

# 第4回. 結晶の結合力と結晶構造の決定法

## 4-1. 結晶の結合力

結晶：原子・分子・イオンが規則正しく配列している固体

結晶基：結晶周期を構成する基本となる原子及び原子集団

(ある方向に、ある距離進むと、元の位置と同じところに戻る)

### I. イオン化ポテンシャルと電子親和力

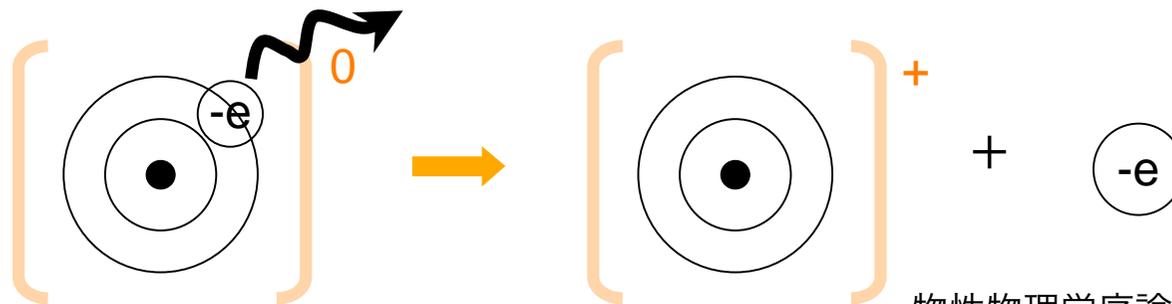
- イオン化ポテンシャル

中性原子の一番上の電子軌道 (価電子) から、

電子1個を $\infty$ まで飛ばすのに必要なエネルギー

アルカリ金属 (最外殻電子1個) はイオン化ポテンシャルが小さい。

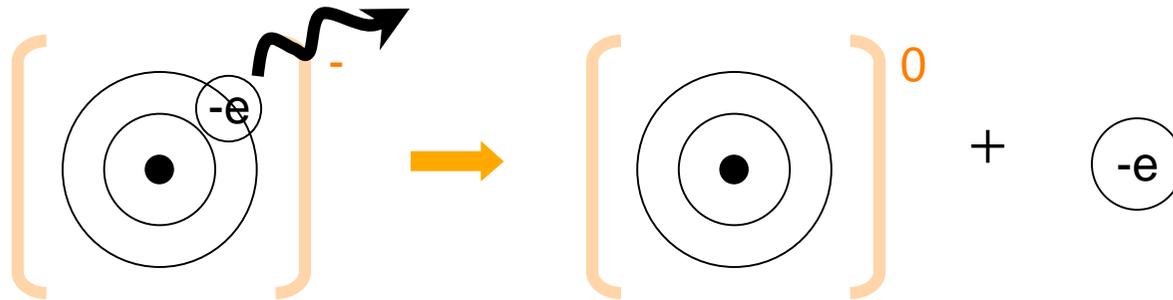
中性  $\Rightarrow$  陽イオン +  $-e$  ( $\infty$ )



- 電子親和力

陰イオンから電子を1個とって $\infty$ まで飛ばすのに必要なエネルギー

陰イオン  $\Rightarrow$  中性 +  $-e$  ( $\infty$ )



電気陰性度 (X) = イオン化ポテンシャル + 電子親和力

ex)

Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

$X_{\text{Na}}=0.72$

$X_{\text{Cl}}=2.10$

> 差 1.38  $\rightarrow$  Xが大きくなほうに電子が移る  $\rightarrow$  イオン結合的

ex)

ダイヤモンドC

$X_C=2.50$

差 0 → 共有結合

電気陰性度差が大きい → イオン結合的

電気陰性度差が小さい → 共有結合的

といえる。 . . . . . けれど、

中間的な結合状態がいっぱいある。

## II. 結合の種類

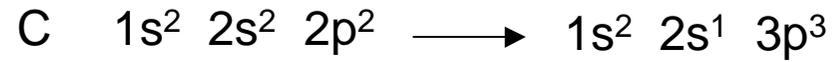
- ①イオン結合 電気陰性度差が大きい → 電子移動が起こる。  
→ クーロン力で結合する。

ex)  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$

②共有結合 結合する原子が電子を出し合い、  
それを他の原子と共有して安定化する。

ex)  $H_2$

ex) ダイヤモンド



$sp^3$ 混成軌道

周りに4つの手を出す。



他と共有結合してダイヤモンドとなる。

③金属結合(共有結合の一種)

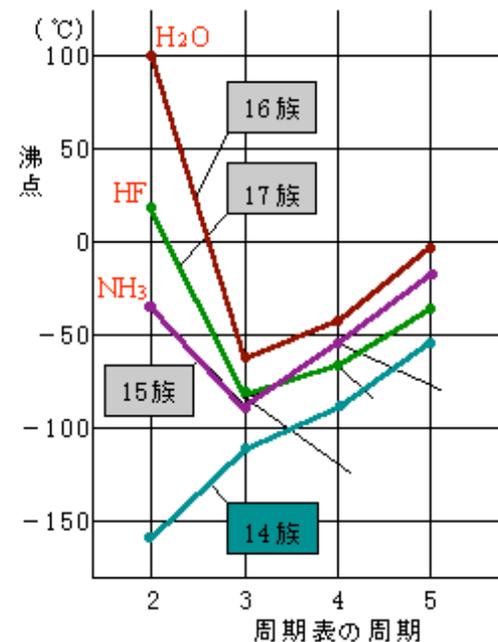
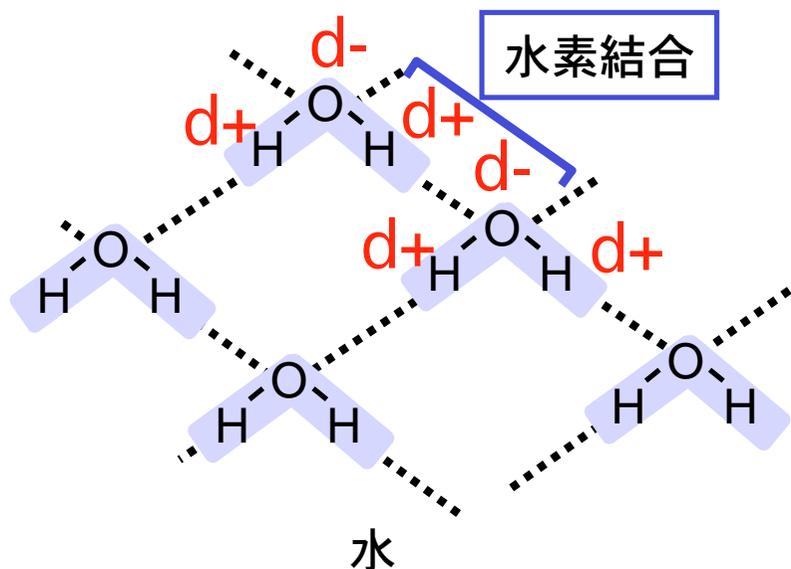


まわりのNa原子と3s電子を共有して金属として振舞う

#### ④ 水素結合

極性分子の中でも、特に電気陰性度の大きいF、N、OがHと結合した分子は極性が特に大きくなる。

このような分子 ( $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ ) は、分子間で水素を挟んで極性による電気的な引力が働く。この水素原子が介在して生じる結合を**水素結合**という。



一般に分子の融点や沸点は分子の分子量（質量）が大きいほど高い値になる。しかし、水 $\text{H}_2\text{O}$ 、フッ化水素 $\text{HF}$ 、アンモニア $\text{NH}_3$ の沸点は、分子間に水素結合が存在するためその分子量から予測される値よりもはるかに高い値を示す。

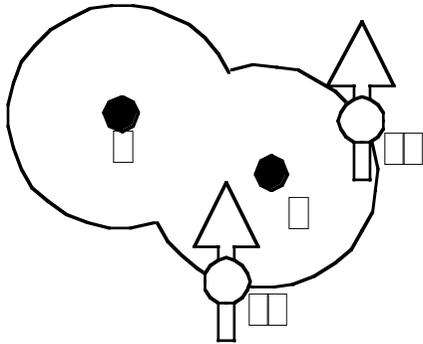
## ⑤ ファンデアワールス結合

不活性ガス(Ne,Ar)や $\text{H}_2$ , $\text{O}_2$ など安定な飽和化合物分子は、時間平均をとると、電氣的に中性



それでも冷やすと、液体 → 固体になる。

ある瞬間のスナップショット



分極している。



低温では、この分極をつかって、液体、固体の方がエネルギーが下がる。



このときの結合をファンデアワールス力と呼ぶ。

(異方性がないため、結合するときには面心立方をとる。)



## 4-2. 結晶構造の決定法

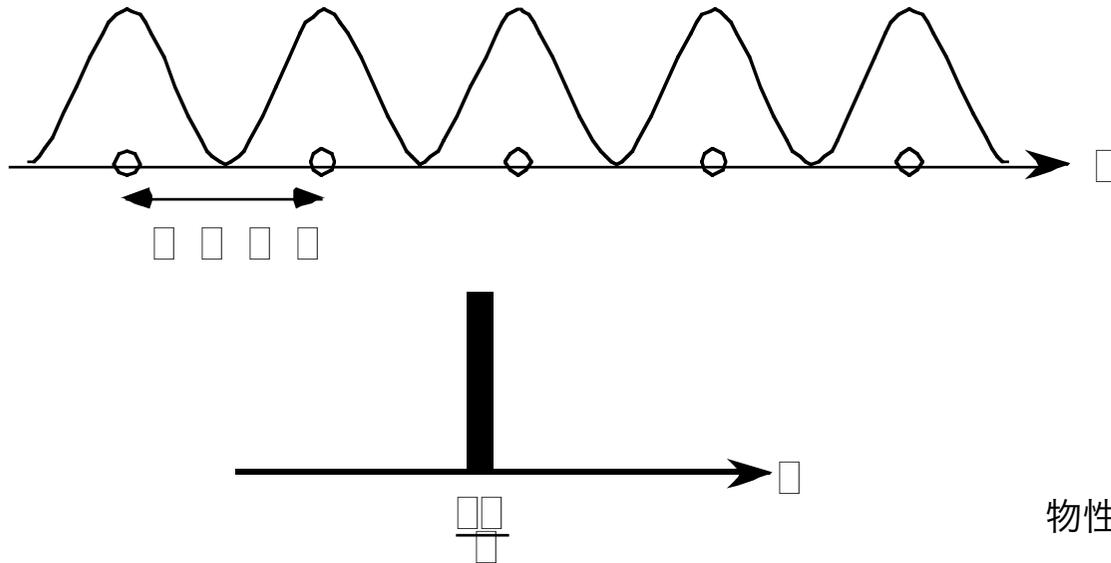
フーリエ変換と逆格子 (reciprocal lattice)

「物質の周期的な（波としての）性質を、その波の周期（波数）で評価する」

フーリエ変換  $\Rightarrow G(\mathbf{G}) = \int F(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R}$       と 逆格子の導入！！

実は、、、フーリエ変換は物質の中にある波の周期を見い出す数学的手法！！

ex) 周期aで並んでいる原子に周期aの物理がある



$$F(R) = \sin\left(\frac{2\pi}{a} R\right)$$



$$G(\mathbf{G}) = d\left(\mathbf{G} \pm \frac{2\pi}{a}\right)$$

## 実空間

$\mathbf{R}$  : 任意の実格子ベクトル

$$\mathbf{R} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

vs.

## 逆格子空間

$\mathbf{G}$  : 逆格子ベクトル

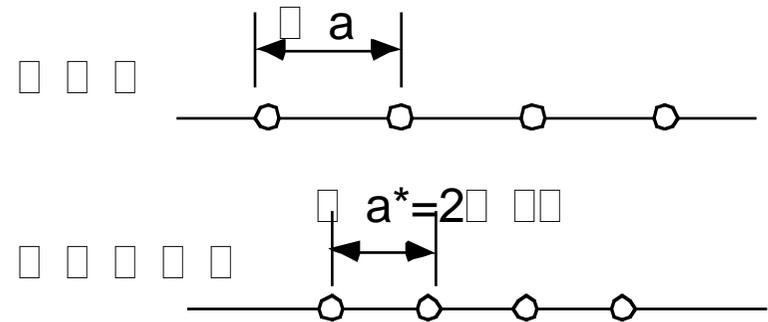
$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$$

$$\mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})}$$

$$\mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})}$$

逆格子の  
基本併進ベクトル



逆格子ベクトルと実格子ベクトルは次式を満たす

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a}^* & \mathbf{a} = 2\rho & \mathbf{b}^* & \mathbf{a} = 0 & \mathbf{c}^* & \mathbf{a} = 0 \\ \mathbf{a}^* & \mathbf{b} = 0 & \mathbf{b}^* & \mathbf{b} = 2\rho & \mathbf{c}^* & \mathbf{b} = 0 \\ \mathbf{a}^* & \mathbf{c} = 0 & \mathbf{b}^* & \mathbf{c} = 0 & \mathbf{c}^* & \mathbf{c} = 2\rho \end{array}$$

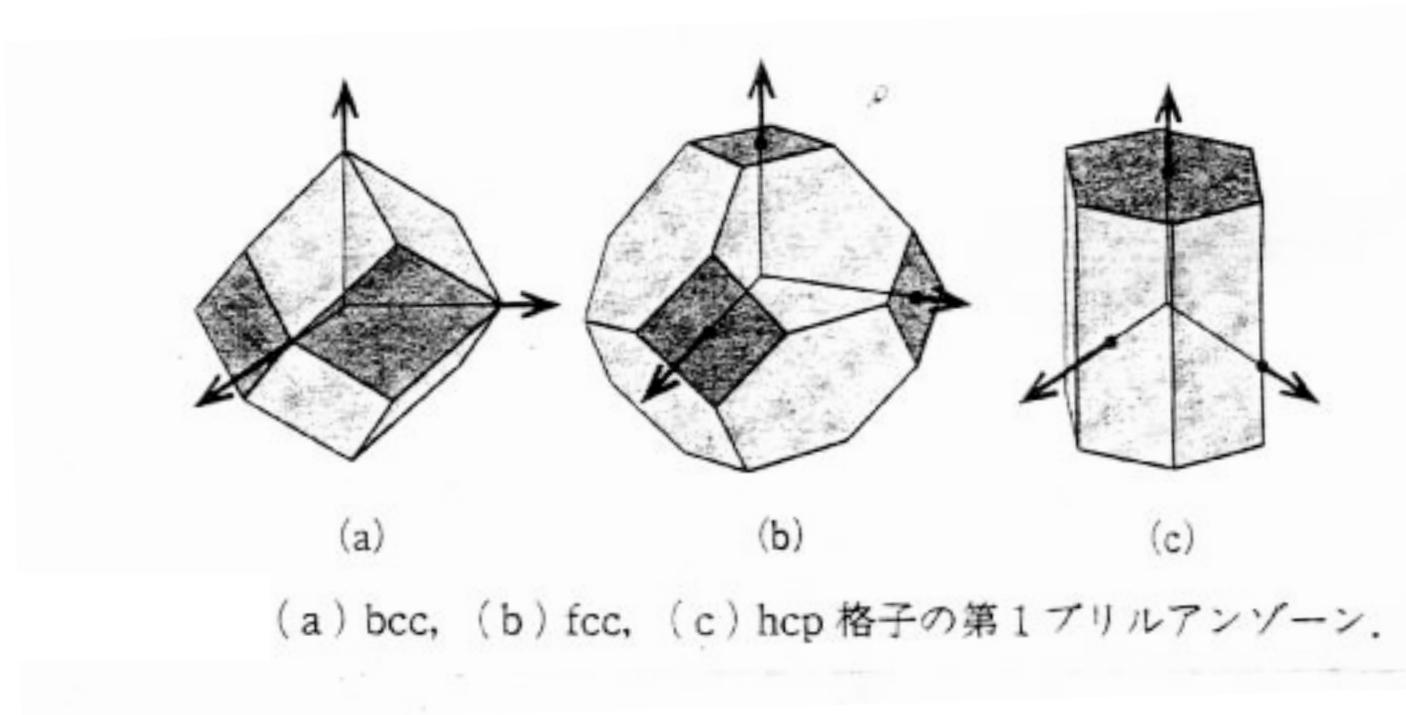
このような逆格子ベクトルでつくられる空間を、逆格子空間と呼ぶ

このような逆格子ベクトルでつくられる点を、逆格子点と呼ぶ

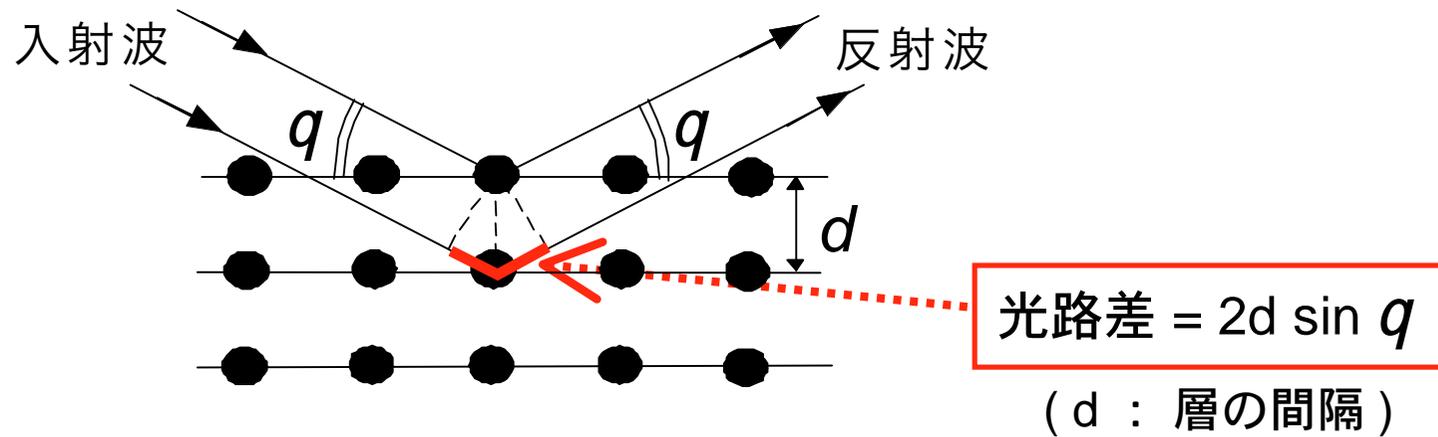
# ブリルアンゾーン (Brillouin zone)

実空間におけるウィグナー・サイツセル

vs. 逆格子空間におけるブリルアンゾーン



# 回折実験・・・結晶構造解析



## Braggの条件

光路差 がちょうど波長の整数倍となる条件

$$2d \sin q = n \lambda$$

↓                    ↑                    ||                    ↖                    ↖

求められる      測定                    1                    fix                    (波長)

Braggの条件  $2d \sin \theta = n \lambda$  . . . . ①

↓  
 求められる

↑  
 測定

↑  
 fix

波長  $\lambda$  の波が、入射角  $\theta$  で物質に入って、反射されるための条件式。  
 ここで、①式の中で  $\sin \theta \leq 1$  なので  $2d > \lambda$  でなければならない。

ただし、 $\lambda$  が小さすぎると反射が  $\theta$  の小さなところに集まり、実験しにくい。  
 $\Rightarrow$   $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$  程度がよい。

### 回折実験のいろいろ

X線回折	——	電磁波
電子線回折	——	e
中性子回折	——	n

## 特徴

X-ray }  
電子線 } ----- 電子による散乱  
散乱強度  $\propto$  (電子数)<sup>n</sup>

原子番号の大きな元素がよくみえる。

中性子 ----- 電気を持っていないので、電子雲をすり抜け、  
原子核に近づいて散乱される。

散乱強度  $\propto$  原子核の種類によって決まる。  
(軽い元素でも強い散乱を起こすことがある。)

X-線回折 ----- 特性X線    CuK = 1.542 Å , CuK = 1.38 Å

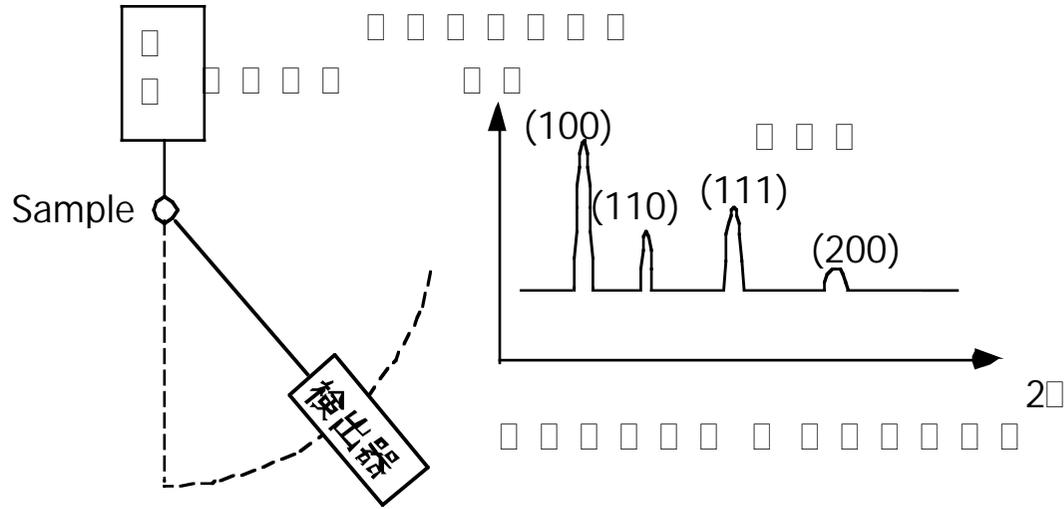
電子線回折 ----- 電子のもつ波としての性質 (ドブロイ波)

$$\lambda [\text{Å}] \approx \frac{12.27}{\sqrt{E[\text{eV}]}} \quad E=20\text{kV} \rightarrow 0.08 \text{ Å}$$

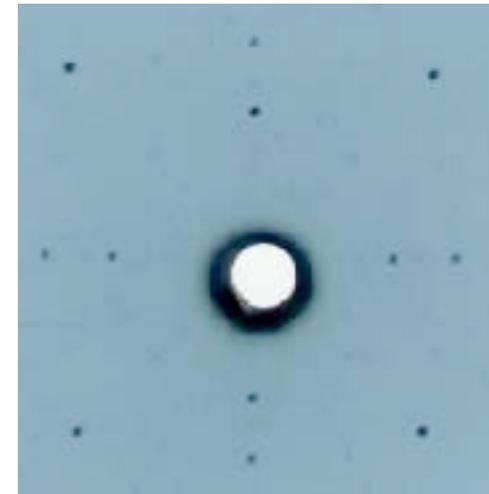
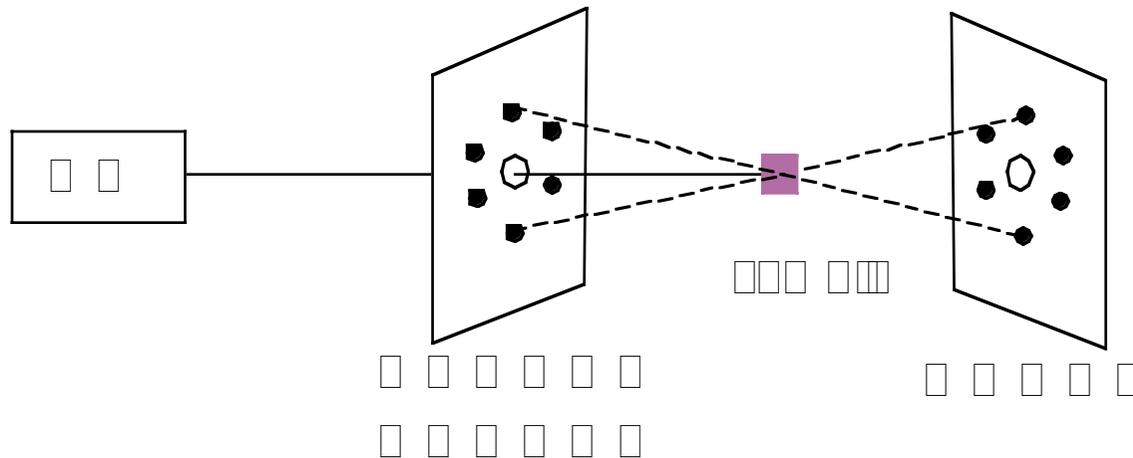
中性子回折 ----- 熱中性子    13.7 meV ~ 2.44 Å

# 結晶構造解析

## 粉末構造回折 (単色光を入射)

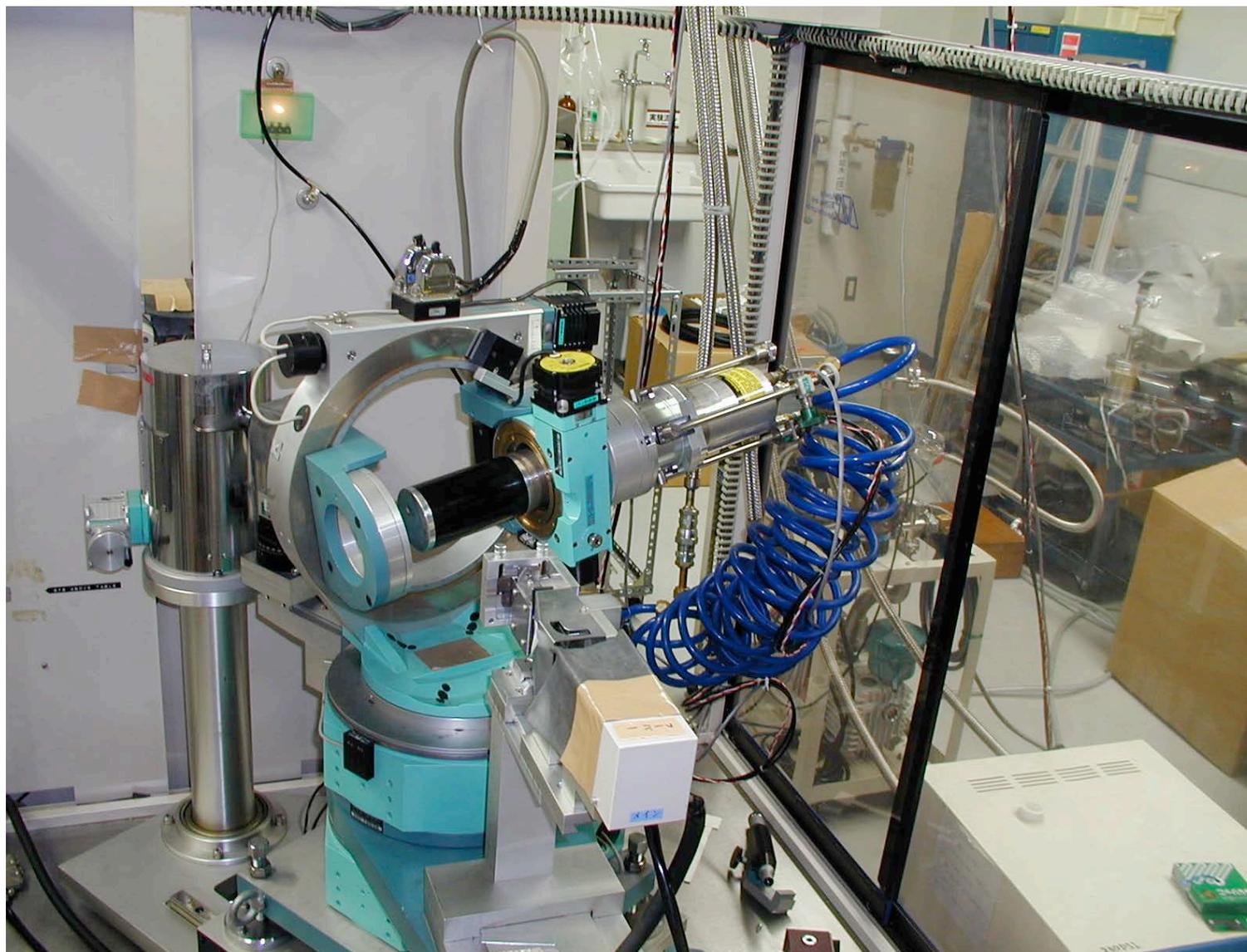


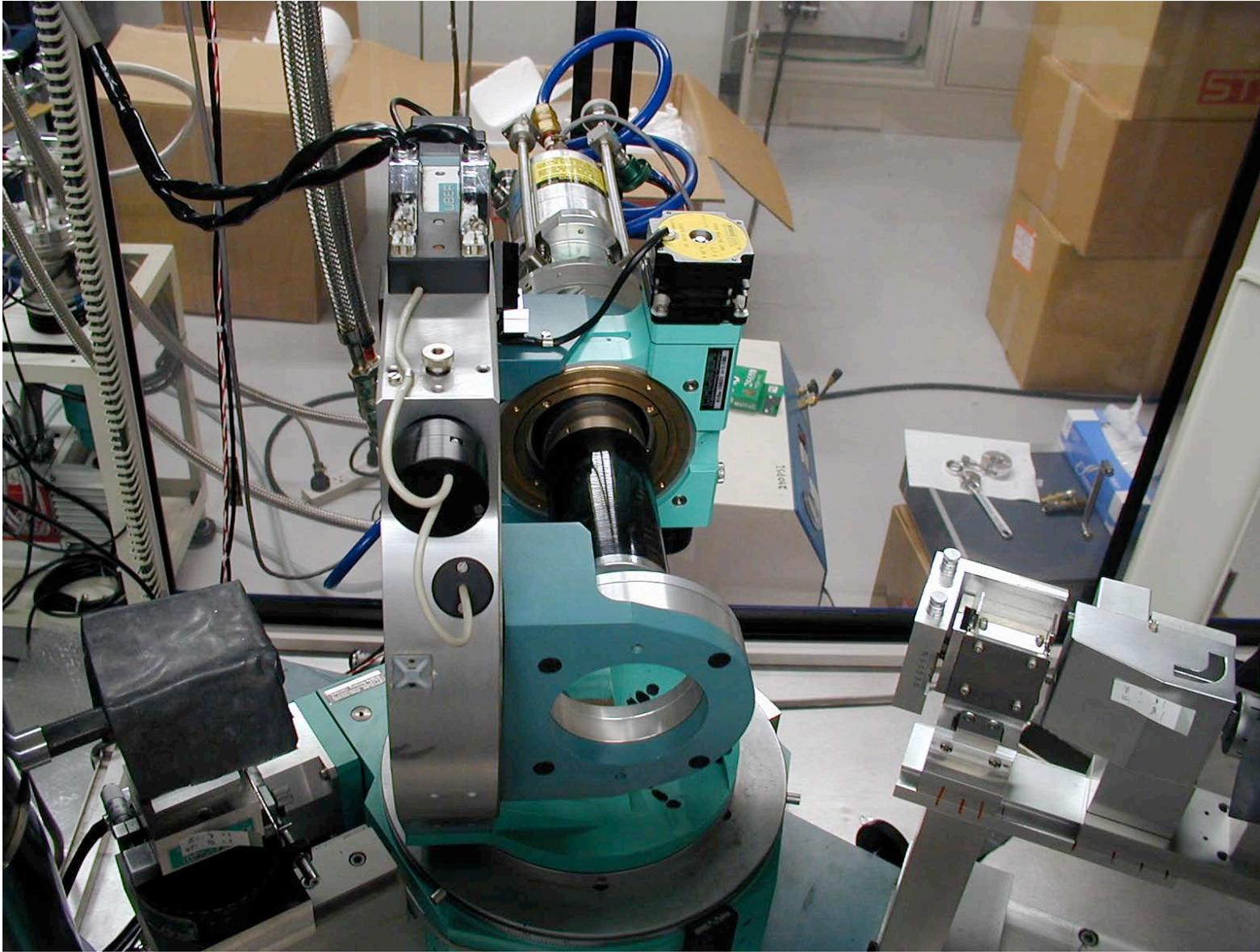
## 単結晶を使ったラウエ法(白色光を入れる)



ラウエの斑点実物

# 低温 4 軸 X 線回折装置 (写真)





## 中性子回折装置 (写真)

日本原子力研究所東海研究所研究用改造3号炉



東京大学物性研究所

中性子散乱用  
3軸型分光器 TAS-4G

超伝導体の単結晶試料作成

