

# 1 結晶学の基礎

## 1.1 結晶構造

現実の結晶は最小の繰り返し単位である基本単位格子 (primitice cell) で作られている。

結晶

結晶構造 = 空間格子 (space lattice) + 単位構造 (basis)  
 格子 = 結晶の周期性により空間に広がったもの  
 格子点 = 結晶中で周囲の環境が同一である点  
 単位構造 = 格子点に付属する原子や原子団及び分子 (例: 金属の結晶では原子、ベンゼンの結晶ではベンゼン分子)

単位格子 (unit cell) とは、空間格子のくり返し単位となる平行六面体のことであり、一つの空間格子について、単位格子のとり方は無数にあるが、結晶の持つ特徴が分かり易くなるように選ぶことが多い。一般に、隣合う辺のなす角が直角になるように選ぶことが多い。

基本単位格子とは、単位格子の中に1つの格子点しか含まない、体積が最小の単位格子である。一般に格子振動の自由度を考える際には、基本単位格子を用いる。

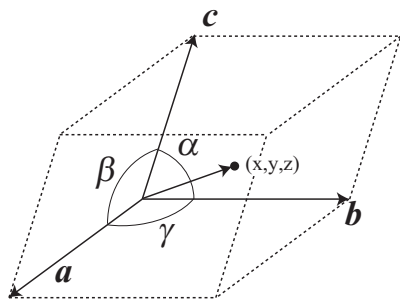


図 1: 単位格子と格子パラメータ

空間に広がる基本単位格子は、図 1 のように単位格子の全ての角は隣の単位格子と共有されている。平行六面体の辺の長さ  $a, b, c$  と隣り合う辺と辺のなす角  $\alpha, \beta, \gamma$  を用いて空間格子を記述することができる。辺をベクトルに対応させると、辺の長さは隣の単位格子までの周期を表すことになる。図 1 のように3つのベクトル  $a, b, c$  を格子並進ベクトルと呼び、基本単位格子の場合には基本並進ベクトルと呼ばれる。単位格子内の点は  $0 \leq x, y, z < 1$  を用いて  $r = x \cdot a + y \cdot b + z \cdot c$  と表すことができ、結晶中での任意の位置  $R$  は、整数の組  $(v_1, v_2, v_3)$  を用いて、 $R = r + v_1 \cdot a + v_2 \cdot b + v_3 \cdot c$  と表すことができる。また、単位格子の体積はベクトルを使って

$$\begin{aligned} v &= a \cdot (b \times c) \\ &= abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \end{aligned}$$

ベクトル幾何の公式

$$\begin{aligned} \text{内積} \quad A \cdot B &= |A||B| \cos(A \wedge B) \\ \text{外積} \quad A \times B &= |A||B| \sin(A \wedge B) \cdot n \end{aligned}$$

ここで、 $n$  は  $A$  と  $B$  で定義される面の法線である。

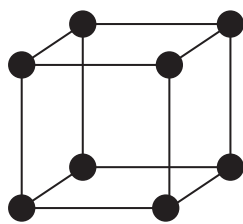
## 1.2 7つの結晶系と14のブラベー格子

前節で説明したように単位格子は基本並進ベクトルで表現できる。また、格子点の位置は  $R = N_1 a + N_2 b + N_3 c$ ,  $N_1, N_2, N_3$ : 整数 と表すことができる。単位格子は平行六面体であり、可能な  $a, b, c$  の組み合わせを考えると表 1 のように7つの晶系と14個のブラベー格子に分類される。

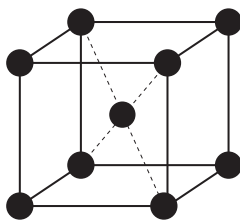
表 1 の最後のカラムに示す格子の種類を図 2 に示す。正方晶に面心格子が無い理由は、それぞれの面心に位置の格子点を繋いで出来る基本単位格子は三方晶に属するからである。他の晶系においても、他の晶系の格子への属性を調べると独立のものが14個となる。これを Bravais lattice と呼ぶ。

表 1: 晶系とブラベー格子

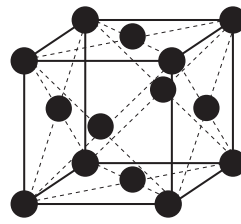
晶系の名称	辺(稜)の長さ	角	ブラベー格子
1 立方晶	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	単純立方格子
			体心立方格子
			面心立方格子
2 三方晶	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	単純三方格子
3 正方晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	単純正方格子
			体心正方格子
4 直方晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	単純直方格子
			体心直方格子
			面心直方格子
			底面直方心格子
5 六方晶	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$	単純六方格子
6 単斜晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90, \gamma \neq 90$	単純単斜格子
			底面心単斜格子
7 三斜晶	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	単純三斜格子



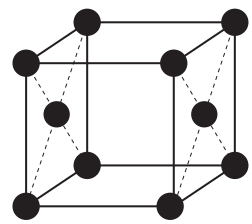
単純格子  
Simple lattice



体心格子  
Body centered lattice



面心格子  
Face centered lattice



底面心格子  
Base centered lattice

図 2: 格子の種類

### 1.3 格子面と面間隔

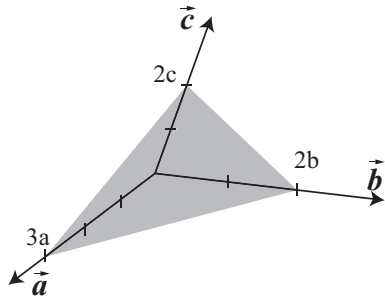


図 3: ミラー指数

単位格子の外形や格子点の並びで構成される格子面あるいは、結晶の原子で構成される原子面を表す方法にミラー指数と呼ばれるものがある。面の方程式に倣って切片を利用する方法である。面の方程式は、

$$Ax + By + Cz = 1$$

結晶軸に沿って軸を切り取る長さを  $a, b, c$  を単位として測ると、

$$aAx + bBy + cCz = 1$$

この時、 $\frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C}$  の比の最小の整数の比にした  $(hkl)$  を面指数 (ミラー (Miller) 指数) と呼ぶ。図の例では、 $A = 3, B = 2, C = 2$  であるので、 $\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{2}$  であり、従ってミラー指数は  $(2\ 3\ 3)$  となる。指数の 0 は切片が無限大であること、つまり切片を持たないことを意味する。

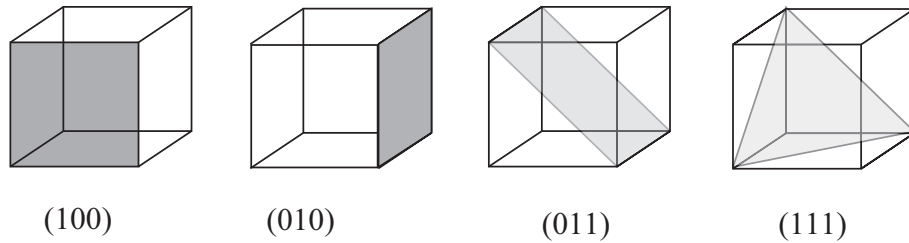


図 4: 格子面 (ミラー指数) の例

### 1.4 格子の対称性

空間格子には周期性に関する並進対称性に加えて、格子の形や原子の並びに依存する対称性という特徴を持っている。この対称性は固体の物性と結びついていて興味深い。図 5 は回転対称操作を示している。回転角度  $2\pi/n$  の回転を  $n$  回繰り返すことによって元に重なる場合を  $n$  回回転対称と呼び  $C_n$  と記す。

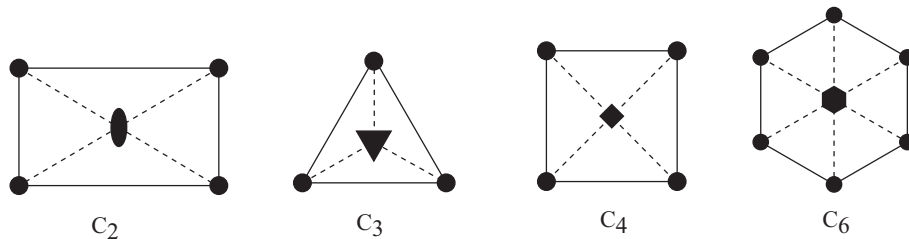


図 5: 格子の対称性 (点群)

図 6 は、回転操作以外の、鏡面操作  $\sigma$ 、回転と鏡面操作を組み合わせた回映操作  $S_n = \sigma \otimes C_n$  を示している。後者は結晶特有の対称要素である。

### 1.5 空間群の表記

結晶の対称性を記述するのに用いられる点群や空間群の記述法には、ヘルマン・モーガン (Hermann - Mougain) (国際表記) とシェーンフリース (Scheonflies) 記号がある。

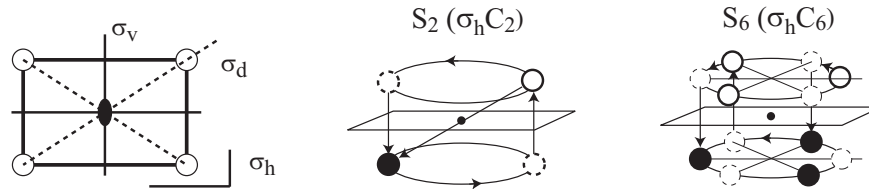


図 6: 格子の対称性 (空間群)

### 【ヘルマン・モーガン】

回転軸はその回転の角度に応じて 1,2,3,4,6 と表す。

複数の対称要素の組み合わせにより生成される点群の記述は、生成元となった対称要素を列記して行うのが基本ルールであるが、分かり易くするために生成元以外の対称要素を付け加える場合がある。例えば、回転軸  $n$  に対し垂直な鏡映面  $m$  がある場合は  $n/m$  と回転軸  $n$  を含む鏡映面  $m$  がある場合は  $nm$  と表す。

点群 422 の場合、第一項は  $c$  軸方向の主軸、第二項は  $a$  軸方向の 2 回軸、第三項はこれらから生成された  $[110]$  方向に生じた 2 回軸である。

点群 32 の場合、 $c$  軸方向の主軸とこれに直行する 2 回軸の副軸が示されているが、これらから生成される 3 本の 2 回軸は全て複軸と同一の類に属するので第三項は記入しない。

点群  $4/m\ 2/m\ 2/m$  の場合、点群 422 の各回転軸に垂直な鏡映面が存在することが示されている。この点群は簡単に  $4/mmm$  と書かれる。

### 【シェーンフリース】

$C_n$  (cyclic group) 循環群 回転対称だけを含む

対象とする図形が  $n$  回対称、即ち、ある軸 (主回転軸) の周りに  $(2\pi/n)$  回転させると自らと重なるとき、 $C_n$  と表記する。

$D_n$  (dihedral group) 二面体群 図形が  $n$  回対称で、かつ、主回転軸に垂直な  $n$  本の  $C_2$  軸を持つとき、この図形の点群は  $D_n$  と表記される。

$S_n$  (独: Spiegel) 回映対称 図形が、主回転軸の周りに  $(2\pi/n)$  回転させてからその軸に垂直な平面についての鏡像をとると自らと重なるとき、この図形の点群は  $S_n$  と表記される。 $C_i$  (inversion) 反転対称 図形が、ある点 (反転中心) について点対称であるとき、この図形の点群は  $C_i$  と表記される。

$C_s$  (独: Spiegel) 鏡映対称図形が、ある平面 (鏡映面) について鏡映対称であるとき、この図形の点群は  $C_s$  と表記される。

$T$  (tetrahedral group) 正四面体群図形が、正四面体と同様の 4 本の  $C_3$  軸と 3 本の  $C_2$  軸を持つとき、この図形の点群は  $T$  と表記される。

$O$  (octahedral group) 正八面体群図形が、正八面体と同様の 3 本の  $C_4$  軸と 4 本の  $C_3$  軸と 6 本の  $C_2$  軸を持つとき、この図形の点群は  $O$  と表記される。

$I$  (icosahedral group) 正二十面体群図形が、正二十面体と同様の 6 本の  $C_5$  軸と 10 本の  $C_3$  軸と 15 本の  $C_2$  軸を持つとき、この図形の点群は  $I$  と表記される。

#### 付加記号の説明

更に、図形が鏡映面を持つ場合は、その位置に応じて以下の付加記号が用いられる。 $h$  (horizontal) は主回転軸に垂直な平面が鏡映対称であるとき、 $v$  (vertical) は主回転軸を含む鏡映面を持つとき (回転対称性よりこの鏡映面は  $n$  個ある)、 $d$  (diagonal) 主回転軸を含み対角の線あるいは体角面の場合に用いられる。主記号が  $D$  で主回転軸を通る鏡映面を持ち、主回転軸に垂直な鏡映面を持たないとき、鏡映面は隣り合う 2 本の  $C_2$  軸の 2 等分線と主回転軸を通るので、添え字  $d$  が用いられる。

主記号が  $T$  の場合

2 本の  $C_2$  軸を通る鏡映面を持つ場合、 $T_h$  と表記される。

2 本の  $C_3$  軸を通る鏡映面を持つ場合、 $T_d$  と表記される。

主記号が  $O$  の場合

2本の  $C_4$  軸を通る鏡映面を持つ場合、 $O_h$  と表記される。

主記号が  $I$  の場合 2本の  $C_5$  軸を通る鏡映面を持つ場合（これに垂直な回転軸は  $C_2$  軸であり、主回転軸とは呼べないが）、 $I_h$  と表記される。

## 1.6 ステレオ投影

結晶は点群と並進対称を持っているので、点群の表記法を用い簡易的に結晶点群として分類することができる。結晶は 32 の結晶点群に分類される。それぞれの対称要素がどのように配置されているのか、等価点がどのように移り変わるのかを知るのに便利な表記方法を紹介します。ここでは、2つのよく知られた球面投影 図 7(a) とステレオ投影 図 7(b) がある。

球面投影

図 7のように、立方晶の結晶を球の中心に置き、上下を地球のように北極と南極とする。上面 (001) に垂直な 4 回回転軸の延長は北極と南極にぶつかり、(111) に垂直な 3 回回転軸は 3 つの曲線が交わる点にぶつかる。(b) 図中の三角 ( ) の印のある位置であり、全部で 8 個ある。このようにそれぞれ対称性を持つ面からの球面への投影を行うことで、対称要素がどのように配置されているかの理解を助ける。球面上に記

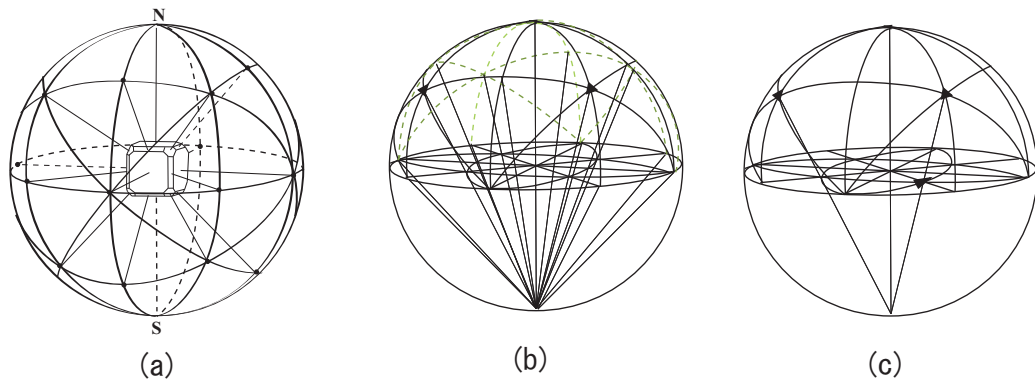


図 7: ステレオ投影法: (a) 球面投影 (b) ステレオ投影 (c) 3 回回転軸の例

述するのは容易ではないので、2 次的に表現する方法として図 7(b) を用いると便利である。これをステレオ投影法と呼ぶ。図 (a) で球面上に投影した点を、図 7(c) 南極に向かって延長し、赤道面と交わる点を求める。先ほどの 3 回回転軸を例にすると、赤道面上でやはり 3 つの曲線が交わっている交点に 対称要素の記号を付ける。

図 8 に、 $C_{2v}$ (直方晶)、 $C_{3v}$ (三方晶)、 $D_{3h}$ (三方晶)、 $D_{4h}$ (正方晶) の例を示す。

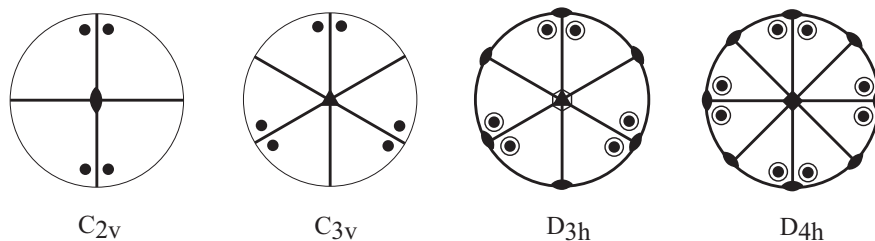


図 8: ステレオ投影の例:  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{4h}$  黒 ● は紙面の表側、白○は紙面の裏側にあることを示す。それぞれ対称操作によって作られる点であり等価点と呼ばれるものである。そのようにして求められたステレオ投影を図 7 に示す。

## 2 逆格子ベクトル

逆格子ベクトルの概念は回折現象の理解を助けるものである。なぜなら、入射波が結晶によって回折された回折図形は実空間のフーリエ変換したものである。

結晶格子の基本並進ベクトルを  $a_1, a_2, a_3$  とするとき、以下の逆格子ベクトルの定義を用いて、逆格子空間を記述する基本並進ベクトルを定める。

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{v_c} \quad (1)$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot a_3 \times a_1} \quad (2)$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot a_1 \times a_2} \quad (3)$$

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{クロネッカーのデルタ}$$

$a_1, a_2, a_3$  を実空間の基本並進ベクトル、 $b_1, b_2, b_3$  を逆空間での基本並進ベクトルとする。すると、定め

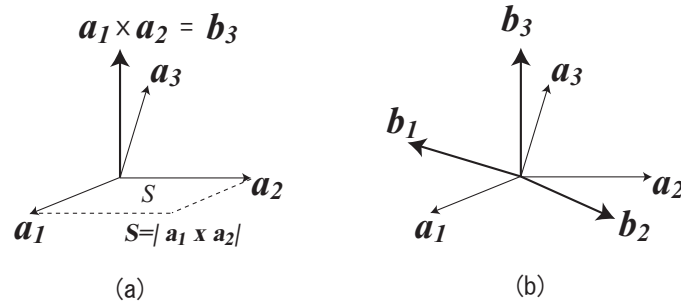


図 9: 逆格子ベクトル： (a) 実空間の基本並進ベクトル (b) 逆格子ベクトルの定義

た逆格子空間での基本並進ベクトル、実空間での結晶格子と同様に逆格子を表現することができる。

$$G = v_1 b_1 + v_2 b_2 + v_3 b_3, \quad \text{ただし } v_1, v_2, v_3 \text{ は整数 (integer)}$$

ここで、逆格子ベクトルの性質に触れておこう。 $b_1$  は実空間の 2 つのベクトル  $a_2 \times a_3$  で定められた面に垂直な法線ベクトルに平行である。逆格子ベクトルは実空間での面つまり結晶の格子面に対応する。従って、逆格子空間での格子点は結晶の格子面を表していると考えることができる。格子の面間隔は

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|G|}$$

の関係がある。つまり、逆格子ベクトルの大きさは、実格子の面間隔の逆数となっている。

演習問題 1： 図 9(a) の  $a_1, a_2$  で定義される面を紙面として逆格子ベクトル  $b_1, b_2$  の概略を示せ。 $a_1, a_2$  のなす角は  $120^\circ$  せよ。足りない条件や記号は各自工夫すること。

演習問題 2： 逆格子ベクトル  $G = hb_1 + kb_2 + lb_3$  と格子面  $(hkl)$  は垂直であることを示せ。

演習問題 3：  $d(hkl) = \frac{2\pi}{|G|}$  を示せ。

## 3 結晶による波の回折

### 3.1 回折に用いる線源

物性の研究に用いられる回折現象の線源は通常は以下の 3 つである。

(1) X線 (x-ray) : (電磁波)

X線は電磁波であるから、波数とエネルギーの関係である分散関係は線形である。故に  $\epsilon = \hbar\omega = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$  である。

この関係を用いると x 線の波長とエネルギーの関係は

$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{hc}{\epsilon} = 12.4 \times 10^{-7} \cdot \frac{1}{\epsilon[\text{keV}]} = \frac{12.4[\text{\AA}]}{\epsilon[\text{keV}]}$$

$$\lambda[\text{nm}] = \frac{1.24[\text{nm}]}{\epsilon[\text{keV}]} = \frac{1240[\text{nm}]}{\epsilon[\text{eV}]} \text{ (MKS 単位系)}$$

エネルギーを [keV] の単位で表すのが習慣である。

(2) 中性子線 (neutron beam) : (粒子線)

中性子線は粒子線 (物質波) であるので、分散関係は曲線となる。

運動エネルギー  $\epsilon = \frac{p^2}{M_n} = \frac{\hbar^2}{2M_n\lambda^2} \quad \therefore p = \frac{\hbar}{\lambda}$  を用いて、

$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{0.28 \times 10^{-10}}{\epsilon[\text{eV}]^{1/2}}$$

(3) 電子線 (electron beam) : (粒子線)

電子線も中性子と同様に粒子線である。質量が異なるだけであるので、

$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{12.2 \times 10^{-10}}{\epsilon[\text{eV}]^{1/2}}$$

参考  $\hbar = 6.6 \times 10^{-34} \text{Js}$ ,  $M_n = 1.68 \times 10^{-27} \text{kg}$ ,  $m_e = 0.911 \times 10^{-30} \text{kg}$ ,  $1 \text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{J}$

### 3.2 ブラッグの回折条件

さて、このセクションでは、逆格子と結びつけて Bragg の回折条件を説明する。まず、波の散乱においては、波は粒子性も持っているので、散乱は衝突として扱うことができる。X線の散乱は通常は弾性散乱であるので、ここでは弾性散乱を扱う。

波の運動量は波動ベクトル  $k$  を用いて、 $\hbar k$  と表すことができる。<sup>1</sup> 運動量の保存則から、散乱による運動量の変化  $\hbar\Delta k_{\text{scat}} = \hbar(k_{\text{out}} - k_{\text{in}})$  と書ける。入射波は格子面で散乱され強め合う干渉のときは、光の反射と同様に考えることができる。つまり、格子面 (原子面) から運動量をもって散乱の方向が決まるのであり、 $\hbar\Delta k_{\text{scat}}$  は結晶の運動量に等しい。前節の面間隔  $d$  と逆格子ベクトル  $G$  との関係から Bragg 反射に寄与する格子面の間隔はちょうど逆格子ベクトルと一致している。従って、 $\Delta k_{\text{scat}}$  と逆格子ベクトル  $G$  が一致するとき、Bragg 条件を満たすことになる。図 10(b) から、 $\Delta k_{\text{scat}} = G$  であることが分か

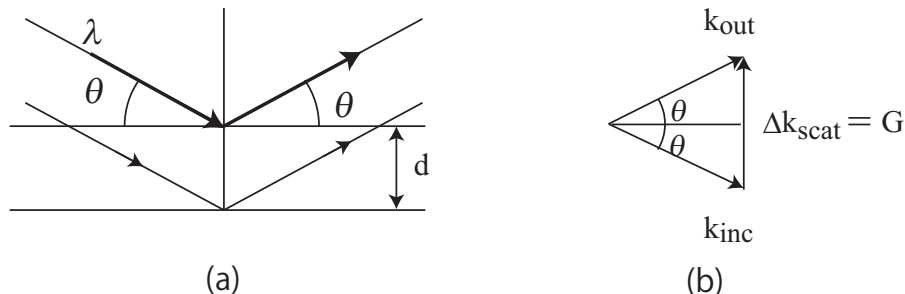


図 10: Bragg の回折条件 : (a) 実空間 Bragg 条件 (b) 逆空間での運動量保存則

<sup>1</sup> 波動ベクトル  $k$  の大きさは  $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$  である。ドブロイ波 (物質波)  $p \cdot \lambda = h$  から  $p = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$



る。両辺に  $G$  を掛けると、

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{k}_{scat} \cdot \mathbf{G} &= |\mathbf{G}|^2 \\ \text{弾性散乱であるので、} \quad |\mathbf{k}_{in}| &= |\mathbf{k}_{out}| \\ |\Delta \mathbf{k}_{scat}| &= 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \text{ であるから、} \\ 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta &= |\mathbf{G}| \\ 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta &= \frac{2\pi}{d} \quad \therefore d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \\ 2d \sin(\theta) &= \lambda \end{aligned}$$

となり、Bragg の回折条件が導かれる。通常の干渉の場合には  $2d \sin(\theta) = n\lambda$  のように波長の整数倍も考えるが X 線の場合には  $n = 1$  とする。

### 3.3 Ewald の作図方法

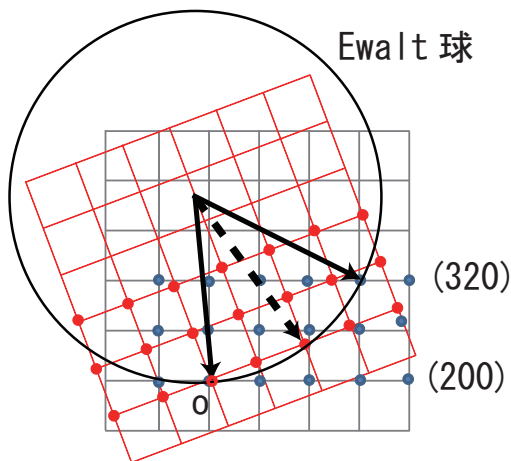


図 11: Ewald の作図方法: 2 次元的に描くと円になるが実際には球である。

Ewald の作図法: Bragg の条件を満たす原子面と入射波の波動ベクトルとの関係を逆格子空間で示す方法である。左図は逆格子の任意の点を原点  $O$  とし、入射ベクトル  $|\vec{k}_{in}| = 2\pi/\lambda$  の終点をこの原点  $O$  に合わせ、半径  $|k|$  の Ewald 球を描き紙面に投影したものである。したがって、ここでは球ではなく円となっている。格子が水平の位置にある場合には球は原点以外の逆格子点 (320) (格子面 (320) のことである。) と交わっている。この時、球の中心から (320) に伸ばした散乱されたベクトル  $\vec{k}_{out}$  を引く。  $\vec{k}_{out} - \vec{k}_{in} = \vec{G}$  を満たすので、Bragg の法則を満たしていることが分かる。この 2 つのベクトルの始点が変わる Ewald 球の中心は  $\vec{G}$  の垂直二等分線上にある。

(200) 面からの Bragg 反射を観測するためには、逆格子点を原点  $O$  を中心に反時計回りに逆格子点 (200) と交わるまで Ewald 球を回転させる。この時散乱されたベクトル  $\vec{k}_{out}$  は図中の破線となり散乱角が変化したことが分かる。これは Bragg の式  $2d \sin \theta = n\lambda$  で格子面間隔  $d$  が異なると散乱角が変わることを意味している。

### 3.4 Laue 方程式

$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$  の持つ意味を考えてみよう。

両辺に、左からそれぞれ  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  を掛けると、以下の 3 つの式が得られる。

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} &= \vec{a}_1 \cdot \mathbf{G} = 2\pi v_1 \\ \vec{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} &= \vec{a}_2 \cdot \mathbf{G} = 2\pi v_2 \\ \vec{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} &= \vec{a}_3 \cdot \mathbf{G} = 2\pi v_3 \end{aligned}$$

それぞれの式は  $\Delta \mathbf{k}$  との内積が一定の値となるということを表している。



### 3.5 散乱波の強度

位置  $r$  の電子 1 個からの散乱波の振幅は

$$f' = f_0 e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = f_0 e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$r$  離れた P 点の電子密度を  $n(r)$  とすると、

$$f' = n(r) f_0 e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

全ての場所からの散乱を足し合わせると、

$$F = \int_{\text{結晶全体}} n(r) f_0 e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad d\mathbf{r} = dx dy dz \equiv dV$$

結晶の電子密度  $n(r)$  は周期関数であるから、 $n(\vec{r}+\vec{T}) = n(\vec{r})$ 、 $\vec{T}$  は基本並進ベクトル 電子密度  $n(r)$  をフーリエ級数展開すると

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad n_G = \frac{1}{V_c} \int_{\text{cell}} n(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV \quad (4)$$

$$\therefore F = \int n(\vec{r}) f_0 e^{i\vec{\Delta k}\cdot\vec{r}} dV \quad k + \Delta k = k' \quad (5)$$

$$= \int \sum_G n_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \cdot f_0 e^{-i\vec{\Delta k}\cdot\vec{r}} dV \quad (6)$$

$$= \sum_G \int n_G e^{i(\vec{G}-\vec{\Delta k})\cdot\vec{r}} dV \quad (7)$$

$\Delta\vec{k} = \vec{G}$  のとき、ラウエ条件を満たす。

#### 3.5.1 基本単位格子による散乱

単位格子内の中に  $s$  個の原子が含まれている場合について考える。単位格子内の電子密度分布  $n(\vec{r})$  は単位格子内の  $j$  番目の原子に属する電子密度分布  $n_j(\vec{r}_j)$  を用いて、

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j), \quad \vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$$

と表すことにする。

$\vec{\rho}$  は原子を原点 (始点) とする位置ベクトル、

$$S_{\vec{G}} = \sum_j \int_{\text{cell}} n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV \quad (8)$$

$$= \sum_j \int_{\text{cell}} n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} dV \quad \because \vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j \quad (9)$$

$$= \sum_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \int_{\text{cell}} n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} dV, \quad \text{下線部を } f_j \text{ と置く} \quad (10)$$

$$= \sum_j f_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j}, \quad f_j \text{ は } j \text{ 番目の原子の散乱因子} \quad (11)$$

$f_j$  は原子形状因子 (atomic form factor) 或いは原子散乱因子 (atomic scattering factor) と呼ばれる。

単位格子内の  $j$  番目の原子の位置を  $\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$ 、逆格子ベクトルを  $G(\vec{hkl}) = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  とする。

$$\vec{G}\cdot\vec{r}_j = (hb_1 + kb_2 + lb_3)(x_j a_1 + y_j a_2 + z_j a_3) \quad (12)$$

$$= 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (13)$$

$$S(hkl) = \sum_j f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (14)$$

$S(hkl)$  を構造因子 ( *structure factor* ) と呼ぶ。

結晶格子による散乱強度は

$$I = S \cdot S^*, \quad * \text{ 複素共役 (complex conjugate)}$$

### 3.5.2 有限の大きさを持った結晶格子からの散乱

実際 (現実) の結晶は有限の大きさを持ち、多数の単位格子からなる。

単位格子が  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  の方向に、それぞれ  $N_1, N_2, N_3$  個積み重なった結晶からの散乱波の強度を計算してみよう。

$\vec{R} = v_1 \vec{a}_1 + v_2 \vec{a}_2 + v_3 \vec{a}_3$ ,  $\vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$  とする。

$$\begin{aligned} A(\vec{G}) &= \int_{\text{結晶}} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV \\ &= \sum_{v_1=0}^{N_1-1} \sum_{v_2=0}^{N_2-1} \sum_{v_3=0}^{N_3-1} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}} \times \int_{\text{単位格子}} n(\vec{r}') e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}'} dV' \\ &= \sum_{v_1=0}^{N_1-1} \sum_{v_2=0}^{N_2-1} \sum_{v_3=0}^{N_3-1} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}} \times S(\vec{G}) \end{aligned}$$

第 1 項を  $L(hkl)$  と置くと

$$\begin{aligned} L(hkl) &= \sum_{v_1=0}^{N_1-1} \sum_{v_2=0}^{N_2-1} \sum_{v_3=0}^{N_3-1} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}} \\ &= \sum_{v_1=0}^{N_1-1} e^{-i2\pi h v_1} \cdot \sum_{v_2=0}^{N_2-1} e^{-i2\pi k v_2} \cdot \sum_{v_3=0}^{N_3-1} e^{-i2\pi l v_3} \end{aligned}$$

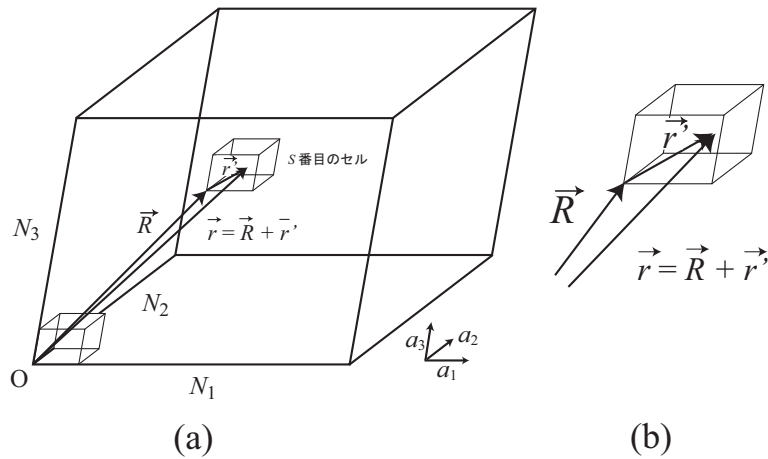


図 12: 結晶並進ベクトルとユニットセル内の座標との関係: (a) ユニットセル  $N = N_1 \times N_2 \times N_3$  個からなる結晶 (b) 拡大図

$$\begin{aligned} \sum_{v_1=0}^{N_1-1} e^{-i2\pi h v_1} &= \frac{1 - e^{-i2\pi N_1 h v_1}}{1 - e^{-i2\pi h v_1}} \\ &= \frac{e^{-i\pi N_1 h}}{e^{-i\pi h}} \cdot \frac{e^{i\pi N_1 h} - e^{-i\pi N_1 h}}{e^{i\pi h} - e^{-i\pi h}} \\ &= e^{-i\pi(N_1-1)h} \cdot \frac{\sin \pi N_1 h}{\sin \pi h} \end{aligned}$$

<sup>2</sup> 故に、

$$La(hkl) = e^{-\pi(N_1-1)h} \cdot e^{-\pi(N_2-1)k} \cdot e^{-\pi(N_3-1)l} \\ \times \frac{\sin \pi N_1 h}{\sin \pi h} \cdot \frac{\sin \pi N_2 k}{\sin \pi k} \cdot \frac{\sin \pi N_3 l}{\sin \pi l}$$

散乱波の強度は  $I(hkl)$  は  $|e^{i\pi(N_1-1)h}| = 1$  であるから、

$$I(hkl) \propto |L|^2 \\ = \frac{\sin^2 \pi N_1 h}{\sin^2 \pi h} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 k}{\sin^2 \pi k} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 l}{\sin^2 \pi l}$$

これを Laue 関数と呼ぶ。  $h, k, l$  については同じ形があるので、  $h$  について、式の変形を示す。

$$La(h) = N_1^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi N_1 h}{(\pi N_1 h)^2} \cdot \frac{(\pi h)^2}{\sin^2 \pi h}$$

図 2 に示すように、  $La(h)$  は  $h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  のとき  $N_1^2$  であり、  $h = \pm \frac{1}{N_1}, \pm \frac{2}{N_1}, \dots$  のとき 0 である。

### 3.6 原子散乱因子 (atomic scattering factor)

$$f_i = \int_{\text{cell}} n_j(\rho) e^{-\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}} dV \quad (15)$$

原子核の周りの電子は球対称に分布していると仮定すると、距離  $r$  の関数として  $n(\rho) \rightarrow n(\rho)$  と見なせる。

$$f_j = \int_0^\infty d\rho \int_0^\pi \rho d\theta \int_0^{2\pi} n(\rho) e^{-iG\rho \cos \theta} \rho \sin \theta d\phi \\ = \int_0^\infty 2\pi \rho^2 d\rho n(\rho) \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{-iG \cdot \cos \theta} \\ = \int_0^\infty 2\pi \rho^2 n(\rho) d\rho \left[ \frac{e^{-iG\rho \cos \theta}}{-G\rho \cos \theta} \right]_{-1}^1 \\ = \int_0^\infty 2\pi \rho^2 n(\rho) \left( \frac{e^{iG\rho}}{G\rho} - \frac{e^{-iG\rho}}{G\rho} \right) \\ = \int_0^\infty 4\pi \rho^2 \frac{\sin(G\rho)}{G\rho} d\rho \quad (16)$$

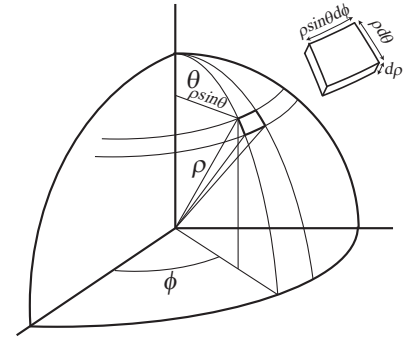


図 14: 原子散乱因子:極座標

入射 X 線の波長とは関係なく、  $\rho \rightarrow r$  (一般に  $r$  とする)  $n(r)$  は電子の波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  を用いて  $n(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$  と表される。それぞれの金属 (元素) の  $f$  は International Table に掲載されている。  $G\rho = 0$  つまり散乱角が 0 のとき、  $n(\rho) = Z$  である。

### 3.7 消滅則 (Extinction rule)

消滅則を理解するために、立方格子を例にして消滅則について示す。

$$S(hkl) = \sum_j f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

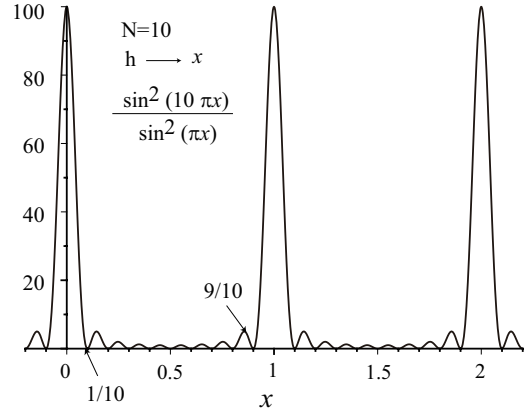


図 13: Laue 関数

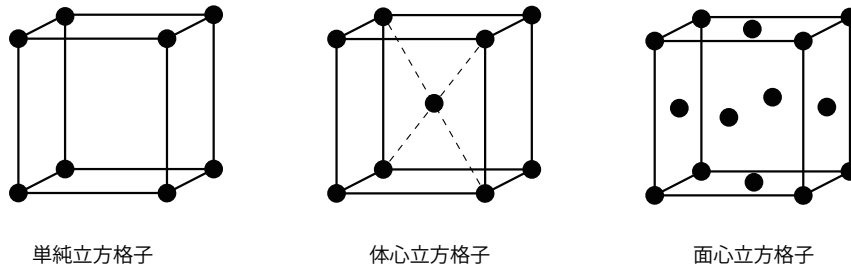


図 15: 立方格子の消滅則

$f_j$  は  $j$  番目の原子の原子散乱因子である。 $S(hkl)$  を求めるには、それぞれの原子の座標が必要となる。

[A] 体心立方格子【原子の位置  $(0,0,0)$ 】

結晶の周期性を考慮する、或いはユニットセルの中の座標は  $(0 \leq x_j, y_j, z_j < 1)$  であることから、ユニットセル内の原子は 1 個となる。原子の原子散乱因子を  $f$  とすると

$$\text{故に、} S(hkl) = fe^0 = f$$

$hkl$  に関係なく一定の値となるので、消滅則はないことになる。

[B] 体心立方格子【原子の位置  $(0,0,0), (1/2, 1/2, 1/2)$ 】

原子の種類は 1 種類するとき、原子散乱因子を  $f$  とすると

$$S(hkl) = f[1 + e^{-i\pi(h+k+l)}]$$

$$S(hkl) = \begin{cases} 0 & h+k+l = \text{odd} & 2n+1 \\ 2f & h+k+l = \text{even} & 2n \end{cases}$$

[C] 面心立方格子【原子の位置  $(0,0,0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$ 】

[A] と同様に

$$S(hkl)_{fcc} = f[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}]$$

$$S(hkl) = \begin{cases} 4f & h, k, l \text{ 全てが偶、あるいは全てが奇} \\ 0 & h, k, l \text{ いずれか 1 つだけ偶、あるいは奇} \end{cases}$$

[D] NaCl 構造 (面心立方構造) 【原子の位置

Na:  $(0,0,0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$

Cl:  $(0,0,1/2), (1/2, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0)$ 】

NaCl 構造は面心立方格子に属している。NaCl を基底と考えて、面心立方格子の格子点に張り付けると NaCl の結晶ができる。

$$S(hkl) = f_{Na}(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}) \tag{17}$$

$$+ f_{Cl}e^{-i\pi l}(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}) \tag{18}$$

$$= (f_{Na} + f_{Cl}e^{-i\pi l})(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}) \tag{19}$$

$$= \begin{cases} 4(f_{Na} + f_{Cl}) & hkl \text{ 全てが偶} \\ 4(f_{Na} - f_{Cl}) & hkl \text{ 全てが奇} \\ 0 & \text{偶、奇が混ざっている} \end{cases} \tag{20}$$

<sup>2</sup>公比  $r$  の等比級数は初項を  $a_0$  とすると、第  $n$  項は  $a_n = a_0 r^{n-1}$  となり、 $N$  項までの和は  $S_N = \frac{a_0(1-r^N)}{1-r}$  ( $r \neq 1$ )、無限等比級数のときには  $S = \frac{a_0}{1-r}$  ( $|r| < 1$ ) である。

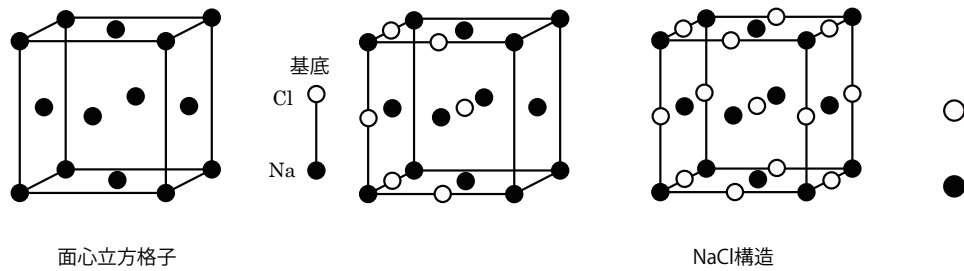


図 16: NaCl 構造

注目すべきところは、面心立方格子の構造因子  $S(hkl)_{fcc}$  を因子としてくることが出来る点である。

[E] ダイヤモンド構造 (面心立方構造) 【原子の位置  
 $(0,0,0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$   
 $(1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 1/4), (3/4, 1/4, 3/4), (1/4, 3/4, 3/4)$ 】

NaCl 構造と同様に考えると、位置  $(0,0,0)-(1/4,1/4,1/4)$  にある 2 個の炭素 C を基底と考えると、格子点に張り付けると面心立方格子のダイヤモンド構造が出来る。

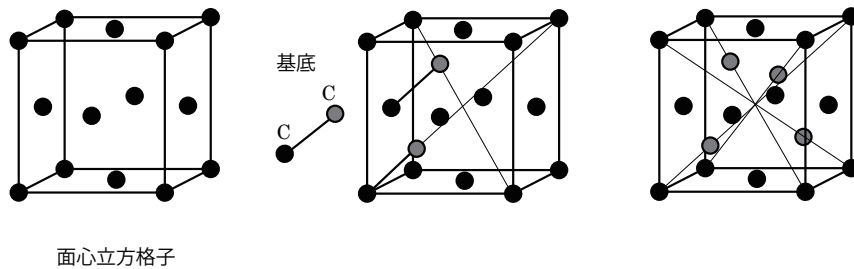


図 17: ダイヤモンド構造

$$S(hkl) = f_c(1 + e^{-i\pi(h+k+l)/2})(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}) \quad (21)$$

$$= \begin{cases} 8f_c & h+k+l = 4m \\ 4(1 \pm i)f_c & h+k+l = 4m \pm 1 \\ 0 & h+k+l = 4m \pm 2 \end{cases} \quad (22)$$

## 4 結晶による回折

### 4.1 温度因子 (熱振動による効果)

原子は結晶格子の中で熱平衡位置の周りで熱振動している。(およそ、 $10^{13}\text{Hz} < X$  線の電場の振動数  $10^{18}\text{Hz}$ ) この熱振動のために、原子の電子密度分布は広がることになる。一方、回折強度は、時刻における原子の変位に依存する。

$j$  番目の原子の位置を  $\mathbf{r}_j$ 、時刻  $t$  での平衡位置からの微小な変位を  $\mathbf{u}_j$  とすると時刻  $t$  での原子の位置は、

$$\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j(t)$$

$$\begin{aligned} F(\mathbf{G}) &= \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}_j+\mathbf{u}_j)} \\ &= \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \{1 - i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j - \frac{1}{2}(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^2 + \dots\} \end{aligned}$$

構造因子  $F(\mathbf{G})$  は時間平均を取る（振動の 1 周期について平均すると）と

$$\begin{aligned} \langle F(\mathbf{G}) \rangle &= \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \{1 - \frac{1}{2}\langle(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^2\rangle\} \\ &= \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-\frac{1}{2}\langle(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^2\rangle} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_j &\equiv \frac{1}{2}\langle(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^2\rangle = \frac{1}{2}\left(2\cdot\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta\right)^2 u_{j\perp}^2 \\ &: u_{j\perp}^2 // \mathbf{G} \text{ であり反射面に垂直な成分,} \\ &= 8\pi^2 \langle u_{j\perp}^2 \rangle \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \quad \therefore B_j = 8\pi^2 \langle u_{j\perp}^2 \rangle \quad \text{とおくと} \\ &= B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \end{aligned}$$

散乱強度における熱振動からの寄与は

$$(e^{-\frac{1}{2}\langle(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}_j)^2\rangle})^2 = (e^{-M_j})^2 = e^{-2M_j}$$

この効果をデバイワラー因子 (Debye - Waller factor) 或いは 単に温度因子と呼ぶ。また、 $B$  は温度パラメータと呼ぶ。

【参考】温度因子は原子の熱振動振幅の温度変化に依存する。

$$\begin{aligned} M &= B \left(\frac{\sin\theta_B}{\lambda}\right)^2 \\ &= \frac{6h^2T}{m_a k \Theta^2} \left\{ \phi(x) + \frac{x}{4} \right\} \left(\frac{\sin\theta_B}{\lambda}\right)^2 \\ \phi(x) &= \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi; \quad x = \frac{\Theta}{T} \end{aligned}$$

【熱振動が等方的でないとき (異方的)】

$M_j = h^2 B_j^{11} + k^2 B_j^{22} + l^2 B_j^{33} + 2kl B_j^{23} + 2lh B_j^{31} + 2hk B_j^{12}$   
熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering TDS) と呼ばれる。

## 4.2 回折現象とフーリエ変換

構造因子は

$$A(\mathbf{G}) \equiv \int_{\text{散乱体}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

電子密度のフーリエ変換である。つまり

$$\rho(\mathbf{r}) \longrightarrow A(\mathbf{G})$$

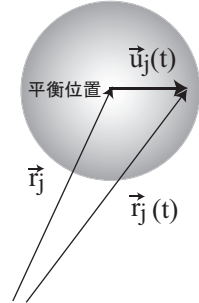


図 18: 温度因子: 熱振動により原子位置の変位  $\mathbf{u}_j$  を考慮する。

表 2: 散乱体の電子密度分布

原子	$\rho(\vec{r})$	原子散乱因子	$f(\vec{G})$
単位格子	$\rho(\vec{r}) \equiv \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$	構造因子	$S(\vec{G})$
結晶	$\rho(\vec{r}) \equiv \sum_l \delta_l(\vec{r} - \vec{r}_l) \otimes \rho(\vec{r})$	結晶	$C(\vec{G})S(\vec{G})$

これまでは、理想的な散乱を扱ってきました。実際の測定においては、散乱 X 線の強度は検出器を含む測定器の分解能に注意する必要があります。

理想的な散乱波の強度を  $f(x)$ ，測定器の分解能である装置関数を  $g(x)$  とすると、観測される強度  $h(x)$  は、図 19 に示すように  $g(x)$  により散乱強度  $h(x)$  は幅が広がる。

一般的なコンボリューション（畳み込み）の式は以下になる。

$$f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)$$

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_l \delta_l(\vec{r} - \vec{r}_l) \otimes \rho(\vec{r}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_l \delta(\vec{R} - \vec{r}_l) \rho(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{R} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_l \delta_l(\vec{r} - \vec{r}_l) &\rightarrow C(\vec{G}) \\ \rho(\vec{r}) &\rightarrow S(\vec{G}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F[f(x) \otimes g(x)] &= F[f(x)]F[g(x)] \\ \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{v_c} \sum_{\vec{G}} F(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \\ F(\vec{G}) &= \int_{unitcell} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \int_{unitcell} \left( \frac{1}{v_c} \sum_{\vec{G}'} F(\vec{G}') e^{i\vec{G}' \cdot \vec{r}} \right) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \frac{1}{v_c} \sum_{\vec{G}'} F(\vec{G}') \int_{unitcell} e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= F(\vec{G}) \quad G' = G \end{aligned}$$

であるためには、 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} = v_c \delta_{G',G}$  であることが必要。

$F(\vec{G})$  : は複素数なので、 $F(\vec{G}) = |F(\vec{G})| e^{i\alpha(\vec{G})}$  (絶対値 × 位相) と書ける。X 線回折実験より  $|F(\vec{G})|$ 、 $\alpha(\vec{G})$  が得られると、 $F(\vec{G}) \rightarrow \rho(\vec{r})$  が求まる。これをフーリエ合成と呼ぶ。

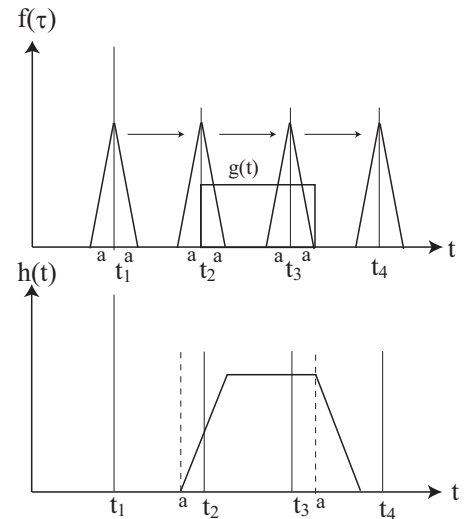


図 19:  $f(\tau)$  散乱強度、 $g(t)$  装置関数、コンボリューション関数  $h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) \otimes g(t - \tau) d\tau$