無機固体化学

第６回　分子と結晶の対称性と群論 (2006/6/2)

教科書

ブラベー格子などの定義：

　結晶・準結晶・アモルファス、竹内伸、枝川圭一著、内田老鶴圃、1997

X 線回折の入門書：

　粉末 X 線解析の実際－リートベルト法入門、中井泉、泉富士夫編著、朝倉書店、2002

参考

群論の基礎（点群）

　分子の対称と群論、中崎昌雄、東京化学同人、1973

群論の基礎（点群、空間群）

　物性物理／物性化学のための群論入門、小野寺嘉孝著、裳華房、1996

群論について詳しいことを知りたい場合

　物質の対称性と群論、今野豊彦著、共立出版、2001

空間群をまとめた本

　International Tables for Crystallography Vol. A (国際結晶学連合(IUCr))

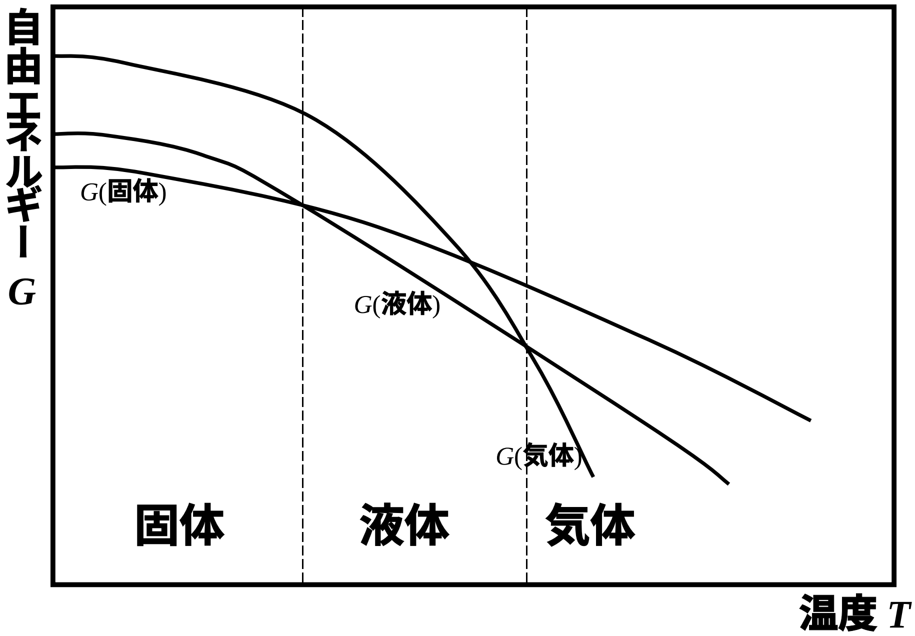
空間群データベース

　http://www.cryst.ehu.es/

私の宿題

相平衡状態図

6) 一成分系状態図の自由エネルギーからの理解



熱力学第三法則から T=0K で S=0 であるから、

G-T 曲線は、T=0K で傾きが 0 になる

T>0K では S>0 であるから、

G-T 曲線は、上に凸の曲線になる

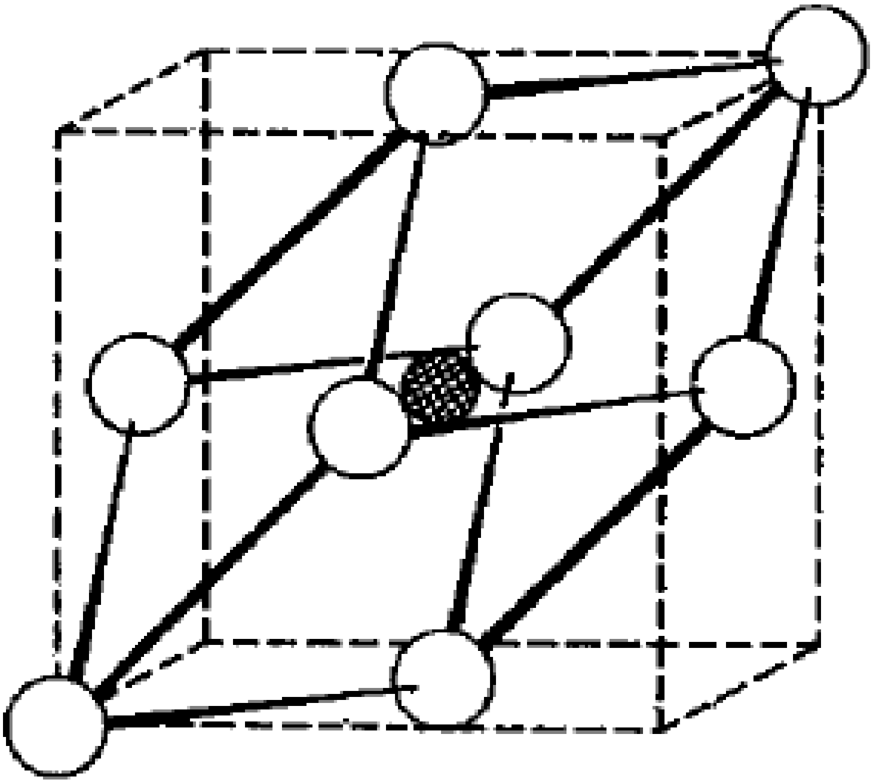
$$\left(\partial G / \partial T\right)_p = -S$$

イオン半径に見られる一般的な法則

1. 化学的に類似したイオン
　イオン半径は原子番号とともに増大する。
2. 同じ周期に属する陽イオンの系列
　イオン半径はイオンの電荷の増加とともに急速に減少する。(引力の効果)
3. 同じ周期に属する陰イオンの系列
　イオン半径は負の電荷が増加するにつれて増大する。
4. 同じ周期のランタニドまたは希土類元素
　イオン半径は原子番号の増加とともに減少
　「ランタニド収縮」
5. 多くの陽イオンの半径は0.1nmよりずっと小さい
6. 多くの陰イオンの多くは0.1nmよりもかなり大きい

3-10 **配位数の変わる転移： 岩塩型構造を例に**

NaCl:



1.8x10^9 N/m^2 で塩化セシウム型構造に転移する

説明：

1.Na^+は 8 配位をとるほどは大きくない。
塩化セシウム構造では~~イオン間反発力のために~~
エネルギーが高くなる
外圧をかけてイオン間反発力のエネルギー損を
補償すると、塩化セシウム型構造の方が静電エ
ネルギー的に得になる

2.陰イオンの方が陽イオンよりも「柔らかい」
圧力を加えると相対的に陰イオンが大きく圧縮
され、陽イオン／陰イオン比が大きくなる

より高い配位数の構造をとりやすくなる

3.「ル・シャトリエの平衡移動の法則」

圧力が高くなると体積の小さい相に変わるように平衡が移動する

ポーリングの法則

(1) 陽イオンの配位数は陽イオンと陰イオンの半径比 R_A/R_X によって決まる。

(2) 局所的に電荷の和は０になる

$$n = \sum_i Z_i / v_i$$

単純な構造のイオン結晶では、ポーリングの第２法則は必ず成立する。

n+の形式電荷を持つ M イオンと m-の形式電荷を持つ X イオンだけからなる結晶を考える。化学組成は必ず $M^{n+}{}_m X^{m-}{}_n$ になるので、陽イオンの周りの陰イオンの配位数と陰イオンの周りの陽イオンの配位数の比は n:m になる。

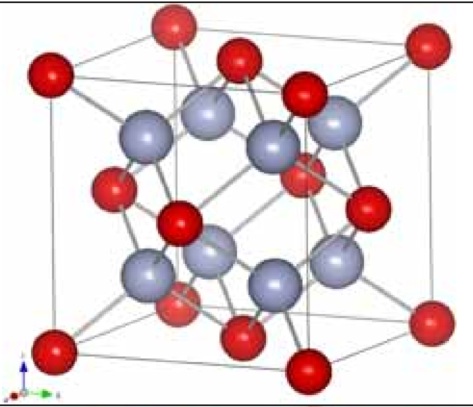
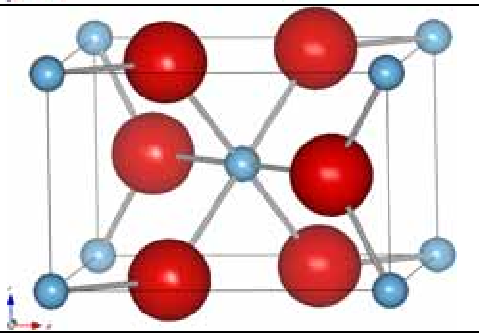
上式の n ＝＞ n

Zi => m

ν_i=> km

和の数=> kn

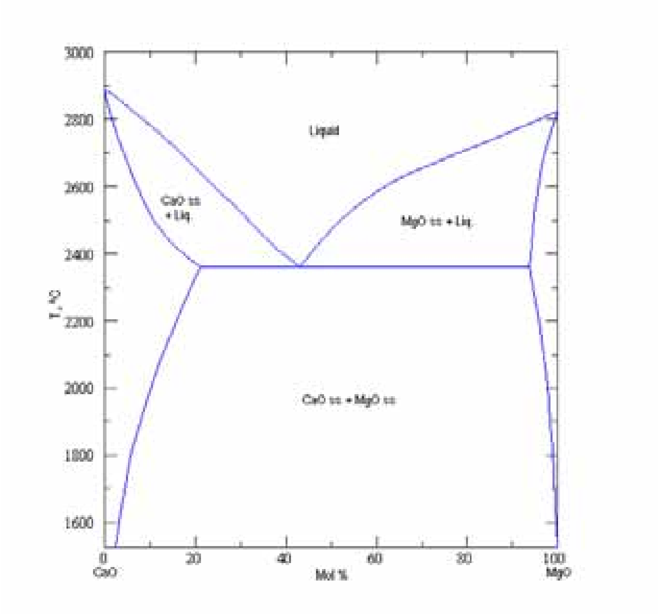
なので、ポーリングの第２法則を満たす。

	蛍石型		MX_2 型化合物 立方晶($Fm\bar{3}m$, 225) M^{2n+}: 8 配位 X^{n-}: 4 配位 陰イオンが FCC 構造をとり、その 4 配位位置を陽イオンが占める構造	**CaF_2**, $CaBr_2$, BaF_2, PbF_2, SrFv, CeO_2
	ルチル型		MX_2 型化合物 正方晶($P4_2/mnm$, 136) M^{2n+}: 6 配位 X^{n-}: 3 配位 (MX_6)八面体が c 軸方向に綾共有してつながっている構造	**TiO_2**, **SnO_2**, CrO_2, GeO_2, IrO_2, MoO_2, NbO_2, WO_2, CoF_2

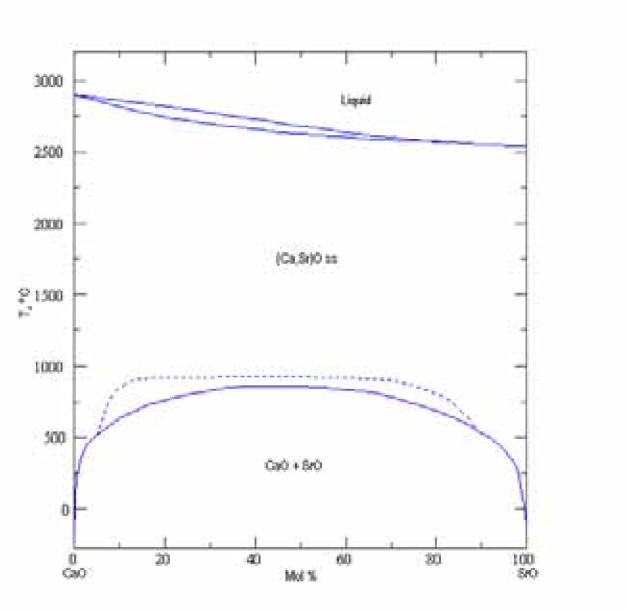
(3) 結晶中では、陰イオンのつくる配位多面体が
稜を共有してつながることは不安定
面を共有することは極めて不安定である。

レポートに関して

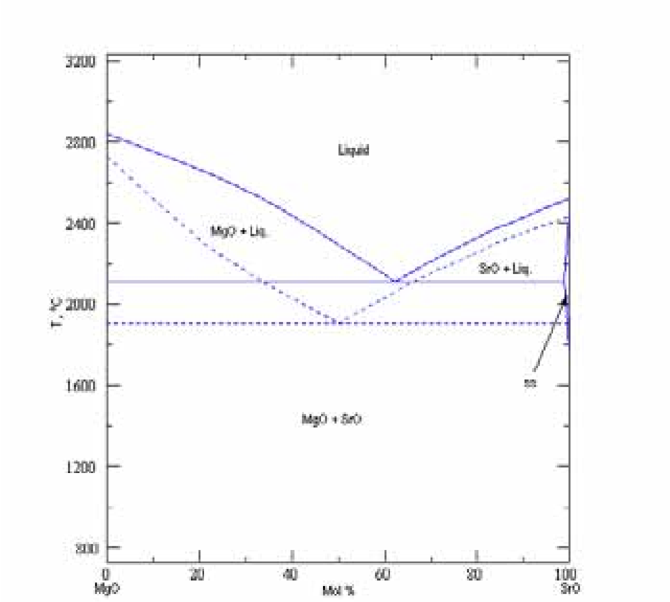
(i) CaO – MgO



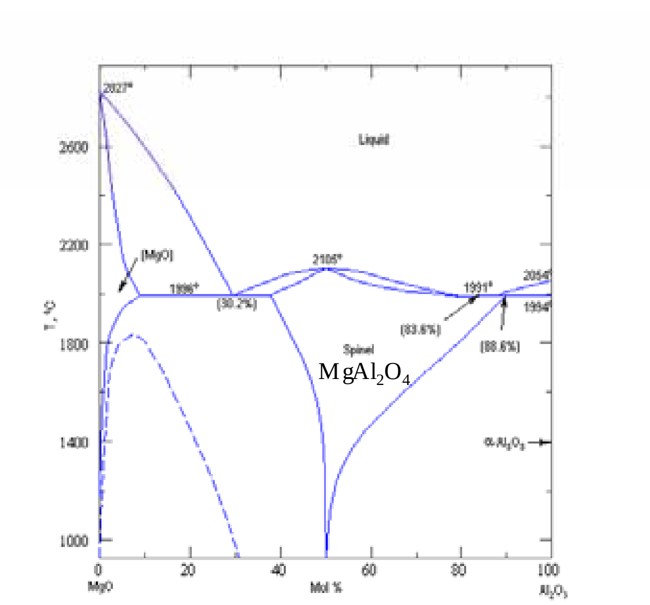
(ii) CaO-SrO



(iii) MgO-SrO



(iv) MgO-Al_2O_3



MgO, CaO, SrO

NaCl 型構造：六配位

シャノンのイオン半径（Å）

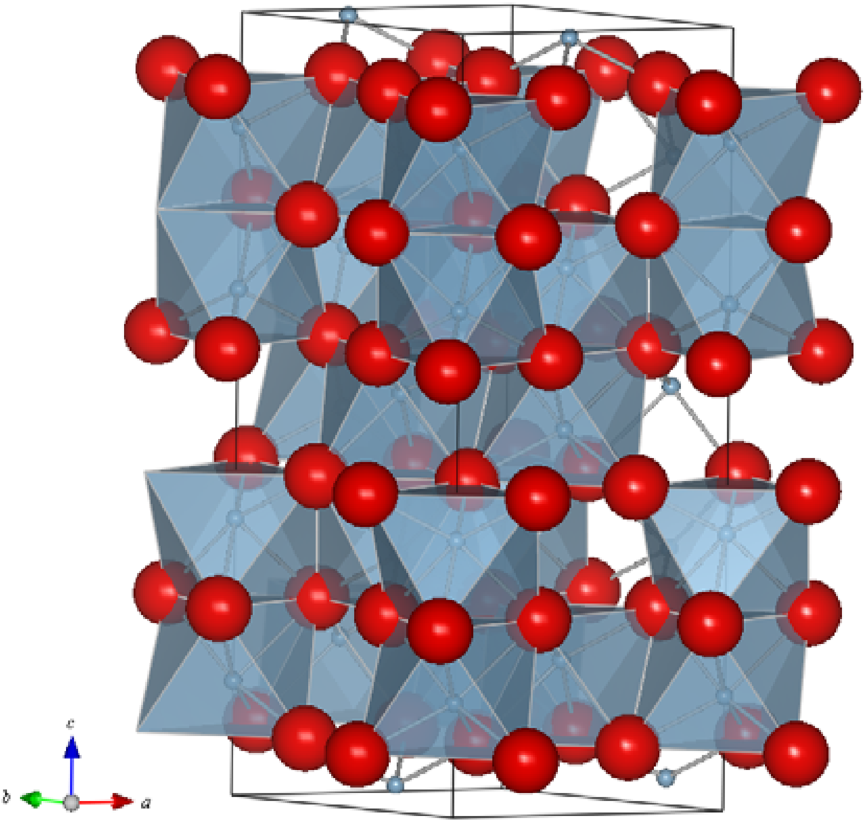
Mg^{2+} 0.86 Ca^{2+} 1.14 Sr^{2+} 1.32

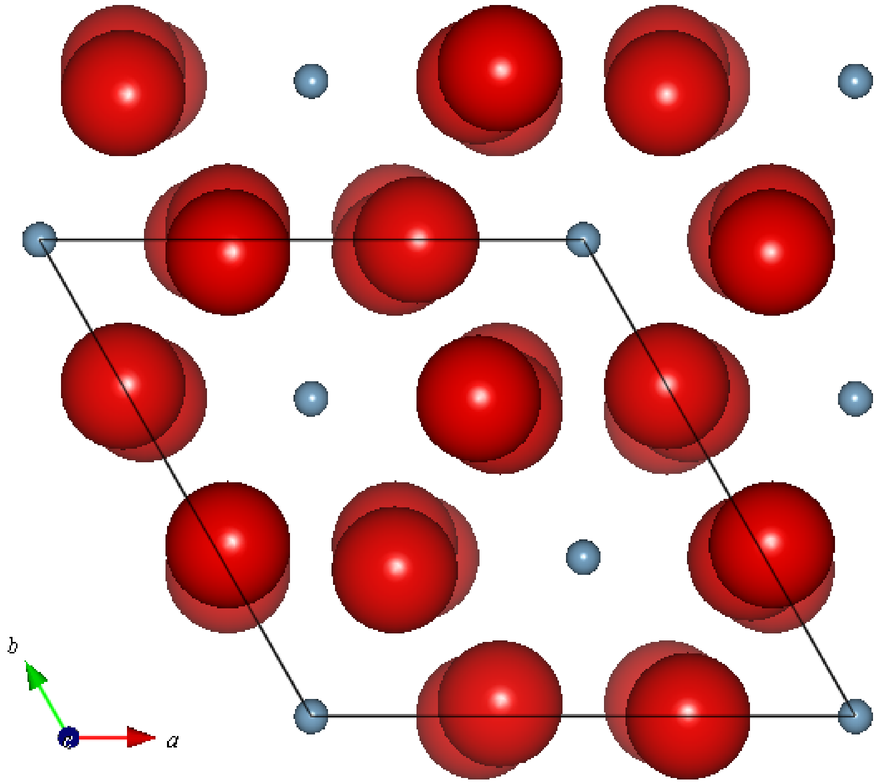
Al_2O_3：鋼玉（コランダム）

コランダム型結晶構造、M_2X_3 型化合物

菱面体晶

Al^{3+}: 6 配位、AlO_6 八面体が面共有





$MgAl_2O_4$：尖晶石（スピネル）

スピネル型結晶構造

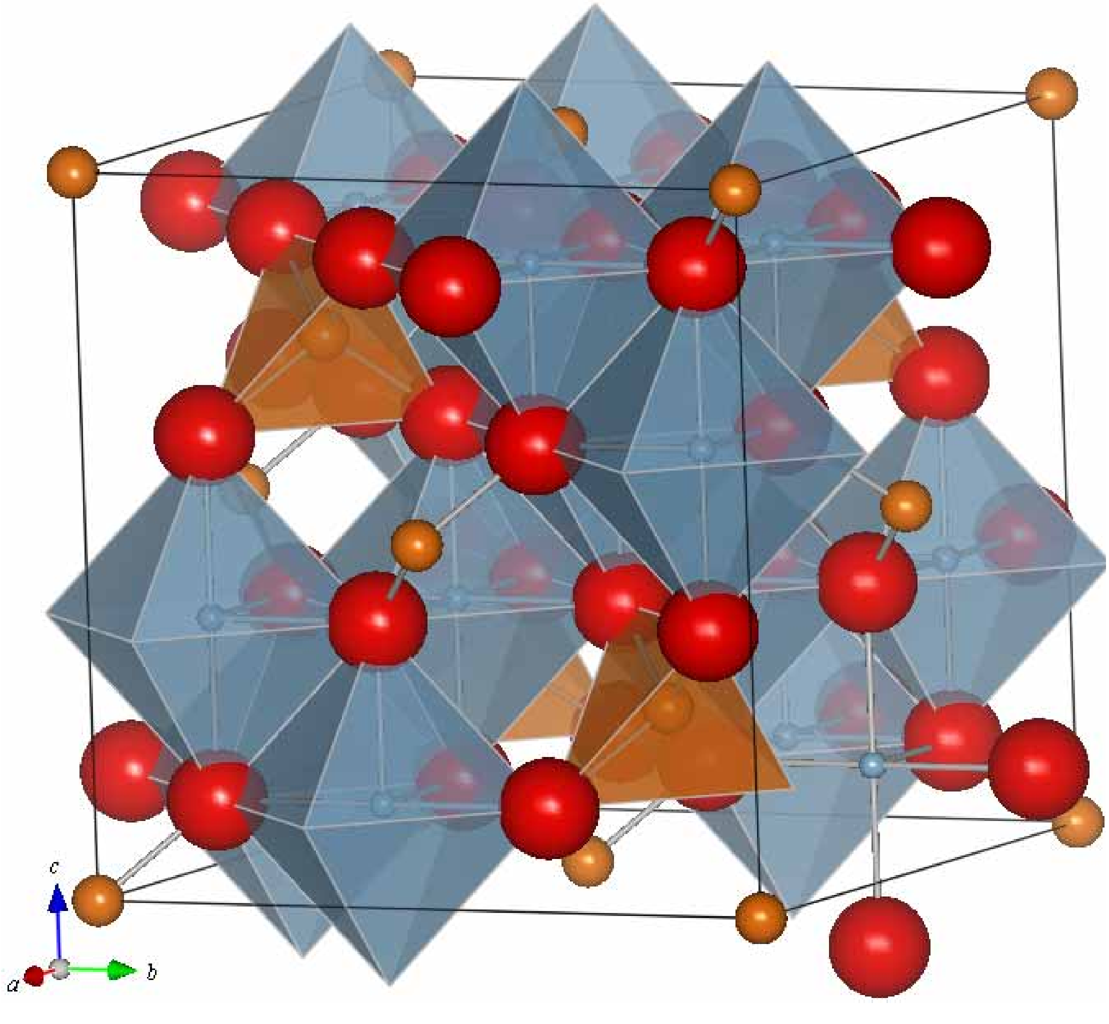
AB_2X_4 型化合物

立方晶

(AX_4)四面体と(BX_6)八面体が面対角方向に組み合わさった構造

Mg^{2+}: 4 配位、Al^{3+}: 6 配位　（正スピネル）

$1/2B^{3+}$: 4 配位、A^{2+},$1/2B^{3+}$: 6 配位（逆スピネル）



用語

格子　　：「同じ環境を持つ」周期的な規則性を持った点の配列
格子点　：周期的に並んだ、周囲の環境がまったく同じ空間点の集合
単純格子：格子の中で、格子点を1つしか含まない最小の繰り返し単位
複合格子：格子の中で、複数の格子点を含む繰り返し単位
複合格子は必ず、対称性の低い単純格子に変換することができる。

晶系(Crystal system)　7つ　立方、三方、六方、正方、斜方、単斜、三斜
格子の持つ対称要素によって分類される。

ブラベー格子 14個
複合格子をとることで、格子の対称性を反映する単位格子をとったもの。

結晶点群　32個
回転／回反軸として1,2,3,4,6回軸のみを持つか、
回転／回反対称を持たない点群。

空間群　230個
結晶点群に純粋並進、らせん軸、映心面の操作を加えて得られる群

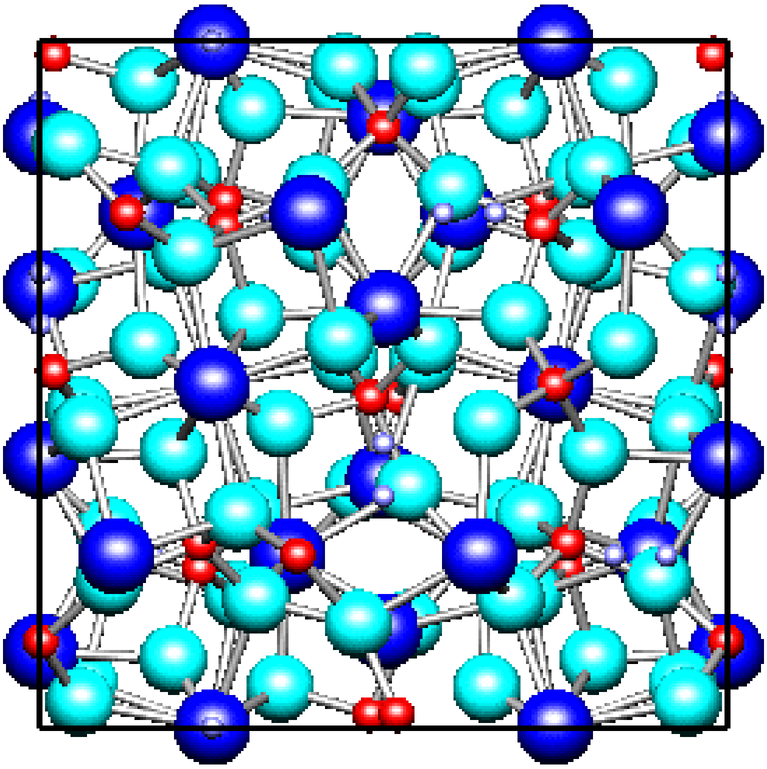
1. 分子の対称性：点群

なぜ対称性を習うのか？：

どうやって結晶構造を表現するか？

$12CaO \cdot 7Al_2O_3$

$Ca_{24}Al_{28}O_{66}$: 118 原子／単位格子



空間群 $I\bar{4}3d$

格子定数 1.1989nm

Ca	0.	0.25	0.1397	1.
Al	0.0187	0.0187	0.0187	1.
Al	-0.125	0.	0.25	1.
O	0.151	-0.037	0.057	1.
O	-0.064	-0.064	-0.064	1.
O	0.337	0.	0.25	0.083

1-1 群論

次のルールを満たす集合

1) 閉じていること：

任意の要素 a，b に関して c＝ab も
また要素である

2) 結合法則

任意の要素 a，b，c に対して(ab)c＝a(bc)

3) 単位元の存在

任意の元 a に対し ae＝ea＝a となる e が存在する。

4) 逆元の存在

任意の元 a に対し aa’＝a’a＝e となる元 a’が存在する。

注意：　一般の群では ab = ba (交換律)が成り立つ必要はない。

可換群：ab = ba が成り立つ群
有限群：群 G が有限個の元からなるとき
無限群：群 G が無限個の元からなるとき

1-2 対称要素とステレオ投影

約束： 原子論、量子論では、同じ種類の原子は区別できない
（そうでないと実験事実を説明できないから）

回転軸(対称軸)

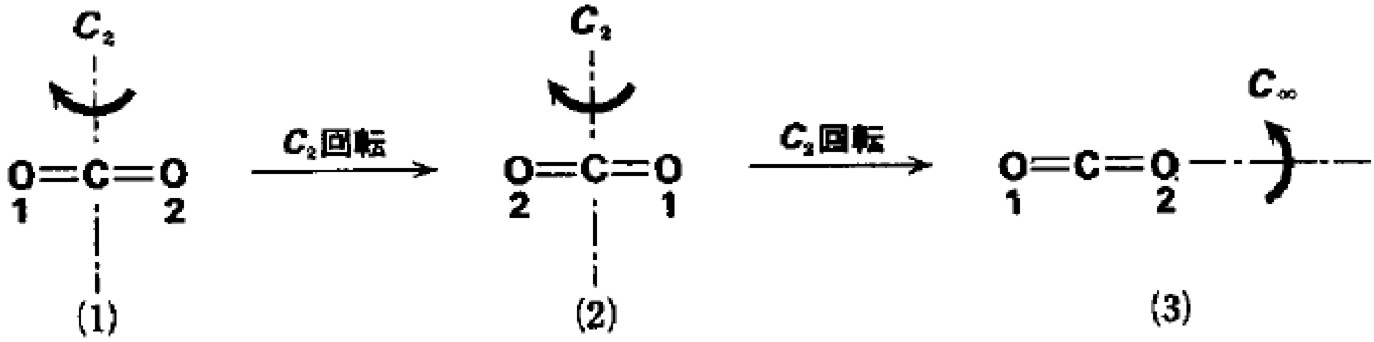


図 1・1　二酸化炭素の対称要素

「分子の対称性と群論」

n 回回転させると一周する：　C_n 軸
　最小の回転角度が 360/n 度

CO_2 の場合：　C_2, C_∞

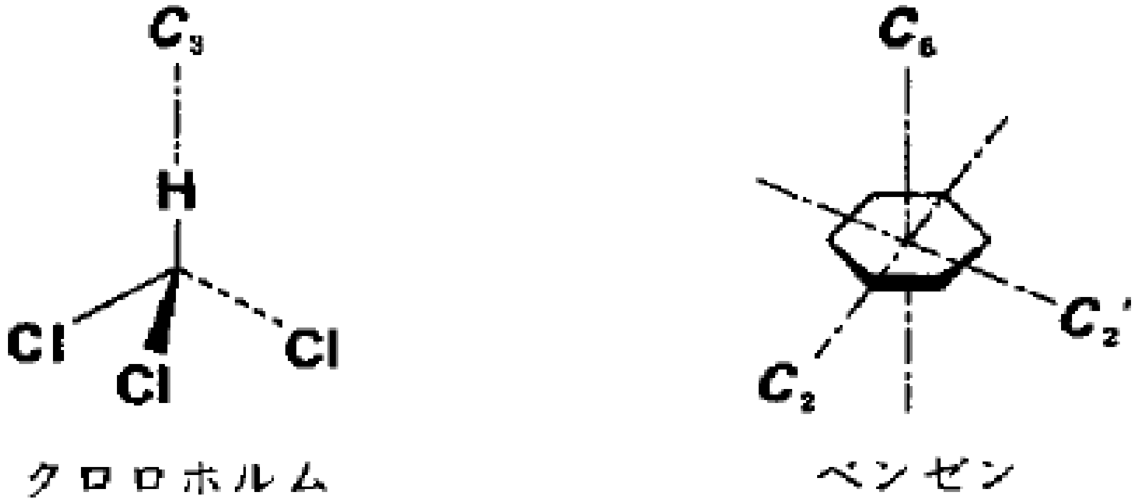


図 1・2　C_3, C_6 回転軸

「分子の対称性と群論」

クロロホルム：C_3
ベンゼン：C_6, C_2

ステレオ投影
対称操作が、ある点をどのような位置に移すかを図示し、対称性がはっきりわかるようにしたもの

投影球（参照球）

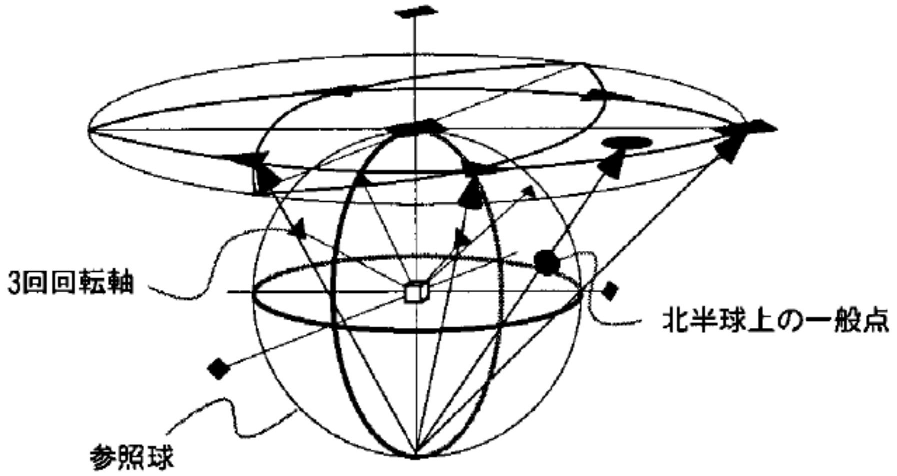
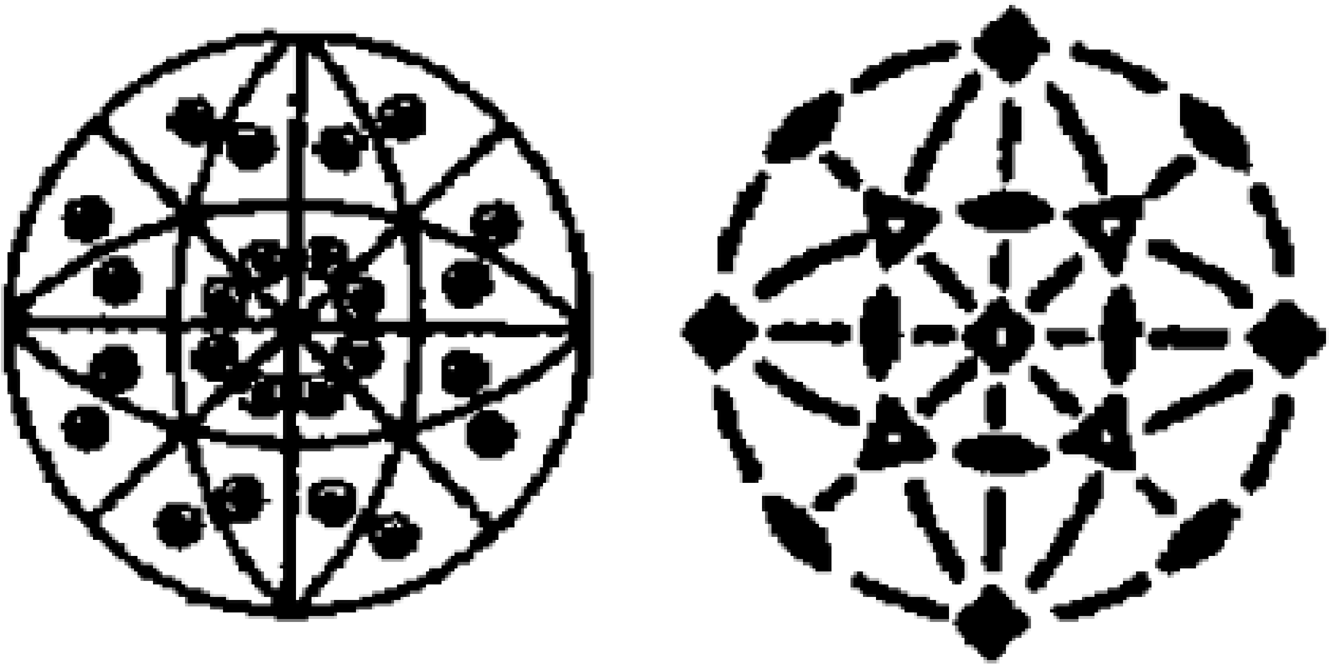
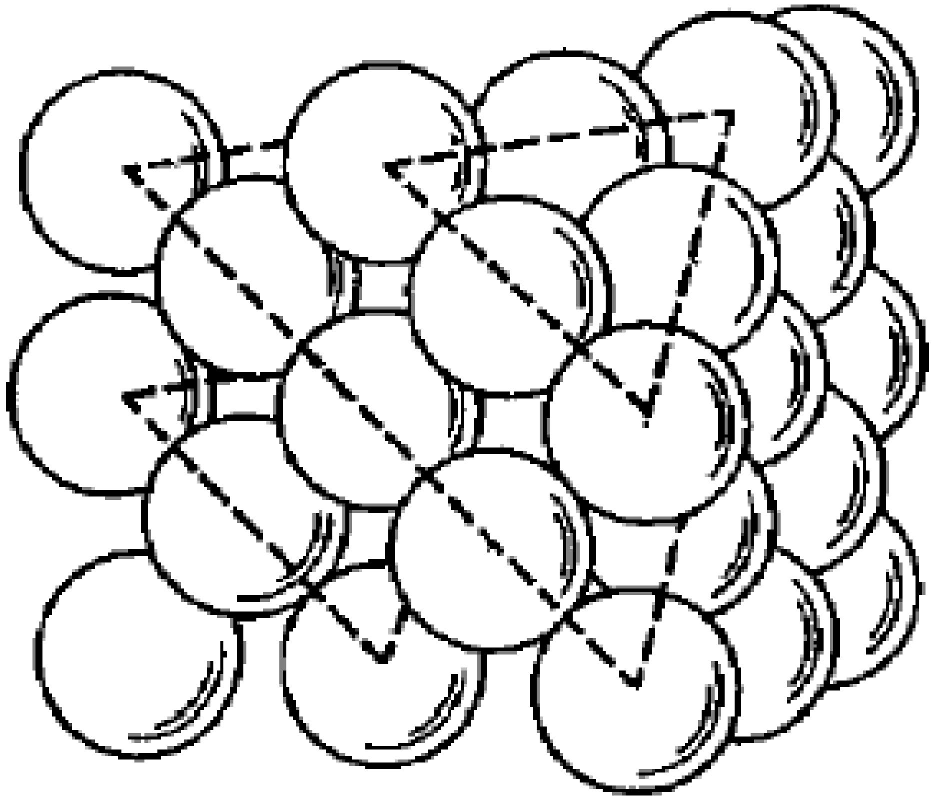


図 2.2 参照球とステレオ投影

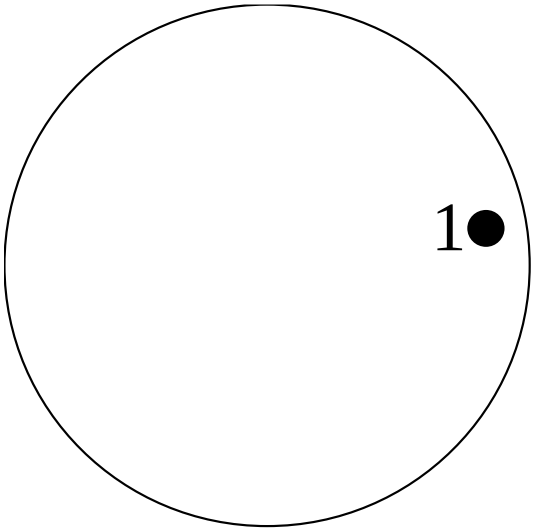


「物質の対称性と群論」

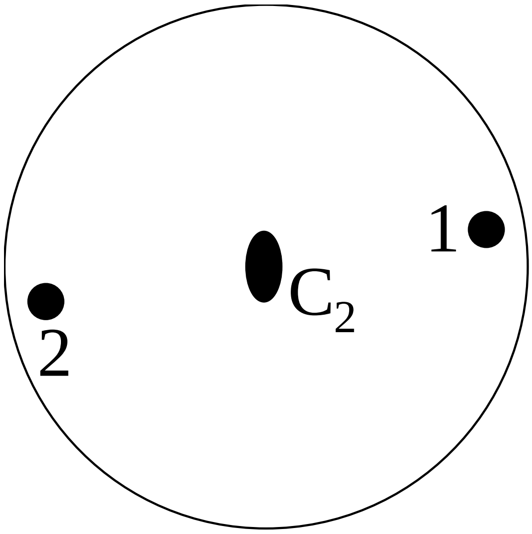
$m\bar{3}m$ 点群のステレオ投影。



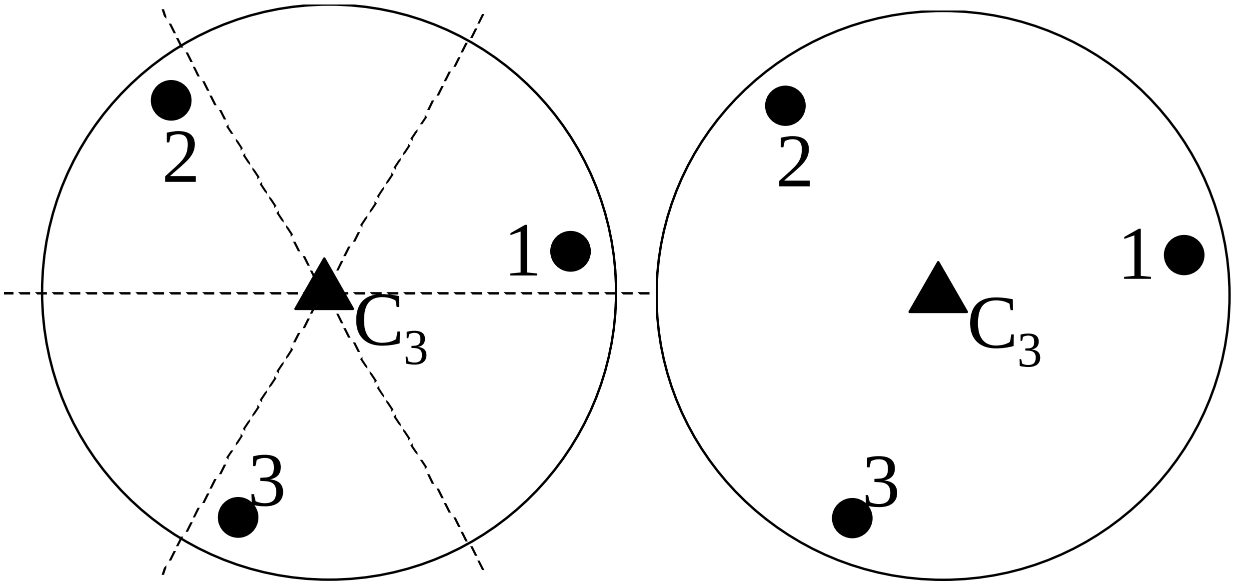
投影球の 2 次元投影を細い円で描く
点をひとつ描く



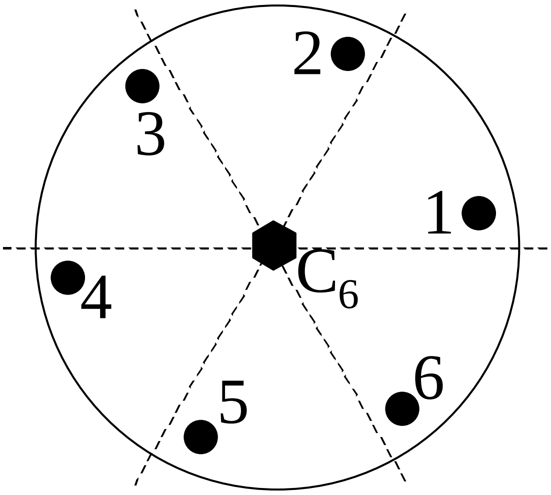
対称要素を描き、それにより点 1 が映される位置に点を描く。C_2 だけの場合はこれで終わり。



C_3 の場合



C_6 の場合



- 点 1 に C_6 を施すと点 2 になる。
- 点 2 に C_6 を施すと点 3 になる。

(点 2) = C_6(点 1)

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = C_6 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

（C_6 は 3x3 の行列で表すことができる）

- 点 3 は次のように書けることも納得できるだろう。

(点 3) = C_6(点 2) = C_6C_6 (点 1)

※$C_6C_6 = C_6^{\,2} = C_3$

ある対称操作 Y_1 に続いて対称操作 Y_2 を行う：

$$Y_2Y_1$$

・ $C_n^{\ n}=E$
E:恒等操作

・ $C_6^{\ -1} = C_6^{\ 5}$：逆元

・ ベンゼンに話を戻そう
対称操作の集合$\{E,C_6,C_6^{\ 2},C_6^{\ 3}, C_6^{\ 4}, C_6^{\ 5}\}$
・閉じている
・結合法則が成り立つ
・単位元（恒等操作）がある
・逆元がある
※「群」である

※適切な対称操作の組をえらぶことで「群」をつくることができる。

・分子が持つ回転軸 C_n は、任意の正整数の n を取ることができる： 種類は無限にある。

鏡映面(対称面)

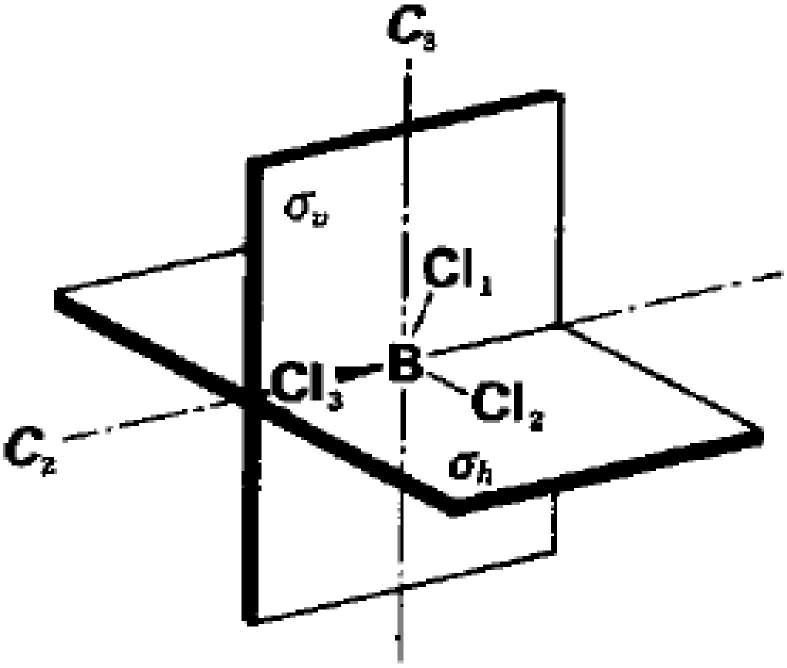


図 1・3　三塩化ホウ素の対称要素

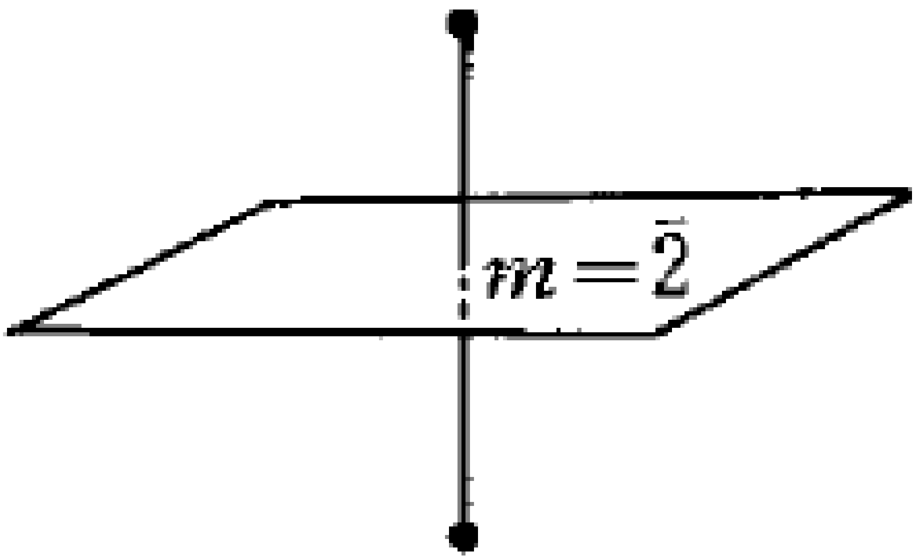


図 2.2.13　鏡映操作

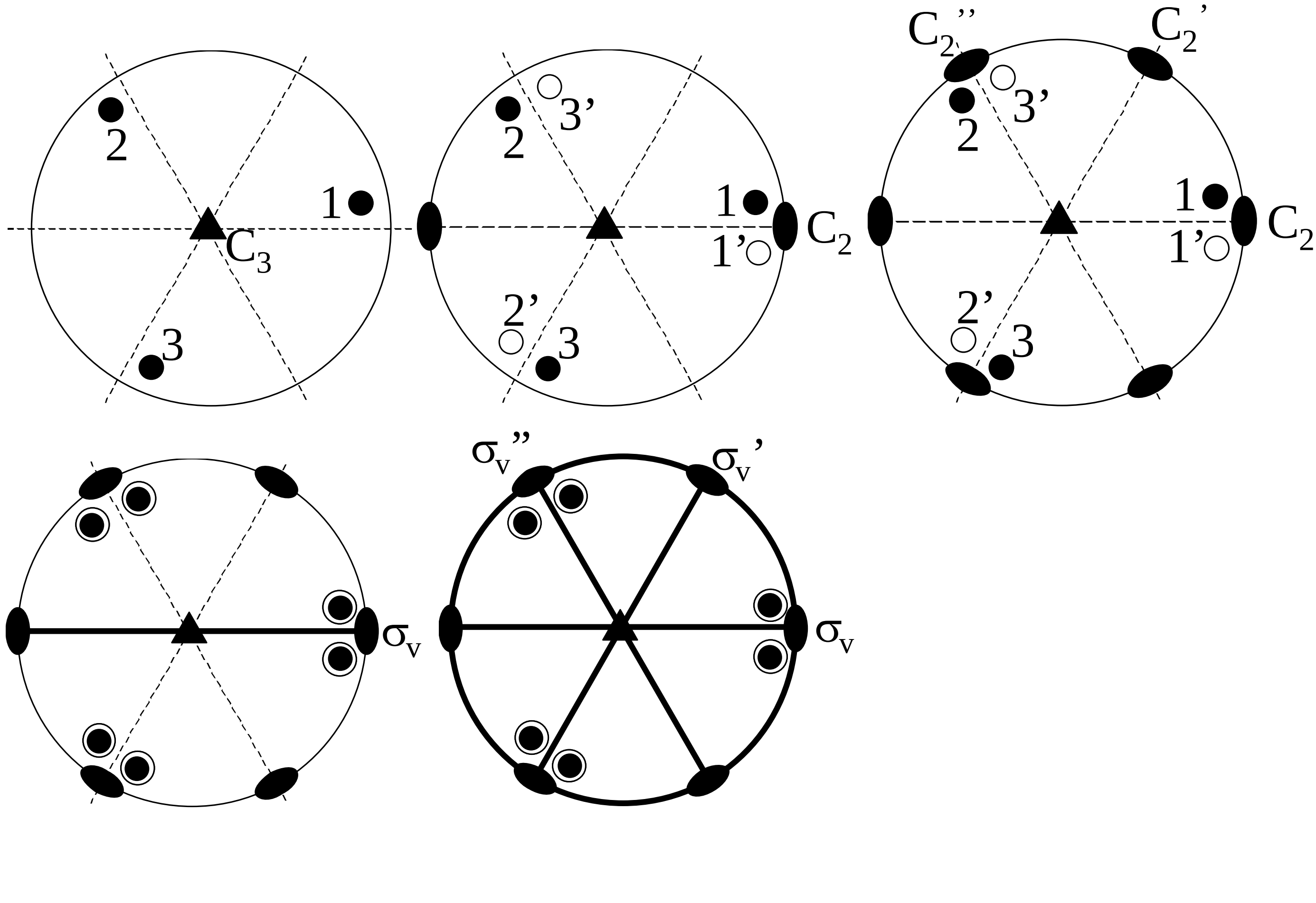
最も回転対称性の高い軸（n が大きい C_n 軸）に

垂直な鏡映面：σ_h

C_n 軸を含む鏡映面：σ_v

$\sigma\ \sigma = E$

$\sigma^{-1} = \sigma$



対称中心（対称心）

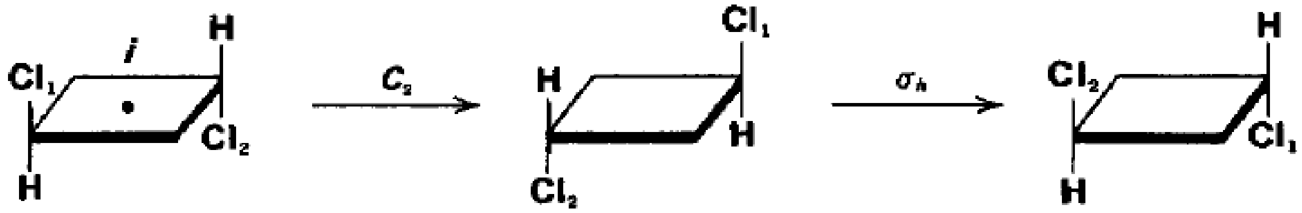
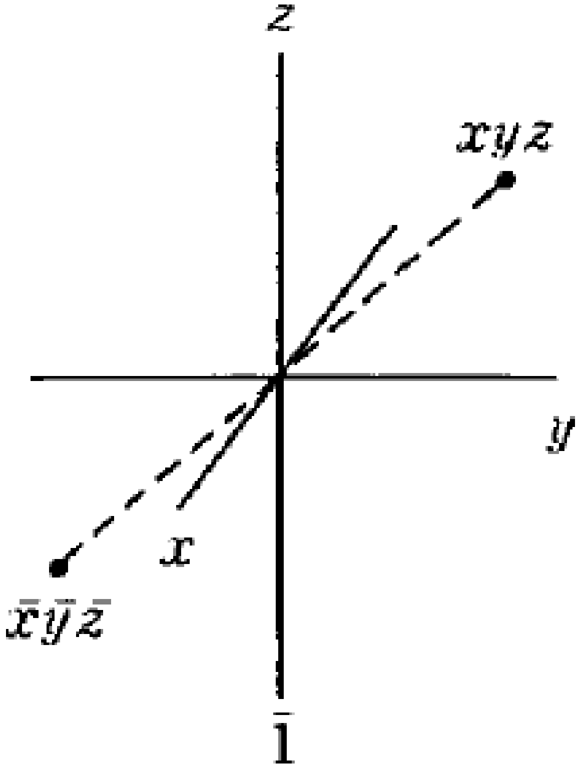


図 1・4 対称心と S_2 操作



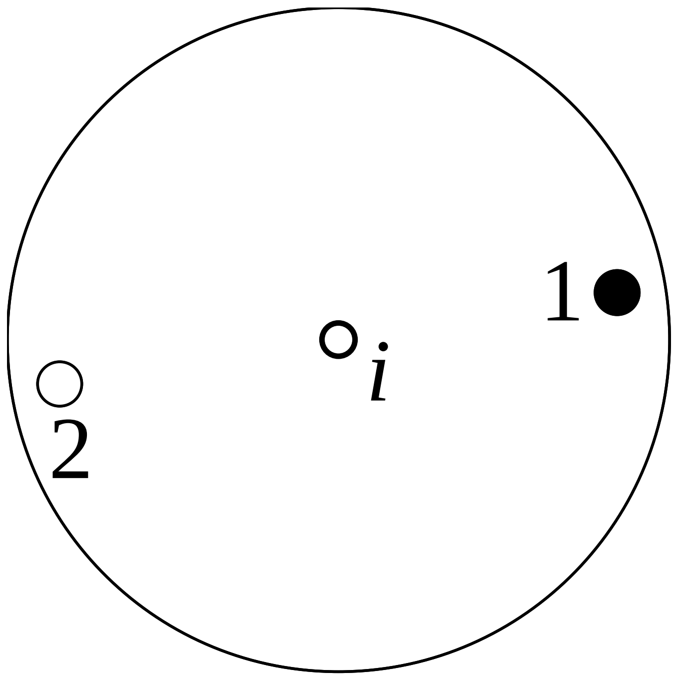


図 2.2.14 反転操作

ii=E

回映軸

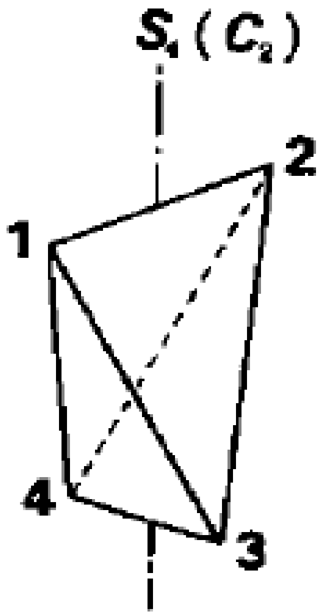


図 1・6　メタンの S_4 軸

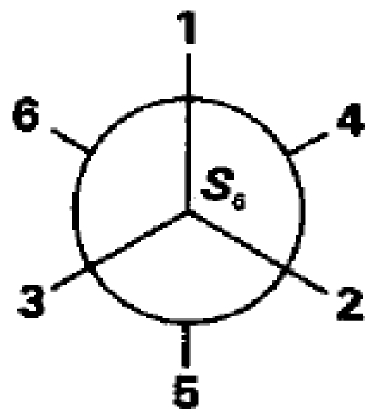


図 1・7　エタンのスタガー配座

メタンは一見、C_2 と i しか対称要素が無いように見える。

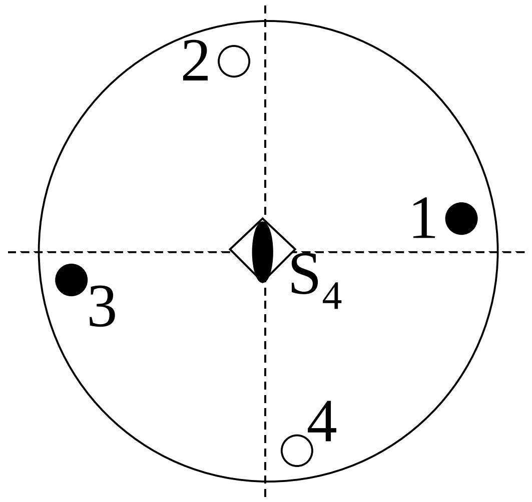
※90 度回転した後で σ_h による操作も対称操作である：　C_2 よりも高い対称性がある

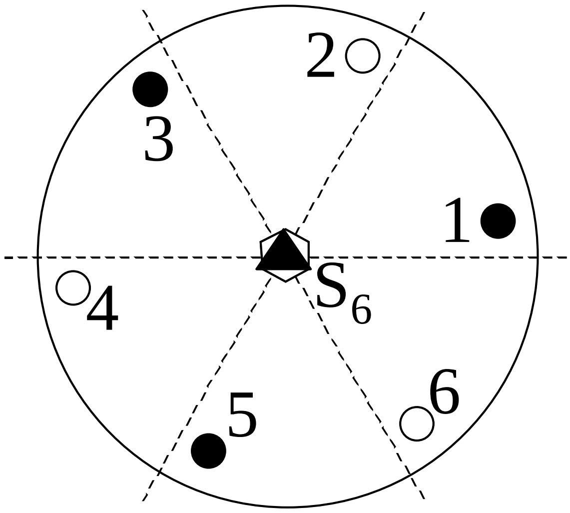
回映軸：$S_n =\ \sigma_h C_n$

　ある軸の周りに 360/n 度回転

　　　　　　　＋

　その軸に直交する面に関して鏡映





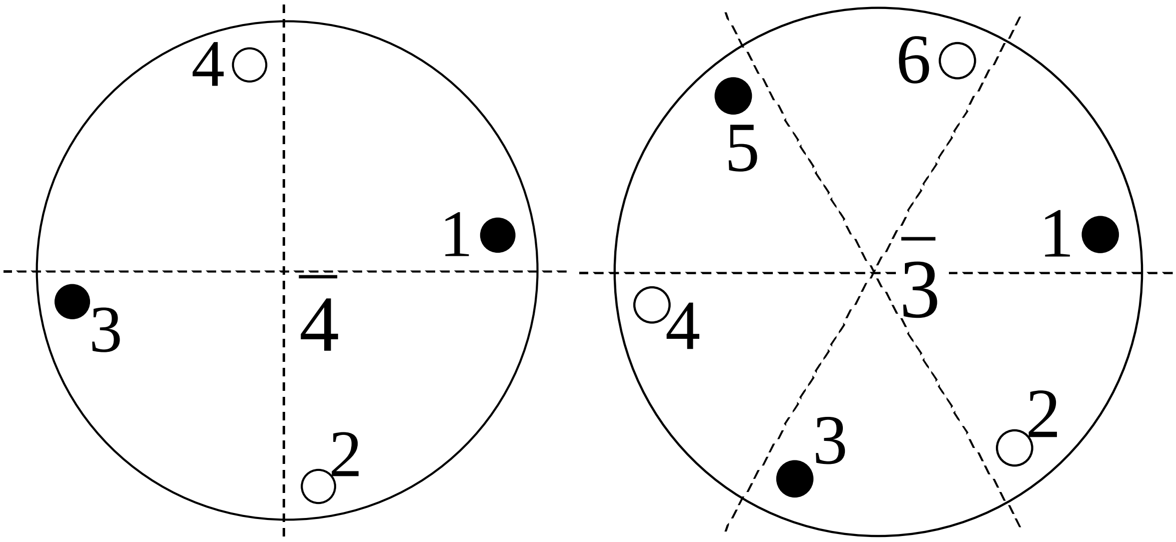
S_4のステレオ投影　　S_6のステレオ投影

回反軸：$i\mathrm{C}_n$, $\bar{n}$　　回転 ＋ 反転

必ず対応する回映軸がある

$\bar{4} = \mathrm{S}_4$

$\bar{3} = \mathrm{S}_6$



1-3 点群

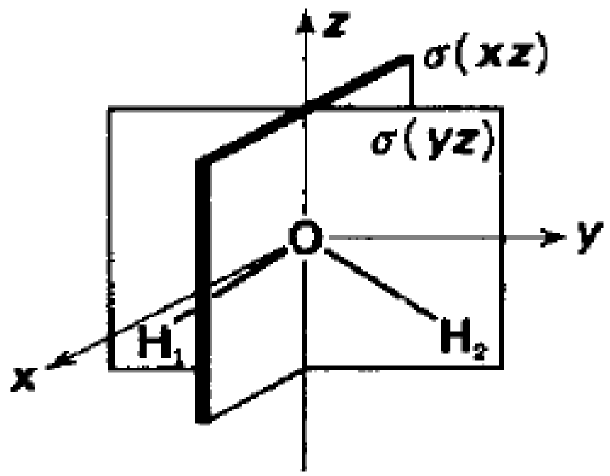
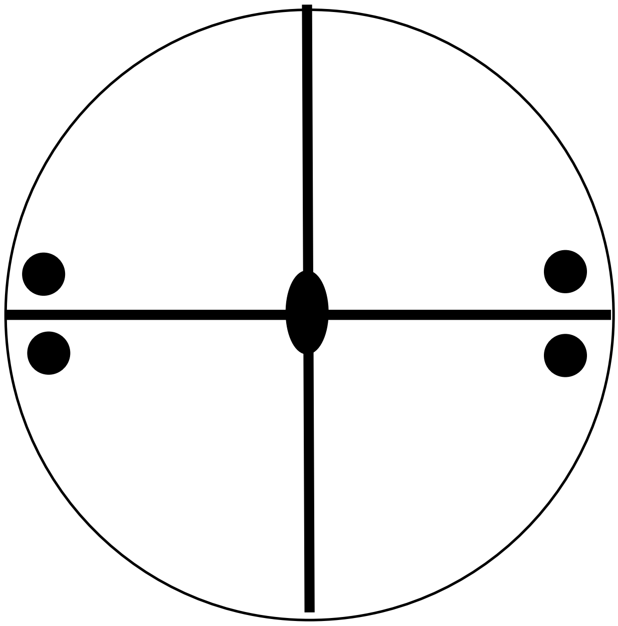


図 1・8 水分子の対称要素



水分子の対称要素　　　C_{2v} 点群のステレオ投影

点群：ある点のまわりの対称要素が作る群

命名規則

例：水分子

C_2 軸

2 つの直交する σ_v 面

C_n 軸とそれを含む鏡映面 σ_v を
対称要素として含む群：「C_{2v} 点群」

アンモニア分子 NH_3：「C_{3v} 点群」

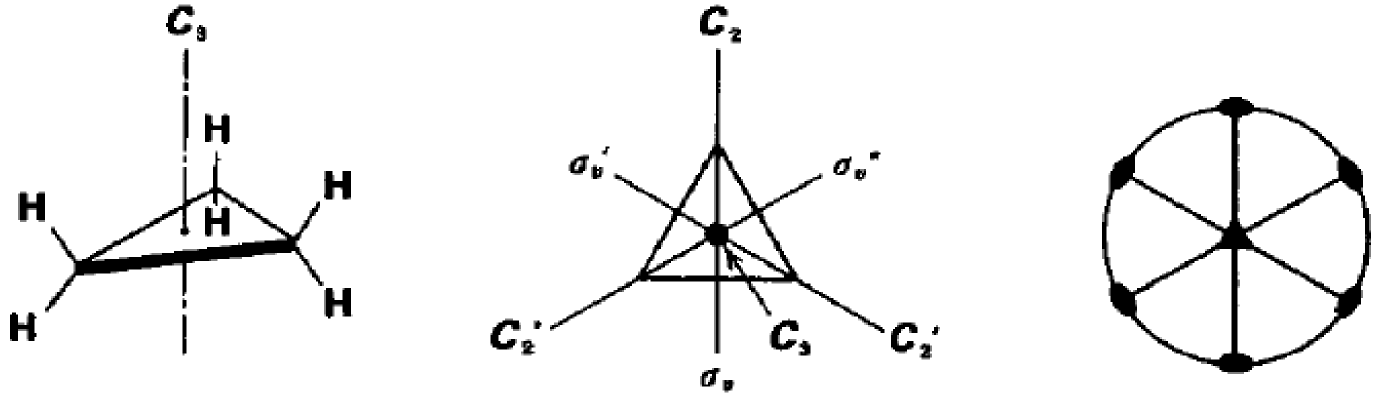


図 2・1　シクロプロパン（D_{3h}点群）の対称要素とステレオ投影

シクロプロパン：

C_3軸

それに垂直な 3 つの C_2軸

σ_h

C_n軸とそれに垂直な C_2軸を含む点群：「D_n点群」

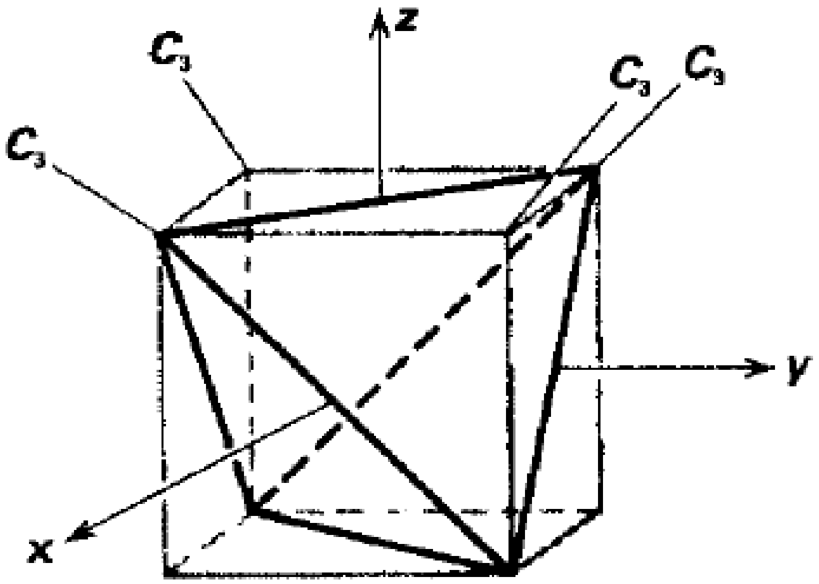
さらにσ_h面を含む点群：「D_{nh}点群」

「多面体群」

四面体群： T_d, T_{hd}, T 点群

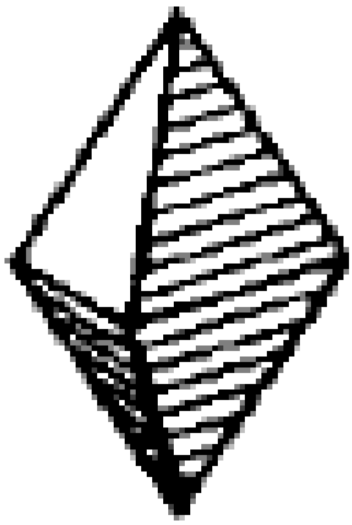
一番対称性が高い形は正四面体

$109^{o}28'$で互いに交わる 4 つの C_3 軸



四面体群の対称性

八面体群：O_h, O 点群



一番対称性が高い形は正八面体

3 つの C_4 軸が互いに 90^o で交わる

二十面体群：I_h, I 点群

6 つの C_5 軸が $63^o28'$で交わる。

結晶には C_5 軸はありえない：

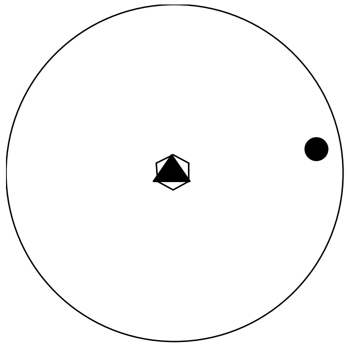
二十面体群は結晶の点群には含まれない

第6回講義　レポート課題

1. 次の問い に答えよ

注意：自然に発生する新しい対称要素も記入すること

(ア)　S_6 のステレオ投影を作製せよ



(イ)　(ア)のステレオ投影に、S_6 軸に垂直な C_2 軸を加えたステレオ投影を作製せよ。

(ウ)　(イ)のステレオ投影に、S_6 軸と一本の C_2 軸を含む鏡映面を加えたステレオ投影を作製せよ。

(エ)　自然に発生した対称要素は、必ず他の対称要素の演算として表すことができる。これらの対称要素の関係を示せ。

2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など

1-4 点群の命名規則のまとめ

シェーンフリース記号

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

この場合、

例：D_2, D_{2h}, D_{6h} など

ヘルマンーモーガン記号

結晶学や空間群でよく使われる。

回映軸は使わず、回反軸で表現する。

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

[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。

表 2・14 Schönflies と Hermann-Mauguin 記号の比較

	Schönflies		Hermann-Mauguin	
1	C_1		1	
2	C_2		2	
3	C_3	C_n	3	n
4	C_4		4	
5	C_6		6	
6	C_i $(=S_2)$		$\bar{1}$	
7	C_s $(=S_1)$		m または $\bar{2}$	
8	S_6	S_n	$\bar{3}$	$\bar{n}$
9	S_4		$\bar{4}$	
10	C_{3h}		$\bar{6}$ または $3/m$	
11	D_2		222	
12	D_3	D_n	32	$n22$
13	D_4		422	
14	D_6		622	
15	T		23	
16	O		432	
17	C_{2h}		$2/m$	
18	C_{4h}	C_{nh}	$4/m$	n/m
19	C_{6h}		$6/m$	

20	C_{2v}	C_{nv}	$mm2$	nmm
21	C_{3v}		$3m$	
22	C_{4v}		$4mm$	
23	C_{6v}		$6mm$	
24	D_{2h}	D_{nh}	mmm	
25	D_{3h}		$\bar{6}m2$	
26	D_{4h}		$4/mmm$	
27	D_{6h}		$6/mmm$	
28	D_{2d}	D_{nd}	$\bar{4}2m$	
29	D_{3d}		$\bar{3}m$	
30	T_h		$m3$	
31	T_d		$\bar{4}3m$	
32	O_h		$m3m$	
	$C_{\infty v}$	結晶族群ではない		
	$D_{\infty h}$			
	I			
	I_h			

2. 結晶の対称性：空間群

2-1 格子、格子点、原子修飾

結晶：並進対称性を持つ

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

の全ての点 (u, v, w は任意の整数) が同じ環境を持つ

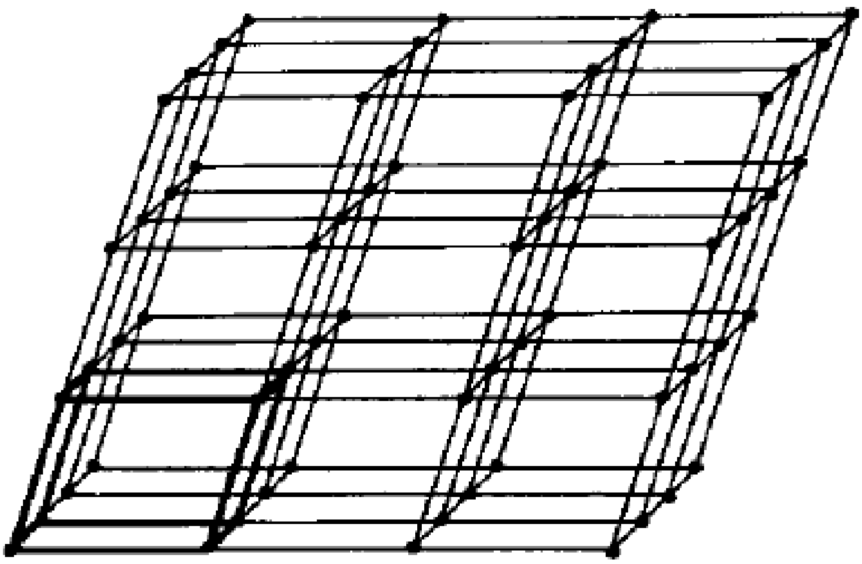


図 2.2.1　空間格子

格子：周期的な規則性を持った点の配列

格子点：等価な環境を持つ点

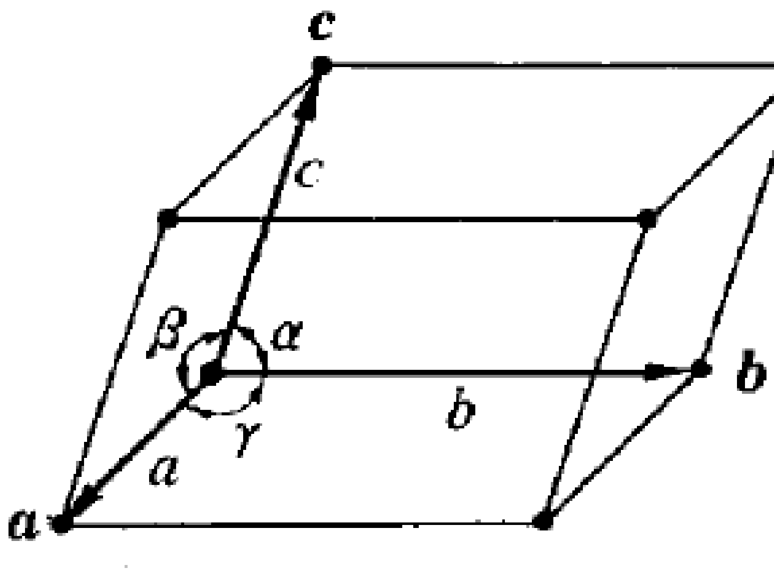


図 2.2.2　単位格子

単位格子：**a**, **b**, **c** によって張られる平行六面体

a, **b**, **c**：基本ベクトル

格子定数：　軸長 a,b,c、軸角 γ、α、β