

無機固体化学

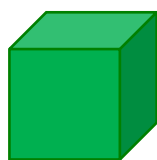
- Inorganic Solid State Chemistry -

第7回 物質における対称性

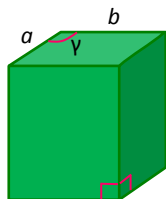
東京工業大学 元素戦略研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
山浦淳一

1

本日の要点と目標

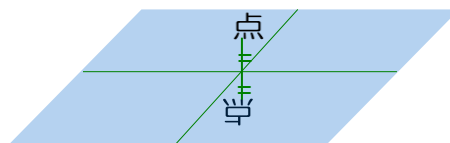
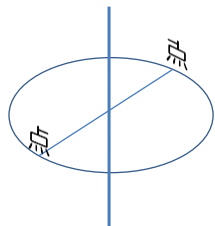


立方晶(cubic)



六方晶(hexagonal)

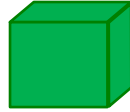
結晶単位の格子の形は
7種類しかなく、
結晶外形を関係する
ことを知る



結晶中や分子に現れる対称性を学び、
結晶内の原子配列を調べるための準備をする

2

構造をどう表すか



単位格子

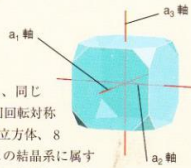
単位格子の形を決める

辺の長さ
2辺間の角度

単位格子内の配列を決める
配列には規則(対称性)がある

等軸晶系

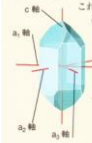
等軸晶系では3本の結晶軸が互いに直交し、同じ軸長 (a_1, a_2, a_3) をもつ。また、4本の3回回転対称軸をもつ。この結晶系の主たる結晶形は、立方体、8面体、菱形12面体、偏菱24面体である。この結晶系に属する鉱物は、岩塩、自然銅、自然金、自然銀、自然白金、自然鉄、重石、白榴石、ダイヤモンド、ざくろ石、スピネル、黄鉄鉱、方鉛鉱、磁鉄鉱などである。



黄鉄鉱の立方体
黄鉄鉱は立方体に結晶するのが普通だが、五角形面体、8面体、そしてこれ3つの結晶形が組み合わさった形をつくる。

六方晶系/三方晶系

六方晶系と三方晶系をわけて、結晶系がつかないと考える結晶学者もいる。六方晶系三方晶系も、同一平面上で互いに120°の角度で交わる3本の等長の結晶軸 (a_1, a_2, a_3) とこれらと直交する4本目の軸 (c) をもつ。この2つの結晶系の唯一の違いは、三方晶系の結晶は3回回転対称軸のみをもち、六方晶系の結晶は6回回転対称軸をもつことである。六方晶系に属する鉱物には、緑柱石(エメラルド、アママリソ)や燐灰石がある。三方晶系の結晶をつくる鉱物としては、方解石、石英、電気石などがある。



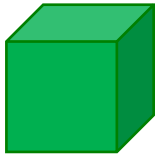
燐灰石
燐灰石は6角柱状の結晶をつくり、六方晶系の対称性を示す。

電気石
電気石(石英)の結晶は三方柱状の結晶をつくる。

結晶系と結晶外形

結晶系は結晶外形に明瞭に現れます

結晶系 (Crystal System)

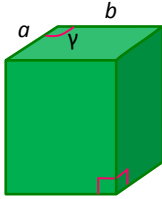


立方晶(cubic)

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

完全な立方体

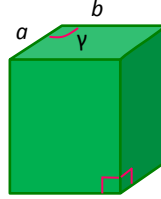


六方晶(hexagonal)

$$a = b, b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

底面が菱形
直角柱

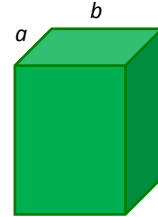


三方晶(trigonal)

$$a = b, b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

底面が菱形
直角柱

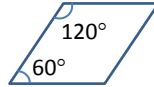


正方晶(tetragonal)

$$a = b, b \neq c$$

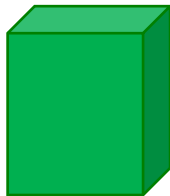
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

底面が正方形
直方体



5

結晶系 (Crystal System)

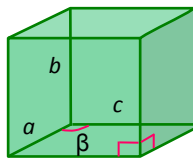


直方晶(orthorhombic)

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

3つの辺が
異なる直方体

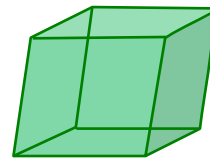


単斜晶(monoclinic)

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

主軸(b軸)が
他の2辺と直交



三斜晶(triclinic)

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a$$

$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$

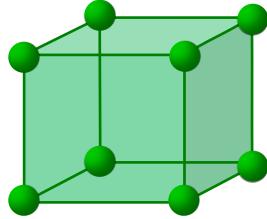
3辺が異なり
各軸も直交せず

*昔は斜方晶と呼んだが
誤訳なので今は直方晶

6

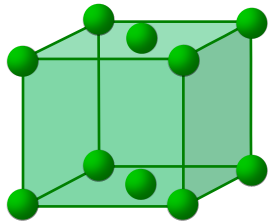
単純格子と複合格子

単純格子
Primitive
P

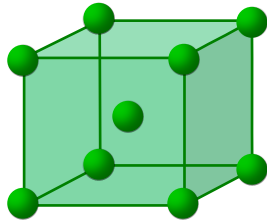


なるべく高い対称性を取る決まりから複合格子が生まれる

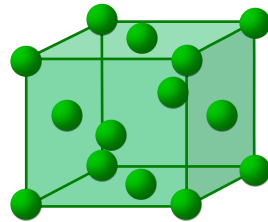
キーワード: 対称性はなるべく高くとる



底心格子
Base centered
C (A or B)



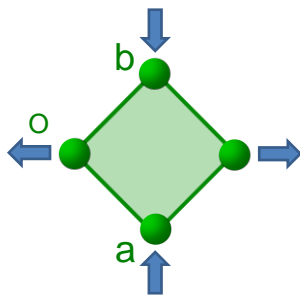
体心格子
Body centered
I



面心格子
Face centered
F

7

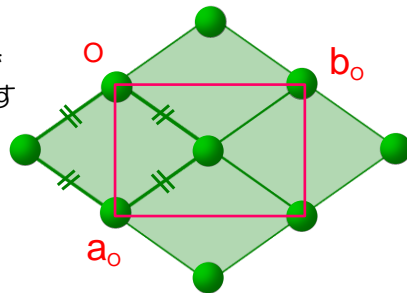
例：単純格子からC底心格子への変換



正方晶の格子を歪ませる

高い対称性で格子を取り直す

a = b
のまま

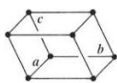


小さい格子では単斜晶だが複合格子に取り直してC底心格子直方晶となる

8

14のブラベー格子

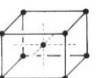
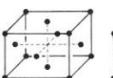
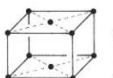
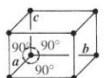
三斜格子



単斜格子



直方格子



正方格子



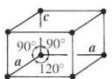
立方格子



三方格子



六方格子



Auguste Bravais
(1811-1863)
フランスの物理学者
数学者ガロアの同級生

IUCR.orgより

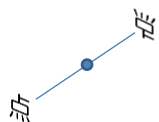
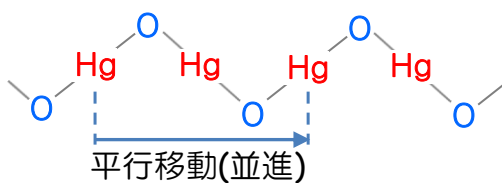
Q. それぞれどの単純/複合格子に属するでしょうか?

Ref) Fundamentals of Crystallography

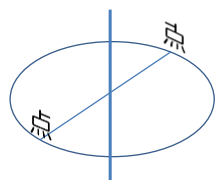
9

対称性とは

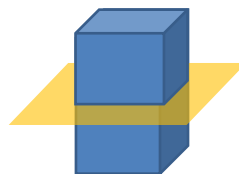
1. 結晶の本質的な性質は対称性で整理できる
2. 一定の操作を行って得られた図形が元の図形と重ねられるとき対称性をもつという



点を中心に反転
(対称中心, 反転対称)



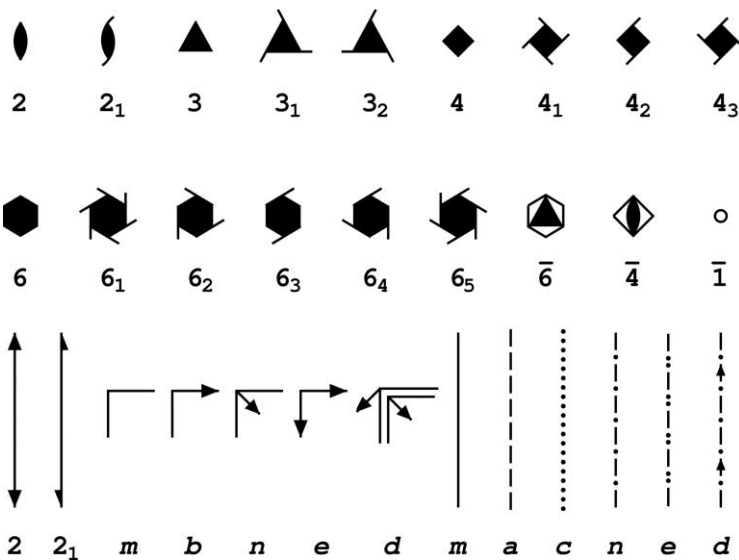
1/2回転し重なる
(2回軸)



鏡面のように反射
(鏡映面)

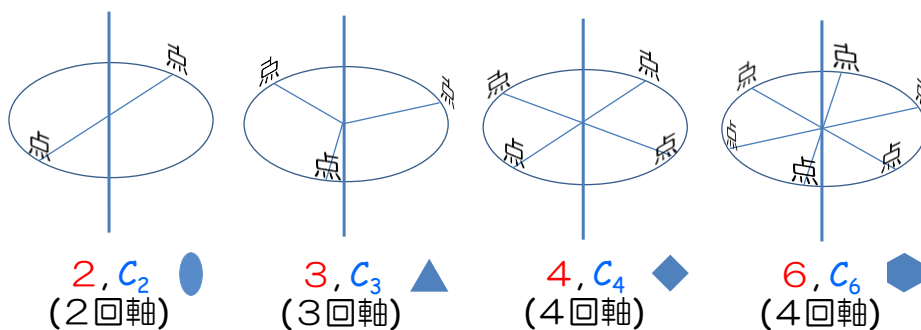
10

対称性



対称操作 (回転軸)

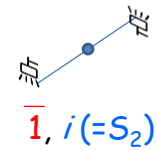
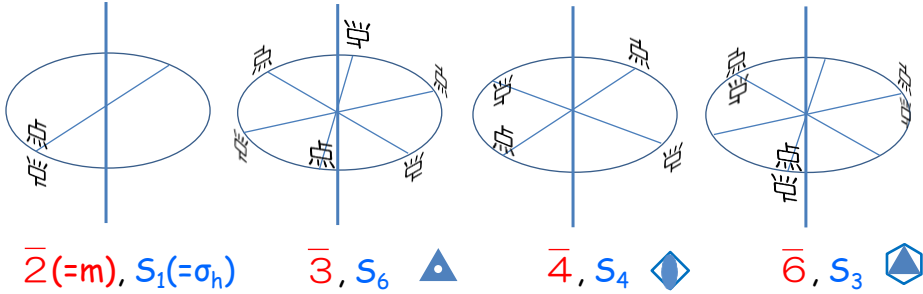
ある軸のまわりに $360^\circ/n$ 回転して重なる軸を
n回回転軸(n回軸)という: n-rotation axis



対称操作にはヘルマンモーガン記号(国際表記、結晶学)と
シェンフリース記号(古い表記だが分子で使われる)がある 12

対称操作 (回反軸)

360°/n回転に続いて、反転操作を行って重なるものを
n回回反軸という: n-rotoinverison axis

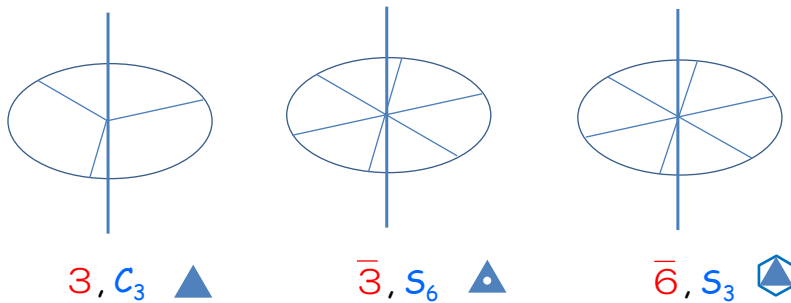


1 回回反軸 = 反転、2 回回反軸 = 鏡映
 σ_h : 水平面による鏡映
 S_n : $\sigma_h C_n$ (回転してから σ_h)
 Q. 全てを C_n を含む形にしてみる

13

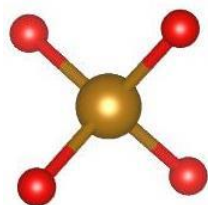
対称操作 (確認)

Q. 何も見ない状態で回転操作と回反操作を
↑を元にして記述してみましょう

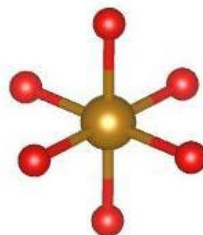


14

対称操作を考えてみる



FeO₄ 正四面体
 $\overline{4}3m, T_d$

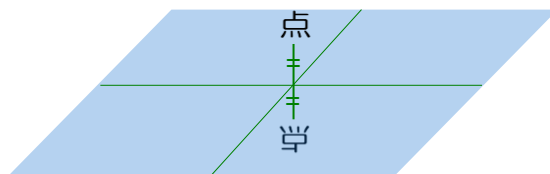


FeO₆ 正八面体
 $m\overline{3}m, O_h$

- Q. どのような回転対称性があるでしょうか
A. 図を見ながら考えましょう

15

対称操作 (鏡映面)



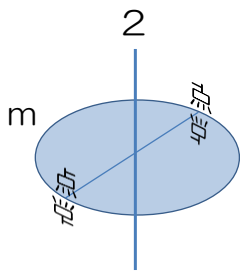
鏡映面 m (mirror plane), σ

*面を中心に物体を反転する操作

σ_h : 水平面による鏡映
 σ_v : 鉛直面による鏡映

16

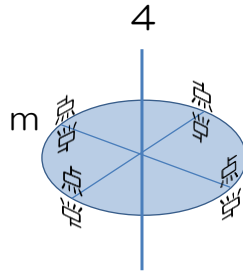
対称操作 (組み合わせ)



$2/m, C_{2h}$



主軸に垂直



$4/m, C_{4h}$

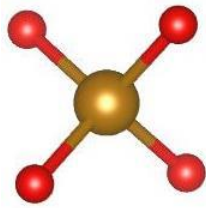


$4mm, C_{4v}$

Q. $4mm$ に足りない要素を考えてみましょう

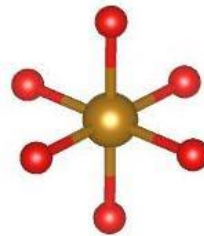
17

対称操作を考えてみる2



FeO_4 正四面体

$43m, T_d$
 $2, 3, \bar{4}, 3C_2, 8C_3, 6S_4$



FeO_6 正八面体

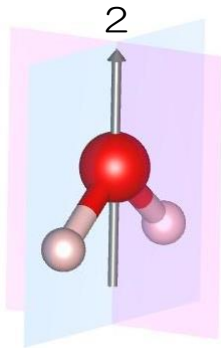
$m3m, O_h$
 $2, 3, 4, \bar{4}, \bar{6}$
 $3C_2, 6C_2, 8C_3, 6C_4, i, 6S_4, 8S_6$

Q. どのような鏡映面があるでしょうか

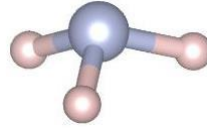
A. 図を見ながら考えましょう

18

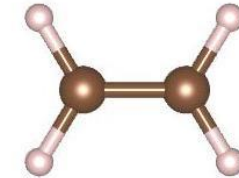
様々な分子の対称性



H_2O
 $2, m (mm2)$
 $C_2, 2\sigma_v (C_{2v})$



NH_3
 $3, m (3m)$
 $2C_3, 3\sigma_v (C_{3v})$



C_2H_4
 $\bar{1}, 2, m (mmm)$
 $i, 3C_2, 3\sigma (D_{2h})$

19

シェーンフリース記号まとめ

E	恒等操作
i	反転操作
C_n	n 回回転軸
σ	鏡映操作
	σ_h (\perp 主軸), σ_v (含主軸), σ_d (含主軸、主軸直交2回軸間)
S_n	回映操作(n 回回転+反転)

D_n 主軸に直交する2回軸がある群

T 4つの3回軸、3つの2回軸がある群 (23)

O 4つの3回軸、3つの4回軸、6つの2回軸がある群 (432)

*ヘルマンモーガン記号の方が直感的でわかりやすい

20

点群とは

キーワード

点群：
対称操作の組み合わせによって生じた集合の
それぞれのグループを点群と呼ぶ

点群は結晶の巨視的な物理的性質(電気,磁気,熱,弾性,光)
を決定する

これまでの対称操作に加えて、並進を含んだ螺旋操作、
映進操作、および、格子系を入れて230の空間群(次回)を
記述することができる

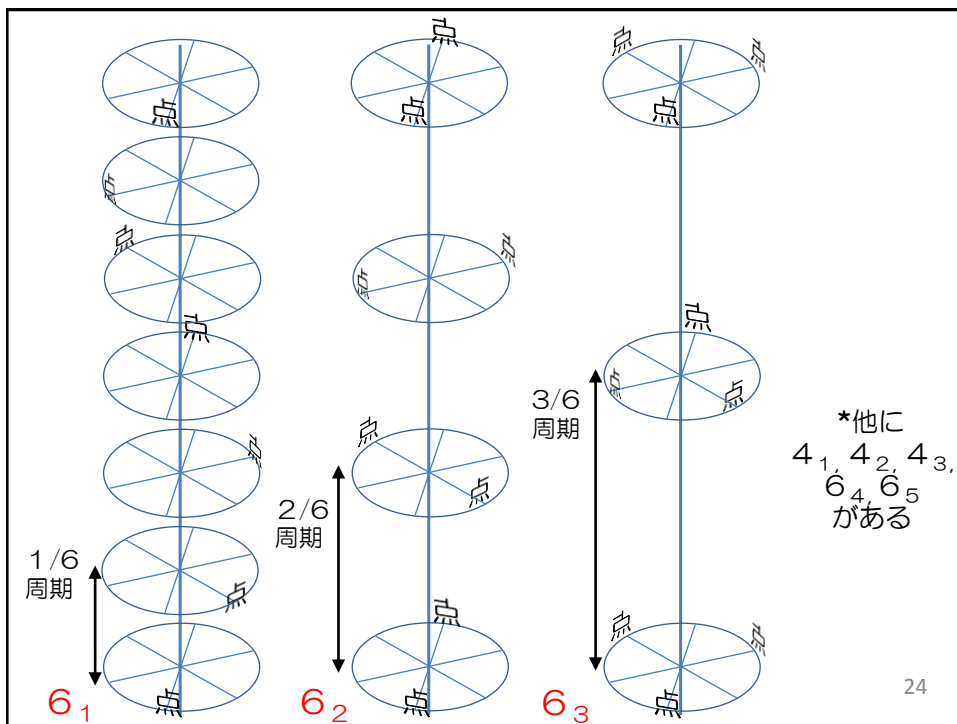
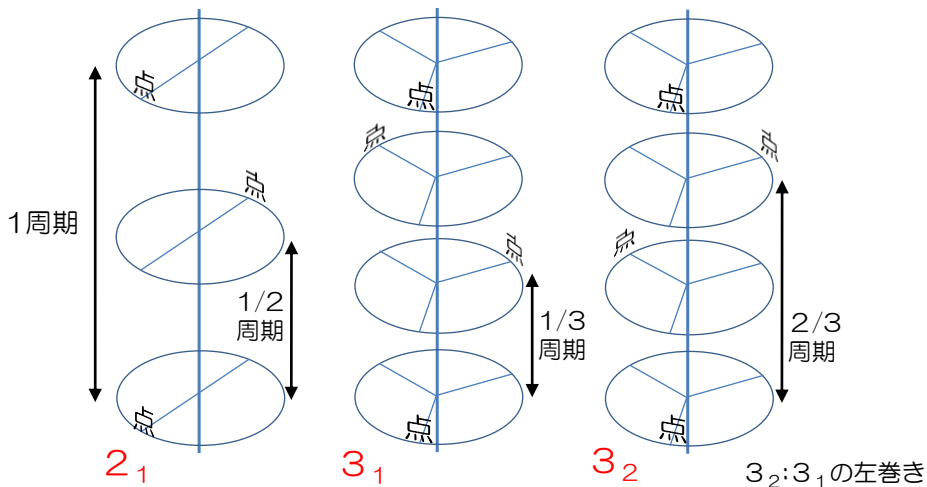
21

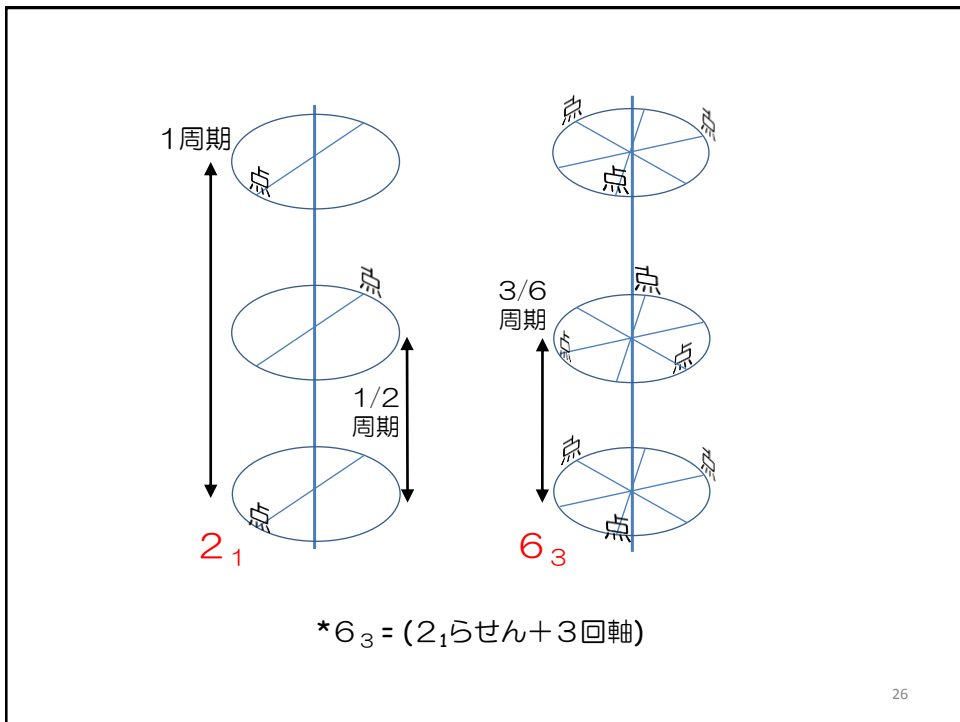
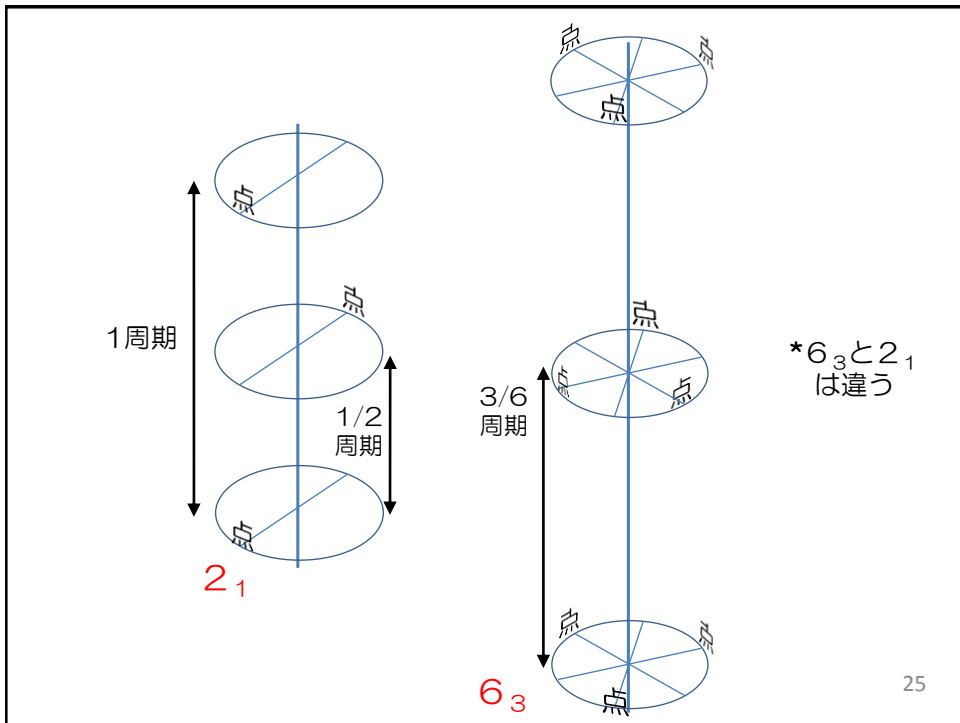
結晶系	点群
立方晶	$m\bar{3}m$, $\bar{4}3m$, 432, $m\bar{3}$, 23
六方晶	6/mmm, $\bar{6}2m$, 6mm, 622, 6/m, $\bar{6}$, 6
三方晶	$\bar{3}m$, 3m, 32, $\bar{3}$, 3
正方晶	4/mmm, $\bar{4}2m$, 4mm, 422, $\bar{4}/m$, $\bar{4}$, 4
直方晶	mmm, $mm2$, 222
単斜晶	2/m, m, 2
三斜晶	$\bar{1}$, 1

各結晶系合わせて32の点群が存在する
反転対称がない(圧電体)、極性を持つ(焦電体(強誘電体)) 22

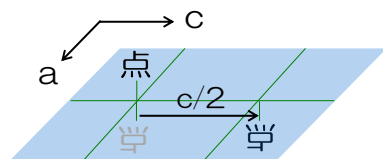
対称操作 (らせん軸)

n 回回転軸($360^\circ/n$ 回転)で回転軸方向に m/n 倍並進して重なるのを n_m らせん軸という(n_m -screw axis)

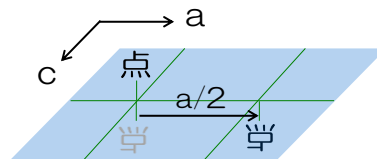




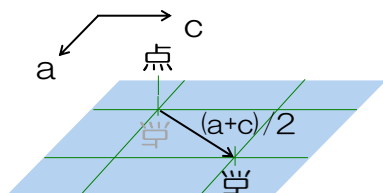
対称操作 (映進面)



c 映進面 (c-glide plane)
*ここではbに垂直な鏡映後c方向に1/2並進



a 映進面 (a-glide plane)
*ここではbに垂直な鏡映後a方向に1/2並進

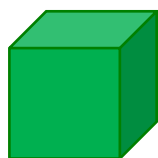


n 映進面 (n-glide)
(a+c)方向に1/2並進

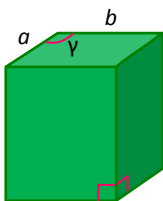
他にも
d-glide ($b \perp m$, $(a+c)/4$ 並進)
e-glide ($b \perp m$, a&c-glide)
などがある

27

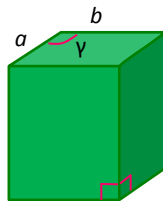
結晶系と対称性



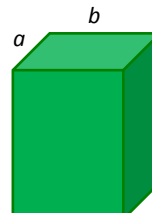
立方晶 (cubic)
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



六方晶 (hexagonal)
 $a = b, b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



三方晶 (trigonal)
 $a = b, b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



正方晶 (tetragonal)
 $a = b, b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4つの3回軸
(4回軸や鏡映面でないことに注)

1つの6回軸
1つの6回回反軸

1つの3回軸
1つの3回回反軸

1つの4回軸
1つの4回回反軸

28

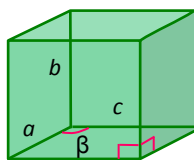
結晶系と対称性



直方晶(orthorhombic)

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

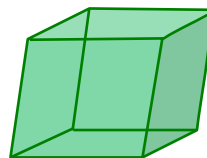
3つの直行した
2回軸 and/or
鏡映面



単斜晶(monoclinic)

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a \\ \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

1つの直行した
2回軸 and/or
鏡映面



三斜晶(triclinic)

$$a \neq b, b \neq c, c \neq a \\ \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$

なし

29

第7回まとめ

- 結晶構造には7つの結晶系がある
- 20の対称操作で構造が記述できる
- 複合格子と合わせて14のブラベー格子がある
- 反転、回転、回映、鏡映、映進操作を学んだ

次回は「対称性と結晶構造」

結晶構造を作り上げるための基本知識を学びます

*構造描画はVESTAを使用

*参考書：物質の対称性と群論(今野著)、結晶としての固体(バーンズ著)
Inorganic structural chemistry(Muller著)

30

無機化学I 第7回小テスト

学籍番号	
氏名	

Q1. 第7回のキーワード記しなさい

Q2. 14のブラベー格子をすべて書き出しなさい
(例:単純***,)

Q3. 以下の図で 4_1 , 4_2 , 4_3 らせん軸を表現しなさい

Q.小テスト: 4_1 , 4_2 , 4_3 らせん軸を表現しなさい

