固体化学 演習問題 No.1 解答例

1．

(a)**ダイヤモンド、F 格子**

(0,0,0),(1/2,1/2,0),(1/2,0,1/2),(0,1/2,1/2),(1/4,1/4,1/4),(3/4,3/4,1/4),(1/4,3/4,3/4),(3/4,1/4,3/4)

(b)**グラファイト、P 格子**

(0,0,0),(0,0,1/2),(2/3,1/3,0),(1/3,2/3,1/2)

(c) **閃亜鉛鉱、F 格子**

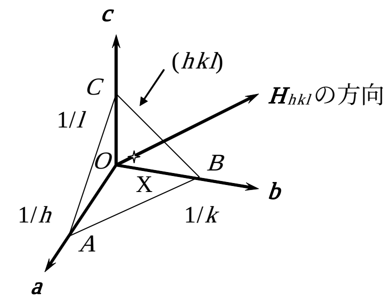
Zn：(0,0,0),(1/2,1/2,0),(1/2,0,1/2),(0,1/2,1/2)

S：(1/4,1/4,1/4),(3/4,3/4,1/4),(1/4,3/4,3/4),(3/4,1/4,3/4)

(d)**蛍石、F 格子**

Ca：(0,0,0),(1/2,1/2,0),(1/2,0,1/2),(0,1/2,1/2)

O：(1/4,1/4,1/4),(3/4,3/4,1/4), (1/4,3/4,1/4),(3/4,1/4,1/4)
(1/4,1/4,3/4),(3/4,3/4,3/4), (1/4,3/4,3/4),(3/4,1/4,3/4)



2． (a)(122)、(b)(422)、(c)(102)、(d)(025)、(e)$(\bar{2}\bar{2}1)$

3．教科書参照

4． **図のような**(hkl)**面を考える。今、この面内にある任意のベクトルとして、**$\mathbf{r}=\overrightarrow{AB}=\overrightarrow{OB}-\overrightarrow{OA}=\mathbf{b}/k-\mathbf{a}/h$ **をとる。逆格子ベクトル** $\mathbf{H}_{hkl}$ **と** $\mathbf{r}$ **の内積を取ると、**

$\mathbf{H}_{hkl}\cdot\mathbf{r}=(h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)\cdot(\mathbf{b}/k-\mathbf{a}/h)=(\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b})h/k-\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}+\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b}-(\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{a})k/h+(\mathbf{c}^*\cdot\mathbf{b})l/k-(\mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a})l/h$

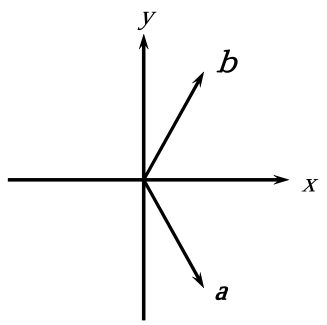
ここで、$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}=\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b}=\mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c}=2\pi$ **で、これら以外の組み合わせは全て** 0 **になるので、**$\mathbf{H}_{hkl}\cdot\mathbf{r}=0-2\pi+2\pi-0-0-0=0$

よって、$\mathbf{H}_{hkl}$ **は**(hkl)**面に垂直となる。**

5．上記の図より、d_{hkl} **は** OX **の長さに等しい。ここで、**OX **は** $\mathbf{a}/h(\overrightarrow{OA})$**ベクトルを** $\mathbf{H}_{hkl}$ **方向に正射影したものである。**$\mathbf{H}_{hkl}$ **方向の単位ベクトルは** $\mathbf{H}_{hkl}/|\mathbf{H}_{hkl}|$**であるので、**

$d_{hkl}=\mathbf{a}/h\cdot\mathbf{H}_{hkl}/|\mathbf{H}_{hkl}|=\mathbf{a}\cdot\mathbf{H}_{hkl}/(h|\mathbf{H}_{hkl}|)=2\pi/|\mathbf{H}_{hkl}|$、、**よって、**$|\mathbf{H}_{hkl}|=2\pi/d_{hkl}$ **となる。**

6．六方晶系における基本併進ベクトルを図のように直交座標系（単位ベクトル、x、y、z**）で表すと、**



$\mathbf{a}=(a/2)\mathbf{x}-(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y},\ \mathbf{b}=(a/2)\mathbf{x}+(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y},\ \mathbf{c}=c\mathbf{z}$

体積 V **は、**

$V=(\mathbf{abc})=\mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c})=\{(a/2)\mathbf{x}-(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\}\cdot\{(a/2)\mathbf{x}+(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\}\times c\mathbf{z}$

$=\{(a/2)\mathbf{x}-(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\}\cdot\{(ac/2)\mathbf{x}\times\mathbf{z}+(ac\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\times\mathbf{z}\}$

$=\{(a/2)\mathbf{x}-(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\}\cdot\{-(ac/2)y+(ac\sqrt{3}/2)\mathbf{x}\}$

$=(a^2c\sqrt{3}/4)+(a^2c\sqrt{3}/4)=a^2c\sqrt{3}/2$

（ただし、$\mathbf{x}\cdot\mathbf{x}=\mathbf{y}\cdot\mathbf{y}=\mathbf{z}\cdot\mathbf{z}=1$、$\mathbf{x}\cdot\mathbf{y}=\mathbf{y}\cdot\mathbf{z}=\mathbf{z}\cdot\mathbf{x}=0$、$\mathbf{x}\times\mathbf{y}=\mathbf{z}$、$\mathbf{y}\times\mathbf{z}=\mathbf{x}$、$\mathbf{z}\times\mathbf{y}=\mathbf{x}$、**などを用いた）**

$\mathbf{a}^*$、$\mathbf{b}^*$、$\mathbf{c}^*$**を** x、y、z **で表すと、**

$\mathbf{a}^*=(2\pi\,\mathbf{b}\times\mathbf{c})/V=(2\pi/V)\{(a/2)\mathbf{x}+(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\}\times c\mathbf{z}=(2\pi/V)\{(ac\sqrt{3}/2)\mathbf{x}-(ac/2)\mathbf{y}\}$

$\mathbf{b}^*=(2\pi\,\mathbf{c}\times\mathbf{a})/V=(2\pi/V)\{c\mathbf{z}\times((a/2)\mathbf{x}-(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\}=(2\pi/V)\{(ac\sqrt{3}/2)\mathbf{x}+(ac/2)\mathbf{y}\}$

$\mathbf{c}^*=(2\pi\,\mathbf{a}\times\mathbf{b})/V=(2\pi/V)\ \{(a/2)\mathbf{x}+(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\}\times\{(a/2)\mathbf{x}+(a\sqrt{3}/2)\mathbf{y}\ \}=(2\pi/V)(a^2\sqrt{3}/2)\mathbf{z})$

また、

$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}^*=\ldots.=(2\pi/V)^2(a^2c^2)$、$\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b}^*=\ldots.=(2\pi/V)^2(a^2c^2)$、$\mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c}^*=\ldots.=(2\pi/V)^2(3/4)a^4$、

$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}^*=\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^*=0$、$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^*=\ldots.=(2\pi/V)^2(1/2)a^2c^2$

従って、

$|\mathbf{H}_{hkl}|^2=\mathbf{H}_{hkl}\cdot\mathbf{H}_{hkl}=(h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)\cdot(h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)=h^2\mathbf{a}^{*2}+k^2\mathbf{b}^{*2}+l^2\mathbf{c}^{*2}+2(hk\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^*+kl\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^*+hl\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}^*)$

$=(2\pi/V)^2\{a^2c^2h^2+a^2c^2k^2+(3/4)a^4l^2+a^2c^2hk\}=(2\pi/V)^2\{a^2c^2h^2+a^2c^2hk+a^2c^2k^2+(3/4)a^4l^2\}$

ここで、$(1/V)^2=(4/3a^4c^2)$**より、**

$=(2\pi)^2\{(4/3)(h^2+hk+k^2)/a^2+l^2/c^2\}$

従って、$|\mathbf{H}_{hkl}|^2=(2\pi)^2/d_{hkl}^2$ **より、**

$1/d_{hkl}^2=(4/3)(h^2+hk+k^2)/a^2+l^2/c^2$

7．一辺の長さが r **の立方体を考える。**

・単純立方の場合、半径 $r/2$ **の球が** 1 **つ入るので、**

球の体積/単胞の体積 $=(r/2)^3 \mathrm{x} 4\pi/3/r^3=\pi/6=52.4\%$

・体心立方の場合、半径 $r\sqrt{3}/4$ **の球が2つ入るので、**

球の体積/単胞の体積 $=2\mathrm{x}(r\sqrt{3}/4)^3 \mathrm{x} 4\pi/3/r^3=\pi\sqrt{3}/8=68.0\%$

・面心立方格子場合、半径 $r\sqrt{2}/4$ **の球が** 4 **つ入るので、**

球の体積/単胞の体積 $=4\mathrm{x}(r\sqrt{2}/4)^3 \mathrm{x} 4\pi/3/r^3=\pi\sqrt{2}/6=74.0\%$

8．一辺の長さが a **の正四面体の** 1 **つの頂点から相対する面に降ろした垂線の長さの** 2 **倍が** c **になる。**

ピタゴラスの定理より、 $(a\sqrt{3}/2 \mathrm{\ x\ } 2/3)^2+(c/2)^2=a^2$、$c^2/4=2a^2/3$、$c/a=\sqrt{8/3}$

9． $F(hkl)=\sum f_j \exp 2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)$

CsCl **結晶** ----- Cs：(0,0,0)、Cl:(1/2,1/2,1/2)

$F(100)=f_{Cs}\exp 2\pi i(0)+f_{Cl}\exp 2\pi i(1/2)=f_{Cs}-f_{Cl}$、$I(100)=|F(100)|^2=(f_{Cl-}-f_{Cs+})^2=B$

$F(110)=f_{Cs}\exp 2\pi i(0)+f_{Cl}\exp 2\pi i(1/2+1/2)=f_{Cs}+f_{Cl}$、$I(110)=|F(110)|^2=(f_{Cl-}+f_{Cs+})^2=A$

$F(111)=f_{Cs}\exp 2\pi i(0)+f_{Cl}\exp 2\pi i(1/2+1/2+1/2)=f_{Cs}-f_{Cl}$、$I(111)=|F(111)|^2=(f_{Cl-}-f_{Cs+})^2=B$

$F(200)=f_{Cs}\exp 2\pi i(0)+f_{Cl}\exp 2\pi i(1)=f_{Cs}+f_{Cl}$、$I(200)=|F(200)|^2=(f_{Cl-}+f_{Cs+})^2=A$

10． (a)$Z=8$

(b) $F(hkl)=\sum f_j \exp 2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)=f_c\exp 2\pi i(0)+f_c\exp 2\pi i(h+k)+f_c\exp 2\pi i(h+l)+f_c\exp 2\pi i(k+l)+f_c\exp\pi i(h+k+l)/2+f_c\exp\pi i(3h+3k+l)/2+f_c\exp\pi i(3h+k+3l)/2+f_c\exp\pi i(h+3k+3l)/2$

(c)$\rho=MZ/(N_A a^3)$**より、** $a=3.57$ Å。

$(h^2+k^2+l^2)/a^2=1/d^2$、$2d\sin\theta=\lambda$ **より、**

(111)**のとき、** $d=\{a^2/(h^2+k^2+l^2)\}^{1/2}=(3.57^2/3^2)^{1/2}=2.06$ Å、$2\theta=2\sin^{-1}(\lambda/2d)=19.90°$

(220)、(311)、(400)、(331)、(422)**については同様に。**

11． (a)**ペロブスカイト構造、教科書参照**

(b)P **格子**

(c)Mg**ー六配位、** K**ー十二配位、** F**ー二配位**

12． $2d\sin\theta=\lambda$ **より、**

2θ	d	a^2/d_{hkl}^2	(hkl)
38.2	2.353938	3.013053	(111)
44.4	2.038559	4.017448	(200)
64.6	1.441466	8.035041	(220)
77.6	1.229247	11.04889	(311)
81.8	1.176421	12.06345	(222)
98.4	1.017511	16.12571	(400)

13． $h^2+k^2+l^2=a^2/d_{hkl}^2$ **より、**

(hkl)	d
(110)	2.969848
(111)	2.424871
(210)	1.878297
(211)	1.714643

14． $\rho=MZ/(N_A a^3)=40.304\mathrm{x}4/((4.20\mathrm{x}10^{-8})^3\mathrm{x}6\mathrm{x}10^{23})=3.63\mathrm{gcm}^{-3}$

15． (a)$\rho=MZ/(N_A a^3)=40.304\mathrm{x}4/((4.20\mathrm{x}10^{-8})^3\mathrm{x}6\mathrm{x}10^{23})=4.01\mathrm{gcm}^{-3}$

(b)**格子定数を** a **とすると、** $\sqrt{3}a=2r_{Cs}+2r_{Cl}$ **となる。よって、** $r_{Cs}=(\sqrt{3}a-2r_{Cl})/2=1.78$ Å

16．体心立方格子では Mo-Mo **距離は** $r=\sqrt{3}a/2$ **となる。** $\rho=MZ/(N_A a^3)$**より、**

$$a=\sqrt[3]{\frac{MZ}{N_A\rho}}=\sqrt[3]{\frac{95.94\times 2}{1.03\times 6\times 10^{23}}}=3.14\ \text{Å}$$

$r=\sqrt{3}\mathrm{x}3.14/2=2.78$ Å