

問題 2.3

問題 2.3

MX 型の結晶格子：

- (a) NaCl 型構造 (シュライバー上 p.94, 図 3.30)
- (b) CsCl 型構造 (シュライバー上 p.95, 図 3.32)
- (c) 閃亜鉛鉱型構造 (シュライバー上 p.96, 図 3.34)
- (d) ウルツ鉱型構造 (シュライバー上 p.96, 図 3.35)

について、以下の問いに答えよ。

- (1). (a)~(d) における陽イオン、陰イオンの配位数をそれぞれ答えよ。
- (2). 剛体球近似で陽イオンと陰イオンが必ず接すると考えたとき、(a) が安定に存在できるイオン半径比 r_M/r_X の範囲を有効数字 2 桁で求めよ。
- (3). イオン半径比が (2) で示した範囲より大きい場合、安定となる結晶構造は (b)~(d) のどれか。

問題 2.3 (1)

イオン結晶は、陽イオンと陰イオンが交互に配列した格子によって構成される。ある 1 つのイオンに着目したとき、最も近い位置にあるカウンターイオンの個数をそのイオンの**配位数**という。シュライバーの各図を見ると考えやすい。

NaCl 型構造

格子定数を a とするとき、中央の陰イオンから距離 $a/2$ の位置に 6 つの陽イオンが配置している。したがって陽イオンの配位数は 6。また、陽イオンと陰イオンを入れ替えても同等の格子を得るから、陰イオンの配位数も 6 である。ゆえに 6:6 配位である。

CsCl 型構造

格子定数を a とするとき、中央の陰イオンから $(\sqrt{3}/2)a$ の位置に 8 つの陽イオンが配置している。したがって陽イオンの配位数は 8。単体格子をいくつか連結すると、陽イオンにおいても同様の関係が成り立つことがわかる。ゆえに 8:8 配位である。

閃亜鉛鉱型構造

陰イオンを正四面体の頂点としたとき、もっとも近い陽イオンは四面体の重心位置に配置している。よって陰イオンの配位数は 4。よって陰イオンの配位数は 4。陽イオンも同様であるので、4:4 配位である。

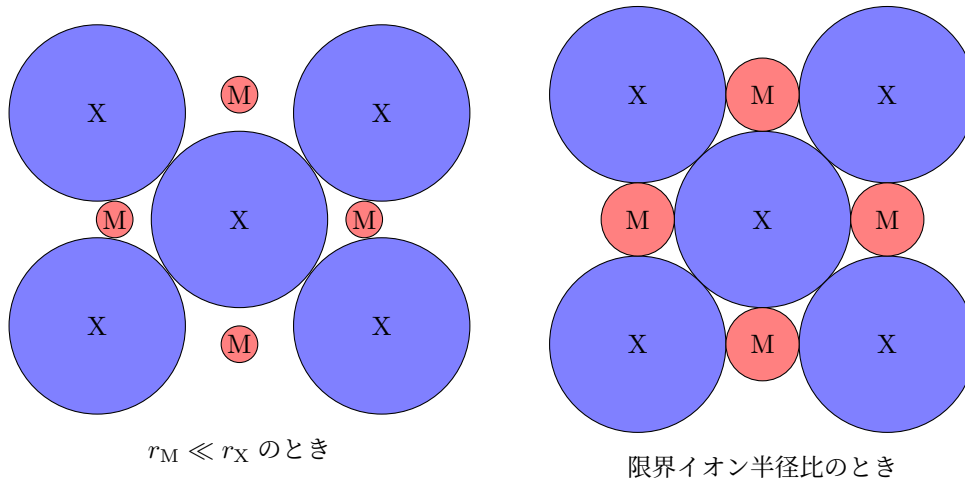
ウルツ鉱型構造

閃亜鉛鉱型構造と同様で、陰イオンを正四面体の頂点としたとき、もっとも近い陽イオンは四面体の重心位置に配置している。よって陰イオンの配位数は 4。よって陰イオンの配位数は 4。陽イオンも同様であるので、4:4 配位である。

問題 2.3 (2)

限界イオン半径比

イオンが剛体球であるとき、ある構造の結晶が、その構造を保てるような限界の状態のときのイオン半径比が限界イオン半径比である。

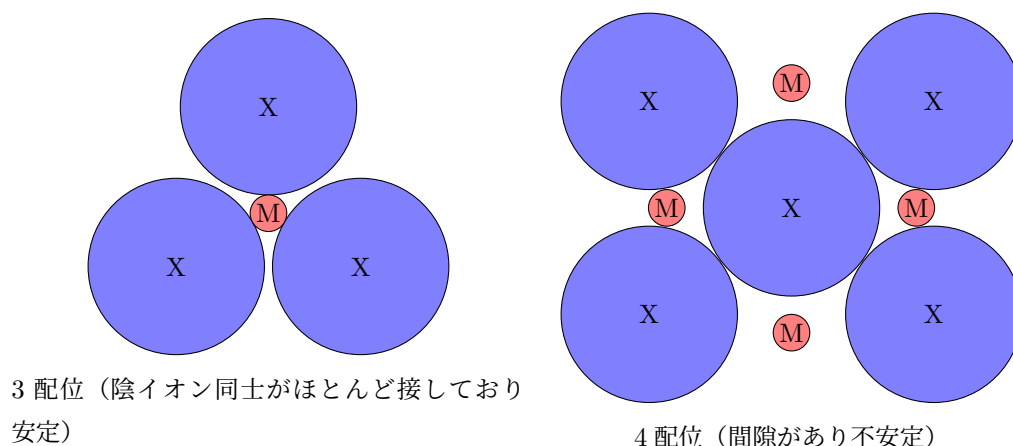


上図は結晶の断面の模式図である（赤が陽イオン，青が陰イオン）。 $r_M \ll r_X$ のときは、格子に間隙ができるため陰イオンが強く反発し不安定だが、限界イオン半径比のときは密に充填されるので、イオンが束縛されて結晶は安定となる。

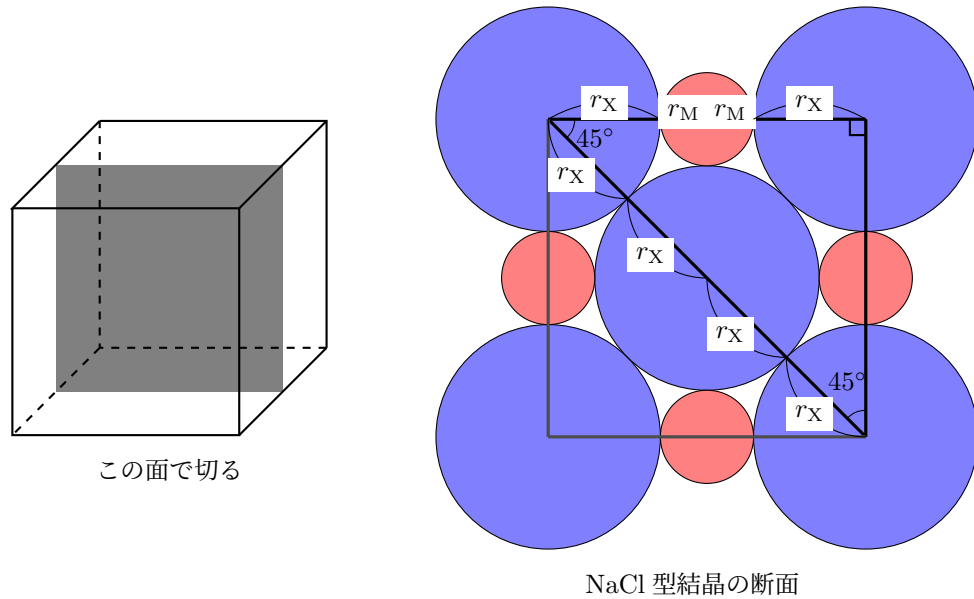
限界イオン半径比を求めるためには、結晶を適当な面で切断し、その断面における幾何学的な制約条件（三平方の定理）を考える。この条件が r_X, r_X のみで表現できれば、比 r_M/r_X が求められる。

配位数とイオン半径比

陽イオンと陰イオンの半径差が大きくなるほど、すなわちイオン半径比 r_M/r_X が小さいほど配位数の少ない構造が安定になりそうなることがわかる（下の図の左右でイオン半径比は同じ値）。



下限値：NaCl 型構造の限界イオン半径比



この場合は有名角なので、

$$1 : \sqrt{2} = 2(r_M + r_X) : 4r_X \quad (1)$$

すなわち、

$$4r_X = 2\sqrt{2}(r_M + r_X)$$

$$2r_X = \sqrt{2}(r_M + r_X)$$

$$(2 - \sqrt{2})r_X = \sqrt{2}r_M \quad (2)$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} - 1 \approx \mathbf{0.41}$$

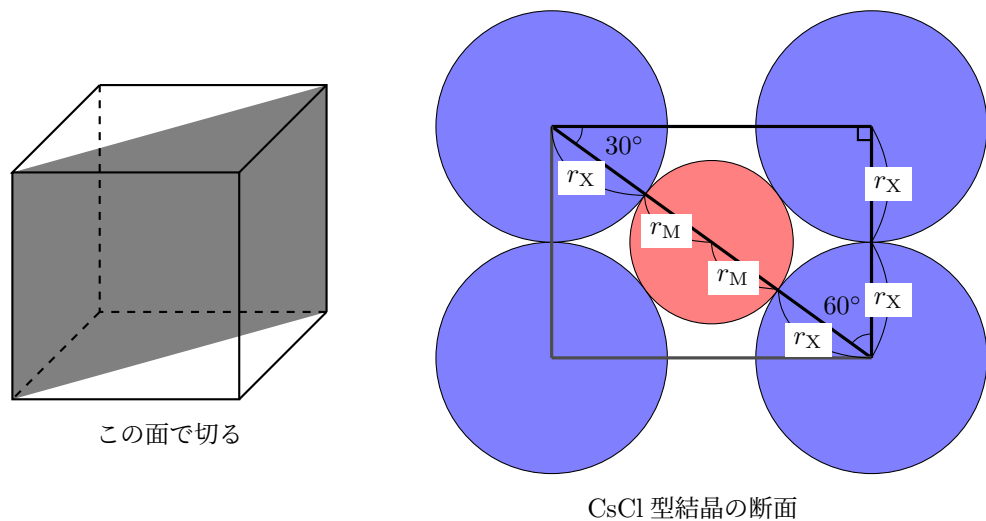
ゆえに、

$$\frac{r_M}{r_X} \geq 0.41 \quad (3)$$

が NaCl 型結晶のとりえるイオン半径比の下限値である。この状態で r_M が不変のまま r_X をさらに大きくすると、 $r_M/r_X < 0.41$ となって、結晶は別の構造へ相転移する（構造相転移）。

上限値：CsCl 型構造の限界イオン半径比

配位数とイオン半径比の値の関係との推察から、8 配位をとる CsCl 型構造の限界イオン半径比は、NaCl 型構造のそれより大きいと考えられる。その値は NaCl 型構造がとりえるイオン半径比の上限値に対応する。



これも有名角で,

$$1 : \sqrt{3} = 2r_X : 2(r_M + r_X) \quad (4)$$

すなわち,

$$2\sqrt{3}r_X = 2(r_M + r_X)$$

$$\sqrt{3}r_X = r_M + r_X$$

$$(\sqrt{3} - 1)r_X = r_M \quad (5)$$

$$\therefore \frac{r_M}{r_X} = \sqrt{3} - 1 \approx 0.73$$

推察通り, この値は NaCl 型結晶のそれよりも大きい. したがって,

$$0.41 \leq \frac{r_M}{r_X} < 0.73 \quad (6)$$

が NaCl 型結晶のとりえるイオン半径比の範囲ということになる.

問題 2.3 (3)

結局, 結晶の配位数と構造, イオン半径比は以下の関係にある (シュライバー上 p.103 表 3.6 に同様のものがある).

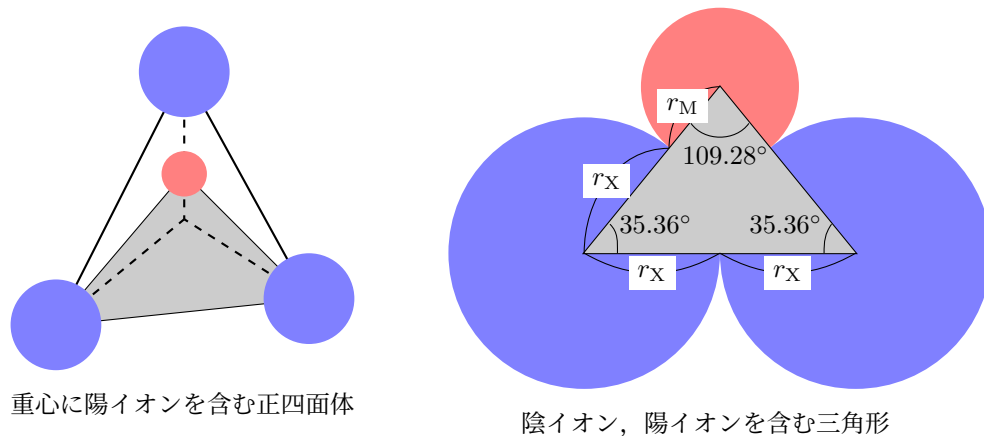
配位数とイオン半径比の対応

| 配位数 | 結晶構造の例 | イオン半径比 r_M/r_X |
|-------|--------------|------------------|
| 4 配位 | 閃亜鉛鉱型, ウルツ鉱型 | 0.23~0.41 |
| 6 配位 | NaCl 型 | 0.41~0.73 |
| 8 配位 | CsCl 型 | 0.73~1 |
| 12 配位 | 知られていない | 1 |

よって, イオン半径比の範囲が NaCl 型構造の場合よりも大きいとき, (b) CsCl 型構造をとると考えられる.

(補足) 四面体の幾何学から閃亜鉛型構造・ウルツ鉱型構造の限界イオン半径比を求める

シュライバー上 p.82 問題 3.4 にもあるように、以下のような図を考えることで四面体間隙に陽イオンが入るときの限界イオン半径比が 0.23 であることがわかる。



すなわち上図から,

$$r_X = (r_M + r_X) \cos(35.36^\circ)$$

$$\frac{1}{\cos(35.36^\circ)} = \frac{r_M}{r_X} + 1 \quad (7)$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \frac{1}{\cos(35.36^\circ)} - 1 \simeq 0.23$$

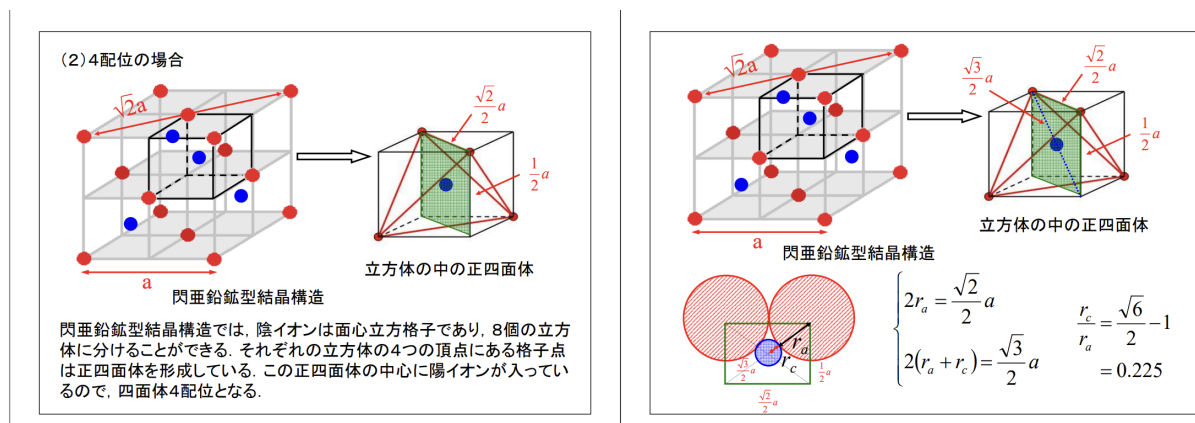
である。四面体間隙に陽イオンを含む構造の結晶は、ともに 4 配位の (c) 閃亜鉛型構造、(d) ウルツ鉱型構造である。イオン半径比が $r_M/r_X \geq 0.41$ のときは NaCl 型構造であるので、これらの結晶は

$$0.23 \leq \frac{r_M}{r_X} < 0.41 \quad (8)$$

がとりえるイオン半径比の範囲となる。

(補足) 閃亜鉛型構造の限界イオン半径比

閃亜鉛型構造は、面心立方格子を 8 つの立方体に分割したとき、その各々の中心に陽イオンが存在するような構造である。以下の図のように、分割した立方体の 1 つを取り出すことで限界イオン半径比を計算できる。



閃亜鉛型構造の限界イオン半径比の計算 (文献 [2] より引用)

以上の図で $r_c = r_M$, $r_a = r_X$ であり, a は立方格子の格子定数である。連立方程式を解いて a を消去すると限界

イオン半径比が求まる.

$$\begin{cases} 2r_X = \frac{\sqrt{2}}{2}a & (9a) \\ 2(r_M + r_X) = \frac{\sqrt{3}}{2}a & (9b) \end{cases}$$

より,

$$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \cdot 2r_X = 2(r_M + r_X)$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}}r_X = r_M + r_X$$

$$\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r_X = r_M$$

(10)

$$\therefore \frac{r_M}{r_X} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \simeq \mathbf{0.23}$$

となる.

参考文献

- [1] 『シュライバー・アトキンス無機化学 (上)』 Weller, Overton, Rourke, Armstrong 著, 田中・高橋・安部・平尾・北川 訳 (東京化学同人, 2016) 第6版
- [2] 福井大学『化学 II』2015年度講義資料 (http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi/CHEM2/2015/03_21OCT2015.pdf)