

無機化学Ia

2016年10月～2017年2月

12月1日 第7回

(前半授業最終回)

3. 無機物質の結晶構造と結合

第8回 中間試験

日時: 12月16日(金)3時間目

場所: K310

注意: 欠席すると無機化学Iaの単位を取得できません。

中間試験とは別に、レポートを課します。期限までに提出して下さい。記述問題で文章の60%以上が類似している場合はカンニングとみなして、類似するすべてのレポートをゼロ点にします。中間試験でも期末試験と同じようにカンニングは厳しく摘発されますので、不正行為はしないようにして下さい。試験の際に、スマートフォンを手に隠し持っているだけでもカンニングとみなします。スマートフォンを時計代わりに使用できません。

担当教員:

1回～8回

福井大学学術研究院工学系部門生物応用化学分野

前田史郎

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

9回～16回

福井大学産学官連携本部

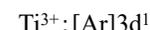
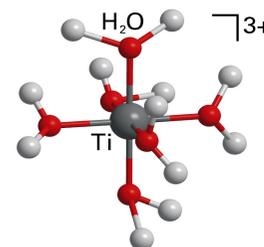
米沢 晋

教科書: 基礎無機化学 下井 守著、東京化学同人

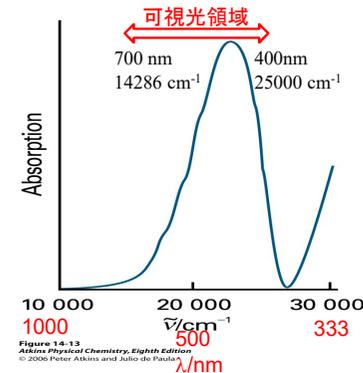
63

11月24日

(1) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の構造を描き、水溶液が赤紫色に見える理由を説明せよ。



Ti^{3+} の基底電子配置は $3d^1$ なので T_{2g} に電子が1つ入っている。この電子が $d-d$ 遷移を起こす。



$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 水溶液の吸収スペクトル
500nm付近の緑色の光を吸収するので赤紫色に見える

2

(2) 乾燥剤として用いられる粒状のシリカゲルには、乾燥剤として機能するかどうか判断するために青色の粒が混じっていることがある。水分を吸収したかどうか、どのようにして知ることができるのか説明せよ。

シリカゲルは吸湿性があり、お菓子などの除湿剤として広く用いられている。しかし、シリカゲルは酸化ケイ素 SiO_2 から構成されており、水分を吸っても外観からは変化がないため吸湿したかどうか判断できない。そこで、シリカゲルを塩化コバルトの極めて薄い溶液で染めて青粒として混入している。水分の吸収度合によって色の変化があり、水の吸着能力があるかどうか判断できる。青粒がピンク色になれば水の吸着能力はなくなったと判断できる。



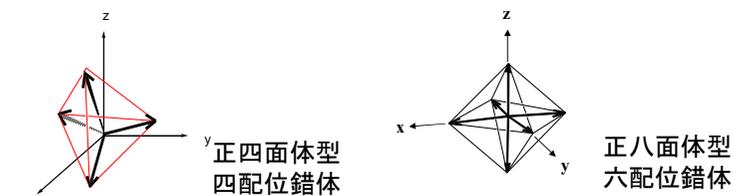
65

3

遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

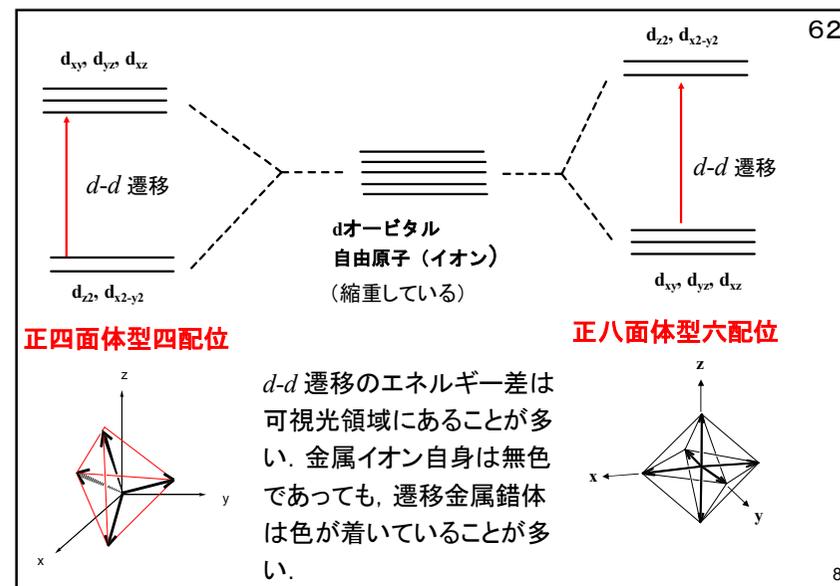
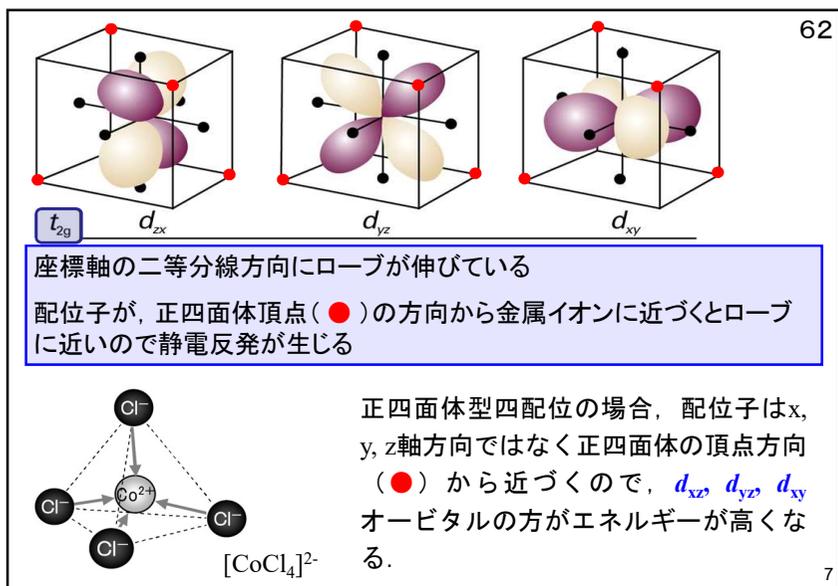
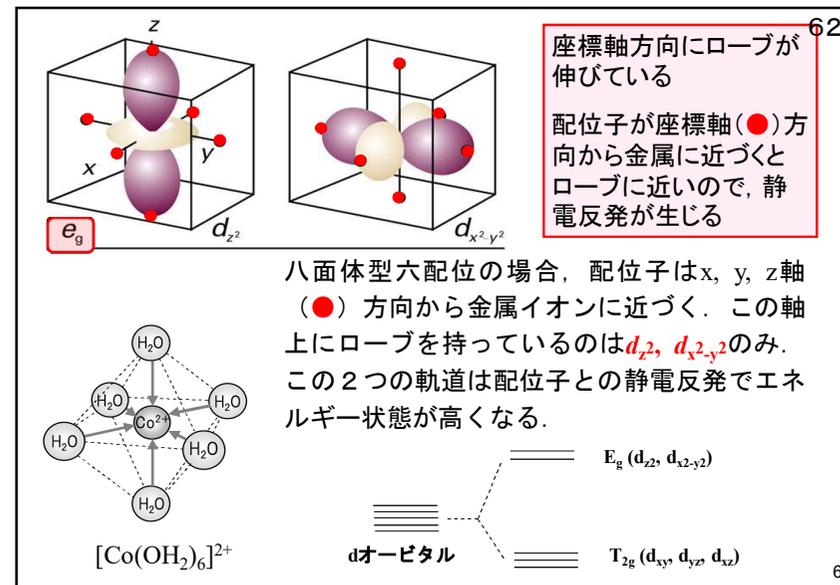
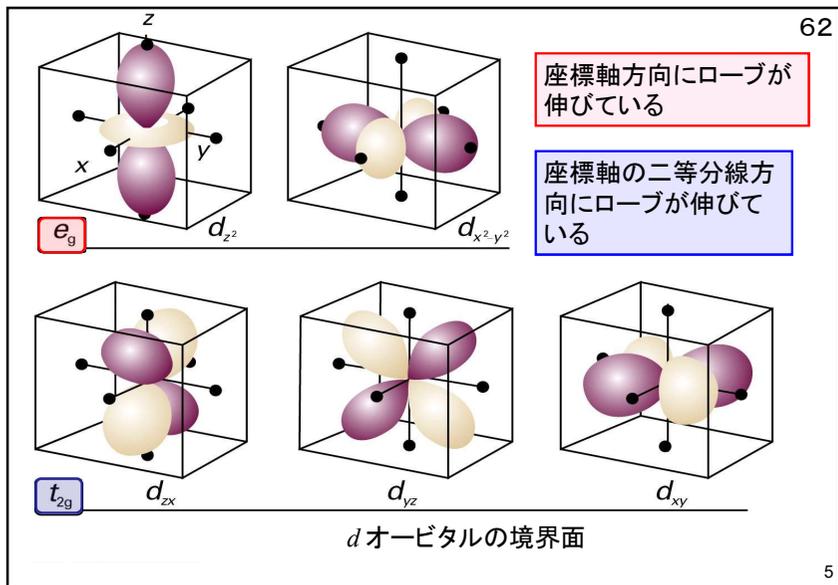
遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態、すなわち金属錯体を考えよう。

中心原子の電子状態は、周りの配位子の静電場の影響を受ける。そのためにdオービタルのエネルギー状態の縮重が解けて d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ および d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} の2つに分裂する。



62

4



高スピン錯体と低スピン錯体

配位子の種類によって、結晶場分裂 Δ の大きさが異なり、電子配置によって中心金属の対電子の数(スピン状態)が違ってくる。

高スピンのd⁶配置
[Fe(acac)₃]
弱い配位子
Cl⁻ < F⁻ < OH⁻ < H₂O < NH₃ < エチレンジアミン < NO₂⁻ < CN⁻

低スピンのd⁶配置
K₃[Fe(CN)₆]
強い配位子

分光化学系列

63

(1) d²sp³混成: (n-1) d_{z²}, (n-1) d_{x²-y²}, ns, np³軌道の混成

d軌道は1つ下の殻に由来する(内部軌道錯体)

中心金属のd電子はこのd軌道に入る。
配位子の電子はこのd²sp³混成軌道に入る。

K₃[Fe(CN)₆] 正八面体型

(2) sp³d²混成: ns, np³, nd_{z²}, nd_{x²-y²}軌道の混成

d軌道はs, p軌道と同じ殻に由来する(外部軌道錯体)

中心金属のd電子はこのd軌道に入る。
配位子の電子はこのsp³d²混成軌道に入る。

[Fe(NH₃)₆]Cl₂ 正八面体型

63

内部および外部軌道錯体

元素	対電子数	d ² sp ³ 混成* ¹	対電子数	sp ³ d ² 混成* ²
Cr(III)	2	[Cr(dipy) ₃]Br ₂ * ³	4	K ₄ [CrCl ₆]
Fe(III)	1	K ₃ [Fe(CN) ₆]	5	Fe(acac) ₃ * ⁴
Fe(II)	0	[Fe(dipy) ₃](ClO ₄) ₂	4	[Fe(NH ₃) ₆]Cl ₂

*¹ 内部軌道 (3d²4s4p³).
*² 外部軌道 (4s4p³4d²).
*³ dipy: 2, 2'-dipyridyl.
*⁴ acac: acetylacetonone.

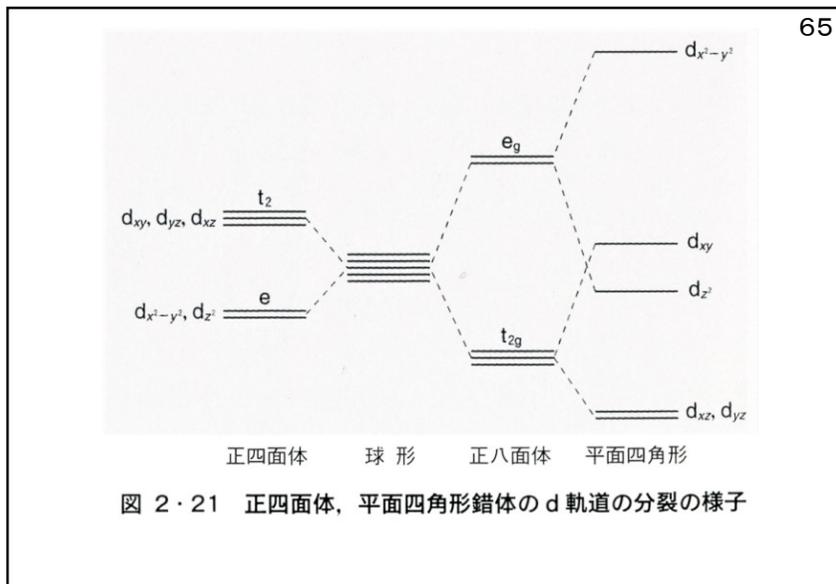
内部軌道錯体
(a) K₃Fe(CN)₆:
Fe³⁺ (d⁵) の 3d 軌道に 5 個の電子 (↑↑↑↑↑) が存在し、4s 軌道に 1 個の電子 (↑) が存在する。6 個の CN⁻ が配位して d²sp³ 混成軌道 (6 個) が形成される。この錯体は **対電子 1 個 低スピン錯体** である。

外部軌道錯体
(b) Fe(acac)₃:
Fe³⁺ (d⁵) の 3d 軌道に 5 個の電子 (↑↑↑↑↑) が存在し、4s 軌道に 1 個の電子 (↑) が存在する。3 個の acac⁻ が配位して sp³d² 混成軌道 (3 個) が形成される。この錯体は **対電子 5 個 高スピン錯体** である。

63

図 2-20 正八面体錯体中の 3d 金属イオンの電子配置
(下列の配置はフントの規則に従っているもの)

63



68

2・4 電気陰性度

(1) ポーリングの電気陰性度 χ_P

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \{D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})\}^{\frac{1}{2}}$$

ここで, D は結合解離エネルギーである.

(2) マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + A)$$

ここで,

I は元素のイオン化エネルギー,

A は元素の電子親和力,

である. ポーリングの電気陰性度とマリケンの電気陰性度との関係

$$\chi_P \cong 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37$$

元素名	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0

68

ポーリングの電気陰性度

元素	H	C	N	O	F	Cl	Cs
χ_P	2.2	2.6	3.0	3.4	4.0	3.2	0.79

ハロゲン化合物の双極子モーメント

	HF	HCl	HBr	HI
μ/D	1.826	1.109	0.828	0.448

$1D = 3.336 \times 10^{-30} \text{Cm}$

HFとHClを比べると:
 HFは電気陰性度の差が大きく(1.8), 分極が大きい. イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい.
 HClは電気陰性度の差が小さく(1.0), 分極が小さい. 共有結合性であるために双極子モーメントが小さい.

68

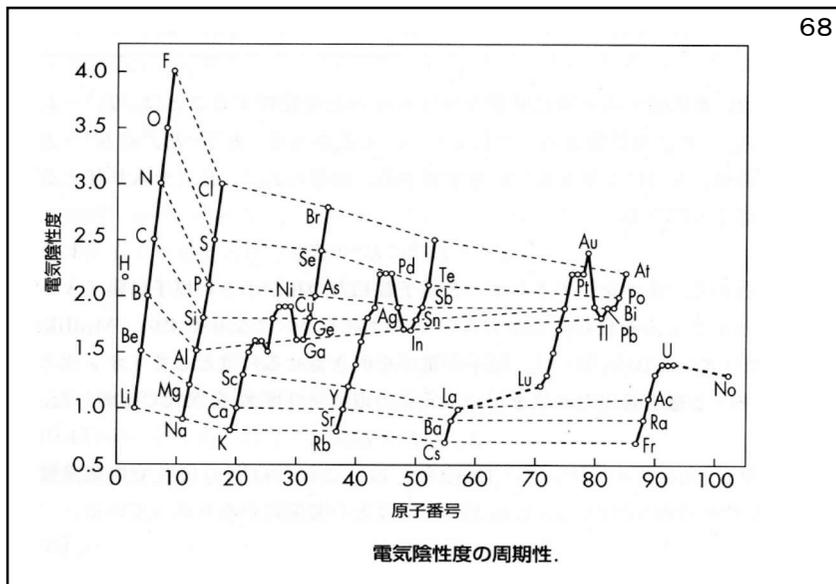
Table 11.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

H 2.20 3.06	大 \rightarrow						He
Li 0.98 1.28	Be 1.57 1.99	B 2.04 1.83	C 2.55 2.67	N 3.04 3.08	O 3.44 3.22	F 3.98 4.43	Ne 4.60
Na 0.93 1.21	Mg 1.31 1.63	Al 1.61 1.37	Si 1.90 2.03	P 2.19 2.39	S 2.58 2.65	Cl 3.16 3.54	Ar 3.36
K 0.82 1.03	Ca 1.00 1.30	Ga 1.81 1.34	Ge 2.01 1.95	As 2.18 2.26	Se 2.55 2.51	Br 2.96 3.24	Kr 3.0
Rb 0.82 0.99	Sr 0.95 1.21	In 1.78 1.30	Sn 1.96 1.83	Sb 2.05 2.06	Te 2.10 2.34	I 2.66 2.88	Xe 2.59
Cs 0.79	Ba 0.89	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02			

大 \uparrow

Data: Pauling values: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961); L.C. Allen and J.E. Huheey, *ibid.*, **42**, 1523 (1980). Mulliken values: L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9003 (1989). The Mulliken values have been scaled to the range of the Pauling values.

16



70

ポーリングによる電気陰性度と結合の部分的イオン性の関係

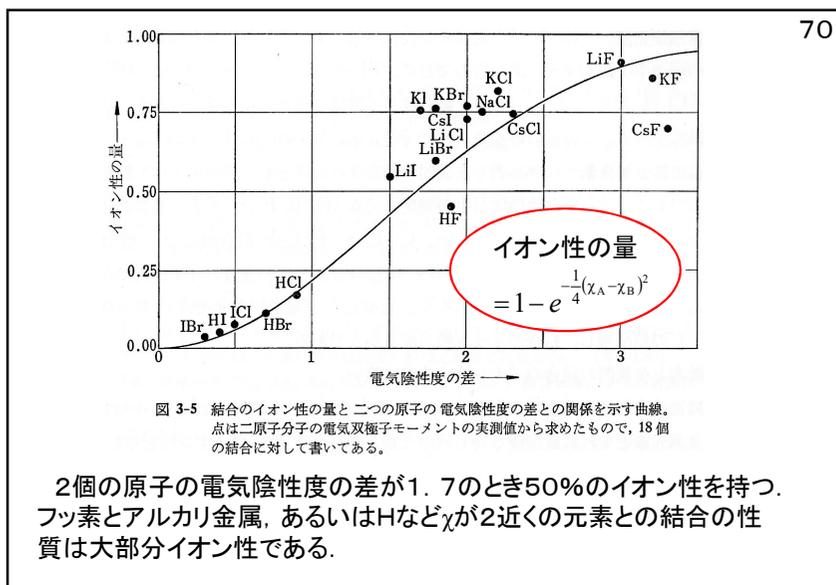
電気陰性度がそれぞれ χ_A , χ_B である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる.

$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

表 3-7 電気陰性度の差と一重結合の部分的イオン性との関係

$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量	$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量
0.2	1 パーセント	1.8	55 パーセント
.4	4	2.0	63
.6	9	2.2	70
.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

ライナス・ポーリング
化学結合論入門
小泉正夫訳
共立出版(1968)



71

3. 無機物質の結晶構造と結合

3.1 結晶構造

3.1.1 格子点と単位胞

結晶は、三次元的に規則正しく並んだ原子の集合であるといえる。それらの点を直線で結ぶことにより、三次元の格子(lattice)が形成される。格子の交点を格子点(lattice point)とよぶ。金属結晶のような単純な結晶では格子点は原子の位置に一致させるのが一般であるが、格子点は同一の環境にある点の集合であるから、そこに原子がある必然性はない。

結晶格子の最も小さい単位は平行六面体で、これを単位胞あるいは単位格子(unit cell)とよぶ。

71

単位胞は平行六面体の形をしていて(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

21

71

単位胞は, ここに示したようにいろいろな仕方を選べる. 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

22

71

単位胞は仮想的な平行六面体(平行な六面からなる図形)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. 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, 中心に格子点がある(体心単位胞), または二つの相対する面上にも格子点がある(面心単位胞).

Cubic P
単純単位胞(P)
Cubic I
体心単位胞(I)
Cubic F
面心単位胞(F)

23

72

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.

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.

$$a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$$

$$\gamma \quad \alpha \quad \beta$$

Figure 20-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

24

72

x, y, z座標軸を描くときは右手系を使う。

- 親指はx軸
- 人差し指はy軸
- 中指はz軸

単位胞:
3つの長さ(a, b, c)と
3つの角度(α, β, γ)で規定される

FIGURE 1.28 The right-handed rule for labelling axes.

右手系座標の取り方

図 3・1 単位胞の軸と角度
〔原点Oのまわりに右手の親指, 人差し指, 中指がa, b, cに対応するように軸を決める(右手系)〕

25

72

3・1・2 結晶系とブラヴェ格子

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, 立方単位胞は正四面体配置の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次ページの表に掲げてある.

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	

26

72

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

Table 20-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

27

表 3・1 7種類の結晶系

結晶系	格子パラメーター	格子の対称性
三斜晶系 triclinic system	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\bar{1}$ (i)
単斜晶系 monoclinic system	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$2/m$ (C_2, σ)
斜方晶系 (直方晶系) orthorhombic system	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm ($\sigma \times 3$)
正方晶系 tetragonal system	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$ ($C_4/\sigma; \sigma \times 2$)
三方晶系 trigonal system (菱面体晶系 rhombohedral system)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$3m$ (C_3, σ)
六方晶系 hexagonal system	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$ ($C_6/\sigma; \sigma \times 2$)
等軸晶系 isometric system (立方晶系 cubic system)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{3}m$ (σ, C_3, σ)

シェンフリース記号	ヘルマン・モーガン記号
回転軸 C_n	n
鏡面 σ	m
回映軸 S_n	回反軸 \bar{n}

三次元では、異なる空間格子は14個しかない。これらのブラヴェ格子を、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。

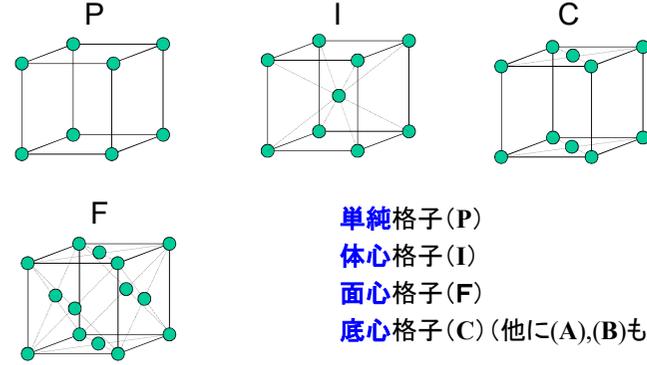
体心単位胞(I)は、その中心にも格子点を持つ。

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。

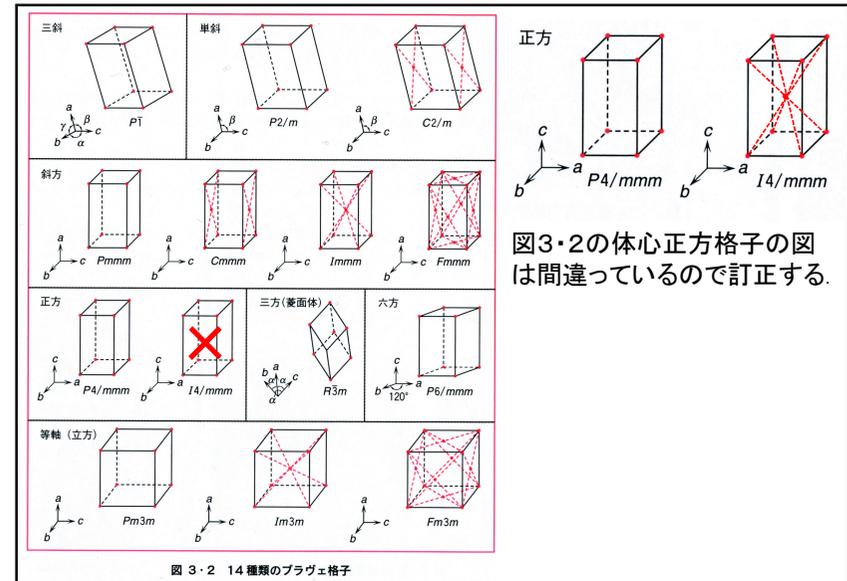
4種類の格子: 単純格子(P)、体心格子(I)、面心格子(F)、底心格子(C)



7晶系と14種類のブラヴェ格子

7晶系		回転対称	
立方晶系	P, I, F	C_3 軸4本	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方晶系	P, I	C_4 軸1本	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
三方晶系	P(R)	C_3 軸1本	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
六方晶系	P	C_6 軸1本	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
斜方晶系	P, C, I, F	C_2 軸3本	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
単斜晶系	P, C	C_2 軸1本	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系	P	なし	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

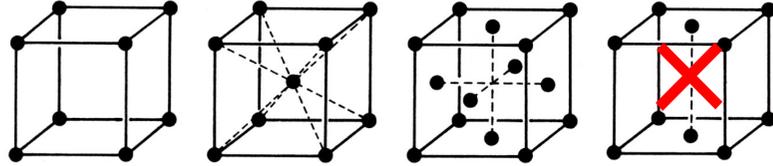
P: 単純格子
I: 体心格子
F: 面心格子
C: 底心格子



14種類のブラベ格子

73

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



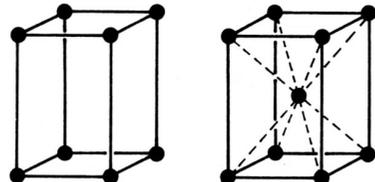
1

2

3

正方晶系 P, I

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



4

5

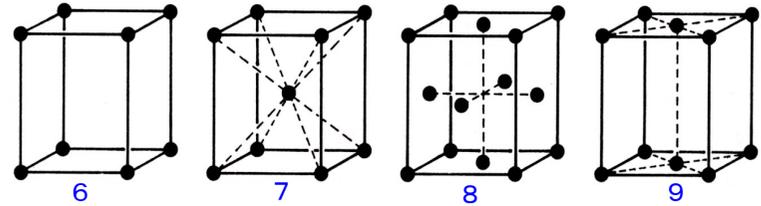
底心立方格子Cは3回回転軸がないので立方晶系に含まれない!

面心正方格子と底心正方格子は、それぞれ格子定数の小さな体心正方格子と単純正方格子に一致する。

斜方晶系 P, I, F, C

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

73



6

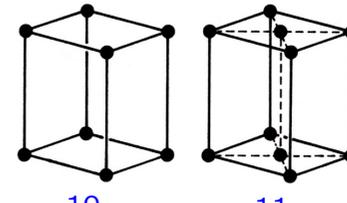
7

8

9

単斜晶系 P, C

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



10

11

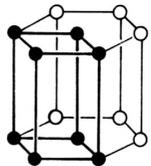
三斜晶系 P $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

73



12

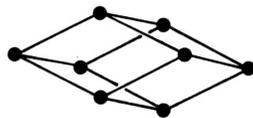
六方晶系 P $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$



13

三方晶系(菱面体) P(R)

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



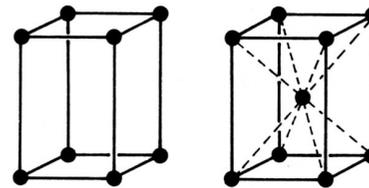
14

問題 右に示した面心正方格子は、なぜ14種類のブラヴェ格子のなかに含まれないのか?

73

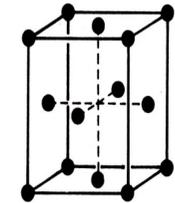
正方晶系 P, I

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



単純正方格子P

体心正方格子I



面心正方格子Fはブラヴェ格子に含まれないのか?

73

答 格子定数が a, a, c の面心正方格子は、格子定数が $\frac{1}{\sqrt{2}}a, \frac{1}{\sqrt{2}}a, c$ の体心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ります。そのため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。

「物質の対称性と群論」今野豊彦著、共立出版(2001)

74

3・1・3 球の最密充填と体心立方格子

金属の結晶構造には、

- (1)立方最密充填(ccp : cubic close-packed)
- (2)六方最密充填(hcp : hexagonal close-packed)
- (3)体心立方(bcc : body centered packed)

などがある。

体心立方格子 面心立方格子 六方最密構造

38

74

(a) 単純立方格子 (b) 面心立方格子 (c) 体心立方格子

種々の立方格子

(面心立方格子は立方最密充填と同じ)

39

74

(a) (b)

Figure 20-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2種類の最密充填構造

(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, ccp).

40

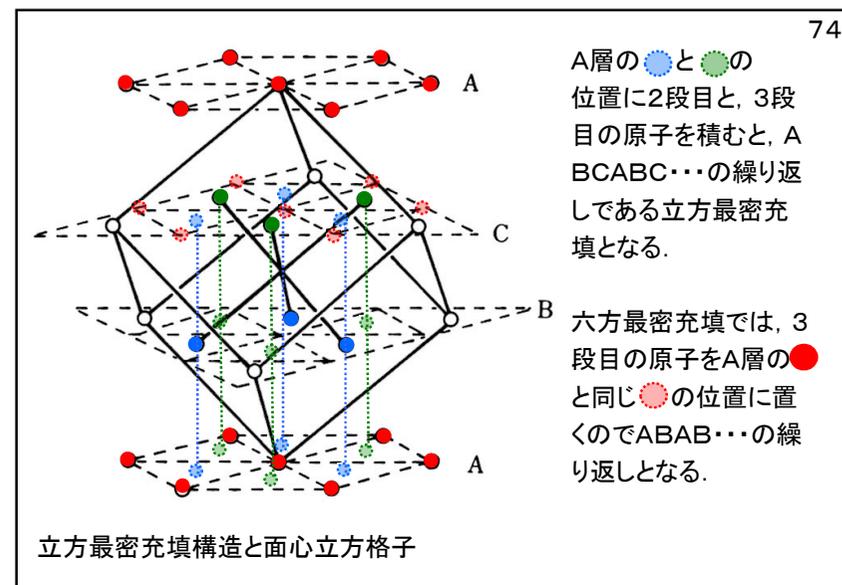
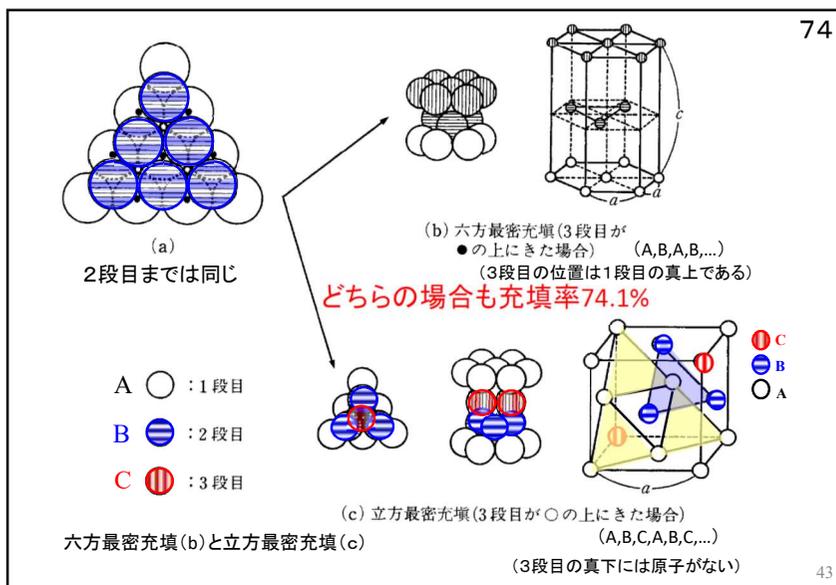
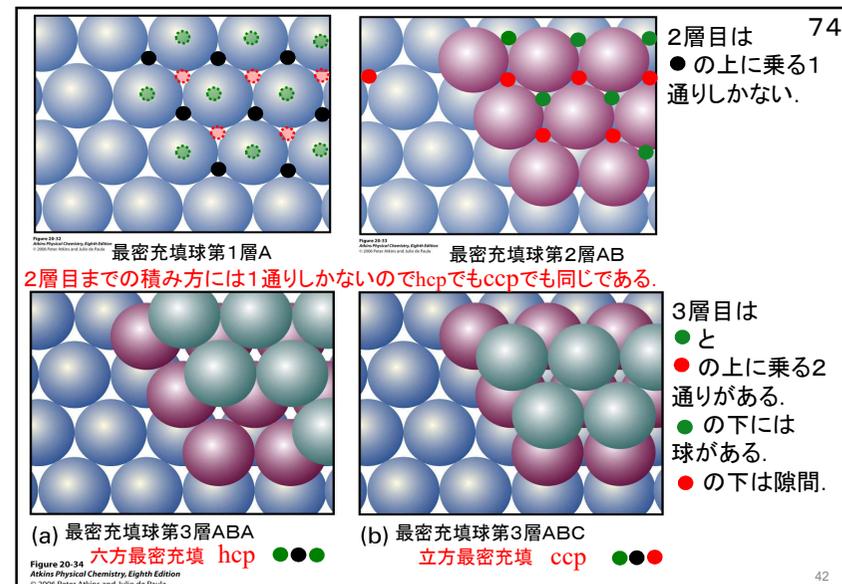
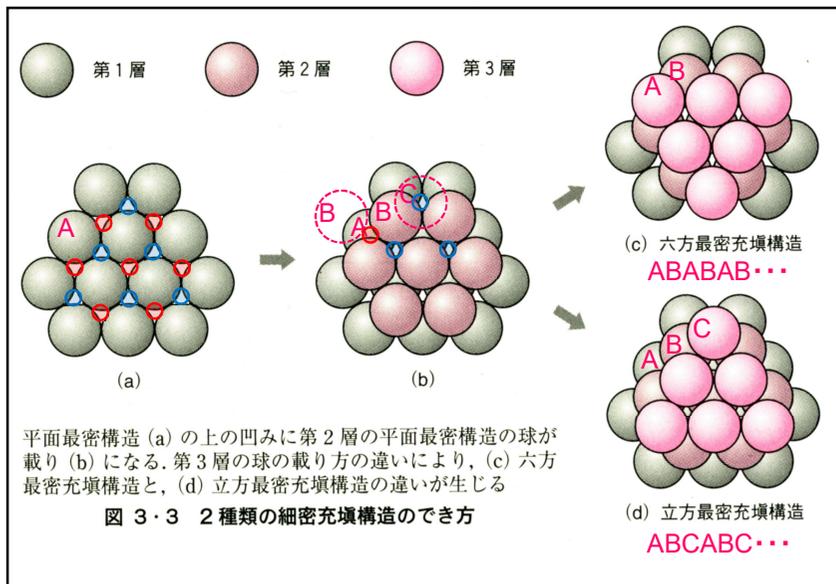
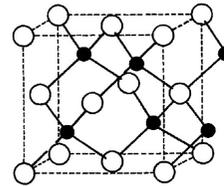


表 3・2 単一原子の充填

充填構造	空間充填率	配位数	具体例
立方最密充填(面心立方)	0.7405	12	Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pb, Ne, Ar
六方最密充填	0.7405	12	Be, Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Zn, Cd
体心立方	0.6802	8	Li, Na, K, V, Cr, Mo, W, Fe
単純立方	0.5236	6	Po, P (黒色リンの一形態)

3・1・4 二元化合物の構造

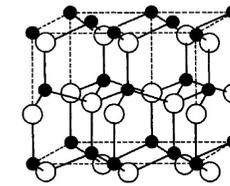
AB, AB₂型のような2種類の元素から成り立つ化合物は二元化合物(binary compound)とよばれる。



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

● : Zn ○ S

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。をすべてClに代えるとダイヤモンド構造になる。



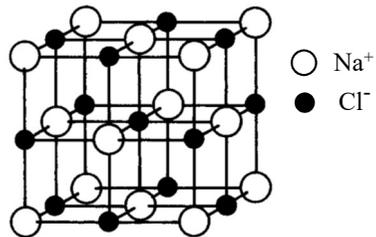
ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● : 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。

クーロン力には方向性がないので、Cl⁻はNa⁺のまわりにあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

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。



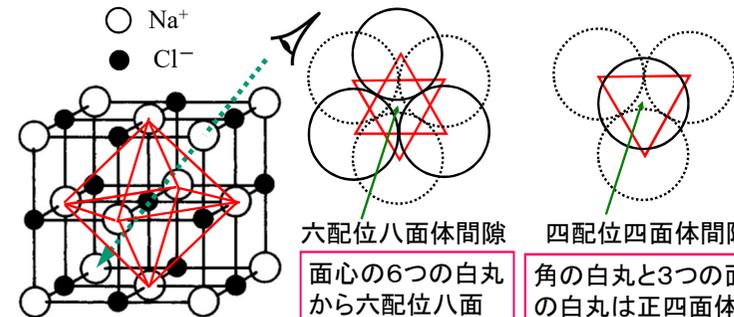
○ Na⁺
● Cl⁻

NaClという分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない。NaClは分子式ではなく、**組成式**という。

NaCl: **塩化ナトリウム型構造**
NaとClはそれぞれ**面心立方格子**を形成する。

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。

下図で、Cl⁻は正八面体を構成しているNa⁺の中心に存在する。Na⁺の位置は八面体空隙(間隙)、八面体サイトなどと呼ばれる。



六配位八面体間隙

面心の6つの白丸から六配位八面体間隙が生じる。

四配位四面体間隙

角の白丸と3つの面心の白丸は正四面体を作り、四配位四面体間隙が生じる。

NaCl: **塩化ナトリウム型構造**
NaとClはそれぞれ**面心立方格子**を形成する。

77

面心立方格子 立方体の中の正四面体

面心立方格子の単位格子は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別の原子(●)が入ると、四面体4配位となる。

この正四面体の中心にできる「すきま」を正四面体間隙という。

77

隙間が2種類

6個の陰イオンに囲まれている隙間 八面体間隙 (6配位)

4個の陰イオンに囲まれている隙間 四面体間隙 (4配位)

77

四配位四面体間隙と六配位八面体間隙のどちらに、他方のイオンが入るかで構造が変わる。

一方のイオンが作る立方最密格子(面心立方格子)の間隙に他方のイオンが入る場合。

(1) 六配位八面体間隙に入る (2) 四配位四面体間隙に入る

塩化ナトリウム型構造 螢石(フッ化カルシウム)(CaF₂)型構造

●: Na(6配位) ○: Cl(6配位) ●: Ca(8配位) ○: F(4配位)

77

塩化セシウム(CsCl)型 フッ化カルシウム(CaF₂)型

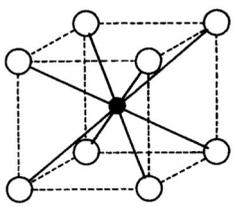
●: Cs(8配位) ○: Cl(8配位) ●: Ca(8配位) ○: F(4配位)

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。

Caは8配位であり面心立方格子を形成する。Fは、その中にできる8個の立方体の中心にあり正四面体4配位である。

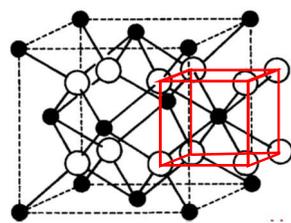
52

77



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。

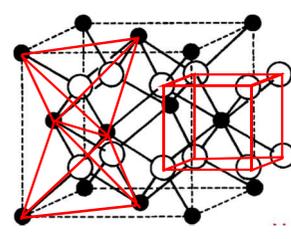
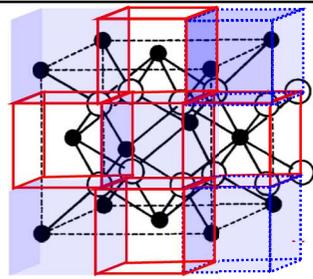


フッ化カルシウム(CaF₂)型
●:Ca(8配位) ○:F(4配位)

Caは**8配位**であり面心立方格子を形成する。Fは、その中にできる8個の立方体の中心にあり**正四面体4配位**である。

53

77

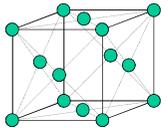



フッ化カルシウム(CaF₂)型
●:Ca(8配位) ○:F(4配位)

- (1) CaはFが作る単純立方格子の1/2の中にあり面心立方格子を形成する。
- (2) Caは**8配位**である。
- (3) Fは、Caが作る面心立方格子の中にできる8個の立方体全部の中心にあり単純立方格子を形成する。
- (4) Fは**正四面体4配位**である。

54

77



立方最密充填(ccp)
(面心立方胞)の単位胞。
螢石型構造のCa、閃亜鉛型構造のSは立方最密充填構造である。

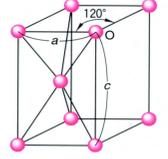
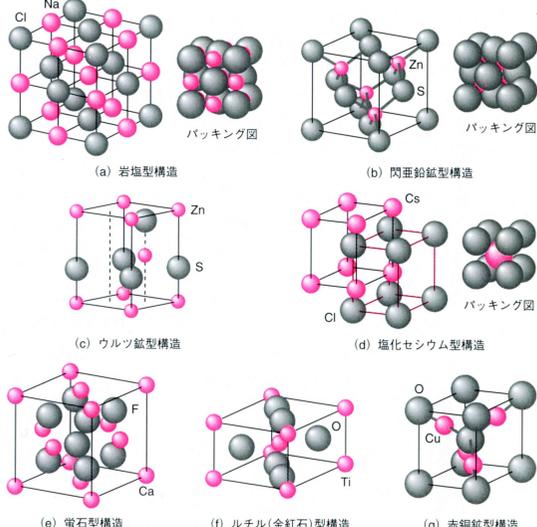


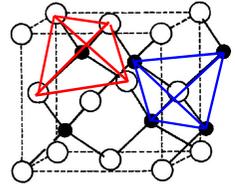
図3・4 六方最密充填(hcp)の単位胞。ウルツ鉱型構造は六方晶系である。



(a) 岩塩型構造 (b) 閃亜鉛型構造 (c) ウルツ鉱型構造 (d) 塩化セシウム型構造 (e) 螢石型構造 (f) ルチル(金紅石)型構造 (g) 赤銅型構造

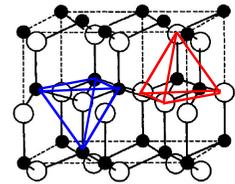
図 3・5 二元化合物の結晶構造

78



立方晶系ZnS
せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型
●:Zn(四配位) ○:S(四配位)

ZnとSがそれぞれ**面心立方格子**をとっている。Sが作る面心立方格子を対角線方向に1/4だけずれた位置にZnがある。その結果、Sが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。ZnとSともに、他方の作る正四面体の中心にある。



六方晶系ZnS
ウルツ砒(六方晶系ZnS)型
●:Zn(四配位) ○:S(四配位)

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がある。ZnとSともに、他方の作る正四面体の中心にある。

56

78

面心立方格子 立方体の中の正四面体

面心立方格子の単位格子は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別の原子(●)が入ると、四面体4配位となる。

この正四面体の中心にできる「すきま」を正四面体間隙という。

78

せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。

Znが作る面心立方格子 8つの立方体のうち4つの中心にS原子が入る。 せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

全ての原子が同一原子の場合、ダイヤモンド型構造

78

ダイヤモンド型構造

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

面心立方格子の中に4つの原子○が含まれている。

78

六方晶系ZnS

ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● : Zn ○ : S

A層(●)とB層(○)は、それぞれ六方最密充填構造をとっており、z方向に $3/8$ ずれている

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。ZnはSが作る正四面体、SはZnが作る正四面体の中心にある。

78

正四面体の一辺を a とすると、
高さ $AH = \frac{\sqrt{6}}{3}a$ である。
 $\theta_m = 54.7^\circ$
 $\cos \theta_m = 1/\sqrt{3}, \sin \theta_m = \sqrt{2}/\sqrt{3}$
 $\sin \theta_m = a/2/AG$
 $AG = a/2/\sin \theta_m$
 $= (\sqrt{6}/4)a$
 $x/c = AG/2AH$
 $= (\sqrt{6}/4)a / 2 \times (\sqrt{6}/3)a$
 $= \frac{3}{8}$

$AH = \textcircled{3} = \sqrt{\textcircled{1}^2 - \textcircled{2}^2} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{3}a}{6}\right)^2}$
 $\frac{\sqrt{3}a}{2} \textcircled{1} \quad a \quad \textcircled{2} \quad \frac{\sqrt{3}a}{6}$
 $\textcircled{1} + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2$
 $\textcircled{1} = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$
 $\left(\frac{a}{2}\right) \textcircled{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{a}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4}a$
 $\sqrt{3}\textcircled{2} = \frac{a^2}{2}$
 $\textcircled{2} = \frac{\sqrt{3}a}{6}$

<http://sansuu.noblog.net/blog/e/10762522.html>

正四面体の一辺を a とすると、
高さ $AH = \frac{\sqrt{6}}{3}a$ である。

正四面体の一辺を a とすると、
高さ $AH = \frac{\sqrt{6}}{3}a$ である。

六方最密充填格子の c と a の比は
 $c/a = 1.633$ である。

$2 \times \frac{\sqrt{6}}{3}a = c$
 $\frac{c}{a} = 2 \times \frac{\sqrt{6}}{3} = 1.633$

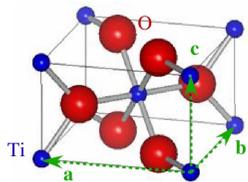
θ_m は正四面体角の1/2
 $\theta_m = 54.7^\circ$
 $\cos \theta_m = 1/\sqrt{3},$
 $\sin \theta_m = \sqrt{2}/\sqrt{3}$
 $\sin \theta_m = a/2/AG$
 $AG = a/2/\sin \theta_m$
 $= (\sqrt{6}/4)a$

B層はA層よりもAGだけ上にある。
 $c = \frac{2\sqrt{6}}{3}a$ であるから、
 $\frac{AG}{c} = \frac{\sqrt{6}}{4}a / \frac{2\sqrt{6}}{3}a = \frac{3}{8}$

ウルツ鉱型構造のB層はA層から $\frac{3}{8}$ ずれた位置にある。
Gは正四面体の中心

表 3・3 AB_n 結晶の構造

n	結晶構造	A の配位	B の配位	具体例
1	CsCl 型	立方体 8 配位	立方体 8 配位	CsCl, CsBr, CsI, NH ₄ Cl, TlCl, TlBr
1	岩塩型	八面体 6 配位	八面体 6 配位	LiF, NaCl, KI, AgCl, NaH, MgO, CaS
1	閃亜鉛鉱型	四面体 4 配位	四面体 4 配位	ZnS, BeS, HgS, AgI, CuBr
1	ウルツ鉱型	四面体 4 配位	四面体 4 配位	ZnS, CdS, AlN
2	螢石型	立方体 8 配位	四面体 4 配位	CaF ₂ , K ₂ O, Na ₂ O, K ₂ S, Na ₂ S
2	ルチル型	八面体 6 配位	三角形 3 配位	TiO ₂ , SnO ₂ , CoF ₂ , MgF ₂
2	赤銅鉱型	四面体 4 配位	直線形 2 配位	Cu ₂ O, Ag ₂ O, Pb ₂ O



ルチル型構造

http://bb.phys.se.tmu.ac.jp/~bb/pukiwiki/index.php?Neutron_xray_2%2Ftio2

空間群は単純正方格子であり、単純正方単位胞内の原子は、
Ti: (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2)
O: (x, x, 0), (1-x, 1-x, 0), (1/2+x, 1/2-x, 1/2), (1/2-x, 1/2+x, 1/2)
ここで、 $x = 0.31$
に位置する。

3・2 イオン結合

イオン結晶では、イオン間の静電相互作用(クーロン力)によって、結びつけられている。結晶構造はイオンの電荷、半径比(陽イオン半径/陰イオン半径)、イオン結合の共有性などできる。半径比によって、配位数が限定されるので、取り得る結晶構造が異なる。

陽イオンは陰イオンに、また陰イオンは陽イオンに取り囲まれるような配置をとり、かつ最も密に詰まろうとする傾向にある。一般に陰イオンのイオン半径は陽イオンの半径よりも大きい。このためイオン結晶の構造は密に詰まった陰イオンの間隙に陽イオンが入りこんだような構造をしていることが多い。

表 3・6 ハロゲン化アルカリの原子間距離 [単位: Å]

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F	2.01	0.30	2.31	0.35	2.66	0.16	2.82	0.18	3.00
Δ	0.56		0.50		0.48		0.45		0.56
Cl	2.57	0.24	2.81	0.33	3.14	0.13	3.27	0.29	3.56
Δ	0.18		0.17		0.15		0.16		0.15
Br	2.75	0.23	2.98	0.31	3.29	0.14	3.43	0.28	3.71
Δ	0.25		0.25		0.24		0.23		0.24
I	3.00	0.23	3.23	0.30	3.53	0.13	3.66	0.29	3.95

表3・6はハロゲン化アルカリの原子間距離をイオンの組み合わせで示したものである。隣りあうイオンの間での原子間距離の差Δも合わせて示している。対イオンを一定にしてΔを比べるとほぼ一致している。これはそれぞれのイオンに特有の半径があり、その和でイオン間の距離が決まってくると考えてよいことを意味する。

NaXとKXの原子間距離の差は、Xが違ってても、ほぼ0.32と一定の値である(Xはハロゲンを示す)。

表 3・7 代表的なイオンの半径(ポーリング) [単位: Å]

Li ⁺	0.60	Be ²⁺	0.31	B ³⁺	0.20	N ³⁻	1.71	O ²⁻	1.40	F ⁻	1.36
Na ⁺	0.95	Mg ²⁺	0.65	Al ³⁺	0.50	P ³⁻	1.21	S ²⁻	1.84	Cl ⁻	1.81
K ⁺	1.33	Ca ²⁺	0.99	Ga ³⁺	0.62	As ³⁻	2.22	Se ²⁻	1.98	Br ⁻	1.95
Rb ⁺	1.48	Sr ²⁺	1.13	In ³⁺	0.81	Sb ³⁻	2.45	Te ²⁻	2.21	I ⁻	2.16
Cs ⁺	1.69	Ba ²⁺	1.35	Tl ³⁺	0.95						

同一周期の陽イオンは等しい数の電子を持っているが、イオンの価数が大きくなるにしたがい、半径は小さくなる。これは原子核の陽電荷が大きくなることで説明できる。陰イオンでも同じ傾向が見られる。周期表の右に行くにしたがい、また同族の等しい価数のイオンでは周期表の下に行くにしたがい、半径が大きくなる。

3・2・4 イオン結晶の構造とイオン半径比

86

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。

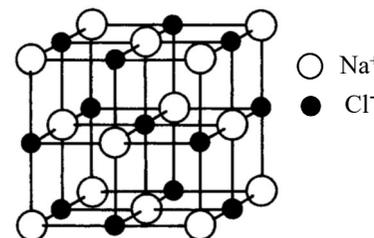
○イオン結晶の配位数と結晶構造

86

(1) 6配位: 塩化ナトリウム型構造

クーロン力には方向性がないので、 Cl^- は Na^+ のまわりあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

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。

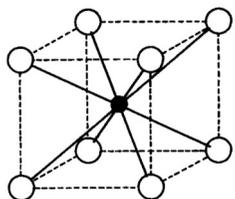


NaCl: 塩化ナトリウム型構造

70

(2) 8配位: 塩化セシウム型構造, 8配位と4配位: フッ化カルシウム型構造

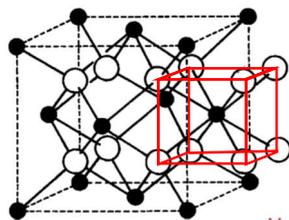
86



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。



フッ化カルシウム(CaF_2)型

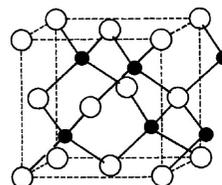
●: Ca (8配位) ○: F (4配位)

Ca は**8配位**であり面心立方格子を形成する。 F は、その中にできる8個の立方体の中心にあり**正四面体4配位**である。

71

(3) 4配位: せん亜鉛鉱型構造, ウルツ鉱型構造

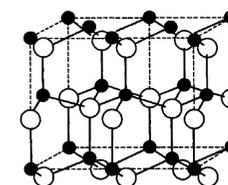
86



せん亜鉛鉱(立方晶系 ZnS)型

●: Zn (4配位) ○: S (4配位)

Zn と S がそれぞれ**面心立方格子**をとっている。 S が作る面心立方格子を対角線方向に $1/4$ だけずれた位置に Zn がある。その結果、 S が作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心に S が入っている。 Zn と S ともに、他方の作る正四面体の中心にあるので4配位である。



ウルツ鉱(六方晶系 ZnS)型

●: Zn (4配位) ○: S (4配位)

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 がある。 Zn と S ともに、他方の作る正四面体の中心にあり、4配位である。

72

3・2・4 イオン結晶の構造とイオン半径比

86

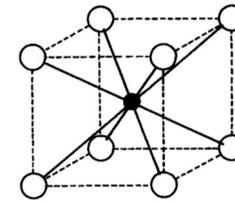
球を積み重ねて(NaClやMgOなどの)単原子イオンの化合物の結晶をつくる時は、イオンの半径が異なることと(一般にカチオンの方がアニオンより小さい)、電荷が異なるということを考慮に入れることが不可欠である。

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。

86



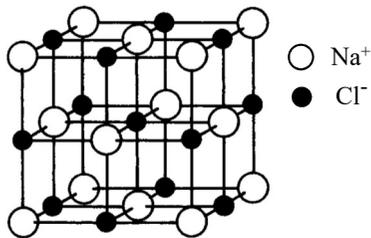
塩化セシウム(CsCl)型

●: 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。

86



NaCl: 塩化ナトリウム型構造

イオン結晶構造の配位数と最小(限界)半径比

86

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 86

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。

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

86

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

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

86

(2) 6配位NaCl型

$$\frac{r_c}{r_a} = 0.414$$

(3) 4配位閃亜鉛鉱型(立方晶系ZnS)型

$$\frac{r_c}{r_a} = 0.225$$

レポート課題とする

79

86

$r_+/r_- = 0.732$ 正六面体 8配位

$r_+/r_- = 0.414$ 正八面体 6配位

$r_+/r_- = 0.225$ 正四面体 4配位

図 3・9 限界球の半径比 (r_+/r_-)

[CONTRIBUTION FROM GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No. 192]

THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS

By LINUS PAULING

RECEIVED SEPTEMBER 5, 1928 PUBLISHED APRIL 5, 1929

1. The Relative Stability of Alternative Structures of Ionic Crystals.— The elucidation of the factors determining the relative stability of alternative crystalline structures of a substance would be of the greatest significance in the development of the theory of the solid state. Why, for example, do some of the alkali halides crystallize with the sodium chloride structure and some with the cesium chloride structure? Why does titanium dioxide under different conditions assume the different structures of rutile, brookite and anatase? Why does aluminum fluosilicate, $Al_2SiO_5F_3$, crystallize with the structure of topaz and not with some other structure? These questions are answered formally by the statement that in each case the structure with the minimum free energy is stable. This answer, however, is not satisfying; what is desired in our atomistic and quantum theoretical era is the explanation of this minimum free energy in terms of atoms or ions and their properties.

Efforts to provide such a treatment for simple alternative structures, such as the sodium chloride and cesium chloride structures and the fluoride and rutile structures, have been made with the aid of the Born potential expression and modifications of it. Assuming that all ions repel each

Linus Pauling, "The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1010-1026. (アメリカ化学会誌)

“複雑なイオン結晶の構造を決定する原理”

カリフォルニア工科大学

ライナス・ポーリング

受付: 1928年9月5日

発行: 1929年4月5日

なぜ、フッ化ケイ酸アルミニウム, $Al_2SiO_5F_3$, は他の構造ではなく、トパーズの構造で結晶化するのか? **自由エネルギーが最小となる構造が安定であると答えられてきたが満足のかく答えではない。** 原子および量子理論の時代にあって望まれているのは、**原子またはイオンとそれらの性質に基づいて、この自由エネルギー最小値を説明することである。**

表1. 半径比と配位数

TABLE I			
RADIUS RATIOS AND COÖRDINATION NUMBERS			
Polyhedron	Coördination number		Minimum radius ratio
Tetrahedron 正四面体	4		$\sqrt{3}/\sqrt{2} - 1 = 0.225$
Octahedron 正八面体	6		$\sqrt{2} - 1 = 0.414$
Cube 立方体	8		$\sqrt{3} - 1 = 0.732$

Linus Pauling, "The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1010-1026. (アメリカ化学会誌)



The Nobel Prize in Chemistry 1954
The Nobel Peace Prize 1962
Linus Carl Pauling
Born: 28 February 1901, Portland, OR, USA
Died: 19 August 1994, Big Sur, CA, USA
Residence at the time of the award: USA

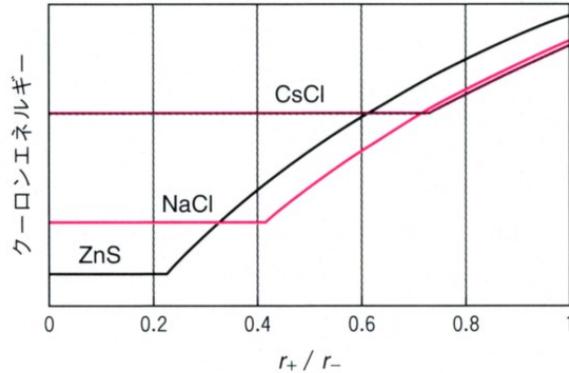


図3・10 クーロンエネルギーの r_+/r_- 依存性

陽イオンと陰イオンの半径比が大きい場合、最も安定な構造は塩化セシウム型であり、小さくなるにつれ、岩塩型、閃亜鉛鉱型が安定になって行く。

12月1日 学生番号 氏名

(1) 金属Rb(原子量85.5)は一辺が0.572nmの体心立方格子を形成している。これについて、次の間に答えよ。

- (a) 単位格子内に何個のRb原子が存在するか。
- (b) 1molあたりの体積はいくらか。
- (c) 金属Rbの密度はいくらか。

(2) 第1章から第3章までの前半部分についての感想、意見等があれば書いて下さい。