高校化学 L01 第 64 講 金属結晶の代表構造

この講でできるようになること

- 単純立方構造・体心立方構造・面心立方構造を、原子位置の違いから区別できる。
- 単位格子の境界で原子が共有されることを用いて、単位格子 1 個に対応する原子数を求められる。
- 配位数を、注目する 1 原子の最近接原子数として説明し、代表構造の値を判断できる。
- 面心立方構造と六方最密構造について、最密層の積み重ね方と充填の共通点・相違点を説明できる。

金属結晶の構造を球の並びとして比べる

同じ大きさの原子を球として考える

金属結晶には、原子が規則的に並んだ代表的な構造がある。
この講では、同種で同じ大きさの原子を球とみなす理想モデルを用いて、原子の**位置**、単位格子 1 個に対応する**原子数**、注目する 1 原子の周囲にある**最近接原子数**を比較する。
模式図中の球の大きさや単位格子の枠線は、実際の原子の大きさや化学結合をそのまま描いたものではない。

3 つの立方構造

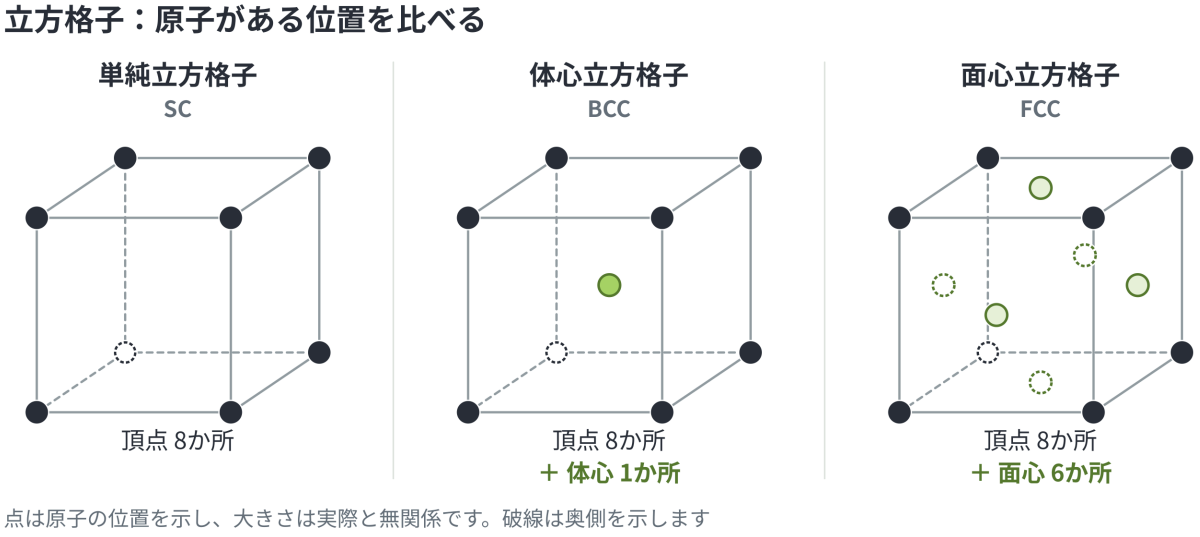


図 1　単純立方・体心立方・面心立方の原子位置。

どの位置に原子があるかを見る

代表的な立方構造は、単位格子内の原子位置によって次のように区別できる。

構造	原子がある位置
単純立方構造（SC）	8 個の頂点
体心立方構造（BCC）	8 個の頂点＋立方体内部の中心
面心立方構造（FCC）	8 個の頂点＋6 つの面の中心

単純立方構造は、立方構造を比較する基準として扱う。

©ミライコーチング

単位格子 1 個に対応する原子数

境界上の原子は共有分だけ数える

前講と同じように、立方体の頂点にある原子は 8 個の単位格子で共有されるため、1 個の単位格子への寄与は$\frac{1}{8}$個分である。
面中心の原子は 2 個の単位格子で共有されるため、寄与は$\frac{1}{2}$個分である。
立方体内部に完全に含まれる原子は共有されないため、1 個分として数える。

構造	数え方	単位格子 1 個に対応する原子数
SC	$8 \times \frac{1}{8}$	1
BCC	$8 \times \frac{1}{8} + 1$	2
FCC	$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$	4

見える原子数と有効な原子数を区別する

たとえば FCC では、図には頂点 8 個と面中心 6 個の合計 14 個の原子位置が見える。
しかし、境界上の原子は隣接する単位格子と共有されているため、単位格子 1 個に対応する原子数は 4 個である。
模式図で見える球の数を、そのまま単位格子内の原子数として数えない。

配位数

配位数

結晶中で、注目する 1 原子に最も近接している原子の数を**配位数**という。

単位格子の中だけを数えるのではない

配位数を求めるときは、注目する原子と同じ単位格子の中に描かれた原子だけを見るのではない。
結晶格子は隣接する単位格子へ連続しているため、周囲の単位格子にある最近接原子も含めて数える。
代表的な値は、SC が 6、BCC が 8、FCC が 12 である。
SC では上下・左右・前後の 6 個、BCC では体心から見た 8 頂点の原子が最近接である。

構造	単位格子 1 個に対応する原子数	配位数
SC	1	6
BCC	2	8
FCC	4	12

原子数と配位数は別の量

「単位格子 1 個に対応する原子数」と「配位数」は、どちらも個数を表すが意味が異なる。
単位格子内の原子数は、1 個の単位格子へ分担される原子の合計である。
配位数は、結晶中の**注目する 1 原子**に最も近い原子が何個あるかを表す。
したがって、FCC では単位格子 1 個に対応する原子数は 4 個であるが、配位数は 12 である。

©ミライコーチング

六方最密構造

最密層を ABAB…と積み重ねる

同じ大きさの球を平面上で密に並べると、各球の周囲を 6 個の球が囲む層をつくることができる。
このような最密層を A とし、そのくぼみに次の層 B を重ねる。
六方最密構造（HCP）では、この最密層を **ABAB**…と繰り返して積み重ねる。
A、B は異なる元素を表す記号ではなく、同じ原子からなる層の**積層位置の違い**を表している。

六角柱で原子数を数える場合

HCP を表すとき、六角柱形の大きなセルを用いることがある。
この講でその六角柱について原子数を数える場合は、次の配置を用いる。

- 12 個の頂点に原子がある。
- 上下 2 つの底面の中心に原子がある。
- 六角柱内部に 3 個の原子がある。

六角柱の頂点にある原子は、平面内で 3 区画に共有され、さらに上下のセルにも共有されるため、1 個の六角柱への寄与は$\frac{1}{6}$個分である。
したがって、この六角柱に対応する原子数は$12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$個である。
ここで数えている 6 個は、この明示した六角柱形のセルについての値である。

FCC と HCP はどちらも最密構造

積み重ね方は違っても配位数は同じ

FCC も、最密層を積み重ねた構造として見ることができる。
HCP が ABAB…と積み重なるのに対し、FCC は **ABCABC**…と積み重なる。
A、B、C は最密層の位置の違いを表す。
FCC と HCP では積み重ね方は異なるが、理想的な最密構造では、どちらも注目する 1 原子の最近接原子は同じ層に 6 個、上の層に 3 個、下の層に 3 個ある。
したがって、どちらも配位数は$6 + 3 + 3 = 12$である。

球が空間を占める割合

充填率

同じ半径の球で原子を表したとき、結晶構造の空間のうち球が占める割合を**充填率**という。

密に並ぶほど充填率が大きい

理想的な球のモデルでは、代表構造の充填率はおよそ次のようになる。

構造	充填率
SC	約 52%
BCC	約 68%
FCC	約 74%
HCP	約 74%

FCC と HCP はどちらも最密構造であり、理想モデルでは同じ約 74% となる。
最密構造でも球の間にはすき間があり、空間が 100% 球で埋まるわけではない。

©ミライコーチング

例題

例題 1

図 X と図 Y は、同種の原子からなる金属結晶の立方体形の単位格子を模式的に表したものである。
- X：8 個の頂点と立方体内部の中心に原子がある。
- Y：8 個の頂点と 6 つすべての面の中心に原子がある。

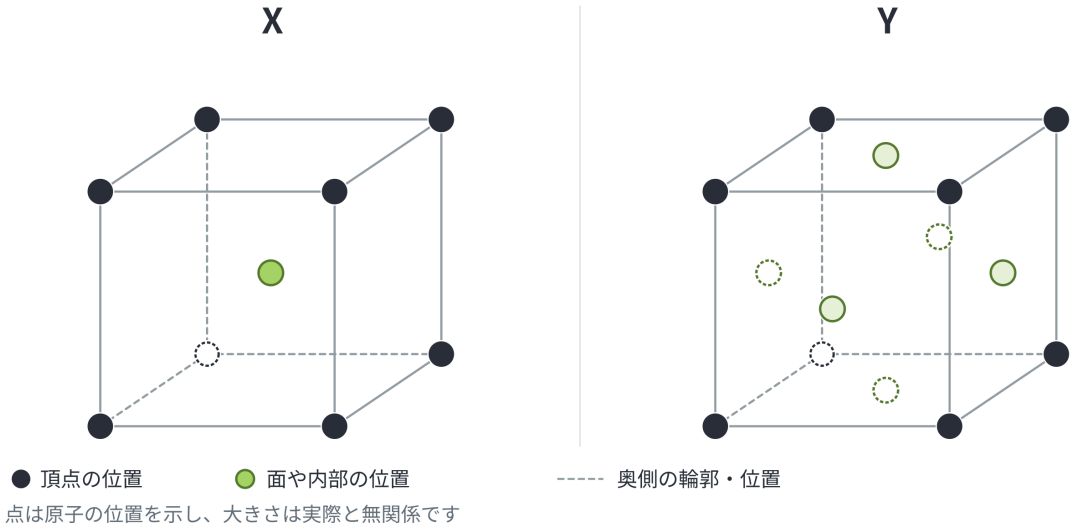


図 2　例題 1 の原子配置 X と Y。

1. X と Y を、それぞれ SC・BCC・FCC から選んで答えよ。
2. X と Y について、単位格子 1 個に対応する原子数をそれぞれ求めよ。

解答・解説

1.
X は 8 個の頂点に加えて立方体内部の中心にも原子があるため、**BCC** である。
Y は 8 個の頂点に加えて 6 つの面の中心にも原子があるため、**FCC** である。

2.
X では頂点からの寄与が$8 \times \frac{1}{8} = 1$個分であり、体心の原子は単位格子内部にあるため 1 個分である。
したがって、X の単位格子 1 個に対応する原子数は$1 + 1 = 2$個である。
Y では頂点からの寄与が$8 \times \frac{1}{8} = 1$個分、6 つの面中心からの寄与が$6 \times \frac{1}{2} = 3$個分である。
したがって、Y では$1 + 3 = 4$個である。
答えは、**X が 2 個、Y が 4 個**である。

例題 2

六方最密構造を、次の六角柱形のセルで表す。
- 12 個の頂点に原子が 1 個ずつある。
- 上下 2 つの底面中心に原子が 1 個ずつある。
- 六角柱内部に 3 個の原子がある。
- 頂点原子は 1 個のセルへ$\frac{1}{6}$個分、底面中心の原子は$\frac{1}{2}$個分、内部原子は 1 個分寄与する。

1. この六角柱形のセル 1 個に対応する原子数を求めよ。
2. 六角柱の頂点原子を、立方体の頂点と同じ$\frac{1}{8}$個分として数えてはいけない理由を説明せよ。

解答・解説

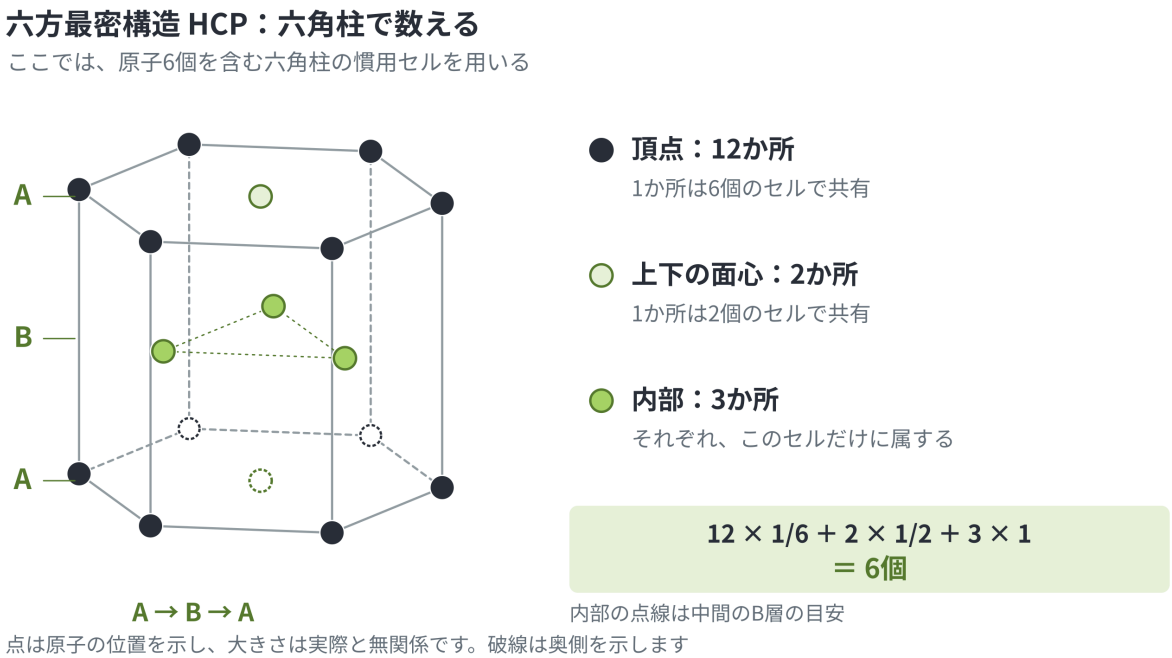


図 3　六方最密構造を表す六角柱の原子配置。

1.
12 個の頂点からの寄与は$12 \times \frac{1}{6} = 2$個分である。
上下 2 つの底面中心からの寄与は$2 \times \frac{1}{2} = 1$個分である。
内部の 3 個は共有されないので、そのまま 3 個分である。
したがって、この六角柱形のセル 1 個に対応する原子数は$2 + 1 + 3 = 6$個である。

2.
立方体の頂点は 8 個の立方体に共有されるため$\frac{1}{8}$個分となるが、この六角柱の頂点の共有のされ方は異なる。
六角柱では、頂点の周囲が平面内で 3 区画に分かれ、さらに上下 2 つのセルに共有されるため、$3 \times 2 = 6$個のセルで共有される。
したがって、頂点 1 個の寄与は$\frac{1}{6}$個分であり、立方体の$\frac{1}{8}$をそのまま使うことはできない。

例題 3

同じ大きさの原子を球とみなした理想モデルで、FCC と HCP を比較する。
1. FCC と HCP について、最密層の積み重ね方をそれぞれ答えよ。
2. FCC と HCP の配位数と充填率を比較し、積層の違いがあっても共通する点を説明せよ。

解答・解説

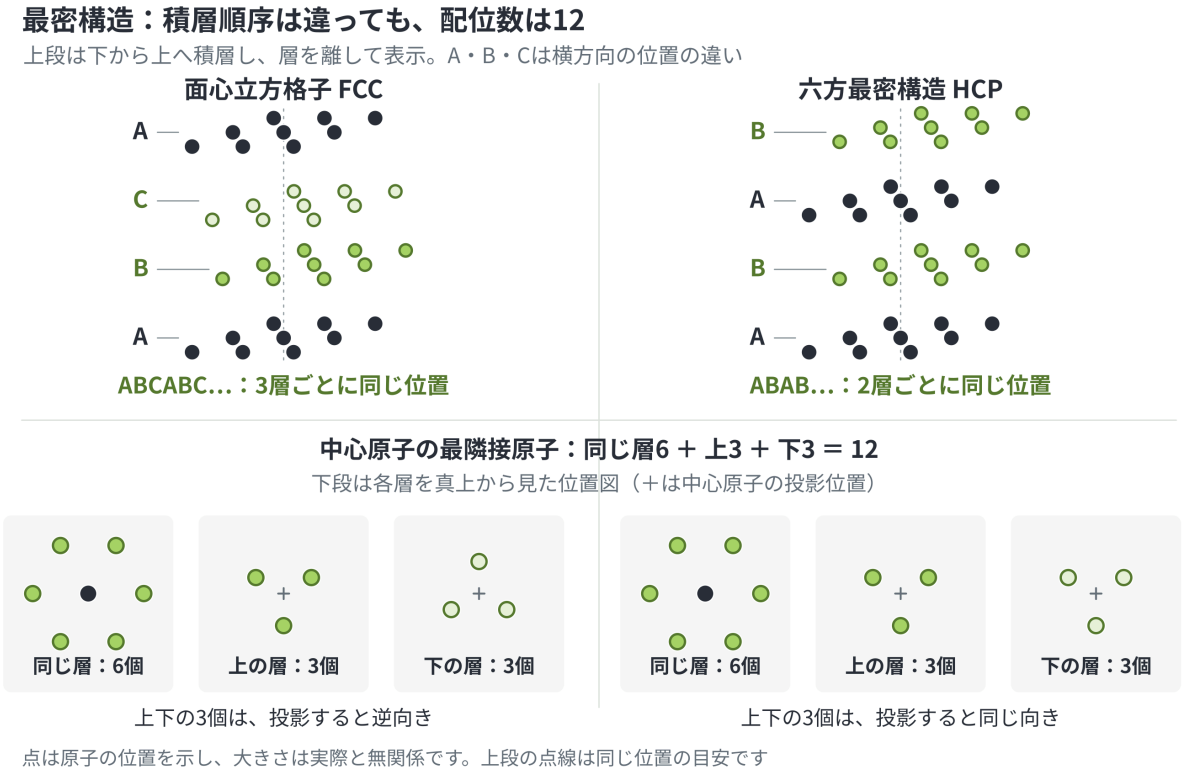


図 4　最密層の積み重ね方と最近接原子。

1.
FCC では最密層が **ABCABC**…と積み重なる。
HCP では最密層が **ABAB**…と積み重なる。
A、B、C は別の元素ではなく、同じ原子からなる最密層の位置の違いを表している。
2.
FCC と HCP はいずれも、注目する 1 原子の最近接原子が同じ層に 6 個、上の層に 3 個、下の層に 3 個ある。
したがって、配位数はいずれも$6+3+3=12$である。
また、同じ大きさの球を用いた理想モデルでは、FCC と HCP の充填率はいずれも約 74% である。
積層順序は異なるが、どちらも最密構造であり、配位数と理想的な充填率は共通している。

演習問題

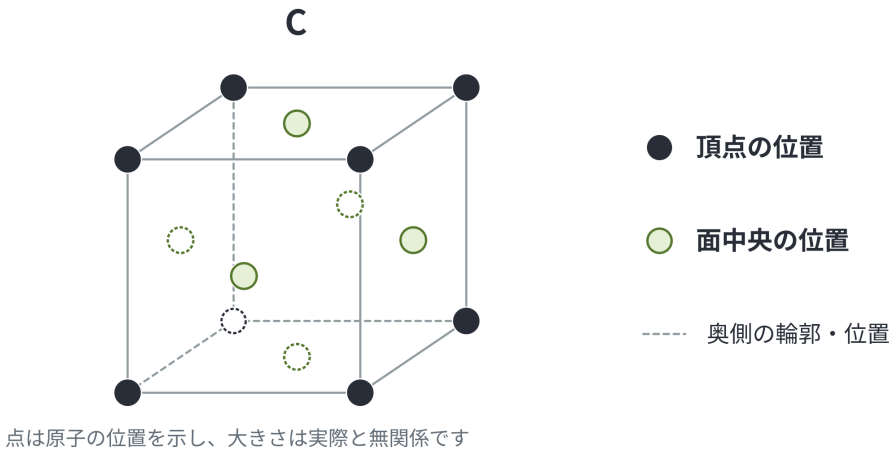
演習 1

同種の原子からなる立方体形の単位格子 A、B について、次の配置が与えられている。
- A：8 個の頂点にのみ原子がある。
- B：8 個の頂点と立方体内部の中心に原子がある。

1. A と B を、それぞれ SC・BCC・FCC から選んで答えよ。
2. A と B について、単位格子 1 個に対応する原子数をそれぞれ求めよ。

演習 2

立方体形の単位格子 C では、8 個の頂点と 6 つすべての面の中心に同種の原子が配置されている。



1. C の構造名を SC・BCC・FCC から選び、単位格子 1 個に対応する原子数を求めよ。
2. ある生徒が「図には 14 個の原子位置があるので、単位格子内の原子数は 14 個である」と答えた。この誤りを共有に注目して説明せよ。

演習 3

BCC では、立方体の 8 個の頂点と体心に原子があり、体心原子に最も近いのは 8 個の頂点の原子である。

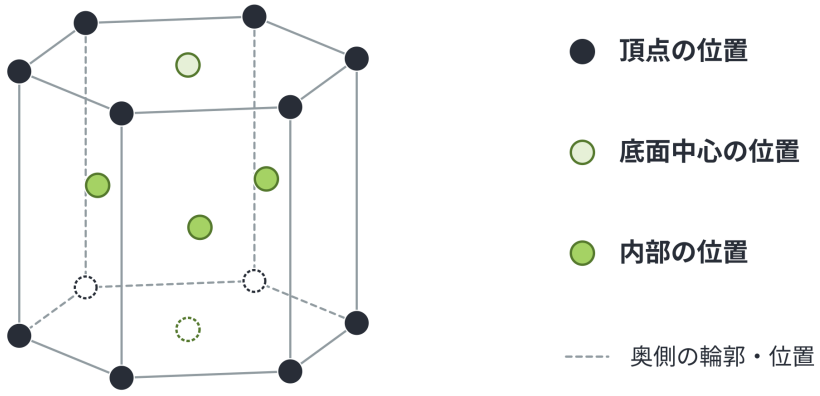
1. BCC について、単位格子 1 個に対応する原子数と配位数をそれぞれ答えよ。
2.「BCC では単位格子に対応する原子が 2 個なので、配位数も 2 である」という説明を訂正せよ。

©ミライコーチング

演習 4

HCP を、12 個の頂点、上下 2 つの底面中心、内部 3 個の原子をもつ六角柱形のセルで表す。頂点原子の寄与を$\frac{1}{6}$個分、底面中心原子を$\frac{1}{2}$個分、内部原子を 1 個分とする。

六角柱の原子配置



点は原子の位置を示し、大きさは実際と無関係です

1. この六角柱形のセル 1 個に対応する原子数を求めよ。
2. 頂点原子の寄与が$\frac{1}{6}$個分となる理由を、周囲のセルによる共有のされ方から説明せよ。

演習 5

同じ大きさの原子を球とみなす理想モデルで、SC・BCC・FCC・HCP を比較する。充填率は SC が約 52%、BCC が約 68%、FCC と HCP が約 74% である。

1. FCC と HCP の最密層の積み重ね方をそれぞれ答え、両者の配位数を答えよ。
2.「最密構造では球が空間を完全に埋めるので、充填率は 100% である」という説明を訂正せよ。

演習 6

ある生徒は金属結晶の構造について、「単位格子 1 個に対応する原子数が最も多い構造ほど、必ず配位数も同じ値だけ大きくなる。したがって FCC は原子数 4 個なので配位数 4、HCP の六角柱形セルは原子数 6 個なので配位数 6 である」と説明した。

1. FCC について、単位格子 1 個に対応する原子数と配位数を答え、この説明の誤りを示せ。
2. HCP について、指定した六角柱形セルに対応する原子数と配位数を答え、「セル内原子数」と「配位数」の意味の違いを説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

A は 8 個の頂点にのみ原子があるので **SC** である。
B は 8 個の頂点に加えて立方体内部の中心に原子があるので **BCC** である。

2.

A では、8 個の頂点原子がそれぞれ$\frac{1}{8}$個分寄与するため、$8 \times \frac{1}{8} = 1$個である。
B では頂点から 1 個分、体心にある内部原子から 1 個分が寄与するため、$1 + 1 = 2$個である。
したがって、単位格子 1 個に対応する原子数は **A が 1 個、B が 2 個**である。

解答 2

1.

8 個の頂点と 6 つの面中心に原子があるので、C は **FCC** である。
頂点からの寄与は$8 \times \frac{1}{8} = 1$個分、面中心からの寄与は$6 \times \frac{1}{2} = 3$個分なので、合計は$1 + 3 = 4$個である。
したがって、単位格子 1 個に対応する原子数は **4 個**である。

2.

頂点と面中心の原子は、その単位格子だけに属しているわけではない。
頂点原子は 8 個の単位格子で共有されるので 1 個につき$\frac{1}{8}$個分、面中心原子は 2 個の単位格子で共有されるので 1 個につき$\frac{1}{2}$個分として数える。
したがって、図に見える$8 + 6 = 14$個をそのまま足すのではなく、共有を考えて 4 個と数える必要がある。

解答 3

1.

BCC では、単位格子 1 個に対応する原子数は **2 個**、配位数は **8** である。

2.

単位格子 1 個に対応する原子数は、その単位格子へ分担される原子数の合計を表す。
一方、配位数は結晶中の注目する 1 原子に最も近い原子の数を表し、隣接する単位格子にある原子も含めて数える。
したがって、BCC で原子数が 2 個だから配位数も 2 になるわけではなく、配位数は 8 である。

©ミライコーチング

解答 4

1.

12 個の頂点からの寄与は$12 \times \frac{1}{6} = 2$個分である。
上下 2 つの底面中心からの寄与は$2 \times \frac{1}{2} = 1$個分である。
内部の 3 個はそのまま 3 個分なので、合計は$2 + 1 + 3 = 6$個である。
したがって、この六角柱形のセル 1 個に対応する原子数は **6 個**である。

2.

この六角柱の頂点では、頂点の周囲が平面内で 3 つのセルに分かれ、さらに上下方向で 2 つのセルに共有される。
したがって、頂点原子 1 個は$3 \times 2 = 6$個のセルで共有されるため、1 個のセルへの寄与は$\frac{1}{6}$個分である。
立方体の頂点とは共有のされ方が異なるため、$\frac{1}{8}$個分とはならない。

解答 5

1.

FCC では最密層が **ABCABC**…と積み重なり、HCP では **ABAB**…と積み重なる。
どちらも、注目する 1 原子の最近接原子は同じ層に 6 個、上の層に 3 個、下の層に 3 個ある。
したがって、FCC と HCP の配位数はいずれも **12** である。

2.

その説明は正しくない。
最密構造は、同じ大きさの球を非常に密に配置した構造であるが、球どうしの間にはすき間が残る。
理想モデルで FCC と HCP の充填率はいずれも約 74% であり、100% ではない。
したがって、「最密」はすき間がまったくないという意味ではない。

解答 6

1.

FCC では、単位格子 1 個に対応する原子数は **4 個**であるが、配位数は **12** である。
したがって、単位格子内の有効な原子数と配位数を同じ数として扱う説明は誤っている。
配位数は、単位格子 1 個に含まれる原子数ではなく、注目する 1 原子の最近接原子数を表す。

2.

この講で用いる HCP の六角柱形セル 1 個に対応する原子数は **6 個**である。
一方、HCP の配位数は **12** である。
セル内原子数は、境界上の原子の共有を考えて 1 個のセルへ対応させた原子数である。
配位数は、結晶中で注目する 1 原子の周囲にある最近接原子を数えたものであり、同じ層の 6 個に加え、上の層 3 個、下の層 3 個を含む。
したがって、六角柱形セルの原子数 6 個と配位数 12 は、異なる意味をもつ量である。

©ミライコーチング