

固体化学 小テスト No. 1-7 解答例

学籍番号 _____ 氏名 _____

$N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\text{\AA}=10^{-10} \text{ m}$, $M_{Li}=6.9$, $M_V=50.9$, $M_{Fe}=55.8$, $M_P=31.0$, $M_O=16.0$

1. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (格子定数(単位 \AA , $^\circ$): $a=12.0404(6)$, $b=8.5960(5)$, $c=8.6109(4)$, $\alpha=90$, $\beta=90.613(3)$, $\gamma=90$)について次の問に答えよ。

(1)この結晶が属する晶系の英語名を記せ。

monoclinic

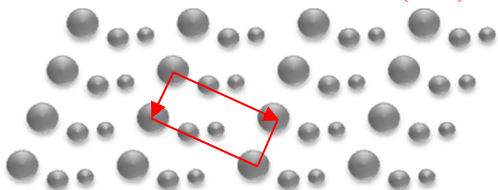
(2)この結晶の密度が 3.02 gcm^{-3} であった。この結晶の Z 値を求めよ。

$$Z = \rho V N_A / M$$

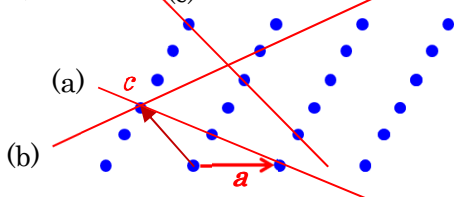
$$V = abc \sin \beta = 891.2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3, M = 407.5 \text{ mol}^{-1}$$

$$Z = 3.02 \text{ gcm}^{-3} \times 891.2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} / 407.5 \text{ mol}^{-1} = 3.98, \text{ よって } Z=4$$

2. 次の図は2次元結晶の原子の配置を示している。最も対称性が高い単位格子を示せ。(4点)



3. 単体の結晶で原子が次の図(単斜晶系の結晶の ab 面)のように配列している。(c)



(1) a 軸を図のように、 b 軸が紙面の向こう側に直交して、 β が鈍角で B 低面心格子になるように c 軸を採りなさい。

(2) 図中の直線で示した面 (b 軸に平行) のミラー指数を記せ。

(a) (101), (b) ($\bar{1}02$), (c) (200)

(3) 図中のミラー指数の中で回折線が観測されるのはどれか、理由を付けて答えよ。

B 低面心格子の消滅則 $h+l=2n+1$ より、全部

4. 鉄は温度により種々の結晶構造をとる。室温では立方晶系の I 格子で密度は $7.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、高温では立方晶系の F 格子で密度は $7.57 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である。高温では室温に比べて Fe-Fe 原子間距離は何%増加するか。

低温相と高温相の格子定数 (\AA) は、

$$\rho = \frac{M_w Z}{N_A a^3}, a = \left(\frac{M_w Z}{N_A \rho} \right)^{1/3} = \left(\frac{55.8 \times 2}{6.02 \times 10^{23} \times 7.88} \right)^{1/3} = 2.87 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\rho = \frac{M_w Z}{N_A a^3}, a = \left(\frac{M_w Z}{N_A \rho} \right)^{1/3} = \left(\frac{55.8 \times 4}{6.02 \times 10^{23} \times 7.57} \right)^{1/3} = 3.66 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

低温相と高温相の Fe-Fe 原子間距離 (\AA) は、

$$\text{低温相: } d_{\text{Fe-Fe}} = a\sqrt{3}/2 = 2.87\sqrt{3}/2 = 2.49 \text{ \AA}$$

$$\text{高温相: } d_{\text{Fe-Fe}} = a\sqrt{2}/2 = 3.66\sqrt{2}/2 = 2.59 \text{ \AA}$$

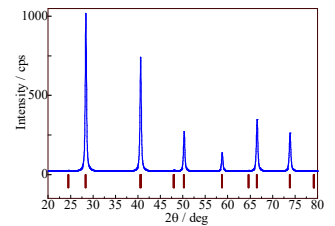
よって、

$$(2.59-2.49) \times 100 / 2.49 = 4.0\%$$

5. X 線回折における消滅則(あるいは出現則)とは何か、数式や記号を使わずに固体化学を履修していない同級生に教えるつもりで説明せよ。ミラー指数と構造因子の2つのキーワードを入れること。

結晶による X 線の回折において、ある特定なミラー指数をもつ回折が出現しないことをいう。これは回折 X 線の振幅である構造因子がゼロとなるためであり、結晶の対称性によって、各原子からの X 線散乱の寄与がちょうど打ち消しあうために、特定の面からの反射が観測されないのである。

6. 図は KCl (NaCl 構造, $a=6.29 \text{ \AA}$) の粉末 X 線回折図である。下方のバーは回折ピークの位置である。



(1) 2θ が小さい方から4つのピークのミラー指数を求めよ。

F 格子の出現則より、 $h^2+k^2+l^2$ が小さい順に

(111), (200), (220), (311)

(2) 1番目と4番目がほとんど観測されないのはなぜか。

$$F(hkl) = f_K \exp(0) + f_{Cl} \exp(\pi i(h+k)) + f_K \exp(\pi i(k+l)) + f_K \exp(\pi i(l+h)) + f_{Cl} \exp(\pi i(h+k+l)) + f_K \exp(\pi i h) + f_{Cl} \exp(\pi i k) + f_{Cl} \exp(\pi i l)$$

ここで、 K^+ と Cl^- は等電子配置であるので、 $f_K = f_{Cl} = f$ となり、(111) のように hkl が全て奇数であるような反射では、 $F(111) = f \exp(0) + f \exp(2\pi i) + f \exp(2\pi i) + f \exp(2\pi i) + f \exp(3\pi i) + f \exp(\pi i) + f \exp(\pi i) + f \exp(\pi i) = 1+1+1+1-1-1-1-1=0$

となる。従って、(111), (311) の反射は観測されない。

7. Li_2SiO_3 は斜方晶系で、波長 1.5405 \AA の X 線によって以下の測定値を得た。

(1) それぞれの反射の d 値を計算せよ。

(2) 斜方晶系における格子定数と面間距離との関係を表す式を書け

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

(3) 格子定数を求めよ。

2番目と3番目より、

$$1/4.679^2 = 1/a^2 + 1/b^2$$

$$1/3.302^2 = 1/a^2 + 1/b^2 + 1/c^2$$

$$c = 4.661 \text{ \AA}$$

2番目と4番目より、

$$1/4.679^2 = 1/a^2 + 1/b^2 \quad (3)$$

$$1/2.708^2 = 9/a^2 + 1/b^2 \quad (4)$$

$$a = 9.392 \text{ \AA}$$

$$2 \text{ 番目より, } 1/4.679^2 = 1/9.392^2 + 1/b^2$$

$$b = 5.396 \text{ \AA}$$

(4) この結晶のブラベ格子は何か。

$h+k=2n$ より C 底面心格子。

(5) (hkl) の空欄を埋めよ。

	(hkl)	2θ	d
1	(200)	18.88	4.696
2	(110)	18.94	4.679
3	(111)	26.98	3.302
4	(310)	33.05	2.708
5	(020)	33.17	2.698
6	(400)	38.30	2.348
7	(311)	38.41	2.341
8	(220)	38.44	2.339
9	(021)	38.51	2.335
10	(002)	38.60	2.330