X線構造解析を始めよう (1)

1. 逆格子と回折いろは

千葉大学理学部 野田幸男

Yukio NODA: ABC of a Reciprocal Lattice and Diffraction

Fundamental aspects of a reciprocal lattice and a diffraction experiment are lectured to fresh persons who want to come into the field of crystallography.

1. 逆格子は簡単かんたん

この入門シリーズでは、卒業研究に配属された学部4年生や修士になりたてのかたがたが読んで役にたつことを目指しています。年をとった先生方は読まないでください。こっそり読むのはけっこうですが、この記事は厳密ではないという批評もこっそりお願いします。

まずは、逆格子と回折です。皆さんが結晶関係の研究室に入ってきてまず戸惑いを覚えるのは、これでしょう。でも、逆格子などは簡単なものです。例えばこんなものです。「つるとかめがあわせて10ぴきいました。足は全部で30本です。つるとかめはそれぞれ何ぴきですか」。ご存じ、つるかめざんです。どう計算しますか。「連立方程式を使えばこんなものは簡単かんたん」、ですね。でも、こう言う人もいるはずで、「鶴亀算は鶴亀算で解かないと」。趣味の世界はおいておきましょう、わかればよいと思う人には連立方程式でよいと思いませんか。研究室の黒板の前でえらい先生と議論をしていて、先生が、「きつこうなるよ」、とすらすらと答えていく、これに尊敬の念をいだくことはありませんか(あまりないか)。そんなときはきつと、先生の頭のなかでは計算の簡単な逆格子で考えていて、口からは難しそうに実格子でしゃべっているのです。逆格子は結晶や回折の実験を行うときに一番簡単な計算方法をあたえることがこの入門書を読むとすぐにわかります。この入門シリーズは1時間で理解できる「逆格子と回折の虎の巻」です。逆格子ざらいは食わずざらい、まずは1時間この記事を読んでください。

2. 回折は簡単な幾何学で

それでは、次のような場合を考えてみましょう。運動量 p_i をもった粒子が結晶に衝突して p_f で散乱された場合です。いきなり「運動量」などが出てきたからといって驚かないでください。高校生レベルの話ですから。粒子としては中性子や電子のような本当の粒子でもよいし光

子でもよい。X線回折をやっている人はフォトン、つまり光子ですね。運動量は波の性質としての波動ベクトル k と $p = \hbar k$ で結びつけられますので、 p であらわせずに k であらわすほうが何かと便利なが多く、ここでもそうします。運動量がきまるとエネルギーは簡単にもとまります。中性子のような粒子だと $E = p^2/2m$ ですが、光子のときは $E = h\nu = hc/\lambda$ ですから $E = c\hbar k$ となります。これは、波動ベクトル k が波長と $k = 2\pi/\lambda$ で結び付いていることと $\hbar = h/2\pi$ の関係を知っていれば簡単に求まりますね。 k はベクトル k の大きさです。物質波の考えからすべて波だと考えれば、波動ベクトル k をつかって議論するかぎりX線も粒子線も同じだと思ってください。決して、X線しかわからないと言わないでください。

図1aのような場合は k_i という波動ベクトルで入射して k_f という波動ベクトルになって散乱されたわけですが、 k_i のほうが k_f より大きいので粒子はエネルギーを失っています。逆にいうと、結晶がエネルギーをもらっています。例えばそれにより格子振動が発生したとしたら、フォノンを生成したと言います。波長が1 Åの中性子のエネルギーは82 meVですが室温程度の格子振動も30 meV程度ですのでこのエネルギーのやり取りがあると図1aのように波動ベクトルの大きさは十分測定にかかるぐらいに変化します。つまり、 k_i と k_f の長さが違います。この図が理解できれば実は「中性子非弾性散乱実験」で行っていることが理解できるのですが、まずはX線にしかなじみのない人のために、このことは後にまわすこととします。X線のような光子だと上のはなしとはだいぶ事情が違います。 h や c の定数をいれて計算するとわかるように波長が1 Åのフォトンのエネルギーは12.4 keVです。このフォトンが10 meV程度エネルギーを失ってもほとんどわかりません。12 keVのフォトンを入射して11.99999 keVで散乱されたとしても、これは12 keVで散乱されたに近似してそれほど間違いではありません。つまり、弾性散乱の近似です。これが図1bに描いたもので、 k_i と k_f の長

図1 粒子が運動量 p_i で結晶に入射して運動量 p_f で散乱した場合を波動ベクトルで描いたもの。a) 入射ベクトル k_i と散乱ベクトル k_f の大きさが違う場合、b) 入射ベクトル k_i と散乱ベクトル k_f の大きさが同じ場合。

さが等しくなっています。このときにはもちろん、結晶とはエネルギーのやりとりがないので、上で述べたようなフォノンなどというものもいっさい入ってきません。単結晶のX線の実験はこの図が理解できれば簡単にできます。 k_i と結晶の軸との間の角度を ω と名付けます。つまり、入射X線に対して結晶を何度まわすかという値です。ここではとりあえず、図1の縦線と横線は結晶に付随した「軸」とだけ言っておきましょう。散乱していくX線の散乱角度は 2θ と名付けられます。散乱X線の強度を測定するには、入射X線（ダイレクトビームという）から 2θ の角度にカウンターを置けばよいわけです。もちろん、ここまでの議論では本当にこの方向にX線が有限の強度をもって散乱してくるかどうか保証の限りではありませんが、散乱強度がどうなるかは後で考えましょう。図1ではわかりやすくするために2次元平面で描いていますが、 k_f の方向がこの面から外れて3次元的になるのが一般的です。 k_i を固定して可能な k_f の方向をすべて描けば球となります。これが回折球とかLaue球と呼ばれるものです。図1のような2次元の図だと円になります。

まだ、計算機が存在しないときにはX線回折の実験をするには必ず図1bのようなものを描いて実験しました。コンパスと定規と分度器が単結晶X線回折実験の必需品だったのです。分度器で図の上の角度をはかってその角度に結晶とカウンターを手で持っていき、計数回路のスイッチを押す。これが学生の重要な仕事でした（これだけで卒業できた良き時代です）。もちろん、ちゃんとした実験では、あらかじめ計算センターで大型計算機を使い正確な計算をしておきます。でも、1週間待って帰ってきたプリンター用紙にただ1行Fatal Errorなどというのはしょっちゅうでしたが、今でも私は実験しながら考えるときには図1のようなものを必ず描きます。

3. 逆格子で計算が簡単に

図1bの運動量保存則を考えましょう。エネルギーは $E = c\hbar k$ であり $|k_i| = |k_f| = k$ なので保存しています。運動量保存則は、 $p = \hbar k$ であることを思い出すと

$$d^*_{hkl} = k_f - k_i \quad (1)$$

です。 $\hbar$ で両辺を割っています。 $\hbar d^*_{hkl}$ は運動量と同じ次元を持っています。本当の運動量と少し違い、結晶運動量と呼ばれていますがあまり気にしないでください。 d^*_{hkl} は k と同じ次元を持った量でともに $\text{\AA}^{-1}$ となり長さの逆の次元を持っています。

一般に、三次元空間の任意のベクトルは三つの一次独立なベクトルの一次結合で表わせます。大学一年の数学でたしか習いましたね。例えば通常のベクトルを単位長さの直交する三つの単位ベクトルで

$$A = a_1\hat{x} + a_2\hat{y} + a_3\hat{z} \quad (2)$$

と表わすようなものです。そこで、 d^*_{hkl} を長さの逆の次元を持つ三つの一次独立なベクトルの一次結合で表わしてみましょう。どんな一次独立なベクトルでもよいのですが一番便利なものを選べば良いでしょう。これを仮に a^* 、 b^* 、 c^* としましょう。べつに、単位ベクトルである必要もないですし直交している必要もありません。ただ、便利なものであればそれにこしたことはありません。そこで、次のようなベクトルを定義しましょう。

$$\begin{aligned} a^* &= 2\pi \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} & a^* &= \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} \\ b^* &= 2\pi \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} & b^* &= \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} \\ c^* &= 2\pi \frac{a \times b}{a \cdot b \times c} & c^* &= \frac{a \times b}{a \cdot b \times c} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 a 、 b 、 c は結晶の単位胞の基本ベクトルで、結晶の並進対称性を代表しています。なぜ上のように定義

すると便利かはすぐにわかります。分母の $a \cdot b \times c$ は結晶の単位胞の体積 V そのものです。左側にしたのが 2π を含んだ定義で固体物理でよく使われます。右側には結晶学でよく使われる 2π を含まない定義です。間違いを起こしそうなときはこのように、左に 2π を含んだ表現を、右側に 2π を含まない表現を書くこととします。これは、単に流派だと思ってください。表千家と裏千家のようなものです。どちらの流儀を使っても結構ですが、二種類の流派があることだけは記憶しておいてください。結晶学では、左側の流派の波動ベクトル k のかわりに、入射方向の単位ベクトル s_i と散乱方向の単位ベクトル s_f を使 s/λ のように書きます。ここで定義したベクトル a^* , b^* , c^* を逆格子の基本ベクトルといいます。長さの逆の次元を持つ一次独立なベクトルです。このベクトルは上の定義から次のような性質を持っています。

$$\begin{aligned} a \cdot a^* &= 2\pi & a \cdot a^* &= 1 \\ b \cdot b^* &= 2\pi & b \cdot b^* &= 1 \\ c \cdot c^* &= 2\pi & c \cdot c^* &= 1 \end{aligned} \quad (4)$$

です。また、

$$\begin{aligned} a \cdot b^* &= 0 \\ a \cdot c^* &= 0 \\ b \cdot a^* &= 0 \\ b \cdot c^* &= 0 \\ c \cdot a^* &= 0 \\ c \cdot b^* &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

となります。これは、ベクトルの内積や外積の定義から簡単に求まることでしょう。もう一つ大切な逆格子ベクトルの性質は、式 (3) の分子がベクトルの外積でできていることからわかるように、各軸の方向が各々の面に垂直です。つまり、 a^* 軸は b と c で作る面と垂直、 b^* 軸は c と a で作る面と垂直そして c^* 軸は a と b で作る面と垂直です。

さて、図 1b の d^*_{hkl} を逆格子の基本ベクトル a^* , b^* , c^* の一次結合で

$$d^*_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (6)$$

と表わしてみましょう。図において d^*_{hkl} の足に hkl をつけたのはどんなベクトルでも式 (6) のように表わされるからです。この段階では hkl は任意の係数であって、整数である必要はありません。ここまでくるとわかると思いますが、図 1 の縦軸と横軸は、ここで定義するような逆格子の基本ベクトル a^* , b^* , c^* のどれかだったのです。ベクトル d^*_{hkl} の長さを d^*_{hkl} と書きます。計算は簡単で

$$d^*_{hkl} = \sqrt{d^*_{hkl} \cdot d^*_{hkl}} \quad (7)$$

でベクトルの内積を知っていればもとまります。もし、

結晶の単位胞が立方晶なら a^* , b^* , c^* は、上の定義から簡単にわかるように、同じ長さで互いに直交しているので

$$d^*_{hkl} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} a^* \quad (8)$$

となります。立方晶なら

$$a^* = 2\pi/a \quad a^* = 1/a \quad (9)$$

となることも、簡単に計算できますね。式 (7) で使う計算は、ベクトルの内積ですから単斜晶系であろうがどんな場合でも計算は簡単です。

図 1b の k_i と k_f と d^*_{hkl} でかこまれた三角形を詳しく見てみましょう。 2π を含まない定義のときは k_i を s_i/λ で k_f を s_f/λ で置きかえて下さい。図 1b の三角形は二等辺三角形ですから

$$2k \sin \theta = d^*_{hkl} \quad 2 \sin \theta / \lambda = d^*_{hkl} \quad (10)$$

となります。これが Bragg の公式

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (11)$$

と等価であることはすぐにわかるでしょう。つまり、面間隔 d_{hkl} を

$$d_{hkl} = 2\pi / d^*_{hkl} \quad d_{hkl} = 1 / d^*_{hkl} \quad (12)$$

と置き換えれば同じ式となります。式 (10) が Bragg の公式の逆格子での表現となっているわけです。Bragg の公式は運動量保存則から導ける結果と等価だったのです。また、ここでは直接証明しませんが、面間隔 d_{hkl} を作る面 (hkl 面) に垂直なベクトルと d^*_{hkl} の方向はおなじなのです。

面間隔 d だとわかるが逆格子のベクトル d^*_{hkl} ではわからないという人、いませんか。実はまったく逆です。立方晶のような簡単な場合はともかく単斜晶系となると面間隔の計算は複雑になります。もっと一般的な場合の面間隔はとても自分では計算できません。でも、ベクトルの長さ d^*_{hkl} の計算はどんな場合でも式 (7) から簡単にできます。これが計算が簡単になるといった一つの理由です。実空間から面間隔を複雑に計算するより、逆格子のベクトルの長さを簡単に計算するほうがわかりやすいですか。それとも、やはり趣味の世界で面間隔を計算しますか。

4. 回折の計算も簡単に

Bragg の公式をもう少し詳しく見てみましょう。この式は、図 2a のように原子が面を作っていて、各々の面からの散乱波が干渉を起こす条件です。つまり、入射した X 線が角度 2θ 方向に回折する条件です。この現象は通常 Bragg 反射とよばれています。反射は回折とは本質的に違います。反射は鏡のように入射角と出射角が同じ場合

図2 原子面からの散乱：a) 通常の光の干渉を用いた Bragg 反射の説明，b) 逆格子ベクトルを用いた説明。

です。実は，Bragg の条件は2つの部分を含んでいます。ひとつは上で示した回折の式です。これは簡単に理解できますね。もうひとつは図2aに示しているように，入射X線と原子面のなす角度 θ と出射X線と原子面のなす角度 θ は等しい，つまり鏡の反射のように起こるということです。反射のように起こる理由は，このままでは良くわかりません。波の位相が波長の整数倍という回折の条件だけでは，鏡のように反射するという条件は必要ありません。どうしてこんな条件がいるのでしょうか。逆格子で見るとこの意味は簡単です。図2bに図1bと同じものを少し描き直してしめします。ただし，散乱ベクトルの方向が入射ベクトルの左側にいく図2aに対応して描いています。図1bとは散乱角の方向が違うことに注意してください。また，散乱ベクトルの位置を平行移動していることにも注意してください。反射のようになるという意味は，逆格子ベクトルが入射ベクトルと散乱ベクトルを二等分しているという二等辺三角形の当然の帰結です。実格子に戻っていくなら，ベクトルで表わした面間隔は面に垂直であり逆格子のベクトルと同じ方向になります。

一方，面間隔から逆に計算した逆格子ベクトルの hkl は整数となります。この部分は詳しくはここでは述べませんが，面間隔を計算するときのミラー指数からできます。それは，Bragg の公式に使用した面間隔にこっそりと d_{hkl} などと hkl の足をつけた理由もそこにあったのです。 hkl が整数となる理由は回折強度を計算するともっと明確になりますので，ミラー指数などという話はやめて，X線回折の強度がどう計算されるかをここで詳しく見てみましょう。そもそも，ミラー指数などという難しい話は簡単に計算できる逆格子を理解してから勉強しましょう。

入射ベクトル $\mathbf{k}_i$ をもつ平面波が $\mathbf{r}_j$ にある原子で散乱されて球面波が出ていくとします。十分遠くでは，この球面波は散乱ベクトル $\mathbf{k}_f$ をもつ平面波と近似できますので，入射平面波

$$\exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_j) \quad \exp(2\pi i \mathbf{s}_i / \lambda \cdot \mathbf{r}_j) \quad (13)$$

図3 位相差を考慮して各原子からの散乱の寄与を複素振幅として足し構造因子を計算する。

が $\mathbf{r}_j$ の原子に散乱されて平面波

$$\exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_j) \quad \exp(2\pi i \mathbf{s}_f / \lambda \cdot \mathbf{r}_j) \quad (14)$$

で出ていくときの波の強度を計算すればよいわけです。この式を見ると，二つの流派の違いがわかってくると思います。固体物理では，このような計算をいつもするので波の位相に 2π が入らないように定義のほうでわざわざ 2π を入れていたわけです。まず，原点 $\mathbf{r} = 0$ と $\mathbf{r}_j$ からの波の位相差がどうなるかを考えて見ましょう。図3に示したように，入射波と出射波であわせて

$$\exp(i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_j) \quad \exp(2\pi i (\mathbf{s}_f - \mathbf{s}_i) / \lambda \cdot \mathbf{r}_j) \quad (15)$$

だけの位相差が生じます。また， $\mathbf{r}_j$ にある原子から散乱されるとき波の振幅を f_j とします。これは原子散乱因子と呼ばれ，原子の種類によって違いますが，基本的にはその原子の周りに何個の電子がどのあたりを回っているかによっています。そこで，結晶内のすべての原子からの散乱波の振幅への寄与は

図4 結晶のもつ並進対称性.

$$\sum_j^{\text{cryst}} f_j \exp(i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_j) = \sum_j^{\text{cryst}} f_j \exp(2\pi i(\mathbf{s}_f - \mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{r}_j / \lambda) \quad (16)$$

という計算で求まることになります。ここで、 j の和は結晶内のすべての原子に対して行います。構造解析に使う程度の大きさの結晶のなかには 10^{19} から 10^{20} 個ほどの原子が入っていますから、そのすべての原子からの寄与を足してやります。図1bで示した関係 $d^*_{hkl} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ をここに代入します。記号 d^*_{hkl} は中性子の分野では $\mathbf{Q}$ と書かれたり固体物理の分野では $\mathbf{K}$ と書かれたりしますが同じものです。記述を簡単化するためにここでは、少しの間 $\mathbf{K}$ という記号で書いて計算を続けましょう。計算するのは

$$\sum_j^{\text{cryst}} f_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (17)$$

で、すべての原子でたし算をするわけです。ただし、 10^{20} 個ものたし算をするのは不可能です。そこで、結晶の持つ並進対称性を利用します。つまり、結晶は $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ というベクトルで囲まれた単位胞の積み重ねで成り立っているという描像を使います。その単位胞の原点（数学的な点であって、そこに原子がいる必要はありません）は

$$\mathbf{t}_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (n_1, n_2, n_3: \text{整数}) \quad (18)$$

で表わせます。すべての単位胞のなかの原子の配列が同等であるという結晶の並進対称性から、図4で示したように、 n 番目の単位胞のなかにある j という原子位置 $\mathbf{r}_{nj}$ は、原点にある単位胞中の j という番号のついた原子の位置座標 $\mathbf{r}_{0j}$ を使って

$$\mathbf{r}_{nj} = \mathbf{r}_{0j} + \mathbf{t}_n \quad (19)$$

と表わせます。これで 10^{20} 個もある原子の座標を整数の n_1, n_2, n_3 と原点にある単位胞のなかの原子座標 $\mathbf{r}_{0j}$ で書き表したことになります。 N_1, N_2, N_3 で各々の方向にどれだけの単位胞があるかを表わしましょう。これらは、 10^6 程度の大きな量です。これらを式(17)に代入しますと、結晶全体での散乱波の振幅（複素振幅） $F_{\text{cryst}}(\mathbf{K})$ は

$$\sum_j^{\text{cell}} \sum_{n_1}^{N_1} \sum_{n_2}^{N_2} \sum_{n_3}^{N_3} f_j \exp(i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_{0j} + \mathbf{t}_n)) \quad (20)$$

となります。ここで、 n_1, n_2, n_3 での和は $\mathbf{t}_n$ だけにかかっていることを考慮すると

$$F_{\text{cryst}}(\mathbf{K}) = \sum_j^{\text{cell}} f_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \cdot \sum_{n_1}^{N_1} \sum_{n_2}^{N_2} \sum_{n_3}^{N_3} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n) \quad (21)$$

となります。 $\sum^{\text{cell}}$ は原点にある単位胞内のみに限定するので、 j という原子の位置座標 $\mathbf{r}_{0j}$ をこれからは簡単のために $\mathbf{r}_j$ と書いておき、この部分を構造因子 $F(\mathbf{K})$ と呼ぶことにします。つまり、 $F(\mathbf{K})$ は

$$F(\mathbf{K}) = \sum_j^{\text{cell}} f_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (22)$$

であって、物質に依存する項です。一方、式(21)の後ろの部分は物質によらず同じで、結晶の持つ並進対称性に由来していて、ラウエ関数とよばれます。この部分の計算を続けましょう。ベクトル $\mathbf{K}$ は式(6)で議論したように長さの逆の次元を持つ任意の三つの一次独立なベクトルの一次結合で表わせます。一番便利なものは式(3)で定義した $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ です。式(6)と同じですが

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (23)$$

と書いておきます。ここではまだ、 hkl はどんな数でも許されます。ラウエ関数の部分は

$$L = \sum_{n_1}^{N_1} \sum_{n_2}^{N_2} \sum_{n_3}^{N_3} \exp(i(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c})) \quad (24)$$

となります。ここで、なぜ式(3)での定義が便利かがわかります。(4)と(5)の関係式を使うと計算が非常に簡単になって

$$L = \sum_{n_1}^{N_1} \exp(2\pi i h n_1) \sum_{n_2}^{N_2} \exp(2\pi i k n_2) \sum_{n_3}^{N_3} \exp(2\pi i l n_3) \quad (25)$$

となります。式(25)の最初の項をもう少し詳しく見てみましょう。もし、 h が整数でないと、それを n_1 倍したときには指数関数の位相として特別の値にならず、 n_1 のとりうる数が 10^6 通りのように非常に大きければすべての位相が存在してしまう、言い替えると、

$$\sum_{n_1}^{N_1} \exp(2\pi i h n_1) = 0 \quad (h \text{ は整数でない}) \quad (26)$$

となります。この和がゼロでないのは h が整数のときだけで

$$\sum_{n_1}^{N_1} \exp(2\pi i h n_1) = N_1 \quad (h \text{ は整数}) \quad (27)$$

となります。したがって、

$$\begin{aligned} L &= 0 & (hkl \text{ が整数でない時}) \\ &= N_1 N_2 N_3 & (hkl \text{ が整数の時}) \end{aligned} \quad (28)$$

となります。これは、まるでデルタ関数に似ているので形式的に式 (21) を

$$F_{\text{cryst}}(\mathbf{K}) = F(\mathbf{K}) \cdot \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_n) \quad (29)$$

と書いてもよいでしょう。デルタ関数 $\delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_n)$ というのは $\mathbf{K} - \mathbf{K}_n \neq 0$ の時はゼロになるが $\mathbf{K} - \mathbf{K}_n = 0$ の時は非常に大きな値をとる関数です。ここで、 $\mathbf{K}_n$ は式 (23) で hkl が整数の場合を表わします。つまり、散乱強度として存在する $\mathbf{K}$ の場所は逆空間 (reciprocal space) で飛び飛びの値をとり格子点を作っていることになります。これが、逆格子 (reciprocal lattice) という理由です。式 (29) で、 hkl が整数でしか強度がないことおよび幅がないことは、結晶の並進対称性に由来していることに注意する必要があります。もし、何らかの理由で構造にゆらぎが存在すれば、 hkl が整数でない一般の $\mathbf{K}$ の位置にもそのゆらぎを反映した散乱強度があらわれ、しかも幅の広い散漫散乱となります。式 (17) から d^*_{hkl} の代わりに $\mathbf{K}$ という記号を使ったのは、逆格子の一般の位置でも強度が存在する可能性があることを強調して、整数の hkl だけに意味があるという誤解を招かないためという理由からでした。以上のことを本当に理解したかどうかを確かめる意味でもう一度図 1 (b) と同じものを図 5 にかきます。今度は、格子点の位置に逆格子ベクトル d^*_{hkl} が向いていて $\mathbf{k}_f$ が作る回折球の上にこの格子点に乗っていることがわかりますね。この格子点が Bragg 反射の起こ

図5 Bragg 反射の条件と逆格子点を通る回折球。

るところです。というより、この図のようになるように $\mathbf{k}_i$ や $\mathbf{k}_f$ を動かすのが回折実験なのです。実際には、 2θ と ω を動かします。

今回は、結晶の持つ対称性については何も述べませんでした。でも、上で見たように結晶の並進対称性と、散乱強度が有限に存在する hkl は整数であることが、密接に結び付いていることは理解できましたね。これを少し延長すると消滅則が出てきます。消滅則は逆格子空間での規則ですがこれは実空間での並進対称性の反映なのです。ここでは結晶のもつ対称性についてこれ以上触れないこととして、一つだけ例を上げておきましょう。もし、結晶が面心格子だとします。この意味は、格子点として

$$\mathbf{r} = (000) \text{ 以外に } \mathbf{r} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right), \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$$

にも取りなさいということです。なぜ、このように取ればよいかは、実はまったく人間の感覚の問題なのですが、こうすると単位胞の軸の間の角度を 90 度にとれる事情があるのです。このような条件で式 (22) を計算すると良く知られているような、 (hkl) がすべて偶数かすべて奇数の時にのみ散乱強度がゼロでないという計算結果が得られます。

5. いくつかの覚えておいてほしいこと

この入門講座「逆格子と回折いろは」の最後として、いくつかの応用と書き残したこと、これ以降の講座につながる話をしておきたいと思います。

5.1 逆格子は回折現象での線形な表現

この入門講座「逆格子と回折いろは」では、単結晶を想定していました。粉末回折しかやっていない人は逆格子など関係ないと思っていませんか。ここでは、式 (10) と式 (7) で逆格子で考えるほうが式 (11) で面間隔で考えるよりはるかに簡単だということを示します。まず、面間隔を何も見ずに簡単に計算できるのは立方、正方、斜方晶系のように角度が直角のときだけですが逆格子の長さは式 (7) で自力で計算できます。例えば、単斜晶系を考えてみましょう。単斜晶系で任意の (hkl) を持った d_{hkl} を計算しろといわれても私にはすぐにはできません。皆さん、少し試してみてください。でも、式 (3) と式 (6) - (7) を使うといとも簡単に計算できます。単斜晶系では、角度が 90 度でないのは a と c の間の角度 β だけです。式 (3) の分母は $abc \cdot \sin(\beta)$ です。分子のベクトルの外積の計算をすると

$$\begin{aligned} a^* &= 2\pi/(a \cdot \sin(\beta)) & a^* &= 1/(a \cdot \sin(\beta)) \\ b^* &= 2\pi/b & b^* &= 1/b \\ c^* &= 2\pi/(c \cdot \sin(\beta)) & c^* &= 1/(c \cdot \sin(\beta)) \end{aligned} \quad (30)$$

で、ベクトルの方向はそれぞれ bc 面に垂直、 ac 面に垂

図6 NaClのX線粉末回折パターン：a) 横軸を面間隔 d_{hkl} で描いた場合、b) 横軸を逆格子ベクトルの大きさ d^*_{hkl} で描いた場合。

直、 ab 面に垂直となります。 a^* と b^* および c^* と b^* は直交していますが a^* と c^* の間の角度 β^* は $180 - \beta$ となります。このことをふまえて式(7)を計算してみましょう。何の苦勞もなしに

$$d_{hkl}^* = \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^*c^* \sin(\beta^*)} \quad (31)$$

と得られますね。簡単に計算できるほうがよいと思いませんか。でも、それだけではありません。それ以上に逆格子の方が便利なのです。

図6はNaClのX線粉末回折の結果です。図6aに面間隔 d で、図6bに逆格子の長さ d^*_{hkl} で示しています。面間隔で示すと、まず、 $d=0$ の意味が不明確でかつ測定データが有限の所からいきなりごちゃごちゃと出てきます。 $d=0$ には絶対データがくることはありませんし、データが出だす d の意味もわかりにくいですね。また、200, 400, 600という反射の出る位置の間隔が規則的でないですね。一方、逆格子の長さ d^*_{hkl} で描いた図ではこれらのことが簡単に理解できます。まず、 $d^*_{hkl}=0$ は逆格子点の原点でありダイレクトビームの位置にあたります。データがどれだけ $d^*_{hkl}=0$ に近づくことができるかは技術的なことです。データで d_{hkl}^* の一番大きいところは、どれだけカウンターを大きな角度まで回したかと使用した波長によりますが、ようは逆格子のどの領域までとったかを示しているだけです。そして最も

重要なことは、200, 400, 600という反射の出る位置の間隔が規則的になっていることです。そうです、逆格子こそが回折実験で線形な関係になっているのです。今の場合なら、単に $2a^*$, $4a^*$, $6a^*$ の位置に出ているだけで図から簡単に理解できます。はるかに簡単な逆格子を使わずにまだ面間隔を使いますか。それとも趣味の世界でいきますか。

5.2 X線回折はフーリエ変換

散乱強度がどのような意味をもっているかは式(29)と式(22)で簡単に示しました。構造解析では $F(\mathbf{K}_n)$ をできるだけ集めて原子位置 $\mathbf{r}_j$ の位置を決めます。この原理を入門の範囲で簡単に説明しておきます。そのためには式(16)と式(17)の部分で f_j と言った原子散乱因子をもう少し詳しく見ておきましょう。X線は原子一つを単位として散乱しているのではなく原子核の回りにある電子雲の各部分から散乱されます。電子の分布の様子を表わす電子密度関数を $\rho(\mathbf{r})$ とすると式(17)は

$$F(\mathbf{K}_n) = \int_{\text{cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (32)$$

となります。これは電子密度関数のフーリエ変換そのものの表式になっています。つまり、X線回折の実験とは電子密度関数のフーリエ変換の実験をしているわけです。もし、実験で $F(\mathbf{K}_n)$ を測定できたとしたらフーリエ逆変換で

$$\rho(\mathbf{r}) = 1/V \sum_{hkl} F(\mathbf{K}_n) \exp(-i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (33)$$

と電子密度がもとまるわけです。ここで V は単位胞の体積です。フォログラムを見た人はいますか。あれは、立体的な物体をレーザー光で式(32)にしたがってフィルムに記録したものにレーザーを再度当ててやると式(33)式にしたがって物体が立体的に見えるというものです。X線回折の実験もフーリエ変換の実験ですから原子が見えるはずですが、でも、実際のX線の実験はそんなに簡単ではありませんが、というのも、X線散乱強度は複素数の構造因子で $|F(\mathbf{K}_n)|^2$ と書けますが位相の情報が実験的にもとまっていないのが永遠の課題です。でも、近似的な構造がわかっていると位相も推測できますので式(33)を実行することができて電子密度が目で見えるようにできます。これがフーリエ合成といわれるものです。あとは、どのようにして多数の $F(\mathbf{K}_n)$ を実験で測定するかですが、このためによく使われるのが4軸回折装置といわれるものです。

5.3 4軸回折装置の角度計算

図1では二次元の散乱を示しました。見たい反射がこの平面(散乱面)にあればこれで良いわけですし中性子散乱の実験や単結晶X線回折で特定の反射で研究するときはいよいよ必要な逆格子面が出るように結晶の軸たて

図7 4軸回折装置で逆格子ベクトルを水平に倒して回折条件を満たすための原理。

をします。このような実験装置はX線の場合は結晶の角度とカウンターの角度の二つの軸を独立に動かすので2軸回折装置といいます。中性子の場合は、次の5.4で示しますが、アナライザーの角度も動かすので3軸回折装置といいます。

それでは、三次元空間にある任意の逆格子ベクトルの位置で測定するにはどうすればよいでしょうか。構造解析を行うためにはできる限りすべての反射を測定したいのです。そのためには、平面にないベクトルを平面にもってくる機構を作るのが装置の関係で一番簡単です。そのための装置の一つがよく使われているオイラー型の4軸回折装置と呼ばれるものです。詳しいことは別の講座で述べられますので、ここではどんな原理で逆格子ベクトルを平面にもっていくかのみを述べることにします。図7aに装置で動かすことができる角度を示しています。 χ クレードルという円周を回す角度 χ 、そこに乗った結晶を回す角度 ϕ 、その二つを乗せて回る ω 、最後がカウンターを平面で動かす 2θ です。散乱角 2θ は式(10)で決まるので hkl がきまり d_{hkl}^* が決まれば自動的に決まります。結晶を回転して逆格子ベクトルを平面にもっていくのには (χ, ϕ, ω) を使います。例えば、図7bに示した逆格子ベクトルは ϕ を固定しておいて y^* 軸のまわりである角度だけ回せば必ず平面にくることができて図1bのようになります。そこで、 ω と 2θ の位置で散乱強度が測定できます。実は (χ, ϕ, ω) の三つを全部独立に使う必要はありません。良く使われるのは、 ω を $2\theta/2$ となるように固定する方法です。このためにはまず ϕ を z^* 軸のまわりで回して逆格子ベクトルを図の x^*-z^* 面にもっていったから次に χ 軸を y^* 軸のまわりで回して x^*-y^* 面にもってきます。このようにすると、逆格子ベクトルは平面の x^* 軸方向に向くのであとは $\theta-2\theta$ の関係で動かせばよいわけです。セッティングパラメーターとかUBマトリックスとよばれるものはこの計算を系統的にするものです。詳しいことはこの入門講座でそのうち述べられるで

しょう。この計算はたいていは計算機が勝手にやってくれるので使っている人は原理を知らなくても測定できるようになっています。でも、原理などは逆格子を知っていればどうということもない、そんな計算をしているだけです。自分の所にある装置を一度眺めて、演習としてこの計算を自分の手でやってみてください。特に、新しい装置が入ってどうも角度の計算がおかしいと思ったら必ず自分で計算してみてください。 $(2\theta, \omega, \chi, \phi)$ の動く方向が装置の関係で右回りか左回りかが違うと計算式の符号が変わってきます。そんな間違いは結構ありますよ、念のために言っておきますが、あまりメーカーを信頼しているとあとで恥をかくかもしれません。

5.4 モノクロメーターとアナライザー

図1aで中性子非弾性散乱の実験の話を書いたままにしています。図1aで結晶の角度とカウンターの角度はわかったけれどもどのようにして入射中性子の波数 k_i や散乱されてきた中性子の k_f の大きさを決めるのでしょうか。この時には、モノクロメーターやアナライザーというものが使われます。実は、X線回折でも同じ技法が使われます。原子炉内の中性子はエネルギーが連続分布しています。そこから、特別の波長をもった中性子のみを取り出します。放射光という現代最先端のX線発生装置でも、連続したX線が出てきます。もし、実験室のX線装置のターゲットにタングステン(W)とかいてあると、やはり連続X線が出てきます。このようなときは連続X線から特別の波長の光を取り出す必要があります(ラウエ写真法というものも有りますがこれは先生に聞いてください)。これが、モノクロメーター(単色器)の役割です。原理は簡単で、式(10)のBragg反射の式を使います。わかっている物質の特定の面を使用します。例えば良く使われるのがパイロリティックグラファイト(PG)の002面やシリコン(Si)の111面で、 d_{hkl}^* が与えられているわけです。この結晶がモノクロメーター結晶です。この結晶を適当な角度(モノクロメーター結晶の

図8 中性子散乱やX線回折で使用するモノクロメーターとアナライザー。

角度 ω_M として θ_M にする)に置いてやると式(10)にしたがって k_i という特別の波長をもった中性子やX線のみにBragg反射が起こります。この様子を模式的に示したのが図8です。左から連続中性子や連続X線が入ってきてモノクロメーターで単色化されて切り出された特別の k_i をもった中性子や光が結晶に入射されます。

このような技法は実験室の通常のX線回折でもよく使われます。実験室で使うX線発生装置は銅(Cu)やモリブデン(Mo)の特性X線を使うようになっていますがここにモノクロメーターを使うと連続X線の部分を取り除いてバックグラウンドを落とすことができます。特別の波長のみを切り出すのとは少し違いますがやはりモノクロメーターと呼ばれます。X線回折は図1bで示したように $k_f = k_i$ ですので散乱X線の k_f の大きさを調べる装置(すぐ下で説明するアナライザー)はいらないわけですが、中性子散乱と同じようにアナライザー結晶というものを取り付けることがあります。この時には、エネルギー分析するだけでなく、 $k_f = k_i$ のX線のみを取り出しバックグラウンドを落とすためです。そのような意味からカウンターモノクロメーターと呼ぶ人もいます。どちらにしても、式(10)のBragg反射を理解していれば簡単なことです。

k_i の大きさが決まりました次は逆格子内で測定したい K の所になるように図1aや図1bのように結晶(sample)の角度 ω_S とカウンターの角度 $2\theta_S$ を設定します。 K と書いたのは、 hkl が整数である必要は必ずしもないことを強調するためです。中性子非弾性散乱の実験でフォノンの測定をする場合を考えると、 q という運動量をもったフォノンのエネルギーを測定するためには $K = K_n + q$ の位置に設定します。ここで、 K_n は近くの逆格子点で、回折実験で見るとBragg反射の起こるところです。固体物理ではブリルアン境界の原点(Γ 点)と呼びます。結晶の角度やカウンターの角度は図1bの場合には簡単に計算できますが、図1aの時には少し計算が複雑です。でも、高校の幾何学の問題です。散乱中性子の k_f を指定し

図9 一次元に原子が並んだ時に：a) 垂直にX線が入射した場合の回折，b) 斜めに入射して反射のように回折した場合。

たときに角度がどうなるかは各自の演習問題としておきましょう。散乱中性子で k_f の大きさを測定するのはモノクロメーターと同じ原理です。カウンターの前にPGの002面やSiの111面のような結晶をおいておきます。 d_{hkl}^* が与えられているモノクロメーター結晶と同じ働きをさせます。この結晶を回転させていくと k_f という中性子が入ってくるなら式(10)を満たす角度でのみBragg反射が起こります。この角度($2\theta_A$)から k_f の値を知ります。これは、エネルギーを分析していることになるのでアナライザー(分光器)とよばれます。図8の試料結晶とカウンターのあいだにあるAとかいているのがこのアナライザー結晶です。アナライザーの角度は結晶の角度 ω_A が散乱角 $2\theta_A$ の半分の θ_A となるようにします。これを $\theta = 2\theta/2$ の関係といいます。θと2θを $\omega = 2\theta/2$ の関係で変化させると、逆格子ベクトル d_{hkl}^* は方向が固定されて長さのみが変わる、つまり、逆格子の原点から伸びたベクトルとして考えればよいことになります。このことは図1の主軸方向で見ればすぐにわかりますね。

5.5 一次元に並んだ原子からの回折

この「逆格子と回折いろは」の最後は次のような演習問題とします。これは、大学3年生の結晶物理の試験問題に時々出すものです。図9のように原子が一次元的に並んでいたとします。図9aのように、これに垂直にX線が入射したとしたら回折の条件はどうなりますか。よく大学入試に出る問題ですね。この回折の条件はBragg反射とは違ってきますし、入射角と散乱角が等しくなるという反射の条件にはなっていませんね。図9bの場合の回折条件はBragg反射と同じとなることも確かめてください。演習問題は、どうして図9aでも図9bでも回折が起こるのか考えなさいというもの。実は、どの方向からX線を入射しても回折は起こります。不思議ですね。でも、逆格子で考えるととても簡単なことです。ヒントは、一次元格子($a = a_0, b = \infty, c = \infty$)の逆格子がど

うなっているか、そして図9aと図9bでは入射ベクトルと散乱ベクトルがこの逆格子をどう横切っているかを考えて回折角を計算することです。実は、大学入試問題を出している人でも、この差に気がついている人はほとんどいないと思いますよ。もう少しヒントを出しましょう。簡単化するために a, b, c は直交しているとして、式(3)で逆格子ベクトルを計算すると a^* は $2\pi/a_0$ ですが $b^* \equiv 0$, $c^* \equiv 0$ となります。つまり、逆格子点 b^* と c^* 方向に非常に接近して並んでいます。言いかえると、逆格子点は2次元的な面となり、この面が a^* の間隔で並んでいます。これが1次元格子の特徴です。図9で面状の逆格子点群の断面として線を原子の並びと垂直に引けばよいわけですね。この線上のすべてが逆格子点で、すべての場所でBragg反射が起こります。あとは図5と同じものを描いて自分で考えてください。逆格子の計算では図9(a)の場合は $k \sin(2\theta) = ha^*$ となり図9(b)の場合は $2k \sin(\theta) = ha^*$ と簡単な幾何学から出てきます。もし、どうしてもわからない人は先生に聞いてください。それでもわからないときは私に電子メールを送って下さい。ただし、学生会員だけです。

以上で入門講座の「逆格子と回折いろは」は終了します。ここで使った数学はごく簡単なものばかりです。実際の実験では4軸回折装置の使い方や結晶の作り方・削り方、軸のたて方、構造解析のやり方、などなどいくつも勉強することがあります。多くは計算機で自動で行われるようになっていて、なにも知らなくてもなぜだか構造がわかってしまったという人も多くいるはずですが、何かでつまずくと、やはり原理を知っているかどうかで解決できるかどうかのわかれ道となります。もし困ったことが起これば、あるいはこの入門講座を読み進んでいってわからないことが起こったら、この「逆格子と回折いろは」を読み直してください。

プロフィール

野田幸男 Yukio NODA

千葉大学理学部物理, 〒226 千葉市稲毛区弥生町1-33

Faculty of Science, Chiba University, 1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263, Japan

TEL. 043-290-2749, FAX. 043-290-2874

e-mail: ynoda@science.s.chiba-u.ac.jp

最終学歴：大阪大学理学研究科博士課程

専門分野：構造物性, 構造相転移