問題 2

[1]

単位格子を格子定数 a の立方格子にとり、その並進ベクトルを $\boldsymbol{a_1}, \boldsymbol{a_2}, \boldsymbol{a_3}$ とし、逆格子の並進ベクトルは $\boldsymbol{b_1}, \boldsymbol{b_2}, \boldsymbol{b_3}$ とする。格子点の位置 $\boldsymbol{r}$ と逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ はそれぞれ

$$\boldsymbol{r} = n_1\boldsymbol{a_1} + n_2\boldsymbol{a_2} + n_3\boldsymbol{a_3} \tag{1}$$

$$\boldsymbol{G} = h\boldsymbol{b_1} + k\boldsymbol{b_2} + l\boldsymbol{b_3} \tag{2}$$

で与えられる。X 線回折実験において、各単位格子からの回折 X 線強度には次のような比例関係がある。

$$I \propto \exp(-i\boldsymbol{\Delta k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{3}$$

$\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}$ はそれぞれ入射 X 線と回折 X 線の波数ベクトルとし、$\boldsymbol{\Delta k} = \boldsymbol{k'} - \boldsymbol{k}$ である。
いま、$\boldsymbol{\Delta k} = \boldsymbol{G}$ であるとすると、

$$\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r} = 2\pi(n_1h + n_2k + n_3l) \tag{4}$$

となり、位相がそろうので格子点にある原子によって散乱された X 線はすべて強め合う。

[2]

入射 X 線と回折 X 線との関係から

$$\begin{aligned} \boldsymbol{k} + \boldsymbol{\Delta k} &= \boldsymbol{k'} \\ \therefore\ k^2 + 2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\Delta k} + \Delta k^2 &= k'^2 \\ \therefore\ 2k\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) &= \Delta k \\ \therefore\ 2\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta &= G \end{aligned} \tag{5}$$

ここで $\boldsymbol{\Delta k} = \boldsymbol{G}$ とし、$|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k'}| = 2\pi/\lambda$ を用いた。逆格子ベクトル G は結晶面 $(h\,k\,l)$ に垂直となるので、その面間隔を d とすると、$G = 2\pi/d$ という関係があるので、

$$2d\sin\theta = \lambda \tag{6}$$

[3]

たとえば試験問題の図 3 のうち、結晶面 $(2\,0\,0)$ について考える。図 3 にある角度の値は 2θ であること、$(2\,0\,0)$ の面間隔に対応するものは $2a$ であることに注意する。(6) 式に対して、$\lambda = 1.54$ Å, $\theta = 15.845°$ を代入して計算すると、

$$\begin{aligned} 2\times 2a\times 0.273 &= 1.54 \\ \therefore\ a &= 5.64\,[\text{Å}] \end{aligned} \tag{7}$$

を得る。

[4]

実際に観測される X 線回折強度は、単位格子内の原子（あるいはイオン）配置に影響される。その配置についての寄与は結晶構造因子 $F(h,k,l)$ は原子散乱因子を f_j として

$$F(h,k,l) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right\} \tag{8}$$

で計算される。いまの場合、Na^+ については

$$(x_j,\, y_j,\, z_j) = (0,\, 0,\, 0)\,, \left(\frac{1}{2},\, 0,\, \frac{1}{2}\right), \left(0,\, \frac{1}{2},\, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},\, \frac{1}{2},\, 0\right) \tag{9}$$

なので、

$$F(h,k,l) = f_{\mathrm{Na}^+}\left\{1 + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(k+l)} + e^{-\pi i(l+h)}\right\} \tag{10}$$

よって $(h,\, k,\, l)$ がすべて偶数（奇数）のとき、$F = 4f_{\mathrm{Na}^+}$ となり、$(h,\, k,\, l)$ のいずれか 1 つが偶数（奇数）のとき、$F = 0$ となる。すなわち一部偶数（一部奇数）のとき反射がない。

Cl^- については

$$(x_j,\, y_j,\, z_j) = \left(\frac{1}{2},\, 0,\, 0\right), \left(0,\, \frac{1}{2},\, 0\right), \left(0,\, 0,\, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},\, \frac{1}{2},\, \frac{1}{2}\right) \tag{11}$$

なので、

$$F(h,k,l) = f_{\mathrm{Cl}^-}\left\{e^{-h\pi i} + e^{-k\pi i} + e^{-k\pi i} + e^{-\pi i(h+k+l)}\right\} \tag{12}$$

よって $(h,\, k,\, l)$ がすべて偶数（奇数）のとき、$F = (-)4f_{\mathrm{Cl}^-}$ となり、$(h,\, k,\, l)$ のいずれか 1 つが偶数（奇数）のとき、$F = 0$ となる。すなわち一部偶数（一部奇数）のとき反射がない。

[5]

(2 2 2) 回折ピークは Cl^- の結晶面についての回折であり、(1, 1, 1) 回折ピークは Na^+ の結晶面についての回折である。それぞれの回折強度は原子散乱因子 f_{Na^+}, f_{Cl^-} に依存しているが、それ自身は電子数密度に比例している。よって電子数が 10 の Na^+ の方が電子数 18 の Cl^- よりも小さい原子散乱因子を持つので、(1, 1, 1) の回折ピークの強度が低い。

[6]

NaCl と KCl との X 線回折チャートを比較すると、結晶構造が同じでも

1. 同じ結晶面でも回折ピークの角度 θ が異なる
2. (1, 1, 1), (3, 1, 1) が KCl については観測されていない

という差異が見られる。1. については K が Na よりもひと回り電子数が多いので格子定数 a が異なり、その結果 Bragg の条件が変わっていることから理解される。2. については K^+ と Cl^- とが同じ電子数を持つために原子散乱因子の大きさがほとんど厳密に等しくなり、X 線にとって結晶はあたかも格子定数 $a/2$ の単原子の単純立方格子であるかのように見えることから理解できる。