結晶点群

学部の講義「基礎結晶学」でタヌキが述べたとおり、結晶は対称性によって**7つの結晶系**に分類され、さらに細かい分類によって14個の**ブラベー格子**に分類される。基礎結晶学で紹介した分類はここまでであるが、さらに細かく分類することができ、**点群**による分類によって**32種類**、さらに空間群によって230種類の格子に分類される。いずれの分類においても重要となるキーワードは**対称性/対称操作**である。ここでは点群に焦点を当てて解説する。

1　行列による対称操作の記述

結晶における個々の対称操作は、複数個組み合わせることによって別の操作を生み出す。つまり、数学で言う「演算」のように扱うことができる。そこで、対称操作を演算として記述するために、個々の操作に対して解りやすい記号を与え、演算を定義してみる。例えば、「z軸のまわりに180°回転する操作(=z軸が2回回転軸)」を”$\mathbf{2}_z$”、「z軸に垂直な鏡に対する鏡映操作」を”$\boldsymbol{m}_z$” などのように表す。このようにすると、「z軸のまわりに180°回転したあとでz軸に垂直な鏡に対して鏡映する操作」のような、操作の組み合わせは

$$\boldsymbol{m}_z \cdot \mathbf{2}_z$$

で表すことができる。**順番に注意すること**。写像と同様に考えるとよい。つまり、右側に書かれた演算から順次左へ.... という順に操作を行う。

行列による表現

ならば、**実際にどんな「演算」やねん？**.... という話になる。数式で記述したい、というワケである。そこで最初に、対称操作を行なったときに座標(あるいは位置ベクトル)がどのように変化するかを考えてみる。たとえば$\mathbf{2}_z$の変換を行ったときは、z成分はそのままであるが、x, y成分は符号が逆転する。つまり、ベクトル(0,0,1)は不変であるが、(1,0,0) → (-1,0,0)、(0,1,0) → (0,-1,0)のように変わる。

このような変換操作は「1次変換」で表せるだろう.... と容易に想像がつくと思う。そこで、上記の$\mathbf{2}_z$と$\boldsymbol{m}_z$をそれぞれ行列で表示することを試みる。これらは簡単に表すことができて、

$$\mathbf{2}_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{m}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{1}$$

となる。したがって、

$$\mathbf{2}_z \cdot \boldsymbol{m}_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2}$$

となる。右辺は単位行列 E に -1 を乗じたものであり、原点に関する「反転操作」を表している。反転操作を表す記号は $\boldsymbol{I}$ である。

すべての点の位置ベクトルに対して、$\mathbf{2}_z$ や $\boldsymbol{m}_z$ 等を表す一次変換を行うと、空間格子に対して「対称操作を行った」と言うことができる。

☆ **演習問題 1**

1-1 $\boldsymbol{m}_x$、$\mathbf{2}_x$、$\boldsymbol{m}_y$、$\mathbf{2}_y$ のそれぞれについて、上記のような変換行列を記せ (答だけで良い)。

1-2 変換の合成 $\boldsymbol{m}_x \cdot \mathbf{2}_x$、$\boldsymbol{m}_y \cdot \mathbf{2}_y$、$\boldsymbol{m}_z \cdot \mathbf{2}_x$ がすべて $\boldsymbol{I}$ (「反転操作」) となることを確認せよ。

1-3 $\mathbf{4}_z$ は、z 軸 (c 軸) 回りの 4 回回転軸による回転操作の記号であり、c 軸の正の方向に向かって右回りに 90° 回転する操作を表す。この変換行列を記せ (答だけで良い)。

1-4 $\mathbf{4}_z \cdot \mathbf{4}_x$ および $\mathbf{4}_x \cdot \mathbf{4}_z$ を計算し、両者が異なることを確認せよ (これらはいずれも「3 回回転軸」となりますが、回転軸が異なります)。

2 群 (”group”)

ここで、ある結晶に許される対称操作を**全部集めて**、一つの集合を作ってみる。対称操作とは、その操作を行った前後で、空間の様子 (格子点の並び方とか原子配置など) が不変に保たれるような操作を指す。とりあえず、集合の名を”G”としておく。結晶の対称性が高いか低いかは、集合 G が要素をいくつ持っているかによって評価することができる。つまり、「**要素の数は、対称性の高低を比較する明確な基準になる**」ということである。

集合 G の中には、**「何もしない」という操作も含まれなくてはいけない**。これは「恒等変換」とよばれ、通常”$\boldsymbol{E}$”で表す (変換行列は単位行列である。単位行列も同じ記号 $\boldsymbol{E}$ で表す)。そうすると、これらの集合は一般に、

$$G = \{E, a, b, c, ...\}^1 \tag{3}$$

のように表されるであろう。ここで、次のような要請が自然に沸いてくる。

(1) G の任意の要素を組み合わせたものは、やはり G に含まれなくてはならない。

[1] 対称操作やそれを表す行列を表記する場合、$\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{m}_x$、$\mathbf{2}_z$ のように太字で表記するが、群の要素として列記する場合は、このように細字とする (全部太字にすると目がチカチカしますので....)

(2) 逆操作も必ず含まれる。

(3) 先述のとおり、操作の順番を変えたものは一般に異なる操作になるが、順番を変えないなら、連続した３個の操作は、「(操作１と操作２の組合せ) ＋操作３」と考えても「操作１＋ (操作２と操作３の組合せ)」と考えても同じ操作になるはずである (４個以上の多数操作でも同様)。

これらをもう少し整理し、数学的に表現してみる。

集合 $G = \{E, a, b, c, ...\}$ について、演算 ”·”が定義されており、

(1) 任意の要素 x、y について、$x \cdot y \in G$ である。
(2) $(x \cdot y) \cdot z = x \cdot (y \cdot z)$ である (結合法則)。
(3) $E \cdot x = x \cdot E = x$ となる要素 (単位元)E が G に含まれる。
(4) $x \cdot x^{-1} = x^{-1} \cdot x = E$ となる要素 (逆元)x^{-1} が G に含まれる。

上記の４条件が満たされる場合、「集合 G は (演算”·”について) 群 (=group) をなす」と言う。また、この集合を指して「群」という。当然、集合としての群には何らかの名称が必要になるが、それについては後述する。

各要素間の演算において、交換法則は一般には成立しないが、成立するものもある。全ての要素が可換である群は、「可換群」「Abel(アーベル) 群」と呼ばれる。

3　点群

3.1　点群と空間群

結晶の対称性は、回転・反転・鏡映と平行移動の組み合わせで表される。これらのうち、先述のシンプルな行列で表記できるのは、回転・反転・鏡映だけである。(平行移動は並進ベクトルで表されるが、行列による一次変換として記述することはできない) [2]。

回転・反転・鏡映については、変換操作によって動かない点や面が必ず存在する。このような操作だけを考えた群を「**点群 (point group)**」と言い、32 種類存在する。

一方、並進対称操作では、空間内の全ての点が移動する。点群に並進対称操作を加えたものを「**空間群 (space group**」と呼ぶ。これは 230 種類存在する。

結晶の対称性においては並進対称操作は重要であるが、いろいろな物性については単位格子の点群だけでもかなりの考察ができる。本稿では点群だけを扱うことにする。

[2]「一次変換」ではできないのですが、4×4 行列に拡張した「アフィン変換 ; affine transformation)」にすれば可能です (一次変換はアフィン変換の一部です)。アフィン変換による対称操作は空間群まで含んだ話になりますので、ここでは扱いません。

3.2　対称性が低い点群から順に見てみる

3.2.1　三斜晶

対称性が最も低いものは三斜晶であるが、まったく対称性が無い場合でも、恒等変換 E は必ず存在する。そのような群は、

$$G = \{E\}$$

で表される。一方、三斜晶のブラベー格子の格子点に原子を 1 個だけ置いた場合を考えると判るように、原点に対して反転させてもぴったり重なる場合がある。つまり、**三斜晶には「反転対称性」を持つものがある**ということである。反転操作の記号は $\boldsymbol{I}$ であり、行列は $-\boldsymbol{E}$(つまり $-1\times$ 単位行列) である。この群は

$$G = \{E, I\} \qquad\qquad \boldsymbol{I} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

である。$\boldsymbol{I}$ の逆元は $\boldsymbol{I}$ 自身であることに注意しよう。以上、三斜晶に属する群は $\{E\}$、$\{E, I\}$ の 2 個である。

3.2.2　単斜晶

単斜晶には、少なくとも $\boldsymbol{E}$ と $\boldsymbol{2}_z$ の 2 つの対称操作が存在する。この 2 操作だけを要素とする群は存在して、

$$G = \{E, 2_z\}$$

である。反転の場合と同様に、$\boldsymbol{2}_z$ の逆元はそれ自身である ($\boldsymbol{2}_z^{-1} = \boldsymbol{2}_z$)。

この群に対し、z 軸に垂直な鏡映操作 $\boldsymbol{m}_z$ を加えたものも単射晶である。$\boldsymbol{m}_z$ を追加することにより、新たな群

$$G = \{E, 2_z, m_z, I\}$$

が得られる。この群における反転操作 $\boldsymbol{I}$ は、群 G =$\{E, 2_z\}$ に要素 $\boldsymbol{m}_z$ を追加したために、演算 $\boldsymbol{m}_z \cdot \boldsymbol{2}_z$ によって生成されたものである。単射晶に属する群には、上記の 2 個以外にもう一つ存在するが、それについては後述 (5.1.2 項で) する。

7 つの結晶系には 14 個のブラベー格子があり、14 個のブラベー格子それぞれが、複数の点群を含んでいる。それらは全部で 32 個あることが判っている。以下にそれらの詳細を述べるが、結晶学に応用できる範囲に限定する。つまり、ここで紹介する群の性質はごく

一部であって、数学的な面も含めた詳細のすべてを記述することはしない (＝めんどくさい.... できない) ので、その点に興味がある場合は別の書籍を参照されたい[3]。

3.3 位数と積表および生成元について

ここまでで、三斜晶および単斜晶の一部について解説した。この後、直方晶、正方晶、.... という順に、より対称性が高いものへと説明していくが、当然ながら、群の要素の個数が増えるとともに、群の要素間の関係が複雑になる。対称性の高い結晶に進む前に、まず点群の持ついくつかの重要な側面について説明しておきたい。まず、「位数」と「積表」について説明し、そのあとステレオ投影についても説明する。

3.3.1 位数 (”order”)

G の要素の個数を群の「位数」と言う。位数が大きい群は多くの対称操作を含むので、「対称性が高い」ということができる。先に挙げた 4 個の例で見ると、z 軸に垂直な鏡面を有する単斜晶は 4 個の要素を持つから、他の 3 個の群よりも対称性が高いと言うことができる。

物理や化学に現れる群にはいろいろあって、位数が有限でない場合もあるのだが、結晶の対称性を扱う場合にはそんなやっかいなモノは出てこないので安心されたい。

3.3.2 積表と生成元

次に**積表**(product table) を導入しておく。対称性の高低を調べるには、位数を比較するのだが、群としての対称操作の集合を作る際に、全ての要素を漏れなく含んでいるかが重要である。単斜晶の例で、「$G = \{E, 2_z\}$ に操作 $\boldsymbol{m}_z$ を加えることによって、自動的に $\boldsymbol{I}$ が導入された」と記したが、$\boldsymbol{I}$ 以外にも数え落としがないか？ホンマにこれで全部なのか？.... と疑問を持った人もゐるのではなかろうか？

全要素を漏れなく選びだしたか確認するためには、**積表**(product table) を作成するとよく判る[4]。つまり、得られているすべての要素をタテヨコで演算して表にするというものである。たとえば、位数 4 の群 $G = \{E, a, b, c\}$ があったとして、つぎのような積表を作成する (演算記号”$\cdot$”は省いた)。

[3] 1) 今野豊彦 「物質の対称性と群論」共立出版 (とくにおススメです)
2) M.A.Armstrong 著/佐藤信哉訳「対称性からの群論入門」紀伊國屋書店
3) 小野寺嘉孝著「群論入門」裳華房 .... など

[4] 本当は**指標 (character)** というものまで調べる必要があるのですが、ここでは触れません。

	E	a	b	c
E	E	a	b	c
a	a	aa	ab	ac
b	b	ba	bb	bc
c	c	ca	cb	cc

群の要素を全て抽出できてゐれば、右下の 3×3 個、すなわち $aa, ab, ac, ba, bb, bc, ca, cb, cc$ は、新しい操作ではなく a、b、c または E のいずれかになるはずである。もしこれら以外のものが現れたならば、5番目の要素が他にもあるということになり、それをさらに追加して表を作成しなおせばよい。先に出てきた「反転対称を持つ三斜晶」、「$\mathbf{2}_z$ だけの単斜晶」、「$\mathbf{2}_z + \boldsymbol{m}_z$ を持つ単斜晶」について、積表はそれぞれ以下のようになり、数え落としは無い、ということが確認できる。

	E	I
E	E	I
I	I	E

	E	2_z
E	E	2_z
2_z	2_z	E

	E	2_z	m_z	I
E	E	2_z	m_z	I
2_z	2_z	E	I	m_z
m_z	m_z	I	E	2_z
I	I	m_z	2_z	E

E 以外の要素で、演算によってすべての要素を導き出すことができる最小の組を**生成元**(generators) という。上記の3つの例で言うと、それぞれ $\{I\}$、$\{2_z\}$、$\{2_z, m_z\}$ である。生成元の選択には任意性があるので、最後に挙げた群 $\{E, 2_z, m_z, I\}$ の生成元については $\{2_z, I\}$ でも $\{m_z, I\}$ でも良い。

3.3.3 再配列定理

積表のところで記した表のうち、3番目の群 ($\{E, 2_z, m_z, I\}$) を見てほしい。どれでも良いので、任意の1行あるいは1列の中の要素の並び方を見ると、**すべての要素が重複すること無く1回だけ**現れている。これは「再配列定理」と呼ばれている。当たり前の話 (証明はやさしいのでやってみること) であるが、積表を作成する時には役に立つので覚えておいて損はない。

☆ 演習問題 3

3-1 生成元として２個の２回回転操作 $\boldsymbol{2}_x$、$\boldsymbol{2}_y$ が与えられてゐるとき、位数＝４の群が生成される。その積表を記せ。

3-2 上記問題 3-1 の群 (位数＝４) に、z 軸に垂直な鏡映操作 $\boldsymbol{m}_z$ を追加すると、位数＝８の群ができる。その積表を記せ。

3-3 上記問題 3-2 生成元を記せ[5]。

4　部分群・抽象群・巡回群

4.1　部分群

先の演習 3-2 で出てきた積表 (直方晶) を見ると、この群の位数は８であり、既に見た三斜晶の２個の群 $\{E\}$、$\{E, I\}$ および単斜晶の群 $\{E, 2_z\}$ を含んでいることが判る。上記のものに加えて、単斜晶には $\{E, m_z\}$ と言う群 (これについては後述) も存在するが、これも含まれていることが判る。このように、群がその中にさらに小さい群を含んでいるとき、これらの小さい群を「**部分群**」と言う。

このように、直方晶の群は、三斜晶・単斜晶の全ての群を部分群として含んでいる。基礎結晶学の講義において、２次元ブラベー格子を導出したときに「斜交ネットの対称性は長方形ネット、正方形ネットに継承される」という話をしたと思うが、この「継承される」ということが「部分群を含む」ということに対応している。

☆ 演習問題 4-1

$G = \{E, 2_x, 2_y, 2_z, I, m_x, m_y, m_z\}$(これは演習問題3-2の解答です) が含んでいる部分群を全て挙げよ (積表を見て考えると良いです)。

4.2　抽象群 (abstract group)

4.2.1　位数=2 または 3 の抽象群

今まで出てきた群の積表をもう一度よく見てみよう。位数が１である $G = \{E\}$ は当然これだけであるが、位数２の群 $\{E, 2_z\}$、$\{E, m_z\}$、$\{E, I\}$ は、すべて同じ形の積表

	E	A
E	E	A
A	A	E

[5]演習問題 3-1・3-2・3-3 の群はいずれも直方晶 (斜方晶) を表す点群であり、直方晶についてはこれら３個が全てである。

を持っていることが判る。この表は位数＝2の群に**再配列定理を適用すると必然的に導かれる**事実であって、**この形以外の表はありえない**。Aは、同じ操作を2回繰り替えして元に戻るようなものであれば何でも良い。

位数＝3の群についても同様で、再配列定理により、

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

という形の積表を持つ群だけしか存在しない。この場合もA,Bは何であってもよい。結晶以外のものに適用するならば、数字であっても、「何かの概念」であっても、ミカンであっても、アイドル歌手であっても....本当に何でもよい。ただし、要素間の**演算は明確に定義されてゐなくてはならない**。このように、群の要素を「何でも良い」記号に書き換えた物を、「**抽象群**」という。抽象群の積表が同じであれば、それらの群は「**同形 (同型) である**」という。すなわち、$\{E, 2_z\}$、$\{E, m_z\}$、$\{E, I\}$は同形である。

4.2.2　位数=4の抽象群

位数4の抽象群を、再配列定理「だけ」によって導いてみよう。2個の抽象群が得られるのだが、ちょっと注意したいことがあるので、ここは敢えて演習問題にしてみた(すぐ後に解答を記してある)。

☆ 演習問題 4-2

再配列定理「**だけ**」を用いて、以下に記す位数＝4の2個の抽象群を完成させせよ。**(ちょっと難易度が高くなってますぇ....)**

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B		
B	B			
C	C			

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E		
B	B			
C	C			

演習問題 4-2 の解答

それぞれ以下のとおりになり、合計２個の群が得られる。

G_1 =

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

G_2 =

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

ここで、右側：G_2 の表について、次のように埋めた人もゐると思う。

G_1' =

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	A	E
C	C	B	E	A

一見、G_1、G_2、G_1' という３個の抽象群が得られたように見えるのだが、実はこれらのうち、２個は同じものである。解答の G_1 の A と B を入れ替えて、さらに $A \to B$、$B \to A$ へと書き換えを行うと、$G_1' = G_1$ であることが判る。抽象群の積表を比較する時はこういう点に注意が必要である。

4.2.3　巡回群

先の演習問題の解答に出てきた G_1 を見てほしい。各要素が順繰りに現れてゐることが判る。この群において、各要素は、$\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{A} = \boldsymbol{B}$、$\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{A} = \boldsymbol{C}$、.... の関係があり、$G = \{E, A, B, C\} = \{E, A, A^2, A^3\}$ と書くことができる。$\boldsymbol{A}$ を１個ずつかけていくことにより、順ぐりに他の要素が算出されて、$\boldsymbol{A}^4 = \boldsymbol{E}$ で元に戻る。このような群は「**巡回群**」と呼ばれている。巡回群の生成元は一つだけであり、任意の要素の組合わせについて交換法則が成立する (つまり”Abel 群”である)。

4.3　抽象群余談 (本当に雑談なので、読み飛ばして良い)

.... ここまでやってきたからには、位数５の群についてはどんな抽象群になるのか、気になるところであろう。位数４程度までは、抽象群はパズルみたいなもので、それなりに「楽しめた」と思う (苦痛やったらスマソ)。しかし、位数５以上の群については、再配列定理だけで攻めようとするといろいろな意味でドツボに嵌るのだ。

とりあえず考えてみた

しかし、位数５以上の抽象群が難しいのには、これ以上に深い理由がある。以下、タヌキが落ちたハヅカシイ落とし穴について少しだけ紹介しておく。とりあえず**再配列定理だけにたよって**表を作ってみると、奇妙なものができてしまった。

$$G_{???} = \begin{array}{c||c|c|c|c|c|} & E & A & B & C & D \\ \hline\hline E & E & A & B & C & D \\ \hline A & A & E & C & D & B \\ \hline B & B & C & D & E & A \\ \hline C & C & D & A & B & E \\ \hline D & D & B & E & A & C \\ \hline \end{array}$$

「位数が素数である場合は巡回群になる」という定理があるのだが、詳細は割愛し、結果だけを使わせてもらうことにしよう (かなり数学メインの話になるため.... と言うより、結晶点群の応用を越えた巡回群については、タヌキはあまり詳しく知らへんのだ)。この定理によれば、位数＝５ (素数) の群は巡回群になるはずであるが、この表はあきらかに巡回群でわない。

しかしよく見れば、もっと変なことに気づくはずである。この表によれば、$BC = E$ であるが $CB = A$ となり、B と C が逆元の関係にあるのかそうでないのか判らない。また、結合法則が成立していない。したがって**これは群ではない**ということが判る。再配列定理だけで表を作ると、位数５以上のものについては、群の大前提を満たさないものができてしまう、ということである。

フツーの人はこれは意味がないものだとして捨ててしまう (タヌキもそうでした)。ただ、何の意味も無いのか....？と言うとそんなシンプルな物でわなく、ぢつわ、代数方程式の解と深い関係がある。要素数が５である集合について、このような「群ではないが奇妙な演算の集合ができてしまう」ことと、「５次以上の方程式は代数的に解くことができない」ことが関連している。どのように関係しているかはここで詳細は述べない (実はあまり詳しくないのです。数学の先生に聞いただけなので....。しかしここで、「この表に何か意味はあるのでわ？....」という興味を持った人は、偉大なる Galois(ガロア) 先生と同じ発想を持ってゐるのかも知れませんので、その心を捨てずに精進してください)。

抽象群を求めようとすると、位数が大きくなるにつれて、面倒で複雑な場合分けが必要

になることは容易に想像がつくと思う。また、抽象群を完成させてから実際の群と対照させることにどういう利点があるのか、疑問が沸いてくるであろう。あまり実戦的な方法とは言い難い (....っちゅうことで、抽象群の話はここで終わります)。

5 ステレオ投影と極点図

ここまで、$G = \{E, m_x, m_y, m_z\}$ とか $\{E, A, B, C\}$ のように、全部の要素を列記する形で群を記述してきたが、位数が大きくなるとこんな表示はやってゐられない。なにか群の特徴を表すような記号で、"G" に代わる名をつけたいところである。しかし群の「特徴」を理解するためには、位数の少ない群の例をもう少し見てみる必要があるであらう。

ここでちょっと問題が生じる。$\boldsymbol{m}_i$ や $\mathbf{2}_i (i = x, y, z)$、あるいは $\boldsymbol{I}$ のような場合、変換行列の成分は 0 と ±1 だけなので簡単に計算できるのだが、三回回転軸 $\mathbf{3}_i$ による回転操作がが入ると、成分に $\sqrt{3}$ などが混じってくるので、いちいち行列を計算するのが面倒になってくる。

ぢつわ、結晶学に関しては、もう少し直感的に演算を表記する方法が存在する。「**ステレオ投影**」と呼ばれる方法で簡単な図を描くことによって、多くの対称操作を視覚的に記述・確認することができる。

投影球と極点

ここからは、想像力をたくましくして頭の中にイメージを描く練習をしてほしい。

☆ まず座標の原点を決める (想像すること)。次に結晶の単位格子を一つ、格子点の原点が座標の原点に一致するように置く。
(例：立方晶を想定し、(001) を上に向けて考えます)

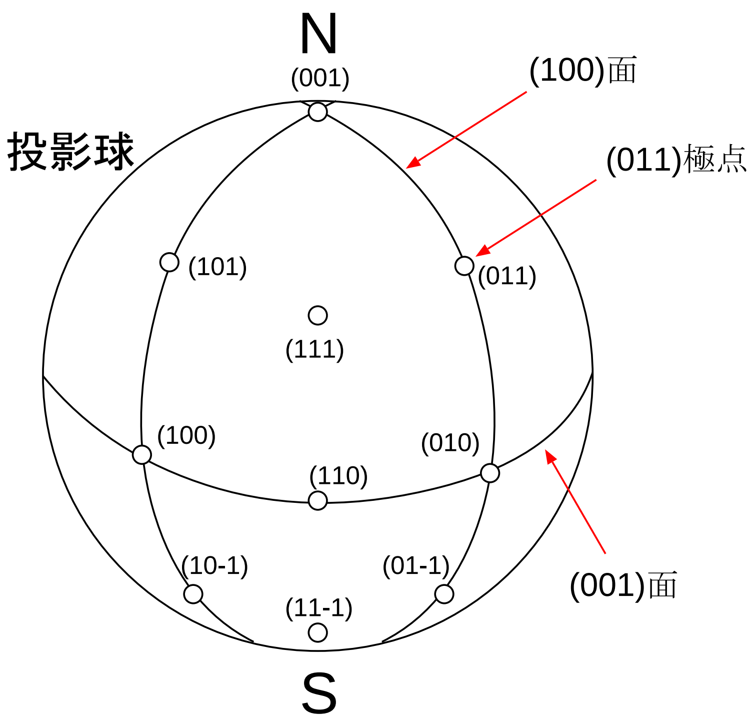
☆ 原点を中心に持ち、単位格子を囲む、少し大き目の球を考える (**投影球**)。
地球儀と同様に、てっぺんを「N」、底を「S」とする。

☆ (hkl) 面の外向き法線のベクトル (**始点を原点とする**) の延長が投影球と交わる点を投影球上に描く。この点を「**極点 (pole)**」(あるいは 「hkl 極点」) という。

☆ 必要に応じて、結晶面が球を切る線 (大円になります) を描く。

この方法によれば、立方晶については、投影球の上に次のような極点と円が描かれる。極点と円は全ての hkl について描くことはできないので、必要に応じて指数の小さいいく

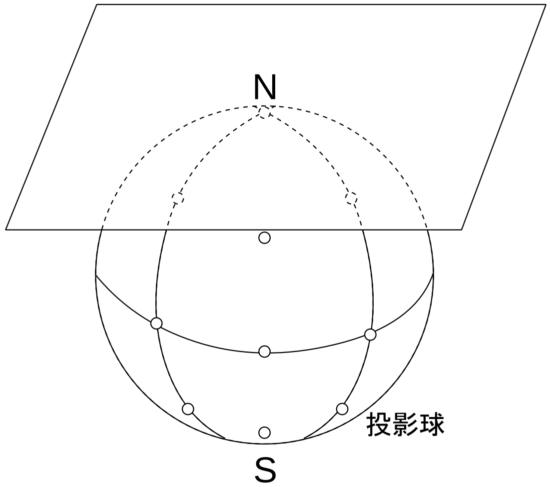
つかのもの、および今注目している指数に絞って描くのが普通である。次に示す図の中には円 (大円) が 3 個描かれているが、赤道に相当するものは (001) 面、残りの 2 個はそれぞれ (100) 面、(010) 面を示している。



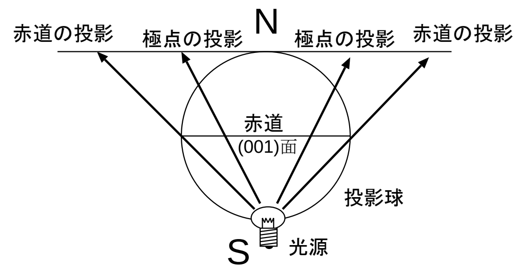
平面への投影

投影球のままだと立体なので、何とかして平面上に描画したい。ここで、地図と同じようなテクニックが使用される。まず投影球の上部 N 点に、N 点と接するような平面を水平に置く。ここで S 点に「光源」を置くと、平面には極点や円の影ができる。このような投影法は「**ステレオ投影**」と呼ばれ、ステレオ投影によって得られた極点の投影図を「**極点図**(”pole figure”)」という[6]。

[6] 地図を作成する場合も同様の手法が用いられることがある。地図の場合は、名称が異なり、「ユニバーサル極心平射図法」と呼ばれるが、実質は同じものである。北極・南極近傍の地図作成に用いられるが、見る機会はあまり多くはないと思う (.... 多分....)。通常よく見る世界地図は「メルカトル図法」で作られたものである。

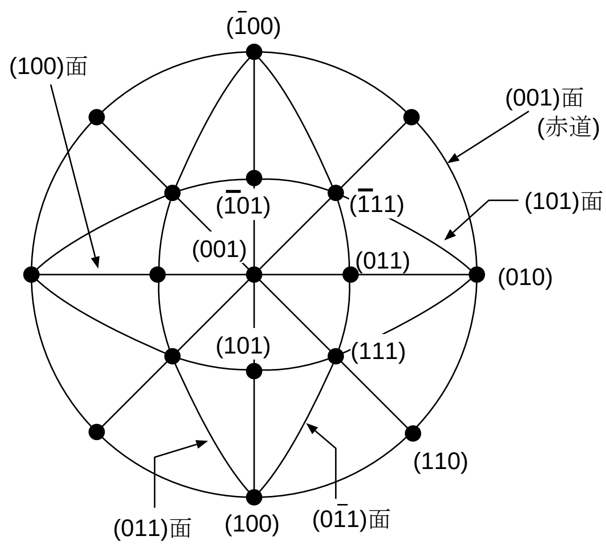


N極で接するように、平面を水平に置く



S極に光源を置き、
北半球にある極点と円を投影する

まず最初に、赤道から上の部分 (北半球) を描く。北半球の極点の投影は、平面の上に小さな黒い丸 (●) で描く。次のような図が得られる。赤道の投影は円になるが、この半径は、もとの投影球の半径の２倍になってゐる。



黒丸 (●) が極点の投影、線が面の切り口である。ここに示した極点図は、N 方向が 001 で、x,y も結晶の a,b 軸に合わせて描かれており、「001 標準投影図」と呼ばれる。これ以外に、N 方向を (110) や (111) にしたものも描かれることが多い。

以上、面について (hkl) のように記して極点を描画してきたが、これは方向についても同様に作成することができる。とくに立方晶の場合は、指数の値が同じであれば、法線 (hkl)

の方向と $[uvw]$ 同じになるので、カッコ () や [] 等をつけずに数値だけで表記することも多い。

南半球の投影

赤道より下の極点 (今の場合、ミラー指数 l または w が負になる場合) を投影するとき、上記のままの方法では赤道の円より外側に投影されてしまう。ステレオ投影の流儀では、南半球の点は、赤道面を鏡のように見立てて北半球に写したあと、同様の投影を行う。ただし、投影点は黒丸ではなく白抜きの丸 (◯) で描画する。これで、全ての極点は赤道を投影した円の内側に描画される。

5.1 ステレオ投影による対称性の記述

5.1.1 対象要素の記号とグラフィカルシンボル

結晶の対称性を見るためにも、ステレオ投影法を用いるのが便利である。一般的な方向や面が対称操作よって、どのように移り変わるか、ステレオ投影を用いると視覚的に解りやすくなる。ただし、極点や大円は必要に応じて記入するが、記入しない場合も多い。最も重要な記入要素は対称要素である。

ここでちょっと「基礎結晶学」の復讐である。結晶の単位格子においては、対称性の高い軸を「主軸」とし、主軸は c 軸にとった。したがってステレオ投影の標準型としては、投影面の中心に、紙面に垂直な対称軸として主軸が置かれる。

基礎結晶学で学習した対称要素は、「何もしない」という操作 (恒等変換) に加えて、鏡面および２、３、４、６回回転軸の６種類であった。これらと反転 $\boldsymbol{I}$ を組み合わせることによって、新たに「**回反**」という操作が得られる。「n 回回反軸」は、数字の上にバーをつけて $\overline{2}$、$\overline{3}$、$\overline{4}$、$\overline{6}$ のように表す。また反転操作は、「何もしない操作 ($=\mathbf{1}$) と反転操作 $\boldsymbol{I}$ の組合わせ」であるから、$\overline{\mathbf{1}}$ と表すこともある (この方が一般的)。これらを表す記号とグラフィカルシンボルを表にまとめておく。11 個あるように見えるが、表の注釈にもあるように、２回回反操作＝鏡映であるから、実際には 10 個である。

	鏡面	n回 回転軸					反転中心	n回 回反軸			
記号	m	1	2	3	4	6	$I/\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Graphical Symbol											

Graphical Symbol について： 鏡面は太線、反転中心は小さい白丸
$\bar{2}$ は実質的には鏡面と同じなので、必要に応じてこの記号あるいは太線を使い分ける

ここで、通常の「n 回回転軸」は、文字通りその軸の周りに $2\pi/n$ 回転させると元の図形にもどるような軸で、「**狭義の回転軸**」という。回反軸まで含めたものを「**広義の回転軸**」と呼び、結晶学で回転軸と言えば広義の軸を指すことが多い。

以上の対称操作だけで結晶を分類したものが点群である。並進対称性まで考えると、これらに加えて「映進面 (グライド面)」「らせん軸[7]」等の操作が群の要素として追加される。これらは「空間群」の扱いの範囲であり、本テキストでは詳細は述べない。

☆ 演習問題 5-1

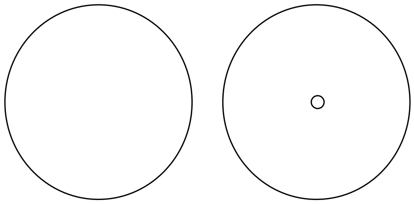
マグネシウム (六方最密構造) の主軸 (＝対称性が最も高い軸＝ C 軸) はどのような対称性を持つ軸か？(「点群」の範囲で結構です)

5.1.2　ふたたび三斜晶・単斜晶および直方晶

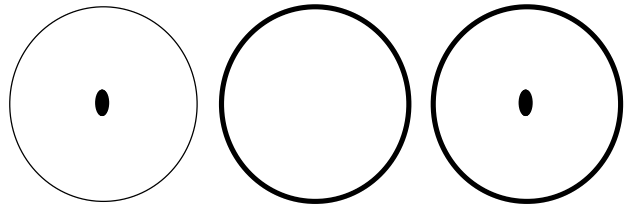
３節において、三斜晶には２個の群 $\{E\}$、$\{E, I\}$ があって、単斜晶には２個の群 $\{E, 2_z\}$、$\{E, 2_z, m_z, I\}$、およびそれ以外にもう一つ別の群があると記した。

.... というワケで、その「もう一つの群」についてである。先の節に記述したように、$\boldsymbol{m_z = 2 \cdot I}$ であることから、**鏡映操作も広義の２回回転操作**として考えられるので、群 $\{E, m_z\}$ も単斜晶に加えることができ、単斜晶には合計 3 個の群が属することになる。2 個の三斜晶 (Triclinic) と 3 個の単斜晶 (Monoclinic) の対称要素について、ステレオ投影した図を描いてみると次のようになる。

[7] らせん軸とは、回転と並進を同時に行う操作についての対称要素である。たとえば c 軸方向に 1/6 回転させると同時に、c 軸の 1/3 だけ平行移動させる場合、c 軸は「らせん軸」であり 6_3 で表す。これが「1/6 回転＋ 1/2 平行移動」の組み合わせなら、6_2 で表す。これらの**らせん軸も「広義の回転軸」である。**

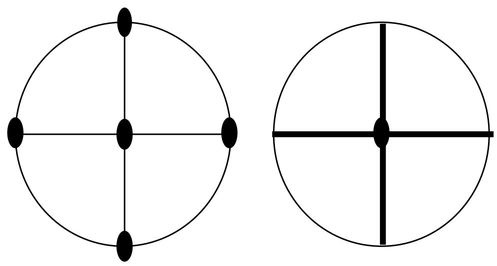


Triclinic



Monoclinic

単斜 (Monoclinic) のうち２個については、赤道=(001) 面が $\boldsymbol{m}_z$ に対応する鏡映面であるため、太線で描かれてゐることに注意されたい。さらに、演習問題3-1から3-3で扱った、３種の直方晶 (Orthorhombic) についての対称要素を描いてみる。



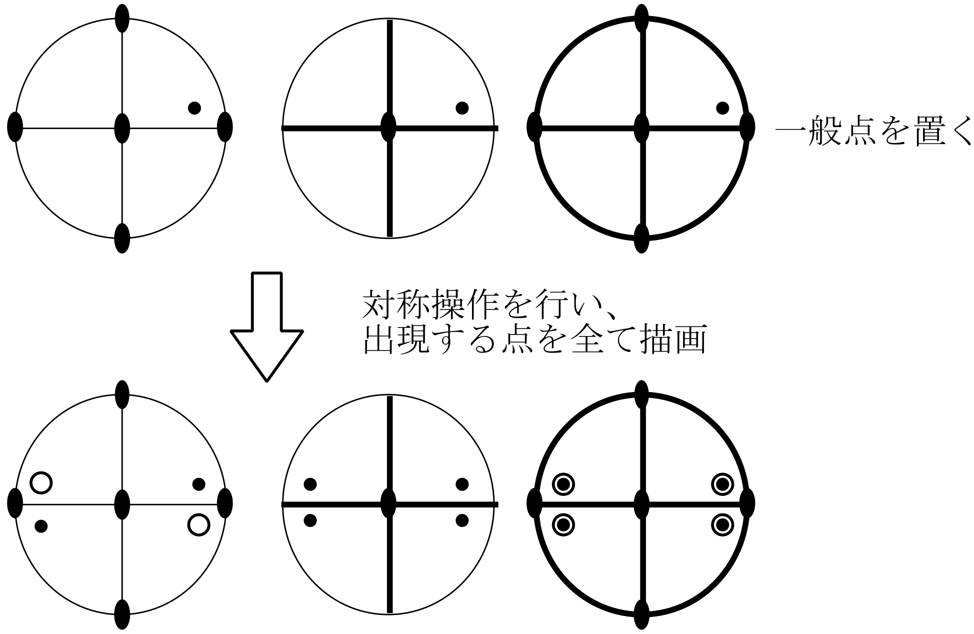
Orthorhombic

太線・細線の区別に注意すること。細線は鏡面ではない。

一般点の動きを追ってみる

先に、２個の三斜晶、３個の単斜晶および３個の直方晶について、対称要素をステレオ投影した図を示した (これらは「極点図」でわないので注意)。この図の上に、**対称要素 (軸とか面とか) に重ならないような**ある点を**ひとつ**置く（これは極点ではない)。北半球にあることを想定するなら、黒丸 (●) で記入する。対称要素に重ならないような点を「**一般点**」と言う。(当然ながら、対称要素の上にある点は「特殊点」という。)

次に、その点に対称操作を行い、移った点をプロットする。移った点が北半球にある場合は黒丸 (●) で、南半球に移った場合は白丸 (◯) で描く。**全ての対称操作について、また、新たに出現した全ての点について**操作を行い、点をプロットする。先に挙げた８個の投影図のうち、直方晶の３個について、一般点の移動を示した図を以下に示す。



最初に一般点を１個与えると、４点、４点、８点に展開される。左の図では、北半球と南半球にそれぞれ２点ずつ現れ、中央の図では、北半球だけに４点現れ、右の図では、北半球と南半球に４点ずつの合計８点現れる。右の図では、北半球と南半球でｚ軸方向に点が重なっているので、このような目玉型の描画となる。

一つの「一般点」から、対称操作によって展開された多数の点は**すべて等価な点**である。等価な点の個数（ここでは４・４・８の数値) は、それぞれの群の位数に相当する。すなわち、「**一般点の個数は群の位数 (=要素の数) である**」これは、今挙げた群以外のその他の点群についても成立する。

☆ 演習問題 5-2

結晶ではないが、いくつかの分子の対称性について考えてみたい。

(1) 水分子には２回回転軸がある。これをｃ軸として、対称要素のステレオ投影図を作成せよ。

(2) 問題 (1) と同様に、アンモニア分子について、３回回転軸をｃ軸として、対称要素のステレオ投影図を作成せよ。

(3) 問題 (2) について、ひとつの三回対称操作 (つまり 120° 回転) の記号を $\boldsymbol{C}_1$ とする。鏡映操作に適当な名 ($\boldsymbol{m}_1$、$\boldsymbol{m}_2$ など) をつけて、アンモニア分子の対称操作について積表を作成せよ。

6　対称操作の記号と「点群の名」について

ここで、先の章で書いた「点群の特徴に対応した名称」について簡単に記述しておく(やっと.... です)。実は、この名称だけで、点群に関する全ての対称性が判るようになってゐる。結晶を扱う人と分子を扱う人で趣味が別れるところであるが、まず、結晶屋さんがよく用いる **Hermann-Mauguin(ヘルマン-モーガン) の記号**についてまず説明し、そのあと **Schönfries(シェーンフリース) の記号**についても説明する。

6.1　Hermann-Mauguin の記号

Hermann-Mauguin の記号は、並進対称性も含めた空間群の記述に主として用いられるのだが、点群だけの場合でも問題なく表記することができる。先の章で対称操作の「記号」と「グラフィカルシンボル」について記述したが、今回は、記号の方を使う。つまり、$1, 2, 3, 4, 6,$ および $\overline{1}(= I), m(= \overline{2}), \overline{3}, \overline{4}, \overline{6}$ を組み合わせることによって表記する (反転は"$\boldsymbol{I}$"で記していたが、実際には $\overline{\mathbf{1}}$ で記述する場合が多い)。

書き方の基本

原則として、対称性の最も高い要素を主軸とし、その操作を表す記号を最初に記す。主軸に直交する対称軸がある場合は、それを２番目に記す (３番目以下、同様に記述する)。

生成元を列記するのが標準

生成元が１個しか無い場合、その対称要素の記号でもって点群の名前とする。
三斜晶 $\{E\}$="1", $\{E, I\}$="$\overline{1}$" **単斜晶** $\{E, 2\}$="2", $\{E, m\}$="m"
生成元が複数個ある場合、主要なものから順に列記する。
直方晶 $\{E, 2_x, 2_y, 2_z\}$="222"、$\{E, m_x, m_y, m_z, 2_x, 2_y, 2_z, I\}$="$mmm$" [8]

[8]直方晶では、対称操作の記号として $\boldsymbol{2}_x$、$\boldsymbol{m}_y$ 等、座標軸との関わりが明示できるのだが、三方晶・六方晶ではどう表記するべきか困ってしまうので、実際には、どの結晶系についても $\boldsymbol{m}$、$\boldsymbol{m}'$、$\boldsymbol{m}''$ 等のように記述する。Hermann-Mauguin 表記の群の名として記述する場合、プライム記号「$'$」で区別することもなく mm とか mmm のように書く。m が複数個並んでゐれば、「種類の異なる、複数の鏡映操作がある」と考える。

鏡面については特徴的な記述を行なう。n 回回転軸に垂直な鏡面がある場合、その回転軸を ”n/m”で表記する。また、n 回回転軸を含む鏡面がある場合、その回転軸を ”nm” と表記する。

「生成元だけで記述」するなら、”222”などは ”22”で充分なはずである。しかしそうしてしまうと、パッと見で区別がつきにくいものが出てきてしまう。必要最低限のもの以外にも、区別をつけるために付加情報を加えると言う意味で追記するということである。”22”(あるいは ”222”) と同様に、”mmm” も本当は”$2/m\ m$”(間を詰めて”$2/mm$”とすることが多い) で充分である。すなわち、

必要最低限の要素 (generators) **を書く**
同時に、できるだけ解りやすくするために付加情報も書く

という方針で記述する。

.... 実はこの部分、ちょっとごまかしてゐる。付加情報を書く本当の理由は、「解りやすくする」ためではなくて、「**類**(class)」という概念で整理した結果である。

群の要素は部分群をなす場合があることは既に書いたが、これとは違った整理方法で分けると、「類」という集合に分けることができる。「類」とは以下のような分類である。

ある群に属する元 a に対して、同じ群に属する任意の元 R を持ってくる。R と a に対し、演算 $b = R^{-1} \cdot a \cdot R$ によって、元 b が得られたとき「a **と** b **は共役 (conjugate) である** 」といい、共役関係で結ばれた要素を集めた集合を「類 (**共役類**)」と言う。(**「部分群」とは別物**なので注意)。通常、一つの群の中に、複数の共役類がある。類への仕分けは、群に含まれるすべての a、R について行う必要がある。

この「類」の考え方を、対称要素の記述に適用する。まず必要最小限の要素で群の名を記述したとしよう (”22”、”$6m$”など)。このときの類の数は記述された生成元の数と同じである。その**生成元の演算によって、それとは別の新たな類が発生した場合には、付加情報としてその新しい類に属する元をひとつ追加して記述し、そうでない場合は省く**、というのが一般的な流儀である。

例えば直方晶 22 で表される群は 最初の 2 と 2 番目の 2 がそれぞれ別の類に属する。そしてその演算の結果、さらに別の類に属する 2 が発生する。それを最後につけて 222 と表記している。

6.2　フルシンボル表記とショートシンボル表記

Hermann-Mauguin による表記において、主軸以外の”2/m” については単純に ”m”と略記されることが多い。”m”だけで、自動的に”$2/m$”になってしまう場合が多いからである。主軸では略記しない。ただし、群”mmm”については、３種の鏡映操作 (つまり $\boldsymbol{m}_x$、$\boldsymbol{m}_y$、$\boldsymbol{m}_z$) があれば、必然的に $\mathbf{2}_i$ が発生するため、「書かなくても判るから」という理由で全部

略記される。先にも書いたが、mmm を厳密に書けば

$$2/m\ 2/m\ 2/m$$

である。このように、詳細に記述した表記を「**フルシンボル表記**」、”mmm”のように略したものを「**ショートシンボル表記**」と言う。実際に目にするのは大半がショートシンボルである。ショートシンボル表記を用いる例としては、”mmm” 以外に、

☆ $4/m\ 2/m\ 2/m \ \rightarrow\ 4/mmm$
☆ $6/m\ 2/m\ 2/m \ \rightarrow\ 6/mmm$
☆ $\overline{3}\ 2/m \ \rightarrow\ \overline{3}m$
☆ $4/m\overline{3}\ 2/m \ \rightarrow m\overline{3}m$

等がある (「ショートシンボル表記」は「最小限の生成元による表記」でわないので注意。付加情報も入ってゐます)。この流儀によれば、同じ群について、何通りかの書き方ができるものが出てくる。

直方晶 $\{E, m_x, m_y, 2_z\}$ については、=”$2m$”または”$mm2$”
三方晶[9] $\{E, 3, 3^2, m_0, m_{2\pi/3}, m_{4\pi/3}\}$ については ”$3m$” となる。

同様に、直方晶”mmm”についてもいろいろな書き方が考えられて、

☆ 詳細に書けば ”$2/m\ 2/m\ 2/m$” (フルシンボル表記)。
☆ 必要最低限であれば、”$2/m\ m$”(または、間を詰めて”$2/mm$”) 。
☆ 解りやすくするために ”mmm”(ショートシンボル表記)

という記述になる。

6.3 Hermann-Mauguin 記法による、32 個の点群一覧

以上でもって、32 種の点群が記述されて、以下の表のようになる。この表に記すような、数値を主体とする「記号の組」が点群の「名称」である。読み方は、例えば立方晶の”23”は「てんぐんにーさん」、三方晶の”$\overline{3}m$”は「てんぐんさんばーえむ」である。

[9] ここで「**三方晶 (trigonal)**」の名が出てきたが、これは「**菱面体晶 (rhombohedral)**」と同じである。対称性の記述に限って言うと、一般書では三方晶と言う場合の方が多いように見える (タヌキの主観です) ので、本テキストでは以後、三方晶の名称を採用する。

表中には、まず「最小限の生成元による記法」で記し、そのあとに続くカッコ内に、付加情報を併記した、ショートシンボルによる記述を併記してある。通常は、できるだけショートシンボルによる書き方で記述する。

最小限の生成元のみによる最小限の記述でも良いが、実際には、ショートシンボル表記のほうを多く見かけると思う。付加情報も含めて、通常は３要素までの記述で十分であり、この**「点群の名」を見ただけて、全ての対称性が判る**ようになってゐる。

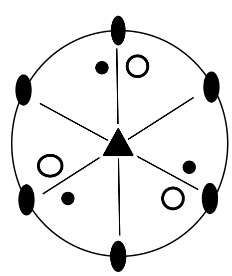
三斜晶系	$1,\ \overline{1}$
単斜晶系	$2,\ 2/m,\ m(=\overline{2})$
直方晶系	$22(=222),\ 2m(=mm2),\ 2/mm(=mmm)$
三方晶系	$3,\ \overline{3},\ 32,\ 3m,\ \overline{3}m$
正方晶系	$4,\ \overline{4},\ 4/m,\ 422,\ 4m(=4mm),\ \overline{4}m(=\overline{4}2m),\ 4/mm(=4/mmm)$
六方晶系	$6,\ \overline{6},\ 6/m,\ 62(=622),\ 6m(=6mm),\ \overline{6}m(=\overline{6}m2),\ 6/mm(=6/mmm)$
立方晶系	$23,\ m3(=2/m3),\ 432,\ \overline{4}3m,\ m3m(=4/m3m)$

立方晶の書き方については特別なルールがあるので、次の節を参照すること。

6.4 三方晶 "32" と 立方晶 "23"

6.4.1 三方晶 "32"

先に示した表を見ると、三方晶には "32" という群がある。この結晶は「主軸が３回回転軸で、それに直交する２回回転軸がある」という結晶なので、２番目の要素である２回回転軸は、主軸である３回回転軸によって３本に展開され、その結果、対称要素と一般点のステレオ投影図は以下のようになる。



これより、位数が６の群であることが判る。

6.4.2　立方晶 ”23”

一方、立方晶 ”23” はどうかというと、一見、主軸が２回回転軸で (「主要な軸から順に書く」原則から)、それに直交する３回回転軸があるように見えるのだが、実はちょっと違ってゐる。**この主軸は３回回転軸である。立方晶に限って、３回対称軸を先頭ではなく２番目に記す**という約束がある。先に示した表でも判るとおり、$\mathbf{3}$ あるいは $\overline{\mathbf{3}}$ が２番目に記されているものは全て立方晶である[10]。立方晶の３回回転軸は４本あるが、最低２本あれば、残りの２本は自動的に生成される。群の名の２番目に”3”または”$\overline{3}$”が記されたものは、無条件に４本の３回回転軸があるものと考えて良い。

☆ 演習問題 6-1　[111] 軸回り、および [$\overline{1}$11] 軸回りの３回回転操作をそれぞれ”$\mathbf{3}_{111}$”、”$\mathbf{3}_{\overline{1}11}$”とする。

(1) $\mathbf{3}_{111}$、$\mathbf{3}_{\overline{1}11}$ を表す行列を記せ。
(2) 上記問題 (1) の２要素を生成元としてできる群を求めよ。
(3) (おまけ) 上記問題 (2) の群の生成元として、他にどのような組が考えられるか？

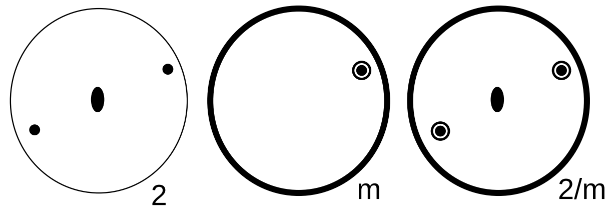
補足：単斜晶におけるセッティング

単斜晶には３種の点群 (”2”、”m(=$\overline{2}$· I)”、”2/m”) があるが、いずれも対称性が低くて、ステレオ投影する際に、２種の投影がある。

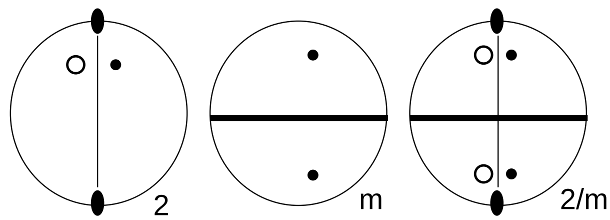
第一セッティング：主軸を紙面に垂直にとる (既に紹介した)
第二セッティング：ac 軸 (または bc 軸) が張る平面を赤道面にとる

この違いによって、**一見別物に見えてしまう**ので注意が必要である。３種のそれぞれについて、２個のセッティングで描いたステレオ投影図を以下に記す。

[10] 立方晶では２番目に ”3” または ”$\overline{3}$” を記すと書いたが、「”23” とか ”432” は解るが ”4/m3m” は違うんとちゃうか？」という疑問が出るかもしれない。”n/m” については、「その軸に垂直な鏡面を有する n 回回転軸」であり、これで一つの記号だと考えると納得していただけるだろう。



Monoclinic 1st Setting



Monoclinic 2nd Setting

6.5 Schönfries の記号

以上で述べた Hermann-Maugin 記号による点群の記述は、もう少し拡張すると、並進対称性もうまく記述できるつまり、「空間群」の記述がしやすいということである (ここでは詳しく触れなかったが....)。このため、結晶を扱う人は、Hermann-Maugin 記号を好んで使用する。

しかし並進対称性をあまり必要としないような分野、たとえば有機分子からなる液体を扱うような場合は、分子そのものの対称性が興味の中心であり、点群だけで充分な場合が多い。その場合は Hermann-Mauguin 記号ではなく、**Schönfries の記号**のほうがよく用いられる（某滋◯県立大学材◯科学科の有機専門の人は、学生も教員も含めて大半が Schönfries 記号による表記を用いるようである)。以下に概要を記す。

Schönfries 表記における対称操作の記号

Herman-Mauguin の表記法では、各対称操作には「操作の名称」と「記号」を与え、記号を組み合わせて列記することにより、群の名称を与えていた。Schönfries の表記においても状況はよく似てゐる。まず、対称操作の名称一覧を以下に示す。

記号	**対称操作**の名称
$\boldsymbol{E}$	**恒等変換**(何もしない)
$\boldsymbol{C}_n$ $\boldsymbol{C}_n^M$ $\boldsymbol{C}_2'$	$2\pi/n$ の**回転**。"C"は回転を意味する"Cyclic" M は、2,3,4... 等の数値である。つまり $\boldsymbol{C}_n$を M 回作用させることを意味する。 主軸以外の $\boldsymbol{C}_2$(「'」を x,y,z 等で記す場合もある。$\boldsymbol{C}_n^M$ と区別すること)
$\boldsymbol{i}$	**反転**。("i"は "Inversion")
$\boldsymbol{\sigma}$ $\boldsymbol{\sigma}_h$ $\boldsymbol{\sigma}_v$ $\boldsymbol{\sigma}_d$	**鏡映**。一般的な鏡映。実際には下記の 3 個のように添字で区別する **水平面に対する鏡映**。主軸に垂直な面による鏡映。"σ Horizontal" **鉛直面に対する鏡映**。主軸を含む面による鏡映。"σ Vertical" **対角平面による鏡映**。主軸を含む面による。"σ in a Diagonal Plane" (σ_d の面は、主軸に直交する 2 本の 2 回軸が作る角度を 2 等分する)
$\boldsymbol{S}_n$	**回映**。既出の記号を用いると、$\sigma_h\boldsymbol{C}_n$で表される。 (H-M 表記では「回反」があったが、S 表記ではその代わりに「回映」を入れる)

Schönfries 表記による群の名称

先に述べた対称操作をどのように含むかによって、名称が与えられる。この名称は、アルファベット1文字(＋添字)による「**主記号**」と、追加の添字としての「**付加記号**」の組み合わせで構成される。主記号は「対称軸と鏡面による分類」と「多面体型による分類」の２種に分けられる。(対称操作の名称と同じ記号も多く用いられるため、ややこしい場合がある。混乱しないように！)

主記号1： 対称軸と鏡面による分類

主記号	群が含む対称操作/対称要素
$\boldsymbol{C}_n$	主軸 $\boldsymbol{C}_n$
$\boldsymbol{D}_n$	主軸 $\boldsymbol{C}_n$ + 主軸に直交する n 本の $\boldsymbol{C}_2$軸
$\boldsymbol{S}_n$	主軸 $\boldsymbol{S}_n$
$\boldsymbol{C}_i$	反転中心/反転操作 $\boldsymbol{i}$
$\boldsymbol{C}_s$	鏡映面 $\boldsymbol{\sigma}_h$(”S”はドイツ語の鏡=Spiegel)

主記号1に対する付加記号 ： さらに鏡面がある場合

付加記号	追加で含む対称操作/対称要素
h	主軸に垂直な鏡面$\boldsymbol{\sigma}_h$を持つ
v	主軸を含む n 個の鏡面$\boldsymbol{\sigma}_v$を持つ
d	主記号が $\boldsymbol{D}$ で、$\boldsymbol{\sigma}_v$を持つが$\boldsymbol{\sigma}_h$は持たない

主記号2： 多面体型による分類

主記号	群が含む対称操作/対称要素
$\boldsymbol{T}$	**四面体型** 4本の $\boldsymbol{C}_3$軸と3本の $\boldsymbol{D}_2$軸を持つ
$\boldsymbol{O}$	**八面体型** 3本の $\boldsymbol{D}_4$軸と4本の $\boldsymbol{D}_3$軸と6本の $\boldsymbol{D}_2$軸を持つ
$\boldsymbol{I}$	**20面体型** 6本の $\boldsymbol{D}_5$軸と10本の $\boldsymbol{D}_3$軸と15本の $\boldsymbol{D}_2$軸を持つ (この”$\boldsymbol{I}$” は、”Inverse” でわなくて ”Icosahedron”の意味)

付加記号 2：多面体型における変則表記

変則表記	詳細
$\boldsymbol{T}_h$	主記号が $\boldsymbol{T}$ で、２本の $\boldsymbol{D}_2$ 軸を含む鏡面を持つ
$\boldsymbol{T}_d$	主記号が $\boldsymbol{T}$ で、２本の $\boldsymbol{C}_3$ 軸を含む鏡面を持つ
$\boldsymbol{O}_h$	主記号が $\boldsymbol{O}$ で、２本の $\boldsymbol{D}_4$ 軸を含む鏡面を持つ
$\boldsymbol{I}_h$	主記号が $\boldsymbol{I}$ で、２本の $\boldsymbol{D}_5$ 軸を含む鏡面を持つ

すでに出てきたいくつかの点群について、Hermann-Mauguin 表記と Schönfries 表記の両者で書いてみると、以下のようになる。

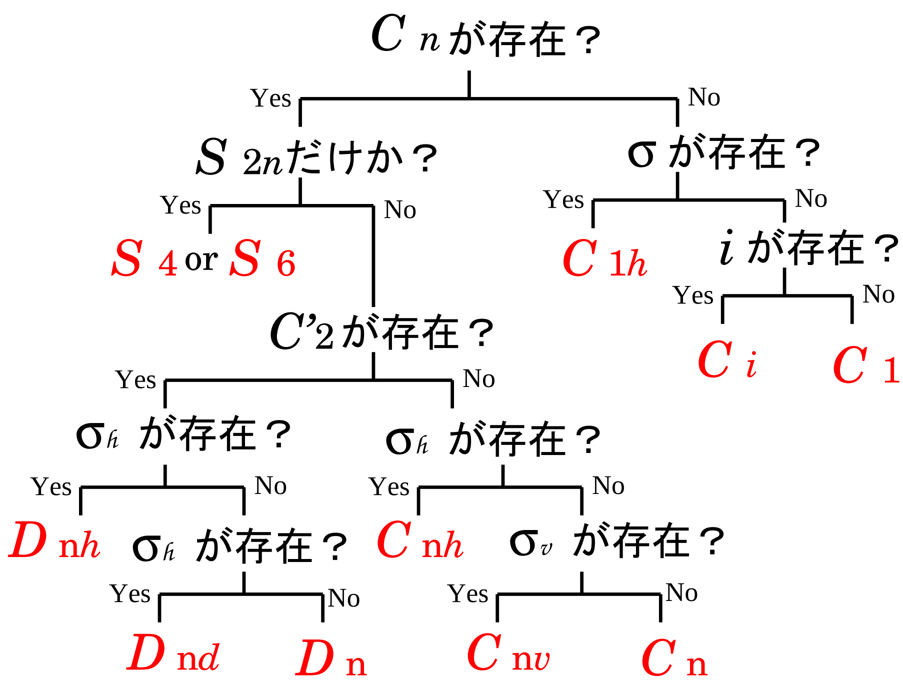
このように、Hermann-Mauguin 記号と Schönfries 記号には、ほぼ対応がつく (ただし、分子の対称に見られるような無制限回転を除く)。

先にも記したが、Hermann-Mauguin 表記は空間群の記述によく用いられ、Schönfries 表記は点群の記述に用いられる。ただし、Schönfries 表記でも空間群の表記が可能である[11]。「Schönfries 表記の方がなんとなく解りやすい」という人が多いようであるが、結晶を扱う人はぜひ両方理解できるようになっていただきたい

6.5.1 Schönfries 記号決定のためのフローチャート

Schönfries 表記における、点群の決定フローチャートを以下に示す。(G.Burnes 著、寺内・中村訳、バーンズ固体物理学「結晶としての固体」東海大学出版会 P.16 を参照)

[11] 上ツキの添字を使って拡張表記するのですが、タヌキはよく知りません....。本テキストでは詳細省略。



6.6 Schönfries 表記独特の群

ついでなので、「Schöfries 表記ではしばしば見かけるが、Hermann-Mauguin 表記ではあまり見ない」点群について少しだけ述べておく。

6.6.1 円板型・串団子型

Hermann-Mauguin 表記は、結晶性材料に適用されるので、並進対称性を前提としている場合が多い。並進対称性と両立する n 回回転軸は、$n = 2, 3, 4, 6$ の場合に限られるが、分子の場合だと、円対称 (軸対称) のものがある。その場合、添字の n の代わりに、∞ を使う。分子以外のもので言うと、円板や串団子のようなものである。

$C_{\infty v}$: HCl、HF など

$D_{\infty h}$: 等核 2 原子分子、CO_2 など

6.6.2　フェロセンとフラーレン

フェロセンは、２枚の５員環に Fe 原子が挟まれたような形であり (ネットで形を調べてみましょう)、５回対称軸およびそれに直交する２回回転軸を有する。点群は”D_{5d}”である (フェロセンの２回回転軸は、少し判りにくい場所に潜んでゐるので、探してみましょう)。

フラーレンは サッカーボールのような形である。12 本の５回対称軸と 20 本の３回対称軸を持ち、点群は”I_h”である。

6.7　もう一度、対称操作記号について

Hermann-Mauguin 表記では、群に名称を与える際に対称操作を $m, 2, 3, \overline{3}, 4, \overline{4}, ...$ のように記述し、群の要素を記述する場合にもそれで記述していたが、S 表記で用いた C_n は便利なので、群の要素を記述する場合には Hermann-Mauguin 表記でも頻繁に使われる。また、鏡面および鏡映操作については、$\boldsymbol{m}_x$、$\boldsymbol{m}_y$、.... 等のように表していたが、本来、対称性は座標軸に縛られるものではないので、これも m、m'、m''、.... のように表すのが通例である。

このように記すことにすれば、たとえば点群 $2/mm(=\text{”}mmm\text{”})$ の場合なら、本テキストでは最初に $\text{”}2/m\ m\text{”} = \{E, 2_x, 2_y, 2_z, I, m_x, m_y, m_z\}$ と記述してゐたが、これは

$$2/m\ m = \{E, C_2, C_2', C_2'', I, m, m', m''\}$$

となる。同様に、三方晶 $3m$ についても、もともと $\{E, 3, 3^2, m_0, m_{2\pi/3}, m_{4\pi/3}\}$ で記していたが、これは

$$3m \ = \ \{E, C_3, C_3^2, m, m', m''\}$$

のように記述される。このように、Hermann-Mauguin 表記においても、回転操作を示す群の要素の記述には Schönfries 表記を用い、また鏡面／鏡映を上記のように記すのが主流なので、慣れること (慣れてください....) [12]。

[12] ただ、「絶対にこう書かんとアカん」という規則は無いので、解りやすい範囲で 2_z とか m_x、$m_{2\pi/3}$ 等と記すのは自由です。

6.8 複数の書き方ができる場合

Hermann-Mauguin 表記・Schönfries 表記とも、同じ対称性を持つ群について複数の書き方ができる場合がある。この場合は慣例に従って、一つの記法を選択する。例えば、Schönfries の表記の場合だと、"C_{1h}"や"C_{1v}"は"S_1"と同じである。

☆ C_{1h}、C_{1v}、S_1 はいずれも C_s とする。
☆ D_1 は C_2 とする。
☆ D_{1h} は C_{2v} とする。
☆ D_{1d} は C_{2h} とする。

Hermann-Mauguin 表記でも同様のことが起こる場合がある。例えば"$m\bar{3}$"と"m3 (="$2/m\bar{3}$")は、同じものである (後述のステレオ投影図を見ながら考えてください)。

☆ 演習問題 6-2

次の点群を Schönfries 記号で表記せよ。

[1] 水分子　[2] ホウ酸分子　[3] アンモニア分子
[4] メタン分子　[5] チビ太のおでん (知らない人はネットで調べること)

7 32 点群のステレオ投影まとめ

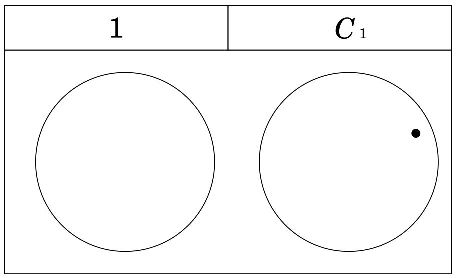
ここまでで、「三斜晶」「単射晶」についてはステレオ投影図を示したが、これらも含め、32 個の点群すべてについて、Hermann-Mauguin 記号と Schönfries 記号の対応およびステレオ投影図を記す。投影図は左側に対称要素を、右側には一般点の展開を記した。以下、Hermann-Mauguin 表記/記号については 「H-M 表記/記号」、Schönfries 表記/記号については「S 表記/記号」のように略す。

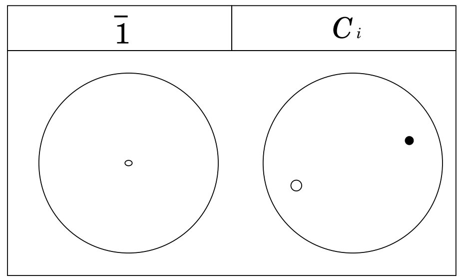
この章は「まとめ」であると同時に、章全体が演習問題の性格を持っている。ここから先、一つの点群に対して、H-M 記号、S 記号を併記するとともにそのステレオ投影図が記載されている。H-M 記号についてはまず「生成元だけの表記」を記載し、そのあとカッコ付きで「ショートシンボル表記」を記載してある。新たに発生した要素 (付加記号の部分) は赤色で表記してある。読者はまず、生成元だけの表記から対称要素をステレオ投影し、一

般点を自力で展開することによって付加記号が生まれるかどうかを見極め、ショートシンボル表記がどうなるかを考えてほしい。

7.1 三斜晶 (Triclinic)

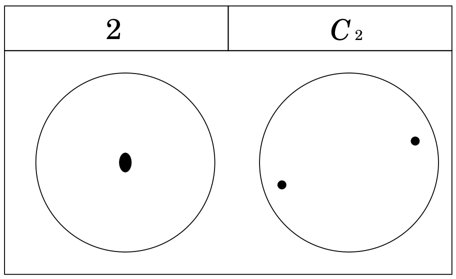
以下に記すとおり、2 種類の点群がある。

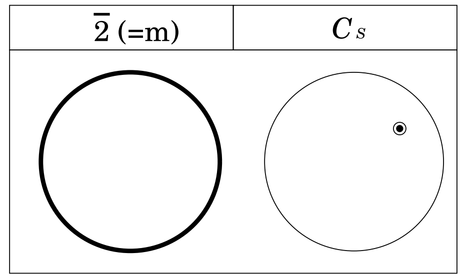


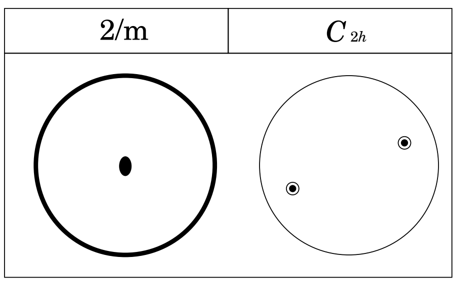


7.2 単斜晶 (Triclinic)

以下に記すとおり、3 種類の点群がある。

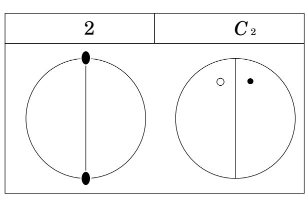


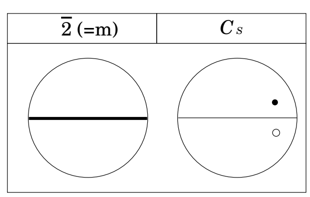


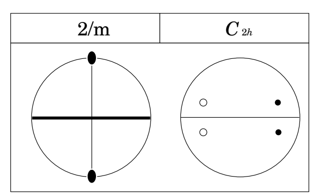


7.2.1 単斜晶第二セッティング

先にも述べたとおり、単斜晶には別のセッティングがあり、その場合は上記の 3 個は以下のようになる。

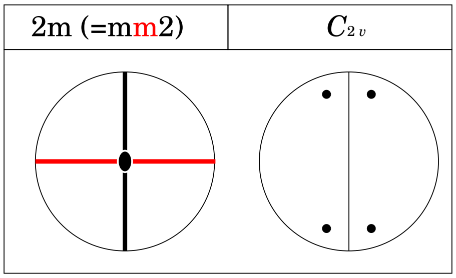


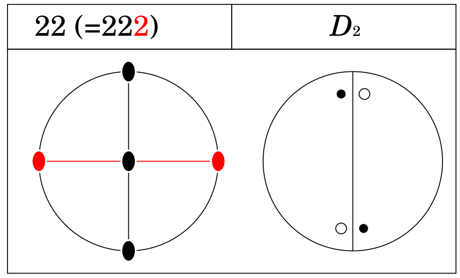


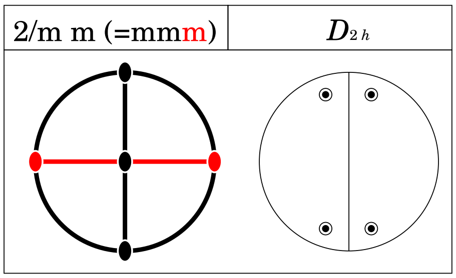


7.3　直方晶 (Orthorhombic)

直方晶は以下の３種である。





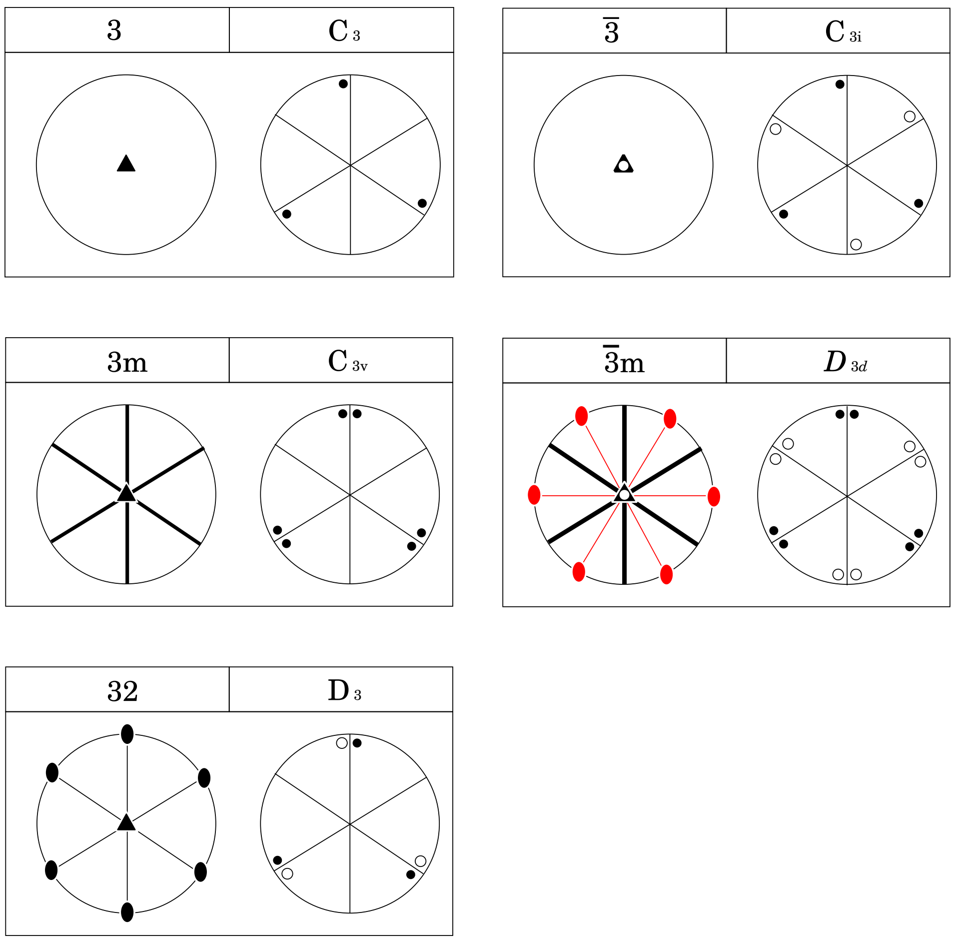


直方晶の最初に示した点群 (S 表記の"C_{2v}") は、生成元だけの H-M 表記で示すと "$2m$" である。生成元の対称要素だけを記すと、２回軸とそれを含む１枚の鏡面 (垂直のもの) である。これをステレオ投影図に黒色で示した。ここに一般点を展開してみると、新たな鏡面 (赤色図) と２回回転軸が自動的に生まれていることが判る。これは新たな類に属するものであるため、"$2m$"に追加し、ショートシンボル表記では"$mm2$" とする[13]。残りの２つ D_2、D_{2h} についても同様に、自動生成した２回軸、鏡面は赤で記してある。

[13]タヌキとしては「"2mm"でも良いような気がする」のですが、実際には"$mm2$"と記述することになってゐます。対称性の高いものから順に並べ替えた結果と想像してゐるのですが、"$2/mm$"との区別がややこしくならないための小ワザの意味も兼ねてゐるのではないか.... と推測してゐます。

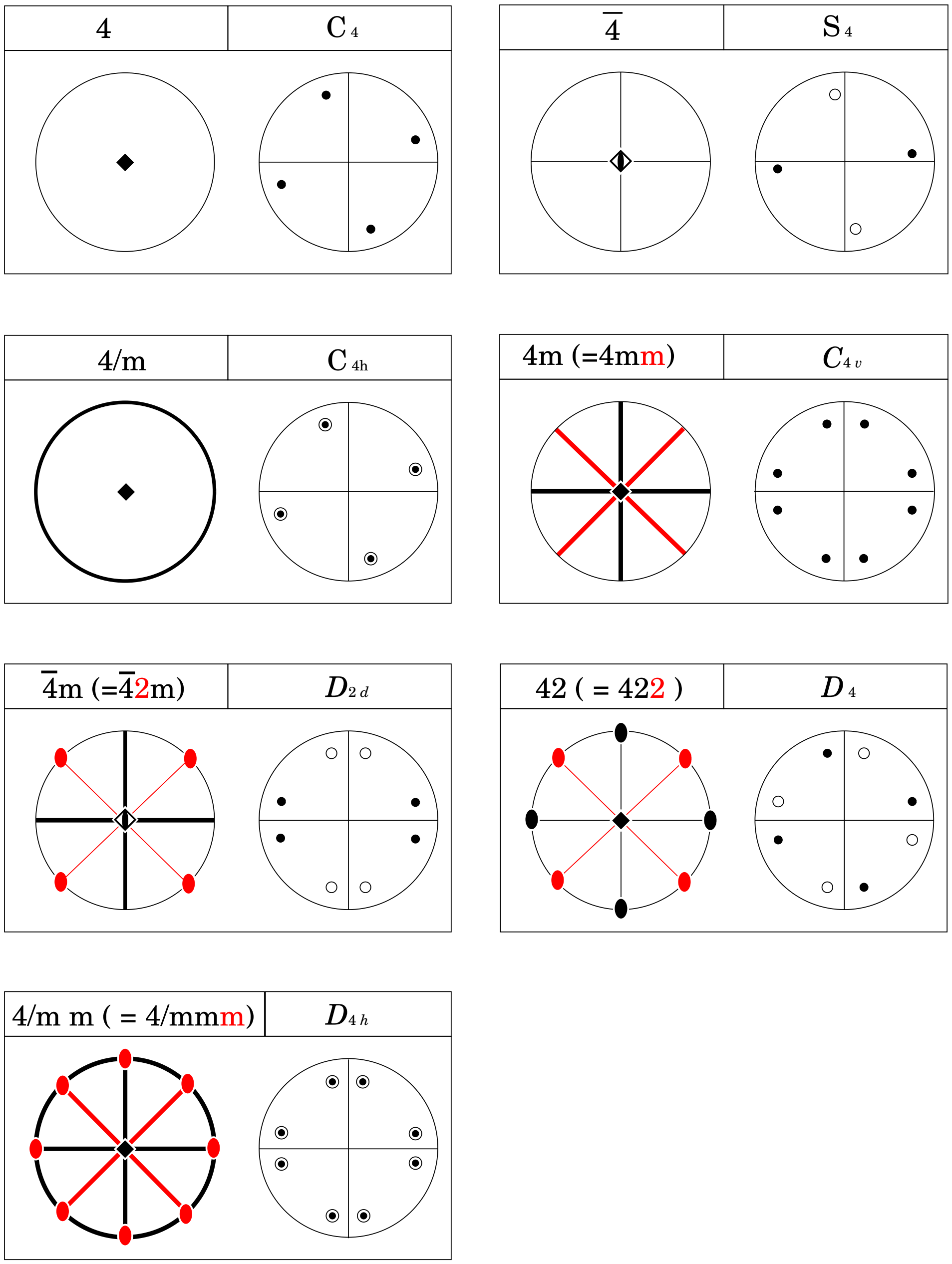
7.4　三方晶 (Trigonal)　/　菱面体晶 (Rhombohedral)

三方晶 (Trigonal) あるいは菱面体晶 (Rhombohedral) については５個の点群が存在する。４番目の $\bar{3}m = D_{3d}$ に記した赤記号は、生成元から自動生成したものである ($\bar{3}m2$ と書いても良さそうなものだが、「自動生成した２回軸は新たな類でわないため、書かない」ということ)。



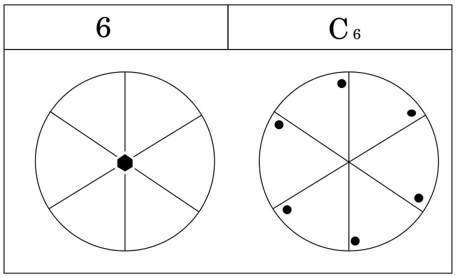
続いて、正方晶・六方晶についても記す。これまで同様、生成元だけからできる対称要素を黒で示し、自動生成される要素を赤で示した。

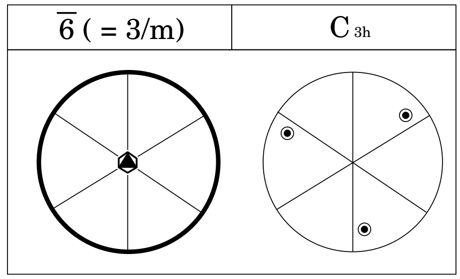
7.5　正方晶 (Tetragonal)

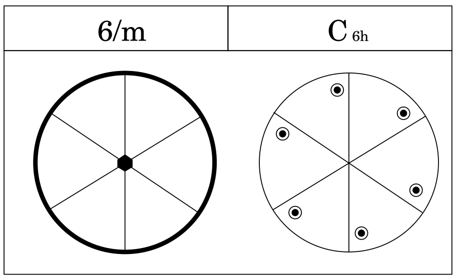


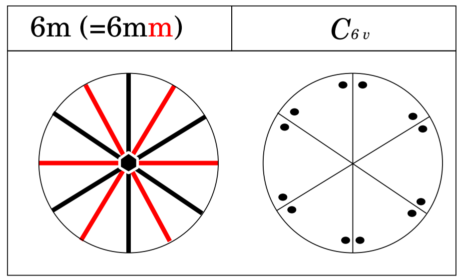
S 表記で D_{2d} と記述される点群の添字は"2"であるが、主軸は $\overline{4}$、すなわち**広義の４回回転軸であるから、これは正方晶**である。

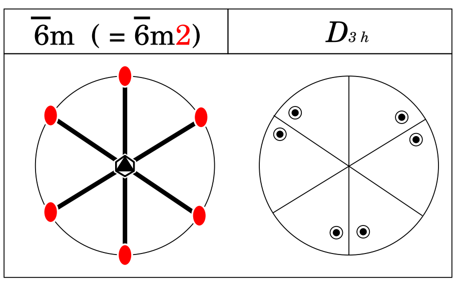
7.6　六方晶 (Hexagonal)

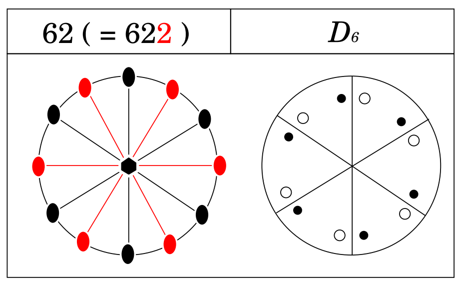


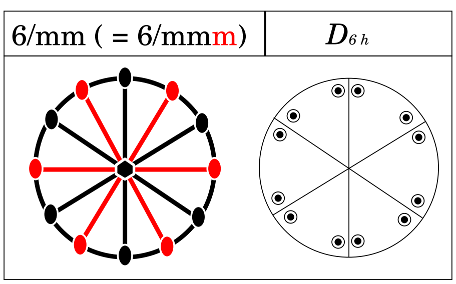










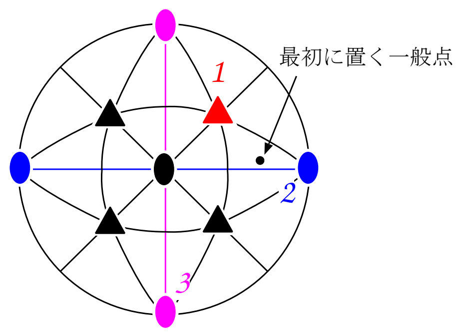


S 記号で"C_{3h}"や"D_{3h}"によって表される点群の添字は"3"であるが、H-M 記号ではそれぞれ "$\bar{6}$"、"$\bar{6}m$"、すなわち **(広義の６回回転軸を持つ) 六方晶**である。

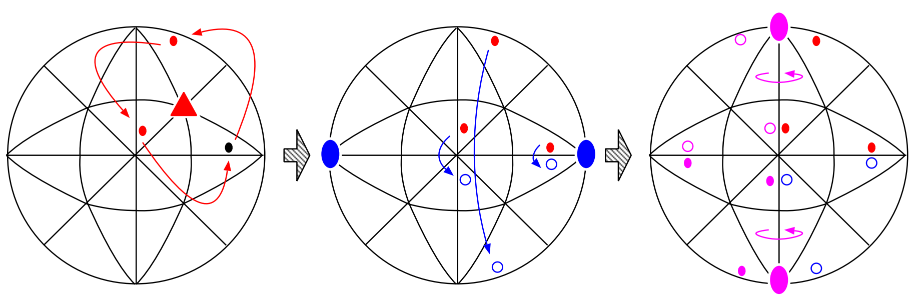
7.7　立方晶

立方晶に属する点群は５種である。既に記したとおり、H-M 表記の群の名において、２番目に”3”または”$\bar{3}$”が記されたものはすべて立方晶であり、立方晶で重要な軸は、３回回転軸（互いに交差する４本）である。ステレオ投影する場合、H-M 表記で最初に記された軸を紙面に垂直な方向に置き (つまり図の中心)、その周囲４方向に３回回転軸を描く。

３回回転軸による一般点の展開は少しややっこしいので、点群”23”(S 記号では”T”) を例にとって説明する。”23”は、４本の３回回転軸と、３本の２回回転軸を持ち、そのステレオ投影は次のような図である。ただし、最初に置く一般点を同時に記入した。



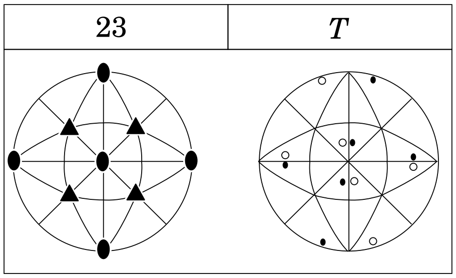
この一般点を、図中でそれぞれ赤・青・紫で示した回転軸によって展開する。その一連のプロセスを次の図に示す。

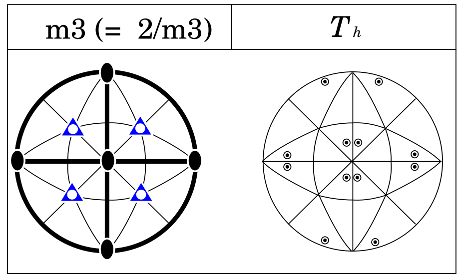


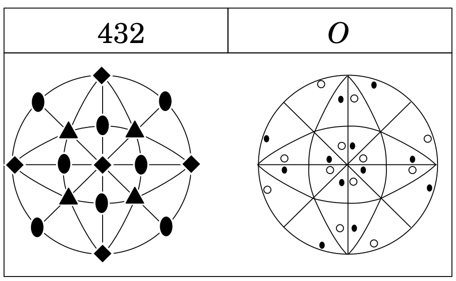
合計 12 の点に展開される。これらの点は残りのどの対称要素を使って移動させても、すでに得られた点に一致することが確認できる。

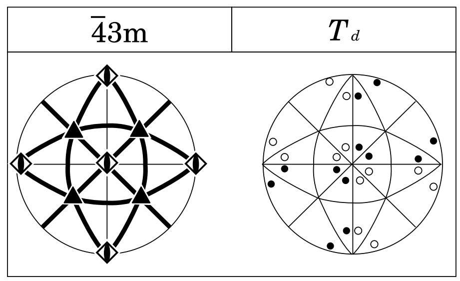
以下、先に述べた点群 ”23”(=”T”) も含めて、合計５個の立方晶点群を以下に示す。

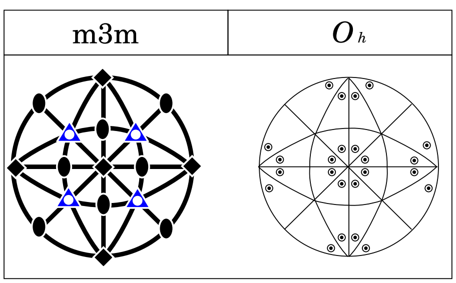
立方晶に属する５個の点群











もともとの対称性が高いために、生成元から新たに生成する対称要素は、六方晶や正方晶ほど多くないが、点群”$m3$”と、”$m3m$”では３回回転軸が３回回反軸に「昇格」してゐる。

これら二つを”$m\bar{3}$”、”$m\bar{3}m$”としても同じ群が得られるが、「生成元」としては対称性が低いものを選ぶべきであるから、$\bar{\mathbf{3}}$ より $\mathbf{3}$ の方を選択し、それぞれ $m3$”、”$m3m$”と記述する。

8　補足事項いろいろ

(予備においてある章)