

第3章 「ブラベー格子」概観

3.1 並進対称性と回転・鏡映対称性

第一章で、結晶では原子が規則正しく並んでゐると記した。これまでの話における「規則正しい」とは、並進対称性がある（結晶を平行移動させたとき、もとの原子配置とぴったり重なるような周期がある）ということだったが、原子の並びを不変に保つには、これ以外にも以下のような操作が考えられる。

- (1) ある軸を中心に適当な角度だけ回転させる (回転)
- (2) ある点を中心に、点対称となるように反転させる (反転)
- (3) ある面に関して鏡のように写す (鏡映)

平行移動による操作と、上記の回転・反転、鏡映による操作、およびこれらを組み合わせた操作を「対称操作」と呼ぶ。対称操作によって結晶が不変に保たれるかどうかということが、規則正しいか否かの基準となる。

結晶は、原子配置を不変に保つような対称操作がいくつあるかを調べることによって、同じ対称操作を持つ結晶どうしに分類することができる。平行移動による操作の数は無限と言えるほどあるのだが、単位格子の長さを越えない範囲に移動範囲を限定すると、並進対称操作の数は有限となる。また、回転や反転、鏡映については、並進操作と両立する必要がある、これも数が限られる。

したがって、ある結晶に許される対称操作の全数は有限であり、その数値は対称性の高さについての明確な基準を与える。これをどのようにして数えるかという点については「群論」と呼ばれる、数学の一分野を使うのであるが、詳細は大学院の講義に譲ることとして、ここではそこから導かれる大まかな帰結を記すだけにとどめる（詳細は参考文献を読みたい）。対称操作の数が多きものは「対称性が高い」と言える。

3.2 点群と空間群

先の節で出た対称操作には「平行移動」と「回転・反転・鏡映」があった。この二つの違いは、前者においては空間格子全体が動くのに対して、後者ではある特定の点や線、面が不動に保たれるという点である。対称操作を後者の「回転・反転・鏡映」だけに限って結晶の対称操作の集合を作った場合、その集合は「点群 (point group)」と呼ばれ、適切な名を与えて「点群○○」等と呼称する。金属や固体の結晶ではなく、分子の対称性を議論する場合は並進対称性があまり重要ではない場合があり、そのときはこの点群だけで十分議論できる。

点群に並進対称性を加えた場合の群は「空間群」と呼ばれる。このことから、空間群は点群のさらに細かい分類であることは容易に判るであろう。なお、並進対称性だけしか考えないという群はあまり「おいしくない」ので普通は考えない。

点群と空間群は何種類あるのか？

一つの結晶に許される対称操作の数が有限であることは先に述べたが、ではそのような集合は何種類くらい存在するのかと言うと、実はコイツも有限なのである。結晶の点群は 32 個、空間群は 230 個であり、「準結晶」と呼ばれる特殊な結晶 (もどき?) を除いて、すべての結晶がこの 230 個の空間群のいずれかに属する¹。

もう少しだけ細かく述べる。前までの章で、「結晶＝格子点＋基本構造」と考えるべしと記したが、格子点の各点は「点」でしかないから「球対称」であり、格子点だけを考えて対称性の分類はそれほど多くなさそうだと想像できる。実際、格子点の点群は「7 晶系」という七つの群に分類され、それに並進対称性を加えると、「ブラベー格子²」と呼ばれる 14 個の格子に分類される。すべての結晶はこれら 14 個の格子のいずれかに属する。

- (1) 格子点の点群である 7 晶系に基本構造を加えると 32 の点群に細かく分類される。
- (2) 格子点の空間群である 14 のブラベー格子に基本構造を加えると 230 の空間群に細かく分類される。

¹考えられるすべての空間群の数は 230 であるが、実際に知られている結晶の空間群はこの半分程度しか無い

²Auguste Bravais オギュスト・ブラベー：フランスの物理学者 (1811-1863) による

本テキストで扱う範囲としては、上記の 14 ブラベー格子までである。32 の点群については、大学院のテキストで導出する。230 の空間群については、これを導出しているとしてもないページ数になるので割愛する³。

3.3 「七晶系」と「ブラベー格子」

さて、ここから 14 のブラベー格子について説明をしていくのだが、材料科学以外の分野の人でも、これは聞いたことがあるという人も多いはずである。いろいろな理系のテキストでこれは目にすることがあると思う。大抵の場合、それは格子定数の特徴・単位格子の形状とともに表として記載されていることが多い。7 晶系にせよ、14 のブラベー格子にせよ、両方併せて 21 個しか無いんやし、少し眺めていればその特徴はすぐに憶えられてしまうような内容である (暗記しなさいと言っているワケではありません)。そこで、チマタでよく見かけるその表なるものをここに記載してみる。7 晶系は、**三斜晶・単斜晶・直方晶** (旧称「斜方晶」)・**菱面体晶・正方晶・六方晶・立方晶**であり、それらの格子定数の特徴とともに記載してある。

次ページの表を見ながら読んでいただきたい (ちなみに、**タヌキはあまりこの表が好きではない**)。三斜晶は、最も対称性が悪いもので、その単位格子は 6 枚の平行四辺形で囲まれた、いわゆる「平行六面体」である。単斜晶は、上面と底面が平行四辺形、側面が 2 種の長方形で構成される六面体である。直方晶はそのまんま、直方体単位格子である。菱面体晶は、同じ形の 6 枚の菱形で構成される単位格子である。正方晶は、上面と底面が正方形、側面が同じ形の 4 枚の長方形で構成される、タワーマンションのような形状の格子である。六方晶は、高校化学の教科書に六角柱で表現されていたと思うが、単位「格子」を考えるのであれば、六角柱ではなく、この図のように六角柱の 1/3 の切り餅状格子を単位にとるのが適切である (六角柱だと、並進ベクトルがどこにあるのか判らない)。立方晶は角砂糖型の格子である。これらのうち、三斜晶、菱面体晶、六方晶以外には複合格子がある。(何度も言うが、**タヌキはあまりこの表が好きではない**…)

³... という理由はウソで、実際にはコレをわかりやすく説明しろという要求はタヌキの力量を越えてあるからです。230 の空間群に関する最も良いテキストは、"International Tables for Crystallography Volume 'A'; Space Group Symmetry" の最初の 80 ページでしょう。コレを読めば本テキストなど必要ありません.... 結構読み応えあります (英語やし.... 笑)

表 3.1: あまりオススメではない書き方の表 (続く)

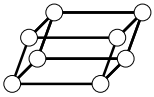
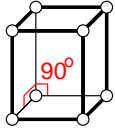
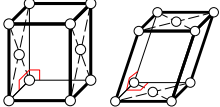
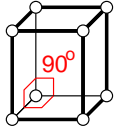
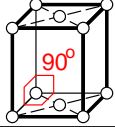
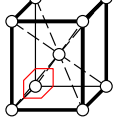
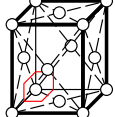

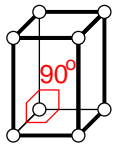
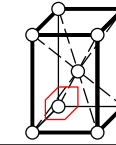
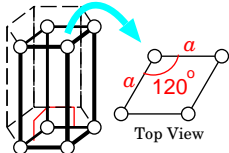
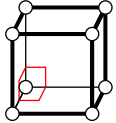
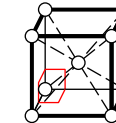
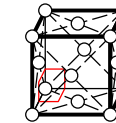
7 晶系	格子定数の特徴	ブラベー格子	単位格子の形状
三斜晶 Triclinic	$a \neq b, b \neq c, c \neq a$ $\alpha \neq \beta, \beta \neq \gamma, \gamma \neq \alpha$	(単純格子のみ)	
単斜晶 Monoclinic	$a \neq b, b \neq c, c \neq a$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	単純単斜晶	
		側心 (/底心) 単斜晶	
直方晶 (斜方晶) Orthorhombic	$a \neq b, b \neq c, c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	単純直方晶	
		側心 (/底心) 直方晶	
		体心直方晶	
		面心直方晶	
菱面体晶 Rhombohedral (三方晶:Trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 60^\circ, 90^\circ, 109.5^\circ$	(単純格子のみ)	

表 3.2: あまりオススメではない書き方の表：続き

7 晶系	格子定数の特徴	ブラベー格子	単位格子の形状
正方晶 Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	単純正方晶	
		体心正方晶	
六方晶 Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	(単純格子のみ)	
立方晶 Cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	単純立方晶	
		体心立方晶	
		面心立方晶	

どうであろう？あー、へええ、ふんふんそうか... という感じで読める人も多いかもしれないが、ここで、なんで複合格子は特定の晶系にしかないんや？とか、「面心正方晶」「底心正方晶」は無いんか？とか「底心立方晶」は無いんか？とかいう疑問が自然に湧いて出て来ないだろうか？あるいは、「体心菱面体晶」とか「面心六方晶」とか、「晶系」は7個以上無いんか... など、他にもいろいろ妄想が膨らむのではないだろうか？⁴

もう少し補足すると、この表の左から2番目のカラム、「格子定数の特徴」に書いてある条件は、実は不完全なのである。きっちり説明しようとする、「ただし～」みたいな表現がいっぱい出てしまうのだ。しかし直感的に理解しやすくしようとする、このように書かざるを得ない (... のだろう、と思う)。

⁴自信を持って「そんな疑問が湧くほうがむしろ変だ！」とか言う人は次の章まですっ飛ばしてもらって結構です。あるいはこのテキスト自体も不要かも...？

3.4 アトキンス「物理化学」に記載された表

ここで、物理化学の有名なテキストであるアトキンス (Atkins) の「物理化学」第 10 版下巻⁵ P.791 の表 18A-1 を見てみたい。この表には、表 3.1、3.2 における「格子定数の特徴」は無く、その代わりに「必須対称」なるものが記載されている。ここに引用するので、少し見ていただきたい(タヌキはこの表が好き)。

表 3.3: アトキンス「物理化学」 p.791 表 A18-1

晶系	必須対称
三斜	なし
単斜	C_2 軸 1 本
斜方	互いに垂直な C_2 軸 3 本
三方(菱面)	C_3 軸 1 本
正方	C_4 軸 1 本
六方	C_6 軸 1 本
立方	四面体配置の C_3 軸 4 本

この表の記載内容の方が、実は正確な表現である。この表において「 C_n 軸」と記されているものは、回転軸を指しており、それはその軸のまわりに空間全体を $2\pi/n$ 回転したとき、格子点配置が回転前の状態とぴったり一致する、というものである。**立方晶の必須対称は 4 回回転軸“ C_4 ”ではない**ことに注意していただきたい。先の節で出たいくつかの疑問も、この表を基に考察すれば解決する(詳細は以降)。

.... で、この表を見て格子の特徴がつかめるかと言うと、「???」な人も多いのではなかろうか。初学者の場合、「必須対称て何やねん?」という人も多いと思う。やはり格子定数(格子の長さや角度)で表現した方が単位格子はイメージし易い。多くのテキストにおいて、格子定数の特徴で表記されているのはこのためである(... と思います)。表 3.3 の必須対称という条件を満たすような格子定数の条件を求めると、本テキストの表 3.1、3.2 のようになるのだが、その逆はと言うと、いわゆる「逆は必ずしも真ならず」である。それが表 3.1、3.2 の不完全性につながっていて、先の節で出たいろいろな疑問(面心正方晶や底心立方晶が無い理由)の出どころにもなっている。

⁵アトキンス「物理化学」第 10 版 下巻 : 中野他 3 名訳、東京化学同人 2017 年 9 月

3.5 点群操作における対称要素およびその操作を表す記号

点群で用いる対称操作は、鏡映、回転、反転、回反(回転と反転の結合)である。ただし先にも記したように、「何もしない」というのも操作のうちに含まれていて、「恒等変換」と呼ばれている。

それぞれの操作には、その操作に対応する図形がある。鏡映操作なら鏡面、回転操作／回反操作なら回転軸、反転操作なら反転中心(点)である。これらの図形は対称要素と呼ばれる。

回転操作はいくつか種類があって、「 n 回回転操作」と言う時にはある軸を中心として $2\pi/n$ 回転したときに全体が回転前の状態に一致する。繰り返しになるが、並進操作と両立させるためには、 $n = 1, 2, 3, 4, 6$ に限られる。「回反操作」は回転と反転の組み合わせである。このように、対称操作はまるで演算のように組み合わせることができるので、いろいろな対称操作を集めた集合は、数学的に整理することができる⁶。そのような演算を記すために、数字や文字による演算記号を用いる。またこれらの対称要素を図で示す場合には「グラフィカルシンボル」を用いる。以下にその一覧を示す。

表 3.4: 対称要素の記号とグラフィカルシンボル

対称要素	鏡面	n 回 回転軸					反転中心	n 回 回反軸			
記号	m	1	2	3	4	6	$I/\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
グラフィカルシンボル		(なし)	●	▲	◆	●	○	●	▲	◀▶	◀▶

記号 " m " はミラーの頭文字で、そのグラフィカルシンボルは太い実線である。 n 回回転軸の " 1 " は何もしない**恒等変換**であり、とくにグラフィカルシンボルは無い。 n 回回転軸の記号はその数値 " n " をそのまま使う。これらの回転軸のグラフィカルシンボルは黒塗りの図形であり、2 回回転軸は米粒型(入試等でよく見る「マークシート」の塗りつぶしと同型)、3 回回転軸は三角形である。4 回回転軸はこのように対角線がタテヨコになるような四角で描く。6 回回転軸も同様だが、たまに、これを 30° 傾けて辺を水平に見るように描いた例も見かける。

4 回回転を 2 回行くと 180° 回したことになるから、4 回回転軸が存在すれば、2 回回

⁶その理論が「群論」であるが、これについてはここで詳細は述べない

回転軸も同時に存在するという事は容易に判るであろう。同じ理由により、6回回転軸が存在すれば、自動的に2回・3回回転軸もそこに存在する。

反転中心の記号は "Inverse" を表す " I " または数字の1の上に線を入れた " $\bar{1}$ " であり、グラフィカルシンボルは小さい白丸である。2回・3回の回反軸の記号も同様に " \bar{n} " で表し、グラフィカルシンボルは通常回転軸のシンボルに白抜きの小さい \bigcirc を重ねて描く。4回回反軸と6回回反軸のグラフィカルシンボルがこの表のような図になる理由は、先に述べた「同時に存在する回転軸」の理由から推察できるであろう。

2回回反軸に対しては白抜きの米粒型が充てられているが、**これと鏡映操作は実は同じ操作である**(頭の中ですぐイメージできるでしょう) わざわざ m 、 $\bar{1}$ を区別する必要も無いのだが、それぞれを使い分ける方が便利な場合があるので、どちらも適宜用いられる。

種々の対称要素を含んだ図形の例

先の節で述べた種々の対称要素は、会社・組織のシンボルマーク、市町村章、家紋等の中に見ることができる。適当な紋章を選んで、どのような対称要素が含まれているか一度見ておいていただきたい。(この部分はまだ書けていない)

第4章 ブラベー格子の導出

先の章で述べたように、単位格子を分類するためのキーは、**対称性**である。ブラベー格子は、1次元格子から3次元まで、対称性を考えることによって導出することができる。この章では、格子点の集まりに対して考えられる種々の対称要素をどのように並べるかということをもとに、実際に導出を試みる。

14のブラベー格子を導出するためには、先の章で述べた鏡面、回転軸およびシンプルな並進操作だけで充分である。回反軸も自動的に発生するが、格子を構築する際に不可欠というわけではない。空間群まで考えるなら、上記の対称要素に加えて「らせん操作」「映進(グライド)操作」等が加わるのだが、ここでは述べない。詳細は参考文献をあたっていただきたい。

4.1 1次元および2次元のブラベー格子

4.1.1 1次元ブラベー格子

0次元は考えても意味がないので、1次元から出発する。1次元で格子点を規則的に並べる場合、空間(?)格子は一とおりにしかない。それは、次の図に示すように、格子点が直線上で等間隔に並んだものである。対称要素には2種類の鏡面がある。ひとつは格子点を通るもの(図中の" m_1 ")であり、もうひとつは、格子点の midpoint を通るもの (" m_2 ") である。

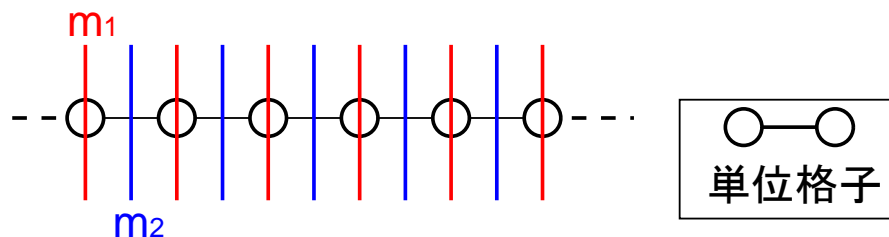


図 4.1: 1次元ブラベー格子

4.1.2 2次元ブラベー格子

2次元のブラベー格子は、1次元ブラベー格子を等間隔に並べてできる。(ここから先、3次元ブラベー格子の構築まで、パワーポイントのスライドからテキストに落とし込むことがまだできていません¹ので、スライドを復習しておいてください。これが完成したらまたHPにアップします。)

4.1.3 2次元格子から3次元ブラベー格子を構築

(同上)

¹「テキストに書き起こすのは夏休みか...?」と書いたのが2年前で、まだ実行できてゐない…

第5章 ミラー指数

単位格子の概形が判れば、格子点に原子を配置することによって結晶が記述できるわけであるが、格子の構造は何で調べるかと言うと、**X線回折 (X-ray Diffraction)** や**透過型電子顕微鏡観察 (Transmission Electron Microscopy)** 等が用いられる。これらの機器は、原子やイオンの並びを直接見るわけではなく、それらがきっちり並んだ面の間隔を調べたり、それらのうち特定の面に対し、ある方向から電子線やX線を照射することによって起こる干渉等を調べることによって全体の原子の並びを決めていくという方法をとる。

つまり、格子点が並んだ面や方向をどのように記述するかということと、どんな間隔でそれらが並んでいるか、ということが重要な情報になる。**原子そのものの並び方よりも、格子点の並び方が重要である。**これを記述するのが、**ミラー指数 (Miller Index/Indices)** という、整数の組である。この章ではこれらの決め方、記述の仕方について学習する。

5.1 格子面内の格子点密度と面間隔

5.1.1 まずは2次元で考えよう

いきなり3次元で考える前に、2次元でいくつか予備的な考察をしておきたい。右の図は、格子点が正方形形状に並んだいわゆる「2次元正方格子」である。3次元における格子「面」は2次元における格子「線」に相当するから、格子点の分布密度は直線における「線密度」となる。

この図では平行な線の集まりを3種類示しているが、一群の平行な線は、すべて互いに等価なものである。なぜなら、原点の格子点は人間が勝手に選んで決めたものなので、結晶中の格子点はどれを原点にとっても良

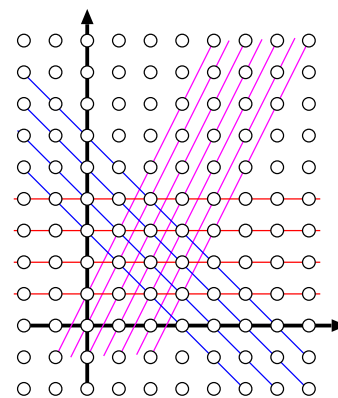


図 5.1: 2次元格子の格子面 (線)

いからである。この3種の格子面(2次元では「線」ですが)を区別する指標は、1本の線上における格子点の並び方および線の間隔である。これをどのように表すかを考えてみる。

この図はたまたま直交座標系($x-y$ 系、とする)であるが、仮に斜交座標系であっても、これらの直線の方程式は、整数 h, k, N を用いて

$$hx + ky = N \quad (N = \dots - 2, -1, 0, 1, 2, \dots) \quad (5.1)$$

で表される。ここで h と k は **互いに素となるように選ぶ**。ある1組の h と k を選んで固定し、 N の値をいろいろ変化させると、互いに平行な線(等価な線)が多数得られるが、次のような重要な側面を持っている。

- (1) これらの線は**等間隔で並んでいる**。
- (2) おおのこの線内での格子点の並び方はすべて同じである。
- (3) すべての格子点はどれかの線に含まれる。
- (4) 2本の線 $hx + ky = N$ と $hx + ky = N + 1$ の間には、格子点は存在しない。

これらより、線同士の間隔は、直線 $hx + ky = 1$ と原点との距離で定義してやれば良いということが判る。また、原点はどこに選んでも良いのだから、 N は本質的に重要ではなく、数値の組 h と k が重要であることも推察できるであろう。一般的な傾向として、 h や k の値が大きくなると、線どうしの間隔は小さくなるが、線の上にある格子点の分布はまばらになる。

演習問題

h と k が互いに素ではなかった場合、どのような不都合は生じるか?

5.1.2 3次元における格子面

さきに述べた2次元格子の話は、ほぼそのまま3次元に拡張することができる。直交座標系・斜交座標系を問わず、3次元空間における平面の方程式は

$$hx + ky + lz = N \quad (N = \dots - 2, -1, 0, 1, 2, \dots) \quad (5.2)$$

で表される。ここで h, k, l は、**最大公約数が1であるように選ぶ**。ある1組の h, k, l を選んで固定し、 N の値をいろいろ変化させると、互いに平行な面が多数得られる。

$hx + ky + lz = N$ の性質

- (1) N を変えることによって得られる各平面は等価であり、等間隔で並んでいる。
- (2) おおのこの面内での格子点の並び方はすべて同じである。
- (3) 任意の格子点は必ずどれかの面に含まれる。
- (4) 2つの面 $hx + ky + lz = N$ と $hx + ky + lz = N + 1$ の間には、格子点は存在しない。

2次元の場合と同様に、重要なのは3個の整数の組 h, k, l である。これらの数をカッコ付きで並べて

$$(hkl)$$

と表記し、これを「面のミラー指数 (Miller Index)」と言い、またその面を「 (hkl) 面」と呼ぶ。座標と違ってコンマで区切らないので注意すること。

2次元格子では、 h と k の値が大きくなると、直線上の格子点がまばらになると同時に、線の間隔が狭くなった。3次元でも同様で、 h, k, l の値が大きくなると、一つの面上における格子点の分布はまばらになると同時に、面間隔は狭くなる。当然ながら、単格格子の中を切る等価な面の数は多くなる。このように、「 (hkl) 面」と言うときは、等価なすべての面を表しているということにはつねに意識しておいて欲しい。

... とは言うものの、いつも多数の面を考えていると扱いがややこしいので、多数ある等価な面のうち、単格格子の中で原点にもっとも近い (hkl) 面をその代表とみなし、いろいろ考察するというのが便利である。原点を通る面は $hx + ky + lz = 0$ であり、それに隣接する、もっとも近い (hkl) 面を表す式は

$$hx + ky + lz = 1$$

である。

この式によって表される面が単格格子の軸を切る位置は簡単に判る。格子座標 (分率座標; fraction coordinate) で表すと、 $(1/h, 0, 0)$ 、 $(0, 1/k, 0)$ 、 $(0, 0, 1/l)$ である (代入すればすぐに判る)。これは、ベクトルで表記すれば、 \vec{a}/h 、 \vec{b}/k 、 \vec{c}/l の3ベクトルの先端を含む平面であり、図に示したような切片で単格格子の各軸と交わってい

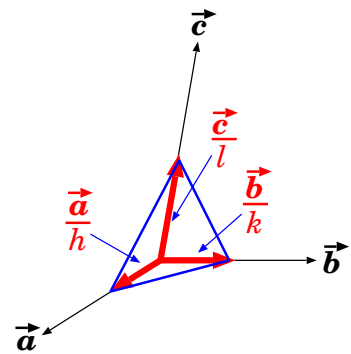


図 5.2: 原点に最も近い (hkl) 面

る。これは各種テキストでよく見かける (hkl) 面の図であるが、材料科学専門のテキストでない場合は、この図だけで説明を済ませているものがある。この図自体は簡単なものだし、すぐに憶えることもできてしまうのだが、それでは h 、 k 、 l がどういういきさつで出てきたのか解らない。というワケで、ここでは少しばかりしつこい説明をしてしまった。何度も強調するが、この図に描かれた面は、原点に最も近いものであり、この面と、原点を通る等価な面の間には格子点は存在しない。ここで、立方晶を例にとつて、いくつかの (hkl) 面を示しておく。

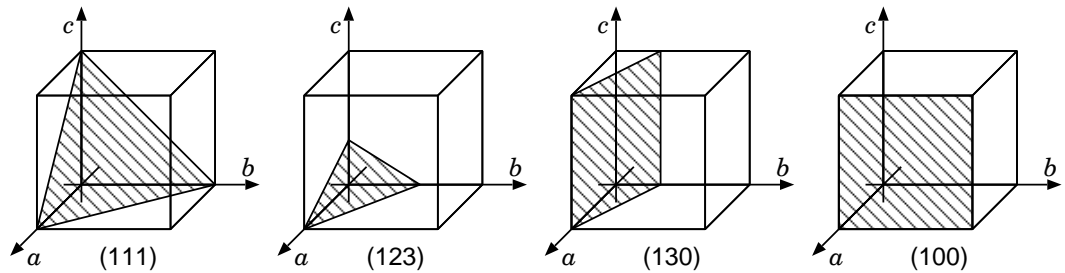


図 5.3: いろいろな (hkl) 面

この図で、 (130) 面は c 軸と交わらない。また (100) 面は b 、 c 軸と交わらない。これは、3つの指数 h, k, l の中で、成分 i がゼロの場合には、交点の値 $1/i$ (i は h, k, l のいずれか) が無限大になるために交わらない、ということから理解できる。

5.1.3 軸と切片の格子座標が負の場合

ここで、いろいろな面を (hkl) で表記できるのであるが、その際に、 $h \sim l$ のいずれかが負になる、すなわち、面と軸の切片の格子座標がマイナス領域になるような面を表したい場合も多々ある。このような場合は、通常の数字のようなマイナスをつけた表記の代わりに、指数の上に線(「バー」という)をひいて表記する。右の図に示す通り、 b 軸との切片が負になるなら、 $(\bar{1}21)$ のように記す。

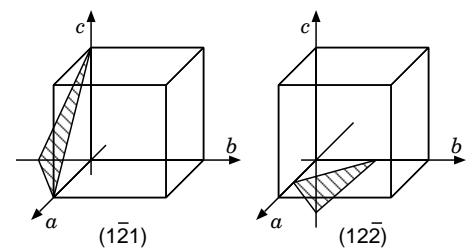


図 5.4: 切片が負になる場合

5.2 方向の記述

先の節までで、格子点の乗っている面の表記方法を簡単に説明したが、格子点の並んでいる方向も表記したい。これについては自然な発想でそのまま理解できるであろう。大多数の人が想像するとおり、「方向ベクトル」を、ほぼそのまま使う。原点から見たある格子点の方向ベクトルが (u, v, w) であったとすると、その成分を用いて $[uvw]$ で表記し、これを「方向のミラー指数」という。面のミラー指数の場合と同様に、コンマでは区切らず数値だけ並べて記述する。ただし、ここでも u, v, w は最大公約数が 1 であるような整数を選ぶ。同じ文字 u, v, w を使って、格子内での座標 (つまり位置ベクトル) を表記する場合もあるが、その時はコンマをつける。座標を表すのかミラー指数なのかは、だいたい文脈で解るのだが、誤解を避けたい場合は「方向のミラー指数 $[uvw]$ 」とか「 $[uvw]$ 方向」のように、文言を付けて丁寧に記述すると良い。なお、方向のミラー指数についても、面のミラー指数と同様に負の成分にはバーをつけて $[\bar{1}2\bar{1}]$ $[0\bar{1}\bar{1}]$ のように表記する。

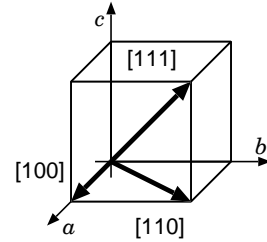


図 5.5: いろいろな方向 $[uvw]$

(ここで演習が必要である)

5.3 対称性から生じる等価な面・方向について

「 (hkl) 面」と言うとき、原点を通るものも含めて、等間隔に並んだすべての等価な面を指すと記したが、これとは別に、結晶の対称性から生じる等価な面がいくつか出てくる。

5.3.1 立方晶における等価な面

立方晶を例にとって考えよう。立方晶にもいくつか種類があって、4回対称軸が有るものと無いものがあるが、ここでは最も対称性が高く、4回回転軸を持つ立方晶について考える (ブラベー格子としての立方晶をそのまま想定すると良い)。この結晶は、 z 軸の回りに $\pi/4$ 回転して (つまり x 軸と y 軸を入れ替えて) も、もとの結晶にぴったり合うわけだから、 (100) と (010) を区別する必要は無い。同じ理由によって、 (001) もこれと同類の面になる。さらに負の切片を持つ面まで考えるならば、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$ という面も、 (100) と同じ面を表すことになる。つまり、4回回転軸を持つ立方晶においては、6通りの記述

で記した面はすべて (100) とみなして良いということである。このような等価な面を、まとめて $\{hkl\}$ で記述する。丸カッコから中カッコに変わっている。先の例で書けば、

$$\{100\} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$$

ということである。方向についても同様に、 $[100]$ には 6 個の等価な方向がある。これらをまとめて $\langle 100 \rangle$ と書く。

$$\langle 100 \rangle = [100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}]$$

である。

5.3.2 正方晶における等価な面・方向

次に、正方晶について同様に考えてみる。ここでも、正方晶のうち最も対称性の高いものを想定する。この場合、 x 軸と y 軸は入れ替えても良いが、 x と z 、あるいは y と z を取り替えることはできない。つまり、対称性の高い正方晶においては (100) と (010) は等価であるが、この二つと (001) は等価ではないということになる。中括弧 $\{$ を使って書けば、

$$\{100\} = (100), (010), (\bar{1}00), (0\bar{1}0)$$

$$\{001\} = (001), (00\bar{1})$$

である。正方晶のミラー指数で $\{hkl\}$ を見たときには、 h, k については入れ替えてもよいが、 l はダメだということである。

上記以外の 5 つの結晶系においても、等価な面はあるのだが、対称性が低くなるにつれて、ある $\{hkl\}$ についての等価な面の数は、当然ながら減少する。方向 $\langle uvw \rangle$ についても同様である。

5.4 ふたたび立方晶の面について

立方晶に立ち戻り、 $\{hkl\}$ のそれぞれの指数に同じものがあつたりゼロが入つたりした場合について少し考えてみたい。 $\{100\}$ には 6 個の等価な面があつたが、 $\{111\}$ や $\{110\}$ についてはどうだろうか？あるいは $\{123\}$ 面ではどうなるか？

{111}には8個、{110}には12個の等価な面がある。そして{123}には48の等価な面がある。{111}と{110}については、全部書けと言われてリストすることができるが、{123}の48個については、全部数えることができるであろうか？(リストすることにはあまり意味がありません.... と思います。やってみれば判ります。しんどいだけです。ただし、等価な面の数は計算できるようになっていないといけません。一応「演習問題」としておきますが、これは高校数学の範囲でできる計算です。)

演習問題

立方晶 (のうち、最も対称性の高いもの) において、以下に示す $\{hkl\}$ 面に等価な (hkl) 面の数を求めよ。ただし、 h, k, l はいずれも互いに異なり、かつゼロではない整数とする。

- 1) $\{hk0\}$ 2) $\{hh0\}$ 3) $\{hhl\}$ 4) $\{hkl\}$

5.5 $\{hkl\}$ 面 と $\{\bar{h}\bar{k}\bar{l}\}$ 面は同じ面か？

このあたりで、疑問を持った人もいるのではあるまいか？「 (hkl) 面」というとき、原点を通る面以外に、それと平行な一群の面をすべて指していると述べたが、その考え方によると、立方晶における (100) 面と $(\bar{1}00)$ はまったく同じものになるはずである。

それどころか、対称性が最も低い三斜晶においてすら、 (hkl) 面 と $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 面は全て重なる。.... ということは、原点を挟んで反転対称な面を区別する意味があるのか....? という疑問が湧いてくる¹。

実際、これらが等価であることは多い。ブラベー格子のように格子点だけを考えるなら、反転対称は2個の面は同じとみなせるので、

等価な面の数は半分が良いはずである。(例えば l については正だけ考える.... とか)。しかしながら、格子点に基本構造を配置すると、これらを区別したい場合が出てくるのである。例えば正と負のイオンが接近したイオン対を、結合方向が c 軸に平行になるように正方晶の各格子点に配置したとすると、右の図のようになる²。この結晶における (001) 面と $(00\bar{1})$

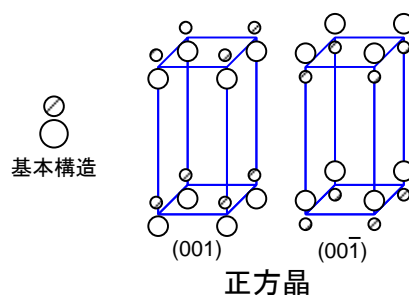


図 5.6: 正方晶 C_{4v} の例

¹湧いてこない人は、次の項に行ってください

²図の説明にある“ C_{4v} ”は、点群の表記です。本テキストでは詳細は述べません。

面の違いは何かと言うと、イオンの配置の逆転である。 c 軸の向きをひっくり返せば同じものになるのだが、結晶学的にいろいろ厳密な記述をしたいなら、この両者は違うものとして扱うべきである。ただし、後の章でも出てくるように、X線回折においては、反転対称性を持つものとそうでないものは区別ができない。区別すべきかどうかということと実際に区別できるかどうかは別問題である... というワケで、このような区別をすることによって、立方晶では6個の等価な $\{100\}$ 面、8個の等価な $\{111\}$ 面、12個の等価な $\{110\}$ 面が存在することになる。

5.6 六方晶におけるミラー指数 (ミラー・ブラベー指数)

5.6.1 六方晶における面のミラー・ブラベー指数

六方晶における等価な面については、少し注意が必要である。六方晶の単位格子は、上面と底面が菱形、側面が長方形の立体であるが、 c 軸が6回回転軸であるから、先に述べた流儀で $\{100\}$ 面を記すと右の図のようになる。すなわち、

$$(100), (010), (\bar{1}10), \\ (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (1\bar{1}0)$$

の6個である。立方晶や正方晶と異なり、直感的に少し解りづらいのではないだろうか？数字の並び方だけで見ると、 (100) と $(\bar{1}10)$ が「お仲間さんどうし」とは考えにくいと思う。

これはひとえに3回回転軸あるいは6回回転軸が存在するためであって、致し方ないことなのである。それならばもう少し見えやすい形にしようではないか、ということで、 $x-y$ 平面(つまり a 軸・ b 軸を含む平面)に、もう一つ軸が導入された。新たな軸に関する基本ベクトルは、もとの基本ベクトルを用いて次のように定義される。

$$\vec{a}' = -(\vec{a} + \vec{b}) \quad (5.3)$$

従来 (hkl) と表記していた面がこの新しい軸と交わる位置ベクトルを \vec{a}'/i とするとき、この i を4番目の指数として従来の hkl に加え、 $(hkil)$ のように記述する。4組で表されたこの指数を**ミラー・ブラベー指数**と言い、六方晶特有の表現である。これを使うと、通常

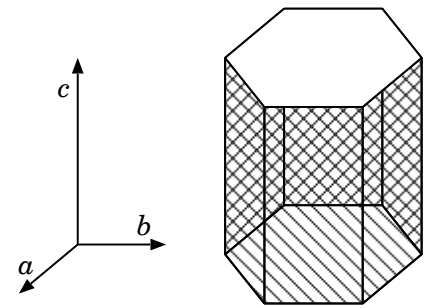


図 5.7: 六方晶における $\{100\}$ 面

のミラー指数 $\{100\}$ で表していた面の等価な面は

$$(10\bar{1}0)、(01\bar{1}0)、(\bar{1}100)、(\bar{1}010)、(0\bar{1}10)、(\bar{1}\bar{1}00)$$

となり、「お仲間さんどうし」であることが数字の並びから想像できるようになる (なぜそうなるのかは、ベクトルを使って簡単に証明できる。練習問題としてある)。

新しい軸を合わせると、 a 軸と b 軸を含む面内に 3 本の基本ベクトルが配されることになる。平面の位置は 2 本の基本ベクトルがあれば一意に決まるので、このように「無理やり」導入した 3 本目の基本ベクトルに関する成分 i は、 h 、 k と独立に動かすことはできない。ベクトルを用いて考えるとすぐに解るが、ミラー・ブラベー指数においては、

$$h + k + i = 0 \quad (5.4)$$

という関係が常に成立する。そのため、いちいち (hki) と表記せずに、 $(hk \cdot l)$ のように略記されることも多い。3 組のミラー指数から 4 組のミラー・ブラベー指数への変換はこのように、いつでも簡単に行うことができる。

練習問題

式 (5.4) が成立することを証明せよ。

5.6.2 六方晶における方向のミラー・ブラベー指数

面の場合と同様に、方向についてもミラー・ブラベー指数による表記があり、対称性・等価な方向については判りやすくなる。... ところが、実はコレが結構厄介なのである。面の場合は、もとのミラー指数 (hkl) に対し、 $i = -(h+k)$ という関係によって 4 番目の指数 i を決めることができたが、方向については単純にこのような式をあてはめることができない。また、指数を見ただけではどの方向を指すのかが直感的に判りにくい。以下、詳細を述べる。

混乱を避けるため、この後しばらくは、通常は小文字で表記する方向のミラー指数 $[uvw]$ を大文字で $[UVW]$ と表記することにする。これに対してミラー・ブラベー指数は、先に導入した第 4 の軸 (\vec{a}') に関する係数を t として $[uvtw]$ で表記する。方向を示すベクトルを \vec{r} とすると、2 組の基底 $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ および $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{a}', \vec{c}\}$ を用いて、 \vec{r} は 2 とおりに記述で

きる。

$$\begin{aligned}\vec{r} &= U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c} \\ &= u\vec{a} + v\vec{b} + t\vec{a}' + w\vec{c}\end{aligned}$$

これに $\vec{a}' = -(\vec{a} + \vec{b})$ を代入し、 \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} が一次独立であることを用いる³と、

$$W = w, \quad U = u - t, \quad V = v - t$$

ということがすぐに判る。このままではラチがあかんで、面の場合に成立した関係と同様に、 $u + v + t = 0$ という関係が成立するという要請を加えることにする。そうすれば、上記の式を適宜変形することによって次のような関係が導かれる。

$$\begin{aligned}[UVW] \text{ から } [uvw] \text{ へ} & \quad u = \frac{2U - V}{3}, \quad v = \frac{2V - U}{3}, \quad t = -\frac{U + V}{3}, \quad w = W \\ [uvw] \text{ から } [UVW] \text{ へ} & \quad U = 2u + v, \quad V = u + 2v, \quad W = w\end{aligned}$$

$[UVW] \rightarrow [uvw]$ の変換において、分数が出た場合は (分母 = 3 の分数がよく出ます)、指数全体に適当な数を乗じて最大公約数が 1 であるような整数の組とし、それを指数とする。

なれないと解りにくい！

では実際に、 $\langle UVW \rangle = \langle 100 \rangle_{Hexagonal}$ について、等価な面を列記してみる。ミラー指数では $\langle 100 \rangle = [100] [110] [010] [\bar{1}00] [\bar{1}\bar{1}0] [0\bar{1}0]$ である。これらをミラー・ブラベー指数で表記すると、 $[2\bar{1}\bar{1}0] [11\bar{2}0] [\bar{1}2\bar{1}0] [\bar{2}110] [\bar{1}\bar{1}20] [1\bar{2}10]$ となる。たしかに、「お仲間さんどうし」であることはよく判る。しかし、面の場合とは異なり、 t の値は単純な計算からは出てこない。また、4 指数で表された方向は、実際にどちらを向いているのか判りにくい。

³線型代数でやったはずですから、復習しておいてください

実際に絵を描いてみると判るのだが、ミラー・ブラベー指数で表される方向は、たしかにもとのミラー指数で表されるのと同じ方向を指している。しかし大きさが異なることが多い(3倍になることが多い)。

このように、メリット・デメリットのある表記であるが、実際にどの程度使われているかと言うと、学会発表等におけるX線回折図での指数づけには、半々くらいの割合で用いられているように見受けられる(タヌキの主観です)。回折パターン(後の章で出てきます)はほとんど面のミラー指数と同じ考え方なので、 $(hkl) \rightarrow (hkil)$ の変換は $i = -(k+l)$ によってただちに行なうことができ、どちらで表記されても抵抗や違和感はない。

論文や学会発表プレゼンテーション資料に、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; "TEM")の写真を提示する場合は、電子ビームの入射方向や結晶同士の向きを記述するために、方向については丁寧に記す必要があり、そこでは大半がミラー・ブラベー指数をきっちり使った記述がなされている。この手の仕事を中心に行なっている人には抵抗は無いのかも知れないが、慣れていないと本当に判りにくい場合が多い(とくに方向について)。

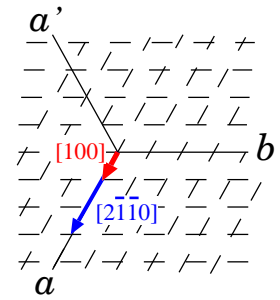


図 5.8: $[100]$ 方向と $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向

第6章 (hkl) 面の面間隔

6.1 面間隔を計算する必要性

ミラー指数 (hkl) で表される面どうしの間隔を計算することは、X線や中性子線回折・電子線回折等を用いて結晶構造を解析する際に不可欠なものである。先にも書いたように、 (hkl) (最大公約数は1) で表される一群の面は、結晶中で等間隔で並んでおり、 $N = 0$ の面は必ず原点を通っている。したがって、 $N = 1$ の面と原点との距離が面間隔となる。

今までの話では、面や方位あるいは原子や格子点の位置について、斜交座標・正規直交座標を特に区別する必要は無かった。しかし距離の評価が入ってくると、どうしても正規直交座標系を用いざるを得ない。そうすると、比較的簡単に考察できるのは立方晶・正方晶・直方晶および六方晶に限られる。残りの菱面体晶・単斜晶・三斜晶については、一応導出はできるのだが、角度情報が入った煩雑な式になり、あまり実戦的ではない。ここでは立方晶・正方晶・直方晶および六方晶について、 (hkl) で表される面の面間隔を導出する。また、菱面体晶については、適当な座標変換によって六方晶に変換できることから、六方晶の面間隔の式をもちいて表記することを学ぶ。

6.2 正規直交座標系における、原点と平面の距離

ここではまず正規直交座標系において、ある面と原点との距離を考える。正規直交座標系とは、3本の直交する単位ベクトルを基本ベクトル系とする座標系である (通常は右手系にとる)。この座標系において、点 $(X,0,0)$ 、 $(0,Y,0)$ 、 $(0,0,Z)$ を通る面 (右図のとおり) と原点との距離を d とすると、次の式が成立する。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{X^2} + \frac{1}{Y^2} + \frac{1}{Z^2} \quad (6.1)$$

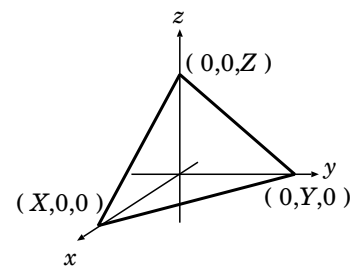


図 6.1: 3点 $(X,0,0)$ $(0,Y,0)$ $(0,0,Z)$ を通る面

この式は、原点からこの面に下ろした垂線の長さを計算すればすぐに導出できるので、各自練習問題としてやっておくこと（高校数学です）。

従って、種々の結晶系の (hkl) 面について、正規直交座標系で見た場合の X, Y, Z を求めることができれば、式(6.1)を用いて面間隔を計算することができる。

6.3 直方晶(斜方晶)・正方晶・立方晶

6.3.1 直方晶(斜方晶)

(hkl) 面が格子座標 $(1/h, 0, 0)$ 、 $(0, 1/k, 0)$ 、 $(0, 0, 1/l)$ の3点を通ることは既に述べた。直方晶(斜方晶)の場合、単位格子を構成する3つの基本ベクトルは直交しているので、正規直交座標で評価するのは容易である。結晶格子の a 軸、 b 軸、 c 軸をそれぞれ直交座標系の x 軸、 y 軸、 z 軸に重なるように配置すると、 (hkl) 面が各座標軸と交わる座標は、 $(a/h, 0, 0)$ 、 $(0, b/k, 0)$ 、 $(0, 0, c/l)$ となる。これらの値を式(6.1)に代入すると

$$\text{直方晶} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.2)$$

が得られる。

6.3.2 正方晶と立方晶

式(6.2)において、 $a = b \neq c$ とすると正方晶、 $a = b = c$ とすると立方晶の (hkl) 面の間隔が得られる。立方晶の場合は、式を書きなおして $d =$ で表すのが一般的である。

$$\text{正方晶} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{立方晶} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.3)$$

立方晶の面間隔は有名な式なので、憶えておいて損は無い(…と言うより、材料系の学生にとっては「常識」なので憶えてください)。

6.4 六方晶

六方晶の単位格子(単純単位格子)は $a=b \neq c$ で、 $\alpha = \beta = \pi/2$ 、 $\gamma = 2\pi/3$ となるものである。先の章において、六方晶の面指数は $(hkil)$ (ミラー・ブラベー指数)で表記していたが、面間隔を計算する場合には、4番目の指数 i は使わない。

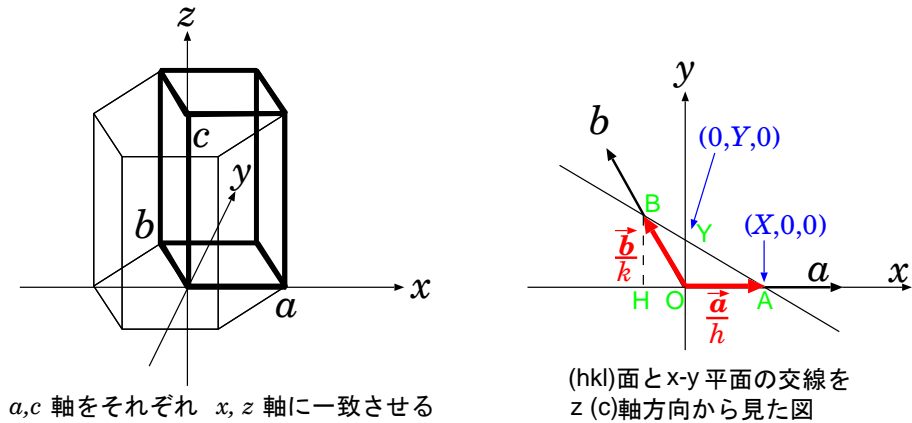


図 6.2: (hkl) 面と $x-y$ 平面の交線

正規直交座標の軸 x 軸、 y 軸、 z 軸に対し、結晶の a 軸と x 軸を一致させ、さらに c 軸と z 軸がそれぞれ一致するように座標軸を重ねることにより、 $X = a/h$ 、 $Z = c/l$ となる。あとは、 Y を求めれば良い。

直角三角形 ABH と AYO の相似を用いた簡単な計算から $Y = \sqrt{3}a/(h + 2k)$ となるので、これらを式 (6.1) に代入すれば

$$\text{六方晶} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.4)$$

が得られる。

6.5 その他の結晶系

残りの結晶については式 (6.1) がそのままでは使えないので、少々面倒な計算が必要になる。以下にそれらの面間隔の式を記述しておく¹。表中において、三斜晶については $V =$ 単位格子の体積、 $S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha$ 、 $S_{22} = c^2a^2 \sin^2 \beta$ 、 $S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma$ 、 $S_{12} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$ 、 $S_{23} = a^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$ 、 $S_{31} = ab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$ である。

¹記憶する必要はありません。必要が生じた際に書籍やネットで検索すればどこかで見つかります。ただし、立方晶・正方晶・直方晶・六方晶については導出できるようになっておいてください。

表 6.1: 単斜晶・菱面体晶・三斜晶の面間隔の式

単斜晶	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
菱面体晶	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
三斜晶	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{31}lh)$

6.6 菱面体晶を六方晶として扱う方法

ブラベー格子の章において、2次元三方ネット(六方ネット)から菱面体格子を導出するプロセスを記したが、これと類似の考え方で、逆に菱面体を六方格子に変換して扱うことができる。そうすると、前の節の表(6.1)で示したような、角度 α が入ったややこしい式を使わずに済む。

6.6.1 六方晶と菱面体晶における基本ベクトルの関係

六方晶の基本ベクトル $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ と菱面体晶の基本ベクトル $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$ が右図のような関係であったとすると、

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= \frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{3}\vec{c} \\ \vec{R}_2 &= -\frac{1}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{3}\vec{c} \\ \vec{R}_3 &= -\frac{1}{3}\vec{a} - \frac{2}{3}\vec{b} + \frac{1}{3}\vec{c} \end{aligned} \quad (6.5)$$

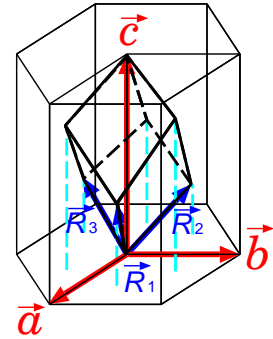


図 6.3: 六方晶と菱面体晶

となる。式(6.5)を用いれば、それぞれの格子座標の対応が判るので、方向のミラー指数を相互に変換することができる。式(6.5)から、相互に変換する変換行列を求めることができるので(逆変換は逆行列になる)、任意の $[UVW]_H \leftrightarrow [uvw]_R$ の変換ができる。

6.6.2 六方晶の方向と菱面体晶の方向の変換

ここで、方向のミラー指数について、実際に変換式を導出してみる。式(6.5)は、基本ベクトルの変換式であって、成分の変換ではないことに注意しよう。六方晶のミラー指数を

$[UVW]_{\text{H}}$ 、菱面体晶のミラー指数を $[uvw]_{\text{R}}$ とすると、図 6.6.1 より、

$$[100]_{\text{R}} \leftrightarrow [2/3 \ 1/3 \ 1/3]_{\text{H}}$$

$$[010]_{\text{R}} \leftrightarrow [-1/3 \ 1/3 \ 1/3]_{\text{H}}$$

$[001]_{\text{R}} \leftrightarrow [-1/3 \ -2/3 \ 1/3]_{\text{H}}$ であるから、

$$\begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix}_{\text{H}} = \begin{pmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{\text{R}} \quad (6.6)$$

6.6.3 六方晶の面と菱面体晶の面の変換

面についても相互に変換が可能である。図を描いて考えると判るが(実は結構面倒です)、以下のように変換される。

$$(100)_{\text{R}} \leftrightarrow (101)_{\text{H}} \quad (010)_{\text{R}} \leftrightarrow (\bar{1}11)_{\text{H}} \quad (001)_{\text{R}} \leftrightarrow (0\bar{1}1)_{\text{H}}$$

これを行列で表示する。

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_{\text{H}} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{R}} \quad (6.7)$$

面間隔を計算する式は六方晶の方が菱面体晶よりも圧倒的に簡単であるから、六方晶として扱う場合が多い。次章「X線回折」で触れるが、面指数を表す (hkl) をある種のベクトルと見た場合、方向のミラー指数 (uvw) が通常空間のベクトルの成分と同等であるのに対し、 (hkl) は「逆空間」あるいは「逆格子空間」におけるベクトルの成分に相当する(詳細は次章)。逆空間では、ベクトルを縦に書かず、横ベクトルとして表記することが多い。その場合、変換行列はベクトルの前ではなく後ろからかけられる。つまり式全体を「転置」するような表記をする。今の場合だと、次のようになる。

$$(HKL)_{\text{H}} = (hkl)_{\text{R}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

式(6.8)の行列と、式(6.6)の行列が、それぞれ逆行列の関係になっていることに気づかれたであろうか? 実は偶然ではないのだが、ここでは深入りしない。