

結晶構造

1. ブラベー格子

原子、分子、イオンが規則正しく周期的に配列した固体を**結晶(crystal)**という。「周期的に」とは、結晶中のある原子や分子から一定の方向へ進んでゆくと、同じ構造が繰り返し現れることをいう。このような性質を**並進対称性**といい、繰り返しの基本となる単位を**単位格子(unit lattice)**または**単位胞(たんいぼう, unit cell)**という。単位格子は、原子・分子配列のパターンに応じて**単純格子**、**面心格子**、**体心格子**、**底心格子**の4種類に分類される。結晶構造の基本骨格を**結晶系(crystal system)**という。結晶系は、繰り返し構造に沿って定義した三次元の座標軸である**結晶軸**の長さ(**軸長**)と結晶軸どうしのなす角(**軸角**)によって、次のように分類される。すなわち、**立方晶系(tetrahedral)**、**正方晶系(tetragonal)**、**斜方晶系(orthorhombic, オルソ・ロンビック)**、**単斜晶系(monoclinic)**、**三斜晶系(triclinic)**、**六方晶系(hexagonal)**、**三方晶系(trigonal)**の7種類である。軸長と軸角とあわせて**格子定数(lattice constant)**という。結晶系に単位格子を加味して結晶構造を規定したのが**ブラベー格子(Bravais lattice)**または**空間格子(space lattice)**であり、14種類に分類される。結晶系ごとに4種類の単位格子が割り当てられそうだが、そうではない。たとえば、正方晶系には面心格子は存在しない。これは、格子軸の取り方を変更すると、体心正方格子と同一の構造が見つかるため、重複が生じるからである。結晶をヒトに置き換えると、結晶系は骨格、単位格子は性別、格子定数は身長や体重と見なすことができるだろうか。

表 1.1 結晶系の格子定数

結晶系	結晶軸の長さ	結晶軸のなす角
立方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
斜方晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
単斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
六方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
三方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

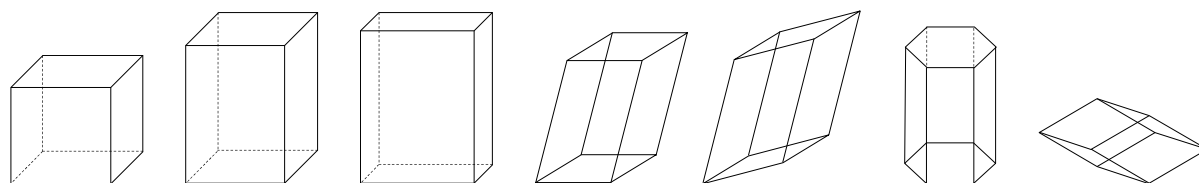


図 1.1 結晶系

左から立方晶系、正方晶系、斜方晶系、単斜晶系、三斜晶系、六方晶系、三方晶系

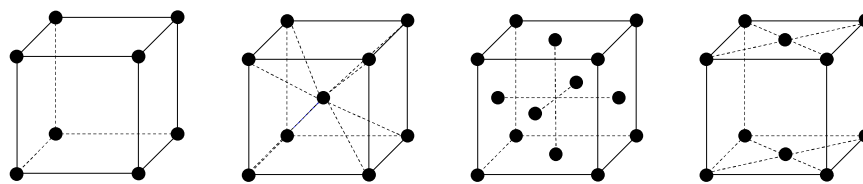
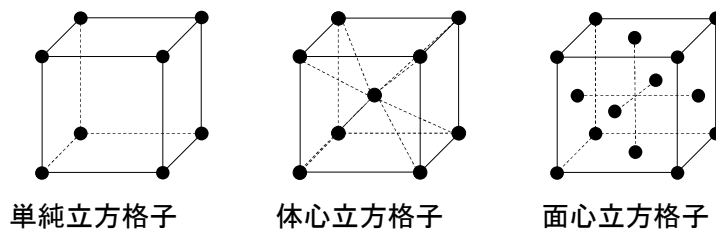


図 1.2 単位格子

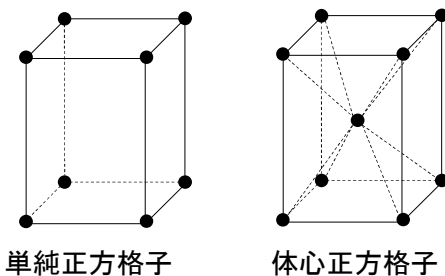
左から単純格子、面心格子、体心格子、底心格子



単純立方格子

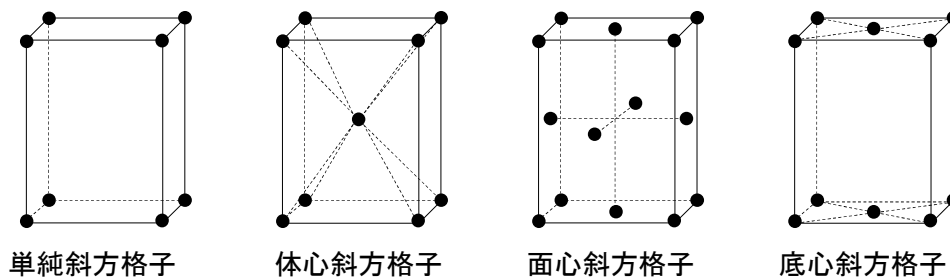
体心立方格子

面心立方格子



単純正方格子

体心正方格子

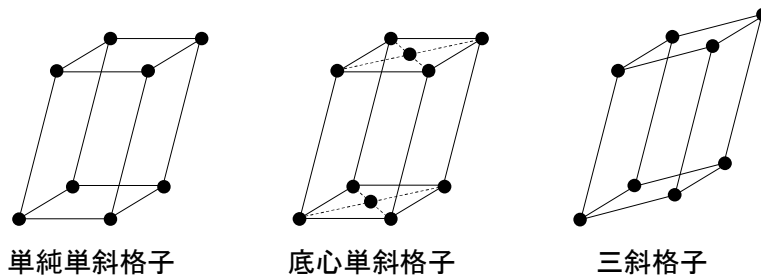


単純斜方格子

体心斜方格子

面心斜方格子

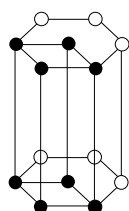
底心斜方格子



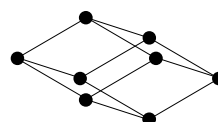
単純単斜格子

底心単斜格子

三斜格子



六方格子



三方格子

図 1.3 ブラベー格子 [文献 1]

2. ミラー指数

結晶中に繰り返し現れる周期構造を平面で切り出した部分を**格子面(lattice plane)**という。格子面の向きは、**ミラー指数(Miller indices)**に基づき、次のように規定される。ある単位格子の軸長が a, b, c であったとして、いま着目している格子面が三つの結晶軸と座標 $(pa, 0, 0)$ 、 $(0, qb, 0)$ 、 $(0, 0, rc)$ で交わっているものとする。このとき、 p, q, r の逆数 $1/p, 1/q, 1/r$ の比を整数で表したものを h, k, l と定義すると、ミラー指数は (hkl) と表される。ただし、結晶軸の負領域で交わる場合は、対応する h, k, l の頭にバーを付す。また、格子面が結晶軸に対して平行の位置関係となっており、交わらない場合は、対応する p, q, r に無限大を代入する。

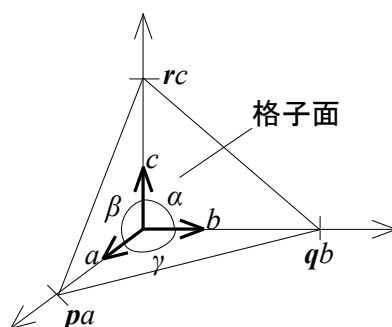


図 2.1 格子面と格子定数 [文献 1]

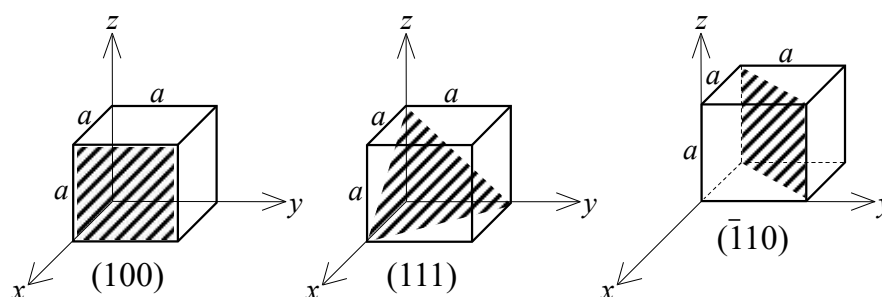


図 2.2 格子面とミラー指数 [文献 1]

3. 晶癖

結晶面間の成長速度のちがいに基づいて決まる結晶形態を**晶癖(crystal habit)**という。たとえば、立方体粒子の底面の成長速度が側面のそれよりも大きい場合は針状に近づくし、それとは反対に、側面の成長の方が大きい場合は板状に近づく。このように、速度論的に決まる結晶形状のことを**成長形(growth form)**といい、熱力学的に決まる**平衡形(equilibrium form)**とは区別される。後者は、十分に長い時間が経過した後の、熱力学的に最も安定となる形態である。工業的には、有限時間内で決まる成長形が重要であり、成長の遅い面が結晶の形を決める。一般に、固液分離性の良好な顆粒状が望まれる。針状や板状のものは、フィルターが目詰まりを引き起こしやすい。無機塩や界面活性剤などの不純物が存在する中で結晶成長が進む場合は、特定の結晶面の成長が阻害され、それ以外の結晶面との成長速度に差が生じて晶癖変化

の要因になる。

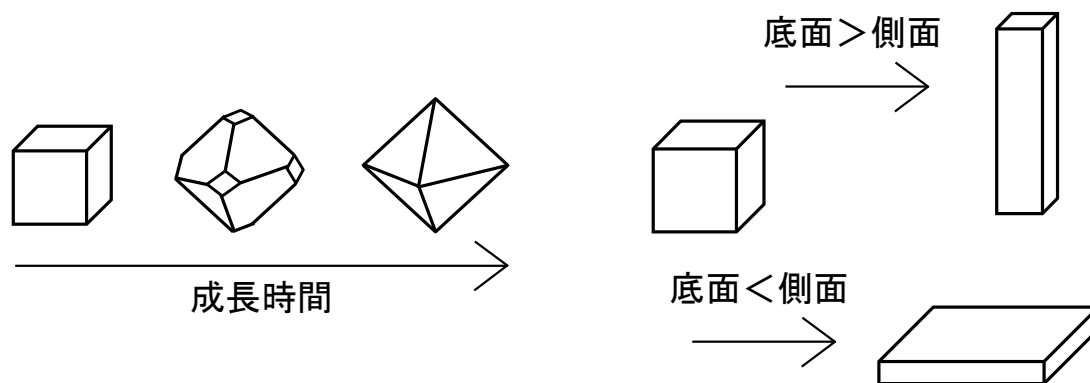


図 3.1 晶癖変化の例

(左図のように、面の数が変化する場面での形態変化をとくに晶相変化という)

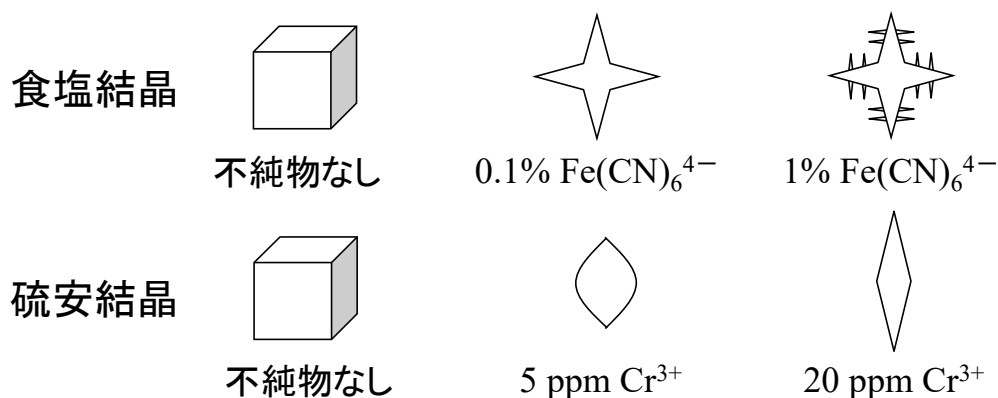


図 3.2 不純物存在下で現れる結晶形状の例 [文献 2]

(無機塩の場合は、鉄・クロム・アルミニウムが経験的に結晶形状の変化を引き起こしやすい)

4. 結晶多形

結晶中の分子配列のちがいに基づいて決まる結晶形態を**結晶多形**(polymorph)といい、分子配列に変化が起こらない晶癖とは区別される。たとえば、うまみ成分の L-グルタミン酸には、粒状の α 型と針状の β 型の二つの結晶多形が存在する。L-グルタミン酸ナトリウムの水溶液に塩酸を添加すると、L-グルタミン酸の結晶が析出するが、通常は粒状の α 型が先に析出する。このような結晶多形は、**準安定形**(semistable form)と呼ばれる。 α 型の析出に続いて、別の結晶多形である β 型が析出する。 β 型は、熱力学的に安定な結晶多形であり、**安定形**(stable form)と呼ばれる。平衡状態におけるエネルギー準位が低いのは α 型だが、非平衡状態においては、エネルギー障壁がより低い β 型が先に析出することが経験的に知られている。これを**オストワルドの段階則**(Ostwald's rule of stages)という。なお、条件次第では安定形と準安定形が同時に析出したり、安定形のみが先に析出する。安定形の溶解度は、準安定形のそれよりも常に高いことから、溶解度を測定することで両者を区別できる。両者の溶解度曲線が互いに交わらないも

のを**単変形**(monotropy)、互いに交わるものを**互変形**(enantiotropy)という。

準安定形が消滅して安定形が析出する現象を**多形転移**(polymorphic transformation)という。多形転移のメカニズムは、液相中で起こる**溶液媒介転移**(solvent mediated polymorphic transformation)と、結晶に外力・熱・圧力などの物理的な衝撃が加えられることで引き起こされる**固相転移**(solid-state polymorphic transformation)に分類される。

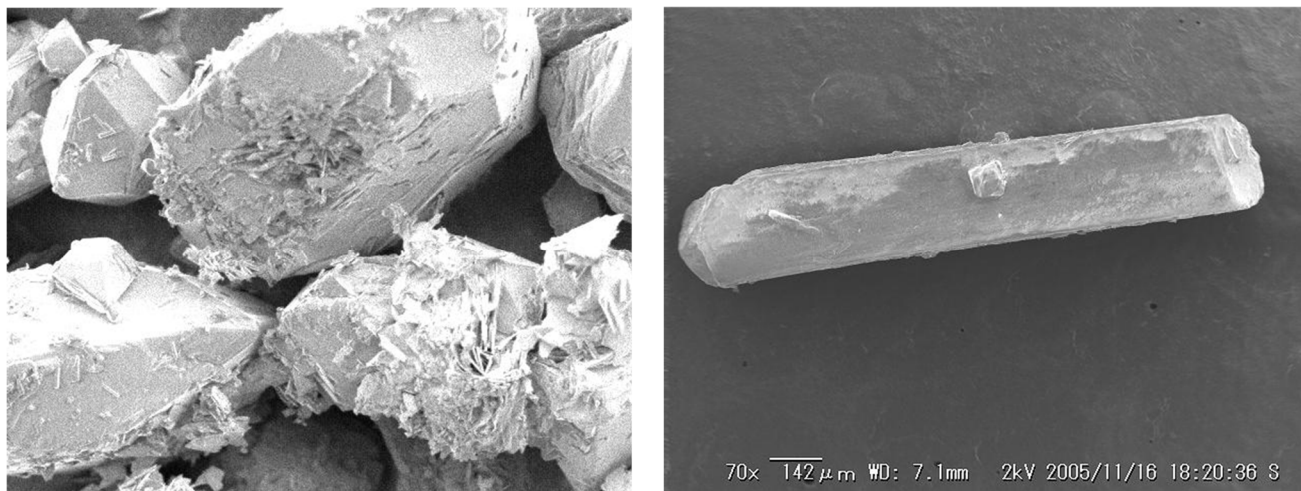


図 4.1 L-グルタミン酸の結晶多形現象(左：準安定型、右：安定型)
(準安定型の表面が溶解し、その上から安定型が析出している)

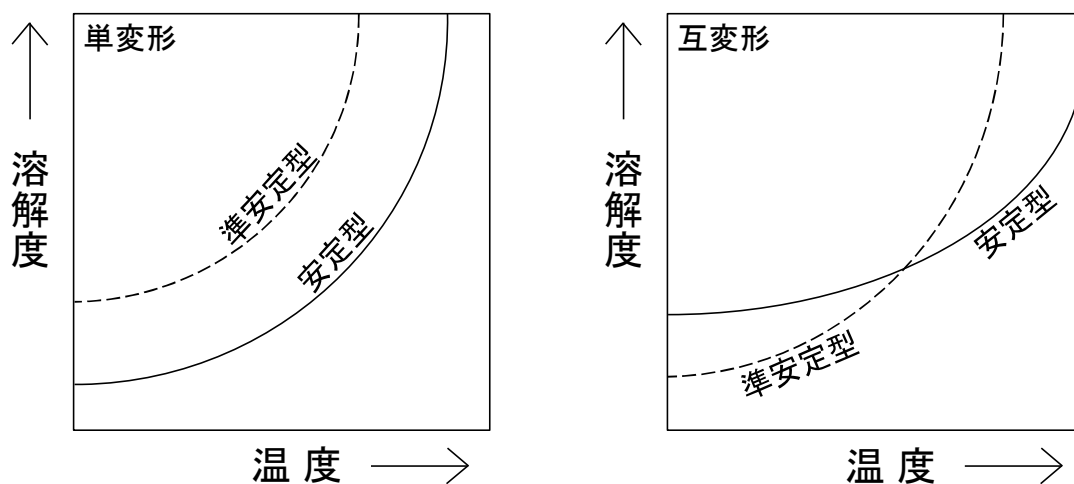


図 4.2 結晶多形間の溶解度曲線
(互変形の場合は、交点を境に準安定型と安定型の逆転現象が起こる)

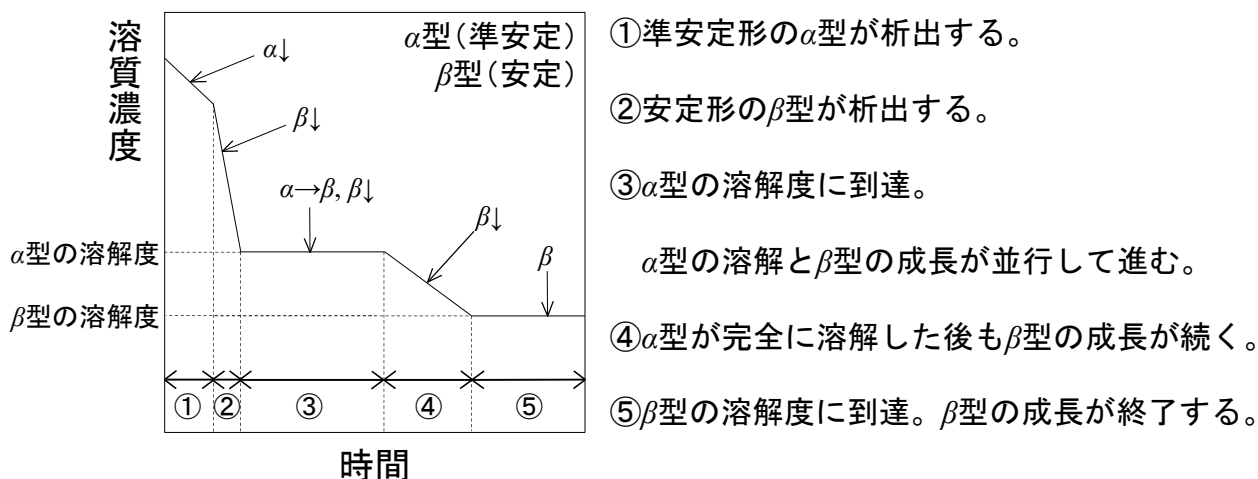


図 4.3 溶液媒介転移過程 [文献 3]

(①について、条件次第では α 型と β 型の同時析出、または β 型だけの析出が起こる)

参考文献

- [1] 田中勝久; 固体化学, 東京化学同人(2004), 1.1 章
- [2] J.W. Mullin; Crystallization 4th Ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.277-278
- [3] M. Kitamura; *J. Crystal Growth*, **96** (1989), 541-546

令和 2(2020)年 4 月 9 日作成

令和 2(2020)年 4 月 15 日訂正

令和 2(2020)年 5 月 19 日訂正

令和 3(2021)年 9 月 3 日訂正