結晶学講義

2020/4/3　神谷利夫

単位格子:
基本格子とブラベー格子

結晶格子

格子: 周期的に繰り返す構造
結晶: 格子に原子団を配置したもの
「格子点」に原子がある必要はない

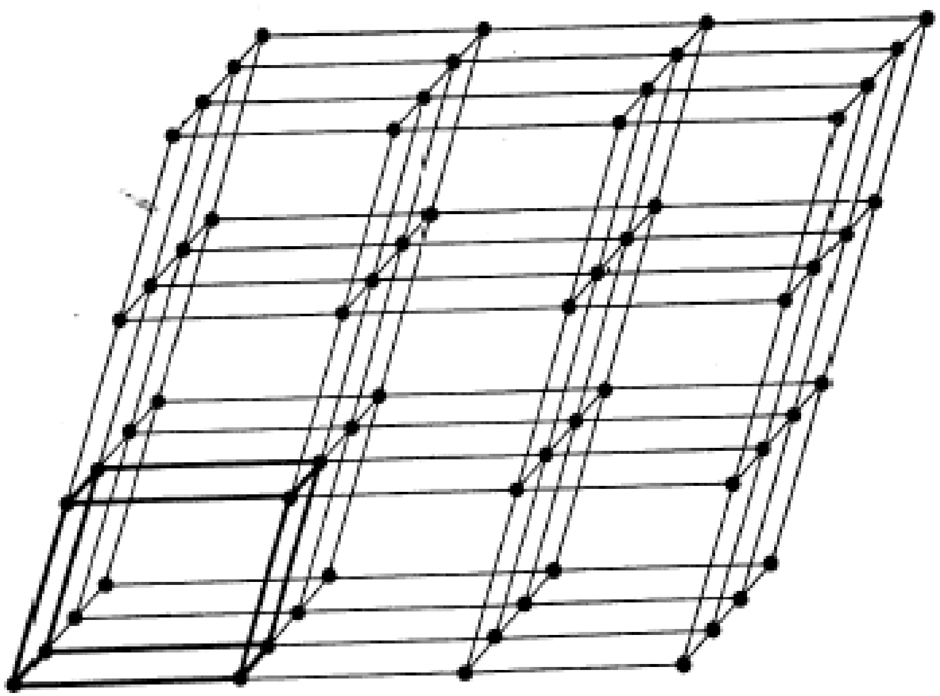


図 2-1 点 格 子.

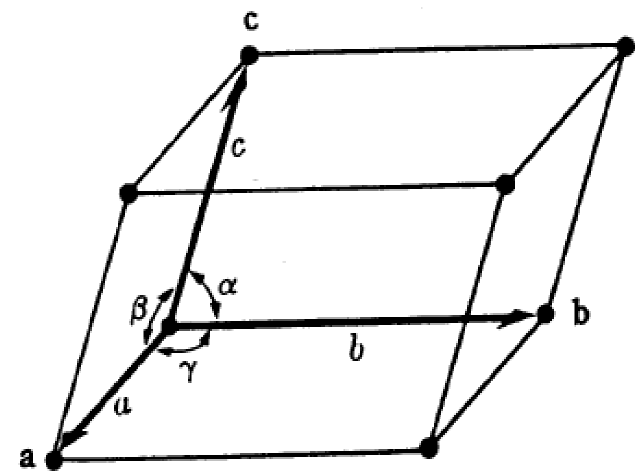


図 2-2 単位格子.

結晶格子の表現: 基本

1. 結晶の単位格子は、格子定数の組(a, b, c, α, β, γ) で定義される。

2. 単位格子内の原子の座標は、「部分座標 (内部座標)」で表わされる。
単位格子の原点を (0, 0, 0), a軸の端を $x = 1.0$, b軸の端を $y = 1.0$, c軸の端を $z = 1.0$ とする。
一般に、0 から 1 の間の数値で座標を表現する

3. a, b, c 軸をベクトルで表すのが便利である。
これらに対応するベクトル $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c} = \boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ を格子ベクトル呼ぶ。
部分座標 (x, y, z) にある原子の位置ベクトル $\boldsymbol{R}$ は

$$\boldsymbol{R} = x\,\mathbf{a} + y\,\mathbf{b} + z\,\mathbf{c} \quad = \Sigma_i (x_i\,\mathbf{a}_i)$$

である。

4. 単位格子体積 V は

$$V = \boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c})$$

三斜晶の面間隔 $d_{\mathbf{hkl}}$

$$d_{hkl}{}^{-2} = \left|\mathbf{G}_{hkl}\right|^2 = \left|h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*\right|^2$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2}\left(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{31}lh\right)$$

$$S_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha$$

$$S_{22} = c^2a^2\sin^2\beta$$

$$S_{33} = c^2a^2\sin^2\gamma$$

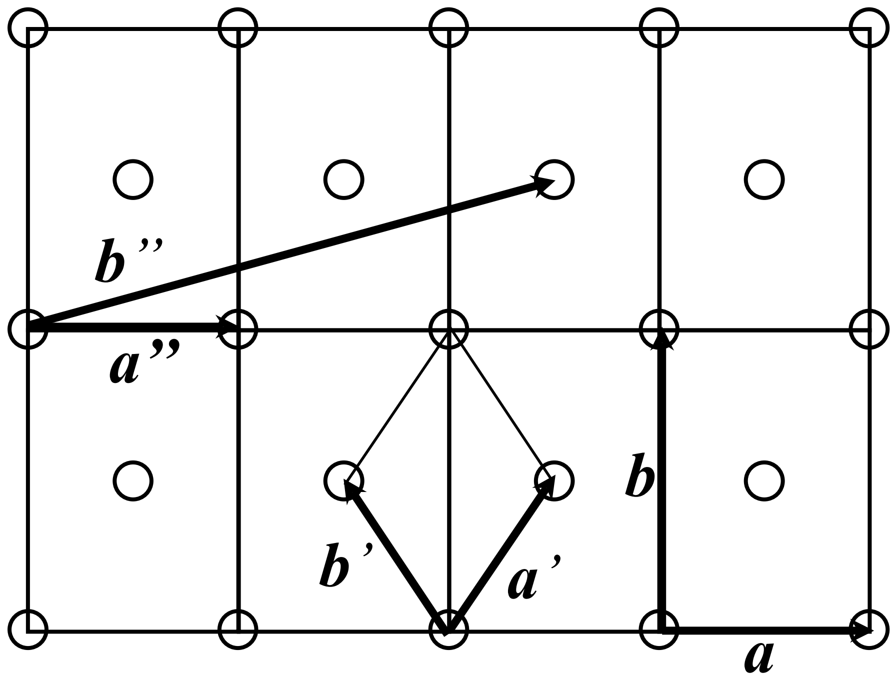
$$S_{12} = abc^2\left(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma\right)$$

$$S_{23} = a^2bc\left(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha\right)$$

$$S_{31} = ab^2c\left(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta\right)$$

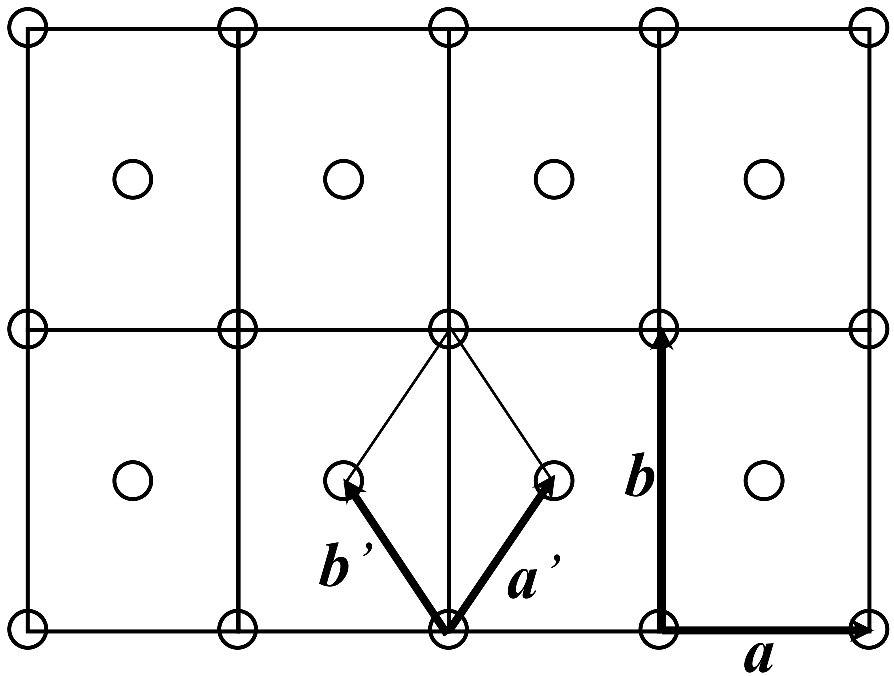
$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

単位格子の選び方は無限にある



なぜブラベー格子を使うか

例: 面心直方格子



基本格子
Primitive cell

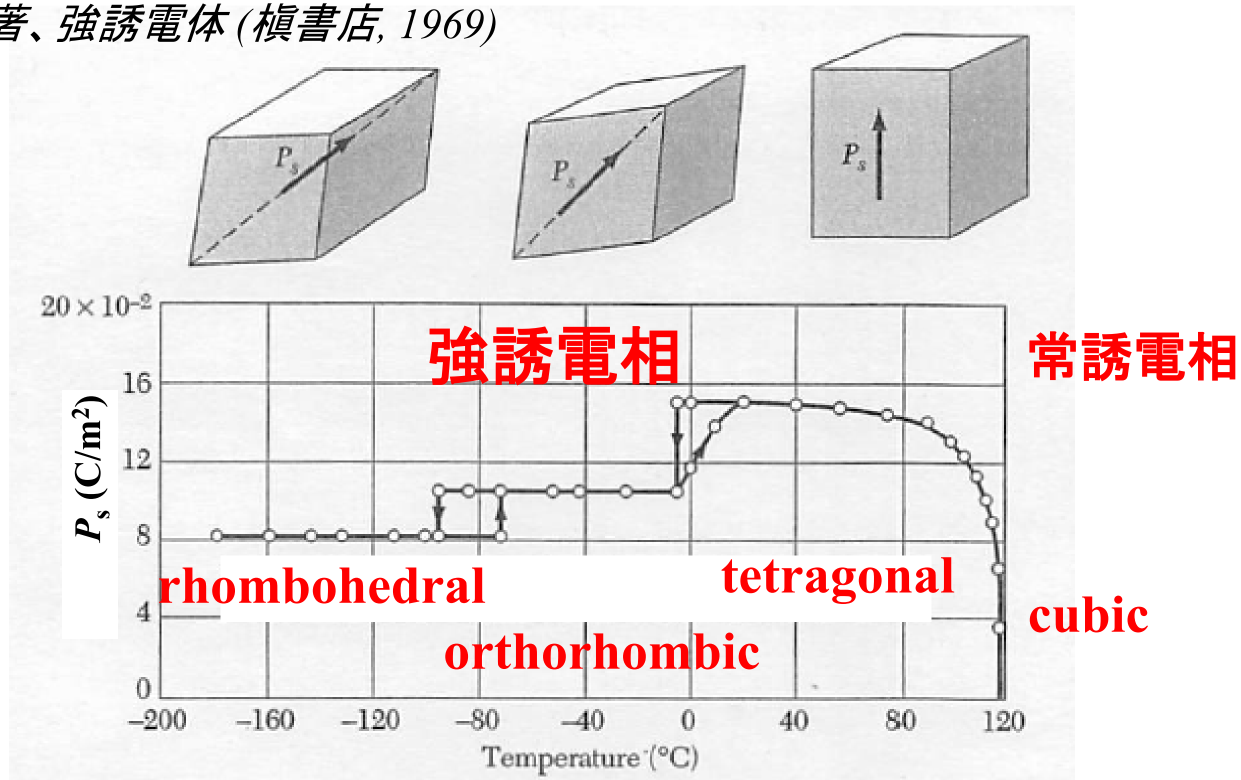
ブラベー格子
Bravais cell
Conventional cell

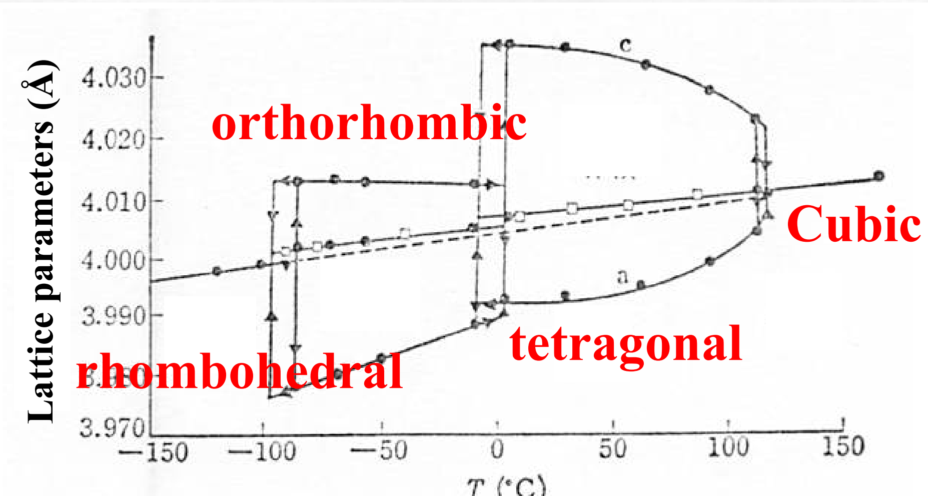
- 格子点は1つ
  最小の単位格子
- 量子計算などは
  基本格子で行う

- 格子点の数を増やし、
  見かけの対称性が高い見えるようにとった
  単位格子
- 計算時間がかかる

$BaTiO_3$の逐次相転移

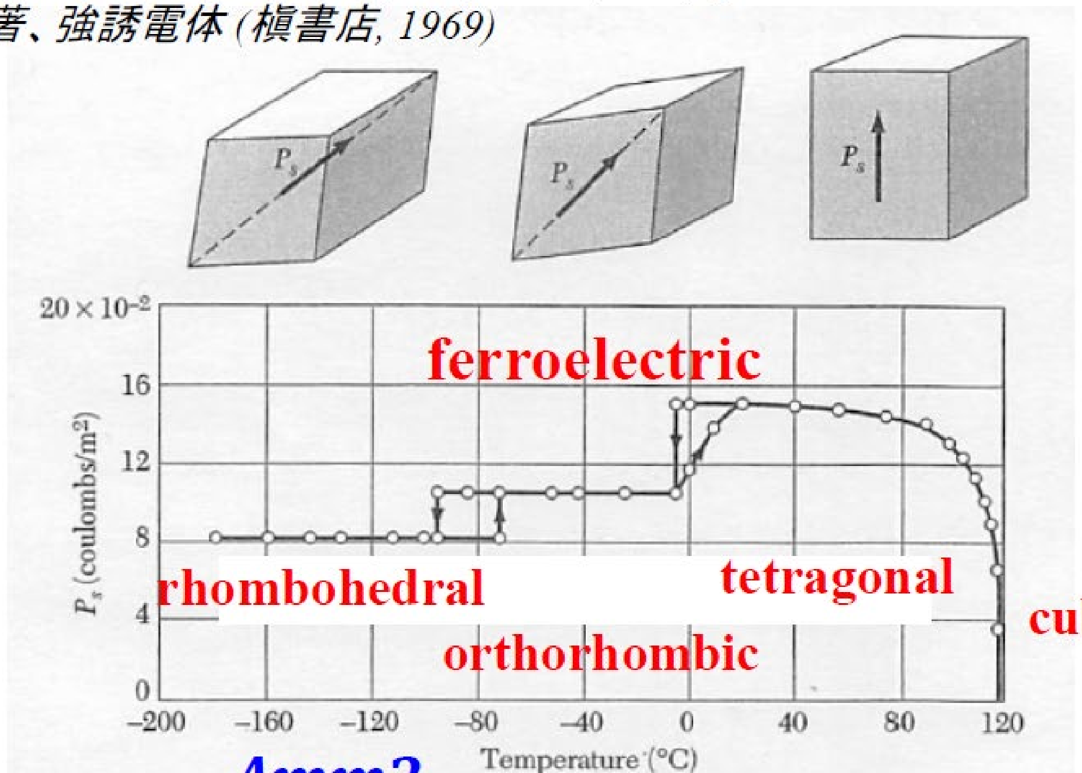
Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed (2005) p. 471
三井利夫 編著、強誘電体 (槇書店, 1969)



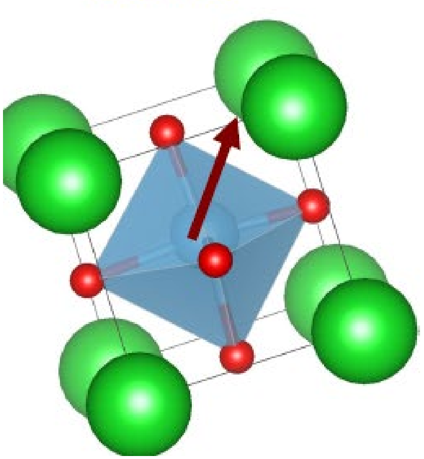


Sequential phase transition of $BaTiO_3$

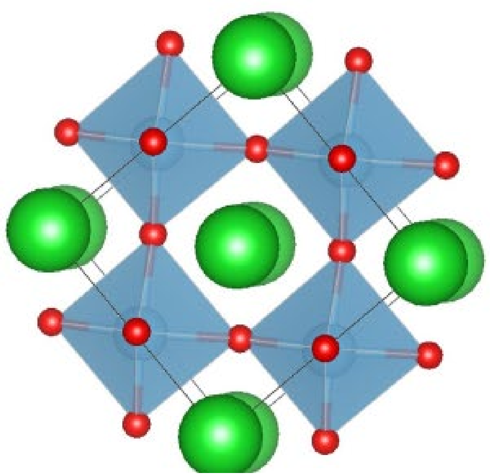
Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed (2005) p. 471
三井利夫 編著、強誘電体 (槇書店, 1969)



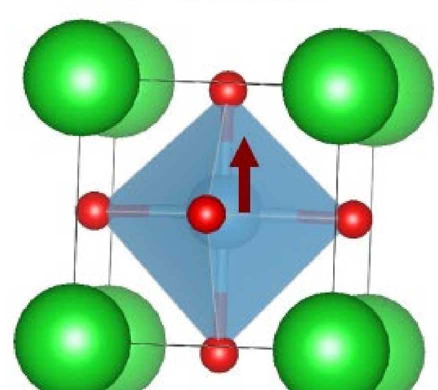
R3m



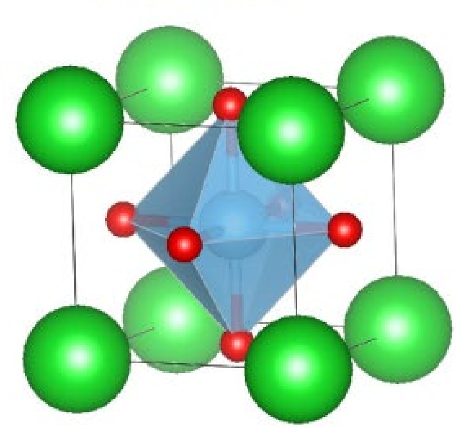
Amm2



P4mm

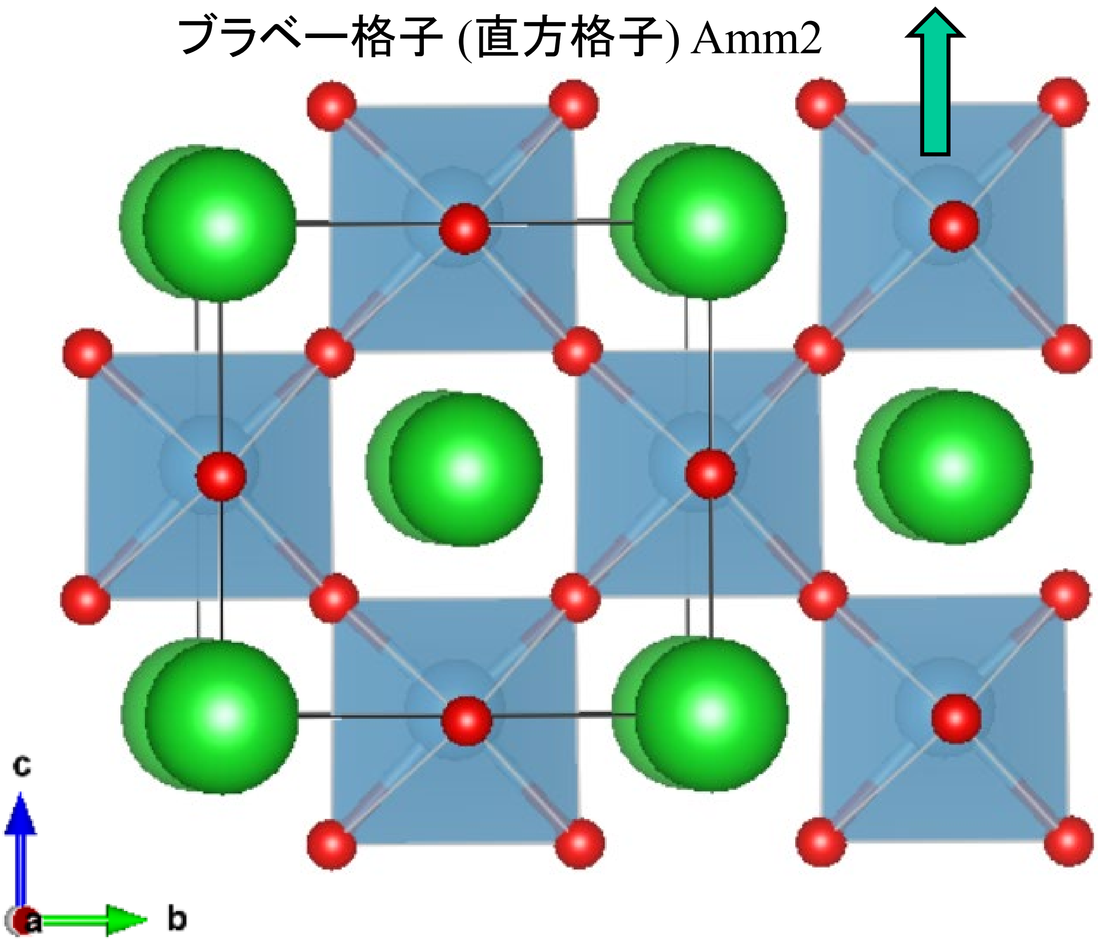


$Pm\bar{3}m$

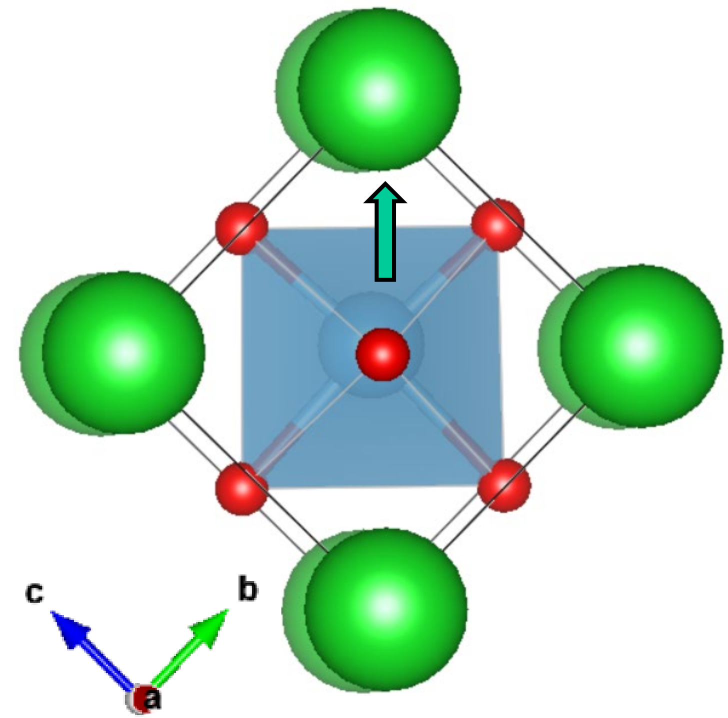


なぜ直方晶$BaTiO_3$は単位格子体積が2倍になるのか

ブラベー格子 (直方格子) Amm2



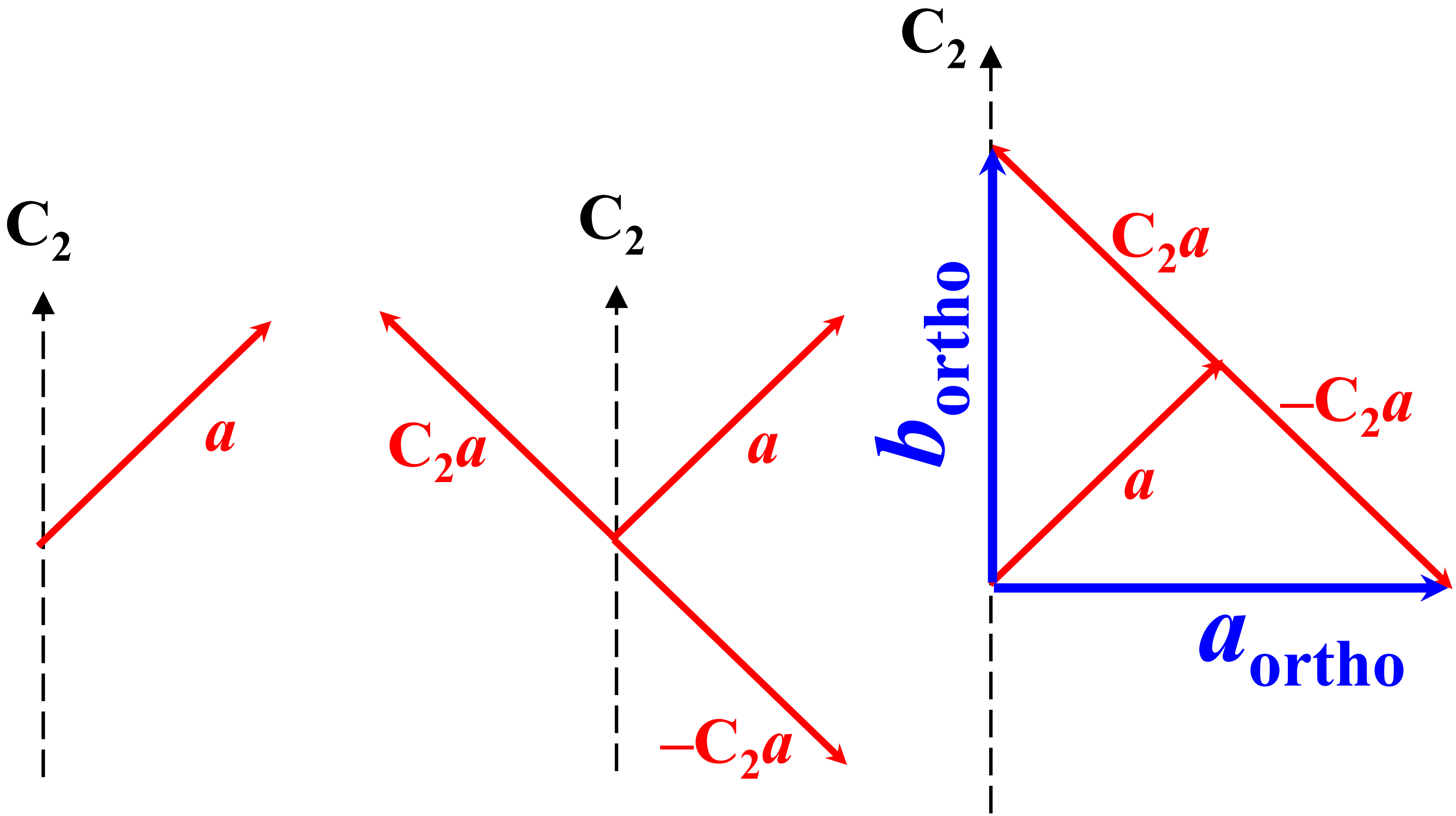
基本格子 (単斜？格子)



$$\boldsymbol{a}_o = \boldsymbol{a}_m$$
$$\boldsymbol{b}_o = \boldsymbol{b}_m - \boldsymbol{c}_m$$
$$\boldsymbol{c}_o = \boldsymbol{b}_m + \boldsymbol{c}_m$$

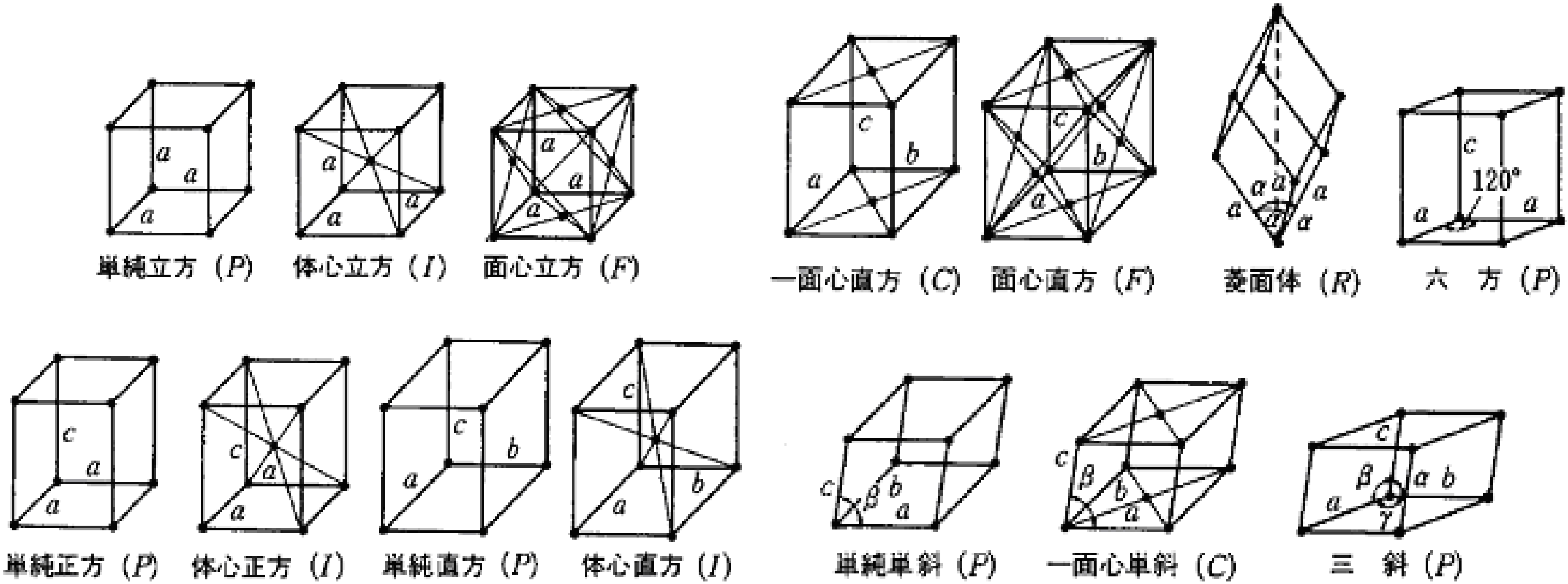
$$a_o = a_m$$
$$b_m = c_m$$
$$b_o \sim c_o \sim \sqrt{2} b_m$$

鏡面あるいは回転軸があると直交する軸角は90°にとることができる



7つの晶系とBravais格子

14種のブラベー格子



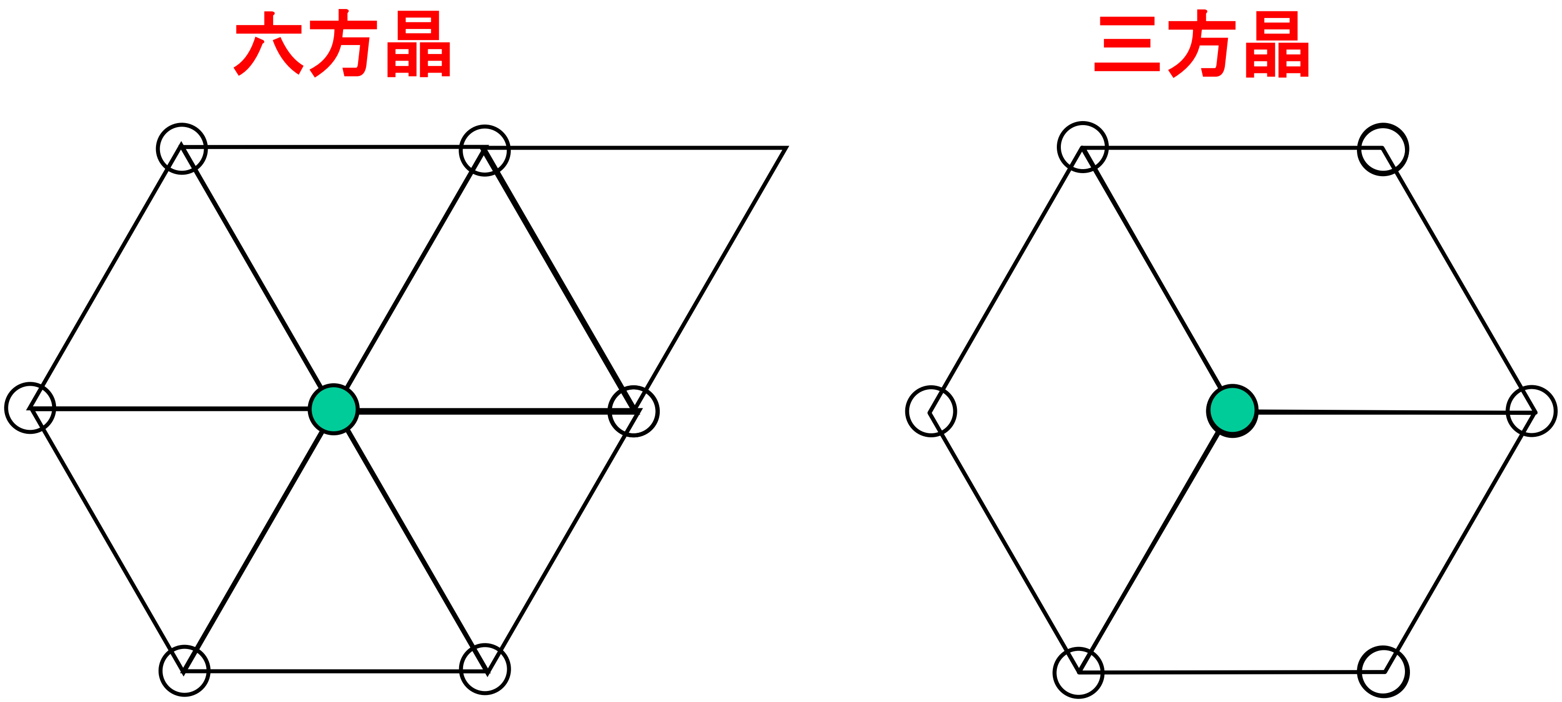
7つの晶系の定義: 対称要素

表　7 つの晶系と対称性の条件。

晶系	対称要素	ブラベー格子の格子定数		空間格子
		必要条件	命名の約束	
三　斜　晶 (triclinic)	1 回軸（対称性なし） または 1 回回反軸（反転）		$c < a < b$ $\alpha \geq 90^{o}$ $\beta \geq 90^{o}$	*P*
単斜晶 (monoclinic) (第 2 種) (第 1 種)	2 回軸または 2 回回反軸	 $\alpha = \gamma = 90^{o}$ $\alpha = \beta = 90^{o}$	$c < a$ $\beta \geq 90^{o}$	 *P*, *C* *P*, *B*
直方晶 (orthorhombic)	直交する 3 つの 2 回軸 または 2 回回反軸	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$	$c < a < b$	*P* *C* (*A*, *B*) *F*, *I*
正方晶 (tetragonal)	4 回軸または 4 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$		*P*, *I*
六方晶 (hexagonal)	6 回軸または 6 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^{o}$ $\gamma = 120^{o}$		*P*
三　方　晶 (trigonal) (菱面体晶 (rhombohedral))	3 回軸または 3 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^{o}$ $\gamma = 120^{o}$ ($a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$)		*P* (*R*)
立方晶(cubic)	立方体　体対角方向の 4 つの 3 回軸 または 3 回回反軸	a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$		*P*, *F*, *I*

*菱面体格子をとれる三方晶を特に
菱面体結晶
(rhombohedral)と呼ぶ

六方晶と三方晶の基本格子



六方晶も三方晶も、六方格子の単位格子をとる

六方格子－三方格子変換

菱面体晶: 六方格子軸と三方格子軸のどちらも取れる。

六方格子軸の基本ベクトル: $\mathbf{a}_1$(H), $\mathbf{a}_2$(H), $\mathbf{a}_3$(H)

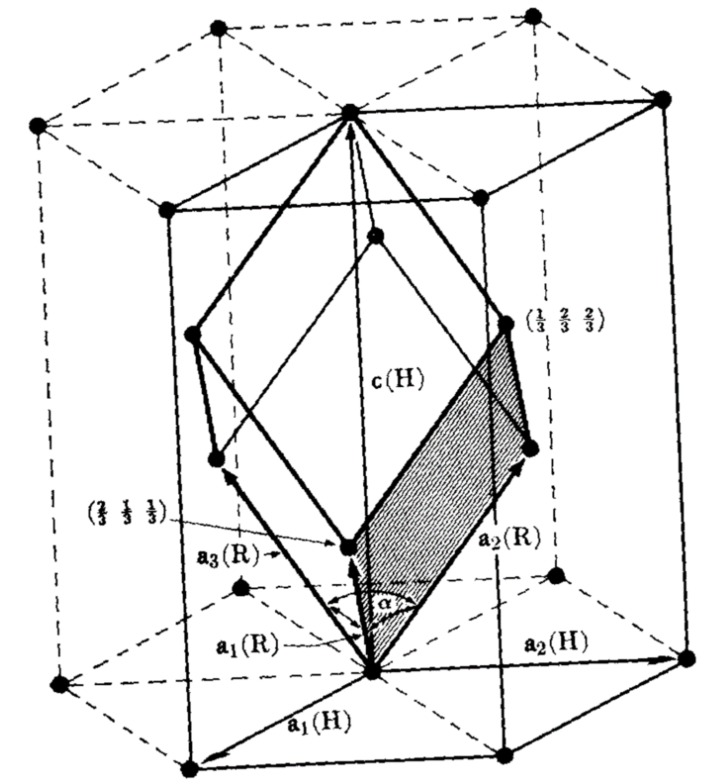
三方格子軸の基本ベクトル: $\mathbf{a}_1$(R), $\mathbf{a}_2$(R), $\mathbf{a}_3$(R)

$$\mathbf{a}_1(\mathrm{R}) = (2\mathbf{a}_1(\mathrm{H}) + \mathbf{a}_2(\mathrm{H}) + \mathbf{a}_3(\mathrm{H})) / 3$$
$$\mathbf{a}_2(\mathrm{R}) = (-\mathbf{a}_1(\mathrm{H}) + \mathbf{a}_2(\mathrm{H}) + \mathbf{a}_3(\mathrm{H})) / 3$$
$$\mathbf{a}_3(\mathrm{R}) = (-\mathbf{a}_2(\mathrm{H}) - 2\mathbf{a}_2(\mathrm{H}) + \mathbf{a}_3(\mathrm{H})) /3$$

三方格子軸での逆格子座標 h k l

六方格子軸での逆格子座標 H K L

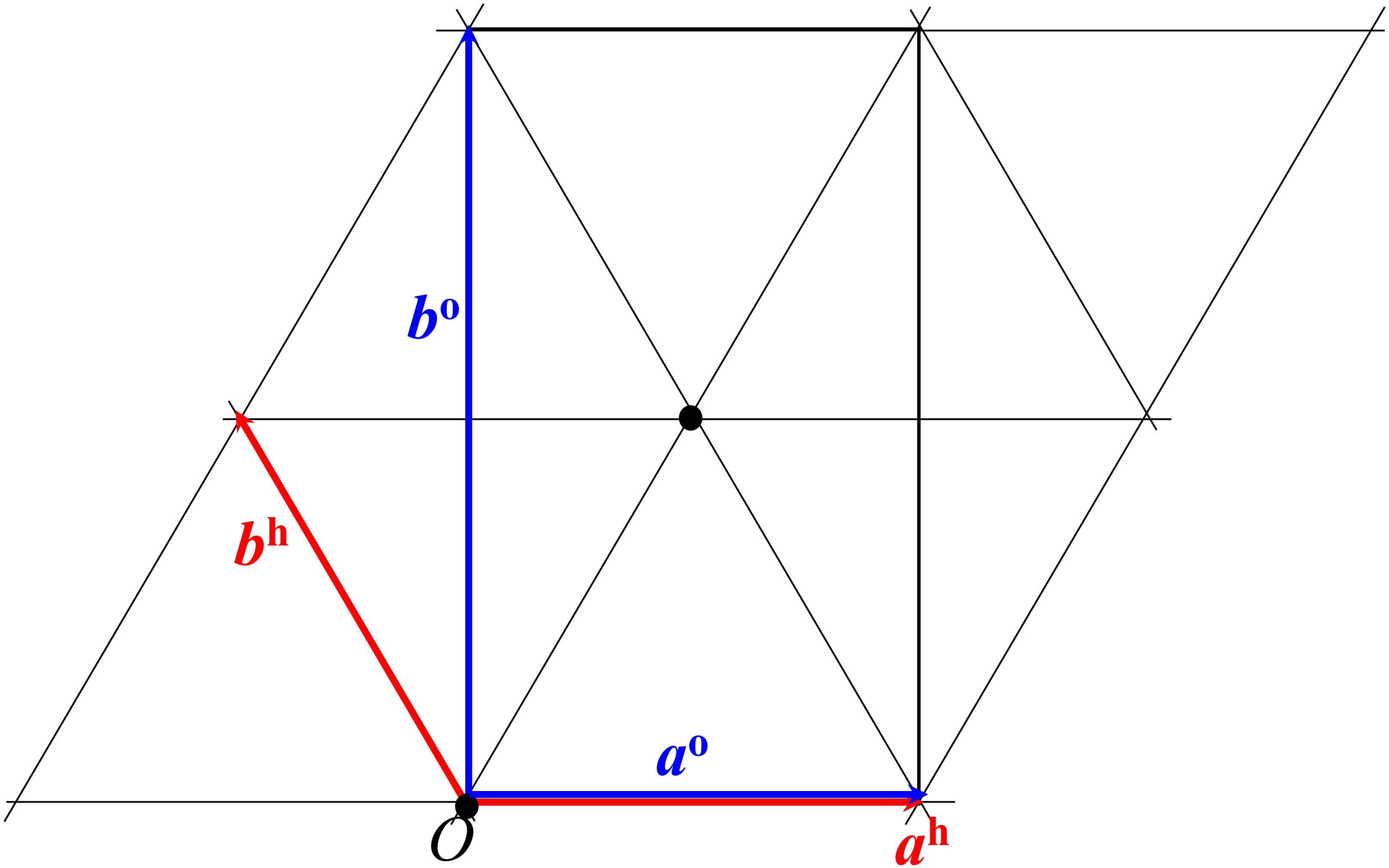
$$h = (2H + K + L) / 3$$
$$k = (-H + K + L) / 3$$
$$l = (-H - 2K + L) /3$$
$$H = h - k$$
$$K = k - l$$
$$L = h + k + l$$



格子定数の関係

$$a_R = \sqrt{(3a_H^2 + c^2)}$$
$$\sin(\alpha/2) = 3/2 / \sqrt{(3 + (c/a_H)^2)}$$

六方/三方格子 ー 底心斜方格子変換



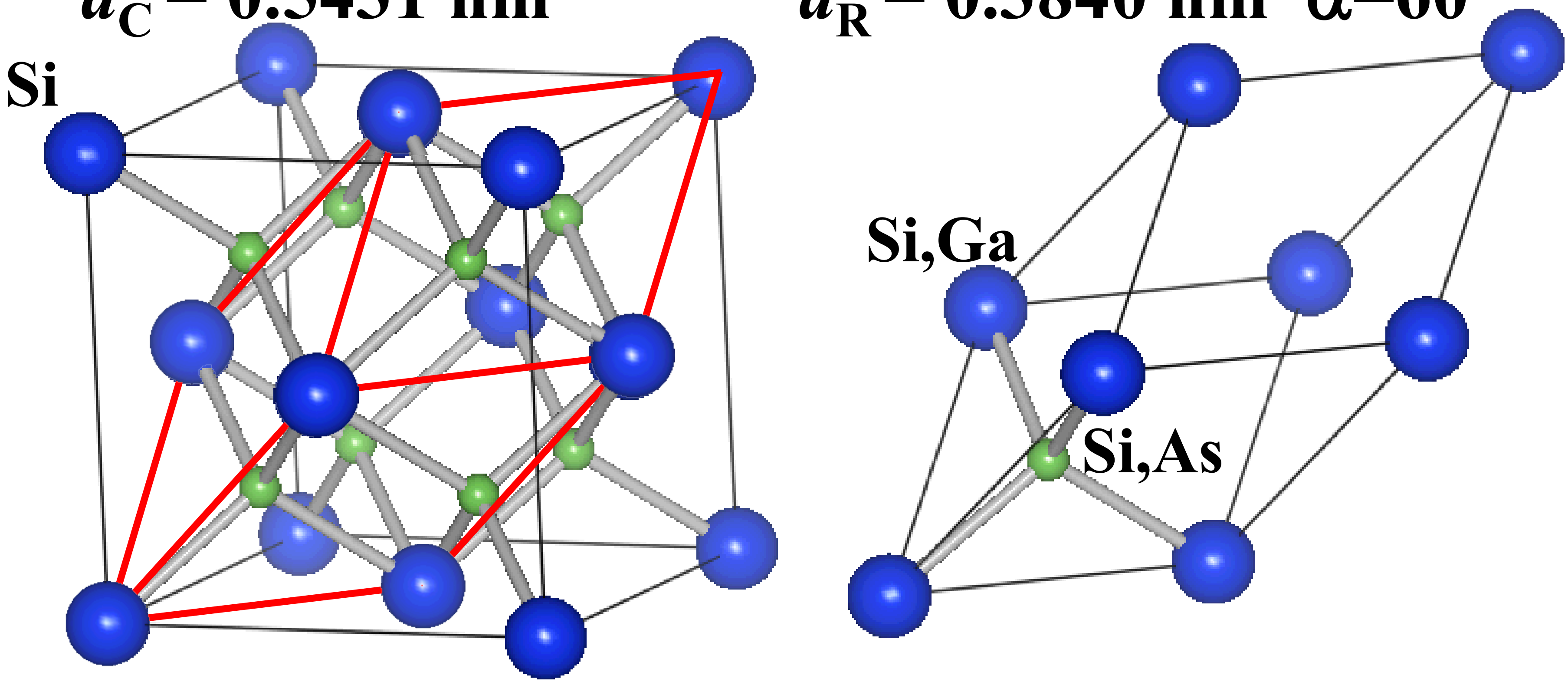
単位格子(ブラベー格子) と 基本格子

Siの構造 (室温)

空間群 $Fd\bar{3}m$, No. 227 (立方晶系, ダイヤモンド構造)

ブラベー格子 　　　　　　　　**基本格子**

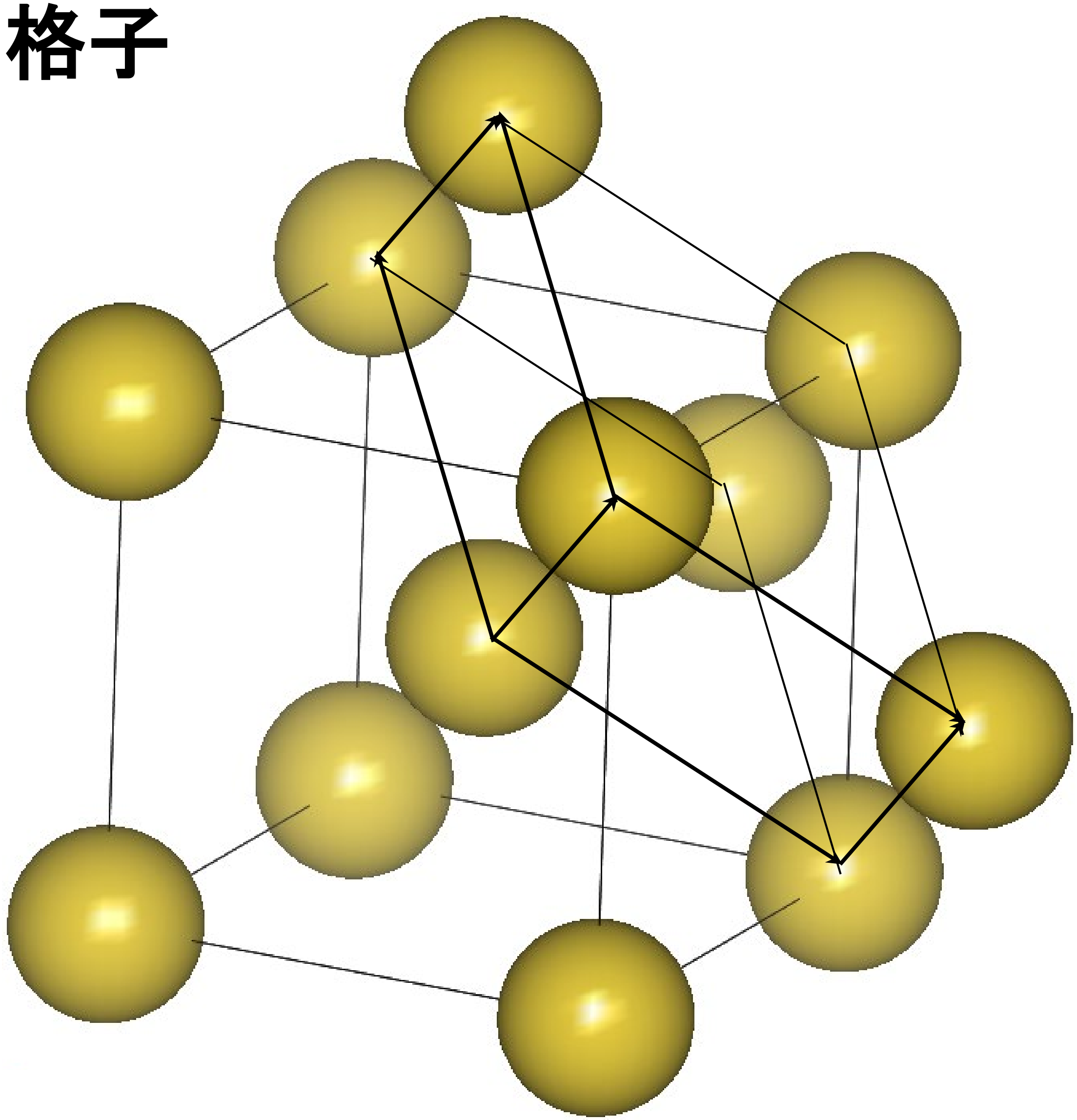
$a_C = 0.5431$ nm 　　　　$a_R = 0.3840$ nm $\alpha = 60^o$



Si (0, 0, 0)

単位格子(ブラベー格子) と 基本格子

体心立方格子



単位格子(ブラベー格子) と 基本格子

ブラベー格子	ブラベー格子内の格子点の数	変換後の格子	変換後の格子点の数
体心立方格子	2	軸角が109.5°の菱面体	1
面心立方格子	4	軸角が60°の菱面体	1
六方格子	1	b/a=√3の斜方格子	2
菱面体格子	1	三方格子	3
三方晶の六方格子(単純格子)	1	六方格子	3

単位格子の取り方

参考: VESTAマニュアル Utilities => Standardization of crystal structure
E. Parthe and L.M. Gelato, Acta Cryst. A40 (1984) 169

一般的な選び方（VESTA: Utilities => Standardization)

1. 対称性がわかりやすい単位格子で最小のものをとる
   （ブラベー格子）
2. 最も高い対称要素を *c* 軸にとる
3. 最も高い対称性の位置を
   原点 (0 0 0) や単位格子中央 (½ ½ ½) にとる
   i) 中心対称、ii) 鏡映面、(iii) 回転軸

それでも複数の単位格子の取り方をする場合がある

1. 単斜晶では 2回軸をどの格子面に垂直にとるか
   例: β-Ga_2O_3: 底心単斜晶
   a-*b*面に垂直: C12/m1
   b-*c*面に垂直にとることも可能: A12/m1
2. 原点の取り方も複数ある
   => 空間群を選ぶ際に "Setting" を選ぶ必要があることがある
   VESTA: Edit => Edit Data => Unit cellタブ

対称性: 点群と空間群

点群の表記

シェーンフリース (Schönflies) 記号

分子科学などでよく使われる

[1] 対称要素が一種類しかないない場合：その対称要素の記号を点群の記号とする

例：C_1, C_2, C_6, C_i (対称中心のみ), C_s (鏡映面σ_hのみ), S_4

[2] [1]の対称要素（これを主軸にとる）に垂直な鏡映面 σ_h がある場合、主軸の対称要素に $_h$ をつけて空間群の記号とする

例：C_{2h}, C_{6h}, T_h など

[3] [1]の対称要素（これを主軸にとる）を含む鏡映面 σ_v がある場合、主軸の対称要素に $_v$ をつけて空間群の記号とする

例：C_{2v}, C_{6v} など

[4] [1]の対称要素（これを主軸にとる）に垂直な C_2 軸がある場合、Cの変わりにDを使って空間群の記号とする

例：D_2, D_{2h}, D_{6h} など

点群の表記

ヘルマンーモーガン(Hermann-Mauguin)記号

結晶学や空間群でよく使われる。

対称要素の表現: $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2} = m, \bar{3}, \bar{4}$

（これらは回転軸、回反軸を表し、mは鏡映面を表す）

ヘルマンーモーガン記号では回映軸は使わず、対応する回反軸で表現する（$S_6 = \bar{3}$, $S_4 = \bar{4}$など）。

[1] 最初に主軸の対称性を書く。

主軸に垂直な面に対称要素がある場合、

/ の後にその対称要素を書く。

[2] つぎに、主軸と垂直な軸に関する対称性を書く。

例: 3/m: 主軸の対称要素はC_3で、

それに垂直な鏡映面を持つので、C_{3h}と同じ

222: 主軸の対称要素はC_2で、

それに垂直な x, y軸方向にもC_2軸があるので、D_2と同じ。

対称性と点群

シェーンフリース (Schönflies) 記号

- 対称性を持たない: C_1
- 一本の回転軸のみ: C_n
- $D_n = C_n + mC_2$
- 鏡映面 σ (S_1) のみ: C_s
- 対称中心 i (S_2)のみ: Ci
- 回映軸のみ: S_n
- $C_{nv} = C_n + m\sigma_v$
- $C_{nh} = C_n + m\sigma_h$
- $D_{nd} = C_n + mC_2 + m'\sigma_v$
- $D_{nh} = C_n + mC_2 + m'\sigma_v + \sigma_h$
- $C_{\infty v}$
- $C_{\infty h}$
- 多面体群: T, T_d, T_h, O, O_h, I, I_h

対称要素 (element of symmetry)

中崎昌雄著、分子の対称性と群論、東京化学同人 (1973)

分子がある軸のまわりに n回 回転させると元に戻る: n回回転軸 (n回軸)

- 回転角度: 360/n度
- C_n 軸

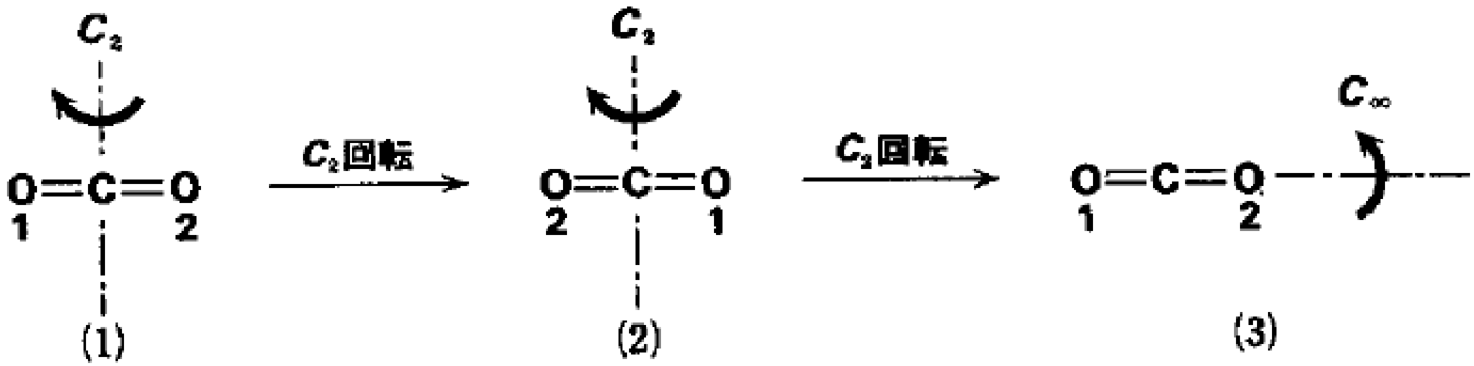


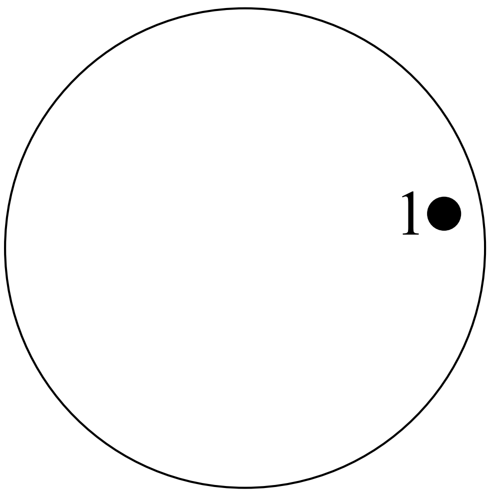
図 1・1　二酸化炭素の対称要素

クロロホルム　　ベンゼン

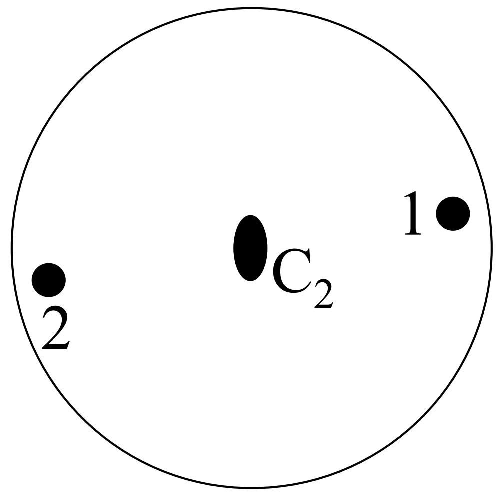
図 1・2　C_3, C_6 回転軸

ステレオ投影図

C_1点群
対称要素 1 (恒等操作)

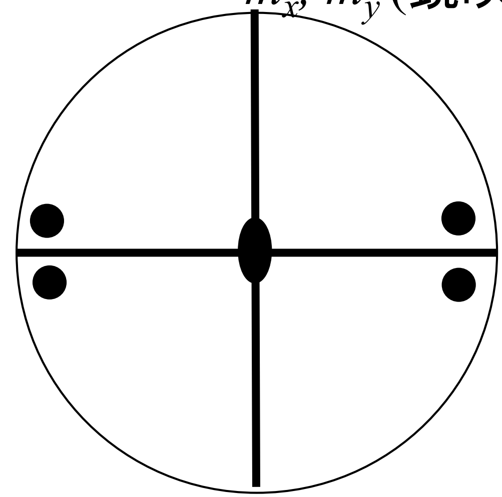


C_2点群
対称要素 2 (2回軸)



C_{2v}点群
対称要素 2

m_x, m_y (鏡映面)



1の座標を $X = (x, y, z)$とすると、
2の座標は $X' = (-x, -y, z)$
行列で

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

とあらわせる。
　対称操作はすべて直交行列 T を用い、
　　$X' = TX$
と書くことができる

$$m_x \cdot 2 = m_y$$

$$T_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$T_{mx} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$T_{my} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$T_{my} = T_2\, T_{mx}$ を確認してみよう

群

対称要素の集合は群を成す

群の条件

集合 G の任意の要素 (元) を a, b, c とし、要素間の演算が定義されている

1. 任意の a, b に対して、ab もまたGの元である
2. 結合法則: 任意の a, b, c に対して (ab)c = a(bc)
3. 単位元 (恒等要素): 任意の a に対して ae = ea = a となる 要素 e が存在する
4. 逆元: 任意の a に対して ab = ba = e を満たす b が存在する

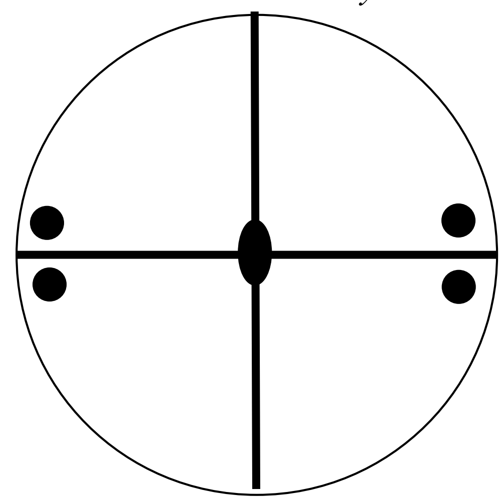
注意: 演算は非可換であってもよい

$$ab \neq ba$$

C_{2v}点群

対称要素 2

m_x, m_y (鏡映面)



単位元: 1

元の演算も

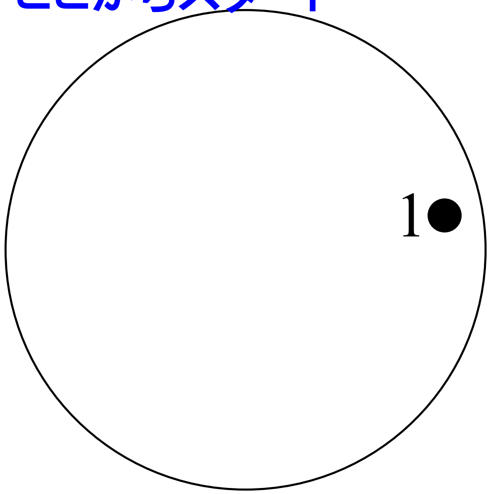
群の元である $m_x \cdot 2 = m_y$

逆元: -2 = 2

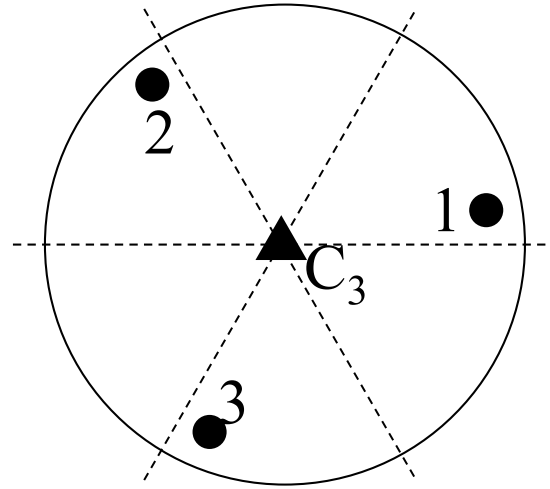
$-m_x = m_x$

C_3点群のステレオ投影図

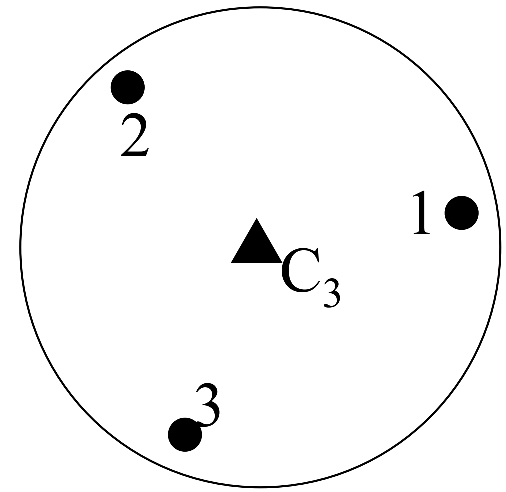
ここからスタート



C_3操作を適用
補助線を破線で描いた

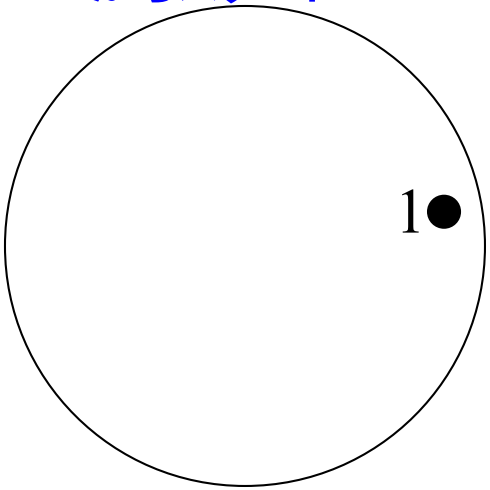


補助線を消した

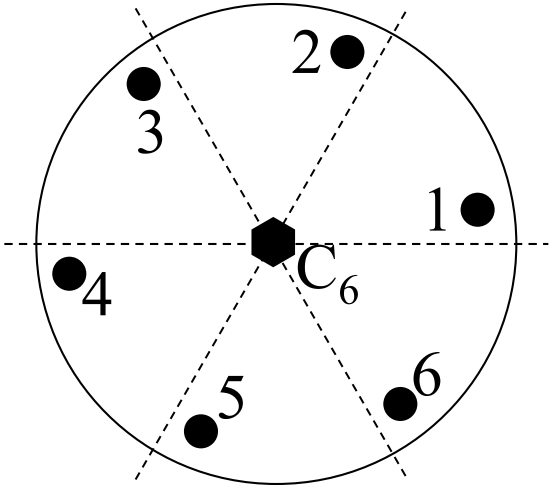


C_6点群のステレオ投影図

ここからスタート

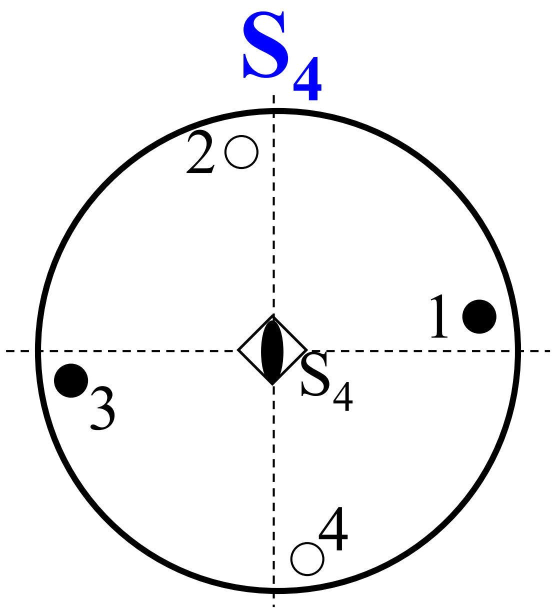


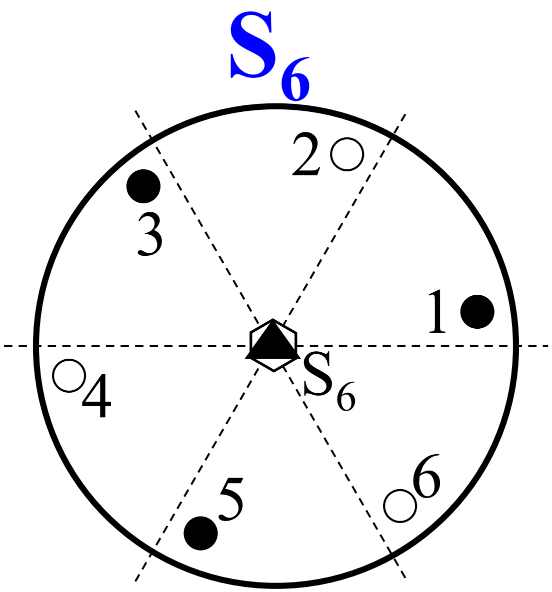
C_6操作を適用



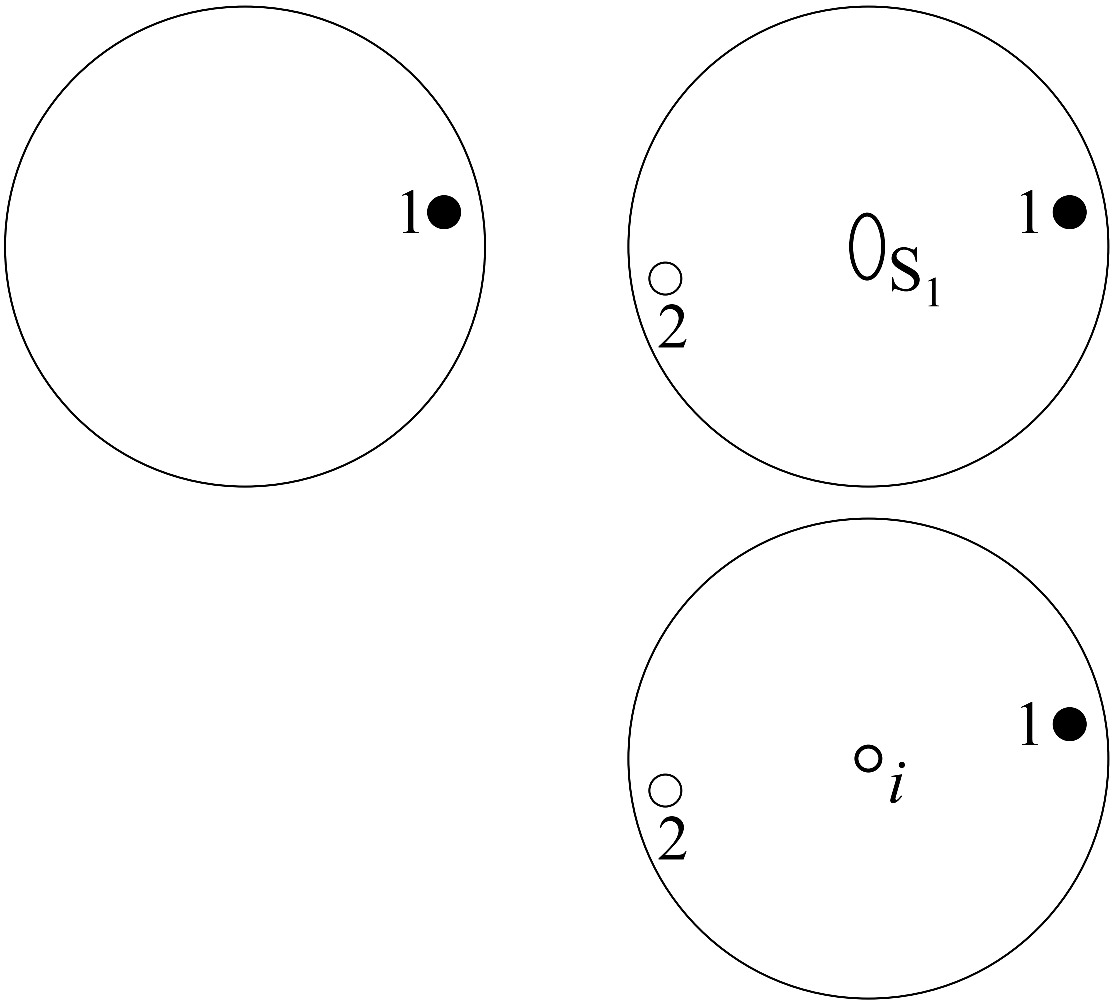
S_n点群のステレオ投影図

回映軸S_n: 回転操作 C_nの後でC_nに直交する鏡映操作





S_2点群のステレオ投影図



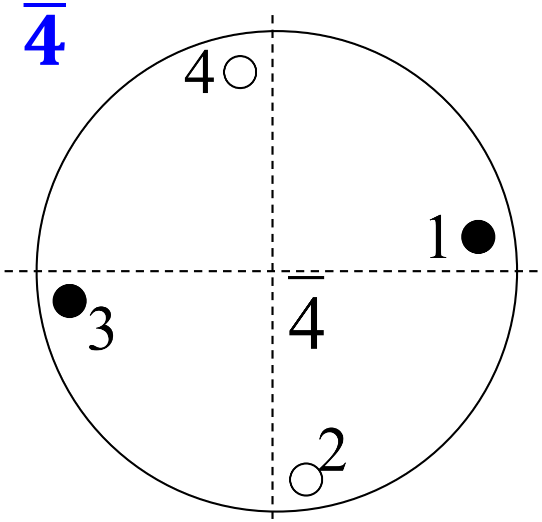
$$S_2 = i$$

$$S_1 = \sigma_h$$

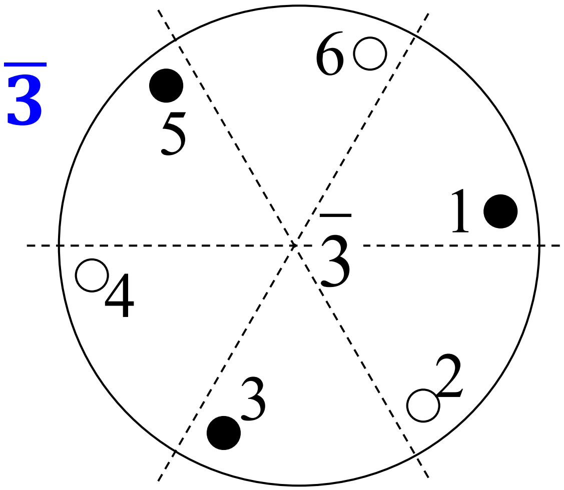
回反軸のステレオ投影図

回反軸 $\bar{n}$: 回転操作 C_nの後で反転操作

$\bar{\mathbf{4}}$



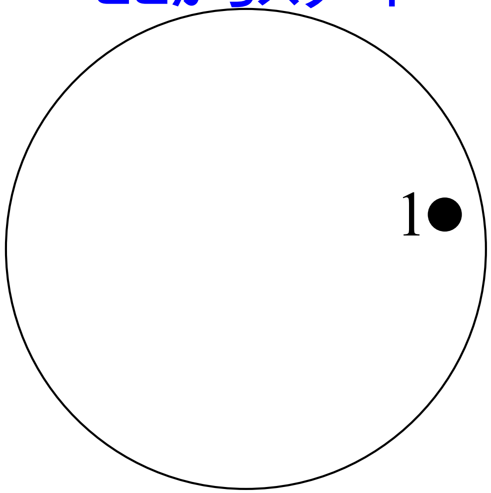
$\bar{\mathbf{3}}$



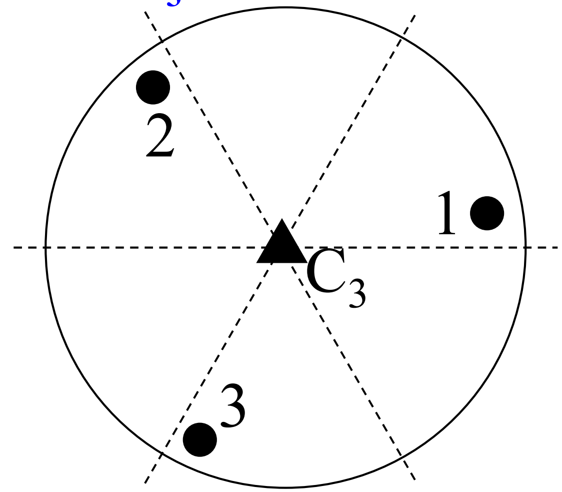
D_3点群のステレオ投影図

D_n点群: 主軸 C_n に直交する2回軸を持つ

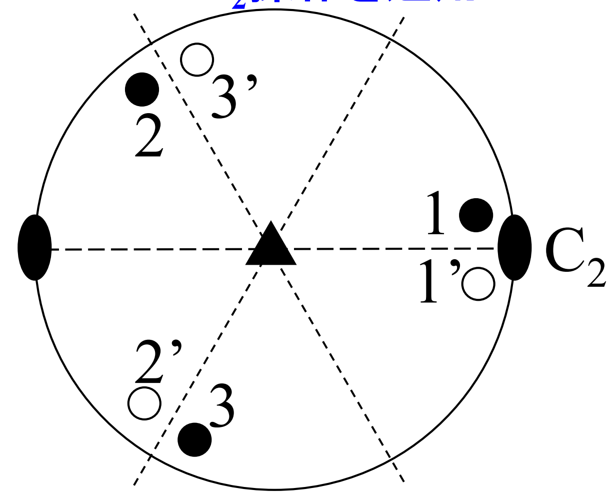
ここからスタート



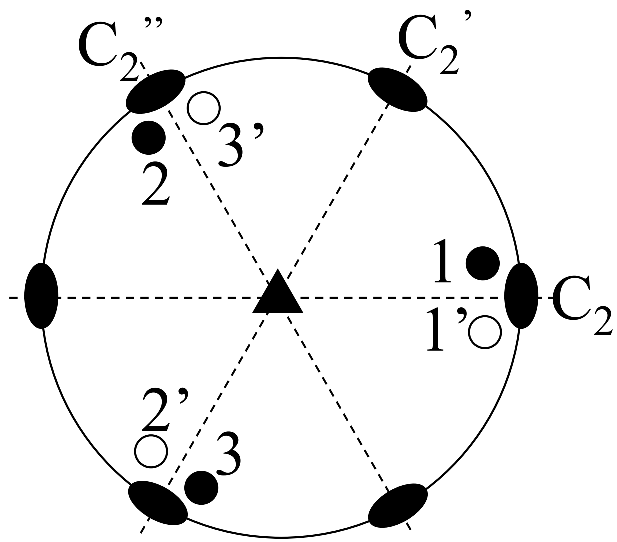
C_3操作を適用



1つのC_2操作を適用



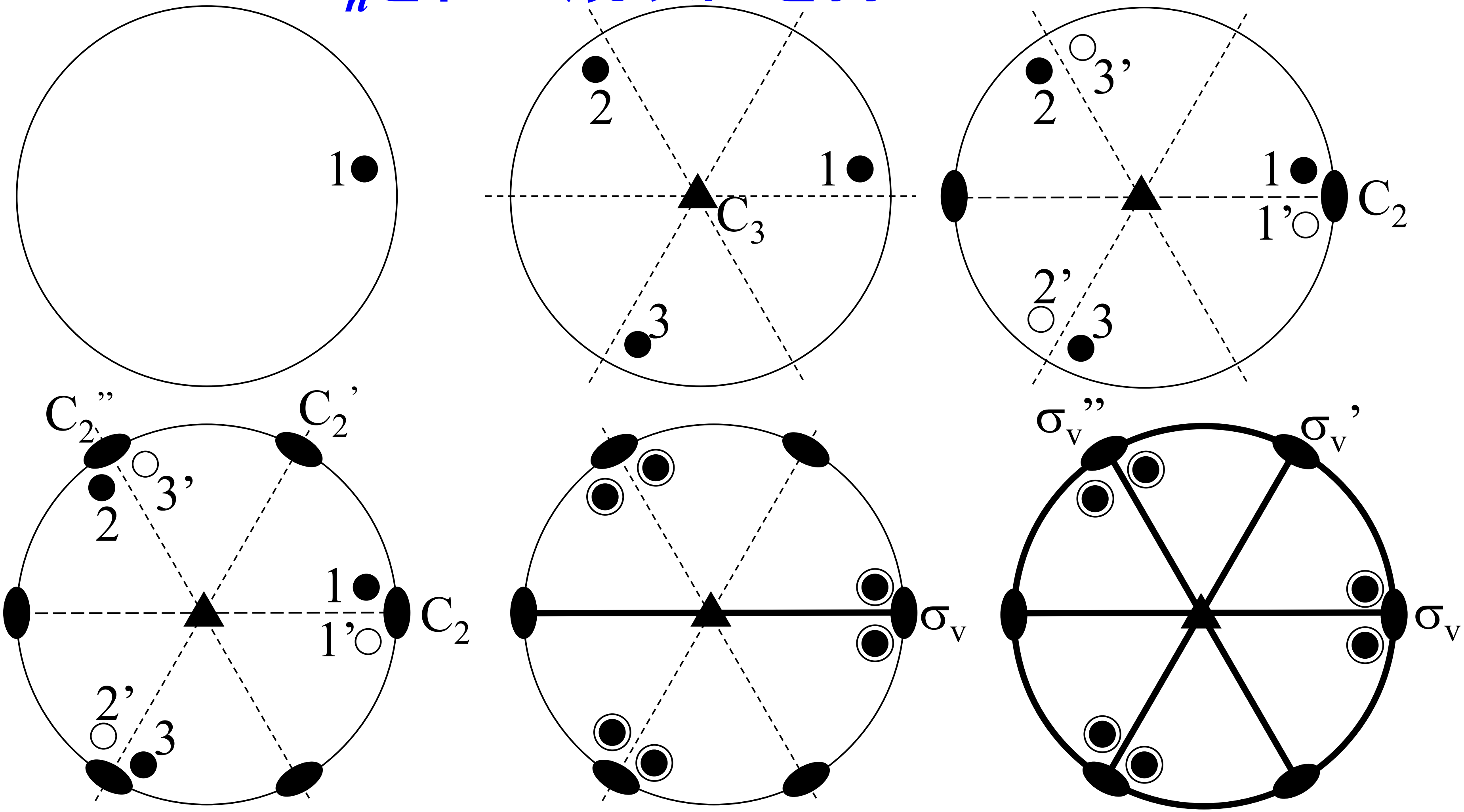
自動的に残り2つの
C_2軸が現れる



D_6の完成

D_{3h}点群のステレオ投影図

D_{nh}点群: 主軸 C_n に直交する2回軸と C_nを含む鏡映面を持つ



課題解答: ZnOのステレオ投影

空間群: **P6/mmm**

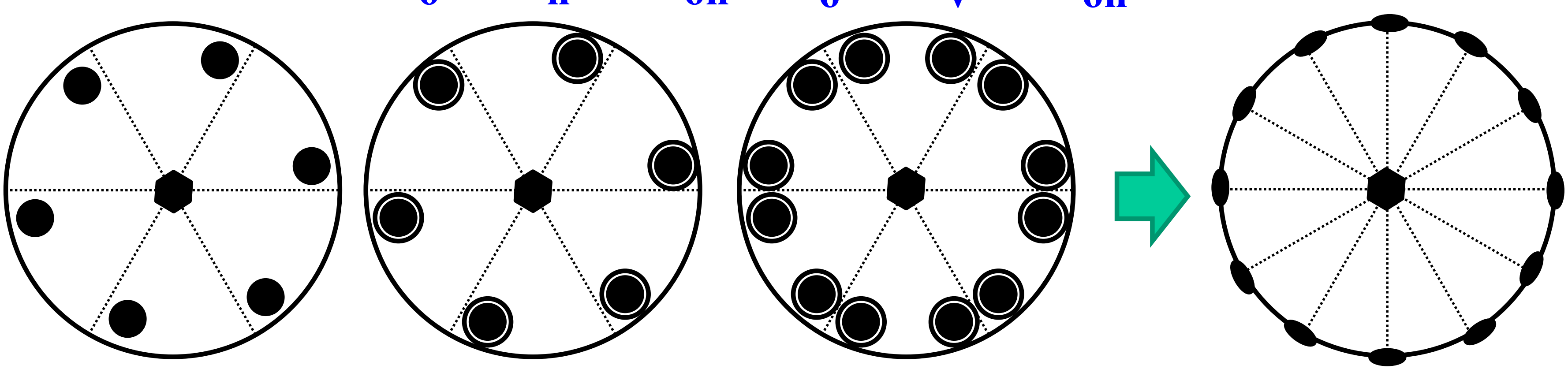
・六方晶

・主軸に6回軸　　C_6

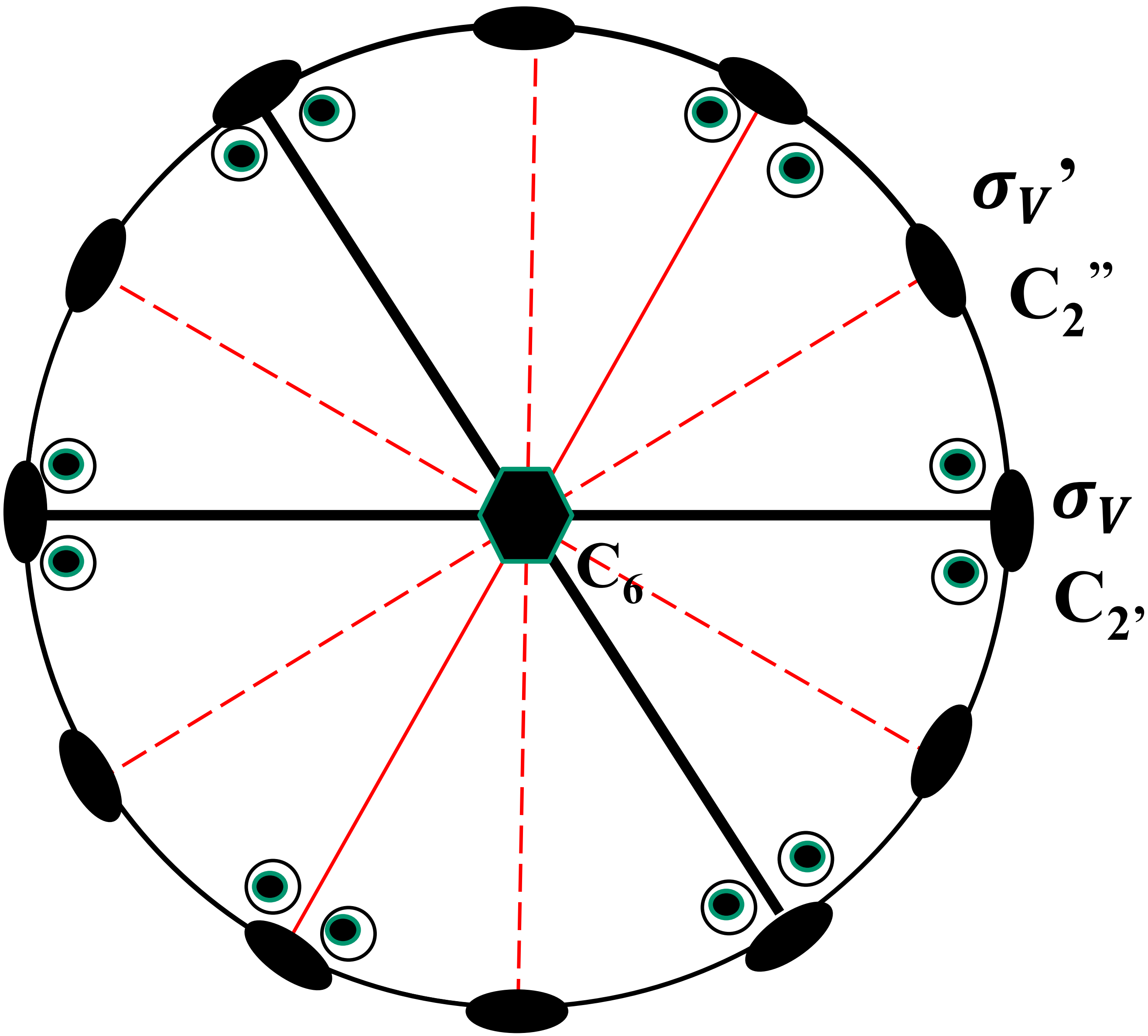
・主軸に垂直に鏡映面　　σ_h

・主軸を含む鏡映面が2つ　　σ_v、σ_v'

C6　　$\mathbf{C_6 + \sigma_h = C_{6h}}$　　$\mathbf{C_6 + \sigma_v = D_{6h}}$



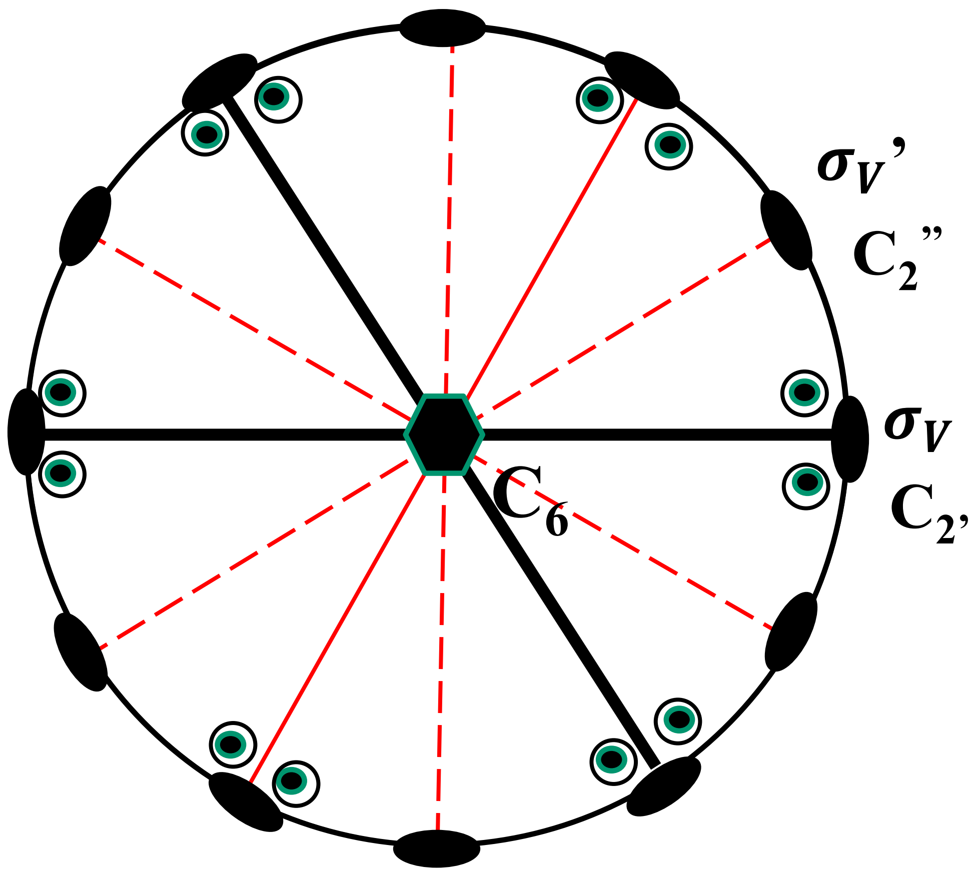
課題解答: ZnOのステレオ投影



課題解答: ZnOのステレオ投影と原子配列

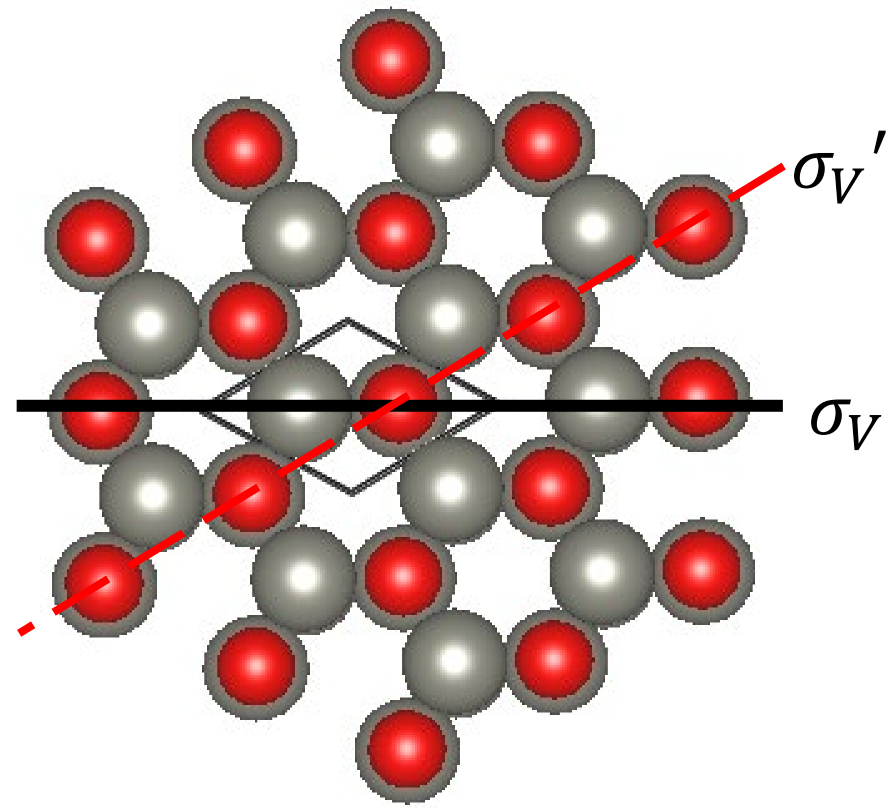
ステレオ投影図:

P6/mmm



ZnOの *a–b* 面内の原子配列

赤い酸素原子の配列を見ると、
C_6対称がはっきりわかる



空間群の記号

$\mathrm{F}m\bar{3}m$

最初の記号: Bravais格子: P, F, I, A, B, C

2番目の記号: 主軸の対称性

3,4番目の記号: 独立な、次に高い対称を持つ軸の対称性

/ 記号: その軸に垂直な対称性

任意性が発生しなければ、

1 (恒等操作) は書かなくてよい

空間群から晶系を判断する

立方晶系: 3回軸を複数（4つ）含む

Bravais格子の次の記号に3あるいは$\bar{3}$を含み、
他の対称要素 4, m などにより
3あるいは$\bar{3}$が複数生成するもの

正方晶系: 回転軸として4回軸のみを含む

Bravais格子の次の記号が4であり3を含まない

直方晶系: 3つの2回軸あるいは鏡映面を含む

Bravais格子の次の記号に2, m, n, dを複数含む

六方晶系: 6回軸を含む

Bravais格子の次の記号が6

三方晶系: 3回軸を含む

P3から始まる: 三方晶
R3から始まる: 菱面体晶

単斜系: 2回軸を含み、C_2を含む鏡映面がない

Bravais格子の次の記号が2で、鏡映面は/aなどのみ

宿題

以下の空間群について、空間群名からわかる対称要素を述べ、
点群対称要素についてステレオ投影図形を描け。
ステレオ投影図形から読み取れる対称要素は何か。

PowerPointのプレゼンテーションファイルにして提出
期限: 今日の１７：００までにできたところまでで可

1. P6/mmm
2. P4/mmm

対称性、空間群

2020/4/7　神谷利夫

共有資料

公開資料ホームページ

http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/

横浜国大 無機固体化学 講義資料

http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/ynu/isc2006/index.html

内部資料 (アカウント、IDは井手さんに聞く)

http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/inside/

COEグループ NAS (アカウント、IDは井手さんに聞く)

¥¥192.168.27.2¥share

プレゼンテーションの作り方

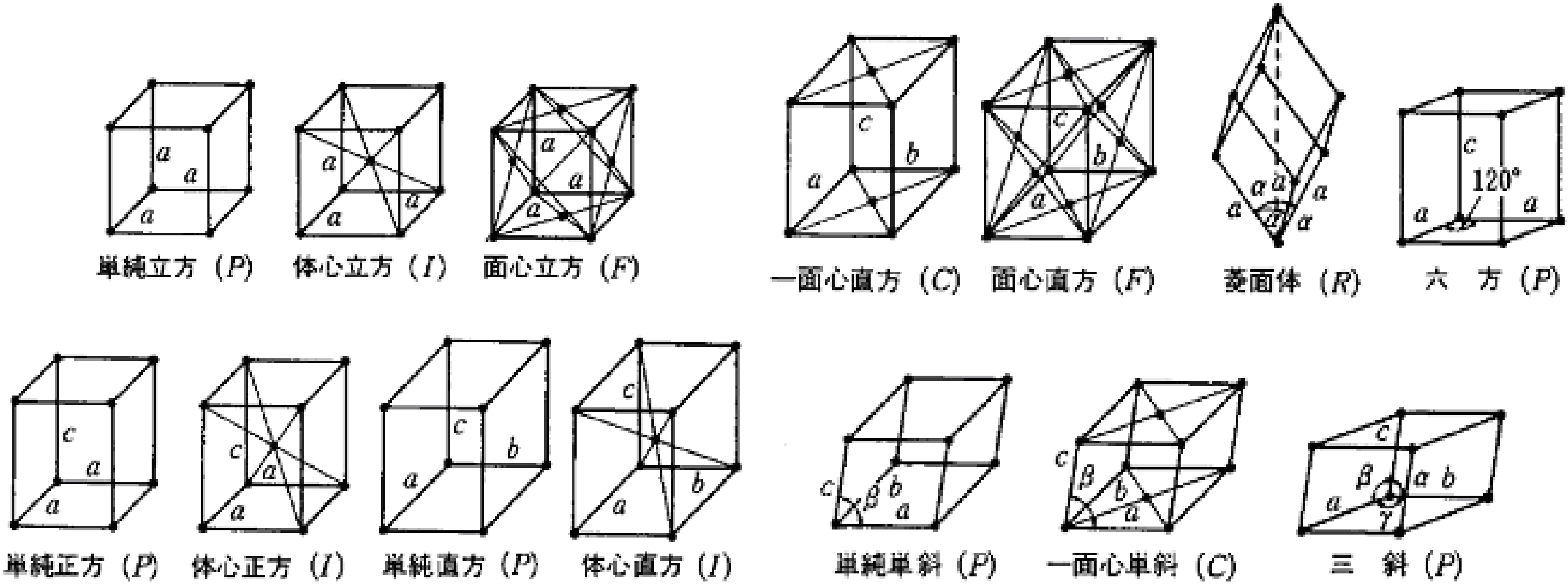
スライドを見た瞬間に一番伝えたいことが分かるように

- タイトルは必要かつ簡潔に（共通のことは書かない）
- できる限り大きく（無駄な空白を作らない）
- できる限り文字は少なく（余計なことは書かない）
- 説明は上から下、左から右へ
  図表の説明は上

- 色文字を使いすぎない：せいぜい４色（黒を含む）
- 濃い色を使う：
  黄色、緑色はプロジェクターによっては見えない
- きれいさよりも分かりやすさ

7つの晶系とBravais格子

14種のブラベー格子



7つの晶系の定義: 対称要素

表　7 つの晶系と対称性の条件。

晶系	対称要素	ブラベー格子の格子定数 必要条件	ブラベー格子の格子定数 命名の約束	空間格子
三　斜　晶 (triclinic)	1 回軸（対称性なし）または 1 回回反軸（反転）		$c < a < b$ $\alpha \geq 90^{\circ}$ $\beta \geq 90^{\circ}$	P
単斜晶 (monoclinic) (第 2 種) (第 1 種)	2 回軸または 2 回回反軸	 $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$	$c < a$ $\beta \geq 90^{\circ}$	 P, C P, B
直方晶 (orthorhombic)	直交する 3 つの 2 回軸 または 2 回回反軸	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$c < a < b$	P C (A, B) F, I
正方晶 (tetragonal)	4 回軸または 4 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$		P, I
六方晶 (hexagonal)	6 回軸または 6 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 120^{\circ}$		P
三　方　晶 (trigonal) (菱面体晶 (rhombohedral))	3 回軸または 3 回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 120^{\circ}$ ($a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$)		P (R)
立方晶(cubic)	立方体 体対角方向の 4 つの 3 回軸 または 3 回回反軸	a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$		P, F, I

*菱面体格子をとれる三方晶を特に菱面体結晶(rhombohedral)と呼ぶ

単位格子の取り方

参考: VESTAマニュアル Utilities => Standardization of crystal structure
E. Parthe and L.M. Gelato, Acta Cryst. A40 (1984) 169

一般的な選び方（VESTA: Utilities => Standardization)
1. 対称性がわかりやすい単位格子で最小のものをとる
   （ブラベー格子）
2. 最も高い対称要素を *c* 軸にとる
3. 最も高い対称性の位置を
   原点 (0 0 0) や単位格子中央 (½ ½ ½) にとる
   i) 中心対称、ii) 鏡映面、(iii) 回転軸

それでも複数の単位格子の取り方をする場合がある
1. 単斜晶では 2回軸をどの格子面に垂直にとるか
   例: β-Ga_2O_3: 底心単斜晶
   a-*b*面に垂直: C12/m1
   b-*c*面に垂直にとることも可能: A12/m1
2. 原点の取り方も複数ある
   => 空間群を選ぶ際に “Setting” を選ぶ必要があることがある
   VESTA: Edit => Edit Data => Unit cellタブ

点群の表記

ヘルマン－モーガン(Hermann-Mauguin)記号

結晶学や空間群でよく使われる。

対称要素の表現: 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{2}$ = m, $\bar{3}$, $\bar{4}$

（これらは回転軸、回反軸を表し、mは鏡映面を表す）

ヘルマン－モーガン記号では回映軸は使わず、対応する回反軸で表現する（$S_6 = \bar{3}$, $S_4 = \bar{4}$など）。

[1] 最初に主軸の対称性を書く。

主軸に垂直な面に対称要素がある場合、

/ の後にその対称要素を書く。

[2] つぎに、主軸と垂直な軸に関する対称性を書く。

例: 3/m: 主軸の対称要素はC_3で、

それに垂直な鏡映面を持つので、C_{3h}と同じ

222: 主軸の対称要素はC_2で、

それに垂直な x, y軸方向にもC_2軸があるので、D_2と同じ。

空間群の記号

$\mathbf{F}\boldsymbol{m\bar{3}m}$

最初の記号: Bravais格子: P, F, I, A, B, C

2番目の記号: 主軸の対称性

3,4番目の記号: 独立な、次に高い対称性を持つ軸の対称性

/ 記号: その軸に垂直な対称性

任意性が発生しなければ、

1 (恒等操作) は書かなくてよい

空間群から晶系を判断する

立方晶系: 3回軸を複数（4つ）含む

Bravais格子の次の記号に3あるいは$\bar{3}$を含み、
他の対称要素 4, m などにより
3あるいは$\bar{3}$が複数生成するもの

正方晶系: 回転軸として4回軸のみを含む

Bravais格子の次の記号が4であり3を含まない

直方晶系: 3つの2回軸あるいは鏡映面を含む

Bravais格子の次の記号に2, m, n, dを複数含む

六方晶系: 6回軸を含む

Bravais格子の次の記号が6

三方晶系: 3回軸を含む

P3から始まる: 三方晶
R3から始まる: 菱面体晶

単斜系: 2回軸を含み、C_2を含む鏡映面がない

Bravais格子の次の記号が2で、鏡映面は/aなどのみ

点群の表記

シェーンフリース (Schönflies) 記号

分子科学などでよく使われる

[1] 対称要素が一種類しかないない場合：その対称要素の記号を点群の記号とする

例：C_1, C_2, C_6, C_i (対称中心のみ), C_s (鏡映面σ_hのみ), S_4

[2] [1]の対称要素（これを主軸にとる）に垂直な鏡映面 σ_h がある場合、主軸の対称要素に $_h$ をつけて空間群の記号とする

例：C_{2h}, C_{6h}, T_h など

[3] [1]の対称要素（これを主軸にとる）を含む鏡映面 σ_v がある場合、主軸の対称要素に $_v$ をつけて空間群の記号とする

例：C_{2v}, C_{6v} など

[4] [1]の対称要素（これを主軸にとる）に垂直な C_2 軸がある場合、Cの変わりにDを使って空間群の記号とする

例：D_2, D_{2h}, D_{6h} など

分子の対称要素

シェーンフリース (Schönflies) 記号

・恒等操作　E

任意の要素 a に対して $a\mathrm{E} = \mathrm{E}a = a$

$\mathrm{EE} = \mathrm{E}, \mathrm{E}^{-1} = \mathrm{E}$

・反転 (対称心)　i

ある点にたいして座標 (x, y, z) をひっくりかえす (-x, -y, -z) と、もとの構造と一致する

$ii = E, i^{-1} = i$

・回転軸 C_n ($\mathrm{C}_1 = \mathrm{E}$)

360/n度の回転により、もとの構造と一致する

n は∞までの実数

$\mathrm{C}_n^{\ m} = \mathrm{C}_n^{(m)}, \mathrm{C}_n^{\ n} = \mathrm{E}, \mathrm{C}_n^{\ -1} = \mathrm{C}_n^{(n-1)}$

・鏡映面 (対称面) σ

ある面に対して座標 (x, y, z) をひっくりかえす [(-x, y, z)など] と、もとの構造と一致する

主軸を含む鏡映面 σ_{h}

主軸に垂直な鏡映面 σ_{v}

$\sigma\sigma = \mathrm{E}, \sigma^{-1} = \sigma$

・回映軸　S_n

C_nの操作の後、その軸に直交する面に鏡映: $\mathrm{S}_n = \sigma_{\mathrm{h}}\mathrm{C}_n$

・回反軸　$\bar{n}$

C_nの操作の後、反転: $\bar{n} = C_n i$

回映軸と独立ではないので、回映軸か回反軸のいずれかを使う

点群

- 対称性を持たない: C_1
- 一本の回転軸のみ: C_n
- $D_\mathrm{n} = C_\mathrm{n} + m\mathrm{C}_2$
- 鏡映面 σ (S_1) のみ: C_s
- 対称中心 i (S_2)のみ: C_i
- 回映軸のみ: S_n
- $\mathrm{C}_{n\mathrm{v}} = \mathrm{C}_n + m\sigma_\mathrm{v}$
- $C_{n\mathrm{h}} = \mathrm{C}_n + m\sigma_\mathrm{h}$
- $\mathrm{D}_{n\mathrm{d}} = \mathrm{C}_n + m\mathrm{C}_2 + m'\sigma_\mathrm{v}$
- $\mathrm{D}_{n\mathrm{h}} = \mathrm{C}_n + m\mathrm{C}_2 + m'\sigma_\mathrm{v} + \sigma_\mathrm{h}$
- $\mathrm{C}_{\infty\mathrm{v}}$
- $\mathrm{C}_{\infty\mathrm{h}}$
- 多面体群: T, T_d, T_h, O, O_h, I, I_h

結晶の対称要素

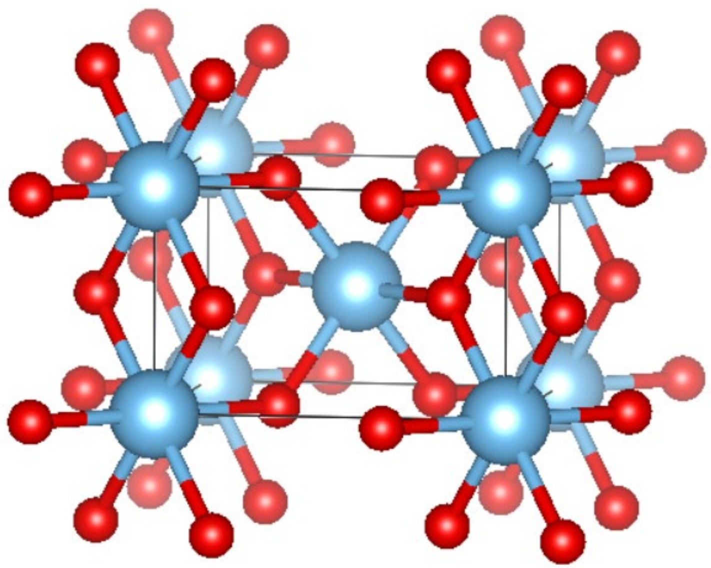
・単位格子の三次元並進対称性
　=> 結晶で許される回転軸 C_n は n = (1,) 2, 3, 4, 6 に限られる

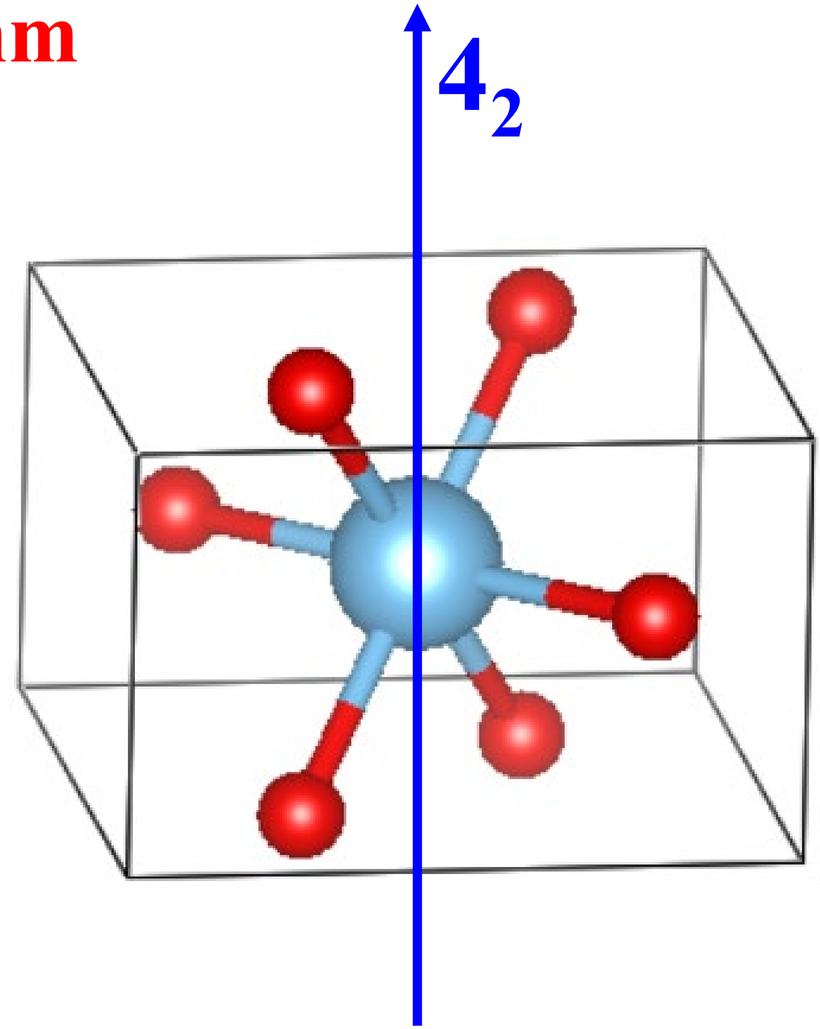
・格子点の対称要素
　分子の対称要素の一部
・分子の対称要素 ＋ 三次元並進対称性に整合する並進操作
＊らせん軸 (screw axis) n_m
　ある軸で C_n の操作をしたのち、単位格子周期の m/n の並進操作
　4_1: c軸方向に ¼ 進み、1/4回転 => 並進操作と合わせて、$(4_z|1/4\ 0\ 0)$ と書こう
＊映進面 (glide plane) a, b, c, n, d
　ある面で σ の操作をしたのち、面内のある方位に沿って滑らせる
　　a映進面: 三方結晶以外: 鏡映させ、(1/2)***a*** 滑らせる => $(m_z|1/2\ 0\ 0)$ と書こう
　　　　　　三方結晶　　: 鏡映させ、[111]へ1/3 滑らせる => $(m_{//111}|1/3\ 1/3\ 1/3)$
　　n映進面: 立方晶と正方晶: $(m_{//111}|1/2\ 1/2\ 1/2)$
　　　　　　上記以外　　: $(m_{//110}|1/2\ 1/2\ 0)$, $(m_{//101}|1/2\ 0\ 1/2)$, $(m_{//011}|0\ 1/2\ 1/2)$
　　ダイヤモンド映進面 (d): 立方晶と正方晶: $(m_{//111}|1/4\ 1/4\ 1/4)$
　　　　　　　　　　　　上記以外: $(m_{//1\pm1}|1/4\ \pm1/4\ 0)$ など

シンモルフィックな空間群
　並進操作が絡んだ対称要素を含まない空間群
ノンシンモルフィックな空間群
　並進操作が絡んだが絡んだ対称要素 (らせん軸、映進面) を含む空間群

らせん軸の例

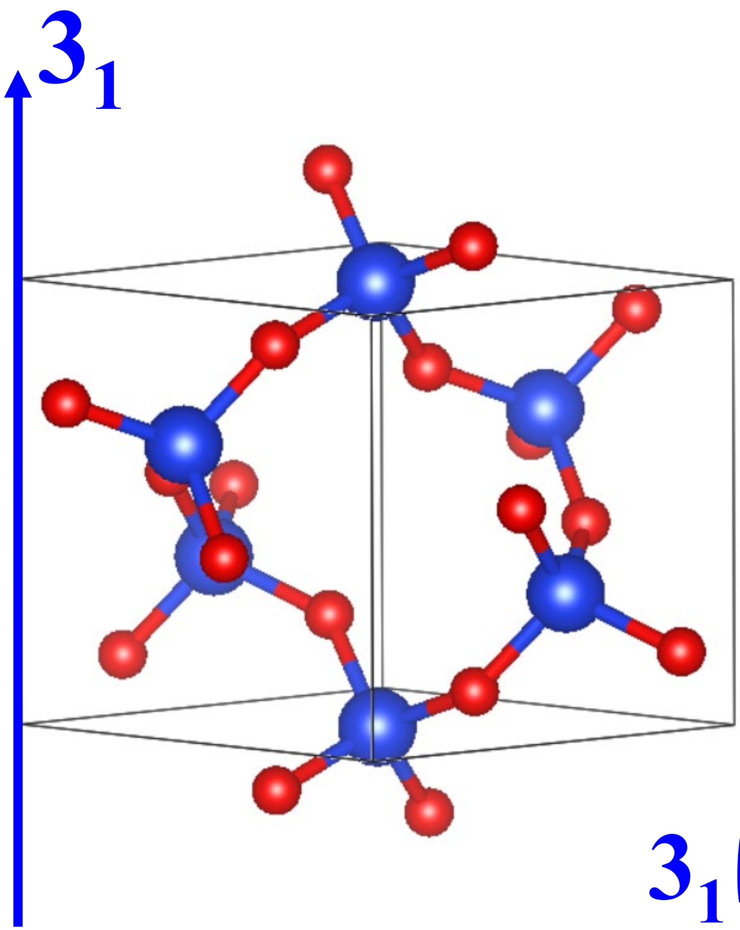
TiO_2 (rutile)　　$P4_2/mnm$

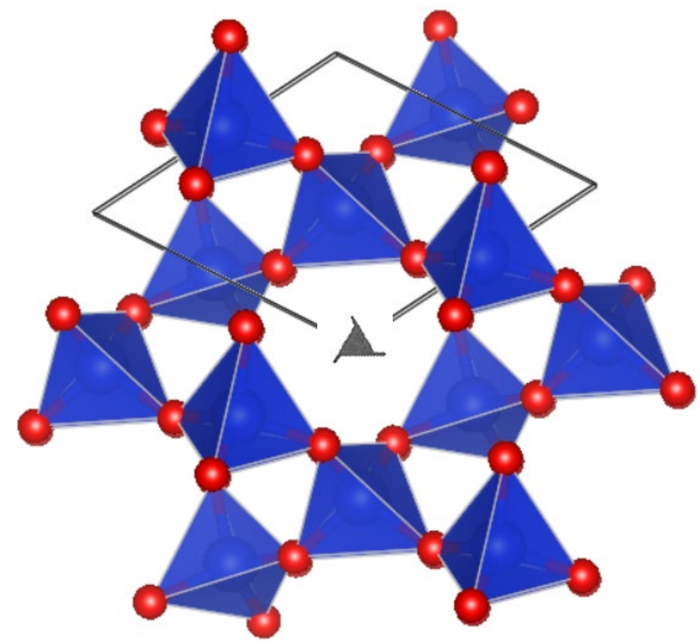




らせん軸の例

α-SiO_2 (quartz)　　$P3_121$





3_1は非掌性

＊ 3_1と3_2は互いに鏡像異性体

=> 圧電性の起源

強誘電性、圧電性が出る条件

圧電体　: 自発電気分極を持つ $\boldsymbol{P} = (P_x, P_y, P_z)$
強誘電体: 圧電体のうち、外部電場で $\boldsymbol{P}$ が反転する

結晶が 反転対称を持つ場合:

$$\begin{pmatrix} P_x' \\ P_y' \\ P_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -P_x \\ -P_y \\ -P_z \end{pmatrix}$$

の対称操作により、$\boldsymbol{P}' = \boldsymbol{P} \Rightarrow \boldsymbol{P} = 0$

結晶が m_x を持つ場合:

$$\begin{pmatrix} P_x' \\ P_y' \\ P_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix}$$

の対称操作により、$\boldsymbol{P}' = \boldsymbol{P} \Rightarrow P_x = 0$

結晶点群

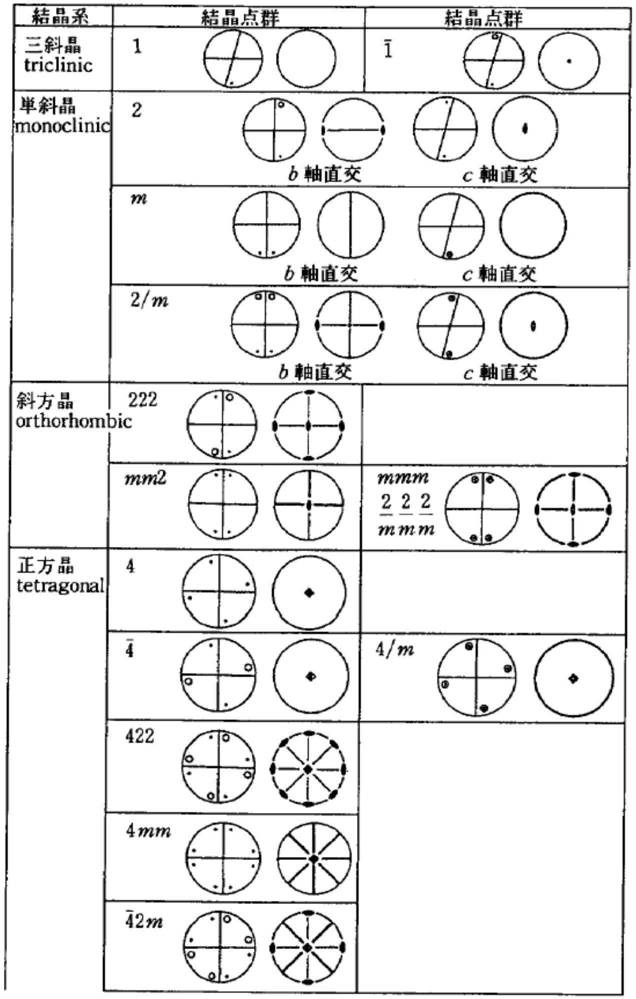


図 11.8　3 次元結晶における 32 種類の点群.

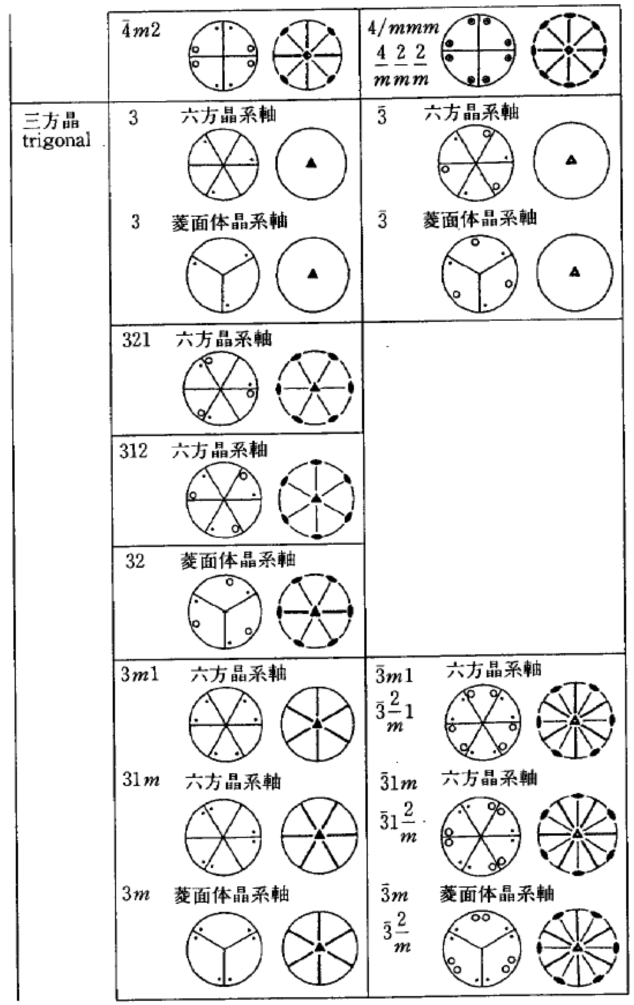


図 11.8　続き

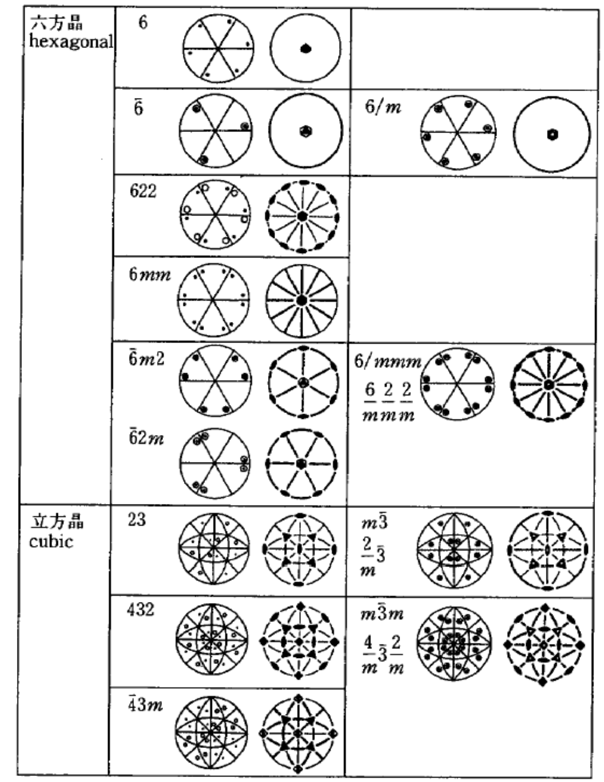


図 11.8　続き

対称性に関する数

分子の点群	∞
結晶点群	32
晶系	7
ブラベー格子	14
シンモルフィックな空間群	157
空間群	230

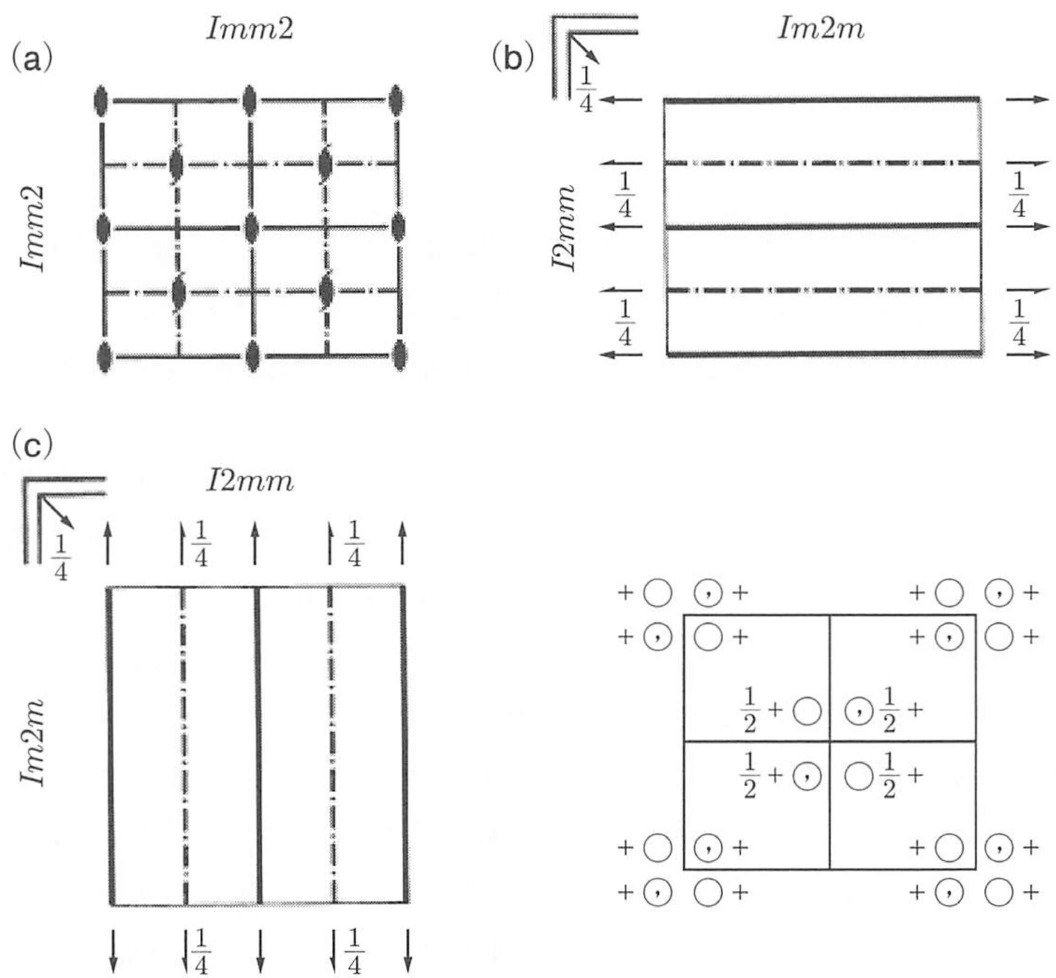
International Tables for Crystallography

野田幸雄著、結晶学と構造物性、内田老鶴圃 (2017)

空間群の対称性の図形表記

Imm2

$Imm2$	C_{2v}^{20}	$mm2$	Orthorhombic
No.44	$Imm2$		



International Tables for Crystallography

野田幸雄著、結晶学と構造物性、内田老鶴圃 (2017)

*Imm*2

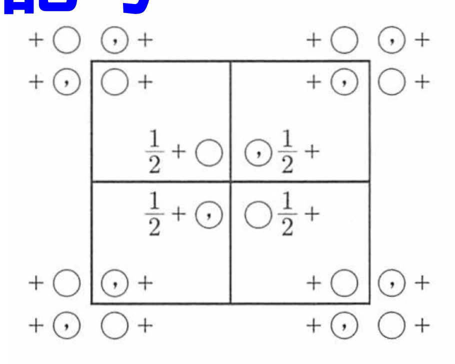
原子座標

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates			
			$(0, 0, 0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$			
8	e	1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(3) $x, \bar{y}, z$	(4) $\bar{x}, y, z$
4	d	$m..$	$0, y, z$	$0, \bar{y}, z$		
4	c	$.m.$	$x, 0, z$	$\bar{x}, 0, z$		
2	b	$mm2$	$0, \frac{1}{2}, z$			
2	a	$mm2$	$0, 0, z$			

International Tables for Crystallography

野田幸雄著、結晶学と構造物性、内田老鶴圃 (2017)

記号



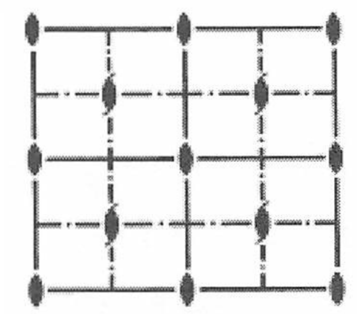
原点は左上隅

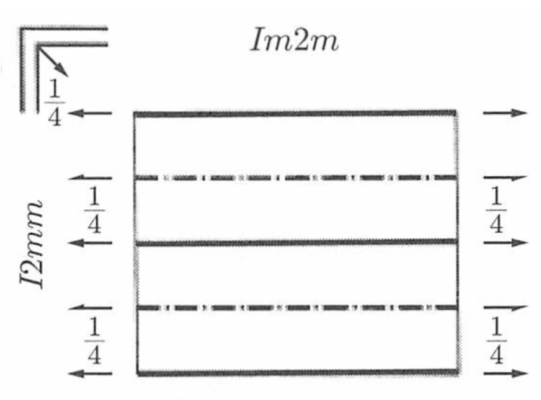
下向きが $\boldsymbol{a}$ 軸、右向きが $\boldsymbol{c}$ 軸

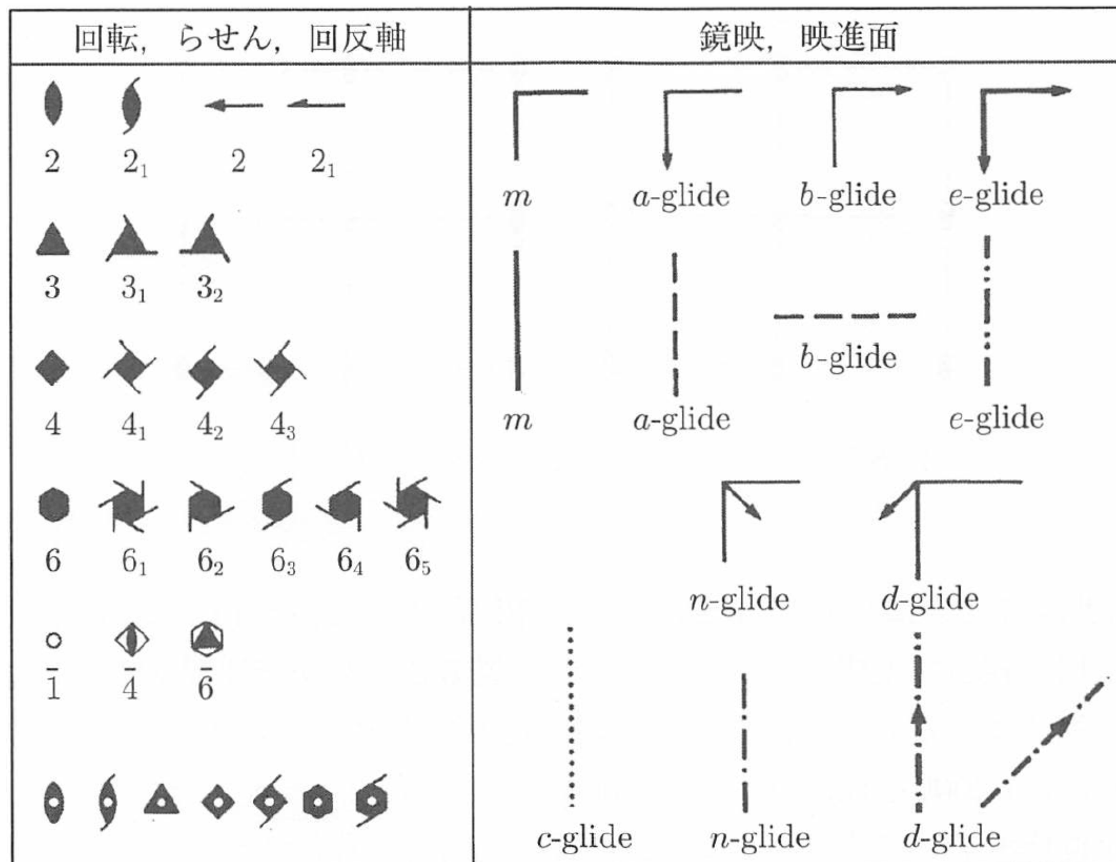
原子位置の + は描画面より手前、– は描画面の向こう

½+ はらせん軸あるいは映進面があることを意味している

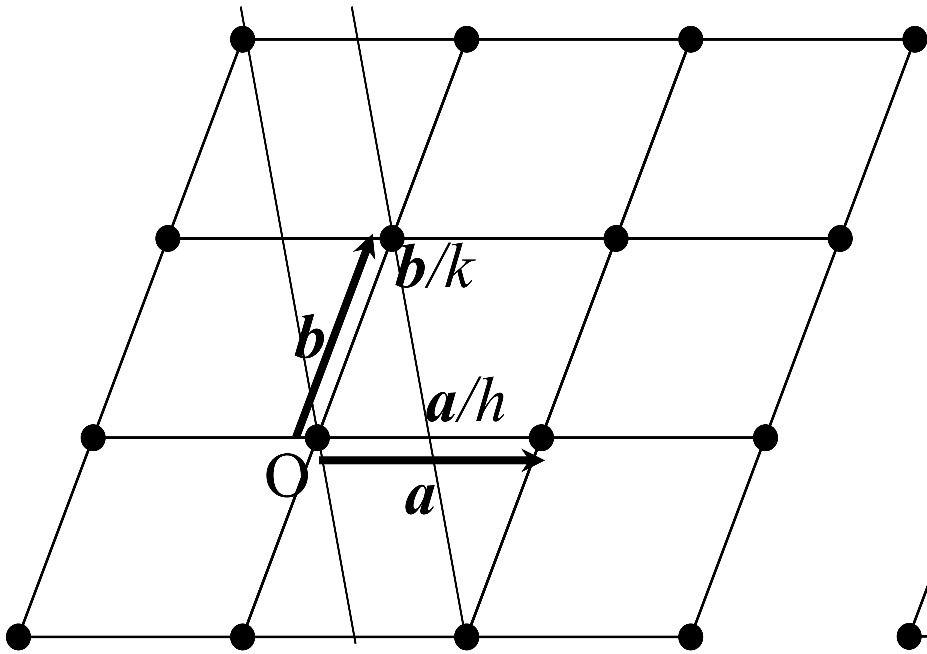
○の中の , は、対掌体 (enantiomorphs) を意味している



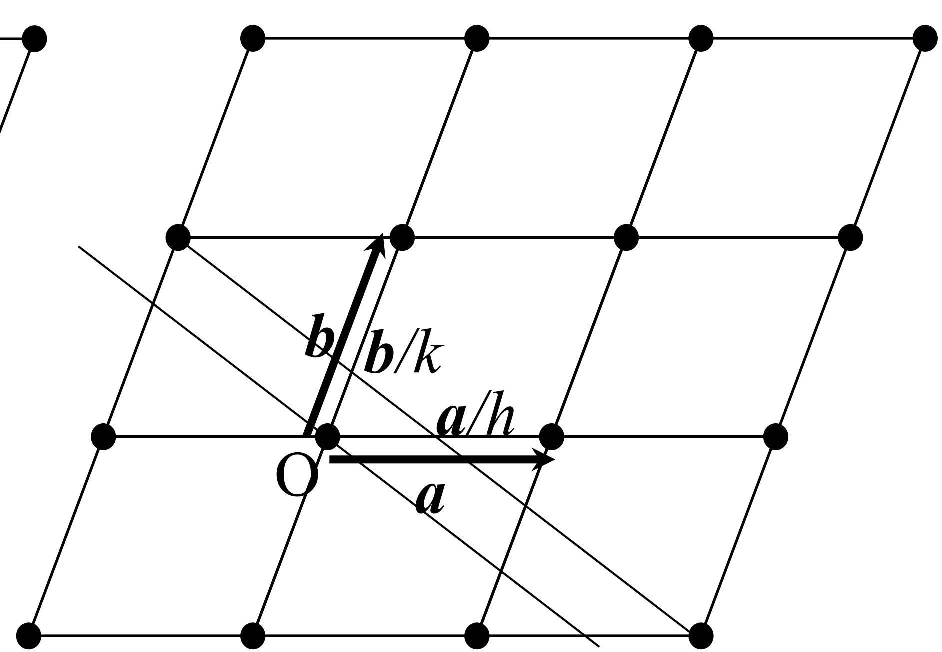




2次元格子の面



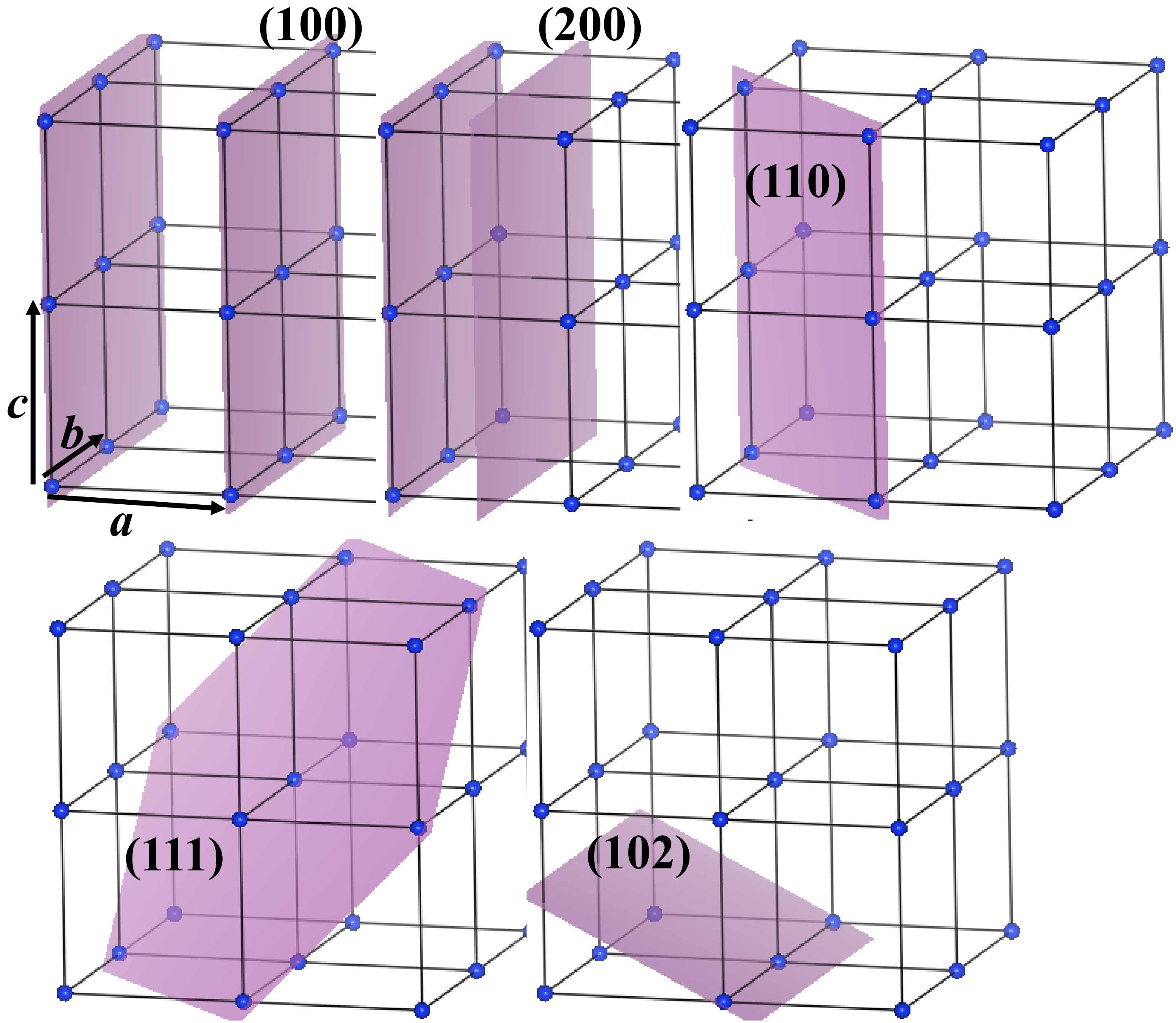
(*h k*) = (2 1)



(*h k*) = (2 3)

ミラー指数: 面間隔が決まる d_{hkl}
=> 回折角 2θ が決まる

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$


(100)
(200)
(110)
c
b
a
(111)
(102)

六方晶、三方晶のミラー指数

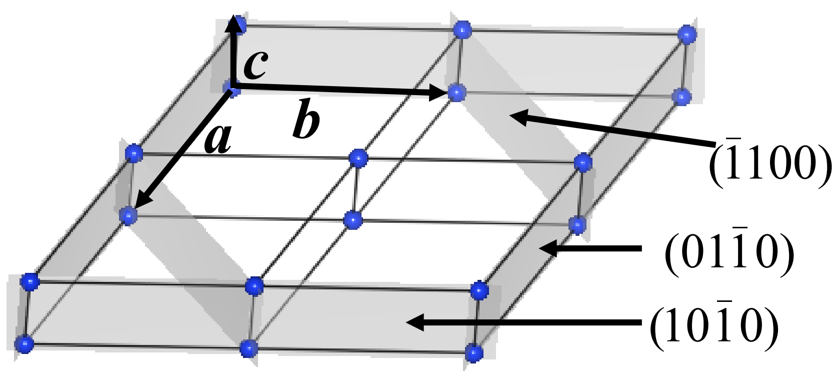
等価な面が判別しやすいように、
4つ目の指数 *i* を使うことがある

$$(h\,k\,i\,l) = (h\,k\,l) \quad i = -h-k$$

$$(\bar{1}\;1\;0\;0) = (\bar{1}\;1\;0)$$

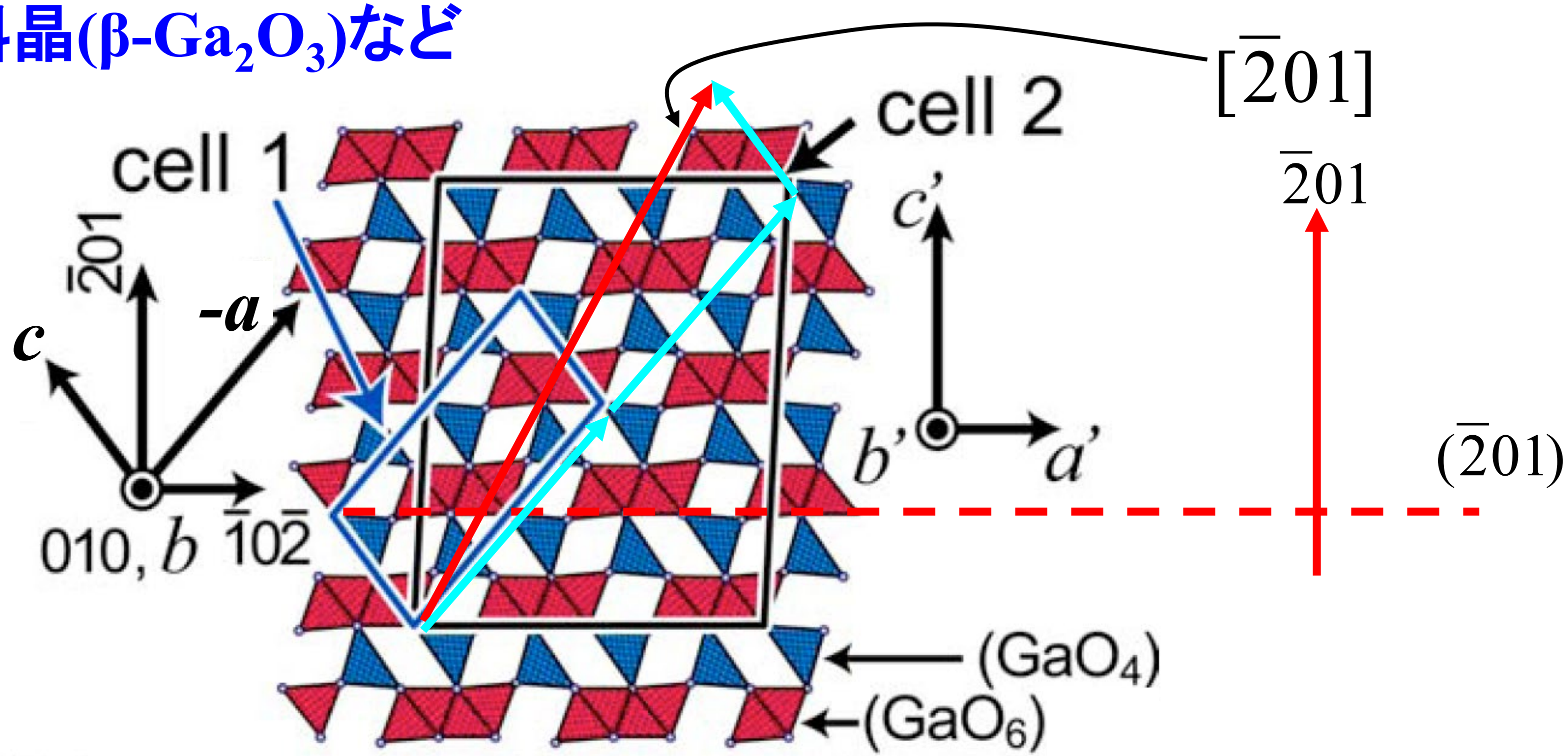
$$(0\;1\;\bar{1}\;0) = (0\;1\;0)$$

$$(0\;1\;\bar{1}\;0) = (0\;1\;0)$$

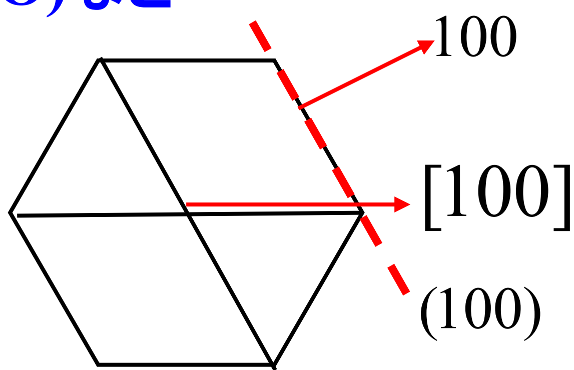


面指数と方位指数を区別する必要がある例

単斜晶(β-Ga_2O_3)など



六方晶(ZnO)など



非直交軸角が絡む指数の場合は常に注意すること

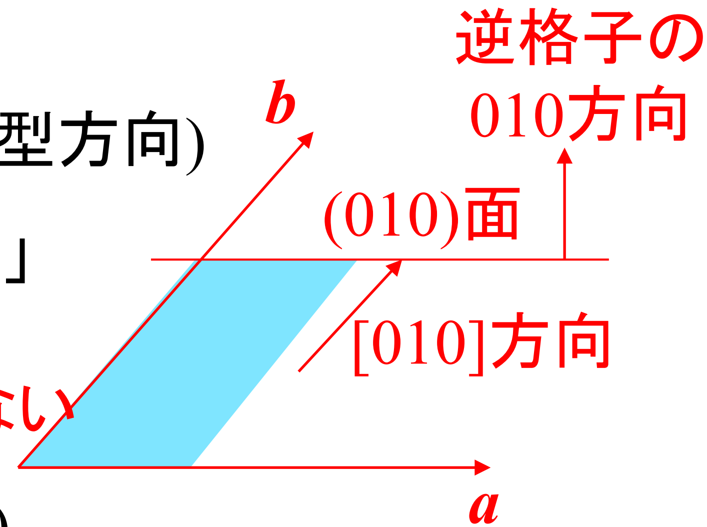
指数の表現

実格子の座標を *uvw*とする

•[*uvw*]: 実空間における線の「方向」

•<*uvw*>: 等価な[uvw]の全ての「方向」(型方向)

•(*hkl*): Miller指数*hkl*の組で表される「面」
直交系では[hkl]は(hkl)に垂直
非直交系ではそうなるとは限らない



•{*hkl*}: 等価な(*hkl*)の全ての「面」(型面)

•*hkl*: 回折指数

•(*hkil*): 六方晶系のMiller-Bravais指数
i=-*h*-*k*とすると、*hki*が六回対称になる

•晶帯面 : ある晶帯軸[*uvw*]に平行な面の集まり
$hu+kv+lw=0$を満たす面(*hkl*)の集合

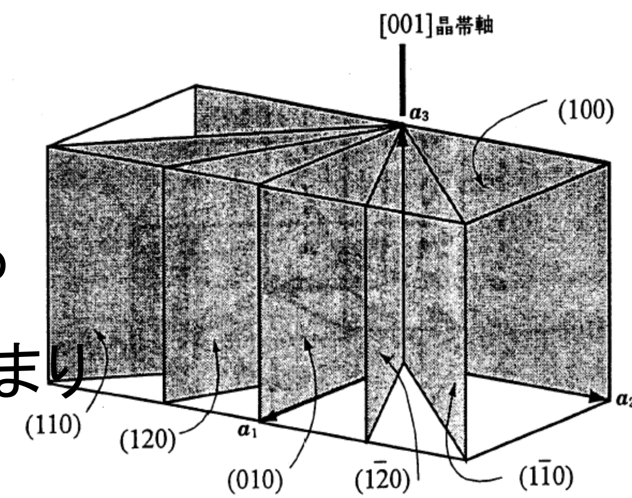


図3.7 立方晶における [001] を晶帯軸とする晶帯面.