対称性と群論 (3)

ミラー指数, ラウエ指数と消滅則

ロレーヌ大学結晶学教室 ネスポロ マッシモ

Massimo NESPOLO: Miller Indices, Laue Indices and the Reflection Conditions

これまでの記事^{1),2)}でヘルマン・モーガン記号(国際記号)から対称性の導き方と空間群の分類を説明した。今回はミラー指数, ラウエ指数の定義および実験で得られる消滅則の厳密な関係を紹介する。日常的に使われる概念であるにもかかわらず意外と誤解が多いと感じている。

消滅則を理解するために回折という現象と構造因子という概念が必要だが, この学会誌の読者の中では既知と考えここでは省略する。なお, 復習の必要な読者は本誌特集号「X線構造解析を始めよう」, あるいは「単結晶回折X線実験かんどころ」を参考にさせていただきたい。³⁾

1. ワイスパラメーターからミラー指数への旅

鏡映面の方向はその法線ベクトルで指定する。なぜならば, 無限の面が1本のベクトルを共有するがそのベクトルに垂直な面は1枚しかない(図1)。しかし, 鏡映面でない普通の格子面の法線ベクトルは格子ベクトルと限らない。例えば, 単斜格子の場合は1本の対称方向しか存在しない。その対称方向を基底軸の1つとして選ぶと3つの設定が得られる: *a*-unique, *b*-unique, *c*-unique。歴史的な理由で*b*-uniqueはより頻繁に選択される。*b*-uniqueを選択する場合, *ac*ベクトルを含む格子面の法線ベクトルは基底の**b**軸と一致し, [010]という指数をもつ。が, *bc*ベクトルを含む格子面の法線ベクトルは普通格子点を通らないため整数指数をもたない。

どの格子面でもその方向を指定するために逆格子のベクトルを利用することができる。しかし, 格子の幾何的

要素を指定するためにその双対格子(ここでは逆格子)の幾何的要素を利用するのは不自然に思われる。そして, 双対格子の概念はブラベー時代に導入されたものであることを考えると,⁴⁾ それ以前は結晶面を実空間の格子で表現できる手段が必要であったはずである。文化14年(1817年)にクリスチャン・サムエル・ワイスが導入した結晶面のパラメーター(今日ワイスパラメーターと呼ばれる)は, その歴史を示している。⁵⁾ 格子定数を *a*, *b*, *c* で表示すると, 結晶面の軸との切片がそれぞれ *pa*, *qb*, *rc* の場合にそのパラメーターは *p*, *q*, *r* である。ワイスパラメーターはごく簡単だが大きな欠点をもつ。結晶面がある軸に平行な場合はその軸との切片はないため, そのワイスパラメーターは無限大となり, 軸変換などの計算の場合は ∞ という指数は扱いにくい。

上記の問題は文政8年(1825年)にウィリアム・ヒューウェルによって解決された。⁶⁾ そして, ヒューウェルの表記法は天保10年(1839年)にウィリアム・ハロウズ・ミラーによって出版された著作⁷⁾に採用されたことによって「ミラー指数」として一般に知られるようになった。^{*1} 図2はある結晶面とその基底との切片を示している。この面は**a**軸には*p*番目の格子点, **b**軸には*q*番目の格子点, **c**軸には*r*番目の格子点を通るのでそのパラメトリック方程式は以下のとおりとなる(*x*, *y*, *z*はそれぞれ**a**, **b**, **c**軸の座標である)。

$$x/p + y/q + z/r = 1 \quad (1)$$

p, *q*, *r*は定数のため両側*pqr*を掛けることができる。

$$(pqr)x/p + (pqr)y/q + (pqr)z/r = pqr \\ qrx + pry + pqz = pqr$$

次に, *qr*を*h*, *pr*を*k*, *pq*を*l*, *pqr*を*m*と置き換える。

図1 同一ベクトルを共有する面は無限枚(白)であるがそれに垂直な面は1枚しかない(ハッチングで示した面)。

*1 ミラー自身はヒューウェルの記号をほぼそのまま利用すると明記している(「The Crystallographic Notation adopted in the following Treatise is taken, with a few unimportant alterations, from Professor Whewell's Memoir "On a general method of calculating the angles of Crystals,"」文献6) p.iii)。

図2 abc基底に対するpqr切片をもつ結晶面.

図3 直方(斜方)晶系での $(h00)$ 結晶面族. 太い線は面, 薄い線は慣用単位胞. (ア) oP の場合は第1面の a 軸との切片は1なのでミラー指数は (100) となる. (イ) oC の場合は第1面の a 軸との切片は $1/2$ なのでミラー指数は (200) となる.

$$hx + ky + lz = m \quad (2)$$

式(2)は式(1)を書き直したものにすぎないが, 今度は m を定数ではなく, 整数の媒介変数にするとこの式は無限枚の結晶面を指定する. これらの面はすべて同じ方向をもつため同一の「族」(family of lattice planes)と解釈できる. 各々の面の位置は m の値によって決まる. $m = 0$ の場合はその面は原点を通る. また, $m = 1$ の場合は正の方向の第1面となる.

面のミラー指数と軸との切片の関係を考えよう. a 軸との切片は p 番目の格子点なので, $p = pqr/qr = m/h$ の関係式が成り立つ. したがって第1面の場合は a 軸との切

図4 (ア) oC 格子を慣用(複合)単位胞で記述すると格子面(グレー色)のミラー指数は $h + k = 2n$ という制限に従う. (イ) 同じ格子を単純(非慣用)単位胞で記述すると格子面のミラー指数に制限はない.

片は $1/h$ である. 同様に, b 軸と c 軸との切片はそれぞれ $1/k$, $1/l$ となる. 結論として, ミラー指数はワイスパラメーターの逆数となる. なお, 結晶面がある軸に平行な場合はミラー指数は $1/\infty = 0$ なのでワイスパラメーターより扱いやすい表記となる.

上記の定義は一般に知られているにもかかわらずミラー指数の制限に関して誤解が多い. 特に, ミラー指数は互いに素であると多くの教科書, 論文などに書いてあるが, 実はそれは単純単位胞の場合のみ一般的な規則である. 具体的な例を挙げるとその理由は明快である. 図3は直方(斜方)単位胞の $[001]$ 方向投影である. (ア)は oP (単純単位胞), (イ)は oC (ab 面の底心単位胞)の投影を示す. bc ベクトルを含む格子面のミラー指数は $k = 0$ と $l = 0$ なのだが, h は原点を通る次の面の a 軸との切片の逆数である. oP の場合はその面は100格子点を通るため $h = 1$ となる. しかし, oC の場合は100格子点を通るのは第1面ではなく, 第2面である. 第1面は $1/2 \cdot 1/2 \cdot 0$ 格子点を通るので a 軸との切片は $1/2$ であり, h ミラー指数は $1/(1/2) = 2$ となる. 要するに, bc ベクトルを含む格子面のミラー指数は oP の場合は (100) , oC の場合は (200) となる. すなわち, ミラー指数は互いに素であると考え (100) と表記すると oC の場合はミラー指数の定義そのものと矛盾してしまう.

当然ながら同じ格子を別の単位胞で表現するとミラー

指数が変わる。図4(ア)は図3(イ)を拡張したものである。この格子の最適な単位胞は慣用単位胞の oC だがはかに数多くの単位胞を採用することもできる。図4(イ)は図4(ア)の格子を単純単位胞で記述したものである。両図で同じ3枚の格子面が表示されているが格子点の指数は基底の選択に依存するため格子面のミラー指数も基底の選択によって変更する。慣用(複合)単位胞を採用した場合はミラー指数は $h+k$ が偶数という規則に従うのに対して単純(非慣用)単位胞を採用した場合はミラー指数への制限はない。

演習問題1 ある結晶面は a 軸に平行で、 b 軸との切片は1、 c 軸との切片は $\frac{1}{3}$ である。その結晶面のミラー指数は単位胞に依存する。 P, A, B, C, I, F 単位胞でのミラー指数を答えよ。

2. ブラベー・ミラー指数

六方結晶族に属する結晶は六方単位胞でも菱形単位胞でも記述できる。ブラベー格子は菱形の場合、六方単位胞は慣用単位胞であるがその多重度(単位胞内の格子点の数)は3である。一方、菱形単位胞は単純単位胞だが慣用ではない(基底の軸は格子の対称方向と平行ではない)。ブラベー格子は六方の場合、六方単位胞は慣用で、しかも単純なので自然な選択であろうが多重度3の菱形単位も取れる(これはD単位胞と呼称するが滅多に使われていない)。

六方基底 a_1, a_2, c を利用する場合は(001)面に「不完全な」対称性の印象を受ける。実は a_1 から a_2 への移動は反時計回りの120度回転だが a_2 から a_1 へは同じ方向で240度回転となる。途中でもう1本の軸を足すと各120度に面内の軸が存在する。当然ながら二次元の面に独立な軸は2本しかないので3番目はその線型結合で表現できる。混乱を避けるため、面内3本の軸を利用した場合は基底の軸を大文字で表示する： A_1, A_2, A_3 。そうすると $A_3 = -A_1 - A_2$ という関係が成り立つ(図5)。[001]方向の軸を C と呼ぶと A_1, A_2, A_3, C という基底に対する4個の指数が必要である。これらは $(hkil)$ と表現し、「ブラベー・ミラー指数」という。⁸⁾ A_3 は A_1 と A_2 の線型結合と同様に i 指数は h と k の線型結合で表現できる：

$$i = -h - k \quad (3)$$

ブラベー・ミラー指数を採用するメリットを説明しよう。図5は六角柱の平射方位図法(ステレオ投影)を示している(平射方位図法に関しては文献9),10)を参照)。角柱の面の極点を1~6で指定した。1番の指数を考えよう。 $(hkil)$ の一般記号からまず C 軸に平行であることによって $l = 0$ という結果になる。次に、この面は A_1 と A_2 軸に同じ切片があることから $h = k$ ということがわかる。

図5 六方単位胞の場合は3つの軸(a_1, a_2, c)あるいは4つの軸(A_1, A_2, A_3, C)を利用することがある(c は C と一致し、投影方向である)。後者を選択すると4つの指数をもつ。ブラベー・ミラー指数 $(hkil)$ を設定できる。指数 i は、 $i = -h - k$ という関係をもつので独立ではないがこの4つの指数を利用することによって対称性はより明確に見える。

また、式(2)から $i = -h - h = -2h$ という結果が得られる。最後に、 $(hh\bar{2}h0)$ に公約数 h があることを考えよう。格子は六方ならば六方単位胞は単純なので h で割って $(11\bar{2}0)$ という結果になる。同様な考え方でほかの極点は指数の置換で得られる：

1: $(11\bar{2}0)$ 2: $(\bar{1}210)$ 3: $(2\bar{1}10)$ 4: $(\bar{1}\bar{1}20)$ 5: $(1\bar{2}10)$ 6: $(2\bar{1}\bar{1}0)$

等価な結晶面(同じ結晶形に属する)であるのが一目瞭然であろう。なお、3つの軸を利用し、ミラー指数で書き直すと以下の結果が得られる。

1: (110) 2: $(\bar{1}20)$ 3: $(2\bar{1}0)$ 4: $(\bar{1}\bar{1}0)$ 5: $(1\bar{2}0)$ 6: $(2\bar{1}0)$

今度はこれらの面が同じ結晶形に属することは明確ではない。同様な例はいくらでも挙げられるが六方軸を採用するとブラベー・ミラー指数のメリットは明瞭である。

なお、菱形格子の場合の(ブラベー・)ミラー指数に関する注意点を示そう。図6(ア)で示したように、 hP から hR への追加格子点は同じ $(11\bar{2}0)$ 面に乗ってしまうため、この族の格子面の数・間隔は変わらず指数は同じであるが面上の格子点の密度は3倍になる。その逆の結果を図6(イ)と(ウ)で示した。六方格子(イ)の場合は第1面の A_1, A_2, A_3 軸との切片はそれぞれ1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ であるのでミラー指数 $(12\bar{3}0)$ となる。しかし、菱形格子(ウ)の場合は第1面の A_1, A_2, A_3 軸との切片はそれぞれ $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{9}$ なのでミラー指数は互いに素でない $(36\bar{9}0)$ となる。面上の格子点の密度は変わらないが数は3倍、間隔は $\frac{1}{3}$ になるので指数も変更する。約数で割るとその面の軸との切片は(イ)と同様に1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ であるという意

図6 (ア) $(11\bar{2}0)$ 面は六方格子 (黒い格子点のみでできているもの) でも菱形格子 ($z = \frac{1}{3}$ グレー色の格子点と $z = \frac{2}{3}$ 白い色の格子点を追加したもの) でも面の数・間隔は同じため指数も同じ. その反面, $(12\bar{3}0)$ 面の場合は六方格子 (イ) から菱形格子 (ウ) へ移動すると面の数は3倍になり, 間隔は $\frac{1}{3}$ になるので指数は $(36\bar{9}0)$ に変わる.

味になるが格子は菱形のためこの面は第3面である. ミラー指数の定義と矛盾してしまうため $(12\bar{3}0)$ と簡略してはいけない.

演習問題2 (111) , $\{111\}$, $[111]$ および $\langle 111 \rangle$ という記号の意味を説明せよ.

3. ウェバー指数

上記で説明したように六方軸を利用する場合には結晶面の方向を4つの指数で表現すると対称性はより明確である. 格子ベクトルも同様に4つの指数を利用する著者もあり, それらの指数はウェバー指数と言う.¹¹⁾ $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{c}$ という3つの軸を利用すると方向指数を $[uvw]$ と

図7 六方格子の $(31\bar{4}0)$ 面に垂直な $[750]$ 方向. これをウェバー指数で表現するとブラベーミラーと同じ値 $[31\bar{4}0]$ となるがその方向に乗っている750格子点との関係が理解し難くなる.

書き, $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, $\mathbf{A}_3$, $\mathbf{C}$ という4つの軸を利用すると方向指数 $[UVTW]$ と書こう. 同じベクトルを別の基底で表現するだけなので以下の式が成り立つ.

$$u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{c} = U\mathbf{A}_1 + V\mathbf{A}_2 + T\mathbf{A}_3 + W\mathbf{C}$$

(001) 面に独立な方向は2つしかないため $\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3 = 0$ と $U + V + T = 0$ という式が成り立つ. この結果を上記の式に入れ替えると以下の関係が求められる.

$$u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{c} = U\mathbf{A}_1 + V\mathbf{A}_2 - T(\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2) + W\mathbf{C}$$

$$u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{c} = (U - T)\mathbf{A}_1 + (V - T)\mathbf{A}_2 + W\mathbf{C}$$

$$u = U - T; v = V - T; w = W$$

ここで, $T = -(U + V)$ の関係を用いると

$$u = 2U + V; v = U + 2V; w = W$$

逆の関係も同様に求められる.

$$2u - v = 3U \rightarrow U = (2u - v)/3$$

$$-u + 2v = 3V \rightarrow V = (2v - u)/3$$

$$T = -(U + V) = -(u + v)/3$$

結局, 結晶方向のウェバー指数はそれに垂直な結晶面のブラベー・ミラー指数と同じである. しかし, $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ に相当する h, k ミラー指数と $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$ に相当する h, k ブラベー・ミラー指数は同じなのに対して $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ に相当する u, w 指数と $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$ に相当する U, V ウェバー指数は異なるので混乱と誤解を招きかねない.

一例を図7に示そう. $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{c}$ 軸に対するミラー指数は (310) であり, それに垂直な方向は $[750]$ である. $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, $\mathbf{A}_3$, $\mathbf{C}$ 軸を利用するとブラベー・ミラー指数は $(31\bar{4}0)$ であるので軸に対する方向は一目で判断できる. $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, $\mathbf{A}_3$ との切片はそれぞれ $\frac{1}{3}$, 1 , $\frac{1}{4}$ である. それに

垂直な方向に乗っている格子点の座標は $\mathbf{a}_1$ 軸では7, $\mathbf{a}_2$ 軸では5である。ウェバー指数はブラベー・ミラー指数と同じく $[31\bar{4}0]$ となり、この方向に乗っている格子点との関係は一目瞭然というわけにはいなくなる。

ウェバー指数は材料科学や透過電子顕微鏡の世界で使われているが結晶学では滅多に利用されていない。

演習問題3 ある六方格子の結晶面のミラー指数は (120) である。それに垂直な格子方向は $[450]$ である。ブラベー・ミラー指数とウェバー指数を示せ。

4. ラウエ指数

回折実験の結果として、反射強度とその回折方向の情報が得られる。そして、格子定数が決定できれば、その方位行列から反射の指数付けができる。その反射指数のことを「ラウエ指数」という。

ラウエ指数はミラー指数と厳密な関係をもっているが同じものではない。ブラッグの法則を思い出そう。³⁾

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (4)$$

d_{hkl} は結晶面族の間隔、 θ は結晶面と回折線がなす角度、 λ は波長、 n は整数である。この n は回折次数という。同じ結晶面族において反射が強め合う条件の違いは回折次数で表される。図8は一次元周期の原子配列を示す。各原子は入射する平面波を散乱し、二次球面波の源となる。その二次球面波は特定の方向では位相が揃い回折強度が観測できるが、それ以外の方向では位相が揃わないため回折強度が観測できない。位相が揃う時は、隣の原子からの散乱が波長の整数倍で異なっている。その差が波長 n 個分の場合は n 次の回折であるという。三次元でも同様に理解できる。

(hkl) 面に乗っている原子からの反射は nh, nk, nl というラウエ指数で示すことができ、 n は正に回折次数のことである。したがって、ミラー指数とラウエ指数の相違は以下のようにまとめることができる。

1. ミラー指数は基底の選択に依存し、単純単位胞を選択すると互いに素であるのに対して、ラウエ指数ではその制限はない。 nh, nk, nl 反射は $(nh \ nk \ nl)$ という「偽造」結晶面から現れるという解釈を時々目にするが物理的に意味のない表現である。
2. ミラー指数は無限枚の結晶面の「族」の方向を意味するため括弧の中に書かれるのに対してラウエ指数は各々の反射を指定するので括弧が付かない。自動指数付けのソフトエウエアは勝手に括弧を付けることが多いが誤りである。

実格子の (hkl) 結晶面の法線ベクトルは逆空間に常に存在し、そのベクトルは逆格子の方向を定義する。その方向の指数は $[hkl]^*$ であり、それに乗っている逆格子点

図8 一次元周期の原子配列と入射する平面波。各原子が入射波を散乱し、二次球面波の源となる。その二次球面波は特定の方向で位相が揃い強度が観測される。位相が揃う時は、隣の原子からの散乱が波長の整数倍で異なっている。そして、その差が n 波長の場合は n 次の回折という。図は $n = 0 \sim 3$ までの例を示す(文献12)を参照)。

は nh, nk, nl (n は整数) という座標をもっている。 nh, nk, nl 反射は逆格子の nh, nk, nl 格子点と一致するため逆格子点の座標はラウエ指数と一致する。

演習問題4 ミラー指数およびラウエ指数の定義に注意して936というラウエ指数の反射を議論せよ。

5. 基底の変換による指数の変更

文献1) で説明したように、基底の変換によって空間群のヘルマン・モーガン記号が変わるが、結晶構造の記述にも影響がある。その影響を理解するためには共変性と反変性の概念が必要である。

(abc) という基底に対するあるベクトル $\mathbf{r}$ の座標を $(x/y/z)$ とする。^{*2}基底を固定しベクトルを反時計周り ϕ 角度で回転すれば $\mathbf{r}'$ ベクトルが得られ、その座標を $(x'/y'/z')$ と表現する。逆にベクトルを固定し、基底を時計回り ϕ 角度で回転すれば $(a'b'c')$ が得られる。なお、基底の変換を表現する行列を $\mathbf{P}$ とすると、座標の変換は以下のようになる ($\mathbf{I}$ は単位行列である)。

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} = (\mathbf{abc})(x/y/z) = (\mathbf{abc})\mathbf{I}(x/y/z) \\ &= (\mathbf{abc})\mathbf{P}\mathbf{P}^{-1}(x/y/z) = (\mathbf{a'b'c'})(x'/y'/z') \end{aligned}$$

座標は基底と逆変換となるため、反変性であると言う。反変性質をもっているパラメーターは座標、方向の指数と逆空間の基底であり、それぞれ列ベクトル $(x/y/z)$ 、 $(u/v/w)$ 、 $(\mathbf{a}^*/\mathbf{b}^*/\mathbf{c}^*)$ と書く。共変性質をもっているパラメーターはミラー指数とラウエ指数であり、行ベクトル (hkl) と書

*2 文献1) に従って、 $(\mathbf{abc})$ は行ベクトル、 $(x/y/z)$ は列ベクトルを意味する。

く、これらの変換は基底と同じ変換行列 **P** で表示する。

演習問題5 体心単位胞から単純単位胞へ基底変換するミラー指数の変換を導け。そして、体心単位胞で(111)というミラー指数の表現が誤りである理由を示せ。

6. 消滅則とその幾何的解釈

回折強度は化学組成と原子位置に依存し、構造因子により計算できる。しかし、対称性によっては規則的に強度が観測されない(測定値の誤差の範囲に留まる)ことがある。その現象を「消滅則」と呼ぶ。消滅則を英語でsystematic absencesというが、International Tables for Crystallography¹³⁾は強度が消えない規則をreflection conditions(「反射がある条件」)と掲載している。^{*3}

消滅則は構造因子から導くことができる。しかし、研究室での日常的な利用を考えるとより簡単に計算の不要な方法が望ましいであろう。実は、簡単な幾何学からどの消滅則も導くことができる。回折という現象はフーリエ変換で解釈できる。フーリエ変換が関連付ける双対空間は互いに逆の計量空間(実空間はÅ, 逆空間はÅ⁻¹)であるため、より大きな測定値は双対空間でより小さい測定値に相当する。例えば、実格子定数が $a > b > c$ という順序で小さくなる場合逆格子定数は $a^* < b^* < c^*$ という順序で大きくなる。この関係を考慮すれば消滅則は簡単に幾何的に解釈できる。

消滅則は3種類に分類される。それぞれの原因は異なる。

1. integral 消滅則：全空間に有効。
2. zonal 消滅則：二次元部分空間に有効。
3. serial 消滅則：一次元部分空間に有効。

消滅則の影響を受ける反射は hkl として指数付けられているが、ラウエ指数の項目で説明したとおりこれらはミラー指数ではなくラウエ指数である。

6.1 Integral 消滅則

図4で説明したように、同じ格子を複数の単位胞で表現できるが、採用された単位胞によって結晶面のミラー指数は異なる。特に、単純単位胞を選択するとミラー指数に制限がないのに対して複合単位胞を採用するとミラー指数の偶奇性に影響がでる。上記で説明したように $[hkl]^*$ という逆格子方向に属する逆格子点の座標はラウエ指数と一致する。原点が一番近い逆格子点の座標は実格子結晶面のミラー指数と同じため、ミラー指数の制限はラウエ指数にそのまま反映される。軸変換による制

限の変更もラウエ指数にそのまま反映される。

図4の例を思い出すと、直方(斜方)複合格子を慣用単位胞で記述すると $h+k$ が偶数という制限に従わない指数は結晶面でない幾何的面(格子点を通らない面)に相当するのでミラー指数ではない。結晶面に垂直な逆格子方向にも同じ制限がかかり、 $h+k$ が偶数でないと逆格子点を通らないのでその反射は存在しない。この制限はどの l でも有効なので全空間にかかる。したがって、消滅則は(実は「反射がある条件」) $hkl: h+k=2n$ と表現する。なお、同じ格子を単純(非慣用)単位胞で記述するとミラー指数への制限はなくなり、その垂直な逆格子方向にも制限が消える。

上記の議論は格子との関連性の下で導いたものである。したがって、integral 消滅則は単位胞の選択と関連し、結晶構造には依存しない。ほかの消滅則と比べて根本的に異なっている。

演習問題6 I 単位胞の消滅則を示せ。

6.2 Zonal 消滅則

Zonal 消滅則は映進操作が生成元として存在する場合に表れる。構造因子の計算をせずに簡単な幾何を使って消滅則を導出してみよう。

図9は $[100]$ 方向から見た結晶軌道である。^{*4}紙面の表にある原子は+ (x 座標は正)、裏にある原子は- (x 座標は負)で区別する。この軌道の原子は $[001]$ 方向で1周期の並進、 $[010]$ 方向で b 映進操作で関連付けられて

図9 $[100]$ 方向から見た結晶軌道。紙面の表にある原子は+ (x 座標は正)、裏にある原子は- (x 座標は負)で区別する。この軌道の原子は $[001]$ 方向で1周期の並進、 $[010]$ 方向で b 映進操作で関連付けられている。紙面に投影すれば x 座標の区別はできなくなるので b 軸の周期は半分に見える。言い換えるとこの投影では $a, b/2, c$ という超格子が見え、 $[100]$ に垂直な $(100)^*$ 面に b^* 軸の周期は2倍となる。

*3 「systematic extinctions」という呼称はところどころ目にするが、extinctionは別の現象のこと(一次消衰、二次消衰: 文献3)を参照)なのでその表現は避けるべきである。

*4 非対称単位にある原子に空間群の対称操作を適用すると無限個の等価な原子が得られる。これらの等価な原子は1個の結晶軌道を形成する。¹⁴⁾

いる。紙面に投影すればx座標の区別はできなくなるので**b**軸の周期は半分に見える。言い換えるとこの投影では**a**, **b**/2, **c**という超格子が見える。^{*5}逆空間で逆の結果になる。[100]に垂直な逆格子面は(100)*なので、この面にだけ**b***軸の周期は2倍に見える。その結果、*k*が奇数のラウエ指数の反射が消滅するので消滅則は $0kl: k = 2n$ となる。

同様な考え方でほかの映進面の影響も簡単に導くことができる。映進面は対称要素なので、まずは実格子にも法線格子ベクトルが存在することを思いだそう。六方格子以外の例を分析する。

- ・[100]に垂直な格子面は(100)であり、面内の基本ベクトルは[010]と[001]である。可能な並進部分は**b**/2, **c**/2, 対角線の半分か1/4。その対称要素はそれぞれ**b**映進面, **c**映進面, **n**映進面, **d**映進面。逆空間の(100)*面にそれぞれ2**b**, 2**c**, 2(**b**+**c**), 4(**b**+**c**)周期に見えるのでその消滅則は $0kl: k = 2n, l = 2n, k + l = 2n, k + l = 4n$ となる。
- ・[010]に垂直な格子面は(010)であり、面内の基本ベクトルは[100]と[001]である。面内の可能な並進部分は**a**/2, **c**/2, 対角線の半分か1/4。その対称要素はそれぞれ**a**映進面, **c**映進面, **n**映進面, **d**映進面。逆空間の(010)*面にそれぞれ2**a**, 2**c**, 2(**a**+**c**), 4(**a**+**c**)周期に見えるのでその消滅則は $h0l: h = 2n, l = 2n, h + l = 2n, h + l = 4n$ となる。
- ・[001]に垂直な格子面は(001)であり、面内の基本ベクトルは[100]と[010]である。面内の可能な並進部分は**a**/2, **b**/2, 対角線の半分か1/4。その対称要素はそれぞれ**a**映進面, **c**映進面, **n**映進面, **d**映進面。逆空間の(010)*面にそれぞれ2**a**, 2**b**, 2(**a**+**b**), 4(**a**+**b**)周期に見えるのでその消滅則は $hk0: h = 2n, k = 2n, h + k = 2n, h + k = 4n$ となる。
- ・[110]に垂直な格子面は(110)であり、面内の基本ベクトルは[110]と[001]である。面内の可能な並進部分は(**a**-**b**)/2, **c**/2, 対角線の半分か1/4。その対称要素はそれぞれ**g**映進面, **c**映進面, **n**映進面, **d**映進面。逆空間の(110)*面にそれぞれ2(**a**-**b**), 2**c**, 2(**a**-**b**+**c**), 4(**a**-**b**+**c**)周期に見えるのでその消滅則は $hhl: h = 2n, l = 2n, 2h + l = 4n$ となる。
- ・[110]に垂直な格子面は(110)であり、面内の基本ベクトルは[110]と[001]である。面内の可能な並進部

分は(**a**+**b**)/2, **c**/2, 対角線の半分か1/4。その対称要素はそれぞれ**g**映進面, **c**映進面, **n**映進面, **d**映進面。逆空間の(110)*面にそれぞれ2(**a**+**b**), 2**c**, 2(**a**+**b**+**c**), 4(**a**+**b**+**c**)周期に見えるのでその消滅則は $hhl: h = 2n, l = 2n, 2h + l = 4n$ となる。

・[101], [101], [011] および [011] のケースは上記の[110]と[110]から指数と軸の置換で得られる。

六方格子の場合は[100]方向と[010]方向は[110]と等価, [120]方向と[210]方向は[110]と等価なので、上記の[110]と[110]分析と同様な結果となる。

g映進面と**d**映進面による消滅則をより詳しく説明する必要がある。図10は[110]方向から見た(110)面である。面内の[110]と[001]基本ベクトルは横・縦で表示されている。原子は1から4まで番号付けられている。1から2への操作は映進であり、ベクトルは(**a**-**b**)/2なので**n**映進操作のベクトル部分是对角線の半分なので**n**映進操作で関連付けられているのは1と3である。1と2は面内の基本ベクトルの半分周期映進操作で関連付けられているがその基底ベクトルは**a**でも、**b**でも、**c**でもないこの操作は**g**という。なお、1と4は対角線の1/4離れているので**d**映進操作で関連付けられている。(110)面に投影すると原子1と原子2, 3, 4と関連付ける操作によって周期は[110]の半分, [111]の半分, [111]の1/4に見える。

6.3 Serial消滅則

Serial消滅則は螺旋操作が生成元として存在する場合に表れる。この場合も構造因子を計算せずに幾何的に簡単な導き方を事例を交えて説明しよう。

図11(ア)は[001]に平行な4回螺旋軸とその操作を関連付ける原子(1周期のみ)を表している。図11(イ)は

図10 [110]から見た(110)面。原子1と原子2は基本ベクトルの半分周期映進操作で関連付けられている。その操作は**g**映進であり、(110)面に投影すると[110]方向で半分の周期に見える。原子1と原子3は**n**映進操作で関連付けられ、(110)面に投影すると[111]方向で半周期に見える。原子1と原子4は対角線の**d**映進操作で関連付けられ、(110)面に投影すると[111]方向で1/4周期に見える。

*5 周期が短くなるとより小さい単位胞が取れて、「部分単位胞」(subcell)という。その結果、並進操作が増えるので超格子(superlattice)が得られる。逆に、周期が長くなるとより大きな単位胞が取れて、「超単位胞」(supercell)という。その結果、並進操作が減るので部分格子(sublattice)が得られる。実空間の超格子は逆空間の部分格子に相当する。逆の関係も成り立つ。文献で「超格子」という語彙が間違っ使われることが多いので注意が必要である。

図11 4回螺旋操作(左)とその軸への投影. 実格子では $\frac{1}{4}$ の周期が見えるので逆格子では4倍の周期が見える.

その4回螺旋軸への投影である. この投影では $[001]$ 方向からの見かけ上の周期は $\frac{1}{4}$ になる. 逆空間では $[001]^*$ 方向の見かけ上の周期は4倍に見えるので回折図形に $00l: l = 4n$ という消滅則が現れる.

同様な考え方でほかの生成操作である螺旋操作の影響も簡単に導ける.

- ・ $2_1, 4_2, 6_3$ という螺旋操作が生成操作であれば回折図形の半分の反射が消える. 対称方向が $\mathbf{c}$ なら消滅則は $00l: l = 2n$ となる.
- ・ $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$ という螺旋操作が生成操作であれば回折図形の $\frac{2}{3}$ の反射が消える. 対称方向が $\mathbf{c}$ なら消滅則は $00l: l = 3n$ となる.
- ・ $4_1, 4_3$ という螺旋操作が生成操作であれば回折図形の $\frac{3}{4}$ の反射が消える. 対称方向が $\mathbf{c}$ なら消滅則は $00l: l = 4n$ となる.
- ・ $6_1, 6_5$ という螺旋操作が生成操作であれば回折図形の $\frac{5}{6}$ の反射が消える. 対称方向が $\mathbf{c}$ なら消滅則は $00l: l = 6n$ となる.

なお, 螺旋操作は対称操作なので格子の対称方向にしか存在しない. 慣用単位胞を利用すればその対称方向は決定しているので消滅則が現れる逆格子方向も決まっている.

6.4 異なる対称要素の共存

一定の対称方向に異なる対称要素が共存する空間群タイプが存在する. 単斜晶系と直方(斜方)晶系の場合は複合格子の時のみだが正方晶系以上においては単純格子の場合もある. これらの対称操作は別の対称操作の組み合わせで出現するものなので独立な消滅則を起こさない. いくつかの例を挙げると理解しやすい. ここでは拡張ヘルマン・モーガン記号を利用するがその記号に関しては文献1)を, 共型空間群タイプと非共型空間群タイプ

の相違に関しては文献2)を参考にいただきたい.

第65番の空間群タイプは C_{2h}^2 という共役空間群タイプなので $hkl: h + k = 2n$ というintegral消滅則しか示さない. 映進操作 $(b\frac{1}{4}, y, z; ax, \frac{1}{4}, z; nx, y, 0)$ からのzonal消滅則と螺旋操作 $(2_1x, \frac{1}{4}, 0; 2_1\frac{1}{4}, y, 0)$ からのserial消滅則はintegral消滅則の特別なケースに過ぎないことを確認しよう.

- ・ $b\frac{1}{4}, y, z$ は $t(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 並進操作と $m0, y, z$ 鏡映操作からできるものである. $b_{[100]}$ から期待できるzonal消滅則は $0kl: k = 2n$ であるが, それは $h = 0$ としたintegral消滅則と一致するので独立な消滅則ではない.
- ・ $ax, \frac{1}{4}, z$ は $t(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 並進操作と $mx, 0, z$ 鏡映操作からできるものである. $a_{[010]}$ から期待できるzonal消滅則は $h0l: h = 2n$ であるが, それは $k = 0$ としたintegral消滅則と一致するので独立な消滅則ではない.
- ・ $nx, y, 0$ は $t(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 並進操作と $mx, y, 0$ 鏡映操作からできるものである. この場合は同一の幾何的要素 $x, y, 0$ が m と n の2つの操作を行う. $n_{[001]}$ から期待できる消滅則は $hk0: h + k = 2n$ であるが, それは $l = 0$ としたintegral消滅則と一致するので独立な消滅則ではない.
- ・ $2_1x, \frac{1}{4}, 0$ は $t(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 並進操作と $2x, 0, 0$ 回転操作からできるものである. $2_{1[100]}$ から期待できるserial消滅則は $h00: h = 2n$ であるがそれは $k = l = 0$ としたintegral消滅則と一致するので独立な消滅則ではない.
- ・ $2_1\frac{1}{4}, y, 0$ は $t(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 並進操作と $20, y, 0$ 回転操作からできるものである. $2_{1[010]}$ から期待できるserial消滅則は $0k0: k = 2n$ であるが, それは $h = l = 0$ としたintegral消滅則と一致するので独立な消滅則ではない.

第63番の空間群タイプは C_{2h}^2 という非共役空間群タイプである. 回転操作は $2x, 0, 0, 20, y, \frac{1}{4}$ のほかに, $2_1x, \frac{1}{4}, 0, 2_1\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}, 2_10, 0, z$ および $2_1\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$ という螺旋操作が存在する. $b_{[100]}, n_{[001]}, 2_{1[100]}$ および $2_{1[010]}$ は上記の第65番空間群タイプと同様な結論になる.

- ・ $nx, \frac{1}{4}, z$ は $t(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 並進操作と $cx, 0, z$ 映進操作からできるものである. $n_{[010]}$ から期待できるzonal消滅則は $h0l: h + l = 2n$ である. しかし, $h + k = 2n$ というintegral消滅則に $k = 0$ を置くと $h + 0 = 2n$ となり, h は偶数の場合のみ反射が観測されるという結論になる. この結果を $h0l: h + l = 2n$ に入れると $h0l: l = 2n$ と同じ結論になる. 後者は $c_{[010]}$ 映進操作からの消滅則と一致する.
- ・ $ax, \frac{1}{4}, z$ は $t(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 並進操作と $mx, 0, z$ 鏡映操作からできるものである. $a_{[010]}$ から期待できるzonal消滅則は $h0l: h = 2n$ であるが, $k = 0$ としたintegral消滅則と一致するので独立な消滅則ではない.
- ・ $2_{1[001]}$ からのserial消滅則は $00l: l = 2n$ であるが $c_{[010]}$ 映進操作からのzonal消滅則に $h = 0$ を置いたのと同じ結果なので独立な消滅則ではない.

・ $2_{1[010]}$ は $t(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 並進操作と $20, y, 0$ 回転操作からできるものである。 $2_{1[010]}$ から期待できる serial 消滅則は $0k0 : k = 2n$ であるがそれは $h = l = 0$ を置いた integral 消滅則と一致するので独立な消滅則ではない。

第100番の空間群タイプは $P4bm$ という非共役空間群タイプである。慣用単位胞は単純なので integral 消滅則は存在しない。 $\langle 100 \rangle$ 方向の映進操作 $(b\frac{1}{4}, y, z; ax, \frac{1}{4}, z)$ からの zonal 消滅則は $0kl : k = 2n$ と $h0l : h = 2n$ である。 $\langle 110 \rangle$ に鏡映操作 m と映進操作 g が共存する。前者は消滅則を起こさないが後者から zonal 消滅則が期待できる。 $g(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) x, x, z$ の幾何的要素 x, x, z ($[1\bar{1}0]$ に垂直) は原点を通るので $\mathbf{w} = \mathbf{w}_{\text{intr}}$ (文献1)を参照)。消滅則は $hhl : h + h = 2n$ となる。しかし、 h の偶奇性によらず $h + h = 2h$ は必ず偶数なので $g_{[1\bar{1}0]}$ からの消滅則は常に成り立っている。 $g_{[110]}$ に関しても同様な結論を得ることができる。

6.5 消滅則を利用し空間群タイプを絞り込む

回折強度の測定から得られた消滅則から可能な空間群タイプを簡単に絞り込むことができる。例を分析しながら進めよう。

測定のデータから格子定数は直方(斜方)の結晶を選択し、以下の消滅則が得られた。

1. $hkl : k + l = 2n$
2. $0kl : k + l = 2n$
3. $h0l : l = 2n$
4. $hk0 : h = 2n$
5. $hk0 : k = 2n$
6. $h00 : h = 2n$
7. $0k0 : k = 2n$
8. $00l : l = 2n$

1番目は integral 消滅則なので単位胞は複合である。逆格子で $(100)^*$ 面の対角ベクトルが2倍の周期なので実格子の (100) 面の対角ベクトルの半周期である。したがって単位胞は A である。

2番目、3番目、5番目、7番目と8番目の消滅則は integral 消滅則から派生するものなので新しい情報をもたらさない。

4番目の消滅則は zonal であり、 $(001)^*$ 面上の $\mathbf{a}^*$ 周期は2倍になっているので (001) 面上の $\mathbf{a}$ 周期は半分になる。この消滅則は $a_{[001]}$ 映進操作から得られる。

6番目の消滅則は4番目に $k = 0$ を置いたものなので新しい情報をもたらさない。

上記の結果は「消滅記号」を求めると便利である。直方(斜方)晶系には $[100]$, $[010]$, $[001]$ という3つの対称方向が存在する。上記の消滅則から $[100]$ と $[010]$ の対称方向に関する情報はないので「-」と書く。 $[001]$

に a 映進操作があるのでその記号を書く。結局、消滅記号は $A--a$ となる。^{*6} それに矛盾のない空間群タイプは3つ存在する： $Am2a$, $A2_1ma$, $Amma$ 。 $Amma$ は中心の群で、そのほかの2つはその非中心的部分群である。

演習問題7 以下の消滅則に矛盾のない空間群タイプを同定せよ。なお、格子定数の情報がないため、複数の晶系の可能性があることも考慮すること。

1. $hk0 : h + k = 2n$; 2. $h00 : h = 2n$; 3. $0k0 : k = 2n$;
4. $00l : l = 2n$

今 後

今回の入門講座は空間・部分群の関係を紹介する予定である。

文 献

- 1) ネスポロ マッシモ：日本結晶学会誌 **58**, 251 (2016)。
- 2) ネスポロ マッシモ：日本結晶学会誌 **59**, 51 (2017)。
- 3) 日本結晶学会誌入門講座：X線構造解析を始めよう **38** (2-6) (1996)；単結晶X線回折実験のかんどころ **42** (5-6) (2000), **43** (2-6) (2001)。
- 4) M. Nespolo and B. Souvignier: *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 1144 (2010)。
- 5) C. S. Weiss: Ueber einer verbesserte Methode für die Bezeichnung der verschiedenen Flächen eines Krystallisationssystemes; nebst Bemerkungen über den Zustand von Polarisierung der Seiten in den Linien der krystallinen Structur, p.286, Abh. K. Akad. Wiss. Berlin (1817)。
- 6) W. Whewell: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **115**, 87 (1825)。
- 7) W. H. Miller: A Treatise on Crystallography, Cambridge, J. & J. J. Deighton, London, J. W. Parker (1839)。
- 8) D. Scharzenbach: *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 1270 (2003)。
- 9) 仁田 勇：X線結晶学〈上〉, p.766, 丸善 (1959)。
- 10) P. Terpstra and L. W. Codd: *Crystallography*. Longmans, p.420, London (1961)。
- 11) L. Weber: *Z. Kristallogr.* **57**, 200 (1922)。
- 12) M. J. Buerger: X-Ray Crystallography. An Introduction to the Investigation of Crystals By Their Diffraction of Monochromatic X-Radiation, New York, John Wiley & Sons (1942)。
- 13) M. I. Aroyo, Ed.: International Tables for Crystallography Volume A: Space-group Symmetry, Sixth edition, Wiley (2016)。
- 14) 松本崧生：日本結晶学会誌 **27**, 305 (1985)。

プロフィール

ネスポロ マッシモ Massimo NESPOLO
ロレーヌ大学結晶学教室
CRM2 UMR CNRS 7036, Institut Jean Barriol,
FR 2843, Faculté des Sciences et Technologies,
Université de Lorraine
BP 70239, Boulevard des Aiguillettes, F54506
Vandoeuvre-lès-Nancy cedex France

^{*6} International Tables for Crystallography Volume A 第6版では消滅記号が生憎掲載されていないが消滅記号を求める情報はすべて掲載されている。¹³⁾