

結晶構造の描画と検討

2008/4/18 ver0.1 T. Nishida

本実習の目標

結晶構造描画ソフトウェアを使って結晶構造模型を作る
結晶構造を決める結晶構造・格子定数等を理解する
模型を操作して結晶構造を理解できるようにする

注意

・急遽作成しました。用語などいろいろ間違いがありそうです。ご指摘ください。

1. はじめに

本実習には結晶構造描画ソフトウェアとしてフリーウェアの VESTA を使います。これは、物材研の泉先生と東北大門馬様(開発当初、博士前期課程学生)の手になるものです。同様なものとしては描画に限れば CrystalMaker などのソフトウェアもありますが製品になり、相当な価格となります。

本実習はコンピュータだけで行いますが、特にまず下記の要件が必要です。

- ・インターネットが使えること。公開結晶構造データベースにアクセスします。
- ・VESTA の取得とインストール。

さて、インストールはいたって簡単です。VESTA パッケージを

http://www.geocities.jp/kmo_mma/

からダウンロードしてください。2008 年 4 月時点では Ver1.4 です。Windows, Mac, Linux などでも使えるようです。Windows では ZIP 圧縮フォルダで供給されています。マニュアルなどもありますが英語です。

ダウンロードしたら ZIP を解凍してその中の VESTA.exe を実行するだけです。今後も利用を続けるのならば、ZIP ファイルを適当な場所に移動してください。VESTA による結果を論文・学会その他で発表する場合は

K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett., No. 7 (2006)
106-119.

を引用する必要があります。

2. 結晶構造パラメータの取得

結晶構造モデルを作るためには、結晶構造パラメータが必要です。

(1)対称性: 晶系(Cubic, Tetragonal 他)、空間群(Fm3, Pm3 など)

(2)格子定数: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

(3)原子座標と価数: それぞれの原子の位置(x, y, z)、できれば価数も

晶系については教科書を見ると書いてありますが、立方晶(Cubic)、正方晶(Tetragonal)、斜方晶(Orthorhombic)、六方晶(Hexagonal)、菱面体晶(Rhombohedra 三方晶, Trigonal)、単斜晶(Monoclinic)、三斜晶(Triclinic)の7種類があります。図 2.1 は Bravais 格子ですが、さらに分類して 14 種類になっています。実際にはさらに細かく分類(200 種以上)した空間群が使われています。詳しくは、International Tables for Crystallography A 巻が <http://www.cryst.ehu.es/> を見てください。

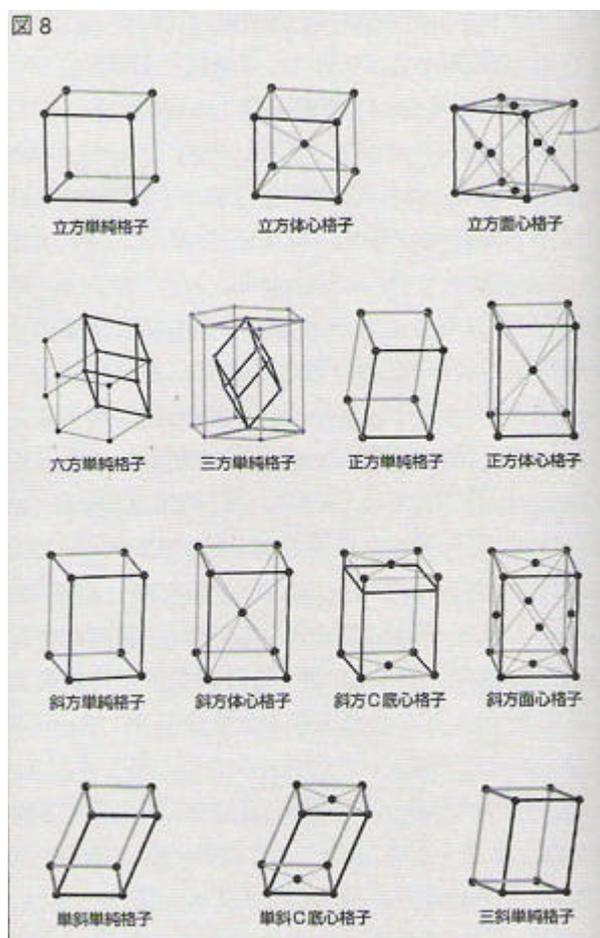


図 2.1 Bravais 格子

さて、格子定数、その他のパラメータを調べるためにはデータベースにアクセスする必要があります。インターネットで公開されているものとしては

- AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database)
- COD (Crystallography Open Database)
- IUCr

がありますが、今回は AMCSD(<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>)を使うことにします。

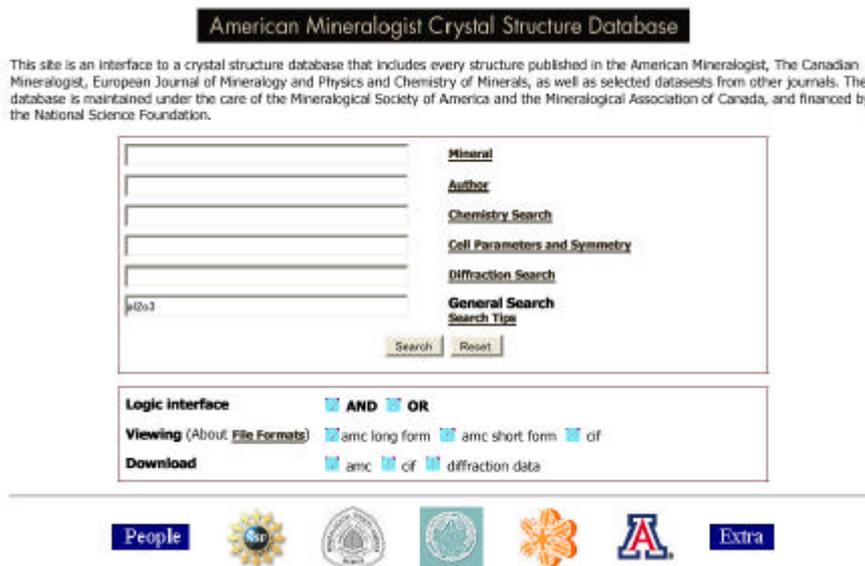


図 2.2 AMCSD ホームページ

では、実際に検索してみてください。図 2.2 の General search の枠に検索ワードを入力して search します。検索ワードの関連ない結晶もたくさん出てきますが探してください。

- プラチナ Pt (platinum)

空間群: Fm3m 格子定数: $a=3.9158$

原子位置: Pt (0, 0, 0)

下記のようなものが見つかるはずですが。

Platinum
 Wyckoff R W G
 Crystal Structures 1 (1963) 7-83
 Second edition. Interscience Publishers, New York, New York
 Cubic closest packed, ccp, structure

3.9231 3.9231 3.9231 90 90 90 Fm3m
 atom x y z
 Pt 0 0 0

[Download AMC data \(View Text File\)](#)
[Download CIF data \(View Text File\)](#)
[Download diffraction data \(View Text File\)](#)
[View JMOL 3-D Structure](#)

図 2.3 AMCSD 検索結果

では、下記について検索してください。

・シリコン Si (silicon)

空間群: 格子定数: $a=$

原子位置: Si (, ,)

・ダイヤモンド diamond

空間群: 格子定数: $a=$

原子位置: C (, ,)

・チタン酸ストロンチウム SrTiO₃

空間群: 格子定数: $a=$

原子位置:

Sr (, ,)

Ti (, ,)

O1 (, ,)

O2 (, ,)

・チタン酸バリウム BaTiO₃ AMCSD にはないかも。

空間群: 格子定数: $a=$

原子位置:

Ba (, ,)

Ti (, ,)

O1 (, ,)

O2 (, ,)

・チタン酸鉛 PbTiO₃

空間群: 格子定数: $a=$

原子位置:

Pb (, ,)

Ti (, ,)

O1 (, ,)

O2 (, ,)

・サファイア Al₂O₃, corundum

空間群: 格子定数: $a=$ $c=$

原子位置:

Al (, ,)

O (, ,)

実際には、このように調べるよりも、構造情報がまとめられた CIF ファイルを取得するほうが便利でしょう。

3. 結晶構造の描画

3.1 結晶構造の描画

では、VESTA を起動します。(図 3.1)

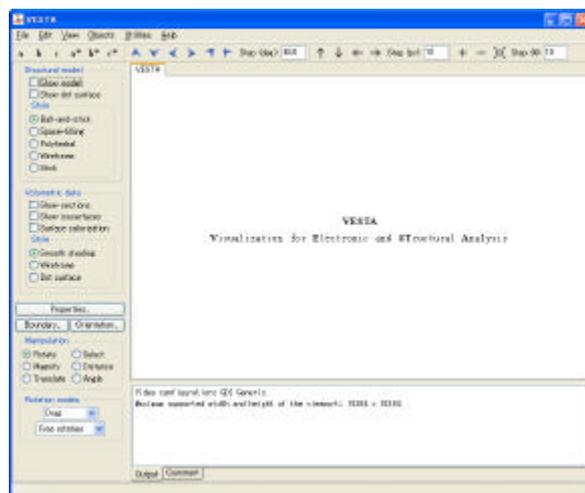


図 3.1 VESTA 起動画面

File-newstructure で結晶構造パラメータを入力します。空間群、格子定数の後、原子位置を順次入力していきます。図 3.2, 3.3 はサファイアの例です。最初は、もっと簡単な系、つまり SrTiO₃(立方晶)などでやる方がよいでしょう。

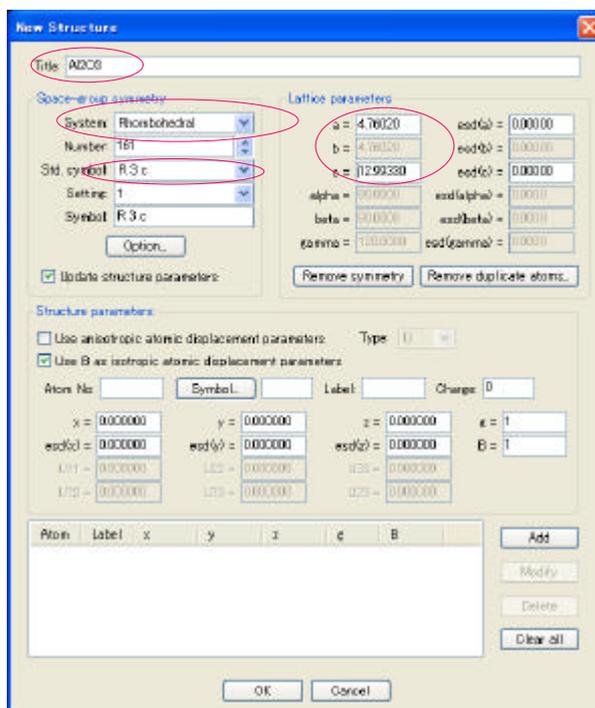
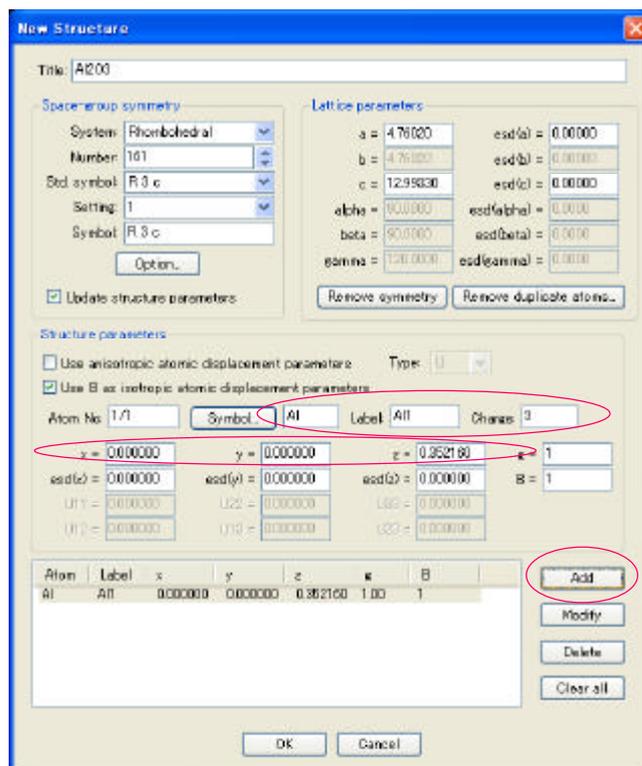
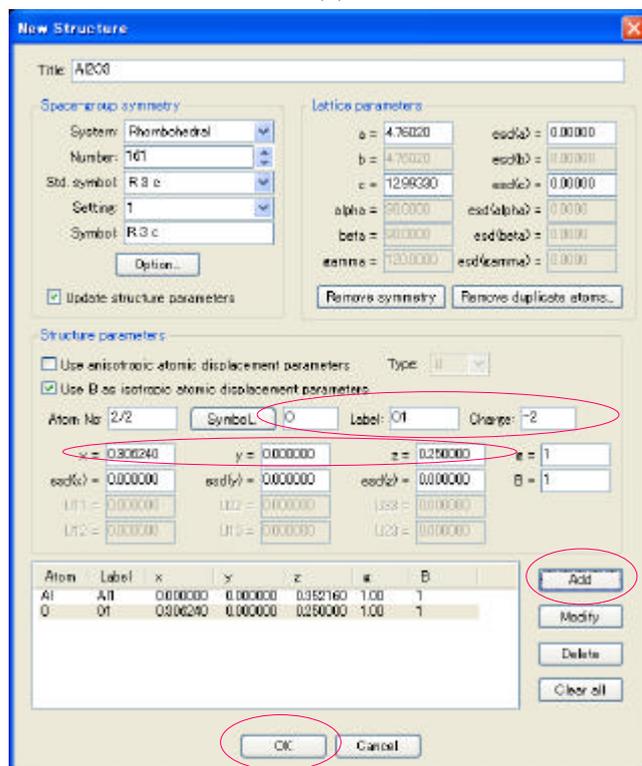


図 3.2 結晶構造の入力(格子定数)

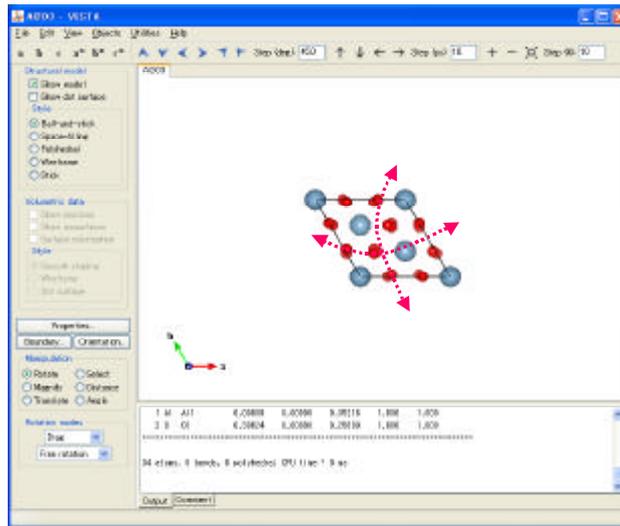


(a)

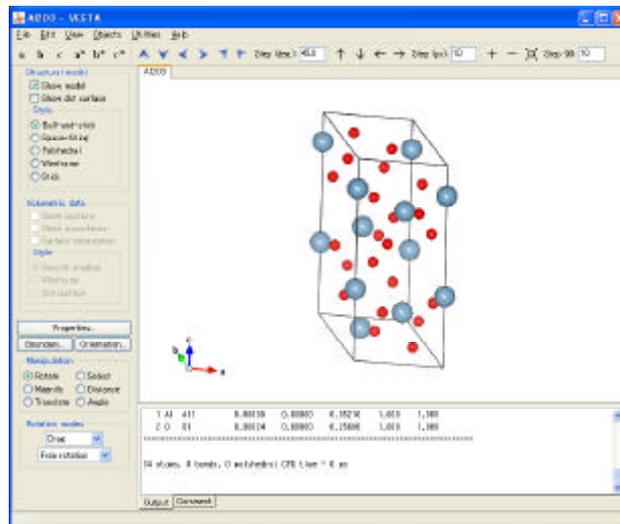


(b)

図 3.3 結晶構造の入力(原子位置)



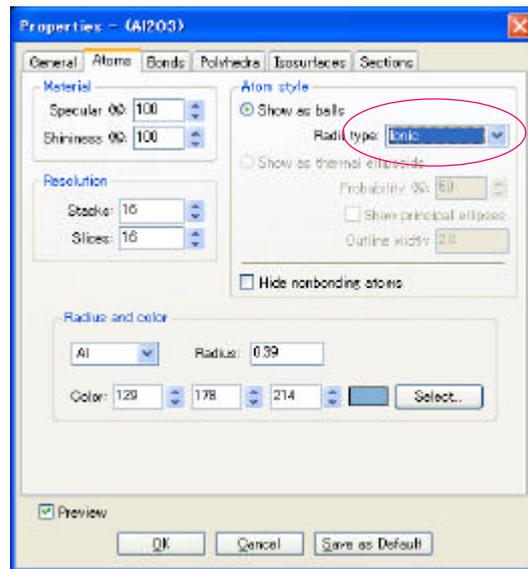
(a)



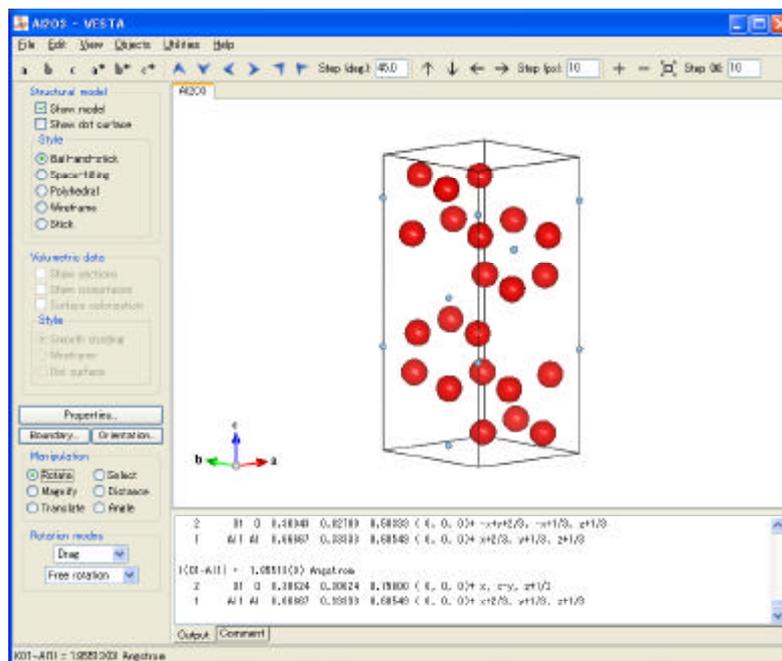
(b)

図 3.4 結晶構造の描画

最後に OK を押すと、結晶構造が描画されます。(図 3.4) マウスでつまんで動かすと方向が自由に動かせます。ここで、水色がアルミニウム、赤色が酸素になっています。アルミニウムの方が大きいのは原子番号が大きいからです。しかし、イオン結晶を考える場合にはイオン半径を考えるとアニオン(負イオン)である酸素の方が大きいはずです。



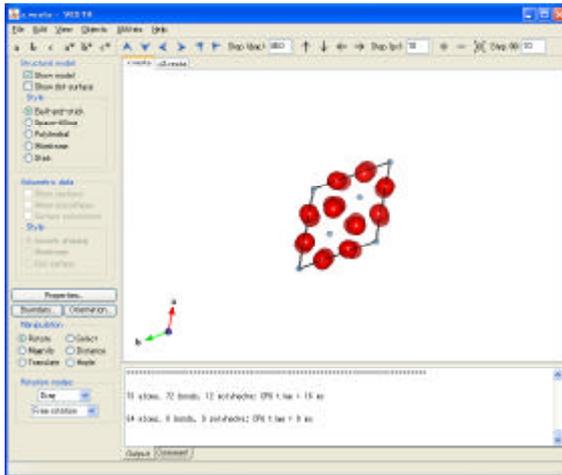
(a)



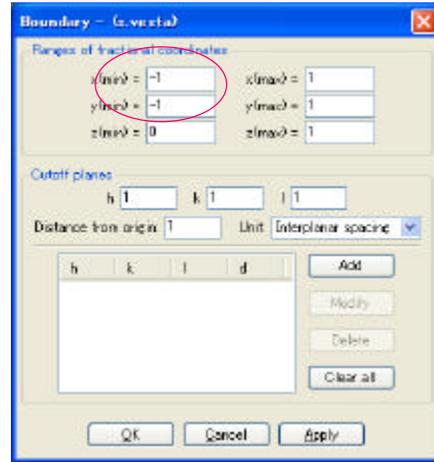
(b)

図 3.5 Properties-Atoms でイオン表示に

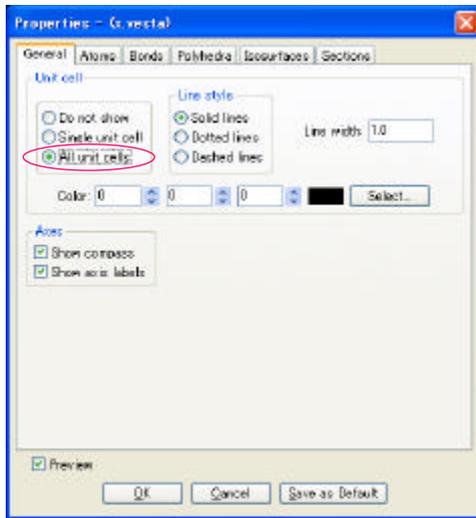
そこで、画面左側の「Properties」を選ぶと、図 3.5 のようなウィンドウが表示されるので、さらに Atoms タブ、Atom style で Radii type を atom から Ionic に変えることでイオン表示にできます。(図 3.5(b))



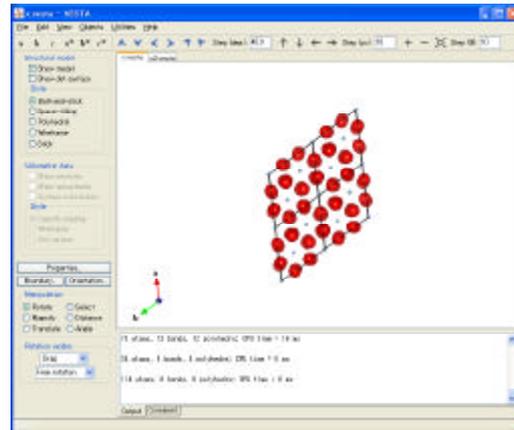
(a)



(b)



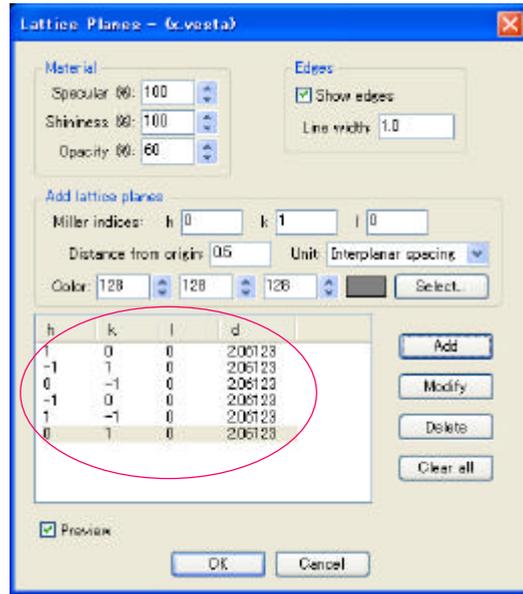
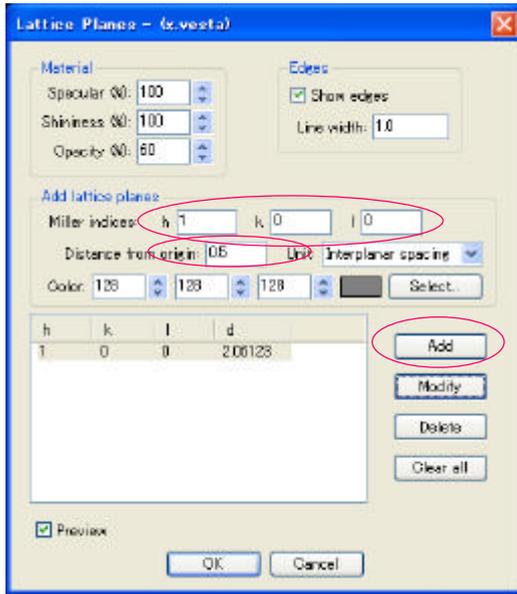
(c)



(d)

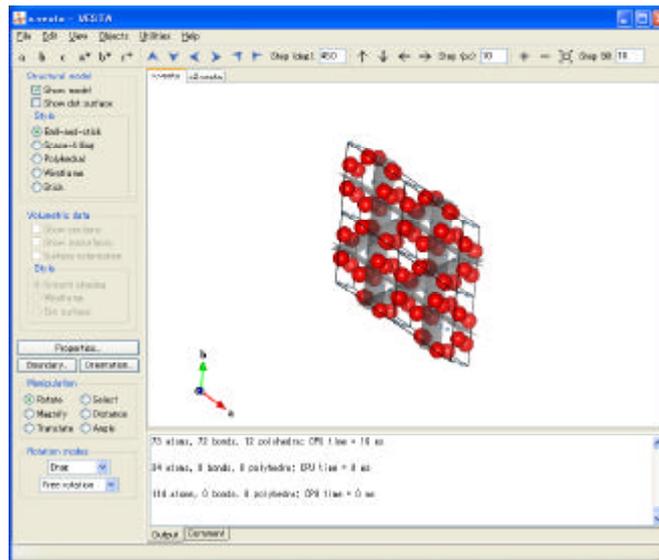
図 3.6 表示範囲を広げる

では、いよいよ結晶構造の操作をしましょう。これまで表示されていたのは 1 unit cell だけですが、結晶の周期構造を理解するにはもっと広い範囲を見たいことが多くなります。それには、図 3.6(a)のウィンドウ右の boundary を押して range を広げます。(図(b)) これだけだと cell の枠線が一部しか表示されないので、次にウィンドウ右の Properties を押して、General タブ内の Unit cell を single cell から All cells に切り替えます。(図(c)) これで、すべての cell に枠線が表示されました。



(a)

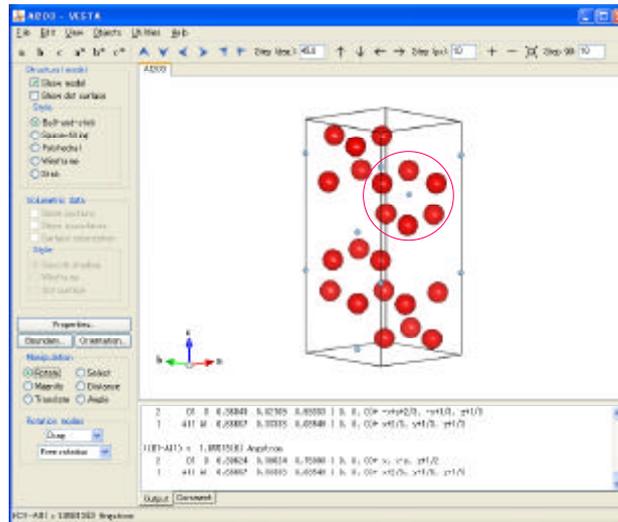
(b)



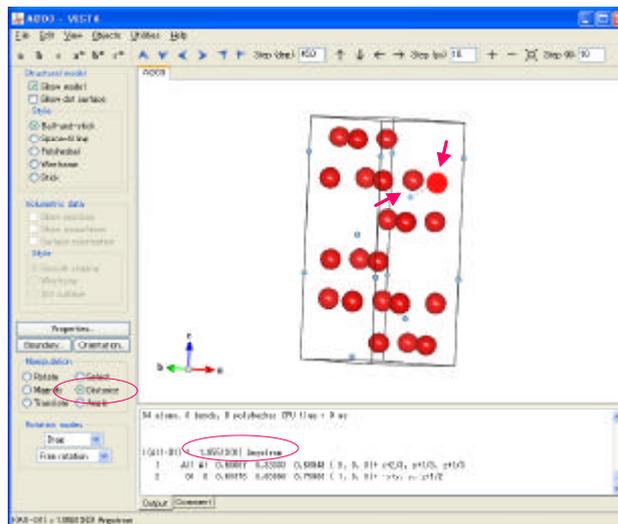
(c)

図 3.7 格子面を指数で指示して表示

結晶構造が描画できました。構造と軸方位(a, b, c 軸)、unit cell は表示を見ればわかりますので、格子面はおおよそわかりますが、実際に表示させてみます。ウィンドウ上部の Edit-Lattice planes を選ぶと表示されるウィンドウ(図 3.7(a))で面指数を入力します。表示面の原点からの距離も入力できここでは 0.5 としてありますので原点と unit cell の中間に表示されます。さらに、格子面と等価な面も指定して(図(b))、格子面で囲まれた六角柱を作りました。(図(c)) 面の消去、表示色の変更も可能です。



(a)

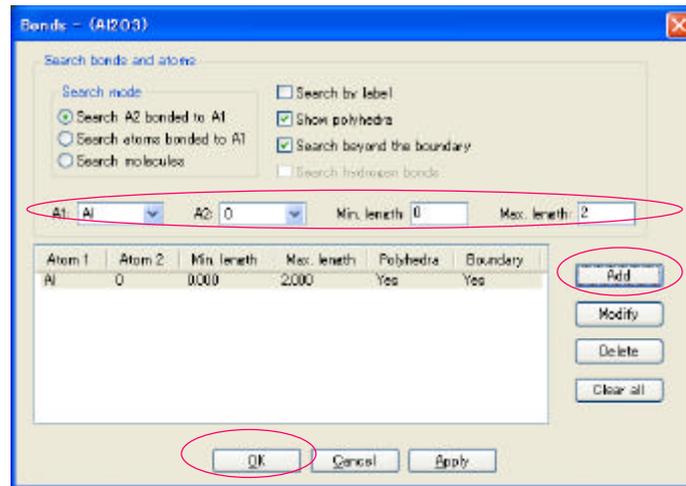


(b)

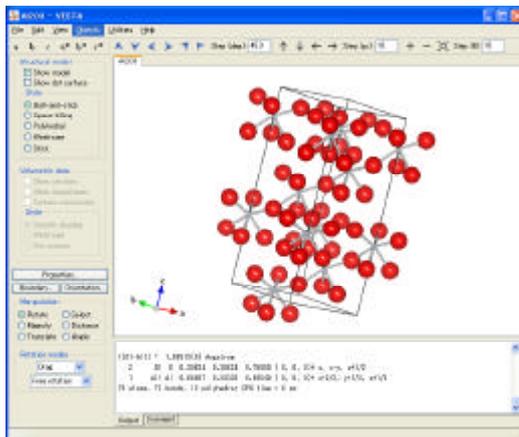
図 3.8 原子間距離を求める

図 3.8(a) (1 unit cell 表示、格子面を表示されていません)を見ると、O イオンが Al イオンを囲んでいることがわかります。電子セラミックスのような酸化物材料では、このような酸素が構造の骨格となっており、そのすきまに金属イオンがはいっています。この囲んでいる酸素の配置はアニオンパッキングとか酸素八面体などと呼ばれています。次は、この八面体をわかりやすく表示します。

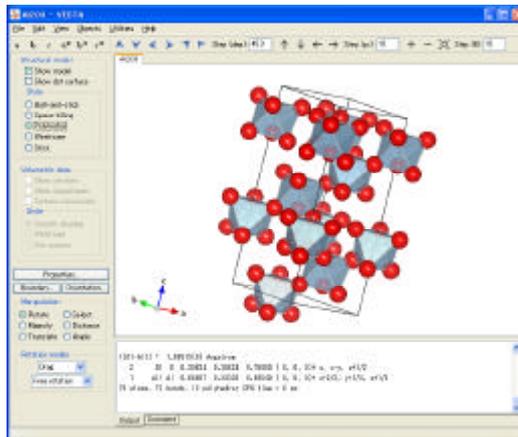
八面体表示をするには、各原子間の距離を知る必要があります。図(b)のようにウインドウ左側の Manipulation を rotation から distance に切り替え、Al, O をクリックすると、1.85 と下部ウインドウに表示されました。



(a)



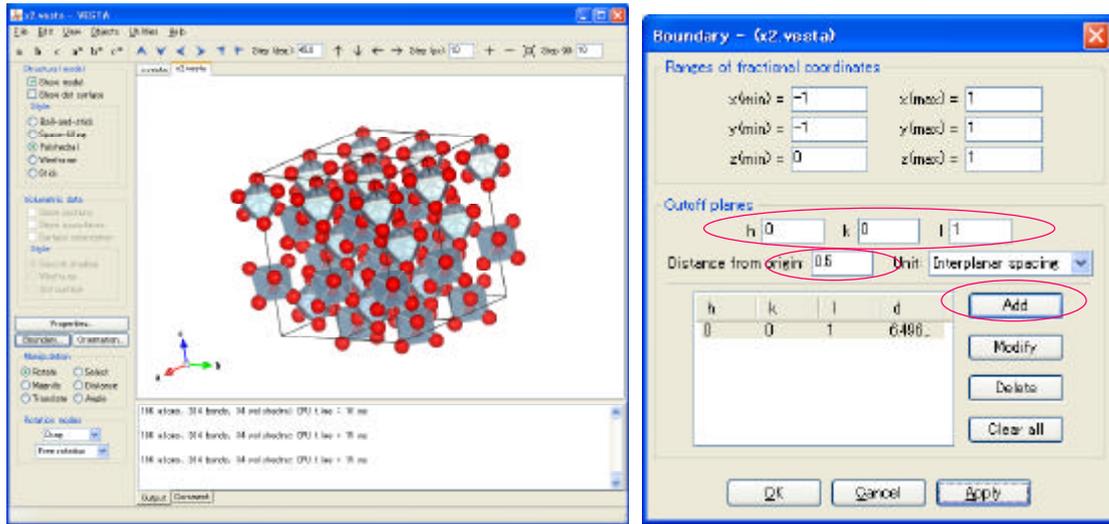
(b)



(c)

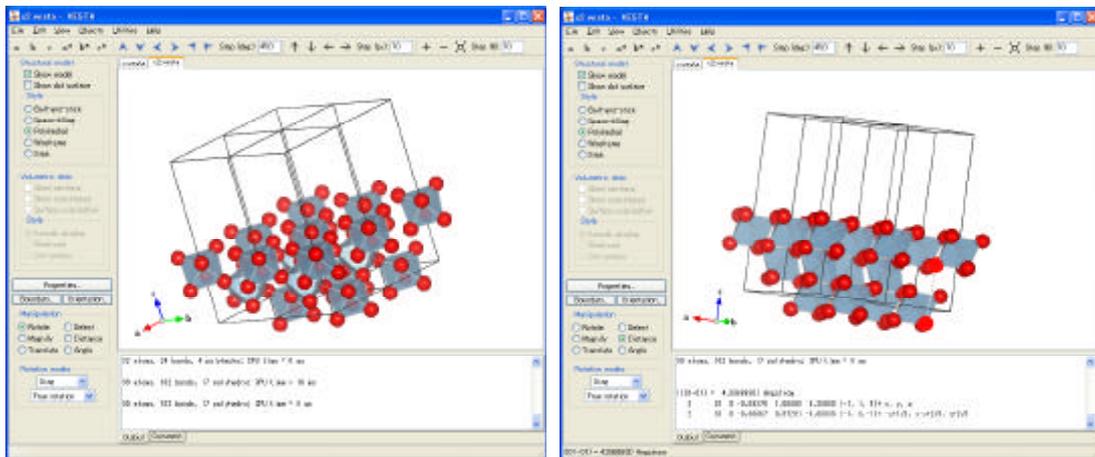
図 3.9 Bond と Polyhedral の表示

次に酸素八面体を表示します。まず八面体を構成するイオン間の結合(Bond)を表示します。ウィンドウ上部の Edit から Bonds を選び表示されるウィンドウ(図 3.9(a))にて、Al, O を選び Al-O 間の結合間距離を指定します。前項では 1.85 であったのですこし大きめにして 2 と入力します。Add でその指示をリストに加え、OK もしくは Apply を押すと、指定した Al-O で 0-2 の距離のものが全部検索されて、結合が表示されます。(図(b)) さらに、ウィンドウ左側の Ball-and-stick を Polyhedral に切り替えると八面体が表示されます。(図(c))



(a)

(b)



(c)

(d)

図 3.10 結晶構造の部分的な表示

図 3.10(a)は 2x2 unit cells を表示していますが、原子数が多く構造がかえって理解がしづらいです。そこで、上半分を消去することになります。ウインドウ左側の Boundary を押し表示されたウインドウ(図(b))の Cutoff planes で格子面と原点からの距離を指定すると、格子面から上が消去されました。結晶構造を回転させると、O イオンが層構造をなしていることがわかります。距離を測ると、2層で 4.34 ですので、1層でおよそ 2.2 (0.22nm) ですので、サファイア原子平坦基板の 1ステップ高さは 0.22nm となります。

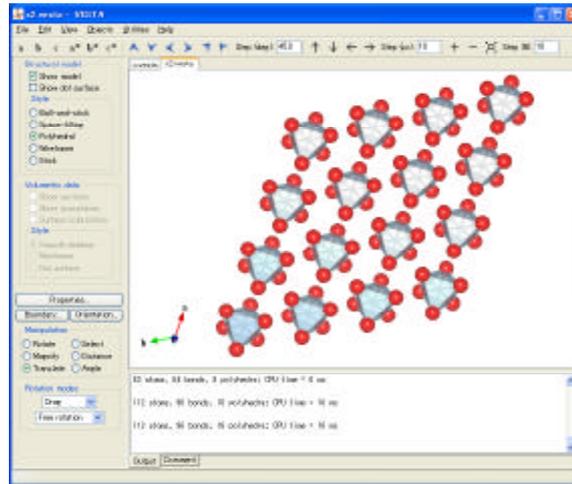


図 3.11 結晶(001)面の原子配置表示

さらに、下半分も消して2層分(1多面体層)のみ表示し、上から見たものが図 3.11 です。表面層のOイオン配列は120°対称であることがわかり、その下も120°対称ですが60°角度がずれていることがわかります

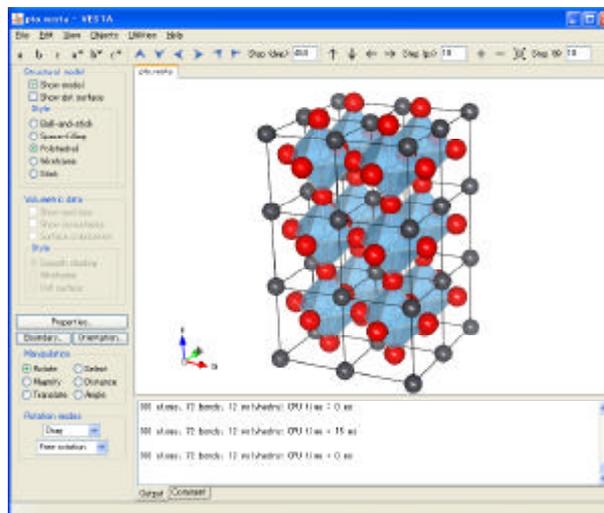


図 3.12 PbTiO₃の結晶構造表示

さて、では他の結晶でもやってみてください。図 3.12 は PbTiO₃の結晶構造です。Pbの作る六面体(見た目立方体ですが、実際は直方体)の天井面から酸素八面体のOが飛び出していて、六面体、八面体それぞれの中心がずれている、つまり自発分極があることがわかります。

以上