

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線解析の実際ー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/>

試験について

- ・ 紙資料は持ち込み自由。
電子機器の使用は時計以外は不可
(携帯などを時計代わりに使うのも不可)。

試験内容

- (i) 必ず覚えていないといけない概念、用語などに関する基礎問題。
- (ii) 資料があっても、考えないとわからない応用問題。
 - ・ 試験の出来が悪かったと思う人は、該当問題に関して詳しいレポートを提出することで配点を考慮する。

単位の合否判定について

- ・ 最低条件は、出席、レポート、試験のすべてで合格基準を超えること。

出席の最低基準：欠席が3回以下。

出席点に関しては欠席回数を考慮する。

病欠等事情がある場合は個別に考慮する。

レポートの最低基準：すべてのレポートに関して、問題を解くために考えようとする努力が

認められること。

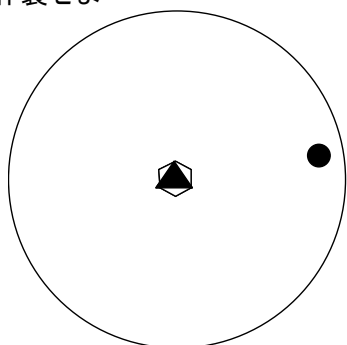
誤答であっても、考える過程を考慮する。

試験の最低基準：基礎問題を理解できていると
判断できること。

第6回講義 レポート課題

1. 次の問いに答えよ

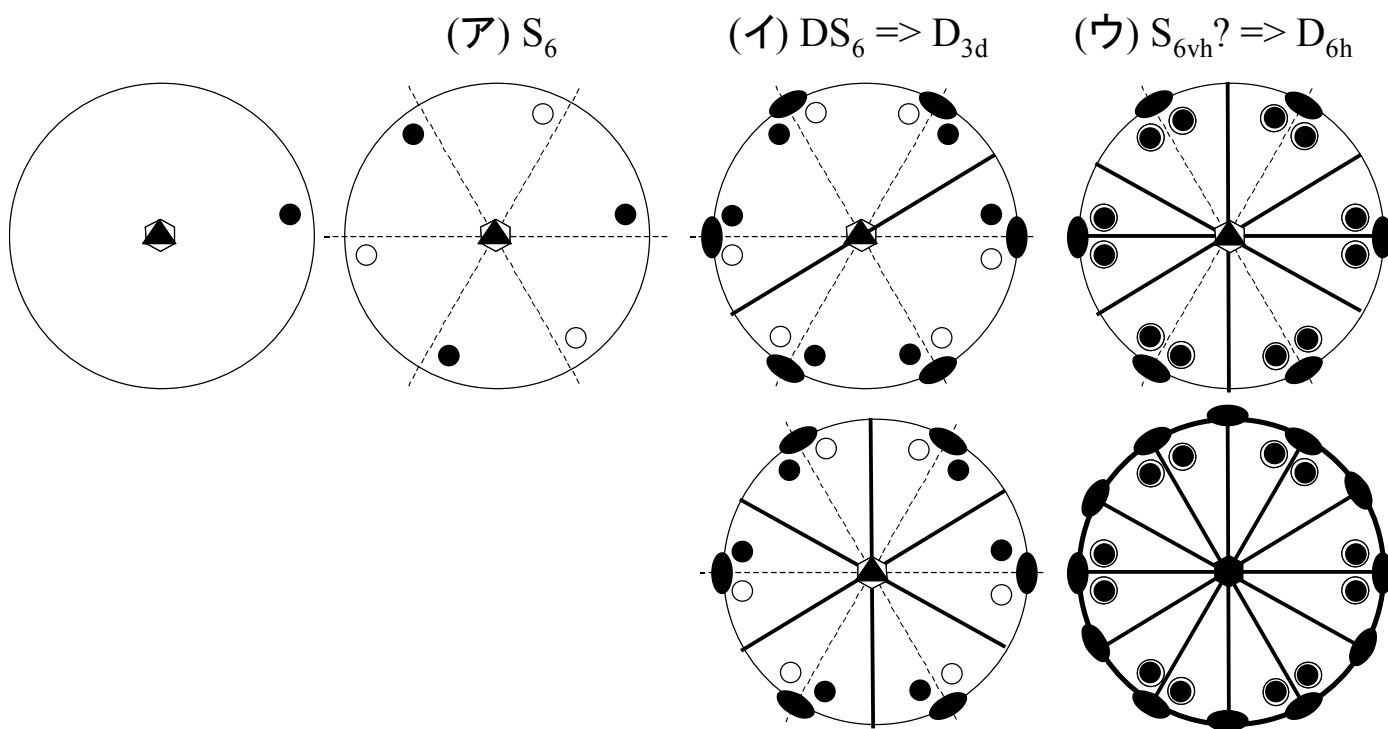
注意：自然に発生する新しい対称要素も記入すること
のステレオ投影を作製せよ



(ア) (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。

(イ) (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。

(ウ) 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。



- $D_{nd} = C_n + nC_2 + n\sigma_v$
- $D_{nh} = C_n + nC_2 + n\sigma_v + \sigma_h$

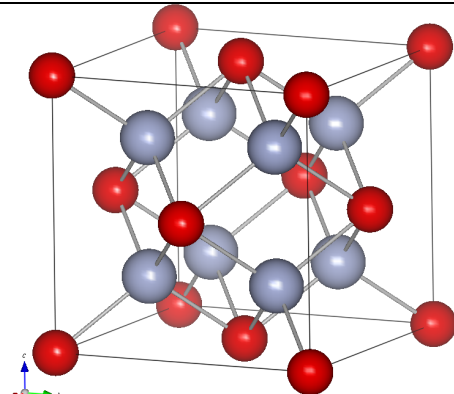
私の宿題

ポーリングの法則

(2) 局所的に電荷の和は0になる

$$n = \sum_i Z_i / \nu_i$$

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。

螢石型		MX ₂ 型化合物 立方晶($Fm\bar{3}m$, 225) M²ⁿ⁺: 8 配位 Xⁿ⁻: 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 , SrF ₂ , CeO ₂
-----	--	---	---

ホタル石型構造をとる CaF₂ について、Ca²⁺ を中心にして考える。

陽イオンの価数 $n=2$

陰イオンの価数 Z_i は -1

陰イオンの配位数 ν_i は 4。

陽イオンの配位数は 8

$$n = \sum_i Z_i / \nu_i = |8 * (-1/4)| = 2$$

が成立。

F⁻を中心にして考える。

陰イオンの価数の絶対値 n=1

陽イオンの価数 Z_i は+2

陽イオンの配位数 ν_i は 8。

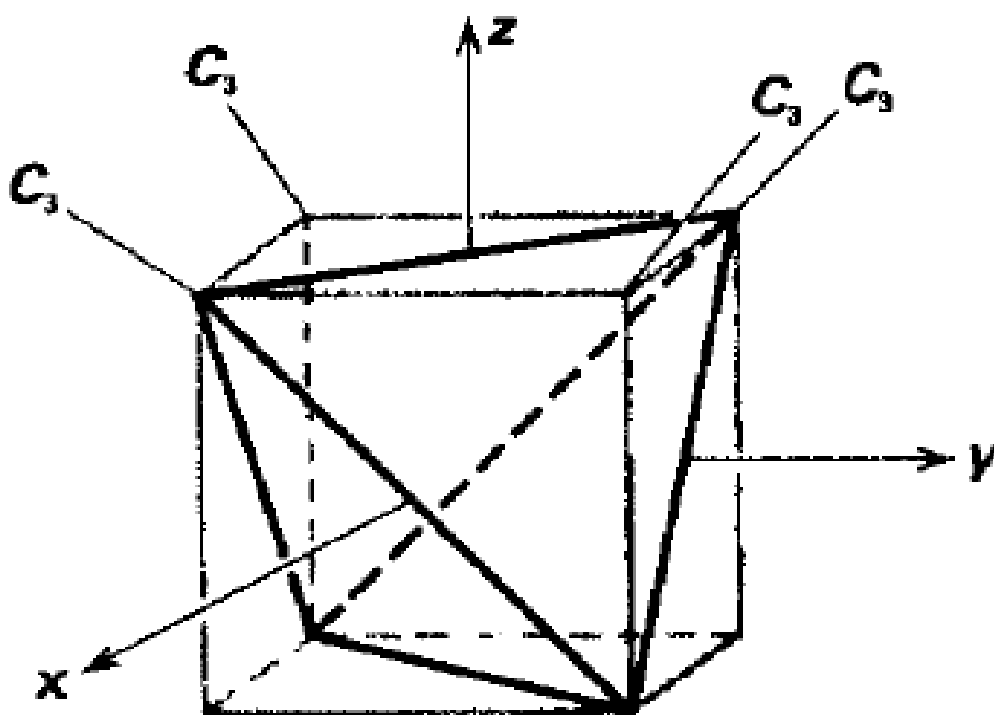
陰イオンの配位数は 4

$$n = \sum_i Z_i / \nu_i = |4 * (+2/8)| = 1$$

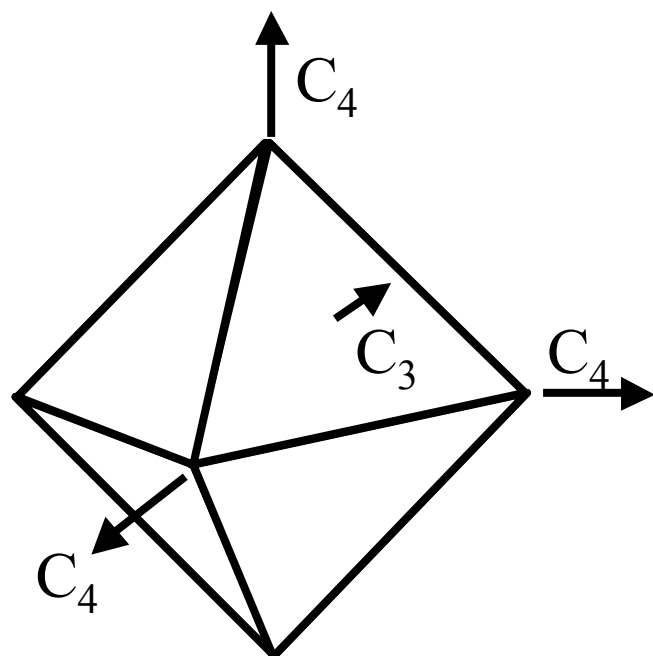
が成立。

「多面体群」

四面体群： T_h, T_d, T 点群



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° で交わる

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。

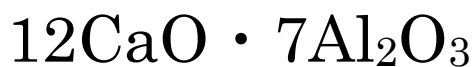
ブラベー格子 14個
複合格子をとることで、格子の対称性を反映する単位格子をとったもの。

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／回反对称を持たない点群。

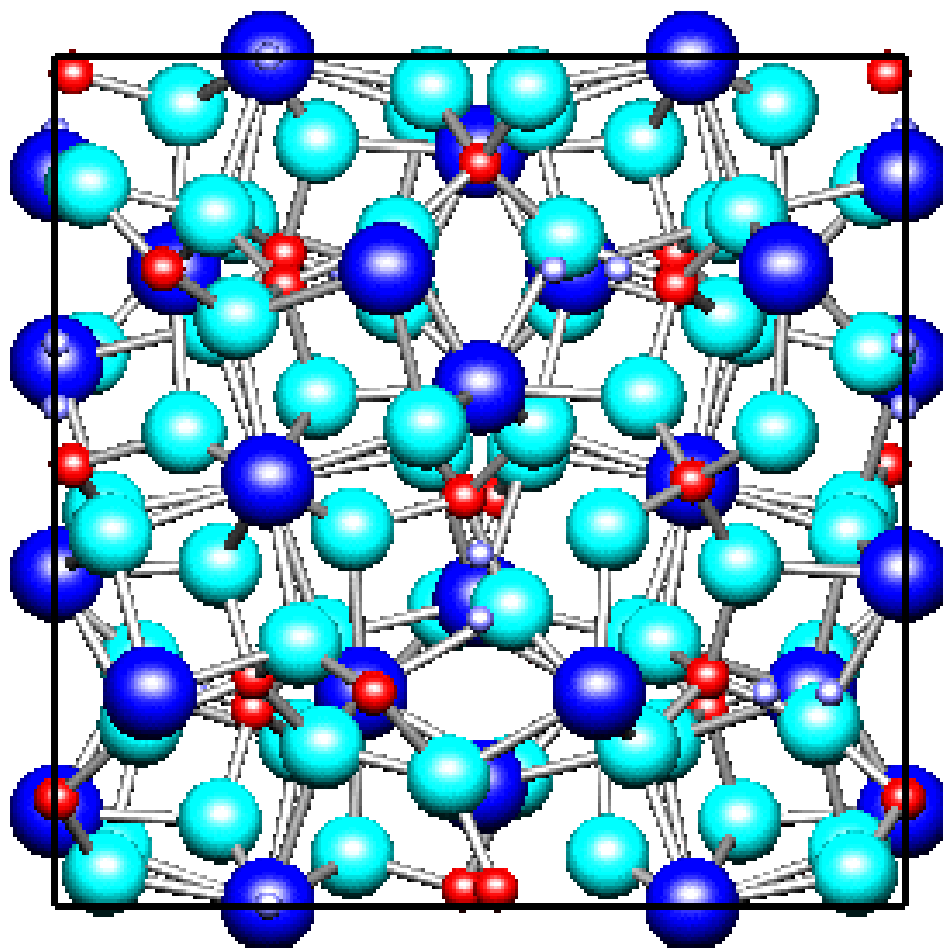
空間群 230個
結晶点群に純粹並進、らせん軸、映心面の操作を加えて得られる群

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？



$\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$: 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

2. 結晶の対称性：空間群

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

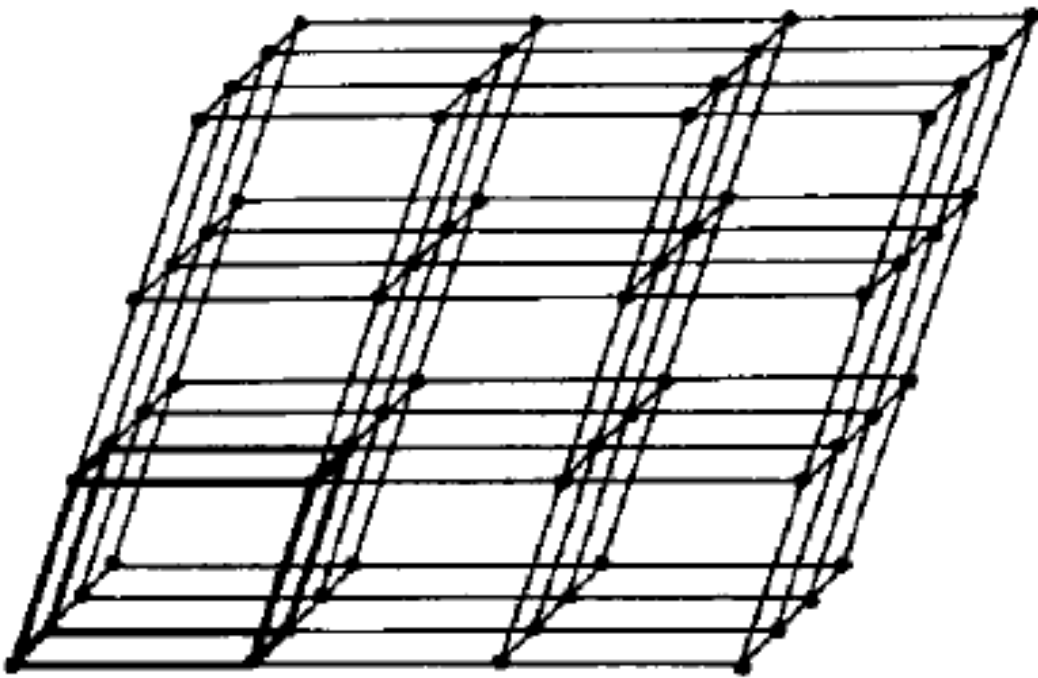


図 2.2.1 空間格子

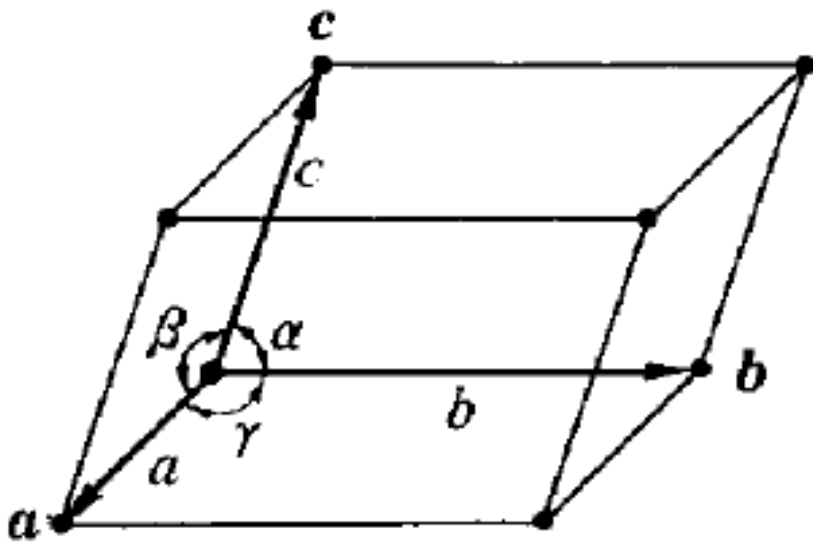


図 2.2.2 単位格子

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

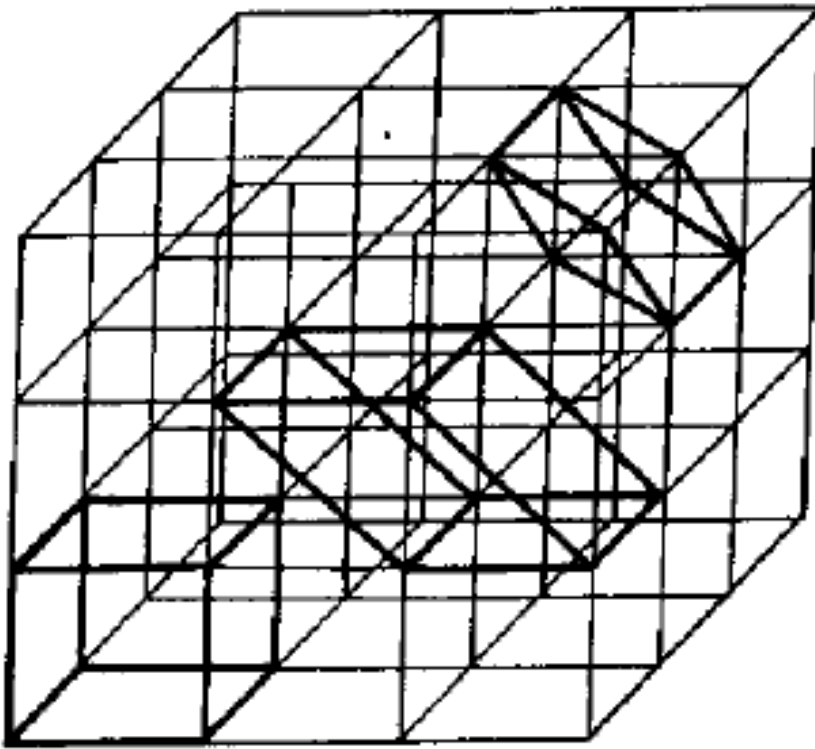
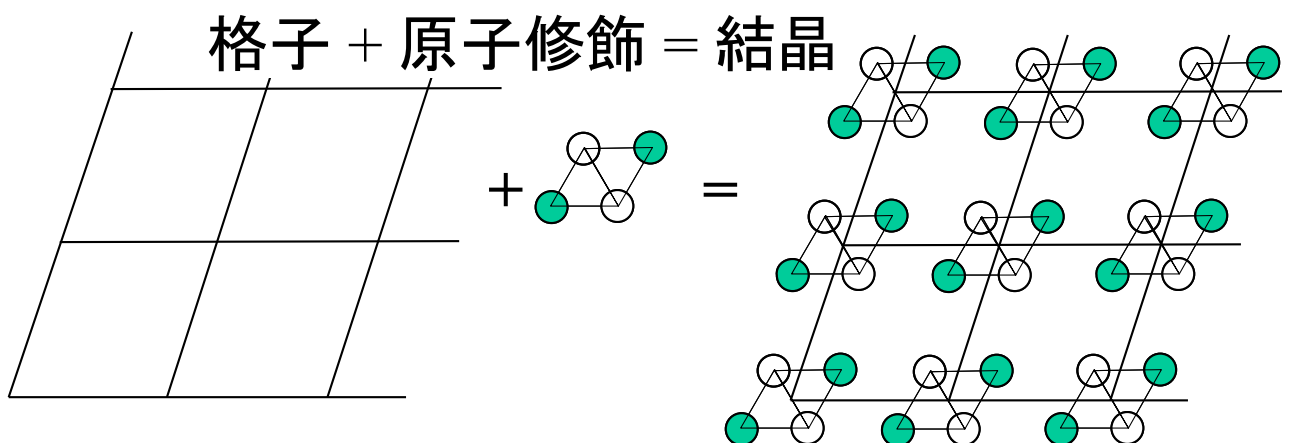


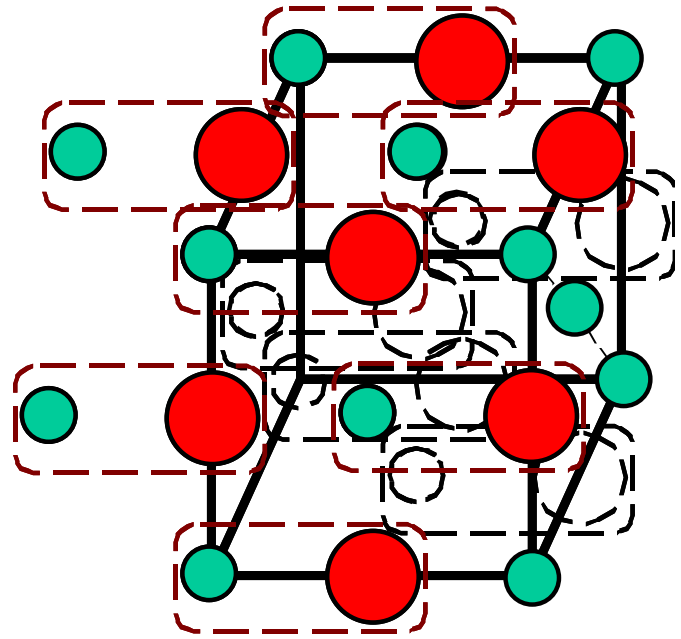
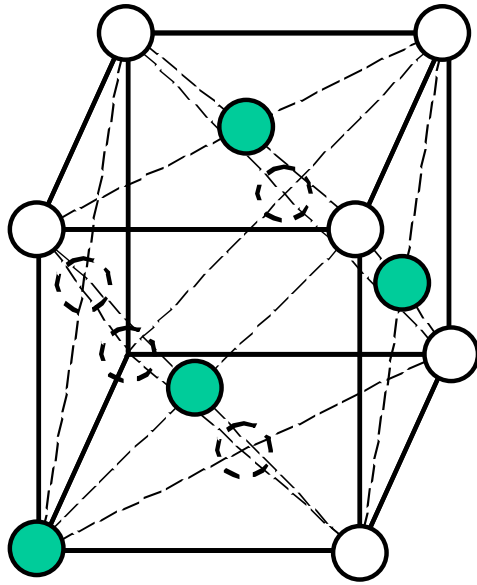
図 2.2.3 単位格子の選び方

「X線回折分析」

- 単位格子の選び方は一意的には決まらない
「結晶構造」: 「格子点」にどのような分子や原子の集団「原子修飾」を置くか



面心立方格子 + NaCl分子 = NaCl結晶



2-3 結晶に可能な回転対称と結晶点群

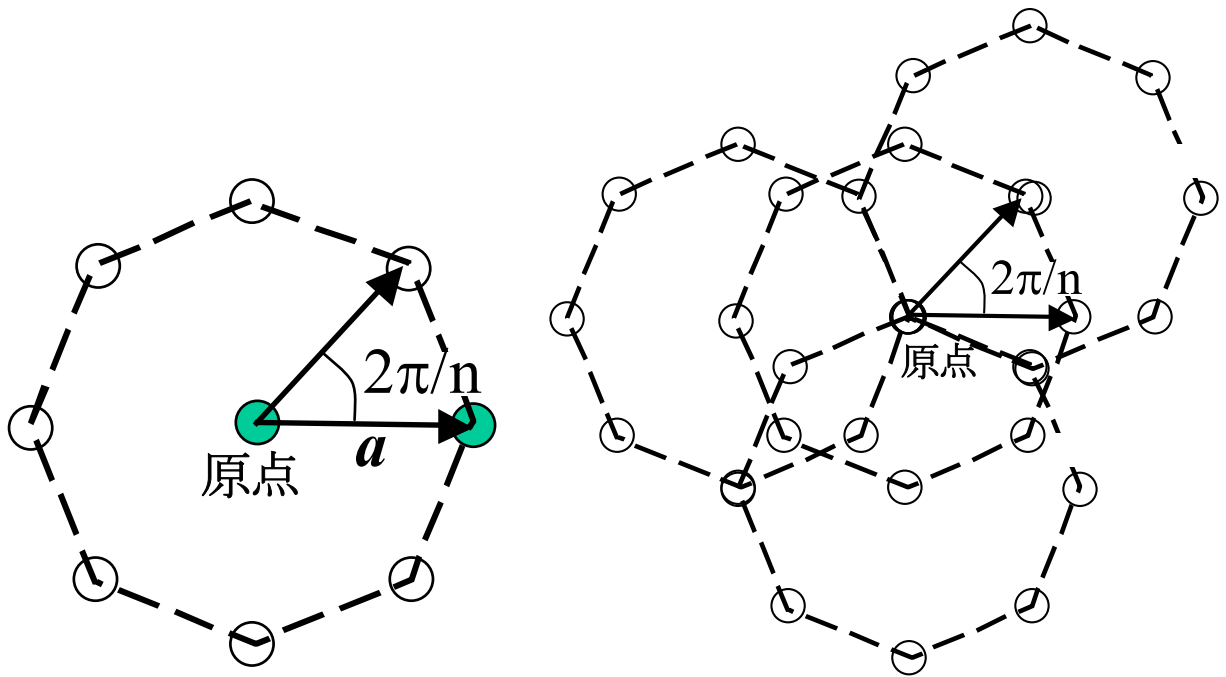
並進操作と広義の回転操作が矛盾無く共存できなければならない

- 1) すべての点群が並進対称性を満足できるわけではない
- 2) 点群は、ある点のまわりの回転・反転操作だけを考慮すればよかったが、結晶の場合には、並進対称性を加えた新しい対称操作を考慮しなければならない

- ※ 結晶の並進対称性と両立できる回転軸は $n=1,2,3,4,6$ だけ
- ※ 結晶中で実現できる点群の数は 32 個だけ。
「結晶点群」

C_n が $n=1,2,3,4,6$ に限られることの証明：

- ・ スキップ



2-4 新しい対称操作：らせん軸と回映面

結晶に現れる新しい対称操作

並進操作＋結晶点群の対称操作

- らせん軸： n_m
格子が周期 a の並進対称性を持つ場合
 a/n の並進操作を行った後に C_n^m の回転操作を行う対称性

(たとえば、 6_2 は、 $a/6$ 進むたびに $C_6^2=C_3$ を行う。)

もとの並進周期が a であるから、この操作を n 回行ったら回転角度は 2π の整数倍にならないといけない：

可能で独立ならせん軸：

$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ の 11 種類

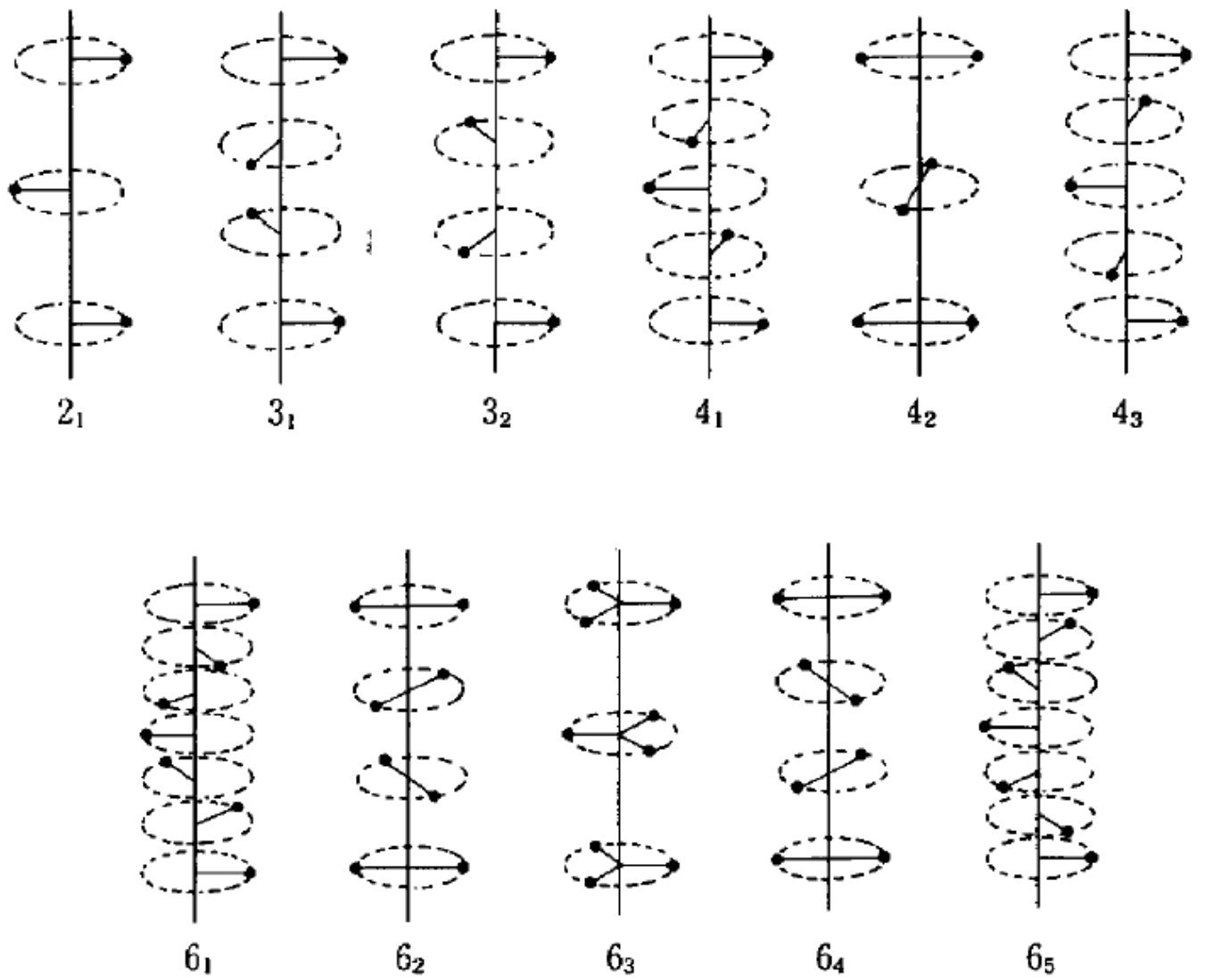


図 2.2.17 らせん軸

・映進面

格子が並進対称周期 a を持つ場合

a/n の並進操作を行った後に a を含む面に対して鏡映操作を行う対称性

鏡映操作を 2 回繰り返すともとに戻るから、 n は偶数

映進面の記号

a : $a/2$ 進んで ab 面あるいは ac 面に対して鏡映を行う操作

c : $c/2$ 進んで bc 面あるいは ab 面に対して鏡映を行う操作

対角映進面 : n

並進操作として、 $(a+b)/2$, $(b+c)/2$, $(c+a)/2$, $(a+b+c)/2$ など

ダイヤモンド映進面 : d

$(a+b)/4$, $(b+c)/4$, $(c+a)/4$, $(a+b+c)/4$ など

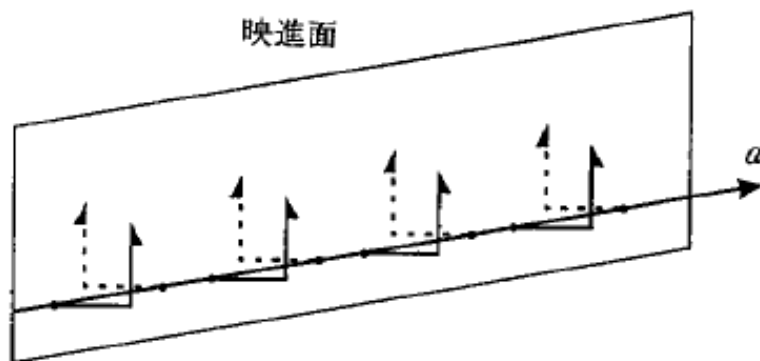


図 11.4 映進操作の例(a 軸方向に $a/2$ 周期進んでは反対側に移動し同じ操作を繰り返して同位しながら進む場合).

2-5 結晶点群のステレオ投影と、対称操作のヘルマン・モーガン記号

結晶系	結晶点群		結晶点群	
三斜晶 triclinic	1		$\bar{1}$	
単斜晶 monoclinic	2		b 軸直交	
	m		c 軸直交	
	$2/m$		b 軸直交	
斜方晶 orthorhombic	222			
	$mm2$		mmm $\frac{2\ 2\ 2}{m\ m\ m}$	
正方晶 tetragonal	4			
	$\bar{4}$		$4/m$	
	422			
	$4mm$			
	$\bar{4}2m$			

図 11.8 3次元結晶における 32 種類の点群.

表 11.2 映進面の記号および符号。

記号	対称面	符 号		映進の内容
		投影面に直交	投影面に平行	
m	鏡 映 面 (反 射 面)			投影面からの高さ(z)を示す場合, たとえば $z=1/4$ のときは $1/4$ と付記する.
a, b	軸 映 進 面			$[100]$ に $a/2$; $[010]$ に $b/2$; $\langle 100 \rangle$ に $a/2$ または $b/2$.
c			なし	z 軸に $c/2$; または菱面体の軸では $[111]$ に $(a+b+c)/2$.
n	対 称 映 進 面			$(a+b)/2, (b+c)/2, (c+a)/2$; あるいは正方, 立方では $(a+b+c)/2$ の場合もある.
d	ダイヤモンド 映 進 面			$(a\pm b)/4, (b\pm c)/4, (c\pm a)/4$; 正方, 立方では $(a\pm b\pm c)/4$ の場合もある.

表 11.5 結晶で許される対称要素の記号と符号。

記号	名称	符号	記号	名称	符号
1	1 回回転軸	なし	4	4 回回転軸	◆
$\bar{1}$	1 回回転軸	○	4_1	4 回らせん軸	◆
2	2 回回転軸	↓ (紙面に垂直)	4_2	4 回らせん軸	◆
		→ (紙面に平行)	4_3	4 回らせん軸	◆
2_1	2 回らせん軸	↻ (紙面に垂直)	$\bar{4}$	4 回回反軸	◇
		→ あるいは ← (紙面に平行) 以下は紙面に垂直	6	6 回回転軸	●
3	3 回回転軸	▲	6_1	6 回らせん軸	◆
3_1	3 回らせん軸	▲	6_2	6 回らせん軸	◆
3_2	3 回らせん軸	▲	6_3	6 回らせん軸	◆
$\bar{3}$	3 回回反軸	▲	6_4	6 回らせん軸	◆
			6_5	6 回らせん軸	◆
			$\bar{6}$	6 回回反軸	⊕

注：回転軸，回反転またはらせん軸が対称心と一致する場合は，対称記号は中心を白抜きとする。

2-6 3次元結晶における群の数

結晶構造の対称操作の完全集合

純粋な点対称操作

+

純粋な並進対称操作

+

らせん対称操作

+

映進対称操作

3次元結晶では、このような集合は230しかない
「空間群」

シンモルフィックな空間群：らせん操作と映進操作を含まない空間群

結晶の点群：

空間群のすべての対称要素 $\{R|t\}$ において、並進操作 t を $\mathbf{0}$ に置き換えて得られる点群

巨視的な物理的性質は少なくとも結晶の点群の対称性をもつ（ノイマンの原理）

ラウエ群：対称中心を持つ結晶点群

2-7 晶系とブラベー格子

格子の対称要素から分類：「7つの晶系」

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)		$c < a < b$ $\alpha \geq 90^\circ$ $\beta \geq 90^\circ$	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
斜方晶 (orthorhombic)	3 つの直行する 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

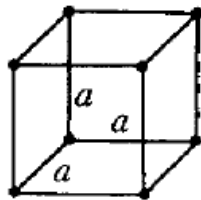
「X線結晶解析の手引き」 p.32 より引用

**** 多くの教科書で、「三方晶の格子定数の性質」として、 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma$ が使われている。厳密には間違いである記述も多々見られるが、仕方がないとあきらめておこう。

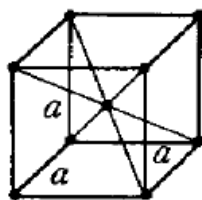
格子定数：対称要素により制限を受ける

ただし、その単位格子中の格子点は2つ以上になりうる

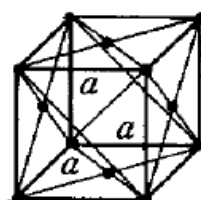
ブラベー格子：独立なものは14だけ



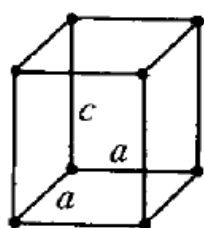
単純立方 (P)



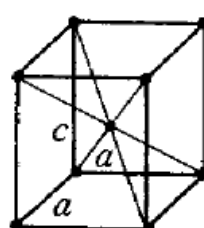
体心立方 (I)



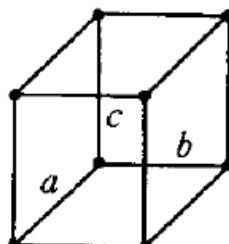
面心立方 (F)



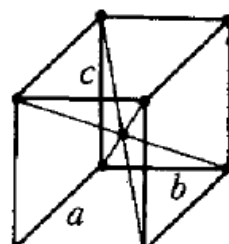
単純正方 (P)



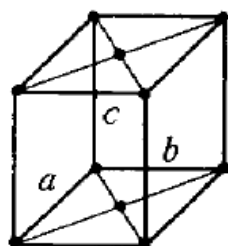
体心正方 (I)



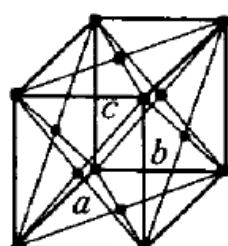
単純直方 (P)



体心直方 (I)



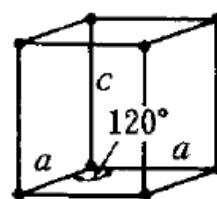
一面心直方 (C)



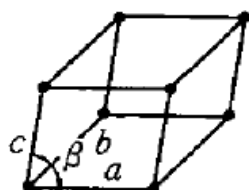
面心直方 (F)



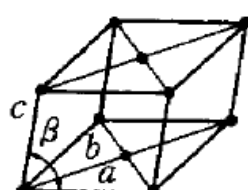
菱面体 (R)



六方 (P)



単純単斜 (P)



一面心単斜 (C)



三斜 (P)

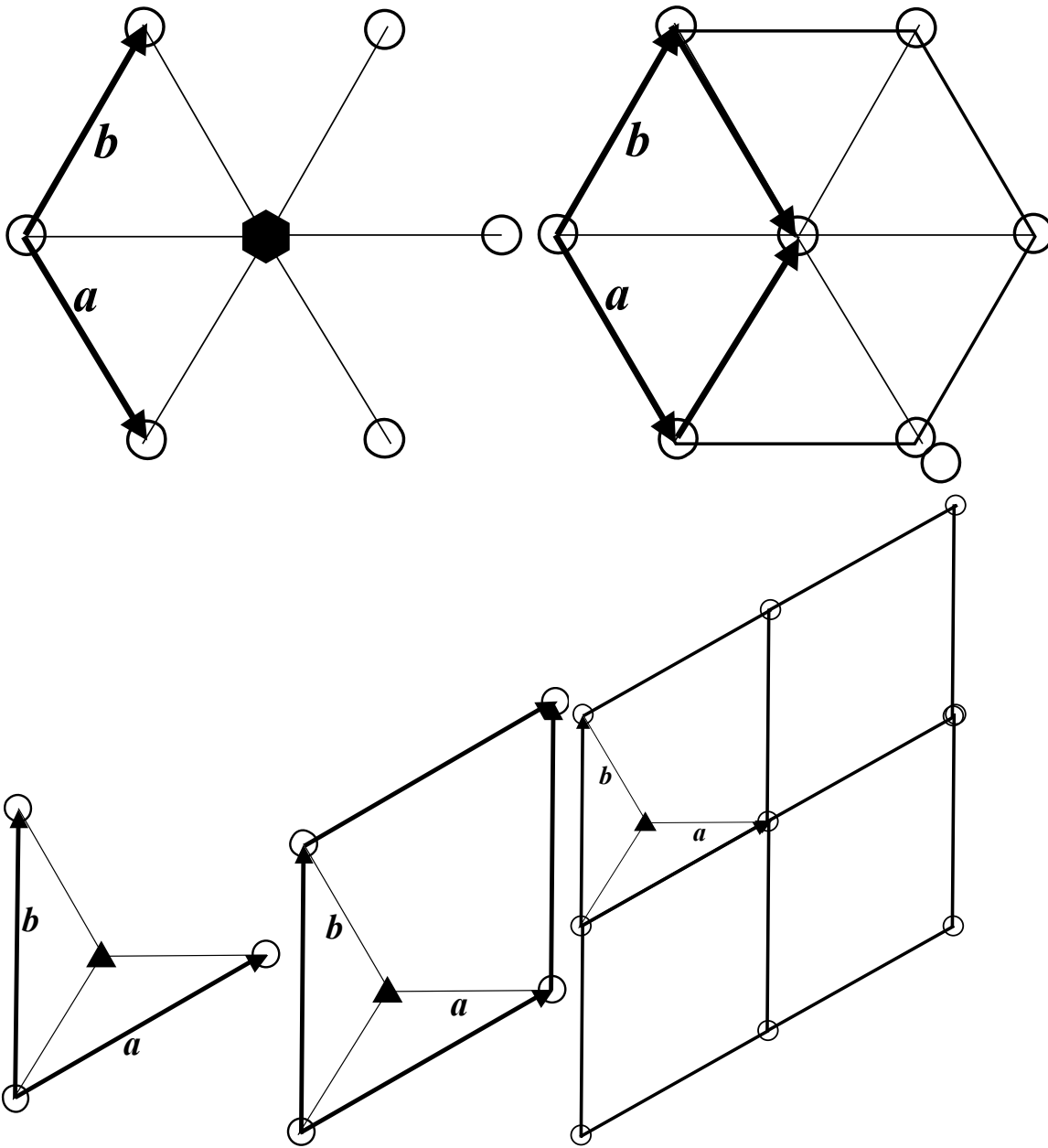
単純格子：単位格子に1つしか格子点を持たないもの

複合格子、多重格子：格子点を2つ以上持つ格子

2-8 晶系とブラベー格子に関する、よくある勘違いと疑問

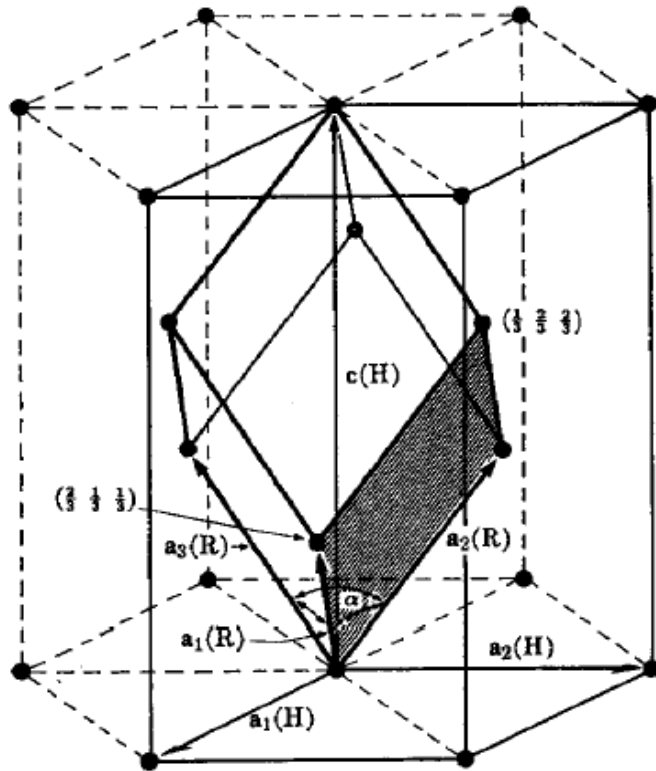
- 1) 単位格子の格子定数によって晶系の分類をするのは本来間違いである。
- 2) 格子定数から対称性を結論することはできない。
- 3) 立方晶系には 4 回軸を持たない点群が存在する。

4) 三方晶と六方晶の基本ベクトルの条件は同じで $a=b$ 、 $\gamma=120^\circ$ である。



5) 「菱面体晶」

三方晶の中には、複合格子の六方格子を持ち、ブラベー格子として $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (三方格子軸) となる単純格子をとれるもの。

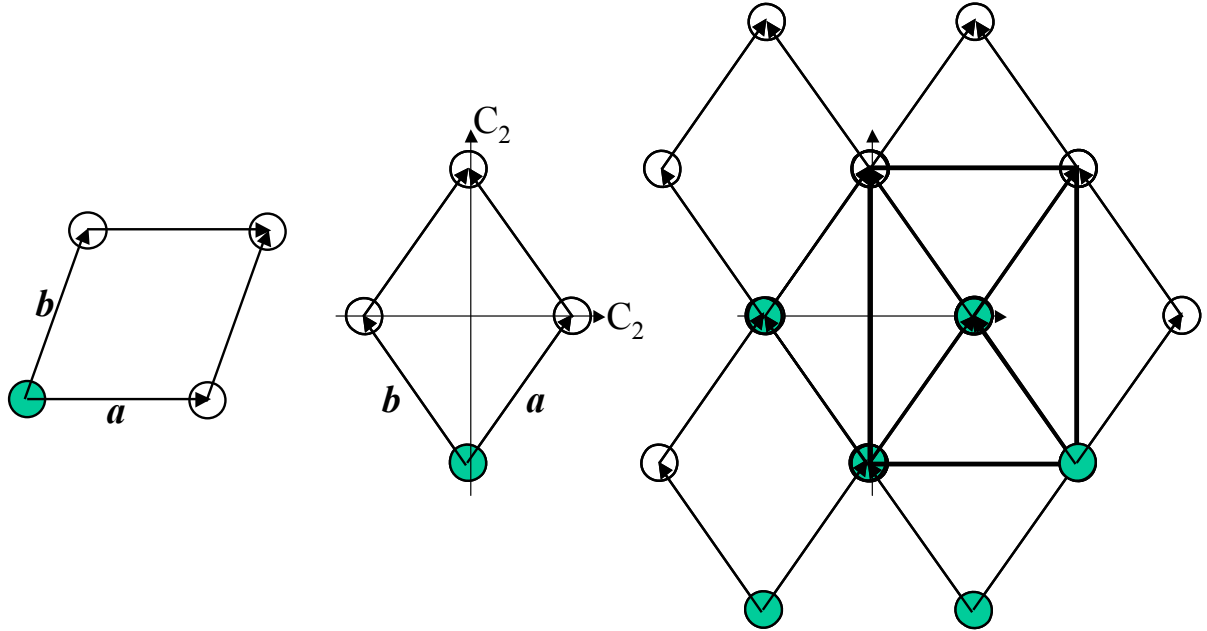


図付 4-1 六方格子中の斜方面体晶および六方晶の単位格子.

6) 菱面体晶に属さない三方晶でも、大きい単位格子をとれば、三方格子軸をとれる。

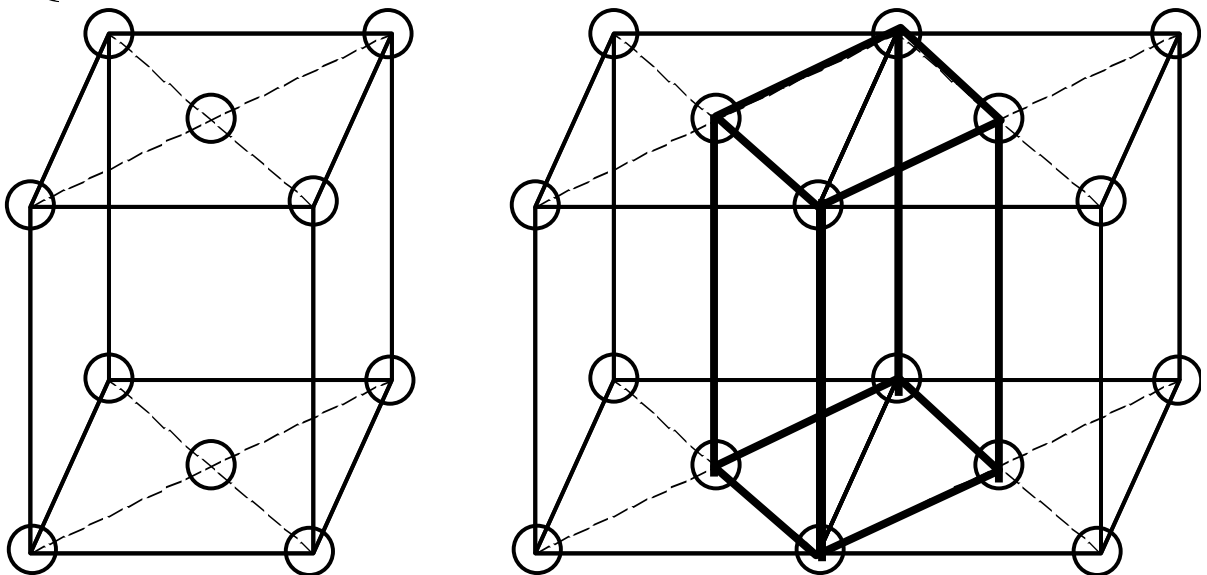
晶系とブラベー格子に関する、よくある疑問

1) Q: 晶系には $a = b \neq c$, $\gamma \neq 90^\circ$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ の条件が無いのはなぜか?



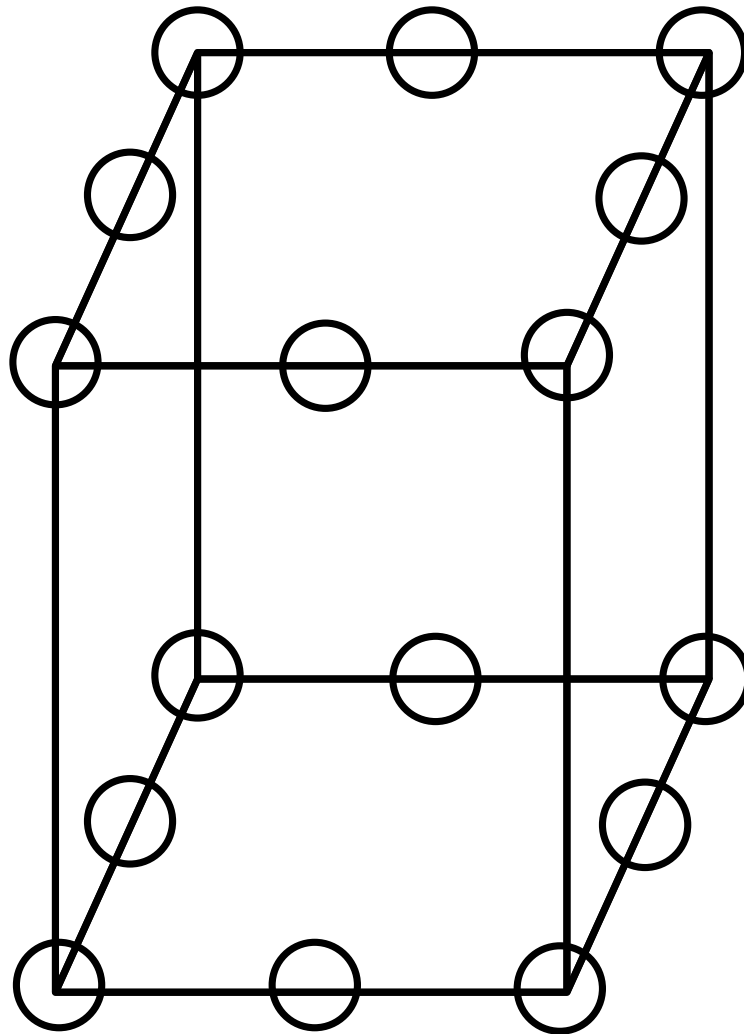
2) Q: ブラベー格子に底心正方格子が無いのはなぜか?

3) Q: 面心正方格子がないのはなぜか?



4) Q: 面心三斜格子がないのはなぜか？

5) Q: 正方格子の各辺の中央に格子点を置いたブラベー格子が無いのはなぜか？



2-9 空間群と、空間群のヘルマン-モーガン記号

例： $P2_1/a$

最初の記号：P, F(面心), I(体心),
H(六方晶), R(菱面体)

2 番目：第一対称軸 (c 軸にとる) に関する対称性
/の後は、対称軸に直交する対称性

3 番目以降：第 2,3 番目の対称軸に関する対称性

2-11 結晶構造の表現方法

単位格子：ブラベー格子で表す
格子点に置く原子修飾を指定する必要

原子の位置：

格子定数を単位とした 0 から 1 の範囲の座標
「内部座標、部分座標」で指定する

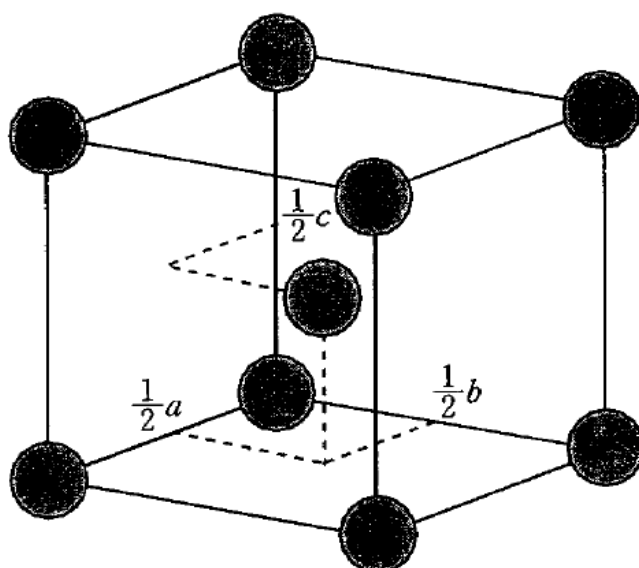


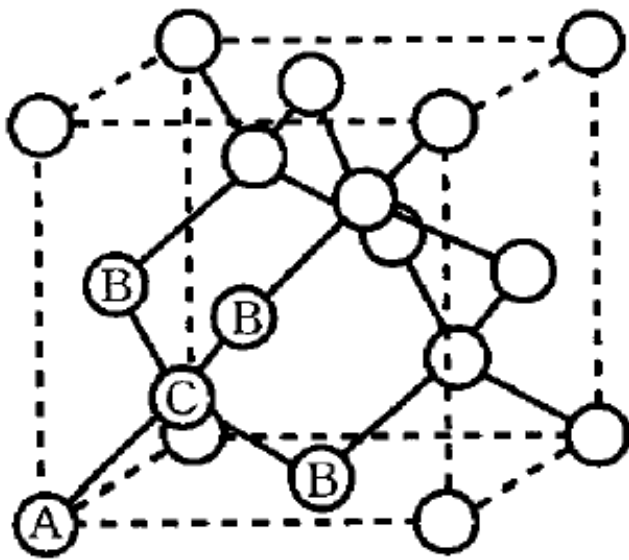
図 3.1 格子座標の表し方.

例：CsCl: 塩化セシウム型

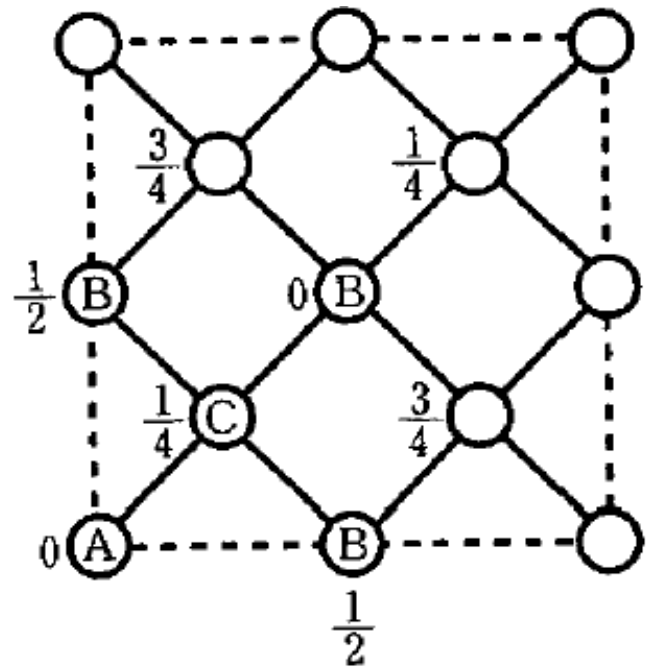
Cs	0,0,0	1,0,0	0,1,0	0,0,1
	1,1,0	1,0,1	0,1,1	1,1,1
Cl	1/2,1/2,1/2			

並進対称で等価な座標を除く

Cs	0,0,0
Cl	1/2,1/2,1/2



(a)



(b)

図 3.2 ダイヤモンド格子中の格子座標.

「X線構造解析」、早稲田

ダイヤモンド：

2つのFCC格子が $(1/4, 1/4, 1/4)$ だけ並進移動したものを重ねた構造

C	0,0,0	0,1/2,1/2	1/2,0,1/2	1/2,1/2,0
	1/4,1/4,1/4	1/4,3/4,3/4	3/4,1/4,3/4	3/4,3/4,1/4

FCC格子であるから：

$(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ の3つの並進移動によって生成される座標は自明

ブラベー格子：面心立方格子
座標： C 0,0,0 1/4,1/4,1/4

空間群の情報を使う

ダイヤモンド構造： $Fd\bar{3}m$

面心格子を意味する F

$(1/4, 1/4, 1/4)$ 並進操作に関するダイヤモンド
ド映進面を意味する d

空間群： $Fd\bar{3}m$

座標： $C\ 0,0,0$

INTERNATIONAL TABLES
FOR
CRYSTALLOGRAPHY

Volume A
SPACE-GROUP SYMMETRY

例：

- ヘルマン-モーガン記号 $Cmm2$
- 空間群番号 No.35

$Cmm2$

No. 35

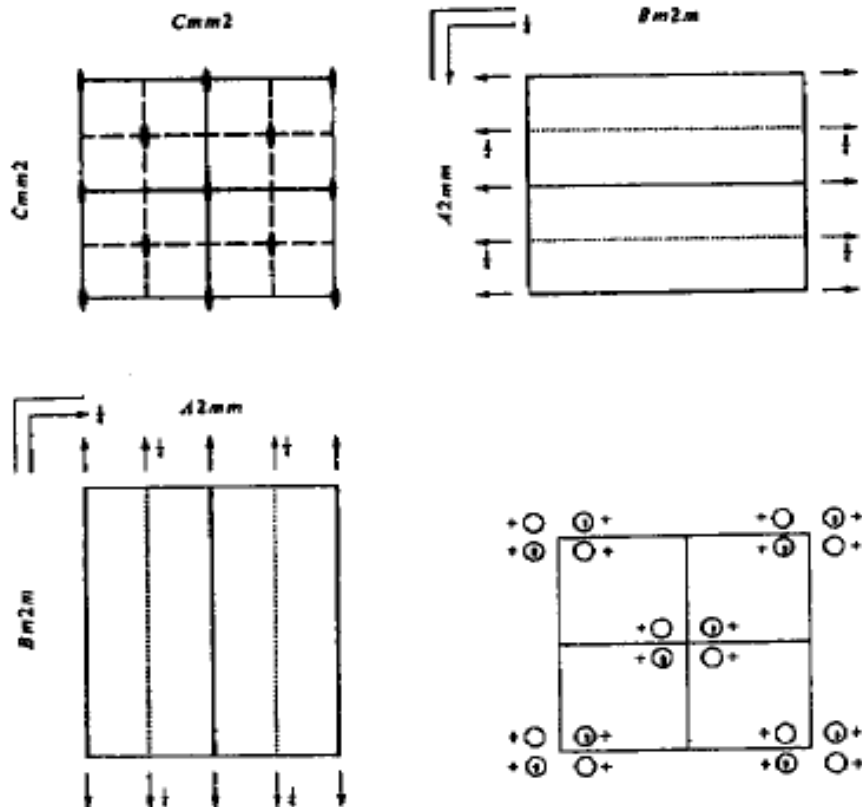
C_{2v}^{11}

$Cmm2$

$mm2$

Orthorhombic

Patterson symmetry $Cmmm$



Origin on $mm2$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

For $(0,0,0)^+$ set

(1) 1 (2) $2 \ 0,0,z$ (3) $m \ x,0,z$ (4) $m \ 0,y,z$

For $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)^+$ set

(1) $i(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ (2) $2 \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ (3) $a \ x,\frac{1}{2},z$ (4) $b \ \frac{1}{2},y,z$

図 11.9(a) International Tables (Vol. A)の記載例, 斜方晶 228 頁.

Generators selected (1); $r(1,0,0)$; $r(0,1,0)$; $r(0,0,1)$; $r(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

(0,0,0)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$

Reflection conditions

General:

$hk\ell: h+k=2n$
 $0k\ell: k=2n$
 $h0\ell: h=2n$
 $hk0: h+k=2n$
 $h00: h=2n$
 $0k0: k=2n$

Special: as above, plus

no extra conditions

no extra conditions

$hk\ell: h=2n$

no extra conditions

no extra conditions

8 f 1 (1) x,y,z (2) x,y,z (3) x,y,z (4) x,y,z

4 e m.. 0,y,z 0,y,z

4 d .m. x,0,z x,0,z

4 c ..2 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$

2 b mm2 0,1,z

2 a m m 2 0,0,z

Symmetry of special projections

Along [001] $c2mm$

$a'=a$ $b'=b$

Origin at 0,0,z

Along [100] $p1m1$

$a'=\frac{1}{2}b$ $b'=c$

Origin at x,0,0

Along [010] $p11m$

$a'=c$ $b'=\frac{1}{2}a$

Origin at 0,y,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]C112(P2) (1;2)+
 [2]C1m1(Cm) (1;3)+
 [2]Cm11(Cm) (1;4)+

IIa [2]Pmm2 1;2;3;4
 [2]Pba2 1;2;(3;4)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
 [2]Pbm2(Pma2) 1;3;(2;4)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
 [2]Pma2 1;4;(2;3)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

IIb [2]Ccc2 ($c'=2c$); [2]Cmc2₁ ($c'=2c$); [2]Ccm2₁ ($c'=2c$)(Cmc2₁); [2]Imm2 ($c'=2c$); [2]Iba2 ($c'=2c$);
 [2]Ibm2 ($c'=2c$)(Ima2); [2]Ima2 ($c'=2c$)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]Cmm2 ($a'=3a$ or $b'=3b$); [2]Cmm2 ($c'=2c$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]Cmmm; [2]Cmma; [2]P4mm; [2]P4bm; [2]P4₂cm; [2]P4₂nm; [2]P4₂m; [2]P4₂m; [3]P6mm

II [2]Fmm2; [2]Pmm2 ($2a'=a, 2b'=b$)

図 11.9(b) International Tables (Vol. A) の記載例, 斜方晶 229 頁.

最も対称性の低い座標

(つまり、もっとも等価位置の多い座標)

8 f 1 (1) x,y,z (2) \bar{x},\bar{y},z (3) x,\bar{y},z
(4) \bar{x},y,z

「等価位置」

「多重度」 等価位置の数

「ワイコフ記号」 つぎの f の記号

座標 x,y,z が、対称要素の上に乗る場合：

$2a$ 位置は、 x,y 座標が原点

2 回軸、 a 鏡映面、 b 鏡映面の上

2 a $mm2$ $0,0,z$

第7回講義 レポート課題

1. 次の問いに答えよ

α - Al_2O_3 の結晶構造は次のようになっている。

空間群： $R\bar{3}c$

晶系：菱面体晶

格子定数(菱面体格子)： $a = 0.512 \text{ nm}$, $\alpha = 55.28^\circ$

原子の種類、部分座標(x, y, z)

Al	0.355	0.355	0.355
----	-------	-------	-------

O	0.553	-0.053	0.25
---	-------	--------	------

(ア) 菱面体格子の単位胞体積を求めよ。

(イ) α - Al_2O_3 の密度を調べよ。

(ウ) 菱面体格子の単位胞には Al_2O_3 の化学式量がいくつ含まれているか。

(エ) 下は International Tables の $R\bar{3}c$ の抜粋である。 α - Al_2O_3 の Al, O イオンはどの Wyckoff 位置に属するか。また、その位置の多重度が組成と一致することを確認せよ。

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

12	<i>f</i>	1	(1) x, y, z	(2) z, x, y	(3) y, z, x
			(4) $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(5) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	(6) $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$
			(7) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(8) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$	(9) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$
			(10) $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(11) $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	(12) $z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$
6	<i>e</i>	.2	$x, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, x, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$
			$\bar{x}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, x + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$
6	<i>d</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$
			$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
4	<i>c</i>	3.	x, x, x	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$
			$x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$		
2	<i>b</i>	$\bar{3}$.	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
2	<i>a</i>	32	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	

2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など

2-14 CIF ファイルの書式

広く使われている電子ファイルフォーマット

化合物名

<code>_chemical_name_systematic</code>	'Sodium Polyaluminate * - Beta'
<code>_chemical_formula_sum</code>	'Al ₁₂ Na ₂ O ₃₄ ' 組成

格子定数

<code>_cell_length_a</code>	5.593
...	
<code>_cell_angle_alpha</code>	90.
...	

空間群のヘルマン-モーガン記号

<code>_symmetry_space_group_name_H-M</code>	'P 63/m m c'
International Tables の番号	
<code>_symmetry_Int_Tables_number</code>	194

イオンの種類と形式電荷

<code>_atom_type_symbol</code>	
<code>_atom_type_oxidation_number</code>	
Al ³⁺	3
...	

対称操作ででてこない独立な原子の位置と席占有率

loop_

<code>_atom_site_label</code>	
<code>_atom_site_type_symbol</code>	
<code>_atom_site_symmetry_multiplicity</code>	
<code>_atom_site_Wyckoff_symbol</code>	
<code>_atom_site_fract_x</code>	
<code>_atom_site_fract_y</code>	
<code>_atom_site_fract_z</code>	
<code>_atom_site_occupancy</code>	

Na1 Na¹⁺ 2 d 0.6667 0.3333 0.25 1. 原子位置に一意的に振られたラベル、
イオンの種類、多重度、ワイコフ記号、座標 x,y,z、占有率

Al1 Al ³⁺ 2 a	0 0 0	1.
Al2 Al ³⁺ 4 f	0.3333 0.6667 0.022	1.
Al3 Al ³⁺ 12 k	0.3333 0.1667 0.106	1.

A14 A13+ 4 f	0.3333 0.6667 0.178	1.
O1 O2- 12 k	0.1667 0.3333 0.05	1.
O2 O2- 4 f	0.6667 0.3333 0.05	1.
O3 O2- 4 e	0 0 0.144	1.
O4 O2- 12 k	0.5 0.5 0.144	1.
O5 O2- 2 c	0.3333 0.6667 0.25	1.

2-15 空間群の対称操作から結晶構造を導き出す

結晶点群でもっとも多い対称操作の数： 48

空間群：F 格子の並進操作 4 をかける

192

$Fm\bar{3}m$ を例

(x,y,z)が特に制限のない数値の場合

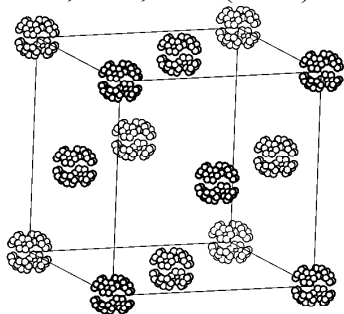
全ての対称操作によって原子が生成される

192 個

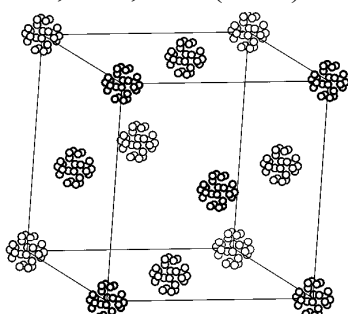
「一般位置(general point)」

「特殊位置(special point)」

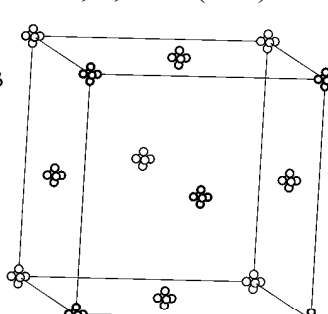
0.05, 0.07, 0.03 (48×4)



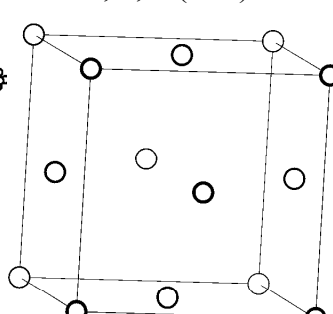
0, 0.07, 0.03 (24×4)



0, 0, 0.03 (6×4)

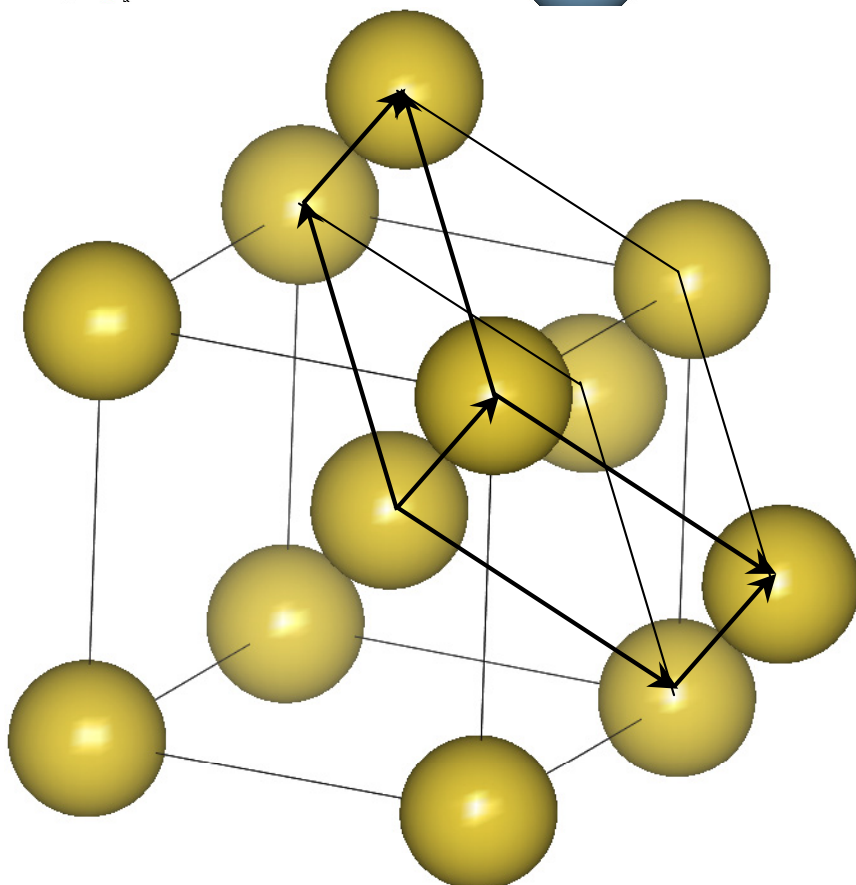
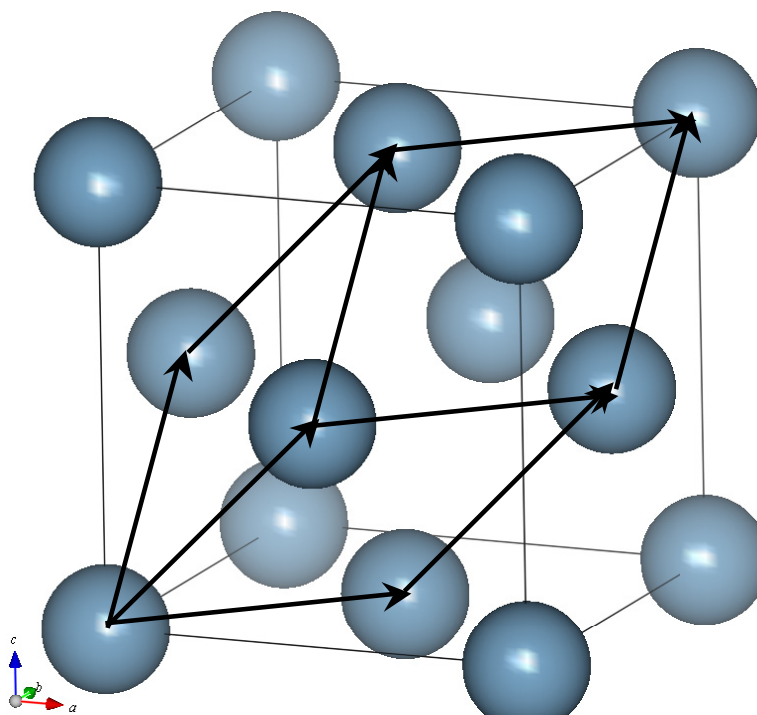


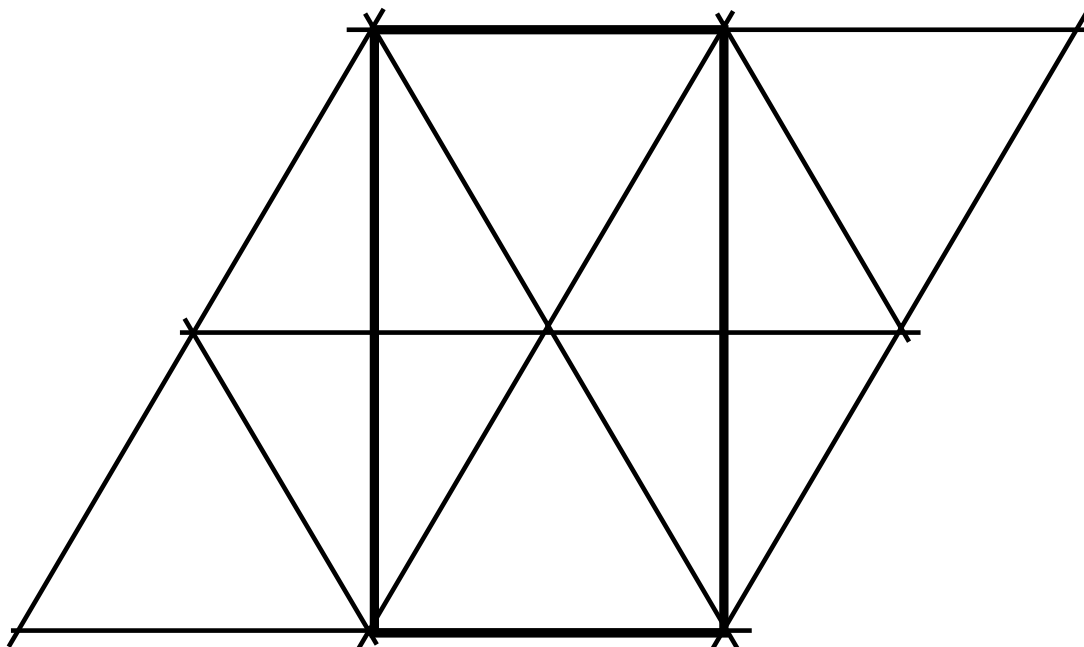
0, 0, 0 (1×4)



「非対称単位中の原子位置」

2-16 単位格子の変換





ブラベー格子	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	$b/a = \sqrt{3}$ の斜方格子	2
菱面体格子	1	六方格子	3
三方晶の六方軸格子	1	三方軸格子	3