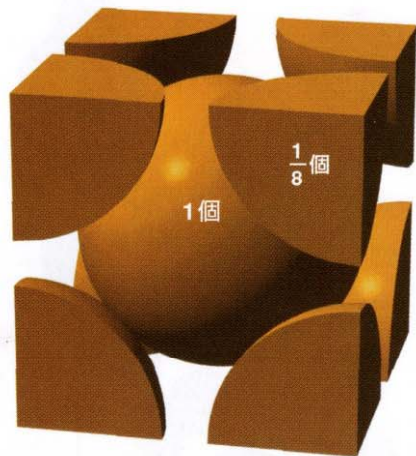
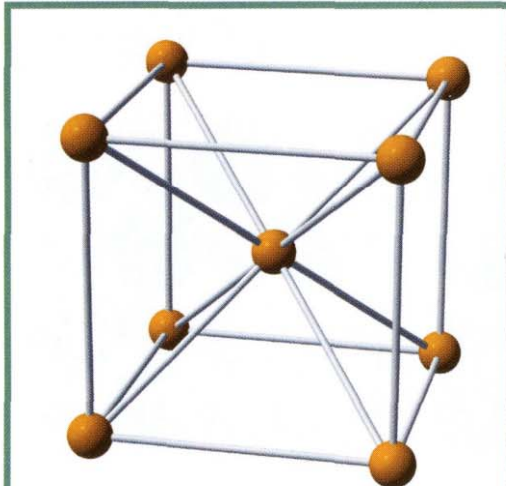


# 金属結晶 1

●体心立方格子



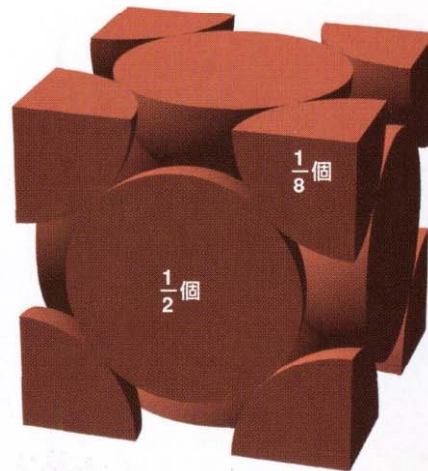
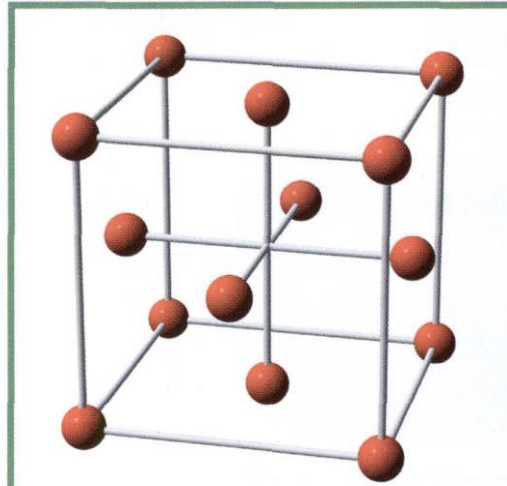
1つの原子に接している原子の数 = 8

単位格子中の原子の数	$\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$
------------	--------------------------------

原子の占める割合 = 68%

例: Na, Ba, Cr, Feなど

●面心立方格子



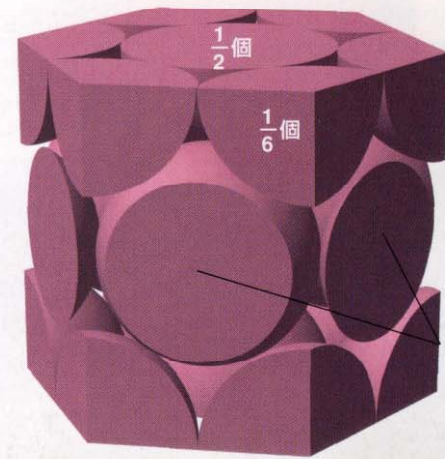
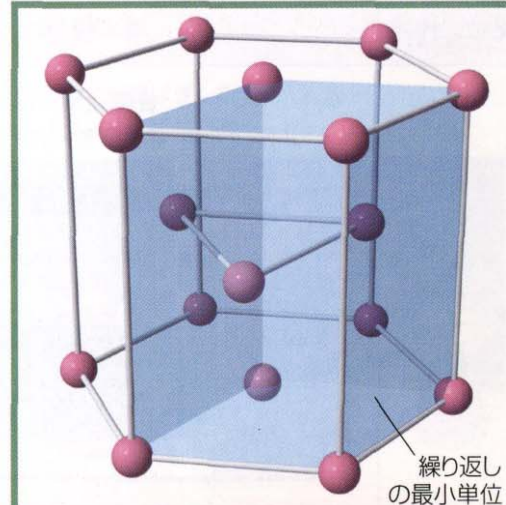
1つの原子に接している原子の数 = 12

単位格子中の原子の数	$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$
------------	---

原子の占める割合 = 74%

例: Al, Cu, Ag, Auなど

●六方最密充填



1つの原子に接している原子の数 = 12

上の六角柱中の原子の数	$\frac{1}{2} \times 2 + \frac{1}{6} \times 12 + 3 = 6$
-------------	--

原子の占める割合 = 74%

例: Be, Mg, Zn, Cdなど

数研出版編集部編著  
『視覚でとらえるフォトサイエンス 化学図録』  
1998, 数研出版, p.33.

# 金属結晶 2

体心立方格子

面心立方格子

六方最密充填

六方最密構造

立方型最密充填

六方型最密充填

配位数

8

12

12

単位格子中の

原子の数

2

4

2

充填率

68%

74%

74%

例

Na, Ba, Cr, Fe

Al, Cu, Ag, Au

Be, Mg, Zn, Cd

# 金属結晶の構造

表 3.3 金属元素の結晶構造.

Li I	Be II	B —	I 体心立方格子 II 六方型最密充填格子 III 立方型最密充填格子								
Na I	Mg II	Al III									
K I	Ca I, III	Sc II	Ti II	V I	Cr I	Mn I	Fe I	Co II	Ni III	Cu III	Zn II
Rb I	Sr III	Y II	Zr II	Nb I	Mo I	Tc II	Ru II	Rh III	Pd III	Ag III	Cd II
Cs I	Ba I	La II	Hf II	Ta I	W I	Re II	Os II	Ir III	Pt III	Au III	Hg —

# 体心立方格子

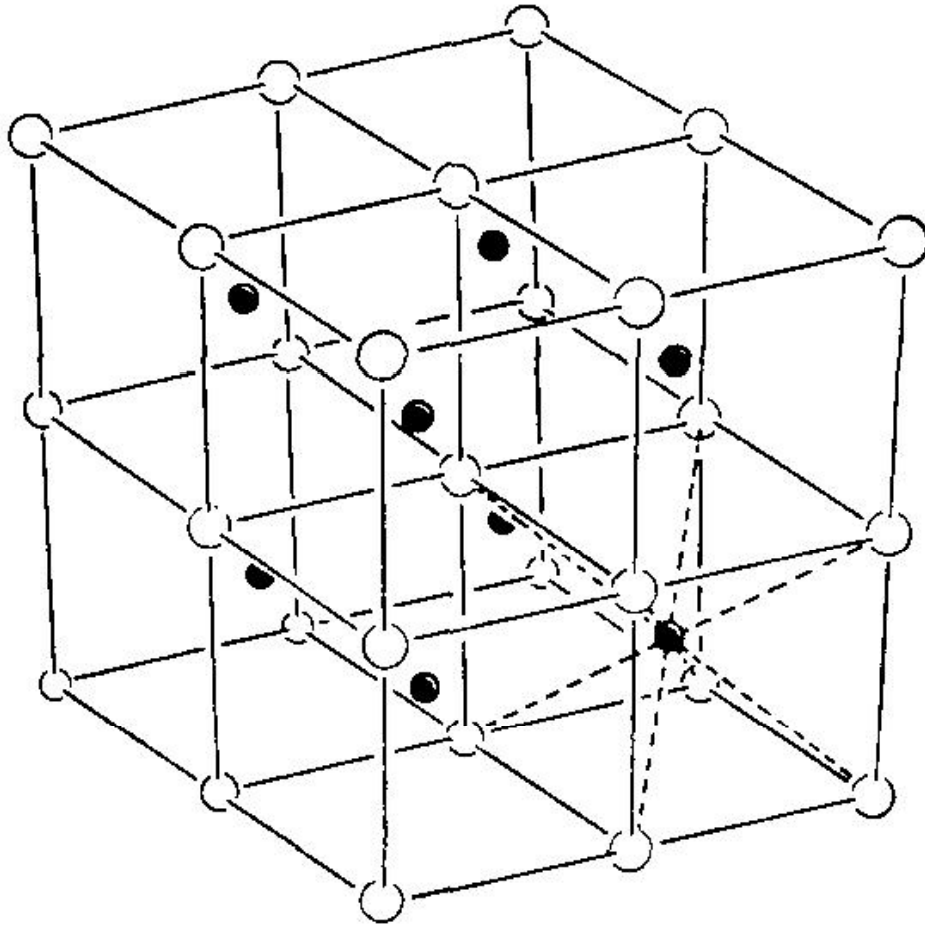


図 3.26 体心立方格子. 立方体の中心にある球はその位置を明示するため黒くしてある.

B. H. Mahan 著, 塩見賢吾, 吉野諭吉,  
東慎之介訳『メイン・大学の化学  
(第二版) [I]』1972, 廣川書店, p.117.

# 体心立方格子の積層

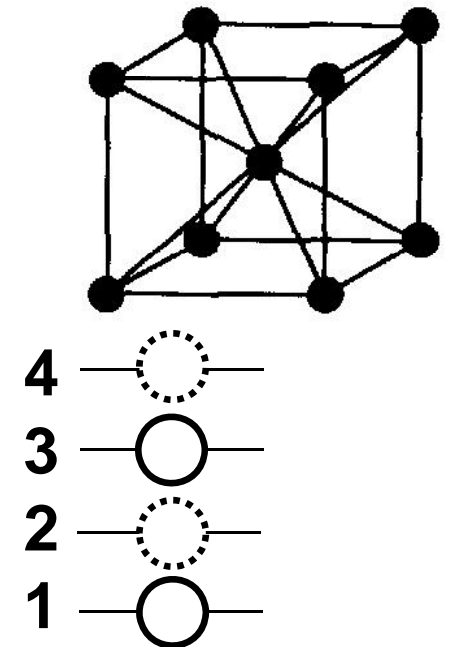
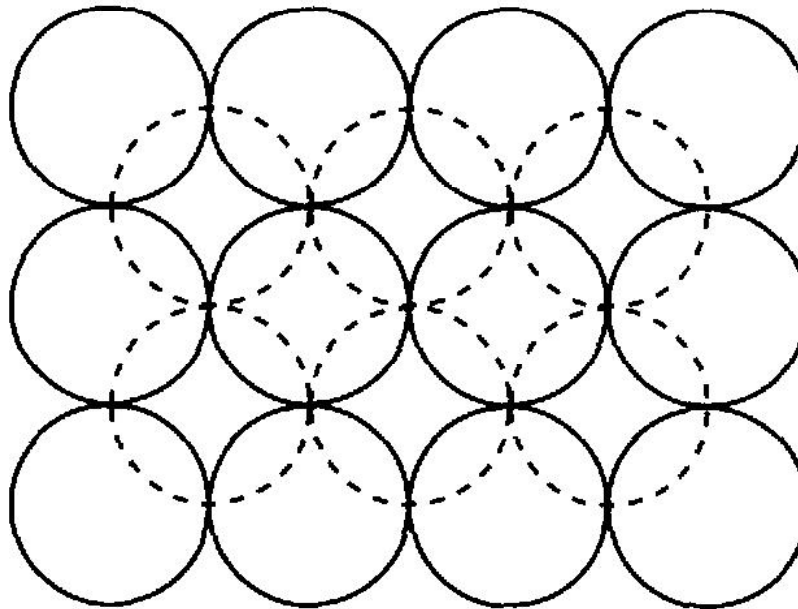
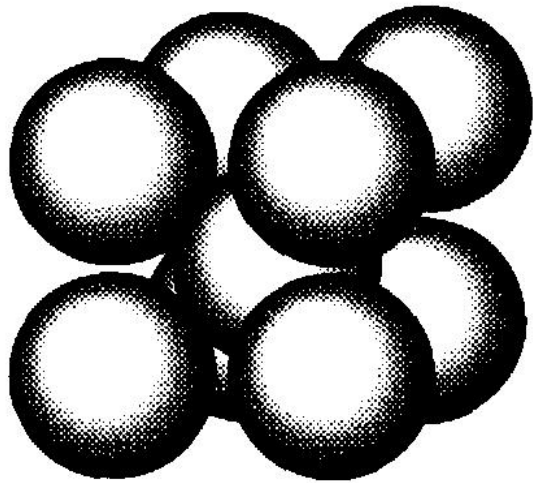


図 3・15 体心立方格子

# 最密充填構造

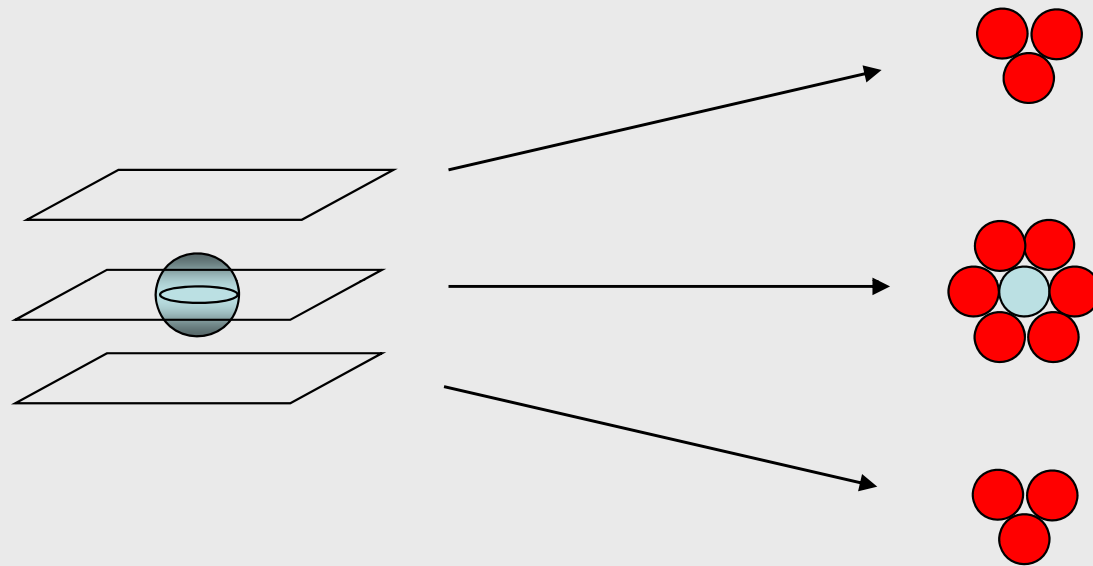
硬い真球を隙間なく密に詰め合わせるとできる構造

六方型と立方型の2種類の構造がある

配位数は12で、充填率は74%である

固体結晶の基本構造

# 配位数 12



上の層                      上に接する球の数      3個

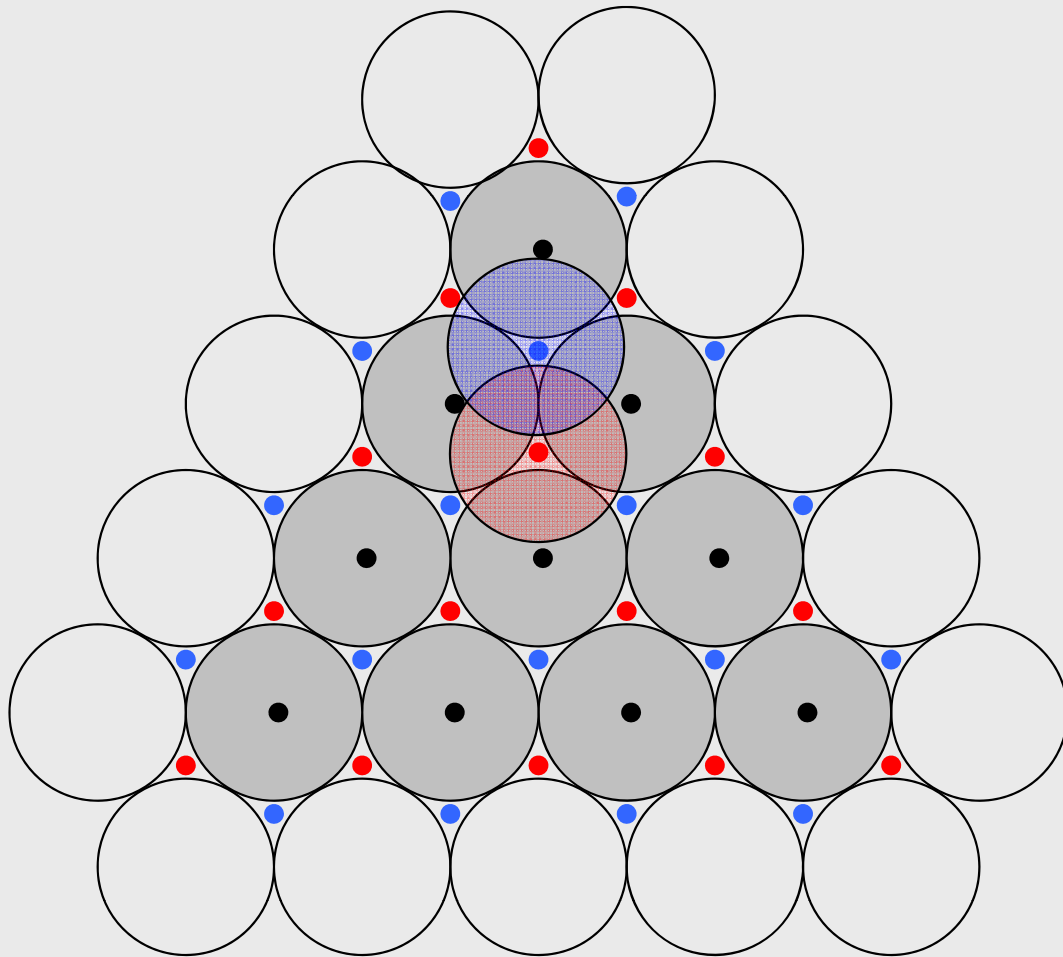
同一平面の層      周囲に接する球の数      6個

下の層                      下に接する球の数      3個

---

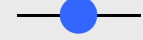
配位数                      12個

# 六方型 と 立方型



六方型      立方型

6



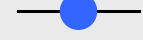
5



4



3



2



1





# 2層からなる最密充填

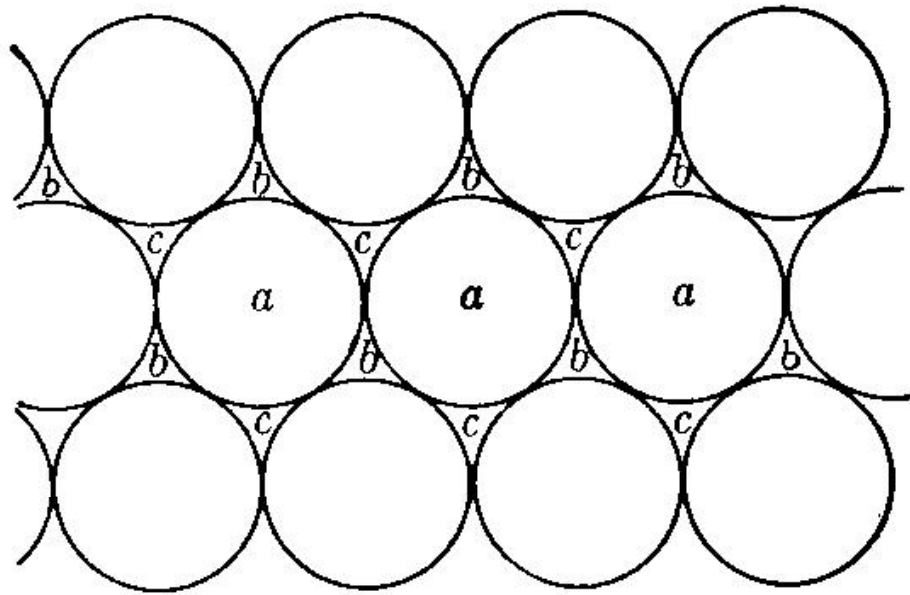


図 3.22 単層の球の最密充填.

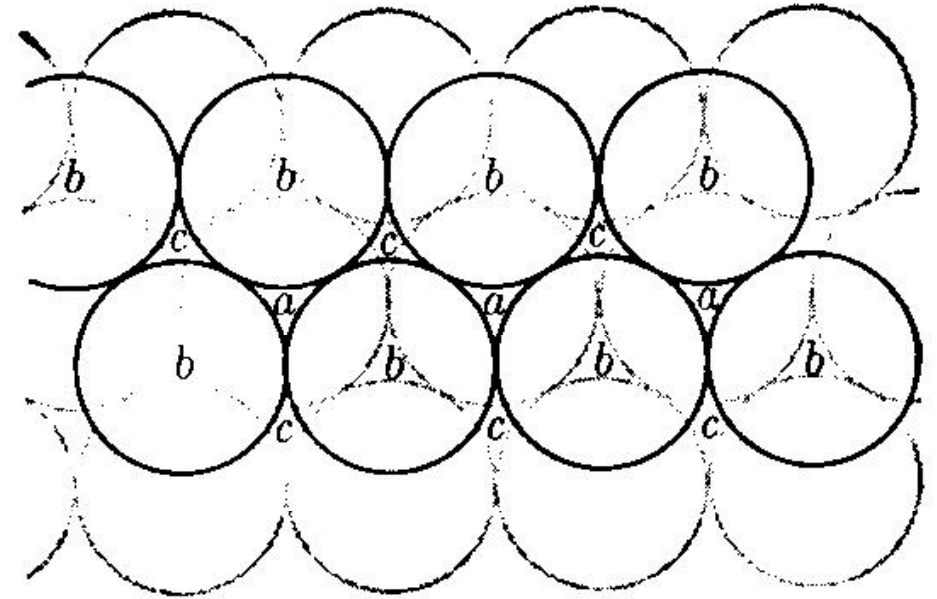


図 3.23 2層から成る球の最密充填.

# 六方型最密充填

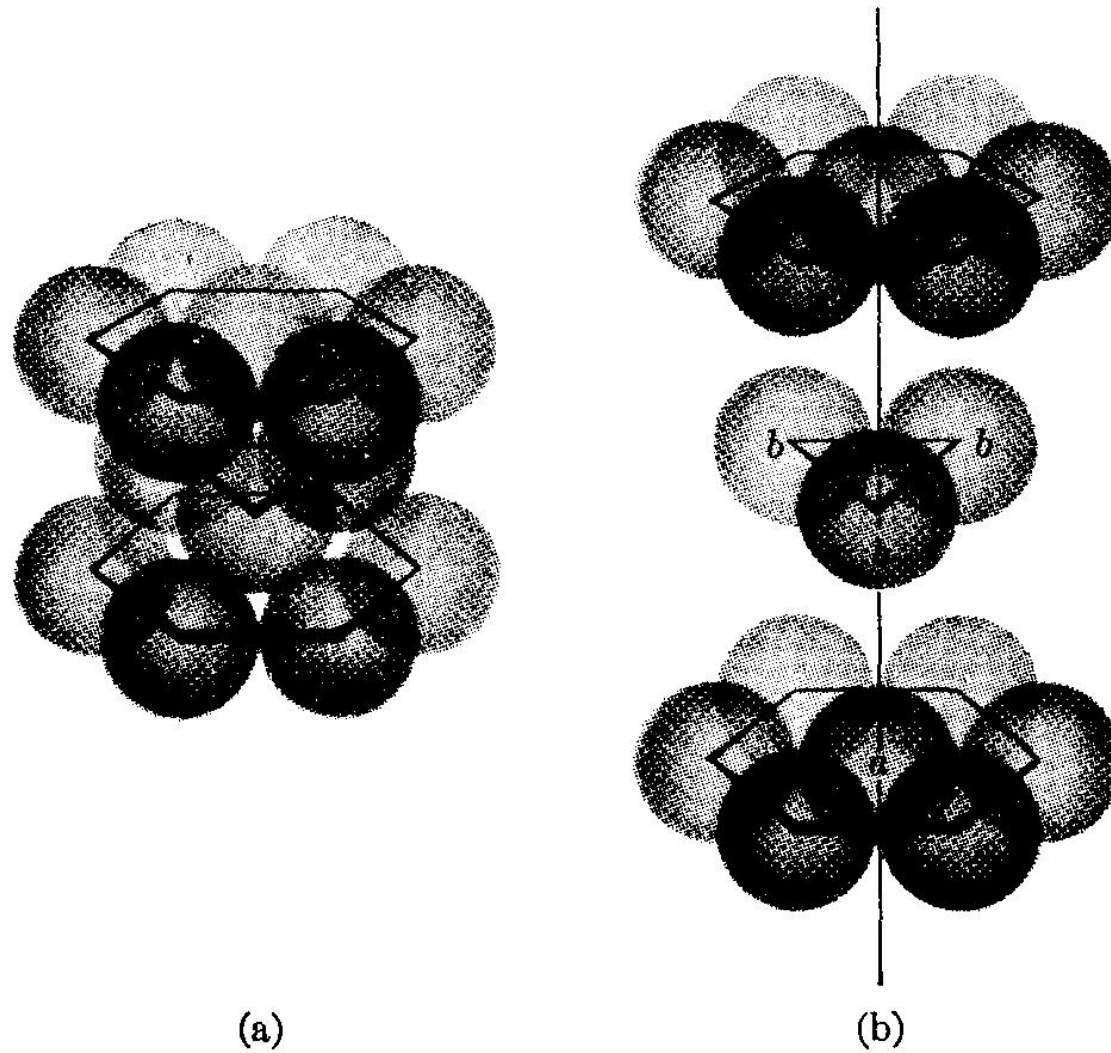


図 3.24 球の六方型最密充填。(a) 正常な形,  
(b) 分離した形.

B. H. Mahan 著, 塩見賢吾,  
吉野諭吉, 東慎之介訳  
『メリアン・大学の化学  
(第二版) [I]』1972,  
廣川書店, p. 115.

# 立方型と面心立方格子 1

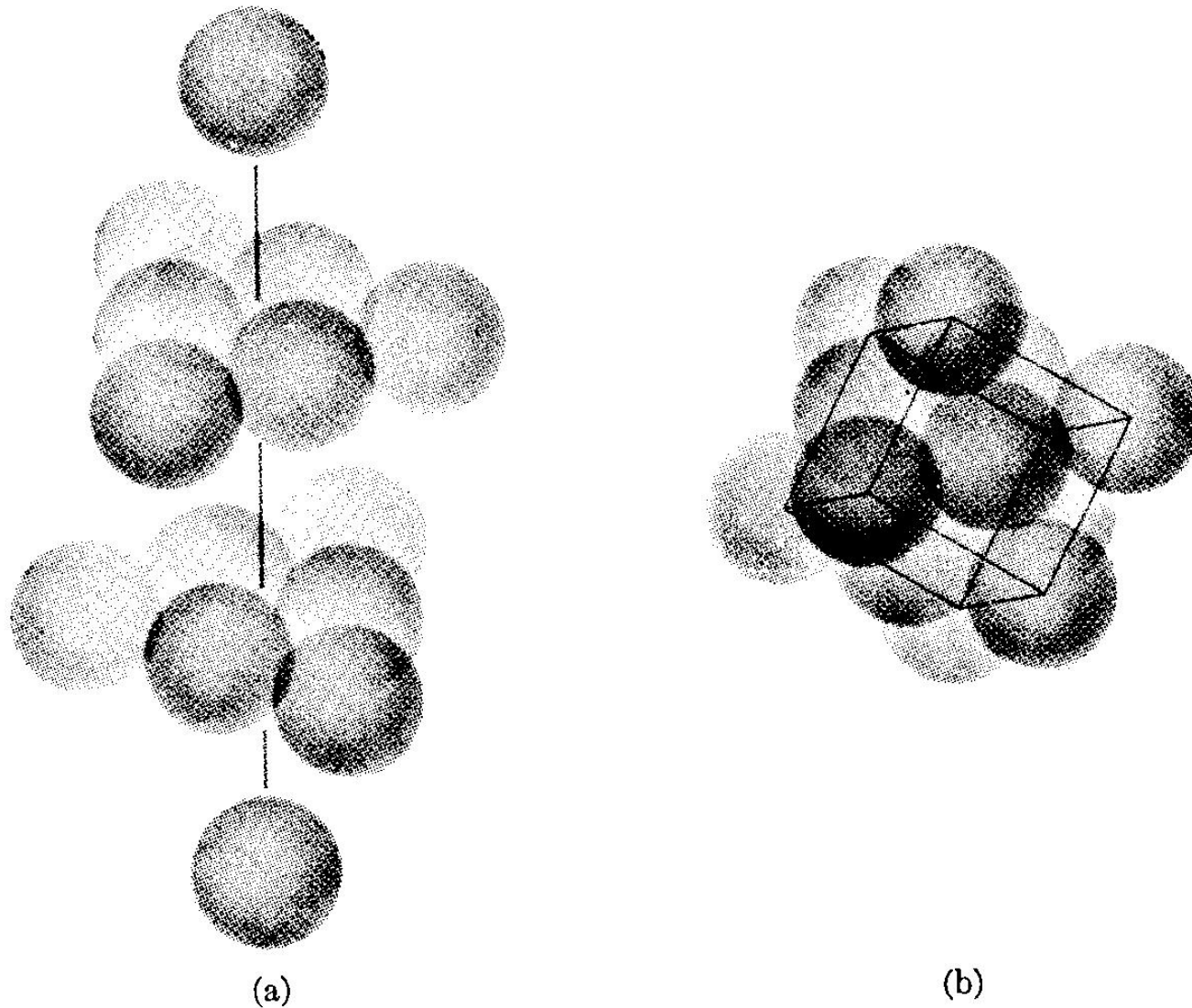
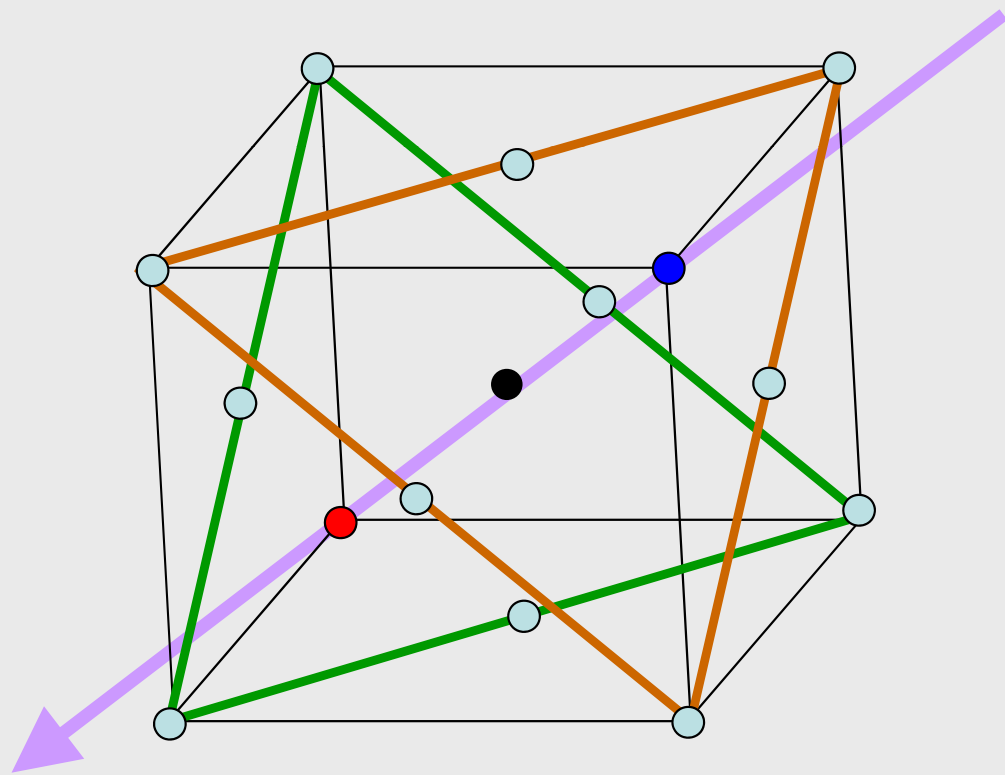


図 3.25 球の立方型最密充填. (a) と (b) は最密充填層から単位格子ができることを示す.

B. H. Mahan 著, 塩見賢吾,  
吉野諭吉, 東慎之介訳  
『メイアン・大学の化学  
(第二版) [I]』1972,  
廣川書店, p. 116.

# 立方型と面心立方格子 2



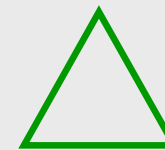
4層



3層



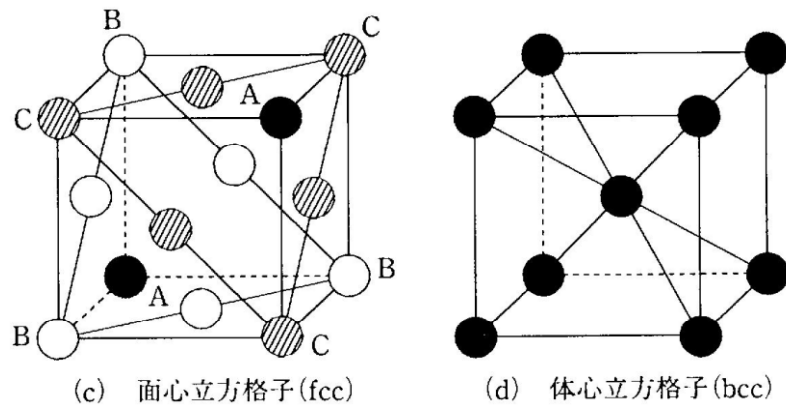
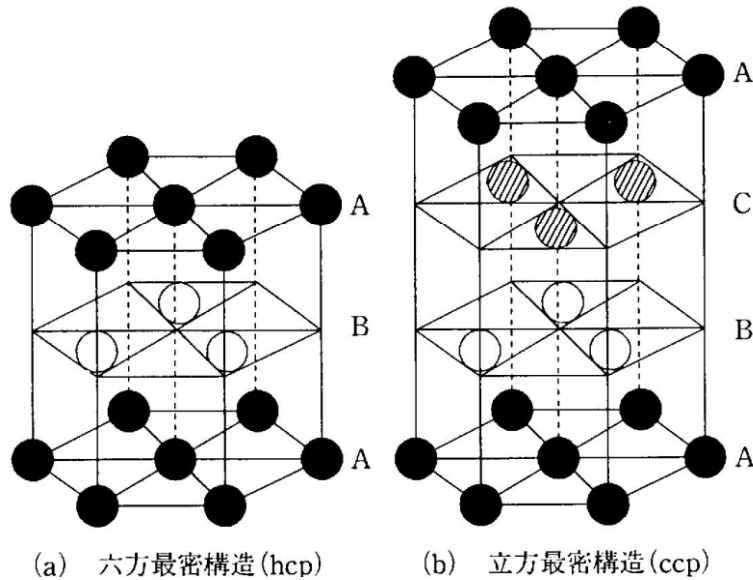
2層



1層



# 六方型と立方型の積層



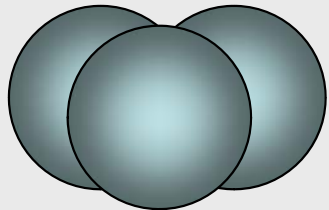
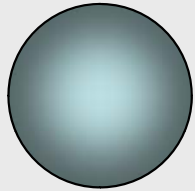
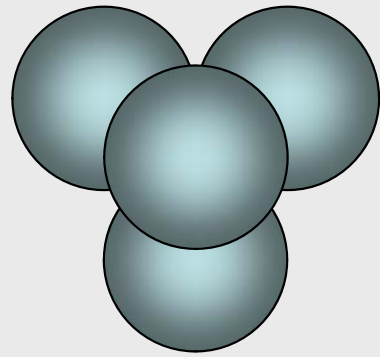
(c)の面心立方格子では、立方体の単位格子の各面の中心に球が位置する。(b)の立方最密構造は上から下に見ると、(c)の右上・手前から左下・奥を見たときの面心立方格子の構造に相当する。このことは(c)の●が(b)のAに属し、●と○を含む平面がそれぞれC層とB層に属することからわかる。(d)の体心立方格子では、立方体の単位格子の中心に一つの球が位置する。

図 4.23 金属のおもな結晶構造

田嶋和夫・上野實・越沼征勝・  
小林光一・中村昭雄・本山泉共著  
『一般化学—現代化学のすがた—』  
1998, 丸善, p.73.

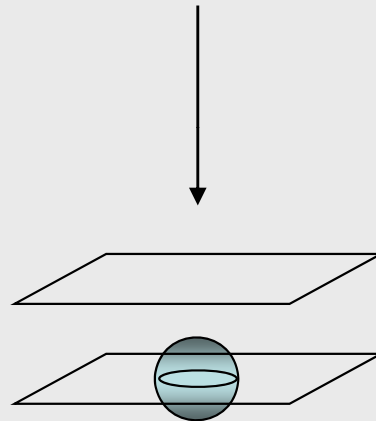
# 隙間の構造

重なった2層を上から見ると

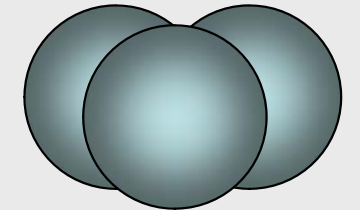
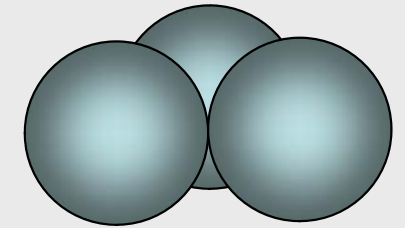
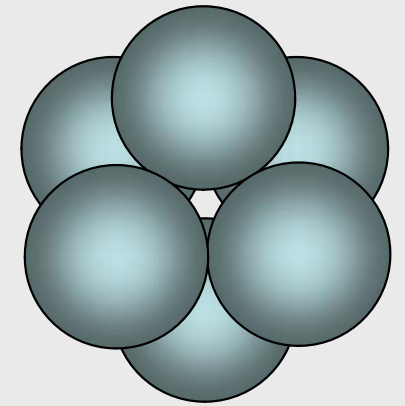


四面体サイト  
tetragonal site

配位数 4



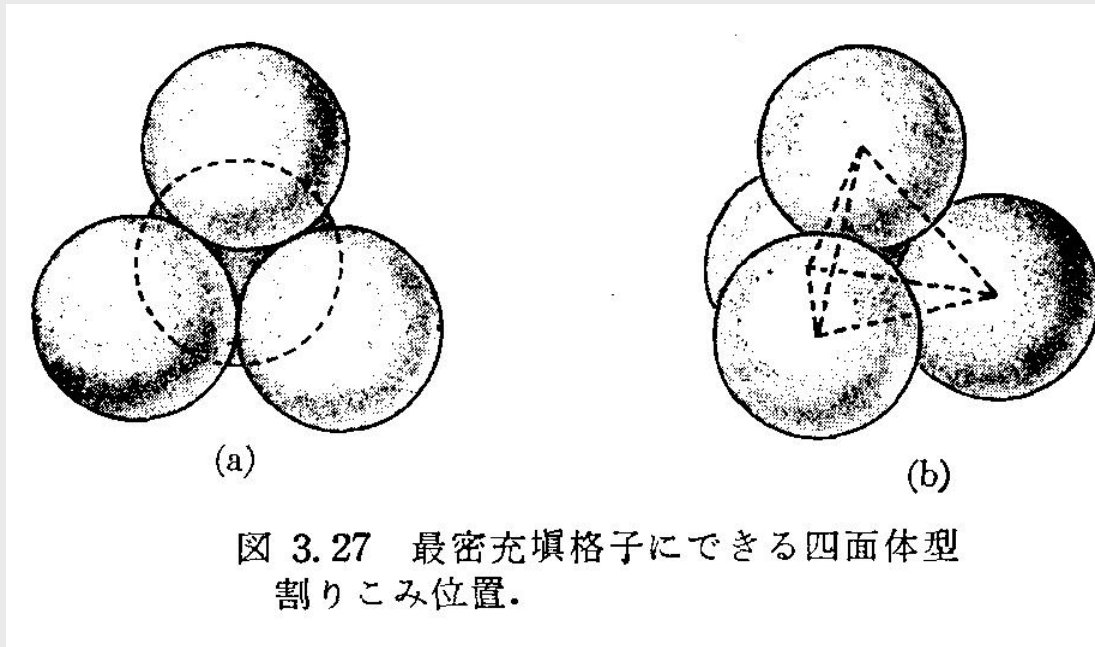
隙間に2種類あることに気づく



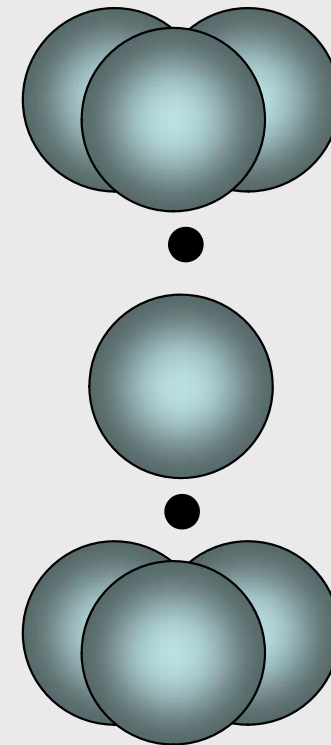
八面体サイト  
hexagonal site

配位数 6

# 四面体サイト



B. H. Mahan 著, 塩見賢吾, 吉野諭吉, 東慎之介訳『メイン・大学の化学 (第二版) [I]』1972, 廣川書店, p. 118.



1原子あたり上下2個の四面体サイトがある

# 八面体サイト

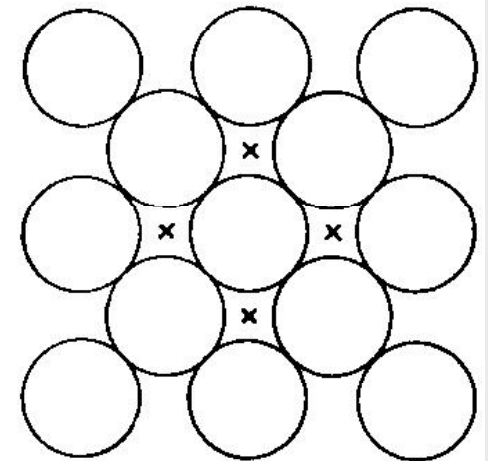
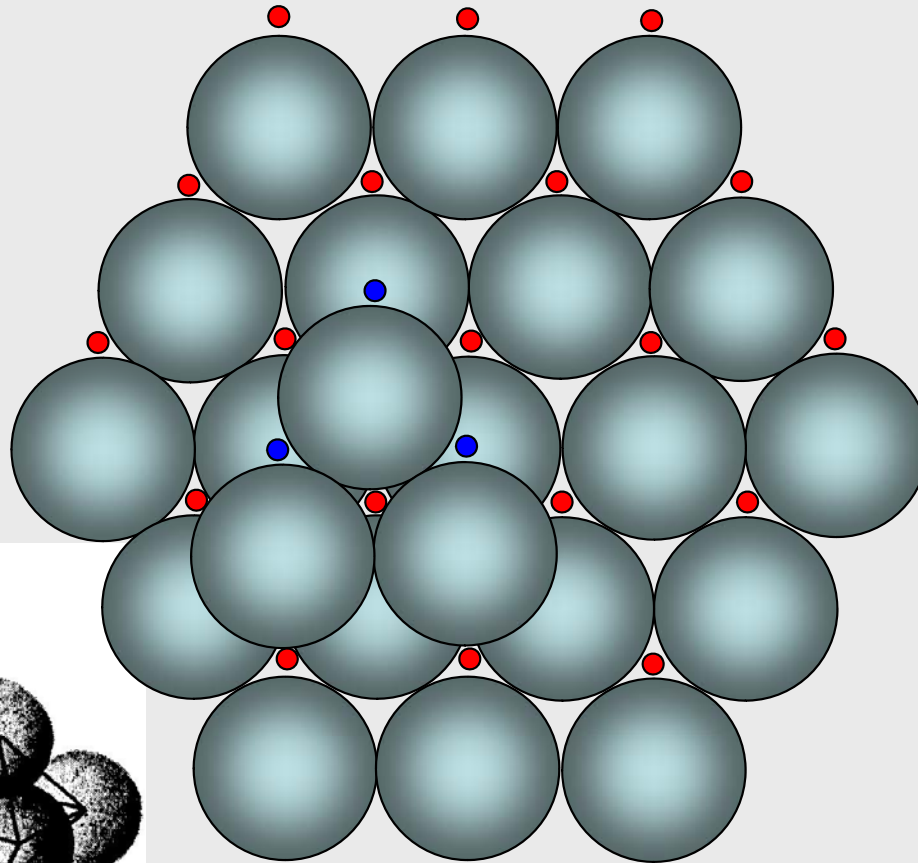
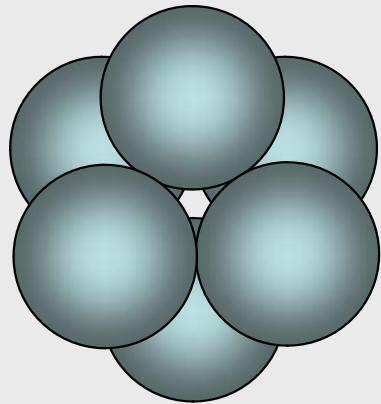


図 3.29 面心立方格子中の八面体型割りこみ位置.

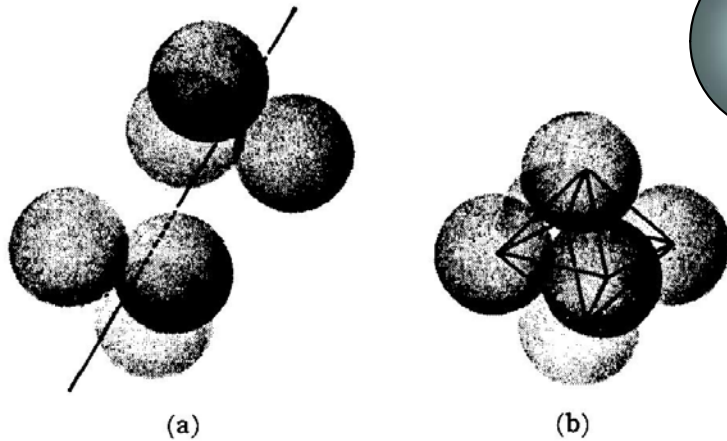
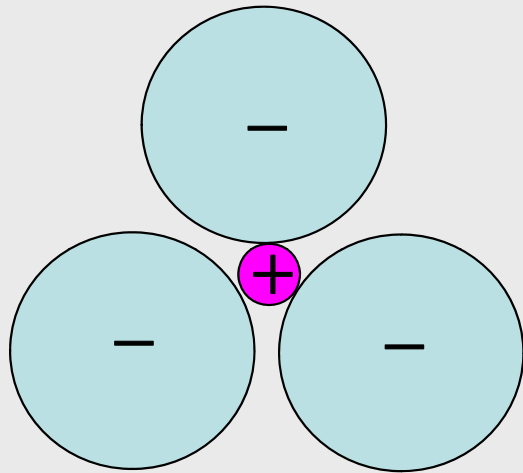


図 3.28 最密充填格子にできる八面体型割りこみ位置.

**1原子あたり1個の八面体サイトがある**

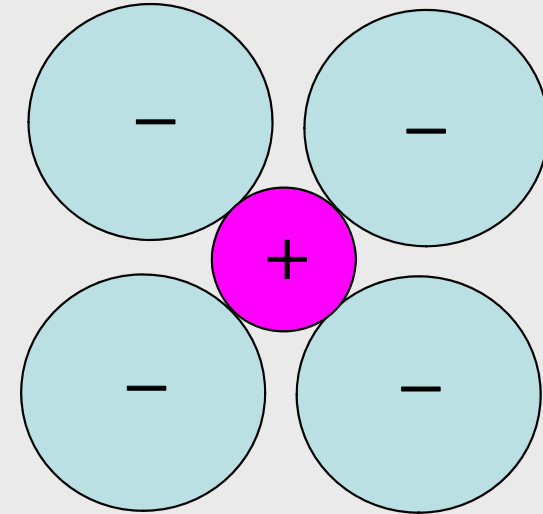


# イオン結合



正三角形の中心

異符号のイオン同士は接する  
同符号のイオン同士は接しない

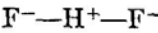
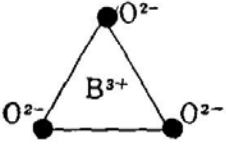
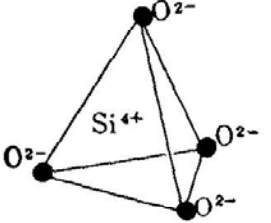
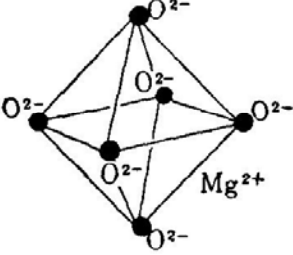
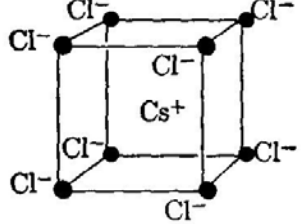


八面体の中心

静電引力により引き付け合う  
静電反発により離れようとする

# イオン半径比 と 配位数

表 3.5 部分充填構造

陽イオンの配位数	半径比	形状	例
2	0-0.155	線状	$F^- - H^+ - F^-$ 
3	0.155-0.225	三角形	
4	0.225-0.414	四面体	
6	0.414-0.732	八面体	
8	0.732-1.0	立方体	

## 正三角形の中心

$$2\sqrt{3}/3 - 1 = 0.155$$

## 正四面体の中心

$$\sqrt{6}/2 - 1 = 0.225$$

## 正八面体の中心

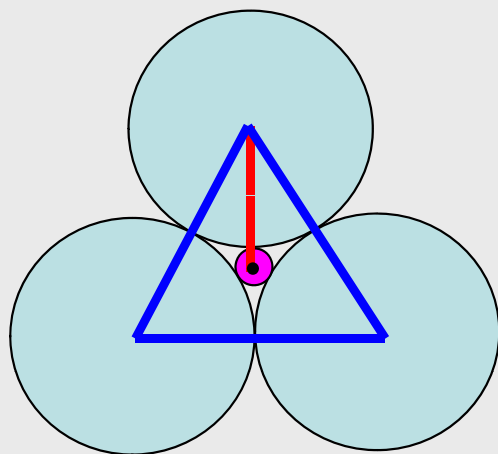
$$\sqrt{2} - 1 = 0.414$$

## 立方体の中心

$$\sqrt{3} - 1 = 0.732$$

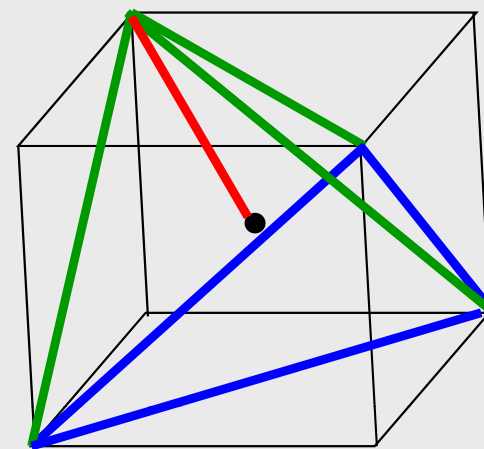
B. H. Mahan 著, 塩見賢吾, 吉野諭吉,  
 東慎之介訳 『メイアン・大学の化学  
 (第二版) [I]』 1972, 廣川書店, p. 125.

# 空隙の大きさ

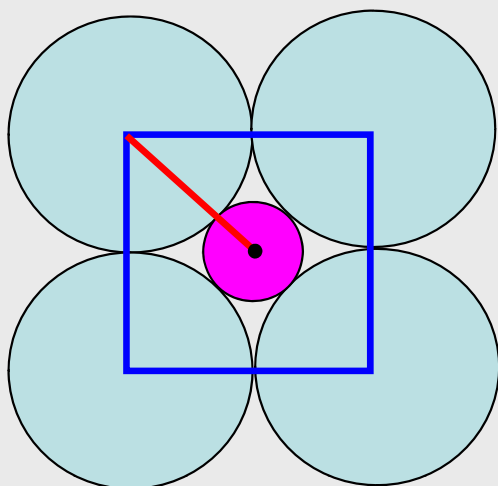


正三角形の中心

—  $R+R$

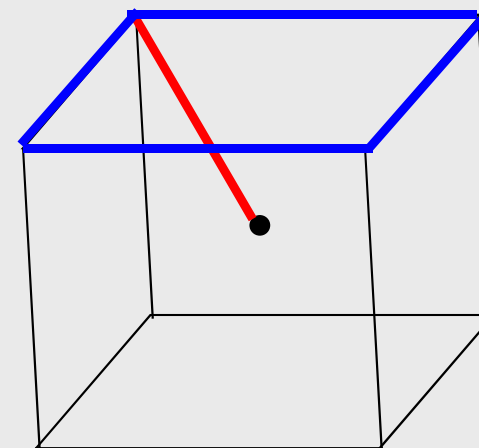


四面体の中心



八面体の中心

—  $r+R$



立方体の中心

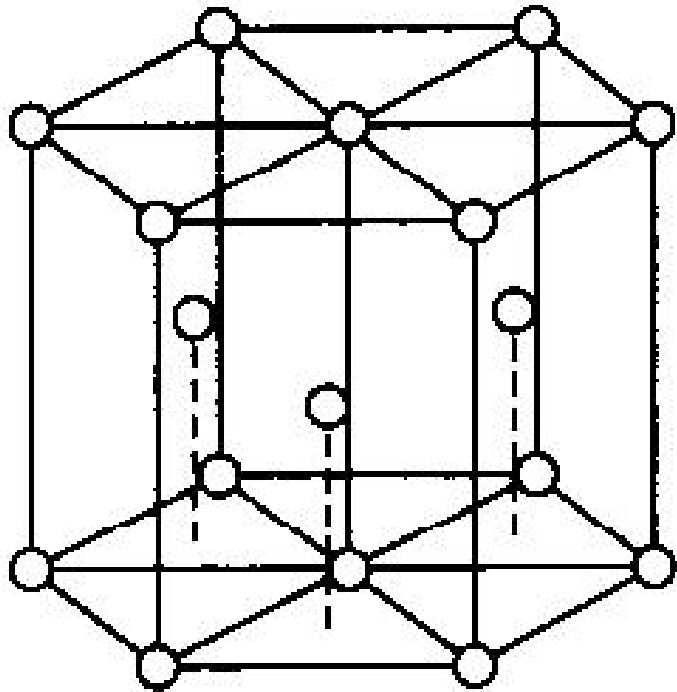
# 酸化物のイオン半径比

表 3.3 いろいろな金属イオンの半径を酸化物イオン  $O^{2-}$  の半径で割った値（半径比）と、それから予想される配位のしかた。（Raiswell ほか, 1980）

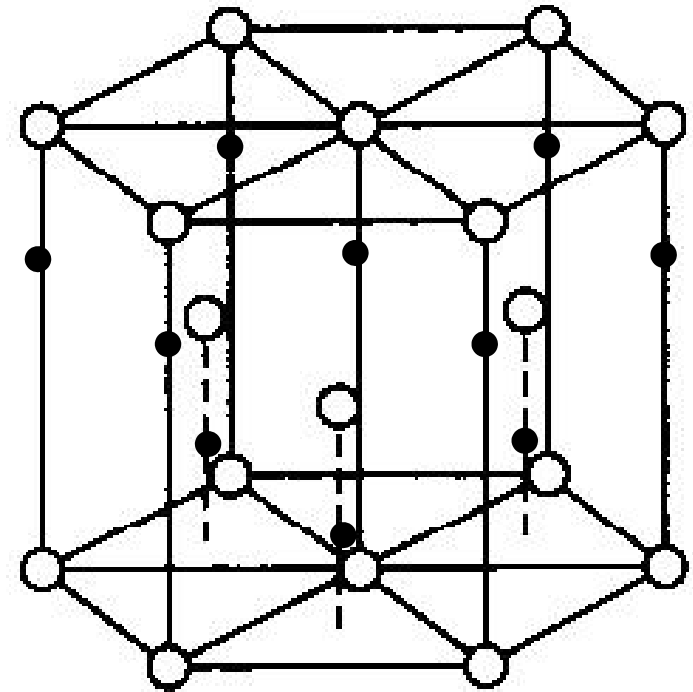
臨界半径比	配位数の予想値	陽イオン	半径比	実際の配位数
0.225	3	$C^{4+}$	0.16	3
	3	$B^{3+}$	0.16	3, 4
0.414	4	$Be^{2+}$	0.25	4
	4	$Si^{4+}$	0.30	4
	4	$Al^{3+}$	0.36	4, 6
	6	$Fe^{3+}$	0.46	6
0.732	6	$Mg^{2+}$	0.47	6
	6	$Li^{+}$	0.49	6
	6	$Fe^{2+}$	0.53	6
	6	$Na^{+}$	0.69	6, 8
	6	$Ca^{2+}$	0.71	6, 8
	8	$Sr^{2+}$	0.80	8
1.000	8	$K^{+}$	0.95	8-12
	8	$Ba^{2+}$	0.96	8-12
	12	$Cs^{+}$	1.19	12

# 六方最密型 と イオン結晶

六方最密型



ウルツ鉱型 ZnS



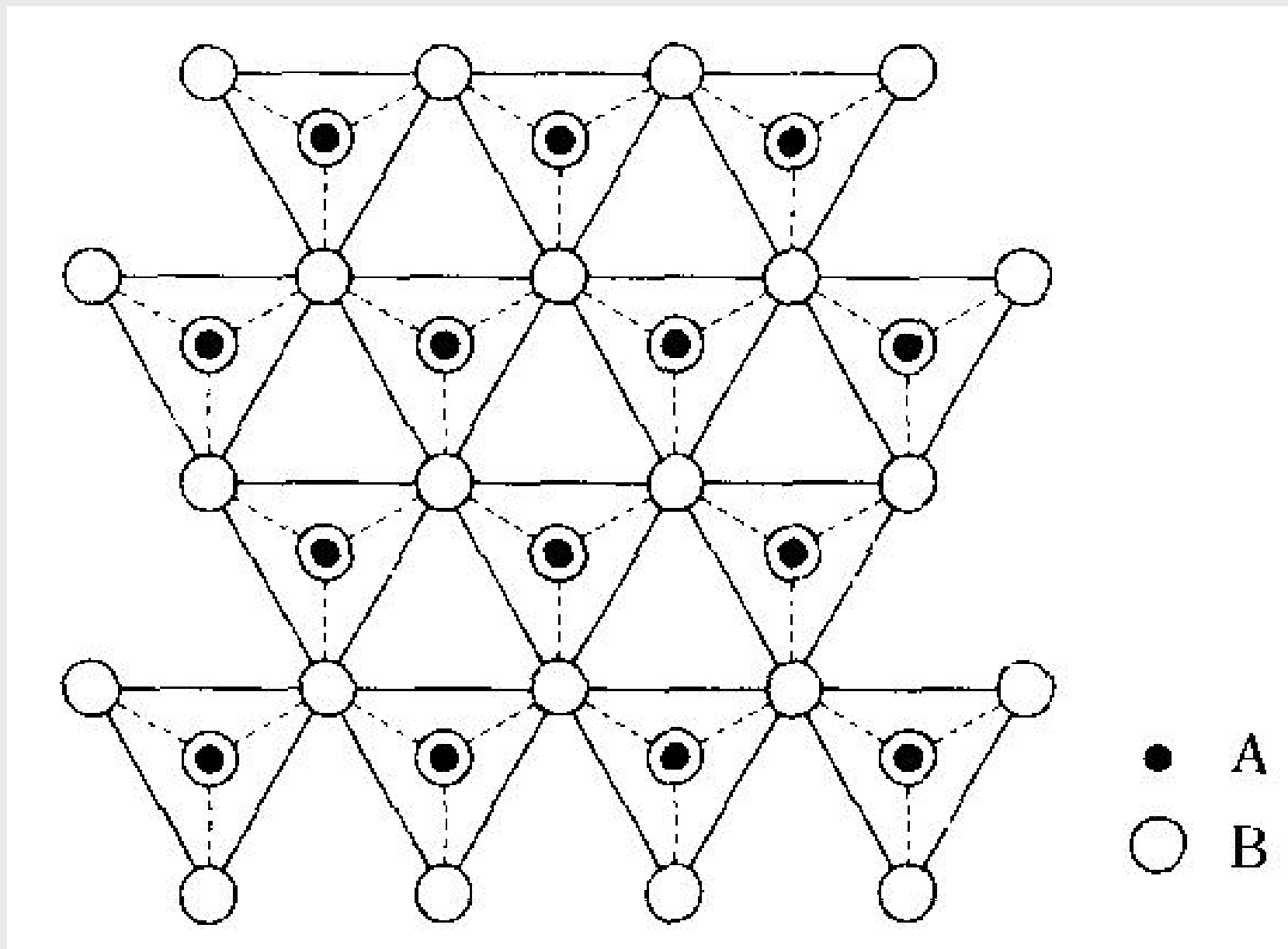
四面体サイト 1/2

AB

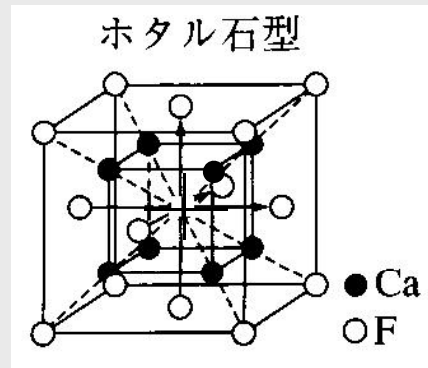
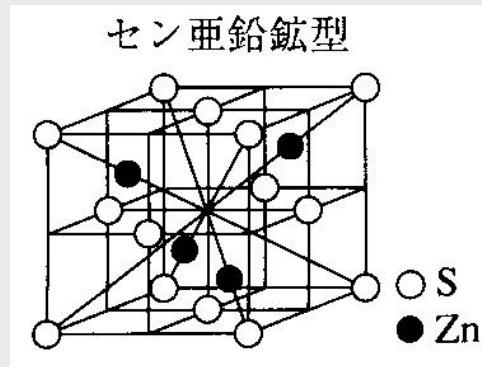
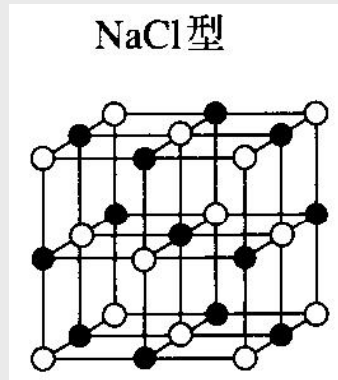
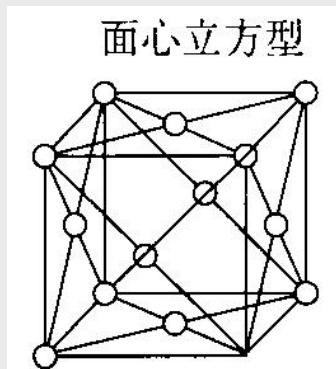
配位数 4 : 4

大城芳樹, 平嶋恒亮著『図表で学ぶ  
化学』1999, 化学同人, p. 35.

# ウルツ鉱(ウルツァイト)型



# 面心立方型 と イオン結晶



八面体サイト 1

AB

配位数 6 : 6

四面体サイト 1/2

AB

配位数 4 : 4

四面体サイト 1

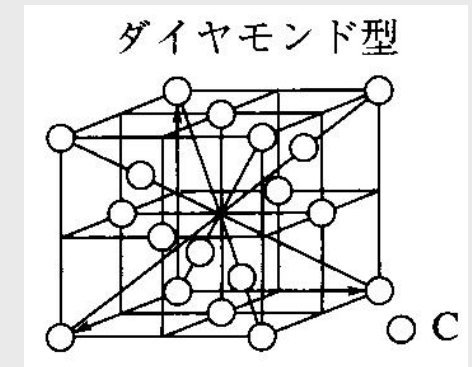
A<sub>2</sub>B

配位数 4 : 8

大城芳樹, 平嶋恒亮著

『図表で学ぶ化学』

1999, 化学同人, p. 35.

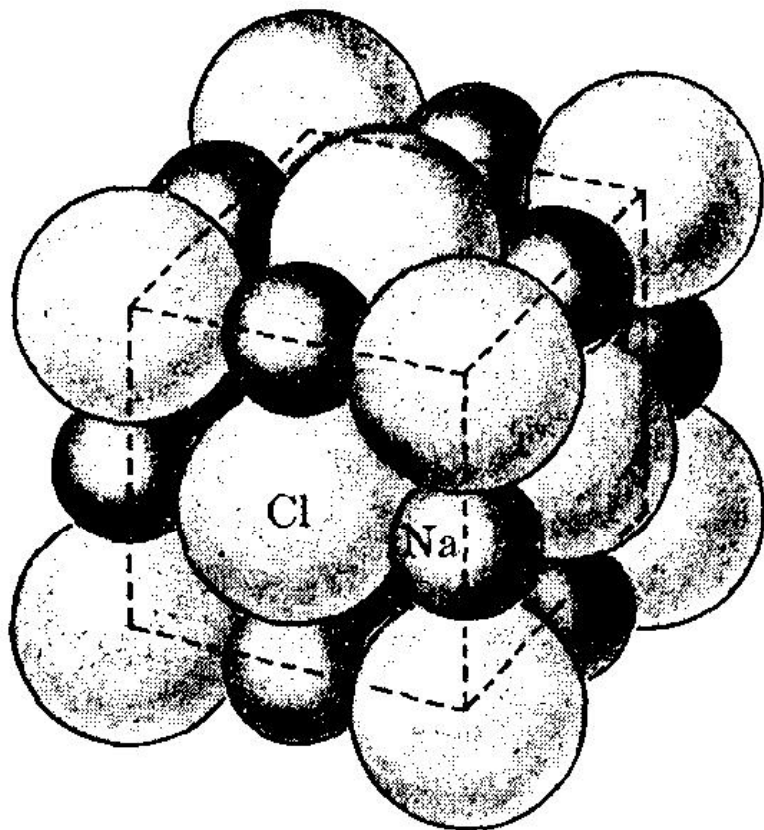


四面体サイト 1/2

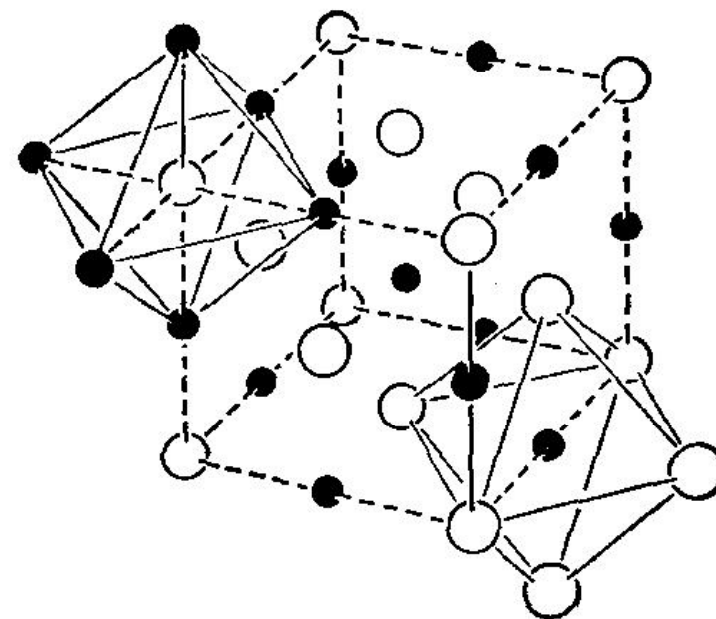
C

配位数 4

# NaCl 型 イオン結晶



(a)



(b)

図 3.31 塩化ナトリウム格子. (a) イオンの大きさの割合を示す比例実体模型, (b) 各イオンのまわりに八面体型の配位をしていることを示す格子模型.



# 閃亜鉛鉱型 と ホタル石型

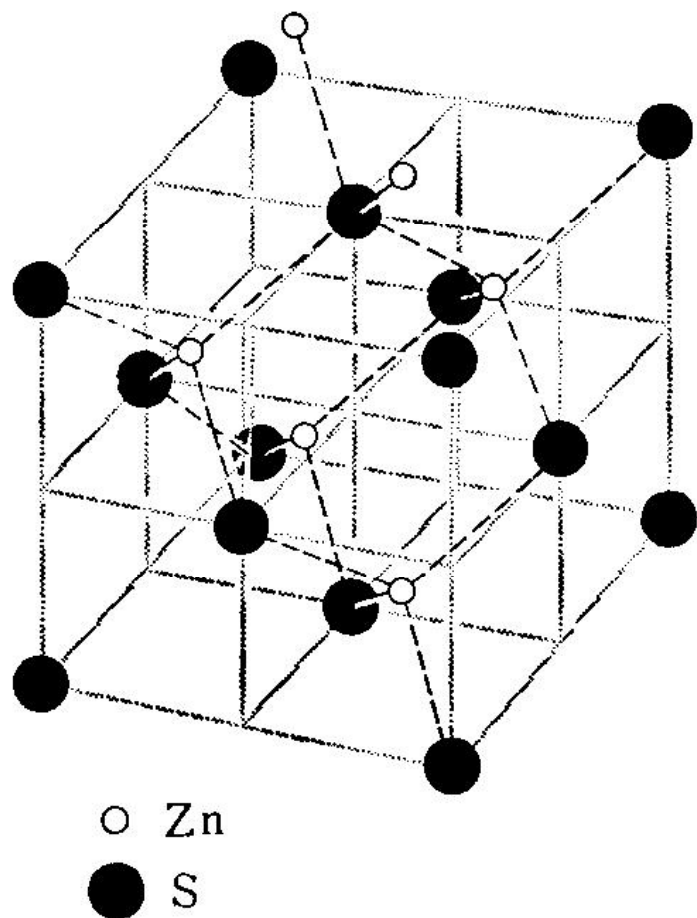


図 3.32 閃亜鉛鉱の結晶構造。  
亜鉛イオンおよびイオウイ  
オンの配位数はともに 4 で  
ある。

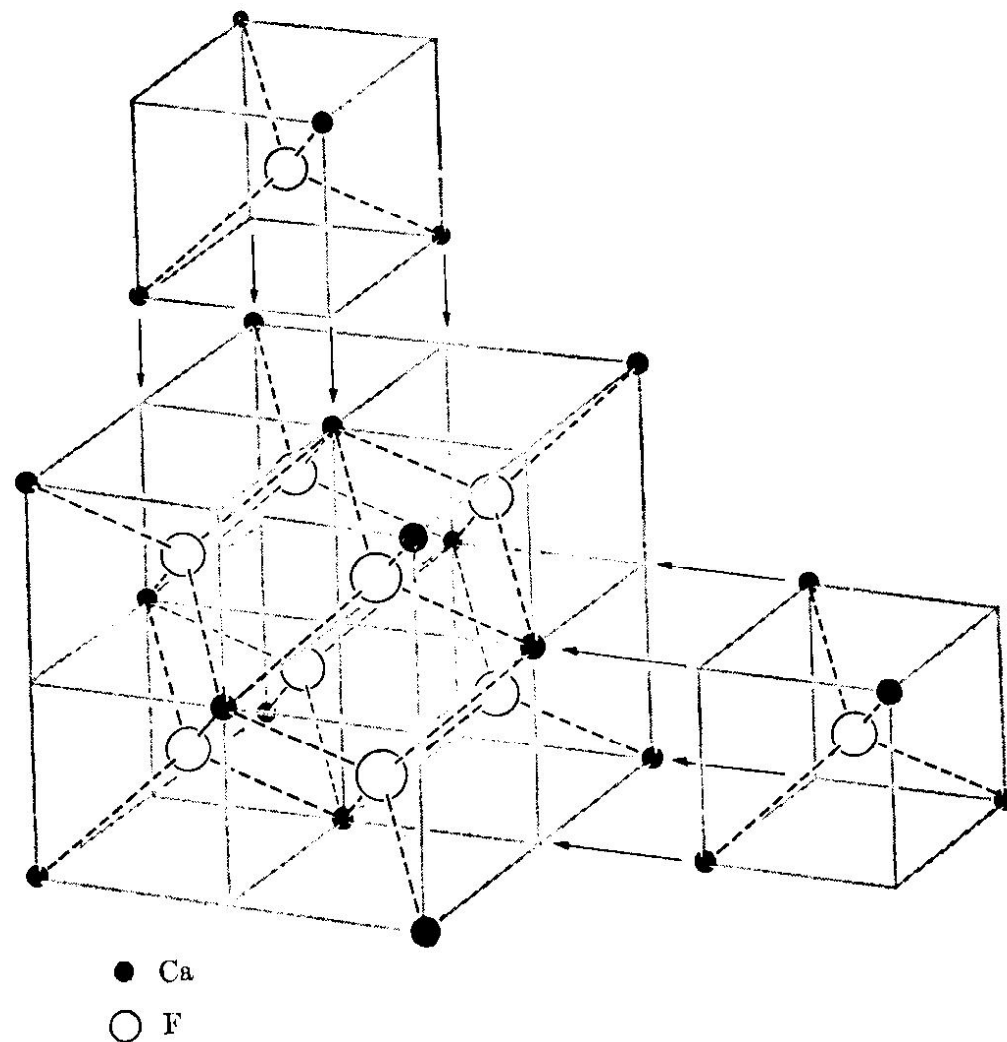
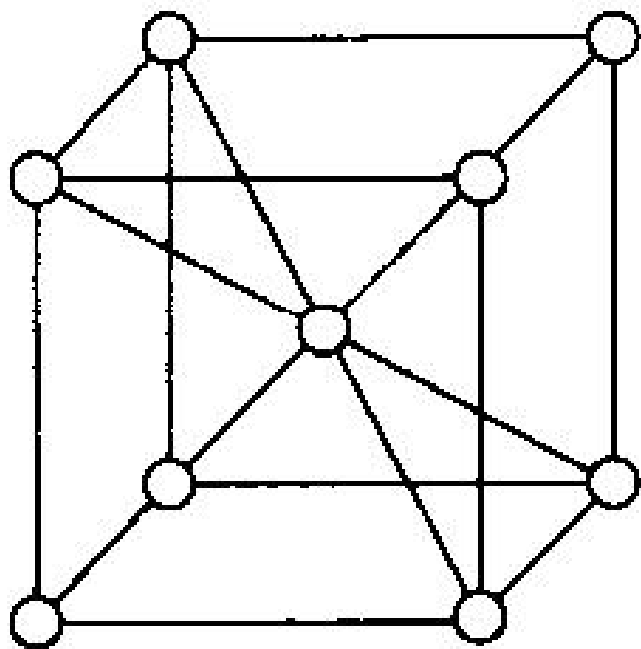


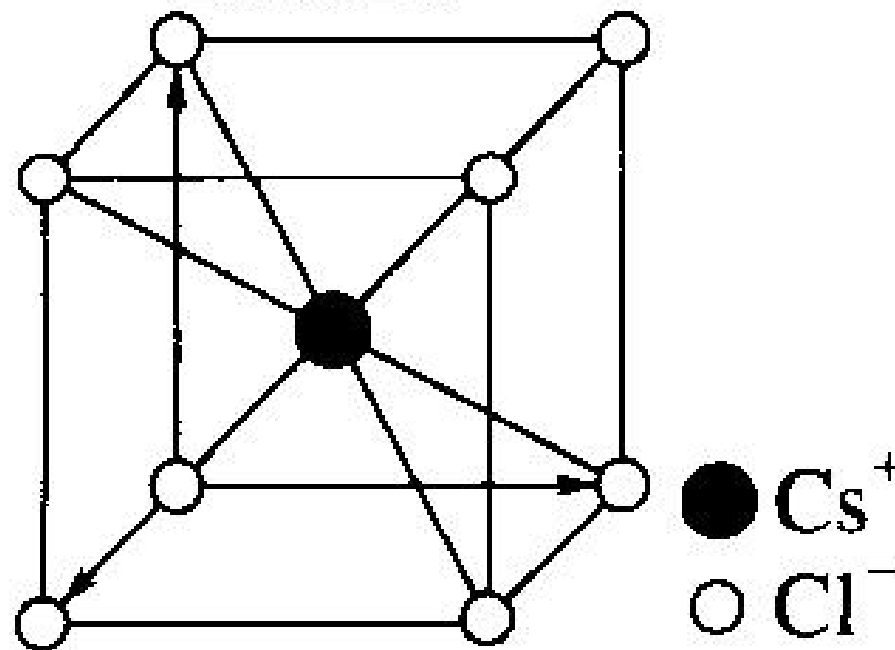
図 3.33 ホタル石の格子。陽イオンは面心立方格子をつく  
り、陰イオンは四面体型割りこみ位置を全部占める。

# 体心立方型 と イオン結晶

体心立方型



CsCl型



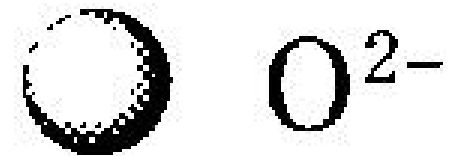
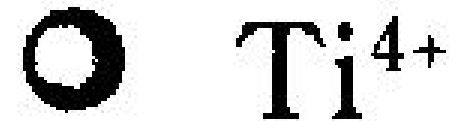
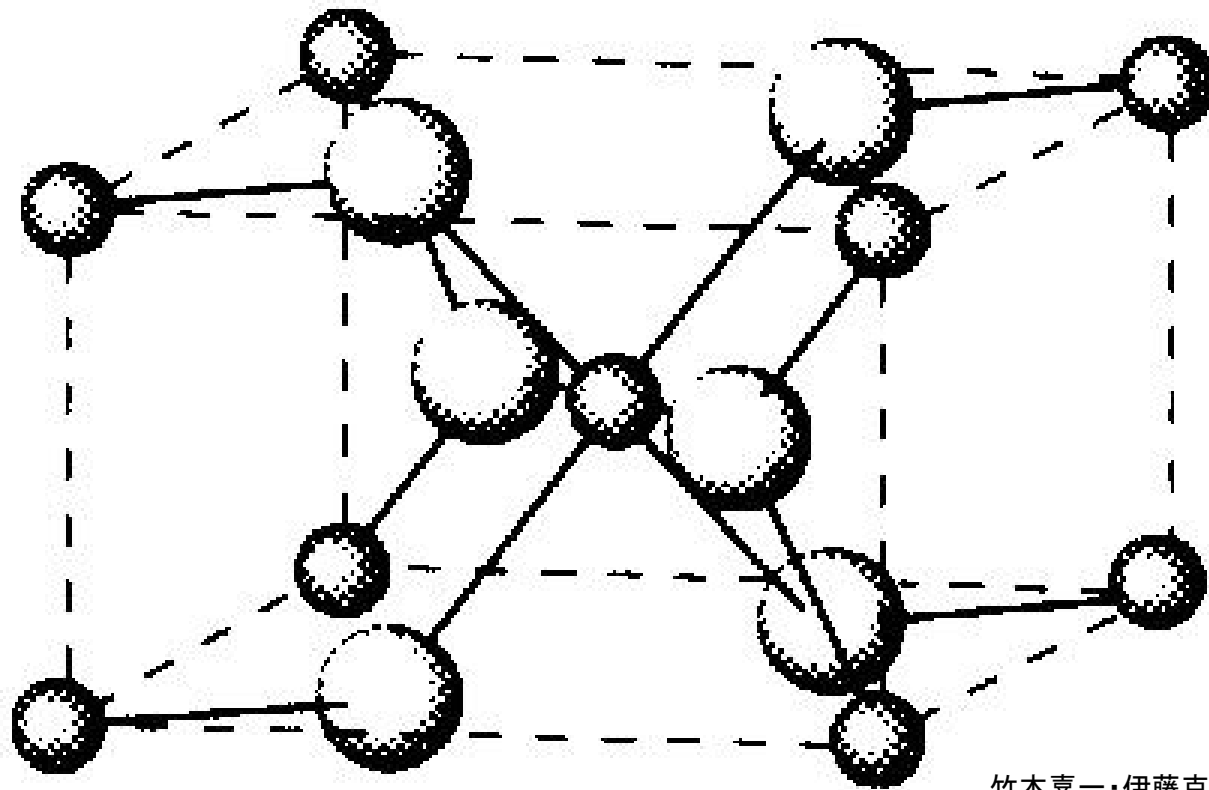
原子の半数を置換

A B

配位数 8 : 8

大城芳樹, 平嶋恒亮著『図表で学ぶ  
化学』1999, 化学同人, p. 35.

# ルチル型



竹本喜一・伊藤克子共著『化学教科書シリーズ 一般化学』1996, 丸善, p.69.



# イオン結晶の例

表 立方型最密充填から導かれるいろいろな構造

用いた空孔	充填割合	名称	例
八面体型	1	岩塩	Li, Na, K, Rbの各ハロゲン化物; NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> Br, NH <sub>4</sub> I, AgF, AgCl, AgBr; Mg, Ca, Sr, Baの各酸化物および硫化物
四面体型	1/2	閃亜鉛鉱	ZnS, CuCl, CuBr, CuI, AgI, BeS
四面体型	1	ホタル石	CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , PbF <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub>
	1	逆ホタル石	Li, Na, K, Rbの各酸化物および硫化物

# イオン結晶の破壊

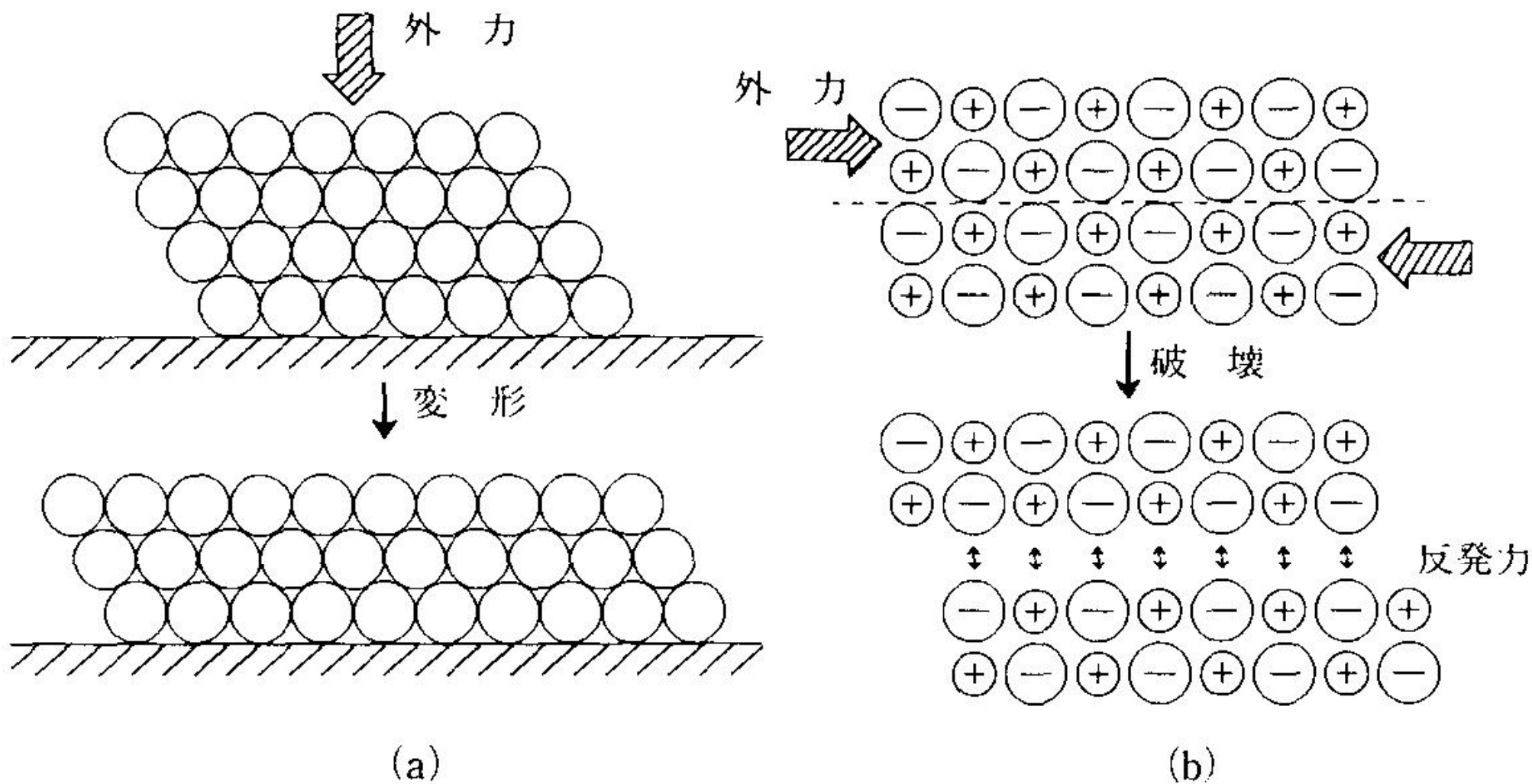


図 3.14 外力による金属結晶の変形(a)とイオン結晶の破壊(b)

# イオン結晶 機械的強度

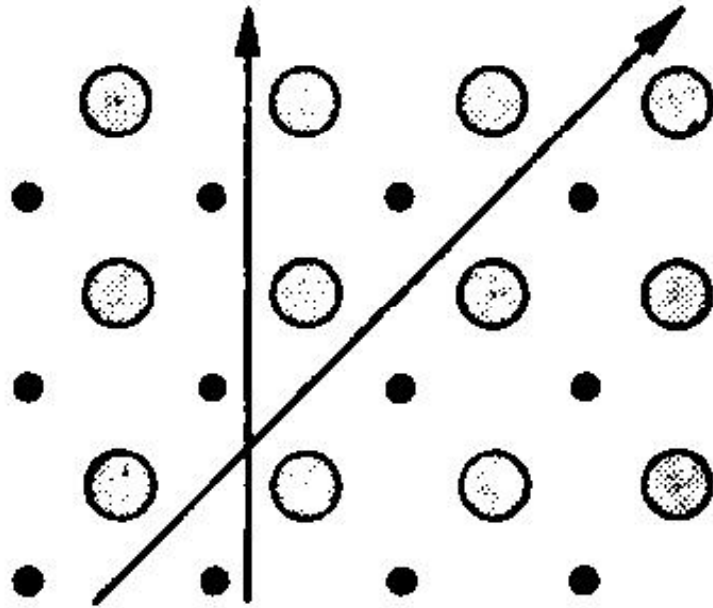


図 3.1 球状原子の二次元格子. ずりの力にたいする抵抗は方向により違う.

