

無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日1時間目116M講義室

第13回 7月15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

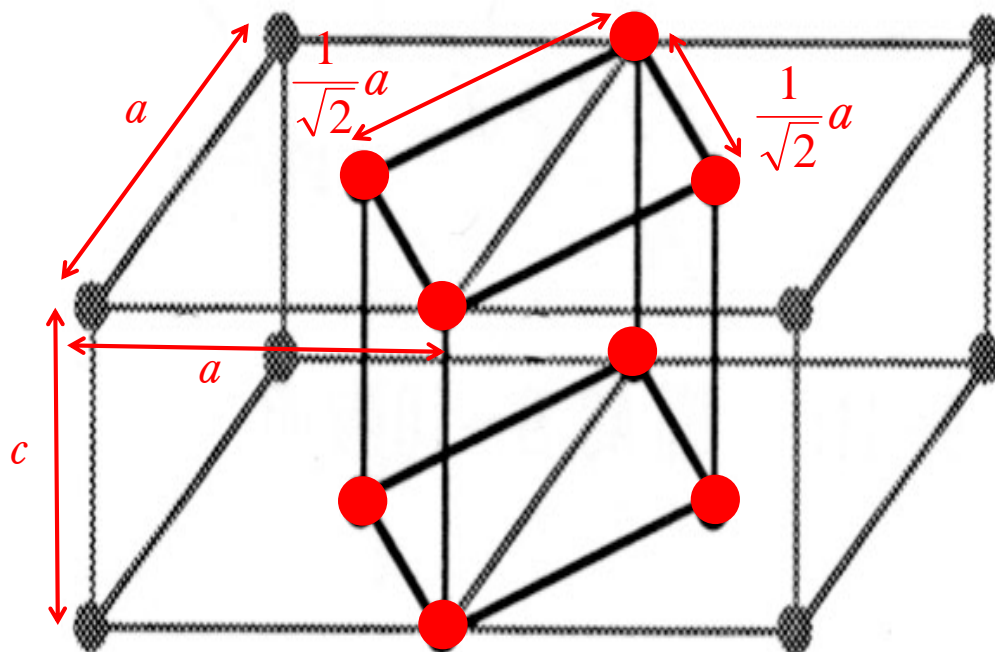
主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

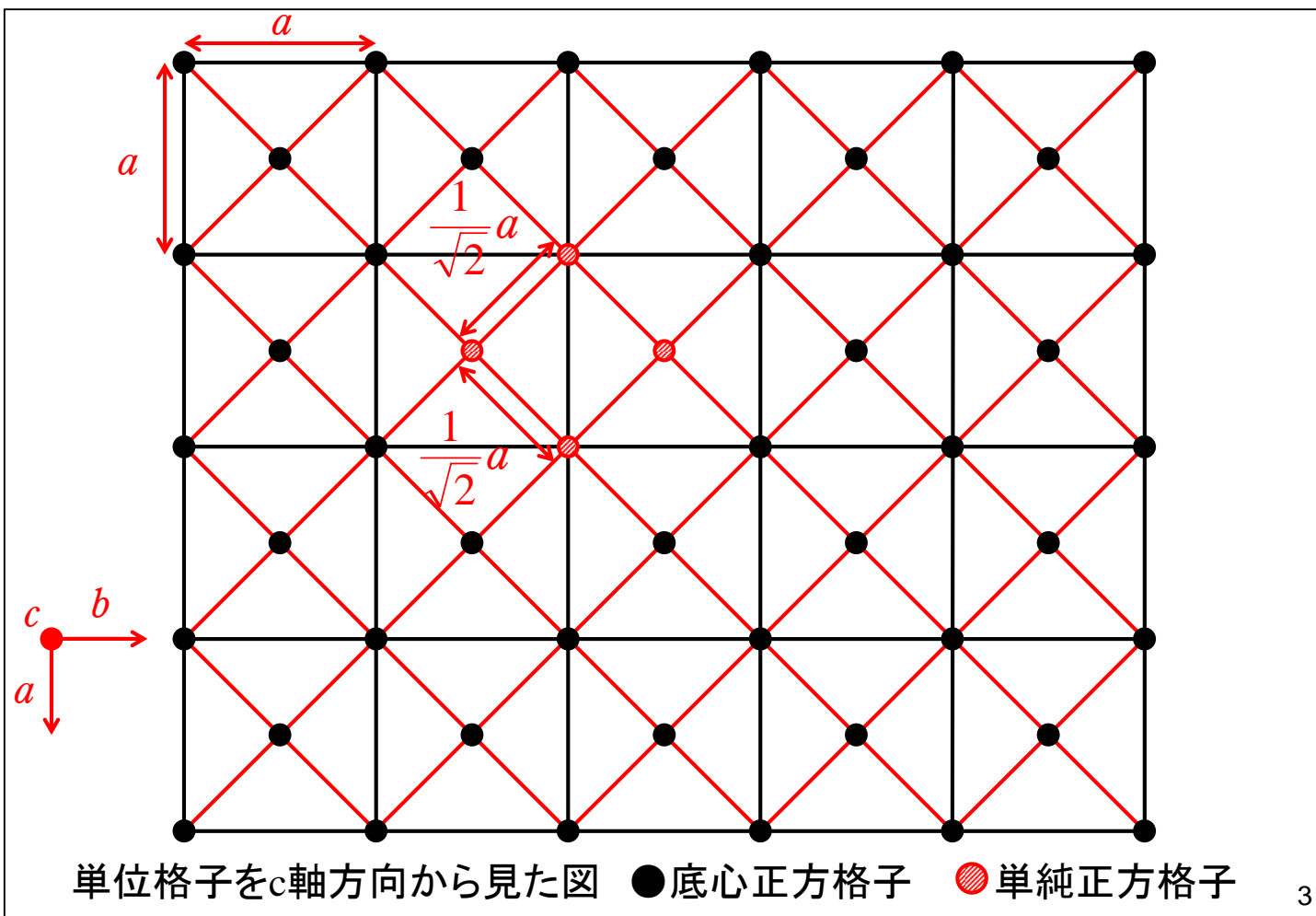
7月8日

(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 格子定数が a, a, c の底心正方格子は格子定数が $\frac{1}{\sqrt{2}}a, \frac{1}{\sqrt{2}}a, c$ の単純正方格子と同じである。



2



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、体心正方格子および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。体心正方格子は正方晶が持たなければならない C_4 軸を持つ。

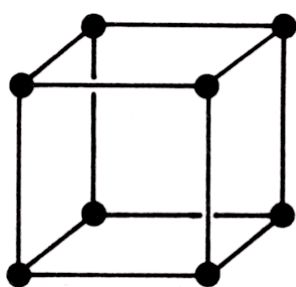
これ以上の議論は、単純に別の格子で表せるといった簡単なことではなく、各格子の持つ対称性に係わるので、ここではこれ以上の議論は行わない。興味のある人は参考書を見て下さい。

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

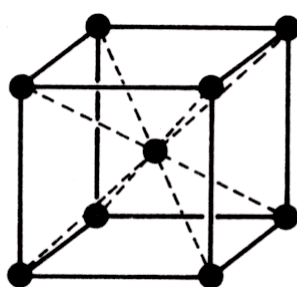
参考書:「物質の対称性と群論」今野豊彦著, 共立出版(2001)

14種類のブラベー格子

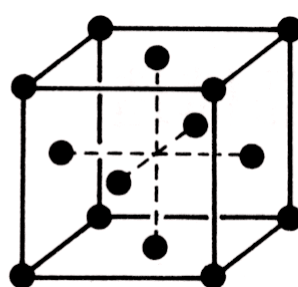
立方晶系 P, I, F $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



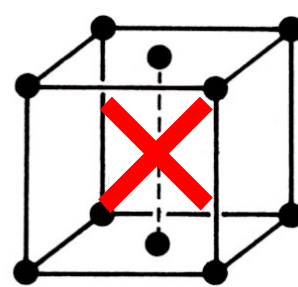
1



2



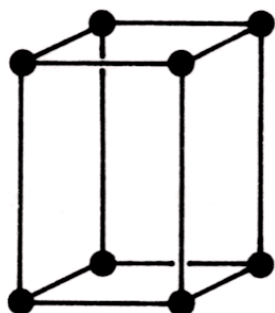
3



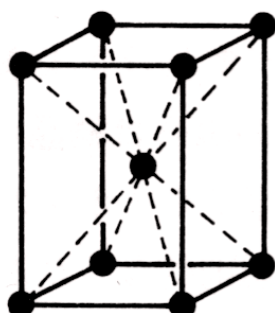
底心立方格子
Cはブラベー格子
に含まれない!
これは、 C_3 回転
軸を持たない。

正方晶系 P, I

$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



4



5

(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.

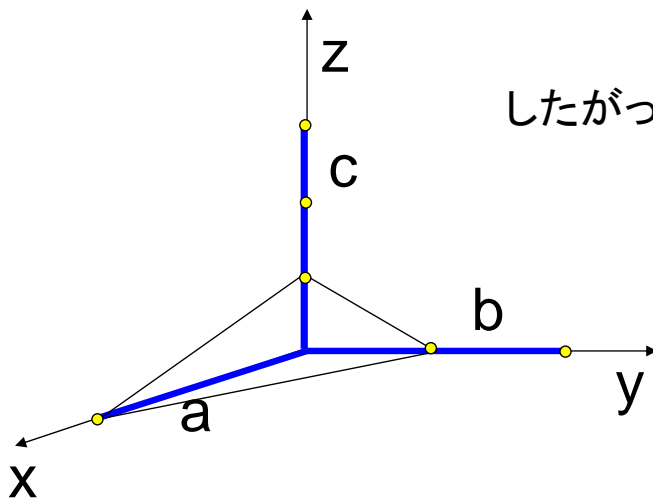
(2) 座標 (x, y, z) を各格子定数で割った逆数 (h, k, l) を求める.

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

(3) 座標成分を最小整数比に直し, 括弧にくくって表す.

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

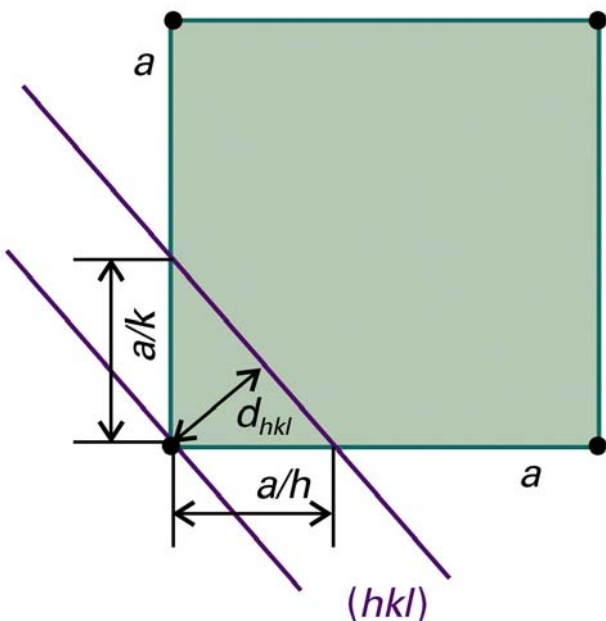


したがって、 $h = 1, k = 2, l = 3$

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。



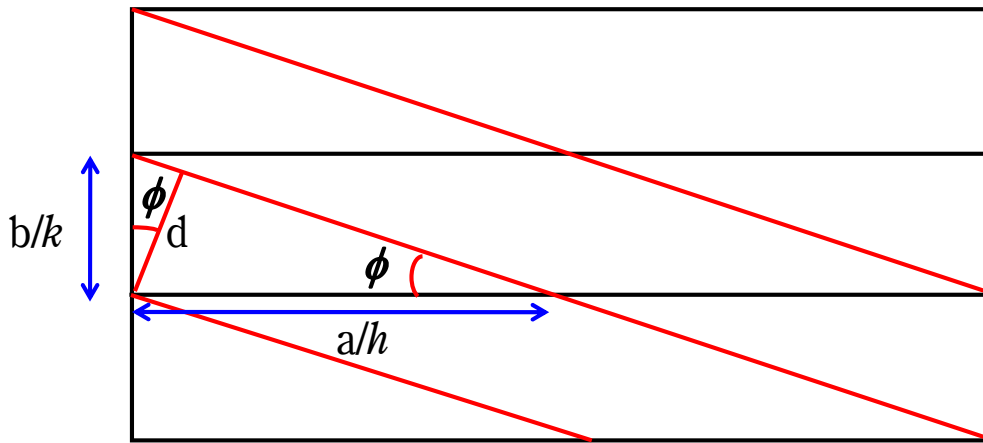
$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}, \quad d_{hk0} = \frac{a}{(h^2 + k^2)^{1/2}}$$

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。

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



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

$$\begin{cases} \sin\phi = \frac{d}{a/h} = \frac{hd}{a} \\ \cos\phi = \frac{d}{b/k} = \frac{kd}{b} \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{h^2d^2}{a^2} + \frac{k^2d^2}{b^2} = 1 \\ \therefore \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \end{cases}$$

三次元に拡張する

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

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

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

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

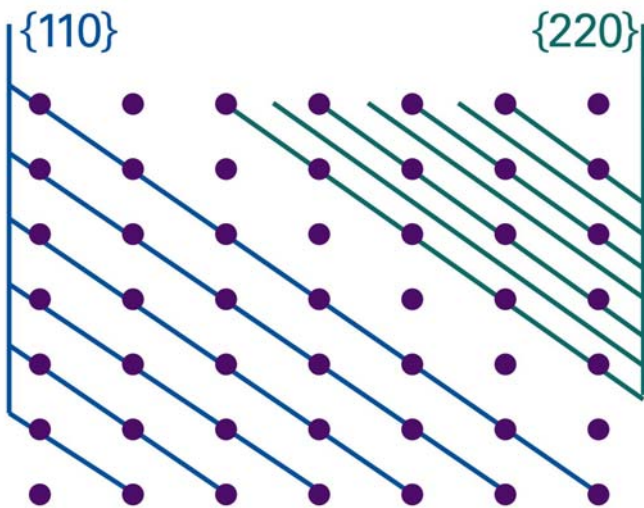


図20・12 {220}面の間隔は、{110}面の間隔の半分である。一般に、面{nh,nk,nl}の間隔は、{hkl}面の間隔のn分の1である。

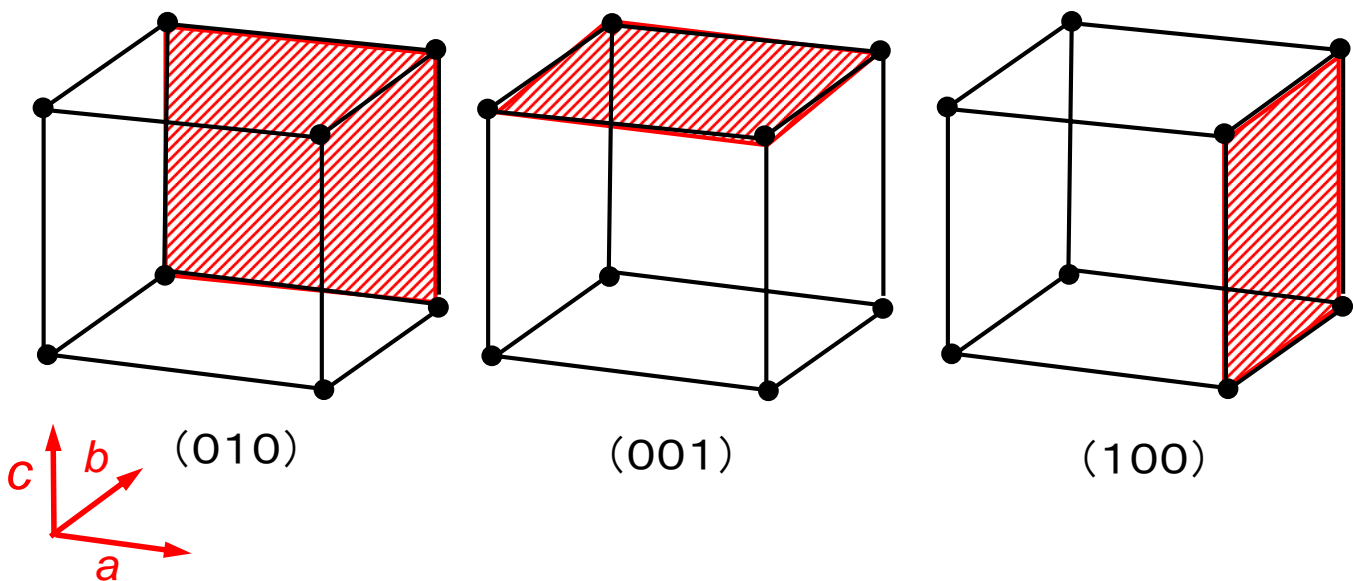
ミラー指数 (hkl) と $\{hkl\}$, そして $[hkl]$ の違いは？

- (1) (hkl) は, 1つの面を表す.
 (2) $\{hkl\}$ は, 平行な面の1組を表す.

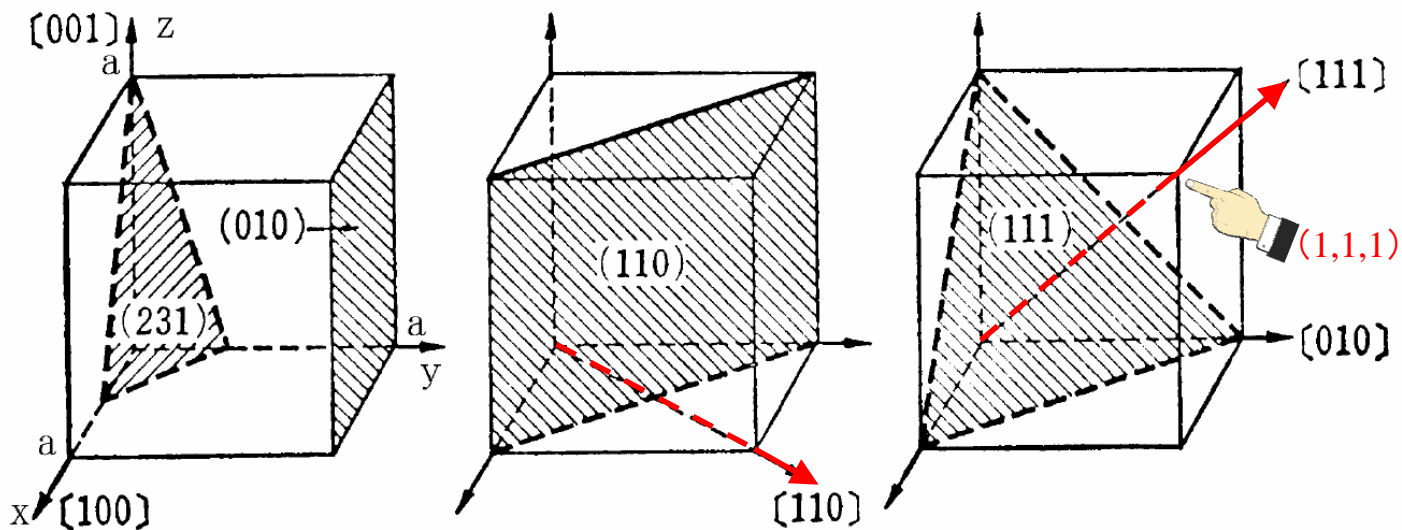
例: (110) 面に平行になっている面を全て含めて $\{110\}$ 面という.

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.

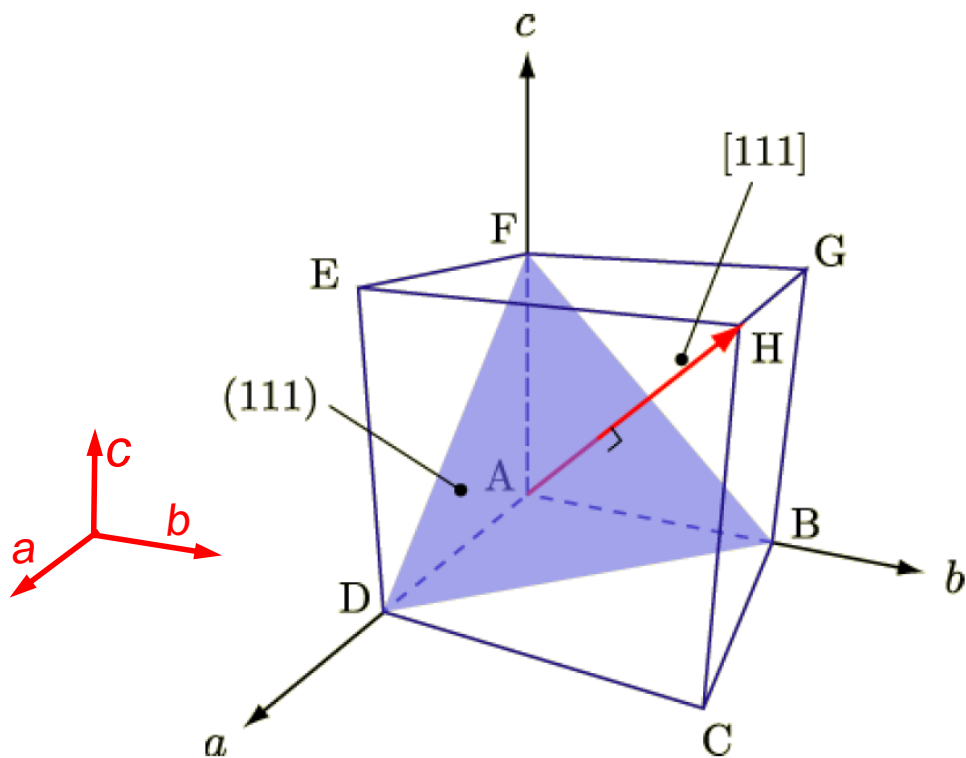


立方格子のミラー指数

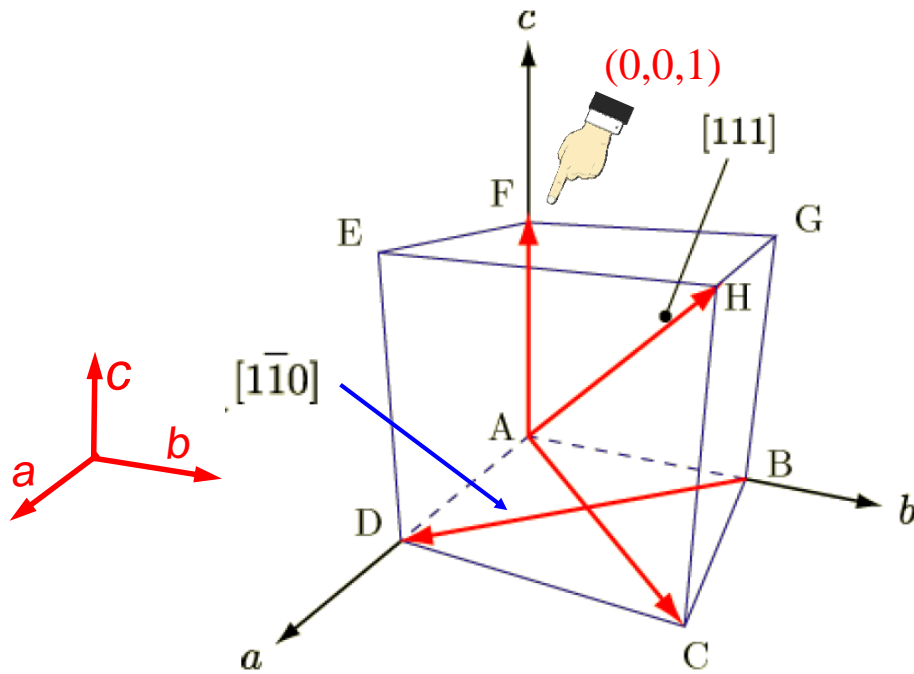
原点から座標 (a,b,c) へ向かう方向

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.

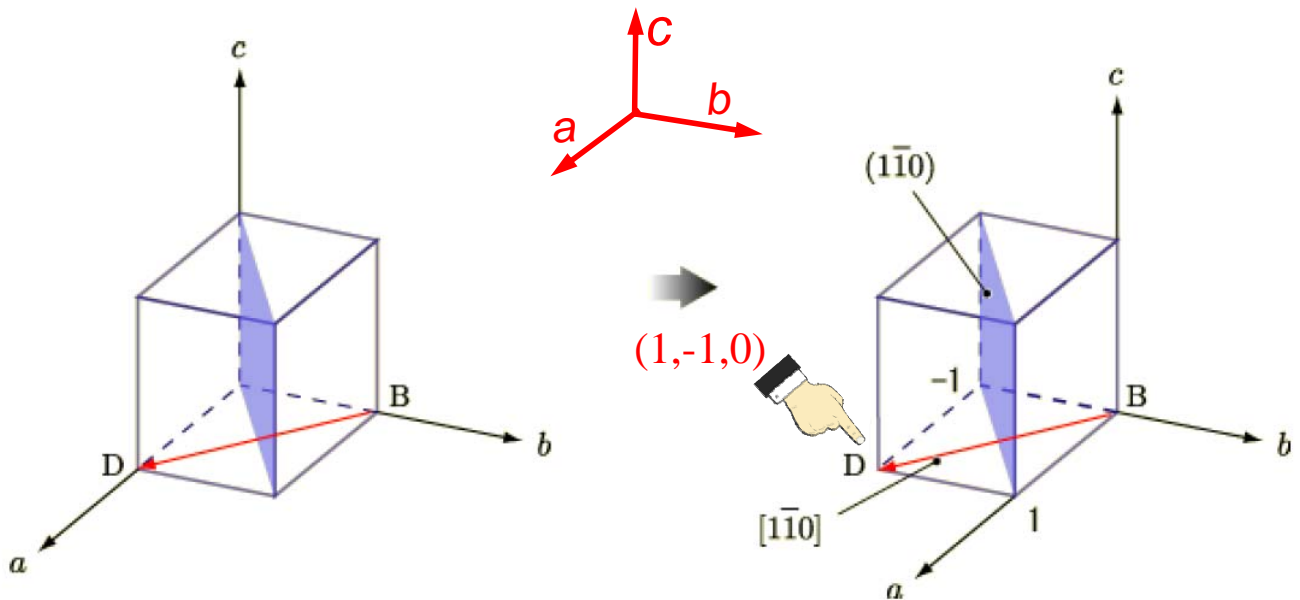


(111)面と[111]方向



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、 $[1\bar{1}0]$ 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。

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ぬために、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(2014年度)復習

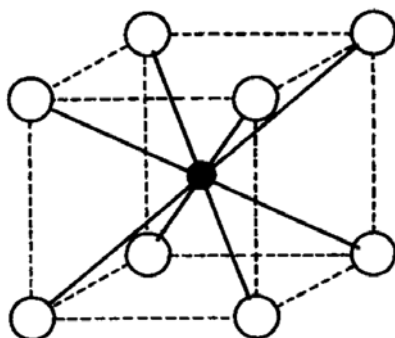
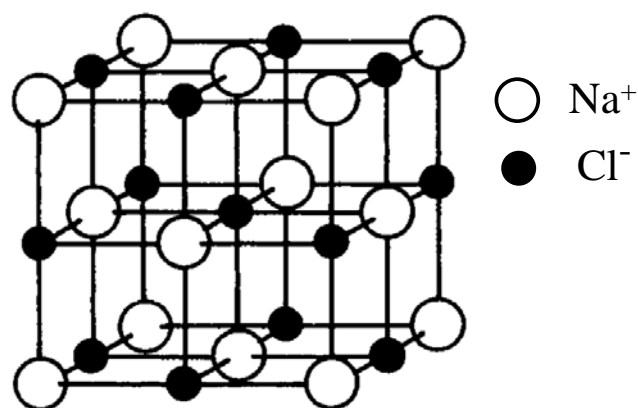


図5・5 塩化セシウム(CsCl)型

●: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(2014年度)復習

NaCl: 塩化ナトリウム型構造

化学Ⅱ(2014年度)復習

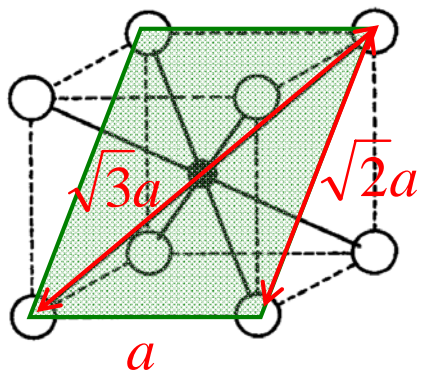
イオン結晶構造の配位数と最小(限界)半径比

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。

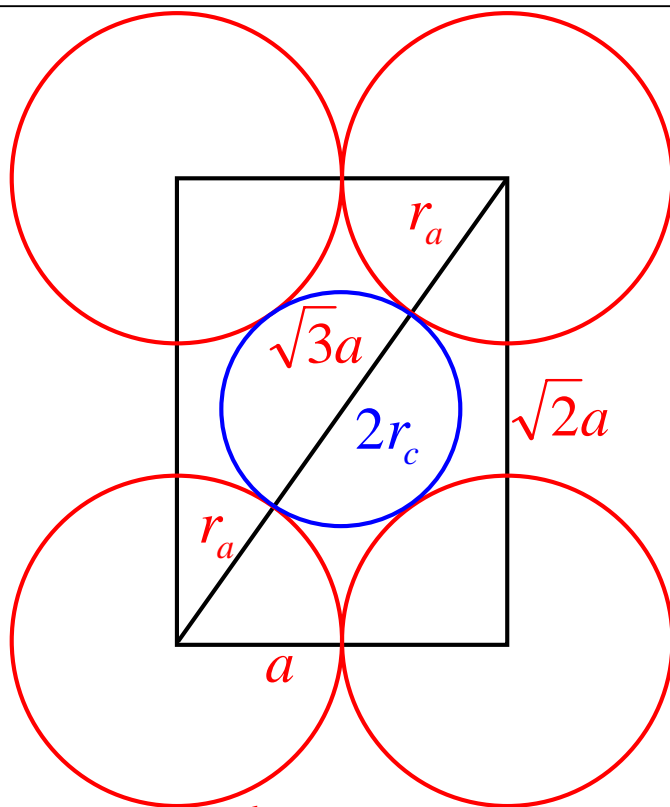
配位数	4配位	6配位	8配位
結晶構造例	閃亜鉛鉱型	NaCl型	CsCl型
最小半径比	0. 225	0. 414	0. 732

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。



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

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

①を②に代入する。

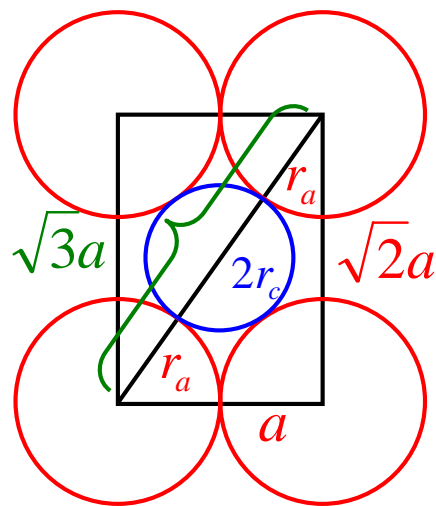
$$a + 2r_c = \sqrt{3}a$$

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

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

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

$$= 0.732$$

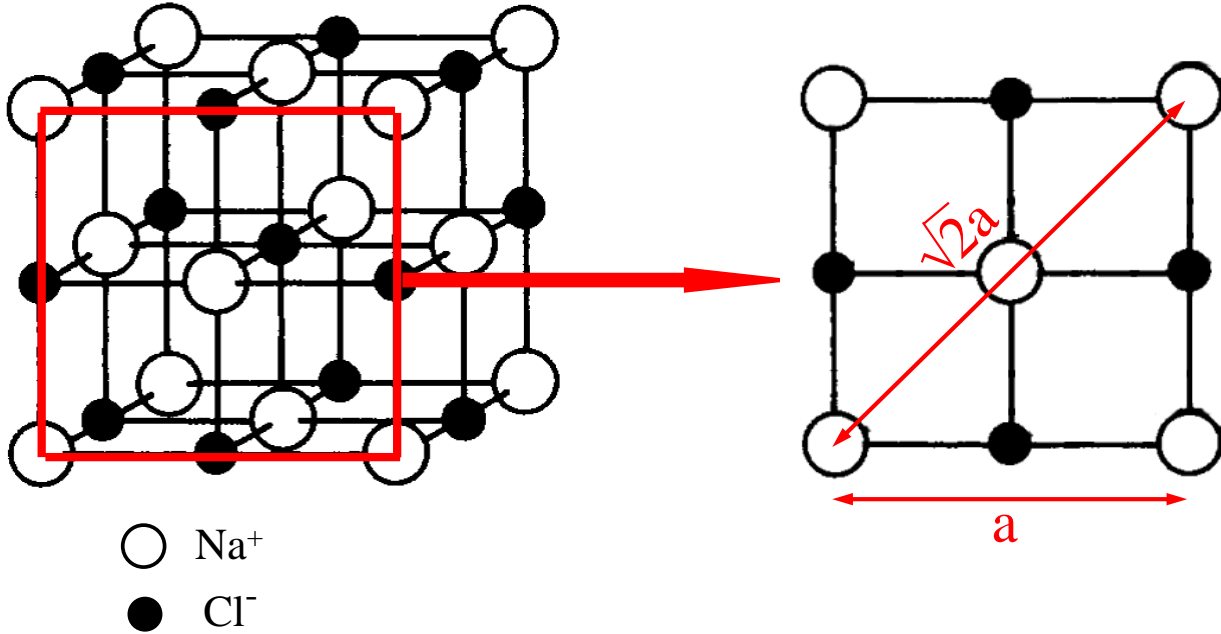


塩化セシウム型構造の格子定数と原子半径の関係

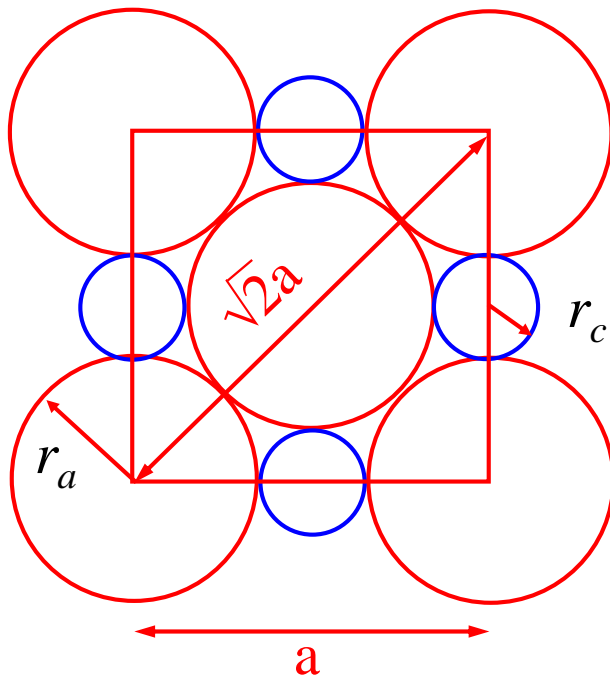
(2) 6配位NaCl型

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。



25

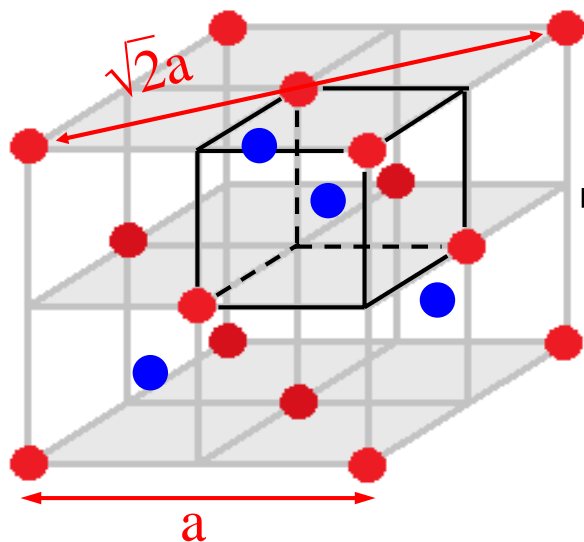


$$\begin{cases} 4r_a = \sqrt{2}a \\ 2r_a + 2r_c = a \end{cases}$$

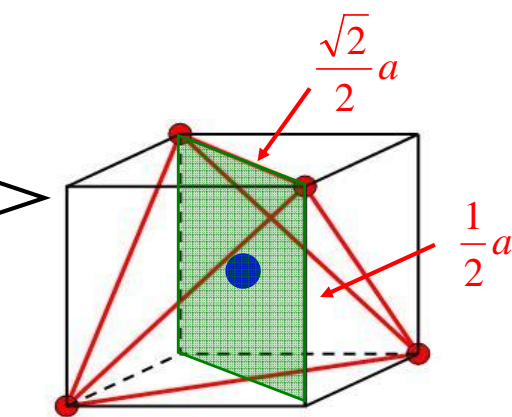
$$\frac{r_c}{r_a} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

6配位のNaCl型結晶構造の場合、陰イオン半径 r_a 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_c 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



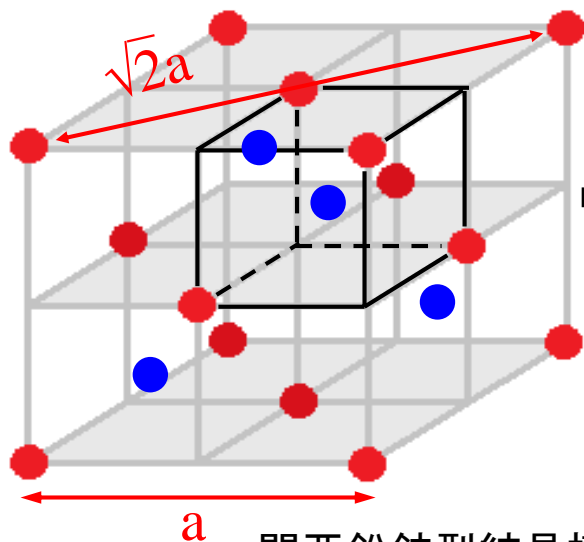
閃亜鉛鉱型結晶構造



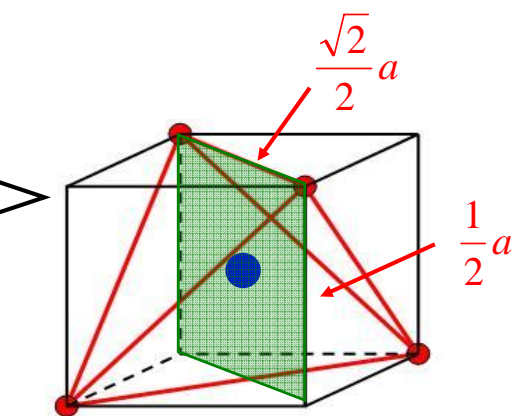
立方体の中の正四面体

● : Zn (4配位) ● : S (4配位)

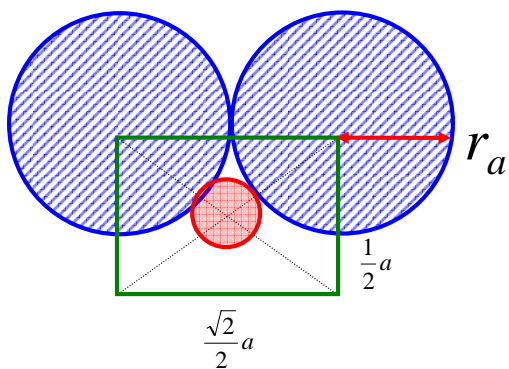
閃亜鉛鉱型結晶構造では、陰イオン(S²⁻)は面心立方格子であり、8個の立方体に分けることができる。それぞれの立方体の4つの頂点にある格子点は正四面体を形成している。この正四面体の中心に陽イオン(Zn²⁺)が入っているので、四面体4配位となる。



閃亜鉛鉱型結晶構造



立方体の中の正四面体



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

20・7 分子性固体と共有結合ネットワーク

分子性固体は、分子全体が一つの単位となって格子点を占めており、ファンデルワールス相互作用によって分子が互いに支え合っている。その他に、水素結合が関与することがある。水素結合は、たとえば氷のような場合には結晶構造を支配するが、そうでないときは(たとえばフェノール)、ファンデルワールス相互作用でほとんど決まっている構造をひずませるだけである。

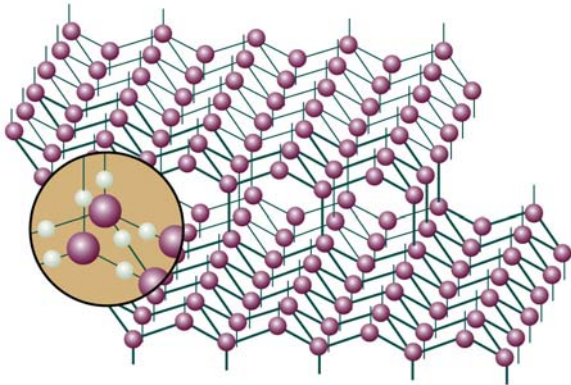


図20・46 氷(氷-I)の結晶構造の一部。それぞれのO原子は、276pm離れた4個のO原子が作る正四面体の中心にある。

Figure 20-46
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

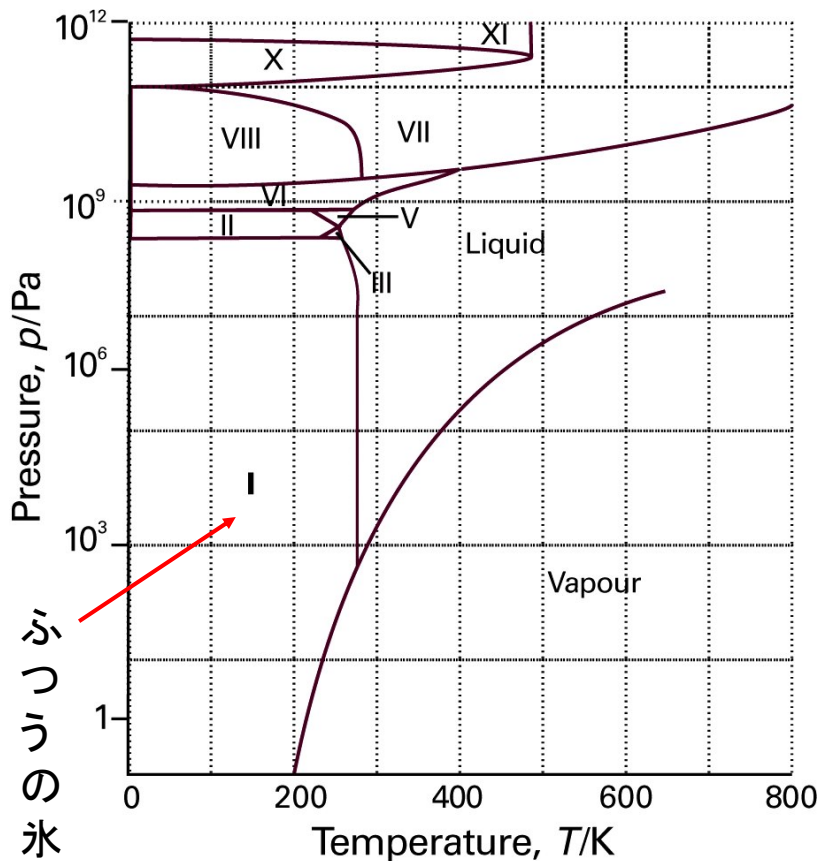


Figure 4-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図4-5 水の相図

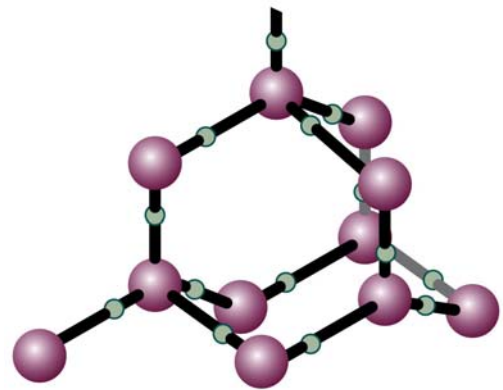
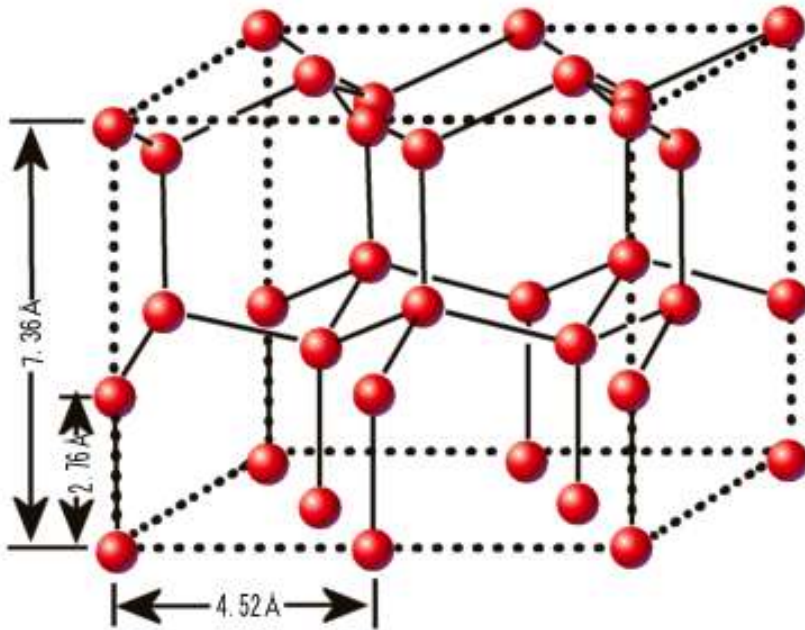
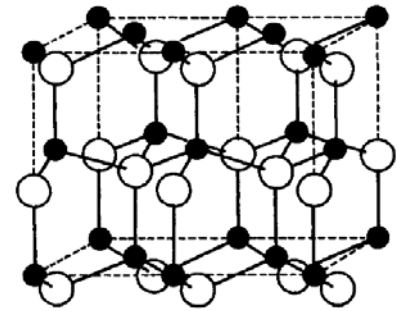


Figure 4-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図4-6 氷(氷I)の構造の一部。各O原子は2本の共有結合で2個のH原子と結合し、さらに2本の水素結合で隣の2個のO原子と結合している。その配置は正四面体をつくる。



氷 I の六方晶系ウルツ鉱型結晶構造
水素原子は省略されている。
赤丸は酸素原子。



ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● : Zn ○ S

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている. Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている.

共有結合ネットワーク固体では、一定の空間的な配向を持つ共有結合が原子をつなぎ合わせて、結晶全体に広がったネットワーク(網状組織)をつくる。例としては、ケイ素、赤リン、窒化ホウ素、ダイヤモンド、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェンなどがある。

ダイヤモンドとグラファイトは炭素の二つの同素体である。ダイヤモンドでは、 sp^3 混成の炭素が4個の隣接炭素と正四面体的に結合している。強いC-C結合のネットワークが結晶全体に広がっている結果として、既知の物質の中で最も硬いものになる。

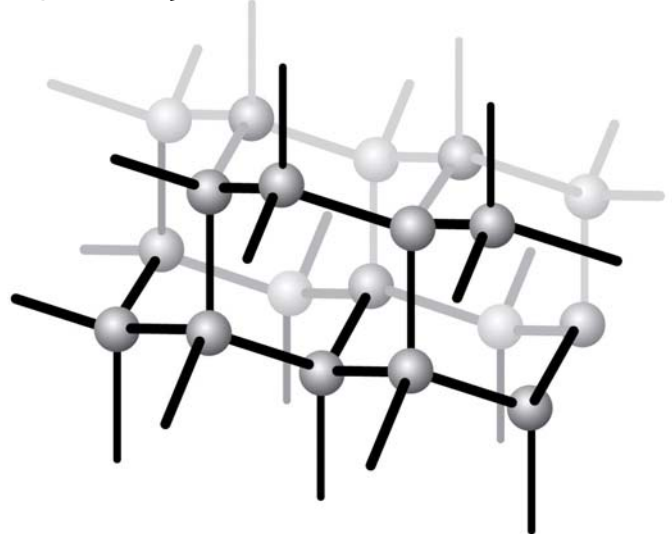
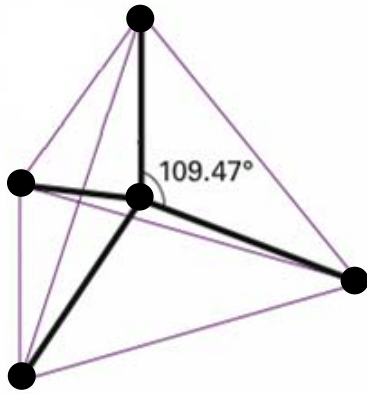


Figure 20-43
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

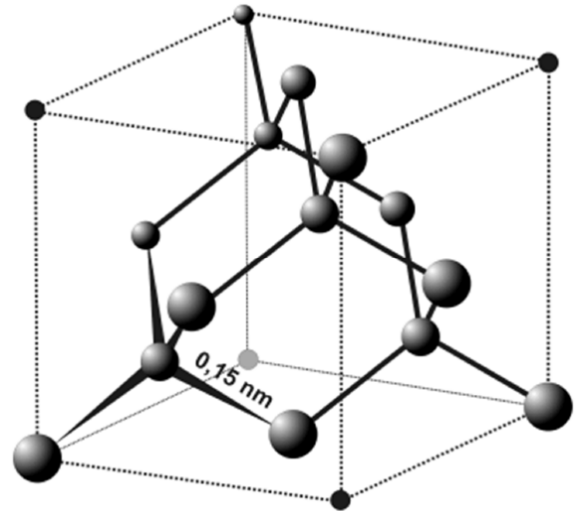
図20・43 ダイヤモンドの構造の一部

ダイヤモンド

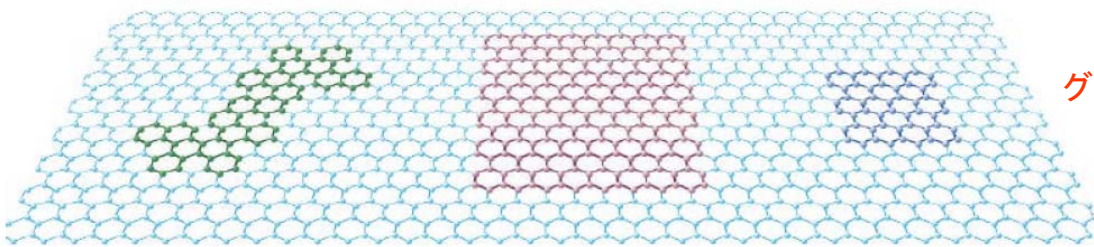
ダイヤモンドでは、結合を4つ持ったテトラポッド型の炭素原子どうしが共有結合で結合し、立体的な網目構造を作っている。炭素原子は sp^3 混成状態を取っている。その他に、Si, Geもダイヤモンド型構造を取る。



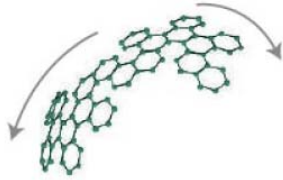
炭素原子の正四面体構造



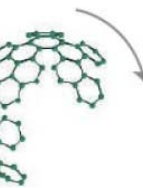
ダイヤモンド型構造



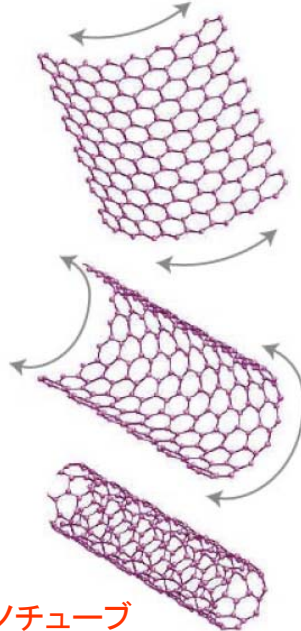
グラフェン



フラーレン



ナノチューブ



グラファイト
(黒鉛)

フラーレン C_{60} ,
カーボンナノチューブ,そしてグラファイト(黒鉛)は、蜂の巣状に広がった炭素原子の単一層であるグラフェンシートから形成されることが出来る。

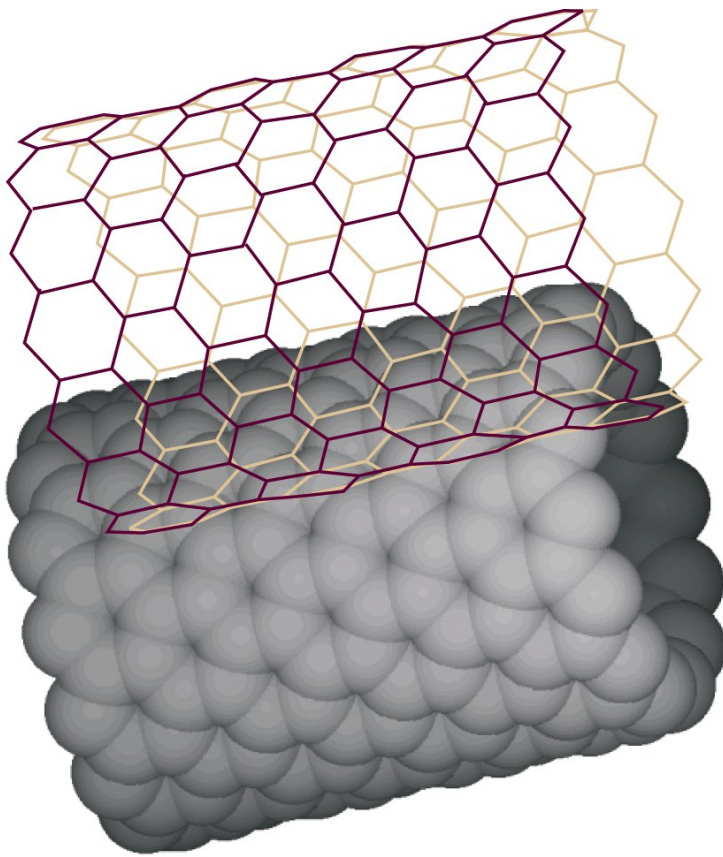


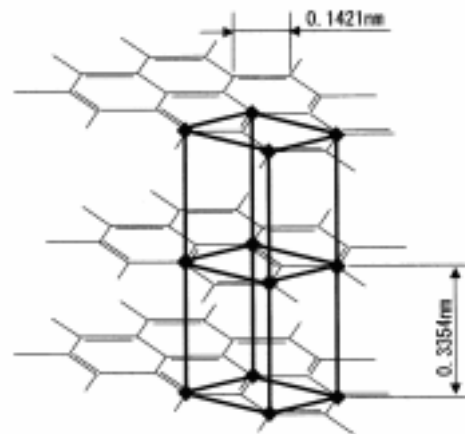
Figure 20-45
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

カーボンナノチューブは炭素原子からできた薄い円筒で、力学的に強く、伝導性が高い。

図20・45 単層壁ナノチューブ(SWNT)においては、 sp^2 混成の炭素原子が六員環をつくっており、これが成長して直径が1ないし2nmで長さが数マイクロメートルのチューブとなる。

グラファイト(黒鉛)

グラファイトは、ダイヤモンドと同じく炭素原子だけからできているが、炭素原子が平板状につながった六角形の網目構造を持っている。網目どうしの間は結合は共有結合ではなく、非常に弱い分子間力(ファンデアワールス力)だから、分子結晶の一種である。炭素原子は sp^2 混成状態を取っている。



炭素繊維協会HPより引用
<http://www.carbonfiber.gr.jp/>

炭素繊維は黒鉛が繊維状に伸びたもので、炭素鋼の10倍近い引っ張り強度をもっている。炭素繊維は熱に非常に強く、 2000°C でも安定である。

グラファイトでは、 sp^2 混成の炭素原子の σ 結合が六方の環を形成し、これが一つの面上で繰り返されてシートを作り出す。不純物が存在するとこれらのシートは互いに滑りあえるから、グラファイトは潤滑剤として広く使われている。

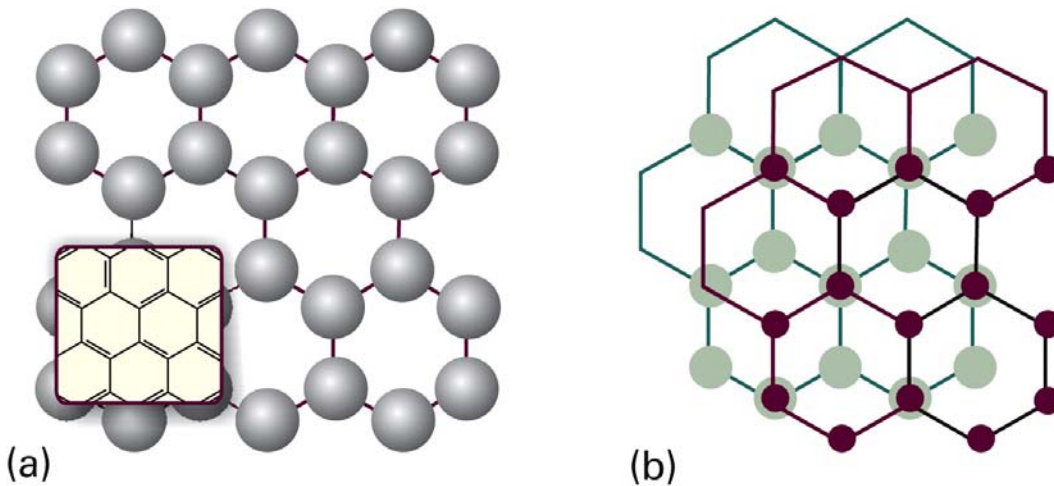
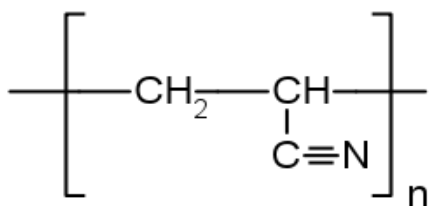


Figure 20-44
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図20・44 (a)グラファイトの1枚のシート内の炭素原子の配列。(b)隣り合うシートの相対的な配列。

炭素繊維は、文字通り炭素からなる繊維である。炭素の含有量は標準弾性率の炭素繊維で90%以上、高弾性率の炭素繊維ではほぼ100%が炭素であり、炭素以外の主な元素は窒素である。

炭素繊維は、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維あるいはピッチ繊維といった有機繊維を不活性雰囲気中で蒸し焼きにし、炭素以外の元素を脱離させて作る。市販されている炭素繊維の90%以上は、PAN繊維を原料とするPAN系炭素繊維であり、これは性能とコスト、使い易さなどのバランスがピッチ系炭素繊維に比べて優れているためである。



ポリアクリロニトリル



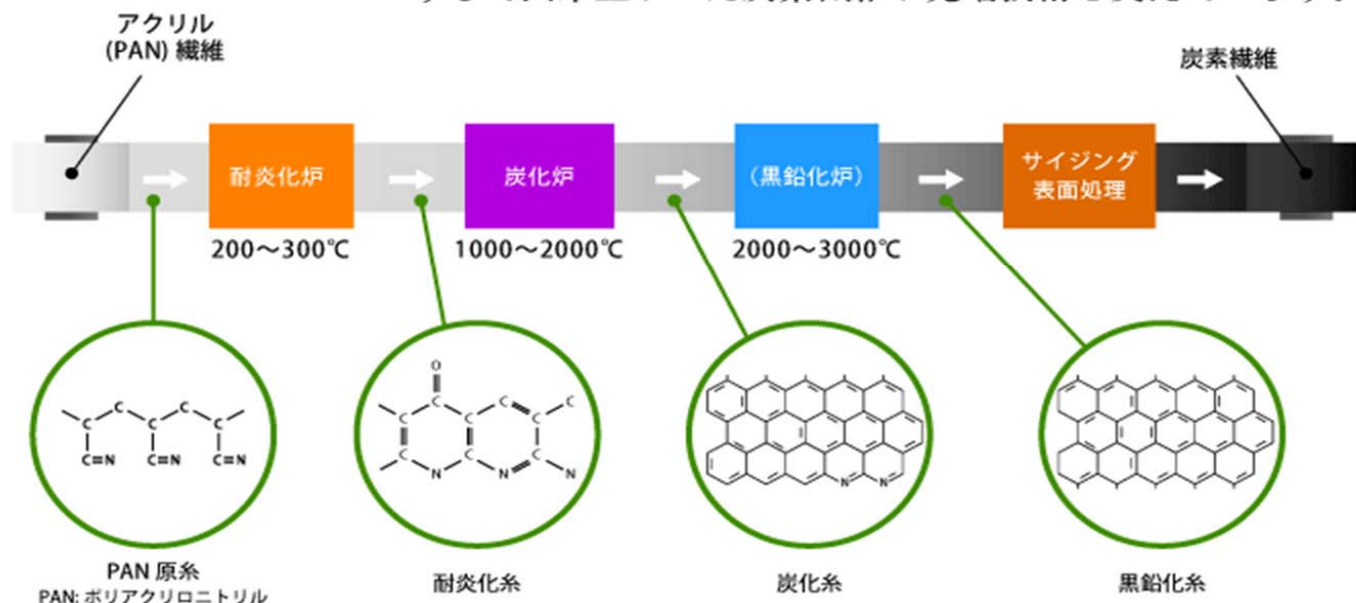
炭素繊維の特長は、何と言っても軽くて強いこと。比重が1.8前後と鉄の7.8に比べて約1/4、アルミの2.7あるいはガラス繊維の2.5と比べても有意に軽い材料です。その上に強度および弾性率に優れ、引張強度を比重で割った比強度が鉄の約10倍、引張弾性率を比重で割った比弾性率が鉄の約7倍と優れています。これが、炭素繊維が従来の金属材料を置き換える軽量化材料として本命視されている理由です。その上に疲労しない、錆びない、化学的・熱的に安定といった様々な特性を有し、厳しい条件下でも特性が長期的に安定した信頼性の高い材料となっています。

このような特性を生かし、今では胴体・主翼・尾翼などの構造材料が炭素繊維複合材料からなり軽量で燃費が良く、デザインの許容幅が大きく、快適なジェット旅客機ボーイング787などが登場しているのです。

東レ(株) http://www.torayca.com/aboutus/abo_001.html

何度も高温で蒸し焼きにされ、余分な成分が取り除かれていきます。

こうして出来上がった炭素繊維が先端技術を支えています。



東レ(株) http://www.torayca.com/aboutus/abo_001.html

7月15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.