

無機固体化学

第 5 回 分子と結晶の対称性と群論 (2006/5/19)

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

X 線回折の基礎：

X 線構造解析、早稲田嘉夫、松原栄一郎著、内田老鶴圃、1998

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 線回折要論、カリティ、松村源太郎訳、アグネ、昭和 55 年

X 線構造解析

X 線結晶解析の手引き、桜井敏雄著、裳華房、1983

X 線結晶解析、桜井敏雄著、裳華房、1967

粉末 X 線構造解析プログラム RIETAN2000

<http://homepage.mac.com/fujioizumi/index.html>

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))

Vol. D まで刊行されているが、空間群についての情報は A で間に合う。個人で買うようなものではない。
空間群データベース

<http://www.cryst.ehu.es/>

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。

慣用的に用いられることから Conventional cell と呼ばれることもある。

基本単位格子(Primitive unit cell) : 単純格子と同義。ブラベー格子に対して使われる。

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。

結晶類系(Crystal family) 晶系において、三方晶系と六方晶系を合わせて六方晶系とした区分の仕方。

ブラベー格子 : 14 個 単純立方、体心立方、面心立方、菱面体、六方、単純正方、体心正方、単純斜方、
体心斜方、底心斜方、面心斜方、単純単斜、底心単斜、三斜

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。

それぞれがいずれかの晶系に属する。マクロな物性の対称性に対応する。

ラウエ群 : 11 個 結晶点群に反転対称操作を加えたもの。回折図や逆格子の点群をあらわす。

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

3 次元結晶は必ずいずれかの空間群に属する

シンモルフィックな空間群 : 73 個 らせん軸、映心面をもたない空間群

1. 分子の対称性：点群

1-1 群論

自然界のルールを客観的に表現しようとする時、私たちは「数学」をそのための道具として使うことになる。このような場合、その「ルール」を明確にし、そのルールに従う「要素」がどのような集合になるのかを考える必要がある。このような課題を扱うための数学の道具が「群論」である。

ここで、ある集合の要素を数学用語で「元」と呼び、要素が他の要素との関係において従う「ルール」を「演算」として定義する。わざわざ「群」を道具として使おうとする場合、「群」の要素だけで必要な議論が完結しなければ意味がない。このような状況を数学用語で「閉じている」という。「群」が閉じているためには、要素と要素の演算の結果がまた「要素」になる必要がある。その他にも数学的に意味のある集合を定義するために、数学では要素の集合が下の条件を満たすとき「群」と呼ぶ。

群(group)の定義

集合 G の任意の元 a, b に関して演算 (算法, law of composition) $c = ab$ が定義されているとき、次の 4 法則を満たせば G は群であるという。

- 1) 閉じていること：集合 G の任意の元 a, b に関して $c = ab$ もまた G の要素である
- 2) 結合法則： G の任意の元 a, b, c に対して $(ab)c = a(bc)$ となる。
- 3) 単位元の存在： G に元 e があって、 G の任意の元 a に対し $ae = ea = a$ となる。 e を G の単位元(unit element) という。
- 4) 逆元の存在： G の任意の元 a に対し $aa' = a'a = e$ となる元 a' が G にある。 a' を a の逆元といい、 a^{-1} と書く。

一般の群では $ab = ba$ (交換律) が成り立つ必要はない。 $ab = ba$ が成り立つ群を「可換群」という。これから出てくる対称性を扱う群は、一般に可換群ではない。

群 G が有限個の元からなるときは有限群、そうでないとき無限群という。

1-2 対称要素(element of symmetry)とステレオ投影(stereographic projection)

ここでは、簡単な分子を例に取り、分子にどのような対称性があるのかを見ていこう。

約束：原子論、量子論では、同じ種類の原子は区別できない(equivalent)と考えなければならない(そうでないと実験事実を説明できないから)

回転軸(rotation axis, axis of symmetry, 対称軸と呼ばれることもある)

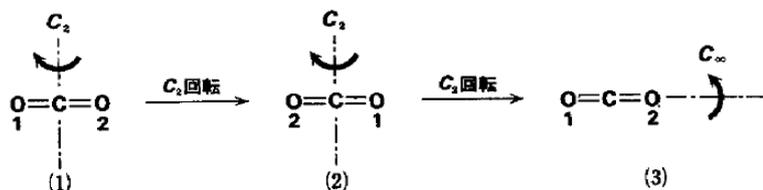


図 1-1 二酸化炭素の対称要素

「分子の対称性と群論」

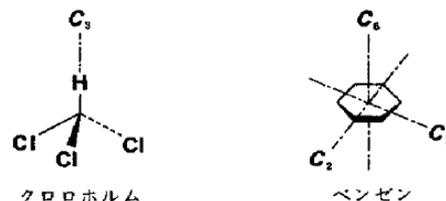


図 1-2 C_3, C_6 回転軸

二酸化炭素 CO_2 の分子は、 C, O, C が一直線上に並んでおり、上図(1)のような原子配置になっている。これから、 $O=C=O$ 軸に垂直な軸に対しては、 CO_2 分子を 180 度回転させても、最初の分子の向きと区別ができないことがわかる。一方、 $O=C=O$ 軸で回転させると、どのような角度を回転させても、最初の分子と区別はつかない。クロロホルムの場合、 $H-C$ 軸の周りに 120 度ずつ回転させても最初の分子と重なるし、ベンゼンの場合には、ベンゼン環に垂直な軸に 60 度、ベンゼン環の中心から炭素原子方向の軸 (あるいは 2 つの隣接する炭素原子の中点を通る軸) の周りに 180 度回転させても、もとの分子の形に一致する。

このように、分子がある軸のまわりにある角度回転された時にもとの形と重なる場合、その軸を「回転軸」と呼ぶ。 n 回回転させると一周する場合に (つまり、最小の回転角度が $360/n$ 度である場合に)、「 n 回回転軸」あるいは「 n 回軸」と呼び、 C_n 軸と書く (このような記号をシェーンフリース(Schönflies)記号と呼ぶ)。上の例では、 C_2, C_∞, C_3, C_6 が現れている。また、このような場合、たとえば「 CO_2 分子は C_2 操作に関して対称である」「 CO_2 分子は C_2 軸を含む」「 CO_2 分子は対称要素として C_2 を含む」などと表現する。

回転軸のように、ある変換をしてもとの形に一致する操作を「対称操作」、そのような変換を「対称要素」と呼ぶ。

このような対称操作が、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のがステレオ投影(stereographic projection)である。ステレオ投影は「投影球 (または参照球)」と呼ばれる球面上に対称要素と対称操作により等価な点を書き込み、それを二次元円内に投影したものであり、下記の順序で描くこ

とができる。

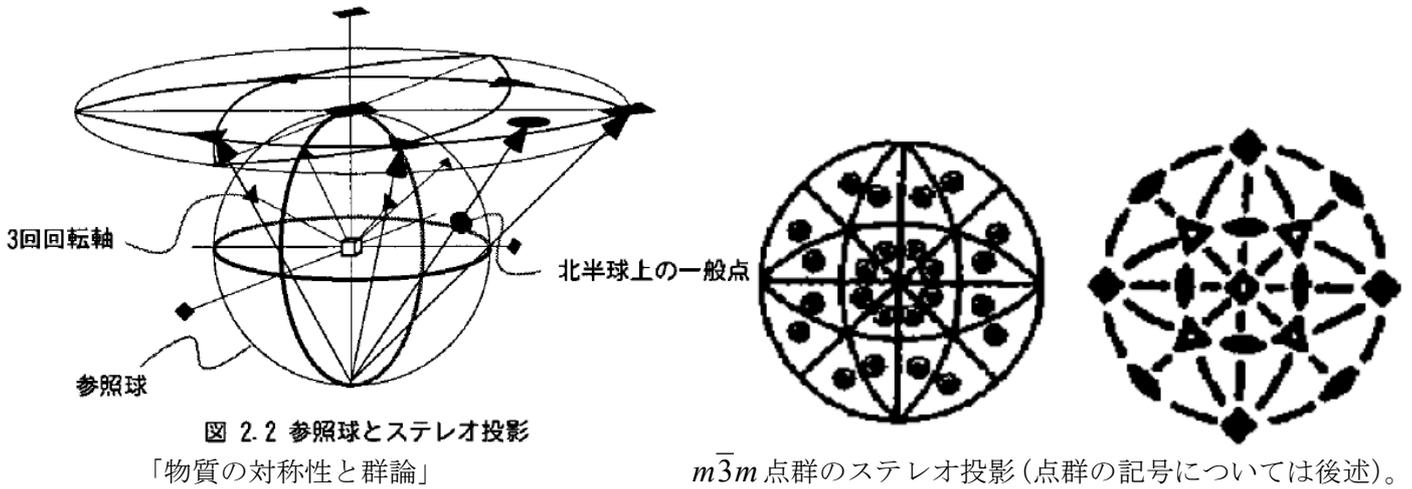


図 2.2 参照球とステレオ投影

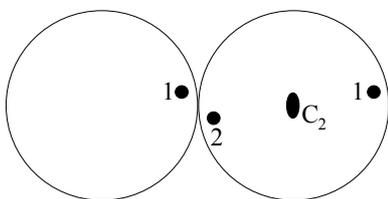
「物質の対称性と群論」

$m\bar{3}m$ 点群のステレオ投影 (点群の記号については後述)。

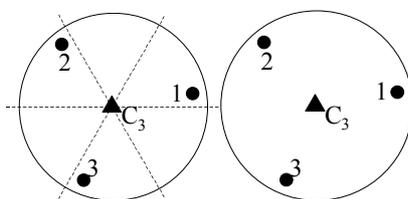
1. 投影球の二次元投影を円として描く。とりあえず外周は細い実線あるいは点線で描く。紙面に垂直方向が z 軸、右方向が x 軸、上方向が y 軸と考えればよい (実際には x,y,z 軸を規定する必要はないが、説明に便利なのでそのようにする。ここでは x,y,z 軸の正方向を右、上、紙面から手前側にとろう)。円の中心が z 軸方向、外周が z 軸に垂直な面内の点や対称要素に対応する。
2. もとになる点 1 を、塗りつぶした丸●で描く (下左図の点 1)。お約束で、塗りつぶした点は z 座標が正であることを示している。また、円の中心から点 1 の位置が x,y 座標を示している。点 1 は円の外周、中心、および水平線や垂直線など、対称性が高くなりそうな位置からはずらして描くこと (常に下左図の位置に書けばよい)。
3. 対称要素を加える。お約束で、z 軸方向にもっとも対称性の高い回転軸 (つまり n が大きい C_n) を描く。ここでは下右図のように C_2 がある場合を考える。
4. 点 1 が C_2 で移る位置に点 2 を描く。
5. この場合はこれ以上の対称要素はみつからないので、終わり。

表 2-1 ステレオ投影の記号

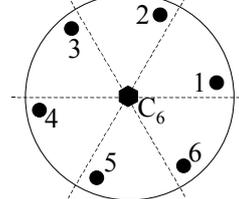
対称要素	表 記	記 号
2 回回転軸	$C_2 (2)$	●
3 回回転軸	$C_3 (3)$	▲
4 回回転軸	$C_4 (4)$	◆
6 回回転軸	$C_6 (6)$	●
3 回回映軸	$S_6 (3)$	▲
4 回回映軸	$S_4 (4)$	◊
6 回回映軸	$S_6 (6)$	●



C_2 のステレオ投影の作り方



C_3 のステレオ投影



C_6 のステレオ投影

ステレオ投影の記号

上中図に、 C_3 のステレオ投影を描いておく。左側の図中の点線は、120 度回転した軸が見やすいように補助線を引いているだけなので、実際には描いてはいけないので、右側の図のようになる。(参考に、ステレオ投影に使われる対称要素の記号を上右図にまとめておく。回映軸については後述)

次に、 C_6 軸を持つ場合を考えてみよう。この場合、点 1 に C_6 を施すと点 2 になる(上右図)。次に、点 2 に C_6 を施すと点 3 になる。つまり、演算形式で書くと

$$(点 2) = C_6(点 1)$$

あるいは、点 1 の座標(x,y,z)を使って

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

と書いてもよい ((x_2, y_2, z_2) は点 2 の座標)。講義では説明しないが、 C_6 は三次元空間中の回転なので、線形代数学で習ったように、 3×3 の行列で表すことができる。また、他の対称操作も全てこのようにベクトルと行列の演算 (数学的に正確にいうと、対称操作は 2 階テンソルである) で表すことができる。そのため、点 3 は次のように書けることも納得できるだろう。

$$(点 3) = C_6(点 2) = C_6 C_6(点 1)$$

つまり、点 1 を点 3 に移す操作は $C_6 C_6$ と表せ、これを C_6^2 と書くこともできるが、これが C_3 の操作に等しいことは上図の点 1 と点 3 の関係を C_3 のステレオ投影と比較するとわかる。同様に、点 1 を点 2 に移した後、点 4 に移す操作は $C_3 C_6$ と書ける。

このように、ある対称操作 Y_1 に続いて対称操作 Y_2 を行うことを、積演算の形で Y_2Y_1 と書く。先に行う操作を右に書くのは、対称操作が行列で表せることから、行列型の表現と一致させる必要があるからである。

上のステレオ図から、 C_2^2, C_3^3, C_6^6 を施すと、点 1 が点 1 に戻ることがわかる (360 度回転させる操作になることはすぐにわかるだろう)。これは対称操作としては「何もしていない」と同じである。「何もしない対称操作」を「恒等操作」と呼び、 E と書く。つまり、 $C_n^n = E$ が成立する。

また、 C_6 とは逆方向に回転させる操作を考えよう。ステレオ投影から、これは C_6^5 に対応することがわかる。演算の形式で考えると、この操作を C_m として $C_m C_6 = E$ が成立する。通常の演算表現を真似れば、 $C_m = C_6^{-1}$ と書けるが、このような関係を満たす C_m を C_6^{-1} の逆操作 (群論でいうところの「逆元」) と呼ぶ。前述のように、 C_6^{-1} は C_6^5 に一致する。

もう一度、 C_6 対称要素を持つベンゼンに話を戻そう。ベンゼンの環に垂直な軸に関する対称操作の集合 $\{E, C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5\}$ は、その任意の要素 (「元」) の積が必ずこの集合の要素のどれかになる (たとえば、 $C_6^5 C_6^4$ は $9/6 \times 360$ 度の回転であるから、 C_6^3 に一致する ($C_6^5 C_6^4 = C_6^9 = C_6^6 C_6^3 = E C_6^3 = C_6^3$)。また、結合法則も成立すること (ステレオ投影で確認しよう。たとえば、 $(C_2 C_3) C_6 = C_2 (C_3 C_6)$ などが成立することを確認すればよい) から、この集合が「群」になることがわかる。

このように、「ある一点の周りに関する対称要素の集合」が群をなす場合、それを「点群」と呼ぶ。同様に、他の場合でも、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ため、その数は無限にある。

鏡映面(plane of symmetry, mirror plane、対称面と呼ばれることもある)

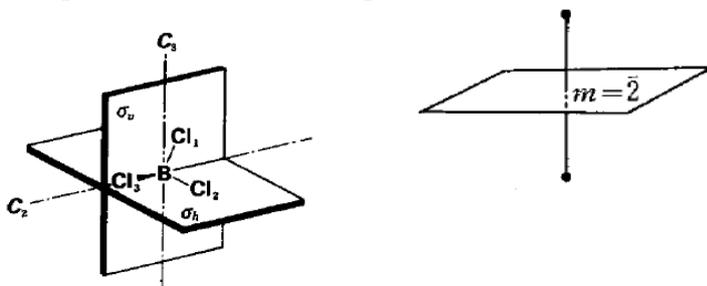
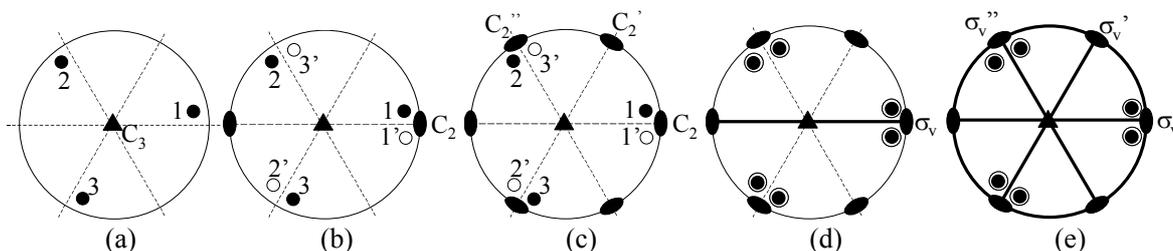


図 1.3 三塩化ホウ素の対称要素

図 2.2.13 鏡映操作

三塩化ホウ素 BCl_3 の分子は平面正三角形型であり、その面に垂直方向に C_3 軸が、面内の $B-Cl$ 結合方向に C_2 軸を持つ。その他に、 C_3 軸に垂直な面および、 C_3 軸と $B-Cl$ 結合軸を含む面に対して反転させても、分子の形を変えない。このように、ある面に対して反対側に移す操作を鏡映(反射、reflection)と呼ぶ。最も回転対称性の高い軸 (n が大きい C_n 軸) に垂直な鏡映面を σ_h 、 C_n 軸を含む鏡映面を σ_v と書く。

鏡映面の場合、2 回同じ鏡映操作を行うと元に戻る。このことから、 $\sigma \sigma = E$ であり、また、 $\sigma^{-1} = \sigma$ であることがわかる。



このような場合のステレオ投影を作ってみよう (上図)。まず、 C_3 軸からは図(a)のようになることはすでに述べた。これに、 C_3 軸に垂直な C_2 操作を考える。このような回転操作は、円周上の対応する位置に対称記号を書き、回転軸を点線で表す。この結果、図(b)のように、新たな点 $1', 2', 3'$ ができる。このとき、点 1 の z 座標は $-z$ に移されるので、白抜き丸で表す。この図から、自然にもう 2 つの C_2' 、 C_2'' 軸があることがわかる (図(c))。これは、対称操作自身も他の対称要素と同じ対称性を持たないといけなため、 C_3 操作により 3 つの C_2 軸ができなければいけないことに対応する。次に、 σ_v により各点がどのように移されるかを描いたのが図(d)である。このとき、たとえば点 $1'$ が点 1 の $-z$ 側に移るので、点 1 には $(x, y, +z)$ と $(x, y, -z)$ の 2 つの点が重なる。このような点は、白抜き丸の中に塗りつぶした丸を書いて表現する。このように描くことで、全ての点が $+z, -z$ に存在し、 σ_h 面があることがわかる。これは、 $\sigma_h = \sigma_v C_2$ の関係があり、 σ_h 面は C_2, σ_v から自然に導き出される対称要素であることを示している (ステレオ投影から確認できるので、試してみよう)。

対称中心 (center of symmetry, inversion center, 対称心とも呼ばれる)

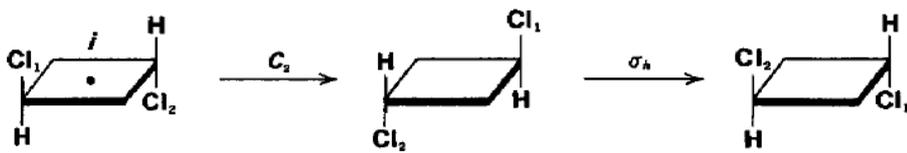


図 1.4 対称心と S_2 操作

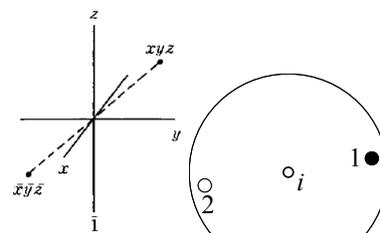


図 2.2.14 反転操作

i のステレオ投影

上記のような trans-1,3-ジクロロシクロブタンの場合、それぞれの原子を分子の中心の i 点と結んで同じだけの長さだけ反対方向に伸ばして映した操作に対して分子の形を変えない。このような操作を「反転(inversion)」と呼び、 i と書く。この i 点を「対称心、対称中心、反転中心」と呼ぶ。この場合も 2 度の反転操作をすると、もとに戻るから、 $ii=E$ が成り立つ。ステレオ投影における i の記号は白抜きの \circ で表す。点 1 の座標 (x,y,z) は点 2 $(-x,-y,-z)$ に移るから、点 2 は白抜きの丸 \circ で表す。

回映軸(axis of rotary reflection)

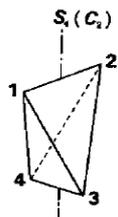


図 1.6 メタンの S_4 軸

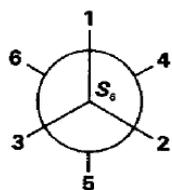
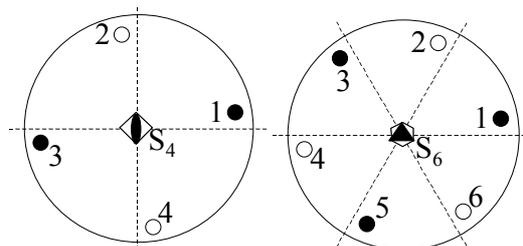


図 1.7 エタンのスタガー配座



S_4 のステレオ投影

S_6 のステレオ投影

より複雑な対称操作として、回転操作と鏡映操作を組み合わせた回映軸がある。上のメタンは、一見、 C_2 と i しか対称要素が無いように見える。ところが、90 度回転した後で 4 つの炭素原子が作る平面によって鏡映を行う操作も対称操作であることが確認でき、 C_2 よりも高い対称性があることがわかるだろう。

このように、ある軸の周りに 360/n 度回転したのち、その軸に直交する面に関して鏡映を施してもとの形に一致する対称性を「回映対称」、この軸を「回映軸」と呼び S_n とあらわす。定義から、 $S_n = \sigma_h C_n$ である。 S_n のいくつかは、他の対称操作と関係がある。たとえば $n=1$ の回映軸の場合、 $S_1 = \sigma_h C_1 = \sigma_h$ であるから、鏡映面に等しい

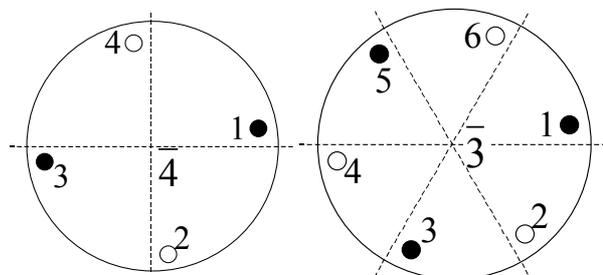
また、上右図のステレオ投影から見られるように、 n が偶数の S_n 軸は必ず $C_{n/2}$ 軸を持つ。このような関係は、 $S_n^m = (\sigma_h C_n)^m = \sigma_h^m C_n^m$ であることを考慮すれば、つぎのように理解できる。

(σ_h と C_n が可換であることを利用した。これらの操作が可換であること ($\sigma_h C_n = C_n \sigma_h$) は自分で確認しよう)

- ・ n が偶数のときには、 $S_n^2 = C_n^2 = C_{n/2}$ であるから、必ず $n/2$ 回映軸を持つ。
- ・ m が偶数のとき： $\sigma_h^m = E$ であるから、 $S_n^m = C_n^m$
- ・ m が奇数のとき： $\sigma_h^m = \sigma_h$ であるから、 $S_n^m = \sigma_h C_n^m$

回反軸(axis of rotary inversion)

回映軸と似ているが、鏡映操作ではなく反転操作を回転操作と組み合わせたのが回反操作である (iC_n)。一般に、点群では回映軸を使うが、後述の空間群では回反軸を使う。下のステレオ投影からわかるように (回反軸には適当な対称要素記号がないので、記号は書いていない)、 $\bar{4}$ は S_4 に一致するが、 $\bar{3}$ が対応するのは S_6 である。



$\bar{4}$ のステレオ投影

$\bar{3}$ のステレオ投影

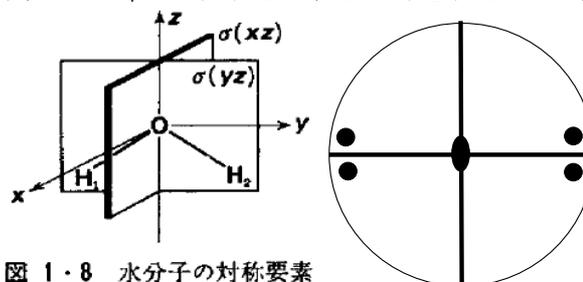


図 1.8 水分子の対称要素

水分子の対称要素

C_{2v} 点群のステレオ投影

1-3 点群

既に複数の対称要素を含む分子について、対称操作が群を成すことを述べた。このように、対称要素を適切に選ぶと、対称要素の集合自身が「群」となる。これまで説明してきた対称要素はすべて、ある一点 (参照球の中心) のまわりの対称性に関するものなので、このような、「ある点のまわりの対称要素が作る群」という意味で「点群」と呼ばれる。点群には、次から説明するように、その点群に含まれる対称要素がわかるような命名規則

がある。

ここでは、水分子が持つ対称要素をすべて挙げて、どのような点群に属するのかを調べてみよう。上右図のように、水分子は H-O-H 角度が約 104 度の折れ曲がった分子であるが、上のように図を書くと、 C_2 軸と 2 つの直交する σ_v 面があることがわかる。このように、 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を「 C_{2v} 点群」と呼ぶ。

アンモニア分子 NH_3 は、H 原子だけでは正三角形をなすが、N 原子は 3 つの H 原子がつくる面からずれた位置にある。そのため、その対称要素は C_3 軸と 120 度ごとに交わる 3 つの σ_v 面であり、この群を「 C_{3v} 点群」と呼ぶ。この場合に 3 つの σ_v 面が含まれるのは、 σ_v 面自身が C_3 の回転操作に対して対称でなければならない、その結果として 3 個の σ_v 面がなければならないためである。

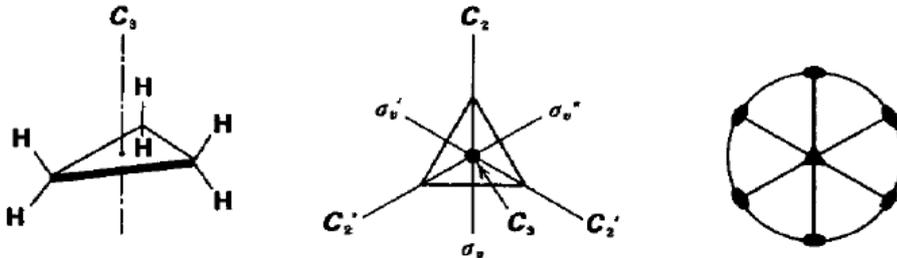


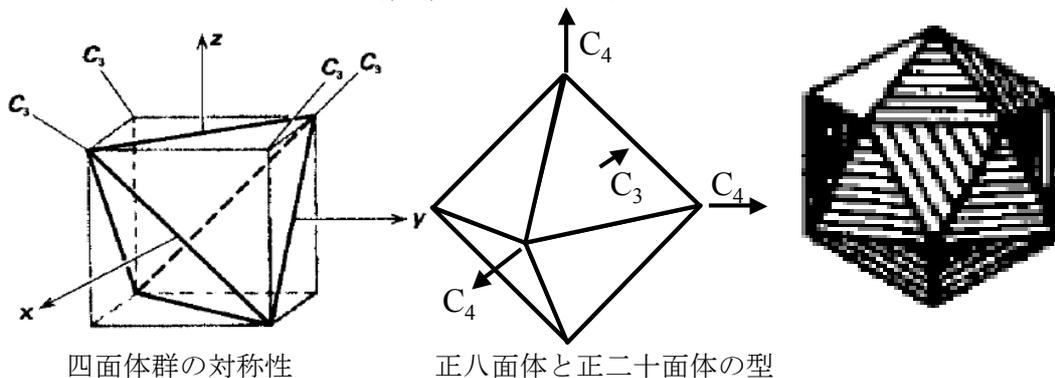
図 2・1 シクロプロパン (D_{3h} 点群) の対称要素とステレオ投影

ここで、シクロプロパンの分子を見てみよう。この分子には、 C_3 軸、それに垂直な 3 つの C_2 軸と、 σ_h 面がある。このように、 C_n 軸とそれに垂直な C_2 軸を含む点群を「 D_n 点群」と呼ぶ。シクロプロパンのような場合はさらに σ_h 面が含まれるので、「 D_{nh} 点群」と呼ぶ。 D_{nh} 点群に対して、 C_n 軸、それに垂直な C_2 軸と σ_v 面が含まれる点群を「 D_{nd} 点群」と呼ぶ。

その他に、結晶を扱う上で重要な「多面体群」と呼ばれるいくつかの点群がある。今までは、主回転軸に「直交する」他の回転軸がある場合だけを扱ってきたが、3 次元空間では、90 度以外の角度で回転軸が交わることも可能である。ただし、これらの回転軸は他の回転軸によって相互に変換されるため、その結果がまた、もとの対称性に整合しないといけな。その条件を満足するためには、幾何学的な議論からつぎの多面体群しかないことがわかっている。

a) 四面体群

一番対称性が高い形は正四面体であり、 $109^\circ 28'$ で互いに交わる 4 つの C_3 軸を持つ。四面体群の記号は T で表し、 T_d, T_h, T 点群がある。



b) 八面体群

一番対称性が高い形は正八面体であり、3 つの C_4 軸が互いに 90° で交わる。記号は O で表し、 O_h, O 点群がある。

c) 二十面体群

6 つの C_5 軸が $63^\circ 28'$ で交わる。記号は I で表し、 I_h, I 点群がある。空間群の章で述べるように、結晶には C_5 軸はありえないので、二十面体群は結晶の点群には含まれない。

以上の点群についてまとめておこう。

- 対称性を持たない: C_1
- 一本の回転軸のみ: C_n ($n \geq 2$)
- $D_n = C_n + nC_2$ ($n \geq 2$)
- 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
- $C_{nv} = C_n + n \sigma_v$
- $C_{nh} = C_n + n \sigma_h$
- $D_{nd} = C_n + nC_2 + n \sigma_v$
- $D_{nh} = C_n + nC_2 + n \sigma_v + \sigma_h$
- $C_{\infty v}$
- $C_{\infty h}$
- 多面体群 : $T, T_d, T_h, O, O_h, I, I_h$

1-4 点群の表記のまとめ

点群の命名規則には、主にシェーンフリース(Schönflies)記号とヘルマン-モーガン(Hermann-Mauguin)記号が使われる。

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 の代わりに 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-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 : $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}=m, \bar{4}$ (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。

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	3	n		
4	C_4	4			
5	C_6	6		20	C_{2v}
6	$C_i (= S_2)$	$\bar{1}$		21	C_{3v}
7	$C_s (= S_1)$	m または $\bar{2}$		22	C_{4v}
8	S_6	$\bar{3}$	\bar{n}	23	C_{6v}
9	S_4	$\bar{4}$		24	D_{2h}
10	C_{3h}	$\bar{6}$ または $3/m$		25	D_{3h}
11	D_2	222		26	D_{4h}
12	D_3	32	$n 22$	27	D_{6h}
13	D_4	422		28	D_{2d}
14	D_6	622		29	D_{3d}
15	T	23		30	T_h
16	O	432		31	T_d
17	C_{2h}	$2/m$		32	O_h
18	C_{4h}	$4/m$	n/m		$C_{\infty v}$
19	C_{6h}	$6/m$			$D_{\infty h}$
					I
					I_h

$mm2$	nmm
$3m$	
$4mm$	
$6mm$	
mmm	
$\bar{6}m2$	
$4/mmm$	
$6/mmm$	
$\bar{4}2m$	
$\bar{3}m$	
$m\bar{3}$	
$\bar{4}3m$	
$m\bar{3}m$	

2. 結晶の対称性：空間群

2-1 格子、格子点、原子修飾

既に「結合の種類と結晶構造」の講義で述べたように、結晶が並進対称性を持つということは、ある独立な 3 つのベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を使って、

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

で表わされる (u, v, w は任意の整数) 点 \mathbf{r}_{uvw} が、すべて同じ環境 (周囲の点の配列など) を持つことを意味する。

このような、周期的な規則性を持った点の配列を「格子 (lattice)」、周期的に並んだ等価な環境を持つ点を「格子点 (lattice point)」と呼ぶ。 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ によって張られる平行六面体を結晶の「単位格子 (英語で unit cell: この日本語訳は本来「単位胞」)」と呼び、 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を「基本ベクトル」と呼ぶ。 $(\mathbf{a}, \mathbf{b}), (\mathbf{b}, \mathbf{c}), (\mathbf{c}, \mathbf{a})$ がなす角 (格子の軸角という) をそれぞれ γ, α, β と書くのが一般的 (下中図) で、基本ベクトルの長さ a, b, c (軸長という) とあわせて「格子定数 (lattice parameter)」と呼ぶ。

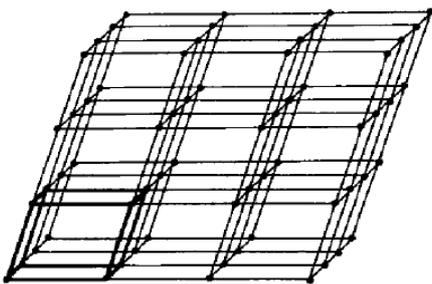


図 2.2.1 空間格子

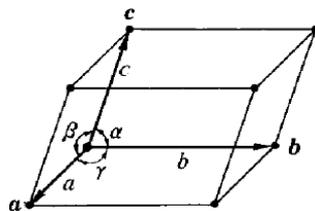


図 2.2.2 単位格子

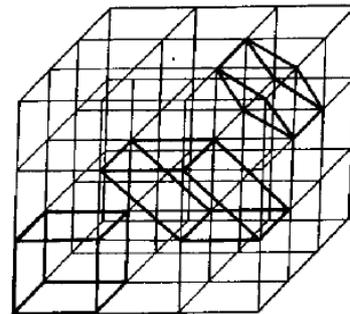
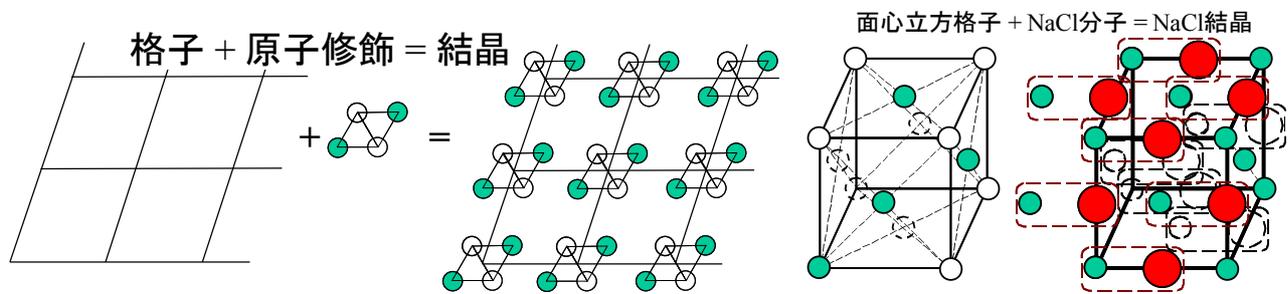


図 2.2.3 単位格子の選び方

「X 線回折分析」

注意が必要なのは、単位格子の選び方は一意的には決まらないということである。上右図に描いているように、もっとも対称性が高く見える立方体の周期配列においても、ひし形を面とする六面体など、見かけの対称性が低い単位格子を任意に取る。

「格子点」に任意の分子や原子の集団を置いても、結晶の周期性や単位格子の大きさ・形には影響を与えない。そのため、「結晶構造」は格子点の配列だけでは決まらず、「格子点」にどのような分子や原子の集団 (「原子修飾」、「基底 (basis)」や motif などと呼ばれる) を置くかを指定して初めて定まる (下左図)。既に出てきた NaCl などは、面心立方格子の格子点に NaCl 分子を原子修飾としておいた結晶構造と解釈できる (下右図。面心立方格子の各原子位置が「格子点」であることは、「ブラベー格子」の項で説明する)。



2-2 ザイツの記法

結晶構造の対称操作を表現する方法として、ザイツの記法がある。これはある点 \mathbf{r} を並進操作 \mathbf{t} の後に回転操作 \mathbf{R} で点 \mathbf{r}' に移動させる操作 (つまり、 $\mathbf{r}' = \Gamma(\mathbf{R})(\mathbf{r} + \mathbf{t})$) を $\{\mathbf{R}|\mathbf{t}\}$ と書くものである。並進操作を含まない純粋な点対称操作は $\{\mathbf{R}|0\}$ 、純粋な並進対称操作は $\{E|\mathbf{u}a + \mathbf{v}b + \mathbf{w}c\}$ とあらわされる。

2-3 結晶に可能な回転対称と結晶点群

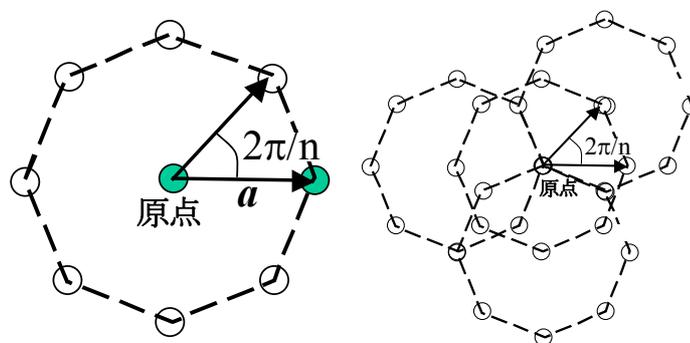
これまで学んできた点群では、ある一点のまわりの広義の回転操作 (回転、反転、鏡映を含んでこのように呼ぶ) だけの対称要素しか扱っていなかった。これに対して、結晶が持つ対称性を議論するには、並進操作と広義の回転操作が矛盾無く共存できなければならないため、さらにつきのことを考慮する必要がある。

- 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

点群の数は、回転軸 C_n の n が任意の正整数を取れるため、その種類は無限にある。しかしながら、結晶の並進対称性と両立できる回転軸は $n=1,2,3,4,6$ だけに限られる。その結果、結晶中で実現できる点群の数は 32 個に制限される。この 32 個の点群を特に「結晶点群」と呼ぶ。

C_n が $n=1,2,3,4,6$ に限られることの証明：

まず、 C_n が存在すると仮定しよう。下の図は、 $n=8$ の時に回転角度が 45° になるとして作図したものである。最初に、原点と原点から一番近い位置にある \mathbf{a} に 2 つの格子点を考え、 \mathbf{a} の格子点に順次 C_n の操作を及ぼしてみよう。この操作により、正 n 角形の位置に格子点が配置される (下左図の白丸)。これらはすべて格子点であるから、適当な対称操作により、それぞれの点を原点に重ねることができる (「格子点」とは環境が同じ点の集合である。原点も格子点であるとの前提だから、並進操作によって重ねなければならない)。いくつかの並進操作をした結果を原点に格子点が重なった n 角形を抜き出したのが下右図であるが、原点周りに n 角形の内角の $1/2$ 、つまり $(\pi - 2\pi/n)/2$ の角度の回転操作が存在することがわかる。これが回転軸になるためには、何回かの回転操作を行うことで 2π の回転角度に一致しなければいけないので、 $m(\pi - 2\pi/n)/2 = 2\pi$ 、つまり、 $m = 4n/(n-2)$ を満たす正整数 n, m が存在する場合にのみ、結晶中で C_n が存在できる。もし m が n よりも大きければ、 C_n よりも回転角度の小さい回転対称要素があることになり、回転軸として C_n があるという最初的前提と矛盾する。そのため、ここでは $m \geq n$ だけを考えればよい。つまり、 $0 \geq n^2 - 6n$ から、 $n \leq 6$ が得られる。後は、恒等操作と反転に等しい $n=1,2$ を除いた $n=3,4,5,6$ について m を計算し、 m が整数になる $n=3,4,6$ だけが、並進対称と C_n が両立することが確認できる。ここでは 2 次元面内のみでの議論をしたが、3 次元の場合にも、 C_n 軸に垂直な面について同じ議論が成立するので、上記の C_n しか残らないことが証明できる。



2-4 新しい対称操作：らせん軸と回映面

次に、結晶に現れる新しい対称操作について述べる。点群と比較して新しい対称要素は並進操作だけであるから、新しい対称操作は「並進操作に結晶点群の対称操作のいずれかを施したもの」になる。この操作によって新しい点を生成することは構わないが、生成された点がある他の格子点と同じ環境を持つこと (生成された点が「格子点」になるための条件)、新しい対称操作を何回か繰り返すことにより、単位格子と同じ並進操作に戻らなければいけないという条件から、純粋な並進操作と、つぎに説明する 2 つの複合対称操作だけが可能であることがわ

かる。

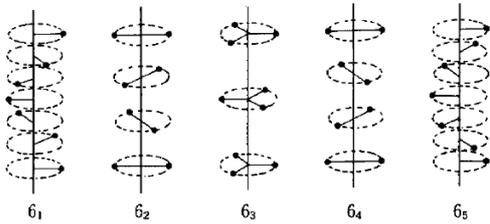
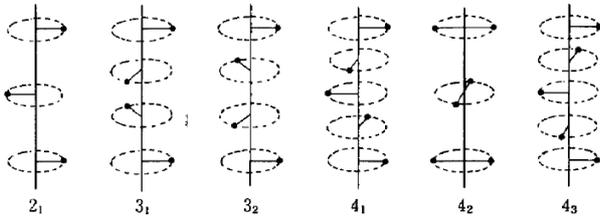


図 2.2.17 らせん軸

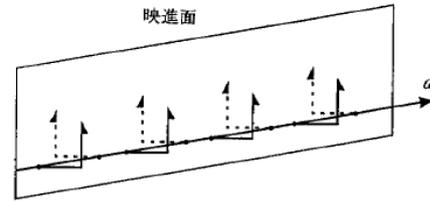


図 11.4 映進操作の例 (a 軸方向に $a/2$ 周期進んでは反対側に移動し同じ操作を繰り返して同位しながら進む場合)。

・らせん軸(screw axis)

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で、ヘルマン-モーガン記号で n_m とあらわす (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ないので、可能で独立ならせん軸は上左図の $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ の 11 種類に限られる。ザイツの記法で $\{C_6|(1/2)a_3\}$ などと書かれる。

・映進面(glide plane, plane of gliding reflection)

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 は偶数でなければならない。映進面の記号は、並進操作を行う軸の記号をそのまま用い、例えば a は、 $a/2$ 進んで ab 面あるいは ac 面に対して鏡映を行う操作であり、 c は、 $c/2$ 進んで bc 面あるいは ab 面に対して鏡映を行う操作である。この他にも面对角方向への映進面 (対角映進面) n (並進操作として、 $(a+b)/2, (b+c)/2, (c+a)/2$ などがある) と、面心格子の場合は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、対角線方向に $1/4$ 移動しながら鏡映をする) がある。ザイツの記法で $\{\sigma|(1/2)a\}$ などと書かれる。

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	i
	m	
	$2/m$	
斜方晶 orthorhombic	222	
	$mm2$	mmm $2\ 2\ 2$ $m\ m\ m$
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.

	$4m2$	$4/mmm$ $4\ 2\ 2$ $m\ m\ m$
三方晶 trigonal	3 六方晶系軸	$\bar{3}$ 六方晶系軸
	3 菱面体晶系軸	$\bar{3}$ 菱面体晶系軸
	321 六方晶系軸	
	312 六方晶系軸	
	32 菱面体晶系軸	
	$3m1$ 六方晶系軸	$\bar{3}m1$ 六方晶系軸
	$31m$ 六方晶系軸	$\bar{3}1m$ 六方晶系軸
	$3m$ 菱面体晶系軸	$\bar{3}m$ 菱面体晶系軸

図 11.8 続き

2. 対 称

2.1-1 表 対称要素の記号

結晶で許される並進を含まない対称要素

記号	対称要素	図の上の記号
1	1 回軸	
2	2 回軸	$\downarrow \rightarrow$
3	3 回軸	\blacktriangle
4	4 回軸	\blacklozenge
6	6 回軸	\bullet
$\bar{1}$	反 転	\circ
$\bar{2}(m)$	2 回回反軸(鏡面)	$\neg \neg$
$\bar{3}$	3 回回反軸	\blacktriangle
$\bar{4}$	4 回回反軸	\blacklozenge
$\bar{6}$	6 回回反軸	\bullet

並進を含んだ対称要素

記号	対称要素	図の上の記号	並 進
2_1	2 回らせん軸	$\downarrow \rightarrow$	$c/2, a/2$ または $b/2$
3_1	3 回らせん軸	\blacktriangle	$c/3$
3_2	3 回らせん軸	\blacktriangle	$2c/3$
4_1	4 回らせん軸	\blacklozenge	$c/4$
4_2	4 回らせん軸	\blacklozenge	$2c/4$
6_1	6 回らせん軸	\bullet	$c/6$
6_2	6 回らせん軸	\bullet	$2c/6$
6_3	6 回らせん軸	\bullet	$3c/6$
6_4	6 回らせん軸	\bullet	$4c/6$
6_5	6 回らせん軸	\bullet	$5c/6$
a, b	映 進 面	$\neg \neg \neg$	紙面に平行な並進($a/2, b/2$ 等)
c	映 進 面	$\neg \neg \neg$	紙面に垂直な並進($c/2$ 等)
n	対角映進面	$\neg \neg \neg$	$(a+b)/2$ 等
d	ダイヤモンド映進面	$\neg \neg \neg$	$(a+b)/4$ 等

六方晶 hexagonal	6	
	$\bar{6}$	$6/m$
	622	
	$6mm$	
	$\bar{6}m2$	$6/mmm$ $6\ 2\ 2$ $m\ m\ m$
	$\bar{6}2m$	
立方晶 cubic	23	$m\bar{3}$ $2\ 3$ m
	432	$m\bar{3}m$ $4\ 3\ 2$ m
	$\bar{4}3m$	

図 11.8 続き

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	◆
1	1 回回転軸	○	4 ₁	4 回らせん軸	◆
2	2 回回転軸	●	4 ₂	4 回らせん軸	◆
		(紙面に垂直)	4 ₃	4 回らせん軸	◆
		→	4̄	4 回回反軸	◆
		(紙面に平行)	6	6 回回転軸	●
2 ₁	2 回らせん軸	↺			
		(紙面に垂直)			
		↻			
		あるいは			
		↻	6 ₁	6 回らせん軸	◆
		(紙面に平行)	6 ₂	6 回らせん軸	◆
		以下は紙面に垂直	6 ₃	6 回らせん軸	◆
3	3 回回転軸	▲	6 ₄	6 回らせん軸	◆
3 ₁	3 回らせん軸	▲	6 ₅	6 回らせん軸	◆
3 ₂	3 回らせん軸	▲	6̄	6 回回反軸	◆
3̄	3 回回反軸	▲	6̄	6 回回反軸	◆

注：回転軸、回反軸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。

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	
<i>m</i>	鏡映面 (反射面)	—	↗ ↘	投影面からの高さ (<i>z</i>) を示す場合、たとえば $z=1/4$ のときは $1/4$ と付記する。
<i>a, b</i>	軸映進面	----	↔ ↕	[100] に $a/2$; [010] に $b/2$; $\langle 100 \rangle$ に $a/2$ または $b/2$.
<i>c</i>		なし	<i>z</i> 軸に $c/2$; または菱面体の軸では [111] に $(a+b+c)/2$.
<i>n</i>	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。
<i>d</i>	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。

2-6 3次元結晶における群の数：空間群、シンモルフィックな空間群、結晶点群、ラウエ群

以上の議論から、結晶構造の対称操作の完全集合は、純粋な点対称操作、純粋な並進対称操作、らせん対称操作と映進対称操作の組み合わせになることがわかる。3次元結晶では、このような集合は 230 しかないことが 1885-1894 に Fedorov, Shoenflies, Barlow らによって証明されており、「(3次元)空間群」と呼ばれる。空間群のうち、らせん操作と映進操作を含まない空間群を「シンモルフィックな空間群」と呼び、73種類ある。

空間群のすべての対称要素 $\{R|t\}$ において、並進操作 t を 0 に (つまり $\{R|0\}$ に) 置き換えると並進操作がなくなるので、点群が得られる。この点群は、既に出てきた「結晶の点群」のいずれかに一致する。このようにして得られた結晶点群は、「空間群のすべての対称要素 $\{R|t\}$ から併進操作 $t=0$ である対称要素だけを取り出して作った点群」とは異なること、また、それゆえに、結晶点群の中には、その結晶構造の対称要素でないものが含まれることがあることに注意しよう (たとえば、らせん軸 4_2 がある空間群の結晶点群は 4 回軸を持つが、空間群には同じ軸を持つらせん軸と回転軸は共存できない(共存すると単純並進対称に還元されてしまうため)ので、もとの空間群には 4 回軸は無い)。わざわざこのようなかたちで「結晶の点群」を定義するのは、「結晶の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たなければならない」という「ノイマンの原理 (物性テンソルが「結晶の点群」の対称操作に対して不変であること)」があり、物性の対称性を調べるには結晶点群を使う必要があるからである。

結晶点群の中でも特に、対称中心を持つものを「ラウエ(Laue)群」と呼び、11種類存在する。これは、結晶による X 線の回折図形が、結晶点群に対称中心が在るか無いかにかかわらず、必ず対称中心をもって現れることから、回折図形の対称性がラウエ群で表されるためである (注：異常分散が無視できない場合は、回折図形も対称中心を持たない)。回折図形はそのまま逆格子であるから (「X線結晶学」の講義で説明する)、ラウエ群は逆格子の対称性を表す点群でもある。

2-7 晶系とブラベー格子

鉱物学の項で簡単に触れたが、鉱物の結晶形から、6つの晶系と 32の晶族に分類されることを述べた。すでに出てきた 32の結晶点群を分類すると、対称要素の組み合わせにより、すべての結晶の格子は、「7つの晶系 (結晶系、晶族とも呼ばれる)」に分類できることがわかっている (鉱物学の6つの晶系に三方を加えたものに等しい)。ある結晶がどの晶系に属するかは、その格子が持つ対称性が当てはまる、もっとも高い対称性の晶系によって表現する。

どのような結晶であっても、単位格子のとり方には無限の任意性があり、結晶が持つ対称性が自明でない単位格子をとることが可能である。

しかしながら、結晶がある晶系に属する場合、その中の格子の並進部分は点群による広義の回転操作によっても並進操作のいずれかに一致しなければならない。このように対称要素を考慮すると、その結晶の基本ベクトルの長さ・角度には制限が加わることになる。そのように結晶の対称性が自明になるような単位格子をとると、2つ以上の格子点を含む単位格子をとらなければいけない場合が出てくるが、このような格子で独立なものは 14種類しか存在せず、「ブラベー格子(Bravais lattice)」と呼ばれる (慣用的にとる格子という意味で Conventional cell と呼ばれることもある)。これに対して、最小の単純格子をとったものを「基本単位格子(primitive unit cell)」と呼ぶ。

単位格子に 1つしか格子点を持たないものを「単純格子(simple lattice)」、複数持つものを「複合格子」あるいは「多重格子」と呼ぶ。複合格子には体心格子、面心格子、A底心格子、B底心格子、C底心格子があり、それぞれ *I, F, A, B, C* で表し、これに単純格子である *P* と菱面体格子 *R* (これも単純格子であるが、特別扱いをする)

を加えたものを空間格子と書くことがある。なお、底心格子は「一面心格子」とも呼ばれ、たとえばA面心格子などとかかれることもある。

格子定数を示す場合は、一般の単位格子を使うと対称性がわからず、また、任意性が多すぎるので、通常はブラベー格子の格子定数によって表す。それでも対称性の低い格子の場合、その表現の仕方は一意的に決まらない。そのため、下の表にあるような基本則がとられている。

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	結晶点群		ラウエ群
		必要条件	命名の約束		対称心なし	対称心あり	
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	I	$\bar{1}$	$\bar{1}$
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	$2, m$	$2/m$	$2/m$
斜方晶 (orthorhombic) (直方晶とも呼ばれる)	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	$222, mm2$	mmm	mmm
正方晶 (tetragonal)	4回軸または4回回反軸	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		P, I	$4, 422, \bar{4}$ $4mm,$ $\bar{4}2m, \bar{4}m2$	$4/m, 4/mmm$	$4/m,$ $4/mmm$
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	$6, 622, \bar{6},$ $6mm, \bar{6}m2,$ $\bar{6}2m$	$6/m, 6/mmm$	$6/m,$ $6/mmm$
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)	$3, 321,$ $312, 3m1, 31m$	$\bar{3}, \bar{3}m1,$ $\bar{3}1m$	$\bar{3}, \bar{3}m1,$ $\bar{3}1m$
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	$23, 432,$ $\bar{4}3m$	$m\bar{3}, m\bar{3}m$	$m\bar{3}, m\bar{3}m$

*軸の長さによる命名の約束は絶対的なものではなく、空間群との対応などで適当に変更する場合もある。

**底心格子では軸の選び方によってA,B,Cのどれかに変わることがある。

*** 単斜晶系では対称軸の一方だけが特別扱える。これをc軸にとる選び方が、国際的な規約として第1種と呼ばれている。

しかし、古くから、これをb軸に選ぶ習慣があり、第2種と呼んで現在でも使われている。a軸を選ぶことは行われていない。

「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条件」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。

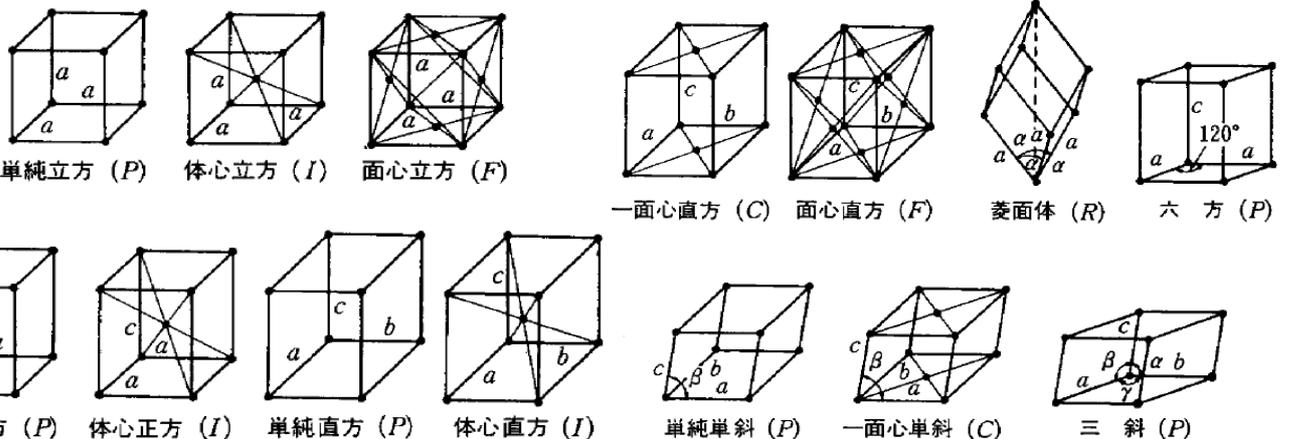


図 14種のブラベー格子。

注：直方格子は斜方格子とも呼ばれる。

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

多くの教科書で紛らわしいか間違えている書き方がされているが、上の表の「ブラベー格子の格子定数の性質」は必要とされる対称要素から自然に出てくる帰結であり、晶系に分類する際の条件ではない。同様に、結晶格子の格子定数の条件と対称性について多い誤解を挙げておく。

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。

既述のように単位格子のとり方には任意性があり、見かけの対称性は変わるが、晶系の分類は格子の持つ対称性で決まるため、任意性はない。

よくある間違いは、「ブラベー格子の」という制約をつけずに単に「格子定数の」性質あるいは条件と書かれている場合だが、上述のように単位格子は任意に取れるのでこのような条件はつけられない。ただし、「ブラベー格子の」という制約条件をつければ（ブラベー格子は対称性をそのまま反映している）、その格子定数で晶系に分類することは、三方晶を除いては矛盾は無い。三方晶については4)を参照のこと。

2) 格子定数から対称性を結論することはできない。

実験精度の範囲内で $a=b$ かつ $\gamma=90^\circ$ であったとしても、4回軸に属する対称性（回転軸、螺旋軸、回反軸）がなければ、正方晶ではない。また、対応する対称要素が無い場合には、格子定数の一致は偶然であり、厳密には $a=b$ かつ $\gamma=90^\circ$ は成立していないと考えるべきである。

3) 立方晶系には4回軸を持たない点群が存在する。

基本ベクトルの性質 ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) からは意外に思えるかもしれないが、上記表では4回軸は必要とされていないことがわかる。 a 軸方向に4回軸が無くても、4つの3回軸によって立方体の対称性が実現される。

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。

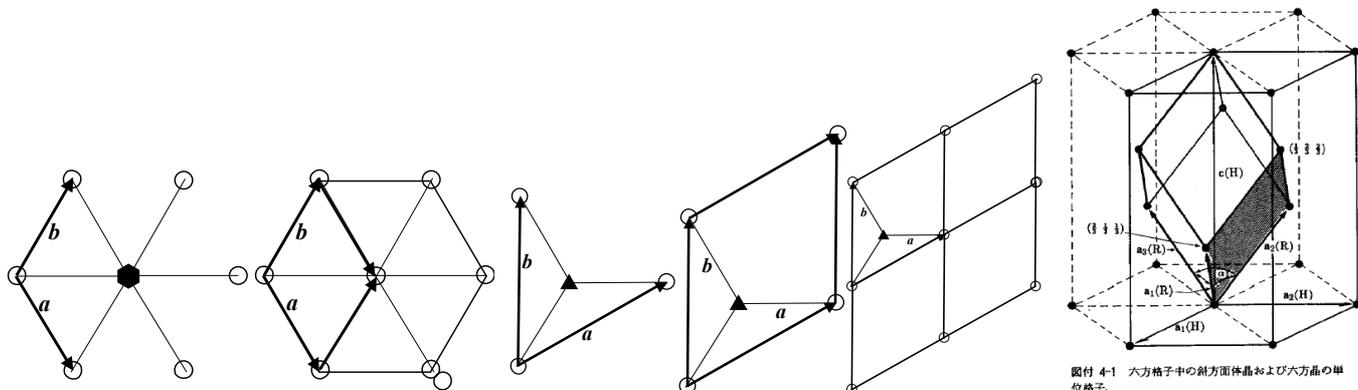
それぞれに必要な対称要素は、 C_3 と C_6 だけである。ある格子点を原点の周りに C_3^n と C_6^n で展開するとそれぞれ正三角形と正六角形になるが、並進操作まで行くと、格子点の位置だけでは両者を区別できなくなる（下左図）。

そのため、三方晶の場合でも、基本的には六方晶軸で格子定数が表される。両者の対称性の違いは、格子点に置かれる「原子修飾」が6回軸をもつか3回軸しか持たないか（らせん軸、回反軸を含む）の違いによるので、ブラベー格子からは区別できない。

5) 一般的な三方晶の単位格子は六方格子軸でとられるが、中には下右図のように、複合格子の六方格子を持ち、ブラベー格子として $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ となる単純格子をとれるものが存在する（三方格子軸）。このように三方格子軸のブラベー格子を取れる三方晶を「菱面体晶(rhombohedral)」と呼ぶ。

4)とあわせてよくある間違いは、三方晶のブラベー格子を菱面体格子としているもの、三方晶のブラベー格子の格子定数の条件を $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ としているもの（この条件は菱面体晶のみで正しい）、三方晶のことを菱面体晶と同一視しているもの、など、この点には混乱が多い。

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。ただし、この場合は複合格子となるため、ブラベー格子ではない（ブラベー格子はあくまでも六方格子）。



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。

図 格子点 A を、 C_6^n (左 2 つの図) と C_3^n (中 3 つの図) (n は整数) で展開して得られた格子点の配列。格子点の配列はまったく同じになる。

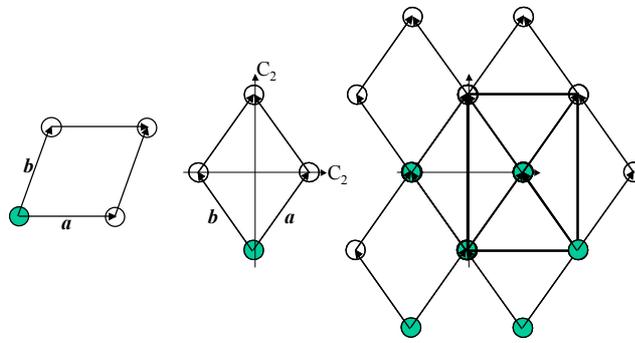
菱面体晶の三方格子軸と六方

晶系とブラベー格子に関して、よくある疑問とその答えを書いておく。

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?

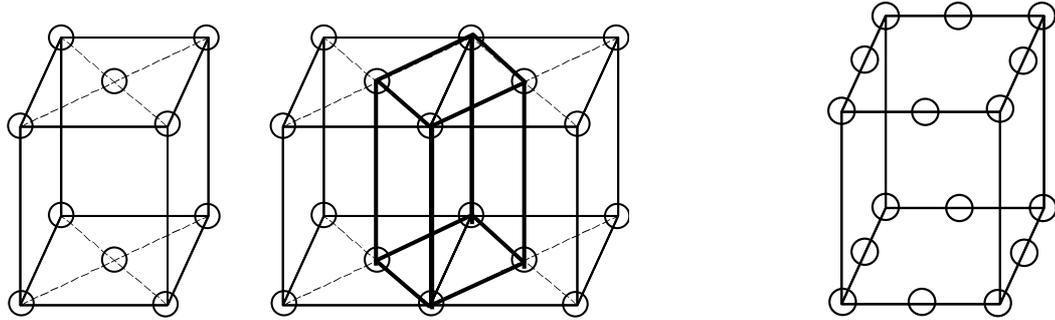
A: この格子は、下左図のように単斜に見えますが、下中図のように、2つの直交する2回軸を持っています。この図では見えませんが、 $\alpha=\beta=90^\circ$ の条件から、もうひとつの直交する2回軸を持っており、斜方晶に属することがわかります。さらに、 a, b 軸に関する並進操作を行ってみると、この格子は2次元の体心立方格子、あるいは3次元の底心斜方格子のブラベー格子が取れることがわかります。

このように、単純格子（下左、下右図）でははっきりわからなかった対称性が、複合格子としてブラベー格子をとることによってはっきりとわかるようになります。



2) Q: ブラベー格子に底心正方格子が無いのはなぜか?

A: 下図のように、底心正方格子は、並進対称操作を施してみると、もっと小さい単純正方格子(下右図の太線)で取れます。つまり、底心正方格子は単純正方格子と等価なので、ブラベー格子には含まれません。



正方格子の底面中心に格子点を置いた場合

正方格子の辺の中央に点を置いた場合

3) Q: 面心正方格子がないのはなぜか?

A: 2)と同じように格子をとりなおすと、体心正方格子になります。

4) Q: 面心三斜格子がないのはなぜか?

A: 三斜格子には対称性の要求が無いので、対称性を落とさずに常に単純格子をとれます。だから複合格子のブラベー格子は存在しません。

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?

A: 格子点の定義は「環境(周囲の点の配置など)がまったく同じ点の集合」です。上右図のように各辺の中央に点を取ると、単位格子の頂点の点の周りには平面で4つの点が最近接位置にありますが、辺の中央にある点には2つの最近接位置にしか点がありません。つまり、これらの点は別の環境を持っているため、格子点にはなりません。ブラベー格子は格子点がつくる対称によって決まるので、この場合にはブラベー格子が決められません。

2-9 空間群と、空間群のヘルマン-モーガン記号

並進に関わる対称操作と 32 の結晶点群を組み合わせると、3次元の結晶において可能な対称群は 230 に限られることが証明できる。これを「空間群」と呼ぶ。

空間群に関するヘルマン-モーガン記号は、つぎのルールで表され、230 の空間群のそれぞれが一意的な記号であらわされる。

例: $P2_1/a$

最初の記号: 空間格子を表す。P(単純), 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

1/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

第 2,3 対称軸は、等価でないものを選ぶ。たとえば立方晶の第 2 対称軸は面対角方向に、第 3 対称軸は体対角方向にとる。正方晶の第 2 対称軸は a 軸方向に、第 3 対称軸は ab 面対角方向にとる。

対称記号は必要にして十分なものだけ使った省略記号(短縮ヘルマン-モーガン記号)を用いるのが一般的。ただし、実際には短縮記号からすべての対称要素を推定することは難しい。以下に、いくつかの例を示す。

(a) $P1$ (No.1): 対称要素の無い空間群

P 格子(単純格子)で、主軸(c 軸)の回転対称性が“1”(つまり回転対称性が無い)。対称性がないから三斜晶。

(b) $P2$ (No.3)

単純格子で、主軸に 2 回軸がある。2 回軸が一つあるから単斜晶。

(c) $C2/m$ (No.12)

C 格子(C 面心格子)で、主軸に 2 回軸、主軸の 2 回軸に垂直な鏡映面がある。2 回軸が一つあるから単斜晶。

(d) $P2_12_12_1$ (No.19)

単純格子で、主軸(c 軸)に 2_1 らせん軸、主軸に垂直な独立方向(a 軸)に 2_1 らせん軸、もう一つの独立な軸方向(b 軸)にも 2_1 らせん軸がある。3 つの 2 回軸/2 回らせん軸が共存するのはそれぞれが 90 度で交わる場合だけで、斜方晶に属する。

(e) $P4/mmm$ (No.123)

単純格子。主軸に 4 回軸、主軸に垂直な鏡映面がある。主軸に独立な方向(a 軸)に垂直な鏡映面があり、もう一つ独立な方向 (正方晶の場合[110]方向) に垂直な鏡映面がある。4 回軸が一つだけあるから正方晶。

(f) $R\bar{3}m$ (No.166)

R 格子 (菱面体格子) であるから、菱面体晶。主軸([111]方向)に 3 回回反軸、主軸に独立な方向 (この場合は主軸に垂直な方向) に鏡映面がある。

(g) $Fm\bar{3}$ (No.202)

F 格子 (面心格子) で、主軸以外に 3 回回反軸があるので立方晶。主軸(c 軸)を含む鏡映面がある。

2-10 空間群と格子の原点

原理的には、格子の原点はどこにとってもかまわないので、どのような結晶でも一意的に原点を定めることはできない。ただし空間群で表現する場合は、原点が主たる対称要素に乗るようにとるため、多くの空間群では、原点は一意的に決まる。一部の空間群には複数の同等の対称要素をもつものがあるため、原点も複数のとり方ができ、その場合には座標や対称操作の「具体的な表現 (数式表現)」も変わってしまう。後述の International Tables では、このような複数の原点を取れる場合について、Origin Set 1, Origin Set 2 などとして区別して掲載している。

「結晶化学」の講義ででてきた六方最密格子の結晶構造図で単位格子の原点と原子の位置がずれていたのは、原子位置の対称性(3 回軸)よりも原点の方が高い(6_3)ためである。もちろん、空間群の表記にこだわらなければ、原子を原点にとった単位格子もとることができる。

2-11 結晶構造の表現方法

ここまで、結晶がブラベー格子に分類できること、対称性が空間群で分類できることを述べてきた。しかしながら前者は、格子点の対称性を定めているだけであり、後者は格子点に配置された原子が満たさなければいけない対称性を定めているだけである。実際の結晶構造を作る場合には、格子点にどのような原子の組 (原子修飾あるいは基底と呼ばれる) を置くかを指定しなければいけない。通常、それぞれの原子の位置は、格子定数を単位とした 0 から 1 の範囲の座標 (「内部座標(internal coordinate)」あるいは「部分座標(fractional coordinate)」と呼ばれる) で指定される。

注意: 部分座標は、便利のため、 $-1 \leq x \leq 1$ (あるいはそれ以外でも)使われることがある。ただし、試験などでは $0 \leq x < 1$ に直して答えた方が無難。

例えば、下左図にあるような塩化セシウム型の構造をとる CsCl の場合、この図に含まれている原子の種類と座標は

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							

の 9 つであるが、Cs の座標の後の 7 つは、最初の座標から単位格子の並進対称操作を施すことで自動的に出てくる。結晶構造を表すときは、対称操作からわかる座標は明記しないので、CsCl の場合には

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

だけを書けばよい。

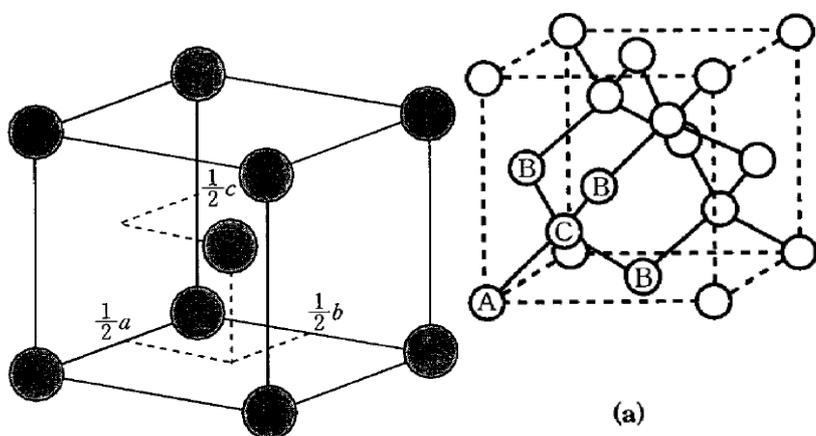


図 3.1 格子座標の表し方.

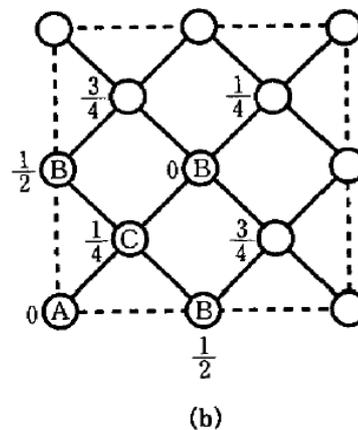


図 3.2 ダイヤモンド格子中の格子座標.

上右図には、もう少し複雑なケースが描いてある。ダイヤモンドは、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を持っており、炭素原子は

「X 線構造解析」、早稲田

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

の8つの座標に存在する(上中図。単位格子の並進操作で等価な座標は除いている)。蛇足だが、3次元でこのような座標を読むのは難しいので、z座標を明記して2次元表記をする上右図のような描き方もされる。上の座標のうち、FCC格子であることがわかっているならば、(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書かなくても済む。つまり、

ブラベー格子：面心立方格子
座標： C 0,0,0 1/4,1/4,1/4

とだけ書くことができる。しかしながら、空間群の情報を使うことで、もっと簡単に表現することができる。ダイヤモンド構造は空間群 $Fd\bar{3}m$ に属しており、この空間群には面心格子を意味する F と(1/4,1/4,1/4)並進操作に関するダイヤモンド映進面を意味する d が含まれているため、炭素原子の座標としては最初のひとつだけでよくなる。

空間群： $Fd\bar{3}m$
座標： C 0,0,0

2-13 International Tables for Crystallography

なお、空間群に関する情報は、「International Tables for Crystallography (略して International Tables と呼ばれる)」という本の Vol. A に、下図のようにまとめられている。空間群には対称性が低いものから高いものへと、1~230の番号が振られている(下左図の左上に、ヘルマン-モーガン記号 $Cmm2$ と空間群番号 No.35 が書かれている)。

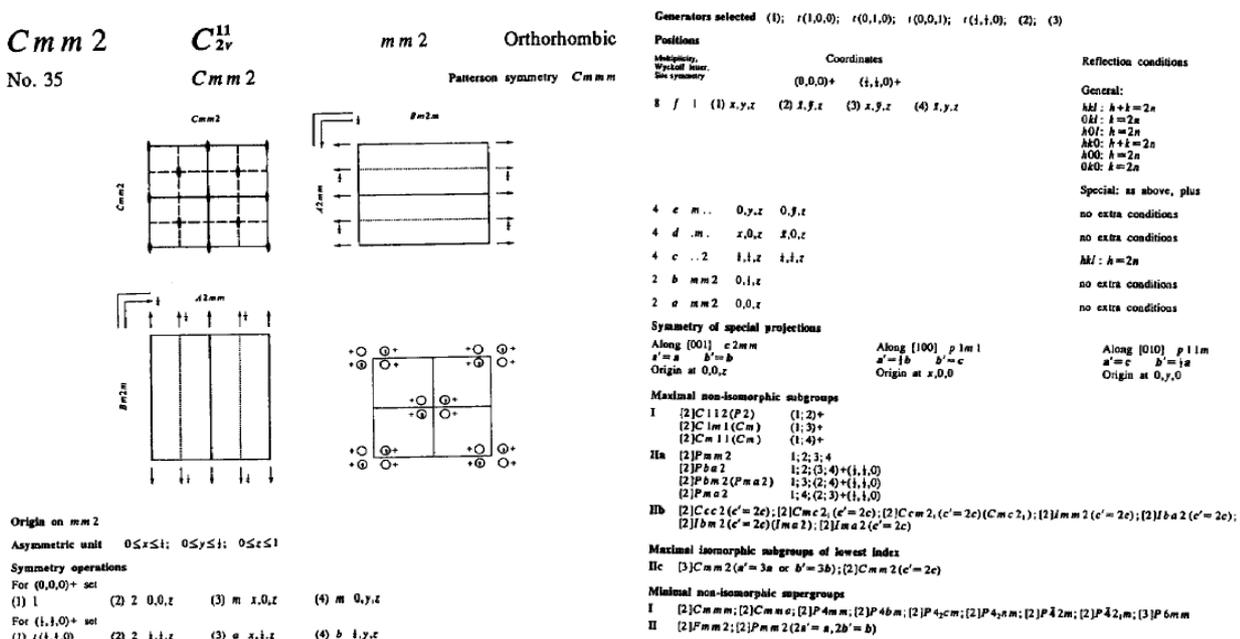


図 11.9(a) International Tables (Vol. A)の記載例, 斜方晶 228 頁。 図 11.9(b) International Tables (Vol. A)の記載例, 斜方晶 229 頁。

論文などで空間群を表記する際にはヘルマン-モーガン記号を書くのが一般的だが、最近では International Tables の番号を併記するものが増えており、確かにこちらの方が便利である。ただし、前述のように、空間群には複数の原点を取ることができ、それによって座標が変わるものがある。このような場合には Origin set 1, Origin set 2 などとして別に記載されているので、Origin set の番号も明記する必要がある。

注：古い版では「International Tables for X-ray Crystallography」という名称で、Vol. I~IV が出版されていた。Vol. I が Vol. A に対応するが、原点や軸のとり方が変わっている場合があるので、Vol. A あるいは Vol. I の別も明記するのが一般的。

さて、上の $Cmm2$ の場合には、右ページの情報から、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のこと)では、

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

であることが読み取れる。一番左が、等価位置の数を表している(対称操作から自動的に出てくる位置は全て同じ環境を持っており、「等価位置(equivalent position)」と呼ばれる。等価位置の数は「多重度(multiplicity)」と呼ばれる)。ここには4つしか書かれていないが、ヘルマン-モーガン記号に C があることから、 C 底心格子であり、(0.5,0.5,0)の並進対称性が自明なため、ここには書かれていない(実は、ブラベー格子に関する並進対称要素は、上の右ページの上に明記されている)。これを考慮すると、8つの等価位置がすべて出てくる。つぎの f の記号はワイコフ記号(Wyckoff symbol)と呼ばれ、対称性の高い位置から順に a, b, c の記号が割り振られる。そのつぎの 1 は、その座標における点群を表している。 $Cmm2$ で最も対称性の低い位置では対称要素が何も無いので、1 にな

っている。その後から、この対称性の位置で座標 x, y, z に原子がある場合、他にどの座標にも原子が無ければならないか（等価位置）が書かれている。

今の場合、最も対称性の低い位置について説明したが、もし座標 x, y, z が何らかの対称要素の上に乗ってしまうと、この等価位置にある原子のいずれかは、他の等価位置の原子の位置と重なってしまう。このような場合には独立な原子位置だけを記載する。例えば、上右ページの $2a$ 位置は、 x, y 座標が原点にあり、2 回軸、 a 鏡映面、 b 鏡映面の上に乗っている（このため、この点の点群は $mm2$ になる）。そのため、たとえば上の $8f$ 位置の 4 つの座標はすべて同じとなり、 C 対称操作を施してでてくる位置とあわせて 2 つしか等価位置が出てこない。このことを、

$2 \quad a \quad mm2 \quad 0,0,z$
とあらわしている。

等価位置の右には、回折線が現れる指数条件が書かれているが、これについては後述する。

なお、例えば $4d$ 位置の点群の $.m.$ のように $.$ を使った表記が見られるが、これは、ヘルマン-モーガン記号では鏡映面などに a 面、 b 面などの区別が無く（すべて m と書かれる）、何番目に出てくる m かでその鏡映面の向きを決めなければならないため、対称要素が無い軸の対称要素を $.$ であらわしているものである。

2-14 CIF ファイルの書式

以上のことから、結晶構造を完全に指定するためには、空間群のヘルマン-モーガン記号と、原子の種類とその座標を記せばよいことがわかった。

現在では結晶の結晶構造はデータベースとして提供されており、広く使われている電子ファイルフォーマットとして CIF ファイルがある。結晶構造を表示したり、結晶構造から何らかの計算をしたりするプログラムの場合、CIF を読み込めるようになっているものが多い。以下、CIF ファイルの重要な部分だけを抜粋して説明する。組成や単位格子体積、単位格子に含まれる化学式量など、空間群と原子位置からわかる情報も含まれるが、便利のために冗長な情報が含まれている。

```

_chemical_name_systematic      'Sodium Polyaluminate * - Beta'          化合物名
_chemical_formula_sum          'Al22 Na2 O34'                          組成
_cell_length_a                 5.593                                    格子定数
...
_cell_angle_alpha              90.
...
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 63/m m c'                            空間群のヘルマン-モーガン記号
_symmetry_Int_Tables_number    194                                       International Tables の番号
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Al3+                            3                                         イオンの種類と形式電荷
...
loop_                            対称操作でてこない独立な原子位置だけを書く
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
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、ワイクフ記号、座標 x,y,z、占有率

Al1 Al3+ 2 a 0 0 0 1. 0
Al2 Al3+ 4 f 0.3333 0.6667 0.022 1.
Al3 Al3+ 12 k 0.3333 0.1667 0.106 1.
Al4 Al3+ 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例

結晶点群の中でもっとも多く対称操作の数は 48 である。空間群の場合はそれにブラベー格子の並進操作が加わるので、もっとも並進対称操作の多い F 格子（並進対称ベクトルは $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$ の

4つ) の場合には、 $48 \times 4 = 192$ の対称操作がある。これが、空間群における対称操作の最大数である。

$Fm\bar{3}m$ を例に、原子を置く座標と結晶構造の関係を見てみよう。 $Fm\bar{3}m$ は 192 の最大の数の対称要素をもつ空間群である。下図の上には、原子を置く座標 x,y,z を部分座標で書いてあり、そのときに何個の等価な原子があるか (等価位置の数) を括弧の中に書いてある ($\times 4$ は、 F 格子の並進操作によって作られる等価位置の因子で、その前の数字は、たとえば原点の周りにある等価位置の数と考えればよい)。

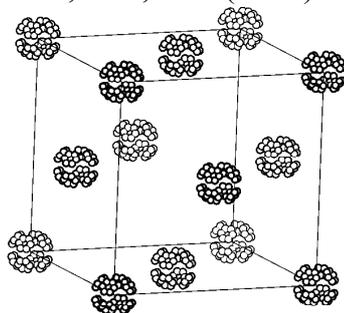
(x,y,z) が特に制限のない数値の場合、全ての対称操作によって異なる座標に原子が生成されるため、単位格子内の原子数は対称操作の数と同じ 192 個になる。このように、特別な制限がない座標を「一般位置 (general point)」と呼ぶ。

しかしながら実際には (特に、対称性が高い格子では)、一般位置に原子があることは少ない。もう少し、対称性の高い位置に座標を移してみよう。ここでは $x=0$ にすることで yz 鏡映面上に原子を置くと、 yz 鏡映面の対称操作によって生成される位置はもとの位置に等しくなるので、結局、独立な原子位置はもとの半分の 96 個になる (下図左から 2 つめ)。

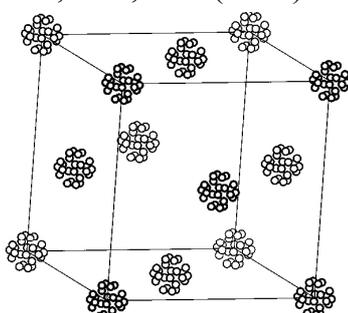
同様に座標の対称性を上げてみる。 $x=0,y=0$ にすると、原子の位置は z 方向の C_4 軸に重なるため、4 つの原子位置が同じ位置に集まる。そのため、独立な原子位置はさらに $1/4$ の 24 個になる (下図左から 3 つめ)。座標を原点 $(0,0,0)$ にすると、独立な原子は 4 つだけになり、これまでに何度も出てきた「面心立方格子」になる。

以上のように、原子座標が対称要素上に乗ると、生成される独立な原子の数は対称操作の数よりも減る。このような座標を「特殊位置 (special point)」と呼ぶ。

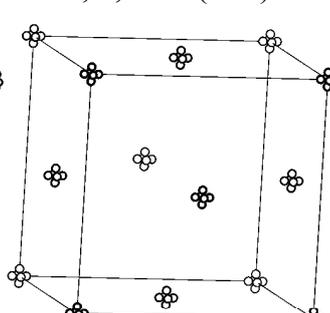
0.05, 0.07, 0.03 (48×4)



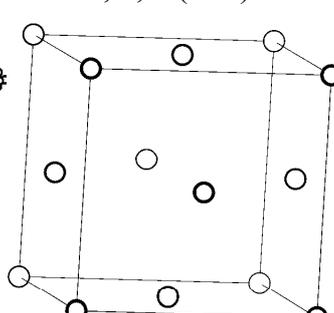
0, 0.07, 0.03 (24×4)



0, 0, 0.03 (6×4)



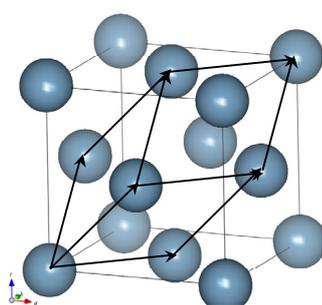
0, 0, 0 (1×4)



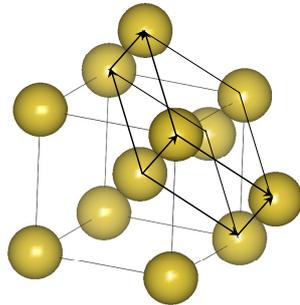
以上のように、結晶構造を指定するためには、対称操作によって出てくる「等価位置」の座標を書く必要はない。対称操作によっては出てこない座標の組を「非対称単位 (asymmetric unit) 中の原子位置」などと呼び、結晶構造を指定するためにはこれらの原子位置を明記しなければならない。

2-16 単位格子の変換

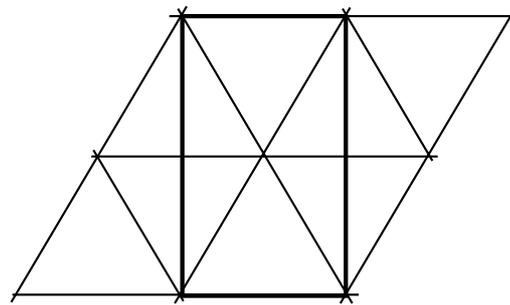
すでに、あらゆる複合格子は、対称性の低い単純格子に変換できることを述べた。また、場合によっては、六方格子を斜方格子に変換することで、全ての格子軸角を 90° にした方が便利なこともある (見かけの対称性のレベルは落ちてしまうことに注意。六方晶格子で自由に換えられる格子定数は a, c の 2 つだが、斜方晶にすると見かけ上 a, b, c の 3 つに増えてしまう。)。菱面体晶については、(対称性のレベルを変えずに) 六方格子と三方格子のどちらのとり方も可能である。つぎに、これらの変換による関係をまとめておく。



面心立方格子と菱面体格子の変換



体心立方格子と菱面体格子の変換



六方格子と斜方格子の変換

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	変換後の格子内の格子点の数
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	六方軸格子	3
三方晶の六方軸格子 (単純格子)	1	三方軸格子	3

第6回講義レポート課題

(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。

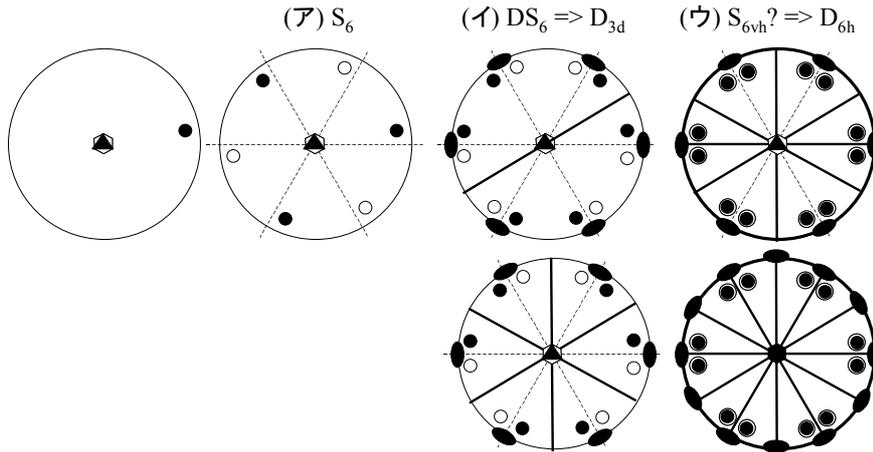
(エ) 自然に発生した対称要素は、必ず他の対称要素の演算として表すことができる。これらの対称要素の関係を示せ。

解答：

(ア) 下左図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。



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

(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。

$$\sigma_v' = C_2'S_6 \quad (C_2' \text{ は } S_6 \text{ に垂直な 2 回軸}), \quad \sigma_h = \sigma_v'C_2', \quad C_6 = \sigma_h S_6 \text{ など}$$

第7回講義 レポート課題

1. 次の問いに答えよ

酸化アルミニウム Al_2O_3 には複数の多形が存在し、その一つである $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造は次のようになっている。

空間群： $R\bar{3}c$ (No.167, International Tables Vol.A)

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) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $R\bar{3}c$ のページの抜粋である。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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	$x, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, x, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, x$
			$\bar{x}, x + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \bar{x}, x + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \bar{x}$
6	<i>d</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
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	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	

解答：

(ア) 菱面体格子の単位胞体積を求めよ。

(イ) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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。

下記の公式より： $V = a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha} = 0.0845 \text{ nm}^3$

質量数： $M_{\text{Al}}=27.0$ 、 $M_{\text{O}}=16.0$

単位格子中の全原子の質量： $M_{\text{unit cell}} = (4 \times 27.0 + 6 \times 16.0) / N_{\text{A}} = 204 / 6.02 \times 10^{23} \text{ g} = 3.389 \times 10^{-22} \text{ g}$

密度 = 4.01 g/cm^3

(エ) 下は International Tables の $R\bar{3}c$ のページの抜粋である。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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。

Al (0.355, 0.355, 0.355) は $x = y = z$ だから、4c 位置。

O (0.553, -0.053, 0.25) は $(x, -x+1/2, 1/4)$ に一致するから、6e 位置。

Al と O の位置の多重度は 4 と 6 であり、 Al_2O_3 の組成比 2:3 に一致する。