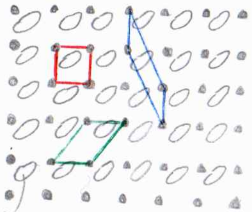
結晶構造

☆ 結晶の周期性

単位胞：並進を伴う複製で結晶全体を作れるような最小の集団

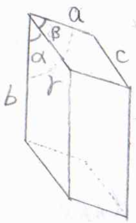
例）二次元空間格子



- 単位胞のとり方は1通りではない
- 隙間なく並べられる形である必要がある
  （円，五角形は単位胞にならない）

構成要素
（原子，分子，イオンなど）

三次元単位胞について

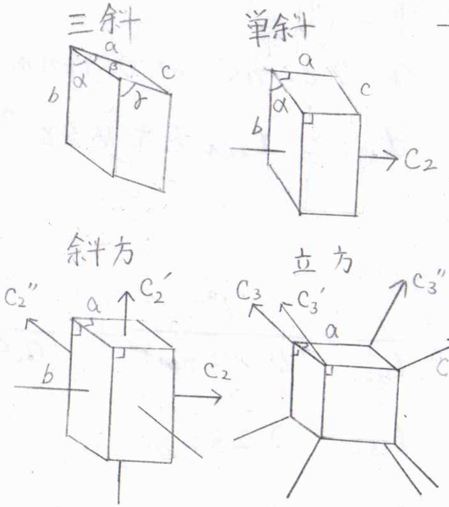


格子定数
$(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$

- 辺が最も短く，面どうしが垂直に近い平行六面体を選ぶ
- 隣接する格子点を結んでできるものを単純単位胞，面や中心に格子点を含むものを非単純単位胞と呼ぶ。

☆ 結晶系の分類

晶系	必須対称
三斜	なし
単斜	C_2 軸1本
斜方	互いに垂直な C_2 軸3本
三方(菱面)	C_3 軸1本
正方	C_4 軸1本
六方	C_6 軸1本
立方	四面体配置の C_3 軸4本

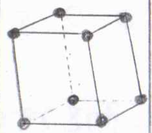
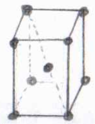
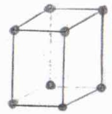
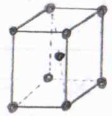
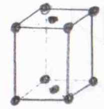
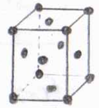
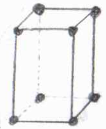
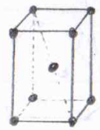
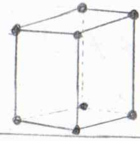
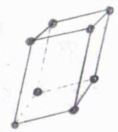
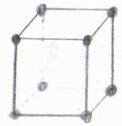
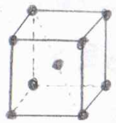
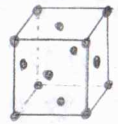


☆ ブラベ格子

三次元において異なる空間格子は14個しかない

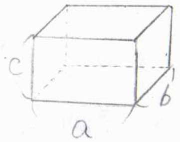
P：単純単位胞　　F：面心単位胞
I：体心単位胞　　R：菱面体単位胞
C（またはAかB）：底心単位胞

（例）
単斜 P
結晶系　単位胞

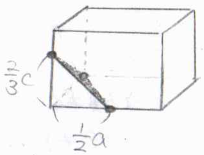
	P	I	C	F	R	
三斜						$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
単斜						$a \neq b \neq c$ $\gamma \neq \alpha = \beta = 90°$
斜方						$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
正方						$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
六方						$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$
三方または菱面体						三方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ 菱面体 $a = b = c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$
立方						$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$

ブラベ格子の単位胞の等価な格子点はすべて同じ周辺構造を持つ
↓
必ずしも格子点は原子や分子の中心と一致しなくてもよい

☆格子面



格子を通る面を表す方法を考えたい

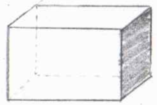


切片の結晶座標 (a', b', c')

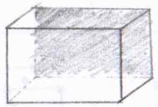
$\left(\frac{1}{2}a, 0, 0\right), (0, b, 0), \left(0, 0, \frac{2}{3}c\right)$

より簡単に $\left(\frac{1}{2}, 1, \frac{2}{3}\right)$ として、面をラベル化できる。

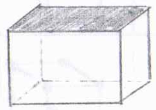
同様に、



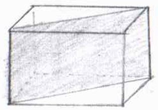
$(1, \infty, \infty)$



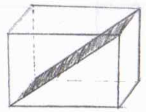
$(\infty, 1, \infty)$



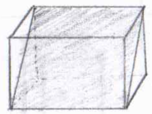
$(\infty, \infty, 1)$



$(-1, 1, \infty)$



$(-1, \infty, 1)$



$(\infty, -1, 1)$

ラベルの中の分数や無限大は、ミラー指数 (hkl) を使うことで解消できる。

ミラー指数で表記する手順

① 切片座標によるラベルについて、その逆数をとる。
その際、負の指数は、数字の上に横線を引いて表す。

② ①の結果、分数が残っている場合は、全体を整数倍して、整数の組を作る。

(例) • $(-1, 1, \infty) \xrightarrow{①} (\bar{1}\,1\,0)$

• $\left(2, -1, \frac{1}{2}\right) \xrightarrow{①} \left(\frac{1}{2}\,\bar{1}\,2\right) \xrightarrow{②} (1\,\bar{2}\,4)$

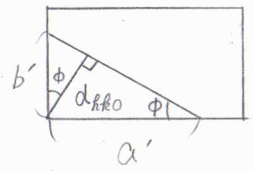
※ (h,k,l) 面は格子中の1つの面を指し、$\{hkl\}$ 面は、(hkl) 面に平行なすべての面の組を指す。

面の間隔 d_{hkl} について考える。

$$h = \frac{a}{a'}, \quad k = \frac{b}{b'}, \quad l = \frac{c}{c'} \text{ より}$$

$$a' = \frac{a}{h}, \quad b' = \frac{b}{k}, \quad c' = \frac{c}{l}$$

底面について



$$\sin\phi = \frac{d_{hk0}}{a'} = \frac{h\,d_{hk0}}{a}$$

$$\cos\phi = \frac{d_{hk0}}{b'} = \frac{k\,d_{hk0}}{b}$$

$\sin^2\phi + \cos^2\phi = 1$ より、

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

三次元に拡張すると、

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad d_{nh,nk,nl} = \frac{d_{hkl}}{n} \quad n\text{:自然数}$$

☆練習問題

$a = 0.82\,nm$, $b = 0.94\,nm$, $c = 0.75\,nm$ の斜方単位胞について

d_{132} と d_{264} を求めると？

答え

$$\frac{1}{d_{132}^2} = \frac{1^2}{(0.82\,nm)^2} + \frac{3^2}{(0.94\,nm)^2} + \frac{2^2}{(0.75\,nm)^2} = 19\,nm^{-2}$$

$$d_{132} = 0.23\,nm, \quad d_{264} = \frac{d_{132}}{2} = 0.12\,nm$$