第 1 講

単位格子：lattice

1 単位格子：lattice

⓪ 結晶（crystal）とは？

原子配列に空間的に繰り返しパターンを持つような固体を，**結晶**（crystal）という。

① 単位格子(lattice)

(0) what

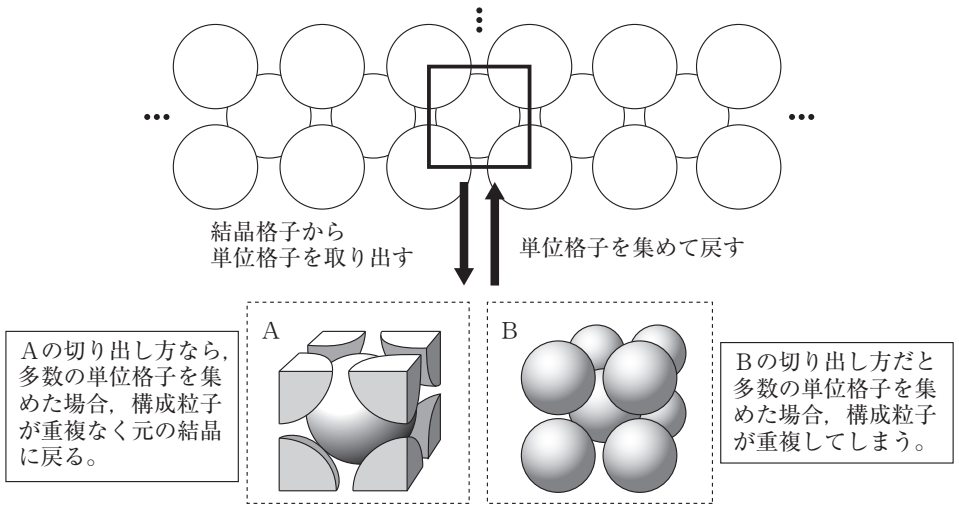
結晶中の原子の空間的配置構造を**結晶格子**（lattice structure）という。さらに結晶内に現れる原子配列の最小繰り返し単位を**単位格子**（lattice）という。

(1) 結晶格子 ⇄ 単位格子の注意点

単位格子（lattice）は

1．仮想的に考えるものである
2．単位格子を多数集めると，重複なく元の結晶に戻る

の 2 点から，単位格子の辺，面，頂点に配置する構成粒子は下図のAのように，$\frac{1}{n}$ 個分に分割する。



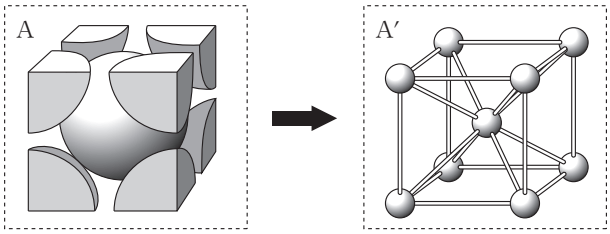
図Bのように単位格子を取り出すと，その多数を集めて結晶に戻すとき，構成粒子が重複されてしまうので，密度の算出の際に不利となる。

⑵ 単位格子の表記上の注意点

単位格子は，構成粒子の中心の位置だけを正しく書くことが多い。

例えば，先に記したAの単位格子は，次図のA′のように記される。

⇨ 構成粒子どうしの接続関係や単位格子中の構成粒子の個数関係は正しく書かれないため，頭の中で補正する必要があることに留意しなければならない。

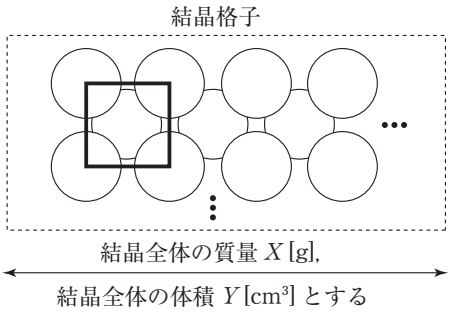


② 単位格子（lattice）の目的

本来は，結晶の密度から原子半径を算出することが目的であった。

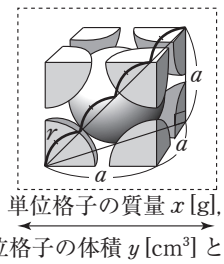
【結晶の密度（density）から原子半径を算出する方法】

下記の点線で囲った結晶全体の密度を $d\left[\dfrac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}\right]$ とする。



⇨ 密度 $d\left[\dfrac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}\right]$ は，結晶全体の質量（X [g] とする）と，結晶全体の体積（Y [cm³] とする）の商（式❶）で求まる。

$$d=\frac{X}{Y}\left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}\right] \quad \cdots\cdots❶$$



⇨　ところで，上記の実線でつけた枠内のように単位格子を取り出すと，何度も強調しているように重複することなく元の結晶に戻る。

⇨　そこで，この単位格子 n 個を集めて結晶全体になるとし，単位格子の質量を x [g]，単位格子の体積を y [cm^3] とすると下式を得る。

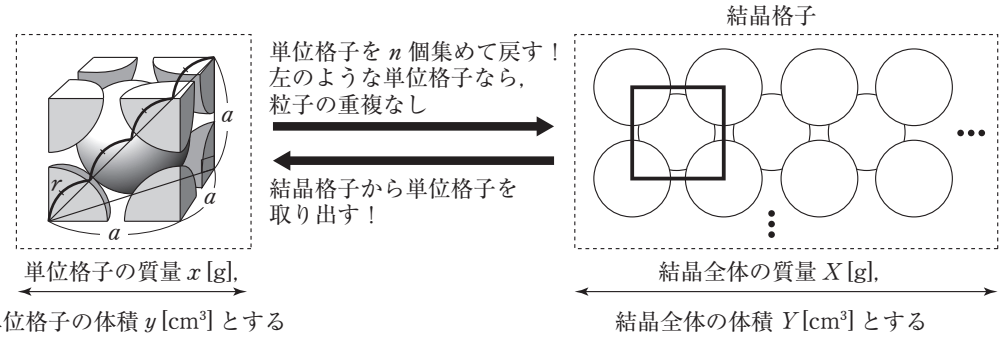
$$X=nx \quad \cdots\cdots❷$$

$$Y=ny \quad \cdots\cdots❸$$

⇨　式❶に式❷，❸を代入すると，n が“消去”される。

$$d=\frac{X}{Y}=\frac{nx}{ny}=\frac{x}{y}\left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}\right] \quad \cdots\cdots❹$$

⇨　つまり，結晶全体で考えた密度の値 $\left(\frac{X}{Y}\left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}\right]\right)$ と，単位格子で考えた密度の値 $\left(\frac{x}{y}\left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}\right]\right)$ とが等しくなる。



⇨　式❹を変形すると，単位格子の体積を y [cm^3] を求める下式を得る。なお，単位格子が立方体であるなら，y はその一辺（a [cm]）でも表される。

$$y=a^3=\frac{xY}{X}\ [\mathrm{cm}^3] \quad \cdots\cdots❺$$

⇨　結晶全体の質量 X [g] と体積 Y [cm^3] は実測すれば求まる。さらに，単位格子中に存在する原子の個数を k 個とすると，単位格子の質量 x [g] はモル質量 M [g/mol] とアボガドロ定数 N_A [/mol] から次のように求まる。

$$x=\frac{M}{N_\mathrm{A}}\times k \quad \cdots\cdots❻$$

⇨　式❺，❻より，単位格子が立方体である場合，一辺の長さ a [cm] が下式のように算出できる！

$$a=\sqrt[3]{\frac{kM}{N_\mathrm{A}}\times\frac{Y}{X}} \quad \cdots\cdots❼$$

…原子が球形であり，その原子どうしが接しているとし，単位格子の一辺の長さが求まれば，その長さから原子の半径も求められる。

③ 単位格子の密度計算の how to

⑴ 基本編

先の式❼から単位格子の一辺の長さを求め，さらに原子半径を求めるためには，どうしても立方根を解かなければならない。受験生にそこまで要求するのは酷な話であろう。

⇨ 受験では，先の式❹のうち，密度 $d=\dfrac{x}{y}\left[\dfrac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}\right]$ を用いた計算までが出題されることが多い！

point! 密度の単位を書いて，その単位を参考に式を立てましょう！

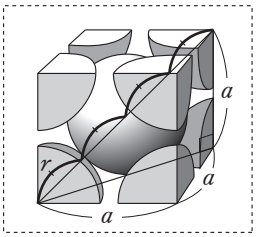
…このとき，分母も分子も結晶全体のデータではなく“単位格子”のデータを使うことを失念する人が多い。“(単位格子（以降，（単）と省略))”を単位の分母と分子につけておくとミスが少ない！

⇨ 下記の式❽が，点線の枠内が単位格子（単位格子内の粒子数 k 個）の場合の密度算出の how to！

分子には単位格子の質量を書く！　g(粒子)/個 g(単)

$$d(\text{密度}) = \frac{\text{g(単)}}{\text{cm}^3\text{(単)}} = \boxed{\frac{\dfrac{M}{N_\mathrm{A}}\times k}{a^3}} \quad \cdots❽$$

分母には単位格子の体積を書く！　cm^3(単)



⑵ 応用編

1．単位あたり量への拡大適用！

単位を参考に式を立てるというのは“密度”に限った話ではない！

⇨ 単位が $\dfrac{\bigcirc}{\bullet}$ で表されるもの（単位あたり量）なら，前述の黒枠内の計算が可能！

求めることを要求された量を“単位に直してしまえば” speedy に計算できる！

⇒ 基本例題 1 － 1 (p.16)

⑶ M（モル質量），N_A（アボガドロ数），etc の算出

先の式❽で密度を求めるには，N_A（アボガドロ定数），M（モル質量），k（単位格子内の粒子数）が必要なのだが，それを逆算させる問題が多い！

⇨ 例えば，N_A（アボガドロ数）を求めよという問題が出てきたとしても，まともに求めない！

…式❽のように単位を参考にして密度を求めて，そこから逆算する方がはるかに早い！

⇒ 基本例題 1 － 2 (p.18)

④ nm（ナノメートル）

原子の大きさは $\overset{ナノ}{\mathrm{n}}$（$=10^{-9}$：nine から連想せよ！）という補助単位で表される。nm と cm の関係に注意！

⇨ $1\,\mathrm{nm}=10^{-9}\,\mathrm{m}=10^{-7}\,\mathrm{cm}$

（$\because\ 1\,\mathrm{m}=10^{2}\,\mathrm{cm}$）

2 代表的な単位格子に関する計算例

① 金属結晶

(0) 金属結晶の単位格子の種類

金属結晶はスズなどを除いて，おおよそ**体心立方格子**（bcc），**面心立方格子**（fcc），**六方最密充填構造**（hcp）の 3 種のいずれかをとる。

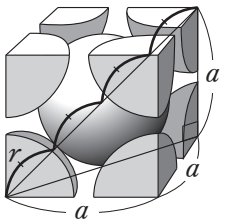
…体心立方格子，面心立方格子について，例，諸データを承知しておこう！

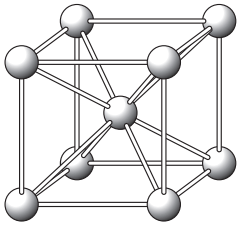
(1) 体心立方格子（bcc：body-centered cubic lattice）

【体心立方格子（bcc）の例】

Na・K etc のアルカリ金属の単体，**Cr**，常温の **Fe** etc

（**Fe** は 912 ～ 1392 ℃ の間では面心立方格子をとる。その温度の範囲外では，固体で金属結晶を構成している場合，体心立方格子（bcc）である）





【体心立方格子（bcc）の諸データ①】

格子中の原子数：頂点 $\frac{1}{8}\times 8$＋中心 1＝2 個

半径と単位格子の一辺の長さの関係：$\sqrt{3}a=4r$

配位数：上右図より 8 配位。12 配位ではないので，最密構造ではない！

【体心立方格子（bcc）の諸データ②】

※充填率：$\dfrac{\mathrm{cm^3(球\cdot 単)}}{\mathrm{cm^3(単)}}=\dfrac{\frac{4}{3}\pi r^3\times 2}{a^3}$

$=\dfrac{8}{3}\pi\left(\dfrac{r}{a}\right)^3=\dfrac{\sqrt{3}}{8}\pi\fallingdotseq 0.68$

$\left(\dfrac{r}{a}\right)^3=\left(\dfrac{\sqrt{3}}{4}\right)^3$ を代入

※充填率：結晶全体の体積に占める原子の体積の割合を充填率という。

⇨ 金属結晶は，“密”な構造をとるため，充填率は高くなる。

…体心立方格子でも，面心立方格子でも，六方最密充填構造でも（原子を球とみなした）充填率の値は定数になる。

【体心立方格子（bcc）の諸データ③】

$$\text{密度}=\frac{\text{g(単)}}{\text{cm}^3\text{(単)}}=\frac{\dfrac{M}{N_A}\times 2}{a^3}=\frac{2M}{N_A a^3}=\frac{3\sqrt{3}M}{32N_A r^3}$$

$\left(\frac{1}{a}\right)^3=\left(\frac{\sqrt{3}}{4r}\right)^3$ を代入

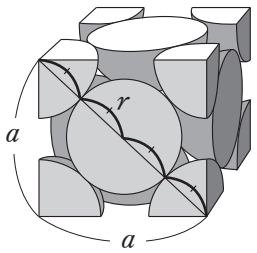
⑵ 面心立方格子（fcc：face-centered cubic lattice）

【面心立方格子（fcc）の例】

コインの材質として使われている金属が面心立方格子をとることが多い。

⇨ **Al・Cu・※Ni・Ag・Au・Pt・Ca**

※100円玉や500円球は **Cu** を主体として **Ni** を 10 ～ 30％を混ぜた合金である白銅（cupronickel）からなる。



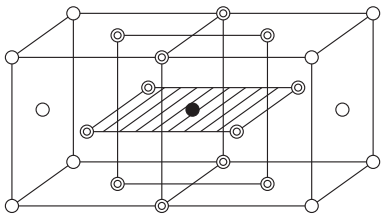
【面心立方格子（fcc）の諸データ①】

格子中の原子数：頂点 $\frac{1}{8}\times 8$＋面 $\frac{1}{2}\times 6=4$ 個

半径と格子定数の関係：$\sqrt{2}a=4r$

【面心立方格子（fcc）の諸データ②】

配位数：fcc を 2 つつないだ下図の●の原子に注目するとわかるように 12 配位。なお，面心立方格子をとる金属結晶は 12 配位で最密構造である。



【面心立方格子（fcc）の諸データ③】

充填率：$\dfrac{\text{cm}^3\text{(球・単)}}{\text{cm}^3\text{(単)}}=\dfrac{\frac{4}{3}\pi r^3\times 4}{a^3}$

$$=\frac{16}{3}\pi\left(\frac{r}{a}\right)^3=\frac{\sqrt{2}}{6}\pi\fallingdotseq 0.74$$

$\left(\frac{r}{a}\right)^3=\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3$ を代入

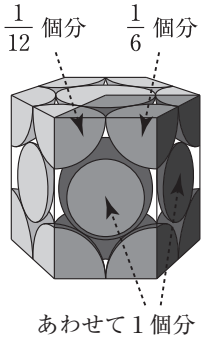
【面心立方格子（fcc）の諸データ④】

$$\text{密度}=\frac{\text{g(単)}}{\text{cm}^3\text{(単)}}=\frac{\frac{M}{N_A}\times 4}{a^3}=\frac{4M}{N_A a^3}=\frac{\sqrt{2}M}{8N_A r^3}$$

$\left(\frac{1}{a}\right)^3=\left(\frac{\sqrt{2}}{4r}\right)^3$ を代入

(3) 六方最密充填構造（hcp：hexagonal closest packed structure）

caution! hcp の単位格子は，下図の少し濃い部分。正六角柱の $\frac{1}{3}$ にあたる。



【六方最密充填構造（hcp）の例】

Zn・Mg・Cd・Ti・Co etc

【六方最密充填構造（hcp）の諸データ】

格子中の原子数：頂点 $\left(\frac{1}{12}+\frac{1}{6}\right)\times 4$＋単位格子の真中辺りの和 1＝2 個

配位数：上図のように 12 配位で最密構造である。

充填率：面心立方格子（fcc）と同じ $\frac{\sqrt{2}}{6}\pi\fallingdotseq 0.74$

密度：原子半径 r で表すと面心立方格子（fcc）と同じ値＝$\frac{\sqrt{2}M}{8N_A r^3}$

【最密構造とは？】

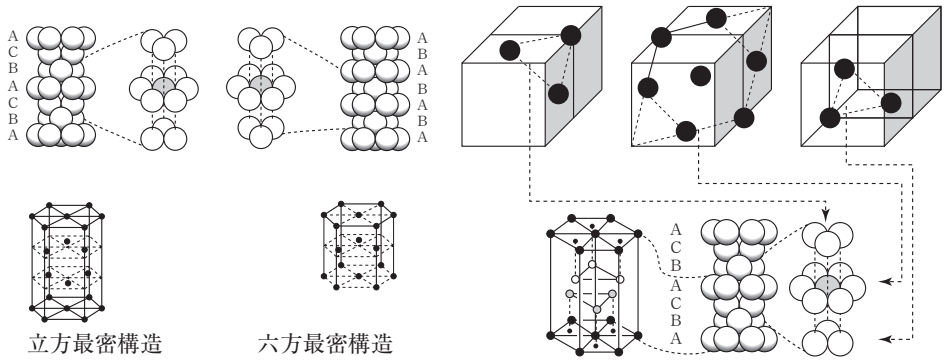
同じ大きさの球と見なした金属原子を最も密になるように積み重ねた構造。

配位数は 12 配位で，下記の六方最密充填構造，立方最密充填構造がある。

AB …と重ねる六方最密充填構造 （hcp：hexagonal closest packed structure）

ABC …と重ねる立方最密充填構造（ccp：cubic closest packed structure）

➡ hcp も ccp も下図のように 12 配位である。



【面心立方格子（fcc）と立方最密充填構造（ccp）の関係】

面心立方格子（fcc）を２つ並べたものを斜め上から見ると，立方最密充填構造（ccp）が見えてくる。

⇨　つまり，面心立方格子からなる金属結晶と立方最密構造からなる金属結晶は同一。

…面心立方格子（fcc）の配位数は立方最密充填構造（ccp）の配位数 12 と同じ。

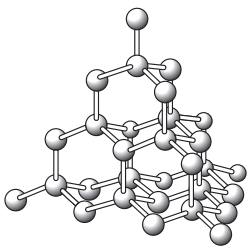
…立方最密充填構造（ccp）の ACB の配列が BAB に変わった六方最密充填構造（hcp）は，配列が違うだけで，配位数・充填率は同じ。

➡　さらに，面心立方格子（fcc）からなる金属結晶と，立方最密充填構造（fcc）からなる金属結晶が同じなので，面心立方格子（fcc）と六方最密充填構造（fcc）の“r（半径）”で表した密度の値と充填率は同じになる。

② ダイヤモンド型の共有結合結晶の格子

(0) 概要

- 共有結合結晶のうち，ケイ素，炭化ケイ素（カーボランダム）は下図のようなダイヤモンド型の結晶格子をとることが知られている。



(1)　ダイヤモンド型の単位格子

ダイヤモンド型の単位格子は，１つの原子が正四面体の中心に，最近接の他の原子はその正四面体の頂点上に存在し，それぞれが共有結合しており，強固な結晶を形成する。

point!　正四面体を一辺の長さ $\frac{1}{2}a$ の補助立方体を用いて考える。…図１の立方体の中の点線で記したのが正四面体。

⇨　ダイヤモンドは隙間の多い構造で，立方体の体心に原子があるものとないものが交互に存在する。そのため，図2の補助立方体の一辺の長さの2倍を単位格子の一辺の長さとする。

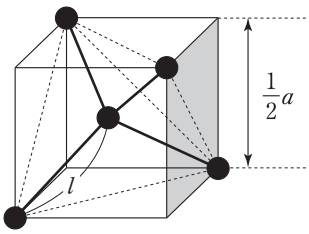


図1

立方格子と見た
ダイヤモンドの構造
➡表面だけみると fcc

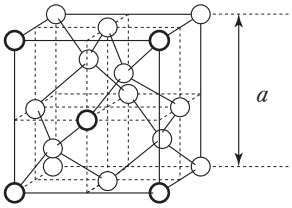


図2

【ダイヤモンド型単位格子の諸データ①】

結合距離（l）と単位格子の一辺の長さの関係：$\frac{1}{4}a\times\sqrt{3}=l$

単位格子中の原子数：表面は面心立方格子で4個，内部に4個，あわせて8個

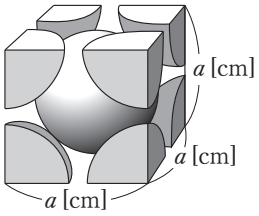
【ダイヤモンド型単位格子の諸データ②】

密度：$\dfrac{\mathrm{g(単)}}{\mathrm{cm^3(単)}}=\dfrac{\frac{M}{N_\mathrm{A}}\times 8}{a^3}=\dfrac{8M}{N_\mathrm{A}a^3}=\dfrac{3\sqrt{3}M}{8N_\mathrm{A}l^3}$

（参考）充填率：体心立方格子（bcc）の半分…覚えておきましょう。

基本例題 1 － 1

次の単位格子（hint：下記の単位格子内に原子は 2 個配置）を持つ結晶 1 mol あたりの体積（cm^3）を求めよ。ただし，アボガドロ定数を N_A [/mol] とする。



【解答】

⇨ ＿＿の部分を単位に直すと $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$。この分母と分子に“単位格子（単）”と付け足せば，完成！

分子には単位格子の体積 cm^3 を書く！ → cm^3（単）

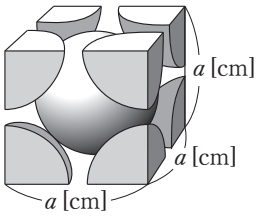
$$\frac{\mathrm{cm}^3(\text{単})}{\mathrm{mol}(\text{単})} = \boxed{\left|\frac{\frac{a^3}{2}}{N_\mathrm{A}}\right|}$$

分母には単位格子のモルを書く！ → mol（単）

上式より，$\frac{a^3 N_\mathrm{A}}{2}$ [$\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}$]

基本例題 1 ー 2

次の単位格子（hint：単位格子内に原子は 2 個配置。モル質量は M とする）から，アボガドロ定数 N_A を求めよ。



【解答】

⇨　まず，単位を参考に密度 $d\left[\dfrac{g}{cm^3}\right]$ を求める式を立てたのち，N_A（アボガドロ定数）に変形する！

分子には単位格子の質量を書く！　　g/個 g(単)

$$d(\text{密度}) = \frac{\text{g(単)}}{\text{cm}^3\text{(単)}} = \boxed{\frac{\dfrac{M}{N_A}\Big| \times 2 \Big|}{a^3 \Big|}}$$

分母には単位格子の体積を書く！　　cm^3(単)

…上式を変形すると，$N_A = \dfrac{2M}{a^3 d}$