担当：井田隆（名工大セラ研）

2022 年 6 月 28 日 更新

第１章　ブラッグの法則　Bragg’s law

まず手始めに，ブラッグの法則について確認しておきます。基本的な法則であり，高校の物理でも習うのですが，ちゃんと理解していない人が多いようなのです。皆さんは大丈夫でしょうか？

１−１　ブラッグの法則とは?　What is Bragg’s law?

ブラッグの法則 Bragg’s law は，次の式 (1.1) で表される条件が満たされるときだけに**回折** diffraction が起こるということを意味しています。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1.1}$$

ここで

n は正の整数

λ は波長

d は格子面の間隔

θ は視射角（入射角の補角）

です。

あれ？θ って入射角じゃないの？と思う人もいるかもしれませんが，光学の分野で**入射角** incident angle とは，反射面の法線方向と光線（もっと一般的には粒子ビーム）とのなす角度で定義されます。ブラッグの式にでてくる θ は，90º から入射角を引いたもので，正確には**視射角** glancing angle と呼ばれます。（ただし文脈によっては θ を入射角と呼ぶこともあります。）

もうひとつ，ブラッグの式として

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{1.2}$$

という形を目にすることが，実際にはむしろ多いかもしれません。式 (1.1) と異なり，式 (1.2) の左辺には n がついていないことに注意して下さい。

式 (1.1) と式 (1.2) は，どちらも間違いではありません。式 (1.2) では，d の意味が式 (1.1) とは違っていて，ちょうど式 (1.1) の d を n で割ったもの (d/n) という意味を持っていま

す。だから結局は同じことだということになりますが，意味は式 (1.1) の方がわかりやすいと思いますので，以下では主に式 (1.1) に沿って説明をすることにします。
（補足 1.1.A）

1−2　ブラッグの法則を描く　Illustration of Bragg law

ブラッグの式は，なにかと使うことも多いので，憶えておいても損はないと思います。けれどこの手の式は，しばらく使わないとすぐに忘れてしまいますし，「式は憶えているんだけど記号の意味は何だったっけ？」ということになりがちです。だから，どちらかというと次の図 1.1 に示すような絵を自分の手で上手に描けるように何回か練習して，体で憶えるようにすると良いと思います。

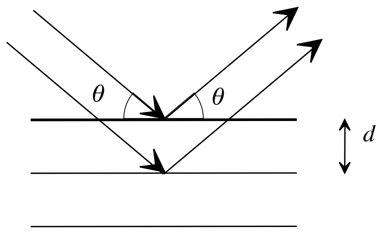

図 1.1　ブラッグの法則を説明する図

1−3　行路差　Difference in path length

ブラッグの法則は，波のたどる道のりの差（**行路差**）が**波長の整数倍**のときに強めあうということで大体説明できます。次の図 1.2 を見て下さい。

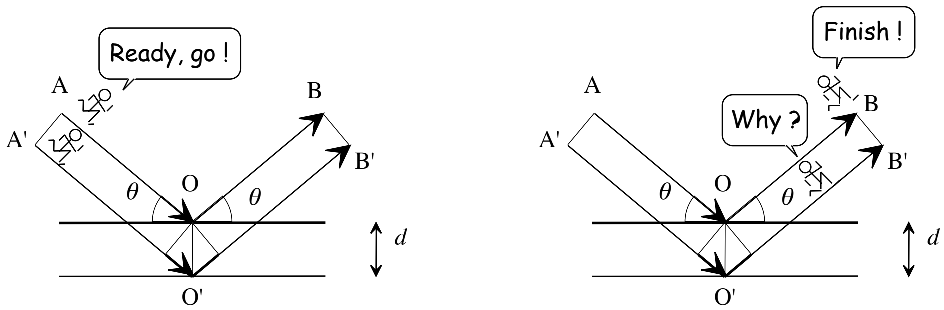

図 1.2　経路 A'O'B' をたどると，経路 AOB を進むよりも余分な距離を進まなければならない。
どれだけ余分な距離（行路差）があるか？

上の図 1.2 の中で，少し太い２本の線分で表した分だけ行路差があることがわかります。
さらに図 1.3 を見て下さい。

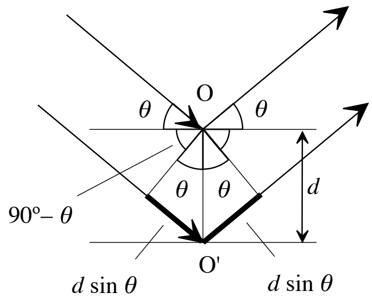

図 1.3　行路差と d , θ の関係

図 1.3 の中で，一つの線分の長さは，「長さ d の斜辺を持つ直角三角形」の，「角度 θ を持つ角」と向き合う辺の長さだから，$d \sin \theta$ になります。行路差はこの線分の二つ分だから， $2\,d \sin \theta$ になるということになります。

これでブラッグの式 (1.1) がだいたい説明できたような気になってしまうかもしれませんが，…実はこれではまだ全然ブラッグの法則を説明できたことにはなりません。

1–4　対称な反射　Symmetric reflection

ブラッグの法則は，格子面に対して入射視射角と反射視斜角が両方とも θ に等しくなるという意味も含んでいます。どうして入射角と反射角（出射角）が等しくなければいけないのでしょうか？鏡のようにつるつるの面で反射するなら等しい角度で反射するのが当たり前かもしれないけれど，格子面というのは，実態としては「原子が一つの面の上に並んだようなもの」のはずですから，つるつるというにはほど遠いのではないでしょうか？

例えば次の図 1.4 のように非対称に反射する場合はどうでしょうか？

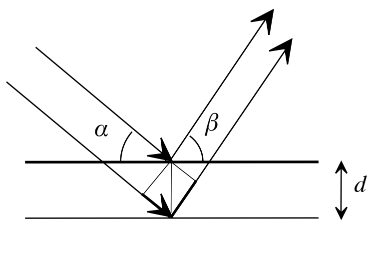

図 1.4　入射角と反射角（の補角）がそれぞれ α, β の場合はどうなる？

1 – 3 節と同じように，次の図 1.5 のような絵を描けば，行路差は合わせて $d\,(\,\sin \alpha + \sin \beta\,)$ になるように見えます。

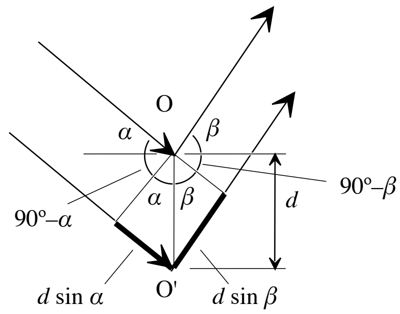

図 1.5　入射角と反射角（の補角）がそれぞれ α, β の場合，行路差は合わせて

$d(\sin\alpha + \sin\beta)$ になる？

それなら， $d(\sin\alpha + \sin\beta)$ が波長の整数倍になったときにも波が強め合って回折が起こっても良いように思わないでしょうか？

ところが，このような場合，一般的には回折は起こりません。図 1.4 では一番上の格子面で反射する位置の真下に２番目の格子面で反射する位置が来るように描いたので，行路差が $d(\sin\alpha + \sin\beta)$ になるように見えるのですが，２枚目の格子面の上で反射する位置を下の図 1.6 のように $d\tan\phi$ で表される長さだけずらしたら，行路差は

$\dfrac{d\left[\sin(\alpha+\Phi)+\sin\left(\beta-\phi\right)\right]}{\cos\phi}$ となって，$d(\sin\alpha + \sin\beta)$ とは違う値になります。

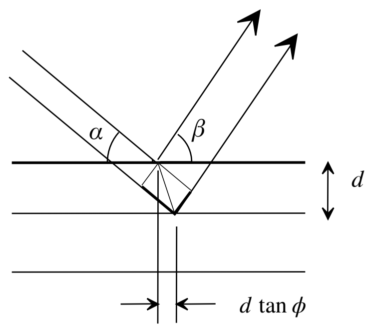

図 1.6　非対称な反射で，反射する位置を格子面の上でずらした場合？

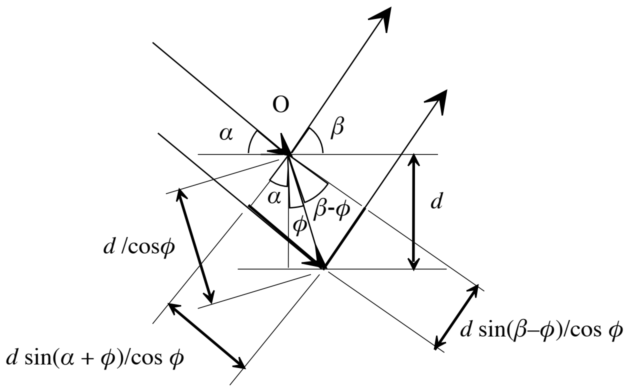

図 1.7　非対称な反射の場合，行路差は $d\,[\sin(\alpha+\phi)+\sin(\beta-\phi)]\,/\cos\phi$ になる。

つまり，非対称な反射の場合には，反射する位置（異なる ϕ の値）によっては強め合う場合も弱め合う場合もでてくるわけです。原子の並び方によっては，非対称な反射であっても必ず強め合うような条件も考えられるかもしれませんが，それは異なる格子面に対する「対称なブラッグ反射」そのものになると思われます。

一方で，格子面に対して対称に反射する場合には，格子面の上のどの位置で反射するとしても行路差が $2\,d\sin\theta$ になります。このことは，三角関数の加法定理を使えば

$$\frac{\sin(\theta-\phi)+\sin(\theta+\phi)}{\cos\phi}=2\sin\theta$$

という関係がどんな ϕ の値に対しても常に成立するということからも確認することができます。結局，回折が起きるのは，必ず格子面に対して対称な反射に限られると言ってもよいわけです。

1–5　ブラッグ条件　Bragg condition

ブラッグの法則についてもう一つ確認しておきたいことがあります。ブラッグの法則は，式 (1.1) を満たすときに単に「強め合う」というだけの意味ではなくて，「式 (1.1) から少しでもずれると，回折が起こらない」というもっと厳しい意味があります。それはどうしてだと思いますか？

今までは一番上の格子面とそのすぐ下の２枚の格子面しか考えていませんでしたが，これを説明するためには下の図 1.8 のように，３枚目，４枚目…というもっと沢山の格子面を考えにいれなければいけません。

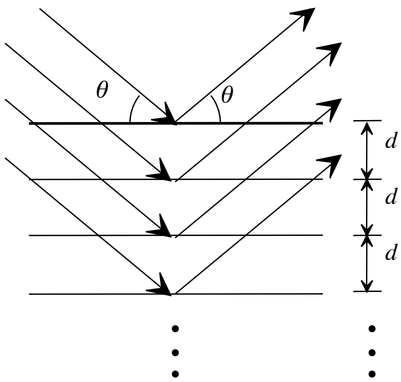

図 1.8　ブラッグの法則を理解するためには，

たくさんの格子面を考えに入れる必要がある。

２枚目の格子面での反射の行路差は $2\,d\sin\theta$ でしたが，３枚目の格子面での反射の行路差は $4\,d\sin\theta$，４枚目の格子面での反射の行路差は $6\,d\sin\theta$，……，一般的に j 枚目の格子面での反射の行路差は $2\,(j-1)\,d\sin\theta$ のようになります。

もし

$$n\lambda=2\,d\sin\theta$$

という関係が成り立っていれば，どの格子面での反射も必ず強め合うことになるということは良いでしょう。ところが，たとえば

$$(n + 1/2)\,\lambda = 2\,d \sin \theta$$

という関係になっていたらどうでしょうか？１枚目と２枚目からの反射が打ち消し合い，３枚目からと４枚目からの反射が打ち消し合い，…という関係になっていて，足し合わせれば全体として回折強度は現れません。格子面の数が奇数ならば余った格子面１枚分からの回折強度が残ることになりますが，全部の格子面からの反射が強め合う場合に比べれば無視できる程度の強さでしょう。

一般的に，

$$(l\,/\,m)\,\lambda = 2\,d \sin \theta$$

ただし $l\,, m$ は割り切れない整数

という関係になっていれば，1 枚目から m 枚目までの格子面からの反射がお互いに打ち消し合い，$(m + 1)$ 枚目から $2\,m$ 枚目までの格子面からの反射がお互いに打ち消し合い，…という関係が成立して，やはり回折強度が現れません。$(\,2\,d \sin \theta\,)\,/\,\lambda$ の値が中途半端な（非整数の）とき，格子面の数が無限に多いとみなせるような場合には，必ず打ち消し合うような組み合わせができるはずです。

したがって，「格子面の数が無限に多いとみなしても良い場合」には「式 (1.1) から少しでもずれると，回折が起こらない」ということになります。（逆に，もし結晶が非常に小さくて，格子面の数が無限に多いとみなせない場合には，ブラッグの条件からずれていても少しは回折強度が現れることになります。実際にそれが観測できるかどうかは，結晶の小ささと，測定装置の分解能によります。このことについては，第６章で説明します。）（補足 1.5.A）

1－6　実測と理論のずれ　Deviation of observation from theory

この章の最後に，現実的な装置を使って回折強度測定をした場合に，本当にブラッグ条件が成り立つとみなしてもよいのかについて確かめたいと思います。とりえあえず回折測定としては一番普及しているＸ線回折測定に話を限ることにします。

実際の回折測定では，Ｘ線発生装置から出てくるＸ線を試料に当てて，回折されるＸ線の強度を検出器で測定します。実験室の中で測定する場合，Ｘ線源から試料までの距離も試料から検出器までの距離もせいぜい数十 cm くらいです。ふつうの粉末回折計は，だいたいこれが 20 cm = 200 mm くらいの距離になるように作られているものが多いようです。今まではこれを「無限に長い距離とみなしてよい」と仮定していたのですが，本当に大丈夫でしょうか？

Ｘ線源の上の同じ位置から放射されたＸ線が，検出器の上の同じ位置に当たった場合にだけ，波が強め合ったり弱め合ったりする効果（干渉）が現れるはずなので，厳密には行路

差はむしろ下に示した図 1.9 のように表されるべきでしょう。このときに，ブラッグの法則とのずれを計算してみます。

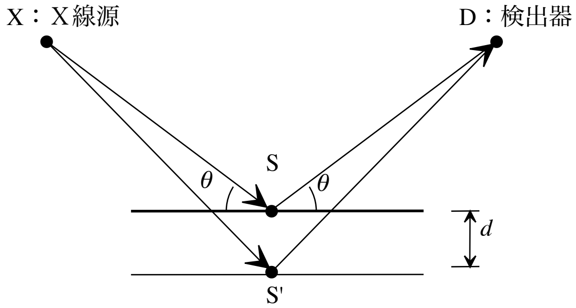

図 1.9　例題。経路 XS'D と経路 XSD の行路差を求め， $2\,d \sin\theta$ と比較しなさい。

ただし XS = SD = R = 200 mm, d = 0.2 nm, θ = 21° とします。

原子の間の距離（原子の大きさ）は 0.1 nm から 0.3 nm くらいなので，格子面の間隔が 0.2 nm だと仮定しました。また，良く使われるX線の波長はだいたい 0.15 nmくらいなので， $n = 1$ のブラッグ条件を満たす角度は $\theta = 21°$ だとします。

下の図 1.10 で，求めたい長さは $2\,(R' - R) = 2\,(\mathrm{XS'} - \mathrm{XS})$ に相当することがわかります。

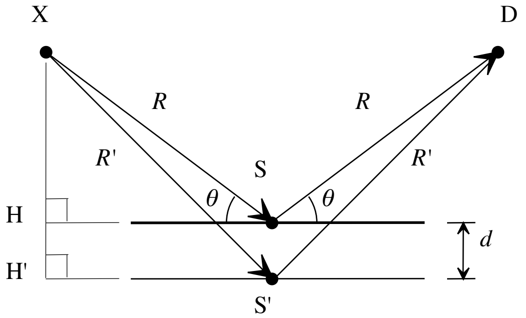

図 1.10　点 X から格子面に下ろした垂線の交点を H, H' とする。

図 1.10 から

$$\mathrm{XH} = R \sin\theta$$

$$\mathrm{XH'} = \mathrm{XH} + \mathrm{HH'} = R \sin\theta + d$$

$$\mathrm{SH} = \mathrm{S'H'} = R \cos\theta$$

だから，

$$R' - R = \overline{\mathrm{XS}'} - \overline{\mathrm{XS}} = \sqrt{\overline{\mathrm{XH}'}^2 + \overline{S'H}^2} - \overline{\mathrm{XS}}$$

$$= \sqrt{\left(R \sin\theta + d\right)^2 + (R\cos\theta)^2} - R$$

$$= \sqrt{R^2 + 2Rd\sin\theta + d^2} - R$$

となります。

ここで注意してほしいことに，

$$\sqrt{R^2+\delta}-R \qquad (0<\delta\ll R)$$

の形の式を，電卓やコンピュータを使って計算する場合に，式の通りに計算すると「桁落ち」が起きて正確な値が求められないということがあります。このような場合には，

$$\sqrt{R^2+\delta}-R=\frac{\delta}{\sqrt{R^2+\delta}+R}$$

のように有理化の逆の変形をしてから計算する方が良いと言うことは「数値計算の常識」（伊理・藤野, 1985）と言われます。

そこで，行路差（の半分）を

$$R'-R=\sqrt{R^2+2Rd\sin\theta+d^2}-R=\frac{2Rd\sin\theta+d^2}{\sqrt{R^2+2Rd\sin\theta+d^2}+R}$$

という形で計算します。この例題の場合，$R=0.2\,\mathrm{m}, d=0.2\,\mathrm{nm}, \theta=21^\circ$ として，

$$\begin{aligned}2Rd\sin\theta+d^2&=\left(2R\sin\theta+d\right)d\\&=\left(2\times0.2\times\sin\frac{21^\circ\times\pi}{180^\circ}+0.2\times10^{-9}\right)\times0.2\times10^{-9}\,\mathrm{m}^2\end{aligned}$$

となり，全行路差は

$$\begin{aligned}2\,(R'-R)&=\frac{2\times2.866\,943\,600\,362\,402\times10^{-11}}{\sqrt{0.2^2+2.866\,943\,600\,362\,402\times10^{-11}}+0.2}\\&=1.433\,471\,799\,924\,345\times10^{-10}\,\mathrm{m}\end{aligned}$$

となります。

一方で，ブラッグの式を仮定して計算される行路差は

$$\begin{aligned}2d\sin\theta&=2\times0.2\times10^{-9}\times\sin\frac{21^\circ\times\pi}{180^\circ}\\&=1.433\,471\,798\,181\,201\times10^{-10}\,\mathrm{m}\end{aligned}$$

となり，有効数字 9 桁まで一致します。

このように，現実の装置が有限の大きさであるとしても，ブラッグの法則からのずれはきわめて小さいということは確認できます。

ただしブラッグの法則は，現実の測定結果に当てはめた場合には，あくまでも近似的な関係でしかありません。実験結果をブラッグの法則を使って解釈する場合には，実験に使う装置の寸法（あるいはこの節で示した典型的な寸法）を使って，ブラッグの法則からどれくらいずれるのかを，実際に計算してみて，本当にそのずれが無視できるのかを確認しておくべきでしょう。

補足１

（補足 1.1.A）ブラッグの式の２つの表現（↩）

ブラッグの式は

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1.1.A.1}$$

と表現しても

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{1.1.A.2}$$

と表現しても間違いではありませんが，粉末Ｘ線回折測定を化学分析に用いる場合には，式 (1.1.A.2) の形式を前提とします。（↩）

（補足 1.5.A）実際に回折強度が観測されること（↩）

ブラッグの法則はかなり厳密に成立すると考えて良く，単色光（特定の波長のＸ線）を数 μm 程度の「十分に大きい結晶」に照射する場合，結晶の向きが「回折条件を満たすような向き」から少し傾くだけで回折条件を満たさず，回折強度は観測されないことになってしまいます。ところが，数 μm 程度の結晶であっても，少し傾いている程度なら実際には回折強度が観測されます。この主な理由の 1 つは，現実に用いられるＸ線源が単色ではなく，ピーク波長からわずかに異なる波長のＸ線も含まれていること，もう一つの理由はＸ線源が有限の大きさを持っていて，発光中心からわずかにずれた位置から放射されるＸ線も試料に照射されることによると考えられます。（↩）

参考文献１

伊理正夫・藤野和建 (**1985**) 「数値計算の常識」 [ISBN-10: 4320013433] [ISBN-13: 978-4320013428] （↩）