

E 結晶構造因子の記述法： $e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}$ か $e^{-i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}$ か

E.1 $e^{-i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}$ になる場合

物質中の異なる場所で散乱された X 線が干渉しあう様子を考える図が Kittel の教科書 [44] にあり、それを示したのが図 E.1(a) である。点 O から散乱された波を 1 とするとき、点 P から散乱された波には経路差による位相差がつく。X 線の波を $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$ で表す (a) の場合、点 O からの波に対して P からの波は、BP (= $\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}$) の経路分だけ位相が進み OA (= $\hat{\mathbf{k}}'\cdot\mathbf{r}$) の分だけ遅れる。したがって、点 P からの波には位相因子 $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$ がつく。

今、物質中に電子が密度 $\rho(\mathbf{r})$ で分布しており、X 線が電子密度に比例した散乱 (Thomson 散乱) を受けるものとする、試料全体による散乱振幅は

$$F = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{E.1})$$

と表される。ここで、

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (\text{E.2})$$

により散乱ベクトルを定義する^{*177)}。

結晶 (周期構造) からの散乱波 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が結晶の単位格子を周期とする周期構造を作っているとしよう。l 番目の単位格子の位置ベクトルを \mathbf{l} とし、任意の \mathbf{l} に対して $\rho(\mathbf{r}+\mathbf{l}) = \rho(\mathbf{r})$ が成り立つとする。また、単位格子内での電子位置を表すベクトルを \mathbf{r}' とし、 $\mathbf{r} = \mathbf{l} + \mathbf{r}'$ とすると、散乱振幅は次のように変形される。

$$\begin{aligned} F(\boldsymbol{\kappa}) &= \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{l}} \int \rho(\mathbf{l} + \mathbf{r}') e^{-i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\mathbf{l} + \mathbf{r}')} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\mathbf{l}} e^{-i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{l}} \int \rho(\mathbf{r}') e^{-i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

ここで、電荷密度 $\rho(\mathbf{r}')$ は単位格子内での各原子からの電荷密度の和として、

$$\rho(\mathbf{r}') = \sum_j \rho_j(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \quad (\text{E.3})$$

と表される。また、 $\sum_{\mathbf{l}} e^{-i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{l}}$ は格子和と呼ばれ (Laue 関数ともいう)、散乱ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ が結晶の逆格子ベクトル \mathbf{G} と一致するときに 1 となり、その他は 0 とみなしてよく、

$$\sum_{\mathbf{l}} e^{-i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{l}} = \delta_{\boldsymbol{\kappa},\mathbf{G}} \quad (\text{E.4})$$

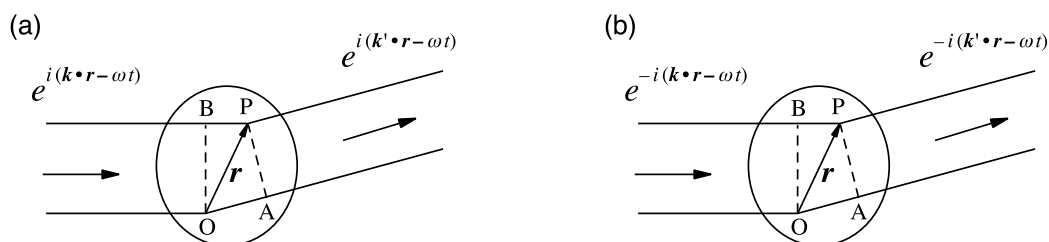


図 E.1: 物質中の異なる場所から散乱された X 線に生じる経路差と位相差の考え方 [44]。点 O で散乱された波を 1 とすると、点 P で散乱された波には経路差による位相差が生じ、(a) の表記法では $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$ 、(b) の表記法では $e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$ の因子がつく。本稿では (a) の表記法を用いているが、(b) の流儀で記述されている場合も多数ある。

^{*177)} $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ と定義する教科書も多くあるが、 $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}'$ とみるほうが散乱の様子をよく表していると思う。また、回折計を使って実験をするときもこのほうが考えやすい。

と書ける。したがって、散乱振幅 $F(\boldsymbol{\kappa})$ は、 $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}''$ として、

$$\begin{aligned} F(\boldsymbol{\kappa}) &= \delta_{\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{G}} \sum_j \left\{ \int \rho_j(\mathbf{r}'') e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}''} d\mathbf{r}'' \right\} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \\ &= \delta_{\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{G}} \sum_j f_j(\boldsymbol{\kappa}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

と表される。ここで、

$$f_j(\boldsymbol{\kappa}) = \int \rho_j(\mathbf{r}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{E.6})$$

は原子散乱因子であり、逆格子ベクトル \mathbf{G} における散乱振幅

$$F_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (\text{E.7})$$

のことを、結晶構造因子という。

Kittel の教科書 [44] や、菊田の教科書 [42] はこの流儀である。本稿もこの表記法で記述してある。X線の波（電場ベクトル）を $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ とする表記法は、量子力学でふつうに平面波を表すときの表し方と同じであり、質量のない粒子ではあるが、演算子 $-i\hbar\nabla$ を作用させることで運動量の固有値 $\hbar\mathbf{k}$ が得られ、 $i\hbar\partial/\partial t$ を作用させることでエネルギーの固有値 $\hbar\omega$ が得られるという点で一貫している。

逆変換 波数空間全体にわたって $F(\boldsymbol{\kappa})$ がわかったとすると、逆変換

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\boldsymbol{\kappa}) e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\boldsymbol{\kappa} \quad (\text{E.8})$$

から電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が得られる。

E.2 $e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}}$ になる場合

図 E.1(b) のように、X線を $e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ で表す場合、点 P からの波につく位相因子は $e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}$ である。散乱ベクトルを同様に、

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

と定義すれば、

$$F(\boldsymbol{\kappa}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{G}} \sum_j f_j(\boldsymbol{\kappa}) e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (\text{E.9})$$

が得られる。ここで、原子散乱因子は

$$f_j(\boldsymbol{\kappa}) = \int \rho_j(\mathbf{r}) e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{E.10})$$

と表され、逆格子ベクトル \mathbf{G} における結晶構造因子は

$$F_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (\text{E.11})$$

である。結晶構造解析の分野ではこちらの表記法が用いられているようである。逆変換は、

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\boldsymbol{\kappa}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\boldsymbol{\kappa} \quad (\text{E.12})$$

である。

E.3 定義を意識する必要性

要するに、波の位相を $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ とする場合の構造因子は (E.7), $(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ とする場合は (E.11) だということである。空間反転対称性がある結晶の場合はどちらでも同じだが、2種類の構造因子の表し方をきちんと意識しておかなければならないのは、キラル結晶のように、空間反転対称性がない結晶で $F(-\boldsymbol{\kappa}) \neq F(\boldsymbol{\kappa})$ であるような結晶を扱う場合である。同じ反射指数 hkl でも、(E.7) と (E.11) では逆の結果をもたらすので、今自分がみているものは hkl なのか $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ なのか、定義をはっきりしておかないとわからなくなり、二者択一の博打の世界になってしまう。結晶構造解析の世界だけで仕事をする場合には、意識しなくても (E.11) をいつも使っているわけだから、混乱することはないであろう。しかし、本稿のように磁気散乱や共鳴散乱を交えて実験を行い、解析もする場合には、意識しておかなければ両者が混じってしまう。筆者はこの困難に陥り、様々な教科書や解説にあたって (E.7) と (E.11) の違いがどこから生まれるのか検討した。その結果、ここで述べたような話として納得した。構造解析を主眼とする教科書や解説書によっては、X線の波をあらわに書き表すことをせず、いきなり結晶構造因子を定義するところから始まっているものも多い。波を $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ として散乱の説明をしておきながら、構造因子が (E.11) で与えられている本もある。それなら散乱ベクトルを $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ としなければならない。(1) 波の位相の表し方, (2) 散乱ベクトルの取り方, (3) 構造因子の表し方, の3つの点で、たとえばキラル結晶なら右と左がひっくり返るポイントがあるわけだ。「まちがえるなら偶数回まちがえろ」の世界である。