２章．固体の結晶構造と構造因子

2-1 固体の結晶構造と対称操作

・空間，格子 (Space Lattice)

(a)　基本並進ベクトル　$\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$，$\vec{a}_3$

(b)　$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3 a_3$

並進操作 $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$

単位格子内の位置ベクトル

$\vec{r} = x_1\vec{a}_1 + x_2\vec{a}_2 + x_3\vec{a}_3$

☆ 単位格子，単位胞

Unit Cell

P: Primitive Lattice, I: Body Centred

F: Face Centred, C: Base Centred

R: Rhombic”（菱面体格子）

・結晶の対称性

対称操作：回転（回転軸），鏡映（鏡映画），反転（対称・中心）＋並進　一般に対称操作の集まりは群（空間群）をつくる．

・$\dfrac{360°}{n}$ → n 回回転 / n 回軸　・並進＋回転 → らせん / らせん軸

・回＋反転 → 回反 / 回反軸

・並進＋鏡映 →　滑り鏡映

映進 / 映進面

これらのいろいろな組み合せ方　230 種

《点群》対称要素の合成：数学的には一つの群を成す．

〈群〉定義

⑴　定められた法則によって要素を結合したとき，その結晶も 1 つの要素として同一集合の内に含まれる．

⑵　結合法則 $(\mathbf{AB})\mathbf{C} = \mathbf{A}(\mathbf{BC})$

⑶　単位要素の存在　$\mathbf{AE} = \mathbf{A}$

⑷　逆要素の存在　$\mathbf{AA}^{-1} = \mathbf{E}$

(・位数：一つの群に含まれる要素の総数)

☆ 点群は 32 種の部分群からなる．（晶族 32）

◎点群をマトリックスで表す．

$\vec{r_2} = \$ \vec{r_1}$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix}$$

For (n)

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -sin\phi & 0 \\ sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

For $(\overline{n})$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} -\cos\phi & sin\phi & 0 \\ sin\phi & -\cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2-2 面指数 (Miller 指数)

〈有理面指数の法則〉

面Aに平行で原点0を通る面の方程式

$$h\frac{x}{a_1} + k\frac{y}{a_2} + l\frac{z}{a_3} = 0$$

係数h, k, l の比を互いに素にする

h:k:l= H:K:L を用いて

面Aを (<u>HKL</u>) で表現する.

↓

Miller Index (ミラー指数)

☆ 面記号 $(1\bar{1}1)$ →特定の面　{111} → 総称

〈格子の方向〉

$\vec{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, $[n_1 \ \ n_2 \ \ n_3]$ で方向を表わす.

もし公約数があれば,

$\vec{r} = N\left(u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3\right)$, $[u_1 \ \ u_2 \ \ u_3]$

☆ 方向記号 $[1\bar{1}1]$ → 特定の方向, 〈111〉 → 総称

格子面　$h_1 \dfrac{x}{a_1} + h_2 \dfrac{y}{a_2} + h_3 \dfrac{z}{a_3} = N$　（N：有理数）

回折理論

$N = 1$：(110)

$N = \dfrac{1}{2}$：(220)

〈複素数に関する基礎事項〉　<u>appendix（付録）</u>

$z = x(real) + iy(imaginary)$, $R(z) = x$

1. $i^2 = -1$
2. $z_1 = z_2 \Leftrightarrow x_1 = x_2,\ y_1 = y_2$

   $z = 0 \Leftrightarrow x = y = 0$
3. $z_1 \pm z_2 = (x_1 \pm x_2) + i(y_1 \pm y_2)$

   $z_1 \cdot z_2 = (x_1 x_2 - y_1 y_2) + i(x_1 y_2 + x_2 y_1)$

   $z_1 / z_2 = \left\{(x_1 x_2 + y_1 y_2) + i(x_2 y_1 - x_1 y_2)\right\} / (x_2{}^2 + y_2{}^2)$

   $|z|^2 = x^2 + y^2$

5. $z = r(\cos\phi + isin\phi)$

   $r = |z|$, $\phi = \arg z$　argument（偏角）
6. $z_1 + z_2$：ベクトルz_1とz_2の和，差

   $|z_1 \cdot z_2| = |z_1| \cdot |z_2|$, $\arg(z_1 \cdot z_2) = \arg(z_1) + \arg(z_2)$

   $\arg\left(\dfrac{z_1}{z_2}\right) = \arg(z_1) - \arg(z_2)$

7. 超越関数

$$\exp z = 1 + \frac{z}{1!} + \frac{z^2}{2!} + \cdots + \frac{z^n}{n!} + \cdots$$

$$\cos z = 1 - \frac{z^2}{2!} + \frac{z^4}{4!} - \cdots + (-1)^n \frac{z^{2n}}{(2n)!} + \cdots$$

$$sinz = z - \frac{z^3}{3!} + \frac{z^5}{5!} \cdots + (-1)^n \frac{z^{2n}}{(2n+1)!} + \cdots$$

$\exp(z) = \exp(x)\left[\cos y + isiny\right] \rightarrow$ x＝0 なら $\exp(iy) = \cos y + isiny$

・$\exp(z_1 + z_2) = \exp(z_1)\exp(z_2)$

・ $\exp(z)$は周期関数である.

8. Differential Eguation (Harmonic Oscilator)

$$\ddot{u} = -\alpha u \quad \alpha > 0$$

$$u = \beta \exp\left(\pm\sqrt{\alpha} it\right)$$

2-3 結晶での散乱・回折現象

結晶の面 : Miller 指数　(hkl)

電磁波 $E(\mathbf{r}, t) = E \exp\left\{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)\right\}$ を入射したときの結晶のレスポンスを見る.

$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ (回折のBragg条件)

・散乱ベクトル ***K***

***K*=*k*-*k*$_0$**

k : 波数ベクトル $|\boldsymbol{k}|=2\pi/\lambda$,　（運動量 $p = \dfrac{h}{\lambda} = \hbar k$）　***k*$_0$**: 入射の端数ベクトル

$|\boldsymbol{K}|=2(2\pi/\lambda)\sin\theta$

$A(\mathbf{K}) \equiv \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$: 構造因子（振幅）

<結晶による回折>

$$A(\mathbf{K}) \equiv \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$= \sum_p \sum_q \sum_r \exp\left\{-i\mathbf{K}\cdot(p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c})\right\} \times \int_{unit\,cell} \rho(\mathbf{r}')\exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$$

$F(\mathbf{K}) = \int_{unit\,cell} \rho(\mathbf{r}')\exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$: 結晶構造因子

単位格子内 j 番目の原子

単位格子内の電子密度分布　$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$

<結晶構造因子>

$$F(\mathbf{K}) = \sum_j \int \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}'$$

$$F(\mathbf{K}) = \sum_j \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j)\int \rho_j(\mathbf{r}')\exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$$

$$= \sum_j f_j(\mathbf{K})\exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j)$$

f_j(**K**) : 原子散乱因子

A(**K**)の格子点の和の部分をG(**K**)とおく

$$G(\mathbf{K}) = \sum_p \sum_q \sum_r \exp\left\{-i\mathbf{K}\cdot(p\mathbf{a}+q\mathbf{b}+r\mathbf{c})\right\}$$

$$= \sum_{p=0}^{N_p-1}\exp(-ip\mathbf{K}\cdot\mathbf{a})\sum_{q=0}^{N_q-1}\exp(-iq\mathbf{K}\cdot\mathbf{b})\sum_{r=0}^{N_r-1}\exp(-ir\mathbf{K}\cdot\mathbf{c})$$

強度

$$|G(\mathbf{K})|^2 = \frac{sin^2\left(\frac{N_a}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}\right)sin^2\left(\frac{N_b}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{b}\right)sin^2\left(\frac{N_c}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{c}\right)}{sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}\right)sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{b}\right)sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{c}\right)}$$ ：ラウエ関数

$\dfrac{\sin^2\left(\frac{N_a}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}\right)}$ は **K•a=2πh** で主極大：ラウエ条件

＜逆格子（reciprocal space）＞
面(hkl)と面の法線
$\overrightarrow{PQ}$ と $\overrightarrow{QR}$ と垂直すなわち

$$\overrightarrow{PQ}\times\overrightarrow{QR} = \left(\frac{\mathbf{b}}{k}-\frac{\mathbf{a}}{h}\right)\times\left(\frac{\mathbf{c}}{l}-\frac{\mathbf{b}}{k}\right) = \frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{kl}+\frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{lh}+\frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{hk}$$ に平行

(hkl)面の逆格子ベクトル **g** は上のベクトルに 2phkl/v_c をかけたもの

$$\mathbf{g} = 2\pi h\frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{\mathbf{v_c}}+2\pi k\frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{\mathbf{v_c}}+2\pi l\frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{\mathbf{v_c}}$$

$$v_c = \mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c}) = \mathbf{b}\cdot(\mathbf{c}\times\mathbf{a}) = \mathbf{c}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b})$$

面間隔 $d_{hkl} = \dfrac{\mathbf{a}}{h}\cdot\dfrac{\mathbf{g}}{|\mathbf{g}|} = \dfrac{\mathbf{b}}{k}\cdot\dfrac{\mathbf{g}}{|\mathbf{g}|} = \dfrac{\mathbf{c}}{l}\cdot\dfrac{\mathbf{g}}{|\mathbf{g}|} \quad \left(|\mathbf{g}| = \dfrac{2\pi}{d_{hkl}}\right)$

逆格子の基本ベクトル

$$\mathbf{a}^* = 2\pi\frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{\mathbf{v_c}}, \mathbf{b}^* = 2\pi\frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{\mathbf{v_c}}, \mathbf{c}^* = 2\pi\frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{\mathbf{v_c}}$$

$$\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

ラウエ条件　**K=g**
参考

$$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a} = \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b} = \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c} = 2\pi$$

$$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b} = \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c} = \cdots = 0$$

立方・正方・斜方晶系のような直交軸の系では

$$\mathbf{a}^* // \mathbf{a}, \mathbf{b}^* // \mathbf{b}, \mathbf{c}^* // \mathbf{c}, \left|\mathbf{a}^*\right| = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}|}, \left|\mathbf{b}^*\right| = \frac{2\pi}{|\mathbf{b}|}, \left|\mathbf{c}^*\right| = \frac{2\pi}{|\mathbf{c}|}$$

fcc の逆格子→bcc (bcc の逆格子→fcc)

2-3 様々な結晶での結晶構造因子（単位格子のキャラクター）

$$F(\mathbf{g}_{hkl}) = \sum_{j=1}^{n} f_j(\mathbf{g}_{hkl}) \exp(-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}_j) \quad , \quad \mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$$

$$= \sum_{j=1}^{n} f_j(\mathbf{g}_{hkl}) \exp\left\{-2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right\}$$

例　原子が一種類だけの時

$$F(\mathbf{g}) = f(\mathbf{g}) \sum_{j=1}^{n} \exp\left\{-2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right\}$$

例 1　単純立方格子（原子 1 個含まれる）

F=f

例2　体心立方格子（単位胞に原子 2 個）(0,0,0), (1/2,1/2,1/2)

$$F = f\left(1 + e^{-\pi i(h+k+l)}\right)$$

$$= \begin{cases} 2f \cdots h + k + l = even \\ 0 \quad \cdots h + k + l = odd \end{cases}$$

例3　面心立方格子（単位胞に原子 4 個）(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)

$$F = f\left(1 + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(k+l)} + e^{-\pi i(l+h)}\right)$$

$$= \begin{cases} 4f \cdots h\ and\ k\ and\ l\ are\ all\ even\ or\ odd \\ 0 \quad \cdots the\ other\ case \end{cases}$$

例4　ダイヤモンド, NaCl, CsCl, . . .

<u>F(**g**)がゼロになる</u>：逆格子点はない（消える）

↓

消滅則（extinction rule）

Bragg 条件：

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{|g_{hkl}|}{2\pi} = \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} = \frac{2}{\lambda} sin\theta$$ ：(斜方晶)

$$2asin\theta = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times \lambda$$ ：(立方晶)

＊＊注）この章で見てきたような散乱・回折現象は X 線などの電磁波やや電子線、中性子線といった粒子線を結晶に打ち込んだ時のみならず、伝導電子が金属結晶中を運動する場合にも当てはめることができる。今、伝導電子が格子が作るポテンシャルエネルギー等で散乱される場合を考える（ここで、電子の波数ベクトルを $\mathbf{k}$ とする)。
$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}$として、$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k} - \mathbf{g}$の両辺を自乗し、

$|\mathbf{k}_0|^2 = |\mathbf{k} - \mathbf{g}|^2 = |\mathbf{k}|^2 - 2\mathbf{k}\cdot\mathbf{g} + |\mathbf{g}|^2$であるから、弾性散乱のみを考慮し、

$2\mathbf{k}\cdot\mathbf{g} = |\mathbf{g}|^2$、すなわち、$\mathbf{g}\cdot\left(\mathbf{k} - \frac{1}{2}\mathbf{g}\right) = 0$ となるところで Bragg 条件を満たすことになる。

これは、ベクトル$\mathbf{k} - \frac{1}{2}\mathbf{g}$が逆格子ベクトル $\mathbf{g}$ と垂直になる場合、すなわち、波数ベクトル $\mathbf{k}$ が逆格子ベクトル $\mathbf{g}$ の垂直二等分面上にある時に満足され、その時に電子が Bragg 散乱されることになる。この垂直二等分面で囲まれた領域を Brillouin Zone（ブリルアン・ゾーン）と呼び、金属電子論では非常に重要な役割を果たす。この Bragg 散乱が起こると電子は自由に運動できなくなり、電子系は Si や Ge などのように絶縁体（半導体）となることになる（バンド絶縁体)。