

無機化学

2011年4月～2011年8月

第13回 7月13日

結晶格子とミラー指数 (20章材料2:固体)

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

図1のように, 3回軸方向から見て, AA, BB, CCをプロペラに見立てたとき, 時計回りに(右回りに)回すと向こう側に進むものを Δ (デルタ)型, 反時計回り(左回りに)回すと向こう側に進むものを Λ (ラムダ)型という.

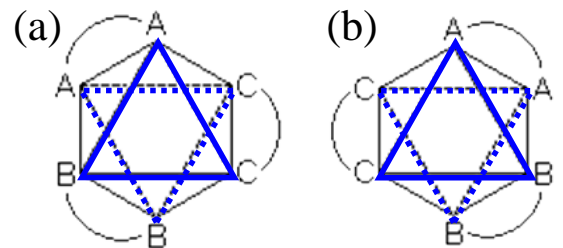
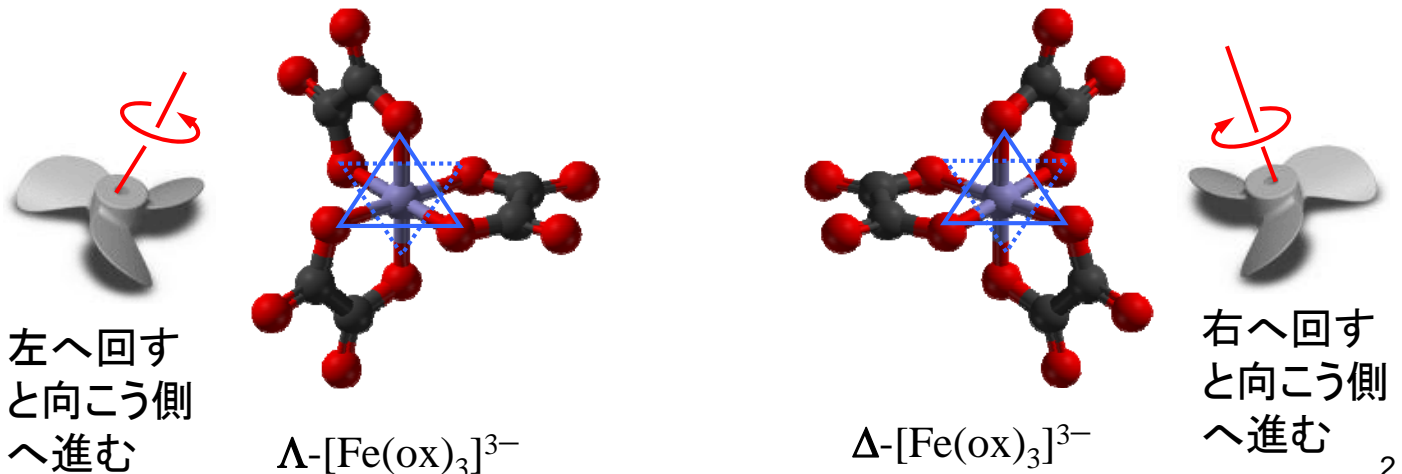


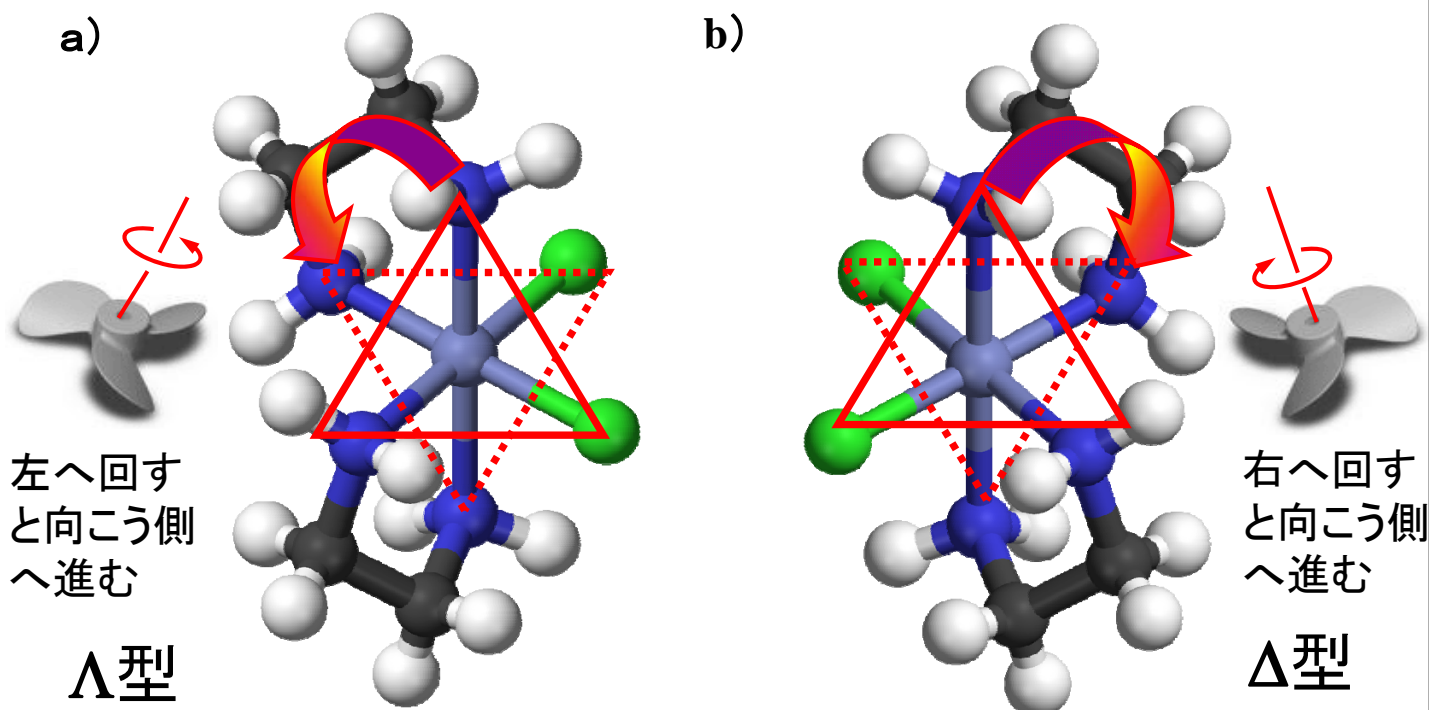
図1. 正八面体の3回軸方向から見た図. (a) Λ 型, (b) Δ 型.

ox: シュウ酸イオン



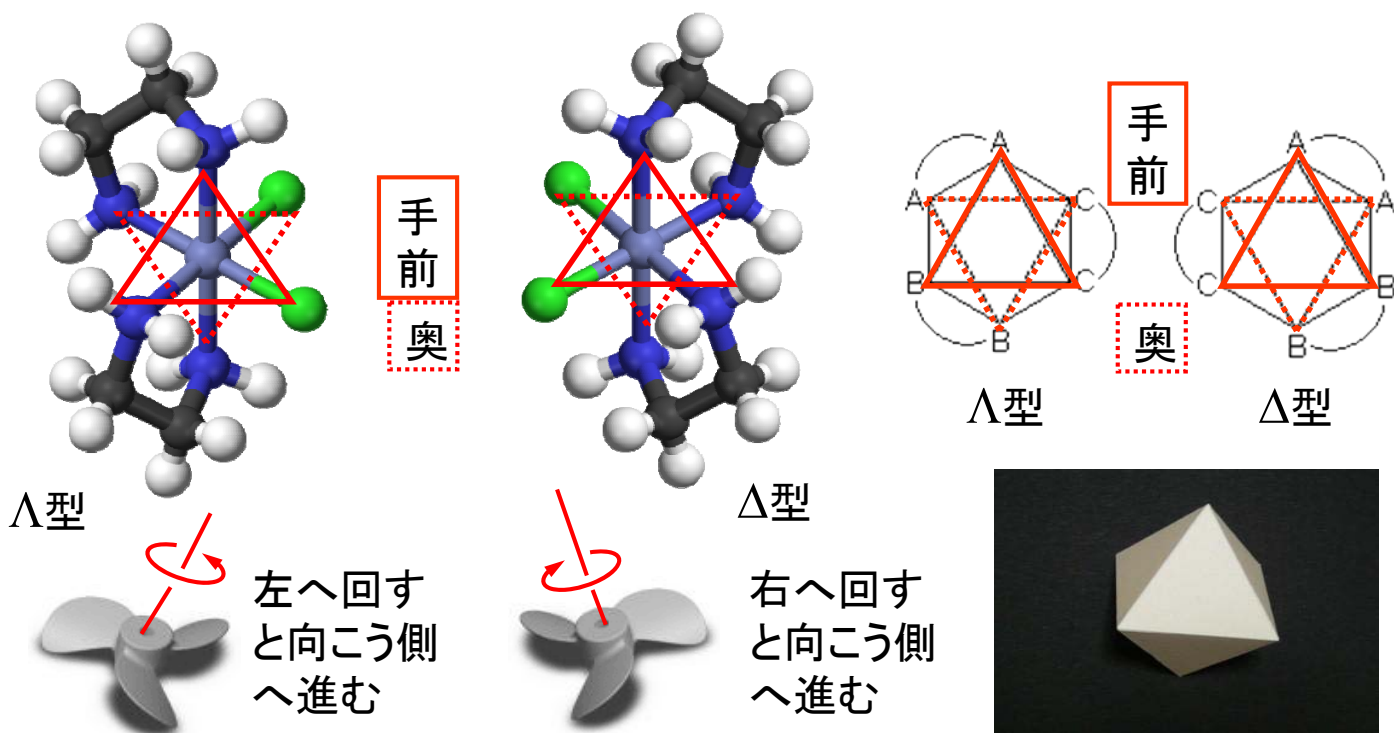
2

7月6日 下の図a)およびb)のどちらが、ジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト錯体の Δ 型であるか Λ 型であるか示せ.



3

次のジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト錯体が Δ 型であるか Λ 型であるか示せ.



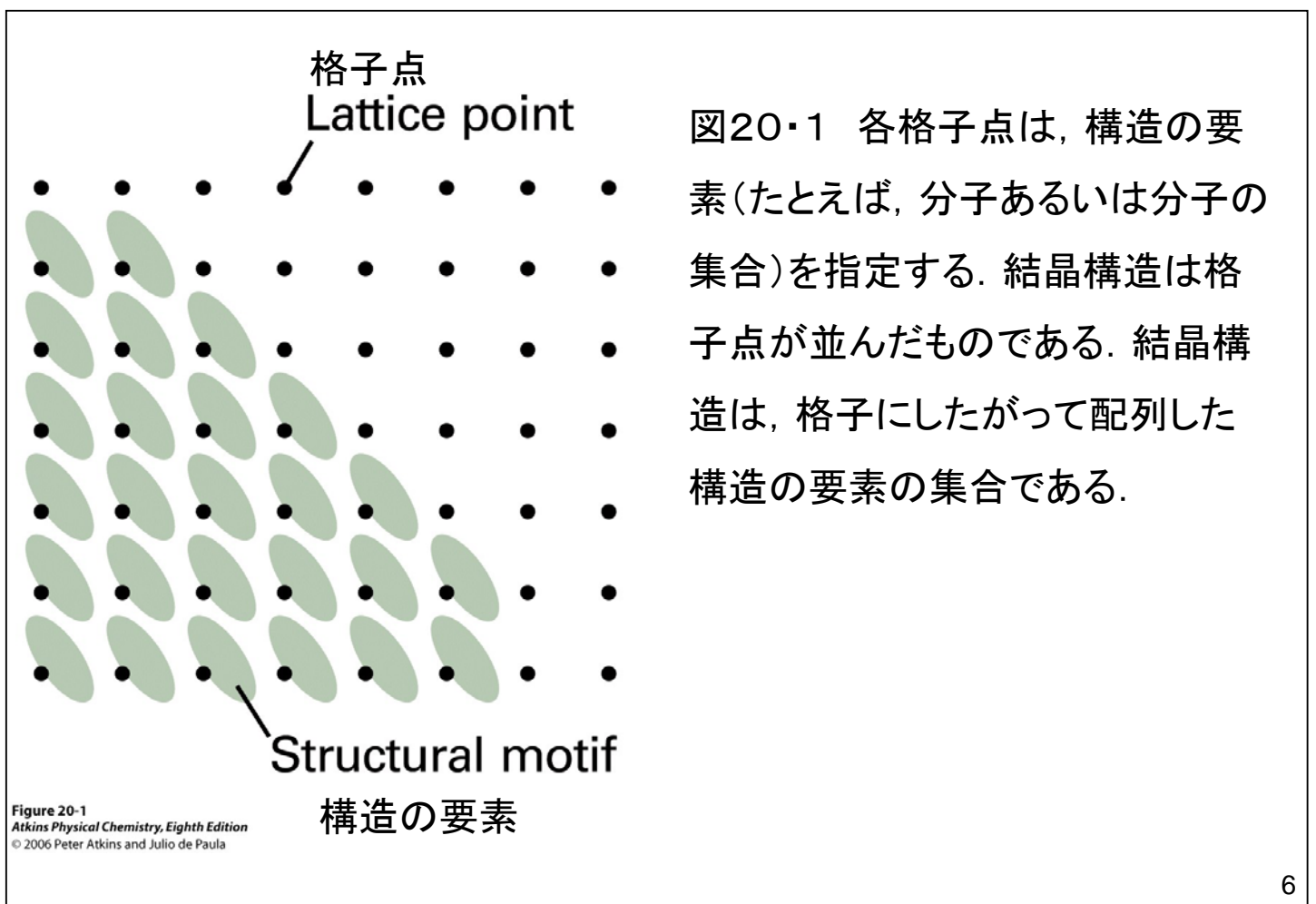
4

20章 材料2:固体

20・1 格子と単位胞

結晶は規則的に繰り返す“構造の要素”からできていて、この構造の要素は原子であったり、分子であったり、原子、分子、あるいはイオンの集団であったりする。空間格子は、これらの図形の位置を表す点で構成される図形である。空間格子は、結晶構造を調べるための抽象的な骨組みである。空間格子は点が三次元的に無限に配列したものであり、これらの点はそれぞれ隣接する点によって全く同じ仕方で囲まれていて、結晶の基本構造を決めている。場合によっては、各格子点に一つの構造の要素の中心がくることがあるが、これらは必ずしも必要なことではない。

5



6

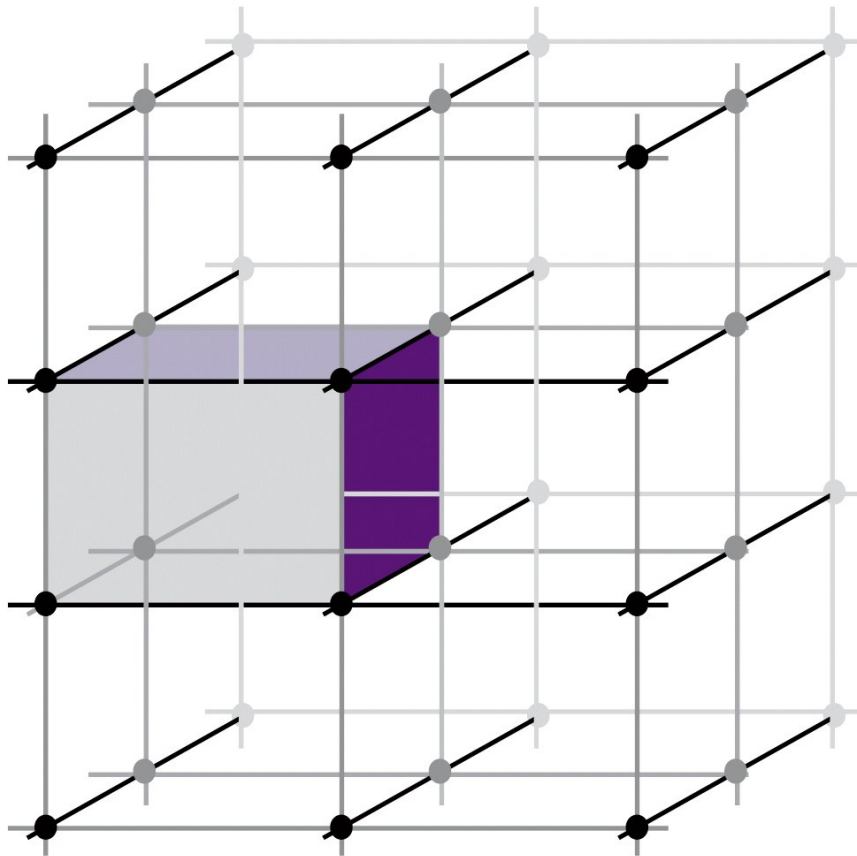


図20・2 単位胞は平行四辺形の形をしていて(直角である必要はない), それから並進だけを使って(鏡映, 回転, 反転は使わないで)結晶構造全体を作り上げることができる.

Figure 20-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

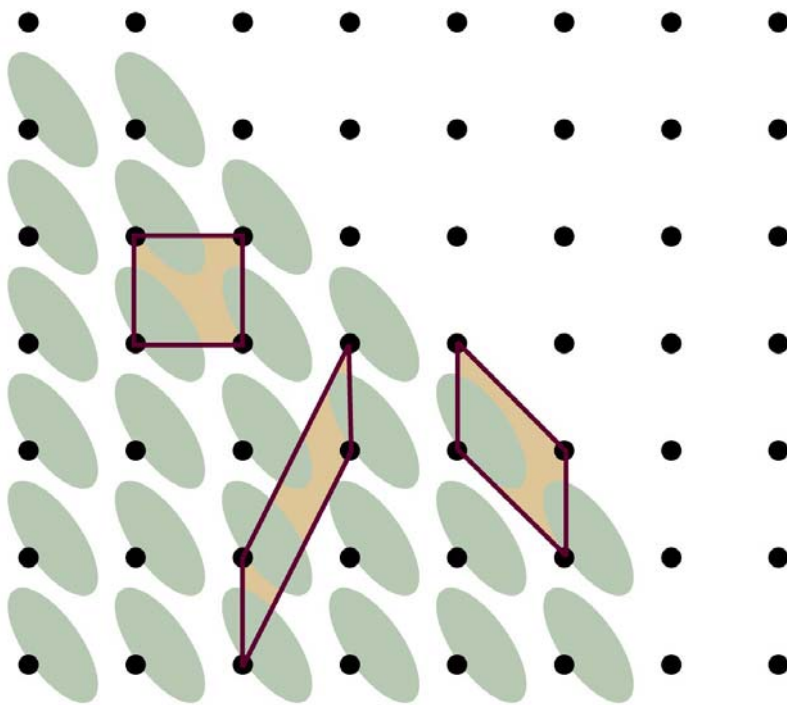


図20・3 単位胞は, ここに示したようにいろいろな仕方で選べる. 格子のすべての対称を表す単位胞を選ぶ約束になっている. この図の直角格子では, 直角の単位胞を採用するのが普通である.

Figure 20-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

単位胞は仮想的な平行六面体(平行な面からなる図形)であって、並進によって繰り返される図形の一単位を含む(図20・2). **単位胞は、(壁を構成するレンガのような)基本的な単位であって、これから並進の変位だけによって結晶全体が形成されるもの**と考えることができる. 単位胞は、ふつう隣り合う格子点を直線で結んでつくる. このような単位胞を単純単位胞という. 場合によっては、中心または二つの相対する面上にも格子点がある. 無限個の異なる単位胞によって同じ格子を示すことができるが、ふつうは**辺が最も短く、また辺同士が互いにできるだけ垂直に近くなるものを選ぶ**. 単位胞の辺の長さを a, b, c で表し、それらの間の角度を α, β, γ で表す.

9

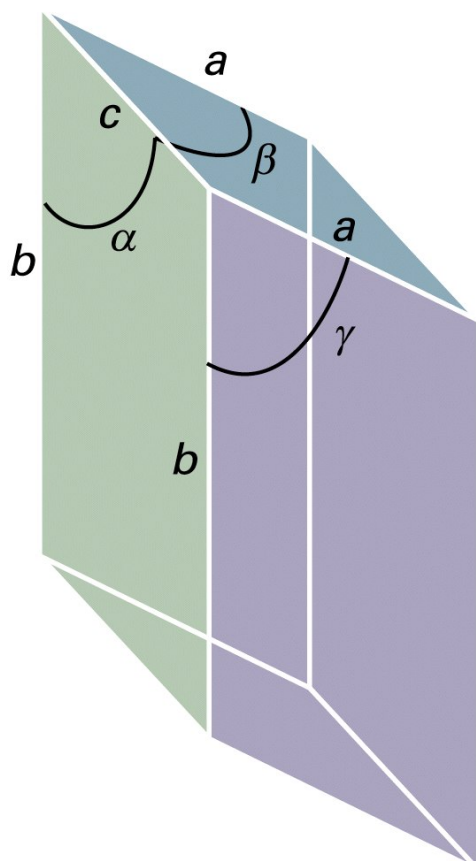


図20・4 単位胞の辺と角度の表し方. 角度 α はb軸とc軸がなす角度である.

$$\begin{array}{ccccccc}
 a & \rightarrow & b & \rightarrow & c & \rightarrow & a \\
 & & \gamma & & \alpha & & \beta
 \end{array}$$

単位胞は、それが持っている回転対称要素に注目して、七つの結晶系に分類される。たとえば、立方単位胞は四面体配列で3回軸を4本持っている。単斜単位胞は2回軸を1本持つ。この主軸は申し合わせによってb軸にとる。三斜単位胞は、回転対称を持たず、一般に三つの辺と三つの角度が異なっている。基本対称、つまり単位胞がある特定の結晶系に属するために欠かせない要素を表20・1に掲げてある。

七つの結晶系

三斜晶系	三方(菱面)晶系	立方晶系
単斜晶系	正方晶系	
斜方晶系	六方晶系	

Table 20.1 The seven crystal systems

	System	Essential symmetries	
三斜	Triclinic	None	なし
単斜	Monoclinic	One C_2 axis	1本の C_2
斜方	Orthorhombic	Three perpendicular C_2 axes	3本の直交 C_2
三方(菱面)	Rhombohedral	One C_3 axis	1本の C_3
正方	Tetragonal	One C_4 axis	1本の C_4
六方	Hexagonal	One C_6 axis	1本の C_6
立方	Cubic	Four C_3 axes in a tetrahedral arrangement	正四面体配置の4本の C_3

三次元では、異なる空間格子は14個しかない。これらのブラベ格子を、ある場合には単純単位胞で描写したり、他の場合には、非単純単位胞で表したりするのがふつうである。

単純単位胞(P)は頂点にだけ格子点を持つ。

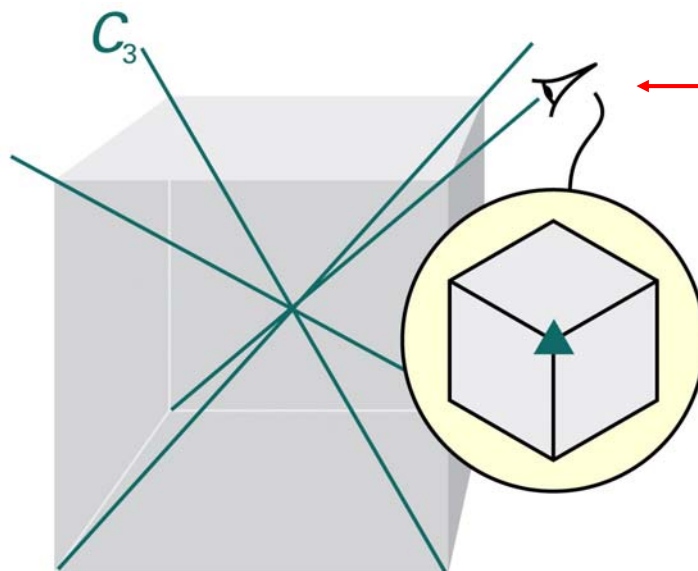
体心単位胞(I)は、その中心にも格子点を持つ。

面心単位胞(F)は、頂点と六つの面の中心に格子点を持つ。

底面心単位胞(A, BまたはC)は頂点と二つの相対する面の中心に格子点を持つ。

単純な構造では、その構造の要素に属する一つの原子か、または分子の中心を、単位胞の格子点または頂点の位置として選ぶのが便利となることが多いが、これは必須の要請ではない。

13



この不思議な図形は人の“目”です。立方体の頂点から、相対する頂点へ結んだ直線が3回軸です。

Figure 20-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図20・5 立方晶系に属する単位胞には、正四面体的に配列した4本の3回回転軸がある。3回軸を C_3 で表す。挿入図は3回対称を表す。

14

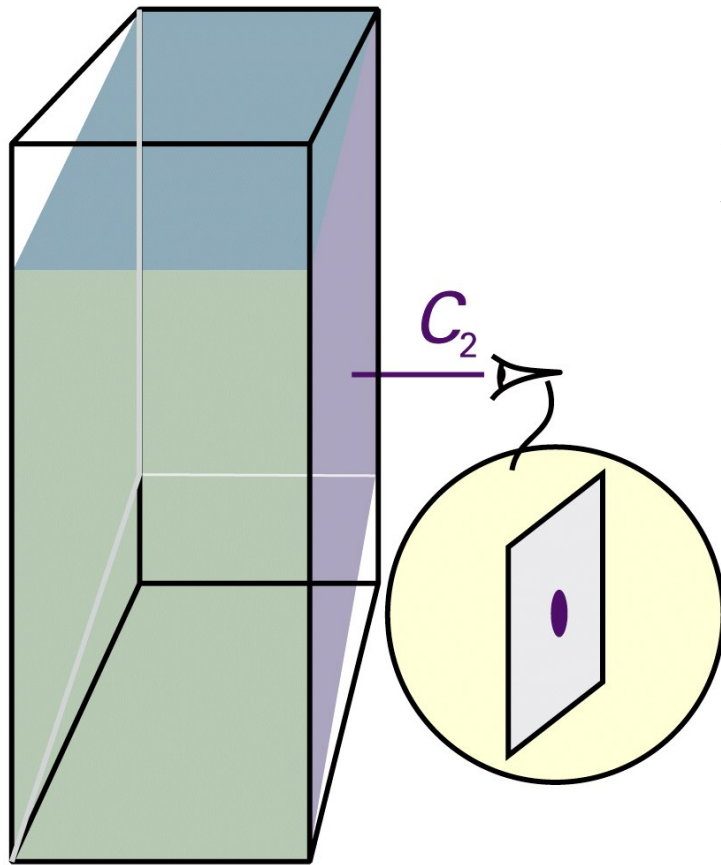


図20・6 単斜晶系に属する単位胞は, 2回回転軸を1本持つ. (挿入図にもっと詳しく示してある).

Figure 20-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

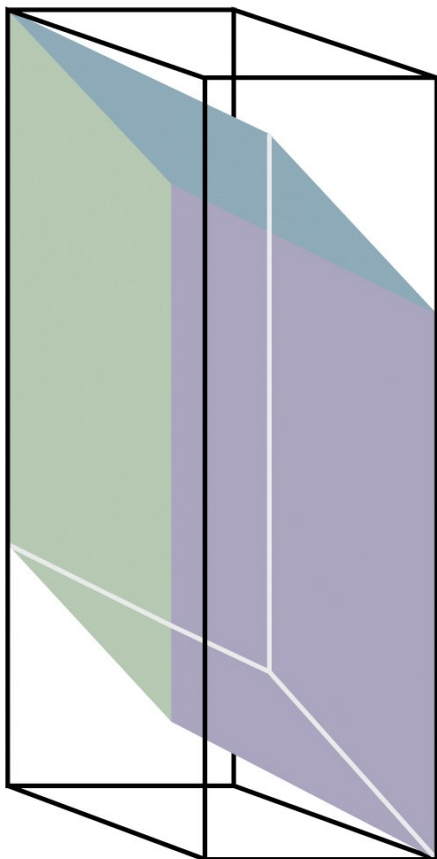
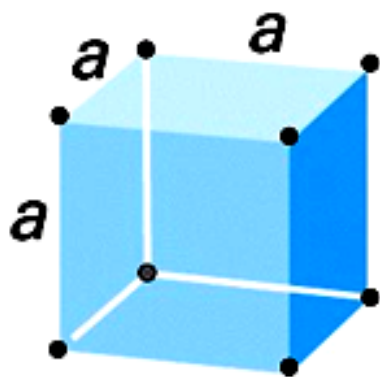


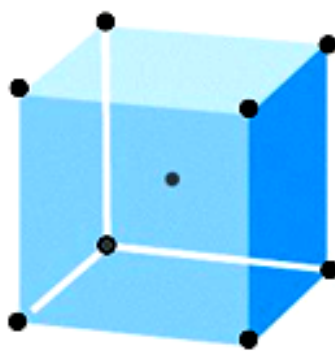
図20・7 三斜単位胞は, 回転対称性をもっていない.

Figure 20-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



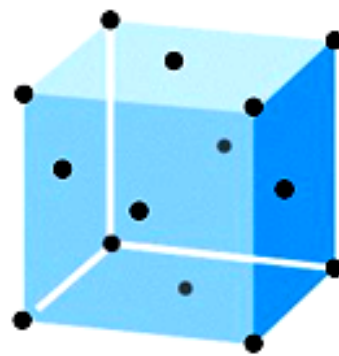
Cubic P

立方P



Cubic I

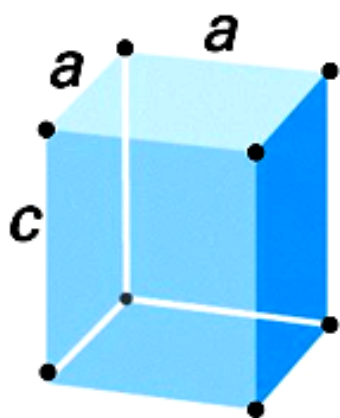
立方I



Cubic F

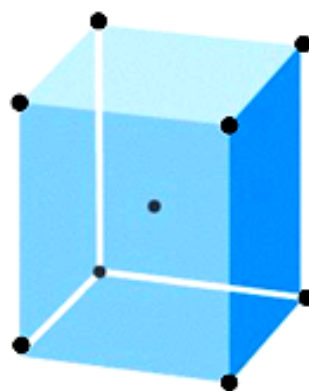
立方F

図20・8 14個のブラベ格子. 点は格子点を示すが, 必ずしも占められている必要はない. P:単純単位胞, I:体心単位胞, F:面心単位胞.



Tetragonal P

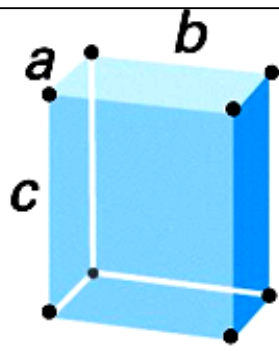
正方P



Tetragonal I

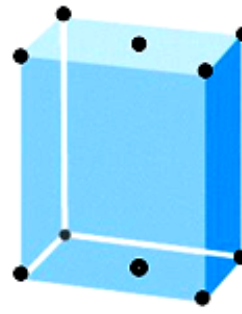
正方I

図20・8 14個のブラベ格子. 点は格子点を示すが, 必ずしも占められている必要はない. P:単純単位胞, I:体心単位胞.



斜方P

Orthorhombic P



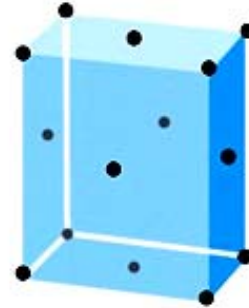
Orthorhombic C

斜方C



斜方I

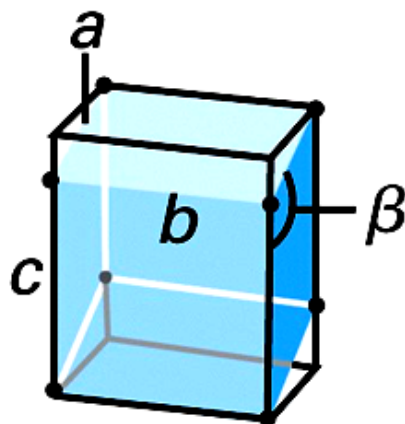
Orthorhombic I



Orthorhombic F

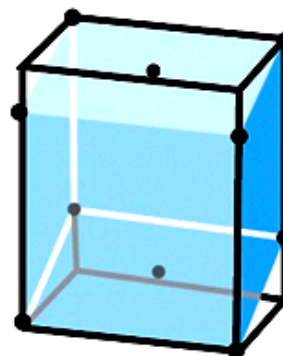
斜方F

図20・8 14個のブラベ格子. 点は格子点を示すが, 必ずしも占められている必要はない. P: 単純単位胞 (R: 三方格子), I: 体心単位胞, F: 面心単位胞, C (またはAかB): 二つの向かい合う面に格子点を持つ.



Monoclinic P

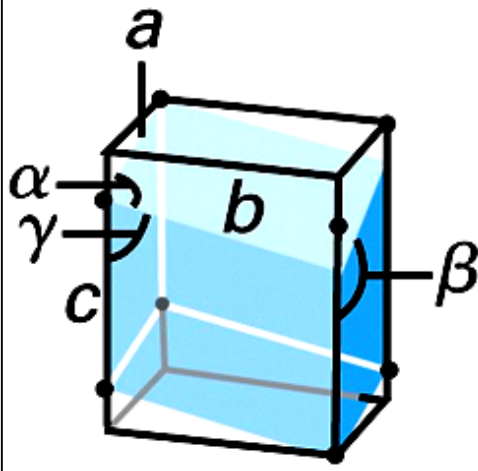
単斜P



Monoclinic C

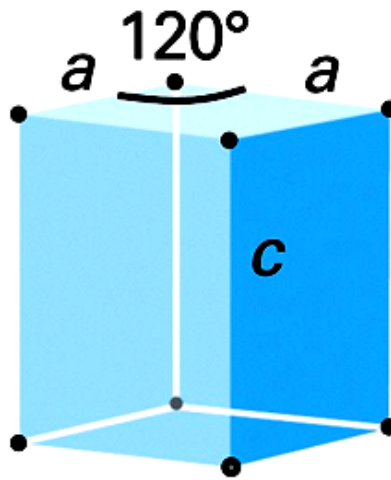
単斜C

図20・8 14個のブラベ格子. 点は格子点を示すが, 必ずしも占められている必要はない. P: 単純単位胞, C (またはAかB): 二つの向かい合う面に格子点を持つ.



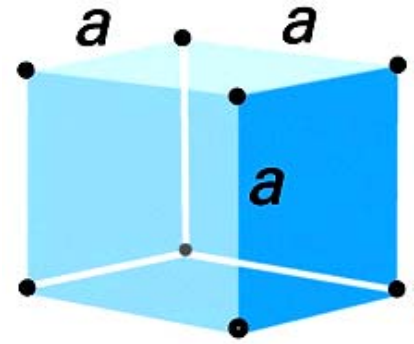
Triclinic

三斜



Hexagonal

六方



Trigonal R

三方R

図20・8 14個のブラベ格子. 点は格子点を示すが, 必ずしも占められている必要はない. P:単純単位胞(R:三方格子).

結晶系	格子軸の特徴	対称性 (右図の左から順に)	ブラベ単位格子
三斜晶系 Triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 単純	単純格子	
単斜晶系 Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ 単純+底心	単純格子 底心格子	
斜方晶系 Orthorhombic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 単純+底心 +面心+体心	単純格子 体心格子 底心格子 面心格子	
正方晶系 Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 単純+体心	単純格子 体心格子	
六方晶系 Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ 単純	単純格子	
三方晶系 (菱面体晶系) Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ 単純	単純格子	
立方晶系 Cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 単純+体心+面心	単純格子 体心格子 面心格子	

20・2 格子面の同定

結晶中の格子点がつくる面の間隔は、結晶の構造の重要で定量的な性質である。しかし、数多くの異なる面の組があり(図20・9), それをラベルで指定できるようにすることが必要である。二次元の格子は三次元格子よりも見やすいから、初めに二次元格子を参考にして必要な概念を導入し、ついでその結論を類推によって三次元に拡張することにしよう。

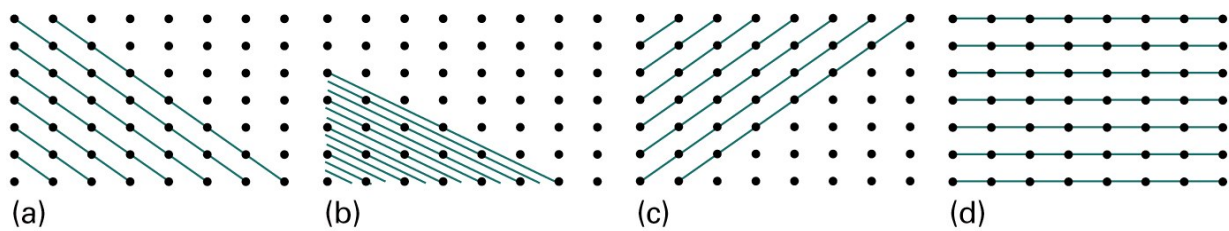


Figure 20-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図20・9 長方形の空間格子の点を結んでできる面の例とそれに対応するミラー指数 (hkl)

23

(a)ミラー指数

二辺の長さが a , b の単位胞から成る二次元の長方形格子を考えよう。この図では面を格子点を通る線で表している。それぞれの面は(原点を通る面を除いて), 原点から a 軸と b 軸を切る点までの距離によって区別できる。したがって, 平行な面の組を指定する方法としては, 切片の位置までの距離のうちで最も短いものを指定すればよい。たとえば, 図の四つの組を, $(1a, 1b)$, $(1/2a, 1/3b)$, $(-1a, 1b)$, $(\infty a, 1b)$ と表してもよいはずである。さらに, 軸に沿った距離を単位胞の長さの倍数として表せば, $(1, 1)$, $(1/2, 1/3)$, $(-1, 1)$, $(\infty, 1)$ となる。そして, z 方向の c 軸と平行であるから, 完全なラベルは $(1, 1, \infty)$, $(1/2, 1/3, \infty)$, $(-1, 1, \infty)$, $(\infty, 1, \infty)$ となる。

24

しかし、ラベルの中に分数や ∞ があると不便である。これらは、そのラベルの逆数をとることによって解消できる。ミラー指数(hkl)は切片までの距離の逆数である。もし、逆数をとったときに分数になれば、適当な因子を書けて通分する。負の指数は数字の上に横線を引いて書く。したがって、図20/9の4組の面のミラー指数は (110) 、 (230) 、 $\bar{1}10$ 、 (010) となる。

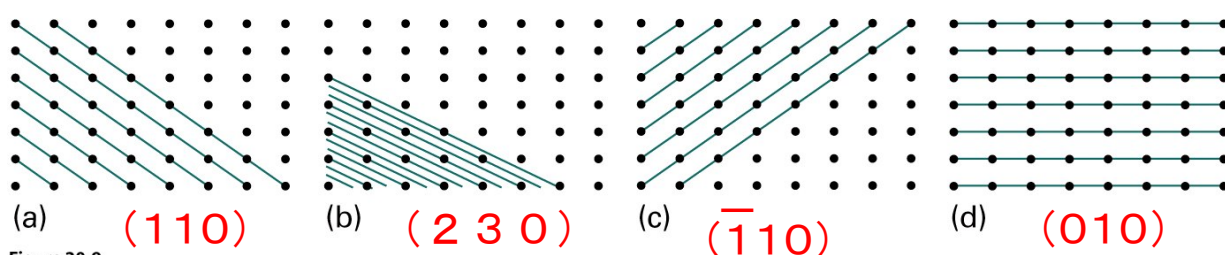


Figure 20-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

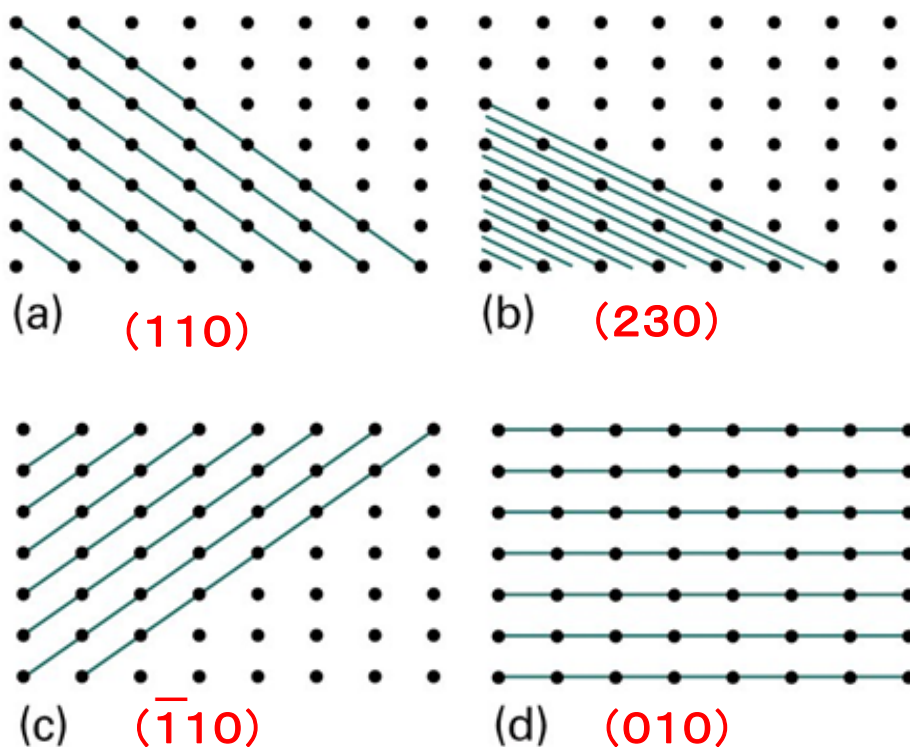
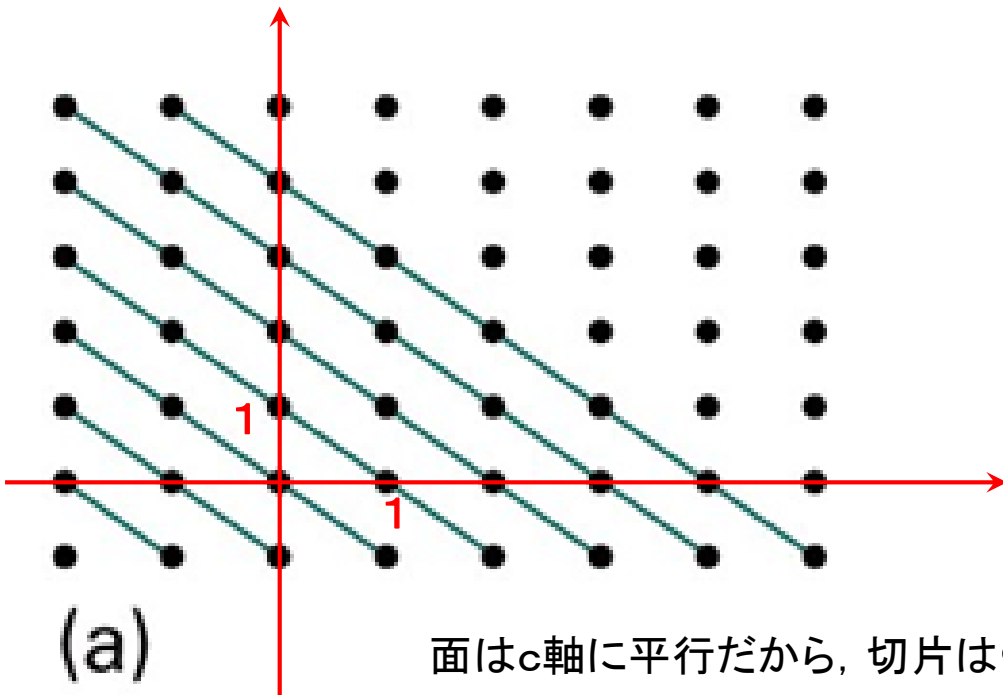


図20・9 長方形の空間格子の点を結んでできる面の例とそれに対応するミラー指数(hkl)

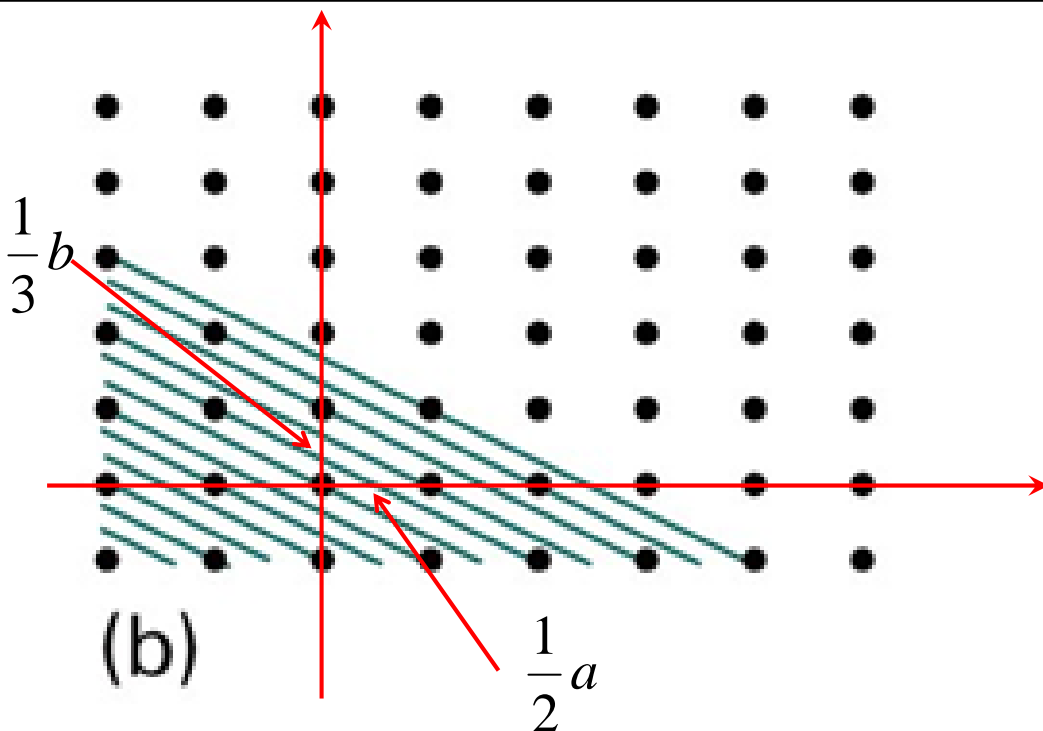


(a)

面はc軸に平行だから、切片は ∞ である。

$$(1a, 1b) \rightarrow (1, 1) \rightarrow (1, 1, \infty) \rightarrow (110)$$

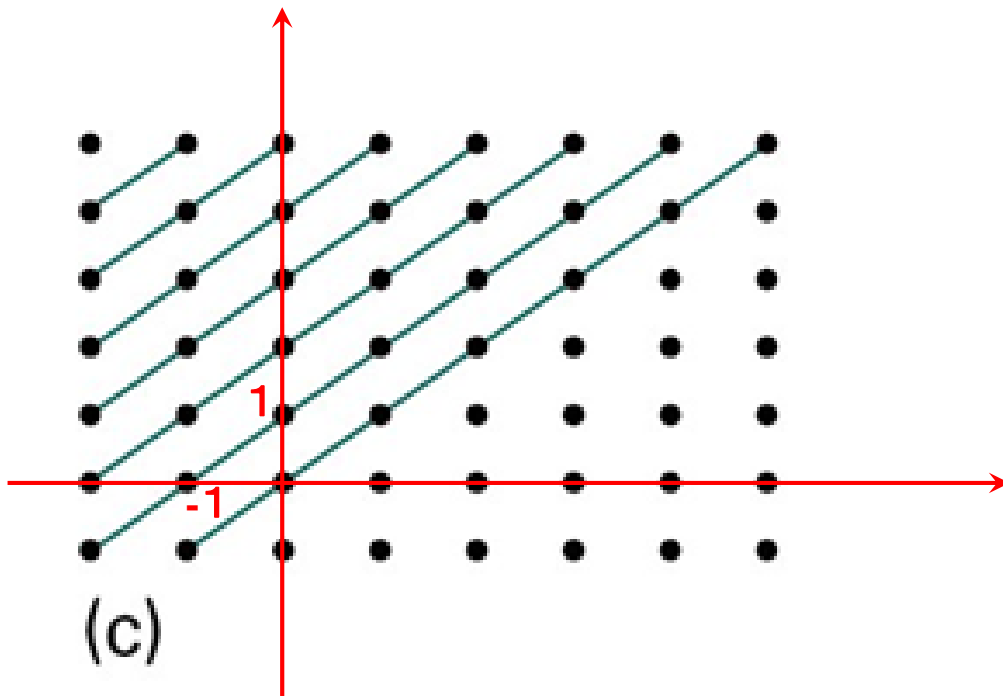
図20・9 長方形の空間格子の点を結んでできる面の例とそれに対応するミラー指数(hkl)



(b)

$$\left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{3}b\right) \rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}\right) \rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \infty\right) \rightarrow (230)$$

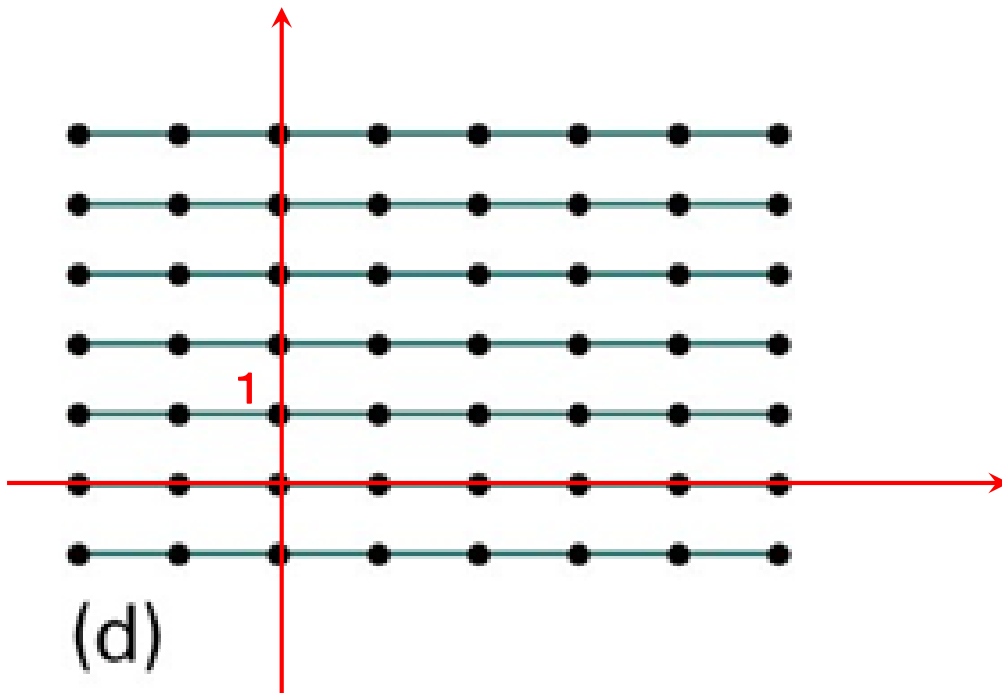
面はc軸に平行だから、切片は ∞ である。



$$(-1a, 1b) \rightarrow (-1, 1) \rightarrow (-1, 1, \infty) \rightarrow (\bar{1}10)$$

面はc軸に平行だから、切片は ∞ である。

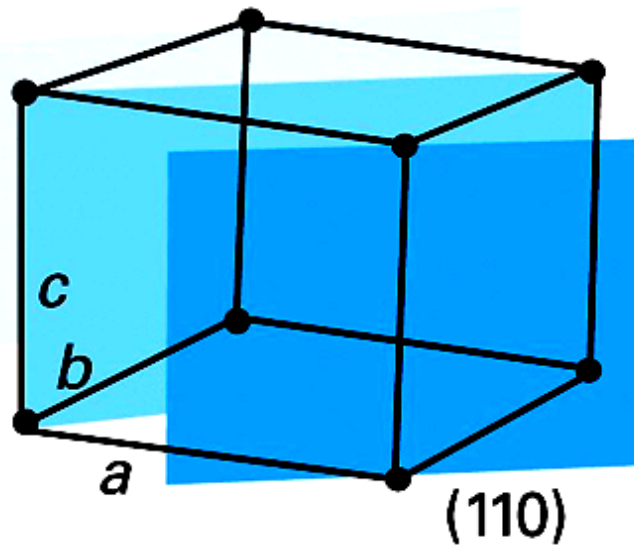
29



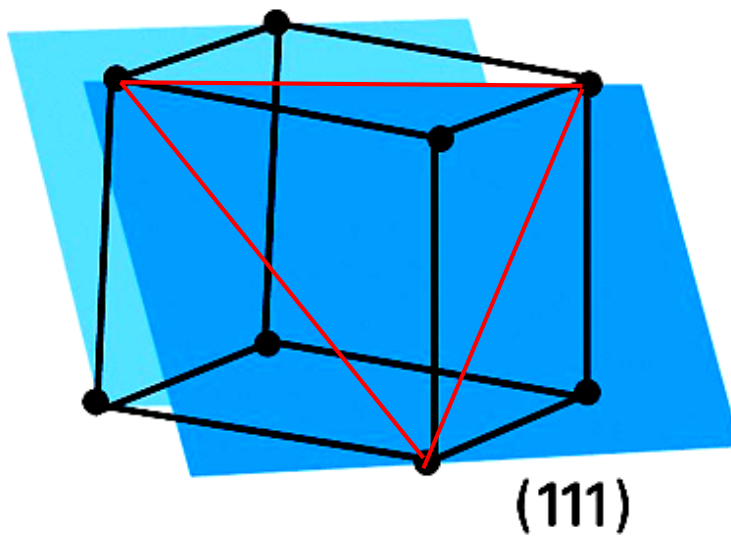
$$(\infty a, 1b) \rightarrow (\infty, 1) \rightarrow (\infty, 1, \infty) \rightarrow (010)$$

面はa軸およびc軸に平行だから、切片は ∞ である。

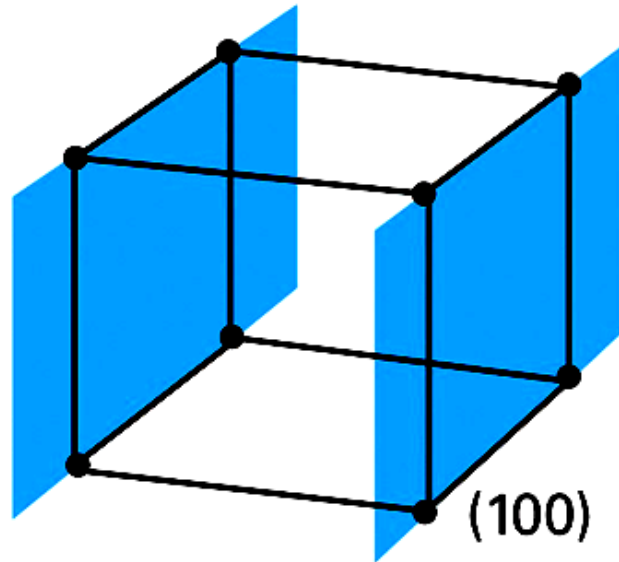
30



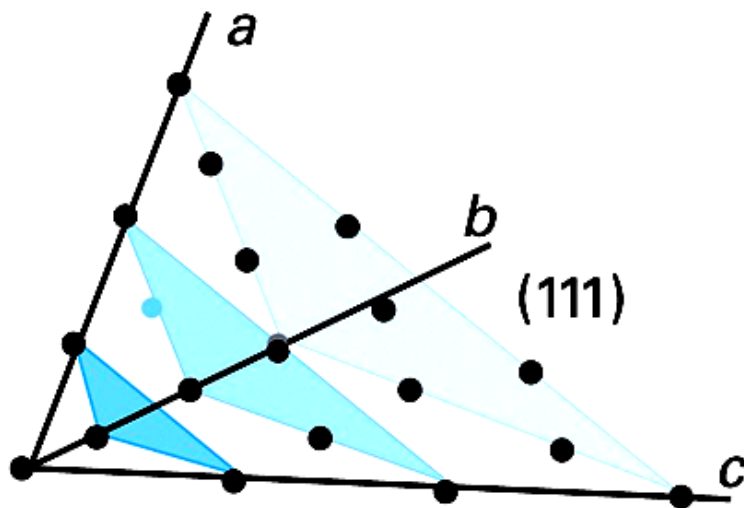
a軸, b軸との切片が1, c軸と平行なので(110)となる.



a軸, b軸, c軸との切片がすべて1なので(111)となる.



a軸との切片は1, b軸およびc軸とは平行なので(100)となる.



a軸, b軸, c軸との切片がすべて1なので(111)となる.
 このように軸同士が直交していなくてもミラー指数で面を
 指定することができる.

図20・10 三次元における代表的な面の例とそのミラー指数

任意の面の表し方

(1) 面と各軸との交点座標 (x, y, z) を求める.

(2) 座標 (x, y, z) を各格子定数で割った逆数 (h, k, l) を求める.

$$h = \frac{a}{x}, \quad k = \frac{b}{y}, \quad l = \frac{c}{z}$$

(3) 座標成分を最小整数比に直し, 括弧にくくって表す.

7月13日 学生番号, 氏名

(1) 格子定数 a の体心立方格子を考える.

① 単位格子を図示せよ. 格子点の原子を球で表せ.

② ①で描いた図の中に (110) 面を書き入れよ. (110) 面には斜線を引いて他の面と区別できるようにせよ.

(2) 斜方晶系の面心格子を考える.

① 単位格子を図示せよ. 格子点の原子を球で表せ.

② ①で描いた図の中に (111) 面を書き入れよ. (111) 面には斜線を引いて他の面と区別できるようにせよ.

(3) 本日の授業に対する意見, 感想など.