

第3章 結合の種類と結晶構造.....	1
3-1. なぜ結晶を特別扱いするのか.....	1
3-1-1 原子論.....	1
3-1-2 鉱物学：晶系の起源.....	1
3-1-3 結晶の確認：X線回折.....	2
3-1-4 結晶がもっとも安定か？.....	2
3-2. 物質のでき方.....	3
3-2-1 物質の分類.....	3
3-2-2 物質を作る力.....	4
3-2-3 中性原子・分子間に働く力：分子間力.....	4
3-2-4 原子間を平衡に保つ力：斥力相互作用.....	6
3-2-5 結晶を作る力：共有結合.....	7
3-2-6 結晶を作る理由：金属結合.....	8
3-2-7 結晶を作る理由：水素結合.....	9
3-2-8 結晶を作る理由：イオン結合.....	9
3-2-9 結合エネルギー.....	10
3-2-10 電気陰性度.....	11
3-2-11 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.....	11
3-2-12 格子エネルギーの実験的決定：ボルン-ハーバーサイクル.....	13
3-3. 結晶.....	14
3-3-1 結晶の定義と結晶格子：並進対称性.....	14
3-3-2 代表的な結晶構造.....	14
3-3-3 球対称原子を詰めたときの安定な構造：剛体球モデル.....	16
3-3-4 共有結合性結晶の構造.....	19
3-3-5 イオン半径.....	20
3-3-6 イオン半径に見られる一般的な法則.....	21
3-3-7 イオン半径と充填構造.....	22
課題 剛体球モデルにおける充填率.....	23
3-3-8 陰イオンの充填構造と結晶構造.....	23
3-3-9 積層構造による多形：多型.....	24
3-3-10 規則構造と不規則構造（固溶体）.....	24
3-3-11 配位数の変わる転移：岩塩型構造を例に.....	25
3-3-12 イオン結晶の構造を決める経験則：ポーリングの法則.....	26

### 第3章 結合の種類と結晶構造

#### 3-1. なぜ結晶を特別扱いするのか

##### 3-1-1 原子論

この世界に存在する物質が「どのような”基本構造”からできているか」という問いは、歴史が残る限り遡れる古い問いである。「万物は木・火・土・金・水」からなると考えた中国の「五行説」はその一つの例である。構造の視点から見ると、物質が原子（現在とは意味が違い、「物質を構成する最小単位」という意味）によって構成されるという「原子説」と、物質を連続的なものとみる「物質連続の説」に分けられる。紀元前 500 頃にギリシアのレウキッポス(Leuchippos)およびデモクリトスは、宇宙が空虚な空間と無数の微粒子とからなるものとし、分割できない究極的粒子（アトム atomos: 「分割できないもの」の意味）には形と大きさの異なる多くの種類があり、同種の粒子は結合して物質を形づくるとして説明した。しかしながら、この原子説はアリストテレスの物質連続の説に抑圧され、広まらなかった。

今日の原子論の基礎を確立したのは 19 世紀初頭のドルトンである。彼は、ラヴォアジエの質量保存則、プールの定比例の法則を説明するために、「すべての純粋物質は一定の性質および質量をもつ微粒子すなわち原子からなり、化合物の原子は単体の原子が結合したもの」と仮定し、倍数比例の法則を予想し、それを確かめた。しかし、この説は気体反応の法則を説明できないので、アボガドロは「分子説」を提唱してドルトンの原子を分子に改め、その構成要素として原子を考えた。

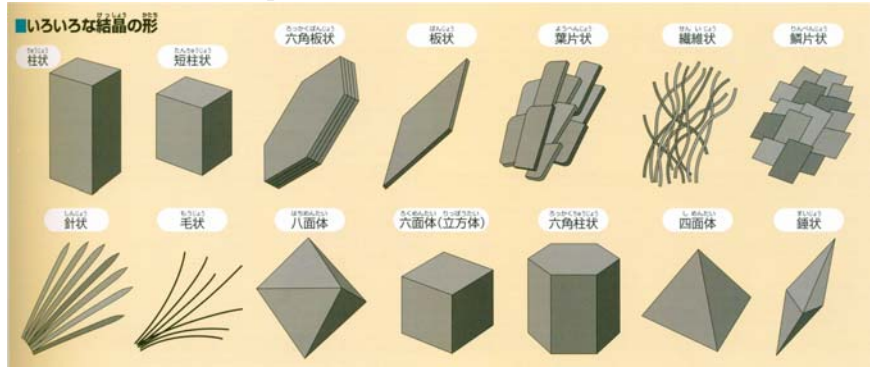
原子説は近代化学における基礎理論となったが、それが実験的証明を得て確立されたのは 19 世紀末から 20 世紀初頭における原子スペクトルの研究や、統計力学、量子論などの発展による。（理化学辞典を参照）

##### 3-1-2 鉱物学：晶系の起源

17 世紀には鉱物学の研究者は、自然に産出する無機物—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( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  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



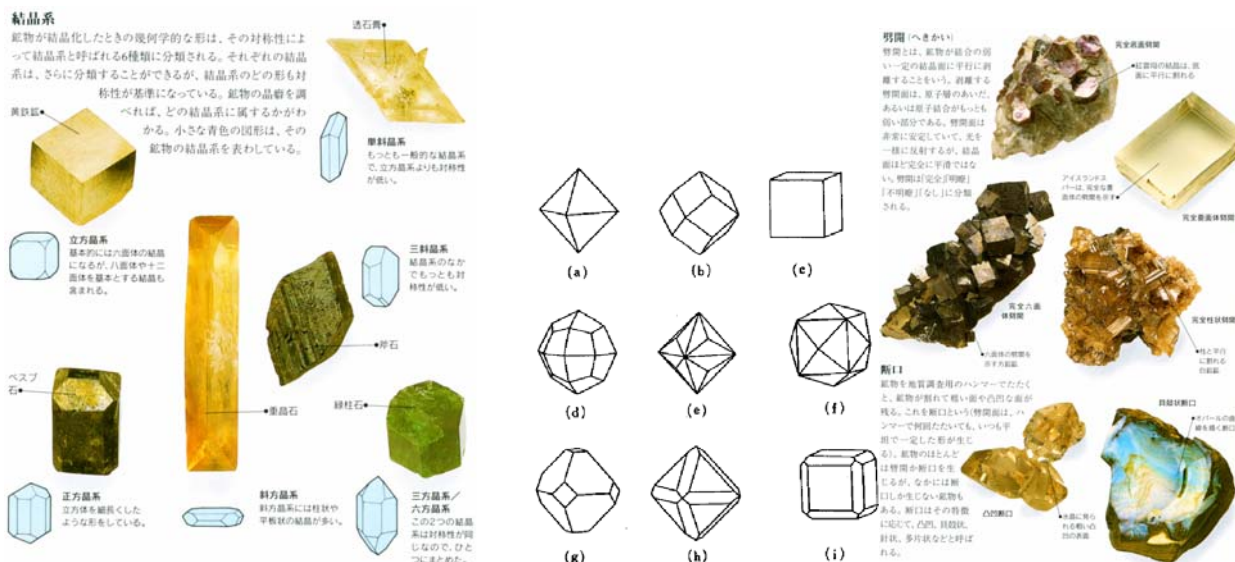
いろいろな結晶の形

(「岩石と鉱物の写真図鑑」 「鉱物・岩石・化石」)



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」)



結晶外形と結晶系

立方晶結晶の形態（「物性化学」）へき開

鉱物が自形を示す場合には規則的な面の面間角度は限られた一定値を取ることがわかり、それを「面角不変の法則(law of constant interfacial angle)」と呼び、水晶で 1669 年には見出されていた。面角不変の法則を数学的に整理してみると、適当な 3 次元座標でこれらの面角を表現しようとする複雑になってしまい、現実的ではなかった。そこでこのような鉱物を分類し、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とわかった。これを「有利指数の法則(Law of rational indices)」という(19 世紀、Weiss, Naumann, Miller らによる)。また、これらのグループを「晶系(Crystal system)」といい、(1) 等軸、(2) 正方、(3) 斜方、(4) 単斜、(5) 三斜、(6) 六方の 6 晶系が区別された。結晶形からは、さらに対称性を考慮することで「32 の晶族」に小分類することができる(1830 年に Hassel によって証明、1891 に Sohnke によって再発見)。

このように結晶外形だけで分類できるのは、これらが「原子の規則構造」を反映した面が安定に成長しやすいという事実の反映であり、結晶構造、群論と回折学に基盤を置く現代の結晶学へと繋がっていくのである。後述するが、上記の「晶系」は(7)三方を加えて現代の結晶学における「7 つの晶系」に対応し、「晶族」は「32 の結晶の点群(これも晶族とも呼ぶ)」に対応する。

3-1-3 結晶の確認：X 線回折

さて、以上のような知識の蓄積により、鉱物学者、結晶学者は、物質は原子や分子のような基本単位になるものが周期的に並ぶことによってできており、その間隔が 1~2Å 程度であろうという、きわめて鋭い憶測をしてきたが、内部構造になする知識はほとんど無かったという。また、物質が原子あるいは分子からできているということは、「原子論」「分子論」の確立に伴って認められてきた。

しかしながら、物質が実際にどのような原子構造をつかって固体を形成しているかがわかるのは、1895 年に W.C. Röntgen によりクルークス型放電管から X 線が発見された後、1912 年の Max von Laue による「結晶による X 線の回折現象」の発見まで時代を下る。当時、X 線が波長 1~2Å 程度の電磁波であるかもしれないといわれており、Laue はそれらの推測に基づき硫酸銅の結晶による X 線の回折実験を行い、回折図形の観測に成功した。初めての結晶構造解析は 1913 年に Bragg 父子によって NaCl について行われた。これらの業績により、1901 年の第 1 回ノーベル物理学賞が Röntgen に、1914 年には Laue に、1915 年には W.H./W.L. Bragg 父子に授与された。(歴史については「X 線回折分析」、加藤誠軌、を参照)

このように、物質によって X 線が回折を受けることから、X 線の波動性が実証された。「結晶」が「原子が三次元の周期的並進対称性を持って配列している」という概念は上述のように古いものであったようだが、これらの事実により、物資の多くが周期的並進対称性を持つ「結晶」であることが確立してきた。これから説明する、結晶構造を支配する一般原理が系統立てて整理されたのは、1926 年ごろからで、Goldschmidt や Pauling らによる寄与が大きい。

3-1-4 結晶がもっとも安定か？

それでは、物質はすべて「結晶」なのであろうか？ あるいは、安定な構造はすべて「結晶」である

のか？これが「熱力学的に安定な構造」という意味であれば、すぐに答えはNoであることがわかる。既に相平衡状態図で見てきたように、高温では自由エネルギー中のエントロピー項が勝ち、液体や気体のように周期構造をもたない構造が安定になる。

それでは、「絶対零度」あるいは十分低温（一般に、無機物質の安定性を問うには、常温は十分低温である）では、結晶は最安定なものであろうか？私たちが既に知っている安定な構造には、「結晶」のほかにガラスに代表される「非晶質 (amorphous) 物質」が存在するが、これらは、高温の液体状態から急冷し、融液の状態を「凍結」させたものであり、本来、固体状態では最安定な状態ではない。熱力学的には、非晶質状態よりも結晶状態の方が自由エネルギーが低く、十分に長い時間が経過すれば、安定相である結晶に転移する。ただしそのためにはエネルギー的に高い活性状態を経過する必要があり、活性状態のエネルギーが高ければ転移に必要な時間が非常に大きくなる。このように、最安定ではないが、自由エネルギー的には極少値をとる状態を「準安定 (metastable) 状態」といい、ガラスなどの非晶質物質は「準安定物質」であると考えられている。

それでもしかしながら、あらゆる場合に「結晶」が最安定な構造であるのだろうかという疑問が残る。実際に、3次元の並進対称性を持たないが、長距離周期構造（あるいは高次元周期構造が三次元空間に投影された構造）を持つ「準結晶」と呼ばれる物質群が存在し、その中には最安定相であると実験的に確認されているものが存在するとのことである（「結晶・準結晶・アモルファス」）。また、不整合相 (incommensurate phase) と呼ばれる、結晶の基本周期構造に合致しない波数ベクトルを持つ変調構造を持つ構造が構造相転移の結果として現れる物質があり、これは熱力学的平衡相であり（だからこそ相転移が起こる）、厳密な意味での結晶ではない。

最初に述べた理由から、高温の状態から急冷して得られる非晶質物質は、最安定相ではないことはわかる。しかしながらこのことは、周期構造を持たない非晶質物質が最安定構造になることはありえないという証明にはなっていない。幸か不幸か、結晶よりも非晶質構造が安定になる物質は、私が知る限りはまだ無い。

## 3-2. 物質の作り方

### 3-2-1 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作りやすい	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

### 3-2-2 物質を作る力

それではこれらのような構造を作り上げている「力」は何なのであろうか。原子が集った状態を安定にするためには、何らかの「引力」が必要であるが、私たちが知っている力は、重力、電気力、磁力 だけである（実際には「強い相互作用」と呼ばれる陽子、中性子などに働く核力、「弱い相互作用」と呼ばれる軽い素粒子間に働く力などがあるが、これらは原子サイズ以上では効かない）。それでは、私たちが知っている物質の構造は、これらの力によって理解できるのであろうか？

このうち、重力は電気力に比べて非常に弱く、質量が大きくなければ効かない。実際、原子レベルの大きさでは、重力ではいかなる結合構造も熱的に安定に存在しない（一方で、宇宙を形成しているのは重力である。本来「弱い」はずの重力でも、重力が無限遠まで影響を及ぼす「遠距離力」であるため、総質量が大きくなると中心的な役割を及ぼす）。磁力も電気力に比べると非常に弱く、また、古典電磁気学では、磁力は運動する電荷によって作られるため、磁力で結合を説明するのは無理がある（電気と磁気は Maxwell の方程式によって対等に扱われているが、系によって電気力が磁気力として現れることを明らかにして力学と統一したのが「特殊相対論」）。

残るのは電気力だけであるが、例えば、陽イオンと陰イオンが引力を及ぼして結合をつくりそうなことは、これで説明できそうである。実際に、 $+e$  と  $-e$  の電荷( $e$ : 電気素量)が典型的な原子間距離である  $0.3\text{nm}$  の位置にあるときの静電エネルギーは  $4.5\text{eV}$  もあり、これは温度に換算すると 5 万度を越えるほど大きい。この単純な描像が正確でないことは後で説明するが、電気力によって非常に安定な結合を形成できるのは間違いない。しかしこれでは、電荷を持っていない中性原子は結合をつくれないうことになる。

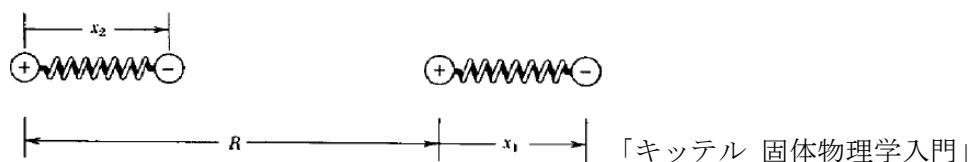
### 3-2-3 中性原子・分子間に働く力：分子間力

それでは、中性原子の結合を説明するには、「新しい力」を考えなければいけないのだろうか。実はそのようなことはなく、すべての化学結合は、「静電力だけ」で説明できる。ただし、次に述べるよう分散力のように、原子の内部構造を考えることで原子核や電子が持つ電荷が及ぼす静電相互作用を考慮する必要がある。分散力の描像自体は古典的にも理解できる。しかし、共有結合のように量子力学を取り入れないと全く理解できない結合もある。分散力などの場合も、正確で定量的な議論には量子力学が不可欠であるが、その場合でも、化学結合の議論には「静電相互作用」しかでてこない点に注意しておこう。

中性原子に働く力は、次のように説明されている。古典力学的に見ると、電子は原子核を回ることによって原子を構成している。正電荷の中心と負電荷の中心がずれていると「電気分極」が発生するが、このことは、原子は常に電気分極を持っていることを意味している。ただし、十分に長い時間の範囲では電気分極の平均がゼロになるため、通常は、中性原子には電氣的な相互作用は働かないと思いつているのである。「電子が回る」効果を量子論で取り入れるには時間依存 Schrödinger 方程式を解く必要があるが、実際には、定常状態の Schrödinger 方程式でも、電子密度が分布することと、他の原子にいる電子によって影響を受けることが考慮されるため、説明できる。以下、よく使われているように、定常状態の Schrödinger 方程式に古典的な振動子モデルを入れた説明を試みよう。

ある原子に電子が  $k$  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）

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R-x_1} - \frac{e^2}{R-x_2} \sim -\frac{2e^2x_1x_2}{R^3}$$

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

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

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

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

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

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(きちんと3次元の双極子分極を考慮すると係数が変わるため、最後の式では、~でつなげてある。また、簡単のために無視してきた  $1/4\pi\epsilon_0$  の係数を復活させた)。この相互作用は London が提案したことから、「ロンドン相互作用」と呼ばれる。あるいは、それぞれの原子に誘起された電気双極子が引力を作っていることから「誘起双極子-双極子相互作用」、 $\hbar\omega_0$  が分散関係から決められたことから「分散力」とも呼ばれる。上式の右辺は、London 相互作用の大きさが、原子の  $\hbar\omega_0$  と電子分極率  $\alpha$  で近似的に決められることを示している。

一般に「分子間力」という言葉は、分子(原子も含む)間に働く引力、斥力の相互作用一般を含んで使われる。上記の London の分散力は、代表的な分子間力である。上の議論では、2つの原子が互いに双極子を誘起するとして見積もったが、どちらか一方、あるいは両方が永久双極子を持っている場合にも同様の議論ができ、やはり  $R^6$  に比例する相互作用が働く。

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

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	$\alpha/10^{-40}$ $\text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2$	$h\nu_0/\epsilon \text{V}$	$\frac{2p^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT}$ / $10^{-79} \text{J m}^6$	$\frac{2p^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2}$ / $10^{-79} \text{J m}^6$	$\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4(4\pi\epsilon_0)^2}$ / $10^{-79} \text{J m}^6$
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 単位での双極子モーメント  $p$  は C m (=A s m) で表わされる。非有理量静電系の 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量静電系の分極率  $\alpha_E$  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

分子間力によるエネルギー。単位は kcal/mol 「井川先生講義資料」

	配向効果	誘起効果	分散効果	総エネルギー	昇華熱	解凍熱
Ne	—	—	—	-0.6	0.8	—
Ar	-0.00	-0.00	-2.03	-2.0	2.0	—
Kr	—	—	—	-2.8	2.8	—
H <sub>2</sub>	—	—	—	—	0.2	103
N <sub>2</sub>	—	—	—	-1.7	1.7	170
O <sub>2</sub>	—	—	—	-1.7	2.0	117
CO	-0.00	-0.00	-2.09	-2.1	1.9	223
HCl	-0.79	-0.24	-4.02	-5.0	4.8	102
HBr	-0.16	-0.12	-5.24	-5.5	5.5	—
HI	-0.01	-0.03	-0.18	-0.2	0.2	—
NH <sub>3</sub>	-3.18	-0.37	-3.52	-7.1	7.1	90
H <sub>2</sub> O	-8.69	-0.46	-2.15	-11.3	11.3	118

### 3-2-4 原子間を平衡に保つ力：斥力相互作用

これで、原子、イオン間の力として、静電相互作用や分子間力が引力として働くことがわかった。しかしながら引力だけでは、それぞれの原子が衝突し、体積がゼロになって世界が消滅する。実際にはそのようなことは起こらず、原子間には斥力相互作用 (反発力) が働いている。共有結合による引力を理解するには量子力学を使わなければならないと同様、斥力を理解するためにも量子力学が不可欠である。その起源としては、「2つ以上の電子が同じ量子的状態をとることはできない」という「パウリの排他原理(Pauli exclusion principle)」により、原子同士が近づきすぎると、電子の重なりが大きくなり、排他原理によりエネルギーの高い状態しか取れなくなることに由来する (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) と原子核-原子核の静電反発が大きい)。そのため、正確な議論には量子論が不可欠であるが、解析的に扱いやすい経験式がいくつか提案されている。J.E. Lennard-Jones は希ガスなどで満足な結果を与える式として、斥力を  $R^{-m}$  の形で表現し、分子間力として

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

を提案した。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。

このほかに、斥力  $U_R$  を指数関数として表す

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

の Born-Mayer 型も広く使われている。 $U(R)$  の  $R$  に関する一次微分が 0 になる位置が平衡原子間距離になることから、 $\rho$  は  $\sim 0.03\text{nm}$  程度の値になる（「格子エネルギー」の項参照）。 $\rho$  は斥力相互作用が働く範囲の目安であるが、このように、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。

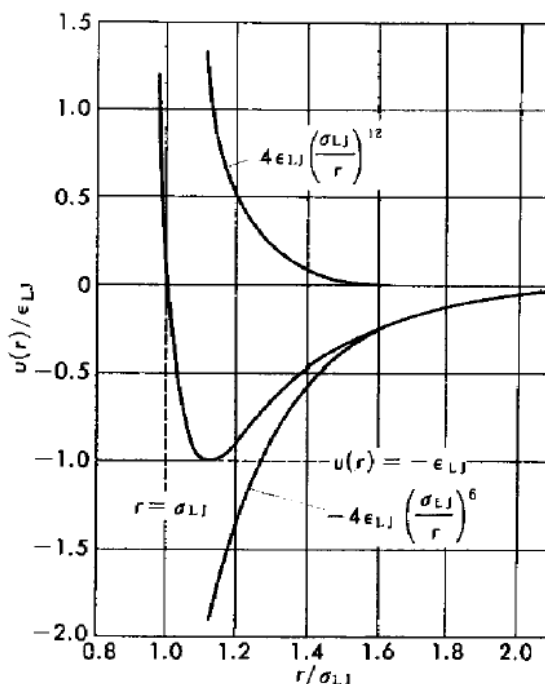


図 2-15 (2-63) 式の Lennard-Jones 関数による分子間ポテンシャルエネルギー関数と、その引力および反発成分

### 3-2-5 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  $\varphi_i$  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、

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

の固有値方程式(Roothaan-Hall 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。

簡単な場合を考えよう。水素分子の場合で、水素原子の  $1s$  軌道を基底関数にとって重なり積分を無視すると、

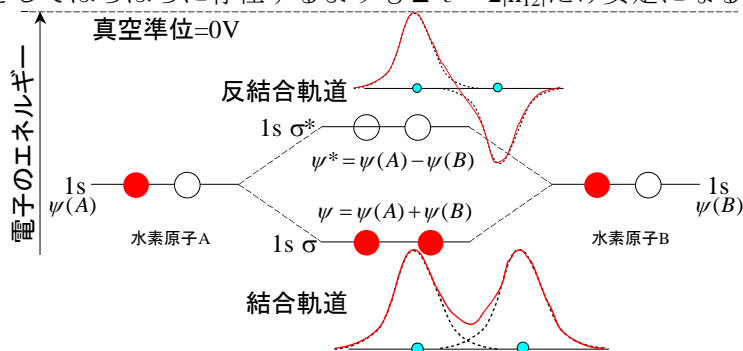
$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1s} - \epsilon & h_{12} \\ h_{12} & \epsilon_{1s} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

を解けばいいことになり、



$$\varepsilon = \varepsilon_{1s} \pm |h_{12}| \quad (h_{12} < 0 \text{ なので、わかりやすくするために絶対値を取った})$$

が得られる。つまり、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  $\varepsilon_+ = \varepsilon_{1s} - |h_{12}|$  とエネルギーの高い  $\varepsilon_- = \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$  が形成される ( $h_{12}$  に結合距離が含まれているため、 $\varepsilon_{\pm}$  は距離によって変わる)。これを図に表したのが下図であるが、このとき、電子の数は、それぞれの水素原子が 1 つずつ電子を持っていたので、2 つである。スピンの自由度を考慮してエネルギーの低い分子軌道から 2 つ電子を入れると、下中図のようになる。単純に全エネルギーをエネルギー準位に電子の数をかけたものの和とすると (厳密には正しくないが、このような議論では問題ない)、 $\varepsilon_+$  に電子が 2 つ入ることで、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  $\Delta \varepsilon = -2|h_{12}|$  だけ安定になることがわかる。



上図のような電子配置は、電子を一つ持った水素原子 2 つが電子を 1 つずつ出し合って「電子を共有」して「閉殻構造」を作って安定化していると解釈ができるため「共有結合」と呼ばれる (高校での定義)。電子式 (ルイス構造) では、 $H \cdot$  が 2 つ集まって  $H:H$  となっていると表現する。このように閉殻構造をとる場合、もう一つ電子を入れようとする反結合軌道に入れざるを得なくなり、 $2|h_{12}|$  の余計なエネルギーを与えないと電子は動けない。そのため、共有結合からなる物質は電気伝導性が低いものが多い。分子が閉殻構造をとらなくても、エネルギー的に安定化した分子軌道を作り、それに電子が入ることで分子が安定化される場合一般を「共有結合」と呼ぶ。

水素の場合には結合をつくるのは球対称の 1s 軌道であり、下図のように、結合に方向性は無い。しかし、空間的指向性の大きい p 軌道、d 軌道が結合軌道をつくる場合は、結合をつくれる方向は結合軌道の空間分布によって大きな指向性を持つ。例えば p 軌道あるいは sp 混成軌道が結合に寄与する場合は直線的な結合になり、 $sp^2$  混成軌道で結合をつくる場合は三角形型になり ( $p_z$  軌道や d 軌道の寄与が含まれると、立体の三角錐構造になる)、 $sp^3$  混成軌道で結合をつくる場合には立体四面体を作る。このように、分子の形や共有結合性結晶の局所原子配位は共有結合に寄与する混成軌道の形に依存した形状を取る。

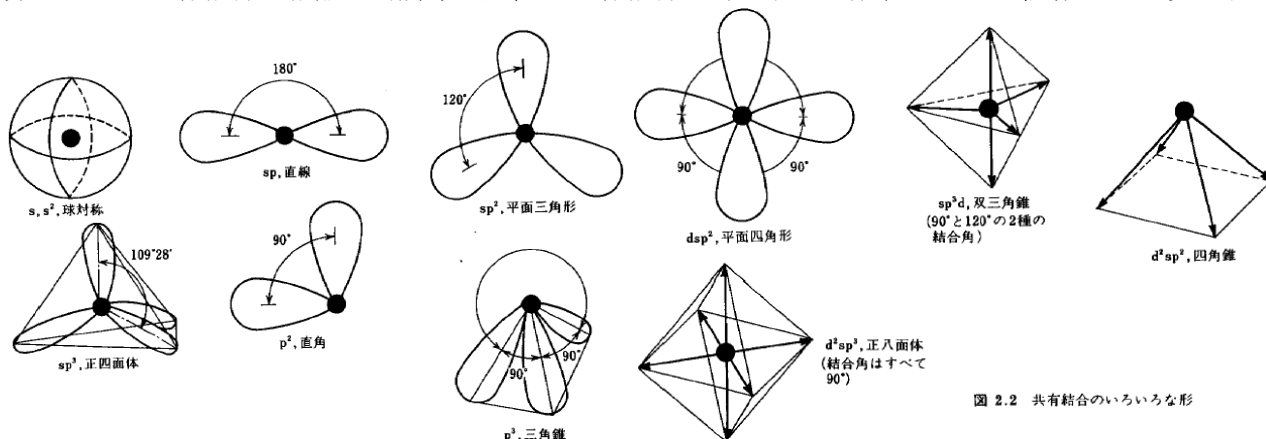


図 2.2 共有結合のいろいろな形

共有結合のいろいろな形 (「セラミックスの化学」)

### 3-2-6 結晶を作る理由： 金属結合

金属結晶の状態がなぜ安定になるのかは、やはり量子力学によって理解するしかない。そのため、分子軌道の形成に関しては共有結合と同じである。ただし共有結合の場合は、結合に関与する原子が特定の結合に束縛されて各原子を閉殻構造にしているという描像で理解できるのに対し、金属の場合は、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ず、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ているという描像が必要になる。

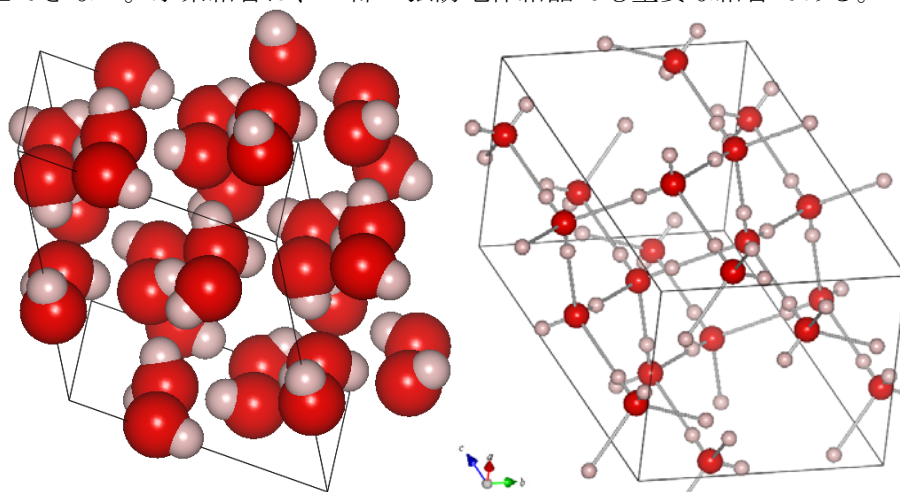
それでは、なぜ電子が自由に動ける状態が安定になるのであろうか。これは Schrödinger 方程式の運動

エネルギーの項  $\hbar^2 k^2 / 2m_e$  によって説明されることが多い。電子がある長さ  $l$  の空間に閉じ込められていると、その電子の波長は  $2l$  程度である。この場合の運動エネルギーは  $\hbar^2 / 8m_e l^2$  で与えられる。このことが意味していることは、「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である」あるいは逆に、「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」ということである。広がることによる運動エネルギーの利得よりも、ポテンシャル的なエネルギーの損が大きい場合には共有結合のように電子は狭い結合内に閉じ込められた方が安定になるが、金属の場合は、運動エネルギーの利得の方が大きい。

以上のことを直感的に表現すると、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という描像で表現することができる。金属結合には空間的指向性は小さく、金属原子は密で対称性の高い結晶構造をとりやすい。これは、結合に関与する電子が物質全体に広がっているためと理解してもよい。これらの理由により、電子伝導度が高いこと、密な結晶構造をとりやすいなど、共有結合性結晶との大きな違いがある。

### 3-2-7 結晶を作る理由：水素結合

イオン結合について述べる前に、これらの他に物質中で無視できない役割を持つ結合として「水素結合」について説明しておく。これは、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である。代表的なのが  $\text{H}_2\text{O}$  分子が結晶（氷）を作る際に、 $+\delta$  に帯電した  $\text{H}$  と  $-\delta$  に帯電した  $\text{O}$  が水素結合で引かれあうために、氷は水よりも密度の小さい結晶構造をとることが挙げられる。結晶ではないが、水に  $\text{HF}$  を溶かした際にできる  $\text{HF}_2^-$  イオンは、 $\text{F}$  イオン 2 つを  $\text{H}^+$  イオンが静電引力で結び付けているとして解釈され、「水素結合」の極端な例として挙げられる。このように水素からほぼ一つ分の電子が抜けてしまうと、残るのは水素の原子核（陽子）のみになり、イオン半径が非常に小さくなる。そのため、水素イオンには 2 つ以上の陰性イオンは配位できない。水素結合は、一部の強誘電体結晶でも重要な結合である。



氷(Ice Ih)の結晶構造

### 3-2-8 結晶を作る理由：イオン結合

原子の中には陽イオンになりやすいものと陰イオンになりやすいものがあるということさえ理解してしまえば、イオン結合はもっともわかりやすい化学結合だろう。イオン化ポテンシャルが小さいほど原子は陽イオンになり易く、電子親和力が大きいほど陰イオンになり易い。そのため、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  $X$  が近づくと、 $M$  から  $X$  に電子が移動し（「電荷移動」が起こり）、 $M^+$  と  $X^-$  イオンが生じる。このとき、 $I_M - A_X$  のエネルギーを損することになる（ $A_X$  は放出されるエネルギーであることに注意）が、 $M^+$  と  $X^-$  イオン間の静電エネルギー

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

の絶対値が  $I_M - A_X$  よりも大きければ、エネルギー的には得になり、 $M^+X^-$  で結合をつくった状態が安定になる。これが「イオン結合」である。結晶の場合には、上式のエネルギーは結晶全体で和をとらなければならないが、例えば  $\text{Na(g)} + \text{Cl(g)} \Rightarrow \text{NaCl(s)}$  の反応を考えると、 $\text{Na(g)} \Rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + e^-$  に必要なエネルギー（イオン化ポテンシャル）は  $5.14\text{eV}$  であり、 $\text{Cl(g)} + e^- \Rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$  で放出されるエネルギー（電子親和

力)は3.61eVであり、Na<sup>+</sup>(g)とCl<sup>-</sup>(g)が集まって結晶のNaClを形成するときのエネルギー(格子エネルギー)は一分子単位あたり7.9eVである。つまり、NaClの場合は、原子のNaとClが存在するよりもNaCl結晶を作った方が7.9-5.1+3.6=6.4eVだけ安定になる。

イオン結合の特徴として、方向性が小さく、対称性の高い配位構造をとりやすいことが挙げられる。比較的軽い典型元素のイオンの電子配置は必ず閉殻構造(H<sup>+</sup>の(1s)<sup>0</sup>、H, Li<sup>+</sup>などの(1s)<sup>2</sup>、Na<sup>+</sup>の(2p)<sup>6</sup>など)をとり、球対称の電子分布を持つ。さらに静電引力も方向性を持たないため、純粋なイオン結合は方向性がない。典型元素でも、重原子になると最外殻が(s)<sup>2</sup>の電子配置も安定になる(Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>など)が、この場合も(s)<sup>2</sup>が球対称なので変わらない。遷移金属、ランタニドなどのイオンは完全に詰まっていないd, f電子を持つので電子分布は球対称にはならない(Ti<sup>4+</sup>は(3d)<sup>0</sup>、Cu<sup>+</sup>は(3d)<sup>10</sup>なので、これらのイオンは球対称)が、それでも対称性の高い構造をとる傾向にある。ただしこれらの場合は、共有結合の効果やJahn-Teller効果(別途説明する予定)などにより、ひずみの大きい構造をとるものも多い。

実際には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。化学結合におけるイオン結合の寄与を半定量的に定義したのが「イオン性 p」であり、たとえばPaulingは原子M, Xの電気陰性度x<sub>M</sub>, x<sub>X</sub>を用いて

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

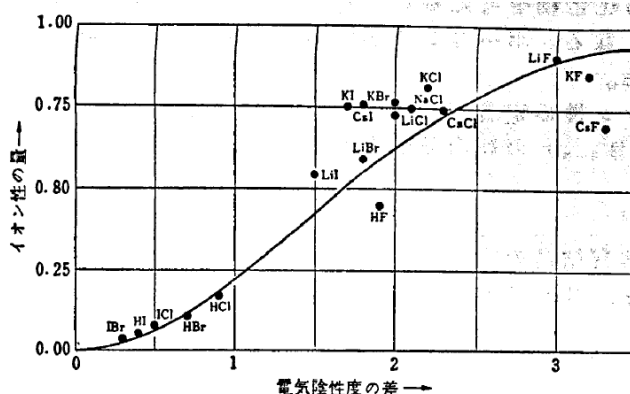
を提案していた。客観的にイオン性を定義することはできないためにも他の定義も提案されており、たとえばHannayとSinythは

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

とした。

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」

### 3-2-9 結合エネルギー

複雑な分子や固体の生成エネルギーを、個々の化学結合の特性に還元して結合エネルギーを求める方法を考えよう。このようにすれば、他の分子の生成エネルギーを結合エネルギーの和として知ることができるようになる。

結合エネルギーを求めるのは、2原子分子であれば簡単にできる。原子AとBが結合してABを作るときエネルギーの損得は、ABの標準生成エンタルピーからAとBの標準生成エンタルピーの和を引いて求められる。これを、結合A-Bの結合エネルギー(「化学結合の結合エンタルピー」が正確な表現)と定義する。同じ結合をn個もつCH<sub>4</sub>などでも同様に、生成エンタルピーを結合の数で割ることにより、結合エネルギーを知ることができる。

異なる結合を複数持つ場合には複雑になるが、複数の分子で無矛盾になるように個々の結合のエネルギーが決められてきている。そのため、それらの値を使って他の分子の生成エンタルピーを求めたとしても、それが実験結果と合うかどうかは保証はされない(有機物では多くの分子でよい結果を与えるようである)。下図に、L. Paulingが決めた結合エネルギーの値を示す。

注意が必要であるが、結合エネルギーは、その結合の強さを表す指標ではあるが、強い結合から形成されている分子が必ずしも安定であるとは限らない。他の原子、分子がいる環境で、それらとの結合エネルギーが大きければ、元の分子は反応して消失してしまう。実際の環境で分子の安定性を決めているのは、あくまでも自由エネルギー変化である。

表 6・4 化学結合の結合エンタルピー (kJ mol<sup>-1</sup>)<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。

### 3-2-10 電気陰性度

#### 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」

電気陰性度とは、原子がどの程度電子をひきつけやすいかを示す指標であり、原子間で相対的な値としてしか定義できない。そのためいくつかの定義が提案されている。Pauling はまず、第一周期元素の C から F に 2.5 から 4.0 の値を割り振り、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た。つまり、AB という分子があり、A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, AB の解離エネルギー D(A-A), D(B-B), D(A-B) (二原子分子では結合エネルギーになる) から、 $\Delta D = D(A-B) - 1/2(D(A-A) + D(B-B))$  を、イオン構造 A<sup>+</sup>B<sup>-</sup> の寄与による安定化エネルギーと考える。これから、電気陰性度  $\chi$  の差を  $\chi(B^-) - \chi(A^+) = \sqrt{\Delta D}$  とするように他の原子の電気陰性度を定める。

#### b) Mulliken の電気陰性度

Mulliken は、中性原子の電気陰性度  $\chi$  をイオン化ポテンシャル I と電子親和力 A の平均に等しいとし、 $\chi = (I+A)/2$  とした。

イオン化ポテンシャルは中性原子から電子をひとつ引き抜くのに必要なエネルギーなので、余剰電子数を n としたときの中性原子のエネルギーを E(n) とすると、 $I = E(-1) - E(0)$  である。電子親和力は電子をひとつ付与したときに放出されるエネルギーなので、 $A = E(0) - E(1)$  が成り立つ。一般に  $E(n) - E(0)$  は  $an + bn^2$  と近似できることから結局、 $\chi = a = (dE/dn)_{n=0}$  の関係がある。

Pauling の電気陰性度  $\chi_p$  と Mulliken の電気陰性度  $\chi_M$  には、おおよそ  $\chi_p = 0.336(\chi_M - 0.615)$  の関係がある。

### 3-2-11 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

固体の場合は、結合個々のエネルギーより、固体としての全エネルギーを議論することが多い。この場合、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として、「凝集エネルギー(cohesive energy)」が使われる。イオン性物質の場合には注意が必要で、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 (格子エネルギー: lattice energy) が使われることが多い。

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。蛍石型のマードルング定数はこの 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ドルングポテンシャル（「物性化学」よりデータを抜粋）

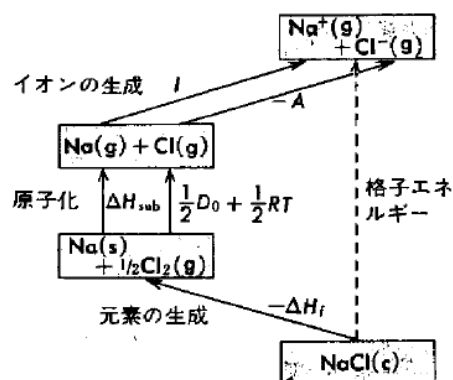
結晶構造	$A_r$	$A_a$	$a$ と $r$ の関係
岩塩型( $\text{NaCl}$ )	1.7476	3.495	$a=2r$
塩化セシウム型( $\text{CsCl}$ )	1.7627	2.035	$a=2r/\sqrt{3}$
閃亜鉛鉱型( $\text{CuCl}$ )	1.6380	3.783	$a=4r/\sqrt{3}$
ウルツ鉱型( $\text{ZnO}$ )	1.6413		
$\text{Cu}_2\text{O}$ 型	4.116	9.504	$a=4r/\sqrt{3}$
ホタル石型( $\text{CaF}_2$ )	2.520	5.819	$a=4r/\sqrt{3}$

マードルング定数、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。

### 3-2-12 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て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。

表 6・5 Born-Haber サイクル [(6・46) 式] から求めた結晶のエンタルピー (すべての値は  $\text{kJ mol}^{-1}$  で表わす)



結晶	$\Delta H_f^\ddagger$	$\Delta H_{\text{sub}}$ (金属)	$I$ (金属)	$\frac{1}{2}(D_0 + RT)$ (ハロゲン化物)	$A^\dagger$ (ハロゲン化物)	$\Delta H$ [Born-Haber (6・46)式]
LiF	-612	161	520	80	322	1051
NaF	-569	108	496	80	322	931
KF	-563	89	419	80	322	829
LiCl	-409	161	520	122	349	863
NaCl	-411	108	496	122	349	788
KCl	-436	89	419	122	349	717
NaBr	-376††	108	496	97	325	752
KBr	-408††	89	419	97	325	688
NaI	-319††	108	496	77	295	705
KI	-359††	89	419	77	295	649

† E. C. Chen, W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, **52**, 486(1975).  
 †† 気相の  $\text{Br}_2$  と  $\text{I}_2$  についての計算値。

図 6・3 Born-Haber サイクルの大略図

ここで、 $\text{NaCl}(c)$  が  $\text{Na}(s)$  と  $1/2 \text{Cl}_2(g)$  になるのに必要なエンタルピーは、 $\text{Na}(s) + 1/2 \text{Cl}_2(g) \Rightarrow \text{NaCl}(c)$  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  $\Delta H_{\text{sub}}$ 、 $1/2 \text{Cl}_2(g)$  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、物質質量の变化分  $1/2 \text{ mol}$  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。 $\text{Na}(g)$ 、 $\text{Cl}(g)$  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、

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

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。

	最近接 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 $\lambda$ ( $\times 10^{-8} \text{ erg}$ )	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。



### 3-3. 結晶

#### 3-3-1 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。

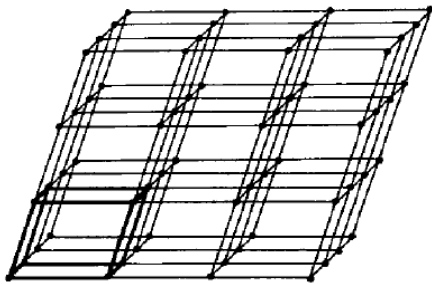


図 2.2.1 空間格子

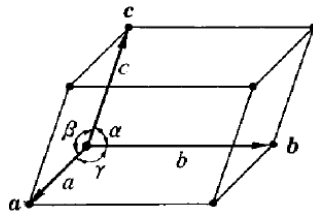


図 2.2.2 単位格子

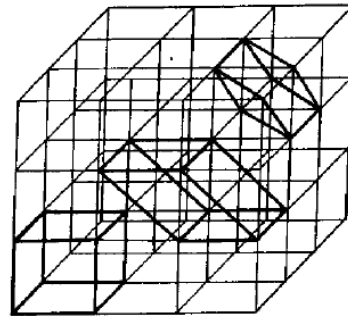


図 2.2.3 単位格子の選び方

「X線回折分析」

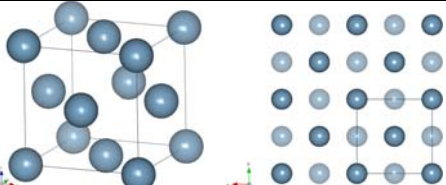
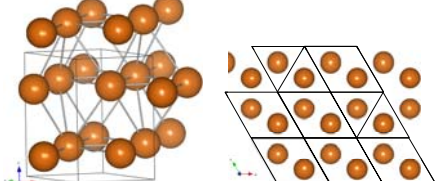
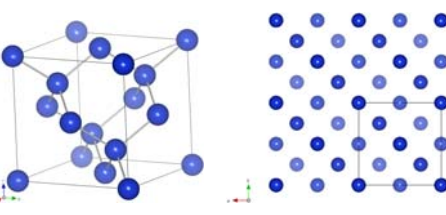
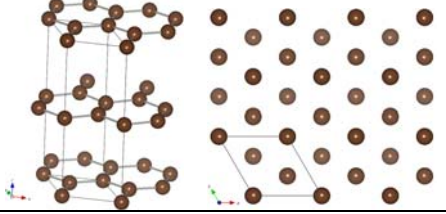
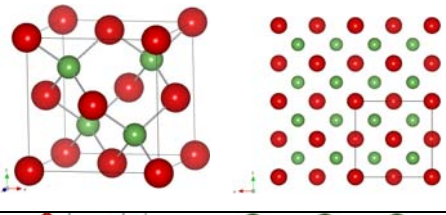
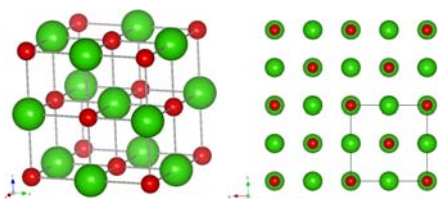
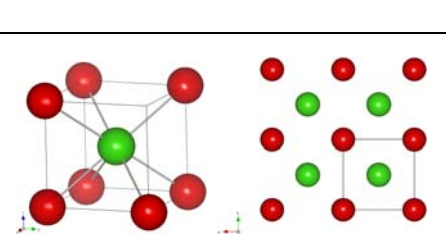
注意が必要なのは、単位格子の選び方は一意的には決まらないということである。上右図に描いているように、もっとも対称性が高く見える立方体の周期配列においても、ひし形を面とする六面体など、見かけの対称性が低い単位格子を任意に取れる。

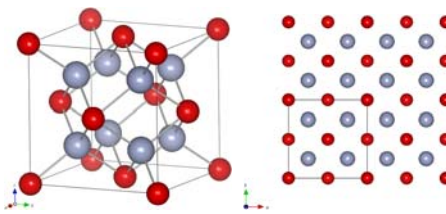
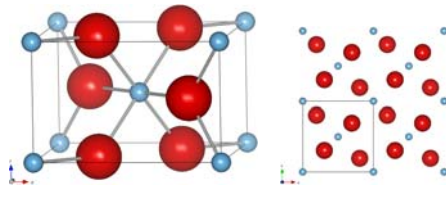
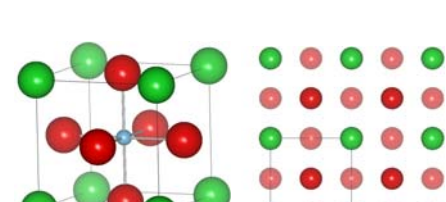
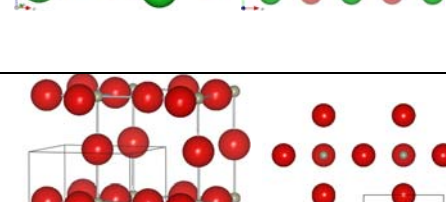
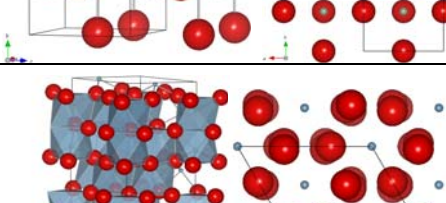
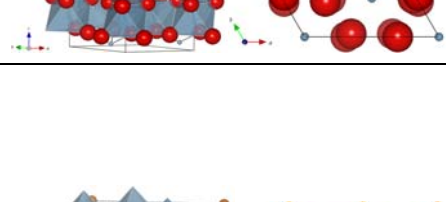
「格子点」に任意の分子や原子の集団を置いても、結晶の周期性や単位格子の大きさ・形には影響を与えない。そのため、「結晶構造」は格子点の配列だけでは決まらず、「格子点」にどのような分子や原子の集団 (「原子修飾」、「基底(basis)」や motif などと呼ばれる) を置くかを指定して初めて定まる。次に出てくる NaCl などは、面心立方格子の格子点に NaCl 分子を基底としておいた結晶構造と解釈できる。

#### 3-3-2 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( $F43m$ , 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( <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , 225) M <sup>2+</sup> : 8 配位 X <sup>n-</sup> : 4 配位 s 陽イオンが FCC 構造をとり、その 4 配位位置を陰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 <sub>2</sub> / <i>mm</i> , 136) M <sup>2+</sup> : 6 配位 X <sup>n-</sup> : 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( <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , 221) A <sup>n+</sup> : 12 配位 B <sup>(4-n)+</sup> : 6 配位 X <sup>2-</sup> : 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( <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , 221) M <sup>6+</sup> : 6 配位 X <sup>2-</sup> : 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>
コランダム型		M <sub>2</sub> X <sub>3</sub> 型化合物 菱面体晶( <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , 221) M <sup>3+</sup> : 6 配位 最密充填の酸素の 6 配位の隙間の 2/3 を M <sup>3+</sup> が占めている。 MO <sub>6</sub> 八面体が面共有をしている。	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
スピネル型		AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub> 型化合物 立方晶( <i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , 227) A <sup>2+</sup> : 4 配位 B <sup>3+</sup> : 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: B <sup>3+</sup> イオンの半分と A <sup>2+</sup> イオンが 6 配位位置を、残りの B <sup>3+</sup> イオンが 4 配位位置を占める構造もあり、「逆スピネル」と呼ばれる。それに対して、上の構造を「正スピネル」と呼ぶ。	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

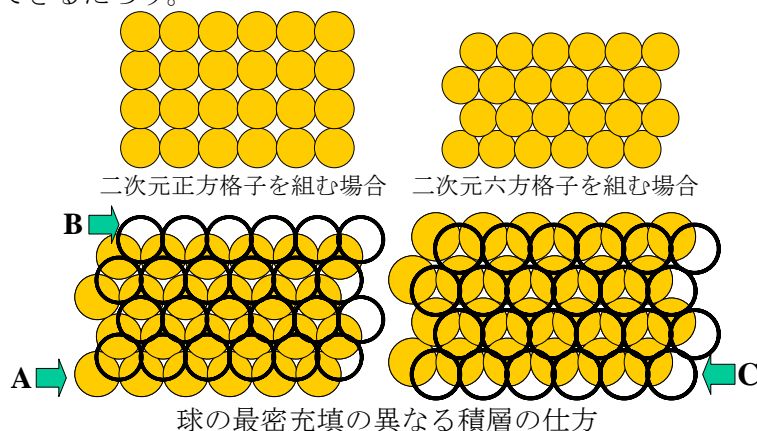
### 3-3-3 球対称原子を詰めたときの安定な構造：剛体球モデル

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

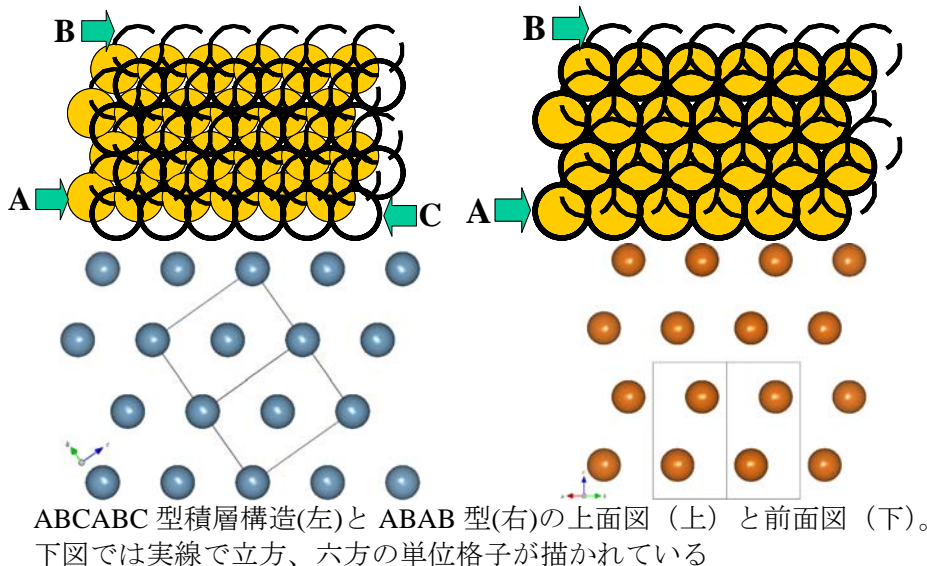


隣り合う4つの原子と接触する場合と6つの原子が接触する場合が考えられる。どちらの場合も対称性から、どの原子にも力は働かない。ところが、正方格子の場合、原子が少しずれるとそのずれが大きくなる方向に力が発生し、最終的に六方格子に変形して安定化する。このことは、引力によるポテンシャルエネルギーの和が、接触している原子の数に比例することからも、六方格子の方がエネルギー的に安定であることが理解できるだろう。



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  $x, y$  座標と考えればよい）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。



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。

なお、hcp, fcc 構造中で各原子が三次元的に接している原子の数はどちらも 12 である。このように、最も近い距離にある原子の数を「配位数」という。また、金属結合の場合には、このときの剛体球の半径を「金属半径」と呼び、この半径を持つ球が格子の何パーセントを占めているかを「充填率」と呼び、hcp, fcc とともに 74% で、単一球が三次元空間を埋める場合の充填率としては最大である。これが「最密充填」構造の名の由来である。一方、体心立方格子の場合は 68% であり、これは最密充填構造ではない。

以下、剛体球原子の半径を  $r$  として、代表的な単体結晶の充填率を求めておこう。

(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

面対角線の長さは  $4r$  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	VI A	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			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」

表 5-1 金属元素の構造  
典型元素と遷移元素

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	IIIb	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb		
2	Li	Be														
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>														
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>														
	A <sub>1</sub>	X														
3	Na	Mg									Al					
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>									A <sub>1</sub>					
	A <sub>2</sub>															
4	K	Ca	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	X	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	X	X	X	X	X
	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	X	X	X	X	X
	X					X	A <sub>1</sub>									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	X	X	X	X	X
	A <sub>2</sub>											X	X	X	X	X
	A <sub>2</sub>															
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	X	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	X	X
	A <sub>2</sub>											X	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	X	X
7	Fr	Ra	Ac													
			A <sub>1</sub>													

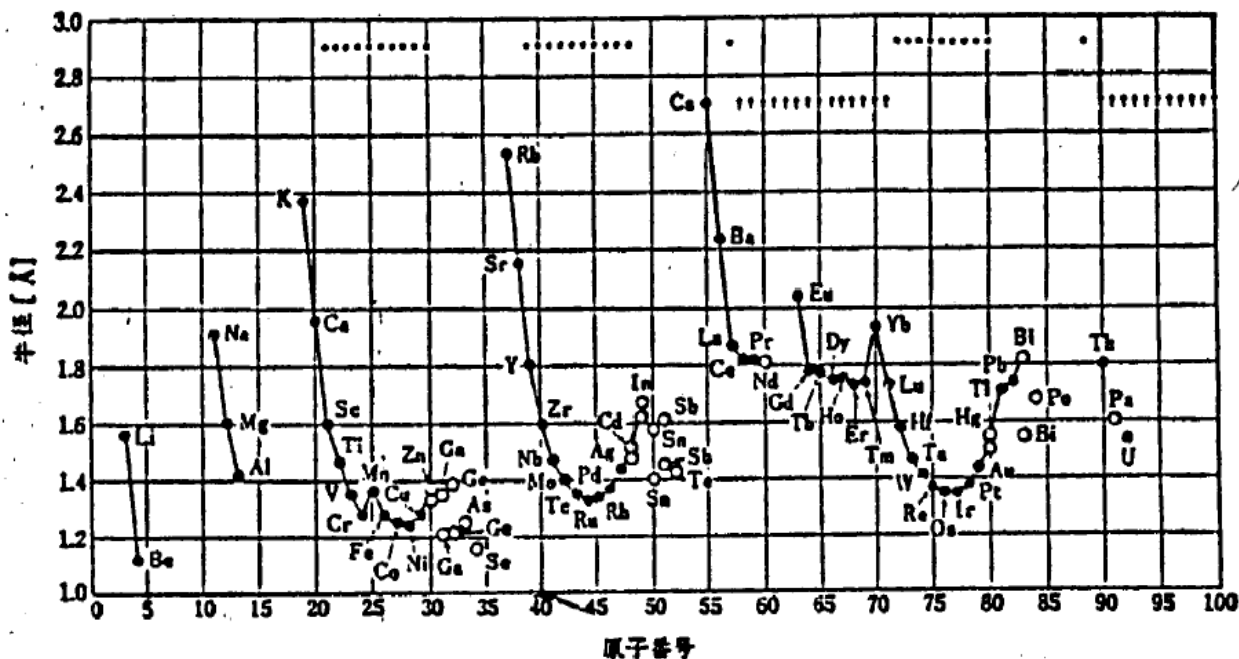
ランタニド元素													
Co	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	X		X	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
A <sub>2</sub>	X												

アクチニド元素												
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
A <sub>1</sub>	X	X	X	X								
A <sub>2</sub>		A <sub>2</sub>		A <sub>1</sub>								

A<sub>1</sub> 立方最密パッキング A<sub>2</sub> 六方最密パッキング  
A<sub>3</sub> 体心立方構造 X 他のもっと複雑な構造

「井川先生講義資料」



\* 遷移元素  
↑ ランタニド元素とアクチニド元素

黒丸は三つの構造の一つ、すなわち A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> の金属に関係して 12 配位に適した半径を示している。白丸はもっと複雑な構造をもった金属に関係している。これらの金属で単一の半径が示されている場合は、その構造における最近接の距離に相当するものである。二つの半径が示されている場合は、短いほうが最近接の距離に相当するもので長いほうは 12 配位に適したものである

図 5-5 金属元素の原子半径

### 3-3-4 共有結合性結晶の構造

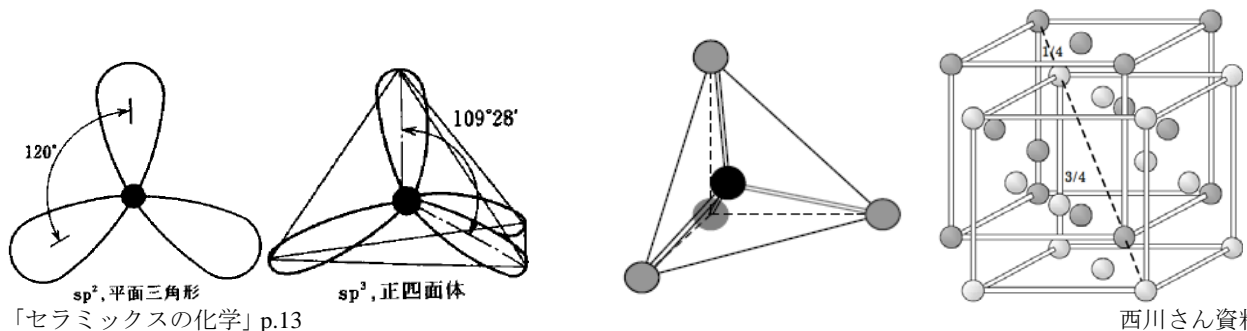
金属の場合は、方向性を持たない剛体球と考えて、大半の構造を理解できることがわかった。それに対して、Si や C の単体結晶では、各原子が共有結合によって結びついており、共有結合が強い方向性を持つため、上記のような簡単な剛体球モデルでは全く説明できない。



Si やダイヤモンドの場合、共有結合を形成している化学結合は、 $sp^3$  混成軌道の  $\sigma$  結合軌道であり、これは下左図のように、各原子を中心に正四面体方向へ結合の手が伸びている。そのため、一つの原子の周りには正四面体配置で4つの原子が結合を作る。このような多面体を「配位多面体」と呼ぶ。これらの結晶の場合、この配位四面体が周期的につながり、結晶構造をつくるため、上記のような「ダイヤモンド構造」をつくる。

共有結合性結晶の場合でも、各原子が接する半径を取り出すことができるが、これをその原子の「共有結合半径」と呼び、これにより充填密度を計算できる。ダイヤモンド型構造の充填密度は34%にすぎず、非常に低い。これが、結合に方向性のある共有結合性結晶の特徴の一つでもある。

下右図のように、ダイヤモンド結晶は、2つの fcc 構造を(1/4,1/4,1/4)ずらして重ねた構造であり、対称性としては fcc と同じである（ただし充填密度は低い）。そのため、1つの fcc 構造は、ABCABC 型の積層構造を持つ。金属との類推で、ABAB 型の積層構造を持つ構造ができるかという疑問が浮かぶ。C(炭素)の場合は、面内に  $sp^2$  結合による六方構造を作り、面直方向に  $p_z$  結合をつくり、この六方構造が z 方向に積層した構造ができるが、これが黒鉛(グラファイト)である。また、単体ではなく、少しイオン性が入った GaAs や ZnSe などのいわゆる III-V 族半導体、II-VI 族半導体などは、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)を配置した構造をとり、これが「閃亜鉛鉱(zinc blend)型構造」と呼ばれる。hcp 構造の類似で、閃亜鉛鉱型構造で体対角方向の積層方向を ABAB 型にした構造が存在し、「ウルツ鉱(wurtzite)型構造」と呼ばれ、六方格子をとる。このような結晶の代表に ZnO などがあるが、ZnSe など、準安定状態でウルツ鉱型構造をとる物質も多い。



<http://www.osakac.ac.jp/labs/matsuura/japanese/lecture/semicondic/ta/ta002.pdf>

### 3-3-5 イオン半径

分子間力結合で考えられるファン・デル・ワールズ半径、共有結合性結晶の共有結合半径、金属結晶の金属半径など、原子やイオンの大きさは、化学結合の性状によって別個に定義・決定されており、それらの値は大きく異なりうる。

イオン性結晶の場合も同様に、イオン間の結合距離を多くの結晶で再現できるように「イオン半径(ionic radius)」が決められてきた。他の結晶と比較してイオン性結晶でイオン半径を決めることが難しいのは、ほとんどすべての結合が異なるイオンによって形成されているために、イオン間距離をどのようにそれぞれのイオンに割り振るかに任意性が残るためである。また、イオン半径は、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。

そのため、イオンの価数と配位数について別個にイオン半径が与えられている。また、複数の化学者が少しずつ異なるイオン半径を提案しており、それぞれが論文、書籍などで表の形で入手できる。個人的主観では、R.D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A, **32**, 751 (1976)がもっともよく引用される。

直観的なイオン半径は、最外殻の電子が描く軌道の平均的な半径とみてよいだろう。最外殻の電子は、原子核の電荷  $Z$  を直接感じているのではなく、他の内殻電子によって核電荷が遮蔽された電荷を感じている。このため、最外殻電荷が感じる電荷—有効核電荷—を  $Z-S$  とあらわし、 $S$  を遮蔽定数と呼ぶ。Pauling は、イオン半径は  $Z-S$  に逆比例するとし、イオン半径を  $1/(Z-S)$  に比例するように陽イオンと陰イオンに割り振り、イオン半径を決めた（一価イオンを基準にしているので「一価半径」と呼ばれる）。 $S$  の値は電子配置によって決められているが、具体的な数値については言及しない。しかし、この決定方法からは、同じ電子配置をもつイオンでは、 $S$  が同じでも陽イオンの方が  $Z$  が大きいので、必ず陰イオンのイオン半径の方が大きくなる（例えば、 $Na^+$  と  $F^-$  では、Ne の電子配置を持つ  $2p$  電子の  $S=4.52$ 、 $Z_{Na}=11$ 、 $Z_F=9$ 、 $Na^+ - F^-$  距離の  $231pm$  を用いて、 $Na^+$  のイオン半径は  $95pm$ 、 $F^-$  は  $136pm$  になる）。

このようにして決めたイオン半径から求めたハロゲン化アルカリのイオン間距離と、その実測値の比較を下左表に示す。多くの結晶で良好な一致をすることがわかるが、ハロゲン化リチウムに関しては不一致が目立つ。これは、 $Li^+$  イオンが非常に小さく、陰イオン6個が作る多面体の隙間に  $Li^+$  イオンが浮

いた形で収まってしまうためである。また、これらは6配位のイオン半径であるので、8配位になるCsCl型構造のセシウム化物では一致は良くないと考えられる。

下右表は、イオン半径と、イオンの最外殻電子の動径分布関数が極大になる半径との関係についてみると、それらの比は2~3程度であることがわかる。つまり、イオン同士の電子の重なりは大きくないことがこの結果から見て取れる。

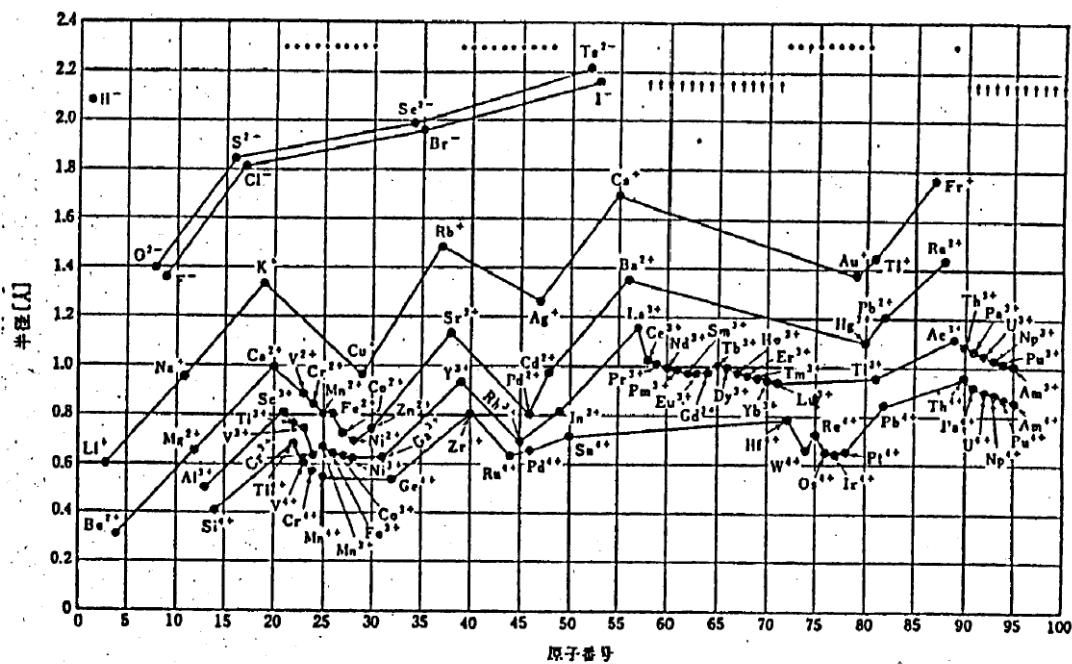
Paulingの一価半径は、二価以上のイオンの場合には補正が必要になる。これに対して上記のShannonのイオン半径は、多くのイオン結晶のイオン間距離を説明できるように決められたものである。

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)

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
F <sup>-</sup> { 計算	196	(231)	269	284	305
{ 実測	201	231	267	282	301
Cl <sup>-</sup> { 計算	241	276	(314)	329	
{ 実測	257	281	314	329	
Br <sup>-</sup> { 計算	255	290	328	(343)	
{ 実測	275	298	329	343	
I <sup>-</sup> { 計算	276	311	349	364	
{ 実測	302	323	353	366	
	イオン半径	分布関数極大の半径	比		
Li <sup>+</sup>	60	18.6	3.2		
Na <sup>+</sup>	95	31.6	3.0		
K <sup>+</sup>	133	59	2.2		
Rb <sup>+</sup>	148	74	2.0		
Cs <sup>+</sup>	169	92	1.9		
F <sup>-</sup>	136	40	3.4		
Cl <sup>-</sup>	181	73	2.5		
Br <sup>-</sup>	195	85	2.3		
I <sup>-</sup>	216	104	2.1		

### 3-3-6 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。これは、電子数が少なくなることと、陰イオンとの引力が増大して結合距離が小さくなる効果による。
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。これは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である。これを「ランタニド収縮」という。
5. 陽イオンで0.1nm以上の半径を持つものはほとんどなく、大部分はこれよりずっと小さい。それに対して陰イオンの多くは0.1nmよりもかなり大きい半径を持っている。このことが、次に述べるように、陰イオンの配列によってイオン性結晶の構造が一義的に決められる理由となっている。



\*遷移元素  
↑ランタニド元素とアクチニド元素

図 3-5 元素のイオン半径。6配位に適合した値である

「井川先生講義資料」

### 3-3-7 イオン半径と充填構造

金属結晶の場合と同様、イオン結晶の場合にも配位構造が重要である。上に挙げた用語を少し修正しておこう。

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

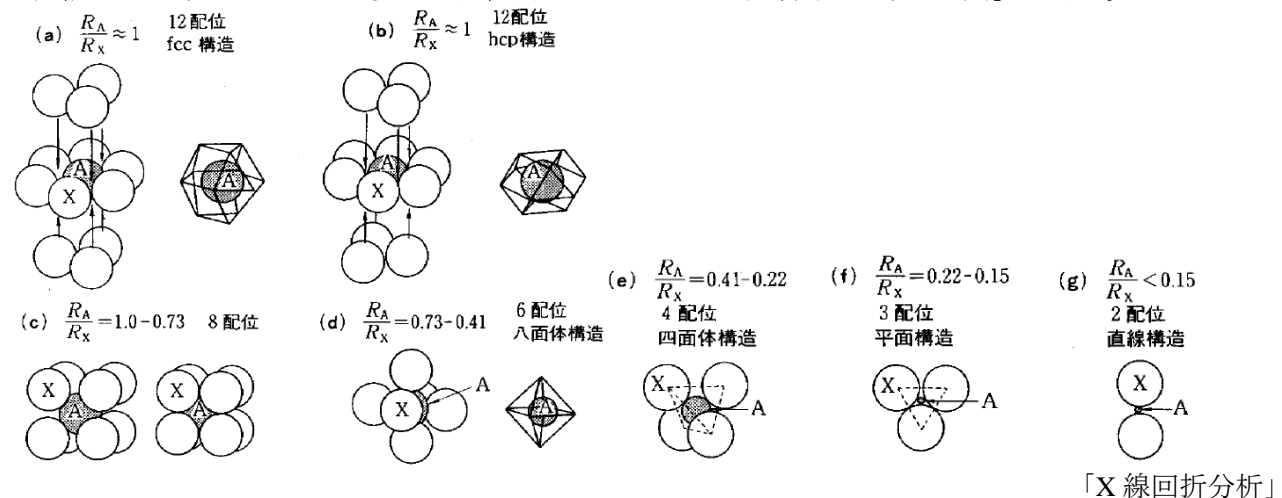
通常、何も書かれていなければ、陽イオンを中心とした陰イオンの配位構造のことと考えてよい。

イオン結合は指向性が小さく、イオン結晶ではイオンは対称性が高く密な配位構造をとりやすいことはすでに述べた。この点を取ると金属と似ているように聞こえるが、実際にはそうではない。大きな違いは、イオン性結晶は2つ以上のイオンを含み、それぞれのイオンでその電荷の符号とイオン半径が違うことによる。単純にイオン半径だけを考えてみても、イオン半径が大きく違う2種類の球を、FCCやHCPでつめると、小さいイオンがひとつのイオンとも接触しないことになり、不安定な状況に置かれることになる。また、陽イオンの一番近くに陽イオンがくるのは、いかにもエネルギー的に不安定に感じる。これらは実際にそのとおりであり、このような直観的で、しかしながら実験的にも多くのイオン性結晶で成り立つと確認されてきたルールをまとめたのが、次の項で説明する「ポーリング則」である。

その前にここでは、これまでに一般に認識されてきた、イオン結晶の構造が作られる基本ルールについて説明しておこう。一般に陽イオンは電子が少なくなっているため、陰イオンよりもイオン半径が小さい。そのため、イオン性結晶の構造は、まず陰イオンの最密充填構造を作り、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として作られると考える。このような結晶の作り方は、陰イオン同士が接触するという直観的には不自然に感じる構造が含まれるが、実際にこれで、多くの結晶構造を説明できる

注意：陰イオン同士が接触するといっても、最近接にあるイオンは陽イオンである。また、イオン半径はイオン性結晶の構造から決められているため、「イオンが接触する」という観念にとらわれてエネルギーの議論をしてはいけない。

さて、それでは、陰イオン同士が接触する多面体を作り、その隙間にぴったり入る球の大きさを求めてみよう。下図に示すように、陰イオンが平面3配位する場合、中心の隙間に入る陽イオンの大きさは陰イオンの0.155倍のときである。陽イオンに対する陰イオンの配位数が大きくなるほど隙間に入る陽イオンは大きくなれるが、配位数が3, 4, 6, 8, 12と増えるに従い、陽イオン半径/陰イオン半径比は0.155, 0.255, 0.414, 0.732となる。たとえばイオン半径比が0.7の場合、4配位と8配位の間であるので、このどちらかをとりやすいと考えると、実際の結晶構造がかなり説明できる。このように、陽イオン半径/陰イオン半径比によって安定な配位構造が決まるという原則を「半径比則」と呼ぶ。



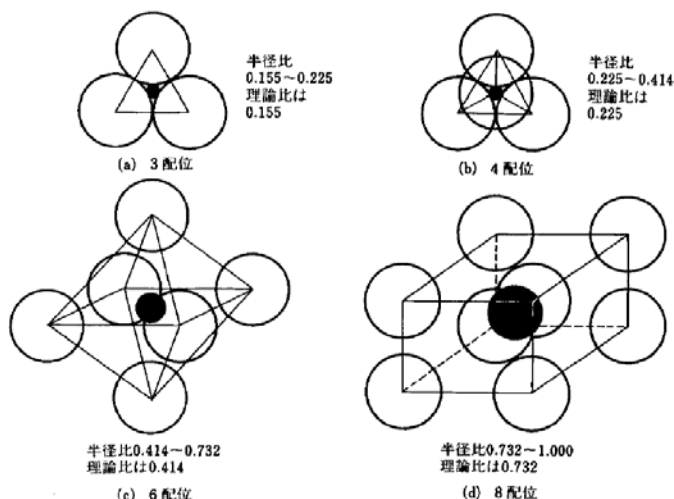


図 2.1 イオン半径と配位数

「セラミックスの化学」 p.12

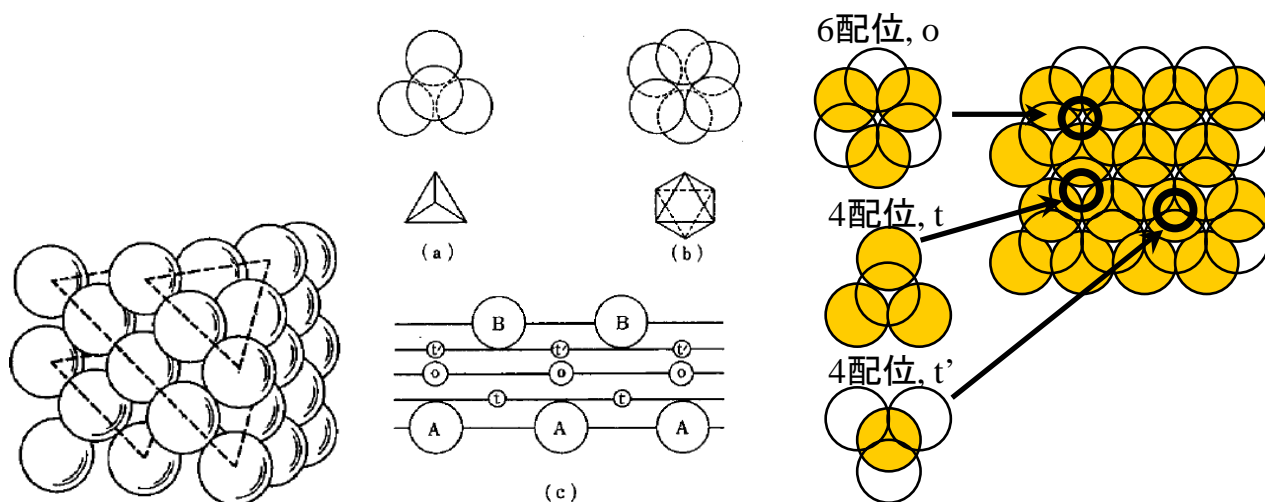
課題 剛体球モデルにおける充填率

1. 次の結晶構造の絵を自分で描き、剛体球モデルにより充填率を求めよ

- (i) 単純立方格子
- (ii) 面心立方格子
- (iii) 六方最密格子
- (iv) 体心立方格子

3-3-8 陰イオンの充填構造と結晶構造

以上のことをもとに、陰イオンの最密充填構造からどのような結晶構造をつくることができるのかを考えてみよう。金属結晶の項で説明したように、同じサイズの球の最密充填構造には fcc と hcp がある。ここでは陰イオンが FCC 構造（下左図）をとることを考えよう。既に説明したように、この構造は面心立方構造であり、立方格子の体対角線に垂直な面では二次元六方最密充填構造をしており、この層が体対角方向に原点をずらしながら ABCABC 周期で積層した構造になっている。ここでは2つの隣接層間で作られる隙間に着目しよう。すると、下右図に描いているように、4配位と6配位の隙間があることがわかる。



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)

上右の(c)図では、これらを t, t', o として書いてあるが、この4,6配位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ことができる（下表）。

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	

AoBoCo	六方最密構造
AoBo	岩塩型構造
AtBtCt	NiAs 型構造
AtBt	閃亜鉛鉱型構造
Atot' Btot' Ctot'	ウルツ鉱型構造
	塩化セシウム型構造

### 3-3-9 積層構造による多形：多型

まぎらわしい単語に、多形(polymorph)と多型(polytype)がある。多形とは、「同一の化学組成で異なる構造を持つ物質」であり、単体の場合は特に「同素体(allotrope)」という。多型は多形の一つであるが、「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」をいう。このような結晶の代表として ZnS が挙げられるが、その積層構造と呼称を下に示す。

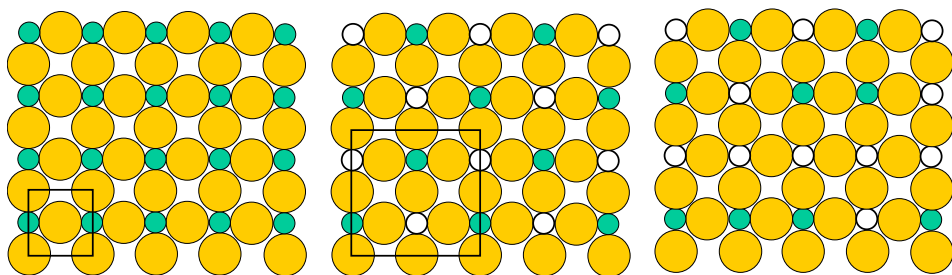
多型の呼称は、一周期を成す層の数を最初に書き、その後に対称性を示す文字 (H:六方、C:立方、R:両面体) を書き、3C ZnS のような書き方をする。

表 3-8 硫化亜鉛のポリタイプ

タイプ	積み重ね	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	ABACBCACACB	382	3744
15R	ABCBCACACBCACB	382	4680
21R	ABCACACBCACBACBCB	382	6552

### 3-3-10 規則構造と不規則構造 (固溶体)

ある化合物 (母相) を構成する原子の一部を他の原子に置き換えても、同じ結晶構造を保つものがある。このような場合、置換された原子の位置は、複数の原子で占められることになるが、それらの原子が周期配列構造を持つ場合を規則構造(ordering structure)、規則性を持たないものを不規則構造(disorder structure)と呼び、それぞれの格子を規則格子、不規則格子と呼ぶ。規則構造をとるか不規則構造をとるかは、母相の物質、置換する原子の種類によって決まるが、低温で規則構造をとる場合でも、高温ではエントロピーの寄与が増大し、不規則構造に転移するものがある。これを秩序-無秩序転移(order-disorder transition)あるいは規則-不規則転移と呼ぶ。このような化合物の場合、不規則構造が安定な高温から急冷することにより不規則相を、徐冷して低温安定な相をつくることにより規則相をつくることのできるものがある。規則格子をとる場合には、下中図のように、母相の単位格子の整数倍の大きさの単位格子を作るものがあり、このような構造を「超格子(superlattice)」と呼ぶ。不規則格子の場合には、原子を個別に区別することはできないため、位置占有率(occupancy)という概念を導入し、X %を A 原子、1-X %を B 原子が占める原子位置が規則的に配列しているとみなし、単位格子は母相と同じとする。実際に X 線回折などで観測される構造は、このような格子による周期構造である。

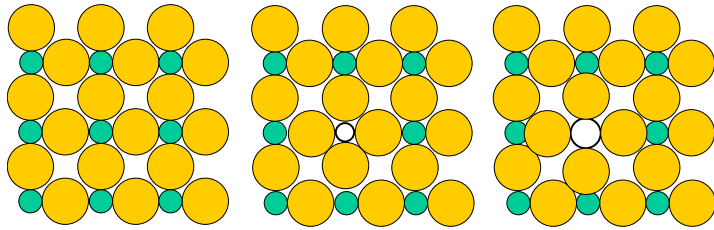


(左) 2つのイオンからなる結晶

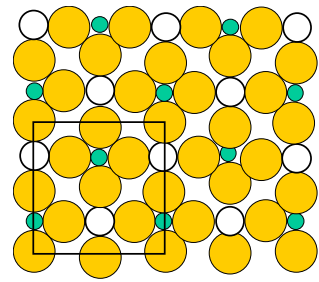
(中) 小さいイオンの半分を別のイオンで置換えた規則格子

(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



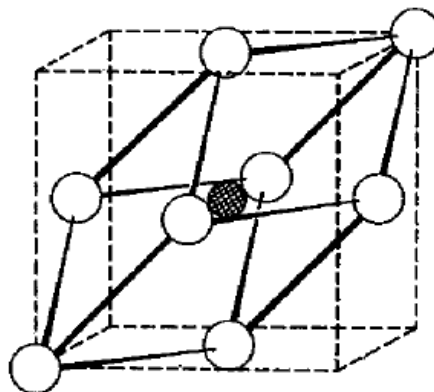
半径の大きく違うイオンで形成される規則構造

しかしながら、任意の母相、置換原子の組み合わせで上記のような構造ができるわけではない。上図にあるように、小さいイオンで置換すると、その周りのイオンの構造は縮み、逆に大きいイオンで置換すると拡張するようにして、イオン間の反発力を和らげようとする。その結果、大きいイオンで置換すると格子定数は大きくなり、小さいイオンで置換すると小さくなる。また、イオンの大きさが小さくなりすぎると、同じ結晶構造ではエネルギー的に不安定になり、別の結晶構造を形成したり、複数の相に分解したりする。そのため、置換化合物が同形の結晶構造を持つものには、(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 という条件を満たすものが多い(必ずしも必要な条件とはいえないが)。また、規則構造をとる場合にはイオンの価数、半径の違いを局所構造で吸収できる場合があり、そのような場合には比較的化学性状、半径の違うイオンで置換した規則格子を形成できる。また、このような場合には、規則-不規則転移が起こらない場合も多い。

### 3-3-11 配位数の変わる転移：岩塩型構造を例に

ここまで述べてきた多くの結晶構造には、同じ化学組成であっても、エネルギー的に大きな差がないものも多い。そのような場合、温度や圧力が変わることによって、それぞれの構造に変化する、いわゆる「構造相転移(structural phase transition)」が起こることがある。

単純でわかりやすい例が、NaCl である。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ことは、それぞれのマードルング定数が 1.7476 と 1.7627 と、非常に近いことから予想できる。イオンの配位数は前者が 6、後者が 8 で、構造が大きく違っているように思えるが、実は、岩塩型構造の配位構造を下図のように見てみると、この平行六面体が立方体をとるようにイオンが動くだけで、塩化セシウム型に変わることがわかる。



岩塩型と塩化セシウム型構造間の転移におけるイオンの動き(「物性化学」p.43)

実際、NaCl を  $1.8 \times 10^9 \text{ N/m}^2$  まで加圧すると、塩化セシウム型構造に変わる。このことは、次のようにして理解できる。常圧で岩塩型構造が安定なのは、 $\text{Na}^+$  のイオン半径が 8 配位をとるほどは大きくなく、配位数の大きい塩化セシウム構造ではエネルギーが高くなるためである。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(わずかではあるがマードルング定数が大きいことに注意)になるために塩化セシウム型構造に転移する。

この状況は、陽イオンと陰イオンの圧縮率の違いとして説明することもできる。陰イオンの方が陽イオンよりも電子数が多いためにイオン半径が大きくなっており、そのことはまた、一般に陰イオンの方が「柔らかい」ことを意味している。そのため、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り、より高い配位数の構造をとりやすくなると考えられている。

以上の相転移は、現象論的な「ル・シャトリエの平衡移動の法則(law of mobile equilibrium)」でも説明



できる。平衡移動の法則からは、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ことが予想される。そのため、配位数が大きく密度が高くなりやすい塩化セシウム型構造になると理解することもできる。

### 3-3-12 イオン結晶の構造を決める経験則：ポーリングの法則

上の表に並べたことと、イオン結晶の結晶構造図を見ると、つぎの特徴があることに気づくだろう。

- 1) 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。
- 2)  $\text{MX}_N$  型化合物では、陽イオン  $\text{M}^{n+}$  の周りの陰イオンの配位数  $N_M$  と陰イオン  $\text{X}^m-$  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。

L.C. Pauling は、これらのように、それまでに知られていた結晶構造をもとに、イオン性結晶の構造を支配している原則を経験的にまとめた。これをポーリングの法則という。

- (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。  
(陽イオンが陰イオンに比べて小さいほど、陽イオン配位数は小さくなる)
- (2) 安定な構造では、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  $-ne$ 、その周囲の陽イオンの電荷を  $Z_i e$ 、配位数を  $v_i$  とすれば、安定な構造では次の関係が成立する。ただし、この和は陰イオンの周囲全体について行う。

$$n = \sum_i Z_i / v_i$$

(陽イオンから出る電気力線が近くの陰イオンにもれなく入って、電氣的に安定な局所構造ができている)

- (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で、面を共有することは極めて不安定である。  
(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)
- (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。  
(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)
- (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。  
(異なる成分の数ができるだけ少ない配列をとる)

## 課題 結晶構造と相状態図

### 1. 次の問いに答えよ

- (ア) 第3回のレポート課題にでた、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  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、 $\text{Mg}$  イオンと  $\text{Al}$  イオンは完全に固溶せず、中間組成で  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  を作る。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の結晶構造を調べ、なぜ完全に固溶しないのか、考察せよ。