

第1章 はじめに

1.1 高校化学における「結晶」

比較的単純な化学組成を持つ固体のうち、特に無機物の固体においては、それを構成する原子が規則正しく周期的に並んでいる場合が多い。このような構造を「結晶 (crystal)」と呼び、結晶でできた固体を「結晶性 (crystalline) 固体」と呼ぶ。多くの金属材料・合金は結晶性固体である。一方、原子の位置や並び順が不規則な構造を持つ固体も多く存在する。これらは「非晶質 (amorphous) 固体」と呼ばれ、その代表がわれわれがよく目にするガラスである。本書で扱う対象は、前者の結晶性固体である。

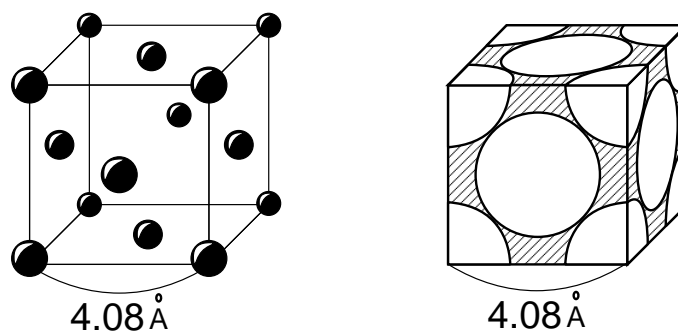
「規則正しく」と言っても、いくつかのパターンがある。高校の化学では、それらのうち代表的な例について学んだ。そこでは「面心立方格子」「体心立方格子」「六方最密構造」などの用語が出てきた。ここで、前の2つが「格子」で終わっているのに、最後の六方最密については「構造」で終わっている。これを不思議に思った学生は居ないだろうか？当然ながら、そのように区別するべき明確な理由があってそのように書かれているのだが、高校化学ではその理由は説明されない(「六方格子」は正しい表現であるが、「六方最密格子」という表現は、本当は正しくない。しかしこれは、慣用的にしばしば用いられており、目にする可能性があるかもしれない)。

ところが、大学を卒業し、材料を扱う仕事に就いた場合、そのような区別を要求される場合に遭遇する可能性がある。この件については、本テキストを読み終えた後ではすっきり整理できるようになっていると思う (... と著者は期待してゐます)。しかしこの最初の章でそれら全てを説明することは無理なので(それを説明するのが本テキスト全体ですから)、最初の章では、敢えて厳密な区別は行わずに話を進めることにする。

1.2 高校化学で学習した「単位格子」

高校化学では、金・銀・銅やニッケルは「面心立方格子」であり、鉄は「体心立方格子」であると書かれている。また、化合物の代表的な結晶構造の例として、塩化ナトリウムや塩化セシウムも学んだ。いずれの結晶においても、原子は規則正しく並んでいる。「規則正しく」とは、原子配列がある短い周期で同じパターンを繰り返しているという意味である。そしてその繰り返しの単位となる構造として**単位格子**というものが何種類か存在し、その中に面心立方格子や体心立方格子などが含まれるということも学習済みである。

多くの高校化学の教科書には、金(面心立方格子)の結晶の単位格子が描かれている。おそらく次のような図を見たことがあると思う。



金の結晶

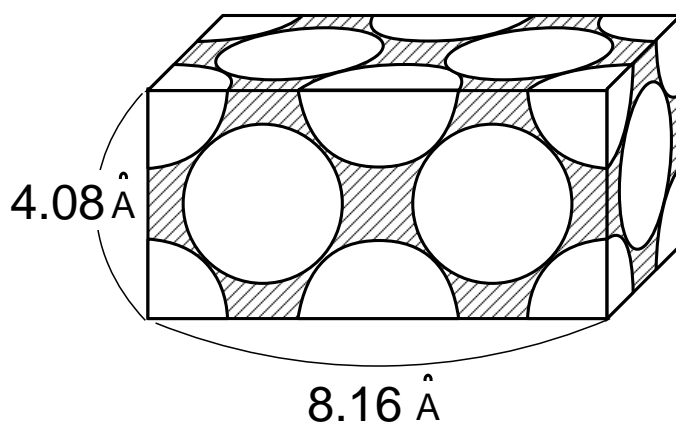
左側は、原子の中心位置を強調した描き方で、右側は、単位格子に原子がどのように含まれるかを強調した描き方である。まず、高校の化学の先生は左側の図だけを生徒に見せて、次のように説明する。「面心立方格子の単位格子は立方体で、8個の頂点と各面の中心の位置は原子の中心位置と一致します」(…ここで「位置が一致する」とは言っても、「**各頂点に原子1個が居る**」とは言わないところが重要である)。そのあと、次のような問題を学生に投げる。「ではこの単位格子の中に、金の原子はいくつありますか？」

ここで、左図の球の数を数えて「14個」と答える生徒がかなり居たはずだが、もちろん間違いである。この間違いを受けて初めて、先生は右の図を示し、単位格子に原子がどう含まれるかを教える。原子はほぼ球状と考えることができること、一定の半径を持っており、隣どうし接触するように詰め込まれること、面心立方の単位格子の各頂点に位置する原子は、その体積の8分の1個ずつしか立方体の中には含まれず、また面の中心にある原

子も、立方体の中には半分しか含まれないこと、そして単位格子の立方体に含まれる原子の総数は $(1/8) \times 8 + (1/2) \times 6 = 4$ 個 と計算すること等を教える。それに加えて、球を頑張って詰め込んだ場合でも原子によって占有されない空間ができるのは不可避であることも同時に教える。わざと間違いを誘導するのは、意地悪をしているわけではなく、理解を深めるための教育上の方便だ。こんな回りくどいことを言わなくても、左の図だけでただちに理解できる高校生もいるだろうが、おそらく小数派である。普通の人間は、印象に残る経験をしないとなかなか頭には残らない(筆者はもちろん多数派「普通の人間」でした)。

1.3 いろいろな「単位格子」

ここから少しずつ、高校化学の教科書における記述にイチャモンをつけて....ではなく、補足して行きたいと思う。単位格子がなぜ「単位」なのかと言うと、それを平行移動(立方晶の場合は、稜線に沿って上下・左右・前後の3方向)して同じものを並べてゆくと、全空間をすき間なくかつ重複なく埋めつくし、結晶を再現できるからである。では金の単位格子として次のようなものを考えてはいけないうだろうか？



これは先に出てきた単位格子を2個並べたもので、合計8個の原子を含んでいる。結論から言うと、これも「単位格子」である。先にも書いたように、平行移動で全空間をすき間なく埋め尽くし、結晶を再現できれば、更に大きな他の形の単位格子を選んでも良いし、もっと大きなものを選択しても良い。このように「単位格子」の選び方にはある程度の任意性があり、その数は無限である。

しかし通常は、特別な理由が無い限り、巨大なもの・いびつな形をしたものを単位格子として選ぶことは無い。金の場合なら最初に述べたような立方体を選ぶ。立方体の方が

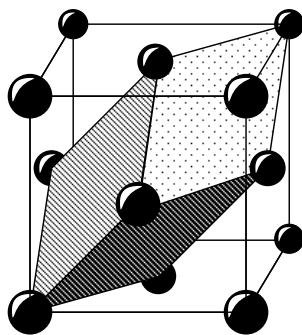
小さく、かつ結晶の対称性を良く表しているから、倍の大きさをもつ直方体やもっと大きな周期の単位格子を選んでも、あまり利点は無い。

1.4 単純単位格子

1.4.1 面心立方格子は最小単位か？

逆にもっと小さい単位をとることはできないものか。「単位格子」と聞いてそれが最小の単位だと考えた人は多いと思う。しかし、『同じものを3つの方向に平行に並べて空間を埋め尽くしたとき、結晶が再現できるか』ということだけを考えれば、実は面心立方格子というのは金の最小単位ではなく、もっと小さい単位を取ることができる。高校化学の教科書の中にはご丁寧に、「面心立方格子は、金の結晶の最小単位である」と記されたものすら存在する。最小サイズかどうかという点で考えると、これは明らかに間違いである。

次の図を見ていただきたい。金の単位格子(面心立方格子)において、底面の頂点にある1つの金原子とその対角線の位置にある金原子、そして各面心の位置にある6つの金原子を結ぶ線を引くと、菱形(ひしがた)で構成される平行六面体ができる。



この立体は「菱面体(りょうめんたい)」と呼ばれ、菱形の1辺の長さは立方体の1辺の $1/\sqrt{2}$ 、辺のなす角は 60° と 120° である。これを平行移動して並べることにより、全空間を埋めつくすことができる。この菱面体中に含まれる金原子の数は1個であり、体積は立方体の $1/4$ である。これが金の結晶の真の最小単位である。

最小の単位格子は「**単純単位格子**または**単純単位胞**(primitive cell)」と呼ばれ、面心立方格子の場合はここに示したような長く伸びた菱面体である。また、体心立方格子にも単純単位胞があり、その形は面心の場合とは逆で、太く縮んだ菱面体である。

1.4.2 単純単位格子と複合格子

ではなぜ最小単位である上記の菱面体を、面心立方格子の単位格子として選ばないのだろうか？その理由は簡単で、立方晶の特徴である高い対称性に関して、菱面体では十分に表現できないからである。

このように、結晶の特徴を記述することを目的として、最小単位でないものを意図的に単位格子として選ぶことも多い。単純単位格子でないものは複合格子と呼ばれることもあり、面心立方格子と体心立方格子以外にも、体心正方格子・側心(一面心)直方格子・体心直方格子・面心直方格子・側心単斜格子などが複合格子として知られている。これらについては次の章以降で述べる。

「単位格子」という場合は、単純単位格子とそうでない格子のどちらを指すのか、とくに区別せずに言う場合が多い。この理由も簡単で、結晶格子の種類はそれほど多いわけではなく、格子の名称を聞けば、単純格子かそうでないか大抵はすぐに判るからである。

章末問題

問題 1 塩化ナトリウム、塩化セシウムの単位格子を図示し、それぞれの単位格子の中に含まれる原子の種類と数を記せ。

問題 2 塩化ナトリウムの単位格子の中に、面心立方格子の「単純単位格子」をとった場合、その中には塩素イオンとナトリウムイオンがそれぞれいくつ含まれてゐるか？

第2章 格子点、単位格子、単位胞

2.1 格子点

国際結晶学連合 (International Union of Crystallography) によれば、結晶とは「本質的に離散的な回折をもつ材料」と定義されている¹。これは専門用語を用いた定義で、初学者には「??」であろう。別の言い方をすると、「原子やイオン、あるいは数個の原子団が周期的に規則正しく配列している固体」である。周期を持たない固体は非晶質と言う²。本テキストでは後者の定義を採用する。すなわち、結晶＝「周期的に原子が配列した固体」と考える。したがって、

1. 周期をどのように記述するか
2. ひとつの周期がどのような原子配置を持っているか

が重要である。この周期を表すものが「格子点 (lattice point)」である。格子点は、次のようにして知ることができる。

結晶の中にある点を取り、それを原点とする。そこに原子はあってもなくてもよい。原点から平行移動して別のある点に移ったとき、その点の周囲の状況が、原点の周囲と全く同じであるならば、その点は原点に対して格子点である。格子点の位置ベクトルは、結晶の三次元的な周期のひとつを表す。格子点は無数にあり、その集まりを空間格子という。

¹<http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal>

²周期をもたない固体は非晶質 (amorphous) と言われるが、“aperiodic crystal” というものもあって、それとどう違うのか、境界は少しややこしい

この定義から判ることは、最初の一点(原点)を決めないかぎり、格子点全体を決めることができないということである。そして、原点をどこにとるかという点については、ある程度任意性がある。ただし後で判るように、できるだけ対称性の高い点を原点にとったほうが何かと都合が良い。

とりあえずそのようにしてどこかに原点を定め、格子点の集まり(空間格子)が得られたとする。ある格子点の位置ベクトルを \vec{a} とすると、その整数倍も格子点を表す位置ベクトルになることは自明であろう。三次元では、互いに線形独立な同様のベクトルが \vec{a} とは別に二つ取れるので、それぞれ \vec{b} 、 \vec{c} で表すと、任意の整数 l 、 m 、 n に対し、

$$\vec{L}_{lmn} = l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c} \quad (2.1)$$

で表される点は格子点である。

このようにして、整数の組 (l, m, n) で決まる格子点の集まりが、すべての格子点を網羅し、かつ1:1で対応したものであればとてもありがたい。これは、三つのベクトルが、それぞれの方向に対する最小の周期になっている場合である。格子点の位置ベクトルを表すものとして、ある三つの \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} を選んだとき、任意の格子点に対して整数 l 、 m 、 n が一組決まり、かつ任意の l 、 m 、 n に対する上記のベクトル \vec{L} が格子点を指すならば、三つのベクトル \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} が張る立体(一般には平行六面体)は、この3次元の周期の最小単位であり、**単純単位格子**と言う。また、この3つのベクトルを「**基本並進ベクトル**」と呼ぶ。単純単位格子は、1個あたり、格子点を一つだけ含んでおり、六面体の頂点の位置に格子点がある。

二つ以上の格子点を含むような六面体を選ぶ場合もあり、このような格子は「**複合格子**」と呼ばれる。高校化学で学習した「面心立方格子」「体心立方格子」は複合格子である。複合格子の場合、整数 l, m, n で決められる六面体の頂点に加えて、六面体を構成する面心位置や、六面体の中心位置に第二・第三の格子点がある。(これら第二・第三の格子点は整数の組 l, m, n で表すことはできない)。

単純格子・複合格子のいずれについても、ベクトル \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} の選び方にはある程度の任意性がある。しかしあまりいびつな六面体になるように取るとあとで面倒なので、対称性がそこそこ良いものを選ぶほうがよい。

2.2 格子定数

先の節で、単位格子は3つのベクトル \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} によって決められると記したが、これらを表記する際に、成分表記 (a_x, a_y, a_z) 、 (b_x, b_y, b_z) を用いるのはあまり便利ではない(成分表記を用いない訳ではないが、特殊な場合に限られる)。通常は成分で表記するのではなく、これら3つのベクトルの大きさ、およびそれぞれがなす角で表記する。ベクトル \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} の大きさはそれぞれ a, b, c と記述する。角度については、ベクトル \vec{b} と \vec{c} のなす角を α 、ベクトル \vec{c} と \vec{a} のなす角を β 、ベクトル \vec{a} と \vec{b} のなす角を γ と記す。

これら6個の数値 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ を「**格子定数 (lattice constants)**」と言う。最も対称性が低い場合、単位格子はいわゆる「平行六面体」で、図 3-1 で表されるような6枚の平行四辺形で構成される立体である。3軸 $\vec{a} \sim \vec{c}$ のとり方には慣例があり、回転軸あるいは鏡面等の要素と最も多く重なる軸、あるいは最も長い軸を c 軸とする。当然、例外もあるが、だいたいの場合是最長の軸は c 軸にとる。

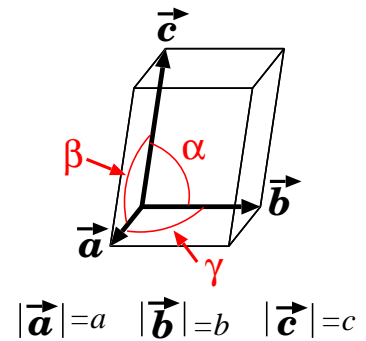


図 2.1: 単位格子と格子定数

2.3 単位格子のいろいろな取り方

結晶は周期的に配列しているので、結晶内の空間の一部をその周期の単位として取り(つまり単位格子を選ぶ)、それを平行移動して同じ物を並べて行くと、**全空間がすき間も重複もなく埋めつくされ、結晶全体が再現できなくてはならない**。先に述べた、3個の基本並進ベクトルを稜線とした平行六面体がこの条件を満たしていることはすぐに判るであろう。第1章で少しだけ触れたように、単位格子のとり方にはいろいろある。簡単のため、しばらく二次元で考えてみよう。

下の図のように、正方形の単位格子を考え、その**一つの頂点**の位置に原子を置いたとする(左の図)。この単位格子をタイルのように敷き詰めて平面にすると、右側のような2次元結晶が出来上がる。この図形の単位格子は、正方形以外に、他にどのように取ることができるだろうか？

これに対する答えは、実は無数にある。一例を示すと、以下の i(まちがいです)を除いて

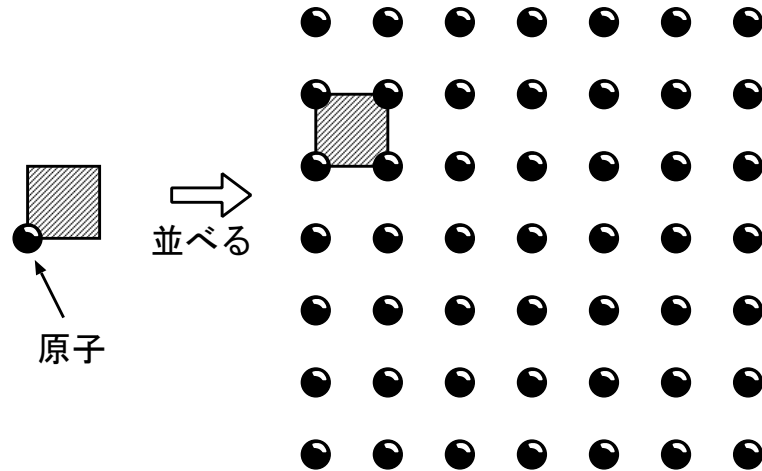


図 2.2: 正方形を単位格子とする 2次元結晶

a ~ h で示した四角 (正方形・長方形・平行四辺形) はすべて単位格子である。a、b、c は

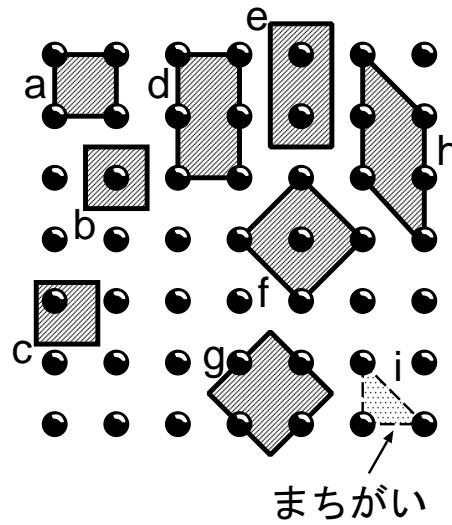


図 2.3: 単位格子のとり方いろいろ

原子を 1 個だけ含む単位格子であり、d、e、f、g、h は 2 個含む単位格子である。i は単位格子ではない。その理由は「平行移動によって、全ての平面をすき間なくかつ重複なく埋めることができないから」であるが、そもそもこの図形では並進ベクトルの考えが適用できないので、「格子」とは呼べない。

d ~ h よりももっと多数の原子を含むものも、単位格子として取ってもよい。ではどれ

を選ぶのが適切かと言うと、不必要に大きい単位格子を取っても意味はないから、「結晶の特徴を損なわない程度でなるべく小さいサイズ」のものを選びたい。サイズで選べば a、b、c のどれかであろう。c は、原子を 1 個含む単位格子ではあるが、周期が正方形であることを活かした原子位置の取り方になっていないから、「望ましい取り方」ということになれば、結局 a か b、となる (おそらく多くの者は a を選ぶと思われるが、対称性から考えると、これは a、b どちらでも良い)。

2.4 単位格子は単なる「周期」である

先の節で挙げた図において、c のようなエキセントリックな取り方は別として、それ以外の単位格子については、それなりに対称性が良くなるようにとっている。注意していただきたい点は、b、e、g については単位格子の頂点に原子が居ないということである。

わざわざ周期として選んだはずの「単位格子」の頂点に原子がない、という状態には、何となく抵抗を感じる読者も居ると思う。しかし、次の例を見て頂きたい。

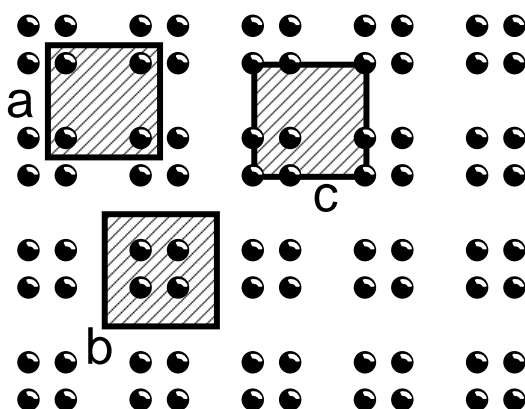


図 2.4: 4 個の原子団を基本構造とする 2 次元正方格子

これは、4 つの原子団が一つの塊として周期的に配列した二次元結晶について、いくつかの単位格子を描いたものである。a、b の場合、単位格子の頂点に原子は無い。むりやり頂点の位置と原子の位置を合わせると、c のようになる。この二次元結晶に関してはおそらく、読者諸氏は、頂点に原子が居ない、a か b を単位格子として選ぶのではないだろうか。その判断基準は「対称性の良さ」であろう。それは自然な選び方である。

このように、単位格子は単なる「周期」に過ぎず、その区切りとなる頂点や辺の上にも必ずしも原子が居るとは限らないのである。高校の化学で学習した金や鉄などは、たまたま

単位格子の頂点と原子の位置が一致していて解りやすい構造だったということだ。今後は単位格子の頂点と原子の位置をまぜこぜにせず、分けて考えることにしよう。原子の位置に関する基本的な考え方は、

「原子の位置ベクトル＝格子点の位置ベクトル＋格子点からの相対位置ベクトル」

によって記述する、という考えを導入することにする。

2.5 格子座標/分率座標による位置の表記

繰り返しになるが、三次元の空間においては、単位格子は3つの一次独立なベクトル \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} を稜線とする平行六面体で記述される。この六面体を上記のベクトルの整数倍だけ平行移動させながら並べると、全空間をすき間無く、かつ重なりもなく埋め尽くすことができる。そのとき、任意の単位格子の頂点は「格子点」と呼ばれ、その位置は上記のベクトルと整数 l 、 m 、 n を用いて

$$\vec{L}_{lmn} = l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c} \quad (\text{既出; 式 2.1})$$

によって指定することができる。

前の節で、原子の位置は「格子点の位置ベクトル＋格子点からの相対位置ベクトル」によって指定できると記した。単位格子において、 j 番目の原子が、格子点から相対的な位置 \vec{r}_j にあるとき、

$$\vec{R}_j = \vec{L}_{lmn} + \vec{r}_j \quad (2.2)$$

で指定される。格子点は結晶の中で全部等価なものであるから、 j 番目の原子については、 \vec{r}_j だけを指定すれば充分であり、結晶の中のすべての原子の位置を指定したことになる。ベクトル \vec{r}_j は、 $0 < u_j, v_j, w_j \leq 1$ であるような実数 u_j 、 v_j 、 w_j を用いて、

$$\vec{r}_j = u_j\vec{a} + v_j\vec{b} + w_j\vec{c} \quad (2.3)$$

で表されるが、成分だけを用いて、簡便に (u_j, v_j, w_j) と表記する。これを格子座標または分率座標による表記という。通常、成分 u_j 、 v_j 、 w_j は0から1までの値となる場合が多いが、負の値を用いた方が便利な場合もある(格子点を挟んで点対称な位置に原子が居る場合など)。

単純単位格子の中には1個の格子点があり、格子点1個に対し、そこから \vec{r}_j の位置にある原子団を指定すれば、結晶中のすべての原子の配置を記述することができる。この原子団を「基本構造」(basis)と呼ぶ。すなわち結晶とは、「格子点+基本構造」で指定されるものである。

2.6 金の結晶構造を表記すると....

金は面心立方格子を持つ結晶であり、単位格子の中に原子が4個ある。この原子位置を、高校化学までの考え方と結晶学的な考え方の両方で記述してみる。まず高校化学の考え方では、一辺の長さが $a = 0.408 \text{ nm}$ の立方体の頂点の一つを格子点とする。この一つの格子点に対して、4個の原子があり、それぞれの位置は、原子1 $= (0,0,0)$ 、原子2 $= (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、原子3 $= (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、原子4 $= (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ である。つまり、格子点1個に対して4個の原子からなる基本構造もつ結晶と考えている。

一方、結晶学の考え方では、一辺の長さが $a = 0.408 \text{ nm}$ の立方体の中に、4個の格子点があり、その座標は格子点1 $= (0,0,0)$ 、格子点2 $= (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、格子点3 $= (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、格子点4 $= (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ と考える。1個の格子点に1個の金原子が、相対座標 $(0,0,0)$ で乗っている。つまり、複合格子である面心立方格子の格子点に対し、1個の原子からなる基本構造を持つ結晶と考えている。

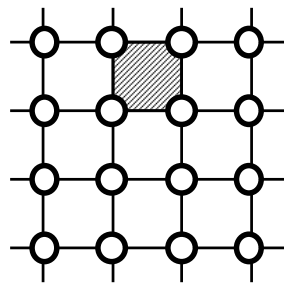
どちらで表記しても、得られる構造は同じである。場合によっては高校化学的な記述がわかりやすい場合もある(あま多くない)が、できるだけ「ひとつの格子点に対する基本構造の集まり」という表記に慣れていただきたい³。

2.7 単位格子と単位胞

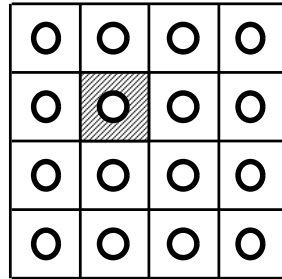
単位格子(unit lattice)の代わりに単位胞(unit cell)という用語を用いる場合がある。あまり区別無く用いられることが多いのだが、実際には少し違ってゐる。混乱を避けるためにもこのテキストでは、はっきり区別をつけておきたい。ただし、世間一般では混用されるので、見かけた時にはそれ相応の対応ができるようになっておいて欲しい。

先に出た議論によれば、格子点の集まりすなわち「空間格子」は、平行移動(並進操作)によって等価となる点の集まりであり、単位格子は、それらの格子点を結んだ多面体や面

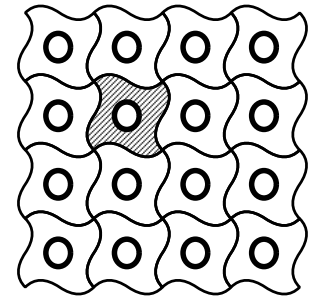
³ただし、材料系以外の分野出身の技術者は「格子点+基本構造」という考え方に馴染みが無い場合も多いので、あまり目クジラを立てない方がよい



単位胞でかつ単位格子



単位格子と同形の単位胞
(単位格子ではない)



単位胞

図 2.6: 単位格子と単位胞

(2次元の場合)であるから、一般には平行六面体や平行四辺形(2次元の場合)となる。その境界は平面あるいは直線である。

これに対して、「単位胞」とは、一つあるいは複数の格子点に対して与えられる「図形」である。したがって、「単位格子は単位胞である」というのは正しいが、単位胞が単位格子になるとは限らない。以下、具体的に説明する。

簡単のため、2次元で話を進める。右のような、正方形を単位格子とする2次元格子(「正方形ネット」と言う)があったとする。この白丸は原子ではなく格子点であるから、単位格子の頂点は必ず格子点に一致する。4×4個しか描いてみないが、こ

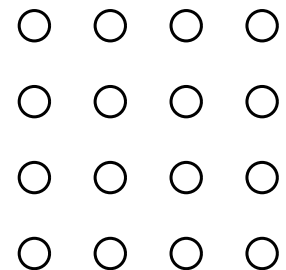


図 2.5: 正方形ネット

これは無限に続く平面の一部である。前の節ではいろいろな形の単位格子を考えたが、ここでは代表として正方形の単位格子だけを考える。

以下、「単位胞であると同時に単位格子」、「単位格子と同形であるが単位格子ではない単位胞」「単位胞としか呼べない単位胞」の例を示す。直感で理解してほしい。斜線をつけた図形はいずれも、単位格子分だけ平行移動させてもぴったり重なる図形であり、すべての格子点を動いた場合に平面をもれなく重なりもなく埋め尽くすことができるが、「単位格子」と呼べるのは左に示した1個だけである。

☆ ウィグナー・ザイツ・セル

単位格子と単位胞は一致する場合も多いのだが、6回あるいは3回の対称性がある結晶の場合、少し状況が異なっている。3次元はややこしいので、ここでも2次元で考える。次の図の白丸は格子点であるが、この点の集まり方は「2次元六方ネット」と呼ばれる格子であり、各格子点には6回回転軸 ($2\pi/6$ 回転すると格子点が重なるような軸) がある。単位格子は「平行移動して平面に敷き詰めると、隙間も重なりも無く平面を埋めることができる」ということが必須事項であるから、図の菱形がその単位格子である (かつ、単位胞でもある)。

この単位格子では、格子点分布の「六回対称性」が見えてこない。図中に別に描いた六角形は単位格子ではなく「単位胞」であるが、これだと格子の対称性を推測することができる。

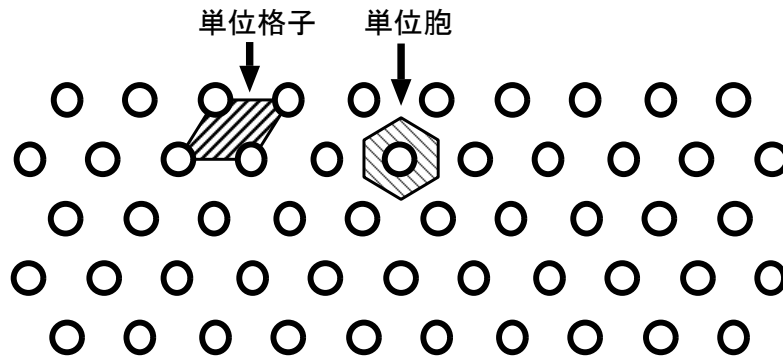


図 2.7: (2次元) 六方ネットにおける単位格子と単位胞

上記の六角形の単位胞は、この平面格子における「ウィグナー・ザイツ・セル (”Wigner Seitz Cell”）」と呼ばれるものである。ウィグナー・ザイツ・セルは、『空間格子 (3次元) あるいは平面格子 (2次元) 内にとられた領域 (立体または面) であり、その領域の任意の点にもっとも近い格子点が同一であるような領域』と定義されている。実際には、格子点と格子点を結ぶ垂直二等分面/線で囲まれた図形となる。

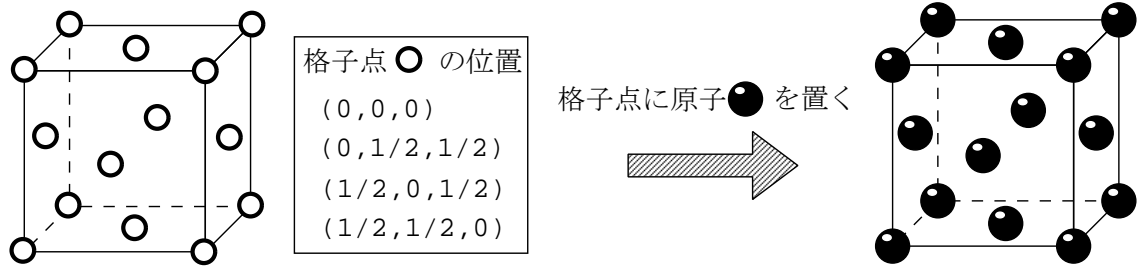
ウィグナー・ザイツ・セルは単位胞 (単純単位胞) であり、物質の対称性と関連して物性を評価する際にしばしば用いられるが、その詳細は省略する。

2.8 よく見かける結晶構造の例

以上、簡単にまとめると、結晶とは、周期を表す格子点をまず与え、その格子点に基本構造を置くことによって得られる。結晶を見たとき、格子が何であるか、基本構造が何であるかがすぐに判る状態になってゐることが望ましいので、次の章に移る前に、その例をいくつか見ておきたい。ただし、今の段階ではそれぞれの構造の定義についての詳細はまだ学習していないので、いままで「聞いたことのある」いくつかの結晶について示すにとどめる。

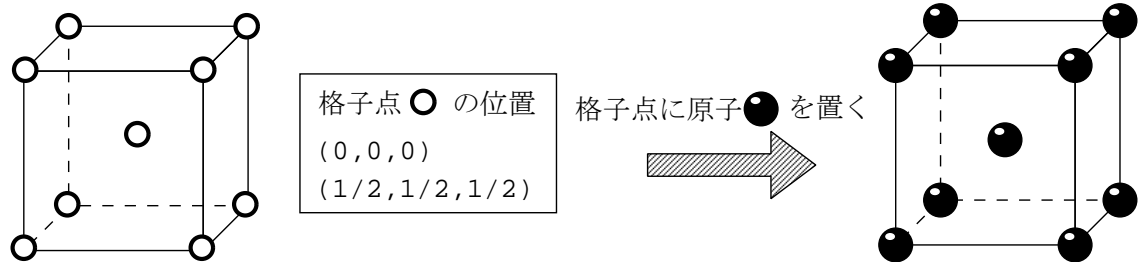
2.8.1 面心立方格子

先にも述べたように、面心立方格子は「単純単位格子」でわない。格子点は単位格子の中に4個含まれる。金、銀、銅などの単体金属は、格子点の位置に基本構造として1個の原子を置いたものである。



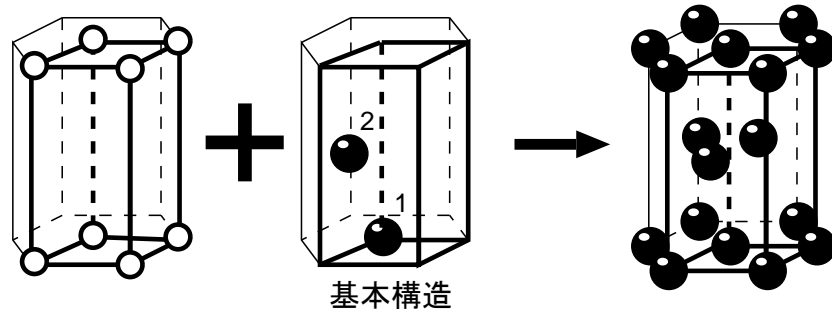
2.8.2 体心立方格子

体心立方格子も単純単位格子でわない。格子点は単位格子の中に2個含まれる。鉄、タングステン、バナジウムなどの単体金属は、格子点の位置に基本構造として1個の原子を置いたものである。



2.8.3 六方最密構造

六方格子は単純単位格子である。格子点は単位格子の中に1個だけであるが、基本構造として原子を2個含んでいる。Mg、Ti、亜鉛などの単体金属は、格子点の位置および $(2/3, 1/3, 1/2)$ の位置に原子を置いたものである。



2.8.4 化合物の例

よく知られた2元系化合物のいくつかについて、格子と基本構造を示す。「Bravais(ブラベー)格子」については次の章で説明するので、今は気にしなくてよい。とりあえずは、「結晶は格子点+基本構造で考える」という点だけを頭に置いて図を眺められたい。

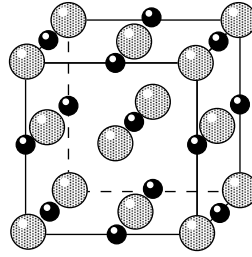
塩化ナトリウム型 (Bravais 格子は面心立方)

面心立方なので、格子点は4個

格子点の位置は
 $(0,0,0)$ $(0,1/2,1/2)$
 $(1/2,0,1/2)$ $(1/2,1/2,0)$

面心立方の格子点1個に対し、

基本構造 Cl Na を置く



基本構造の位置は格子点に対して

Cl Na Na Cl
 $\text{Cl} = (0,0,0)$
 $\text{Na} = (1/2, 0, 0)$

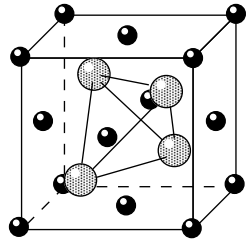
イオンの位置は入れ替えてもよい
 Na の位置は他にもいろいろ選べる

Ex. NaCl, KCl, KBr

閃亜鉛鉱型 (Zinc Blend Type)

面心立方の格子点1個に対し、

基本構造 Zn S を置く



基本構造の位置は格子点に対して

Zn S
 $\text{Zn} = (0,0,0)$
 $\text{S} = (3/4, 1/4, 1/4)$

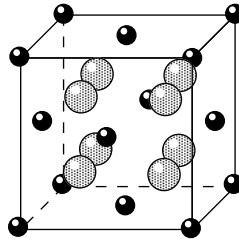
硫黄原子の位置は別の取り方も可能

Ex. ZnS, CdS, GaAs, InSb

ホタル石型 (Fluorite Type)

面心立方の格子点1個に対し、

基本構造 F F Ca を置く



基本構造の位置は格子点に対して

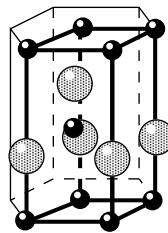
Ca F F
 $\text{Ca} = (0,0,0)$
 $\text{F}_1 = (1/4, 1/4, 1/4)$
 $\text{F}_2 = (3/4, 1/4, 1/4)$

Ex. CaF₂, ZrO₂

ウルツ鉱型 (Wurtzite Type)

六方格子の格子点

基本構造 (Zn O × 2組) を置く



基本構造の位置は格子点に対して

Zn_1 Zn_2 O_1 O_2
 $\text{Zn}_1 = (0,0,0)$ $\text{Zn}_2 = (2/3, 1/3, 1/2)$
 $\text{O}_1 = (0,0,\alpha)$ $\text{O}_2 = (2/3, 1/3, 1/2+\alpha)$

α は化合物によって異なる

Ex. ZnO, CdSe, GaN