

無機固体化学

第 5 回 結合の種類と結晶構造(2006/5/19)

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

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）

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) 多形の一種であるが、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。

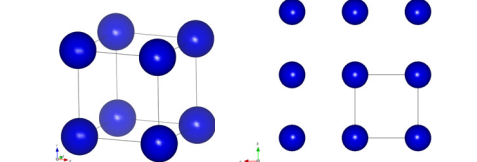
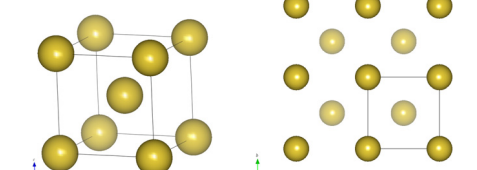
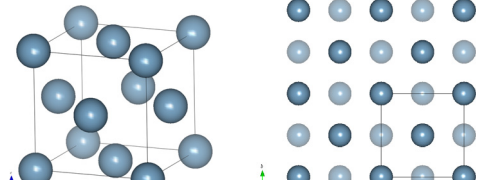
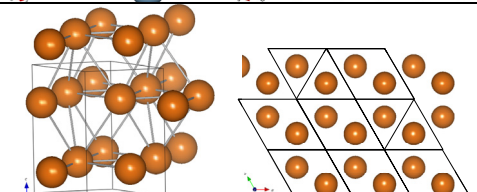
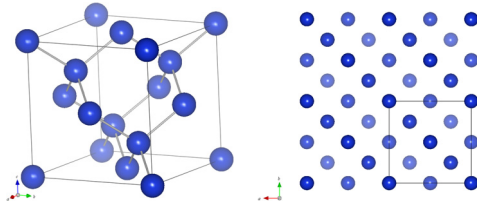
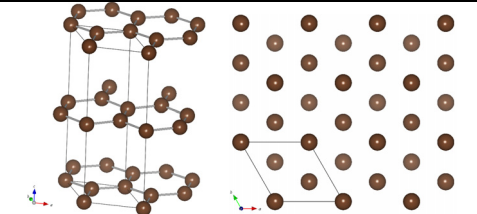
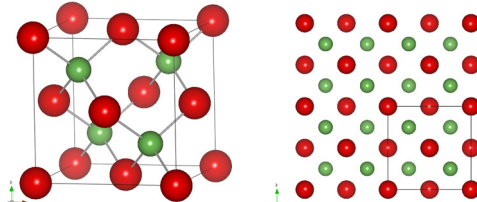
レポートにあった意見

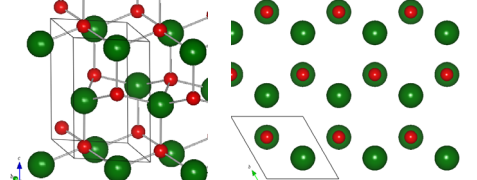
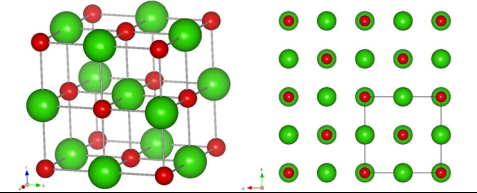
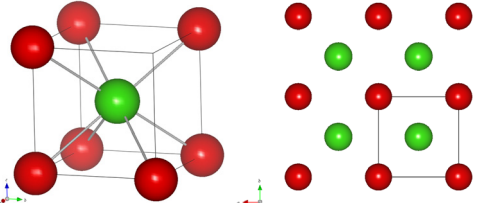
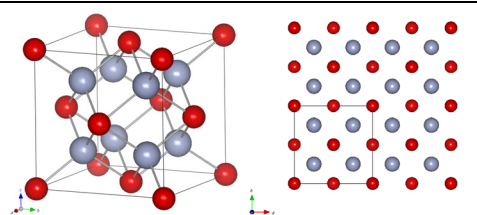
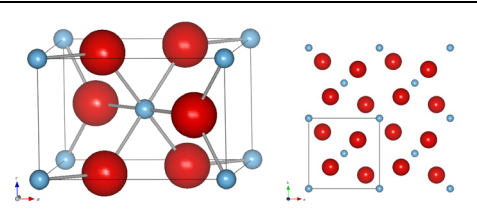
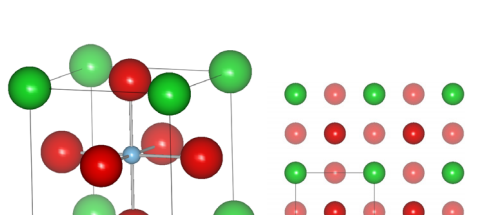
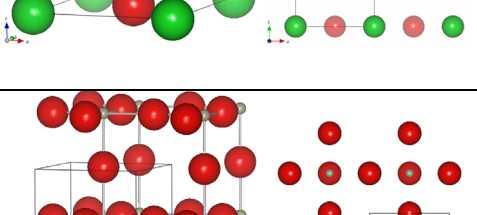
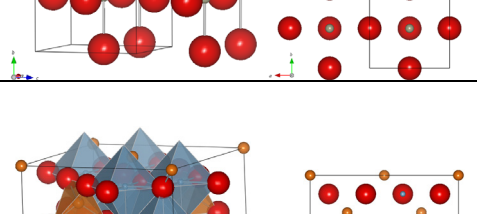
- 課題が難しかった（状態図）
- 講義の進行が早い
- プロジェクターの文字が小さい

3. 結晶

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
	螢石型		MX_2 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	CaF₂ , CaBr₂ , BaF₂ , PbF₂ , SrFv , CeO₂
	ルチル型		MX_2 型化合物 正方晶($P4_2/mnm$, 136) M^{2n+} : 6 配位 X^{n-} : 3 配位 (MX_6)八面体が c 軸方向に綾共有してつながっている構造	TiO₂ , SnO₂ , CrO₂ , GeO₂ , IrO₂ , MoO₂ , NbO₂ , WO₂ , CoF₂
	ペロブスカイト型		ABX_3 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^{2+} に 4 配位 $B^{(4-n)+}$ に 2 配位 格子の角位置に A^{n+} イオン、中心位置に $B^{(4-n)+}$ イオンを配置し、陰イオンを面心位置に配置した構造	CaTiO₃ , BaTiO₃ , SrTiO₃ , NaNbO₃ , KNbO₃ , SrSnO₃ , LaMnO₃
	酸化レニウム型		MX_3 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	ReO₃ , WO₃ , MoF₃ , NbF₃ , NbOF₂
	スピネル型		AB_2X_4 型化合物 立方晶($Fd\bar{3}m$, 227) A^{2+} : 4 配位 B^{3+} : 6 配位 (AX_4)四面体と(BX_6)八面体が面対角方向に組み合わせられた構造 注意: A^{2+} , B^{3+} 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)。	MgAl₂O₄ , MgCr₂O₄ , NiCr₂O₄ , Fe₃O₄ , (FeFe₂O₄) , SnZn₂O₄

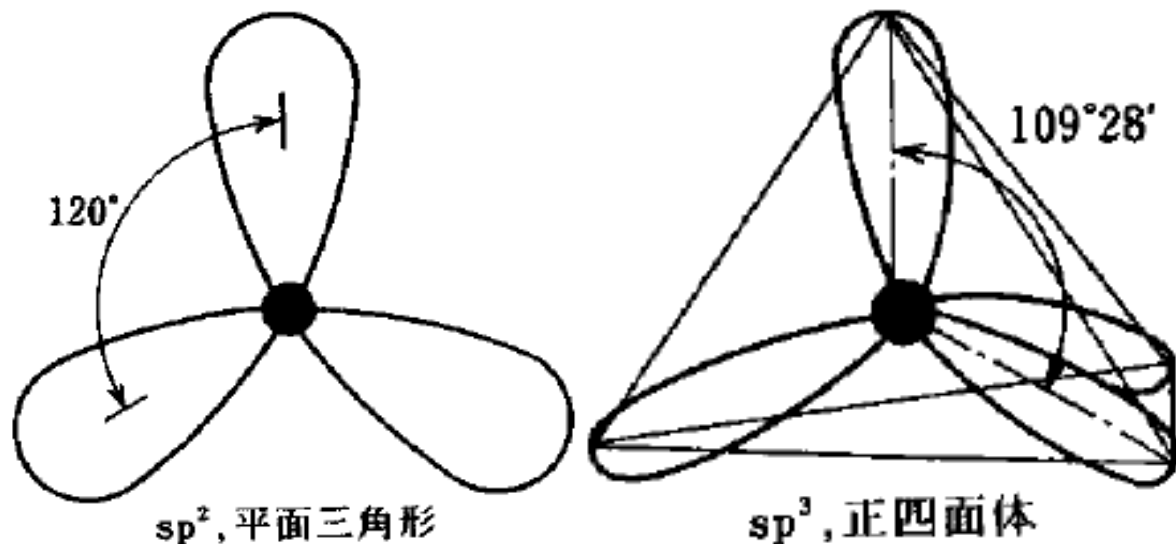
3-4 共有結合性結晶の構造

金属：原子を方向性を持たない剛体球と考える

Si や C などの単体結晶：共有結合性

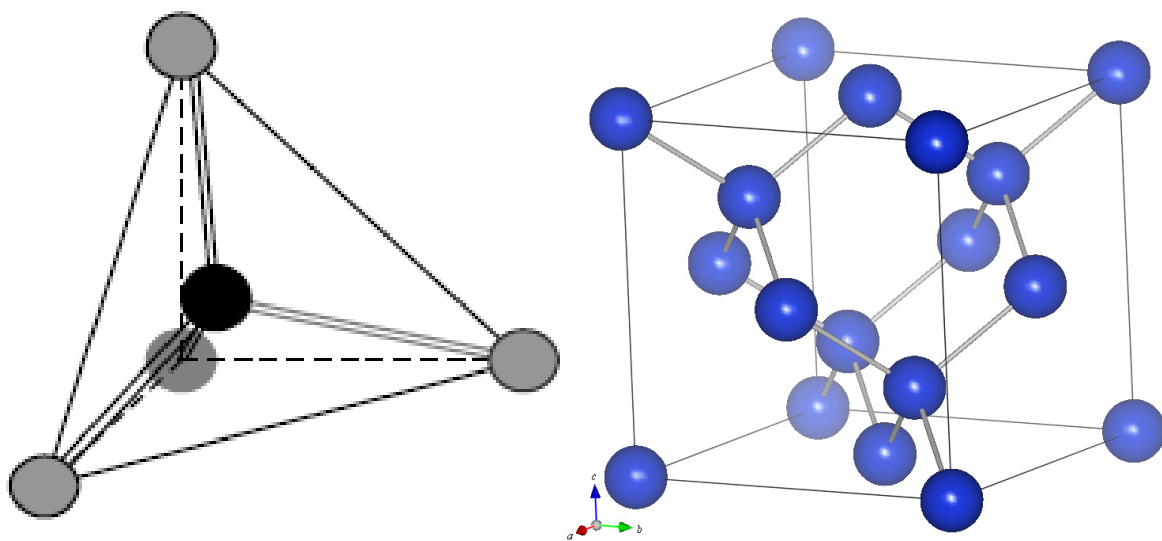
共有結合が強い方向性を持つ

疎な構造を作る



Si やダイヤモンドの場合：

sp^3 混成軌道の σ 結合軌道

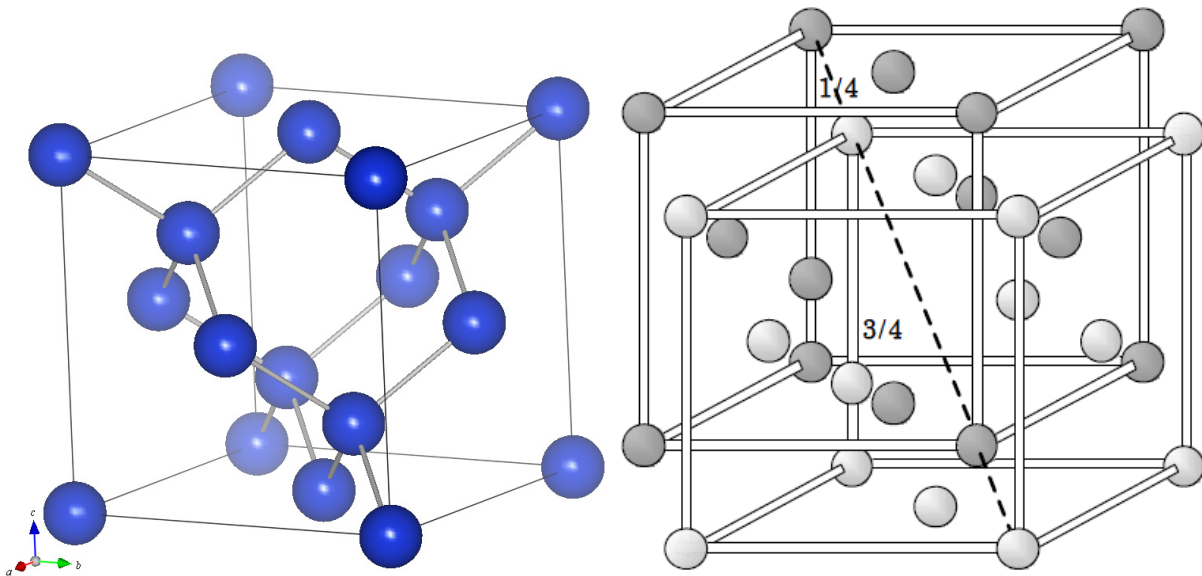


「配位多面体」

「共有結合半径」

「ダイヤモンド構造」

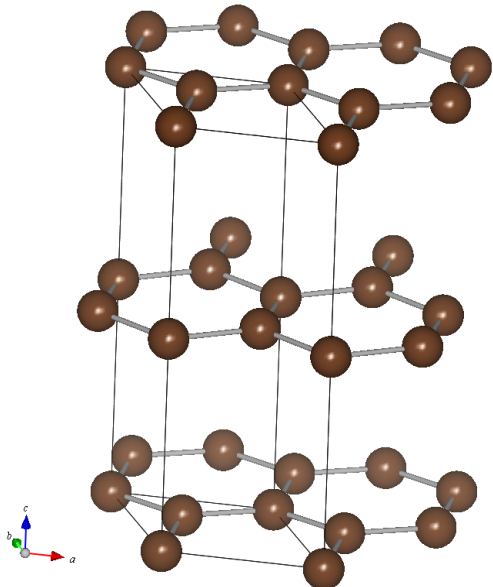
2つの fcc 構造を $(1/4, 1/4, 1/4)$ ずらして重ねた構造



対称性としては fcc と同じ
ABCABC 型の積層構造

ABAB 型の積層構造は？

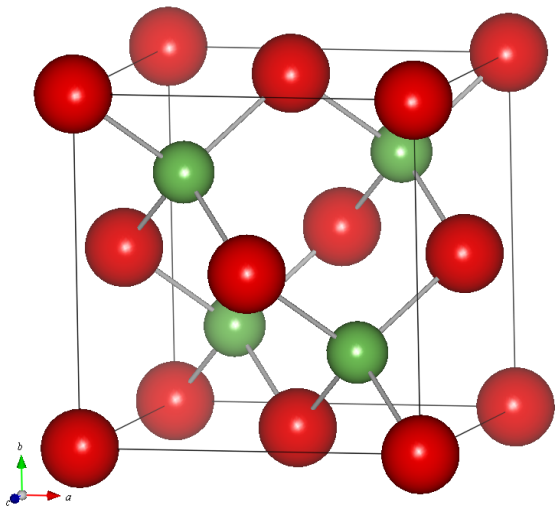
グラファイトが似た構造を持つ
面内に C の sp^2 結合による六方構造
面直方向に p_z 結合



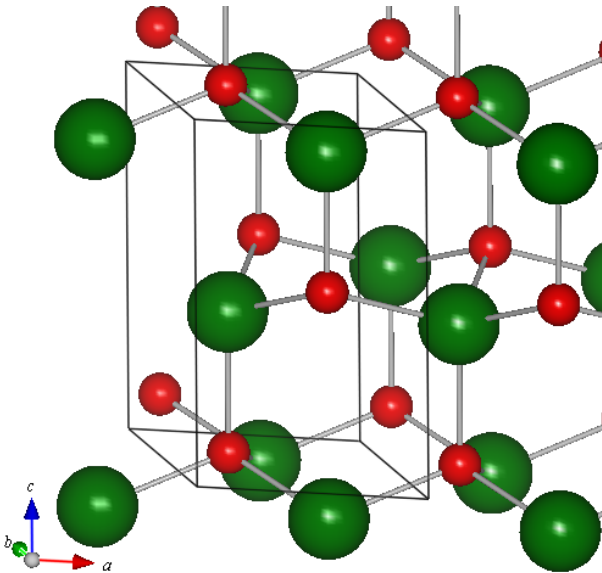
化合物半導体： GaAs や ZnSe など

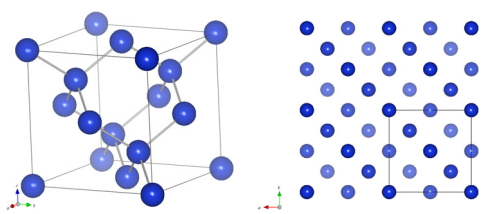
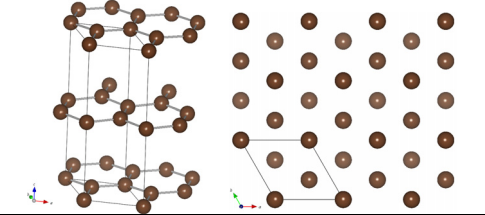
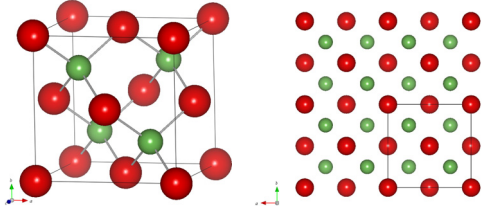
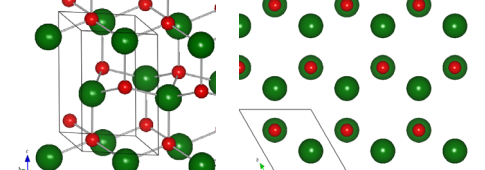
ダイヤモンド構造の 2 つの fcc 構造のそれぞれに陽性イオン(Ga,Zn)と陰性イオン(As,Se)を配置した構造

立方晶：「閃亜鉛鉱型構造」



六方晶：「ウルツ鉱型構造」



共有結合	ダイヤモンド型		共有結合性単体 立方晶($F\bar{d}3m$, 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

3-5 イオン半径

原子・イオンの半径：多様な定義がある

ファン・デル・ワールス半径：

分子間力結合で作られる結晶

共有結合半径：共有結合性結晶

金属半径：金属結晶

イオン半径：イオン結晶

- 異なるイオンによって結合形成されているイオン間距離をどのようにイオンに割り振るか
- イオンの配位構造、例えば配位数によっても無視できないほど変わる。
- ポーリング半径（一価半径）
最外殻の電子が感じる実効核電荷によって結合距離をイオン半径に割り当てる
- シャノン半径
イオンの価数と配位数について別個にイオン半径を与えている。

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

表 2.3 イオン半径と最外殻電子の動径分布関数を極大にする半径 (単位 pm)

	イオン半径	分布関数極大の半径	比
Li ⁺	60	18.6	3.2
Na ⁺	95	31.6	3.0
K ⁺	133	59	2.2
Rb ⁺	148	74	2.0
Cs ⁺	169	92	1.9
F ⁻	136	40	3.4
Cl ⁻	181	73	2.5
Br ⁻	195	85	2.3
I ⁻	216	104	2.1

表 2-14 イオン半径 (単位 pm)

	H ⁻	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺
	208		60	31	20
	(208)	(93)	(60)	(44)	(35)
O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
140	136		95	65	50
(176)	(136)	(112)	(95)	(82)	(72)
S ²⁻	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺
184	181		133	99	81
(219)	(181)	(154)	(133)	(118)	(106)
			Cu ⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺
			96	74	62
			(96)	(88)	(81)
Se ²⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺
198	195		148	113	93
(232)	(195)	(169)	(148)	(132)	(120)
			Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺
			126	97	81
			(126)	(114)	(104)
Te ²⁻	I ⁻	Xe	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺
221	216		169	135	115
(250)	(216)	(190)	(169)	(153)	(139)
			Au ⁺	Hg ²⁺	Tl ³⁺
			137	110	95
			(137)	(125)	(115)

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

イオン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

イオン半径はイオンの電荷の増加とともに急速に減少する。(引力の効果)

3. 同じ周期に属する陰イオンの系列

イオン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

イオン半径は原子番号の増加とともに減少
「ランタニド収縮」

5. 多くの陽イオンの半径は 0.1nm よりずっと小さい

6. 多くの陰イオンの多くは 0.1nm よりもかなり大きい

3-6 イオン半径と充填構造

配位多面体：

イオンの周囲に配位している逆符号の電荷をもつイオンが作る多面体

配位数：

イオンを囲む逆符号の電荷をもつイオンの数

イオン結合の特徴：

指向性が小さい

イオンは対称性が高く密な配位構造をとりやすい

金属との違い：

2つ以上の電荷の符号と大きさの違うイオンを含む

Q: どうやって違う半径の球を充填するか？

Q: 陽イオンの隣に陽イオンは来られるか？

イオン結晶の構造が作られる一般ルール

*陽イオン陰イオンよりもイオン半径が小さい。

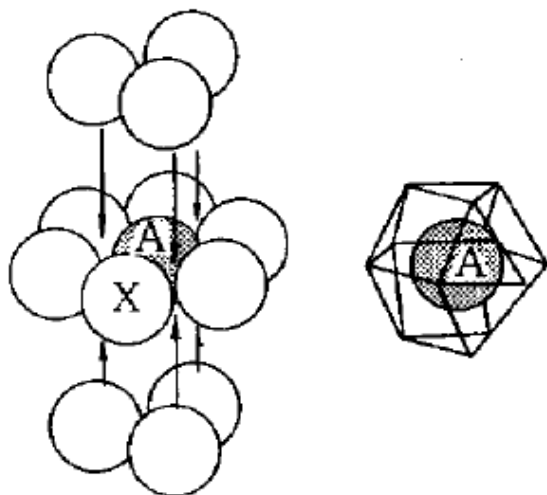
- 1.まず陰イオンの最密充填構造を作る
- 2.陰イオンが作る空間的隙間で陽イオンのサイズに合う位置に陽イオンが配置される

半径比則

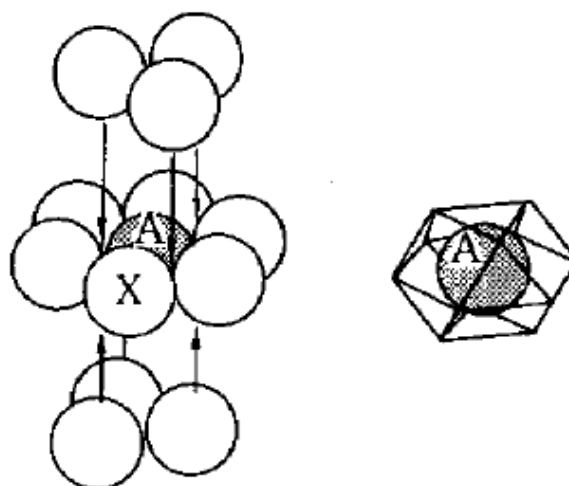
陰イオンが作る空間隙間に、陽イオンが陰イオンに接するように入った状態が安定になる。

陽イオンの配位数（隣の酸素の数）で、安定になりうる陽イオン／陰イオン半径比の範囲が決まる。

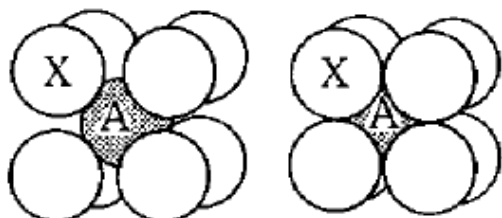
(a) $\frac{R_A}{R_X} \approx 1$ 12配位 fcc 構造



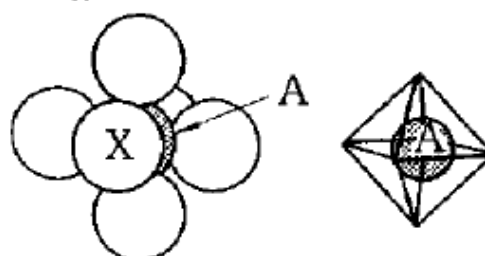
(b) $\frac{R_A}{R_X} \approx 1$ 12配位 hcp 構造



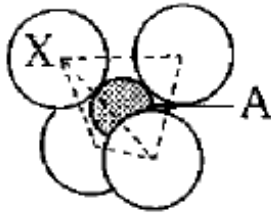
(c) $\frac{R_A}{R_X} = 1.0 - 0.73$ 8配位



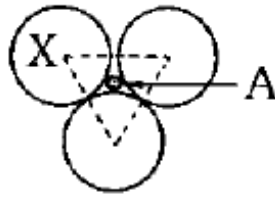
(d) $\frac{R_A}{R_X} = 0.73 - 0.41$ 6配位 八面体構造



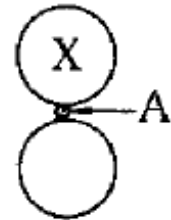
(e) $\frac{R_A}{R_X} = 0.41 - 0.22$
 4 配位
 四面体構造



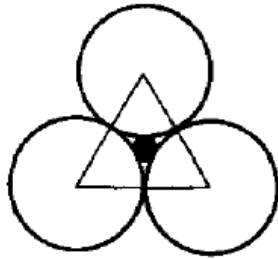
(f) $\frac{R_A}{R_X} = 0.22 - 0.15$
 3 配位
 平面構造



(g) $\frac{R_A}{R_X} < 0.15$
 2 配位
 直線構造

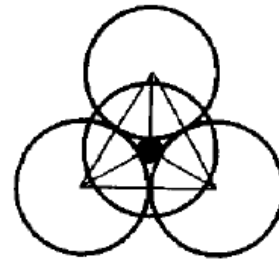


「X 線回折分析」



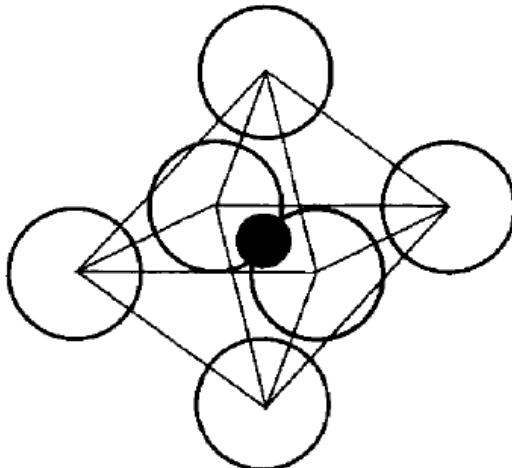
(a) 3 配位

半径比
 0.155 ~ 0.225
 理論比は
 0.155



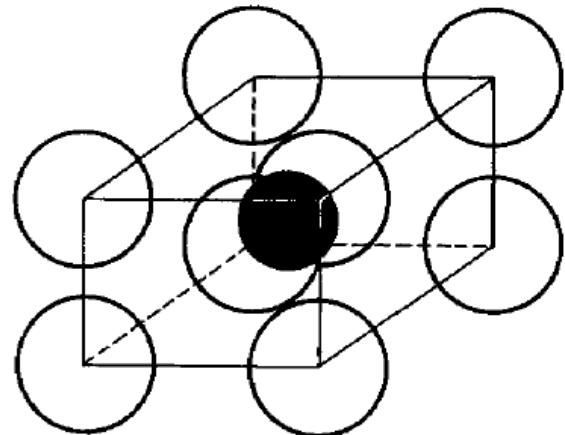
(b) 4 配位

半径比
 0.225 ~ 0.414
 理論比は
 0.225



半径比 0.414 ~ 0.732
 理論比は 0.414

(c) 6 配位



半径比 0.732 ~ 1.000
 理論比は 0.732

(d) 8 配位

図 2.1 イオン半径と配位数

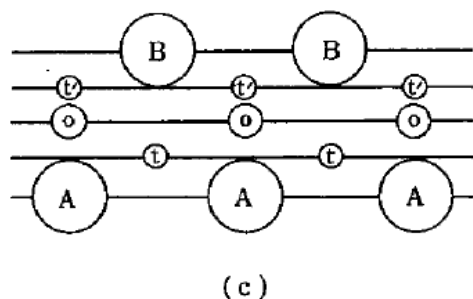
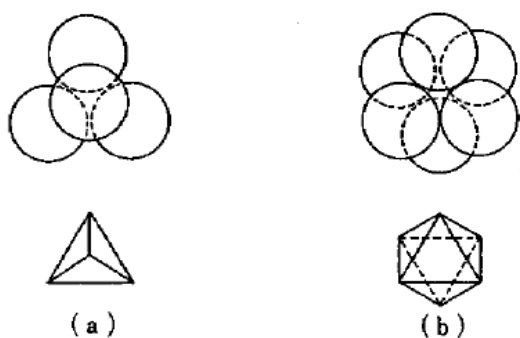
「セラミックスの化学」 p.12

3-7 陰イオンの充填構造と結晶構造

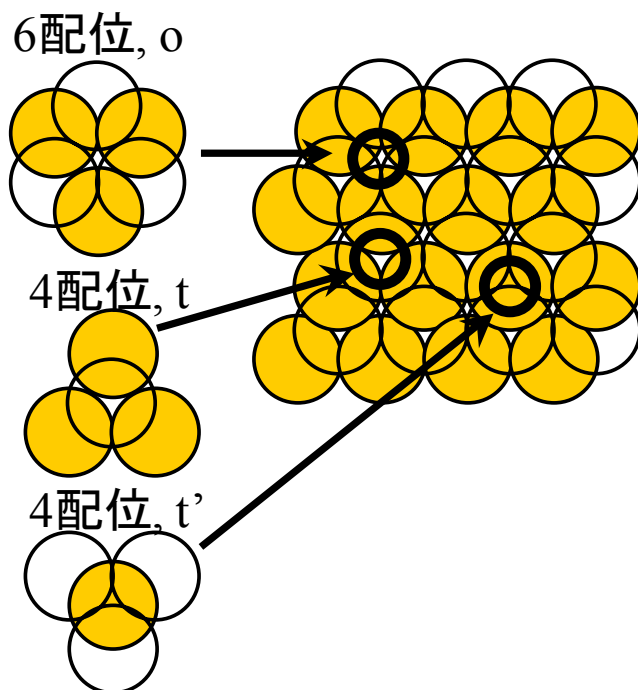
陰イオンの最密充填構造が基本

* ABCABC、ABAB 積層構造など

* 隙間には 4 配位と 6 配位がある



面心立方格子



最密構造中の(a) 4 配位の隙間、
(b) 6 配位の隙間、(c)最密構造の構成
(「物性化学」 p.27)

4,6 配位の隙間(t, t', O)のどれに陽イオンを詰め込むかで異なった結晶構造をつくることのできる

最密構造と簡単な結晶構造

積層構造	結晶構造
ABC	面心立方格子
AB	六方最密構造
AoBoCo	岩塩型構造
AoBo	NiAs 型構造
AtBtCt	閃亜鉛鉱型構造

AtBt	ウルツ鉱型構造
Atot'Btot'Ctot'	塩化セシウム型構造

3-8 積層構造による多形：多型

多形(polymorphism)：同一の化学組成で異なる構造を

持つ物質

単体の場合は「同素体」

多型(polytype)：多形の種類であるが、「基本的な結合や配位関係は変わらず、積層構造だけが違う結晶」

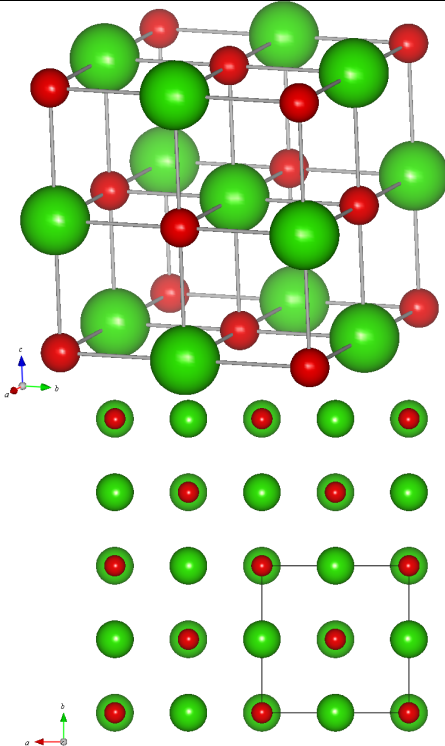
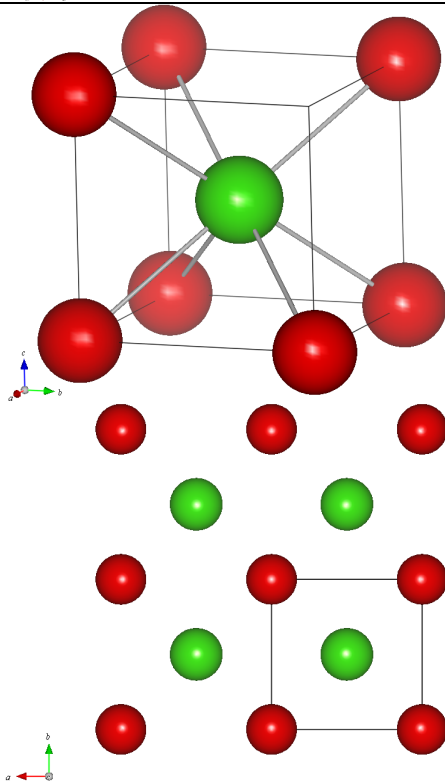
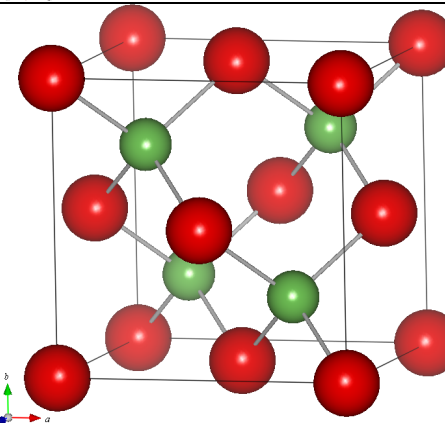
多型の呼称： 3 C ZnS など

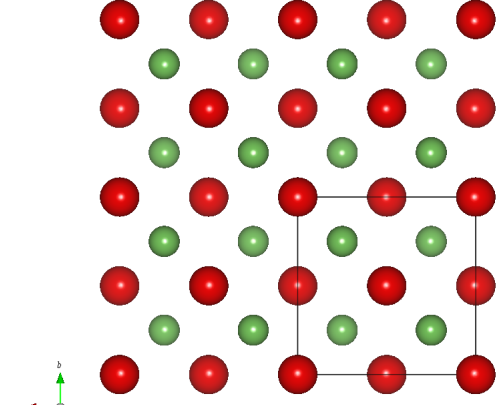
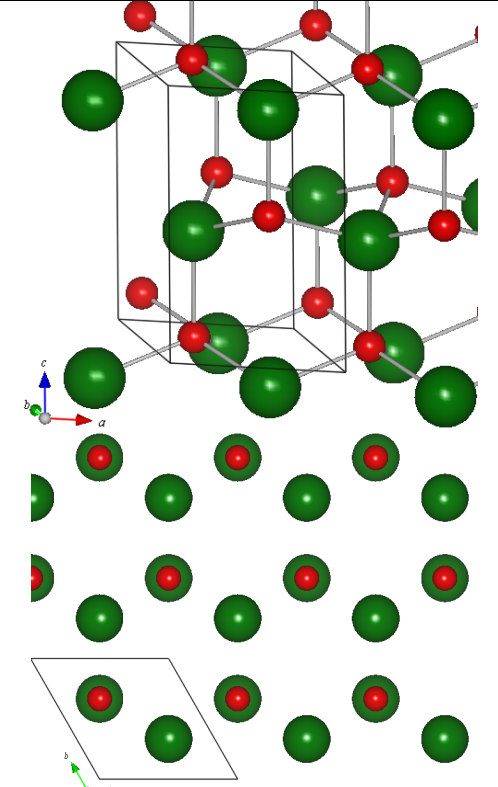
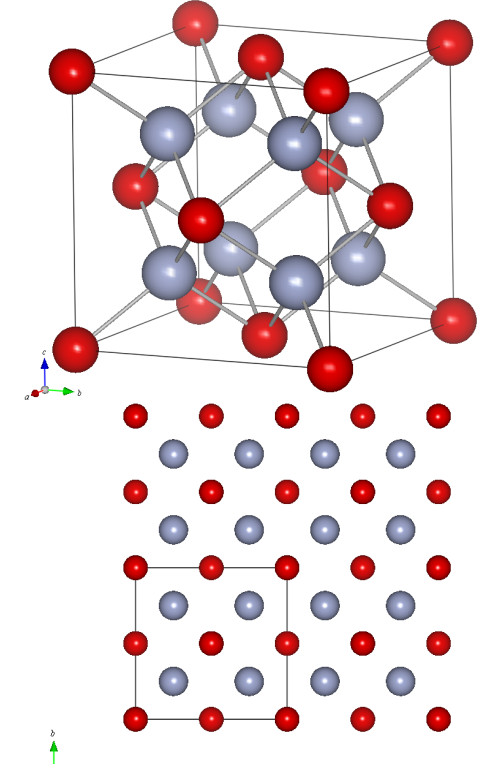
周期 + 対称性

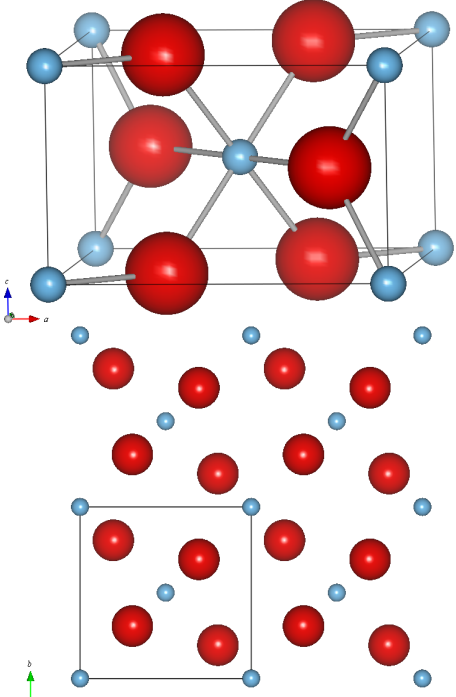
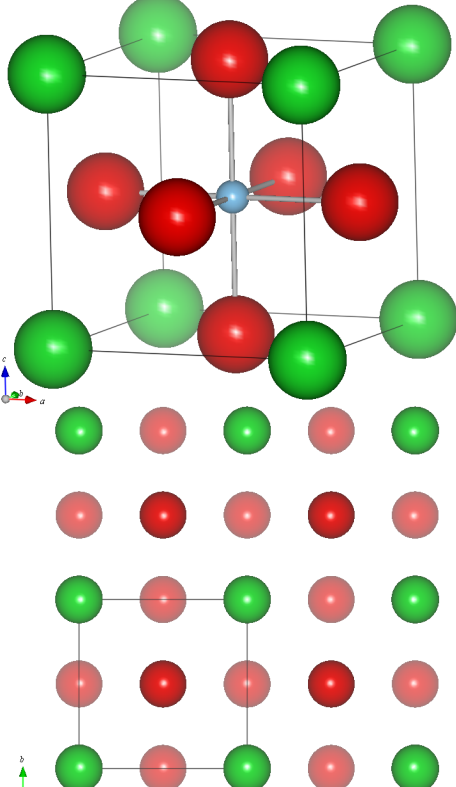
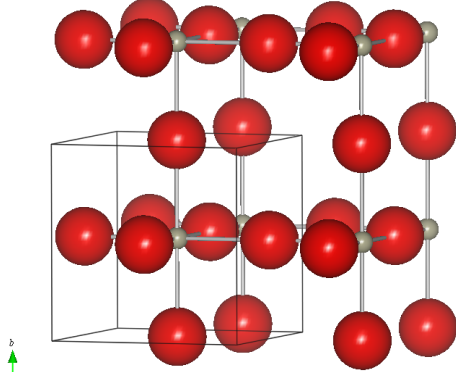
(H:六方、C:立方、R:菱面体)

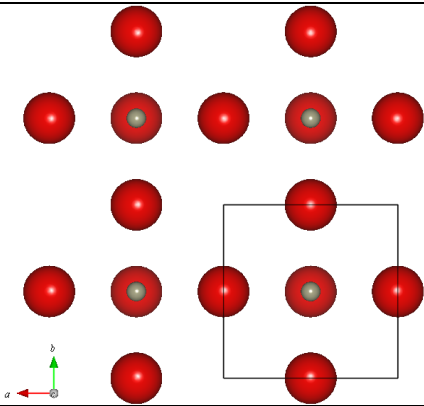
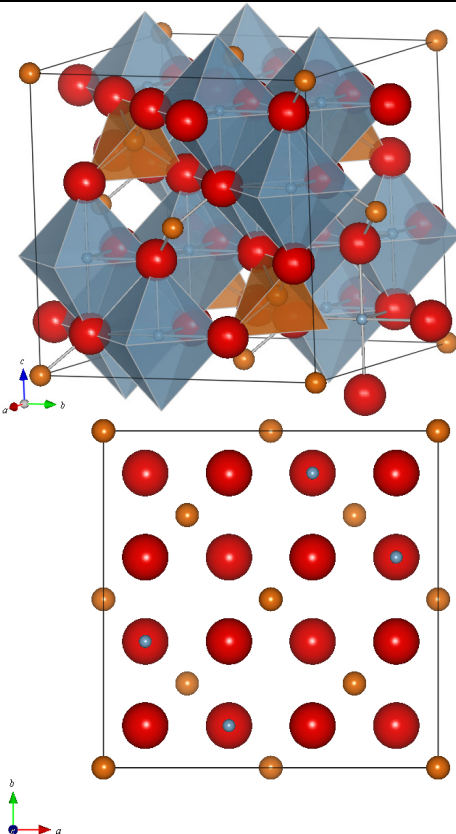
表 3-8 硫化亜鉛のポリタイプ

タイプ	積み重なり	単位格子の大きさ (pm)	
		a	c
2H	AB (AC に同じ)	381	624
3C	ABC	(381)	(936)
4H	ABCB	382	1248
6H	ABCACB	381	1872
8H	ABCABACB	382	2496
10H	ABCABCACB	382	3120
9R	ABCBCACAB	382	2808
12R	ABACBCBACACB	382	3744
15R	ABCBACABACBCACB	382	4680
21R	ABCACACBCABABACABCBCB	382	6552

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
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
	蛍石型		MX_2 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	CaF₂ , CaBr₂ , BaF₂ , PbF₂ , SrF₂ , CeO₂

ルチル型			<p>MX₂ 型化合物 正方晶($P4_2/mnm$, 136) M^{2n+}: 6 配位 X^n: 3 配位 (MX₆)八面体が c 軸方向に綾共有してつながっている構造</p>	<p>TiO₂, SnO₂, CrO₂, GeO₂, IrO₂, MoO₂, NbO₂, WO₂, CoF₂</p>
ペロブスカイト型			<p>ABX₃ 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-}: A²⁺に 4 配位 B⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺に 2 配位 格子の角位置に Aⁿ⁺イオン、 中心位置に B⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺イオンを配置し、 陰イオンを面心位置に配置した構造</p>	<p>CaTiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃, NaNbO₃, KNbO₃, SrSnO₃, LaMnO₃</p>
酸化レニウム型			<p>MX₃ 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</p>	<p>ReO₃, WO₃, MoF₃, NbF₃, NbOF₂</p>

				
スピネル型			<p>AB_2X_4 型化合物 立方晶 ($Fd\bar{3}m$, 227) A^{2+}: 4 配位 B^{3+}: 6 配位 (AX_4)四面体と(BX_6)八面体が 面対角方向に組み合わさった構造 注意: A^{2+}、B^{3+}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)。</p>	<p>$MgAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$, Fe_3O_4 ($FeFe_2O_4$), $SnZn_2O_4$</p>

3-9 規則構造と不規則構造（固溶体）

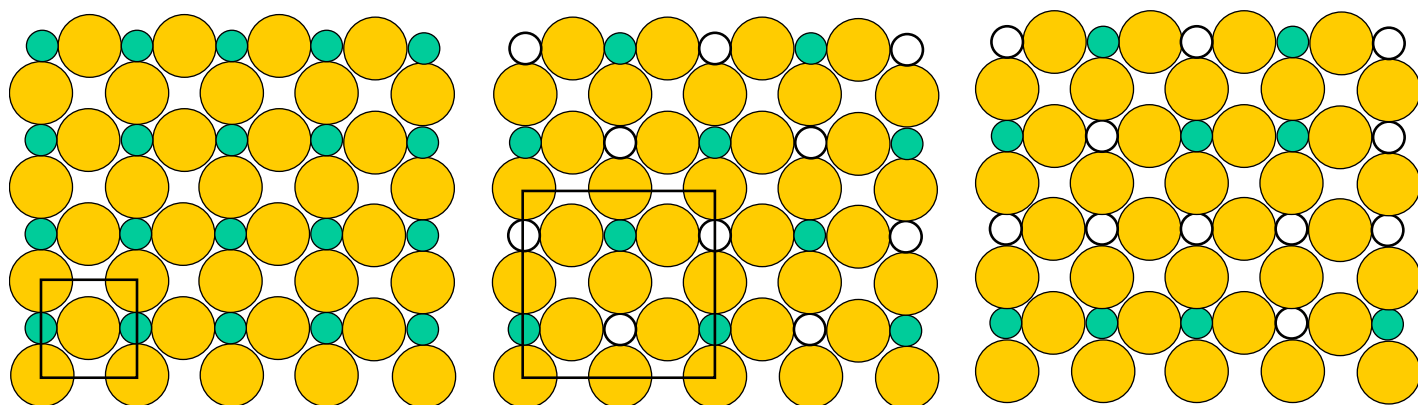
規則構造

不規則構造

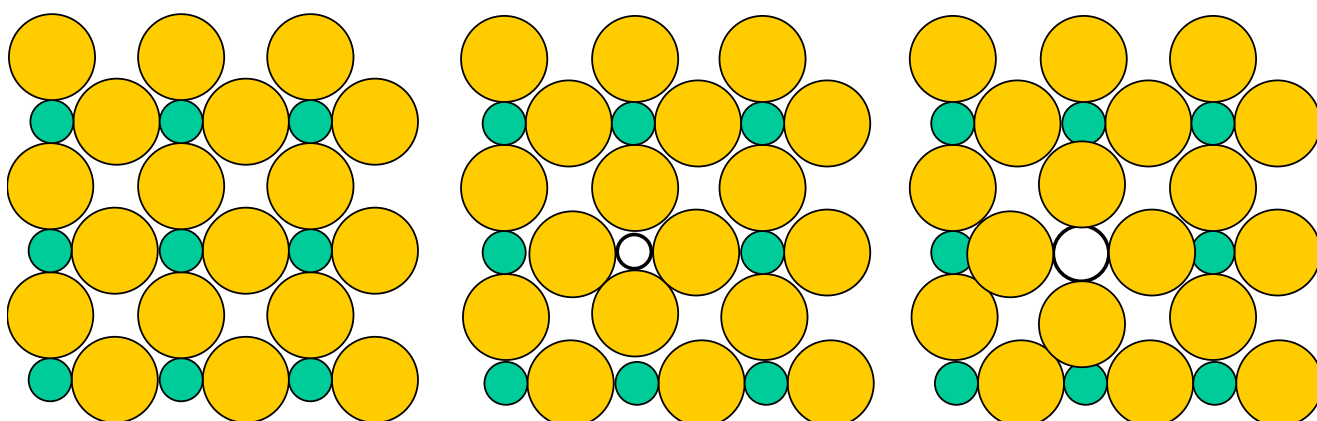
秩序—無秩序転移

規則—不規則転移

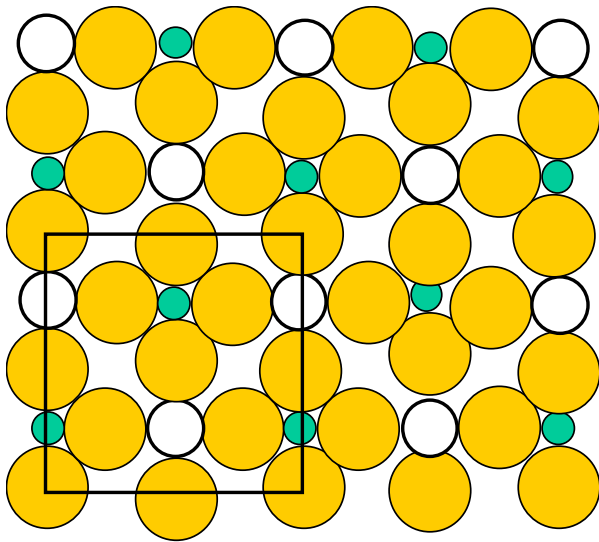
超格子



(左) 2つのイオンから結晶 (中) 小さいイオンの半分を別のイオンで置き換えた規則格子 (右) 不規則格子



一つのイオンを大きさの違うイオンで置換した場合の局所構造。半径の大きく違うイオンで形成される規則構造



固溶体をつくる条件

- (i) もとのイオンと化学性状(結合性状、イオン価数)が似ている
- (ii) もとのイオンとイオン半径が近い

3-10 配位数の変わる転移： 岩塩型構造を例に
結晶構造には、エネルギー的に大きな差がないものも多い

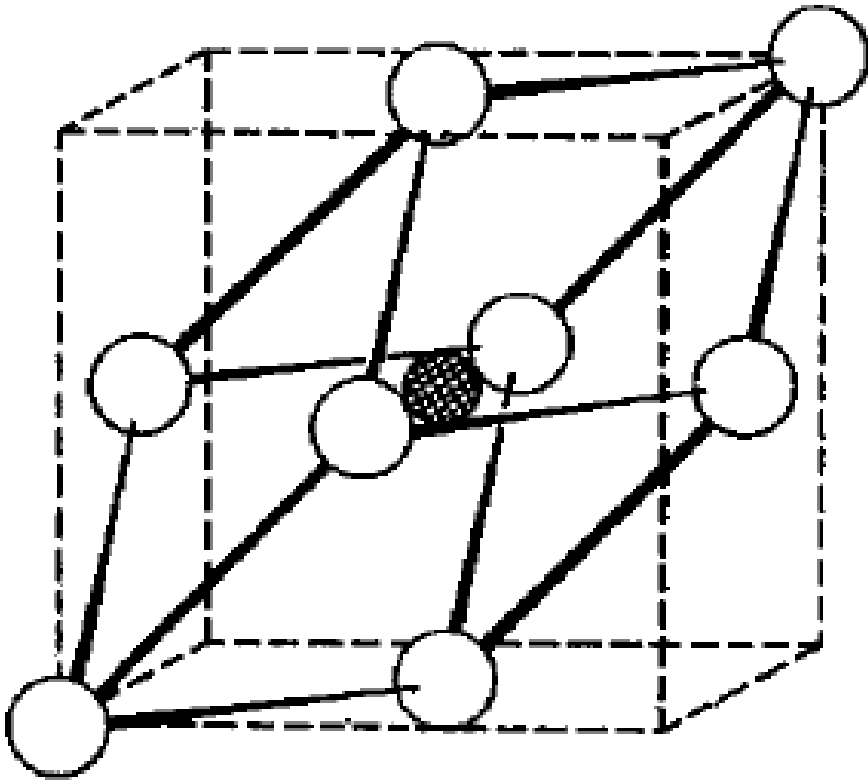
温度や圧力が変わることによって、違う構造に変化する：「構造相転移」

NaCl:

岩塩型構造と塩化セシウム型構造で、エネルギーに大きな差が無い

(マーデルング定数が 1.7476 と 1.7627 と近いことから予想できる)

配位数は6と8：構造は大きく違う？



$1.8 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ で塩化セシウム型構造に転移する

説明：

1. Na^+ は8配位をとるほどは大きくない。

塩化セシウム構造ではエネルギーが高くなる
外圧をかけてイオン間反発力のエネルギー損を
補償すると、塩化セシウム型構造の方が静電エ
ネルギー的に得になる

2. 陰イオンの方が陽イオンよりも「柔らかい」
圧力を加えると相対的に陰イオンが大きく圧縮
され、陽イオン/陰イオン比が大きくなる
より高い配位数の構造をとりやすくなる

3. 「ル・シャトリエの平衡移動の法則」

圧力が高くなると体積の小さい相に変わるように平衡が移動する

3-11 イオン結晶の構造を決める経験則 ポーリングの法則

- (1) 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。
- (2) 局所的に電荷の和は 0 になる

$$n = \sum_i Z_i / \nu_i$$

- (3) 結晶中では、陰イオンのつくる配位多面体が稜を共有してつながることは不安定
面を共有することは極めて不安定である。
- (4) 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。
- (5) 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。

第5回講義 レポート課題

1. 次の問いに答えよ

- (ア) 前回のレポート課題にでた、 MgO , CaO , SrO , Al_2O_3 の結晶構造は何か。また、陽イオンと陰イオンの半径比から、それらの結晶構造をとる理由を考察せよ。
- (イ) 今回の講義の内容で、(i) $\text{CaO} - \text{MgO}$, (ii) $\text{CaO} - \text{SrO}$, (iii) $\text{MgO} - \text{SrO}$, (iv) $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ の相平衡状態図の違いを結晶構造等から説明できますか。可能であれば、その理由を簡単に説明せよ。
- (ウ) $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系では、 Mg イオンと Al イオンは完全に固溶せず、中間組成で MgAl_2O_4 を作る。 MgAl_2O_4 の結晶構造を調べ、なぜ完全に固溶しないのか、考察せよ。

2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など