

### 3. 回折現象と逆格子

#### 3.1 逆格子とは

逆格子は物性工学を理解する上で、非常に重要である。

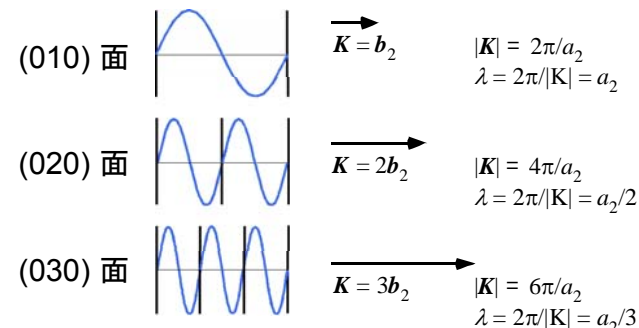
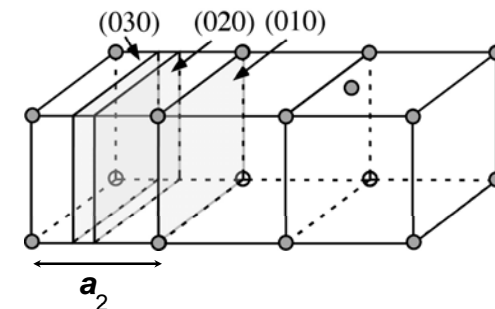
逆格子は、ブラベー格子をフーリエ空間に移したものであり、次のように定義される。まず、平面波が  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  で与えられることを思い出して欲しい。この平面波がブラベー格子の周期性を持つとすると、 $\mathbf{R}$  をブラベー格子ベクトルとして、

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (3-1)$$

$$\therefore e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (3-2)$$

の関係が必要である。このような波数ベクトルはある特定のベクトル  $\mathbf{K}$  に限られ、 $\mathbf{K}$  を逆格子ベクトル、その集合を逆格子と言う。

簡単な例で、逆格子が何かを示そう



(0k0)面とそれらに対応する逆格子ベクトル

#### ・逆格子ベクトルの性質

(1) 逆格子はブラベー格子である。

$\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$  の和  $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2$  も逆格子ベクトルである。これは、ブラベー格子ベクトルが満足する関係であることから、逆格子はブラベー格子となる。

逆格子の基本並進ベクトルは、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (3-3)$$

逆格子の基本並進ベクトルはブラベー格子(ここで、逆格子ベクトルとの相反関係から直接格子と呼ぶことにする)の基本並進ベクトルと次の関係がある。

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3-4)$$

ここで、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタ記号である。

ここで、一般の波数ベクトルを逆格子の基本並進ベクトルを用いて表現してみる。

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3 \quad (3-5)$$

一方、直接格子ベクトルは、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  を直接格子の基本並進ベクトルとすれば、

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (3-6)$$

で与えられるので、 $\mathbf{k}$  と  $\mathbf{R}$  の内積は、

$$k \cdot R = (k_1 b_1 + k_2 b_2 + k_3 b_3) \cdot (n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3) \quad (3-7)$$

$$= 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3)$$

となる。ここで、(3-2) より逆格子ベクトルは、 $K \cdot R = 2\pi n$  ( $n$  は整数) を満足する必要があるので、(2-5) の  $k_1, k_2, k_3$  が整数となるとき、波数ベクトルは逆格子ベクトルになることが分かる。

(2) 逆格子の逆格子は直接格子である。

(2-2) より逆格子ベクトル  $K$  の逆格子ベクトルを  $G$  とするならば、次の関係が成り立つ。

$$e^{iG \cdot K} = 1 \quad (3-8)$$

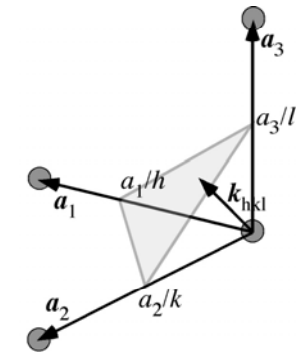
(3-8) を (3-2) と比較するならば、ベクトル  $G$  は、直接格子ベクトル  $R$  と等しくなることが理解される。すなわち、逆格子の逆格子は直接格子であることになる。

(3)  $h, k, l$  で指定される逆格子ベクトルは  $(hkl)$  面と直交する。

まず、もう少し正確にこの内容を表現してみる。  
整数  $h, k, l$  で指定される逆格子ベクトル  $K_{hkl}$  とは、

$$K_{hkl} = hb_1 + kb_2 + lb_3 \quad (3-9)$$

のことであり、 $(hkl)$  面は直接格子の基本並進ベクトル  $a_1, a_2, a_3$  を  $1/h, 1/k, 1/l$  で切る平面のことである(ミラー指数のこと)。



$(hkl)$  面とそれに垂直な逆格子ベクトル  $K_{hkl}$

前ページの図に示すように、逆格子ベクトル  $K_{hkl}$  は  $(hkl)$  面に垂直であること意味している。

(証明)

$(hkl)$  面上の以下の2本のベクトルを考える。

$$\frac{a_1}{h} - \frac{a_2}{k}, \quad \frac{a_2}{k} - \frac{a_3}{l} \quad (3-10)$$

この2本のベクトルと(2-9)の逆格子ベクトルとの内積が0となることを確認する。

$$(hb_1 + kb_2 + lb_3) \cdot \left( \frac{a_1}{h} - \frac{a_2}{k} \right) = 0$$

$$(hb_1 + kb_2 + lb_3) \cdot \left( \frac{a_2}{k} - \frac{a_3}{l} \right) = 0 \quad (3-11)$$

以上より、逆格子ベクトル  $K_{hkl}$  は  $(hkl)$  面に垂直である。

次に、 $(hkl)$  面の面間隔  $d_{hkl}$  は次式で与えられる。

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|K_{hkl}|} \quad (3-12)$$

(証明)

$(hkl)$  面の面間隔  $d_{hkl}$  は、 $a_1/h, a_2/k, a_3/l$  を面に垂直方向の単位ベクトルに射影することで得られる。すなわち、

$$d_{hkl} = \frac{a_1}{h} \cdot \frac{K_{hkl}}{|K_{hkl}|}$$

$$= \frac{a_1}{h} \cdot \frac{hb_1 + kb_2 + lb_3}{|K_{hkl}|} \quad (3-13)$$

$$= \frac{2\pi}{|K_{hkl}|}$$

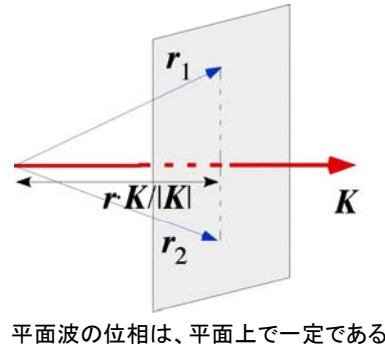
となり、(3-12) が得られる。

以上より、逆格子ベクトルが格子面を指定することが分かる。

これは、逆格子ベクトルが平面波の特定の波数で定義されることを思い出すと理解しやすい。すなわち、平面波  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$  はベクトル  $\mathbf{K}$  に垂直な面で等しい位相を持つことを理解しよう。逆格子ベクトルは、 $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$  で定義されるのであるから、ベクトル  $\mathbf{R}$  の先端は一つの面上にあることになる。一方、ベクトル  $\mathbf{R}$  は直接格子のブラベー格子ベクトルであるので、その面は格子面になり、波長

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}|} \quad (3-14)$$

は、格子面の周期性を表すことになる。すなわち、この波長が面間隔に対応する。このように逆格子空間は直接格子のフーリエ空間と呼ぶことができる。



### ・代表的なブラベー格子の逆格子

ここでは、第1章で出てきた代表的なブラベー格子に対する逆格子を見ておこう。

#### (1) 単純立方格子

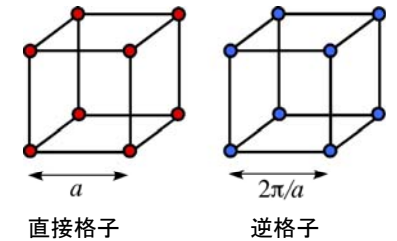
直接格子の基本並進ベクトル:

$$\mathbf{a}_1 = a \hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a \hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = a \hat{z} \quad (3-15)$$

逆格子の基本並進ベクトル:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} \quad (3-16)$$

(3-16)より、単純立方格子の逆格子はやはり単純立方格子になることが分かる。



#### (2) 体心立方格子

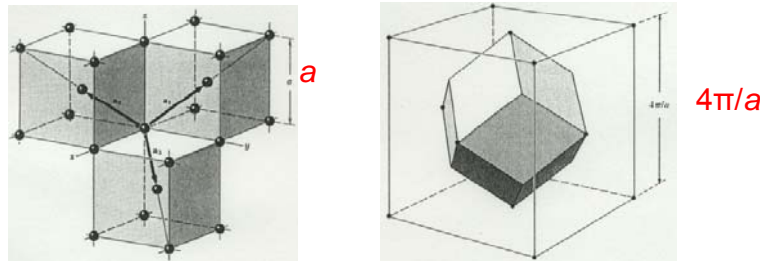
直接格子の基本並進ベクトル:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (3-17)$$

逆格子の基本並進ベクトル:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (3-18)$$

体心立方格子の逆格子は面心立方格子になる。



体心立方格子の基本並進ベクトルとその逆格子。逆格子空間にはブリルアン領域が示されている(後述)。(キッテル: 固体物理学入門より引用)

#### (3) 面心立方格子

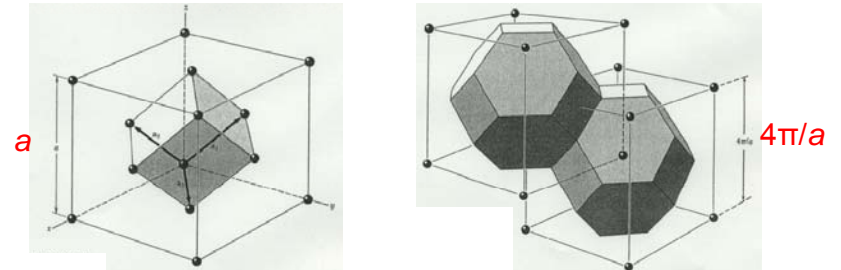
直接格子の基本並進ベクトル:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (3-19)$$

逆格子の基本並進ベクトル:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (3-20)$$

面心立方格子の逆格子は体心立方格子になる。



面心立方格子の基本並進ベクトルとその逆格子。逆格子空間にはブリルアン領域が示されている(後述)。(キッテル: 固体物理学入門より引用)

### 3.2 回折と逆格子

逆格子の定義と性質を見てきたが、これは何に使えるのであろうか？

以下の述べるように逆格子は色々な回折(X線回折、電子線回折、中性子線回折、等々)を考える時に非常に強力である。

右にSi単結晶の電子線回折像を示すが、非常にきれいなパターンが観測される。このパターンは逆格子点を反映する。我々は、このパターンから、フーリエ逆変換をすると直接格子の構造を理解することができる。

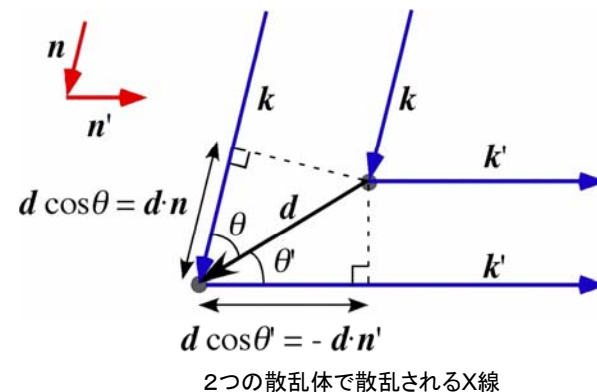
Si単結晶の電子線回折像

### ・ラウエの条件

逆格子を用いた回折の条件を求めてみる。ブラッグの条件については既知であると思うが、ブラッグの条件(と等価ではあるが)よりも汎用性が高い表現を求めることにする。

結晶は格子点の集合であるので、そのうちの2点で散乱されるX線(電子線等も同じであるが、ここではX線として話を進める)の回折条件を求める。

2つの散乱体がベクトル  $d$  だけ離れているとし、波数ベクトル  $k$  の入射X線が散乱体で散乱され、波数ベクトル  $k'$  の散乱X線となる状況を考える。



ここで、2本のX線の行路差を求めてみる。図に示してあるように、行路差は、

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = d \cdot (n - n') \quad (3-21)$$

と表現される。ここで、 $n$  と  $n'$  は入射X線と散乱X線の波数ベクトル方向の単位ベクトルであり、次の関係がある。

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} n, \quad k' = \frac{2\pi}{\lambda} n' \quad (3-22)$$

$\lambda$  はX線の波長である(ここでは、弾性散乱を考えているので、入射X線と散乱X線の波長は等しい)。2本のX線が強め合う条件は、良く知られているように、

$$d \cdot (n - n') = m \lambda \quad (3-23)$$

ここで、 $m$  は整数である。(3-23) を整理すると、

$$d \cdot (k - k') = 2 \pi m \quad (3-24)$$

ここまでは、2つの散乱体を考えてきたが、実際の結晶ではブラベー格子ベクトル  $R$  が散乱体の間隔  $d$  に対応する。すなわち、

$$R \cdot (k - k') = 2 \pi m \quad (3-25)$$

この条件は、次のように書くことができる。

$$e^{(k-k') \cdot R} = 1 \quad (3-26)$$

この(3-26)と(3-2)を比較すると、結晶で散乱されたX線が干渉して強

め合う条件は、

$$k - k' = K \quad (3-27)$$

である。この式はラウエの条件と呼ばれ、X線結晶解析では最重要な式である。以下に示すように、(3-27)を少し変形すると良く知られたブラッグの条件が出てくる。

すなわち、(3-27) は散乱X線の波数ベクトル  $k'$  と入射X線の波数ベクトル  $k$  の差  $k'-k$  が逆格子ベクトル  $K$  に等しいということを言っているので、当然、 $k'-k = K$  の関係も成り立つ。 $|k| = |k'|$  であることより、

$$k' = k - K \quad (3-28)$$

$$\therefore |k'| = |k| = |k - K|$$

の関係が得られ、さらに、(3-28) の両辺を2乗して整理すると、

$$|k'|^2 = |k - K|^2$$

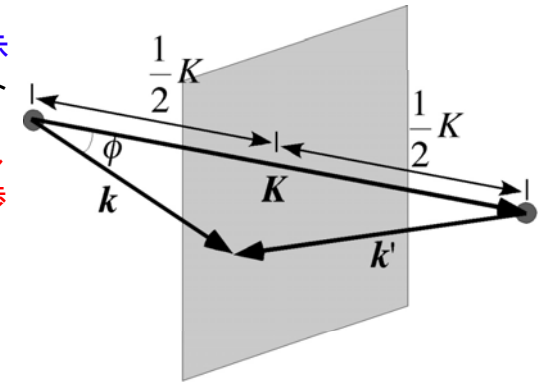
$$\therefore k'^2 = k^2 + K^2 - 2k \cdot K$$

$$\therefore 2k \cdot K = K^2$$

$$\therefore k \cdot \hat{K} = \frac{1}{2}K \quad \left( \because \hat{K} = \frac{K}{K} \right) \quad (3-29)$$

(3-29) は次の図のような関係を意味している。

左図は(3-29)の関係を図示したものである。逆格子ベクトル  $K$  の垂直二等分面上に入射波と散乱波の波数ベクトルの先端がのるような時に干渉して強め合うのである。



散乱したX線が干渉して強め合う条件

この関係は後にバンド構造を考える時に非常に重要になる。

(3-29) をさらに考察してみる。(3-13)において、逆格子ベクトルの長さ  $K$  と格子面間隔  $d$  との関係が導かれているが、これを(3-29)に代入してみる。ここで、 $k$  と  $K$  がなす角度を  $\phi$  とする。

$$k \cos \phi = \frac{1}{2}K$$

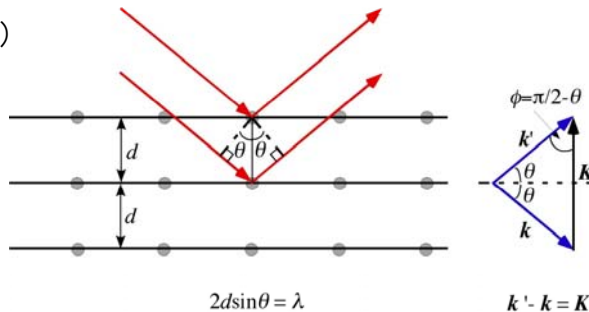
$$\therefore \frac{2\pi}{\lambda} \cos \phi = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{d} \quad (3-30)$$

$$\therefore 2d \cos \phi = \lambda$$

図を参照すると、 $\phi = \pi/2 - \theta$  の関係があるので、(3-30)に代入すると、

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3-31)$$

の関係が得られ、まさに、ラウエの条件はブラッグの条件と等価であることが分かる。



ラウエの条件とブラッグの条件の関係

### ・ブリルアン領域

ブラッグの条件は逆格子点の垂直二等分面上で生じる。この二等分面は逆格子空間で閉曲面で囲まれた領域を作る。この領域のことをブリルアン領域と呼ぶ。後ほど説明するように、ブリルアン領域は電子構造を考えるときに非常に重要となる(固体中の電子は波であるので、ブリルアン領域の境界でブラッグ反射される)。体心立方格子と面心立方格子のブリルアン領域は図2-5と2-6に示されている。

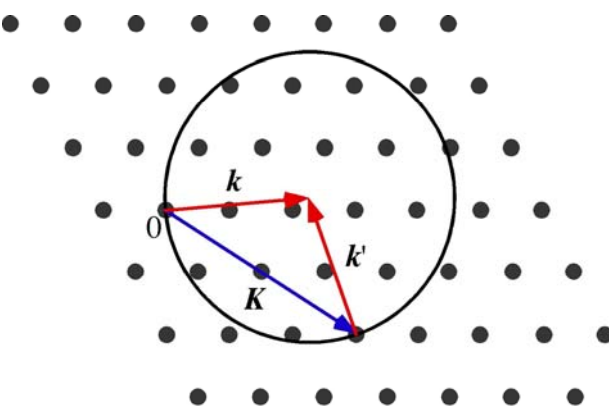
### 3.3 実際のX線解析

逆格子の利用法として重要なX線解析の方法を少し述べておく。単結晶の解析においては、逆格子を反映した構造がX線回折で観測される。

## ・エバルトの方法

X線回折を理解する上で、基本となるエバルトの方法を説明する。

エバルトの方法の基本的な構成は右図である。すなわち、逆格子の原点(どこを原点としても良い)から入射波の波数ベクトルを描き、その先端を中心に波数の大きさを半径とした球(エバルト球)を描く。この球上に乗っている原点以外の逆格子点から円の中心に向かって回折波が生じる。これは



エバルトの方法の説明

ラウエの条件 (3-27) を視覚的に描いたものであることは理解できるであろう。以下では、このエバルトの方法を用いて、良く使用されるいくつかのX線解析の手法を見てみる。

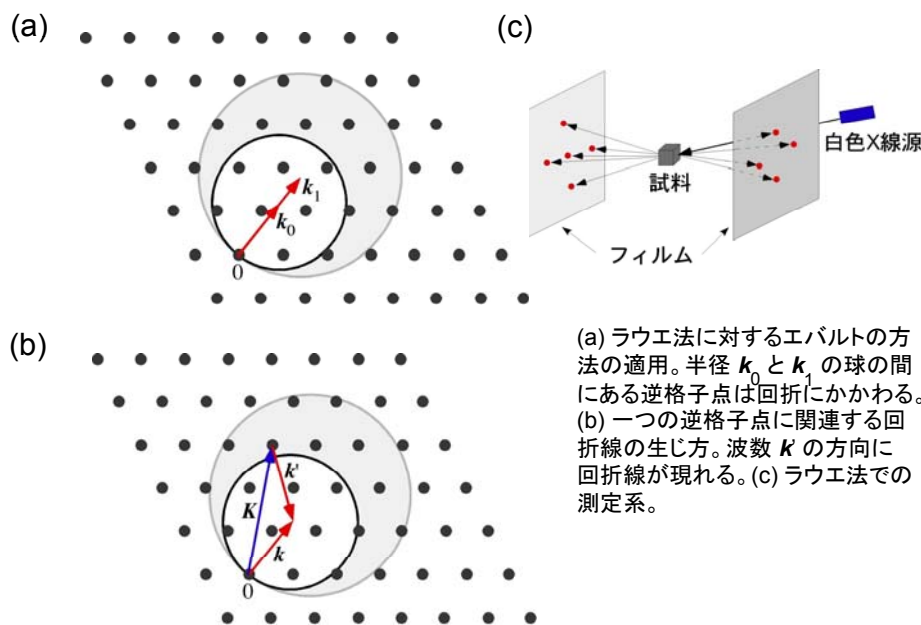
X線回折では次の3つ条件のどれかを可変とすることで実験を行う。

1. X線の入射方向
2. X線の入射方向に対する結晶の方向
3. X線の波長

## ・ラウエ法

X線の入射方向と結晶の方向を固定し、X線として色々な波長を含む白色X線を用いる。次頁の図に示すように、白色X線が含む最大と最小の波長に対応する2つのエバルト球に挟まれる領域内の

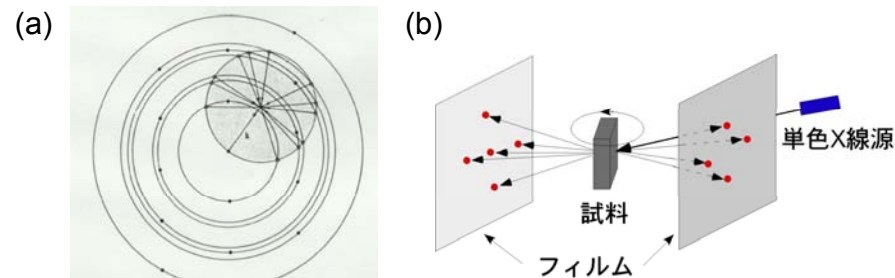
逆格子点はすべて回折に関係する。



(a) ラウエ法に対するエバルトの方法の適用。半径  $k_0$  と  $k_1$  の球の間にある逆格子点は回折にかかわる。(b) 一つの逆格子点に関する回折線の生じ方。波数  $K$  の方向に回折線が現れる。(c) ラウエ法での測定系。

## ・回転結晶法

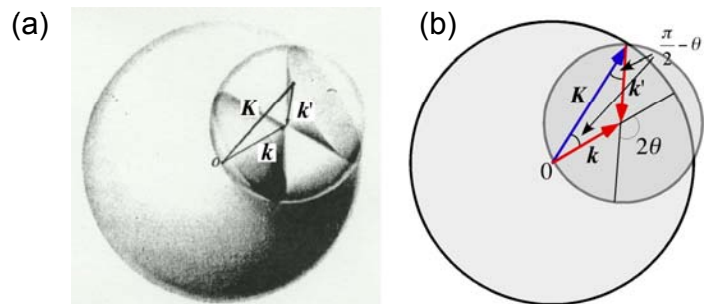
単結晶試料を回転させ、入射X線と結晶の関係を可変とする。X線は一つの波長のみを含む単色X線を用いる。下図に示すように、逆格子点が原点を含むある軸を中心に回転することになる。逆格子点が回転の際にエバルト球と交差するとき、回折が生じることとなる。



(a) 回転結晶法における回折線の生じ方。(b) その実験系。(アシュクロフト・マーミン: 固体物理の基礎より引用)

・粉末法またはデバイ・シェラー法

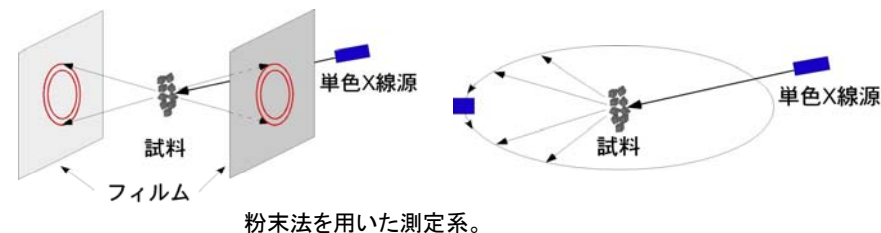
単結晶試料を回転させる代わりに、粉末の試料を用いる方法。粉末の試料は勝手な方向を向いているので、入射X線の方角と結晶の方角を可変とすることができる。この手法は、現在X線回折実験に最も多く利用されるX線ディフラクトメータの基礎となる。



粉末法の説明。(アッシュクロフト・マーミン: 固体物理の基礎より引用)

粉末法では、逆格子点が原点を中心に360度回転するので、1個の逆格子点は1つの球面(半径はその逆格子ベクトルの長さ)を作る。一方、逆格子ベクトルの長さがエバルト球の直径よりも小さいならば、その球面はエバルト球と円で交わる。すなわち、エバルト球の中心と円を結ぶあらゆる方向に回折線が現れる。散乱波の波数ベクトルは円錐を構成することが分かる。

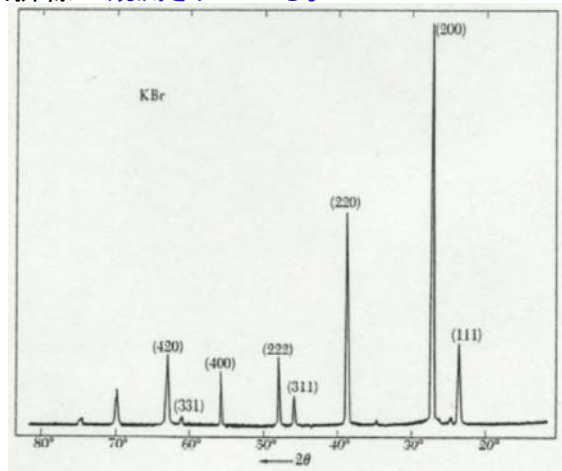
この方法では、回折線をフィルムまたは試料のまわりを回転する検出器で観測する。



粉末法を用いた測定系。

図にディフラクトメータを用いたX線回折のデータを示す。角度  $2\theta$  のある値においてのみ回折線が観測されている。

KBrのX線回折パターン。各面に対応する  $2\theta$  において回折線が観測されている。(キッテル: 固体物理学入門より引用)



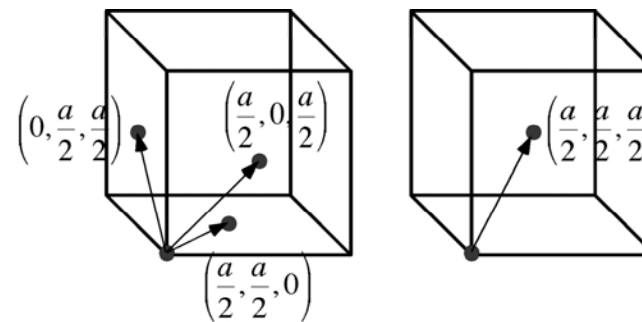
3.4 構造因子

右上図からわかるとおり、ある特定の面で回折が生じている。どの面に対応する回折が生じるのかを調べると、観測している物質の結晶構造を解析することができる。

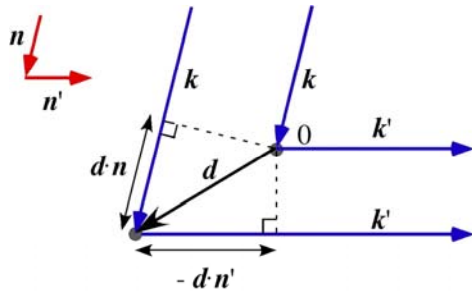
・構造因子

以上のことを理解するために構造因子を導入する。ここで、単位構造がある単原子格子を対象として考える(すなわち、ダイヤモンド格子や六方最密格子。また、体心立方格子や面心立方格子も単位構造がある単純立方格子と見なせる。)

$n$  個の同一の散乱体(単位構造を構成する原子と思えばよい)が基本単位格子の中にあり、 $d_1, d_2, \dots, d_n$  の位置を占めるとする。



面心立方格子と体心立方格子を単位構造を持つ単純立方格子と見た場合。



2つの散乱体による行路差。

2つの散乱体により散乱されたX線の行路差は、

$$d \cdot (n - n') \quad (3-32)$$

であるので、その位相差は次式のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{\lambda} d(n - n') &= d \left( \frac{2\pi}{\lambda} n - \frac{2\pi}{\lambda} n' \right) \\ &= d \cdot (k - k') \quad \left( \because k = \frac{2\pi}{\lambda} n, \quad k' = \frac{2\pi}{\lambda} n' \right) \end{aligned} \quad (3-33)$$

次に、 $k - k' = K$ となる時(すなわちラウエの条件を満たすとき)の位相差は

$$d \cdot K \quad (3-34)$$

となるので、散乱X線の振幅は、

$$e^{iK \cdot d} \quad (3-35)$$

に比例する。 $n$ 個の散乱体がある場合には、その重ね合わせた散乱X線の振幅は、

$$S_K \equiv \sum_{j=1}^n e^{iK \cdot d_j} \quad (3-36)$$

に比例することになる。実際に観測されるX線の強度は

$$|S_K|^2 \quad (3-37)$$

に比例する。(3-36) で定義される  $S_K$  を **構造因子** と呼び、結晶構造の解析に非常に重要な量となる。

本来回折が生じる条件(ラウエの条件)を満たしていても、構造因子が0になると回折は観測されないことになる。

すなわち、各結晶面に対応する逆格子ベクトル  $K$  に対する構造因子が有限の値を持つか否かを調べることで、結晶構造を解析する重要な情報が得られる。以下では、具体的な例を見ていく。

#### ・体心立方格子

体心立方格子を単位構造を持つ単純立方格子と見なすときの単位構造は、

$$(0, 0, 0), \quad \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \text{または} \quad d_1 = 0, \quad d_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (3-38)$$

である。(3-38) を (3-36) に代入する。

$$S_K = 1 + \exp \left\{ iK \cdot \frac{1}{2} a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \right\} \quad (3-39)$$

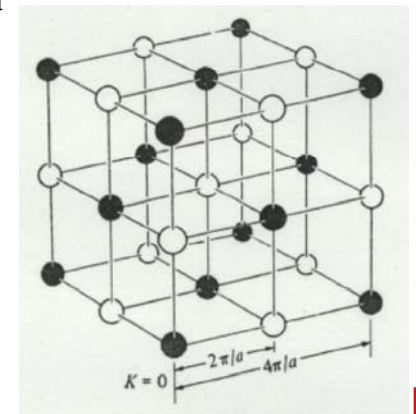
一方、単純立方格子の逆格子ベクトルは、

$$K = \frac{2\pi}{a}(n_1\hat{x} + n_2\hat{y} + n_3\hat{z}) \quad (3-40)$$

であるので、(2-39) に(2-40) を代入すると、

$$\begin{aligned} S_K &= 1 + \exp \{ i\pi(n_1 + n_2 + n_3) \} = 1 + (-1)^{n_1+n_2+n_3} \\ &= 2, \quad \begin{cases} n_1 + n_2 + n_3 : \text{even} \\ 0, \quad \begin{cases} n_1 + n_2 + n_3 : \text{odd} \end{cases} \end{cases} \end{aligned} \quad (3-41)$$

と構造因子が得られる。この  $n_1, n_2, n_3$  を (2-40) に入れて、逆格子を描いてみる。



体心立方格子の逆格子において構造因子が0になる点(白丸)と有限となる点(黒丸)。(アシュクロフト・マーミン: 固体物理の基礎より引用)



前頁の図の黒丸のみを見ると、それは、一辺を  $4\pi/a$  とする面心立方格子となることが分かる。

面心立方構造の直接格子についても同様に計算をすると、逆格子の黒丸は  $4\pi/a$  とする体心立方格子となる。

本来はそれぞれの直接格子の基本並進ベクトルから逆格子の基本並進ベクトルを作る。

これに対して、ここでは単純立方構造を基本としているので、その並進ベクトルは "基本並進ベクトルではない" ことに注意しなさい。

### ・ダイヤモンド格子

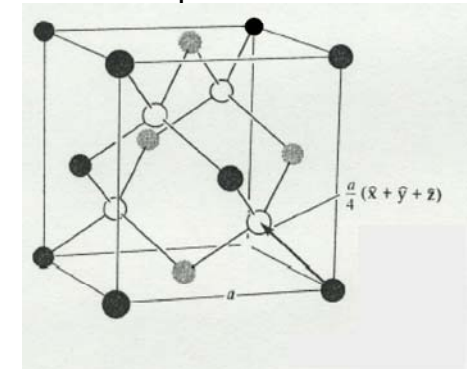
次にダイヤモンド構造を取り上げる。ダイヤモンド構造のブラベー格子は、面心立方構造であることは先に述べた。今度は単位構造を持つ面心立方格子として構造因子を考えてみよう。

この場合の単位構造は、

$$(0, 0, 0), \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \text{ または } d_1 = \mathbf{0}, \quad d_2 = \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (3-42)$$

である。ここで、 $a$  は慣用単位格子の一辺の長さである。

ダイヤモンド構造は、単位構造を持つ面心立方構造と見ることができる。(アシュクロフト・マーミン: 固体物理の基礎より引用)



一方、面心立方構造の逆格子の基本並進ベクトルは、(3-20) より、次のようになる。

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (3-43)$$

それゆえ、逆格子ベクトルは、

$$\begin{aligned} \mathbf{K} &= n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3 \\ &= n_1 \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) + n_2 \frac{2\pi}{a}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) + n_3 \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{aligned} \quad (3-44)$$

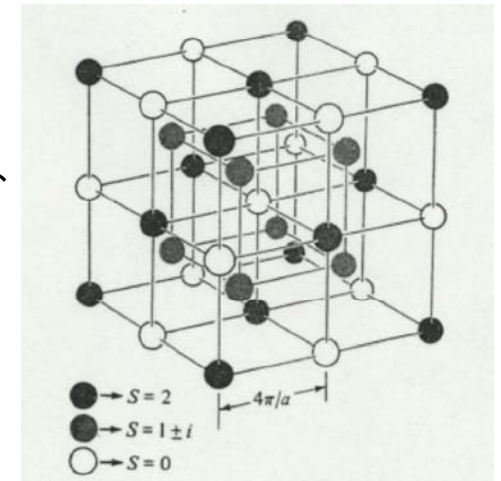
となる。これらを用いて構造因子を計算すると、

$$S_{\mathbf{K}} = 1 + \exp\left\{\frac{1}{2}i\pi(n_1 + n_2 + n_3)\right\}$$

$$\begin{aligned} = 2, & \quad n_1 + n_2 + n_3 : & \text{偶数の倍数} \\ 1+i, & \quad n_1 + n_2 + n_3 : & \text{奇数} \\ 0, & \quad n_1 + n_2 + n_3 : & \text{奇数の倍数} \end{aligned} \quad (3-45)$$

となる。この結果を図示すると次図のようになる。

ダイヤモンド構造の構造因子を図示した結果。黒丸が  $S=2$ 、灰色丸が  $S=1+i$ 、白丸が  $S=0$  に対応する。(アシュクロフト・マーミン: 固体物理の基礎より引用)



### 3.5 原子形状因子

ここまでは、単位構造がある単原子格子を対象としてきたが、実際には、複数の原子が単位構造を作ることがある。この時、原子の違いを考慮した扱いが必要となる。このため原子形状因子を

導入する。

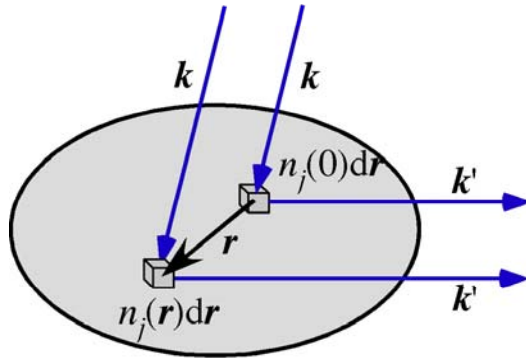
すなわち、原子の違いを考慮して構造因子を次のように書いておく。

$$S_{\mathbf{K}} \equiv \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} \quad (3-46)$$

ここで、 $f_j(\mathbf{K})$  を原子形状因子と呼ぶ。これは、原子の中に電荷分布があり、その電荷がX線の散乱体として働くことから生じるものである。

構造因子の計算と基本的に同じ計算を行えば原子形状因子が求められる。

原子内の電子密度を  $n_j$  とすると、微小体積  $dr$  中の電子が散乱体となる。



原子中の電荷分布は連続であるので、その点に注意をすると、原子形状因子は、

$$\begin{aligned} f_j(\mathbf{K}) &= \sum_{k=1} n_j(\mathbf{r}_k) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_k} d\mathbf{r}_k \\ &= \int n_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3-47)$$

と表されることになる。(3-47) を (3-46) に代入すれば、複数の原子からなる結晶で散乱されるX線強度を求めることができる。

次ページの図は同じ構造を持つ KCl と KBr のX線回折パターンである。構造が同じでありながら、KBr の方には沢山のピークが観測される。これは、KCl における  $\text{K}^+$  と  $\text{Cl}^-$  は電子数が等しく、原子散乱因子は殆ど等しいのに対し、KBr における  $\text{K}^+$  と  $\text{Br}^-$  の原子散乱因子は異なっており、打ち消しができないためである。

KCl と KBr のX線回折パターン。KCl では  $\text{K}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の電子数が等しく、原子形状因子がほぼ等しいのに対し、KBr では  $\text{K}^+$  と  $\text{Br}^-$  の原子形状因子は異なっている。そのため、KBr では打ち消しができずに多くの回折線が観測される。(キッテル: 固体物理学入門より引用)

