

無機化学 I

- Inorganic Chemistry I -

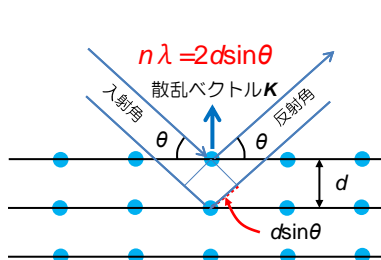
第9回

無機材料と構造決定

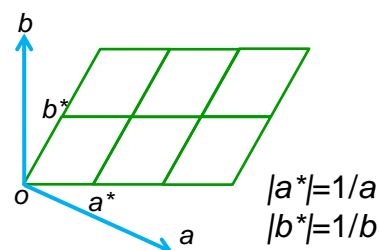
東京工業大学 元素戦略研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
山浦淳一

1

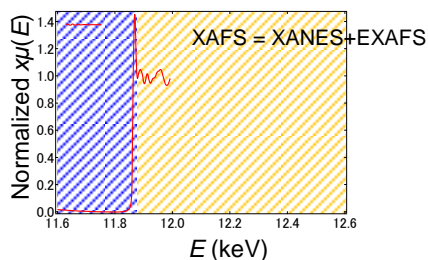
本日の要点と目標



ブラッグの法則を理解する



実格子と逆格子を理解する



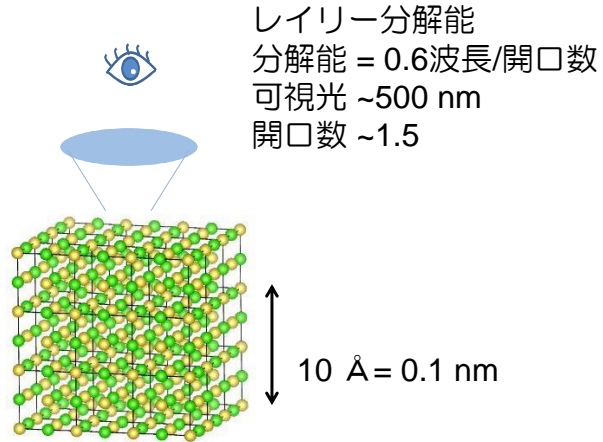
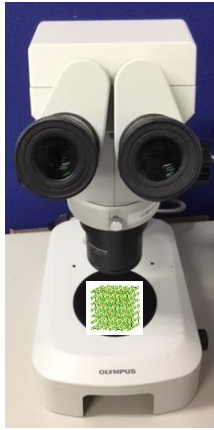
吸収分光を理解する



中性子で何がわかるかを知る

2

光学顕微鏡と原子像



Q. 原子像を光学顕微鏡で観察することは出来るか?

3

光学顕微鏡と原子像

- A. 波長0.002 nmの電子顕微鏡なら観察可能
- A. 原子間力顕微鏡でも可能
- 高価、対象が限られる、原子位置精度が低い

- X線は?
- 適当なレンズがない
- A. 回折現象を用いる

結晶構造評価の
代表的方法である
X線構造解析について
掘り下げる

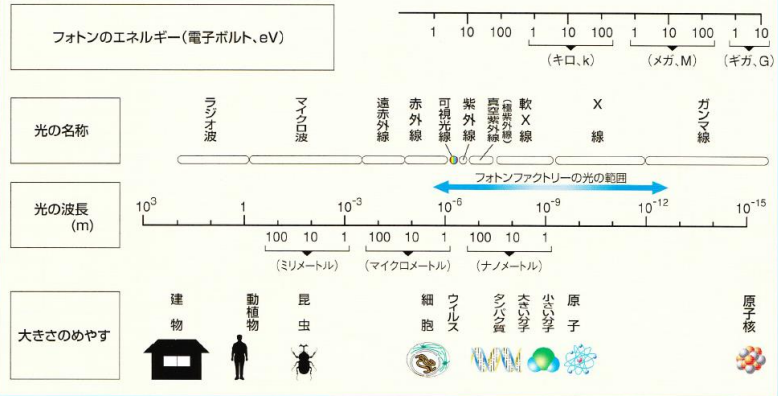


JEOL 電子顕微鏡

4

微小な世界を見る 光

物の大きさと光(電磁波)の種類



放射光は、赤外線からX線にわたる広い波長（エネルギー領域）の光を発生します。波長の短い（エネルギーの高い）光である極紫外線や軟X線、X線は、物質のナノスケールの姿、すなわち、原子がどのように並んでいるか、電子がどのように運動しているか、などを捉えることができる光です。

放射光は指向性が高い明るい光（高輝度）で、微小な試料でも精度良く測定ができます。また、偏光性、パルス性などの性質を持ち、分子の方向性や結合状態を調べたり、物質の変化する様子を捉える研究にも威力を発揮します。

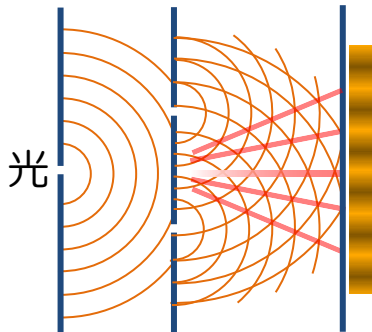
光の干渉実験



トーマス ヤング

1773-1829

britannica.com

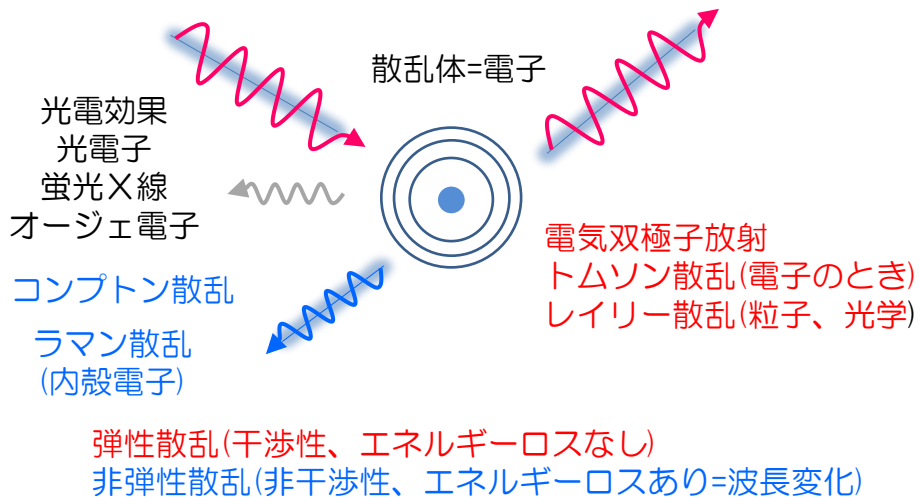


2重スリット

光(X線)の屈折ではなく回折/干渉を用いる

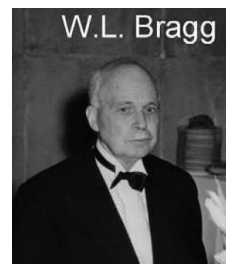
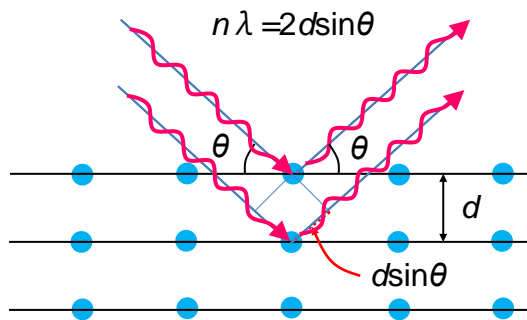
E. レーザーと回折格子で干渉縞を見ましょう

X線と物質の相互作用



7

ブラッグの法則



結晶学の60年より

1912年 ラウエによる回折理論

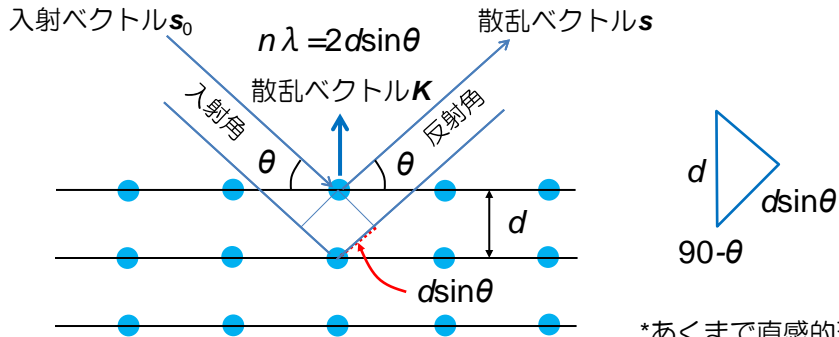
1913年 ブラッグ親子によるNaClの構造決定 1915年ノーベル賞

ブラッグの推測

結晶格子が乗っている平面によって入射ビームが
反射されたときの挙動と同じと考えた

8

ブラッグの法則



*あくまで直感的理解
強度解析には使えず

ブラッグの法則

行路差が波長の整数倍のとき位相が揃って強めあう

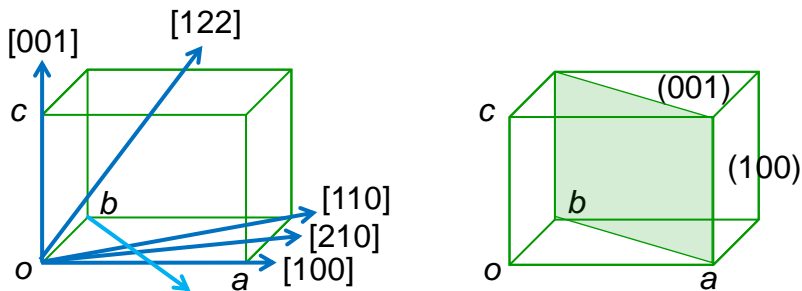
→回折がおき強度が観測される

*入射角と反射角の等しい対称反射である必要がある

非対称のときは面の数を増やしたときに位相が揃わない

9

方向指数とミラー指数



方向指数：格子点列に沿った方向 $[pqr]$ 表す

ミラー指数：格子点を等間隔で平行な面の組にまとめたもの

(面)

(hkl) 面は a, b, c 軸上の $a/h, b/k, c/l$ を通る面

原点への垂線は面間隔 d_{hkl} を表す

Q. 水色矢印の方向指数と緑色面のミラー指数は?

10

実格子空間と逆格子空間

実格子空間($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$)

$$\mathbf{r} = p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c}$$

実際は連続的な
電子密度 $\rho(\mathbf{r})$



逆格子空間($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$)

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

離散的格子点

(逆)フーリエ変換
で結ばれる

逆格子の定義

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

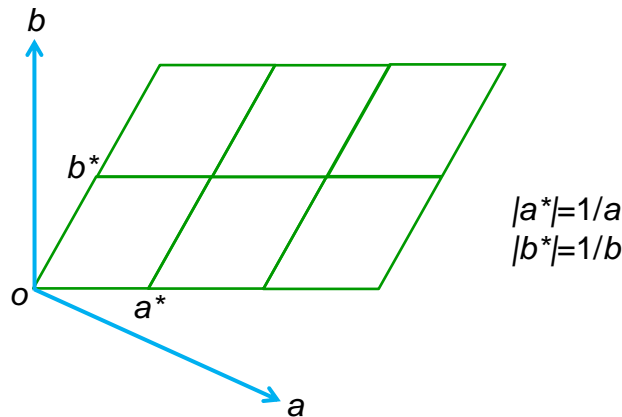
$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0, \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1, \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0$$

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

$$\mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c})/V, \mathbf{b}^* = (\mathbf{c} \times \mathbf{a})/V, \mathbf{c}^* = (\mathbf{a} \times \mathbf{b})/V$$

11

実格子と逆格子



重要な性質

逆格子ベクトル $\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ は、
格子面(hkl)に垂直で面間隔 d_{hkl} の逆数に等しい
また、 $|\mathbf{K}| = 1/d_{hkl}$ から $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$ が導かれる

12

面間隔と指数の関係

回折実験でもっとも良く使う式は、面間隔 d_{hkl} と逆格子間隔との関係である

$$d_{hkl}^* = 1/d_{hkl} = 2\sin\theta/\lambda = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2hka^*b^*\cos\gamma^*)^{1/2}$$

$$a^* = bc\sin\alpha/V, \quad b^* = ca\sin\beta/V, \quad c^* = ab\sin\gamma/V$$

$$\cos\alpha^* = (\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)/\sin\beta\sin\gamma \quad \beta, \gamma \text{も同様}$$

無機物に多い直交軸のとき

$$a^* = 1/a, \quad b^* = 1/b, \quad c^* = 1/c, \quad \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$$

13

結晶構造因子

原子構造因子：原子1個の散乱を積分したもの

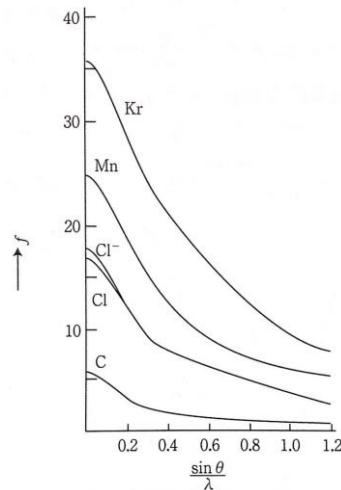
$$f(\mathbf{K}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) dv$$

$f(0)$ = 原子番号となる

近似式はInternational Tables Cに与えられている

実際の f は異常分散の補正が必要

$$f(\sin\theta/\lambda) = f(\sin\theta/\lambda) + f' + if''$$



14

結晶構造因子

結晶構造因子：
原子構造因子を単位胞内全ての原子分足し合わせる

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{K}) \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) dv \quad \mathbf{r}_j \text{は} j \text{番目の原子座標}$$

オイラーの定理 $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}) = hx_j + ky_j + lz_j$$

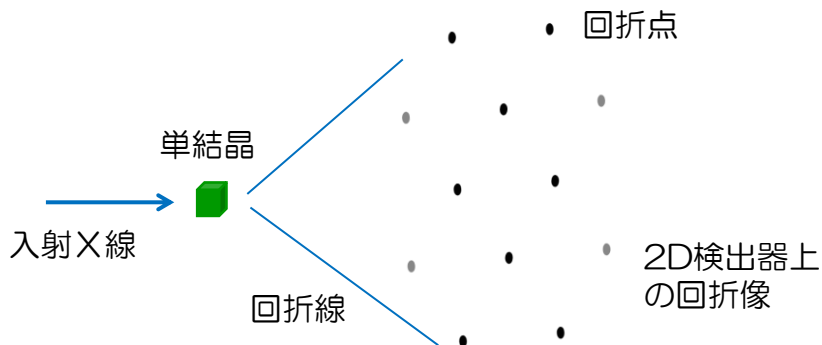
なのである指数の構造因子 $F(hkl)$ は、足し算で計算できる
また、この式はフーリエ変換の式なので

$$\rho(\mathbf{r}) = 1/V \int_{V_K} F(\mathbf{K}) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) dv_K \quad \text{キーワード}$$

実空間の電子密度と逆空間の回折強度は表裏の関係にある

15

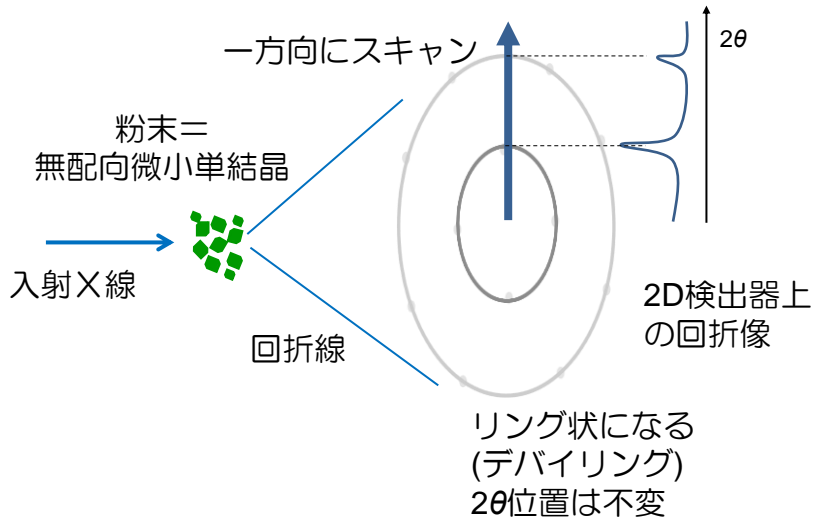
単結晶と粉末X線



回折強度を示す粉末の1粒1粒は単結晶である

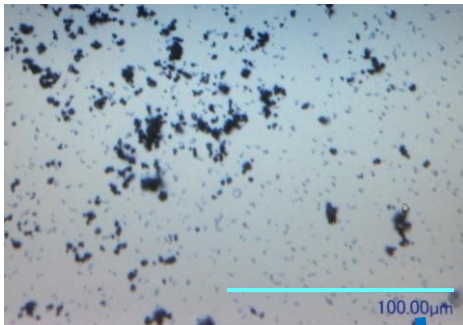
16

単結晶と粉末X線



17

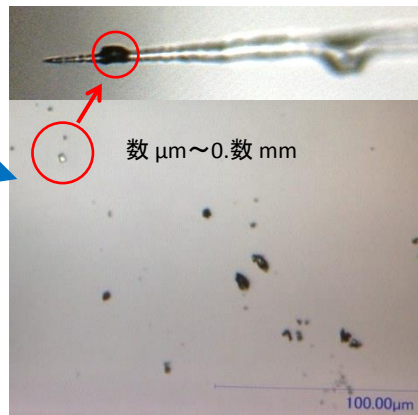
単結晶構造解析



まず良質の単結晶を選ぶ

解析の成功を握る**重要過程!**

端がシャープで面がフラットなものを100個位の中から10個ほど選び出す。再合成もある。



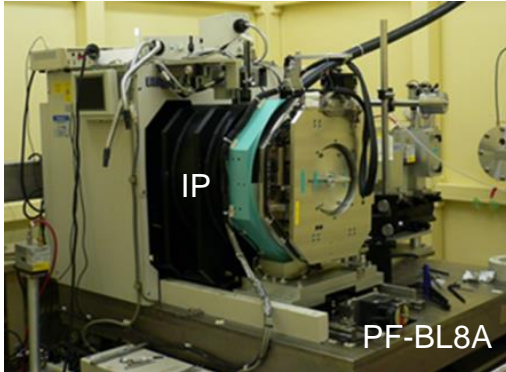
18



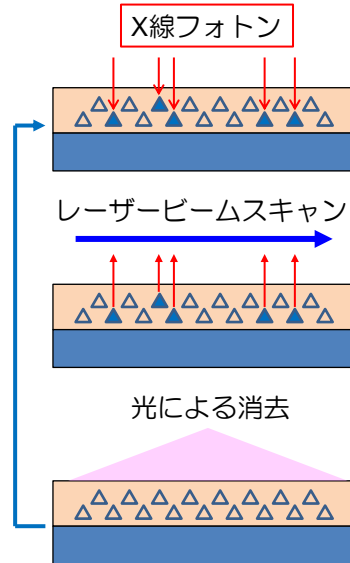
単結晶構造解析

X線振動写真を撮る

結晶を3~10度の範囲で振動させ回折像を撮影(X線は単色化されており静止のままでは回折条件を満たすものが少ない)



IP(イメージングプレート)
EuドーパBaFBr輝尽性蛍光体粉末を
有機フィルム上に塗布したプレート



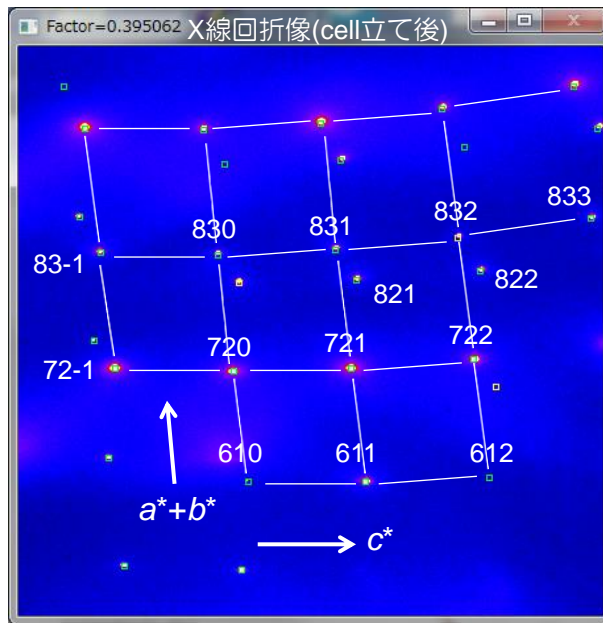
他シンチレーション、SSD、APD
CCD、CMOSハイブリッドなど

単結晶構造解析

Cell立て

15~30枚撮影して
cell立てをする

cell立て:
全く情報がない状態
から格子定数と
結晶方位を決定する



消滅則と空間群の決定

h	k	l	I	σ
0	0	1	-0.36	1.00
0	0	2	59.84	1.43
2	0	0	3.08	0.11
1	1	0	2.24	0.04
-2	0	1	-0.28	0.00
-1	1	1	0.26	0.01
2	0	1	-0.03	0.00
0	0	3	-0.02	0.00
-2	0	2	8.03	0.14
-1	1	2	7.10	0.08
1	1	2	8.07	0.09
2	0	2	5.78	0.10
-2	0	3	-0.31	0.00
0	0	4	12.52	0.23
2	0	3	-0.23	0.00

回折強度データ

10-30枚の振動写真データ上の
回折点を積分し数値データとしてまとめる

よく見ると強度がほぼゼロの指数がある

hkl: $h+k =$ 奇数がほぼゼロ (ここにはない)

h0l: $l =$ 奇数がほぼゼロ

*マイナスは系統誤差

→ **消滅則**

これらの観測強度と構造モデル上の
原子位置を最小二乗法で最適化するのが
結晶構造解析(結晶と解く)

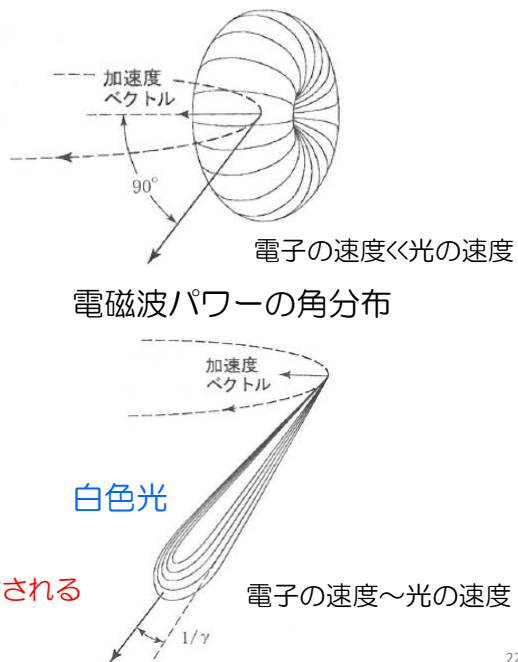
21

放射光X線の特徴

1. 高輝度
2. 高分解能
3. パルス光
4. 波長可変
5. 偏光

キーワード1:

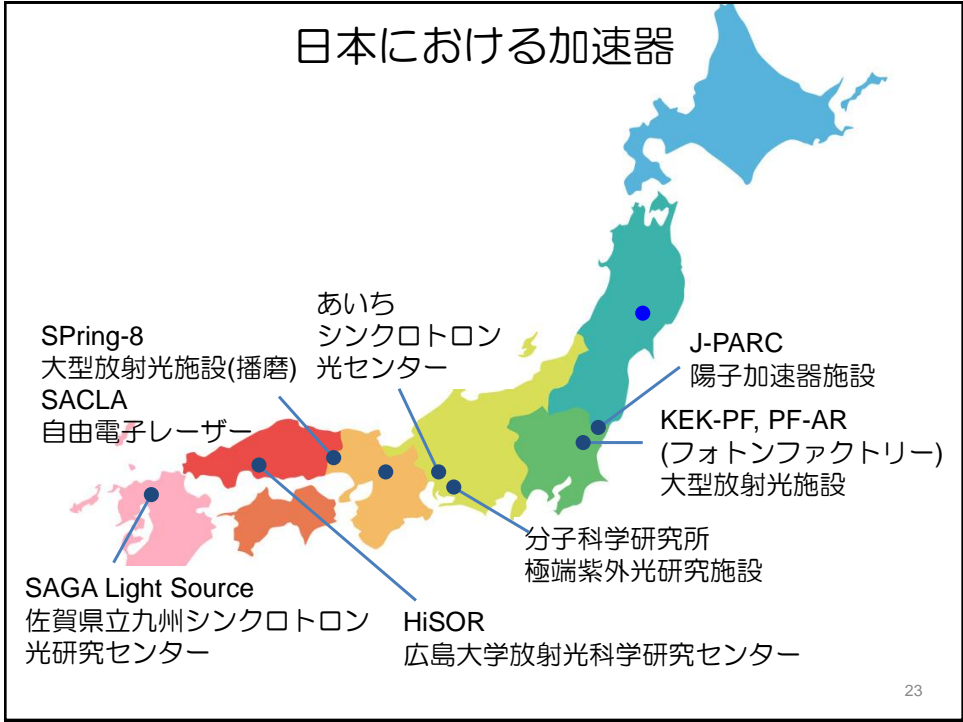
円運動する電子から光が放射される



X線散乱と放射光科学

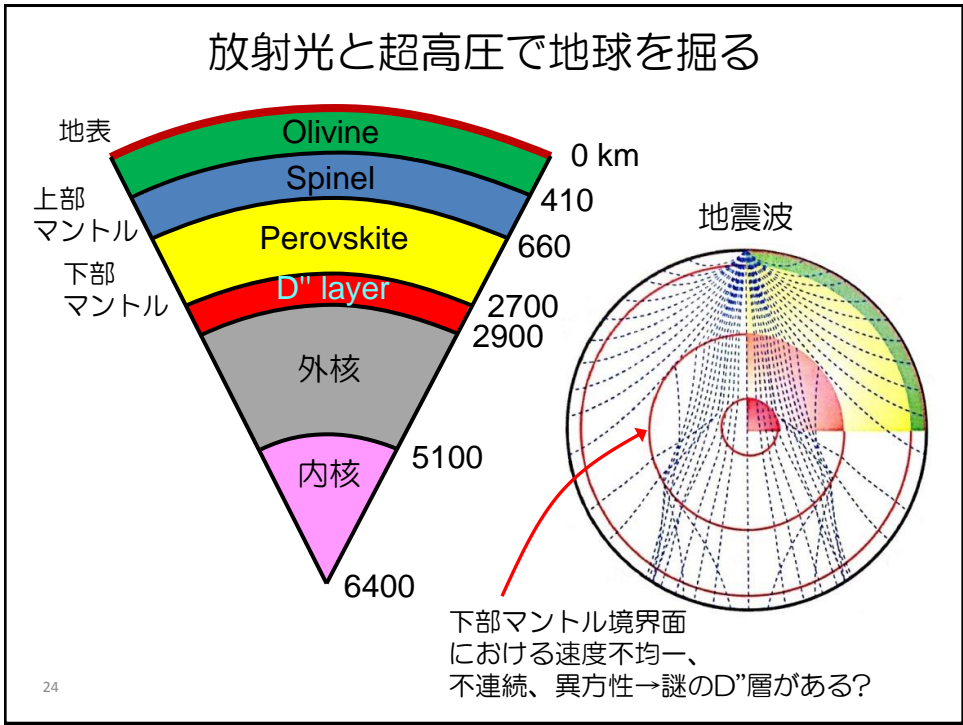
22

日本における加速器

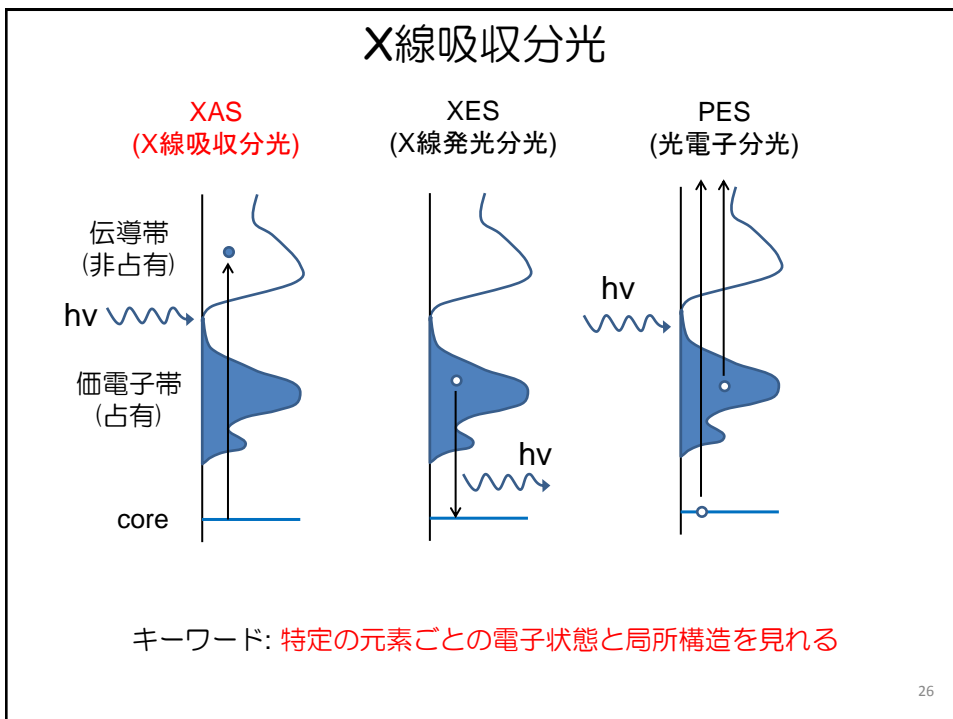
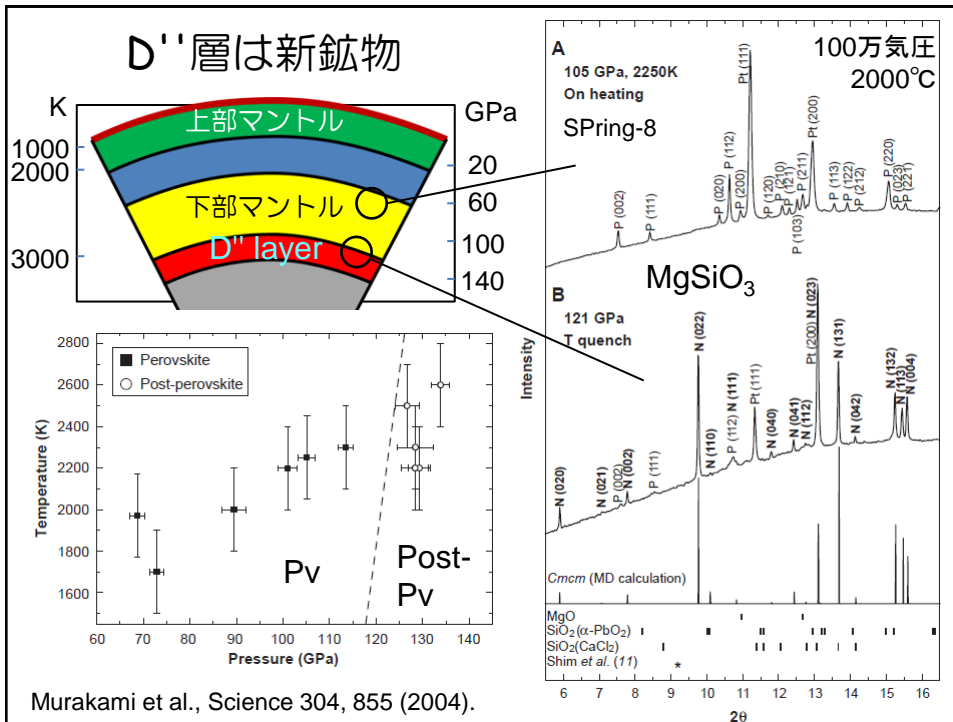


23

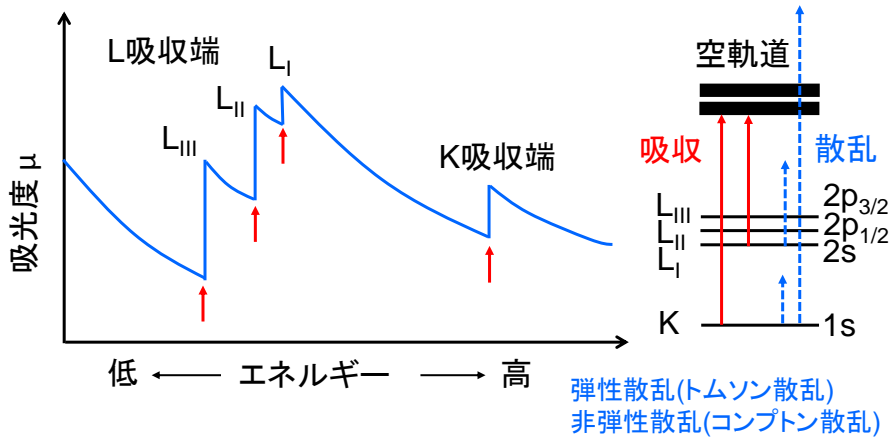
放射光と超高压で地球を掘る



24



X線吸収端における吸光度変化



27

X線吸収端

	K端/eV	L端/eV	
C	283		} 軟X線領域 (Soft-Xray) *大気中で測定できない
Mg	1306		
Al	1559		
Si	1838		
Cl	2822		
Ca	4038		} 硬X線領域 (Hard-Xray) *大気中で測定できる
Fe	7112		
As	11868		
I	33169	4557	
Cs	35959	5011	
La	38925	5483	
U	115603	17167	

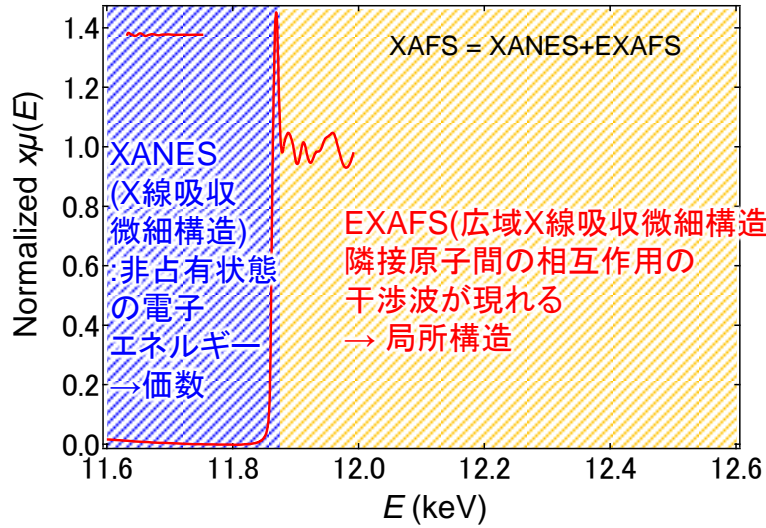
$\lambda (\text{\AA}) = 12.4/E (\text{keV})$

エネルギーが高い=硬い
エネルギーが低い=軟らかい

28

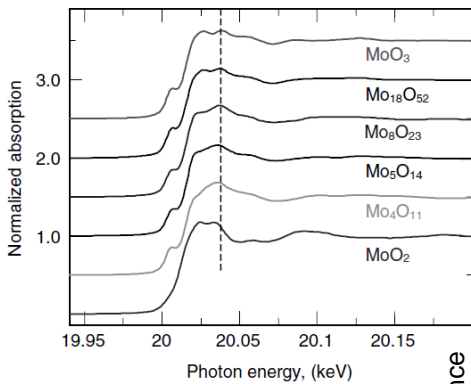
X線吸収スペクトルとエネルギー領域

吸収原子：As (K-edge)



29

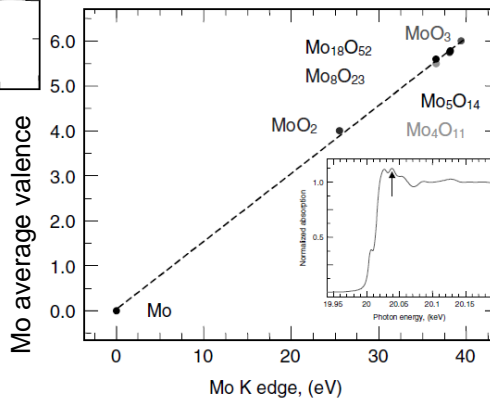
XAFS二大特典 (価数)



Moの価数と吸収端のエネルギーが1:1対応している

Mo K端のXANES

Oは必ず2価でMoの形式価数を計算

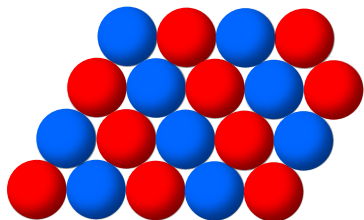


30

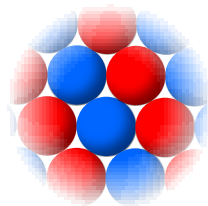
Ressler, J. Cat. 210, 67 (2002)

XAFS二大特典 (局所構造)

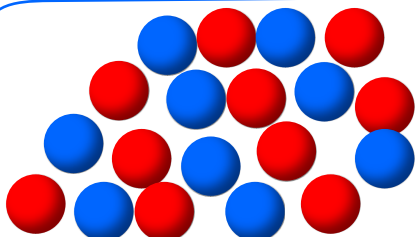
X線結晶構造解析=
平均構造を見る



EXAFS=
局所構造を見る



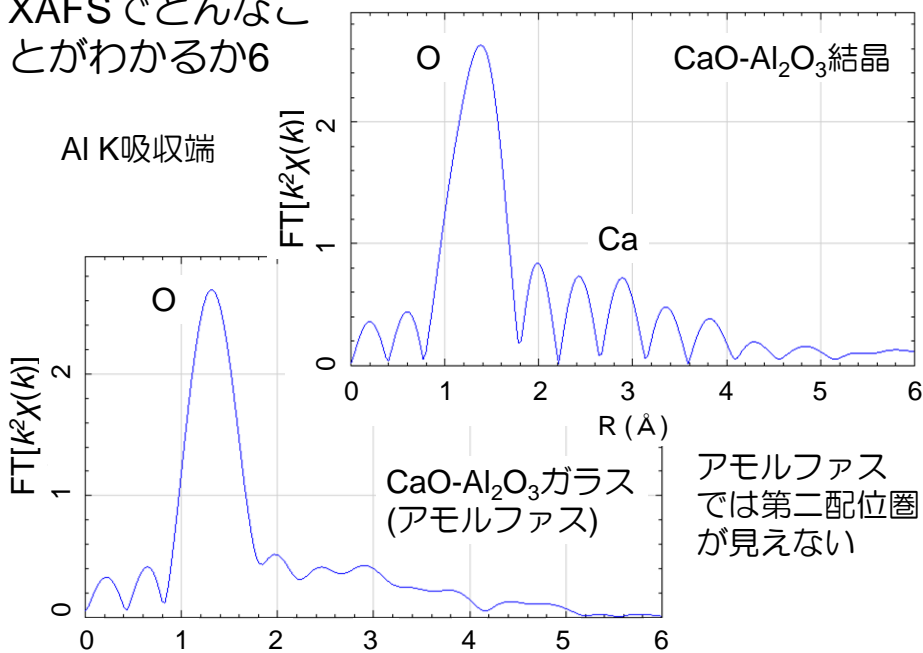
中心から2-3原子範囲
のみを見る(平均構造では観測
できない乱れも見える)



アモルファスや液体構造も見れる

31

XAFSでどんなこ
とがわかるか6

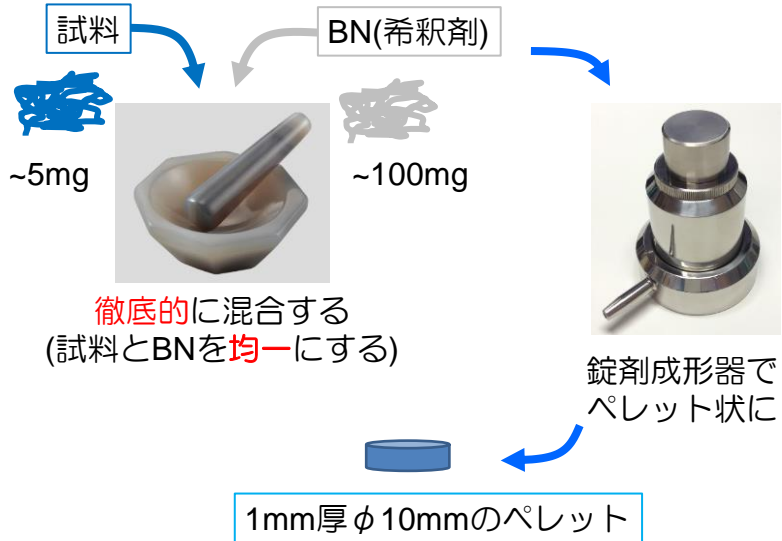


キーワード: アモルファスでも構造がわかる

32

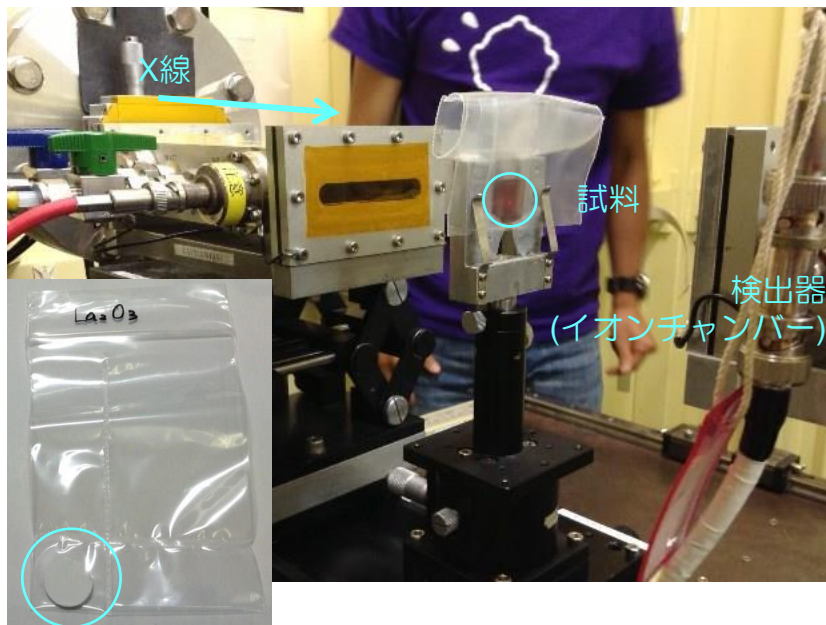
透過法の測定

XAFSで最も一般的な試料ペレットの作成

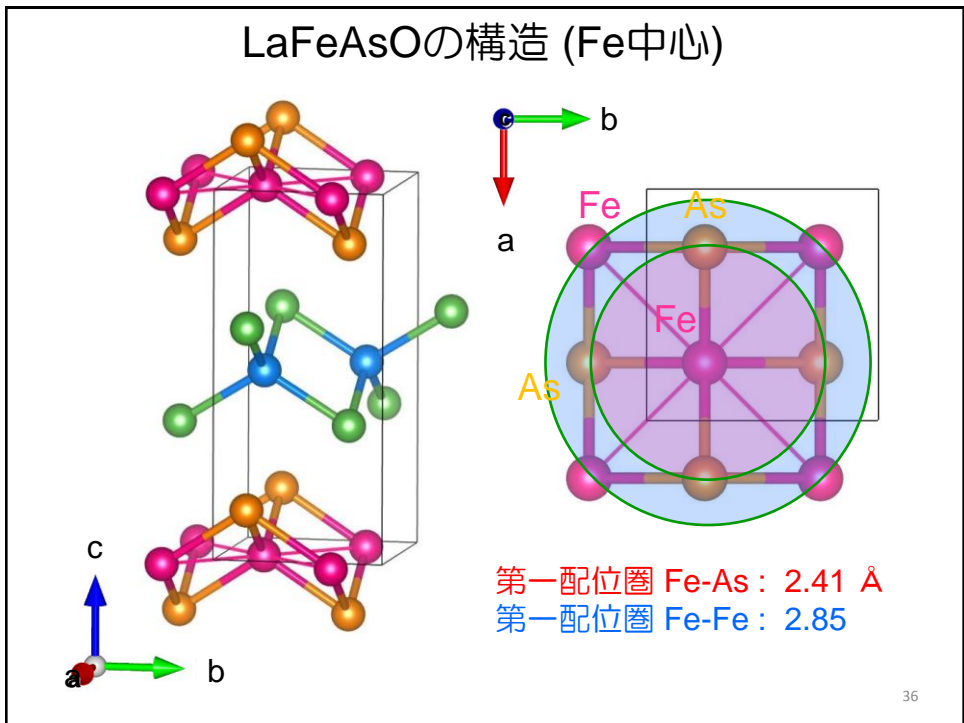
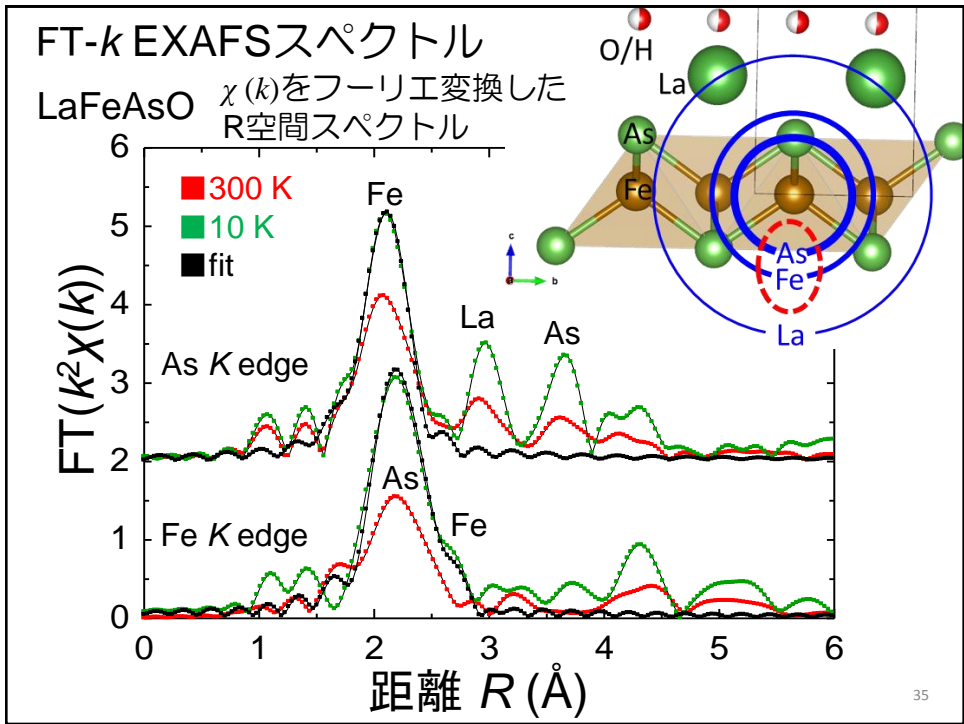


33

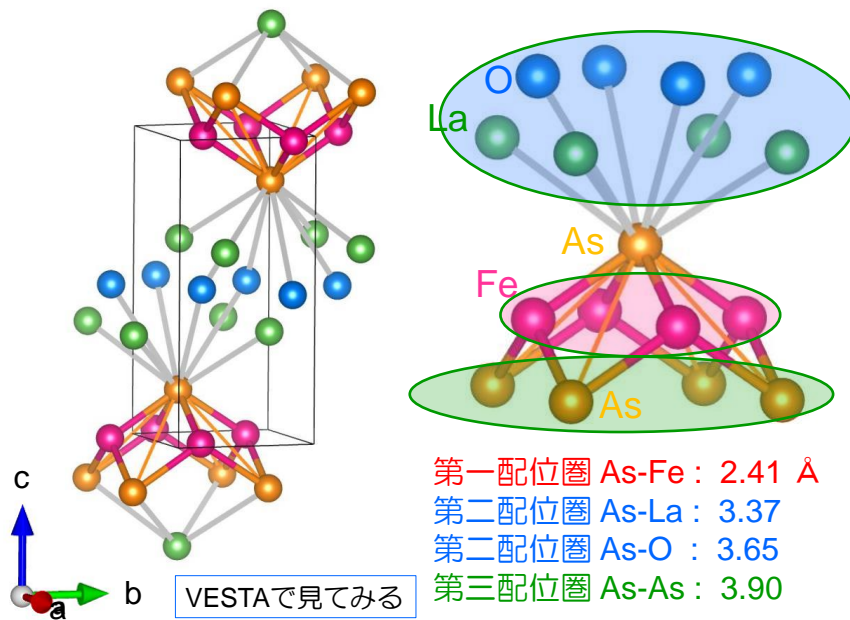
透過法の測定



34



LaFeAsOの構造 (As中心)



37

中性子とは

α -TbFe₂D₁₀

結晶構造
アモルファス構造

水素の観察
同位体の観察

構造
電荷 0
(原子核と相互作用)

磁性
スピン1/2
(磁気モーメントと相互作用)

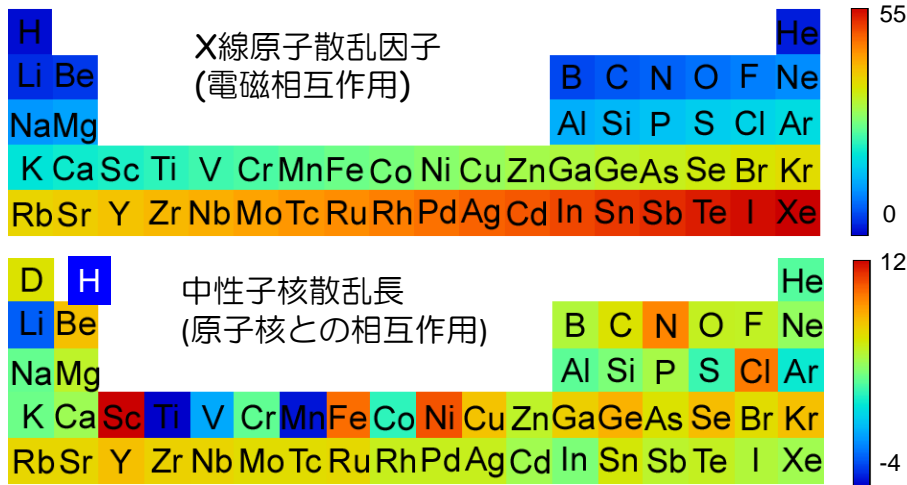
運動
質量1u
2 Å ~ 293 K

スピン配列
磁気励起

フォノン
トンネル運動

38

X線と中性子



相補的利用で物質の本質を探る

39

運動状態の測定

中性子非弾性散乱/準弾性散乱

中性子のエネルギーと波長の関係

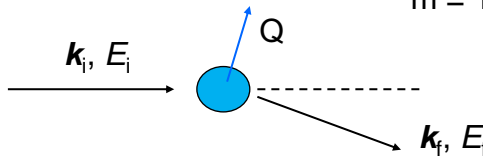
$$\lambda = h/mv$$

$$E = mv^2/2$$

$$k = 2\pi/\lambda$$

E (meV)	0.1	1	10	100
λ (Å)	4.6	1.4	0.46	0.14
k (Å ⁻¹)	0.22	0.69	2.2	6.9

$$m = 1.7 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$



エネルギー遷移: $\hbar\omega = E_i - E_f$

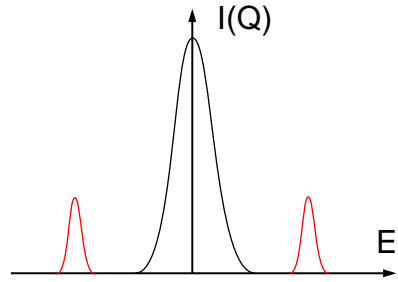
運動量遷移: $Q = k_i - k_f$

散乱前後の中性子の速さを測定して
原子分子の運動状態を観察する

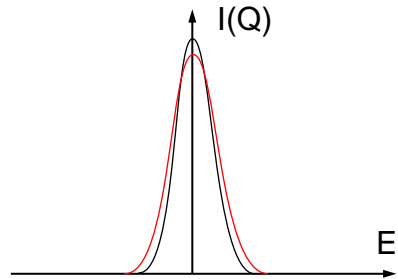
40

運動状態の測定

非弾性散乱は
励起を見る

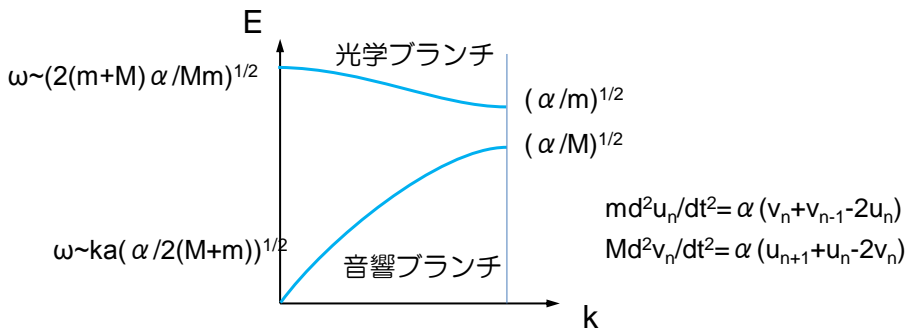
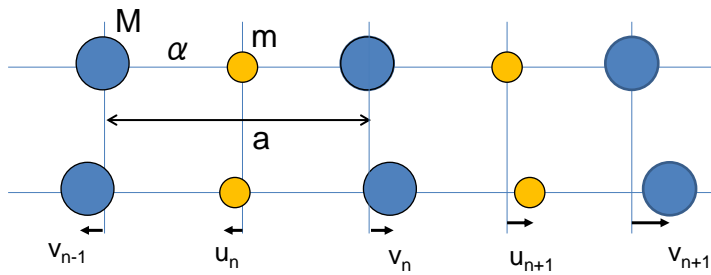


準弾性散乱は
緩和を見る



41

フォノン分散

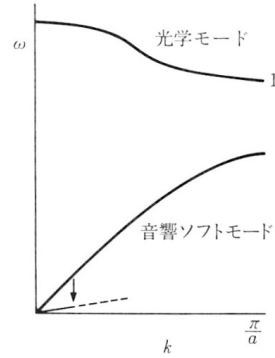
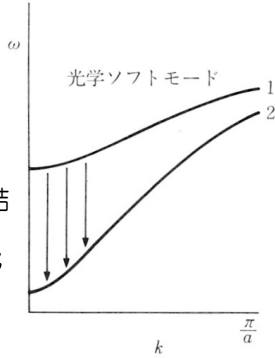
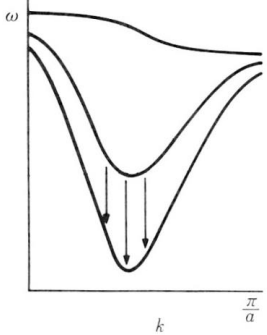


42

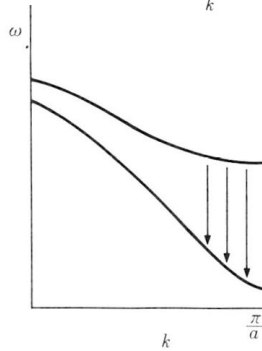
相転移でのフォノン分散の変化

強誘電相転移
 Γ 点における
 光学フォノンの凍結

インコメンシュレート相転移
 BZ一般点における
 ソフトフォノンの凍結



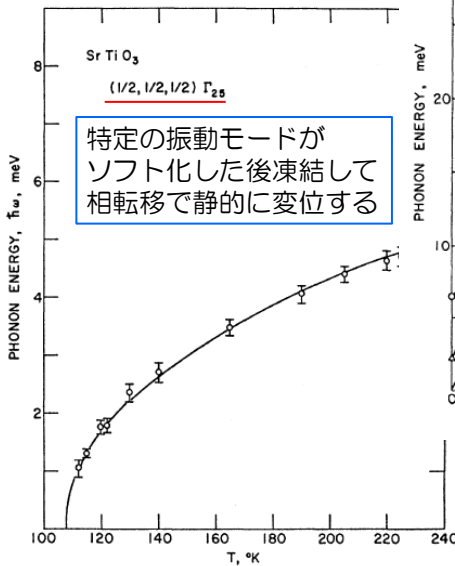
強弾性相転移
 Γ 点における
 音響フォノンの凍結



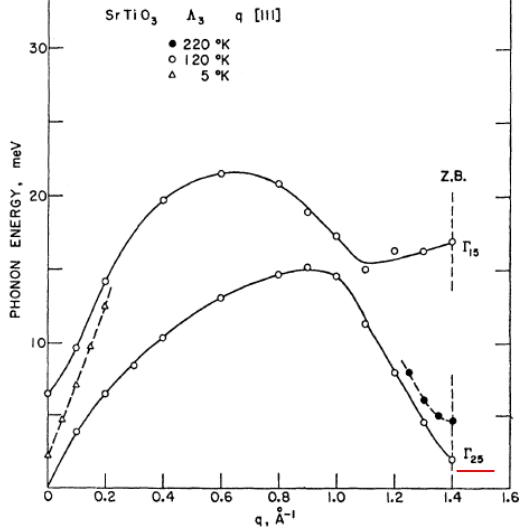
ゾーン境界相転移
 ゾーン境界における
 ソフトフォノンの凍結

運動状態の測定

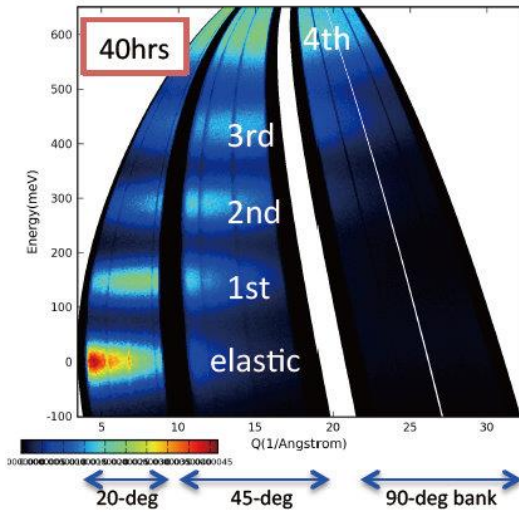
SrTiO₃は105Kで
 量子常誘電転移を起こす



q/[111]でのフォノン分枝の温度変化



水素の振動状態の測定



J-PARC NOVA での
TiH₂の非弾性散乱強度
(E_i = 723 meV)

軽水素の散乱断面積

$$\bar{\sigma}_{\text{incoh}} = 82 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$\bar{\sigma}_{\text{coh}} = 1.8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

重水素

$$\bar{\sigma}_{\text{incoh}} = 2.0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$\bar{\sigma}_{\text{coh}} = 5.6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

水素の大きな非干渉性散乱を用いて
格子間水素の局所振動状態を見ることが出来る

構造因子を計算する

$P4_2/mnm$ No. 136

TiO₂

Ti1	0.000	0.000	0.000
Ti2	0.500	0.500	0.500

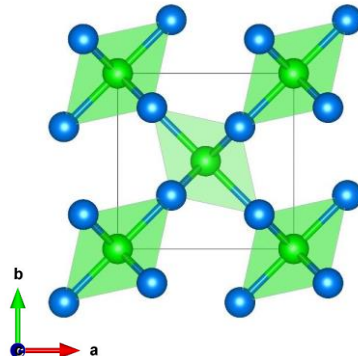
2 a m . mm 0,0,0 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

O1	0.305	0.305	0.000
O2	0.695	0.695	0.000
O3	0.195	0.805	0.500
O4	0.805	0.195	0.500

4 f m . 2m x,x,0 $\bar{x}, \bar{x}, 0$
 $\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

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

ある指数に対し単位胞内の
全原子分のf*位相の計算を
すればよい



無機化学I 第9回小テスト

構造因子を計算する

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

E. 実際に100と110反射の強度を手計算してみましょう
強度 $I = F^* \cdot F$ 、 $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ を用います

	x	y	z
Ti1	0.000	0.000	0.00
Ti2	0.500	0.500	0.50
O1	0.305	0.305	0.00
O2	-0.305	-0.305	0.00
O3	0.195	0.805	0.50
O4	0.805	0.195	0.50