

1. 結晶格子の基礎と X 線回折の原理

(a) 結晶格子と逆格子

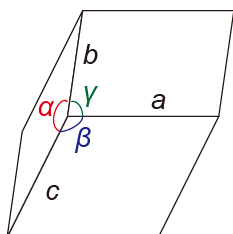
● 結晶：原子が 3 次元に\_\_\_\_\_に並んだもの

1. 繰り返しの周期を代表する点 → \_\_\_\_\_

→ ○すべて\_\_\_\_\_な点

※原子位置である必要はない

2. 結晶の繰り返しの最小単位 → \_\_\_\_\_



↳ 一般的には\_\_\_\_\_である。

→ 3 辺の長さ、各面での 2 辺の角度の計 6 自由度

: \_\_\_\_\_

● 結晶の分類:

7 種類の結晶系 → 基本となる対称操作による分類

※対称操作：回転・鏡映・併進などのうち、\_\_\_\_\_を変えない操作

	辺の条件	角度の条件	基本対称操作
三斜晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	なし
単斜晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2 回回転
三方晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	3 回回転
(菱面体晶)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
六方晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6 回回転(または 6 回回反)
直方晶(斜方晶)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 つの 2 回回転
正方晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 回回転(または 4 回回反)
立方晶	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 つの 3 回回転

\_\_\_\_\_種のブラベー格子 → 格子点の配列についての分類

\_\_\_\_\_種の空間群 → 結晶の対称操作による分類

● 逆格子

結晶中の原子の繰り返し → 波のように見える

※波の場合: \_\_\_\_\_ベクトルが波の繰り返しの\_\_\_\_\_と\_\_\_\_\_を規定する。

結晶の場合も同様: ただし、繰り返し周期は\_\_\_\_\_なので、「波数」も\_\_\_\_\_

→ 「波数」の点も\_\_\_\_\_を組む → 逆格子

**逆格子は結晶中の電子や原子振動などの振る舞いを考える上で基本的に重要**

● 基本逆格子ベクトル

結晶中の繰り返し間隔(「波長」)には、最大がある: 例 直方晶の場合  $a$  軸方向の最大「波長」は\_\_\_\_\_

→ 逆格子には最小値がある: 基本逆格子ベクトル

結晶の基本ベクトル( $a, b, c$  または  $a_1, a_2, a_3$ )と逆格子の基本ベクトル( $a^*, b^*, c^*$  または  $g_1, g_2, g_3$ )の関係:

→  $a_i \cdot g_j = 2\pi\delta_{ij}$  となるように  $g_j$  を定義する。

→  $g_j =$  \_\_\_\_\_ ※ただし、 $2\pi$ をつけない定義もある

一般の逆格子ベクトル  $G_{hkl} =$  \_\_\_\_\_

(こうだと、全格子ベクトル  $R_n$  に対して併進対称な任意の関数  $f(r) = f(r + R_n)$  に対して、逆格子  $G_m$  は

$$f(r) = \sum_m f_m \exp(iG_m \cdot r) = \sum_m f_m \exp(iG_m \cdot (r + R_n)) \rightarrow \exp(i R_n \cdot G_m) = 1$$

→  $R_n \cdot G_m = 2\pi N$  を満たす)

● 格子面

逆格子ベクトル  $G_{hkl}$  で規定される「波」の「波面」のうち、格子点を通るもの

→  $(hkl)$  の格子面という

→  $(hkl)$  を \_\_\_\_\_ 指数という

※ ちなみに、 $[hkl]$ と書くと、それは  $ha + kb + lc$  という実空間の方向を表す。

$[hkl]$ 方向は $(hkl)$ 面に垂直とは限らないことに注意。

● 格子面の性質(よく教科書とかに書いてあるやつ)

(1) 一つの $(hkl)$ に対応する格子面は無数に存在する

(2)  $h, k, l$  が大きいほど「波数 $|G_{hkl}|$ 」は大きい → 格子面(波面)の間隔  $d_{hkl}$  は\_\_\_\_\_

「波数 $|G_{hkl}|$ 」と格子面間隔  $d_{hkl}$  の関係: \_\_\_\_\_ **【重要!】**

c.f. 波の波数と波長の関係

(3)  $\mathbf{G}_{hkl}$ と格子面(hkl)は常に\_\_\_\_\_。

(4) 実空間との対応

ある格子点を原点とした時、 $n$ 番目の(hkl)格子面上の点  $r$  の満たす方程

式は

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = \text{_____} \quad (\text{「波」を考えれば、波面は } \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \text{ の位相が } 2\pi n \text{ になる面})$$

( $i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ )の位相が  $2\pi n$ になる面)

→ ある格子点を原点として  $a$  軸と  $n = 1$  の格子面がどこで交わるかを

求めるには、 $\mathbf{r} = p\mathbf{a}$  とおいて、 $p = \text{_____}$  と求められる

→ 結局、(hkl)格子面は

①  $a$  軸上の、原点から\_\_\_\_\_の位置

②  $b$  軸上の、原点から\_\_\_\_\_の位置

③  $c$  軸上の、原点から\_\_\_\_\_の位置

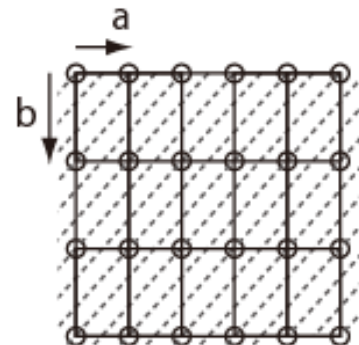
をそれぞれ通る。

(5)  $h, k, l$  が互いに素であれば、すべての(hkl)格子面は格子点上を通る。そうでない場合は、 $h, k, l$  を最大

公約数  $p$  で割った格子面( $h/p \ k/p \ l/p$ )の  $1/p$  の面間隔になっている。

#### 【練習問題 1】

YBCO の構造は直方晶(斜方晶)です。YBCO の  $a, b, c, a^*, b^*, c^*, d_{hkl}, |\mathbf{G}_{hkl}|$  の間の関係式を求めましょう。



【練習問題 2】

格子定数の文献値  $a = 3.8210 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8826 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6720 \text{ \AA}$  (添付の資料も参照) を用いると、 $d_{hkl}$  や  $2\theta_{hkl}$  の値を計算する。計算で出てきた  $2\theta_{hkl}$  の近くにあるピークが  $hkl$  のピークだとして、格子定数を算出できる。

hkl	$2\theta_{hkl}$ (計算)	$2\theta_{hkl}$ (実験)	格子定数
001			$c =$
002			$c =$
100			$a =$
010			$b =$

※ このように、ひとつのピークから格子定数を決めるのではなく、全ピークを Fitting して決める方法がある。

(Whole powder-pattern decomposition) WPPD 法、リートベルト (Rietveld) 法 etc.

→ 後日チャレンジ

(b) 結晶格子による X 線の回折

● 回折の条件

結晶格子に X 線が入射する → \_\_\_\_\_ が満たされたときに強い回折が起きる

\_\_\_\_\_ ※ちなみに、 $n$  は 1 としてしまってもよい。なぜか?

このとき、回折線の方角だけ見ると、X 線が格子面(hkl)によって\_\_\_\_\_されるように見える

● 構造因子 ~ \_\_\_\_\_ 内部の構造による寄与

X 線回折強度  $I_{hkl} \propto |S_{hkl}|^2$   $S_{hkl}$  を構造因子という

$$S_{hkl} = \underline{\hspace{10em}}$$

ただし、原子  $\alpha$  が  $f_\alpha$  の散乱因子を持ち、 $r_\alpha = u_\alpha \mathbf{a} + v_\alpha \mathbf{b} + w_\alpha \mathbf{c}$  の位置にあるとする。

$f_\alpha$  は既知なので、原子の位置がわかれば、構造因子から、回折パターンを(強度も含めて)再現できる。

また、構造因子は回折の \_\_\_\_\_ などを与える

## 参考文献

- 中井泉、泉富士夫、粉末X線解析の実際 第2版 朝倉書店(粉末X線回折に関する教科書。実用にも。逆格子の定義がイバツハの教科書と違うので注意。)
- E. N. Maslen, A. G. Fox, and M. A. O'Keefe, "International Tables for Crystallography" Vol.C Kluwer (List of all space groups)

## Appendix

### Structure of YBCO

```
*data for ICSD #39359
Coll Code 39359
Rec Date 1991/07/10
Chem Name Yttrium Barium Copper Oxide (1/2/3/6.9)
Structured Y Ba2 Cu3 O6.9
Sum Ba2 Cu3 O6.9 Y1
ANX ABC2D2X7
D(calc) 6.37
Title Neutron diffraction study of HTSC ceramics YBa2Cu3O6.9
Author(s) Nozik, Yu.Z.;Kuklina, E.S.;Schuster, G.;Weiss, L.;Matz, W.
Reference Kristallografiya (1991), 36(№N), 217-218
Soviet Physics, Crystallography (= Kristallografiya) (1991), 36(№N), 125-126
Unit Cell 3.8210(2) 3.8826(3) 11.6720(8) 90. 90. 90.
Vol 173.16
Z 1
Space Group P m m m
SG Number 47
Cryst Sys orthorhombic
Pearson oP13
Wyckoff t s r q2 h e a
R Value 0.044
Red Cell P 3.821 3.882 11.672 90 90 90 173.159
Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000
Comments Total SOF on at least one site differs from unity (SOF <
0.997 resp. SOF > 1.003)
Neutron diffraction (powder)
The structure has been assigned a PDF number (calculated
powder diffraction data): 01-077-0623
Rietveld profile refinement applied
Structure type : YBa2Cu3O6+x(orth)
Atom # OX SITE x y z SOF H
Y 1 +3 1 h 0.5 0.5 0.5 1. 0
Ba 1 +2 2 t 0.5 0.5 0.1851(4) 1. 0
Cu 1 +2.8 1 a 0 0 0 1. 0
Cu 2 +2 2 q 0 0 0.3557(2) 1. 0
O 1 -2 2 q 0 0 0.1600(4) 1. 0
O 2 -2 2 s 0.5 0 0.3776(5) 1. 0
O 3 -2 2 r 0 0.5 0.3778(5) 1. 0
O 4 -2 1 e 0 0.5 0 0.9 0
*end for ICSD #39359
```

← 格子定数 / lattice constants

← 空間群 / space group

← 結晶系 / crystal system

← 原子位置 / position of each atom