

構造と半径比則

VESTAで書いたように

4配位隙間と6配位隙間に入る構造がある



イオン半径の比で考える

—当然隙間よりイオンが大きければ隙間に入れない—

半径比則で考えよう

半径比則

半径比則の考え方

陽イオンの半径を h 、陰イオンの半径を r とすると

4配位の場合

$r + h$ と $2r$ が

$$(r+h):2r = \sqrt{3}/2:\sqrt{2}$$

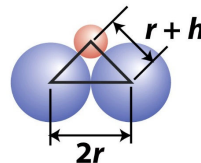
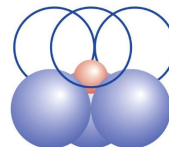
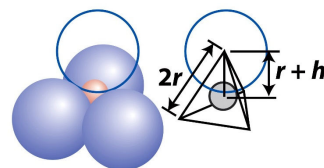
$$h/r = \sqrt{3}/\sqrt{2} - 1 = 0.2247...$$

6配位の場合

$r + h$ と $2r$ が直角三角形の関係にあるとき丁度いい。

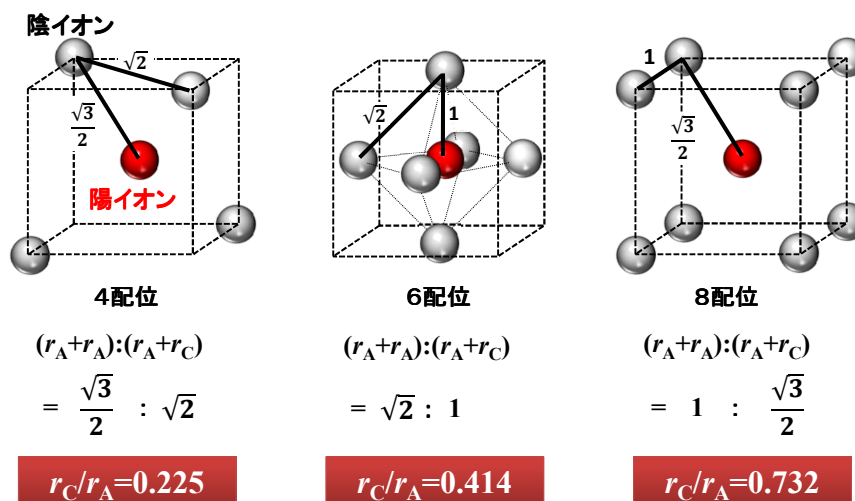
したがって $(r+h):2r = 1:\sqrt{2}$ の関係がある

6配位・8配位の場合を計算してみよう



半径比則

- 幾何学的な考察から安定な構造を考える



半径比則

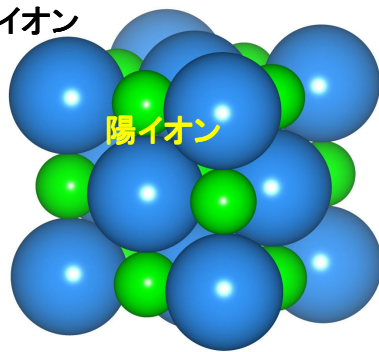
配位数	半径比 $\left(\frac{\text{陽イオン半径}}{\text{陰イオン半径}} \right)$	結晶構造
3 配位	0.155～0.225	
4 配位	0.225～0.414	ウルツ鉱型・螢石型
6 配位	0.414～0.732	岩塩型・ルチル型
8 配位	0.732～1	塩化セシウム型
12 配位	1	

実際には成り立たない場合も ➡ 化学結合性

イオン半径はどう考える？

NaCl型構造

陰イオン



陽イオン

1. イオン結晶では陰イオンと陽イオンが接している
2. どんな結晶でも一定の大きさを持っている
3. 大きさや形は変化しない

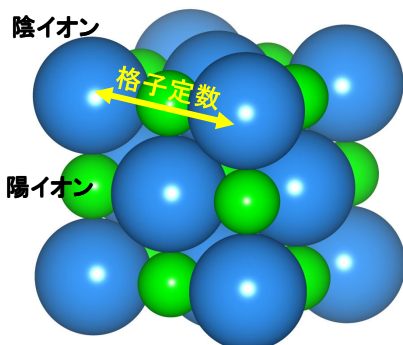
剛体球モデル

原子やイオンを形や大きさを変化しない硬い球として扱う

結合距離からイオン大きさが求める

岩塩型 (NaCl型) 構造

陰イオン



陽イオン

LiCl 格子定数: 5.12Å

NaCl 格子定数: 5.64Å

KCl 格子定数: 6.28Å

Cl⁻のイオン半径を1.81Åと仮定

格子定数からNaのイオン半径が求まる

イオン半径表

- **Goldschmidt**
 $O^{2-}=1.32\text{\AA}$ 、 $F^{-}=1.33\text{\AA}$ として
 いくつかの結晶構造からイオン半径を決定
- **Pauling**
 電子配置と結晶構造から半理論的に決定
- **Shannon & Prewitt** (*Act. Cryst.*, **A32**, 751 (1976))
 $O^{2-}=1.40\text{\AA}$ 、 $F^{-}=1.33\text{\AA}$ (**Effective ionic radius**)
 もしくは $O^{2-}=1.26\text{\AA}$ 、 $F^{-}=1.19\text{\AA}$ (**Crystal radius**)として
 約900種の構造から配位数に対応するイオン半径を決定

Shannon & Prewittのイオン半径表

Effective ionic radii by R.D.SHANNON /Acta Cryst.(1976).A32,751
 CR=crystal radius,IR=effective ionic radius,r from r3 vs V plots,c calculated
 e estimated,? doubtful,* most r

ION	EC	CNSP	CR	'IR'
Ac3+6p⑥	VI	1.26	1.12	r
Ag1+4d⑩	II	0.81	0.67	
	IV	1.14	1.00	c
	IV◇	1.16	1.02	
	V	1.23	1.09	c
	VI	1.29	1.15	c
	VII	1.36	1.22	
	VIII	1.42	1.28	
Ag2+4d⑨	IV◇	0.93	0.79	
	VI	1.08	0.94	
Ag3+4d④	IV◇	0.81	0.67	
	VI	0.89	0.75	r
Al3+2p⑥	IV	0.53	0.39	*
	V	0.62	0.48	
	VI	0.675	0.535r*	
Am2+5f⑦	VII	1.35	1.21	
	VIII	1.40	1.26	
	IX	1.45	1.31	
	X	1.50	1.36	
Co2+3d⑦	IV	0.72	0.58	
	V	0.81	0.67	c
	VI	0.79	0.65	r
		0.855	0.745r*	
	VIII	1.04	0.90	
Co3+3d⑥	VI	0.685	0.545r*	
		0.75	0.61	
Co4+3d⑤	IV	0.54	0.40	
	VI	0.67	0.53	r
Cr2+3d④	VI	0.87	0.73	e
		0.94	0.80	r
Cr3+3d③	VI	0.755	0.615r*	
Cr4+3d②	IV	0.55	0.41	
	VI	0.69	0.55	r
Cr5+3d①	IV	0.485	0.345r	
	VI	0.63	0.49	er
	VIII	0.71	0.57	
Cr6+3p⑥	IV	0.40	0.26	
	VI	0.58	0.44	c
Hg2+5d⑩	II	0.83	0.69	
	IV	1.10	0.96	
	VI	1.16	1.02	
	VIII	1.28	1.14	r
Ho3+4f⑩	VI	1.041	0.901r	
	VIII	1.155	1.015r	
	IX	1.212	1.072r	
	X	1.26	1.12	
I 1-5p⑥	VI	2.06	2.20	a
I 5+5s②	III△	0.58	0.44	*
	VI	1.09	0.95	
I 7+4d⑩	IV	0.56	0.42	
	VI	0.67	0.53	
In3+4d⑩	IV	0.76	0.62	
	VI	0.940	0.800r*	
	VIII	1.06	0.92	rc
Ir3+5d⑥	VI	0.82	0.68	e
Ir4+5d⑤	VI	0.765	0.625r	
Ir5+5d④	VI	0.71	0.57	em

構造を予測してみよう

- LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsClの配位数を計算から予想してみる。
- MgO、ZnO、InNの配位数を予想してみよう。

半径比の計算

	4配位で 計算	6配位で 計算	8配位で 計算	実際			半径比
LiCl	0.326	0.420	0.508	6配位		2配位	0~0.155
NaCl	0.564		0.652	6配位		3配位	0.155~
KCl	0.762		0.834	6配位		4配位	0.225~
RbCl	0.840		0.890	6配位		6配位	0.414~
CsCl			0.961	8配位		8配位	0.732~
						12配位	1
ZnO	0.429		0.643	4配位			
MgO	0.407		0.636	6配位			
InN							

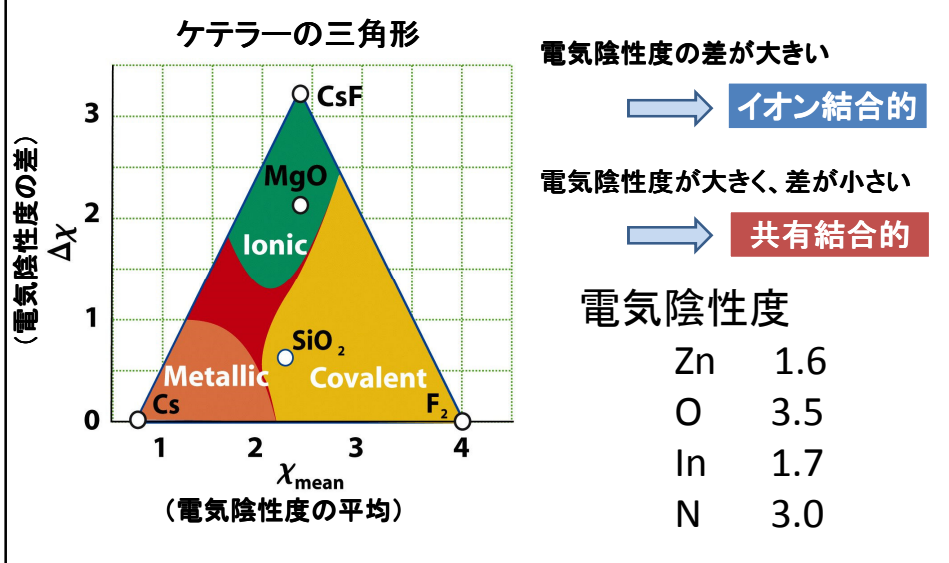
4配位構造と6配位構造について

MgOとZnO 半径比からはいずれも6配位

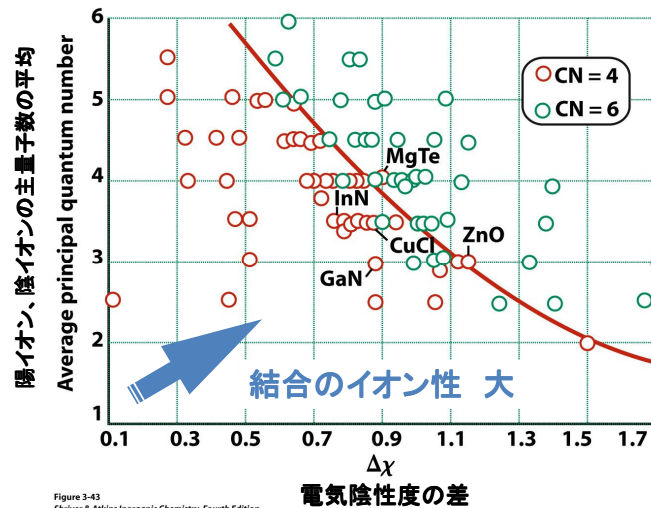
6配位のイオン半径比 0.414~0.732

	半径比	実際の配位数	結晶構造
MgO	0.51	6配位	岩塩型
ZnO	0.53	4配位	ウルツ鉱型

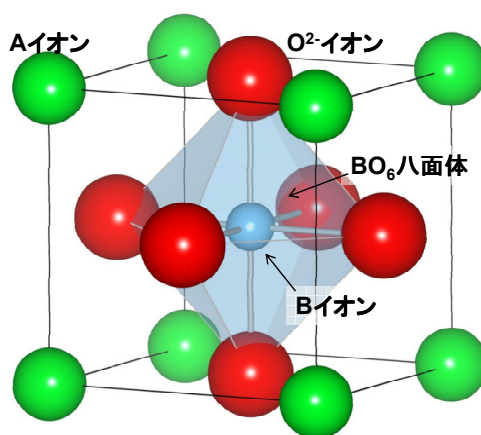
化学結合と配位数



Mooser & PearsonのStructure map



ペロフスカイト型酸化物



化学式: ABO_3
($A^+B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3 \dots$)

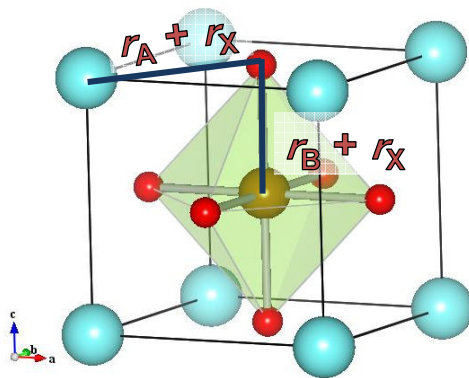
A イオン
イオン半径が大きいイオン

B イオン
イオン半径が小さいイオン

強磁性体・強誘電体・電気伝導体など様々な物性

寛容因子と構造との関係

寛容因子 (tolerance factor) : イオン半径から構造を予測



$$(r_A + r_X) : (r_B + r_X) = \sqrt{2} : 1$$

だと立方体

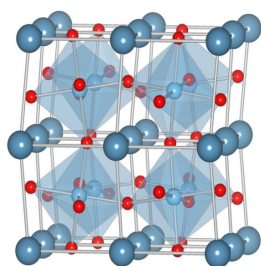
$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} (r_B + r_X)}$$

t : tolerance factor (寛容因子)

t	半径の比
< 1.0	Aイオンが小さい
$t \approx 1.0$	ぴったり
$1.0 <$	Aイオンが大きい

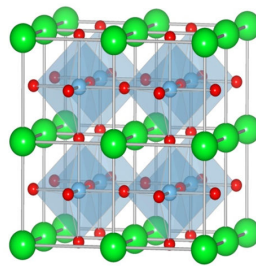
Tolerance factor を計算してみる

CaTiO₃



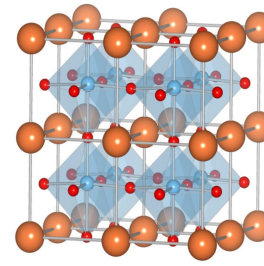
Ca²⁺(XII)= ?
Ti⁴⁺(VI)= ?
O²⁻(VI)= 1.40 Å

SrTiO₃

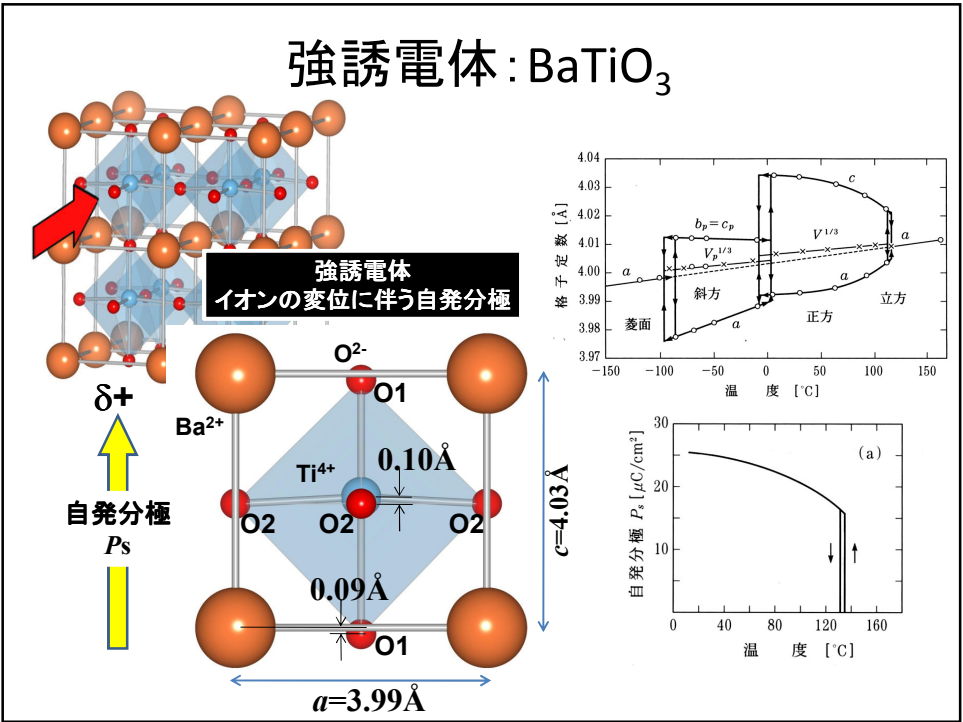
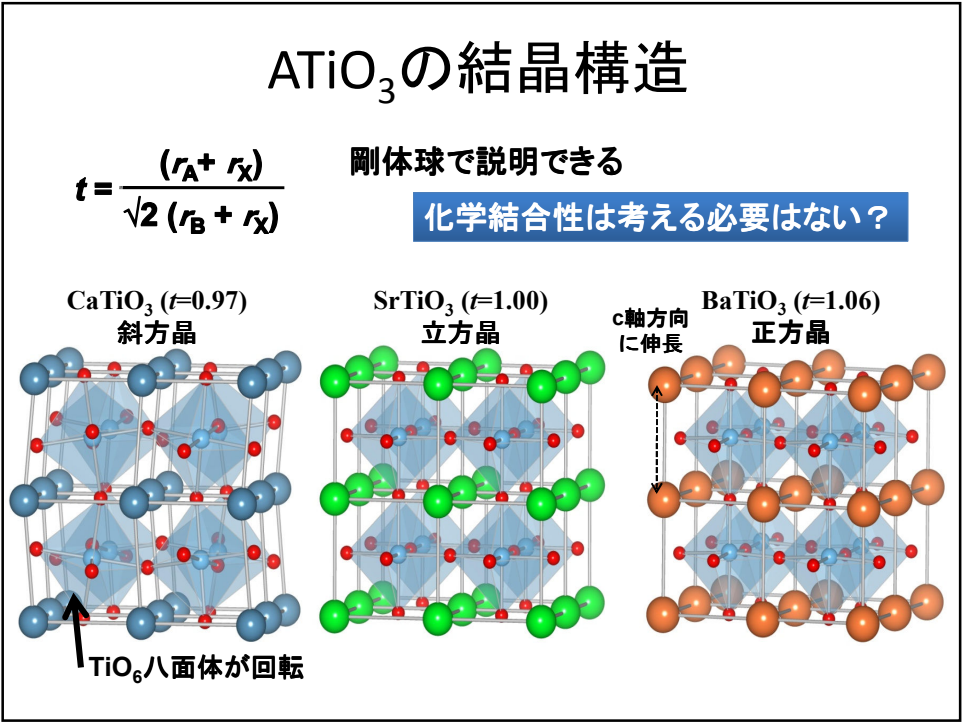


Sr²⁺(XII)= ?
Ti⁴⁺(VI)= ?
O²⁻(VI)= 1.40 Å

BaTiO₃



Ba²⁺(XII)= ?
Ti⁴⁺(VI)= ?
O²⁻(VI)= 1.40 Å



イオンの価数と自発分極

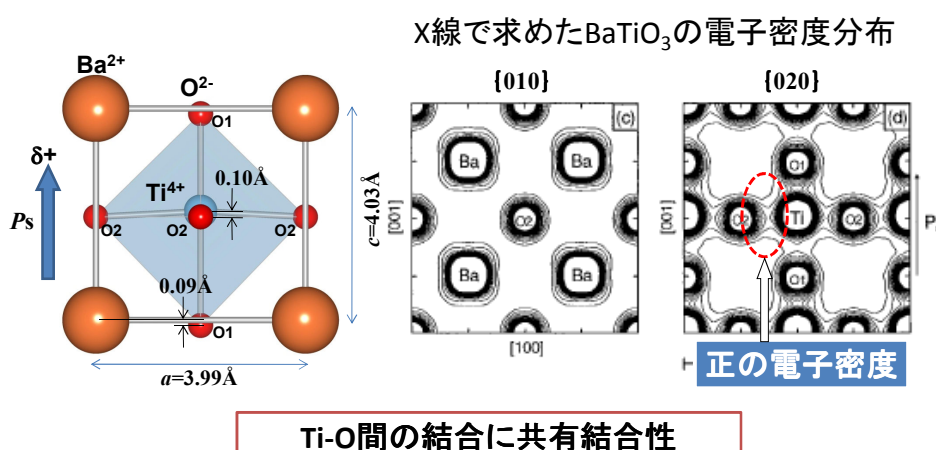
$$\text{自発分極} = \text{価数} \times \text{変位置}$$

イオン	形式電荷
Ba	+2
Ti	+4
O	-2

$$\text{自発分極 } P_s = 14.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

測定から得られたBaTiO₃の自発分極 : 26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

BaTiO₃における共有結合性



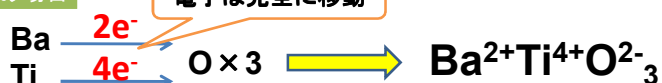
完全にBa²⁺、Ti⁴⁺、O²⁻なわけではない！！

共有結合性とイオンの価数

イオン	形式電荷	MEMから求めた価数
Ba	+2	+1.9
Ti	+4	+1.9
O	-2	-1.1

イオン結合の場合

電子は完全に移動



共有結合性が加味された場合

一部の電子だけ移動



イオンの価数と自発分極

自発分極 = 価数 × 変位量

イオン	形式電荷	MEMから求めた価数
Ba	+2	+1.9
Ti	+4	+1.9
O	-2	-1.1

自発分極 P_s $14.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $8.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

測定から得られたBaTiO₃の自発分極 : $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

イオンの変位 + 電子の動き → 大きな自発分極

まとめ

イオン	一般的な価数	X線から求めた価数
Ba	+2	+1.9
Ti	+4	+1.9
O	-2	-1.1

実際の価数は Ba^{2+} 、 Ti^{4+} 、 O^{2-} ではないが……

- 結晶構造の変化は Ba^{2+} 、 Ti^{4+} 、 O^{2-} のイオン半径で説明
- 自発分極は共有結合性を取り入れて説明

イオン半径と化学結合はどちらも大事ですよ！！