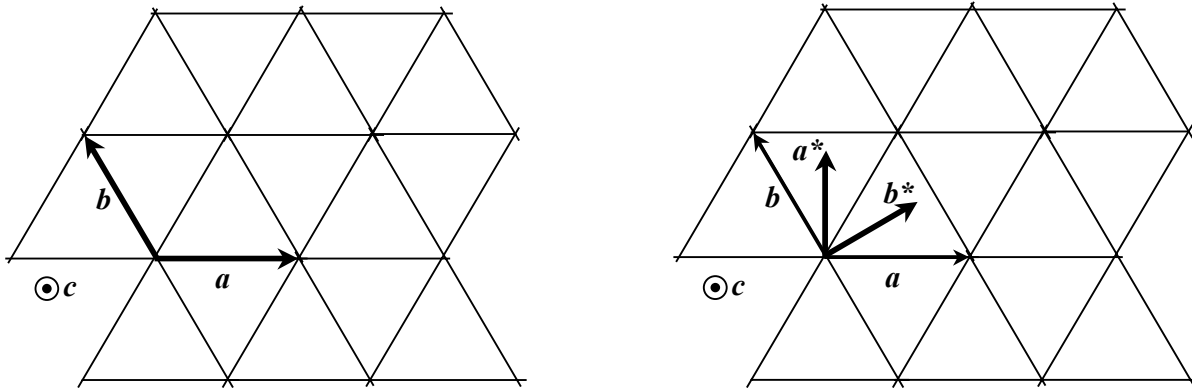


第8回講義レポート課題に関して

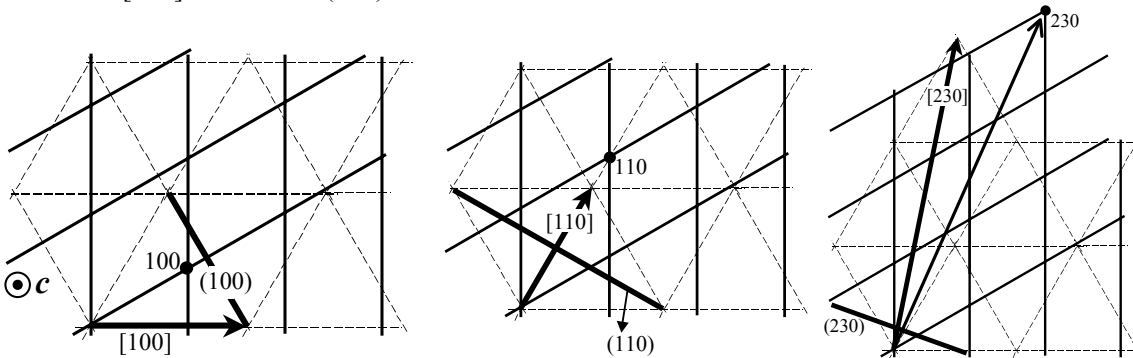
1. 次の問いに答えよ

ZnO は六方晶系に属する結晶である。下に、c 軸方向から見た六方晶の格子を a-b 面に投影した図を示す。次の質問に答えよ。



逆格子の基本ベクトル

- (ア) $a^* - b^*$ 面内の ZnO の逆格子ベクトルと逆格子を描け。
- (イ) [100]ベクトル、(100)面と逆格子の 100 点を描け。
- (ウ) [110]ベクトル、(110)面と逆格子の 110 点を描け。
- (エ) [230]ベクトル、(230)面と逆格子の 230 点を描け。



質問：部分座標の表示($0 \leq x < 1$)について

便利のため、 $-1 \leq x \leq 1$ (あるいはそれ以外でも)使われることがある。

ただし、試験などでは $0 \leq x < 1$ に直して答えるべき。

質問：ヘルマン・モーガン記号の説明

いくつかの空間群の短縮ヘルマン・モーガン記号を例にして説明する。実際には短縮記号からすべての対称要素を推定することは難しい。

- (a) P1 (No.1) : 対称要素の無い空間群
P 格子 (単純格子) で、主軸(c 軸)の回転対称性が “1” (つまり回転対称性が無い)。対称性がないから三斜晶。
- (b) P2 (No.3)
単純格子で、主軸に 2 回軸がある。2 回軸が一つあるから単斜晶。
- (c) C2/m (No.12)
C 格子 (C 面心格子) で、主軸に 2 回軸、主軸の 2 回軸に垂直な鏡映面がある。2 回軸が一つあるから単斜晶。
- (d) P2₁2₁2₁ (No.19)
単純格子で、主軸(c 軸)に 2₁らせん軸、主軸に垂直な独立方向(a 軸)に 2₁らせん軸、もう一つの独立な軸方向(b 軸)にも 2₁らせん軸がある。3 つの 2 回軸/2 回らせん軸が共存するのはそれぞれが 90 度で交わる場合だけで、斜方晶に属する。
- (e) P4/mmm (No.123)
単純格子。主軸に 4 回軸、主軸に垂直な鏡映面がある。主軸に独立な方向(a 軸)に垂直な鏡映面があり、もう一つ独立な方向 (正方晶の場合[110]方向) に垂直な鏡映面がある。4 回軸が一つだけあるから正方晶。
- (f) R $\bar{3}m$ (No.166)
R 格子 (菱面体格子) であるから、菱面体晶。主軸([111]方向)に 3 回回反軸、主軸に独立な方向 (この場合は主軸に垂直な方向) に鏡映面がある。
- (g) Fm $\bar{3}$ (No.202)
F 格子 (面心格子) で、主軸以外に 3 回回反軸があるので立方晶。主軸(c 軸)を含む鏡映面がある。

有限な数の単位格子からの X 線の散乱 (Laue 関数) :

hkl が整数で無ければならない理由

ここで、単位格子が散乱ベクトル方向に N 個並んだときの散乱の式を求めよう。この n 個の単位格子中の電子密度 $\rho_{crystal}$ は、単位格子の電子密度 ρ_{lat} を使って

$$\rho_{crystal}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1, N} \rho_{lat}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)$$

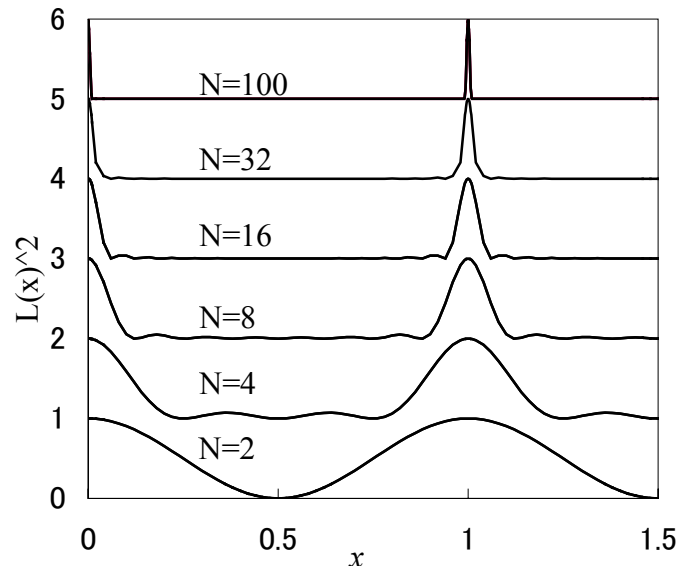
と表される (\mathbf{t}_i は i 番目単位格子の原点の座標) ので、構造因子は

$$F(\mathbf{G}_{hkl}) = \int \rho_{crystal}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) d\tau = \sum \int \rho_{lattice}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}_i) d\tau$$

$$F(\mathbf{G}_{hkl}) = F_{hkl} \sum_{i=1, n} \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}_i) = F_{hkl} \frac{1 - \exp(2\pi i N \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})}{1 - \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})} = F_{hkl} \frac{\sin(\pi N \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})}{\sin(\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})}$$

となる。ここで \mathbf{t} は散乱ベクトル方向の単位格子の並進ベクトルである。この最後の分数の項は「Laue 関数」と呼ばれる。

Laue 関数は、 N が大きくなると、 $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}$ が π の整数倍を満たす条件の近傍で非常に鋭いピークを持つ関数になる。格子の並進ベクトル \mathbf{t} は $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ のいずれかであるから、この条件は回折指数 h, k, l が全て整数のとき、鋭い回折線が観測されるということの意味している。回折強度は $|L(\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t})|^2$ によって決まるので、ためしに、 $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{t}$ を実数変数 x に置き換えた $|L(x)|^2 = (\sin(\pi N x) / \sin(\pi x))^2$ の形を調べてみると良い。 N を変えてプロットした図を右に示す。



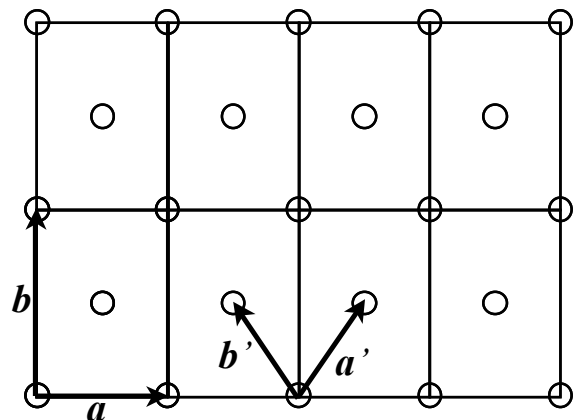
結晶構造を決める手順

1. 単結晶を成長させる
2. 単結晶 X 線回折測定を行い、面方位を決める: Laue 法
3. 晶系、ブラベー格子、空間群を決める: ワイセンベルグカメラ、プリセッションカメラ
4. 回折線(スポット)に回折指数 hkl をつける
5. 回折角度から面間隔 dhkl を求める
6. hkl と d_{hkl} の関係から、格子定数を求める: 最少自乗法
 - ◎4-6: 頻繁に使う機会がある
7. 密度と化学組成を測定し、単位格子中の化学式量を決める
8. 可能な空間群と単位格子中の原子数から、可能な Wyckoff 位置を選び出す
 - ・場合によっては、この時点ではほぼ結晶構造モデルが決まる。
 - ・その他の多くの場合、ここからがパズル
9. 結晶構造モデルが決まったら、可変な構造パラメータを、測定した構造因子 $|F_{hkl}|^2$ に一致するように精密化する
 - ◎粉末構造解析で使う機会がある
10. 場合によっては、Fourier 法、MEM 法により電子密度を計算し、実測値との比較を行いながら、「より確からしい」結晶構造を決定していく

第9回講義 レポート課題

2次元面心直方格子について次の問いに答えよ。

- (ア) 結晶構造因子 F_{hk} を求めよ
- (イ) F_{hk} がゼロになる条件 (消滅則) を求めよ
- (ウ) ブラベー格子の基本ベクトル \mathbf{a}, \mathbf{b} から逆格子をつくれ (基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)
- (エ) (ウ)の逆格子点のうち、消滅則で $F_{hk}=0$ となる逆格子点を消した図をつくれ
- (オ) 基本単位格子(格子点をひとつしか含まない)の基本ベクトル \mathbf{a}', \mathbf{b}' から逆格子をつくれ (基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)



2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など