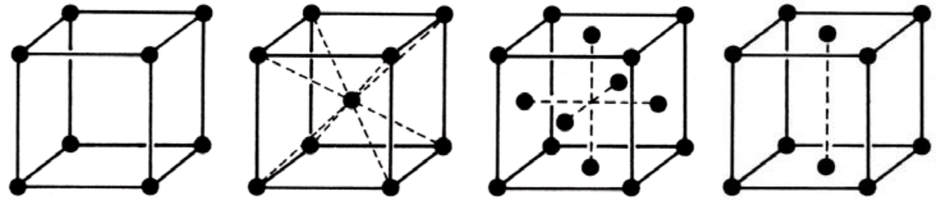
無機化学　2012年4月～2012年8月

水曜日1時間目114M講義室
第14回　7月18日
ミラー指数　面の間隔　X線回折　ブラッグの法則　（20章材料2：固体）
結晶構造

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻
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

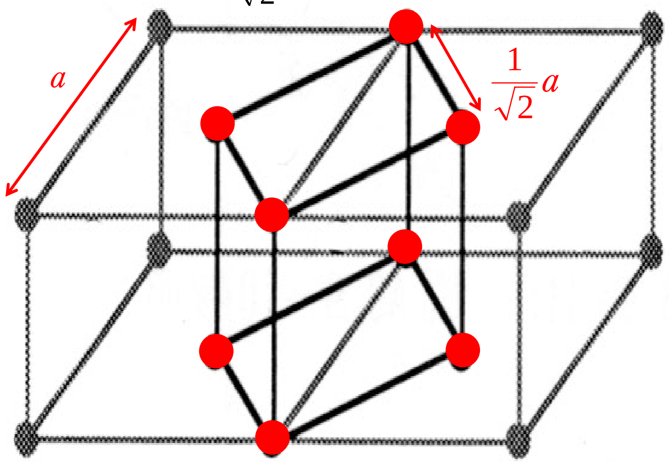
7月11日

（1）底心立方格子は，なぜ14種類のブラベ格子の中に含まれないのか図を描いて説明せよ．



P	I	F	C
単純格子	体心格子	面心格子	底心格子

答　格子定数aの長さが $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ の単純正方格子と同じである．



このように，単位格子の取り方によって重複する場合があるために7種類の結晶系すべてにP，I，F，Cの4種類があるわけではなく，合計14種類になっている．

751

20・2　格子面の同定
（a）ミラー指数

任意の面の表し方

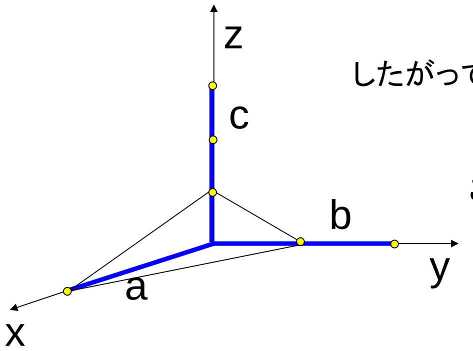
（1）面と各軸との交点座標(x, y, z)を求める．

（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．

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

（3）座標成分を最小整数比に直し，括弧にくくって表す．

ある平面がX, Y, Z軸とそれぞれa/h, b/k, c/lで交わる場合，
その面は($h\ k\ l$)面とよばれる.ただし,$h\ k\ l$の値は整数とする.



左は,X軸をa,Y軸をb/2,Z軸をc/3で切っている面

したがって,$h = 1, k = 2, l = 3$

この面は、(1 2 3)面

（b）面の間隔

ミラー指数は，面と面の間隔を表すのに非常に役立つ．図20・11に示す正方格子における$\{hkl\}$面の間隔は次式で与えられる.

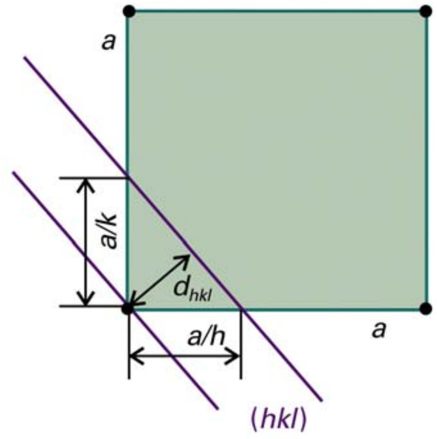


Figure 20-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

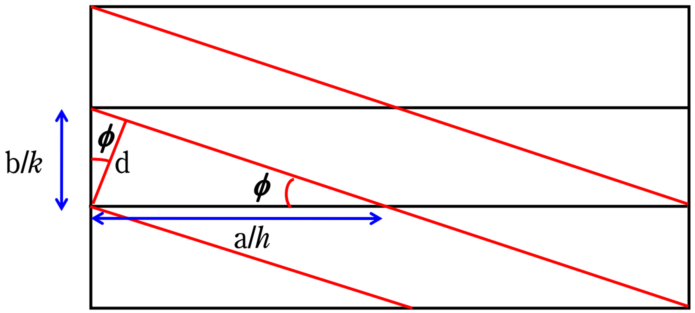
$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}, \qquad d_{hk0} = \frac{a}{\left(h^2 + k^2\right)^{1/2}}$$

三次元に拡張すると,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad d_{hkl} = \frac{a}{\left(h^2 + k^2 + l^2\right)^{1/2}}$$

一般的な斜方格子では次式になる.

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



面間隔dと格子定数の関係式

$\sin^2\phi + \cos^2\phi = 1$ であるから

$$\left[\begin{array}{l} \sin\phi = \dfrac{d}{a/h} = \dfrac{hd}{a} \\ \cos\phi = \dfrac{d}{b/k} = \dfrac{kd}{b} \end{array}\right.$$

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

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

三次元に拡張する

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

ミラー指数が(hkl)の面間隔d_{hkl}と，n倍の$(nh,\ nk,\ nl)$である面間隔$d_{nh,nk,nl}$の関係

$$\frac{1}{d_{nhnknl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} = n^2\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) = \frac{n^2}{d_{hkl}^2}$$

$$\therefore d_{nhnknl} = \frac{d_{hkl}}{n}$$

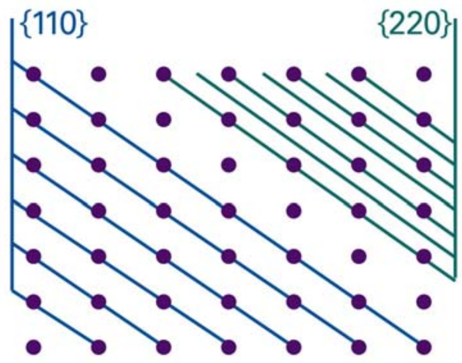


Figure 20-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

図20・12　{220}面の間隔は，{110}面の間隔の半分である．一般に，面$\{nh,nk,nl\}$の間隔は，{hkl}面の間隔のn分の1である.

ミラー指数(*hkl*)と{*hkl*}，そして[*hkl*]の違いは？

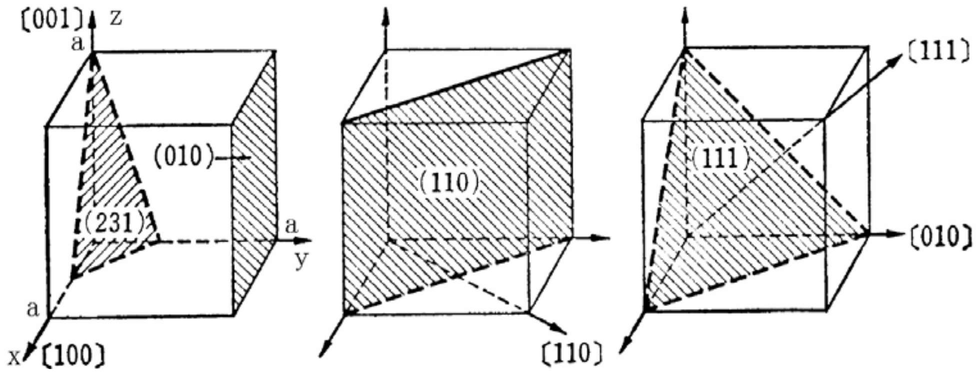
（1）(*hkl*)は，１つの面を表す.

（2）{*hkl*}は，平行な面の1組を表す.

例：(110)面に平行になっている面を全て含めて{110}面という.

立方晶では4回回転軸によって，(100)，(010)，(001)は等価であるので，まとめて{100}面という.

（3）[*hkl*]は，(*hkl*)面に垂直な方向を表す.

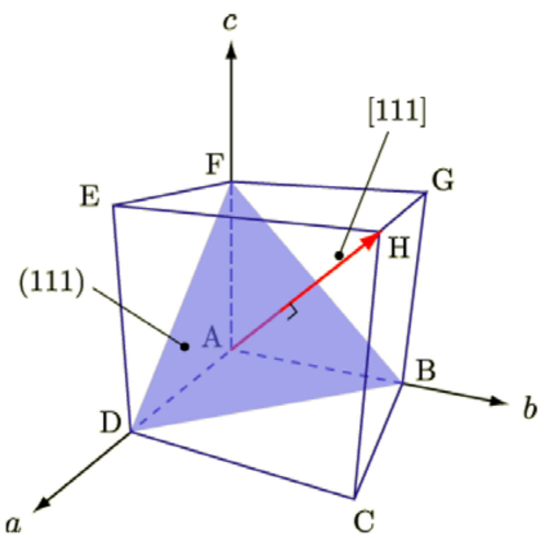


立方格子のミラー指数

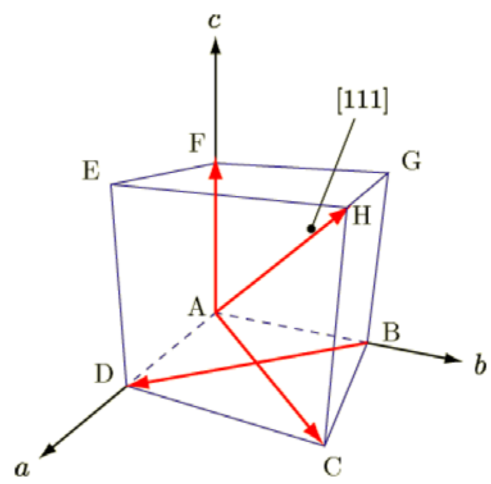
原点から座標（α，β，γ）へ向かう方向

$\alpha:\beta:\gamma$ の最小の整数比h:k:l→[hkl]

[aaa]方向は，原点から座標(aaa)へ向かう方向，すなわち(aaa)面に垂直な方向を表す.　　例：[111]方向は，原点から座標（1,1,1）へ向かう方向

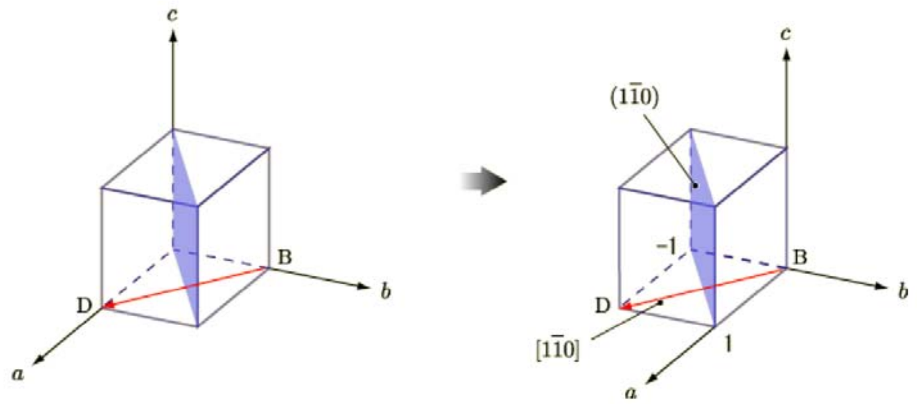


(111)面と[111]方向



AH方向は，原点から点(1，1，1)へ向かうベクトルである．したがって，AF方向は点(0,0,1)へ向かう方向である.

BD方向は，原点から点(1,-1,0)へ向かう方向である，すなわち，$[1\bar{1}0]$ 方向である.



BD方向は，原点から点(1,-1,0)へ向かう方向である，
すなわち，$[1\bar{1}0]$方向である．

例題20･1　ミラー指数の使い方

a=0.82nm，b=0.94nm，c=0.75nmの斜方単位胞の(a){123}面と，
(b){246}面の両間隔を計算せよ．

解法　(a)　(20･3)式に格子定数とミラー指数を代入する．

$$\frac{1}{d^2}=\frac{1^2}{0.82^2}+\frac{2^2}{0.94^2}+\frac{3^2}{0.75^2}=22.0$$

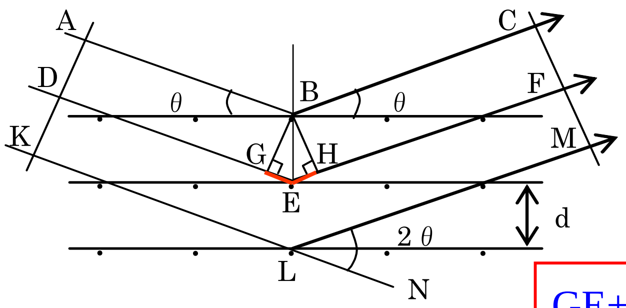
$$d^2=0.0454 \qquad \therefore d=0.213\text{nm}$$

答．　0.21nm

(b)　{246}面のミラー指数は{123}面の2倍である．したがって
面間隔は1/nである．　　答．　0.11nm

20･3　構造の研究
(b)ブラッグの法則

隣接する2枚の格子面による同じ波長の2本の平行光線の反射を考えよう．2本の光線の正味の光路長は距離GE+EHだけ異なる．光路長が波長の整数倍のとき，波の位相が揃って強め合う干渉を起こす．



$$\boxed{GE+EH=2d\sin\theta}$$

X 線回折の原理
BG,BH は，B から DE,EF に下した垂線

Braggの回折条件（X線回折におけるBraggの条件）

散乱X線が強め合う条件は，

“X線の行路差（光路差）＝ X線の波長の整数倍”

$$GE+EH=2d\sin\theta \cdots ①$$

入射X線の波長をλとすると，①式より

$$2d\sin\theta = n\lambda$$ （nは正整数,回折の次数）

例題20・2　ブラッグの法則の応用

波長が154pmのCuKαX線を使ったとき，ある立方晶の{111}面からの一次反射が視野角11.2°に観測された．この単位胞の一辺の長さはいくらか．

［解答］ブラッグの法則から面間隔を求めることができる．

$$d_{111}=\frac{\lambda}{2\sin\theta}=\frac{154\times10^{-12}}{2\times\sin 11.2}=3.96\times10^{-10}\,\mathrm{m}=396\,\mathrm{pm}$$

一辺がaの立方格子の{111}面の面間隔は(20・2)式によって，次のように与えられる．　$d_{111}=\dfrac{a}{3^{1/2}}$

したがって，

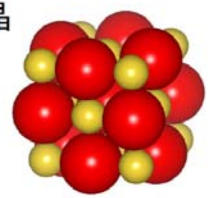
$$a=3^{1/2}d_{111}=\frac{3^{1/2}\lambda}{2\sin\theta}=\frac{3^{1/2}\times154\times10^{-12}}{2\times\sin 11.2^\circ}=6.866\times10^{-10}\,\mathrm{m}=686.6\,\mathrm{pm}$$

である．　　　　答．687pm

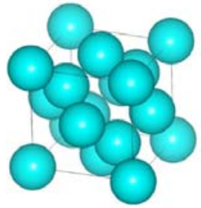
結晶構造

- 金属結晶

- イオン結晶



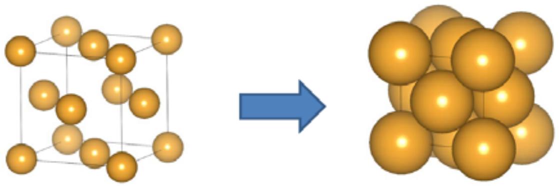
- 共有結合結晶



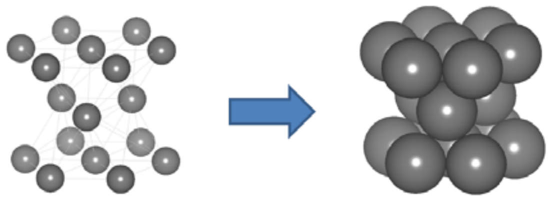
1．金属結晶の種類

体心立方格子

面心立方格子



六方最密構造



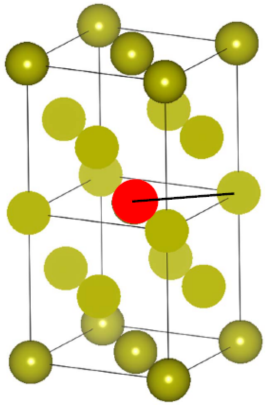
遷移金属 (Au, Ag, Cu)　＞　2族、12族の金属 (Mg, Cd, Zn)　＞　アルカリ金属 (Na, K)

↓　　　↓　　　↓

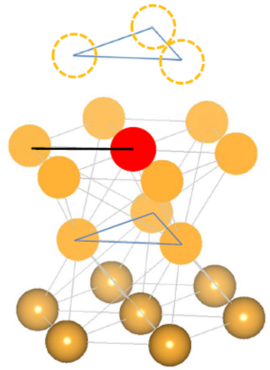
面心立方格子 (74%)　　六方最密構造 (74%)　　体心立方格子 (68%)

最密充填構造

最密充填の配位数は12

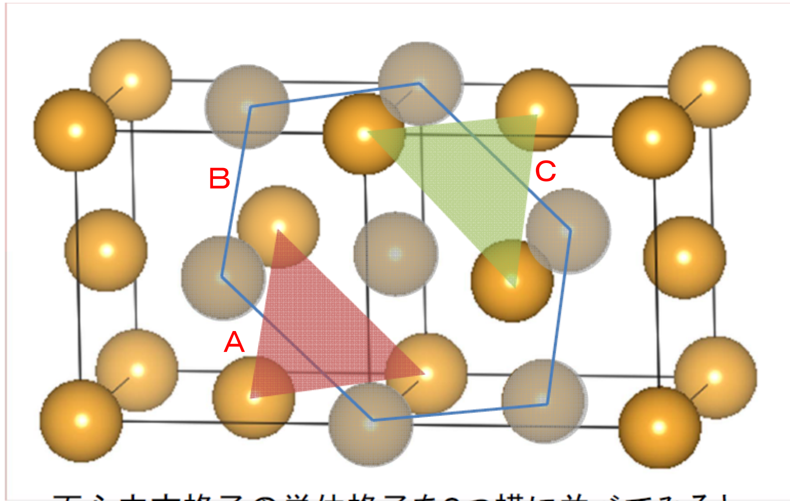


面心

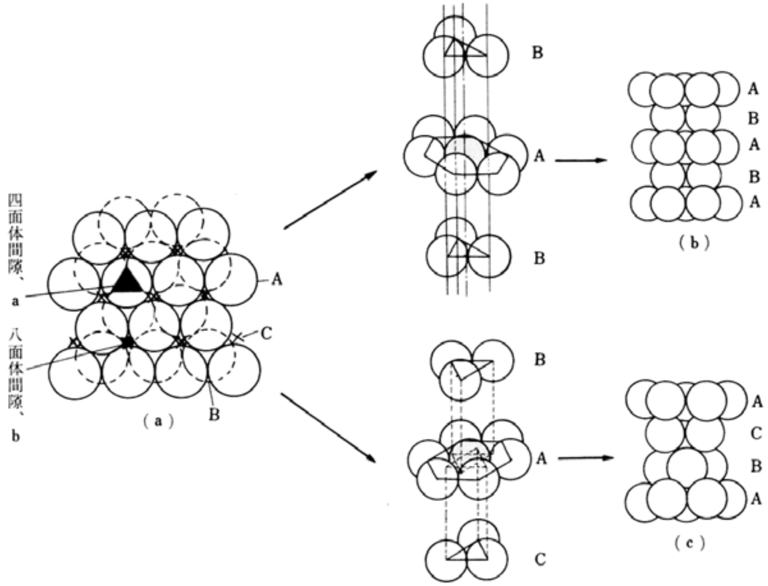


六方

結局、面心の詰まり方は

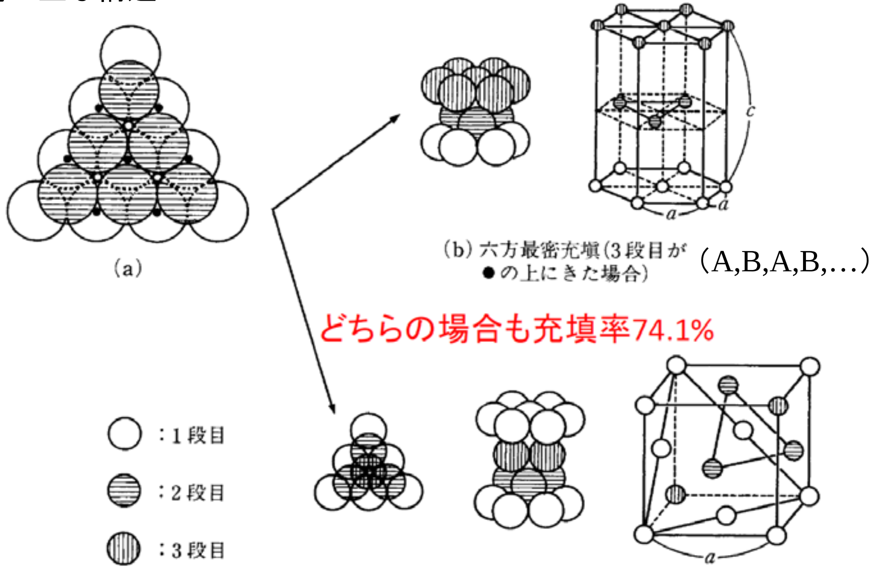


面心立方格子の単位格子を2つ横に並べてみると、
球の積み重ねの様子がよくわかります。



(a) 平面見取図，（○ A 層，◌ B 層，× C 層）
(b) 六方最密パッキング構造，(c) 立方最密パッキング構造
図 1-2　最密パッキング構造

金属の主な構造



(b) 六方最密充塡(3段目が●の上にきた場合)　(A,B,A,B,…)

どちらの場合も充填率74.1%

(c) 立方最密充塡(3段目が○の上にきた場合)　(A,B,C,A,B,C,…)

六方最密充填(b)と立方最密充填(c)

768

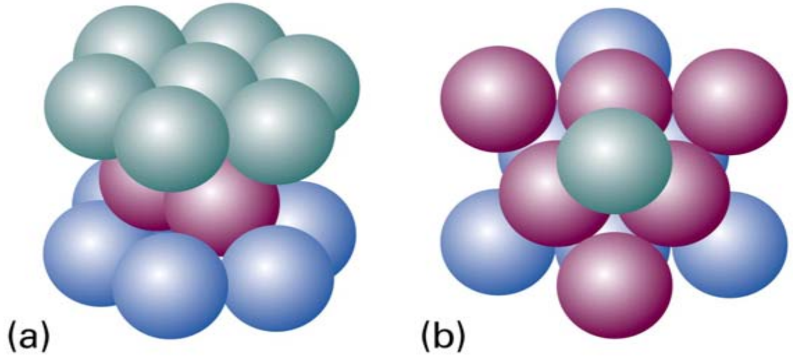
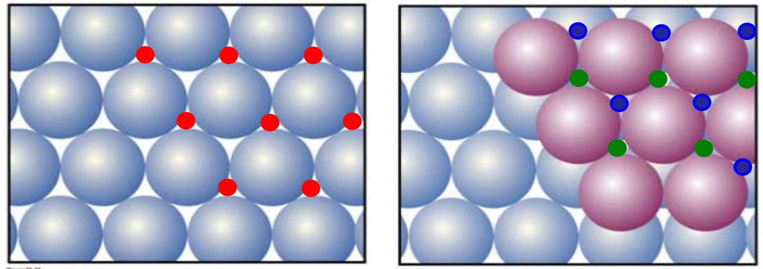


Figure 20-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

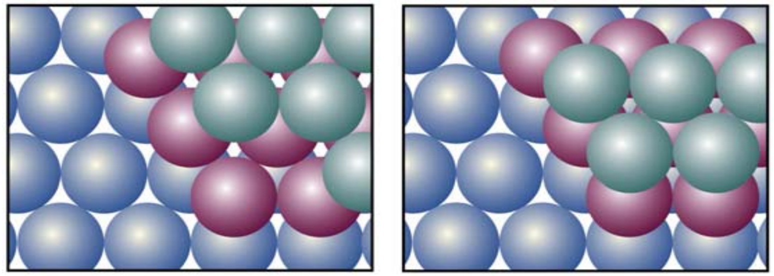
図20・35
(a)ABAパターン．六方対称を持つ．ABAパターンを繰り返すとABABABAB･･･の層構造ができる(六方最密充填，hcp)．
(b)ABCパターン．立方対称を持つ．ABCパターンを繰り返すとABCABCABC･･･の層構造ができる(立方最密充填，cpc)．



最密充填球第1層A　　最密充填球第2層AB

2層目●の乗り方は1通りしかない．

3層目は●と●の上に乗る2通りがある．

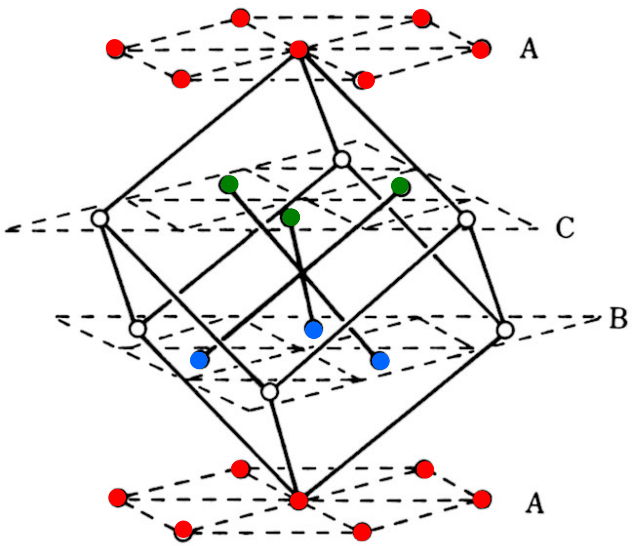


(a) 最密充填球第3層ABA ●●●　　(b) 最密充填球第3層ABC ●●●

3層目●が1層目●の真上に乗るとABA･･．

3層目●が●の位置に乗るとABC.

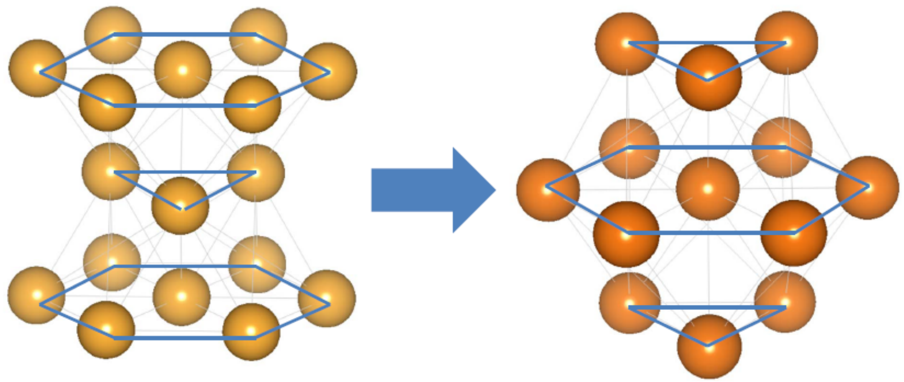
Figure 20-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



立方最密パッキング構造と面心立方格子

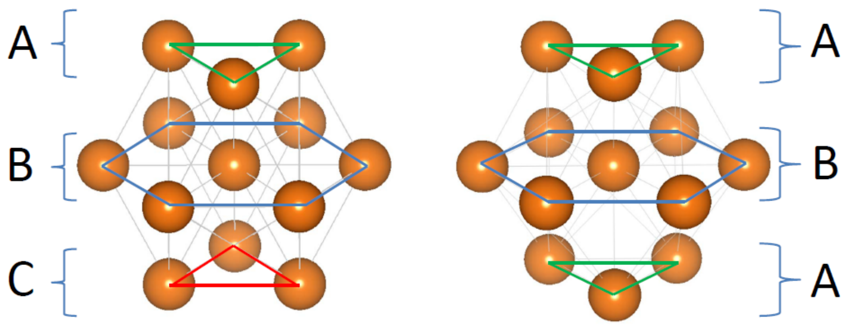
六方の詰まり方は

見慣れた図の層をひとつずらしてみると



詰まり方をまとめると

面心は　　　　六方は



A→B→C→・・・
の繰り返し

A→B→・・・
の繰り返し

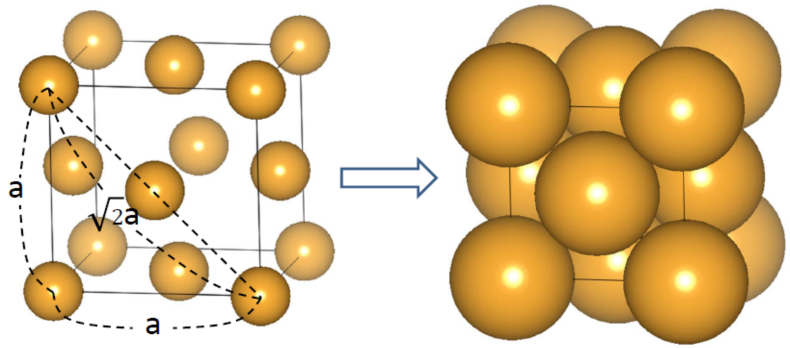
表 1-3　金属の結晶構造

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8			1B	2B	3B	4B	5B
Li (B)	Be (H)													
Na (B)	Mg (H)											Al (F)		
K (B)	Ca (F, H)	Sc (F, H)	Ti (H, B)	V (B)	Cr (B, H)	Mn (1)	Fe (B, F)	Co (H, F)	Ni (H, F)	Cu (F)	Zn (H)	Ga (2)	Ge (4)	As (6)
Rb (B)	Sr (F)	Y (H)	Zr (H, B)	Nb (B)	Mo (B)	Tc (H)	Ru (H)	Rh (F)	Pd (F)	Ag (F)	Cd (H)	In (3)	Sn (4.5)	Sb (6)
Cs (B)	Ba (B)	La (H, F)	Hf (H)	Ta (B)	W (B, H)	Re (H)	Os (H)	Ir (F)	Pt (F)	Au (F)	Hg	Tl (H, B)	Pb (F)	Bi (6)

F: 立方最密パッキング構造, H: 六方最密パッキング構造, B: 体心立方構造, 1: 複雑な構造, 2: 斜方晶系, 3: ひずんだ立方最密パッキング構造, 4: 四面体構造, 5: 2 種の同素体, 6: ヒ素型構造

充填率

面心立方格子



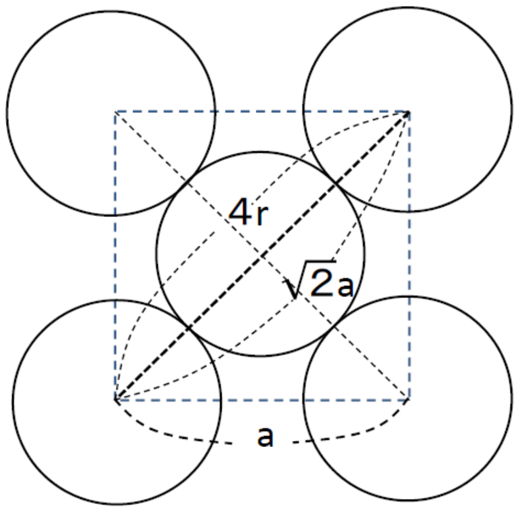
接するように描いた図
これが現実の構造

①配位数　12

②単位格子の中の原子数　$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$

（例）Al , Ag , Au , Cu , Ca　など

768



③面心立方格子の a(格子定数) と r(原子半径)の関係

$$4r = \sqrt{2}a$$

④充填率の計算 （面心立方格子）

$$\frac{\text{球の体積}\times 4}{\text{単位格子の体積}}\times 100=\frac{\frac{4}{3}\pi r^3\times 4}{a^3}\times 100\ (\%)$$

$$=\frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3\times 4}{a^3}\times 100\ (\%)$$

$$\fallingdotseq 74\ \%$$

充填率の計算に必要な情報は,

(1)格子定数a

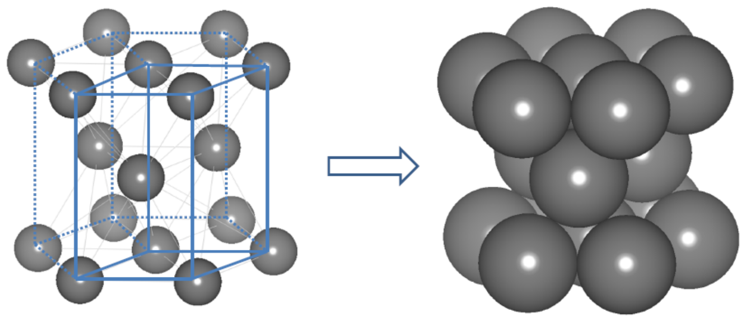
(2)単位格子中の原子の数

(3)原子の体積←原子半径r

rとaの関係が分かれば良い

$$\text{充填率}=\frac{(\text{原子の体積})\times(\text{単位格子中の原子の数})}{\text{単位格子の体積}}$$

六方最密構造



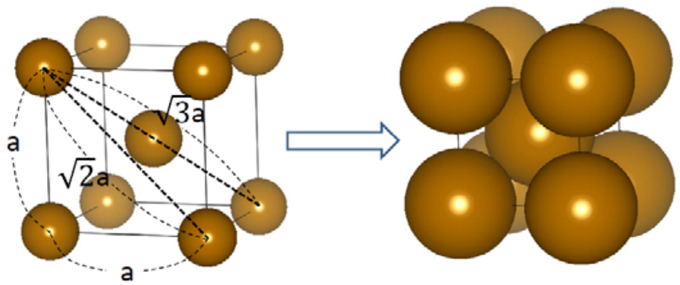
接するように描いた図
これが現実の構造

①配位数　12

②単位格子の中の原子数　$\left(\frac{1}{2}\times 2+\frac{1}{6}\times 12+3\right)\div 3=2$

（例）Mg, Be, Zn, Cd　など

体心立方格子



接するように描いた図
これが現実の構造

①配位数　8

②単位格子の中の原子数　$\frac{1}{8}\times 8+1=2$

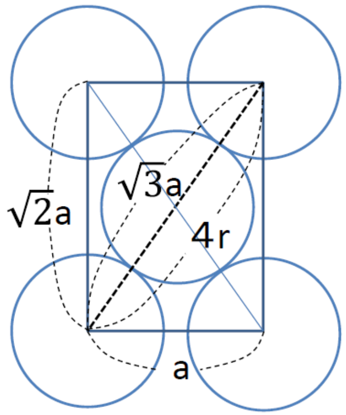
（例）Na , Ba , Cr , Fe（911℃以下）

④充填率の計算

$$\frac{\text{球の体積}\times 4}{\text{単位格子の体積}}\times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{a^3}\times 100\ (\%)$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3\times 2}{a^3}\times 100\ (\%)$$

$$\fallingdotseq 68\ \%$$



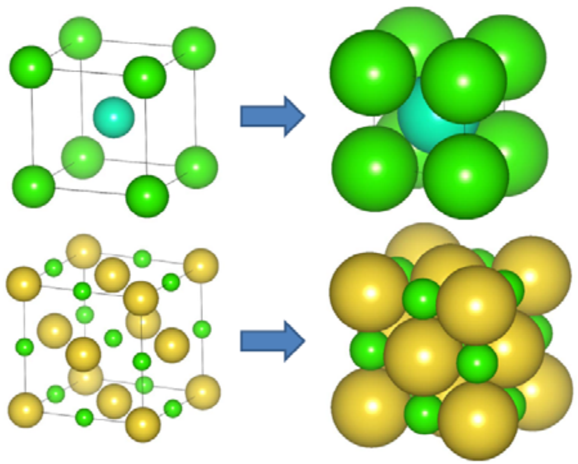
体心立方格子の a(格子定数) と r(原子半径)の関係

$$4r = \sqrt{3}a$$

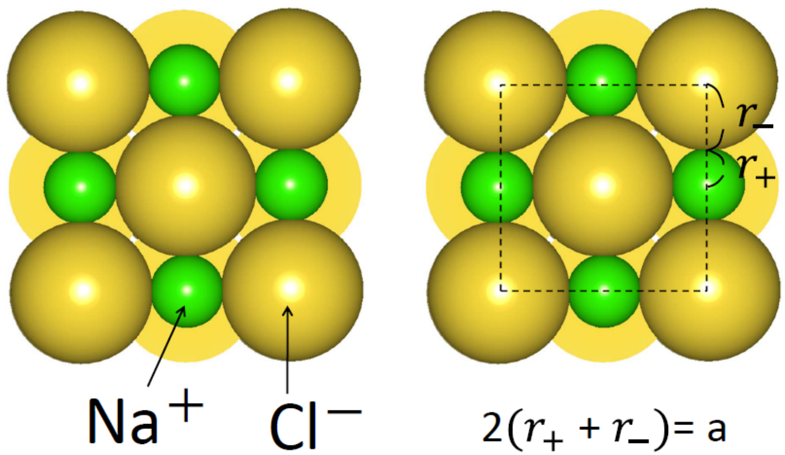
イオン結晶の種類

CsCl型
(8配位)

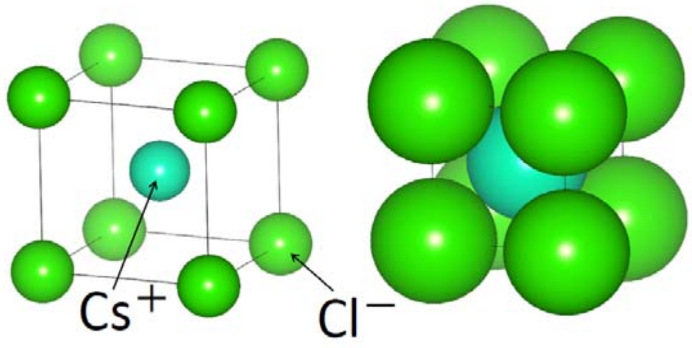
NaCl型
(6配位)



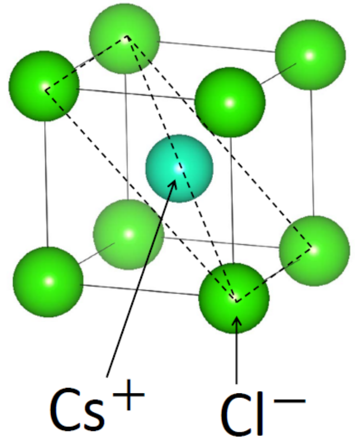
陽イオン半径 r_+ 陰イオン半径 r_- と一辺の長さの関係は

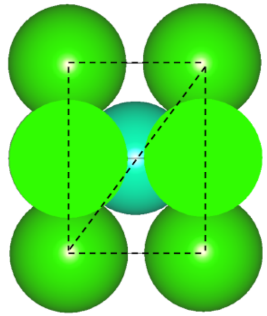


CsCl 型



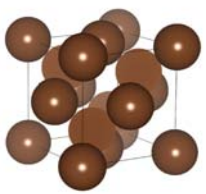
陽イオン半径 r_+ 陰イオン半径 r_- と一辺の長さの関係は

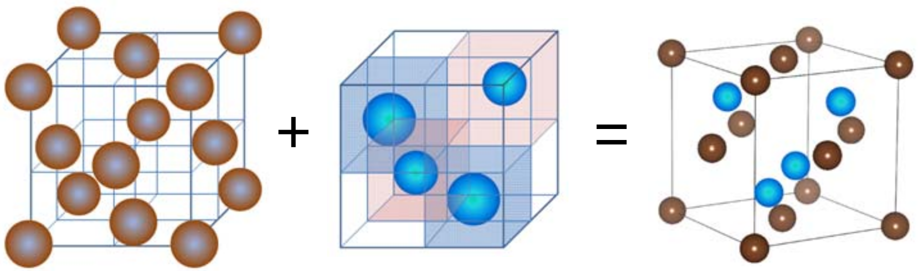




$$2(r_+ + r_-)=\sqrt{3}\,a$$

ダイヤモンド型

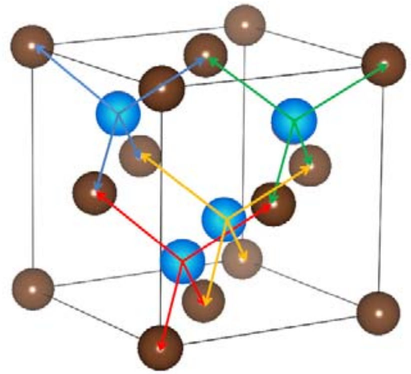


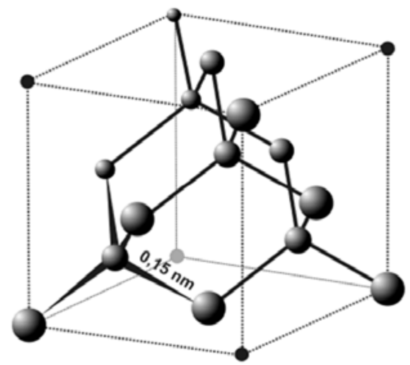


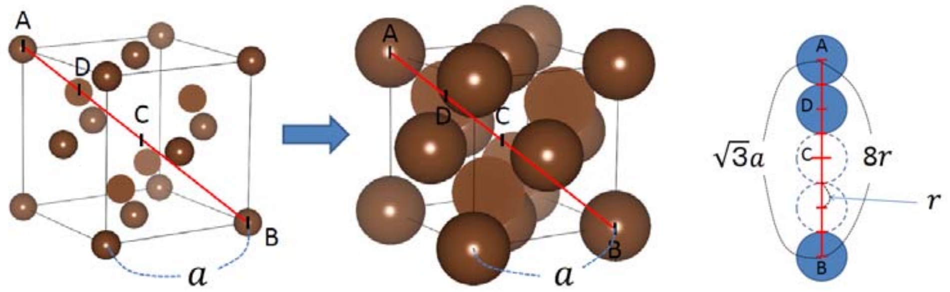
面心立方格子

8つの立方体のうち
4つの中心に原子を
入れる

ダイヤモンド型構造







$$\sqrt{3}a = 8r$$

7月18日　学生番号，氏名

(1) 格子定数 a の体心立方格子を考える.

(1-1) 単位格子を図示せよ.

(1-2) (110)面および $[\bar{1}11]$ 方向を図示せよ.

(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と3a，2b，2cで交わる. この組の面のミラー指数は何か.

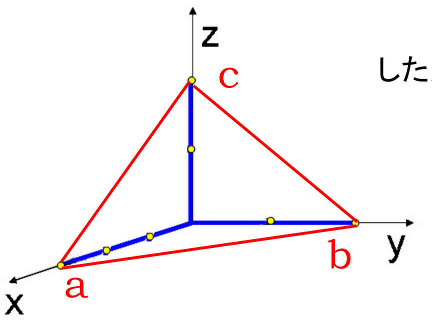
(3) ダイヤモンド構造の充填率はいくらか.

(4) 本日の授業に対する意見，感想など.

(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と3a，2b，2cで交わる. この組の面のミラー指数は何か.

ある平面がX, Y, Z軸とそれぞれa/h, b/k, c/lで交わる場合，

その面は(h k l)面とよばれる.ただし,h k lの値は整数とする.



左は,X軸を3a,Y軸を2b,Z軸を2cで切っている面

したがって,$h = 1/3, k = 1/2, l = 1/2$

この面は、(2 3 3)面