

第2章 運動学的回折理論

Kinematical theory of diffraction

回折理論 theory of diffraction には、**運動学的な理論 kinematical theory** と **動力学的な理論 dynamical theory** の2種類があります。この2種類の理論の違いは、運動学的理論では**多重散乱 multiple scattering** を考慮しないのに対して、動力学的理論では多重散乱を考慮するという点にあります。多重散乱とは、ある散乱体で一回散乱されたX線（あるいは粒子ビーム）が、さらに別の位置にある散乱体でもう一度、あるいは複数回散乱されるということを意味します。

動力学的理論は運動学的理論より理論としては正しいはずですが、正しく計算して正しく応用するのが、かなり難しいという面があります。

X線回折や中性子回折では典型的な散乱体による散乱の確率があまり高くないので、運動学的な理論で済む場合が多いのですが、電子回折の場合には散乱の確率が高いため、動力学的な理論を使う必要があります。また、X線でも完全性の高い結晶での回折を扱う場合には、動力学的な回折理論を用いた方が良い場合もあります。

ブラッグの法則は、基本的には運動学的な回折理論に基づいています。この章以降でも、X線を使った場合に話を限り、運動学的な回折理論についてのみ取り扱うことにします。

運動学的回折理論の結果として導かれる重要なポイントは、

- (1) 「回折強度は構造因子の絶対値の2乗に比例する」,
- (2) 「X線回折の場合、構造因子は電子密度（の空間分布）のフーリエ Fourier 変換である」

ということです。

このことさえわかっているならば、他にはほとんど何も知っている必要はありません。

ここでクイズをします。上のことに関係ないことを一つ選んで下さい。

- A. X線は電磁波の一種である
- B. 原子は原子核と電子からできている
- C. 結晶中で原子は周期的に配列している
- D. 波のエネルギーは振幅の自乗に比例する

物質中の**電子密度 electron density** を $\rho(x, y, z)$ と表すことにします。電子密度は 3次元空間での位置を表す座標 (x, y, z) の関数として表されます。

構造因子は

$$F(k_x, k_y, k_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) e^{2\pi i(k_x x + k_y y + k_z z)} dx dy dz \quad (2.1)$$

あるいは

$$F(k_x, k_y, k_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) e^{-2\pi i(k_x x + k_y y + k_z z)} dx dy dz \quad (2.2)$$

という式で表されます。 ([補足 2.A](#))

2-1 電磁波としてのX線 X-ray as electromagnetic wave

X線は**電磁波 electromagnetic wave** の一種です。電磁波は波長の長い（振動数の低い）順に、ラジオ波、マイクロ波、遠赤外線、赤外線、可視光、紫外線、極端紫外光（真空紫外光）、軟X線、X線（硬X線）、ガンマ線などと名前がつけられています。

電磁波は電場と磁場が同時に波のように進行するものですが、物質と磁場との相互作用はそれほど強くないので、**振動する電場**と考えることにします。電磁波を物質にあてると、物質の中の荷電粒子が電場から力を受けます。電場が振動するので、それに合わせて荷電粒子も振動します。

物質は原子からできていて、原子は原子核と電子とからできています。原子核はプラスの電荷を持っていて、電子はマイナスの電荷を持っていますから、電場の中で原子核は電場の方向に力を受け、電子は電場と反対向きの力を受けるので、全体として電荷が偏ることになります。このことを「**電場により分極する**」と言います。

本来なら電子の動きと原子核の動きを両方とも考えに入れるべきなのですが、実際には原子核の動きは無視することが普通です。これは電子に比べて原子核の方がずっと重いからです。水素原子の原子核は陽子ひとつとみなして良いのですが、電子の質量 $9.109\,383\,7015(28) \times 10^{-31}$ kg に対して、陽子の質量は $1.672\,621\,898(21) \times 10^{-27}$ kg であり、およそ 1800 倍くらいです。水素原子の場合でも、電場による電子の動きにくらべて原子核の動きは 1/1800 くらいの小さいものと考えて良いでしょう。水素原子以外の場合には原子核が陽子と中性子とからできているので、受ける力が陽子の個数に比例して大きくなることを考えに入れても、相対的な動きはもっと小さいものになると考えられます。原子核の位置はほとんど変化せず、電子だけが振動運動すると考えても良いとされています。

2-2 X線の散乱と構造因子 Scattering of X-ray and structure factor

X線を照射することにより物質の中の電子が強制的に振動運動をさせられるのですが、振動運動する電荷からは電磁波が輻射されるので、これがX線の散乱の原因になります。振

動する電荷が**点電荷 point charge** の場合には、その振動運動により輻射される電磁波は**双極子輻射 dipole emission** と呼ばれるものになります。双極子輻射では、双極子の軸と垂直な平面上では、まったく方向性を持たない電磁波が放射されます ([補足 2.2.A](#))。ところが、一般的に散乱体としての電子の存在確率の分布 (電子密度) は、空間の中で有限な広がりを持っているので、干渉の効果によって散乱される電磁波の強さが方向によって変化します。

物質中のすべての電子は、X線によってどれも同じように振動をすると考えます。本来なら電子ごとに動きやすさには違いがあるのですが、それを無視します。X線の振動は電子の運動の速さに比べて速いので、原子に束縛された電子でも自由電子と同じように見えると考えます。本当は電子ごとの動きやすさの違いが、分散効果 dispersion effect として現れるのですが、このことについては後で述べます。

任意の密度分布を持つ散乱体から、どの方向にどのような強さのX線が散乱されるかという関係を求めるためには、すべての位置にある散乱体からの散乱を、散乱される方向についてすべて重ね合わせてやれば良いとします ([図 2.1](#))。

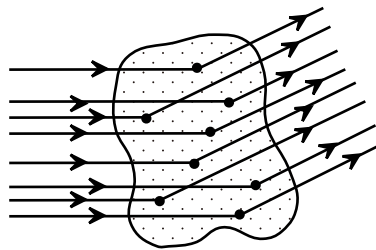


図 2.1 任意の散乱体からの散乱強度を求めるためには、散乱体内のすべての位置からの散乱を重ね合わせてやれば良い。

すべての散乱位置からの散乱波が、どのような行路差あるいは位相を持つかを求めて、その位相差を持った無数の散乱波を重ね合わせた波の振幅を求めれば良いとします。

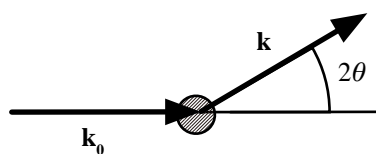


図 2.2 X線の散乱。 \mathbf{k}_0 と \mathbf{k} は入射波と散乱波の波数ベクトル

[図 2.2](#) のように、

\mathbf{k}_0 : 入射波の波数ベクトル

\mathbf{k} : 散乱波の波数ベクトル

とします。波数ベクトルとは、波の進行する方向を向いていて、長さ k が波長の逆数、つまり、波長を λ として、

$$k = |\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda} \quad (2.2.1)$$

という関係にあるベクトルのことです。また、散乱角を 2θ とします。さらに、[図 2.3](#) 左のように散乱ベクトル $\mathbf{K} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ を定義します。

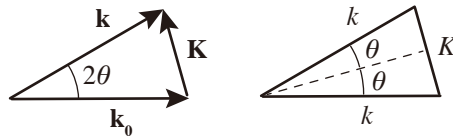


図 2.3 散乱ベクトル \mathbf{K} の定義 (左)。

散乱ベクトルの長さ $K = |\mathbf{K}|$ は二等辺三角形の底辺の長さに等しい (右)。

[図 2.3](#) から、散乱ベクトルの長さ $K = |\mathbf{K}|$ には

$$K = |\mathbf{K}| = 2k \sin \theta = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.2.2)$$

の関係のあることがわかります。

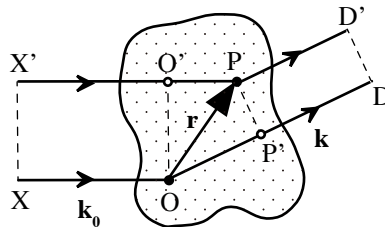


図 2.4 散乱体中の任意の位置 P での散乱と、原点 O での散乱との行路差は？

[図 2.4](#) のように、原点 O での散乱波と、原点 O から \mathbf{r} 離れた位置 P での散乱波の行路の差を考えます。原点 O での散乱を基準にすると、行路差は $\overline{O'P} - \overline{OP'}$ で表されます。この長さを、 $\mathbf{r}, \mathbf{k}_0, \mathbf{k}$ を使って表すという問題です。

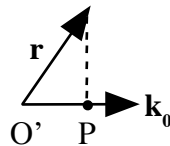


図 2.5 $O'P$ の長さを求める

[図 2.5](#) から、

$$\overline{O'P} = \frac{\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}{|\mathbf{k}_0|} = \frac{\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}{k}, \quad (2.2.3)$$

同じように、

$$\overline{OP'} = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{|\mathbf{k}|} = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{k}, \quad (2.2.4)$$

となります。行路差は、

$$\overline{OP} - \overline{OP'} = \frac{(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}{k} = -\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}{k} = -\lambda \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \quad (2.2.5)$$

となり、行路差を波長でわった位相差は

$$\frac{2\pi}{\lambda} (-\lambda \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = -2\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \quad (2.2.6)$$

と書けます。

回折理論の根本に**重ねあわせの原理**という考え方があります。これは、ある場所での変位（振動子の位置のずれ、分極など）が、異なる位置からやってくる2種類の波の影響を受ける場合に、それぞれの波の影響による変位を足し合わせたものに等しくなるということです。この関係は必ずしも自明ではないかもしれませんが、この関係が成り立つのは、変位が波の強さに比例する（**線形 linear** である）場合に限られます。一般的に変位が極端に大きい時には非線形性が現れるのですが、X線回折で線形からずれる挙動が現れる場合は実際にはほとんどありえないようです。

振動数 ν 、波長 λ 、振幅 A の波動の、時刻 t 、位置 x での変位 y を表す式は、三角関数を使って例えば

$$y = A \cos \left[2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \quad (2.2.7)$$

と書けますが、オイラー Euler の公式

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (2.2.8)$$

を使えば、その代わりに

$$y = A \operatorname{Re} \left\{ \exp \left[2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \right\} \quad (2.2.9)$$

とも書けます。ここで $\operatorname{Re} \{ \dots \}$ は複素数の実数部を取ることを意味します。

$$\cos(2\pi\phi) = \operatorname{Re}(e^{2\pi i\phi}) \quad (2.2.10)$$

の関係は常に成り立ちます。回折理論に限らず、一般的に波動を表現するためには、三角関数より $e^{2\pi i\phi}$ の形の複素数表示（オイラー形式）を使うのが便利です。（[補足 2.2.B](#)）

散乱されるX線の振幅が、点 \mathbf{r} での散乱体の密度 $\rho(\mathbf{r})$ に比例すると考えます。原点で散乱される波が $A\rho(0)$ の振幅を持つとき、点 \mathbf{r} で散乱される波は $A\rho(\mathbf{r})e^{-2\pi i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ の振幅を持ちます。散乱体全体からの散乱波を重ね合わせれば、散乱波の振幅は

$$F(\mathbf{K}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} dV \quad (2.2.11)$$

に比例します。ここで $\int_V \dots dv$ の記号は散乱体全体の体積にわたって積分を取ることを意味します。散乱体が有限の大きさを持つなら、散乱体外部の領域での密度が0である ($\rho(\mathbf{r}) = 0$) とすれば、積分を無限区間で表現できます。この場合、 $\int_V \rho(\mathbf{r}) \dots dv$

のかわりに $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) \dots dx dy dz$ と書いても同じことになります。散乱波の振幅は、散乱ベクトル $\mathbf{K} = (K_x, K_y, K_z)$ に対して

$$F(K_x, K_y, K_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) \exp[-2\pi i(K_x x + K_y y + K_z z)] dx dy dz \quad (2.2.12)$$

に比例する振幅を持ちます。この式の形には**フーリエ変換 Fourier transform** という名前が付いています。また、 $F(\mathbf{K}) = F(K_x, K_y, K_z)$ のことを**構造因子 structure factor** と呼びます。実際に観測されるX線回折強度には、 $F(\mathbf{K})$ 以外に他の因子がかかるのですが、 $F(\mathbf{K})$ に限れば「物質の構造に由来する因子」ということになるので構造因子という名前がつけられているわけです。また、X線の場合には散乱体が電子ですから、 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y, z)$ は**電子密度 electron density** です。

式を知っていれば充分であり、数式を言葉に置き換えることは必ずしも重要ではないのですが、あえて言葉で表現すれば「**構造因子は電子密度のフーリエ変換である**」ということになります。波の強さは振幅の絶対値の二乗に比例しますから、散乱されるX線強度は、構造因子の絶対値の自乗 $|F(\mathbf{K})|^2$ に比例します。

2-3 構造因子 Structure factor

結晶構造解析の経験がある人は、構造因子としては3つの整数 h, k, l を添字として F_{hkl} と書かれるような「結晶構造因子」を思い浮かべることが多いかもしれません。そのような人に注意して欲しいのは、前節の議論で散乱体が「結晶」であることを前提としていないことです。原子1個でも、分子1個、アモルファスの場合でも前節の議論はそのままあてはまり、任意の散乱体、任意の散乱ベクトル \mathbf{K} に対して構造因子 $F(\mathbf{K})$ を定義することができます。

原子1個であっても電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ には空間的な広がりがあるので、散乱されるX線は進行方向によって強度が変化します。この効果は原子散乱因子 atomic scattering factor と呼ばれるのが普通ですが、原子形状因子 atomic form factor, 原子構造因子 atomic structure factor とも呼ばれます。原子散乱因子は、原子の電子密度のフーリエ変換と概ね同じことです。

結晶によって散乱されるX線は、結果としては離散的な添字 hkl で表されるような特定の方向にしか現れないのですが、このことは結晶中での電子密度の周期性を仮定してフーリエ変換したものとして自然に導かれます。結晶によって散乱されるX線の構造因子は結晶構造因子 crystal structure factor と呼ばれます。

原子散乱因子については[第3章](#)で、結晶構造因子については[第4章](#)で説明します。

補足 2

(補足 2.A) 構造因子の二つの表現 (↔)

この2章では構造因子を表す式として、式 [\(2.2\)](#) の形式

$$F(k_x, k_y, k_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) e^{-2\pi i(k_x x + k_y y + k_z z)} dx dy dz \quad (2.A.1)$$

が導かれますが、式 [\(2.1\)](#) の形式

$$F(k_x, k_y, k_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) e^{2\pi i(k_x x + k_y y + k_z z)} dx dy dz \quad (2.A.2)$$

を使って構造因子を表現してもかまいません。 (↔)

(補足 2.2.A) 偏光因子 (↔)

双極子輻射は、分極軸の方向と垂直な方向が最も強く、平行な方向ではゼロになります。散乱波の進行方向と分極軸の方向との間の角度を $\pi/2 - \theta$ とすれば、振幅は $\cos \theta$ 、強度は $\cos^2 \theta$ に比例します。このことを考えに入れることが**偏光因子 polarization factor** と呼ばれます。 (↔)

(補足 2.2.B) 波動の複素数表示 (↔)

回折理論に限らず、波動を表現するのに複素数を使うことが多い理由の一つに、そうすれば計算が楽になるという面があります。

振動数が等しく振幅と位相が異なる波を重ね合わせることを考えてみて下さい。例えば、

$$y = A_1 \cos[2\pi(\nu t + \phi_1)] + A_2 \cos[2\pi(\nu t + \phi_2)] + \dots$$

のように表される波の振幅はどのように計算すれば良いでしょうか？三角関数のままだと厄介ですが、オイラーの公式を使えば、

$$\begin{aligned} y &= A_1 \cos[2\pi(\nu t + \phi_1)] + A_2 \cos[2\pi(\nu t + \phi_2)] + \dots \\ &= A_1 \operatorname{Re} \{ \exp[2\pi i(\nu t + \phi_1)] \} + A_2 \operatorname{Re} \{ \exp[2\pi i(\nu t + \phi_2)] \} + \dots \\ &= \operatorname{Re} \left\{ e^{2\pi i \nu t} [A_1 \exp(2\pi i \phi_1) + A_2 \exp(2\pi i \phi_2) + \dots] \right\} \end{aligned}$$

と書け、2番目の式の右辺の [...] の中身を $A \exp(2\pi i \phi)$ と書くことにすれば、

$$\begin{aligned} y &= \operatorname{Re} \{ A \exp[2\pi i(\nu t + \phi)] \} \\ A &= \left| A_1 \exp(2\pi i \phi_1) + A_2 \exp(2\pi i \phi_2) + \dots \right| \end{aligned}$$

のようにして，合成された波の振幅 A を求められます。 (↔)