# 1 物質概論

しけたい４ (X 線レポート)

## 1 謝辞

無断転載禁止です

・アイコンは**夏蛍様**のものを転載しています

・レポート問題の答えどこが違うんだと尋ねられると答えに困ります

・だって家電が来たりで忙しくて授業出てないんだも n

・間違ってても責任はとれません

・間違い見つけましたらご連絡ください

・あくまで参考資料として扱ってください。レポートは自力で解くのをお勧めします

・特に画像はしけたい４がレポートで使うので wiki から直接引用したもの以外は使用を勧めません

## 2 行列のできる結晶解析診断所

と、いうわけでこの魔力結晶の構造が知りたいんだが。

え？

いや、ほら。お前の家って診療所じゃん。
となれば結晶解析に使う X 線とかあるんじゃないかなーと思ってさ。。。

い、いや。うち内科だし。多分ないよ。
もしあったとしてもレントゲン用だから結晶の解析には・・・

え、解析に X 線使いたいの？
いいわよ、うふふ・・・

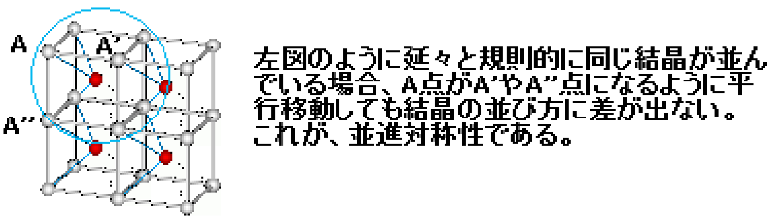
そ、そのトラウマを呼び起こすような笑い方やめんかい！
まー、そうと決まれば話は早い。早速解析しに行かせてもらうぜ。

い、嫌な予感しかしない・・・・

# 3 結晶の詰め方

急ぎたい気持ちも解るけど、X 線で解析をする前に物理のことをちょっとくらいは復習したほうがいいわね。結晶に X 線を当てるとなんで構造が解るか、答えられるかしら？

えー、問いに答えていかなきゃいけないのかよ面倒だなあ。
結晶には**規則性**がある[*1]からだ。もっと言ってしまえば**並進対称性**がある。並進対称性ってのは下の図みたいな対称性のことだな。




図の通り、3 次元の結晶には基本並進ベクトルと言われる 3 つのベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ がある。言わんとすることは
$n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$
だけ動かしても見た目が変わらないってことだ。

[*1] 故に、規則性を持たない非晶性の物質（アモルファス）は X 線を当てても解析できない。詳しくは後述

結晶の構造を考えるときはこの3つのベクトルの値と、この3つのベクトルに囲まれる胞（単位胞と呼ぶ）を考えればいい。X線で結晶の構造が見られる理由はブラッグ反射とか調べれば出てくるぞ。こんなもんで良いか？

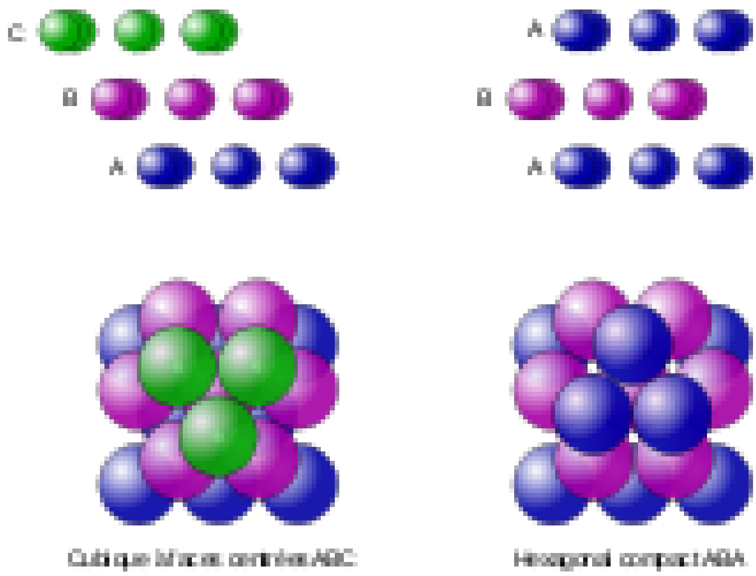
OK。あと、大人の都合でこの問題に答えてもらえないかしら。

**1. 最密構造について**

**2. ブラベー格子について**

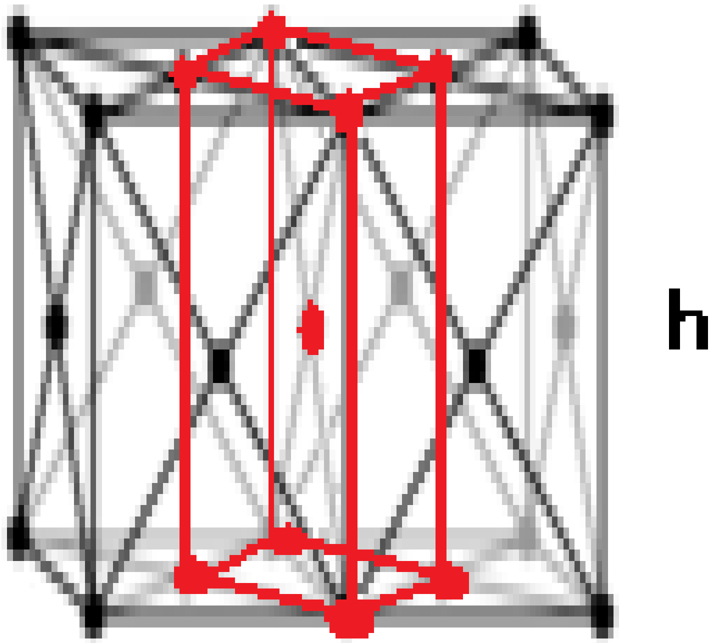
あー。大人の都合ね。解ったよ。

**最密構造**は名前の通り、単位胞の体積に対して最も原子（球と考える）の密度が大きくなるような詰め方のことを言う。詰め方は二つあって、**六方最密構造** (hcp) と**面心立方構造** (ccp,fcc) があるぜ。共通点はどちらも最密構造であるということ。相違点は二つの構造の作り方の図から見るのが解りやすいだろうな。




図が解りにくくて恐縮だが、詰め方がA,B,A,Bの順番になっているか、A,B,C,A,B,Cの順番になっているかで作り方が違うんだ。A,B,Cと並ぶ面心立方はかなりこの図からは見つけにくいが、がんばって見つけてくれ。どうしても解らなければググってくれ。

ブラベー格子ってのは一種類の原子で作れる結晶の単位胞のパターンをまとめたものだ。これは wikipedia にもあるので図は勘弁してくれ。
神の意志で立方面心格子がブラベー格子の中に存在しない理由だけ答えるよ。




とはいっても、画像を見れば一発だがな。みての通り正方晶の面心は二つ並べると正方晶の体心が入っているんだ。単位胞の大きさも体心の方が小さく単純なので、此方だけいれば十分というわけだな。立方面心でも同じことができるが、「正方晶」の条件である「h の自由さ」は満たされないので立方の方では面心が無事に残されている。

## 4 逆格子と X 線

残念だけど X 線の回折についても真面目にやらないとダメみたいよ。
というわけで、おねがい♪

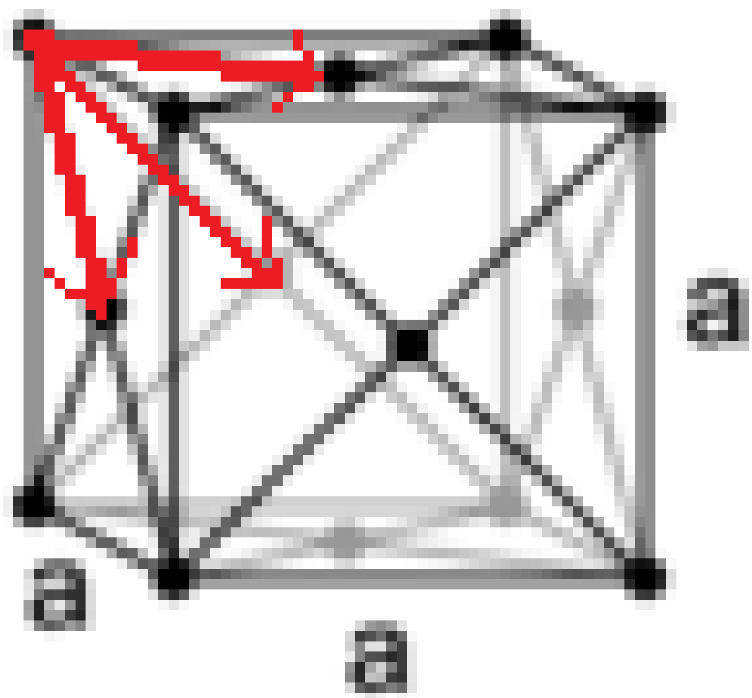
えー。面倒ですって・・・・
解りました。やりますからメス持って笑わないでください。
上記のように結晶には並進対称性があります。並進対称性が成り立つ系の上で存在できる波動関数の満たすべき条件はなんでしょう？

そりゃもちろん「結晶と並進対称性を持っている」ことが条件となるわけです。というわけで波動関数をフーリエ変換
$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} exp[i\vec{k}\cdot\vec{r}]$
した時に、並進対称性を満たすような $C_{\vec{k}}$ の条件を考えましょう。

細かい導出はちょっと面倒なので落ちだけ説明しますと、$C_{\vec{k}}$ は以下の条件を満たす $\vec{k}$ に於いてのみ値を持ちます。このベクトルを**逆格子ベクトル**と呼び、その線形結合を $\vec{G}$ と書いたりします。
$\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$
$\vec{b}_1 = 2\pi\frac{(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}$
$\vec{b}_2 = 2\pi\frac{(\vec{a}_3\times\vec{a}_1)}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}$
$\vec{b}_3 = 2\pi\frac{(\vec{a}_1\times\vec{a}_2)}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}$

この逆格子ベクトル、$\vec{b}_i\cdot\vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ を満たします。
そう考えれば確かに並進対称性を満たしてくれそうですね。

というわけで、面心立方格子の逆格子を考えましょう。とはいっても、$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ を求めて $\vec{b}$ を求めるだけなのですけどね。
$\vec{a}$ 達は先程考えた通り、その線形和で任意の対称性を満たす平行移動を作る必要があります。ちょっと考えると解りそうですが、下の図のような三つのベクトルが答えとなります。



適当なスカラー倍をして
$\vec{a}_1 = (1, 1, 0)$
$\vec{a}_2 = (1, 0, 1)$
$\vec{a}_3 = (0, 1, 1)$
とすれば $\vec{b}$ は先程の式に従って

$\vec{b}_1 = 2\pi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
$\vec{b}_2 = 2\pi(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$\vec{b}_3 = 2\pi(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
となります。これは確かに体心立方格子の基本並進ベクトルになっています。

# 5 結晶構造因子

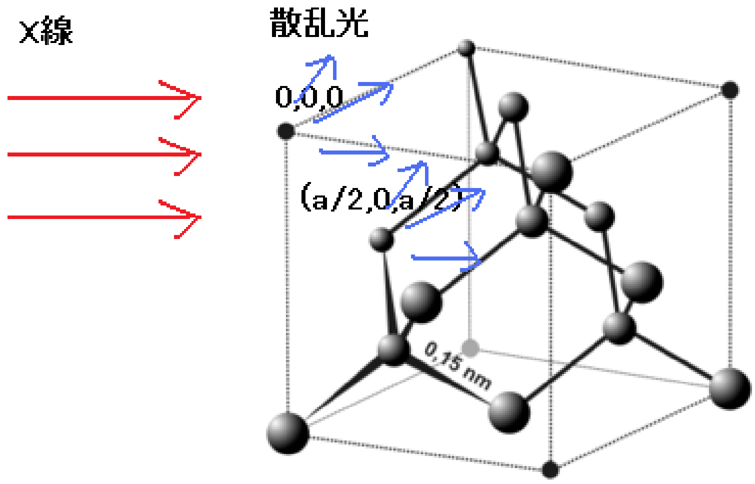
にこにこ（カンペ片手に）

わ、解りましたよ。結晶構造因子についても説明すればいいのですね。
X 線を各々の原子に当てると何らかの形で散乱されます。具体的な散乱のされ方は量子力学を勉強すれば出てきますが[*2]今回は省略します。

まあ、形は未知ですが先程求めた逆格子を用いてかけば、原点にある原子から散乱された結果の波動関数は以下のようにあらわせます。
$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} exp[i\vec{r} \cdot \vec{G}]$

さて、ダイアモンドは下の図のような結晶構造をしています。例えば座標 $\vec{r'} = (\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$ から散乱された結果の波動関数はどう書けるでしょう？
同じ原子が平行移動しただけなので
$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} exp[i(\vec{r} - \vec{r'}) \cdot \vec{G}]$
となるはずです。

*2 出身学科によってはやってない希ガス。




これを単位結晶[*3]の全ての原子について足し合わせる（これを**結晶構造因子**と呼ぶ）と、$\vec{G}$ によっては $C_{\vec{G}}$ が 0 になってしまいます。これが消滅則です。$\vec{a}_1 = (a,0,0), \vec{a}_2 = (0,a,0), \vec{a}_3 = (0,0,a)$
$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$
としたとき、$C_{\vec{G}} = 0$ となってしまうような (h,k,l) の組みを探しましょう。

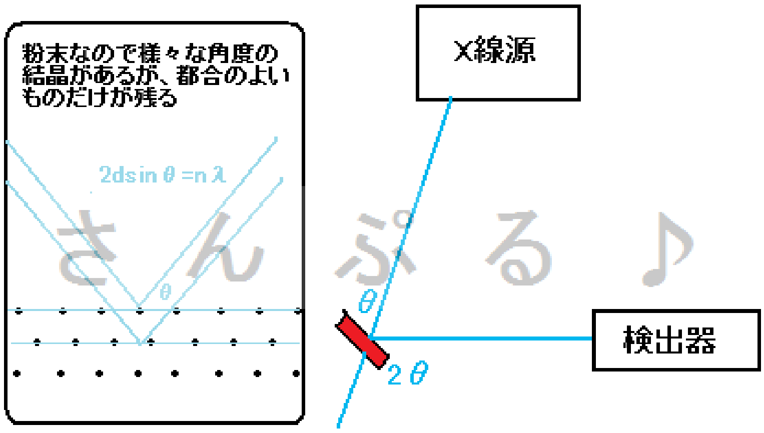
ダイアモンドの各々の原子の位置ベクトルは
$(0,0,0), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0), (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}), (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}), (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}), (\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}), (\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}), (\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$
と書けるので（a を省略している）あとはガリガリ計算します。結晶構造因子を F として

$F_{C_{\vec{G}}} = C_{\vec{G}} \sum_{\vec{r}'} exp[i\vec{G}\cdot\vec{r}']$
$\quad = C_{\vec{G}}(1 + exp[2\pi(h\frac{1}{2} + k\frac{1}{2} + 0)] + exp[2\pi(h\frac{1}{2} + 0 + l\frac{1}{2})] + \cdot\ \cdot)$
$\quad = (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(m+h)})(1 + e^{i\pi(h+k+l)/2})$
以上より、h,k,l が全て偶数かつ和が 4 の倍数、または全て奇数の時に回折されます。

# 6 粉末と X 線

粉末は小さい結晶が様々な方向に向いているものと考えると考えやすいわ。解析するには、波長が既知の X 線で入射角と反射角を指定してやるのがメジャーね。図で見ると解りやすいかしら。

*3 単位結晶について 0 になってしまうなら、結晶全体について足しても同じことである。




ちょっと説明が面倒になってきたわ。気になる人はブラッグ反射とかで調べて。
**http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/ rck/kandori.pdf**
を参考にしてくれるといいわね。

## 7 欠陥の取り扱い

分配関数を求めるのがしんどい場合に使えるメソッドを紹介するわ。
「欠陥の数が n 個になる確率」は
p(n)=【欠陥の数が n 個となる微視的状態の数】×【exp[-$\beta E(n)$]】
に比例するわね。

とても大きな系の熱平衡の場合 $n$ の期待値は p(n) が最大になるような n になるという近似を用いれば問題の答えが得られるわ。

$p(n) ={}_N C_n\ {}_{N'}C_n exp(-n\epsilon/k_BT)$

$\frac{p(n+1)}{p(n)} = \frac{{}_N C_{n+1}\ {}_{N'}C_{n+1}}{{}_N C_n\ {}_{N'}C_n} exp(-\epsilon/k_BT) = \frac{(N-n-1)(N'-n-1)}{(n+1)^2} exp(-\epsilon/k_BT)$

これは明らかに n が大きくなるにつれ減少する関数ね。よってこれが 1 になる $n$ が最大の p(n) を最大にする n と考えられるわ。

$\frac{(N-n-1)(N'-n-1)}{(n+1)^2} exp(-\epsilon/k_BT) = 1$、$n \sim \sqrt{NN'} exp(-\epsilon/2k_BT)$

以上より題意が示せたわ。分配関数を計算した猛者は是非教えて欲しいわね。

# 8 蓬莱の結晶工場

さて、無事カンペもこなしたことだから。早速解析しようかしら？
どこから X 線が来るかは説明したから、後は大丈夫ね？
レントゲンは高価だからちゃんとそこで座って変なことが起こらないか見張っておくのよ？

了解！ありがとな！

あ、あれ。師匠
何もしないのですか？

あら、酷いわね。いつもそんな目で私を見てたの？
ちなみに「X 線には」何もしていないわ。ただ、写真乾板とあの椅子に仕掛けがあってね。写真乾板の裏に隠されたもう一枚の写真には夜間撮影を応用して作った服が透ける椅子型カメラの像がくっきりと映るはずよ♪

な、なにに使うってんですかそんなもの・・・

おーい。撮影終わったから帰るぜ！
じゃな、ありがとな！

弱み握ったりするのにじゃないかしら？
さて、魔法使いも帰ったことだし、隠し写真にご対面としましょうか♪

うわー。。。って、あれ？

幽霊をヒントに本人の魂の形を使って輪郭補完してみたのだけど。これは別の使い方ができそうね。。

人形使いに、図書館の人。。
様々な人の魂がこれでもかと貼りついてちょうどいい感じにモザイクかかってますね。
夏だったら怖い話になるのだろうけど・・・

fin

## 9 オマケ：アモルファスの解析

**http://www.sei.co.jp/tr/pdf/info/sei10556.pdf**

## 10 著者自己紹介

はじめましての方も多いでしょうから一応。
**PN：49（しく）** （別名：「しけたい４」 理物から逃げてきた）
**所在：柏キャンパス某所** （気になる人はお近くの工作員にお聞きください）
**twitter：49 __ yagokoro** （アンダーバーは半角。ご連絡などこちらでどうぞ）
**何か一言：あい あむ むーヴぃんぐ がーべっじ！**