

第3章 逆格子

3.3 結晶による回折

3.3.0 結晶の回折に用いられる波の特徴について

3.3.1 原子によるX線の散乱

3.3.2 結晶によるX線回折

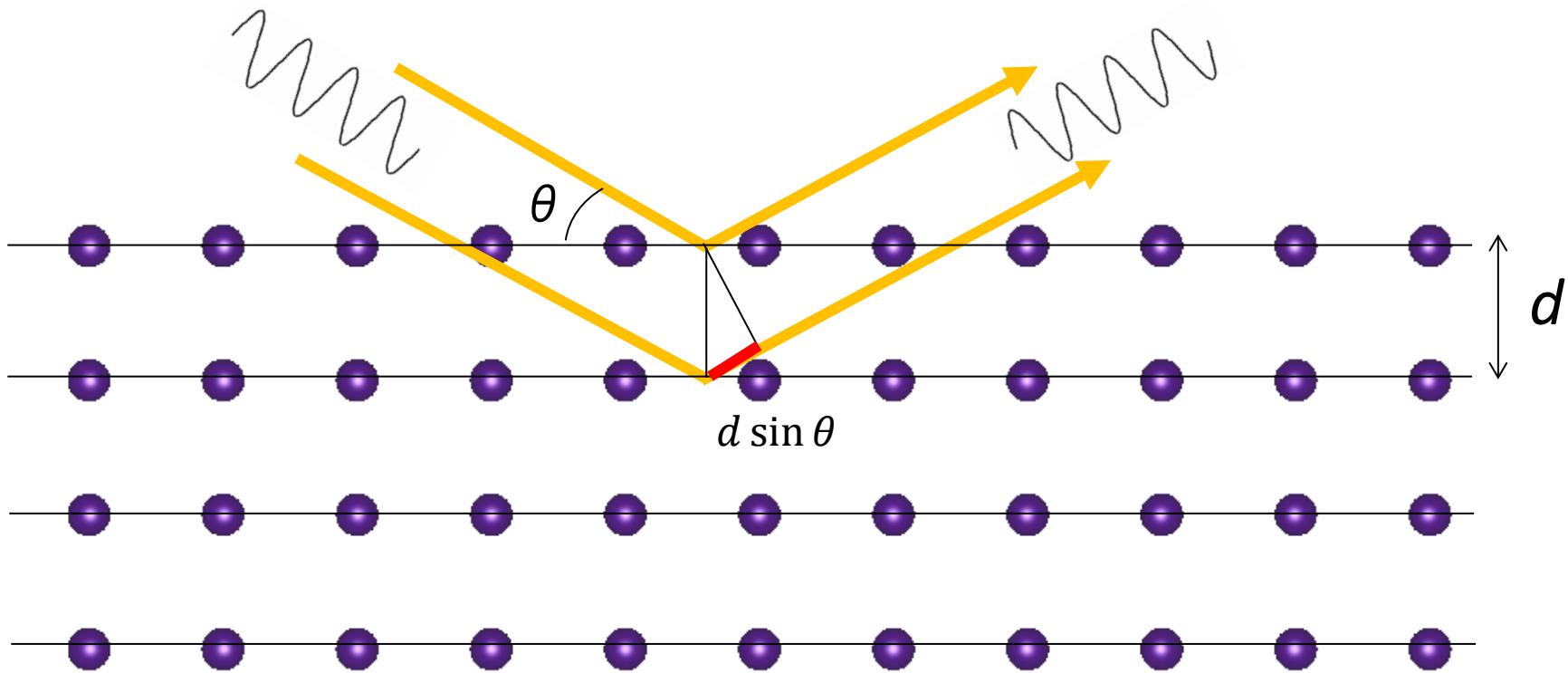
①結晶構造因子の考え方

②結晶構造因子の具体例(立方格子)

・単純立方構造、体心立方構造

③結晶構造因子の具体例(塩化ナトリウム構造)

結晶による波の回折



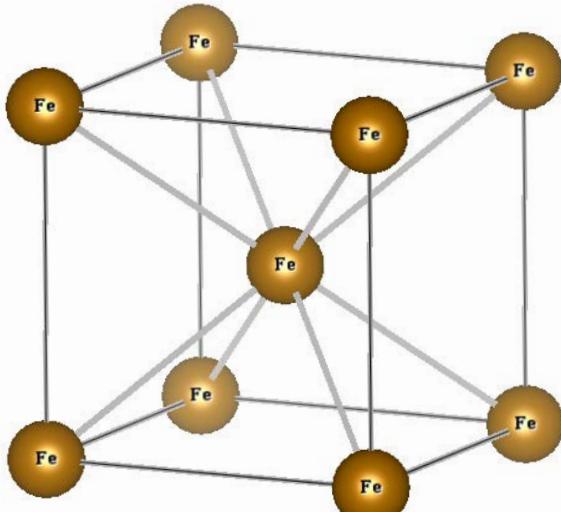
原子の周期的配列により、結晶でも回折が起こる

$2 d \sin \theta = n \lambda$ (n : 整数) の時に干渉し強め合う

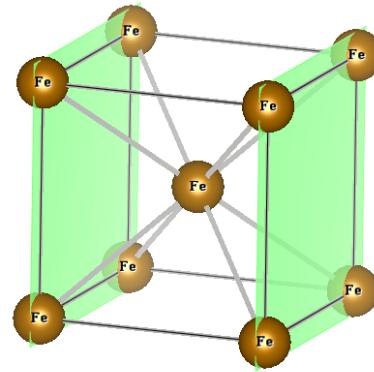
結晶の原子面間隔

Feの場合

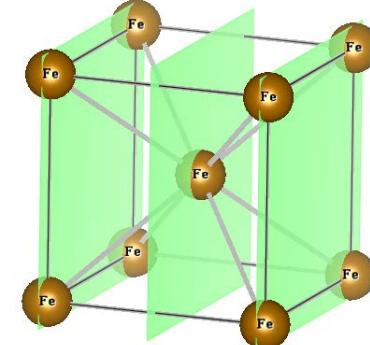
体心立方格子(bcc), $a = 2.86 \text{ \AA}$



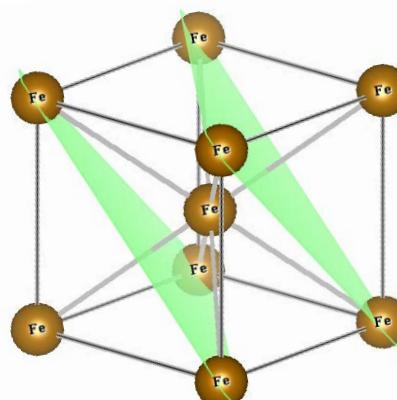
(100)面間



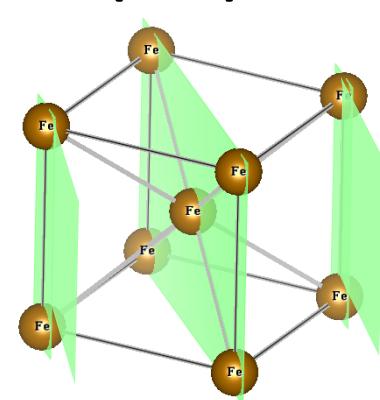
(200)面間



(111)面間



(110)面間

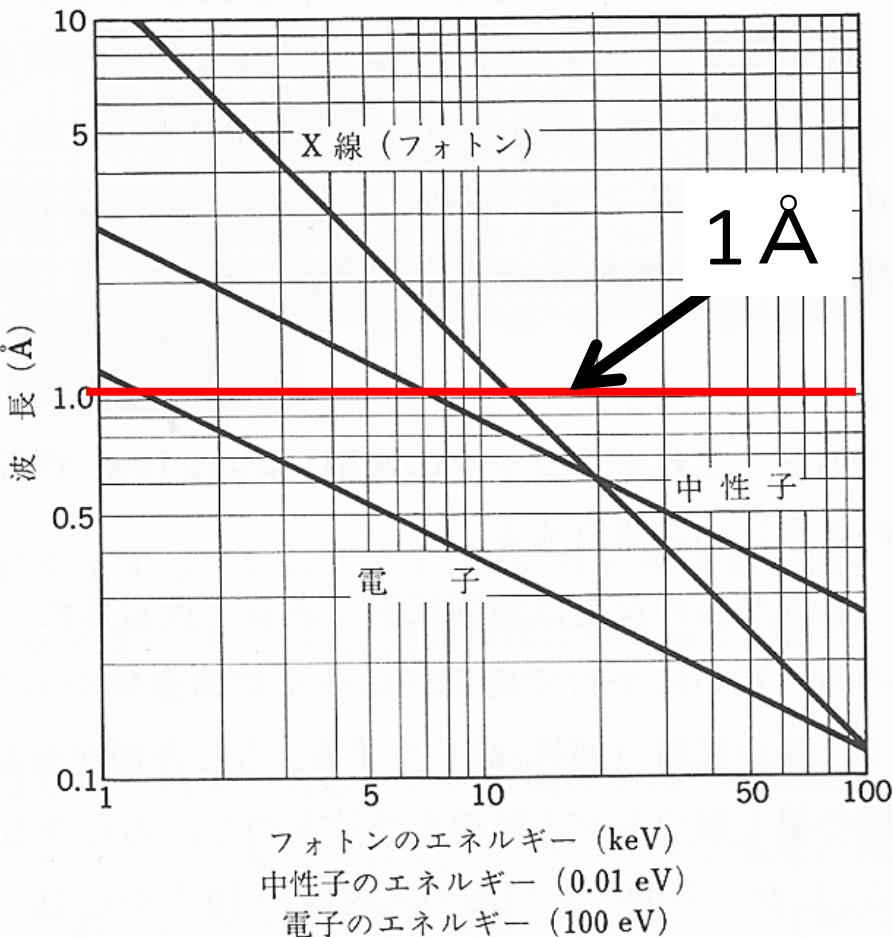


面指数	面間距離(Å)
(100)	2.86
(200)	1.43
(110)	2.03
(111)	1.65

回折が起こるには、数 Å 程度の波長の波が必要

結晶の回折に用いられる波

結晶の回折には、主に **X線、電子線、中性子線** が使われる

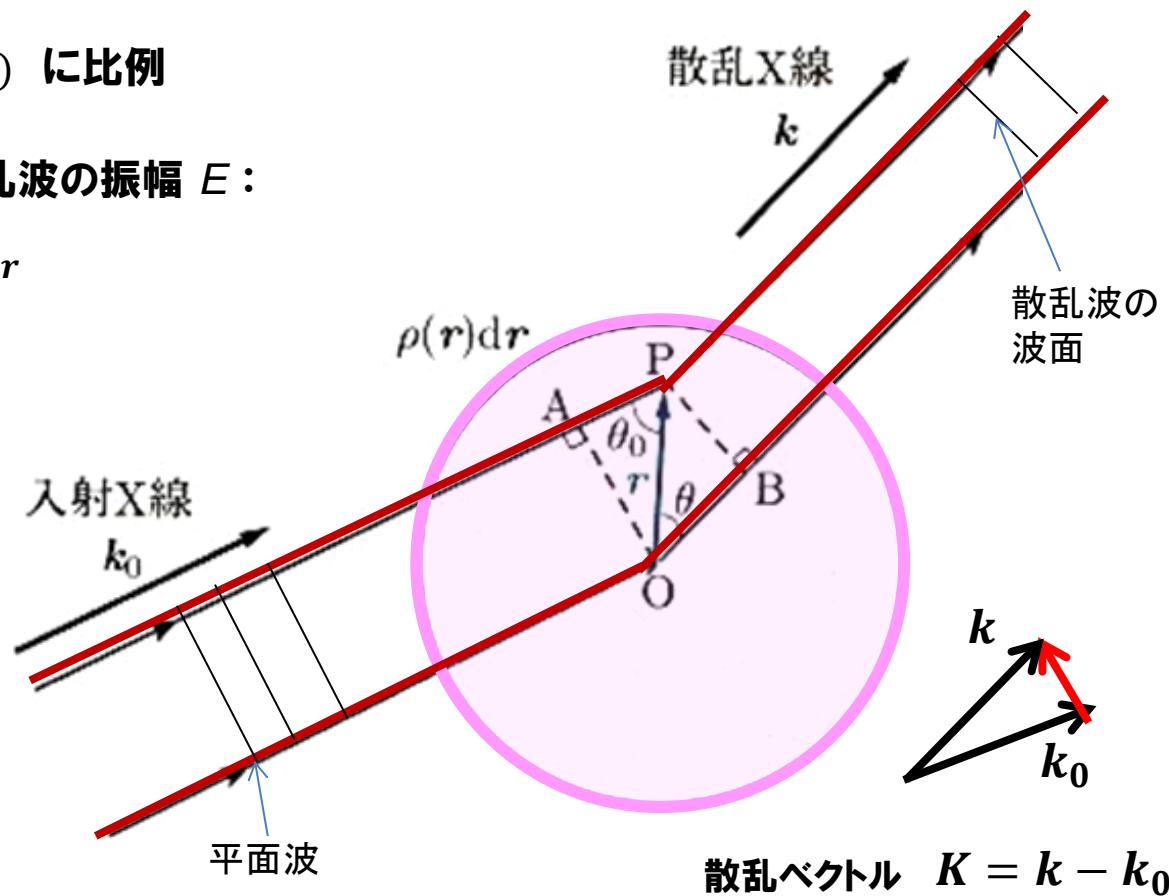
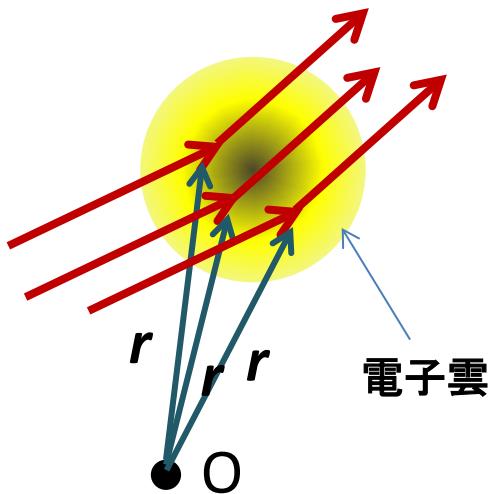


放射線の種類	エネルギーと波長の関係式	波長
X線 (電磁波)	$E = \frac{hc}{\lambda}$	$\lambda[\text{\AA}] = \frac{12.4}{E[\text{keV}]}$
電子線 (粒子線)	$E = \frac{h^2}{2m_e\lambda}$	$\lambda[\text{\AA}] = \frac{12}{\sqrt{E}[\text{eV}]}$
中性子線 (粒子線)	$E = \frac{h^2}{2M_n\lambda}$	$\lambda[\text{\AA}] = \frac{0.28}{\sqrt{E}[\text{eV}]}$

原子によるX線の散乱

- ✓ X線は原子核の周りの電子密度分布 $\rho(r)$ によって散乱
- ✓ 散乱波の振幅は、その位置の $\rho(r)$ に比例
- ✓ 原点Oに対する、位置 r からの散乱波の振幅 E :

$$E \propto \rho(r) e^{i\Delta\varphi} = \rho(r) e^{-i K \cdot r}$$



- ✓ 1個の原子全体からの散乱波の振幅 : $f(K) = \int_{atom} dr \rho(r) e^{-i K \cdot r}$

**原子散乱因子
(原子形状因子)**

結晶によるX線回折

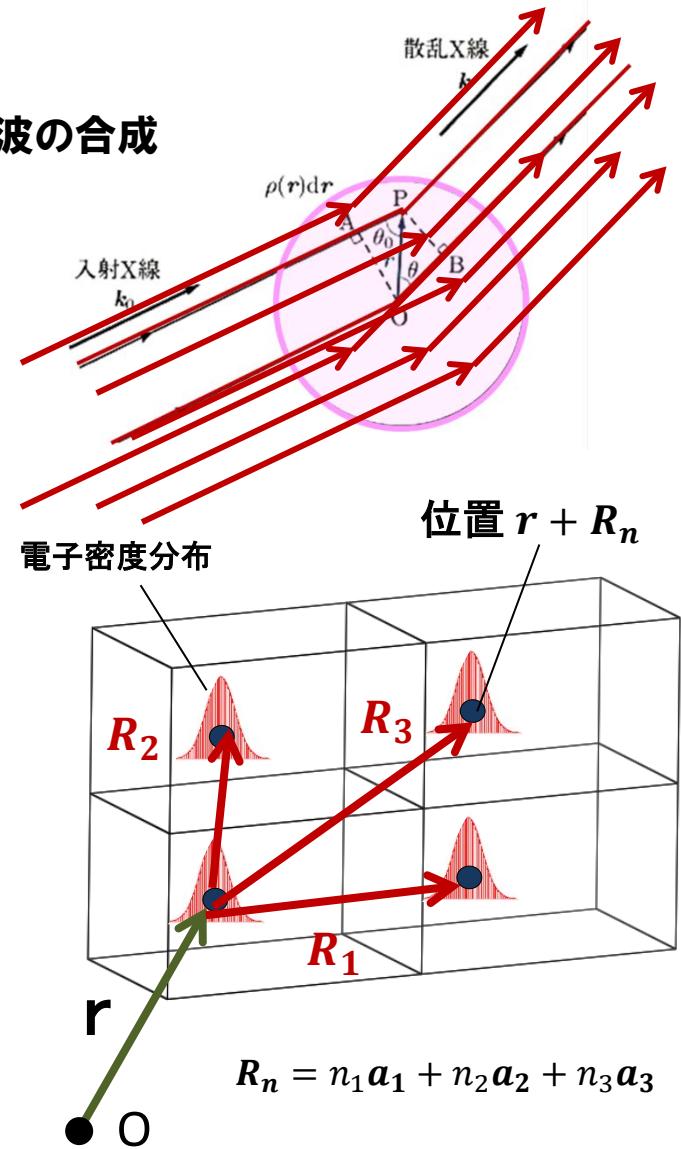
- ✓ X線を結晶に入射すると、回折は結晶全体から起こる
- ✓ 結晶からの散乱波の振幅は、結晶内の全ての原子からの散乱波の合成
- ✓ 結晶全体からの散乱波の振幅：

$$A(K) = \int_{Crystal} dr \rho(r) e^{-i K \cdot r} \quad \cdots \text{式(1)}$$

例えば、単位胞に原子1がある場合

$$\begin{aligned} A(K) = & \left[\int_{atom1} dr \rho(r) e^{-i K \cdot r} + \int_{atom1} dr \rho(r + R_1) e^{-i K \cdot (r+R_1)} \right] \\ & + \left[\int_{atom1} dr \rho(r + R_2) e^{-i K \cdot (r+R_2)} + \int_{atom1} dr \rho(r + R_3) e^{-i K \cdot (r+R_3)} \right] \\ & \dots + \int_{atom1} dr \rho(r + R_n) e^{-i K \cdot (r+R_n)} + \dots \quad \cdots \text{式(2)} \end{aligned}$$

並進ベクトル R_n の並進操作で指定される全ての単位胞内の原子からの散乱波の合成振幅で表される



結晶によるX線回折

結晶内に a_1, a_2, a_3 方向に単位胞が N_1, N_2, N_3 個あるとき

● 結晶全体からの散乱波の合成振幅 :

$$A(K) = \int_{Crystal} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i K \cdot \mathbf{r}}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{-i K \cdot \mathbf{R}_n} \int_{Cell} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i K \cdot \mathbf{r}} \quad \cdots \text{式(6)}$$

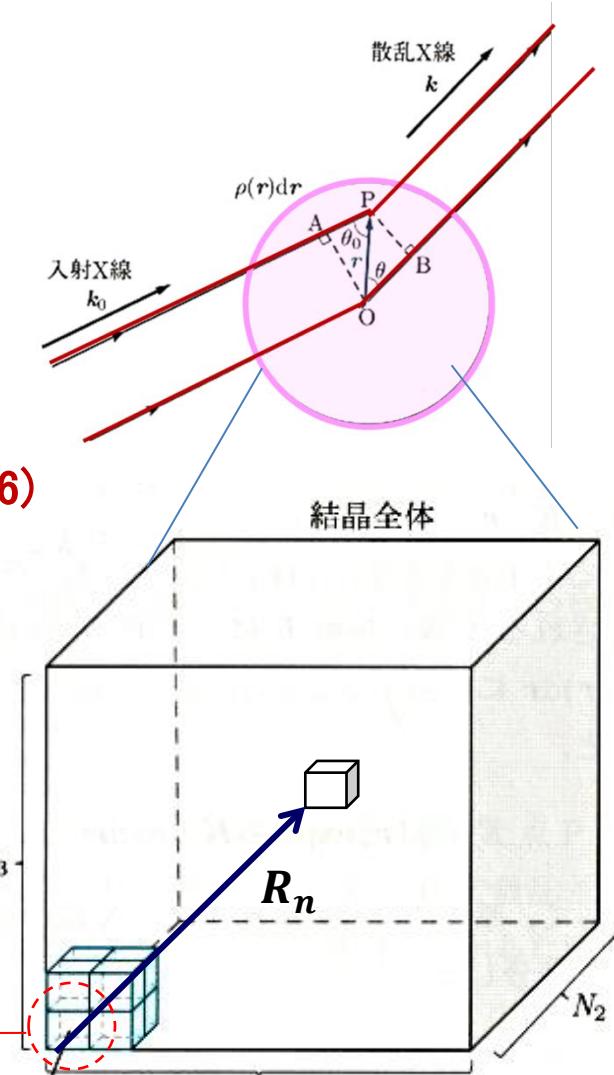
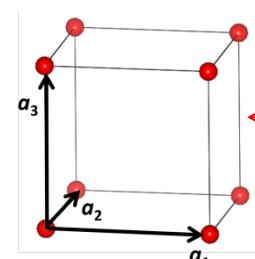
並進操作に関する項

結晶構造因子 $F(K)$

単位胞内の原子からの
散乱波の合成振幅

$$G(K) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{-i K \cdot \mathbf{R}_n}$$

に着目してみる

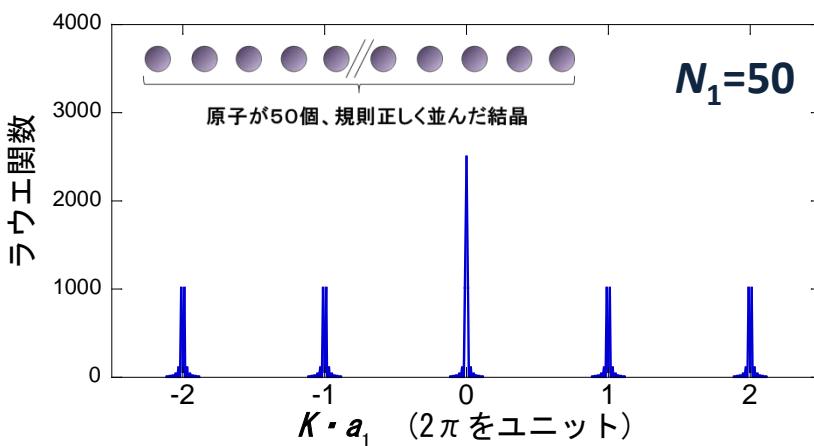
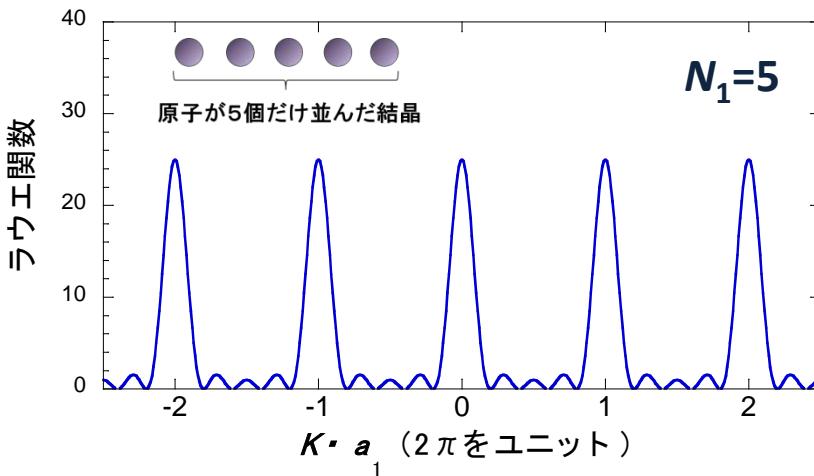


$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

結晶によるX線回折

ラウエ関数の持つ意味

$$|G(\mathbf{K})|^2 = \frac{\sin^2 \frac{N_1 \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1}{2}}{\sin^2 \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1}{2}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N_2 \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2}{2}}{\sin^2 \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2}{2}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N_3 \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3}{2}}{\sin^2 \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3}{2}}$$



- ✓ $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi m_1, \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi m_2, \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi m_3$ (m_1, m_2, m_3 は整数) のとき $|G(\mathbf{K})|^2$ が最大
- ✓ N_1, N_2, N_3 が大きくなると $|G(\mathbf{K})|^2$ も増加するとともに、ピークの幅が狭くなる

X線が強く散乱されるには、 m_1, m_2, m_3 を整数として
 $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi m_1, \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi m_2, \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi m_3$
 が成り立てばよい。（ラウエの条件）

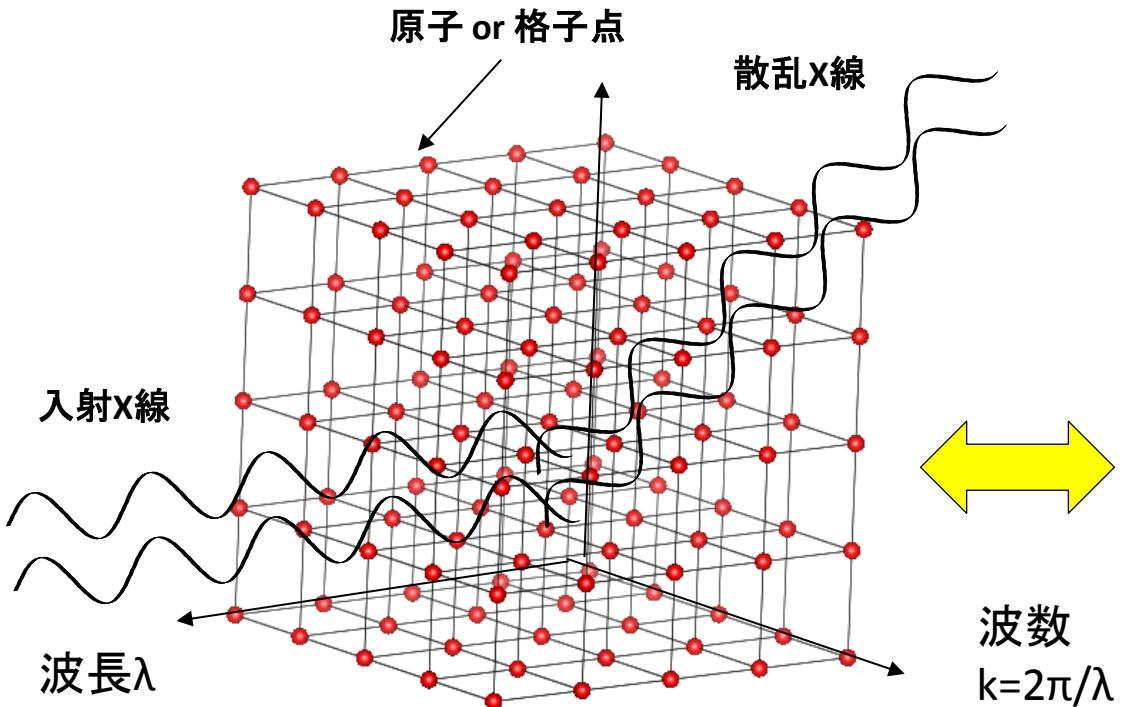
$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$$

(m_1, m_2, m_3 は整数)

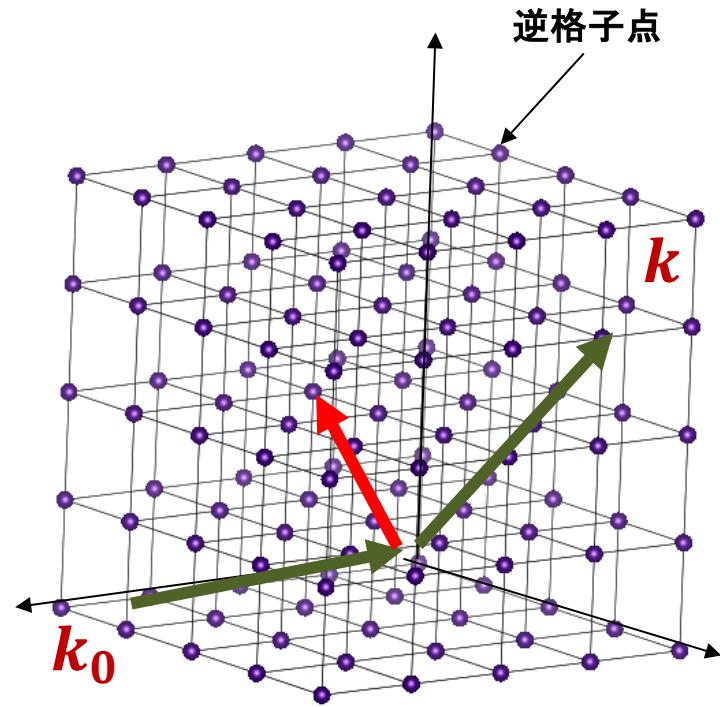
散乱ベクトル \mathbf{K} が逆格子点を与える逆格子ベクトル \mathbf{G}_m と一致すればよい

結晶によるX線回折(まとめ)

格子(実空間)



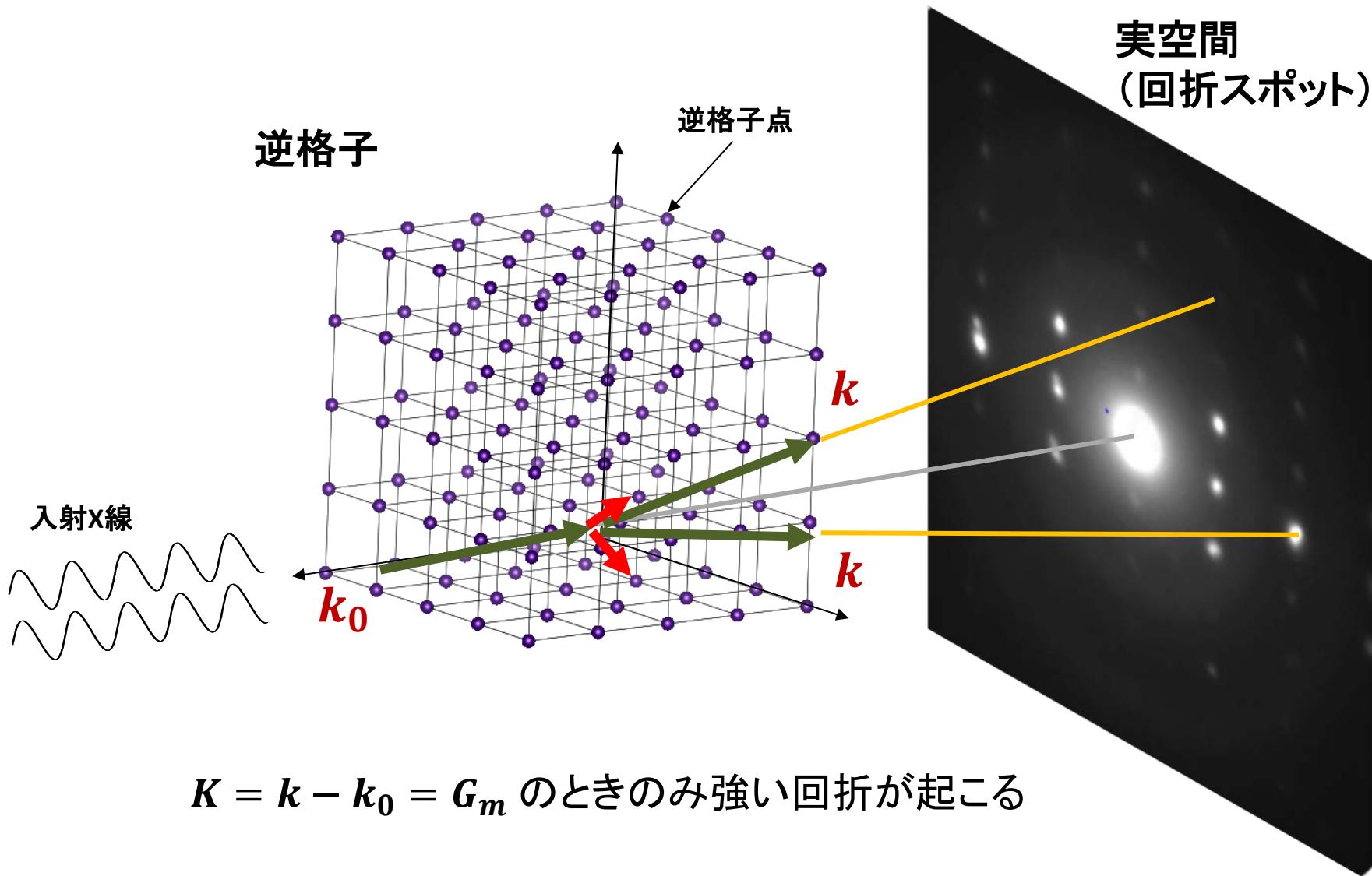
逆格子(波数空間)



結晶にX線を入射したとき、散乱ベクトルが逆格子ベクトルと一致するとき($K = G_m$)、 k 方向に強い散乱が起こる

A vector diagram showing the scattering vector K as the difference between the initial wave vector k_0 and the final wave vector k . The equation $K = k - k_0$ is shown.

結晶によるX線回折 (まとめ)



第3章 逆格子

3.3 結晶による回折

3.3.0 結晶の回折に用いられる波の特徴について

3.3.1 原子によるX線の散乱

3.3.2 結晶によるX線回折

①結晶構造因子の考え方（ブラッグの法則、面間隔）

②結晶構造因子の具体例（立方格子）

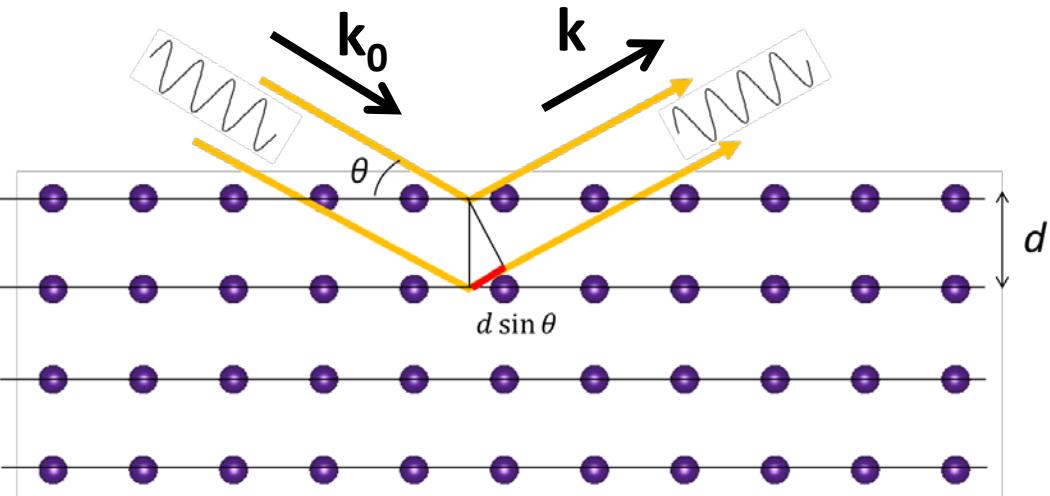
・単純立方構造、体心立方構造

③結晶構造因子の具体例（塩化ナトリウム構造）

布拉ッグの法則

格子(実空間)

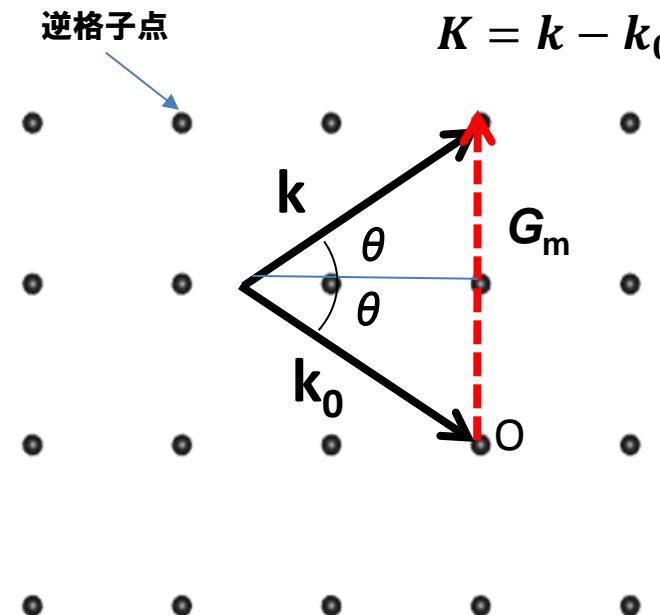
波長 λ のX線



$$|k_0| = |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

逆格子(波数空間)

$$K = k - k_0$$



① 逆格子ベクトル $G_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ は $(m_1 m_2 m_3)$ の結晶面と垂直

② G_m は面間隔 d と $|G_m| = 2\pi/d$ の関係がある

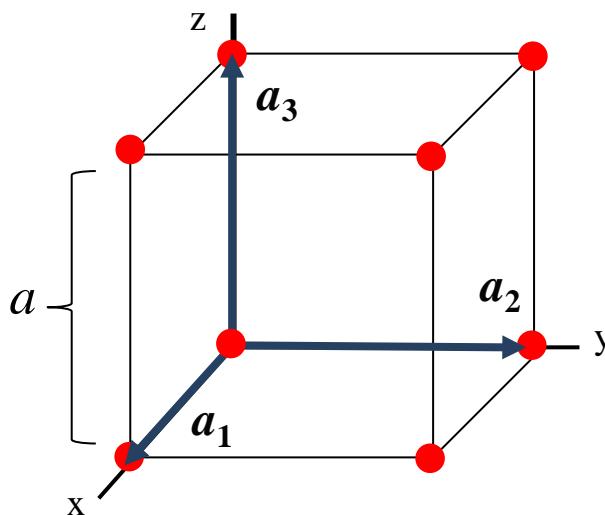
ラウエの条件

$$|K| = |G_m| = 2|k| \sin \theta$$



ブラッグの法則 $\lambda = 2d \sin \theta$

立方格子の面間隔



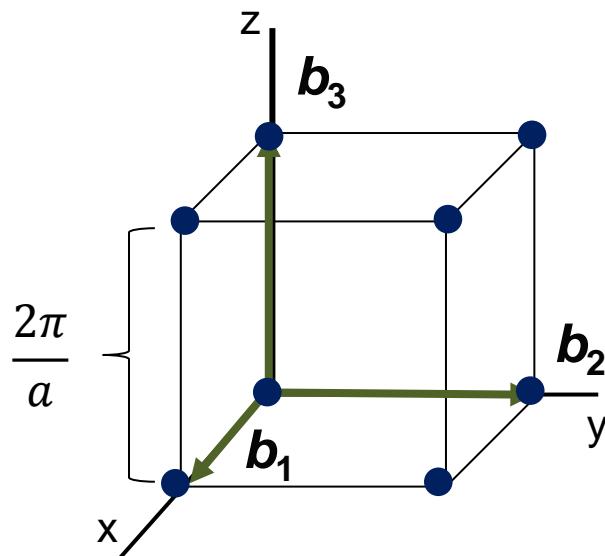
基本並進ベクトル

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a \mathbf{e}_x \\ \mathbf{a}_2 &= a \mathbf{e}_y \\ \mathbf{a}_3 &= a \mathbf{e}_z\end{aligned}$$

$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$$

$$= \frac{2\pi}{a} (m_1 \mathbf{e}_x + m_2 \mathbf{e}_y + m_3 \mathbf{e}_z)$$

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_m|} \quad \text{の関係を用いると}$$



逆格子の基本ベクトル

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_x \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_y \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_z\end{aligned}$$

$$d = \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{a} \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}}$$

$$= \frac{a}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}}$$

結晶構造因子の具体例

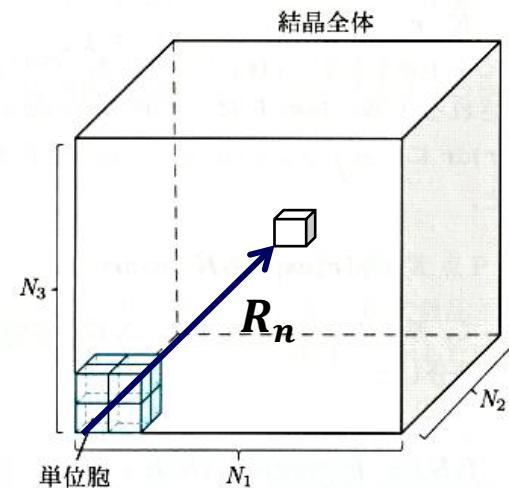
- ・具体的な求め方
- ・単純立方構造、体心立方構造
- ・塩化ナトリウム構造

結晶構造因子の具体的な求め方①

結晶全体からの散乱波の合成振幅

$$A(K) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{-i K \cdot R_n} \int_{\text{Cell}} dr \rho(r) e^{-i K \cdot r}$$

並進操作に関する項
結晶構造因子 $F(K)$
単位胞内の原子からの
散乱波の合成振幅



単位胞内の任意の位置 r における電子密度分布

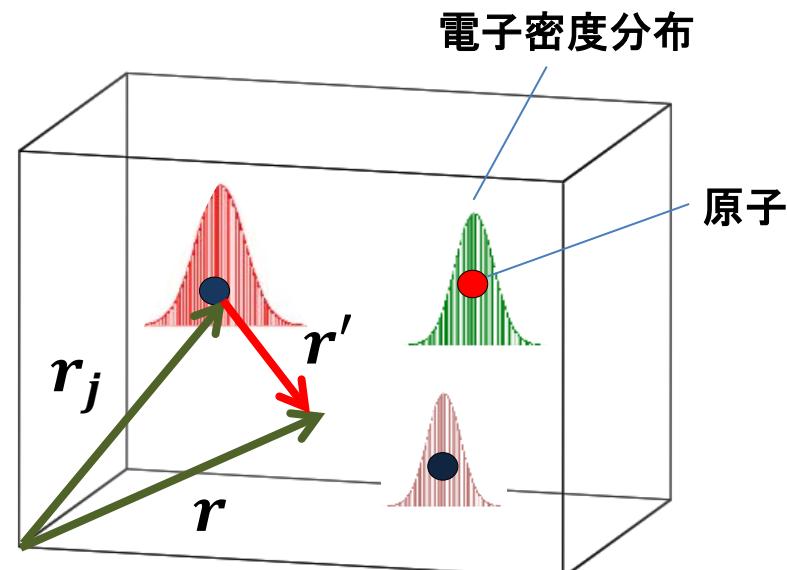
$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N \rho_j (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

単位胞内の j 番目の原子位置

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3$$

$$0 \leq x_j, y_j, z_j < 1$$

単位胞内の全ての原子からの電子密度分布の総和で表される



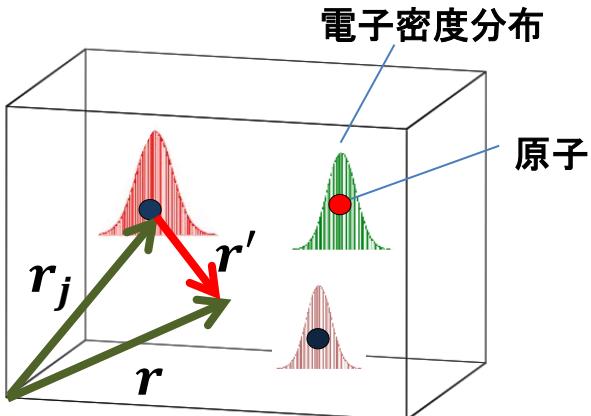
結晶構造因子の具体的な求め方②

$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ のベクトルを導入すると

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\mathbf{r}')$$

$$F(\mathbf{K}) = \int_{\text{Cell}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

$$= \sum_{j=1}^N \int_{\text{Cell}} d\mathbf{r} \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{j=1}^N \int_{\text{Cell}} d\mathbf{r} \rho_j(\mathbf{r}') e^{-i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}' + \mathbf{r}_j)} = \sum_{j=1}^N e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \int_{\text{Cell}} d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}'}$$



電子密度分布が各原子の周りのみ集中している場合:

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^N e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \underbrace{\int_{\text{atom}} d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}'}}$$

$f_j(\mathbf{K})$: 原子散乱因子 (原子形状因子)

ラウエの条件 $\mathbf{K} = \mathbf{G}_m$ の場合

$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) e^{-i \mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}_j}$$

原子散乱因子について①

原子散乱因子：原子の散乱能の尺度
(どれだけX線を散乱させるか)

$$f_j(\mathbf{G}_m) = \int_{atom} d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}'}$$

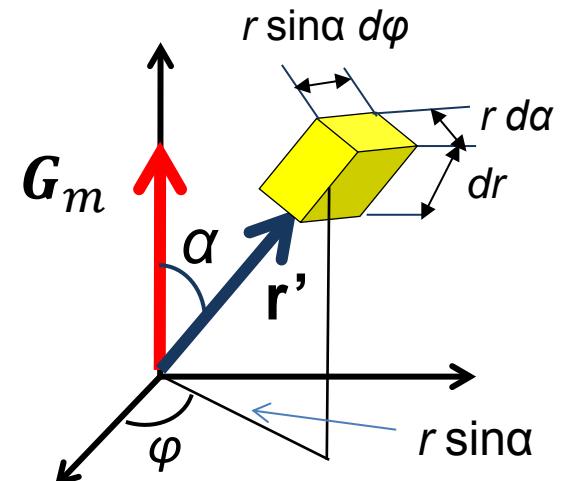
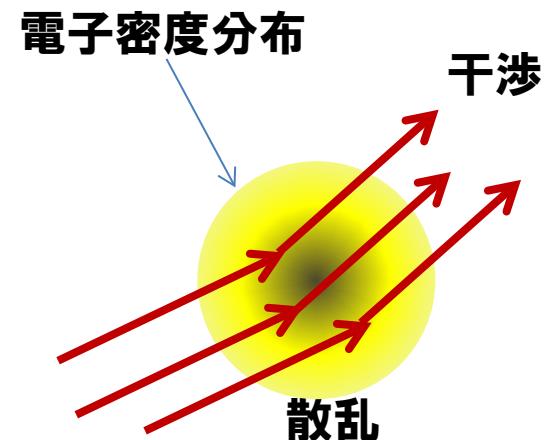
※原子自身が持つ電子雲からの散乱波同士の重ね合わせを考慮

電子密度が原子核中心に集中している場合

電子密度分布は球対称で中心からの距離の関数とし、逆格子ベクトル \mathbf{G} と \mathbf{r}' の間の角を α と定義

$$f_j(\mathbf{G}_m) = \int_{atom} d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}'}$$

$$= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \rho_j(r) r^2 \sin \alpha \exp(-iGr \cos \alpha) dr d\varphi d\alpha$$



極座標系における微小体積要素

$$d\mathbf{r}' = r^2 \sin \alpha d\varphi d\rho d\alpha$$

原子散乱因子について②

$$f_j(\mathbf{G}_m) = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \rho_j(r) r^2 \sin \alpha \exp(-iGr \cos \alpha) dr d\varphi d\alpha$$

$$= 2\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho_j(r) r^2 \int_{t=-1}^1 \exp(-iGrt) dt dr$$

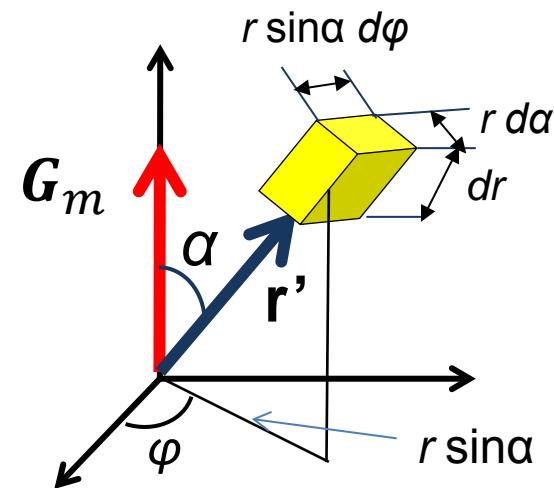
$$= 2\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho_j(r) r^2 \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} dr$$

$$= 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho_j(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr} dr$$

$$\boxed{t = \cos \alpha}$$

$$dt = -\sin \alpha d\alpha$$

$$\sin Gr = \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{2i}$$



原子番号 Z の原子の全電荷が原子中心に集中しているとき、 $r \rightarrow 0$ の極限では $\sin Gr/Gr \rightarrow 1$

$$f_j = 4\pi \int \rho_j(r) r^2 dr$$

電子密度が原子中心からの距離に依存せず一定であるとすると、

$$f_j = \frac{4\pi r^3}{3} \rho_j = Z \quad f_j \text{ は全電子数と等しくなる} \rightarrow$$

X線の散乱強度は原子番号
が大きい原子ほど大きい

原子散乱因子について③

Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen 1.01	2 Be Beryllium 9.01	13 B Boron 10.81	14 C Carbon 12.01	15 N Nitrogen 14.01	16 O Oxygen 16.00	17 F Fluorine 19.00	18 He Helium 4.00											
3 Li Lithium 6.94	4 Mg Magnesium 24.31	5 V Vanadium 50.94	6 Cr Chromium 51.99	7 Mn Manganese 54.94	8 Fe Iron 55.93	9 Co Cobalt 58.93	10 Ni Nickel 58.69	11 Cu Copper 63.55	12 Zn Zinc 65.39	13 Al Aluminum 26.98	14 Si Silicon 28.09	15 P Phosphorus 30.97	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.95			
11 Na Sodium 22.99	12 Mg Magnesium 24.31	3 Sc Scandium 44.96	4 Ti Titanium 47.88	5 Cr Chromium 50.94	6 Mn Manganese 54.94	7 Fe Iron 55.93	8 Co Cobalt 58.93	9 Ni Nickel 58.69	10 Cu Copper 63.55	11 Zn Zinc 65.39	12 Ga Gallium 69.73	13 Ge Germanium 72.61	14 As Arsenic 74.92	15 Se Selenium 78.09	16 Br Bromine 79.90	17 Kr Krypton 84.80		
19 K Potassium 39.10	20 Ca Calcium 40.08	21 Sc Scandium 44.96	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.94	24 Cr Chromium 51.99	25 Mn Manganese 54.94	26 Fe Iron 55.93	27 Co Cobalt 58.93	28 Ni Nickel 58.69	29 Cu Copper 63.55	30 Zn Zinc 65.39	31 In Indium 114.82	32 Sn Tin 118.71	33 Sb Antimony 121.76	34 Te Tellurium 127.6	35 I Iodine 126.90	36 Xe Xenon 131.29	
37 Rb Rubidium 84.49	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.91	40 Zr Zirconium 91.22	41 Nb Niobium 92.91	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.91	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.20	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [208.98]	85 At Astatine 209.98	86 Rn Radon 222.02	
87 Fr Francium 223.02	88 Ra Radium 226.03	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununbium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown	
57 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.91	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.97	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.97				
89 Ac Actinium 227.03	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.03	93 Np Neptunium 237.05	94 Pu Plutonium 244.06	95 Am Americium 243.06	96 Cm Curium 247.07	97 Bk Berkelium 247.07	98 Cf Californium 251.08	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.10	101 Md Mendelevium 258.10	102 No Nobelium 259.10	103 Lr Lawrencium [262]				



原子散乱因子が大きい

結晶構造因子の一般型

$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) e^{-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}_j}$$
$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3$$
$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$$

(m_1, m_2, m_3 は整数)

$$= \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) \exp[-i(m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3)(x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3)]$$

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

クロネッカーデルタ

$i=j$ のとき、 2π
 $i \neq j$ のとき、0

の関係を用いると

$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) \exp[-2\pi i (m_1 x_j + m_2 y_j + m_3 z_j)]$$

結晶構造因子の和は、単位胞内の全ての原子（基本構造）について行う

結晶構造因子の具体例

- ・具体的な求め方
- ・単純立方構造、体心立方構造
- ・塩化ナトリウム構造

単純立方構造の結晶構造因子

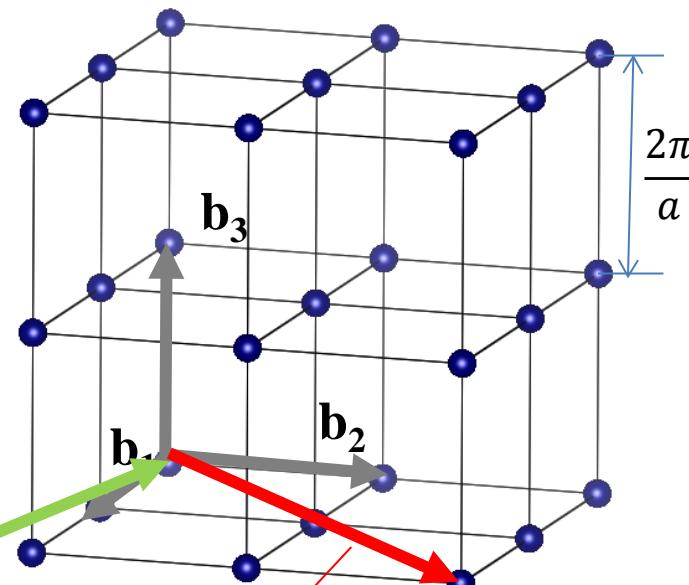
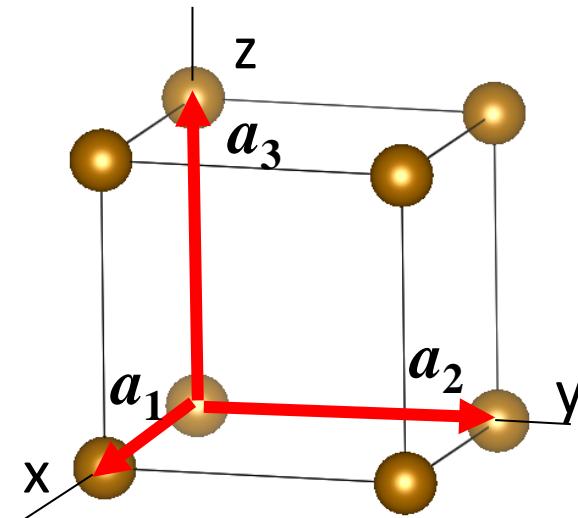
$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) \exp[-2\pi i (m_1 x_j + m_2 y_j + m_3 z_j)]$$

単位胞には位置 (0 0 0) の原子1個のみ含まれるので

$$\begin{aligned} F(\mathbf{G}_m) &= f \exp[-2\pi i (m_1 \times 0 + m_2 \times 0 + m_3 \times 0)] \\ &= f \end{aligned}$$

全ての逆格子点 (m_1 m_2 m_3) で回折
(ブラック反射)が起こる

$\mathbf{G}_m = K$ を満足するように、入射X線の \mathbf{k}_0 ($=2\pi/\lambda$) の大きさ、
方向(θ)を変えてあげると、 \mathbf{k} 方向に強い回折が起こる
単純立方格子では、あらゆる結晶面について起こり得る



\mathbf{k}_0

$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$$

結晶構造因子の具体例

- ・具体的な求め方
- ・単純立方構造、**体心立方構造**
- ・塩化ナトリウム構造

体心立方構造の結晶構造因子①

立方格子の慣用単位胞中に、 $(0,0,0)$ と $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ に
同一原子がある

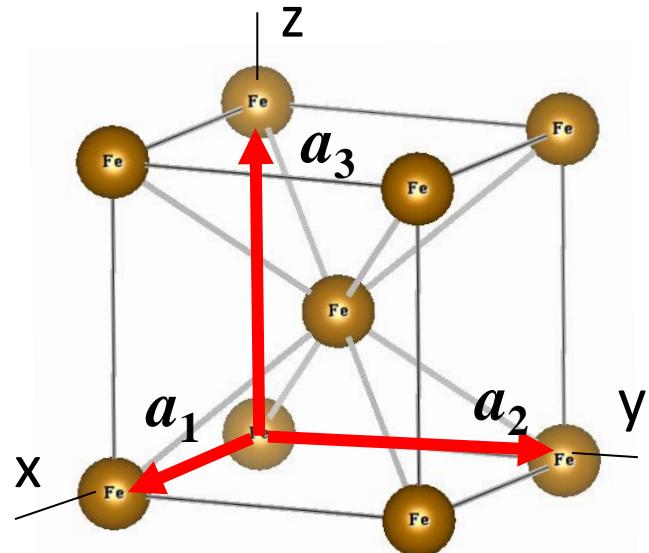
$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) \exp[-2\pi i (m_1 x_j + m_2 y_j + m_3 z_j)]$$

2個とも同じ原子なので、原子散乱因子を同じ f とおく

$$F(\mathbf{G}_m) = f \exp[-2\pi i (m_1 \times 0 + m_2 \times 0 + m_3 \times 0)]$$

$$+ f \exp\left[-2\pi i \left(m_1 \times \frac{1}{2} + m_2 \times \frac{1}{2} + m_3 \times \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$F(\mathbf{G}_m) = f \{1 + \exp[-\pi i (m_1 + m_2 + m_3)]\}$$



← 原子位置 $(0,0,0)$
についての結晶構造因子

← 原子位置 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
についての結晶構造因子

体心立方構造の結晶構造因子②

$$F(\mathbf{G}_m) = f \{1 + \exp[-\pi i (m_1 + m_2 + m_3)]\}$$

m_1, m_2, m_3 は全て整数なので、この部分は1か -1しか値を取らない

① $m_1 + m_2 + m_3$ が奇数のとき

$$\exp[-\pi i (m_1 + m_2 + m_3)] = -1 \text{ より}$$

$$F(\mathbf{G}_m) = 0$$

回折は起きない

(100), (111), (300) など

② $m_1 + m_2 + m_3$ が偶数のとき

$$\exp[-\pi i (m_1 + m_2 + m_3)] = 1 \text{ より}$$

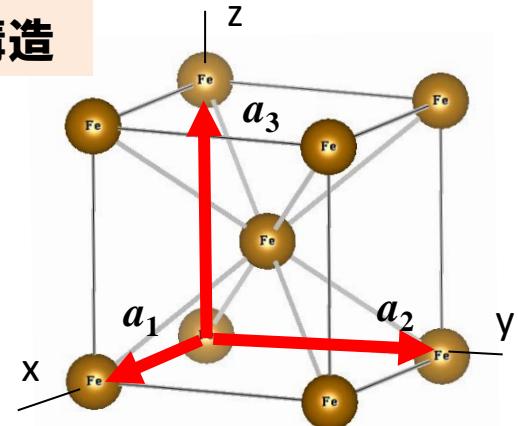
$$F(\mathbf{G}_m) = 2f$$

回折が起こる

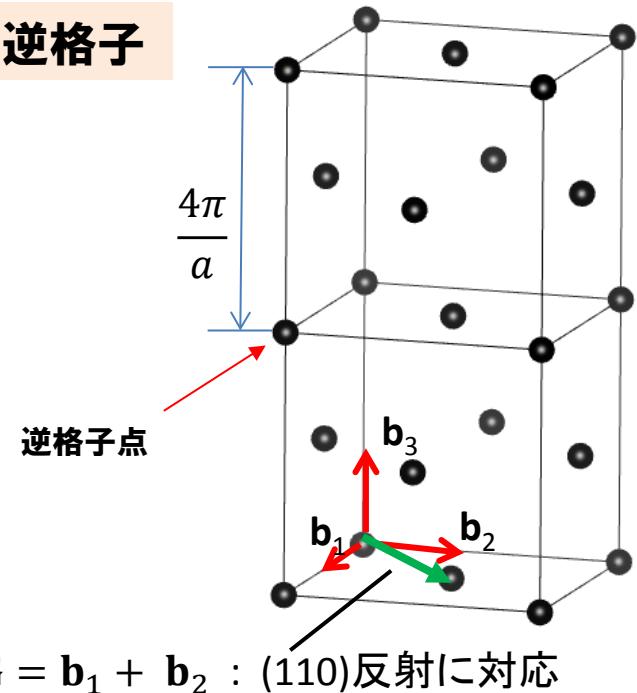
X線回折強度

$$I \propto |F(\mathbf{G}_m)|^2 = 4f^2$$

結晶構造



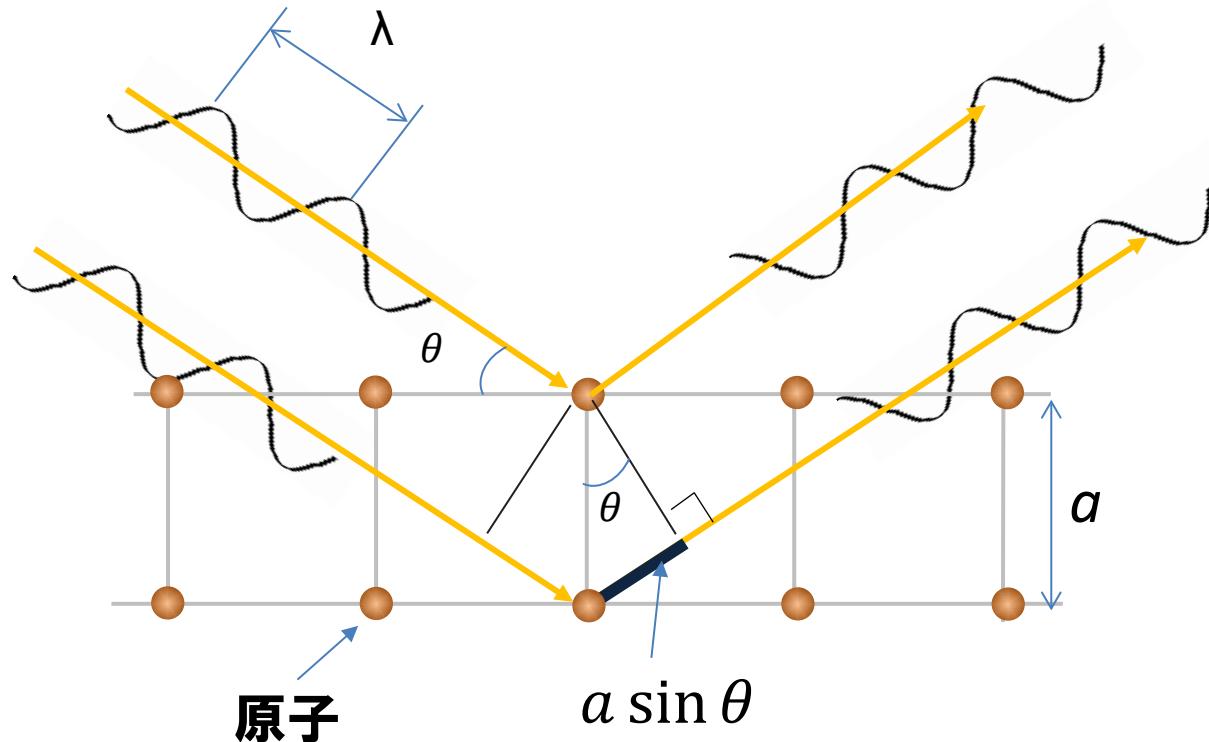
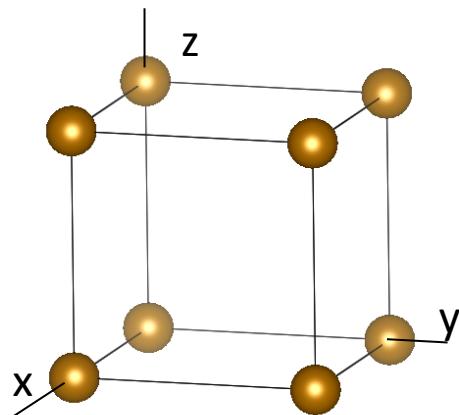
逆格子



体心立方構造で(100)反射が現れない理由①

(100)反射：面間隔 a だけ離れた平行な原子面の間の散乱波の重ね合わせ

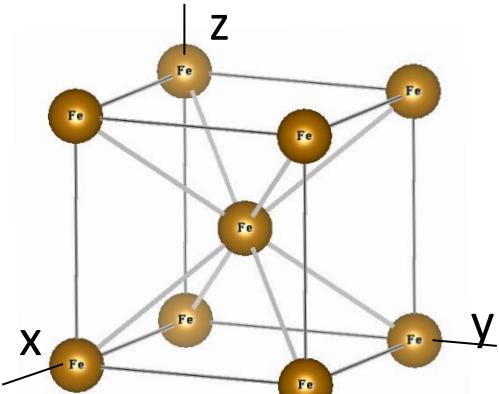
単純立方構造



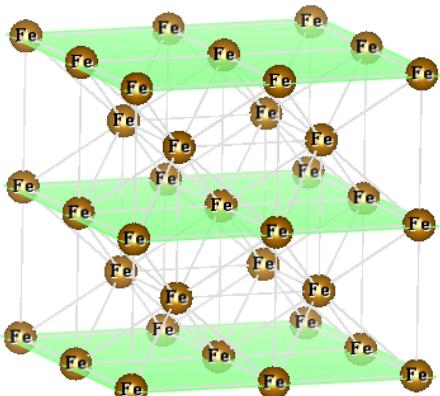
行路差 $2a \sin \theta$ が λ と等しくなる角度 θ でX線を入射すると、(100)面からの回折（ブラッグ反射）が起こる

体心立方構造で(100)反射が現れない理由②

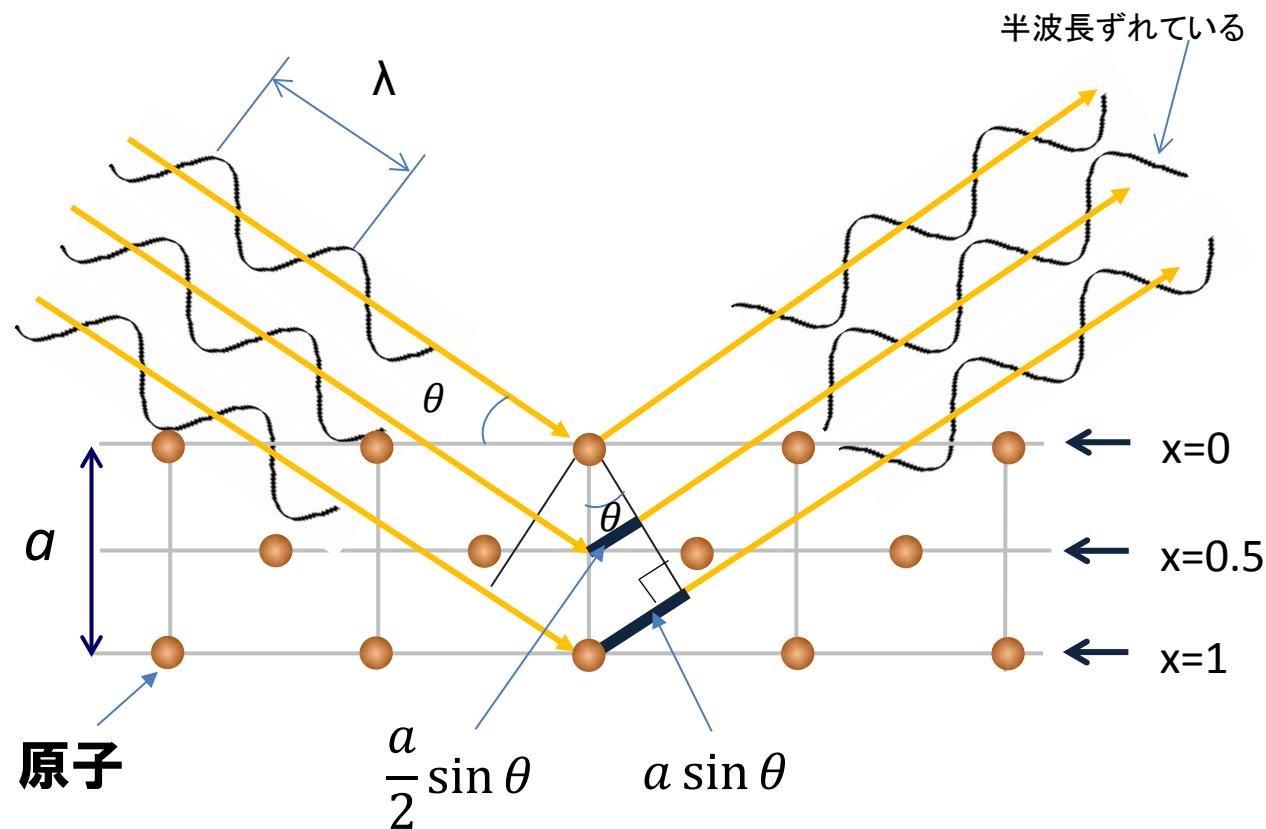
体心立方構造



原子位置: 0 0 0; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$



単純立方構造の場合と同じ角度 θ でX線を入射



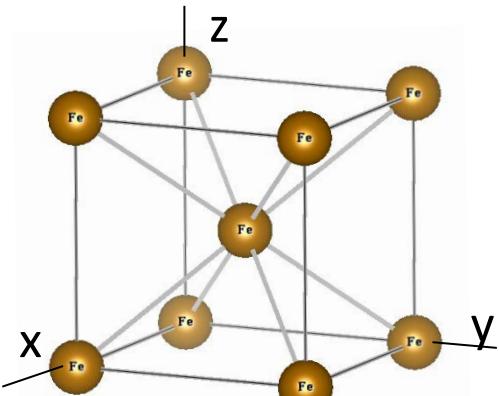
x=0 の原子面と x=0.5 の原子面からの散乱X線の行程差

$$2 \times \frac{a \sin \theta}{2} = a \sin \theta = \frac{\lambda}{2}$$

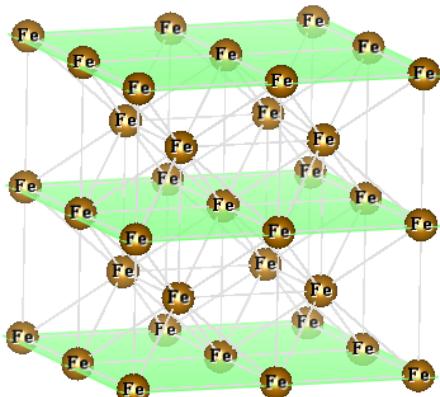
散乱X線は打ち消し合い、(100)面間
からの回折は起こらない

体心立方構造で(100)反射が現れない理由③

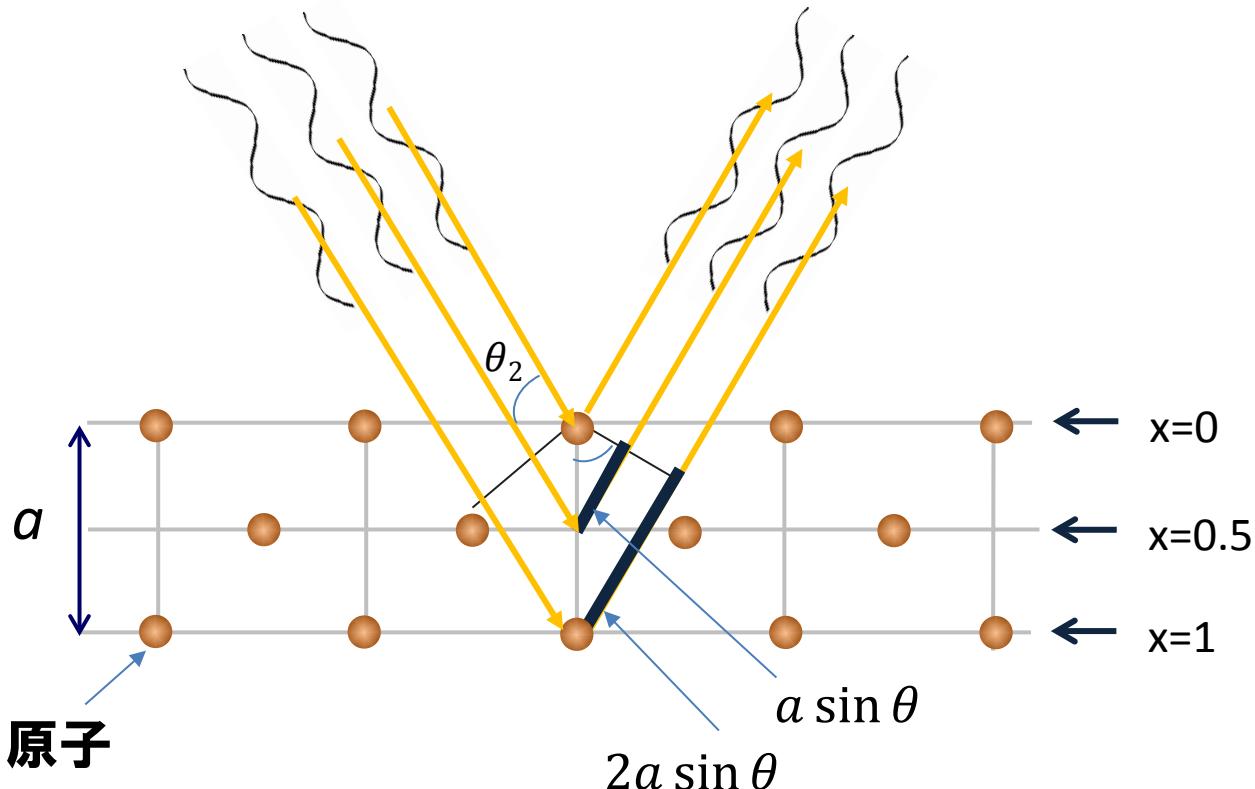
体心立方構造



原子位置: $0\ 0\ 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$



結晶面に対して、角度($\theta_2 > \theta$)をつけてX線を入射



$x=0$ の 原子面と $x=0.5$ の原子面からの散乱X線の行程差

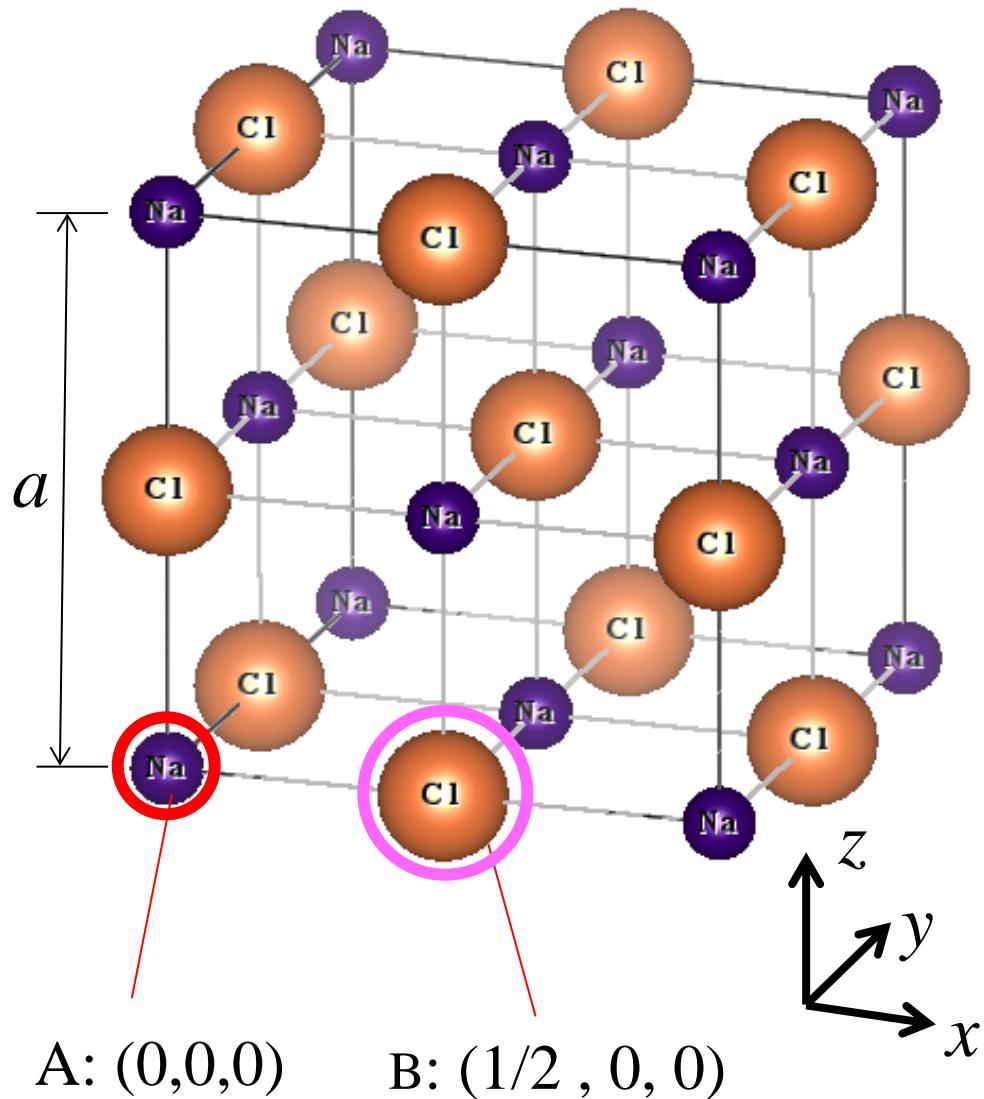
$$2 \times a \sin \theta = 2a \sin \theta = \lambda$$

散乱X線は強め合い、(200)面からの回折が起こる

結晶構造因子の具体例

- ・具体的な求め方
- ・単純立方構造、体心立方構造
- ・塩化ナトリウム構造

塩化ナトリウム構造



2種類の原子A, B から構成

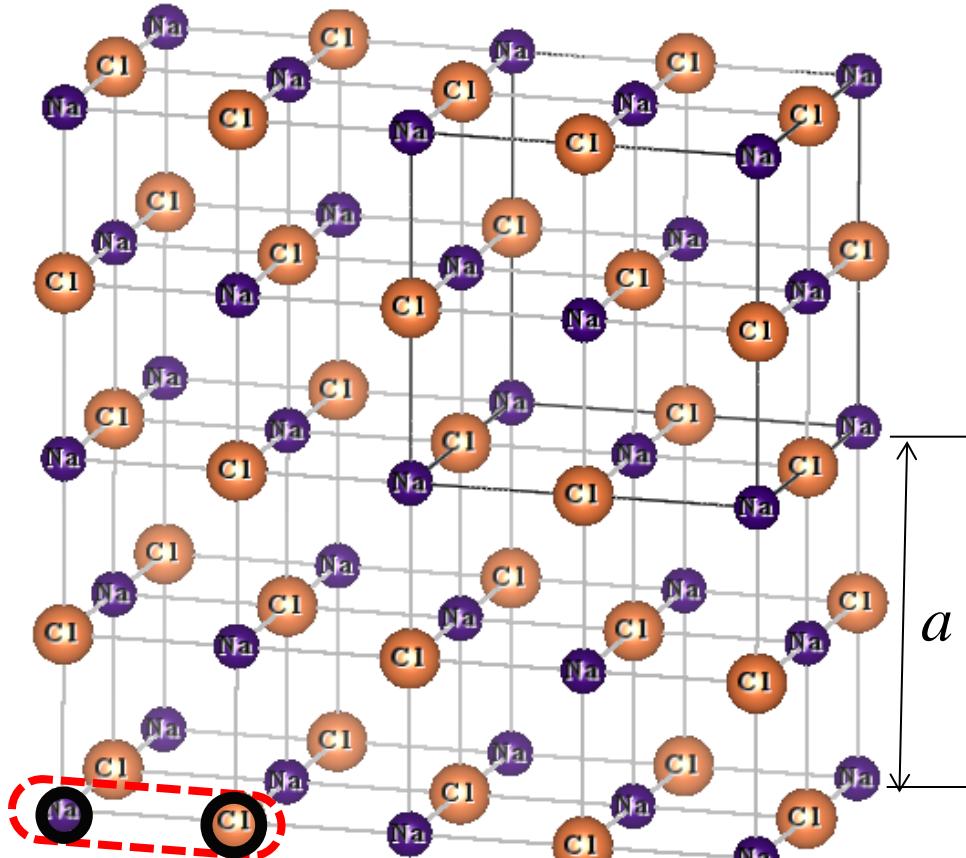
$(0,0,0)$ を原点に持つA原子のfccと
 $(1/2,0,0)$ を原点に持つB原子のfcc
を2つ重ねたもの

ブラヴェ格子: 面心立方格子

基本構造: $(0,0,0)$ のA原子,
 $(1/2,0,0)$ のB原子

- 最近接原子間距離: $a/2$
- 最近接原子数(配位数): 6

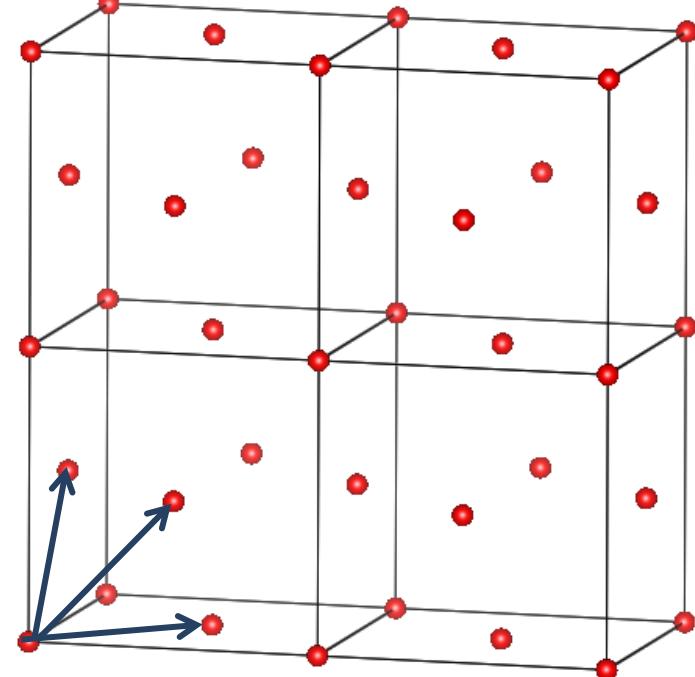
塩化ナトリウム構造



基本構造

立方格子の慣用単位胞に4個の Na 原子、
4個の Cl 原子を含む(計8個)

ブラヴェ格子：面心立方格子

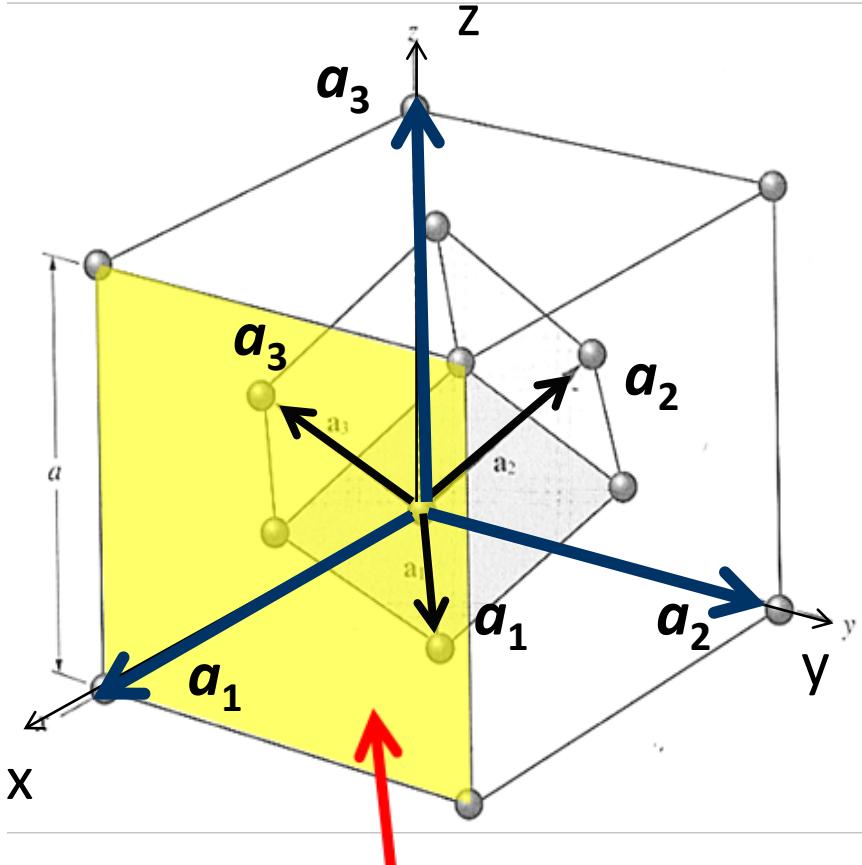


基本並進ベクトル

基本構造

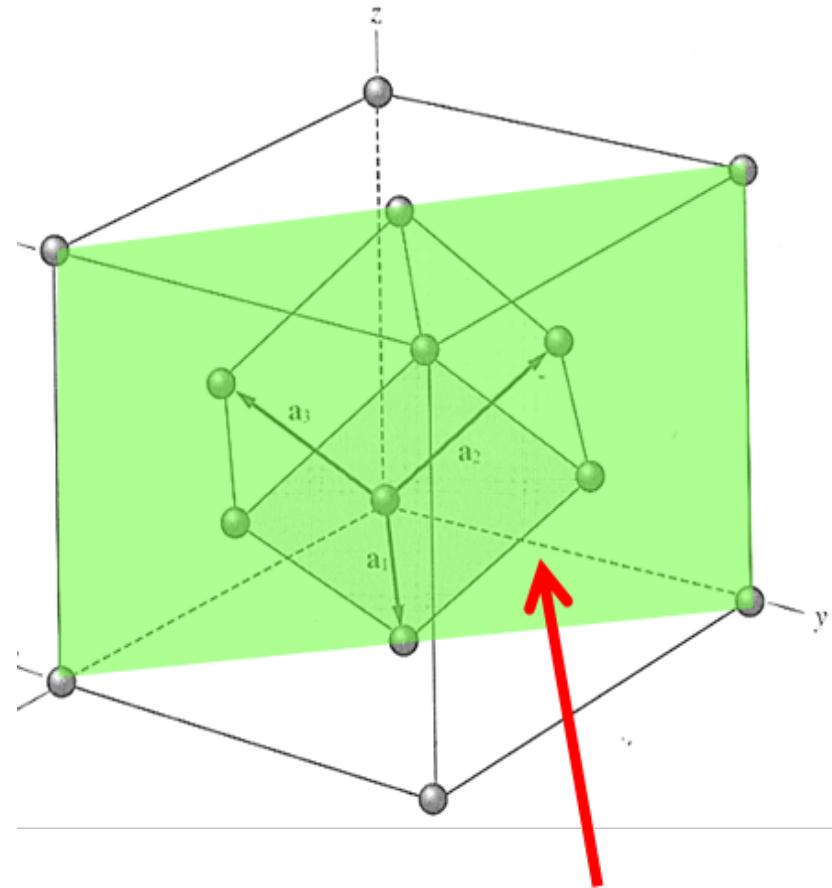


$(0, 0, 0)$ $(1/2, 0, 0)$



面心立方格子における(100)面

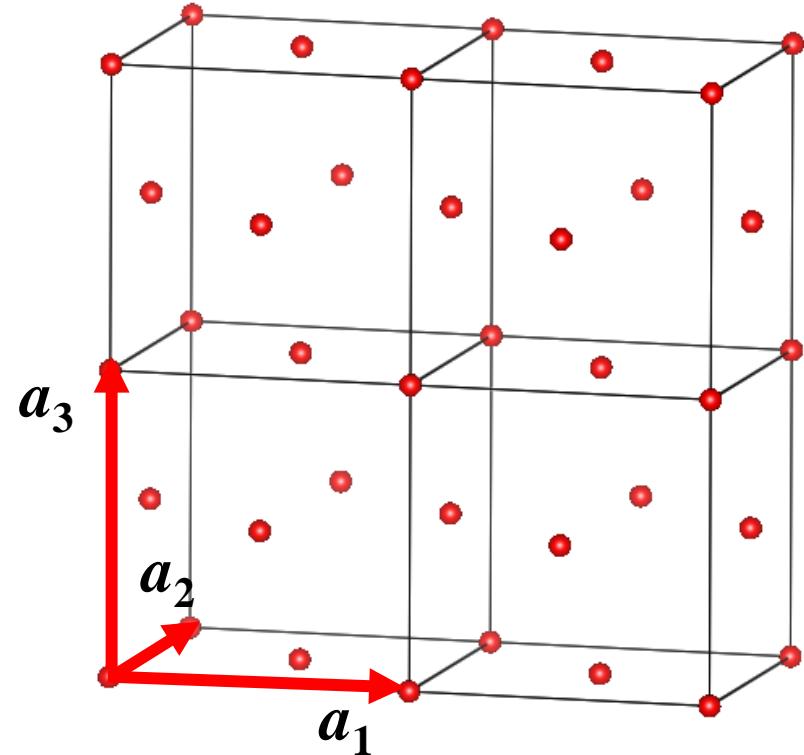
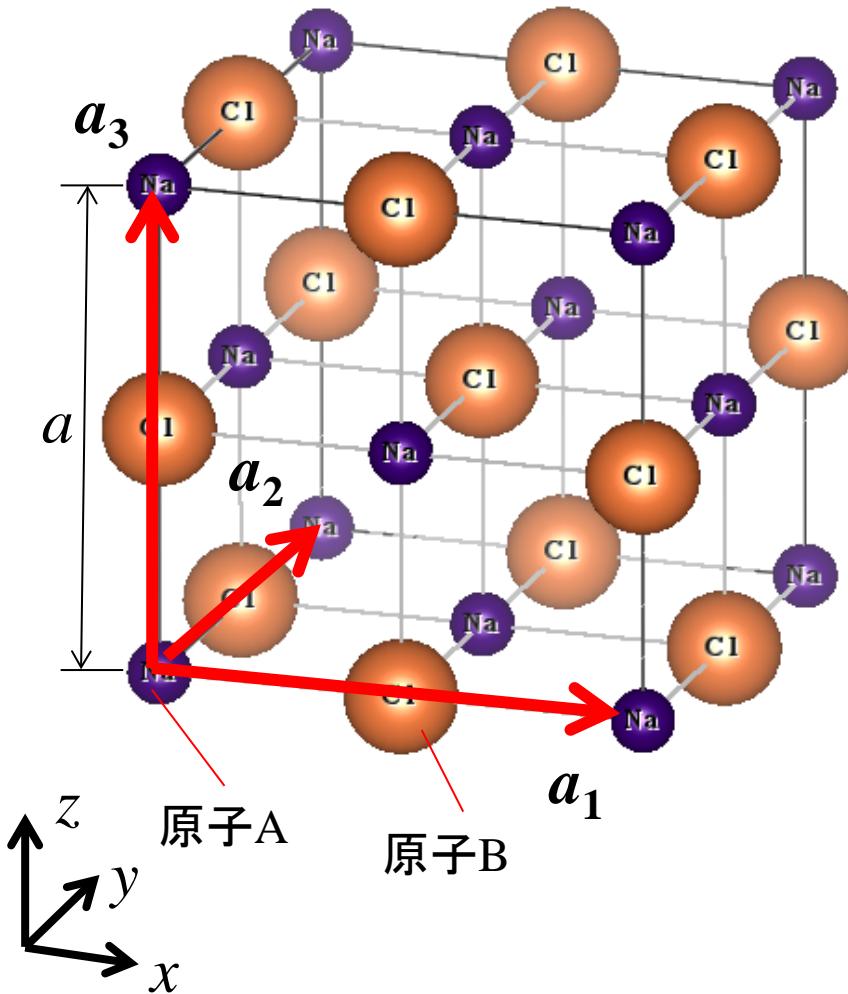
基本単位胞では
ミラー指数(101)



面心立方格子における(110)面

基本単位胞では
ミラー指数(211)

塩化ナトリウム構造



原子A: $(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
原子B: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (0, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, 0)$

一辺 a の立方体の慣用単位胞に、原子Aが4個、原子Bが4個の計8個の原子を含む

塩化ナトリウム構造の結晶構造因子①

慣用単位胞に、原子Aが4個、原子Bが4個ある

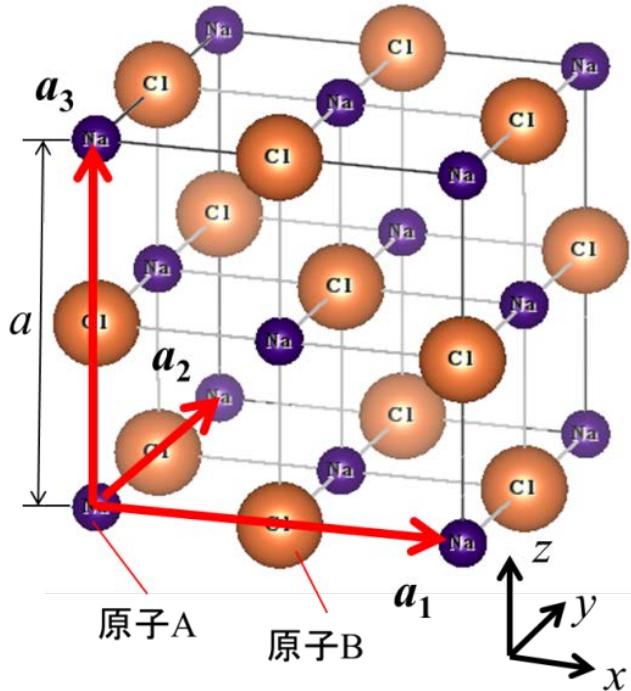
原子A: $(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

原子B: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (0, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, 0)$

結晶構造因子:

$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(G_m) \exp[-2\pi i (m_1 x_j + m_2 y_j + m_3 z_j)]$$

原子A、原子Bの原子散乱因子をそれぞれ f_A, f_B とおく



$$\begin{aligned} F(\mathbf{G}_m) &= f_A \{ 1 + \exp[-\pi i(m_1 + m_2)] + \exp[-\pi i(m_1 + m_3)] + \exp[-\pi i(m_2 + m_3)] \} \\ &\quad + f_B \{ \exp[-\pi i(m_1 + m_2 + m_3)] + \exp[-\pi i m_3] + \exp[-\pi i m_2] + \exp[-\pi i m_1] \} \end{aligned}$$

塩化ナトリウム構造の結晶構造因子②

$$F(\mathbf{G}_m) = f_A \{ 1 + \exp[-\pi i(m_1 + m_2)] + \exp[-\pi i(m_1 + m_3)] + \exp[-\pi i(m_2 + m_3)] \} \\ + f_B \{ \exp[-\pi i(m_1 + m_2 + m_3)] + \exp[-\pi i m_3] + \exp[-\pi i m_2] + \exp[-\pi i m_1] \}$$

m_1, m_2, m_3 について場合分けして回折条件を決定する

- ① m_1, m_2, m_3 が全て偶数: $F(\mathbf{G}_m) = 4(f_A + f_B)$, $|F(\mathbf{G}_m)|^2 = 16|f_A + f_B|^2$
- ② m_1, m_2, m_3 のうち、2つが偶数の: $F(\mathbf{G}_m) = 0$
- ③ m_1, m_2, m_3 のうち、1つが偶数: $F(\mathbf{G}_m) = 0$
- ④ m_1, m_2, m_3 が全て奇数: $F(\mathbf{G}_m) = 4(f_A - f_B)$, $|F(\mathbf{G}_m)|^2 = 16|f_A - f_B|^2$

m_1, m_2, m_3 が全て偶数あるいは全て奇数のときのみ回折が起こる
ただし、全て偶数の場合の回折強度の方が強い

塩化ナトリウム構造の結晶構造因子③

(111)反射に寄与する原子面

KBr

(200)

(220)

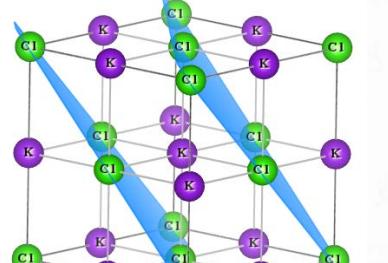
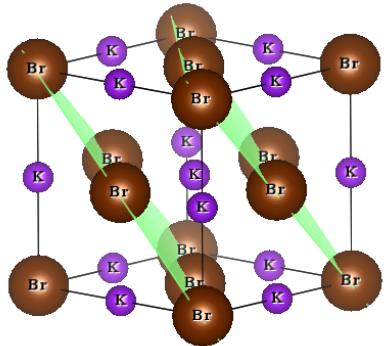
(311)

(420)

(400)

(222)

(111)



KCl

(200)

(220)

(420)

(400)

(222)

m_1, m_2, m_3 が全て偶数

$$|F(\mathbf{G}_m)|^2 = 16|f_A + f_B|^2$$

m_1, m_2, m_3 が全て奇数

$$|F(\mathbf{G}_m)|^2 = 16|f_A - f_B|^2$$

★ KBr の場合

$$2f(K^+) \sim f(Br^-)$$

m_1, m_2, m_3 が全て偶数 or 全て奇数のとき回折が起こる

★ KCl の場合

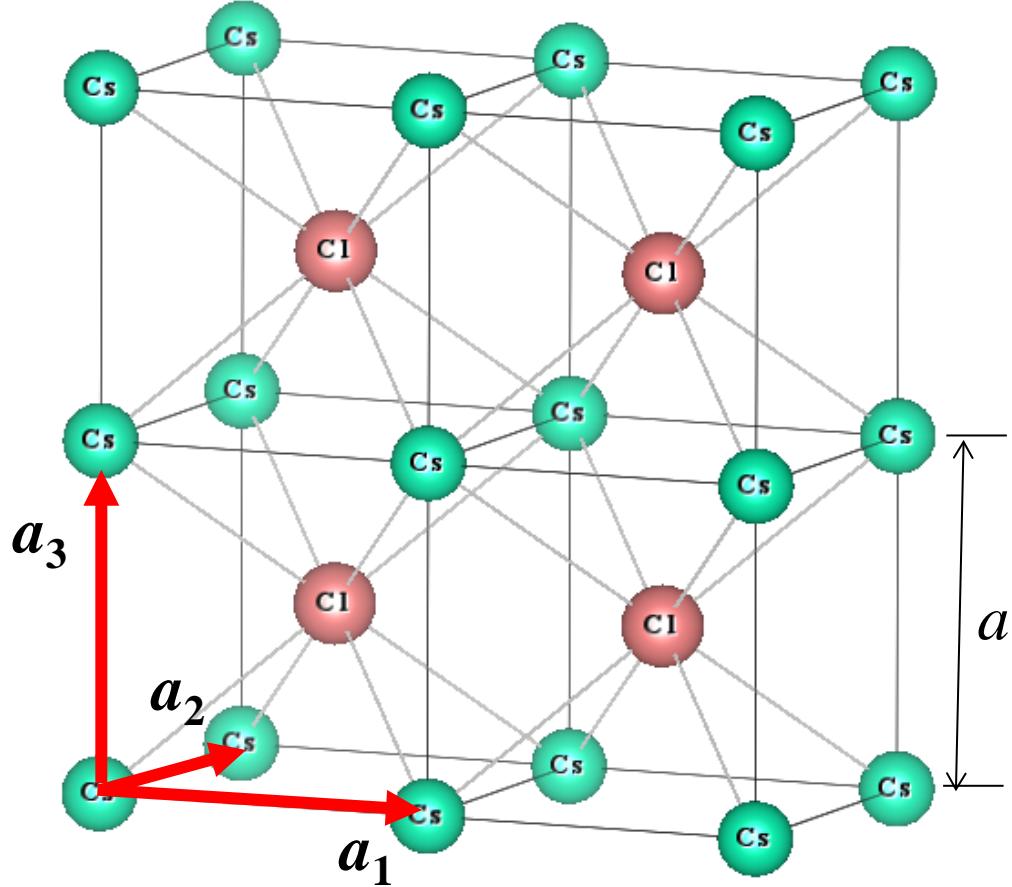
$$f(K^+) \sim f(Cl^-)$$

m_1, m_2, m_3 が全て偶数のときのみ回折が起こる

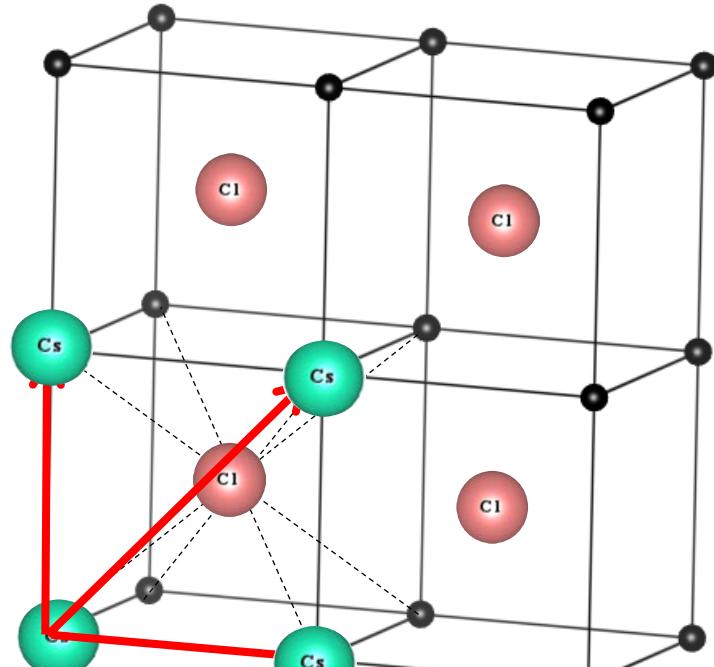
1	Hydrogen	1.01	18	He	Helium	4.00	
2			19				
3	Li	Lithium	6.94	20	Ca	Calcium	40.08
4	Be	Beryllium	9.01	21	Sc	Scandium	44.96
11	Na	Sodium	22.99	22	Ti	Titanium	47.88
12	Mg	Magnesium	24.31	23	V	Vanadium	50.94
19	K	Potassium	39.10	24	Cr	Chromium	51.99
37	Rb	Rubidium	84.49	25	Mn	Manganese	54.94
38	Sr	Samarium	87.62	26	Fe	Iron	55.93
39	Y	Yttrium	88.91	27	Co	Cobalt	63.55
40	Zr	Zirconium	91.22	28	Ni	Nickel	58.69
41	Nb	Niobium	92.91	29	Cu	Copper	65.39
42	Mo	Molybdenum	95.94	30	Zn	Zinc	69.73
43	Tc	Technetium	98.91	31	Ga	Gallium	72.61
44	Ru	Ruthenium	101.07	32	Ge	Germanium	74.92
45	Rh	Rhodium	102.91	33	As	Arsenic	78.09
46	Pd	Palladium	106.42	34	Se	Selenium	80.95
47	Ag	Silver	107.87	35	Br	Bromine	79.90
48	Cd	Cadmium	112.41	36	Kr	Krypton	84.80
49	In	Indium	114.82	53	I	Iodine	126.90
50	Sn	Tin	118.71	54	Xe	Xenon	131.29
52	Te	Tellurium	127.6	85	At	Astatine	209.98
81	Tl	Thallium	204.38	86	Rn	Radon	222.02
82	Pb	Lead	207.20	84	Po	Poison	[208.98]
83	Bi	Bismuth	208.98	88	Un	Unknown	Unknown
84	Po	Poison	[208.98]	115	Uup	Unknown	Unknown
85	At	Astatine	209.98	116	Lv	Livermorium	[298]
86	Rn	Radon	222.02	117	Uus	Unknown	Unknown
87	Fr	Francium	223.02	118	Uuo	Unknown	Unknown
88	Ra	Radium	226.03				
89-103	Actinides						
104	Rf	Rutherfordium	[261]				
105	Dubnium	Dubnium	[262]				
106	Sg	Seaborgium	[266]				
107	Bh	Berthium	[264]				
108	Hs	Hassium	[269]				
109	Mt	Methylmercury	[268]				
110	Ds	Darmstadtium	[269]				
111	Rg	Roentgenium	[277]				
112	Cn	Copernicium	[289]				
113	Uut	Ununtrium	Unknown				
114	Fl	Flerovium	[289]				
115	Uup	Unknown	Unknown				
116	Lv	Livermorium	[298]				
117	Uus	Unknown	Unknown				
118	Uuo	Unknown	Unknown				

演習

塩化セシウム構造の結晶構造因子



ブラヴェ格子：単純立方格子



基本構造



$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$



$(0, 0, 0)$

塩化セシウム構造の結晶構造因子

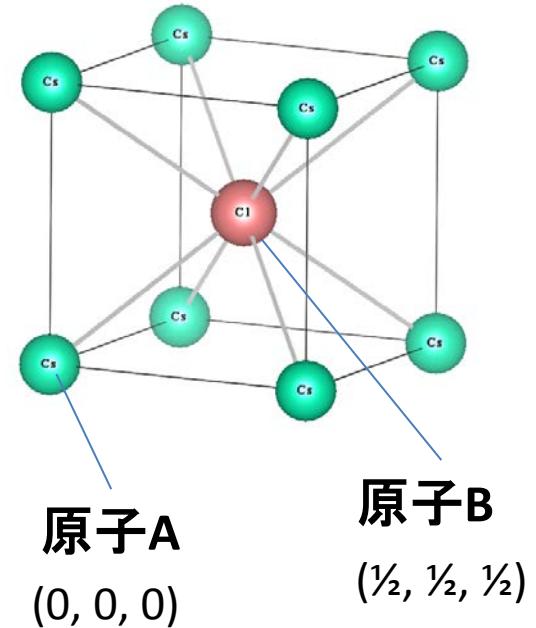
一辺 a の立方体の原点に原子A、体心位置に原子Bがある

結晶構造因子：

$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) \exp[-2\pi i (m_1 x_j + m_2 y_j + m_3 z_j)]$$

原子A、原子Bの原子散乱因子をそれぞれ f_A, f_B とおく

$$F(\mathbf{G}_m) = f_A + f_B \exp[-\pi i(m_1 + m_2 + m_3)]$$



① $m_1 + m_2 + m_3$ が偶数のとき

$$\exp[-\pi i (m_1 + m_2 + m_3)] = 1 \text{ より}$$

$$F(\mathbf{G}_m) = f_A + f_B$$

回折が起こる

② $m_1 + m_2 + m_3$ が奇数のとき

$$\exp[-\pi i (m_1 + m_2 + m_3)] = -1 \text{ より}$$

$$F(\mathbf{G}_m) = f_A - f_B$$

回折が起こる（但し $f_A \neq f_B$ のとき）

塩化セシウム構造の結晶構造因子

Periodic Table of the Elements

1 1 H Hydrogen 1.01	2 3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.01	18 2 He Helium 4.00
11 3 Na Sodium 22.99	12 4 Mg Magnesium 24.31	13 5 Boron 10.81	14 6 C Carbon 12.01
19 19 K Potassium 39.10	20 20 Ca Calcium 40.08	21 21 Sc Scandium 44.96	22 22 Ti Titanium 47.88
37 38 Rb Rubidium 84.49	39 39 Sr Strontium 87.62	40 40 Y Yttrium 88.91	41 41 Zr Zirconium 91.22
55 56 Cs Cesium 132.91	57-71 56 Ba Barium 137.33	72 72 Hf Hafnium 178.49	73 73 Ta Tantalum 180.95
87 88 Fr Francium 223.02	89-103 89-103 Ra Radium 226.03	104 104 Rf Rutherfordium [261]	105 105 Db Dubnium [262]
57 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24
89 Ac Actinium 227.03	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.03
13 13 Aluminum 26.98	14 14 Si Silicon 28.09	15 15 P Phosphorus 30.97	16 16 S Sulfur 32.06
32 32 Ga Gallium 69.73	33 33 Ge Germanium 72.61	34 34 As Arsenic 74.92	35 35 Se Selenium 78.09
51 51 Sb Antimony 121.76	52 52 Te Tellurium 127.6	53 53 I Iodine 126.90	54 54 Xe Xenon 131.29
82 82 Pb Lead 207.20	83 83 Bi Bismuth 208.98	84 84 Po Polonium [208.98]	86 86 At Astatine 209.98
113 113 Uut Ununtrium unknown	114 114 Fl Flerovium [289]	115 115 Uup Ununpentium unknown	116 116 Lv Livermorium [298]
117 117 Uus Ununseptium unknown	118 118 Uuo Ununoctium unknown		
57 58 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24
61 Pm Promethium 144.91	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.97	64 Gd Gadolinium 157.25
65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26
69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.97	
72 Cf Berkelium 247.07	73 Es Einsteinium [254]	74 Fm Fermium 257.10	75 Md Mendelevium 258.10
76 Bk Curium 247.07	77 Am Americium 243.06	78 Cm Curium 247.07	79 No Nobelium 259.10
80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.20	83 Bi Bismuth 208.98
85 Po Polonium [208.98]	86 At Astatine 209.98	87 Fr Francium 223.02	88 Ra Radium 226.03
89 Ac Actinium 227.03	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.03
93 Np Neptunium 237.05	94 Pu Plutonium 244.06	95 Am Americium 243.06	96 Cm Curium 247.07
97 Bk Berkelium 247.07	98 Cf Californium 251.08	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.10
101 Md Mendelevium 258.10	102 No Nobelium 259.10	103 Lr Lawrencium [262]	