

構造化学配布資料 第 7 回 2025 年 6 月 13 日 (金)

11. 対称操作の表現 (前回の分です)

SO_2 分子を考える. この分子の中心には S 原子があり, 両端の O 原子と三角形を形成している. 三角形と直交する方向を x 軸とする. 中心の S 原子および両端の O 原子における (三角形の平面と直交した) p_x 軌道を, それぞれ p_S, p_A, p_B と名付ける

SO_2 分子は H_2O と同様に C_{2v} 群に属する. C_{2v} 群には, 対称要素として E と C_2 軸を 1 個, および σ_v を 2 個持つ. 2 個の σ_v のうちで, 三角形の平面と直交した鏡面を σ_v , 三角形の平面と一致した鏡面を σ_v' と呼ぶことにする.

対称操作 σ_v を作用させたとき, 3 個の p_x 軌道 (p_S, p_A, p_B) は, (p_S, p_B, p_A) と変換される. これを行列形式で表現すると

$$\begin{pmatrix} p_S \\ p_B \\ p_A \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_S \\ p_A \\ p_B \end{pmatrix} \equiv \mathbf{D}(\sigma_v) \begin{pmatrix} p_S \\ p_A \\ p_B \end{pmatrix} \quad 11-1$$

となる. ここで行列 $\mathbf{D}(\sigma_v)$ を対称操作 σ_v の表示 (線形代数の言葉では「表現」. アトキンスの訳書では, 表示と表現を区別している) と呼ぶ. 基底の選び方 (この例では (p_S, p_A, p_B)) によって, 対称操作の行列表現は違ってくる.

他の対称操作に対しても, 表示を見つける. C_2 を作用させると, (p_S, p_A, p_B) は, ($-p_S, -p_B, -p_A$) と変換される. C_2 の表示は

$$\mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad 11-2$$

である.

σ_v' を作用させると, (p_S, p_A, p_B) は, ($-p_S, -p_A, -p_B$) と変換される. σ_v' の表示は

$$\mathbf{D}(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 11-3$$

である.

恒等操作 E に対する表示は

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 11-4$$

となる.

1 3. 結晶系とブラベ格子

同じ構造が 2 次元あるいは 3 次元空間の中で繰り返される構造を考える。たとえば、「学」という漢字を書き続けた原稿用紙。このとき、周期的に現れる構造の中のある一点（たとえば「学」の字の子の中心、あるいは原稿用紙の 1 字分のコマの左上）を並べた図形を格子 (lattice) と呼ぶ。個々の格子点に繰り返し構造の構成要素を結びつけたものが実際の結晶構造である。キッテルの表現では、(空間格子) + (単位構造) = (結晶構造) である。

単位胞 (unit cell) は、繰り返し構造の基本単位となっている平行六面体である。単位胞の並進を繰り返すことで (反射, 回転, 反転は行わない), 結晶全体を作れる。たとえば, 立方体や直方体は単位胞となり得る。単位胞の中には, 格子点が 1 個分含まれる。格子点を頂点とする平行六面体を作った場合は, 各頂点で 8 個の平行六面体が接する。立方体や直方体が単位胞となる場合は, 各頂点での格子点の数は $1/8$ である。ある格子に対して, いろいろな (無限個の!) 単位胞の取り方が可能である。しかし, 通常は, 辺の長さが最短で辺と辺のなす角ができるだけ直角に近いような単位胞を考える。隣り合った格子点を直線で結んだ単位胞を「単純単位胞」と呼ぶ。

単位胞の 3 個の辺をそれぞれ a, b, c と呼ぶことが多い。辺 a と辺 b のなす角を γ , 辺 b と辺 c のなす角を α , 辺 c と辺 a のなす角を β と呼ぶ。任意の 2 つの格子点は, 結晶並進ベクトル

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

13-1

で結ばれる。

それぞれの単位胞に対する回転, 鏡映, 反転などの「対称操作」を考える。これは, 分子 1 個の点群と同じ考え方である。結晶格子では, C_1 軸, C_2 軸, C_3 軸, C_4 軸, C_6 軸が存在できる。つまり, 任意の格子点を中心にしてこれらの操作を行ったときに, 元の格子と重ね合わせることができる可能性がある。結晶点群では, これらの回転軸を記号 1, 2, 3, 4, 6 で表す。他に, 鏡映 m と反転 i (または $\bar{1}$) が可能である。

2 次元の格子での対称操作について考える。2 次元の一般的な格子では, ベクトル $\mathbf{a}$ および $\mathbf{b}$ の長さとその間の角 γ についての制限はない。辺 $\mathbf{a}$ と辺 $\mathbf{b}$ は平行四辺形をつくる。この格子は, 2π および π の回転, すなわち 1 および 2 に関して不変となる。ベクトル $\mathbf{a}$ および $\mathbf{b}$ の長さや角 γ が特定の値を取るとき, 格子がさらに多くの対称操作に対して不変となる。対称操作に注目すると, 2 次元には, 5 種類の異なる格子がある。

点群操作 1 および 2 のみ: 斜方格子 ($a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$) Oblique

点群操作 1, 2, 4 (4 回回転軸) および m : 正方格子 ($a=b, \gamma=90^\circ$) Square

点群操作 1, 2, 3, 6 および m : 六方格子 ($a=b, \gamma=120^\circ$) Hexagonal

点群操作 1, 2 および m : 長方格子 ($a \neq b, \gamma=90^\circ$) Rectangular

点群操作 1, 2 および m : 面心長方格子 ($a \neq b, \gamma=90^\circ$ の長方単位格子の中央にも格子点がある) Centered Rectangular

これらを 5 種類のブラベ格子 (Bravais lattice) と呼ぶ。

3 次元の格子は、それぞれの単位胞がどのような対称操作について不変かによって 7 種類の「結晶系（crystal system）」に分類できる．3 次元でのブラベ格子の数は 14 である．

結晶系	基本対称	単位胞の形	ブラベ格子の数	ブラベ格子の記号
三斜 Triclinic	なし	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	P
単射 Monoclinic	2	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2	P, C
直方（斜方） Orthorhombic	互いに垂直な 3 本の 2	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	P, C, I, F
三方（菱面） Rhombohedral	1 本の 3	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	1	R
正方 Tetragonal	1 本の 4	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	P, I
六方 Hexagonal	1 本の 6	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1	P
立方 Cubic	4 本の 3	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3	P(sc 単純立方), I(bcc 体心立方), F(fcc 面心立方)

表の中に「基本対称」として記載した主軸を、通常は **b** 軸にする．P は単純単位胞（三方格子の場合のみ R），I は体心単位胞，F は面心単位胞，C は底心単位胞（一対の向かい合う面の中央に格子点を持つような単位胞）をそれぞれ示す．