

1

物質概論

しけたい4 (X線レポート)

1 謝辞



気付いたら授業に出てなかったんだ。なんでだろう。実験をしていたからだろうか。

無断転載禁止です



- ・アイコンは夏蛭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
- ・間違ってても責任はとれません
- ・間違いを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勧めします



消滅則、逆格子は過去の資料を切り貼りしたものです。大体これを読めばレポート問題が解けるように配慮したつもりではありますが、解らなかった場合は過去の教材を読んでください。今回新しく加えたのは、問題7以降の解っぽいもの、International Tables の大まかな読み方、ステレオ投影と一般点の書き方読み方紹介です。

2 逆格子とX線（再掲載）



元教材はこちら

http://blahscience.yomibitoshirazu.com/article/article/bussitugairon_Xlay.pdf



二度手間だけど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。

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$



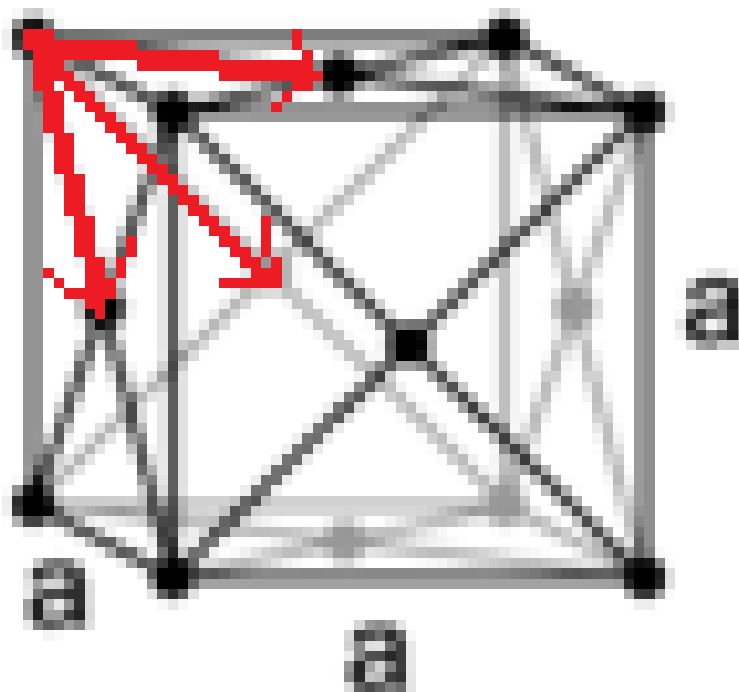
この逆格子ベクトル、 $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ を満たします。

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



$$\vec{b}_1 = 2\pi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

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。

3 結晶構造因子（再掲載）



元教材はこちら

http://blahscience.yomibitoshirazu.com/article/article/bussitugairon_Xlay.pdf

もう一回素早く喋ってね。しけ4みたいに。



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^{*1}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。

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \exp[i\vec{r} \cdot \vec{G}]$$

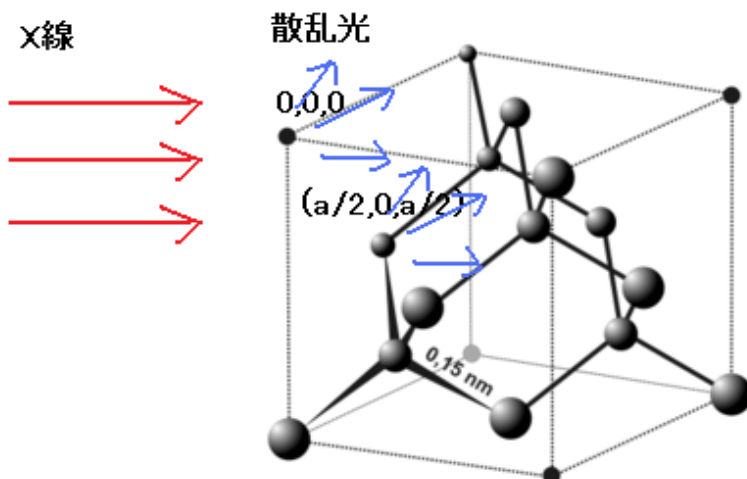


さて、ダイヤモンドは下の図のような結晶構造をしています。例えば座標 $\vec{r}' = (\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$ から散乱された結果の波動関数はどう書けるでしょう？

同じ原子が平行移動しただけなので

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \exp[i(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{G}]$$

となるはずですが。



これを単位結晶^{*2}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。



ダイヤ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^{*3} (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

*1 出身学科によってはやってない希ガス。

*2 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。

*3 実際は単位胞 1 つを見ると $(0, 0, 0)$ の位置の原子は $1/8$ の大きさにカットされたものしか入っていない。が、 $(0, 1, 0)$ などの他の角の電子(散乱される結果の波動関数は同じ)の影響を足し合わせると上の式と同じになる。



$$\begin{aligned} F_{C_{\mathcal{G}}} &= C_{\vec{G}} \sum_{\vec{r}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \\ &= C_{\vec{G}} (1 + \exp[2\pi(h\frac{1}{2} + k\frac{1}{2} + 0)] + \exp[2\pi(h\frac{1}{2} + 0 + l\frac{1}{2})] + \dots) \\ &= (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(m+h)}) (1 + e^{i\pi(h+k+l)/2}) \end{aligned}$$

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。

4 授業に出てなくても描けるステレオ投影

点群を議論するのに使うステレオ投影は端的にいえば以下の手順に従えばかけてしまいます。



1. 軸で回転（回反）対称

軸をそのままプロットします。解りにくいという人のための軸をプロットする方法は以下の通り。

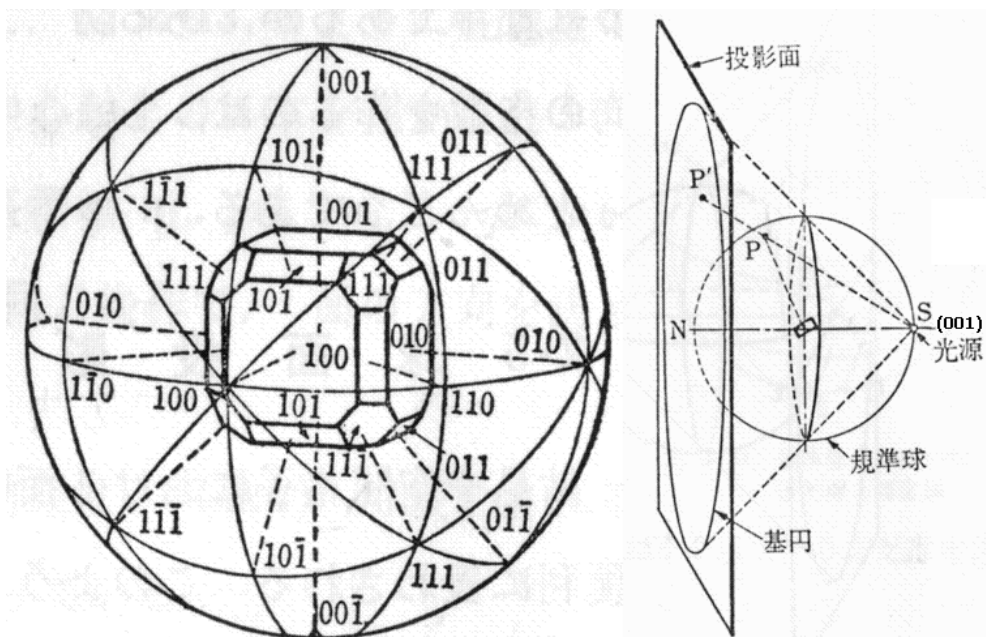
1-1: 対応する軸に垂直な面を (例えば (111) 面^{*4}とか。) 探す。

1-2: ステレオ投影の図に従いプロットする



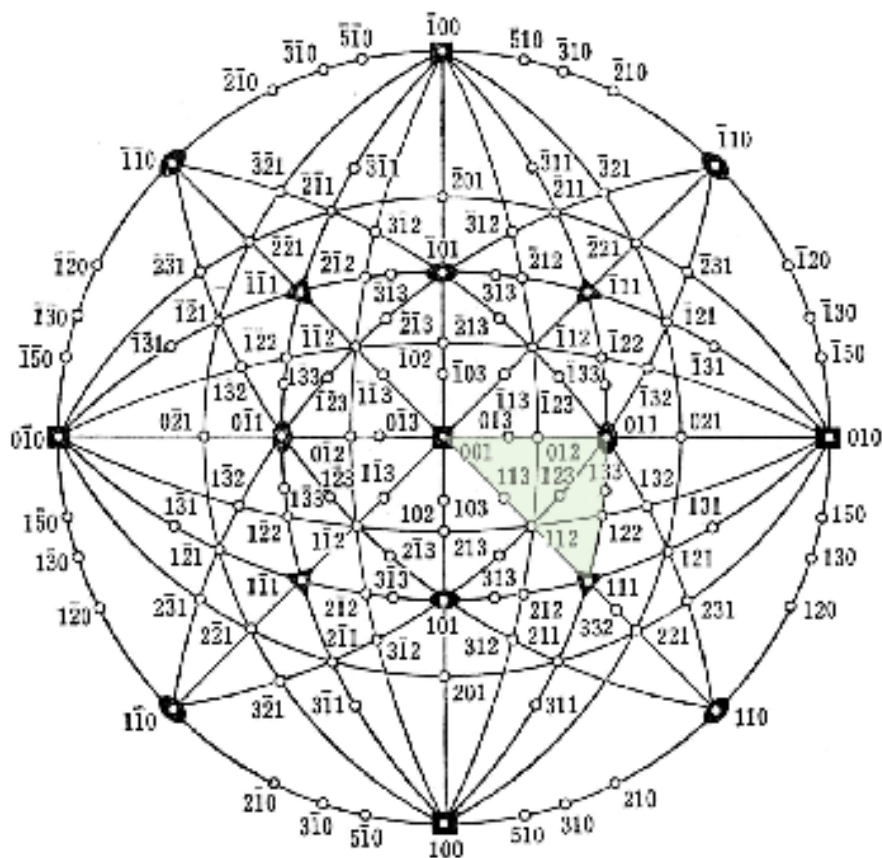
イメージとしては以下の図のようになっています。イメージで伝わるか微妙ですがこのイメージが頭に入るとサクッと描けるようになります。画像は以下のサイトから持ってきました。

<http://www.eng.kumamoto-u.ac.jp/wildcat/2005/current/msre/msre008/page1.html>



*4 面の数字は互いに素になるようにする。例えば (222) 面は (111) 面として考える

立方晶の001標準投影



001 面のステレオ投影。

<http://ceram.material.tohoku.ac.jp/~takamura/class/crystal/node15.html> より



軸をプロットしたら、軸で表される対称操作（2 回回転、4 回回反など）を書きます。授業で出てきたのは回転、回反、らせんです。各々の記号に対応したマークを描きます。いい感じのソースが web で見つからなかったので授業プリントを参照してください。



次に 面で鏡像対称である場合ですが、やはり先程の図に従い空間上に面を用意し、今度はその面をそのままステレオ投影します。投影したものを太線で書けば鏡像は完成です。授業の図がないとなんのこっちゃと思うと思いますが。一日で作るのの限界です orz



最後に一般点ですが、これは正直今まで書いたステレオ投影を参照しながら点群の表から引っ張って書きうつすので十分です。一般点のある場所に原子が置かれているというわけではないので。一般点があるかないかで特に結晶に対する情報が増えるわけではなさそうです（間違っているかも）。真面目にやると違うのかもしれませんが、問題を解くにあたり一般点から真面目にやるのはお勧めしません。

5 International Tables の簡単な読み方



International Tables の読み方を紹介する前に注意点

自宅から見ることはできません！

アカウントがないので。ま、今回の問題に関しては解答をアップするので大丈夫ですけど。サイトを見ながらじゃないと説明が解りにくいと思われます。解らん人は読み飛ばして自学しましょう。



自学用のお勧めサイトは以下です。他のサイトがなさ過ぎてこれしかないだけの話ですが。

http://grouptheory.kagennotuki.com/TiO2_rutile.htm

簡単に手順を纏めると以下の通りです。

1. 何らかの方法で結晶が所属する点群を調べる（課題では此処までである。 $P6_3/mmc$ らしい）
2. International Tables A に接続し、所属する点群（今回は No194）のページに飛ぶ
3. 点群のステレオ投影みたいな図が出てくればおk
4. 単位胞に幾つ原子が入っているか調べる
5. Wyckoff 記号は等価点の数を書けばよいので 4 で調べた数字に対応するデータを読む



5 について詳細

Positions・・・書くべき Wyckoff letter です

Coordinate・・・等価点の座標です

Reflection Conditions・・・消滅則です

端的に言えば先程の 4 で調べた数字と同じ数字の Positions を絞る、Coordinate を使って等価点から更に絞る（詳細は上記リンクのページを見て）か、自前で消滅則を導き出して Ref から調べるかすれば^{*5}OK です。説明がグダグダになりつつあるのでとっとと答えを書きましょうか。



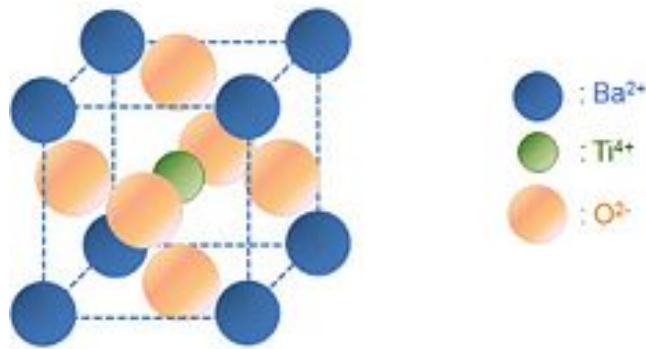
6 ぶっちゃけレポートの答え

6.1 問題 7



BaTiO₃ の結晶構造因子を求める問題です。BaTiO₃ の単位胞の絵が得られれば一発ですね。下の画像は wikipedia から引っ張っています。

^{*5} しけ 4 は答えに自信が持てなかったから自前で計算した。Wyckoff letter がそもそも結晶の情報を素早く伝えるためのツールなので自分が結晶の性質を調べる時はちゃんと消滅則は調べないとダメ



前に説明した通り結晶構造因子を計算すると

$$\text{Ba} : f_{\text{Ba}}$$

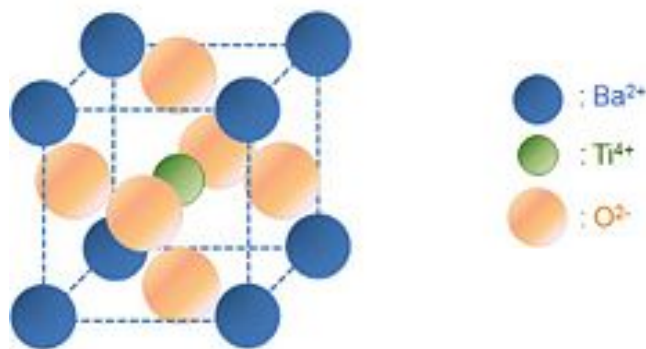
$$\text{Ti} : f_{\text{Ti}} \exp[2i\pi(\frac{1}{2} \cdot h + \frac{1}{2} \cdot k + \frac{1}{2} \cdot l)]$$

$$\text{O} : f_{\text{O}} (\exp[2i\pi(\frac{1}{2} \cdot h + \frac{1}{2} \cdot k)] + \exp[2i\pi(\frac{1}{2} \cdot k + \frac{1}{2} \cdot l)] + \exp[2i\pi(\frac{1}{2} \cdot h + \frac{1}{2} \cdot l)]) \quad \text{特に消滅則なども問いやがないのでこれで終わりです。}$$



6.2 問題 8

問題分の「場合分け」してという言い回しの意味が良く解りませんが、先程と同様に結晶構造因子を求めます。画像はしつこく wikipedia の引用です。



$$\begin{aligned} \text{Ca} : f_{\text{Ca}} (1 + \exp[2i\pi(\frac{1}{2} \cdot h + \frac{1}{2} \cdot k)] + \exp[2i\pi(\frac{1}{2} \cdot k + \frac{1}{2} \cdot l)] + \exp[2i\pi(\frac{1}{2} \cdot h + \frac{1}{2} \cdot l)]) \\ \text{F} : f_{\text{F}} (\exp[2i\pi(\frac{1}{4} \cdot h + \frac{1}{4} \cdot k + \frac{1}{4} \cdot l)] + \exp[2i\pi(\frac{3}{4} \cdot h + \frac{1}{4} \cdot k + \frac{1}{4} \cdot l)] + \exp[2i\pi(\frac{1}{4} \cdot h + \frac{3}{4} \cdot k + \frac{1}{4} \cdot l)] \\ + \exp[2i\pi(\frac{1}{4} \cdot h + \frac{1}{4} \cdot k + \frac{3}{4} \cdot l)] + \exp[2i\pi(\frac{3}{4} \cdot h + \frac{3}{4} \cdot k + \frac{1}{4} \cdot l)] + \exp[2i\pi(\frac{3}{4} \cdot h + \frac{1}{4} \cdot k + \frac{3}{4} \cdot l)] \\ + \exp[2i\pi(\frac{1}{4} \cdot h + \frac{3}{4} \cdot k + \frac{3}{4} \cdot l)] + \exp[2i\pi(\frac{3}{4} \cdot h + \frac{3}{4} \cdot k + \frac{3}{4} \cdot l)]) \end{aligned}$$





ちょっと書きなおすと

$$Ca : f_{Ca}(1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l})$$

$$F : f_F(\exp[i\pi(\frac{1}{2} \cdot h + \frac{1}{2} \cdot k + \frac{1}{2} \cdot l)](1 + (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+k+l}))$$

となります。後はサクサクと消滅則を求めましょう。



Ca : h,k,l が全て偶数か奇数なら 0 にならない

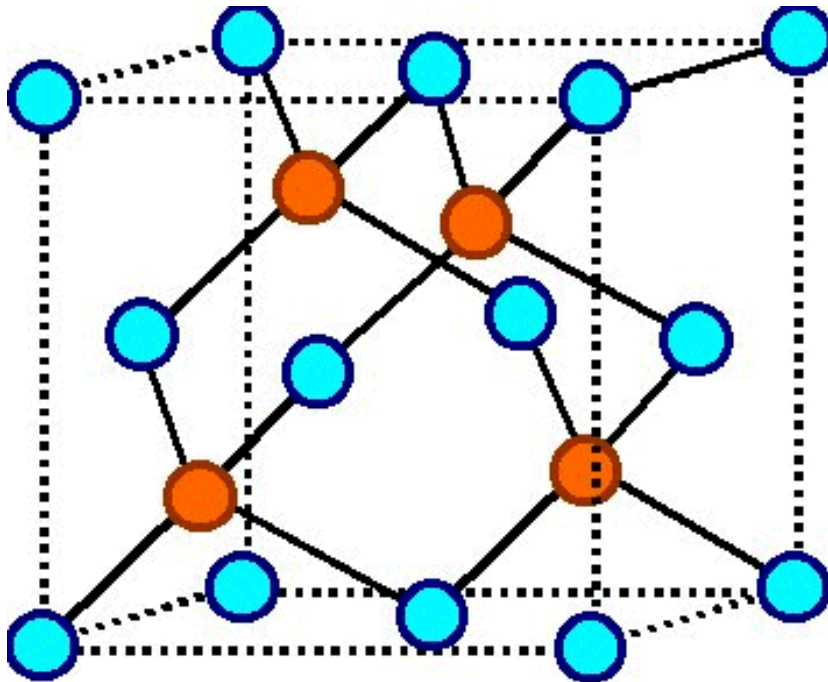
F : hkl が全て偶数なら 0 にならない

となります。銅は面心立方格子で、消滅則は「h,k,l 全てが偶数か奇数のときに 0 にならない」というものです。二つを比べると h,k,l が全て偶数の場合と h,k,l が全て奇数の場合の強度が銅なら違わないですが、CaF₂ は F の影響で差が出るのが解ります。

6.3 問題 9



何とかの一つ覚えみたいに同じことをやります。GaAs の結晶構造因子を求めれば OK です。構造は以下の図のとおりです。



とっとと計算しましょう。というか面心立方の方 (Ga) はやるまでもないですね。

$$Ga : f_{Ga}(1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l})$$

$$\begin{aligned} As : & f_{As}(\exp[2\pi i(\frac{1}{4} \cdot h + \frac{1}{4} \cdot k + \frac{1}{4} \cdot l)] + \exp[2\pi i(\frac{3}{4} \cdot h + \frac{3}{4} \cdot k + \frac{1}{4} \cdot l)] + \exp[2\pi i(\frac{3}{4} \cdot h + \frac{1}{4} \cdot k + \frac{3}{4} \cdot l)] + \exp[2\pi i(\frac{1}{4} \cdot h + \frac{3}{4} \cdot k + \frac{3}{4} \cdot l)]) \\ & = f_{As}\exp[\pi i(\frac{1}{2} \cdot h + \frac{1}{2} \cdot k + \frac{1}{2} \cdot l)](1 + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k} + (-1)^{l+k}) \end{aligned}$$



さて、課題では同じ構造を持つ GaP と GaAs が簡単に X 線で見分けられるのはなぜかと言われていますが、ヒントに従い原子番号を調べてみましょう。

Ga : 31

As : 33

P : 15

とまあ、このように Ga,As は原子番号が近いことが解ります。ここで今までブラックボックスだった f_{Ga} 等の原子散乱因子の求め方を考えます。詳しい導出は省略しますがボルン近似に従って考えると原子核がなすポテンシャルの形に f は依存することが解ります。故に原子番号が近いと f の値も近くなります。

此处で $f_{Ga} = f_{As}$ とすると結晶構造因子は

$$f_{Ga}(1 + \exp[\pi i(\frac{1}{2} \cdot h + \frac{1}{2} \cdot k + \frac{1}{2} \cdot l)])(1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l})$$

となります。つまり、掛け算の第一項が 0 となるような h,k,l の組みは消滅してしまうのです。実際は Ga と As の f は異なるので消滅はしませんが、例えば $h,k,l=2,0,0$ などで散乱される光が弱くなるので解ります。

6.4 問題 10

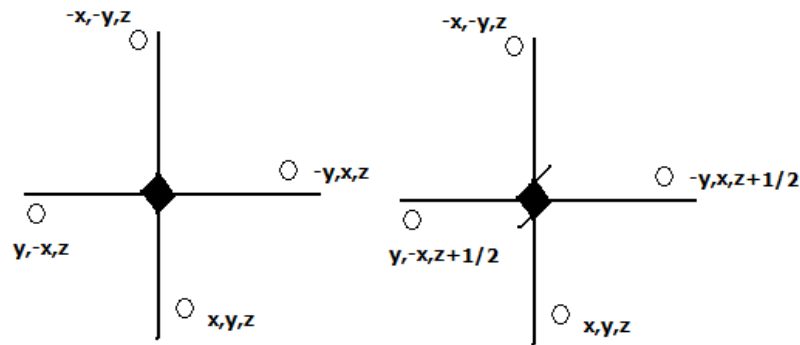
参考サイトはこちら

<http://www.yamada-lab.imr.tohoku.ac.jp/HERMES/Analysis/SPGroup.html>

座標なんていわれてドキッとしてしまうかもしれませんがあわてることはありません。ようは単位胞のどこかの点を原点にしてそこからの相対位置を座標で表しているだけです。 (x,y,z) と完全に自由なのでやるべきことは以下の通り。

1. 空間群の形が与えられているのでそれを結晶空間上での対称操作に直す
2. (x,y,z) に存在する点にその対称操作を加えるとどうなるかを計算する。

と、ちょっと難しそうに聞こえますが 001 面のステレオ投影なら（本当は問題では此处を断っておかないとイカン気もする。対称群の名前が書かれているからお k なのか？） z 軸で 4 回回転するに過ぎないので答えは以下ようになります。らせん回転は <http://pulsar.tc.chiba-u.jp/~kake/watch/symm.html> を見てください。 n 回らせんってようは $1/n$ 回転に加えて $1/n$ の平行移動が入るだけだ。



6.5 問題 11



調べ方は上記したとおりです。良く解らんとも思いますが口頭で説明するのが難しく時間を浪費しそうなので答えだけ出します。

Graphite の所属する点群

$P6_3/m2/m2/c$

Wyckoff letter

$4e3m$

原子の座標はプリントの図^{*6}を見れば解る通り $(0, 0, \frac{1}{4})$ 、 $(0, 1, \frac{1}{4})$ 、 $(1, 0, \frac{1}{4})$ 、 $(1, 1, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(0, 0, \frac{3}{4})$ 、 $(0, 1, \frac{3}{4})$ 、 $(1, 0, \frac{3}{4})$ 、 $(1, 1, \frac{3}{4})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ となります。

最短原子間距離はただの消化試合です。図があればすぐ解るように

$\frac{1}{\sqrt{3}} \times 2.456 = 1.42... \text{\AA}$ です。

グラファイトは炭素の足が3本しか消費されておらず、最後の足はどこかと2重結合を作ったり切り離したりを繰り返していると考えられます。よって一重結合と二重結合の間ぐらいの距離を取っており、ベンゼン (1.397 \text{\AA}) と似たような距離感覚になっています。



面間隔も解っていると面倒で腹が立っても来ますが^{*7}作業に慣れる意味合いでちゃんと潰しましょう。数式立てるのは面倒なので公式だけ紹介します。

^{*6} いい感じの図がなかったスマン

^{*7} このあたりからかなり飽きてきている。えーりんえーりん！



逆格子ベクトル $K = ha^* + kb^* + lc^*$ はミラー指数 (h,k,l) の面と垂直になり、面同士の距離は

$d = 2\pi \frac{1}{|K|}$ となります。レポートも余白を見るに導出は求められていないでしょうかからサクッと書いてください。

ソースは <http://www.px.tsukuba.ac.jp/~onoda/cmp/node14.html>

(1,1,1) 面もさっさと求めましょう。

計算に地味に殺意が沸きますが逆格子ベクトルを求めれば大体のミッションは終了です。

$$a^* = \frac{2\pi}{2.456\sqrt{3}}(\sqrt{3}, -1, 0)$$

$$b^* = \frac{2\pi}{2.456\sqrt{3}}(0, \sqrt{3}, 0)$$

$$c^* = \frac{2\pi}{6.696}(0, 0, 1)$$

$$|K| = 3.1$$

$$d = 2.03\text{\AA}^{*8}$$



消滅則も計算します。というか、定番すぎてコメントするのも面倒ですね。C しかないのて 1 種類で

$$f(\exp[2\pi i(\frac{1}{4} \cdot l)] + \exp[2\pi i(\frac{3}{4} \cdot l)] + \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{4} + l \cdot \frac{1}{4})] + \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{3}{4} + l \cdot \frac{3}{4})])$$

見て解る通り h が偶数なら消えません。ちなみに先程調べた International Tables で言われた消滅則と同じなのでめでたく問題終了です。



*8 Excel 使うと楽に計算できます (お