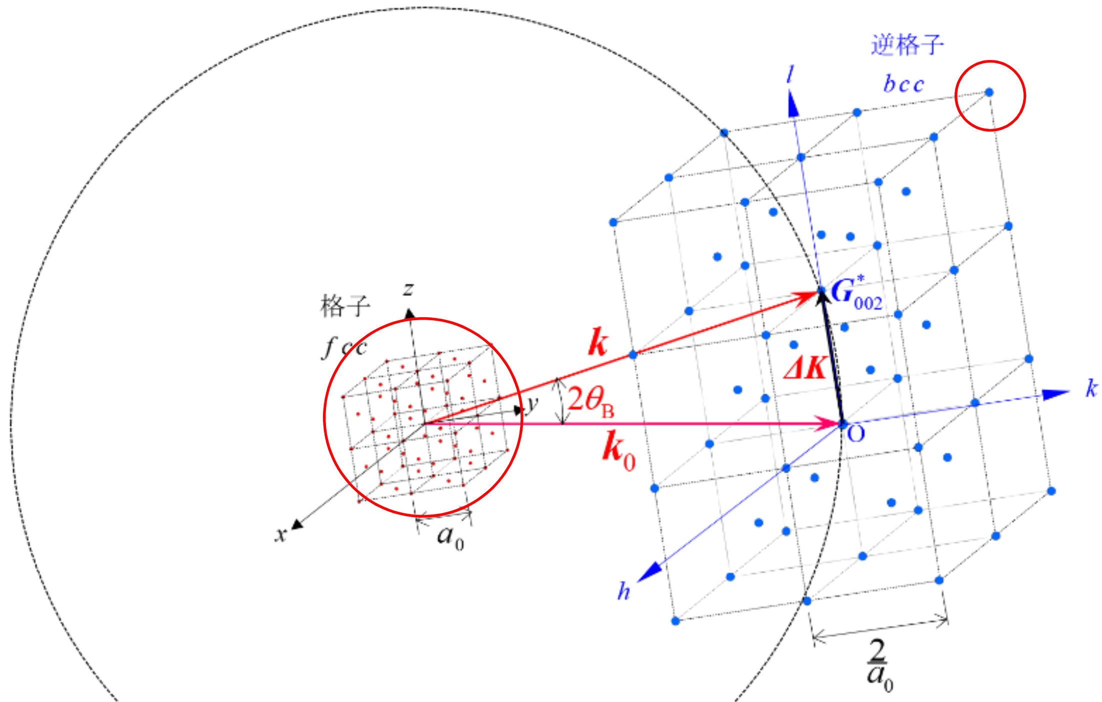


$$d_{002} = \frac{1}{\left|\boldsymbol{G}^*_{002}\right|}$$

$|\boldsymbol{k}_0| = |\boldsymbol{k}| = \frac{1}{\lambda}$　　*Ewald*球

$$\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 = \boldsymbol{\Delta K} = \boldsymbol{G}^*_{002}$$

§§　結晶からの X 線回折　　　　結晶構造因子 と Laue 関数

散乱波の強度　I　は

$$I = |\Psi|^2 = \Psi\Psi^* = \frac{I_0 C}{R^2}\left|\int_{\text{散乱体全体}} \rho(\boldsymbol{r}')\, e^{2\pi i\,(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}'} d\,\boldsymbol{r}'\right|^2 \qquad (1)$$

ここで，　I_0　：入射波強度，　　C　：散乱断面積に比例する定数

$\downarrow \leftarrow$　$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0 = \boldsymbol{S}$　：　散乱ベクトル　　(2)

$$\downarrow \leftarrow \quad \int_{\text{散乱体全体}} \rho(\boldsymbol{r}') e^{2\pi i\,\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}'} d\,\boldsymbol{r}' \equiv G(\boldsymbol{S}) \qquad (3)$$

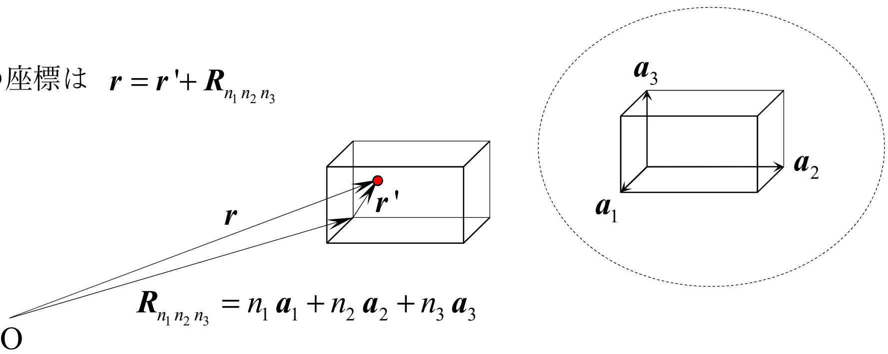
ここで，$G(\boldsymbol{S})$ は $\rho(\boldsymbol{r}')$ の Fourier 変換　　（X 線に対しては，$\rho(\boldsymbol{r}')$ は電子密度分布関数）

$$I(\boldsymbol{S}) = \frac{I_0 C}{R^2}\left|G(\boldsymbol{S})\right|^2 \qquad (4)$$

散乱波強度の一般式

単位胞からの散乱

● ←電子　電子の座標は　$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}' + \boldsymbol{R}_{n_1 n_2 n_3}$



結晶（単位胞の数＝$N_1 N_2 N_3$）を考える．　　$N_1 \gg 1,\ N_2 \gg 1,\ N_3 \gg 1,$
$0 \le n_1 \le N_1 - 1,\quad 0 \le n_2 \le N_2 - 1,\quad 0 \le n_3 \le N_3 - 1$

単位胞(unit cell)の電子密度分布＝$\rho'_{UC}(\boldsymbol{r}')$ とする．

並進対称性は，

$$\rho'_{UC}(\boldsymbol{r}') = \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{R}_{n_1 n_2 n_3}) = \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}' + n_1\,\boldsymbol{a}_1 + n_2\,\boldsymbol{a}_2 + n_3\,\boldsymbol{a}_3) = \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}) \qquad (5)$$

結晶(crystal)全体の電子密度分布＝$\rho_{Cry}(\boldsymbol{r})$ とする．

結晶全体からの X 線散乱波の振幅 ： $G(\boldsymbol{S})$ は　式(3)より

$$G(\boldsymbol{S}) = \int_{\text{結晶全体}} \rho_{Cry}(\boldsymbol{r}) e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r} \qquad \text{ここで}\ \boldsymbol{S} = \frac{\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s_0}}{\lambda},\quad |\boldsymbol{S}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

$$\downarrow \leftarrow \qquad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}' + \boldsymbol{R}_{n_1 n_2 n_3}$$

$$= \int_{\text{単位胞}} \left\{ \sum_{\text{すべての}\boldsymbol{R}_{n_1 n_2 n_3}} \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{R}_{n_1 n_2 n_3}) e^{2\pi i \mathrm{S}\cdot(\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{R}_{n_1 n_2 n_3})} \right\} d\boldsymbol{r}'$$

$$\downarrow \leftarrow \qquad \int_{\text{単位胞}} \ \text{と}\ \sum_{\text{すべての}\boldsymbol{R}_{n_1 n_2 n_3}} \ \text{を入れ替え，}\quad \boldsymbol{R}_{n_1 n_2 n_3} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3 \ \text{とすると}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{N_1-1}\sum_{n_2=0}^{N_2-1}\sum_{n_3=0}^{N_3-1} \int_{\text{単位胞}} \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}' + n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3) e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot(\boldsymbol{r}'+n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3)}\, d\boldsymbol{r}'$$

$$\downarrow \leftarrow \qquad \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}' + n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3) = \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}') \qquad \leftarrow\text{並進対称性}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{N_1-1}\sum_{n_2=0}^{N_2-1}\sum_{n_3=0}^{N_3-1} \left(\int_{\text{単位胞}} \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}') e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}'}\, d\boldsymbol{r}'\ e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot(n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3)} \right)$$

$$= \int_{\text{単位胞}} \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}') e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}'}\, d\boldsymbol{r}' \ \sum_{n_1=0}^{N_1-1}\sum_{n_2=0}^{N_2-1}\sum_{n_3=0}^{N_3-1} \left(e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot(n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3)} \right)$$

$$\downarrow \leftarrow \qquad F(\boldsymbol{S}) \equiv \int_{\text{単位胞}} \rho'_{UC}(\boldsymbol{r}') e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}'}\, d\boldsymbol{r}' \tag{6}$$

crystal structure factor
結晶構造因子

$$\downarrow \leftarrow \qquad L'(\boldsymbol{S}) \equiv \sum_{n_1=0}^{N_1-1}\sum_{n_2=0}^{N_2-1}\sum_{n_3=0}^{N_3-1} \left(e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot(n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3)} \right) \tag{7}$$

Laue's function
Laue 関数

$$\therefore \quad G(\boldsymbol{S}) = F(\boldsymbol{S})\cdot L'(\boldsymbol{S}) \tag{8}$$

§　Laue 関数

単位胞の基本並進ベクトルを $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ とする．

各稜の方向に $N_1|\boldsymbol{a}_1|,\ N_2|\boldsymbol{a}_2|,\ N_3|\boldsymbol{a}_3|$ 広がった結晶を仮定する．

$$L'(\boldsymbol{S}) \equiv \sum_{n_1=0}^{N_1-1}\sum_{n_2=0}^{N_2-1}\sum_{n_3=0}^{N_3-1}\left(e^{2\pi i\boldsymbol{S}\cdot(n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3)}\right)$$

$$= \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{2\pi i\boldsymbol{S}\cdot n_1\boldsymbol{a}_1}\sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{2\pi i\boldsymbol{S}\cdot n_2\boldsymbol{a}_2}\sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{2\pi i\boldsymbol{S}\cdot n_3\boldsymbol{a}_3} \tag{9}$$

↓←　$\boldsymbol{S} \equiv \kappa_1\boldsymbol{b}_1^* + \kappa_2\boldsymbol{b}_2^* + \kappa_3\boldsymbol{b}_3^*$　とする　(10)

$\boldsymbol{S}$ は逆空間のベクトルで，逆格子の基本並進ベクトル $\boldsymbol{b}_1^*, \boldsymbol{b}_2^*, \boldsymbol{b}_3^*$ を基底としている

ここまでは，κ_1，κ_2，κ_3 は任意の実数であり，　κ_j は整数とは限らない．　！！！

↓←　$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{a}_j = \kappa_j,\quad (j=1,2,3)$　　←　$\boldsymbol{b}_i^*\cdot\boldsymbol{a}_j = \delta_{ij}$ の直交関係があるので

$$\therefore\quad L'(\kappa_1,\ \kappa_2,\ \kappa_3) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{2\pi i\kappa_1 n_1}\sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{2\pi i\kappa_2 n_2}\sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{2\pi i\kappa_3 n_3}$$

一般に

$$\sum_{n_1=0}^{N-1} e^{2\pi i\kappa n} = \frac{e^{2\pi i\kappa N}-1}{e^{2\pi i\kappa}-1} \tag{11}$$

←等比数列の和

$$= \frac{e^{\pi i\kappa N}(e^{\pi i\kappa N}-e^{-\pi i\kappa N})}{e^{\pi i\kappa}(e^{\pi i\kappa}-e^{-\pi i\kappa})} \quad = \frac{e^{\pi i\kappa N}}{e^{\pi i\kappa}}\frac{\dfrac{e^{\pi i\kappa N}-e^{-\pi i\kappa N}}{2i}}{\dfrac{e^{\pi i\kappa}-e^{-\pi i\kappa}}{2i}}$$

↓←　　Euler の公式 ： $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$，　$\sin\theta = \dfrac{e^{i\theta}-e^{-i\theta}}{2i}$

$$\sum_{n_1=0}^{N-1} e^{2\pi i\kappa n} = e^{\pi i\kappa(N-1)}\frac{\sin(\pi\kappa N)}{\sin(\pi\kappa)} \tag{12}$$

散乱波の強度：式(8)は，$\boldsymbol{S} \equiv \kappa_1 \boldsymbol{b}_1^* + \kappa_2 \boldsymbol{b}_2^* + \kappa_3 \boldsymbol{b}_3^*$ に注意して

$$\left|G(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)\right|^2 = \left|F(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)\right|^2 \cdot \left|L'(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)\right|^2 \tag{13}$$

$$= \left|F(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)\right|^2 \cdot L(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)$$

この段階では κ_j $(j=1,2,3)$ は実数

ここで　$$L(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3) \equiv \frac{\sin^2(\pi\kappa_1 N_1)}{\sin^2(\pi\kappa_1)} \cdot \frac{\sin^2(\pi\kappa_2 N_2)}{\sin^2(\pi\kappa_2)} \cdot \frac{\sin^2(\pi\kappa_3 N_3)}{\sin^2(\pi\kappa_3)} \tag{14}$$

注　L'ではなく，$|L'|^2 \equiv L$ をLaue関数と呼ぶ場合もある

式(12)の絶対値自乗から生ずる $e^{\pi i\kappa(N-1)} \cdot e^{-\pi i\kappa(N-1)} = 1$ を除いて $L(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)$ は定義される

---

§Laue 関数の形

$$L_1 = \frac{\sin^2(\pi\kappa_1 N_1)}{\sin^2(\pi\kappa_1)} \tag{15}$$
において

$\kappa_1 \to$ 整数 h　の極限を取ると

$$\lim_{\kappa_1 \to h} L_1 = \lim_{\kappa_1 \to h} \frac{2\sin(\pi\kappa_1 N_1)\cos(\pi\kappa_1 N_1)\pi N_1}{2\sin(\pi\kappa_1)\cos(\pi\kappa_1)\pi}$$
ド・ロピタルの定理より

$$= \lim_{\kappa_1 \to h} \frac{\{\cos(\pi\kappa_1 N_1)\pi N_1 \cos(\pi\kappa_1 N_1) + \sin(\pi\kappa_1 N_1)(-\sin(\pi\kappa_1 N_1))\pi N_1\} N_1}{\cos(\pi\kappa_1)\pi\cos(\pi\kappa_1) + \sin(\pi\kappa_1)(-\sin(\pi\kappa_1))\pi}$$

$$= \lim_{\kappa_1 \to h} \frac{\pi N_1^2 \cos^2(\pi\kappa_1 N_1)}{\pi\cos^2(\pi\kappa_1)}$$

$$= N_1^2$$

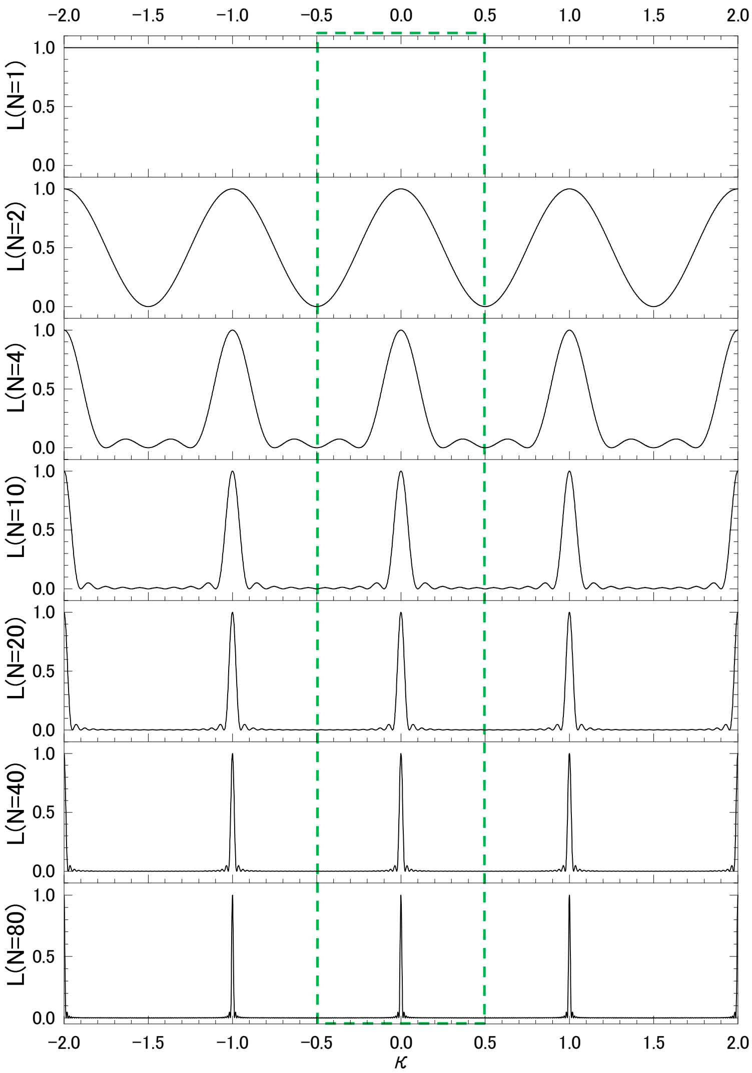
κ_1 が 整数の h の時に，$L_1 = N_1^2$ の鋭い極大値を取る．

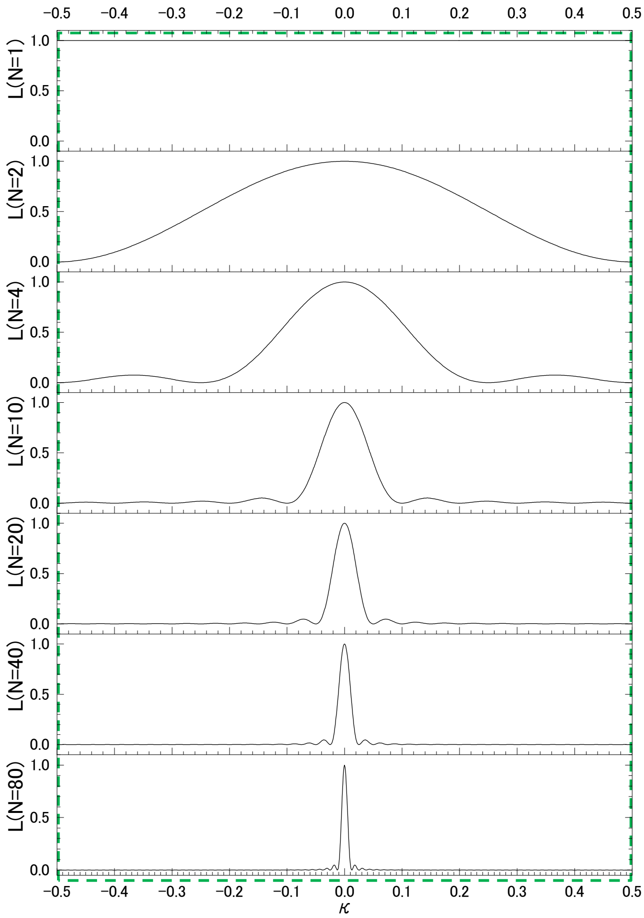
N_1 が十分に大きければ，$\kappa_1 \neq h$ では相対的にほとんど強度を持たない．

$\kappa_1 = h$ (integer)のピーク近傍の半値幅(FWHM　full width half maximum)　$\sim \dfrac{1}{N_1}$

従って，ピークの面積$\sim N_1^2 \times \dfrac{1}{N_1} = N_1$ となる．

規格化された Laue 関数　$L = \dfrac{1}{N^2} \cdot \dfrac{\sin^2(\pi\kappa N)}{\sin^2(\pi\kappa)}$





$|G(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)|^2 = |F(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)|^2 \cdot |L'(\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3)|^2$　において，κ_1, κ_2, κ_3 は実数の連続変数であった．
結晶の散乱強度は単位胞の数$= N_1N_2N_3$ が十分大きいとすると，整数の h, k, l　のときのみ鋭い極大値を持つ

$$|G(h,k,l)|^2 = |F(h,k,l)|^2\, N_1\, N_2\, N_3 \tag{16}$$

整数の h, k, l $\rightarrow$ 逆格子点に対応！！

言い換えると，
逆格子点の $\boldsymbol{S} = \kappa_1\,\boldsymbol{b}_1^* + \kappa_2\,\boldsymbol{b}_2^* + \kappa_3\,\boldsymbol{b}_3^* = h\,\boldsymbol{b}_1^* + k\,\boldsymbol{b}_2^* + l\,\boldsymbol{b}_3^*$　のところだけが零でない回折強度を有することになる．

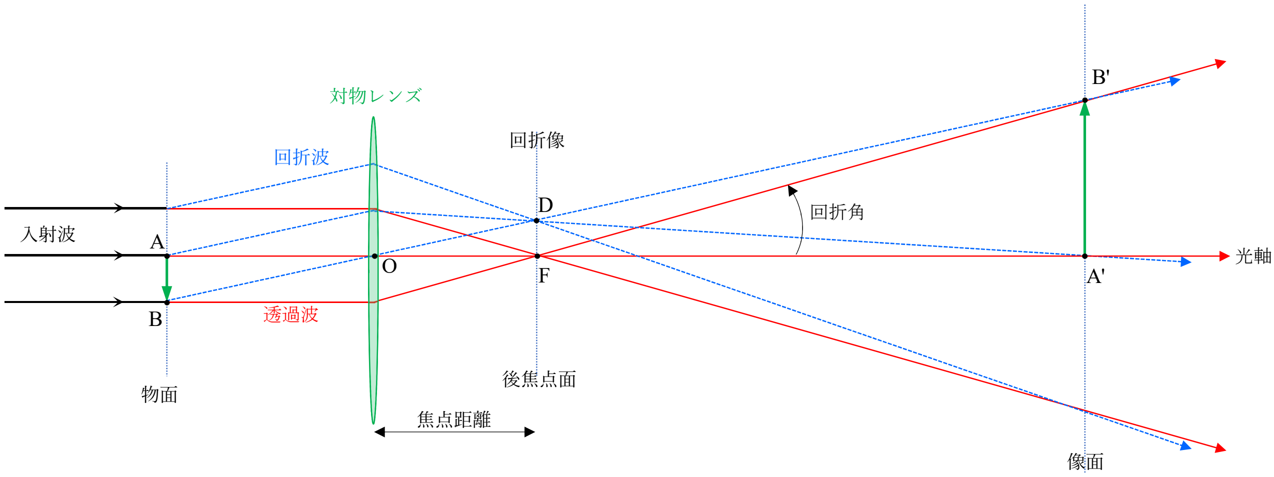
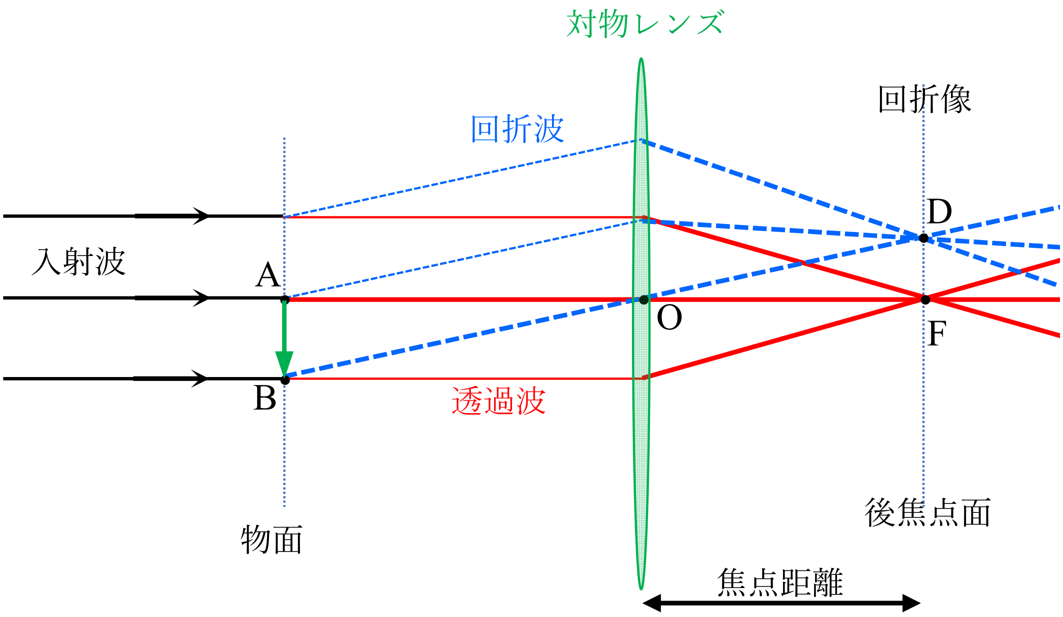
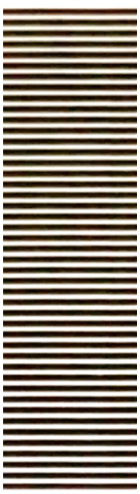
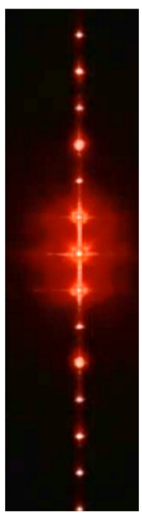
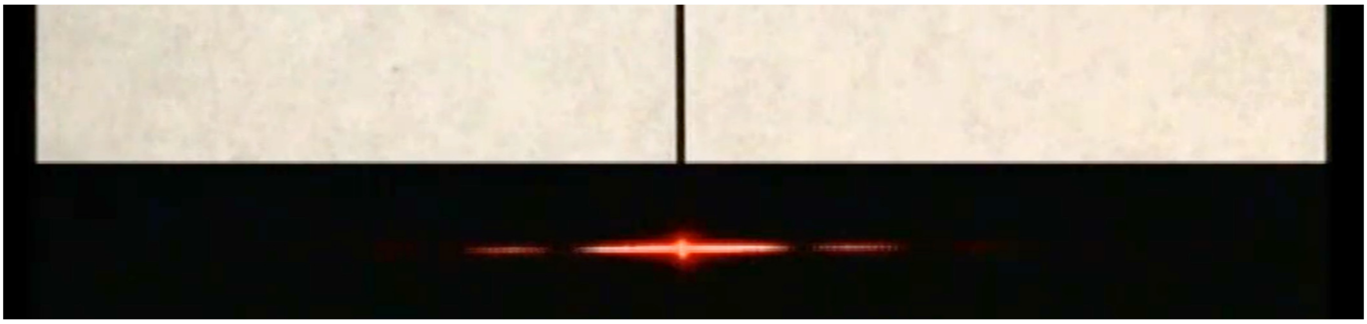


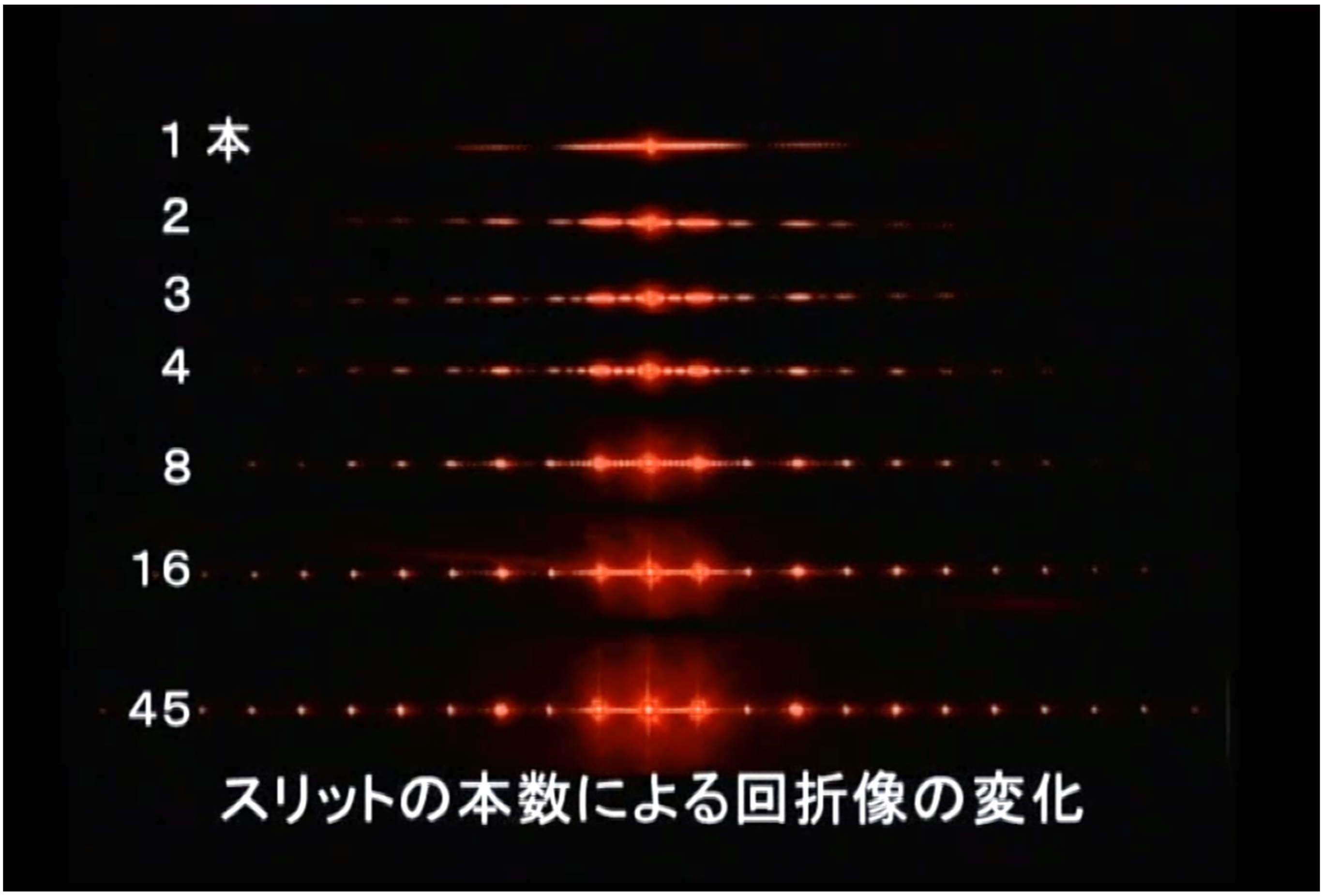
図 1　レンズによる回折像と像の形成

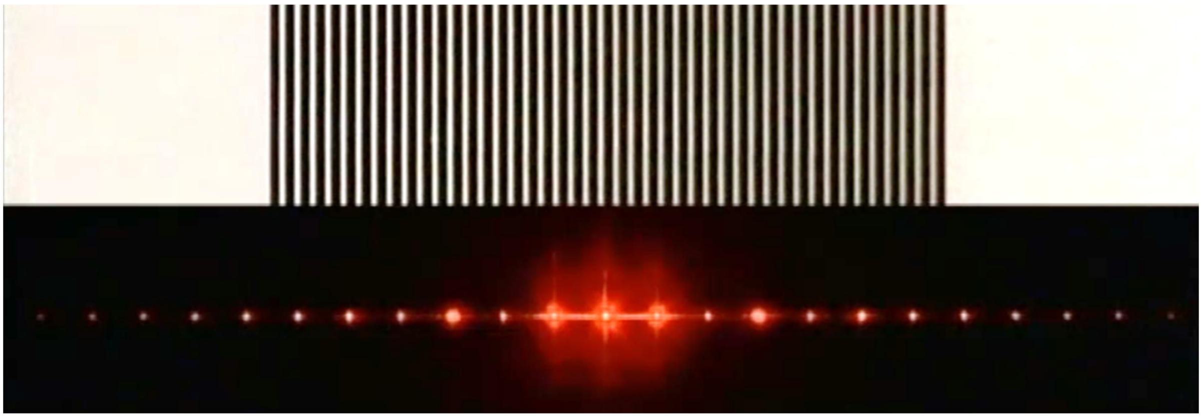









1 本
2
3
4
8
16
45
スリットの本数による回折像の変化



§ 結晶構造因子　Crystal Structure Factor

一般に結晶内の原子の状態は孤立原子とは異なっている．
原子間結合は主に原子の外側に分布する外殻電子による．

結晶中原子の電子分布は孤立原子と仮定して話を進める．
さらに，結晶からの回折強度は逆格子点のみを考えればよい．

散乱体は原子の集合であるので

$$\rho'_{UC}(\boldsymbol{r}) = \sum_{j}^{\text{単位胞中全原子}} \rho_j^{atom}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j) \tag{17}$$

結晶構造因子は式(6)より

$$F(\boldsymbol{S}) \equiv \int_{\text{単位胞}} \rho'_{UC}(\boldsymbol{r})\, e^{2\pi i \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r} \tag{18}$$

$\downarrow \leftarrow \boldsymbol{S} = \boldsymbol{G}^*$ ：逆格子ベクトル

$$F(\boldsymbol{G}^*) = \sum_{j}^{\text{単位胞}} \int \rho_j^{atom}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)\, e^{2\pi i \boldsymbol{G}^*\cdot\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r} \tag{19}$$

$\downarrow$　　j 番目の原子の原子散乱因子: $f_j(\boldsymbol{G}^*)$ を次のように書くとする．

$$\downarrow \leftarrow \leftarrow \leftarrow \int_{j\,\text{原子全体}} \rho_j^{atom}(\boldsymbol{r})\, e^{2\pi i \boldsymbol{G}^*\cdot\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r} \equiv f_j(\boldsymbol{G}^*) \tag{20}$$

$\downarrow \leftarrow$ 更に，式(19)で $(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j) \to \boldsymbol{r}$ とすると $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_j$

$$\therefore\ F(\boldsymbol{G}^*) = \sum_{j}^{\text{単位胞}} f_j(\boldsymbol{G}^*)\, e^{2\pi i \boldsymbol{G}^*\cdot\boldsymbol{r}_j} \tag{21}$$

$\downarrow \leftarrow\ 1 \le j \le m$　　unit cell 内の原子総数は m 個とする．　(22)

$$\downarrow \leftarrow\ \boldsymbol{r}_j = x_j\,\boldsymbol{a}_1 + y_j\,\boldsymbol{a}_2 + z_j\,\boldsymbol{a}_3, \quad 0 \le x_j < 1, \quad 0 \le y_j < 1, \quad 0 \le z_j < 1 \tag{23}$$

$\downarrow \leftarrow\ \boldsymbol{G}^* = h\,\boldsymbol{b}_1^* + k\,\boldsymbol{b}_2^* + l\,\boldsymbol{b}_3^*,$　　h,k,l は整数　(24)

$$\downarrow \leftarrow\ \boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j^* = \delta_{ij}$$

$$F(h,k,l) = \sum_{j=1}^{m} f_j(h,k,l)\, e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} \tag{25}$$

：**結晶構造因子**