

## セラミックス材料学2019 (3回目) 配位数と結晶構造



亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp

## 結晶構造

結晶とは、原子が規則正しく周期的に配列し、空間的な並進対称性が満たされる固体物質である。

結晶は、次の三つの要素によって特徴づけられる。

### ◆ 格子定数

- 3次元の結晶は、平行六面体の単位格子を持つ。この単位格子の3辺の長さ(a, b, c)と、各辺がなす角( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )を格子定数という。

### ◆ 空間群

- ある操作(移動、回転、鏡映など)を加えても、その前後で物体の空間的な状態が変化しない時、その操作を対称操作という。対称操作には、回転、回反、空間並進、らせん、映進などがある。
- 空間群とは、対称操作を元とし、元のひとつに必ず空間並進を含むような群である。3次元の空間群は230種類ある。

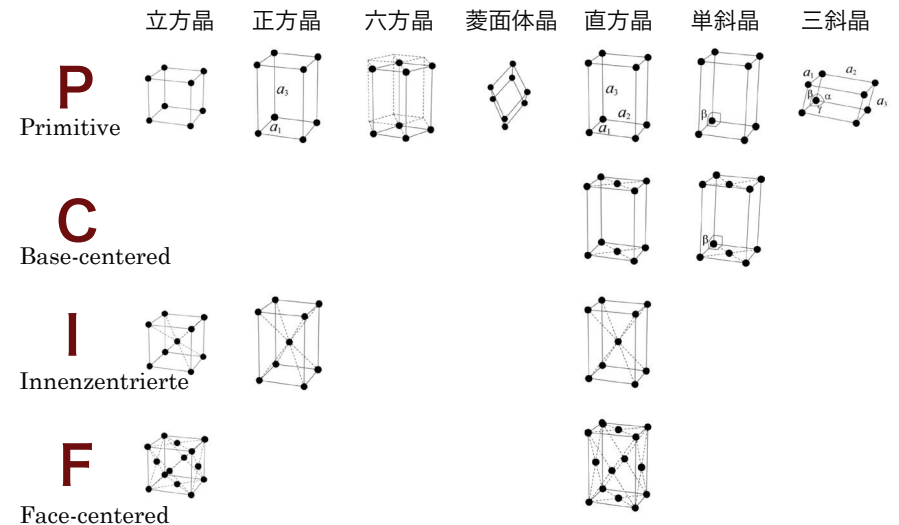
### ◆ 原子位置

- 単位格子の中に含まれる、原子の種類と位置のこと。
- 対称操作によって等価な原子位置が複数存在する場合は、そのうちのひとつだけを指定すればよい。

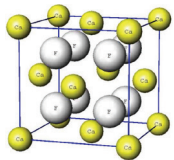
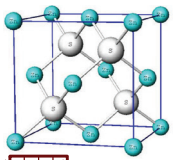
## 7つの晶系

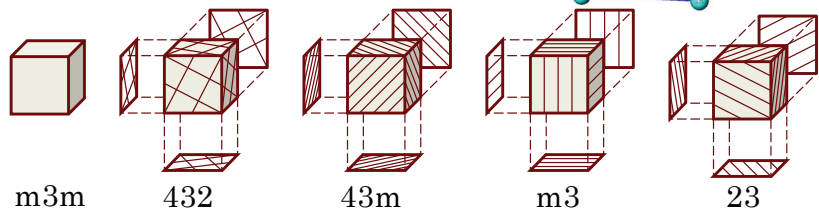
結晶系 (crystal system)	軸の長さ、なす角	格子点の配置
立方晶 (cubic)	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I, F
正方晶 (tetragonal)	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, C
斜方晶 (orthorhombic)	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I, F, C
菱面体 (rhombohedral)	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	P
六方晶 (hexagonal)	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	P
単斜晶 (monoclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	P, C
三斜晶 (triclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

## 14のブラベー格子



# POINT GROUPS OF CUBIC SYSTEM

	Schönflies Notation	Hermann-Maugum		
Cubic	$O_h$	$m\bar{3}m$		$CaF_2$ $F_{m\bar{3}m}$
	$O$	$432$		
	$T_d$	$\bar{4}3m$		$ZnS$ $P_{\bar{4}3m}$
	$T_h$	$m\bar{3}$		
	$T$	$23$		

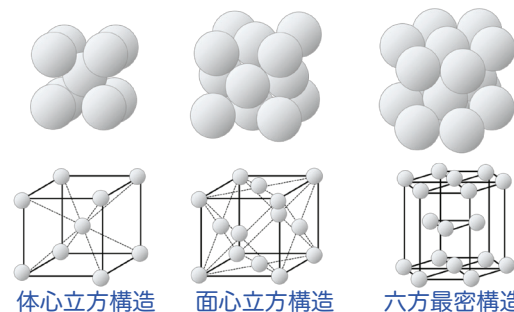


6

# 単体金属の結晶構造

金属結合によって、それぞれの金属原子は、できるだけ多くの金属原子と金属結合した方が全体的に安定になりやすい。

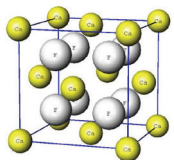
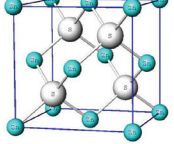
→配位数の大きい密な構造になることが多く、ほとんどの金属単体は体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造のいずれかの結晶格子をとる。

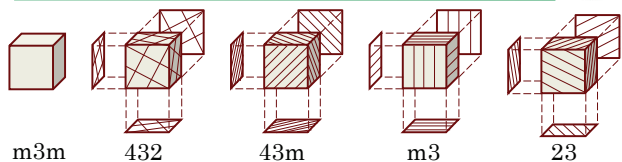


8

# 点群と空間群

## 立方晶系の点群

	Schönflies Notation	Hermann-Maugum		
Cubic	$O_h$	$m\bar{3}m$		$CaF_2$ $F_{m\bar{3}m}$
	$O$	$432$		
	$T_d$	$\bar{4}3m$		$ZnS$ $P_{\bar{4}3m}$
	$T_h$	$m\bar{3}$		
	$T$	$23$		



全部で32点群

これに、並進操作などの対象操作を加味すると全部で230空間群

7

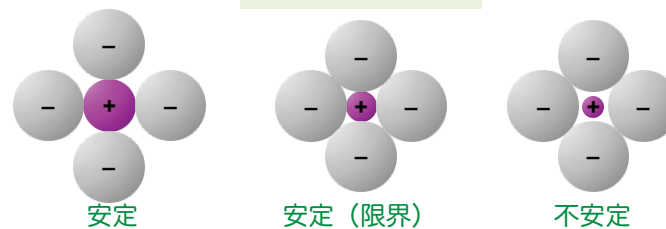
# イオン結合の結晶構造

- ◆ イオン結晶の結合力は、主にイオン間のクーロン力
- ◆ できるだけ多くの異符号のイオンで囲まれた方が安定
  - ➡ 配位数が大きい結晶構造が安定 (主に陽イオンの周りの陰イオンの数)

しかし、

- ◆ 配位数：イオン半径比 $r^+/r^-$ によって支配される

$$\text{イオン半径比} = \frac{r^+}{r^-}$$



陽イオンと陰イオンの大きさの関係

9

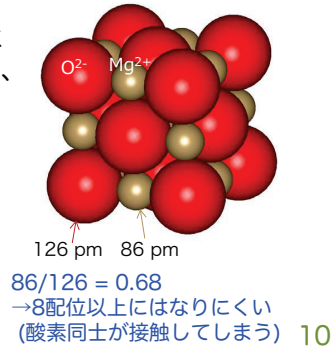
# ポーリングの第一法則

結晶内において各陽イオンのまわりに陰イオンの配位多面体が形成される  
**配位数は陽イオン対陰イオンの半径の比で決まる。**

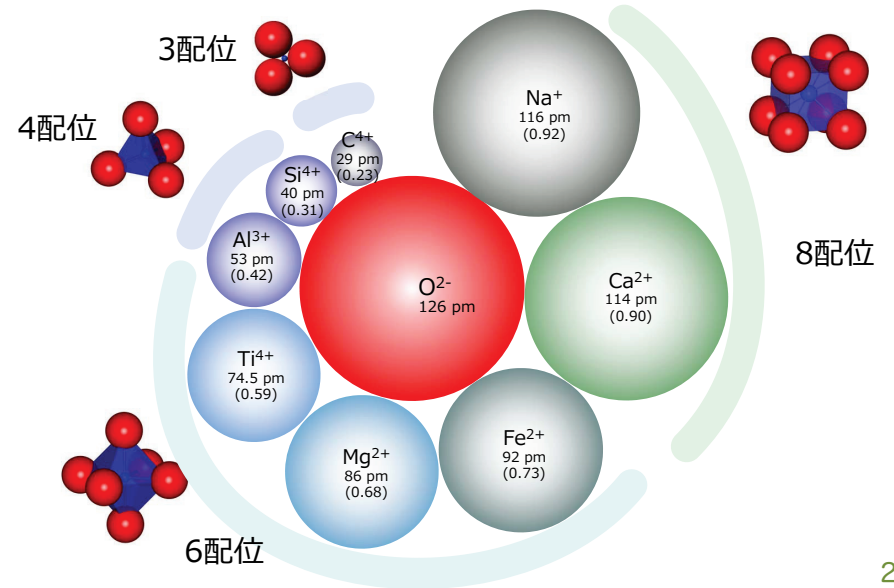
- (1) 陽イオンが周りの陰イオンのどれとも接する。
- (2) 最近接イオンの数（配位数）をできるだけ大きくする。
- (3) 陽イオンの周りの陰イオンは互いの反発を最小にするように配列する。

(1)~(3) を満足するためには、陰イオンが密に充填したところへ、その電荷を補償するように、陽イオンがそのすき間に位置する必要がある。

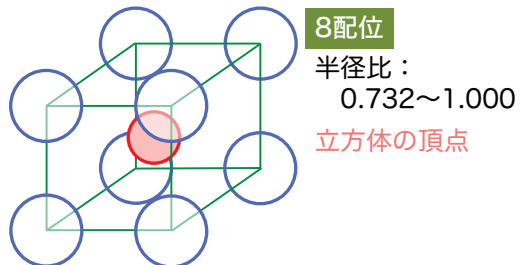
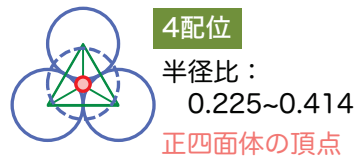
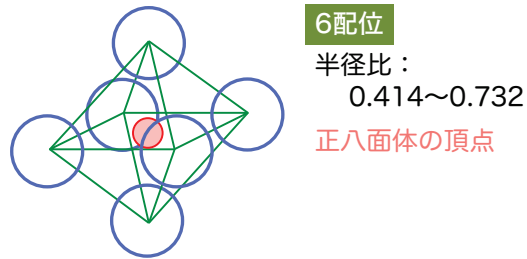
配位数	配位多面体	最小の $r_+/r_-$
3	Triangular (平面三角形)	0.155
4	Triangular (平面三角形)	0.225
6	Triangular (平面三角形)	0.414
8	Cube (立方体)	0.732
12	Cuboctahedon (立方八面体)	1.00



# 代表的な陽イオンの半径と配位数



# 配位数

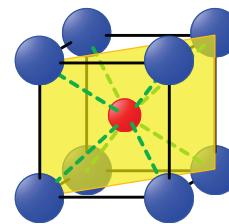


イオン半径比と配位数

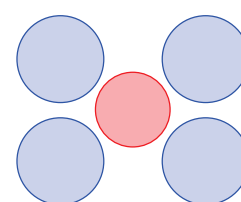
# 限界半径比の求め方

8配位の場合

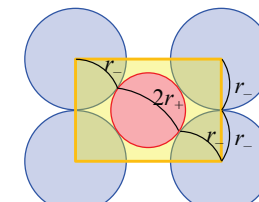
● 陽イオン  
 ● 陰イオン



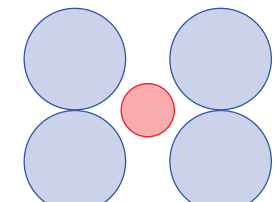
$$\text{限界半径比} = \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.737$$



安定



ギリギリ安定



不安定

## ポーリングの第二法則 (静電原子価則)

陽イオンから陰イオンに向かうイオン結合の結合強度を、陽イオンの形式電荷数配位数で割った商であると定義するとき、安定な結晶構造を持つには周囲の全ての陽イオンから任意の陰イオンに届く結合強度の総和は陰イオンの電荷に等しくなっていないなければならない。

イオン結合の結合強度 (静電結合力) :  $s$

$$s = z/n$$

陽イオンの電荷 :  $z$ 、その配位数 :  $n$

14

## 無機化合物の主な結晶構造

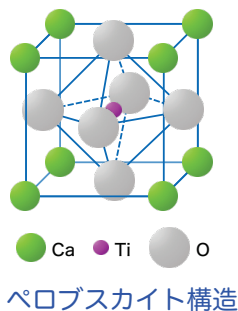
構成比*	陽イオンの配位数	構造
A:X=1:1	4	せん亜鉛鉱型構造 ウルツ鉱型
	6	塩化ナトリウム型 ヒ化ニッケル型
	8	塩化セシウム型
A:X=1:2	4	高温クリストバル石型
	6	ルチル型
	8	蛍石型
A:B:X=1:2:4	4:6	スピネル型
A:B:X=1:1:3	12:6	ペロブスカイト型

16

## ポーリングの第二法則 (静電原子価則)

例) 右図のようなペロブスカイト構造を有するCaTiO<sub>3</sub>について考える。陽イオンは2種あり、

- Ti<sup>4+</sup>の結合強度  
= (電荷数4)/(配位数6) = 2/3
- Ca<sup>2+</sup>の結合強度  
= (電荷数2)/(配位数12) = 1/6



各酸素には2個のTi<sup>4+</sup>と、4個のCa<sup>2+</sup>が配位  
 $2/3 \times 2 + 1/6 \times 4 = 2$

➡ 結合強度の和は2となる。

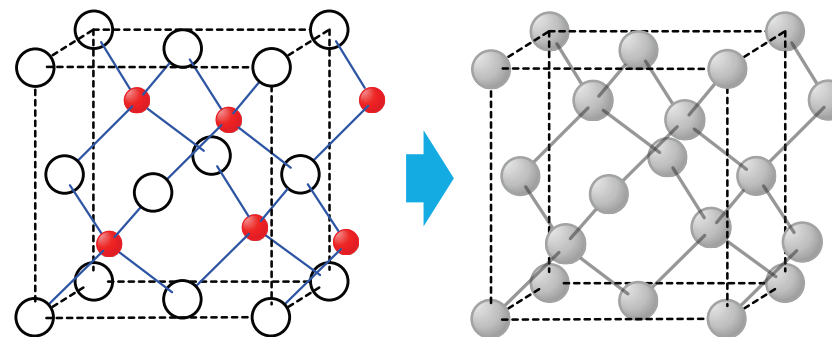
これは酸素イオンの電荷 2<sup>-</sup> に適合する。

15

## せん亜鉛鉱(立方晶ZnS)型構造

A:X=1:1, 4配位

立方最密充填したX原子に対して、四面体席にA原子が位置する構造。ダイヤモンド構造との類似に注意。A原子の配位数は4



● 陽イオン (Zn<sup>2+</sup>)  
○ 陰イオン (S<sup>2-</sup>)

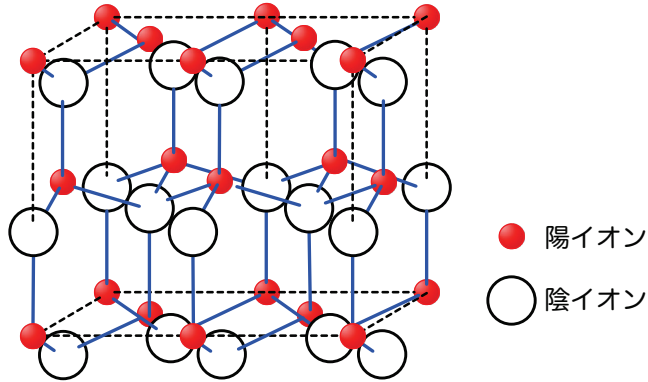
ZnとSをすべてCにかえるとダイヤモンド構造になる

17

# ウルツ鉱(六方晶ZnS)型構造

A:X=1:1, 4配位

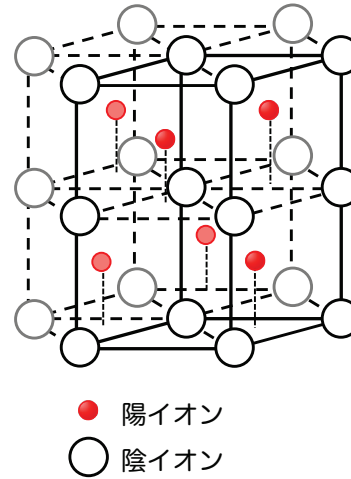
六方最密充填したX原子に対して、四面体席にA原子が位置す構造。A原子の配位数は4



# ヒ化ニッケル (NiAs)型構造

A:X=1:1, 6配位

それぞれ六方最密構造に配置したX原子に、八面体間隙にA原子が配置。A原子の配位数は6



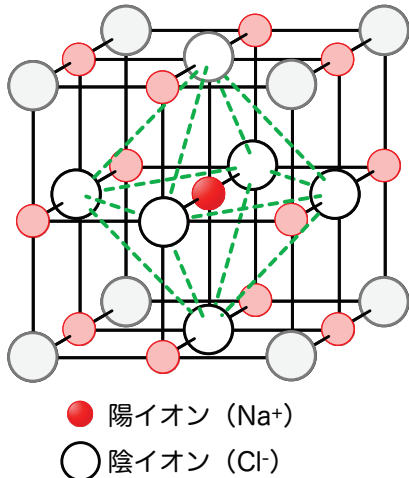
ウルツ鉱型と同じく六方最密充填構造だが、配位数が異なる(イオン半径比の違い)。共有性はNaCl構造をとる化合物とセン亜鉛鉱構造を作る化合物の間ぐらいある。(共有性が大きい場合は半径比が同じでもセン亜鉛鉱型を作る)。

イオン性が強い場合はNaCl構造を取りやすく、半径比が小さいとウルツ鉱型やセン亜鉛鉱型を作る。

# 塩化ナトリウム (NaCl; 岩塩)型構造

A:X=1:1, 6配位

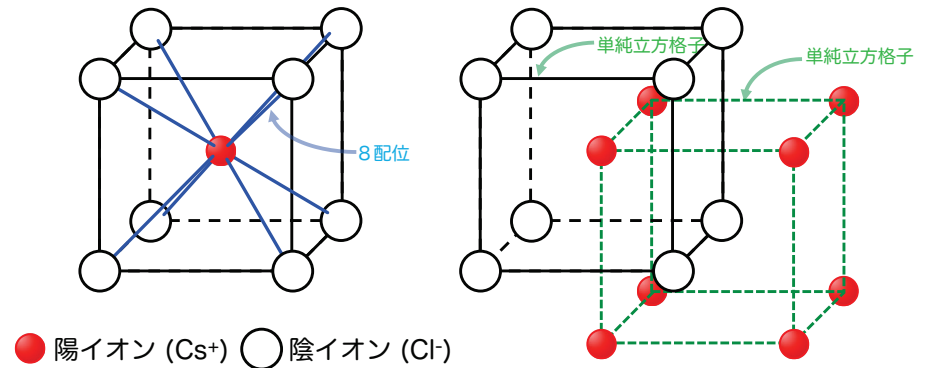
それぞれ面心立方構造的に配置したX原子とA原子が、任意の格子軸方向に1/2ずれて入れ子になった構造。B1構造ともいう。A原子の配位数は6



# 塩化セシウム型 (CsCl)構造

A:X=1:1, 8配位

単位格子の各頂点にX原子が、体心位置にA原子が位置する構造。B2構造ともいう。A原子の配位数は8

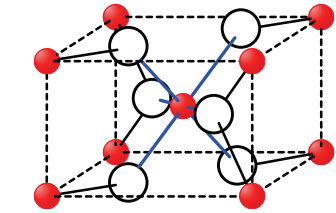


陽イオン、陰イオンを同じ原子にすると体心立方構造(BCC) CsとClはそれぞれ8配位をとり、単純立方格子を形成する。

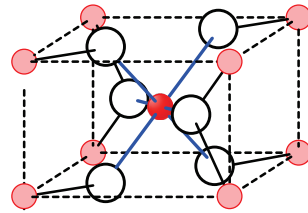
## ルチル (TiO<sub>2</sub>)型構造

A:X=1:2, 6:3配位

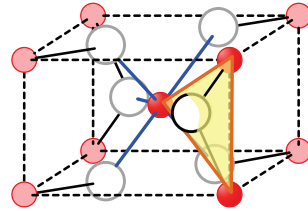
A原子が体心格子を作り、Xに6配位する。



- 陽イオン (Ti<sup>4+</sup>) : 6配位
- 陰イオン (O<sup>2-</sup>) : 3配位



陽イオンは、6配位

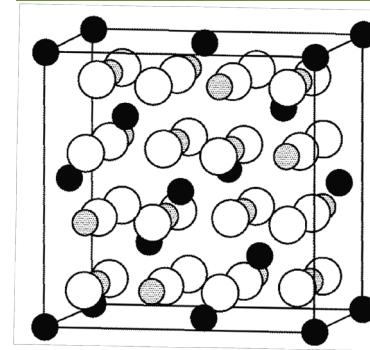


陰イオンは、3配位

22

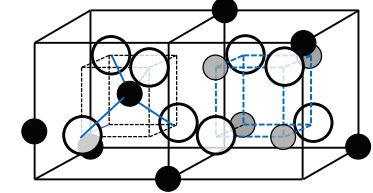
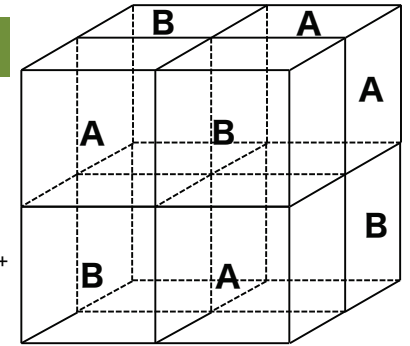
## スピネル (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)型構造

A:B:X=1:2:4, 4:6:4配位



4配位のAイオンが8個、  
6配位のBイオンが16個、  
面心立方を造る酸素イオンが32個

- Mg<sup>2+</sup>
- Al<sup>3+</sup>
- O<sup>2-</sup>



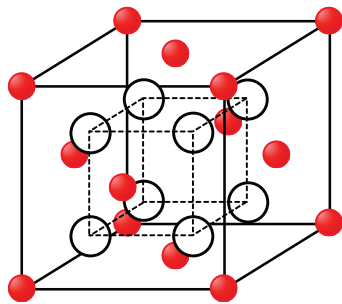
A立方体 B立方体

24

## ホタル石 (CaF<sub>2</sub>)型構造

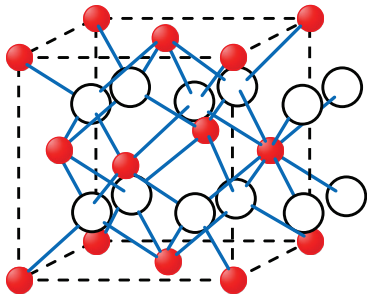
A:X=1:2, 8:4配位

X原子の単純格子を 2×2×2で並べ、隣り合わない4つの格子の体心位置にA元素を配置する構造。A原子の配位数は8。



陽イオンは、8配位

- 陽イオン (Ca<sup>2+</sup>) : 8配位
- 陰イオン (F<sup>-</sup>) : 4配位

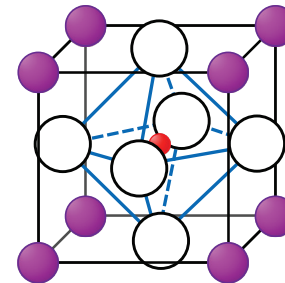


陰イオンは、4配位

23

## ペロブスカイト (CaTiO<sub>3</sub>)型構造

A:B:X=1:2:3, 12:6:6配位



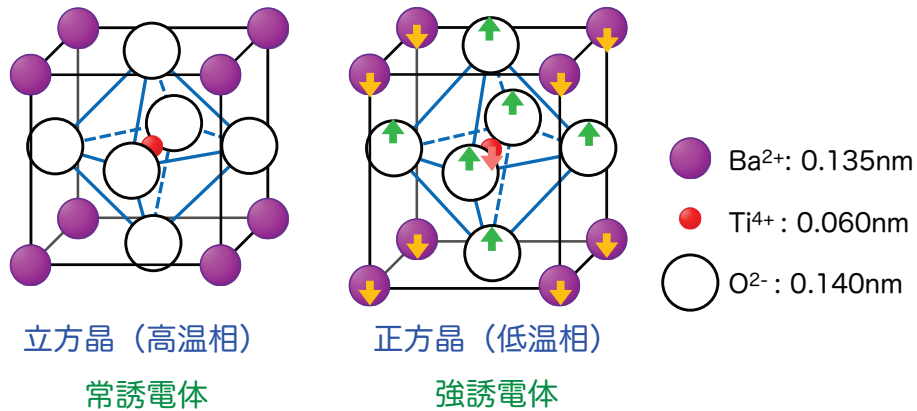
- Aイオン (Ca<sup>2+</sup>)  
中サイズ、格子頂点を占有 (12配位)
- Bイオン (Ti<sup>4+</sup>)  
小サイズ、体心位置 (6配位)
- Xイオン (O<sup>2-</sup>)  
面心位置を占有 (6配位)

$$\text{トレランスファクター} : t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

$t = 0.8 \sim 1.0$ で立方晶ペロブスカイト

25

## ペロブスカイト型構造



Ti<sup>4+</sup>は幾分小さいが、6配位の構造をとるギリギリであるため立方晶は120°C以上では安定だが、室温では正方晶が安定

$$r_{\text{Ti}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.060/0.140 = 0.432$$

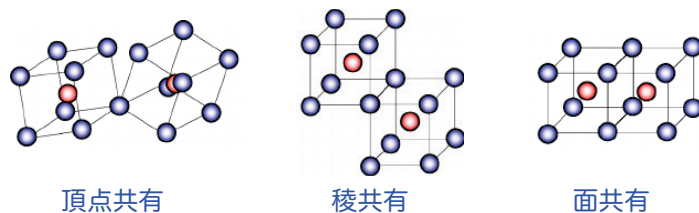
(6配位の半径比範囲: 0.414~0.732)

26

## ポーリングの第三法則

配位多面体の稜の共有、また特に面の共有は構造の安定性を低下させる。この効果は、大きい電荷をもち小さい配位数をもつ陽イオンのときに著しく、また特に半径比が多面体の安定性の下限に近づくときに大きくなる。

(以下は、後にBaurによって改訂された内容) 稜の共有や面の共有は、多面体の稜の長さを短くすることを許す場合に限って安定となる。(稜の長さの静電的・幾何学的な)調整のストレスが共有稜の長さを増大させる方向に強制するとき、このストレスは結晶構造を不安定化する方向に働く。



27