

無機固体化学

第 10 回 X線回折と結晶構造解析(2006/6/30)

教科書

粉末 X 線解析の実際ー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、早稻田嘉夫、松原栄一郎著、内田老鶴圃、1998

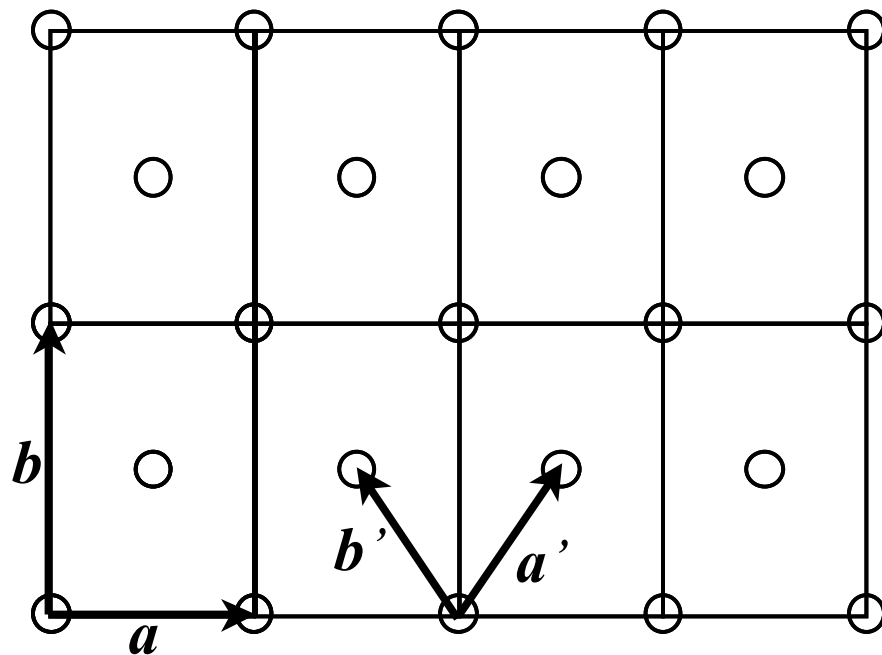
結晶・準結晶・アモルファス、竹内伸、枝川圭一著、内田老鶴圃、1997

粉末 X 線構造解析プログラム RIETAN2000

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

第9回講義レポート課題に関して

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

2次元での結晶構造因子：

$$F_{hk} = \sum f_i(k) \exp(2\pi i(hx_i + ky_i))$$

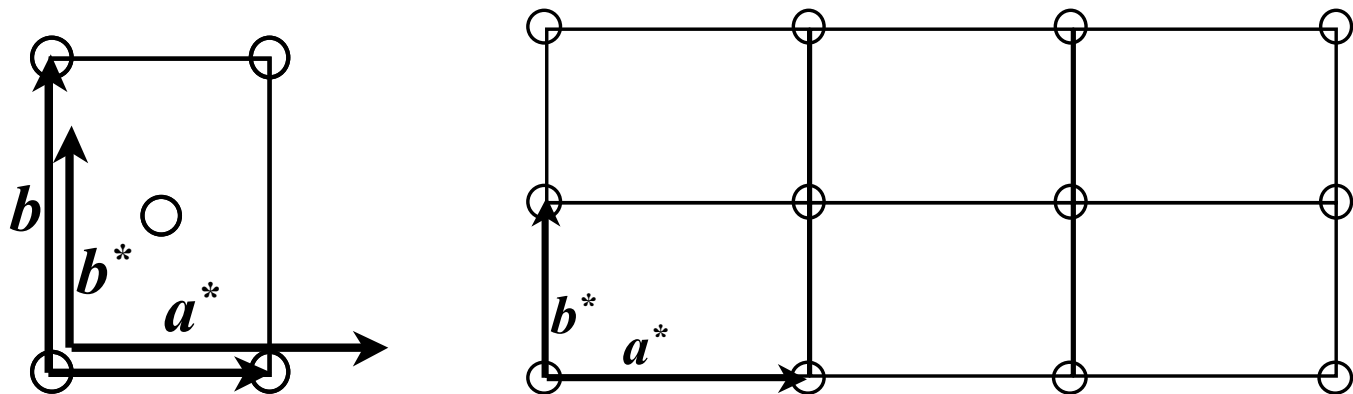
原子散乱因子 f の原子： $(0,0)$ と $(1/2, 1/2)$

結晶構造因子 $F_{hk} = f [1 + \exp(\pi i(h+k))]$

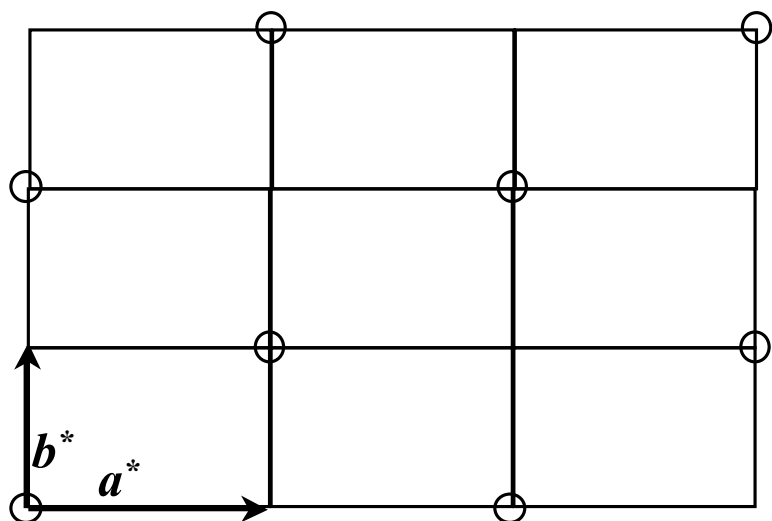
(イ) F_{hk} がゼロになる条件 (消滅則) を求めよ

$h+k=2n+1$ の時、 $F_{hk} = 0$

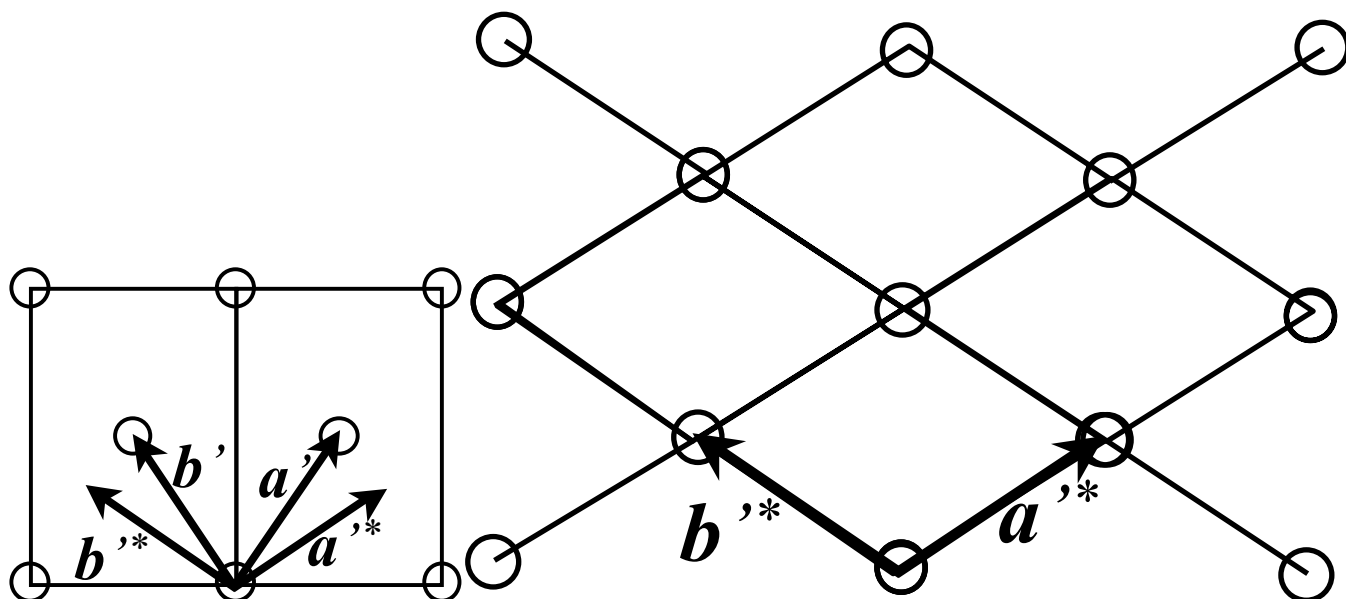
(ウ) ブラベー格子の基本ベクトル a, b から逆格子をつくれ (基本ベクトルといくつかの逆格子点を描く)



(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 a', 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)



第8回講義レポート課題に関して

問題：実格子の座標、方位、面、逆格子点の誤解

* 座標：基本ベクトルが $\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z$ のとき、ある点 P の位置ベクトル \mathbf{R} が

$$\mathbf{R} = x\mathbf{a}_x + y\mathbf{a}_y + z\mathbf{a}_z$$

と表されるとき、 (x, y, z) を点 P の座標という。

* 実格子の座標 (u, v, w)

単位格子の基本ベクトルを $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ とするとき、単位格子の原点から測ったある点までの位置ベクトル \mathbf{R} が

$$\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

と表されるとき、 (u, v, w) を座標という。

* 内部座標：格子の並進対称性から、すべての原子の座標は u, v, w は 0~1 の範囲の数値で表すことができ、これを内部座標という。

* 実格子における方位 $[uvw]$

$u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ のベクトルの示す方位を $[uvw]$ で表す。この際、方位を表すだけであればベクトルの長さは

任意に取れるため、 u, v, w がもつとも単純な整数になるように選ぶ。

* 逆格子の座標 hkl

逆格子において、逆格子の基本ベクトルを $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ とするとき、逆格子の原点からのベクトルが \mathbf{R}^* が

$$\mathbf{R}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

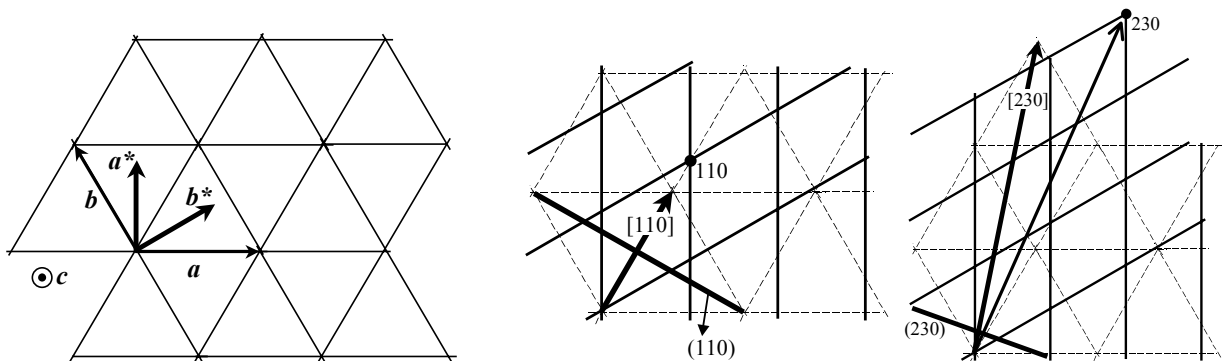
と表されるとき、 hkl を逆格子の位置（座標）という。

* 逆格子における方位

逆格子において、 $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ が示す方位。原点から hkl 点までの逆格子ベクトル \mathbf{G}_{hkl} と同じ。

* ミラー面 (hkl)

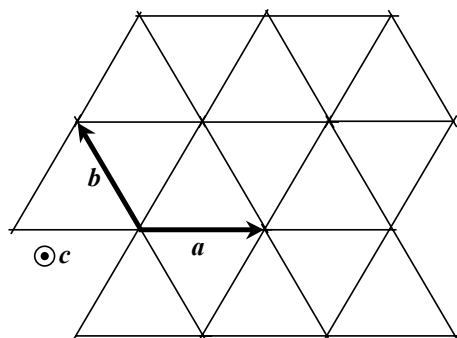
面が単位格子の基本三軸— a 軸, b 軸, c 軸—と交わる点の座標をそれぞれ $(a/h, b/k, c/l)$ とし、この面を (hkl) と書く。



第10回講義 レポート課題

1. 次の問いに答えよ

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。



(ア) $[\bar{1}20]$ ベクトル、 $(\bar{1}20)$ 面と逆格子の $\bar{1}20$

点を描け。

前回のまとめ

- 1) X線は主に電子によって散乱される。
- 2) X線の干渉強度は電子密度のフーリエ変換で表される。
- 3) 電子密度を球形の原子の電子密度の和に分解することができる。
その結果、原子の電子密度のフーリエ変換として「原子散乱因子 $f(\sin \theta / \lambda)$ 」が定義される。
原子散乱因子は、一つの電子によってどの角度にどれだけ X線が散乱されやすいかを示す因子で、電子数が多くなるほど大きくなる。
- 4) 単位格子一つによってどれだけ X線が散乱されやすいかを示す因子が結晶構造因子 F_{hkl} 。
結晶構造因子は原子散乱因子と原子の部分座標、回折指数 hkl によって決まる。
複合格子などでは、特定の関係を持つ hkl の回折指数の結晶構造因子 F_{hkl} が零になる。これを「消滅則という」
- 5) 消滅則から空間群を限定できる。
- 6) 単位格子が周期的に並んでいることから、 h, k, l が整数のときのみ、鋭い回折線が観測される。
- 7) 回折強度は $|F_{hkl}|^2$ に比例する。そのため、 hkl 回折線間の相対強度は、主に単位格子内の構造(原子の種類と部分座標)で決まる。
- 8) 回折角度は格子定数だけで決まる。

9) F_{hkl} を知ることができれば、結晶構造(原子の種類と部分座標)を知ることができる(結晶構造解析)。

10) F_{hkl} に対する原子の寄与は、重い原子ほど大きい(原子散乱因子が大きい)。

そのため、X 線結晶構造解析では、軽い原子の位置を決めることは難しい。

11) 原子番号が近い原子・イオンは、X 線回折では同じように見える

KCl で偶数指数の回折線が出ない理由

3-23. フーリエ変換と結晶構造解析

$$F(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\tau$$

「 $F(\mathbf{k})$ は $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換」

※ 波と相互作用する何らかの密度 $\rho(\mathbf{r})$ をもつ物体に波を照射したとき、その散乱波が干渉した結果は、 $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換になる

- 原子の電子密度のフーリエ変換が原子散乱因子
- 単位格子の電子密度のフーリエ変換が結晶構造因子

$\Rightarrow F_{hkl}$ を逆フーリエ変換したら $\rho(\mathbf{r})$ が求められる

問題：

実際に測定できるのは、 $|F_{hkl}|^2$ だけ
位相をどのようにして決定するか？

- 結晶モデルから推察する

フーリエ変換：最大エントロピー法

3-24. X 線回折装置によって測定される回折強度

実際の装置で測定される回折強度

- i) 偏光因子(polarization factor)
- ii) 結晶構造因子(structure factor)
- iii) 多重度因子(multiplicity factor)
- iv) Lorentz 因子(Lorentz factor)
- v) 吸収因子(absorption factor)
- vi) 温度因子(temperature factor)

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 pLP(\theta)A(\theta)T(\theta)$$

1. 回折角度 $2\theta_B$ は格子定数だけで決まる。
2. 回折線の強度比のほとんどは、格子定数に依存しない。
単位格子内の原子座標、つまり原子の部分座標で決まる。

- i) 偏光因子

$$P(\theta) = 1 + \cos^2 2\theta$$

モノクロメータがある場合はさらに補正項

ii) 結晶構造因子 F_{hkl}
記述なので省略。

iii) 多重度因子(multiplicity factor) p
粉末試料を使った場合に、型面の数だけ回折強度が多くなる。

立方晶の例：

hkl (h, k, l がすべて異なり、0 でない): h, k, l の任意の入れ替えについて $3 \times 2 = 6$ 通り、 h, k, l のそれぞれに+と-の選択肢があるので、さらに $2 \times 2 \times 2 = 8$ 通りの組み合わせがあり、全部で $p=48$ である。

$hk0$ (h と k は異なり、0 でない): $h, k, 0$ の任意の入れ替えについて 6 通り、 h, k のいれかの仕方が 2 通り、 h, k に+と-の選択肢があるので、 $p=24$

$hh0$ (h と k は異なり、0 でない): $h, h, 0$ の任意の入れ替えについて 3 通り、一つ目と二つめの h に+と-の選択肢があるので、 $p=12$

iv) Lorentz 因子 $L(\theta)$ 、 $LP(\theta)$

回折装置の光学系に依存する幾何学因子のうち、 θ に依存する寄与を集めたもの。

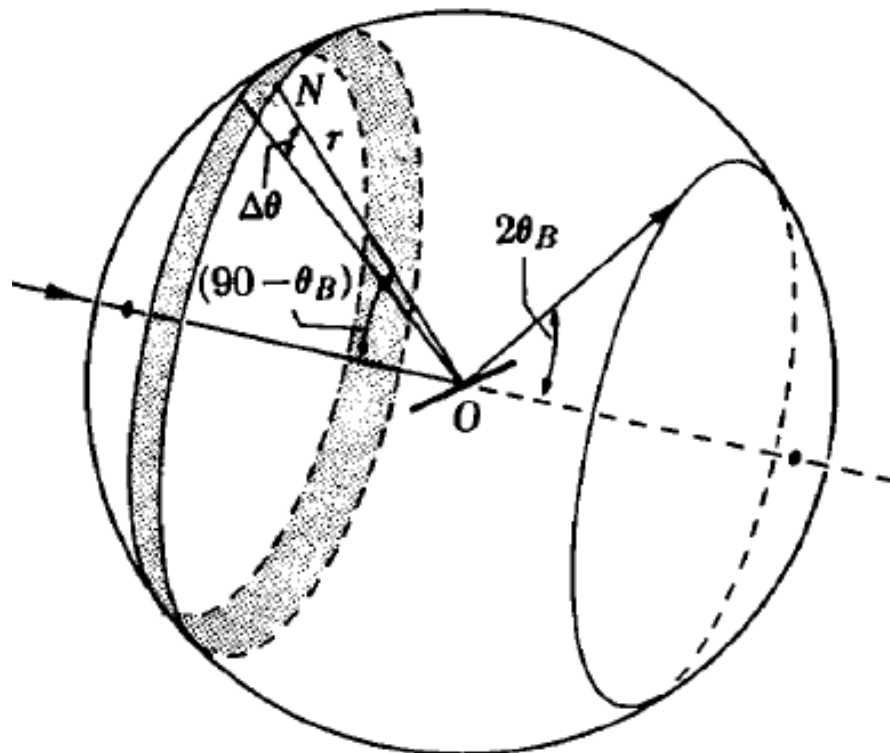


図 4-15 反射 X 線のある円錐に対応する面法線の分布.

Lorentz 因子

$$L(\theta) = \frac{1}{4 \sin^2 \theta_B \cos \theta_B}$$

Lorentz 偏光因子

$$LP(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta_B}{\sin^2 \theta_B \cos \theta_B}$$

と呼ぶことがある。

v) 吸収因子 $A(\theta)$

ランベルトの法則

$$I(x)/I_0 = \exp(-\mu x)$$

※ ブラッグーブレクターノ光学系では、吸収因子は θ に依存しない。

※ 物質による X 線の吸収係数は、原子の種類と密度だけでほぼ見積もることができる：

「質量吸収係数」

大雑把に、密度が大きくなると吸収係数も大きくなる

vi) 温度因子(temperature factor)

原子の熱振動

$$F_{hkl} = \sum f_i(k) \exp(2\pi i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i) \exp\left(-\frac{1}{2} Q^2 \langle u_i^2 \rangle\right)$$

温度因子： $T(\theta) = \exp(-M(\theta))$

3-25. 粉末 X 線構造解析 : Rietveld 法

- 未知結晶の構造解析 : 単結晶 X 線回折のデータが望ましい
- 粉末 X 線回折のデータを使う : Rietveld 法
 - 1) バックグラウンドやピーク関形を適当な関数で近似
 - 2) それらのパラメータと結晶構造パラメータを、X 線回折関形をシミュレーションした回折関形が実測関形に一致するように非線形最少自乗法で精密化する

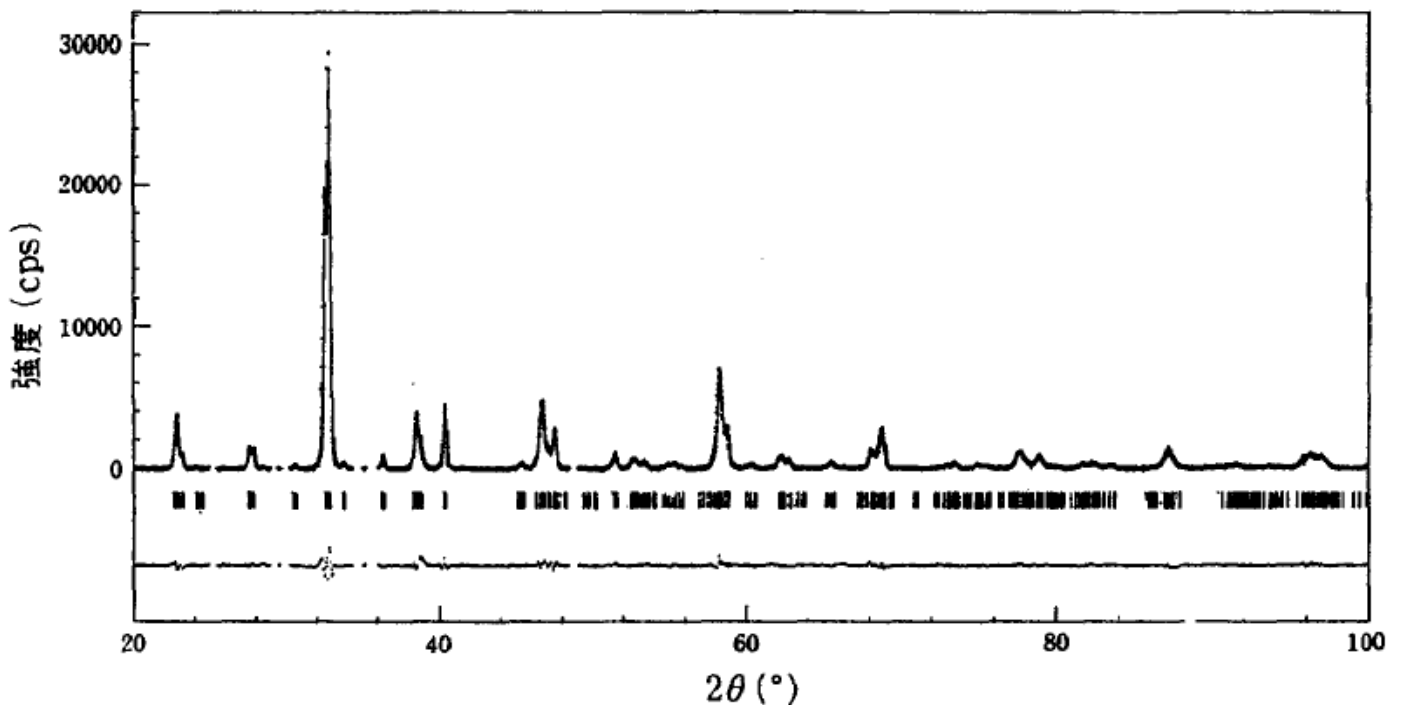


図 4.6.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の X 線リートベルト回折パターン²⁶⁾

3-28. 他の回折法との比較：軽原子を含む結晶、磁気構造、表面の解析と、運動学的理論と動力学的理論

中性子線回折

- b) X線の散乱は主に電子による
軽い原子の検出能が非常に弱い
中性子の散乱は主に核スピンによる
軽い原子でも核スピンを持つ同位体を使うと高感度の構造解析が可能
- c) 中性子はスピンを持つため、磁気的な相互作用が強く、磁気配列構造の決定が可能
- d) 中性粒子であるため、物質の透過能が遥かに大きい。

電子線回折

- a) 数Åまで絞ることができる
- b) X線よりも物質による散乱能が高い
侵入長を変えることができる：
最表面、表面近傍の構造を調べる

LEED、RHEED

「運動学的理論」

「動力学的理論」

消滅則がやぶれて見えることがある

3-29. 結晶の大きさ（結晶子径）、不均一歪、均一歪

3-30. 結晶、アモルファス（非晶質）、準結晶

- 周期構造の無い非晶質物質からの X 線の回折はどうか
- 並進周期構造がないと回折は起こらないか

「短距離秩序」「長距離秩序」「中距離秩序」

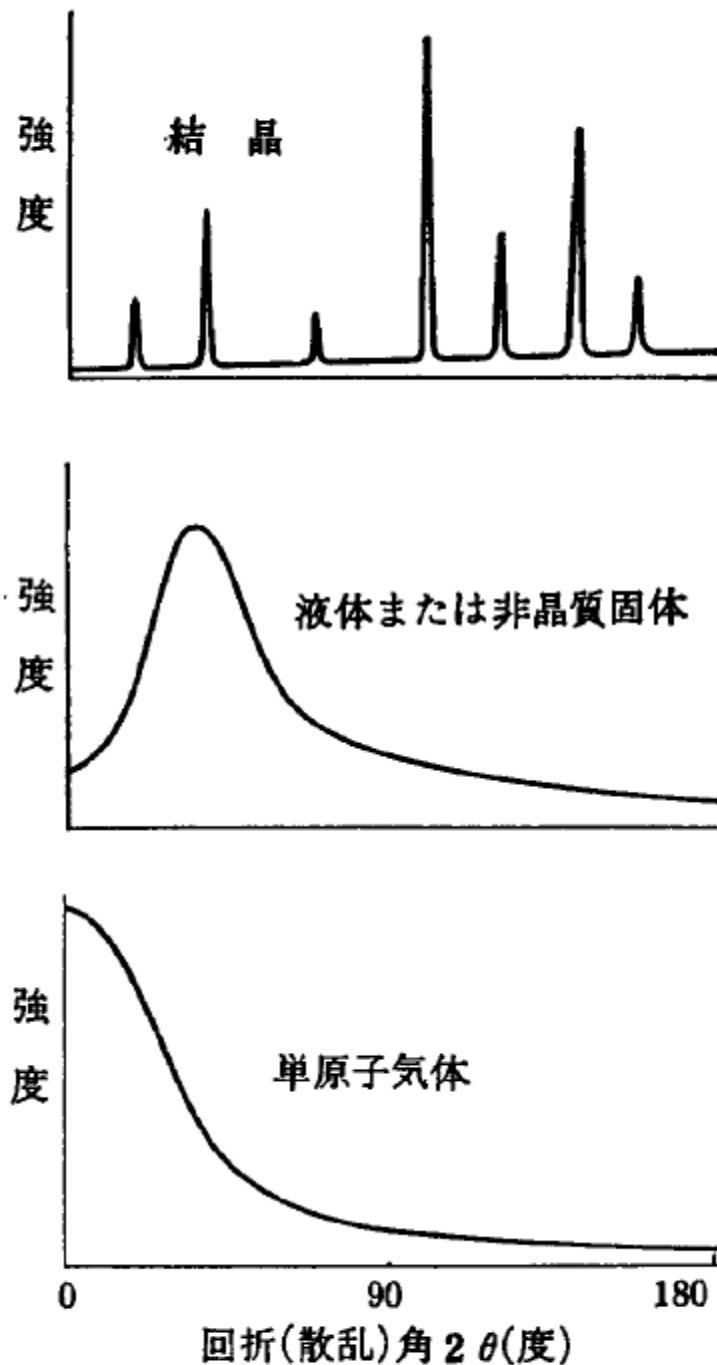


図 3-18 結晶質固体，非晶質固体または液体および単原子気体による X 線散乱の比較.

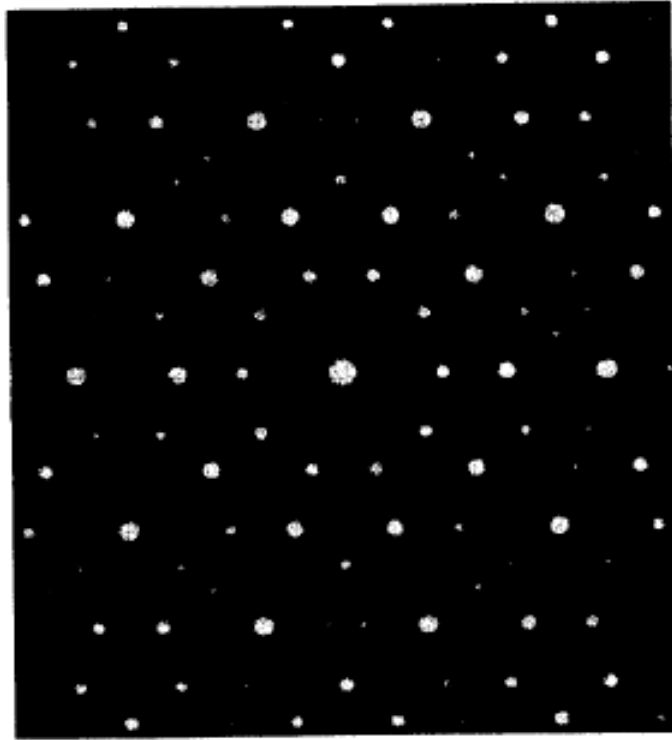
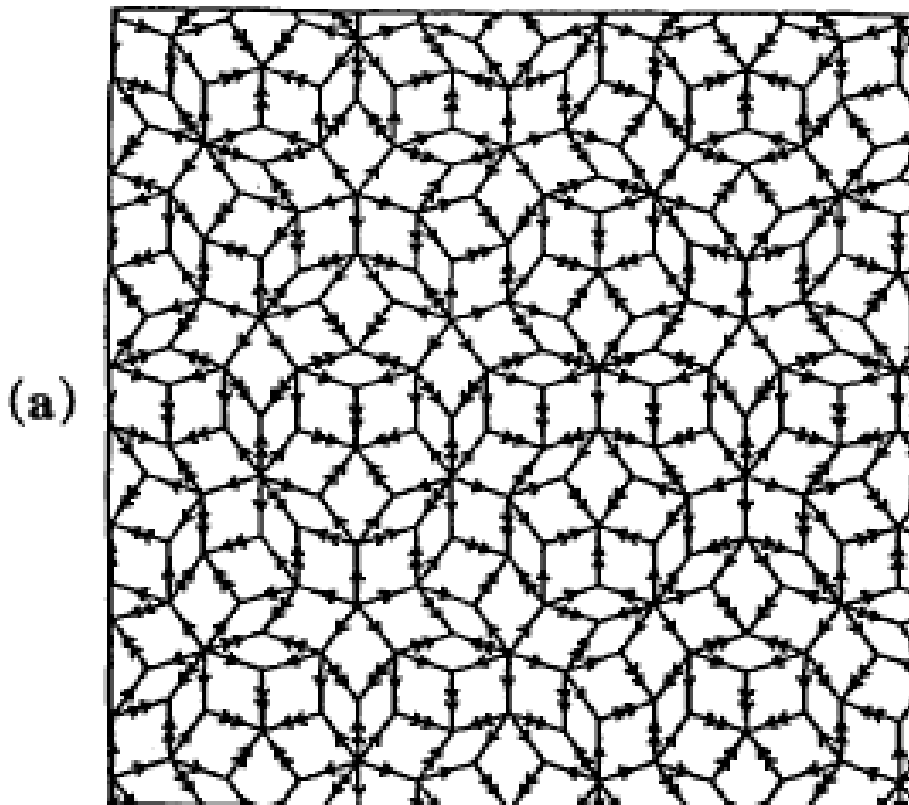


図4-1 Al-Mn系準結晶から得られる10回対称の電子回折パターン。

1984年：

急冷した Al-Mn 合金で 10 回対称の回折パターンを観測



「準結晶」

長距離規則構造をもつが、三次元並進対称性がない