

基礎結晶学 2024



担当教員：宮村 弘
引退まであと 0.9 年くらい

専門： **金属工学**屋さんです。水素吸蔵材料とか表面処理等を中心に研究しています (最近是多方面に手を出しすぎて何が専門なのか、よく解りません)。

何のための『結晶学』か？

新規材料の開発／特性の改善 ← **結晶構造**を知る必要がある。

材料の微細構造を調べる機器

X線回折（「**かいせつ**」です。「かいせき(解析)」ではない）

電子顕微鏡(走査型、**透過型**)

操作型プローブ顕微鏡

成績評価と前提学力

- ☆ 結晶を七つの結晶系に分類できる。
(さらに、14のブラベー格子についても理解する)
- ☆ 格子定数の記述ができ、与えられたミラー指数の面について、間隔を計算できる
- ☆ 種々の結晶について、粉末X線回折図に出現するピークの位置が計算できる

成績評価

定期試験80点＋講義で課す宿題orレポート20点＝合計100点。

前提学力

1年での物理化学、数学を理解しているとラクです。後半3～4回(X線回折の部分)では、かなりゴリゴリと積分が出てきますが、「ややこしい」だけであって、「難しい」わけではありません。

講義予定

到達目標

- ☆ 結晶を七つの結晶系に分類できる (14のブラベー格子についても理解する)
- ☆ 格子定数の記述ができ、与えられたミラー指数の面について、間隔を計算できる
- ☆ 種々の結晶について、粉末X線回折図に出現するピークの位置が計算できる

1 結晶とは何か (単位胞／単位格子と基本構造)

2 七つの結晶系、格子定数、代表的な結晶の例

3 対称性とブラベー格子

4 二次元ブラベー格子

5 二次元格子のスタッキングによる三次元ブラベー格子の構築

6 ミラー指数その1：結晶における面と方向の記述方法

7 ミラー指数その2：六方晶におけるミラー指数

8 面間隔の求め方

9 格子欠陥 (原子空孔と転位) ・多結晶体

10 X線の発生法・特性X線について

11 ブラッグの条件と面の間隔

12 粉末X線回折による格子定数の求め方

13 (単結晶による解析)

14 ステレオ投影と極点図

15 まとめ

講義の進め方

教材

1. テキスト(Original)

数回に分けてHomePageあるいはUSPoにuploadします。

2. スライド

事前配布がある場合も含めて、各回の講義がおわったらUSPoにuploadします。

講義形態

スライド+板書

毎回ではありませんが、ときどき復習のための課題を出します。原則としてMicrosoft 365のForm / OneDriveを使いますので、慣れておくように。

基礎結晶学

1 結晶とは何か (単位胞／単位格子と基本構造)

2 対称性とブラベー格子

3 七つの結晶系、格子定数

4 二次元ブラベー格子

5 格子のスタッキング、典型的な結晶の形

6 ミラー指数その1：結晶における方向の記述

7 ミラー指数その2：六方晶におけるミラー指数

8 面間隔の求め方

9 格子欠陥（原子空孔と転位）・多結晶体

10 X線の発生法・特性X線について

11 ブラッグの条件と面の間隔

12 粉末X線回折による格子定数の求め方

13 (単結晶による解析)

14 ステレオ投影と極点図

15 まとめ

← 本日の内容 1

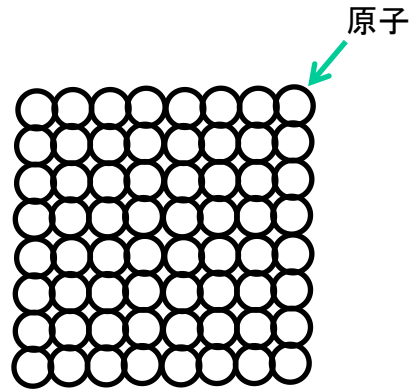
← 本日の内容 2

13～15回は、演習・復習と過去問解説になる可能性あり

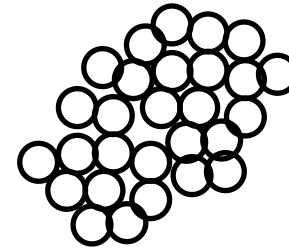
結晶とは

空間において、原子あるいは原子団が**周期的に規則正しく並んだ固体**

結晶でない固体=非晶質。amorphous(アモルファス) → ガラス等



結晶



非晶質

原子は周期的に並んでいる



周期があるなら、
繰り返しの単位が
あるはず。

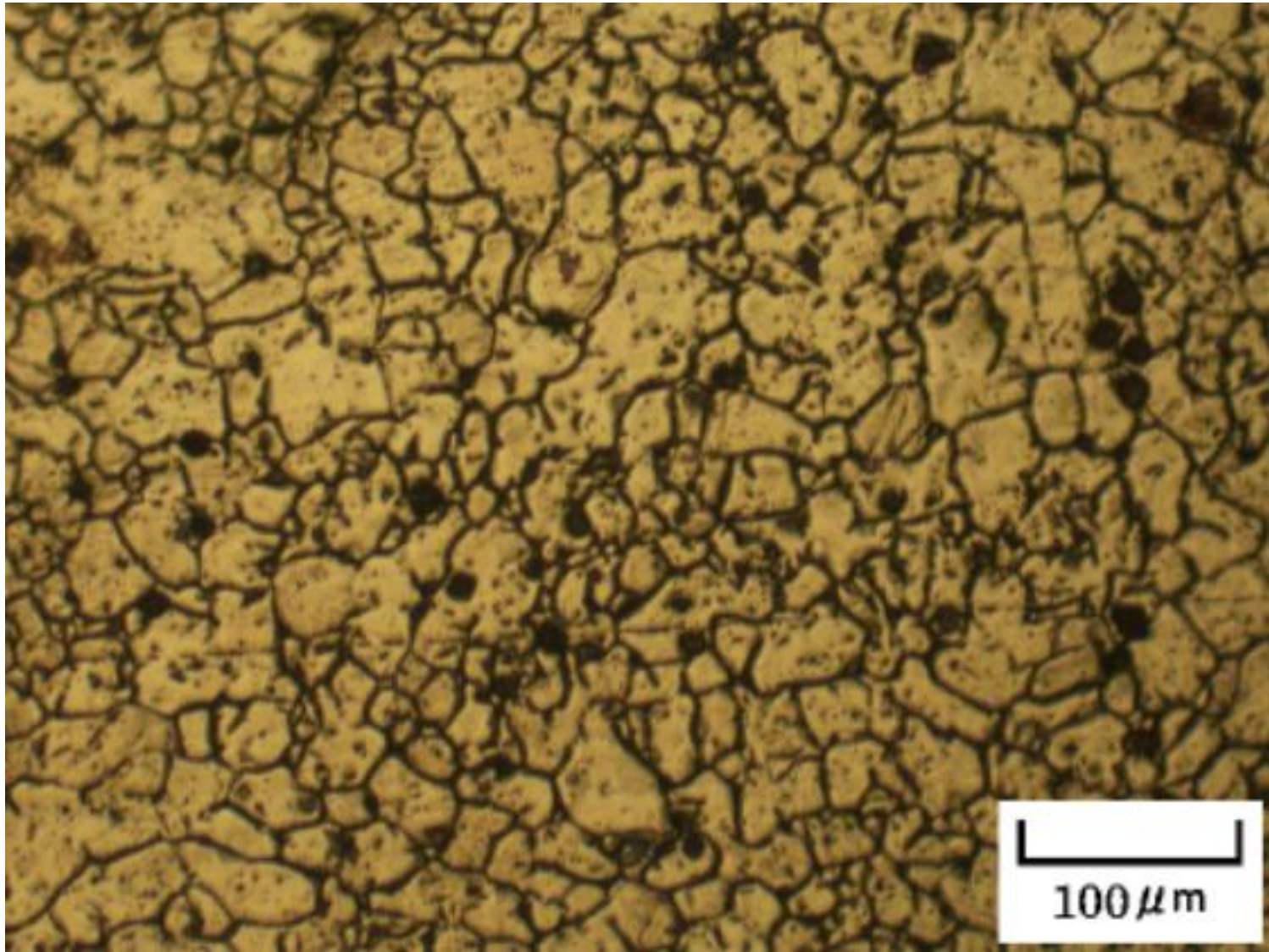


「単位格子」

個々の原子の位置は
どのように記述するのか



「格子座標」(今は解らなくても良いです)

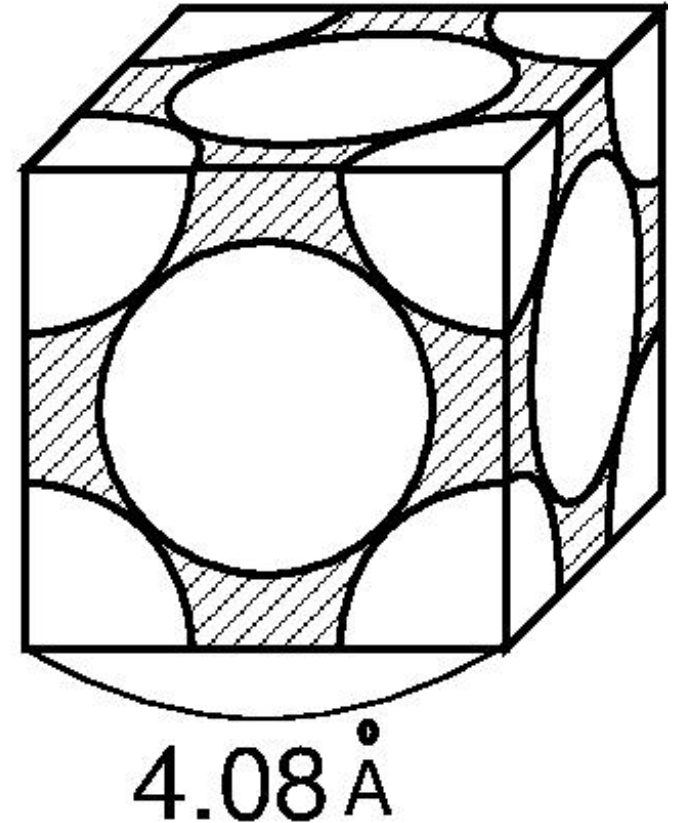
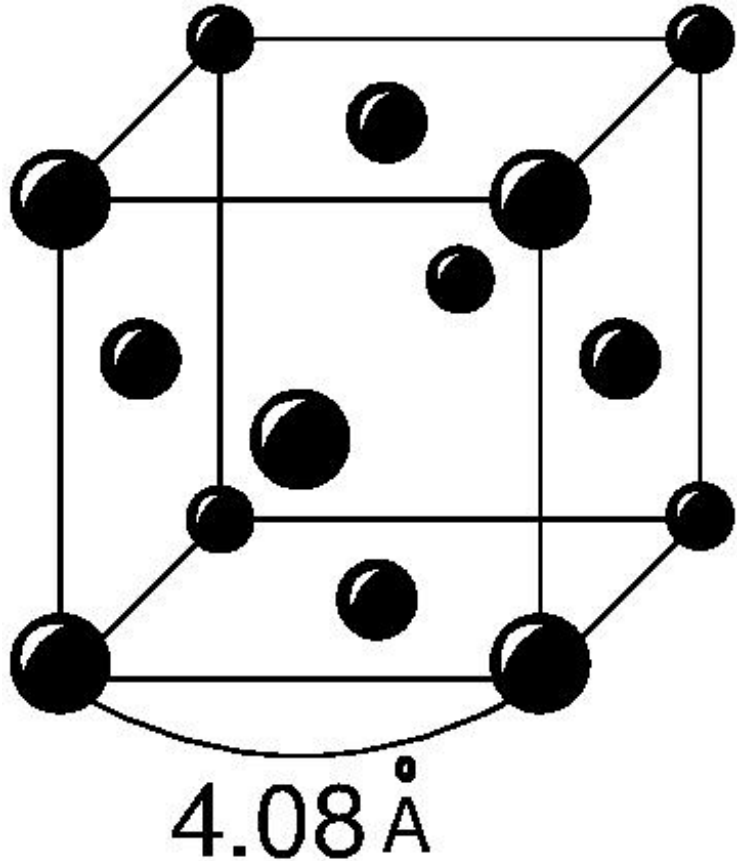


鋼(はがね ; "steel") の微細組織(多結晶体)

高校で習った結晶

金

...の「単位格子」= 面心立方格子



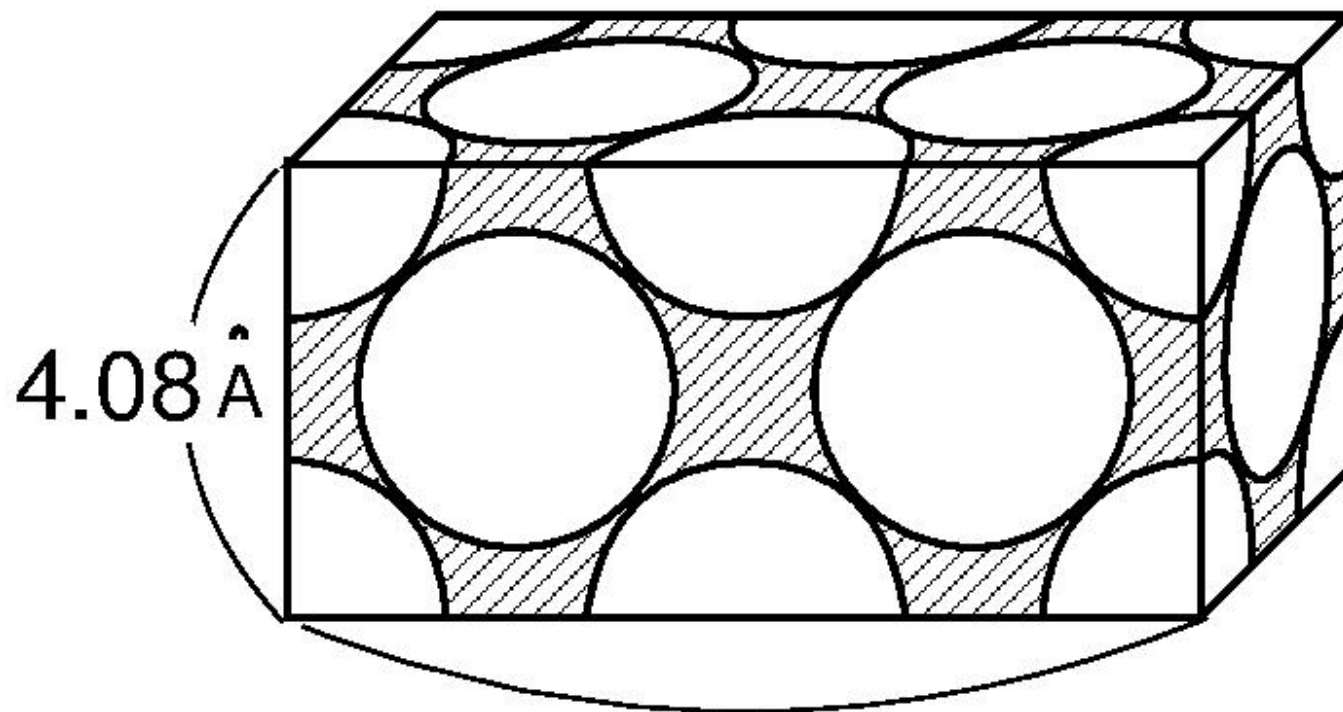
問題1: この単位格子の中に含まれる金原子の数を記せ

問題2: 体心立方格子の中に含まれる原子の数を記せ

単位格子

平行移動することにより、全空間を
漏れも重複もなく埋め尽くせる
空間の構成単位

では、次のように、金の単位格子を2個くっつけたものは
「単位格子」と言えるのか？



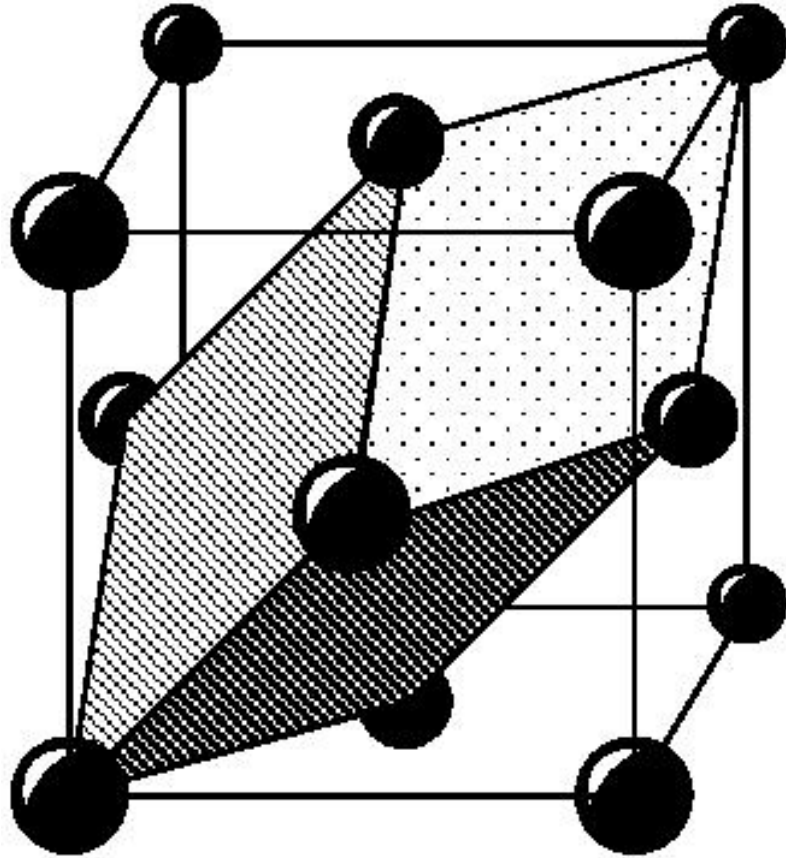
8.16 Å

単位格子である 10

単位格子

面心立方格子は金の結晶を構成する
最小の単位か？

No !



面心立方格子の中に、
菱面体(りょうめんたい)がとれる。
体積は立方格子の $1/4$ である。
これが本当の最小単位。

では何故この菱面体を
単位格子としないのか？

金の結晶が有する
対称性を表示できないため。

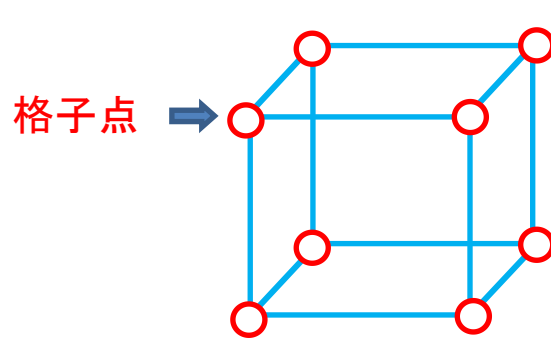
3. 格子点

ある点を原点として選ぶ。

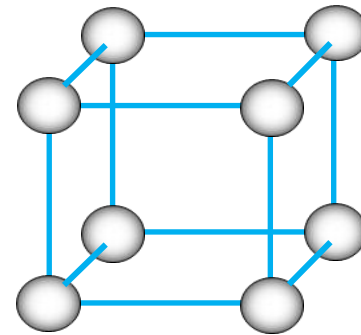
その原点から別の点に移動したとき、周りの原子の並び方が移動前と比べて全く同じに見えて区別できない場合、その点は原点に対して**格子点**であると言う。

格子点の集まりを「空間格子」と言う

空間格子は結晶の3次元的な周期を表すものであり、任意の単位を選ぶことができるが、できるだけ小さい単位周期を3方向に選び、その方向の3軸が張る六面体を最小周期とすることが多い。対称性が良い場合、直方体・菱餅型・立方体等になる。



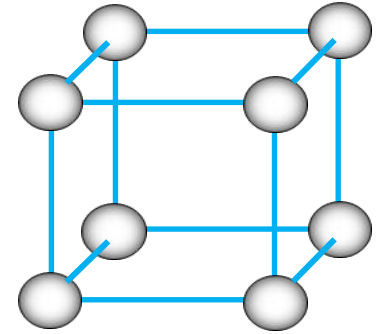
例：立方格子



立方格子の格子点に原子を1個乗せた場合

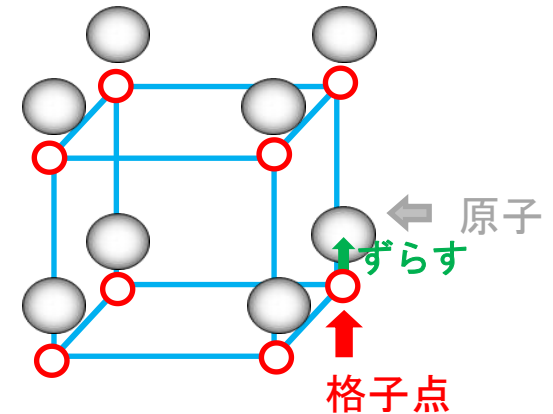
4. 格子点と原子

格子点は「**周期の区切り**」と見てよい。結晶中の原子位置は、格子点に対して原子（原子団）の相対的な位置を指定することによって記述する(詳細は後で説明)。



格子点の上に**原子がかならず居るとは限らない**。
右図のように、格子点の少し上（z軸方向）にずらして原子を1個配置したものも、同じ結晶を記述できる。

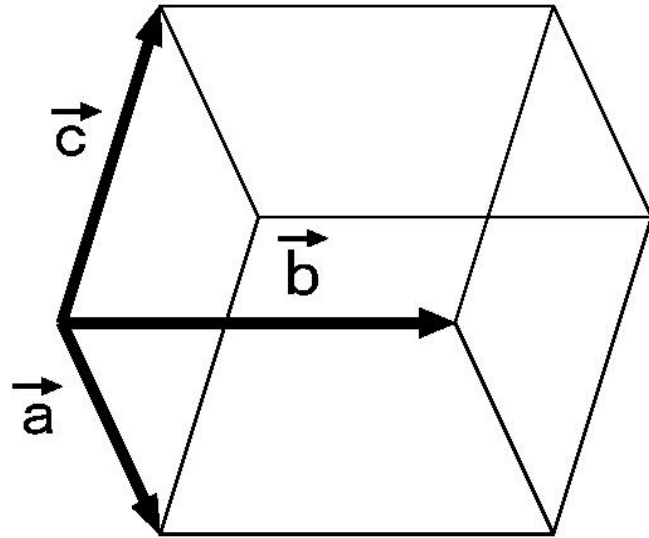
しかし右図のように取る場合は特殊である。
格子点と原子位置はできるだけ一致するように取るのが自然。



単位格子と格子定数

空間格子の単位は**平行六面体**
3個のベクトルで記述できる

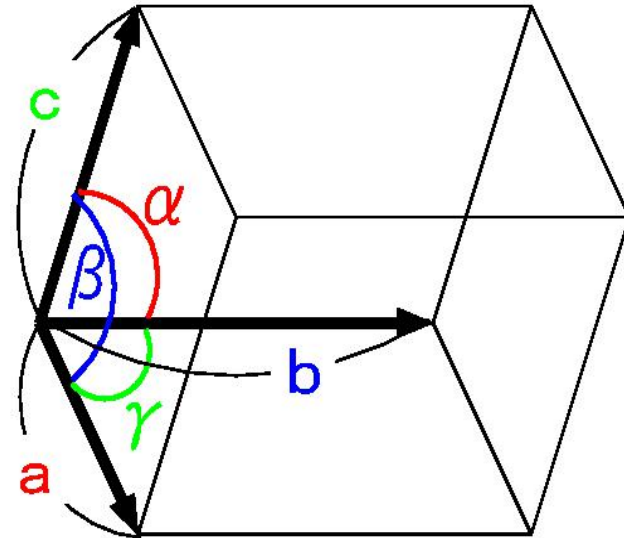
単位格子



いろいろなとり方が許されるが、
できるだけ小さい物を選ぶ

通常は、ベクトルよりも
長さと角度で表す方が便利

6個の**格子定数**
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$



a 軸を含まない2本の軸がなす角 $\rightarrow \alpha$
 b 軸を含まない2本の軸がなす角 $\rightarrow \beta$

単位格子は、形によって七つの結晶系に分類される

三斜晶
Triclinic

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a$$

$$\alpha \neq \beta, \beta \neq \gamma, \gamma \neq \alpha \text{ いずれも } 90^\circ \text{ ではない}$$

単斜晶
Monoclinic

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$$

直方晶 斜方晶
Orthorhombic

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a$$

すべて直角

菱面体晶
Rhombohedral

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \text{ (ただし、 } 60^\circ, 90^\circ, 109.47^\circ \text{ ではない)}$$

正方晶
Tetragonal

$$a = b \neq c$$

すべて直角

六方晶
Hexagonal

$$a = b \neq c$$

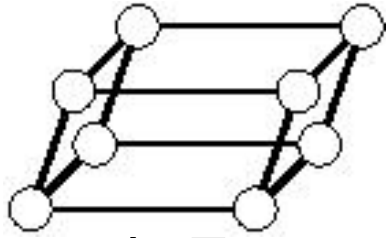
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

立方晶
Cubic

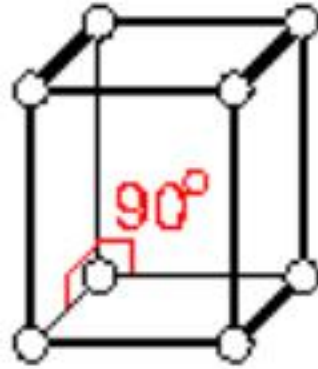
$$a = b = c$$

すべて直角

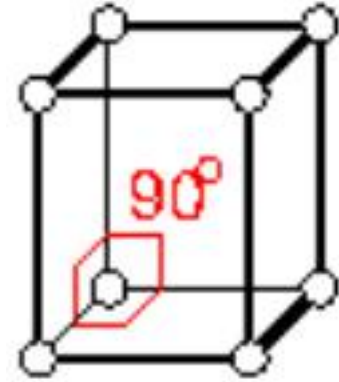
七つの結晶系



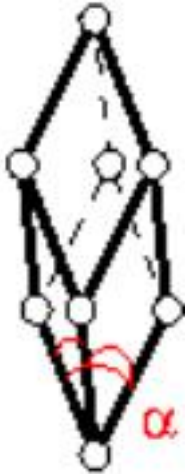
三斜晶
Triclinic



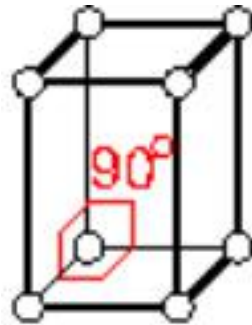
単斜晶
Monoclinic



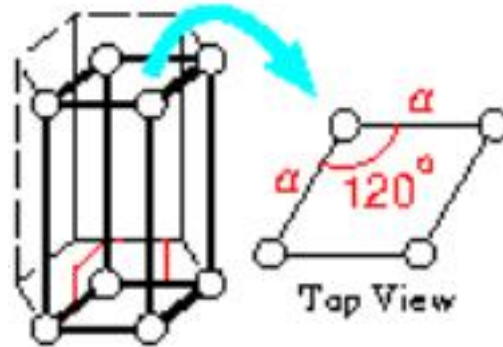
直方晶 斜方晶
Orthorhombic



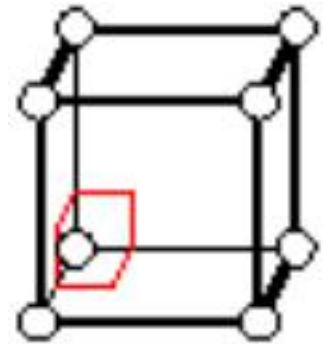
菱面体晶
Rhombohedral



正方晶
Tetragonal



六方晶
Hexagonal



立方晶
Cubic

14個のブラベー格子(詳細は次回以後)

	単純 <i>P</i>	底心／側心 <i>C</i>	体心 <i>I</i>	面心 <i>F</i>
三斜晶	○			
単斜晶	○	○		
直方晶	○	○	○	○
菱面体晶	○			
正方晶	○		○	
六方晶	○			
立方晶	○		○	○

単純格子以外(C,I,F)は、「複合格子」という。

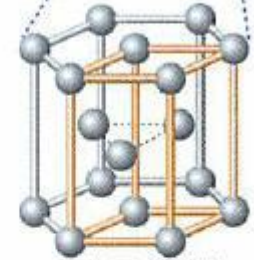
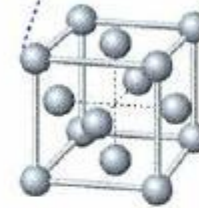
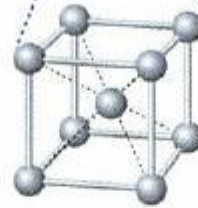
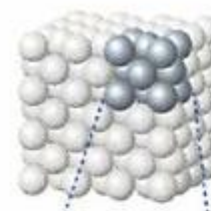
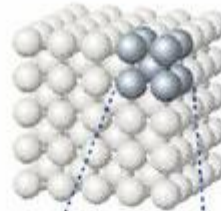
単純格子に含まれる格子点は1個だけ。複合格子は2個以上の格子点を含む。

高校の科学の教科書を開き、「体心立方格子」および「面心立方格子」の記述を読んで復習しましょう。原子から見たまわりの様子がどの原子から見ても同じ、つまり原子の位置が「格子点」の位置にあるから、ということ確認ませう。

ところが、六方系については「六方最密構造」であって、「六方最密格子」ではありません。なんで？

東京書籍
改訂「化学」
p. 66 より

結晶中での
原子の配置

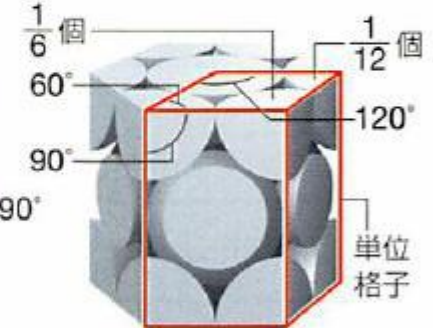
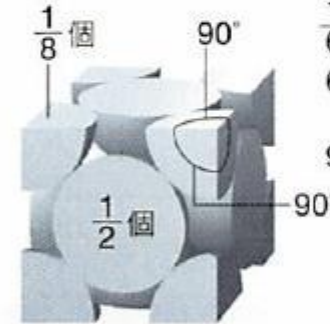
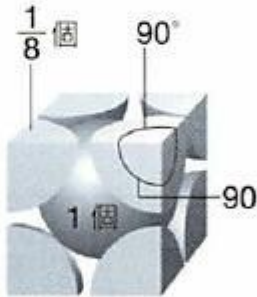


体心立方格子

面心立方格子

六方最密構造

単位格子の
構造



中心付近は合わせて 1 個

単位格子中
に含まれる
原子の数

$$1(\text{中心}) + \frac{1}{8}(\text{頂点}) \times 8 \\ = 1 + 1 = 2 \text{ 個}$$

$$\frac{1}{2}(\text{面}) \times 6 + \frac{1}{8}(\text{頂点}) \times 8 \\ = 3 + 1 = 4 \text{ 個}$$

$$1(\text{中心付近}) + \\ \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{6}\right)(\text{頂点}) \times 4 \\ = 1 + 1 = 2 \text{ 個}$$

金属の例

Na, K, Fe

Al, Cu, Ag, Au

Mg, Zn, Co

配位数

8

12

12

充填率

68%

74%

74%

▲図2 金属結晶の構造

「課題 1」 (4月09日の課題)

六方最密については「六方最密**構造**」であって、「六方最密格子」とは言わない。すなわち、単位格子の中にある2個の原子は格子点ではなく、各々のまわりの原子配置は、それぞれ異なっている。具体的にどのように違っているか説明せよ。

「課題 1」 提出方法

USPo に上記問題および提出 Form を Upload しておきますので、本日夜、チェックしておいてください。

提出文書の形式： **pdf文書** (A4サイズ 1 ページで)

課題自体は、Microsoft Word の文書で出します。解答はWordでもその他の互換ソフトウェアで作成しても◎ですが、提出時は**必ず pdf 文書に変換**して、アップロードしてください。

提出期限 = 4月14日(日曜)23:59