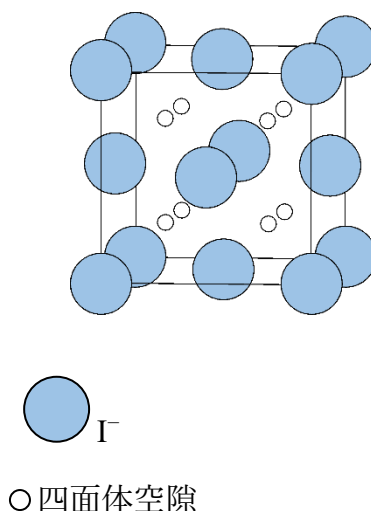


問題 10. 二元系結晶の構造

二種類の元素からなる二元系結晶 (binary crystal) の構造は、片方の元素の原子がつくる格子の隙間にもう一方の元素の原子が入り込んだものとみなすことができる。例として、 γ -AgI 結晶の単位格子 ($a = 647.3 \text{ pm}$) では、 Γ イオンが面心立方格子 (fcc) を形成し、それによってできる四面体空隙の半分に Ag^+ イオンが入り込む構造になっている。

10-1 下図 (訳注: γ -AgI の結晶構造) において、Ag 原子に印をつけよ。また、結晶における Ag-I 結合長と、 γ -AgI 結晶の密度をそれぞれ求めよ。



AgI の結晶は、温度と圧力の変化によって NaCl 型や CsCl 型の構造に変化する。波長が 154.2 pm の X 線を用いた解析では、(200) で表される結晶面 ($h=2, k=0, l=0$) による X 線の視射角 θ が、NaCl 型では $\theta = 14.7^\circ$ 、CsCl 型では $\theta = 21.0^\circ$ となった。ただし、視射角 θ と

波長 λ の間にはブラッグの法則 $\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ が成り立つ。

10-2 NaCl 型と CsCl 型の AgI 結晶について、格子定数 a と Ag-I 結合長をそれぞれ求めよ。

α -AgI 結晶 ($a = 504 \text{ pm}$) においては、 Γ イオンは体心立方格子 (bcc) の配置をとってい

る。Γイオンによって形成される四面体空隙および八面体空隙を下図に示す。外部電場の影響下において、Ag⁺イオンは下図の△ABCのような隙間を通り抜けて、空隙から別の空隙へ自由に移動することができる。Γイオンは互いに接触しており、ΓイオンとAg⁺イオンは剛体球であるとして、次の問いに答えよ。

10-3 Γイオンの半径 $r(\Gamma)$ 、および Ag⁺イオンの半径として考えられる最大値 $r_{\max}(\text{Ag}^+)$ を求めよ。

