

## 12 結晶の対称性と空間群

結晶学は古く長い歴史を持っています。結晶の対称性については 7, 14, 32, 230 の 4 つのマジックナンバー；7 つの晶系 ( crystal systems ) , 14 のブラベー ( Bravais ) 格子, 32 の点群, 230 の空間群があり, これらを理解することが, 結晶学を学ぶ人には求められます。

1895 年に X-線が発見され, 1912 年以後は X-線を使って結晶の"内部"の構造を覗けるようになりましたが, それより 20 年も前に, すでに結晶学の 4 つのマジックナンバーは確立されていました。しかも, はじめの 3 つの数, 7, 14, 32 は群論の助けも借りずに, 結晶の形を"外"から, つまり巨視的に, 綿密に調べ上げることから結論されたのは驚くべきことです。

結晶の微視的構造を調べる手段として, X-線だけではなく, 電子線, 中性子線も盛んに使われている現在, 私たちは, はじめから微視的なアプローチ, つまり, 原子, 分子が空間的に規則正しく配列して結晶ができて上がるという視点から結晶学に近づきますが, 1900 年以前に確立された結晶学の基本的知識は, それからの 100 年間, 少しも揺らぐことはなかったし, 今後もあり得ません。この意味で, 結晶学は, 自然についての人間の知識が多数の人達の努力で次第に積み上がり, 確定されるプロセスを示す典型的な例として, 科学史, 科学論の専門家たちの注目にも値する学問です。

本書は群論の入門書ですから, 読者が結晶学を学ぶことになった時に, その入り口で気後れしたり, 戸惑ったりしないだけの準備をするに止めます。

### 12.1 1次元の周期模様のパターンと空間格子

図 12.1 には 1 次元的に同じ間隔 ( 周期 ) で繰り返されている模様のパターンが 7 つ示されています。模様の基本材料には柄つきの 3 角の旗が使ってありますが, それ自体が対称要素を持たない形 (  $C_1$  の対称性 ) であれば何でもよろしい。( 1 ) から ( 7 ) までの 1 次元的



パターンに共通の最も基本的な性質は, 全く同じ状況が一定の周期で繰り返されていることです。図の例を使って具体的に言えば, 図 12.2 ( a ) のどの黒点の所に立って眺めてみても, 模様 ( 無限に続いていると考えます ) は全く同じように見えます。これらの点を結べば 1 本の直線が得られます。この事情を数学的にはっきりさせるために, 図 12.2 ( b ) のように, 空間格子 ( space lattices ) というものを導入します。格子といっても, 1 次元空間の場合には, 直線上に等間隔に並んだ点の列にすぎません。図 12.2 ( b ) で,  $a$  ( $a = |a|$ ) を基本周期ベクトルまたは基本並進ベクトル ( primitive translation vector ) , これに任意の整数をかけたベクトル

$$t_n = na, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (12.1.1)$$

を格子並進ベクトル ( lattice translation vectors ) または単に格子ベクトルと呼びます。この点列は無限に続くと考えています。

この1次元空間格子の格子点を，例えば，図 12.1 のパターン(1)の各々の旗印に対応させると，パターン(1)を任意の格子並進ベクトル  $t_n$  だけ左右にずらせる(並進，translation)操作をしても，その前と後で全く区別が付きません。不変です。群論的に言えば， $t_n$  で与えられるすべての並進操作に対してパターン(1)は不変ですから，このような並進操作を対称操作の一種と看做すことが出来ます。この並進操作の全体(集合)が群を作っていることは容易に確かめられます。

ところで，パターン(1)の旗印と格子点の相互位置には任意性があります。1対1の対応があれば，それでよいからです。これは，並進対称性(周期性)に関する限り，図 12.1 の他のパターンについても同様です。しかし，パターンの(2)，(3)，(4)では，旗印で作られた模様の単位そのものが点群的な対称要素を持っています。1つの格子点に対応する(属する)模様の単位を，今後，基底(basis)と呼ぶことにすると，(2)の基底は並進方向に垂直の鏡映面，(3)の基底は並進方向に平行な鏡映面，(4)の基底は2回回転軸を持っています。それで，(2)の場合には垂直鏡映面，(4)の場合には2回回転軸の位置にあわせて格子点を取るとよいでしょう。

パターン(2)のように，並進方向に垂直な鏡映面を対称要素として持つ基底を周期的に並べると，系全体は，この基底の持つ鏡映面に加えて，隣接する2つの基底の中間点に位置する鏡映面も対称要素として持つようになるのは，図を見れば明らかです。これらの鏡映面はパターン(2)の下部に並進方向に垂直な太い線分で示してあります。並進対称性は細い実線が表わしていると考えれば，これはパターン(2)の持つ対称要素を示す図になっています。他のパターンについても同様です。パターン(1)のすぐ下には細い実線だけが引いてありますが，これは並進対称性だけがあることを意味しています。

パターン(3)の基底は並進方向に平行な鏡映面を持ち，これがそのまま全系の対称要素となるので，これを並進方向に平行な太い実線で示してあります。並進対称性はもちろん存在します。

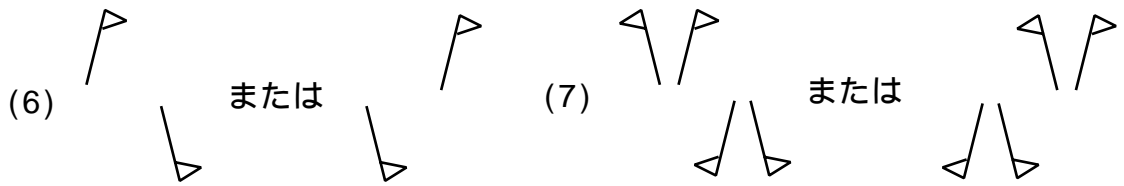
パターン(4)では，各基底が2回回転軸を持っていますが，これを周期的に並べると2つの基底の中間点にも，全系の対称要素として，2回回転軸が発生します。パターン(4)のすぐ下の，並進対称性を示す細い実線の上に， $(a/2)$ の間隔で2回回転軸の印を並べた図はパターン(4)の持つ対称要素を示しています。

パターン(5)の基底は垂直鏡映面，平行鏡映面，2回回転軸を対称要素として持っていて，(2)，(3)，(4)の場合を重ねた具合に全系としての対称要素がえられます。それはパターン(5)の下部に示されています。

パターン(6)の対称操作は新顔です。まず，周期の半分の距離  $(a/2)$  だけ並進し，次に並進方向に平行な鏡映面で鏡映をとると，この連続操作に対して，パターン(6)は不変に保たれます。並進と鏡映の順序は逆でもよろしい。この対称操作は映進(glide reflection)，それに対応する対称要素は鏡映面(glide reflection plane)と呼ばれます。鏡映面の存在は破線で示されます。

パターン(7)は，対称要素として，映進面に加えて，垂直鏡映面，2回回転軸も持っています。

ところで，パターン(6)，パターン(7)の基底はどう取るべきでしょうか？ 空間格子の周期ごとに繰り返され，格子点と1対1に対応する同一の模様，というのが基底の定義ですから，次のように取るのが妥当です。



## 12.2 1次元周期模様の7つのパターンと空間群

千代紙，壁紙，タイル張りなどの1次元的な周期を持つ模様のパターンは図12.1の7つに限られ，それ以外の対称性を持つものはありません。こうはっきり断定できる理由を考えてみます。1次元的（1つの直線方向）に一定の周期で繰り返される模様（基底）には2次元的な広がり許すとしても，基底の持つ対称要素で，全体の1次元並進操作と矛盾しないのは，並進方向に垂直または平行な鏡映面と2回回転軸（ $180^\circ$ の回転）に限られます。このことをいくつかの例を通して了解しましょう。

図12.3の(1)の基底は3回回転（ $120^\circ$ の回転）軸を対称要素として持っていますが全系を $120^\circ$ 回転すれば全体の方向が変わってしまうので，3回回転軸は全系の対称要素にはなれません。ですから図12.3(1)は図12.1のパターン(1)に属します。図12.3の(2)の基底は3回回転軸の他に3つの鏡映面を持っていて，その1つは並進方向に垂直なので，全系の対称要素として生きますが，他の2つの鏡面は役に立たないので，この1次元的繰り返し模様は図12.1のパターン(2)に属します。しかし，図12.3の(3)のように，この鏡映面が少しでも垂直の位置から外れると，基底の持つ点群的対称要素は全系の対称要素としては活用できるものがなく，図12.1のパターン(1)の対称性，つまり，並進対称性だけに落ちます。図12.3の(4)では，基底の鏡映面の1つが並進方向と一致しているので，図12.1のパターン(3)の属します。

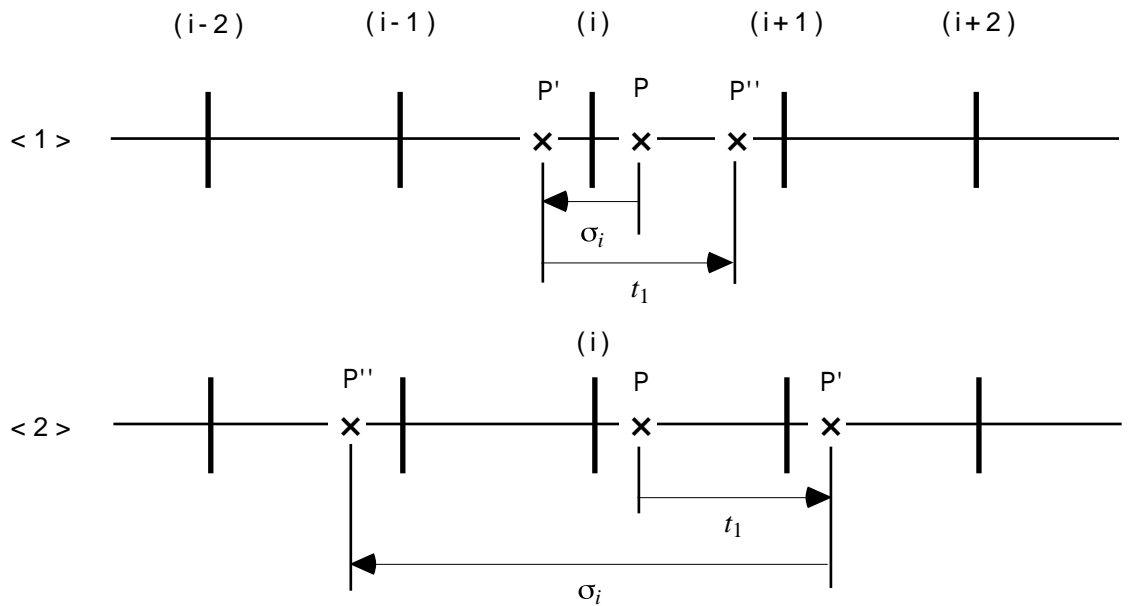
図12.1のパターン(6)とパターン(7)の映進対称性については，2つの具体例を追加して考えてみます。図12.4の(1)は映進面が模様の素材の持つ2回回転軸を含むところが図12.1のパターン(6)，(7)と異なりますが，全系が図12.1のパターン(7)と同じ映進対称性（図12.4に図示）を持っていることはすぐ確かめられます。図12.4の(2)の風車のような模様は4回回転軸を持っていますが，全系の対称要素として生かされるのは，その2回回転軸だけであり，全系としての対称性は，やはり，図12.1のパターン(7)と同じこととなります。

以上で，1次元的周期性模様の可能性が図12.1の7つに限られる理由は，模様の素材（基底）が持つ対称要素のうち，全系の並進対称性と矛盾せずに全系の対称要素として生かされるのは，並進方向に垂直または平行な鏡映面と2回回転軸に限られることにあることが納得できたと思います。平面図形として最も対称性の高いのは円ですが，この場合でも，全系の対称要素として生きてくるのは上の3種の対称要素に限られ，円を1次元的に周期的に並べて実現できるのは図12.1のパターン(5)とパターン(7)です。

ところで，もし数学的に厳密な1次元性にこだわるとすれば，模様の素材としては直線上の線分しかありません。同じ長さの線分，を図12.5(1)（厳密には線分の幅も許されない）のように，同じ間隔で無限に並べると，これは図12.1のパターン(2)に相当する対称性を持ちます。図12.1のパターン(1)に対応するのは，基底としての線分の模様が対称性を持たない図12.5(2)のような場合です。鏡映面という2次元的用語を避けなければ，直線上

の1点を基準にして、その一方の側の1つの点（基準点からの距離  $d$ ）を、他の側の同じ距離  $d$  の所「の1つの点に移す操作を定義すれば、これは厳密に1次元空間での空間操作です。

図 12.1 に戻って、7つのパターンのそれぞれが持つ対称操作の集合が7つの群を作っていることを、パターン(2)を例題にして詳しく調べることで確認しましょう。それらの群を空間群(space groups)と呼べば、1次元空間の空間群の数は7つに限られます。



パターン(2)は並進方向に垂直な鏡映面を持つ模様(基底)が一定の間隔( $a$ )で1次元的に(無限個)並んだ系です。全系の対称要素としては、各基底が持ち込む鏡映面に加えて、その中間点にも鏡映面があることは、前にも言いましたし、このパターンを見ればわかることですが、そのことを数学的に確認しましょう。基底が持ち込む鏡映面に、上の図のように番号をつけます。図<1>では、鏡映面( $i$ )のそばの点 $P$ が、まず、鏡映操作( $\sigma_i$ )で $P'$ に移り、次に、 $a$ の幅の並進操作( $t_1$ )で $P''$ に移ります。この2つの対称操作の合成は $P$ を $P''$ に移す操作になりますが、これは鏡映面( $i$ )と( $i+1$ )の中間に位置するもう1つの鏡映面による $P \rightarrow P''$ の鏡映操作( $\sigma_i$ )と同じです。群論的に言えば、鏡映面と並進対称性とを合わせると、必然的に別の鏡映面を生むということです。この結果は

$$t_1 \sigma_i = \sigma_i$$

と表わすことが出来ます。図<2>では、操作の順序が逆になって、 $P$ 点は、まず並進操作( $t_1$ )で $P'$ に移り、次に鏡映操作( $\sigma_i$ )で $P''$ に移ります。この2つの操作の合成は、鏡映面( $i-1$ )と( $i$ )との中間に位置する鏡映面による鏡映操作( $\sigma_{i-1}$ )に等しくなります。

$$\sigma_i t_1 = \sigma_{i-1}$$

群論的にまとめると、並進操作 $\{t_n\}$ と鏡映操作 $\{\sigma_i\}$ だけでは群としては閉じず、2つの基底の鏡映面の中間に位置する鏡映面についての鏡映操作 $\{\sigma_i\}$ を加えることで、はじめてパターン(2)の対称操作は群として閉じることになります。これを確認したければ、 $\{t_n\}$ 、 $\{\sigma_i\}$ 、 $\{\sigma_i\}$ の組み合わせを調べるとよろしい。図 12.1 の他のパターンについても、それぞれが持つ対称操作の集合がそれぞれユニークな群を作っていることも、同様にして確かめることが出来ます。

### 12.3 2次元“結晶”と2次元空間格子

十分広い平面上に原子や分子が単層で規則正しく並ぶことはあまりないので、2次元結晶も現実味に乏しいうらみはありますが、3次元結晶をぶっつけに考えるのは難しいので、2次元的な周期性を持つ模様について、1次元の場合と同じように、そのパターンにどれだけの種類が有り得るかを考えてみます。結論を先に言えば、1次元的模様では可能性は7つに限られましたが、2次元周期模様のパターンは17に限られます。また、空間格子の種類は、1次元では、直線上に等間隔に並んだ点の列というただ1つの可能性しかありませんが、2次元空間(平面)では、5つの種類があります。5と17、これらのマジックナンバーの存在を了解するのが、これからの仕事です。

図 12.6 (1) のように原子A が平面的に規則正しく並んだ結晶を考えます。図の広がりは無制限ですが、2次元的に無限に広がっているものと想定します。それぞれの原子の所に点を置くと、1つの2次元空間格子(平面格子)が出来ます(図 12.6.(2))。格子点のどれを選んで、そのまわりの眺めは正確に同じです。格子点の1つを選び、そのすぐ隣の2つの格子点にとどくベクトル $a, b$ を使って、ベクトル $t_n$

$$t_n = n_1 a + n_2 b, \quad n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (12.3.1)$$

を定義します。(12.1.1)の2次元への拡張です。 $a, b$ は基本並進ベクトルまたは基本周期ベクトル、 $t_n$ は格子並進ベクトルです。結晶内の任意の点 $r$ からの眺めと、 $r' = r + t_n$ で与えられる別の点 $r'$ からの眺めは全く同じです。これが結晶の並進対称性であり、並進操作の全体は群をなし、並進群(translation group)と呼ばれます。図 12.6.(2)で $a, b$ を2辺とする平行4辺形は $p$ 単細胞(primitive unit cell)と呼ばれ、空間格子の並進対称性を指定する単位になっています。図 12.6.(3)では原子Aと原子Bが対になっていますが、この対の並び方の繰り返しのパターンを空間格子で表わすと、やはり(2)と同じになります。それと同時に、格子点と原子の相対位置には任意性があることにも気がつきます。並進対称性に関する限り、(1)では1つの原子Aが1つの格子点に、(3)では原子Aと原子Bの1つの対が1つの格子点にわり当てられ、その相対位置が一定不変であればよいのです。このように、空間格子の各格子点に属する原子または分子のグループを結晶構造(cristal structure)の基底(basis)と呼びます。基底はすでに1次元模様の所でも使った重要な概念です。

実際の固体結晶の基底としては、1個の原子の場合(例えば鉄やアルミニウム)もあれば、フェロセン(図 12.7)のような多数の原子を含む分子、さらには、万のオーダーの原子から出来ている蛋白質の様な生体分子の場合もあります。こうした同一の基底を空間格子の各格子点に対応させて、空間的に一様に配列すると結晶構造が与えられます。基底の概念、空間格子と結晶構造との関係をはっきり理解して下さい。実際の結晶での原子、分子の並び方から、その結晶の基底と空間格子を読み取ることは、基底が簡単な場合には問題がありませんが、基底が複雑になると結構大変な仕事になります。

## 12.4 2次元のブラベー格子

1次元空間格子では格子点が一定の間隔で一直線上に並ぶという可能性しかありませんが、2次元空間格子にはもっと豊かな可能性があります。図 12.8 [1] は図 12.6 (2) と同じく、2次元空間格子の一般的な形を示しています。基本周期ベクトル  $a, b$  が

$$|a| = |b|, \quad a \cdot b = \gamma \cdot 90^\circ \quad (12.4.1)$$

である時、平面斜交格子の一般的な形が与えられます。基底として円（または最も対称性の高い完全球形の原子）を各格子点に置いてみても、この平面斜交格子の一般形では、2次元の並進対称性のほかには、 $180^\circ$  回転（2回回転）する以外には格子全体を不変に保つ操作はありません。もし基底が対称要素を持たない場合には平面格子全体は $360^\circ$  回転以外の不変操作はありません。しかし、 $a$  と  $b$  の相対的な長さや角度  $\gamma$  が特殊な値になる場合には、一般的な平面斜交格子よりも遥かに豊かな対称性を持つ結晶構造をもたらす形を格子が取ることが想像できます。そうした特別な形を持つ平面格子の可能性を組織的に探してみましょう。

図 12.8 [1] で角度  $\gamma$  を大きくして  $\gamma = 90^\circ$  にすると、[2] のように長方形の  $p$  単位胞とする格子になります。また、角度  $\gamma$  を  $90^\circ$  から次第に小さくして行くと、図 12.8 [3] のような格子点の相互位置関係が必ず出現します。 $p$  単位胞は左下の形ですが、その右側の陰線をつけた部分、中心に格子点を1つ含む長方形、をあらためて単位胞と見立てて、これを  $c$  単位胞 (centered unit cell) と名付けます。 $c$  単位胞を持つ格子は対称性の豊かな結晶構造を生むことが期待できそうです。

$|a| = |b|$  で  $\gamma = 90^\circ$  の正方格子も対称性の豊かなユニークな格子です。この格子の単位胞としては、図 12.8 [4] に示されているように、左下の正方  $p$  単位胞とその右上の正方  $c$  単位胞の両方の可能性があります。しかし、 $|a| = |b|$  のままで  $\gamma = 90^\circ$  として得られる斜交（菱形）格子では、[4] の正方  $c$  単位胞は  $\gamma = 90^\circ$  では常に長方形の  $c$  単位胞の形を取るため、その  $c$  単位胞を単位胞とする格子、つまり、図 12.8 [3] のタイプの格子と看做します。しかし、 $\gamma$  の特別な値である  $\gamma = 60^\circ$ （または  $\gamma = 120^\circ$ ）の所では、図 12.8 [5] のように、とりわけ対称性の豊かな平面格子が現われます。

以上をまとめると、2次元空間格子は、[2] 長方形 (rectangular) 格子、[3] 中心のある長方形 (centered rectangular) 格子、[4] 正方 (square) 格子、[5] 3角形 (triangular) 格子 (6角形 (hexagonal) 格子とも呼ばれる)、それに、これら4つのどれにも属さない、一般的な [1] 斜交 (oblique) 格子のどれかに分類できます。この5つの型の2次元空間格子は2次元ブラベー格子と呼ばれます。ブラベー (M. A. Bravais) は、19世紀、結晶学に大きな貢献をしたフランス人の名前です。

図 12.8 の5つの平面ブラベー格子の形を見ると、平面格子を不変に保つ回転操作は、[1],[2],[3] では、2回 ( $180^\circ$ ) 回転、[4] では2回回転と4回 ( $90^\circ$ ) 回転、[5] では2回回転、3回 ( $120^\circ$ ) 回転、6回 ( $60^\circ$ ) 回転に限られていることがわかりますが、このことは、次のように、はっきり証明することも出来ます。

図 12.9 で、平面格子の1つの方向に並ぶ隣り合せの3つの格子点を  $P, Q, R$  とし、その間隔を  $a$  とします。格子点  $Q$  を回転中心として、まず、時計まわりに  $\omega$  の角度だけ格子全体を回転させると、格子点  $P$  は  $P$  の位置に移るとします。回転後の格子点の空間分布が回転前と変わらないためには、 $P$  は格子の元の位置での格子点の1つと合致しなければなりません。次に、同じく、 $Q$  を回転中心として時計と逆まわりに同じ角度  $\omega$  だけ格子全体を回転させると、 $R$  は  $R$  に移りますが、 $R$  の位置は回転前の格子の1つの格子点の位置と合致しなければなりません。図の描き方から、当然、直線  $PR$  は直線  $PR$  に平行ですから、この方向の基本周

期が $a$ ならば、 $PR$ の長さは $a$ の整数倍でなければなりません。この条件は図 12.9 から

$$2a \cos \omega = pa \quad p \text{ は整数}$$

と書けます。したがって $\omega$ は

$$\cos \omega = \frac{p}{2}$$

の関係を満たさなければなりません。 $\cos \omega$ は $\omega$ が $0$  ( $\pi/2$ )  $\pi$  ( $3\pi/2$ )  $2\pi$ と変ると、 $(+1)$   $0$   $(-1)$   $0$   $(+1)$ となることを考えると、 $p$ の値としては $0, \pm 1, \pm 2$ だけが許されます。表にまとめると次のようになります。したがって、平面格子で、その並進対称性と矛

$\omega$	$0^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	$360^\circ$
$\cos \omega$	+1	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1
$p$	+2	+1	0	-1	-2

盾しない回転軸は1回、2回、3回、4回、6回の回転軸に限られます。5回は許されず、7回以上もあり得ません。このことは平面格子が5つの種類しかないことと密接に関連しています。また、床を隙間なく張れる正多角形のタイルが正3角形、正4角形、正6角形に限られ、正5角形やその他の正多角形では不可能なものも同じ理由からです。

2次元ブラベー格子の話を終える前に、3次元格子を考える準備として、平面格子での $p$ 単位胞の任意性について考えておきます。これは2次元格子から3次元格子を立ち上げる場合に有用です。

図 12.10 (1) の斜交格子に書き込まれた3つの平行四辺形はどれも $p$ 単位胞として合格であり、 $p$ 単位胞の取り方には無限の任意性があります。前節では基本ベクトル $a, b$ がなるだけ短くなるように、図 12.10 (1) で言えば、中央の $p$ 単位胞を選びました。

図 12.10 (2) は同じことを正方格子の場合に示したもので、格子の対称性が明らかのように正方形の $p$ 単位胞を選ぶのは当然で、平行4辺形は適格ではありません。

図 12.10 (3) は正方格子の各正方形の中心に格子点を1つずつ追加した“面心”格子の図です。この格子はもとの正方格子とは別の対称性を持つでしょうか？ 図には3種の $p$ 単位胞が書き入れてありますが、左上の少し小型になった正方形の $p$ 単位胞が取れますから、格子の対称性としては何も新しいものを生み出さないことが結論できます。前の図 12.8 [4] のことも復習して下さい。

図 12.10 (4) は長方形格子の各長方形の中心に格子点を1つずつ追加した図です。この場合は、2つの $p$ 単位胞よりも、 $c$ 単位胞を単位胞と取る方が、格子全体として獲得した新しい対称性を明らかに示しています。

## 12.5 17の2次元空間群

平面格子には5つのタイプ(ブラベー格子)があり、その並進対称性とうまく折り合う回転対称要素は2回、3回、4回、6回の回転軸であることを学びました。これに鏡映面、映進面を加えて、これらの対称要素が5つのタイプの平面格子でどのような2次元周期模様のパターンを生み出すかを調べることにします。前に既に結論を述べてありますが、パターンの数は17しかありません。

平面格子の5つのタイプ(図 12.8)の復習から始めます。 $|a| = |b|$ の場合には $p$ 単位胞は不等辺の平行4辺形ですが、その中には、長方形の中心に格子点を1つ含む $c$ 単位胞が形成されることがあります。 $a$ と $b$ との角度 $\gamma$ が直角( $\gamma = 90^\circ$ )の場合にはもちろん、 $p$ 単位胞は長方形になります。長方形の単位胞を持つ格子は一般の不等辺平行4辺形を $p$ 単位胞とする格

子よりも豊かな対称性を持つことは明らかで、注意深く調べなければなりません。 $|a| = |b|$ の格子では常に $c$ 単位胞が取れますが、 $\gamma = 90^\circ$  ( 正方格子 ) の時は正方形の $p$ 単位胞、 $\gamma = 60^\circ$ の時は正3角形を2つ合わせた菱形の $p$ 単位胞に着目する方がよろしい。以上の分類が図12.8の[1] [5]のブラベー格子に対応していることを再確認して先に進みましょう。

平面格子の並進対称性と矛盾しない2回、3回、4回、6回の回転軸、鏡映面、映進面が平面格子の5つのタイプと組み合わせられて17のパターンが出来ることを、今から見て行きます。それには1次元的周期模様可能な7つのパターン(図12.1)が役に立ちます。千代紙や壁紙の模様も1つの直線に沿って見てゆくと図12.1のパターンの1つが見えてくるはずで、そのパターンが2次元的に並んで2次元周期模様が作られると考えることが出来るからです。

図12.8の[1]の斜交格子の一般形は、前節で述べたように、ただかたかた2回回転しか対称操作として受け入れません。もし基底そのものが2回回転軸を持たなければ、格子全体は並進操作に対して不変なだけです。これが図12.11の(1)p1の場合です。この図は図12.1の(1)の1次元的パターンを少しずらして並べて作った、p1に属する2次元模様の1例を示しています。この例では基底自体が対称性を持っていません( $C_1$ の対称性)が、たとえ基底が3回軸などの対称要素を持っていても、格子全体の対称要素として生きて来ないのは、1次元格子の場合の図12.3(3)の事情と同じです。記号p1のpは $p$ 単位胞のpから、1は $C_1$ の1から来ています。図12.12の(1)p1に不等辺平行4辺形の $p$ 単位胞が細い実線で書いてあるのは、2次元並進対称性だけが格子の対称要素であることを示しています。

基底に2回回転軸があると、タイプ[1]の斜交格子でも、2次元並進対称性と組み合せて2回回転軸が沢山生まれます。図12.11の(2)p2の図例は図12.1の(4)の1次元的パターンを2次元的に並べて作ってあります。図12.12の(2)p2で、2つの格子点の中間点に新しく2回回転軸が生じるのは1次元的パターンでの事情と同じですが、2次元周期模様では、それに加えて、 $p$ 単位胞の中心にもう1つの2回回転軸が生じます。p2の2は2回回転軸の2です。

一般の斜交格子[1]から[2]の長方形格子に移ると、対称要素として鏡映面と映進面が加わります。図12.11の(3)pmは図12.1の1次元的パターン(3)を2次元的に並べて作ったものです。基底の鏡映面を並進方向の1つに合わせて並べると、2次元格子としては、中間にもう1つの鏡映面が生まれます。これは、図12.1の1次元的パターン(2)全体を垂直にしてから(3)pmを作ったと考え、始めからはっきりしています。図12.12の(3)pmには、その3枚の鏡映面が3本の太い実線で示されています。この長方形の $p$ 単位胞の左右の辺が細い実線で書かれているのは、鏡映面に垂直な方向には並進対称性しかないことを示すためです。記号pmのmは鏡映を意味しています。

同じ具合に、映進対称性を持つ図12.1のパターン(6)を使うと、図12.11の(4)pgのような2次元パターンが出来ます。図12.12の(4)pgでは、(3)pmの太い実線の代りに破線が使っています。gは映進(glide reflection)から来ています。

(3)pmに使った図12.1の1次元的パターン(3)を、基底の位置を半周期ずらして平行に並べると、図12.11の2次元周期模様のパターン(5)cmが得られます。この格子は $c$ 単位胞を持っています。基底の鏡映面は2次元格子の対称要素として生かされ、その結果として、2つの鏡映面の間に1つずつ映進面が現われます。これは、図12.12の(5)cmで、水平方向の3本の太い実線とその間の2本と破線で示されています。記号cmは $c$ 単位胞の1つの進行方向に鏡映面を置くことを意味しています。映進面はその結果として必然的に生じるので、記号の中には含まれていません。

長方形格子を持つ2次元周期模様に縦と横の両方向に鏡映面がある対称性を持たせるに

は、直交する2つの鏡映面を持つ基底を使って格子を作ればよいことは明らかです。そこで、図12.1の1次元パターン(5)を並べて長方形格子を作ると、図12.11のパターン(6)  $pmm$  が得られます。その対称要素は図12.12の(6)  $pmm2$  に示されています。書物によっては2回回転軸の存在を示すために  $pmm2$  としてあります。

次に、長方形格子で  $pmg$  または  $pgm$ 、つまり、1つの方向に鏡映面( $m$ )、もう1つの方向に映進面( $g$ )を持つ2次元周期模様を作ります。それには  $m$  と  $g$  が直交している図12.1のパターン(7)がぴったりです。図12.11の(7)  $pmg$  はパターン(7)を縦にして使っています。図12.12の(7)  $pmg$  では横の2本の太い実線が鏡映面を表わしています。

長方形格子で残っている可能性は、縦と横の両方向に映進面を持つパターンです。図12.1のパターン(4)の2枚羽根のプロペラを使った図12.11の(8)  $pgg$  はその1例ですが、羽根の傾きは揃っていれば任意でよろしい。図12.12の(8)  $pgg2$  の外枠は並進対称性を表わす細い実線であることに注意。

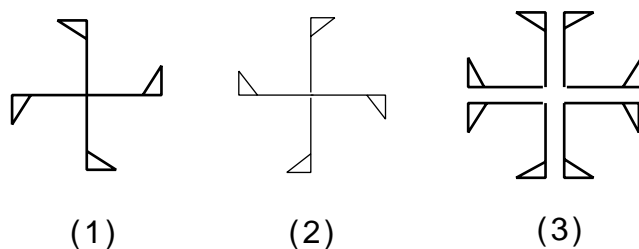
$c$  単位胞を持つ格子(図12.8[3])については、1つの方向に鏡映面がある場合( $cm$ )はすでに検討したので、今度は、互いに直交する鏡映面を持つ場合( $cmm$ )を考えます。図例を作る素材としては、(6)  $pmm$  と同じく、直交する2つの鏡映面を持つものを使います。 $c$  単位胞ではその中心にも素材が置けるので、2次元周期模様全体としては、多数の映進面と2回回転軸が生じることは、図12.11の(9)  $cmm$  から読み取れますが、図12.12の(9)  $cmm2$  にはそれらが手落ちなく図示されています。実線はすべて太く書いてあり、鏡映面を意味します。ところで、図12.11によると、 $c$  単位胞については  $cm$  と  $cmm$  しかなく、 $cg$ ,  $cmg$  (または  $cgm$ )、 $cgg$  が欠けています。その理由は、図12.12の(5)  $cm$ 、(9)  $cmm2$  を単位胞より少し大きく広げて描いてみるとよくわかります。図12.11の各図形は格子全体としての対称要素を単位胞あたりに切り取って示したのですが、12.3節で注意したように、単位胞の取り方には、基底と格子点との相互位置についての任意性があります。図12.13の(a)は  $cm$  が  $cg$  と同じことであり、(b)は  $cmm$ ,  $cmg$ ,  $cgg$  が、2次元周期模様全体としては、同じ対称性を意味していることを示しています。

正方格子では、4回回転軸または4回回転軸と4枚の鏡映面を持つ基底が活用できます。図12.11の(10)  $p4$  では風車の羽根の傾きは、揃ってさえいれば、任意でよろしい。これを正方形の  $p$  単位胞の4隅に置けば、4つの2回軸と1つの4回軸が生じます。図12.12の(10)  $p4$  の正方形の枠は細い実線で書いてあることに注意して下さい。

基底の持つ直交する2枚の鏡映面が、格子全体としても、直交する2枚の鏡映面を形成すると図12.11の(11)  $p4mm$  の図例が出来ます。各基底を  $45^\circ$  回転しても格子の対称性は変わりません。図12.12の(11)  $p4mm$  の実線はすべて太く書かれていて鏡映面を示しています。なお、 $p4mm$  の  $m$  を1つ落して  $p4m$  と記すこともあります。

次に、映進面が主役の2次元周期模様を作ることを試みます。それには図12.4の(2)の1次元パターンを並進周期の半分だけずらせて並べて図12.14を作ります。図には映進面が破線で、鏡映面が太い実線で、そして、正方格子の枠( $p$  単位胞)が細い実線で示されています。これに回転軸を書き込めば図12.12の(12)  $p4gm$  になります。図12.11の(12)  $p4gm$  は図12.14の風車を  $45^\circ$  回せば得られます。この場合の基底は、図12.4の1次元パターンと同じく、2つの風車の対です。

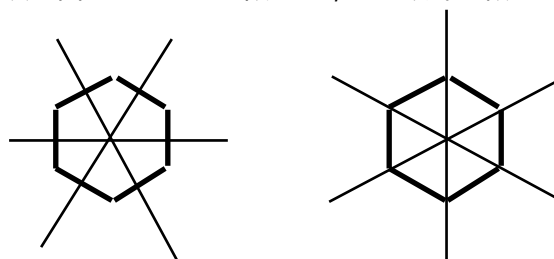
正方格子を持つ2次元周期模様(2次元結晶)の対称性パターンが  $p4$ ,  $p4mm$ ,  $p4gm$  に尽きることを納得するためには、図12.11の(10)  $p4$  と(11)  $p4mm$  の正方形  $p$  単位胞の空いている中心点に4回回転軸を持つ3種の素材模様



を置いて、どのような対称性パターンが得られるかを見るとよいと思います。結局のところ、新しく得られるパターンは (10)  $p4$  の正方形  $p$  単位胞の中心点に上の (2) の風車を置いて得られる  $p4gm$  だけ出ることがわかります。

図 12.8 [5] の 3 角形 (6 角形) 格子では 2, 3, 6 回の回転操作が格子の並進操作と矛盾しませんが、2 回回転軸を持つ基底を格子点に置けば、2 次元結晶全体としては  $p2$  の対称性に落ちます。図 12.11 の (13)  $p3$  は 3 回回転軸だけを持つ基底を格子点に置いたものです。3 枚羽のプロペラの羽根と格子の並進方向との角度は、すべての基底で揃っている限り、任意です。図 12.12 の (13)  $p3$  に書き込まれている実線はすべて細く、格子の並進対称性を示しています。図 12.11 の (14)  $p3m1$  と (15)  $p31m$  では、3 回回転軸と 3 枚の鏡映面を持つ基底が格子点に置かれていますが、その 3 枚の鏡映面と  $p$  単位胞の辺とのそれぞれの角度が、(14)  $p3m1$  では  $30^\circ$ 、(15)  $p31m$  では  $0^\circ$  になっています。この角度から外れると  $p3$  に落ちます。図 12.12 の (14)  $p3m1$  では、単位胞の枠は鏡映面でないで細い実線になっています。(15)  $p31m$  では枠と 1 本の対角線が鏡映面になるので太い実線で書いてあります。(14)  $p3m1$  のように基底が配置されると、2 次元結晶として多数の映進面が発生することに注目して下さい。なお、記号  $p3m1$  と  $p31m$  の 1 は、ただ両者を区別するために入れたもののようです。

図 12.11 の (16)  $p6$  は 3 角形格子の格子点に 6 回回転軸だけを持つ基底を置いた図例で、羽根の傾きは、すべての基底で揃っていれば、任意です。この 2 次元周期模様では 2 回回転軸と 3 回回転軸だけが発生することに注意して下さい。図 12.11 の (17)  $p6m$  は 3 角形格子の格子点に 6 回回転軸と 6 枚の鏡映面を持つ基底を置いた図例です。基底の鏡映面と格子との相互位置は次の図のどちらかに限られ、これ以外の傾きだと  $p6$  に落ちます。図 12.12



の (17)  $p6m$  の実線はすべて鏡映面なので太く書いてあります。

3 角形 (3 角形) 格子の対称性パターンが、 $p3$ ,  $p3m1$ ,  $p31m$ ,  $p6$ ,  $p6m$  の 5 つに尽きることは、正方格子の場合に倣って、3 角形の中心に図 12.11 で使われている基底を置いてみて、新しい対称性パターンが生まれるかどうかを調べれば納得できます。

この節の見出しは“17 の 2 次元空間群”ですが、今まで群論的は話は何もなされていません。しかし、図 12.12 の 17 の図形は 2 次元周期模様 (2 次元結晶) に可能な 17 組の対称要素の集合を示したものであり、その 1 組 1 組が群をなしているであろうことは、1 次元的周期模様 7 つのパターンのことを思い出せば、了解できると思います。実際、2 次元結晶の 17 のパターンは 17 の 2 次元空間群を形成しているものであり、群論の手法と用語を使えば、この節で、図例 (図 12.11) と対称要素の図 (図 12.12) に頼って、もたもたと議論してきたことが、もっとすっきり総括され、確認されるであろうことも想像に難しくありません。

## 12.6 7つの結晶系と14の3次元ブラベー格子

現実の3次元結晶は原子、分子を基底とする3次元の周期的パターンの世界であり、2次元周期模様の世界よりも複雑ですが、その基本的な事柄は2次元の場合と同じように考えを進めれば理解できます。

2次元格子の $p$ 単位胞 ( primitive unit cell ) の一般形は図 12.6 ( 2 ) で

$$|a| \neq |b|, \quad a \cdot b = \gamma \neq 90^\circ \quad (12.4.1)$$

で与えられました。 $a, b$ は基本周期ベクトル。3次元格子の $p$ 単位胞の一般形は、 $a$ と $b$ が定義する平面上になく、 $a, b$ と長さも異なり、直交もしない、もう1つの基本周期ベクトル $c$ を加えることで定義できます。 $a, b, c$ の取り方には大きな任意性がありますが、本書での約束としては、 $c$ を上向きに垂直に取り、 $a, b, c$ が右手系を作るようにして、ベクトルの長さの関係とその間の角度を

$$\begin{aligned} a &= |a|, \quad b = |b|, \quad c = |c|, \quad a < b < c \\ \gamma &= a \cdot b, \quad \alpha = b \cdot c, \quad \beta = c \cdot a \end{aligned} \quad (12.6.1)$$

とします。

図 12.15 は、この約束にしたがって、7つの ( 結 ) 晶系 ( cristal systems ) と 14 の 3 次元ブラベー格子と呼ばれるものを示しています。前節では5つの2次元ブラベー格子を導き出しましたが、3次元空間格子について同じことを行う1つの方法は、図 12.8 の2次元格子を、一定の間隔と一定のずれ方を保ちながら、1枚また1枚と積み上げて3次元格子を組み立てることです。

まず、図 12.8 の一般的な平行4辺形単位胞の2次元格子 [ 1 ] を一定の間隔で積み上げます。各格子点が格子平面に垂直な方向にすべて重なるようにすると、図 12.15 の ( 2 ) 単斜晶系 ( $a \neq b \neq c, \gamma \neq \alpha \neq \beta = 90^\circ$ ) の $p$ 単位胞を持つ3次元空間格子が得られますし、平面格子を次々に一定のずれ方で積み上げると図 12.15 の ( 1 ) 三斜晶系 ( $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ ) の $p$ 単位胞を持つ3次元格子になります。これは3次元格子として最も一般的な形であり、その単位胞や6つの面の中心に格子点を加えてみても別のかたちの三斜格子が得られるだけです。しかし、( 2 ) の単斜晶系の $p$ 単位胞の中心や6つの面の中心に格子点を置いてみるとどうなるかは、注意深く調べてみる必要があります。

図 12.16 の平面単位胞の基本ベクトル $a, b$ に垂直に基本ベクトル $c$  ( $c = |c|$ ) を取ると単斜格子の $p$ 単位胞が得られます。図 12.16 の ( b ) と ( c ) は、( a ) の平面 $p$ 単位胞を持つ2次元格子を2枚、 $c$ の間隔で重ねて、それを真上から見下ろしていると想像してもよいし、 $a, b, c$ で与えられる単斜晶系の3次元 $p$ 単位胞を4つまとめて真上から見下ろした図と考えてもよろしい。3次元 $p$ 単位胞を持つ格子を一般に $P$ 格子と呼ぶことにします。

はじめに、各 $p$ 単位胞の底面 ( 平行4辺形 ) の中心に新しく格子点を1つずつ置いてみて、新しい対称性を持つ格子が得られるかどうかを調べてみます。紙面にある格子の真上 $c$ の距離にもう1枚の2次元格子があるのですから、図 12.16 ( b ) で $PQOT$ を底面とする3次元 $p$ 単位胞は $MNOP$ を底面とする元の3次元 $p$ 単位胞と相似の形で体積が二分の一になっただけで、新しい対称性を持った格子が得られたわけではありません。

次に、図 12.16 ( c ) に 移り、紙面に垂直で $MN, MP$ などを底辺とする長方形の面の中心に格子点を置いてみます。 $(c/2)$ と付記されている点は各長方形の中心点が紙面から $(c/2)$ の高さにあることを示しています。平行4辺形 $MNRQ$ を底面とし、 $c$ の高さを持つ単位胞を考えると、これは $MN$ と $QR$ を底辺として向かい合う2面の長方形の面の中心に格子点を持っています。 $MN$ が $a$ なので $MQ$ を新しく $b$ とすると、2つの面の中心点を結ぶ直線は $b$ と平

行です。そこで、この  $MNRQ$  を底面とし、向かい合う 2 面の長方形の面の中心に格子点を持つ単位胞を  $B$  の記号で表わすことにすると、本書の図 12.15 の単斜晶系の  $B$  格子が得られます。しかし、図 12.16 (c) で、平行 4 辺形  $MQTP$  を底面とし、 $MP, QT$  を底辺とする 2 面の長方形の面の中心に格子点を持つ単位胞を  $A$  の記号で表わすと、この  $A$  格子も  $B$  格子と同じ資格を持っています。さらに、 $OSUT$  を底面とし、高さ  $c$  の単斜単位胞を考えると、これは、その体心に 1 つの格子点を持っています。この体心 (body-centered) 格子は  $I$  格子 (ドイツ語の *Innennzentrierte* から) と呼ばれるのが普通です。これがコットンの本 (F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Third Edition, 1990) の単斜晶系の  $I$  格子です。なお、教科書によっては、単斜晶系には  $P$  格子と  $C$  格子があると記されていますが、基本周期ベクトル  $a, b, c$  の取り方次第で  $A$  格子にも  $B$  格子にも  $C$  格子にもなります。肝心なことは、図 12.16 (b) で確かめたように、 $90^\circ$  でない角を持つ平行 4 辺形の面心に格子点を置いても新しい対称性の格子は得られず、単斜晶系には  $P$  格子ともう 1 つのタイプの格子があることです。

次には、図 12.8 の長方形単位胞の 2 次元格子 [2] を積み上げてみます。ここでは、真上から見下ろすと格子点が重なる、図 12.15 の (3) 直方晶系 ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) の可能性が残されているだけで、2 次元格子をずらして積み上げる可能性は、すでに、(2) 単斜晶系に先取りされています。直方晶系の  $p$  単位胞の体心または各面の面心に格子点を置いて、新しい対称性を持つ格子が得られるかどうかを調べると、図 12.15 に示されているように、 $I, C, F$  の可能性があることがわかります。

図 12.8 の面心長方形単位胞の 2 次元格子 [3] を積み上げて得られる 3 次元格子の可能性は、図 12.15 (2) の  $B$  格子と図 12.15 (3) の  $C$  格子で既に尽くされていることを確かめるのは難しくありません。図 12.8 の正方形単位胞の 2 次元格子 [4] を積み上げると、図 12.15 (4) 正方晶系 ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) の  $P$  格子と図 12.15 (7) 立方 (等軸) 晶系 ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) の  $P$  格子が得られます。これらの  $p$  単位胞から出発して (4) では  $I$  格子、(7) では  $I$  格子、 $F$  格子が得られることは図 12.15 に示されている通りです。

最後に、図 12.8 の  $60^\circ$  と  $120^\circ$  の内角の菱形の  $p$  単位胞を持つ 2 次元格子 [5] を積み上げて 3 次元格子を作ることを考えます。まず、各格子点がすべて垂直方向に重なるようにすれば、図 12.15 の (6) 六方晶系 ( $a = b \neq c, 90^\circ = \alpha = \beta, \gamma = 120^\circ$ ) が得られることは明らかですが、図 12.15 の (5) 三方晶系の方は 2 次元格子 [5] を特定のやり方ですらして積み上げることが必要と思われる。前掲のコットンの本には三方晶系は見当たらず、図 12.17 のように、 $P$  格子に加えて、6 面体の中心を通る対角線上に、それを 3 等分する 2 つの格子点を持つ、 $R$  と記された格子が示されています。

この  $R$  格子と図 12.15 の三方晶系の  $P$  格子との関係を理解するための準備として、立方体を、その中心を通る対角線に沿って、引き伸ばしたり、押し縮めたりする時の変形の仕方と、その対角線の延長上に眼を置いて見下ろした時に見える図形を想像します。図 12.18 の (a) は縦ながの菱面体 (rhombohedron) になったところを横から見た図で、これは図 12.15 の (5) の  $P$  格子と同じです。図 12.18 の (b) はそれを真上から見下ろした所で、正六角形です。8 つの格子点には高さの順に 0; 1, 1, 1; 2, 2, 2; 3 と番号を付けます。図 12.18 の (c) は図 12.17 のコットンの  $R$  単位胞の格子点に番号を付けたものですが、これと同じ 6 面体を 3 つ用意し、(0,3) 軸を共有させて正六角形の柱を作って真上から見下ろすと (d) のように見えます。この図の 0, 1, 2, 3 の点の配置は (b) のそれと同じで、そのことは、(d) の中には (a) と同じ菱面体が形成されていることを意味します。つまり、コットンの  $R$  単位胞で作った正六角形柱で 3 次元空間を満たしてもよいし、図 12.15 の三方晶系の  $P$  単位胞で 3 次元空間を満たしても、同じ 3 次元空間格子が出来るということです。

本書の三方晶系の  $P$  格子とコトンの 6 方晶系の  $R$  格子との関係を理解する駄目押しとして、図 12.8 の正 3 角形格子 [5] の平面をずらしながら等間隔で重ねていって、6 方晶系と 3 方晶系の関係を見ることにします。4 枚の正 3 角形平面格子を用意して 0, 1, 2, 3 と番号を打ちます。0 番面の正 3 角形の中心の真上に 2 番面の格子点を置きます。次に、2 番面の正 3 角形の中心の真上に 3 番面の格子点を置くと、その真下には 0 番面の格子点があります。つまり、0 番面の 1 つの菱形 (0, 0, 0, 0) の真上に 3 番面の 1 つの菱形 (3, 3, 3, 3) が高さ (0, 3) の所にあり、1 つの 6 面体を作っています。その 6 面体の中には 2 つの格子点 1, 2 が含まれていて、これはコトンの 6 方晶系の  $R$  格子 (単位胞) (図 12.18 (c)) に他なりません。図 12.19 はその様子を真上から見下ろした所を示しています。この図の 1 本の (0, 3) 軸のまわりの 6 つの格子点 (1, 1, 1; 2, 2, 2) の空間配置を見ると、それは本書の 3 方晶系の  $p$  単位胞であることがわかります。

最後に注意を 1 つ。(1) 三斜, (2) 単斜, (3) 直方晶系で  $a$   $b$   $c$  となっていますが、これは晶系の対称性から許される不等関係だということであって、たまたま等号が成り立つ場合もあることを記憶しておいて下さい。

### 12.7 32 の点群と 230 の 3 次元空間群

2 次元空間格子には 5 つのブラベー格子があり、その並進操作と矛盾しない回転操作は 1, 2, 3, 4, 6 回の回転に限られ、これに映進操作を加えると 2 次元結晶 (周期的模様のパターン) には 17 の 2 次元空間群があることを 12.4 と 12.5 で学びました。

前節 12.6 で 3 次元ブラベー格子は 14 あることがわかりましたが、それらに基底を配置して得られる 3 次元結晶の空間対称性を表わす 3 次元空間群を全部手落ちなく数え上げなければなりません。これは結晶学理論の中核であり、かなり手間のかかる厄介な仕事なので詳細は専門書にゆずり、ここでは、その入口から少し中を覗く程度にしておきます。

点群そのものの数は単純な回転群  $C_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ , ) だけでも無限にあります。しかし、群論の本には "32" の点群の表などをよく見かけます。2 次元空間格子での回転軸に対する  $n=1, 2, 3, 4, 6$  の制限は 3 次元空間格子にも当然あてはまり、この制限の下で許される点群を数え上げると、その数が 32 になるのです。

表 12.1 の左から 3 つのコラムには前節 12.6 で得た結果がまとめてあります。右から 2 つ目のコラムには各晶系の  $p$  単位胞をもつ格子の点群が示されています。これらは各格子点に完全球対称性を持つ基底 (原子) がある結晶に対応しますが、実際の結晶を作る基底の対称性は球対称より低いことが多く、右端のコラムに示されている合計 32 の点群だけが 3 次元結晶では可能です。回転軸として  $n=1, 2, 3, 4, 6$  が許されるならば、 $D_{nd}$  の  $D_{4d}$  と  $D_{6d}$  も含まれてよさそうな気がしますが、 $D_{4d}$  の対称操作には  $S_8$  が、 $D_{6d}$  には  $S_{12}$  があるので失格します。

無限に広がっている周期的模様では並進操作と点群の対称操作に加えて、映進操作 (glide reflections) があることは、1 次元周期模様では図 12.1 の (6) と (7)、2 次元周期模様では図 12.12 の (4)  $pg$  をはじめとして多くの場合に示されました。1 次元での映進操作は基本ベクトル  $a$  の半分  $a/2$  だけ進んだ所で鏡映を取りますが、2 次元の場合、図 12.12 の (12)  $p4gm$  を例にすれば、基本ベクトル  $a, b$  ( $a \perp b = 90^\circ, |a| = |b|$ ) で表わすと、映進の歩みは  $a/2, b/2$  の他に  $(a+b)/2$  という対角線に沿った歩みもあります。3 次元の場合には映進操作の可能性は更にふえて表 12.2 のようになりませんが、詳しい説明は省略します。

これらの映進操作に加えて、3次元結晶では、らせん軸 (screw axes) と呼ばれる空間対称要素の回りのらせん操作 (screw operations) が新しい対称操作として加わります。3次元結晶の空間対称性を理解するためにはこの3次元特有の対称操作に親しむことが必要です。図 12.20 には3次元結晶で可能な (許される) 11 のらせん軸とらせん操作のパターンが示されています。 $(2_1; 3_1, 3_2; 4_1, 4_2, 4_3; 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5)$  という記号を、図 12.20 の諸図を眺めながら、よく理解して下さい。回転軸を垂直にとり、軸外の点 ( ) の動きを追います。軸の方向の基本並進ベクトルを  $t$  とし、便宜上、 $|t|=1$  とします。軸に沿って  $t$  だけ進むと全く同じ結晶の様子が繰り返されることを忘れないように。図2は普通の2回回転軸と2回回転操作を示しています。図  $2_1$  では、はじめ高さ0にある点 ( ) は軸のまわりに  $2\pi/2 = \pi$  の角度だけ回りながら軸の方向 (上向き) に  $r = (1/2)t$  だけ進み、もう一度  $\pi$  だけ回って高さ1にとどくと、出発した位置の真上にやってきます。軸外の点は3つだけ描いてありますが、実際には、3つの点の同じ並び方が上下に無限に連なっているのを想像してください。その並び方が記号  $2_1$  で表わされているわけです。図  $2_1$  では  $\pi$  の回転の間に点は  $r = (1/2)t$  だけ進むとしましたが、高さ0と高さ1から見た結晶の様子が全く同じであるためには、 $r$  と  $t$  との関係に制限が付きまゝ。  $r = (2/2)t = t$  とするとどうなるかを 図 12.20 の図 2 で考えると、高さ0で左側にある点は  $\pi$  だけ回って高さ1では右側に来るので、この点だけでは  $t$  だけ進んだ位置での結晶の様子は同じになりません。図2のように、もともと等しい両端を持った棒が上下に無限に並んでいるような形であればOKですが、これでは、単なる  $C_2$  の回転対称性を見ていることに他なりません。

再び図  $2_1$  に戻ります。軸外の点が高さ0と1の間だけではなく上下無限に配置されている所を想像し、今度は、 $\pi$  の角度の回転の間に  $r = (3/2)t$  だけ昇進 (並進) するらせん操作を行ってみると、この場合も、操作の前と後で全体の様子は全く変わりません。つまり図  $2_1$  のらせん形パターンは、らせん軸の回りの  $\pi$  の回転の間に、 $r = (1/2)t$  進むとしても  $r = (3/2)t$  進むとしても同じことです。これから先のことを考えて、 $r$  と  $t$  との関係を一般的に

$$nr = \lambda t, \quad r = (\lambda/n)t$$

と書くと、 $n=2$  (2回転) では  $\lambda=1$  と  $\lambda=3$  は同じらせん形パターンを表わしていますから  $\lambda=1$  だけを代表として取ればよいのです。 $2_1$  という記号は  $n_\lambda$  を意味し、 $2_3 = 2_1$  です。

次に  $(3; 3_1, 3_2; \{3_2\})$  を調べます。図  $3_1$  では上から見下ろして逆時計回りの  $2\pi/3 = 120^\circ$  の回転ごとに  $r = (1/3)t$  だけ昇進します。図  $3_2$  では時計回りの  $120^\circ$  の回転ごとに  $r = (1/3)t$  だけ昇進します。この2つのらせん形パターンは確かに別のものです。図  $\{3_2\}$  では逆時計回りの  $120^\circ$  の回転ごとに  $r = (2/3)t$  だけ昇進する場合の有様が  $(-1/3)$  の高さから  $(4/3)$  の高さまで広げて示してあります。これで見ると、図  $3_2$  と図  $\{3_2\}$  のらせん形パターンは全く同じものですから、回転方向を逆時計回りに統一することにすれば、 $n=3$  の場合には  $\lambda=1, 2$  の可能性、つまり、 $3_1$  と  $3_2$  があることがわかります。 $\lambda=3$  は図3に当てますが、これは  $C_3$  の対称性に他なりません。 $3_4 = 3_1, 3_5 = 3_2$  であることも明らかでしょう。

$n=4$  の場合  $(4; 4_1, 4_2, 4_3)$  も同じように理解できます。図  $4_3$  のパターンは時計回りの  $90^\circ$  の回転ごとの  $r = (1/4)t$  の昇進で得られますが、逆時計回りでは  $90^\circ$  の回転ごとに  $r = (3/4)t$  の昇進を行う場合に当たっています。 $4_\lambda$  記号では  $\lambda=1, 2, 3$  だけで十分な理由も  $3_\lambda$  の場合と同様です。

$n=6$  の場合  $(6; 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5)$  についても図をよく観察して理解を深めて下さい。ここで1つ付け加えておきますが、図 12.20 の軸外の点 ( ) は球対称である必要はなく回転群  $C_n$  ( $n=2, 3, 4, 6$ ) の操作が許される図形 (対称性) であればよろしい。

これで3次元結晶が持つ対称操作が全部出揃いました。17の3次元ブラベー格子の並進操作，そのそれぞれに矛盾しない点群に属する対称操作，映進操作，らせん操作です。これらの対称操作の可能な組み合わせをしらみつぶしに調べて数え上げると，230の異なった結晶対称性，つまり，3次元空間群が得られるのです。しかし，この仕事の詳しい説明は結晶学の専門書に譲ります。

#### 科学史から

平面周期模様のパターンが17あることはエジプトの昔にすでに知られていたようですが，3次元空間群の数が230あることは，ロシア人 E. S. Fedorov が1890年に，ドイツ人 A. M. Schoenflies が1891年に，イギリス人 W. Barlow が1894年に確立しました。発表年次に少し差はありますが，言語の違いもあって，この3人は全く独立に仕事を進め，全く同じ結果に到着したのです。これは科学史上の同時発見，同時発明の最もめざましい例の1つです。フェドロフは1853年生れの名高い結晶学者ですが，230の空間群の仕事は彼がウラル地方の一鉱山の責任者であった時に行われました。シェーンフリースも1853年生れで，ゲッチンゲン大学数学科の員外講師であった時，教授の F. Klein のすすめで3次元空間群の問題を取り上げて完成しました。バーロウは1845年生れのロンドンの実業家で，生活に十分な余裕ができた後，余暇に結晶内部の対称性の問題に没頭したのです。フェドロフと自分の仕事の結果が全く同一であることを知ったシェーンフリースは，フェドロフに美しい手紙を送りました。「あなたの見解に同意することに私は大きな喜びを表明します。もう私の理論だけが孤立しているのではないことがとりわけ嬉しいのです。これから先，他の結晶学者の賛同を得るのに我々が成功するまでには大きな努力が必要でありましょう。あなたの方が先だったことを喜んで認めます。誰が先かなど私には大したことはありません」\*

\* C. J. Bradley and A. P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids.

Clarendon Press, OXFORD (1972), p3.