基礎結晶学

今回と次回の内容

1 結晶とは何か (単位胞／単位格子と基本構造)
2 対称性とブラベー格子
3 七つの結晶系、格子定数
4 二次元ブラベー格子 ★
5 格子のスタッキング、典型的な結晶の形 ★
6 ミラー指数その１：結晶における方向の記述
7 ミラー指数その２：六方晶におけるミラー指数
8 面間隔の求め方

9 格子欠陥（原子空孔と転位）・多結晶体
10 X線の発生法・特性X線について
11 ブラッグの条件と面の間隔
12 粉末X線回折による格子定数の求め方
13 (単結晶による解析)
14 ステレオ投影と極点図
15 まとめ

到達目標

☆ 結晶を七つの結晶系に分類できる (14のブラベー格子についても理解する)
☆ 格子定数の記述ができ、与えられたミラー指数の面について、間隔を計算できる
☆ 種々の結晶について、粉末Ｘ線回折図に出現するピークの位置が計算できる

復習　格子点とは何か

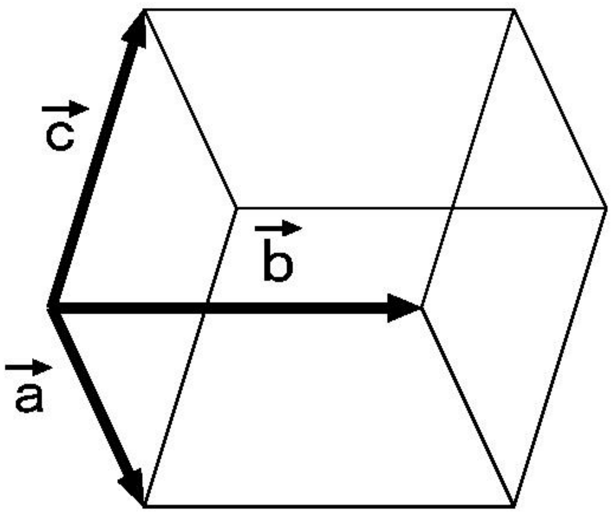
結晶の中にある点をとり、それを原点とする。
そこに原子はあってもなくてもよい。

原点から平行移動して別のある点に移ったとき、
その点の周囲の状況が、原点の周囲と全く同じであるならば、
その点を**格子点**と呼び、格子点の集まりを空間格子と言う。
格子点の位置ベクトルは、結晶の三次元的な周期のひとつを
表す。

復習　単位格子と格子定数

空間格子の単位は平行六面体
３個のベクトルで記述できる

単位格子

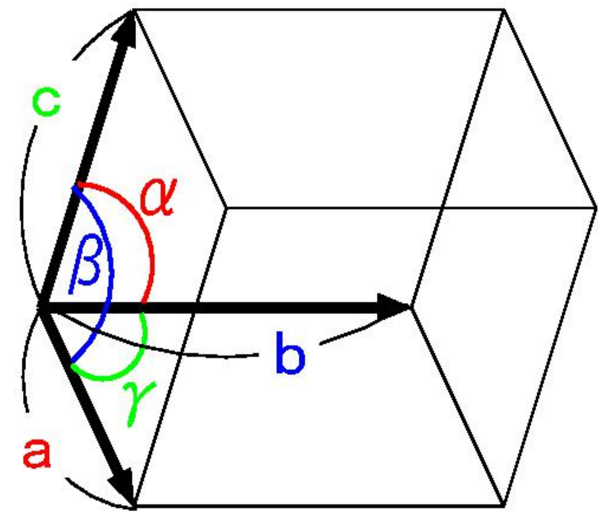


いろいろなとり方が許されるが、
できるだけ小さい物を選ぶ

通常は、ベクトルよりも
長さと角度で表す方が便利

６個の**格子定数**

a, b, c, α, β, γ

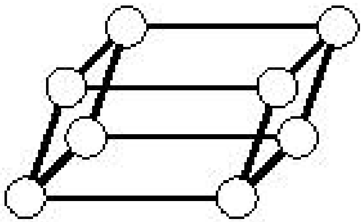


a 軸を含まない２本の軸がなす角 → α
b 軸を含まない２本の軸がなす角 → β

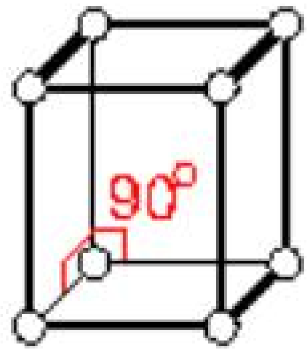
七つの結晶系

晶系の名	格子定数 a,b,c	格子定数 α, β, γ
三斜晶 Triclinic	a ≠ b, b ≠ c, c ≠ a	α ≠ β, β ≠ γ, γ ≠ α いずれも90° ではない
単斜晶 Monoclinic	a ≠ b, b ≠ c, c ≠ a	α = β = 90° ≠ γ
直方晶 斜方晶 Orthorhombic	a ≠ b, b ≠ c, c ≠ a	すべて直角
菱面体晶 Rhombohedral	a = b = c	α = β = γ (ただし、60° , 90° , 109.47° ではない)
正方晶 Tetragonal	a = b ≠ c	すべて直角
六方晶 Hexagonal	a = b ≠ c	α = β = 90° 、γ = 120°
立方晶 Cubic	a = b = c	すべて直角

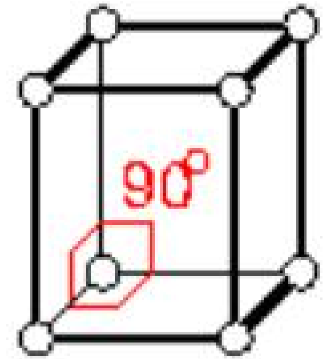
七つの結晶系：形状



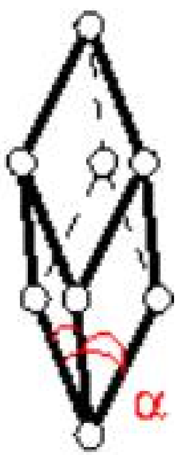
三斜晶
Triclinic



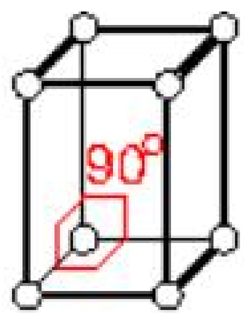
単斜晶
Monoclinic



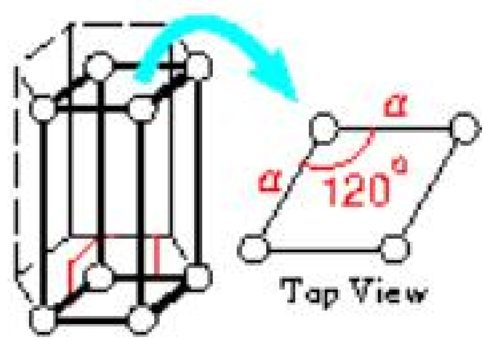
直方晶 斜方晶
Orthorhombic



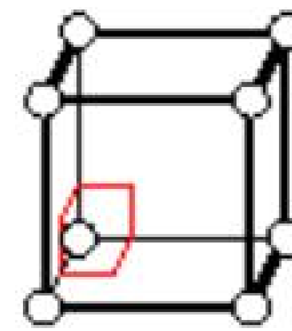
菱面体晶
Rhombohedral



正方晶
Tetragonal



六方晶
Hexagonal



立方晶
Cubic

ブラベー格子(ブラベ格子)　Bravais Lattices

Auguste Bravais（おぎゅすと･ぶらべ）による空間格子の分類

キーワードは「対称性」

	単純 P	底心／側心 C	体心 I	面心 F
三斜晶	○			
単斜晶	○	○		
直方晶	○	○	○	○
菱面体晶	○			
正方晶	○		○	
六方晶	○			
立方晶	○		○	○

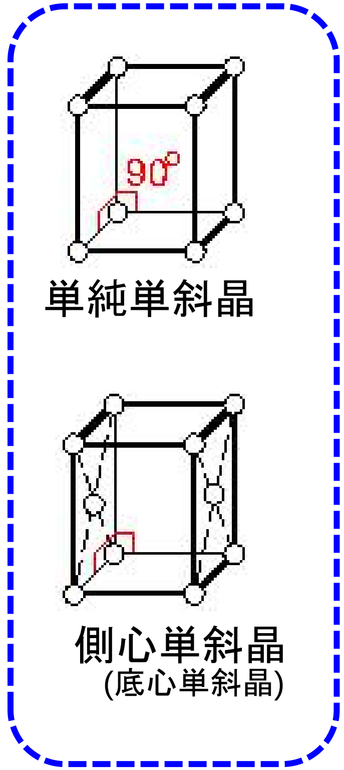
単純格子以外(C,I,F)は、「複合格子」という。

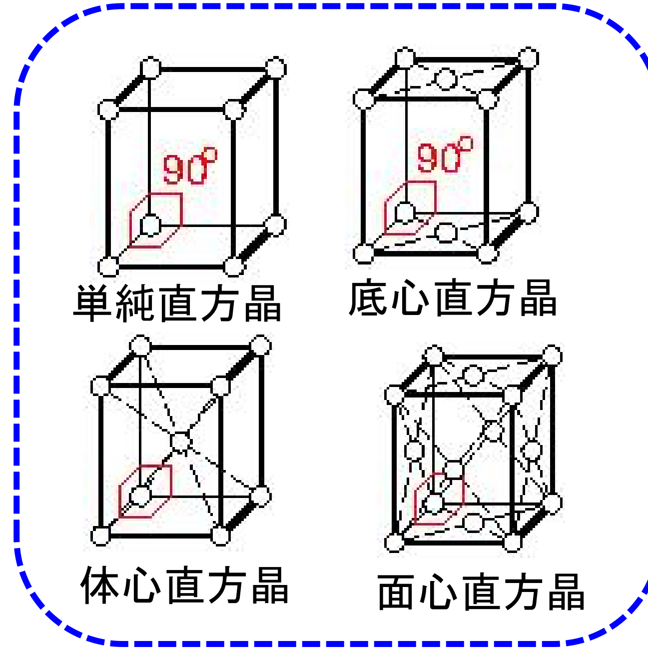
単純格子に含まれる格子点は１個だけ。複合格子は２個以上の格子点を含む。

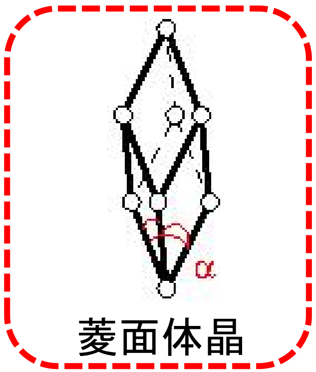
14個の ブラベー格子

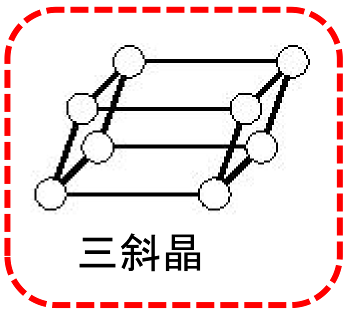
青枠：単純格子・複合格子が存在する格子

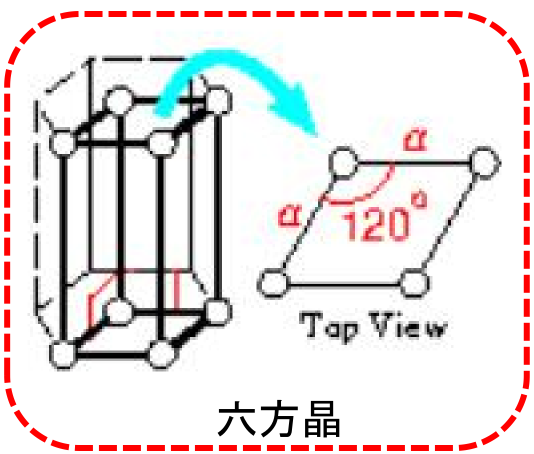
赤枠：「単純格子」のみ存在する格子

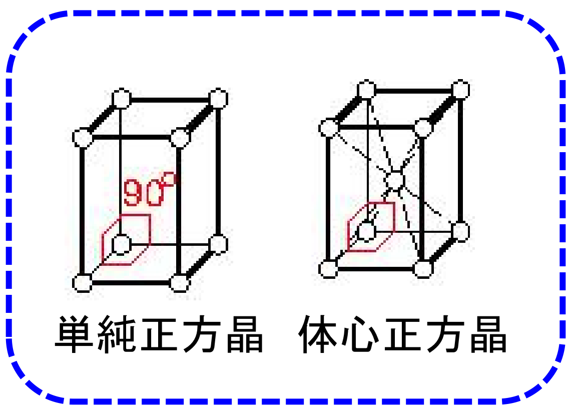


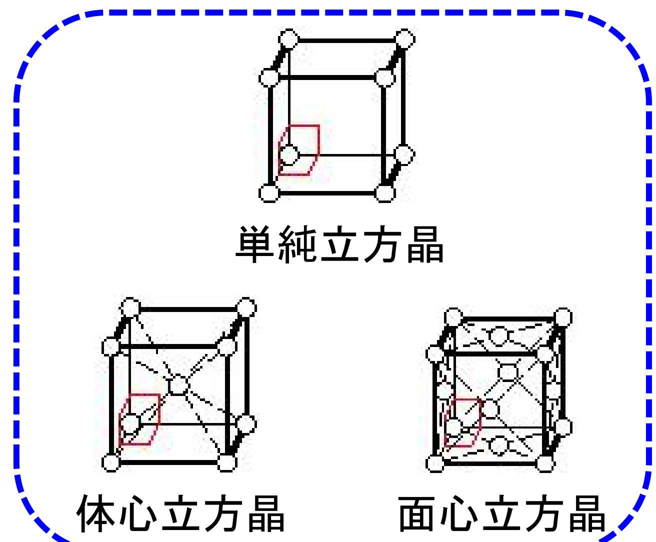












七つの結晶系と対称性

	最低限必要な対称要素	格子定数の特徴
三斜晶	特に無し	a ≠ b、b ≠ c、c ≠ a $\alpha \neq \beta$、$\beta \neq \gamma$、$\gamma \neq \alpha$
単斜晶	２回回転軸	a ≠ b、b ≠ c、c ≠ a $\alpha = \beta = 90^\circ$ 、$\gamma \neq 90^\circ$
直方晶 (斜方晶)	相互に直交する３本の２回回転軸	a ≠ b、b ≠ c、c ≠ a $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
菱面体晶 (三方晶)	１本の３回回転軸	a = b = c $\alpha = \beta = \gamma$ ただし 90° 、120° 、109.47° ではない
正方晶	１本の４回回転軸	a = b ≠ c $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶	１本の６回回転軸	a = b ≠ c $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
立方晶	相互に交わる４本の３回回転軸	a = b = c $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

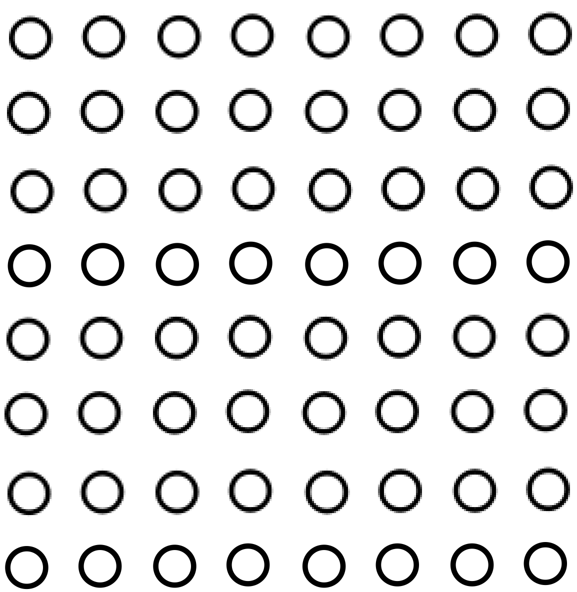
アトキンス「物理化学」第10版 下巻 p. 791

対称操作と対称要素 (ここから本日の本番)

対称操作とは

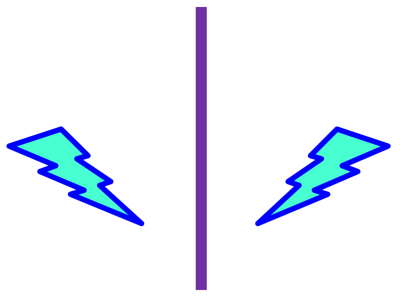
平行移動・回転・鏡映など(詳細は後述)の操作であり、その操作の前後で、
結晶が変化しない(= ぴったり重なる=不変に保つ)ものを指す。

1　並進操作

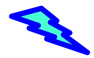


左の図形は、ある白丸から任意の白丸の位置に、
点全体を平行移動しても、ぴったり重なる。
平行移動する操作を「並進操作」あるいは
並進対称操作と言い、並進操作によって
ぴったり重なる図形は「並進対称性がある」と言う。

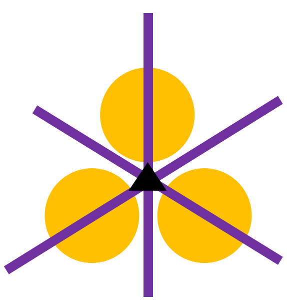
2 鏡映･回転･反転操作



鏡

左に示す図形  と図形  は、中央に置かれた鏡で
互いに写しあうことによって重なる。この時、
鏡で写す操作を「鏡映(きょうえい)操作」と言う。
鏡は、この操作における「対称要素」である。

ある軸(回転軸)を中心にして、1/n 回転させたときに
ぴったり重なる図形は、「n回回転対称性がある」と
言う。市区町村章や家紋などには、このような
回転対称性を持つものが多い。



３枚の鏡面と
１本の３回回
転軸

この時の回転軸を「n回回転軸」と言い、これは
回転対称操作の対称要素である。

鏡映・回転・反転が並進操作と異なる点
「動かない点がある」ということ

結晶格子における対称操作

☆ 何もしない(恒等変換)

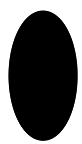
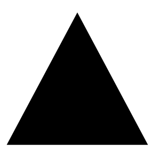
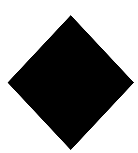
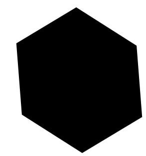
☆ 平行移動以外の対称操作

1．鏡映
2．$2\pi/n$ 回転（n = 2, 3, 4, 6)
3．反転
4．回反（回転と反転の組み合わせ）
「$2\pi/n$ 回反軸」（n = 2, 3, 4, 6)

「反転」と「回反」は、鏡映と回転の組み合わせでできる(後出)

ブラベー格子構築に必要な対称操作

操作の要素名、グラフィカルシンボル、記号

操作の要素名	グラフィカルシンボル	記号
鏡面		m
2回回転軸		2
3回回転軸		3
4回回転軸		4
6回回転軸		6
1回 (不動=何もしない)	(グラフィカルシンボルなし)	(記号なし)

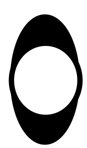
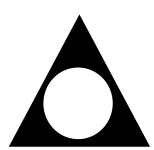
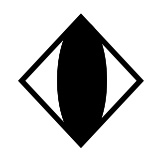
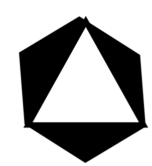
並進対称性と両立する回転軸は、1、2、3、4、6のみ

三次元格子の対称操作(並進を除く)

操作の要素名、グラフィカルシンボル、記号

前ページの対称操作全て

＋

操作の要素名	グラフィカルシンボル	記号
反転		$\bar{1}$
2回回反軸		$\bar{2}$ (= m)
3回回反軸		$\bar{3}$
4回回反軸		$\bar{4}$
6回回反軸		$\bar{6}$

ちょっと進んだ話 （スライド19まで。詳細は大学院で。）

ある結晶に許される対称操作（恒等変換含む）を全て集めると、ひとつの集合ができる。
集合の要素の数は、対称性の高さに相当する。

平行移動以外の対称操作だけを考えると、
この集合は全部で32個ある（点群）。

上記32個の集合に平行移動による操作を組み合わせると、230個の集合ができる（空間群）。

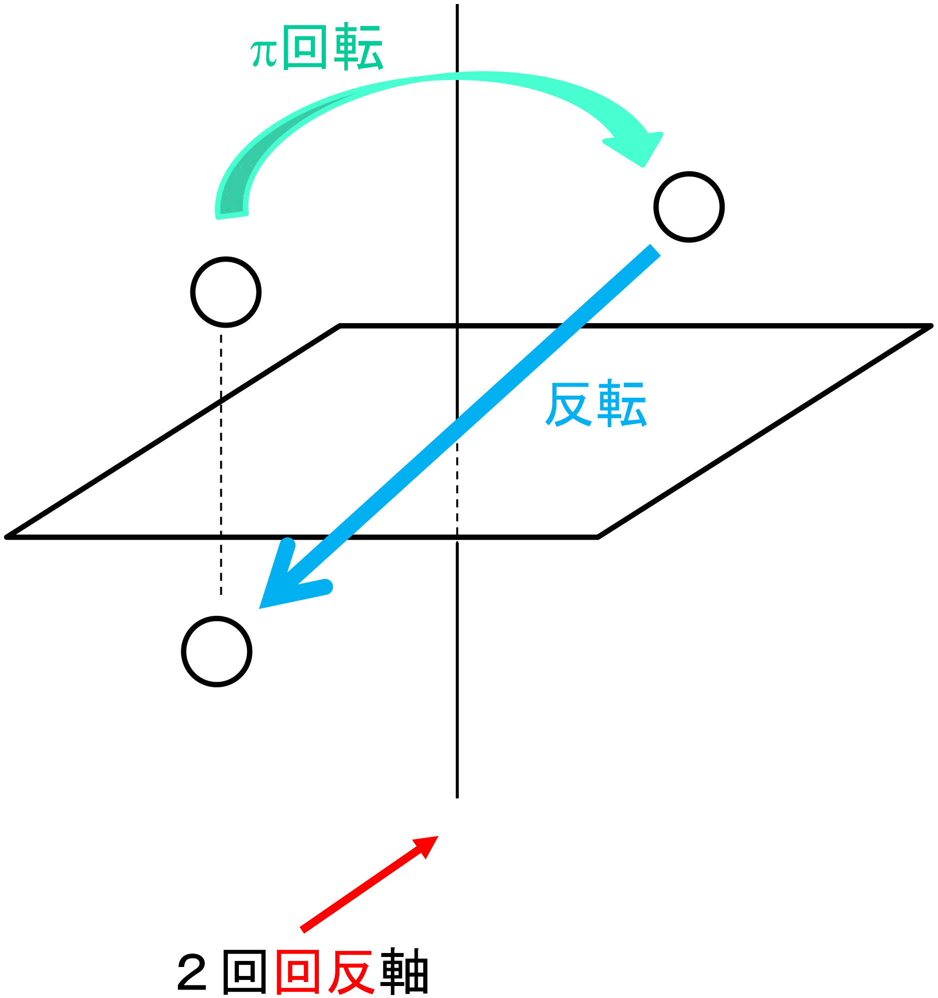
対称操作は数式の演算のように合成できる

$4 \cdot 4 = 2$

$4 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 4 = 2 \cdot 2 = 1$

$\bar{1} \cdot 2 = m$ (次のスライドで説明)

対称操作の組み合わせ



２回回反操作

π回転と反転 ＝ 鏡映

記号で書くと、

$$\bar{1} \cdot 2 = m$$

ちょっと進んだ話－３

x軸まわりの1/4回転操作を「4_x」、
y軸まわりの1/4回転操作を「4_y」のように表すとき、

$$4_x \cdot 4_y = 3_{(1,1,1)}$$

← ベクトル(1, 1, 1)軸まわりの1/3回転操作

$$4_y \cdot 4_x = 3_{(1,1,-1)}$$

← ベクトル(1, 1, −1)軸まわりの1/3回転操作

<u>一般に、</u>交換法則は成立しない

（成立するものもあります）

ちょっと進んだ話－４

数学で言う「群(group)」とは

集合 $G=\{g_1, g_2, g_3, \ \ldots\ldots\ g_n\}$ に対し、

演算(「・」で表す)が定義されていて、

任意の２要素の演算結果 $g_i \cdot g_j$ もGに含まれる(閉じている)

３要素の演算について、

$(g_i \cdot g_j) \cdot g_k = g_i \cdot (g_j \cdot g_k)$ である(結合法則)

任意の要素g_iに対して、$g_i \cdot E = E \cdot g_i = g_i$ を満たす

要素 E が G に含まれる(単位元がある)

任意の要素g_iに対して、$g_i \cdot g_i^{-1} = g_i^{-1} \cdot g_i = E$ を満たす

要素 g_i^{-1} がGに含まれる(逆元がある)

「G は演算 ″・″ に関して群をなす」という

結晶に許される回転操作

結晶では、回転や鏡映による対称操作を持つと同時に、
並進対称性と両立する必要がある。
この場合、回転軸は、n=2、3、4、6 のものに限られる(重要)。

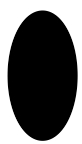
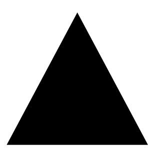
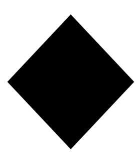
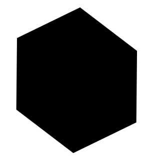
→ 対称操作の数は有限である。つまり数えることができる。
この数は、対称性が高い／低いの基準になる。

ブラベー格子とは、単位格子の形状を「対称性」によって
分類したもの。

ここから先、結晶の対称性を考慮しながら、格子点の並びを
１次元→２次元→３次元の順に構築して行きます。

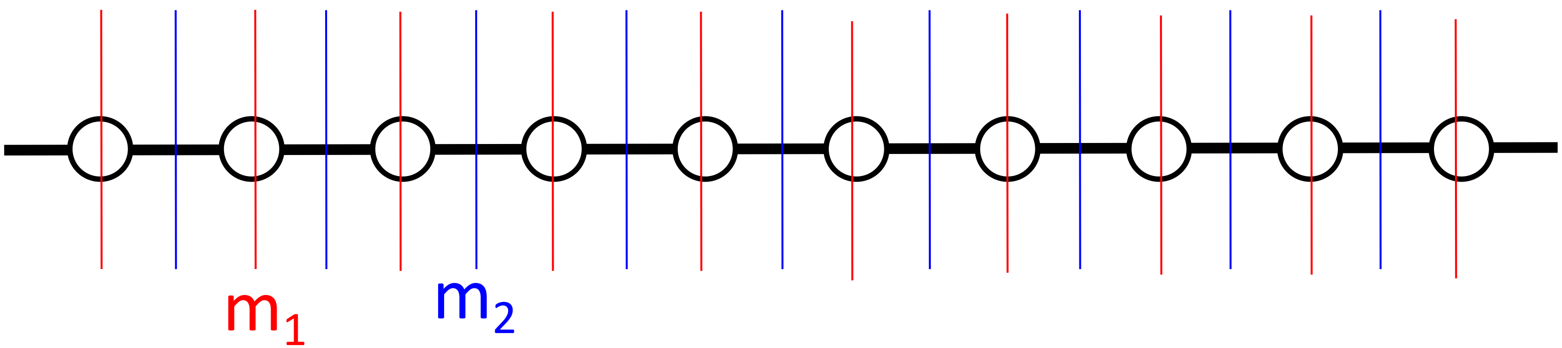
二次元格子の対称要素(並進を除く)

要素名、グラフィカルシンボル、記号

鏡面		m
2回回転軸		2
3回回転軸		3
4回回転軸		4
6回回転軸		6
1回 (不動=何もしない)	(グラフィカルシンボルなし)	(記号なし)

並進対称性と両立する回転軸は、1、2、3、4、6のみ

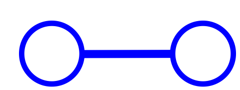
一次元ブラベー格子（1種のみ）とその対称要素



白丸は格子点

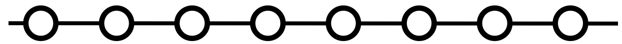
m_1 格子点上を通る鏡面

m_2 格子点 の中点を通る鏡面

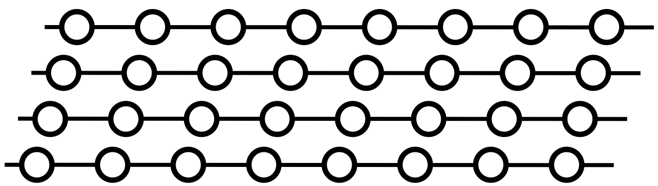


二次元格子（５種類）

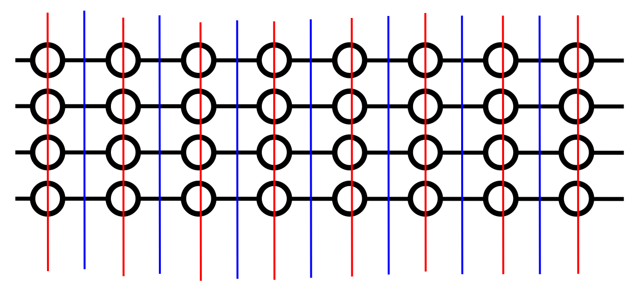
全く同じ一次元格子を平行に並べて作る



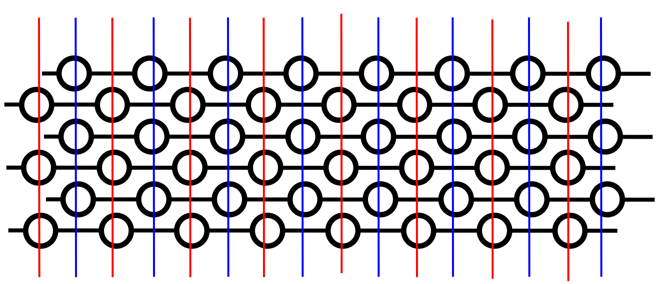
１：対称要素が重ならないように並べる



２：となりあう一次元格子のm_1 同士が一致するように並べる



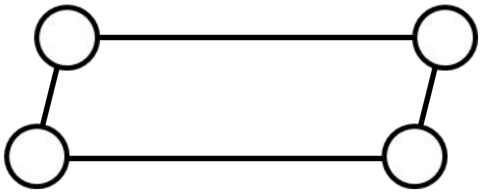
３：となりあう一次元格子の m_1 と m_2 が一致するように並べる



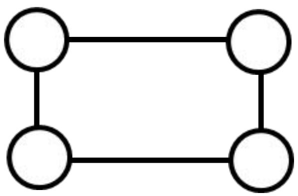
１は対称性を崩す並べ方
２と３は対称性を保持する並べ方

二次元ブラベー格子（全5種類）の単位格子とその名称

1：斜交ネット（Oblique Net）

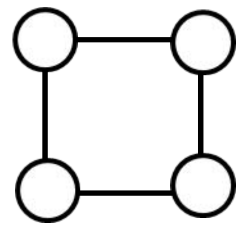


2-①：長方形ネット

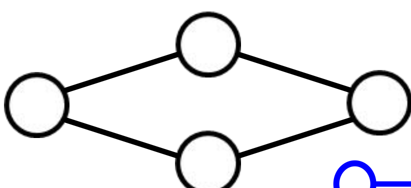


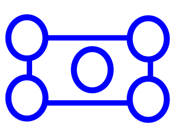
2-②：正方形ネット

長方形ネットの特殊形



3-①：菱形ネット

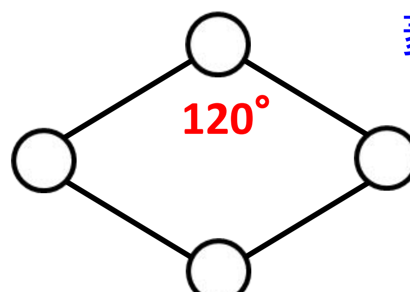




（面心長方形ネット）

3-②：六方ネット（三方ネット）

菱形ネットの特殊形



復習　格子点とは何か

結晶の中にある点をとり、それを原点とする。
そこに原子はあってもなくてもよい。

原点から平行移動して別のある点に移ったとき、
その点の周囲の状況が、原点の周囲と全く同じであるならば、
その点を**格子点**と呼び、格子点の集まりを空間格子と言う。
格子点の位置ベクトルは、結晶の三次元的な周期のひとつを
表す。

昨年度の課題を解説

全国の都道府県には番号が与えられている。

＊自分の学籍番号 下２桁が47以下の人はそのままの数値

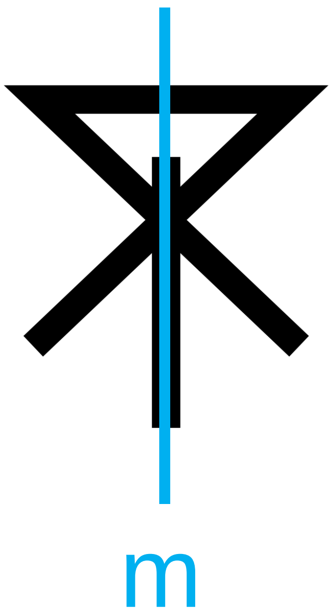
＊自分の学籍番号下２桁が48以上の人は、その数を47で割った余り

で示される都道府県について、そこに属する市区町村章
(市区町村のロゴマークみたいなもの)のうち、好きなものを
３個選び、その図に対称性の記号(鏡面と回転軸)を記入せよ。

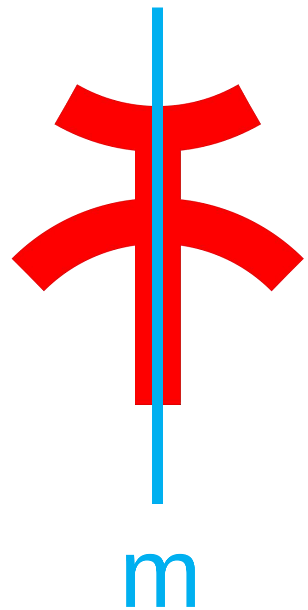
(３個の対称性が異なるように選ぶこと)

昨年度の課題 解答例 (大阪府の市町村章で)

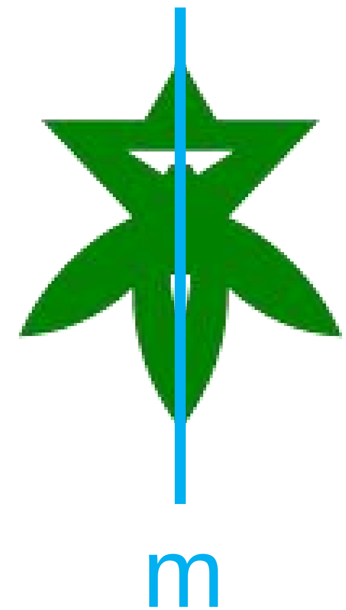
大阪市



岸和田市



高槻市



これらの対称操作は $\{1, m\}$

(「何もしない」という操作「1」を忘れないように！)

出典：Wikipedia　https://ja.wikipedia.org/wiki/大阪府の市町村章一覧

見落としの無いように！

「何もしない」という対称操作はいつでも存在する

４回回転操作(記号 4 またはC_4)があるなら、
必ず２回回転操作(記号 2 またはC_2)も存在する

６回回転操作(記号 6 またはC_6)があるなら、
必ず… → C_2とC_3も存在する

昨年度の課題 解答例 1

4/19の課題 解答例

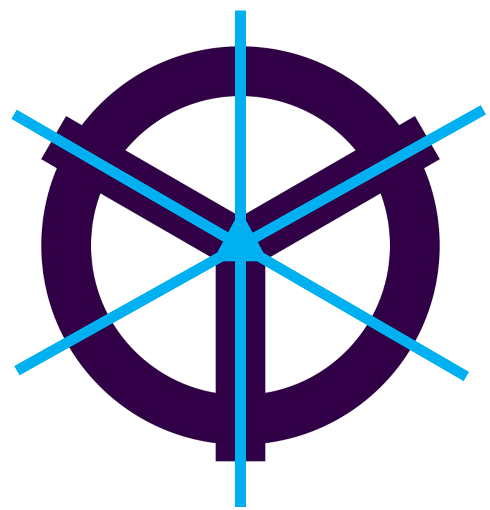
大阪府(某教員の居住地)の３市

n 回回転操作は C_n で表す。　つまり、３回回転操作は C_3

箕面市

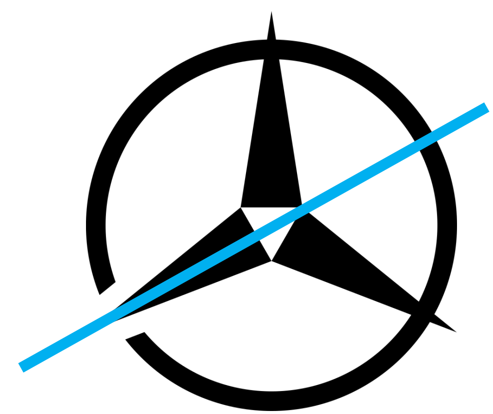
$\{1, C_3, C_3^2\}$

八尾市



$\{1, C_3, C_3^2, m_1, m_2, m_3\}$

柏原市



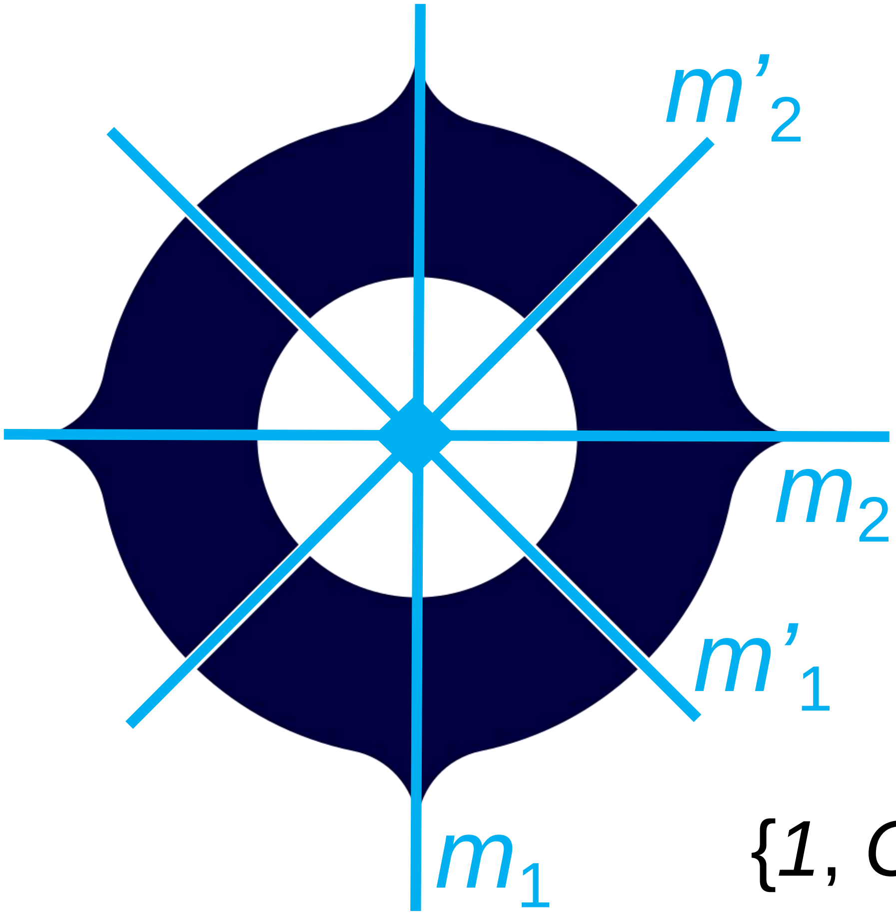
$\{1, m\}$

“C_3^2” は “C_3^{-1}” と書いても良い

出典：Wikipedia　https://ja.wikipedia.org/wiki/大阪府の市町村章一覧

昨年度の課題 解答例 2

豊中市（某教員の住む市）



４回回転操作があるなら、
必ず２回回転操作も存在する

以下、$C_4^2=C_2$, $C_4^3=C_4^{-1}$ に
注意して書くと、
豊中市紋章の対称性は

$$\{1, C_4, C_2, C_4^{-1}, m_1, m_2, m'_1, m'_2\}$$

出典：Wikipedia　https://ja.wikipedia.org/wiki/大阪府の市町村章一覧

おまけ：結晶には無い対称性

栃木県 日光市 紋章
（2006年より）

５回回転操作は、
並進対称性とは両立しない

C_4の場合と同様、$C_5^{3}=C_5^{-2}$と
$C_5^{4}=C_5^{-1}$ に 注意して書くと、
日光市紋章の対称操作は

$$\{1,\ C_5,\ C_5^{2},\ C_5^{-2},\ C_5^{-1}\}$$

出典：「図典 日本の市町村章」 p. 70　作者＝京都府 居関孝男 氏

今年度の課題

講義終了時に公開します