

# 無機化学 I

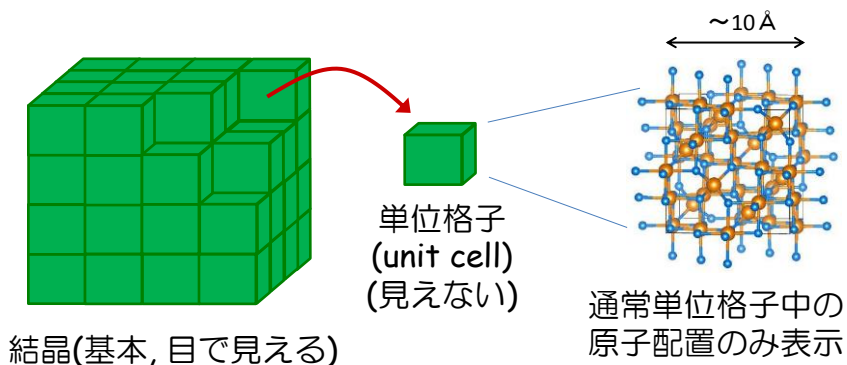
- Inorganic Solid State Chemistry -

## 第6回 結晶構造の基本原理

東京工業大学 元素戦略研究センター  
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所  
山浦淳一

1

### 結晶と結晶化学

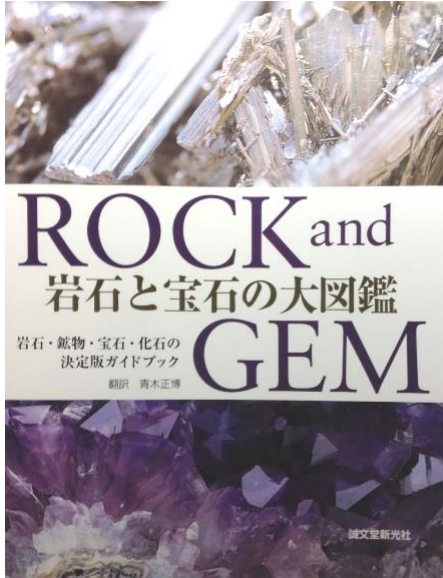


1. 世の中の多くのものが固体で**結晶**である
2. 結晶は**単位格子**が規則正しくならんだ状態である
3. 単位格子の中では原子が**対称性**を持って並んでいる

- Q. 1 mm角の結晶に何単位格子含まれるか  
Q. ガラスやアモルファス物質では?

2

## 結晶構造をどう表すか(どう考えるか)



元素	8種類
硫化物	25
酸化物	27
水酸化物	7
ハロゲン化物	8
炭酸塩	17
ケイ酸塩	51

3

## 結晶構造をどう表すか(どう考えるか)



酸素、水、  
鉄、アルミ、シリコン



元素	8種類
硫化物	25
酸化物	27
水酸化物	7
ハロゲン化物	8
炭酸塩	17
ケイ酸塩	51

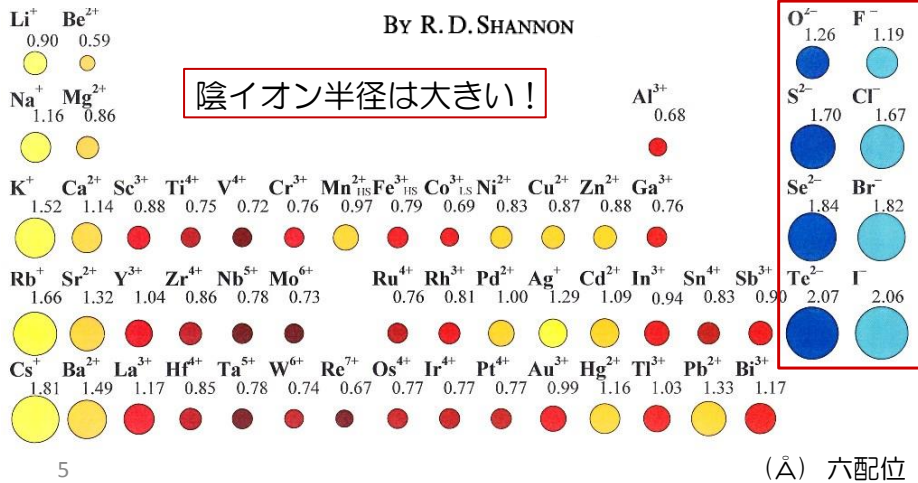
4

# イオン半径

Acta Cryst. (1976). A32, 751

## Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides

BY R. D. SHANNON

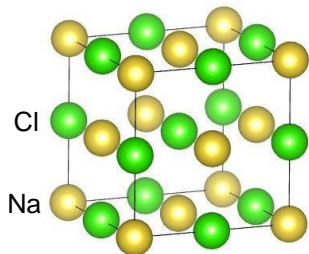


## 原子積み上げの考え方

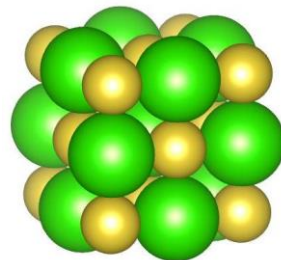
1. 酸素などのイオン半径の大きな陰イオン  
\* 世の中には特に酸化物の結晶が多い
2. 陽イオンはイオン半径が小さい

キーワード

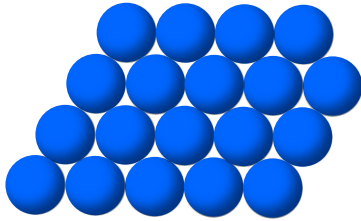
イオン半径の大きな陰イオンの隙間に陽イオンがどう入るかで結晶を見る



→  
イオン半径を適用すると



## 最密充填構造



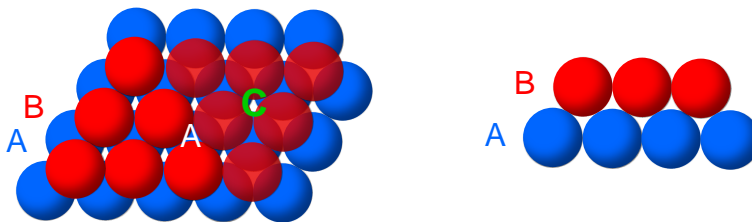
最密充填: 最も効率よく空間に詰め込む方法  
→ 六方格子で詰め込む

Q 何通りあるでしょうか?

E. 実際にボールを積み重ねて見ましょう

7

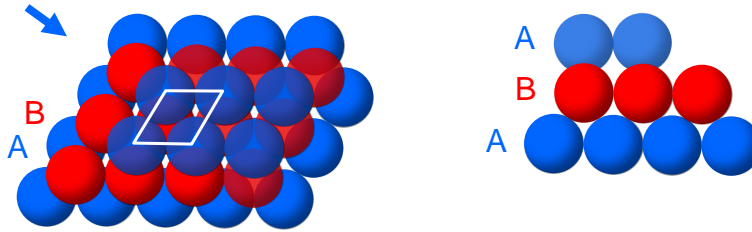
## 最密充填構造



3層目は **A** の上に置くか **C** の上に置くか  
1層目のA上に置くのが六方最密充填  
**C** の上に置くのが立方最密充填

8

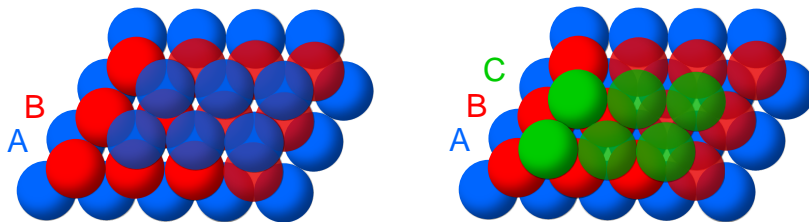
## 最密充填構造



六方最密充填  
hexagonal closed packing  
=hcp  
ABAB stacking

9

## 最密充填構造



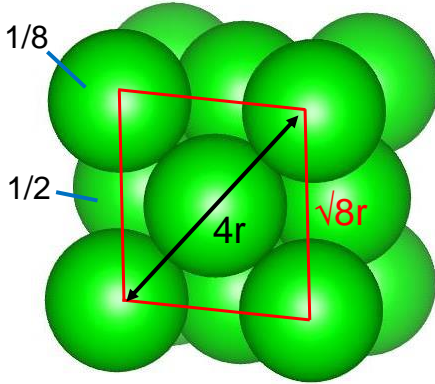
六方最密充填  
hexagonal closed packing  
=hcp  
ABAB stacking  
六方格子の(001)面

立方最密充填  
cubic closed packing  
=ccp  
ABCABC stacking  
面心立方格子(fcc)の(111)面

10

# 空間充填率

単位格子内の割合



全原子半径が等価でrとする

↓  
対角線は4r, 1辺は $\sqrt{8}r$

↓  
全原子数は $1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$

↓  
 $(4\pi/3r^3 \times 4) / (\sqrt{8}r)^3 \sim 0.74$

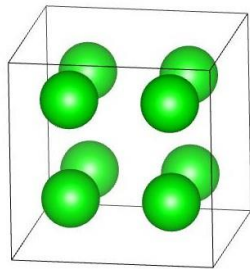
面心立方格子(この構造は面中心に原子)

\*実際は格子点と面心周りの  
対称性が等価というのが正しい  
(面心位置に原子がなくてもよい)

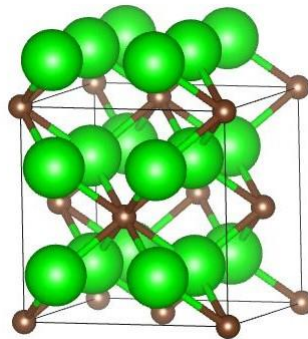
Note

11

# 面心立方格子



これも面心立方格子  
なぜか?



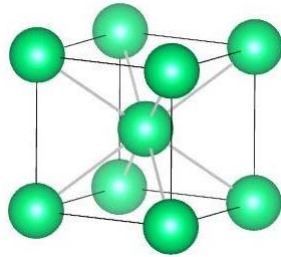
格子点と面心位置に  
仮想原子を置く  
→周囲の環境は等価

\*実際は格子点と面心周りの  
対称性が等価というのが正しい  
(面心位置に原子がなくてもよい)

E. 詳しく見てみましょう

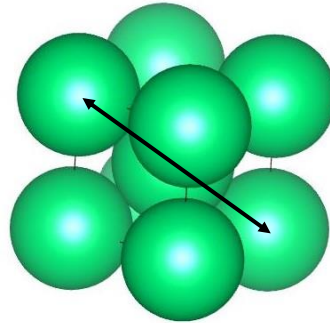
12

## 体心立方格子



体心立方格子  
(body centered cubic  
=bcc)

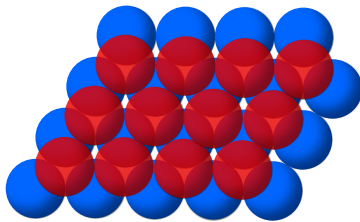
\*CsCl型とも呼ばれる



単体では鉄やアルカリ金属で  
主に観測される

13

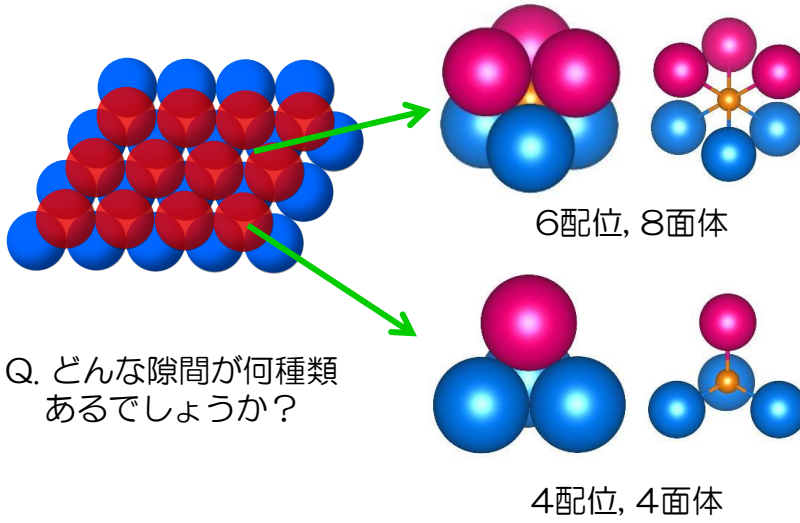
## どこに陽イオンが入るか？



Q. どんな隙間が何種類  
あるでしょうか？

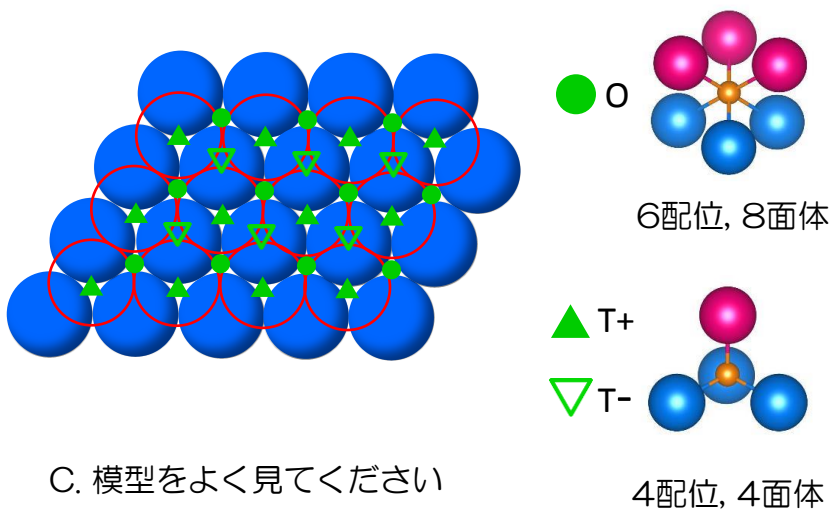
14

どこに陽イオンが入るか？



15

どこに陽イオンが入るか？

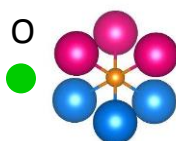
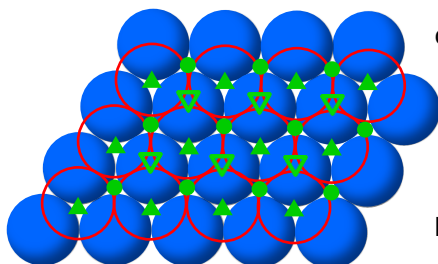


16

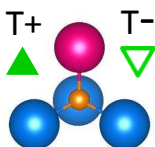


# どこに陽イオンが入るか？

Ref) A.R.West, Basic Solid State Chemistry



6配位  
8面体



4配位  
4面体

	T+	T-	O	
ccp	—	—	1	NaCl, rock salt
	1	—	—	ZnS, blende
	1/8	1/8	1/2	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , spinel
	—	—	1/2	CdCl <sub>2</sub>
	—	—	1/3	CrCl <sub>3</sub>
hcp	1	1	—	Na <sub>2</sub> O, antiferite
	—	—	1	NiAs
	1	—	—	ZnS, wurtzite
	—	—	1/2	CdI <sub>2</sub>
	—	—	1/2	TiO <sub>2</sub> , rutile
	—	—	2/3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , corundum
ccp	—	—	1/4	SrTiO <sub>3</sub> , perovskite

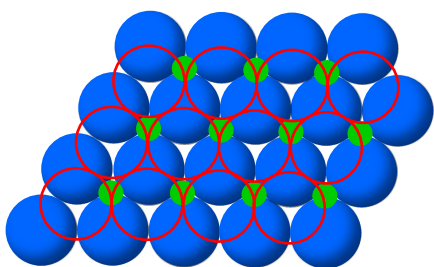
カチオンが入るサイト  
数字は占有数

キーワード

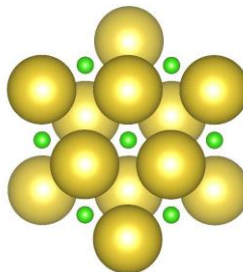
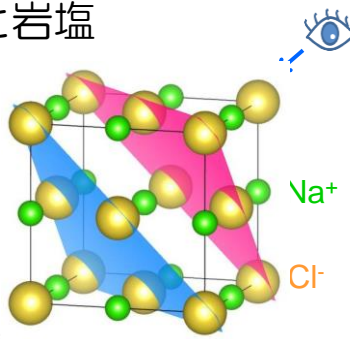
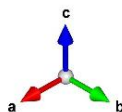
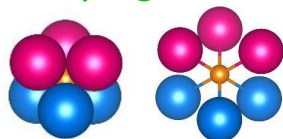
陽イオンの入り方で構造が決まる

17

# 最密充填と岩塩



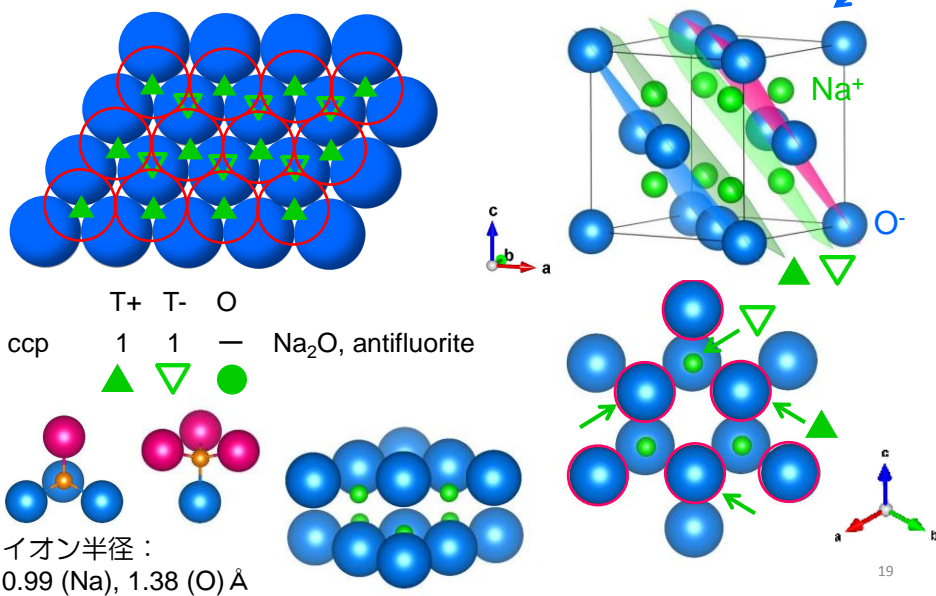
	T+	T-	O	
ccp	—	—	1	NaCl, rock salt



イオン半径: 1.02 (Na), 1.81 (Cl) Å

18

## 最密充填と逆蛍石

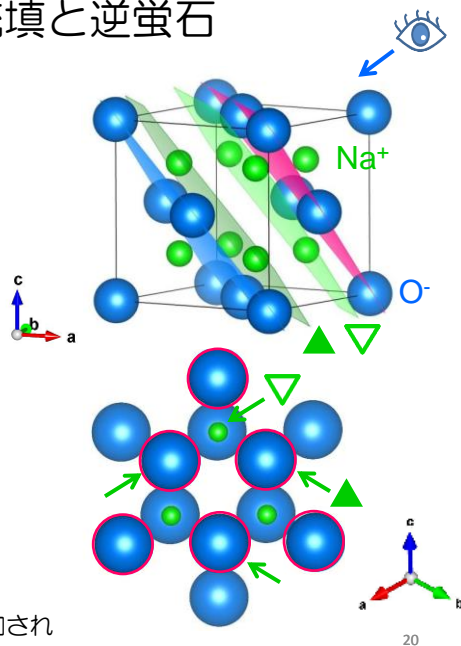


## 最密充填と逆蛍石

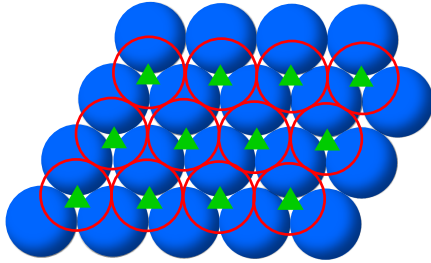


蛍石  $CaF_2$

格子や原子配列の欠陥による歪が加熱で緩和され  
余ったエネルギーが光として放出される

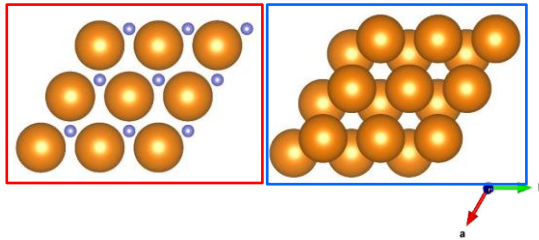
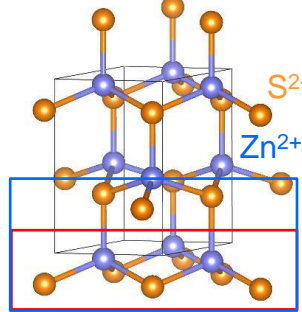
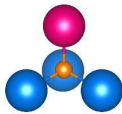


# 最密充填とウルツ鉱



T+ T- O

hcp 1 - - ZnS, wurtzite



イオン半径：  
0.60 (Zn), 1.84 (S) Å



## 灰チタン石 (ペロブスカイト) PEROVSKITE

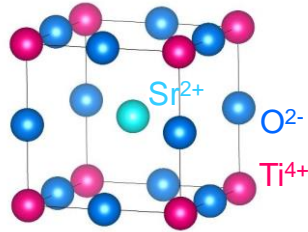
灰(かい)チタン石はロシアの鉱物学者であったペロフスキーにちなんで1839年に命名された。結晶形は偽立方体であるが、チタンを置き換えるニオブとセリウムが多くなると偽8面体状になることもある。黒色の場合は金属光沢を、褐色～黄色の場合には金属光沢を示す。灰チタン石は上部マントルの主要構成鉱物である。また炭素質コンドライトにも含まれる。地球表層部では、苦鉄質火成岩の中に、また苦鉄質貫入岩の周りの接触変成岩、あるいは黒色片麻岩中に産出する。グリーンランドは主要な産地である。このほかの産地としては、イタリアのトレンチノ、ドイツのバーデン、ブラジルのバガゲム、カナダブリティッシュコロンビア州のリンコイル、米国アーカンソー州のマグネットコープ、同コロラド州のパウダーホーンがあげられる。

性質  
分類 酸化鉱物  
結晶形 斜方晶系  
化学組成  $\text{CaTiO}_3$   
色 黒色、褐色、黄色  
晶癖 偽立方  
硬度 5.5  
劈開 不完全  
断面 垂直線状～不平整  
光沢 金属光沢/金属光沢  
条痕 灰色～無痕  
比重 4.0  
透明度 透明～不透明



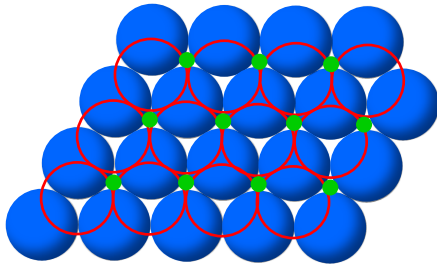
結晶表面に刻まれた条線  
灰チタン石の結晶  
この標本では、条線の発達した偽立方体状の結晶が2つ、斜長石の基質中に含まれている。

## ペロブスカイト



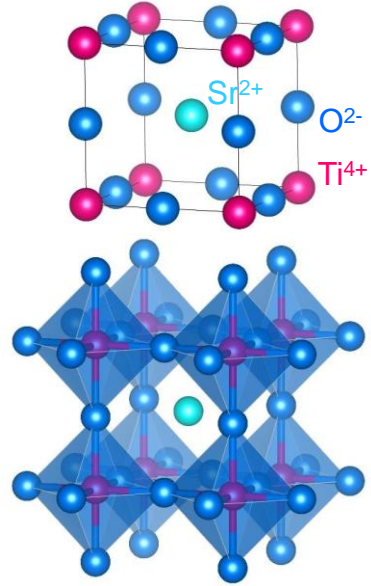
岩石と宝石の大図鑑より

# 最密充填とペロブスカイト



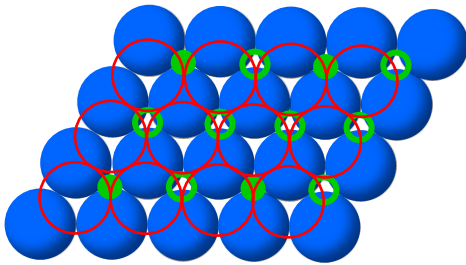
$T^+$   $T^-$   $O$   
 ccp — — 1/4  $SrTiO_3$ , perovskite  
▲ ▼ ●

物性研究ではポピュラーな  
一群を形成する鉱物→理由?



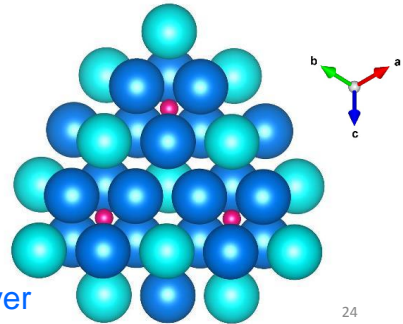
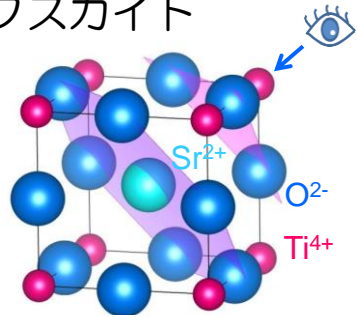
23

# 最密充填とペロブスカイト



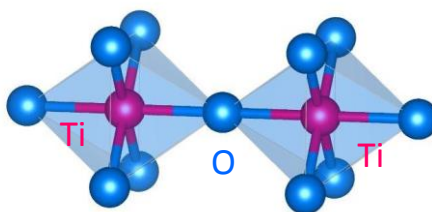
$T^+$   $T^-$   $O$   
 ccp — — 1/4  $SrTiO_3$ , perovskite  
▲ ▼ ●

Oサイトが3/4欠損している



24

## 構造と物性の関係



### 材料研究者が日常行っていること

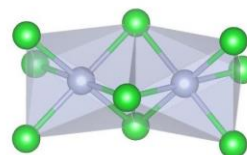
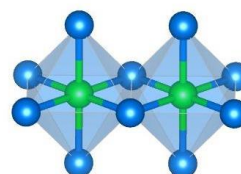
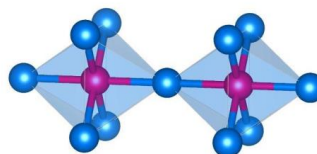
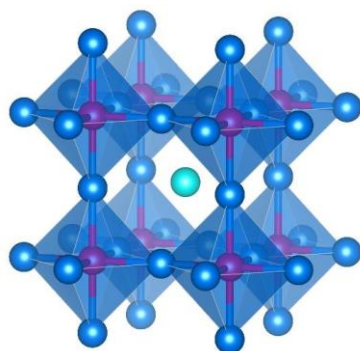
- Tiはどこにあるか・・・遷移元素が物性の中心になることが多い
- Ti-O距離・・・短=軌道混成大、伝導性高、遠=孤立的、電子相関有
- Ti-O距離の差・・・等価か非等価でTiの電子状態が異なる(伝導、磁気、光)
- Ti-O配位数・・・配位数で電子状態が全く異なる
- O-Ti-O角度・・・等価か非等価でTiの電子状態が異なる
- Ti-O-Ti角度・・・伝導や磁氣的性質と関係
- Tiネットワーク・・・伝導や磁氣的性質と関係
- 類似物との比較・・・

キーワード：  
 構造の把握が材料研究  
 の最重要ポイント

25

## 復習：構造の多面体表示

M-O<sub>x</sub> 多面体表示  
 (M = 遷移金属酸化物)



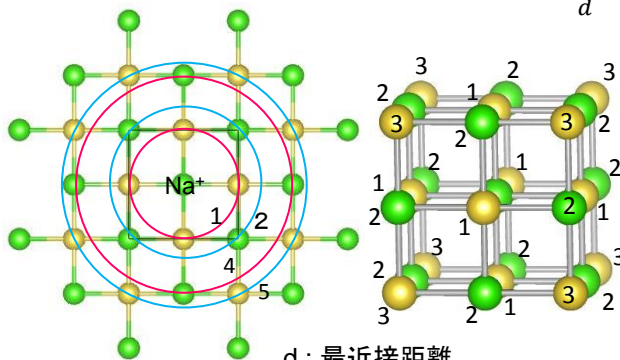
26

# マーテルングエネルギー

結晶の全クーロンエネルギー

$$V = \sum \frac{(z_A e) \times (z_B e)}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad \frac{4\pi\epsilon_0 V_{AB}}{e^2} = \sum \frac{z_A z_B}{d} = \frac{z^2}{d} \left( -6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{2} \dots \right)$$

$$\sim \frac{z^2}{d} \times \underline{1.748}$$



d : 最近接距離

マーテルング定数  
(構造依存定数)

\*Madelung energy  
はVにーを付ける

Note

27

# 結晶構造を調べて描く

ICSDデータベース

元素数を制限 [2 to 2]

Search

目的とする物質の元素をクリック [Zn and S]

28

\*無機物の結晶構造データ17万件を収録  
7.8万円/年 (研究室や図書館にあるかも)

## 結晶構造を調べて描く

**File/save**

**空間群**

**発表年**

**Zをクリックし  
並べ替えて  
#651449を  
save (cif形式)**

**Z値(単位胞中の基本組成数)**

**基本組成(Formula unit)**

**格子定数**

**ファイルの中身**

\*Z=2, Formula ZnS  
→ 単位胞にZn2個, S2個

\*異なる雑誌から発表された  
同一構造データが複数ある

## 結晶構造を調べて描く

**1. 格子定数**

**2. 空間群**

**3. 単位胞中の原子位置**

**対称性の情報**

**saveしたファイルの中身  
(651449.cifファイル)**

**1-3があれば  
よい**

30

# 結晶構造を調べて描く

VESTA(フリーの構造描画ソフト)

**分率座標**

**空間群**

**格子定数**

**単位胞中の原子位置**

Lattice type		P					
Space group name		Fm $\bar{3}$ m c					
Space group number		196					
Setting number		1					
Lattice parameters							
a	b	c	alpha beta gamma				
3.82200	3.82200	6.25000	90.0000 90.0000 120.0000				
Unit-cell volume = 79.066410 Å <sup>3</sup>							
Structure parameters							
	x	y	z	Occ.	B	Site	Sym.
1 Zn Zn1	0.33333	0.66667	0.50000	1.000	1.000	2b	3m.
2 S S1	0.33333	0.66667	0.37400	1.000	1.000	2b	3m.

# 結晶構造を調べて描く

VESTA(フリーの構造描画ソフト)

**Zn-Sの結合を結び**

**単位胞の外にある**

**空間群**

**格子定数**

**単位胞中の原子位置**

4 atoms, 0 bonds, 0 polyhedra:		C	
4 atoms, 0 bonds, 0 polyhedra:		C	
Atom: 2		S1 S 0.33333 0.66667 0.37400	
Occ. = 1.000		Deg = 1.000000 2b	
Atom: 1		Zn1 Zn 0.33333 0.66667 0.50000	
Occ. = 1.000		Deg = 1.000000 2b	
Atom: 1		Zn1 Zn 0.66667 0.33333 0.50000	
Occ. = 1.000		Deg = 1.000000 2b	
Atom: 2		S1 S 0.33333 0.66667 0.37400	
Occ. = 1.000		Deg = 1.000000 2b	
Atom: 2		S1 S 0.66667 0.33333 0.37400	
Occ. = 1.000		Deg = 1.000000 2b	
9 atoms, 8 bonds, 2 polyhedra:		CPU time = 0 ms	



## 結晶構造を調べて描く

ZnS\_wurtziteCSD.cf - VESTA

VESTA(フリーの構造描画ソフト)

描く範囲を広げる

空間群

格子定数

単位胞中の原子位置

Atom: 2 Zn 2 S 0.66667 0.33333 0.87400 ( 1, 0 )+ -x, -y, z+1/2  
 2b 3m.  
 9 atoms, 8 bonds, 2 polyhedra; CPU time = 0 ms  
 40 atoms, 48 bonds, 12 polyhedra; CPU time = 1 ms  
 23 atoms, 24 bonds, 6 polyhedra; CPU time = 0 ms  
 23 atoms, 24 bonds, 6 polyhedra; CPU time = 0 ms  
 40 atoms, 48 bonds, 12 polyhedra; CPU time = 1 ms  
 40 atoms, 48 bonds, 12 polyhedra; CPU time = 1 ms

## 結合長を調べ、配位数を推定する

ZnS\_wurtziteCSD.cf - VESTA

VESTA(フリーの構造描画ソフト)

結合長

結合長、配位数を調べる

Atom: 2 Zn 2 S 0.66667 0.33333 0.87400 ( 1, 0 )+ -x, -y, z+1/2  
 2b 3m.  
 9 atoms, 8 bonds, 2 polyhedra; CPU time = 0 ms  
 40 atoms, 48 bonds, 12 polyhedra; CPU time = 1 ms  
 23 atoms, 24 bonds, 6 polyhedra; CPU time = 0 ms  
 23 atoms, 24 bonds, 6 polyhedra; CPU time = 0 ms  
 40 atoms, 48 bonds, 12 polyhedra; CPU time = 1 ms  
 40 atoms, 48 bonds, 12 polyhedra; CPU time = 1 ms

## 第6回まとめ

### 結晶構造の基本原理

- イオン半径の大きな陰イオンの最密充填が基本
- 最密充填の隙間に陽イオンが入る
- 空間の充填率の算出
- マーデルングエネルギーとは
- 結晶構造データから構造を描画できるようにする  
\*レポート予定です。自分のPCで習熟しておくこと。

### 次回は「物質における対称性」

結晶はごく限られた対称性で全て記述できることを学びます

35

### 無機化学I 第6回小テスト

学籍番号	
氏名	

Q1. 第6回のキーワードを全て記しなさい

Q2. 陰イオンの最密充填の間隙は主に2種類ある  
配位数をそれぞれ記しなさい

Q3. 体心立方格子の充填率を計算しなさい  
\*立方体の対角方向にのみ球が接することを意識

## 無機化学 レポート

Q.1 17ページの構造から2つを選び、見やすい結晶構造図を作製しなさい

Q.2 Q1で選んだ物質の構造の特徴を全て書き出しなさい  
(原子間距離、角度、配位数、遷移(+12,13族)元素のネットワーク)