

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)

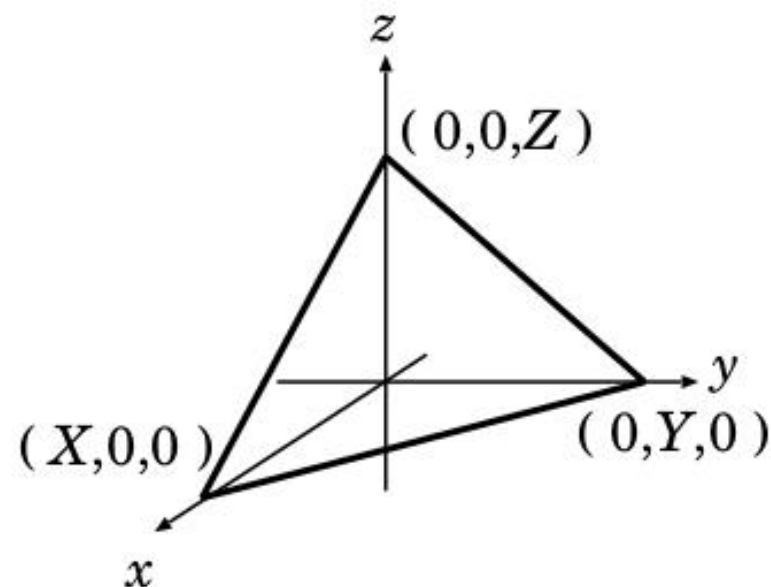
☆ 格子定数の記述ができ、与えられたミラー指数の面について、間隔を計算できる

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

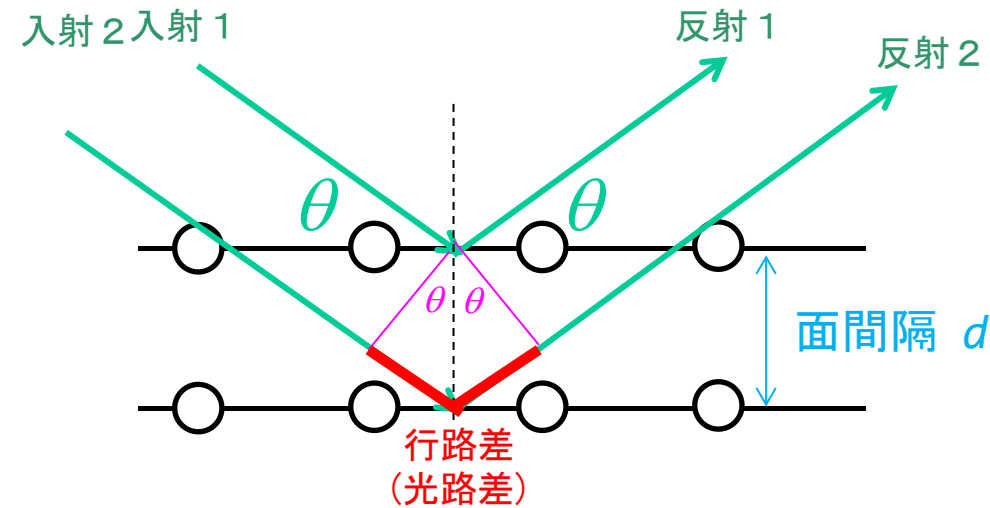
正方晶 $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

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

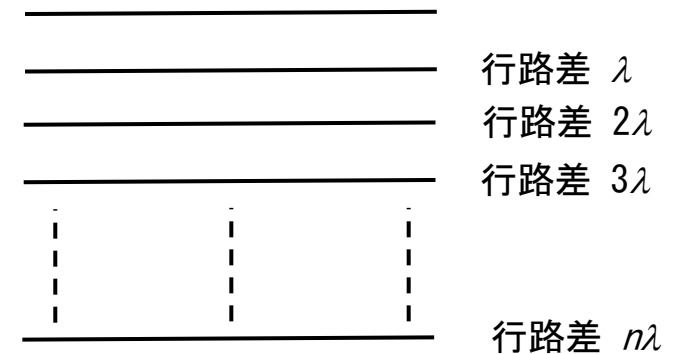


入射角=反射角= θ とすると、
経路 1 と 2 の行路差 Δ は

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

反射 1 と 2 が強め合う条件 Δ が 波長 λ 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 θ : 特定の値しかとれない
- ② h, k, l には上限がある
 a が $\lambda/2$ より小さいなら
 θ 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

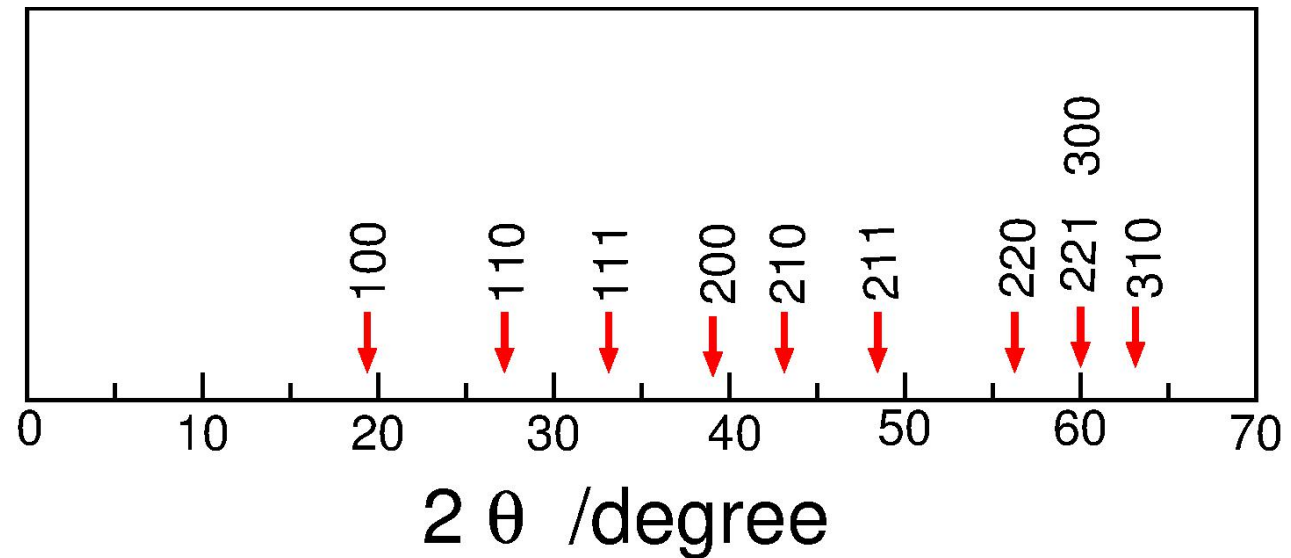
面間隔から説明しているのも、 $\{hkl\}$ と書いてもよさそうなものであるが、厳密に言うとこれは「面」とは別の考え方から導かれる。したがって、 $\{\}$ はつけないのが流儀。
(詳細は後の講義で)

立方晶

$a = 3 \times \lambda$ の結晶について、

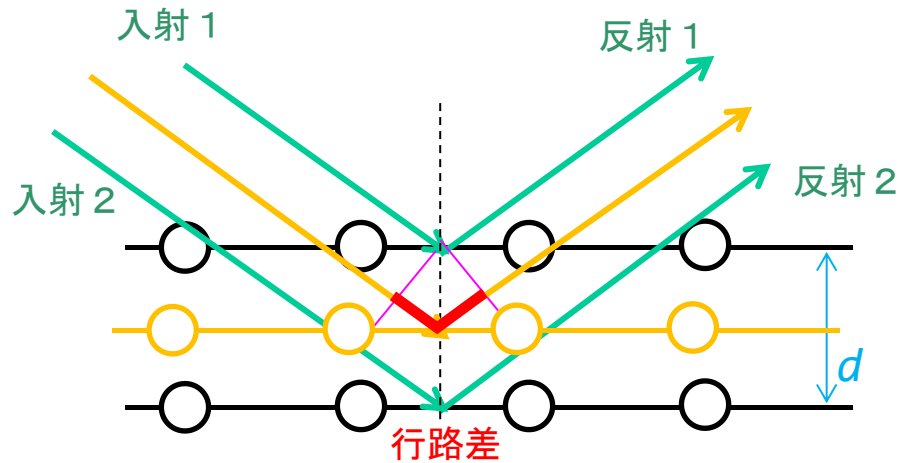
どの角度に観測されるか、70度までの範囲で計算してみる

S	hkl	2θ /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

面心格子なら、 h, k, l が奇数・偶数混在であればピークは出ない

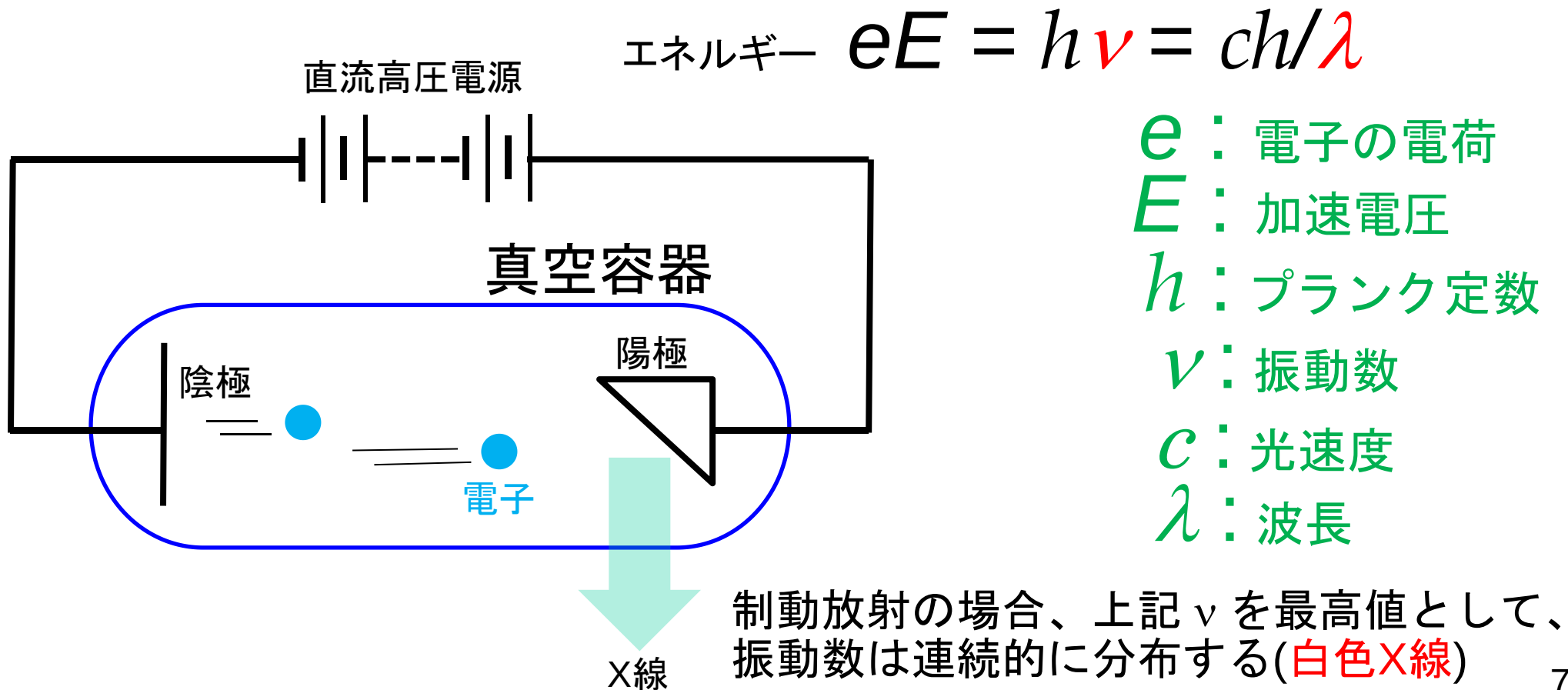
体心格子なら、 $h+k+l$ が奇数であればピークは出ない

詳細は次週以降(重要！)

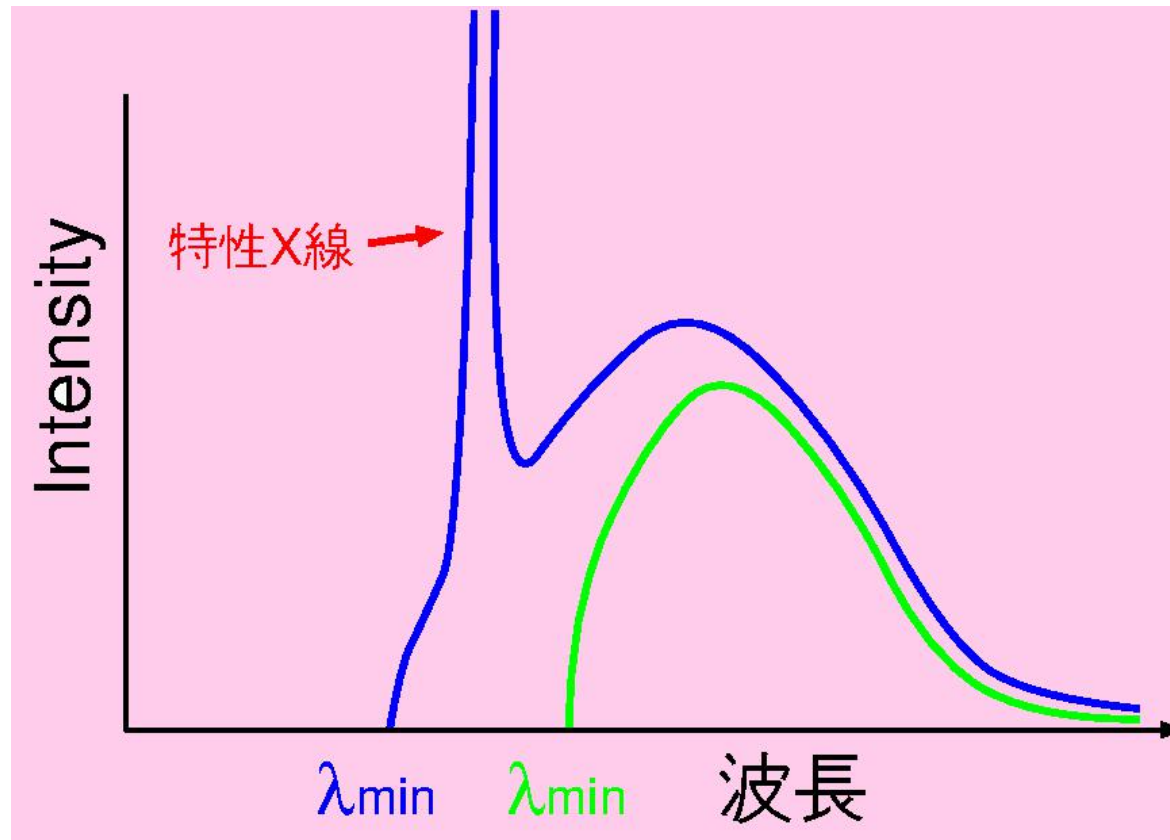
1. X線の発生方法

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



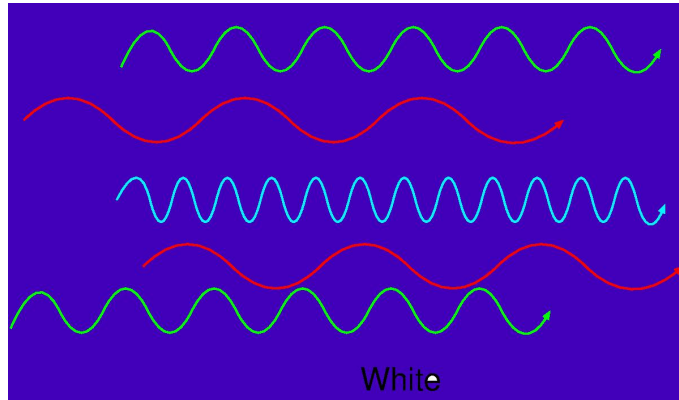
緑のスペクトル：白色X線（加速電圧が不十分な場合）

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。

λ_{\min} は加速電圧だけで決まる

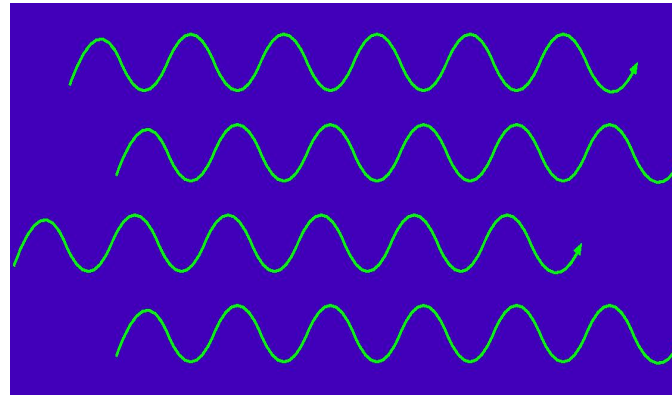
単色光と白色光



白色光

種々の波長の光が混じっている

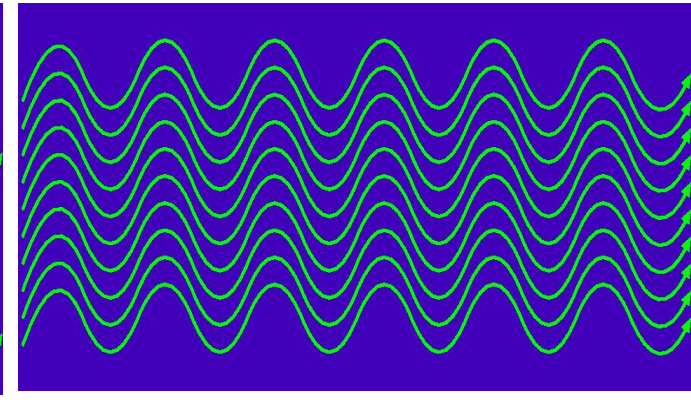
太陽光など



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^[1] : 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 = 1.6021×10^{-19} [C]

h : プランク定数 = 6.6261×10^{-34} [J · s]

c : 光速度 = 3.0×10^8 [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 $E = 40\text{kV}$ 、 200kV 、 300kV で加速した電子の制動放射による線の波長を計算せよ。

40[kV] : 31 [pm]、 200[kV] : 6.2 [pm] 300[kV] : 4.1 [pm]

1 [pm] (ピコメートル) = 10^{-12} [m]

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 = 1.6021×10^{-19} [C]

h : プランク定数 = 6.6261×10^{-34} [J · s]

c : 光速 = 「肉喰うな。急に横は...」

m : 電子の質量 = 9.109×10^{-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。
($E = 40\text{kV}$ 、 200kV 、 300kV)

$1/2mv^2 = eE$ をそのまま使って計算

40[kV] : 1.2×10^8 [m/s]

200[kV] : 2.7×10^8 [m/s]

300[kV] : 3.2×10^8 [m/s]

Einstein に
送らうか？

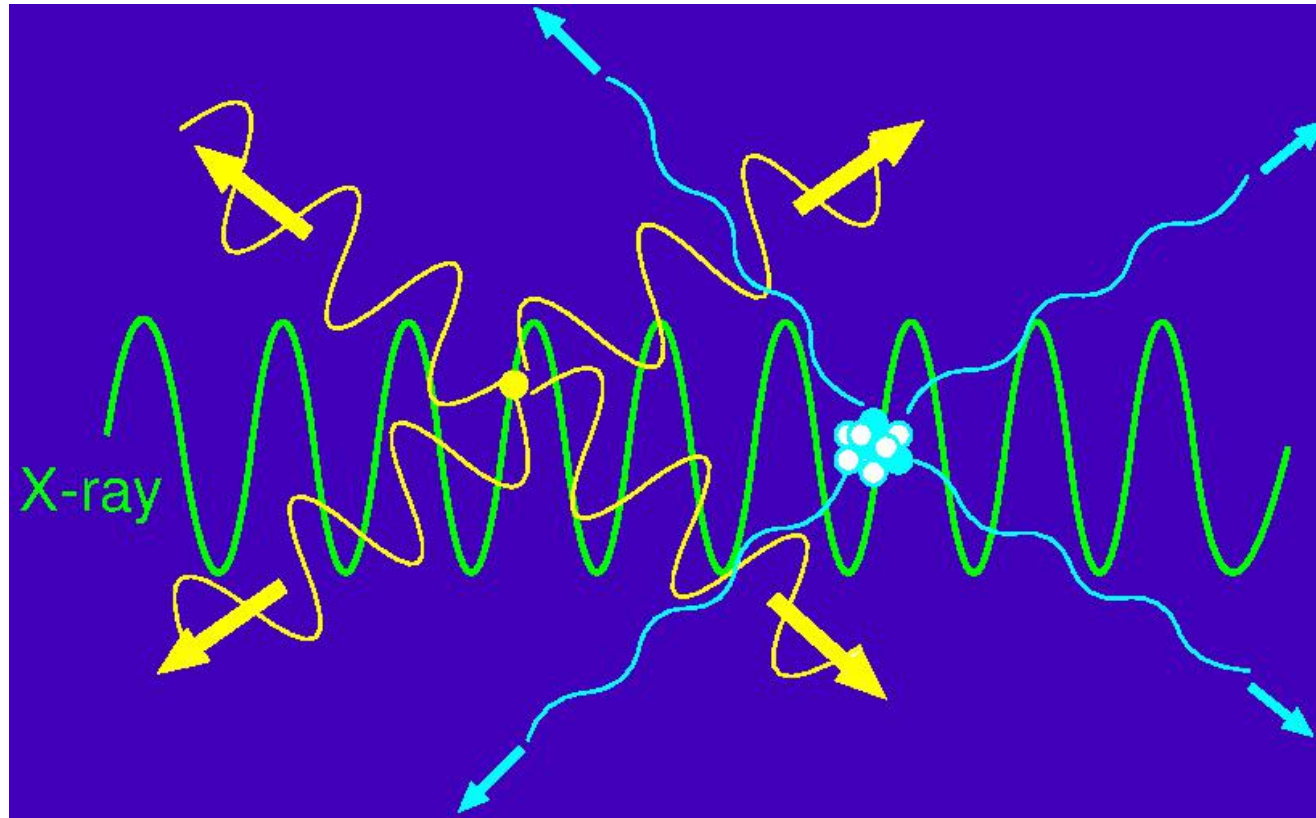
相対性理論によって補正した値

40[kV] (略)

200[kV] : 2.1×10^8 [m/s]

300[kV] : 2.3×10^8 [m/s]

X線の散乱 : 散乱源は電子である(次回になった)



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。

課題 (USPO を見ておくこと)

単位格子の一辺の長さが 0.2865 nm の立方晶を考える (基本構造は、格子点の位置に 1 個の原子、とする)。この結晶に対して、銅の $K\alpha$ 線 (波長=0.154056nm) の X 線による回折を測定したとき、強い反射が観測される角度を $2\theta \leq 70^\circ$ の範囲で求め、本スライドの例に倣って図中に矢印で示せ。

