

無機化学

2014年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

第13回 7月9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

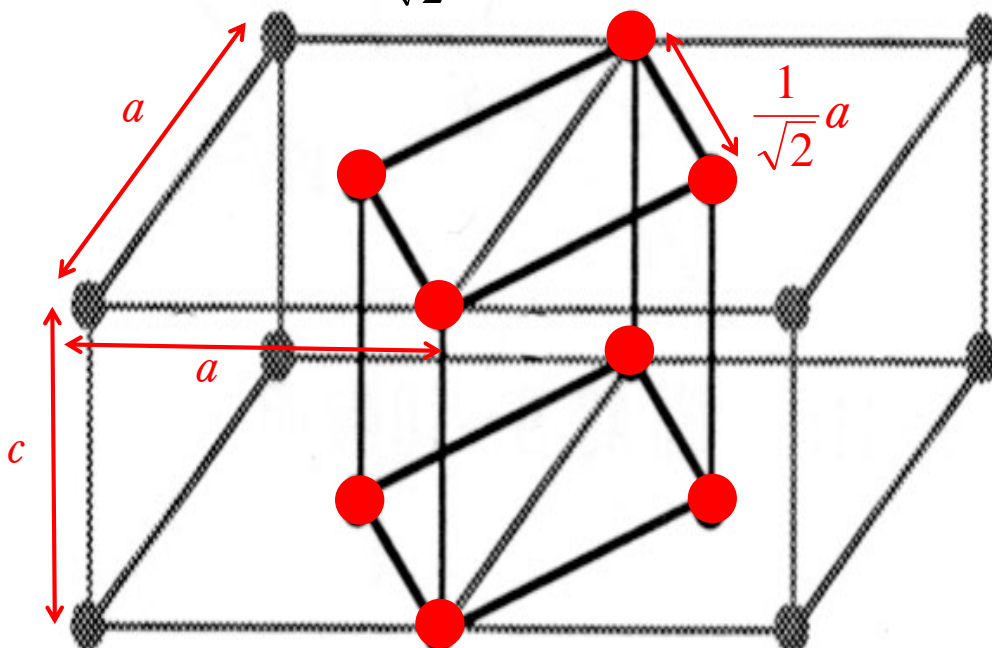
主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

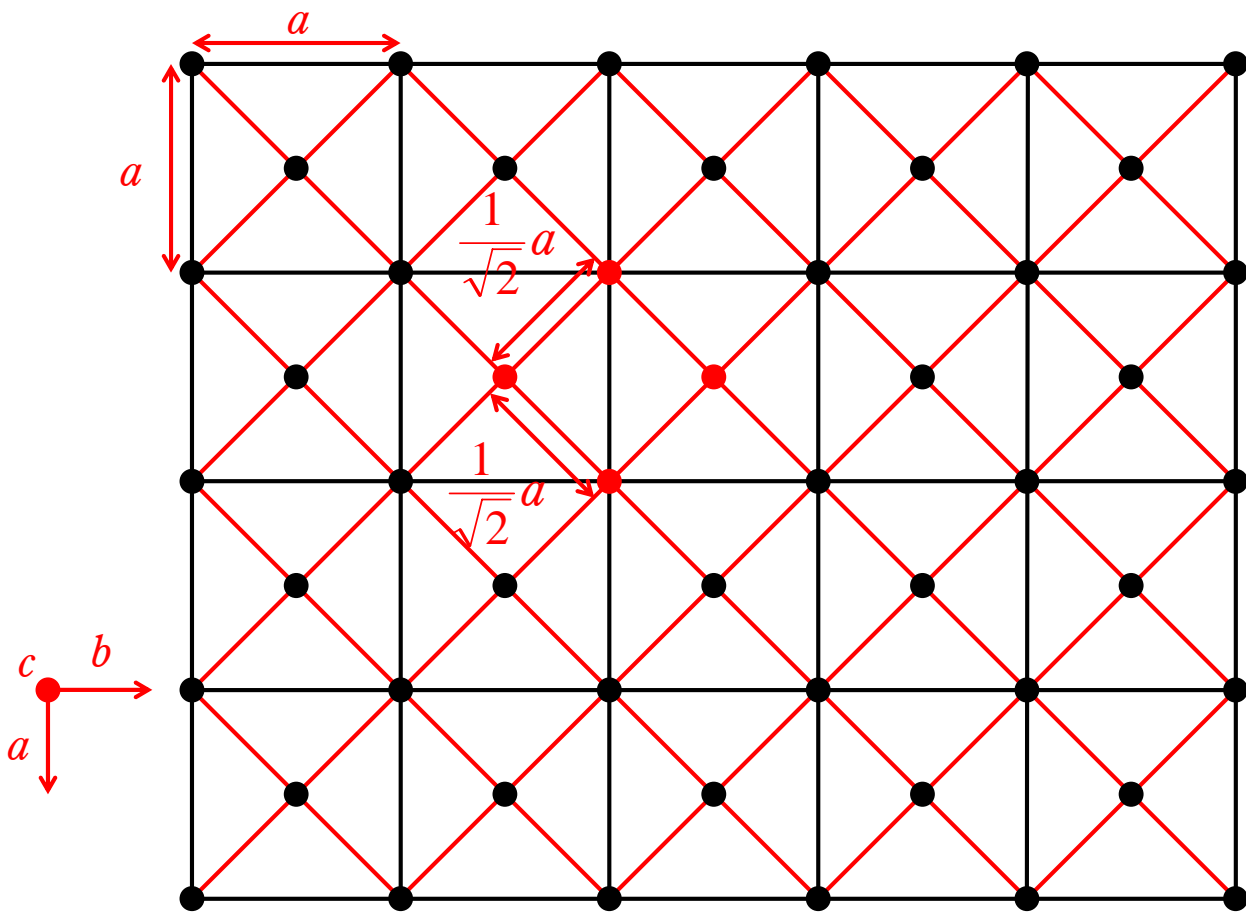
7月2日

(1)底心正方格子は、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。

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。



2



単位格子をc軸方向から見た図 ●底心正方格子 ●単純正方格子

Q. 底心正方格子はブラベー格子に含まれないのはなぜか？

A. 底心正方格子は、格子定数の小さな単純正方格子で表すことができ、その逆もまた常に成り立つので、底心正方格子はブラベー格子に含まれない。

Q. 面心立方格子は、体心正方格子で表すことができるにも関わらず、ブラベー格子に含まれるのはなぜか？

A. 全ての面心立方格子は、体心正方格子で表すことができるが、全ての体心正方格子が面心立方格子で表せるわけではなく、

$$c = \sqrt{2}a$$

の場合だけである。また、底心立方格子は単純正方格子で表すことができるが、面心立方格子の場合と同様に

$$c = \sqrt{2}a$$

の場合だけである。

Q&A(つづき)

Q. それでは、面心立方格子はブラベー格子に含まれるのに、なぜ底心立方格子はブラベー格子に含まれないのか？

A. 立方晶が持たなければならない回転対称性は、4本の C_3 軸を持つことである。面心立方格子は4本の C_3 軸を持つが、底心立方格子は C_3 軸を持たない。

これ以上の議論は、単純に別の格子で表せるといった簡単なことではなく、各格子の持つ対称性に係わるので、ここではこれ以上の議論は行わない。興味のある人は参考書を見て下さい。

晶系	回転対称
立方晶系 P, I, F	C_3 軸4本 底心格子(C)は C_3 軸を持たない

参考書:「物質の対称性と群論」今野豊彦著, 共立出版(2001)

(2) 自習問題20・1 $a=0.82\text{nm}$, $b=0.94\text{nm}$, $c=0.75\text{nm}$ の斜方単位胞の(a){133}面と, (b){399}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。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1^2}{0.82^2} + \frac{3^2}{0.94^2} + \frac{3^2}{0.75^2} = 27.67$$

$$d^2 = 0.0361 \quad \therefore d = 0.190\text{nm} \quad \text{答. } 0.19\text{nm}$$

(b) {399}面のミラー指数は{133}面の3倍である。したがって面間隔は1/3である。 答. 0.063nm

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.

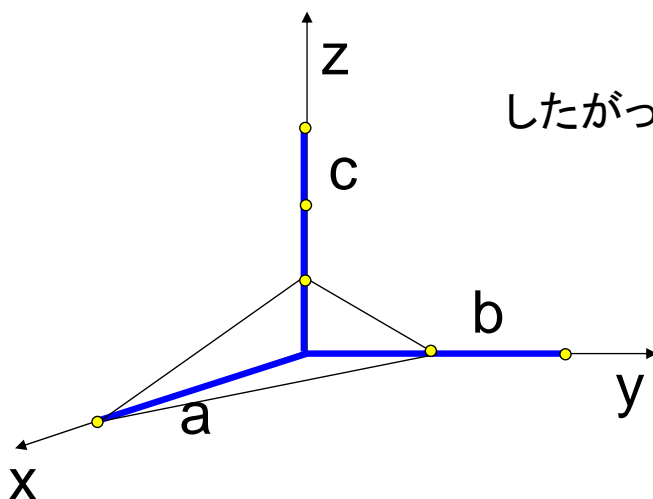
$$h = \frac{a}{x}, \quad k = \frac{b}{y}, \quad l = \frac{c}{z}$$

(3) 座標成分を最小整数比に直し, 括弧にくくって表す.

7

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 (hkl) 面とよばれる.ただし, hkl 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

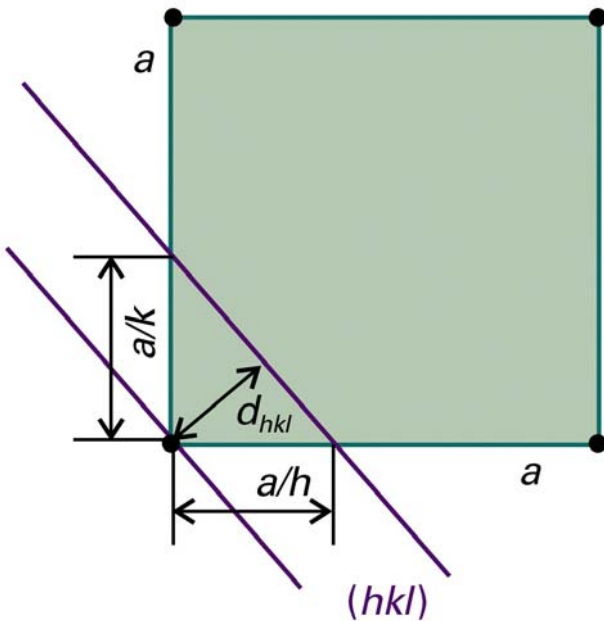


したがって, $h = 1, k = 2, l = 3$

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。



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

三次元に拡張すると、

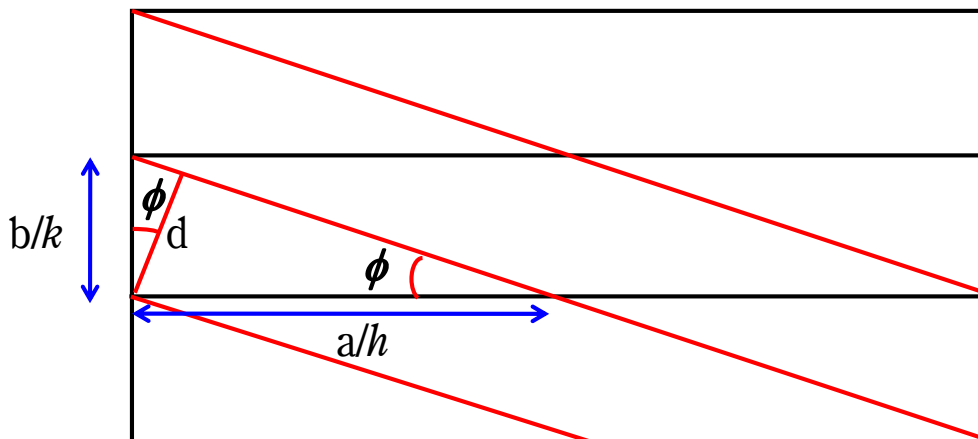
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

一般的な斜方格子では次式になる。

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

Figure 20-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

9



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

$$\left[\begin{array}{l} \sin \phi = \frac{d}{a/h} = \frac{hd}{a} \\ \cos \phi = \frac{d}{b/k} = \frac{kd}{b} \end{array} \right. \quad \frac{h^2 d^2}{a^2} + \frac{k^2 d^2}{b^2} = 1$$

三次元に拡張する

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

10

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

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

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

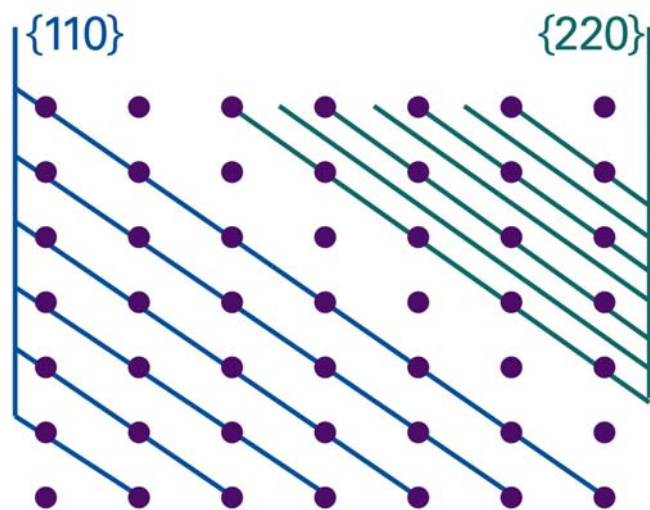


Figure 20-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

11

752

ミラー指数 (hkl) と $\{hkl\}$ 、そして $[hkl]$ の違いは？

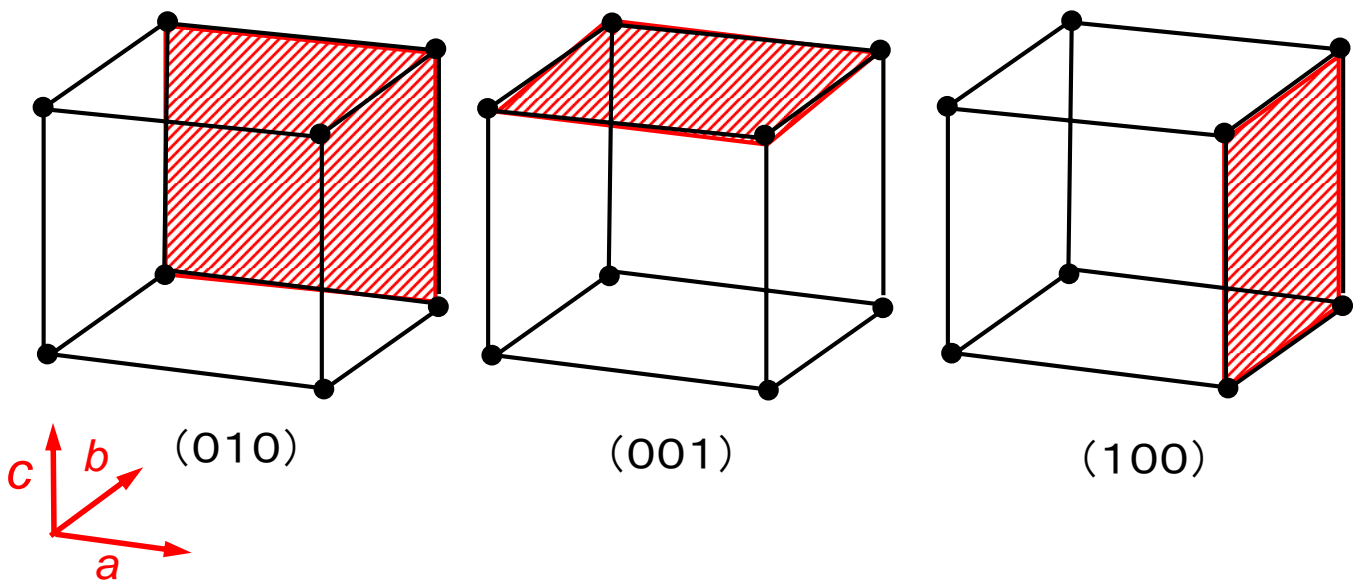
(1) (hkl) は、1つの面を表す。

(2) $\{hkl\}$ は、平行な面の1組を表す。

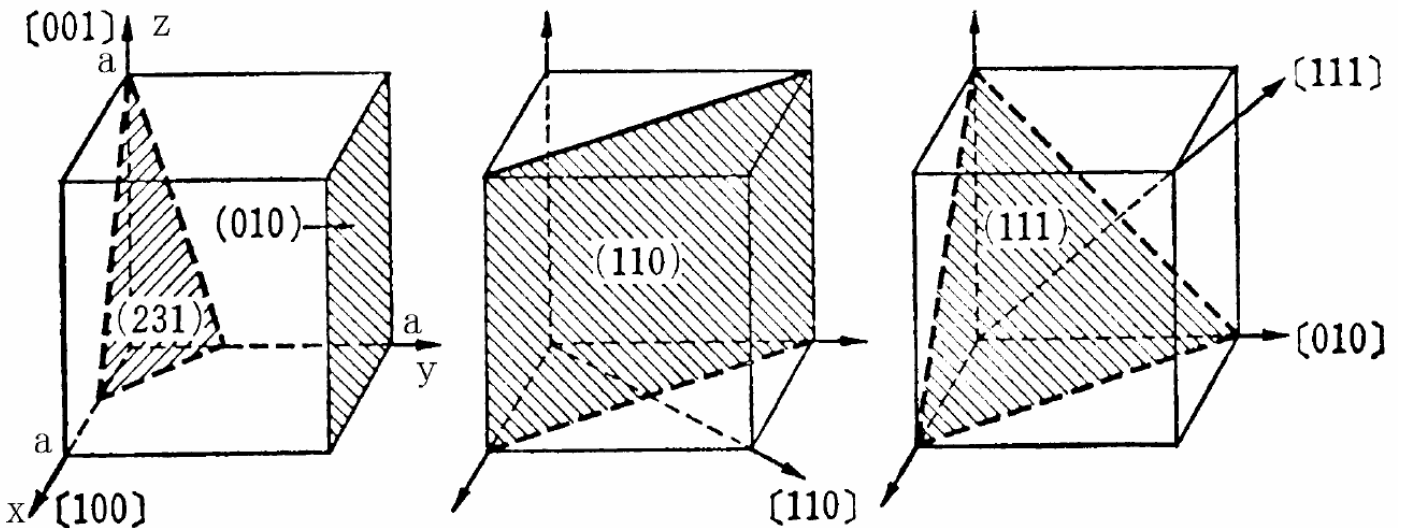
例： (110) 面に平行になっている面を全て含めて $\{110\}$ 面という。

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。

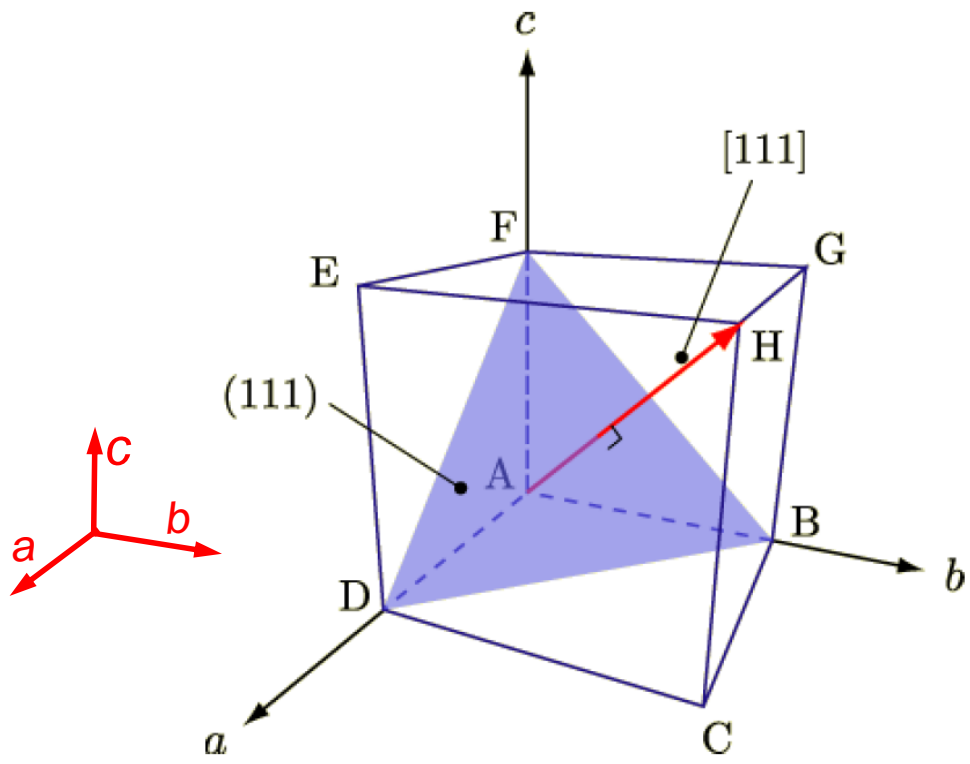


立方格子のミラー指数

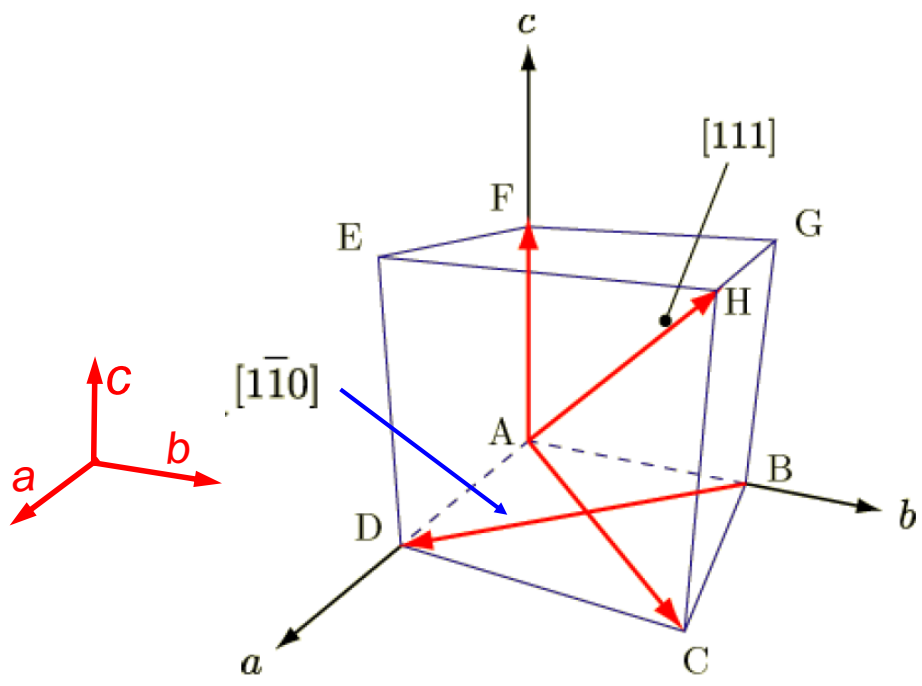
原点から座標 (a,b,c) へ向かう方向

a,b,c の最小の整数比 $h:k:l \rightarrow [hkl]$

例: $[aaa]$ 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。 $[111]$ 方向は、原点から座標 $(1,1,1)$ へ向かう方向。

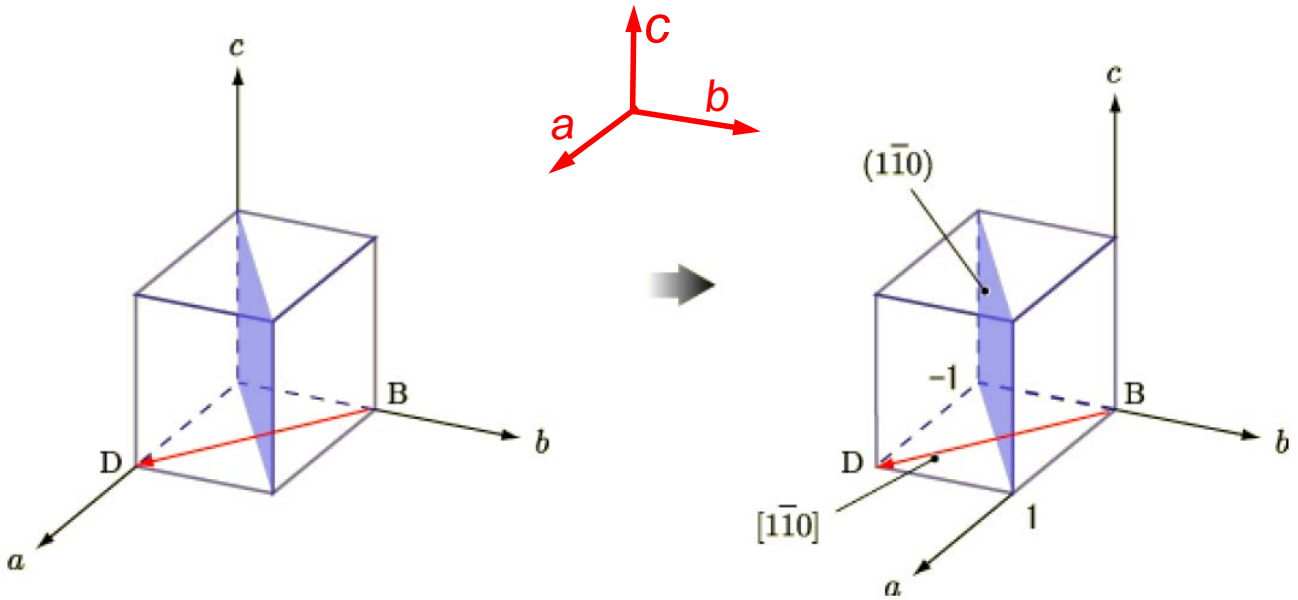


(111)面と[111]方向



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、 $[\bar{1}10]$ 方向である。



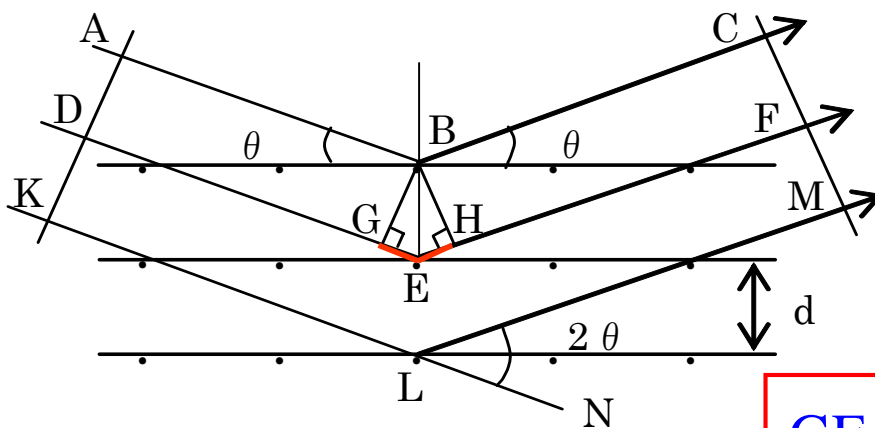
BD方向は、原点から点(1,-1,0)へ向かう方向である、すなわち、 $[1\bar{1}0]$ 方向である。

20・3 構造の研究

755

(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。



$$GE+EH=2d\sin\theta$$

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”

$$GE+EH=2d\sin\theta \cdots \textcircled{1}$$

入射X線の波長を λ とすると, ①式より

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

例題20・2 ブラッグの法則の応用

波長が154pmのCuK α X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.

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

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. $d_{111} = \frac{a}{3^{1/2}}$
したがって,

$$a = 3^{1/2} d_{111} = \frac{3^{1/2} \lambda}{2\sin\theta} = \frac{3^{1/2} \times 154 \times 10^{-12}}{2 \times \sin 11.2} = 6.866 \times 10^{-10} \text{ m} = 686.6 \text{ pm}$$

である.

答. 687pm

自習問題20・2 例題20・2と同じ結晶が{123}面からの反射を与える角度を計算せよ。

[解答] ブラッグの法則(20・5)式から面間隔を求めることができる。

$$d_{123} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

一辺が a の立方格子の{123}面の面間隔は(20・2)式によって、次のように与えられる。

$$d_{123} = \frac{a}{(1^2 + 2^2 + 3^2)^{1/2}} = \frac{a}{\sqrt{14}}$$

したがって、

$$d_{123} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{14}}$$

$$2\sin\theta = \frac{\sqrt{14}\lambda}{a}$$

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{\sqrt{14} \times 154 \times 10^{-12}}{2 \times 687 \times 10^{-12}}\right) = 24.8^\circ$$

答. 24.8°

767

結晶構造

20・5 金属性固体

ほとんどの金属元素は、結晶化して三つの単純な形のうちの一つになり、そのうちの二つは、剛体球ができるだけ最密な並列になるように充填するという観点から説明できる。

(a) 最密充填

- (1) 立方最密充填(ccp : cubic close-packed)
- (2) 六方最密充填(hcp : hexagonal close-packed)

(b) 充填率の低い構造

- (3) 体心立方(bcp : body centered packed)

表20・2 元素の結晶構造の例

Table 20.2 The crystal structures of some elements

Structure	Element
hcp*	Be, Cd, Co, He, Mg, Sc, Ti, Zn
fcc* (ccp, cubic F)	Ag, Al, Ar, Au, Ca, Cu, Kr, Ne, Ni, Pd, Pb, Pt, Rh, Rn, Sr, Xe
bcc (cubic I)	Ba, Cs, Cr, Fe, K, Li, Mn, Mo, Rb, Na, Ta, W, V
cubic P	Po

* Close-packed structures.

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

六方最密充填・・・アルカリ土類金属(Be, Mg)・12属

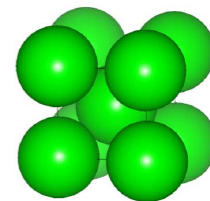
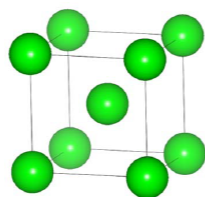
金属(Zn, Cdなど)

立方最密充填・・・遷移金属(Au, Ag, Cuなど)

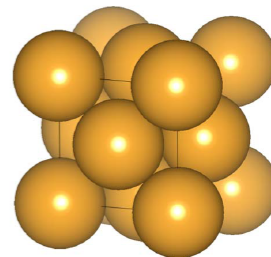
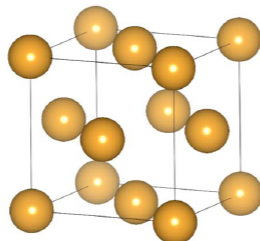
体心立方・・・アルカリ金属(Na, Kなど)

1. 金属結晶の種類

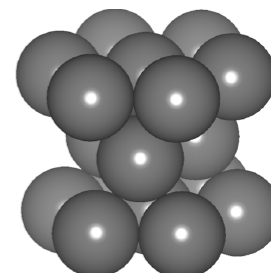
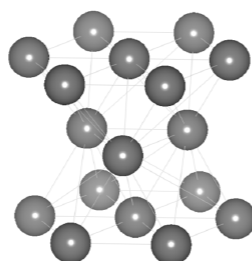
体心立方格子



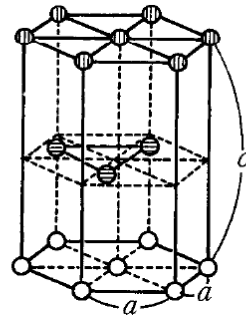
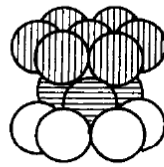
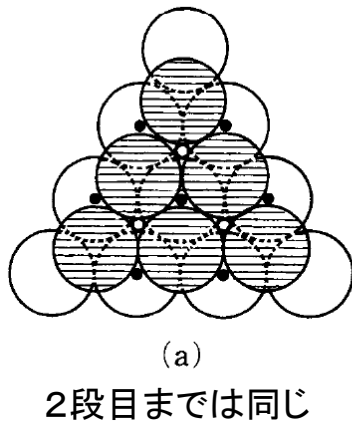
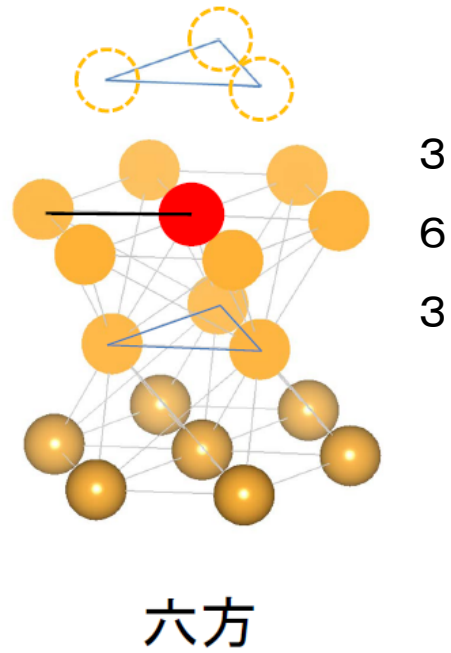
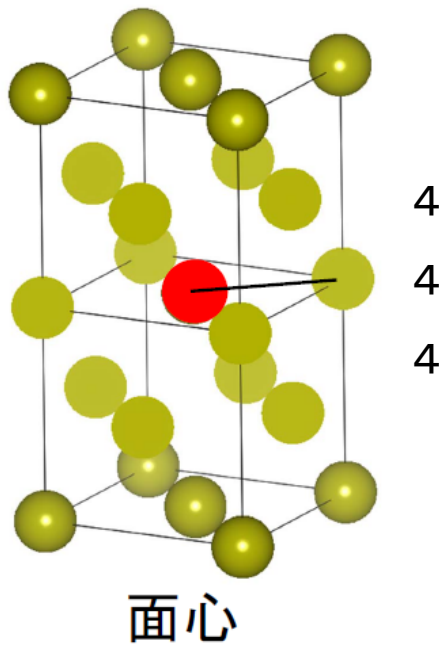
面心立方格子



六方最密構造



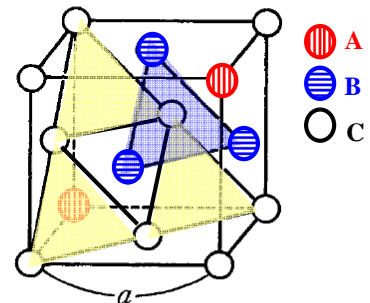
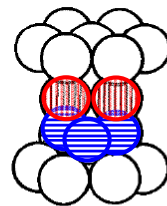
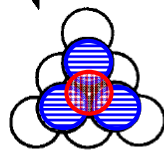
最密充填の配位数は12



(b) 六方最密充填(3段目が●の上に来た場合) (A,B,A,B,...)
(3段目の位置は1段目の真上である)

どちらの場合も充填率74.1%

- C ○ : 1段目
- B ● (with horizontal lines) : 2段目
- A ● (with vertical lines) : 3段目

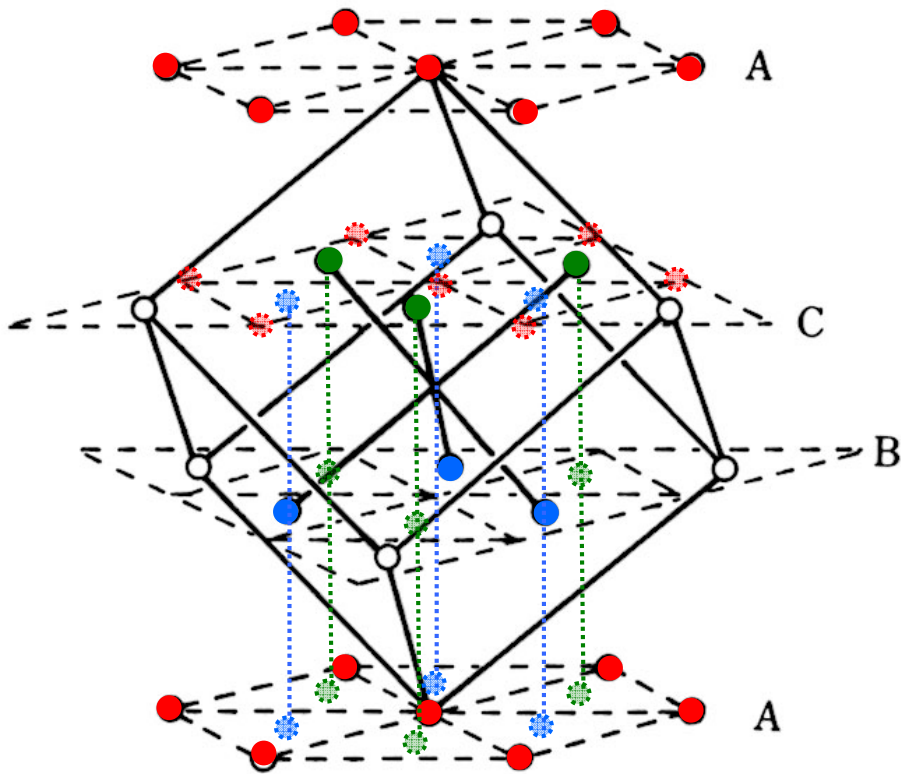


(c) 立方最密充填(3段目が○の上に来た場合)

六方最密充填(b)と立方最密充填(c)

(A,B,C,A,B,C,...)

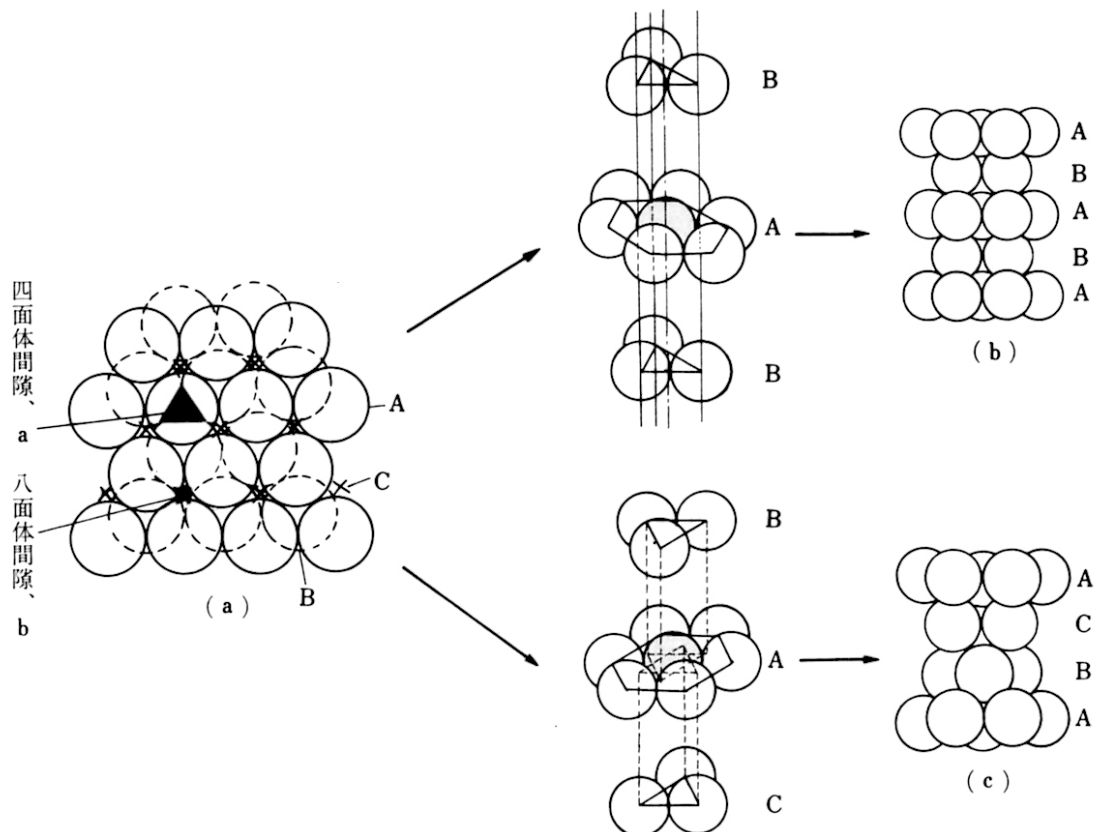
(3段目の真下には原子がない)



A層の●と●の位置に2段目と、3段目の原子を積むと、ABCABC…の繰り返しである立方最密充填となる。

六方最密充填では、3段目の原子をA層の●と同じ●の位置に置くのでABAB…の繰り返しとなる。

立方最密充填構造と面心立方格子



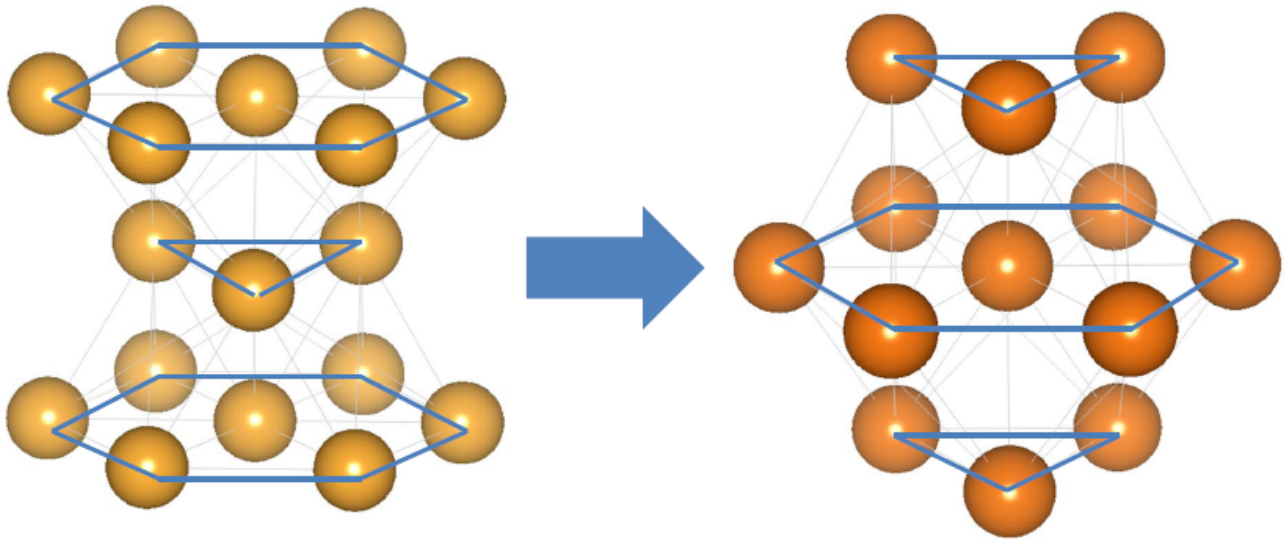
(a) 平面見取図, (○ A層, ○ B層, × C層)

(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

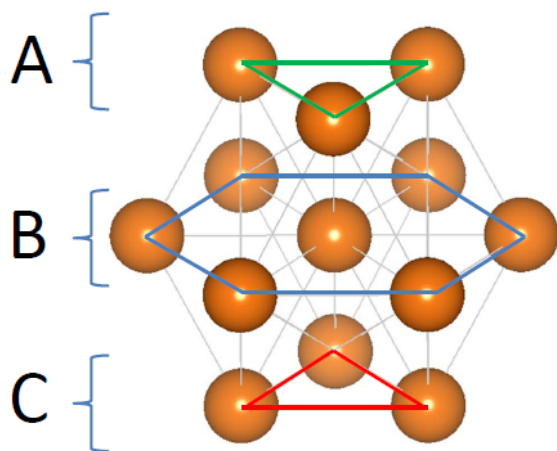
六方の詰まり方は

見慣れた図の層をひとつずらしてみると



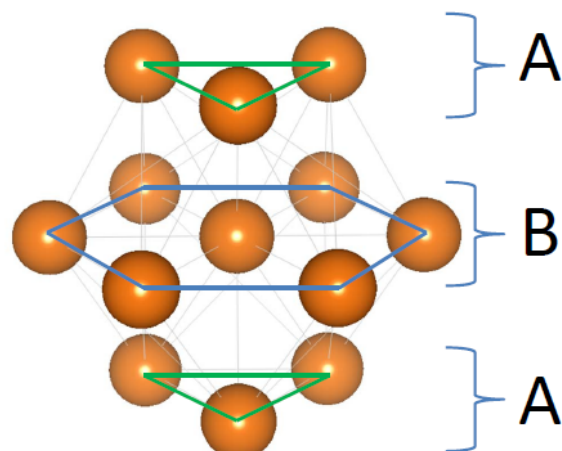
詰まり方をまとめると

面心は



A→B→C→…
の繰り返し

六方は



A→B→…
の繰り返し

立方格子の場合, 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 n

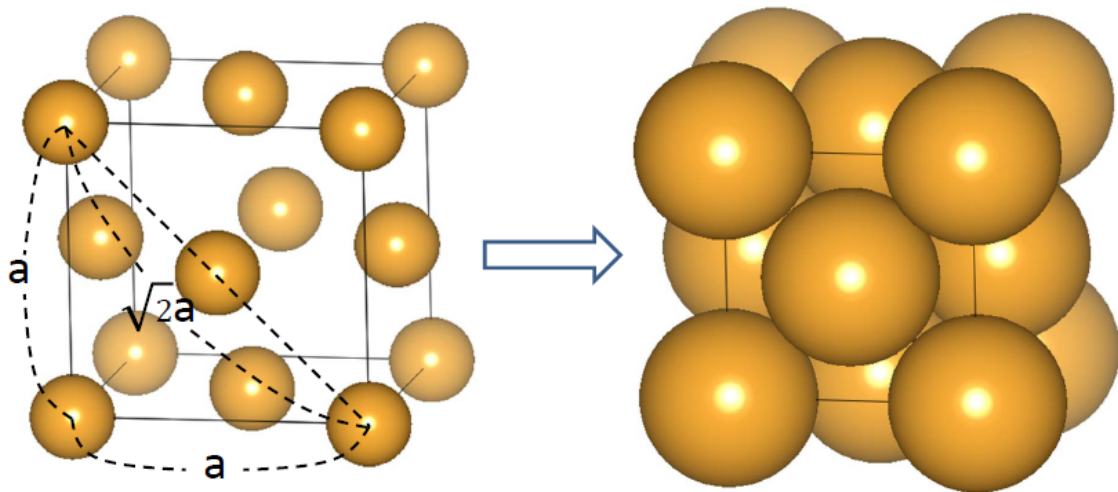
(3) 原子の体積 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$

r と a の関係, $r = (\text{定数}) \times a = ca$ が分かれば $V = \frac{4}{3}\pi(ca)^3$

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

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi(ca)^3 n}{a^3} = \frac{4}{3}\pi c^3 n$$

面心立方格子

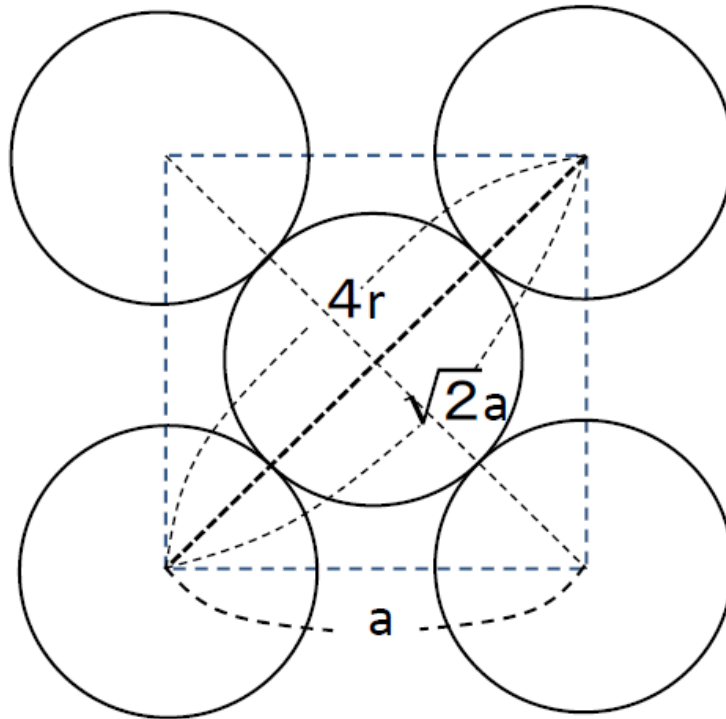


接するように描いた図
これが現実の構造

①配位数 12

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

(例) Al, Ag, Au, Cu, Ca など



③面心立方格子の a (格子定数) と r (原子半径) の関係

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

充填率の計算 (1)面心立方格子

(1) 格子定数: a

(2) 単位格子中の原子の数: $n=4$

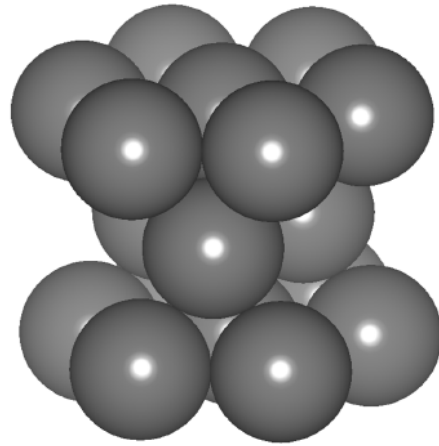
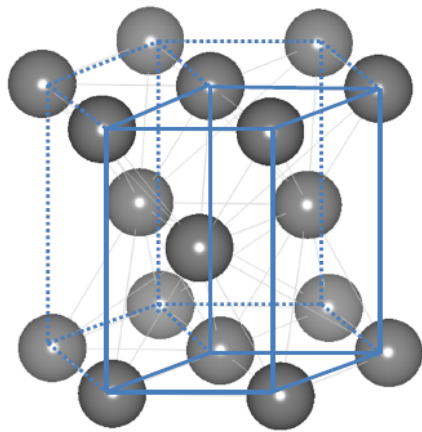
(3) r と a の関係: $r = (\sqrt{2}/4)a = ca$ $c = \sqrt{2}/4$

$$\text{充填率} = \frac{\frac{4}{3}\pi(ca)^3 n}{a^3} = \frac{4}{3}\pi c^3 n$$

$$= \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 n$$

$$= 0.74$$

六方最密構造



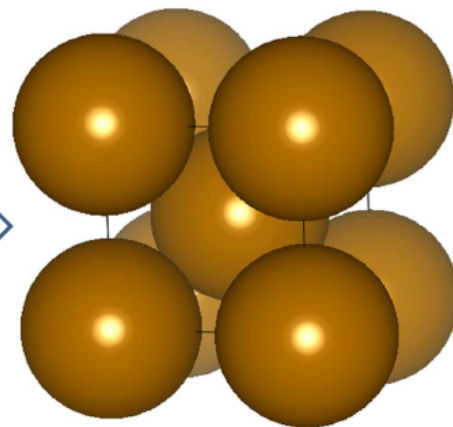
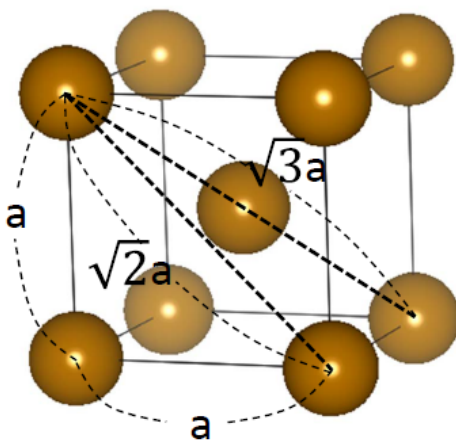
接するように描いた図
これが現実の構造

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

球の詰まり方は面心立方構造と同じなので、充填率も同じ74%である。

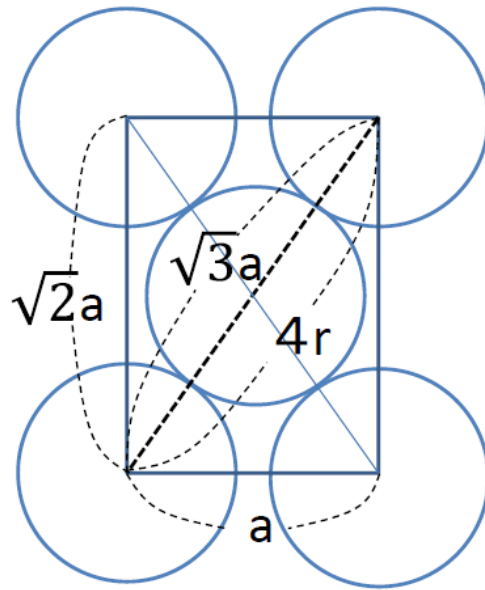
体心立方格子



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°C以下)



体心立方格子の a (格子定数) と r (原子半径) の関係

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

充填率の計算 (2) 体心立方格子

(1) 格子定数: a

(2) 単位格子中の原子の数: $n=2$

(3) r と a の関係: $r = (\sqrt{3}/4)a = ca$ $c = \sqrt{3}/4$

$$\text{充填率} = \frac{\frac{4}{3}\pi(ca)^3 n}{a^3} = \frac{4}{3}\pi c^3 n$$

$$= \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 n$$

$$= 0.68$$

20・6 イオン性固体

(a) 構造

球を積み重ねて(NaClやMgOなどの)単原子イオンの化合物の結晶をつくるときは、イオンの半径が異なることと(一般にカチオンの方がアニオンより小さい)、電荷が異なるということを考慮に入れることが不可欠である。

イオンの配位数とは、反対の電荷を持つ最近接イオンの数である。構造自体の特徴は、 $(n+, n-)$ 配位を持っているとして表される。

偶然に両イオンが同じサイズをもっていたとしても、単位胞が電気的に中性であることが保証されていなければならないために、12配位の最密充填構造を実現することは不可能である。この結果、イオン性固体は一般に金属より密度が小さくなる。

実現可能な充填率最大の構造は、 $(8, 8)$ 配位の塩化セシウム構造である。1個の電荷をもつイオンが立方単位胞の中心にあり、頂点に8個の対イオンがある。この構造をとるものには、CsCl自身や、CaS, CsCN, CuZnがある。

化学Ⅱ(2013年度)復習

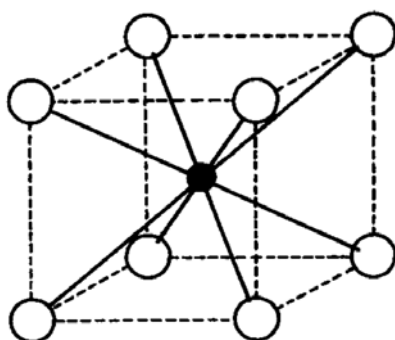
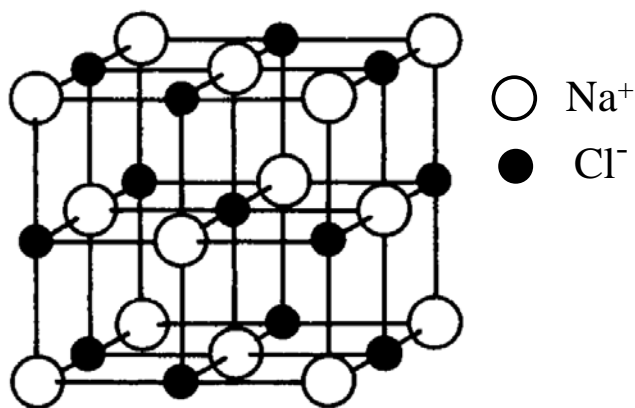


図5・5 塩化セシウム(CsCl)型

●:Cs(8配位) ○:Cl(8配位)

CsとClはそれぞれ8配位をとり、単純立方格子を形成する。

イオンの半径の違いがCsClの場合よりも大きいときは、8配位の充填でさえ実現できない。よく見られる構造は、NaClで代表される(6, 6)配位の岩塩構造である。岩塩構造は、カチオンからなる立方F(fcc)の配列を少し広げて、アニオンからなる同様の配列との二つを互いに貫入し合ったかたちにしたものと見ることができる。この構造をとるものには、NaClのほか、KBr, AgCl, MgOなどを含むMX型の化合物がある。



化学Ⅱ(2013年度)復習

NaCl: 塩化ナトリウム型構造

化学Ⅱ(2013年度)復習

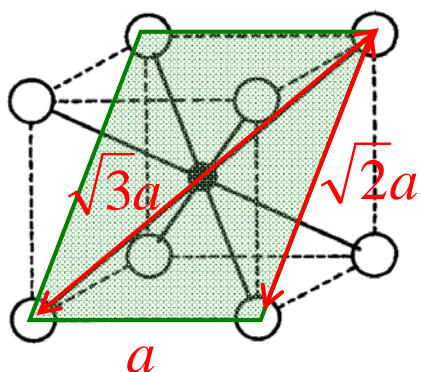
イオン結晶構造の配位数と最小(限界)半径比

ある結晶構造をとるのに必要な最小のイオン半径比があり、下の表に示した値を持っている。イオン半径比と相互の配位数の関係は、次のようにまとめられる。

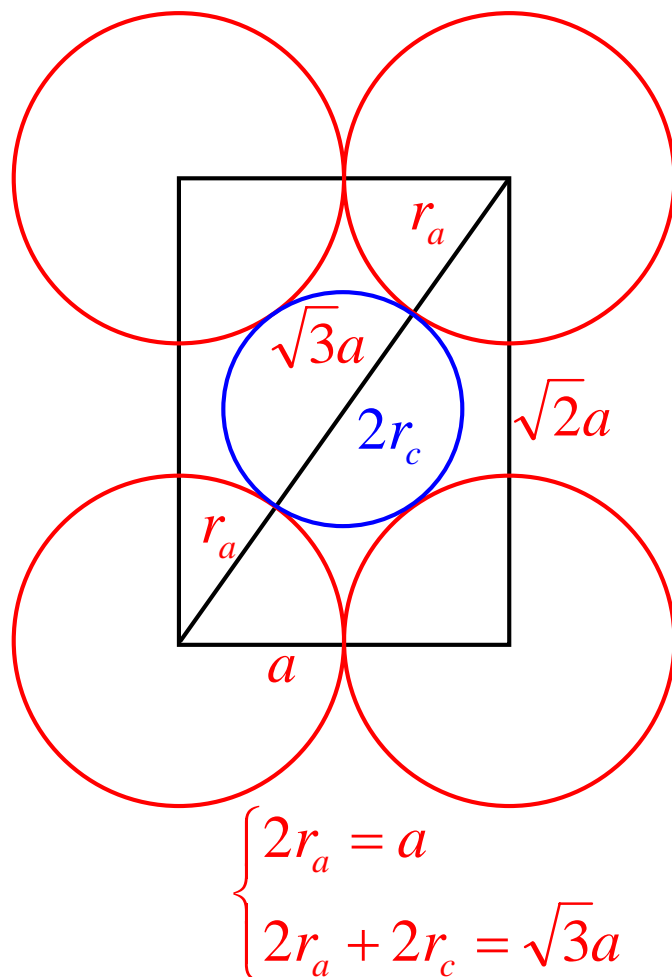
配位数	4配位	6配位	8配位
結晶構造例	閃亜鉛鉱型	NaCl型	CsCl型
最小半径比	0. 225	0. 414	0. 732

ZnSは半径比0.40, NaClは0.56, CsClは0.93である。陽イオンの半径が大きくなると、半径比の値は大きくなる。

(1) 8配位CsCl型



同じ原子9個から構成される体心立方格子ではなく、8個のアニオンと1個のカチオンから構成される塩化セシウム型構造である。緑色で網掛けした部分の拡大図を右に示す。 r_a はアニオン半径、 r_c はカチオン半径、 a は格子定数である。



$$\begin{cases} 2r_a = a & \text{①} \\ 2r_a + 2r_c = \sqrt{3}a & \text{②} \end{cases}$$

①を②に代入する。

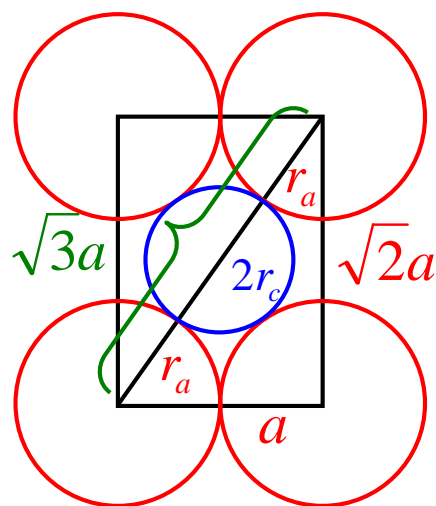
$$a + 2r_c = \sqrt{3}a$$

$$2r_c = (\sqrt{3} - 1)a$$

$$\therefore \frac{r_c}{r_a} = \frac{2(\sqrt{3} - 1)a}{a \cdot 2}$$

$$= \sqrt{3} - 1$$

$$= 0.732$$

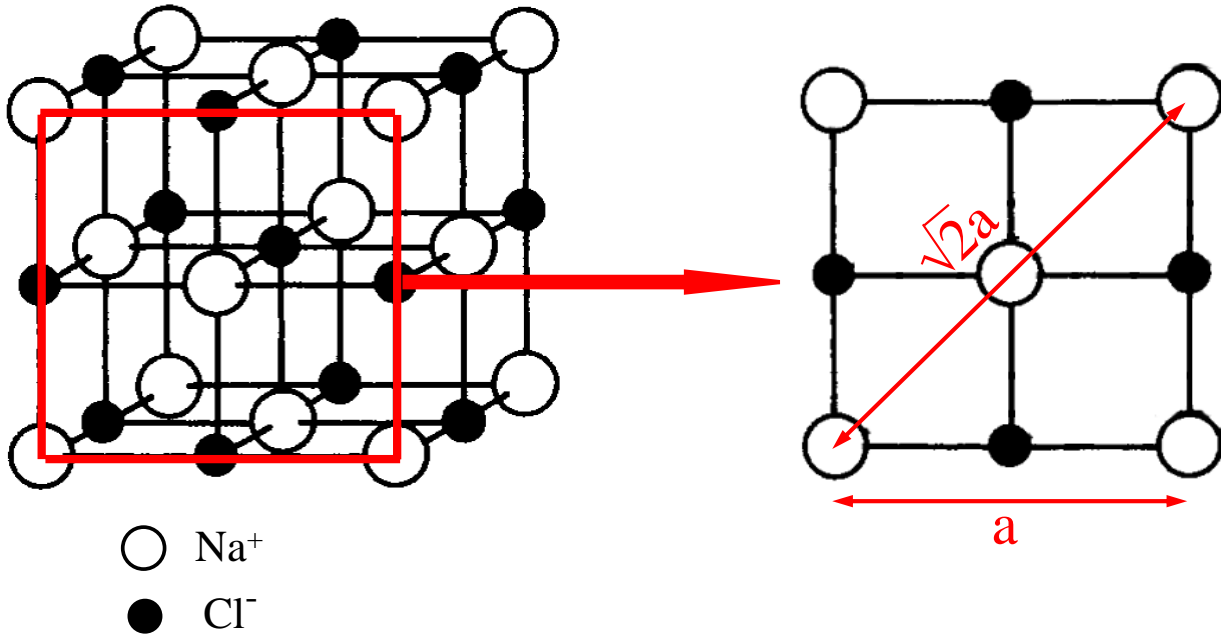


塩化セシウム型構造の格子定数と原子半径の関係

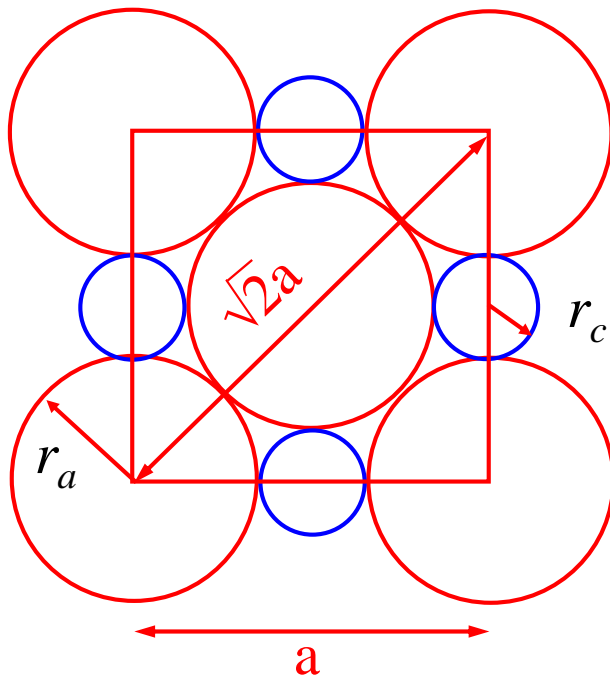
(2) 6配位NaCl型

NaCl: 塩化ナトリウム型構造

Na⁺とCl⁻は、それぞれ6配位をとり、面心立方格子を形成する。



45

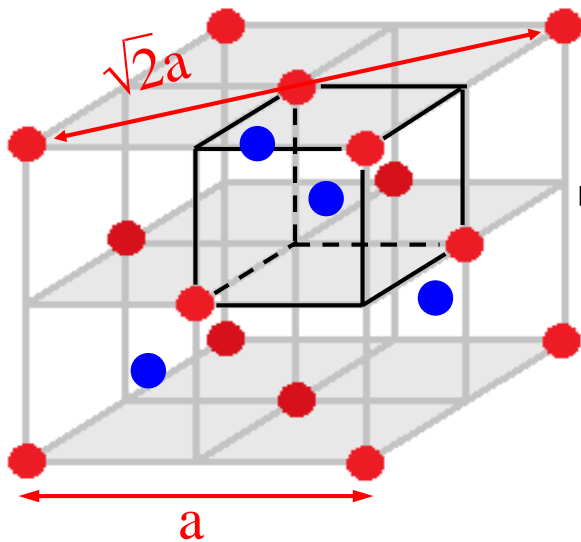


$$\begin{cases} 4r_c = \sqrt{2}a \\ 2r_c + 2r_a = a \end{cases}$$

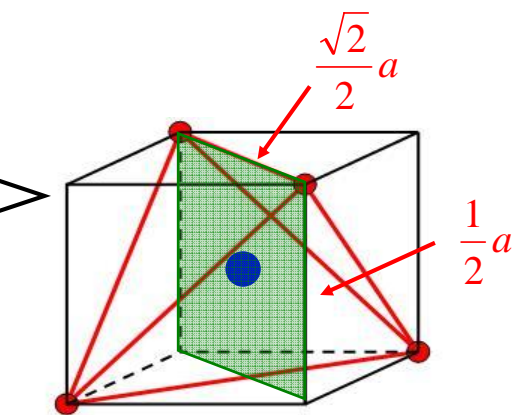
$$\frac{r_c}{r_a} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

6配位のNaCl型結晶構造の場合、陰イオン半径 r_c が最大のときの最小半径比は0.414である。陽イオン半径 r_a が大きくなると陰イオンは接触しなくなるが、陽イオンと陰イオンどうしは接触している。

(3) 4配位せん亜鉛鉱型(立方晶系ZnS)型



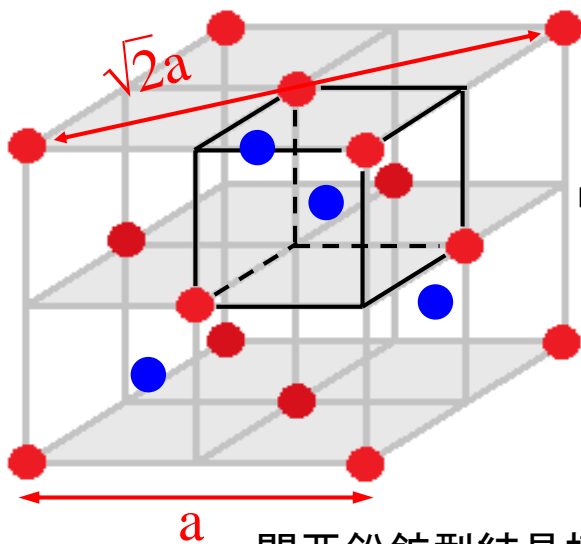
閃亜鉛鉱型結晶構造



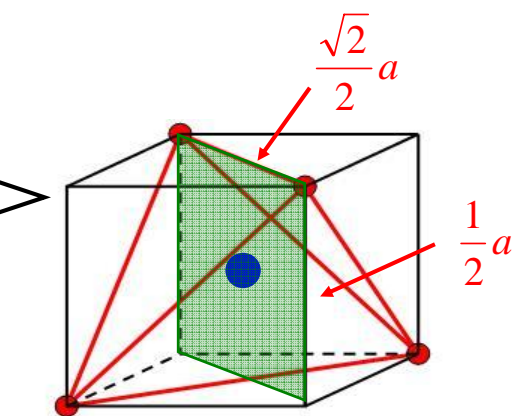
立方体の中の正四面体

● : Zn (4配位) ● : S (4配位)

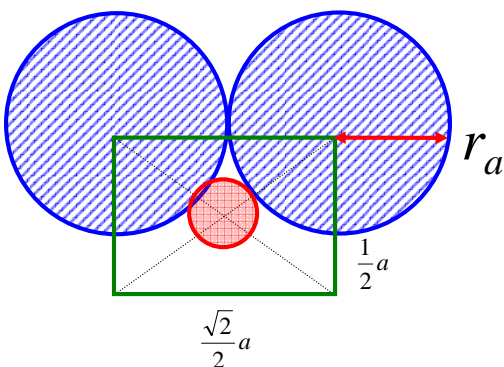
閃亜鉛鉱型結晶構造では、陰イオン(S^{2-})は面心立方格子であり、8個の立方体に分けることができる。それぞれの立方体の4つの頂点にある格子点は正四面体を形成している。この正四面体の中心に陽イオン(Zn^{2+})が入っているので、四面体4配位となる。



閃亜鉛鉱型結晶構造



立方体の中の正四面体



$$\begin{cases} 2r_a = \frac{\sqrt{2}}{2} a \\ r_a + r_c = \frac{\sqrt{3}}{4} a \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{r_c}{r_a} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \\ = 0.225 \end{cases}$$

7月9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.

(2-1) この面を図示せよ.

(2-2) この組の面のミラー指数は何か.

(3) 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 (hkl) 面とよばれる. ただし, hkl 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

