

## 無機固体化学

### 第 4 回 結合の種類と結晶構造(2006/5/12)

#### 教科書

固体化学全般：物性化学 第 3 版、松永義夫、裳華房、S60

固体化学全般：キッテル 固体物理学入門 第 6 版、C. Kittel、宇野良清、  
津屋昇、森田章、山下二郎共訳、丸善、S63

化学結合：固体の電子構造と化学、P.A.Cox、魚崎浩平ほか訳、技報堂、  
1989

化学結合：バーロー 物理化学 第 4 版、藤代亮一訳、東京科学同人、1981

#### 参考

無機結晶構造データベース

Inorganic Crystal Structure Database (The National Institute of Standards and  
Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ))

<http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/index.html>

結晶構造表示プログラム VICS-II

[http://www.geocities.jp/kmo\\_mma/crystal/en/vics.html](http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/vics.html)

イオン半径

粉末 X 線解析の実際ーリートベルト法入門、中井泉、泉富士夫編著、朝  
倉書店、2002、付録 1

## 用語（一部、理化学辞典を参照）

結晶形 結晶が持つ外形

面角不変の法則(law of constant interfacial angle) 同一の化学組成をもつ同種類の結晶の相対する 2 面のなす面角の大きさは、同温、同圧のもとにおいてはすべての結晶個体について一定であるという法則。

有理指数の法則(law of rational indices) 結晶に実在する同一平面上にない 3 稜を座標軸にとれば、任意の結晶面は  $Ax + By + Cz = 1$  という形の式で表わせるが、結晶面の方向を一定に保ったまま位置を適当に選ぶとき、適当な定数  $a, b, c$  と簡単な有理数の組  $h, k, l$  (0 を含む) を用いることにより、上式は  $hx/a + ky/b + lz/c = 1$  と書き換えることができる。これを有理指数の法則という。座標軸を結晶軸の方向にとるとき  $a:b:c$  は軸率に対応し、 $h, k, l$  はミラー指数に比例する。

自形(idiomorphic, automorphic) 結晶形が、規則正しい固有の結晶面で完全に囲まれた結晶形態

他形(allotriomorphic, xenomorphic) 結晶の表面が固有の結晶形を現わさない状態

同形(isomorphism) 鉱物学の広義では、化学式が異なるのに結晶学的性質（結晶形など）が似ている物質。結晶構造が同じである場合は isostructural とよばれる。

多形(polymorphism) 化学組成が同じ物質が、結晶学的性質の違う別の物質をつくること。ダイヤモンドとグラファイトなど。

多型(polytype) 多形的一种であるが、基本的な化学結合性状、配位構造などは変わらず、積層構造だけが違うもの。同じ化学組成で FCC 構造と HCP 構造をとる場合など。

真空準位(vacuum level) 物質から無限に離れたところで静止した電子のエネルギー。物質から電子を無限遠点に引き離すのに必要な最低エネルギーに対応する。

イオン化エネルギー(ionization energy) イオン化ポテンシャル(ionization potential), イオン化電圧(ionization voltage)ともいう。気体中の基底状態にある原子または分子から 1 個の電子を無限遠に引き離して、陽イオンと自由電子とに解離させるために要するエネルギー。

電子親和力(electron affinity) 真空中で中性原子と電子とが結合する際に放出されるエネルギー。陰イオンから電子を引き離すに要する仕事に等しい。

凝集エネルギー(cohesive energy) 凝集状態(液体または固体)にある物質の原子を無限遠まで引き離すのに要するエネルギー  
格子エネルギー(lattice energy) 凝集エネルギーに似ているが、イオン性物質の場合は、構成イオンを無限遠まで引き離すのに要するエネルギーとして格子エネルギーを使うことが多い

# 1. なぜ結晶を特別扱いするのか

## 1-1 原子論（理化学辞典を参照）

## 1-2 鉱物学：晶系の起源

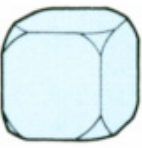
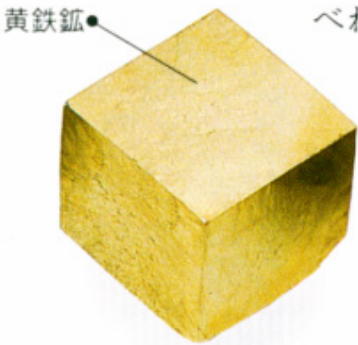
17世紀には鉱物学の研究者は、自然に算出する無機物—鉱物—を見て、ある特徴に気がついていた。鉱物には、下図の「水晶」やミョウバン ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  など)のように、規則正しい外形を持って産出されるものが多くあるのである。ここでは、結晶の幾何学的外形を「結晶形」と呼ぶが、結晶形が規則正しい外形を持つ結晶形態を「自形(idiomorphic)」という。一方で、鉱物の成長環境によっては、本来鉱物がとりやすい外形で成長できず、不規則な結晶形をもつものもある（実際にはこのような場合の方が多い）。このような結晶形態を「他形(allotriomorphic)」という。



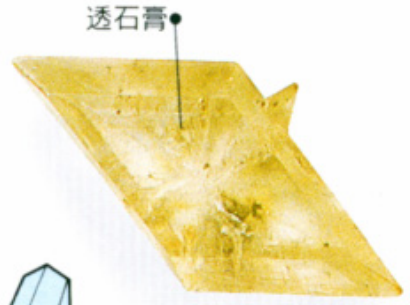
水晶

# 結晶系

鉱物が結晶化したときの幾何学的な形は、その対称性によって結晶系と呼ばれる6種類に分類される。それぞれの結晶系は、さらに分類することができるが、結晶系のどの形も対称性が基準になっている。鉱物の晶癖を調べれば、どの結晶系に属するかがわかる。小さな青色の図形は、その鉱物の結晶系を表わしている。



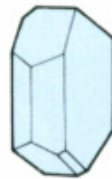
**立方晶系**  
基本的には六面体の結晶になるが、八面体や十二面体を基本とする結晶も含まれる。



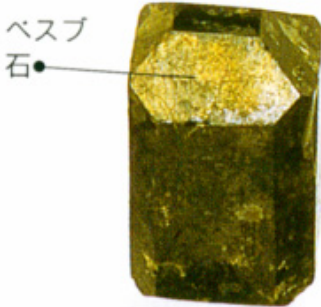
**単斜晶系**  
もっとも一般的な結晶系で、立方晶系よりも対称性が低い。



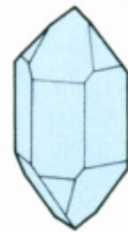
**斜方晶系**  
斜方晶系には柱状や平板状の結晶が多い。



**三斜晶系**  
結晶系のなかでもっとも対称性が低い。



**正方晶系**  
立方体を細長くしたような形をしている。



**三方晶系 / 六方晶系**  
この2つの結晶系は対称性が同じなので、ひとつにまとめた。

## 結晶外形と結晶系

**結晶系と結晶の形の例**

7つの結晶系の鉱物が実際に結晶として産出するときの形の一例を示してあります。

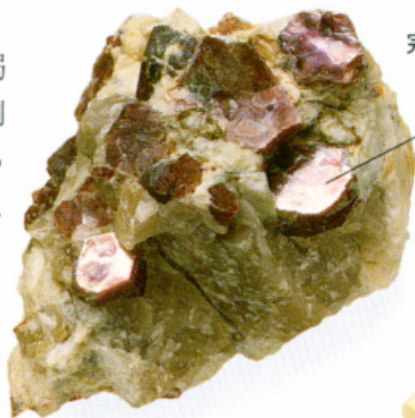
等軸晶系のざくろ石の結晶の例	正方晶系のジルコンの結晶の例	三方晶系の电气石の結晶の例	六方晶系の緑柱石の結晶の例	斜方晶系の重晶石の結晶の例	単斜晶系の金雲母の結晶の例	三斜晶系の微斜長石の結晶の例

結晶系と結晶形の例

(「岩石と鉱物の写真図鑑」「鉱物・岩石・化石」)

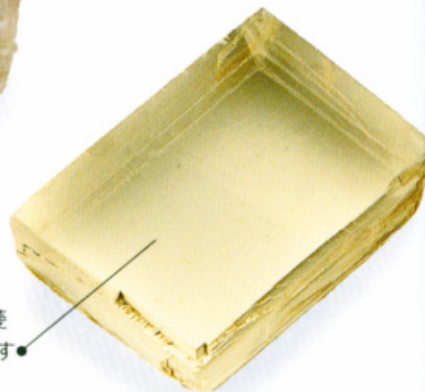
## 劈開 (へきかい)

劈開とは、鉱物が結合の弱い一定の結晶面に平行に剥離することをいう。剥離する劈開面は、原子層のあいだ、あるいは原子結合がもっとも弱い部分である。劈開面は非常に安定していて、光を一様に反射するが、結晶面ほど完全に平滑ではない。劈開は「完全」「明瞭」「不明瞭」「なし」に分類される。



完全底面劈開

●紅雲母の結晶は、底面に平行に割れる



アイスランドスパーは、完全な菱面体の劈開を示す●

完全菱面体劈開



完全六面体劈開

●六面体の劈開を示す方鉛鉱



完全柱状劈開

●柱と平行に割れる白鉛鉱

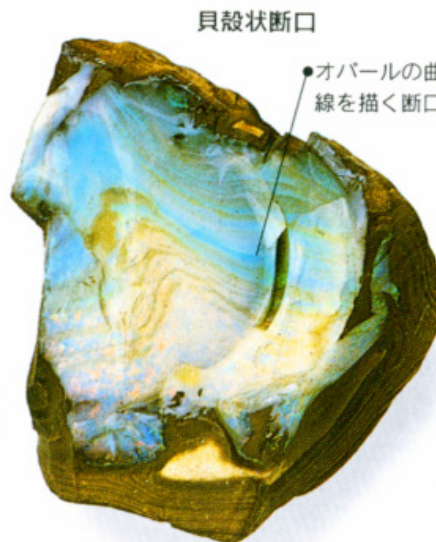
## 断口

鉱物を地質調査用のハンマーでたたくと、鉱物が割れて粗い面や凸凹な面が残る。これを断口という(劈開面は、ハンマーで何回たたいても、いつも平坦で一定した形が生じる)。鉱物のほとんどは劈開か断口を生じるが、なかには断口しか生じない鉱物もある。断口はその特徴に応じて、凸凹、貝殻状、針状、多片状などと呼ばれる。



凸凹断口

●水晶に見られる粗い凸凹の表面



貝殻状断口

●オパールの曲線を描く断口

へき開

「面角不変の法則(law of constant interfacial angle)」

「有利指数の法則(Law of rational indices)」

鉱物を分類し、それぞれのグループについて特有な座標軸（結晶軸）のとり方をすると、各結晶面を簡単な関係で表すことが出来る。

これらのグループ：「晶系(Crystal system)」

(1) 等軸、(2) 正方、(3) 斜方、(4) 単斜、(5) 三斜、(6) 六方の 6 晶系  
対称性を考慮：「32 の晶族」

### 1-3 結晶の確認：X 線回折

物質が実際にどのような原子構造をつくって固体を形成しているか？

1895 年 W.C. Röntgen X 線の発見

1912 年 Max von Laue 結晶による X 線の回折現象の発見

1913 年 Bragg 父子 NaCl の結晶構造解析

### 1-4 結晶がもっとも安定か？

物質はすべて「結晶」か？

No: 高温の液体状態

アモルファス物質

アモルファス物質は「準安定状態」

「準結晶」： 3次元の並進対称は持たないが長距離秩序構造をもつ物質  
最安定相なものが実験的に確認されている

アモルファス固体は最安定なものはないか？ : 見つかってはいない

## 2. 物質のでき方

### 2-1 物質の分類

結晶は、化学結合の性質に基づいてつぎのように、分子性結晶、共有結合性結晶、金属性結晶、イオン性結晶に分類できる。しかしながら実際には、共有結合とイオン結合は物質によりそれぞれの寄与を含み、明確に区別することはできない。

#### 化学結合から見た結晶の分類

名称	結合の型	特徴	例
分子性結晶	分子内は共有結合 ファン・デル・ワールス結合	柔らかい 融点、沸点が低い	ベンゼン、ナフタレン
共有結合性結晶	共有結合 方向性が強い	硬い 融点、沸点が高い 絶縁体あるいは半導体が多い 単純で疎な結晶構造をつくりやすい	ダイヤモンド、単価珪素
金属性結晶	金属結合 方向性が弱い	共有結合性・イオン性結晶に比べて柔らかい／延性、展性に富む 熱・電気の良導体 単純で密な結晶構造をつくりやすい	銅、鉄、ナトリウム
イオン性結晶	イオン結合 方向性が弱い かならず、多少の共有結合性がある	硬い、もろい 融点、沸点が高い 絶縁体が多い／熔融状態では導体 複雑で密な結晶構造をつくりやすい	食塩、蛍石、スピネル



構造による分類

有機物 分子内は共有結合 分子間はファン・デル・ワールス結合	低分子	結晶	
		アモルファス	
	高分子	結晶	
		アモルファス	
無機物 共有結合 イオン結合 金属結合	結晶	単結晶	
		多結晶	単相結晶
			多相結晶
	準結晶	3次元準結晶	
		2次元準結晶	
	アモルファス	共有結合性アモルファス	酸化物ガラス
			アモルファス半導体
		イオン結合性アモルファス	アモルファス酸化物
		金属結合性アモルファス	アモルファス金属
	金属ガラス		

「結晶、準結晶、アモルファス」, p.18

## 2-2 物質を作る力

これらの構造を作り上げている「引力」は何なのであろうか？

重力：弱すぎる

磁力：運動する電荷が必要

電気力：

イオンが作る結晶の場合は自明

+e と -e の電荷が典型的な原子間距離である 0.3nm 離れていると：

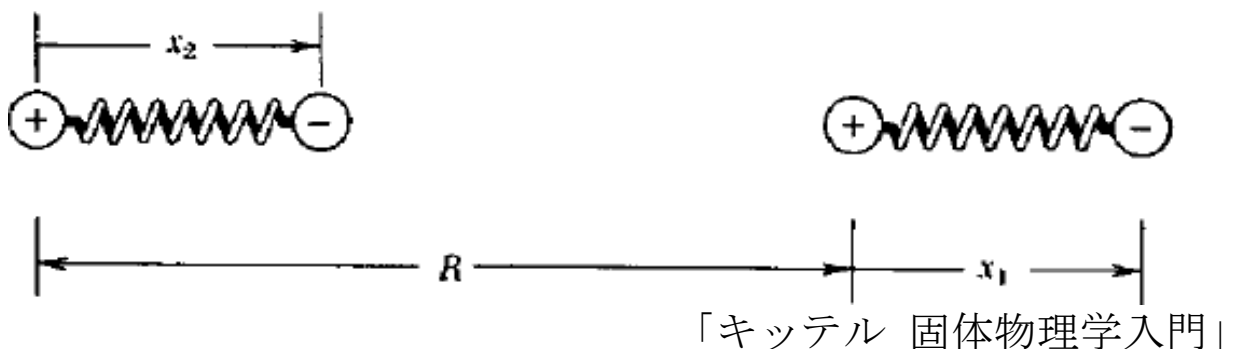
静電エネルギー  $\sim 4.5\text{eV} \sim 5$  万度

中性原子、分子の引力は何か？

## 2-3 中性原子・分子間に働く力：分子間力

中性原子・分子の場合も、静電力が引力の起源

ある原子に電子がばね定数  $k$  で束縛されているとする。この原子が原子半径に比べて十分大きな距離  $R$  だけ離れて存在しているとしよう。一次元だけで考え、 $x_1$  を原子 1 の原子核からその原子に属する電子 1 への距離、 $x_2$  を原子 2 の原子核からその原子に属する電子 2 への距離とする。



このときの各電子のハミルトニアンは

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{1}{2} kx_1^2 + \frac{p_2^2}{2m_e} + \frac{1}{2} kx_2^2$$

であり、原子核間、電子間と原子核－電子間のハミルトニアンは（簡単のため、 $1/4\pi\epsilon_0$  の係数を無視する）

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R-x_1} - \frac{e^2}{R-x_2} \sim -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}$$

となる。全ハミルトニアン  $H_0+H_1$  には、 $x_1$  と  $x_2$  が混じってる項があるので、このままでは解けない。2つの惑星の運動を解く際に用いたように

$$x_1 = (x_s + x_a) / \sqrt{2}, \quad x_2 = (x_s - x_a) / \sqrt{2}$$

$$p_1 = (p_s + p_a) / \sqrt{2}, \quad p_2 = (p_s - p_a) / \sqrt{2}$$

と置き換えると話が見やすくなる。この結果、

$$H_0 + H_1 = \left[ \frac{p_s^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \left( C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[ \frac{p_a^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \left( C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right]$$

と、 $x_s$  と  $x_a$  が別々の項に分けられ、それぞれが調和振動子のハミルトニアンになっていることがわかる。つまり、この場合のエネルギーは量子数  $n_s$ ,  $n_a$  を使って

$$E(n_s, n_a) = (n_s + 1/2) \hbar \omega_s + (n_a + 1/2) \hbar \omega_a$$

$$\omega_s = \left[ \left( k + \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} \sim \omega_0 + \frac{1}{2} \omega_0 \left( \frac{2e^2}{kR^3} \right) - \frac{1}{8} \omega_0 \left( \frac{2e^2}{kR^3} \right)^2$$

$$\omega_a = \left[ \left( k - \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} \sim \omega_0 - \frac{1}{2} \omega_0 \left( \frac{2e^2}{kR^3} \right) - \frac{1}{8} \omega_0 \left( \frac{2e^2}{kR^3} \right)^2$$

$$\omega_0 = (k/m)$$

とあらわされる。基底状態 ( $n_s=n_a=0$ ) のエネルギーは、

$$E(0,0) = \hbar \omega_0 - \frac{\hbar}{8} \omega_0 \left( \frac{2e^2}{k} \right)^2 \frac{1}{R^6}$$

で与えられる。右辺の第1項は、原子1と原子2がばらばらに存在するときの基底状態のエネルギーの和に等しいから、結局、原子1と原子2が近づいたことで

$$\Delta E = -\frac{\hbar}{8} \omega_0 \left( \frac{2e^2}{k} \right)^2 \frac{1}{R^6} \sim -\frac{3}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\hbar\omega_0\alpha^2}{R^6}$$

だけエネルギー的に得をしたことになる。

「ロンドンの分散力」

「ロンドン相互作用」

「誘起双極子-双極子相互作用」

永久双極子とそれが隣接原子に誘起する双極子との間の引力  
(誘起効果: induced effect)

$$U = -\frac{2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha p^2}{R^6}$$

永久双極子間の引力 (配向効果: orientation effect)

$$U = -\frac{2}{3} \frac{p^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT} \frac{1}{R^6}$$

表 4-1 配向効果, 誘起効果および分散効果の相対的比較

分子	$p/10^{-30}$ C m	$\alpha/10^{-40}$ $\text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2$	$h\nu_0/\text{eV}$	$\frac{2p^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT}$ $/10^{-79} \text{J m}^6$	$\frac{2p^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2}$ $/10^{-79} \text{J m}^6$	$\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4(4\pi\epsilon_0)^2}$ $/10^{-79} \text{J m}^6$
CO	0.40	2.21	14.3	0.0034	0.057	67.8
HCl	3.44	2.93	13.7	18.6	5.60	114
HBr	2.60	3.98	13.3	6.1	4.34	204
HI	1.27	6.01	12	0.35	1.57	420
NH <sub>3</sub>	5.0	2.46	16	83	10	94
H <sub>2</sub> O	6.14	1.65	18	189	10.0	48
He	0	0.22	24.5	0	0	1.2
Xe	0	4.45	11.5	0	0	221

注 SI 単位 of 双極子モーメント  $p$  は C m (=A s m) で表わされる。非有理化静電系の Debye 単位 (D) で与えられた  $p_D$  とは  $p = (4\pi\epsilon_0)^{1/2} p_D$  の関係にあり, 換算は次式により行われる。

$$1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ esu cm} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

SI 単位では分極率  $\alpha$  は  $\text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2 = \text{C m/V m}^{-1}$  で表わされる。これを  $4\pi\epsilon_0 = 1.113 \times 10^{-10} \text{ m}^{-3} \text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2$  で割ると長さの三乗の次元をもつ非有理化静電系の分極率  $\alpha_D$  となるが, 後者は通常  $\text{cm}^3$  で与えられているので, 換算は  $1.113 \times 10^{-16}$  で割ることとなる。

「物性化学」 p.110

## 2-4 原子間を平衡に保つ力：斥力相互作用

### 斥力の起源

パウリの排他原理：

2つ以上の電子が同じ量子的状态をとることはできない

(注：多くの書籍でこのように書かれているが、  
電子同士が近づくことによる静電反発（電子相関相互作用）  
原子核-原子核の静電反発も大きい)

解析的に扱いやすい経験式：

Lennard-Jones ポテンシャル：希ガスなどで満足な結果を与える

$$U(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^m - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^n \right]$$

右辺第1項が反発力項、第2項が引力項であり、反発力の方が近距離力でなければいけないので、(m,n)は  $m > n$  の正整数を取れる。(12,6)型がよく使われているが、この場合の引力項は London の分散力に対応している。

Born-Mayer ポテンシャル：

$$U_R(R) = \lambda \exp(-R/\rho)$$

$\rho$  は~0.03nm 程度の値になる（「格子エネルギー」の項参照）。  
斥力は原子の大きさよりもさらに小さい範囲で急激に減衰する。

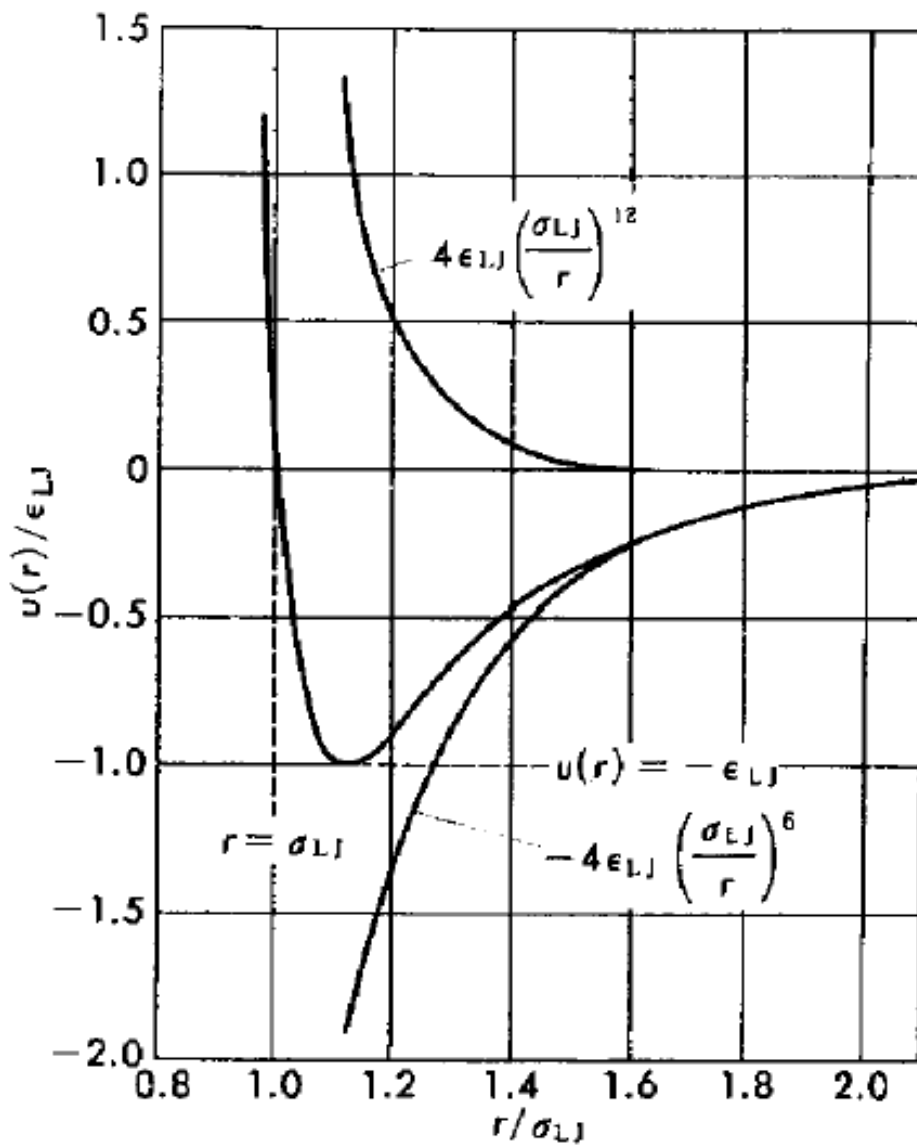


図 2・15 (2・63) 式の Lennard-Jones 関数による分子間ポテンシャルエネルギー関数と、その引力および反発成分

## 2-5 結晶を作る力：共有結合

共有結合を理解するには、量子力学の知識が不可欠であるが、ここでは、原子の波動関数 $\phi_i$ の一次結合(LCAO)によって、分子の電子構造を(近似的に)知ることができるということを前提にしよう。この場合の分子軌道は、

$$\begin{vmatrix} h_1 - \varepsilon & h_{12} - \varepsilon S_{12} & \cdots & h_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ h_{12} - \varepsilon S_{12} & h_2 - \varepsilon & & h_{2n} - \varepsilon S_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ h_{1n} - \varepsilon S_{1n} & h_{2n} - \varepsilon S_{2n} & \cdots & h_n - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

の固有値方程式を解くことによって得られる。ここで $h_i$ は*i*番目の原子軌道のエネルギー固有値 $\langle \phi_i | h | \phi_i \rangle$ 、 $h_{ij}$ は*i*番目、*j*番目の原子軌道のハミルトニアン行列要素 $\langle \phi_i | h | \phi_j \rangle$ 、 $S_{ij}$ は*i*番目、*j*番目の原子軌道の重なり積分 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ である。この固有値方程式の固有値としてエネルギー準位が、固有ベクトルとしてLCAOの係数が得られる。

水素分子の場合：

1s軌道を基底関数にとって重なり積分を無視する

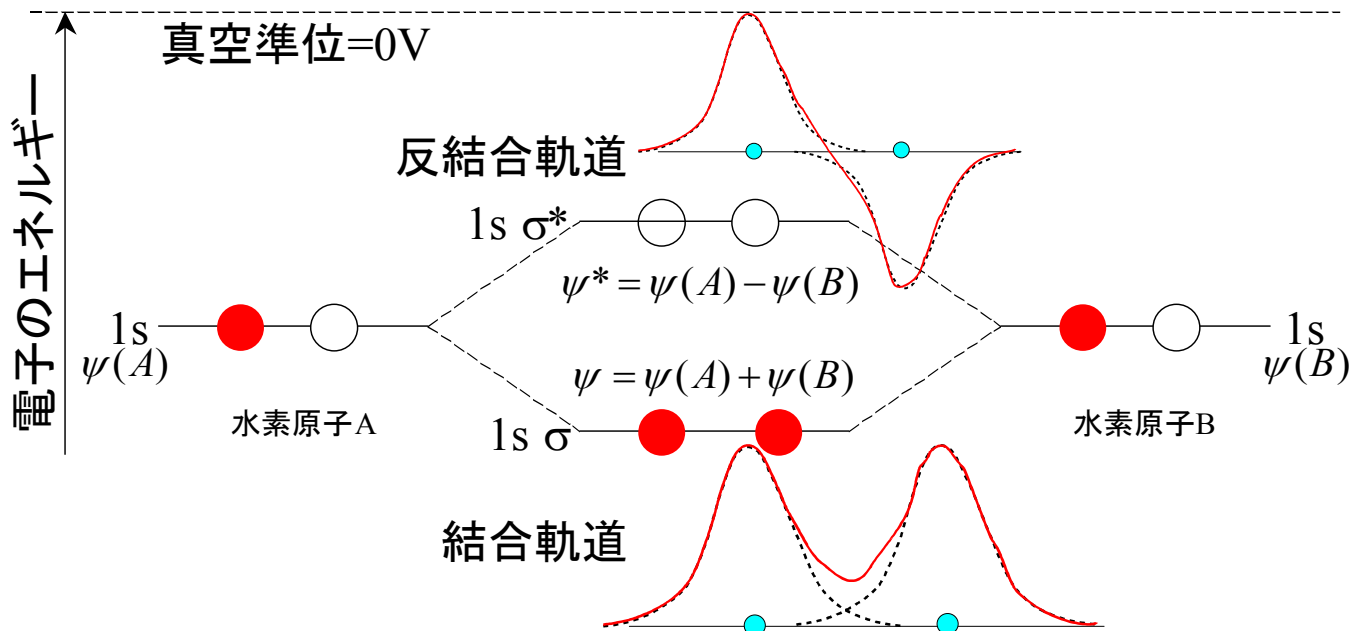
$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{1s} - \varepsilon & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{1s} \pm |h_{12}|$$

\* LCAO を作ると、

もとの原子の 1s 軌道よりもエネルギーの低い  $\varepsilon_+ = \varepsilon_{1s} - |h_{12}|$

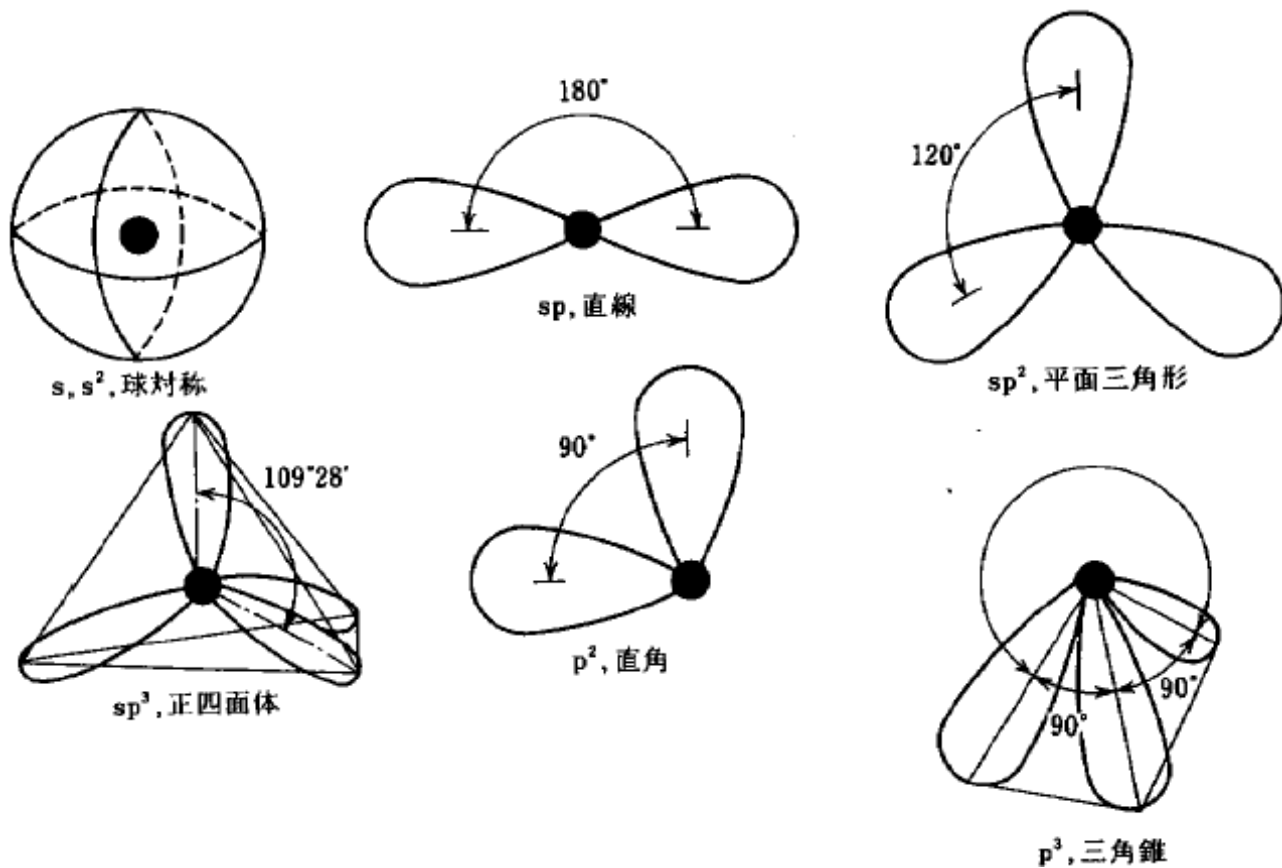
エネルギーの高い  $\varepsilon_- = \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$



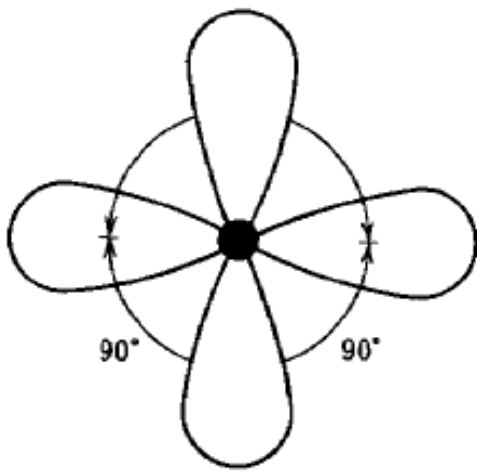
$\epsilon_+$ に電子が2つはいることで、それぞれの水素が原子としてばらばらに存在するよりも  $\Delta \epsilon = -2|h_{12}|$ だけ安定になることがわかる。

## 電子を共有して閉殻構造を作る 「共有結合」

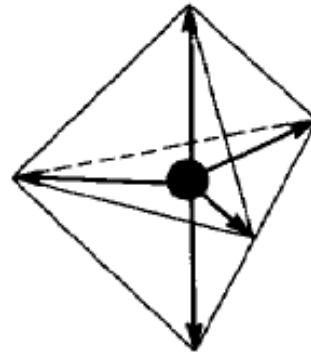
分子の形や共有結合性結晶の原子配位は結合軌道の形に依存する指向性の強い構造を作る



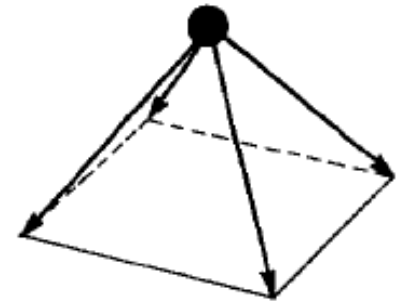




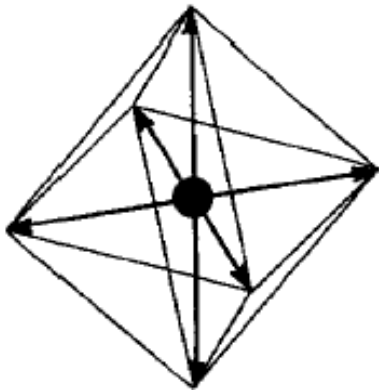
$dsp^2$ , 平面四角形



$sp^3d$ , 双三角錐  
( $90^\circ$ と $120^\circ$ の2種の結合角)



$d^2sp^2$ , 四角錐



$d^2sp^3$ , 正八面体  
(結合角はすべて $90^\circ$ )

図 2.2 共有結合のいろいろな形

共有結合のいろいろな形 (「セラミックスの化学」)

## 2-6 結晶を作る理由： 金属結合

- 基本は共有結合と同じ
- 分子軌道に入る電子配置が「閉殻構造」をとるには電子が足りない
- これらの電子は物質中を自由に動いて多くの原子に共有される

なぜ電子が自由に動ける状態が安定になるのか？

Schrödinger 方程式の運動エネルギーの項  $\hbar^2 k^2 / 2m_e$

電子がある長さ  $l$  の空間に閉じ込められているとする：

その電子の波長： $2l$ 程度

運動エネルギー： $h^2 / 8m_e l^2$

「電子は狭い空間に閉じ込められると運動エネルギーが高くなり、エネルギー的に不利」

「電子は広い空間に広がることによって、運動エネルギー的に安定になろうとする」

広がることにより、

運動エネルギーの利得 < ポテンシャルエネルギーの損：

共有結合のように電子は狭い結合内に閉じ込められる

運動エネルギーの利得 > ポテンシャルエネルギーの損：

金属のように電子は自由に運動する

- 金属結合： 電子が抜けた金属イオン同士を自由に動ける電子が結び付けている
- 空間的指向性は小さい
- 金属原子は密で対称性の高い結晶構造をとりやすい。
- 電子伝導度が高い
- 密な結晶構造をとりやすい

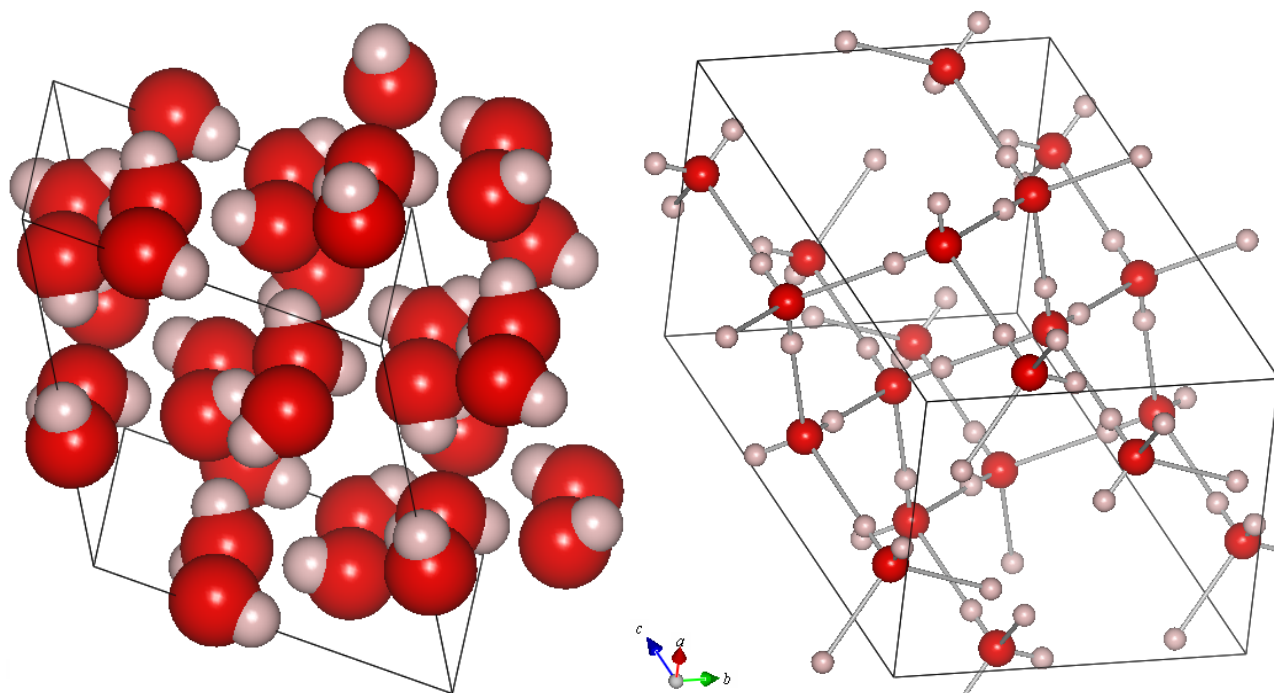
## 2-7 結晶を作る理由： 水素結合

水素が、電子親和力の大きい他の原子と結合をつくることによって少し正に帯電することによって生じる、電気的な引力によるもの

H<sub>2</sub>O 分子が結晶（氷）を作る

水素からほぼ一つ分の電子が抜けてしまう：水素の原子核（陽子）

イオン半径が非常に小さい=>2つ以上の陰性イオンは配位できない



氷(Ice Ih の結晶構造)

## 2-8 結晶を作る理由：イオン結合

イオン化ポテンシャルが小さい：陽イオンになり易い  
電子親和力が大きい：陰イオンになり易い

イオン化ポテンシャル  $I_M$  の小さい原子 M と  
電子親和力  $A_X$  の大きい原子 X  
が近づく

=>

M から X に電子が移動し、 $M^+$  と  $X^-$  イオンが生じる。

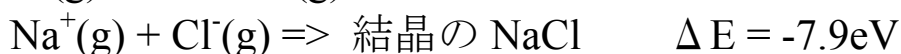
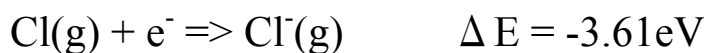
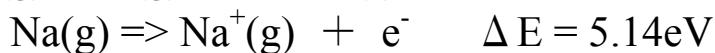
- $I_M - A_X$  のエネルギーを損することになる
- $M^+$  と  $X^-$  イオン間の静電エネルギーを得する

$$U_M = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

後者が大きければ、 $M^+X^-$  で結合をつくった状態が安定になる。

### 「イオン結合」

例：  $\text{Na(g)} + \text{Cl(g)} \Rightarrow \text{NaCl (s)}$



- 方向性が小さく、対称性の高い配位構造をとりやすい

完全なイオン結合は存在せず、大なり小なり共有結合の寄与が含まれる。

Pauling のイオン性

原子 M, X の電気陰性度  $x_M, x_X$  を用いて

$$p = 100 \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{(x_X - x_M)^2}{4} \right] \right\} \quad (\text{単位 } \%)$$

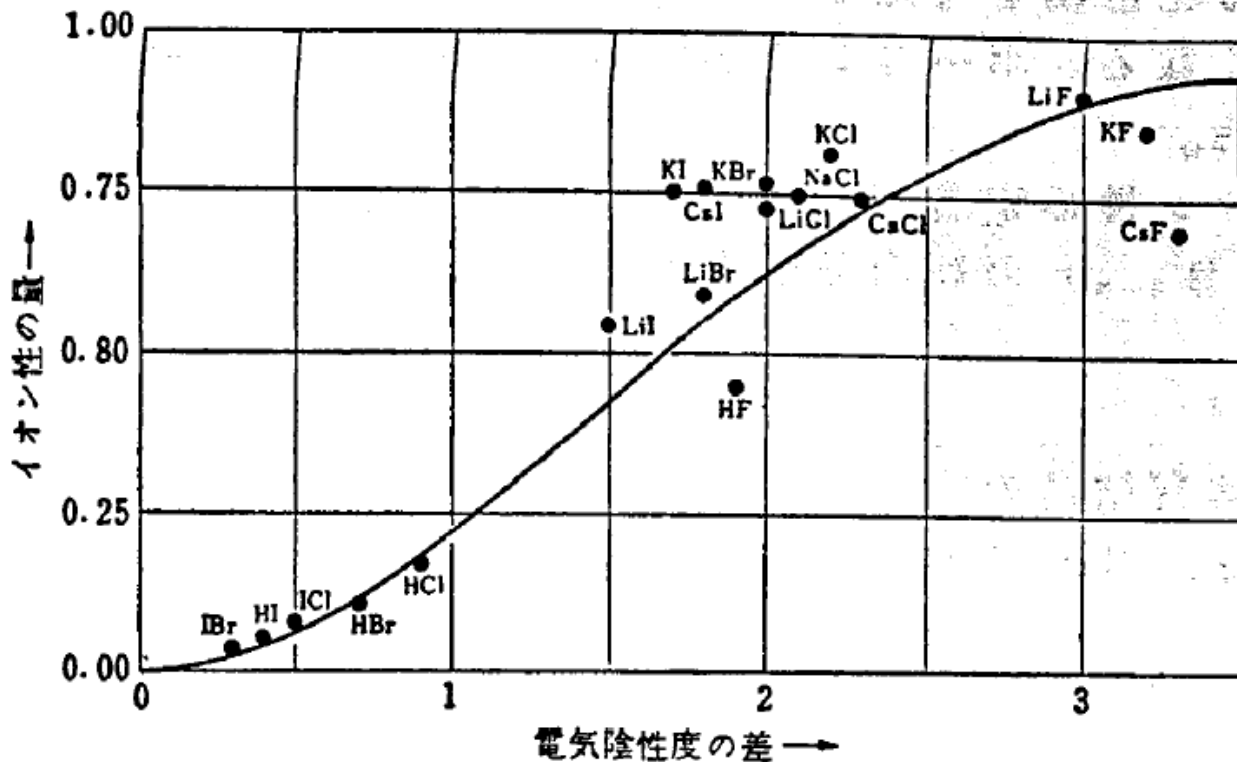
Hannay と Sinyth のイオン性

$$p = 16(x_X - x_M) + 3.5(x_X - x_M)^2 \quad (\text{単位 \%})$$

表 3.4 ハロゲン化水素における結合のイオン性 (単位 %)

分子	双極子モーメント	式 (3.14)	式 (3.15)
HF	45	60	45
HCl	17	19	18
HBr	12	11	14
HI	4	4	9

式(3.14)は Pauling, (3.15)は Hannay & Sinyth 「物性化学」



Pauling のイオン性と電気陰性度 「井川先生資料」

## 2-9 結合エネルギー

二原子分子の場合：

$$\text{生成エンタルピー} = \text{結合エネルギー}$$

同じ結合を持つ多原子分子の場合：

$$\text{生成エンタルピー} / \text{結合の数} = \text{結合エネルギー}$$

一般の分子：

複数の分子で無矛盾になるように決める

表 6・4 化学結合の結合エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )<sup>†</sup>

単結合									
H-H	436	C-H	415	N-H	391	O-H	463	F-F	158
H-F	563	C-C	344	N-N	159	O-O	143	Cl-Cl	243
H-Cl	432	C-Cl	328	N-O	175	O-F	212	Br-Br	193
H-Br	366	C-Br	276	N-F	270	S-H	368	I-I	151
H-I	299	C-O	350	N-Cl	200	S-S	266	Cl-F	251
		C-N	292					Br-Cl	218
								I-Cl	210
								I-Br	178
多重結合									
		C=C	615	N=N	418				
		C≡C	812	N≡N	946				
		C=O	724						

<sup>†</sup> L. Pauling, "General Chemistry," W. H. Freeman and Company, San Francisco (1970) より広範な表から引用した。

## 2-10 電気陰性度

原子がどの程度電子をひきつけやすいかを示す指標

### a) Pauling の電気陰性度

表 3-3 Pauling の電気陰性度

H																
2.05																
Li	Be	B											C	N	O	F
1.0	1.5	2.0											2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5											1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

「物性化学」

- 第一周期元素の C から F に 2.5 から 4.0 の値を割り振る
- 結合エネルギーに基づいて他の原子の電気陰性度を定める

### b) Mulliken の電気陰性度

イオン化ポテンシャル I と電子親和力 A の平均

$$\chi = (I + A) / 2$$

Pauling の電気陰性度  $\chi_p$  と Mulliken の電気陰性度  $\chi_M$  :

おおよそ  $\chi_p = 0.336(\chi_M - 0.615)$  の関係がある。

## 2-11 凝集エネルギーと格子エネルギー：マーデルングエネルギー

「凝集エネルギー」

固体を原子までばらばらにして、構成原子を無限に離れた静止状態の自由な中性原子とするために必要なエネルギー

「格子エネルギー」

イオン性結晶の場合、固体の構成イオンを分離して無限に離れた静止状態の自由な「イオン」とするために必要なエネルギー

原子（イオン）間相互作用が2つの原子（イオン）の位置だけで決まる場合（これを2体ポテンシャルという）には、これらのエネルギーの表式は簡単になる。原子*i, j*間のポテンシャルを $U_{ij}$ とすると、全エネルギーは和をとればよいので、

$$U = 1/2 \sum_{i \neq j} U_{i,j}$$

で与えられる。右辺の1/2は、*i*と*j*についてすべての和をとると、同じ*i*と*j*の組を2回数えてしまう分を補正している因子である。

ここで、イオン結晶の格子エネルギーを計算してみよう。完全イオン性の場合、イオン間ポテンシャルは角度によらず

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + U_{Rij}(r_{ij})$$

として書くことが多い。ここで反発相互作用の $U_R$ は、 $r^{-n}$ 型、 $\exp(-r/\rho)$ 型、あるいは他の形のポテンシャルをとっても良い。 $z_i, z_j$ はイオンの電荷である。これから $U$ を求めると、

$$U = -A_M N_A \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + U_R$$

と書ける。ここで $R$ は最近接イオン間距離、 $z$ は代表的なイオンの価数（陰イオンの価数にとるとする書籍もある）にとる。 $U_R$ は $U_{ij}$ を結晶全体で和をとったものを表す。 $N_A$ はアボガドロ数であり、上記の $U$ は1molあたりに直してある。 $A_M$ は



$$A_M = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij} / R}$$

であらわされ、結晶構造が同一であれば、イオン間距離、イオンの価数によらない定数になる。これをマードルング定数(Madelung constant)、上式の静電相互作用だけの和をマードルングエネルギー(Madelung energy)という。

さて、反発相互作用も結晶全体で和をとる必要があるが、ここでは単純に、その和  $U_R$  を

$$U_R(R) = \lambda \exp(-R / \rho)$$

としよう。結晶がイオン間距離  $R_0$  で安定に存在するためには、 $dU/dR$  は  $R=R_0$  で 0 にならなければならない。これから、

$$U_{eq} = -A_M N_A \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left( 1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

が得られる。ここで、 $R_0$  と  $\rho$  がわかっているならば、格子エネルギーを計算できることになる。

反発相互作用として  $r^{-n}$  型を取ると上式は、

$$U_{eq} = -A_M N_A \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

になる。イオン間ポテンシャルの場合、 $n$  は通常 5~12 の範囲になる (具体的な数値は「物性化学」参照)。

次に、代表的な結晶構造におけるマードルング定数の値を載せておく。通常マードルング定数は、最近接イオン間距離  $r$  を基準に取った値 (下表の  $A_r$ ) が使われるが、格子定数  $a$  を基準に取った  $A_a$  の方が便利なことも多いので、参考までに載せておく。ここで、価数の異なる陽イオンと陰イオンを含む  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CaF}_2$  の場合は、マードルング定数の定義に注意が必要である。ここでは、価数の小さい  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{F}$  を基準に取り、 $z=1$  としている。他のイオンの価数 ( $\text{O}^{2-}$  の  $z=-2$  など) はマードルング定数に含まれている

ので、計算時に考慮する必要は無い。蛍石型のマーデルング定数はこの2倍に取っている書籍もあるので注意。

表 代表的な結晶構造のマーデルングポテンシャル（「物性化学」よりデータを抜粋）

結晶構造	$A_r$	$A_a$	$a$ と $r$ の関係
岩塩型 (NaCl)	1.7476	3.495	$a=2r$
塩化セシウム型 (CsCl)	1.7627	2.035	$a=2r/\sqrt{3}$
閃亜鉛鉱型 (CuCl)	1.6413	3.783	$a=4r/\sqrt{3}$
ウルツ鉱型 (ZnO) Cu <sub>2</sub> O 型	4.116	9.504	$a=4r/\sqrt{3}$
ホタル石型 (CaF <sub>2</sub> )	2.520	5.819	$a=4r/\sqrt{3}$

マーデルング定数、格子定数と、反発相互作用のパラメータ ( $\rho$ 、 $n$  など) がわかれば、イオン結晶の格子エネルギーを計算できる。 $\rho$ 、 $n$ などは、他の物性値、例えば結晶の圧縮率などから決められている。実測値との比較はつぎの項で行う。

## 2-12 格子エネルギーの実験的決定：ボルン-ハーバーサイクル

それでは、上記のように、理論的に求められた凝集エネルギー、格子エネルギーを実験と比較する方法について考えてみよう。NaCl の場合を考えると、上記の定義から、格子エネルギーは固体の NaCl をイオンである  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  にばらばらにするときに必要な最低エネルギーである。さて、通常私たちが入手しやすい化学的な量は、NaCl の生成エンタルピー、各イオンのイオン化ポテンシャル、電子親和力などであり、格子エネルギーを直接知ることができる機会は少ない。そこで、下図に示すように、エンタルピーが状態関数であることを利用して、必要な化学的量が得られる状態を組み合わせることで格子エネルギーを求める方法をボルン-ハーバーサイクル(Born-Haber cycle)と呼ぶ。

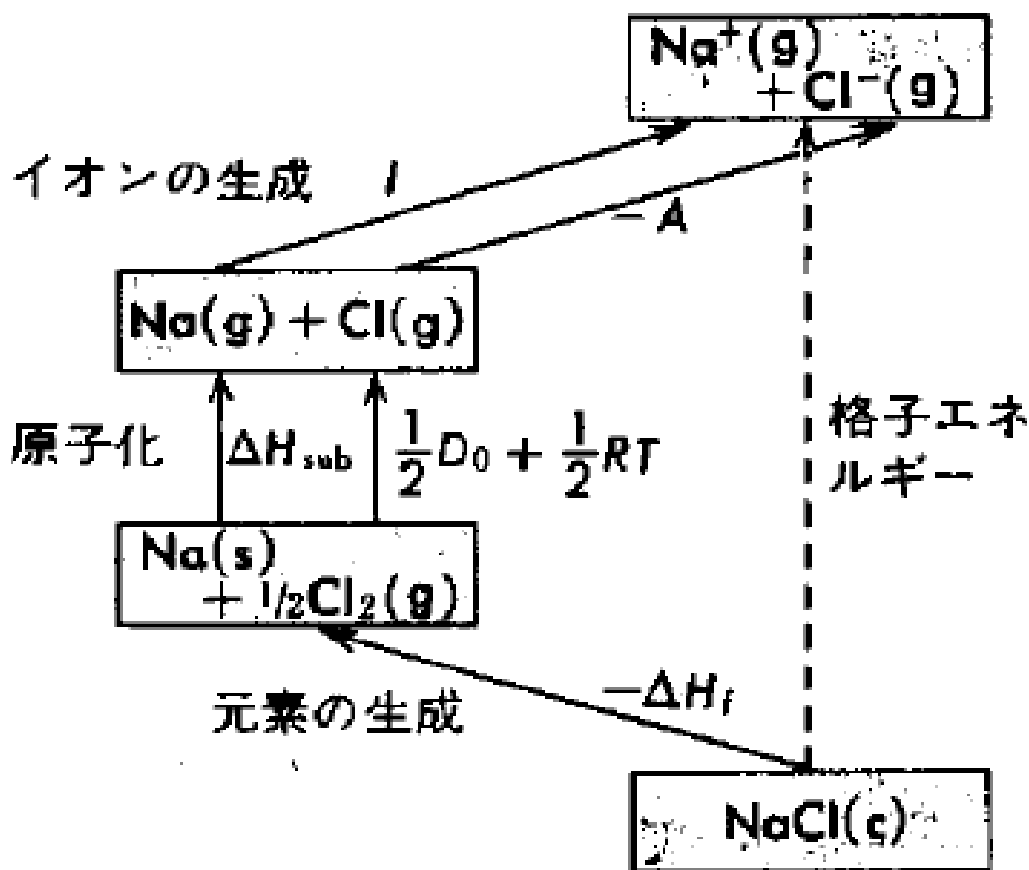


図 6・3 Born-Haber サイクルの大略図

ここで、 $\text{NaCl}(c)$ が  $\text{Na}(s)$ と  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$ になるのに必要なエンタルピーは、  

$$\text{Na}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \Rightarrow \text{NaCl}(c)$$
 の反応の生成エンタルピーに負符号をつけた  $-\Delta H_f$  である(sは固体、gは気体、cは結晶状態を表す)。標準状態での値は、標準生成エンタルピーとして熱力学データベースから入手できる。 $\text{Na}(s)$ が  $\text{Na}(g)$ になるエンタルピーは昇華熱  $\Delta H_{\text{sub}}$ 、 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$ が  $\text{Cl}(g)$ になるのは塩素分子の解離エネルギー  $D_0$  であり、これらも熱力学データベースにある。ただし後者には注意が必要で、解離エネルギー  $D_0$  がエントロピーとして PV 仕事を考慮していない

場合、物質量の変化分  $1/2 \text{ mol}$  に相当する PV 仕事の  $1/2RT$  を足してエンタルピーに直す必要がある。Na(g), Cl(g)がイオンになるエネルギーはそれぞれ、 $I, -A$  である (電子親和力は放出されるエネルギーである点に注意)。これらの値と、上の図から、

$$\text{格子エネルギー} = -\Delta H_f + \Delta H_{\text{sub}} + (1/2D_0 + 1/2RT) + I - A$$

で格子エネルギーを実験的に知ることができる。

下表に、体積弾性率と最近接イオン間距離から決めた  $\rho$  と、計算して得られた格子エネルギー (下表では「自由イオンを基準にした凝集エネルギー」)、ボルン-ハーバーサイクルから求めた実測値を載せておく。

表 7 塩化ナトリウム構造をもつアルカリハライド結晶の諸性質。値はすべて (括弧の中のものを除いて) 室温、大気圧のときの値で、 $R_0$  と  $U$  の絶対零度からの変化に対する補正はしてない。( ) の値は絶対零度、0 気圧のときのもので、L. Brewer から個人的に提供されたものである。

	最隣接 距離 $R_0$ (Å)	体積弾性率 $B$ ( $\times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ すなわち、 $\times 10^{10} \text{ N/m}^2$ )	斥力エネルギーの パラメーター $z\lambda$ ( $\times 10^{-8} \text{ erg}$ )	斥力の到達 距離 $\rho$ (Å)	自由イオンを基準にした 凝集エネルギー (kcal/mol)	
					実 験 値	計 算 値
LiF	2.014	6.71	0.296	0.291	242.3[246.8]	242.2
LiCl	2.570	2.98	0.490	0.330	198.9[201.8]	192.9
LiBr	2.751	2.38	0.591	0.340	189.8	181.0
LiI	3.000	(1.71)	0.599	0.366	177.7	166.1
NaF	2.317	4.65	0.641	0.290	214.4[217.9]	215.2
NaCl	2.820	2.40	1.05	0.321	182.6[185.3]	178.6
NaBr	2.989	1.99	1.33	0.328	173.6[174.3]	169.2
NaI	3.237	1.51	1.58	0.345	163.2[162.3]	156.6
KF	2.674	3.05	1.31	0.298	189.8[194.5]	189.1
KCl	3.147	1.74	2.05	0.326	165.8[169.5]	161.6
KBr	3.298	1.48	2.30	0.336	158.5[159.3]	154.5
KI	3.533	1.17	2.85	0.348	149.9[151.1]	144.5
RbF	2.815	2.62	1.78	0.301	181.4	180.4
RbCl	3.291	1.56	3.19	0.323	159.3	155.4
RbBr	3.445	1.30	3.03	0.338	152.6	148.3
RbI	3.671	1.06	3.99	0.348	144.9	139.6

データは M. P. Tosi, *Solid state physics* 16, 1 (1984) のいろいろな表からのものである。

### 3. 結晶

#### 3-1 結晶の定義と結晶格子：並進対称性

既に、多くの物質が「結晶」であり、結晶とは「周期的な並進対称性を持つ」原子構造を持つことを述べた。このことは、ある独立な3つのベクトル  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  を使うと、

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

であらわされる( $u, v, w$  は任意の整数)  $\mathbf{r}_e$  が、すべて同じ環境を持つことを意味する。下左図のように、 $\mathbf{r}_e$  を3次元空間にプロットし、ベクトル  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  が作る辺を書くと、平行六面体が周期的に並んだ構造になることがわかる。

このような、周期的な規則性を持った点の配列を「格子(lattice)」、周期的に並んだ等価な環境を持つ点を「格子点(lattice point)」と呼ぶ。 $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  によって張られる平行六面体を結晶の「単位格子(unit cell)」と呼び、 $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  を「基本ベクトル」と呼ぶ。 $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ ,  $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$ ,  $(\mathbf{c}, \mathbf{a})$  がなす角(格子の軸角という)をそれぞれ  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  と書くのが一般的(下中図)で、基本ベクトルの長さ  $a, b, c$  (軸長という)とあわせて「格子定数 (lattice parameter)」と呼ぶ。

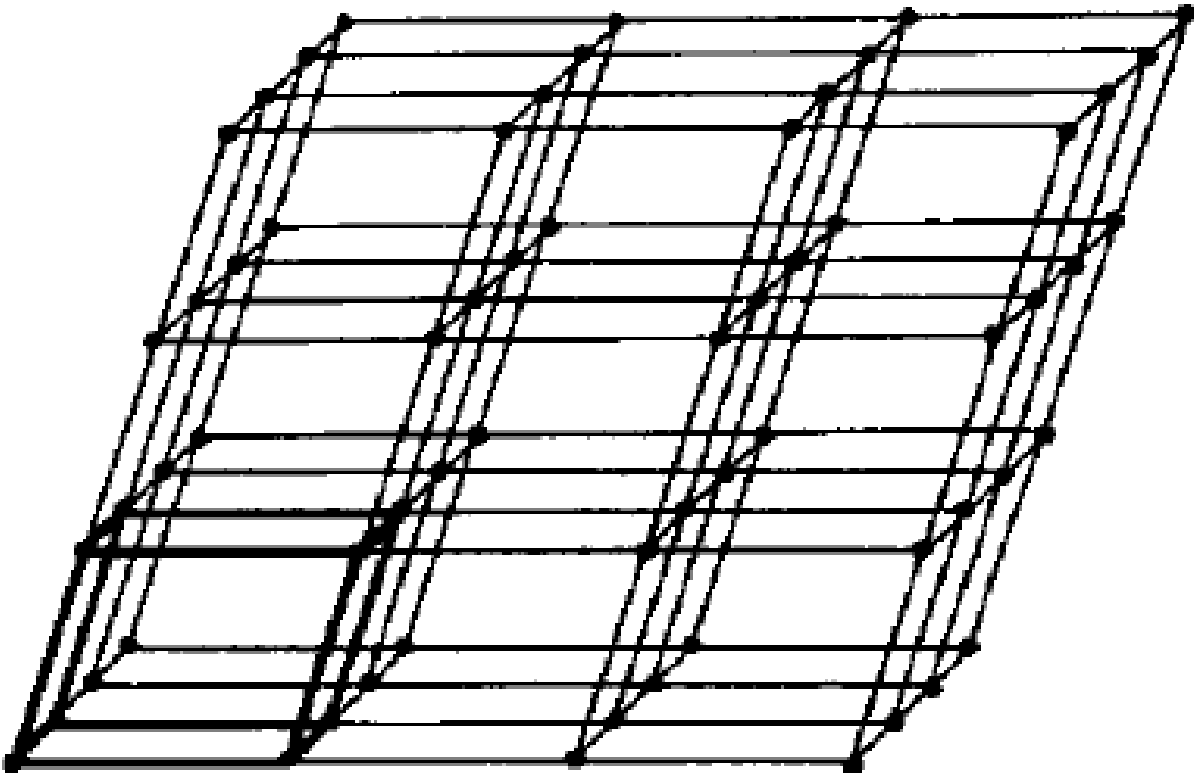


図 2.2.1 空間格子

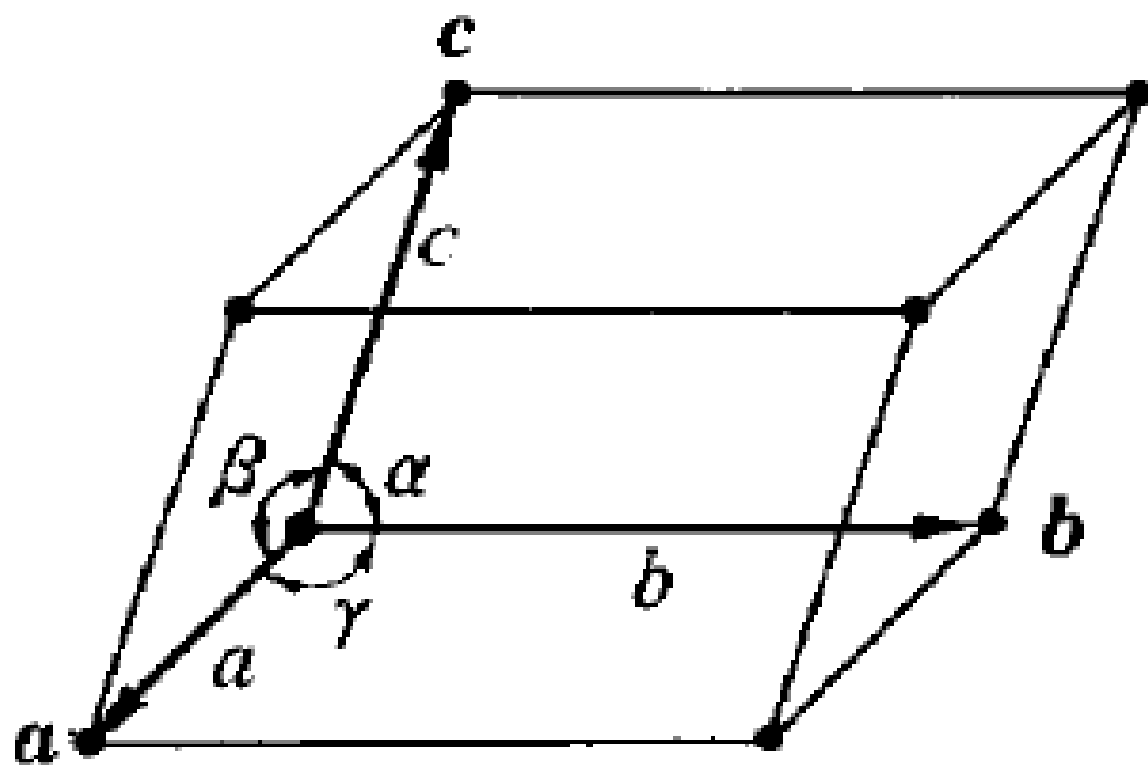
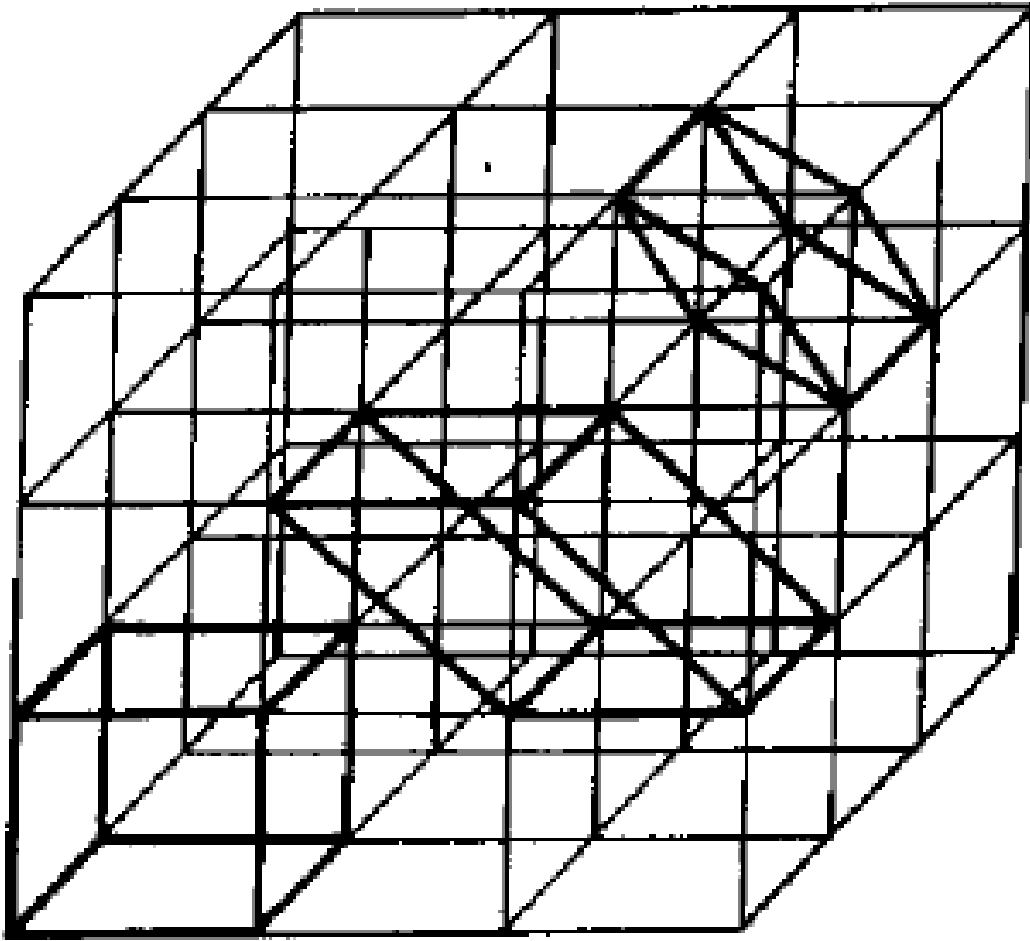


图 2.2.2 单位格子



## 図 2.2.3 単位格子の選び方

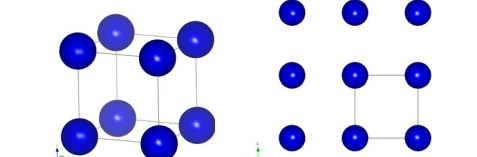
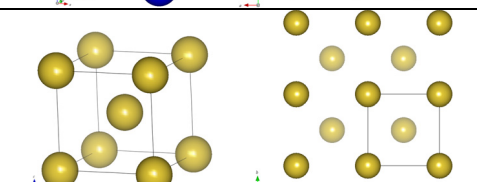
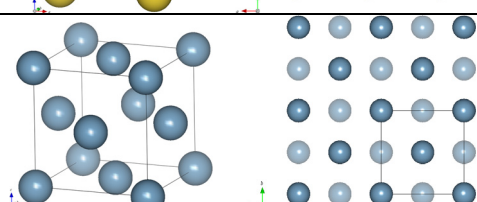
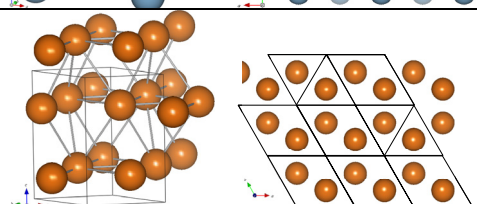
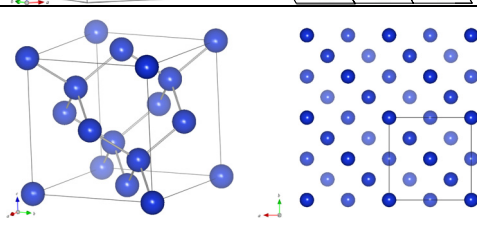
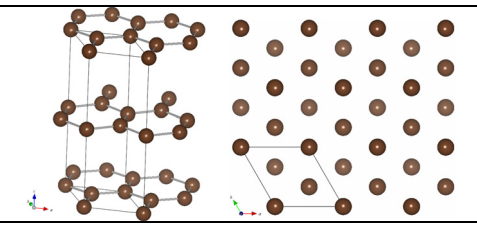
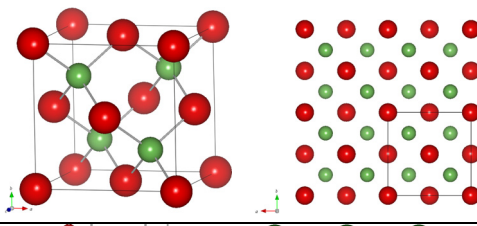
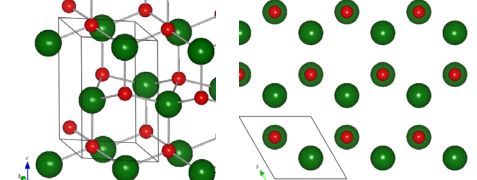
「X線回折分析」

注意が必要なのは、単位格子の選び方は一意的には決まらないということである。上右図に描いているように、もっとも対称性が高く見える立方体の周期配列においても、ひし形を面とする六面体など、見かけの対称性が低い単位格子を任意に取れる。

「格子点」に任意の分子や原子の集団を置いても、結晶の周期性や単位格子の大きさ・形には影響を与えない。そのため、「結晶構造」は格子点の配列だけでは決まらず、「格子点」にどのような分子や原子の集団（「原子修飾」、「基底(basis)」や motif などと呼ばれる）を置くかを指定して初めて定まる。次に出てくる NaCl などは、面心立方格子の格子点に NaCl 分子を基底としておいた結晶構造と解釈できる。

## 3-2 代表的な結晶構造

ここで、代表的な結晶構造の名前と図、特徴と化合物の例をまとめておこう。

結合様式	名称	結晶構造 実線の六面体、四角形は結晶格子を示している。単体の結晶構造では、原子が奥に深くなるほど色を薄く描いている。  俯瞰図                      c 軸方向から見た図	化合物の分類 晶系(空間群名、空間群番号) (最も対称性の高い晶系を書いてある。歪んだ構造を持つ化合物も多い) 配位数 構造の特徴	結晶の例
金属結合	単純立方(sc)		単体 立方晶( $Pm\bar{3}m$ , 221) 6 配位	Po
	体心立方(bcc)		単体金属 立方晶( $Im\bar{3}m$ , 229) 8 配位 剛体球の充填率 68%	Li, Na, K, Rb, V, Cr, Fe, Nb, Mo, Ta, W
	面心立方(fcc) 立方最密(ccp)		単体金属、希ガス 立方晶( $Fm\bar{3}m$ , 225) 12 配位 剛体球の充填率 74%	Al, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, Pb
	六方最密(hcp)		単体金属、希ガス 六方晶( $P6_3/mmc$ , 194) 12 配位 剛体球の充填率 74%	Mg, Co, Zn, Y, Zr, Cd, Hf, Re
共有結合	ダイヤモンド型		共有結合性単体 立方晶( $Fd\bar{3}m$ , 227) 4 配位 2つのFCC構造を(1/4,1/4,1/4)ずらして重ねた構造 $sp^3$ 共有結合 剛体球の充填率 34%	C(ダイヤモンド), Si, Ge
	黒鉛型		共有結合性単体 六方晶( $P6_3mc$ , 186) 平面 6 配位 $sp^2$ 共有結合と $p_z$ 結合	C(グラファイト)
共有結合 イオン結合	閃亜鉛鉱型		MX 型化合物 立方晶( $F\bar{4}3m$ , 216) $M^{n+}$ : 4 配位 $X^{n-}$ : 4 配位 ダイヤモンド構造で、交互に陽イオンと陰イオンを置換した構造	CuCl, ZnTe, ZnSe, AlSb, BN, GaSb, AlAs, GaAs, InSb, GaP, InAs, InP, HgTe, CdTe, CuBr, CuCl
	ウルツ鉱型		MX 型化合物 六方晶( $P6_3mc$ , 186) $M^{n+}$ : 4 配位 $X^{n-}$ : 4 配位 閃亜鉛構造の積層順序を変えて六方晶にした構造	ZnO, AlN, GaN, InN, BeO, CdS, CdSe



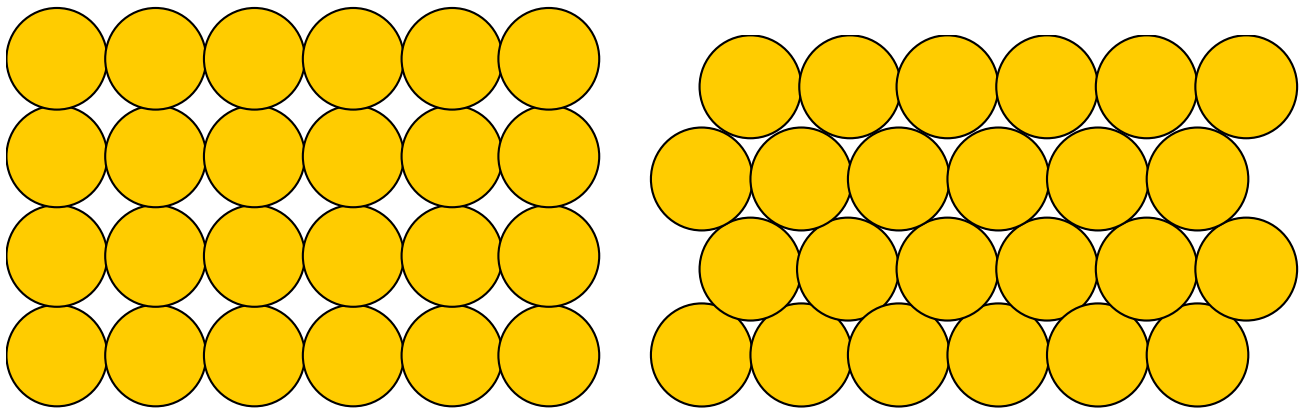
イオン結合	塩化ナトリウム型		MX 型化合物 立方晶( $Fm\bar{3}m$ , 225) $M^{n+}$ : 6 配位 $X^{n-}$ : 6 配位 陽イオン、陰イオンともに FCC をとる。	NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, LiH, LiF, LiCl, RbF, RbCl, RbBr, RbI, MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, FeO, CoO, NiO
	塩化セシウム型		MX 型化合物 立方晶( $Pm\bar{3}m$ , 221) $M^{n+}$ : 8 配位 $X^{n-}$ : 8 配位 BCC の格子の角位置に陽イオン、中心に陰イオンをおいた構造	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr
	蛍石型		MX <sub>2</sub> 型化合物 立方晶( $Fm\bar{3}m$ , 225) $M^{2n+}$ : 4 配位 $X^{n-}$ : 8 配位 陰イオンが FCC 構造をとり、その 4 配位位置を陽イオンが占める構造	CaF <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , PbF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>
	ルチル型		MX <sub>2</sub> 型化合物 正方晶( $P4_2/mnm$ , 136) $M^{2n+}$ : 6 配位 $X^{n-}$ : 3 配位 (MX <sub>6</sub> )八面体が c 軸方向に綾共有してつながっている構造	TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> , NbO <sub>2</sub> , WO <sub>2</sub> , CoF <sub>2</sub>
	ペロブスカイト型		ABX <sub>3</sub> 型化合物 立方晶( $Pm\bar{3}m$ , 221) $A^{n+}$ : 12 配位 $B^{(4-n)+}$ : 6 配位 $X^{2-}$ : A <sup>2+</sup> に 4 配位 B <sup>(4-n)+</sup> に 2 配位 格子の角位置に A <sup>n+</sup> イオン、中心位置に B <sup>(4-n)+</sup> イオンを配置し、陰イオンを面心位置に配置した構造	CaTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , NaNbO <sub>3</sub> , KNbO <sub>3</sub> , SrSnO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub>
	酸化レニウム型		MX <sub>3</sub> 型化合物 立方晶( $Pm\bar{3}m$ , 221) $M^{6+}$ : 6 配位 $X^{2-}$ : 2 配位 ペロブスカイト型結晶から A サイトイオンを除いた構造	ReO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> , MoF <sub>3</sub> , NbF <sub>3</sub> , NbOF <sub>2</sub>
	スピネル型		AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub> 型化合物 立方晶( $Fd\bar{3}m$ , 227) $A^{2+}$ : 4 配位 $B^{3+}$ : 6 配位 (AX <sub>4</sub> )四面体と(BX <sub>6</sub> )八面体が面対角方向に組み合わさった構造 注意: A <sup>2+</sup> , B <sup>3+</sup> イオンはこれとは異なる配位数をとる化合物が多い (逆スピネル)。	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

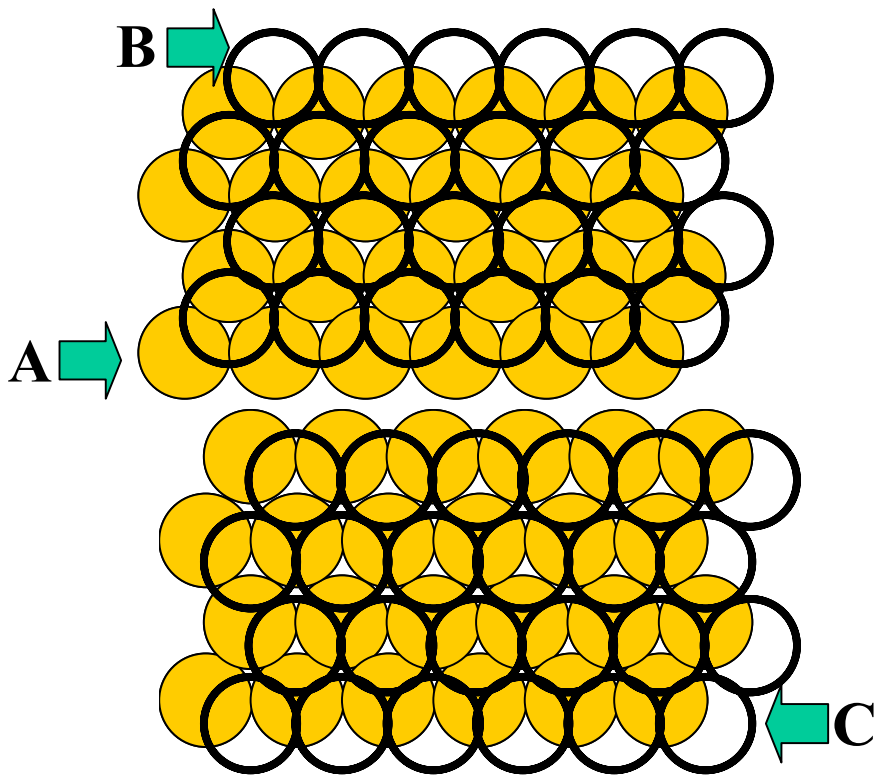
「結晶、準結晶・・・」, p.18

### 3-3 球対称原子を詰めたときの安定な構造：剛体球モデル

上記のように、結晶構造には非常に多くの種類がある。一方で、単体、特に単体の金属が取る結晶構造の多くが、面心立方、六方最密充填、体心立方である。これはなぜであろうか。

金属結晶中の金属原子は「金属結合」で結びついているが、この結合は方向性が弱い。ここでは金属原子を剛体球とみなし、剛体球間に引力が働いていると考えよう。まず、2次元面内に剛体球をつめたとき、安定な構造はどのようになるかを考えよう。まず、剛体球間に引力が働いているので、剛体球同士が接触するときがもっともエネルギー的に安定になる。このような状況は、下の図のように各原子が隣り合う4つの原子と接触する場合と6つの原子が接触する場合が考えられる。どちらの場合も対称性から、どの原子にも力は働かない。ところが、正方格子の場合、原子が少しずれるとそのずれが大きくなる方向に力が発生し、最終的に六方格子に変形して安定化する。このことは、引力によるポテンシャルエネルギーの和が、接触している原子の数に比例することからも、六方格子の方がエネルギー的に安定であることが理解できるだろう。

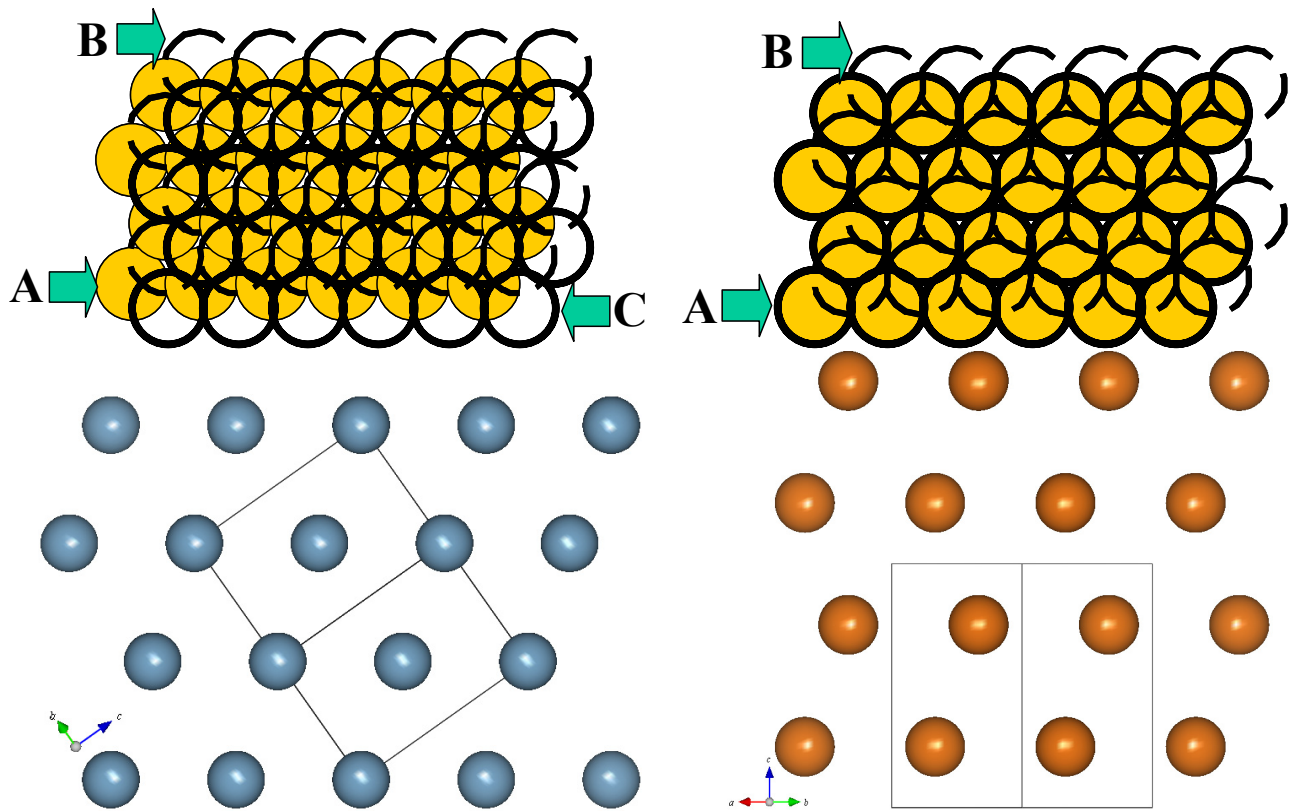




二次元正方格子を組む場合    二次元六方格子を組む場合

この原子の充填様式を三次元方向に重ねるやり方について考えよう。この場合にも、上に積み上げる原子がもっとも安定になる位置は、下の層のもっとも多くの数の原子と接触する位置である。つまり、下の層の3つの原子が作る三角形の中心位置に上の層の原子が乗るのが、もっとも安定になる。ただし、上の層の原子も最も安定な六方格子を組む場合、それぞれの層の位置関係は上右図の2種類の可能性がある。2層だけではこれらの違いはわからないが、3層目を積むときにこの違いが明確になる。ここで、一番下の層の位置関係（面内の  $x, y$  座標と考えればいい）を持つ層を A、上左図の上の層の位置関係を B、上右図の上の層の位置関係を C と呼ぼう。

そうすると、3層目を積むときに、また A 層を積むのか、あるいは C 層を積むのかで異なった構造ができる（下図）。これを周期として同じ構造を積み重ねていくと、ABABAB 型の積層構造の結晶と、ABCABC 型の積層構造の結晶ができる。実はこの前者が、六方最密充填(hcp, hexagonal close packing)構造である。後者は立方最密充填(ccp, cubic close packing)構造であり、面心立方構造(fcc, face centered cubic)と同一である。この場合、立方晶格子の体対角線方向に、下右図のような ABCABC 積層構造がある。



ABCABC 型積層構造(左)と ABAB 型(右)の上面図 (上) と前面図 (下)。下図では実線で立方、六方の単位格子が描かれている

面心立方(fcc) 立方最密(ccp)		単体金属、希ガス 立方晶( $Fm\bar{3}m$ , 225) 12 配位 剛体球の充填率 74%	Al, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, Pb
六方最密(hcp)		単体金属、希ガス 六方晶( $P6_3/mmc$ , 194) 12 配位 剛体球の充填率 74%	Mg, Co, Zn, Y, Zr, Cd, Hf, Re
体心立方(bcc)		単体金属 立方晶( $Im\bar{3}m$ , 229) 8 配位 剛体球の充填率 68%	Li, Na, K, Rb, V, Cr, Fe, Nb, Mo, Ta, W

以上のように、単体金属の大半の構造は、剛体球が最密充填している構造をとって安定に存在している。多くの金属がとる例外として体心立方構造があるが、この場合、剛体球の充填密度は hcp, fcc よりも小さくなるが、各原子は上下 8 つの原子と接しており、エネルギー的にも安定になりやすいことは予想できる (正確な議論をするためには量子力学計算が必要)。その他、少数であるが単純立方格子や三方格子をとる単体金属もある。なお、剛体球が六方最密充填格子を組む場合には、六方格子の軸長の比は  $2/3 \cdot \sqrt{6} = 1.633$  になるが、実際の結晶ではこの値からずれる。そのため「六

方最密格子」と呼ばずに「六方稠密格子」と書いている書籍もあるが、前者が使われることが多い。

「配位数」：最も近い距離にある原子の数

hcp, fcc 構造では 12

bcc 構造では 8

「金属半径」：原子を剛体球とみなし、金属結晶中でそれぞれが接しているとしたときの半径

「充填率」：結晶を剛体球原子が占めている体積分率

(i) 単純立方格子

格子定数は  $a=2r$  であり、単位格子中に原子は 1 つだけであるから、充填率は

$$4\pi/3*r^3 / a^3 * 100\% = 100\pi/6 = 52\%$$

(ii) 面心立方格子

面对角線の長さは  $4r$  であるから、格子定数は  $a=2\sqrt{2}*r$  であり、単位格子中に原子は 4 つあるから、充填率は

$$4\pi/3*r^3 * 4 / a^3 * 100\% = 100\pi/(3\sqrt{2}) = 74\%$$

(iii) 六方最密格子

剛体球が正四面体を作ると、上に乗っている球は下の球よりも  $(2/3)*\sqrt{6}r$  高い位置にある。hcp の c 軸長はこの 2 倍であるから、c 軸長は  $4r/3*\sqrt{6}=2a/3*\sqrt{6}$  である。  $a=2r$  であり、単位格子中に原子は 2 つあるので、

$$4\pi/3*r^3 * 2 / (a*a*\sin(120^\circ)*(2a/3)\sqrt{6}) * 100\% = 100\pi/(3\sqrt{2}) = 74\%$$

(iv) 体心立方格子

体対角線の長さは  $4r$  であるから、格子定数は  $a=4/\sqrt{3}*r$  であり、単位格子中に原子は 2 つあるから、充填率は

$$4\pi/3*r^3 * 2 / a^3 * 100\% = 100\sqrt{3}*\pi/8 = 68\%$$

(v) ダイヤモンド格子

最近接の原子は  $(0,0,0)$  と  $(1/4,1/4,1/4)$  にあるので、この距離が  $2r$ 。単位格子の体対角方向の長さはこの 4 倍だから、格子定数は  $a=8/\sqrt{3}*r$  であり、単位格子中に原子は 8 つあるから、充填率は

$$4\pi/3*r^3 * 8 / a^3 * 100\% = 100\sqrt{3}*\pi/16 = 34\%$$

表 6-1 金属の密な構造

I A	II A	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII			I B	II B	III B	IV B
Li	Be												
fcc	hcp												
hcp	hcp												
bcc	bcc												
Na	Mg											Al	
hcp	hcp											fcc	
bcc													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
bcc	fcc	fcc	hcp	bcc	bcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	(hcp)		
	hcp	hcp	bcc		hcp	bcc	bcc	hcp	hcp				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
bcc	fcc	bcc	hcp	bcc	hcp	hcp	hcp	fcc	fcc	fcc	(hcp)		
	hcp		bcc		bcc								
	bcc												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Zr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
bcc	bcc	fcc	hcp	bcc	bcc	hcp	hcp	fcc	fcc	fcc		hcp	fcc
		hcp	bcc									bcc	
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
fcc	fcc				bcc	hcp	hcp	hcp	hcp	hcp	hcp	fcc	hcp
hcp													
Th	Pa	U	Np	Pu									
fcc		bcc		fcc									
bcc				bcc									

注：亜族の A, B のつけ方は統一されていない。ここでは本選書「元素と周期律」とは一致しないが、1971 年制定の国際純正および応用化学連合 (IUPAC) の無機命名法委員会によるものを用いた。これはまた合金の分類に通常用いられている。

表 6-2 六方最密構造をもつ金属における軸比  $c/a$

金属	$c/a$	金属	$c/a$	金属	$c/a$
Li	1.637	Ti	1.601	Ru	1.583
Na	1.634	Zr	1.589	Re	1.615
Be	1.585	Hf	1.587	Os	1.579
Mg	1.624	Cr	1.626	Zn	1.856
Ca	1.640	Co	1.624	Cd	1.886

「物性化学」