



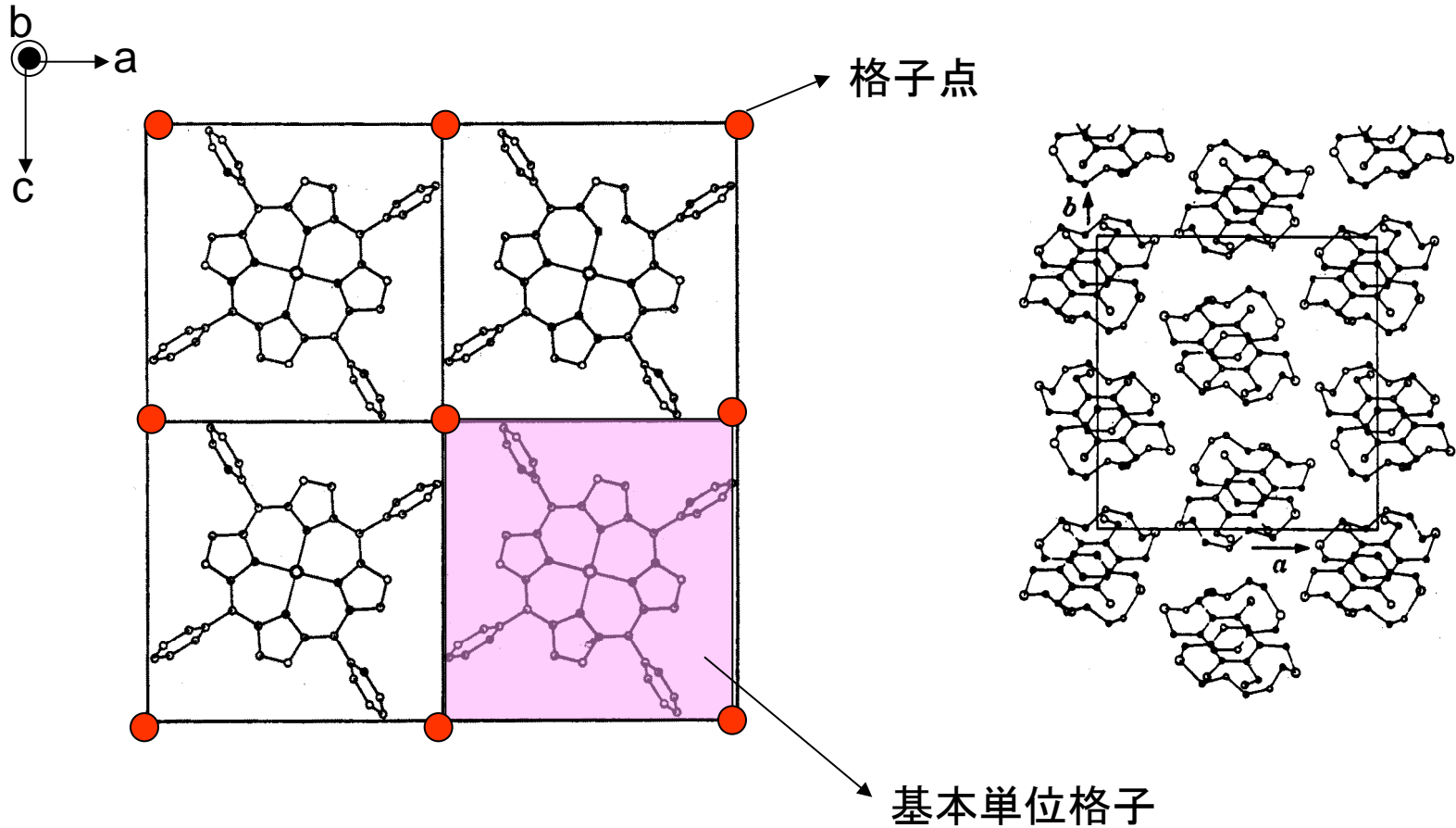
分子性物質の結晶構造

(物性研究所・新物質科学研究部門)
森 初果

結晶の対称性

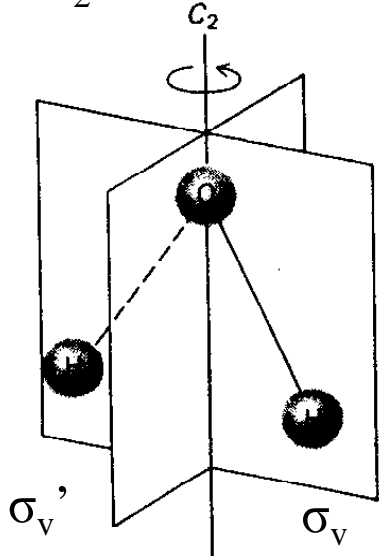
$$t_m = m_1 a + m_2 b + m_3 c$$

結晶の中では分子は規則正しく並んでいる。



分子の点群(1)

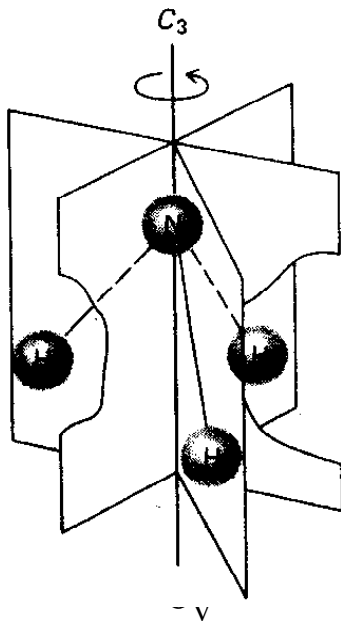
H₂O分子



$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$
 $(E, C_2, 2\sigma_v)$

↓
 C_{2v}

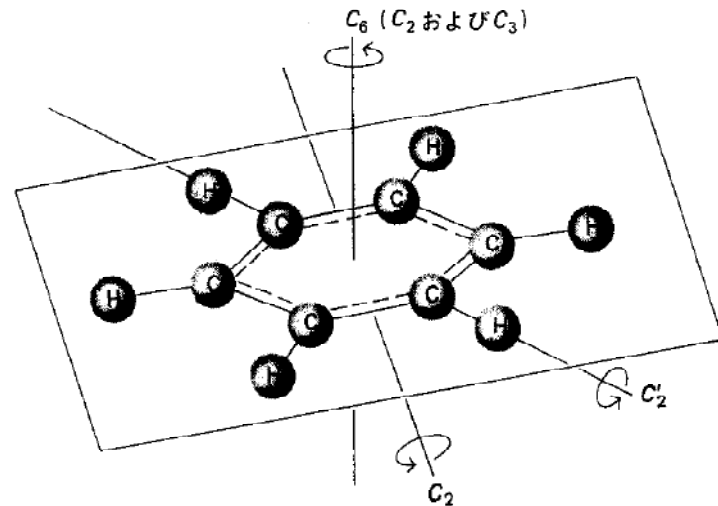
NH₃分子



$E, C_3^+, C_3^-,$
 $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$
 $(E, 2C_3, 3\sigma_v)$

↓
 C_{3v}

Z

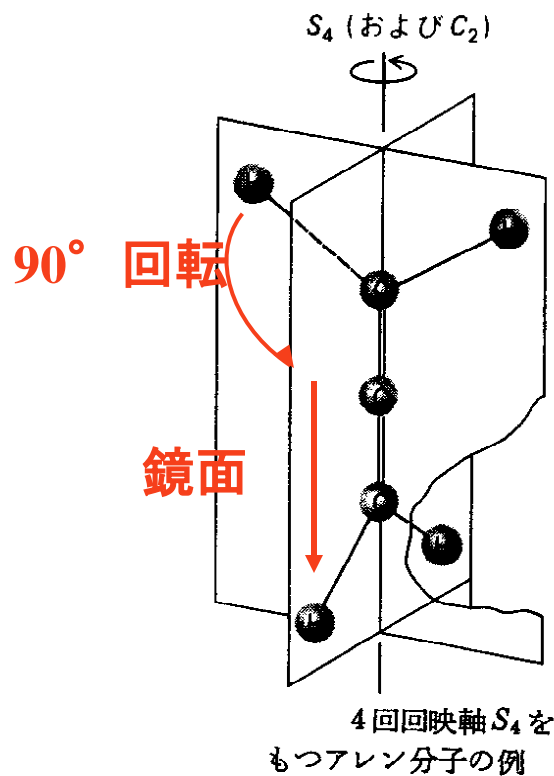


$E, 2C_6(z), 2C_3(z), C_2(z), 2S_6(z),$
 $2S_3(z), 3C_2(\perp z), 3C_2'(\perp z), i,$
 $\sigma_h, 3\sigma_v, 3\sigma_d$

↓
 D_{6h}

この鏡映面は σ_v と同様
 主軸を含むが、主軸に垂直な
 2本の2回軸のなす角を2等分
 する。

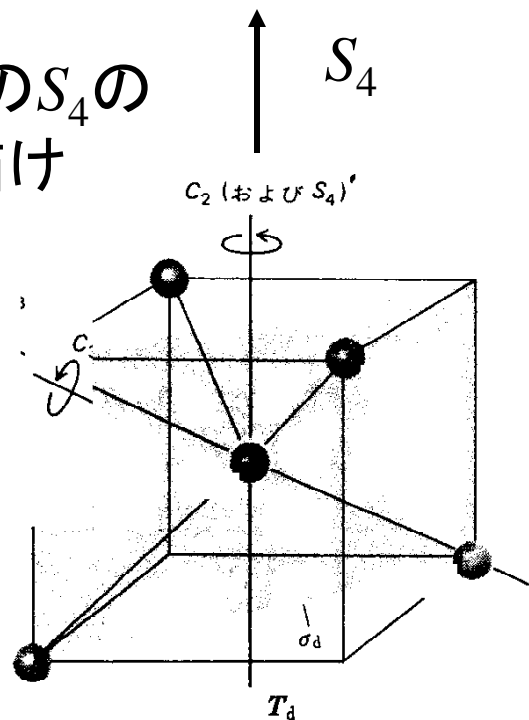
回映軸 $S_n = \sigma_h \times C_n$



S_4

C_2 ももちろんある

正四面体の S_4 のひとつを描け



S_{2n} があれば必ず C_n もある

結晶学では回映軸 $\sigma_h \times C_n$ の代わりに回反軸 $i \times C_n$ を使う

点群の種類

Schönflies記号

C_{2v}
(分子、点群)

Hermann-Mauguin記号

$2/m$
(結晶、空間群)

	2	3	4	5	6	∞	
C_n							
D_n							
C_{nv} (ピラミッド)							(円錐)
C_{nh}							
D_{nh} (平面または両錐)							
D_{nd}							
S_{2n}							

結晶のもつその他の対称操作

* 分子の点群 32個 (並進をゼロと置く)

回転軸 (rotation axis) 1,2,3,4,5,6,---

回映軸 (rotatory reflection axis)

鏡映面 (mirror plane) m

対称心 (inversion center) i

* 結晶の点群=空間群 230個 (並進対象を含める)

回転軸 (rotation axis) 1,2,3,4,6 (結晶では5種類に限られる)

回映軸 (rotatory reflection axis)

鏡映面 (mirror plane) m

対称心 (inversion center) i

以上に、並進操作を加える

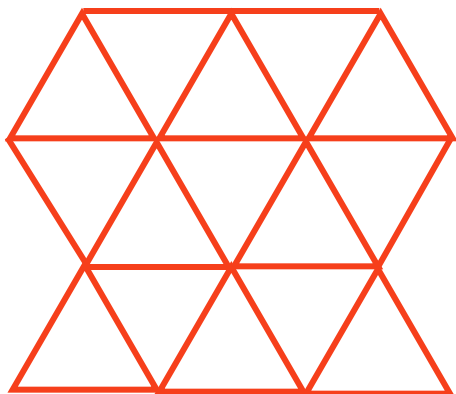
並進 (translation) a, b, c

らせん軸 (screw axis) $2_1, 3_2, 4_3, 6_5 (n_m)$ 等 $(a (n/m)) \times C_n$

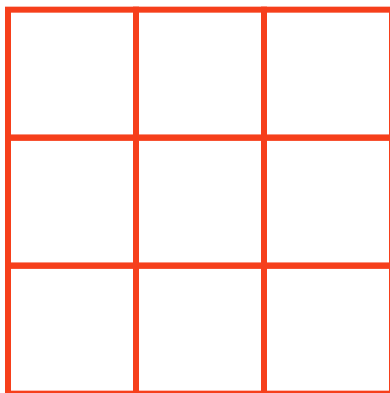
映進面 (glide plane) $a, b, c, n, d (a/2) \times \sigma$

平面上に正多角形をしきつめる方法

正三角形



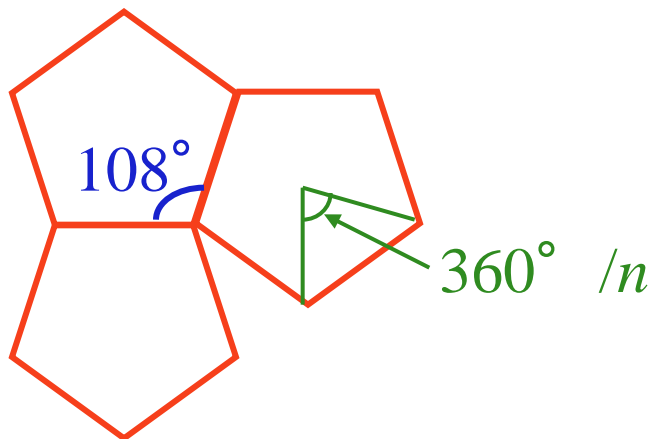
正方形



正六角形



正五角形はダメ。



一般に正 n 角形の内角は
 $180^\circ - 360^\circ / n$

なので

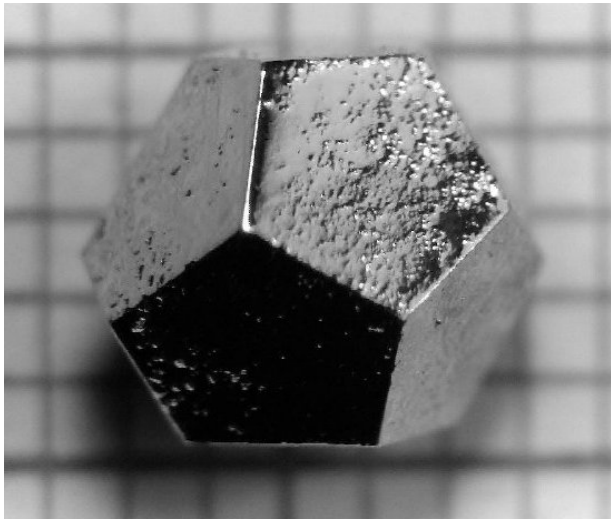
$$m(180^\circ - 360^\circ / n) = 360^\circ$$

となる n は3, 4, 6の3種類しかない。

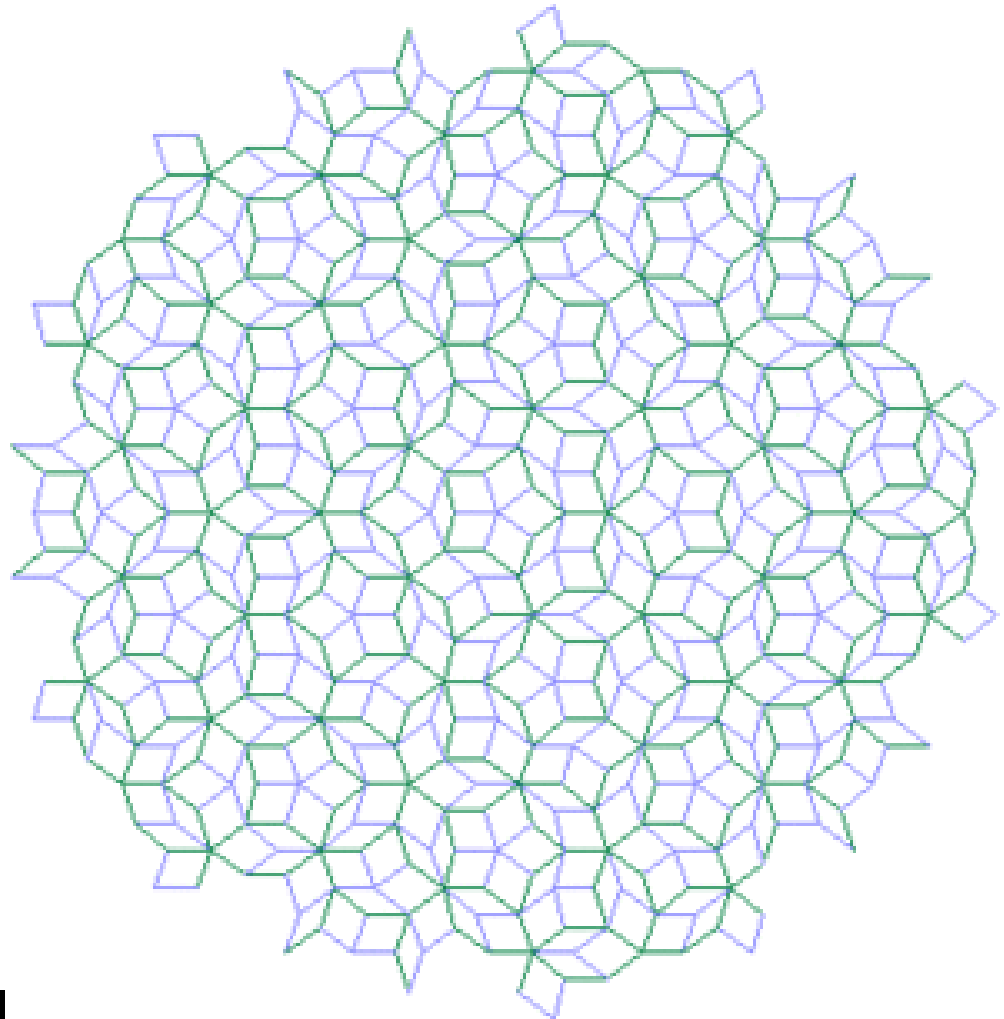
結晶には5回回転軸が無い。

ペンローズ・タイル

- $72 - 108^\circ$
- $36 - 144^\circ$
- ロジャー・ペンローズ



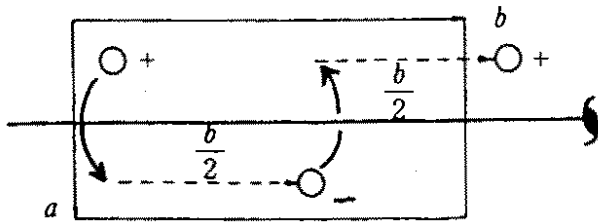
Ho-Mg-Zn Quasicrystal



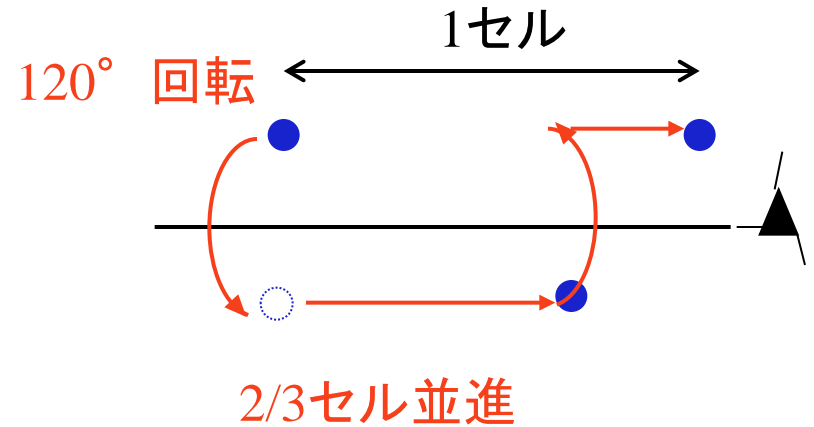
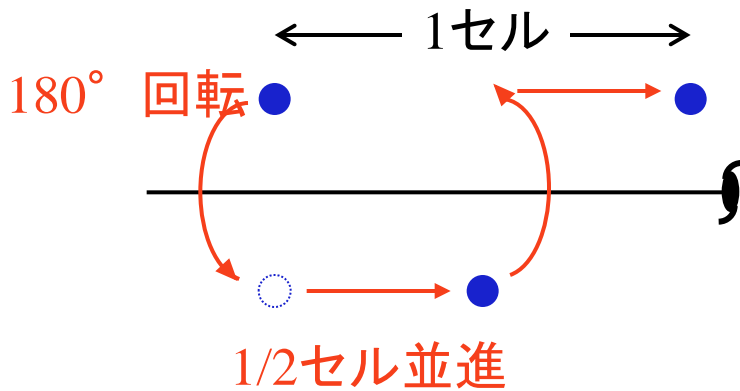
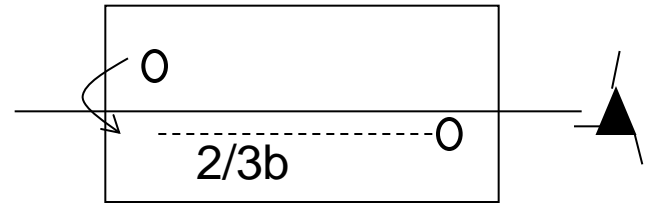
周期的パターンが無い

らせん軸 n_m (n回軸回転した後、m/nだけ並進させる)

2回らせん軸 2_1

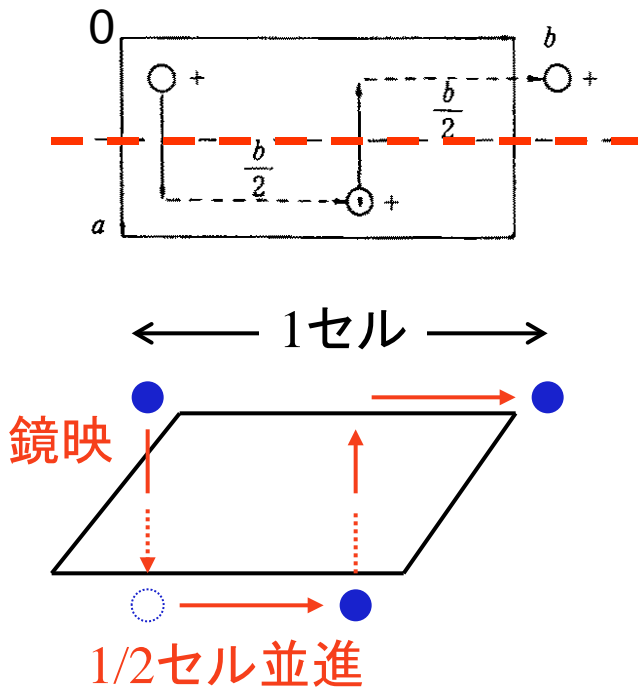


3回らせん軸 3_2



映進面 (鏡映させた後、1/2並進させる)

b並進



並進の方向によって

a

b

c

$$n = (a + b) / 2$$

$$d = (a + b + c) / 4$$

対角線方向等

diamond方向等

鏡映面

$b \perp, c \perp$










$a \perp, c \perp$

$a \perp, b \perp$

$c \perp$ 等

結晶の対称要素の記号 (並進を含まないもの)












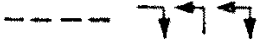
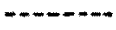


結晶で許される並進を含まない対称要素

記号	対称要素	図の上の記号	
1	1 回軸		
2	2 回軸	 \longrightarrow	$C_n \rightarrow n$
3	3 回軸		
4	4 回軸		
6	6 回軸		
$\bar{1}$	反 転		$i \rightarrow \bar{1}$
$\bar{2}(m)$	2 回回反軸(鏡面)		$\sigma \rightarrow m$
$\bar{3}$	3 回回反軸		
$\bar{4}$	4 回回反軸		
$\bar{6}$	6 回回反軸		

回転した後
反転

結晶の対称要素の記号 (並進を含むもの)

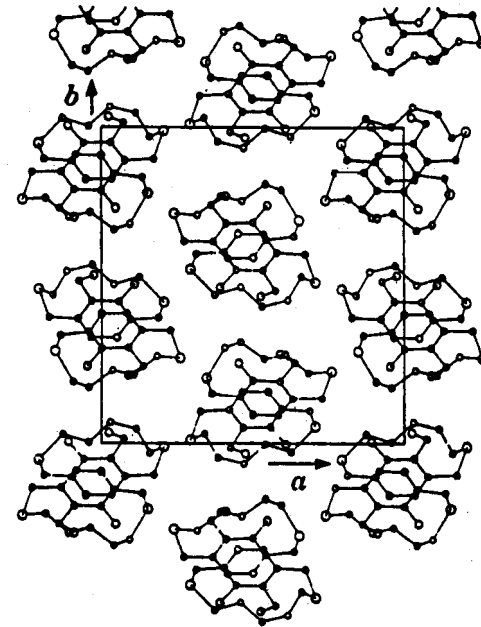
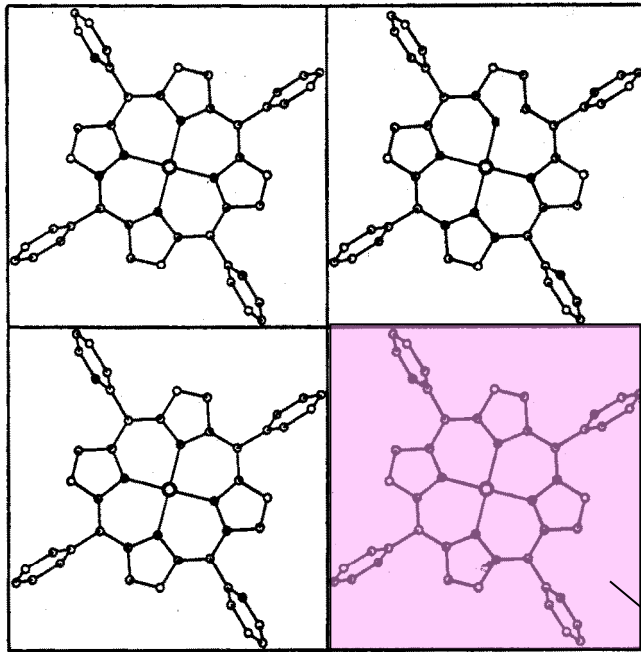
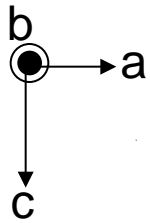
並進を含んだ対称要素

記号	対称要素	図の上の記号	並進
2_1	2回らせん軸		$c/2, a/2$ または $b/2$
3_1	3回らせん軸		$c/3$
3_2			$2c/3$
4_1			$c/4$
4_2	4回らせん軸		$2c/4$
4_3			$3c/4$
6_1			$c/6$
6_2	6回らせん軸		$2c/6$
6_3			$3c/6$
6_4			$4c/6$
6_5			$5c/6$
a, b	映進面		紙面に平行な並進($a/2, b/2$ 等)
c			紙面に垂直な並進($c/2$ 等)
n	対角映進面		$(a+b)/2$ 等
d	ダイヤモンド映進面		$(a+b)/4$ 等

結晶の対称性

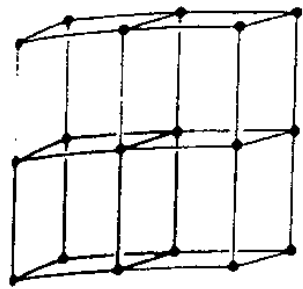
$$t_m = m_1 a + m_2 b + m_3 c$$

結晶の中では分子は規則正しく並んでいる。

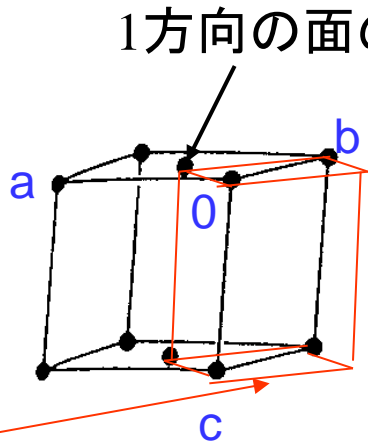


基本単位格子

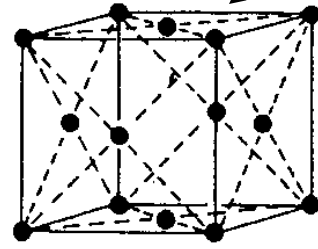
単位格子



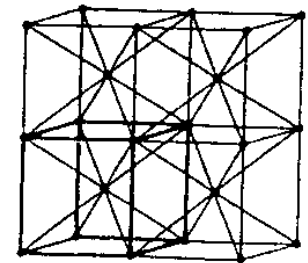
単純 P



1方向の面の中心のみあり



3方向の面の中心あり



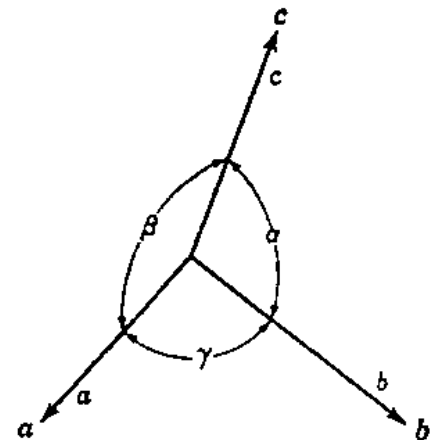
底心 A B C

面心 F

体心 I

複合格子

格子軸の選び方



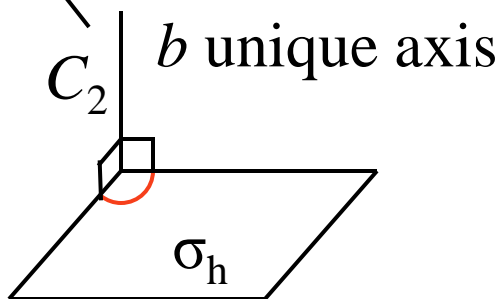
2.2-1 表付図 (1)
 α は b 軸と c 軸のなす角
 β は c 軸と a 軸のなす角
 γ は a 軸と b 軸のなす角
 a, b, c はそれぞれの軸の長さ

7つの結晶系 crystal system

全部の軸が違い直角もなし

三斜晶	Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$		P
单斜晶	Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ \quad \gamma = 90^\circ$		P, C
斜方晶	Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	直方体	P, C, I, F
正方晶	Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		P, I
三方晶	Trigonal (Rhombohedral)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	六方晶と同じにもとれる*	P R)
六方晶	Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$		P
立方晶	Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		P, I, F

全部の軸直交
長さは3つ
ばらばら



立方体

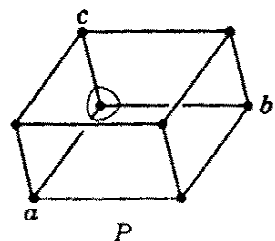
$C_4 // z$

$C_3 // z$

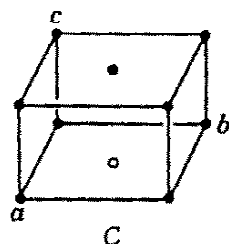
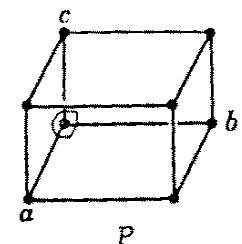
$C_6 // z$

14のBravais格子

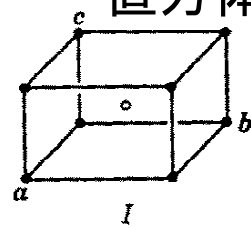
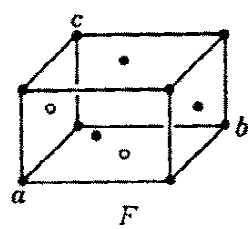
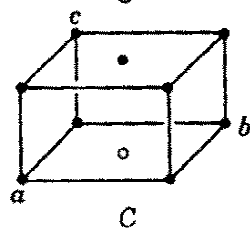
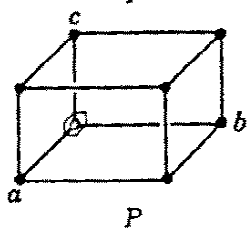
三斜



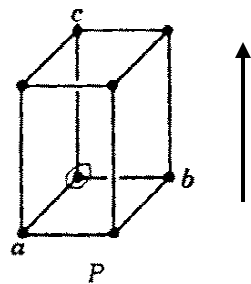
単斜
(第2種)



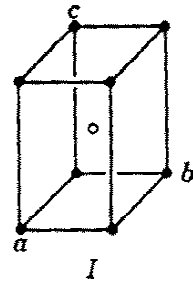
直方
(斜方)



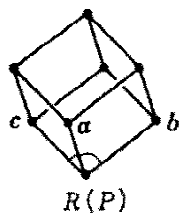
正方



$C_4 // z$

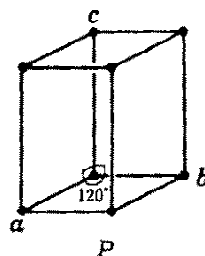


三方



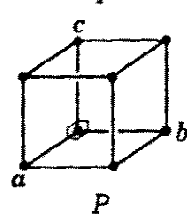
$R(P)$

六方



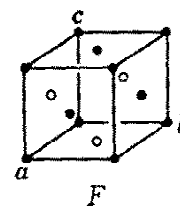
P

立方
(等軸)

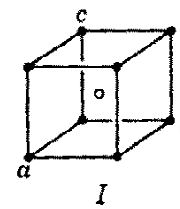


P

立方体



F



I

直方体

$C_3 // z$

$C_6 // z$

晶系: 三斜晶系、空間群: $P\bar{1}$ (ピーワンバー) $P\bar{1} \rightarrow \bar{1} = C_i$

Hermann-Mauguin記号 Schönflies記号

$P\bar{1}$

C_i

$\bar{1}$

Tr

等価点の数

No. 2

$P\bar{1}$

Patterson symme

CONTINUED

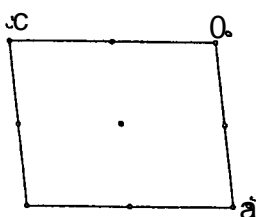
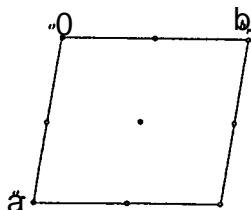
Wyckoffの記号

No. 2

$P\bar{1}$

単純格子

空間群
230種のうち
2番目



特殊位置はa,b,---,hと名づけ、区別する。

Generators selected

(1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

2 i 1 (1) x,y,z

(2) x,y,z

General:

no conditions

Special: no extra conditions

2個の等価位置座標。原点の対称心で関係付けられる。

1 h $\bar{1}$ 1,1,1

1 g $\bar{1}$ 0,1,1

1 f $\bar{1}$ 1,0,1

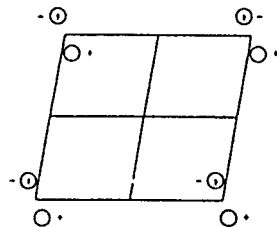
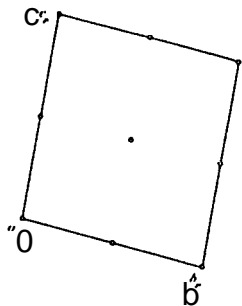
1 e $\bar{1}$ 1,1,0

1 d $\bar{1}$ 1,0,0

1 c $\bar{1}$ 0,1,0

1 b $\bar{1}$ 0,0,1

1 a $\bar{1}$ 0,0,0



Drawings for type II cell. Proper cell reduction (Section 9.3) gives either a type I (α, β, γ acute) or a type II (α, β, γ non-acute) cell.

Symmetry of special projections

Along [001] $p2$
 $a' = a, b' = b,$
Origin at 0,0,z

Along [100] $p2$
 $a' = b, b' = c,$
Origin at x,0,0

Along [010] $p2$
 $a' = c, b' = a,$
Origin at 0,y,0

Origin at $\bar{1}$

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

Symmetry operations

(1) i (2) $\bar{1}$ 0,0,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I $\{2\}P1$ i

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $\{2\}P\bar{1}$ ($a' = 2a$ or $b' = 2b$ or $c' = 2c$ or $b' = b+c, c' = -b+c$ or $a' = a-c, c' = a+c$ or $a' = a+b, b' = -a+b$ or $a' = b+c, b' = a+c, c' = a+b$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I $\{2\}P2/m; \{2\}P2_1/m; \{2\}C2/m; \{2\}P2/c; \{2\}P2_1/c; \{2\}C2/c; \{3\}P\bar{3}; \{3\}R\bar{3}$

II none

$\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$

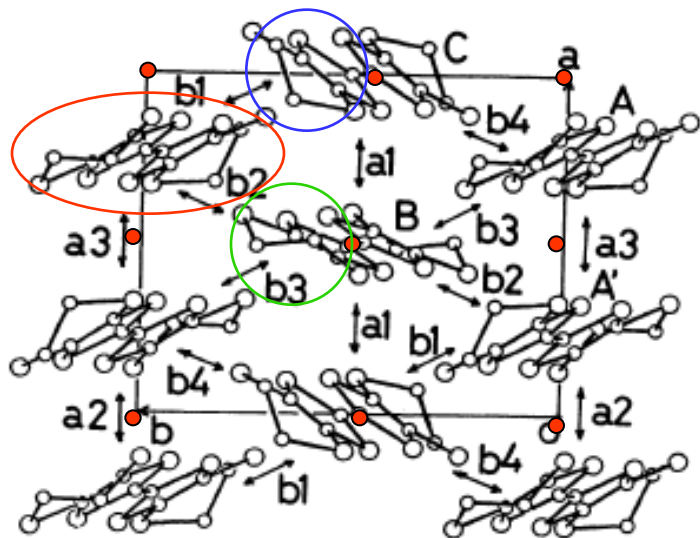
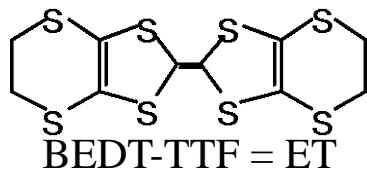
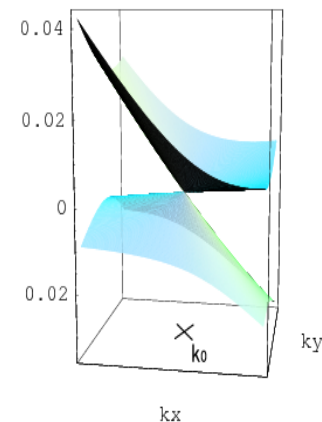


Fig. 1. Intermolecular overlaps in $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$.

Triclinic
 $\bar{P}1$

$a=9.211(2)\text{\AA}$
 $b=10.850(4)\text{\AA}$
 $c=17.488(5)\text{\AA}$
 $\alpha=96.95(2)^\circ$
 $\beta=97.97(2)^\circ$
 $\gamma=90.75(2)^\circ$
 $V=1717\text{\AA}^3$
 $Z=2$
 $R=0.041$



結晶学的に独立な分子はいくつか？ $\left[\quad \right]$

単位格子中に ET_2I_3 はいくつ含まれているか？ $\left[\quad \right]$

立方晶系 $Pm\bar{3}m$

$Pm\bar{3}m \rightarrow m\bar{3}m = O_h$

$Pm\bar{3}m$

O_h^1

$m\bar{3}m$

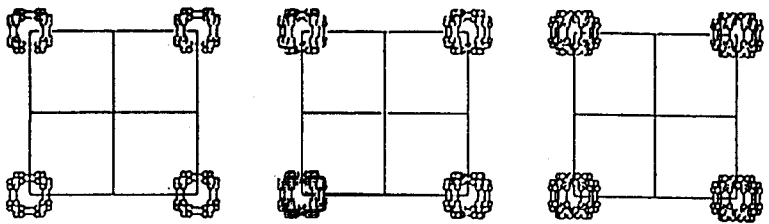
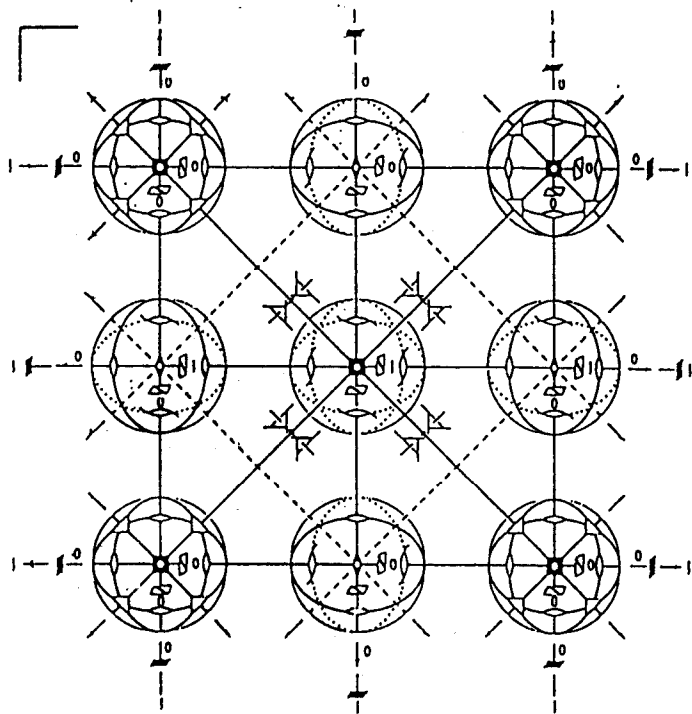
C

CONTINUED

No. 221

$P4/m\bar{3}2/m$

Patterson symmetry F Positions



Origin at centre ($m\bar{3}m$)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1; y \leq x; z \leq y$
 Vertices $0,0,0 \quad 1,0,0 \quad 1,1,0 \quad 1,1,1$

Symmetry operations
 (given on page 664)

Generators selected (1); $r(1,0,0)$; $r(0,1,0)$; $r(0,0,1)$; (2); (3); (5); (13); (25)

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates			
48 n 1	(1) x, y, z	(2) x, \bar{y}, z	(3) x, y, \bar{z}	(4) x, \bar{y}, \bar{z}
	(5) \bar{x}, y, z	(6) \bar{x}, \bar{y}, z	(7) x, y, z	(8) x, \bar{y}, z
	(9) y, z, x	(10) \bar{y}, z, x	(11) y, z, \bar{x}	(12) \bar{y}, z, \bar{x}
	(13) y, \bar{x}, z	(14) \bar{y}, \bar{x}, z	(15) y, \bar{x}, \bar{z}	(16) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$
	(17) x, z, y	(18) \bar{x}, z, y	(19) x, z, \bar{y}	(20) \bar{x}, z, \bar{y}
	(21) z, y, x	(22) z, \bar{y}, x	(23) z, y, \bar{x}	(24) z, \bar{y}, \bar{x}
	(25) x, \bar{y}, \bar{z}	(26) x, y, z	(27) x, \bar{y}, z	(28) x, y, \bar{z}
	(29) \bar{x}, \bar{y}, z	(30) \bar{x}, y, z	(31) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(32) \bar{x}, y, \bar{z}
	(33) y, z, x	(34) y, \bar{z}, x	(35) y, z, \bar{x}	(36) y, \bar{z}, \bar{x}
	(37) y, \bar{x}, z	(38) y, x, z	(39) y, \bar{x}, \bar{z}	(40) y, x, \bar{z}
	(41) x, z, y	(42) x, \bar{z}, y	(43) x, z, \bar{y}	(44) x, \bar{z}, \bar{y}
	(45) \bar{x}, z, y	(46) \bar{x}, \bar{z}, y	(47) \bar{x}, z, \bar{y}	(48) $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$

Reflection conditions

h, k, l permutable

General:

no conditions

Special: no extra conditions

24 m ..m	x, x, z	\bar{x}, \bar{x}, z	x, x, \bar{z}	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$	z, x, x	\bar{z}, x, x
	\bar{x}, \bar{x}, x	x, x, \bar{x}	x, \bar{x}, z	\bar{x}, \bar{x}, z	x, z, x	\bar{x}, z, x
	x, \bar{x}, \bar{x}	\bar{x}, x, x	\bar{x}, x, z	x, \bar{x}, z	\bar{x}, x, x	x, \bar{x}, x

24 l m..	$1, y, z$	$1, \bar{y}, z$	$1, y, \bar{z}$	$1, \bar{y}, \bar{z}$	$z, 1, y$	$\bar{z}, 1, y$
	$\bar{z}, 1, y$	$\bar{z}, 1, \bar{y}$	$y, z, 1$	$\bar{y}, z, 1$	$y, \bar{z}, 1$	$\bar{y}, \bar{z}, 1$
	$y, 1, \bar{z}$	$\bar{y}, 1, \bar{z}$	$y, 1, z$	$\bar{y}, 1, z$	$1, z, y$	$1, z, \bar{y}$
	$1, \bar{z}, y$	$1, z, \bar{y}$	$z, y, 1$	$\bar{z}, \bar{y}, 1$	$z, y, 1$	$\bar{z}, \bar{y}, 1$

24 k m..	$0, y, z$	$0, \bar{y}, z$	$0, y, \bar{z}$	$0, \bar{y}, \bar{z}$	$z, 0, y$	$\bar{z}, 0, y$
	$\bar{z}, 0, y$	$\bar{z}, 0, \bar{y}$	$y, z, 0$	$\bar{y}, z, 0$	$y, \bar{z}, 0$	$\bar{y}, \bar{z}, 0$
	$y, 0, \bar{z}$	$\bar{y}, 0, \bar{z}$	$y, 0, z$	$\bar{y}, 0, z$	$0, z, y$	$0, z, \bar{y}$
	$0, \bar{z}, y$	$0, z, \bar{y}$	$z, y, 0$	$\bar{z}, \bar{y}, 0$	$z, y, 0$	$\bar{z}, \bar{y}, 0$

12 j m.m.2	$1, y, y$	$1, \bar{y}, y$	$1, y, \bar{y}$	$1, \bar{y}, \bar{y}$	$y, 1, y$	$y, 1, \bar{y}$
	$\bar{y}, 1, y$	$\bar{y}, 1, \bar{y}$	$y, y, 1$	$\bar{y}, y, 1$	$y, y, 1$	$\bar{y}, y, 1$

12 i m.m.2	$0, y, y$	$0, \bar{y}, y$	$0, y, \bar{y}$	$0, \bar{y}, \bar{y}$	$y, 0, y$	$y, 0, \bar{y}$
	$\bar{y}, 0, y$	$\bar{y}, 0, \bar{y}$	$y, y, 0$	$\bar{y}, y, 0$	$y, y, 0$	$\bar{y}, y, 0$

12 h m.m.2..	$x, 1, 0$	$\bar{x}, 1, 0$	$0, x, 1$	$0, \bar{x}, 1$	$1, 0, x$	$1, 0, \bar{x}$
	$1, x, 0$	$1, \bar{x}, 0$	$x, 0, 1$	$\bar{x}, 0, 1$	$0, 1, x$	$0, 1, \bar{x}$

8 g .3m	x, x, x	\bar{x}, \bar{x}, x	x, x, \bar{x}	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	x, \bar{x}, x	\bar{x}, x, \bar{x}
	x, x, \bar{x}	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	x, \bar{x}, x	\bar{x}, x, \bar{x}	x, x, x	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$

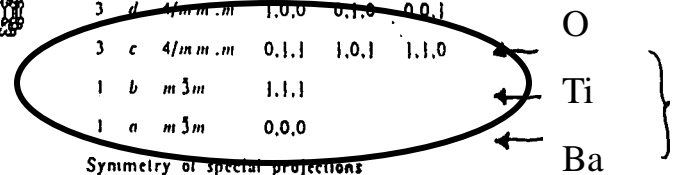
6 f 4m.m	$x, 1, 1$	$\bar{x}, 1, 1$	$1, x, 1$	$1, \bar{x}, 1$	$1, 1, x$	$1, 1, \bar{x}$
6 e 4m.m	$x, 0, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, x, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$0, 0, x$	$0, 0, \bar{x}$
3 d 4/m.m.m	$1, 0, 0$	$0, 1, 0$	$0, 0, 1$			
3 c 4/m.m.m	$0, 1, 1$	$1, 0, 1$	$1, 1, 0$			
1 b m $\bar{3}m$	$1, 1, 1$					
1 a m $\bar{3}m$	$0, 0, 0$					

Symmetry of special projections

Along [001] $p4mm$
 $a' = a \quad b' = b$
 Origin at $0, 0, z$

Along [111] $p6mm$
 $a' = \frac{1}{2}(2a-b-c) \quad b' = \frac{1}{2}(-a+2b-c)$
 Origin at x, x, x

Along [110] $p2mm$
 $a' = \frac{1}{2}(a+b) \quad b' = c$
 Origin at $x, x, 0$

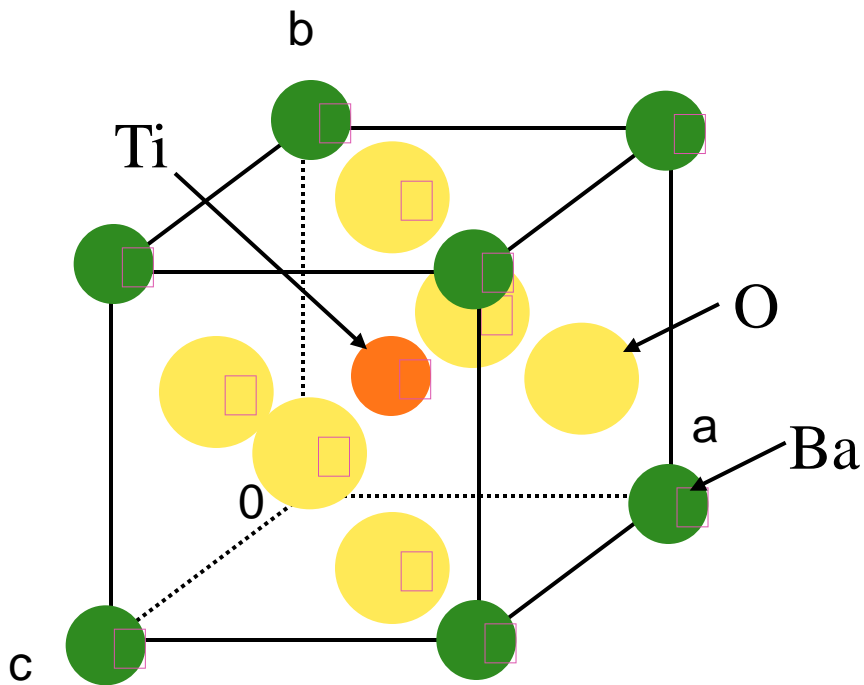


Perovskite
 $BaTiO_3$

立方晶系 $Pm\bar{3}m$

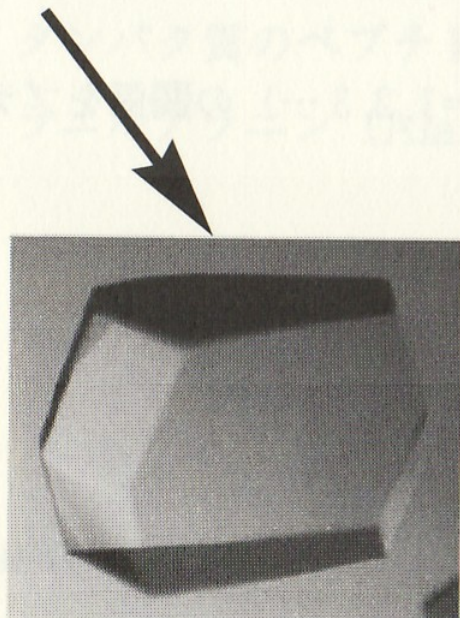
これより 組成は $Ba_{()}Ti_{()}O_{()}$

3 1 1	c	$4/m\bar{3}m$	0,1,1	1,0,1	1,1,0	面心 O
	b	$m\bar{3}m$	1,1,1			体心 Ti
	a	$m\bar{3}m$	0,0,0			角 Ba

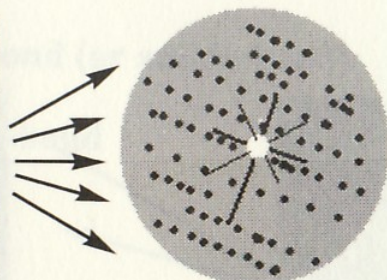


結晶構造解析

X線ビーム



1 mm
単結晶



回折像



立体構造

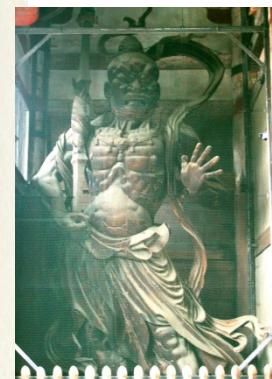


図 7-5 リゾチームの単結晶と立体構造 (Protein Data Bank Japan より転載, ID: 1HEL) (結晶写真は横浜市立大学国際総合科学研究科・橘勝博士のご厚意による)。回折像はイメージ。

* DNAの2重らせん構造 ワトソン、クリック、[Nature](#) 171 pp. 737-738, 1953、[ノーベル生理学・医学賞](#)(1962) (ロザリンド・フランクリン)

* 夏目漱石「夢十夜」 運慶の仁王像彫刻

特性X線

Blagg反射

$$k = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

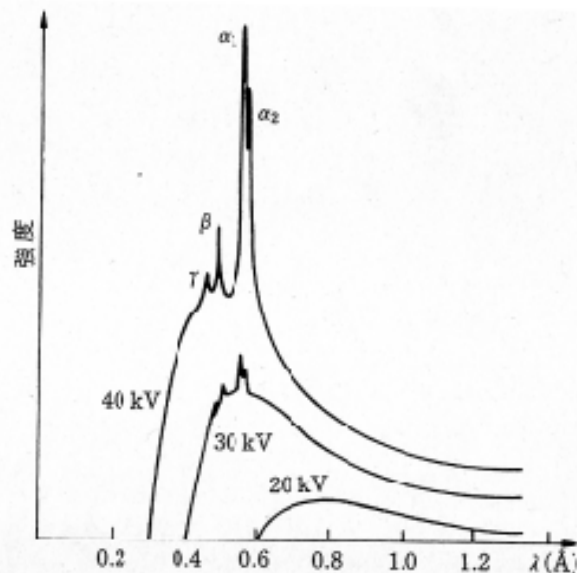
グラファイトの回折を利用して単色化する

3.3-1 表 波長とモノクロメータ角

		Mo	Cu	Cr
波長	$K\alpha_1$	0.709300	1.540562	2.28970
	$K\alpha_2$	0.713590	1.544390	2.293606
	$K\alpha$	0.71073	1.54184	2.29100

グラファイト (0 0 2), $2d = 6.702 \text{ \AA}$ に対する回折角. $K\alpha$ に対する計算値.

θ	6.0875	13.30	19.99
2θ	12.175	26.60	39.98
$\sin \theta$	0.10605	0.23006	0.3418
$\cos^2 2\theta$	0.9555	0.7995	0.5872



参考: 中性子 $\lambda(\text{\AA}) = \frac{0.28}{[\mathcal{E}(\text{eV})]^{1/2}}$

電子 $\lambda(\text{\AA}) = \frac{12}{[\mathcal{E}(\text{eV})]^{1/2}}$

X線 $\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{\mathcal{E}(\text{keV})}$

図 4.1 いくつかの管電圧における X 線のスペクトル

α 線 L \rightarrow K

β 線 M \rightarrow K

波動

一般に $\phi(x, t) = \phi_0 e^{2\pi i(\frac{x}{\lambda} - vt)}$ と表わされる。

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

交流回路では、例えば $I(x, t) = I_0 e^{2\pi i(\frac{x}{\lambda} - vt)}$ の実数部をとる。

$t=0$ での実数部は

$$I(x) = [\quad]$$

波の形

$x=0$ での実数部は

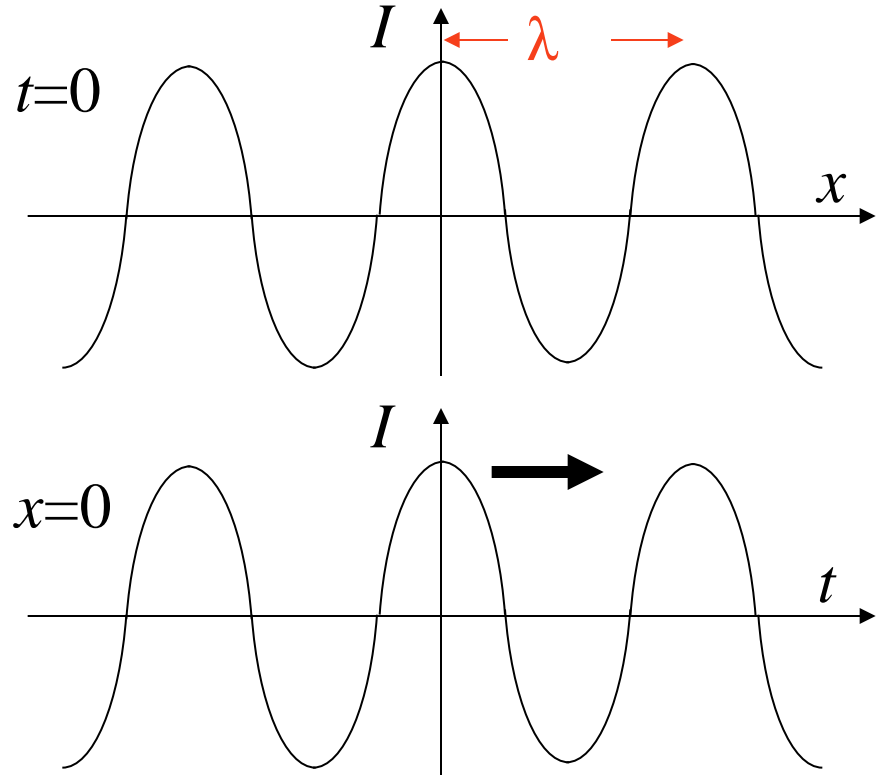
$$I(t) = [\quad]$$

のように振動する。

したがって位相=一定の部分は、(expの肩より)、速度

$\frac{\Delta x}{\Delta t} = [\quad]$ で右方向に移動する。波数 $k=2\pi/\lambda$ 、

角振動数 $\omega=2\pi\nu$ を使うと波の式は $\phi(x, t) = [\quad]$



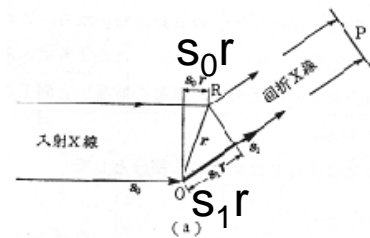
回折X線

物体全体の散乱X線の重ね合わせ

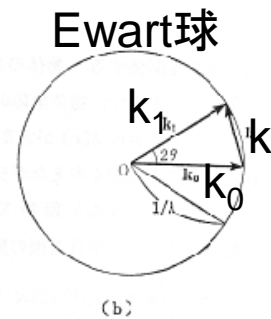
$$E = \int \rho(r) \exp[i(\omega t + \delta(r))] dv$$

電子密度

角振動数 位相差



1.3-1 図



(b)

$$= \int \rho(r) \exp[i\delta(r)] dv \exp(i\omega t) = \underline{F} \exp(i\omega t)$$

構造因子

回折X線の強度

$$EE^* = F \exp(i\omega t) F^* \exp(-i\omega t)$$

$$= FF^* = |F|^2 \quad \rightarrow \quad \text{位相問題を解く} = \text{構造解析}$$

$$\delta(r) = (s_i / \lambda - s_o / \lambda) r = (k_1 - k_0) r = kr$$

$$\underline{F}(k) = \int \rho(r) \exp(ikr) dv$$

構造因子 = 電子密度のフーリエ変換。Ewart球状にkがある時に起こる。
強度は物体の構造だけに関係し、X線の波長には関係しない。

$$k = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

原子散乱因子

1つの原子についての構造因子(原子構造因子)。量子力学的計算で求める。
 ρ が球対称の場合、 f も k に対して球対称でガウス関数的に減少。

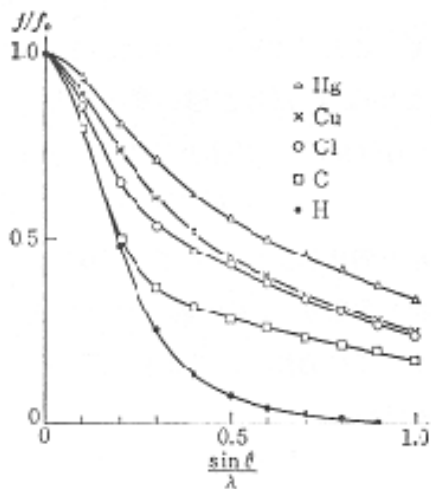
$$f(\mathbf{k}) = \int_{\text{原子}} \rho(r) \exp(i\mathbf{k}r) dv$$

$$k = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

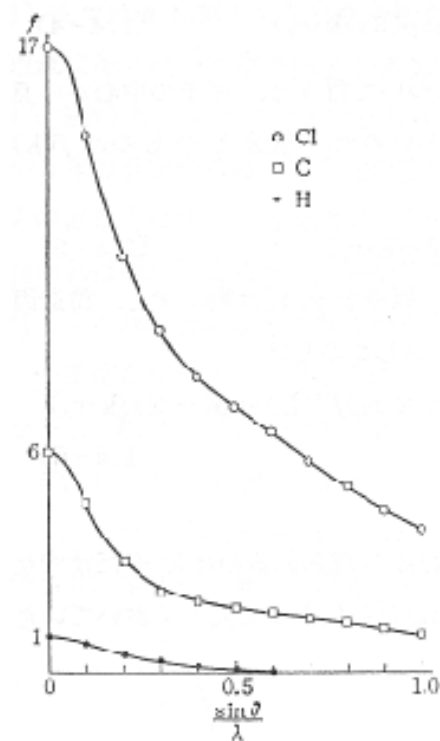
$k=0$ のとき

$$f(\mathbf{0}) = \int_{\text{原子}} \rho(r) dv = Z \quad \text{原子番号}$$

散乱X線強度はほぼ Z^2 に比例。



(b) 原子構造因子の相対値の例



(a) 原子構造因子の例

構造因子

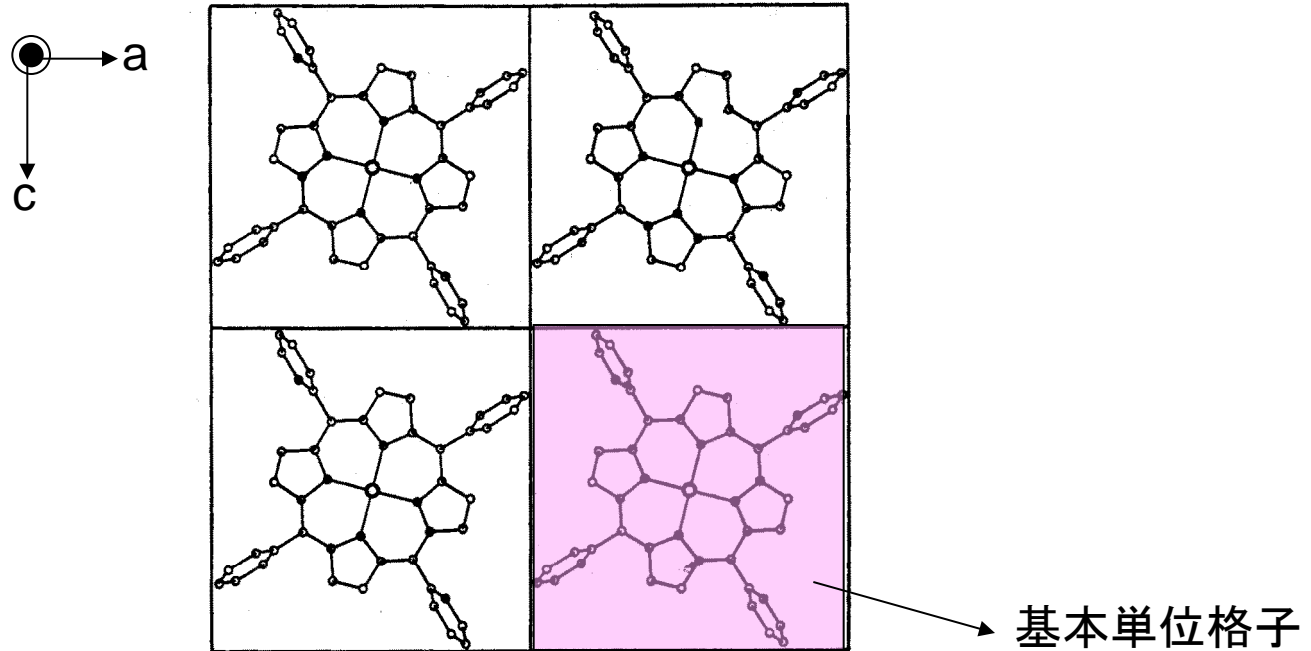
単位胞の構造因子。それぞれの原子の構造因子 $f(k)$ に位相をかけて、和をとる。

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{\text{単位胞中の}j} f_j(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)$$

結晶の構造因子。更に3次的周期性 $\mathbf{r}_q = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ をもつとして、和をとる。

$$C(\mathbf{k}) = \sum_q F_q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_q) = \sum_q F_q(\mathbf{k}) (\cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_q) + i \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}_q))$$

$k_a = 2\pi \times (\text{整数})$, $k_b = 2\pi \times (\text{整数})$, $k_c = 2\pi \times (\text{整数})$ の時にはゼロにならない。

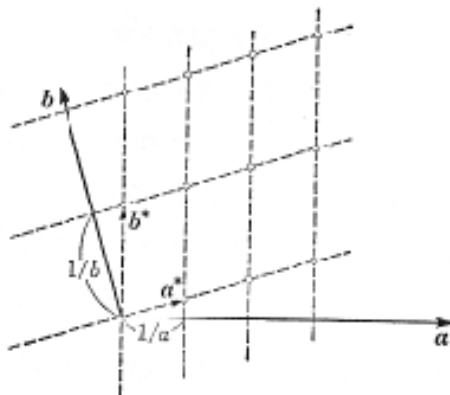


逆格子

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

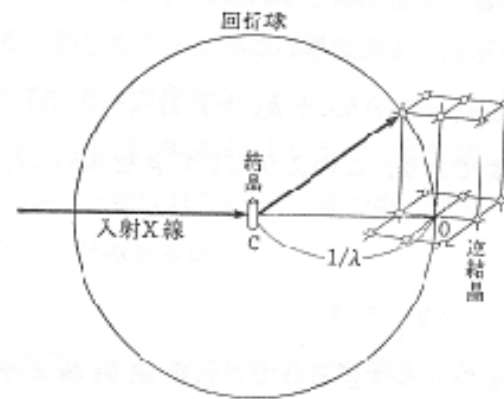
$$b^* = \frac{c \times a}{V}$$

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



1.7-1 図 結晶格子と逆格子

Eward球



1.10-1 図 回折の起る条件

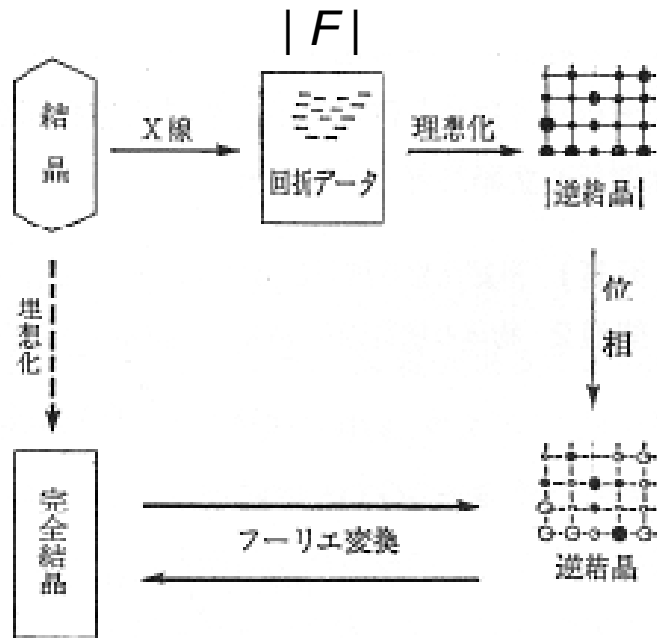
以上の格子を考えると、この格子点でだけ回折強度がゼロにならない条件が満たされている。

これを逆格子と呼び、逆格子上でのX線散乱をBlagg散乱という。

図のように結晶をCに置いて、平行な単色X線を入射し、その延長上 $1/\lambda$ のところで、逆格子点がEward球にのったところで、Blagg散乱が観測される。結晶を回転させる事によって、すべての逆格子点が回折球上に来るようにして、強度を測定する。

結晶構造解析の筋道

- * 単結晶に単色X線を当て、回折データ $|F|$ 収集
- * 回折データ $|F|$ に位相を与える
- * 逆結晶 F
- * フーリエ変換して結晶の構造を求める



- * 逆格子点は周期的に並んでいるが、 $F(h,k,l)$ は周期的でない。
- * 格子点のみ値 $F(h,k,l)$ 有り。
- * 結晶の対称性は逆結晶に反映されている。

1.12-1 図

単結晶X線回折計

* X線源

Mo; 0.71073 Å, Cu; 1.54184 ← 格子の大きい、絶対構造など高角まで必要な測定に有利
封入管(ex. ~ 2 kW)、ローター (ex. ~18 kW)

* 単結晶X線回折計

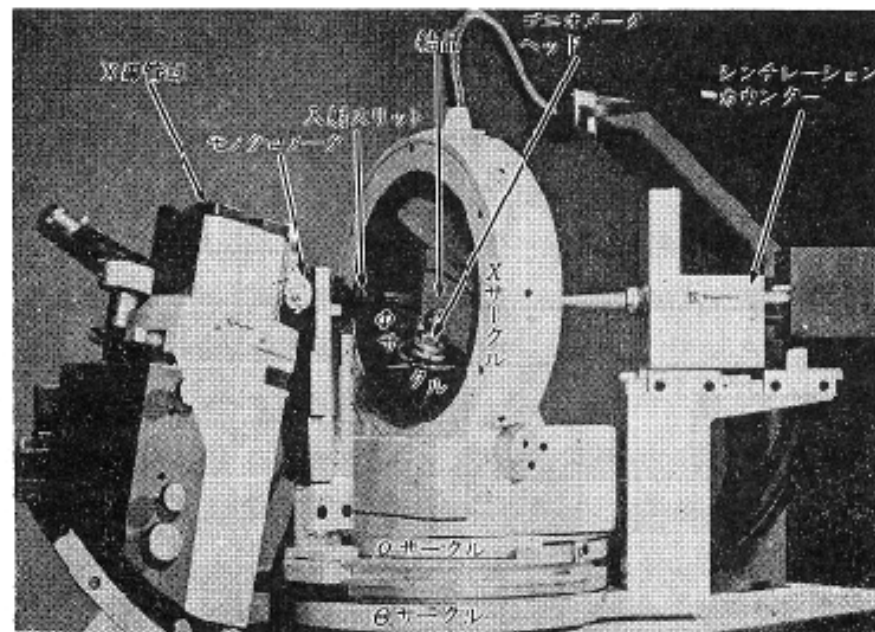
(a)四軸型単結晶X線回折計 ω , χ , ϕ 軸(結晶)、 2θ (シンチレーションカウンタ(NaI))

(電気を帯びた粒子があたると蛍光を出す物質のことをシンチレータと呼ぶ。

ここでは放射線がNaIに衝突して発する光をフォトダイオードで電圧に変えて測定している。)

(b)CCD(Charge Coupled Device Image Sensor : 光電変換したシグナルを半導体素子で読み出す)X線回折計(読み取り時間短い、ダイナミックレンジ 10^4)

(c)IP(Imaging plate: 支持体に光輝性蛍光体を蒸着し色中心を読み出す)X線回折計(分解能は良いが読み取り、消去時間長い、ダイナミックレンジ 10^6)



3.3-2 図 4軸型回折計ゴニオメータ部

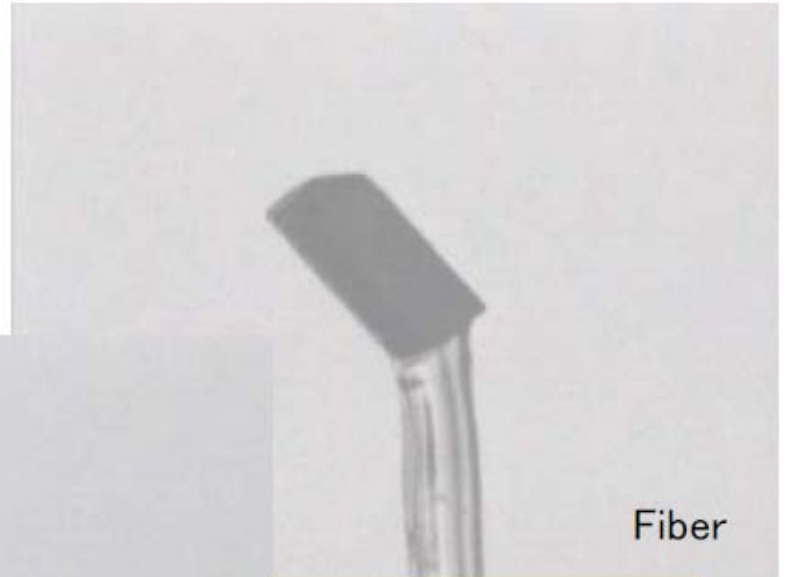
測定の手順



1. 結晶をゴニオメータの中心に取り付ける
X線コリメータの直径以内の結晶で、X線に完浴すること。
重原子を含む場合は<0.3mm。
2. 格子定数の概略値とセッティングパラメータの決定。
ある角度範囲走査して回折強度のピークを探し、格子を組み立てる。
3. 晶族(ラウエ群)、空間格子を決定。
たとえば、単斜晶系ならラウエ群は2/mで、 $I(hkl) = I(h\bar{k}l)$ を満たす。
4. 格子定数の精密化
5. 全回折強度を測定
 - * 通常等価反射はとらない
 - 三斜晶系 $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ $\pm h, \pm k, l > 0$ 半球が独立
 - 単斜晶系 $I(hkl) = I(h\bar{k}l)$ $\pm h, k > 0, l > 0$ 1/4球が独立
 - * (独立な体積(\AA^3))x12反射程度を測定。例えば、500 \AA^3 単位格子の結晶なら6000反射程度。4軸X線なら1日1200-3000反射測定できる。
6. 格子定数を高角でさらに再精密化。

結晶のマウント

Hexaphyrin



Fiber



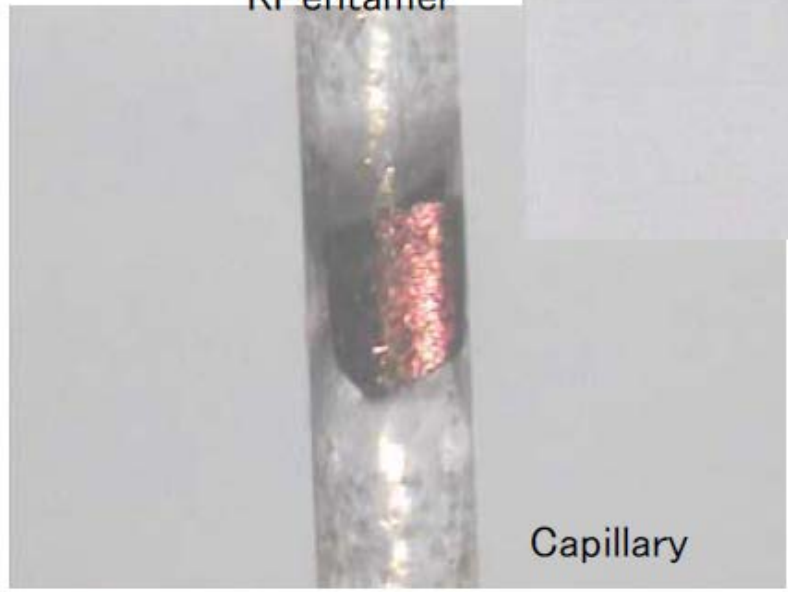
Fiber

Cytidine

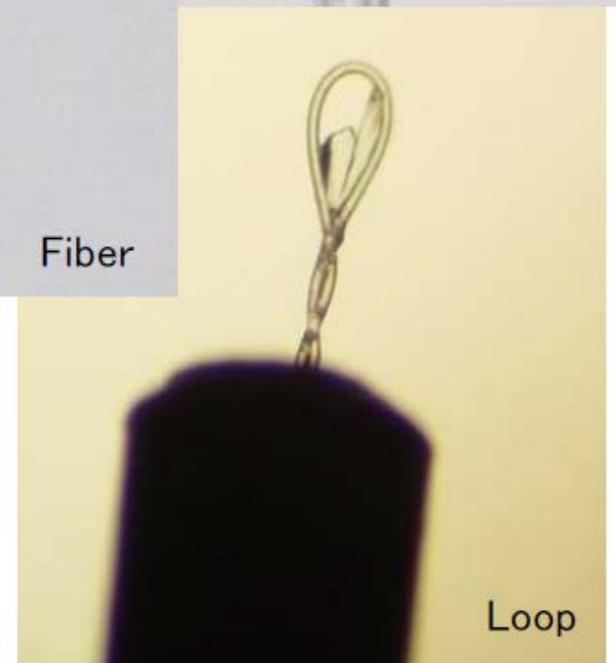


Fiber

KPentamer



Capillary



Loop

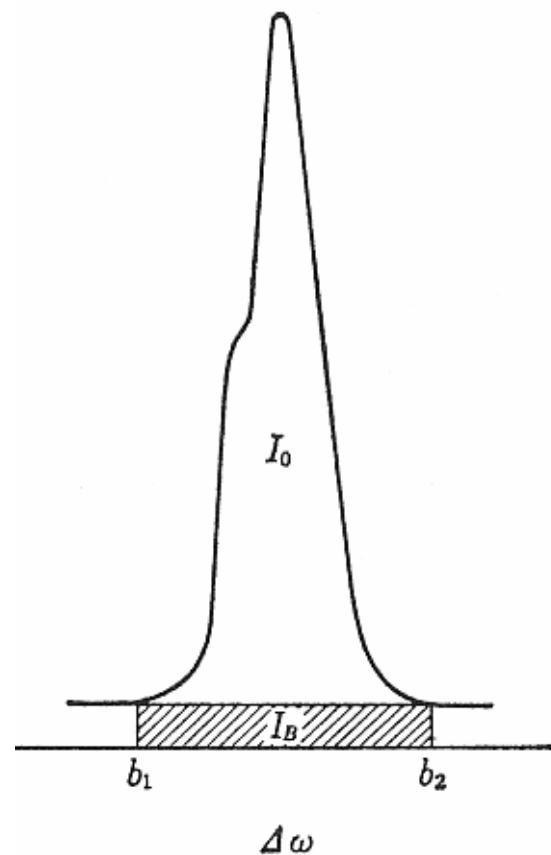
回折強度の測定

バックグラウンドの測定。低角側の b_1 高角側の b_2 で測定し I_B を求める。

$$\text{回折強度}(I_0) = (\text{全計数値}) - I_B$$

ω 走査 結晶のみを動かす

$\omega-2\theta$ 走査 結晶とカウンタを動かす



3.4-10 図 ロッキングカーブ

結晶構造解析

* 解析の出発点

空間群の決定(次ページ)

物質の化学組成 分子式 単位胞中の分子の数(Z)

分子は特殊位置上か一般位置上か？何原子の位置を決定すればよいか？

* 反射データの整理

偏向因子(p)、ローレンツ因子(L)の補正、(測定角による補正)

等価反射(二重取)の除去

吸収補正(結晶の形状)、消衰補正(多重反射、X線の反射)

* 位相問題

直接法 構造因子の相関から直接位相角を求める方法。現在主流。

Sir, Shelx, SAPI, Multan

重原子法 少数の原子番号の大きい原子を含む場合に、重原子の位相を出発点として近似的を進めていく方法。生体高分子の解析に用いる重原子同形置換法はこの重原子法の特異例である。

空間群 (三斜晶系、単斜晶系、斜方晶系)

晶系 (ラウエ群)	消滅則							点群と空間群 []の中の記号は点群を示す				パターン関 数の空間群
	hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$					
三斜 (I)								[1]			$[\bar{1}]$	
								$P1$ (1)			$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)
単斜 (2/m)								[m]	[2]		[2/m]	$P2/m$ (10)
								Pm (6)	$P2$ (3)		$P2/m$ (10)	
						k			$P2_1$ (4)		$P2_1/m$ (11)	
			l				l	Pc (7)			$P2/c$ (13)	
						k	l				$P2_1/c$ (14)	
		$h+k$	(k)	(h)	$(h+k)$	(h)	(k)		Cm (8)	$C2$ (5)		$C2/m$ (12)
			$(h), l$	$(h+h)$	(h)	(k)	l	Cc (9)			$C2/c$ (15)	
直方 (斜方) (mmm)								[mm2]	[222]		[mmm]	$Pmmm$ (47)
								$Pmm2$ (25)	$P222$ (16)		$Pmmm$ (47)	
							l		$P222_1$ (17)			
					h	k			$P2_12_12$ (18)			
						l		$P2_12_12_1$ (19)				

直方
(斜方)
(mmm)

k	h		(h)	(k)		$Pba2$ (32)		$Pbam$ (55)	
		$h+k$	(h)	(k)				$Pban$ (50)	
l	h		(h)	(k)	(l)			$Pbca$ (61)	
		$h+k$	(h)	(k)	(l)			$Pbcn$ (60)	
l					(l)	$Pc2m^*$ (28)		$Pcmm^*$ (51)	
		l				$Pcm2_1^*$ (26)			
	h		(h)		(l)			$Pcam^*$ (57)	
		l				$Pca2_1$ (29)			
	l				(l)	$Pcc2$ (27)		$Pccm$ (49)	
		h	(h)		(l)			$Pcca$ (54)	
		$h+k$	(h)	(k)	(l)			$Pccn$ (56)	
$k+l$				(k)	(l)			$Pnmm^*$ (59)	
		l				$Pnm2_1^*$ (31)			
	h		(h)	(k)	(l)			$Pnam^*$ (62)	
		l				$Pna2_1$ (33)			
	$h+l$	l			(k)	(l)	$Pnc2$ (30)		$Pncm^*$ (53)
			(h)	(k)	(l)	$Pnn2$ (34)			$Pnnm$ (58)
h		(h)	(k)	(l)				$Pnna$ (52)	
	($h+k$)	(h)	(k)	(l)				$Pnnn$ (48)	

$Pmmm$
(47)

逆結晶の対称性

* 消滅則 例えば***b***軸に沿ったらせん軸 2_1 があるとする。

$$xyz \rightarrow \bar{x}(y + 1/2)\bar{z}$$

$$F(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{v}$$

$$F(h, k, l) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i(-hx + k(y + 1/2) - lz)) d\mathbf{v}$$

$$= F(-h, k, -l) \exp(i\pi k)$$

$$= F(-h, k, -l)(\cos \pi k + \sin \pi k)$$

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

$$\mathbf{r}_i = a\mathbf{x}_i + b\mathbf{y}_i + c\mathbf{z}_i$$

k が偶数 $F(h, k, l) = F(-h, k, -l)$

k が奇数 $F(h, k, l) = -F(-h, k, -l)$

特に $h=l=0$ k が奇数の時

$$F(0, k, 0) = -F(0, k, 0) = 0$$

0 k 0が奇数の反射はゼロ。

* 最小二乗法

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

R因子を最小にするよう原子座標を精密化する。

実際には、重原子法あるいは直接法で決めた原子座標を用いてFcを計算し、それとFoを比較し、最終的にはRは0.03-0.07になれば、正しい構造と判断される。

* 温度因子

原子の熱振動の効果を次のような T_i に吸収させる。

$$F(\mathbf{k}) = \sum_j f_j(k) T_i \exp(i\mathbf{k}r_j)$$

$$T_i = \exp\left(\frac{-B_i \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad B_i \text{は等方性温度因子}$$

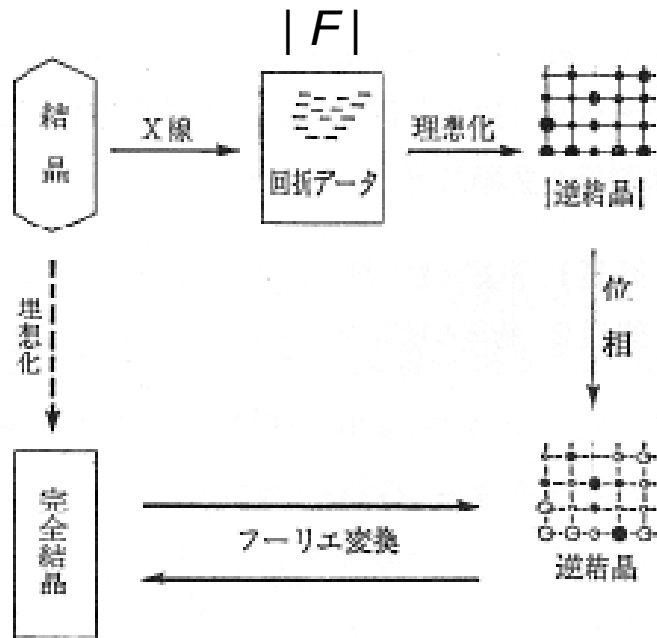
B_{st} は非等方性温度因子

$$T_a = \exp(-h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk B_{12} + 2hl B_{13} + 2kl B_{23})$$

通常最小二乗法によって原子座標ばかりでなく温度因子も精密化する。

結晶構造解析の筋道

- * 単結晶に単色X線を当て、回折データ $|F|$ 収集
- * 回折データ $|F|$ に位相を与える
- * 逆結晶 F
- * フーリエ変換して結晶の構造を求める



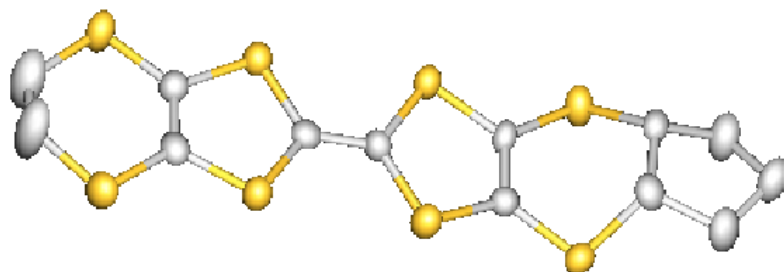
1.12-1 図

- * 逆格子点は周期的に並んでいるが、 $F(h,k,l)$ は周期的でない。
- * 格子点のみ値 $F(h,k,l)$ 有り。
- * 結晶の対称性は逆結晶に反映されている。

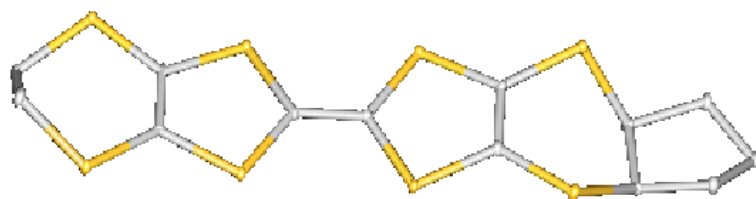
* ORTEP図

楕円は50%の原子存在確率を表す。
高温では熱振動が大きい。

300 K



20 K



電子密度マップ

MgB₂

* 銅酸化物超伝導体以降最高のT_c=40. 2Kだった。
 →現在はニクタイト超伝導NdFeAsO_y T_c=54K

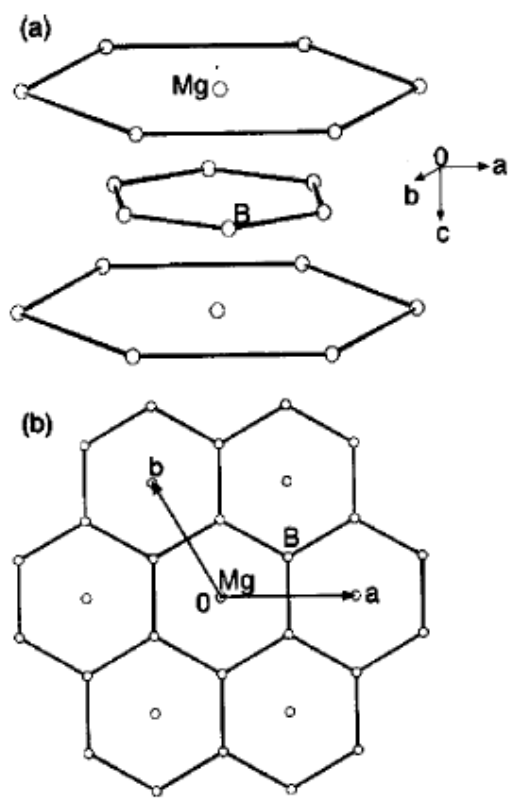
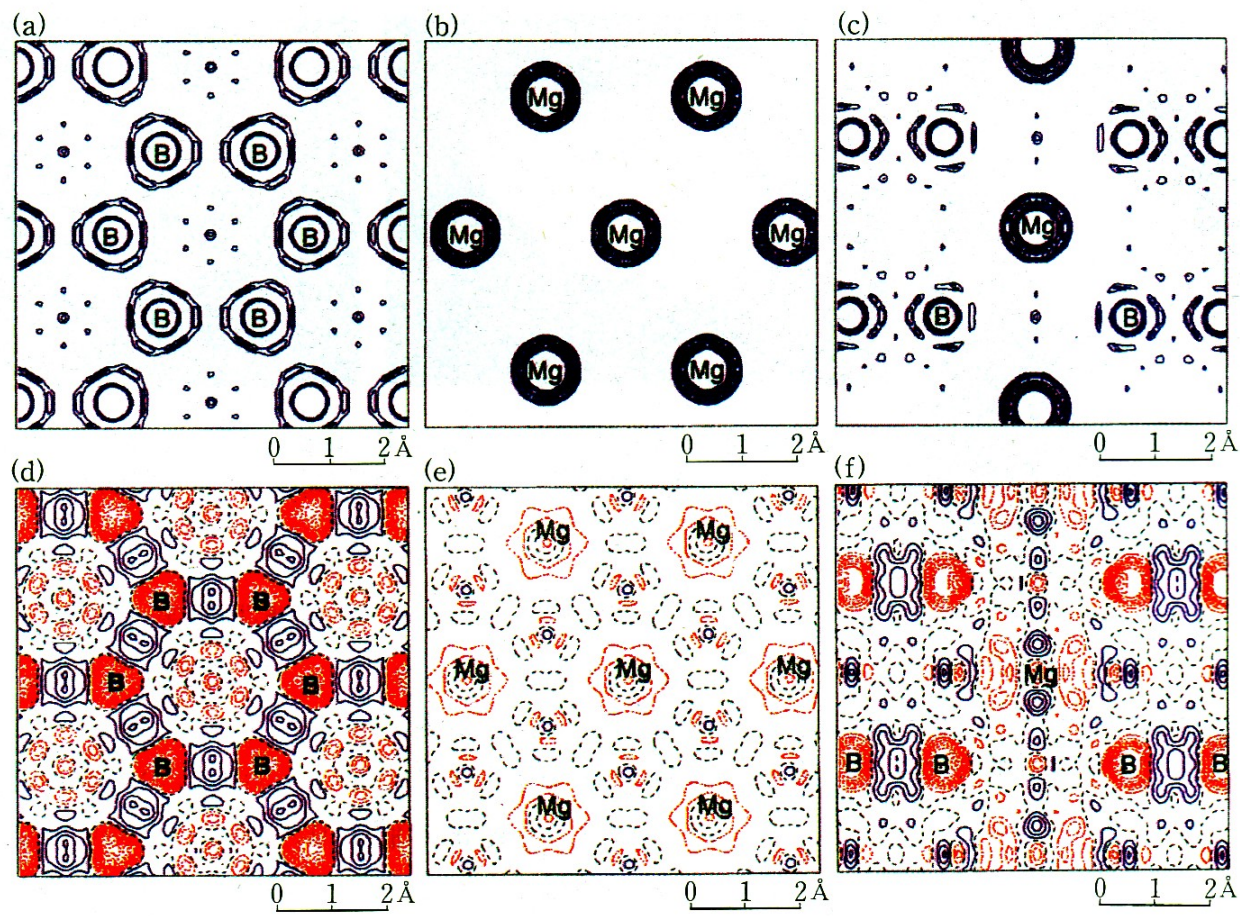


FIG. 1. Crystal structure of Mg_{1-x}B₂.

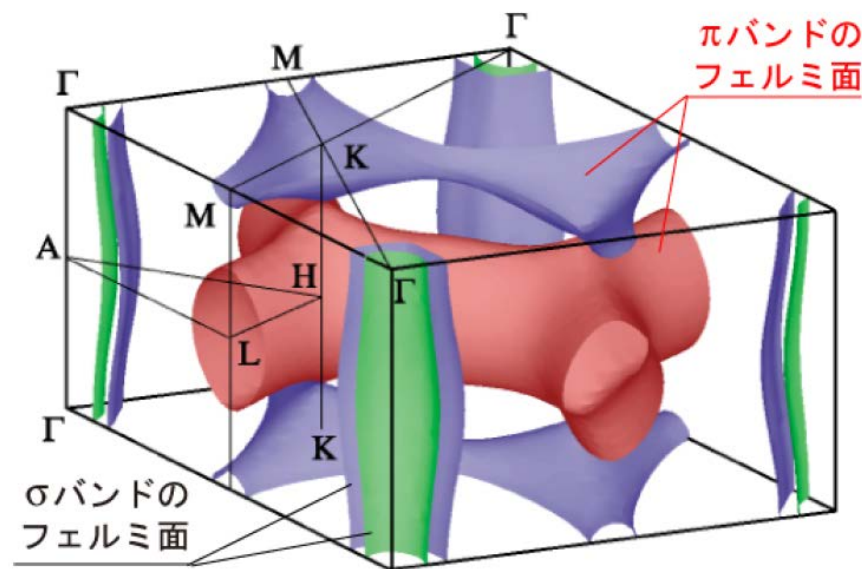
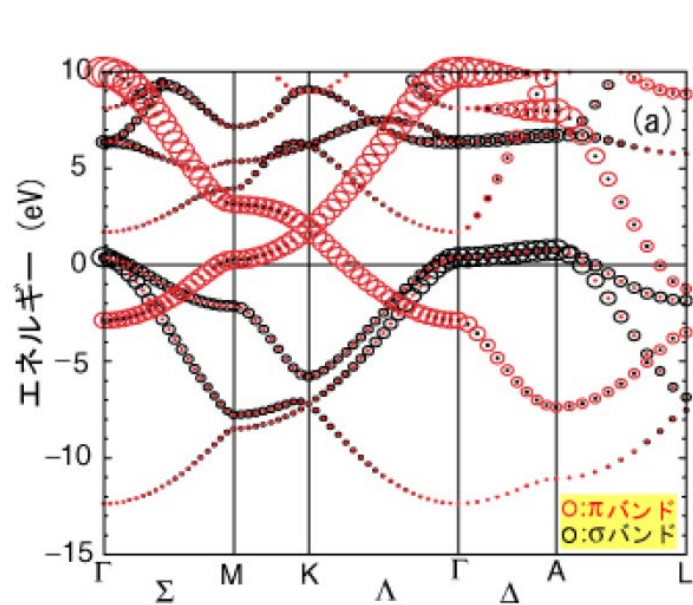


第6図 フーリエ図[(a) ボロン原子面, (b) マグネシウム原子面, (c) (010)面]と
 差フーリエ図[(d) ボロン原子面, (e) マグネシウム原子面, (f) (010)面].
 等電荷線で, 正(青色), ゼロ(黒色), 負(赤色)を示す.

H.Mori et al., Phys. Rev. B, 65, 92507 (2002),.

金属間化合物超伝導体 MgB_2

* σ バンド(電子格子相互作用 $1+\lambda=2.2$)と π バンド(電子格子相互作用 $1+\lambda=1.4$)由来の2ギャップ超伝導体



J. Kortus et al., Phys. Rev. Lett., 86, 4656(2001).

金属—絶縁体転移 (EDO-TTF)₂PF₆

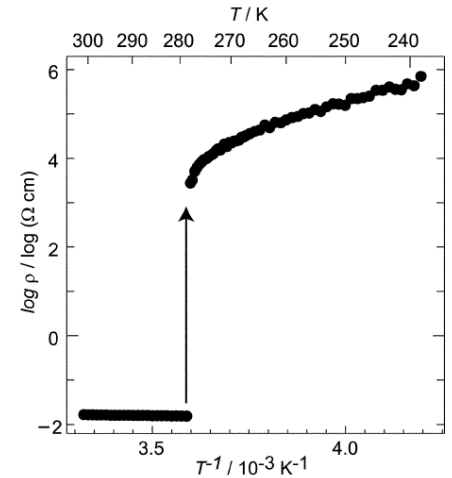
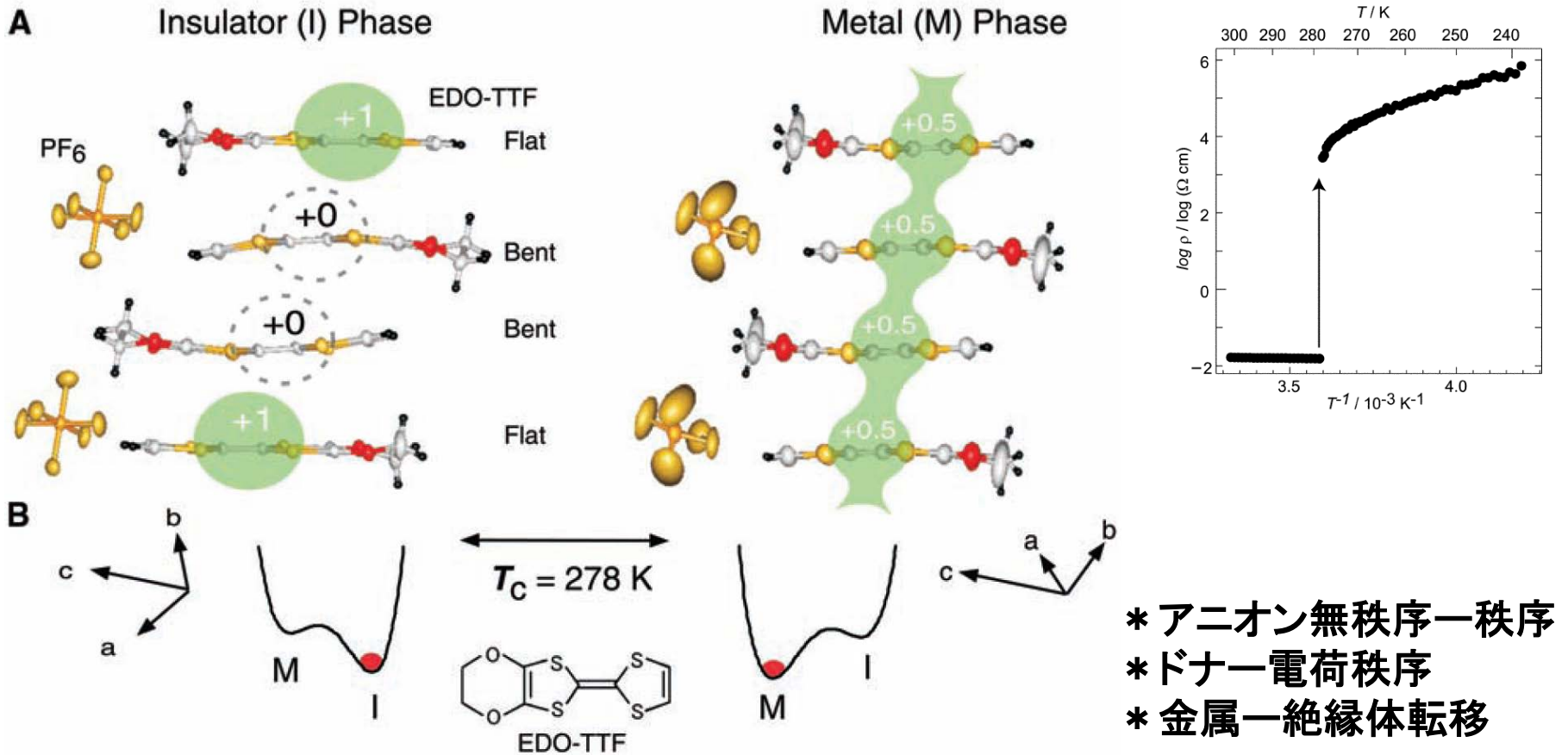
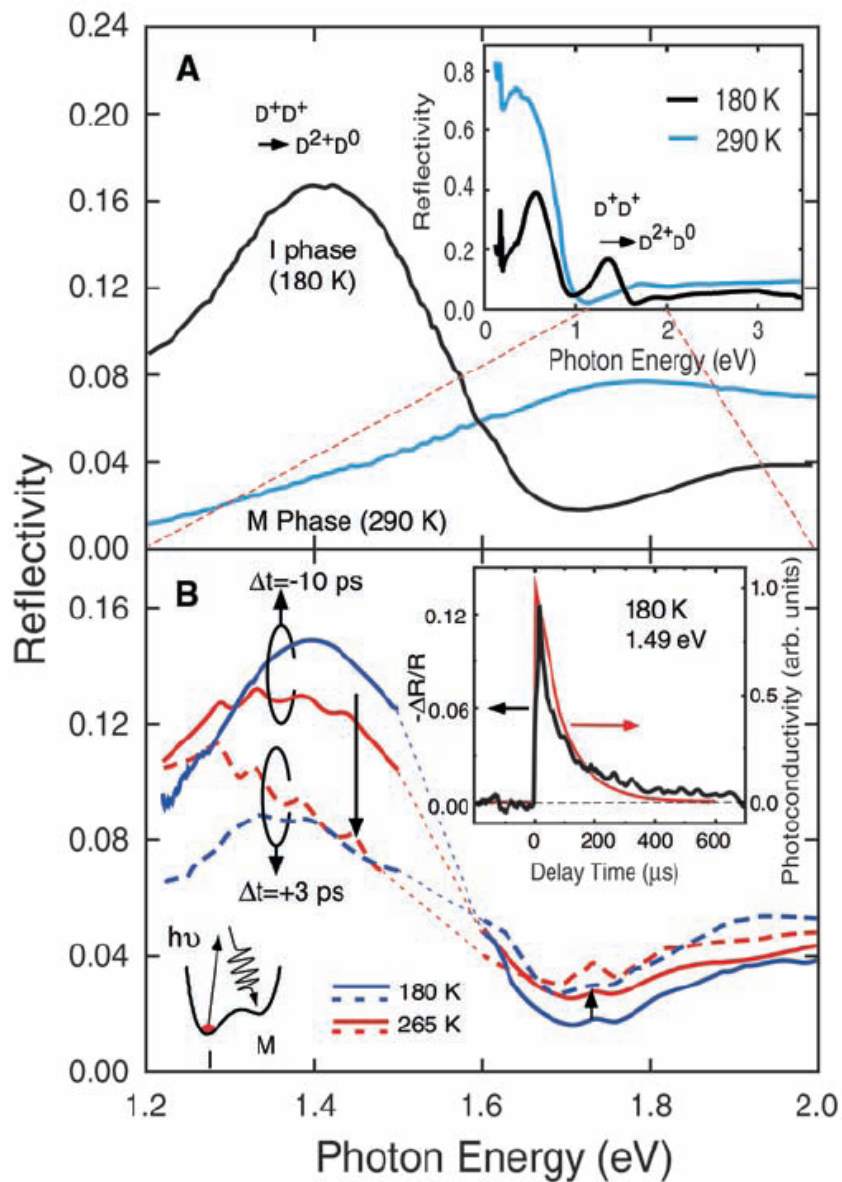
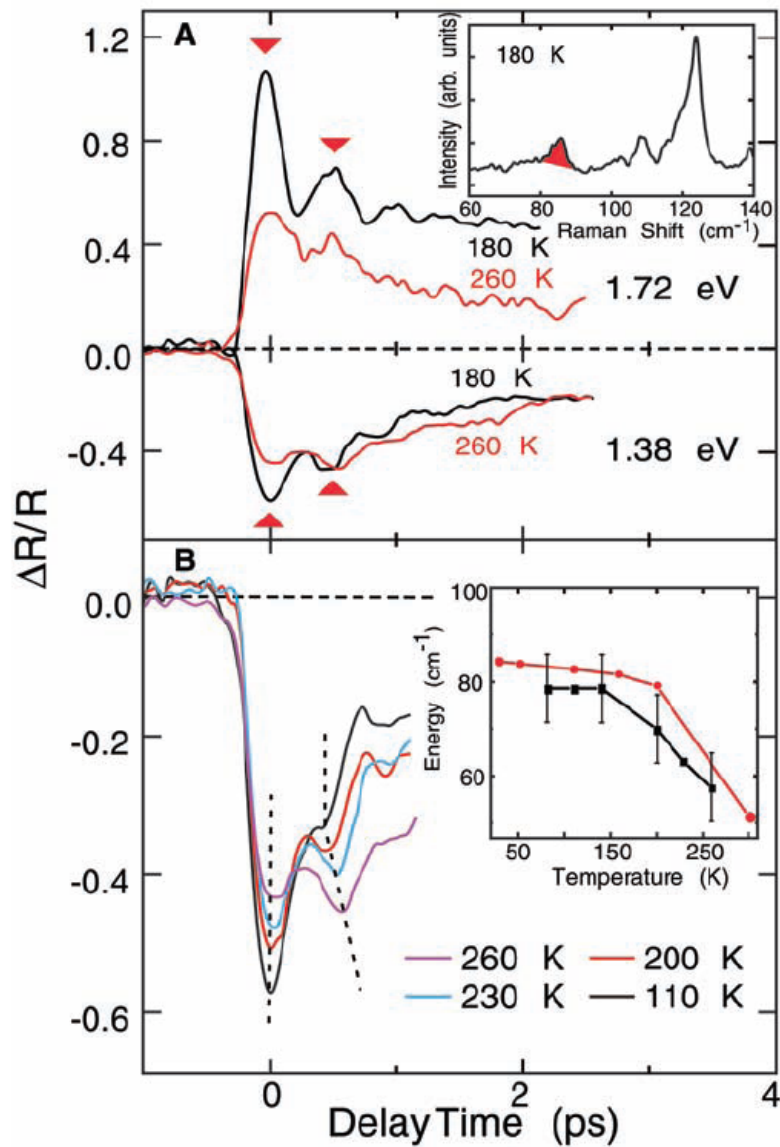


Fig. 1. (A) Schematic views of the lattice and electronic structural changes accompanying the M-I phase transition in $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$. A side view of an EDO-TTF molecule is shown. The unit cell includes two and four EDO-TTF molecules in M and I phases, respectively (15). In the I phase, holes are localized on EDO-TTF molecules with a flat structure due to CO, and quasi-neutral molecules show a bent structure. In the M phase, charges (holes) are delocalized and PF_6 (acceptor) molecules exhibit disorder (15–18). (B) Schematics for free-energy change accompanying M-I transition and

光誘起転移 (EDO-TTF)₂PF₆

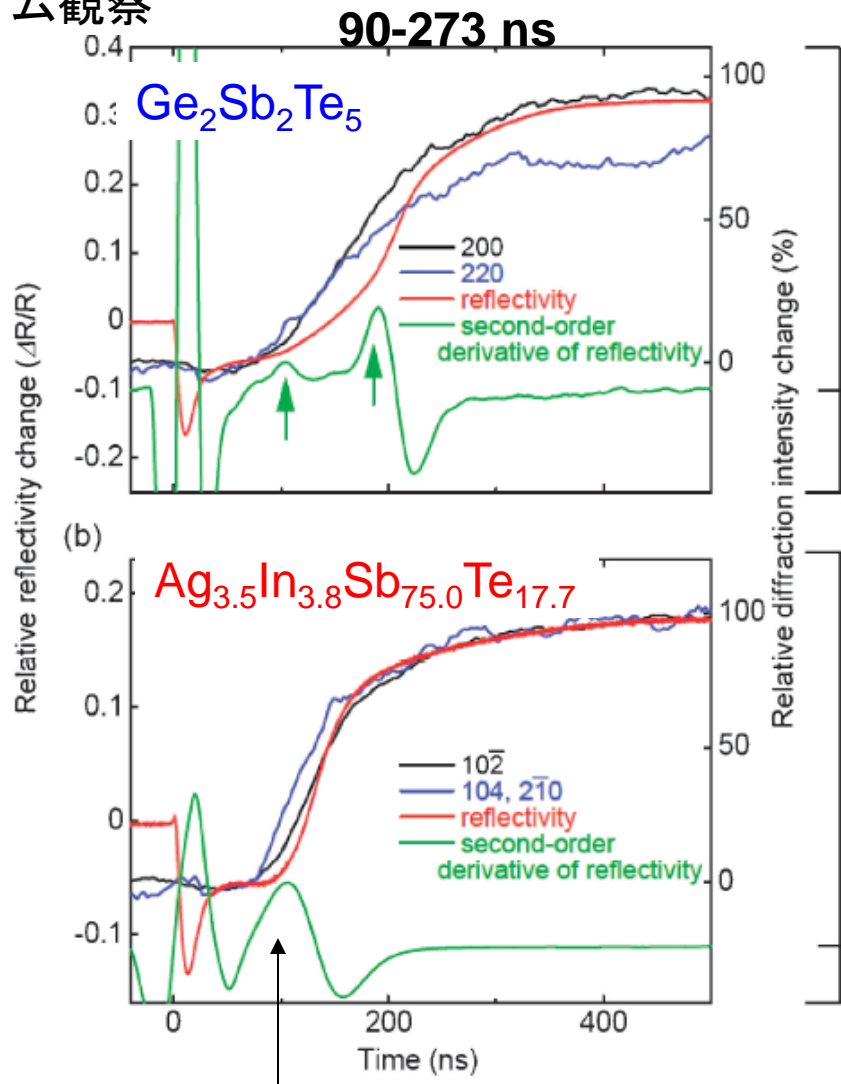


Coherent phonon

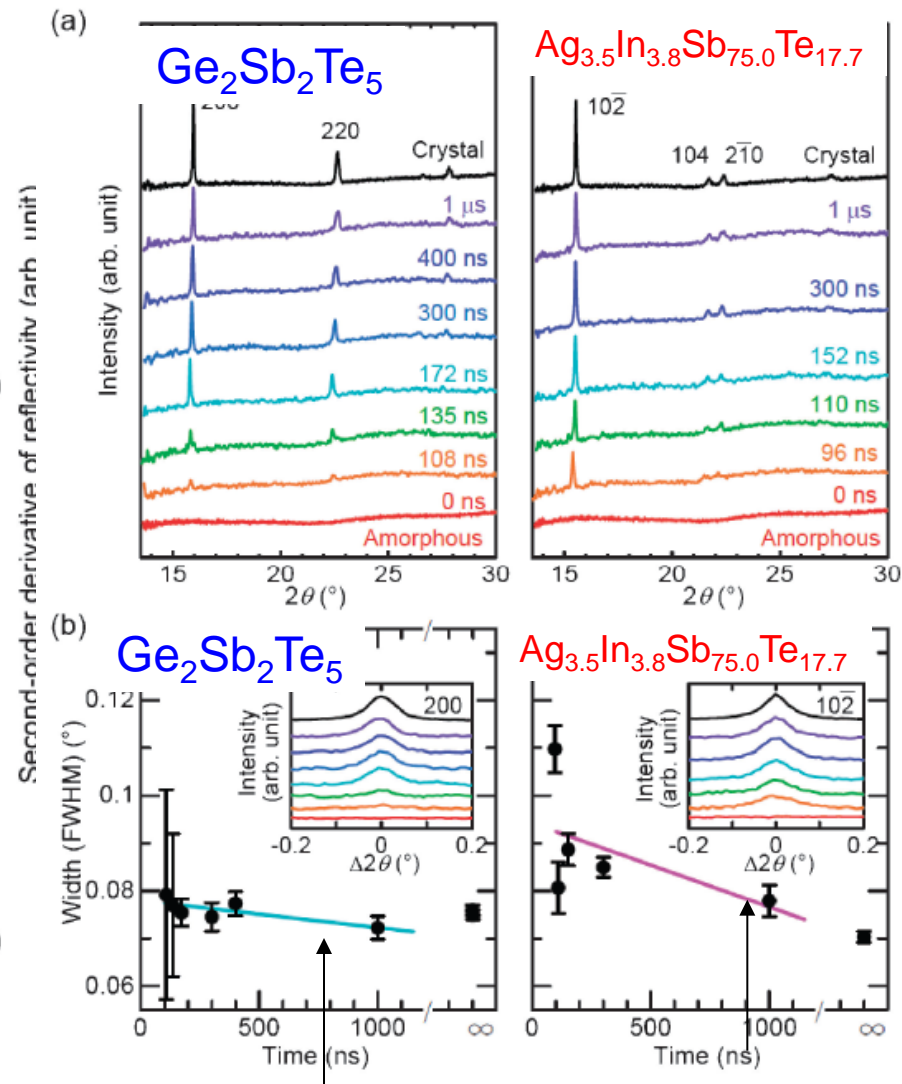


時間分解X線構造解析(1)

* 時分割実験によるDVD材料 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$) の数十ピコからナノ秒時間スケールで起こる消去プロセスに対応するアモルファス-結晶相変化過程のリアルタイム観察



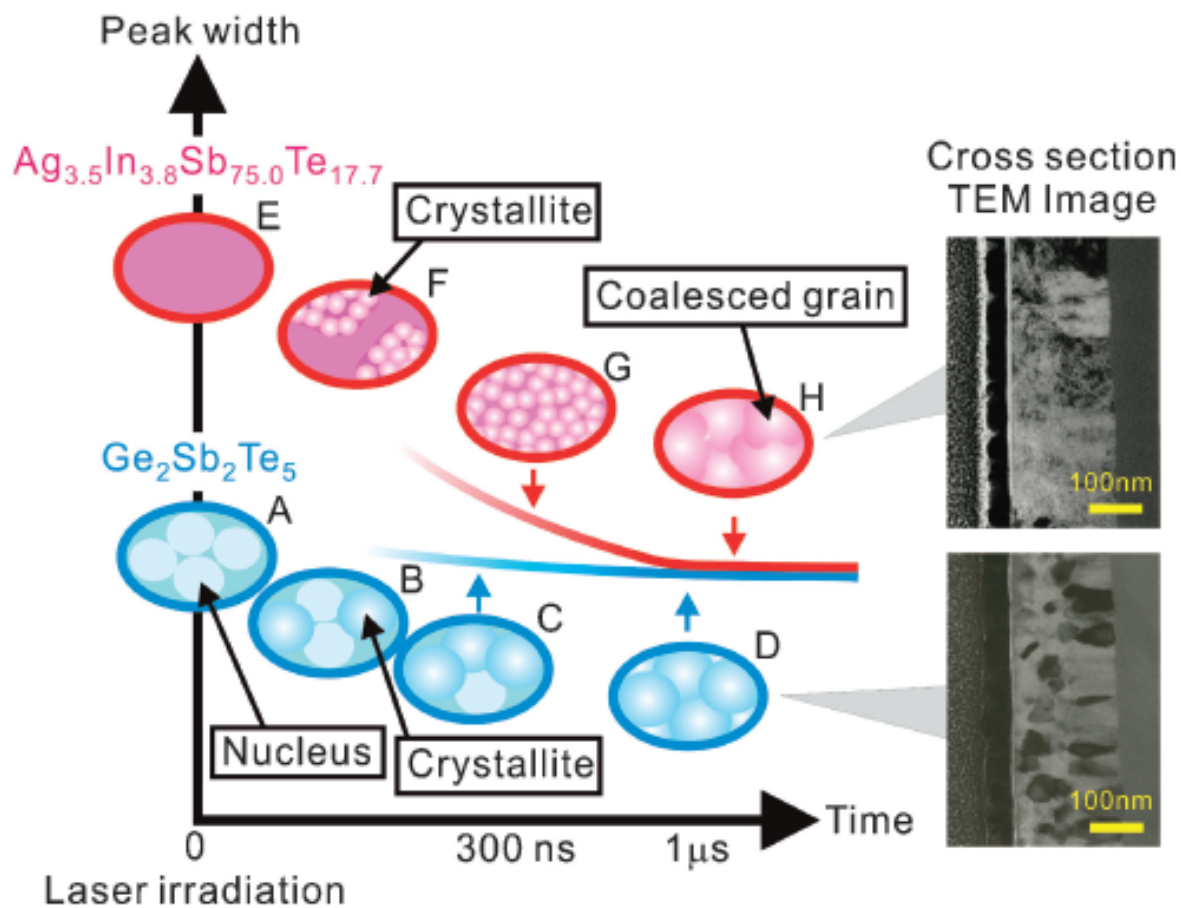
85-206 ns より早い結晶化



線幅変わらず

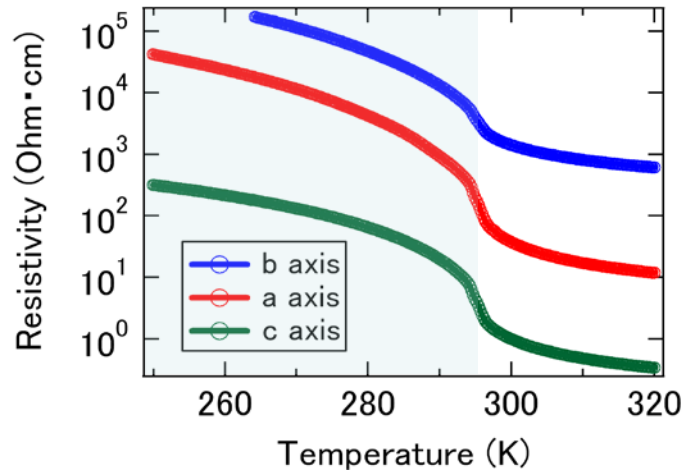
線幅先鋭化

時間分解X線構造解析(2)

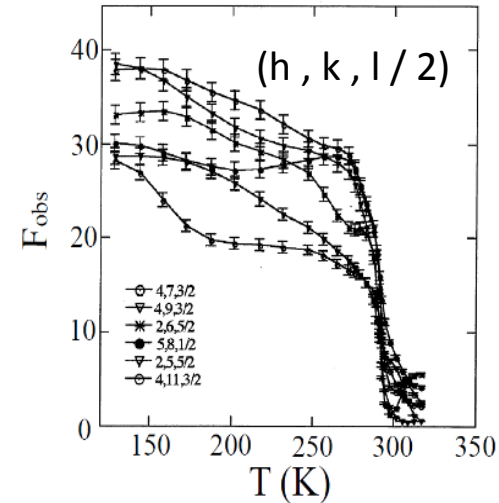


電場下非線形伝導の結晶構造観測： β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$

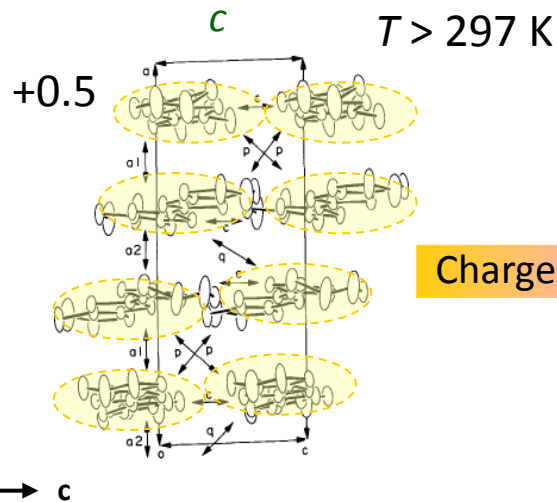
Temperature dependence of resistivity



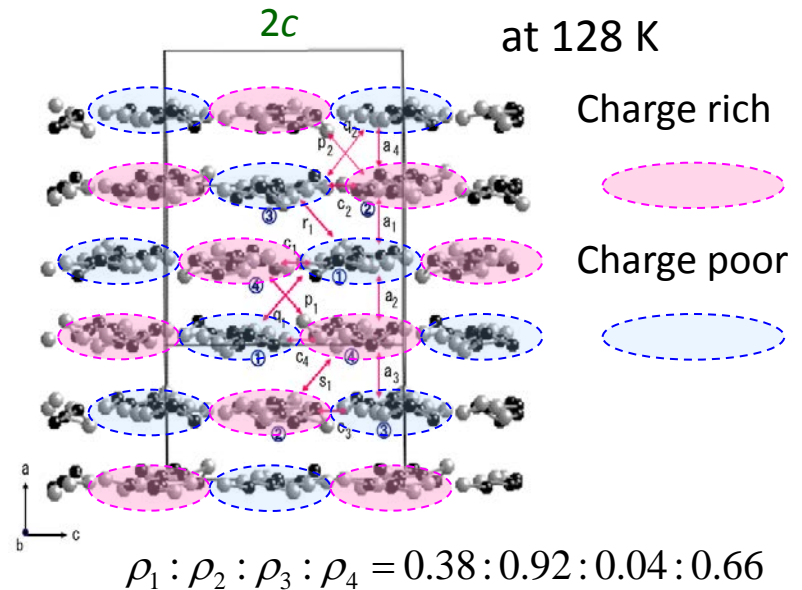
Superlattice reflections



G. K. Rohan et al., *J. Phys Soc. Jpn*, 67, 4193 (1998).



Charge order

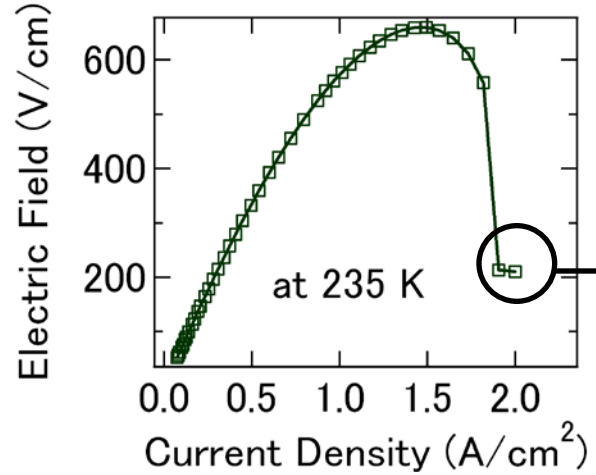
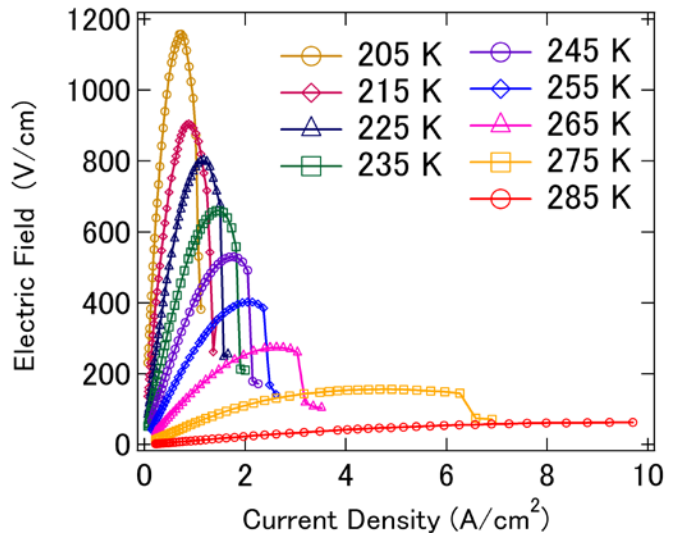


T. Mori et al., *Solid State Comm*, 53, 627 (1985).

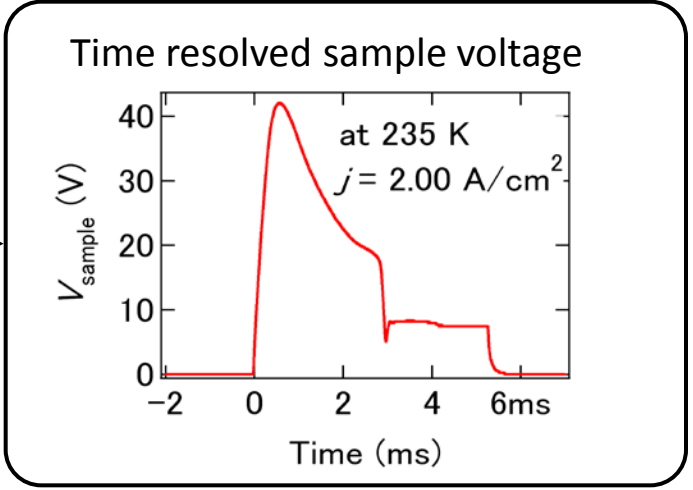
Electric field response

~ V-I characteristics I-driven

Current density dependence of Electric field



Pulse width : 5 msec



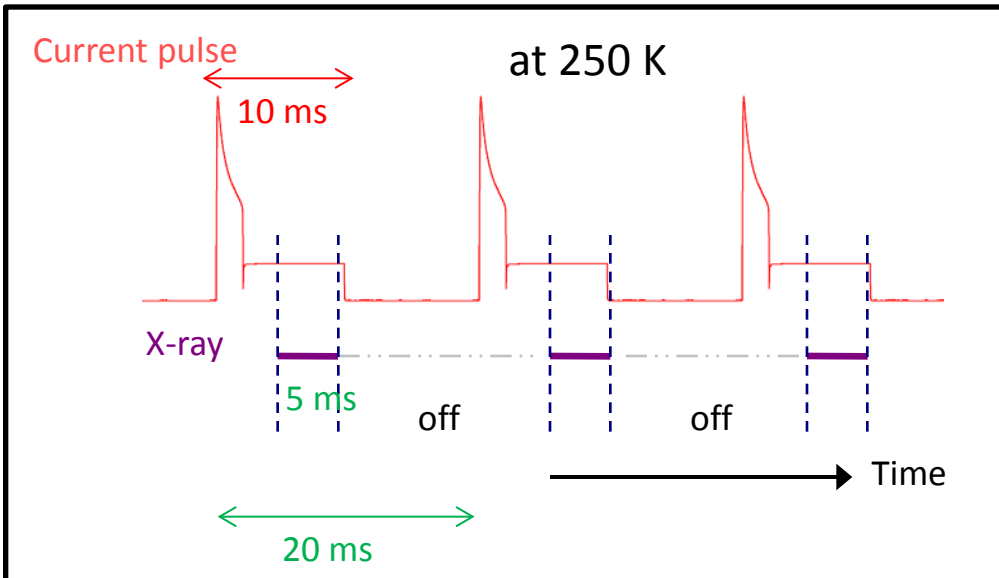
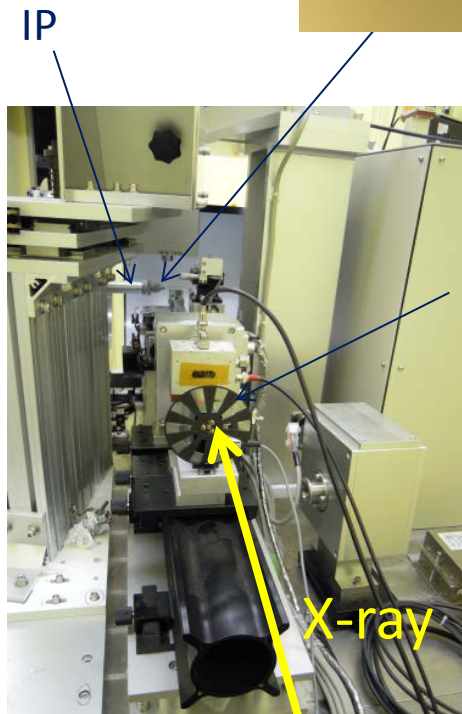
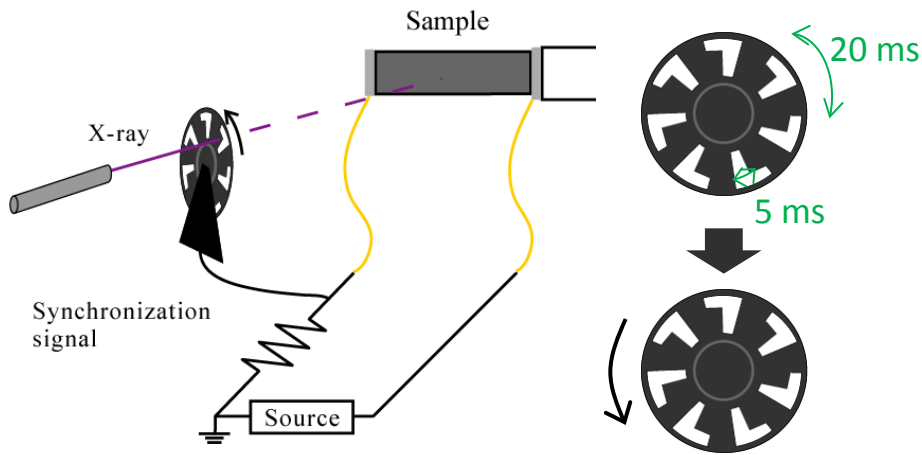
Melting of charge order ?

↓

XRD in an electric field

Experimental

X-ray diffractionsynchronized with the nonlinear conduction



Results

at 250 K

Without EF
0mA

↓

With EF
0.9mA

✓ The peak splitting and the broadening of fundamental and superlattice reflections were not observed.

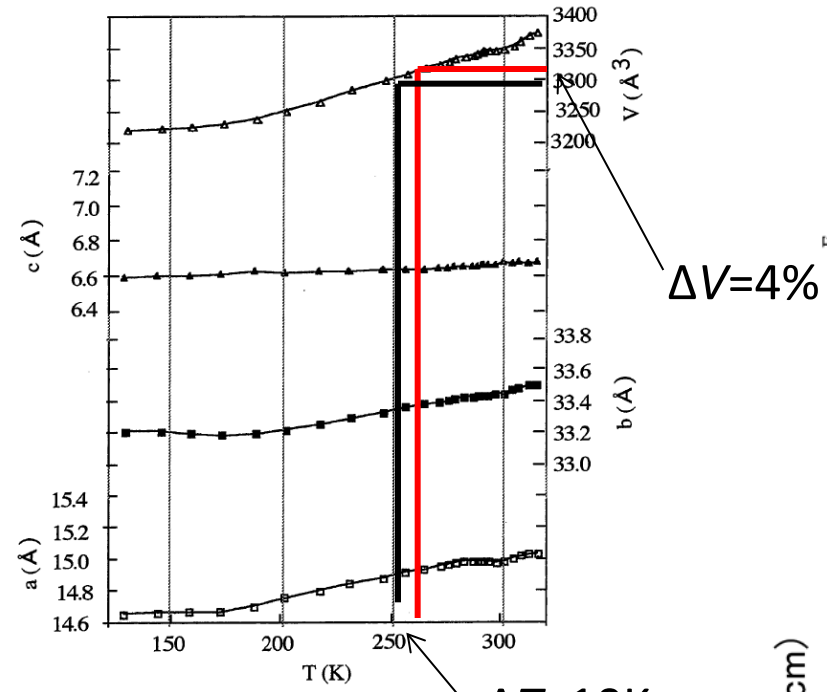
— without EF 0mA
— with EF 0.9mA

✓ The intensities of superlattice reflections decreased by an average of 30%.

Without EF 0mA	→	With EF 0.9mA	
$a: 14.9367(17)$ $b: 32.629(2)$ $c: 6.6566(6)$ $V: 3244.2(2)$		$a: 14.9760(16)$ $b: 32.648(2)$ $c: 6.6637(6)$ $V: 3258.2(2)$	$+1.1\%$ $+2.6\%$ $+0.5\%$ $+4.3\%$
			✓ The volume of unit cell increase by 4.3%.

Discussion

Temperature dependence of lattice constants



Heat effect

consistence \updownarrow

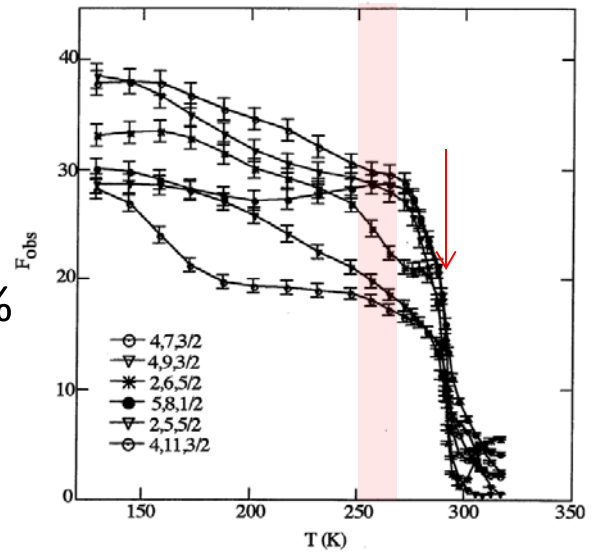
$$\Delta T = \frac{V_{unit} N_A Q}{C_{\rho,m} lwh} = 11.16 \text{ K}$$

$$\rho(250 \text{ K}) - \rho(260 \text{ K}) \Rightarrow 15.5 \Omega \cdot \text{cm}$$

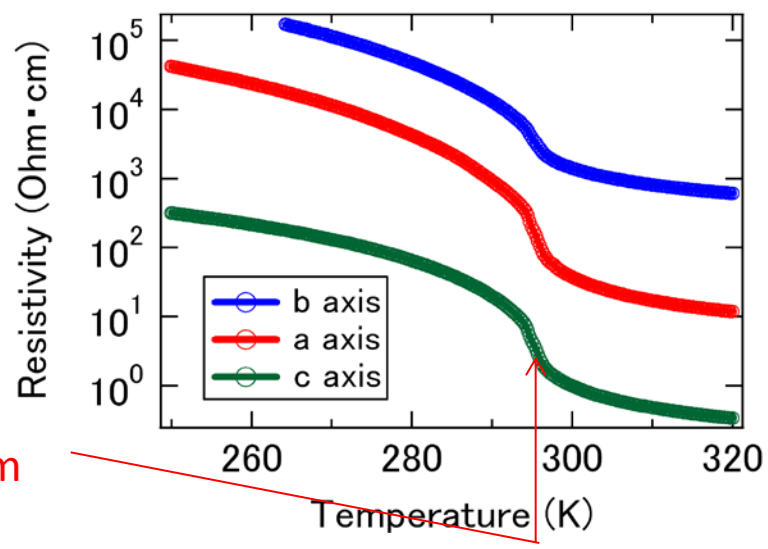
$$\text{Amount of change by EF} \Rightarrow 201.5 \Omega \cdot \text{cm}$$

$\Rightarrow \times$ Heat effect

Temperature dependence of superlattice reflections



✓ Decrease in superlattice intensities from 250K to 260 K is about 2%.



結晶データを調べる

(1) 論文誌

[Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography](#)

[Acta Crystallographica Section B : Structural Science](#)

[Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications](#)

[Acta Crystallographica Section D : Biological Crystallography](#)

[Acta Crystallographica Section E : Structure Reports](#)

(2) データ集

*Crystal Data, Determinative Tables

(JCPDS-International Centre for Diffraction Data)

*R.W.G.Wyckoff: Crystal Structures (Interscience Publishers)

*O.Kennard, D.G.Watson, F.H.Alen, and S.M.Weeds編

Molecular Structures and Dimensions (D.Reidel Publishing Co.)

(3) 結晶学データベース

ケンブリッジ結晶データベース (Crystallographic Data Centre, Cambridge, England)