折指数  $hkl$  をつける
5. 回折角度から面間隔  $d_{hkl}$  を求める
6.  $hkl$  と  $d_{hkl}$  の関係から、格子定数を決める: 最小二乗法, Pawley 法など
  - ◎4~6: 頻繁に使う機会がある
7. 密度と化学組成を測定し、単位格子中の化学式量を決める
8. 可能な空間群と単位格子中の原子数から、可能な Wyckoff 位置を選び出す
  - ・場合によっては、この時点ではほぼ結晶構造モデルが決まる。
  - ・その他の多くの場合、ここからがパズル
9. 結晶構造モデルが決まったら、可変な構造パラメータを、測定した構造因子 $|F_{hkl}|^2$ に一致するように精密化する
  - ◎粉末構造解析で使う機会がある
10. 場合によっては、Fourier 法、MEM 法により電子密度を計算し、実測値との比較を行いながら、「より確からしい」結晶構造を決定していく

### 3-26. 粉末 X 線構造解析: Rietveld 法

上記の知識を使うと、X 線回折図形の測定から、試行的な結晶構造モデルからスタートして、結晶構造の精密化、決定が可能になる。通常、粉末 X 線回折のデータを使うと、複数のピークが重なるために個々の $|F_{hkl}|$ の精密測定が難しく、また、測定できる  $hkl$  範囲も狭いため、粉末 X 線回折のデータから結晶構造モデルをゼロから作ることは難しい。そのため一般には、未知試料の構造を決めるには、単結晶を用いて測定したデータによる単結晶構造解析が必要である。

それに対して、粉末 X 線回折図形のバックグラウンドやピーク図形を適当な関数で近似し、それらのパラメータと結晶構造パラメータから X 線回折図形をシミュレーションした回折図形が実測図形に一致するようにこれらパラメータを非線形最小二乗法で精密化する方法が Rietveld 法であり、実験室レベルでの構造精密化手法として一般的な方法となっている。下の図に典型的な Rietveld 解析の結果を示すが、一番上に測定した XRD 図形と精密後の結晶構造とプロファイルパラメータで計算した XRD 図形を重ね、中段に回折線の位置を縦棒で示し、下段に実測と計算した XRD 図形の差をプロットしている。最近では放射光のように短波長、高強度 X 線を使うことにより、Rietveld 法でも高精度の構造解析が可能になってきている。

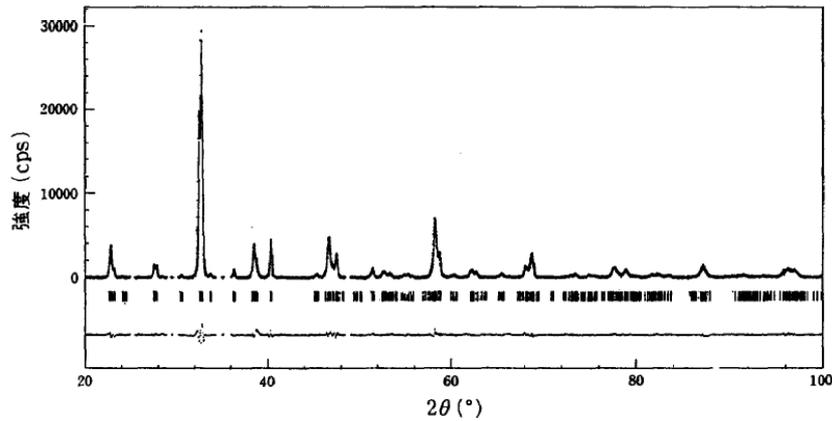


図 4.6.1 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> の X 線リートベルト回折パターン<sup>26)</sup>

### 3-27. 薄膜 X 線法

通常の粉末 X 線回折法では、散乱ベクトルが試料表面に垂直になるように、常に試料と入射 X 線の角度  $\omega$  が回折角度  $2\theta$  の 1/2 になるようにして測定する。しかしながらこの場合は、回折角度によって試料への X 線の入射角が決まってしまう。X 線の浸入長よりも薄い薄膜の測定をする場合には、このような入射角では、ほとんどの X 線が透過してしまい、試料の回折線を感度良く測定できない。そのため、薄膜試料の測定では、X 線を試料表面に非常に浅い角度 ( $\omega \leq 0.6^\circ$ ) で入射することにより、試料中の「走行長」を稼ぎつつ試料表面からの浸入「深さ」は浅くして、なるべく基板の影響を受けずに、試料からの回折線を感度良く測定する工夫がされている(低角入射 X 線回折、glancing angle X-ray diffraction, grazing angle X-ray diffraction, grazing incidence X-ray diffraction と呼ばれる)。通常の粉末 X 線回折法では、発散 X 線を使って集中光学系を採用することにより感度と分解能を上げていると述べたが、この場合には  $2\theta / 2 = \omega$  の関係が必要である。そのため、低角入射 X 線回折法では集中光学系は使えない。また、浅く入射しても試料に X 線があたるように、平行 X 線が使われる。

### 3-28. 小角散乱法

後述のように、X 線による測定では、例えば非晶質物質中における原子の動径分布の測定などもできる。同様の原理により、1~200nm 程度の空孔やクラスターなどの構造がある場合には、 $2\theta$  が  $5^\circ$  程度よりも小さい領域に構造を反映した散漫散乱パターン (ハロー) が観測される。このような場合には、平行 X 線を試料に透過させ、小角度の  $2\theta$  方向に散乱される X 線強度を測定する小角散乱法 (small-angle X-ray scattering) が使われる。

### 3-29. 他の回折法との比較：軽原子を含む結晶、磁気構造、表面の解析と、運動学的理論と動力学的理論

結晶による散乱は、波長が格子定数と同程度であれば起こりうる。そのため、X 線 (電磁波) 以外にも、中性子や電子を使った回折測定が行われる。特に中性子回折の場合、X 線と比べて次のような特徴がある。

- X 線の散乱は主に電子によるため、散乱能(原子散乱因子)はほぼ原子番号に比例する。そのため、軽い原子—例えば H, C, O など—の検出能が非常に低い。特に、電子を持たない H<sup>+</sup> は原理的に検出できない。それに対して中性子の場合には、主に核スピンによって散乱されるため、軽い原子でも、核スピンを持つ同位体を使うと高感度の構造解析が可能である。
- X 線も磁気原子・イオンと磁気相互作用を持つが、散乱能が小さいために磁気構造の議論はできない。中性子はスピンを持つため、磁気的な相互作用が強く、磁気配列構造の決定が可能である。
- 中性粒子であるため、物質の透過能が遥かに大きい。

以上の特徴により、X 線回折と中性子回折は対象とする物質の構成元素と調べたい構造 (磁気秩序など) によって使い分けることにより、相補的な情報を与える。

電子を使った回折は X 線と似ている部分も多いが、電子線は数 Å まで絞ることができるため、透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope) とあわせて、極微小領域の構造解析が可能である (TED: transmission electron diffraction)。また、X 線よりも物質による散乱能が高く、侵入長は電子線の運動エネルギーによって変えることができるため、最表面、表面近傍の構造を調べる目的でも使われる。侵入長の小さい低速電子を垂直入射し、背面反射の回折像を調べる LEED (low energy-electron diffraction) や、エネルギーは高いが低角度入射させることによ

って表面構造の分析をする RHEED (reflection high-energy electron diffraction)などが使われている。

X 線回折の理論では、X 線が電子によって一度しか散乱されないと仮定した。これは、X 線と電子の相互作用が比較的弱いから、多くの場合にはこの仮定が成立するためである。このような仮定に基づく回折理論を「運動学的理論(kinematical theory)」という。それに対して電子-電子相互作用は非常に強いため、電子回折では、この仮定が成立せず、複数回の散乱を受けることを考慮する必要がある。このような理論を「動力学理論(dynamical theory)」という。この結果、結晶構造因子から消滅すると考えられる指数の回折線が、強度は非常に弱くても現れることがあるため、電子回折では、上述の消滅側を鵜呑みにしてはいけない。同様のことは、大きな結晶子、例えば単結晶シリコン、の試料からの X 線回折でも観測される。

### 3-30. 結晶の大きさ (結晶子径)、不均一歪、均一歪

粉末 X 線回折測定をすることにより、格子定数、結晶構造だけでなく、結晶の大きさや歪なども知ることができる。私たちが扱っている材料の多くは、小さい結晶が結晶方位の規則性を持たずに集まっている多結晶体 (セラミックや金属で焼成して焼き固めた材料の場合、焼結体ともいう) や粉末である。また、一見単結晶に見えても、実はその中に向きが少しずつ違う、もっと小さいサイズの単結晶から構成されている場合も多い。あるいは、結晶中に欠陥がある場合、X 線に干渉できるサイズは小さくなる。これらのような場合、X 線回折からわかる結晶の大きさというのは、X 線が干渉できる規則性を持った結晶の大きさになり、一般に、電子顕微鏡などで見たときの結晶粒などの大きさよりも小さい。このような可干渉領域の結晶を「結晶子(crystallite)」と呼び、一般の「結晶(crystal)」と区別する。そのため、X 線回折法で測定された結晶サイズを「結晶子径」という。

結晶子サイズの効果は回折線幅  $\Delta 2\theta$  (X 線回折測定の横軸は、通常  $2\theta$  をとることに注意) にあらわれ、結晶子径が小さくなると回折に寄与する面の数が減るため、回折線幅が増大する。この関係は

$$\Delta 2\theta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}$$

と表され、ある回折線の回折角度  $\theta$  と回折線幅  $\Delta 2\theta$  から結晶子径がわかる。ここで、 $K$  は定数で、回折線幅を「 $2\theta$  の半値全幅」でとるときには  $K=0.9$  である。このようにして結晶子径を求める方法を「Scherrer 法」と呼ぶ。

しかしながら、Scherrer 法では回折線によって異なる結晶子径を与えることが多く、特に高角度の回折線では結晶子径を過小評価する。この理由の一つは、不均一歪など他の要因も回折線幅に影響を与えるためである。

結晶子中の歪は、均一歪と不均一歪に分けられる。均一歪は、応力や組成ずれなどによって結晶子中の全ての結晶格子の格子定数が同じように変化をしているもので、その影響は格子定数の変化を通じて回折角度だけを変え、回折線幅には影響を与えない。不均一歪は、結晶子中の格子定数が場所によって分布を持つものであり、不純物や欠陥の不規則な分布などによって引き起こされる。この場合、不均一歪の幅を面間隔の分布  $\Delta d_{hkl}$  として考えると、

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

の式から

$$\Delta d_{hkl} / d_{hkl} + \cos \theta / \sin \theta \Delta \theta = 0$$

が得られる ( $d$  を  $d + \Delta d_{hkl}$  に変えたときに  $\theta$  がどれだけ変化するかを求める。数学手順としては、ブラッグの回折条件の式の対数を取って微分をとることに対応する)。これから、

$$\eta = \left| \Delta d_{hkl} / d_{hkl} \right| = \left| \Delta \theta \right| \cot \theta$$

が得られる。実際に測定される回折線幅は、この式と Scherrer の式の和でよく説明できることが確認されている。

$$\Delta 2\theta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 2\eta \tan \theta$$

この式を変形すると、

$$\Delta 2\theta \cdot \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 2\eta \sin \theta$$

となり、 $\Delta 2\theta \cdot \cos \theta$  を  $\sin \theta$  に対してプロットすると、直線になることがわかる。この傾きから不均一歪  $\eta$  が、Y 軸との切片から結晶子径  $D$  が求められる。このプロットを「Hall プロット (W.H. Hall, J. Inst. Metals, **75**, 1127 (1950))」と呼ぶ。

ただし、これらの測定の場合、質の良い試料 (結晶子径が大きくて不均一歪みが小さい) ほど、装置固有の分解能による誤差が問題になる。そのため、必ず、装置固有のピークの広がり方 (これを「装置関数」と呼ぶ) を補正する必要がある。具体的には、なるべく質の良い標準試料についてピーク形状を測定し、本来のそのピーク形状が幅のないデルタ関数であると仮定し、実際の試料のピーク幅を補正したりする方法が用いられる。簡便法として、標準試料の回折線幅を  $W_r$  とし、試料の回折線幅を  $W_s$  としたとき、本来の試料の回折線幅  $W$  を

$$W^2 = W_s^2 - W_r^2$$

で近似することがされている。正確には、装置関数を用いて「デコンボリューション」という数値解法により、本来のピーク形状を求めてから試料自身の回折線幅を測定する。最近では「Fundamental parameter 法」と呼ばれる、装置の光学系を考慮した理論解析により回折線プロファイルを直接計算して試料自身の回折線幅を知ることができるようになっている。

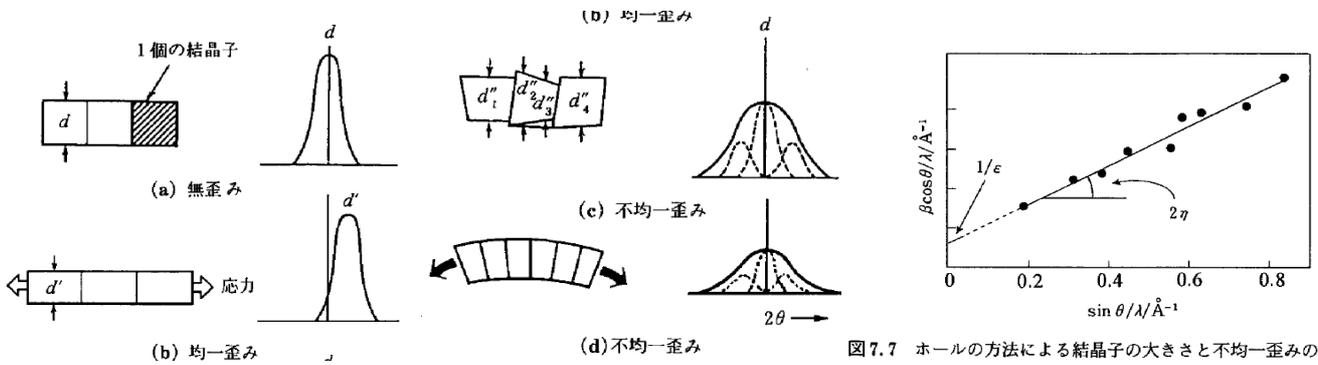


図 7.7 ホールの方法による結晶子の大きさと不均一歪みの解析例。

### 3-31. 結晶、アモルファス（非晶質）、準結晶

これまでは並進周期構造がある「結晶」による X 線の回折だけを扱ってきたが、ここで次の疑問を考えてみよう。

- ・ 周期構造の無い非晶質物質からの X 線の回折はどうなるのか
- ・ 並進周期構造がないと回折は起こらないか

非晶質物質からの回折についてはまず、結晶子径を小さくしていくと何が起こるかを考えよう。Scherrer 法の項で説明したように、結晶子径が小さくなると回折線幅が広くなり、たとえば Cu  $K_{\alpha}$  線を使った場合に  $2\theta = 30^\circ$  の回折線幅は、 $D=10\text{nm}$  で  $\Delta 2\theta = 0.8^\circ$ 、 $D=3\text{nm}$  で  $2.7^\circ$ 、 $D=1\text{nm}$  で  $8.2^\circ$  になる。実は、典型的な非晶質物質である  $\text{SiO}_2$  ガラスは、 $2\theta = 20^\circ$  付近に幅広いピーク（ハロー(Halo)という)をつくり、 $D=1\text{nm}$  における回折線幅はこれと同程度になる。

注意が必要だが、上のことは、非晶質の構造が非常に小さい結晶の構造として説明できるという意味ではなく、 $D=1\text{nm}$  程度より小さい結晶を X 線回折で非晶質と区別することは難しいということを述べているに過ぎない。実際、非晶質物質で観測されるハローは大きな非対称性を持ち、また、 $20\sim 30^\circ$  付近に現れる第一ハローの他、高角度側に複数のハローを示す。第一ハローの位置は対応する結晶の回折角度に近いことも多いが、全体につじつまの合う対応をさせることはできない。非晶質の構造を非常に小さい結晶構造の集まりとして説明する「protocrystal モデル」が提唱されたこともあるが、一般には受け入れられていない。

実は、非晶質物質においても、原子の配列は完全に不規則ではないのである。特に、最近接原子（イオン）間距離は、原子（イオン）半径で決まる結合距離に近く、また、その配位構造も結晶における配位構造やポーリングの規則に従う配位構造をとる傾向にある。このように、最近接原子（イオン）間においてある種の構造規則性があることを「短距離秩序性(Short range ordering)がある」という。それに対して、結晶のように非常に長い距離（結晶子径）で並進対称性のような構造規則性があることを「長距離秩序性(Long range ordering)がある」という。この中間で、第二近接以降の構造規則性を「中距離秩序(Medium range ordering)」と呼ぶ。

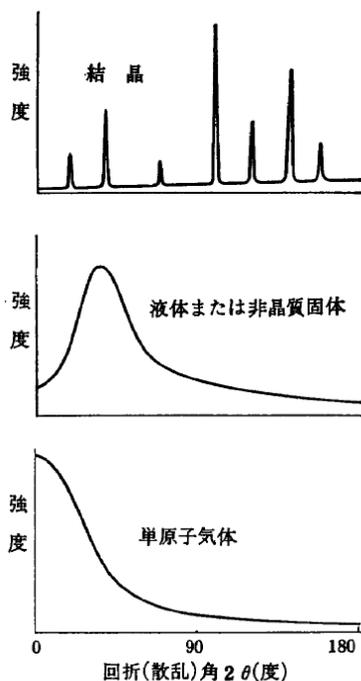


図 3-18 結晶質固体、非晶質固体または液体および単原子気体による X 線散乱の比較。

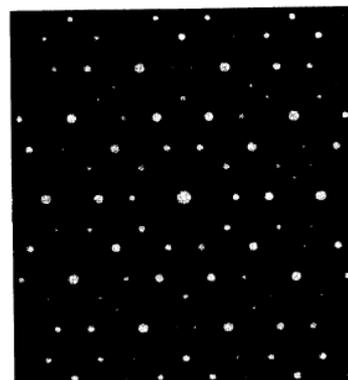


図 4-1 Al-Mn 系準結晶から得られる 10 回対称の電子回折パターン。

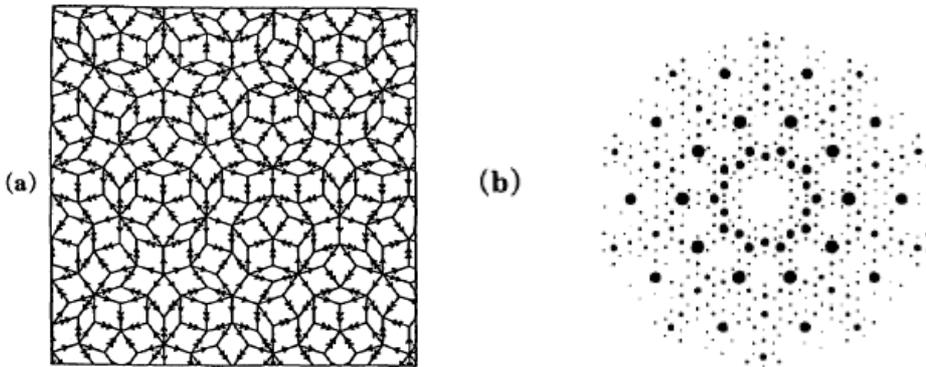
非晶質物質においては結晶による回折のように鋭い多数の回折線が観測されることは無いが、短距離秩序や中距離秩序があるため、上述のようにいくつかの幅広いハローが観測される。既述のように、X線回折図形は物質中の電子密度のフーリエ変換であり、非晶質物質から得られた回折図形を逆フーリエ変換することにより、もとの物質の電子密度に関する情報を得ることができる。実際に得られるのは「動径分布関数(radial distribution function)」 $R(r)$ であり、ある原子を中心にして、それから距離 $r$ にいくつの電子があるかを、全ての原子について和をとったものになる。一般に $R(r)$ には比較的小さい $r$ の位置に明確なピークが現れ、これが第一近接原子との距離に対応する。より大きい $r$ にピークが認められることもあり、第二近接以降にある程度の規則構造が残っていることがあることもあるが、 $r$ が遠くなるほどピーク構造は不明瞭になり、消失していく。つまり、非晶質物質には長距離秩序性がないことを示している。このように、短距離秩序と長距離秩序は、X線などの回折測定によって知ることが比較的容易である(あるいはEXAFS, ESR, NMRなどの方法もある)。一方、中距離秩序に関しては明瞭に観測されないことも多く、決定的な構造観測手段はないことが非晶質物質の構造研究の課題になっている。

上図には、液体・非晶質物質のX線回折図形を示しているが、これら物質中では、最近接原子間の距離に一定の規則性があるため、明瞭なハローが認められる。それに対して気体では、ハローも観測されなくなる。気体と液体の違いが短距離秩序の有無で説明される所以である。

2つめの疑問に関しては、実は、1980年頃までは、物質から5回対称、10回対称の回折図形が得られるとは考えられていなかった。これは、並進対称性と両立する回転軸が $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$ だけであるためであり、この結論は数学的に完全に正しい。ところが、1980年代初頭、イスラエルのShechtmanらは、急冷したAl-Mn合金から上右図のような10回対称の回折パターンを観測した。他の方向の回折パターンは5回対称を持っており、この物質が正20面体対称を持つことを明らかにして1984年に発表し、大騒ぎになった。

実は、5回、10回対称を持つ図形だけでも空間を埋め尽くすことができることは、下記のペンローズ格子などで知られていたが、これらの図形には並進対称性がないので、結晶の対称性としては無視されてきた。その後の研究から、これらの対称性は、4~6次元の結晶格子を3次元に投影した構造として理解することができ、この高次元の並進対称性を反映して、これらの物質でも回折図形が現れることが確認された。この際、回折線は4~6個のミラー指数で指定されることになる。

これらの物質は、3次元並進対称性がないという理由によって結晶には分類されず、「準結晶(quasi crystal)」と呼ばれる。しかしながら、結晶構造ではなく準結晶の方が熱力学的に安定相である物質も確認されており、必ずしも準結晶が準安定相であるわけではない。現在では、「正20面体」準結晶の他、「正10角形」、「正8角形」、「正12角形」準結晶が確認されている。



(a)ペンローズ格子と、(b)その回折図形 (「結晶、アモルファス、準結晶」)

準結晶ではないが、結晶中においてある波数の格子振動の振動変位が凍結されることがあり、波数が0でなく逆格子ベクトルの整数倍にも一致しない場合、凍結された格子振動の波数に対応する回折指数を含めて4つ以上の指数を使わないと回折線に指数付けができない場合がある。このような相を「不整合相(incommensurate phase)」と呼び、構造相転移で現れる熱力学的安定相である。不整合相に対して、通常の結晶や、逆格子の整数倍の波数が凍結されて超格子構造をとるものを「整合相(commensurate phase)」という(時間があれば、誘電体の講義で述べる)。

### X線回折学のまとめ

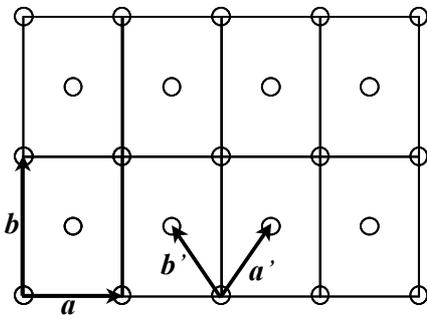
- 1) X線は主に電子によって散乱される。
- 2) X線の干渉強度は電子密度のフーリエ変換で表される。
- 3) 電子密度を球形の原子の電子密度の和に分解することができる。

その結果、原子の電子密度のフーリエ変換として「原子散乱因子  $f(\sin \theta / \lambda)$ 」が定義される。

原子散乱因子は、一つの電子によってどの角度にどれだけX線が散乱されやすいかを示す因子で、電子数が多くなるほど大きくなる。

- 4) 単位格子一つによってどれだけ X 線が散乱されやすいかを示す因子が結晶構造因子  $F_{hkl}$ 。  
結晶構造因子は原子散乱因子と原子の部分座標、回折指数  $hkl$  によって決まる。  
複合格子などでは、特定の関係を持つ  $hkl$  の回折指数の結晶構造因子  $F_{hkl}$  が零になる。これを「消滅則という」
- 5) 消滅則から空間群を限定できる。
- 6) 単位格子が周期的に並んでいることから、 $h, k, l$  が整数のときのみ、鋭い回折線が観測される。
- 7) 回折強度は  $|F_{hkl}|^2$  に比例する。そのため、 $hkl$  回折線間の相対強度は、主に単位格子内の構造(原子の種類と部分座標)できまる。
- 8) 回折角度は格子定数だけで決まる。
- 9)  $F_{hkl}$  を知ることができれば、結晶構造(原子の種類と部分座標)を知ることができる(結晶構造解析)。
- 10)  $F_{hkl}$  に対する原子の寄与は、重い原子ほど大きい(原子散乱因子が大きい)。  
そのため、X 線結晶構造解析では、軽い原子の位置を決めることは難しい。
- 11) 原子番号が近い原子・イオンは、X 線回折では同じように見える。  
KCl で奇数指数の回折線が出ない理由
- 12) X 線回折法により回折線の指数、回折角度、強度(結晶構造因子)を測定することにより、結晶構造解析ができる。
- 13) X 線回折法では電子密度を測定するため、軽原子の感度が低い。
- 14) 中性子回折法では核スピンを測定するため、核スピンの大きい同位体を使うことで軽原子でも高精度分析が可能。
- 15) 電子回折法では、電子線を細かく絞れるため、数Åの領域の分析が可能。ただし多重散乱を考慮する必要がある。
- 16) 3次元の並進対称性を持たないが回折現象の生じる物質がある(準結晶)。

## 第9回講義 レポート課題



2次元面心直方格子について次の問いに答えよ。

- (ア) 結晶構造因子  $F_{hk}$  を求めよ
- (イ)  $F_{hk}$  がゼロになる条件(消滅則)を求めよ
- (ウ) ブラベー格子の基本ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  から逆格子をつくれ(基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)
- (エ) (ウ)の逆格子点のうち、消滅則で  $F_{hk}=0$  となる逆格子点を消した図をつくれ
- (オ) 基本単位格子(格子点をひとつしか含まない)の基本ベクトル  $\mathbf{a}', \mathbf{b}'$  から逆格子をつくれ(基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)

解答:

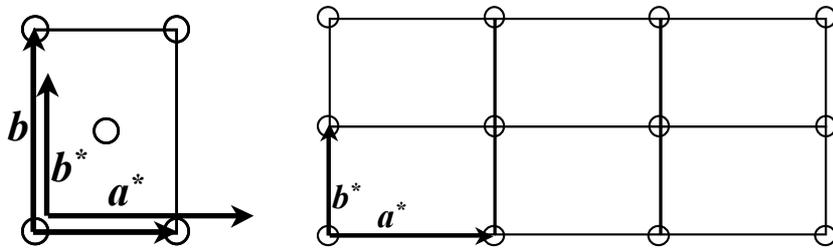
- (ア) 結晶構造因子  $F_{hk}$  を求めよ

$$2 \text{次元での結晶構造因子: } F_{hk} = \sum f_i(k) \exp(2\pi i(hx_i + ky_i))$$

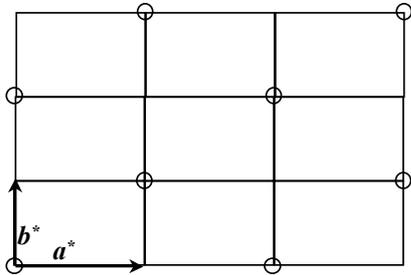
(0,0)と(1/2,1/2)に原子散乱因子  $f$  を持った原子がある。

$$\text{結晶構造因子 } F_{hk} = f[1 + \exp(\pi i(h+k))]$$

- (イ)  $F_{hk}$  がゼロになる条件(消滅則)を求めよ  
 $h+k=2n+1$  の時、 $F_{hk} = 0$
- (ウ) ブラベー格子の基本ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  から逆格子をつくれ(基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)



(エ) (ウ)の逆格子点のうち、消滅則で  $F_{hk}=0$  となる逆格子点を消した図をつくれ



(オ) 基本単位格子(格子点をひとつしか含まない)の基本ベクトル  $a', b'$  から逆格子をつくれ  
(基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)

