

結晶物理学 問題 回答例

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 ブラベー格子) と呼ばれる (② 14) 種の結晶格子の格子点に、(③ 基本構造(Basis)) 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 7、単純立方晶、単純正方晶、三方晶 (菱面体晶)、六方晶、単純立方晶、単純単斜晶、三斜晶) 種あり、それ以外の結晶格子は (⑤ 非基本単位格子) 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 立方晶系) と呼ばれることがあり、(⑦ 単純立方晶)、(⑧ 体心立方晶)、(⑨ 面心立方晶) の3種の結晶格子が含まれる。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 単純立方晶) 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 三方晶 (菱面体晶))、 $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ である結晶格子の①の名称は (⑫ 三斜晶) である。ミラー指数 hkl である特定の面は、(⑬ (hkl))、その指数を有する等価な面は (⑭ $\{hkl\}$) 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 (111) 、 $(11\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}11)$ “マイナスは数字の上に記すこと”) となる。同様に uvw の指数である特定の線方向を (⑯ $[uvw]$)、等価な方向を (⑰ $\leq uvw \geq$) と表記する。面の位置関係は面の (⑱ 法線方向) で定義される。⑱の方向は、結晶系が (⑲ 立方晶系) 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 正方晶系) と呼ばれる結晶格子では、面指数 hkl が (21 $l = 0$ 、もしくは、 $h = k = 0$) 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

1) 面心立方格子は、 000 、 $0\frac{11}{22}$ 、 $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ 、 $\frac{11}{22}0$

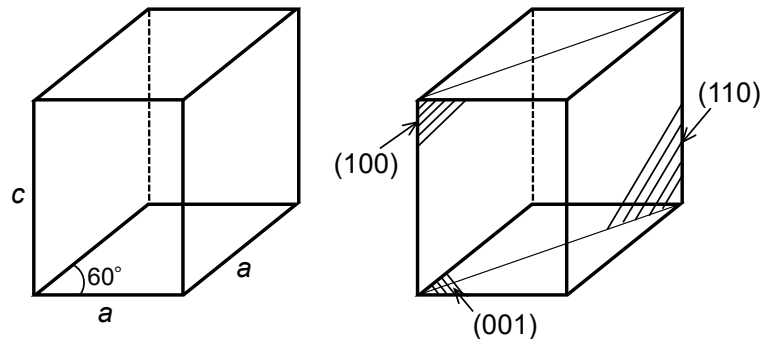
体心正方格子は、 000 、 $\frac{111}{222}$

底心単斜格子は、 000 、 $\frac{11}{22}0$

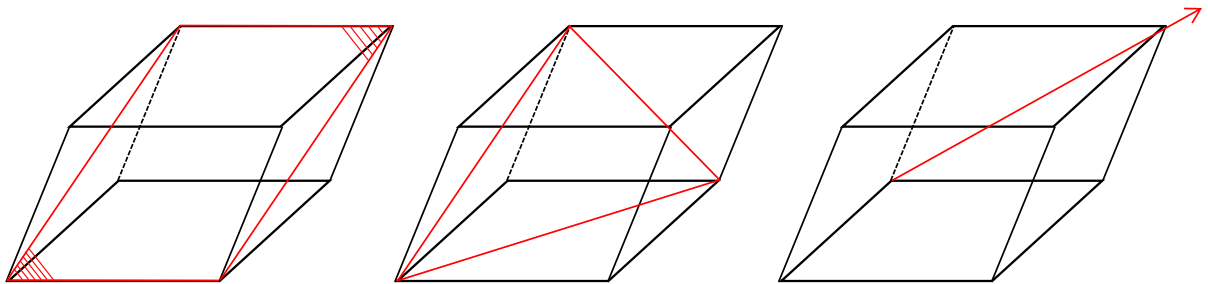
*格子座標を表記するときには、コンマを用いない

2) 単純六方格子は、次ページの左図で示す(空間)格子形状である(六角柱で描かれることが多いが、これは形状を理解しやすくするため)。(001)、(100)、(110)は次ページの右図に示す通り。この図を使うと公式を使用しなくても求めることができる。それぞれの面間隔は、(001)は c 、(100)は $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ 、(110)は $\frac{1}{2}a$

一方、面間隔を求める公式を用いても構わない。六方晶の格子面間隔を求める公式は、 $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ であるので、この公式に、(001)、(100)、(110)を代入して求める。答えは同じ。



3) 下図赤線で示した面、線方向



問題 3

教科書の図 2.13 を見よ。ブラベー格子の名称は、三方晶（菱面体晶）。格子定数は $\frac{\sqrt{3}}{2}a$

面心立方格子における最稠密面のミラー指数は{111}、基本単位格子での面のミラー指数も{111}

問題 4

1) 面心立方構造は $\langle 111 \rangle$ 、六方最密構造は $[0001]$

2) 教科書の図 2.23 を見よ。面心立方構造は 3 種類、六方最密構造は 2 種類の原子面が積層する。

問題 5

1) 原子の配置関係を表現するときにしばしば用いられ、第一近接（位置）とは最も近接する原子（位置）のこと、第一近接距離はその距離のこと。第二近接、第三近接などの用語も用いられる。特に正負の電荷を有するイオンで構成されるイオン性結晶の場合に、近接イオンの配置が重要な意味を持つことが多い（近接するイオンが形成する静電場が重要な意味を持つため）。面心立方構造での第一近接距離（面心立方構造の場合には原子はすべて同じなので、特定の原子位置を基準

として、その第一近接と表現する必要はない。正しくは、その結晶構造における配位多面体の種類が一つのみであるので) は、原点と面心位置との間の距離なので、 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$

2) 教科書の図 2.22 を見よ。 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$

3) 配布している資料を見よ。

4) $\frac{(2-\sqrt{2})}{4}a$

5) ダイヤモンド型構造

問題 6 以下の問いに答えよ。

1) ブラベー格子の名称は単純立方晶、基本構造は CaTiO_3

Ca および Ti 陽イオンに対する酸素イオンの配位数は、それぞれ、12、6






2) BaTiO_3 は室温において正方晶であるため、Ti イオンが酸素八面体の中心位置から僅かにずれた位置に配置する。酸素八面体の負電荷の中心位置と Ti イオンの正電荷の位置がずれるために、分極（自発分極）が生じる。強誘電体は、この分極の方向を外部から印加した電界や応力で変化できる物質のこと。一般に、比誘電率が高いものが多く、例えば、コンデンサー材料、圧電材料などに用いられる。

問題 7

1) ブラベー格子の名称は単純立方晶、基本構造は CaCl_2 。

2) 第二近接となるイオンは Cs イオン、配位数は 6、距離は a

3) イオン性結晶の配位数は陽イオンと陰イオンの半径比でおよそ整理される（配布した右の表を参照せよ）。陰イオン半径に対して陽イオン半径が大きくなると、配位数は増加する。Cs イオンと比較して Na イオンのイオン半径は小さいので、同じ Cl イオンに対しては配位数が低下することとなる。具体的には、Cs イオン、Na イオン、Cl イオンの半径は、それぞれ、0.17nm、0.102nm、0.181nm であるので、 $\text{Cs}/\text{Cl}=0.94$ 、 $\text{Na}/\text{Cl}=0.56$ となり、それぞれの配位数は右の表から、8 および 6 となる。

配位数	イオン半径比の範囲	配位多面体	対応する構造
12	$1 \leq \frac{r_c}{r_a}$		
8	$0.732 \leq \frac{r_c}{r_a} < 1$		CsCl
6	$0.414 \leq \frac{r_c}{r_a} < 0.732$		NaCl
4	$0.225 \leq \frac{r_c}{r_a} < 0.414$		閃亜鉛鉱
3	$0.155 \leq \frac{r_c}{r_a} < 0.225$		
2	$0 < \frac{r_c}{r_a} < 0.155$		

イオン半径比と配位数

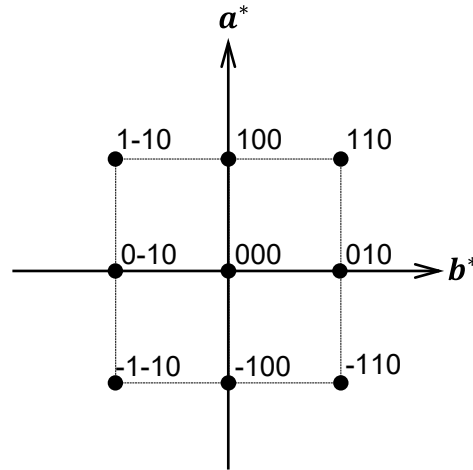
配位多面体の図の白丸は陰イオン、黒丸は陽イオンを表す。

問題 8

1) 教科書 27 頁式 3.19 を見よ（結晶学では 2π は用いられていない。教科書通り 2π を用いても構わない）。

2) $\mathbf{g}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

問題 9 下記の通り。 \mathbf{a}^* を横方向に描いても構わない。



問題 10 逆格子に関する以下の問いに答えよ。

1) 基本単位格子における格子ベクトルは、 $\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b}$ 、 $\frac{1}{2}\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c}$ 、 $\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{c}$

ただし、直交系であるので簡易的にそれぞれのベクトル成分を、 $\frac{1}{2}[110]$ 、 $\frac{1}{2}[011]$ 、 $\frac{1}{2}[101]$ と考えて良い。これらのベクトルはいずれも面心位置を示すベクトル。

2) 1)の各ベクトルを逆格子への変換式を用いて計算すると、 $\frac{1}{2}[11\bar{1}]$ 、 $\frac{1}{2}[1\bar{1}1]$ 、 $\frac{1}{2}[\bar{1}11]$ が得られる（ここでは単純に方向のみが分かればよいので、体積を無視している）。このベクトルは、体心位置を表すベクトルとなる。

問題 11

逆格子の定義に従うと、 $\{h k l\}$ の逆格子ベクトルは、 $\{h k l\}$ に垂直であり、その長さは $\{h k l\}$ の格子面間隔の逆数となる。

$\mathbf{g}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ であるので、 $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{|\mathbf{g}_{hkl}^*|^2} = \frac{1}{(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)^2}$ を計算すればよい。

問題 12

1) Cu K α 線は、CuのK殻に存在している電子をたたき出し（励起し）、その空位へL殻の電子が遷移することで生じる。そのため、K殻に存在している電子をたたき出すために必要なエネルギー以上のVを作用させなければならない（Vには閾値が存在する）。

2) L殻の電子軌道は、L_I、L_{II}、L_{III}に縮退している。遷移側を考慮すると、K殻へはL_{II}、L_{III}軌道それぞれから遷移するため。

3) K β 線を効率よく吸収する Ni 箔をフィルターとして用いて K β 線をカットする。この様なフィルターのことを β カットフィルターと呼ぶ。

4) X線管球の W フィラメントに流れる電流量を増加すると W フィラメントの温度が増加して熱電子量も増加する。そのため、ターゲットへ照射できる電子の量（電流量）が増加するため。

5) 波長が異なる X線源を利用することで、例えば、Cu K α 線では計測できない 2θ の範囲にある回折ピークを測定できるようになるなど。

問題 1 3

1) 原子散乱因子を、回折が生じる面間隔との関係でみることができるため(ブラッグの式 $2d\sin\theta = \lambda$ を変形して、 $\frac{1}{2d} = \frac{\sin\theta}{\lambda}$)

2) X線の散乱は電子密度に依存する。そのため、原子散乱因子が大きい原子は原子番号が大きい。
答えは A。

問題 1 4

1) 粉末 X線回折法 ($\theta - 2\theta$ 法) では、測定面に平行に位置している原子面の回折について計測する。粉末状の試料を用いる理由は、測定する試料の全ての原子面が、測定面に対して平行位置となるようにするため。

2) それぞれの格子面間隔を求める公式は以下の通り。

$$\text{単純立方晶} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{単純正方晶} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{菱面体晶 (三方晶)} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)} \quad (\alpha \text{ は軸間角度で } 60^\circ)$$

{001} および {111} の h 、 k 、 l をそれぞれ書き出して公式に代入し、面間隔が同一となるか、複数となるかを確認すればよい(ここでは、K α 1 と K α 2 に起因する回折ピークの分離を無視している)。

{001} は、(001)、(010)、(100)

{111} は、(111)、(11-1)、(1-11)、(-111)

単純立方晶は、{001}、{111} 全てでそれぞれ同じ格子面間隔となるので、{001}、{111} の回折ピークに分離は生じない。

単純正方晶は、(001)、(010) と (100) でそれぞれ異なる格子面間隔となり、{111} はすべて同じ格子面間隔となるので、{001} の回折ピークは 2 つに分離し、{111} は分離しない。

菱面体晶 (三方晶) は、{001} はすべて同じ格子面間隔となるが、(111)、(11-1) と (1-11) と (-111) でそれぞれ異なる格子面間隔となるので、{001} の回折ピークに分離は生じず、{111} の回折ピークは 2 つに分離する。

3) $\sin\theta$ を θ に対して描くと、 θ が大きくなるほど $\sin\theta$ の θ に対する増加量は小さくなるため。

4) 単結晶の場合には、測定面に対して平行となる格子面は(001)しか存在していない。従って、現れる回折ピークは、(001)、(002)、(003)・・・となる。

粉砕した試料では、様々な格子面が測定面に対して平行となる。従って、現れる回折ピークは、{001}、{011}、{111}・・・となる。

(粉砕したからといって必ずしも全ての格子面が測定面に対して平行となるとは限らない。粉砕の仕方や粉末の設置の仕方などに依存するため、実際に測定するときには、試料準備の仕方に注意する必要がある)。

問題 1 5

1) $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ とすると、

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

2)

体心立方構造に含まれる原子の格子座標は、000、 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

それぞれの成分を 1) で求めた関係式に代入する。

$$F_{hkl} = f \exp 2\pi i (0) + f \exp 2\pi i \left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l \right), \text{ 原子は一種類なので } f \text{ は同じ。}$$

$$F_{hkl} = f \{ 1 + \exp \pi i (h + k + l) \}$$

$h + k + l$ が奇数の時には、 F_{hkl} は 0 となり回折ピークは現れない。

($h + k + l$ が偶数の時には、 $F_{hkl} = 2f$)

答えは、{110}、{200}、{112}、{220}、{130}

3) この問題については、設定にミスがありました。一応、回答としては下記の通りとなります。異なる原子が固溶体を形成するとき、その置換サイトが完全にランダムである場合には、原子散乱因子に原子位置依存性はありません。ですので、消滅側は 2) で求めた消滅側と同じになります (f の値は固溶する原子の種類とその濃度に依存します)。

一方、置換サイトが特定の位置 (例えば、体心位置のみなど) である場合には、その置換サイトの原子散乱因子は変化します。この場合には、2) で求めた構造因子の式において、置換サイトには異なる f を用いることになるので、消滅側が成立しません。

問題 1 6

1) 000、 $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$

2) この格子座標を用いて構造因子を求めると以下の通りとなる。

$$F_{hkl} = f \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l \right) \right\} = f \left\{ 1 + \exp (\pi i l) \cdot \exp \left[\frac{2\pi i}{3} (2h + k) \right] \right\}$$

$$F_{hkl} = f \{ 1 + (-1)^l (-1)^{2(2h+k)/3} \}$$

l が奇数で、 $(2h + k)$ が3の倍数もしくは0のときに消滅する。

問題 1 7

定比性化合物は、化合物を構成する原子の質量比が一定である

不定性化合物は、化合物を構成する原子の質量比が一定でない

問題 1 8

1) M_M^x

2) O_O^x

3) $V_O^{\cdot\cdot}$

4) $M_M^x \leftrightarrow V_M^{\cdot\cdot} + M_i^{\cdot}$

5) $N_2O_3 \xleftrightarrow{MO} 2N_M^{\cdot} + V_M^{\cdot\cdot} + 3O_O^x$

N_2O_3 がMOへ置換型で固溶するためには、MOが3個必要と考えればよい (N_2O_3 のOが3個固溶するサイトが必要なため)。