

1

結晶とは

1-1 はじめに

2011年ノーベル化学賞は、準結晶（quasicrystals）の発見に対してD. Shechtmanに授与された。そこで世の中では結晶と結晶以外の境界線がわかりにくくなってきたような気がする。準結晶は結晶なのかどうかという点はちょっとおいて、ここでは従来の結晶概念から見ていくことにしよう。

1-1-1 結晶にもつイメージ

まず「結晶らしい結晶をあげてみよ」というと、普通は雪だとか水晶をあげ、さらに実験で作ったことのあるミョウバンや身の周りから見つかる食塩やグラニュー糖の粒を思い出す。ダイヤモンドもその中に含まれる。

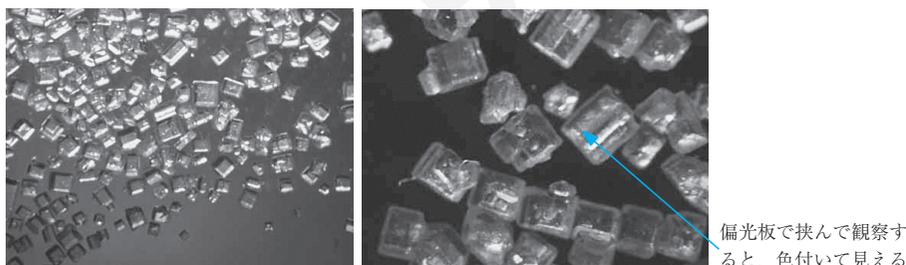


図 1-1 グラニュー糖の顕微鏡写真

結晶とはどんなものか？ と尋ねると、「色も形もきれいなもの」、「硬くて角ばっているもの」、「透明なものが多い」、「光を反射する」、「できるのに時間がかかる」などの答えが返ってきた。

また、「結晶」という言葉でイメージすることは？に対して、大学院生からは「ORTEP図」という答もあった。これは結晶構造を扱っている人にとって問題になることだろう。

板倉聖宣氏が、7年かけて一辺が約16cmで3kgの重さのミョウバ

* 板倉聖宣・山田正男著, サイエンスシアターシリーズ, 原子・分子編④『固体=結晶の世界, ミョウバンからゼオライトまで』, 仮説社(2002年)。

ン結晶を作ったことを紹介している*。この結晶はきれいな正八面体形で、頂点は「角ばっている」し、各面は平らで「光を反射する」。

これらは小さな構造単位が周期的に並んでできたものであることに、暗黙の了解を与えている。そこで固体である結晶と、他の状態での分子ないし原子の状態の違いをその占有する体積で比較してみよう。

問題 次の原子ないし分子1つあたりの体積はいくらか？

- ・水：密度は 1.0 g cm^{-3}
- ・アルゴン： 22.4 L mol^{-1}
- ・炭素（ダイヤモンド）：単位格子が $(3.57 \text{ \AA})^3$
ついでに水銀：密度が 13.5 g cm^{-3} や、鉄：密度が 7.86 g cm^{-3} ではどうか？

解

- ・水は分子量が $1.0 \times 2 + 16.0 = 18.0$ を使って 1 mol が 18 g したがって $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} / (6.0 \times 10^{23}) \text{ mol}^{-1} = 3.0 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$
あるいは $30 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ これはおよそ $(3.1 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$
[$(3.1 \text{ \AA})^3$ になる]
- ・アルゴン： $22.4 \text{ L mol}^{-1} / (6.02 \times 10^{23}) \text{ mol}^{-1}$
 $= 3.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ ($3.34 \times 10^{-7} \text{ cm})^3$
[$(33.4 \text{ \AA})^3$ ということ]
- ・炭素（ダイヤモンド）では単位格子に8原子入っているので：
 $(3.57 \text{ \AA})^3 / 8 = 5.69 \text{ \AA}^3$
あるいは $(1.78 \text{ \AA})^3$ とちょっと小さい。
- ・水銀の場合、原子量が 200.6 と密度が 13.5 g cm^{-3}
 $(200.6 \text{ g mol}^{-1}) / (13.5 \text{ g cm}^{-3} \times (6.02 \times 10^{23}) \text{ mol}^{-1})$
 $= 2.47 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ ($2.91 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$
[$(2.91 \text{ \AA})^3$ になる]
- ・鉄の場合、原子量が 55.85 と密度が 7.86 g cm^{-3}
 $(55.85 \text{ g mol}^{-1}) / (7.86 \text{ g cm}^{-3} \times (6.02 \times 10^{23}) \text{ mol}^{-1})$
 $= 1.18 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ ($2.27 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$
ついでに NaCl は単位格子が $(5.64 \text{ \AA})^3$ で1格子当たり4原子ずつあるので（合計8原子）、イオンの大きさに差はあるが1イオンあたりの体積は平均で $(5.64 \text{ \AA})^3 / 8 = 2.24 \text{ \AA}^3$ あるいは $(2.82 \text{ \AA})^3$ と、水銀とあまり変わらない。

1-2 結晶に見られる規則的構造

結晶の外観は大変美しく、しかも表面は平らで「キラッ」と輝く。これは微小な規則配列をした単位の連続した集合であることを、18~19世紀の鉱物学者が予見した。

こうした予見は、結晶種類ごとに結晶の大きさに関係なく、表面に現れる面同士の関係が一定であること（面角一定の法則）の観察に基づい

ている。どのような面が現れてくるのかを示して、理想化した結晶の外形を描き上げた。これらは次の7種に分類された（以下の図は、Klein & Hurlbart より改変）。

① 三斜晶系の結晶 triclinic crystal

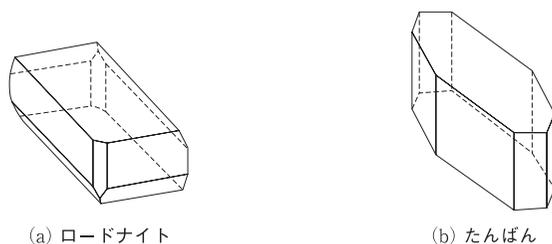


図 1-2 三斜晶系

- (a) ロードナイト (バラ輝石) :
rhodnite (Mn, Fe, Mg, Ca)SiO₃
(b) 胆礬 (たんばん) : chalcantite
CuSO₄ · 5H₂O

② 単斜晶系の結晶 monoclinic crystal

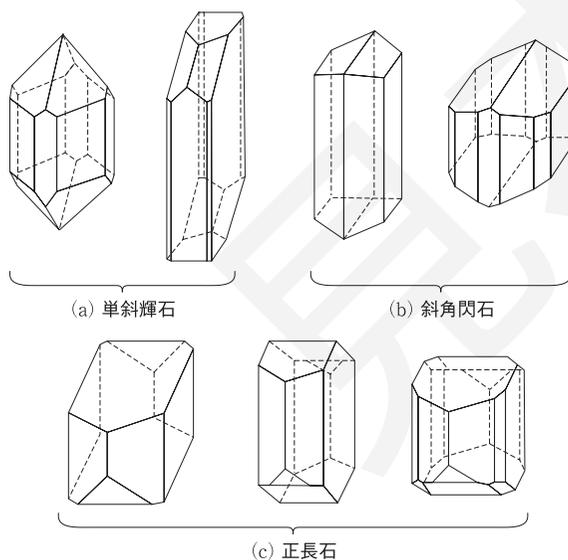


図 1-3 単斜晶系

- (a) 単斜輝石 : clinopyroxene
(Ca, Mg, Fe, Al)₂(Si, Al)₂O₆
(b) 斜角閃石 : clinoamphibole
(c) 正長石 : orthoclase KAlSi₃O₈

③ 斜方（直方）晶系*の結晶 orthorhombic crystal

- (a) 硫黄 : sulfur S
 (b) 天青石 (てんせいせき) : celestite SrSO_4
 (c) トパーズ : topaz Al_2SiO_4 (F, OH)₂
 (d) 重晶石 : barite BaSO_4

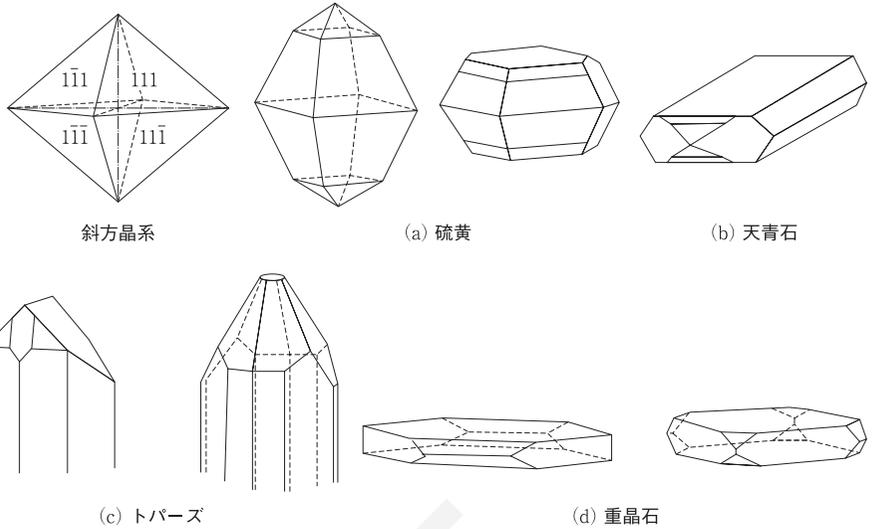


図 1-4 斜方晶系

④ 正方晶系の結晶 tetragonal crystal

- (a) ジルコン : zircon ZrSiO_4
 (b) ベスブ石 : vesuvianite $\text{Ca}_{19}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_8\text{Al}_4(\text{F}, \text{OH})_2(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_8(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4$
 (c) 魚眼石 : apophyllite $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{F}, \text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

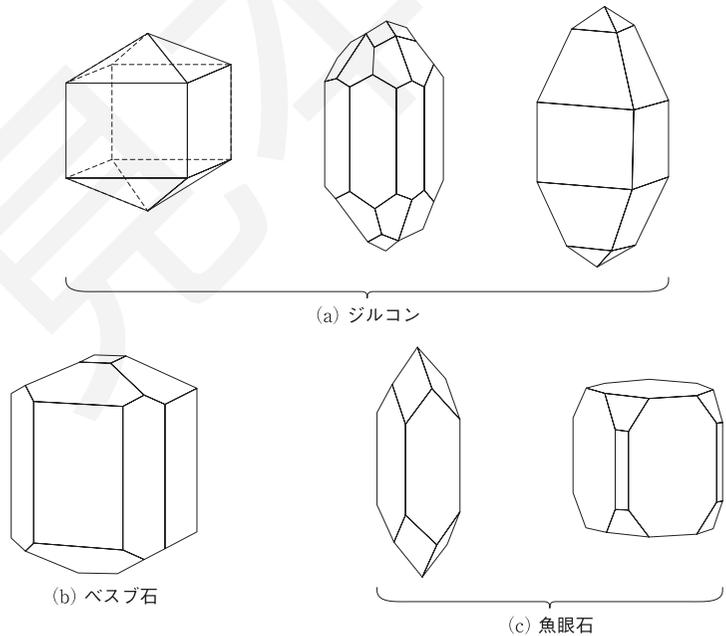


図 1-5 正方晶系

*日本結晶学会は2014年度の年次総会にて、「orthorhombic」の訳語を「直方」とすることに決定した。

6

人類初のX線結晶構造解析—NaClとKClの結晶構造の決定とミラー指数

6-1 Laue と Ewald の出会い



Max von Laue (1879~1960)

* Laue は Sommerfeld のもとで講師となっていた

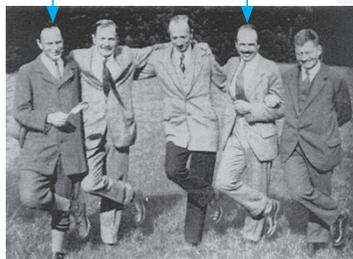
(1) エワルド (P. P. Ewald, 1888~1985) ゾンマーフェルト門下で結晶の光分散に関する学位論文を作成し、ラウエに意見を求める*。

(2) ラウエは結晶の空間格子の考え方を知り、X線による回折について考察。

(3) 助手のフリードリッヒ (w. Friedrich, 1883~1968) に実験を求めるが難色を示す。

(4) レントゲンの下で学位をとったクニッピング (P. Knipping, 1883~1935) が協力を申し出る。

P. P. Ewald W. L. Bragg



6-1-1 人類初の回折実験

どれほどの大きさの結晶が使えるのかがわかっていなかったため、大きく成長させることのできる硫酸銅五水和物を選んだが、とにかく最初に選んだ結晶は大きすぎた。図6-2の左の楕円体型に見えるものが結晶の回折像。中央部の大きな黒い雲は直進したX線（ダイレクト・ビーム）による。右の図ではX線のビームも細くして結晶も適当な大きさのものを選び、なおかつ結晶の対称性を示すこともできている。

6-2 Bragg 親子の登場

(1) 子のローレンスがラウエの実験の報告会で内容を聞く。

(2) ブラッグの条件の考案。

(3) 父と結晶構造解析に乗り出す。父親は実験物理学者で、X線の回折計を作った（図6-13）。

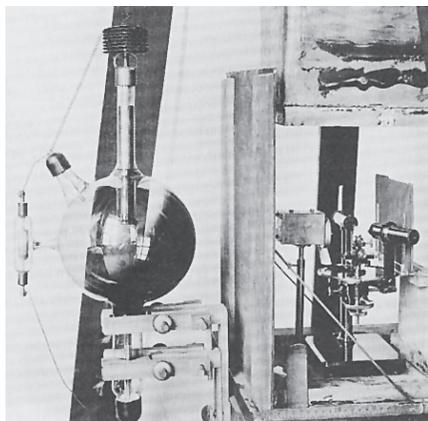
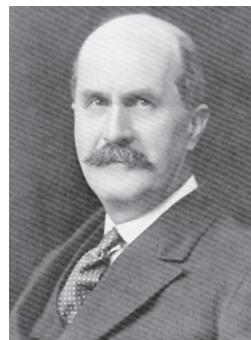


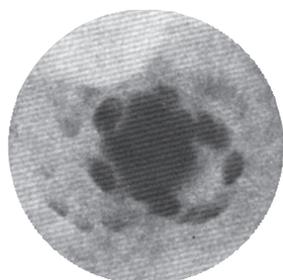
図6-1 最初に回折実験の行われた装置のレプリカ
FriedrichとKnippingの実験(Munichのドイツ博物館所蔵)



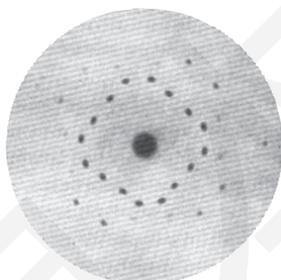
W. H. Bragg
(1862~1942)



W. L. Bragg
(1890~1971)



硫酸銅五水和物
($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



閃亜鉛鉱 (ZnS)

図6-2 結晶を使って得たX線回折像
“The Development of X-Ray Analysis”, Dover*

6-2-1 NaClとKClの回折像(粉末回折像)についての予備知識

図6-3 (a)のPの位置に粉末試料をガラスのキャピラリーに詰めたものを置き、X線を当てる。試料の周りにはリング状のフィルムを置いて、回折像を撮る。このフィルムを広げたのが(b)である。

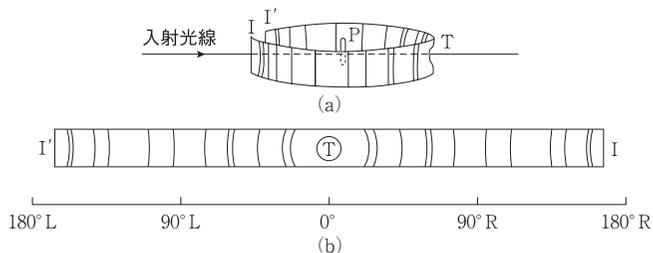


図6-3 円筒状フィルムの粉末回折像

*この本の中では上の写真にさらに以下の3つの写真が並べられている。

- ① 結晶を粉にして紙袋に入れて撮るとスポットのパターンがなくなる。
- ② 写真乾板を結晶の近くに置くと像は縮まる。
- ③ 逆に離しておくとも、像が拡がるということを示している。

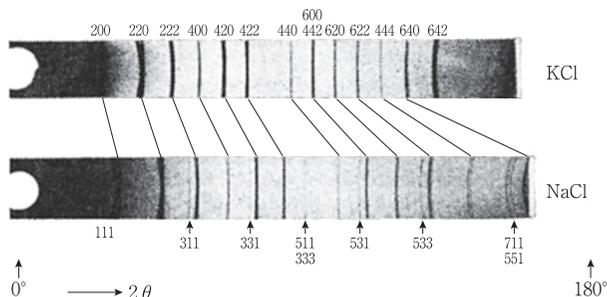


図 6-4 KCl と NaCl の粉末回折像

NaCl と KCl について、粉末回折写真を半円部について撮ったものを並べると、図 6-4 のようになる。この回折線にはミラー指数と呼ばれる回折線の指数が示されている。ここでは次の 4 つに注目してほしい。

- ① 図 6-4 の KCl では偶数指数しかないこと。
- ② NaCl では KCl の偶数指数に対応したもののほかに、奇数指数のものが薄く現れていること。
- ③ (600) と (442) および (511) と (333), (711) と (551) のように重なったところがあること。
- ④ 指数の数字が 3 文字ともに、すべて偶数かすべて奇数であること。

6-3 有理指数の法則とミラー指数

(1) 有理指数の法則 (law of rational indices)

ある結晶にとって適切な軸の組と、結晶の種々の面を延長した平面との交点は、それら 3 つの軸に沿ったそれぞれの単位長の小さな整数倍で表わせる

(2) ワイス指数 (Weiss indices)

結晶面を単位胞の大きさの倍数である切片によってその相対値で記述

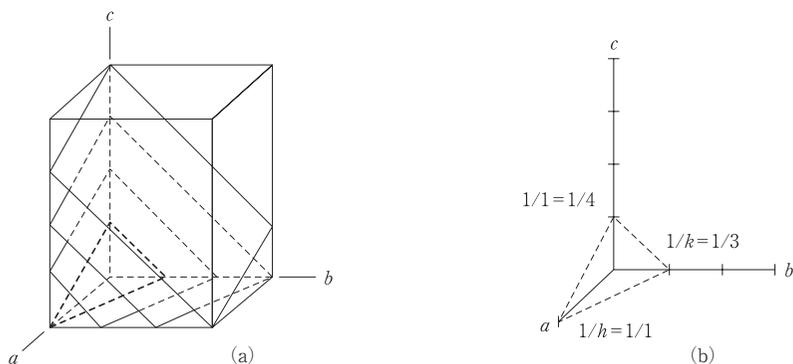


図 6-5 ワイス指数

(a) 単位胞の軸を整数分割して見える並行平面群 (b) (a) 図のもののうち、最も原点に近い面の各軸の切片

する方法 (図 6-5)

(3) ミラー指数 (Miller indices)

ワイス指数の係数の逆数を用いる方法

c 軸に平行な面のミラー指数は上のワイス指数の逆数の組を考えればよい。

図 6-6 を使って説明しよう。

(a) では隣りの面が, a 軸方向に 1 格子分だけ離れている。他の軸とは平行で, b, c 軸との交点が ∞ の先にあるとして

$$\left(\frac{1}{1} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty}\right) = (100) \text{ と表せる。}$$

(b) では a 軸方向の 1 格子先, b 軸方向に $1/3$ 格子先なので

$$\left(\frac{1}{1} \frac{3}{1} \frac{1}{\infty}\right) = (130) \text{ となる。}$$

(c) (d) も同様に考えて, (210) と (430) となる。

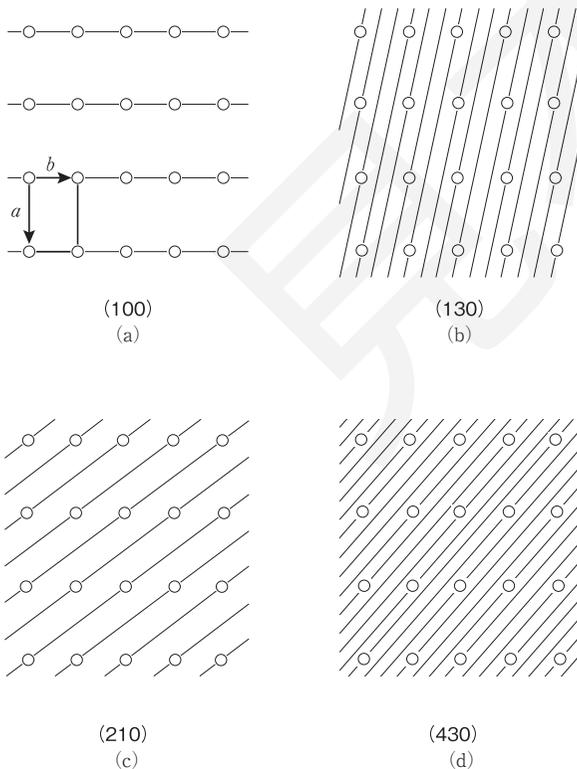


図 6-6 c 軸に平行な面のミラー指数の例

11

X線結晶構造解析の実際 — 思わぬハプニング・低温 実験でのトラブル（思いつ くままに）

11-1 通常は結晶をキチンと選べばトラブルは起きない

11-1-1 グラニュー糖の構造解析

簡単な例として、グラニュー糖の構造解析を取り上げよう。

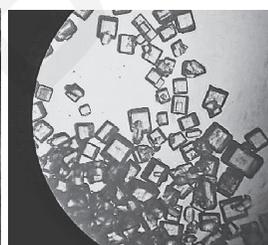
グラニュー糖として販売されているバックシュガーは、ショ糖あるいはスクロース ($C_{12}H_{22}O_{11}$) の高純度結晶だ。

(1) 結晶の選択と取り付け

グラニュー糖は袋から取り出して、そのまま測定に使える結晶を選ぶ。



シャーレにとる



実体顕微鏡で眺める



ガラス棒先端に接着
した結晶

- ① 結晶を顕微鏡で眺めて選び
- ② 金属棒につけたガラス棒の先に接着する

図 11-1

(2) 回折装置に結晶をのせる

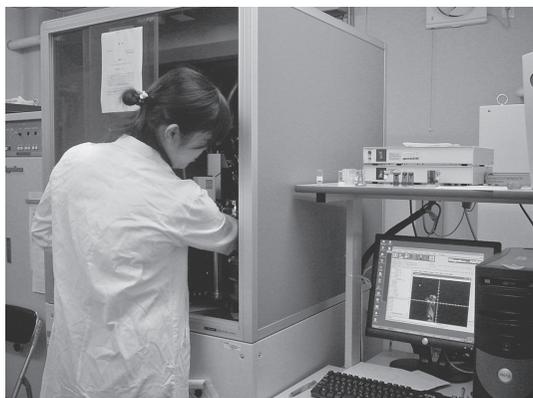


図 11-2

ディスプレイを見ながら、結晶を装置の中心に設定する。

(3) 回折像をとる

結晶格子とその方位を決めるためのデータをとる。

このデータをもとにして、完全なデータセットを収集する。

ここでは Mo K α 線を使って測定したので、グラニュー糖では吸収補正の必要がなく、吸収補正のためのデータはとらない。

(4) 解析用ソフトを利用して構造を得る

ここで空間群のもつ情報を検討しておく。

この結晶の回折データは、空間群が $P2_1$ であることを示していた。これは International Tables for Crystallography, Volume A によると、左ページに図 11-3 の表示がある。

これは c 軸を 2_1 軸にとった表示であり、次のページには左ページに図 11-4 のような表示がある。

$P2_1$

C_2^2

2

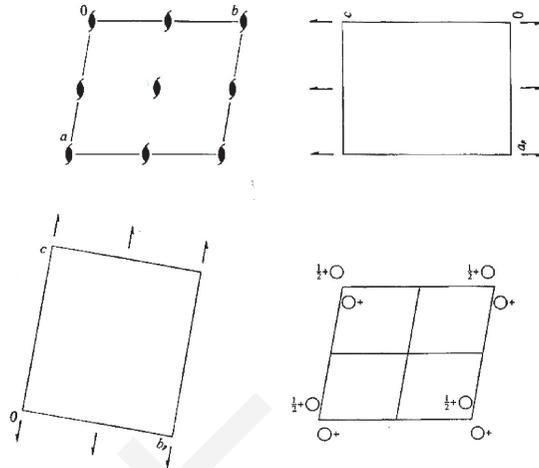
Monoclinic

No. 4

$P112_1$

Patterson symmetry $P112/m$

UNIQUE AXIS c



Origin on 2,

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2(0, 0, \frac{1}{2}) 0, 0, z$

図 11-3 空間群 $P2_1$ についての表記 (1)

$P2_1$

C_2^2

2

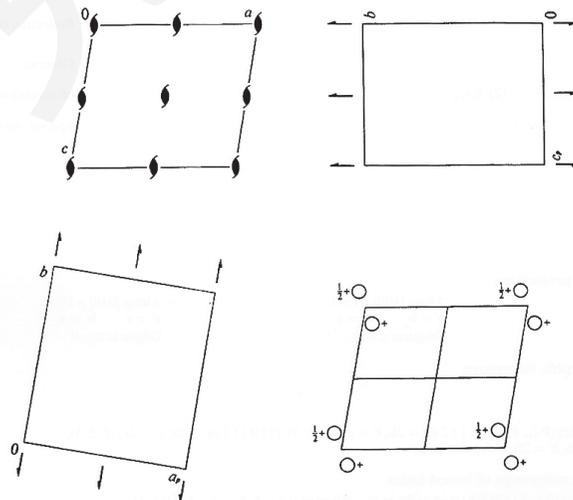
Monoclinic

No. 4

$P12_11$

Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b



Origin on 2,

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2(0, \frac{1}{2}, 0) 0, y, 0$

図 11-4 空間群 $P2_1$ についての表記 (2)

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
2 a 1	(1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	General: $0k0 : k = 2n$

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $p1g1$ $a' = a_p$ $b' = b$ Origin at $0,0,z$	Along $[100]$ $p11g$ $a' = b$ $b' = c_p$ Origin at $x,0,0$	Along $[010]$ $p2$ $a' = c$ $b' = a$ Origin at $0,y,0$
--	--	--

Maximal non-isomorphic subgroups

- I [2] $P1(1)$ 1
 IIa none
 IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

- IIc [2] $P12_1$ ($c' = 2c$ or $a' = 2a$ or $a' = a + c, c' = -a + c$) ($P2_1, 4$); [3] $P12_1$ ($b' = 3b$) ($P2_1, 4$)

Minimal non-isomorphic supergroups

- I [2] $P2_1/m(11)$; [2] $P2_1/c(14)$; [2] $P222_1(17)$; [2] $P2_12_12(18)$; [2] $P2_12_12(19)$; [2] $C222(20)$; [2] $Pmc2(26)$; [2] $Pca2(29)$;
 [2] $Pmn2(31)$; [2] $Pna2(33)$; [2] $Cmc2(36)$; [2] $P4(76)$; [2] $P4_1(78)$; [3] $P6(169)$; [3] $P6_1(170)$; [3] $P6_3(173)$
 II [2] $C121(C2, 5)$; [2] $A121(C2, 5)$; [2] $I121(C2, 5)$; [2] $P121(b' = \frac{1}{2}b)$ ($P2, 3$)

図 11-5 空間群 $P2_1$ についての表記 (3)

通常の単斜晶系の軸のとり方である、 b 軸を 2_1 軸としたときの表示になっている。

図 11-4 の左上は、主軸に対して平行に格子を眺めたときの対称要素の配列が示されている。この図の右側と下側の図は、初めの図と合わせて 3 面図として、対称要素の配列が示される。右下の図は、○で示された格子内の成分が、格子の対称性にしたがって配列する様子を、周囲の格子に及んだ表示がされている。

International Tables では、この右ページに図 11-5 の表がある。

このページでは上のほうに、Positions としてあるところを見ておこう。この場合 1 種しかなく、左から

2	a	1	(1) x, y, z	(2) $x, y + \frac{1}{2}, z$	$0k0 : k = 2n$
①	②	③	④		⑤

と並んでいるが、それぞれ ① 格子内の等価な点の数、② a から順に格子内の位置の区別 (この場合 1 種類しかない)、③ その点を持つ対称要素 (1 なので 1 回対称)、④ (1) に示した座標を持つ成分が、それ以降の等価であることを示す位置座標の組、⑤ この座標にある成分が示す消滅則、が順に記されている。

以上からグラニュー糖の決められた格子は acentric であり、結晶は polar でもあることがわかり、実際に予想されるものと矛盾はない。

そこで、適当な解析ソフトを用いて 1 次解を得る。

(5) 構造の精密化

ここまででは水素原子までは決められていないのが普通である。立体