

# 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

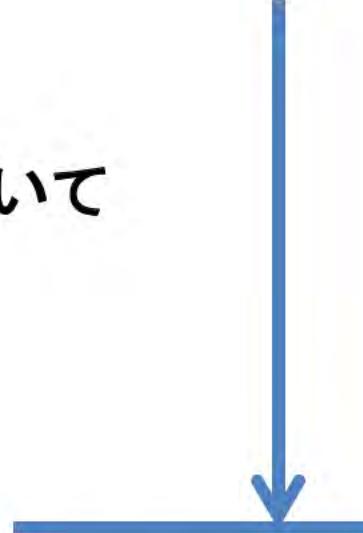
①結晶構造因子の考え方

②結晶構造因子の具体例(立方格子)

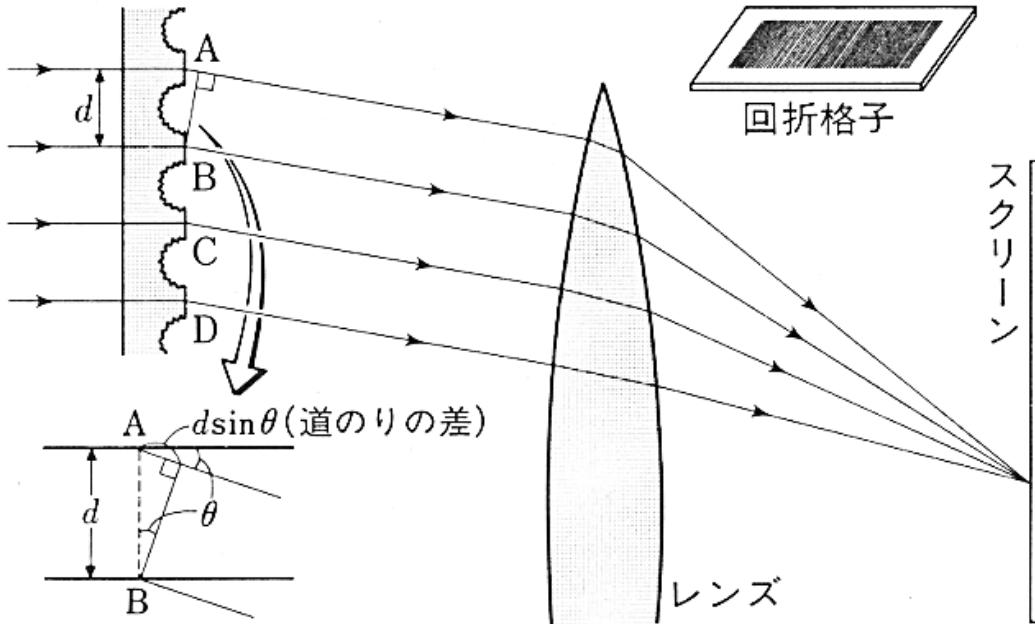
・単純立方格子、体心立方格子

③結晶構造因子の具体例(塩化ナトリウム)

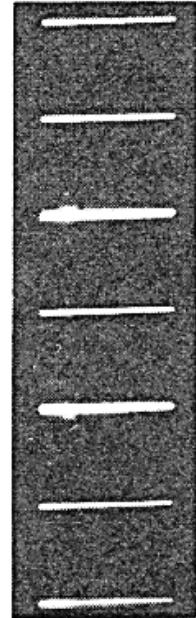
第5回  
ここまで理解する



# 回折格子による光の回折と干渉



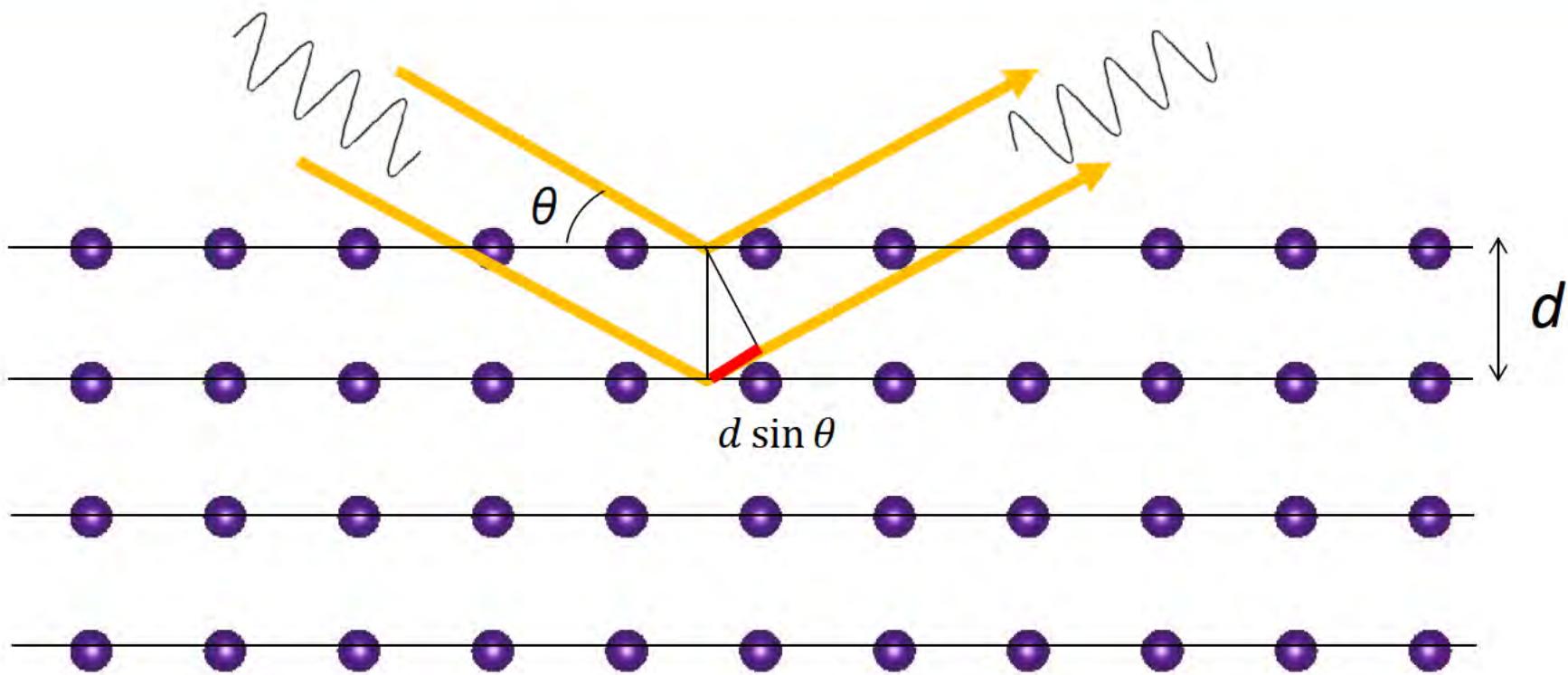
$d \sin \theta = m\lambda$   
を満たす方向で A  
B, C, D, … から  
出た光が強めあう.  
これらの光をレ  
ンズで集光した点  
ではその位相差が  
保たれるので、き  
わめて明るくなる



$d \sin \theta = m\lambda$  ( $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) の時に強め合う

- ・スリット幅 :  $20 \mu\text{m}$
  - ・Naランプ:  $\lambda = 589.6 \text{ nm}$
- 回折線:  
 $\theta = 1.7, 3.4, 5.1, \dots$  度

# 結晶による波の回折

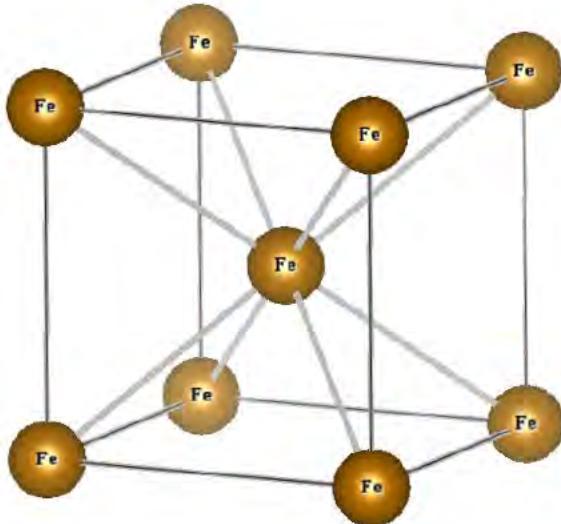


原子の周期的配列により、結晶でも回折が起こる

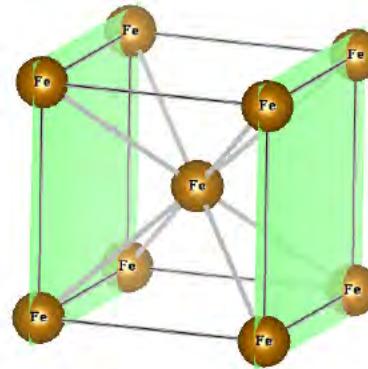
$2 d \sin \theta = n \lambda$  ( $n$ : 整数) の時に干渉し強め合う

# 結晶の原子面間隔 Feの場合

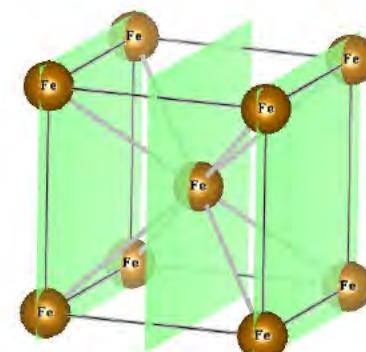
体心立方格子(bcc),  $a = 2.86 \text{ \AA}$



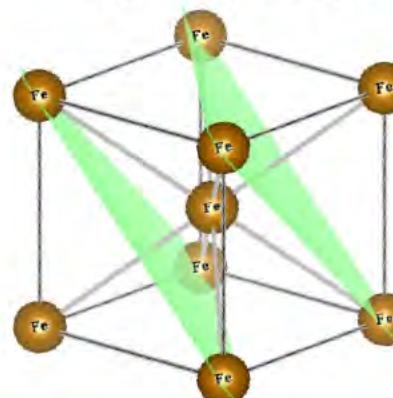
(100)面間



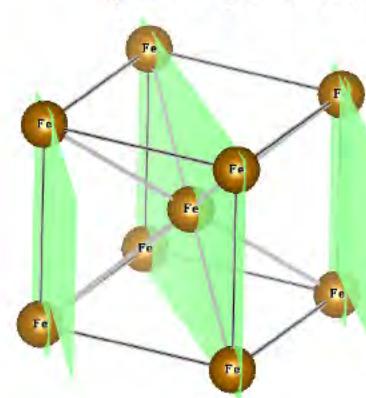
(200)面間



(111)面間



(110)面間

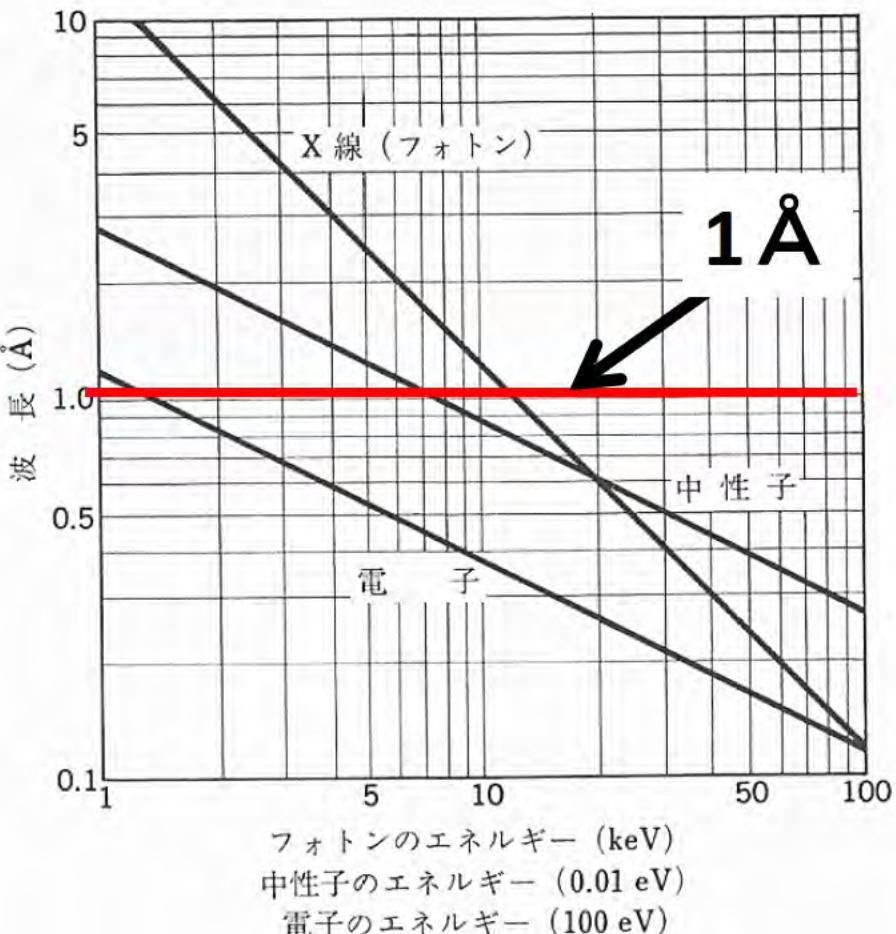


面指数	面間距離(Å)
(100)	2.86
(200)	1.43
(110)	2.03
(111)	1.65

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

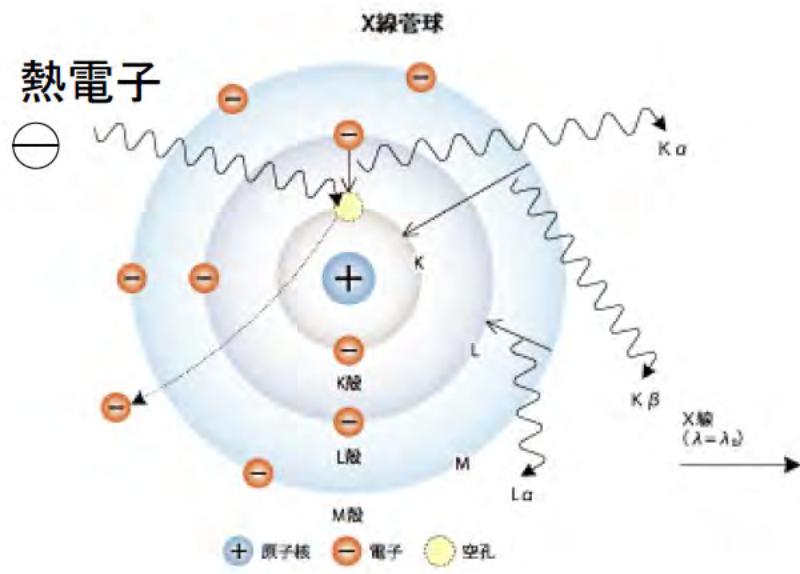
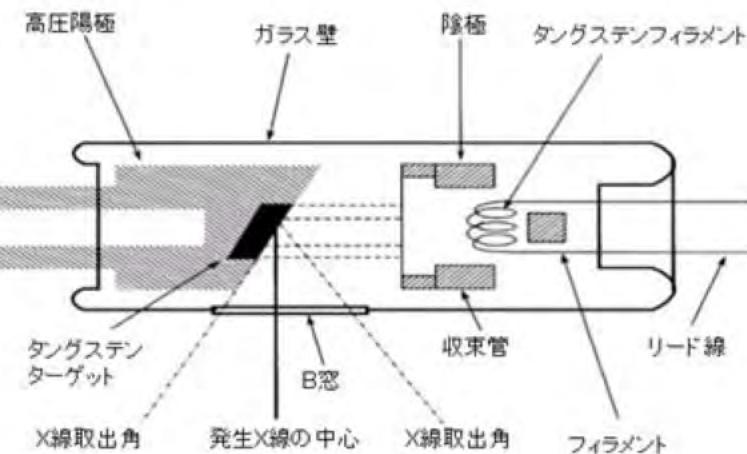
結晶の回折には、主に **X線、電子線、中性子線** が使われる



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)	$E = \frac{h^2}{2M_n\lambda}$	$\lambda[\text{\AA}] = \frac{0.28}{\sqrt{E}[\text{eV}]}$

# X線の発生装置①

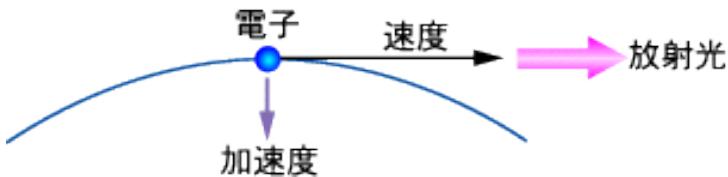
## 実験室系



 Ultima IV  
X-RAY DIFFRACTOMETER

# X線の発生装置②

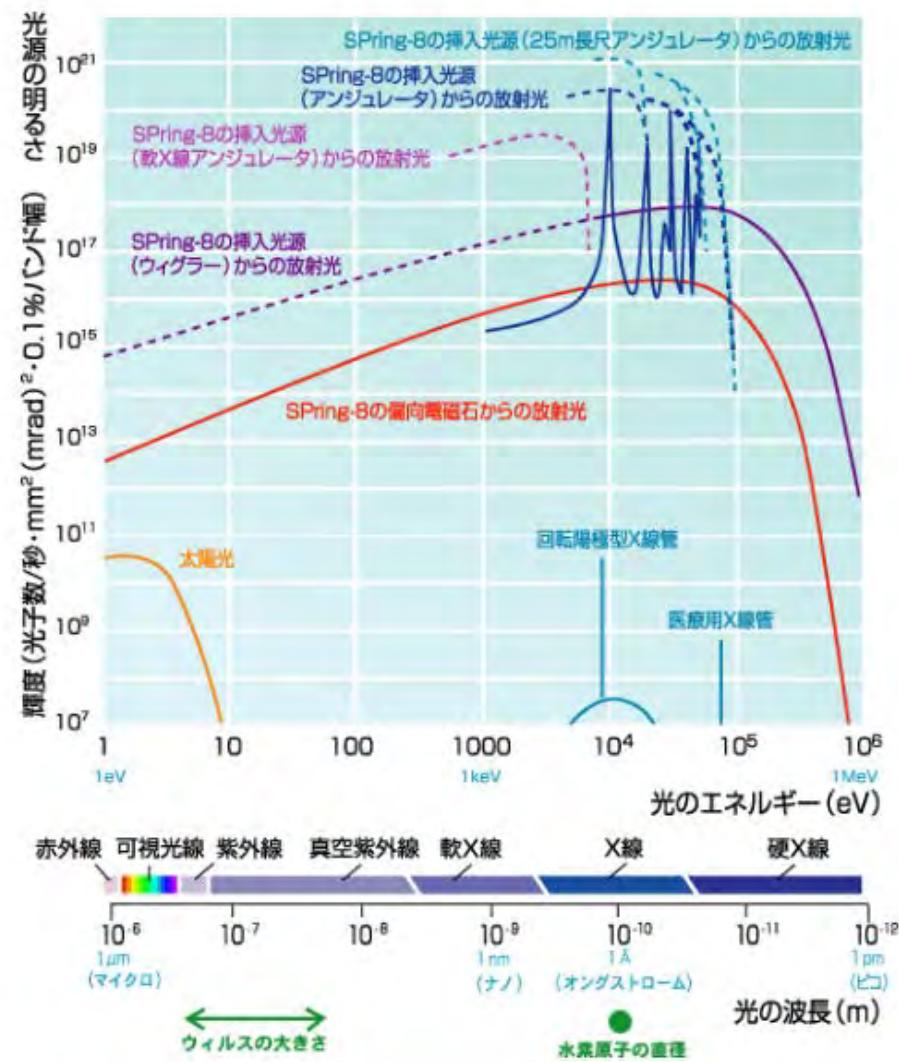
# 大型施設



- 光速近くまで加速された高エネルギーの電子が磁場で急激に曲げられると、X線などを含む電磁波(放射光)が発生
- 通常のX線装置の10億倍の明るさを持つ



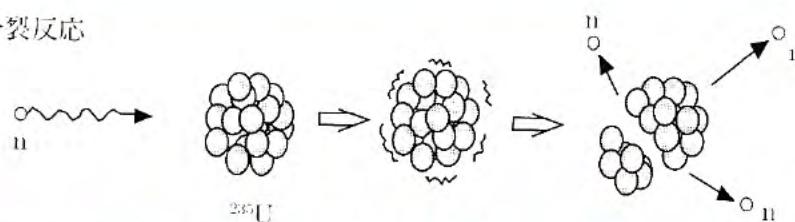
大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県)



# 中性子の発生装置①

# 定常原子炉

核分裂反応

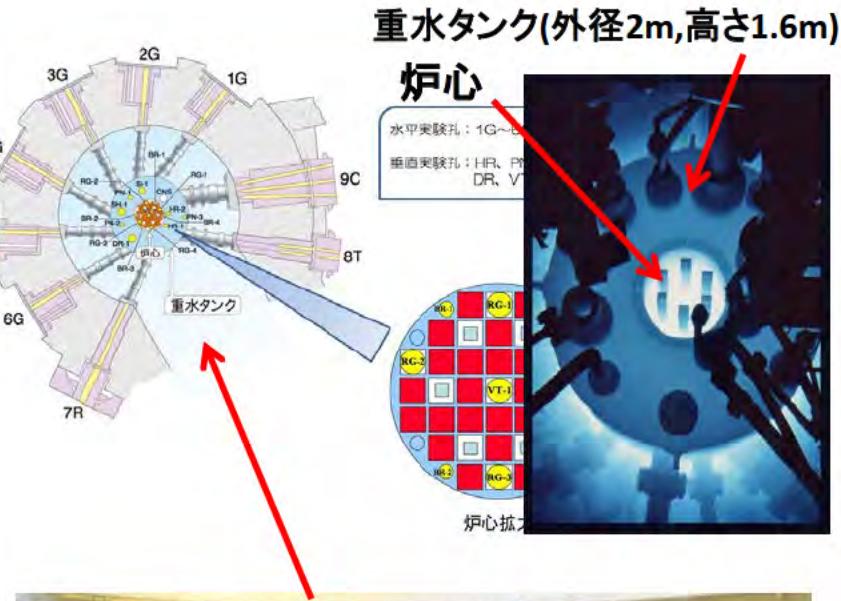
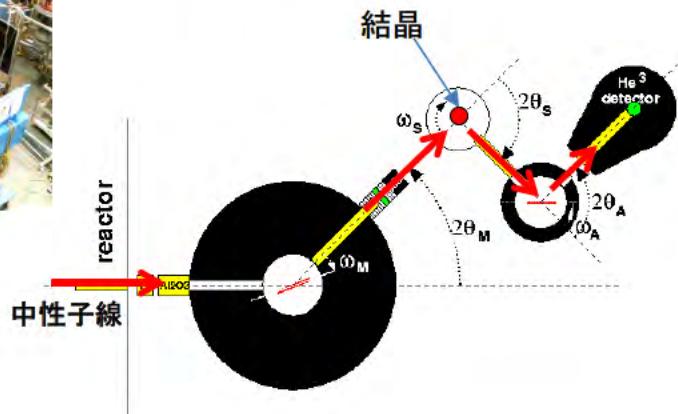


- ・ $^{235}\text{U}$ などの原子核の核分裂反応を利用
  - ・発生した高速中性子線(MeVのエネルギーを持つ)を減速剤\*により減速させ、eVオーダー(波長が数Å)の中性子線を取り出す
  - ・中性子発生装置は大型となる

※高速中性子線を繰り返し衝突させて減速させる物質  
中性子線の場合は、軽水や重水が使用される



三軸分光器

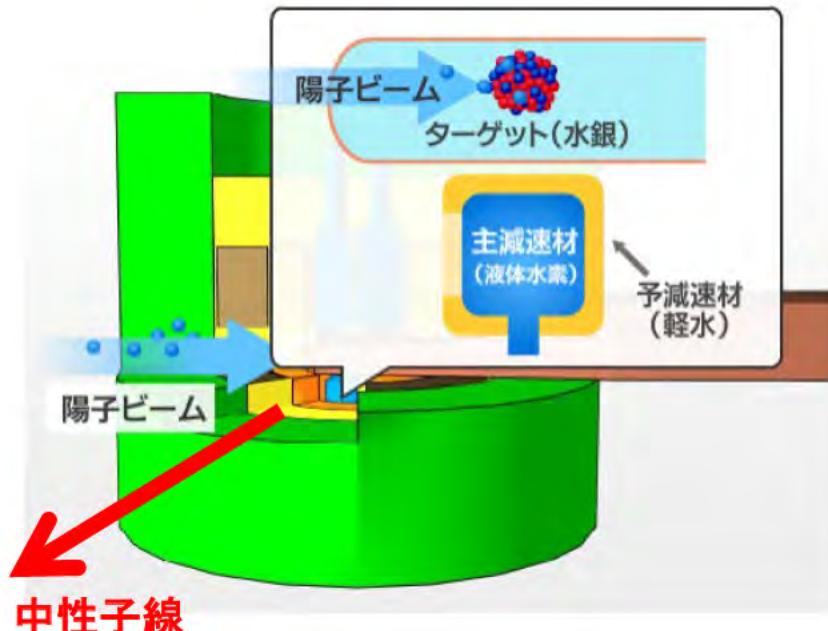


日本原子力開発機構 JRR-3 (茨城県東海村)

# 中性子の発生装置②

## 加速器型

J-PARC 大強度陽子加速器施設（茨城県東海村）



中性子線

- ① 加速された陽子ビーム(3GeV)を水銀ターゲットに照射する
- ② 陽子が水銀の原子核と衝突し、原子核が破碎され、  
原子核を構成していた中性子が高速で飛び出す
- ③ 飛び散る中性子をモーレーター内の水素と衝突させ減速させる
- ④ 研究に最適な速度の遅い(波長が Å程度)中性子を取り出す

※ J-PARC のHPより



# 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)

・単純立方格子、体心立方格子

③結晶構造因子の具体例(塩化ナトリウム)

# 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

この二つの散乱波の行路差は  $\overline{AP} - \overline{OB}$

✓ 弹性散乱の場合:  $|k_0| = |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$

✓ 点Oと点Pからの散乱波

● 行程差:  $\overline{AP} - \overline{OB} = |r| (\cos \theta_0 - \cos \theta)$

● 位相差:  $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\overline{AP} - \overline{OB})$

$$= \frac{2\pi}{\lambda} |r| (\cos \theta_0 - \cos \theta)$$

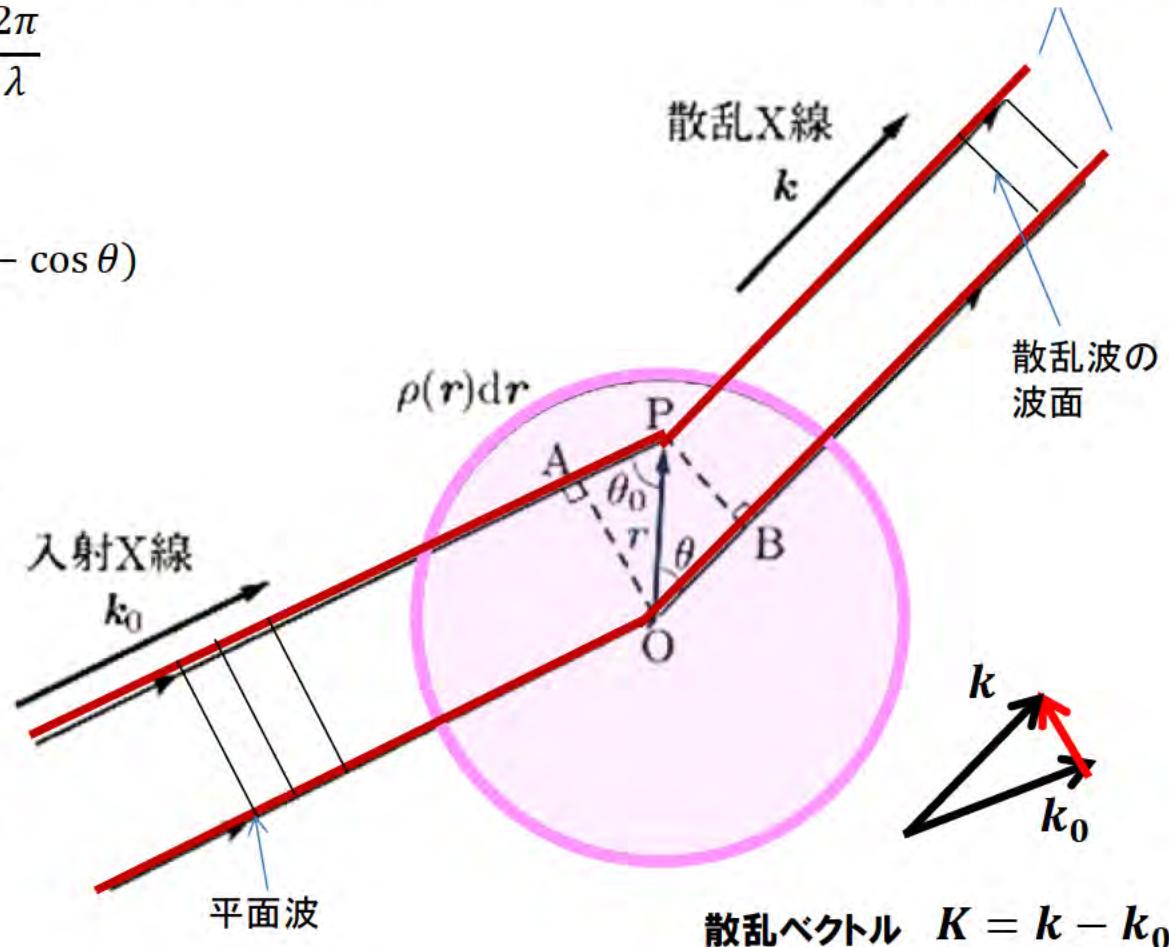
$$k_0 \cdot r = |k_0| |r| \cos \theta_0$$

$$k \cdot r = |k| |r| \cos \theta$$

の関係を使うと

$$\Delta\phi = k_0 \cdot r - k \cdot r = (k_0 - k) \cdot r$$

$$= -K \cdot r$$



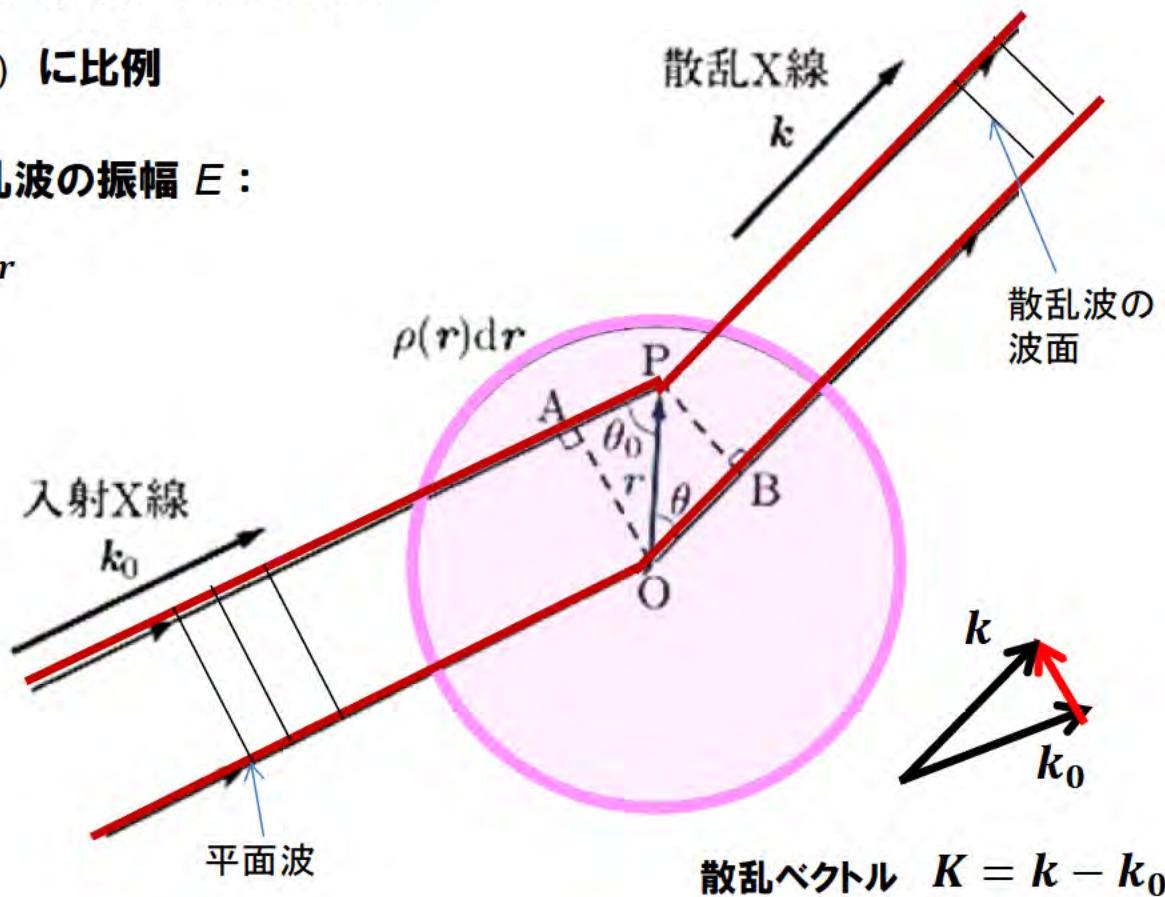
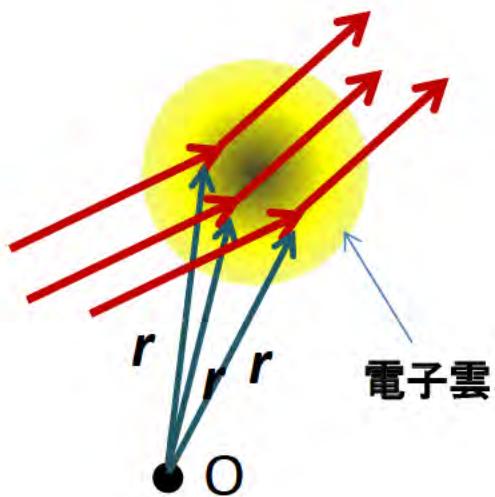
散乱ベクトル  $K = k - k_0$

原点Oからの散乱波に対して、点Pからの散乱波は、位相が  $-K \cdot r$  だけ異なる

# 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)**

# 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)

・単純立方格子、体心立方格子

③結晶構造因子の具体例(塩化ナトリウム)

# 結晶によるX線回折

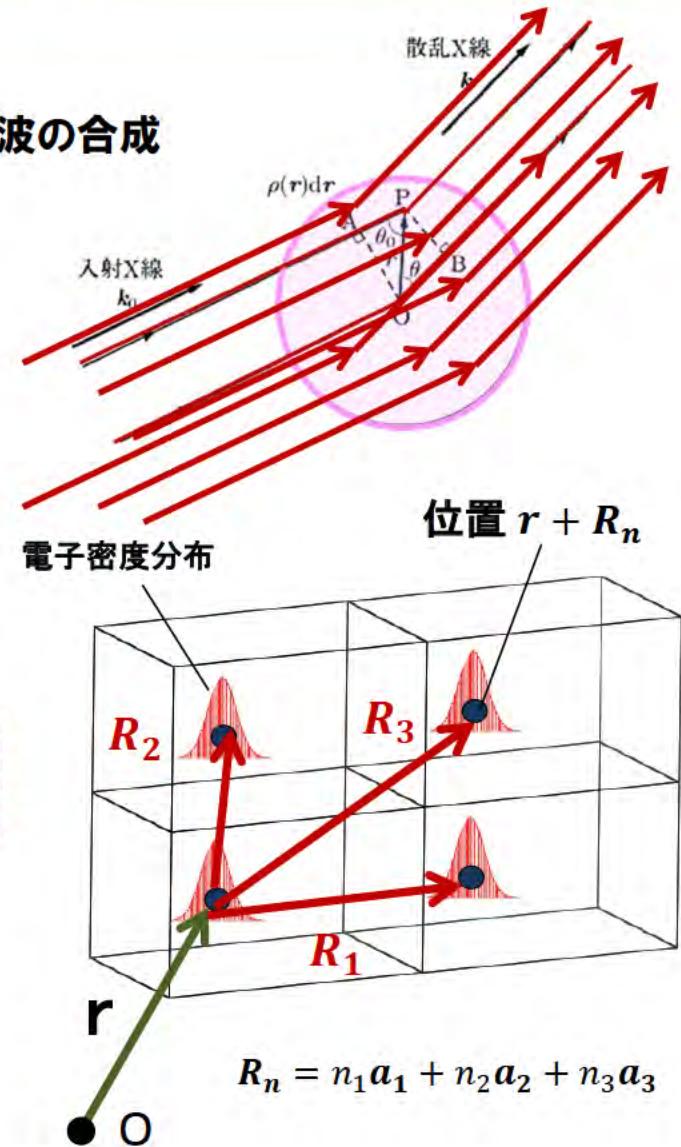
- ✓ X線を結晶に入射すると、回折は結晶全体から起こる
- ✓ 結晶からの散乱波の振幅は、結晶内の全ての原子からの散乱波の合成
- ✓ 結晶全体からの散乱波の振幅：

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

例えば、単位胞に原子1がある場合

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

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

任意の $R_n$ について、 $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \rho(\mathbf{r})$  であるので、

$$A(\mathbf{K}) = \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} + \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_1)} \\ + \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_2)} + \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_3)} + \dots$$

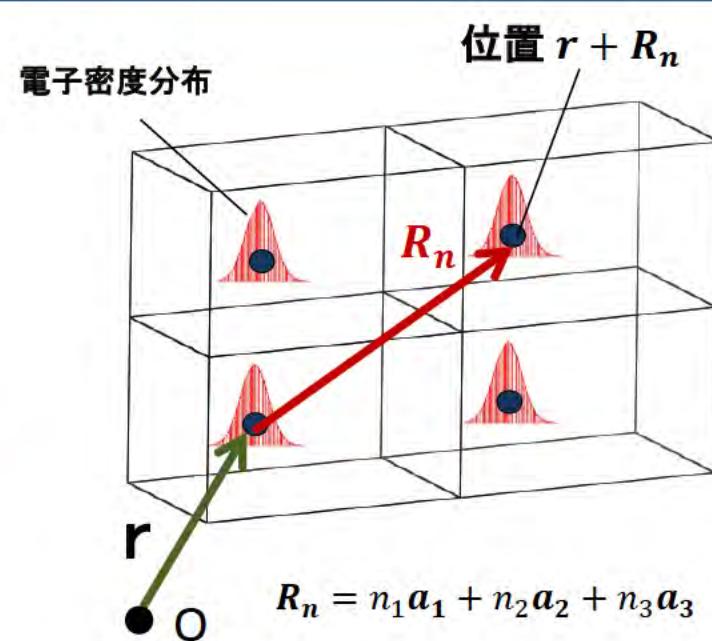
… 式(3)

$$A(\mathbf{K}) = \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} + e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_1} \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \\ + e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_2} \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} + e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_3} \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} + \dots$$

… 式(4)

$$A(\mathbf{K}) = (1 + e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_2} + \dots \dots + e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n} + \dots) \int_{atom1} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

… 式(5)



単位胞内の原子からの散乱波の合成振幅

並進操作による位相変化の部分と、単位胞内の原子からの散乱波の寄与に分離できる  
(単位胞に複数原子があっても分離可能)

# 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 :

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

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

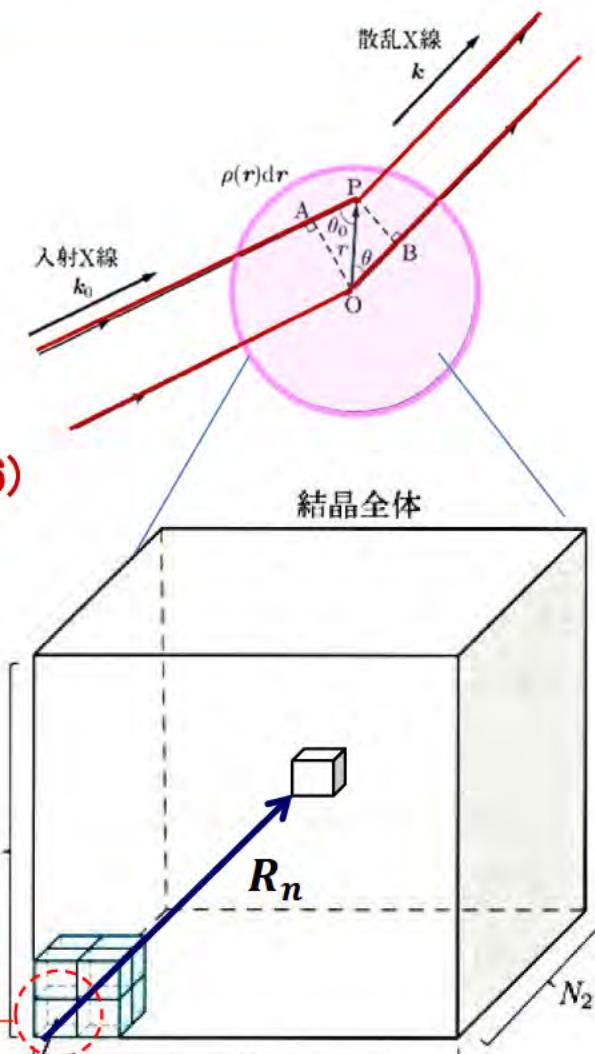
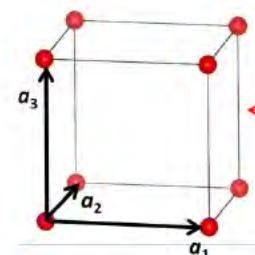
並進操作に関する項

**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

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

に着目してみる



$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

# 結晶によるX線回折

$$G(\mathbf{K}) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_n} = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{-i\mathbf{K}\cdot(n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3)}$$

$$= \left( \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{-in_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1} \right) \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{-in_2\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{-im_3\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3} \dots \text{式(7)}$$

例として、この項を等比級数の和の公式を使って展開

等比級数の和の公式

$$\sum_{m=0}^{N-1} x^m = \frac{1-x^N}{1-x}$$

$$\sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{-in_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1} = \frac{1 - e^{-iN_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}}{1 - e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}} = \frac{e^{-i\frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} (e^{i\frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} - e^{-i\frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}})}{e^{-i\frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} (e^{i\frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} - e^{-i\frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}})}$$

$$= e^{-i\frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} e^{i\frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} \times \frac{2 \sin \frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}}{2 \sin \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} = e^{-i\frac{(N_1-1)\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} \times \frac{\sin \frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}}{\sin \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} \dots \text{式(8)}$$

従って、 $G(\mathbf{K})$ は以下のように表すことができる（教科書(3.26)式）

$$G(\mathbf{K}) = e^{-i\frac{(N_1-1)\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} \frac{\sin \frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}}{\sin \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} \times e^{-i\frac{(N_2-1)\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2}{2}} \frac{\sin \frac{N_2\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2}{2}}{\sin \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2}{2}} \times e^{-i\frac{(N_3-1)\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3}{2}} \frac{\sin \frac{N_3\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3}{2}}{\sin \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3}{2}} \text{式(9)}$$

# 結晶によるX線回折

結晶全体からの散乱波の合成振幅：

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

↓ 結晶構造因子  $F(\mathbf{K})$

$$G(\mathbf{K}) = e^{-i\frac{(N_1-1)\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} \frac{\sin \frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}}{\sin \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} \times e^{-i\frac{(N_2-1)\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2}{2}} \frac{\sin \frac{N_2\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2}{2}}{\sin \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2}{2}} \times e^{-i\frac{(N_3-1)\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3}{2}} \frac{\sin \frac{N_3\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3}{2}}{\sin \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3}{2}}$$

$G(\mathbf{K})$ の値は、 $N_1, N_2, N_3$ の大きさにより値が変わる

原子がどの位の長さまで規則的配列を取っているかによって、散乱波の合成振幅の大きさ (X線の回折強度) が変わる

X線回折強度に比例する量  $|G(\mathbf{K})|^2$  が、 $N_1, N_2, N_3$ の大きさによってどのように変わるか見てみる

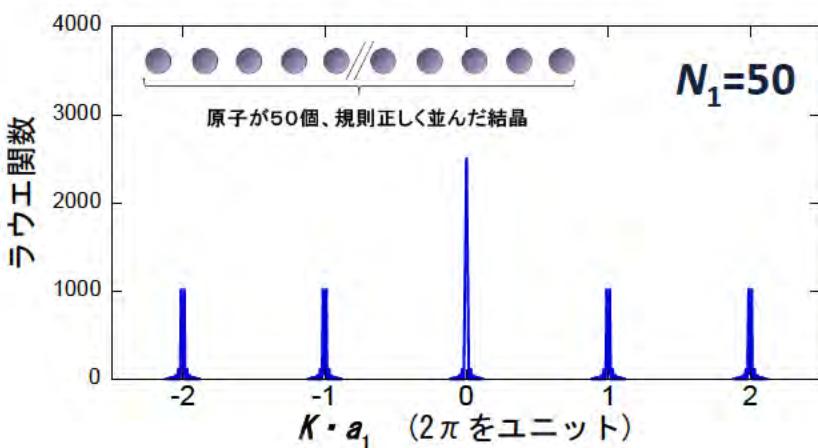
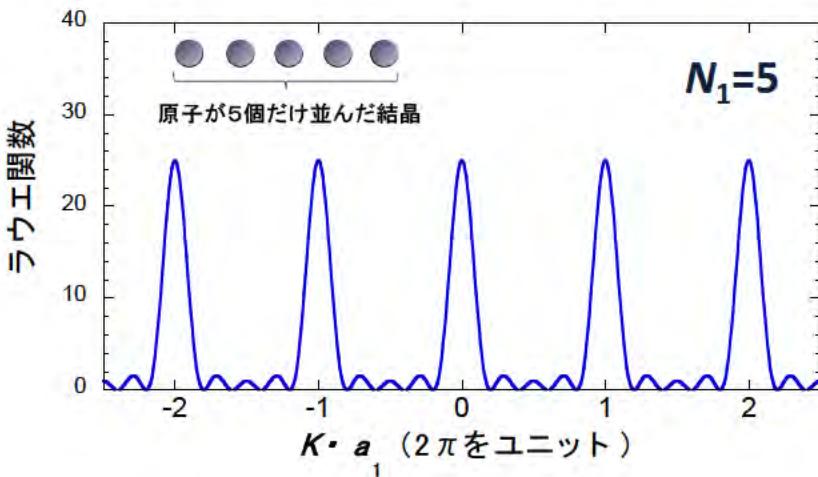
$$|G(\mathbf{K})|^2 = G(\mathbf{K})G(\mathbf{K})^* = \left( \frac{\sin^2 \frac{N_1\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}}{\sin^2 \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1}{2}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N_2\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2}{2}}{\sin^2 \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2}{2}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N_3\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3}{2}}{\sin^2 \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3}{2}} \right)^2 \cdots \text{式(10)}$$

ラウエ関数

# 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）

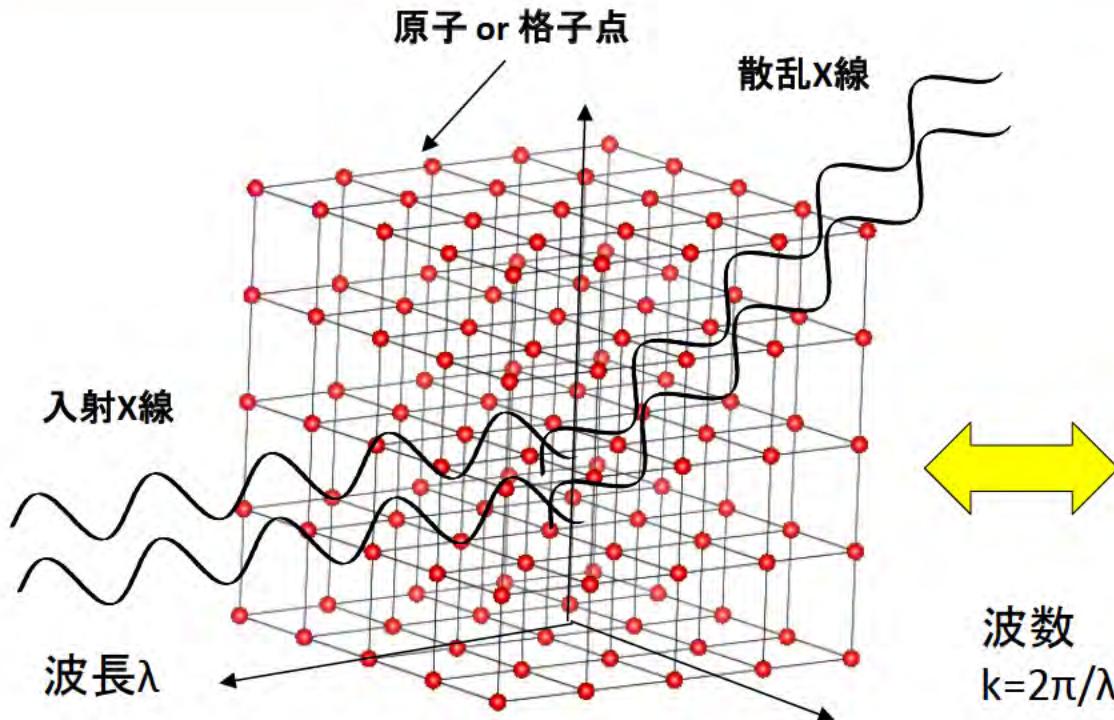
$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$$

( $m_1, m_2, m_3$  は整数)

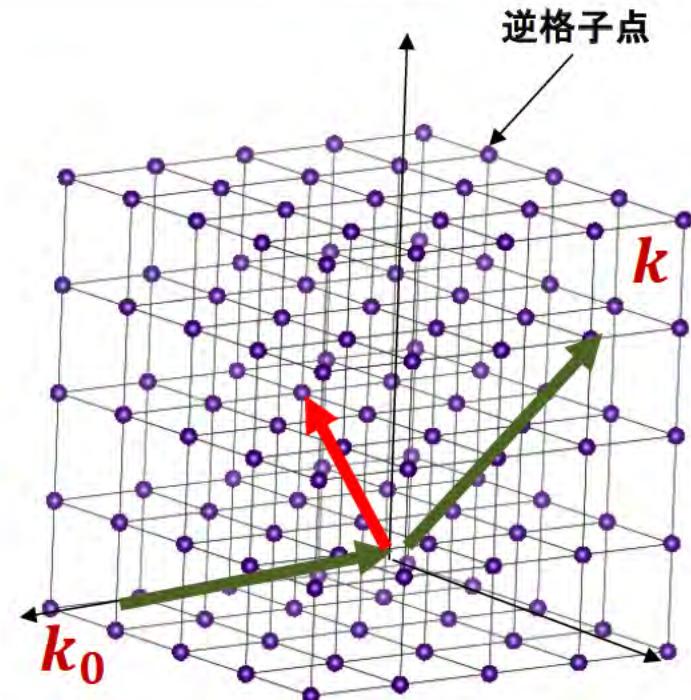
散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  が逆格子点を与える逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_m$  と一致すればよい

# 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

