

結晶化学講義

2020/4/3 神谷利夫

プレゼンテーションの作り方

スライドを見た瞬間に一番伝えたいことが分かるように

- タイトルは**必要かつ簡潔**に（共通のことは書かない）
- できる限り**大きく**（無駄な空白を作らない）
- できる限り**文字は少なく**（余計なことは書かない）
- 説明は**上から下、左から右**へ
 図表の説明は上
- 色文字を使いすぎない：せいぜい**4色**（黒を含む）
- **濃い色**を使う：
 黄色、緑色はプロジェクターによっては見えない
- きれいさよりも**分かりやすさ**

宿題

CIFフォルダーに入っている以下の結晶について、CIFファイルとVESTAを使って以下のことを確認し、PowerPointのプレゼンテーションファイルにして提出
期限：今日の17:00までにできたところまでで可

1. BaTiO_3 にはいろいろなCIFファイルがある。
それぞれの構造の特徴がわかる絵を書くとともに、格子定数の関係を述べよ。
立方晶 BaTiO_3 について、結合距離とイオン半径の関係を表にせよ。
2. LaCuOSe と BaFe_2As_2 の結晶構造について、特徴がわかる絵を書き、類似点、相違点を述べよ。
また、結合距離とイオン半径の関係を表にせよ。
3. SnS と SnO の結晶構造について、特徴がわかる絵を書き、類似点、相違点を述べよ。
また、結合距離とイオン半径の関係を表にせよ。

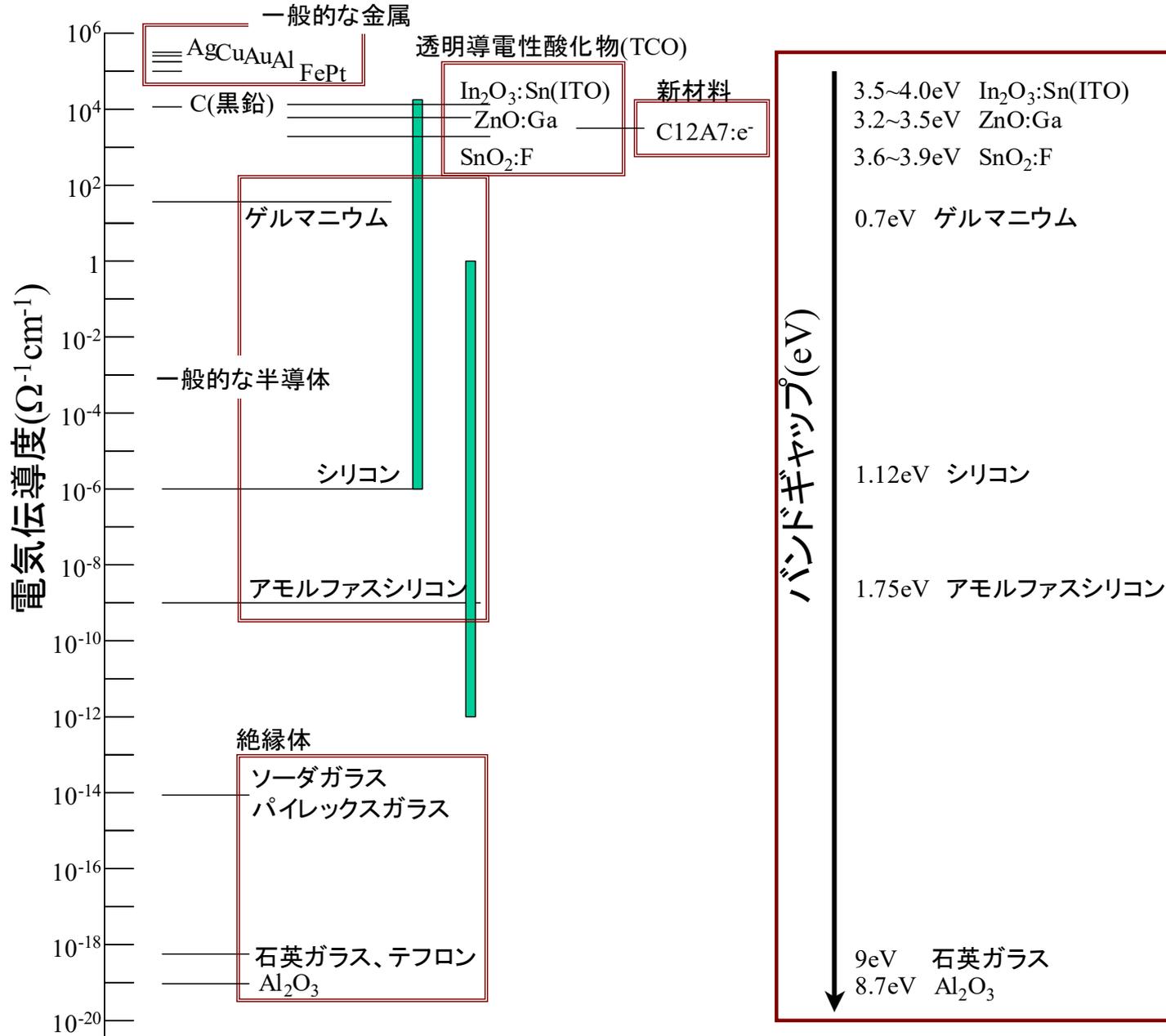
宿題

CIFフォルダーに入っている以下の結晶について、Bond valence sumを計算し、それぞれの結晶中のBVSを比較せよ。

PowerPointのプレゼンテーションファイルにして提出
期限：今日の17:00までにできたところまでで可

1. 立方晶 BaTiO_3 と六方晶 BaTiO_3
2. LaCuOSe 、 LaFeOP 、 BaFe_2As_2
3. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
4. Fe_3O_4

電気伝導度



機能材料研究の考え方：一例

1. どんな機能がほしいか

例：電気が良く流れる材料

⇒ 電気伝導度 σ が高い

2. σ はどのように決まっているか

$\sigma = en\mu$ ： 移動度 μ かキャリア濃度 n が大きい

3. 移動度 μ はどのように決まっているか

$\mu = e\tau/m^*$ ： 有効質量 m^* が小さいか
散乱時間 τ が長い

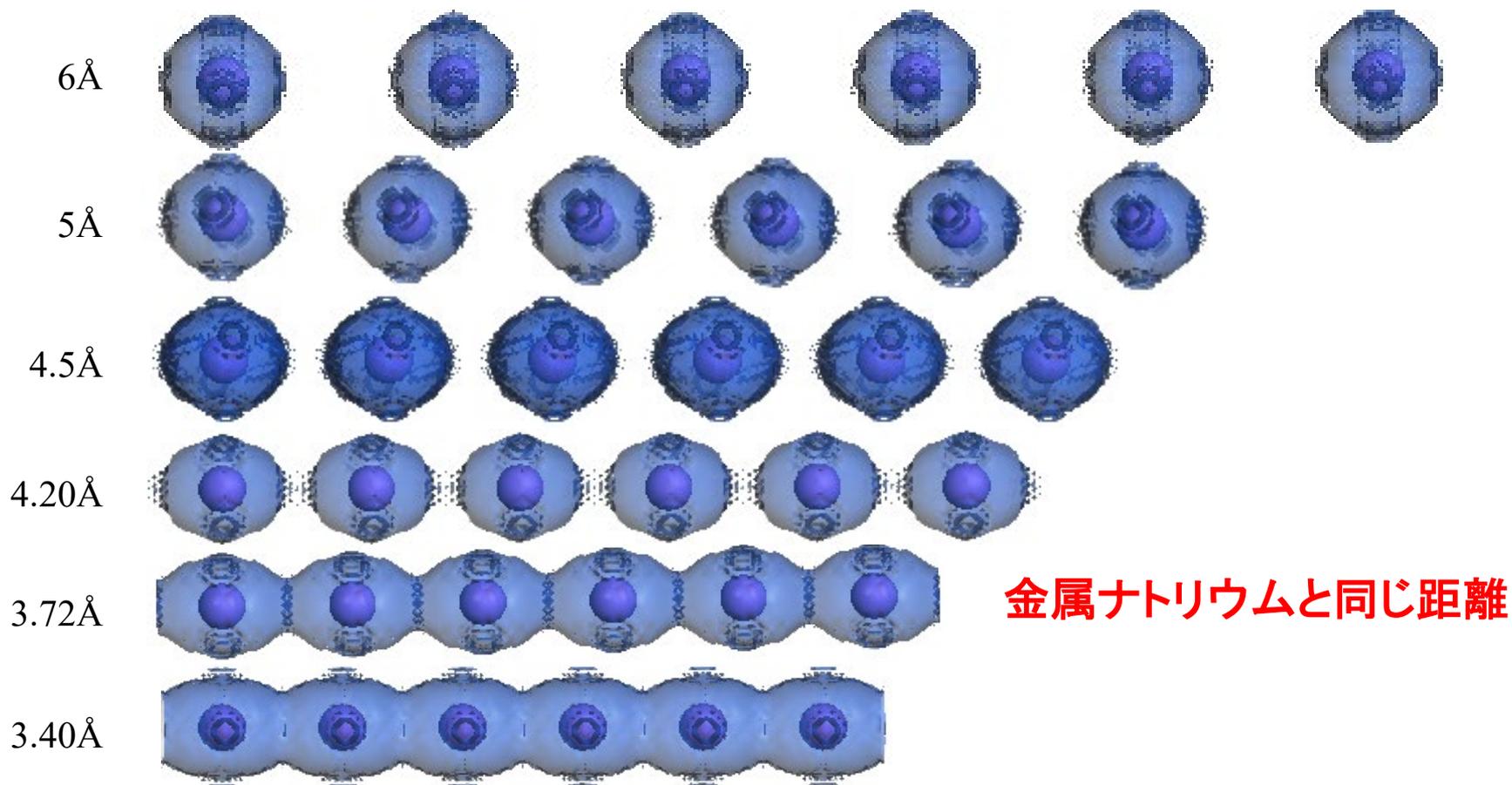
4. 有効質量 m^* はどのように決まっているか

隣の原子(イオン)との波動関数の重なりが
大きいほど小さい

⇒ 金属イオン間の距離が近い

原子間距離と波動関数

— どれだけ原子(Na)が近づいたら電子が流れられるか —



どうしたらイオン間距離を小さくできるか

イオンの位置、イオン間距離は結晶構造で決まっている

- 結晶構造は化学組成だけでは決まらない
化学組成が同じでも結晶構造が違うものがある
多形(polymorph)、多型(polytype)
- 少し化学組成をずらすと、結晶構造を変えられることがある

※ いいかげんな結晶構造は作れない

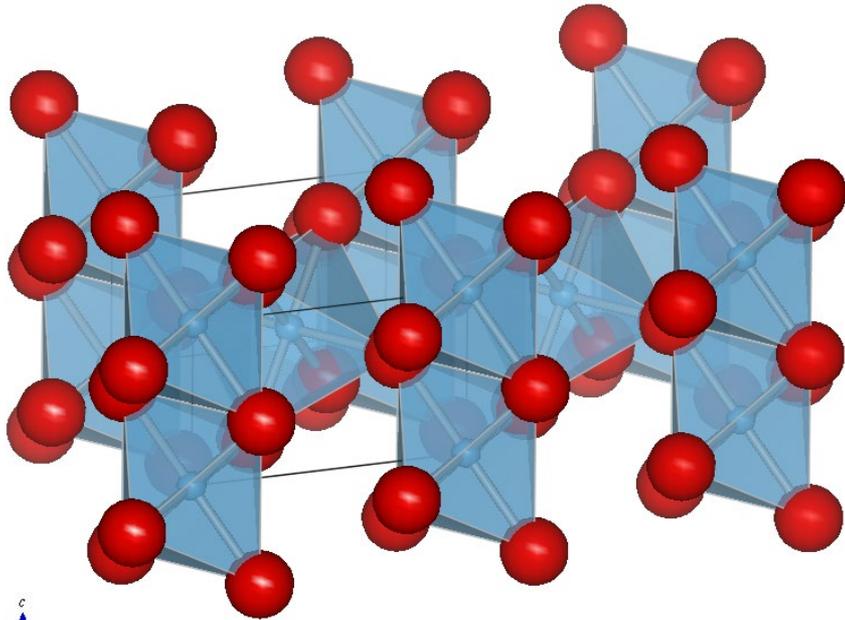
=> でたらめに化学組成を変えても時間の無駄

- 化学組成と結晶構造はどのような関係があるか？
- どのような結晶構造ならイオン間距離が小さくなるか？

多形の例: 同じ化学組成でも構造・物性が違う

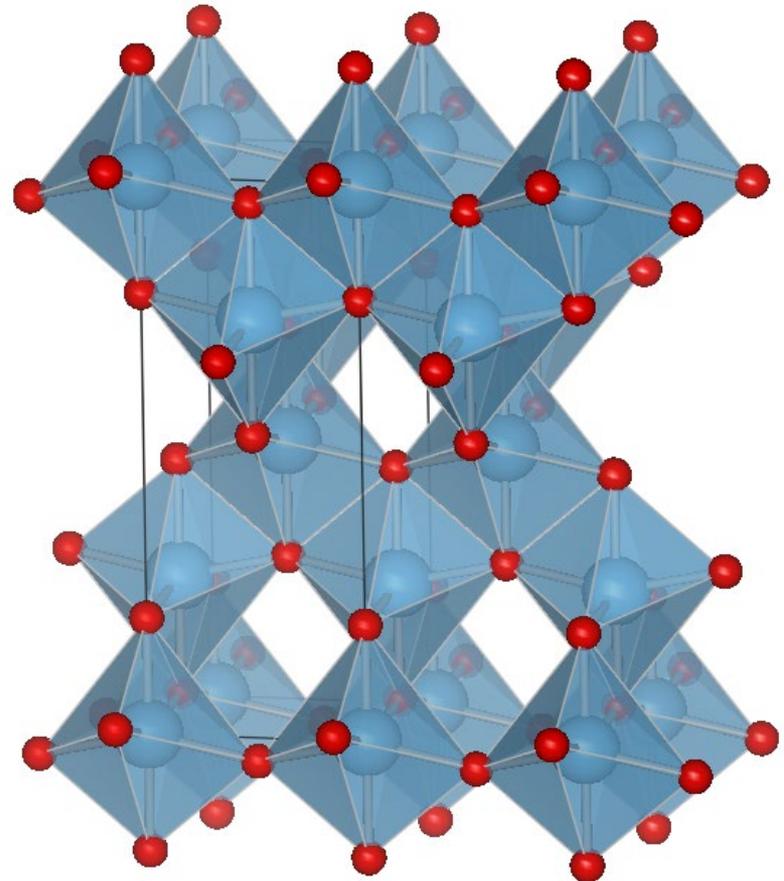
ルチル

バンドギャップ ~ 3.0 eV (413nm)
誘電体 (セラミックスコンデンサー)



アナターゼ

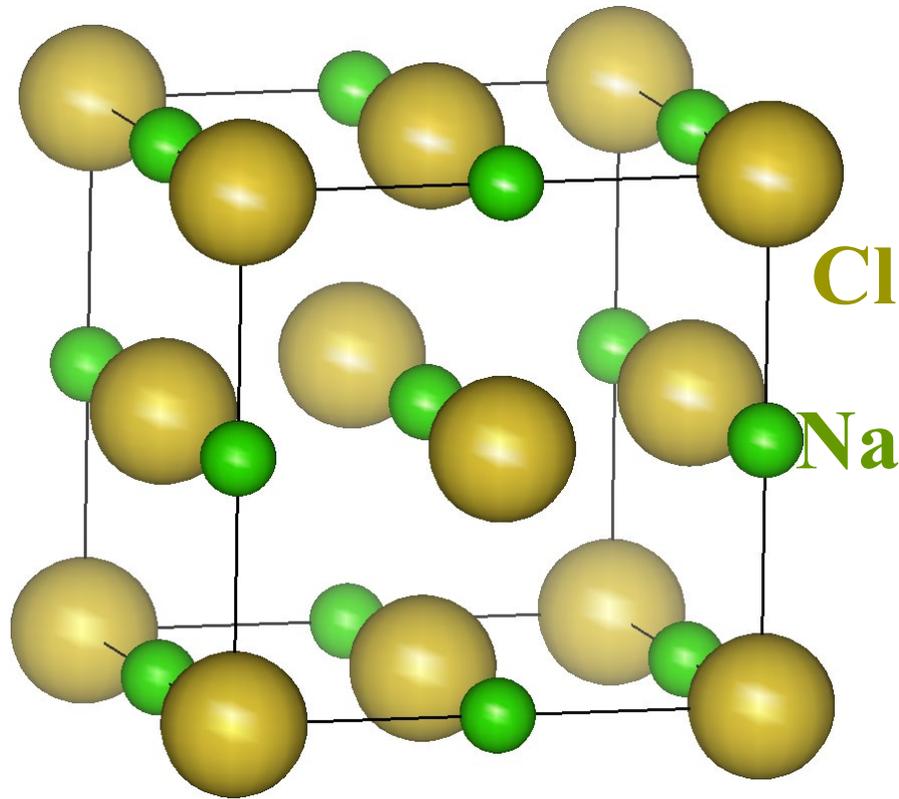
バンドギャップ ~ 3.2 eV (387nm)
光触媒



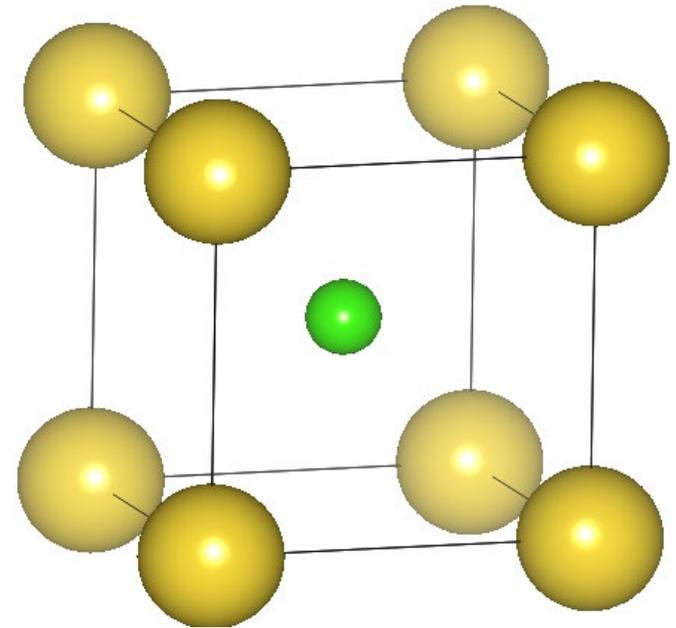
多形の例: 同じ化学組成でも構造が違う

NaCl

NaCl型構造 (常圧相)



CsCl型構造 (高压相)

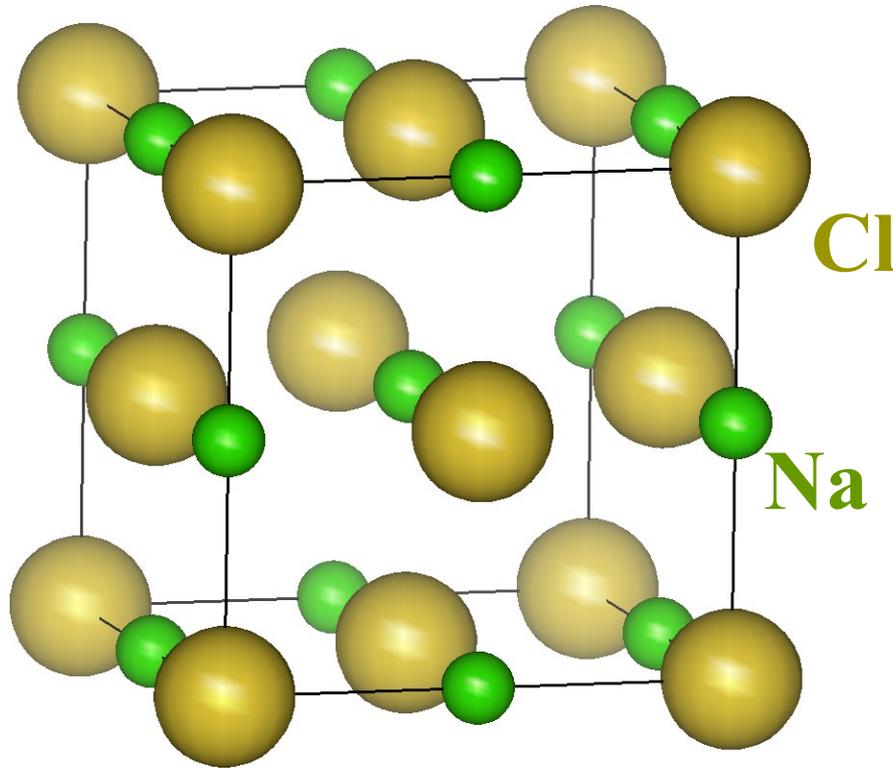


**Q: なぜNaCl型構造が常圧で安定か?
なぜ高压でCsCl型構造が安定か?**

化学組成で結晶構造が違う例

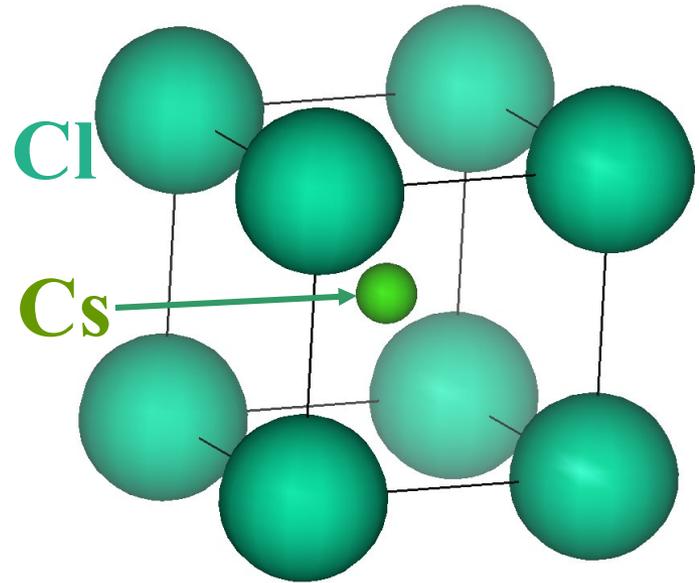
NaCl

NaCl型構造



CsCl

CsCl型構造



**Q: なぜNaClはNaCl型構造が安定か？
なぜCsClはCsCl型構造が安定か？**

結晶化学

結晶構造の安定性を直観的な規則で
まとめた経験科学

- 半径比則 : 剛体球の稠密パッキング
- ポーリング則 : イオン間の静電エネルギー

ただし例外も多い

- 実際の例は、結晶構造データベースを
使って調べる

Inorganic Crystal Structure Database: ICSD

結晶格子と単位格子

格子: 周期的に繰り返す構造

結晶: 格子に原子団を配置したもの
「格子点」に原子がある必要はない

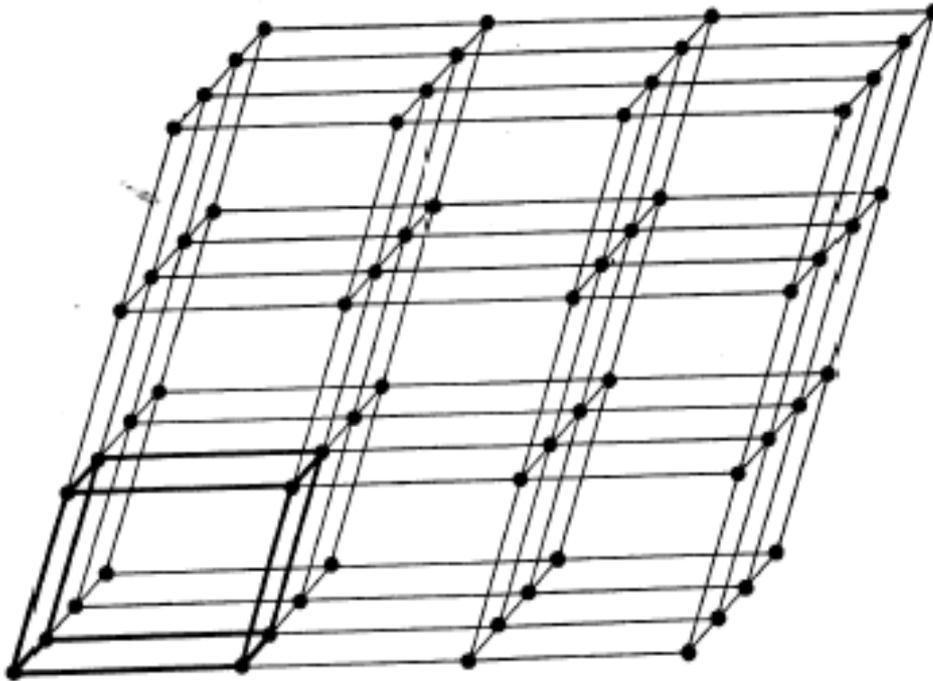


図 2-1 点 格 子.

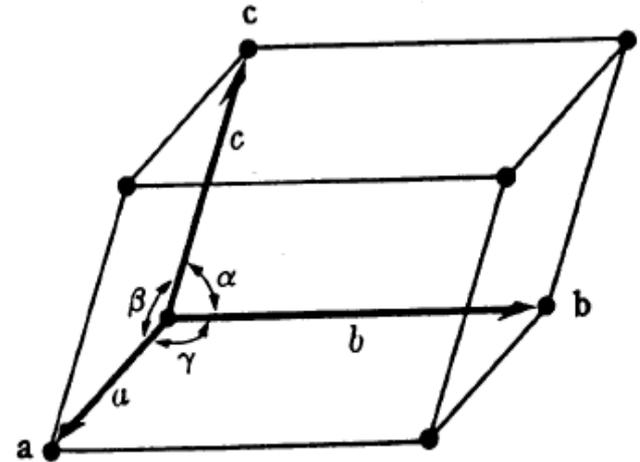
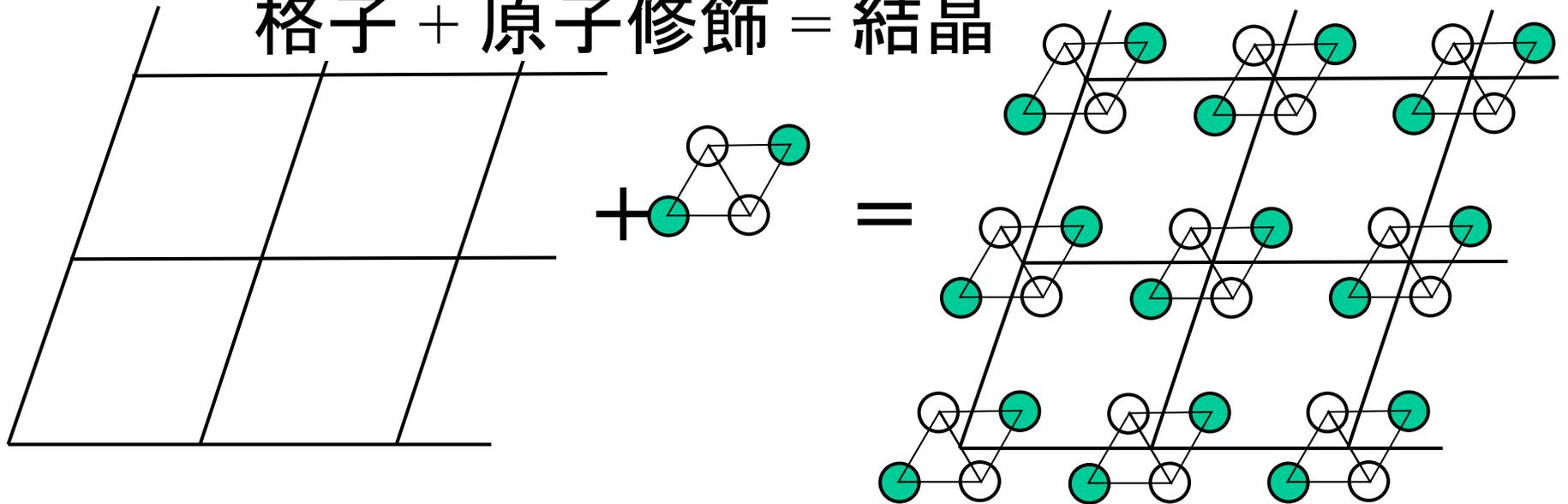


図 2-2 単位格子.

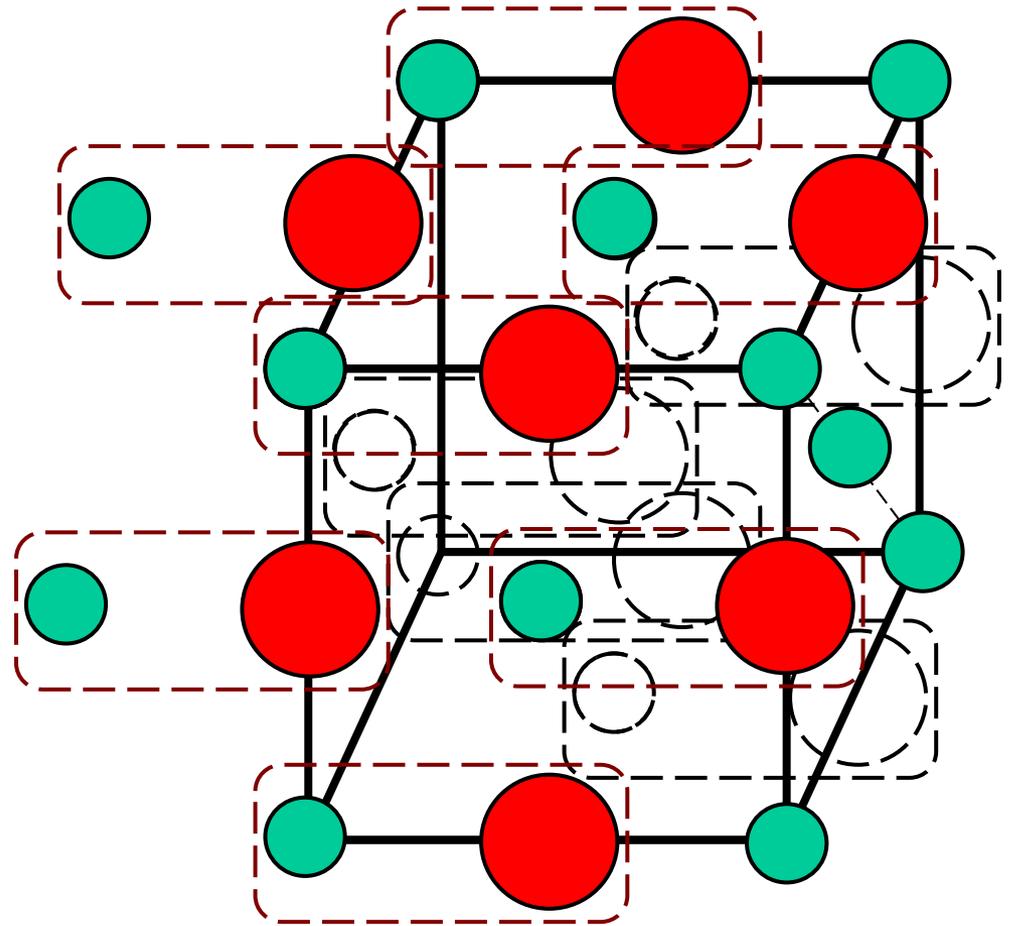
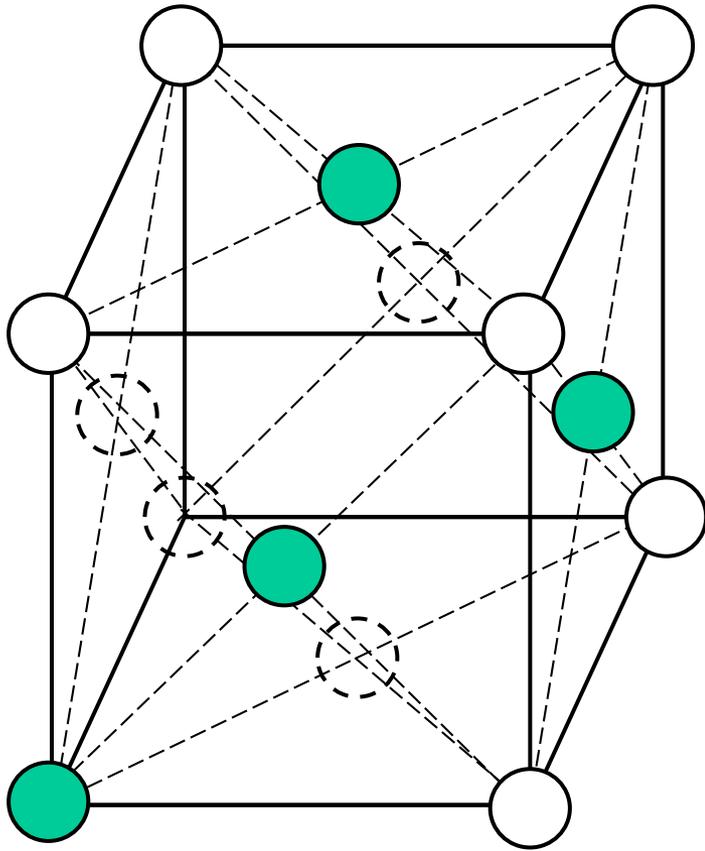
格子 + 原子修飾 = 結晶

格子 + 原子修飾 = 結晶



面心立方格子 + NaCl分子 = NaCl結晶

面心立方格子 + NaCl分子 = NaCl結晶



結晶構造の定義: 単位格子で十分

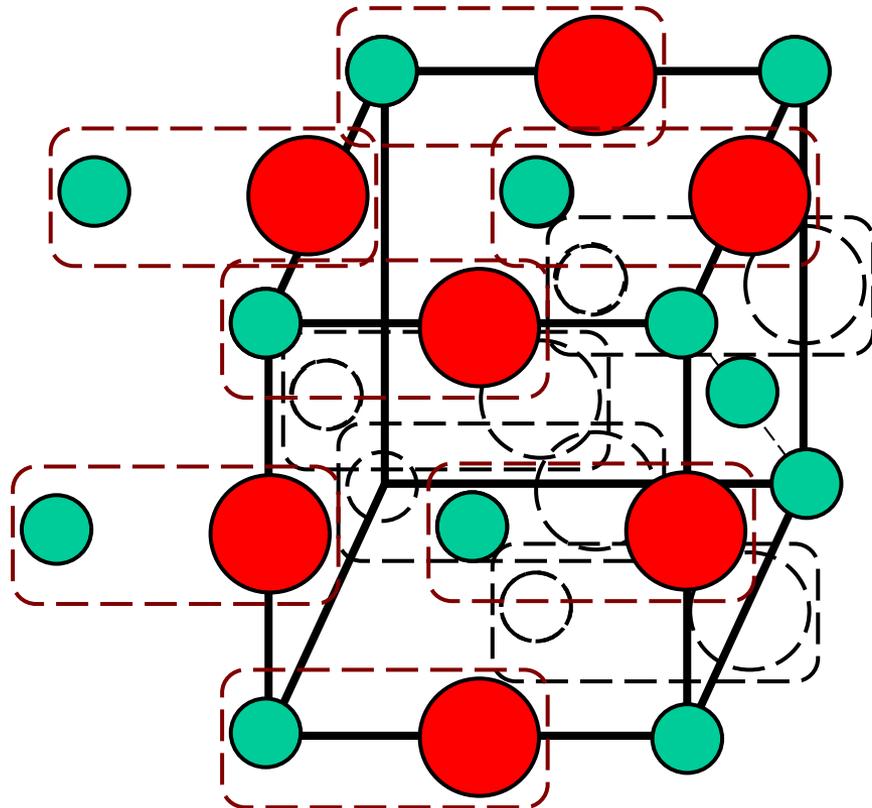
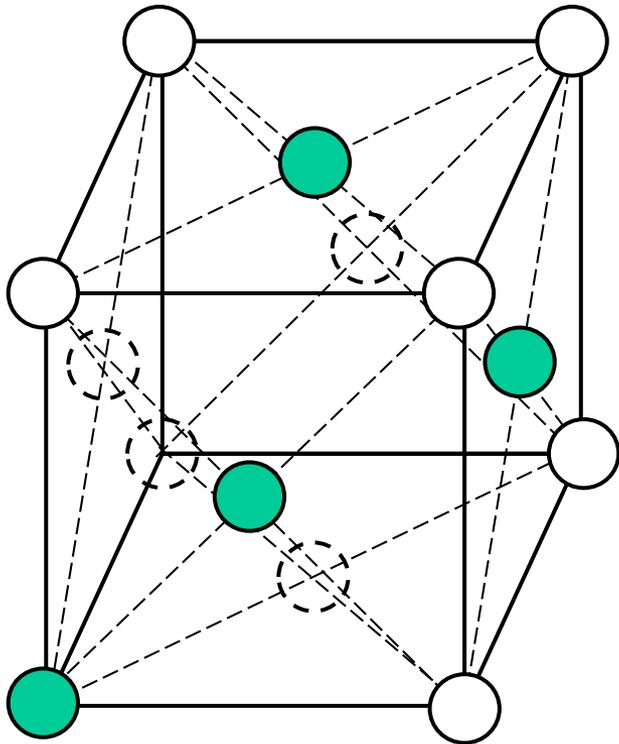
面心立方格子 + NaCl分子 = NaCl結晶

晶系、格子定数

- 面心立方晶
- $a = b = c = 0.562 \text{ pm}$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

原子の内部座標

- Na (0, 0, 0)
- Cl (1/2, 0, 0)



NaClのCIFファイル

```
data_18189-ICSD
#c2004 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
#Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.
_database_code_ICSD      18189
_audit_creation_date     1980/01/01
_audit_update_record     1999/06/02
_chemical_name_systematic 'Sodium Chloride'
_chemical_formula_structural 'Na Cl'
_chemical_formula_sum    'Cl1 Na1'
_chemical_name_mineral   Halite
_publ_section_title
;
Accuracy of an automatic diffractometer. Measurement of the sodium
chloride structure factors
;
loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)' 1965 18 926 932 ACCRA9
loop_
_publ_author_name
'Abrahams, S.C.'
'Bernstein, J.L.'
_cell_length_a      5.62
_cell_length_b      5.62
_cell_length_c      5.62
_cell_angle_alpha   90.
_cell_angle_beta    90.
_cell_angle_gamma   90.
_cell_volume        177.5
_cell_formula_units_Z 4
_symmetry_space_group_name_H-M 'F m -3 m'
_symmetry_Int_Tables_number 225
_refine_ls_R_factor_all 0.022
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'z, y, -x'
2 'y, x, -z'
3 'x, z, -y'
4 'z, x, -y'
5 'y, z, -x'
6 'x, y, -z'
...(途中省略)
192 'x+1/2, y+1/2, z'
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Cl1- -1
Na1+ 1
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_B_iso_or_equiv
Na1 Na1+ 4 a 0 0 0 1. 0 1.689(24)
Cl1 Cl1- 4 b 0.5 0.5 0.5 1. 0 1.357(17)
#End of data_18189-ICSD
```

7つの晶系とBravais格子

表 7つの晶系と対称性の条件。

晶系	対称要素	ブラベー格子の格子定数		空間格子	結晶点群		ラウエ群
		必要条件	命名の約束		対称心なし	対称心あり	
三斜晶(triclinic)	1回軸(対称性なし) または 1回回反軸(反転)		$c < a < b$ $\alpha > 90^\circ$ $\beta > 90^\circ$	P	I	$\bar{1}$	$\bar{1}$
単斜晶(monoclinic) (第2種) (第1種)	2回軸または 2回回反軸	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ$	$c < a$, $\beta > 90^\circ$	P, C^{**} P, B	$2, m$	$2/m$	$2/m$
斜方晶(orthorhombic) (直方晶とも呼ばれる)	直交する 3つの2回軸 または2回回反軸	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$c < a < b$	$P, C(A, B)$ F, I	$222, mm2$	mmm	mmm
正方晶(tetragonal)	4回軸または 4回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		P, I	$4, 422, \bar{4}$ $4mm, \bar{4}2m, \bar{4}m2$	$4/m, 4/mmm$	$4/m, 4/mmm$
六方晶(hexagonal)	6回軸または 6回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		P	$6, 622, \bar{6}, 6mm, \bar{6}m2, \bar{6}2m$	$6/m, 6/mmm$	$6/m, 6/mmm$
三方晶(trigonal) (菱面体晶(rhombohedral))	3回軸または 3回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ ($a = b = c$) $\alpha = \beta = \gamma$ ****		P (R)	$3, 321, 312, 3m1, 31m$	$\bar{3}, \bar{3}m1, \bar{3}1m$	$\bar{3}, \bar{3}m1, \bar{3}1m$
立方晶(cubic)	立方体体対角方向の 4つの3回軸 または3回回反軸	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		P, F, I	$23, 432, \bar{4}3m$	$m\bar{3}, m\bar{3}m$	$m\bar{3}, m\bar{3}m$

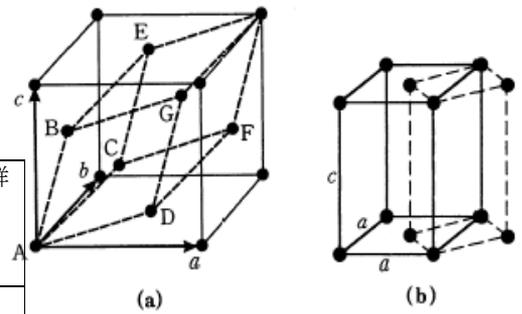
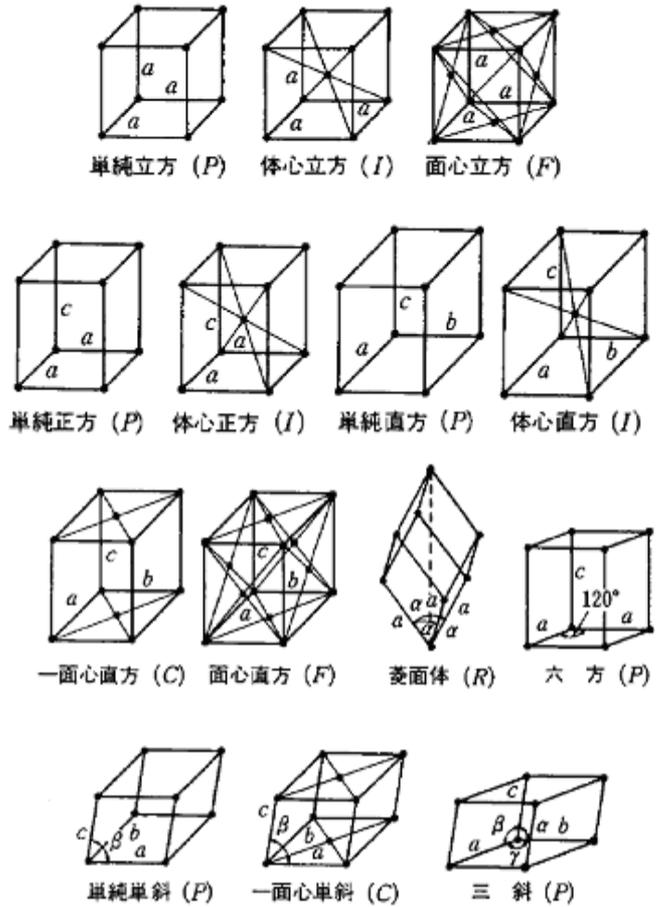


図 2.5 非単純格子と単純格子との関係。



*菱面体格子をとれる三方晶格子を特に菱面体結晶(rhombohedral)と呼ぶ

14種のブラベー格子

VESTA: Ball-and-stick view

NaCl.cif - VESTA

File Edit View Objects Utilities Help

a b c a* b* c* Step (deg.): 45.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Structural model

- Show model
- Show dot surface

Style

- Ball-and-stick
- Space-filling
- Polyhedral
- Wireframe
- Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring

Style

- Smooth shading
- Wireframe
- Dot surface

Properties...

Boundary... Orientation...

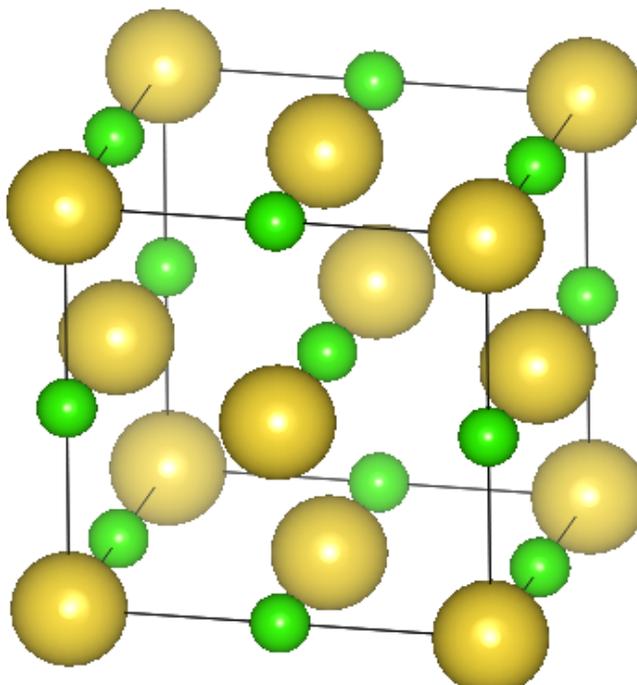
Manipulation

- Rotate Select
- Magnify Distance
- Translate Angle

Rotation modes

Drag

Free rotation



NaCl-CsCl.vesta NaCl.cif

27 atoms, 0 bonds, 0 polyhedra; CPU time = 0 ms

Output Comment

http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/jp/vesta.html
K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 41, 653 (2008)

Ball-and-stick view: 化学結合を表示

NaCl.cif - VESTA

File Edit View Objects Utilities Help

a b c a* b* c* Step (deg.): 45.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Structural model

- Show model
- Show dot surface

Style

- Ball-and-stick
- Space-filling
- Polyhedral
- Wireframe
- Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring

Style

- Smooth shading
- Wireframe
- Dot surface

Properties...

Boundary... Orientation...

Manipulation

- Rotate
- Select
- Magnify
- Distance
- Translate
- Angle

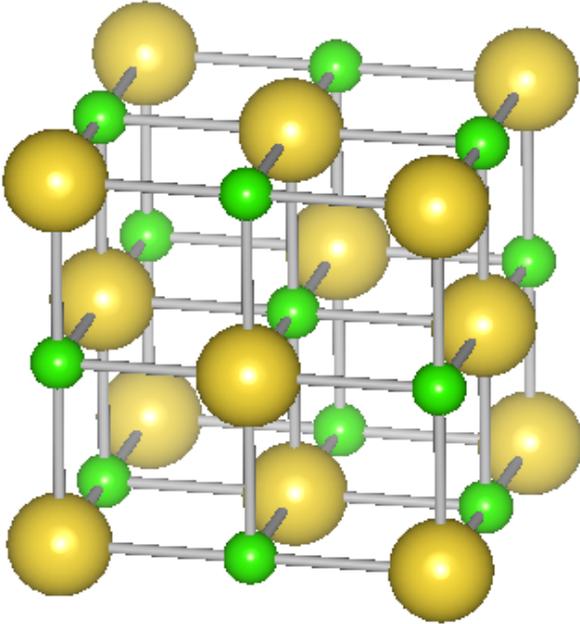
Rotation modes

Drag

Free rotation

NaCl-CsCl.vesta NaCl.cif

Na⁺を中心に、3Å以内のCl⁻を灰色の棒で結ぶ



27 atoms, 54 bonds, 0 polyhedra; CPU time = 0 ms

Output Comment

Space-filling view

NaCl.cif - VESTA

File Edit View Objects Utilities Help

a b c a* b* c* Step (deg.): 45.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Structural model

- Show model
- Show dot surface

Style

- Ball-and-stick
- Space-filling
- Polyhedral
- Wireframe
- Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring

Style

- Smooth shading
- Wireframe
- Dot surface

Properties...

Boundary... Orientation...

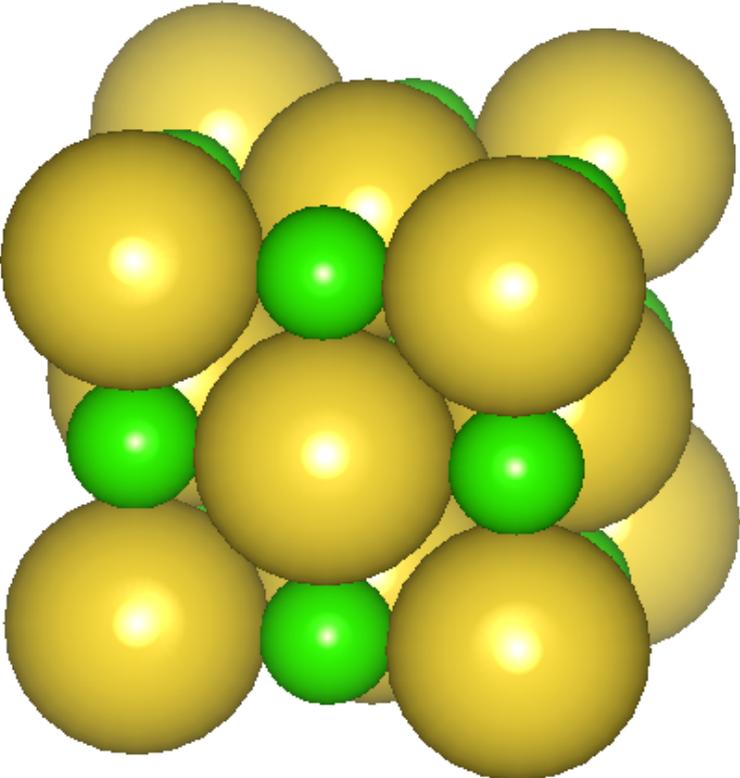
Manipulation

- Rotate Select
- Magnify Distance
- Translate Angle

Rotation modes

Drag

Free rotation



NaCl-CsCl.vesta NaCl.cif

27 atoms, 0 bonds, 0 polyhedra; CPU time = 0 ms

Output Comment

The image shows a space-filling model of a NaCl crystal structure. The model consists of 27 atoms: 18 yellow spheres representing Chlorine (Cl) atoms and 9 green spheres representing Sodium (Na) atoms. The atoms are arranged in a cubic lattice. The model is displayed in a 3D view with smooth shading. The interface includes a menu bar (File, Edit, View, Objects, Utilities, Help), a toolbar with navigation and manipulation tools, and a left sidebar with various options for showing and styling the model. The status bar at the bottom indicates '27 atoms, 0 bonds, 0 polyhedra; CPU time = 0 ms'.

Polyhedral view (化学結合を定義する必要)

NaCl.cif - VESTA

File Edit View Objects Utilities Help

a b c a* b* c* Step (deg.): 45.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Structural model

- Show model
- Show dot surface
- Style
 - Ball-and-stick
 - Space-filling
 - Polyhedral
 - Wireframe
 - Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring
- Style
 - Smooth shading
 - Wireframe
 - Dot surface

Properties...

Boundary... Orientation...

Manipulation

- Rotate Select
- Magnify Distance
- Translate Angle

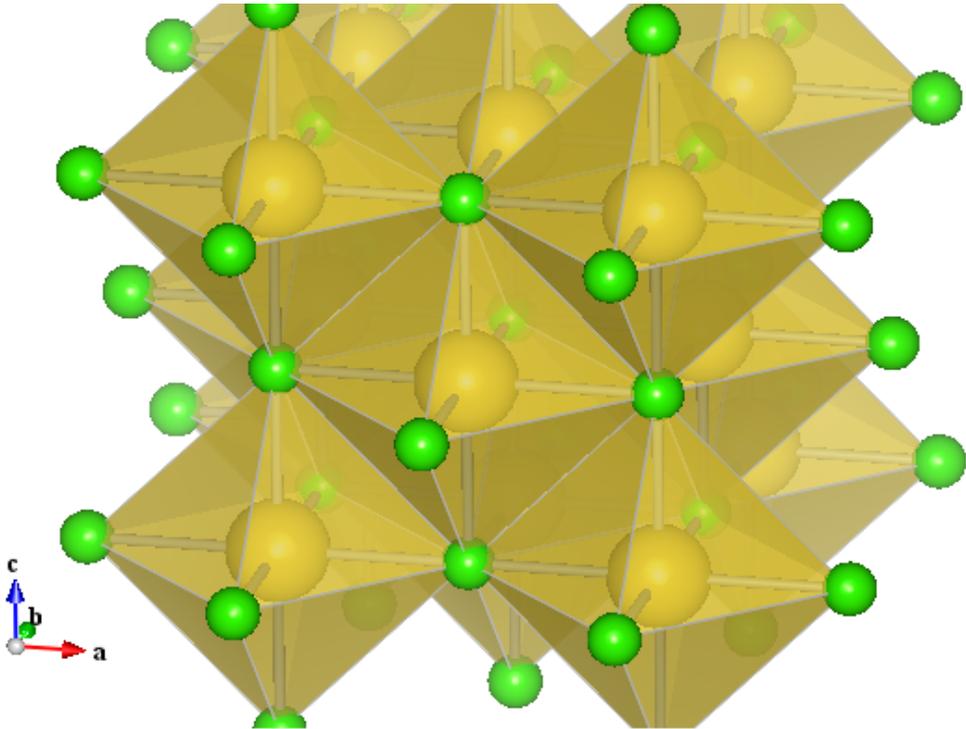
Rotation modes

Drag

Free rotation

NaCl-CsCl.vesta NaCl.cif

Na⁺を中心に、3Å以内のClが作る多面体を表示



57 atoms, 84 bonds, 14 polyhedra; CPU time = 0 ms

Output Comment

Wire frame view (化学結合を定義した場合)

NaCl.cif - VESTA

File Edit View Objects Utilities Help

a b c a* b* c* Step (deg.): 45.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Structural model

- Show model
- Show dot surface
- Style
 - Ball-and-stick
 - Space-filling
 - Polyhedral
 - Wireframe
 - Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring
- Style
 - Smooth shading
 - Wireframe
 - Dot surface

Properties...

Boundary... Orientation...

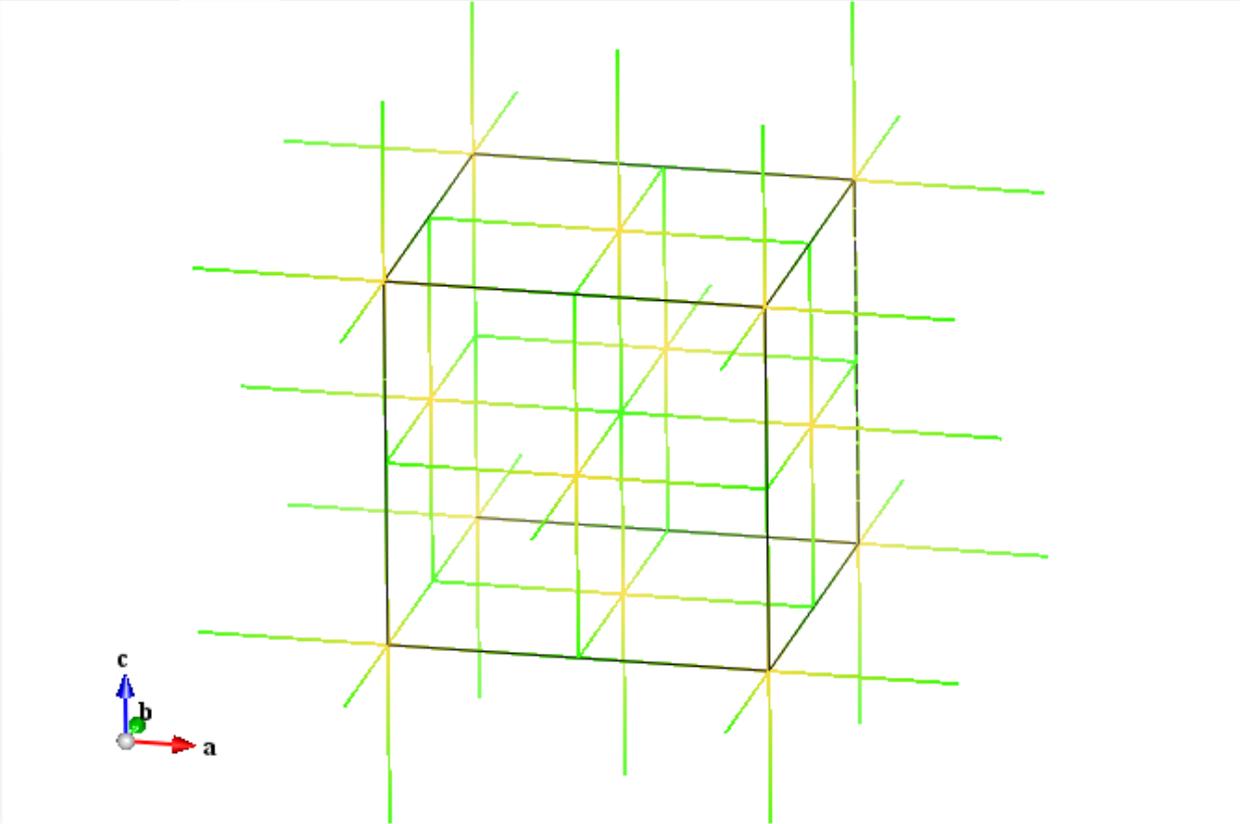
Manipulation

- Rotate Select
- Magnify Distance
- Translate Angle

Rotation modes

Drag

Free rotation



NaCl-CsCl.vesta NaCl.cif

57 atoms, 84 bonds, 14 polyhedra; CPU time = 0 ms

Output Comment

Stick view (化学結合を定義した場合)

NaCl.cif - VESTA

File Edit View Objects Utilities Help

a b c a* b* c* Step (deg.): 45.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Structural model

- Show model
- Show dot surface
- Ball-and-stick
- Space-filling
- Polyhedral
- Wireframe
- Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring

Style

- Smooth shading
- Wireframe
- Dot surface

Properties...

Boundary... Orientation...

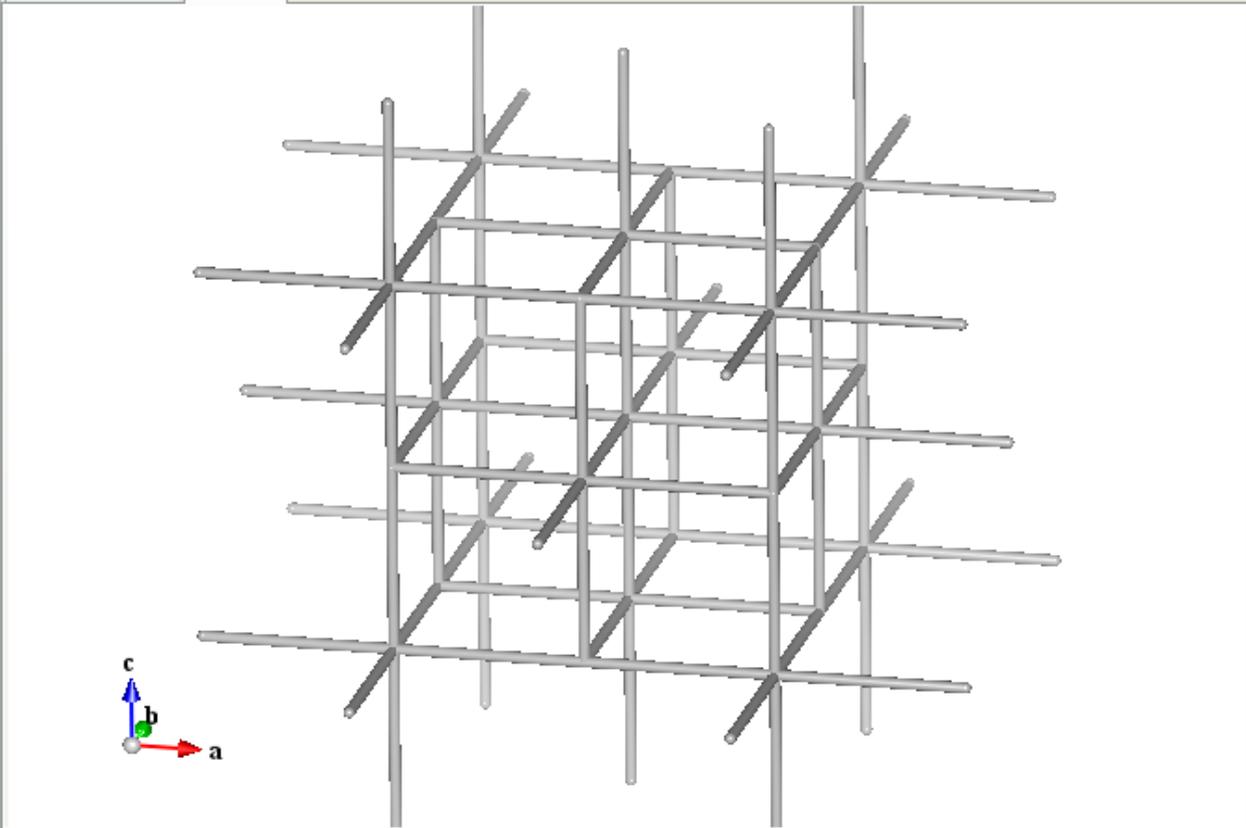
Manipulation

- Rotate
- Select
- Magnify
- Distance
- Translate
- Angle

Rotation modes

Drag

Free rotation



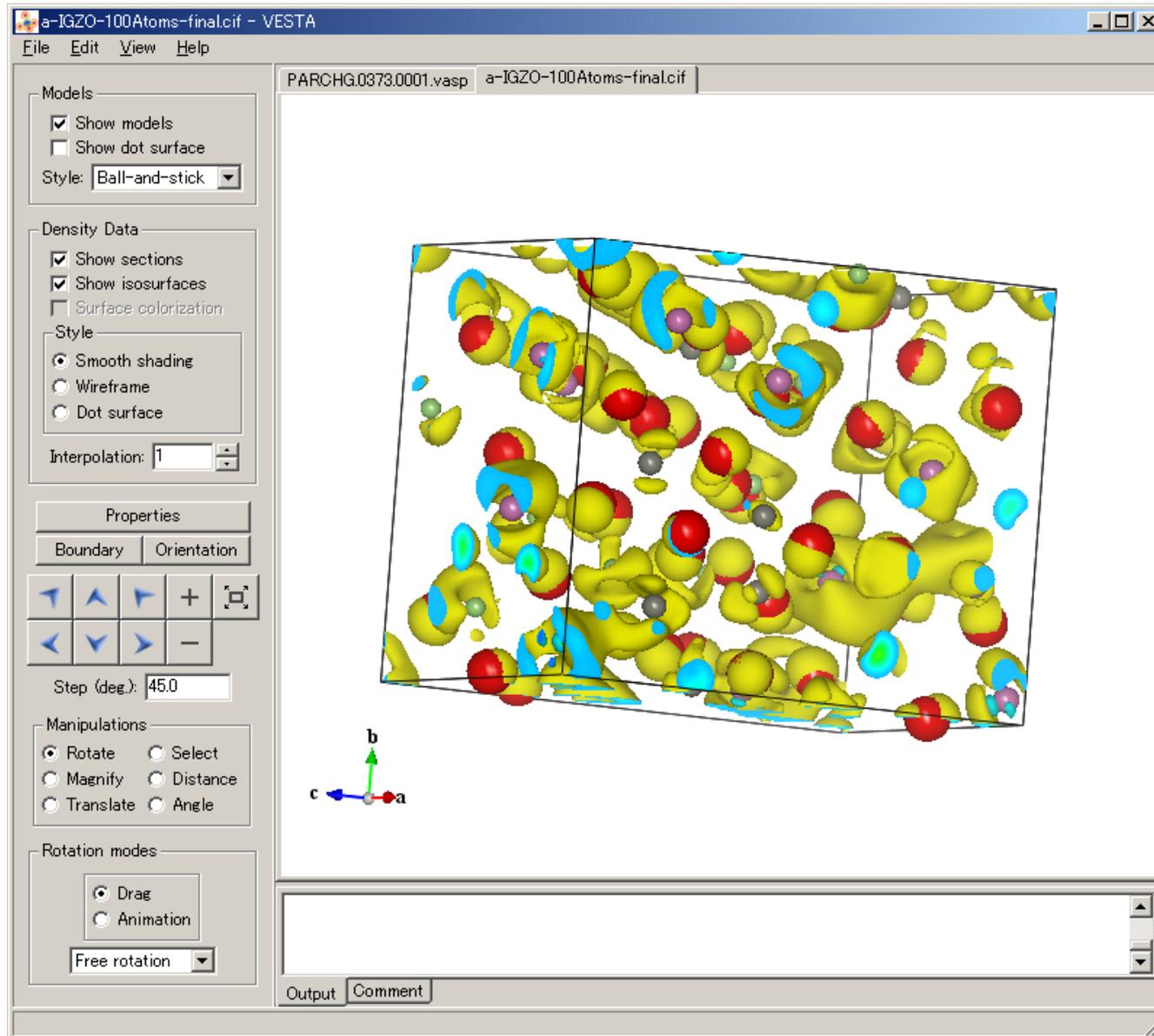
The main window displays a 3D stick model of the NaCl crystal structure. The atoms are represented by grey spheres, and the bonds are shown as grey sticks. The structure is a cubic lattice. A coordinate system is shown in the bottom left corner with axes labeled a (red), b (green), and c (blue). The model is viewed from a perspective that shows the depth of the lattice.

NaCl-CsCl.vesta NaCl.cif

57 atoms, 84 bonds, 14 polyhedra; CPU time = 0 ms

Output Comment

電子密度、波動関数などを重ねる



イオン間距離: Manipulation => Distance

NaCl.cif - VESTA

File Edit View Objects Utilities Help

a b c a* b* c* Step (deg.): 45.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Structural model

- Show model
- Show dot surface
- Ball-and-stick
- Space-filling
- Polyhedral
- Wireframe
- Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring

Style

- Smooth shading
- Wireframe
- Dot surface

Properties...

Boundary... Orientation...

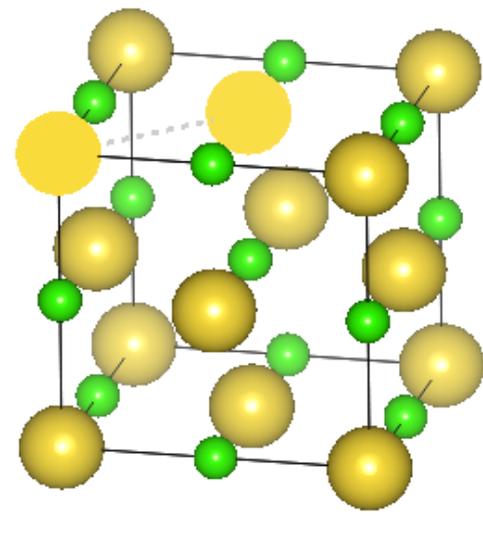
Manipulation

- Rotate
- Select
- Magnify
- Distance
- Translate
- Angle

Rotation modes

Drag

Free rotation



NaCl-CsCl.vesta NaCl.cif

57 atoms, 84 bonds, 14 polyhedra; CPU time = 0 ms

27 atoms, 0 bonds, 0 polyhedra; CPU time = 0 ms

I(Na1-Na1) = 3.97394(0) Angstrom

1	Na1	Na	0.50000	0.50000	1.00000	(0, 0, 1)+ x+1/2, y+1/2, z
1	Na1	Na	0.00000	0.00000	1.00000	(0, 0, 1)+ x, y, z

Output Comment

I(Na1-Na1) = 3.97394(0) Angstrom

結合角度: Manipulation => Angle

NaCl.cif - VESTA

File Edit View Objects Utilities Help

a b c a* b* c* Step (deg.): 45.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Structural model

- Show model
- Show dot surface
- Ball-and-stick
- Space-filling
- Polyhedral
- Wireframe
- Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring
- Style
 - Smooth shading
 - Wireframe
 - Dot surface

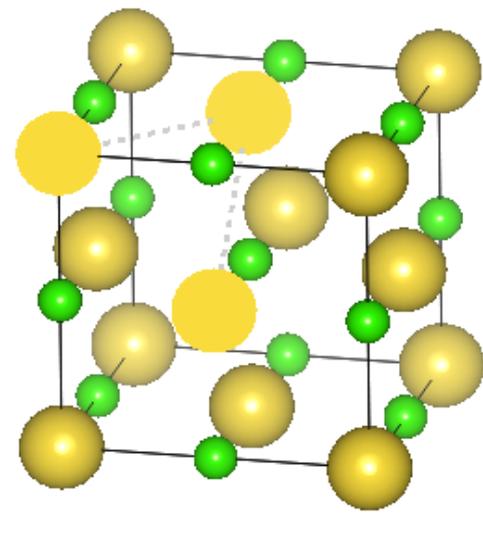
Properties... Boundary... Orientation...

Manipulation

- Rotate Select
- Magnify Distance
- Translate Angle

Rotation modes

Drag Free rotation



NaCl-CsCl.vesta NaCl.cif

$l(\text{Na1-Na1}) = 3.97394(0) \text{ Angstrom}$

1	Na1	Na	0.50000	0.50000	1.00000	(0, 0, 1)+ x+1/2, y+1/2, z
1	Na1	Na	0.00000	0.00000	1.00000	(0, 0, 1)+ x, y, z

$\phi(\text{Na1-Na1-Na1}) = 60.0000(0) \text{ deg.}$

1	Na1	Na	0.00000	0.00000	1.00000	(0, 0, 1)+ x, y, z
1	Na1	Na	0.50000	0.50000	1.00000	(0, 0, 1)+ x+1/2, y+1/2, z
1	Na1	Na	0.50000	0.00000	0.50000	(0, 0, 0)+ x+1/2, y, z+1/2

Output Comment

$\phi(\text{Na1-Na1-Na1}) = 60.0000(0) \text{ deg.}$

原子半径？ イオン半径？

Properties => Atomsタブ

Radii type: Atomic (原子半径)

Ionic (イオン半径)

Properties - (NaCl.cif)

General Atoms Bonds Polyhedra Isosurfaces Sections

Material

Specular (%): 100
Shininess (%): 100

Resolution

Stacks: 16
Slices: 24

Radius and color

Na Radius: 1.91
Color: 249

Atom style

Show as balls
Radii type: Atomic

Probability (%): 60
Show principal ellipsoids
Outline width: 2.0
Hide nonbonding atoms

Preview

OK Cancel Save as Default

Manipulation

Rotate Select
Magnify Distance
Translate Angle

Rotation modes

Drag
Free rotation

l(Na1-Na1) = 3.97394(0) Angstrom

1	Na1	Na	0.50000	0.50000	1.00000	(0, 0, 1)+ x+1/2, y+1/2, z
1	Na1	Na	0.00000	0.00000	1.00000	(0, 0, 1)+ x, y, z

Output Comment

Utilities Help

Step (deg.): 450
Step (px): 10
Step (%): 10

NaCl.cif

Na+
Cl-

l(Na1-Na1) = 3.97394(0) Angstrom

1	Na1	Na	0.50000	0.50000	1.00000	(0, 0, 1)+ x+1/2, y+1/2, z
1	Na1	Na	0.00000	0.00000	1.00000	(0, 0, 1)+ x, y, z

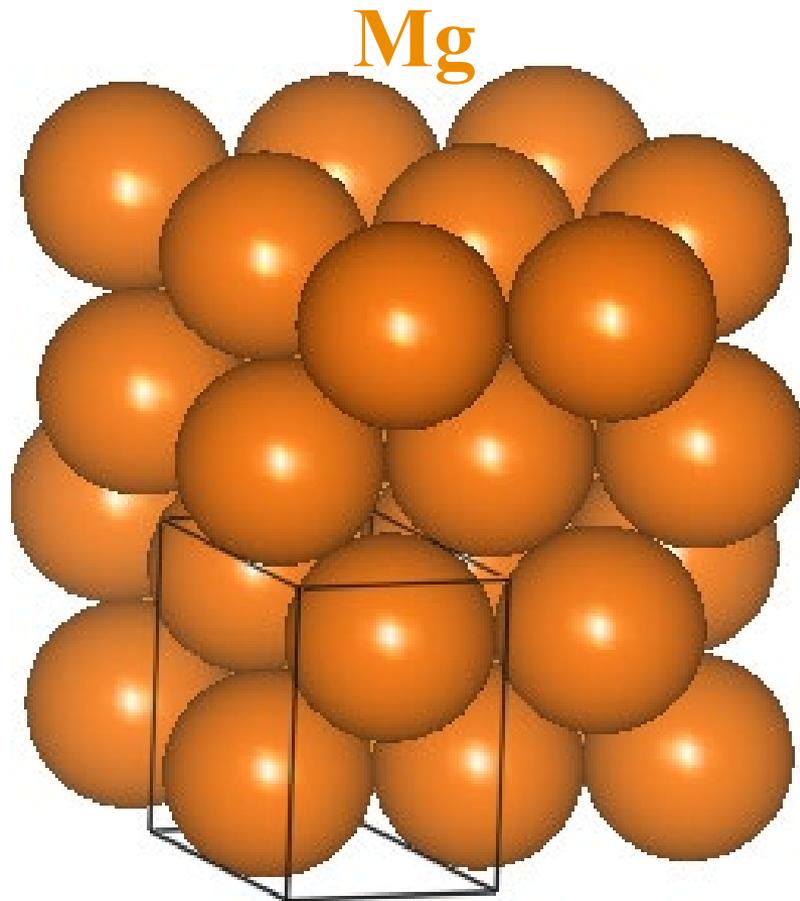
Output Comment

イオン半径は Na^+ が小さく、 Cl^- が大きい

金属と酸化物の結晶構造

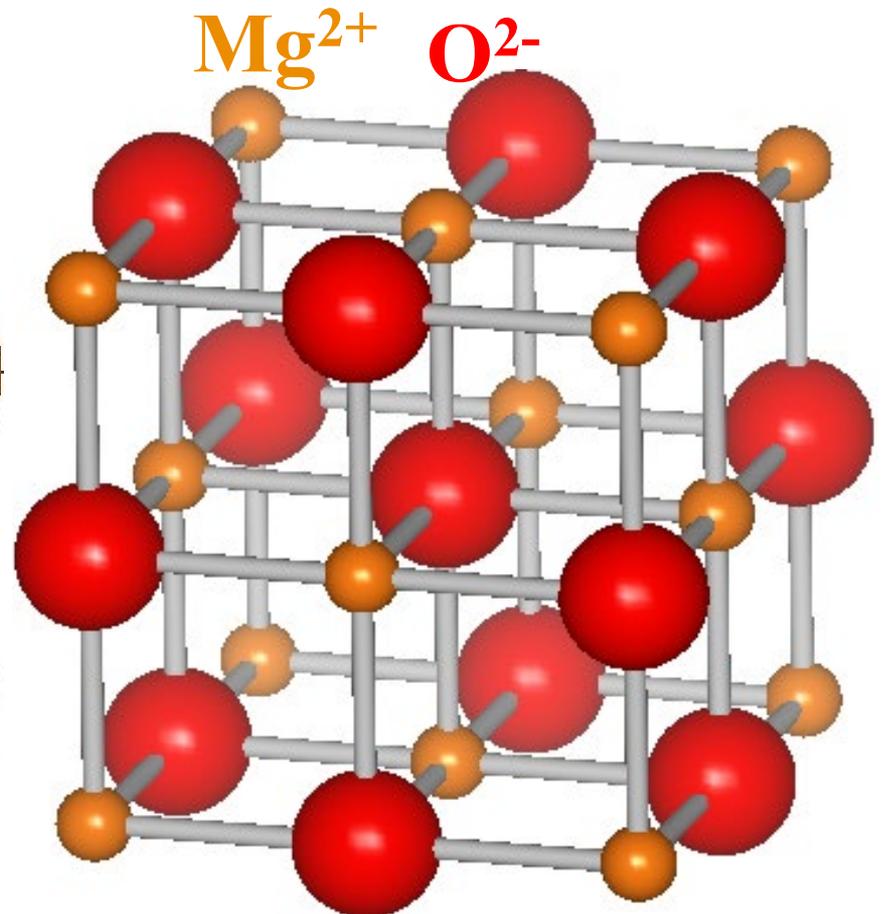
Mg

六方最密充填構造



MgO

NaCl型構造
(岩塩型構造)



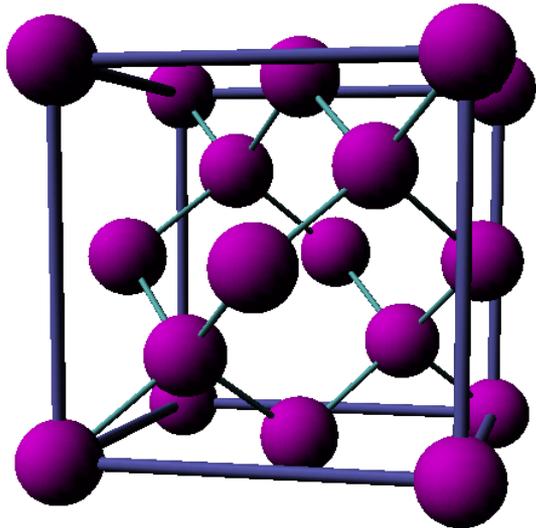
半導体の結晶構造

ダイヤモンド構造

Si

Ge

C(ダイヤモンド)



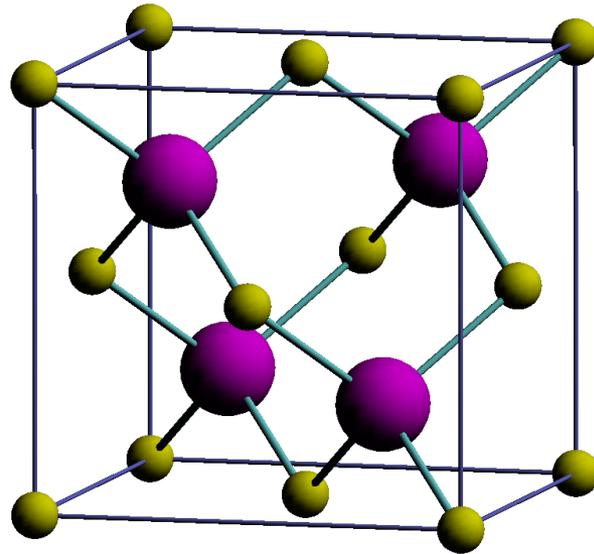
閃亜鉛鉱構造

GaAs

InP

(ZnSe)

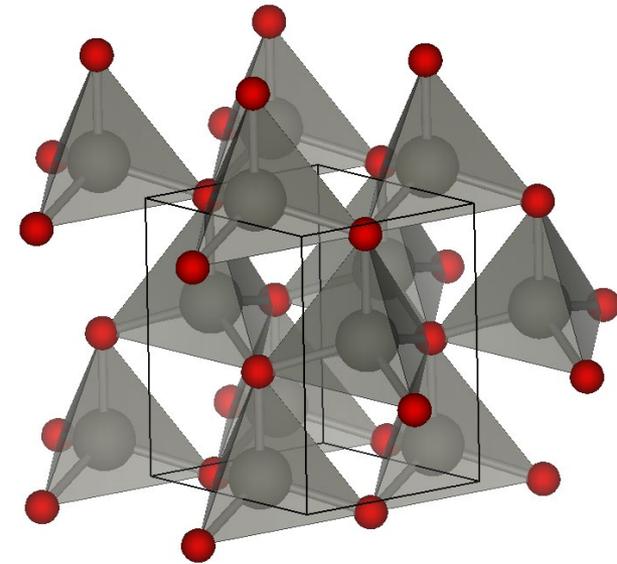
(GaN)



ウルツ鉱構造

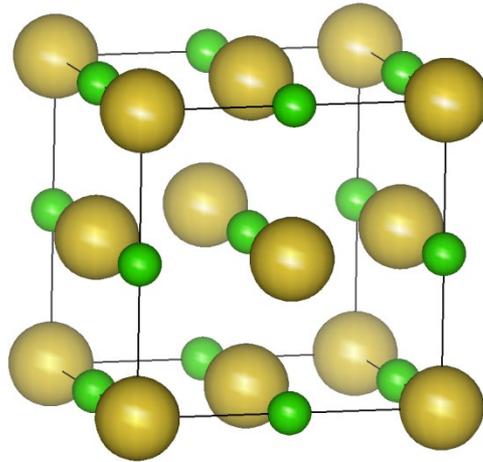
GaN

ZnO

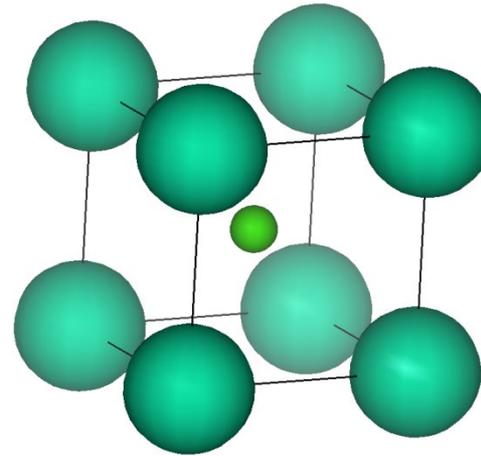


無機結晶の結晶構造

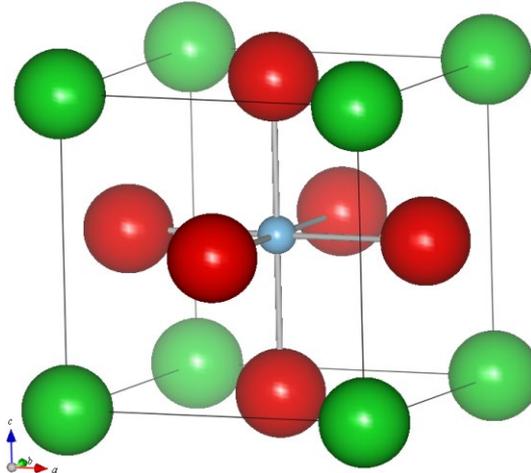
NaCl (塩)



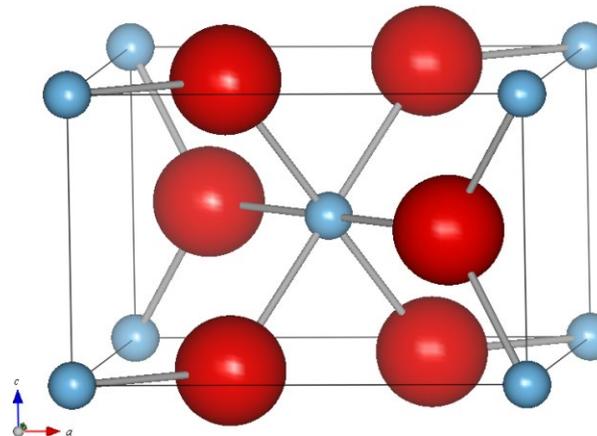
CsCl (塩)



BaTiO₃ (強誘電体)



SnO₂ (透明導電体)



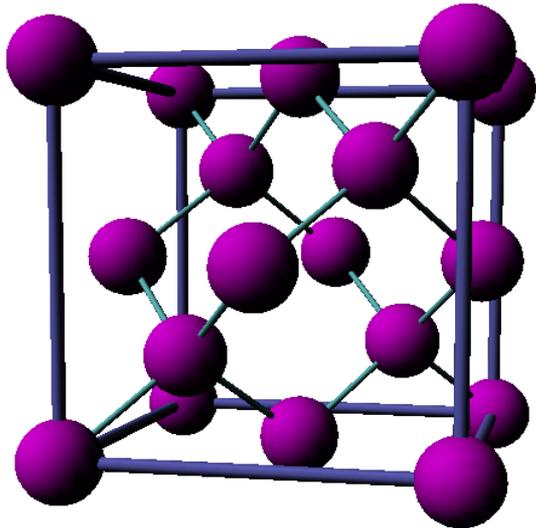
半導体の結晶構造

ダイヤモンド構造

Si

Ge

C(ダイヤモンド)



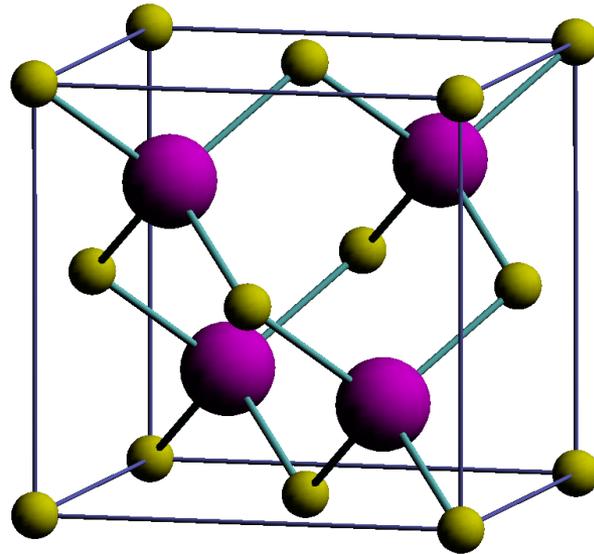
閃亜鉛鉱構造

GaAs

InP

(ZnSe)

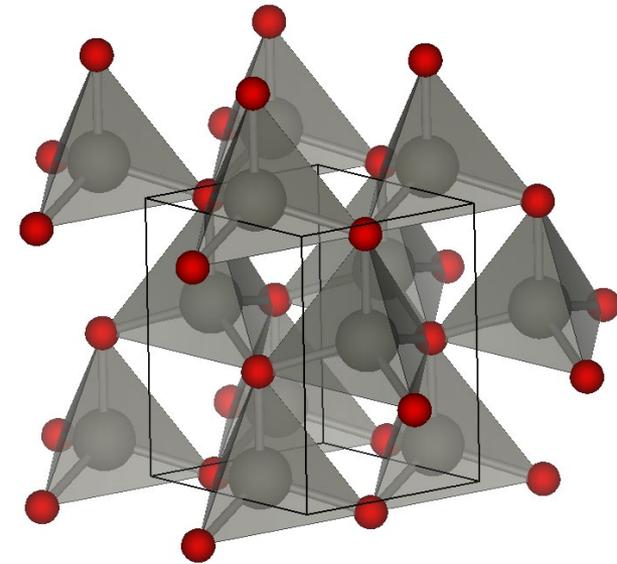
(GaN)



ウルツ鉱構造

GaN

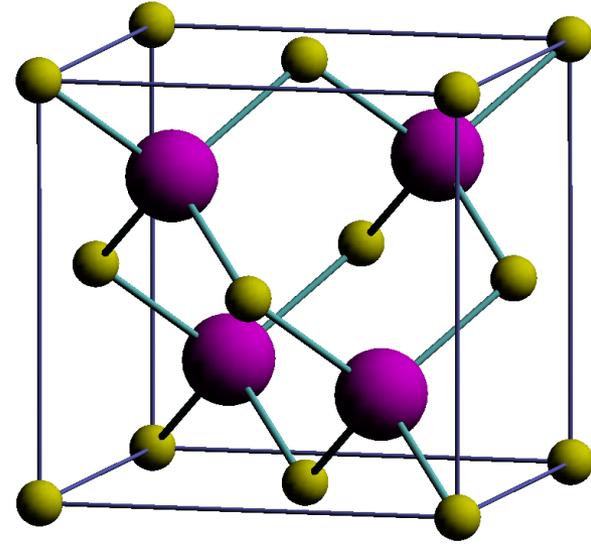
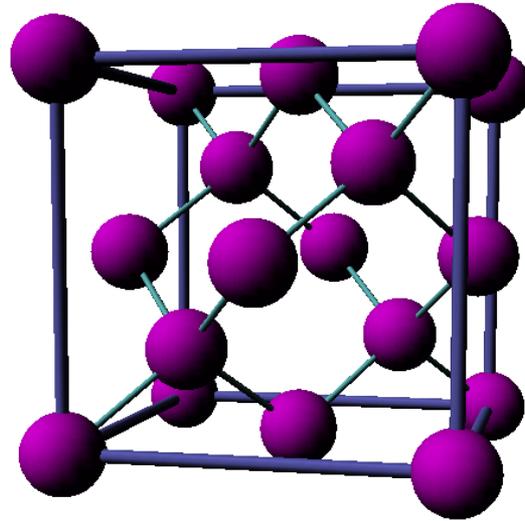
ZnO



酸化物半導体の結晶構造

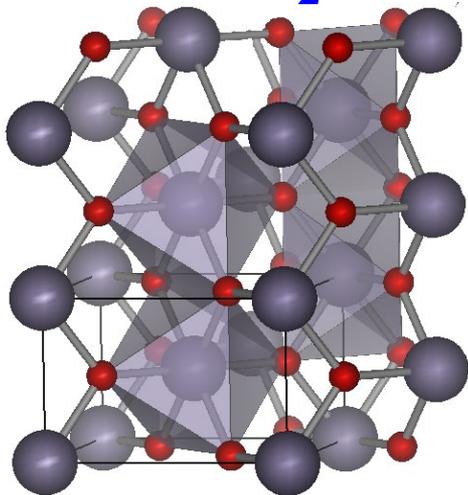
共有結合性半導体

Si, C, Ge
GaAs, InP

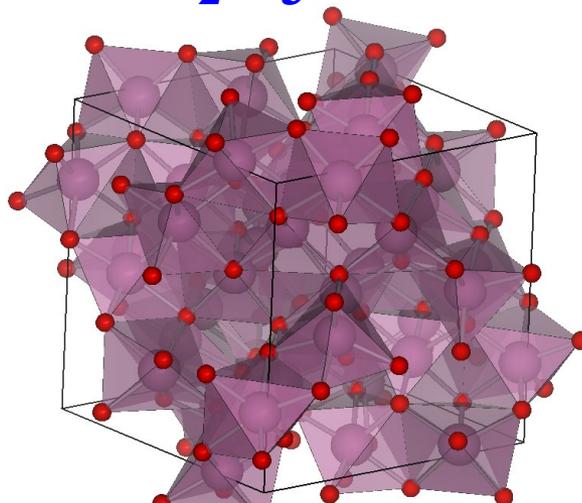


酸化物半導体

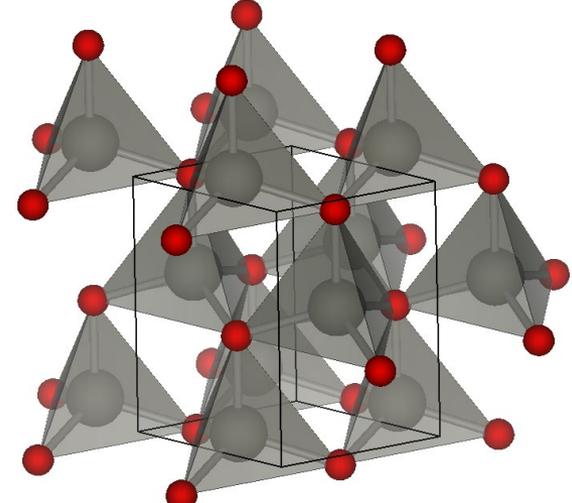
SnO_2



In_2O_3

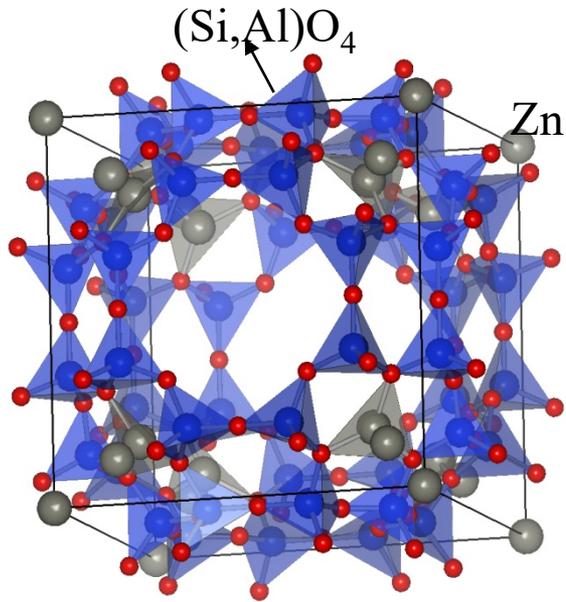


ZnO

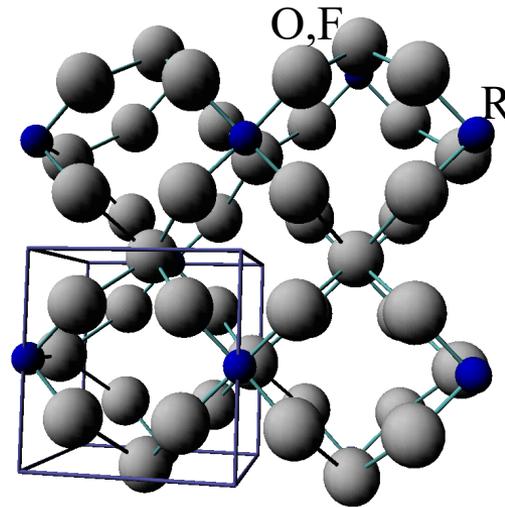


ナノ構造を持つ無機結晶

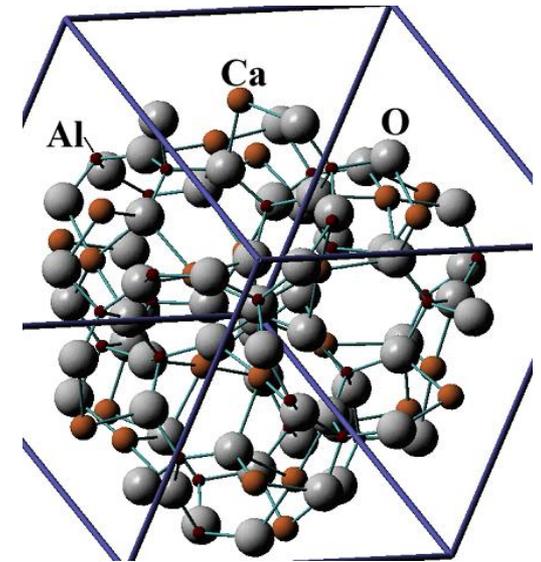
ゼオライト



WO_3

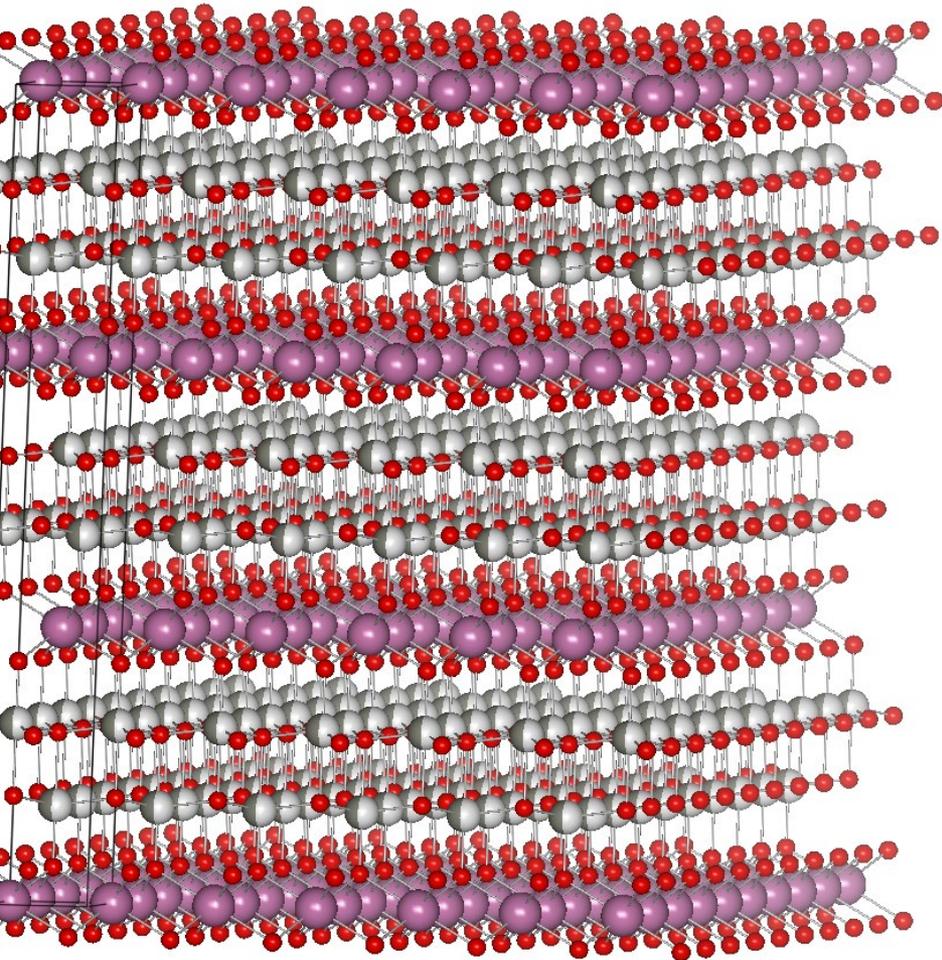


C12A7

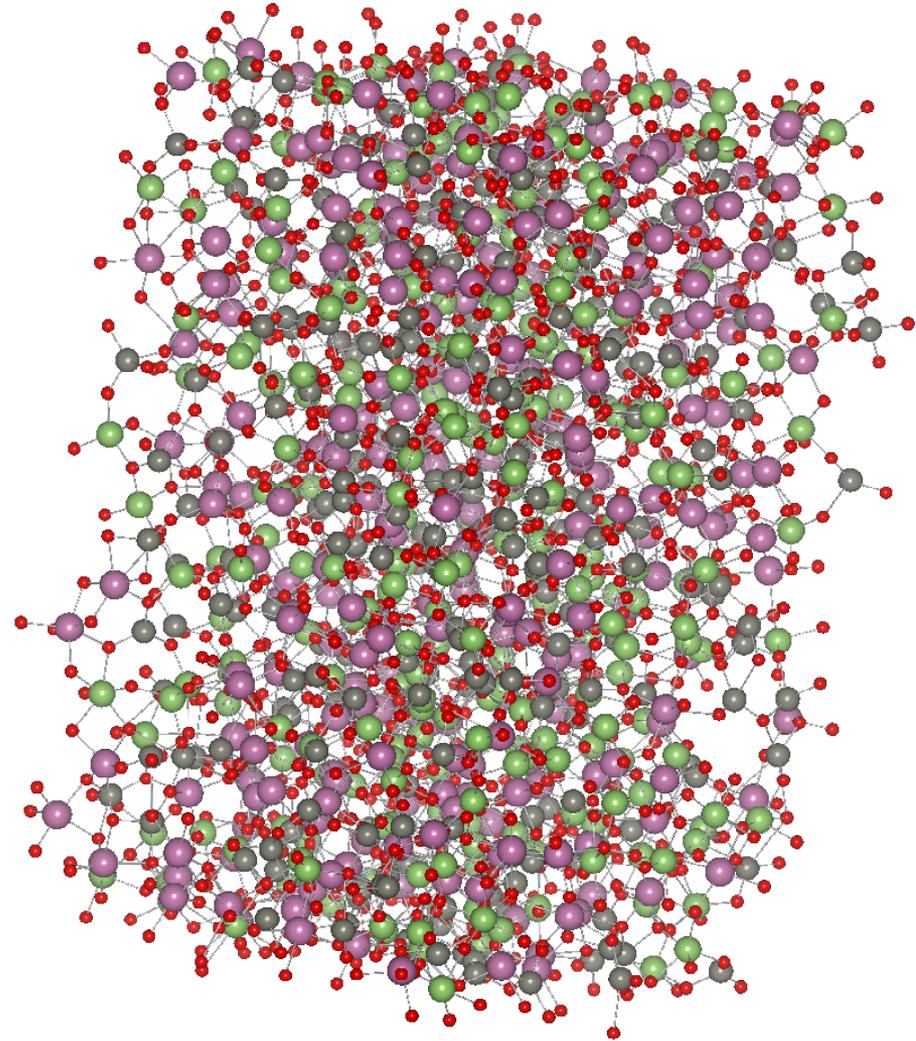


結晶とアモルファス

結晶 InGaZnO_4 (IGZO)



アモルファス InGaZnO_4



結晶化学の基礎の基本

原子、イオンは互いに接触して
安定な構造を作る

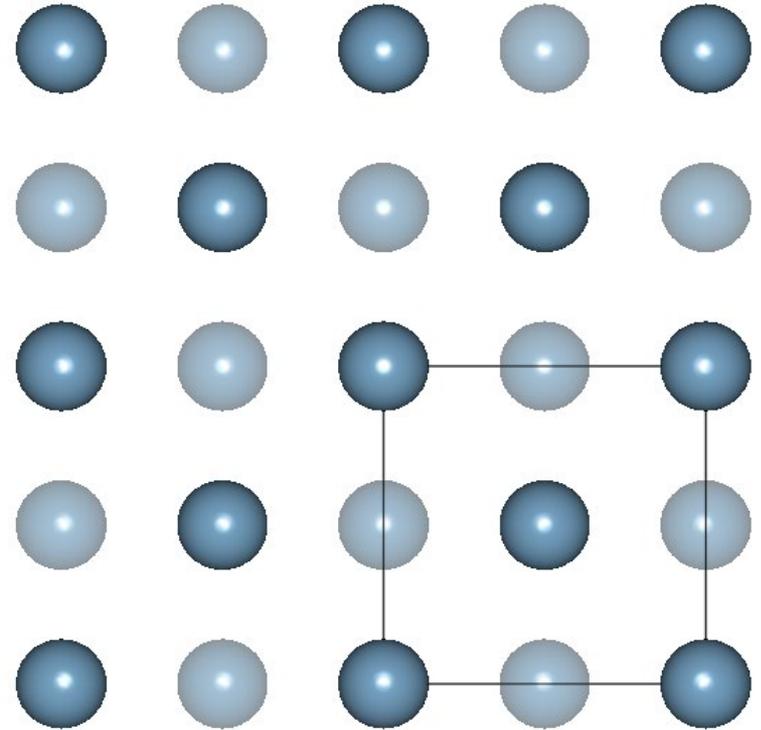
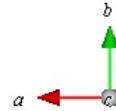
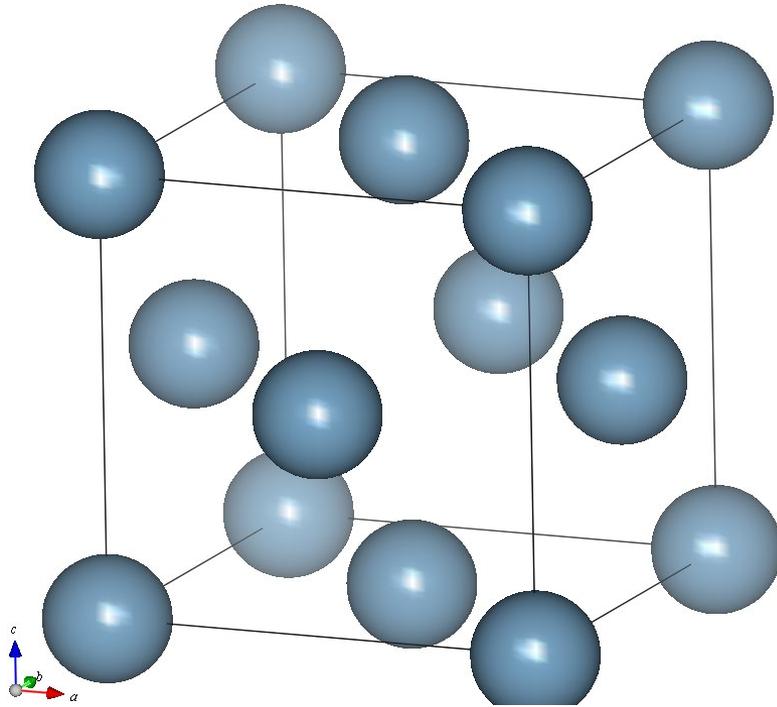
接触していないと、どこかに偏って
他の原子・イオンに接触することで安定化する

=> 歪んだ構造
不規則構造

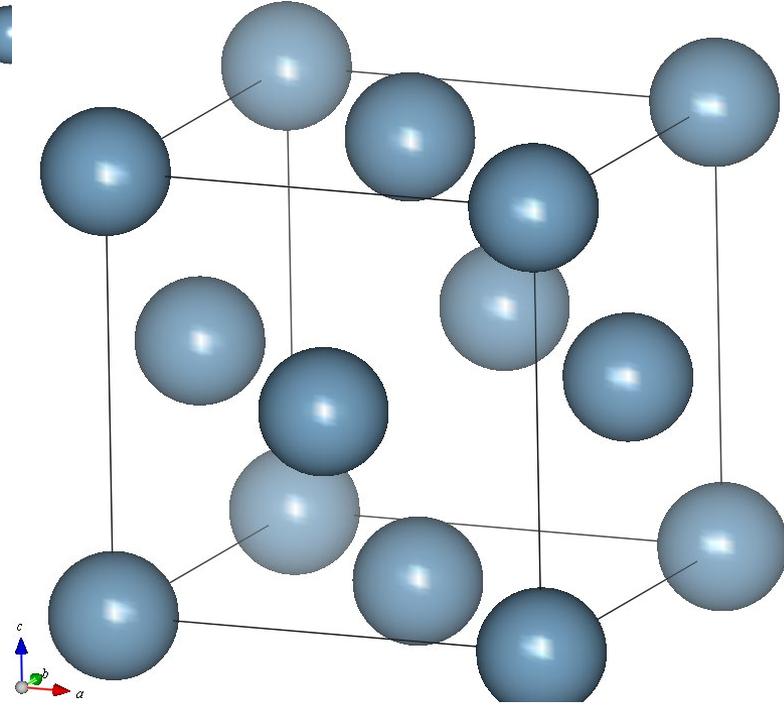
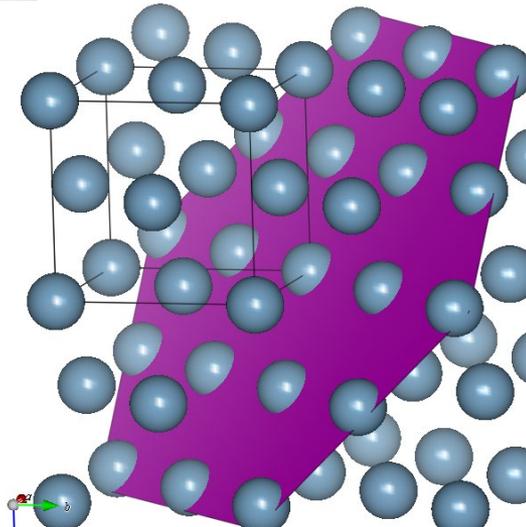
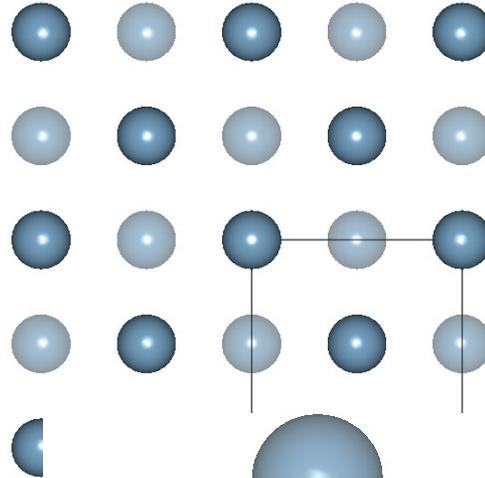
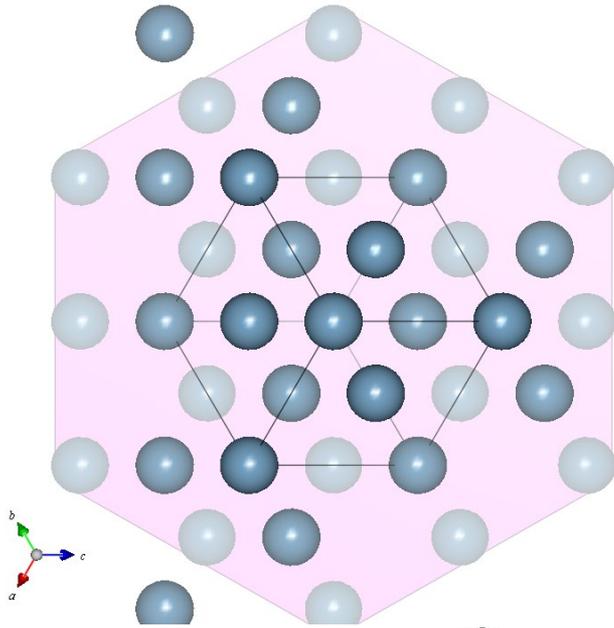
立方最密構造 (CCP): Al, Cu, Pd, Ag, Pt, Au

Cubic closed packing

面心立方構造 (Face centered cubic: FCC)



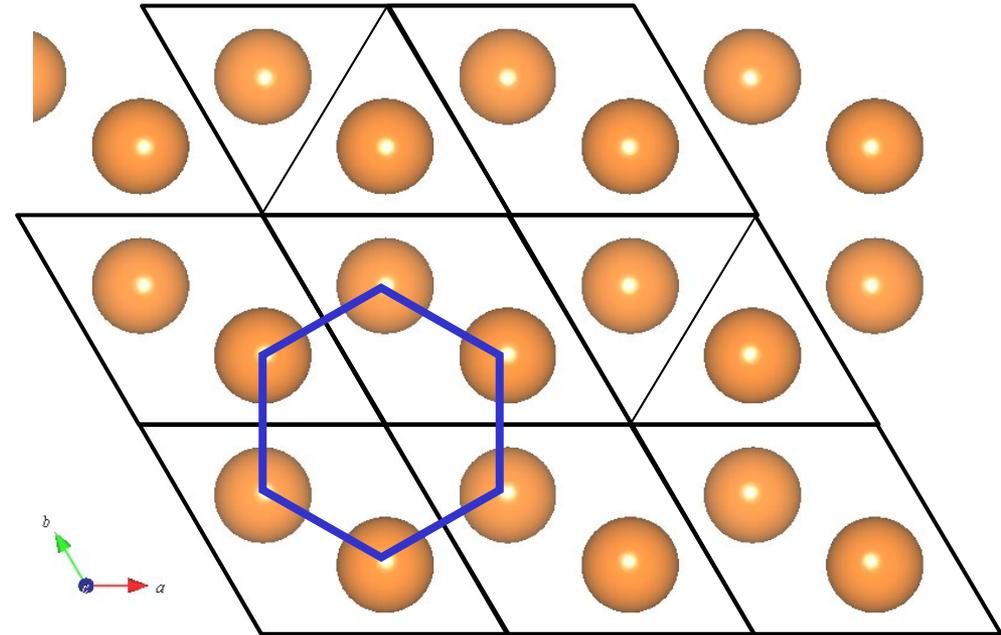
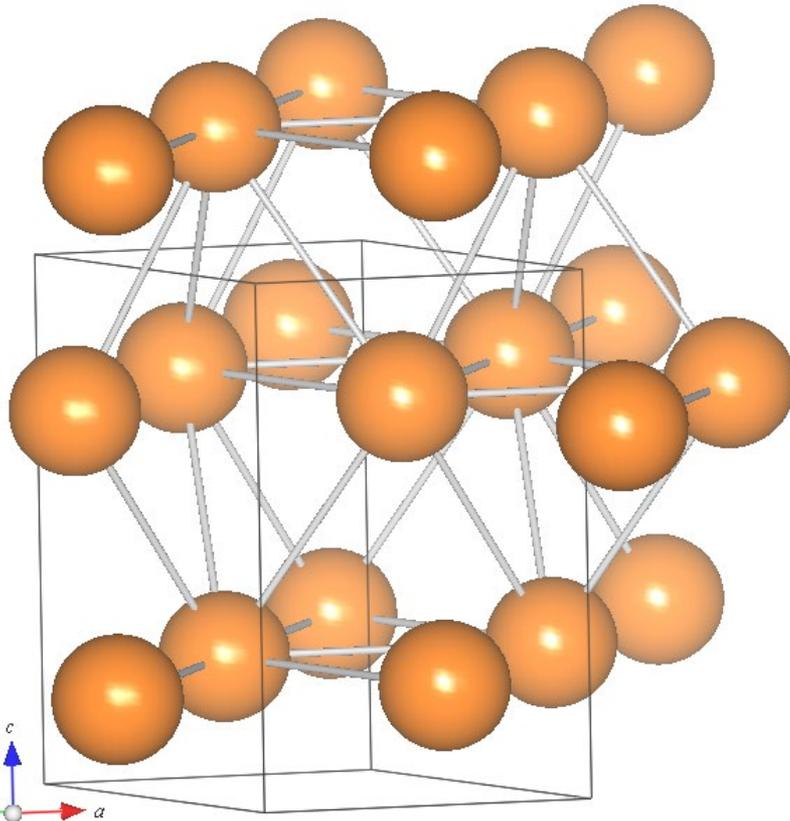
Al (FCC)



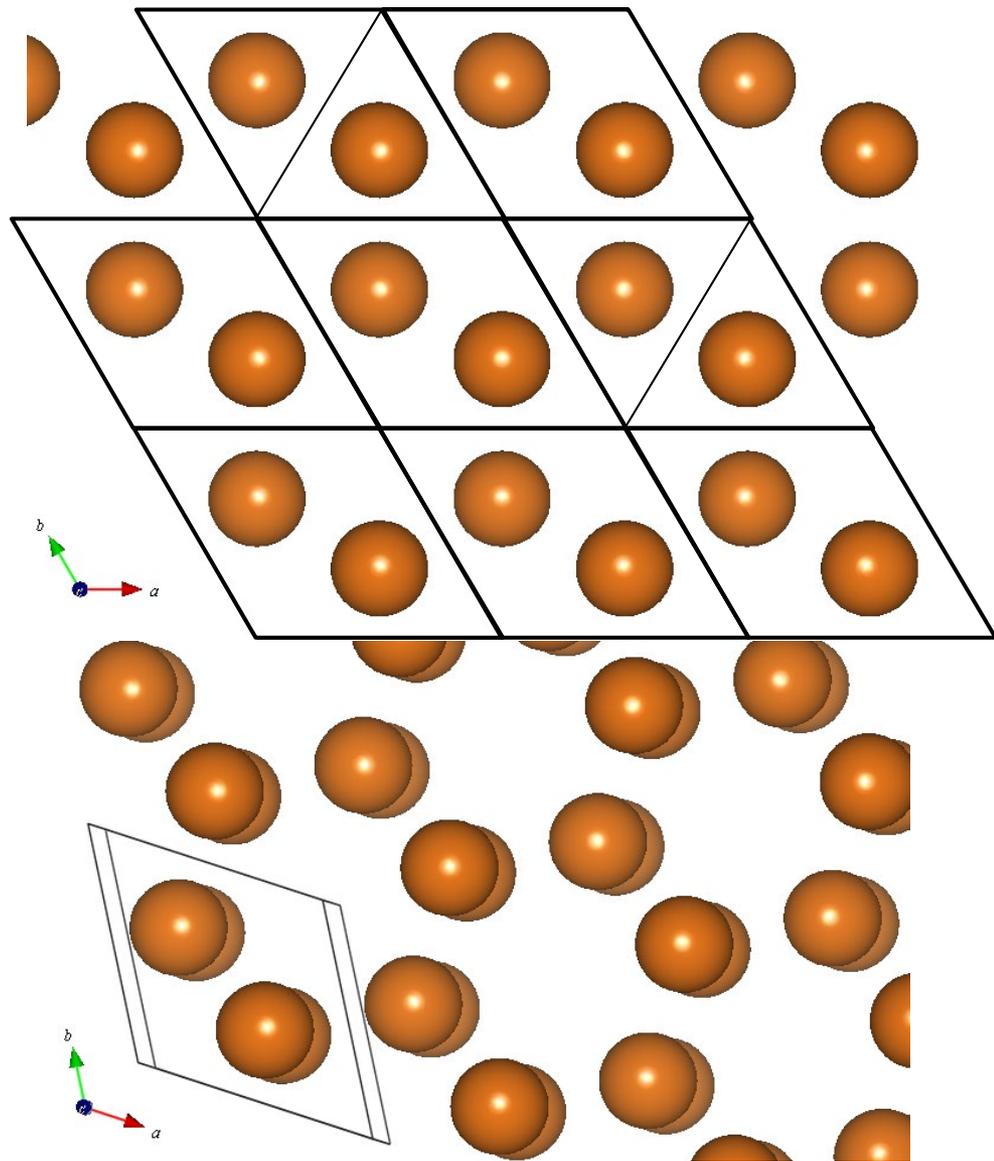
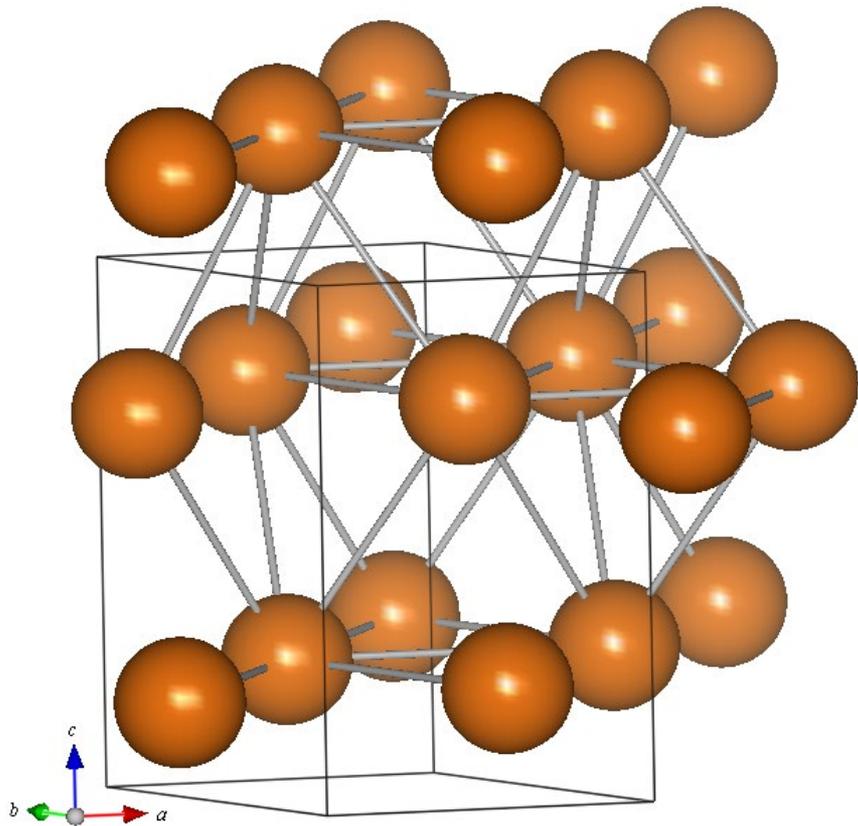
六方最密構造 (HCP): Mg, Co, Zn, Y, Zr, Cd

Hexagonal closed packing: HCP

実際には最密パッキングにならないので、
六方稠密構造と呼ぶ場合もある

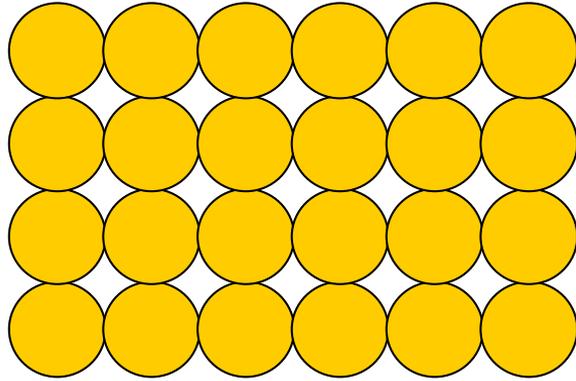


Mg(HCP)

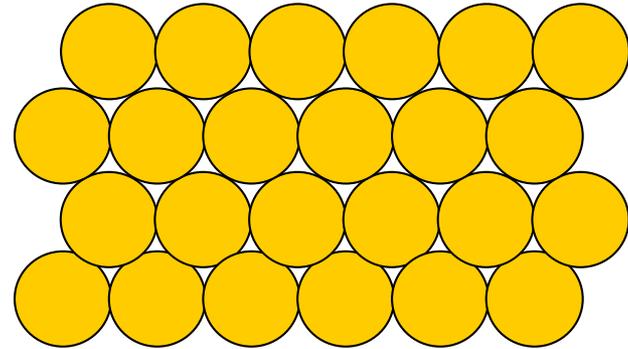


剛体球原子のパッキング

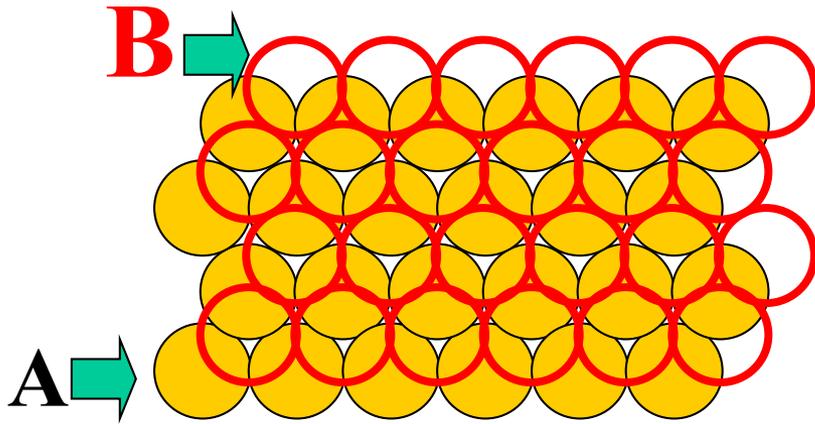
正方パッキング: 最密ではない



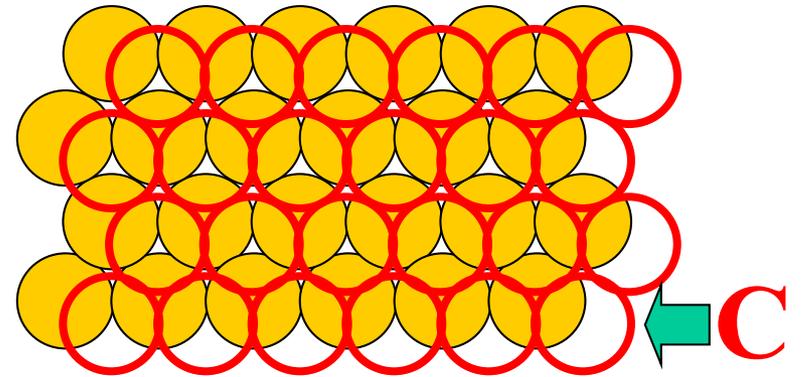
六方パッキング: 2次元最密充填



二段目の最密パッキングの仕方は2種類ある

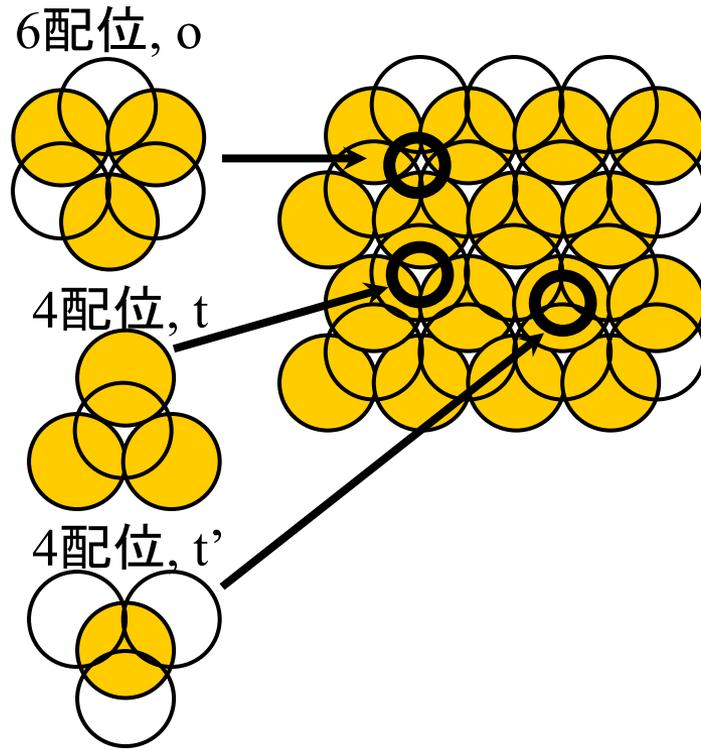


AB積層構造



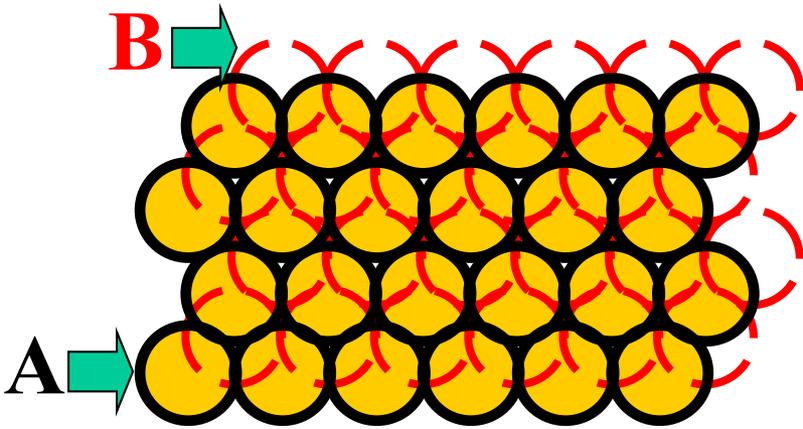
AC積層構造

最密充填構造における隙間の構造

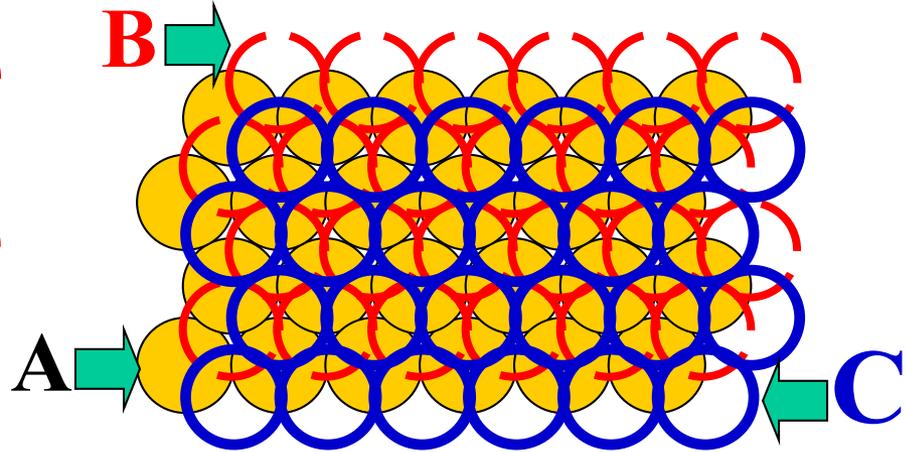


剛体球原子の3次元積層

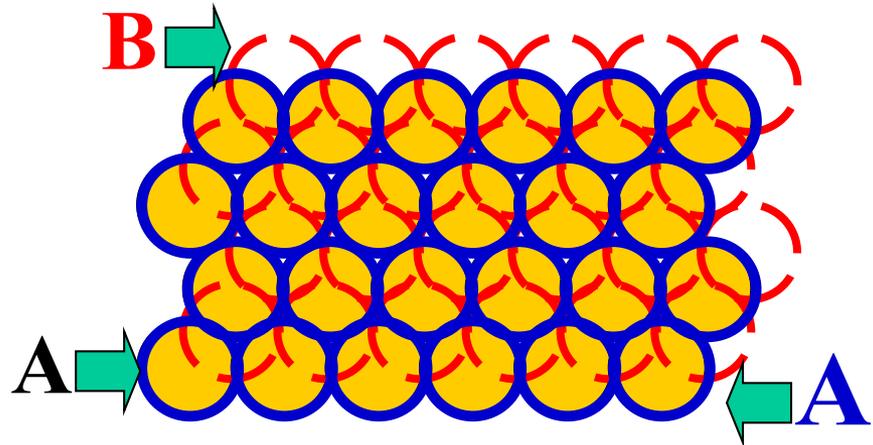
AB積層構造



ABC積層構造: ABCABC...
立方最密構造

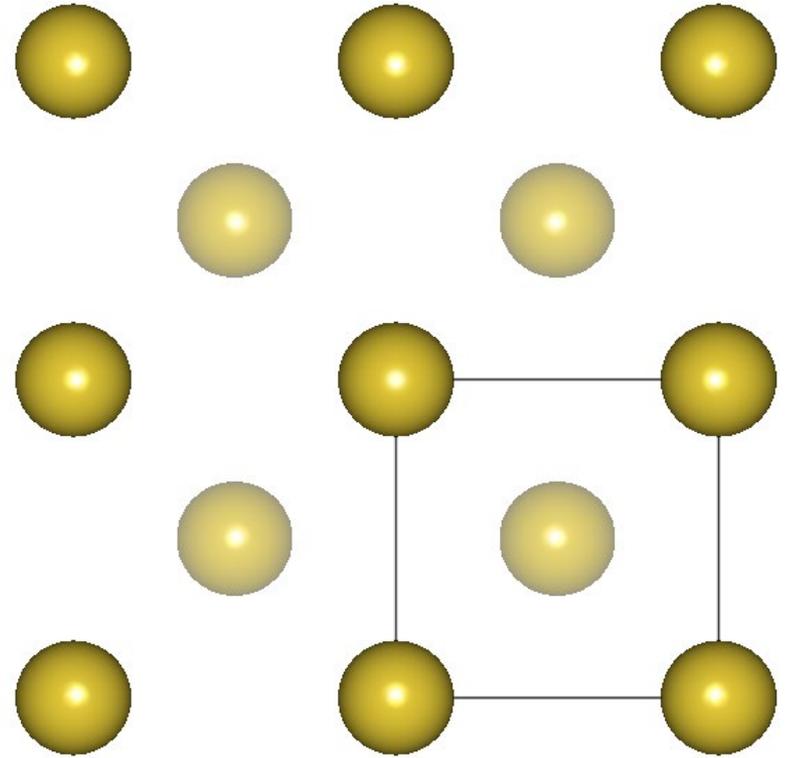
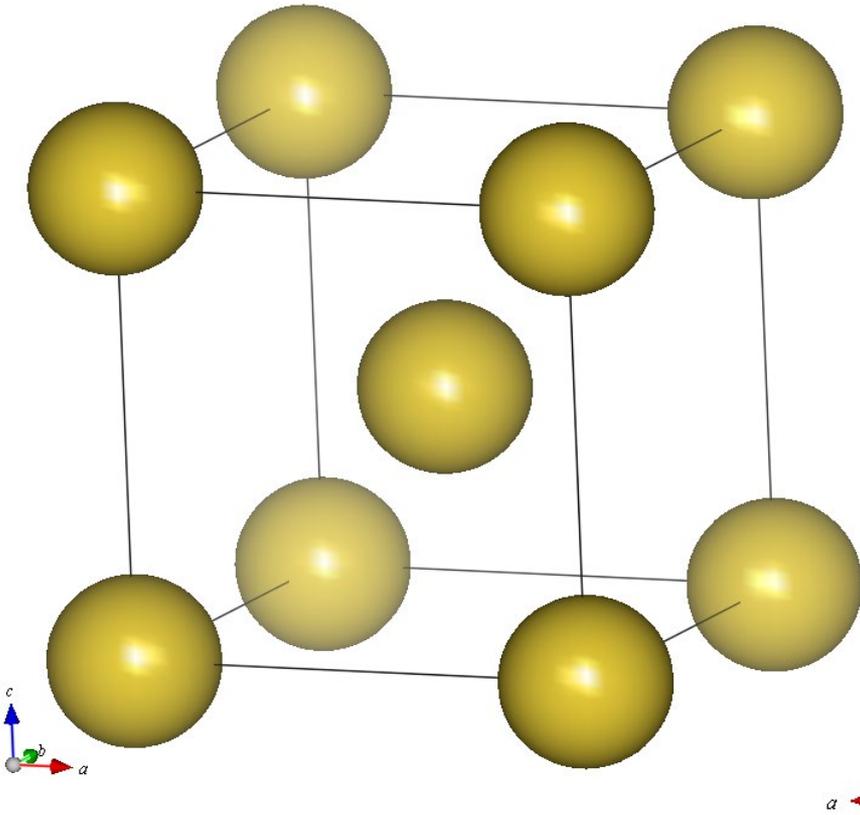


ABA積層構造: ABAB...
六方最密構造



体心立方構造 (BCC): Na, K, Rb, Cr, Fe, Nb

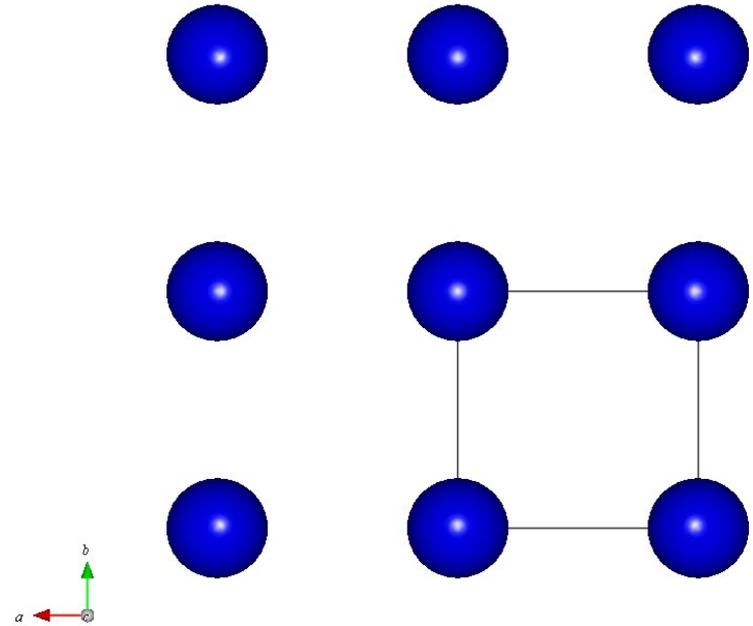
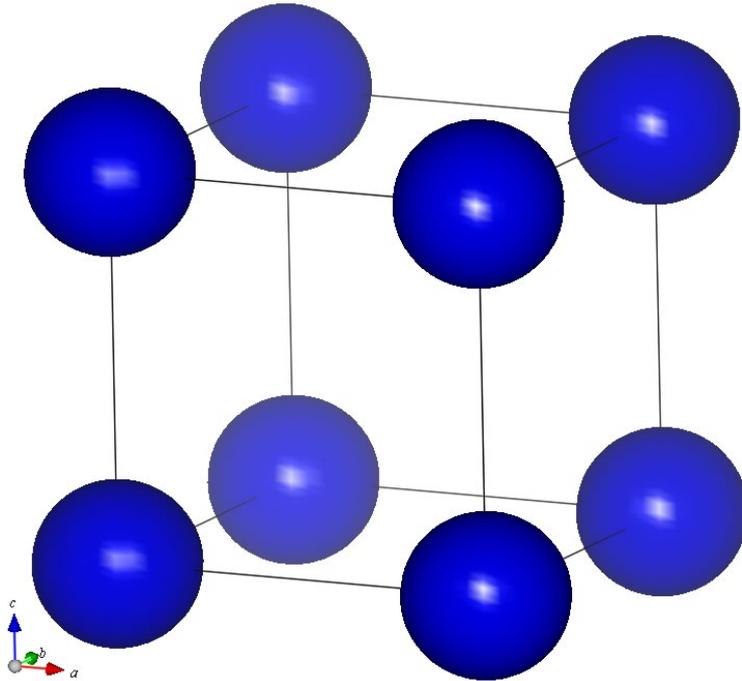
Body centered cubic: BCC



最密充填構造ではない ⇒ 密度が低い

単純立方構造 (SC): P₀

Simple cubic: SC



単純な構造ではもっとも密度が低い
金属では珍しい

イオン性結晶の構造の理解の仕方

原子、イオンは互いに接触して
安定な構造を作る

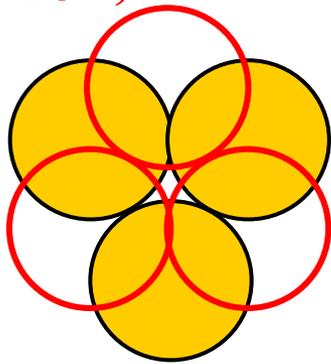
酸化物: 陽イオンと陰イオンから構成

イオン半径(陽イオン) \ll イオン半径(陰イオン)

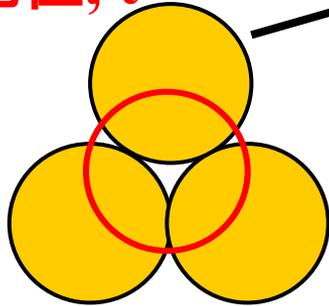
1. 陰イオンが接して安定な構造を考える
2. 陽イオンが陰イオンに接して安定な構造を考える
3. 静電エネルギー的に安定な構造を考える

どこに隙間があるか？

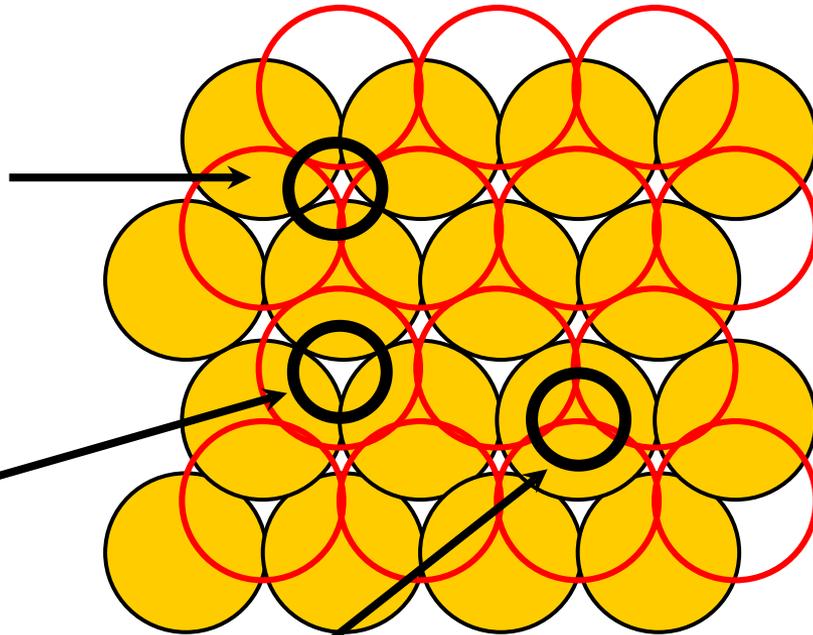
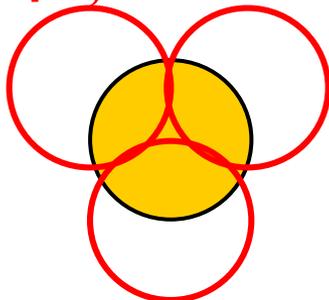
6配位, o



4配位, t

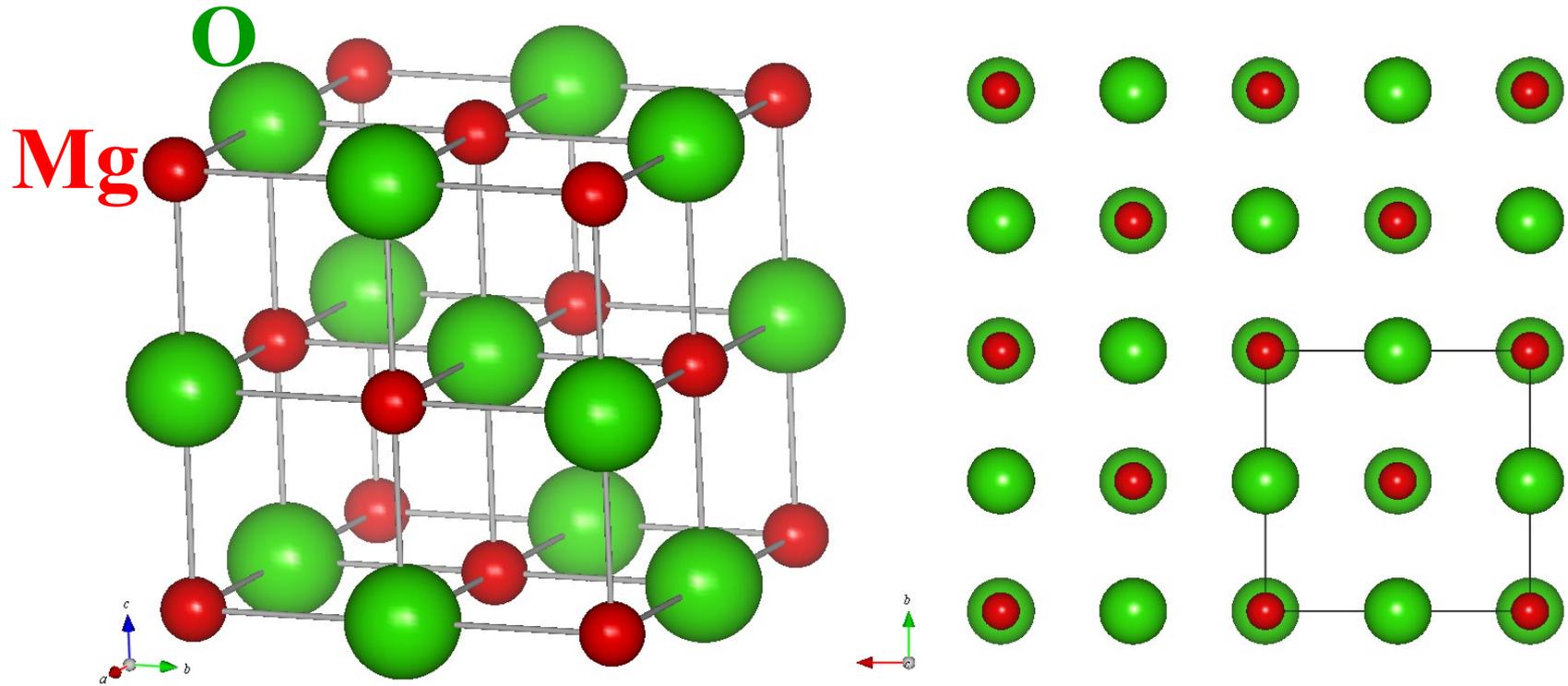


4配位, t'



陽イオンは 4配位、6配位 を
よくとりそうだ

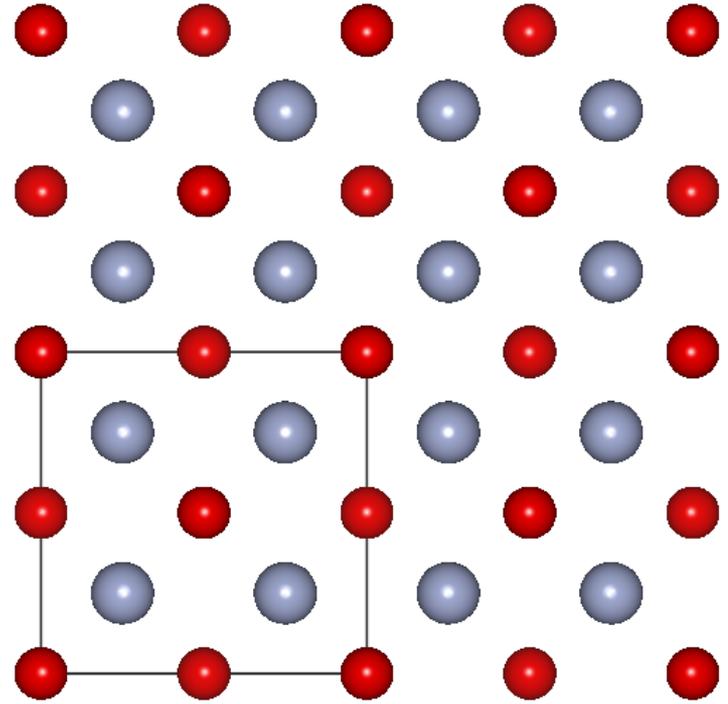
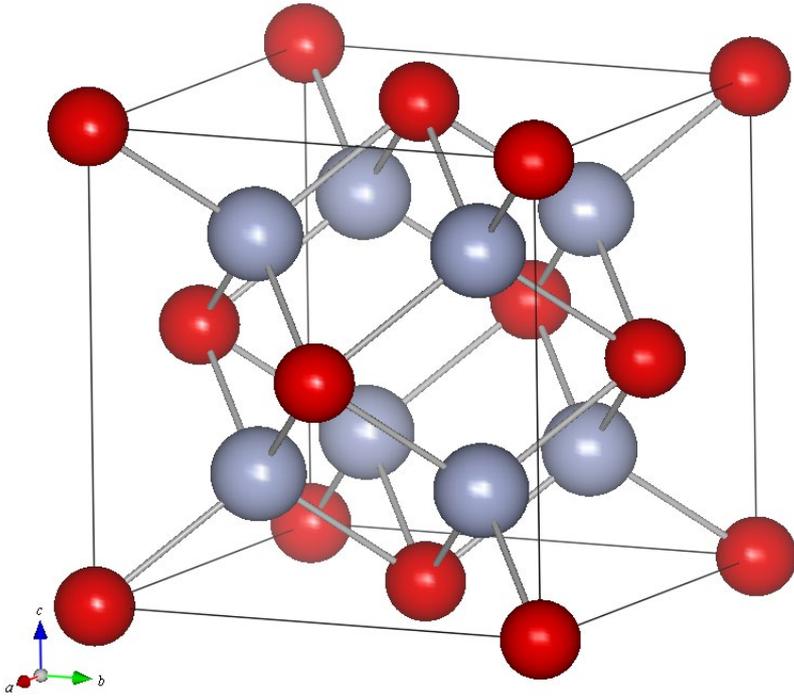
岩塩型構造: MgO, BaO, FeO, NiO, LiF



MgとOの立方最密格子が $(1/2, 0, 0)$ ずれて重なった構造
陽イオンと陰イオンが交互に並んだ構造

- ・ 酸素イオンは立方最密充填
- ・ 陽イオンはFCCの6配位位置を占める

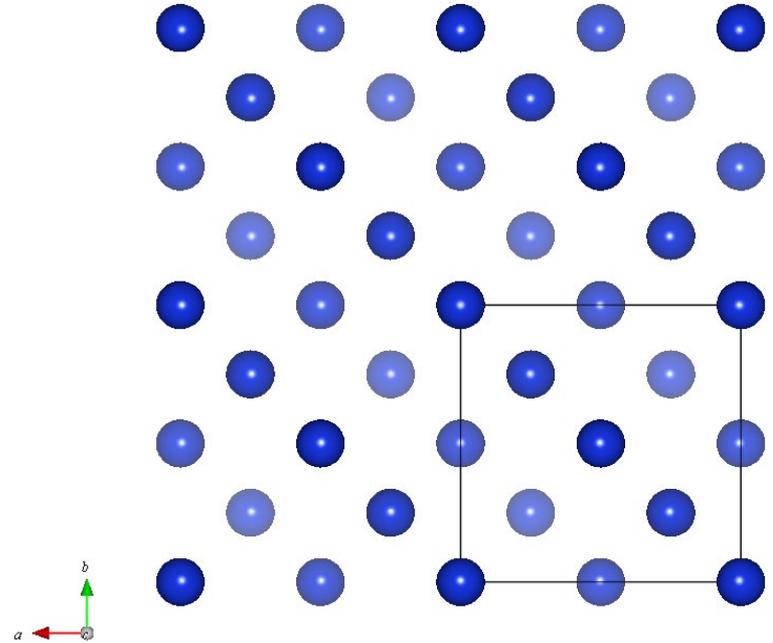
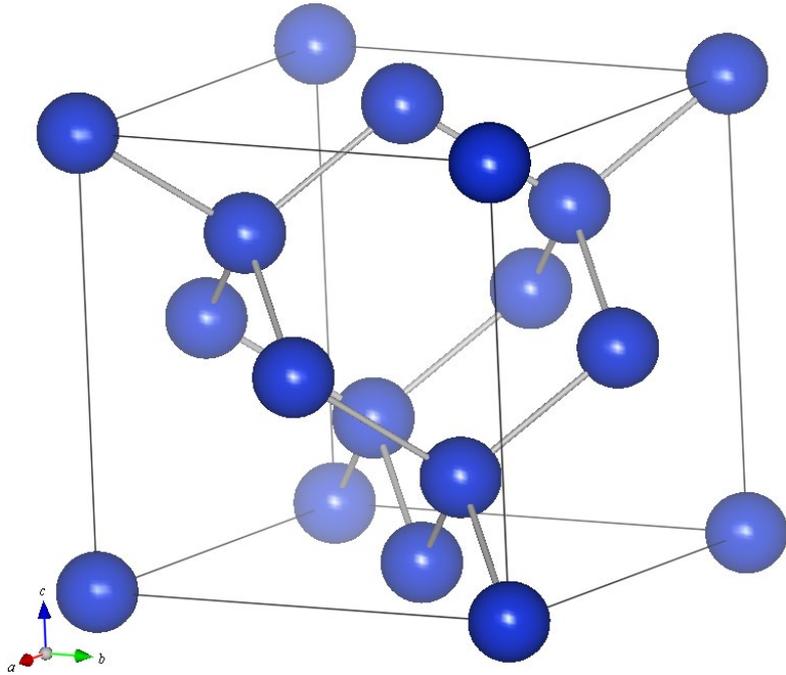
螢石型構造: CaF_2 , CaBr_2 , PbF_2 , CeO_2



ダイヤモンド構造(閃亜鉛鉱型構造)に似ているが、
第二の原子は単純立方配置

- ・ 陽イオンは立方最密充填
- ・ 酸素イオンはFCCの4配位位置を占める

ダイヤモンド構造: C, Si, Ge



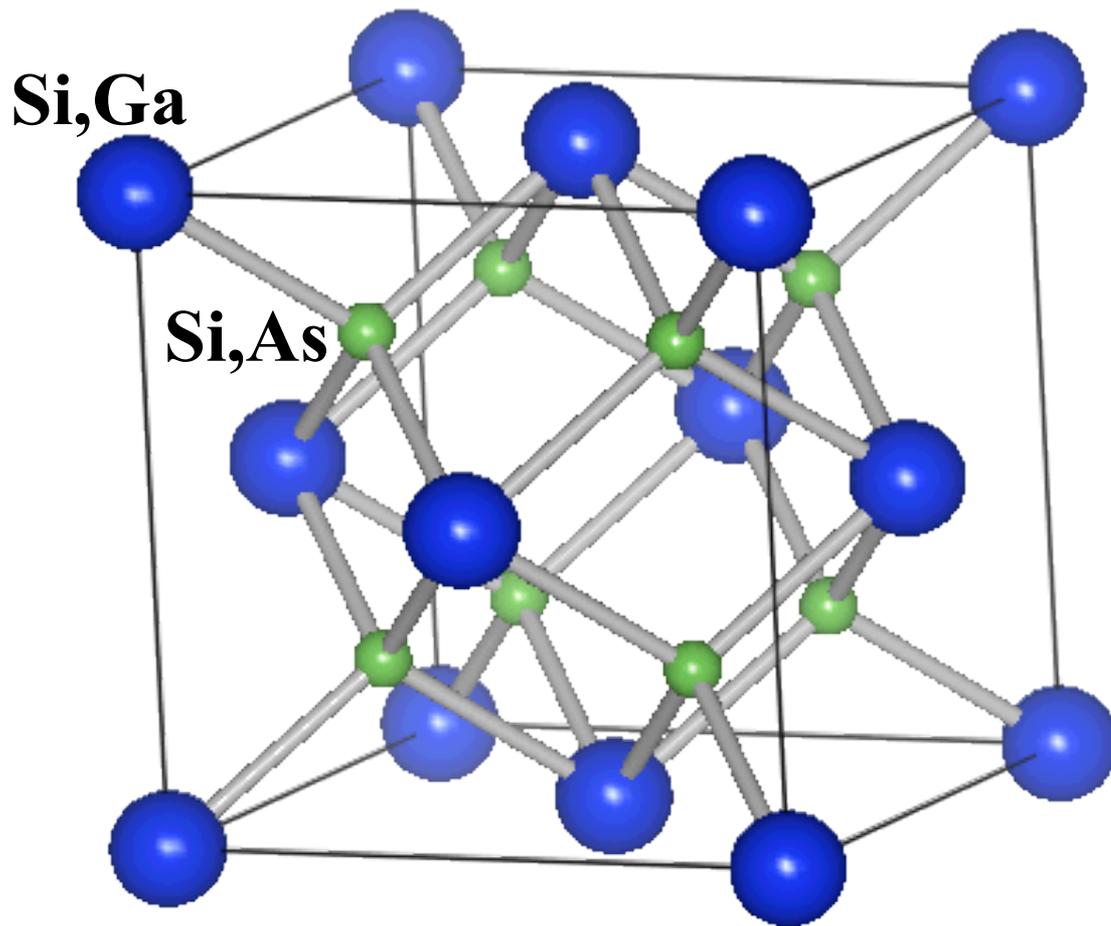
- 閃亜鉛鉱型構造の陽イオン、陰イオンを同じにした構造
- 立方最密構造を $(1/4, 1/4, 1/4)$ ずらして重ねた構造

ダイヤモンド構造・閃亜鉛鋅型構造

ダイヤモンド構造: C, Si, Ge

閃亜鉛構造 : GaAs, GaP

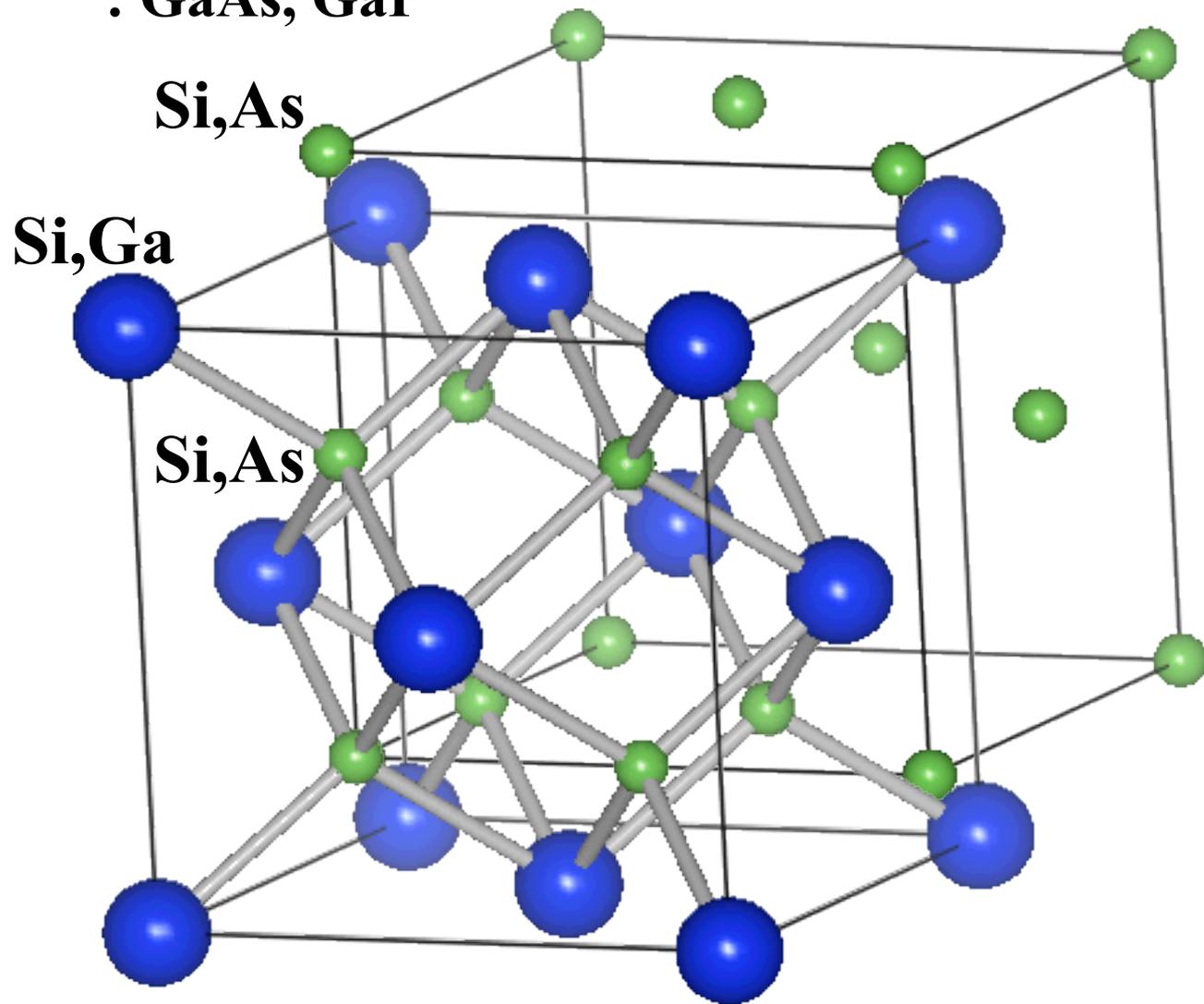
Si,As



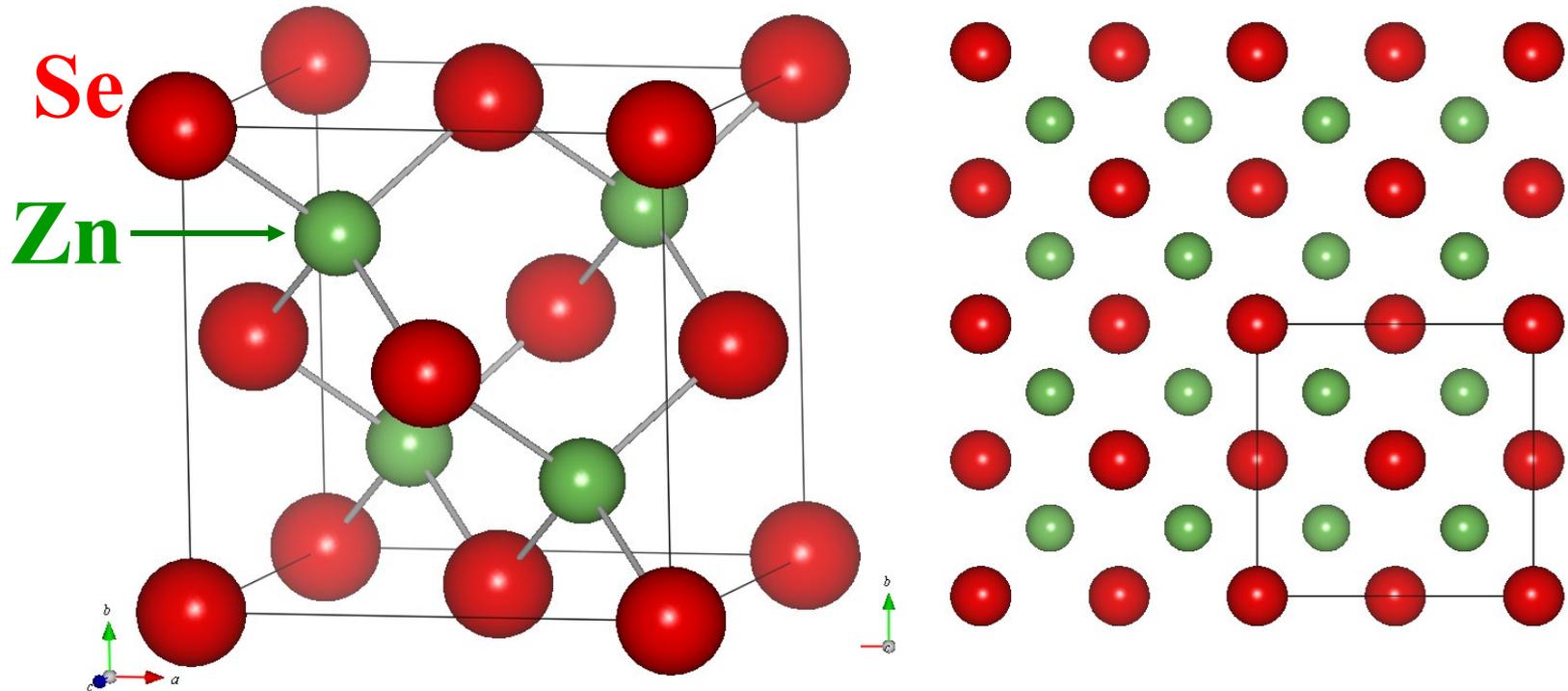
ダイヤモンド構造・閃亜鉛鋅型構造

ダイヤモンド構造: C, Si, Ge

閃亜鉛構造 : GaAs, GaP



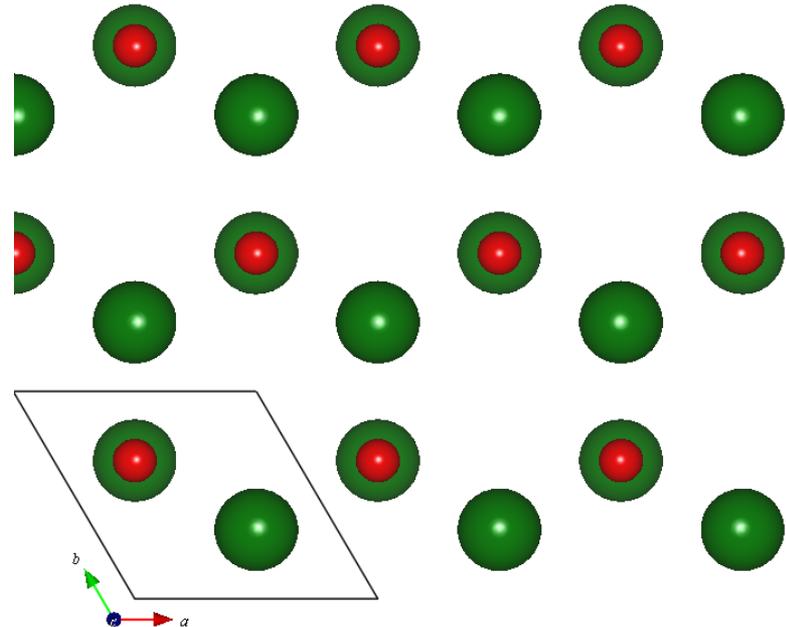
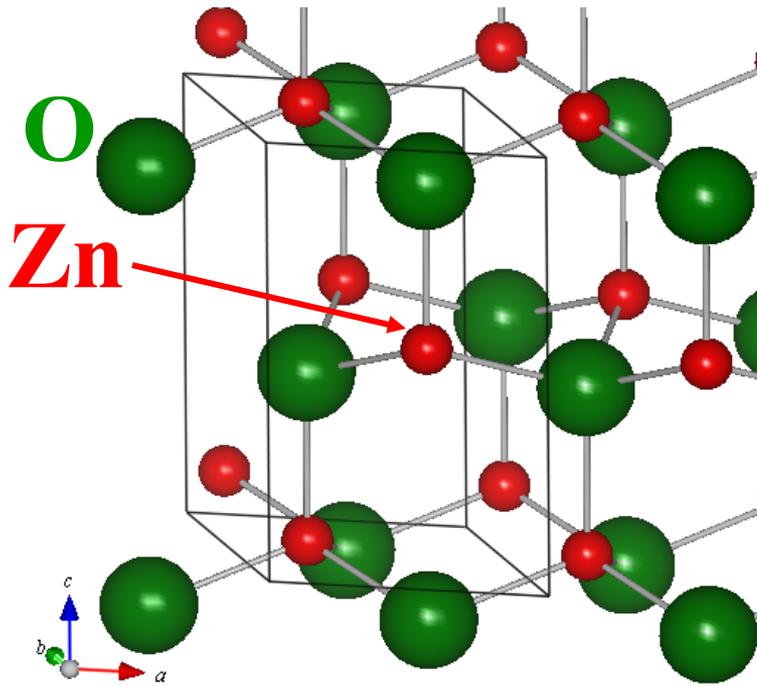
閃亜鉛鉱型(Zinc blend)構造: ZnSe, BN, GaAs



蛍石型構造に似ているが、
第二の原子はテトラポッド型配置

- ・ 陰イオンは立方最密充填
- ・ 陽イオンはFCCの4配位位置を占める

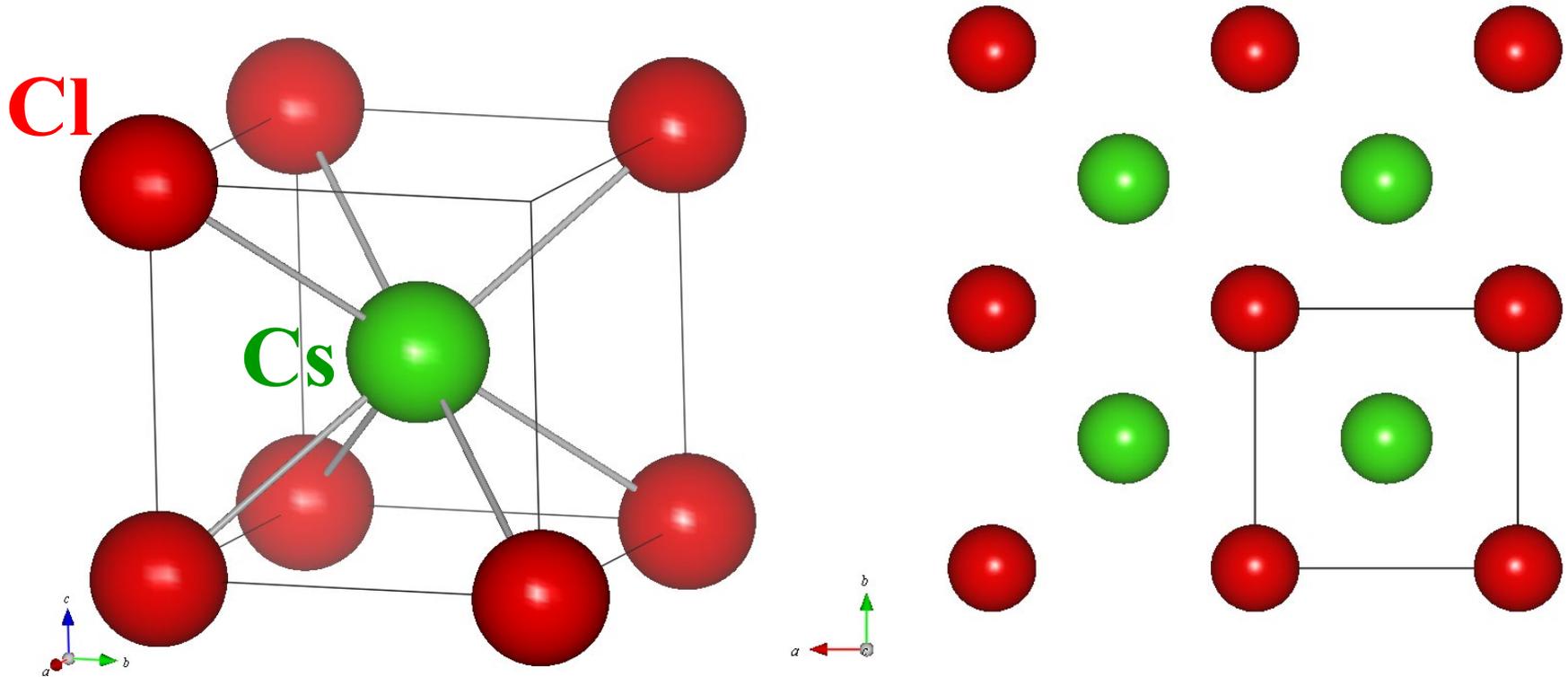
ウルツ鉱型構造: ZnO, AlN, GaN, BeO



閃亜鉛鉱型構造に似ているが、
陰イオンの積層構造が異なる

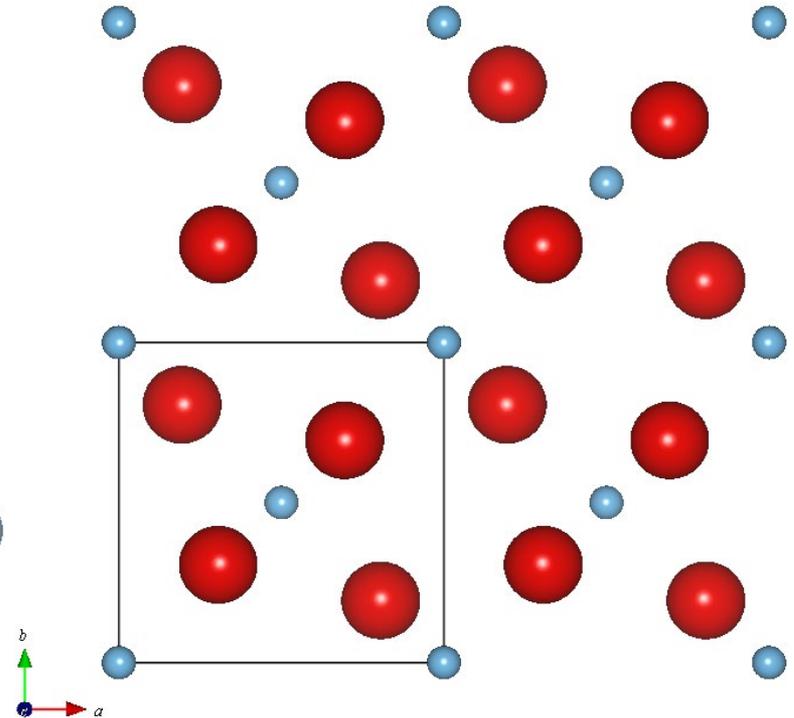
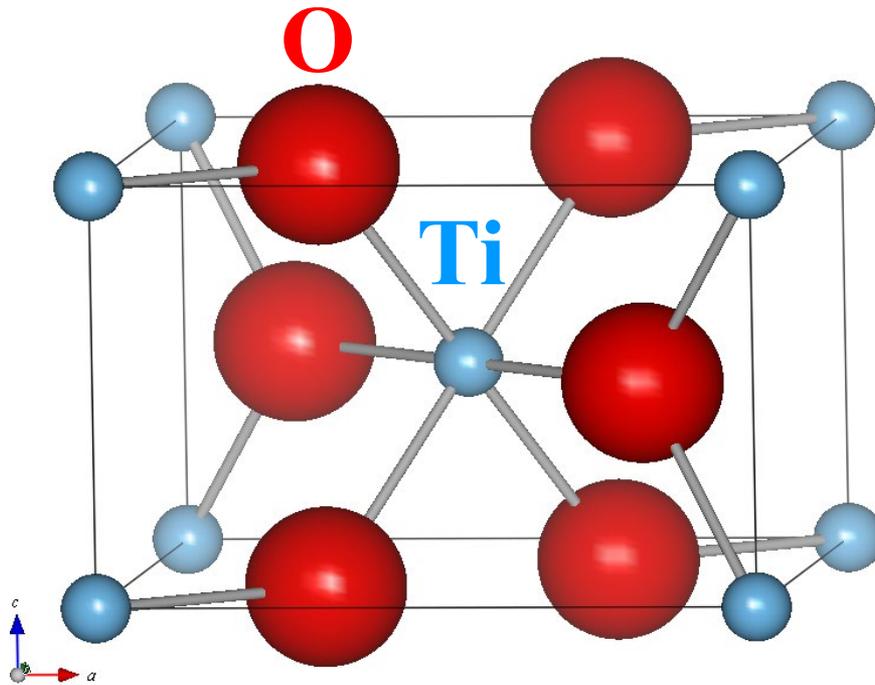
- ・ 陰イオンは**六方**最密充填
- ・ 陽イオンはHCPの**4配位位置**を占める

塩化セシウム型構造: CsCl, CsI, TlCl, TlBr



- ・ 体心立方構造の中心が陽イオン
- ・ 陰イオンは最密充填構造ではない
- ・ 陽イオンは 8配位位置 を占める

ルチル型構造: TiO_2 , SnO_2 , CrO_2 , IrO_2

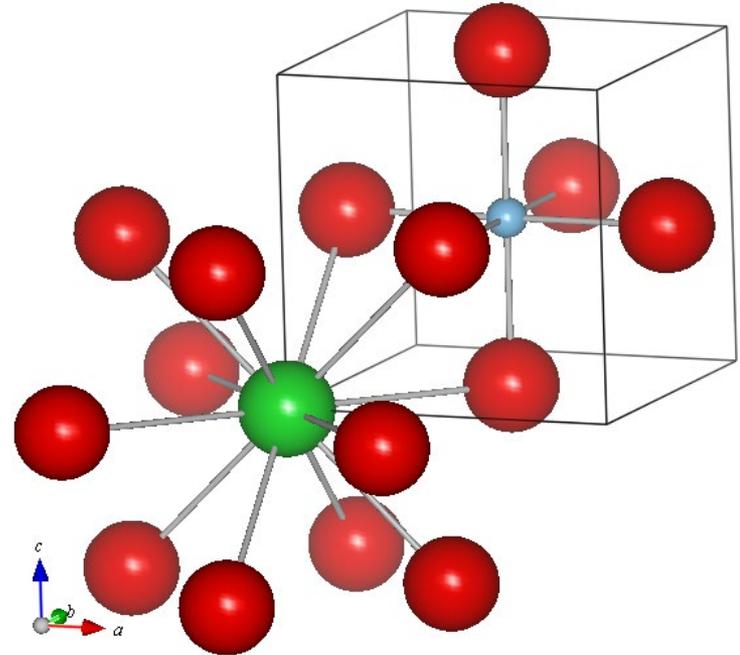
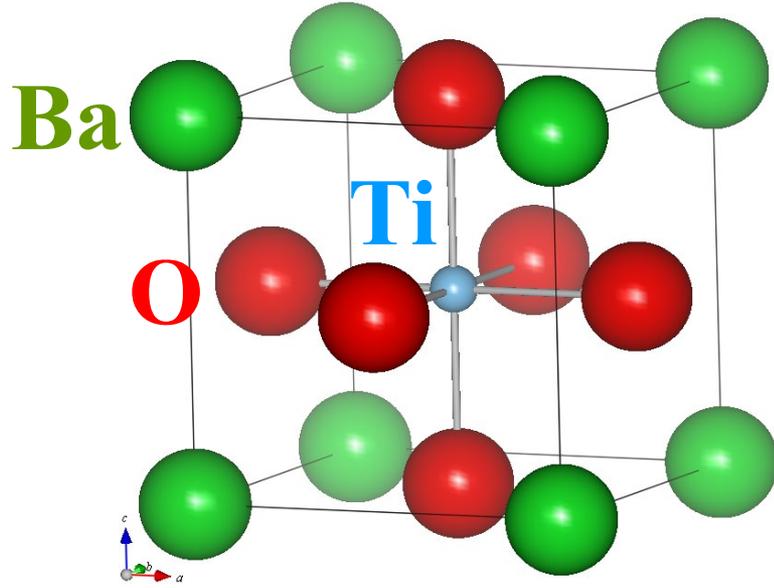


- ・ 陽イオンは 6配位位置 を占める
- ・ 陰イオンは 3配位

ペロブスカイト型構造: BaTiO_3 , CaTiO_3 , KNbO_3



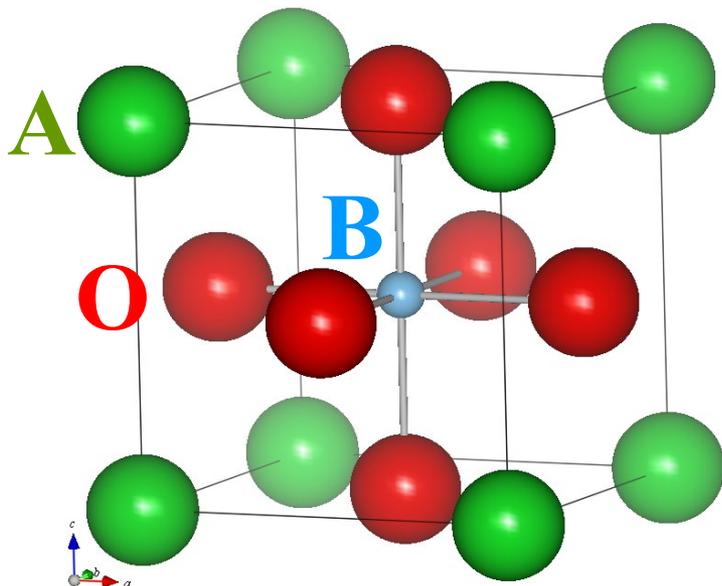
Ba: イオン半径大、Aサイトイオン
Ti: イオン半径小、Bサイトイオン



- 大きさが異なる 2種類の陽イオン
 - 大きい陽イオン (Aサイトイオン) は 12配位
 - 小さい陽イオン (Bサイトイオン) は 6配位
 - 酸素イオンは 2配位
- ⇒ Aサイトイオンと酸素イオンがFCC構造

ペロブスカイト型構造: Tolerance factor

Aサイトイオン: イオン半径 r_A
 Bサイトイオン: イオン半径 r_B
 酸化物イオン: イオン半径 r_O



立方晶ペロブスカイトの場合:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$$

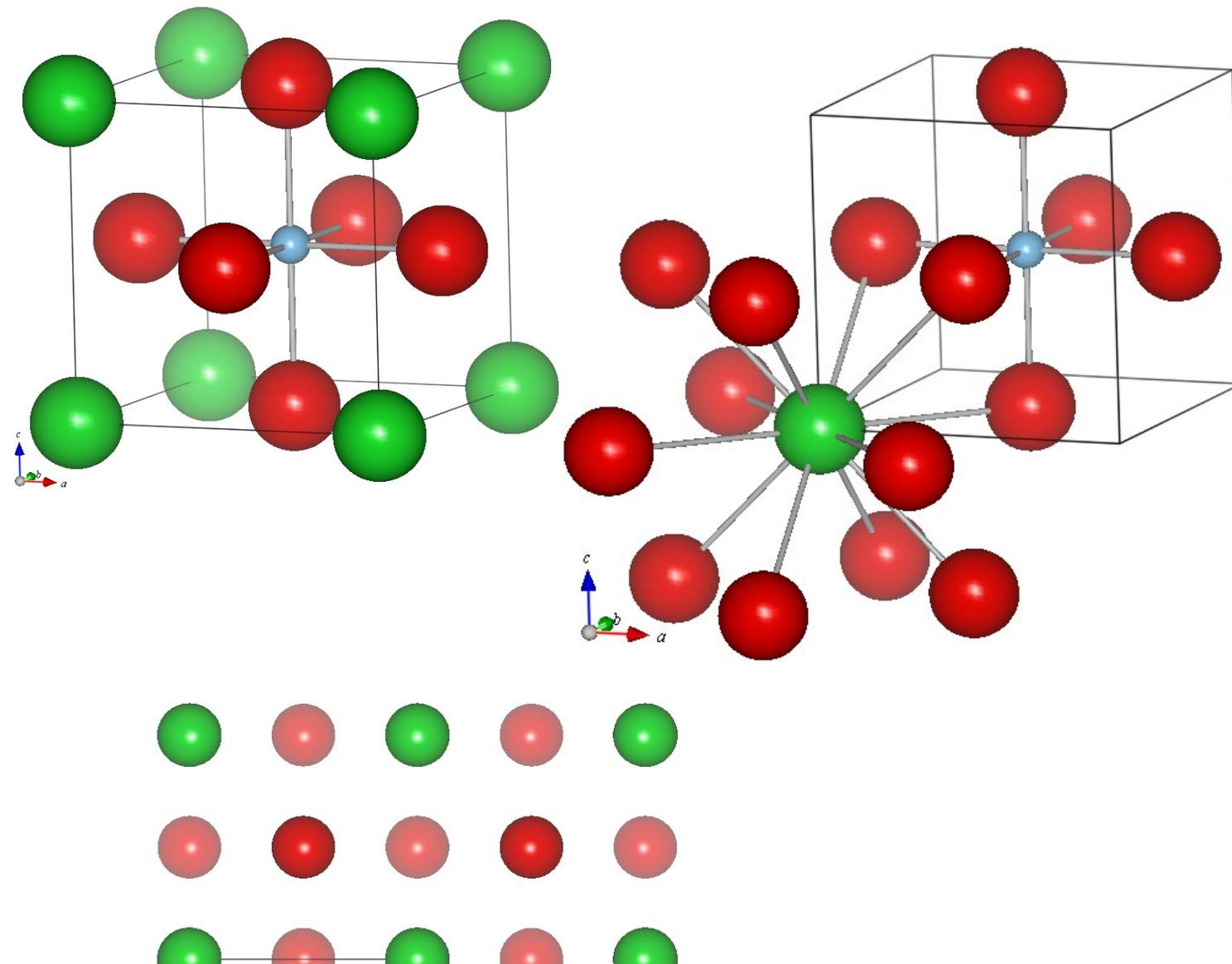
で各イオン同士が接触する

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

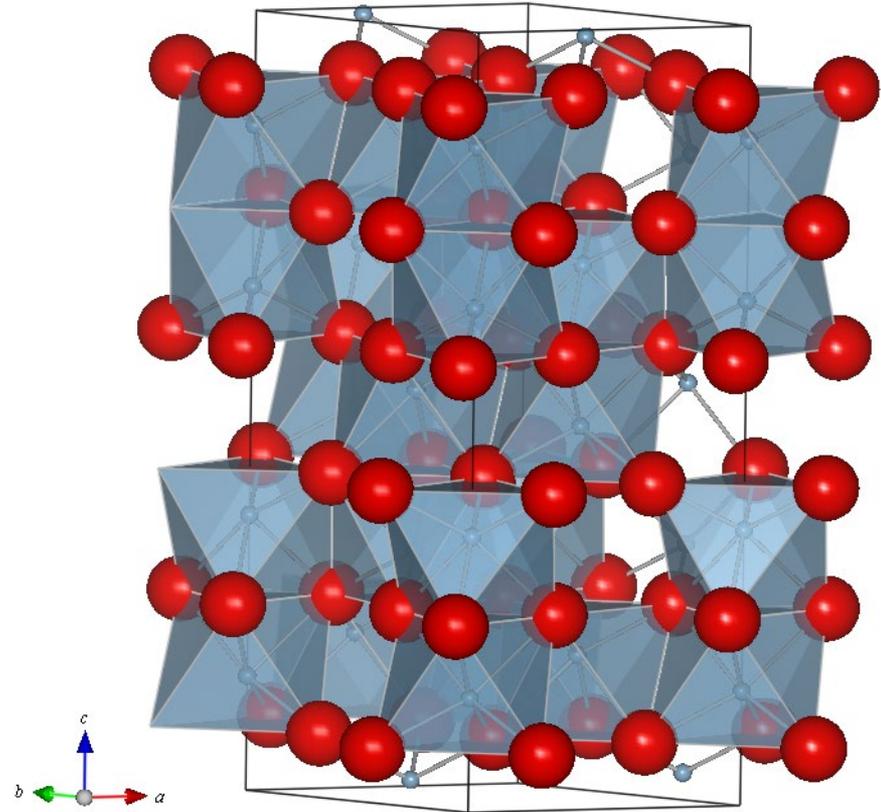
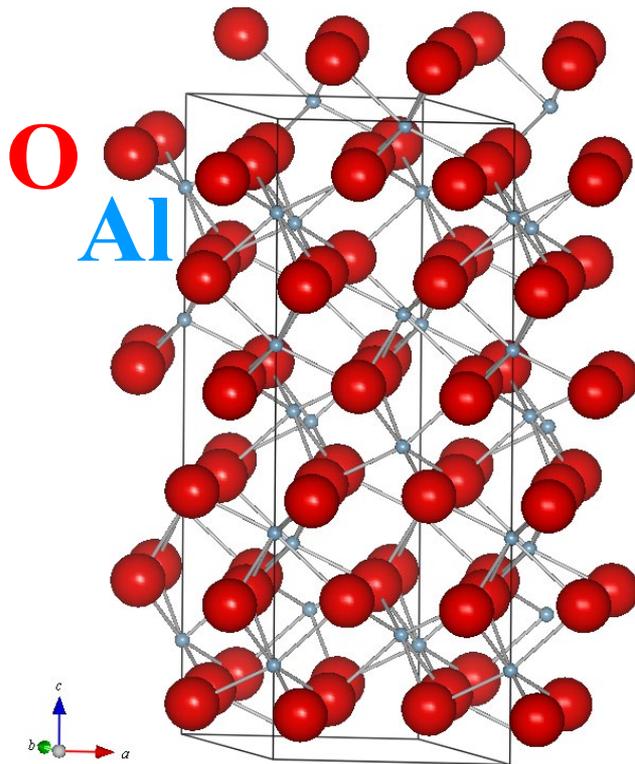
を Goldschmidt tolerance factor と呼び、
 ペロブスカイト構造が歪む指標となる

t	Lattice	Explanation	Example
>1	Hexagonal	Large r_A Small r_B	BaNiO ₃
0.9-1	Cubic	Ideal contact	SrTiO ₃ , BaTiO ₃
0.71 - 0.9	Orthorhombic Rhombohedral	Small r_A in B ion interstitial	GdFeO ₃ (Orth.) CaTiO ₃ (Orth.)
<0.71	Different structures	Small r_A, r_B	FeTiO ₃ (Tri.)

BaTiO₃ (ペロブスカイト型)

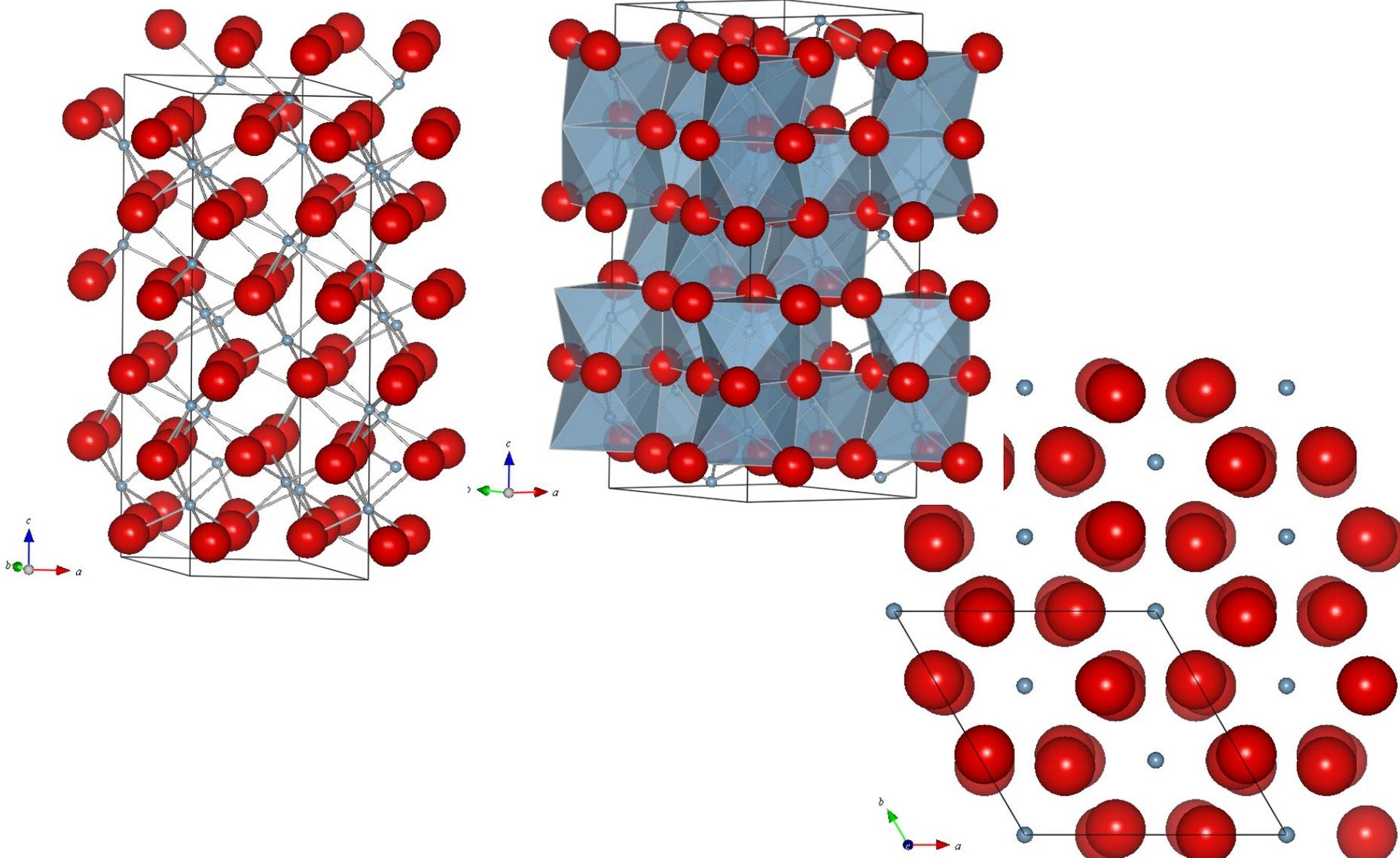


コランダム型構造: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3

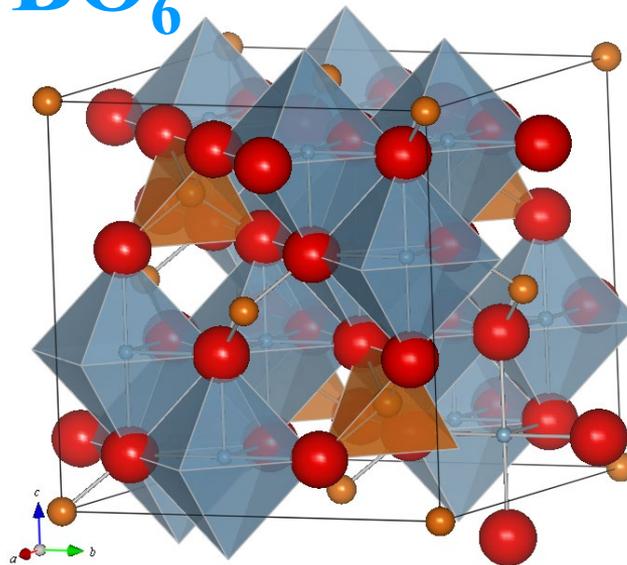
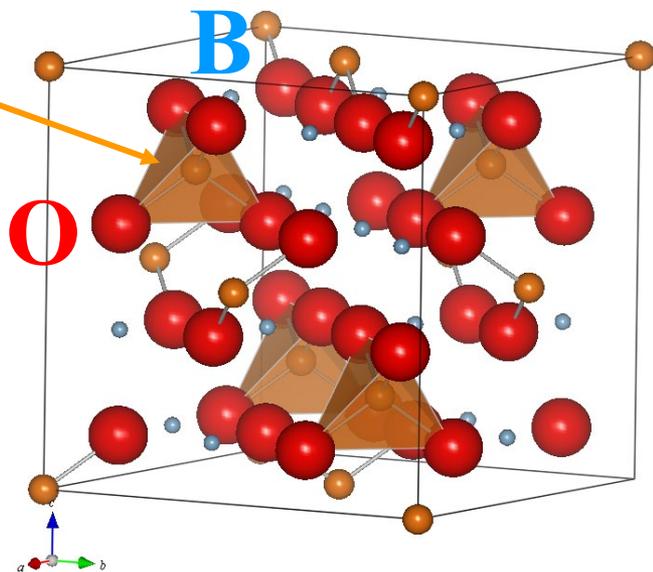


- ・ 陽イオンは 6 配位
- ・ (AlO_6) 多面体は面を共有してつながっている

Al_2O_3 (コランダム型, Corundum)

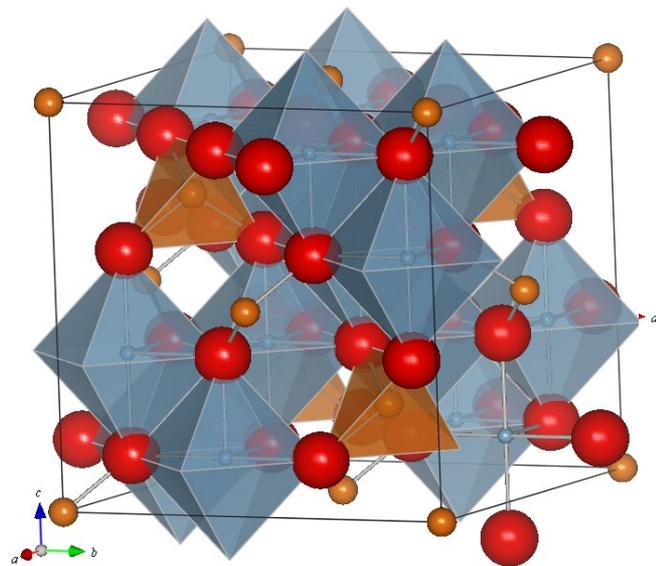
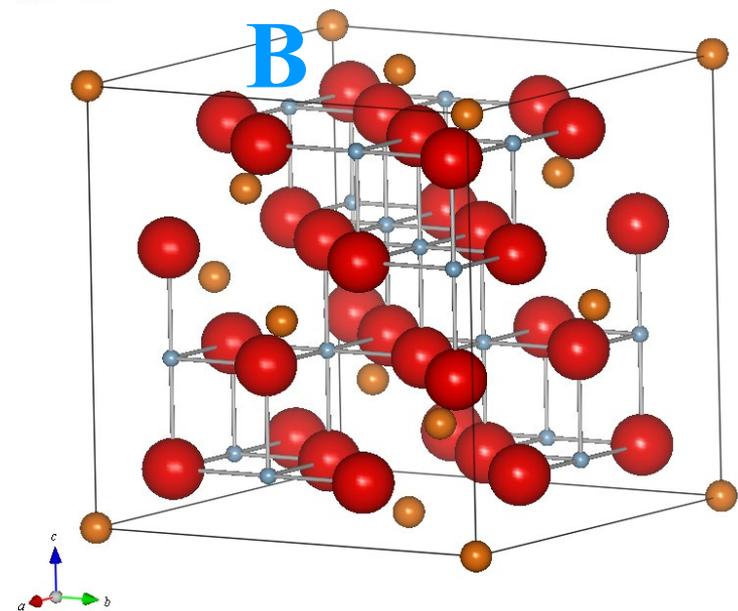
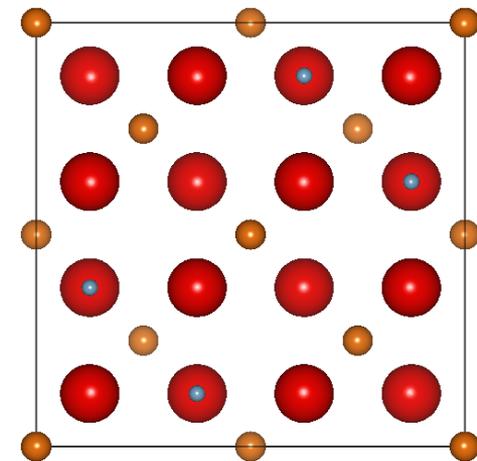
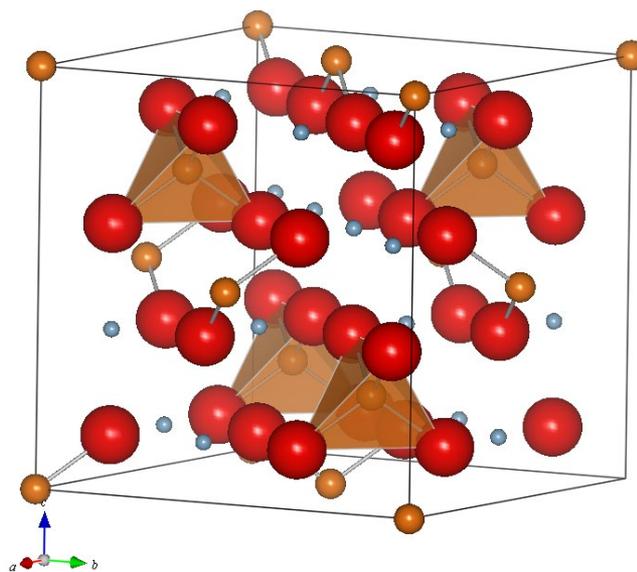
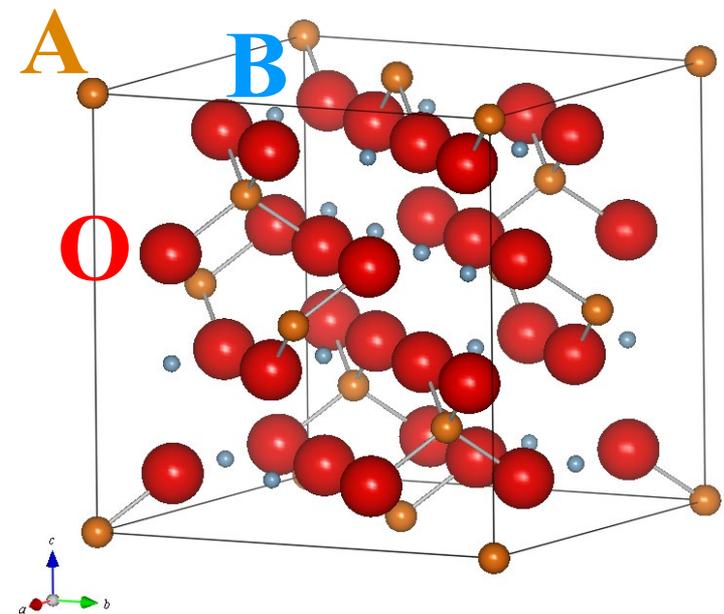


スピネル型構造: MgAl_2O_4 , Fe_3O_4 , SnZn_2O_4

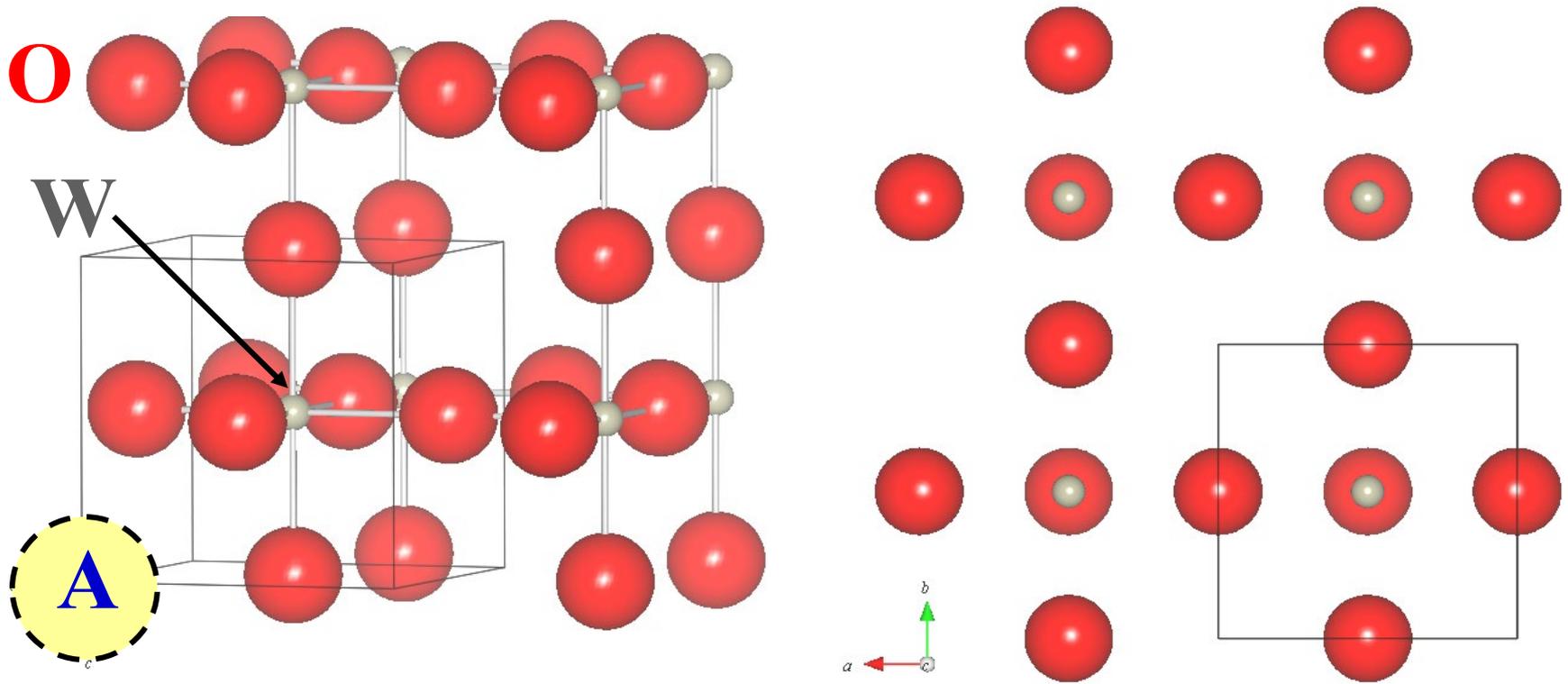


- Aサイトイオンは4配位。
配置はテトラポッド型に4箇所
- Bサイトイオンは6配位。2組ずつ4箇所
- (BO₆)多面体同士は稜共有構造。
- (AO₄)多面体と(BO₆)多面体同士は頂点共有

スピネル型構造: MgAl_2O_4 , Fe_3O_4 , SnZn_2O_4

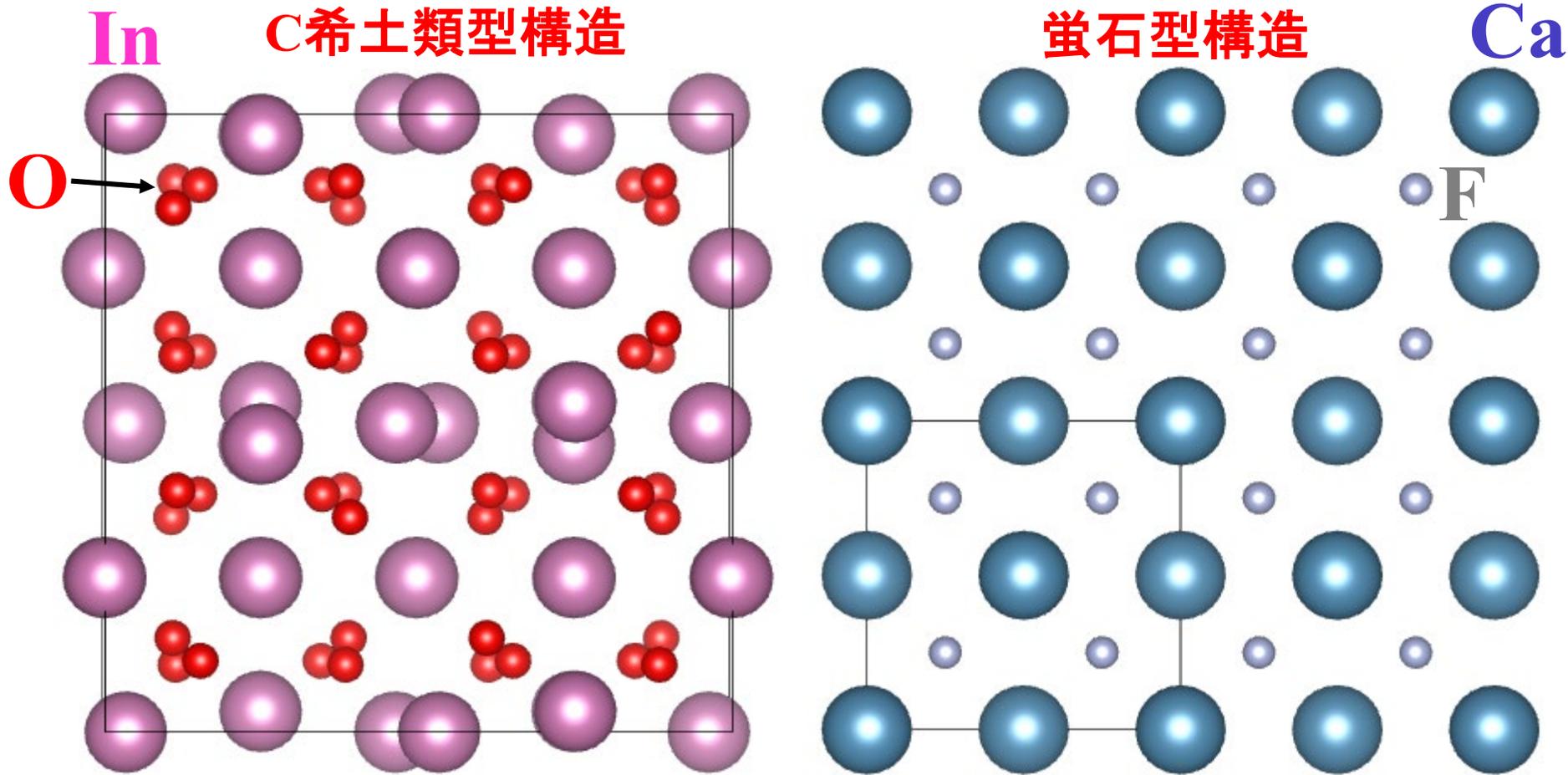


酸化レニウム型構造: ReO_3 , WO_3 , NbF_3



- ・ ペロブスカイト型構造からAサイトイオンが抜けた構造
- ・ 結晶構造中に 1 \AA 以上の穴が空いている

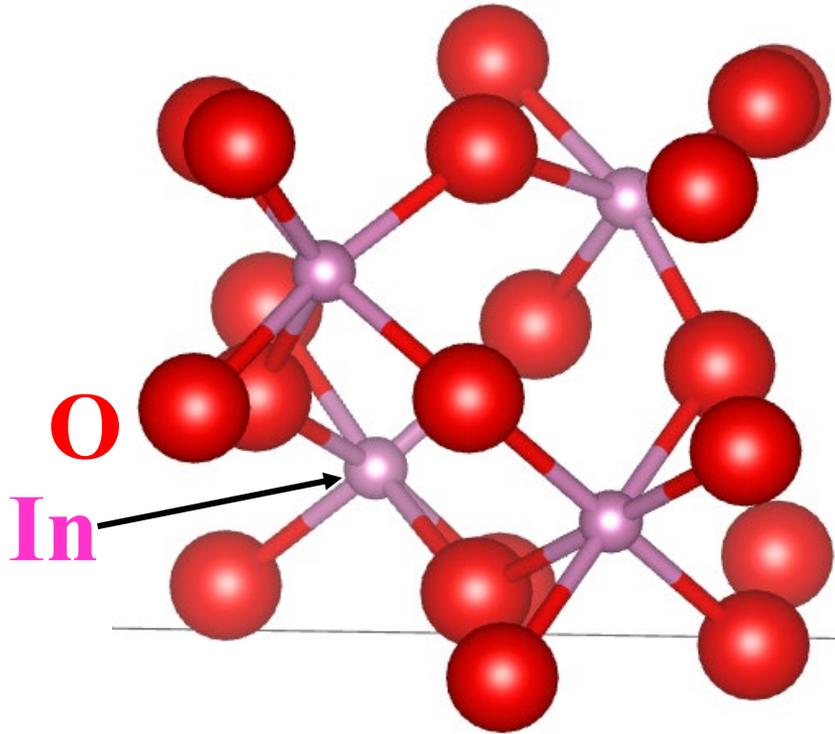
C型希土類構造: In_2O_3



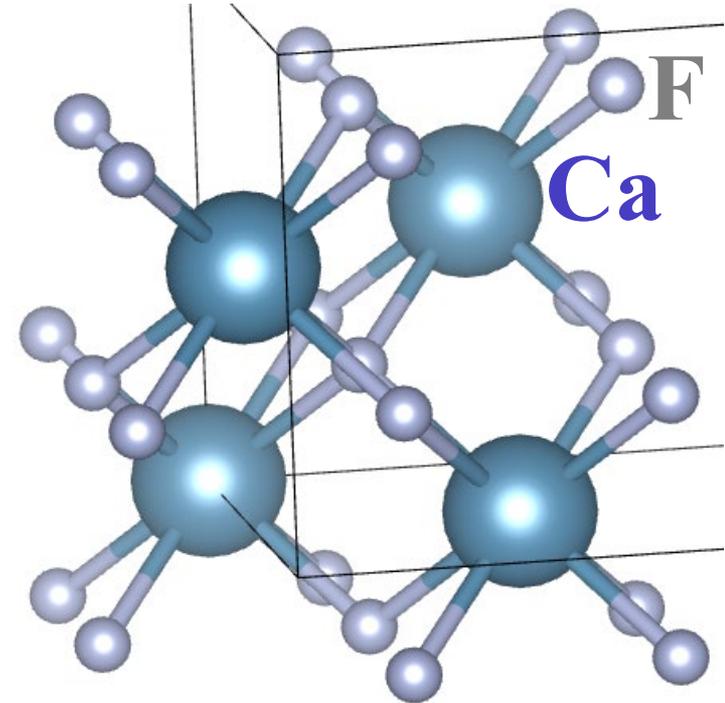
- ・ 酸素欠損のある $2\times 2\times 2$ 螢石型構造
- ・ bixbyite $[(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3]$ 型構造とも呼ばれる

C型希土類構造: In_2O_3

C希土類型構造



螢石型構造

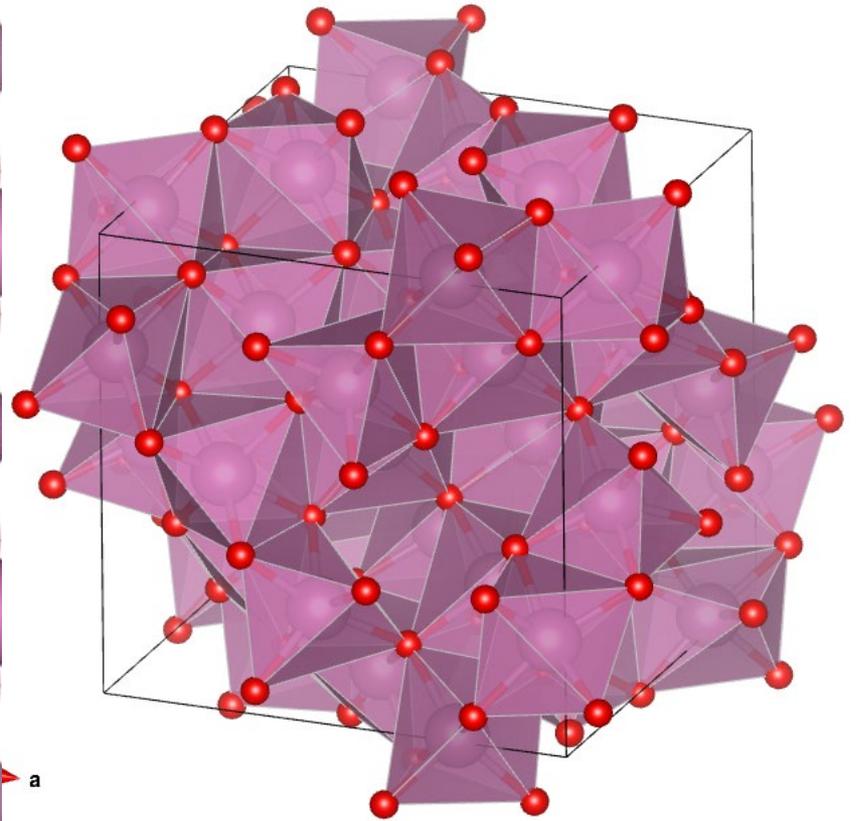
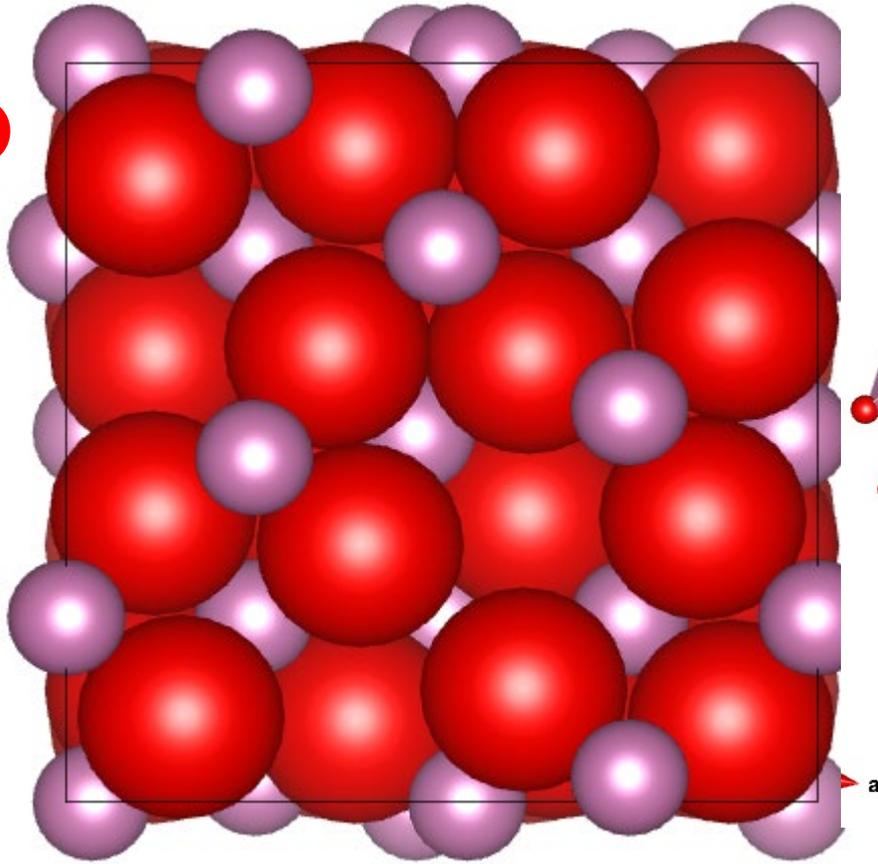


- ・ 酸素欠損のある $2 \times 2 \times 2$ 螢石型構造
螢石型 : MX_2 で陽イオン M は八配位
C希土類型: M_2X_3 で陽イオン M は六配位

C型希土類構造: In_2O_3

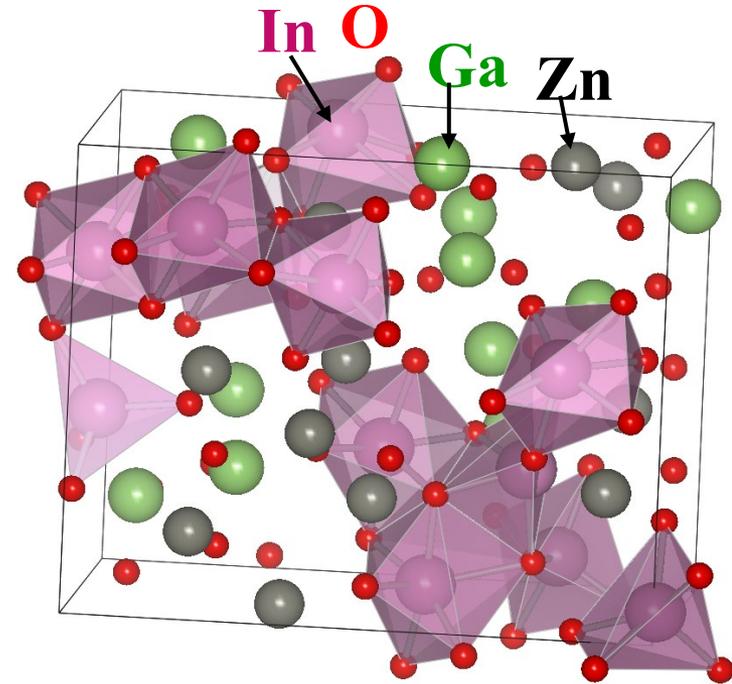
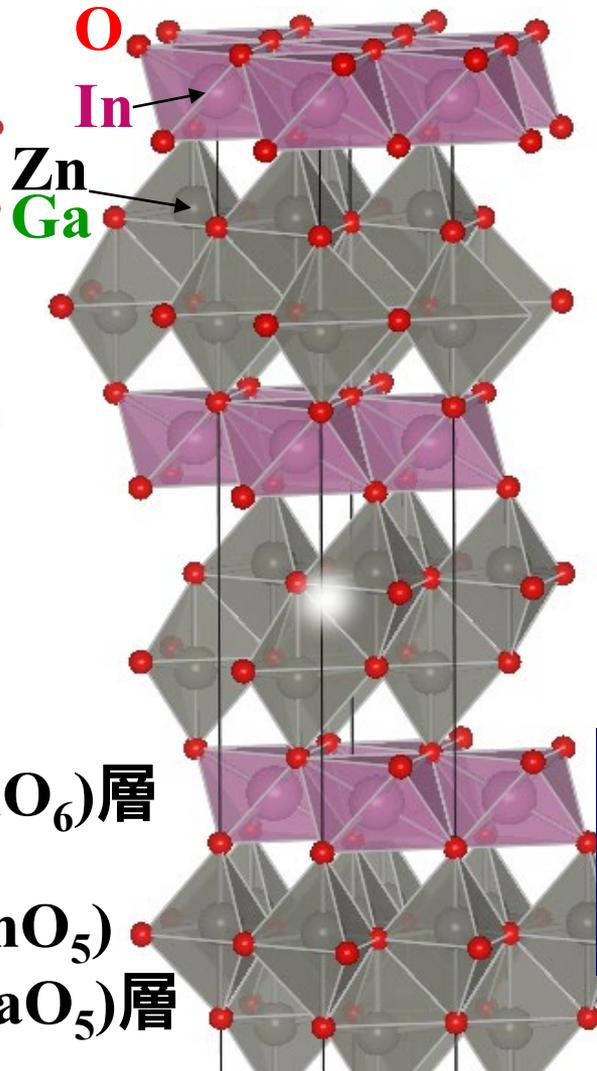
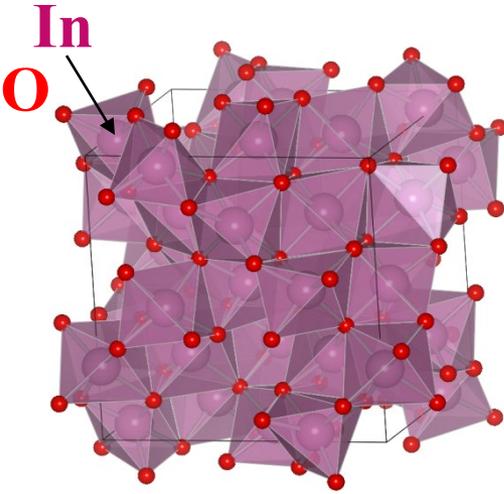
In

O



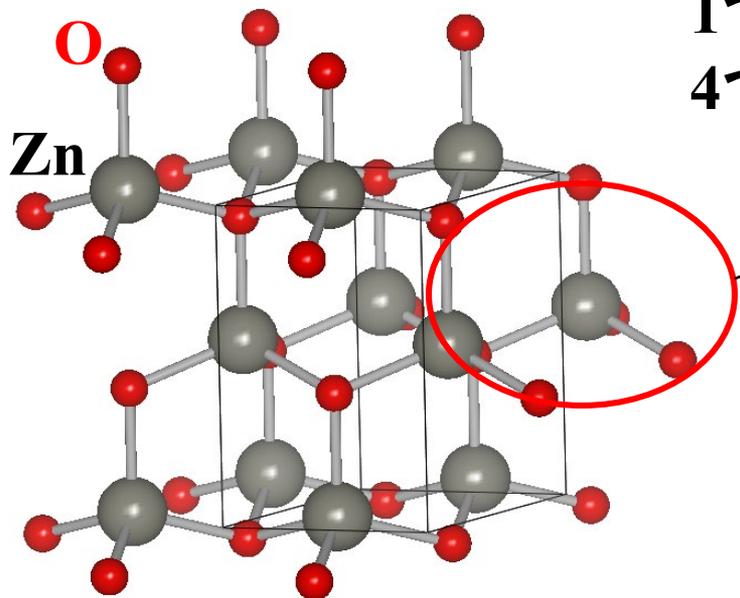
- 酸素欠損のある $2 \times 2 \times 2$ 萤石型構造
- 歪んだ (InO_6) 八面体の稜共有構造

インジウム酸化物の構造

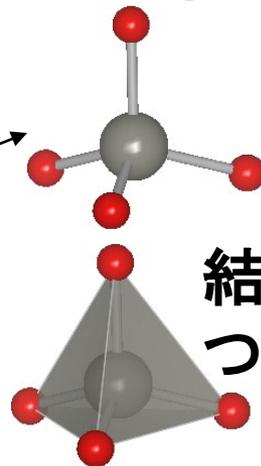


アモルファスでも、
稜共有 InO_6 八面体構造が
残っている

もう一度ウルツ鉱型構造: ZnO, AlN, GaN, BeO

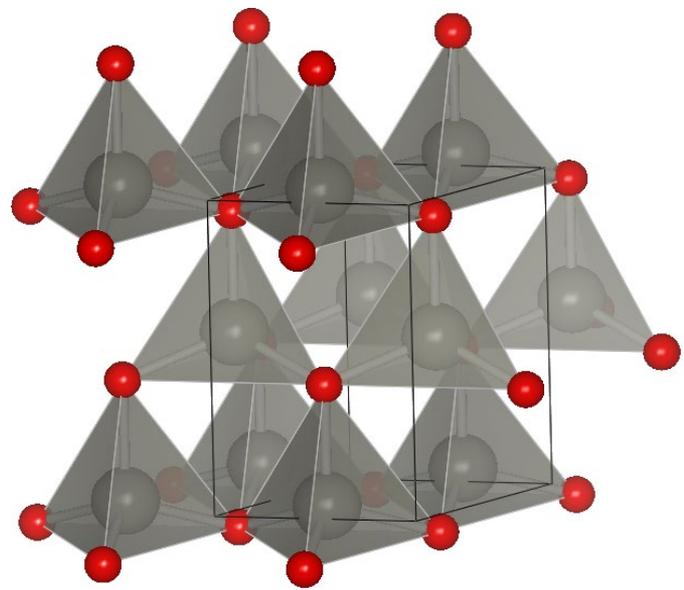


1つのZnイオンの周りには
4つのOイオンが結合している



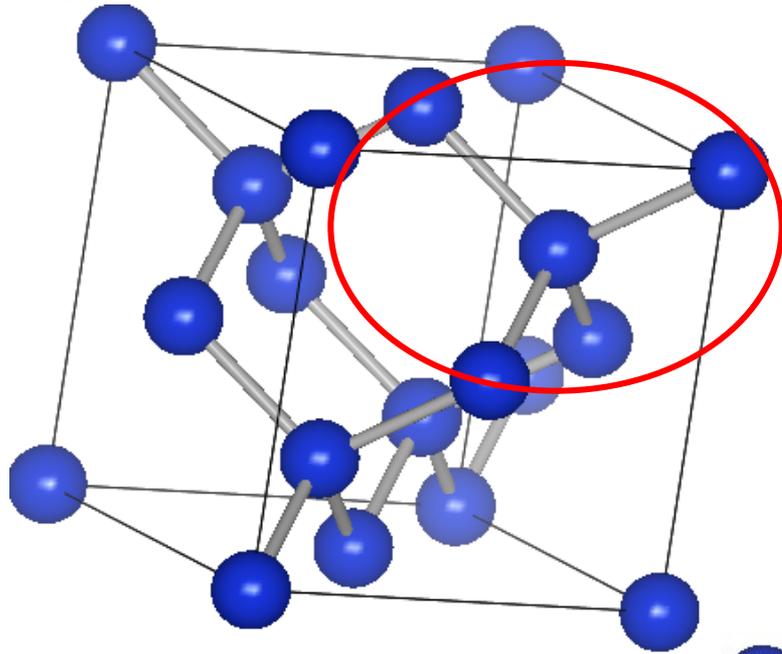
結合しているOイオンを
つなぐと四面体になる

ZnO結晶は ZnO_4 四面体が
頂点でつながってできている
(**頂点共有構造**)

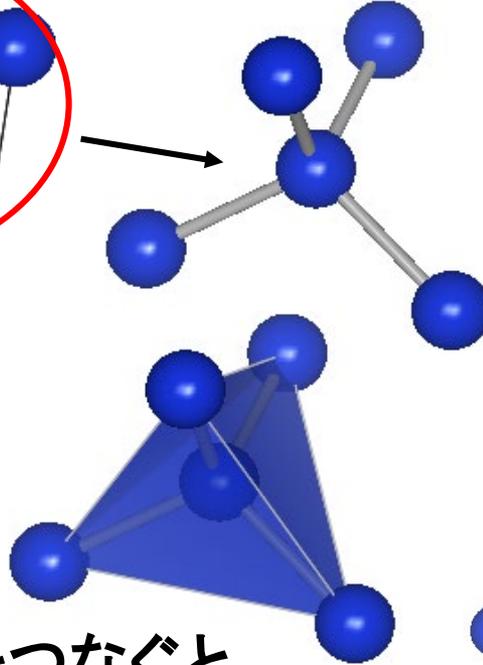


もう一度ダイヤモンド構造: C, Si, Ge

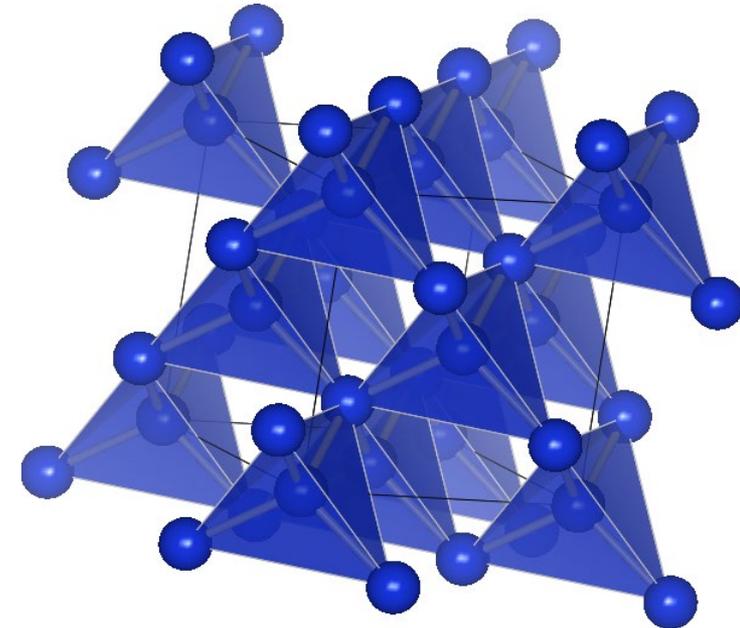
Si



1つのSi原子のまわりには
4つのSi原子が結合している

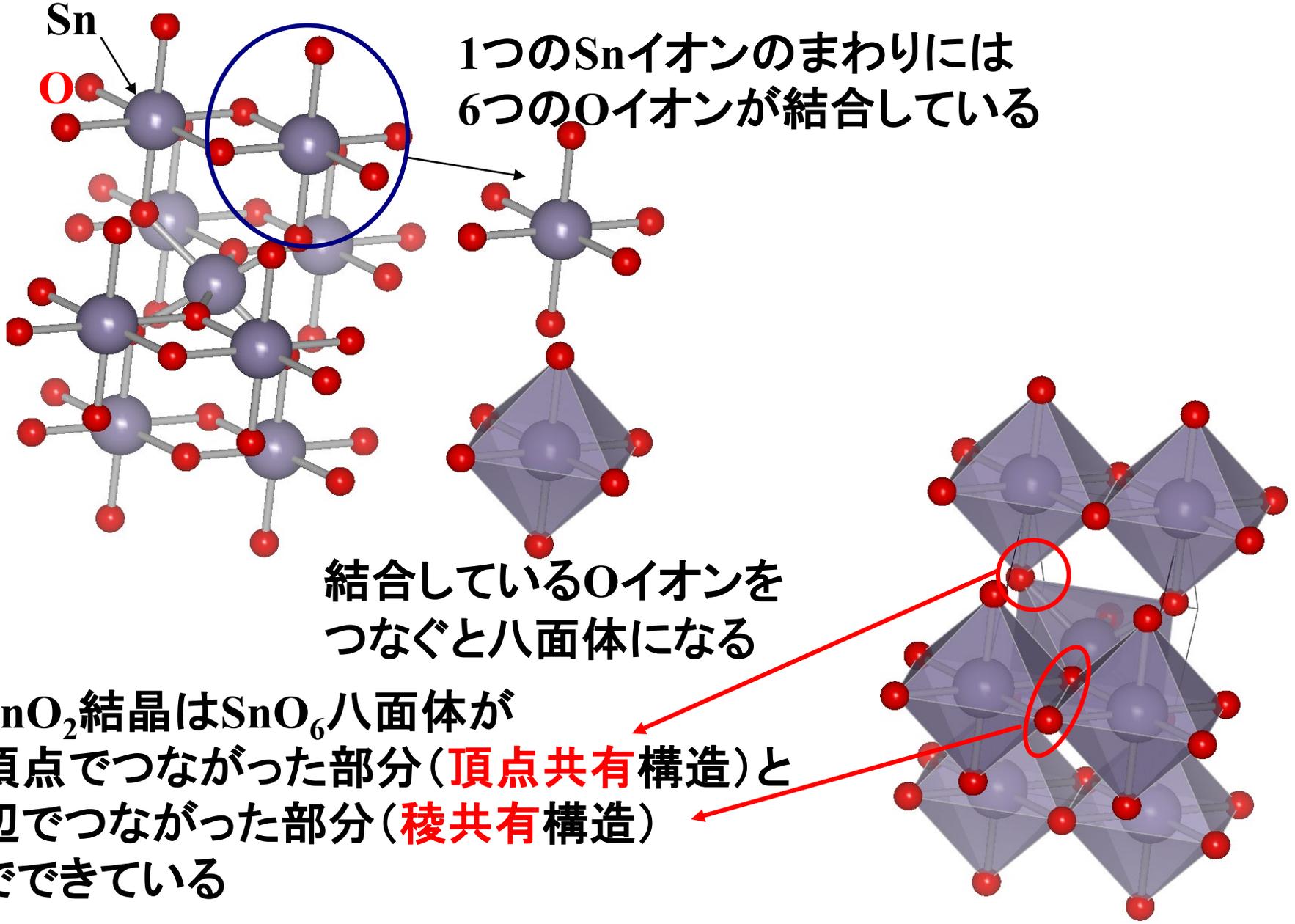


結合しているSi原子をつなぐと
四面体になる



結晶は多面体が**頂点共有**で
つながってできている

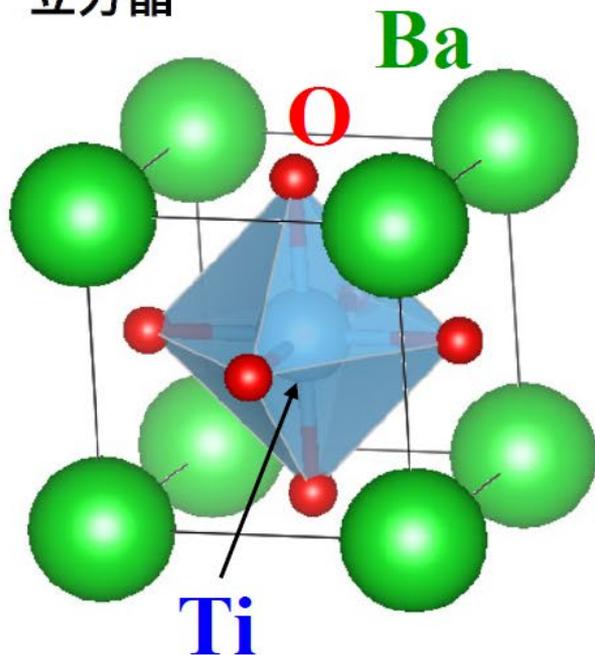
もう一度ルチル型構造: TiO_2 , SnO_2 , IrO_2 , CrO_2



BaTiO₃

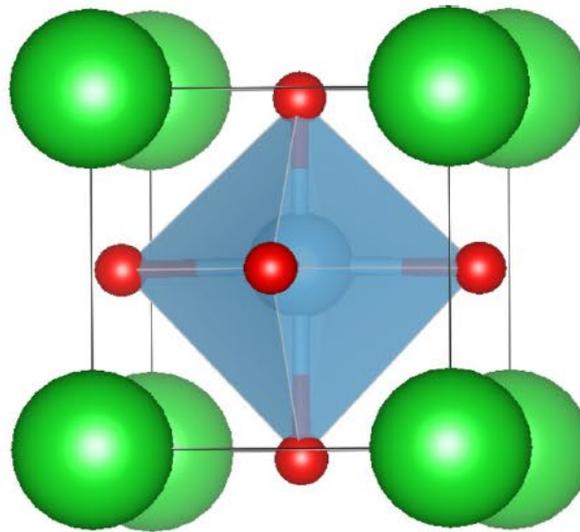
ペロブスカイト ABX₃ の場合、Aサイトの配位多面体は描かないことが多い
原子の種類は、球の色に合わせて明示する

立方晶



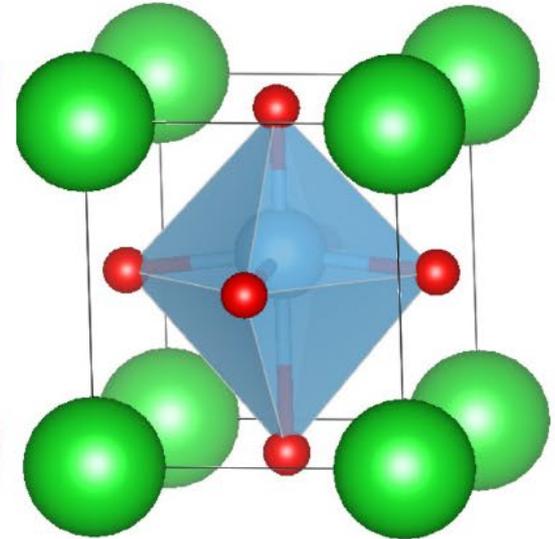
正方晶

角度をうまく選ぶと
O-Ti-O結合がひずんで
いることがわかる



正方晶(デフォルメ)

CIFファイル中のc軸長と
Ti z座標を書き換えて
デフォルメすると
わかりやすくなる

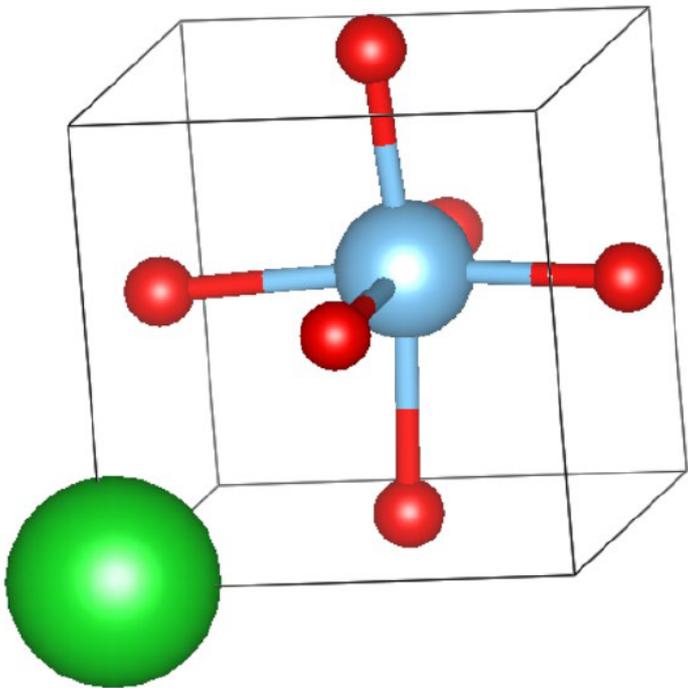


BaTiO₃

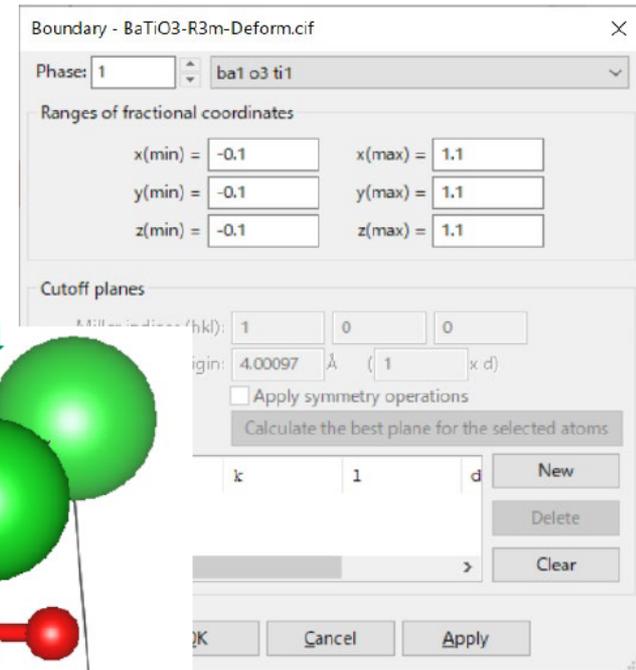
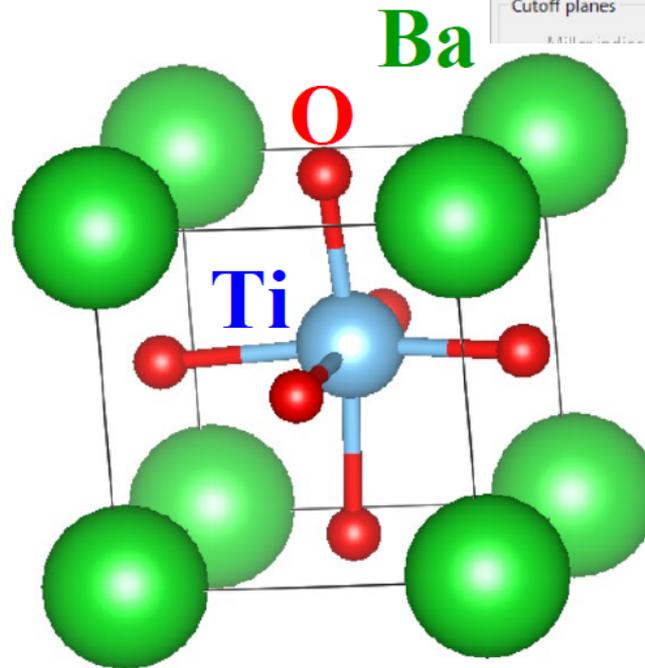
菱面体晶 (デフォルメ)

Ti位置を (0.55 0.55 0.55)に
して変位をデフォルメ。

Baの座標が (0.013 0.013 0.013)と
なっており、隣の格子での
座標が 1.013となるため、
VESTAのデフォルトの座標範囲
0~1.0だと、隣の格子のBa原子が
表示されない



VESTA: Objects => Boundaryで
表示範囲を -0.1 ~ 1.1 と、
少し拡大すると、隣の格子の原子も
表示される

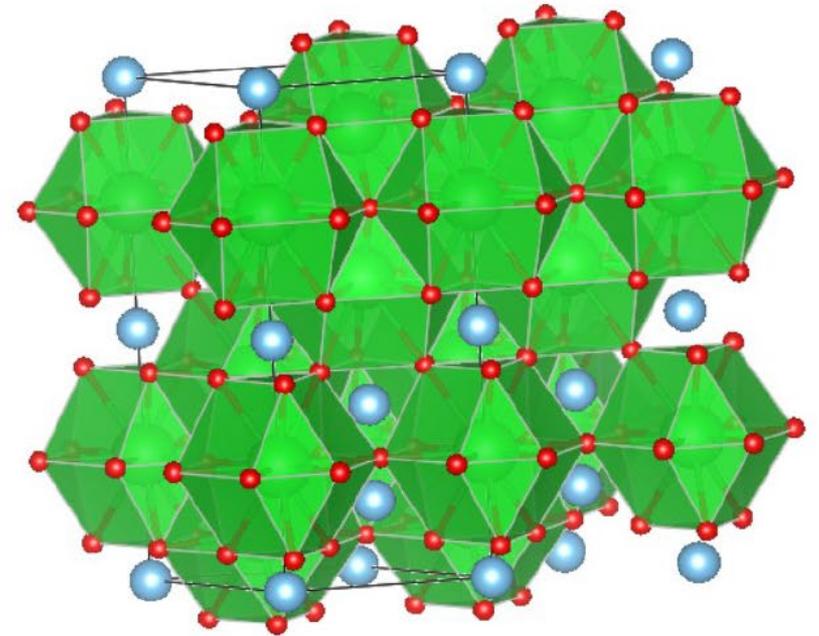
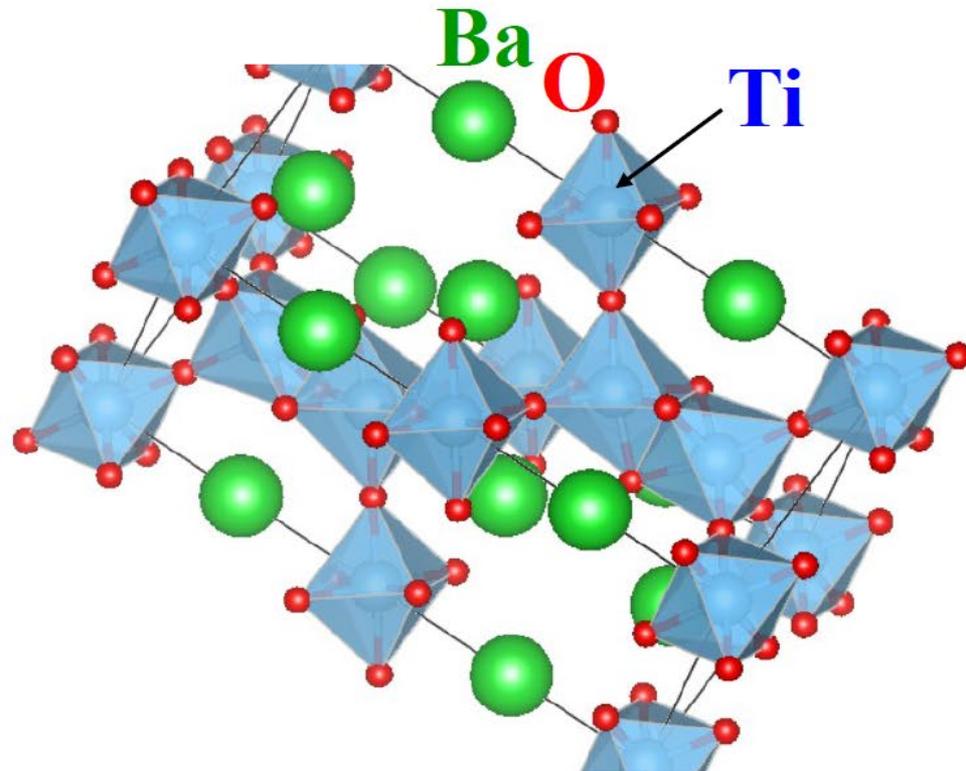


BaTiO₃

六方晶

角度をうまく合わせると、
(TiO₆) 八面体が頂点共有して
面を作っている構造がわかる。
(TiO₆) 八面体が面共有している
構造もある

(BaO_n) 多面体だけ表示させ、
A軸方向の表示範囲を拡大すると、
(BaO₁₂) 多面体が面共有でブロックを
作っていることがわかる



LaCuOSe

表示範囲をうまく調整すると、
層状構造がわかりやすくなる

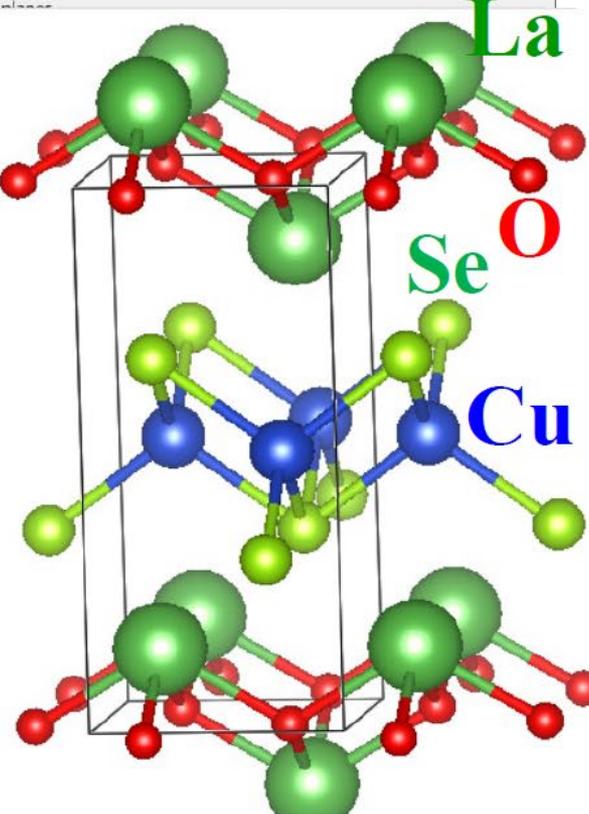
Boundary - LaCuOSe.cif

Phase: 1 undefined

Ranges of fractional coordinates

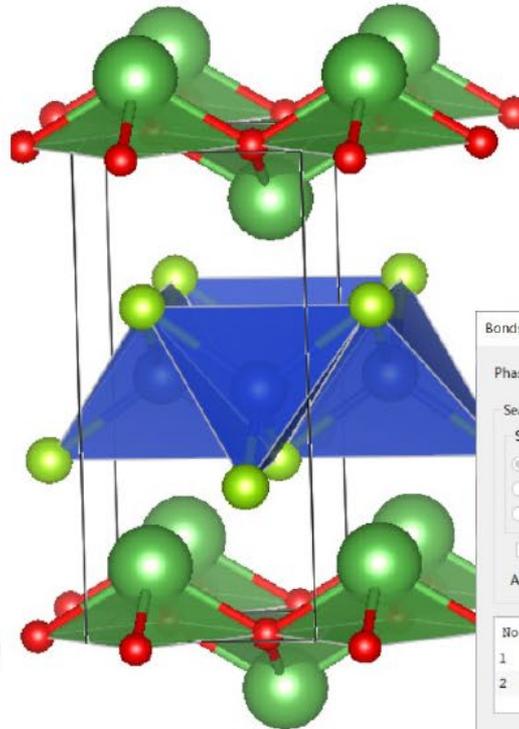
x(min) = 0	x(max) = 1.5
y(min) = 0	y(max) = 1.5
z(min) = -0.2	z(max) = 1.2

Cutoff plane

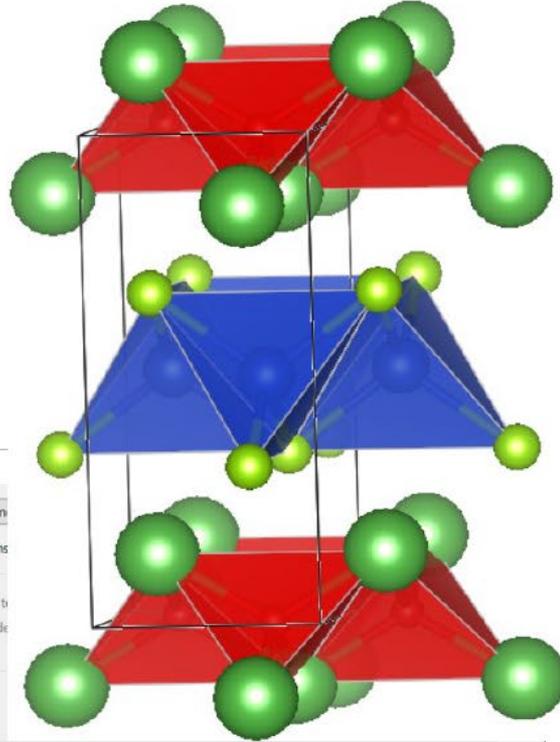


La
O
Se
Cu

多面体表示では
(LaO₄Se₄)多面体は
表示しないことが多い。



LaO層は、Oを中心とした
(OLa₄)多面体を描くとわかりやすい。
VESTA: Edit => bondsで、
Oを左、Laを右の原子にすると、
多面体の中心がOになる



Bonds - LaCuOSe.cif

Phase: 1 undefined

Search mode

- Search A2 bonded to A1
- Search atoms bonded to A1
- Search molecules

Search by label

A1: La

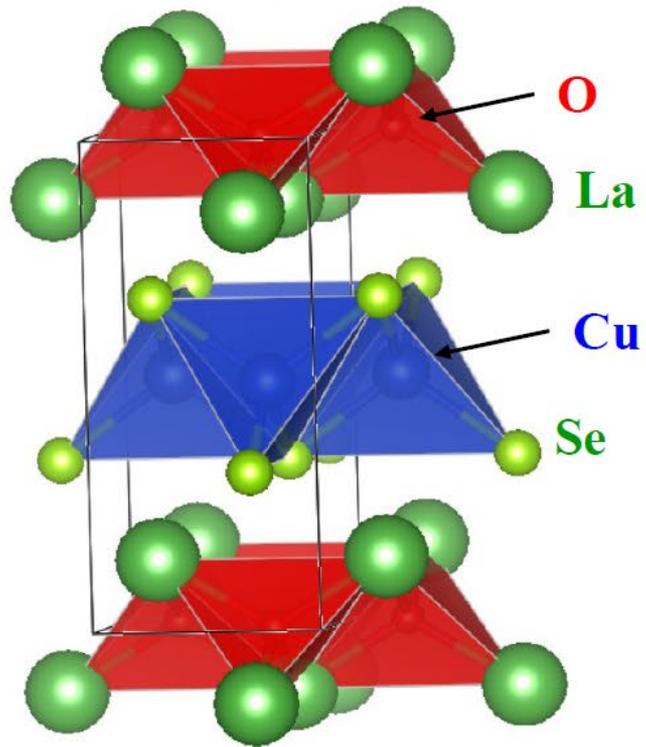
No.	Atom 1	Atom 2	Min. (Å)	Max. (Å)	Bound.	Poly.	
1	Cu	Se	0	2.76295	2	<input type="checkbox"/>	New
2	O	La	0	3	2	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete

Clear

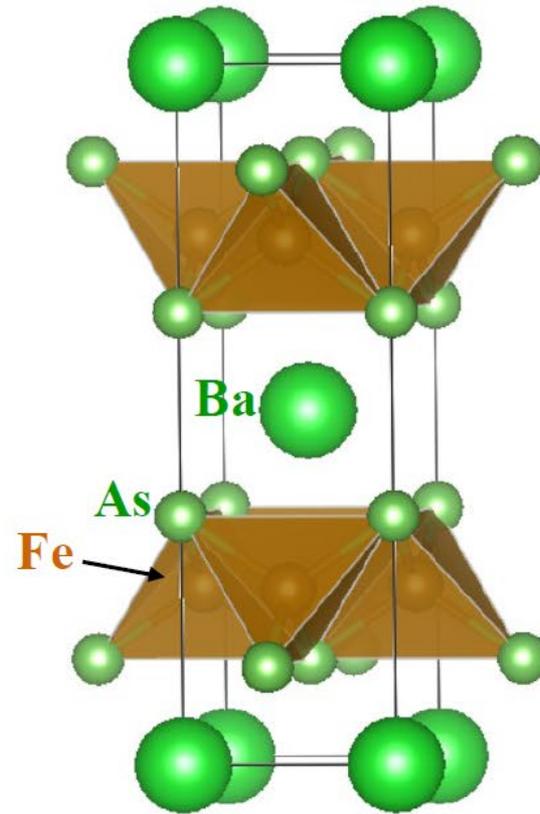
OK Cancel Apply

LaCuOSe と BaFe₂As₂

LaCuOSe

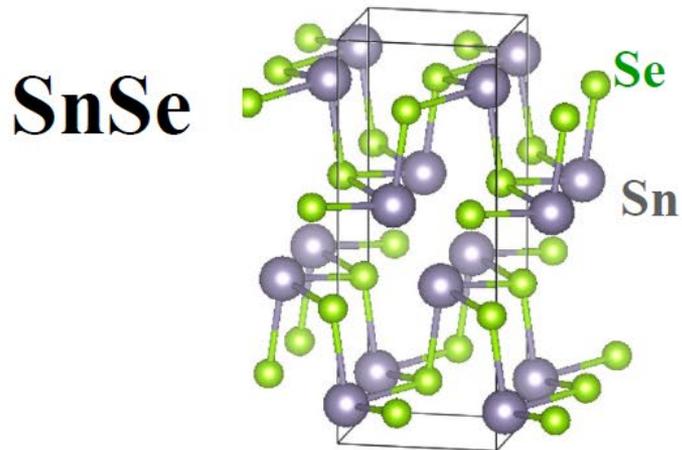
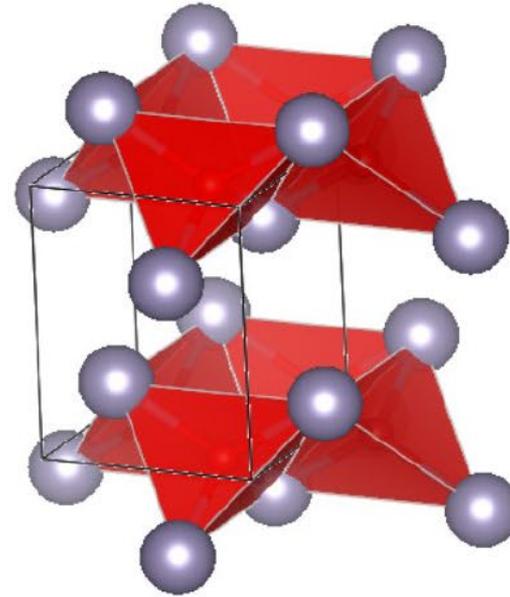
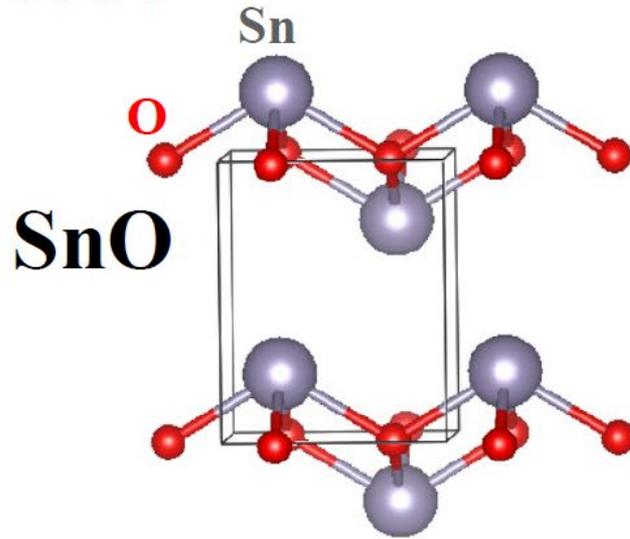


BaFe₂As₂



SnO と SnSe

どのような表示範囲、
結合選択をしたか、
自分で考えてみましょう



半径比則: 陽イオンの配位数を決める

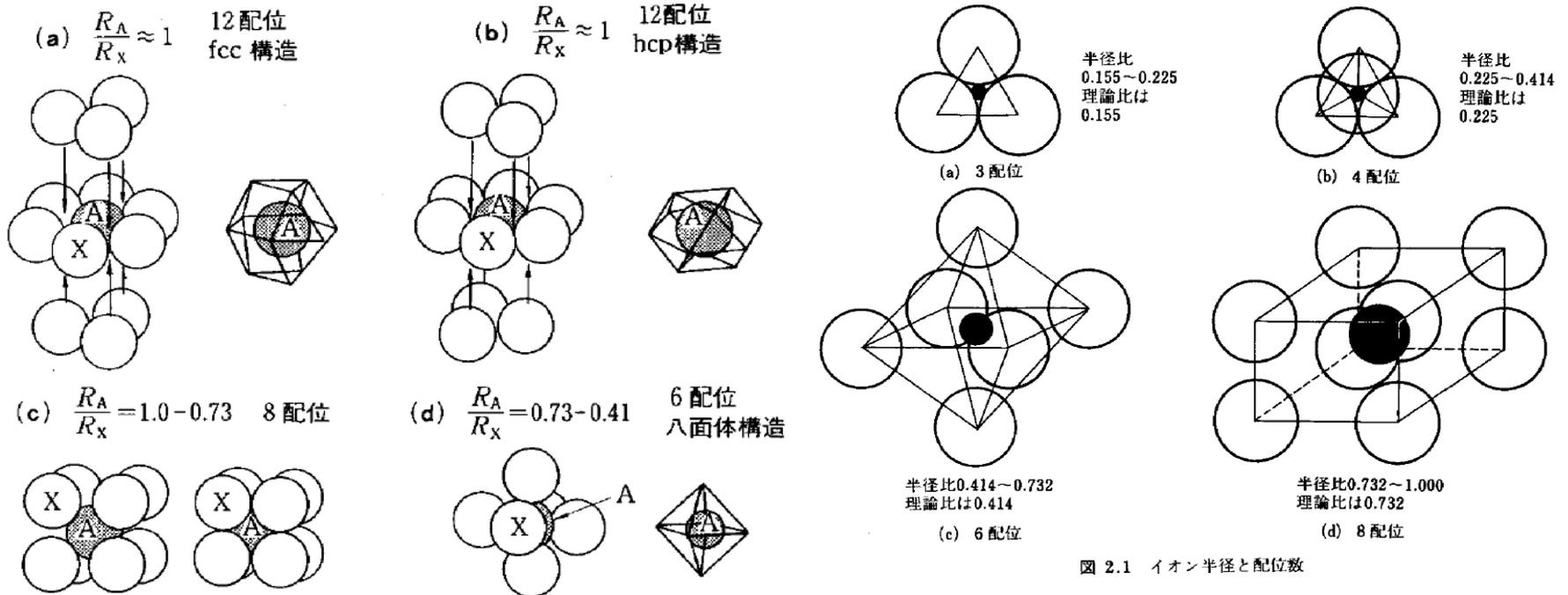


図 2.1 イオン半径と配位数

陽イオンの配位数は、陰イオンに接触するように決まる

- ・ 陰イオンの配位数が大きくなるほど陽イオンは大きくなれる
- ・ 配位数が3, 4, 6, 8, 12と増えるに従い、陽イオン／陰イオン半径比は0.155, 0.255, 0.414, 0.732と大きくなる。
- ・ 中間のイオン半径比の場合は、陰イオン同士の距離を広げても陽イオンと陰イオンが接触するように配位数が決まる

イオン半径の標準

イオン半径は**既知の結晶構造から決定**

・**経験パラメータ**: いろいろな値が提案されている

Shannonの有効イオン半径が最も広く使われている

(Shannon, Prewitt(1969,70)

R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32, 751 (1976))

族	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0		
1	H 1+I-38 II-18															He		
2	Li 1+IV59 VI74	Be 2+IV27 VI35											B 3+III2 IV12	C 4+III-8	N 3-IV146 5+III-12	O 2- III136 VI140 VIII142	F 1- III130 VI133	Ne
3	Na 1+VI102 VIII116	Mg 2+VI72.0											Al 3+IV39 VI53.0	Si 4+IV26 VI40.0	P 5+IV17	S 2- VI184 6+IV12	Cl 1- VI181 7+IV8	Ar
4	K 1+VI138 VIII151 XII160	Ca 2+VI100 VIII112	Sc 3+VI74.5 VIII87	Ti 3+VI67 4+VI60.5	V 2+VI79 3+VI64.0	Cr 2+VI82 3+VI61.5 6+IV30	Mn 2+VI83.0 VIII93 3+VI64.5 4+VI54.0	Fe 2+VI78.0 3+IV49 VI64.5	Co 2+VI74.5 3+VI61	Ni 2+VI69.0	Cu 2+IVSQ62 VI73	Zn 2+IV60 VI75.0	Ga 3+IV47 VI62.0	Ge 4+IV40 VI54.0	As 3+V58 5+IV33.5 VI50	Se 2- VI198 6+IV29	Br 1- VI196 7+IV26	Kr
5	Rb 1+VI152 XII172	Sr 2+VI113 VIII125	Y 3+VI90.0 VIII101.5	Zr 4+VI72 VIII84	Nb 5+VI64	Mo 6+VI60	Tc 4+VI64	Ru 3+VI68 4+VI62.0	Rh 3+VI66.5 4+VI61.5	Pd 2+VI86 4+VI62	Ag 1+VI115 VIII130	Cd 2+IV80 VI95	In 3+VI80.0	Sn 4+VI69.0	Sb 5+VI61	Te 4+VI97 6+VI56	I 1- VI220 7+VI53	Xe 8+IV40 VI48
														Ph				

http://home.hiroshima-u.ac.jp/er/Min_G2.html
イオン半径¥IonRadius2.html

イオン半径に見られる一般的な法則

1. 化学的に類似した**イオンの半径は原子番号とともに増大**する。
2. **同じ周期に属する陽イオン**の系列では、その半径はイオンの**電荷の増加とともに急速に減少**する。
 - ・電子数が少なくなるため
 - ・陰イオンとの引力が増大して結合距離が小さくなるため
3. **同じ周期に属する陰イオン**の系列では、その半径は**負の電荷が増加するにつれて増大**する。
4. **同じ周期のランタニドまたは希土類元素**の系列では、イオン半径は**原子番号の増加とともに減少**する(**ランタニド収縮**)
 - ・f電子の密度が外殻電子よりも内側に存在するため、核電荷が増えるに従い、外殻電子の半径が小さくなるため
5. **多くの陽イオンの半径は 1\AA よりかなり小さい。**
6. **多くの陰イオンの半径は 1\AA よりもかなり大きい。**

★重要★ O^{2-} : 1.40\AA

イオン半径に見られる一般的な法則

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*Ln	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Xe 86
7	Fr 87	Ra 88	**Ac	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	Uus 117	Uuo 118

*Lanthanide	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
**Actinide	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

急激に小

典型非金属元素

典型金属元素

遷移金属元素

小

小

大

大

陽イオン価数 大: イオン半径 小 (電子数小)

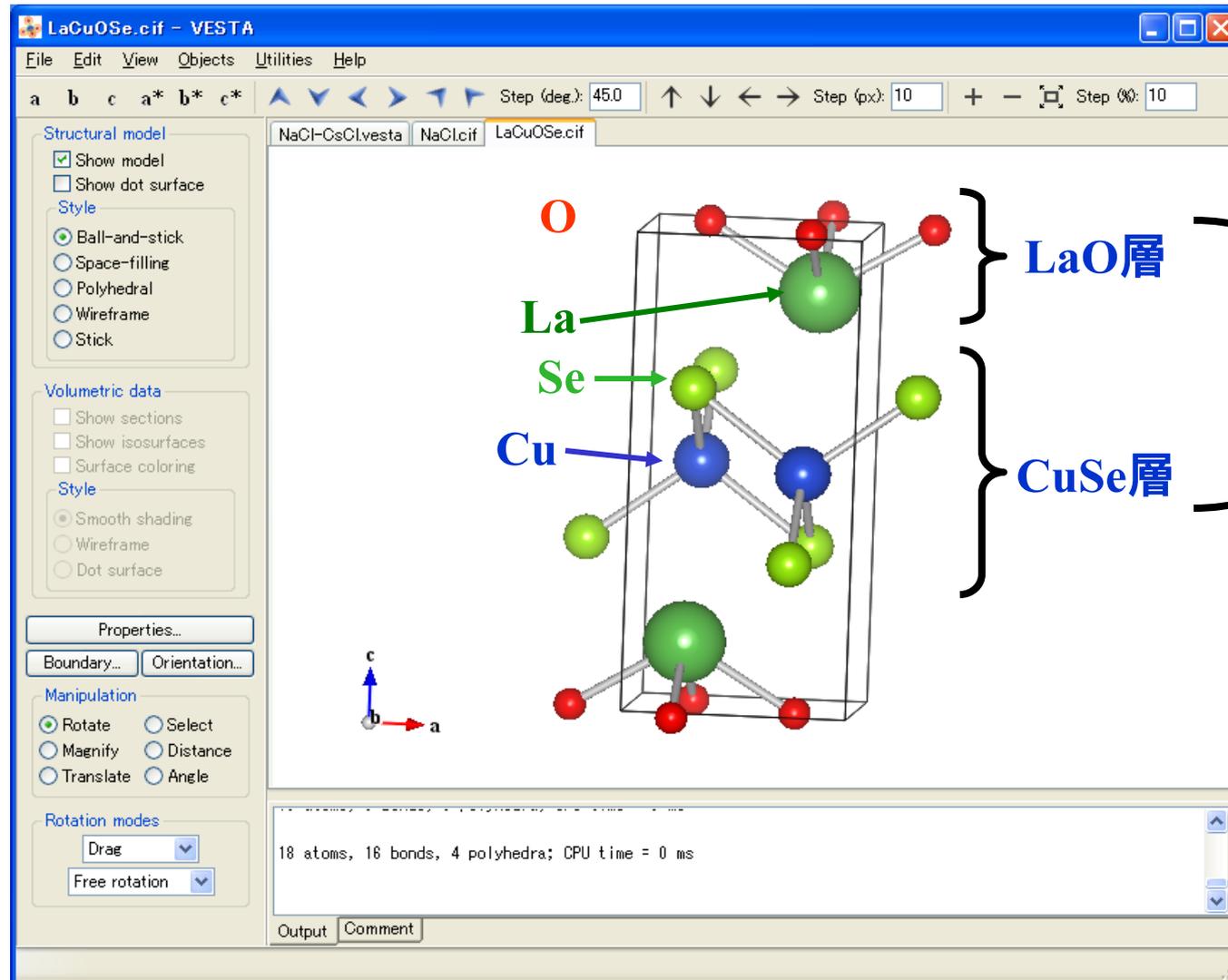
陰イオン価数 大: イオン半径 大 (電子数大)

配位数 大 : イオン半径 大 (陰イオン同士の反発)

圧力 大 : 相対的に陰イオン半径 小 (陰イオンは大きくて柔らかい)

イオン半径からわかること

化学結合の描き方：陽イオンを中心に、だいたい 3\AA 以内の結合を描く



本当に各層を別々に見てもいいのか？

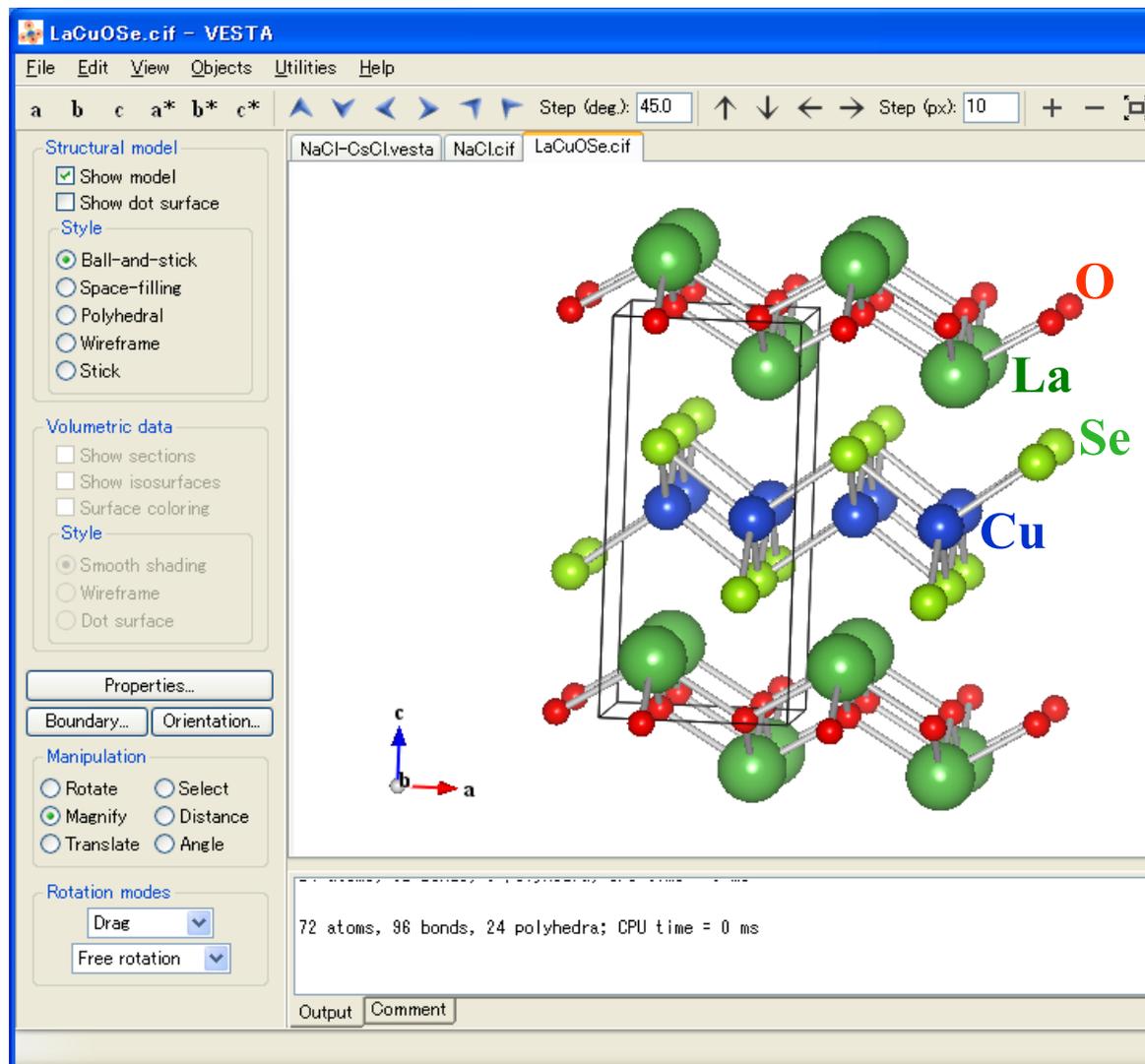
イオン半径からわかること

注意：最短結合を見落とす可能性がある=>単位格子よりも大きく描く

イオン (配位数) イオン半径(Å)

La ³⁺ (VIII)	1.16
Cu ²⁺ (IV)	0.62
O ²⁻ (VI)	1.4
Se ²⁻ (VI)	1.98

	結合長(Å)
La-O	2.38
La-Se	3.33
Cu-Se	2.52
O-O	2.88
Se-Se	4.07
Cu-Cu	2.88
La-La	4.07



イオン半径からわかること

	結合長(Å)	計算値(Å)	偏差(%)
La-O	2.38	2.56	-7.7
La-Se	3.33	3.14	5.6
Cu-Se	2.52	2.6	-3.1
O-O	2.88	2.8	2.6
Se-Se	4.07	3.96	2.6
Cu-Cu	2.88	1.24	56.9
La-La	4.07	2.32	43.0

- **O-O**, **Se-Se**, **Cu-Se** 距離はイオン半径で説明できる
- **La-O** 距離はイオン半径より小さい
- **Cu-Cu**, **La-La** 距離はイオン半径よりはるかに大きい
- **La-Se** 距離はイオン半径より5%以上大きい

イオン半径からわかること

- **O-O, Se-Se** 距離はイオン半径の和に等しい
「イオン結晶中では、陰イオン同士は接触している」
- **Cu-Cu, La-La** 距離はイオン半径より**はるかに大きい**
「陽イオン同士は接触していない」
- **Cu-Se** 距離はイオン半径の和に等しい
「陽イオンは陰イオンと接触している」
- **La-O** 距離はイオン半径より**小さい**
イオン半径の前提が悪い？
- **La-Se** 距離はイオン半径より**5%以上大きい**
イオン結合より弱い結合
=> La-O層とCu-Se層は弱い結合で結ばれている
LaCuOSeは化学結合的にも層状結晶である

イオン半径に見られる一般的な法則

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109									
	* ランタノイド		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	

 典型非金属元素
 典型金属元素
 遷移金属元素

大

急激に小

大

小

大

- 陽イオン価数 大 ⇒ イオン半径 小 (電子数小)
- 陰イオン価数 大 ⇒ イオン半径 大 (電子数大)
- 配位数 大 ⇒ イオン半径 大 (陰イオン同士の反発)
- 圧力 大 ⇒ 相対的に陰イオン半径 小 (陰イオンは大きくて柔らかい)

イオン結晶の基礎の基本

★ 原子、イオンは互いに接触して安定な構造を作る

★ LaCuOSeの構造から学んだこと

- ・ O-O, Se-Se 距離はイオン半径の和に等しい
「イオン結晶中では、陰イオン同士は接触している」
- ・ Cu-Se 距離はイオン半径の和に等しい
「陽イオンは陰イオンと接触している」

- ・ 酸素イオンは最密充填に近い構造をとる
- ・ 陽イオンは酸素イオンの隙間に入る

イオン結晶の基礎

★ 原子、イオンは互いに接触して安定な構造を作る

1. 一般に、陰イオンのほうが陽イオンより大きい
陰イオン同士は互いに接して最密充填に近い構造を取ることが多い
2. 陽イオンは陰イオンがつくるパッキング構造の隙間に入り、陰イオンと接する
3. 陽イオン同士は接しない
4. イオン性結晶の最近接イオン間距離はイオン半径の和でだいたい説明できる

ポーリング則: イオンの安定配列を決める

イオン結晶に共通して見られる特徴

- 陽イオンの最近接位置には必ず陰イオンが配位している。
- M_mX_n 型化合物では、陽イオン M^{n+} の周りの陰イオンの配位数 N_M と陰イオン X^{m-} の周りの陽イオンの配位数 N_X は $N_M : N_X = n : m$ になっている。

ポーリングの法則

- 陽イオンの配位数は陽イオンと陰イオンの半径比 R_A/R_X によって決まる。
(半径比則)
- 配位多面体の陰イオンとそのまわりのすべての陽イオンをつなぐ結合の強度の和が、陰イオンの電荷の総計に等しい。陰イオンの電荷を $-me$ 、その周囲の陽イオンの電荷を $n_i e$ 、配位数を N_{M_i} とすれば、次の関係が成立する。
(静電原子価則: 局所的な電荷中性条件)
$$m = \sum_i n_i / N_{X_i}$$
- 稜共有構造は不安定で、面共有構造は極めて不安定である。
- 種々の陽イオンを含む結晶では、原子価が大きく配位数の小さい陽イオンの多面体同士が、面、稜、頂点を共有することはほとんどない。
(陽イオン同士の距離が近くなり、静電ポテンシャル的に不安定になる)
- 結晶内で化学的に同等な陰イオンは、その周囲の状態をできるだけ同等にする傾向がある。
(異なる成分の数ができるだけ少ない配列をとる => 似たイオンは似た構造をとる)

半径比則: 陽イオンの配位数を決める

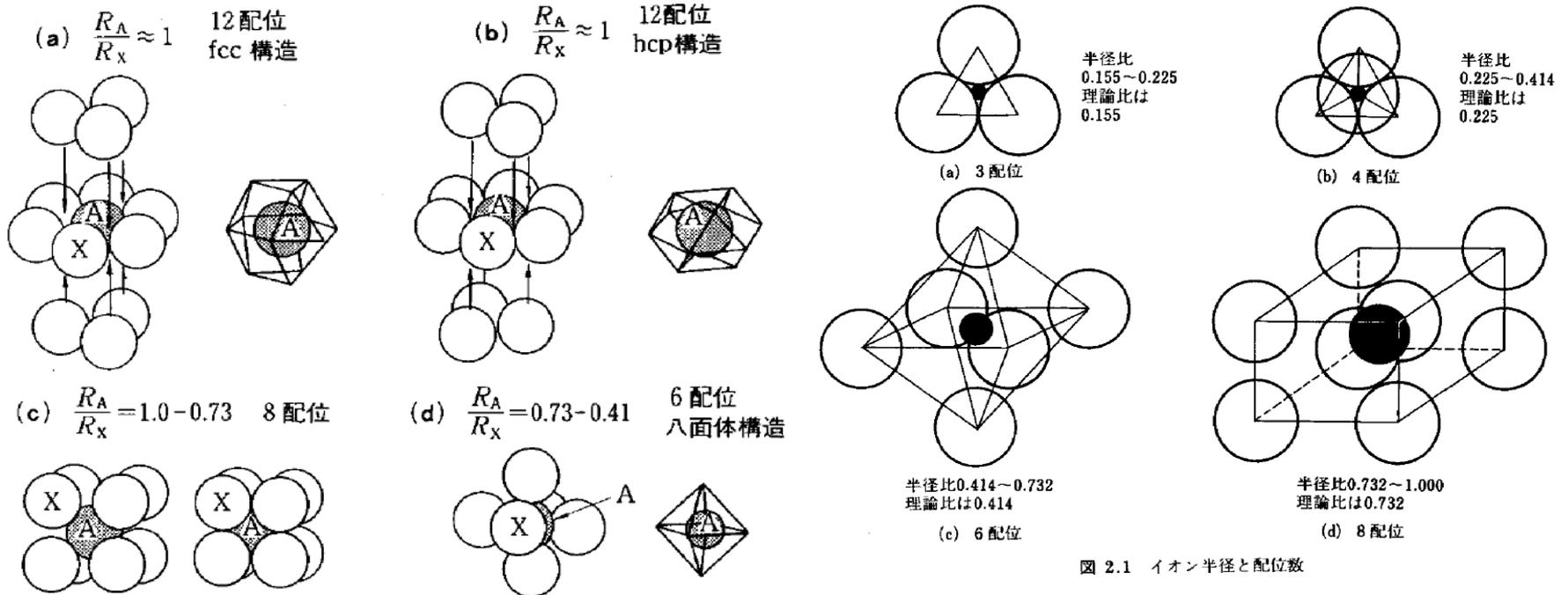


図 2.1 イオン半径と配位数

陽イオンの配位数は、陰イオンに接触するように決まる

- ・ 陰イオンの配位数が大きくなるほど陽イオンは大きくなれる
- ・ 配位数が3, 4, 6, 8, 12と増えるに従い、陽イオン／陰イオン半径比は0.155, 0.255, 0.414, 0.732と大きくなる。
- ・ 中間のイオン半径比の場合は、陰イオン同士の距離を広げても陽イオンと陰イオンが接触するように配位数が決まる

単純化合物の結晶構造は限定される

組成が $M^{n+}_m X^{m-}_n$ の場合

イオン電荷 $Z_M : Z_N = n : m$ (結晶の電荷中性条件)

配位数 $N_M : N_N = n : m = Z_M : Z_N$ (局所電荷中性条件)

単純酸化物の結晶構造は 陽イオンの価数によって限定される

陽イオンの価数	組成	代表的な結晶構造
1+	M_2O	逆蛍石型
2+	MO	NaCl型, CsCl型, NiAs型 閃亜鉛鉱型, ウルツ鉱型
3+	M_2O_3	コランダム型, イルメナイト型
4+	MO_2	ルチル型, アナターゼ型, 蛍石型
6+	MO_3	酸化レニウム型

これ以外により複雑な構造をとるものは多いので、
あくまでも基礎知識として覚えておく

静電原子価則の確認: TiO_2

考え方: イオンがもつ電荷は

配位している結合毎に等分配されて寄与する(結合原子価)

$$m = \sum_i \boxed{n_i / N_{X_i}} = nN_M / N_X$$

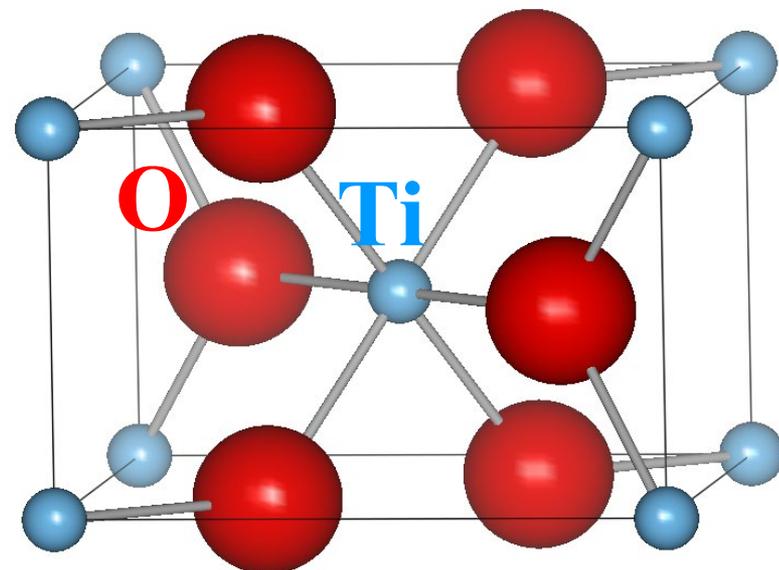
陰イオンの電荷 : $-m = -2$

陰イオンの配位数: $N_M = 3$

陽イオンの電荷 : $n = +4$

陽イオンの配位数: $N_X = 6$

$$\text{右辺} = 4 * 3 / 6 = +2 = m$$



当然、逆の関係(陽イオンを中心に考える)も成立する

$$n = \sum_i m_i / N_{M_i} = mN_X / N_M$$

単純化合物の場合、これは結晶全体の電荷中性条件と同じ

$$nN_M = mN_X$$

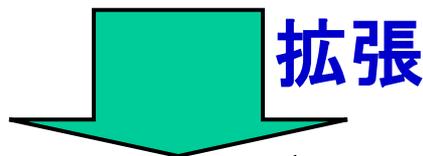
陽イオンの全電荷 陰イオンの全電荷

結合原子価和 (Bond valence sum)

ポーリングの第二法則: 結合原子価和

$$m = \sum_i n_i / N_{X_i} = nN_M / N_X$$

は中心イオンの価数に等しい



拡張

$$BV = \sum_i \exp\left(\frac{r_0 - r_i}{B}\right)$$

BV: 結合原子価和

B: (結合イオン対で決まる)定数 0.37

r_0 : 結合イオン対で決まる定数

r_i : 結合長

$r_0(B)$ の値は 中井泉, 泉富士夫編集, 粉末X線解析の実際, 付録3, 朝倉書店

R.E. Brese, M.O'Keeffe, Acta Crystallogr., Sect. B, 47, 192 (1991)

I.D.Brown: <http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/book/book.html#BVP>

LaCuOSeの例:

La: 4×La-O (0.54) + 4×La-Se (0.20) = 2.97 **O:** 4×O-La (0.54) = 2.16

Cu: 4×Cu-Se (0.34) = 1.36 **Se:** 4×Se-La (0.20) + 4×Se-Cu (0.34) = 2.18

BVSの計算方法

1. 各原子対のパラメータを vbparam2009.cif から読み取る。

```
loop_  
  _valence_param_atom_1  
  _valence_param_atom_1_valence  
...  
  _valence_param_details
```

Ac 3 O -2 2.24 0.37 b ?

左から、原子1 原子1の価数 原子2 原子2の価数 r0 B 参考文献

参考文献は cifファイルの最初の方に記号と一緒にまとめられており、上記の各行にはその記号が示されています。

2. La-Oの例

La 3 O -2 2.172 0.37 a ?

La 3 O -2 2.172 0.33 ac ?

La 3 O -2 2.148 0.37 ae 'from transition metal complexes'

と、3種類あり、計算結果は若干異なります。

6番目に参考文献の記号 (a, ac, ae) があるので、同じ結晶で計算する場合はなるべく同じ文献の値を使います。

3. 計算式

$$BV = \sum_i \exp\left(\frac{r_0 - r_i}{B}\right)$$

結合原子価和の例

MgO:

$$\text{Mg} : 6 \times \text{Mg-O} (0.33) = 1.96$$

$$\text{O} : 6 \times \text{O-Mg} (0.33) = 1.96$$

Fe₃O₄:

$$\text{Fe(I)} : 4 \times \text{Fe-O} (0.85) = 3.40$$

$$\text{Fe(II)} : 6 \times \text{Fe-O} (0.41) = 2.45$$

$$\text{O} : 1 \times \text{O-Fe(I)} (0.85) + 3 \times \text{O-Fe(II)} (0.41) = 2.08$$

MgIn₂O₄:

$$\text{Mg} : 6 \times \text{Mg-O} (0.34) = 2.03$$

$$\text{In(I)} : 4 \times \text{In(I)-O} (0.51) = 2.05$$

$$\text{In(II)} : 6 \times \text{In(II)-O} (0.60) = 3.60$$

$$\text{O} : 1 \times \text{O-Mg} (0.34) + 3 \times \text{O-In(I)} (0.51) + 3 \times \text{O-In(II)} (0.60) = 3.32$$

SrFe₂As₂:

$$\text{Sr} : 8 \times \text{Sr-As} (0.23) = 1.96$$

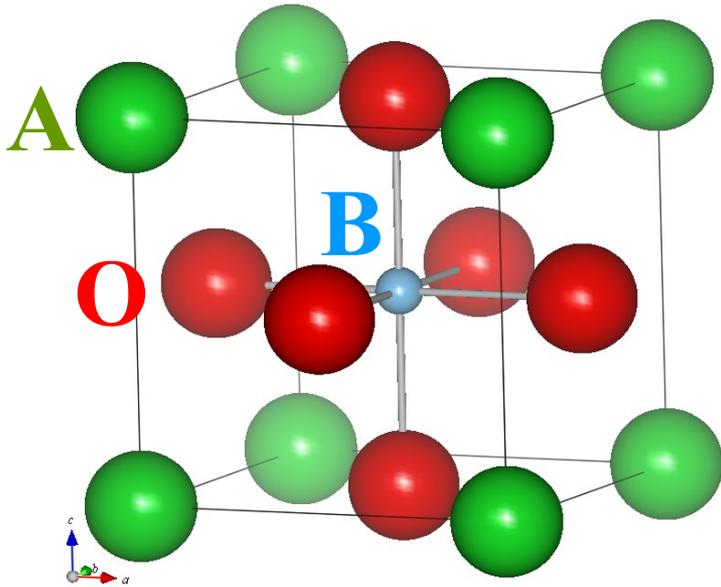
$$\text{Fe} : 4 \times \text{Fe-As} (0.94) = 3.76 \quad (\text{注: } B, r_0 \text{ は } \text{Fe}^{9+} - \text{As}^{3-} \text{ の値})$$

$$\text{As} : 4 \times \text{As-Sr} (0.26) + 4 \times \text{As-Fe} (0.94) = 4.73$$

★★結晶構造を見るとき、大事なこと★★

- 陽イオンの周りの陰イオンの数はいくつか (**陰イオンの配位数**)
- 陽イオンの周りの陰イオンはどのような多面体を作るか
(**配位多面体**)
平面4配位、4配位4面体(テトラポッド型)
6配位8面体(両四角錐型)、6配位5面体(三角柱) など
- 陽イオンの**配位多面体**はどのようにつながっているか
孤立、頂点共有、稜共有、面共有
- **結合長**はイオン半径で説明できるか
- **結合角**は高対称多面体からどれだけずれているか
- 陰イオンの周りの陽イオンの数はいくつか (**陽イオンの配位数**)
- 特徴構造の次元 (**層構造、柱・チャンネル構造、孔・かご構造**)
- 局所的な電荷 (**ポーリング則**を参照)

Why perovskite-type crystals exhibit high ϵ ?



Structural instability by the sub-lattice structure

Case 1:

Unit cell is stabilized by B-O

A ion is loosely embedded

Case 2:

Unit cell is stabilized by A-O

B ion is loosely embedded

For ideal cubic perovskite structure:

Each ion makes just contact with neighbor ions
if their ion radii satisfy

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$$

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1.0 \quad \text{Tolerance factor}$$

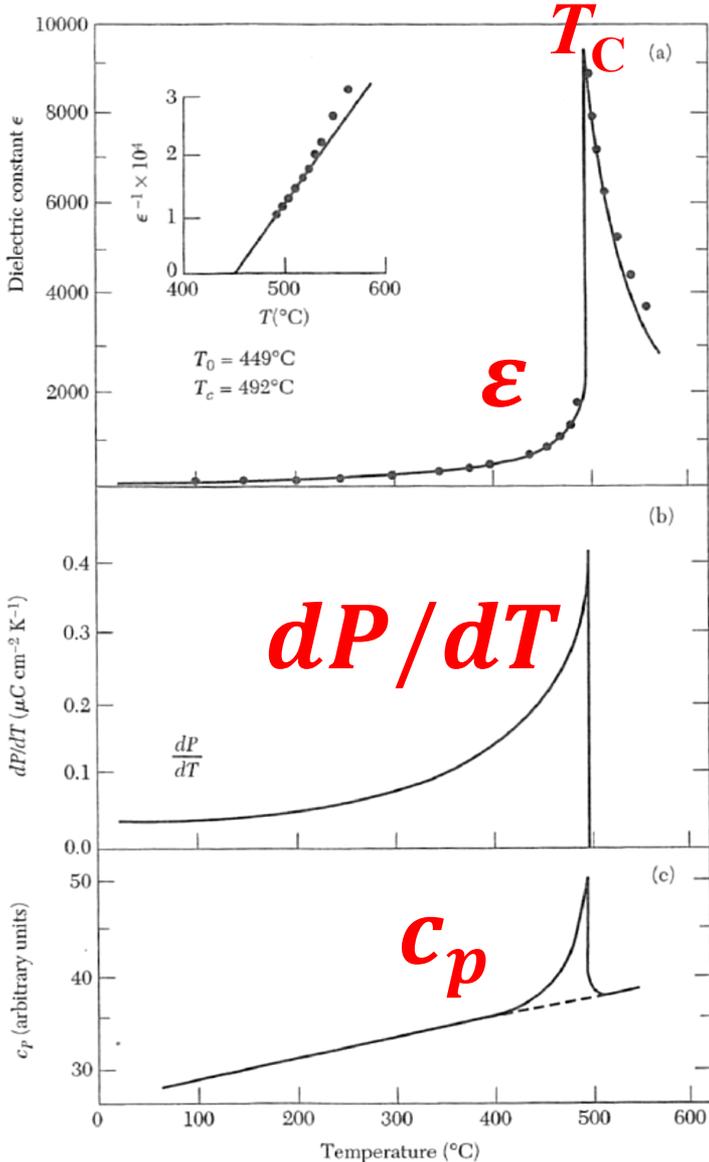
For t apart from 1.0, the cubic structure
would be distorted:

t	Lattice	Explanation	Example
>1	Hexagonal	Large r_A Small r_B	BaNiO ₃
0.9-1	Cubic	Ideal contact	SrTiO ₃ , BaTiO ₃
0.71 - 0.9	Orthorhombic Rhombohedral	Small r_A in B ion interstitial	GdFeO ₃ (Orth.) CaTiO ₃ (Orth.)
<0.71	Different structures	Small r_A, r_B	FeTiO ₃ (Tri.)

Ferroelectrics

Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed (2005) p. 467

Temperature dependences for PbTiO₃



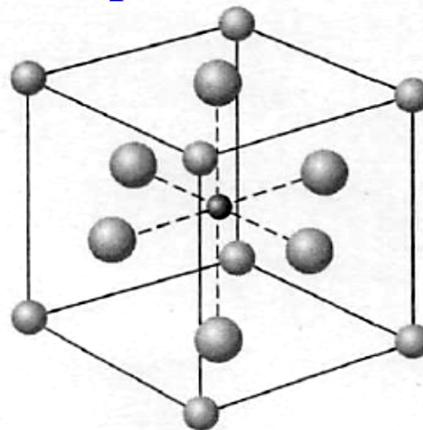
ϵ diverges and discontinuously changes at the transition temperature (Curie temperature) T_C , like λ :

λ transition

Feature of first order phase transition

$T > T_C$

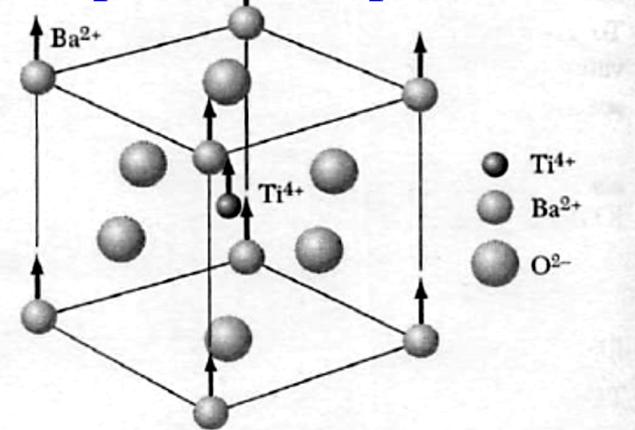
Cubic structure
No spontaneous polarization



$T < T_C$ stabilizes

ions displaced and lattice distorted

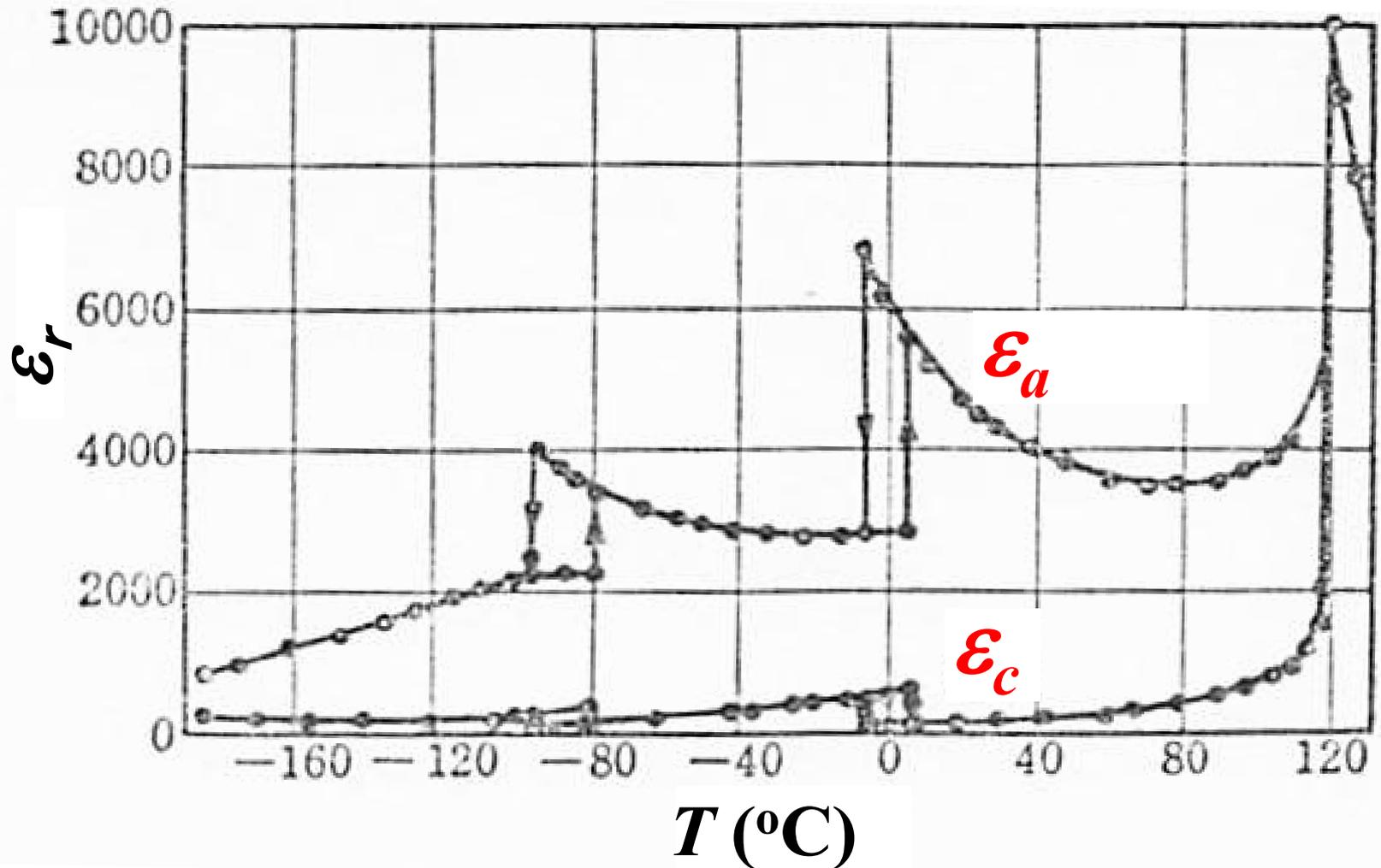
=> Spontaneous polarization



Ferroelectrics: BaTiO₃

Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed (2005) p. 471

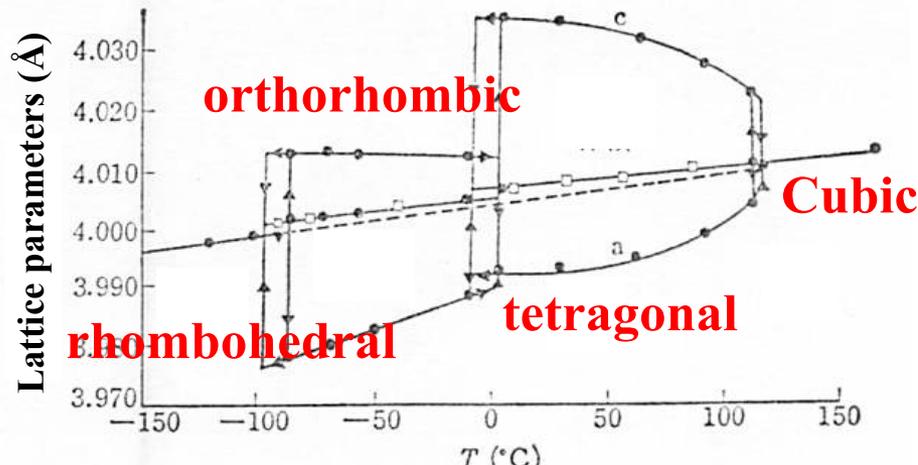
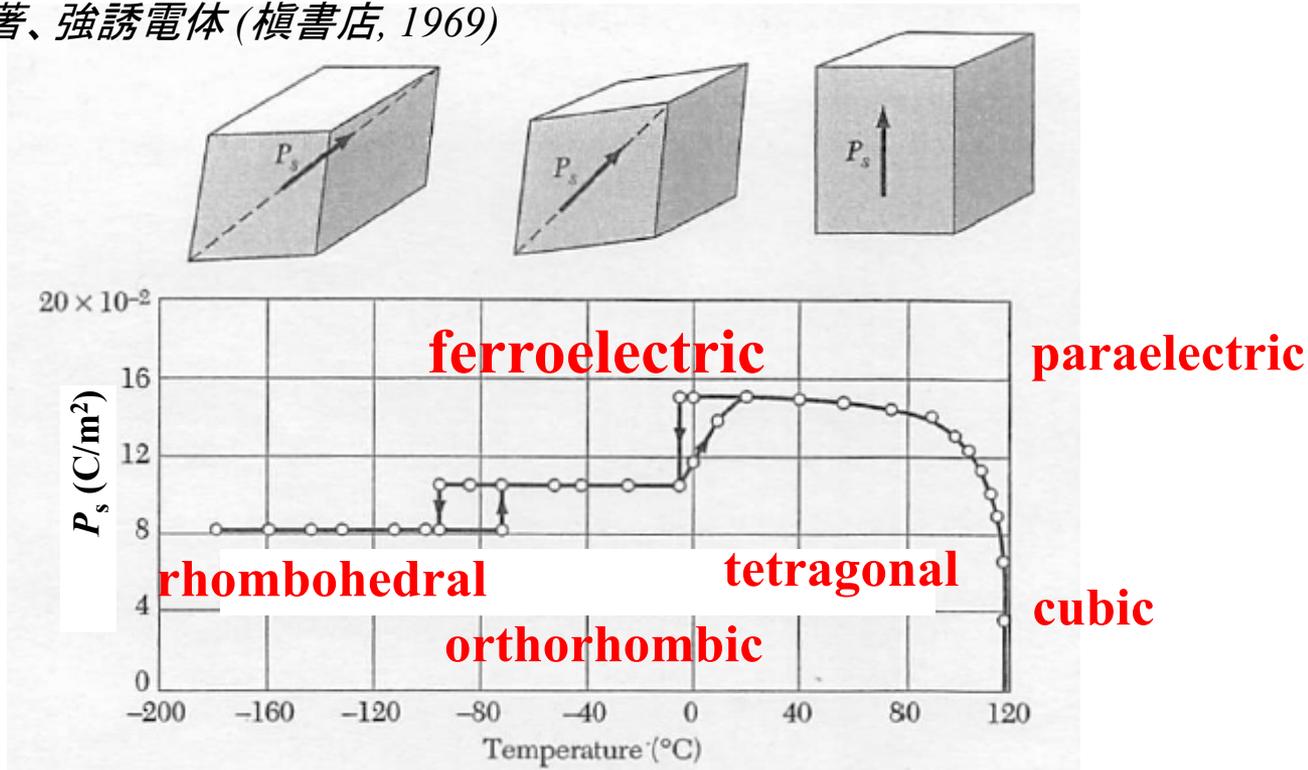
三井利夫 編著、強誘電体 (槓書店, 1969)



Sequential phase transition of BaTiO₃

Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed (2005) p. 471

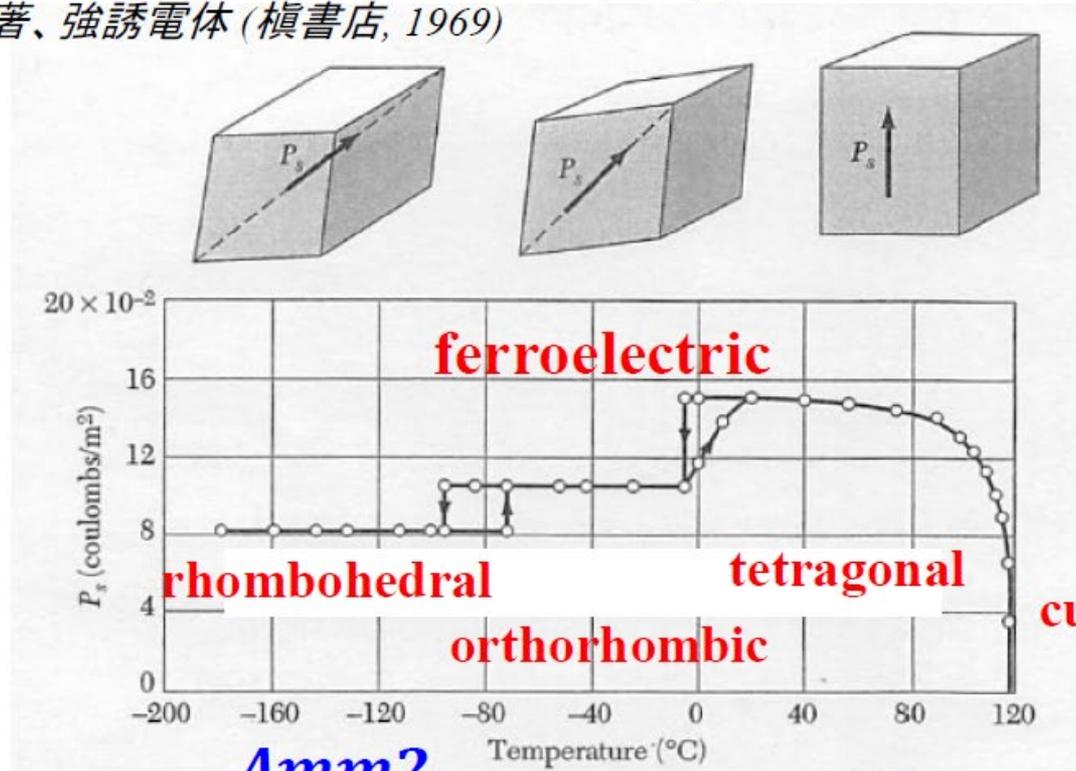
三井利夫 編著、強誘電体 (槇書店, 1969)



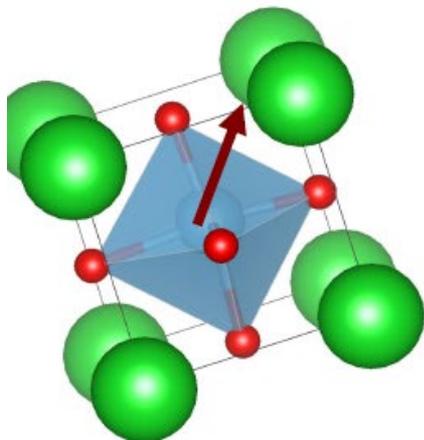
Sequential phase transition of BaTiO₃

Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed (2005) p. 471

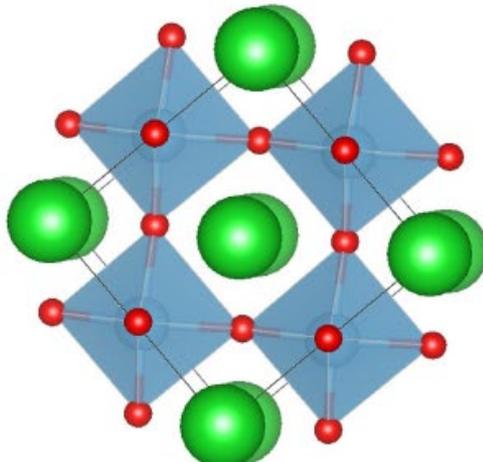
三井利夫 編著、強誘電体 (槇書店, 1969)



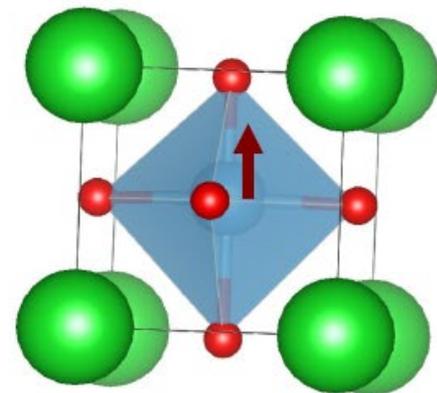
$R3m$



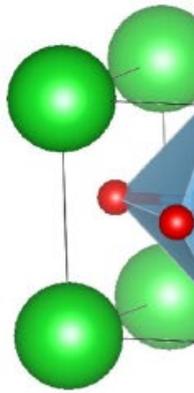
$Amm2$



$P4mm$



Pm



Two types of ferroelectricity

強誘電体物理入門

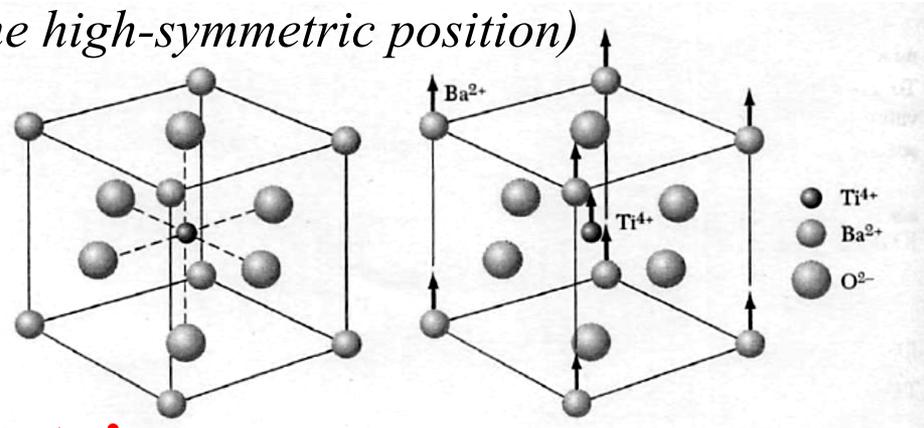
Displacement type ferroelectric

Small displacement of ions from P_s

(Ions are bound by recovery force to the high-symmetry position)

Perovskite type crystals

BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$



Order-disorder type ferroelectric

Ions find different stable positions in high-symmetry structure, hop to another site in a long distance

NaNO_2 : NO_2 group

$\text{KDP} (\text{KH}_2\text{PO}_4)$: H^+

