【Question】 結晶構造の空間群になぜ時間反転を導入する必要があるの かよく分かりません.また、磁気モーメントの対称操作による変換をもう少 し詳しく説明して下さい.

【Answer】 図 4.2 を環電流として視覚的になるように書き直しました。さらに、5.2 章 磁気空間群の節の初めの所に時間反転を導入する意味の説明を加えました.また、4.3 章に具体的に磁気モーメントの変換例を示しました.

## 4.3章の追加

それでは、4.2章で示した「対称性により自発分極 **P** がどのように生き残る か」という議論を磁気モーメントに適用してみましょう.例として、ある原 子位置の局所対称性 (site symmetry) に  $(2_x, 2_y, 2_z)$ ,あるいは  $(m_x, m_y, m_z)$ が有る場合です.立方晶の原点 (0, 0, 0) の多くは m3. あるいは 23. の局所対 称性を持っていますし、正方晶や直方 (斜方) 晶でも同様な場合があります. ここでは、m3. あるいは 23. の立方晶を考えましょう.図1を使って、もし  $2_z$  があれば磁気モーメントは  $[0, 0, S_z]$  となりますが、 $2_x$  あるいは  $2_y$  によ り  $S_z=0$  となります.時間反転が入る場合、もし  $2'_z$  があれば磁気モーメン トは  $[S_x, S_y, 0]$  となりますが、 $2'_x$  で  $S_x=0$ 、 $2'_y$  により  $S_y=0$  となります.つ まり、 $(2_x, 2_y, 2_z)$  軸が通っている立方晶の特殊位置では磁気モーメントは存



図 1: 図 4.2 軸性ベクトル (磁気モーメントを含む) の空間対称性と時間対 称性

在できません. 同様に,  $m_z$  があれば磁気モーメントは  $[0,0,S_z]$  となります が,  $m_x$  あるいは  $m_y$  により  $S_z=0$  となります. 時間反転が入る場合, もし  $m'_z$  があれば磁気モーメントは  $[S_x, S_y, 0]$  となりますが,  $m'_x$  で  $S_x=0$ ,  $m'_y$  に より  $S_y=0$  となります. つまり,  $(2_x, 2_y, 2_z)$  軸や  $(m_x, m_y, m_z)$  面が通って いる立方晶の特殊位置では磁気モーメントは存在できません.

次に直方 (斜方) 晶での例として,ある原子位置の局所対称性 (site symmetry) に  $(m_x, m_y, 2_z)$  が有る場合を考えましょう.上の議論と同様にして  $(m_x, m_y, 2_z)$  で局所的な磁気モーメントはゼロとなります.ここで,時間反転 を入れて  $(m'_x, m'_y, 2_z)$  でどうなるかを見てみましょう. $2_z$  で $S_x=0$  と $S_y=0$ ,  $m'_x$  で  $S_x=0$ ,  $m'_y$  で  $S_y=0$  となりますので,磁気モーメントは  $[0, 0, S_z]$  と なり, 局所的な磁気モーメントとして z 軸方向の磁気モーメントが生き残り ます.

もっと簡単な例は、ある原子位置の局所対称性 (site symmetry) が  $2_z$  だけ の場合です. つまり、局所対称性が ..2 と時間反転を入れた ..2' の場合です.  $2_z$  の場合は  $[0,0,S_z]$  と z 軸方向の磁気モーメントが生き残り、 $2'_z$  の場合は  $[S_x, S_y, 0]$ と xy 面内の磁気モーメントが生き残ります.

## 5.2 章の追加

これまでは空間の対称操作として単純な回転 R と反転 I の対称操作のみの 第一種空間群 (73 個) にらせん軸や映進面という新しい対称操作を導入して 群を 230 個へと拡張してきました (第二種空間群). ここでは,新しい対称操 作としてさらに時間反転を付け加えます. 記号は 1'です.

空間群になぜ時間反転を導入するかここで説明をします.分かりやすくする ために、今までの空間群を例として見てみましょう.対称操作  $\{1, 2_x, 2_y, 2_z\}$ をもつ群に対称操作  $\{1, \overline{1}\}$  を加えると、 $\{1, 2_x, 2_y, 2_z, \overline{1}, m_x, m_y, m_z\}$ の群が 出来ます.単位胞を基本単位格子に取るなら P222 が反転対称  $\overline{1}$ を導入して  $P_{\overline{m}\overline{m}\overline{m}}^2$  に拡張されたわけです.逆に見ると、 $P_{\overline{m}\overline{m}\overline{m}}^2$  は  $\{1, 2_x, 2_y, 2_z\} \times$  $\{1, \overline{1}\}$  となります.つまり、 $\{1, 2_x, 2_y, 2_z, \overline{1} = 1\overline{1}, m_x = 2_x\overline{1}, m_y = 2_y\overline{1}, m_z = 2_z\overline{1}\}$ と対称操作の中のいくつかの組に  $\overline{1}$ を施した群と施していない群の部 分群に分けられます.さらに、一部分のみに  $\overline{1}$ を施した部分群も作ることが 出来ます.

格子点に対する対称操作でブラベ格子と呼ばれる単位胞を作り,単位胞内 の原子の位置に対する対称操作で空間群を作りました.分子のもつ軸性ベク トルでも見かけは原子の対称操作による移動とは違って見えますが本質的に は同じでした.軸性ベクトルに対するこれまでの対称操作は何ら変更有りま せん.そこで,次の段階として時間依存する対象物を対称操作で動かすこと を考えます.環電流がその一例です.環電流は磁気モーメントという軸性ベ クトルを作ります.ここで,反転対称 I を導入したように時間反転 1'を導 入すると,環電流の I = dQ/dt の時間項のために磁気モーメントは反転しま す.つまり,  $\{1, 2_x, 2_y, 2_z\} \times \{1, 1'\}$ と拡張するわけです.さらに,一部分の みに 1'を施した部分群も作ることが出来ます.

式(4.3)で述べたように,時間反転により磁気モーメントは空間対称操作と は違った変換を受けます.そこで,磁気モーメントの配置パターンを分類す るために磁気空間群 (magnetic space group) というものが考えられました. 通常の 230 の空間群は International Table として国際結晶学連合 (IUCr) に より既にまとめられています. 三次元の磁気空間群は 1651 あり, IUCr に より 2011 年の委員会で正式に新しい International Table としてまとめられ ることが決定し,現在その作業が行われています. また,既に磁気空間群の 本も IUCr から出版されています. この本は, e-book として IUCr のホーム ページ http://www.iucr.org/publ/978-0-9553602-2-0 からダウンロードする ことが出来ます (現時点では無料です).

【Question】 5.2章 磁気空間群の節のところで,「対称操作の積を作って 群を作っていることをこの二つの磁気空間群で各自確かめて下さい」とあり ますが,不慣れなのでよく分かりません.

【Answer】 対称操作の積を実際に示して積表を作り群であることをテキストの中で示します.

これらの対称操作は全て原点を通っているので式 5.3 でやったように対称操作の積を作り,群を作っていることを確かめることが出来ます.具体的に NO26.3.170: *Pm*′*c*2′<sub>1</sub> でやってみましょう.対称操作は 4 個有ります.

$$(1|000) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & | & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & | \\ 0 & 0 & 1 & 0 & | \\ \hline 0 & 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix}, (m_x|000)' = \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & | & 0 & | \\ 0 & 1 & 0 & 0 & | \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & | \\ \hline 0 & 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix}',$$
$$(m_y|00\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & | & 0 & | \\ 0 & \overline{1} & 0 & 0 & | \\ \hline 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & | \\ \hline 0 & 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix}, (2_z|00\frac{1}{2})' = \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & | & 0 & | \\ 0 & \overline{1} & 0 & 0 & | \\ \hline 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & | \\ \hline 0 & 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix}'.$$
(1)

対称操作間の積として、 $(m_x|000)' \cdot (m_y|00\frac{1}{2}) = (2_z|00\frac{1}{2})'$ は

$$\begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$$
(2)

 $(m_x|000)'\cdot(2_z|00rac{1}{2})'{=}(m_y|00rac{1}{2})$  /t

$$\begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3)

 $(m_y|00\frac{1}{2})\cdot(2_z|00\frac{1}{2})'{=}(m_x|000)'$  /‡

$$\begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}'$$
(4)

となります.

これらから作られる積表は表1となります.この積表から群を作っていることが分かります.

	1	$(m_x 000)'$	$(m_y 00\frac{1}{2})$	$(2_z 00\frac{1}{2})'$
1	1	$(m_x 000)'$	$(m_y 00\frac{1}{2})$	$(2_z 00\frac{1}{2})'$
$(m_x 000)'$	$(m_x 000)'$	1	$(2_z 00\frac{1}{2})'$	$(m_y 00\frac{1}{2})$
$(m_y 00\frac{1}{2})$	$(m_y 00\frac{1}{2})$	$(2_z 00\frac{1}{2})'$	1	$(m_x 000)'$
$(2_z 00\frac{1}{2})'$	$(2_z 00\frac{1}{2})'$	$(m_y 00\frac{1}{2})$	$(m_x 000)'$	1

表 1: NO26.3.170: Pm'c2'」の対称操作の積表

【Question】 図 7.2 において、原子炉内での中性子の分布のピークが  $kT_0$  でないのはなぜですか。

【Answer】 速度に関するボルツマン分布の基本的なところですが、式の導出をほとんどしていなかったので分かりずらかったようです。変数変換の問題ですが、7.2節中性子の発生方法の図7.2を作る式を少し丁寧に説明して図7.2に別の図も追加しました。

中性子のエネルギー分布は熱平衡のボルツマン分布を計算するだけです. 熱平衡温度が 310 K の時の中性子波長分布  $n(\lambda)d\lambda$  を図 2 に示します. 当然 ながら連続分布しています. 分布の極大は 53.4 meV ( $\lambda$ =1.24 Å) にありま すが, コールドソースを使うと低エネルギー (長波長) 側に, ホットソースを



図 2: 原子炉内の中性子の波長・エネルギー分布

使うと高エネルギー(短波長)側にその極大を動かすことが出来ます. コール ドソースから取り出したエネルギーの低い中性子は冷中性子(cold neutron) と呼ばれます. ガイドミラーと呼ばれる鏡による全反射を利用して外部に取 り出し,原子炉に隣接したガイドホールで実験に使用されます. JRR3 では 冷中性子のガイドが3本,熱中性子のガイドが2本設置されています.

図2の中性子の分布  $n(\lambda)d\lambda$  についてもう少し詳しく説明しておきます. 原子炉内の中性子はモデレータと衝突して熱平衡状態になり、マックスウェ ルーボルツマンの速度分布として、

$$n(v_x, v_y, v_z)dv_xdv_ydv_z = N(\frac{m}{2\pi k_{\rm B}T_0})^{3/2} \exp(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_{\rm B}T_0})dv_xdv_ydv_z$$
(5)

となります.ここで、N は全粒子数,  $k_{\rm B}$  はボルツマン定数,  $T_0$  は原子炉内の温度です.三次元速度空間の  $dv_x dv_y dv_z$  にある粒子数密度  $n(v_x, v_y, v_z)$  の

$$n(v)dv = N\frac{4}{\sqrt{\pi}} (\frac{v}{v_0})^2 \exp(-(\frac{v}{v_0})^2)\frac{dv}{v_0}$$
(6)

となり、マックスウェルーボルツマンの速さ分布で、一次元速さ空間の線分 dvにある粒子数密度n(v)の表式になります.ここで、

$$E_0 = k_{\rm B} T_0 = \frac{1}{2} m v_0^2 \tag{7}$$

の関係を使っています. n(v) の v に対する分布のピークは  $v_0$  になります.

次に、この分布をエネルギー E で n(E)dE に直してみましょう. dE = mvdv から、

$$n(E)dE = N\frac{2}{\sqrt{\pi}} (\frac{E}{E_0})^{1/2} \exp(-(\frac{E}{E_0}))\frac{dE}{E_0}$$
(8)

となります. n(E)の Eに対する分布のピークは  $0.5E_0$ になります. 中性子 で良く用いられるのは波長  $\lambda$  での分布  $n(\lambda)d\lambda$  です.

$$E_0 = \frac{p_0^2}{2m} = \frac{(h/\lambda_0)^2}{2m}$$
(9)

を式の変形に用います.  $dE = (\frac{h^2}{m})/\lambda^3 d\lambda$ から,

$$n(\lambda)d\lambda = N(\frac{h^2}{m})(\frac{2}{\sqrt{\pi}E_0})(\frac{E}{E_0})^{1/2}\exp(-(\frac{E}{E_0}))d\lambda/\lambda^3$$
(10)

となります. これをλの式に書き直すと,

$$n(\lambda)d\lambda = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}(\frac{\lambda_0}{\lambda})^4 \exp(-(\frac{\lambda_0}{\lambda})^2)\frac{d\lambda}{\lambda_0}$$
(11)

となり、その分布を $n(\lambda)/N$ として図 2a) に示します.式 (11) は $\lambda_0/\sqrt{2}$  で ピークを持ちます。しばしば見られるのが、 $n(\lambda)d\lambda$ をエネルギー E でプロッ トした図です.式 (10) を変形して、

$$n(\lambda)d\lambda = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}(\frac{E}{E_0})^2 \exp(-(\frac{E}{E_0}))\frac{d\lambda}{\lambda_0}$$
(12)

が得られます.  $n(\lambda)$ をエネルギー E で表しているので  $\frac{E}{E_0}$  と $\lambda_0$ が混在して 少し奇妙な式ですが、与えられた E に対応する  $\lambda \ge \lambda + d\lambda$  の間にある中性 子数  $n(\lambda)d\lambda$  と言う意味です. 式 (12) では  $2E_0$  でピークを持ちます。図 2b) に、 $n(\lambda)/N$  の E 依存性を描いています.  $T_0 = 310$  K では  $E_0 = 26.7$  meV で $\lambda_0 = 1.75$  Å なので、 $n(\lambda)d\lambda$ は 53.4 meV、1.24 Å にピークを持ちます. ちなみに、中性子の場合のエネルギーと温度と波長の関係式は、式 (7) と式 (9) に物理定数を代入して

$$E(\text{meV}) = T(\text{K})/11.6056,$$
  
 $\lambda(\text{Å}) = 9.044/\sqrt{E(\text{meV})}$  (13)

となります. 以上のことより,もし $n(\lambda)d\lambda$ で $\lambda = 0.7$ Åにピークが欲しいのなら, $T_0 = 968$ Kのホットソースが必要になると計算できます.

【Question】 中性子に使われるフィルターに関して, 文献では 5.5 meV あたりでも使えると出ています. もう少し説明して下さい.

【Answer】 7.3 章 中性子用フィルターの節の後半に表と少し説明を加 えました.また,数値に間違いがあったので,図を描き直してテーブルを追 加しました.

モノクロメータを使用してビームを単色化する時に注意することは λ/2 の 混入です.ブラッグの式から分かるように,

$$2k \sin\theta = Q_{hkl}$$
$$2(2k)\sin\theta = 2Q_{hkl} \tag{14}$$

で同じ 2 $\theta$ でブラッグ反射が起こります.二つ目の式で 2 $\mathbf{Q}_{hkl}$  ということは,  $\mathbf{Q}_{2h,2k,2l}$  のことで,このブラッグ点から  $2k=\frac{1}{\lambda/2}$  の  $\frac{\lambda}{2}$  の中性子が回折条件 を満たしていると言うことです.この  $\frac{\lambda}{2}$  の中性子の除去は大変重要です. $\frac{\lambda}{2}$ とは,波数ベクトルで言えば 2k であり,中性子のエネルギーで言えば 4Eです.

一つの方法は、一部に穴の開いたドラムを回転して中性子の速さの差を利 用して、 $\frac{\lambda}{2}$ の中性子を通さずに $\lambda$ の中性子だけを通す速度弁別装置 (velocity selector)を用いる方法です。この装置は、エネルギーの低い冷中性子では 使われていますが、熱中性子領域では費用や保守の問題、装置の難しさのせ いで、まだそれ程使われていません。 $\frac{\lambda}{2}$ の回折がないモノクロメータとして Si(111)反射や Ge(111)反射があります。ダイヤモンド構造であり、空間群 は Fd3m で d-glide があるために、(222)反射は消滅します。ただし、(333) 反射は消滅しないので  $\frac{\lambda}{3}$ の混入は防ぐことが出来ません。

次によく使われるのはフィルターです.フィルターとして使われるのはパ イロリティックグラファイト (PG)です.この原理は X 線のフィルターとは 違っていて、ブラッグ反射で特別の波長の中性子を取り除くことによります (Bragg-scattering filter). PG 結晶は, 面内はよくそろったグラファイト結 晶ですが,面間が無秩序に成長していて, c軸のみがそろった結晶です。そ こで, 逆格子では c\* 軸をそろえて回転したような構造となり, (001) 以外の 反射はリング状になっています. 5 cm から 10 cm ぐらいの大きな PG 結晶 に垂直に中性子を入射します. すると、特別の入でブラッグ反射が起こりま す. 炭素原子の吸収は少ないので、ブラッグ反射が起こった λ 以外の中性子 はほとんど強度を減らさずに PG 結晶を通過します。そのために、白色の中 性子を通過させると特別のλの所だけ強度が非常に弱くなります. モノクロ メータで単色化して, λ と  $\frac{1}{2}$ のビームを通して,  $\frac{1}{2}$ でブラッグ反射を起こ して強度を弱めればλのみが透過しますので、フィルターとなります。ただ し、この時にも 👌 の混入は防ぐことが出来ません. PG フィルターは小さく て比較的安価なので手軽に使えるところが強みです. 透過中性子に強度減少 が現れるのは、TOF 法で見られる粉末物質を透過する場合の Bragg エッジ あるいは Bragg cutoff といわれるものと本質的には同じですが、一軸配向し た PG 結晶の場合その効果は非常に顕著に表れます。

PG フィルターでよく使われるエネルギーは 13.7 meV と 14.7 meV と 30.5 meV です. 現実にフィルターとして使えるエネルギーを計算してみましょう. グラファイト結晶は空間群  $P6_3mc$  で a=2.46 Å, c=6.70 Å です. 逆格子単位胞では  $a^*=0.469$ Å<sup>-1</sup>,  $c^*=0.149$ Å<sup>-1</sup> です. 炭素原子の位置は, (0,0,0),  $(0,0,\frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\delta)$ ,  $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+\delta)$  で,  $\delta$  は 0.05 以下の小さな値です. 構造因子は, (h h 2n) で強く, (h h 2n+1) では消滅則で消えます. (h k 2n+1) では  $h - k=3n\pm 1$  の時に  $\delta$  により強度が出ます. 一般に, (1 0 l) 反射の構造因子は有限の値となります. PG 結晶の逆格子は図 3 となります. c 軸のみそろっていて c 面の向きが無秩序なので, (0 0 l) 反射以外はリング状に分布しています. 図の (1 0 l) や (1 1 l) 反射はリングの赤道面での断面です. 白色中性子を  $c^*$ 方向に入射すると, 例えば (1 1 6) 反射でブラッグ反射が起こります. ここで注意することは, ブラッグ反射を起こさせるために結晶の方位を特別に調整しなくても波長スキャンにより自動的に回折条件を満たすこと



図 3: PG の逆格子とフィルターの原理

です. ブラッグ反射角を 2 $\theta$ とすると,  $Q_{hkl}$ sin $\theta$ = $lc^*$ , 2ksin $\theta$ = $Q_{hkl}$ の関係を 満たす k が選ばれるので, k= $Q_{hkl}^2/(2lc^*)$ となります. 例えば (116)反射の 時,  $k_0$ =0.817 Å<sup>-1</sup> で  $E_0$ =54.6 meV です. ブラッグ反射角は 2 $\theta$ =95.5 ° と なります. この 2 $\theta$  方向はブラッグ反射がリングになっているので円錐とし て散乱されています. この中性子が  $\lambda/2$ となる  $\lambda$ の中性子は k= $k_0/2$ =0.408 Å<sup>-1</sup> で  $E_1$ = $E_0/4$ =13.6 meV です. 可能な反射と Q, それによる  $E_0$ (meV) およびその波数  $k_0$ (Å<sup>-1</sup>), 実験として使用できる  $E_1$ (meV) を表 2 に示しま す. 実際に使用するときには,  $\lambda/2$ の強度減少と  $\lambda$  での強度減少の兼ね合い, さらに  $\lambda/3$ の強度減少も考慮する必要があります. また, 現実の PG 結晶 では作成法により c 軸の値が少し違いますので, 実測する必要があります. 通常市販されている PG で, フィルターによく使われているのは  $E_1$ として 13.7 meV, 14.7 meV, 24.0 meV, 30.5 meV です. 13.7 meV や 14.7 meV での  $\lambda/2$ の除去能力は非常に良くて,  $\lambda/2$ を 3 桁から 4 桁ほど落とすので, 現実的には  $\lambda/2$ の混入はゼロと見なしても良いレベルです.

h	k	l	$E_1(\text{mev})$	$E_0(\text{meV})$	Q(hkl)	$k_0(\text{\AA}^{-1})$	$2\theta$
1	0	3	4.5	18.1	0.649	0.470	87.3
1	0	4	4.8	19.1	0.759	0.483	103.6
1	0	2	5.5	22.0	0.556	0.518	64.9
1	0	5	5.5	22.0	0.882	0.521	115.7
1	1	6	13.6	54.6	1.210	0.817	95.5
1	0	10	13.8	55.0	1.565	0.820	145.1
1	1	4	14.8	59.4	1.009	0.852	72.6
1	1	12	23.9	95.4	1.967	1.080	131.2
1	0	14	24.6	98.5	2.142	1.097	154.7
0	0	16	29.2	116.6	2.388	1.194	180.0
1	1	14	29.6	118.4	2.242	1.203	137.5
1	0	16	31.5	125.8	2.434	1.240	157.8

表 2: PG フィルターとして使える可能性のある指数とエネルギー

PG フィルターでは、4.5 meV や 5.6 meV にも  $\lambda/2$  の窓があり使用可能と 文献にはありますが、通常 13.7 meV より低いエネルギーでは使いません. そこで使われるのが 5.2 meV( $\lambda$ =3.97 Å) に Bragg cutoff をもつ Be フィル ターです. Be フィルターは  $E_1$ =5 meV のフィルターとして使用できます が、透過率を高めるために冷却して使用する必要があります. Be が使われ るのは六方晶で. a=2.285, c=3.58Å の小さな単位胞であり、最小の Q ベ クトルが Q(002)=0.56 Å<sup>-1</sup> と大きいためです. これより小さな k ベクトル ( $k < Q_{min}/2$ ) の中性子は粉末回折により散乱されることはありません. な お、5 meV よりエネルギーの低い中性子は冷中性子 (cold neutron) と呼ば れています. 高エネルギーの中性子を落とすために使われるのがサファイア フィルターです. 70 meV 程度よりエネルギーの高い中性子に対してフォノ ン散乱のために吸収が大きくなります. これら、フィルターを使う時は、フィ ルターから大きなバックグラウンドが発生しているので、その防御が重要に なってきます.

ガイドミラーを利用した場合はミラーの全反射の臨界角に対応したエネル ギーより高いエネルギーの中性子は反射しません. これをカットオフエネル ギーといいます. そのために,ガイドホールで使用する中性子では,  $\frac{\lambda}{2} や \frac{\lambda}{3}$ の中性子が元々非常に弱いか完全に除去されています. そのような意味で, ガイドホールでの中性子実験は原子炉内での実験に比べて有利な部分があり ます.

【Question】 対称中心のある点群の表だけでなく,対称中心の無い点群の 表や,カイラル結晶の可能性のある点群の表も載せて下さい.

【Answer】 以下のように表を追加しました.

なお、この中で対称中心のある 11 個の点群だけを表 3 に抜き出しておきま す. 英語では、centrosymmetric(セントロシンメトリック)な点群です. 逆 に、対称中心の無い点群は 21 個あり、表 4 に示します. 英語では、noncentrosymmetric(ノンセントロシンメトリック)な点群です. 対称中心が有るか 無いかは、すぐ後で示すように物性を考える上でしばしば重要な役割を果た します. また、カイラル結晶構造を作る群は対称中心とともに回反軸もあり ません. 表 4 から回反軸のある点群を除いた 11 個の点群を表 5 に示します. ここで、鏡映面 m は 2 回回反軸 2 だったことを思い出して下さい. 空間群と しては、後で述べる第二種空間群も含めて 65 個作ることが出来ます (この群 はソンケ群と呼ばれています). カイラル空間群という言葉はこれとは違う ことを意味していて、上記 65 個のうちの 22 個となるので注意して下さい.

表 3: 対称中心のある 11 の点群

1	2/m	mmm	4/mmm	4/m	
6/mmm	6/m	$m\overline{3}m$	$m\overline{3}$	$\overline{3}m1(\overline{3}1m)$	$\overline{3}$

表 4: 対称中心の無い 21 の点群

1	2	m	mm2	222	
4mm	$\overline{4}2m(\overline{4}m2)$	422	$\overline{4}$	4	
6mm	$\overline{6}m2(\overline{6}2m)$	622	$\overline{6}$	6	
$\overline{4}3m$	432	23	3m1(31m)	321(312)	3

【Question】 立方晶の回折の指数 (h,k,l) の表を載せて下さい. 【Answer】 実験結果をざっと解析するときにはしばしば必要になる表です 表 5: 対称中心と回反軸の無い 11 の点群.カイラル結晶構造の可能な空間群 を作る.

1	2	222	422	4	622	6	432	23	321(312)	3
---	---	-----	-----	---	-----	---	-----	----	----------	---

ので, 8.7章 粉末回折法のところに立方晶の回折の指数 (*h*, *k*, *l*) の表を載せました.

6:	立方晶 (単純 (S)、	面心(F)、	体心 (I)) での可能な指数	$N = h^2 \! + \! k^2 \! + \! l^2$

表

N	S(h	k	1)	F(h	k	1)	I(h	k	<i>l</i> )	N	S(h	k	l)	F(h	k	1)	I(h	k	l)
1	1	0	0	- (		-)	- (		-)	45	6	3	0	- (		•)	- (		
2	1	1	0				1	1	0		5	4	2						
3	1	1	1	1	1	1		-		46	6	3	1				6	3	1
4	2	0	0	2	0	0	2	0	0	48	4	4	4	4	4	4	4	4	4
5	2	1	0						-	49	7	0	0	-	-	-	-	-	-
6	2	1	1				2	1	1	10	6	3	2						
8	2	2	0	2	2	0	2	2	0	50	7	1	0				7	1	0
9	3	0	0		-	v		-	-	00	5	5	0				5	5	0
	2	1	1								5	4	3				5	4	3
10	2	1	0				3	1	0	51	7	1	1	7	1	1	0	-	
11	3	1	1	3	1	1	0	1	0	01	5	5	1	5	5	1			
12	2	2	2	2	2	2	2	2	2	52	6	4	0	6	4	0	6	4	0
12	2	2	0		2	4				52	7	- -	0	0	T	0		-	
14	2	2	1				2	0	1	52	7	2	0						
14	3	2	- 1	4	0	0	3	2	1	55	6	4	1						
10	4	1	0	4	0	0	4	0	0	54	5	4	1				E E	5	- 2
11	4	-1	0							- 04	0 6	3	2				0	2	-2
10	<u>ර</u> ඉ	2	2				9	0			0	<u>ა</u>	3				0	3 0	3
18	3	3	1				3	3	0	FC	1	2	1	0	4	0	1	2	1
10	4	1	1			- 1	4	1	1	50	6	4	2	0	4	2	6	4	2
19	3	3	1	3	3	1	4	0		57	5	4	4						
20	4	2	0	4	2	0	4	2	0		7	2	2						
21	4	2	1							58	7	3	0						
22	3	3	2				3	3	2	59	5	5	3	5	5	3			
24	4	2	2	4	2	2	4	2	2		7	3	1	7	3	1			
25	5	0	0							61	6	5	0						
	4	3	0								6	4	3						
26	5	1	0				5	1	0	62	6	5	1				6	5	1
	4	3	1				4	3	1		7	3	2				7	3	2
27	5	1	1	5	1	1				64	8	0	0	8	0	0	8	0	0
	3	3	3	3	3	3				65	8	1	0						
29	5	2	0								7	4	0						
	4	3	2								6	5	2						
30	5	2	1				5	2	1	66	8	1	1				8	1	1
32	4	4	0	4	4	0	4	4	0		5	5	4				5	5	4
33	4	4	1								7	4	1				7	4	1
	5	2	2							67	7	3	3	7	3	3			
34	5	3	0				5	3	0	68	6	4	4	6	4	4	6	4	4
	4	3	3				4	3	3		8	2	0	8	2	0	8	2	0
35	5	3	1	5	3	1				69	8	2	1						
36	6	0	0	6	0	0	6	0	0		7	4	2						
	4	4	2	4	4	2	4	4	2	70	6	5	3				6	5	3
37	6	1	0							72	6	6	0	6	6	0	6	6	0
38	6	1	1				6	1	1		8	2	2	8	2	2	8	2	2
	5	3	2				5	3	2	73	6	6	1						$\neg$
40	6	2	0	6	2	0	6	2	0		8	3	0						
41	5	4	0							74	7	5	0				7	5	0
	6	2	1								8	3	1				8	3	$\overline{1}$
	4	4	3								7	4	3				7	4	3
42	5	4	1				5	4	1	75	5	5	5	5	5	5		-	-
43	5	3	3	5	3	3		-	-		7	5	1	7	5	1			-+
44	6	2	2	6	2	2	6	2	2	76	6	6	2	6	6	2	6	6	2
		-	-	· ·	-	-		-	-	1		~	-	· ·	~	-	I ~	~	-



図 4: 二次元検出器での回折の幾何学:a) 三次元図,b) 赤道面への投影

【Question】 8.2.5 節の平板二次元検出器の図 4(本の元の図では図 8.9) で、**Q** が与えられた時にブラッグ反射の起こる角度  $\chi_d \ge 2\theta_B \ge \omega$  はどう計 算されますか.逆に、 $\chi_d \ge 2\theta_B \ge \omega$  が測定されると、**Q** はどのように計算 されますか.

【Answer】 計算式を最後まで導出して明示しました.また、 $\mathbf{k}_i + \mathbf{Q}' = \mathbf{k}'_f$ の符号を訂正しました.

測定された散乱ベクトルを三次元図と赤道面への投影図に描くと図4に なります.この図では,結晶をωだけ回すのではなく相対的に $\mathbf{k}_i \varepsilon \omega$ だけ 回しています.図4b)の赤道面への投影図で, $k'_f$ は $k_f$ の赤道面への射影で  $k'_f = k_f \cos\chi_d$ となりますし, $\mathbf{Q}' = (Q_x, Q_y, 0)$ は $\mathbf{Q} = (Q_x, Q_y, Q_z)$ の赤道面への 射影です.また, $Q_z = k_f \sin\chi_d$ です. $2\theta_{\text{Base}}$ は $2\theta$ の赤道面への射影となりま す. $\mathbf{k}_i + \mathbf{Q}' = \mathbf{k}'_f$ から

$$2k_{\rm i}k_{\rm f}'\cos 2\theta_{\rm B} = k_{\rm i}^2 + k_{\rm f}'^2 - Q^{'2}, \quad 2k_{\rm i}Q'\cos\alpha = k_{\rm f}'^2 - k_{\rm i}^2 - Q^{'2}, \quad (15)$$

また,Q'の成分から

$$Q_x = -Q' \sin\beta, \quad Q_y = Q' \cos\beta, \quad \omega + \alpha + \beta = 90$$
 (16)

となります. したがって,  $\mathbf{Q}=(Q_x,Q_y,Q_z)$ が与えられるとブラッグ反射の 起こる角度  $\chi_d \ge 2\theta_B \ge \omega$  は次のように予見できます.

$$\chi_{\rm d} = \sin^{-1}(Q_z/k),$$

$$Q'^2 = Q_x^2 + Q_y^2,$$

$$2\theta_{\rm B} = \cos^{-1}((1 + \cos^2\chi_{\rm d} - Q'^2/k^2)/(2\cos\chi_{\rm d})),$$

$$\alpha = \cos^{-1}((k^2\cos^2\chi_{\rm d} - k^2 - Q'^2)/(2kQ')),$$

$$\omega = 90 - \alpha - \tan^{-1}(-Q_x/Q_y).$$
(17)

逆に、 $\chi_d \ge 2\theta_B \ge \omega$ が測定されると、**Q** は次のように計算されます.

$$Q_{z} = k \sin\chi_{d},$$

$$Q'^{2} = k^{2}(1 + \cos^{2}\chi_{d} - 2\cos\chi_{d}\cos2\theta_{B}),$$

$$\alpha = \cos^{-1}((k^{2}\cos^{2}\chi_{d} - k^{2} - Q'^{2})/(2kQ')),$$

$$Q_{x} = -Q'\sin(90 - \omega - \alpha),$$

$$Q_{y} = Q'\cos(90 - \omega - \alpha).$$
(18)

【Question】 10.3. 節の「YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶構造と磁気構造解析」で磁気 空間群の説明をもう少し詳しくして下さい.

【Answer】 10.3. 節の 「YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶構造と磁気構造解析」に磁気空間群による解析を追加しました.

最後に磁気空間群との関係を述べておきます.図 10.10 に示した磁気構造 は 5.2 節の図 5.3 d) に示した NO 26.8.175 -  $P_Cmc2_1$ の磁気構造と本質的 に同じです.ここで大事なことは、磁気空間群の OG setting では結晶構造 に時間反転対称性を加えていることです.そこで、YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の強誘電-反強 磁性相の磁気空間群も強誘電相の結晶構造を出発として作ります.つまり、  $a_0 \times b_0 \times 2c_0$ の結晶単位胞で  $Pb2_1m$ を出発として磁気空間群を作ります. NO 26.8.175 -  $P_Cmc2_1$ の磁気構造と比較するためには軸を取り直す必要が ありますので、磁気空間群は  $P_Bb2_1m$ となります.磁気的な B 底心構造です から母格子のブラッグ反射以外に  $a_0 \times b_0 \times 2c_0$ 格子で見た h = (2n+1)/2, l = (2n+1)/2に磁気反射が現れ、それ以外では消滅します.事実は逆で、実 験でそのように観測されているので  $P_B$  と言うことが分かります.  $Pb2_1m$  か ら作られる磁気構造で  $P_B$  となるのは、たまたま  $P_Bb2_1m$  の一つだけです.

今まで示した YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の磁気構造解析では B 底心反強磁性構造という性 質だけを使用して,磁気単位胞 (Z=32) にある 32 箇所の (Mn<sup>4+</sup> と Mn<sup>3+</sup>) のうち 8 箇所の (Mn<sup>4+</sup> と Mn<sup>3+</sup>) の磁気モーメントを独立として決めていま した.磁気空間群  $P_Bb2_1m$  を用いると空間対称操作 ( $a_0 \times b_0 \times 2c_0$  の結晶単 位胞内に 4 個) と時間反転対称性 ((1,0,0)' で a 方向に反強磁性) で 8 箇所の モーメントを作り出せます. さらに B 底心の対称操作で残りの 8 箇所が作 り出されます. つまり,1 個のモーメントを出発にして 16 箇所のモーメント が決まります.そこで,結晶単位胞内にある 2 箇所の (Mn<sup>4+</sup> と Mn<sup>3+</sup>) の磁 気モーメントを独立として決ればよいことになり,パラメータの数を 16×3 から 4×3 に減らすことが出来ます.磁気空間群  $P_Bb2_1m$  では磁気モーメン トは ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) と任意の方向をとるので,三成分必要です. 磁気空間群  $P_Bb_{21}m$  の 8c-site の座標と磁気モーメントは、磁気空間群の 本 [4] の表を参照すると、(0,0,0)+ (0,0,1)'+ (8c) x,y,z [u,v,w] x,y,z[-u,-v,w] 1/2-x,1/2+y,z[u,-v,-w] 1/2-x,1/2+y,-z[-u,v,-w] となっていま す. この表は結晶単位胞を基準に書かれていますので磁気単位胞で書くの なら、a 軸と c 軸に 2 倍して B 格子の分も入れる方が分かりやすく使い易 いです. 図 5.3 d)の元の図には単位胞の対称性も示されていて、そこには (1,0,0)'+ (0,0,1)'+ の記号が有り、その結果として (1,0,1)+が生じます. これが B 格子に対応します.そこで、座標と磁気モーメントを磁気単位胞を 基準として 16 箇所を全て書くと、

x,y,z [u,v,w] x,y,-z[-u,-v,w]

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{c} 1/4\text{-}x,1/2\text{+}y,z[u,\text{-}v,\text{-}w] & 1/4\text{-}x,1/2\text{+}y,\text{-}z[\text{-}u,v,\text{-}w] \\ x,y,z+1/2 \ [\text{-}u,\text{-}v,\text{-}w] & x,y,\text{-}z+1/2[u,v,\text{-}w] \end{array}$ 

 $\frac{1/4-x,1/2+y,z+1/2[-u,v,w]}{x+1/2,y,z} \frac{1/4-x,1/2+y,-z+1/2[u,-v,w]}{x+1/2,y,z[-u,-v,-w]}$ 

 $\begin{array}{c} 3/4\text{-x},1/2\text{+y,z[-u,v,w]} & 3/4\text{-x},1/2\text{+y,-z[u,-v,w]} \\ \text{x+1/2,y,z+1/2} \ [\text{u,v,w]} & \text{x+1/2,y,-z+1/2[-u,-v,w]} \end{array}$ 

 $3/4\text{-}x, 1/2\text{+}y, z+1/2[u, -v, -w] \quad 3/4\text{-}x, 1/2\text{+}y, -z+1/2[-u, v, -w]$  となります.

図 10.11 に示している (A), (B) にある 8 個ずつ,合計 16 個の Mn<sup>4+</sup> 原子 のモーメントでいうと, 8c-site なので (0+ $\delta_x$ , 0.5+ $\delta_y$ , 0.127) にある Mn<sup>4+</sup> と (0+ $\delta_x$ , 0.5+ $\delta_y$ , 0.373) にある Mn<sup>4+</sup> のモーメントを決めるだけで, この 図に描かれている 16 個全ての Mn<sup>4+</sup> のモーメントを決めたのが図 5 です. 独立な 原子と磁気モーメントは Mn<sup>4+</sup> [u<sub>1</sub>, v<sub>1</sub>, w<sub>1</sub>], Mn<sup>4+</sup> [u<sub>2</sub>, v<sub>2</sub>, w<sub>2</sub>], Mn<sup>3+</sup> [u<sub>3</sub>, v<sub>3</sub>, w<sub>3</sub>], Mn<sup>3+</sup> [u<sub>4</sub>, v<sub>4</sub>, w<sub>4</sub>] です. モーメントの大きさを最小二乗法で求めな くても,対称操作で波の形がほとんど自動的に決まります. 図 5 の一番下に は, bc 面内で z 方向に進むモーメントの回転が位相空間として示されていま す. どの列のモーメントも反時計回りになっており,  $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ が強的 (ferroic) な構造です. 電気分極は  $\mathbf{p}_i = \Delta \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  となるので強誘電体となりま



図 5: YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の磁気モーメントと磁気空間群

す. これが磁気誘起のマルチフェロイック強誘電体の発現機構です.

もう一つ大事なことは、図 10.11 の波の位相原点は回折実験だけでは原理 的に決まりませんが、磁気空間群を使うと位相原点も自動的に決まることで す.図 5.3 d) と図 5 の対称操作の配置から、 $\mu_x \ge \mu_y$  の波の位相原点 (節) は黒線で描かれた鏡映面 m のある z=0 となり、赤線で描かれた時間反転鏡 映面 m' のある  $z=c_0$  が腹になります。また、 $\mu_z$  の波の位相原点 (節) は赤線 で描かれた時間反転鏡映面 m' のある  $z=c_0$  となり、黒線で描かれた鏡映面 m のある z=0 が腹になります。図 5 では白黒のため赤色で描かれる時間反 転対称操作が分かりにくいので図 5.3 d)の対称操作と見比べて下さい. このように,磁気空間群はまだまだ使われていない手法ですが大変に強力であり,解析プログラムの発達と共にこれからはどんどんと使われていくことでしょう.

【Question】 菱面体構造の物質の相転移をしていますが、六方-直方相転移 との関係をもう少し詳しく説明して下さい.

## [Answer]

最近,機能性物質で三方晶や菱面体晶の物質が多数取り扱われています. 学生の皆さんにとっては大変分かりにくいようです.そこで,三方晶や菱面 体晶がもっと理解できるように何カ所で追加しました.

[5.3 相転移と空間群の部分群の六方-直方相転移の所を追加しました] 立方晶,正方晶,直方 (斜方)晶の間での相転移だと,単位胞がどう変わっ たかは簡単に理解できるでしょう.せいぜいが,[110]と[110]に主軸を取り 直す程度です.しばしば起こるのが,六方晶から直方 (斜方)晶系への相転 移です.六方ー直方 (斜方)相転移 (hex-ortho transition)です.どのように 単位胞が変わるかは少し分かりにくいと思います.図6 に相転移に伴い単位 胞がどのように変わるかを示します.図で示すように六方晶の *ab* 面は長方 形に取り直せます.この時には, $a_o = a_h$ で, $b_o = \sqrt{3}a_o$ ですが,相転移で  $b_o/a_o = \sqrt{3} + \delta(T)$ のC格子となります.2.5.5章の六方晶系や3.5章の六 方晶系の空間群で説明しましたが,対称操作として2回軸やそれに垂直な*m* が各々の軸方向に存在します.それらが相転移で生き残ると,格子の形だけ でなく対象操作としても部分群として直方 (斜方)晶が可能となります.た だし,六方晶の主軸方向の 6<sup>2</sup> から生じる 2<sup>2</sup> のみで *ab* 面内に 2回軸や*m* が



図 6: 六方晶から直方 (斜方) 晶への相転移と単位胞

ない空間群  $P6, P6_1, P6_2, P6_3, P6_4, P6_5, P\overline{6}, P6/m, P6_3/m$  では, c 軸方向 の 2 回軸あるいは  $\overline{2} = m$  が生き残った単斜晶となる可能性があります.

三方晶も六方格子に単位胞を取りますので格子の形だけを見ると同様のこ とが起こります.ただし、2.5.6章の三方晶系や3.6章の三方晶系 (菱面体晶系) の空間群で説明したように、c軸方向には $2_z$ 軸はありませんし、ab面内には直 交する2回軸(2回回反軸の鏡映も含めて)が存在しないので、直方(斜方)晶に はなることが出来ず、対称操作としては部分群として単斜晶が可能となります. 第二種空間群も含めると三方晶の空間群は、 $P\bar{3}2/m1(P\bar{3}m1), P\bar{3}2/c1(P\bar{3}c1),$  $P\bar{3}12/m(P\bar{3}1m), P\bar{3}12/c(P\bar{3}1c), P3m1, P31m, P3c1, P31c, P321, P312,$  $P3_121, P3_112, P3_221, P3_212, P\bar{3}, P3, P3_1, P3_2$ であり、三方晶の中の菱面体 晶の空間群は、 $R\bar{3}2/m(R\bar{3}m), R\bar{3}2/c(R\bar{3}c), R3m, R3c, R32, R\bar{3}, R3$ です.単 斜晶となったときには、これらの空間群の持つ2回軸の方向あるいは*m*に 垂直方向が主軸となります.*m*は2であることも思い出して下さい.2回軸 も*m*も全く持たない空間群  $P\bar{3}, P3, P3_1, P3_2, R\bar{3}, R3$ では、このような相転 移が起こったときには単斜晶系よりもさらに対称性が低下します. 【Question】 9章の構造相転移で、変位の大きさを具体的に示して下さい.

【Answer】9.1 で NaNO<sub>2</sub>、9.2 で BaTiO<sub>3</sub> の原子変位の大きさを具体的に示 しました.

図 3.4 の NaNO<sub>2</sub> の強誘電相 (*Imm2*) の格子定数は a=3.569, b=5.384, c=5.563Å で,座標値は Na:0,0,0.5853, N: 0,0,0.120, O:0,0.1941,0 です (O<sub>z</sub> は任意に 取れるので固定している).一方,高温の常誘電相 (*Immm*)の格子定数は a=3.69, b=5.33, c=5.68Å で,座標値は Na:0,0,0.4599, N: 0,0,0.0725, O: 0,0.1920,-0.0416 で無秩序状態です. c軸方向に電場をかけて分極反転した ときの反転した NO<sub>2</sub> 分子では N 原子が -0.82Å, O 原子が +0.47Å も移動す ることとなります.また,Na 原子も分極反転に伴い 0.46Å も移動すること となります.NaNO<sub>2</sub> のような秩序-無秩序型相転移に伴う原子変位,あるい は分極反転に伴う原子変位は見かけ上大変大きなものです.現在でも、反転 途中の NO<sub>2</sub> 分子がどうなっているかはよく分かっていません.

現実の物質の例として、ペロブスカイト型の BaTiO<sub>3</sub> の強誘電体相転移で 変位の様子を見てみましょう. 高温相は図 3.5 の立方晶 (空間群  $Pm\bar{3}m$ , a=4.0118Å)ですが、温度を下げると室温では正方晶 (P4mm)となり強誘電 性を示します. 格子定数は a=3.9947, c=4.0336Å と a 軸が縮んで c 軸が伸 び、Ba:0,0,0, Ti: $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ +0.012, O1: $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0.023, O2:  $\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$ -0.014 と原子変位 します. c 軸に電場をかけて分極反転すると Ti 原子は -0.10Å, O1 原子は -0.08Å, O2 原子は +0.11Å だけ c 軸方向に移動します. 相転移に伴う高対 称位置からの変位はこれらの半分です. おおざっぱに言って、変位型の相転 移では 0.1Å 程度の変位が生じます. 6.3.5 節でも述べたように熱振動の振幅 が 0.1Å 程度ですので、相転移に伴う原子変位は熱振動の振幅と同程度とな ります。

【Question】38 ページの「3.5 六方晶の空間群」 という節で、この節が始 まって 4~5 行目のところに、3 番目に書かれるのが次に重要な軸で [110] 方 向にある 2 回軸とあるのですが、六方晶の場合 a 軸 ([100]) と [110] は等価 な軸なので、3 番目の軸は [210] になるのではないかと思うのですがそうで はないのでしょうか。

【Answer】六方晶は本来の $\gamma=60^{\circ}$ の単位胞を $\gamma=120^{\circ}$ の単位胞に取り直しているので分かりにくくなっています。そこで、以下のように 20 ページの「2.5.5 六方晶」と 38 ページの「3.5 六方晶の空間群」に加筆しました。

2.5.5 六方晶

ただし、習慣として単位胞の角度はできるだけ 90° 以上に取りましょうと なっていて、そのために単位胞は  $3_z$  軸に対応する  $\gamma=120^\circ$  と取ります. 六方 晶が分かりにくくなっている原因の一つが  $\gamma=60^\circ$  と素直に取らずに  $\gamma=120^\circ$ と取っていることです. このために  $6_z$  軸で a 軸と等価となった  $\gamma=60^\circ$  の単 位胞の b 軸は  $\gamma=120^\circ$  の単位胞の [110] 軸となり、単位胞の中に a 軸と等価 な軸が 3 方向に存在することになります. また、 $6_z$  軸を 3 回操作して  $2_z$  軸 もありますので  $\alpha=\beta=90^\circ$  となります. 従って、単位胞の形は、 $a=b\neq c$  で  $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$  となります. 対称操作としては、 $(1, \bar{1}, 6_z^+)$ を基本対称 操作として、

 $\{1, 6_z^+, 3_z^+, 2_z, 3_z^-, 6_z^-, \overline{1}, \overline{6}_z^+, \overline{3}_z^+, m_z, \overline{3}_z^-, \overline{6}_z^-\}$ 

の12個の対称操作で群を作ります.点群の名前は6/mです.

もし、さらに何か対称操作を付け加えたら、単位胞の形は変わるでしょう か. もし、変わらずに  $a=b\neq c$  で  $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$  のままなら、そちらの 方が対称性が高くなります. それが、 $\{1, \overline{1}\}$  に  $6_z^+$  と  $2_x$  が追加された場合で す. 対称操作は、 $(1, \overline{1}, 6_z^+, 2_x)$ を基本対称操作として作られ、

 $\{1, 6_z^+, 3_z^+, 2_z, 3_z^-, 6_z^-, 2_x, 2_y, 2_{110}, 2_{1\overline{10}}, 2_{120}, 2_{210}, \dots \}$ 

 $\bar{1}, \bar{6}_z^+, \bar{3}_z^+, m_z, \bar{3}_z^-, \bar{6}_z^-, m_x, m_y, m_{110}, m_{1\bar{1}0}, m_{120}, m_{210} \}$ の 24 個の対称操作ができます.ここで、2<sub>120</sub> とか  $m_{210}$  と書いたのは  $\gamma$ =120° と単位胞を取っているためで、 $\gamma$ =60° と取った単位胞で書くと a 軸と b 軸の 間の方向 (その単位胞での 110 方向) にあたります.この一番対称性の高い 点群は、点群 6/mmm です.

## **3.5** 六方晶の空間群

六方晶系 (hexagonal lattice) の空間群は,6回軸が中心となります.一番対称操作が多い場合は P6/m 2/m 2/m です. 簡略化して P6/mmm と書きます. 軸の順番は正方晶系と同じ規則で,一番重要な主軸を通る回転軸から書き (c 軸の  $6_z^+$ ),次に2番目に重要な主軸を通る回転軸 (a 軸の  $2_x$ )を書きます.3番目に書かれるのが次に重要な軸方向で,6回軸で作られた  $\gamma=60^\circ$ の単位胞で考えたときの [110] 方向の2回軸やそれに垂直な鏡映面です.前章 (2.5.5)でも説明したように,この方向は  $\gamma=120^\circ$  にとった単位胞では [210] 方向にあたります.