

問題 E-III

粉末 X 線回折実験をおこなった。ミラー指数 (h, k, l) の Bragg 反射点の X 線強度 $I(h, k, l)$ (h, k, l は整数) は、

$$I(h, k, l) = |F(h, k, l)|^2 \quad (1)$$
$$F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp\{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

である。ただし、 $F(h, k, l)$ は結晶構造因子、 (x_j, y_j, z_j) は単位胞内の j 番目原子の座標パラメータ、総和は単位胞内原子についてとる。回折角を 2θ とすると、Bragg の法則は、 $2d \sin \theta = n\lambda$ (λ は X 線の波長)。立方晶 (格子定数 a) の場合、 $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ である。 f_j は原子散乱因子で、回折角に依存し TABLE I に示す値をとる。以下の問に答えよ (途中の式も採点の対象とするので略さずに書くこと)。

- (1) 図 1 に示すように、単原子からなる 4 種の立方晶の結晶がある。粉末 X 線回折実験をおこない、観測された回折線を 2θ の小さい順 [$(h^2 + k^2 + l^2)$ の小さい順] に整理し、図 2 のデータを得た。同じ立方晶にもかかわらず、このように異なる回折パターンになる理由を各結晶について説明せよ。
- (2) 次に単純立方格子結晶の回折線の強度を調べた。強度を適当なスケールで合わせ、(1) 式の強度計算値の比べたところ、 $(h^2 + k^2 + l^2) = 1$ の回折線の観測強度は計算値の 6 倍、 $(h^2 + k^2 + l^2) = 2$ の回折線の観測強度は 12 倍、 $(h^2 + k^2 + l^2) = 3$ の回折線の観測強度は 8 倍であった。その理由を説明せよ。
- (3) 図 3 は KCl と KBr の回折パターンである。この二つの結晶は、ともに立方晶で NaCl 型の結晶構造 (図 4) をもつ。この回折パターンを比べると、同じ結晶構造を持つにもかかわらず KBr で観測される $(1,1,1)$ 、 $(3,1,1)$ 、 $(3,3,1)$ の回折線が KCl では非常に弱い。その理由を強度式を用いて説明せよ。