

# 自習プリント

## I. Miller 指数の復習

図 1 は単純立方晶の結晶格子を示したものである。

- (1) (110) 面を図示せよ。隣りの (110) 面はどこか。
- (2) 隣り合う (110) 面の間隔は格子定数  $a$  の何倍か。
- (3)  $(h\ k\ l)$  面の面間隔は

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

で与えられることを示せ。

(ヒント：原点と  $(h\ k\ l)$  面の距離を求める)

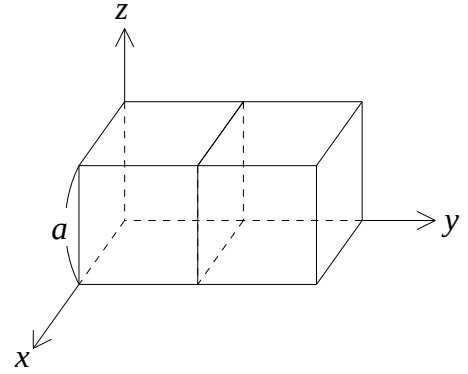


図 1: 単純立方格子と座標系

## II. Bragg 反射の復習

図 2 のように、結晶に入射した X 線はあたかも結晶面で反射されたかのように振舞う。面間隔を  $d$  とした時に、

- (1) 隣り合う面で反射された X 線 (例えば図 2 の path 1 と path 2) がたどる道筋の長さの差 (光路差)  $\Delta$  が

$$\Delta = 2d \sin \theta$$

で与えられることを示せ。

X 線は波動としての性質を持っているので、異なる経路を通る波同士は干渉して強め合ったり弱め合ったりして、光路差が波長の整数倍になる方向  $\theta$  に強い反射が起きる。

- (2) 図の path 1 と path 3 の波が強め合う条件を満たす時に path 1 と path 2 の波は強め合うかそれとも弱め合うか。

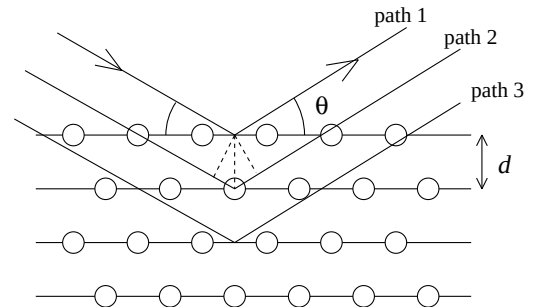


図 2: 結晶格子による X 線の反射

## III. 消滅則と構造因子

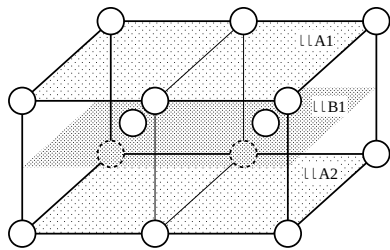


図 3: bcc 構造の結晶面

実在の結晶は一つの単位格子に複数の原子を含むものも多い。例えば図 3 に示した体心立方晶の結晶構造では、体心位置にある原子の作る面 B1 からの反射が面 A1, A2 からの反射を打ち消すので (100) 反射は見られない。このように打ち消されてしまう反射は結晶構造因子  $F = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \exp[2\pi i(hx_{\alpha} + ky_{\alpha} + lz_{\alpha})]$  を計算することで、系統的に見付け出すことができる。ここで  $(h\ k\ l)$  は面指数、 $(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha})$  は単位格子内での原子の位置ベクトルである。和は単位格子内の原子について取る。 $F$  が 0 になるような面反射は観測されない (消滅則)。

- (1) 体心立方晶の単位格子は 2 つの原子からなり、それらの位置ベクトルは  $(0, 0, 0)$ ,  $(0.5, 0.5, 0.5)$  で与えられる。構造因子を計算し (100) 反射の強度が 0 になることを確認せよ。但し構造因子の式中の  $f_{\alpha}$  (原子形状因子と呼ばれる) は定数として扱って良い。一般の  $(h\ k\ l)$  面ではどうなるか。

- (2) 面心立方格子の原子位置を調べ、構造因子を計算せよ。消滅しない面反射を列挙せよ。

#### IV. 超格子反射と対称性の低下

結晶格子が2種類以上の原子種からなる時は話は更に複雑である。図4にCuAu規則合金の単位格子を示す。Cu原子とAu原子が(002)面上で交互に積層しており、格子定数は $a = 3.966(\text{\AA})$ 、 $c = 3.673(\text{\AA})$ である。面心立方格子に似ているが、原子が規則的に配列していることと、格子が縦方向に少し歪んでいる(正方晶歪)ことが異なっている。こうした規則合金形成に伴う回折図形の変化を考えよう。

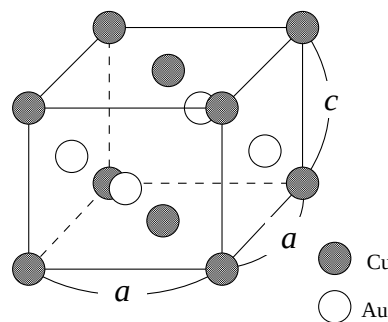


図4: CuAu規則合金の結晶構造

まずは結晶格子が正方晶歪を持つ効果から考える。原子が規則正しく並んでいることはとりあえず忘れ、体積が $3.966^2 \times 3.673 \text{\AA}^3$ に等しい面心立方格子と正方格子を比べてみる。(まず、正方晶と体積の等しくなるよう立方晶の格子定数を求めよ)

- (1) 面心立方格子の(002)反射のピーク位置(強い反射が観測される方向 $\theta$ )と、歪んだ格子の(002), (200)反射のピーク位置を比較せよ。また(111)面の反射はどうなるか。但し正方晶の面間隔は

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$$

で与えられる。またX線の波長はCuの $K_\alpha$ 線のもの( $\lambda = 1.542 \text{\AA}$ )を用いる。上の問題から、対称性が高い結晶格子が歪むことで、ピークの位置はシフトしたり、一本のピークが複数に分裂したりすることがわかる。

次に原子が規則的に配列する効果について考える。結晶構造因子の定義式中に現われたファクター $f_\alpha$ は原子形状因子と呼ばれ、原子の種類とX線の散乱角度に依存する。同じ散乱角で比べると、 $f_\alpha$ は概ね原子番号に比例する。詳細は論じ始めると大変なので、ここではCuの形状因子を $f_{\text{Cu}}$ 、Auの形状因子を $f_{\text{Au}}$ と書いて先に進もう。

- (2) 記号 $f_{\text{Cu}}$ 、 $f_{\text{Au}}$ を使って(001)反射の構造因子を計算せよ。(100)反射はどうなるか。

原子が1種類しかない結晶格子では消滅してしまった面反射が、規則合金では0にならない場合がある。その時結晶構造因子は $f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}$ のように原子形状因子の差に比例する形になり、絶対値が小さい値を取る。つまり単体金属や不規則合金では消滅してしまうピークが、規則合金では小さなピークとして観測されることがある。これを超格子反射と呼ぶ。

#### V. その他の大切なこと

- (1) XRDの実験には多結晶の試料か、できれば粒度の揃った粉末を用いる。単結晶を用いると何が起きるか。
- (2) 多結晶の試料を用いたとしても、十分に熱処理を施して再結晶が進み、結晶粒径が大きくなるとXRDの結果はどうなるか。
- (3) 多結晶の試料を用いた実験ではピークの高さは重要ではない。その理由は何か。
- (4) 一つの回折図形の異なるピークから格子定数を求めると、微妙に異なる値が得られることが多い。高角度側と低角度側、どちらのピークを用いるとより精密に格子定数を決定できるか。その理由は何か。