

XRD

報告者: No.7 05253011 Fumiya Kashiwai / 柏井史哉
共同実験者: No.10 小川、No.27 直井

2025 年 12 月 1 日

1 Introduction and Background

NaCl, KCl の結晶の XRD を測定し、格子定数および空間群を決定する。

2 Experimental

1. NaCl の粉末をメノウ乳鉢で砕いた。
2. ガラス板に乗せ、pXRD 測定を行った。 $(\theta = 10 - 140^\circ$ 、ステップ 0.02° 、スピード $10^\circ/\text{min}$)
3. スピードを $5^\circ/\text{min}$ として再度測定を行った。
4. 測定器からサンプルを取り出すと、X 線を照射した部分が白色から黄色に変化していた。その後、20 min 程度経過後に、黄色い着色は薄くなっていた。
5. 同様に、KBr の粉末をメノウ乳鉢で砕き、ガラス板に乗せ、pXRD 測定を行った。 $(\theta = 10 - 140^\circ$ 、ステップ 0.02° 、スピード $10^\circ/\text{min}$)
6. 測定器からサンプルを取り出すと、X 線を照射した部分が薄く、白色から青色に変化していた。

3 Results and Discussion

自分たちの測定したデータは、エクスポートのミスにより、最初に行った NaCl の、 $10^\circ/\text{min}$ のデータのみしか取得できていなかった。そのため、他の日に実験を行った実験者のデータを合わせて用いて解析を行った。

用いたデータは、NaCl を 5 分、10 分間乳鉢ですりつぶした試料、および KBr を 10 分間乳鉢ですりつぶした試料を測定したものである。

3.1 消滅則

NaCl が立方晶に属することを仮定する。

立方晶の (hkl) 面での構造因子は

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n(hkl) \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + kz_n)] \quad (3.1)$$

である。立方晶に属する 4 つの空間群に対して、それぞれの消滅則はない。

3.1.1 単純立方格子

単純立方格子についてはこれ以上の対称性はないので、消滅則はない。

3.1.2 体心立方格子

(x_n, y_n, z_n) と $(x_n + \frac{1}{2}, y_n + \frac{1}{2}, z_n + \frac{1}{2})$ が等価であることから、

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n(hkl) [\exp[2\pi i(hx_n + ky_n + kz_n)] + \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + kz_n) + \pi i(h + k + l)]] \quad (3.2)$$

$$= [1 + \exp[\pi i(h + k + l)]] \sum_{n=1}^{N/2} f_n(hkl) \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + kz_n)] \quad (3.3)$$

となる。これは、 $h + k + l$ が奇数の時に 0 となる。これが消滅則となる。

3.1.3 面心立方格子

(x_n, y_n, z_n) と $(x_n + \frac{1}{2}, y_n + \frac{1}{2}, z_n)$ 、 $(x_n + \frac{1}{2}, y_n, z_n + \frac{1}{2})$ 、 $(x_n, y_n + \frac{1}{2}, z_n + \frac{1}{2})$ が等価であることから、

$$F(hkl) = [1 + \exp[\pi i(h + k)] + \exp[\pi i(k + l)] + \exp[\pi i(l + h)]] \sum_{n=1}^{N/4} f_n(hkl) [\exp[2\pi i(hx_n + ky_n + kz_n)]] \quad (3.4)$$

となる。これより、 $h + k, k + l, l + h$ のうちちょうど 1 つが偶数、他 2 つが奇数の場合に消滅する。

3.1.4 ダイヤモンド格子

(x_n, y_n, z_n) と $(x_n + \frac{1}{4}, y_n + \frac{1}{4}, z_n + \frac{1}{4})$ が等価であることから、

$$F(hkl) = \left[1 + \exp\left[\frac{\pi i}{2}(h + k + l)\right] \right] \sum_{n=1}^{N/4} f_n(hkl) [\exp[2\pi i(hx_n + ky_n + kz_n)]] \quad (3.5)$$

となる。これより、 $h + k + l = 4n + 2$ (n は整数) である時に消滅する。

3.2 測定結果および格子定数の決定

測定結果のスペクトルは Appendix に添付した。ピーク位置 (position) および強度 (Intensity) を表 1 に示した。面指数は、 27.6° のものを m とすると、他のピークは表のように帰属された。

また、面指数 (hkl) については、次のように決められた。なお、いくつかの面指数については帰属できていないが、これらのピークは小さいため、無視することにする。

この中で、(1,1,1) など、和が奇数になる組がある。そのため、体心立方格子ではない。

また、この中で面心立方格子の消滅則 $h + k, k + l, l + h$ のうちちょうど 1 つが偶数、他 2 つが奇数が存在しない。そのため、面心立方格子と考えられる。

面指数の帰属ができたものに対して、それぞれ次の式を用いて格子定数 a を求め、その平均および誤差範囲を求めた。

$$a_0 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{m} \quad (3.6)$$

5 min 粉碎した NaCl については、 $5.61 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、10 min 粉碎した NaCl については、 $5.62 \pm 0.02 \text{ \AA}$ の格子定数が得られた。理論的な格子定数は 5.64 \AA であり、誤差の範囲で一致する。

10 min				5 min			
position (2θ)	Intensity	$\sin^2(\theta)$	m	position (2θ)	Intensity	$\sin^2(\theta)$	m
27.26	3496.14	0.06		24.98	2976.77	0.05	
27.62	16683.82	0.06	3	27.60	12775.86	0.06	3
31.97	1869738.35	0.08	4	31.95	1513794.75	0.08	4
45.68	113917.12	0.15	8	45.67	115759.39	0.15	8
54.09	4317.64	0.21	11	54.06	4310.79	0.21	11
56.69	21750.62	0.23	12	56.66	16691.87	0.23	12
65.30	1306.51	0.29	15	66.42	85372.79	0.30	16
66.43	85532.71	0.30	16	67.51	1370.58	0.31	16
73.23	1966.53	0.36	19	73.23	2048.96	0.36	19
75.47	28460.73	0.37	20	75.45	24860.99	0.37	20
84.14	13871.36	0.45	24	84.14	15422.03	0.45	24
90.57	1997.74	0.50	27	90.57	2107.88	0.50	27
101.28	3895.29	0.60	32	101.27	3683.49	0.60	32
107.92	1710.76	0.65	34	107.89	1787.00	0.65	34
110.17	13938.53	0.67	35	110.16	15439.77	0.67	35
119.57	8987.08	0.75	40	119.55	7007.55	0.75	39
127.23	1279.18	0.80	42	127.20	1195.46	0.80	42
129.95	3890.75	0.82	43	129.95	4966.72	0.82	43

表 1: XRD Data Comparison

3.3 構造因子

与えられた構造因子を多項式補完し、内挿することにより構造因子を求めた。

実際のデータの強度比と比較した。ただし、与えられたデータから十分の精度で保管できる、 $0 < \sin \theta < 0.8$ の範囲のデータを用いた。

これより、期待される比率と比較して、 $m = 4$ すなわち (200) 面の吸収が強いことがわかる。これは測定試料の優先配向によるものと考えられる。

(200) 面への集中は、10 min よりも 5 min で顕著であり、丁寧な粉砕により優先配向の影響が小さくなると考えられる。

Intensity	m	(h,k,l)
16684	3	1,1,1
1869738	4	2,0,0
113917	8	2,2,0
4318	11	3,1,1
21751	12	2,2,2
1307	15	?
85533	16	4,0,0
1967	19	3,3,1
28461	20	4,2,0
13871	24	4,2,2
1998	27	(3,3,3) or (5,1,1)
3895	32	4,4,0
1711	34	?
13939	35	5,3,1
8987	40	6,2,0
1279	42	?
3891	43	5,3,3

表 2: 面指数の決定

3.4 誤差について

シグナル強度の理論との誤差については、優先配向による影響が大きいと考えられる。この誤差は、5 min 粉碎した時よりも 10 min 粉碎した時の方が小さく、均一になるまで粉碎することが重要であると考えられる。

3.5 Cu $K\alpha$ 線について

これらは Cu の $2p \rightarrow 1s$ への遷移に由来する。 $2p$ 軌道は微細構造により、 $p_{3/2}$ と $p_{1/2}$ に分裂するが、順位の縮退度は 2:1 である。これは強度比 2:1 を説明する。

3.6 Ni フィルターの役割

Cu からは、L 殻 \rightarrow K 殻の遷移に対応する $K\alpha$ 線のほか、M 殻 \rightarrow K 殻に対応する $K\beta$ 線が放出される。そのため、 $K\beta$ 線を捕捉することにより、ほぼ単一波長の $K\alpha$ 線のみを用いて測定を行う。

Ni はよりエネルギーの高い $K\beta$ 線により励起されるため $K\beta$ 線を吸収するが、 $K\alpha$ 線は吸収しない。そのため、フィルターとして機能する [2]。

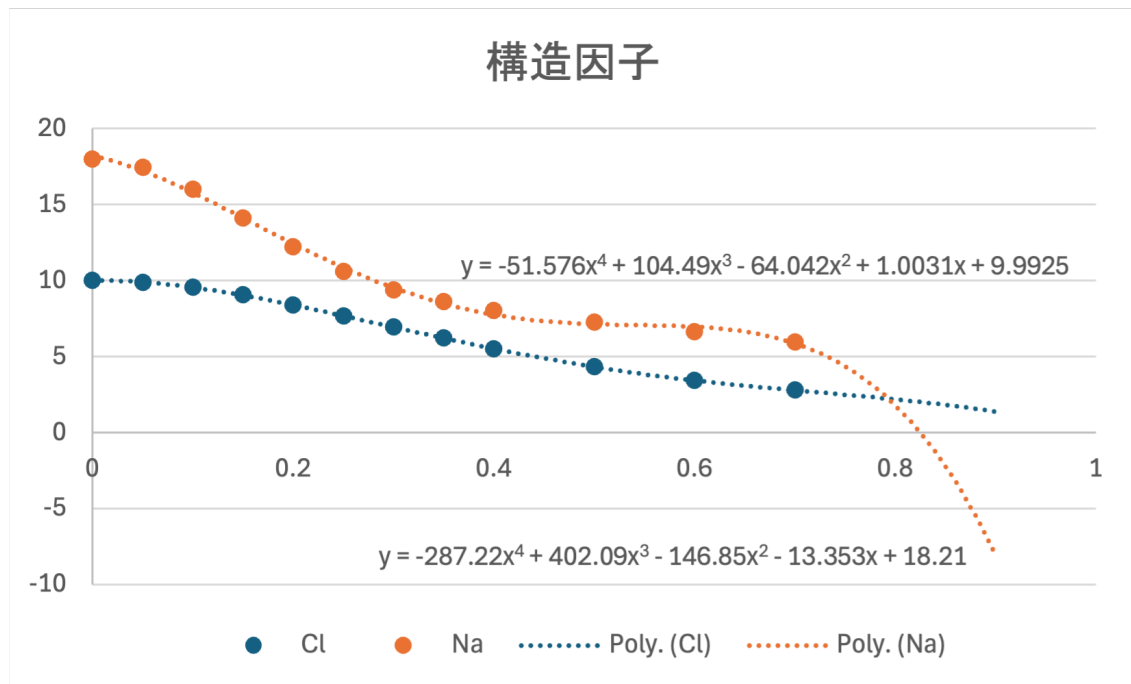


図 1: 構造因子の補完

3.7 帰属されないピーク

不純物として含まれる結晶、あるいは Ni フィルターを透過した $K\beta$ 線に由来する可能性がある。

3.8 色中心

X 線により、 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} + e^-$ となる。生じた Cl 原子は格子間位置などに残り、電子が空孔に残ることにより F 中心が生じると考えられる [3]。

4 KBr

KBr についても、同様のパターンを示した。このことから、KBr も面心立方格子であると考えられる。

格子定数は、 $6.61 \pm 0.05 \text{ \AA}$ と計算された。NaCl よりも高周期の元素からなり、格子定数もそれを反映して大きくなっていると考えられる。

Reference

- [1] アトキンス物理化学 第 10 版
- [2] X 線分析の基礎知識【X 線の性質編】<https://www.chem-station.com/blog/2020/06/xray1.html>
- [3] ウェスト固体化学

表 3: 10 min

position (2θ)	Intensity	normalize	$\sin(\theta)$	Cl	Na
27.26	3496.14	0.0019	0.2356298	11.28526676	7.881159225
27.62	16683.82	0.0089	0.23872413	11.19094018	7.836309178
31.97	1869738.35	1.0000	0.27536472	10.14219438	7.297871797
45.68	113917.12	0.0609	0.38815907	7.8967106	5.672888765
54.09	4317.64	0.0023	0.45470959	7.299716424	4.826112432
56.69	21750.62	0.0116	0.47476039	7.206545942	4.595013921
65.30	1306.51	0.0007	0.53948739	7.070711827	3.932144394
66.43	85532.71	0.0457	0.54778227	7.061522843	3.856401583
73.23	1966.53	0.0011	0.59641752	6.971828194	3.452076151
75.47	28460.73	0.0152	0.61197575	6.911590135	3.336074581
84.14	13871.36	0.0074	0.67003803	6.39773059	2.949473218
90.57	1997.74	0.0011	0.7105846	5.612621621	2.709557199
101.28	3895.29	0.0021	0.77319035	3.303449847	2.347939685
107.92	1710.76	0.0009	0.80859361	1.192491049	2.124967064
110.17	13938.53	0.0075	0.81997709	0.361501068	2.047171973

5 Appendix

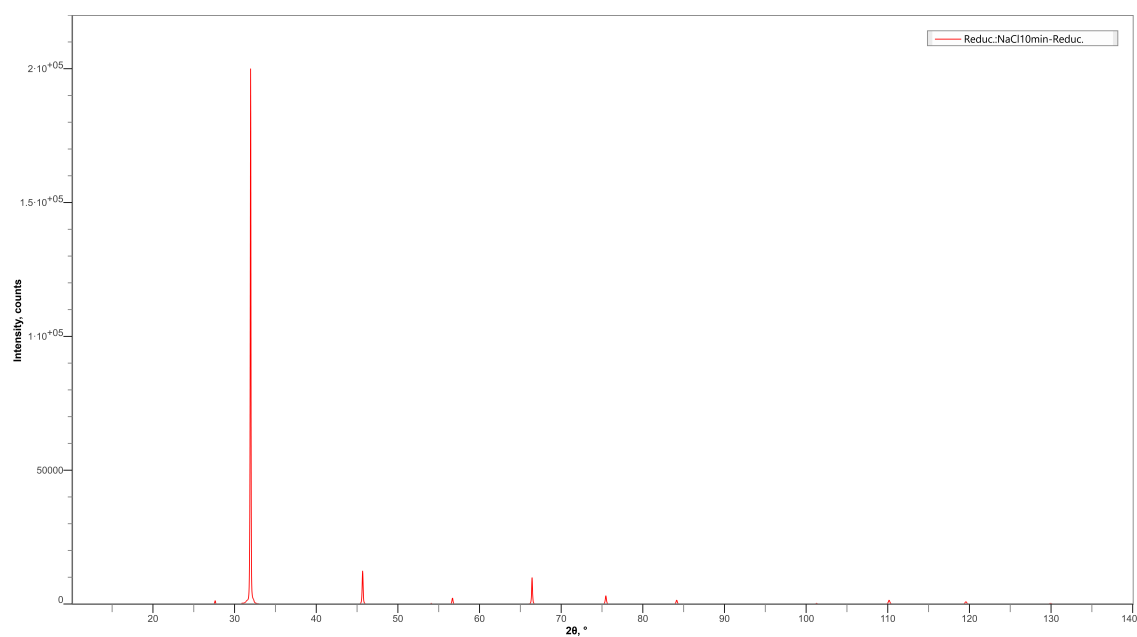


図 2: NaCl, 10 min

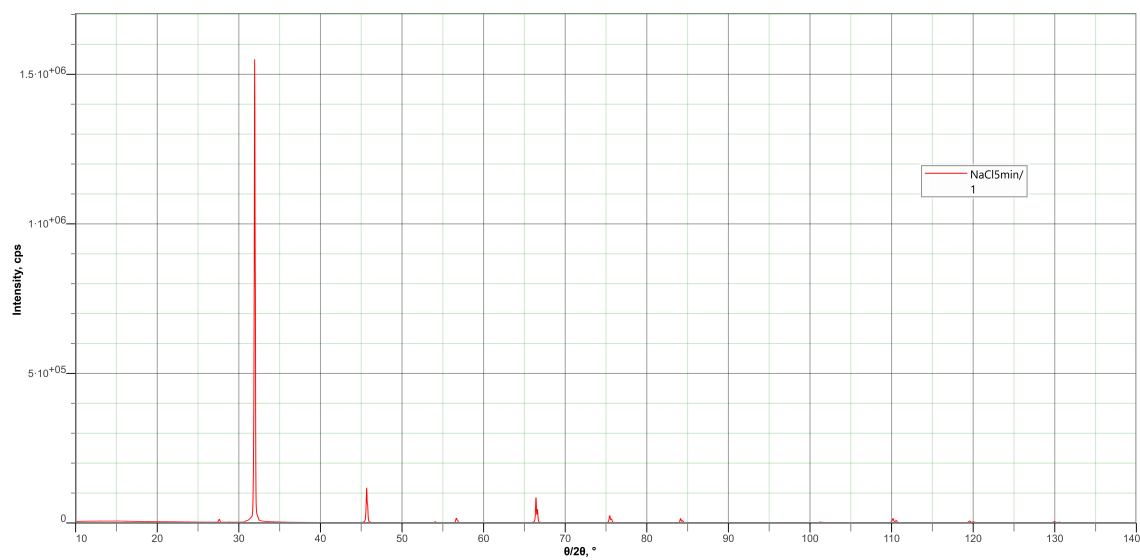


図 3: NaCl, 5 min

表 4: 5 min

position (2θ)	Intensity	normalize	$\sin(\theta)$	Cl	Na
24.9825	2976.7651	0.0020	0.21629052	11.8919238	8.15787271
27.595	12775.8573	0.0084	0.23849108	11.1980161	7.83969176
31.945	1513794.75	1.0000	0.27517595	10.1472457	7.30066644
45.6675	115759.395	0.0765	0.38805854	7.897998	5.67425103
54.0625	4310.7941	0.0028	0.4544764	7.30100259	4.82886958
56.655	16691.8702	0.0110	0.47451075	7.20750721	4.59781758
66.42	85372.7879	0.0564	0.54770926	7.06160451	3.85705933
67.51	1370.582	0.0009	0.55564279	7.05242067	3.78650633
73.2325	2048.964	0.0014	0.59645254	6.97171701	3.45180821
75.45	24860.9892	0.0164	0.61187222	6.91207003	3.33682694
84.14	15422.0274	0.0102	0.67003803	6.39773059	2.94947322
90.5675	2107.8771	0.0014	0.71059995	5.61223502	2.70946891
101.27	3683.4934	0.0024	0.77312116	3.30693206	2.3483541
107.89	1787.0008	0.0012	0.80845239	1.20230511	2.12591003
110.1625	15439.7655	0.0102	0.8199646	0.36245675	2.04725935

10 min			5 min		
position (2θ)	Intensity	normalize	position (2θ)	Intensity	normalize
27.26	3496.14	0.0019	24.9825	2976.7651	0.0020
27.62	16683.82	0.0089	27.595	12775.8573	0.0084
31.97	1869738.35	1.0000	31.945	1513794.749	1.0000
45.68	113917.12	0.0609	45.6675	115759.3945	0.0765
54.09	4317.64	0.0023	54.0625	4310.7941	0.0028
56.69	21750.62	0.0116	56.655	16691.8702	0.0110
65.30	1306.51	0.0007	66.42	85372.7879	0.0564
66.43	85532.71	0.0457	67.51	1370.582	0.0009
73.23	1966.53	0.0011	73.2325	2048.964	0.0014
75.47	28460.73	0.0152	75.45	24860.9892	0.0164
84.14	13871.36	0.0074	84.14	15422.0274	0.0102
90.57	1997.74	0.0011	90.5675	2107.8771	0.0014
101.28	3895.29	0.0021	101.27	3683.4934	0.0024
107.92	1710.76	0.0009	107.89	1787.0008	0.0012
110.17	13938.53	0.0075	110.1625	15439.7655	0.0102
119.57	8987.08	0.0048	119.55	7007.5485	0.0046
127.23	1279.18	0.0007	127.1975	1195.4629	0.0008
129.95	3890.75	0.0021	129.9525	4966.7235	0.0033

表 5: XRD Data Comparison (10 min vs 5 min)

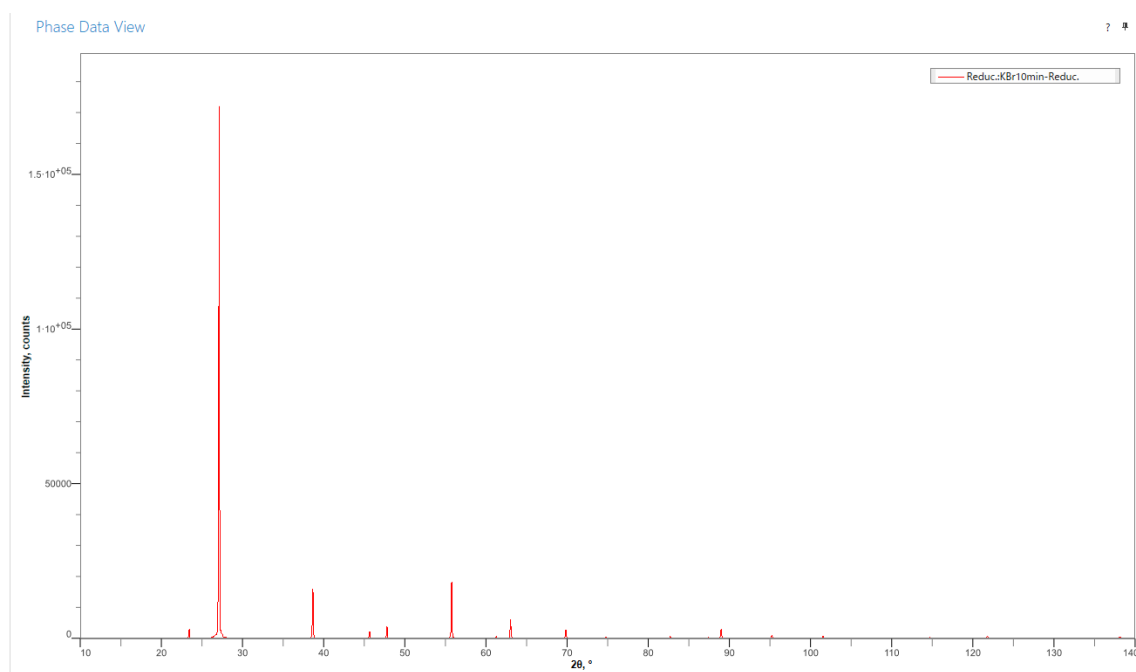


図 4: KBr, 10 min