

# 無機化合物の結晶構造の安定性と評価法\*

泉 富士夫

2003 / 7 / 24

RIETAN-2000 [1] などで得たリートベルト解析の結果を結晶化学の見地から精査し，妥当性を検証するのに必要な基礎知識について，以下，略述する．

## 1 イオン結晶の格子エネルギー

絶対零度において 1 mol の結晶をイオン間の引力に打ち勝って崩壊させ，互いに無限に離れた構成イオンにするのに必要なエネルギーを格子エネルギー  $E_L$  と呼ぶ．イオン結晶の  $E_L$  は，四種類のエネルギーの寄与を含む [2]：

1. イオン間の静電的な相互作用による 静電（マードルンク）エネルギー， $E_C$
2. 互いに近寄りすぎたイオン同士の電子雲の重なりによる 反発エネルギー， $E_A$
3. ファンデルワールス-ロンドン相互作用による 分散エネルギー， $E_D$
4. 絶対零度でも存在する 零点エネルギー， $E_0$

結晶内のイオンに番号をつけて， $i$  番目と  $j$  番目のイオンの電荷をそれぞれ  $q_i$  と  $q_j$  とし，その間の距離を  $r_{ij}$  としよう．たとえば塩化ナトリウムの場合，それぞれのエネルギー項は

1	$-N_A \sum E_C = -N_A \sum_{i,j} q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} = 867 \text{ kJ mol}^{-1}$	静電エネルギー
2	$-N_A \sum E_A = -N_A \sum_{i,j} B_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij}) = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$	反発エネルギー
3	$-N_A \sum E_D = N_A \sum_{i,j} C_{ij} r_{ij}^{-6} = 18 \text{ kJ mol}^{-1}$	分散エネルギー
4	$-N_A \sum E_0 = -2N_A \frac{9}{8} h\nu_{\max} = -6 \text{ kJ mol}^{-1}$	零点エネルギー
合計	$E_L = -N_A \sum (E_C + E_A + E_D + E_0) = 787 \text{ kJ mol}^{-1}$	格子エネルギー

となる．ただし  $N_A$  はアボガドロ数， $\epsilon_0$  は真空中の誘電率， $h$  はプランク定数， $\nu_{\max}$  はもっとも高い被占有振動状態の振動数であり， $B_{ij}$ ， $\alpha_{ij}$ ， $C_{ij}$  は実験的に決定すべきパラメーターである．このように， $E_C$  はイオン結晶の  $E_L$  の圧倒的に重要な部分を占めている [3]．

$E_C$  の計算法を上とは少し違う式で説明しよう．イオン  $i$  に対する静電ポテンシャル  $U_i$  は

$$U_i = \sum_j \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

\* 京都工芸繊維大学工芸学部講義用資料

( $\sum_j$  は  $j \neq i$  の  $j$  についての和) となる。  $U_i$  は結晶の表面近くの場所以外では番号  $i$  とは無関係であり、ただイオン  $i$  が結晶内のどの種類のイオンであるか、言い換えれば、どのサイトを占めるイオンであるかに関係する。このため、  $U_i$  を site potential と呼ぶことが多い。結晶が十分に大きければ、表面近くのイオンがもつエネルギーは全体のエネルギーと比べて無視できるから、考慮に入れる必要がなくなる。

$E_C$  は単位胞内のすべてのイオンについて  $q_i$  と  $U_i$  の積を加え、2 で割ったものに等しい：

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_i n_i q_i U_i \quad (2)$$

ただし  $n_i$  は  $i$  番目のサイトに対する単位胞内の同価位置の数である。  $E_C$  を計算するには、Ewald [3]、Evjen、Fourier の三通りの方法がある。

## 2 結晶構造の構築原理

結晶の安定性については、巨視的には熱力学の立場から、微視的には結晶化学の立場から定性的に論ずるのが普通である。無機化合物の構造を支配する結晶化学的原理のうち、代表的なもの [4, 6, 7] を以下に列挙する。このうち、1 ~ 5 番は Pauling の規則 [4] と呼ばれている。

1. Pauling の第1則： 各陽イオンのまわりに、陰イオンが配位して多面体をつくる。その場合の陽イオン-陰イオン間の距離はそれらの半径の和により、また陽イオンの配位数は陽イオンと陰イオンの半径比により決まる。
2. Pauling の第2則（静電原子価則）： 安定な構造においては、陰イオンを取り囲むすべての隣接した陽イオンから陰イオンにとどく結合の総和が陰イオンのもつ電荷に等しい。すなわち安定な構造では、それぞれのイオンのもつ電荷が可能なかぎり最近傍のイオンのもつ逆の電荷によって中和されている。言い換えれば電気的なひずみが可能な最小体積に局限されることによって、静電的なポテンシャル・エネルギーが最低になっている。
3. Pauling の第3則： 構造中での2個の陰イオン多面体に共通な稜、とくに共通な面の存在は、その構造を不安定にする。この効果は高い原子価と少ない配位数をもつ陽イオンにおいて大きく、とりわけ半径比がその多面体の安定度の最低値に近いときに大きい。
4. Pauling の第4則： 違った種類の陽イオンを含む結晶では、高い原子価で少ない配位数をもつ陽イオンは、たがいにそのまわりの多面体を共有しない傾向がある。
5. Pauling の第5則： 一つの結晶中では、本質的に違った種類の構成要素の数は少なくなる傾向がある。
6. 陰イオンのまわりの陽イオンの規則正しい配位は一般に起こらない。その理由は、一般に小さな陽イオンはただいに接触することなく、そのイオン半径の和よりずっと離れているからである。
7. 固溶体ができるためには、同形は必要条件でも十分条件でもない。原子的置換を支配する要因は原子あるいはイオンの大きさであって、置換するイオンの電荷や化学的性質の類似は二義的な因子にすぎない。

8. 電荷の異なるイオンの原子的置換では，電気的中性を保つために，これに伴う置換あるいは酸化状態の変化が構造のどこかで同時に起きなければならない．
9. 固溶体においては，置換するイオンは構造に大きな歪を与えずに格子点を占めることができなければならない．イオン半径の差が小さいほうのイオンの15%より小さければ，常温において広範囲における置換が期待できる．ただし温度が高くなると，置換の許容範囲は広がる．
10. イオンの電荷の差が1より大きく，しかも酸化状態が変わりうる原子が結晶中に含まれていないときは，たとえイオンの大きさが適当であっても，イオン置換はほとんどあるいはまったく起きない．このような置換に伴い電気的中性を保つのが困難になることが，理由の一つとして挙げられる．
11. あるイオンがそれと似た大きさをもつ別のイオンを置換できる程度には，元素の電気陰性度が重大な影響力をもっている．電気陰性度はその元素が共有結合を作りやすいかどうかを示す尺度にほかならない．

Goldschmidtにより早くから認識されていた原理を明確に表現したのが，Paulingの規則 [4] である．このうち第2，第3および第4則は，イオン結晶の安定性に関する半定量的尺度としての静電エネルギー  $E_C$  を定性的に表現したものにほかならない．

Pauling 則のうちでもっとも重要なのが，2番目の静電原子価則である．イオン結晶の構造は，主として幾何学的安定性と電気的安定性に対する要求によって決定される．幾何学的な制約（たとえば原子間距離が正常な範囲内に収まること）を満足する構造が一通りしかないとはかぎらない．固体物質では，もっとも小さいポテンシャル・エネルギーを与える原子配置がもっとも安定となる．電気的安定性の要求とは，結晶全体にわたって陽イオンの正電荷と陰イオンの負電荷とがつり合っていないといけないという要求である．

静電原子価則は単純そうに見えるが，それを満足させるための幾何学的制限はおどろくほど大きい．実際に，一つの組成の鉱物に対して，第2則に従うような構造のモデルはたかだか二，三見出されるだけであり，しかもそのうちのひとつがつねにその鉱物の正しい構造である．また電気的中性の要求を満たしている，ある種の仮想的な化合物が天然に存在しえないことをこの法則により説明することもできる．

超伝導 Cu 酸化物においては，高酸化数の陽イオンは，それよりイオン半径のやや大きい低酸化数の陽イオンにより置換されやすいという傾向が明らかに認められる（たとえば  $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ ， $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ ）．逆に低酸化数の陽イオンは，それよりややイオン半径の小さい高酸化数の陽イオンにより置換されやすい（たとえば  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ ， $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ ， $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ）．このようなイオン置換の傾向 [5] は静電原子価則でうまく説明できる．もちろん陽イオン同士のイオン半径や電気陰性度の差が大きすぎたり，陽イオンの回りの化学的環境（配位数，配位多面体の種類など）が置換により変化する場合は，この経験則が成り立つとは限らない．

超伝導 Cu 酸化物におけるキャリアの注入は8番の規則に基づいて説明できる．たとえば  $\text{Sr}^{2+}$  による  $\text{La}^{3+}$  の置換はホールドーピング（Cuの酸化数の増加）， $\text{Ce}^{4+}$  による  $\text{Nd}^{3+}$  の置換は電子ドーピング（Cuの酸化数の減少）をもたらす．

### 3 多形の安定性

元素あるいは化合物が、2種類以上の結晶構造をもつとき、それらの結晶を多形と呼ぶ。結晶構造は化学組成だけによってきまるものではなく、同一の割合で存在する原子あるいはイオンは（生成条件、環境あるいは不純物の混入に応じて）しばしば二つ以上の異なる原子配列をとることもできるのである。多形の構造に関する定性的な知見 [6] を以下に述べる。

1. 自由エネルギー  $G$  ( $= H - TS = E + pV - TS$ ) 最小の相がその条件における安定相である。気相が関与しない変化で、圧力  $p$  があまり高くないときは、 $pV$  の項は無視できるほど小さい。
2. 温度  $T$  が上がるとエントロピーの項  $TS$  が効いてくる。そして  $S$  の大小関係が、どの相が最小の自由エネルギーをもつかを決定するようになる。高温で安定な相のエントロピー  $S$  は低温で安定な相のエントロピーより大きいから、高温相の内部エネルギー  $E$  は低温相の内部エネルギーよりかならず大きくなる。
3. エントロピーには体積が効いている。体積が大きいものほど、原子の不規則配置あるいは熱振動が大きいだろうから、エントロピーも大きくなる。したがって、大きなエントロピーをもつ相ほど熱振動のために利用できる大きなすきまをもつ傾向がある。言い換えれば、高温相における低密度の構造は、高い温度での熱振動によって動的に保持される。このことは構造が全体的にゆるいことをかならずしも必要としないが、ほとんどの場合、全体としてゆるく詰まった構造をもつ。このため、高温相は低温相よりも密度が低いのが普通である。
4. 高温-低温形多形の特徴は、高温形のほうが対応する低温形より対称性が高いことである。
5. 高圧は高温と逆の効果をもち、密な構造をつくりやすくする。化合物の高圧多形は、一般に低圧形 → 高圧形と高温形 → 低温形の対応が認められる。圧力を加えることは、収縮すなわち低温形の実現に対応する。
6. 高温と低圧は小さな配位数を有利にし、低温と高圧は大きな配位数を有利とする。高い配位状態は空間の節約に役立つ。
7. ゆるい構造が、その格子のすきまに何か別のイオンを含むことによって静的に保持されることがある。このような格子間イオンは、構造をその条件で支持するだけでなく、温度が下がったとき別の多形に転移するのを妨げることが多い。したがって高温で安定な多形が常温で現れるのは、必ずしも準安定な状態にあることを意味しない。それは単に安定な不純物含有相なのかもしれない。

### 4 Bond-valence sum

結晶中の陽イオンと陰イオンの結合に対して、局所電荷中和則に基づき、bond valence,  $s$  を与えることができる。Pauling [8] は、陽イオン  $i$  の形式電荷  $q_i$  と配位数  $n_i$  の関数として  $s$  を表現した：

$$s_i = \frac{q_i}{n_i} \quad (3)$$

しかし、この単純な式は歪んだ配位多面体を含む結晶に適用できないので、BrownとShannon [9] は陽イオン  $i$  と陰イオン  $j$  との bond valence,  $s_{ij}$  を実測の原子間距離  $l_{ij}$  の関数に改めた：

$$s_{ij} = \left( \frac{l_{ij}}{l_0} \right)^{-N} \quad (4)$$

ただし  $l_0$  (bond-valence parameter) と  $N$  は、陽イオンと陰イオンの一対の組み合わせに対し通常よく見られる配位形式と原子間距離をもつ多数の化合物について、 $V_i$  が陽イオンの形式電荷に近い値となるように最小二乗法により精密化したパラメーターである。さらにBrownとAltermatt [10] は多数の無機化合物の構造解析データに基づいて、bond valence を

$$s_{ij} = \exp \left( \frac{l_0 - l_{ij}}{B} \right) \quad (5)$$

と表せば、パラメーター  $B$  はイオンの組み合わせによらない一定値 ( $B = 0.37 \text{ \AA}$ ) となることを明らかにした。この式を用いて計算した  $s_{ij}$  の和

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (6)$$

を bond-valence sum と呼び、これを陽イオンの実効的な電荷とみなすことが多い。その後、新たな bond valence parameter の値がBreseとO'Keeffe [11] によってリストアップされている。

## 5 有効イオン半径

イオンの大きさは、結晶中で隣接するイオンの性質と配位数によって、いくらか変化する。Goldschmidt, Pauling, Ahrensらによって与えられたイオン半径は、純粋なイオン結晶で、6個の異符号のイオンにより正八面体的に配位された構造にだけ適用できる値であり、配位するイオンの数が6以外のときは適当な補正が必要であった。

Shannon [12] は最近の進歩した解析法で精密に構造が決定された酸化物やフッ化物から多くの原子間距離を選び出し、イオン半径を経験的に求めた。その際に、6配位の  $O^{2-}$  イオンと  $F^-$  イオンの半径をそれぞれ  $1.40 \text{ \AA}$  と  $1.33 \text{ \AA}$  と仮定し、実際に観測されている配位数に対する値を求めた。第一遷移周期の金属に対しては、スピン状態を考慮して決定した。これらの値は共有結合の影響も経験的に考慮しているので、有効イオン半径 (effective ionic radius) と呼ばれる。

## 6 拡張静電原子価則

上記のように超伝導体中の金属 - 酸素結合距離  $l$  の平均値は Shannon [12] の有効イオン半径を使って、十分な精度で予測できる。しかし、この方法は個々の  $l$  の予想にはまったく無力である。実際には、超伝導体に含まれる配位多面体における  $l$  の値はかなりばらついていることが多い。このようなわずんだ配位多面体における結合の長短を半定量的に説明するにはどうしたらよいのだろうか。

Paulingの第二則(静電原子価則)によれば、陰イオン  $j$  を取り囲むすべての隣接陽イオン ( $i = 1, 2, \dots$ ) から陰イオンに届く静電結合の強度  $s_i$  の総和  $p_j$  は

$$-p_j = - \sum_i s_i = - \sum_i \frac{q_i}{n_i} \quad (7)$$

と表現できる [4] . 実際には , (8) 式で計算した  $-p_j$  の値と陰イオンの形式電荷 (たとえば  $O^{2-}$  の場合  $-2$  ) との間には約 40% もの差が生じることがあり , 不安定な化合物では両者の差は 50% に達することさえある . すなわち静電原子価則はそのままの形ではひずみの著しい配位多面体に適用できず , 若干の修正が必要となる . Bond valence sum [10] は (8) 式を拡張したものにほかならない . ただし bond valence sum の計算では , 実測の  $l$  から  $p_j$  に相当する値を求めるので ,  $l$  のばらつきを説明するという現在の目的には利用できない .

一定の配位数をもつ配位多面体における個々の結合距離を  $l_j$  , その平均値を  $\bar{l}$  , 配位多面体に含まれる全陰イオンの  $p_j$  の平均値を  $\bar{p}$  としたとき , Baur [13] は一次式

$$l_j = \bar{l} + b(p_j - \bar{p}) = \bar{l} + b\Delta p_j \quad (8)$$

が成立することを見出し , 拡張静電原子価則と名づけた . 縦軸の切片  $\bar{l}$  と傾き  $b$  は , 特定の陽・陰イオンの組み合わせを対象として , 多くの化合物の結晶データから経験的に求めた定数である .  $\Delta p_j < 0$  の陰イオンの結合は平均値より短く ,  $\Delta p_j > 0$  の陰イオンの結合はそれより長くなる . 超伝導体中の化学結合は大なり小なり共有結合性をもっており , 静電引力・斥力だけでその性質を説明するのが困難なことは言をまたない . しかし , 100% のイオン結合性を仮定してマードルンク・エネルギーによりホールの分布やサイトの安定性を見積もったり ,  $\Delta p_j$  から  $l$  を推定したりすることにより構造に関するいろいろな傾向を半定量的に把握できるのも事実である . 興味をおもちの方は , 拡張静電原子価則の高温超伝導体への適用に関する解説 [14] を参照していただきたい .

## 7 配位多面体のひずみの尺度

配位多面体 (四面体 , 八面体 , 立方体 , 十二面体 , 二十面体) がどの程度ひずんでいるかは , 二次伸長 (quadratic elongation) と結合角分散 (bond angle variance) により判定できる [15] .  $n$  を中心原子の配位数 ,  $l_i$  を中心原子と  $i$  番目の原子との間の距離 ,  $l_0$  を当該配位多面体と同一の体積をもつ正多面体における中心 - 頂点間の距離とすると , 二次伸長  $\langle \lambda \rangle$  は

$$\langle \lambda \rangle = \sum_{i=1}^n \frac{l_i/l_0}{n} \quad (9)$$

と表される . 結合角分散  $\sigma^2$  は

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(\psi_i - \psi_0)^2}{m-1} \quad (10)$$

と定義される . ここで  $m$  は (配位多面体の面の数)  $\times 3/2$  (= 結合角の数) ,  $\psi_i$  は  $i$  番目の結合角 ,  $\psi_0$  は正多面体における結合角 (たとえば正四面体の場合  $109^\circ 28'$  , 正八面体の場合  $90^\circ$ ) を示す .  $\langle \lambda \rangle$  と  $\sigma^2$  は結晶構造の三次元可視化プログラム VICS [16] で配位多面体を表示させ , 特定の配位多面体を選択することにより容易に計算できる .

## 引用文献

- [1] [http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle\\_dispersive/angle\\_dispersive.html](http://homepage.mac.com/fujioizumi/rietan/angle_dispersive/angle_dispersive.html)
- [2] U. Müller, "Inorganic Structural Chemistry," John Wiley, Chichester (1993), pp. 24–28.
- [3] C. Kittel, "固体物理学入門 (上)," 第6版, 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎訳, 丸善 (1988), p. 69, p. 315.
- [4] L. Pauling, "The Nature of Chemical Bonds," 3rd ed., Cornell University Press, New York (1960), p. 644.
- [5] F. Izumi, "Studies of High Temperature Superconductors," Vol. 25, ed. by A. Narlikar, Nova Sci. Publ., New York (1997), Chap. 2.
- [6] B. Mason and C. B. Moore, "Principles of Geochemistry," 4th ed., Wiley Eastern, New Delhi (1982), Chap. 4.
- [7] 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂, "鉱物学," 岩波 (1975), 第5章.
- [8] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1010 (1929).
- [9] I. D. Brown and R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **29**, 266 (1973).
- [10] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 244 (1985).
- [11] N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **47**, 192 (1991).
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976).
- [13] W. H. Baur, "Structure and Bonding in Crystals," Vol. II, ed. by M. O'Keeffe and A. Navrotsky, Academic Press, New York (1981), Chap. 15.
- [14] 泉 富士夫, 日本結晶学会誌, **37**, 258 (1995).
- [15] K. Robinson, G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe, *Science*, **172**, 567 (1971).
- [16] <http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html>