

粉末X線回折と構造解析

参考書

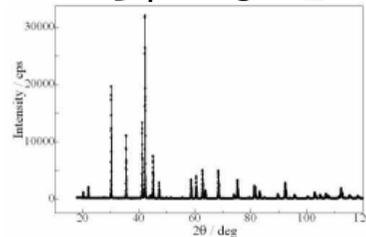
“Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials”, by V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, Kluwer Academic Publishers (2003)

- 第1章 結晶学の基礎
- 第2章 回折の基礎
- 第3章 実験方法
- 第4章 データプロセッシングと相分析
- 第5章 単位格子の決定と精密化
- 第6章 結晶構造解析

第1章 結晶学の基礎

粉末回折パターンからわかること

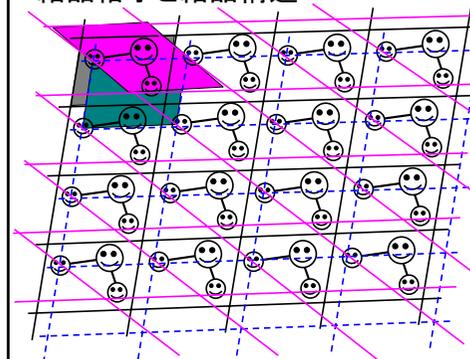
X線の回折強度を回折角 (2θ) の関数として記録



パターン成分	物理量	情報	分析の種類
ピーク位置 2θ (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)

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)

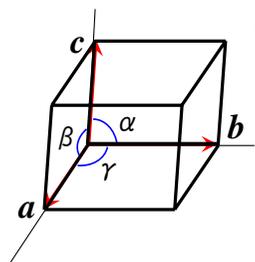
単位胞大きさと原点の取り方に任意性



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
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

$$a=|a|, b=|b|, c=|c|$$

結晶中の任意の格子: $q = ua + vb + wc$

単位胞の中身

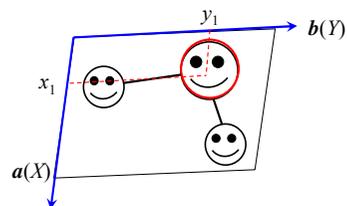
結晶学的座標軸

X, Y, Z

原子座標

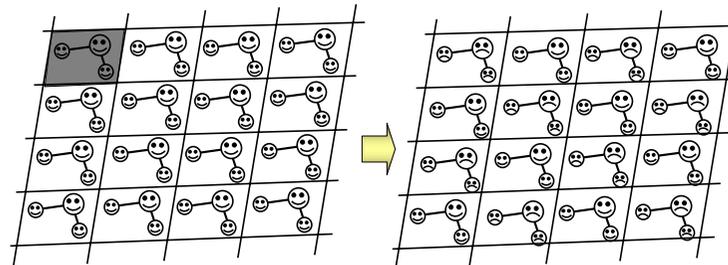
(x, y, z)

$0 \leq (x, y, z) < 1$
基本的に0以上で1未満

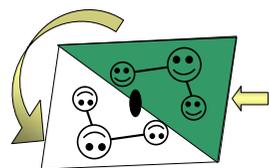


演習

問 下記の図のようにハッピーフェイスの一部をサドフェイスに変えた。変換後の正しい単位胞を示せ。



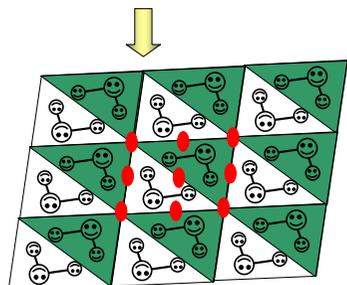
非対称単位(Asymmetric unit)



● : 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(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: 1つあるいは複数の対称操作を幾何学的に表現

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

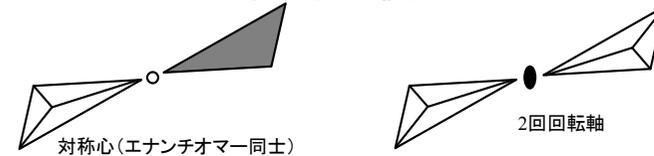
鏡面: m

対称心: $\bar{1}$

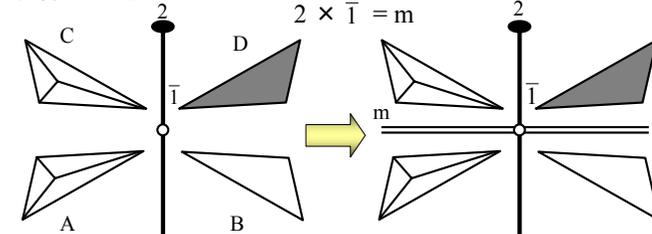
Rotation angle	Rotation axis		Inversion axis	
	International symbol	Graphical symbol	International symbol	Graphical symbol
360°	1		$\bar{1}$	○
180°	2		$\bar{2} = m$	== or --
120°	3		$\bar{3} = 3 + \bar{1}$	
90°	4		$\bar{4}$	
60°	6		$\bar{6} = 3 + m \perp 3$	

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



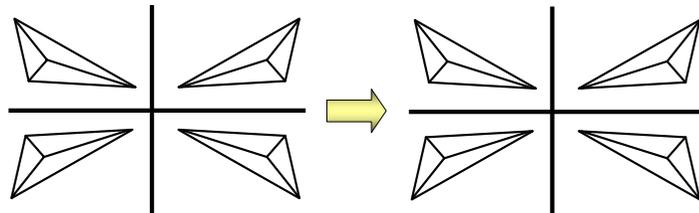
対称操作の相互作用



有限要素同士の掛け算で有限要素は群を形成できる

演習

問 90°で交わる2つの鏡面を考える。2つの面の幾何学的な表現を用いて、これら2つの鏡面の組み合わせの結果、どんな対称要素が生成するか。新しい対称要素の位置、名前などを答えよ。



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	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	低対角	4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, 42m, 4/mmm
三方	3, $\bar{3}$	Z	無, 2, m	X	無		3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$
六方	6, $\bar{6}$, 6/m	Z	無, 2, m	X	無, 2, m	低対角	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 主軸が4回回転軸(Z)、主軸に垂直な鏡面(m)、X軸に垂直な鏡面(Z軸に平行)、低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

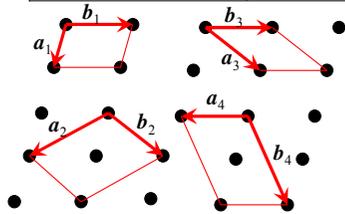
晶系	N	\bar{N}	N \perp m	N \perp 2	N \parallel m	\bar{N} \parallel m	N \perp m \parallel m
三斜	1	$\bar{1}$					
単斜	2	m	2/m				
斜方				222	mm2		mmm
正方	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm	$\bar{4}m2$	4/mmm
三方	3	$\bar{3}$		32	3m	$\bar{3}m$	
六方	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{6}m2$	6/mmm
立方	23		$m\bar{3}$	432		$\bar{4}3m$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

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

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だけからは単位胞の選択はできない

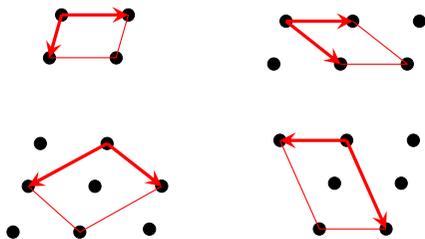
単位胞の選び方 – 規則2

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($\geq 90^\circ$)	$\leq 90^\circ$ の角度も許す
単斜	Y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($\geq 90^\circ$)	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(あるいは鏡面とに垂直)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

演習問題

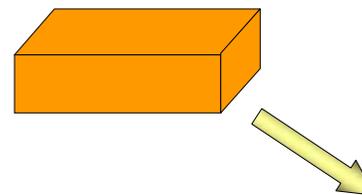
問 下記に挙げた4つの単位胞の採り方で標準設定はどれか、また結晶軸(a 、 b 、 c)を示せ。

(ヒント) 単斜晶系ではY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($\geq 90^\circ$)



演習

問 下図のレンガ(辺の長さが異なる直方体)について、属する晶系、点群、対称要素の種類と場所を示せ。



演習

問 $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq 90^\circ$ 或は 120° 、 $\gamma = 90^\circ$ なる関係を持つ系は二斜晶系(diclinic)の定義に一致する。これは8番目の晶系となるか。

単位胞の選び方 — 規則3

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)

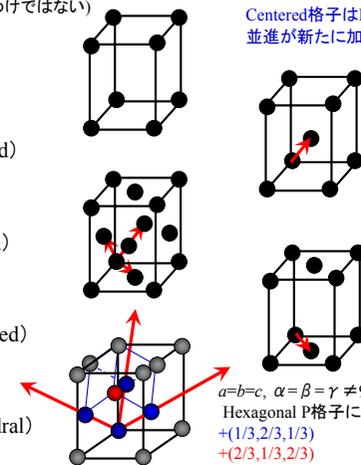
I格子:
体心格子 (body-centered)

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)

Centered格子はP格子に赤色の並進が新たに加わったもの



$a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
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

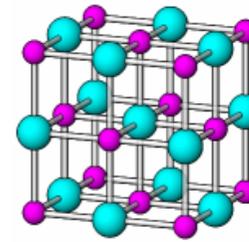


14種類の格子タイプが結晶学的に許される
ブラベ格子

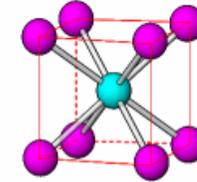
晶系	格子の型
立方晶系	P, I, F
正方晶系	P, I
斜方晶系	P, C, I, F
六方晶系	P
三方晶系	R(P)
単斜晶系	P, C
三斜晶系	P

演習

問 次の結晶のブラベ格子は何か



(1) NaCl



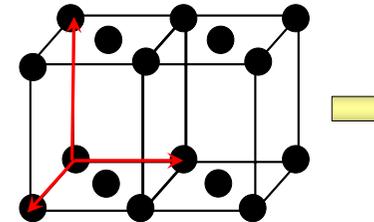
(2) CsCl

演習

問 $a=b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ で、 $\gamma \neq 90^\circ$ なる関係は、 $a=b$ を考慮しないと単斜晶系を指している。この場合の標準ブラベ格子は何か。そのときの変換関係を示せ。

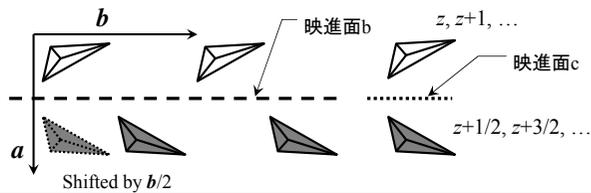
演習

問 正方晶系にC格子がないのはなぜか



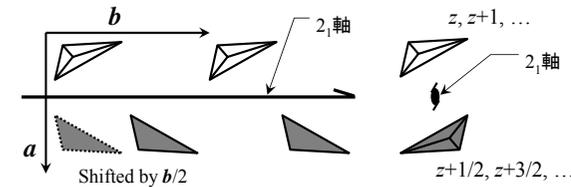
無限対称要素 - 映進面

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		$d/4$



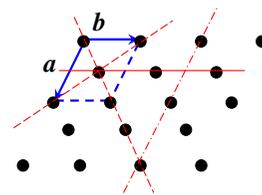
無限対称要素 - らせん軸

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	$6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		$1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6$



格子点を作る面

面心格子の場合



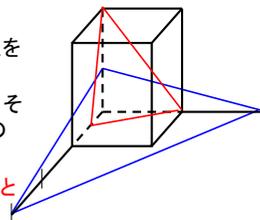
種々の格子面を見つけることができる
これらをどのようにして区別するのか？

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

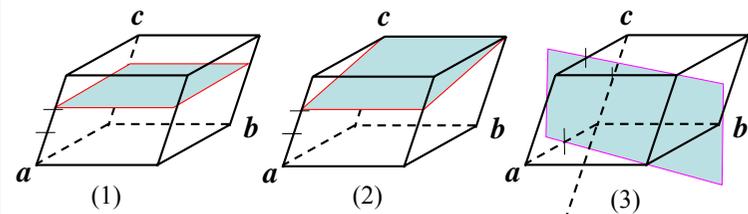


a	b	c
$1/2$	1	1
\downarrow (逆数)		
2	1	1
\downarrow (1倍)		
(2	1	1)

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

演習

問 次の面のミラー指数を求めよ。

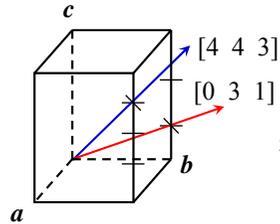


格子点を作る面と方向

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、
[hkl]//{(00l)面}、[h0l]//{(0k0)面}、[0kl]//{(h00)面}
3. 立方晶系では、必ず
[hkl]⊥(hkl)面

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—表1.17(p. 54)

特徴

1. ペラベ格子の記号からはじまる
2. そのあと点群の記号
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

点群mの単斜晶系に現れる4個の空間群について

1. 最も単純な選択はPm(P格子で、ユニーク軸をb軸)
2. mを映進面aで置き換えると、Pa
3. mはb軸に直交するので、mを映進面bで置き換えられない
4. mを映進面cで置き換えると、Pc(標準設定)
5. mを映進面nで置き換えるとPnで、これはPcと等価
($a_{new} = -a_{old}$, $b_{new} = b_{old}$, $c_{new} = a_{old} + c_{old}$)
6. 映進面dはP格子とは相容れられない
7. 同様にして、CmとCc
合計4つの空間群、Pm、Pc、Cm、Ccが可能

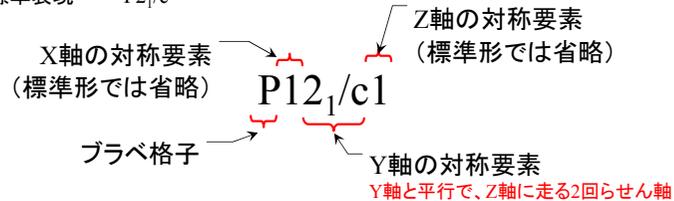
空間群の記号 — 例(No.14)

標準設定表現 P2₁/c (Unique axis b)

非標準設定表現 P2₁/a (Unique axis c)

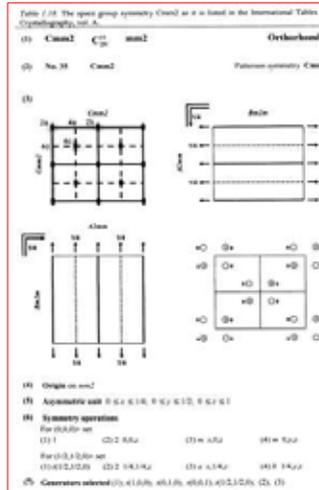
完全表現 — P12₁/c1

標準表現 — P2₁/c



	標準	abc(b)	c-ba(b)	abc(c)	ba-c(c)	abc(a)	-acb(a)
c1	P2 ₁ /c	P12 ₁ /c1	P12 ₁ /a1	P112 ₁ /a	P112 ₁ /b	P2 ₁ /b11	P2 ₁ /c11
c2		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

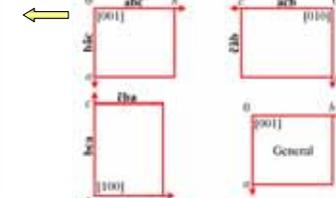
International Tablesの見方 — その1



← 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

← 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

International Tablesの見方 — その2

The image shows a portion of the International Tables for Crystallography, specifically the section on space groups. It lists various space groups with their symbols and associated data. A red box highlights a specific section of the table.

位置 多重度、ワコフ記号、サイト対称性
 (0,0,0)+ (1/2,1/2,0)+ : 後者はC格子による並進
 General: 反射の条件
 8f site: 一般位置、その他は特殊位置

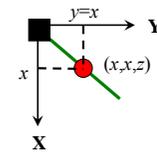
等価位置とは
 例 8fサイト — 8個のサイトは結晶学的に同じ環境下にある

一般位置とは
 有限対称要素の上でない位置

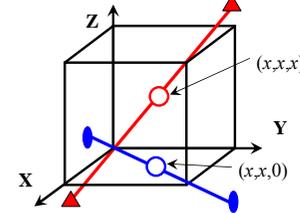
特殊位置とは
 有限対称要素の上にある位置

特殊位置

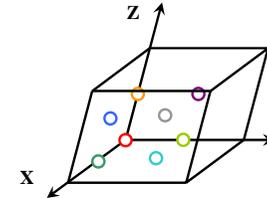
鏡面上にある特殊位置
 (正方晶系の場合)



回転軸上にある特殊位置
 (立方晶系の場合)



対称心上にある特殊位置
 (三斜晶系 P1の場合)



- 1a site : (0,0,0)
- 1b site : (0,0,1/2)
- 1c site : (0,1/2,0)
- 1d site : (1/2,0,0)
- 1e site : (1/2,1/2,0)
- 1f site : (1/2,0,1/2)
- 1g site : (0,1/2,1/2)
- 1h site : (1/2,1/2,1/2)

座標変換(数学的表現)

Z軸の回転

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

並進

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_x \\ t_y \\ t_z \end{pmatrix}$$

反転

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

映進、らせん

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

$$X' = RX + T$$

回反

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -\cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & -\cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

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

演習

問 空間群C2/mにおいて次の座標を持つ原子について下記の問に答えよ。

Atom	x	y	z
Atom1	0.15	0.0	0.33
Atom2	0.5	0.11	0.5
Atom3	0.25	0.25	0.25

- a) それぞれの原子について、単位格子中にある全ての原子座標を記せ。
- b) 等しい座標をもつ原子を見出せ。
- c) 独立な原子座標の各々に対する特殊位置の多重度とワコフ記号を示せ。

- d) 可能であれば、独立な原子座標はどの対称要素に属するか。
- e) 元の3つの原子座標の内、一般等価位置を占めるはどれか。(0,0,0); +(1/2,1/2,0)

空間群C2/m

CONTINER	No. 12	C2/m	CONTINER	No. 194	P6 ₃ /mmc
Generators selected (1), (3), (5), (7), (10), (11), (12), (13), (14), (15)			Generators selected (1), (11), (13), (15), (17), (19), (21), (23), (25)		
Position			Position		
Coordinates			Coordinates		
Reflection conditions			Reflection conditions		
Special positions			Special positions		
Asymmetry of special positions			Asymmetry of special positions		
Maximal non-crystallographic subgroups			Maximal non-crystallographic subgroups		
Maximal isometric subgroups of lower index			Maximal isometric subgroups of lower index		
Maximal non-crystallographic supergroups			Maximal non-crystallographic supergroups		

演習

問 P6₃/mmcの空間群をもつある化合物の原子座標が次のように与えられている。この化合物について、(1)各座標の多重度、(2)ワイク記号、(3)単位胞中の各原子の数、(4)化学式、(5)Z値をそれぞれ示せ。

Atom	x	y	z
Ba1	0	0	0.25
Ba2	0.3333	0.6667	0.9110
Ni	0	0	0
Sb	0.3333	0.6667	0.1510
O1	0.4816	-0.0368	0.25
O2	0.1685	0.3370	0.4169

演習

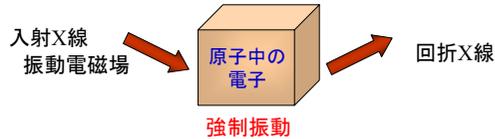
問 辺心格子(例えば、Z軸に沿う単位格子の辺上の1/2cのところ)に格子点を持つ格子)を考えよう。この格子が存在すると、(0,0,1/2)に並進が可能となる。この格子を標準格子に変換せよ。

第2章 回折の基礎

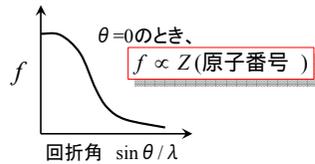
X線の回折

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

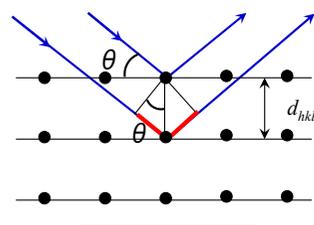


結晶によるX線の回折

回折 (diffraction):

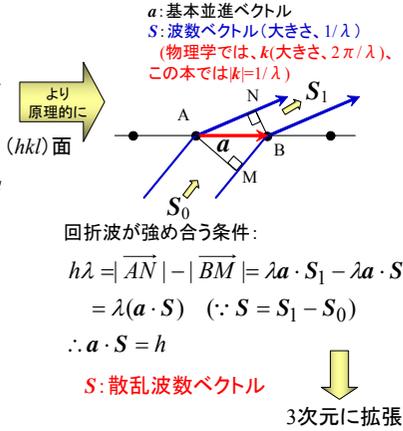
X線 (X-ray、電磁波) が多くの散乱中心 (原子、より厳密には電子) により散乱されて、その散乱されたX線が干渉して新たなX線を放出すること

ブラッグ (Bragg) の法則



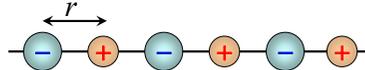
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

n は整数、通常は1
 λ はX線の波長



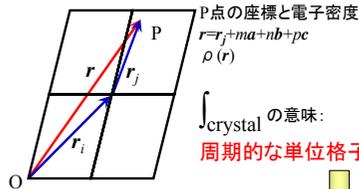
演習

問 下のように1価陽イオンと1価陰イオンが交互に距離 r の間隔で並んだ1次元無限鎖結晶がある。波長 λ のX線がこの鎖に垂直に入射するとき、鎖に対して θ の角度でX線が回折する条件を求めよ。



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



波の合成公式

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

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

$$= \int_{crystal} \rho(r_k) \exp\{2\pi i S \cdot (r_k + r_j + ma + nb + pc)\} dr$$

$$= \sum_{m,n,p} \exp[2\pi i S \cdot (ma + nb + pc)] \cdot \sum_{j(\text{unit cell})} \left\{ \exp[2\pi i S \cdot r_j] \cdot \int_{atom} \rho(r_k) \exp(2\pi i S \cdot r_k) dr_k \right\}$$

$$= \sum_{m,n,p} \exp[2\pi i S \cdot (ma + nb + pc)] \left[\sum_{j(\text{unit cell})} f_j \cdot \exp[2\pi i S \cdot r_j] \right] \quad \text{ただし、} f_j = \int_{atom} \rho(r_k) \exp(2\pi i S \cdot r_k) dr_k$$

各単位格子からの寄与 単位格子内の原子からの寄与

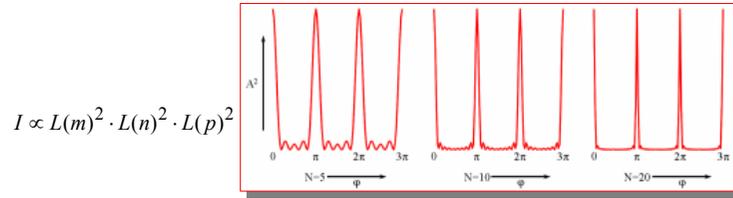
ラウエ関数

振幅の各単位格子からの寄与

$$\begin{aligned} & \sum_{m,n,p} \exp[2\pi i S \cdot (ma + nb + pc)] \\ &= \sum_m \exp(2\pi i m S \cdot a) \cdot \sum_n \exp(2\pi i n S \cdot b) \cdot \sum_p \exp(2\pi i p S \cdot c) \\ &= \dots = \frac{\sin(\pi m S \cdot a)}{\sin(\pi S \cdot a)} \cdot \frac{\sin(\pi n S \cdot b)}{\sin(\pi S \cdot b)} \cdot \frac{\sin(\pi p S \cdot c)}{\sin(\pi S \cdot c)} \\ &= \dots = L(m) \cdot L(n) \cdot L(p) \end{aligned}$$

◆ $S \cdot a = \text{整数}$ のときのみ値を持つ
◆ 格子の数が多しほど先鋭化

L : Laue function

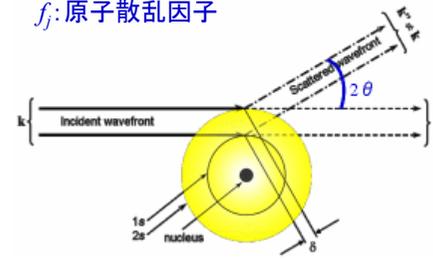


原子散乱因子

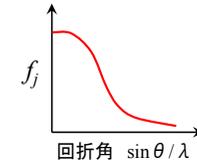
単位格子内の原子からの寄与

$$\begin{aligned} & \sum_{j(\text{unit cell})} \left\{ \exp[2\pi i S \cdot r_j] \cdot \int_{\text{atom}} \rho(r_j) \exp(2\pi i S \cdot r_j) dr_j \right\} \\ &= \sum_{j(\text{unit cell})} f_j \cdot \exp[2\pi i S \cdot r_j] \quad \because f_j = \int_{\text{atom}} \rho(r_k) \exp(2\pi i S \cdot r_k) dr_k \end{aligned}$$

f_j : 原子散乱因子



At $2\theta = 0$
 $f_j \propto Z$ (atomic number)
At $2\theta > 0$
 $f_j < Z$ (atomic number)



構造因子 (結晶構造因子)

単位格子内の原子からの寄与

$$\begin{aligned} & \sum_{j(\text{unit cell})} \left\{ \exp[2\pi i S \cdot r_j] \cdot \int_{\text{atom}} \rho(r_k) \exp(2\pi i S \cdot r_k) dr_k \right\} \\ &= \sum_{j(\text{unit cell})} f_j \cdot \exp[2\pi i S \cdot r_j] \\ &= F_{hkl} \end{aligned}$$

F_{hkl} : 構造因子 (合成波の振幅)

回折X線の強度 = |X線の振幅|^2
 $I_{hkl} \propto L^2 \cdot |F_{hkl}|^2 = L^2 \cdot F_{hkl}^* \cdot F_{hkl}$

ラウエの条件

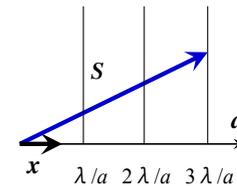
ブラッグの条件の三次元への一般化

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

ラウエの条件

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

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



意味:
 S の先端が a 軸に垂直で間隔が λ/a である平面群の内のどれかに乗っている

3次元へ
拡張、

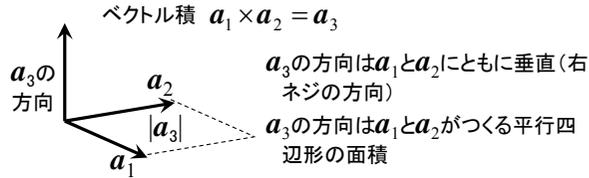
3つの平面が交わる点の集合ができる
↓
逆格子
(ラウエの条件を満足するベクトル空間)

逆格子 (reciprocal lattice)

逆格子の基本並進ベクトルの定義

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

ただし、 (abc) はベクトル3重積で、単位胞の体積に等しい



定義より、

$$\begin{array}{lll} a \cdot a^* = 1 & a \cdot b^* = 0 & a \cdot c^* = 0 \\ b \cdot a^* = 0 & b \cdot b^* = 1 & b \cdot c^* = 0 \\ c \cdot a^* = 0 & c \cdot b^* = 0 & c \cdot c^* = 1 \end{array}$$

逆格子ベクトル d_{hkl}^*
 a^* 、 b^* 、 c^* で作られる空間において
 $d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$
 で示されるベクトル

逆格子ベクトルの性質

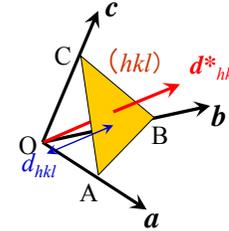
逆格子ベクトルの性質

- 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



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

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

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

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

$$= 1 - 1 = 0$$

\vec{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

演習

問 逆格子ベクトルの性質2を照明せよ。

空間格子と逆格子の関係

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}$$

$$a = \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*}$$

$$b^* = \frac{ca \sin \beta}{V}$$

$$b = \frac{c^* a^* \sin \beta^*}{V^*}$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$c = \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, \quad \cos \alpha = \frac{(\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*)}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, \quad \cos \alpha = \frac{(\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*)}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}$$

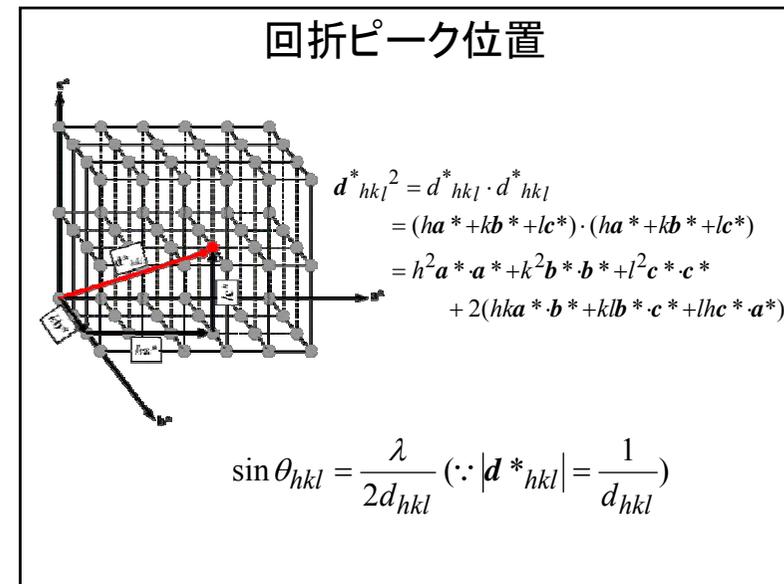
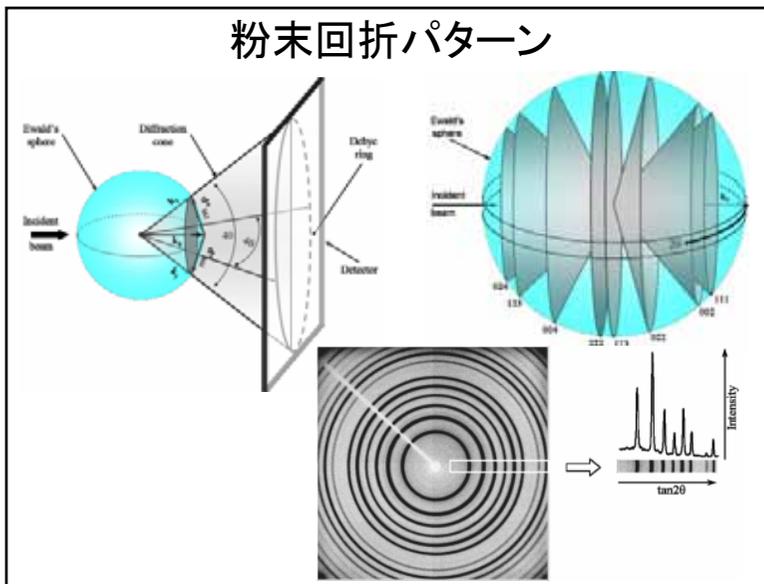
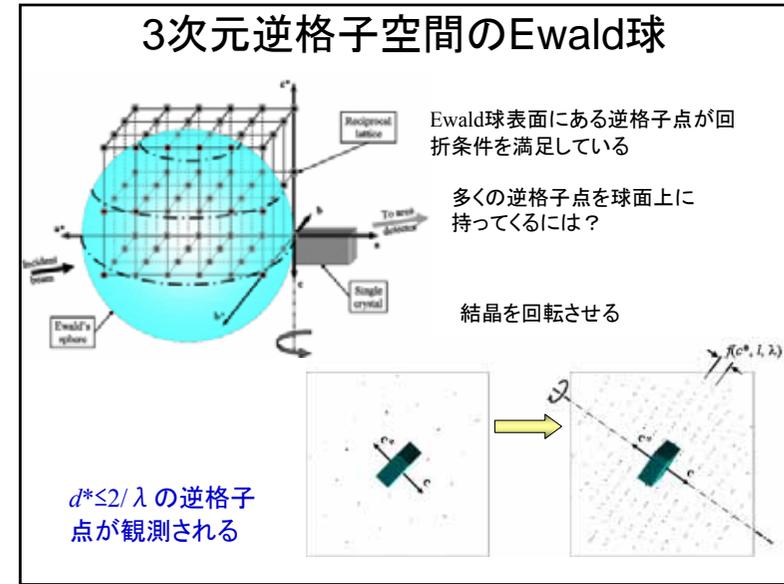
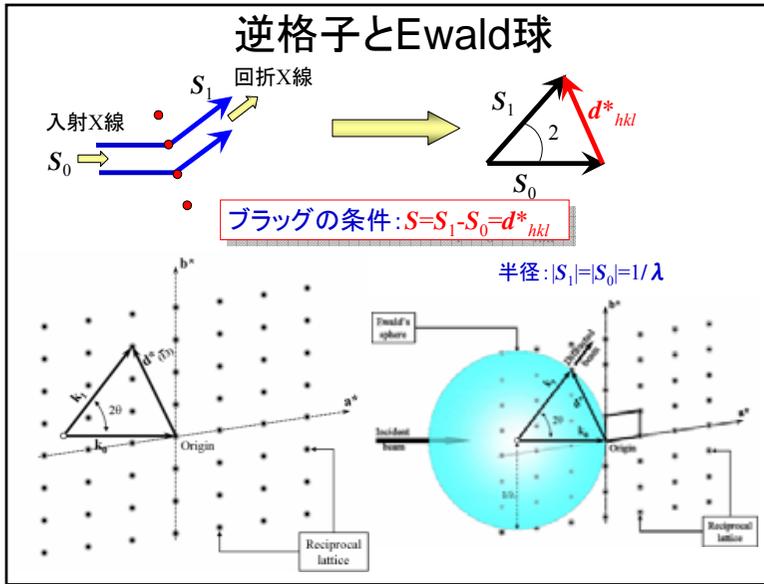
$$\cos \alpha^* = \frac{(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{\sin \beta \sin \gamma}, \quad \cos \alpha = \frac{(\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*)}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \beta^* = \frac{(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{\sin \gamma \sin \alpha}, \quad \cos \beta = \frac{(\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*)}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{\sin \alpha \sin \beta}, \quad \cos \gamma = \frac{(\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*)}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$$

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

$$V^* = a^* b^* c^* (1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*)^{1/2} = 1/V$$



格子定数と面間距離との関係

立方晶系の場合、

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

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

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

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

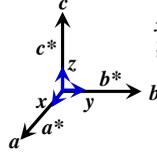
$$a^* \cdot a^* = \frac{x}{a} \cdot \frac{x}{a} = \frac{1}{a^2}$$

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

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

その他は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

$$d_{hkl}^{*2} = d_{hkl}^* \cdot d_{hkl}^*$$

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

$$= h^2 a^* \cdot a^* + k^2 b^* \cdot b^* + l^2 c^* \cdot c^*$$

$$+ 2(hka^* \cdot b^* + klb^* \cdot c^* + lhc^* \cdot a^*)$$

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

ここで、 $d_{hkl}^{*2} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$ であるから

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

演習

問 正方晶系における格子定数と面間距離との関係を導け。

7つの晶系の面間距離

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

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

$$\text{Hexagonal} : \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

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

$$\text{Monoclinic} : \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

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

演習

問 立方晶系をなすAgの粉末図形に $2\theta = 38.2, 44.4, 64.6, 77.6, 81.8, 98.4$ の位置に反射が観察された。これらの反射に対する指数(hkl)はいくらか。ただし、用いたX線の波長は $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ 、Agの格子定数は $a = 4.086 \text{ \AA}$ である。

ヒント:

立方晶系では $h^2 + k^2 + l^2 = a^2 / d_{hkl}^2$ の関係式より、左辺の値は整数になる。

2θの補正 (Bragg-Brentano光学系)

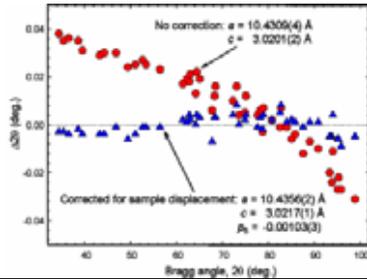
$$\Delta 2\theta = \frac{p_1}{\tan 2\theta} + \frac{p_2}{\sin 2\theta} + \frac{p_3}{\tan \theta} + p_4 \sin 2\theta + p_5 \cos \theta + p_6$$

p_1, p_2 : 及び p_3 は一般には無視できる

(1) p_4 : 吸収補正 $p_4 = \frac{1}{2\mu_{\text{eff}}R}$ (μ_{eff} : 有効線吸収係数、 R : コーニ半径)
(透過シフト誤差)

(2) p_5 : 試料変位補正 $p_5 = -\frac{2s}{R}$ (s : コーニ軸からの変位)

(3) p_6 : ゼロ点補正



ピーク形状関数

K_{α_2} 成分

$$Y(i) = b(i) + \sum_{k=1}^m I_k [y_k(x_k) + 0.5y_k(x_k + \Delta x_k)] \quad (\because x_k = 2\theta_i - 2\theta_k)$$

$y(x)$ の形

Gauss $y(x) = G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2)$

Lorentz $y(x) = L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1}$

Pseudo-Voigt $y(x) = PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x)$

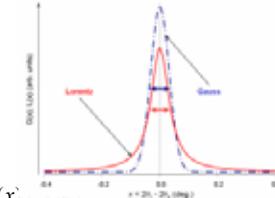
Pearson-VII $y(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)C_P^{1/2}}{\Gamma(\beta - 1/2)\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta}$

$C_G = 4 \ln 2, C_L = 4, C_P = 4(2^{1/\beta} - 1)$

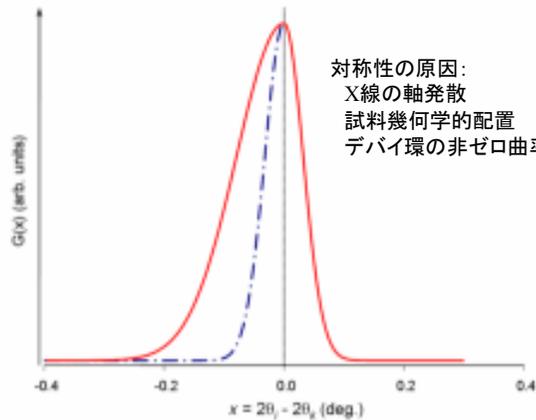
$H = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}, H' = U / \cos \theta + V \tan \theta$

$\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 (2\theta)^2, \beta = \beta_0 + \beta_1 / 2\theta + \beta_2 / (2\theta)^2$

Γ : gamma function



ピークの非対称性



対称性の原因:
X線の軸発散
試料幾何学的配置
デバイ環の非ゼロ曲率など

粉末パターンにおけるピーク強度

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

K : scale factor	尺度因子
p_{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

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

$$\frac{1}{d_{00l}^2} = \left[\frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

$$\frac{1}{d_{00\bar{l}}^2} = \left[\frac{\bar{l}^2}{c^2 \sin^2 \gamma} \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) = \frac{1}{d_{00l}^2}$$

いかなる晶系においても

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

粉末パターンは必ず対称心をもつ

Friedel pairs: $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$

多重因子

点群と反射の型で分類した粉末法における多重因子

	1	-1	2	m	m	2/m	2/m	222	mm2	mmm	4	-4	4/m	422	4mm	-42m	4m3	hex	
DDI	1	2	2	1	1	2	2	2	1	2	1	2	2	2	1	2	1	2	1
DhO	1	2	1	2	2	1	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
DH	1	2	2	2	2	2	4	4	4	2	4	4	8	8	4	8	8	8	3
hOO	1	2	2	2	1	1	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	4	4	3
hOl	1	2	2	2	1	2	2	4	4	2	4	4	8	8	4	8	4	8	3
hkO	1	2	2	2	2	1	4	2	4	4	4	4	4	8	8	8	8	8	3
hkl	1	2	2	2	2	2	4	4	4	4	8	4	8	8	8	8	8	18	3
Dkk	1	2	2	2	2	4	4	4	2	4	4	4	8	8	4	8	8	8	3
h+h	1	2	2	2	2	1	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3
hHl	1	2	2	2	2	4	4	4	4	8	4	4	8	8	4	8	8	4	3
hOh	1	2	2	2	1	2	2	4	4	2	4	4	8	8	4	8	4	8	3
hkk	1	2	2	2	2	4	4	4	8	4	4	8	8	8	8	8	8	18	3
hkh	1	2	2	2	2	4	4	4	4	8	4	4	8	8	8	8	8	18	3
hhh	1	2	2	2	2	4	4	4	4	8	4	4	8	8	4	8	8	4	3

	3(rho)	-3(h)	-3(h)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)	3(2)
DDI	3	2	6	2	2	6	1	1	3	2	6	6	1	2	2	2	1	2	2
DhO	3	6	6	6	3	6	3	6	3	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
DH	3	6	6	6	6	-3	6	6	6	12	12	12	6	6	12	12	6	12	12
hOO	3	6	6	6	3	6	3	6	3	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
hOl	3	6	6	6	6	-3	6	6	6	6	12	12	6	6	12	12	6	12	12
hkO	3	6	6	6	6	-3	6	6	6	12	12	12	6	6	12	12	6	12	12
hkl	3	6	6	6	6	6	6	6	6	12	12	12	6	6	12	12	6	12	24
Dkk	3	6	6	6	6	6	6	6	3	12	12	6	6	6	12	12	6	12	12
h+h	3	6	6	6	6	6	3	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
hHl	3	6	6	6	6	6	6	6	3	12	6	6	6	6	12	6	6	12	12
hOh	3	6	6	6	6	6	3	6	6	12	6	6	6	6	12	6	6	12	12
hkk	3	6	6	6	6	6	6	6	3	12	12	6	6	6	12	12	6	12	24
hkh	3	6	6	6	6	6	6	6	3	12	12	6	6	6	12	12	6	12	24
hhh	1	6	2	6	6	2	6	6	1	12	12	2	6	6	12	12	6	12	6

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 } いずれも θ に依存
 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

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

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:

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

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

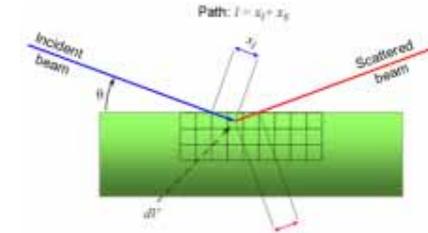
吸収補正

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



$$A = 1 - \exp(-2\mu_{eff} t / \sin \theta) \quad (\because t : \text{sample thickness})$$

$$A = \frac{1 - a_1 (1 / \sin \theta - a_2 / \sin^2 \theta)}{1 - a_1 (1 - a_2)} \quad (\because a_1, a_2 : \text{refinable variables})$$

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

配向因子

板状結晶子



d_{hkl}^*

針状結晶子



d_{hkl}^*

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

最も単純な関数

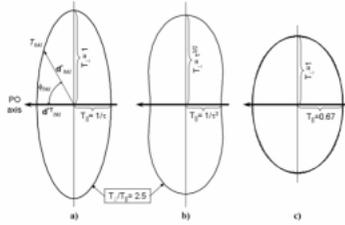
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [1 + (\tau^2 - 1) \cos^2 \phi_{hkl}^i]^{-1/2}$$

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

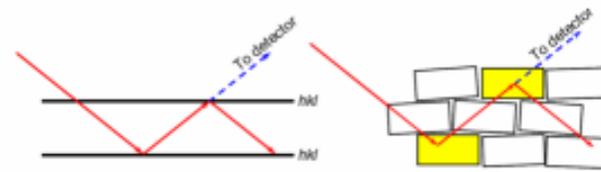


March-Dollase関数

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

配向しない試料のつめ方が重要!

消衰因子

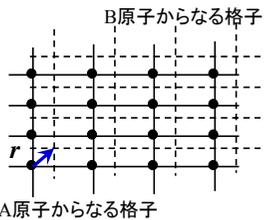


一次消衰効果
単一結晶子内の多重反射

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

構造因子の具体的形



A原子からなる格子

B原子からなる格子

A格子に対するB格子の位相差は、
 $2\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$

A格子とB格子からの回折X線の振幅Fは、

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

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、 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{a} = h$

$\mathbf{S} \cdot \mathbf{b} = k$

$\mathbf{S} \cdot \mathbf{c} = l$

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

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

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

演習

問 Cs及びCl原子の原子散乱因子をそれぞれ f_{Cs} 、 f_{Cl} として、CsCl結晶の(100)、(110)、(111)面の回折強度を求めよ。

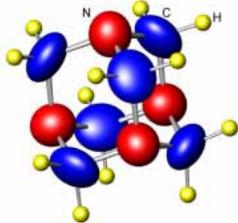
温度因子を含む構造因子

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

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

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

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

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:

$$\beta_{ii} > 0$$

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

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

位相角 (Phase Angle) と位相問題

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

$$= \left(\sum_{j=1}^n g_j t_j(s) f_j(s) \cos[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right) + i \left(\sum_{j=1}^n g_j t_j(s) f_j(s) \sin[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right)$$

$$= A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$\alpha_{hkl} = \arctan\left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}\right) \quad (\alpha: \text{phase angle})$$

対称心のある結晶: $\alpha = 0$

対称心のない結晶: $0 \leq \alpha \leq 2\pi$

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. 直説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

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

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

↓ 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)

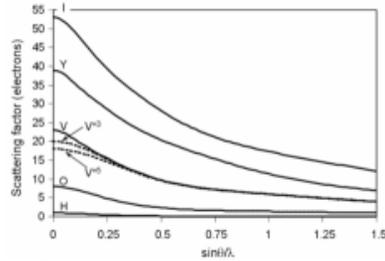
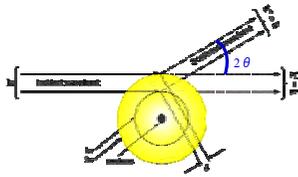
まだ見つかっていない元素を見出すのに用いられる

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

原子散乱因子

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

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

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。

消滅則

Bravais格子における消滅則

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

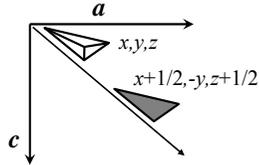
消滅側は空間群の決定に用いられる!

演習

問 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 Å。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。

映進面における消滅則

Y軸に垂直なn映進面



$$\mathbf{x}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

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

ここで、(h0l)反射において $h+l=2n+1$ であれば

$$\begin{aligned} F_{h0l} &= f_j \exp[2\pi i(hx + 0y + lz)] + f_j \exp[2\pi i(hx - 0y + lz) + \pi(h + l)] \\ &= f_j \exp[2\pi i(hx + lz)](1 + \exp[\pi i(h + l)]) \\ &= f_j \exp[2\pi i(hx + lz)](1 - 1) = 0 \end{aligned}$$

Y軸に垂直なn映進面をもつ結晶の $h+l=2n+1$ である(h0l)反射は観測されない
言い換えると、(h0l)反射では $h+l=2n$ の条件のときのみ観測される

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
a	(010)	h0l	$h=2n$
	(001)	hk0	$h=2n$
	(110)	hhl	$h=2n$
b	(100)	okl	$k=2n$
	(001)	hk0	$k=2n$
c	(100)	okl	$l=2n$
	(010)	h0l	$l=2n$
	(110)	hhl	$l=2n$
d	(100)	okl	$k+l=4n(k,l=2n)$
	(010)	h0l	$h+l=4n(h,l=2n)$
	(001)	hk0	$h+k=4n(h,k=2n)$
	(110)	hhl	$2h+l=4n(l=2n)$
n	(100)	okl	$k+l=2n$
	(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	$l=2n$
	[100]	h00	$h=4n$
$4_1, 4_3$	[010]	0k0	$k=4n$
	[001]	00l	$l=4n$
$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	[001]	00l	$l=3n$
	[001]	00l	$l=6n$

同じ消滅則を与える空間群 — 単斜晶系その1

空間群 (単斜晶系)	同じ消滅則を与える空間群				型
P2 (3) P2 ₁ (4) Pc (7) Pa (7) Pn (7) P2 ₁ /c (14) P2 ₁ /a (14) P2 ₁ /n (14)	Pm (6) P2 ₁ /m (11) P2/c (13) P2/a (13) P2/n (13)	P2/m (10)			P* P2 ₁ Pc Pa Pn
C2 (5) C2/a (12) A2 (5)	C2 ₁ (5) A2 ₁ (5) A2 ₁ /c (12)	Cm (8) Am (8)	Ca (8) Ac (8)	C2/m (12) A2/m (12)	C* A*
I2 (5)	I2 ₁ (5) I2 ₁ /n (12)	Im (8)	In (8)	I2/m (12)	I*
Aa (9) Cc (9) Ic (9)	An (9) Cn (9) Ia (9) I2/a (15)	A2/a (15) C2/c (15) I2/c (15)	A2/n (15) C2/n (15) I2/a (15)	A2/n (15) C2/n (15) I2/c (15)	Aa Cc Ic

同じ消滅則を与える空間群 — 単斜晶系その2

空間群 (斜方晶系)	同じ消滅則の空間群	格子軸が変換された空間群			型
		abc	bca	bac	
P222 (16)	Pmm2 (25) Pmmm (47)				P***
P22 ₂₁ (17) P2 ₂₁ (18) P2 ₂₁ (19) Pnm (48) Pcm (49) Pbam (50) Pnma (51)	Pcc2 (27) P2 ₁ ma (26) Pm2a (28)	Pmc2		Pma2	Pcc* P**a
Pnna (52)	P2na (30)	Pnc2			P*na
Pcca (54) Pbam (55) Pccn (56) Pbcm (57) Pnm (58) Pnmm (59) Pben (60) Pbca (61) Pnma (62)	Pba2 (32) Pbc2 ₁ (29) Pnn2 (34) P2 ₁ mn (31) Pn2 ₁ a (33)	Pnc2 Pnm2 ₁	Pca2 ₁		Pba* Pbc* Pnm* P**n Pn*a

同じ消滅則を与える空間群 — 単斜晶系その3

空間群 (斜方晶系)	同じ消滅則の 空間群	格子軸が変換された空間群				型
		abc	bca	cab	acb	
C222 (21)	Cmm2 (35) Cm2m (38) C2mm (38) Cmmm (65)	Amm2	Amm2			C***
C2221 (20) Cmma (67)	Cm2a (39) C2mb (39)		Abm2		Abm2	C**21 C**a
Cmem (63)	Cmc21 (36) C2cm (40) C2cb (41) Ccc2 (37)				Ama2 Aba2	C*c*c C*ca Ccc*
F222 (22)	Fmm2 (42) Fmmm (69)					F***
Fdd2 (43) Fddd (70) I222 (23)	I2,2,2 (24) Imm2 (44) Immm (71)					Fdd* I***
Ibam (72) Imma (74)	Iba2 (45) Im2a (46) I2mb (46)	Ima2		Ima2		Iba* I**a
Ibca (73)						

同じ消滅則を与える空間群 — 正方晶系

空間群 (正方晶系)	同じ消滅則を与える空間群				型
P4 (75)	P-4 (81) P4mm (99) P4/mmm (123)	P4/m (83) P-42m (111)	P422 (89) P-4m2 (115)		P4***
P4 ₁ (76) P4 ₂ (77) P4 ₃ (85) P4 ₂ -n (86) P4 ₂ ,2 (90) P4 ₂ ,2,2 (92)	P4 ₁ m (123) P4 ₂ m (84) P4/mmm (129)	P4,22 (91) P4,22 (93)	P4,22 (95)		P41*** P42*** P4/n***
P4 ₂ ,2,2 (94) P4bm (100) P4 ₂ cm (101) P4 ₂ mm (102) P4cc (103) P4nc (104) P4 ₂ mc (105) P4 ₂ bc (106)	P-4b2 (117) P-4c2 (116) P-4n2 (118) P4/mcc (124) P4/mnc (128) P-4c2 (112) P4 ₂ mbc (135)	P4/mbm (127) P4 ₂ mcm (132) P4 ₂ /mmm (136)			P*5* P*c* P*n* P*cc P*nc P**c P*bc
P-42_c (114) P4/nbm (125) P4/ncc (126) P4/ncc (130) P4 ₂ /nbc (133) P4 ₂ /nmm (134) P4 ₂ /nnc (137) P4 ₂ /ncm (138)					
I4 (79)	I-4 (82) I4mm (107) I4/mmm (139) I4,22 (98)	I4/m (87) I-4m2 (119)	I422 (97) I-42m (121)		I***
I4 ₁ (80) I4 ₂ /a (88) I4cm (108) I4md (109) I4 ₂ cd (110) I4 ₂ /amd (141) I4 ₂ /acd (142)	I-4c2 (120) I-42d (122)	I4/mcm (140)			I41** I*c* I*d

同じ消滅則を与える空間群 — 三方晶系と六方晶系

空間群 (三方晶系)	同じ消滅則を与える空間群				型
P6 (168)	P3 (143) P321 (150) P-31m (162)	P-3 (147) P3m1 (156) P-3m1 (164)	P312 (149) P31m (157)		P***
P6 ₂ (171)	P31 (144) P312 ₁ (152)	P32 (145) P32,2 (153)	P3,12 (151) P322 ₁ (154)		P62**
P6 ₃ mc (186) P6 ₃ cm (185) R3 (146)	P31c (159) P3c1 (158) R-3 (148) R-3m (166)	P-31c (163) P-3c1 (165) R32 (155)	R3m (160)		P**c P*c*c R*
R3c (161)	R-3c (167)				R*c

空間群 (六方晶系)	同じ消滅則を与える空間群				型
P6 (168)	P-6 (174) P6mm (183) P6/mmm (191)	P6/m (175) P-6m2 (187)	P622 (177) P-62m (189)		P***
P6 ₁ (169) P6 ₂ (171) P6 ₃ (173) P6cc (184) P6 ₃ cm (185) P6 ₃ mc (186)	P6 ₂ /m (176) P6/mcc (192) P-6c2 (188) P-62c (190)	P6,22 (178) P6,22 (180) P6,22 (182) P6/mcm (193) P63/mmc (194)	P6,22 (179) P6,22 (181)		P61** P62** P63** P*cc P*c*c P**c

同じ消滅則を与える空間群 — 立方晶系

空間群 (立方晶系)	同じ消滅則を与える空間群				型
P23 (195) P2 ₁ 3 (198) Pn3 (201) Pa3 (205) P4 ₂ ,32 (213) P-43n (218) Pn3n (222)	Pm3 (200) P4 ₂ ,32 (208) Pn3m (224)	P432 (207)	P-43m (215)	Pm3m (221)	P*3* P4 ₂ 3* Pn3*
F23 (196) Fd3 (203) F4 ₂ ,32 (210) F-43c (219) Fd3c (228)	Fm3 (202) Fd3m (227) Fm3c (226)	F432 (209)	F-43m (216)	Fm3m (225)	F*3* Fd3*
I23 (197)	I2,3 (199) Im3m (229)	Im3 (204)	I432 (211)	I-43m (217)	I*3*
Ia3 (206) I4,32 (214) I-43d (220) Ia3d (230)					

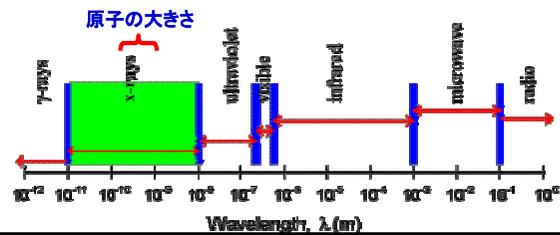
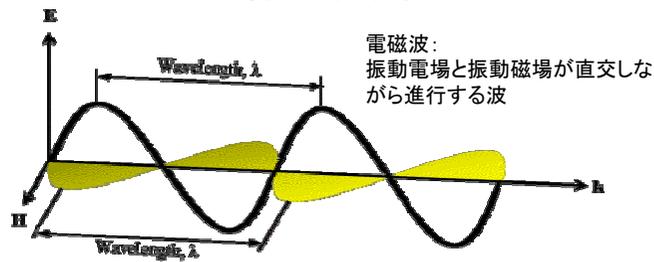
演習

問 空間群 $Cmc2_1$ において、どのような指数の型が消滅し、また生成するか。

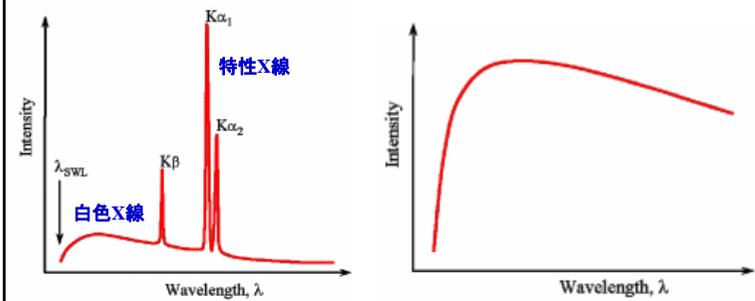
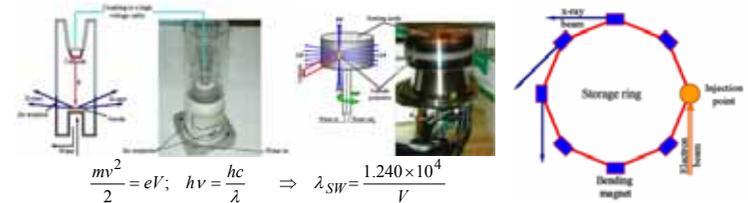


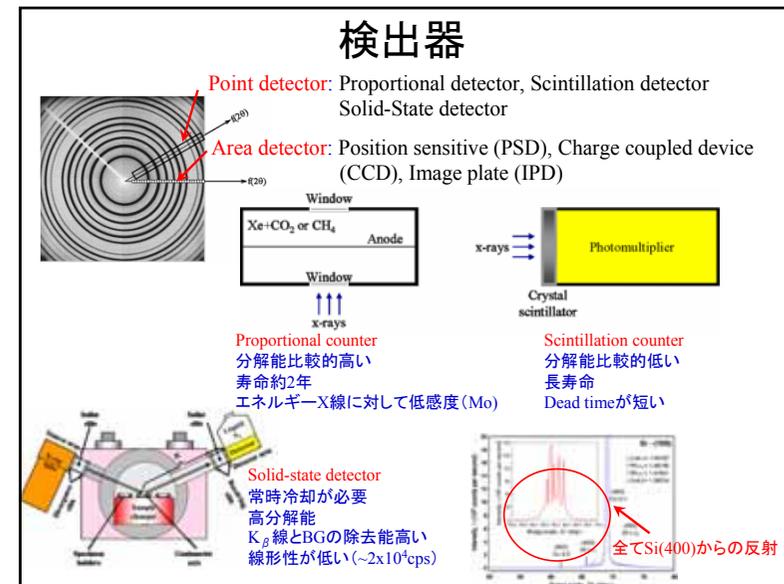
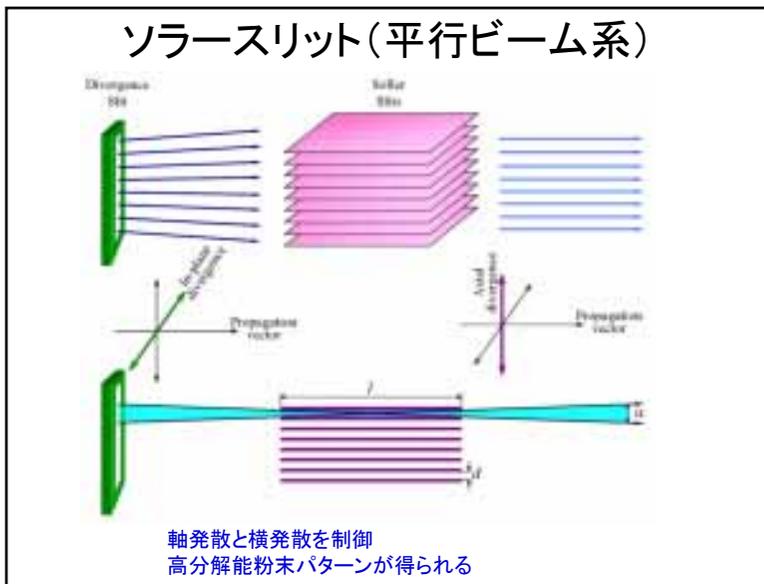
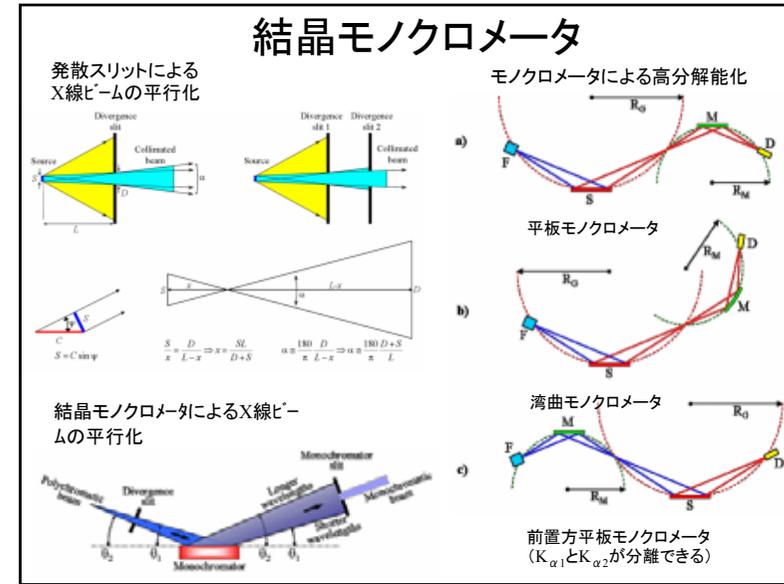
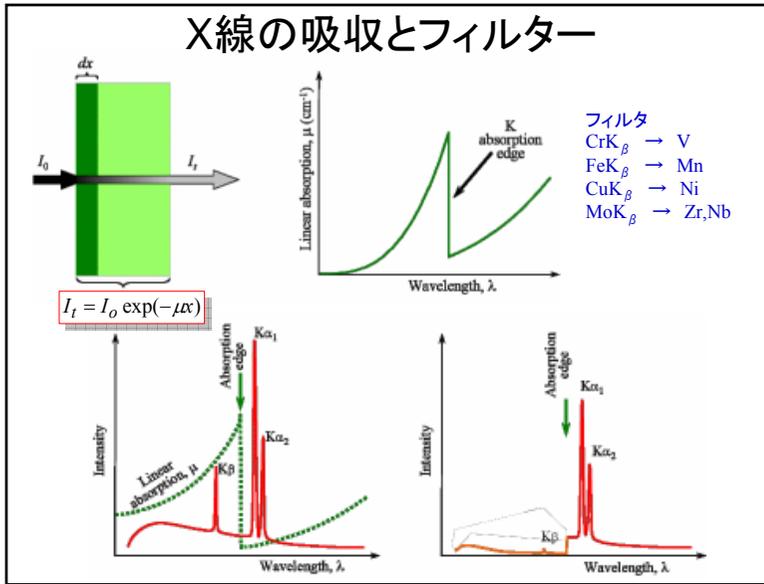
第3章 実験方法

X線の性質



X線の発生





Debye-Scherrer camera

Bragg angle, θ (from 0 to 90°)

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

モノクロメータの位置を試料の手前におくこともある。バックグラウンドが高くなる

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

反射型 透過型

試料水平型 試料垂直型 フラット試料型 円筒試料型

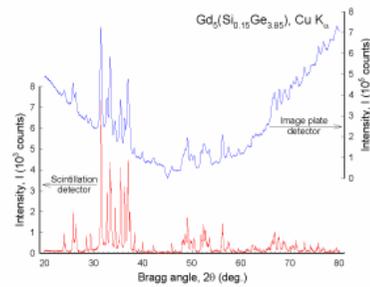
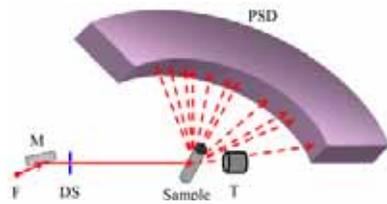
反射型アーム固定型 反射型アーム可変型 透過型アーム固定型

市販のゴニオメータ

反射型完全水平型

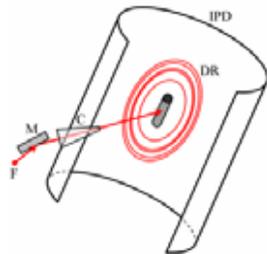
反射型水平型

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)

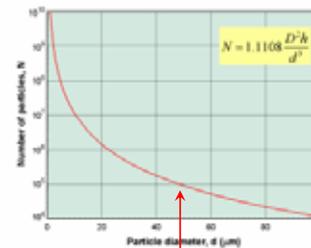
1. 輝尽蛍光体にX線エネルギーを蓄積
2. 赤外線レーザーで走査励起で熱蛍光
3. 発光位置を記録



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!



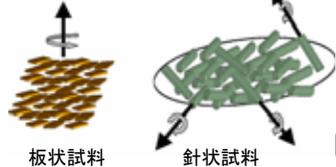
直径50 μmの球を直径10mm、長さ0.1mmの円筒に詰めた場合の球の数



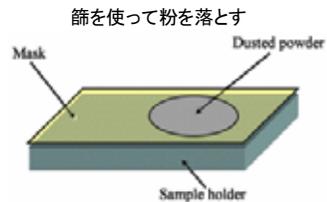
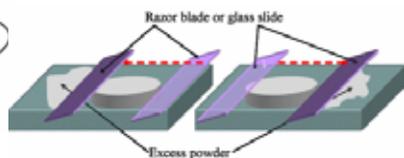
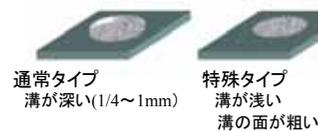
径が小さい粒子ほど単位体積あたりの数が多く、無配向になる確率が高いが...
10~50 μm

試料のマウント

配向のタイプ

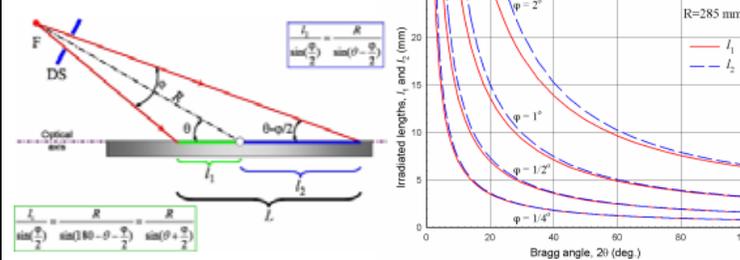


試料ホルダー



試料面の大きさと試料面の厚さ

Bragg-Brentano系におけるX線の広がり



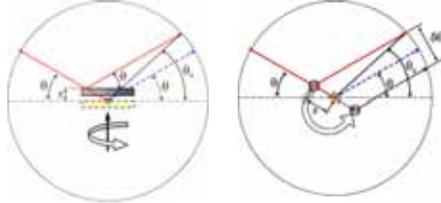
低角度側ではX線は大きく広がる!

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

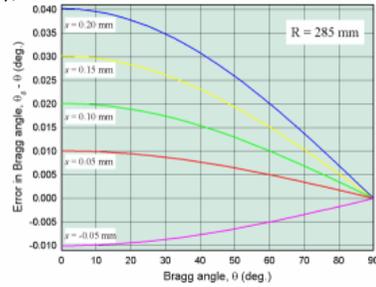


Bragg-Brentano系

透過系

Bragg-Brentano系の場合

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



データ収集

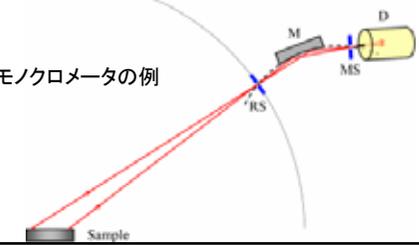
X線源の選択

- 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



入射X線の開口径

入射X線の開口径

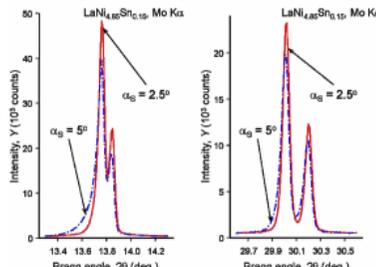
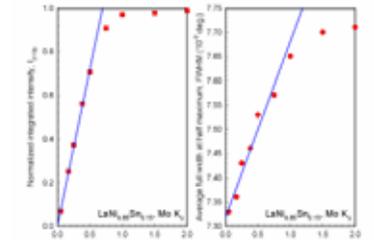
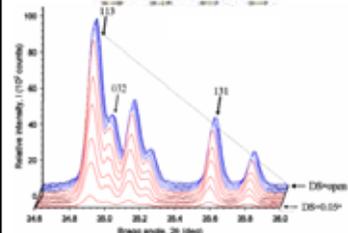
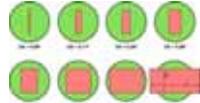
DSスリット $\varphi = \frac{57.3\delta}{r}$ (Bragg - Brentano system)

φ : angular divergence of slit

δ : DS slit opening

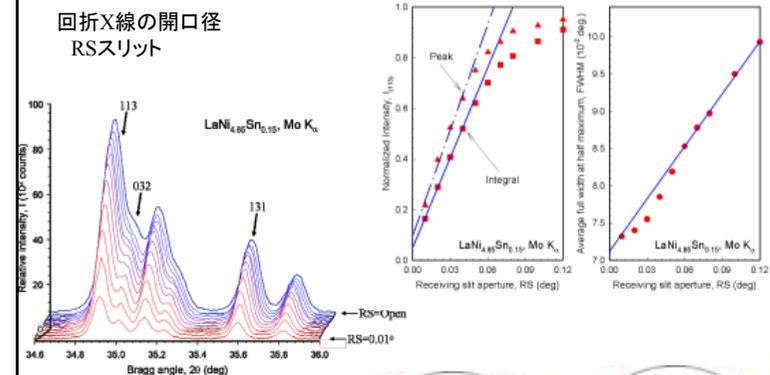
r : distance from X-ray focus to slit

DSスリットの影響



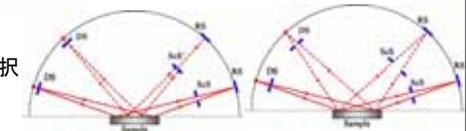
回折X線の開口径

回折X線の開口径
RSスリット



正しいSSスリットを選択

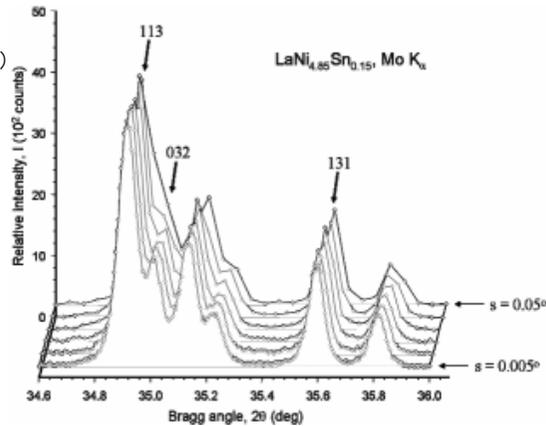
- ScS — 正しい
- ScS' — 間違い



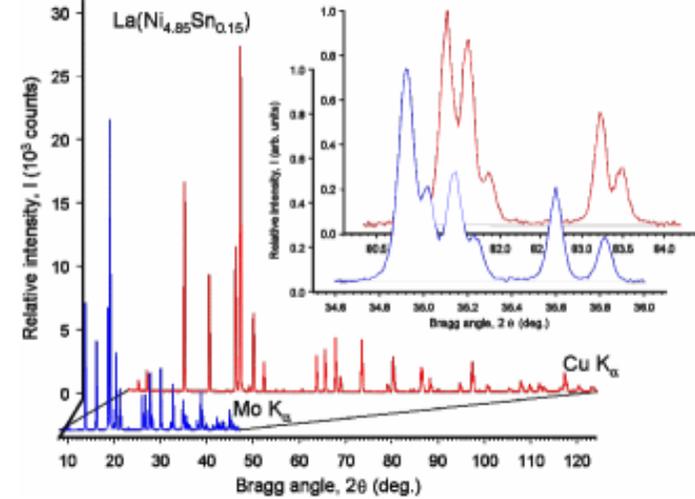
ステップスキャン法

スキャン法

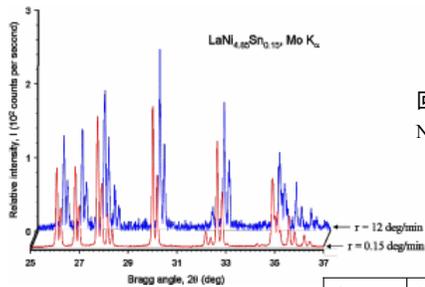
- ◆連続スキャン
 - Step width (deg)
 - Step speed (deg/min)
- ◆ステップスキャン
 - Step width (deg)
 - Step time (s)



スキャン範囲



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

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

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

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 \Rightarrow 小
 - ステップ幅 \Rightarrow 小
- ステップスキャン
- スキャン幅 \Rightarrow 小
 - ステップ時間 \Rightarrow 大

その他の因子

- 計数時間の増大 \Rightarrow 実験時間の増大
 - DSスリットの拡大 \Rightarrow 試料面の増大
 - RSスリットの増大 \Rightarrow 分解能の低下
 - X線源のパワー増大 \Rightarrow 管球の寿命の低下
 - エリア検出器 \Rightarrow 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

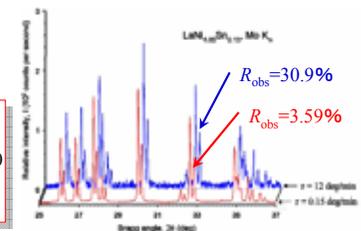
- 最強強度の50%或はそれ以上のピークの全計数値は少なくとも50,000cps
- 最強強度の5%或はそれ以上のピークの全計数値は少なくとも5,000cps

一般的な測定(例えば、 ~ 4000 データ点)

- カウント時間
- 0.5 \sim 2s 大雑把な測定
- 6 \sim 10s 徹夜測定
- 20s以上 週末測定

Figure of merit

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



第4章 データプロセッシングと相分析

利用可能なソフトウェア: PatViewなど

佐藤・戸田研究室ホームページへ

<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp>

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

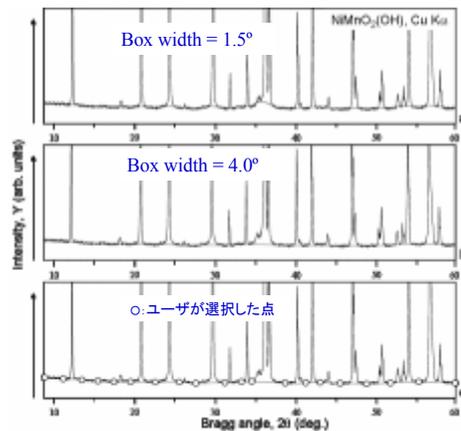
バックグラウンド

$K_{\alpha 2}$ 除去とそれにつづくピークサーチを行う場合にはBG除去は必須
完全パターン分解やリートベルド法の場合には、BG除去不必要

ソフトウェアによるBG除去

1. 自動。ユーザが選んだ点(限られた範囲内で)を通るベースラインを解析関数で近似する方法
2. マニュアル。ピークでない点をユーザが選び、ベースラインを解析関数で近似する方法

Box Car Curve Fit method ⇒



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 :

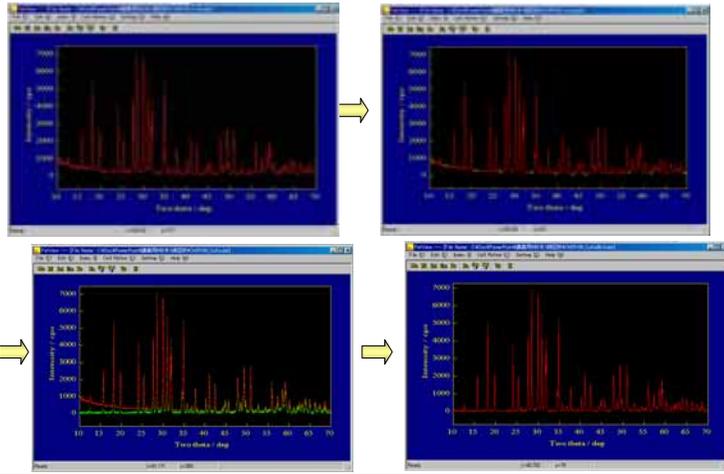
$$b_i = B_1 + \sum_{m=2}^N B_m \cos(2\theta_{m-1})$$

全パターン分解やリートベルド解析に用いられている

PatViewでのバックグラウンド除去

Polynomial function : $y_{Bk}(2\theta) = B_1 + B_2 \cdot 2\theta + B_3 \cdot (2\theta)^2 + B_4 \cdot (2\theta)^3 + B_5 \cdot (2\theta)^4 + B_6 \cdot (2\theta)^5$

例 Ch6Ex01_CuKa-xy.dat



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)

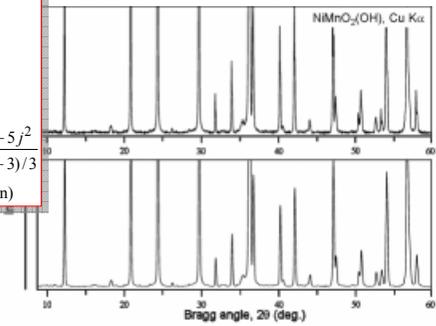
$$Y_i^{smoothed} = \frac{1}{W} \sum_{j=-m}^m x(i+j)w(j)$$

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

(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

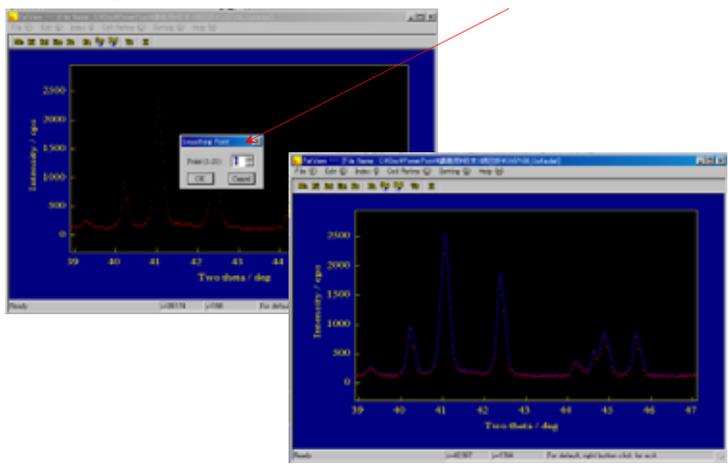


PatViewによるスムージング

Savitzky-Golay法 - 13点平滑化

例 Ch6Ex01_CuKa-xy.dat

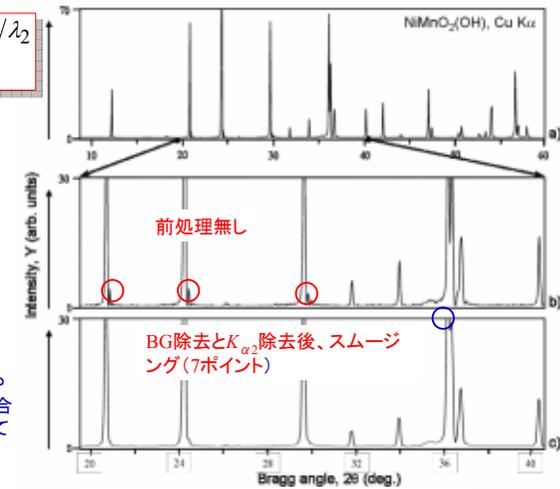
$(2n+1)n$ の値



$K_{\alpha 2}$ 除去

$$\sin \theta_1 / \lambda_1 = \sin \theta_2 / \lambda_2$$

$$I_{K_{\alpha 1}} : I_{K_{\alpha 2}} = 2 : 1$$



完全パターン分解やリートベルド法の場合には、 $K_{\alpha 2}$ 除去をしてはいけない

スムージングでは分解能が犠牲になっている

ピークサーチ

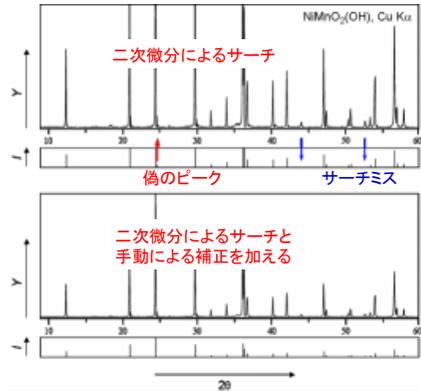
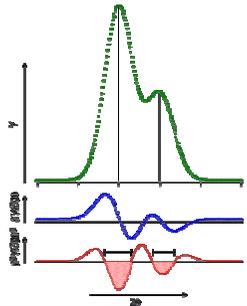
手動法: ピークトップか半値幅の中心 (K_{α_2} 除去してからが望ましい)
 自動法: 一次微分と二次微分 (K_{α_2} 除去、BG除去およびスムージングしてからが望ましい)

first order differential

$$\frac{\partial Y_i}{\partial 2\theta_i} \approx \frac{Y_{i+1} - Y_i}{s}$$
 second order differential

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

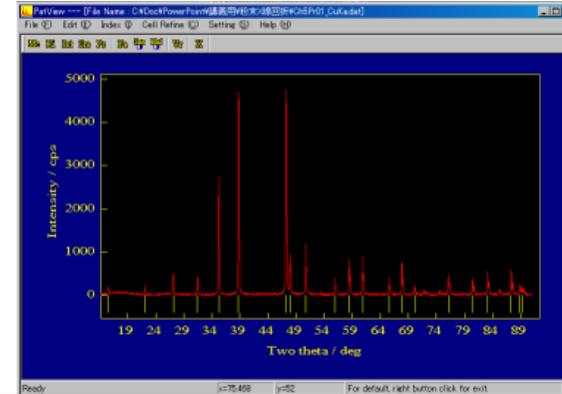
特殊法:
 ピーク付近を5次多項式でフィッティングしておく、
 解析的にピーク位置が計算できる



PatViewによるピークサーチ

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

例 Ch5Pr01_CuKa.dat

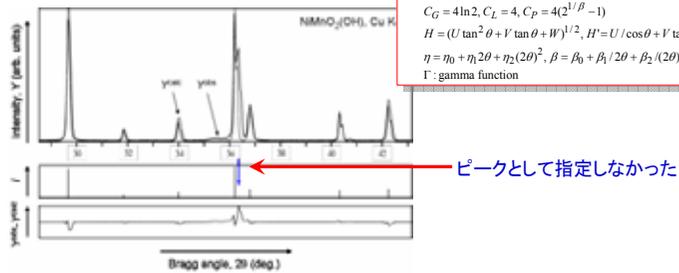


プロファイルフィッティング

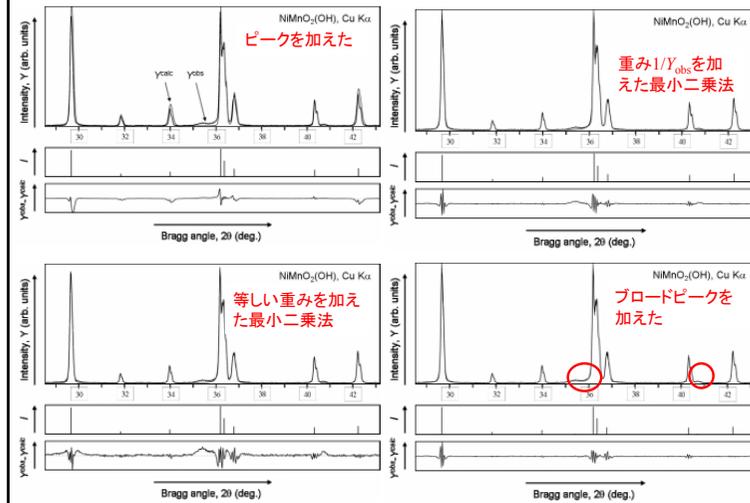
ある2θ範囲のパターン全体をフィッティングする方法(非線形最小二乗法)
 得られる情報: ピーク位置、半値幅、積分ピーク強度、など
 用いられる関数: Pseudo-Voigt関数、Peason-VII関数、など
 一般に、BG除去が必要

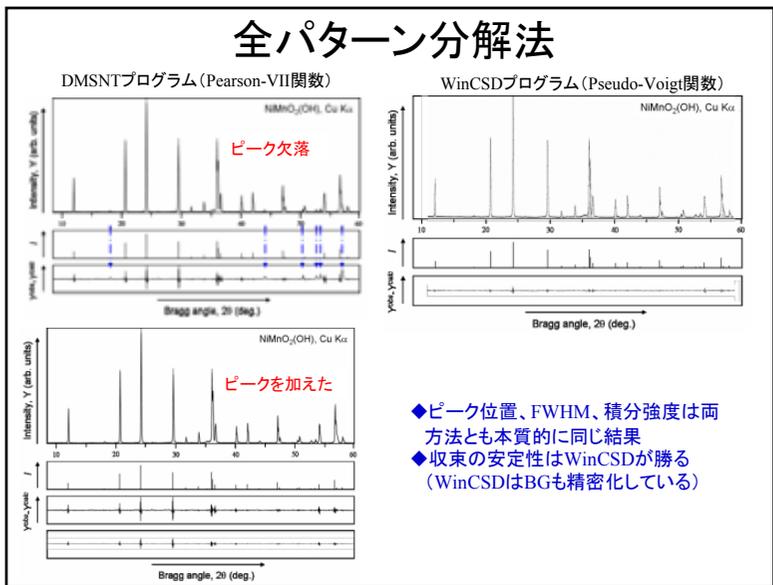
Gauss $y(x) = G(x) = \frac{C_G}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2)$
 Lorentz: $y(x) = L(x) = \frac{C_L}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}$
 Pseudo-Voigt: $y(x) = PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x)$
 Pearson-VII: $y(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)C_P^{1/2}}{\Gamma(\beta - 1/2)\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta}$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

DMSNTソフトウェアを用いた例



プロファイルフィッティング続き





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

相の同定と定性分析

手動による同定 (PDFファイル)

検索インデックス
2番目の最強ピークのd値と相の名前が最強ピークのd値毎にソート

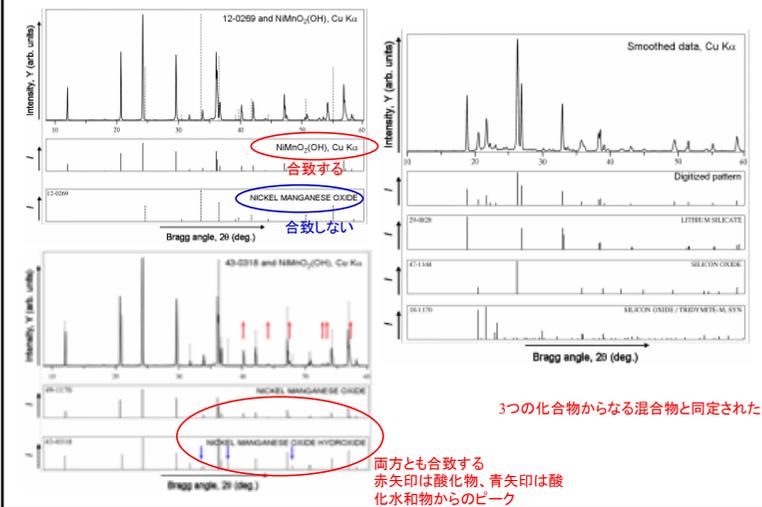
アルファベットインデックス
正確なあるいはほぼ妥当な相名がわかっている場合

自動による同定 (種々の検索ソフトウェア)

検索パラメータ — Bragg反射の数(強度リストも用いられる)
データベース中にある最強反射の数
許容範囲(2θ範囲、d値、など)

検索範囲を絞る有力な要因
元素名の絞り込み
Inclusive OR、Inclusive AND、Exclusive OR、Exclusive AND

自動による同定



定量分析

内部標準物質

α -Al₂O₃、CeO₂、Cr₂O₃、TiO₂、ZnO

問題点

1. 配向性を抑えること
2. 吸収補正

Adsorption - diffraction method

$$X_a = \frac{\left(\frac{I_{a,hkl}}{I_{a,hkl}^0} \right) \left(\frac{\mu/\rho \right)_b}{\left(\frac{\mu/\rho \right)_a \left[\frac{I_{a,hkl}}{I_{a,hkl}^0} \right] \left[\left(\frac{\mu/\rho \right)_a - \left(\frac{\mu/\rho \right)_b}{} \right]}$$

Method of standard additions

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl}} = K \cdot \frac{X_a + Y_b}{X_b}$$

Assuming constant mass of phase b,

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl}} = K (X_a + Y_b)$$

Internal standard method

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl}} = K \cdot \frac{X_a}{Y_b}$$

Assuming constant mass of phase b,

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl}} = K (X_a + Y_b)$$

1. Adsorption-diffraction method
2. Method of standard additions
3. Internal standard method
4. Reference intensity ratio method
5. Rietveld refinement
6. Full pattern decomposition

第5章 単位格子の決定と精密化

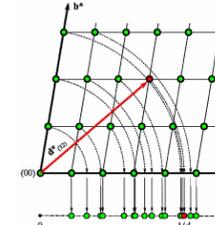
利用可能なソフトウェア: PatView、CellRefなど

佐藤・戸田研究室ホームページへ

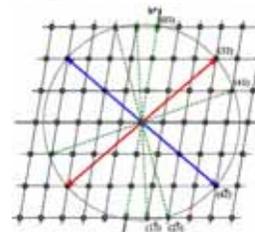
<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp>

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



粉末回折パターンの指数付けの難しさ



同じ d 値をもつもの d_{32}^* , d_{42}^*

異なるが、極めて近い d 値をもつもの d_{03}^* , d_{41}^* , d_{23}^* , d_{13}^*

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

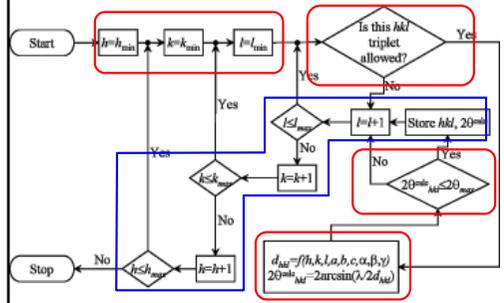
$$d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

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

実際の方法は試行錯誤

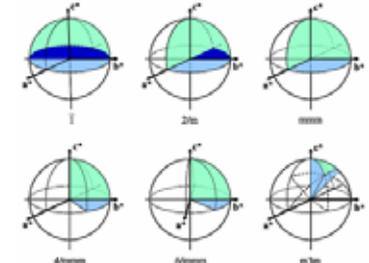
格子の大きさがわかっている場合の指数付け



- 手順
1. 最も低角の反射について、まず予想される最も小さい指数を仮定する
 2. 消滅則等を満足するか？
 3. 格子定数と面間距離の関係式から d^{calc} を計算し、 d^{obs} と比較する
 4. 許容範囲内で一致していれば、次の反射に移る
 5. 一致しなければ、 l を一つ増加して再び2を実行する
 6. 以下、一致しなければ k (又は h) を一つ増加して同様のことを繰り返す。

全ての指数を付けることができたなら、試料変位補正、等価補正、ゼロ点補正性、などを考慮して格子定数を精密化する
プログラムCellRefなど

発生させる指数の範囲



"Powder" Laue class	Range of indices and limiting conditions	Independent fraction of sphere volume
Triclinic, 1	$-h$ to $+h$, $-k$ to $+k$, 0 to $+l$	1/2
Monoclinic, 2/m	$-h$ to $+h$, 0 to $+k$, 0 to $+l$	1/4
Orthorhombic, mmm	0 to $+h$, 0 to $+k$, 0 to $+l$	1/8
Tetragonal, 4/mmm	0 to $+h$, 0 to $+k$, 0 to $+l$; $h \leq k$	1/16
Hexagonal(=Trigonal), 6/mmm	0 to $+h$, 0 to $+k$, 0 to $+l$; $h \leq k$	1/24
Cubic, m3m	0 to $+h$, 0 to $+k$, 0 to $+l$; $h \leq k, k \leq l$	1/48

指数付けの信頼性

基本的には、残差自乗和が最小

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

- 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)

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

その他のFOM
 M_{20} Figure of merit

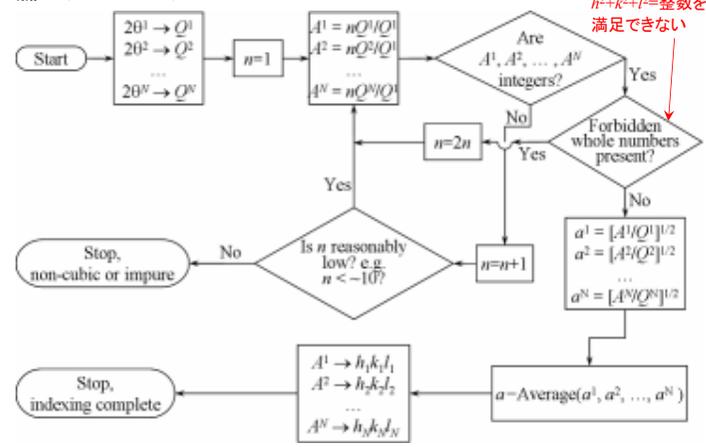
N : 観測された反射の数
 N_{poss} : 測定範囲内に存在する可能な反射の数
表記法 $F_N = \text{Value}(|\Delta 2\theta|, N_{poss})$, Valueが大きいほど信頼性あり
例、 $F_{22} = 26.1(0.0037, 23)$

ab initio 指数付け - cubicの場合 -

$$Q_{hkl} = d_{hkl}^{*2} = 1/d_{hkl}^2$$

$$A_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)$$

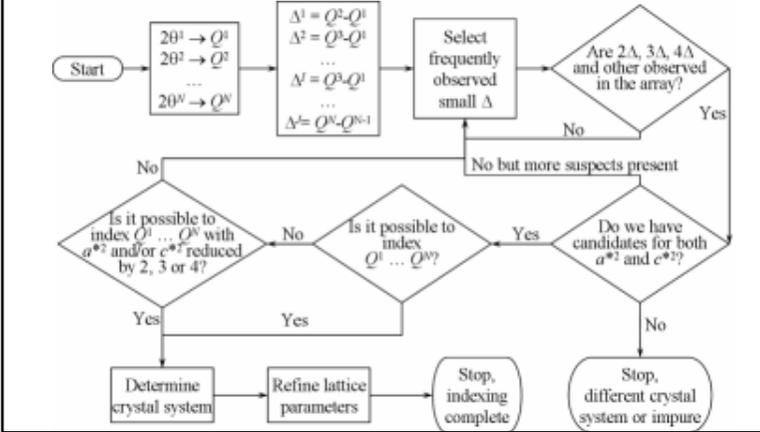
例えば、7は整数であるが、 $h^2+k^2+l^2=$ 整数を満足できない



ab initio 指数付け—hexagonal or tetragonal の場合—

$$Q_{hkl} = A_{hk}^l a^{*2} + C_l c^{*2}$$

where $Q_{hkl} = d_{hkl}^{*2} = 1/d_{hkl}^2$, $A_{hk}^h = (h^2 + k^2)$, $A_{hk}^k = (h^2 + hk + k^2)$ and $C_l = l^2$



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）

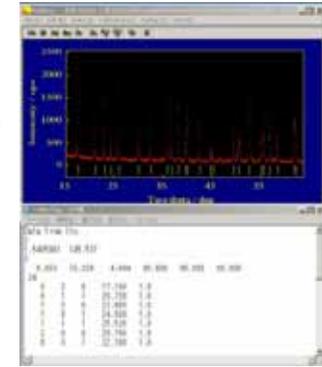
マニュアルや原理について添付のドキュメントを参照

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）

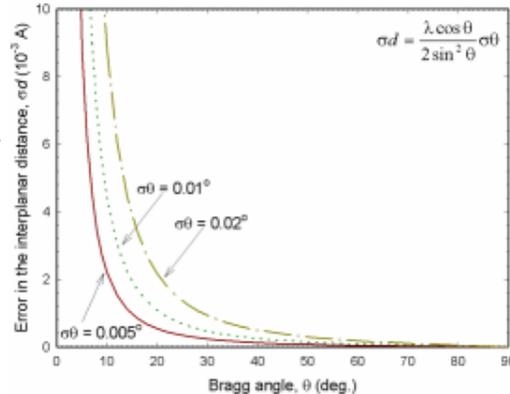


格子定数の精密化

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

CellRefによる格子定数の精密化

一般的方法

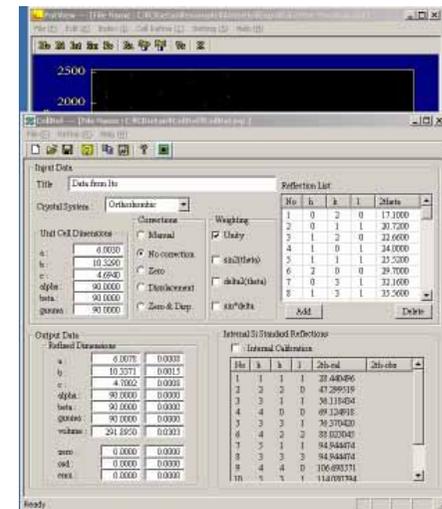
◆PatViewによる指数付け

TREOR、ITO、DICVOL

◆PatViewからCellRefの起動

特徴

- ゼロ点補正
- 試料変位補正
- ゼロ点・試料変位同時補正
- 数種類の重み関数
- Siによる内部補正



線形最小自乗法-一般論-

実測値に対応する理論式

$$Ax = y$$

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1m}x_m &= y_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2m}x_m &= y_2 \\ \dots & \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_m &= y_n \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \therefore A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} \end{pmatrix}, \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_m \end{pmatrix}, \mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_m \end{pmatrix}$$

最小にしたい関数

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1m}x_m - y_1 &= \varepsilon_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2m}x_m - y_2 &= \varepsilon_2 \\ \dots & \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_m - y_n &= \varepsilon_n \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)}{\partial x_1} = 0$$

$$\frac{\partial \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)}{\partial x_2} = 0$$

$$\dots$$

$$\frac{\partial \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)}{\partial x_m} = 0$$

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_m) = \sum_{i=1}^n (y_i^{cal} - y_i^{obs})^2 = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2$$

$$\begin{aligned} x_1 \sum_{i=1}^n a_{i1}a_{i1} + x_2 \sum_{i=1}^n a_{i1}a_{i2} + \dots + x_m \sum_{i=1}^n a_{i1}a_{im} &= \sum_{i=1}^n a_{i1}y_i \\ x_1 \sum_{i=1}^n a_{i2}a_{i1} + x_2 \sum_{i=1}^n a_{i2}a_{i2} + \dots + x_m \sum_{i=1}^n a_{i2}a_{im} &= \sum_{i=1}^n a_{i2}y_i \\ \dots & \\ x_1 \sum_{i=1}^n a_{im}a_{i1} + x_2 \sum_{i=1}^n a_{im}a_{i2} + \dots + x_m \sum_{i=1}^n a_{im}a_{im} &= \sum_{i=1}^n a_{im}y_i \end{aligned}$$

正規方程式

$$A^T A \mathbf{x} = A^T \mathbf{y}$$

$$\therefore A^T = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & \dots & a_{n1} \\ a_{12} & a_{22} & \dots & a_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{1m} & a_{2m} & \dots & a_{nm} \end{pmatrix}$$

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

線形最小自乗による格子定数の精密化

Triclinicの場合(一般的取り扱いになる)

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

$$h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{13}lh + 2S_{23}kl = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$\therefore S_{11} = a^{*2} = b^2 c^2 \sin^2 \gamma / V^2$$

$$S_{22} = b^{*2} = a^2 c^2 \sin^2 \beta / V^2$$

$$S_{33} = c^{*2} = a^2 b^2 \sin^2 \alpha / V^2$$

$$S_{12} = a^* b^* \cos \gamma^* = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) / V^2$$

$$S_{13} = a^* c^* \cos \beta^* = ab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) / V^2$$

$$S_{23} = b^* c^* \cos \alpha^* = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / V^2$$

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

$$A = \begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & 2h_1k_1 & 2h_1l_1 & 2k_1l_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & 2h_2k_2 & 2h_2l_2 & 2k_2l_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_n^2 & k_n^2 & l_n^2 & 2h_nk_n & 2h_nl_n & 2k_nl_n \end{pmatrix}, \mathbf{x} = \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{12} \\ S_{13} \\ S_{23} \end{pmatrix}$$

試料変位補正とゼロ点補正の導入

$$\theta \Rightarrow \theta + s \cos \theta / R \quad (\text{sample displacement}) \quad (R: \text{ゴニオメータ半径})$$

$$\theta \Rightarrow \theta + \delta \theta_0 \quad (\text{zero shift})$$

$$A = \begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & 2h_1k_1 & 2h_1l_1 & 2k_1l_1 & \frac{4 \cos \theta_1 \sin 2\theta_1}{\lambda^2} & \frac{4 \sin 2\theta_1}{\lambda^2} \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & 2h_2k_2 & 2h_2l_2 & 2k_2l_2 & \frac{4 \cos \theta_2 \sin 2\theta_2}{\lambda^2} & \frac{4 \sin 2\theta_2}{\lambda^2} \\ \dots & \dots \\ h_n^2 & k_n^2 & l_n^2 & 2h_nk_n & 2h_nl_n & 2k_nl_n & \frac{4 \cos \theta_n \sin 2\theta_n}{\lambda^2} & \frac{4 \sin 2\theta_n}{\lambda^2} \end{pmatrix}, \mathbf{x} = \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{12} \\ S_{13} \\ S_{23} \\ s/R \\ \delta \theta_0 \end{pmatrix}$$

重みの導入

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

$$\therefore W = \begin{pmatrix} w_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & w_2^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & w_n^2 \end{pmatrix}$$

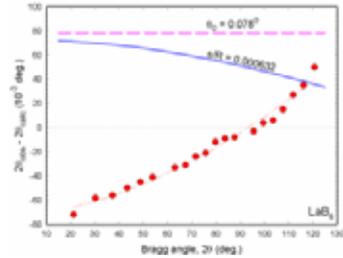
精密化されたパラメータの誤差

$$\sigma(x_j) = \sqrt{\frac{(A^T W A)^{-1}_{jj} \sum_{k=1}^n w_k (Q_k^{obs} - Q_k^{cal})^2}{n-m}}, \quad (\because j=1, 2, \dots, m)$$

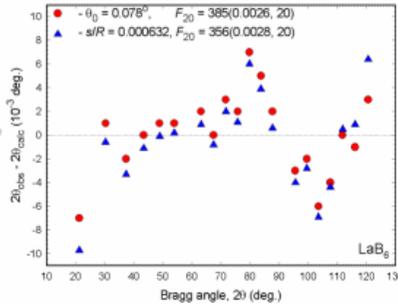
$$\therefore Q_k^{obs} = 1/d_{k,obs}^2, \quad Q_k^{cal} = 1/d_{k,ca}^2$$

格子定数の精密化の実例

試料変位とゼロ点シフトを精密化しない場合



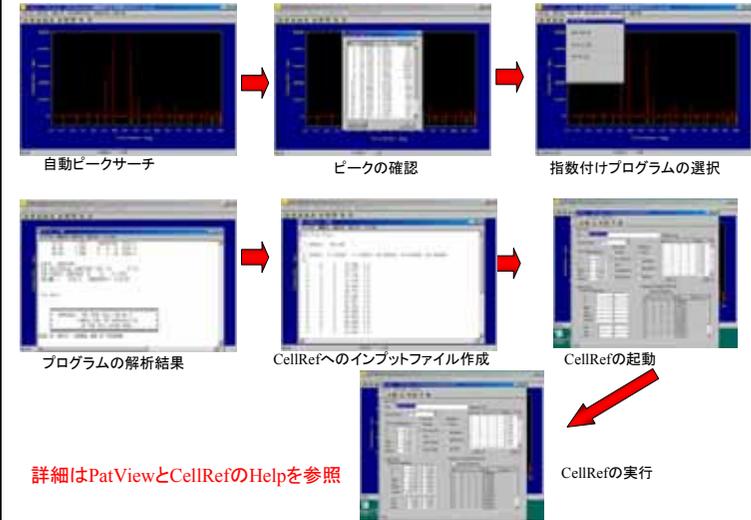
試料変位とゼロ点シフトをそれぞれ精密化した場合



- 印: 実測値と計算値との誤差が系統的に変化
- 赤線: ゼロ点シフトを精密化した場合の補正
- 青線: 試料変位を精密化した場合の補正

明らかに改善されている
試料変位とゼロ点シフトは互いに相関性が強いので、通常は同時に精密化しない

PatViewを用いた指数付けと格子定数の精密化



指数付けの演習

Problem 1

data : Ch5Pr01_CuKa.dat (x,y format file)
sample : LaNi11.6Ge1.4
solution : cubic, $a=11.3765\text{\AA}$
space group : F-43c or Fm3c

Problem 2

data : Ch5Pr02_MoKa.dat (x,y format file)
sample : CeRhGe3
solution : tetragonal, $a=4.39865\text{\AA}$, $c=10.03475\text{\AA}$
space group : I4/mmm, I-4m2, I-42m, I4mm, I422, I4/m, I-4, and I4

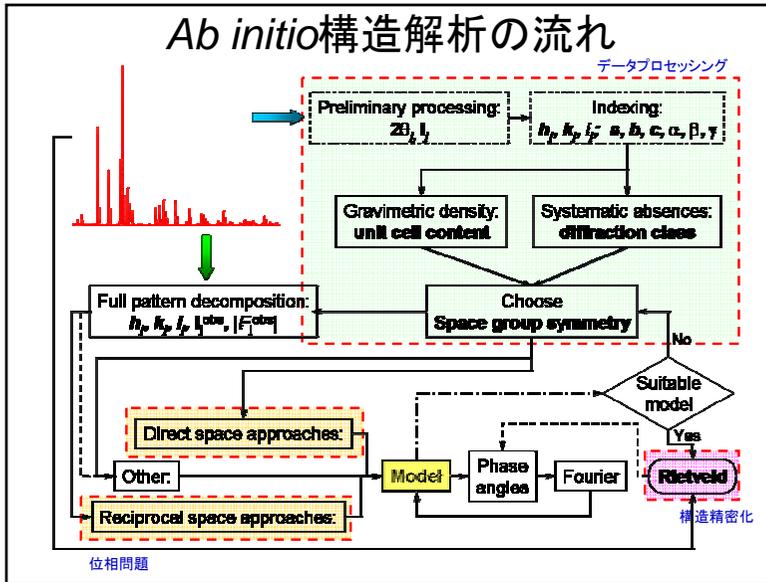
Problem 3

data : Ch5Pr03_MoKa.dat (x,y format file)
sample : SrSi2
solution : cubic, $a=5.5413\text{\AA}$
space group : P4132 or P4332

Problem 4

data : Ch5Pr04_CuKa.dat (x,y format file)
sample : Li2Sn(OH)6
solution : monoclinic, $a=9.3053\text{\AA}$, $b=5.4059\text{\AA}$, $c=5.1663\text{\AA}$, $\beta=96.602^\circ$
space group : P21/n

第6章 結晶構造の精密化 — Rietveld解析 —



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 (h, k, l) と $|F_{i, \text{obs}}|$ データセット
 位相決定 パターンソン法、直接法

実空間法
 必要データ
 プロファイルデータ
 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 の測定は困難ことが多い
 密度は、化学式がわかっていればある程度推定できる
 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

粉末データから構造因子の抽出

全パターン分解法
 非線形最小自乗法を用いて、格子定数、 $2\theta_{hkl}$ 、 I_{hkl} のデータを見積もる
 Pawley法、LeBail法など
 主なソフトウェア—EXPO、FullProf、GSAS、LHPM-Rietica

EXPOの実行例

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。

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

y_i : スツ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

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

この内、 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 $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ 線形

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_m) = y_1 \quad \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \Delta x_m \approx y_1 - f_1(x_1^0, \dots, x_m^0)$$

$$f_2(x_1, x_2, \dots, x_m) = y_2 \quad \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)}{\partial x_m} \Delta x_m \approx y_2 - f_2(x_1^0, \dots, x_m^0)$$

...

$$f_n(x_1, x_2, \dots, x_m) = y_n \quad \dots$$

注意: x_j が未知のパラメータ

Taylor展開(一次まで)

$$f(x) \approx f(x^0) + \Delta x^T \nabla f(x^0)$$

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

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

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

非線形最小自乗法-一般論(2)-

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

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

Δx が充分小さくなるまで反復計算する

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

精密化されたパラメータの誤差

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

Figure of merit (FOM)

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

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

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

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

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

Rietan2000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
- 選択配向関数 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 $h_j a^* + k_j b^* + l_j c^*$ 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)

\sum_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適用する。

- バックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$

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

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 $(\Delta 2\theta_{iK})$

Pearson VII:

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

PseudoVoigt:

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

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

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

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

$$H_{KL} = (X + X_e \cos \phi_K) \sec \theta_K + (Y + Y_e) \tan \theta_K$$

精密化プロファイルパラメータ: $U, V, W, P, X, X_e, Y, Y_e$
 U, Y, Y_e : 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_e : 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
 ϕ_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 $h_j a^* + k_j b^* + l_j c^*$ 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:

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

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:

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

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

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

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

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

下付のLとHはそれぞれ $\Delta 2\theta_{IK} < 0$ と $\Delta 2\theta_{IK} > 0$ の2 θ 範囲を示す。いずれの式も $\Delta 2\theta_{IK} < 0$ の低角側にだけ適用する。 $\Delta 2\theta_{IK} > 0$ 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:

$$\Delta 2\theta_K = Z + D_s \cos \theta_K + T_s \sin^2 \theta_K \quad \text{精密化パラメータ: } Z, D_s, T_s$$

For split functions:

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

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

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

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

精密化パラメータ: $t_0 \sim t_3$

その他詳細は、

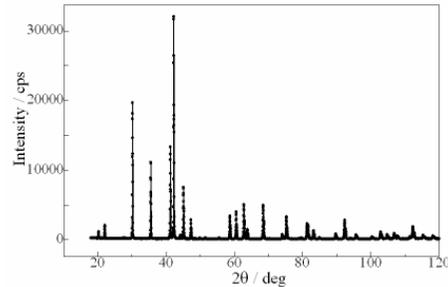
- ◆ 粉末X線析の実際ーリートベルト法一、日本分析化学会X線分析研究懇談会編、中井泉、泉富士編著
- ◆ Rietan2000-manual、PDFファイル

などを参照

Rietveld法の実例ー例 Ch6Ex01_CuKa.datー

Ch6Ex01_CuKa.dat

試料: LaNi4.85Sn0.15
X-Ray: 50kV/300mA
DivSlit: 0.75deg.
ScSlit: 1.04mm
RecSlit: 0.15mm.
Start: 18
Stop: 120
Step: 0.02



Rietveld解析の前準備

1. PatViewによる指数付け
2. Cellによる空間群の推定
3. Z値の推定
4. Rietan2000用のインプット強度データファイルを作る
5. EXPOによる原子座標の初期値の推定(全パターン分解)
6. GenHKLによるEXPO結果の粉末パターンのシミュレーション
7. Rietan2000用のintファイルの作成(PatViewを用いる)
8. CRietan2000の起動
9. CRietan2000上でのRietan2000用のinsファイルの作成
10. Rietan2000の実行
11. CRietan2000上での段階的精密化

注意:
EXPOとCRietanの作業は
別々のディレクトリで行っ
たほうが良い

PatViewによる指数付け

ITO: hexagonal, a=5.0430Å, c=4.0124Å 3つの結果が合わない?
TREOR: tetragonal, a=20.175077Å, c=4.012879Å
DICVOL: orthorhombic, a=17.46756Å, b=5.04408Å, c=4.01562Å

2 θ =44.235と2 θ =74.256のピークを除いて実行

ITO: hexagonal, a=5.0430Å, c=4.0124Å
TREOR: hexagonal, a=5.043774Å, c=4.012996Å 3つの結果が合った!
DICVOL: hexagonal, a=5.04379Å, c=4.01300Å



Cellのアウトとプット

a= 5.0471 c= 4.0132 Vol= 89 R= 73% R10= 83% S.G.=P6
a= 5.0470 c= 4.0151 Vol= 89 R= 73% R10= 83% S.G.=P6

P6には消滅則がない

同じタイプの空間群:

Hexagonal: P6(168), P-6(174), P6/m(175), P622(177), P6mm(183), P-6m2(187), P-62m(189), P6/mmm(191)

Trigonal: P3(143), P-3(147), P312(149), P321(150), P3m1(156), P31m(157), P-31m(162), P-3m1(164)
同じタイプの空間群の場合、一般に最も対称性の高いものを選ぶ

P6/mmm(191)

Z値の推定

組成: LaNi_{4.85}Sn_{0.15}

参考データ

La金属 — ρ=6.145g/cm³

Ni金属 — ρ=8.908g/cm³

Sn金属 — ρ=5.77g/cm³(α型)、7.27g/cm³(β型)

例えば、平均値=(6.145+4.85*8.908+5.77*0.15)/6=8.37

$$\rho = \frac{MZ}{VN_A}, \quad Z = \frac{\rho VN_A}{M} \quad \text{を用いる}$$

$$Z = \frac{\rho VN_A}{M} = \frac{8.37\text{g/cm}^3 \times 88 \cdot 3 \cdot (10^{-8}\text{cm})^3 \times 6.02 \cdot 10^{23}}{441.37\text{g}} = 1.01 \approx 1$$

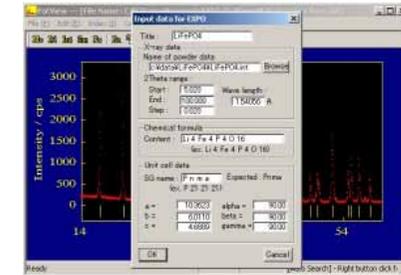
- LaNi₅金属間化合物があるから、NiとSnは同じサイトに固溶化している？

Cellの結果からEXPOの入力ファイルの作成

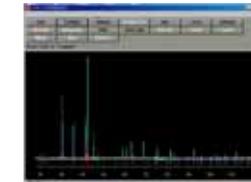
注意:EXPO入力ファイルを作る前に、Rietan2000用の強度データを作っておく

インプット項目

- ◆タイトル
- ◆EXPO用の粉末データ名:絶対パス+ファイル名で、拡張子は*.int(このファイルはRietan2000でそのまま使用できる)
- ◆化学式:単位格子中に含まれる全原子の個数、NaClでZ=8ならば”Na 8 Cl 8”と記入する(この場合は、固溶体の端組成、例えば、La 1 Ni 5)
- ◆空間群:右側にCellで予想された空間群が示されるので、まずはこれを記入する。(空白の入れ方に注意、この場合は、P 6/m m m)
- ◆その他は、default値でよい



注意:上図はの場合の例と異なっている



↓
EXPOの実行

GenHKLによる粉末パターンシミュレーション

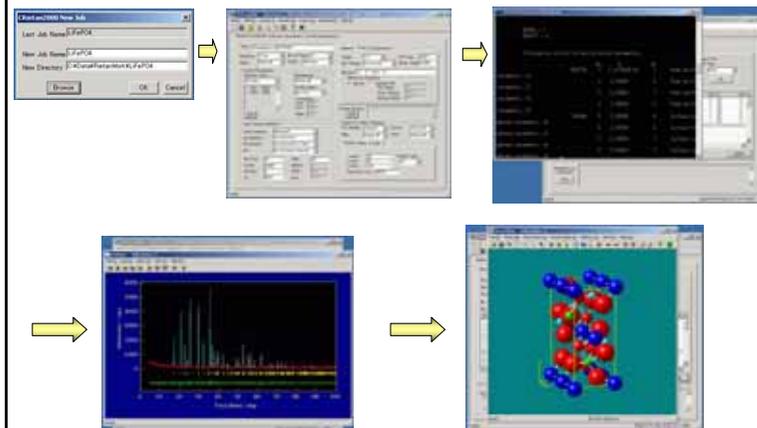
1. GenHKL起動後、EXPO出力ファイルを読み込む(信頼度因子の低いもの、10%程度ならOk)
2. 計算を実行
3. シミュレーションパターンを表示し、実測のパターンと比較
4. 2θ位置、強度比が大体一致していればOk
5. 結果をGenHKLのinputファイルとして保存(このファイルはCRietan2000から読み込める)



上手くいけば、Rietan2000の実行のための準備は終了

Rietveld法の実際—PatView, CRietan, Rietan2000—

例 CRietan2000付属のexample(まずは、この例を実行することをお勧めする)

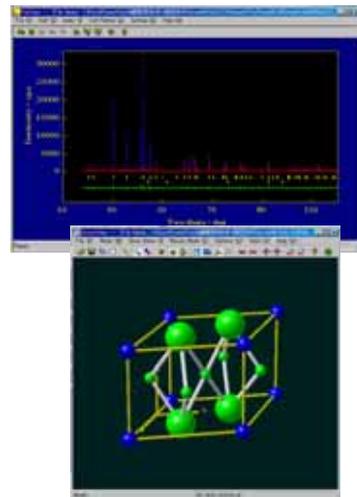


詳細はCRietan2000のHtmlHelpファイルを参照

最終結果

CIFファイルの一部抜粋

```
data_RIETAN_phase_1
-----
_pd_phase_name      LaNi4.85Sn0.15
_cell_length_a      5.04281(8)
_cell_length_b      5.04281(8)
_cell_length_c      4.01217(5)
_cell_angle_alpha   90.0
_cell_angle_beta    90.0
_cell_angle_gamma   120.0
_cell_volume        88.360(2)
_cell_formula_units ?
_symmetry_cell_setting hexagonal
_symmetry_space_group_name_H-M P 6/m m m'
_symmetry_Int_Tables_number 191
-----
_atom_site_label
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_thermal_displace_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
La11  1  1.0  0.0  0.0  Biso  0.34(1)  La
Ni11  3  0.97  0.5  0.0  Biso -0.166(2) Ni
Ni12  2  0.97  0.33333 -0.33333  0.0  Biso  0.68(2)  Ni
Sn11  3  0.03  0.5  0.0  0.5  Biso -0.166(2) Sn
Sn12  2  0.03  0.33333 -0.33333  0.0  Biso  0.68(2)  Sn
-----
_pd_proc_ls_prof_R_factor  0.058
_pd_proc_ls_prof_wR_factor  0.079
_pd_proc_ls_prof_wR_expected  0.052
```



おわりに

本学の機器分析センターで平行ビーム光学系を装備した装置が数年前に導入され稼動している。この装置で収集したデータを用いたリーベルド解析において、解析結果の劇的な改善も確認されている。ご興味のある方は是非とも試みられることをお勧めする。

CRietan2000システムは我々の研究室のホームページで公開している。プログラムは無償でダウンロードできるし、簡単な解析マニュアルも公開している。使用していただいた際には、ご感想やご意見を下さい。

佐藤・戸田研究室ホームページ

<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp>