

# 基礎結晶学

1 結晶とは何か (単位胞／単位格子と基本構造)

2 対称性とブラベー格子

3 七つの結晶系、格子定数

4 二次元ブラベー格子

5 格子のスタッキング、典型的な結晶の形

6 ミラー指数その1：結晶における方向の記述

7 ミラー指数その2：六方晶におけるミラー指数

8 面間隔の求め方

9 格子欠陥 (原子空孔と転位) ・ 多結晶体

10 X線の発生法・特性X線について

11 ブラッグの条件と面の間隔

12 粉末X線回折による格子定数の求め方

13 (単結晶による解析)

14 ステレオ投影と極点図

15 まとめ

ここまで  
終了

本日の内容。都合により、「ブラッグの条件簡易版」を先に話します。

## 到達目標

☆ 結晶を七つの結晶系に分類できる (14のブラベー格子についても理解する)

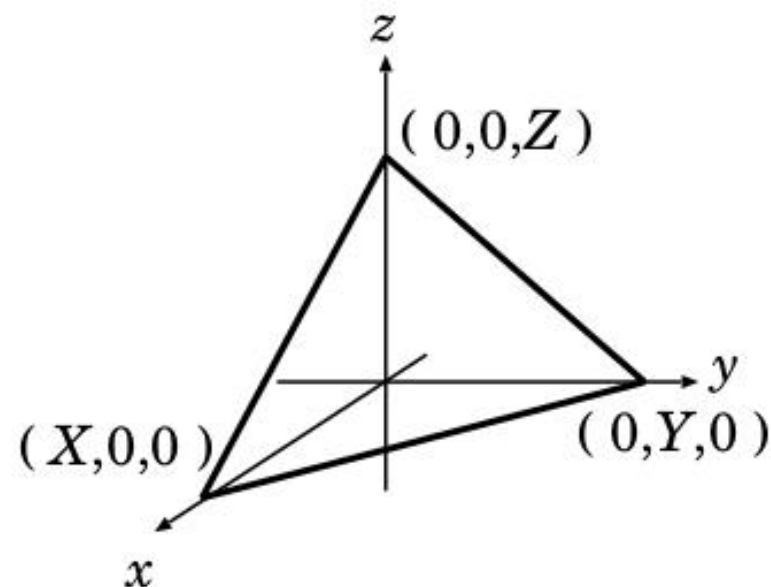
☆ 格子定数の記述ができ、与えられたミラー指数の面について、間隔を計算できる

☆ 種々の結晶について、粉末X線回折図に出現するピーク的位置が計算できる

# 復習

## 平面と原点の距離

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{X^2} + \frac{1}{Y^2} + \frac{1}{Z^2}$$



## (hkl)面の間隔

直方晶  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

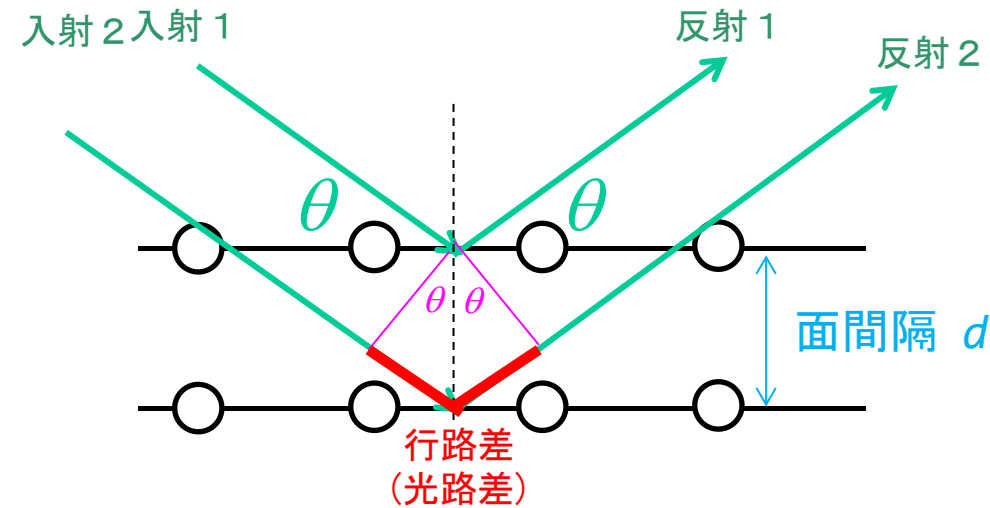
正方晶  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

六方晶  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

立方晶  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

# Bragg(ブラッグ)の式

格子面はX線をハーフミラーのように反射する

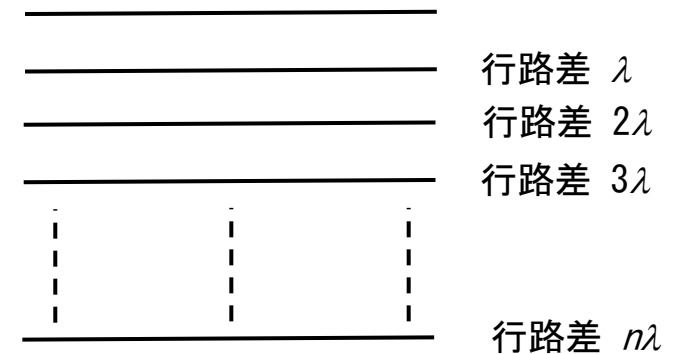


入射角=反射角=  $\theta$  とすると、  
経路 1 と 2 の行路差  $\Delta$  は

$$\Delta = 2d \sin \theta$$

反射 1 と 2 が強め合う条件  $\Delta$  が 波長  $\lambda$  の整数倍  $2d \sin \theta = n \lambda$

$n=1, 2, 3, 4, \dots$  と変化させることと、格子面を等間隔  $d$  で 2枚目、3枚目、4枚目  $\dots$  のように重ねることとは同じ。したがって、実際には  $n=1$  の場合だけを考えれば充分である。



$$2d \sin \theta = \lambda$$

**Bragg の式**

# 立方晶

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \leq 1$$

$$S = h^2 + k^2 + l^2 \leftarrow \text{整数}$$



①  $\theta$ : 特定の値しかとれない

②  $h, k, l$  には上限がある

格子の長さ  $a$  が

$\lambda/2$  より小さいなら

$\theta$  に解は無い

$S$  のとり得る値にも特徴がある

$S$	$hkl$
1	100
2	110
3	111
4	200
5	210
6	211
(7)	none
8	220
9	221 300
10	310
11	311
12	222
13	320
14	321
(15)	none

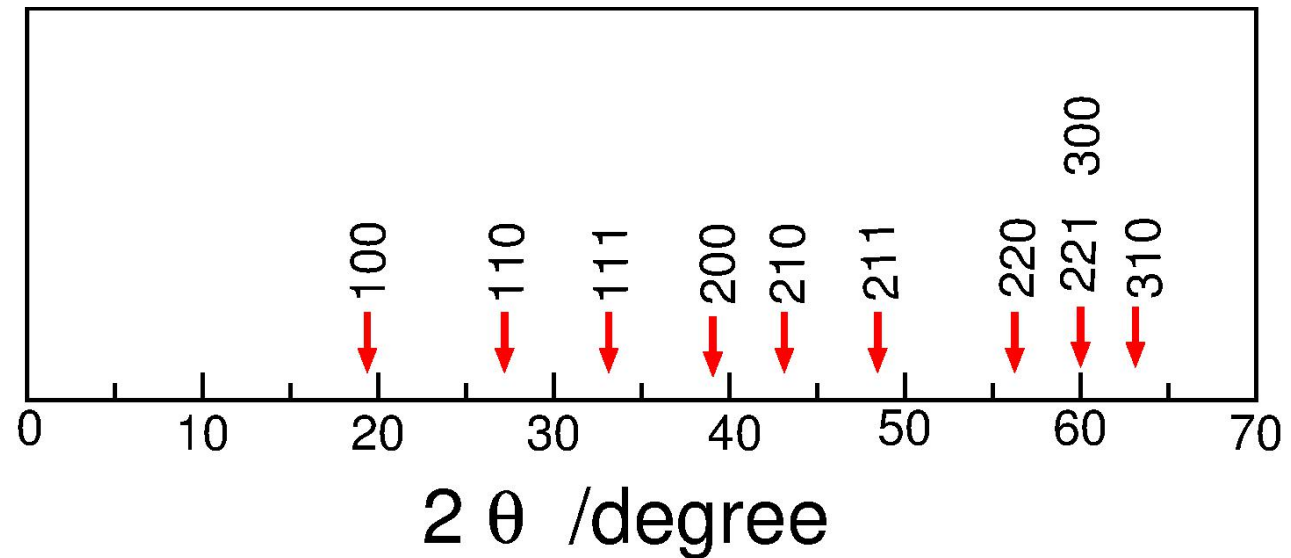
面間隔から説明しているのも、 $\{hkl\}$ と書いてもよさそうなものであるが、厳密に言うとこれは「面」とは別の考え方から導かれる。したがって、カッコ{}はつけないのが流儀。(詳細は後の講義で)

# 立方晶

$a = 3 \times \lambda$  の結晶について、

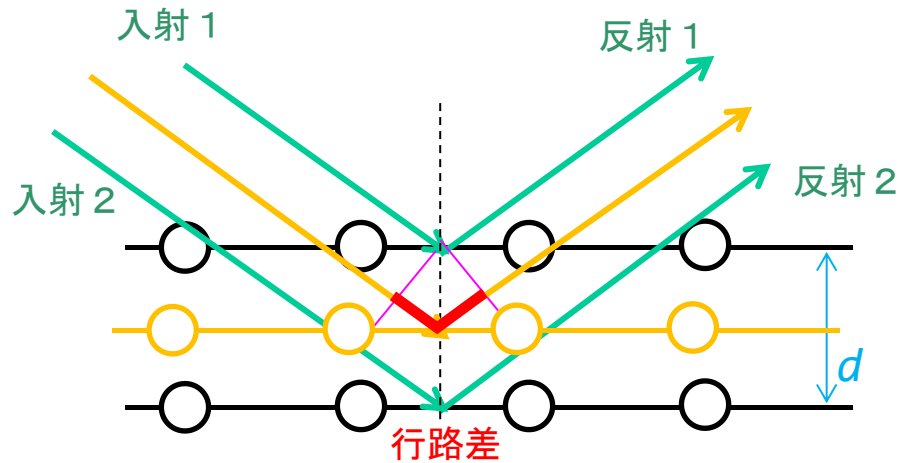
どの角度に観測されるか、70度までの範囲で計算してみる

$S$	$hkl$	$2\theta$ /degree
1	100	19.189
2	110	27.267
3	111	33.559
4	200	38.943
5	210	43.763
6	211	48.191
(7)	none	
8	220	56.253
9	221 300	60.000
10	310	63.614



強度についてはまだ不明であるが、  
角度については、格子定数だけを用いても  
ここまで判る(詳細は次回以降)。

# 強め合う 2 枚の面の真ん中に同じ面を挿入すると 反射は完全に消える



行路差が半波長になるため、  
干渉して消える。



複合格子では、いくつかの  
反射ピークが消滅する

## 消滅則

面心立方なら、 $h, k, l$  が奇数・偶数混在

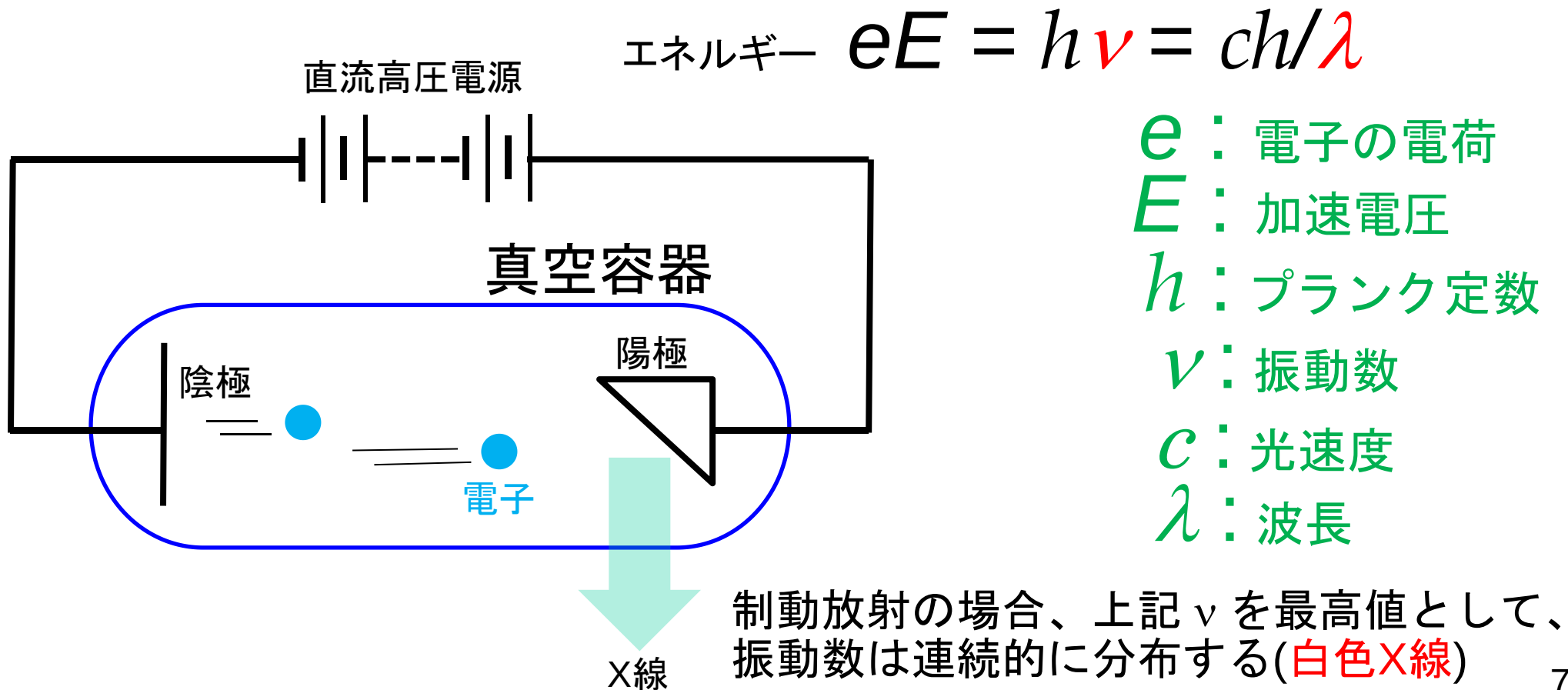
体心立方なら、 $h+k+l$  が奇数

詳細は次週以降(重要!)

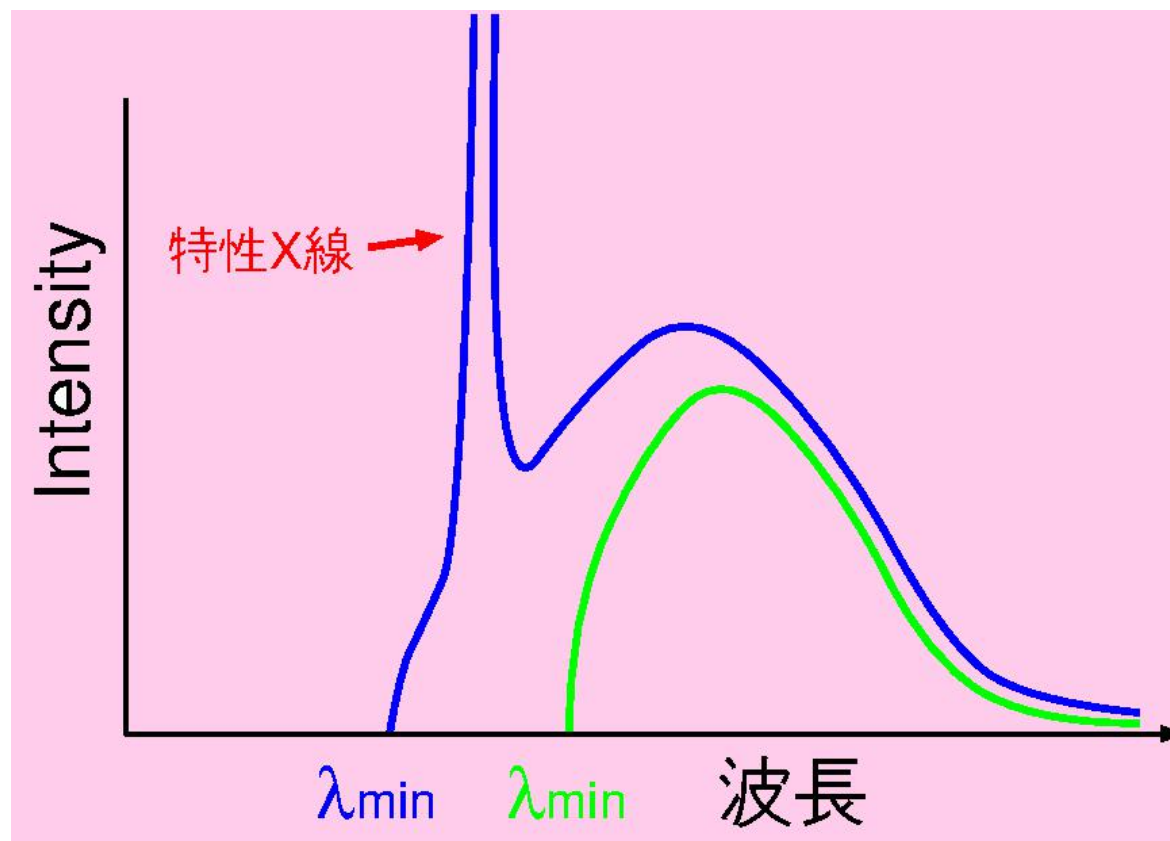
# 1. X線の発生方法

X線は、光と同じく**電磁波**である。  
ただし、可視光よりも波長は短い(3桁ほど小さい)。

真空中・直流高電圧による放電を行うと、  
加速された電子が陽極に衝突する際に、衝突時の  
運動エネルギーと同じエネルギーを持つ光子  
(電磁波)に変換される(**制動放射**)。



# 制動放射によるX線のスペクトル



緑のスペクトル：白色X線（加速電圧が不十分な場合）

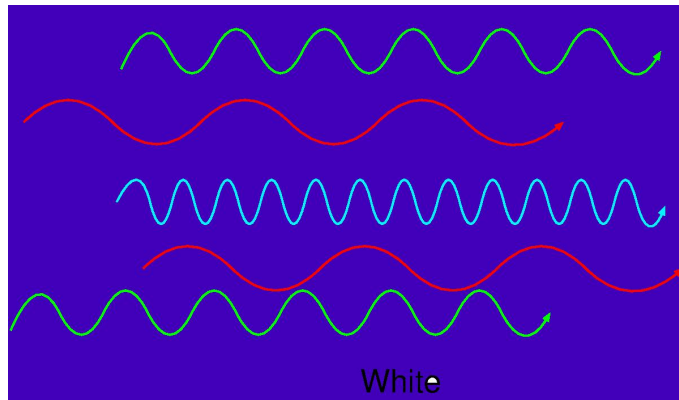
青のスペクトル：白色X線＋特性X線（加速電圧が適正）

X線回折では、特性X線を使用する。白色部分に比べて格段に強度が高く、波長はほぼ単一（つまり「単色」）である。

$\lambda_{\min}$  は加速電圧だけで決まる



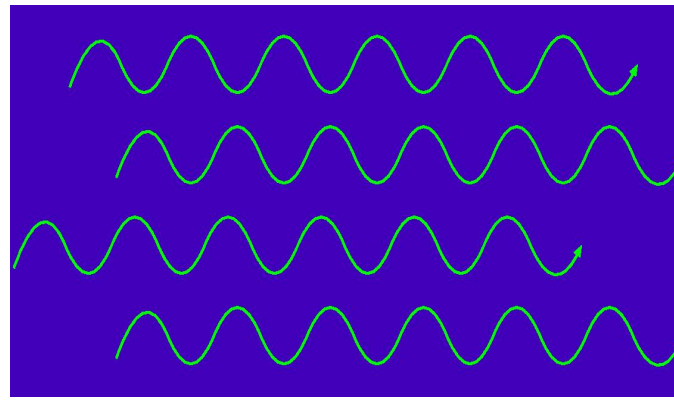
# 単色光と白色光



## 白色光

種々の波長の光が混じっている

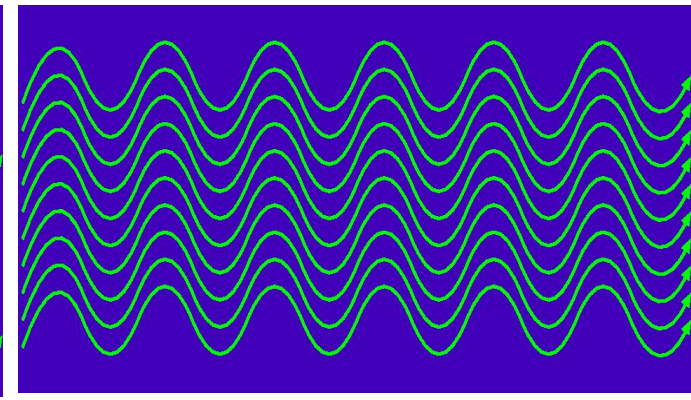
太陽光など



## 単色光

波長は一定であるが、一般に、位相は揃っていない

発光ダイオードなど



## コヒーレント光

波長が一定で、位相も揃っている

レーザー

粉末X線回折では**単色X線**を使用する。「コヒーレント光」は特殊な手段を用いないと、得ることは困難。

(→レーザーの詳細は3年の選択科目「材料量子論」で)

# 使用する特性X線の波長はどの程度？

結晶の単位格子の大きさより少し小さい波長のX線を選ぶ

長すぎると結晶格子の情報が得られない  
短すぎると、回折線がたくさん出すぎて、解析が難しい

よく使用される特性X線とその波長

Cuの $K\alpha$ 線<sup>[1]</sup> : 0.15418 nm

Moの $K\alpha$ 線 : 0.07107 nm

Agの $K\alpha$ 線 : 0.05609 nm

[1] 厳密には、非常に波長に近い2本の線( $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ )に分かれてゐる

# 波長の計算

---

$$eE = h\nu = ch/\lambda$$

$E$  : 加速電圧

$e$  : 電子の電荷 =  $1.6021 \times 10^{-19}$  [C]

$h$  : プランク定数 =  $6.6261 \times 10^{-34}$  [J · s]

$c$  : 光速度 =  $3.0 \times 10^8$  [m/s] 正確な値は  $299792458$  [m/s]  
→ (肉喰うな！急に横は...)

---

## 講義時間内演習

問 1

$E = 40\text{kV}$ 、 $200\text{kV}$ 、 $300\text{kV}$  で加速した電子の制動放射による線の波長を計算せよ。

# 時間内演習：おまけ (この問題は結晶学の範囲外です)

---

$$eE = h\nu = ch/\lambda$$

$E$  : 加速電圧

$e$  : 電子の電荷 =  $1.6021 \times 10^{-19}$  [C]

$h$  : プランク定数 =  $6.6261 \times 10^{-34}$  [J · s]

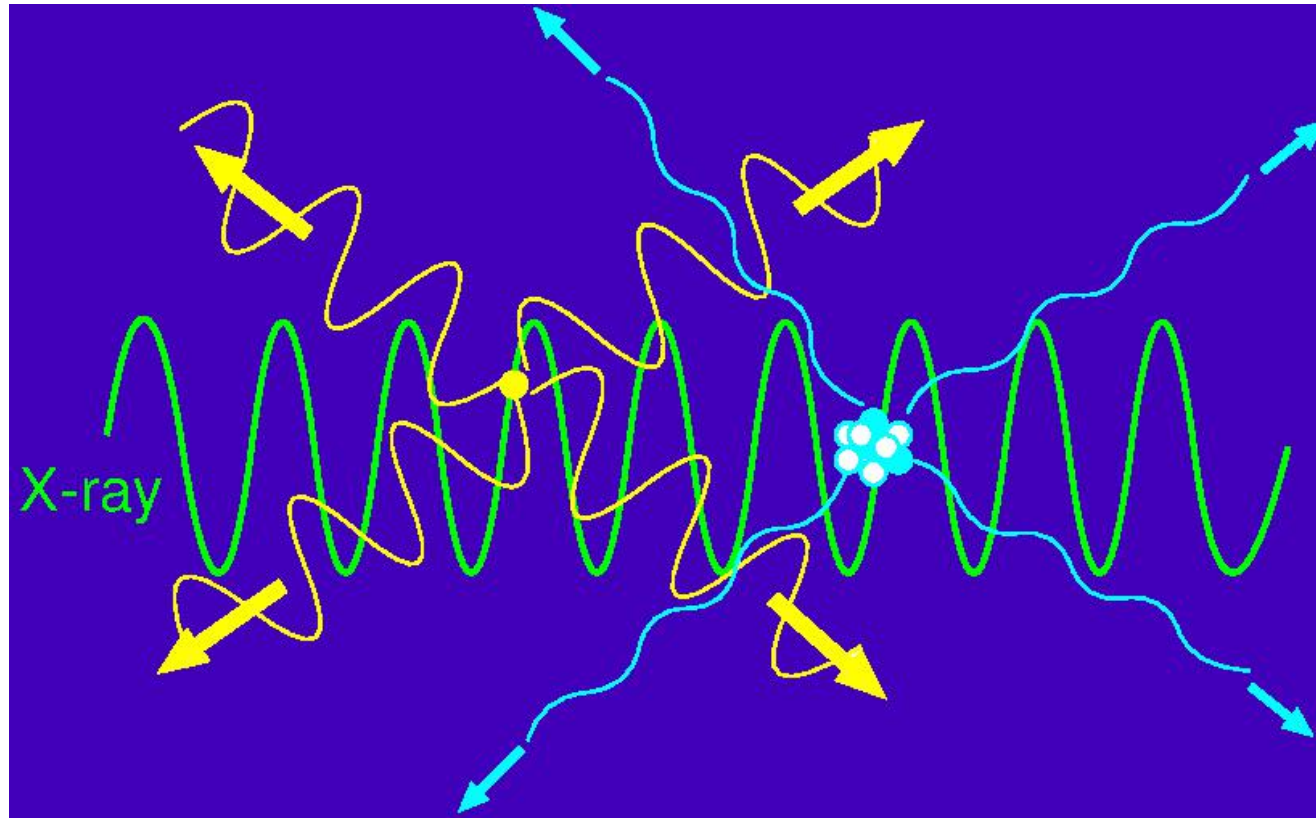
$c$  : 光速 = 「肉喰うな。急に横は...」

$m$  : 電子の質量 =  $9.109 \times 10^{-31}$  [kg]

---

問 2 前スライド問 1 における電子の速度を計算せよ。  
( $E = 40\text{kV}$ 、 $200\text{kV}$ 、 $300\text{kV}$  で)

# X線の散乱 : 散乱源は電子である



X線が結晶に入ると、電場によって原子核と電子が加速され、X線と同じ振動数で振動することにより、電磁波を四方八方に放出する。ただしその強度は方向に依存する。  
→これが「散乱」

電子は原子核より軽くて動きやすい。このため、電子による散乱は原子核による散乱より圧倒的に大きい。散乱強度の原因の大半は電子によるものである。