

1 目的

結晶は外部だけでなく内部構造も規則的であることを実験的に証明したのが、X線回析法を用いた結晶構造解析である。今回は粉末資料の回析 X 線データを元に、結晶の格子定数・格子型を決定し、また未知資料の同定分析を行う。

2 原理

2.1 格子と単位胞

空間格子は、イオンや分子といった集合体である非対称単位がどのように並んでいるかを表し、結晶を識別するための手がかりとなる。結晶の基本構成である単位胞には結晶中の原子(分子)が持つ対称性に従ったものを選ぶのが一般的である。単位胞の持つ回転対称要素により 7 つの結晶系に分類され、三次元では異なる型の単位胞が 14 種あり、これをブラベ格子とよぶ。空間格子には頂点のみ格子点のある単純格子、そのほかにも格子点がある複合格子がある。

表 1. 7 つの結晶系

晶系	単位胞の形状
三斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
単斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
斜方晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
三方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$
正方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma$
六方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
立方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

表 2. 格子型

格子型	略号	特徴
単純格子	P	頂点にのみ格子点
体心格子	I	単位胞の中心にも格子点
面心格子	F	単位胞の各面の中央にも格子点
底心格子	A,B,C	二つの相対する面の中央にも格子点

2.2 ミラー指数と面間隔

全ての格子点は、互いに平行で等間隔の平面群の上に乗せることができる。格子点を結んだ面は、格子点とよばれる。原点に近い格子面が結晶軸をそれぞれ a/h , b/k , c/l の位置で切る時、この格子面群を (hkl) で表し、ミラー定数という。これらの面の間隔を面間隔とよび d_{hkl} で表す。また、 h, k, l は互いに素である整数。一般の単位胞について面間隔を表すには、かなり複雑な式が必要だが、単位胞の各軸が直交している場合や、格子の形状に特徴があれば簡単な式で表すことができる。

表 3. 単位胞の面間隔

晶系	式
立方晶系	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
正方晶系	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
斜方晶系	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
三方晶系 (菱面体晶系)	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$
六方晶系	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
単斜晶系	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$

2.3 X 線

X 線は、波長が $0.01 \sim 100 \text{ \AA}$ の紫外線よりも短い波長をもつ電磁波で、電場と磁場が時間的かつ空間的に変化するこでつくられる。波長 $\lambda \text{ \AA}$ による X 線のもつエネルギー E は、

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

で与えられる。可視光に比べ波長が数千分の一であるため、エネルギーは数千倍にもなる。そのため X 線照射された物質は非常に不安定になり、人体にも悪影響をもたらす。X 線発生装置に用いられる X 線管球では、電流を流したフィラメントから発生する熱原子を高電圧で加速し、金属製のターゲットに衝突させる。電子のほとんどはターゲットに当たると、持っているエネルギーを熱として放出する。しかし、数%の電子は電磁波(X 線)としてそのエネルギーを放出する。

2.4 ブラッグの法則

ミラー指数(hkl)をもつ面間隔 d の格子面群に X 線が入射角 θ で入射すると反射 X 線は面に対して θ の角度、入射 X 線に対して 2θ の角度の方向に、かつ入射面内で反射される。格子面は間隔 d で平行に重なっているため、第一面と第二面からの反射 X 線の光路差は $2d\sin\theta$ となり、この光路差が入射線の波長の整数倍のとき、各面からの反射 X 線の位相は一致し、互いに強め合う。これを Bragg の法則といい、次の式で表される。

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

ここで n は反射字数を表しているが、(hkl)面の n 次の回折線という代わりに面間隔が d/n である面(nh, nk, nl)に対する 1 次の回折($n = 1$)として扱う。これは X 線回折で用いることができる。また、以下の関係式が成り立つ。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} \quad \dots(*)$$

3 実験操作

3.1 使用器具

- | | |
|-------|-----------|
| ・ 乳鉢 | ・ 乳棒 |
| ・ 薬さじ | ・ 薬包紙 |
| ・ 試料板 | ・ X 線回折装置 |

3.2 試薬

- | | |
|----------|-------|
| ・ NaCl | ・ MgO |
| ・ 未知試料 A | |

3.3 手順

- ①試料を薬さじで山盛り 1 杯ほど乳鉢にとり、乳棒で細かい粉末にした。この間に送水装置、X 線回折装置、PC の順に電源を入れマニュアル通りに測定の準備を行った。
- ②ガラス製試料板の枠内に隅々までいっばいに試料を入れた。使用していない試料板の平面側を用いて軽く押しながらすり合わせるようにし、余分な粉末を取り除き平らにした。試料板の周りを綺麗に拭き取り、X 線回折装置の中にセットした。

③測定条件を次のように設定し、測定を行った。

NaCl, MgO：開始角度 20°、終了角度 145°、スキャン速度 2°/min

未知試料 A：開始角度 10°、終了角度 90°、スキャン速度 2°/min

それぞれ測定後はよく水で洗い、水気を拭き取ってから次の測定を行った。

4 実験結果

X 線回析による測定結果から各物質の解析を行った。予習課題および測定結果のスペクトルはレポート最後尾に添付した。

なお計算にあたり、Cu を対陰極とする X 線管球から発生する特性 X 線の波長は、表 4 のとおりだ。 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ による回折ピークが分離できないような低角度(70°以下)の回折のピークについては $\lambda(K\alpha_1)$ と $\lambda(K\alpha_2)$ の加重平均の波長 $\lambda(K\bar{\alpha})$ を用いた。加重平均は、

$$\lambda(K\bar{\alpha}) = \frac{\lambda(K\alpha_1) \times I_1 + \lambda(K\alpha_2) \times I_2}{I_1 + I_2}$$

で求めることができる。

表 4. X 線管球から発生する特性 X 線波長

	波長(Å)	相対強度 I
$\lambda(K\alpha_1)$	1.540562	1.000
$\lambda(K\alpha_2)$	1.544390	0.500
$\lambda(K\beta)$	1.3922	-
$\lambda(K\bar{\alpha})$	1.541838	-

また、格子定数 a については、式(*)を変形し、

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

という式により導いた。

4.1 NaCl の測定結果

NaCl の測定直後、試料板にのっていた NaCl で X 線に当たったと思われる部分が黒く変色していた。時間が経つと、青っぽい色に変わっていた。

測定結果は以下の表にまとめた。なお、No.3 はゴミが検出されてしまった。

表 5. NaCl の測定結果

No.	2θ	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_s}$	m_i	M_i	a	hkl	λ
1	27.39	0.23675	0.05605	0.750	2.998	3	5.640	111	$K\bar{\alpha}$
2	28.60	0.24700	0.06101	0.816	3.263	-	-	-	$K\beta$
3	30.70	0.26471	-	-	-	-	-	-	-
4	31.74	0.27346	0.07478	1.000	4.000	4	5.638	002	$K\bar{\alpha}$
5	40.91	0.34946	0.12212	1.633	6.533	-	-	-	$K\beta$
6	45.45	0.38631	0.14923	1.996	7.983	8	5.644	022	$K\bar{\alpha}$
7	53.87	0.45298	0.20519	2.744	10.976	11	5.645	113	$K\bar{\alpha}$
8	56.47	0.47309	0.22381	2.993	11.972	12	5.645	222	$K\bar{\alpha}$
9	66.20	0.54610	0.29823	3.988	15.953	16	5.642	004	$K\alpha_1$
10	73.17	0.59601	0.35523	4.751	19.002	19	5.638	133	$K\bar{\alpha}$
11	75.26	0.61056	0.37278	4.985	19.941	20	5.642	024	$K\alpha_1$
12	83.95	0.66881	0.44730	5.982	23.927	24	5.642	224	$K\alpha_1$
13	90.38	0.70945	0.50332	6.731	26.923	27	5.646	115,333	$K\bar{\alpha}$
14	101.11	0.77223	0.59635	7.975	31.900	32	5.643	044	$K\alpha_1$
15	101.49	0.77433	0.59959	8.018	32.073	32	5.641	044	$K\alpha_2$
16	107.76	0.80778	0.65252	8.726	34.904	35	5.646	135	$K\bar{\alpha}$
17	110.00	0.81915	0.67101	8.973	35.893	36	5.642	006,244	$K\alpha_1$
18	110.40	0.82115	0.67429	9.017	36.069	36	5.642	006,244	$K\alpha_2$
19	119.41	0.86344	0.74553	9.970	39.880	40	5.642	026	$K\alpha_1$
20	119.90	0.86559	0.74924	10.020	40.078	40	5.642	026	$K\alpha_2$
21	127.11	0.89536	0.80167	10.721	42.883	43	5.646	335	$K\bar{\alpha}$
22	129.81	0.90561	0.82012	10.967	43.870	44	5.642	226	$K\alpha_1$
23	130.45	0.90796	0.82439	11.025	44.098	44	5.641	226	$K\alpha_2$
							a の平均値	5.6425	標準偏差 0.0023

4.2 MgO の測定結果

MgO の測定後、試料板にのっていた MgO は NaCl のような変色は全く見られなかった。測定結果を以下の表にまとめた。なお、No.1、No.2、No.3、No.5、No.7 はゴミが検出された。

表 6. MgO の測定結果

No.	2θ	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_s}$	m_i	M_i	a	hkl	λ
1	21.17	0.18369	-	-	-	-	-	-	-
2	30.75	0.26514	-	-	-	-	-	-	-
3	33.20	0.28569	-	-	-	-	-	-	-
4	36.89	0.31639	0.10011	0.750	3.001	3	4.220	111	$K\bar{\alpha}$
5	38.06	0.32606	-	-	-	-	-	-	-
6	42.85	0.36528	0.13343	1.000	4.000	4	4.221	002	$K\bar{\alpha}$
7	45.42	0.38607	-	-	-	-	-	-	-
8	58.70	0.49014	0.24024	1.800	7.202	-	-	-	$K\beta$
9	62.22	0.51668	0.26696	2.001	8.003	8	4.220	022	$K\bar{\alpha}$
10	74.59	0.60592	0.36714	2.752	11.006	11	4.216	113	$K\alpha_1$
11	78.53	0.63291	0.40057	3.002	12.008	12	4.216	222	$K\alpha_1$
12	78.78	0.63459	0.40270	3.018	12.072	12	4.215	222	$K\alpha_2$
13	93.94	0.73100	0.53436	4.005	16.019	16	4.215	004	$K\alpha_1$
14	94.24	0.73278	0.53697	4.024	16.097	16	4.215	004	$K\alpha_2$
15	105.61	0.79658	0.63454	4.756	19.022	19	4.215	133	$K\alpha_1$
16	105.99	0.79858	0.63773	4.779	19.118	19	4.215	133	$K\alpha_2$
17	109.64	0.81735	0.66805	5.007	20.027	20	4.215	024	$K\alpha_1$
18	110.05	0.81940	0.67142	5.032	20.128	20	4.214	024	$K\alpha_2$
19	127.18	0.89563	0.80216	6.012	24.047	24	4.213	224	$K\alpha_1$
20	127.76	0.89787	0.80618	6.042	24.168	24	4.213	224	$K\alpha_2$
21	143.64	0.95008	0.90265	6.765	27.060	27	4.213	115,333	$K\alpha_1$
22	144.52	0.95245	0.90716	6.799	27.195	27	4.213	115,333	$K\alpha_2$
a の平均値							4.2156	標準偏差 0.0025	

4.3 未知試料Aの測定結果

未知試料AをX線回析解析した結果、データベースより、酸化マグネシウム MgO(Periclase,syn)、フッ化カルシウム CaF_2 (Fluorite)、炭酸カルシウム CaCO_3 (Calcite,syn) の3つの物質が含まれていることがわかった。それぞれの物質について調べ、まとめた。

4.3.1 MgO(Periclase,syn)

融点 2800°C 、沸点 3600°C 、格子定数 $a = 4.203 \text{ \AA}$ 。

酸化マグネシウムは、自然界においてペリクレスという鉱物の形で存在しているが、極めて稀である。ペリクレスには微量の鉄やクロムも含まれている。そのため緑色をしている。結晶構造は NaCl と同じく立方晶系である。便秘薬などに用いられている。

4.3.2 CaF_2 (Fluorite)

融点 1418°C 、沸点 2533°C 、格子定数 $a = 5.46 \text{ \AA}$ 。

フッ化カルシウムは、自然界に蛍石として多く存在している。その色は無色だが、含まれる不純物によって黄色、褐色、青色など様々な色が存在する。

結晶構造は CaF_2 型という特殊なもので、カルシウムイオンが立方最密構造をつくり、その四面体空隙すべてにフッ化物イオンが入っている。

図1 CaF_2 型構造(『化学便覧 基礎編』日本化学会・編 丸善出版 PII-836)

4.3.3 CaCO_3 (Calcite,syn)

融点 825°C 。石灰岩、方解石、大理石、鍾乳石、霰石など、自然界においては様々な形で存在している。その構造は三方晶、斜方晶、六方晶がある。

炭酸カルシウムは、コンクリートをはじめとする建築材料や、鉄鋼の精製、陶器や塗料など、あらゆるところで用いられている。

5 考察

5.1 NaCl

結果より、 $a = 5.6425 \pm 0.0023 \text{ \AA}$ と導けた。文献値は $a = 5.640 \text{ \AA}$ より、若干の誤差が生じてしまい、その大きさは、文献値に対して約 0.005%であった。

5.2 MgO

結果より、 $a = 4.2156 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ と導けた。文献値は $a = 4.227 \text{ \AA}$ より、こちらも誤差が生じてしまい、その大きさは、文献値に対して約 0.2%であった。この原因として考えられるのは、酸化マグネシウムが変質していたということだ。まず、酸化マグネシウムを薬瓶から取り出したとき、固まっていた。また、X線回析の結果、酸化マグネシウムでないもののピークが多く検出されてしまっていた。これは、酸化マグネシウムの鉱物であるペリクレーンに含まれる鉄やクロムが、酸化を促進してしまったせいであると考えた。

5.3 面心格子、体心格子の消滅則 (問題(5))

5.3.1 面心格子の消滅則

格子点は (x, y, z) のほかに $(x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z)$, $(x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2})$, $(x+\frac{1}{2}, y, z+\frac{1}{2})$ にも存在する。従って構造因子を計算すると、

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_n^N f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \\ &= \sum_n^{N/2} f_n [\exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) + \exp 2\pi i \left\{ h \left(x_n + \frac{1}{2} \right) + k \left(y_n + \frac{1}{2} \right) + lz_n \right\} \\ &\quad + \exp 2\pi i \left\{ hx_n + k \left(y_n + \frac{1}{2} \right) + l \left(z_n + \frac{1}{2} \right) \right\} + \exp 2\pi i \left\{ h \left(x_n + \frac{1}{2} \right) + ky_n + l \left(z_n + \frac{1}{2} \right) \right\}] \\ &= \sum_n^{N/2} f_n [\exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \{ 1 + \exp \pi i (h+k) + \exp \pi i (k+l) + \exp \pi i (l+h) \}] \end{aligned}$$

となり、 h, k, l が偶奇混合の時消滅する。

5.3.2 体心格子の消滅則

格子点は (x, y, z) のほかに $(x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2})$ にも存在する。従って構造因子を計算すると、

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_n^N f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \\ &= \sum_n^{N/2} f_n [\exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) + \exp 2\pi i \{h(x_n + \frac{1}{2}) + k(y_n + \frac{1}{2}) + l(z_n + \frac{1}{2})\}] \\ &= \sum_n^{N/2} f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \{1 + \exp \pi i (h + k + l)\} \end{aligned}$$

となり、 $(h+k+l)$ が奇数のとき消滅する。

5.4 Ni フィルタの原理 (問題(6))

X線には単色X線と特性X線があり、結晶構造回析では $K\alpha$ 特性X線を計測する。しかし、特性X線には $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線が含まれているため、両方の回析像が同時に観測され邪魔になることが多い。そこで正しい $K\alpha$ 線回析を得るため、 $K\beta$ 線をなるべく排除する必要がある。このためにはX線のK吸収端がターゲット物質の $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線の波長の中間にあたる物質のフィルターを通さなければならない。この関係が成立する物質はターゲット金属より一つだけ小さい元素である。そのため、今回のX線回析装置においてはターゲットがCuであるため、フィルターはNiを用いている。

6 引用・参考文献

- ・『化学便覧 基礎編』 日本化学会・編 丸善出版
- ・『実験化学講座 3 基礎編 III 物理化学 下』 日本化学会・編 丸善出版
- ・『理科年表 平成 28 年』 自然科学研究機構国立天文台・編 丸善出版
- ・ペリクレーズ (Periclase)

URL : <http://1st.geocities.jp/gemhall2/gemus-pcl.htm>

- ・炭酸カルシウム博物館 株式会社カルファイン

URL : <http://www.calfine.co.jp/museum/familiar.html>