

結晶物理学 問題

問題1 以下の（ ）を埋めよ。また、下線で示した基本単位格子については、その名称をすべて書き出せ。

結晶構造は、(①) と呼ばれる (②) 種の結晶格子の格子点に、(③) と呼ばれる最小単位の原子・分子群を配置することで構成される。この (①) と呼ばれる結晶格子の中で、基本単位格子は (④) 種あり、それ以外の結晶格子は (⑤) 格子の範疇に分類される。結晶格子の中で、 $a = b = c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ のものは (⑥) と呼び、(⑦)、(⑧)、(⑨) の3種の結晶格子が存在する。この3種の結晶格子のうち基本単位格子であるものは (⑩) である。一方、 $a = b = c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ である結晶格子の①の名称は (⑪)、 $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ である結晶格子の①の名称は (⑫) である。ミラー指数 hkl である特定の面は、(⑬)、その指数を有する等価な面は (⑭) と表記する。 $h = k = l = 1$ のときの等価な面をすべて書き出すと、(⑮) となる。同様に uvw の指数である特定の線方向を (⑯)、等価な方向を (⑰) と表記する。面の位置関係は面の (⑱) で定義される。⑱の方向は、結晶系が (⑲) の場合には、面のミラー指数と同じミラー指数を有する線方向と一致するが、⑲以外の結晶系では一致しない場合が生じる。例えば、 $a = b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である (⑳) と呼ばれる結晶格子では、面指数 hkl が (21) の条件のときにのみ、面の法線方向はその面のミラー指数を有する線方向と一致するが、それ以外の場合には一致しない。

問題2 以下の問に答えよ。

- 1) 面心立方格子、体心正方格子、底心単斜格子の単位格子に含まれる格子点の格子座標をそれぞれ求めよ。
- 2) 単純六方格子 (a 軸および c 軸の格子定数がそれぞれ a および c) における (001)、(100)、(110) の面間隔を a および c を用いてそれぞれ求めよ。なお、それぞれの面指数は3指数表記で示している (面間隔を求める公式を用いても構わないが、公式を用いなくても算出することが可能である)。
- 3) 単純単斜格子を模式的に描き、その模式図中に (101)、(111)、[011] をそれぞれ記入せよ。

問題3 面心立方格子 (慣用格子定数は a) の基本単位格子となるブラベー格子の名称、および、格子定数を求めよ。また、面心立方格子における最稠密面のミラー指数、および、その最稠密面と一致する基本単位格子での面のミラー指数をそれぞれ求めよ。

問題4 面心立方構造と六方最密構造に関する以下の問いに答えよ。

- 1) 3 回回転対称を有する回転軸のミラー指数をそれぞれ求めよ (3 回回転対称とは、回転軸まわりに $360/3$ 度回転させたときに、回転する前の構造と一致する対称性である)。
- 2) 1) で求めた回転軸方向への原子面の積層 (回転軸を法線方向とする原子面の回転軸方向への積層) の仕方について簡潔に説明せよ。

問題5 稠密方向に互いに接する剛体球で構成された面心立方構造に関する下記の問いに答えよ。慣用格子定数は a とする。

- 1) 第一近接距離を a を用いて求め、その距離に配置する剛体球の数 (配位数) を求めよ。
- 2) 剛体球の半径を a を用いて求めよ。
- 3) 面心立方構造を模式的に描き、8 面体隙間、4 面体隙間位置を記入せよ。
- 4) 8 面体隙間位置に配置できる剛体球の最大半径を a を用いて求めよ。
- 5) 4 面体隙間位置に同じ剛体球を配置 (もとの面心立方構造は大きくなる) して構成される結晶構造の名称を答えよ。

問題6 以下の問いに答えよ。

- 1) CaTiO_3 はペロブスカイト型結晶構造を有している。この結晶構造のブラベー格子の名称、および、基本構造を答えよ。また、Ca および Ti 陽イオンに対する酸素イオンの配位数をそれぞれ答えよ。
- 2) CaTiO_3 と同様のペロブスカイト型結晶構造である BaTiO_3 は、代表的な強誘電体として知られている。この強誘電特性について簡潔に説明せよ (講義では触れていないが、各自調べてみてほしい)。

問題7 CsCl 構造 (格子定数は a) に関する以下の問いに答えよ。

- 1) ブラベー格子の名称、および、基本構造を答えよ。
- 2) Cs イオンに対して第二近接となるイオンの名称、配位数、および、その距離を答えよ。
- 3) Cs イオンをすべて Na イオンに置き換えると NaCl 構造となる。このとき、結晶構造におけるイオンの配位数は、 CsCl 構造と比較して増加するか、減少するか、理由とともに答えよ。

問題8 ある結晶格子の格子ベクトルを \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 、その逆格子ベクトルを \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* とする。以下の問いに答えよ。

- 1) \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} と \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* の関係式を記せ (逆格子変換の関係式)。
- 2) $(h\ k\ l)$ の逆格子ベクトル $\mathbf{g}_{\text{hkl}}^*$ を記せ。

問題 9 単純立方格子（格子定数は d ）の逆格子を考える。この逆格子の $\mathbf{a}^* - \mathbf{b}^*$ 断面を模式的に描け。ただし、描く範囲は、 $-1 \leq h, k, l \leq 1$ でよい。

問題 10 逆格子に関する以下の問いに答えよ。

- 1) 面心立方格子の格子ベクトルをそれぞれ \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} とする。この時、面心立方格子の基本単位格子における格子ベクトルを求めよ。
- 2) 1)の答えを利用して、面心立方格子の逆格子は体心立方格子となることを証明せよ。

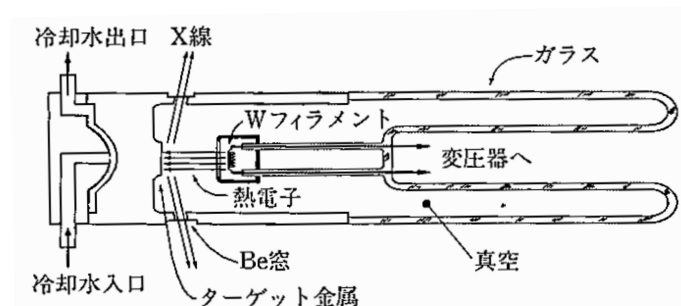
問題 11 格子定数（慣用格子定数）が a である立方晶系結晶格子における $\{h k l\}$ 面の格子面間隔 d_{hkl} は、以下の関係式で与えられる。

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

この関係式が成立することを、逆格子ベクトルを利用して証明せよ。

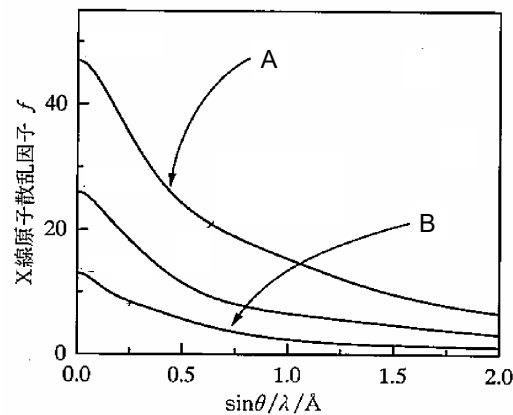
問題 12 下図は、ターゲット金属が Cu である封入型 X 線管球の断面模式図である。以下の問いに答えよ。

- 1) 図中に示した W フィラメントとターゲット金属間に印加する電圧を V とする。Cu $K\alpha$ 線を発生させるために必要な V の条件について、その理由も含めて簡潔に述べよ。
- 2) 1) の条件を満たす V を印加して発生させた $K\alpha$ 線は、 $K\alpha 1$ 線および $K\alpha 2$ 線で構成される。この理由について簡潔に説明せよ。
- 3) 1) の条件を満たす V を印加して X 線を発生させると、 $K\alpha$ 線に加えて $K\beta$ 線も発生する。粉末 X 線回折法（ $\theta - 2\theta$ 法）では、波長が大きく異なる複数の X 線を線源として用いることは好ましくない。 $K\beta$ 線を削除するための方法を答えよ（講義では触れていないが、各自調べてみてください）。
- 4) V を増加させると、発生する X 線の強度が増加する。 V を一定の値としたとき、発生させる X 線の強度をさらに増加させるためには、W フィラメントに流れる電流量を増加させればよい。この理由を簡潔に説明せよ。
- 5) 封入型 X 線管球のターゲット金属は図に示した Cu 以外にも、Fe、Mo、Cr など複数のターゲット金属が用意されている。この理由について、簡潔に説明せよ。



問題 1 3 下図は、原子散乱因子について模式的に示している。以下の問いに答えよ。

- 1) 図の横軸は、 $\sin\theta/\lambda$ の値で表記されている。この理由を簡潔に説明せよ。
- 2) 図中に示した原子 A と B の原子番号はどちらが大きいのか。理由とともに答えよ。



問題 1 4 X線源に Cu K α 線を用いた粉末 X線回折法 (θ - 2θ 法) に関する以下の問いに答えよ。

- 1) 粉末状の試料を用いる理由を簡潔に説明せよ。
- 2) 単純立方晶、単純正方晶、菱面体晶 (三方晶) の試料を計測した。このとき、それぞれの試料において得られる {001} および {111} 回折ピークのピーク分離について簡潔に説明せよ。
- 3) 2θ が大きくなるほど、回折ピークの分離性 (測定精度) は高くなる。この理由を簡潔に述べよ。
- 4) 単純立方晶について、単結晶と単結晶を粉砕して粉末状にした 2 種類の試料を準備して測定を行った。単結晶試料については、単結晶の (001) を測定面に設定した。この時それぞれの試料から得られる X線回折プロファイル (横軸を 2θ として縦軸に回折ピークの強度をプロットしている図。X線チャートとも呼ばれる) の違いについて説明せよ。

問題 1 5 結晶構造因子および消滅側に関する下記の問いに答えよ。

- 1) n 個の格子点を有する非基本単位格子の格子点に原子を配置した結晶構造を考える。この単位格子に含まれる j 番目の原子の位置ベクトルを \mathbf{r}_j 、原子の X線散乱因子を f_j 、 (hkl) の逆格子ベクトルを \mathbf{g}_{hkl}^* とするとき、この単位格子の結晶構造因子 F_{hkl} を記せ。
- 2) 体心立方構造 (慣用格子定数は a) の物質で得られる X線回折プロファイルにおいて、回折角度が最も小さい方から順に 5 つの回折ピークのミラー指数を求めよ。理由も記すこと。ただし、線源は Cu K α とする (K α 1 と K α 2 の分離は考慮しなくて良い)。
- 3) 問い 3) の物質に、異なる原子を添加して固溶体を作製した。結晶構造は変化しないとする。この固溶体で得られる回折ピークについて、角度が最も小さい回折ピークのミラー指数を、理由とともに求めよ。

問題 1 6 原子散乱因子が f である原子で構成される六方最密構造の結晶構造因子 F に関する以下の問いに答えよ。

- 1) 単位胞に含まれる原子の格子座標を記せ。
- 2) 消滅条件を求めよ。

問題 1 7 定比性化合物、不定性化合物について簡潔に説明せよ。

問題 1 8 MO 酸化物 (M は +2 価の陽イオン、O は酸素イオン) の点欠陥に関する、以下の問いに答えよ。点欠陥の表記にはクレーガー・ビンクの表記法を用いること。

- 1) M サイトに位置する M イオン
- 2) O サイトに位置する O イオン
- 3) O サイトに形成した有効電荷が 2 価の空孔
- 4) M イオンが形成するフレンケル欠陥の欠陥反応式
- 5) N_2O_3 (N は +3 価の陽イオン、O は酸素イオン) を固溶させた。固溶は置換型とする。この時の点欠陥反応式を記せ。