

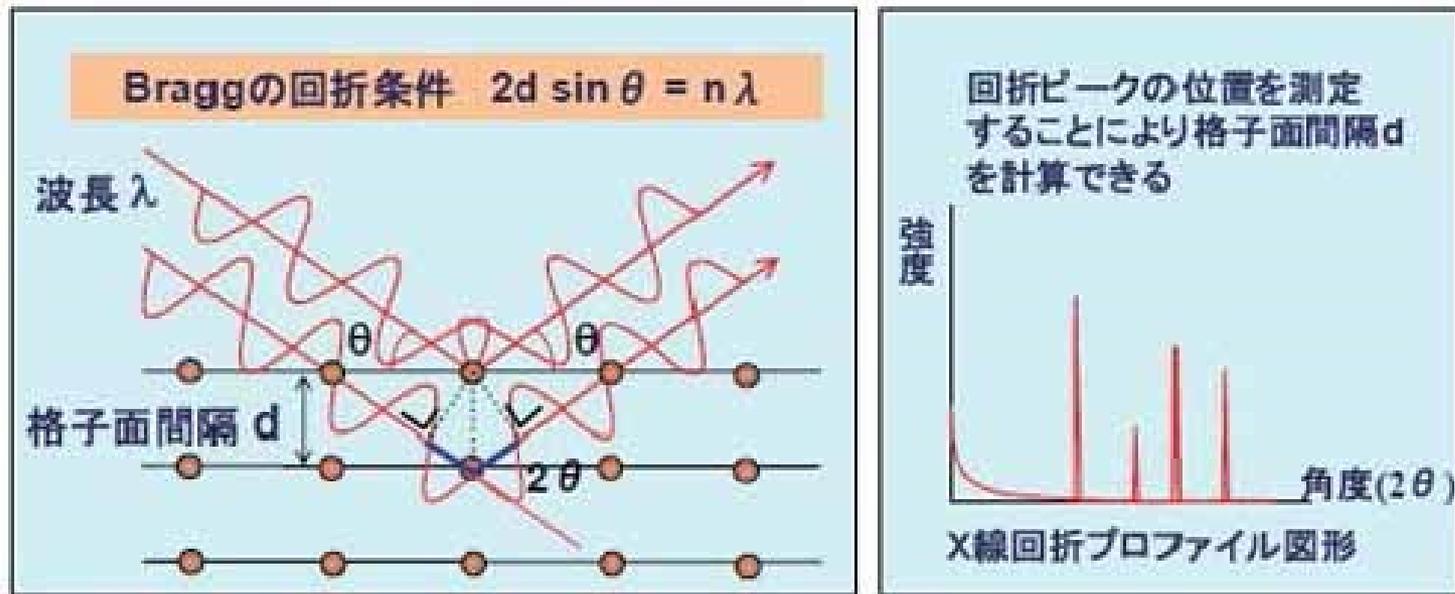
「物理化学III」 次回以降の御連絡

- 13回 7月23日(水)4限 《通常通り》
- 最終14回は、補講期間中になります。
7月30日(水)4限 2633教室
この補講最終回で、前期試験に代わる
レポート形式試験の説明を行います。
(8/7(木)提出締切)

X線回折(XRD)

物質が「構造」をつくるとき、原子は定期的な配列をする。
その原子の間隔を、「回折格子」と同じように利用して
X線を照射すると、「面間隔」による回折現象が起こる。

これが「X線回折」です。

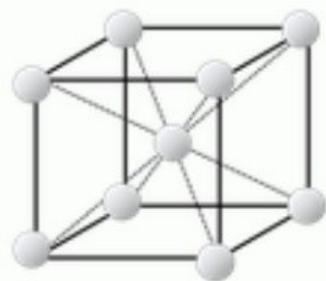


ただし条件あり。

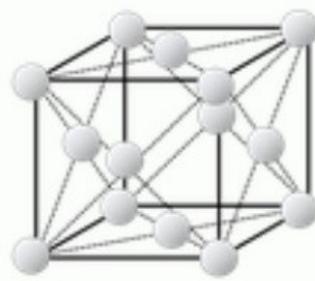
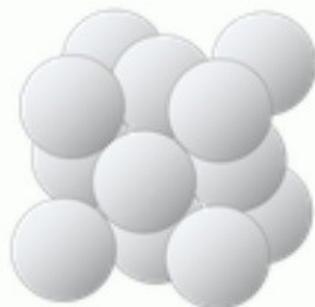
面間隔(d)がX線の波長(λ)よりも極端に大きいと、回折は起こらない。
よって低角度側が難しい。(回折の原因となる、光の干渉が起こらないため)

単位格子(結晶構造) - 金属 -

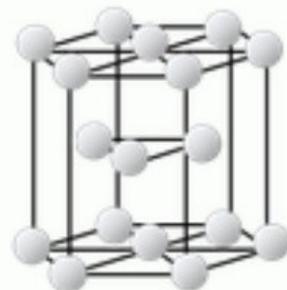
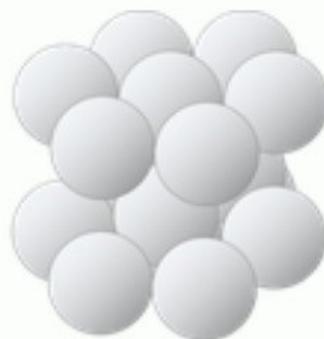
結晶構造



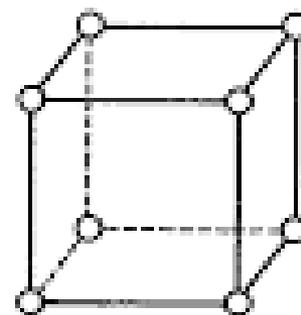
体心立方格子
(bcc)



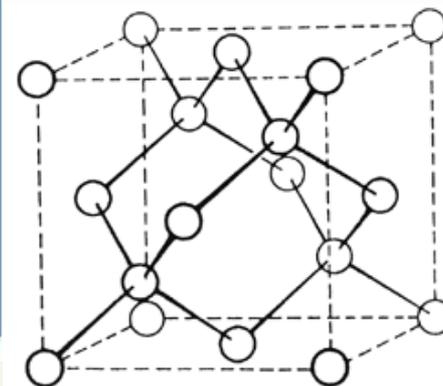
面心立方格子
(fcc)



六方(最密)格子
(hcp)



単純立方格子
(sc)



ダイヤモンド
(型)構造

これらは、六方最密格子を除き、すべて立方格子です。

金属の結晶構造(例)

(この表は金属結晶の特性による金属の定義で、化学的特性による定義とは若干異なる部分がある)

1A		金属元素										半金属元素					非金属元素					2He
1H	2A		3A	4A	5A	6A	7A	8			1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8O	9F	10Ne		
3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne					
11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar					
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr					
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe					
55Cs	56Ba	57 71	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn					
87Fr	88Ra	89 103																				
ランタノイド (57~71)		57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu						
アクチノイド (89~103)		89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr						

■ 面心立方格子(銅型)

◆ 体心立方格子(タングステン型)

● 最密六方格子(マグネシウム型)

◇ ダイヤモンド格子

□ 正方格子

△ 菱面体格子

◇ 斜方格子

□ 複雑な立方格子

⊕ 二重最密六方格子

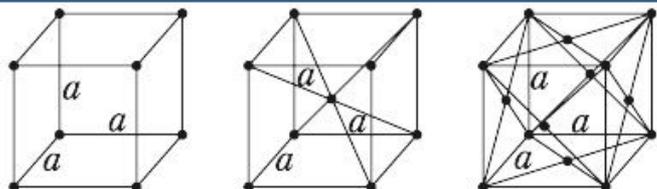
(ランタン型)

mono: 単斜格子

注: 表中の結晶構造は、常温の場合

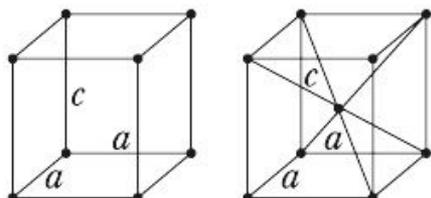
固体の結晶構造 「ブラベ格子」

①



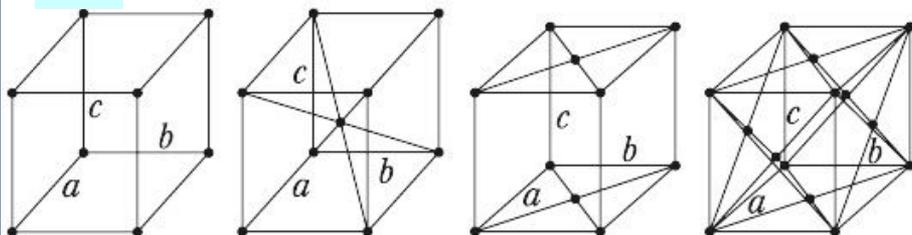
単純立方(P) 体心立方(I) 面心立方(F)

②



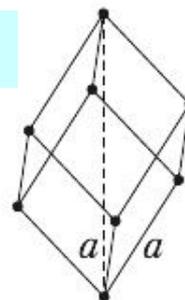
単純正方(P) 体心正方(I)

③



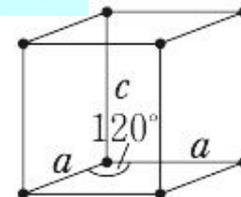
単純斜方(P) 体心斜方(I) 底心斜方(C) 面心斜方(F)

④



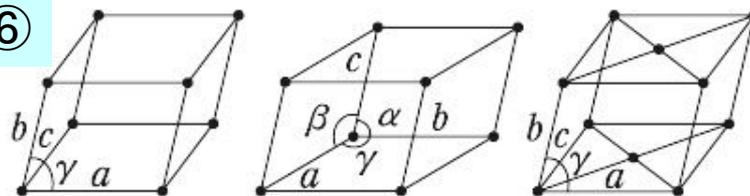
りょう面体(R)

⑤



六方(P)

⑥



単純単斜(P) 三斜(P) 底心単斜(B)

④菱面体

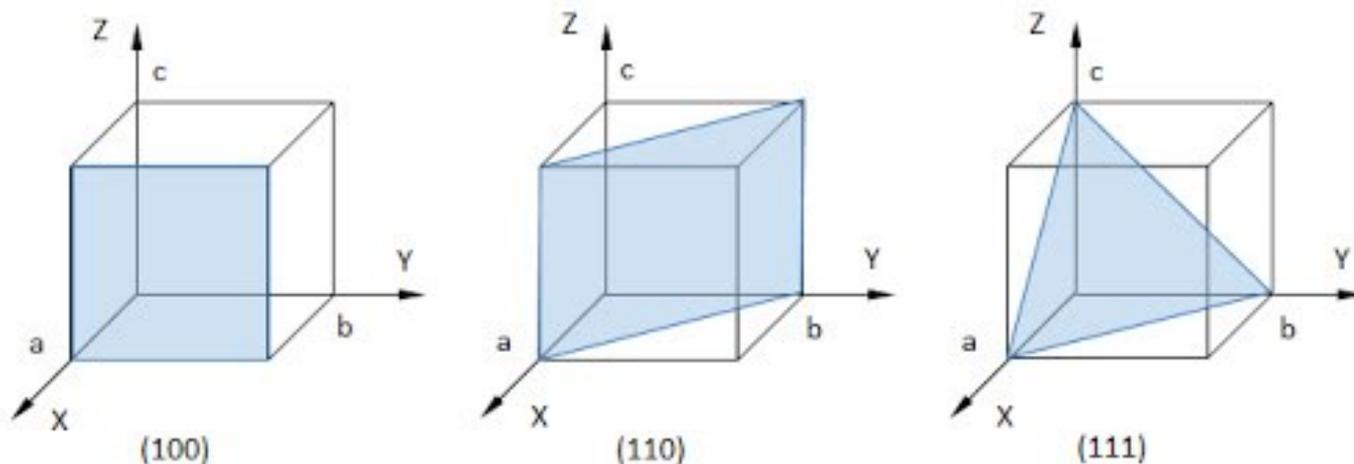
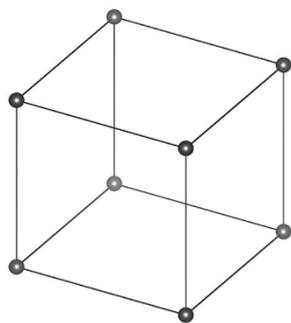
⑤六方格子

⑥単斜・三斜格子

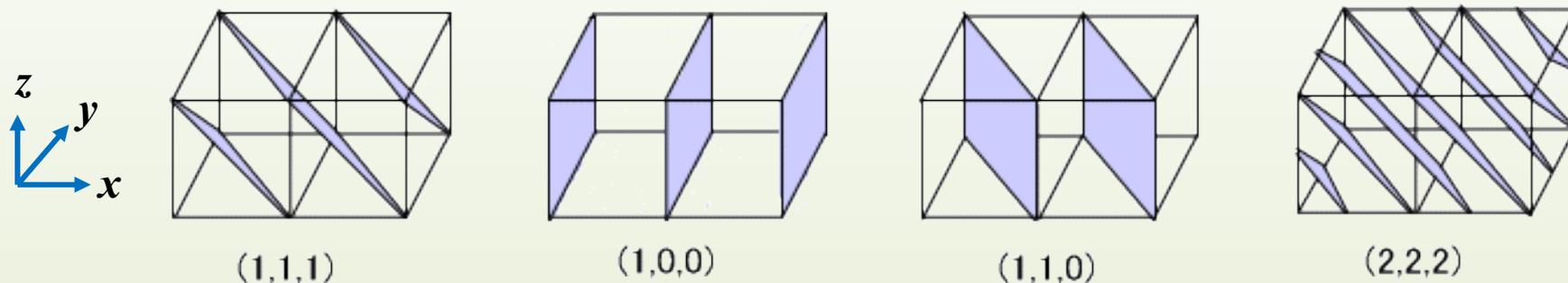
①立方格子 ②正方格子 ③斜方格子

ミラー指数

単純立方格子

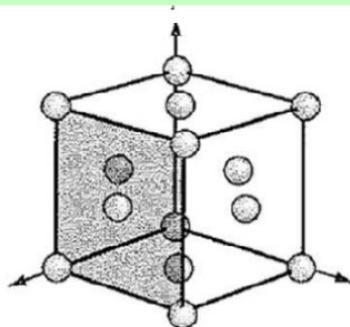


各原子について、 x 軸方向に(単位格子の一边) a 個分、 y 軸方向に b 個分、 z 軸方向に c 個分、それぞれ進めた3点を含む平面を「結晶面」という。
また、 a, b, c のそれぞれ逆数 (a^{-1}, b^{-1}, c^{-1}) を x, y, z 軸方向に示したものを、ミラー指数という。《この指数は、立方格子でなく歪み格子であっても同様。》

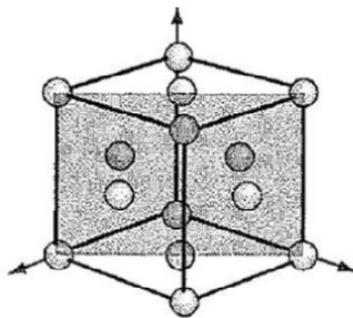


ミラー指数と面間隔

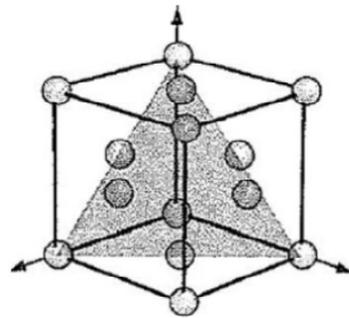
一辺 a の立方格子で、ミラー指数が $(h k l)$ 面であった場合



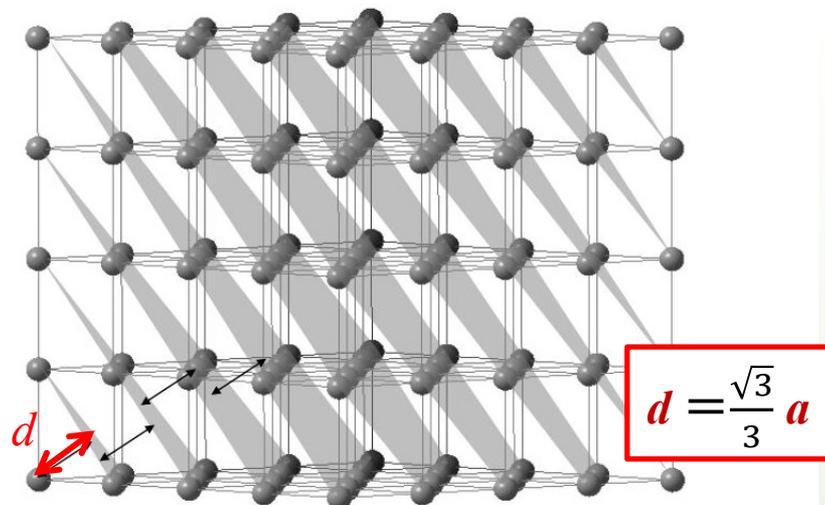
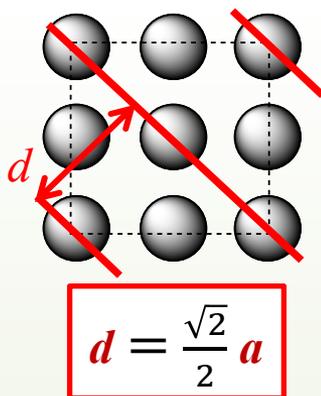
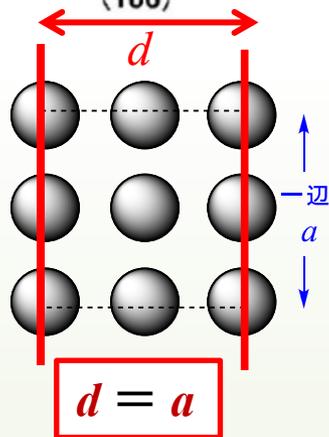
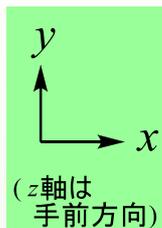
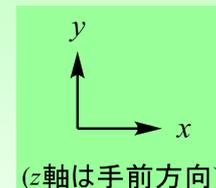
(100)



(110)



(111)



面間隔 (d) は次式で求められる。

$$d = a \left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{-1}$$

各面間隔 = 原点と原点に最も近い面までの距離

Braggの条件 - 「回折」の基本式

重要（前回講義でも出ました）

Braggの条件式

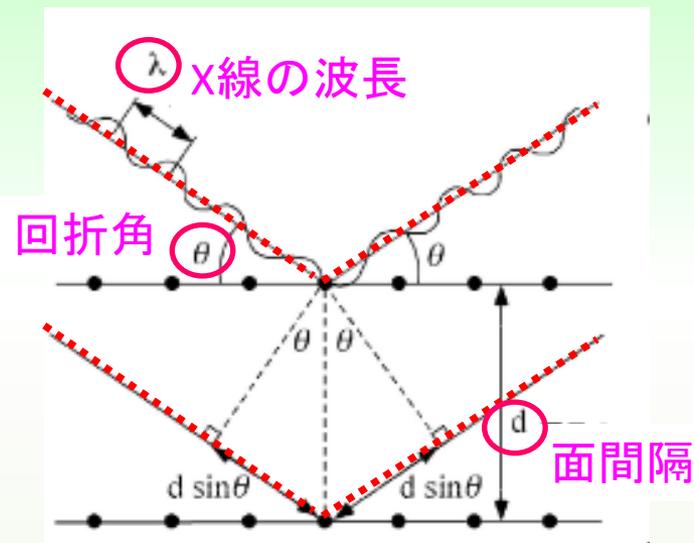
$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

d : 面間隔 (nm)

θ : 回折角

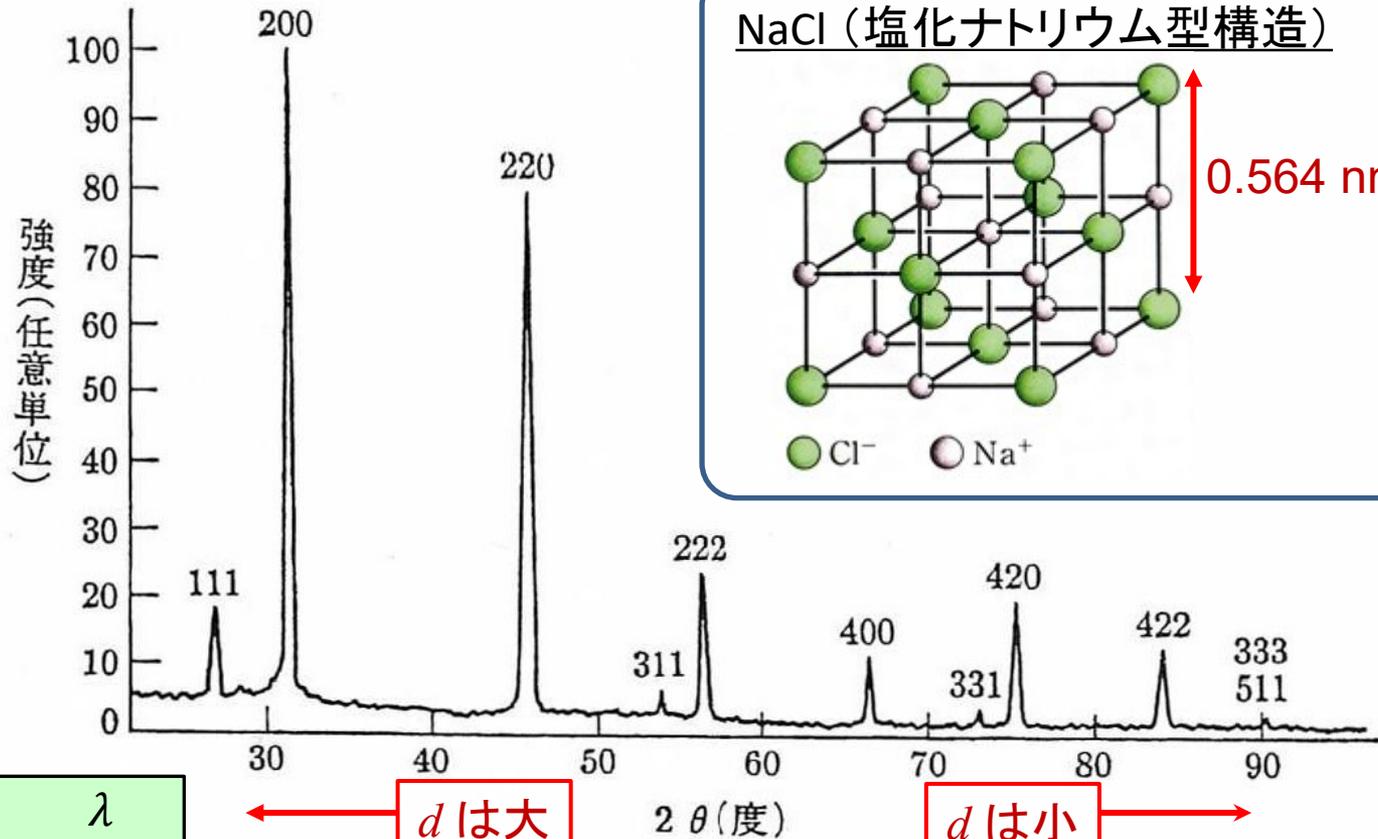
λ : X線の波長 (nm)

n : 回折の次数【一般には $n = 1$ 】



ここで使う「面間隔 (d)」は、
ミラー指数と格子定数から求められる距離のこと。

X線回折(XRD)パターン



入射X線としては、主にCu K_αの特性X線(λ = 0.15418 nm)が用いられる。

X線回折における「消滅則」

本来は、Braggの条件【 $2d \sin\theta = n\lambda$ 】が成立する角度 θ のときに回折ピークが見られる。

ただし、面心立方格子 (fcc)・体心立方格子 (bcc) の結晶系の場合には、いわゆる「消滅則」のために、以下のミラー指数のとき以外では回折ピークが認められない。 (互いにうち消し合う二つの位相が存在するため)

回折ピークが見られる条件

ミラー指数 $(h k l)$ 面として

■ 面心立方格子 (fcc)

h, k, l が全て奇数、または全て偶数となる面。

■ 体心立方格子 (bcc)

$h + k + l$ が偶数となる面。

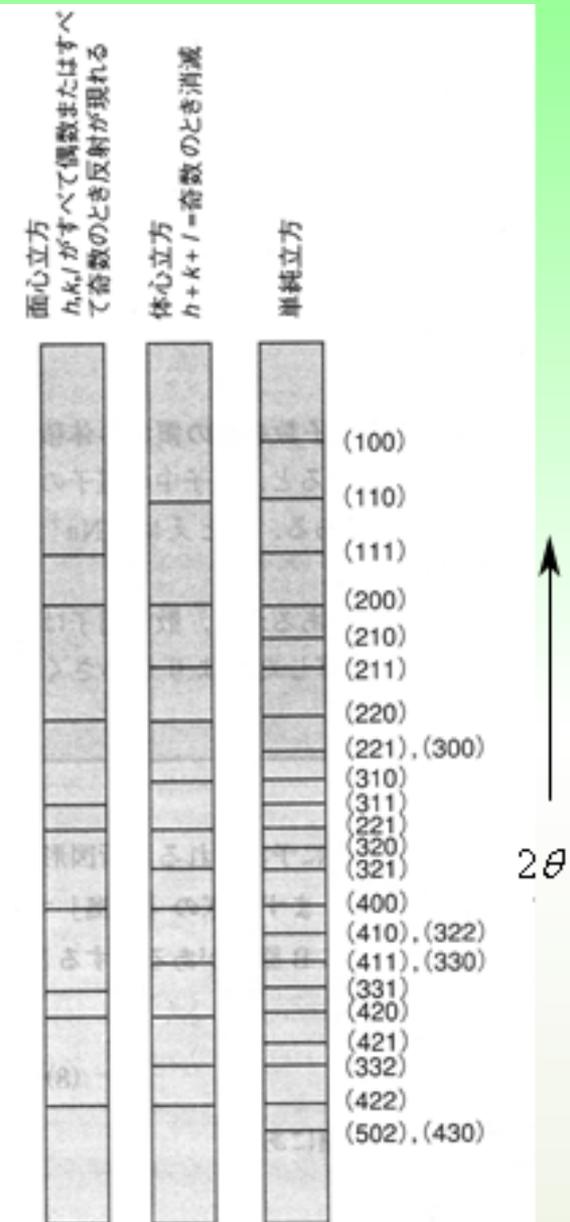


図 21-26 3種類の立方単位胞の粉末回折図形と系統的な消滅。実測の図形をこのような図形と比べれば、その単位胞の同定ができる。線の位置からは格子定数が決まる。

今日の問題

立方晶系の結晶のX線回折を、波長(λ) 0.154 nm のX線源を用いて測定した結果、(111) 面の回折ピークが $2\theta = 22.4$ [度(degree)] に観測された。これについて、回折には一次光のみを考慮($n = 1$)するものとして、以下の各問いに答えよ。

- (1) 単位格子の一辺の長さ (a) [nm] を求めよ。
- (2) この結晶格子で、(110) 面が示す回折ピークの角度 (θ) [度(degree)] を求めよ。

いずれも、有効数字3桁で解答して下さい。

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1)$$

$$d = a (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})^{-1}$$