固体とは

- 形をもつ、維持できる。
- 構成する原子、分子の配置が一定。

一般に化学では、原子配列の違いから、固体を
____ (crystal) と____ (amorphous) に分類する。

氷、塩化ナトリウム、ダイヤモンド

特定の融点 (melting point)

ガラス、ビニル系ポリマー、ゴム

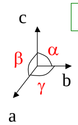
特定の融点がない。温度上昇とともに軟化する (ガラス転移点 glass transition temperature) し、液状となる。

結晶 (crystal, crystalline phase)

最小構造単位：単位胞 (unit cell) または単位格子で表すことが可能なもの。

1種類の単位格子の繰り返し：単結晶 (single crystal)
単結晶が凝集している：多結晶 (polycrystal)
結晶の極微小な粒子状：粉末 (powder)

イオン結晶	金属結晶	共有結晶	分子結晶
(ionic crystals)	(metallic crystals)	(covalent crystals)	(molecular crystals)



単位格子 (unit cell)、結晶格子と格子定数

7種類の結晶系 — 14種類のブラベ格子

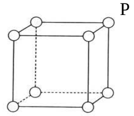
- 三斜晶系 (triclinic system) — a≠b≠c, α≠β≠γ≠90°
- 単斜晶系 (monoclinic system) — a≠b≠c, α=β=90°, γ≠90°
- 直方晶系 (orthorhombic system) (斜方晶系) — a≠b≠c, α=β=γ=90°
- 正方晶系 (tetragonal system) — a=b≠c, α=β=γ=90°
- 立方晶系 (cubic system) — a=b=c, α=β=γ=90°
- 三方晶系 (trigonal system) — a=b≠c, α=β=90°, γ=120°
- 菱面体晶系 (rhombohedral system) (三方晶系) (R) — a=b=c, α=β=γ≠90°
- 六方晶系 (hexagonal system) — a=b≠c, α=β=90°, γ=120°

P: 頂点のみに格子点、A(bc面), B(ac面), C(ab面) : 1対の底面中心に格子点、I: 平行6面体の中心 (体心) に格子点、F: 各面の中心全て (面心) に格子点

単位格子 (unit cell)

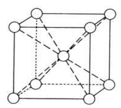
代表的な簡単な3つの単位格子　　a=b=c, α=β=γ=90°

1：__________ (simple cubic lattice)



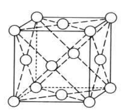
3辺の長さが等しく
3方向の角度は90°
各頂点に構成要素

2：__________ (body-centered cubic lattice)



単純立方格子の 中心にも構成要素がある

3：__________ (face-centered cubic lattice)

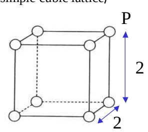


単純立方格子の6面の中央にも構成要素がある

単位格子中に占める球の割合 [充填率]

半径1の球を考える。

1：単純立方格子 (simple cubic lattice)

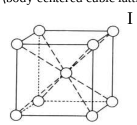


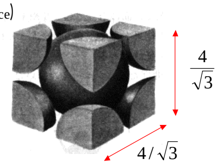
6配位

単位格子に1個分の球が入る。
充填率 ξ は、

ξ =　　　　=　　%

2：体心立方格子 (body-centered cubic lattice)





8配位

単位格子に2個の球が入るので、
充填率 ξ は、

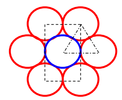
ξ =　　　　=　　%

最密充填 (closest packing)

充填方法は2種類存在

半径一定 (ここでは1とする) の剛体球をすき間なくつめこんだ状態

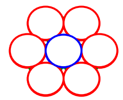
2次元の配列方法



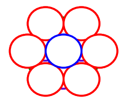
充填率
90.69%
$(\pi/2)/\sqrt{3}$

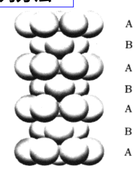
3次元の配列方法

1)

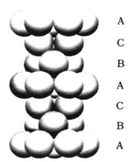


2)



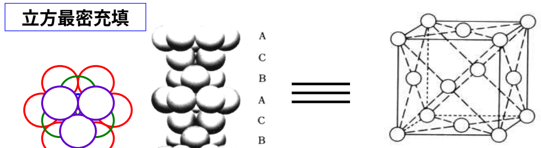


六方最密充填



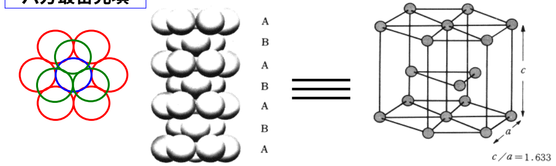
立方最密充填

立方最密充填

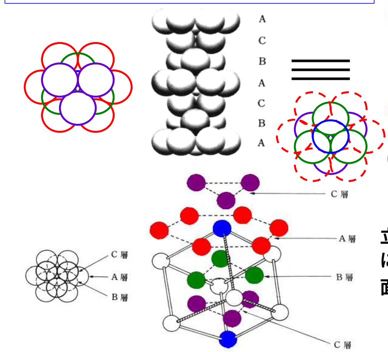


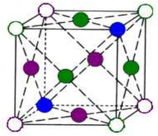
面心立方格子
(face-centered cubic lattice)

六方最密充填



立方最密充填 (cubic closest packing, ccp)

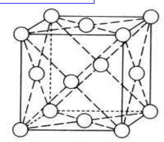




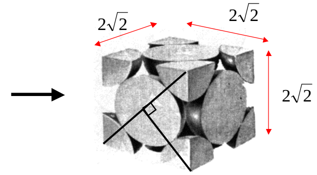
面心立方格子
(face-centered cubic lattice)

立方最密充填を斜めに切り取ると、
面心立方格子になる。

立方最密充填



面心立方格子
(face-centered cubic lattice)

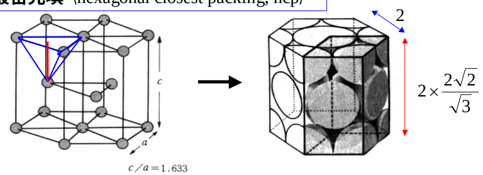


単位格子の体積は、 $(2\sqrt{2})^3=$

単位格子の中に球は4つあるので、
充填率 ξ は、

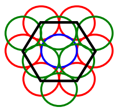
ξ = = %

六方最密充填 (hexagonal closest packing, hcp)



底面の面積は、 $6\times\sqrt{3}$。

高さは正3角錐の高さ×2 に等しい。 $2\times\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$



単位格子の体積は $24\sqrt{2}$。

単位格子中に入る球は、6個だから、充填率 ξ は

ξ = = %

結晶の種類

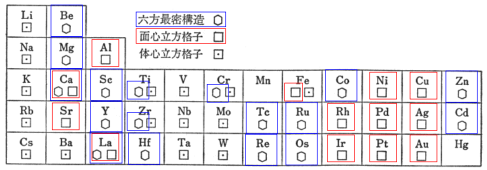
- 金属結晶 (metallic crystals)
- イオン結晶 (ionic crystals)
  - 塩化ナトリウム (NaCl)　硫化亜鉛 (ZnS)
  - 塩化セシウム (CsCl)　フッ化カルシウム (CaF_2)
- 共有結晶 (covalent crystals)
  - ダイヤモンド (C)　グラファイト (C)
  - ケイ素 (Si)　窒化ホウ素 (BN)
- 分子結晶 (molecular crystals)
  - 水素結合などの極性基どうしの相互作用により構造をつくるもの。**氷**や**錯体**の結晶が典型的。

水素結合性結晶を含めた。

金属結晶 (metallic crystals)

結合力: 金属結合 (価電子 - 自由電子 - が結合に関与)

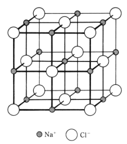
特　徴: 結合に方向性がない。最密構造となる。
電気伝導性や熱伝導性が大きい。
金属光沢があり、展性、延性に富む。



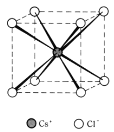
イオン結晶 (ionic crystals)

結合力：イオン結合 (静電的引力＝クーロン力)

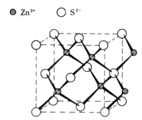
特　徴：結合に方向性がない。比較的高い融点。
融解または、水溶液になると電気伝導性をもつ。



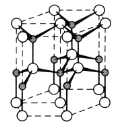
岩塩 (塩化ナトリウム) 型構造
(NaもClも面心立方格子)
配位数6、半径比 $r_+/r_- = 0.52$



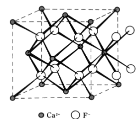
塩化セシウム型構造
(体心立方格子)
配位数8、半径比 $r_+/r_- = 0.93$



せん亜鉛鉱 (zinc-blende) 型
(立方晶系)
配位数4、半径比 $r_+/r_- = 0.40$



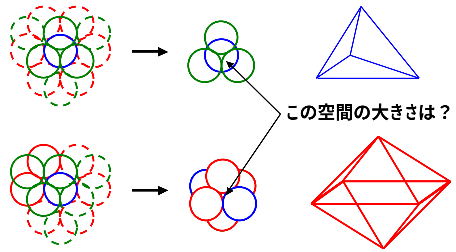
繊維亜鉛鉱 (ウルツ、wurtzite) 型
(六方晶系)
配位数4、半径比 $r_+/r_- = 0.40$



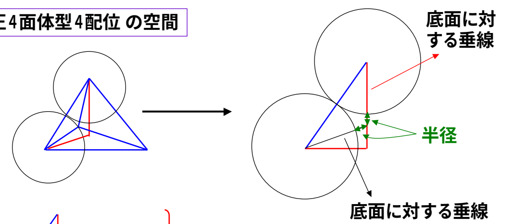
フッ化カルシウム (ほたる石、fluorite) 型
(Ca: 面心立方格子)
Caの配位数8、Fの配位数4
半径比 $r_+/r_- = 0.73$

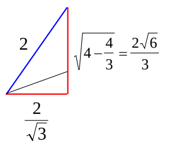
正4面体型4配位 と 正8面体型6配位

球を最密充填すると、4つの球に囲まれた空間と、
6つの球に囲まれた空間の2種類が生まれる。



正4面体型4配位 の空間





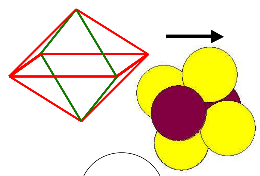
$$\sqrt{4-\frac{4}{3}}=\frac{2\sqrt{6}}{3}\quad \left.\right\} 3 : 1$$

よって、求める半径 r は

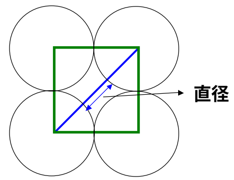
$$r=\frac{3}{4}\times\frac{2\sqrt{6}}{3}-1=\frac{\sqrt{6}}{2}-1=\frac{\sqrt{6}-2}{2}=0.2247$$

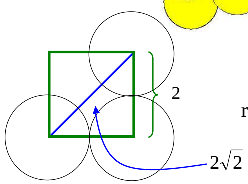
4配位の最小半径比：陽イオン／陰イオン＝ 0.2247

正8面体型6配位 の空間



真上から見ると、



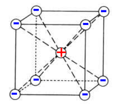


したがって求める半径 r は

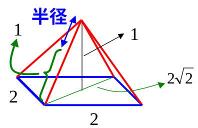
$$r=(2\sqrt{2}-2)/2=\sqrt{2}-1=0.4141$$

6配位の最小半径比：
陽イオン／陰イオン＝ 0.4141

立方体型8配位 の空間



体心立方と同様な配位の構造をとるが、体心が陽イオンとなり、頂点が陰イオンとなる。ただし、体心立方とは異なり、陰イオン (頂点) 同士が接している状態の体心の空間が最小半径比となる。



3平方の定理より赤線の長さは $\sqrt{3}$
したがって、半径 r は

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

陽イオンと陰イオン半径の比 r_+/r_- から、配位数が推定できる。

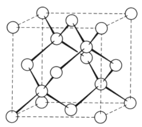
8配位：$r_+/r_- = 0.732$以上

6配位：$0.732 > r_+/r_- > 0.414$，4配位：$0.414 > r_+/r_- > 0.225$

共有結晶 (covalent crystals)

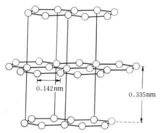
結合力：共有結合 (ダイヤモンドが典型)

特　徴：結合が方向性をもつ。硬く、高い融点。
結晶全体が1つの巨大分子とも考えられる。



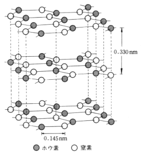
ダイヤモンド

せん亜鉛鉱型の原子を全て炭素にしたものと等しい



グラファイト

2次元六角形構造。層状を形成し、層間は弱いVan der Waals力で結合している。



窒化ホウ素は
グラファイトと同様
の構造をもつ。

分子結晶 (molecular crystals)

結合力：Van der Waals力 や 水素結合 (力は前者<後者)

特　徴：結合は方向性がないが、水素結合の場合には、
方向性をもつ。一般に軟らかく、低い融点。

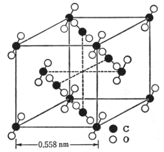


図 12.17 CO_2 固体の結晶構造

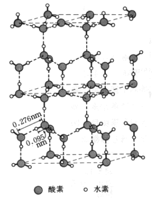
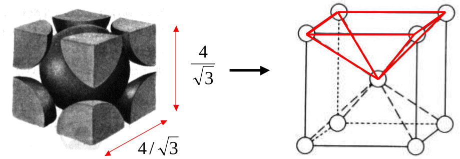
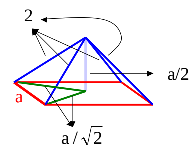


図 5-14 氷の結晶構造

補遺：体心立方格子の体積計算





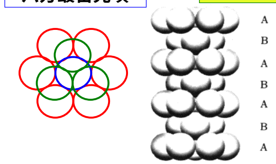
立方体の1辺を a とおけば、左図のような関係になっていることが導かれる。
3平方の定理より直ちに

$$a = 4/\sqrt{3}$$

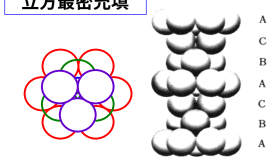
これより、立方体の体積が求められる。

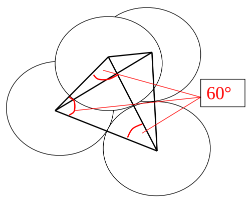
補遺：もう一つの充填率の求め方1

六方最密充填



立方最密充填

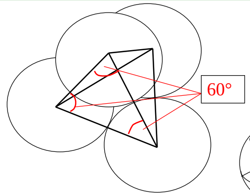




正3角すいの体積

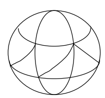
$$V_1 = \frac{1}{3} \times \sqrt{3} \times \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \frac{2\sqrt{2}}{3}$$

補遺：もう一つの充填率の求め方2



球の占める体積

球を3辺が60°で構成された正3角すいの頂点で中心 まで切り取った体積×4



24分画されるので、
球の体積×1/24が
正三角すいの頂点で
中心まで切り取った体積

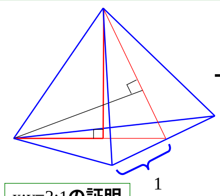
球の占める体積は、、

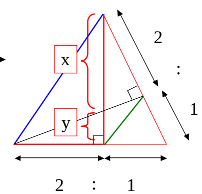
$$V_2 = \frac{1}{24} \times 4 \times \frac{4}{3}\pi = \frac{2}{9}\pi$$

したがって、最密充填の空間充填率 ξ は、

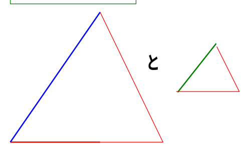
$$\xi = V_2/V_1 = \frac{2}{9}\pi \Big/ \frac{2\sqrt{2}}{3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74.048\% = 74\%$$

補遺：正4面体4配位 (正三角形×4面)





x:y=3:1の証明



は相似の関係にあるので、緑線の長さは 2/3。x：yは青線：緑線の長さだから、 x : y= 2/3 : 2 となり 3y＝x が求められる。