

結晶と格子点, 並進ベクトル, 単位胞, 構造ベクトル

大阪大院 基礎工 藤本純治[†]

まず最初に数学的な基礎として並進ベクトルと単位胞を導入する。それから結晶の定義を並進ベクトル, 単位胞, 基本構造を用いて行う。結晶の表現の仕方は無数にあることを具体例を交えて紹介し, 基本並進ベクトルや基本単位胞とは何かを示す。最後に格子点の見つけ方をまとめた。ただしブラベー格子の分類や逆格子ベクトル, ウィグナーサイトセルについて触れていない。

1 結晶とは

結晶とはなんだろうか。物質の構成粒子である原子や分子, イオンが規則正しく立体的に配列したものであるという表現で日常は事足りるかもしれない。しかし結晶を科学するためにはそれではまだ不十分である。「規則正しく立体的に配列した」とはどのようなものなのかを数学的に表現して初めて, 結晶を厳密に定義できる。ここで群論の力を借りることになる。

2 格子点と並進ベクトル, 単位胞

ひとまず簡単な群論の話をしなければならない。ここでは数学の話をしているという心づもりで読んでもらいたい。まず3次元の空間を考えよう。それはつまり独立な3つのベクトル $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3$ をとることができることでもある。具体的には, たとえば $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ の3つのベクトルなど¹⁾。一般に, 3次元の空間のすべての点 \mathbf{r} は

$$\mathbf{r} = a_1\mathbf{x}_1 + a_2\mathbf{x}_2 + a_3\mathbf{x}_3 \quad (2.1)$$

と適当な a_1, a_2, a_3 を用いて表すことができる。ここで a_1, a_2, a_3 が整数しかとれないとすれば, すなわち

$$a_1 = n_1, \quad a_2 = n_2, \quad a_3 = n_3 \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ は整数}) \quad (2.2)$$

という制限がある場合を考えてみよう。当然 \mathbf{r} は3次元空間のあらゆる位置を表すことができなくなり, 離散的な点の集まりを表すことになる。そのような \mathbf{r} を \mathbf{R} とおこう。 \mathbf{R} で表される位置を格子点と呼ぶ。また $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3$ は並進ベクトルと呼び, それらを辺とする平行六面体を単位胞と言う(単位胞の具体例は以下)²⁾。くどいようだがまとめると,

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{x}_1 + n_2\mathbf{x}_2 + n_3\mathbf{x}_3 \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ は整数}) \quad (2.3)$$

で表される点のことを格子点と呼び, $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3$ は並進ベクトルで, それらを辺とする領域を単位胞と呼ぶ³⁾。ただし同じ格子点 \mathbf{R} を与える並進ベクトルは $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ だけではなく, 無数に存在する。

具体例として, 2次元の場合(図1)を考えよう。この場合は

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{x}_1 + n_2\mathbf{x}_2 \quad (n_1, n_2 \text{ は整数}) \quad (2.4)$$

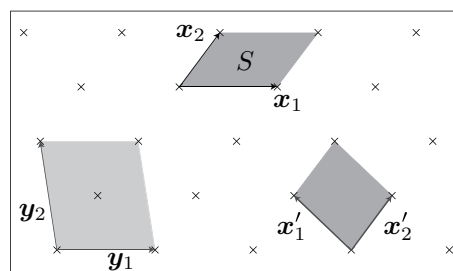


図1 2次元空間での \mathbf{R} で指定される位置をバツ印で表している。枠内しか描かれていないがもちろん枠外にもバツ印は存在している。 $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ や $(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$ は \mathbf{R} の並進ベクトルである。

[†] jfujimoto@blade.mp.es.osaka-u.ac.jp

1) 一般には $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ のように互いに直交している必要はなく, ただそれぞれが $\mathbf{x}_1 = c\mathbf{x}_2$ のように表せなければよい。

2) 3次元の場合は単位胞は平行六面体, 2次元の場合は平行四辺形となる。

3) \mathbf{R} で表される格子点の集まり(格子)をブラベー格子と呼ぶ。回転対称性などに着目すればブラベー格子を群論的に分類できる。詳しくはたとえば, 今野豊彦著『物質の対称性と群論』共立出版を参照のこと。

で表される点が格子点であり, 灰色で示された領域 S が $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ で張られた領域すなわち単位胞である. そこで, たとえば

$$\begin{aligned} \mathbf{x}'_1 &= -\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2, \\ \mathbf{x}'_2 &= \mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

としても, やはり $\mathbf{R} = n'_1 \mathbf{x}'_1 + n'_2 \mathbf{x}'_2$ (n'_1, n'_2 は整数) と表すことができる. \mathbf{R} を $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ で表す場合と $(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$ で表す場合とで共通している点は, 単位胞の面積が同じということである. 実際, 以下を示すことができる.

$$\frac{1}{2} \sqrt{|\mathbf{x}'_1|^2 |\mathbf{x}'_2|^2 - (\mathbf{x}'_1 \cdot \mathbf{x}'_2)^2} = \frac{1}{2} \sqrt{|\mathbf{x}_1|^2 |\mathbf{x}_2|^2 - (\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_2)^2}. \quad (2.6)$$

これに対して $(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2) = (\mathbf{x}_1, -\mathbf{x}_1 + 2\mathbf{x}_2)$ で張られる領域の面積は S と同じではないので, \mathbf{R} を与える並進ベクトルではない.

より幾何学的な表現をすれば, 同じ \mathbf{R} を与える並進ベクトルは, 単位胞内に格子点が含まれないようなものであればよい. つまり $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ や $(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$ で張られる領域の内部に格子点が含まれないので, とともに \mathbf{R} を表現することができる. しかし $(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2)$ で張られる領域の内部には格子点が1つ含まれている. よって $(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2)$ は全く同じ \mathbf{R} を表すことができない. 領域内部の格子点 ($\mathbf{R} = \mathbf{x}_2$) はどのように $\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2$ を足し合わせても表現できないからである.

3 結晶の定義, 単位構造と構造ベクトル

さて以上で結晶を厳密に定義する準備が整った. というのも, 格子点こそが「規則正しく立体的に配列した」という表現を正確に表現しているからである. つまり, 結晶とは単位胞内にある原子や分子, イオンの構造(単位構造と呼ぶ)を並進ベクトルによって繰り返して作られるものである⁴⁾. ここでも2次元の結晶(図2)を例にして詳しく見ていこう. 一般的な格子点の見つけ方については後述するとして(5節), 図2のような単

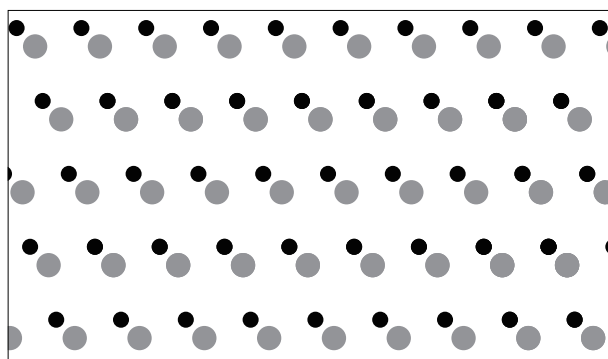


図2 2次元の結晶. 小さい黒い丸印と大きい灰色の丸印とはそれぞれ異なる原子を意味している. 黒丸印と灰色の丸印の配置が明らかに周期的になっている.

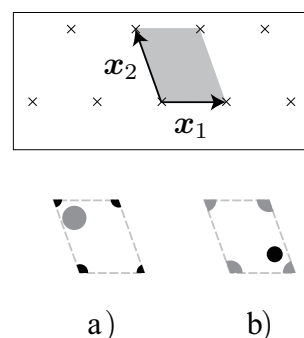


図3 並進ベクトル $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ と単位胞. a) は黒い丸印, b) は灰色の丸印を格子点とした場合の単位構造.

純な場合は直感的に, 黒い丸印もしくは灰色の丸印を格子点にとればよいことが分かるだろう. そうすると単位構造はそれぞれ図3の a), b) のようになる. あとは単位胞を並進ベクトル $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ の整数倍分だけ平行移動して原子を配置していけば, 確かに図2が再現できる. これで結晶を正確に定義したことになる. 別の見方をすれば, 結晶全体を考える代わりに並進ベクトルとその単位胞内の構造とを考える問題に還元されたということだ⁵⁾.

⁴⁾ 正確には, この定義は「完全」結晶についてのものである. 欠陥や有限の大きさがある結晶を, 完全結晶と呼ばない.

⁵⁾ 大雑把に表現するならば, 単位胞という「箱」をどのように繰り返すかを定めるのが並進ベクトルで, その「箱」の中身すなわち単位構造がどのようにになっているかを示すのが, 構造ベクトルである.

単位胞内の構造である単位構造を数学的に表現するために, 構造ベクトルが用いられる. たとえば図 3 の a) のように単位胞をとった場合, 構造ベクトルは格子点上の黒い丸印の $\mathbf{0}$ と灰色の丸印の \mathbf{t} となる (図 4 a).

ここで注意してもらいたい点の一つがある. 格子点と原子 (や分子, イオン) の位置とは必ずしも一致しないということだ. 格子点の位置をうまくとると, 図 5 b) のように単位構造として黒い丸印と灰色の丸印とが分割されることなく選べる. このとき, 格子点の位置は, どちらの丸印にもないが確かに結晶を表現できている (図 5 a). また図 5 c) のように構造ベクトルは $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2$ となる. (格子点上に原子がないので $\mathbf{0}$ は構造ベクトルではない.)

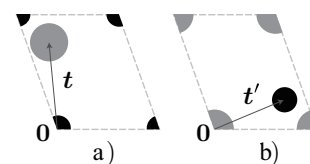


図 4 構造ベクトル. a), b) のように格子点の位置が異なれば構造ベクトルも異なる.

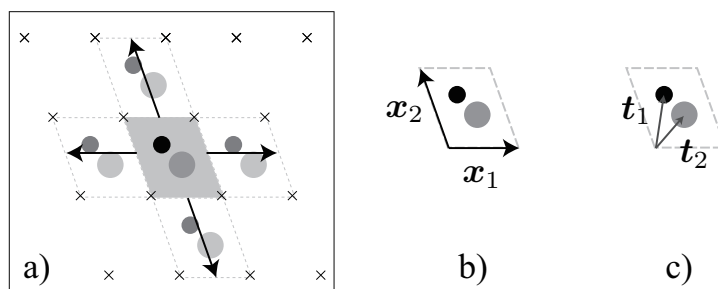


図 5 格子点の位置と原子の位置とが一致する必要はない. 格子点とは, 結晶を表現するために導入する大きさのない点である.

4 基本並進ベクトル, 基本単位胞

繰り返しになるが, 結晶は単位構造を並進ベクトルによって繰り返して表現される. 前述の図 3 のような格子の選び方をしたとき, 単位胞には黒い丸印と灰色の丸印は実質的に 1 つずつ含まれていた. しかし丸印がより多く含まれた単位構造を用いて結晶を表現することもできる. たとえば図 6 b), c) のように並進ベクトルと単位構造を選ぶ. すなわち $\mathbf{X}_1 = 2\mathbf{x}_1, \mathbf{X}_2 = 2\mathbf{x}_2$ とする. ここで, 格子点の位置は

$$\mathbf{R}' = n'_1 \mathbf{X}_1 + n'_2 \mathbf{X}_2 = 2n'_1 \mathbf{x}_1 + 2n'_2 \mathbf{x}_2 \quad (4.1)$$

となって, 図 3 では格子点だった点がこの場合は格子点ではなくなっている. 具体的には図 6 a) で赤い×印が \mathbf{R}' では格子点でなくなる点だ. それでも相変わらず同じ結晶を表していることに注意しよう.

何度も繰り返すが, ひとつの結晶は単位構造を並進ベクトルによって繰り返すことで表現できる. 並進ベクトルは同じで単位構造が, 図 3 a), b), 図 5 c) のように異なった場合も同じ結晶を表す. 図 6 のように並進ベクトルが異なり, 単位構造もそれにもなって異なる場合でも同じ結晶を表すことができる. 当然 (2.5) 式で表されるような並進ベクトルと, 適当な単位構造を選べば, それもまた同じ結晶を表現している.

これらの中で, 図 3 のような単位胞の面積が最小のものを基本単位胞と呼び, それを張る並進ベクトルを基本並進ベクトルと呼ぶ. (2.5) 式で表される並進ベクトルも最小の面積を持つ単位胞を張るので, 基本並進ベクトルである.

また同じ意味であるが, 基本単位胞には最小の結晶構造の繰り返し単位が含まれているとも言うことができる. 図 6 c) は繰り返し単位としては最小ではないので, 図 6 b) は基本単位胞ではないし, すなわち $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2$ は基本並進ベクトルではない⁶⁾.

⁶⁾ 至る所で基本単位胞の定義が「格子点を平均で 1 つ含むような単位胞を基本単位胞と呼ぶ」と書かれているが, これに従うと

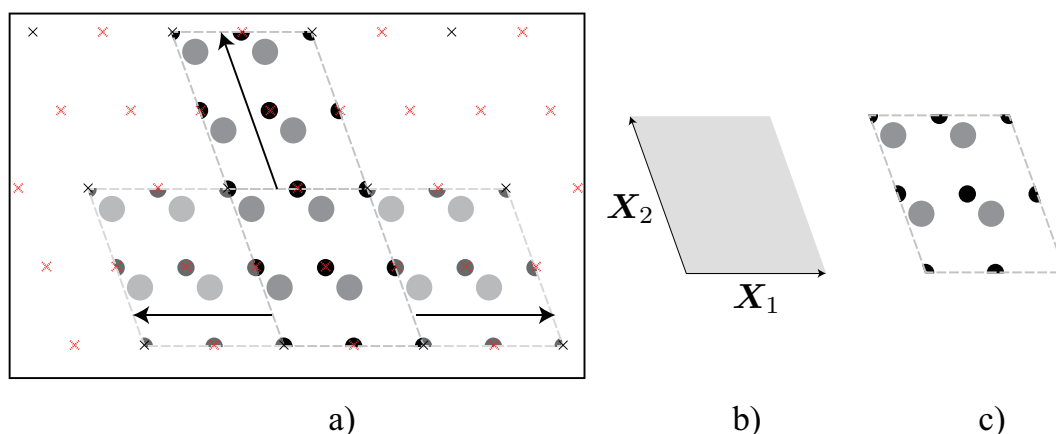


図6 a) 結晶は確かにこの場合でも表現されている. b) 並進ベクトルと単位胞. c) 単位構造. この場合の構造ベクトルの数は黒い丸印4つ, 灰色の丸印4つで計8つになる. 並進ベクトルが図3の $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ よりも, ともに倍になったので, 単位胞の面積が4倍になったことから内包される丸印の数はそれぞれ4倍になることは理解できる.

5 格子点の見つけ方

最後に, 格子点の見つけ方をまとめておこう. 格子点を見つけるということは, すなわち並進ベクトルを見つけることでもある. 図2のような結晶では「何となくこれが格子点になるかな」という具合の直感的方法でも格子点を見つけることはできた. しかし世の中の結晶すべてに対してそのような直感的方法で格子点を見つけることはできないだろう.

ここで少し複雑な具体例として, 蜂の巣格子上に原子が配置した結晶について考えてみよう. さてこのよう

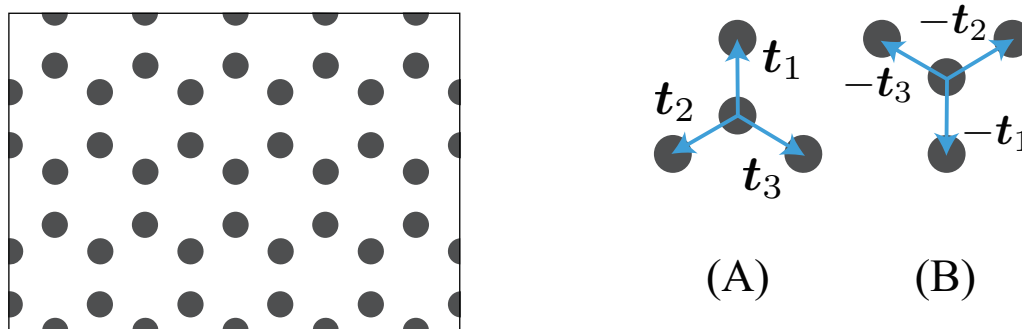


図7 蜂の巣格子上に原子が配置している結晶. 灰色の丸印は原子を表している.

図8 最近接にある原子へ向かうベクトルは $A(t_1, t_2, t_3)$ の組か $B(-t_1, -t_2, -t_3)$ の組かの2通りある.

な結晶では格子点をどのように配置すればよいだろうか.

ポイントは, あらゆる格子点は等価であるということである. それはつまり, もし1つの格子点の位置に原子が配置されているとすれば, 他の格子点の位置にも原子が全く同じように配置されていなければならない. さらに言えば, 格子点から近接する原子へ向かうベクトルさえ, どの格子点においても同じでなければならない

図6 b) も基本単位胞になってしまう. 格子点は, 並進ベクトルを $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2$ のように選んだ時点で, $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ で表される格子点とは異なっている (図1での $\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2$ が \mathbf{R} を与える並進ベクトルではないことを思い出してほしい). 正しくは, 最小の結晶構造の繰り返し単位が含まれている単位胞が基本単位胞である.

ということである。

以上をヒントに、「たとえばこの原子の位置に格子点があったとする」と仮定してみて、近接する原子がどのような配置になっているか調べてみる。すると図 8 のように、原子自体は同じだが配置の仕方に 2 つの場合があることがすぐに分かる。すなわち、(A) の原子が格子点上にあれば、(B) の原子の位置には格子点はないということになる⁷⁾。(A) と (B) との原子で色分けしてみると、図 9 のようになる。同じ色の原子同士は等しく格子点となりえるのであるから、最も近くにある同じ色の原子へ向かうベクトルが並進ベクトルであることが直ちに分かる。そこで、たとえば図 10 a) のように基本並進ベクトルを選べば、基本単位胞は S の領域と

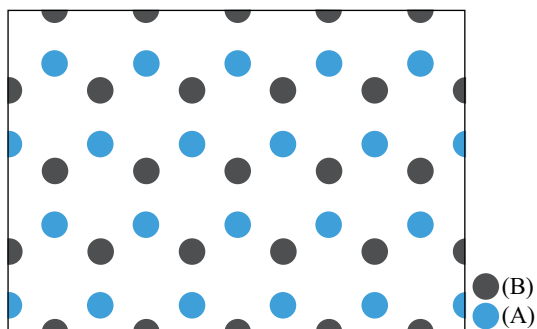


図 9 周囲の原子が同じ配置になっているもの同士で色分けした図。同じ色同士の原子は等価である。

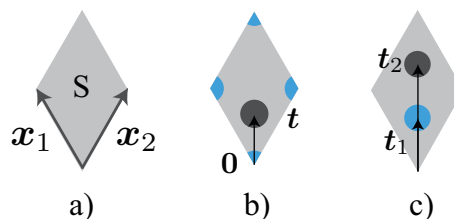


図 10 a) 基本並進ベクトルの例. b) 格子点上に原子が配置したとみなしたときの単位構造. c) 格子点の位置を上手にとって原子が分割されないように単位構造を選んだ場合.

なる。格子点上に (A) の原子があると見なした場合、この S には図 10 b) のような基本構造がある。すなわち構造ベクトルが $\mathbf{0}$ の位置に (A) の原子が、 \mathbf{t} の位置に (B) の原子がある。格子点の位置をずらして、S には図 10 c) のような基本構造があると見ることもできる。

練習問題

図 11 のような 2 次元結晶について、格子点と基本並進ベクトル、基本構造とその構造ベクトルを求めなさい。

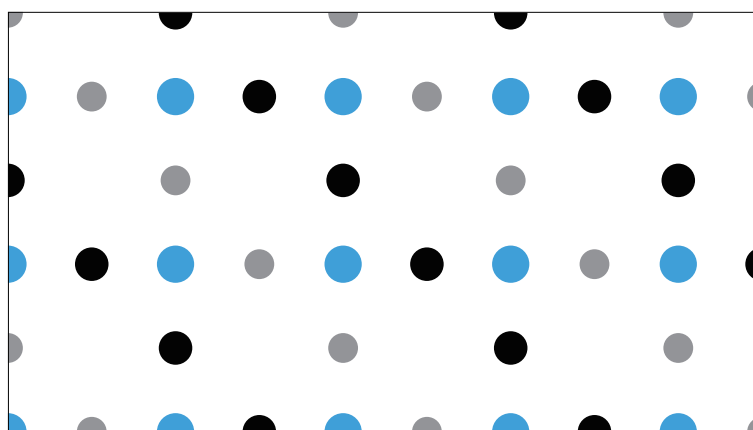


図 11 黒・灰・水色の丸印はそれぞれ異なる原子を表す。

⁷⁾ このように結晶を構成している原子は 1 種類だけだが、そのすべてが等しく格子点になりえるわけではないということだ。異なる種類の原子であれば考えるまでもなく同時に格子点上に配置されることはない。