

「粉末回折法の基礎」

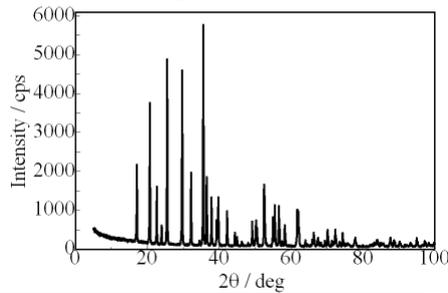
－結晶学の基礎, 試料調整, データの測定・解析, リートベルト解析の手続－

新潟大学 教授佐藤峰夫

1. 結晶とは? ー結晶を記述する方法ー
2. 回折の基礎 ーX線と結晶との相互作用ー
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 ーRietveld法ー(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

粉末回折パターンからわかること

X線の回折強度を回折角
(2θ)の関数として記録

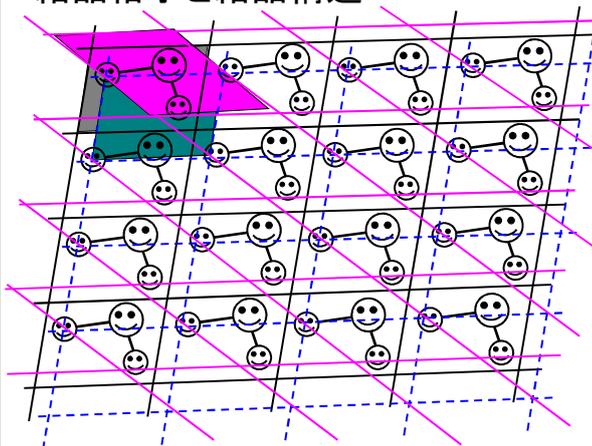


パターン成分	物理量	情報	分析の種類
ピーク位置 $2\theta(d$ 値)	面間距離 格子定数	結晶構造 イオン半径	結晶相の定性分析 格子定数の測定 (固溶体, 未知結晶)
回折線の消滅則	格子の型	構造解析手掛かり	
ピーク強度	原子座標 構造因子	結晶構造 原子の種類 結晶子の配向	定量分析 (結晶混合物, 鉱物試料)
ピーク形状	結晶性 格子不整 格子欠陥	粒子サイズ 張力 応力	結晶子サイズの測定 残留応力測定(セラミックスや金属試料)

1. 結晶とは？ ー結晶を記述する方法ー
2. 回折の基礎 ーX線と結晶との相互作用ー
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 ーRietveld法ー(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

Fundamentals of Crystalline State

結晶格子と結晶構造



結晶格子又は単に格子 (lattice)

- 原子の配列の中で空間的に等価な点を結んだもの
- 格子点には必ずしも原子があるとは限らない

単位格子 (unit lattice) 又は単位胞 (unit cell)

結晶格子の最小単位(この構造が解れば結晶の全てを記述することになる)

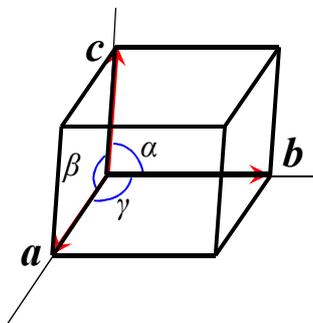
単位胞大きさと原点の取り方に任意性



結晶学ではUnit cellの取り方に規則がある

単位胞の形

単位胞の表し方



3つのベクトル a, b, c — 基本並進ベクトル
 基本並進ベクトルで囲まれた平行六面体: 単位胞

格子定数 (lattice parameter):

基本並進ベクトルをスカラーで表現したもの
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

$$a = |\mathbf{a}|, b = |\mathbf{b}|, c = |\mathbf{c}|$$

結晶中の任意の格子: $q = ua + vb + wc$

単位胞の中身

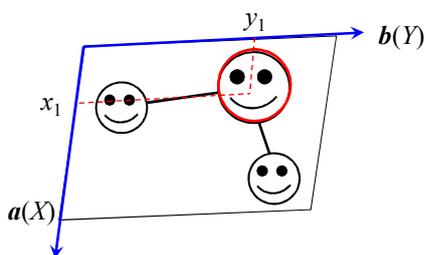
結晶学的座標軸

X, Y, Z

原子座標

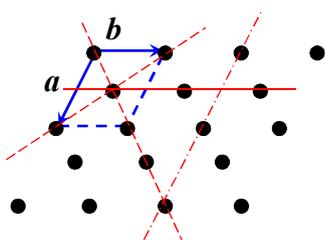
(x, y, z)

$0 \leq (x, y, z) < 1$
 基本的に0以上で1未満



格子点を作る面

面心格子の場合



種々の格子面を見つけることができる
 これらをどのようにして区別するのか?

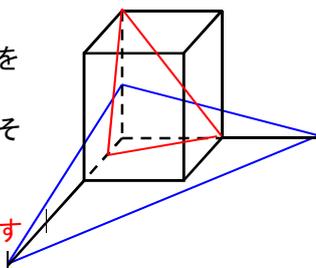
ミラー指数 (Miller Index)

(hkl) : 3つの整数で表現

ミラー指数の求め方

1. 面が結晶軸 a, b, c と交わる点を格子定数を単位として求める
2. 3の数の逆数をそれぞれとり、それと同じ比をもつ3つの整数の組に変換する

注意: 切片が ∞ のときは $1/\infty = 0$ とする



a	b	c
$1/2$	1	1
↓(逆数)		
2	1	1
↓(1倍)		
$(2$	1	$1)$

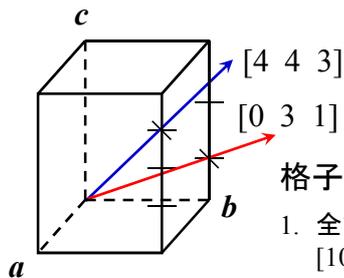
a	b	c
3	2	$1/2$
↓(逆数)		
$1/3$	$1/2$	2
↓(6倍)		
$(2$	3	$12)$

格子点を作る面と方向

格子点の方向:

原点から目的の格子点までのベクトルの成分を[]に入れて示す。
ただし、ベクトルの成分は、

結晶軸方向の成分同じ比をもつ最小の整数の組

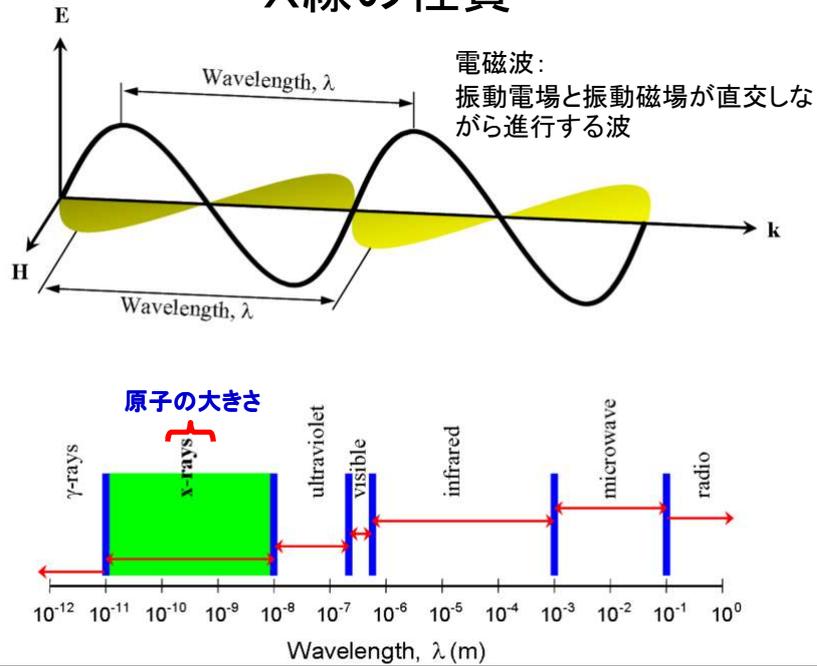


格子点の方向の特徴:

1. 全ての晶系で,
[100]⇔*a*軸, [010]⇔*b*軸, [001]⇔*c*軸
2. 全ての晶系で,
[*hk*0]//(*00l*)面, [*h*0*l*]//(*0k*0)面, [*0k**l*]//(*h*00)面
3. 立方晶系では、必ず
[*hkl*]⊥(*hkl*)面

1. 結晶とは? —結晶を記述する方法—
2. 回折の基礎 —X線と結晶との相互作用—
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 —Rietveld法—(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

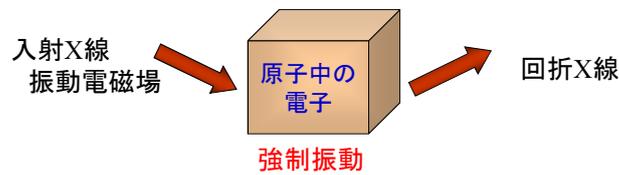
X線の性質



X線の回折

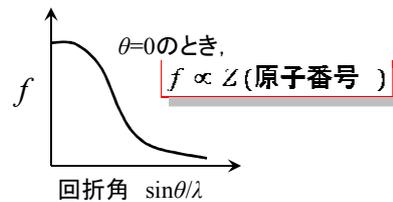
Maxwellの電磁気学

荷電粒子が加速度を受けたとき、周囲に同じ振動数の電磁波を放出する



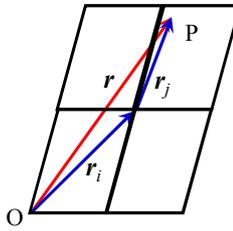
原子散乱因子 f (Atomic scattering factor)

… 原子が固有にもっているX線を散乱させる能力



結晶全体からの回折

回折波(散乱波): 個々の原子(電子)からの回折波の合成



P点の座標と電子密度

$$r = r_j + r_i$$

$$= r_j + ua + vb + wc$$

$$\rho(r)$$

波の合成公式

$$f = \int_{\text{crystal}} \rho(r) \exp(2\pi i \Delta k \cdot r) dr \quad (f: \text{振幅})$$

\int_{crystal} の意味:

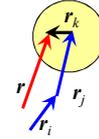
周期的な単位格子 + 単位格子 + 単位格子内の原子



ただし, ρ は原子内だけで
意味があるので,

$$r = r_k + r_j + ua + vb + wc$$

$$(r_i = ua + vb + wc)$$



$$f = \int_{\text{crystal}} \rho(r_j) \exp(2\pi i \Delta k \cdot r) dr$$

$$= \int_{\text{crystal}} \rho(r_k) \exp\{2\pi i \Delta k \cdot (r_k + r_j + ua + vb + wc)\} dr$$

$$= \sum_{m,n,p} \exp[2\pi i \Delta k \cdot (ua + vb + wc)] \cdot \sum_{j(\text{unit cell})} \left\{ \exp[2\pi i \Delta k \cdot r_j] \cdot \int_{\text{atom}} \rho(r_k) \exp(2\pi i \Delta k \cdot r_k) dr_k \right\}$$

$$= \sum_{m,n,p} \exp[2\pi i \Delta k \cdot (ua + vb + wc)] \cdot \sum_{j(\text{unit cell})} f_j \cdot \exp[2\pi i \Delta k \cdot r_j] \quad \text{ただし,}$$

$$f_j = \int_{\text{atom}} \rho(r_k) \exp(2\pi i \Delta k \cdot r_k) dr_k$$

各単位格子からの寄与

単位格子内の原子からの寄与

ラウエ関数

振幅の各単位格子からの寄与

$$\sum_{m,n,p} \exp[2\pi i \Delta k \cdot (ua + vb + wc)]$$

$$= \sum_m \exp(2\pi i u \Delta k \cdot a) \cdot \sum_n \exp(2\pi i v \Delta k \cdot a) \cdot \sum_p \exp(2\pi i w \Delta k \cdot a)$$

$$= \dots = \frac{\sin(\pi u \Delta k \cdot a)}{\sin(\pi \Delta k \cdot a)} \cdot \frac{\sin(\pi v \Delta k \cdot b)}{\sin(\pi \Delta k \cdot b)} \cdot \frac{\sin(\pi w \Delta k \cdot c)}{\sin(\pi \Delta k \cdot c)}$$

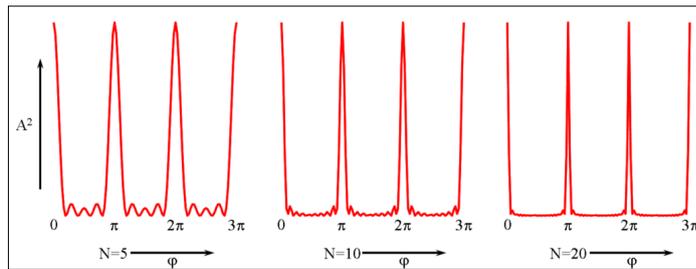
$$= \dots = L(u) \cdot L(v) \cdot L(w)$$

L : Laue function

◆ $\Delta k \cdot a = \text{整数}$ のときのみ値を持つ

◆ 格子の数が多きほど先鋭化

$$I \propto L(u)^2 \cdot L(v)^2 \cdot L(w)^2$$



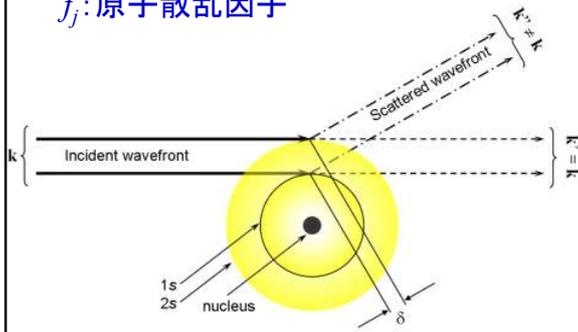
原子散乱因子

単位格子内の原子からの寄与

$$\sum_{j(\text{unit cell})} \left\{ \exp[2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j] \cdot \int_{\text{atom}} \rho(\mathbf{r}_j) \exp(2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right\}$$

$$= \sum_{j(\text{unit cell})} f_j \cdot \exp[2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j] \quad f_j = \int_{\text{atom}} \rho(\mathbf{r}_k) \exp(2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k$$

f_j : 原子散乱因子

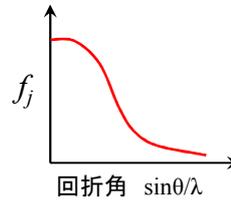


At $2\theta = 0$

$$f_j \propto Z \text{ (atomic number)}$$

At $2\theta > 0$

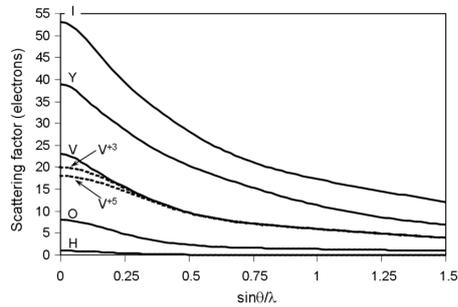
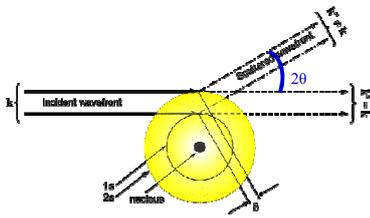
$$f_j < Z \text{ (atomic number)}$$



原子散乱因子のデータベース

正常分散原子散乱因子 $f_0^j(\sin \theta / \lambda) = c_0^j + \sum_{i=1}^4 a_i^j \exp\left(-b_i^j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right)$

係数 $c_0, a_1 \sim a_4, b_1 \sim b_4$ は International Tables, Vol. C に記載



異常分散原子散乱因子

$$f^j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = f_0^j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) + \Delta f^j + i \Delta f''^j$$

- ◆ 比較的重い原子以上ではこの効果が大きい
- ◆ 絶対構造を求めるのに用いられる

構造因子(結晶構造因子)

単位格子内の原子からの寄与

$$\begin{aligned} & \sum_{j(\text{unit cell})} \left\{ \exp[2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j] \cdot \int_{\text{atom}} \rho(\mathbf{r}_k) \exp(2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k \right\} \\ &= \sum_{j(\text{unit cell})} f_j \cdot \exp[2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j] \\ &= F_{hkl} \end{aligned}$$

F_{hkl} : 構造因子(合成波の振幅, 複素数)

回折X線の強度=|X線の振幅|²

$$I_{hkl} \propto L^2 \cdot |F_{hkl}|^2 = L^2 \cdot F_{hkl}^* F_{hkl}$$

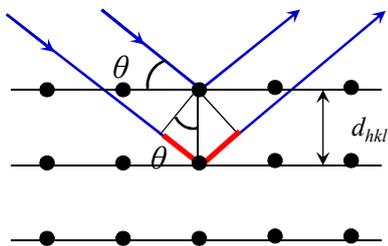
より具体的な形は後述

結晶によるX線の回折

回折(diffraction):

X線(X-ray, 電磁波)が多くの散乱中心(原子, より厳密には電子)により散乱されて, その散乱されたX線が干渉して新たなX線を放出すること

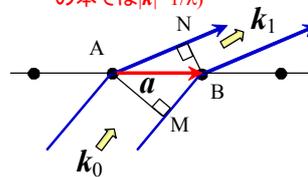
ブラッグ(Bragg)の法則



$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

n は整数, 通常は1
 λ はX線の波長

a : 基本並進ベクトル
 k : 波数ベクトル(大きさ, $1/\lambda$)
(物理学では, k (大きさ, $2\pi/\lambda$), この本では $k=1/\lambda$)



回折波が強め合う条件:

$$\begin{aligned} h\lambda &= |\overline{AN}| - |\overline{BM}| = \lambda a \cdot \mathbf{k}_1 - \lambda a \cdot \mathbf{k}_0 \\ &= \lambda(a \cdot \Delta \mathbf{k}) \quad (\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \end{aligned}$$

$$\therefore a \cdot \Delta \mathbf{k} = h \quad (\Delta \mathbf{k}: \text{散乱波数ベクトル})$$

3次元に拡張

ラウエの条件

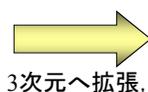
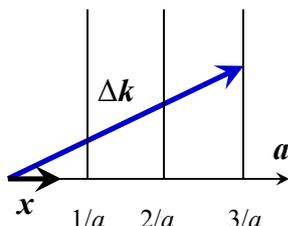
ブラッグの条件の三次元への一般化

$$\begin{aligned} \Delta k \cdot a &= h \\ \Delta k \cdot b &= k \\ \Delta k \cdot c &= l \end{aligned}$$

ラウエの条件

$$\begin{aligned} \Delta k \cdot x &= \frac{h}{a} \\ \Delta k \cdot y &= \frac{k}{b} \\ \Delta k \cdot z &= \frac{l}{c} \end{aligned}$$

ただし,
 $a = ax, b = by, c = cz$
 (x, y, z : unit vector)



3つの平面が交わる点の集合ができる



逆格子

(ラウエ条件を満足するベクトルの集合)

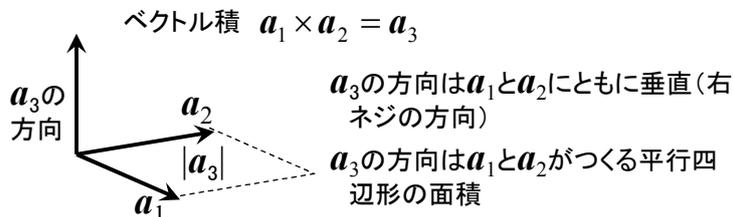
意味:
 Δk の先端が a 軸に垂直で間隔が n/a (n は整数)である平面群の内のどれかに乗っている

逆格子 (reciprocal lattice)

逆格子の基本並進ベクトルの定義

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (\text{物理屋は、係数} 2\pi \text{をつける})$$

ただし, $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c})$ はベクトル3重積で, 単位胞の体積に等しい



定義より,

$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1$	$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0$	$\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0$
$\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0$	$\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1$	$\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0$
$\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = 0$	$\mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0$	$\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1$

逆格子ベクトル \mathbf{d}^*_{hkl}
 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ で作られる空間で
 $\mathbf{d}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$
 で示されるベクトル

逆格子ベクトルの性質

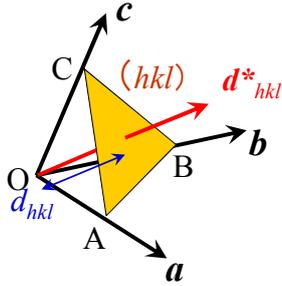
逆格子ベクトルの性質

- d^*_{hkl} の方向は (hkl) に垂直
- d_{hkl} は d^*_{hkl} の大きさの逆数に等しい

$$d^*_{hkl} \perp (hkl)$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{|d^*_{hkl}|}$$

1. の証明



$$\overline{OA} = \frac{a}{h}, \overline{OB} = \frac{b}{k}, \overline{OC} = \frac{c}{l}, \text{より}$$

$$\overline{AB} = \overline{OB} - \overline{OA} = \frac{b}{k} - \frac{a}{h}$$

$$d^*_{hkl} \cdot \overline{AB} = (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot \left(\frac{b}{k} - \frac{a}{h} \right)$$

$$= \frac{h}{k} a^* \cdot b + \frac{k}{k} b^* \cdot b + \frac{l}{k} c^* \cdot b - \frac{h}{h} a^* \cdot a - \frac{k}{h} b^* \cdot a - \frac{l}{h} c^* \cdot a$$

$$= 1 - 1 = 0$$

\overline{AB} は (hkl) 内のベクトルであるので、
よって、 d^*_{hkl} は (hkl) 面と直交する

格子定数と面間距離との関係

立方晶系の場合、

$$a^* \perp b^*, b^* \perp c^*, c^* \perp a^*$$

$$a^* = \frac{b \times c}{V} = \frac{(by \times cz)}{abc} = \frac{y \times z}{a} = \frac{x}{a}$$

$$b^* = \dots = \frac{y}{b}$$

$$c^* = \dots = \frac{z}{c}$$

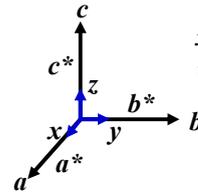
$$a^* \cdot a^* = \frac{x}{a} \cdot \frac{x}{a} = \frac{1}{a^2}$$

$$b^* \cdot b^* = \frac{y}{b} \cdot \frac{y}{b} = \frac{1}{a^2}$$

$$c^* \cdot c^* = \frac{z}{c} \cdot \frac{z}{c} = \frac{1}{a^2}$$

Others = 0

$$d_{hkl} = \frac{1}{|d^*_{hkl}|} \text{ の関係を用いる}$$



x, y, z は直交座標系の単位ベクトル

$$d^*_{hkl}{}^2 = d^*_{hkl} \cdot d^*_{hkl}$$

$$= (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*)$$

$$= h^2 a^* \cdot a^* + k^2 b^* \cdot b^* + l^2 c^* \cdot c^* + 2(hka^* \cdot b^* + klb^* \cdot c^* + lhc^* \cdot a^*)$$

$$= \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$d^*_{hkl}{}^2 = \frac{1}{d_{hkl}{}^2}$$

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

空間格子と逆格子の関係

$$\begin{aligned}
 a^* &= \frac{bc \sin \alpha}{V}, & a &= \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*} \\
 b^* &= \frac{ca \sin \beta}{V}, & b &= \frac{c^* a^* \sin \beta^*}{V^*} \\
 c^* &= \frac{ab \sin \gamma}{V}, & c &= \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*} \\
 \cos \alpha^* &= \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, & \cos \alpha &= \frac{(\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*)}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \\
 \cos \alpha^* &= \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, & \cos \alpha &= \frac{(\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*)}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \\
 \cos \alpha^* &= \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, & \cos \alpha &= \frac{(\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*)}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \\
 \cos \beta^* &= \frac{(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{\sin \gamma \sin \alpha}, & \cos \beta &= \frac{(\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*)}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*} \\
 \cos \gamma^* &= \frac{(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{\sin \alpha \sin \beta}, & \cos \gamma &= \frac{(\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*)}{\sin \alpha^* \sin \beta^*} \\
 V &= abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \\
 V^* &= a^* b^* c^* (1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*)^{1/2} = 1/V
 \end{aligned}$$

7つの晶系の面間距離

$$\begin{aligned}
 \text{Cubic} : \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \\
 \text{Tetragonal} : \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \\
 \text{Hexagonal} : \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \\
 \text{Orthorhombic} : \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \\
 \text{Monoclinic} : \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \\
 \text{Triclinic} : \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) - \right. \\
 &\quad \left. \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right] / \\
 &\quad (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)
 \end{aligned}$$

構造因子 (結晶構造因子)

$$F = \sum_j f_j \exp(2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$$

今, $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ (x, y, z は原子座標) とし,
ラウエ条件とから, $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = h$
 $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = k$
 $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{c} = l$

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$F(hkl)$: 構造因子 (structure factor)

ただし, n は単位格子内の原子数
 f_j は j 番目の原子散乱因子

回折X線の強度 = |X線の振幅|² \Rightarrow 結晶構造解析とは?
 $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 = F^*(hkl)F(hkl)$

位相角 (Phase Angle)

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{j=1}^n g_j t_j(s) f_j(s) \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \\ &= \left(\sum_{j=1}^n g_j t_j(s) f_j(s) \cos[2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \right) + i \left(\sum_{j=1}^n g_j t_j(s) f_j(s) \sin[2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \right) \\ &= A(hkl) + iB(hkl) \\ \alpha(hkl) &= \arctan \left(\frac{B(hkl)}{A(hkl)} \right) \quad (\alpha : \text{phase angle}) \quad \text{複素数} \end{aligned}$$

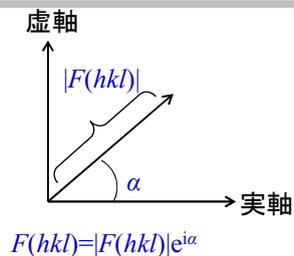
対称心のある結晶: $\alpha = 0$
対称心のない結晶: $0 \leq \alpha < 2\pi$

位相問題

未知の構造の位相角を決定すること
— 直接法

構造未知の結晶ではどうやって構造解析をするか?

1. 直接法により各反射の位相角を推定する
2. これを用いて構造の初期モデルをつくる
3. フーリエ合成法により未知の原子位置を推定する



フーリエ変換

結晶構造解析とは

実測した構造因子 $F(|F_{hkl}|)$ から
原子座標 $r(x, y, z)$ を求めること

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

↓ f_j を電子密度 ρ で置き換える

$$F(hkl) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 V\rho(x, y, z) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

↓ フーリエ変換

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

実際には電子密度を求めることになる

いろいろなフーリエ合成

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

実験では $|F_{hkl}|$ だけが求められるので、何らかの方法(直接法など)で位相角 α を求める

対称心のない結晶:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^{obs}| \cos[2\pi i(hx + ky + lz - \alpha_{hkl})]$$

対称心のある結晶:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l s_{hkl} |F_{hkl}^{obs}| \cos[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

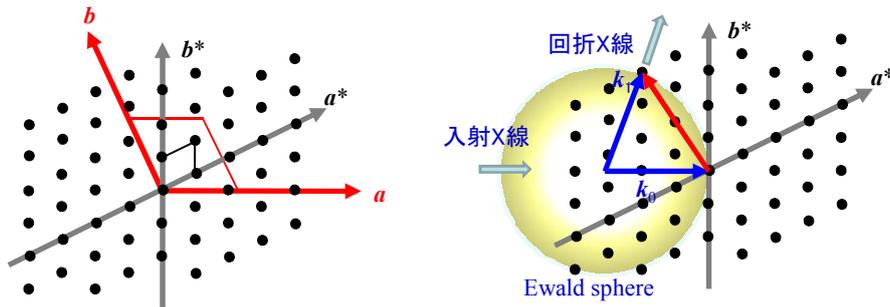
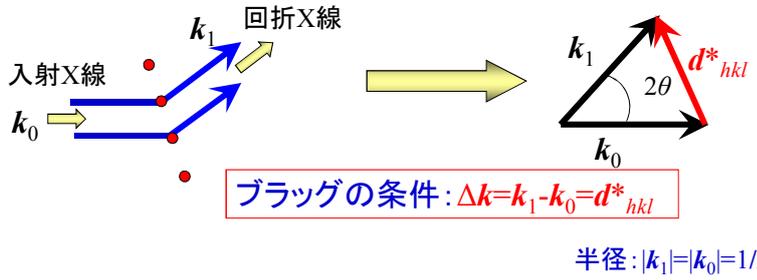
$s_{hkl} = 1$ for $\alpha_{hkl} = 0$ and $s_{hkl} = -1$ for $\alpha_{hkl} = \pi$

差のフーリエ合成(D合成)

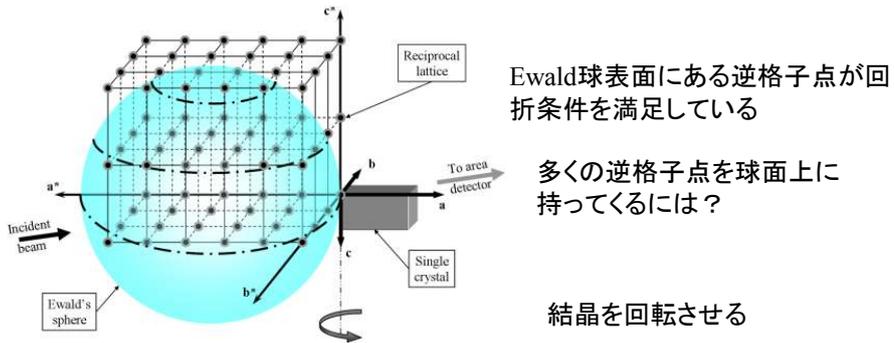
まだ見つからない元素を見出すのに用いられる

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^{obs} - F_{hkl}^{cal}| \cos[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

逆格子とEwald球

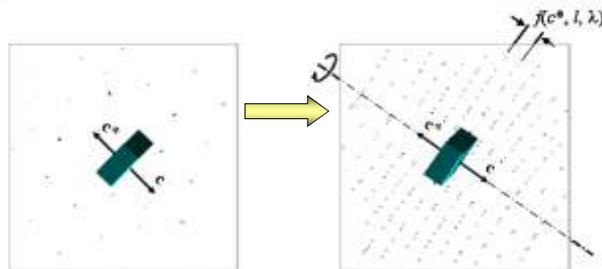


3次元逆格子空間のEwald球

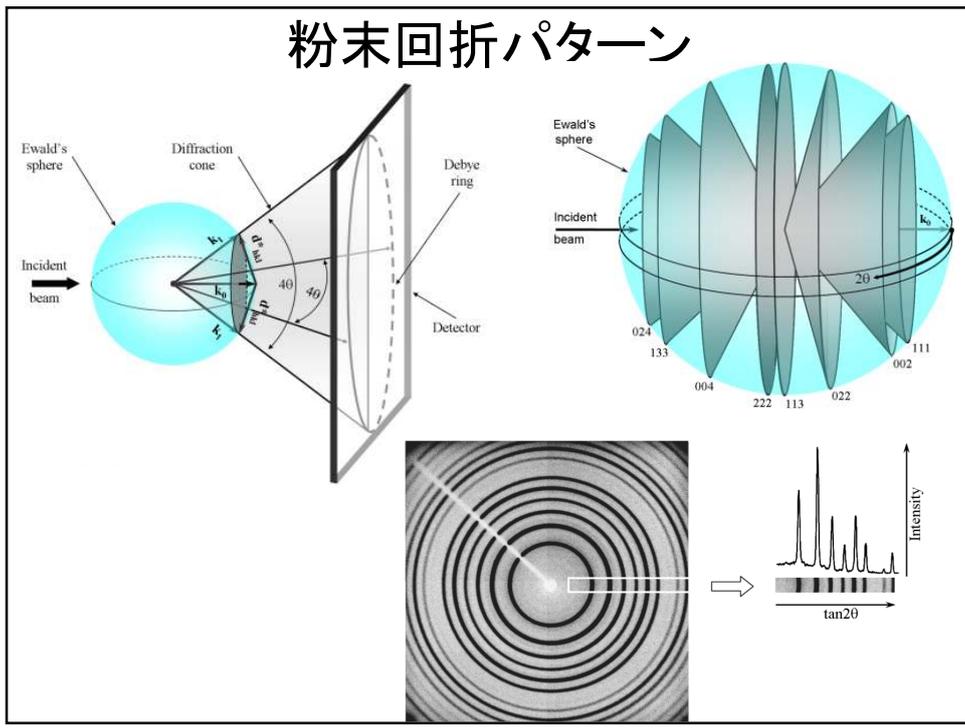


結晶を回転させる

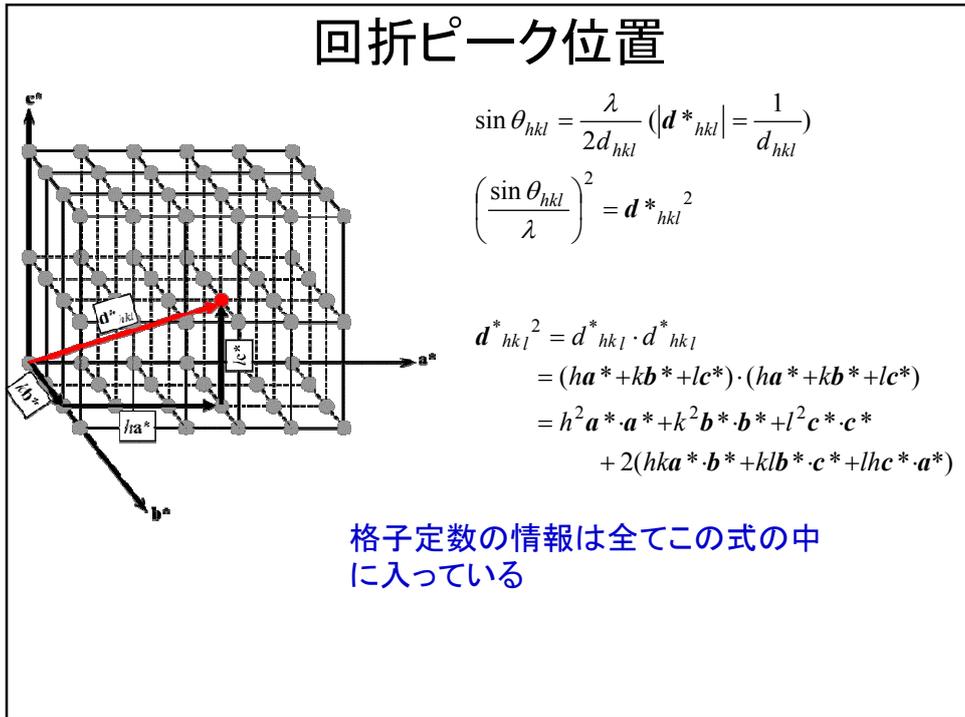
$d^* \leq 2/\lambda$ の逆格子点
が観測される



粉末回折パターン



回折ピーク位置



粉末パターンにおけるピーク強度

$$I_{hkl} = K \times M_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

	K : scale factor	尺度因子
修正 →	M_{hkl} : multiplicity factor	多重因子
	L_{θ} : Lorentz multiplier	ローレンツ因子
	P_{θ} : polarization factor	分極因子
	A_{θ} : absorption multiplier	吸収補正
	T_{hkl} : preferred orientation factor	配向因子
	E_{hkl} : extinction multiplier	消衰因子
	F_{hkl} : structure factor	構造因子

多重因子

粉末法：三次元逆格子点を一次元パターンに変換

粉末試料では、例えば、立方晶系の結晶では(100)反射と(010)反射は同じ 2θ を与える。この反射は他に(001)など全部で6個ある。この重みを多重度という。

$$\begin{aligned} \text{Triclinic: } \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2hk}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \right. \\ &\quad \left. \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right] / \\ &\quad (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) \\ \frac{1}{d_{00l}^2} &= \left[\frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) \\ \frac{1}{d_{00\bar{l}}^2} &= \left[\frac{\bar{l}^2}{c^2 \sin^2 \gamma} \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) - \frac{1}{d_{00l}^2} \end{aligned}$$

いかなる晶系においても

$$d_{00l} = d_{00\bar{l}} \quad \therefore M_{001} = 2$$

粉末パターンは必ず対称心をもつ(フリーデル則)

$$\text{Friedel pairs: } |F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$$

ローレンツ因子と分極因子

ローレンツ補正:

逆格子点が有限の大きさをもつための補正
Ewald球が有限の厚さをもつための補正
Debye環が可変の半径をもつための補正 } いずれも θ に依存

$$L = \frac{1}{\cos \theta \sin 2\theta}$$

分極補正:

回折X線が電磁波の部分的分極をもつための補正
ゴニオメータ軸に平行な振幅成分と垂直な振幅成分

$$P \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Lorentz-Polarization factor:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin 2\theta}$$

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{\cos \theta \sin 2\theta} \quad (\theta_M : \text{crystal monochromator angle})$$

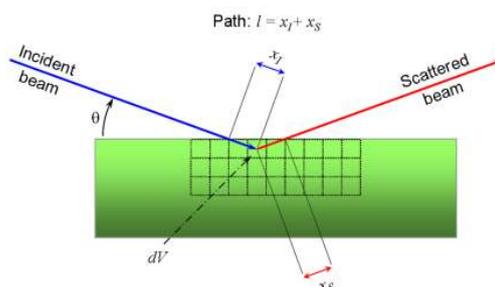
吸収補正

Bragg-Brentano光学系: 薄い平板状サンプル

吸収はあまり問題にならない

透過型光学系: キャピラリータイプや厚い平板状サンプル

吸収が問題になる



$$A = 1 - \exp(-2\mu_{eff}t / \sin \theta)$$

(t : sample thickness)

$$A = \frac{1 - a_1(1/\sin \theta - a_2/\sin^2 \theta)}{1 - a_1(1 - a_2)}$$

(a_1, a_2 : refinable variables)

$$A = \frac{a_1 + (1 - a_1)\exp(-a_2/\sin \theta)}{a_1 + (1 - a_1)\exp(-a_2)}$$

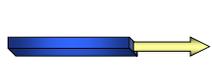
配向因子

板状結晶子



d_{hkl}^{*T}

針状結晶子



d_{hkl}^{*T}

$$\cos \phi_{hkl} = \frac{d_{hkl}^{*T} \cdot d_{hkl}^{*T}}{d_{hkl}^{*T} d_{hkl}^{*T}}$$

最も単純な関数

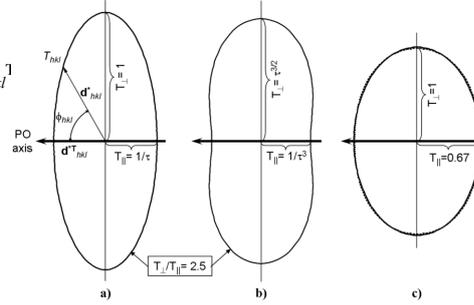
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[1 + (\tau^2 - 1) \cos^2 \phi_{hkl}^i \right]^{-1/2}$$

N : symmetry equivalent reciprocal lattice points

τ : magnitude of preferred orientation parameter ($\tau = T_{\perp} / T_{\parallel}$)

T_{\perp} : factor for reciprocal lattice vector perpendicular to d_{hkl}^{*T}

T_{\parallel} : factor for reciprocal lattice vector parallel to d_{hkl}^{*T}

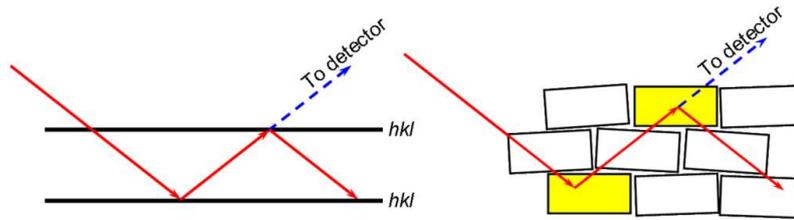


March-Dollase関数

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right]^{-3/2}$$

配向しない試料のつめ方が重要！

消衰因子



一次消衰効果
単一結晶子内の多重反射

二次消衰効果
結晶子間の多重反射

粉末法では殆ど問題になることはない
単結晶では無視できない

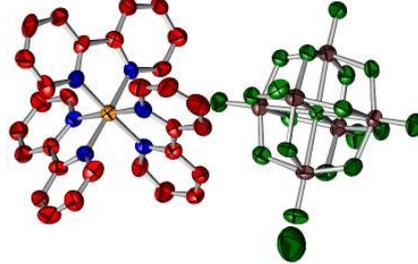
温度因子を含む構造因子

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n g_j t_j(s) f_j(s) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$s = \sin \theta_{hkl} / \lambda$$

g_j : occupation factor

t_j : temperature factor



t_j : 原子変位因子 (俗称: 温度因子, 熱振動因子)
等方性因子

$$t_j = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad B_j = 8\pi^2 (\bar{u}^2)_j \quad (\bar{u}^2)_j : \text{root mean square deviation}$$

異方性因子

$$t_j = \exp\left[-(\beta_{11}^j h^2 + \beta_{22}^j k^2 + \beta_{33}^j l^2 + 2\beta_{12}^j hk + 2\beta_{13}^j hl + 2\beta_{23}^j kl)\right]$$

$$t_j = \exp\left[-\frac{1}{4}(\beta_{11}^j h^2 a^{*2} + \beta_{22}^j k^2 b^{*2} + \beta_{33}^j l^2 c^{*2} + 2\beta_{12}^j hka^* b^* + 2\beta_{13}^j hla^* c^* + 2\beta_{23}^j klb^* c^*)\right]$$

$$t_j = \exp\left[-2\pi^2(U_{11}^j h^2 a^{*2} + U_{22}^j k^2 b^{*2} + U_{33}^j l^2 c^{*2} + 2U_{12}^j hka^* b^* + 2U_{13}^j hla^* c^* + 2U_{23}^j klb^* c^*)\right]$$

Restricted conditions :

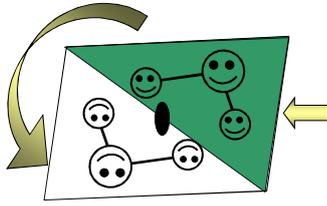
$$\beta_{ii} > 0$$

$$\beta_{ii}\beta_{jj} > \beta_{ij}^2$$

$$\beta_{11}\beta_{22}\beta_{33} + \beta_{12}^2\beta_{13}^2\beta_{23}^2 > \beta_{11}\beta_{23}^2 + \beta_{22}\beta_{13}^2 + \beta_{33}\beta_{12}^2$$

1. 結晶とは? —結晶を記述する方法—
2. 回折の基礎 —X線と結晶との相互作用—
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 —Rietveld法—(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

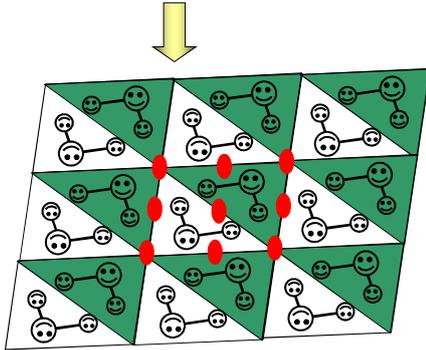
非対称単位(Asymmetric unit)



● : 2回回転軸, 2
対称要素(symmetry element)

非対称単位

- 結晶に関する全ての情報が詰まっている
- この中に含まれる原子座標を記述するだけでよい



対称要素

単純対称要素

反転(対称心)(center of inversion)

回転軸(rotation axis)

鏡面(鏡映面)(reflection plane)

並進(translation)

複合対称要素

回反軸(roto-inversion axis)

らせん軸(screw axis)

映進面(glide plane)

対称操作と対称要素

対称操作: 対象物にある幾何学的変換を施すことにより, もう1つの対象物を作り出す操作

対称要素: 対称操作によって作り出された空間的な物体の配置関係を表わす

Symmetry operations	Symmetry representation	Symmetry element
回転 Rotation	Axis(line)	回転軸 Rotation axis
反転 Inversion	Point(center)	対称心 Center of inversion
鏡映 Reflection	Plane	鏡面 Mirror plane
並進 Translation	Vector	並進ベクトル Translation vector

複合対称要素

回反軸: 回転 + 反転

らせん軸: 回転 + 並進

映進面: 鏡面 + 並進

分類



Proper対称要素 - 回転軸, 並進, らせん軸

Improper対称要素 - 対称心, 回反軸, 鏡面, 映進面

この分類が重要!

無限対称要素 - 並進, らせん軸, 映進面

有限対称要素 - 回転軸, 対称心, 鏡面, 回反軸

有限対称要素 – 回転軸, 対称心, 鏡面, 回反軸 –

結晶に許される有限対称要素

回転軸: 1, 2, 3, 4, 6回の回転軸だけ(n 回回転軸: $360/n$)

回反軸: $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

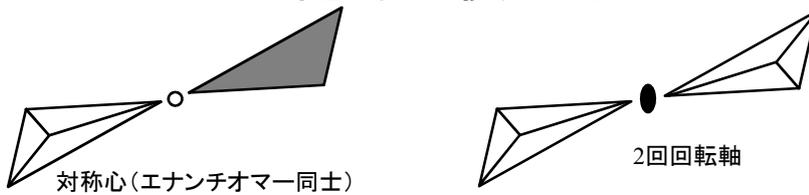
鏡面: m

対称心: $\bar{1}$

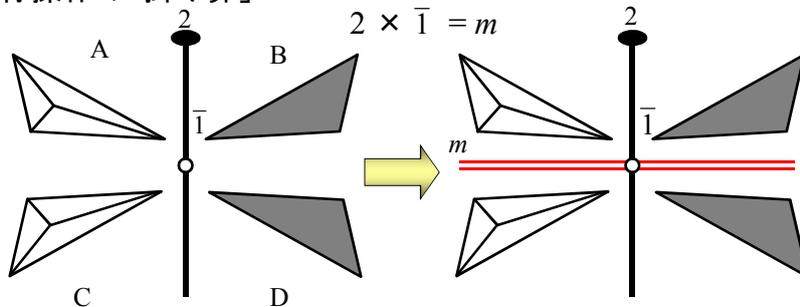
Rotation angle	Rotation axis		Inversion axis	
	International symbol	Graphical symbol	International symbol	Graphical symbol
360°	1		$\bar{1}$	○
180°	2	●	$\bar{2} = m$	== or —
120°	3	▲	$\bar{3} = 3 + \bar{1}$	▲
90°	4	■	4	■
60°	6	●	$6 = 3 + m \perp 3$	●

これらの記号は, International Tables for Crystallographyで頻繁に使用される

記号の使い方



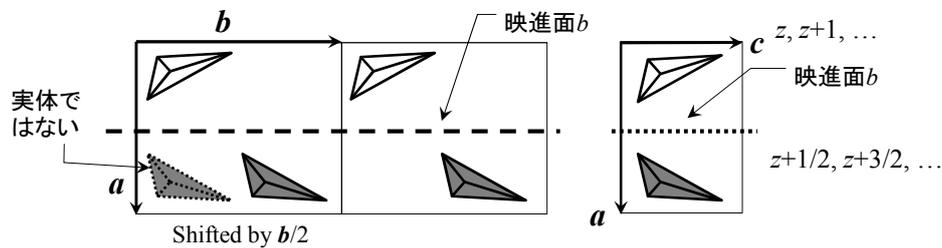
対称操作の「掛け算」



有限要素同士の掛け算で有限要素ができる → 有限要素は群を形成

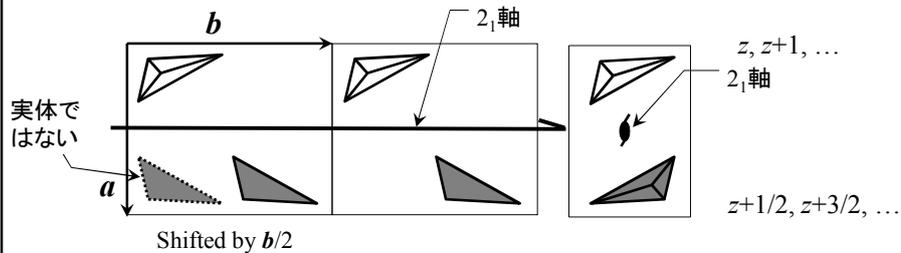
無限対称要素 - 映進面

記号	次数	図記号	並進
a	2		$a/2$
b	2		$b/2$
c	2		$c/2$
n	2		$d/2$
d	4		$d/4$



無限対称要素 - らせん軸

次数	記号	図記号	らせん並進
2	2_1		$1/2$
3	$3_1, 3_2$		$1/3, 2/3$
4	$4_1, 4_2, 4_3$		$1/4, 2/4, 3/4$
6	$6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		$1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6$



結晶系

結晶学的対称要素として有限対称要素を考慮する場合
点群 - 10個の有限対称要素(1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{2} = m$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$)

結晶学的な軸の選択
 一般に, **回転軸**か**鏡面に垂直な軸**

3次元的に可能な結晶学的な点群
7つの結晶系

群の形成

結晶系	対称要素あるいは対称要素の組み合わせ
三斜晶系	無あるいは対称心
単斜晶系	唯一の2回回転軸あるいは唯一の鏡面
斜方晶系	3つの互いに直交する2回回転軸か2回回反軸
三方晶系	唯一の3回回転軸か3回回反軸
正方晶系	唯一の4回回転軸か4回回反軸
六方晶系	唯一の6回回転軸か6回回反軸
立方晶系	立方体の4つの体対角線方向に沿う3つの4回回転軸か4回回反軸

結晶学的点群 - その1 (3つの結晶学的軸を考慮した点群)

晶系	第1ポジション(主軸)		第2ポジション		第3ポジション		点群
	要素	軸	要素	軸	要素	軸	
三斜	1, $\bar{1}$	any	無		無		1, $\bar{1}$
単斜	2, m , $2/m$	Y	無		無		2, m , $2/m$
斜方	2, m	X	2, m	Y	2, m	Z	222, $mm2$, mmm
正方	4, $\bar{4}$, $4/m$	Z	無, 2, m	X	無, 2, m	底対角	4, $\bar{4}$, $4/m$, 422, $4mm$, $42m$, $4/mmm$
三方	3, $\bar{3}$	Z	無, 2, m	X	無		3, 3, 32 , $3m$, $\bar{3}m$
六方	6, $\bar{6}$, $6/m$	Z	無, 2, m	X	無, 2, m	底対角	6, $\bar{6}$, $6/m$, 622, $6mm$, $62m$, $6/mmm$
立方	2, m , 4 , $\bar{4}$	X	3, $\bar{3}$	体対角	無, 2, m	面对角	23, $m3$, 432 , $43m$, $m3m$

例 $4/mmm \Rightarrow$ 主軸の4回回転軸(Z 軸)に垂直な鏡面(m), X 軸に垂直な鏡面(Z 軸に平行),
 底対角線方向に垂直な鏡面(Z 軸に平行)

結晶学的点群 – その2 (対称要素を考慮した点群)

32の結晶学的点群

晶系	N	\bar{N}	$N \perp m$	$N \perp 2$	$N \parallel m$	$\bar{N} \parallel m$	$N \perp m \parallel m$
三斜	1	$\bar{1}$					
単斜	2	m	$2/m$				
斜方				222	$mm2$		mmm
正方	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}m2$	$4/mmm$
三方	3	$\bar{3}$		32	$3m$	$\bar{3}m$	
六方	6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$	$\bar{6}m2$	$6/mmm$
立方	23		$m\bar{3}$	432		$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$

N 及び \bar{N} : N回の回転軸及び回反軸

赤色で示した結晶点群 – ラウエ群(Laue class), 対称心をもつ
回折(X線, 中性子, 電子)パターンに現れる点群

結晶系

結晶学的対称要素として有限対称要素を考慮する場合

点群 - 10個の有限対称要素(1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{2}=m$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$)

結晶学的な軸の選択

一般に, 回転軸が鏡面に垂直な軸

3次元的に可能な結晶学的な点群

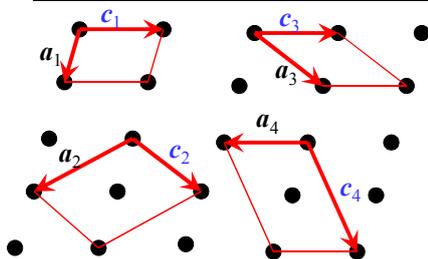
7つの結晶系

結晶系	格子定数に課される条件
立方晶系	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方晶系	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
斜方晶系	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方晶系	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
三方晶系	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ (六方晶系表現する 경우가多い)
単斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

単位胞の選び方 — 規則1

規則1 — 結晶系の決め方

晶系	単位胞の対称性	格子定数に対する制限
三斜晶系 (triclinic)	$\bar{1}$	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
単斜晶系 (monoclinic)	$2/m$	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
斜方晶系 (orthorhombic)	mmm	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正方晶系 (tetragonal)	$4/mmm$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶系 (hexagonal) と 三方晶系 (trigonal)	$6/mmm$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
立方晶系 (cubic)	$m\bar{3}m$	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



いずれの格子も2回回転軸をもつ
規則1だけでは単位胞の選択はできない

単位胞の選び方 — 規則2

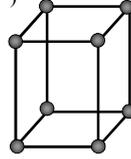
晶系	標準設定 (第1設定)	第2設定
三斜	結晶軸間の角度はできるだけ90°に近くとる(90°以上)	90°以下の角度も許す
単斜	Z軸は唯一の2回回転軸と平行(あるいは鏡面に垂直)にとり, 角度βはできるだけ90°に近くとる(以上90°)	標準設定と同じであるが, Y軸の代わりにZ軸, βの代わりにγも許される
斜方	結晶軸は3つの相互に直交する2回回転軸と平行(あるいは鏡面に垂直)にとる	無
正方	Z軸は常に唯一の4回回転(回反)軸と平行にとる. X, Y軸はZ軸と90°に, また互いに90°になるようにとる	無
六方と三方	Z軸は常に唯一の3回あるいは6回回転(回反)軸と平行にとる. X, Y軸はZ軸と90°に, また互いに120°になるようにとる	三方晶系では3回回転軸は単純単位格子の体対角線方向に沿ってとり, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ とする
立方	結晶軸は常に3つの相互に直交する2回又は4回回転軸にとり, 4つの3回回転(回反)軸は立方体の体対角線と平行にする	無

単位格子の型

規則3 — 最小体積あるいは最小格子点数

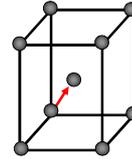
(常に単純格子が選択できるわけではない)

P格子:
単純格子 (primitive)

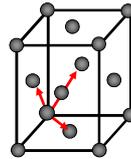


Centered格子はP格子に赤色の並進が新たに加わったもの

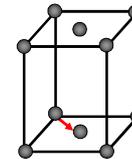
I格子:
体心格子 (body-centered)



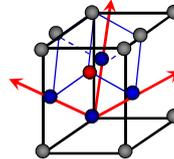
F格子:
面心格子 (face-centered)



C格子:
底面心格子 (base-centered)



R格子:
菱面体格子 (rhombohedral)



$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal P格子に
 $+(1/3, 2/3, 1/3)$
 $+(2/3, 1/3, 2/3)$

ブラベ格子 (Bravais lattice)

6種の晶系(六方と三方を1種類と考える)と5つの格子タイプ(P, I, F, C, R)の組み合わせを考慮



14種類の格子タイプが結晶学的に許される
ブラベ格子

晶系	格子の型
立方晶系	P, I, F
正方晶系	P, I
斜方晶系	P, C, I, F
六方晶系	P
三方晶系	R(P)
単斜晶系	P, C
三斜晶系	P

空間群(Space group)

空間群(230種)

対称要素に空間的に許される並進操作を施して得られる

空間群の完全な表

International Tables for Crystallography

特徴

1. ベラベ格子の記号からはじまる
2. その後, 点群の記号
3. 2番目と3番目の記号がしばしば逆になることがある

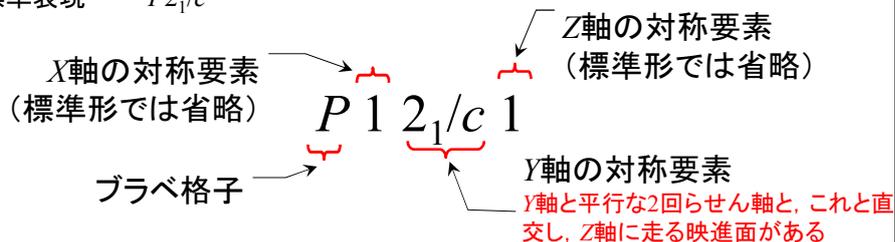
空間群の記号 — 例(No.14)

標準設定表現 $P2_1/c$ (Unique axis b)

非標準設定表現 $P2_1/a$ (Unique axis c)

完全表現 — $P12_1/c1$

標準表現 — $P2_1/c$



	標準	$abc(b)$	$c-ba(b)$	$abc(c)$	$ba-c(c)$	$abc(a)$	$-acb(a)$
$c1$		$P12_1/c1$	$P12_1/a1$	$P112_1/a$	$P112_1/b$	$P2_1/b11$	$P2_1/c11$
$c2$	$P2_1/c$	$P12_1/n1$	$P12_1/n1$	$P112_1/n$	$P112_1/n$	$P2_1/n11$	$P2_1/n11$
$c3$		$P12_1/a1$	$P12_1/c1$	$P112_1/b$	$P112_1/a$	$P2_1/c11$	$P2_1/b11$

青で示した空間群がInternational Tablesに載っている

結晶軸の設定

Proper

$b1(abc)$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$b2(abc)$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$b3(abc)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$c1(abc)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$c2(abc)$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$c3(abc)$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$a1(abc)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$a2(abc)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$a3(abc)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

improper (左手系)

$c-ba(b)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{matrix} b1(abc) \\ b2(abc) \\ b3(abc) \end{matrix}$$

$ba-c(c)$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \times \begin{matrix} c1(abc) \\ c2(abc) \\ c3(abc) \end{matrix}$$

$-acb(a)$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{matrix} a1(abc) \\ a2(abc) \\ a3(abc) \end{matrix}$$

全部で18通りの設定が可能

晶系	点群	空間群 (番号) (太字は対称心有)
Triclinic (2)	1	P1(1)
	-1	P-1 (2)
Monoclinic (13)	2	P2(3) P2 ₁ (4) C2(5)
	m	Pm(6) Pc(7) Cm(8) Cc(9)
Orthorhombic (59)	2/m	P2/m (10) P2₁/m (11) C2/m (12) P2₁/c (13) P2₁/c (14) C2/c (15)
	mmm	Pbam (55) Pccn (56) Pbcm (57) Pnmm (58) Pmmm (59) Pbca (61) Pnma (62) Cmcm (63) Cmca (64) Cmmm (65) Ccca (66) Cmma (67) Ccca (68) Fmmm (69) Fddd (70) Immm (71) Ibam (72) Ibca (73) Imma (74)
Tetragonal (68)	4	P4(75) P4 ₁ (76) P4 ₂ (77) P4 ₃ (78) I4(79) I4 ₁ (80)
	4/mmm	P4/mmm (123) P4/mcc (124) P4/nbm (125) P4/ncc (126) P4/mbm (127) P4/mnc (128) P4/nmm (129) P4/ncc (130) P4/mmc (131) P4/mcm (132) P4₂/nbc (133) P4₂/nmm (134) P4₂/mbc (135) P4₂/mnm (136) P4₂/nmc (137) P4₂/ncm (138) I4/mmm (139) I4/mcm (140) I4₁/acd (141) I4₁/acd (142)
Trigonal (25)	3	P3(143) P3 ₁ (144) P3 ₂ (145) R3(146)
	-3	P-3(147) R-3(148)
	32	P3 ₁ 2(149) P3 ₂ 1(150) P3 ₁ 2(151) P3 ₂ 1(152) P3 ₁ 2(153) P3 ₂ 1(154) R32(155)
	3m	P3m(156) P31m(157) P3c(158) P31c(159) R3m(160) R3c(161)
Hexagonal (27)	6	P6(168) P6 ₁ (169) P6 ₂ (170) P6 ₃ (171) P6 ₄ (172) P6 ₅ (173)
	-6	P-6(174)
	6/m	P6/m (175) P6₃/m (176)
	622	P622(177) P6 ₂ 2(178) P6 ₃ 2(179) P6 ₄ 2(180) P6 ₅ 2(181) P6 ₆ 2(182)
	6mm	P6mm(183) P6cc(184) P6 ₃ cm(185) P6 ₂ mc(186)
	-6m2	P-6m2(187) P-6c2(188) P-62m(189) P-62c(190)
Cubic (36)	23	P23(195) F23(196) I23(197) P2 ₁ 3(198) I2 ₁ 3(199)
	m-3	Pm-3 (200) Pn-3 (201) Fm-3 (202) Fd-3 (203) Im-3 (204) Pa-3 (205) Ia-3 (206)
	432	P432(207) F432(208) F432(209) F432(210) I432(211) P432(212) P432(213) I432(214)
	-43m	P-43m(215) F-43m(216) I-43m(217) P-43m(218) F-43c(219) I-43d(220)
	m-3m	Pm-3m (221) Pn-3m (222) Pm-3m (223) Pn-3m (224) Fm-3m (225) Fm-3c (226) Fd-3m (227) Fd-3c (228) Im-3m (229) Ia-3d (230)

演習

問 体心格子では、 $h+k+l=2n+1$ (n は整数)となるような (hkl) 反射の強度がゼロになることを示せ。

解答例

体心格子の原子座標は $(0,0,0)$ と $(1/2, 1/2, 1/2)$

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$F(hkl) = f \exp[2\pi i(h \times 0 + k \times 0 + l \times 0)] + f \exp\left[2\pi i\left(h \times \frac{1}{2} + k \times \frac{1}{2} + l \times \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$= f \exp(0) + f \exp[\pi i(h+k+l)]$$

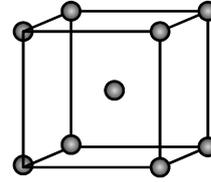
$$= f \{1 + \exp[\pi i(h+k+l)]\}$$

case 1: $h+k+l = 2n$

$$F(hkl) = f(1+1) = 2f$$

case 2: $h+k+l = 2n+1$

$$F(hkl) = f(1-1) = 0$$



構造因子 (回折X線の振幅)

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

オイラーの公式

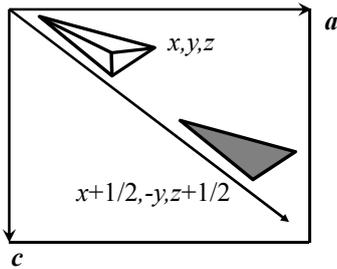
$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$



$h+k+l=2n+1$, 即ち, 奇数の場合, 反射は観測されない。

消滅則

無限対称要素に現れる消滅則



n 映進面

- 高さ $y=0$ で, ac 面と平行な鏡面
- ac 面の対角方向に走る (滑る)

原子座標と並進操作を一緒に表わす

$$x_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad x_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

一般構造因子

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

位相角部分を計算すると,

$$2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_1) = 2\pi(hx + ky + lz)$$

$$2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_2) = 2\pi(hx - ky + lz) + \pi(h+l)$$

ここで, $(h0l)$ 反射において $h+l=2n+1$ であれば



回転行列 三次元アフィン変換 並進ベクトル

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$F(h0l) = f_j \exp[2\pi i(hx + 0y + lz)] + f_j \exp[2\pi i(hx - 0y + lz) + \pi(h+l)] = f_j \exp[2\pi i(hx + lz)](1 + \exp[\pi i(h+l)]) = f_j \exp[2\pi i(hx + lz)](1-1) = 0$$

消滅則

Bravais格子における消滅則

Bravais lattice	Allowed reflections	Extinct (forbidden) reflections
<i>P</i>	All	None
<i>I</i>	$h+k+l=2n$	$h+k+l=2n+1$
<i>F</i>	$h+k=2n$ and $k+l=2n$ and $h+l=2n^a$	$h+k=2n+1$ or $k+l=2n+1$ or $h+l=2n+1$
<i>A</i>	$k+l=2n$	$k+l=2n+1$
<i>B</i>	$h+l=2n$	$h+l=2n+1$
<i>C</i>	$h+k=2n$	$h+k=2n+1$
<i>R^b</i>	$-h+k+l=3n$ (hexagonal basis)	$-h+k+l=3n+1$ and $3n+2$
<i>R^c</i>	$h-k+l=3n$ (hexagonal basis)	$h-k+l=3n+1$ and $3n+2$

a: *h, k, l*が「全て偶数か, 全て奇数」でもよい

b: 標準設定

c: 逆設定

消滅側は空間群の決定に用いられる!

消滅則

映進面の反射則

らせん軸の反射則

Glide plane	Orientation	Reflection type	Allowed condition
<i>a</i>	(010)	$h0l$	$h=2n$
	(001)	$hk0$	$h=2n$
	(110)	hhl	$h=2n$
<i>b</i>	(100)	$0kl$	$k=2n$
	(001)	$hk0$	$k=2n$
<i>c</i>	(100)	$0kl$	$l=2n$
	(010)	$h0l$	$l=2n$
	(110)	hhl	$l=2n$
<i>d</i>	(100)	$0kl$	$k+l=4n(k,l=2n)$
	(010)	$h0l$	$h+l=4n(h,l=2n)$
	(001)	$hk0$	$h+k=4n(h,k=2n)$
<i>n</i>	(100)	$0kl$	$k+l=2n$
	(010)	$h0l$	$h+l=2n$
	(001)	$hk0$	$h+k=2n$
	(110)	hhl	$l=2n$

Screw axis	Orientation	Reflection type	Allowed condition
$2_1, 4_2$	[100]	$h00$	$h=2n$
	[010]	$0k0$	$k=2n$
$2_1, 4_2, 6_1$	[001]	$00l$	$l=2n$
$4_1, 4_3$	[100]	$h00$	$h=4n$
	[010]	$0k0$	$k=4n$
	[001]	$00l$	$l=4n$
$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	[001]	$00l$	$l=3n$
$6_1, 6_5$	[001]	$00l$	$l=6n$

消滅則は無限対称要素のみに現れる!

International Tablesの見方 - その1

$P2_1/c$ **C_{2h}^5** **$2/m$** **Monoclini**

No. 14 **$P12_1/c1$** **Pattern symmetry $P12_1/m$**

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE I

Origin at 1

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations
(1) 1 (2) $2(0, 1/2, 0)$ (3) i (4) c (5) $2(0, 1/2, 1/2)$

← H&M記号(短縮SG表現), シェーンフース'記号, 点群, 晶系

← SG番号, H&M記号(完全SG表現), パターン対称性

← SG対称性のダイヤグラム

← 単位胞の原点(2回回転軸上で, これに直交する2つの鏡面が交差する点)

← 非対称単位の範囲

← 対称操作: 点(x, y, z)を対称等価位置に変換する

International Tablesの見方 - その2

CONTINUED **No. 14** **$P2_1/c$**

Generators selected (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; (2); (3)

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
4 c 1	(1) x, y, z (2) $x, y+1/2, z$ (3) x, y, z (4) $x, y+1/2, z+1/2$	General: hkl: $l = 2n$ 0k0: $k = 2n$ 00l: $l = 2n$ Special: as above, plus
2 d 1	$1/2, 1/2, 1/2$	hkl: $k+l = 2n$
2 c 1	$0, 0, 1/2$	hkl: $k+l = 2n$
2 b 1	$1/2, 0, 1/2$	hkl: $k+l = 2n$
2 a 1	$0, 0, 0$	hkl: $k+l = 2n$

Symmetry of special projections
Along [001] $p2_1gm$ $a = a$ $b = b$ $c = c$
Origin at $0, 0, z$

Maximal non-isomorphic subgroups
I [2] $P1_1/c(P_2, 7)$ 1; 4
[2] $P1_2(P_2^2, 4)$ 1; 2
[2] $P1(2)$ 1; 3
IIa none
IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index
Ic [2] $P1_2/c1(a = 2a, c = 2a, c = 2a + c)(P2, 7, 14)$; [3] $P1_2/c1(b = 3b)(P2, 7, 14)$

Minimal non-isomorphic supergroups
I [2] $Pnca(52)$; [2] $Pnma(53)$; [2] $Pcca(54)$; [2] $Pbam(55)$; [2] $Pccn(56)$; [2] $Pbcm(57)$; [2] $Pnmm(58)$; [2] $Pbca(60)$; [2] $Pbca(61)$; [2] $Pnma(62)$; [2] $Cmce(64)$
II [2] $A12/m1(C2/m, 12)$; [2] $C12/c1(C2/c, 15)$; [2] $P12/c1(C2/c, 15)$; [2] $P12_1/m1(c = 1/2)(P2_1/m, 11)$; [2] $P1_2/c1(b = 3b)(P2_1/c, 13)$

← 生成元: 点(x, y, z)から一般位置を生成するのに必要な対称操作

← 位置 多重度, ワイコフ記号, サイト対称性
General: 反射の条件
4e site: 一般位置, その他は特殊位置

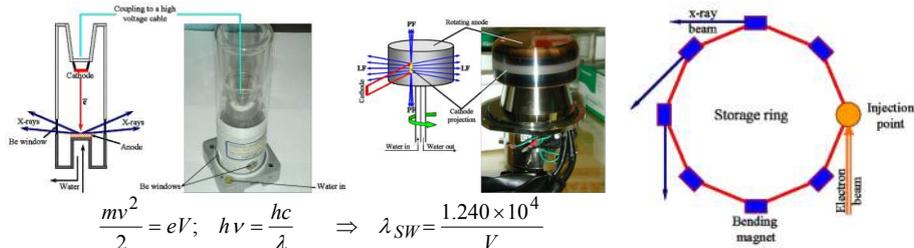
等価位置とは
例 4eサイト - 4個のサイトは結晶学的に同じ環境下にある

一般位置とは
有限対称要素の上のない位置

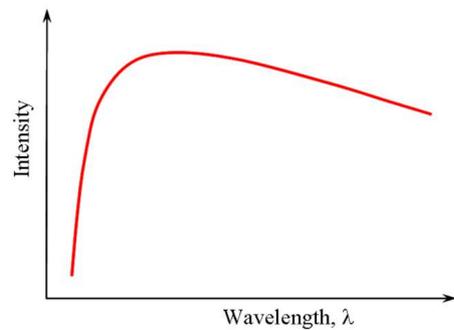
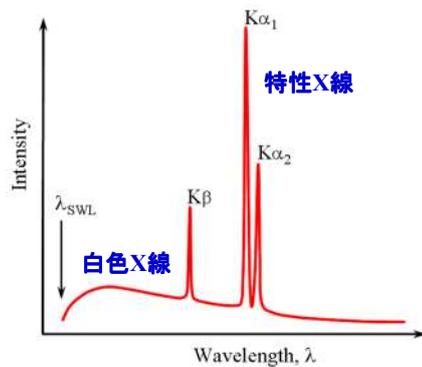
特殊位置とは
有限対称要素の上にある位置

1. 結晶とは？ —結晶を記述する方法—
2. 回折の基礎 —X線と結晶との相互作用—
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 —Rietveld法— (デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

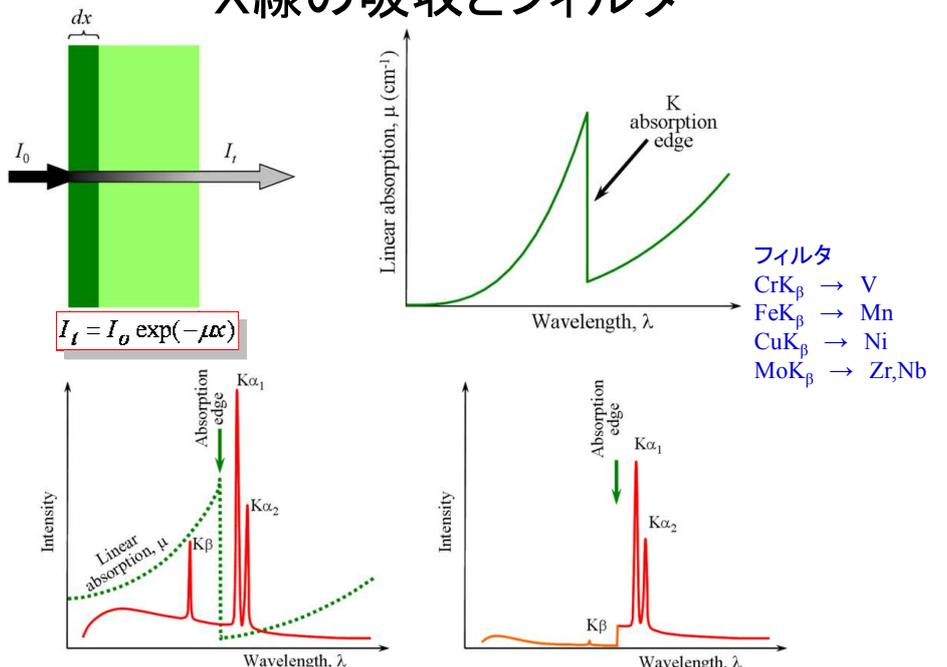
X線の発生



$$\frac{mv^2}{2} = eV; \quad hv = \frac{hc}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{SW} = \frac{1.240 \times 10^4}{V}$$



X線の吸収とフィルター



データ収集

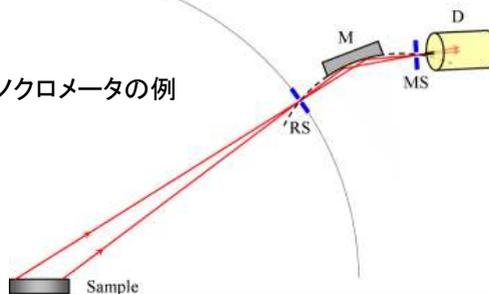
X線源の選択

- Cu — 最も一般的
- Cr, Fe, Co — 格子定数の精密測定(長波長)
- Mo — 広範囲の逆格子空間の測定

単色化

- β フィルター 例: Ni filter for Cu target
- 結晶モノクロメータ(回折X線側) — Graphite(001) BGの低減
- Solid-state detector(エネルギー分散型)

湾曲結晶モノクロメータの例



1. 結晶とは？ —結晶を記述する方法—
2. 回折の基礎 —X線と結晶との相互作用—
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 —Rietveld法—(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

回折測定で用いられる光学系のタイプ

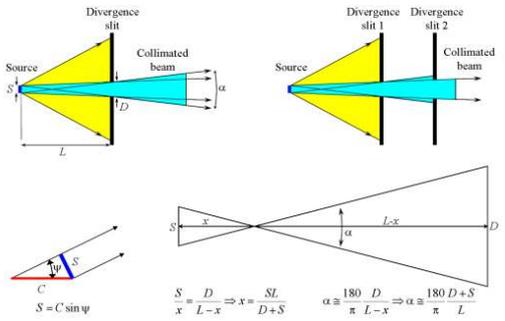
表 粉末回折光学系の分類

線源の種類	線源の照射の方法	線源, 試料, 検出器の相対関係	回折ビームの取り出し方	方法の名称	備考
集中型光学系	集中法	対称法	反射法 透過法		実験室X線源
		非対称法	反射法 透過法	反射ギニエ法 透過ギニエ法	
	疑似集中法	対称法	反射法	ブラッグ・ブレンターノ法	
		非対称法	透過法		
平行ビーム光学系	対称法	反射法 透過法		放射光X線 や中性子	
	非対称法	反射法 透過法	デバイ・シェラー法		

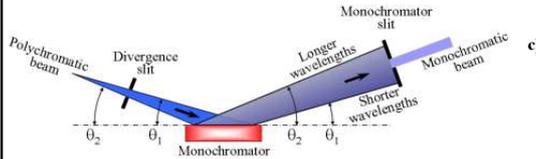
ギニエ法では $K\alpha_2$ が除去できる

結晶モノクロメータ

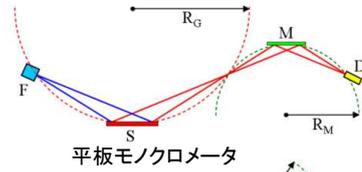
発散スリットによる
X線ビームの平行化



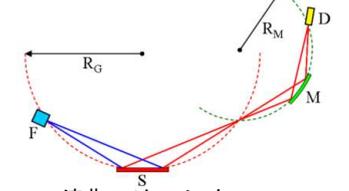
結晶モノクロメータによるX線
ビームの平行化



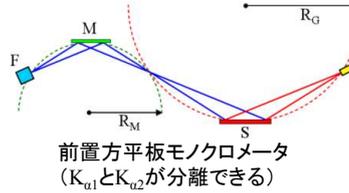
モノクロメータによる高分解能化



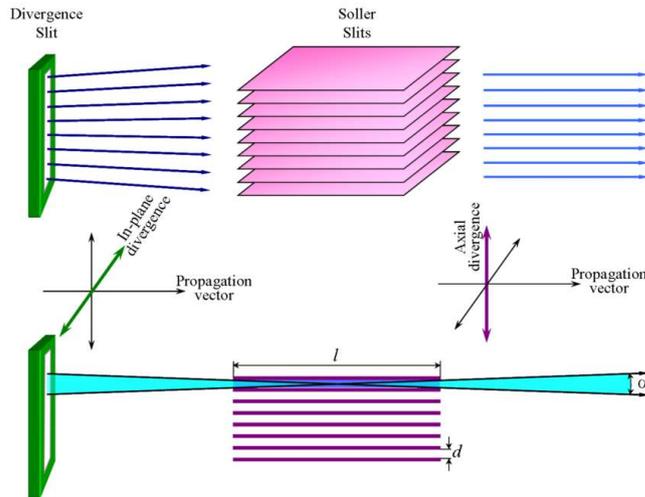
平板モノクロメータ



湾曲モノクロメータ



ソラースリット(平行ビーム系)



軸発散と横発散を制御
高分解能粉末パターンが得られる

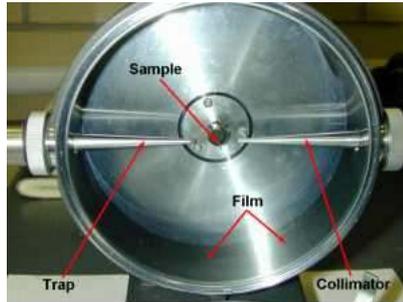
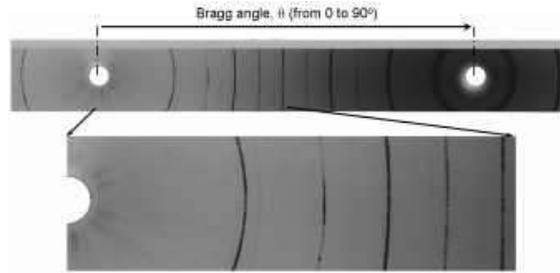
放射光X線に用いられる

Debye-Scherrer camera

歴史的な手法
位置分解能が悪い
強度分解能が悪い

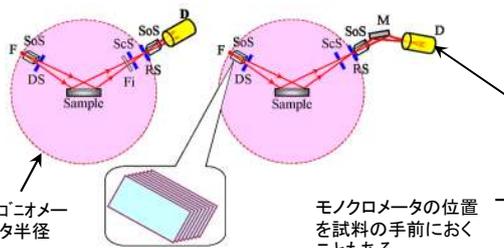


粉末回折計



粉末回折計

回折計は通常, θ - 2θ scanning

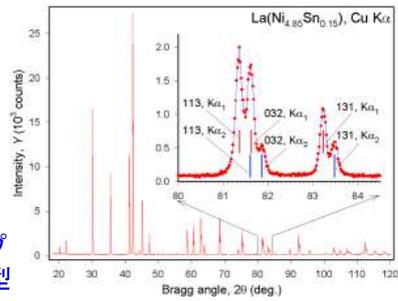


ゴニオメータ半径

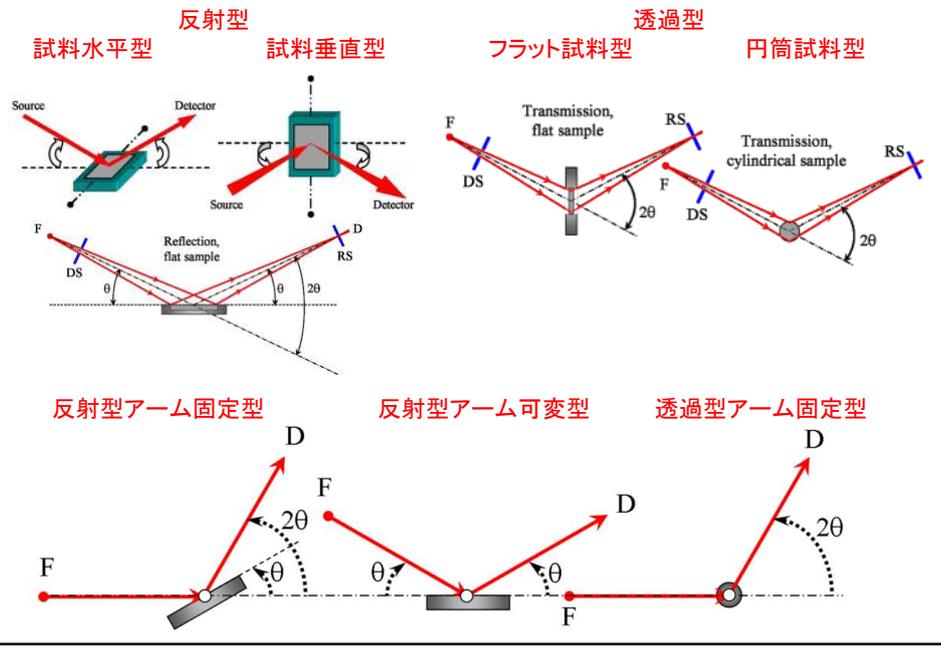
- F: focus of X-ray source
- SoS: Soller slit
- DS: divergence slit
- Fi: β filter
- ScS: scatter slit (optional)
- RS: receiving slit
- M: monochromator
- D: detector

ゴニオメータのタイプ

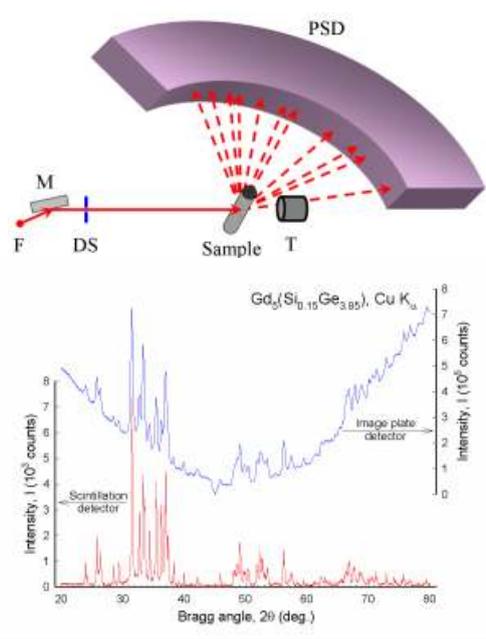
1. 試料水平・垂直型
2. 反射型・透過型
3. アーム固定・可動型



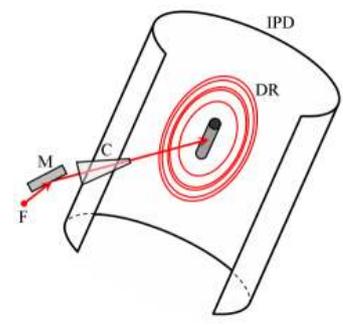
各種ゴニオメータ



透過型に用いられるエリア検出器



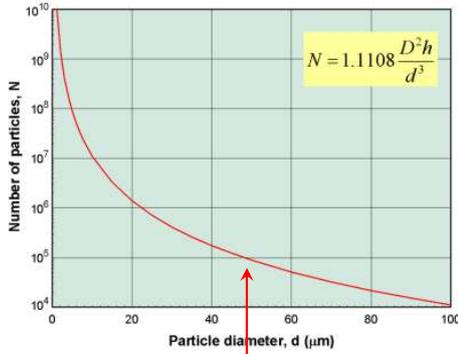
- イメージングプレート (IP)
1. 輝尽蛍光体にX線エネルギーを蓄積
 2. 赤外線レーザーで走査励起で熱蛍光
 3. 発光位置を記録



分解能が低い
特殊用途 (in-situ測定など)

試料調整

粉末法は無配向試料が基本！

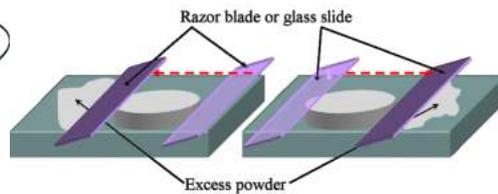
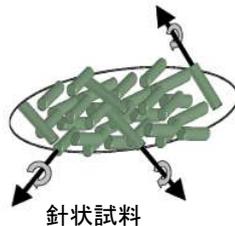


直径50 μm の球を直径10mm、長さ0.1mmの円筒に詰めた場合の球の数

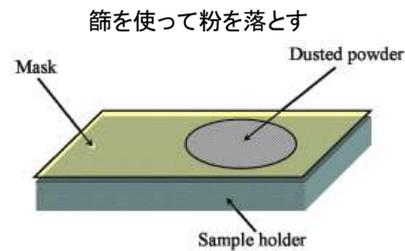
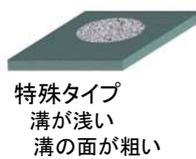
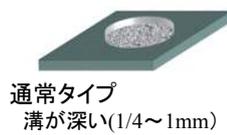
径が小さい粒子ほど単位体積あたりの数が多く、無配向になる確率が高いが...
10~50 μm

試料のマウント

配向のタイプ

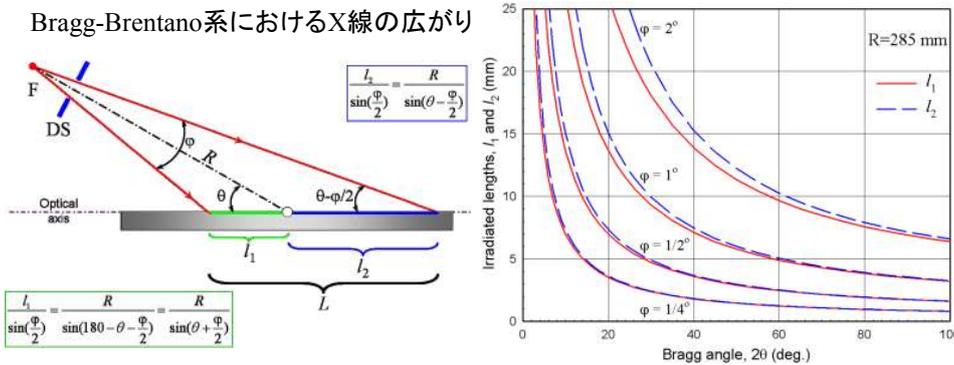


試料ホルダー



試料面の大きさや試料面の厚さ

Bragg-Brentano系におけるX線の広がり



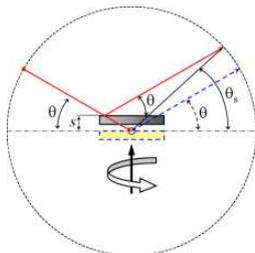
低角度側ではX線は大きく広がる！

Bragg-Brentano系における試料面の厚さ

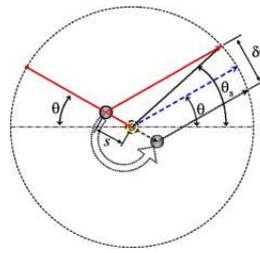
$$t \cong \frac{3.45}{\mu_{eff}} \sin \theta_{max} \quad (t: \text{minimum sample thickness})$$

Bragg-Brentano系における試料の均一性

試料のゴニオメータ軸からの変位



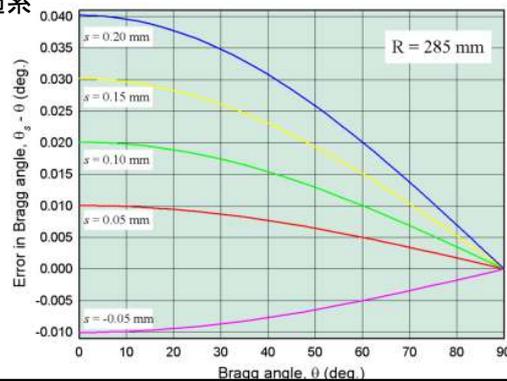
Bragg-Brentano系



透過系

Bragg-Brentano系の場合

$$\theta_s - \theta = \frac{s \cos \theta}{R}$$



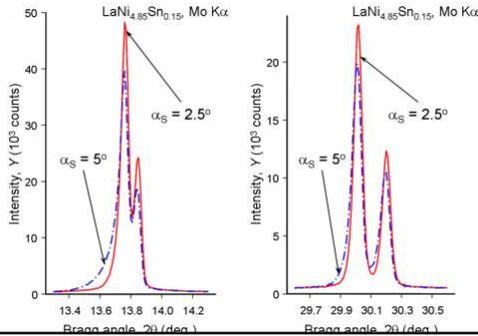
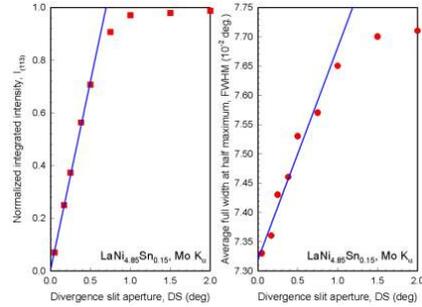
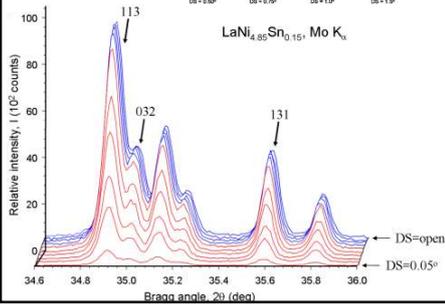
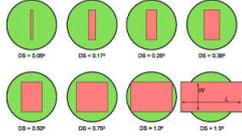
入射X線の発散スリットの開口径

入射X線の開口径

DSスリット $\varphi = \frac{57.3\delta}{r}$ (Bragg - Brentano system)

φ : angular divergence of slit
 δ : DS slit opening
 r : distance from X-ray focus to slit

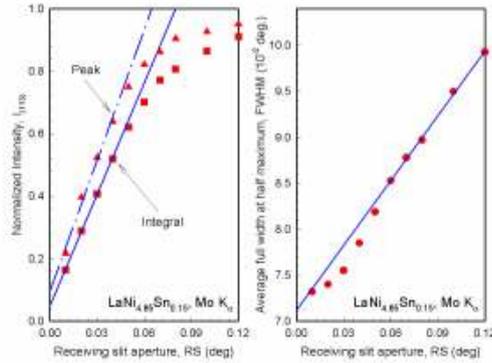
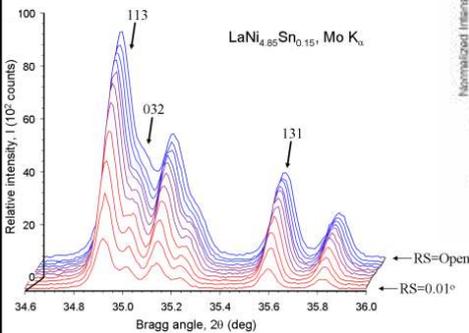
DSスリットの影響



回折X線の受光スリットの開口径

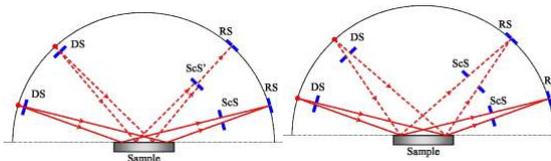
回折X線の開口径

RSスリット



正しいSSスリットの選択

- ScS — 正しい
- ScS' — 間違い



ステップスキャン法

スキャン法

◆連続スキャン

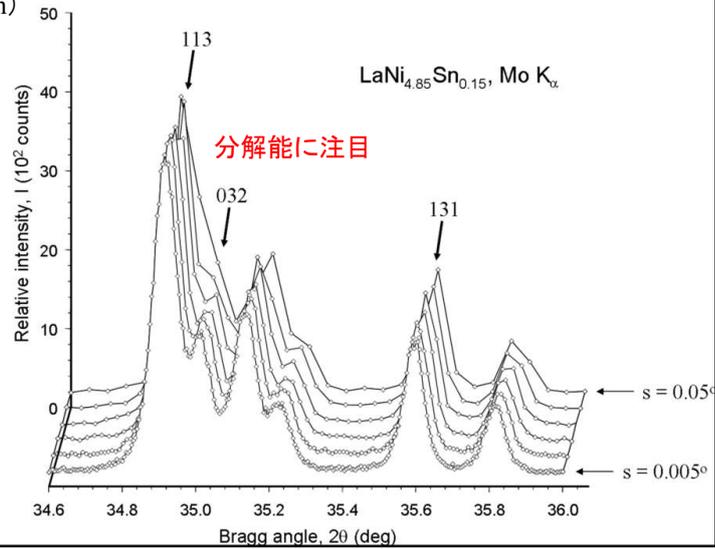
Step width (deg)

Step speed (deg/min)

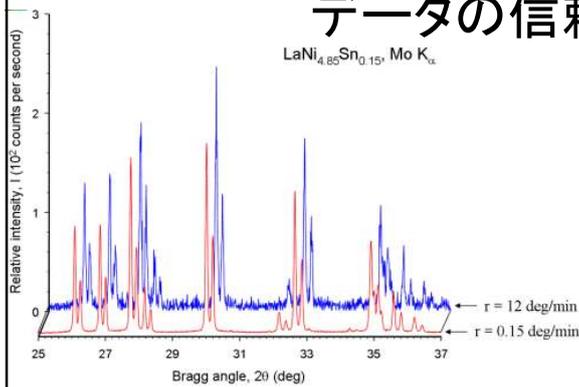
◆ステップスキャン

Step width (deg)

Step time (s)



データの信頼性



回折強度の信頼性

N カウントデータの分散 σ と誤差 ε

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (\text{Poisson's distribution})$$

$$\varepsilon = \frac{Q\sigma}{N} = \frac{Q}{\sqrt{N}} \times 100\%$$

信頼度係数: 許容できる誤差の範囲は $100-\alpha(\%)$

Q	0.67	1.64	2.59	3.09
信頼度	50%	90%	99%	99.9%



- 信頼性50%で誤差3%の場合 — $\sim 500\text{cps}$
- 信頼性99%で誤差3%の場合 — $\sim 7,400\text{cps}$
- 信頼性50%で誤差1%の場合 — $\sim 4,500\text{cps}$
- 信頼性99%で誤差1%の場合 — $\sim 67,000\text{cps}$

データの信頼性を高めるためには

連続スキャン

スキャンスピード ⇒ 小

ステップ幅 ⇒ 小

ステップスキャン

スキャン幅 ⇒ 小

ステップ時間 ⇒ 大

その他の因子

計数時間の増大 ⇒ 実験時間の増大

DSスリットの拡大 ⇒ 試料面の増大

RSスリットの増大 ⇒ 分解能の低下

X線源のパワー増大 ⇒ 管球の寿命の低下

エリア検出器 ⇒ 分解能の低下とBGの増加

カウント(cps)を高めるが、欠点もある

ICDDの推奨値

最強強度の50%或はそれ以上のピークの全計数値は少なくとも50,000cps

最強強度の5%或はそれ以上のピークの全計数値は少なくとも5,000cps

一般的な測定(例えば、~4000データ点)

カウント時間

0.5~2s 大雑把な測定

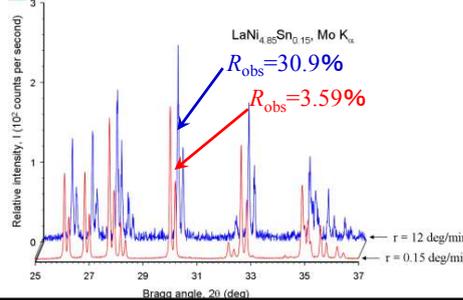
6~10s 徹夜測定

20s以上 週末測定

Figure of merit

小さい程、S/N比が向上

$$R_{obs} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \times 100$$



1. 結晶とは? —結晶を記述する方法—
2. 回折の基礎 —X線と結晶との相互作用—
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 —Rietveld法—(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

データプロセッシング

1. ピークサーチ

- 一般的には, 自動サーチ(ソフトウェア)
質のよいデータでないとうまく行かない
- BGの除去, $K\alpha_2$ の除去, スムージング処理, などの処理が必要

2. プロファイルフィッティング

得られる情報(限られた範囲内のピークについて):
ピーク位置, 積分ピーク強度, 半値幅, など

3. 全パターン分解

パターン全体をプロファイルフィッティングする
未知構造の決定に用いる

ピークサーチ

手動法: ピークトップか半値幅の中心($K\alpha_2$ 除去してからのが望ましい)

自動法: 一次微分と二次微分($K\alpha_2$ 除去, BG除去およびスムージングしてからのが望ましい)

first order differential

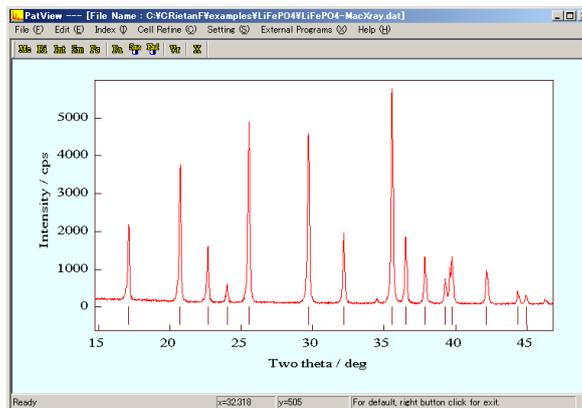
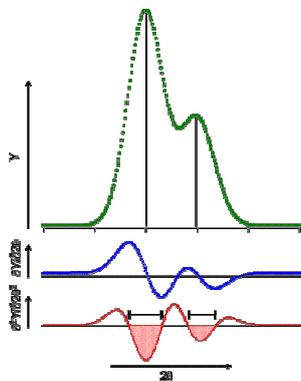
$$\frac{\partial Y_i}{\partial 2\theta_i} = \frac{Y_{i+1} - Y_i}{s}$$

second order differential

$$\frac{\partial}{\partial 2\theta_i} \frac{\partial Y_i}{\partial 2\theta_i} = \frac{Y_{i+2} - 2Y_{i+1} + Y_i}{s^2}$$

特殊法:

ピーク付近を多項式でフィッティング → 解析的にピーク位置が計算できる



Savitzky-Golay法(9点平滑化)を利用

1. データの最初から9点毎に平滑化を行う
2. 平滑化データを2次式に当てはめる
3. 2次式の1次微分よりピーク位置を求める

スムージング

Box Car smoothing method

5 point smoothing

$$y_0^{smoothed} = \frac{w_2 y_{-2} + w_1 y_{-1} + w_0 y_0 + w_1 y_1 + w_2 y_2}{2w_2 + 2w_1 + w_0}$$

$$w_0 = 1, w_1 = 0.5, w_2 = 0.25$$

(approximation by 1th order equation)

General formula (Savitzky - Golay method)

$$y_i^{smoothed} = \frac{1}{W} \sum_{j=-m}^m x(i+j)w(j)$$

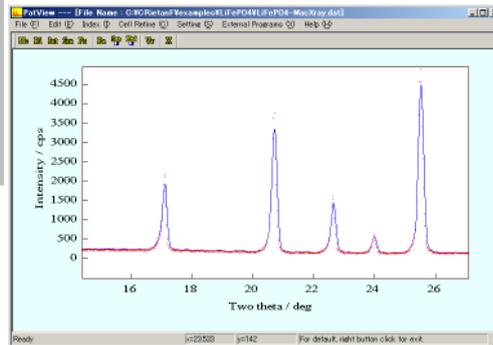
$$W = \sum_{j=-m}^m w(j), \quad w(j) = \frac{3m(m+1) - 1 - 5j^2}{(4m^2 - 1)(2m + 3)/3}$$

(approximation by 2 or 3th order equation)

平滑化に用いるデータ点数
2m+1個

完全パターン分解やリートベルド法の場合には、スムージングしてはいけない

Savitzky-Golay法 - 13点平滑化



バックグラウンド関数

用いられる解析関数

Polynomial function :

$$b_i = \sum_{m=0 \text{ or } -1}^N B_m (2\theta_i)^m$$

Diffuse function (for amorphous phases) :

$$b_i = B_1 + B_2 Q_i \sum_{m=1}^{N-2} \frac{B_{2m+1} \sin(Q_i B_{2m+2})}{Q_i B_{2m+2}}$$

where $Q_i = \frac{2\pi}{d_i}$ (d_i : d-spacing for $2\theta_i$)

Chebyshev polynomial function :

$$b_i = \sum_{m=0}^N B_m t_m(x_i)$$

where $x_i = \frac{2(2\theta_i - 2\theta_{\min})}{2\theta_{\max} - 2\theta_{\min}} - 1$, $t_{n-1}(x) + 2x \cdot t_n(x) + t_{n-1}(x) = 0$

Fourier polynomial function :

$$b_i = B_1 + \sum_{m=2}^N B_m \cos(2\theta_{m-1})$$

全パターン分解やリートベルド解析に用いられている

プロファイルフィッティング

ある2θ範囲のパターン全体をフィッティングする方法(非線形最小二乗法)

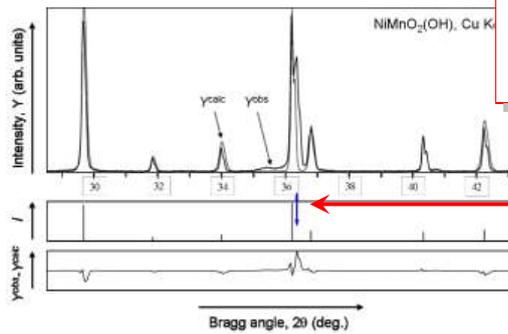
得られる情報: ピーク位置, 半値幅, 積分ピーク強度, など

用いられる関数: Pseudo-Voigt関数, Pearson-VII関数, など

一般に, BG除去が必要

$$\begin{aligned} \text{Gauss} \quad y(x) = G(x) &= \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi H}} \exp(-C_G x^2) \\ \text{Lorentz} \quad y(x) = L(x) &= \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1} \\ \text{Pseudo-Voigt} \quad y(x) = PV(x) &= \eta G(x) + (1 - \eta)L(x) \\ \text{Pearson-VII} \quad y(x) = PVII(x) &= \frac{\Gamma(\beta) C_P^{1/2}}{\Gamma(\beta - 1/2) \sqrt{\pi H}} (1 + C_P x^2)^{-\beta} \\ C_G &= 4 \ln 2, C_L = 4, C_P = 4(2^{1/\beta} - 1) \\ H &= (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}, H' = U / \cos \theta + V \tan \theta \\ \eta &= \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 (2\theta)^2, \beta = \beta_0 + \beta_1 / 2\theta + \beta_2 / (2\theta)^2 \\ \Gamma &: \text{gamma function} \end{aligned}$$

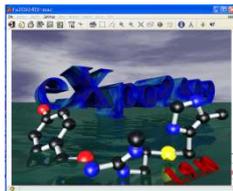
DMSNTソフトウェアを用いた例



ピークとして指定しなかった

全パターン分解法

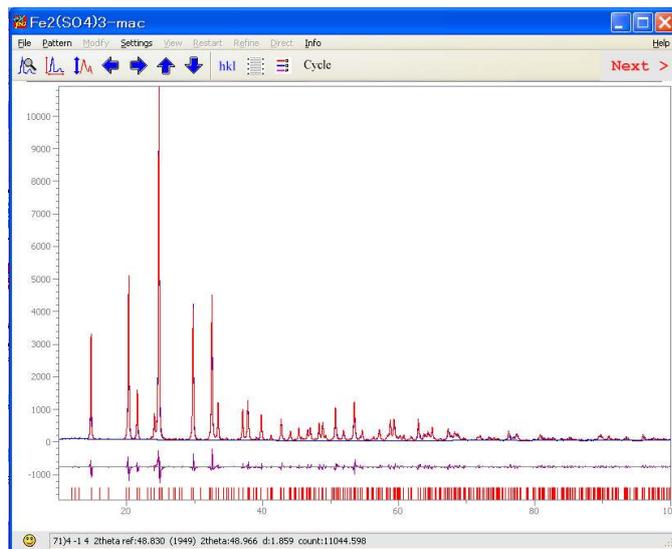
EXPO2009によるパターン分解



EXPOの出力

```

> expo
0 0 3 0.1303 0.0119
1 0 0 0.1309 0.0000
1 0 1 0.1318 0.0067
1 0 2 0.1343 0.8531
0 0 4 0.1360 0.0529
1 0 3 0.1378 0.0138
0 0 5 0.1417 0.4028
1 0 4 0.1421 2.8107
2 -1 0 0.1439 1.8874
2 -1 1 0.1444 0.0032
2 -1 2 0.1459 0.0243
1 0 5 0.1468 0.0446
0 0 6 0.1474 3.7867
2 -1 3 0.1484 9.8243
2 0 0 0.1487 0.0117
2 0 1 0.1491 0.0002
    
```



相の同定

粉末回折パターンは固有の“Fingerprint”をもつ — 主に、ピーク位置とピーク強度

結晶データベース
PDFファイル

試料の同定に用いられる

Powder Diffraction Files (PDF) by International Centre for Diffraction Data (ICDD)

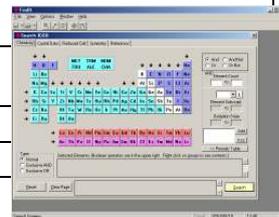
①	48-1152	Quality: Indexed																		
②	Li0.6V1.67O3.67 · H2O Lithium Vanadium Oxide Hydrate																			
③	Rad: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: d: sp: Diffractometer GooH: In: Diffractometer W: cor:																			
④	Ref: Wittingham, M., SUNY at Binghamton, Materials Research Center, NY, USA; Cheryl, T., Zavalij, P., Wittingham, M., (1) Sp: Tetragonal SG: I4/mmm a: 3.7047±0.0003 b: c: 15.804±0.0002 Z: 2 mp																			
⑤	Ref: 2.53 Dsc: 2.541 SDFOM: F30-46.5(0.0161,40) Volume/CD: 218.91																			
⑥	In: W: Sg: ZV:																			
⑦	Color:																			
⑧	Prepared by hydrothermal treatment of tetramethylammonium hydroxide, vanadium pentoxide and LiOH, acidified to pH 2-3 for 3 days at 200 C. Pattern taken at 33(1) C.																			
⑨	32 reflections in pattern.																			
	2θ	Int.	h	k	l	2θ	Int.	h	k	l	2θ	Int.	h	k	l					
	11.2026	100	0	0	2	50.5721	8	0	2	2	72.0263	4	2	2	0	83.7228	1	0	1	13
	22.4967	19	0	0	4	54.6668	3	0	2	4	73.1843	2	2	2	2	84.1343	1	0	3	5
	24.8618	9	0	1	1	55.7443	2	1	2	1	76.3173	1	2	2	4					
	29.4452	50	0	1	3	58.8669	3	0	1	9	77.4598	1	0	3	1					
	33.9955	1	0	0	6	58.2307	13	1	2	3	79.4091	2	1	2	9					
	34.2095	14	1	1	0	58.3307	13	0	0	10	79.8864	4	0	3	3					
	36.0710	1	1	1	2	58.4543	4	1	1	8	79.8864	4	0	2	10					
	37.3772	4	0	1	5	63.3383	3	1	2	5	81.7407	2	1	1	12					
	47.3958	19	0	1	7	69.4008	10	1	1	10	82.1813	2	1	3	0					
	49.1443	16	0	2	0	70.4377	7	1	2	7	83.3150	1	1	3	2					

- ①ファイル番号
- ②物質の一般的情報
- ③測定条件
- ④結晶学的データ
格子定数など
- ⑤物質の性質、追加情報
- ⑥色
- ⑦コメント
合成方法など
- ⑧データ
2θ(d値), 強度, hklのリスト

- ◆PDF-2ファイル — 旧来のテキストベースのファイル
- ◆PDF-4ファイル — 全ての項目について検索可能なファイル

結晶データベース

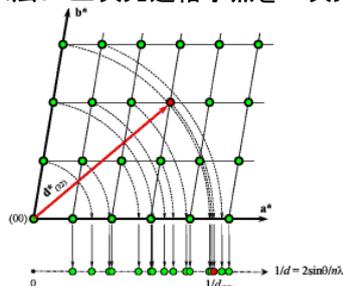
データベース	内容	エントリー数
ICDD	PDF-2とPDF-4 実験値と計算値(ICSDより) PDF-4 Organics 実験値と計算値(CSDより)	~149,000 実験値: ~90,000, 計算値: ~69,000 >137,000 実験値: ~122,000, 計算値: ~25,000
NIST-Crystal data Pauling File	格子定数, 対称性, 文献 無機物質	構造: 28,300 パターン: 30,000 ダイヤグラム: 8,000 物性データ: 17,300
ICSD-Inorganic Crystal Structure Data	原子座標を含む無機物質結 晶データ	64,734
CSD-Cambridge Structural Database	有機物・錯体の結晶データ	257,162
CRYSMET-Metals and Alloys Database	合金, 金属間化合物, 鉱物 の結晶データ	~70,000
PDB-Protein Data Bank; Nucleic Acids Database	タンパク質データ オリゴヌクレオチドと核酸	18,566 1,904
IZA-Zeolite database	全ゼオライト構造	136タイプ
Mineralogy Database	鉱物関係	4,255



1. 結晶とは？ —結晶を記述する方法—
2. 結晶の対称性とその表し方
3. 回折の基礎 —X線と結晶との相互作用—
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 —Rietveld法—(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

指数付け

粉末法： 三次元逆格子点を一次元パターンに変換



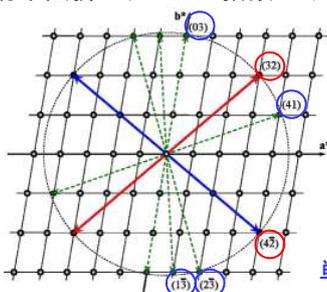
$$d_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$$

$$d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

手順

1. 測定範囲内で(hkl)のリストを作成
2. d値を計算し、格子定数とd値との関係式から格子定数の値を推定する
3. d^{obs} と d^{cal} の差が最小になるように(hkl)を推定する
4. 最小自乗法を用いて格子定数を精密化する

粉末回折パターンの指数付けの難しさ

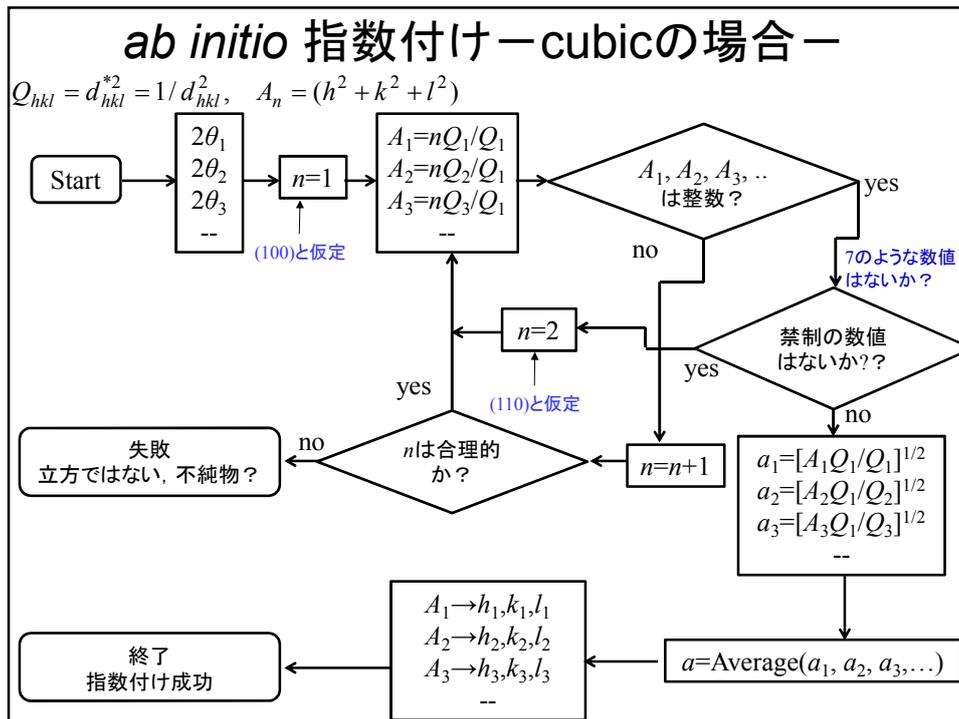


実際の方法は試行錯誤

同じd値をもつもの d_{32}^* , $d_{4\bar{2}}^*$

異なるが、極めて近いd値をもつもの d_{03}^* , d_{41}^* , $d_{2\bar{3}}^*$, $d_{\bar{1}3}^*$

単結晶では方向の情報があるから容易に区別できる



演習問題

モリブデン金属の結晶をX線回折法で調べたところ、 $2\theta=40.5^\circ, 58.60^\circ, 73.64^\circ, 87.62^\circ, 101.38^\circ, 116.00^\circ, 132.6^\circ$ などの反射が観測された。ただし、X線の波長は 1.5405 \AA 。この結晶は立方晶系であると仮定して、各ピークに指数をつけ、Bravais格子の型と格子定数を求めよ。

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

解答

2θ	d	a^2/d^2	(hkl)	$2a^2/d^2$	(hkl)
40.5	2.2254	1	(100)	2	(110)
58.60	1.5739	2	(110)	4	(200)
73.64	1.2852	3	(111)	6	(211)
87.62	1.1126	4	(200)	8	(220)
101.38	0.9950	5	(210)	10	(310)
116.00	0.9082	6	(211)	12	(222)
132.6	0.8412	7	????	14	(321)

$h+k+l=2n$ の反射則より、 I 格子

$a^2=(h^2+k^2+l^2)d_{hkl}^2$ より、平均して $a=3.15 \text{ \AA}$

指数付けの信頼性

基本的には、残差自乗和が最小

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N (2\theta_{h_i k_i l_i}^{obs} - 2\theta_{h_i k_i l_i}^{calc})^2$$

εが同程度の複数の解があるとき

- 対称性の高い晶系
- 単位胞の小さい体積
- P格子 < I格子, C格子 < F格子

Figure of merit (FOM)

F_N figure of merit:

$$F_N = \frac{N}{N_{poss}} \times \frac{1}{|\Delta 2\theta|} = \frac{N^2}{N_{poss} \sum_{i=1}^N |2\theta_i^{obs} - 2\theta_i^{calc}|}$$

その他のFOM

M_{20} Figure of merit

N : 観測された反射の数

N_{poss} : 測定範囲内に存在する可能な反射の数

表記法 $F_N = \text{Value}(|\Delta 2\theta|, N_{poss})$, Valueが大きいほど信頼性あり

例, $F_{22} = 26.1(0.0037, 23)$

自動 *ab initio* 指数付けコンピュータプログラム

代表的な指数付けプログラム

TREOR, DICVOL, ITO — 外国製

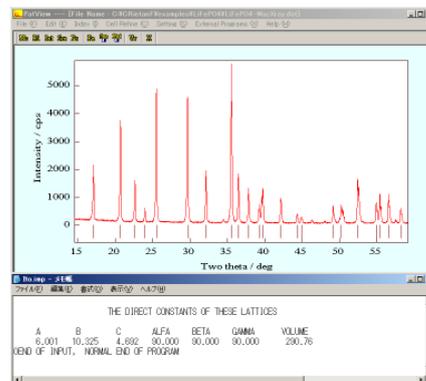
CELL

— 国産 (製作代表者は故人, バージョンアップ無し, 多分)

マニュアルや原理について添付のドキュメントを参照

いずれのプログラムも PatView から起動できる
比較的良好な結果を与えるのは

- ITO > TREOR > DICVOL の順
- 晶系が解っていれば CELL が威力を発揮 (空間群を与えてくれる)
- 空間群が不明であれば EXPO で推定



格子定数の精密化

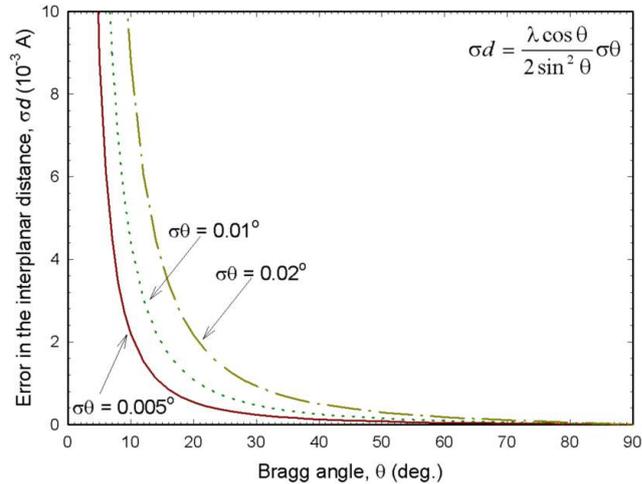
d 値の誤差

$$f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) = d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$$

$$\sigma d = \frac{\lambda \cos \theta_{hkl}}{2 \sin^2 \theta_{hkl}} \sigma \theta_{hkl}$$

高い精度の格子定数を
求めるためには、
高い精度の d 値
高角の θ_{hkl}

現実的には
全ての θ_{hkl} を用いて、
最小二乗法で
求める



1. 結晶とは？ —結晶を記述する方法—
2. 回折の基礎 —X線と結晶との相互作用—
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 —Rietveld法—(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

Rietveld法

リートベルド法では、格子定数、結晶構造パラメータ(原子座標, 原子席占有率, 原子熱振動)などの情報を含んだある関数で粉末回折パターン全体を非線形最小自乗法でフィッティングし、精密化された結晶構造パラメータを抽出するのである。

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2$$

y_i : ステップスキャン法で得られた一連の回折強度データ
 $f_i(x)$: 結晶学的情報を含んだ関数
 $S(x)$: 残差2乗和

$S(x)$ を最小とする1組の可変パラメータ x を非線形最小自乗法により精密化

関数 $f_i(x)$ の中身

$$f_i(x) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i)D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i)$$

この式の中で、 F_K の中に原子座標が含まれている！

$$F_K = \sum_j g_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

非線形最小自乗法 - 一般論 -

非線形 \longrightarrow 線形

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_m) &= y_1 && \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \Delta x_m \cong y_1 - f_1(x_1^0, \dots, x_m^0) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_m) &= y_2 && \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \Delta x_m \cong y_2 - f_2(x_1^0, \dots, x_m^0) \\ \dots &&& \dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_m) &= y_n && \dots \\ \text{注意: } x_j &\text{が未知のパラメータ} && \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \Delta x_m \cong y_n - f_n(x_1^0, \dots, x_m^0) \end{aligned}$$

Taylor展開(一次まで)
 $f(x) \cong f(x^0) + \Delta x f'(x^0)$

$$WA\Delta x = Wy$$

$$\Delta x = (A^T W A)^{-1} (A^T W y)$$

$$\Delta x = \begin{pmatrix} x - x_1^0 \\ x - x_2^0 \\ \dots \\ x - x_m^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \dots \\ \Delta x_m \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \\ \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \end{pmatrix}$$

$$y = \begin{pmatrix} y_1 - f_1(x_1^0, \dots, x_m^0) \\ y_2 - f_2(x_1^0, \dots, x_m^0) \\ \dots \\ y_n - f_n(x_1^0, \dots, x_m^0) \end{pmatrix}, \quad W = \begin{pmatrix} W_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & W_2^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & W_n^2 \end{pmatrix} \quad \text{パラメータ初期値: } x_1^0, x_2^0, \dots, x_m^0$$

非線形最小自乗法 - 一般論(2) -

$$\Delta \mathbf{x} = (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A})^{-1} (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{y})$$

$x_1^0, x_2^0, \dots, x_m^0$: パラメータ初期値

$\Delta \mathbf{x}$ が充分小さくなるまで反復計算する

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}^0 + \Delta \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1^0 + \Delta x_1 \\ x_2^0 + \Delta x_2 \\ \dots \\ x_m^0 + \Delta x_m \end{pmatrix}$$

精密化されたパラメータの誤差

$$\sigma(x_j) = \sqrt{\frac{(\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A})^{-1}_{jj} \sum_{i=1}^n w_i y_i^2}{n-m}}, \quad (j=1, 2, \dots, m)$$

Figure of merit (FOM)

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i^{obs} - y_i^{cal}|}{\sum_{i=1}^n y_i^{obs}}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

$$R_B = \frac{\sum_{i=1}^n |I_i^{obs} - I_i^{cal}|}{\sum_{i=1}^n I_i^{obs}}, \quad R_F = \frac{\sum_{i=1}^n |F_i^{obs} - F_i^{cal}|}{\sum_{i=1}^n |F_i^{obs}|}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{n-m}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}, \quad R_e = \left[\frac{n-p}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{n-p} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2, \quad S = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

RietanFPに用いられているパラメータ

回折プロファイル関数:

$$f_i(2\theta_i) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K M_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i)$$

● 表面荒さ補正因子 $S_R(\theta_i)$

Suortti model: $S_R(\theta_i) = 1 - p \exp(-q) + p \exp(-q / \sin \theta_i)$

Sparks model: $S_R(\theta_i) = 1 - t(\theta_i - \pi/2)$

Combined model: $S_R(\theta_i) = r_s [1 - p \exp(-q) + p \exp(-q / \sin \theta_i)] + (1 - r_s) t(\theta_i - \pi/2)$

Pitschke model: $S_R(\theta_i) = 1 - pq(1 - q) - \frac{pq(1 - q / \sin \theta_i)}{\sin \theta_i}$

p, q, t, r_s : 精密化パラメータ

● 吸収因子 $A(\theta_i)$: Bragg-Belentano系では一定と見なせる

● 選択配向間数 P_K

$$P_K = \frac{1}{m_K} \sum_{j=1}^{m_K} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2}$$

ただし,

r : 精密化パラメータ

α_j : 選択配向ベクトル $h_j a^* + k_j b^* + l_j c^*$ と反射 j の逆格子ベクトル $h a^* + k b^* + l c^*$ とのなす鋭角
(選択配向ベクトルは板状結晶では劈開面に垂直であり、針状結晶では伸長方向に等しい)

Σ_j : K と等価な全反射についての和を表し、立方晶系あるいは選択配向ベクトルが対称軸と一致しない時にだけ、分母の m_K とともに必要となる

March-Dollase 関数は板状、針状のいずれの形態をもつ結晶に対しても通用する。

●バックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$

$$y_b(2\theta_i) = \sum_{j=1}^M b_j F_j(q_i) \quad \text{Q } F_j(q_i) = \left(\frac{2j-1}{j}\right) q_i F_{j-1}(q_i) - \left(\frac{j-1}{j}\right) F_{j-2}(q_i)$$

ただし、 $F_j(q_i)$: ルジャンドル直交関数, 精密化パラメータ: b_j

●対称プロファイル関数 $\Phi(\Delta 2\theta_{iK})$

PearsonVII:

$$\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) = \frac{2\sqrt{2^{1/m}-1} \cdot \Gamma(m)}{\sqrt{\pi} \cdot \Gamma(m-1/2) H_K} \left[1 + 4(2^{1/m}-1) \left(\frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K}\right)^2 \right]^{-m}$$

PseudoVoigt:

$$\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) = \eta \frac{2}{\pi H_K} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K}\right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} H_K} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K}\right)^2 \right]$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_{KL}}{H_K} - 0.47719 \left(\frac{H_{KL}}{H_K}\right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_{KL}}{H_K}\right)^3,$$

$$H_K = (H_{KG}^2 + 2.69269 H_{KG}^4 H_{KL} + 2.42843 H_{KG}^2 H_{KL}^2 + 4.47163 H_{KG}^2 H_{KL}^3 + 0.07842 H_{KG} H_{KL}^4 + H_{KL}^5)^{1/2}$$

$$H_{KG} = \left[8 \ln 2 (U \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W + P \sec^2 \theta_K) \right]^{1/2}$$

$$H_{KL} = (X + X_c \cos \theta_K) \sec \theta_K + (Y + Y_c) \tan \theta_K$$

精密化プロファイルパラメータ: $U, V, W, P, X, X_c, Y, Y_c$

U, Y, Y_c : 格子ひずみに起因するプロファイルの拡がりに関係

P, X, X_c : 結晶子サイズの効果によるプロファイルの拡がりに関係

V と W : 試料の結晶性とは無関係で, 回折装置・光学系ごとに関係

θ_K は異方的拡がりのもつとも顕著な反射の逆格子ベクトル $h_a a^* + k_b b^* + l_c c^*$ と反射 K の逆格子ベクトル $h a^* + k b^* + l c^*$ のなす鋭角

●プロファイルの非対称化

Howard method:

$$\Phi'(\Delta 2\theta_{iK}) = \frac{1}{3(n-1)} \sum_{j=1}^n u_j \Phi(\Delta 2\theta_{iK}^j) \quad \ominus \Phi(\Delta 2\theta_{iK}^j): \text{PseudoVoigt function, } \Delta 2\theta_{iK}^j = \Delta 2\theta_{iK} + v_j A_s \cot 2\theta_K$$

A_s : 精密化パラメータ

Toraya method:

Split PseudoVoigt function:

$$\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) = \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]}{\eta_L + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]} \times \left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H_K} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A}\right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K}\right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta_L) \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{2}{\pi H_K} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{1+A}{A}\right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K}\right)^2 \right] \right\}$$

Split PearsonVII function:

$$\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) = \frac{2(1+A)}{\sqrt{\pi} H_K} \left[\frac{A\Gamma(m_L-1/2)}{\sqrt{2^{1/m_L}-1}\Gamma(m_L)} + \frac{A\Gamma(m_H-1/2)}{\sqrt{2^{1/m_H}-1}\Gamma(m_H)} \right]^{-1} \times \left[1 + (2^{1/m_L}-1) \left(\frac{1+A}{A}\right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{iK}}{H_K}\right)^2 \right]^{-m_L}$$

$$Q H_K = \left[(U + U_e \cos^2 \theta_K) \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W + P_e (\cos \theta_K \sec \theta_K)^2 \right]^{1/2}$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1(2\theta_K)$$

$$m = -1.517 + 0.980[m_0 + m_1(2\theta_K)] + 1.578[m_0 + m_1(2\theta_K)]^{-1}$$

$$A = A_0 + A_1(\sqrt{2} - \operatorname{cosec} \theta_K) + A_2(2 - \operatorname{cosec}^2 \theta_K)$$

下付の L と H はそれぞれ $\Delta 2\theta_{iK} < 0$ と $\Delta 2\theta_{iK} > 0$ の 2θ 範囲を示す。いずれの式も $\Delta 2\theta_{iK} < 0$ の低角側にだけ通用する。 $\Delta 2\theta_{iK} > 0$ の高角側では、 L と H を互いに交換するとともに A を $1/A$ で置き換えなければならない

精密化プロファイルパラメータ: $U, U_e, V, W, P_e, \eta_0, \eta_1, m_0, m_1, A_0, A_1, A_2$

●ピーク位置の移動

For Pseudo-Voigt function :

$$\Delta 2\theta_K = Z + D_s \cos \theta_K + T_s \sin^2 \theta_K$$

精密化パラメータ: Z, D_s, T_s

For split functions :

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 \cos \theta_K + t_2 \sin 2\theta_K + t_3 \tan \theta_K$$

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1(2\theta_K) + t_2(2\theta_K)^2 + t_3(2\theta_K)^3$$

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 \tan \theta_K + t_2 \tan^2 \theta_K + t_3 \tan^3 \theta_K$$

$$\Delta 2\theta_K = \sum_{j=0}^3 t_j F_j(q_K) \quad F_j(q_K): 2\theta_K \text{ あるいは } \tan \theta_K \text{ を } -1 \sim 1 \text{ で規格化したルジャンドル多項式}$$

精密化パラメータ: $t_0 \sim t_3$

その他詳細は,

- ◆粉末X線析の実際ーリートベルト法入ー, 日本分析化学会X線分析研究懇談会編, 中井 泉, 泉 富士夫 編著
- ◆RietanFP-manual, PDFファイル

などを参照

未知の結晶の初期構造モデルの決定

逆格子空間法(単結晶構造解析と同様)

必要データ

反射指数データ $(hkl)_i$ と $|F_{i,\text{obs}}|$ データセット
位相決定 パターソン法, 直接法

実空間法 (モンテカルロ(MC)法, シミュレーテッド・アニーリング法, 遺伝的アルゴリズム(GA)など)

必要データ

プロフィールデータ

結晶データベースなどからの結晶学的情報からモデルをつくる

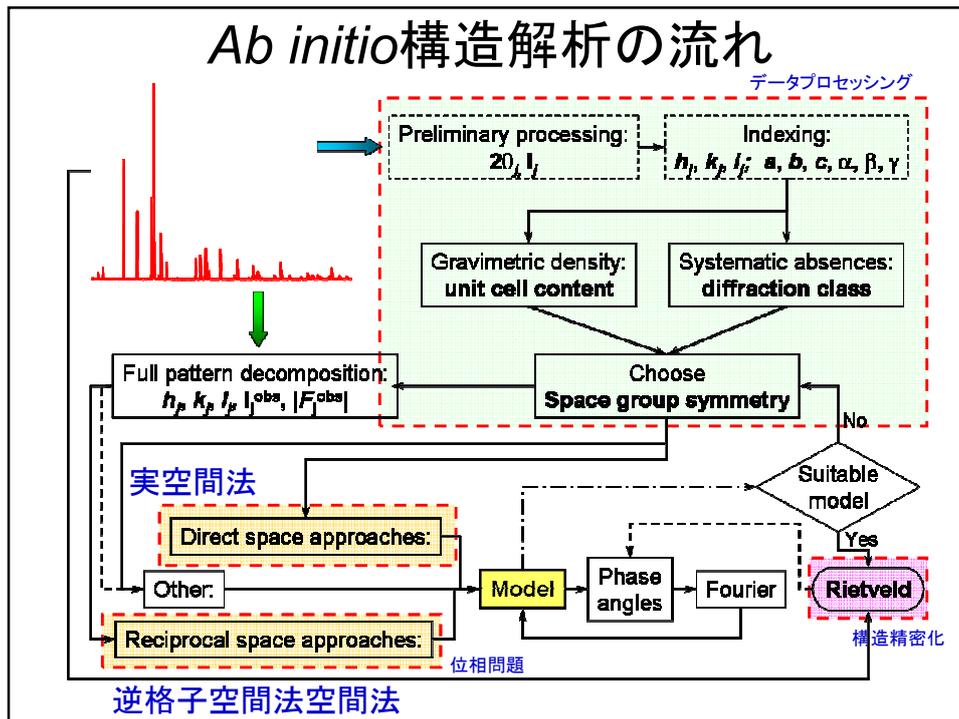
Pearsonの分類法(合金系など, 構造が簡単な場合に適用できる)

最初にすべきこと
化学組成式とZ値の決定

$$\rho = \frac{MZ}{VN_A}, \quad Z = \frac{\rho VN_A}{M}$$

- ◆密度 ρ の測定は困難なことが多い
- ◆密度は, 化学式がわかっている程度推定できる
- ◆上式からZ値を推定する
- ◆六方晶系以外では, $Z=1,2,4,8,12$ などの値をとる
- ◆六方晶系では, $Z=1,3,6,12$ などの値をとる

Ab initio構造解析の流れ



放射光X線を回折実験に用いる際の利点

	機能	特徴
単色光	連続X線源であるため、モノクロメーターにより単色化されたX線源	$K\beta$ 線や $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線による反射の重なり等がなくなり、高分解能の回折パターンが得られる
高輝度	実験室系X線の $10^3 \sim 10^6$ 倍もの高輝度なX線源	極微小(\sim 数 μm)の試料を扱え、あるいは非常に短時間で回折データの収集が行える
平行ビーム	発散の少ない光源であるため、平行ビーム光学系を採用	波長の単色性が優れていること、ガウス分布関数に近い対称性のよい、半値幅の小さな回折プロファイルが得られる
波長の選択性	目的に合った波長(短波長, 長波長, 吸収端前後の波長など)の選択が可能	試料を構成している元素の吸収端前後の波長を用いて回折データを収集することにより、原子散乱因子の近い隣り合った原子番号の元素を区別することができる。

中性子を回折実験に用いる際の利点

	機能	特徴
散乱能	中性子は原子核と相互作用するため原子番号に依存しない散乱能をもつ	軽元素である水素, 重水素, リチウムなどの位置情報は信頼性高く得られる
散乱能の角度依存性	中性子散乱能は, $\sin\theta/\lambda$ 依存性がない	高角度での測定や低温実験でも強い回折パターンを得ることができる
結合距離の信頼性	中性子回折から得られる情報は原子核の位置情報である	X線は電子雲によって散乱されるので, 分極した結合では電子雲がひずみ, 真の結合距離が求められないが, 中性子回折では核間距離を求めることができる
中性子の物質透過性と磁気散乱能	中性子回折に用いられる熱中性子の有効侵入深さは, 一般に数mmから数十mmと大きい	物質内部の結晶配列や磁気構造の情報を取得可能である

放射光X線Rietveld法に必要な情報

透過法で回折データの収集

X線の試料による吸収

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

X線吸収係数はデータベース

<http://lipro.msl.titech.ac.jp/abcoeff/abcoeff2.html>

$$\mu_c = \frac{Z \sum_i M_{Ai}}{V \cdot 10^{-24}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Tl₂CaBa₂Cu₂O₈ (Z=2, V=435 Å³), λ=0.5 Åの放射光

M_Aの値

Tl=0.156x10⁻¹⁹, Ca=0.449x10⁻²¹, Ba=0.350x10⁻²⁰, Cu=0.192x10⁻²⁰, O=0.135x10⁻²²

$$\begin{aligned} \mu_c &= \frac{Z \sum_i M_{Ai}}{V \cdot 10^{-24}} = \frac{2 \cdot (2 \cdot 0.156 \cdot 10^{-19} + 0.449 \cdot 10^{-21} + 2 \cdot 0.350 \cdot 10^{-20} + 2 \cdot 0.192 \cdot 10^{-20} + 8 \cdot 0.135 \cdot 10^{-22})}{435 \cdot 10^{-24}} \\ &= 195.8 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

X線透過係数比

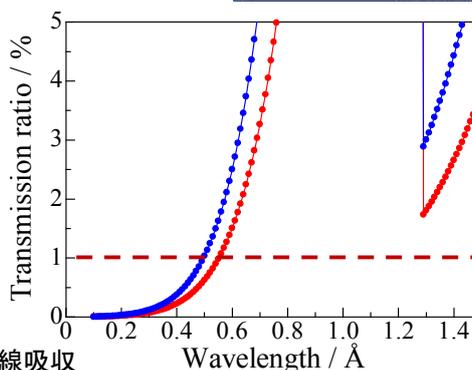
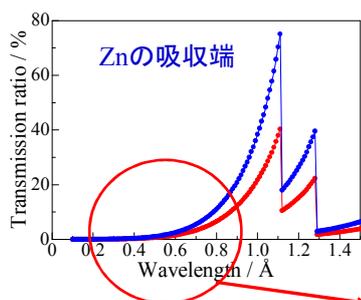
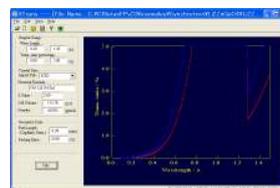
回折角上限と回折角下限における吸収の比

$$RTr(2\theta) = \frac{|Tr(0) - Tr(2\theta)|}{Tr(0)}$$

$Tr(0)$: 回折角下限の透過係数

$Tr(2\theta)$: 回折角上限の透過係数

XTrans



$\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ のX線吸収

波長の選択とキャピラリー半径の選択

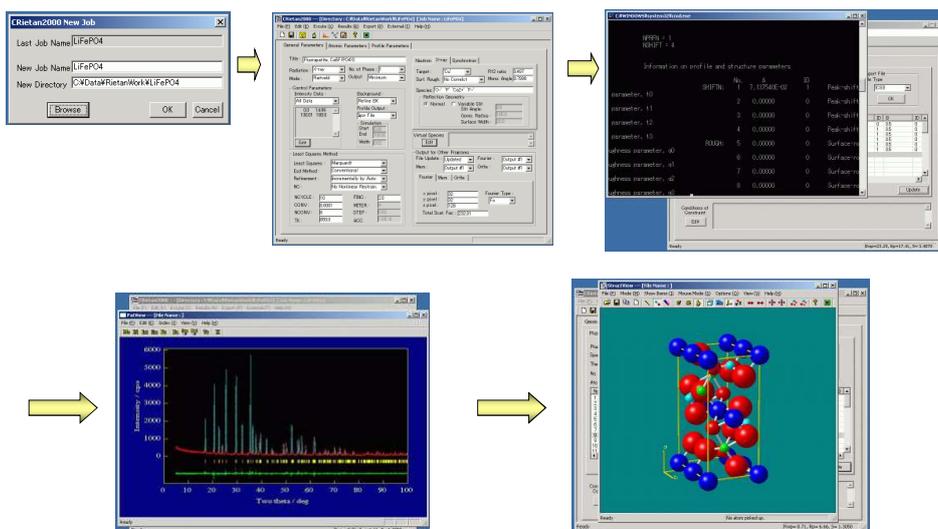
精密化の手順と各精密化段階における注意点

- (1) 実際のリートベルド解析をする前
 - 粉末パターンのシミュレーション
- (2) リートベルド解析の初期段階
 - i) 共役方向法モードにする
 - ii) 精密化できるパラメーターを一気に精密化しない
プロファイルパラメーター, 格子定数, バックグラウンドの順に精密化
 - iii) 計算する度にフィッティングの様子を目で確認
 - iv) いずれの段階でも R_{wp} を監視
- (3) 精密化の中間段階
 - i) 構造パラメーターのうち, 重い原子の原子座標の精密化
 - ii) 原子座標を使って必ず結晶モデルを描写
 - iii) Gauss-Newton法や修正Marquardt法への切り替え
 - iv) 軽い原子の原子座標の精密化
- (4) 精密化の最終段階
 - i) 原子間距離の吟味
 - ii) Bond Valence Sumの計算
 - iii) 配位多面体インデックスの計算
 - iv) CIFファイルの作成

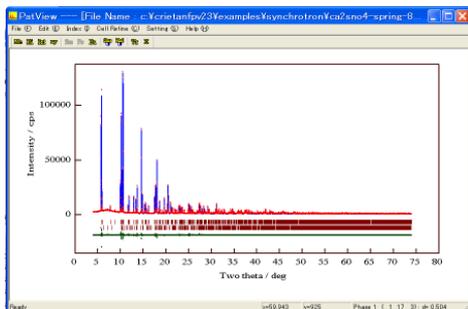
1. 結晶とは？ —結晶を記述する方法—
2. 回折の基礎 —X線と結晶との相互作用—
3. 結晶の対称性とその表し方
4. 回折測定に使用する電磁波の発生原理
5. 粉末X線回折パターンの測定
6. データプロセッシングと相分析(デモンストレーションを含む)
7. 指数付けと格子定数の精密化(デモンストレーションを含む)
8. 結晶構造解析 —Rietveld法—(デモンストレーションを含む)
9. データプロセッシングとRietveld法におけるソフトウェアの紹介
10. まとめ

CRietanFPシステム

GUIの環境下でのRietanFPの実行と結果の解析

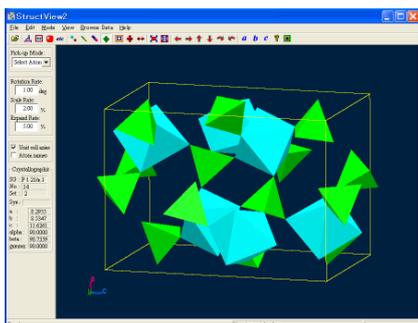


拙作ソフトウェア



PatView

- ◆ 種々の粉末X線ファイル形式の読み込み
- ◆ パターンの画像ファイルへの出力
- ◆ スムージング
- ◆ ピークサーチ
- ◆ 指数付け
- ◆ 格子定数の精密化
- ◆ 粉末パターン分解プログラムEXPOの入力ファイルの作成と実行



StructView

- ◆ 読み込めるファイルタイプ
RietanFPのinsとlst ファイル, ICSD, CIF, その他
- ◆ 画像出力ファイルタイプ
BMP 形式とClip Boardへのコピー
- ◆ 構造表示タイプ
Wireframe type, Ball & Stick type, Capped Sticks type, Coordination Polyhedra
- ◆ VESTAにも装備されている配位多面体インデックスの計算
- ◆ ICSDとCIFファイルの読み込み時に空間群が有している場合はその軸設定の選択が可能

拙作ソフトウェア

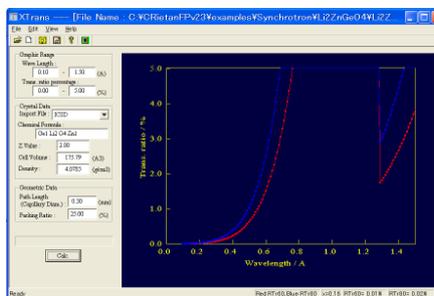
No.	Species	Valence	x	y	z	Occupancy
1	Mn1	0.0000	1.00000	0.34287	0.13194	0.78247
2	Ca1	0.0000	1.00000	0.33067	1.20000	2.50
3	Cl1	0.0000	1.00000	0.25993	0.13174	0.45133
4	O2	0.0000	1.00000	0.41645	0.40129	0.65537
5	O3	0.0000	1.00000	0.40713	0.10459	1.09166

BondVal

- ◆ Bond Valence Sum(BVS)を計算するプログラム
- ◆ html形式のマニュアル
- ◆ ほんのわずかなステップでBVSを計算
- ◆ 原子間距離も標準偏差を伴って計算

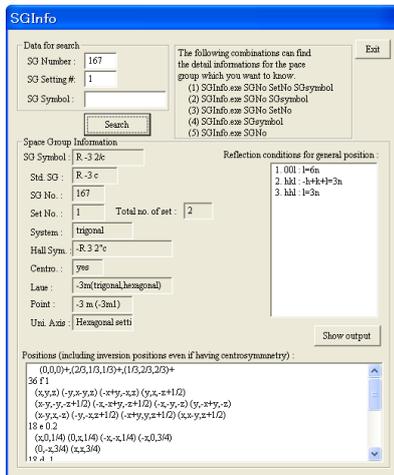
MakeMulti

- ◆ RietanFPの多相解析用insファイル作成用
- ◆ 使用例は、補遺の「放射光二相解析の例」に記載しているのでそちらを参照



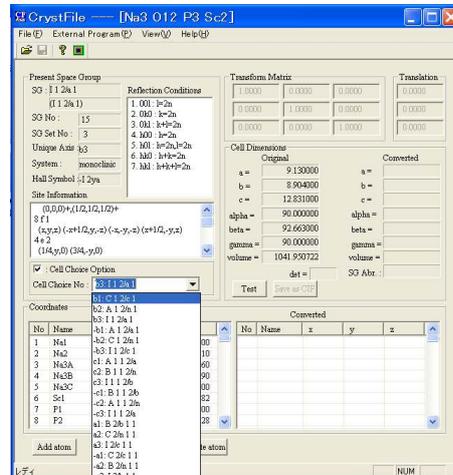
XTrans
前述

拙作ソフトウェア



SGInfo

- ◆空間群データの表示
- ◆各種シンボル、等価位置、反射条件
- ◆検索機能
- ◆空間群記号、番号、設定番号



CrystFile

- ◆読み込めるファイルタイプ
- ◆RietanFPのinsとlstファイル、ICSD、CIF、その他
- ◆空間群がもつ全ての設定へ変換
- ◆結晶軸、原子座標、など

精密化のデモンストレーション

- ◆「CRietanFPシステムによる解析例」
- ◆「CRietanFPシステムによる放射光X線回折データの二相解析例」
- ◆「指数付けとEXPOによる空間群の推定とRietveld解析」

まとめ

- ◆習うより慣れろ — 知識を詰め込んでから実践するのは遠回り
- ◆精密化パラメーター — 値を換えることによって何が変化するかを確認
- ◆失敗の原因を探る — 結晶学の知識が身に付く、数式の意味の理解



結晶構造解析の専門家

レポート課題

私のホームページ上に、(x,y)形式の次の2つの粉末回折パターンのデータがあります。いずれもCuK α を線源とする汎用実験室用粉末X線回折装置で収集したデータです。

1. 「Mn₂O₃.xy」 — 構造は未知, 斜方晶系
2. 「PbSO₄.xy」 — 構造は既知, 斜方晶系

これら2つのデータについて、CRietanFPv23システムを用いて結晶構造解析を行う。手順はCRietanFPv23システム内にある「指数付けと空間群の推定.pdf」と「解析方法の例.pdf」を参考にすること。

レポートには解析の各段階を図や表を用いて説明し、最終的に結晶のデータを表と構造図にして示す。さらに、得られた構造について、原子距離や配位関係を考察すること。PbSO₄の結晶データはICSDデータベースに載っているが、指数付けと空間群の推定にはその情報を使用しないことが望ましい。

CRietanFPv23システム(約380Mb)は私の研究室までUSBメモリーを持参して入手すること。または、佐藤研あるいは戸田研の共用コンピューターからでも入手できるようにしておきます。

提出先: 自然科学研究科学務係

提出期間: 9月8日から9月19日 16:00まで