無機固体化学

第 7 回　X 線回折と結晶構造解析(2006/6/16)

教科書

粉末 X 線解析の実際－リートベルト法入門、中井泉、泉富士夫編著、朝倉書店、2002

参考

X 線回折の基礎：

X 線構造解析、早稲田嘉夫、松原栄一郎著、内田老鶴圃、1998

結晶・準結晶・アモルファス、竹内伸、枝川圭一著、内田老鶴圃、1997

粉末 X 線構造解析プログラム RIETAN2000

http://homepage.mac.com/fujioizumi/index.html

先週資料の説明
シャノンのイオン半径表について

Effective ionic radii by R.D.SHANNON /Acta Cryst.(1976).A32,751
CR=crystal radius,IR=effective ionic radius,r from r3 vs V plots,c calculated
e estimated,? doubtful,* most r

シャノンの表
(イオン半径の表)

ION EC	CN	SP	CR	'IR'
Ac3+5p⑥	VI		1.26	1.12 r
Ag1+4d⑩	II		0.81	0.67
	IV		1.14	1.00 c
	IV	◇	1.16	1.02
	V		1.23	1.09 c
	VI		1.29	1.15 c
	VII		1.35	1.22
	VIII		1.42	1.28
Ag2+4d⑨	IV	◇	0.93	0.79
	VI		1.08	0.94
Ag3+4d⑧	IV	◇	0.81	0.67
	VI		0.89	0.75 r
Al3+2p⑥	IV		0.53	0.39 *
	V		0.62	0.48
	VI		0.675	0.535r*
Am2+5f⑦	VII		1.35	1.21
	VIII		1.40	1.26
	IX		1.45	1.31
Am3+5f⑥	VI		1.115	0.975r
	VIII		1.23	1.09
Am4+5f⑤	VI		0.99	0.85 r
	VIII		1.09	0.95
As3+4s②	VI		0.72	0.58 a
As5+3d⑩	IV		0.475	0.335r*
	VI		0.60	0.46 c*
At7+5d⑩	VI		0.76	0.62 a
Au1+5d⑩	VI		1.51	1.37 a
Au3+5d⑧	IV	◇	0.82	0.68
	VI		0.99	0.85 a
Au5+5d⑥	VI		0.71	0.57
B 3+1s②	III		0.15	0.01 *
	IV		0.25	0.11 *
	VI		0.41	0.27 c
Ba2+5p⑥	VI		1.49	1.35
	VII		1.52	1.38 c
	VIII		1.56	1.42
	IX		1.61	1.47
	X		1.66	1.52
	XI		1.71	1.57
	XII		1.75	1.61 c
Be2+1s②	III		0.30	0.16
	IV		0.41	0.27 *
	VI		0.59	0.45 c
Bi3+6s②	V		1.10	0.96 c
	VI		1.17	1.03 r*
	VIII		1.31	1.17 r
Bi5+5d⑩	VI		0.90	0.76 e
Bk3+5f⑧	VI		1.10	0.96 r
Bk4+5f⑦	VI		0.97	0.83 r
	VIII		1.07	0.93 r
Br1-4p⑥	VI		1.82	1.96 p
Br3+4p②	IV	◇	0.73	0.59
Br5+4s②	III	△	0.45	0.31
Br7+3d⑩	IV		0.39	0.25
	VI		0.53	0.39 a
C 4+1s②	III		0.06	-.08
	IV		0.29	0.15 p
	VI		0.30	0.16 a
Ca2+3p⑥	VI		1.14	1.00
	VII		1.20	1.06 *
	VIII		1.26	1.12 *
	IX		1.32	1.18
	X		1.37	1.23 c
	XII		1.48	1.34 c
Cd2+4d⑩	IV		0.92	0.78
	V		1.01	0.87
	VI		1.09	0.95
	VII		1.17	1.03 c
	VIII		1.24	1.10 c
	XII		1.45	1.31
Ce3+6s①	VI		1.15	1.01 r
	VII		1.21	1.07 e
	VIII		1.283	1.143r
	IX		1.336	1.196r
	X		1.39	1.25
	XII		1.48	1.34 c
Ce4+5p⑥	VI		1.01	0.87 r
	VIII		1.11	0.97 r
	X		1.21	1.07
	XII		1.28	1.14
Cf3+6d①	VI		1.09	0.95 r
Cf4+5f⑧	VI		0.961	0.821r
	VIII		1.06	0.92
Cl1-3p⑥	VI		1.67	1.81 p
Cl5+3s②	III	△	0.26	0.12
Cl7+2p⑥	IV		0.22	0.08 *
	VI		0.41	0.27 a
Cm3+5f⑦	VI		1.11	0.97 r
Cm4+5f⑥	VI		0.99	0.85 r
	VIII		1.09	0.95 r
Co2+3d⑦	IV	↑	0.72	0.58
	V		0.31	0.67 c
	VI	↓	0.79	0.65 r
		↑	0.855	0.745r*
	VIII		1.04	0.90
Co3+3d⑥	VI	↓	0.685	0.545r*
		↑	0.75	0.61
Co4+3d⑤	IV		0.54	0.40
	VI	↑	0.67	0.53 r
Cr2+3d④	VI	↓	0.87	0.73 e
		↑	0.94	0.80 r
Cr3+3d③	VI		0.755	0.615r*
Cr4+3d②	IV		0.55	0.41
	VI		0.69	0.55 r
Cr5+3d①	IV		0.485	0.345r
	VI		0.63	0.49 er
	VIII		0.71	0.57
Cr6+3p⑥	IV		0.40	0.26
	VI		0.58	0.44 c
Cs1+5p⑥	VI		1.81	1.67
	VIII		1.88	1.74
	IX		1.92	1.78
	X		1.95	1.81
	XI		1.99	1.85
	XII		2.02	1.88
Cu1+3d⑩	II		0.60	0.46
	IV		0.74	0.60 e
	VI		0.91	0.77 e
Cu2+3d⑨	IV		0.71	0.57
	IV	◇	0.71	0.57 *
	V		0.79	0.65 *
	VI		0.87	0.73
Cu3+3d⑧	VI	↓	0.68	0.54
D 1+1s⓪	II		0.04	-.10
Dy2+4f⑩	VI		1.21	1.07
	VII		1.27	1.13
	VIII		1.33	1.19
Dy3+4f⑨	VI		1.052	0.912r
	VII		1.11	0.97
	VIII		1.167	1.027r
	IX		1.223	1.083r
Er3+4f⑪	VI		1.030	0.890r
	VII		1.085	0.945
	VIII		1.144	1.004r
	IX		1.202	1.062r
Eu2+4f⑦	VI		1.31	1.17
	VII		1.34	1.20
	VIII		1.39	1.25
	IX		1.44	1.30
	X		1.49	1.35
Eu3+4f⑥	VI		1.087	0.947r
	VII		1.15	1.01
	VIII		1.206	1.066r
	IX		1.260	1.120r
F 1-2p⑥	II		1.145	1.285
	III		1.16	1.30
	IV		1.17	1.31
	VI		1.19	1.33
F 7+1s②	VI		0.22	0.08 a
Fe2+3d⑥	IV	↑	0.77	0.63
	◇ IV	↑	0.78	0.64
	VI	↓	0.75	0.61 e
		↑	0.920	0.780r*
	VIII	↑	1.06	0.92 c
Fe3+3d⑤	IV	↑	0.63	0.49 *
	V		0.72	0.58
	VI	↓	0.69	0.55 r
		↑	0.785	0.645r*
	VIII	↑	0.92	0.78
Fe4+3d④	VI		0.725	0.585r
Fe6+3d②	IV		0.39	0.25 r
Fr1+6p⑥	VI		1.94	1.80 a
Ga3+3d⑩	IV		0.61	0.47 *
	V		0.69	0.55
	VI		0.760	0.620r*
Gd3+4f⑦	VI		1.078	0.938r
	VII		1.14	1.00
	VIII		1.193	1.053r
	IX		1.247	1.107rc
Ge2+4s②	VI		0.87	0.73 a
Ge4+3d⑩	IV		0.530	0.390*
	VI		0.670	0.530r*
H 1+1s⓪	I		-.24	-.38
	II		-.04	-.18
Hf4+4f⑭	IV		0.72	0.58 r
	VI		0.85	0.71 r
	VII		0.90	0.76
	VIII		0.97	0.83
Hg1+6s①	III		1.11	0.97
	VI		1.33	1.19
Hg2+5d⑩	II		0.83	0.69
	IV		1.10	0.96
	VI		1.16	1.02
	VIII		1.28	1.14 r
Ho3+4f⑩	VI		1.041	0.901r
	VIII		1.155	1.015r
	IX		1.212	1.072r
	X		1.26	1.12
I 1-5p⑥	VI		2.06	2.20 a
I 5+5s②	III	△	0.58	0.44 *
	VI		1.09	0.95
I 7+4d⑩	IV		0.56	0.42
	VI		0.67	0.53
In3+4d⑩	IV		0.76	0.62
	VI		0.940	0.800r*
	VIII		1.06	0.92 rc
Ir3+5d⑥	VI		0.82	0.68 e
Ir4+5d⑤	VI		0.765	0.625r
Ir5+5d④	VI		0.71	0.57 em
K 1+3p⑥	IV		1.51	1.37
	VI		1.52	1.38
	VII		1.60	1.46
	VIII		1.65	1.51
	IX		1.69	1.55
	X		1.73	1.59
	XII		1.78	1.64
La3+4d⑩	VI		1.172	1.032r
	VII		1.24	1.10
	VIII		1.300	1.160r
	IX		1.356	1.216r
	X		1.41	1.27
	XII		1.50	1.36 c
Li1+1s②	IV		0.730	0.590*
	VI		0.90	0.76 *
	VIII		1.06	0.92 c
Lu3+4f⑭	VI		1.001	0.861r
	VIII		1.117	0.977r
	IX		1.172	1.032r
Mg2+2p⑥	IV		0.71	0.57
	V		0.80	0.66
	VI		0.860	0.720*
	VIII		1.03	0.89 c
Mn2+3d⑤	IV	↑	0.80	0.66
	V	↑	0.89	0.75 c
	VI	↓	0.81	0.67 e
		↑	0.970	0.830r*
	VII	↑	1.04	0.90 c
	VIII		1.10	0.96 r
Mn3+3d④	V		0.72	0.58
	VI	↓	0.72	0.58 r
		↑	0.785	0.645r*
Mn4+3d③	IV		0.53	0.39 r
	VI		0.670	0.530r
Mn5+3d②	IV		0.47	0.33 r
Mn6+3d①	IV		0.395	0.255
Mn7+3p⑥	IV		0.39	0.25
	VI		0.60	0.46 a
Mo3+4d③	VI		0.83	0.69 e
Mo4+4d②	VI		0.790	0.650rm
Mo5+4d①	IV		0.60	0.46 r
	VI		0.75	0.61 r
Mo6+4p⑥	IV		0.55	0.41 r*
	V		0.64	0.50
	VI		0.73	0.59 r*
	VII		0.87	0.73
N 3-2p⑥	IV		1.32	1.46
N 3+2s②	VI		0.30	0.16 a
N 5+1s②	III		0.044	-.104
	VI		0.27	0.13 a
Na1+2p⑥	IV		1.13	0.99
	V		1.14	1.00
	VI		1.16	1.02
	VII		1.26	1.12
	VIII		1.32	1.18
	IX		1.38	1.24 c
	XII		1.53	1.39
Nb3+4d②	VI		0.86	0.72
Nb4+4d①	VI		0.82	0.68 re
	VIII		0.93	0.79
Nb5+4p⑥	IV		0.62	0.48 c
	VI		0.78	0.64
	VII		0.83	0.69 c
	VIII		0.88	0.74
Nd2+4f④	VIII		1.43	1.29
	IX		1.49	1.35
Nd3+4f③	VI		1.123	0.983r
	VIII		1.249	1.109r*
	IX		1.303	1.163r
	XII		1.41	1.27 e
Ni2+3d⑧	IV		0.69	0.55

一般的に IR(Effective ion radius)が使われる

ION	EC	CNSP	CR	'IR'	
Ac^{3+}	6p ⑥	VI	1.26	1.12	r
Ag^{1+}	4d ⑩	II	0.81	0.67	
		IV	1.14	1.00	c
		IV ◇	1.16	1.02	
		V	1.23	1.09	c
		VI	1.29	1.15	c
		VII	1.35	1.22	
		VIII	1.42	1.28	

単位胞体積の公式

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

$$a = \frac{b^*c^*\sin\alpha^*}{V^*}, \quad b = \frac{c^*a^*\sin\beta^*}{V^*}, \quad c = \frac{a^*b^*\sin\gamma^*}{V^*}$$

$$\cos\alpha = \frac{\cos\beta^*\cos\gamma^* - \cos\alpha^*}{\sin\beta^*\sin\gamma^*}$$

$$\cos\beta = \frac{\cos\gamma^*\cos\alpha^* - \cos\beta^*}{\sin\gamma^*\sin\alpha^*}$$

$$\cos\gamma = \frac{\cos\alpha^*\cos\beta^* - \cos\gamma^*}{\sin\alpha^*\sin\beta^*}$$

$$V^* = a^*b^*c^*\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

$$a^* = \frac{bc\sin\alpha}{V}, \quad b^* = \frac{ca\sin\beta}{V}, \quad c^* = \frac{ab\sin\gamma}{V}$$

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}$$

$$\cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha}$$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}$$

第７回講義レポート課題に関して

酸化アルミニウム Al_2O_3 には複数の多形が存在し、その一つである α-Al_2O_3 の結晶構造は次のようになっている。

空間群：$R\bar{3}c$ (No.167, International Tables Vol.A)
晶系：　菱面体晶
格子定数(菱面体格子)：a = 0.512 nm,　α = 55.28^o
原子の種類、部分座標(x, y, z)

Al	0.355	0.355	0.355
O	0.553	-0.053	0.25

(ア) α-Al_2O_3 の密度を調べよ。
(イ) 菱面体格子の単位胞には Al_2O_3 の化学式量が２つ含まれている。菱面体格子の単位胞体積を求めよ。

下記の公式より：$V = a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$ = 0.0845 nm^3
質量数：　M_{Al}=27.0、M_O=16.0
単位格子中の全原子の質量：　$M_{unit\ cell}$ = (4*27.0+6*16.0)/N_A = 204/6.02x10^{23} g= 3.389x10^{-22} g
密度 ＝4.01 g/cm^3

(ウ) 下は International Tables の $R\bar{3}c$ の抜粋である。

α-Al_2O_3のAl,OイオンはどのWyckoff位置に属するか。
また、その位置の多重度が組成と一致することを確認せよ。

Al (0.355, 0.355, 0.355) は x = y = z だから、4c 位置。
O (0.553, -0.053, 0.25) は
(x, -x+1/2, 1/4)に一致するから、6e 位置。
Al と O の位置の多重度は 4 と 6 であり、
Al_2O_3 の組成比 2:3 に一致する。

Positions

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates		
12	f	1	(1) x,y,z	(2) z,x,y	(3) y,z,x
			(4) $\bar{y}+\frac12,\bar{x}+\frac12,\bar{z}+\frac12$	(5) $\bar{x}+\frac12,\bar{z}+\frac12,\bar{y}+\frac12$	(6) $\bar{z}+\frac12,\bar{y}+\frac12,\bar{x}+\frac12$
			(7) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(8) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$	(9) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$
			(10) $y+\frac12,x+\frac12,z+\frac12$	(11) $x+\frac12,z+\frac12,y+\frac12$	(12) $z+\frac12,y+\frac12,x+\frac12$
6	e	.2	$x,\bar{x}+\frac12,\frac14$ $\frac14,x,\bar{x}+\frac12$ $\bar{x}+\frac12,\frac14,x$		
			$\bar{x},x+\frac12,\frac34$ $\frac34,\bar{x},x+\frac12$ $x+\frac12,\frac34,\bar{x}$		
6	d	$\bar{1}$	$\frac12,0,0$ $0,\frac12,0$ $0,0,\frac12$ $\frac12,0,\frac12$ $0,\frac12,\frac12$ $\frac12,\frac12,0$		
4	c	3.	x,x,x $\bar{x}+\frac12,\bar{x}+\frac12,\bar{x}+\frac12$ $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$ $x+\frac12,x+\frac12,x+\frac12$		
2	b	$\bar{3}$.	$0,0,0$ $\frac12,\frac12,\frac12$		
2	a	32	$\frac14,\frac14,\frac14$ $\frac34,\frac34,\frac34$		

3-3. 波の回折と X 線

結晶による波の回折：ブラッグ反射

結晶の格子定数に近い波を入射：

波長～数 Å：X 線

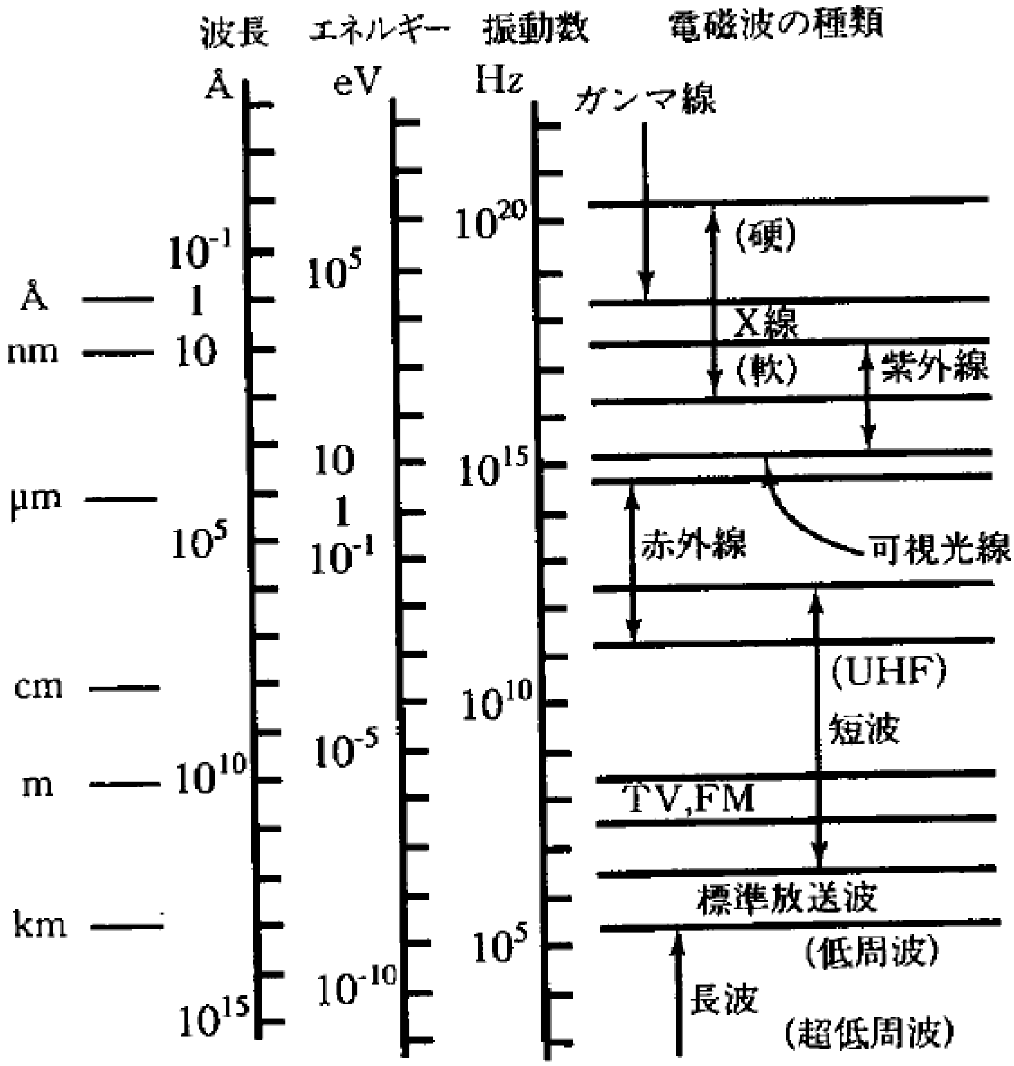


図 1.1 電磁波の分類.

3-4. X 線の発生と検出、計数

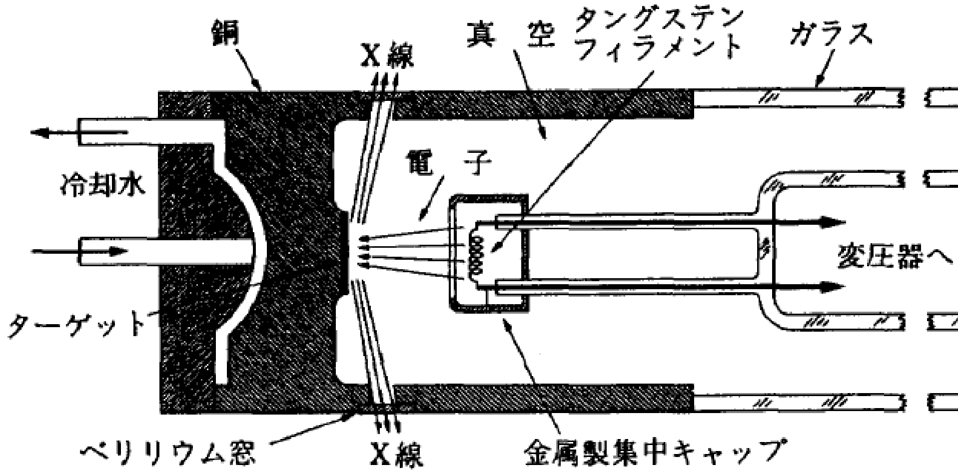


図 1-15 封じ込みフィラメントX線管の断面.

電圧で電子を加速し、重原子のターゲットに衝突させる：E(eV)=1240/λ(nm)

制動放射：連続 X 線

電子励起：内殻電子準位間の遷移により X 線を放射（特性 X 線）

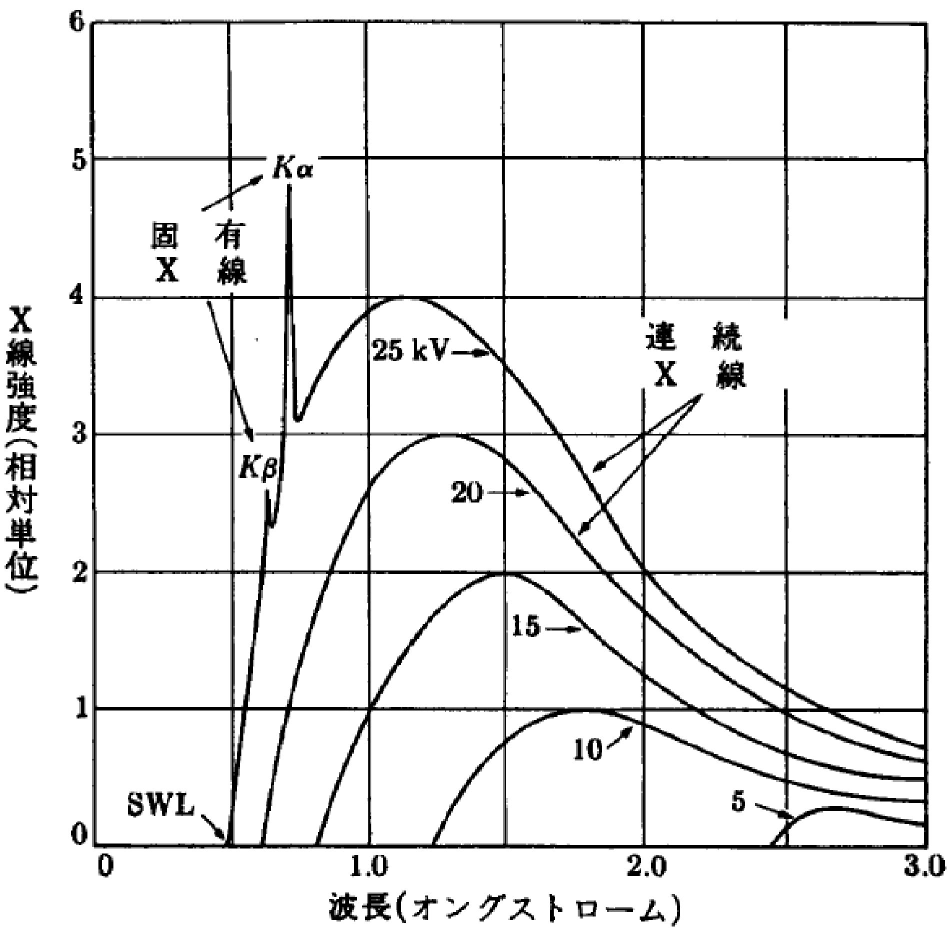


図 1-4 電圧の関数として示されているモリブデンの X 線スペクトル．固有線の幅は実際はもっと狭い．

実験室でよく使うX線

Cu Kα線

Mo Kα線

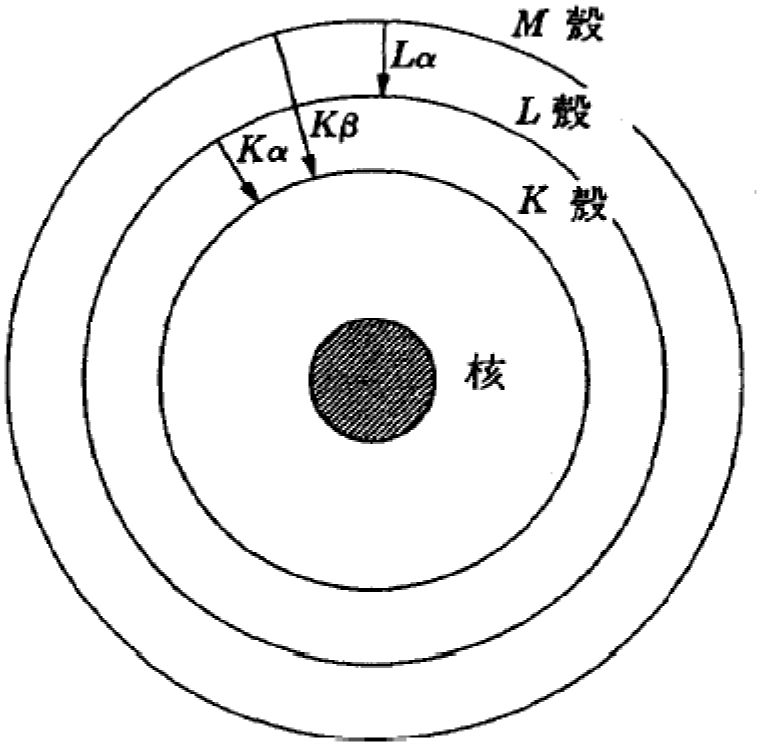


図 1-7 原子内での電子の移行．X線の放出は矢印で示されている．

X線の検出（計数）

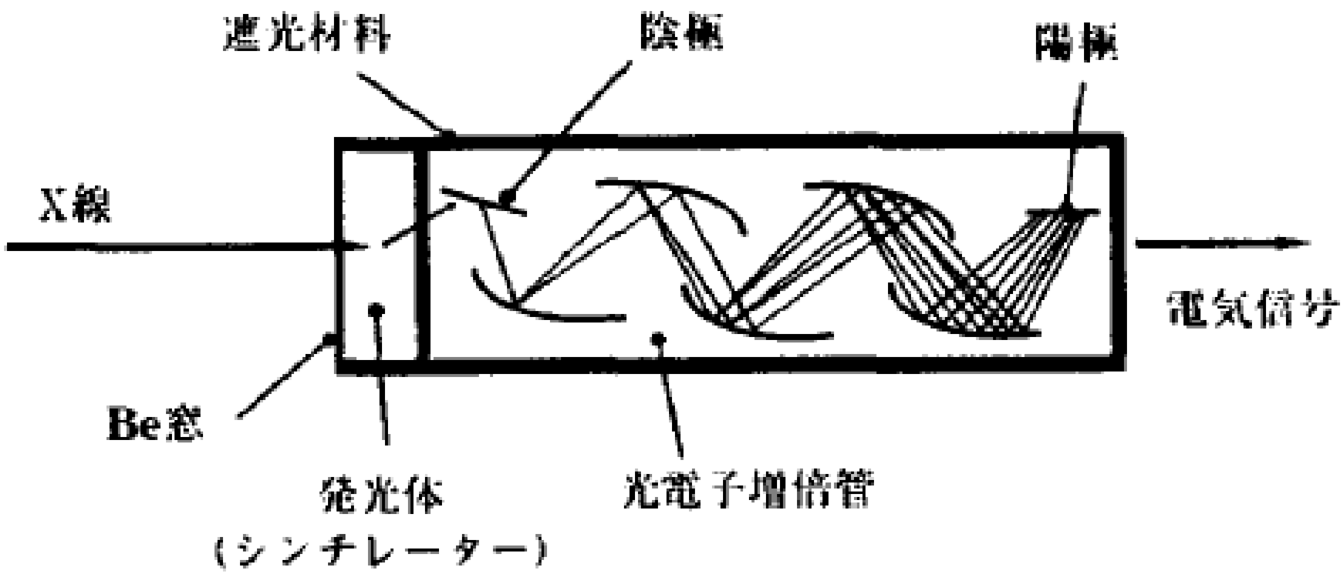
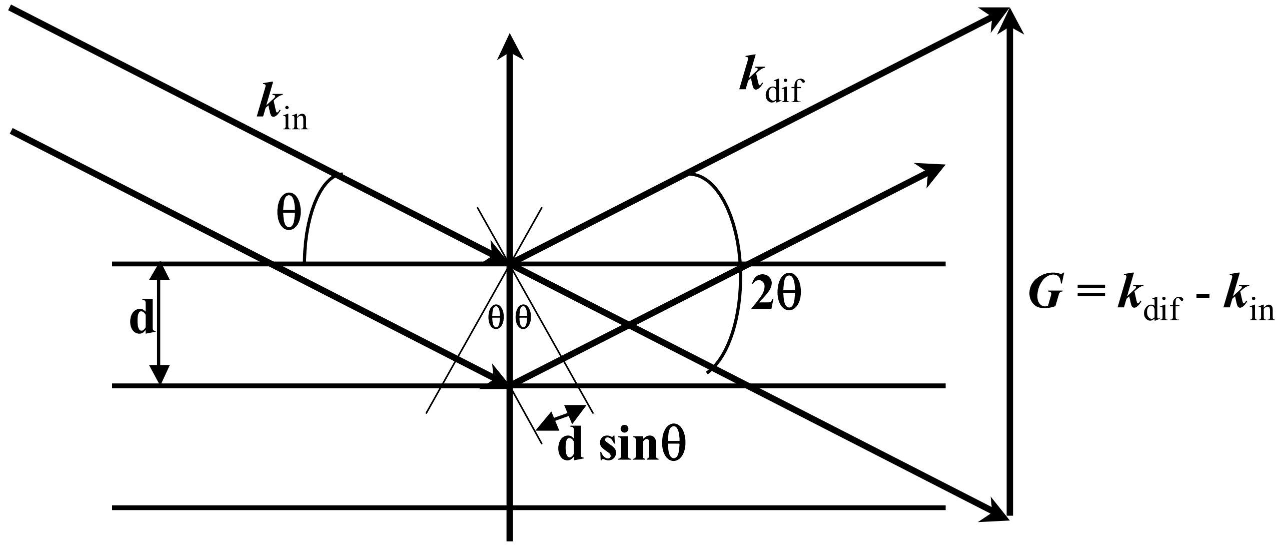


図 2.22 シンチレーション計数管の構造

3-6. X 線の回折： ブラッグの回折条件



ブラッグの回折条件

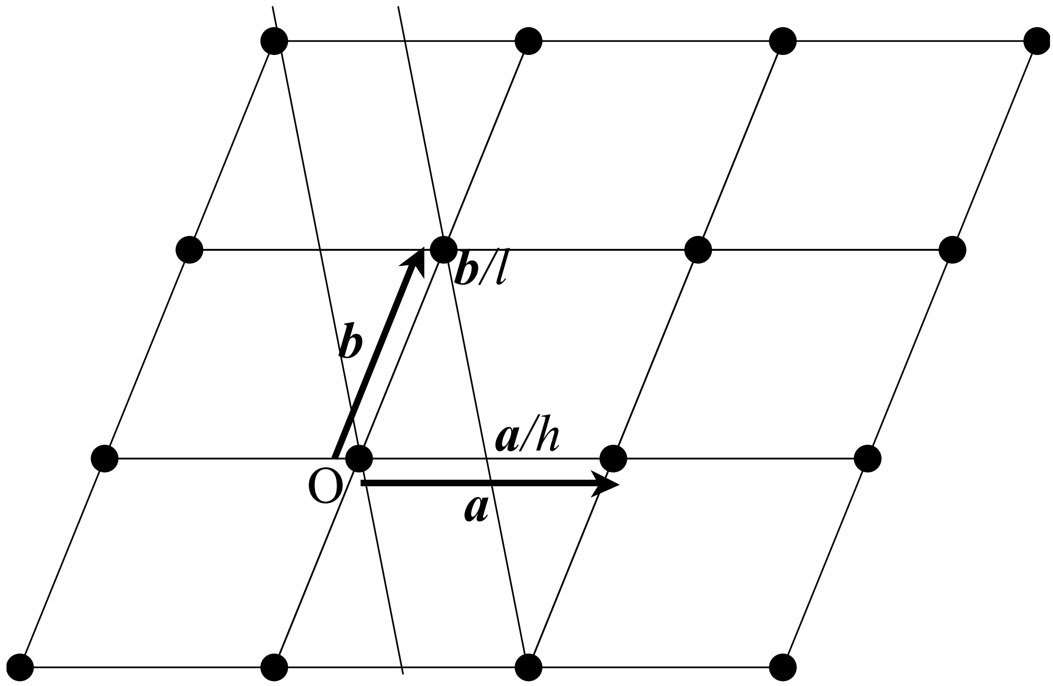
$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3\cdots)$$

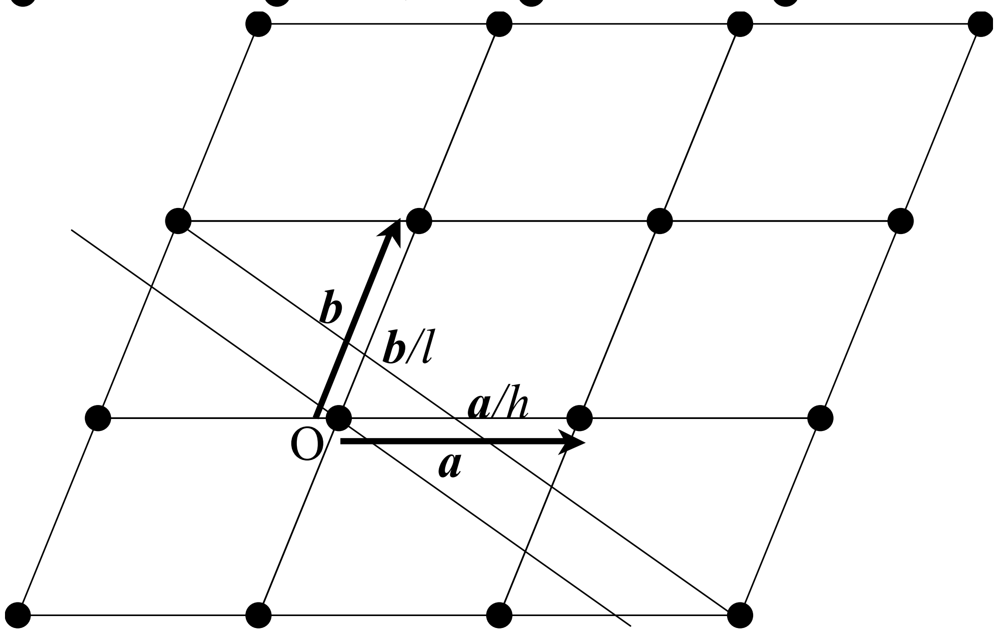
$$2d_n \sin\theta = \lambda$$

と書き、面間隔 $d_n = d/n$ を導入する。

3-7. 結晶格子の面、方位の表現方法：ミラー指数

２次元格子における面の例





3 次元の場合

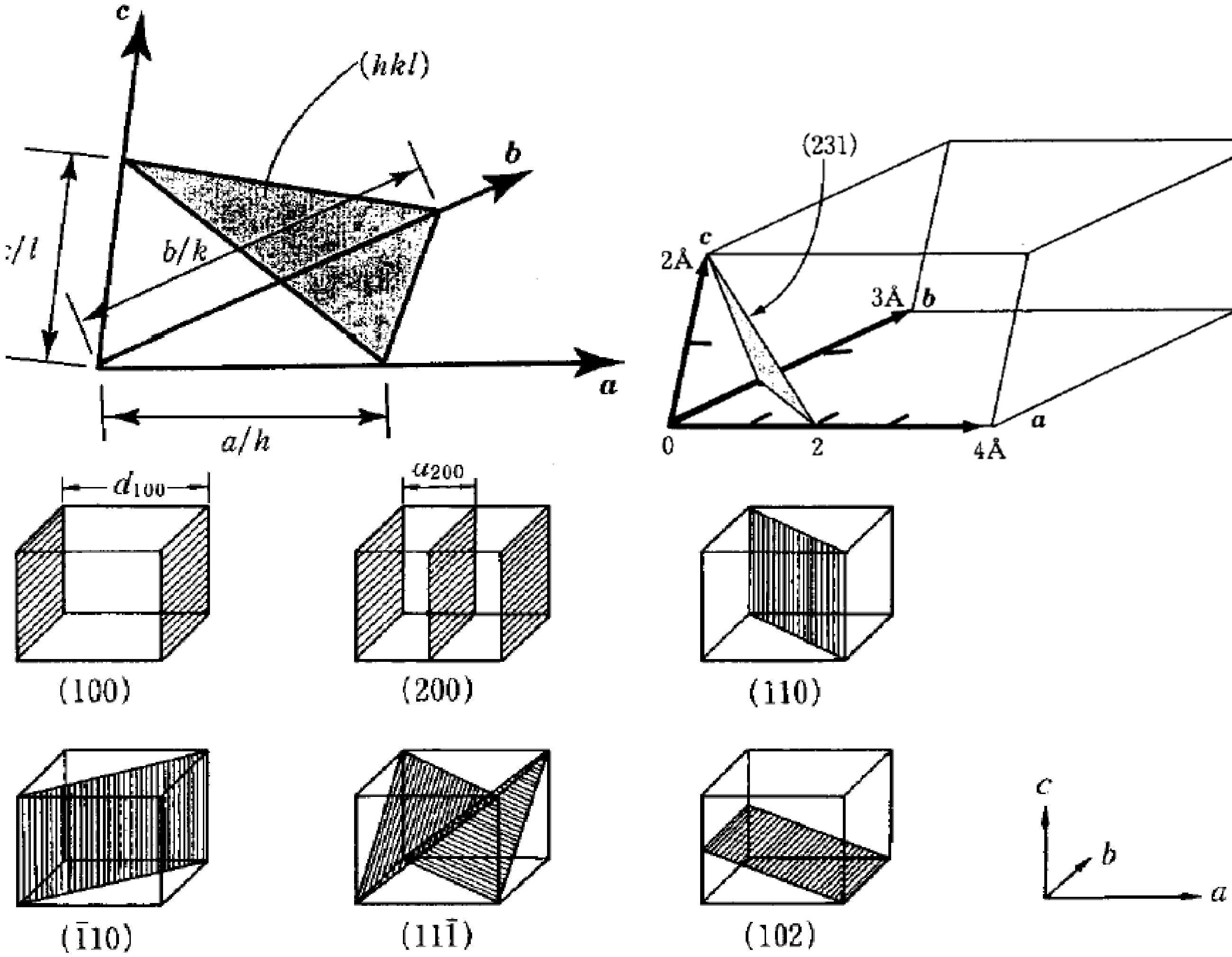


図 2.2.7　格子面を表すミラー指数の例

単位格子の a 軸, b 軸, c 軸と *a*/*h*, *b*/*k*, *c*/*l* の座標で交わる面： (*hkl*)面

　　h, *k*, *l*：ミラー指数

面が軸に平行：ミラー指数を 0 にする

指数が負になる場合： $(\bar{1}00)$

2 桁以上の指数： $(1\underline{12}3)$、(1,12,3)、(1 12 3)

- ($nh\ nk\ nl$)面は(hkl)面に平行
- 格子面間隔：原点から面までの距離
- ($nh\ nk\ nl$)面の格子面間隔は(hkl)面の $1/n$

六方晶の場合の表示：ミラーーブラベー指数
対称関係がわかりやすくなるようにする

(hkil)面、$i = -h-k$

3-8. 座標、面、指数の表現

(*hkl*): 面をあらわす

{*hkl*}: 等価な面の集合（型面）をあらわす

hkl: 後述するが、回折指数をあらわす。
逆格子点の座標と同じ指数になる。

[uvw]: 方向や軸を表す場合には、格子定数を単位としたベクトル成分の最も簡単な整数比 u, v, w を使って[uvw]とあらわす。

<uvw>: 等価な方向や軸の集合（型方向）をあらわす。

u,v,w: 格子点の座標

3-9. 良く使われる回折系

a) Laue 法
   透過 Laue 法
   背面(反射)Laue 法

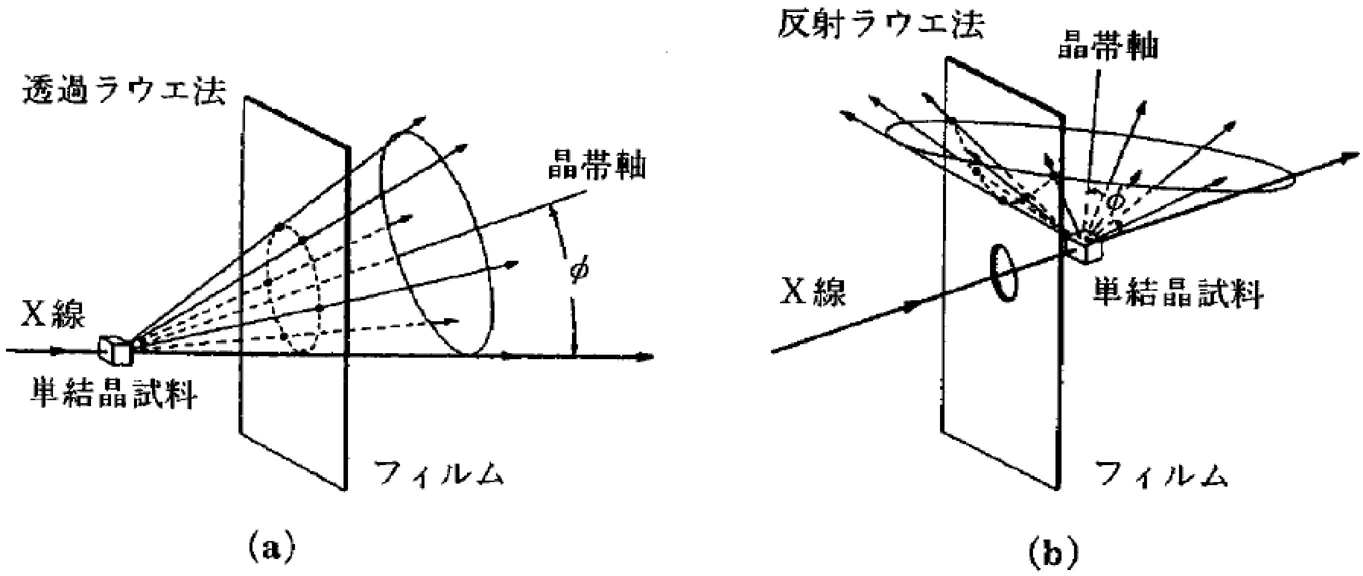


図8.10　(a)透過ラウエ法および(b)背面反射ラウエ法の概念図およびそれぞれの回折パターン.

連続 X 線（点状の平行 X 線）
単結晶試料

結晶面の同定
対称性の判断

b) Debye-Scherrer 法

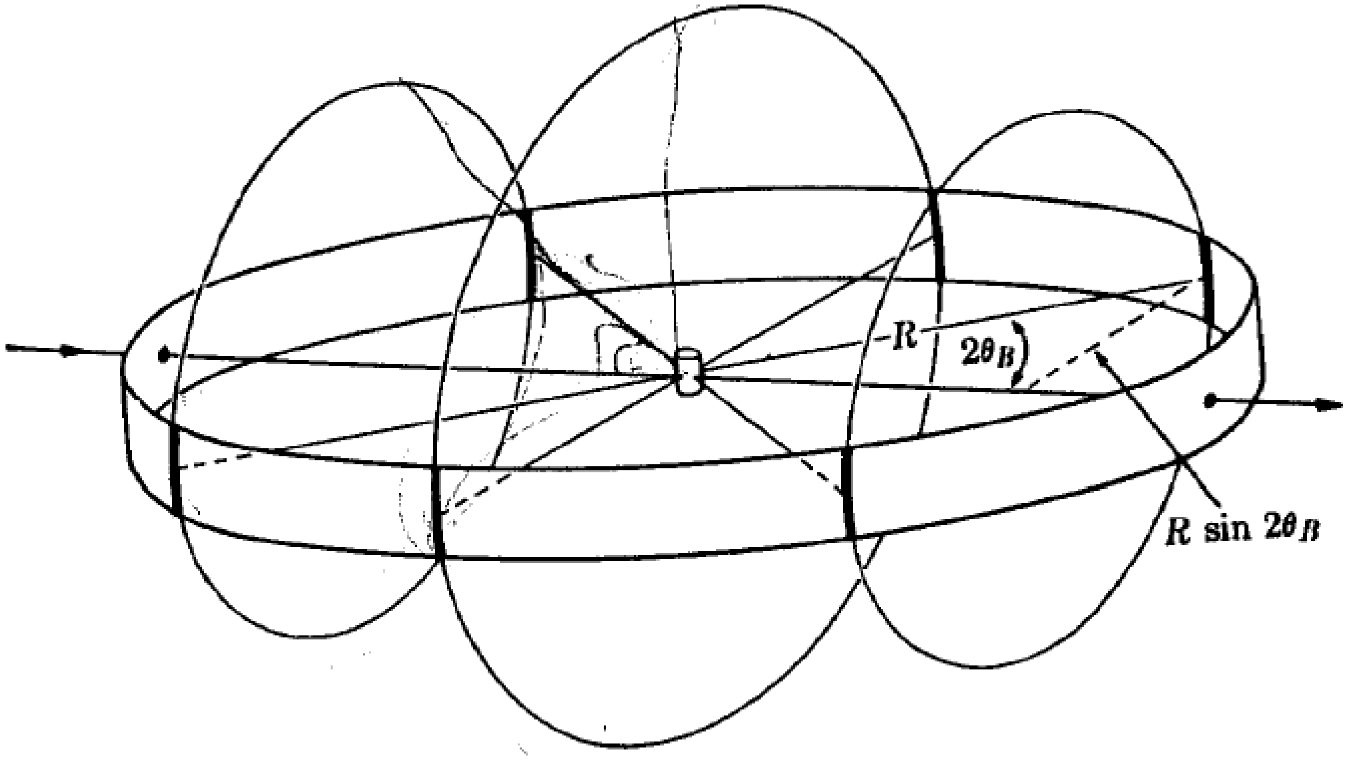


図 4-16 回折X線の円錐と Debye-Scherrer フィルムの交線.

特性 X 線（線上の平行 X 線）
粉末試料（キャピラリーに入れる）

格子面間隔の測定
構造解析

現在は放射光を用いた装置などで使われる

c) ブラッグーブレンターノ型集中光学系
円周角の定理を利用

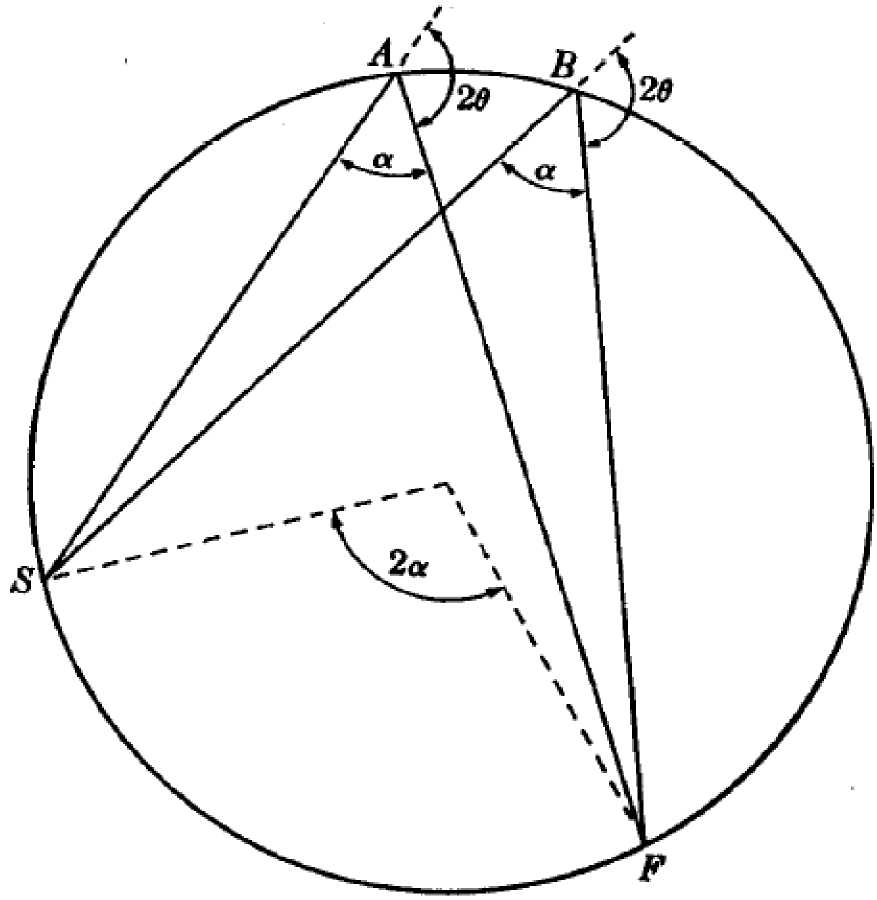


図 6-6 集中カメラの幾何学的関係．

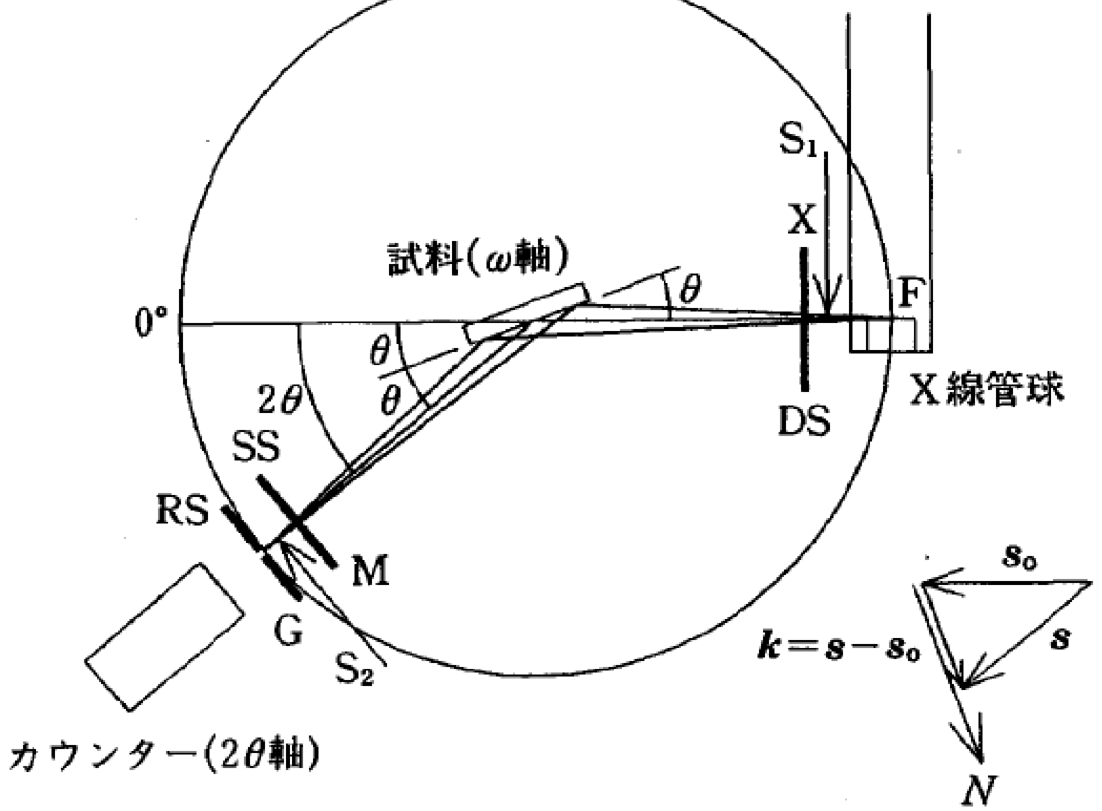


図 5.1　ディフラクトメータの概念図.

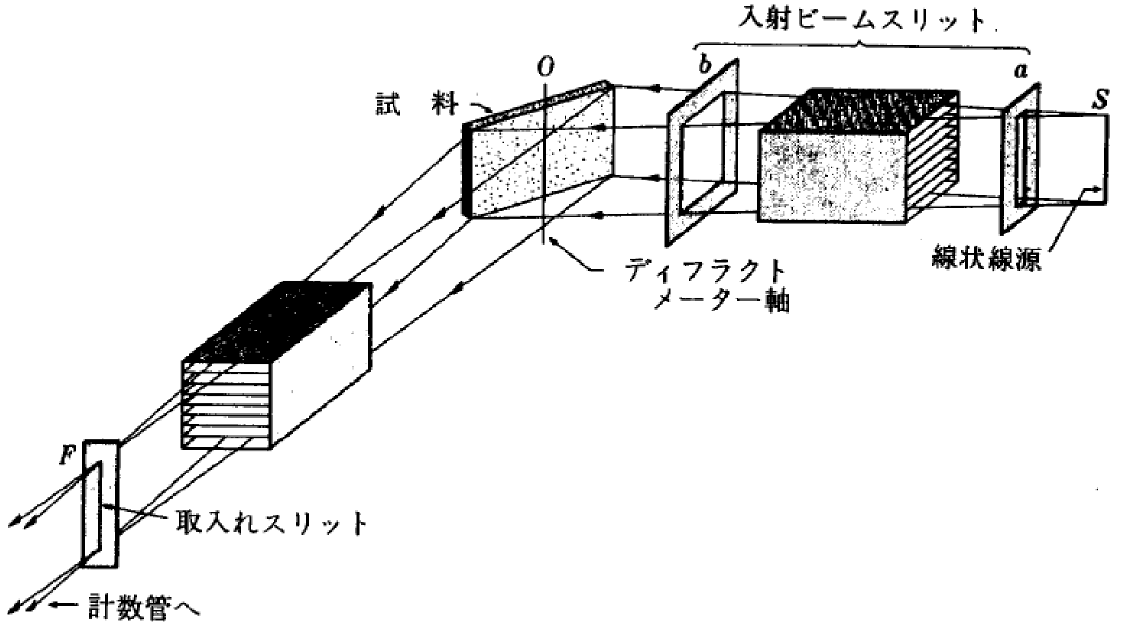


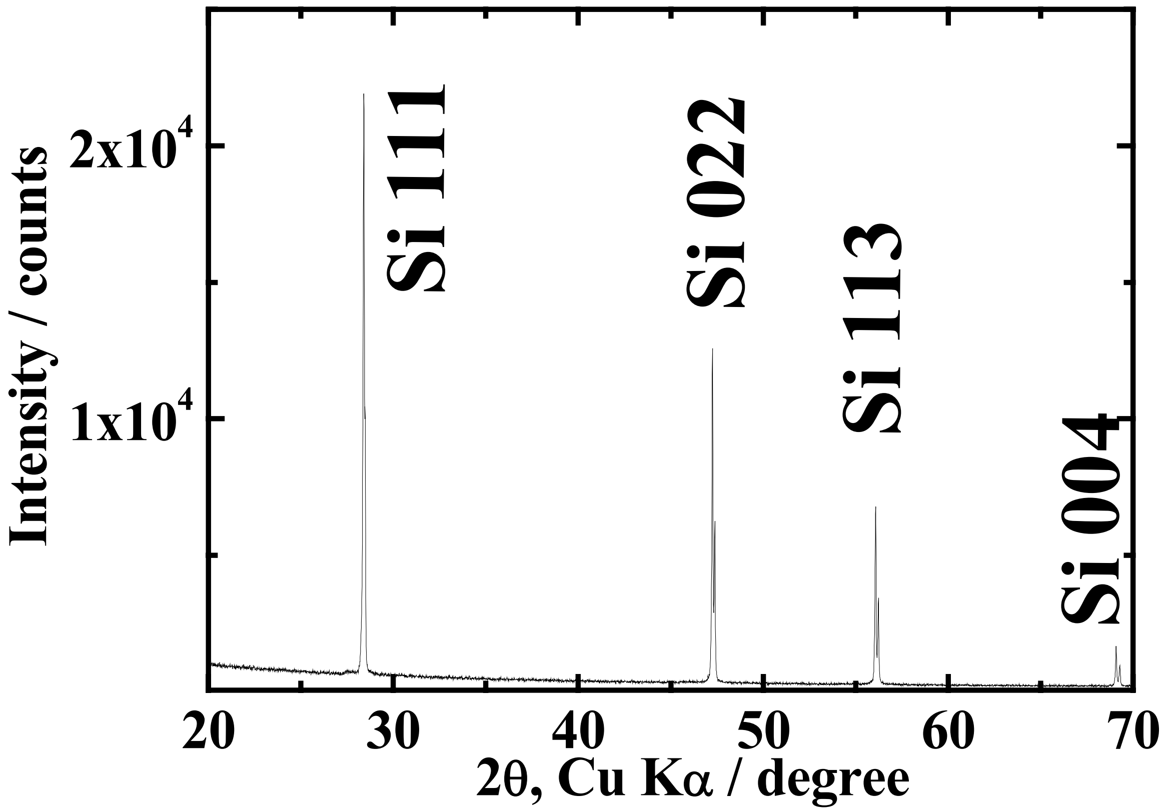
図 7-8　ディフラクトメーターのスリットの配置.

分解能と回折強度のバランスが良い
実験室装置の基本

特性 X 線（線状の発散 X 線）
粉末試料（平板状）

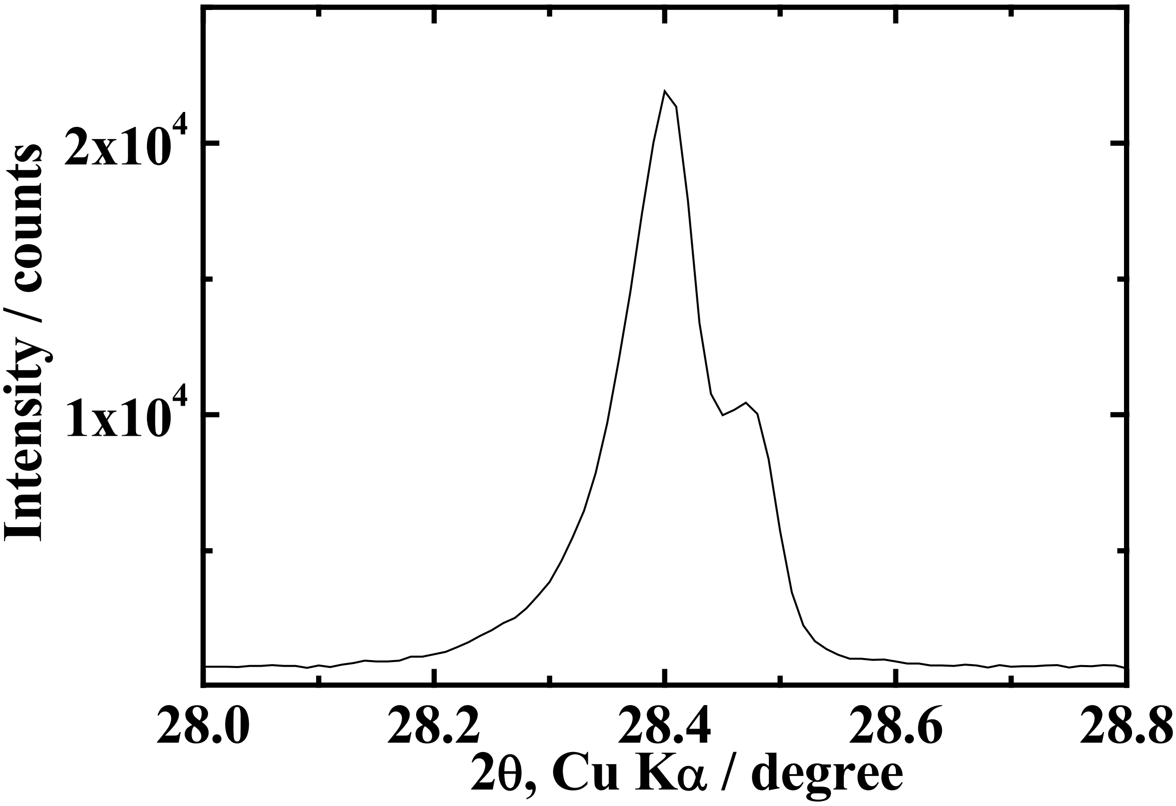
構造同定
格子定数の測定
構造解析

2 θ 軸／ ω 軸（ θ 軸）
　集中光学系では　ω ＝2 θ ／2



Si の XRD 図形
　l が 4 の倍数の 00l 回折線のみ観測
　非混合指数が出ていない

Cu $K_{\alpha 1}$ 線と Cu $K_{\alpha 2}$ 線による回折線



d) ギニエ(Guinier)光学系

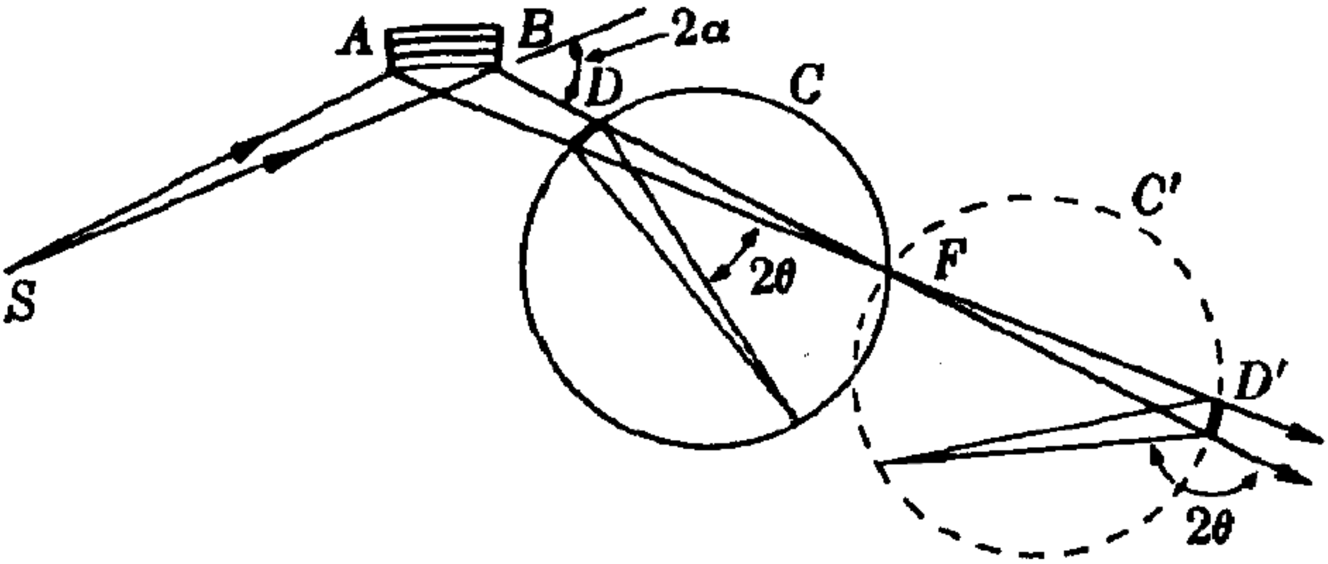


図 6-16 集中モノクロメーターとともに使われるカメラ．ただ1本の回折ビームのみを示す．Guinier ［G. 10］による．

ブラッグ−ブレンターノの集中光学系

＋

モノクロメータ

現在主流の光学系

3-10. 面間隔と逆格子

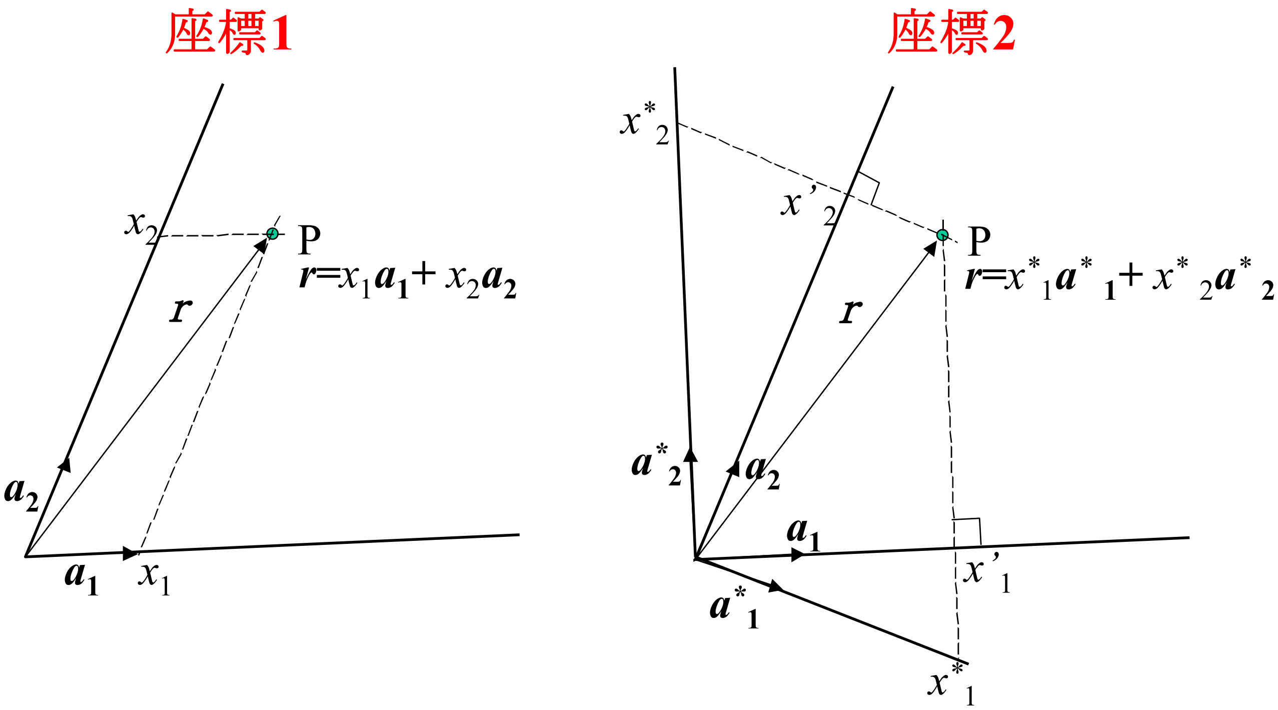
ブラッグの回折条件

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

d_{hkl} はどのようにして計算できる？

立方晶の場合： $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

2 つの座標の定義の仕方



座標 1：点 P から基本ベクトルに平行 (x_1, x_2)

座標 2：点 P から基本ベクトルに垂直 (x^*_1, x^*_2)

$$\mathbf{r} = x_1 \boldsymbol{a}_1 + x_2 \boldsymbol{a}_2$$

$\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$ に直交する基本ベクトル：$\boldsymbol{a}^*_1, \boldsymbol{a}^*_2$

$$\mathbf{r} = x^*_1 \boldsymbol{a}^*_1 + x^*_2 \boldsymbol{a}^*_2$$

3-11. 逆格子

実格子の基本ベクトル($\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$)に垂直なベクトル($\boldsymbol{a}^*_1$, $\boldsymbol{a}^*_2$, $\boldsymbol{a}^*_3$)

$$\mathbf{a}^*_k = \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}^*_j = \delta_{ij}$$

固体物性：

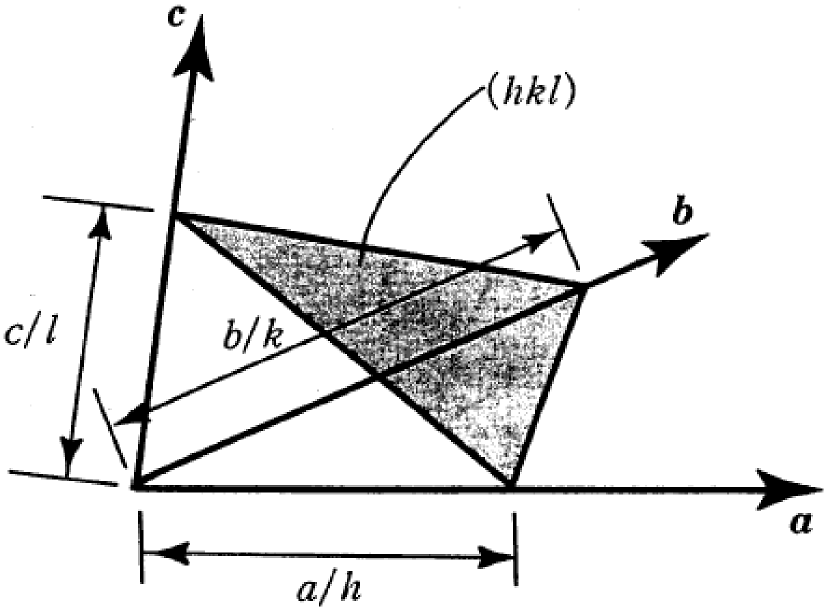
$$\mathbf{a}^*_k = 2\pi \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

逆格子における点 (h,k,l) のベクトル

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^*_1 + k\mathbf{a}^*_2 + l\mathbf{a}^*_3$$

3-12. 逆格子と面間隔 d_{hkl}

面間隔 d_{hkl}：原点から(hkl)面の距離



重要： $\mathbf{G}_{hkl}$ は(hkl)面の法線ベクトル

$$\left(\mathbf{a}_1/h-\mathbf{a}_2/k\right)\cdot\mathbf{G}_{hkl}=\left(\mathbf{a}_1/h-\mathbf{a}_2/k\right)\cdot\left(h\mathbf{a}^*{}_1+k\mathbf{a}^*{}_2+l\mathbf{a}^*{}_3\right)=0$$

$$\left(\mathbf{a}_1/h-\mathbf{a}_3/l\right)\cdot\mathbf{G}_{hkl}=\left(\mathbf{a}_1/h-\mathbf{a}_3/l\right)\cdot\left(h\mathbf{a}^*{}_1+k\mathbf{a}^*{}_2+l\mathbf{a}^*{}_3\right)=0$$

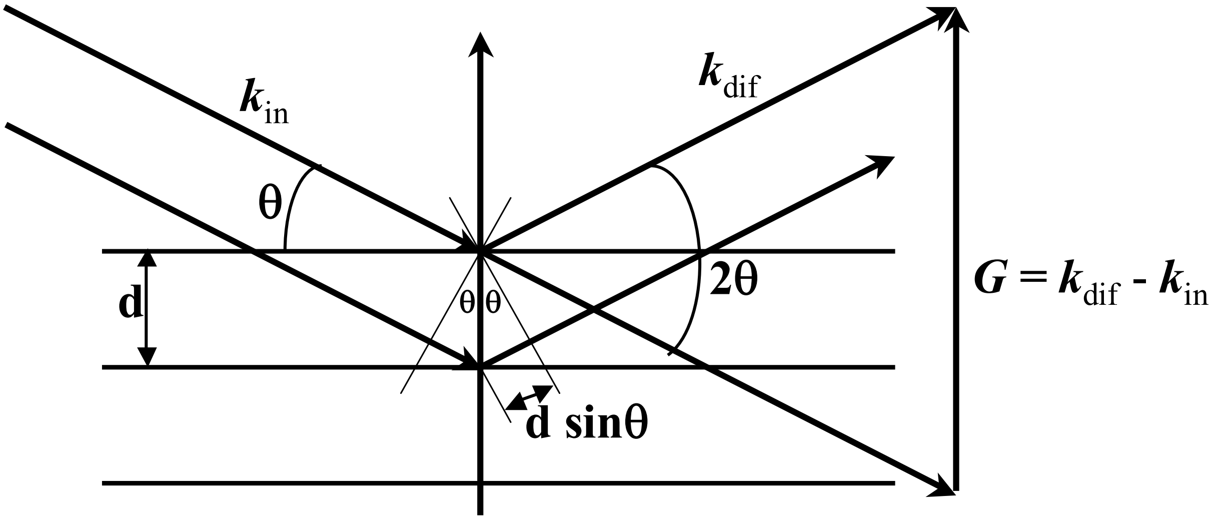
重要： $d_{hkl} = 1/|\mathbf{G}_{hkl}|$

(hkl)面上の点：**P**

$$d_{hkl}=\left|\mathbf{P}\right|\cos\phi\ ,\quad \cos\phi=\frac{\mathbf{P}\cdot\mathbf{G}_{hkl}}{\left|\mathbf{P}\right|\left|\mathbf{G}_{hkl}\right|}$$

$$d_{hkl}=\frac{\mathbf{P}\cdot\mathbf{G}_{hkl}}{\left|\mathbf{G}_{hkl}\right|}=\frac{\left(\mathbf{a}/h\right)\cdot\left(h\mathbf{a}^*{}_1+k\mathbf{a}^*{}_2+l\mathbf{a}^*{}_3\right)}{\left|\mathbf{G}_{hkl}\right|}=\frac{1}{\left|\mathbf{G}_{hkl}\right|}$$

3-13. 逆格子とブラッグの回折条件



$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$

$2\sin\theta = \lambda\, G_{hkl}$

入射 X 線の波数ベクトル $\boldsymbol{k}_{in}$ ：長さ $2\pi/\lambda$

回折 X 線の波数ベクトル：$\boldsymbol{k}_{dif}$

散乱ベクトル：$\mathbf{G} = \boldsymbol{k}_{dif} - \boldsymbol{k}_{in}$

$G = 2|\boldsymbol{k}_{in}|\sin\theta$

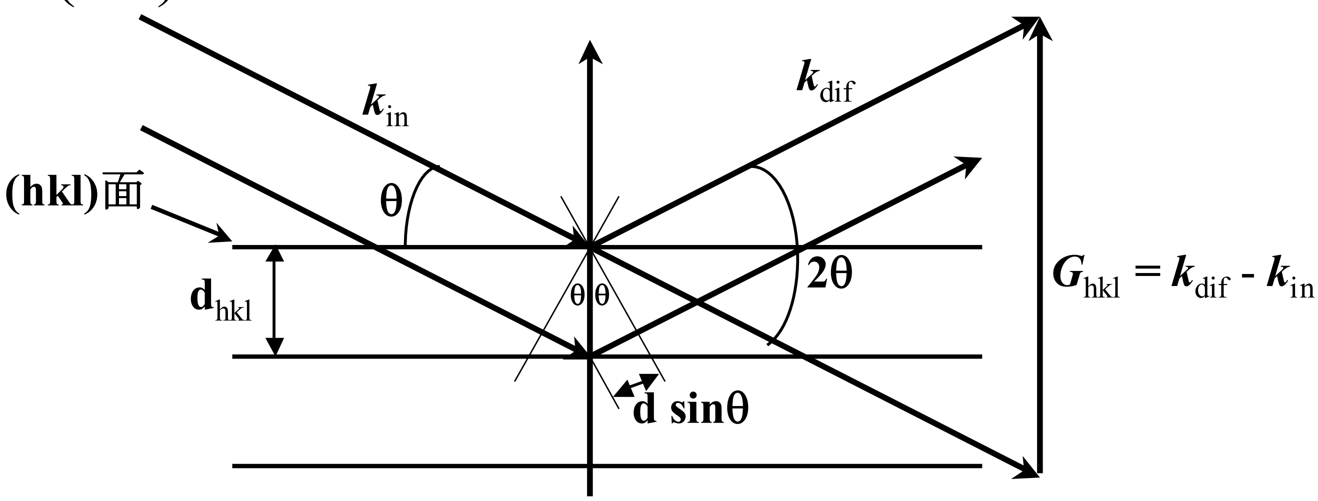
$|\boldsymbol{k}_{in}|=1/\lambda$ を使うと、

$\lambda G = 2\sin\theta$

※ 散乱ベクトル **G** ＝ 逆格子ベクトル $\mathbf{G}_{hkl}$

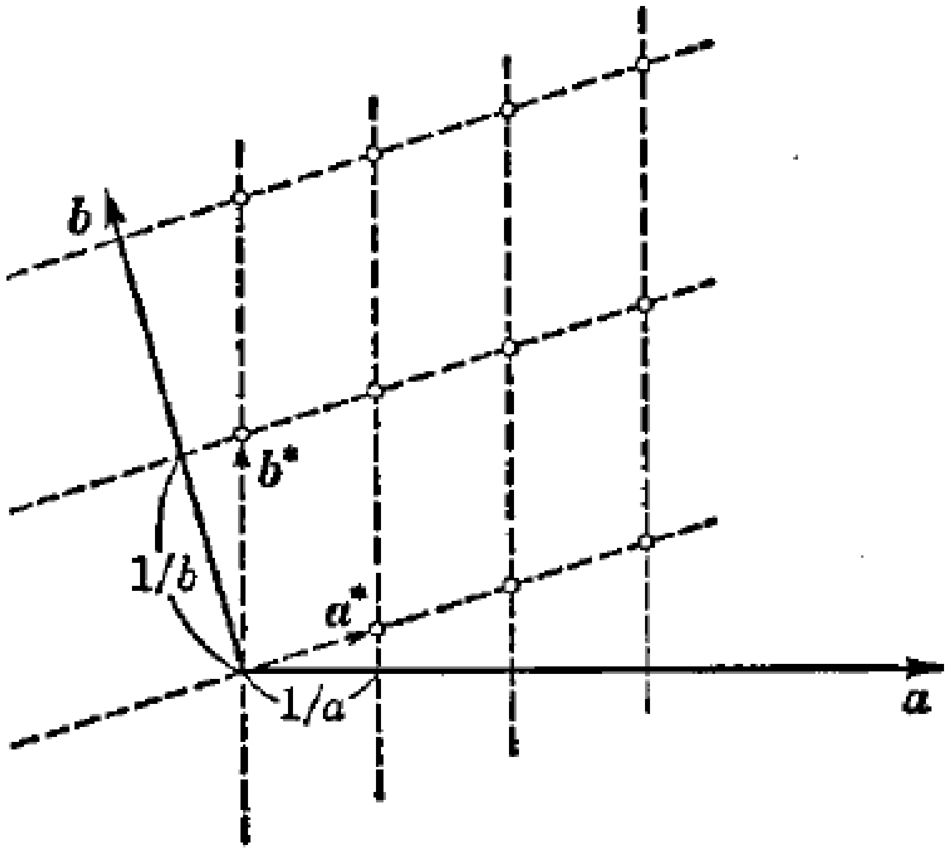
ブラッグの回折条件：$\mathbf{G}_{\mathbf{hkl}} = \boldsymbol{k}_{dif} - \boldsymbol{k}_{in}$

※ (hkl)面が散乱面



3-14. Ewald の作図法

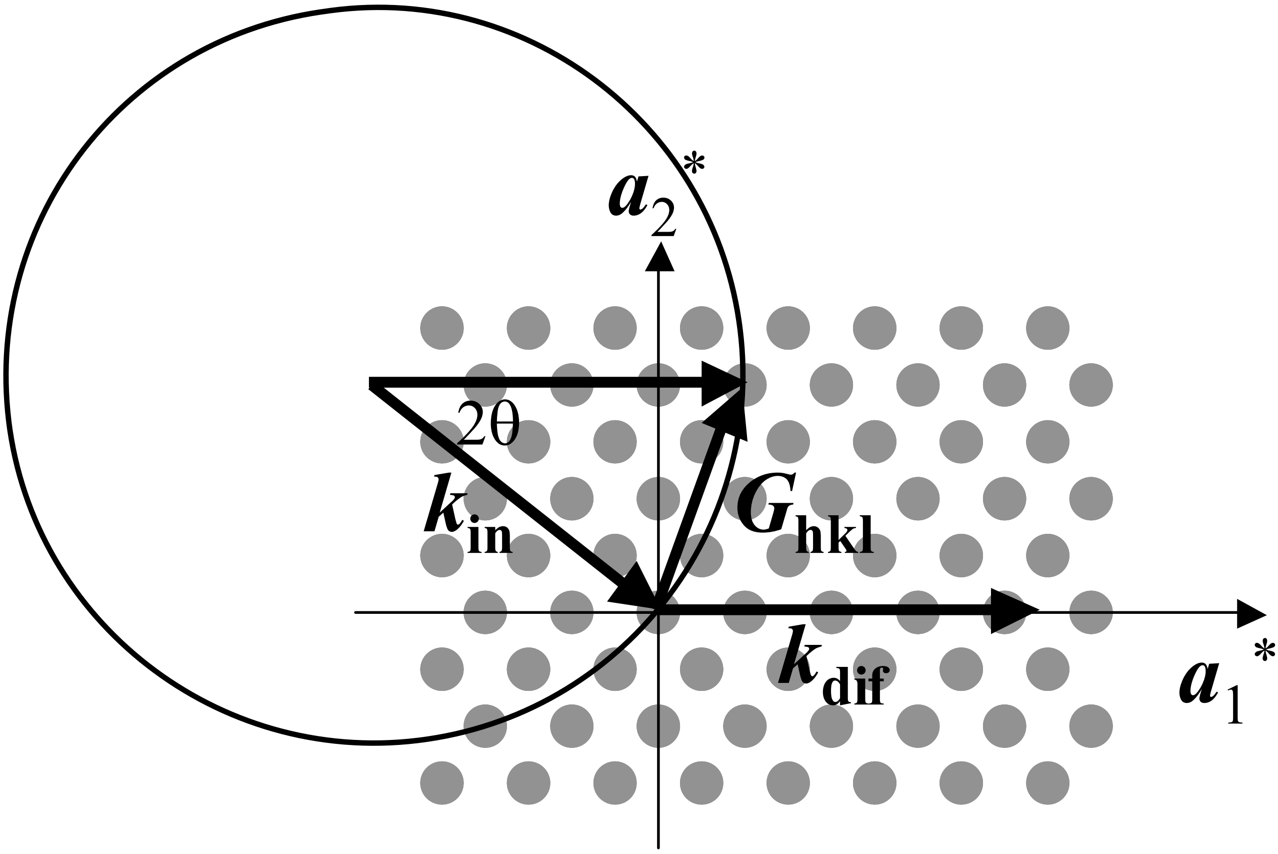
逆格子の作図法



1.7－1 図　結晶格子と逆格子

回折条件の作図法

1.逆格子点（上図の●）を作図する。



2.入射 X 線のベクトル $\boldsymbol{k}_{\mathrm{in}}$ を、その終点が逆格子点の原点に一致するように描く。

3.$\boldsymbol{k}_{\mathrm{in}}$ の始点を中心として、半径 $1/\lambda$ の球を描く。「Ewald 球」

4.$\boldsymbol{k}_{\mathrm{dif}}$ の始点を $\boldsymbol{k}_{\mathrm{in}}$ の始点とあわせて $\boldsymbol{k}_{\mathrm{dif}}$ を描くと、その終点は Ewald 球の表面に乗る。

5.ブラッグの回折条件 $\mathbf{G}_{\mathrm{hkl}} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{dif}} - \boldsymbol{k}_{\mathrm{in}}$ は、このようにしてとった $\boldsymbol{k}_{\mathrm{dif}}$ の終点が、いずれかの逆格子点に一致することに等価である。

回折線が観測されるための条件

1)「試料が単結晶か多結晶か」
2)「試料を固定するか回転させるか」
3)「X 線が単色 X 線か連続 X 線か」

1. 粉末 X 線回折
   異なる向きの単結晶
   単色 X 線

2. 単結晶カメラ法（ラウエ法）
   向きを固定した単結晶
   連続 X 線

3. 4 軸単結晶 X 線回折装置
   単結晶
   単色 X 線
   回転機構を使い、単結晶を回転させる

3-15. まとめ：逆格子の重要な特徴

1. 逆格子の基本ベクトルは実格子の基本ベクトルに直交する。
2. 逆格子ベクトル $\mathbf{G}_{hkl}$ は(hkl)面の法線ベクトルである。
3. (hkl)面の面間隔 d_{hkl} は座標 hkl の逆格子点の距離を用いて $1/|\mathbf{G}_{hkl}|$ と求められる。
4. ブラッグの回折条件は $\mathbf{G}_{hkl} = \boldsymbol{k}_{dif} - \boldsymbol{k}_{in}$ と表される。入射 X 線方向と回折 X 線方向の 2 分角が $\mathbf{G}_{hkl}$ の方向であり、回折面の法線ベクトルの向きである。
5. ブラッグの回折条件は「Ewald の作図法」によって図示できる。

実格子、逆格子における距離、角度の求め方

実格子の任意の点 $\mathbf{r}$

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$$

その長さ

$$|\mathbf{r}|^2 = \mathbf{r}\cdot\mathbf{r} = \sum g_{ij}x_i x_j$$

$g_{ij} = \boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{a}_j$：計量

逆格子点の原点からの距離 $|\mathbf{G}_{hkl}|$

$$\left|\mathbf{G}_{hkl}\right|^2 = \sum S_{ij} h_i h_j = \frac{1}{d_{hkl}{}^2}$$

$S_{ij} = \boldsymbol{a}^*_i \cdot \boldsymbol{a}^*_j$：逆格子の計量テンソル

ベクトル **r** と **R** のなす角、つまり内積

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} = \sum g_{ij} x_i X_j$$

S_{ij}/V^2 が逆格子の計量テンソルに対応

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

$$a = \frac{b^*c^*\sin\alpha^*}{V^*}, \quad b = \frac{c^*a^*\sin\beta^*}{V^*}, \quad c = \frac{a^*b^*\sin\gamma^*}{V^*}$$

$$\cos\alpha = \frac{\cos\beta^*\cos\gamma^* - \cos\alpha^*}{\sin\beta^*\sin\gamma^*}$$

$$\cos\beta = \frac{\cos\gamma^*\cos\alpha^* - \cos\beta^*}{\sin\gamma^*\sin\alpha^*}$$

$$\cos\gamma = \frac{\cos\alpha^*\cos\beta^* - \cos\gamma^*}{\sin\alpha^*\sin\beta^*}$$

$$V^* = a^*b^*c^*\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

$$a^* = \frac{bc\sin\alpha}{V}, \quad b^* = \frac{ca\sin\beta}{V}, \quad c^* = \frac{ab\sin\gamma}{V}$$

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}$$

$$\cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha}$$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}$$

立方：$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

正方：$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

六方：$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2}$$

斜方面体：$$\frac{1}{d^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$$

斜方：$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

単斜：$$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)$$

三斜：$$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{V^2}(S_{11}h^2+S_{22}k^2+S_{33}l^2+2S_{12}hk+2S_{23}kl+2S_{13}hl)$$

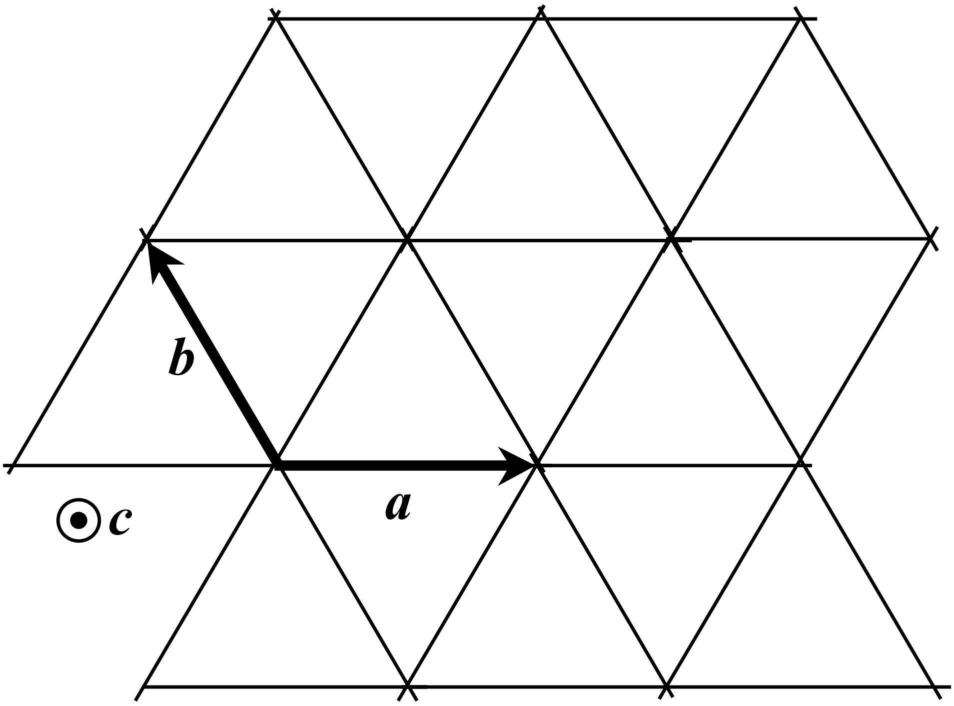
三斜晶の式において　V＝単位格子の体積（下式参照）

$$S_{11}=b^2c^2\sin^2\alpha, = a^{*2}$$
$$S_{22}=a^2c^2\sin^2\beta, = b^{*2}$$
$$S_{33}=a^2b^2\sin^2\gamma, = c^{*2}$$
$$S_{12}=abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma), = a^*b^*\cos\gamma^*$$
$$S_{23}=a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha), = b^*c^*\cos\alpha^*$$
$$S_{13}=ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta). = c^*a^*\cos\beta^*$$

第8回講義　レポート課題

1.　次の問いに答えよ

ZnO は六方晶系に属する結晶である。下に、c 軸方向から見た ZnO の格子を a-b 面に投影した図を示す。次の質問に答えよ。



(ア)　ZnO の逆格子ベクトルと逆格子を描け。

(イ)　[100]ベクトルと(100)面を描け。

(ウ)　[110]ベクトルと(110)面を描け。

2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など