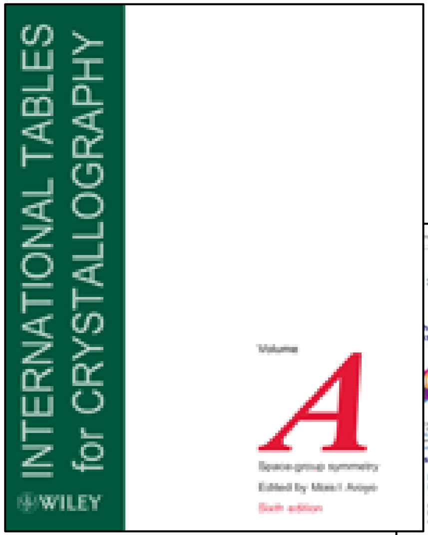
結晶の対称性

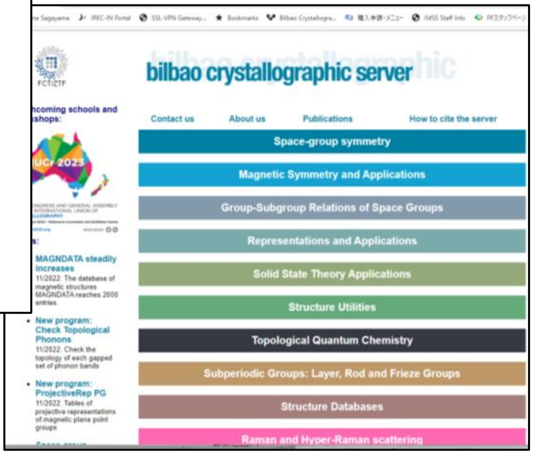
考え方を身に着けよう!

参考書
- 結晶学と構造物性　野田幸男　著　内田老鶴圃
- 物質の対称性と群論　今野豊彦　著　共立出版
- 群論入門　物性物理/物性化学のための群論入門

必須
- International table for crystallography A
- Web版　便利



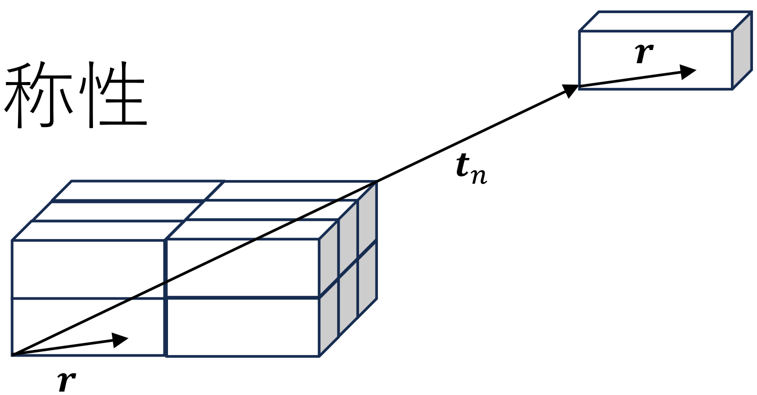
便利
Bilbao Crystallographic Server
https://www.cryst.ehu.es/#retrievaltop



結晶：
原子、イオン、分子、タンパク質等の要素が
周期性をもって配列している固体物質

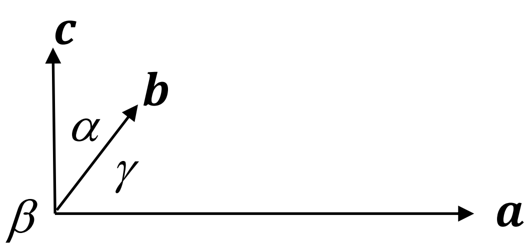
非晶質：
原子、分子等の要素が規則性なしで集合した固体。
例、ゴム、ガラスなど

並進対称性



$$\boldsymbol{t}_n = n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c}$$
$$\boldsymbol{r}_{nj} = \boldsymbol{r}_{0j} + \boldsymbol{t}_n$$

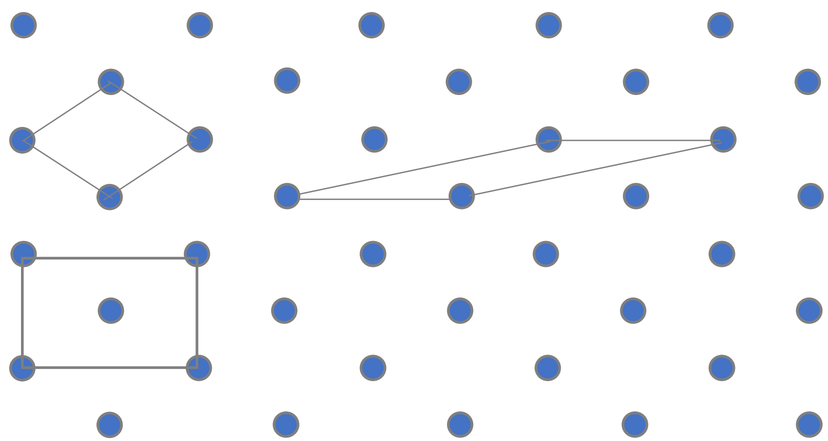
n_1, n_2, n_3は整数



右手系
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

単位格子（単位胞）

まずは二次元を考えて、
同じ考え方で三次元に拡張する。



基本単位格子（Primitive cell ）
一格子に対して、格子点が一つ
面積（体積）が最小になるように

複合格子（Complex cell ）
一格子に対して、複数の格子点
格子の角度が90度になれば複合格子
をとる。

メリット
対称操作を考えるときに直観的にわ
かりやすい。

デメリット
並進対称性が上がって見えてしまう。

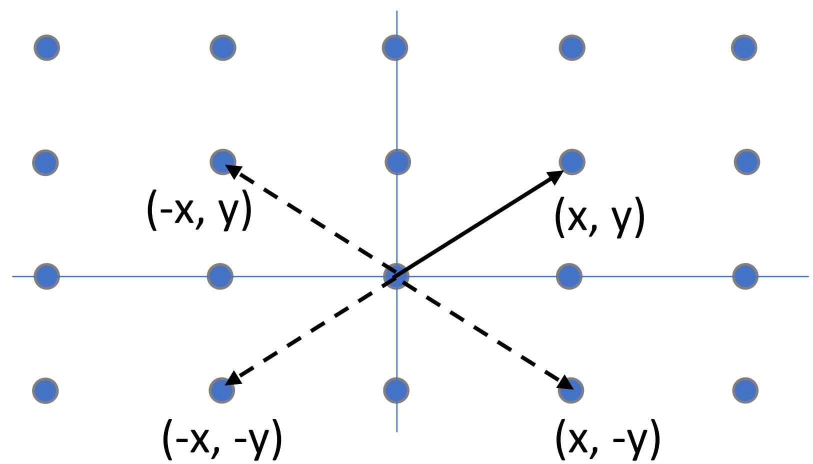
回折実験で消滅測を考える必要

格子点の対称性

対称性とは？　ある種の変換（操作）を行っても変わらない（重なる）。

- 並進対称性
- 反転対称性　i　　反転心 ○

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



- 鏡映対称性　m　　鏡映面

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

m_x

$m_y, m_{11}\ , m_{1\text{-}1}$

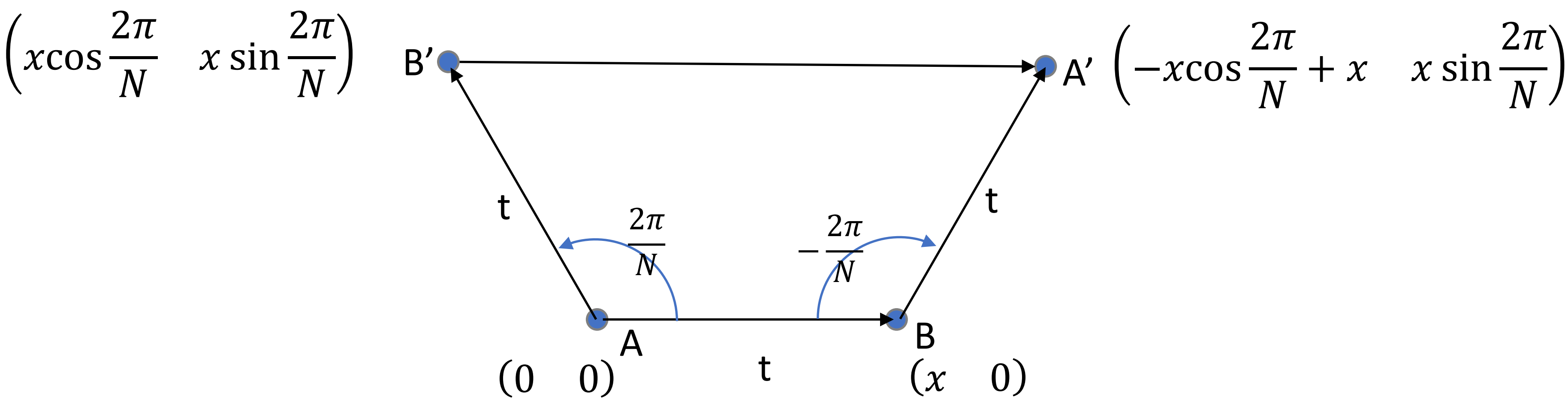
- 回転対称性　C_n

$$\begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{N} & -\sin\frac{2\pi}{N} \\ \sin\frac{2\pi}{N} & \cos\frac{2\pi}{N} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \left(\left(x\cos\frac{2\pi}{N} - y\sin\frac{2\pi}{N}\right) \quad \left(x\sin\frac{2\pi}{N} + y\cos\frac{2\pi}{N}\right)\right)$$

（2π/N回転, N = 1, 2, 3, 4, 6 のみ)

2回軸, 3回軸, 4回軸, 6回軸

回転対称性



$$B'A' = 2x\cos\frac{2\pi}{N} - x = mx$$

mは整数

$$\cos\frac{2\pi}{N} = \frac{m+1}{2} = -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 1$$

$$\frac{2\pi}{N} = \pi, \frac{2\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{3}, 2\pi$$

(2π/N回転, N = 1, 2, 3, 4, 6 のみ)

二次元格子

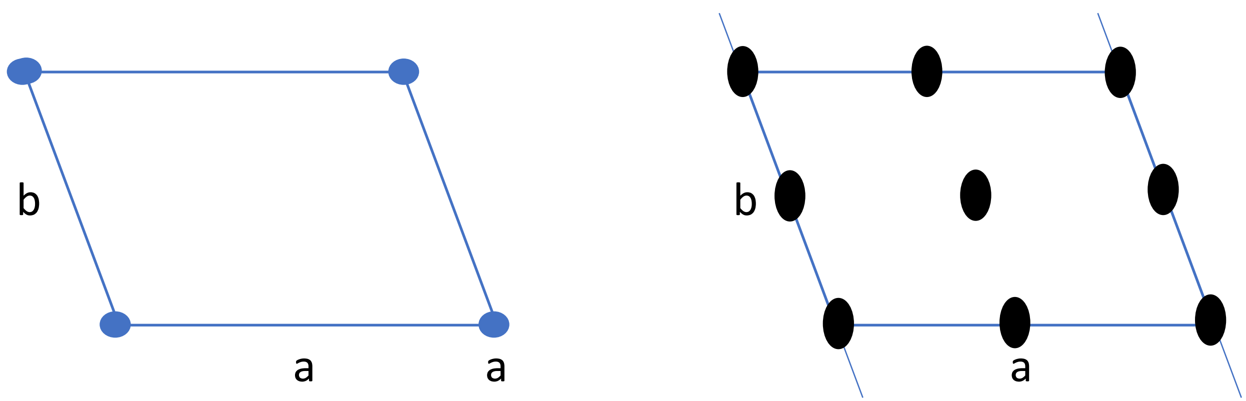
- 斜格子
- 長方格子
  単純長方、面心長方
- 六方格子
- 正方格子

反転心

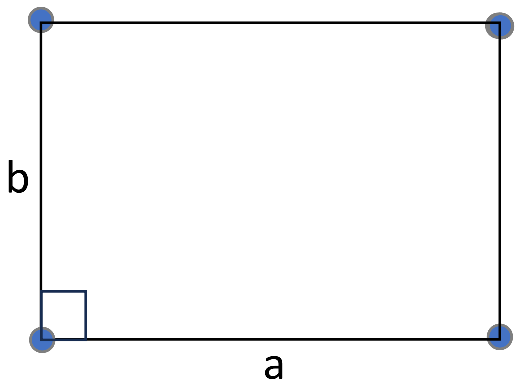
鏡映面

2回軸
3回軸
4回軸
6回軸

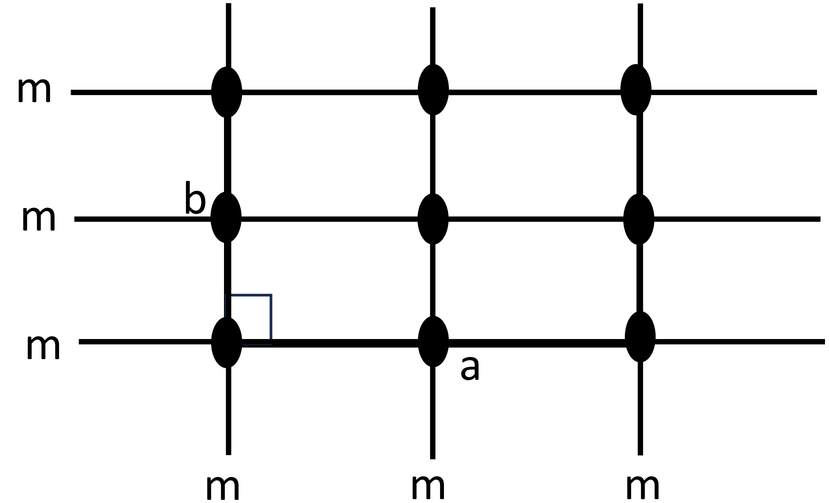
Oblique (斜) net



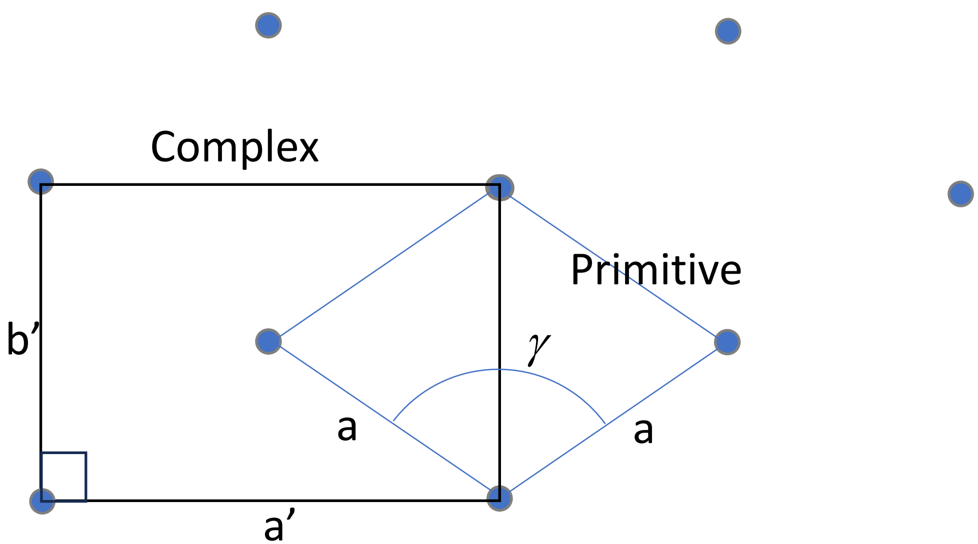
Rectangular (長方) net

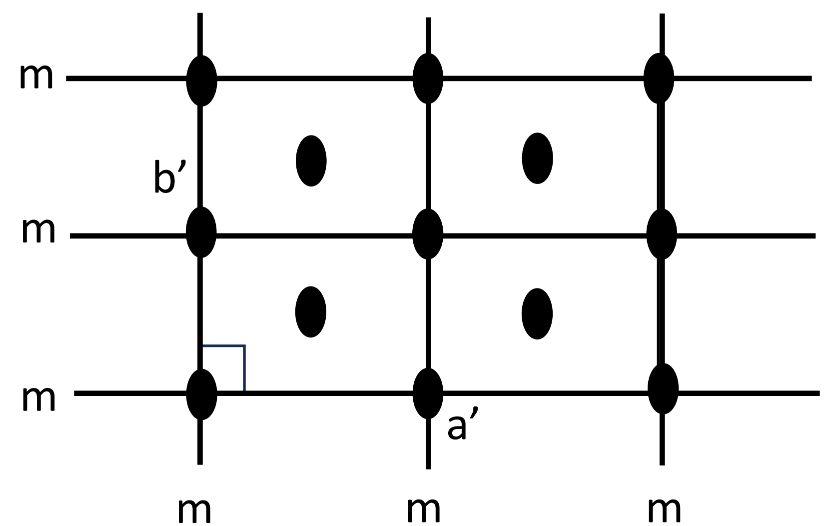


ブラベー群 2mm

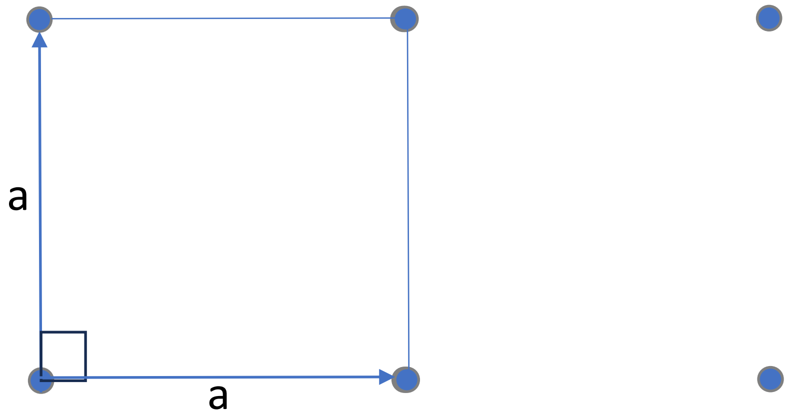


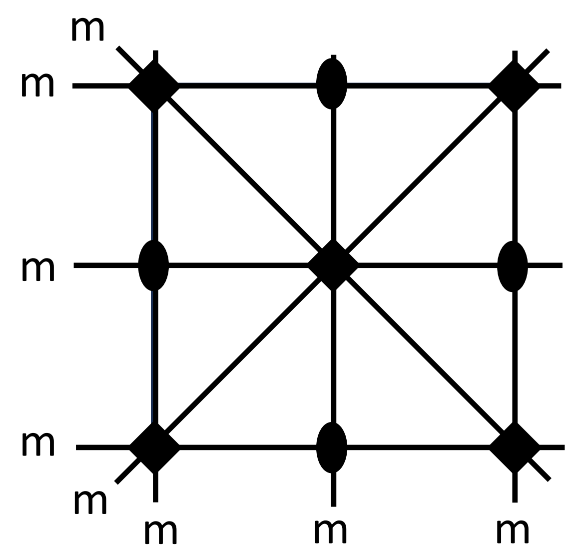
Rhombic （菱） net





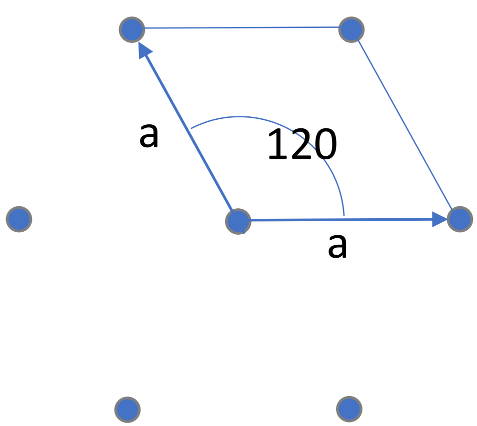
Square(正方) net $N = 4$



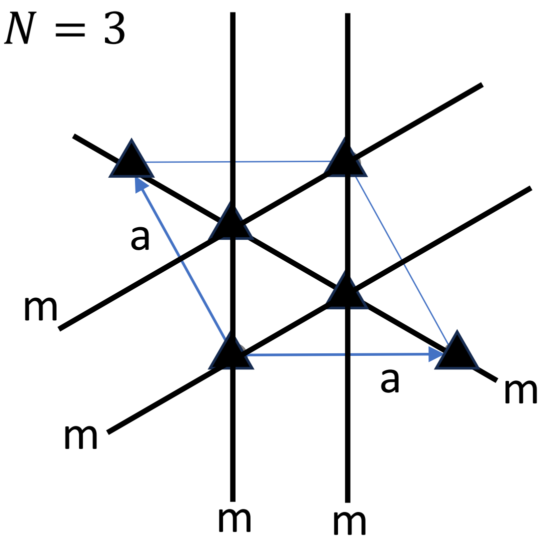


4mm

Hexagonal (六方) net

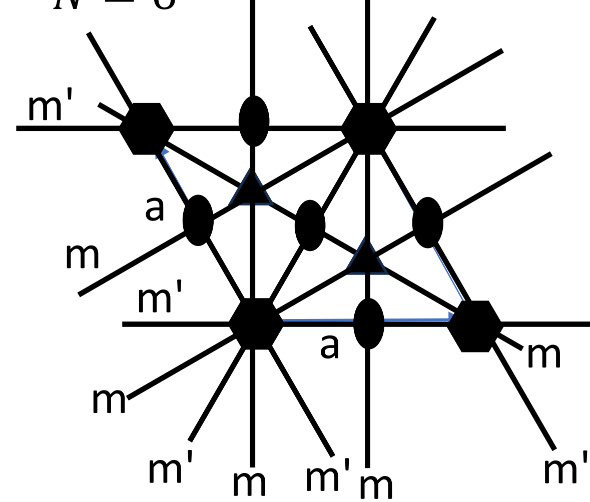


$N = 3$



3m

$N = 6$



6mm

二次元 ➡ 三次元

二次元格子を積み重ねる

どのような対称性を持つか？

単位胞の対称性 ：格子点のみ考える点群
結晶の対称性：単位胞内の構造を考える空間群

対称操作

３次元　全空間を不変にする操作　恒等操作

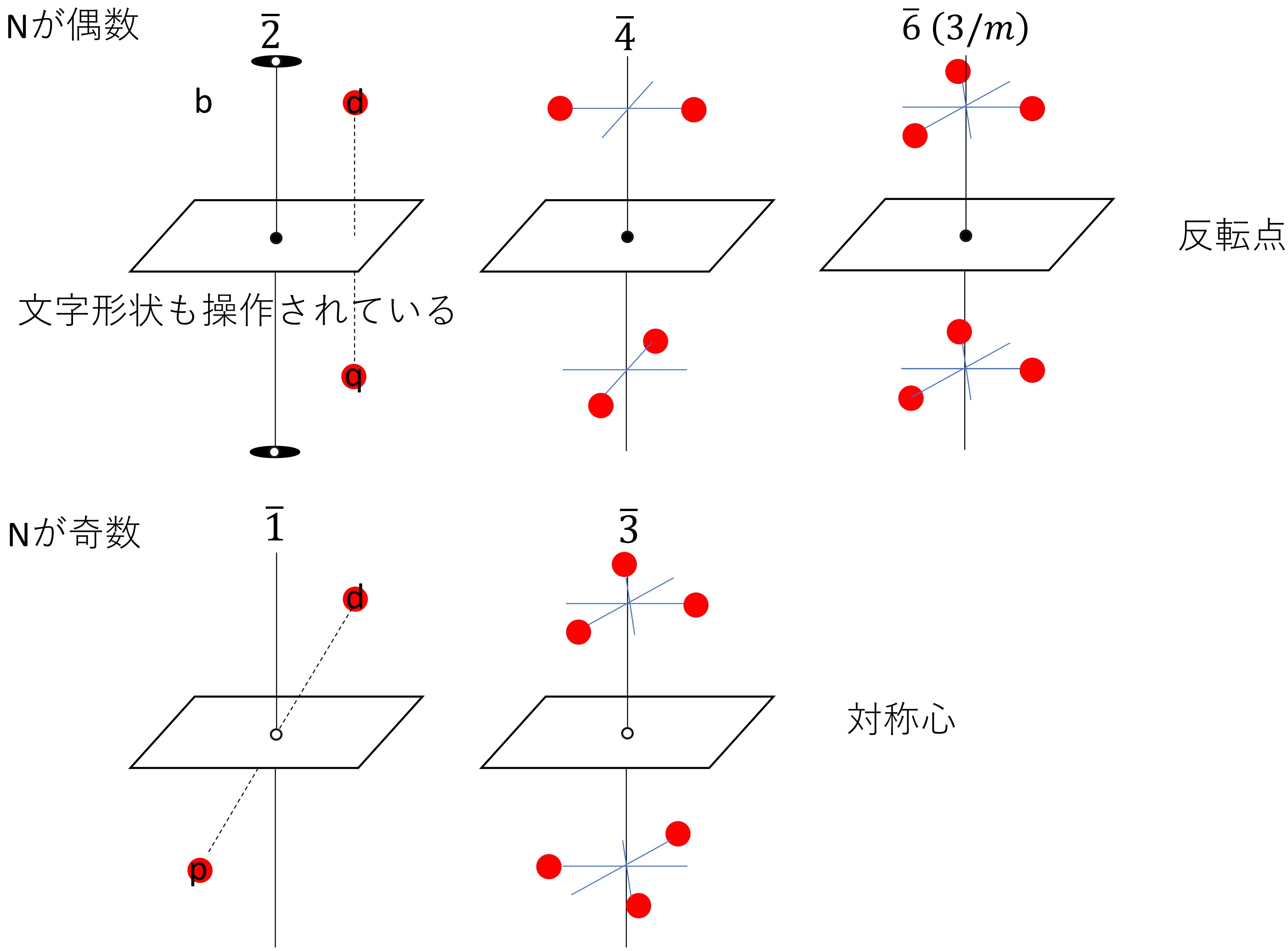
２次元　面１枚を不変にする操作　鏡映操作

１次元　線１本を不変にする操作　回転操作

０次元　１点を不変にする操作　　回反操作と反転操作

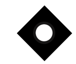
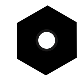
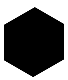
全空間に影響がある操作　並進操作
　あとで結晶の対称性（空間群）を考える際にに必要

回反操作

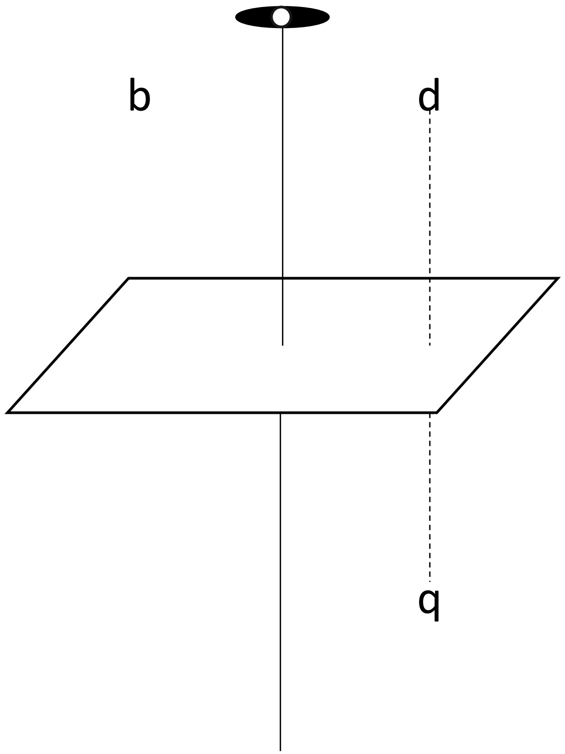


Nが偶数
$\bar{2}$
b
d
文字形状も操作されている
q
$\bar{4}$
$\bar{6}\ (3/m)$
反転点
Nが奇数
$\bar{1}$
d
p
$\bar{3}$
対称心

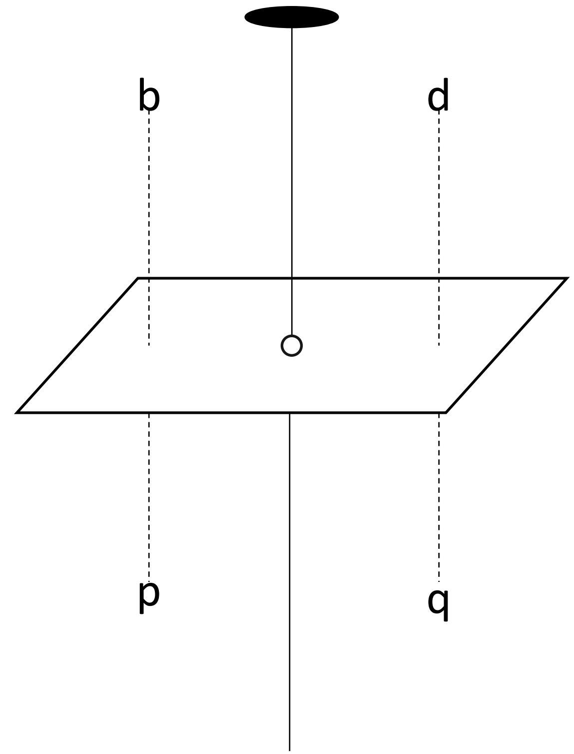
対称軸記号

	2	2 回回転軸		$\bar{1}$	1 回回反軸（対称中心）		$2/m$
	3	3 回回転軸			2 回回反軸（鏡面対称）		$4/m$
	4	4 回回転軸		$\bar{3}$	3 回回反軸		$6/m$
	6	6 回回転軸		$\bar{4}$	4 回回反軸		
				$\bar{6}\ (3/m)$	6 回回反軸		

$\overline{2}$はmと等しい



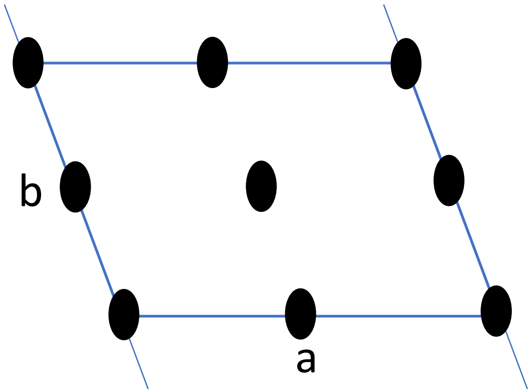
2と$\overline{1}$はmを生む

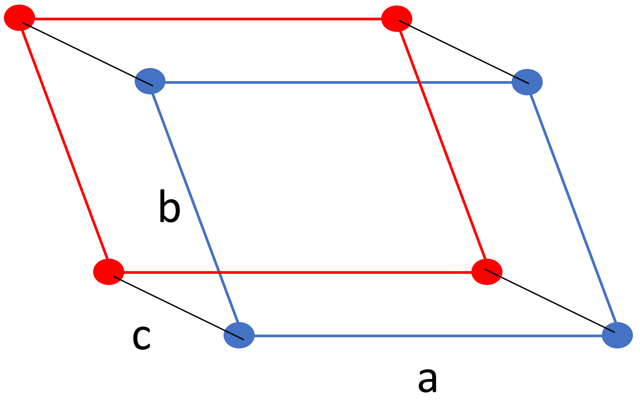


文字そのものも操作されている

単斜格子(二回軸を保つように)

二回軸を保つように積み重ねる。



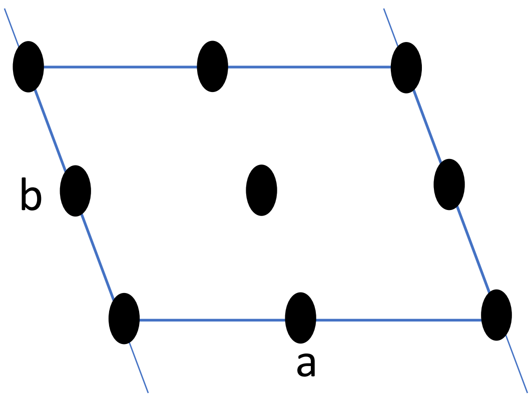


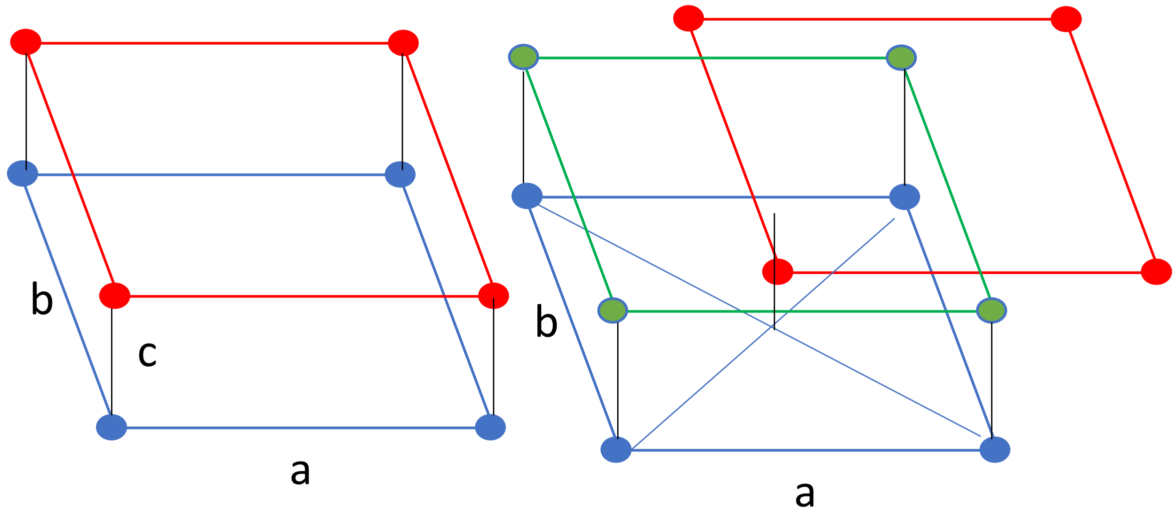
二回対称が失われる。

対称操作：1, -1
点群：-1

三斜格子(三斜晶系)

二次元斜格子を積み重ねる。（拘束条件なし）



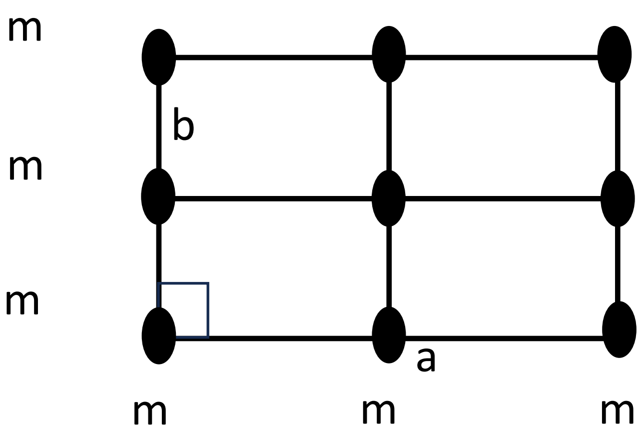


二回軸を重ねる

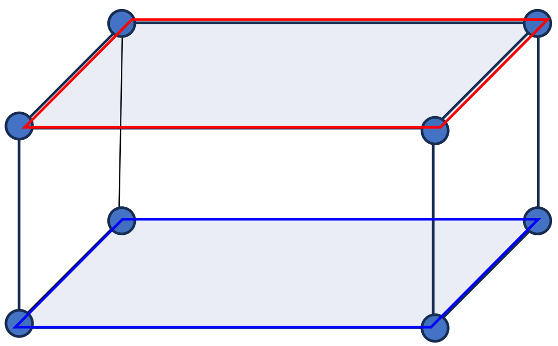
対称操作：1, -1, 2_z, m_z
点群：2/m

直方格子(直方晶系)

鏡映面と二回軸が重なるように
二次元長方（菱）格子を積み重ねる。



単純直方格子



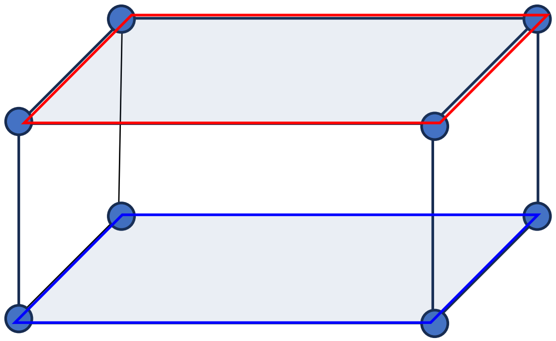
二回軸と鏡映面を重ねる

対称操作：1, -1, 2_x, 2_y, 2_z, m_x, m_y, m_z
点群：mmm

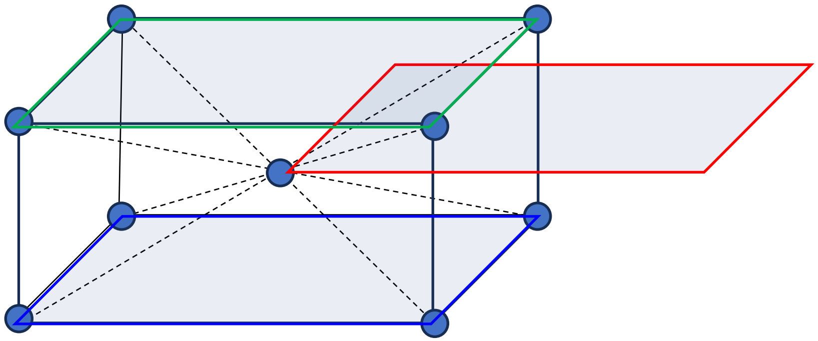
直方格子(直方晶系)

二次元長方格子を積み重ねる

単純直方格子

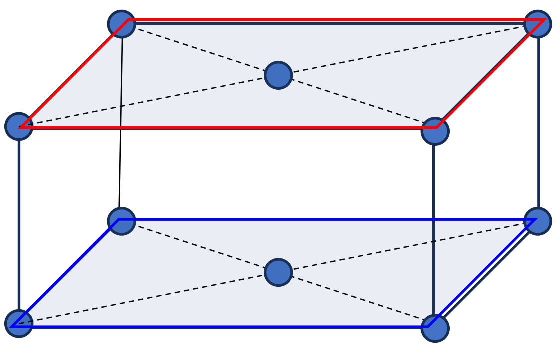


体心直方格子

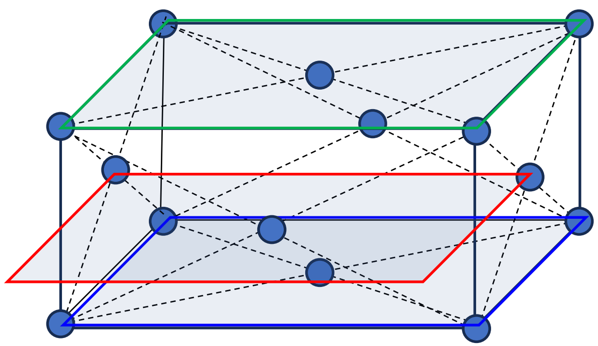


二次元菱格子を積み重ねる

底心直方格子

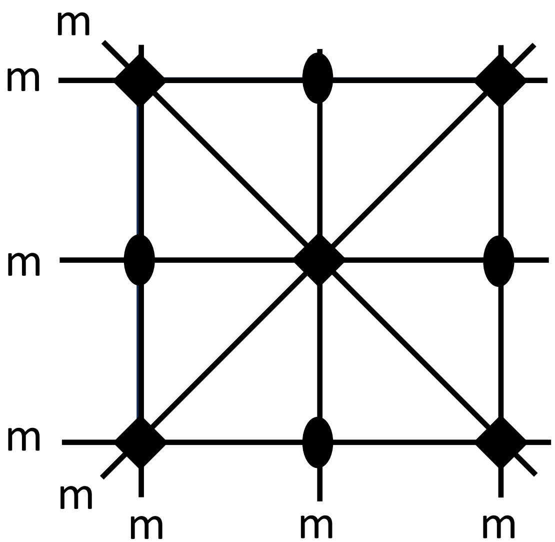


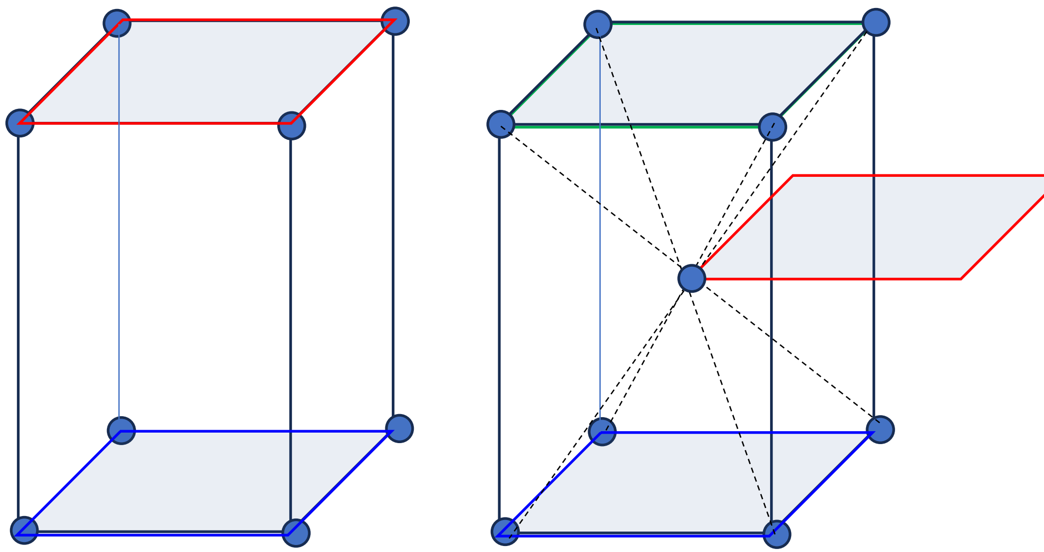
面心直方格子



正方格子(正方晶系)

鏡映面と4回軸が重なるように
二次元正方格子を積み重ねる。

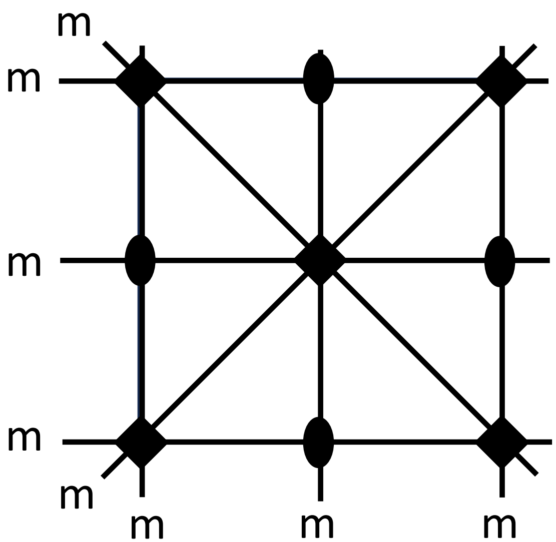




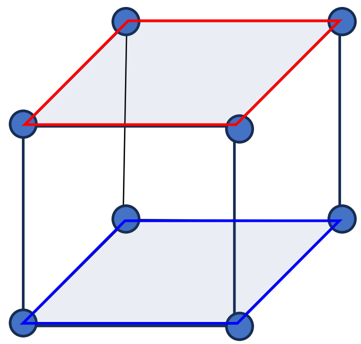
対称操作：1, 4_z^+, 2_z, 4_z^-, 2_x, 2_y, 2_{110}, $2_{1\text{-}10}$
-1, -4_z^+, m_z, -4_z^-, m_x, m_y, m_{110}, $m_{1\text{-}10}$
点群：4mmm

底心、面心、はない。なぜだろう？

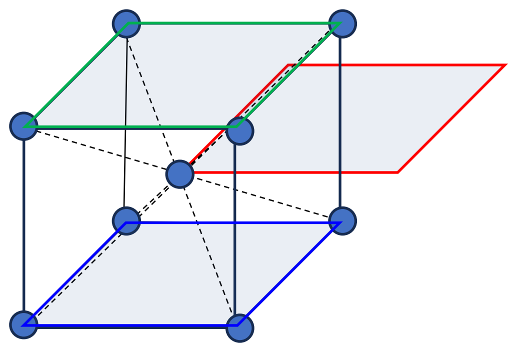
立方格子(立方晶系)



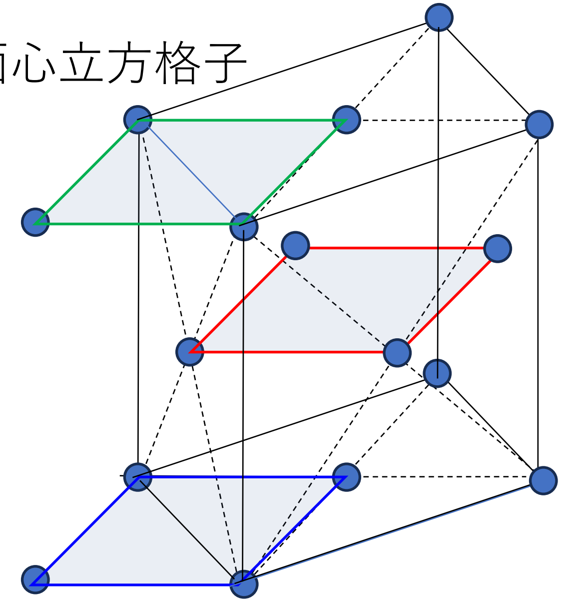
単純立方格子



体心立方格子



面心立方格子



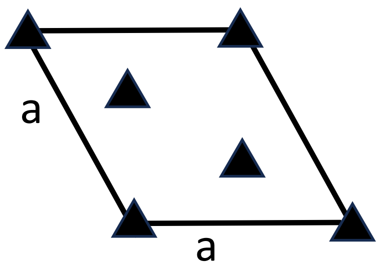
対称操作：$1, 4_z^+, 2_z, 4_z^-, 2_x, 2_y, 2_{110}, 2_{1\text{-}10}$

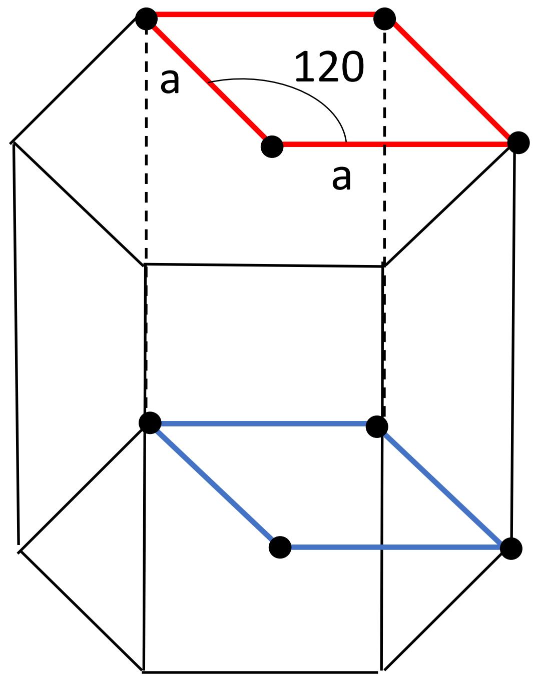
$\text{-}1, \text{-}4_z^+, m_z, \text{-}4_z^-, m_x, m_y, m_{110}, m_{1\text{-}10}$

点群：4mmm

三方格子(三方晶系)

鏡映面と3回軸が重なるように





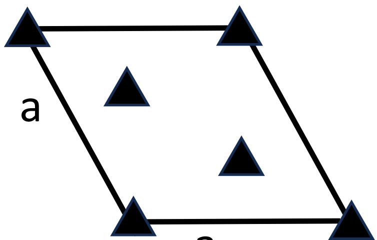
$a=b$
$\alpha=\beta=90$
$\gamma=120$

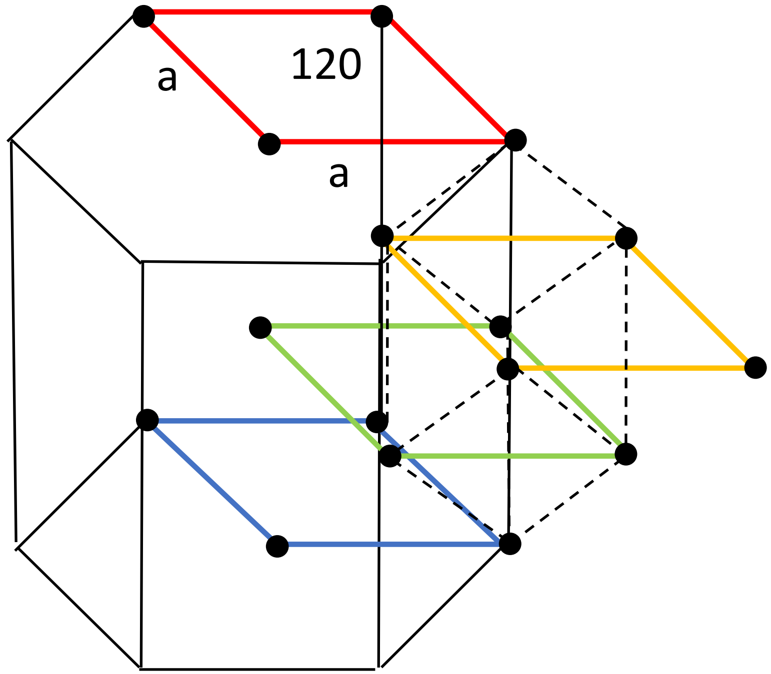
対称操作：1, 3_{111}^{+}, 3_{111}^{-}, $2_{1\text{-}10}$, $2_{01\text{-}1}$, , $2_{\text{-}101}$
-1, $\text{-}3_{111}^{+}$, $\text{-}3_{111}^{-}$, $m_{1\text{-}10}$, $m_{01\text{-}1}$, , $m_{\text{-}101}$

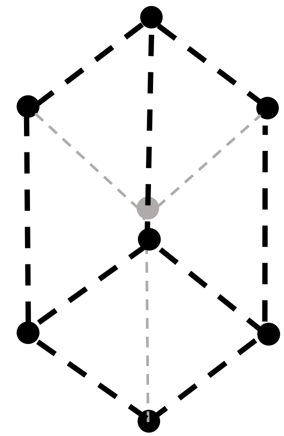
点群：-3m

三方格子(三方晶系)

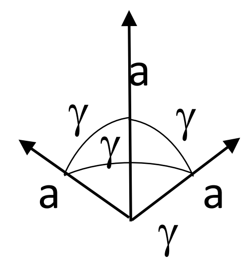
鏡映面と3回軸が重なるように
二次元正方格子を積み重ねる。







a=b=c
α=β=γ

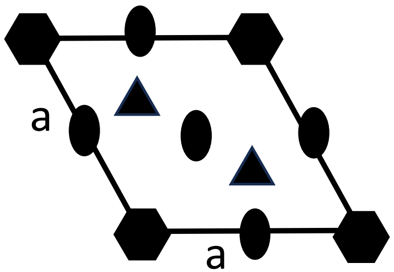


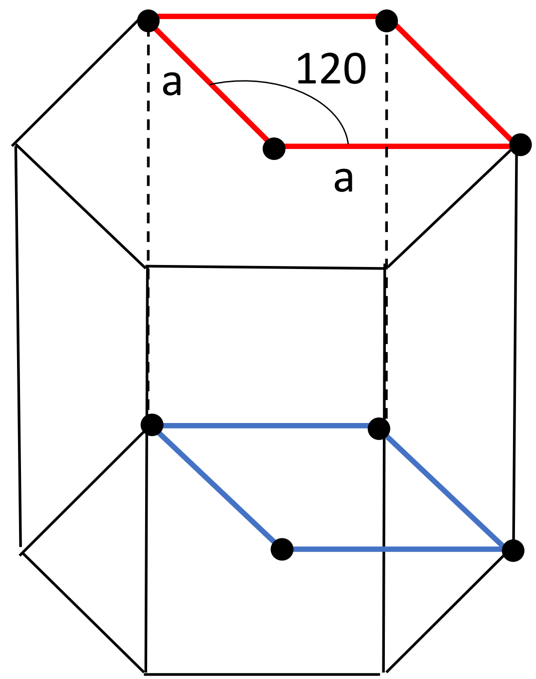
3回軸をずらして重ねる

対称操作：1, 3_{111}^{+}, 3_{111}^{-}, 2_{1-10}, 2_{01-1}, , 2_{-101} -1, -3_{111}^{+}, -3_{111}^{-}, m_{1-10}, m_{01-1}, , m_{-101}
点群：-3m

三方格子(三方晶系)

鏡映面と3回軸が重なるように





$a=b$
$\alpha=\beta=90$
$\gamma=120$

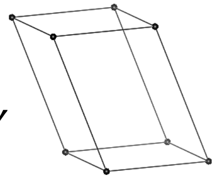
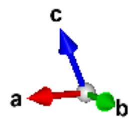
6回軸をずらして重ねる

対称操作：1, 3_{111}^{+}, 3_{111}^{-}, 2_{1-10}, 2_{01-1}, , 2_{-101} -1, -3_{111}^{+}, -3_{111}^{-}, m_{1-10}, m_{01-1}, , m_{-101}
点群：6mmm

ブラベー格子（三次元）（Bravails lattice）

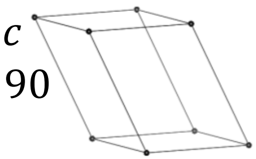
- 三斜格子

$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

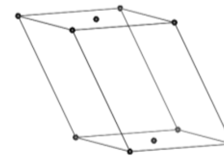



- 単斜格子

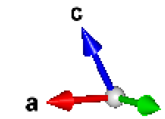
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \gamma = 90$
$\beta \neq 90$



単純

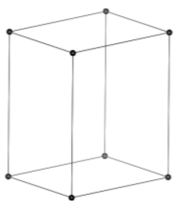


底心

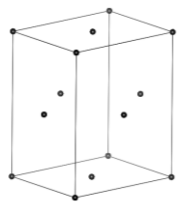


- 直方（斜方）格子

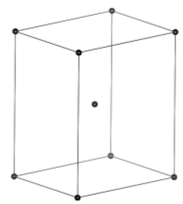
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90$



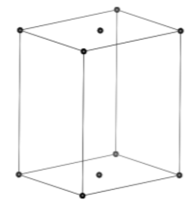
単純



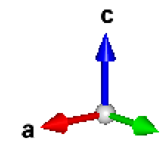
面心



体心

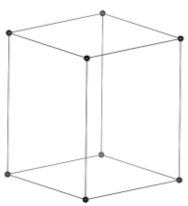


底心

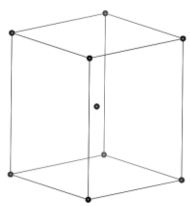


- 正方格子

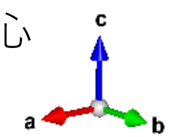
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta$
$= \gamma = 90$



単純

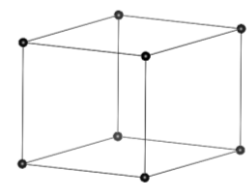
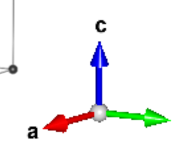


体心



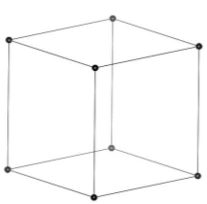
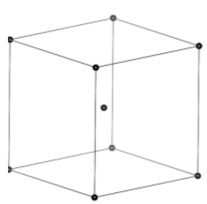
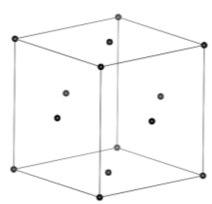
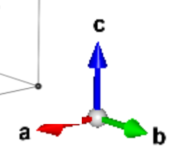
- 六方（三方）格子

$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90$
$\gamma = 120$

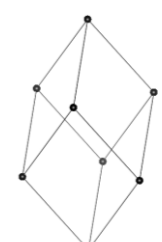
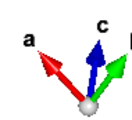
- 立方格子

$a = b = c$
$\alpha = \beta$
$= \gamma = 90$

- 菱面体格子

$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma$

「群」

- 1. 任意の$a,b,c \in G$ に対して $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$
- 2. ある $e \in G$ が存在して,
  任意の$a \in G$ に対して $a \cdot e = e \cdot a = a$ を満たす。
- 3. 任意の$a \in G$ に対して $b \cdot a = a \cdot b = e$ を満たす $b \in G$ が存在する。

「部分群」

- 空でない集合 $H \subset G$ が部分群 (subgroup) であるとは, G と同じ演算によって, H も群となることである。

点対称性：一点の周りの対称性（一点だけ不変になる対称性）

点対称操作：鏡映、回転、反転、回反

点群：点対称操作の閉じた集合

	点群		
三斜晶	$\{1, -1\}$	-1	完面像
	$\{1\}$	1	欠面像
単斜晶	$\{1, -1, 2_z, m_z\}$	$2/m$	
	$\{1, 2_z\}$	2	
	$\{1, m_z\}$	m	
	三斜晶....		
直方晶	$\{1, -1, 2_x, 2_y, 2_z, m_x, m_y, m_z\}$	mmm	
	$\{1, 2_z, m_x, m_y\}$	$mm2$	
	$\{1, 2_x, 2_y, 2_z\}$	222	
	単斜晶....		

晶系	点群	aP	mP	mS	oP	oS	oI	oF	tP	tI	HR	hp	cP	cI	cF
三斜	-1, 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
単斜	2/m, 2, m		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
直方	mmm, mm2, 222				○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
正方	4mmm,4,-4,422, -42m, 4/m, 4mm								○	○			○	○	○
三方	-3m, 3, -3, 3m, 32										○	○	○	○	○
六方	6/mmm, 6, -6, 622, -62m, 6/m, 6mm											○			
立方	m-3m, 23, m-3, 432, -43m,												○	○	○

完面像

欠面像(部分群)

空間群

単位胞の対称性（点群）

完面像 7種類

単位胞内の構造を考える（部分群）

欠面像 25種類

第一種空間群

↓

並進を伴う対称操作を考える

第二種空間群

合計 230種類

第一種空間群（直方相と正方晶を例として）

直方晶	**oP**	**oS**	**oI**	**oF**
mmm（完面像）	Pmmm	Cmmm	Immm	Fmmm
Mm2	Pmm2	Cmm2 Amm2	Imm2	Fmm2
222	P222	C222	I222	F222

正方晶	**oP**	**oI**
4mmm（完面像）	P4mmm	I4mmm
4mm	P4mm	I4mm
4/m	P4/m	I4/m
-42m	P-42m P-4m2	I-42m I-4m2
422	P422	I422
-4	P-4	I-4
4	P4	I4

対称操作

3 次元　全空間を不変にする操作　恒等操作

2 次元　面１枚を不変にする操作　鏡映操作

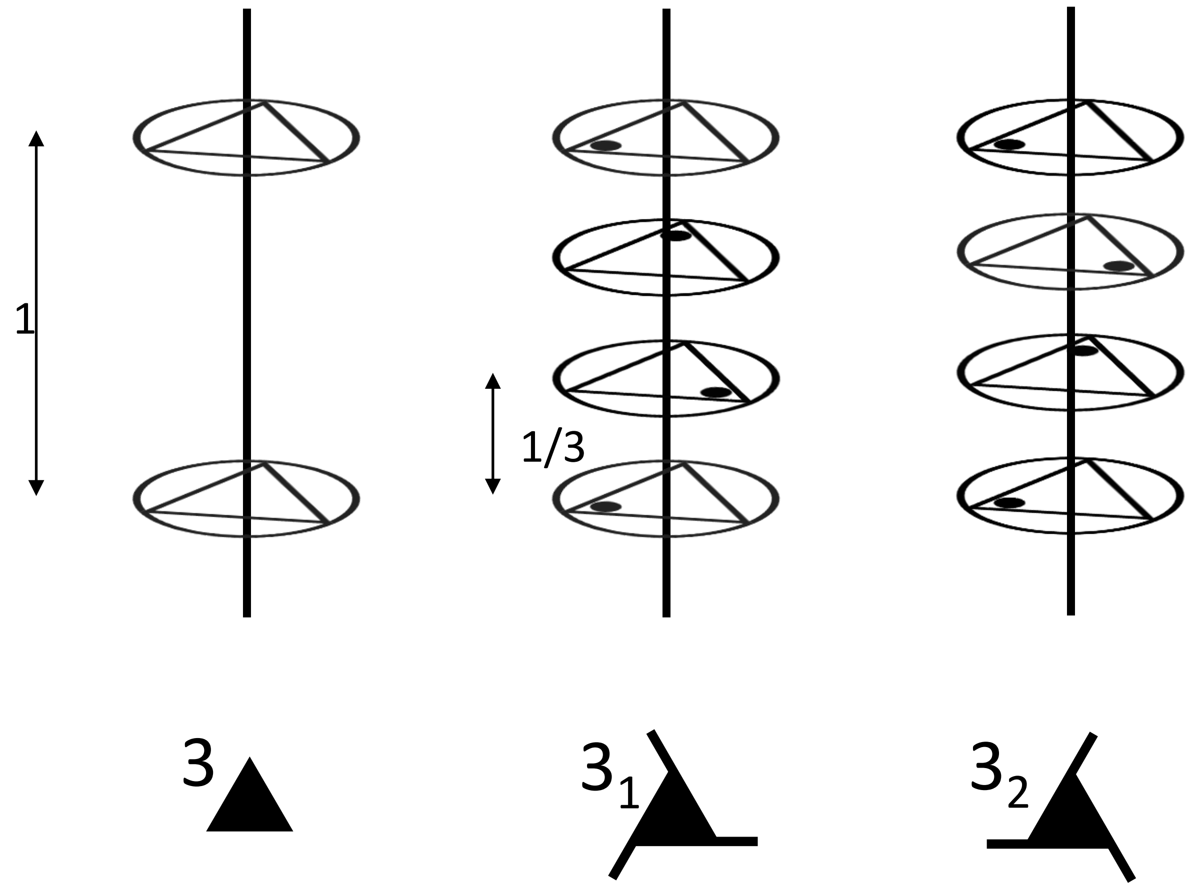
1 次元　線１本を不変にする操作　回転操作

0 次元　１点を不変にする操作　　回反操作と反転操作

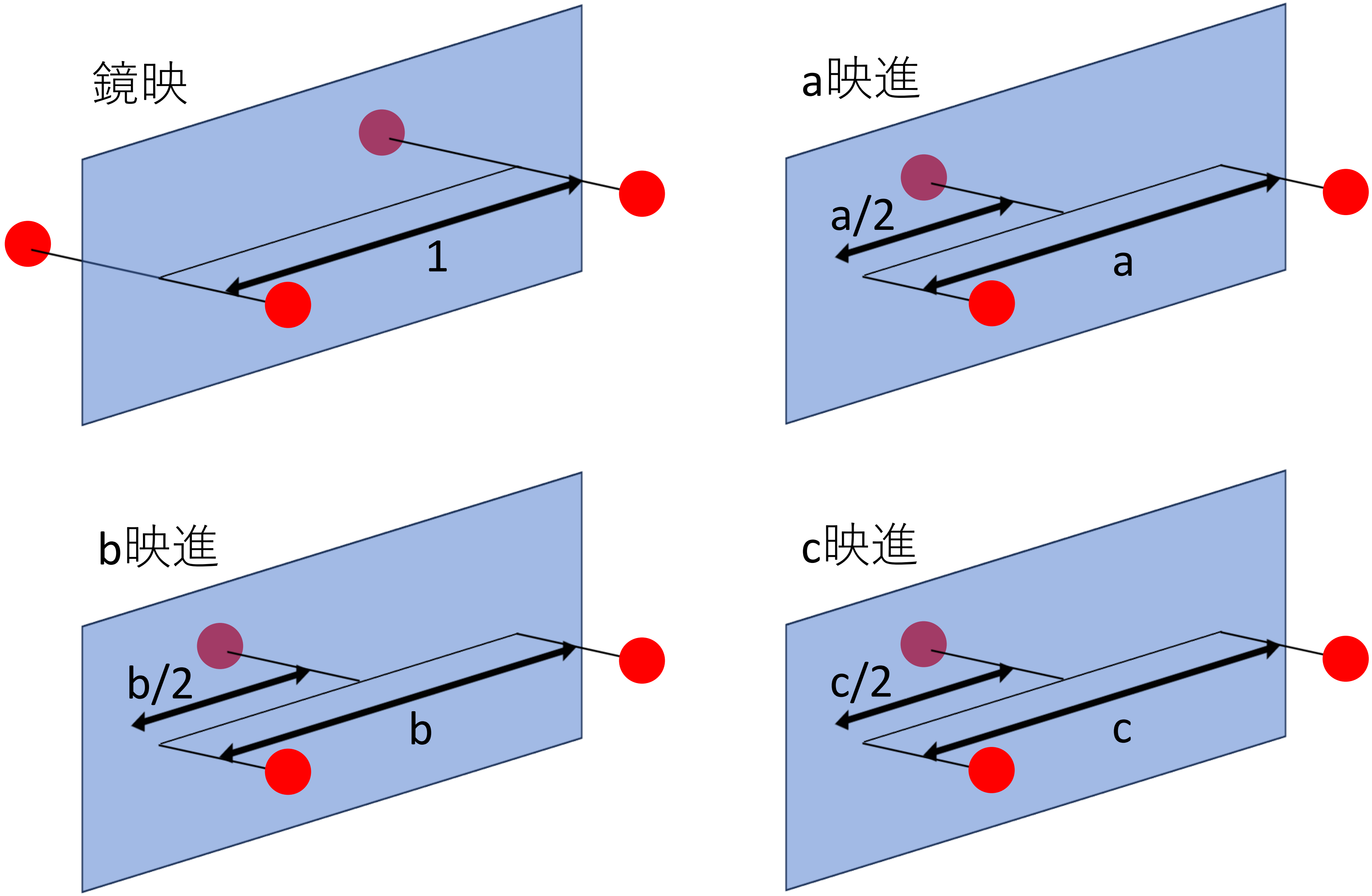
全空間に影響がある操作　並進操作
　あとで結晶の対称性（空間群）を考える際にに必要

螺旋操作　映進操作

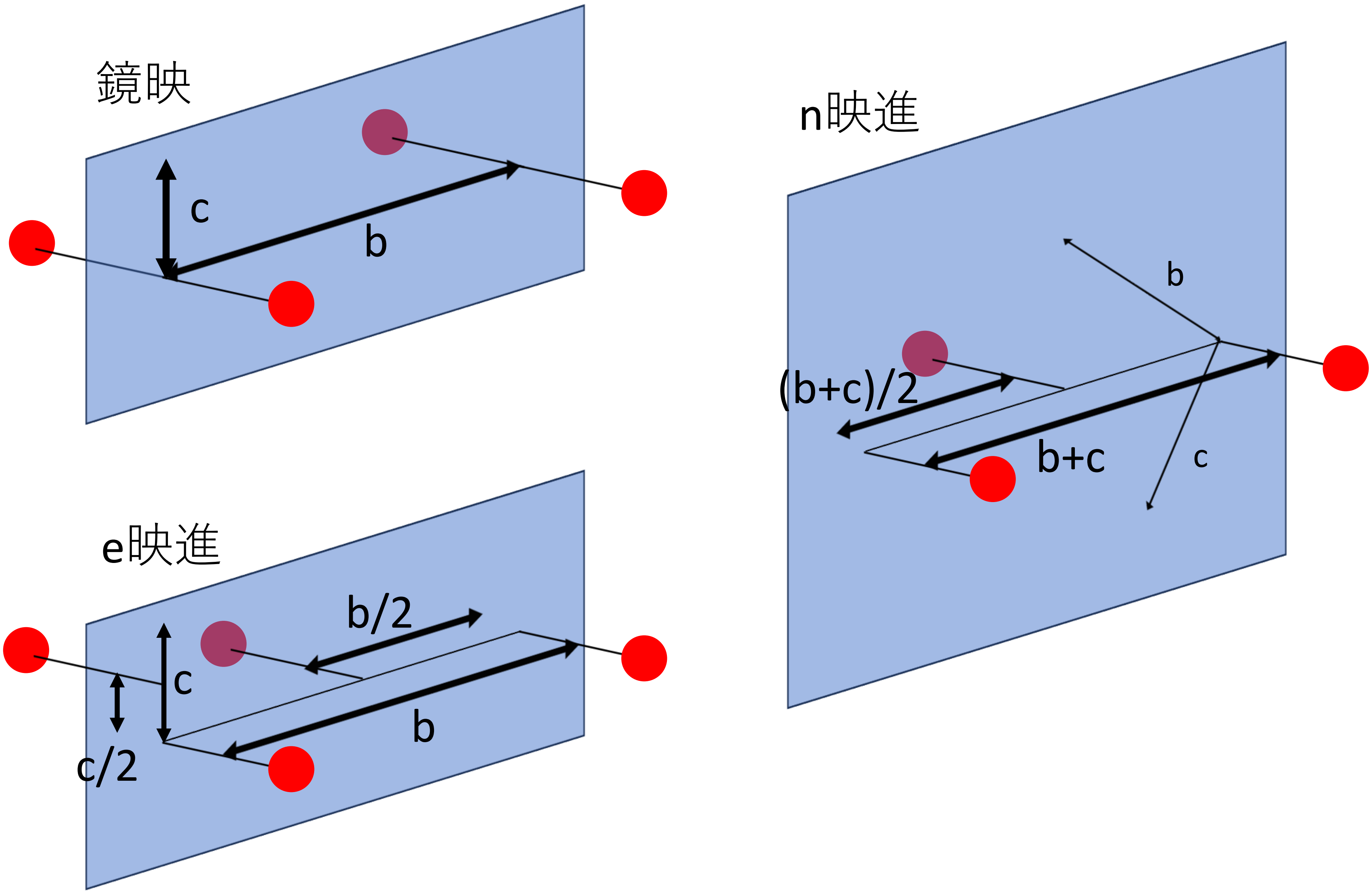
螺旋操作（3_1を例に）

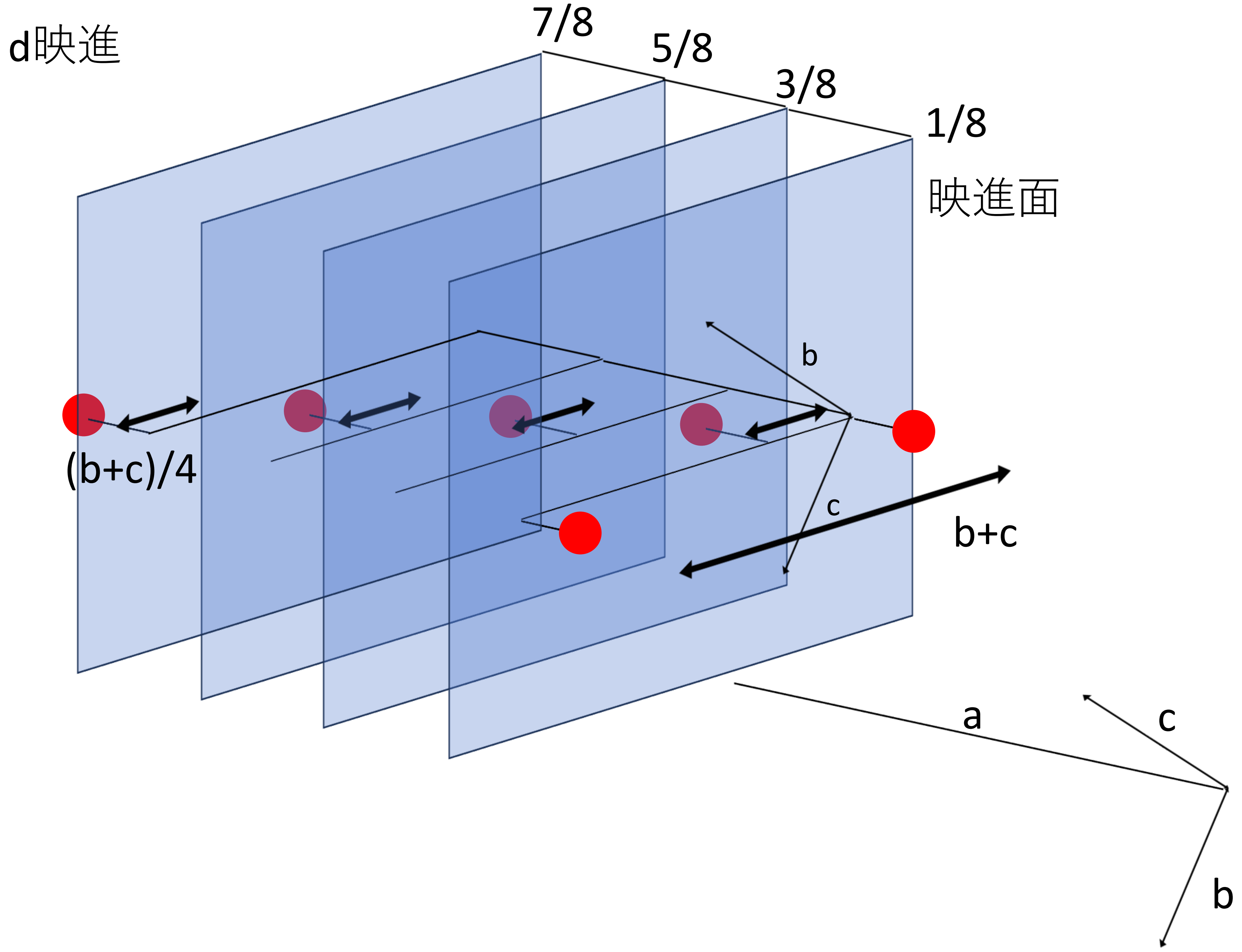


映進操作

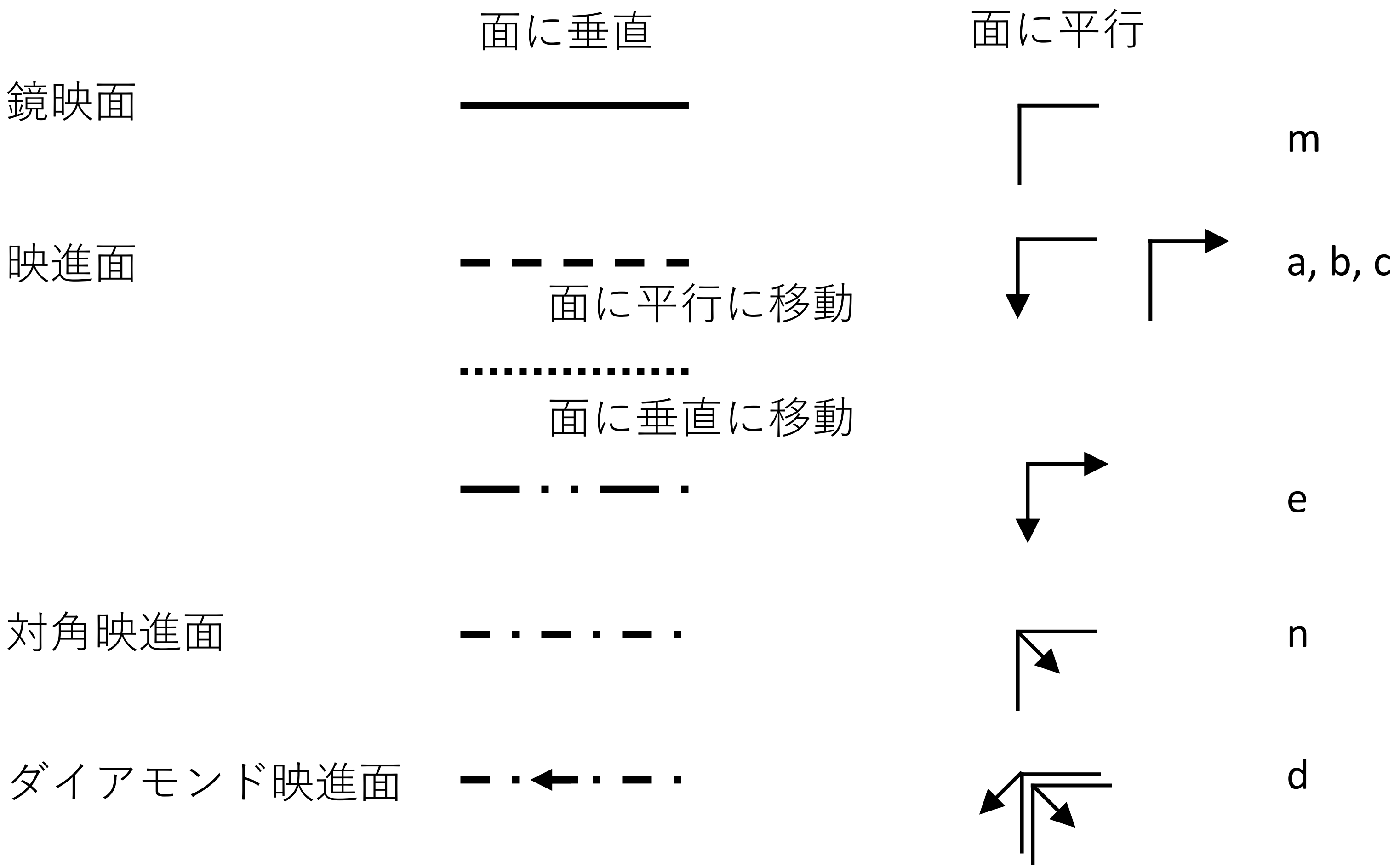


映進操作

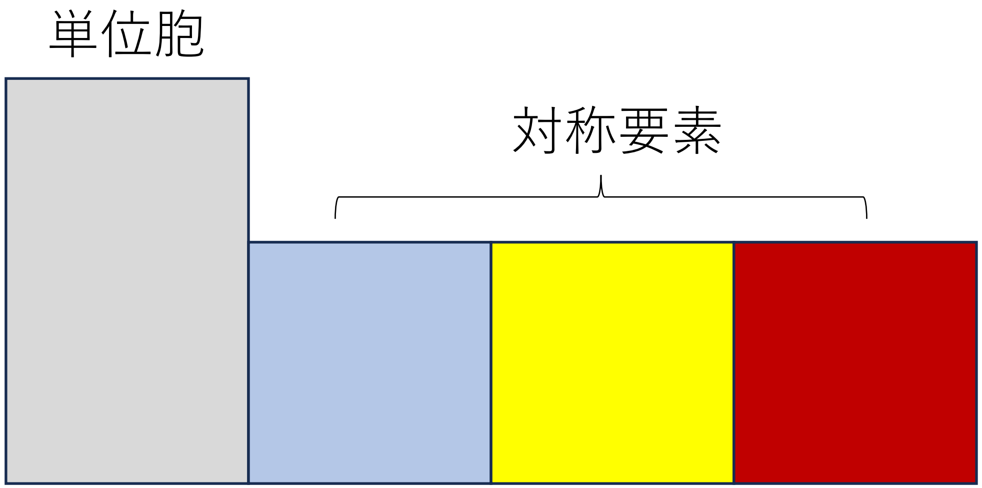



d映進
7/8
5/8
3/8
1/8
映進面
b
c
b+c
(b+c)/4
a
c
b

対称操作



空間群の名前の付け方(ヘルマン・モーガン記号)



Ortho	(100)	(010)	(001)	Pbam
Tetra Hex	(001)	(100)	(110)	$I4_2mnm$
Cubic	(100)	(111)	(110)	Fm-3m