

第1章 ブラッグの法則 Bragg law

まず手始めに、ブラッグの法則について確認しておきたいと思います。基本的な法則ですが、意外にちゃんと理解していない人も多いように思うのです。皆さんは大丈夫ですか？

1-1 ブラッグの法則とは？ What is Bragg law?

ブラッグの法則は、次の式で表される条件が満たされる時**だけ**に回折が起こるということの意味をしています。

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1.1)$$

ここで

n は正の整数

λ は波長

d は格子面の間隔

θ は視斜角（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、 90° から入射角を引いたもので、正確には視斜角 glancing angle と呼ぶべきものです。（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。紛らわしくない限りはあまり目くじらをたてないことにしましょう。）

もうひとつ、ブラッグの式として

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (1.2)$$

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。左辺に 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、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、以下では式 (1.1) にしたがって説明をすることにします。

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、覚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で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。

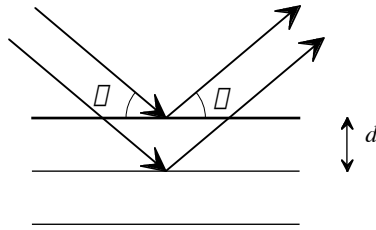


図 1.1 ブラッグの法則を説明する図

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。

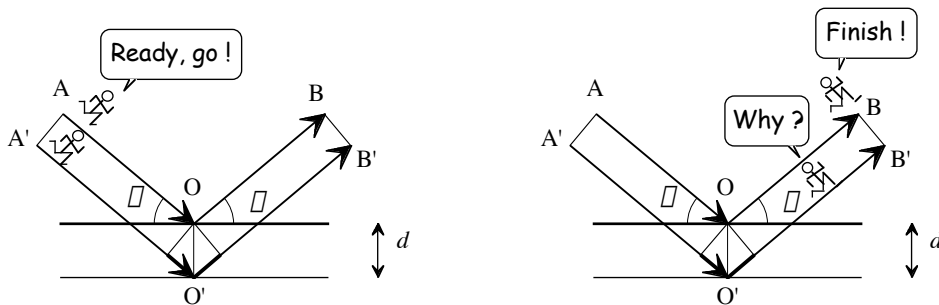


図 1.2 経路 A'O'B' をたどると、経路 AOB を進むよりも余分な距離を進まなければならない。どれだけ余分な距離（行路差）があるか？

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。さらに下の図を見て下さい。

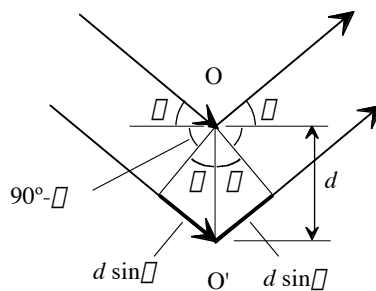


図 1.3 行路差と d, θ の関係

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、 $2 d \sin \theta$ になるというわけです。

これで式 (1.1) が説明できました…と言いたいところですが、ちょっと待って下さい。これではまだブラッグの法則を説明できたことにはなっていません。

1-4 対称な反射 Symmetric reflection

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「原子が一つの面上に並んだようなもの」のはずですから，つるつるといにはほど遠いのではないのでしょうか？

例えば次の図のように非対称に反射する場合はどうでしょうか？

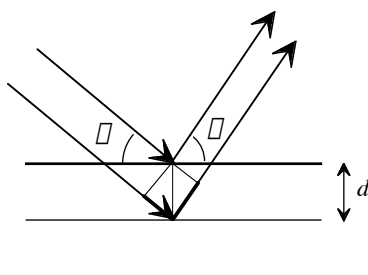


図1.4 入射角と反射角（の補角）がそれぞれ θ_1, θ_2 の場合はどうなる？

先ほどと同じように，次のような図を描けば，行路差は合わせて $d(\sin \theta_1 + \sin \theta_2)$ になるように見えます。

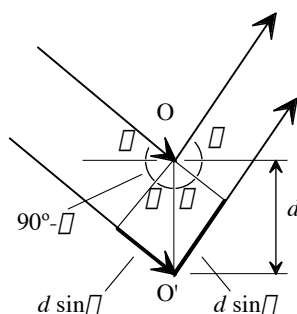


図 1.5 入射角と反射角（の補角）がそれぞれ θ_1, θ_2 の場合，行路差は合わせて $d(\sin \theta_1 + \sin \theta_2)$ になる？

だったら， $d(\sin \theta_1 + \sin \theta_2)$ が波長の整数倍になったときにも波が強め合っって回折が起こっても良いように思いませんか？

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 $d(\sin \theta_1 + \sin \theta_2)$ になるように見えているのですが，2 枚目の格子面の上で反射する位置を下図のように $d \tan \theta_2$ で表される長さだけずらしたら，行路差は $d[\sin(\theta_1 + \theta_2) + \sin(\theta_2 - \theta_1)] / \cos \theta_2$ となって， $d(\sin \theta_1 + \sin \theta_2)$ とは違う値になります。

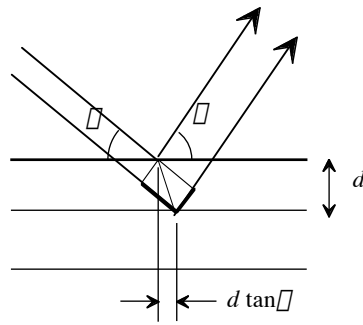


図 1.6 非対称な反射で、反射する位置を格子面の上でずらした場合？

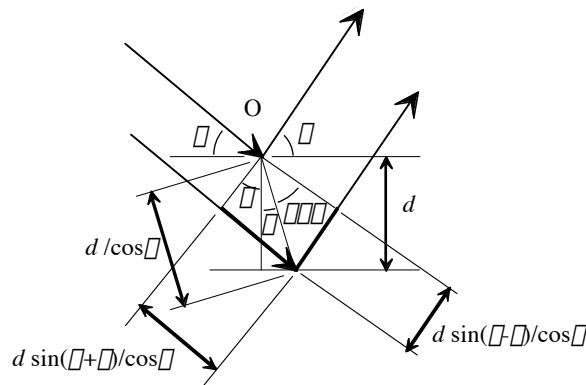


図 1.7 非対称な反射の場合、行路差は $d [\sin(\theta + \theta') + \sin(\theta - \theta')] / \cos \theta$ になる。

つまり、非対称な反射の場合には、反射する位置（異なる θ' 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特殊な条件も考えられるのですが、それは異なる格子面に対する「対称なブラッグ反射」そのものです。

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しても行路差が $2d \sin \theta$ になります。このことは、三角関数の加法定理を使えば

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

という関係がどんな θ' に対しても常に成立するということから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

してだと思いませんか？

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。

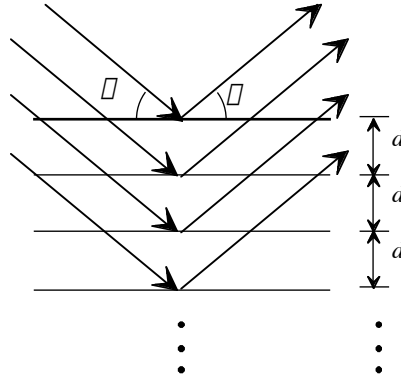


図 1.8 ブラッグの法則を理解するためには、たくさんの格子面を考えに入れる必要がある。

2枚目の格子面での反射の行路差は $2d \sin \theta$ でしたが、3枚目の格子面での反射の行路差は $4d \sin \theta$ 、4枚目の格子面での反射の行路差は $6d \sin \theta$ 、……、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

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

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とは良いでしょう。ところが、たとえば

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

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、

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

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 $2m$ 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。 $(2d \sin \theta) / \lambda$ の値が中途半端なとき、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) 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、また後で詳しく説明することにいたしましょう。)

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 $20 \text{ cm} = 200 \text{ mm}$ 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」と仮定していたわけですが、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だけでなく、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ような図で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しょう。

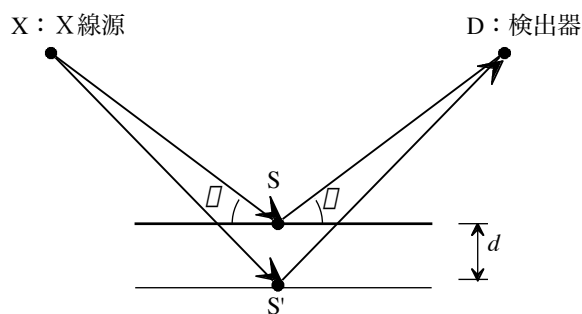


図 1.9 例題。経路 $XS'D$ と経路 XSD の行路差を求め、 $2d \sin \theta$ と比較しなさい。

ただし $\overline{XS} = \overline{SD} = R = 200 \text{ nm}$, $d = 0.2 \text{ nm}$,

$\theta = 21^\circ$ 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 $\theta=21^\circ$ だとします。

下の図で、求めたい長さは $2(R' - R) = 2(\overline{XS'} - \overline{XS})$ です。

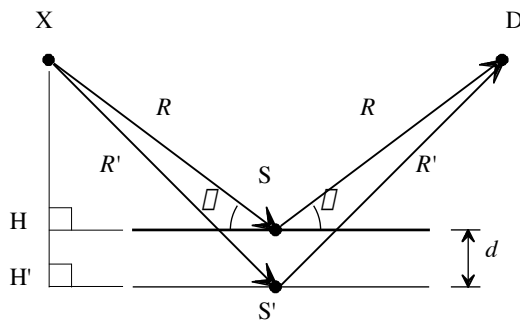


図 1.10 点 X から格子面に下ろした垂線の交点を H, H' とする。

図から

$$\begin{aligned}\overline{XH} &= R \sin \theta \\ \overline{XH'} &= \overline{XH} + \overline{HH'} = R \sin \theta + d \\ \overline{SH} &= \overline{S'H'} = R \cos \theta\end{aligned}$$

だから、

$$\begin{aligned}R' - R &= \overline{XS'} - \overline{XS} = \sqrt{\overline{XH'}^2 + \overline{S'H'}^2} - \overline{XS} \\ &= \sqrt{(R \sin \theta + d)^2 + (R \cos \theta)^2} - R \\ &= \sqrt{R^2 + 2Rd \sin \theta + d^2} - R\end{aligned}$$

となります。

ここで注意してほしいのは、

$$\sqrt{R^2 + \Delta} \approx R \quad (\Delta \ll R^2)$$

の形の式を、電卓やコンピュータを使って計算するにしても、式の通りに計算するのは良くないということです。このような場合には、

$$\sqrt{R^2 + \Delta} \approx R + \frac{\Delta}{2R}$$

という形に直して計算する方が良いというのが、**数値計算の常識**だと言われています。

そこで、

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

という形で計算します。この例題の場合、

$$\begin{aligned}
R &= 0.2 \quad [\text{m}] \\
2Rd \sin \theta + d^2 &= (2R \sin \theta + d)d \\
&= (2 \times 0.2 \times \sin 21^\circ + 0.2 \times 10^{-9}) \times 0.2 \times 10^{-9} \\
&= 2.866943600362402 \times 10^{-11} \quad [\text{m}^2] \\
2(R' - R) &= \frac{2 \times 2.866943600362402 \times 10^{-11}}{\sqrt{0.2^2 + 2.866943600362402 \times 10^{-11}} + 0.2} \\
&= 1.433471799924345 \times 10^{-10} \quad [\text{m}]
\end{aligned}$$

となります。一方で

$$\begin{aligned}
2d \sin \theta &= 2 \times 0.2 \times 10^{-9} \times \sin 21^\circ \\
&= 1.433471798181201 \times 10^{-10} \quad [\text{m}]
\end{aligned}$$

となりますから、有効数字 9 桁まで一致します。さらに、必要ならばこれらの差は

$$\begin{aligned}
&2(R' - R) - 2d \sin \theta \\
&= 2\sqrt{R^2 + 2Rd \sin \theta + d^2} - 2R - 2d \sin \theta \\
&= \frac{2\left[\left(R^2 + 2Rd \sin \theta + d^2\right) - \left(R + d \sin \theta\right)^2\right]}{\sqrt{R^2 + 2Rd \sin \theta + d^2} + R + d \sin \theta} \\
&= \frac{2d^2 \cos^2 \theta}{\sqrt{R^2 + 2Rd \sin \theta + d^2} + R + d \sin \theta} \\
&= 1.743144824852707 \times 10^{-19} \quad [\text{m}]
\end{aligned}$$

のように計算できます。

このように、実際にはブラッグの法則とのずれはきわめて小さいということになります。けれどブラッグの法則は、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。だから、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、実際に計算してみるべきだと思います。そして、本当にそのずれが無視できるのかを良く吟味して下さい。