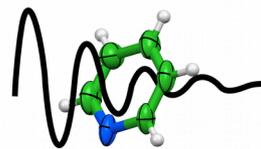




UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

CRM²
Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations



Institut Jean Barriol

空間群の分類とヒエラルキー

Massimo Nespolo 教授

ロレーヌ国立大学結晶学研究室 (CRM2) - 仏蘭西

massimo.nespolo@crm2.uhp-nancy.fr

http://www.crystallography.fr/pages_perso/Nespolo/jp/

対称性・群論トレーニングコース

第1回アドバンストコース

August 1-5, 2016 @ KEK, Tsukuba



KEK 高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science



日本結晶学会
THE CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY OF JAPAN

空間群型

共型

symmorphic

非共型

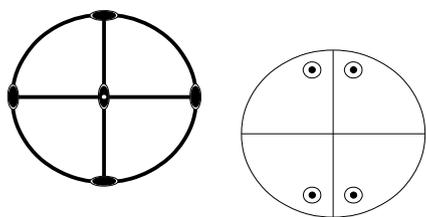
non-symmorphic

半共型

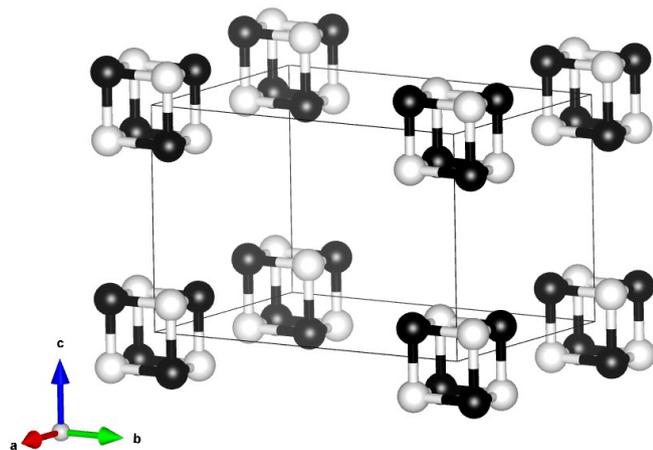
hemi-symmorphic

異共型

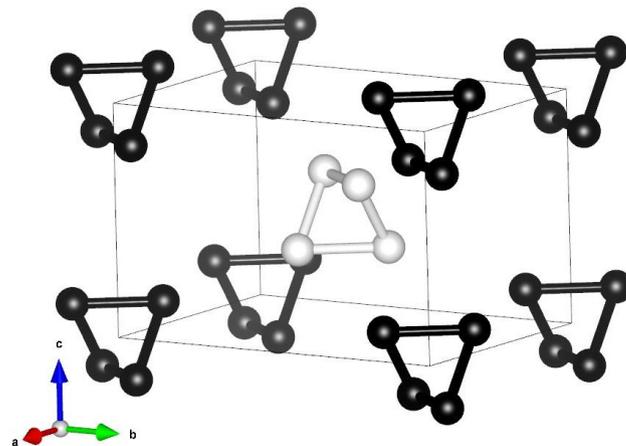
asymmorphic



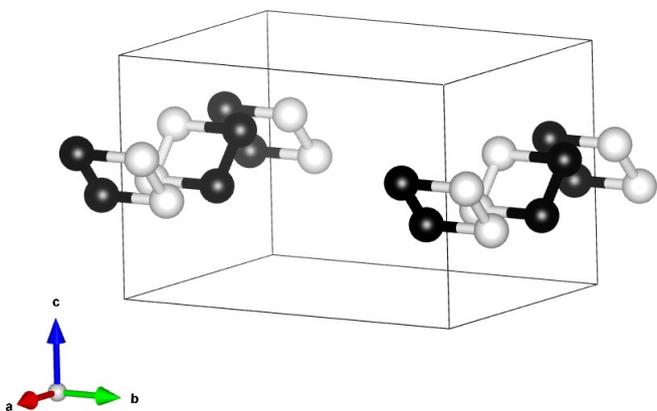
mmm 点群



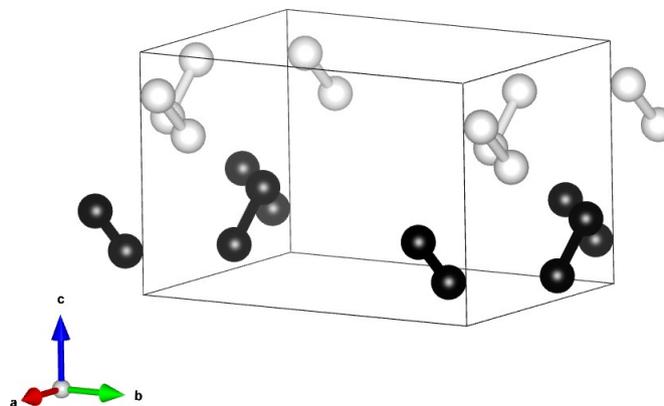
Pmmm 型空間群型



Pnnn 半共型空間群型



Pmna 異型空間群型



Pcca 異型空間群型

共型、半共型、異共型空間群型： *mmmP* の代数的結晶類の例

省略 HM 記号	完全 HM 記号	最高位数の席対称群
<i>Pmmm</i>	<i>P2/m2/m2/m</i>	<i>mmm</i>
<i>Pnnn</i>	<i>P2/n2/n2/n</i>	222
<i>Pccm</i>	<i>P2/c2/c2/m</i>	222
<i>Pban</i>	<i>P2/b2/a2/n</i>	222
<i>Pmma</i>	<i>P2₁/m2/m2/a</i>	mm2, $\bar{2}/m$.
<i>Pnna</i>	<i>P2/n2₁/n2/a</i>	2..., ..2, $\bar{1}$
<i>Pmna</i>	<i>P2/m2/n2₁/a</i>	2/m..
<i>Pcca</i>	<i>P2₁/c2/c2/a</i>	.2., ..2, $\bar{1}$
<i>Pbam</i>	<i>P2₁/b2₁/a2/m</i>	..2/m
<i>Pccn</i>	<i>P2₁/c2₁/c2/n</i>	..2, $\bar{1}$
<i>Pbcm</i>	<i>P2/b2/c2₁/m</i>	..m, 2..., $\bar{1}$
<i>Pnnm</i>	<i>P2₁/n2₁/n2/m</i>	..2/m
<i>Pmmn</i>	<i>P2₁/m2₁/m2/n</i>	mm2
<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/b2₁/c2/n</i>	.2., $\bar{1}$
<i>Pbca</i>	<i>P2₁/b2₁/c2₁/a</i>	$\bar{1}$
<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n2₁/m2₁/a</i>	.m., $\bar{1}$

空間群型

$P\bar{4}2m$ $P\bar{4}2c$ $P\bar{4}2_1m$ $P\bar{4}2_1c$ $P\bar{4}m2$ $P\bar{4}c2$ $P\bar{4}b2$ $P\bar{4}n2$ $I\bar{4}m2$ $I\bar{4}c2$ $I\bar{4}2m$ $I\bar{4}2d$

代数的結晶類

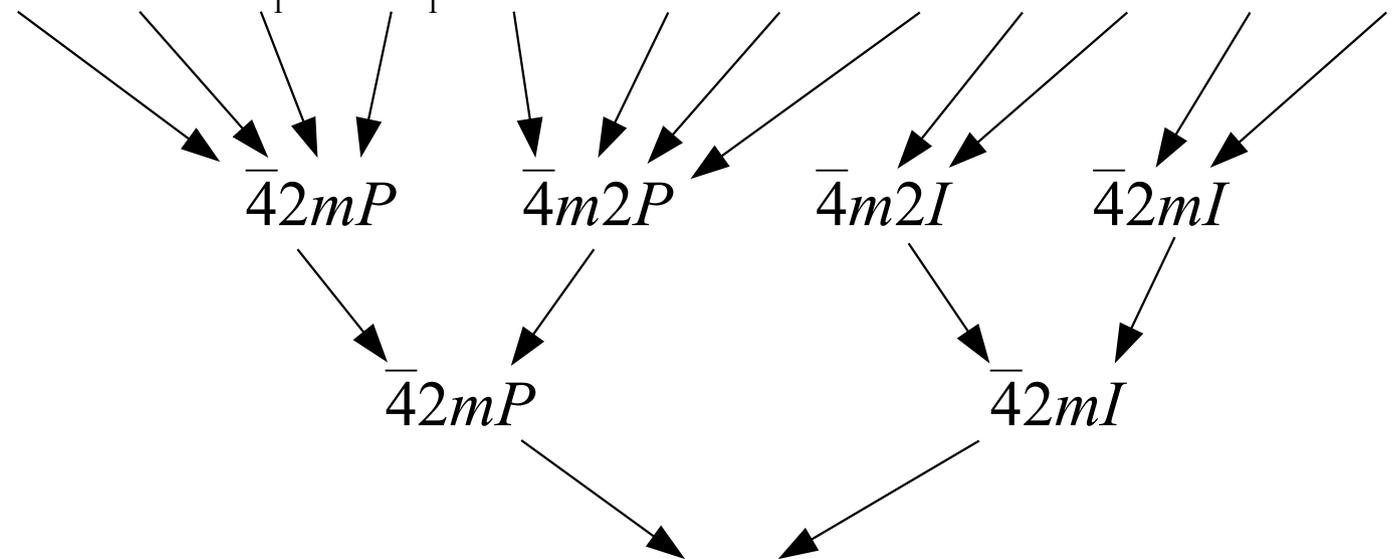
$\bar{4}2mP$ $\bar{4}m2P$ $\bar{4}m2I$ $\bar{4}2mI$

高調的結晶類

$\bar{4}2mP$ $\bar{4}2mI$

幾何的結晶類

$\bar{4}2m$



晶系

定義。 同じブラベー格子型に作用する完面象と欠面象は同一の晶系を形成する。

P と P' は点群で、 P は $\subset P'$ 。

P' が作用するブラベー格子型に P も作用するが逆のことは必ずしも成り立たない。

cP, cF, cI という三つのブラベー格子型に作用する点群：

$$23, \bar{m}\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$$

全ての五つの幾何的結晶類は立方晶系を形成する。

$P = \bar{3}m, P' = 6/m2/m2/m$ 。 $6/m2/m2/m$ は六方格子型に作用するので $\bar{3}m$ も同じ格子型に作用する。

$\bar{3}m$ は菱形格子型にも作用するが $6/m2/m2/m$ はそれに作用しない。

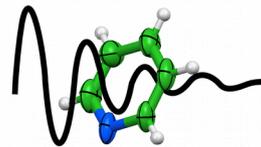
$\bar{3}m$ とその部分群 ($3m, 32, \bar{3}, 3$) は同一の晶系 (三方、trigonal) に分類され、その他の群 ($6, 6, 622, 6mm, \bar{6}2m, 6/m, 6/m2/m2/m$) は別の晶系 (六方、hexagonal) に分類される。

ブラベーク群れ
Bravais flocks



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

CRM²
Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations



Institut Jean Barriol

群の拡大

Massimo Nespolo 教授
ロレーヌ国立大学結晶学研究室(CRM2) - 仏蘭西
massimo.nespolo@crm2.uhp-nancy.fr

http://www.crystallography.fr/pages_perso/Nespolo/jp/

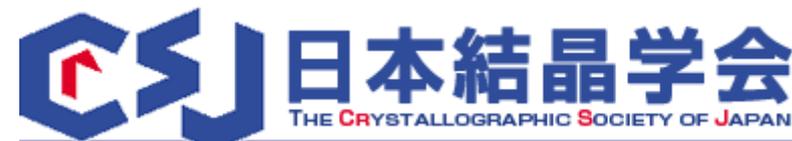
対称性・群論トレーニングコース

第1回アドバンストコース

August 1-5, 2016 @ KEK, Tsukuba

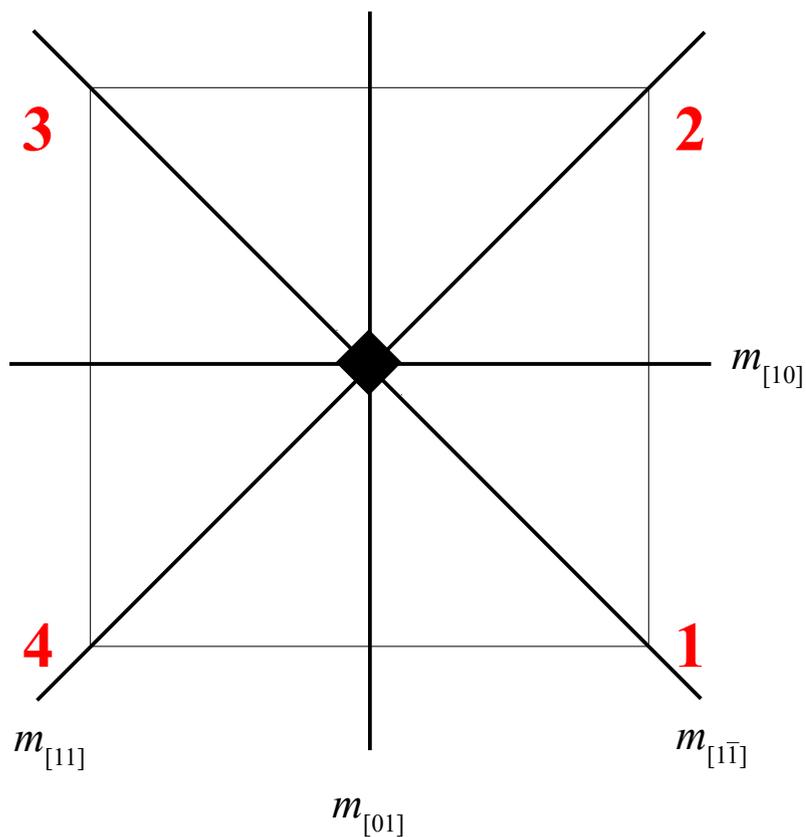
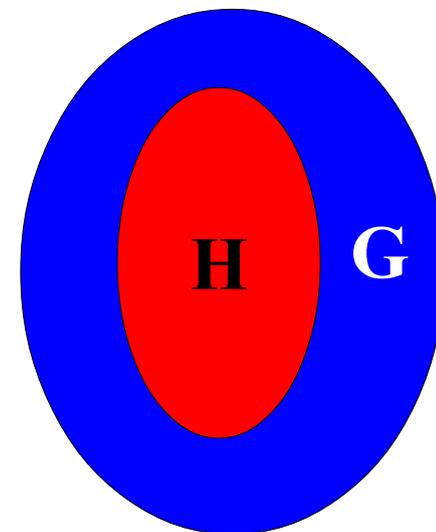


KEK 高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science



(復習)部分群 Subgroups

(G, \circ) という群から一部の元を選択し、その集合を H とする。 (G, \circ) と同じ二項演算 \circ で (H, \circ) も群であるなら (H, \circ) は (G, \circ) の部分群という。



	1	2	4^1	4^3	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$
1	1	2	4^1	4^3	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$
2	2	1	4^3	4^1	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$
4^1	4^1	4^3	2	1	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[10]}$
4^3	4^3	4^1	1	2	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$
$m_{[10]}$	$m_{[10]}$	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[11]}$	1	4^3	2	4^1
$m_{[11]}$	$m_{[11]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[10]}$	$m_{[01]}$	4^1	1	4^3	2
$m_{[01]}$	$m_{[01]}$	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	2	4^1	1	4^3
$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$	$m_{[10]}$	4^3	2	4^1	1

(G, \circ) 群 (H, \circ) 部分群

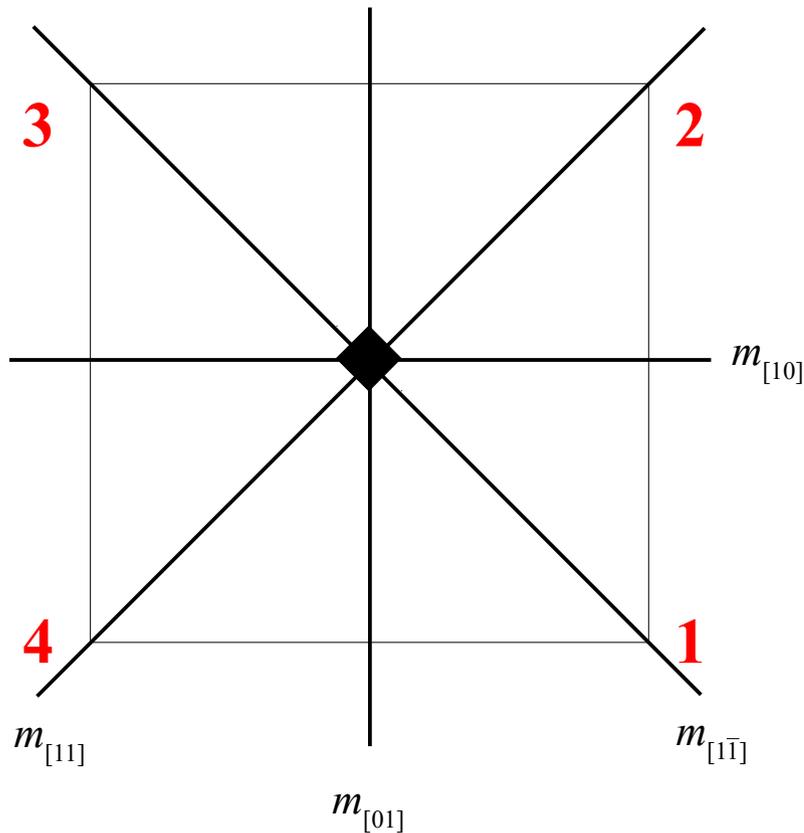
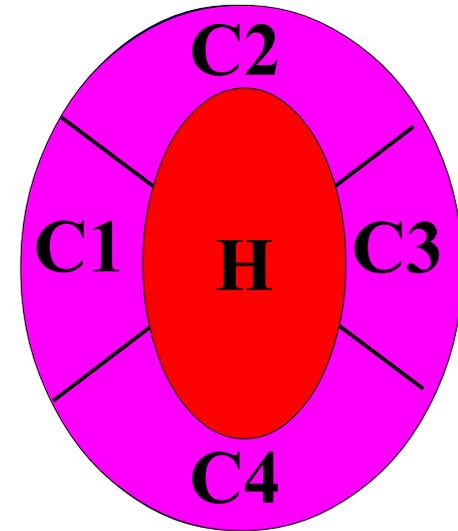
(復習) 剰余類 Cosets

(G, \circ) という群の位数は $|G|$ で示す。

(H, \circ) という部分群の位数を $|H|$ で示す。

$i = |G|/|H|$ という比は **指数** (index) という。

(G, \circ) を (H, \circ) で分析すると $i-1$ 個の剰余類ができ、各剰余類は $|H|$ という元の数を含む (length of the coset)。



	1	2	4^1	4^3	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$
1	1	2	4^1	4^3	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$
2	2	1	4^3	4^1	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$
4^1	4^1	4^3	2	1	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[10]}$
4^3	4^3	4^1	1	2	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$
$m_{[10]}$	$m_{[10]}$	$m_{[01]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[11]}$	1	4^3	2	4^1
$m_{[11]}$	$m_{[11]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[10]}$	$m_{[01]}$	4^1	1	4^3	2
$m_{[01]}$	$m_{[01]}$	$m_{[10]}$	$m_{[11]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	2	4^1	1	4^3
$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[1\bar{1}]}$	$m_{[11]}$	$m_{[01]}$	$m_{[10]}$	4^3	2	4^1	1

Group G **Subgroup H** **Coset C**

(復習) 四角の脱対称・Desymmetrization of the square

位数 指数
Order Index

$$8 \quad 1 \quad 4mm = \{1, 4^1, 2, 4^3, m_{[10]}, m_{[01]}, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$

$$4 \quad 2 \quad \{1, 4^1, 2, 4^3\} = 4 \quad \{1, 2, m_{[10]}, m_{[01]}\} = 2mm. \quad \{1, 2, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\} = 2.mm$$

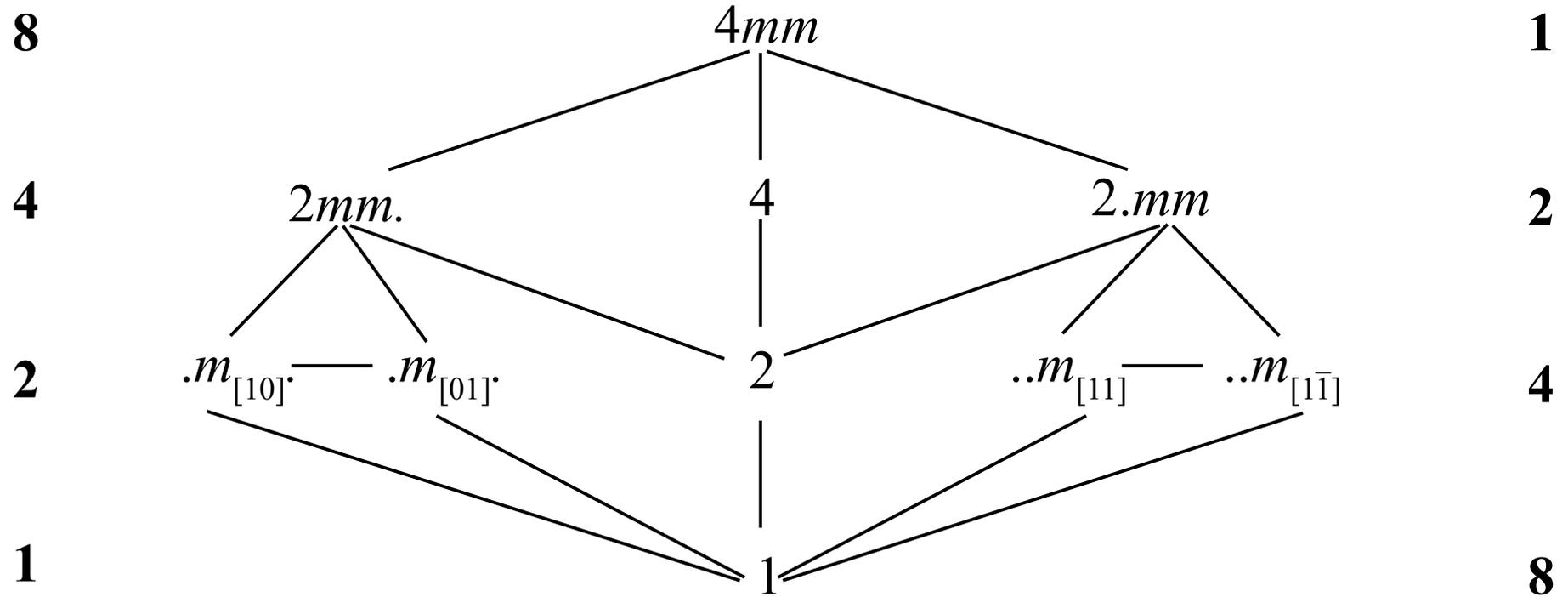
$$2 \quad 4 \quad \{1, 2\} = 2 \quad \{1, m_{[10]}\} = .m. \quad \{m_{[01]}\} = .m. \quad \{1, m_{[11]}\} = ..m \quad \{1, m_{[1\bar{1}]}\} = ..m$$

$$1 \quad 8 \quad \{1\} = 1$$

(復習) 四角の脱対称 - Desymmetrization of the square

位数
Order

指数
Index



(復習) 左剰余類 Left coset

$$G = \cup_i C_i = H \cup_i g_i H$$

$$G = 4mm = \{1, 4^1, 4^2 = 2, 4^3 = 4^{-1}, m_{[10]}, m_{[01]}, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$

$$H = 2mm.$$

$$4mm = \{2mm.\} \cup g \notin \{2mm.\} = \{1, 2, m_{[10]}, m_{[01]}\} \cup \{4^1, 4^3, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$

$$H = 2.mm$$

$$4mm = \{2.mm\} \cup g \notin \{2.mm\} = \{1, 2, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\} \cup \{4^1, 4^3, m_{[10]}, m_{[01]}\}$$

$$H = 4$$

$$4mm = \{4\} \cup g \notin \{4\} = \{1, 4^1, 2, 4^3\} \cup \{m_{[10]}, m_{[01]}, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$

などなど...

$$G = \cup_i C_i = H \cup_i Hg_i$$

右剰余類 right coset

普通は $g_i H \neq Hg_i$

$g_i H = Hg_i, \forall i$ の場合は H は G の正規部分群 (normal subgroup, invariant subgroup) という。

(復習) $4mm$ を 2 と $m_{[10]}$ に対する剰余類分析

$$4mm = \{1,2\} \cup 4^1\{1,2\} \cup m_{[10]}\{1,2\} \cup m_{[11]}\{1,2\} =$$

$$\{1,2\} \cup \{4^1,4^3\} \cup \{m_{[10]},m_{[01]}\} \cup \{m_{[11]},m_{[1\bar{1}]}\}$$

$$4mm = \{1,2\} \cup \{1,2\}4^1 \cup \{1,2\}m_{[10]} \cup \{1,2\}m_{[11]} =$$

$$\{1,2\} \cup \{4^1,4^3\} \cup \{m_{[10]},m_{[01]}\} \cup \{m_{[11]},m_{[1\bar{1}]}\}$$

←
←
= 正規部分群

$$4mm = \{1,m_{[10]}\} \cup 4^1\{1,m_{[10]}\} \cup 4^3\{1,m_{[10]}\} \cup 2\{1,m_{[10]}\} =$$

$$\{1,m_{[10]}\} \cup \{4^1,m_{[11]}\} \cup \{4^3,m_{[1\bar{1}]}\} \cup \{2,m_{[01]}\}$$

$$4mm = \{1,m_{[10]}\} \cup \{1,m_{[10]}\}4^1 \cup \{1,m_{[10]}\}4^3 \cup \{1,m_{[10]}\}2 =$$

$$\{1,m_{[10]}\} \cup \{4^1,m_{[1\bar{1}]}\} \cup \{4^3,m_{[11]}\} \cup \{2,m_{[01]}\}$$

←
←
≠

(復習) 共役部分群と正規部分群

Conjugate and normal subgroups

$H \subset G$ 部分群

$gh_i g^{-1} = h_j; \quad h_i \in H, \forall g \in G : \text{共役元 (conjugate elements)}$



$gh_i = h_j g; \quad h_i \in H, \forall g \in G$

$h_i = h_j, \forall g \in G$ の場合は h_i は **自己共役元** (self-conjugate element) という

h を固定し、全ての g を適用する: $\cup_i g_i h g_i^{-1} = \text{Cl}(h)$ **共役クラス** (conjugacy class)

$$\text{Cl}(h) = \{ h' \in G \mid \exists g \in G : h' = ghg^{-1} \}$$

全ての h の場合: $\cup_i g_i H g_i^{-1} = H'$, H と H' は **共役部分群** (conjugate subgroups) という

$H = H'$ ($g_i H = H g_i, \forall g \in G$) の場合 H は G の **正規部分群** (normal subgroup) という

$$H \triangleleft G$$

(復習) $4mm$ の共役クラスの同定

$$\cup_i g_i h g_i^{-1} = \text{Cl}(h): \text{共役クラス}$$

$$h = 1 \quad \cup_i g_i 1 g_i^{-1} = \cup_i g_i g_i^{-1} = \{1\}$$

$$h = 2 \quad \cup_i g_i 2 g_i^{-1} = \{2\}$$

$$h = 4^1 \quad \cup_i g_i 4^1 g_i^{-1} = \{4^1, 4^3\}$$

$$h = m_{[10]} \quad \cup_i g_i m_{[10]} g_i^{-1} = \{m_{[10]}, m_{[01]}\}$$

$$h = m_{[11]} \quad \cup_i g_i m_{[11]} g_i^{-1} = \{m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$

$$4mm = \{1\}, \{2\}, \{4^1, 4^3\}, \{m_{[10]}, m_{[01]}\}, \{m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$

(復習)

ユークリッド写像を適用すると...

「モノ」は直接に変更する($M \rightarrow M'$)

「モノ」の対称性(群)は共役関係で変更する

$$hM = M, h \in H$$

$$h'M' = M', h' \in H'$$

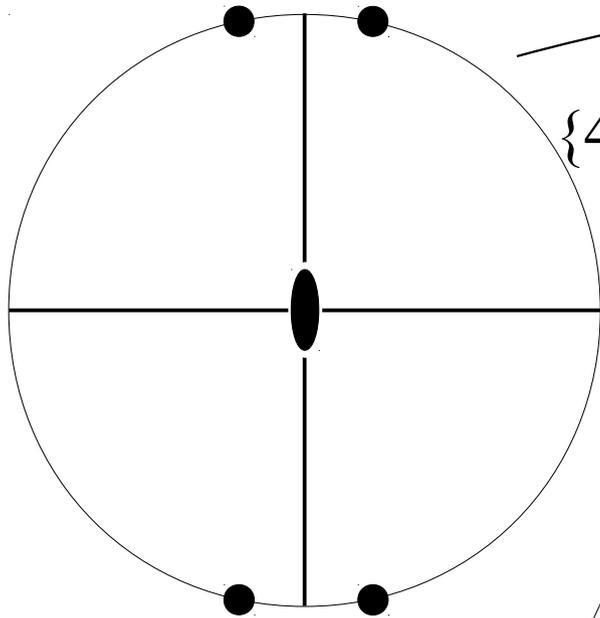
$$gM = M', g \notin H, H'$$

$$H' = gHg^{-1}$$

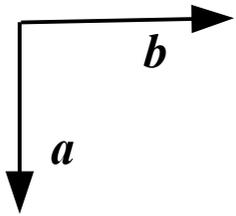
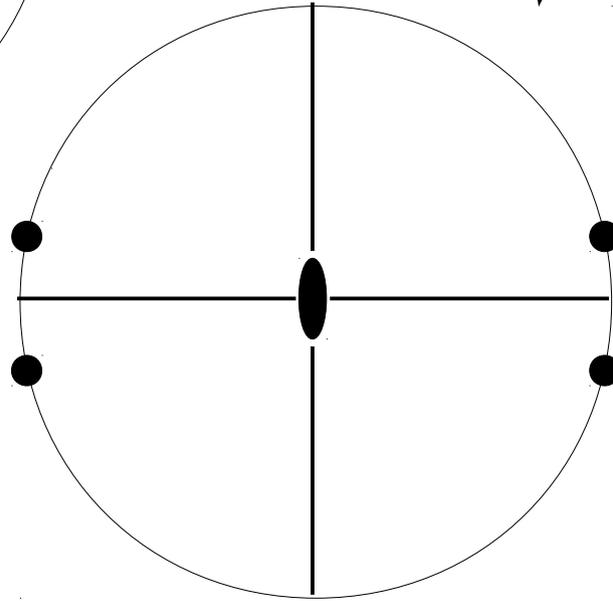
(復習)

$gHg^{-1} = H \Rightarrow H = 2mm. \triangleleft G = 4mm$ 正規部分群

$$H = 2mm. = \{1, 2, m_{[10]}, m_{[01]}\}$$

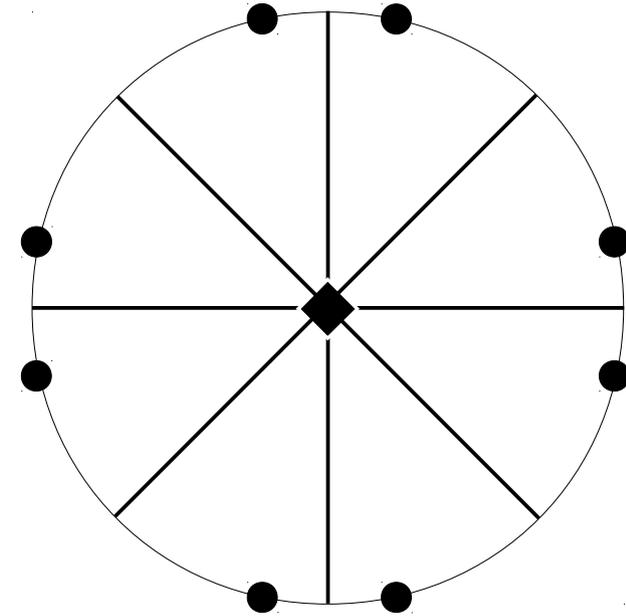


$$\{4^1, 4^3, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$



$$gHg^{-1} = 2mm.$$

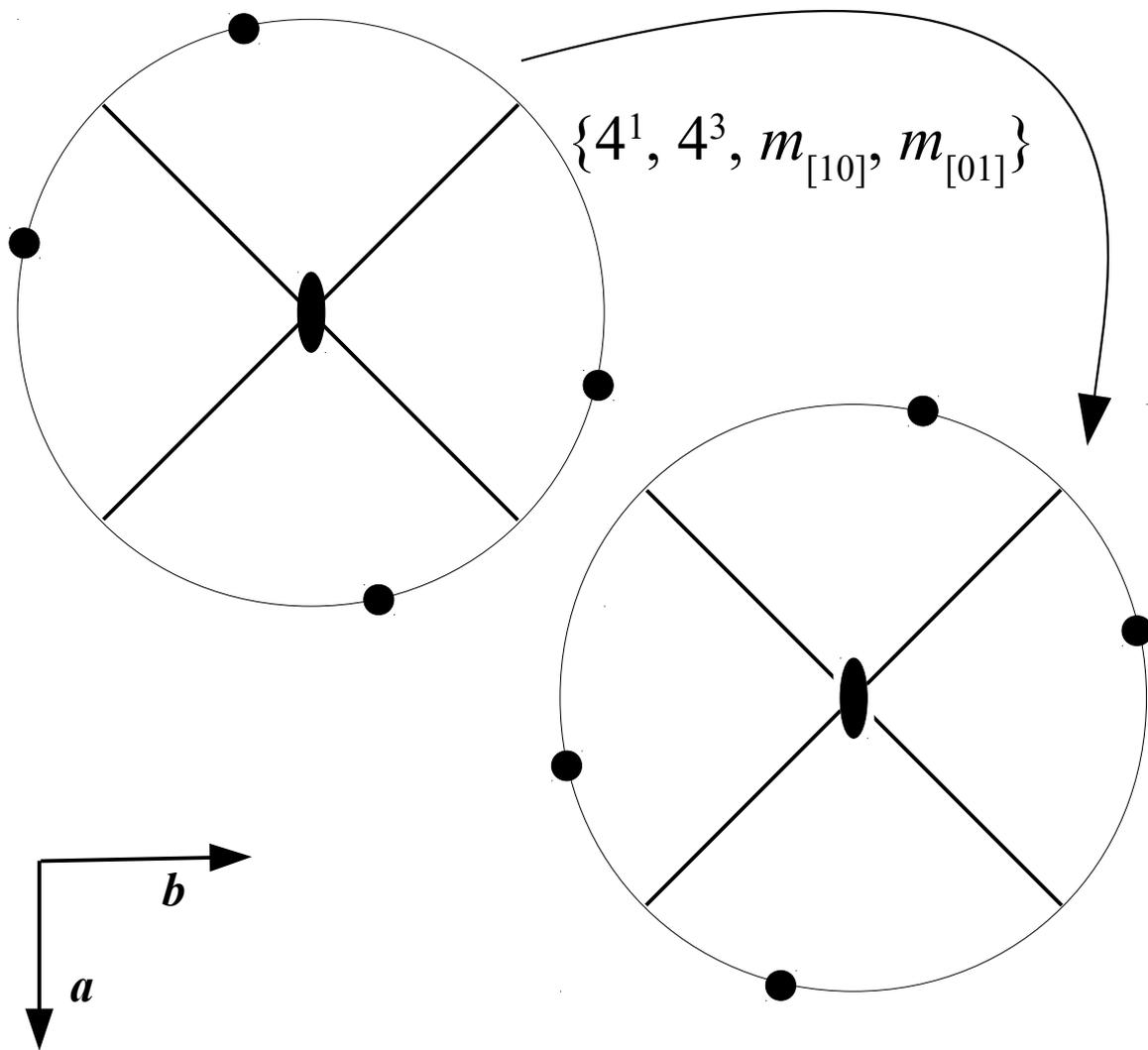
$$H \cup gH = G = 4mm$$



(復習)

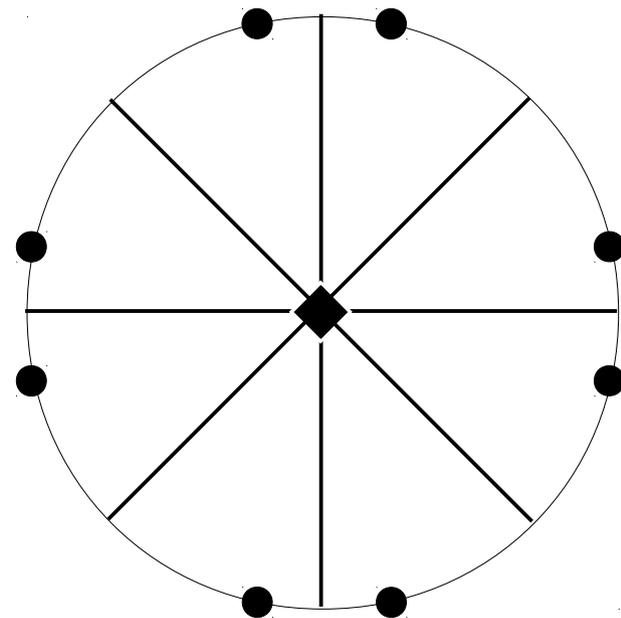
$gHg^{-1} = H \Rightarrow H = 2.mm \triangleleft G = 4mm$ 正規部分群

$$H = 2.mm = \{1, 2, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$



$$gHg^{-1} = 2.mm$$

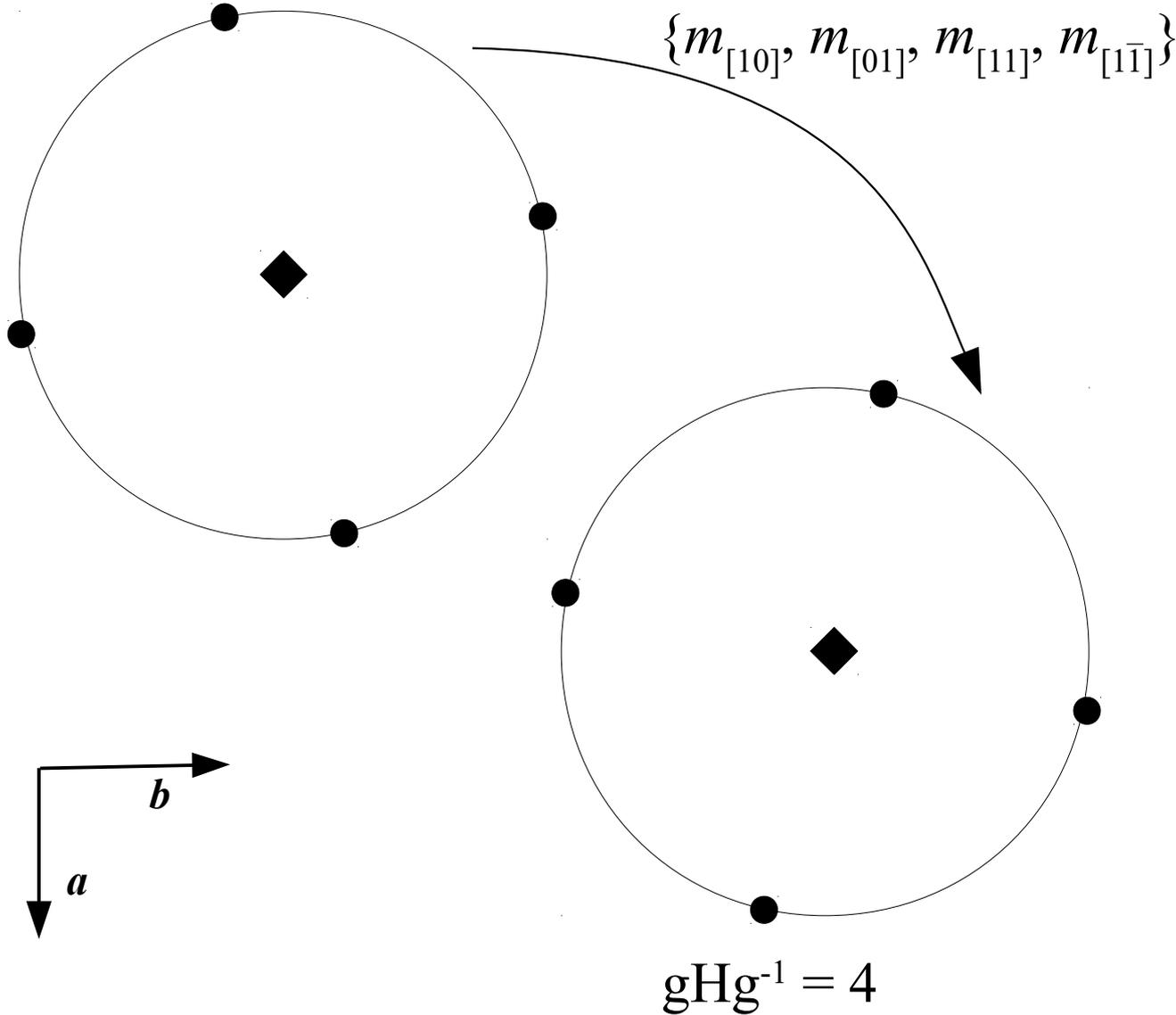
$G = 4mm$



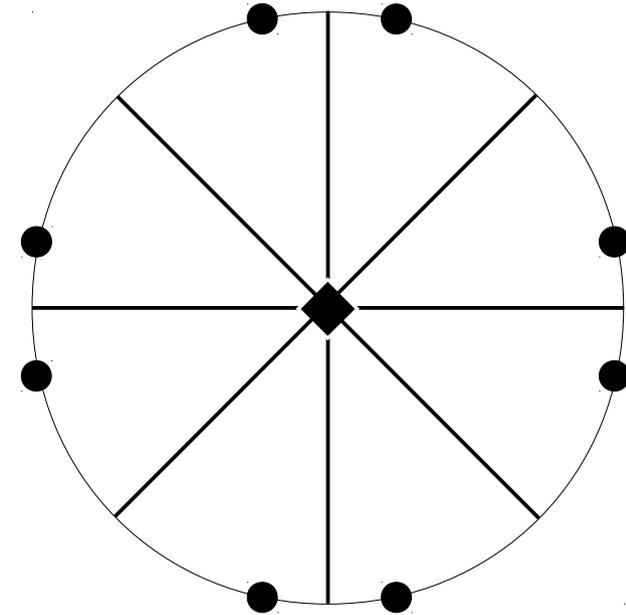
(復習)

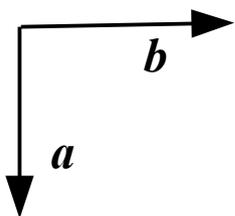
$gHg^{-1} = H \Rightarrow H = 4 \triangleleft G = 4mm$ 正規部分群

$H = 4 = \{1, 4, 2, 4^3\}$



$H \cup gH = G = 4mm$





$$g\{1, m_{[01]}\}g^{-1} = \{1, m_{[10]}\} \Rightarrow .m. \not\triangleleft G = 4mm \text{ 共役部分群}$$

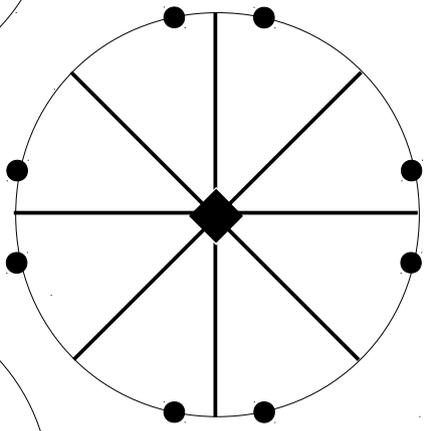
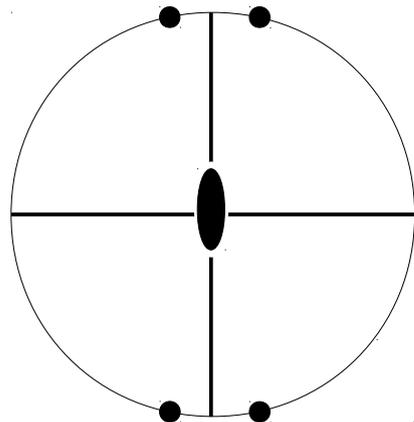
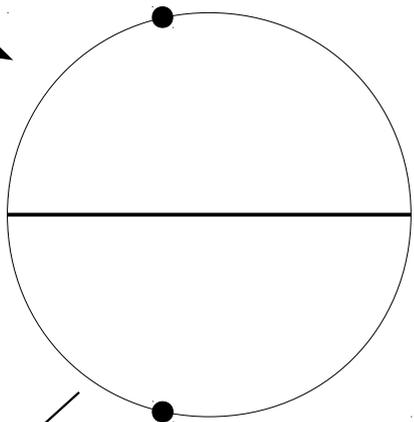
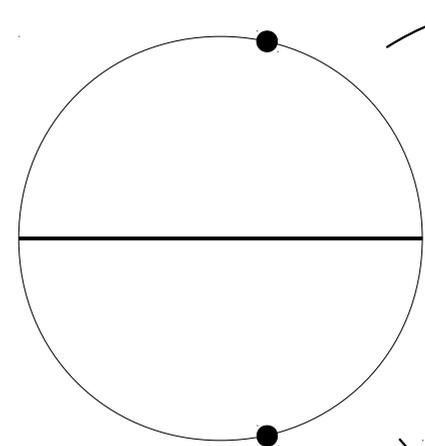
(復習)

$$H = \{1, m_{[10]}\}$$

$$gHg^{-1} = \{1, m_{[10]}\}$$

$$G' = 2mm$$

$$G = 4mm$$



$$\{2, m_{[01]}\}$$

$$\{4^3, m_{[1\bar{1}]}\}$$

$$\{4^1, m_{[11]}\}$$

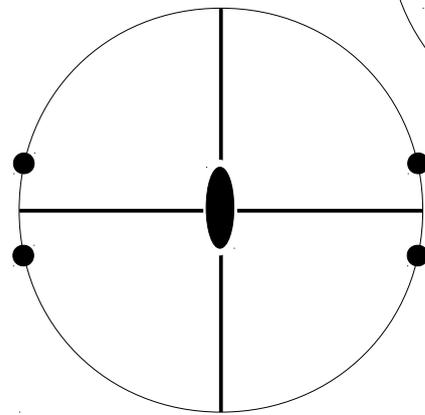
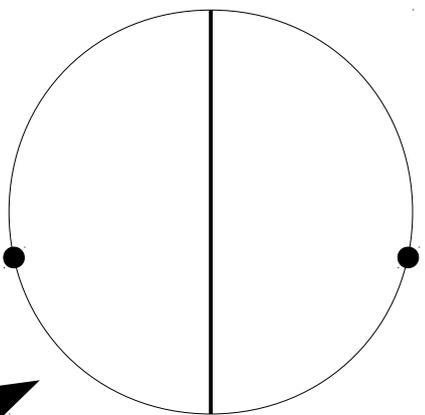
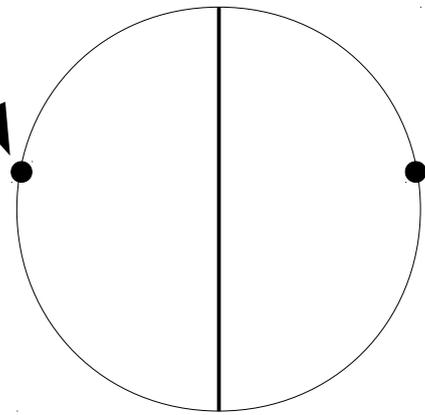
$$\{4^1, m_{[11]}\}$$

$$\{2, m_{[01]}\}$$

$$gHg^{-1} = \{1, m_{[01]}\}$$

$$gHg^{-1} = \{1, m_{[01]}\}$$

$$G' = 2mm$$



(復習)

因子群

H は G の正規部分群の場合は、剰余類 g_iH の集合 $\{g_iH, \forall g_i \in G\}$ は群を形成する。その群は**因子群(商群、剰余群)**といい、 **G/H** という記号で示す。

証明

- **内部算法**は成り立っている: $g_iHg_jH = g_i(g_jH)H = g_ig_jH = g_kH$
- **結合律**は成り立っている: $g_iH(g_jHg_kH) = (g_iHg_jH)g_kH$
- 因子群の**単位元**は部分群 H である。なぜならば、 G の単位元を形成する剰余類は H である: $g_i \in H: g_iH = H$
- **逆元**の存在: $g^{-1}HgH = g^{-1}(gH)H = g^{-1}gH = H$ (因子群の単位元)

群・因子群の準同型

$$H \triangleleft G$$

$$G \rightarrow G/H$$

$$g_i \rightarrow g_iH$$

$$g_j \rightarrow g_jH$$

$$g_ig_j \rightarrow g_iHg_jH = g_ig_jHH = g_ig_jH$$

(復習) 因子群と点群の表の比較

$$P\frac{2}{m}/T$$

	T	$2T$	$\bar{1}T$	mT
T	T	$2T$	$\bar{1}T$	mT
$2T$	$2T$	T	mT	$\bar{1}T$
$\bar{1}T$	$\bar{1}T$	mT	T	$2T$
mT	mT	$\bar{1}T$	$2T$	T

$$P\frac{2_1}{m}/T$$

	T	2_1T	$\bar{1}T$	mT
T	T	2_1T	$\bar{1}T$	mT
2_1T	2_1T	T	mT	$\bar{1}T$
$\bar{1}T$	$\bar{1}T$	mT	T	2_1T
mT	mT	$\bar{1}T$	2_1T	T

$$P\frac{2}{c}/T$$

	T	$2T$	$\bar{1}T$	cT
T	T	$2T$	$\bar{1}T$	cT
$2T$	$2T$	T	cT	$\bar{1}T$
$\bar{1}T$	$\bar{1}T$	cT	T	$2T$
cT	cT	$\bar{1}T$	$2T$	T

$$P\frac{2_1}{c}/T$$

	T	2_1T	$\bar{1}T$	cT
T	T	2_1T	$\bar{1}T$	cT
2_1T	2_1T	T	cT	$\bar{1}T$
$\bar{1}T$	$\bar{1}T$	cT	T	2_1T
cT	cT	$\bar{1}T$	2_1T	T

$$\frac{2}{m}$$

	1	2	$\bar{1}$	m
1	1	2	$\bar{1}$	m
2	2	1	m	$\bar{1}$
$\bar{1}$	$\bar{1}$	m	1	2
m	m	$\bar{1}$	2	1

因子群 $\xrightarrow{\text{同型}}$ 点群

(復習) 群準同型・Group homomorphism

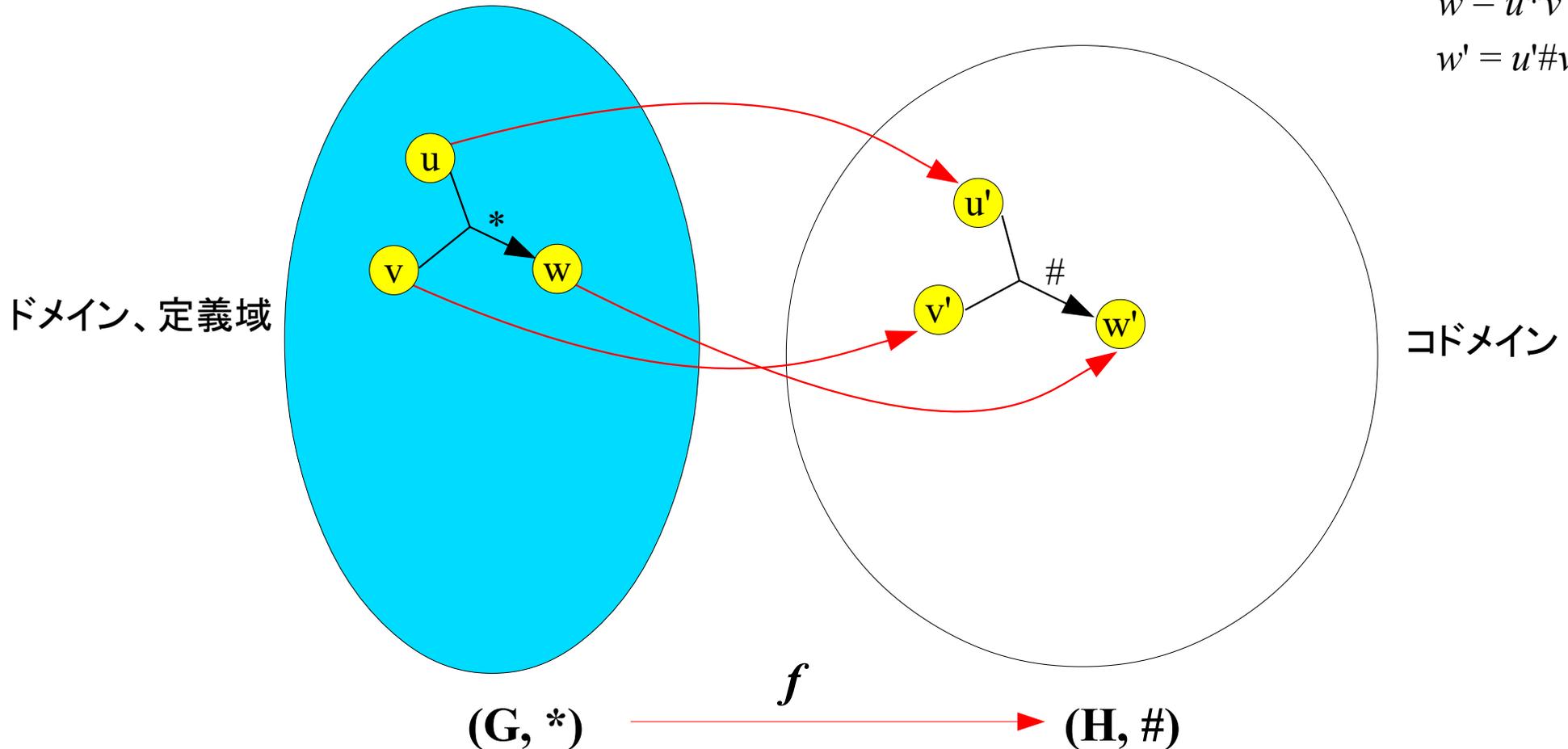
Gと言う集合に*と言う二項演算がある：群は $(G, *)$ Hと言う集合に#と言う二項演算がある：群は $(H, #)$

$f(u * v) = f(u) \# f(v)$ を満たす $f: G \rightarrow H$ という写像は**群準同型**と言う。

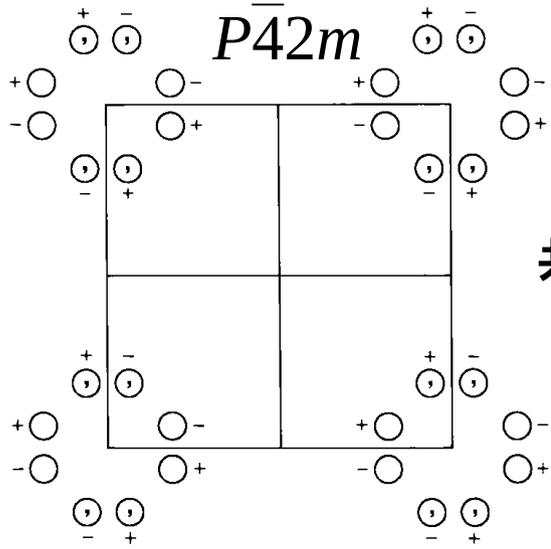
$f: G \rightarrow H$ と言う準同型は：

- Gの単位元とHの単位元を結びつける： $1_G \rightarrow 1_H$
- Gの各逆元をそのHでの像の逆元と結びつける： $f(u^{-1}) = f(u)^{-1}$.

$$\begin{aligned}f(u) &= u' \\f(v) &= v' \\f(w) &= w' \\w &= u * v \\w' &= u' \# v'\end{aligned}$$

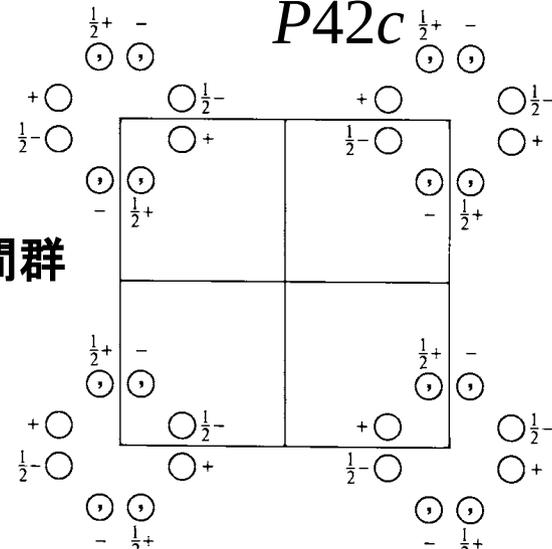


(復習)



共型空間群

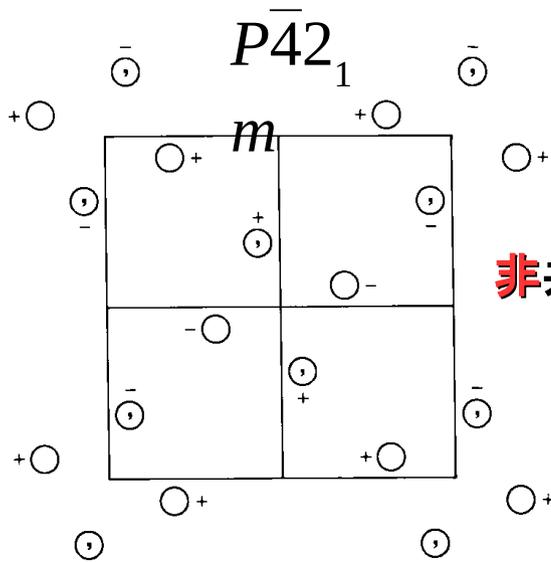
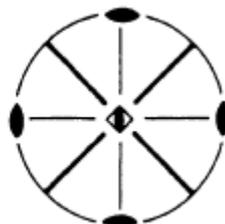
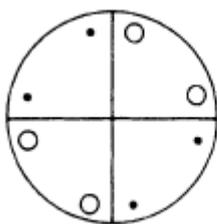
- 1 *d* $42m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
- 1 *c* $\bar{4}2m$ $0, 0, \frac{1}{2}$
- 1 *b* $\bar{4}2m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
- 1 *a* $\bar{4}2m$ $0, 0, 0$



非共型空間群

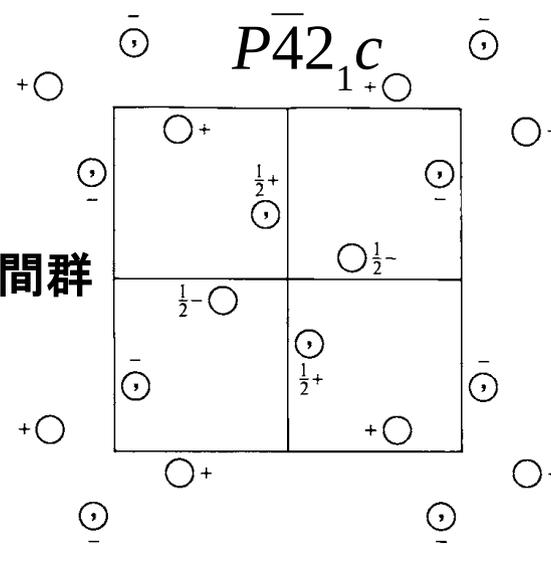
- 2 *d* 222 $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$
- 2 *c* 222 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$
- 2 *b* 222 $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$
- 2 *a* 222 $0, 0, \frac{1}{4}$ $0, 0, \frac{3}{4}$

$\bar{4}2m$



非共型空間群

- 2 *b* $\bar{4}..$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
- 2 *a* $\bar{4}..$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$



非共型空間群

- 2 *b* $\bar{4}..$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
- 2 *a* $\bar{4}..$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

直積・半直積・準(半)積

Direct, semidirect, quasidirect, semiquasidirect products

直積: $G = H \otimes H'$, $H \triangleleft G$, $H' \triangleleft G$

半直積: $G = H \circledast H'$, $H \triangleleft G$, $H' \not\triangleleft G$

$$g_i = h_j h'_k$$

Group by modulus (群ではない)

$$H = \{1, h_2 \dots h_n\} \quad (h_1 = 1) \quad G = H \cup Hg_2 \cup \dots \cup Hg_n \quad (g_1 = 1)$$

$$G^H = G(\text{mod } H) = \{1, g_2^H \dots g_n^H\} \rightarrow g_j^H \in Hg_j$$

簡約二項演算(reduced multiplication): $g_i^H g_j^H = g_k^H$

準積: $G = H \odot G^H$, $H \triangleleft G$

準半積: $G = H \circ G^H$, $H \triangleleft G$

語源: 剰余演算、 $N(\text{mod } m)$

例: $\mathbb{Z}(\text{mod } 5)$: 0, 1, 2, 3, 4

$$0, 5, 10, 15, 20, 25 \dots \rightarrow 0 \quad 2, 7, 12, 17, 22, 27 \dots \rightarrow 2 \quad 4, 9, 14, 19, 24, 29 \dots \rightarrow 4$$

$$1, 6, 11, 16, 21, 26 \dots \rightarrow 1 \quad 3, 8, 13, 18, 23, 28 \dots \rightarrow 3$$

Group by modulusの例

$$G = \{1, 2, 4^1, 4^3\}$$

$$H = \{1, 2\}$$

$$G = \{1, 2\} \cup \{4^1, 4^3\} = \{1, 2\} \cup \{1, 2\}4^1 = H \cup H4^1$$

$$G^H = \{1, 4^1\} = 4(\text{mod } 2)$$

$$2 \cdot 2 = 1 \rightarrow 2 = 1(\text{mod } 2)$$

$$4^1 \cdot 2 = 4^3 \rightarrow 4^3 = 4^1(\text{mod } 2)$$

G	1	2	4^1	4^3
1	1	2	4^1	4^3
2	2	1	4^3	4^1
4^1	4^1	4^3	2	1
4^3	4^3	4^1	1	2

H	1	2
1	1	2
2	2	1

G^H	1	4^1
1	1	4^1
4^1	4^1	$1(\text{mod } 2)$

Group by modulusの例

$$G = \{1, 2, \bar{4}, \bar{4}^{-}\}$$

$$H = \{1, 2\}$$

$$G = \{1, 2\} \cup \{\bar{4}, \bar{4}^{-}\} = \{1, 2\} \cup \{1, 2\}\bar{4} = H \cup H\bar{4}$$

$$G^H = \{1, \bar{4}\} = \bar{4}(\text{mod } 2)$$

$$2 \cdot 2 = 1 \rightarrow 2 = 1(\text{mod } 2)$$

$$\bar{4} \cdot 2 = \bar{4}^{-} \rightarrow \bar{4}^{-} = \bar{4}(\text{mod } 2)$$

G	1	2	$\bar{4}$	$\bar{4}^{-}$
1	1	2	$\bar{4}$	$\bar{4}^{-}$
2	2	1	$\bar{4}^{-}$	$\bar{4}$
$\bar{4}$	$\bar{4}$	$\bar{4}^{-}$	2	1
$\bar{4}^{-}$	$\bar{4}^{-}$	$\bar{4}$	1	2

H	1	2
1	1	2
2	2	1

G^H	1	$\bar{4}$
1	1	$\bar{4}$
$\bar{4}$	$\bar{4}$	1(mod 2)

群の拡大

$$H \subset G$$

G は H の拡大群

$$H \triangleleft G$$

$$H \not\triangleleft G$$

不変拡大

invariant extension

非不変拡大

non-invariant extension

群・因子群の準同型

$$G \rightarrow G/H$$

点群の導入(1)

生成群: $1, 2, 3, 2_{\perp}, m, \bar{1}, 4(\text{mod } 2), \bar{4}(\text{mod } 2)$

回点群(第1種対称操作のみ)

生成群: $1, 2, 3, 2_{\perp}, 4(\text{mod } 2)$

直積: $G=H \otimes H'$

$$3 \otimes 2 = 6 \quad 2 \otimes 2_{\perp} = 222$$

半直積: $G=H \circledast H'$

$$3 \circledast 2_{\perp} = 32 \quad 4 \circledast 2_{\perp} = 422 \quad 6 \circledast 2_{\perp} = 622$$

$$222 \circledast 3 = 23 \quad 23 \circledast 2_{\perp} = 432$$

準積: $G=H \odot H'$

$$2 \odot 4(\text{mod } 2) = 4$$

点群の導入(2)

生成群: $1, 2, 3, 2_{\perp}, m, \bar{1}, 4(\text{mod } 2), \bar{4}(\text{mod } 2)$

反転群(反転操作を含む群)

$H': \bar{1}$

直積: $G=H \otimes H'$

$$1 \otimes \bar{1} = \bar{1} \quad 2 \otimes \bar{1} = 2/m \quad 3 \otimes \bar{1} = \bar{3} \quad 4 \otimes \bar{1} = 4/m \quad 6 \otimes \bar{1} = 6/m$$

$$222 \otimes \bar{1} = mmm \quad 32 \otimes \bar{1} = \bar{3}m \quad 422 \otimes \bar{1} = 4/mmm \quad 622 \otimes \bar{1} = 6/mmm$$

$$23 \otimes \bar{1} = m\bar{3} \quad 432 \otimes \bar{1} = m\bar{3}m$$

点群の導入(3)

生成群: $1, 2, 3, 2_{\perp}, m, \bar{1}, 4(\text{mod } 2), \bar{4}(\text{mod } 2)$

鏡映群(反転操作を含まない、鏡映操作を含む群)

$H' : m, \bar{4}(\text{mod } 2)$

直積: $G = H \otimes H'$

$$1 \otimes m = m \quad 2_{\perp} \otimes m = mm2 \quad 3 \otimes m = \bar{6} \quad 32 \otimes m = \bar{6}2m$$

半直積: $G = H \circledast H'$

$$3 \circledast m = 3m \quad 4 \circledast m = 4mm \quad 6 \circledast m = 6mm$$

$$222 \circledast m = \bar{4}2m \quad 23 \circledast m = \bar{4}3m$$

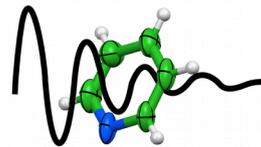
準積: $G = H \odot H'$

$$2 \odot \bar{4}(\text{mod } 2) = \bar{4}$$



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

CRM²
Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations



Institut Jean Barriol

多色対称性

Massimo Nespolo 教授

ロレーヌ国立大学結晶学研究室 (CRM2) - 仏蘭西

massimo.nespolo@crm2.uhp-nancy.fr

http://www.crystallography.fr/pages_perso/Nespolo/jp/

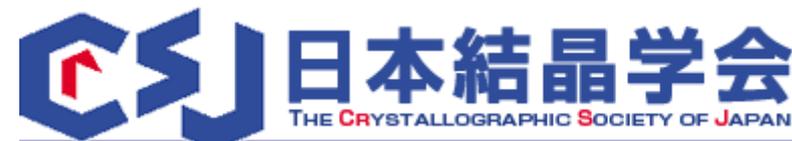
対称性・群論トレーニングコース

第1回アドバンストコース

August 1-5, 2016 @ KEK, Tsukuba



KEK 高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science



恒等操作



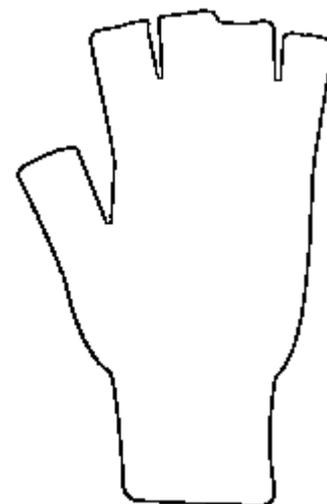
鏡映对称

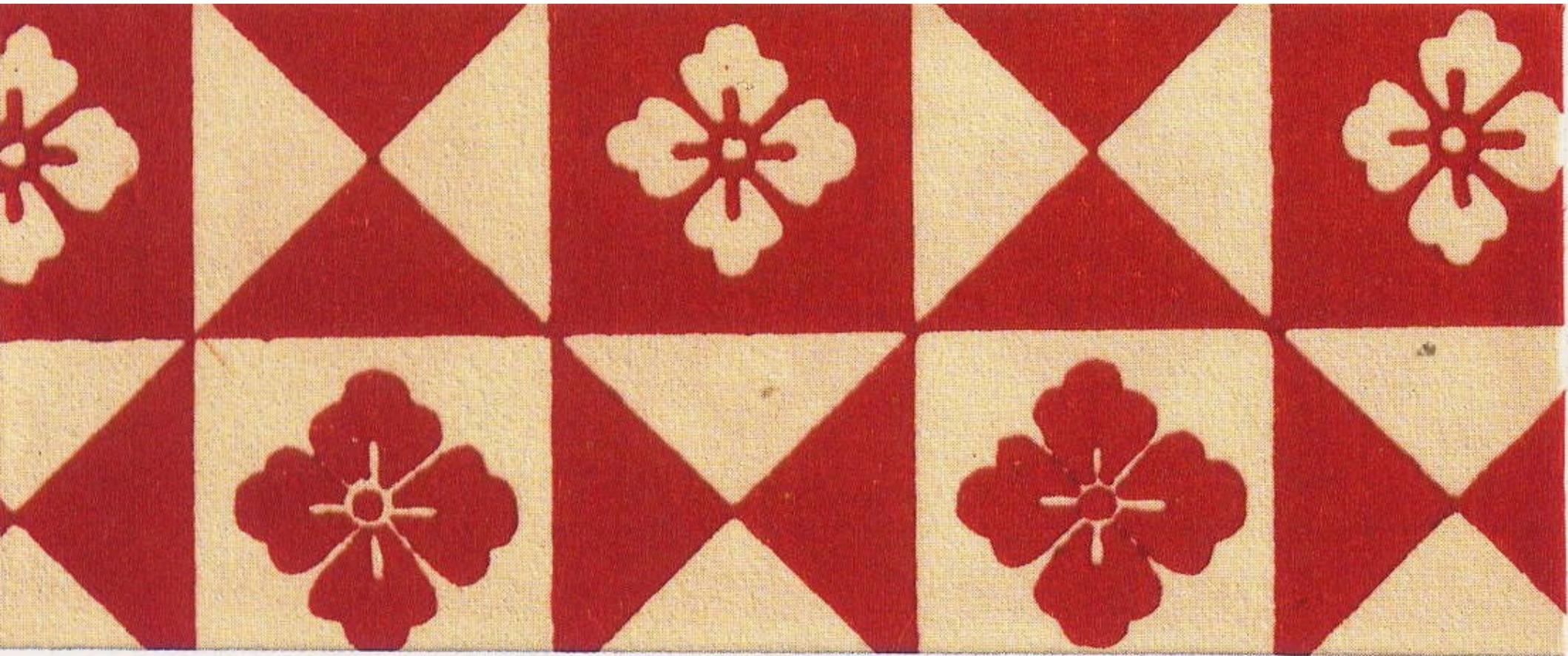


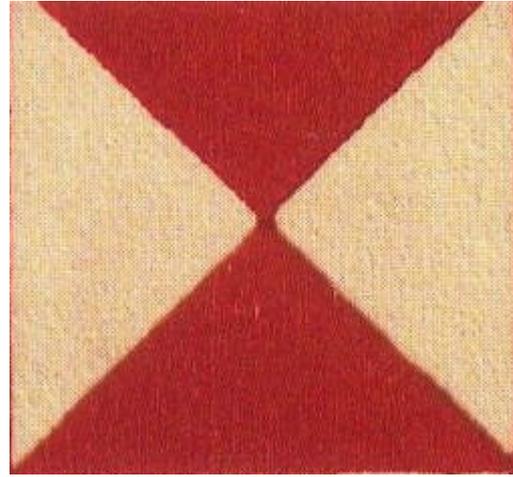
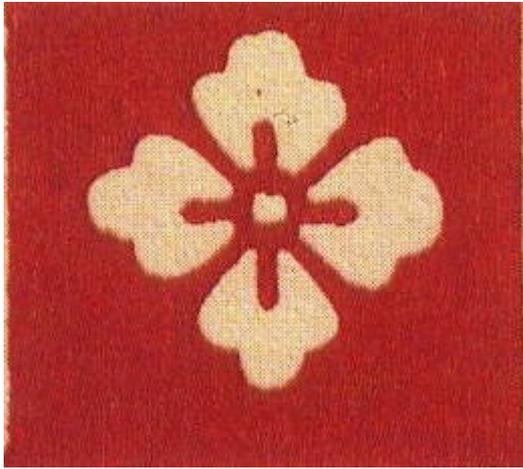
逆恒等操作



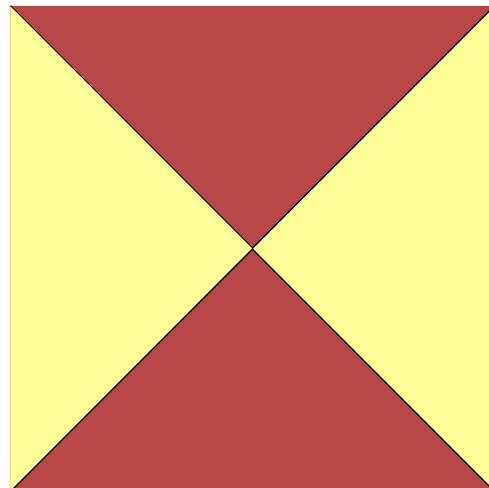
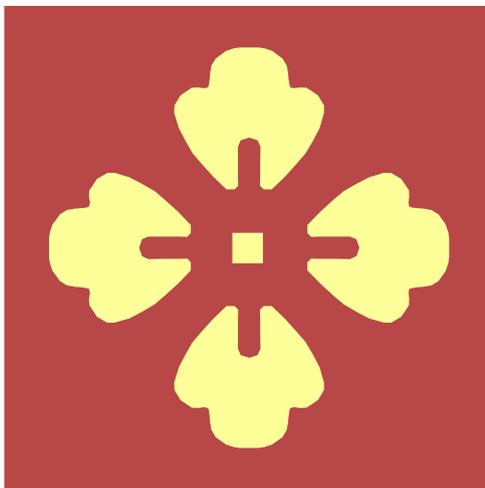
逆鏡映对称

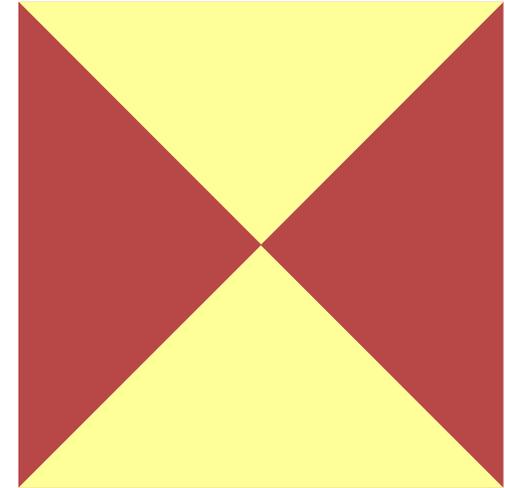
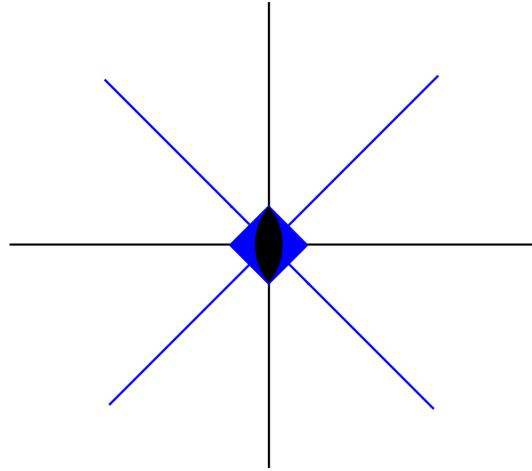
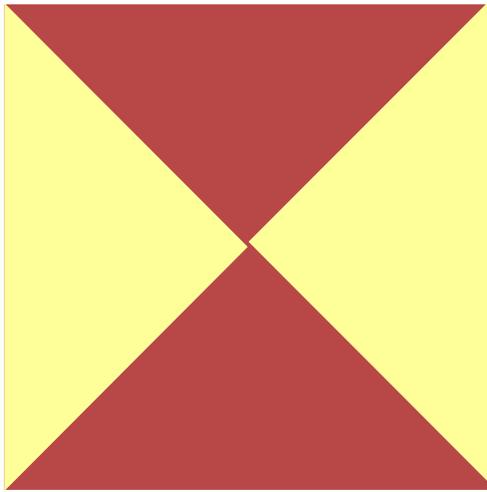






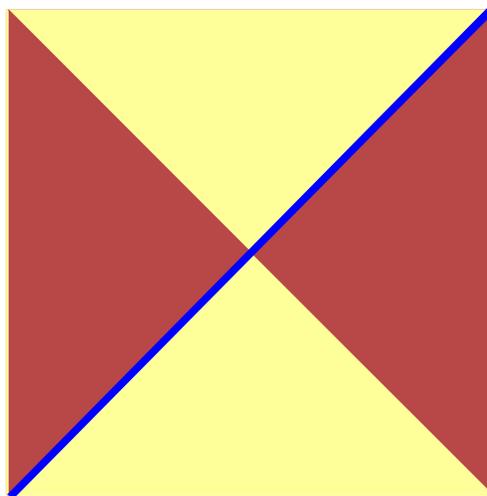
理想化



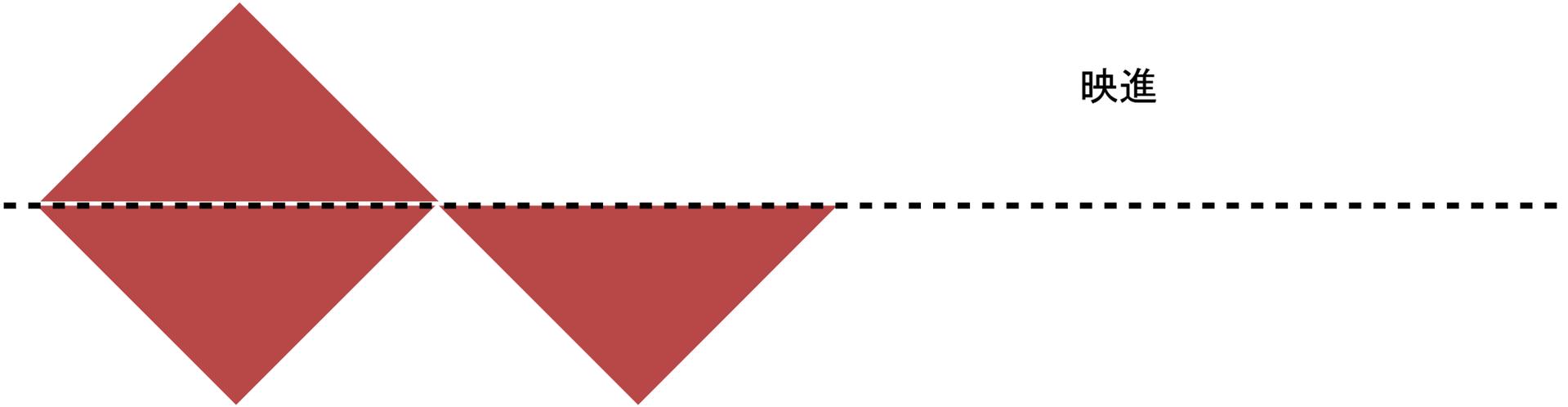


2回回転:色と保つ操作
4回回転:色と交換する操作

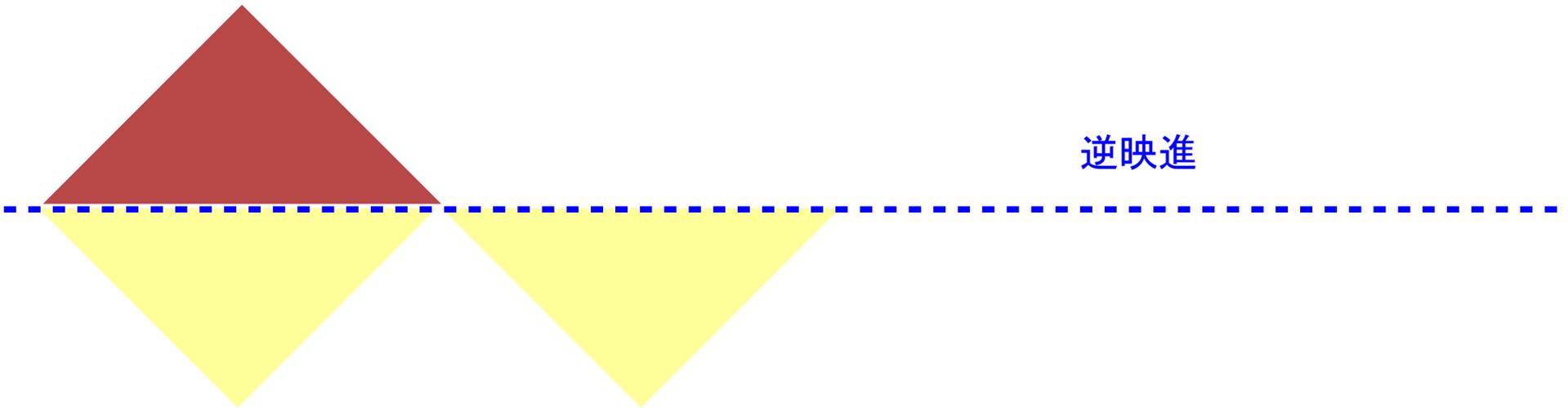
縦と横の鏡映:色と保つ操作
斜めの鏡映:色と交換する操作(逆鏡映)

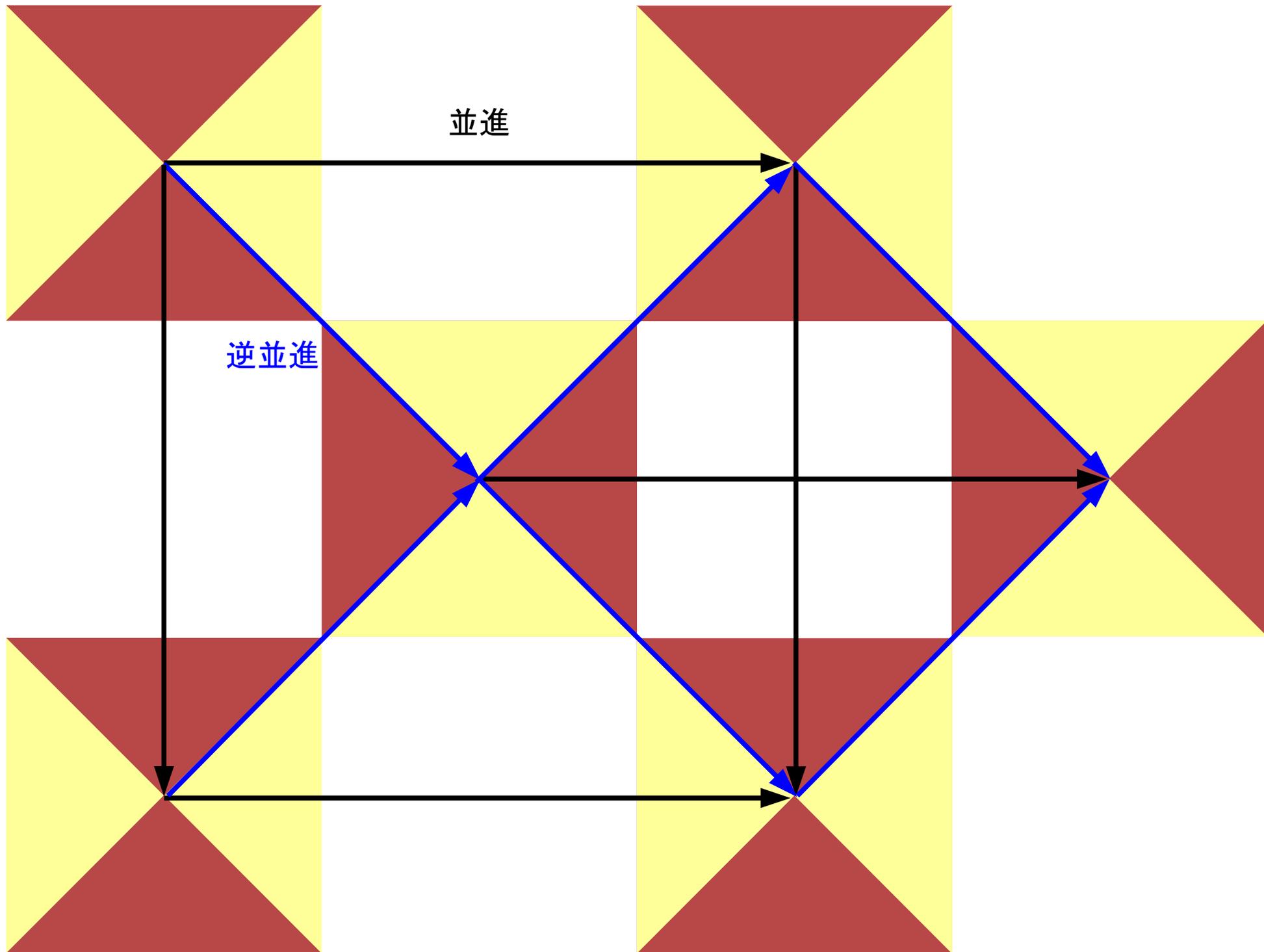


映進



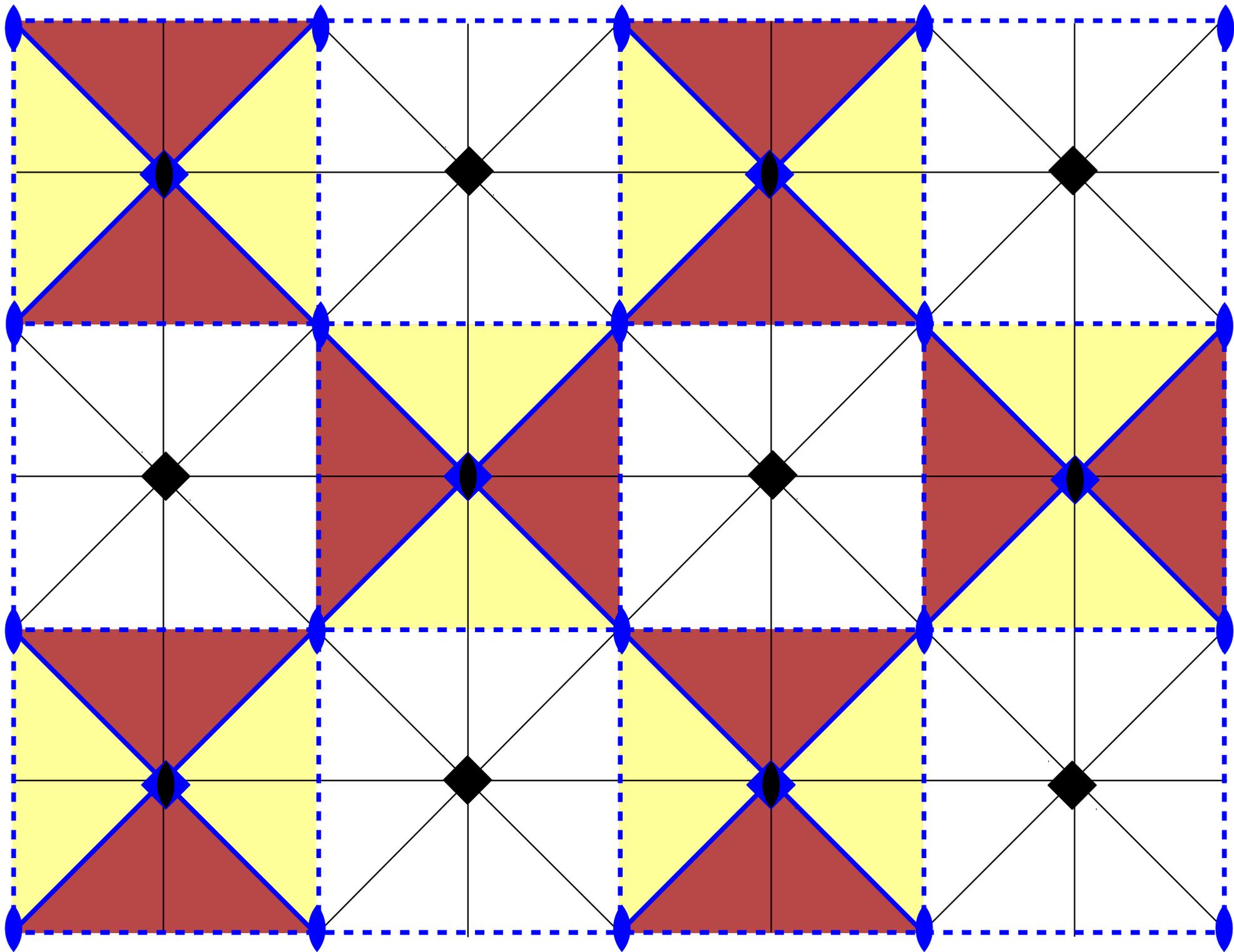
逆映進

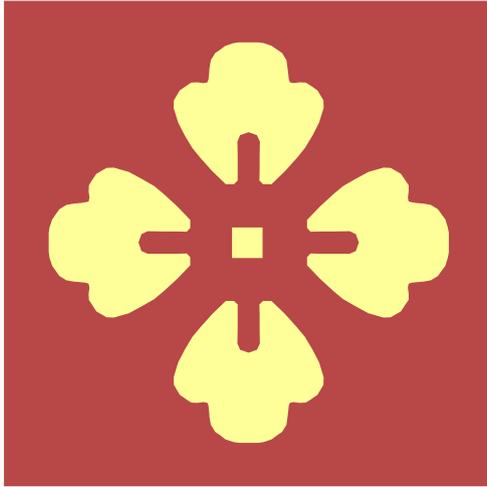
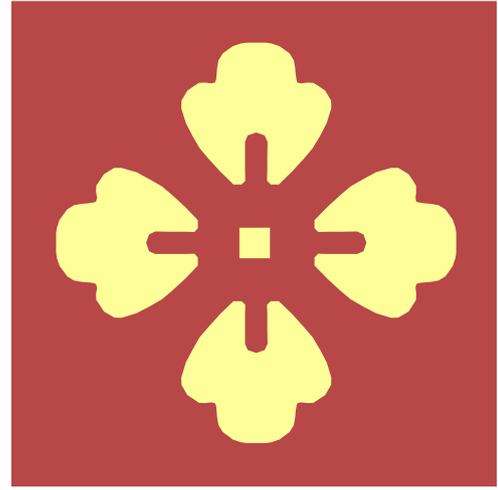
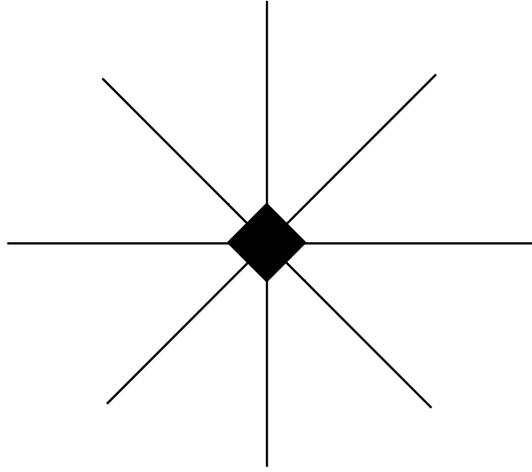
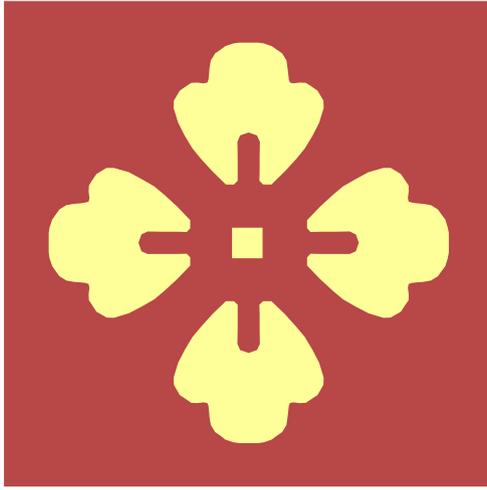




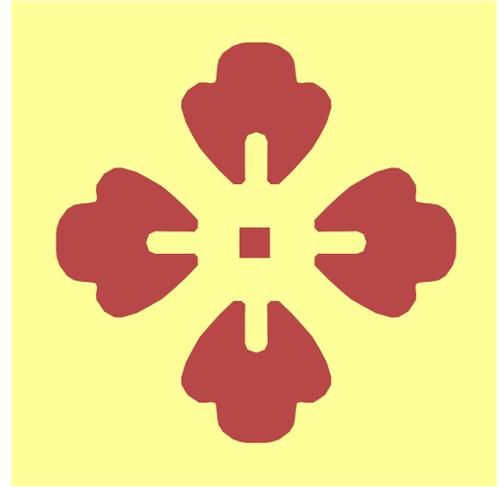
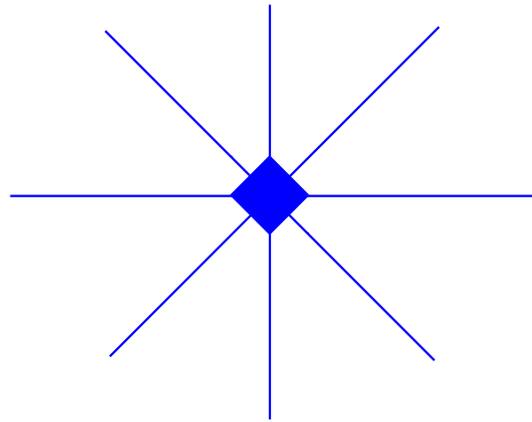
並進

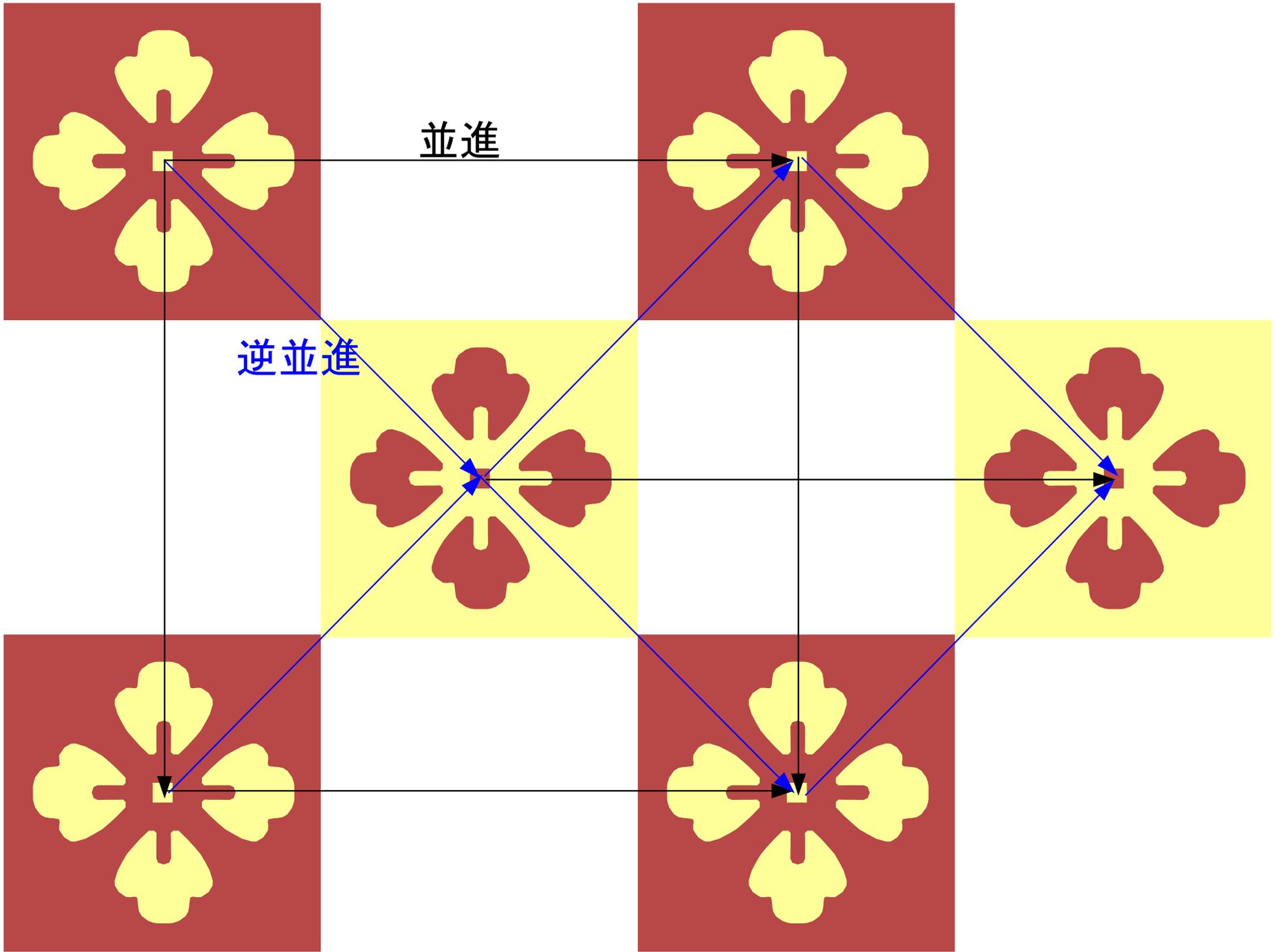
逆並進

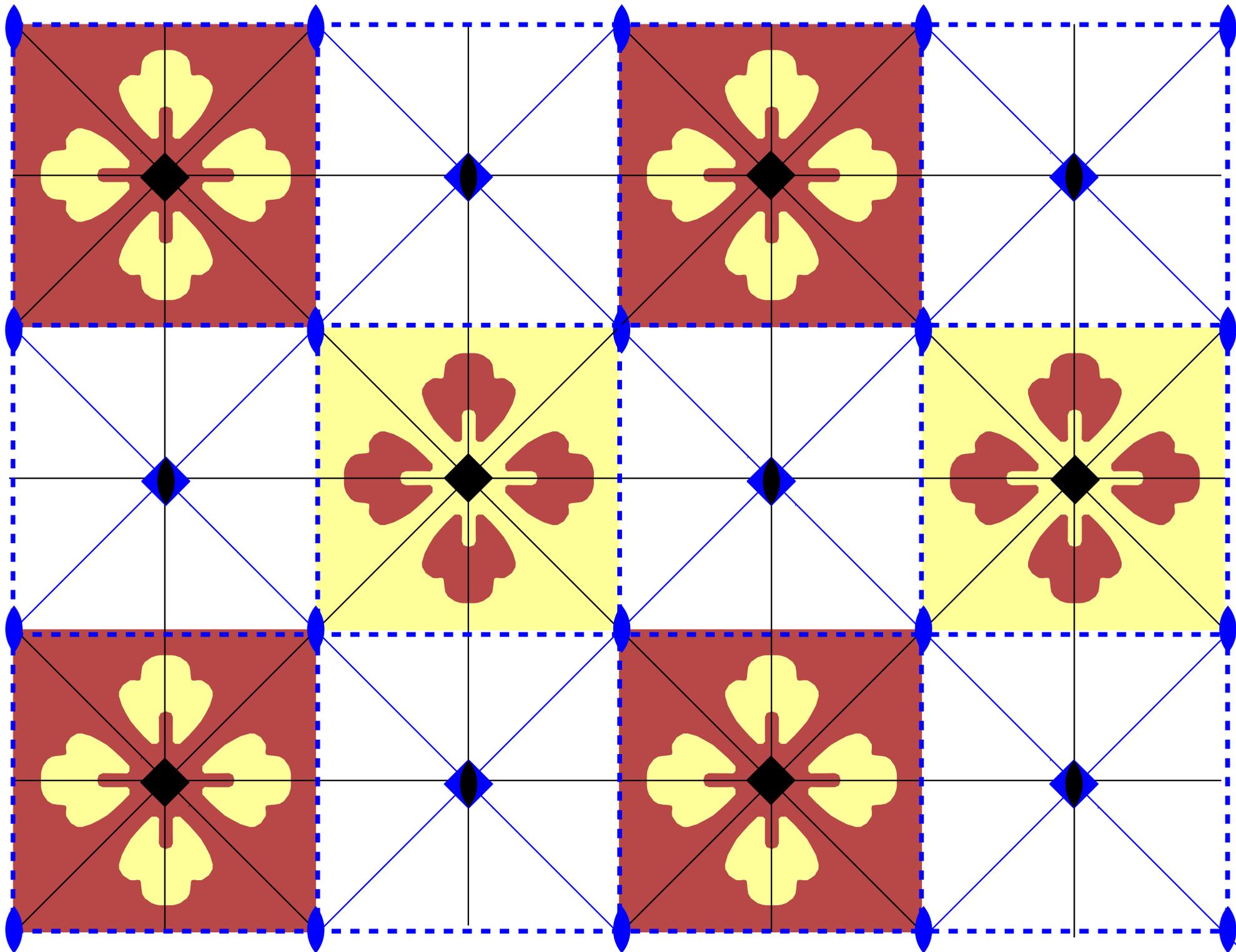




逆恒等操作







色度 (chromaticity) と中性群 (neutral groups)

多色点群を $\mathcal{K}^{(p)}$ で表示する

p は色度 (色の数) を表示する

\mathcal{H} は $\mathcal{K}^{(p)}$ の単色部分群

$1^{(p)} = \{1, 1', 1'' \dots, 1^p\}$: 色同定群: 色の置換群

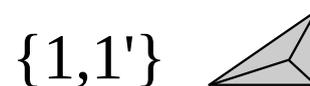
$\mathcal{H} \otimes 1^{(p)}$ は 320 個の中性群

$(\mathcal{H}, 1^{(1)}) = \mathcal{H} \otimes \{1\}$:
32 個の単色群

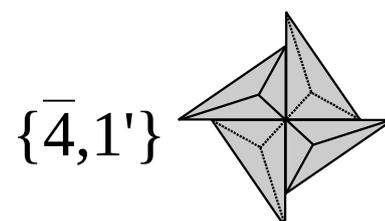
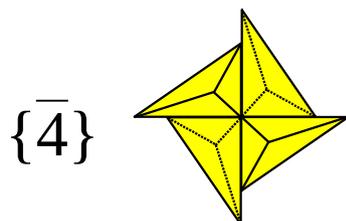
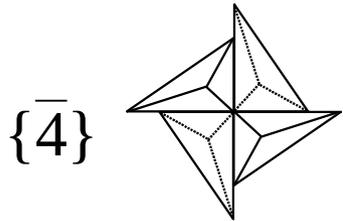
$(\mathcal{H}, 1^{(2)}) = \mathcal{H} \otimes \{1, 1'\}$:
32 個の中性二色群
(グレー群)

$(\mathcal{H}, 1^{(p>2)}) = \mathcal{H} \otimes \{1, 1', 1'' \dots\}$:
256 個の中性他色群

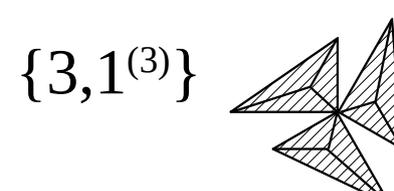
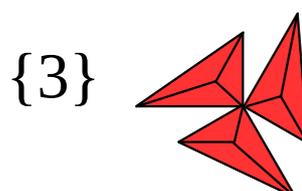
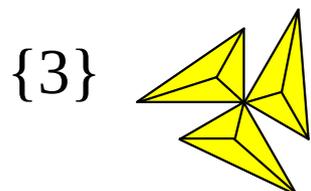
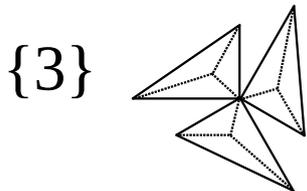
中性群



二色中性群
(グレー群)



二色中性群
(グレー群)



三色中性群

多色点群の分類

- 点群の二色不変拡大: 二色点群 (シュブニコフ群) $\mathcal{K}^{(2)} = \{H \otimes n^{(p=2)}\} = \{H \otimes n'\}$
- 点群の多色不変拡大 (Koptsik 群) $\mathcal{K}^{(p>2)}$
- 点群の多色非不変拡大 (Van der Waerden-Burckhardt groups) $\mathcal{K}_{WB}^{(p>2)}$

$n =$ 無色操作

色を固定する操作

$n^{(p)} =$ 多色操作

p 個の色を変換する操作 ($p = 2$ の場合は「'」も使う)

$n^{(p_1, p_2)} =$ 部分色操作

p_1 個の色を変換し、 p_2 個の色を固定する操作

二色点群(シュブニコフ群) $\mathcal{K}^{(2)}$

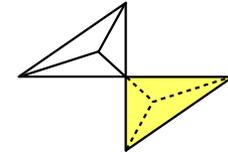
G: 無色点群

H: G の指数2点群

$\mathcal{K}^{(2)}: H \otimes H', H \oplus H', H \odot G^H$

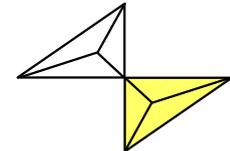
$$G = \bar{1}, H = 1, H' = \bar{1}'$$

$$\{1\} \otimes \bar{1}' = \{1, \bar{1}'\} = \bar{1}'$$



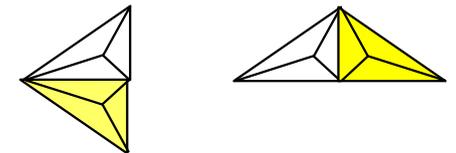
$$G = \bar{1}, H = 1, H' = 2'$$

$$\{1\} \otimes 2' = \{1, 2'\} = 2'$$



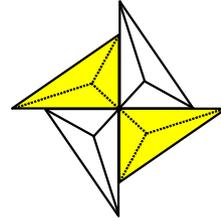
$$G = \bar{1}, H = 1, H' = m'$$

$$\{1\} \otimes m' = \{1, m'\} = m'$$



二色点群(シュブニコフ群) $\mathcal{K}^{(2)}$

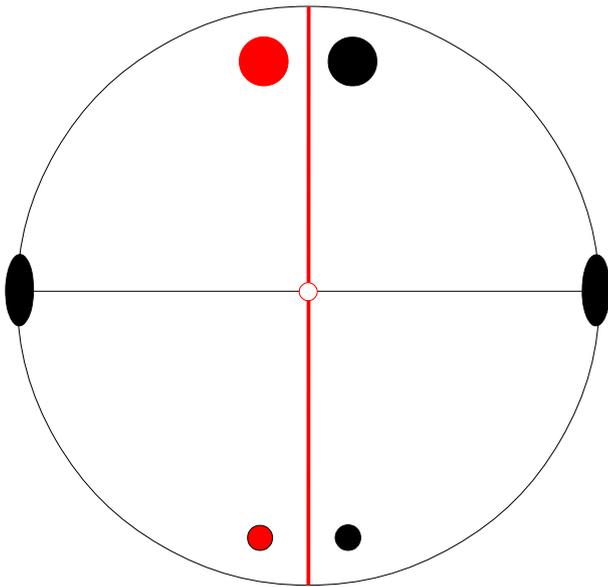
$$\mathcal{K}^{(2)} = 4' = 2 \odot 4' \pmod{2}$$



$$H = \{1, 2\}$$

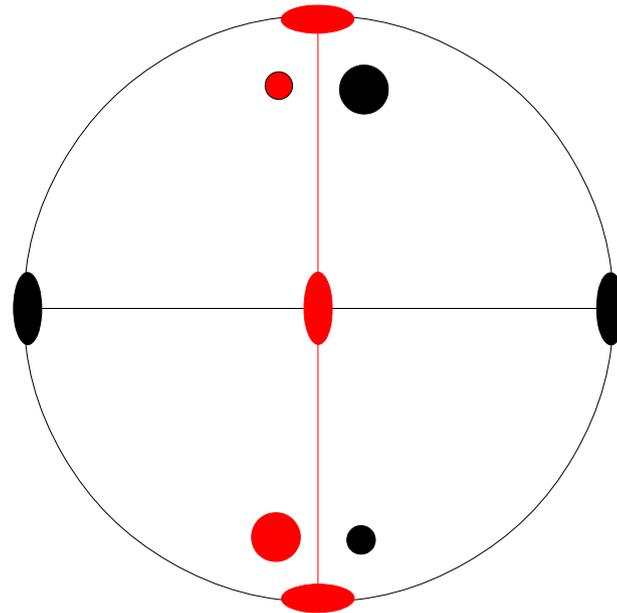
$$G^H = \{1, 4'\}$$

$$H = 2, H' = m'_{\perp}$$



$$\mathcal{K}^{(2)} = 2/m'$$

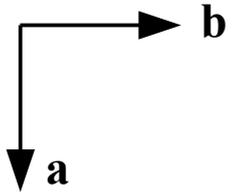
$$H = 2, H' = 2'_{\perp}$$



$$\mathcal{K}^{(2)} = 2'22'$$

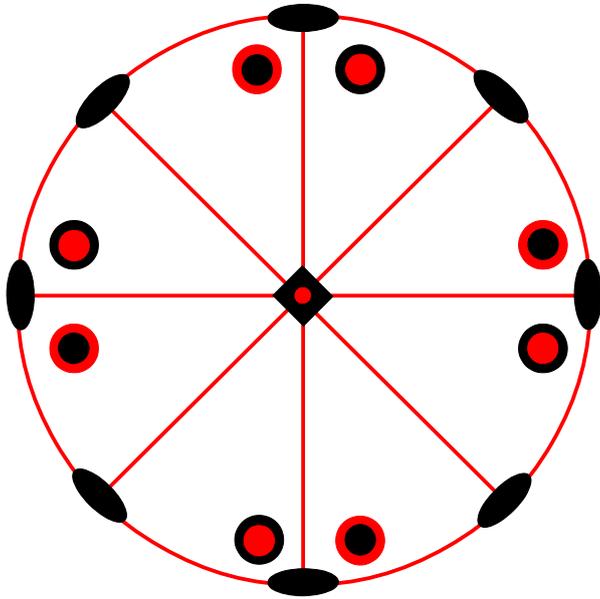
練習: G から可能な H 、 H' と $\mathcal{K}^{(2)}$ を同定

$$G = 4/m2/m2/m$$



$$H = 422$$

$$H' = \bar{1}'$$

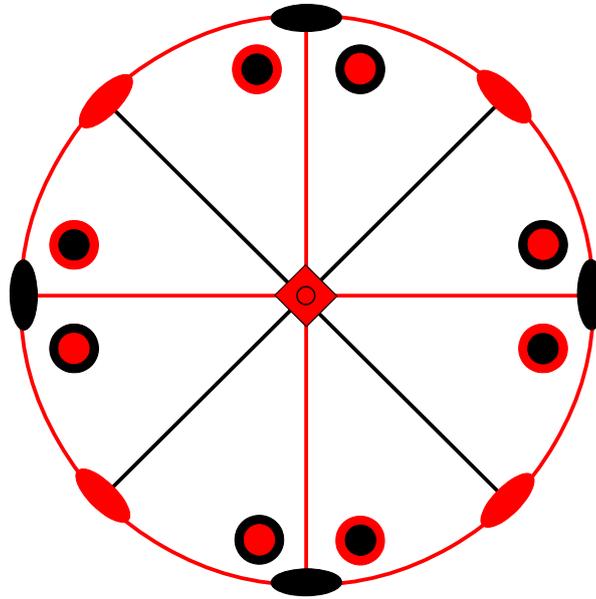


$$\mathcal{K}^{(2)} = H \otimes H' =$$

$$4/m'2/m'2'/m'$$

$$H = \bar{4}2m$$

$$H' = \bar{1}'$$

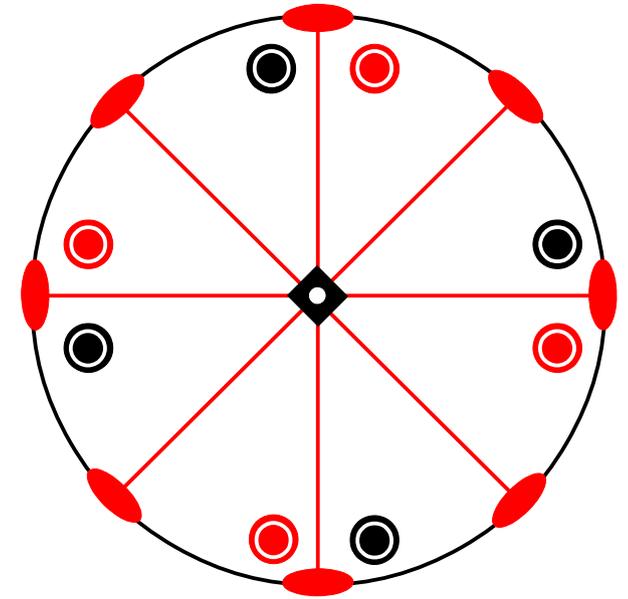


$$\mathcal{K}^{(2)} = H \otimes H' =$$

$$4'/m'2/m'2'/m$$

$$H = 4/m$$

$$H' = 2'$$

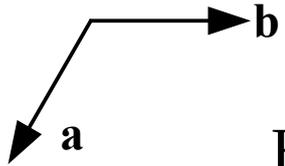


$$\mathcal{K}^{(2)} = H \oplus H' =$$

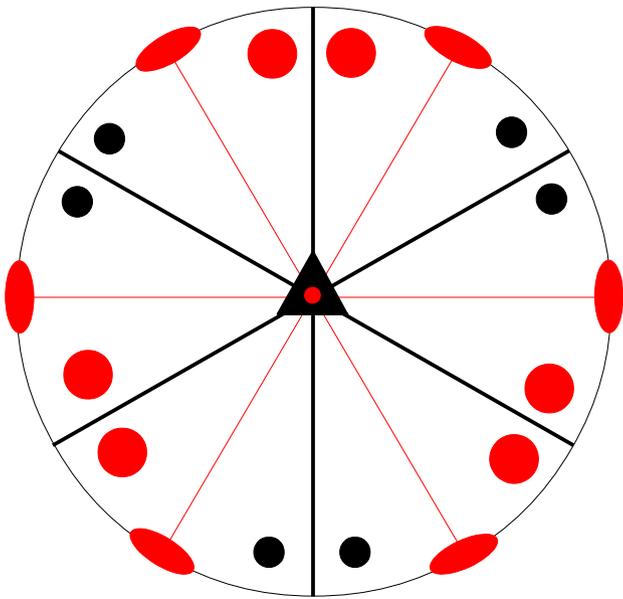
$$4/m2'/m'2'/m'$$

練習: H から可能な $\mathcal{K}^{(2)}$ を同定

$$H = 3m1$$

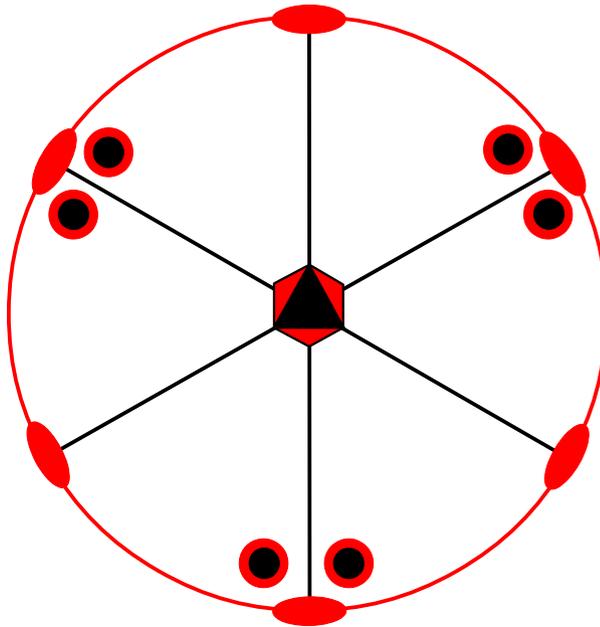


$$H' = \bar{1}'$$



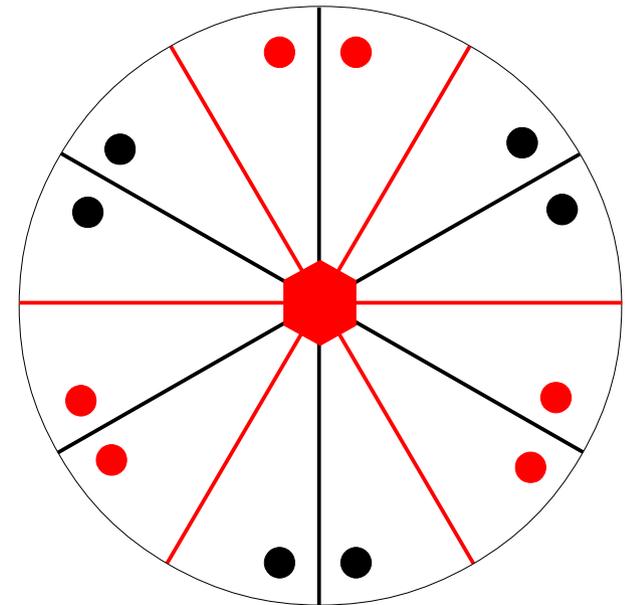
$$\begin{aligned} \mathcal{K}^{(2)} &= H \otimes H' \\ &= \bar{3}'2'/m \end{aligned}$$

$$H' = m'_{\perp}$$



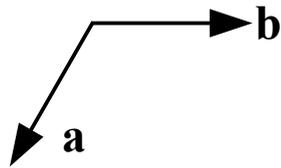
$$\begin{aligned} \mathcal{K}^{(2)} &= H \otimes H' \\ &= \bar{6}'m2' \end{aligned}$$

$$H' = m'$$

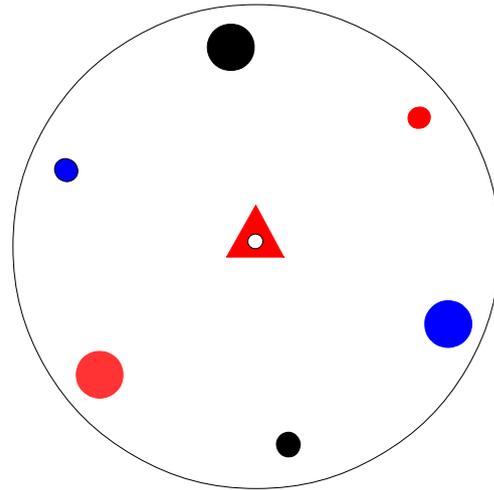


$$\begin{aligned} \mathcal{K}^{(2)} &= H \otimes H' \\ &= 6'mm' \end{aligned}$$

点群の多色不変拡大 (Koptsik 群) $\mathcal{K}^{(p>2)}$



$$H = \bar{1}, H' = 3^{(3)}$$



$$\mathcal{K}^{(3)} = H \otimes H' = \bar{3}^{(3)}$$

点群の多色不変拡大 (Koptsik 群) $\mathcal{K}^{(p>2)}$

$H = 222$

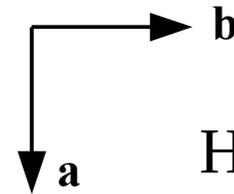
$H' = 3$

$(hkl) \rightarrow (lhc) \rightarrow (kch)$

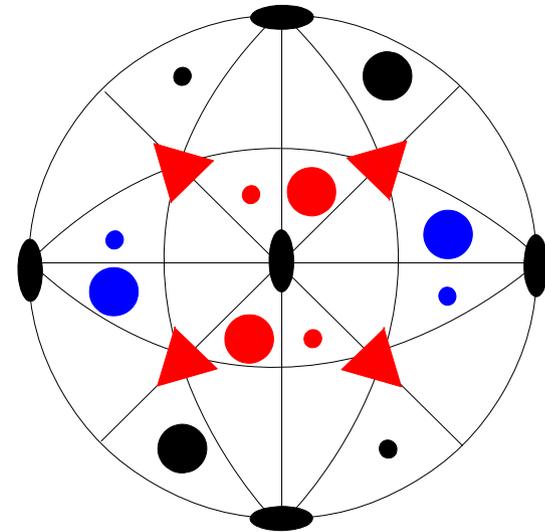
$(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \rightarrow (\bar{l}\bar{h}\bar{c}) \rightarrow (\bar{c}\bar{k}\bar{h})$

$(h\bar{k}\bar{l}) \rightarrow (\bar{l}hc) \rightarrow (kch)$

$(\bar{h}kl) \rightarrow (lhc) \rightarrow (kch)$

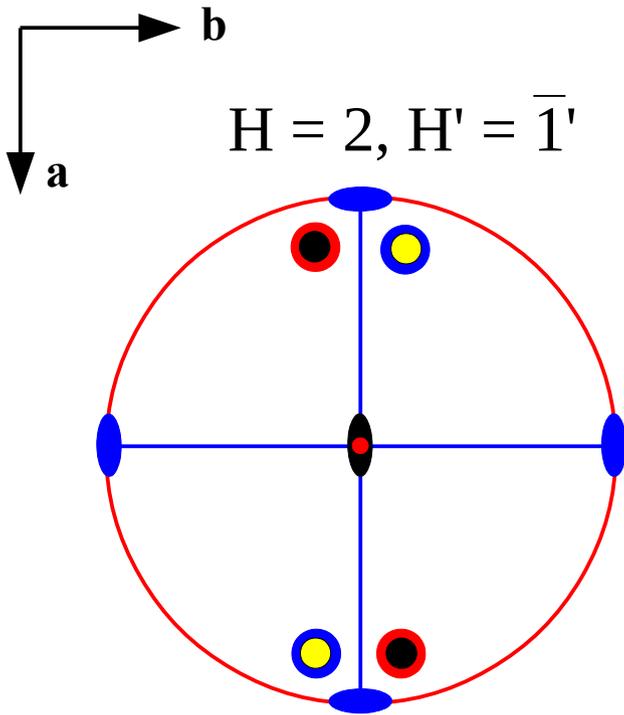


$H = 222, H' = 3$



$$\mathcal{K}^{(3)} = H \otimes H' = (23^{(3)})^{(3)}$$

点群の多色不変拡大 (Koptsik 群) $\mathcal{K}^{(p>2)}$

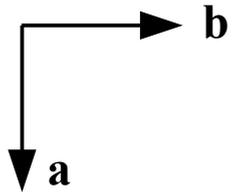


$$K^{(2)} = H \otimes H' = 2/m'$$

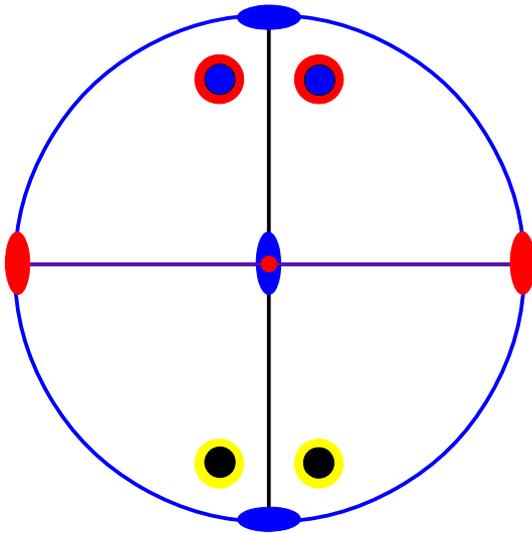
$$H' = m$$

$$K^{(4)} = K^{(2)} \otimes H' = \left(\frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2}{m^{(2)}} \right)^{(4)}$$

点群の多色不変拡大 (Koptsik 群) $\mathcal{K}^{(p>2)}$



$$H = m, H' = \bar{1}'$$

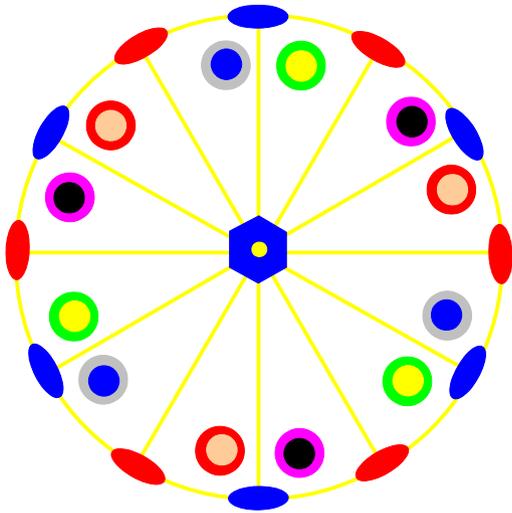
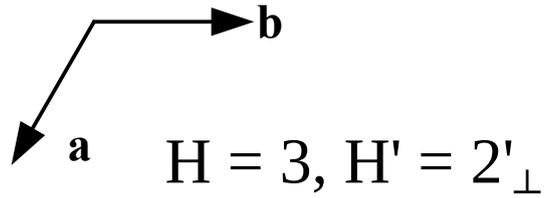


$$K^{(2)} = H \otimes H' = 2'/m$$

$$\downarrow H' = 2'$$

$$K^{(4)} = K^{(2)} \otimes H' = \left(\frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2^{(2)}}{m} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \right)^{(4)}$$

点群の多色不変拡大 (Koptsik 群) $\mathcal{K}^{(p>2)}$



$$K^{(2)} = H \otimes H' = 32'1$$

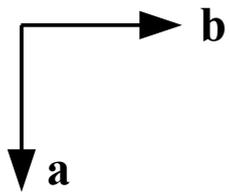
$$\downarrow H' = 2'$$

$$K^{(4)} = K^{(2)} \otimes H' = (6^{(2)} 2^{(2)} 2^{(2)})^{(4)}$$

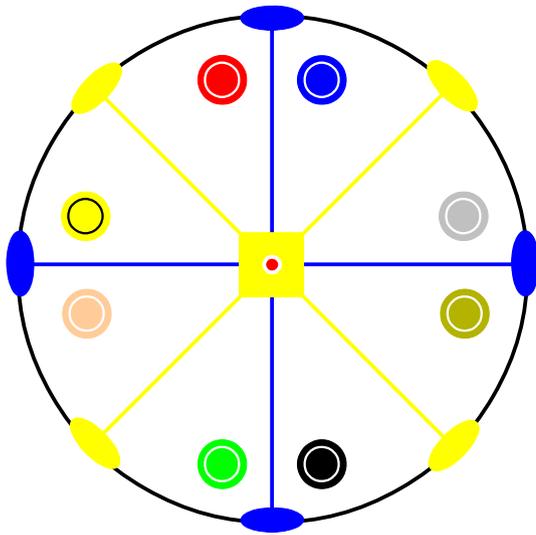
$$\downarrow H' = \bar{1}'$$

$$K^{(8)} = K^{(4)} \otimes H' = \left(\frac{6^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \right)^{(8)}$$

点群の多色不変拡大 (Koptsik 群) $\mathcal{K}^{(p>2)}$



$$H = m, H' = \bar{1}'$$



$$K^{(2)} = 2'/m$$

$$\downarrow H' = 2'$$

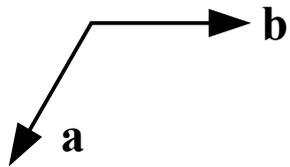
$$K^{(4)} = K^{(2)} \otimes H' = \left(\frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2^{(2)}}{m} \right)^{(4)}$$

$$\downarrow H' = 2'_{\perp}$$

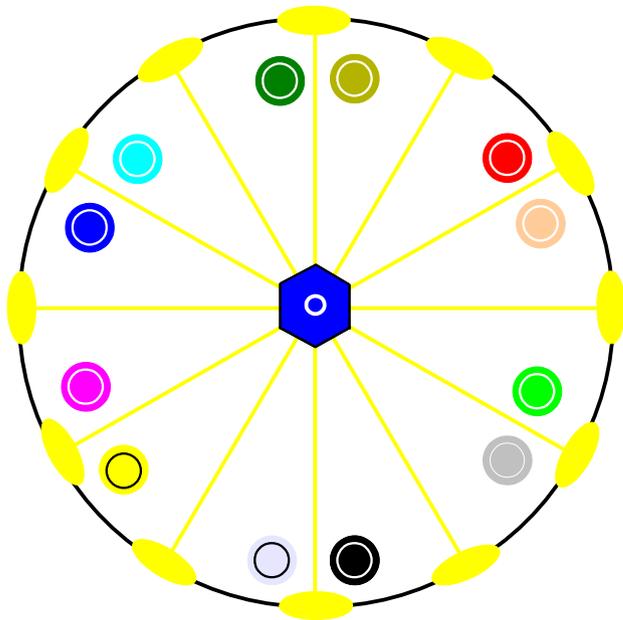
$$K^{(8)} = K^{(4)} \otimes H' = \left(\frac{4^{(4)}}{m} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \right)^{(8)}$$

軸の変換に
注意!

点群の多色不変拡大 (Koptsik 群) $\mathcal{K}^{(p>2)}$



$$H = m, H' = 3^{(3)}_{\perp}$$



$$K^{(3)} = H \otimes H' = \bar{6}^{(3)}$$

$$\downarrow H' = \bar{1}'$$

$$K^{(6)} = K^{(3)} \otimes H' = (6^{(6)}/m)^{(6)}$$

$$\downarrow H' = 2'_{\perp}$$

$$K^{(12)} = K^{(6)} \otimes H' = \left(\frac{6^{(6)}}{m} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \frac{2^{(2)}}{m^{(2)}} \right)^{(12)}$$

点群の多色非不変拡張 (Van der Waerden-Burckhardt groups) $\mathcal{K}_{WB}^{(p>2)}$

$\mathcal{K}_{WB}^{(p>2)}$ 群には部分色度 (partial chromaticity) の操作が存在する

n = 無色操作

色を固定する操作

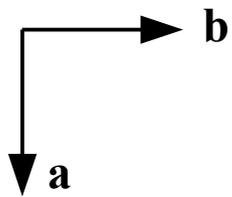
$n^{(p)}$ = 多色操作

p 個の色を変換する操作

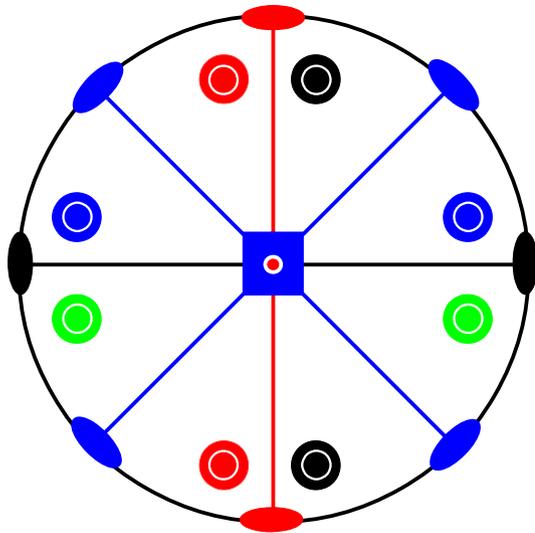
$n^{(p_1, p_2)}$ = 部分色操作

p_1 個の色を変換し、 p_2 個の色を固定する操作

点群の多色非不変拡張 (Van der Waerden-Burckhardt groups) $\mathcal{K}_{WB}^{(p>2)}$



$$H = m2m, H' = \bar{1}'$$



$$K^{(2)} = H \otimes H' = (2'/m2'/m'2'/m)$$

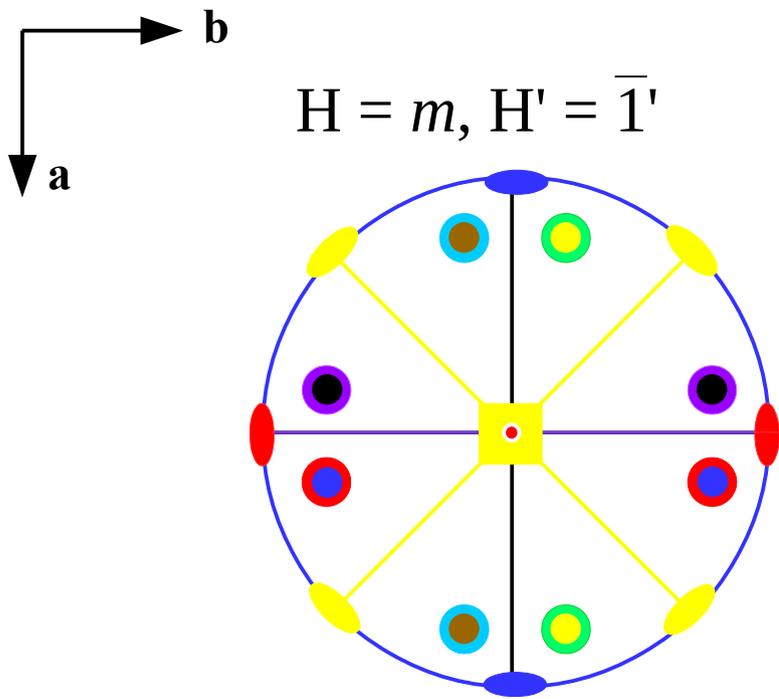
$$\downarrow H' = 2'_{\perp}$$

$$K_{WB}^{(4)} = K^{(2)} \textcircled{\text{S}} H' = \left(\begin{array}{ccc} 4^{(4)} & 2^{(2,2)} & 2^{(2)} \\ m & m^{(2,2)} & m^{(2)} \end{array} \right)^{(4)}$$

(2,2): 2 色を置換、2 色を固定

軸の変換に
注意!

点群の多色非不変拡張 (Van der Waerden-Burckhardt groups) $\mathcal{K}_{WB}^{(p>2)}$



(2,4): 2 対色を置換、4 色を固定

$$K^{(2)} = H \otimes H' = (2'/m)$$

$$\downarrow H' = 2'_{\perp}$$

$$K^{(4)} = K^{(2)} \otimes H' = \left(\frac{2^{(2)} \quad 2^{(2)} \quad 2^{(2)}}{m^{(2)} \quad m \quad m^{(2)}} \right)^{(4)}$$

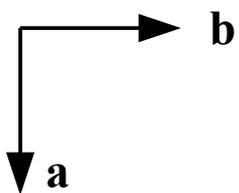
$$\downarrow H' = 2'_{\perp}$$

$$K_{WB}^{(8)} = K^{(4)} \otimes H' = \left(\frac{4^{(4)} \quad 2^{(2)} \quad 2^{(2)}}{m^{(2)} \quad m^{(2,4)} \quad m^{(2)}} \right)^{(8)}$$

軸の変換に
注意!

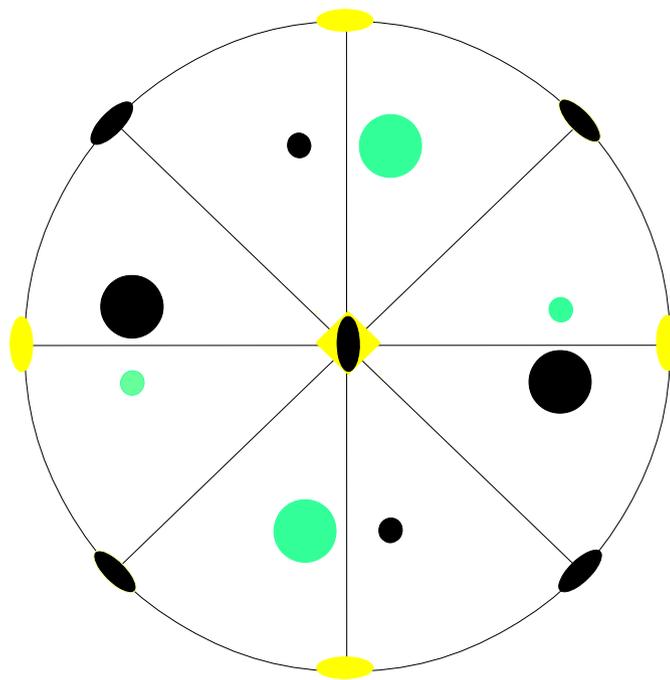
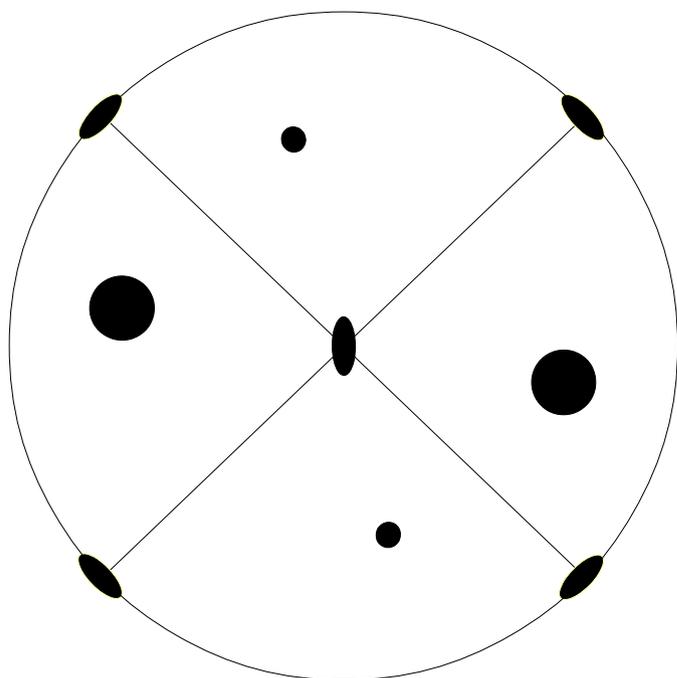
点群の多色非不変拡張 (Van der Waerden-Burckhardt groups) $\mathcal{K}_{WB}^{(p>2)}$

部分色要素と無色要素が共存する場合



$H = 222$ (正方基底
では 2.2), $H' = 2_{[100]}$

$$K^{(2)} = H \otimes H' = 4'2'2 \xrightarrow{H' = 3}$$



3	1	$\bar{2}$
$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{2}$
$\bar{3}$	$\bar{1}$	$\bar{2}$
$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{2}$

$2_{[100]} \quad 3_{[111]}$
 $\rightarrow 422 \rightarrow 432$

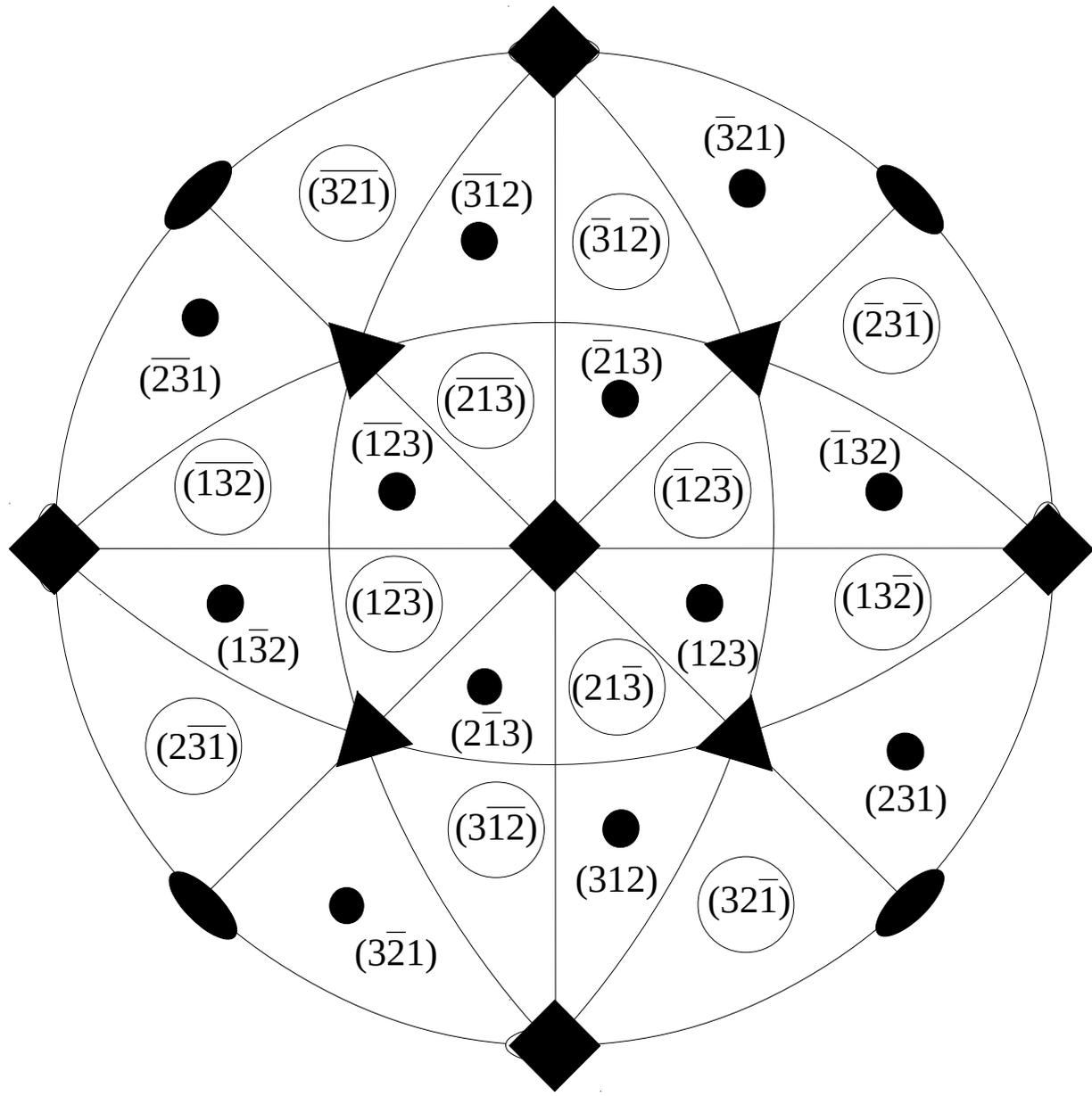
1	$\bar{2}$	3
3	$\bar{2}$	$\bar{1}$
$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$
$\bar{3}$	$\bar{2}$	$\bar{1}$

3	$\bar{1}$	$\bar{2}$
$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{2}$
$\bar{3}$	$\bar{1}$	$\bar{2}$
$\bar{1}$	3	2

$\bar{2}$	3	$\bar{1}$
$\bar{2}$	$\bar{1}$	$\bar{3}$
$\bar{2}$	$\bar{3}$	1
2	$\bar{1}$	3

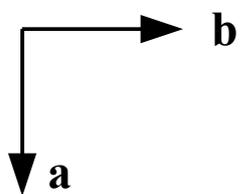
2	3	1
$\bar{2}$	$\bar{1}$	$\bar{3}$
$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$
$\bar{2}$	$\bar{1}$	$\bar{3}$

$\bar{1}$	$\bar{2}$	3
$\bar{3}$	$\bar{2}$	$\bar{1}$
1	$\bar{2}$	$\bar{3}$
3	2	$\bar{1}$



点群の多色非不変拡張 (Van der Waerden-Burckhardt groups) $\mathcal{K}_{WB}^{(p>2)}$

部分色要素と無色要素が共存する場合



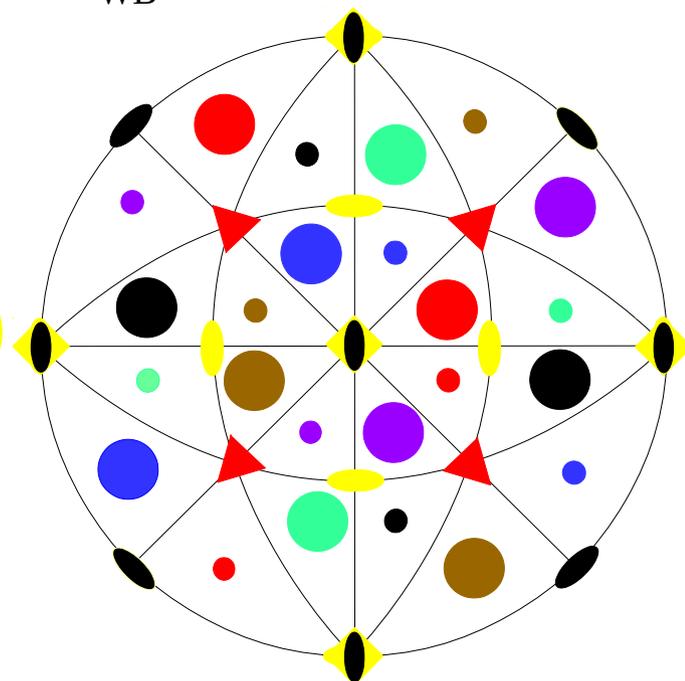
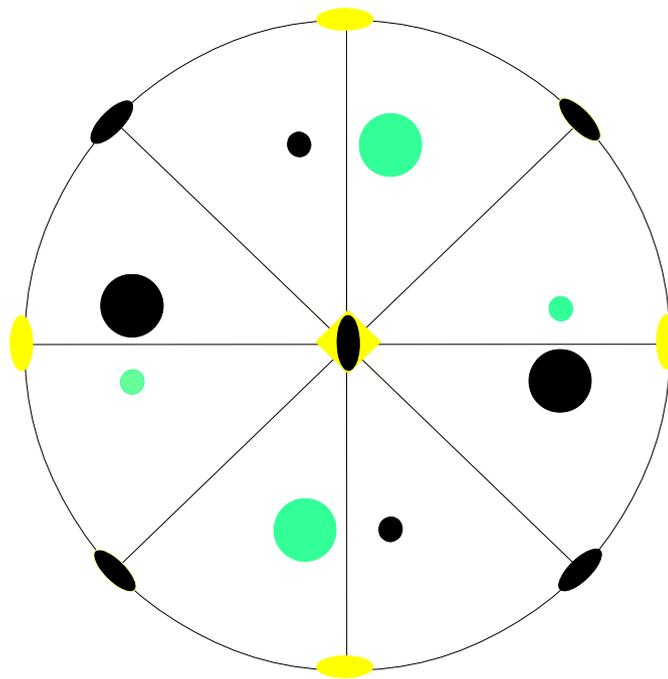
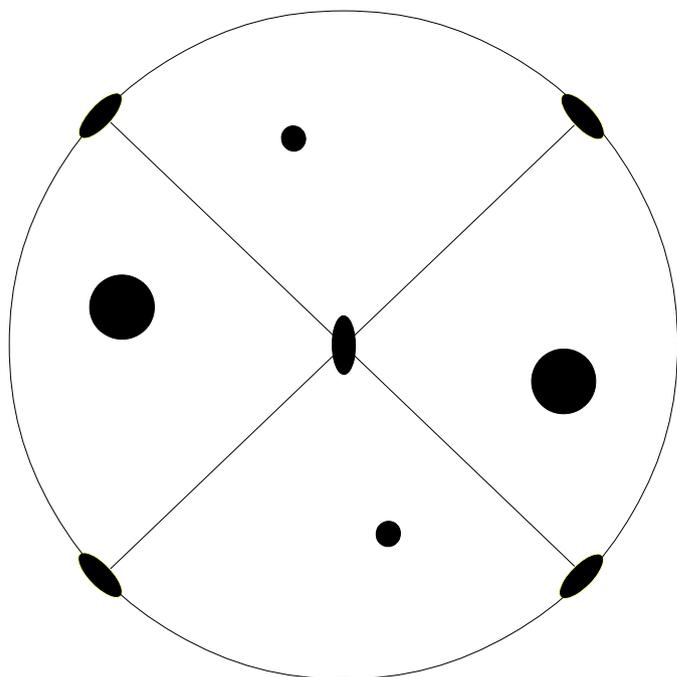
(2,2): 2 対色を置換、2 色を固定

$H = 222$ (正方基底
では 2.2), $H' = 2_{[100]}$

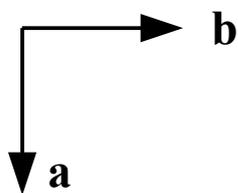
$$K^{(2)} = H \otimes H' = 4'2'2$$

$H' = 3$

$$\mathcal{K}_{WB}^{(6)} = (4^{(4,0)}3^{(3)}2^{(2,2)})^{(6)}$$

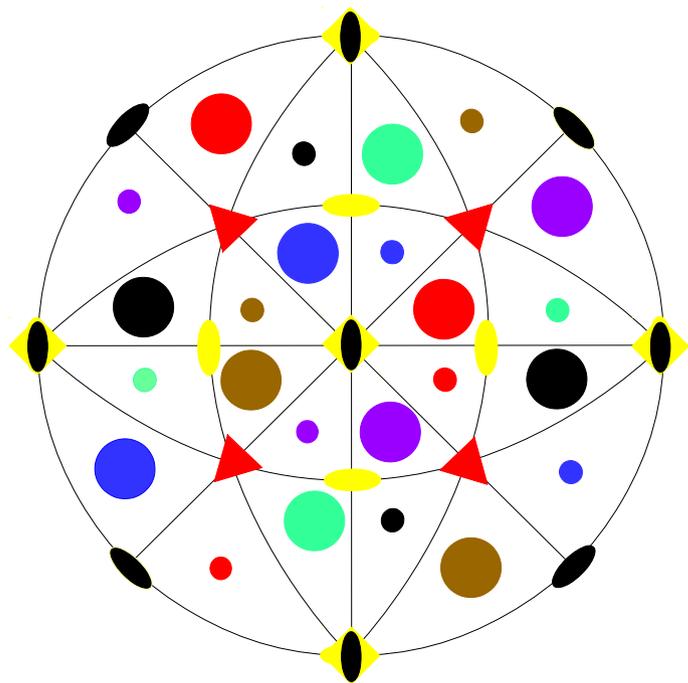


点群の多色非不変拡張 (Van der Waerden-Burckhardt groups) $\mathcal{K}_{WB}^{(p>2)}$



部分色要素と無色要素が共存する場合

$$\mathcal{K}_{WB}^{(6)} = (4^{(4,0)}3^{(3)}2^{(2,2)})^{(6)}$$



$4^{(4,0)}$ の意味

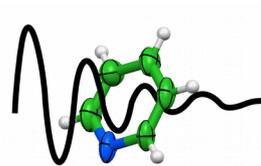
奇数の場合は全色を置換 (位数4なので $4+2$)、固定する色はない (0)

偶数の場合は、4色を置換、 $6-4=2$ 色を固定



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

CRM²
Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations



Institut Jean Barriol

双晶の概念と入門

Massimo Nespolo 教授

ロレーヌ国立大学結晶学研究室 (CRM2) - 仏蘭西

massimo.nespolo@crm2.uhp-nancy.fr

http://www.crystallography.fr/pages_perso/Nespolo/jp/

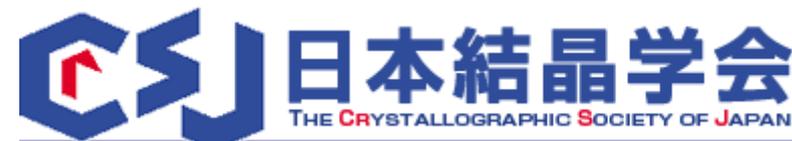
対称性・群論トレーニングコース

第1回アドバンストコース

August 1-5, 2016 @ KEK, Tsukuba



KEK 高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science



双晶の定義

「同質固体物質」
空間群あり

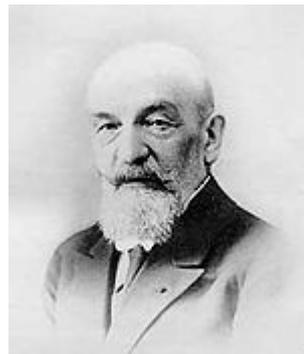
「異質固体物質」
空間群なし

A twin is a heterogeneous edifice built by homogeneous crystals (individuals) of the same phase in different orientations, related by an operation (the twin operation) that does not belong to the point group of the individual.

同組成

異方向

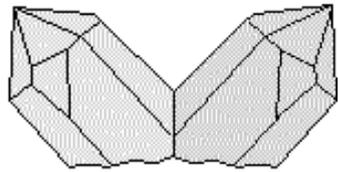
Georges Friedel, 1904 (伝語)



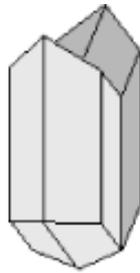
(1865-1933)

双晶内の結晶関連付け

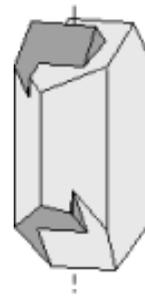
Mapping of individuals in twins



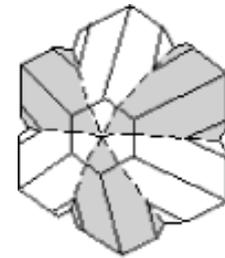
{11 $\bar{2}$ 2} 鏡映



(100) 鏡映

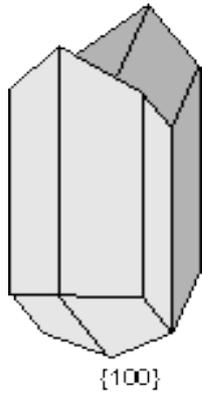


[001] 回轉

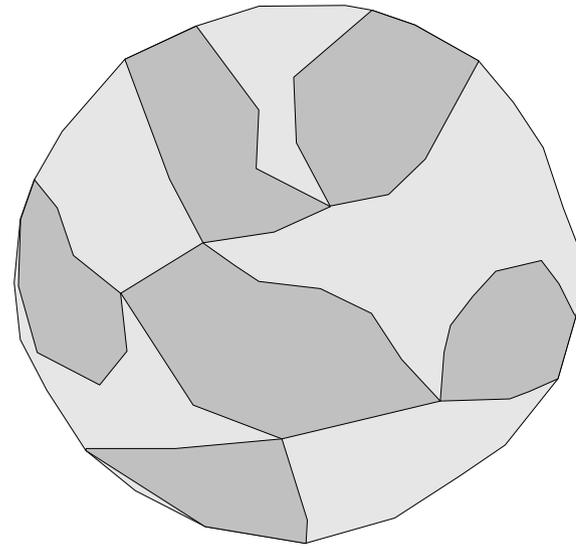


{031} 鏡映
(cyclic twin)

定義



Two individuals



Two orientation domains (variants)
with N domains

双晶操作による双晶の分類

双晶操作は点群操作のため双晶は3種類に分類される

鏡映双晶 (reflection twins)

回転双晶 (rotation twins)

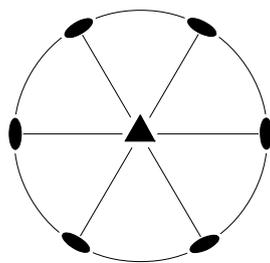
反転双晶 (inversion twins)

但し、回反双晶操作も可能である！

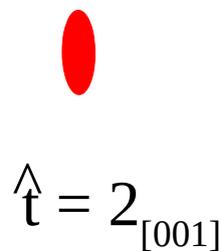
何故双晶は好まれていない(普通)？

双晶の存在による問題の例 - その1

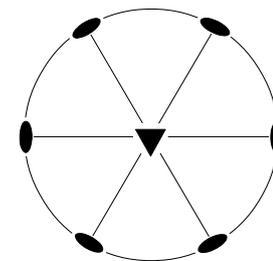
低温石英におけるドフィーネ式双晶



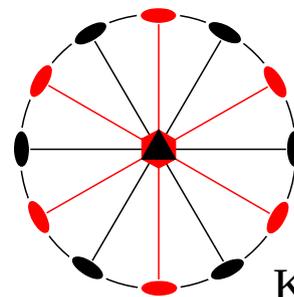
$K = 321$



$$\hat{t} = 2_{[001]}$$



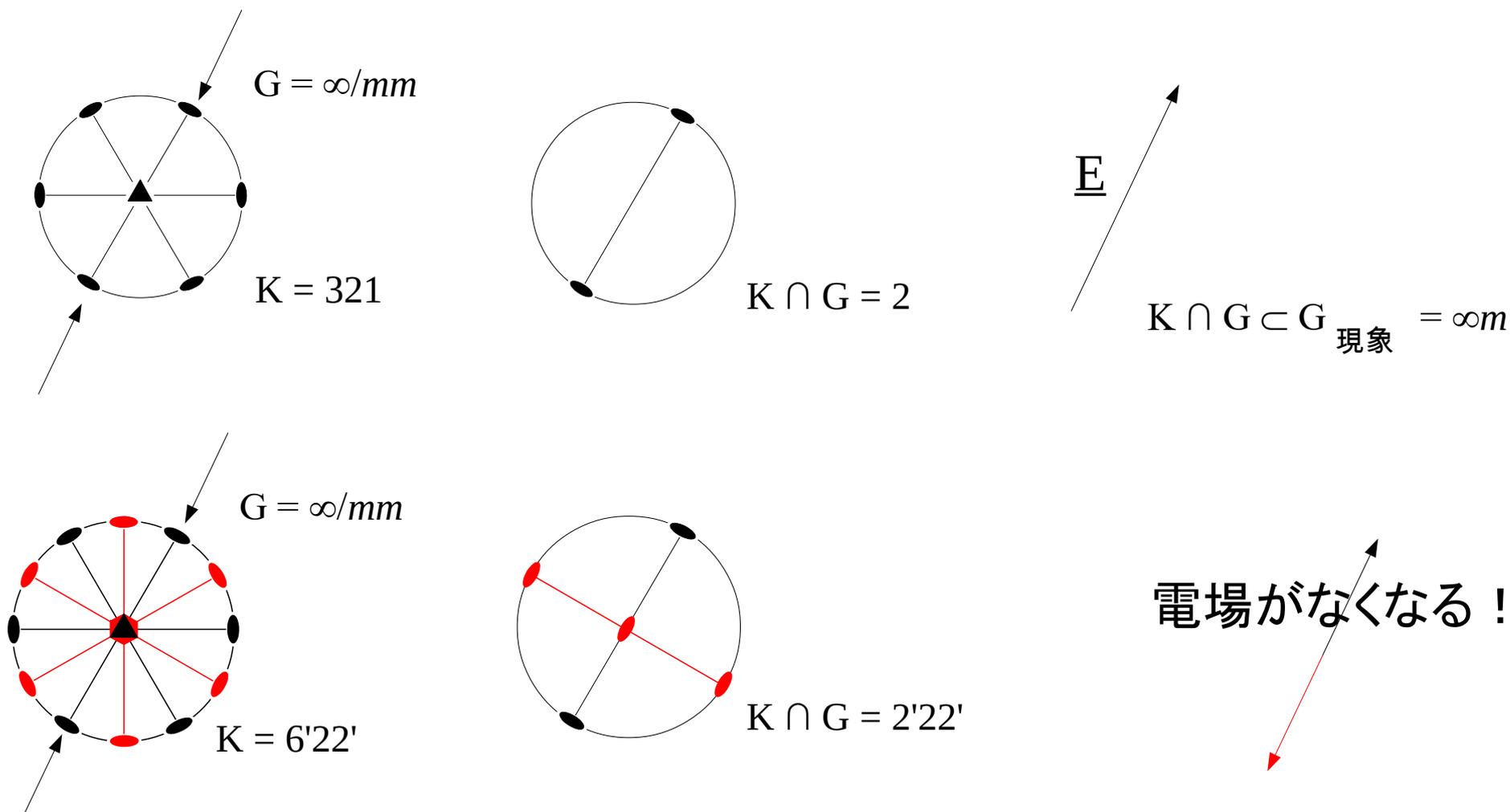
$K = 321$



$K = 6'22'$

圧電効果の消滅！

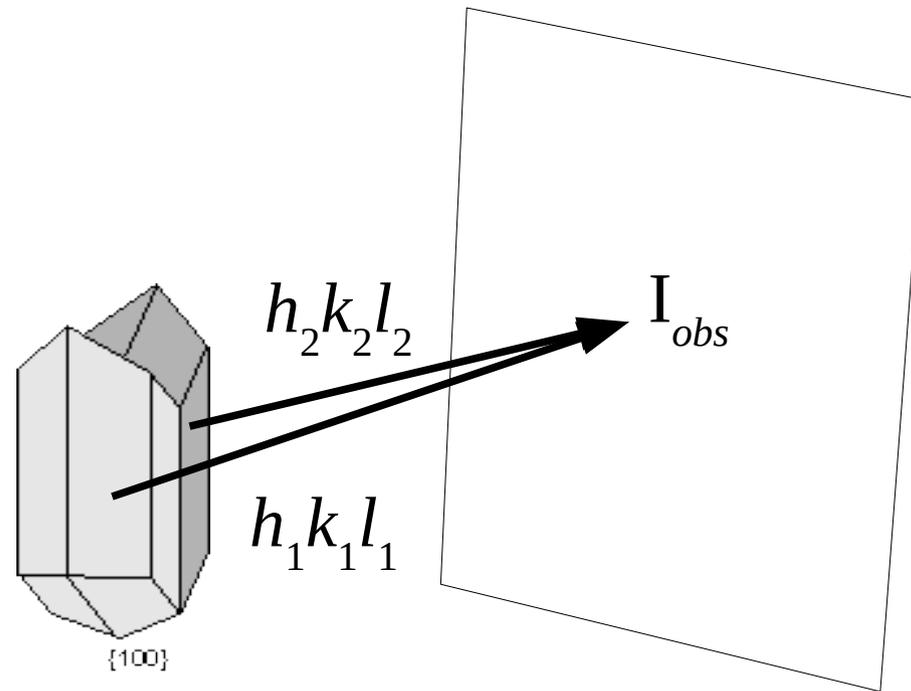
キュリーの法則による低温石英における圧電効果の解釈



双晶の存在による問題の例 - その2

- 双晶は点群現象のため、双晶を形成する各結晶からの反射は干渉しない。
- 即ち、各結晶からの反射の位相は互いに無関係である。
- 測定した反射の強度は各結晶からの加重平均強度である。その重みは各結晶の体積である。

双晶の存在による問題の例 - その2

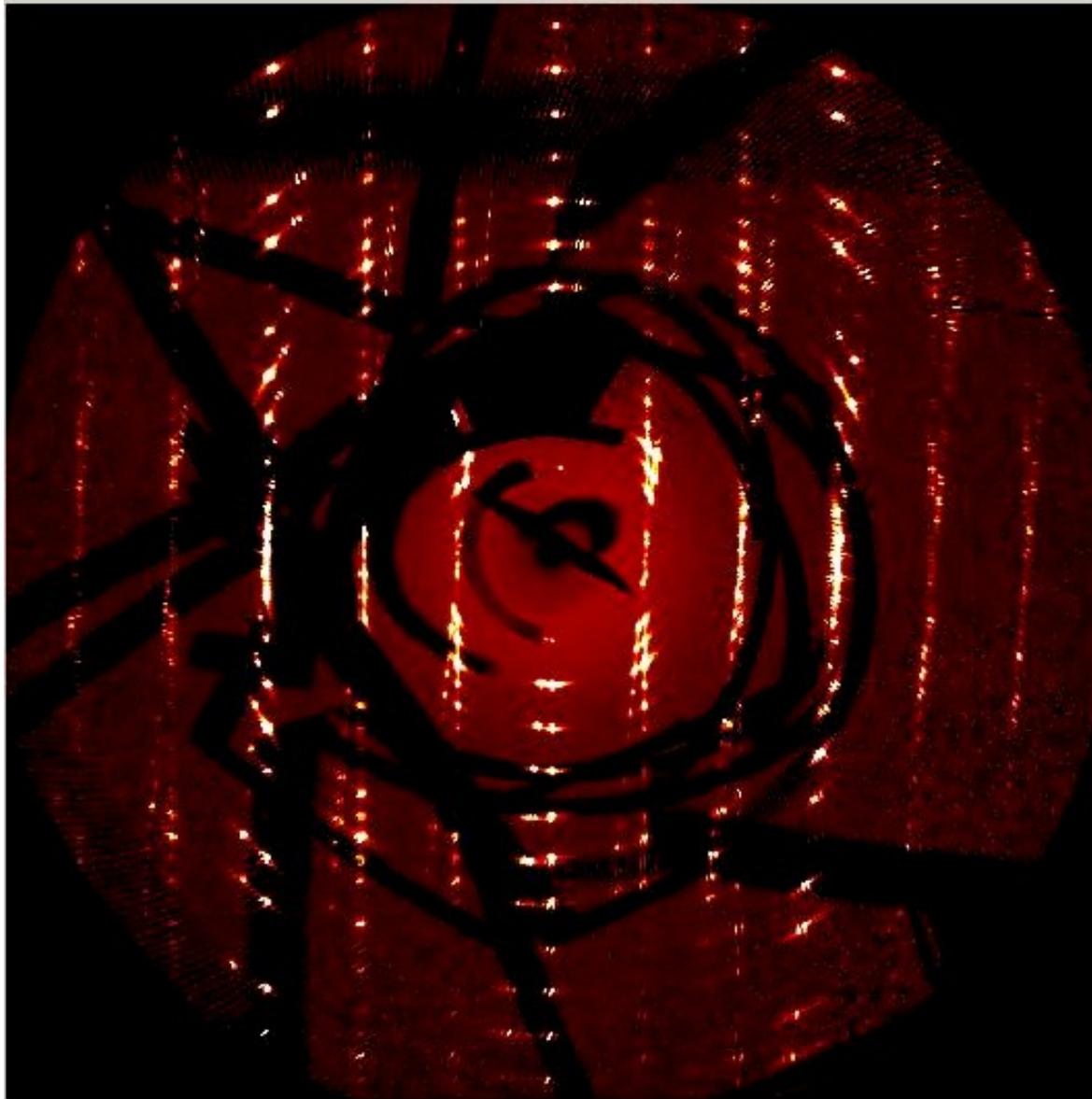


$$I_{obs} = V_1 I(h_1 k_1 l_1) + (1 - V_1) I(h_2 k_2 l_2)$$

n 個結晶の場合は：
$$I_{obs} = \sum_n V_n I(h_n k_n l_n)$$

双晶の存在による問題の例 - その2

各結晶からの反射が重ならない場合は以下の様な図形が得られる。



双晶の成因

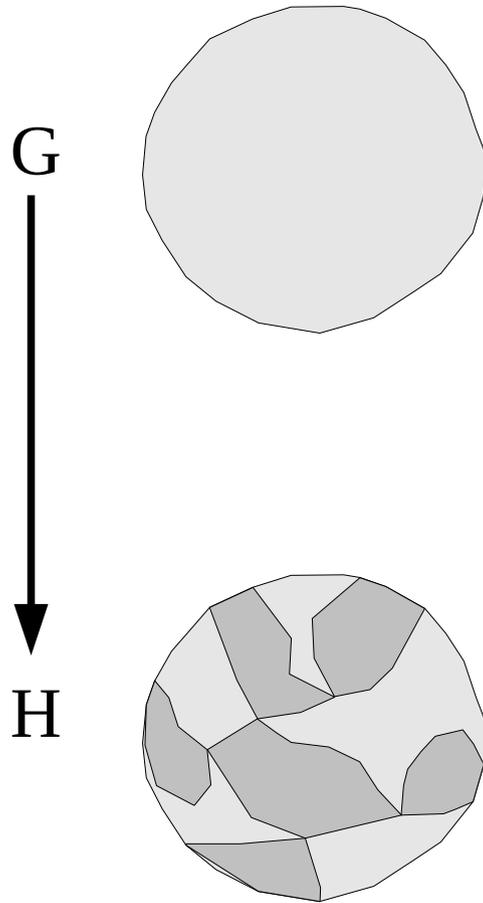
一体、なぜ双晶が出現する？

双晶の成因—その1

構造相転移による双晶

Transformation twins

群 — 部分群
Group-subgroup
relation



高対称性相(母相)

相転移により無くなった(元)同質固体物質の対称操作はドメインの方向を関連付ける操作(双晶操作)として「異質固体物質」に残存する。

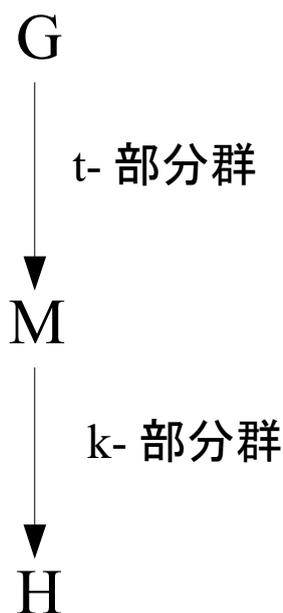
低高対称性相(娘相)

復習

一般の群・部分群関係

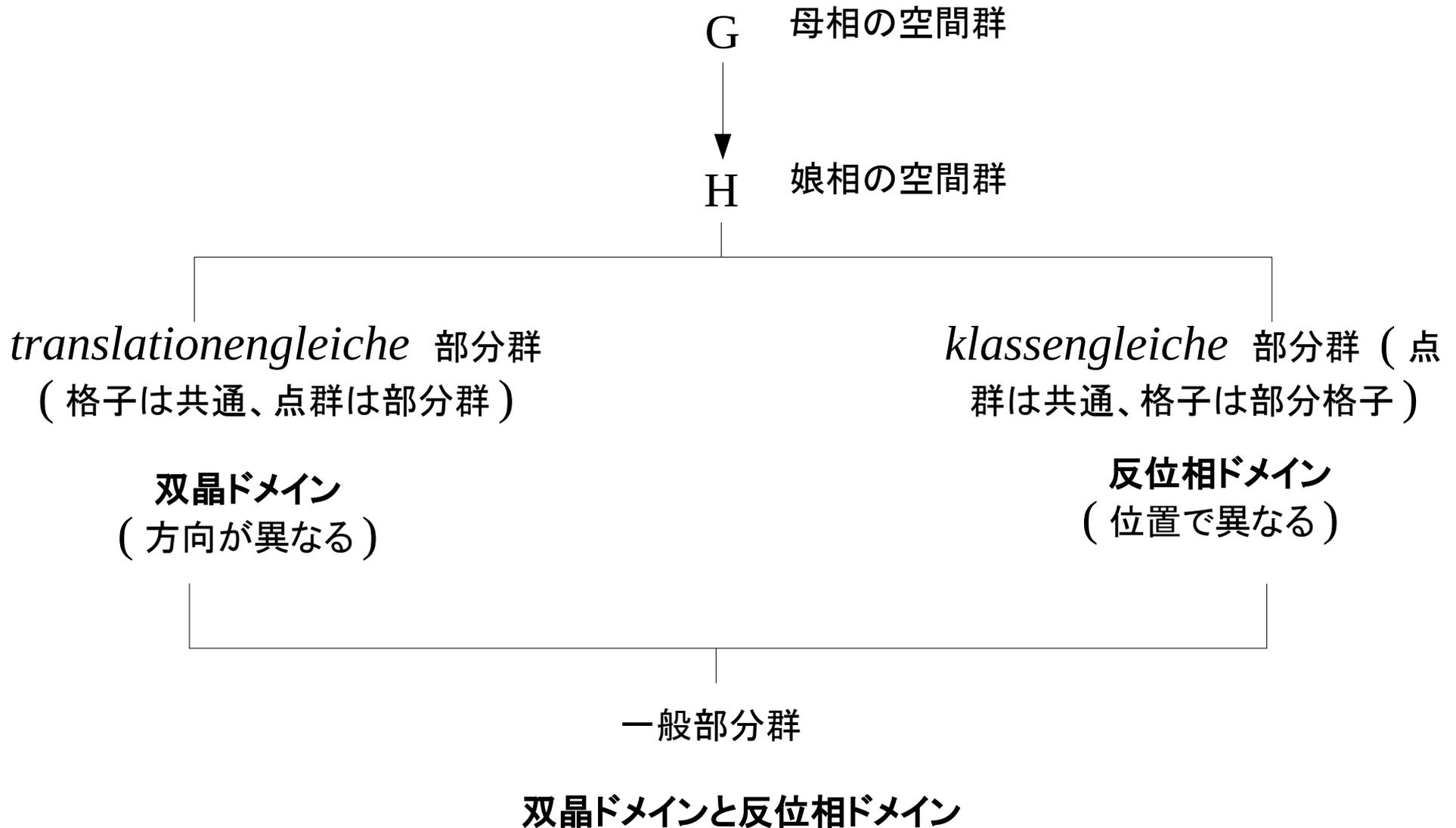
Hermann 定理 (1929)

H は G の一般部分群の場合は以下の分割ができる。



M は一意的である。

ドメイン構造の分類



フーリエ変換への並進の影響

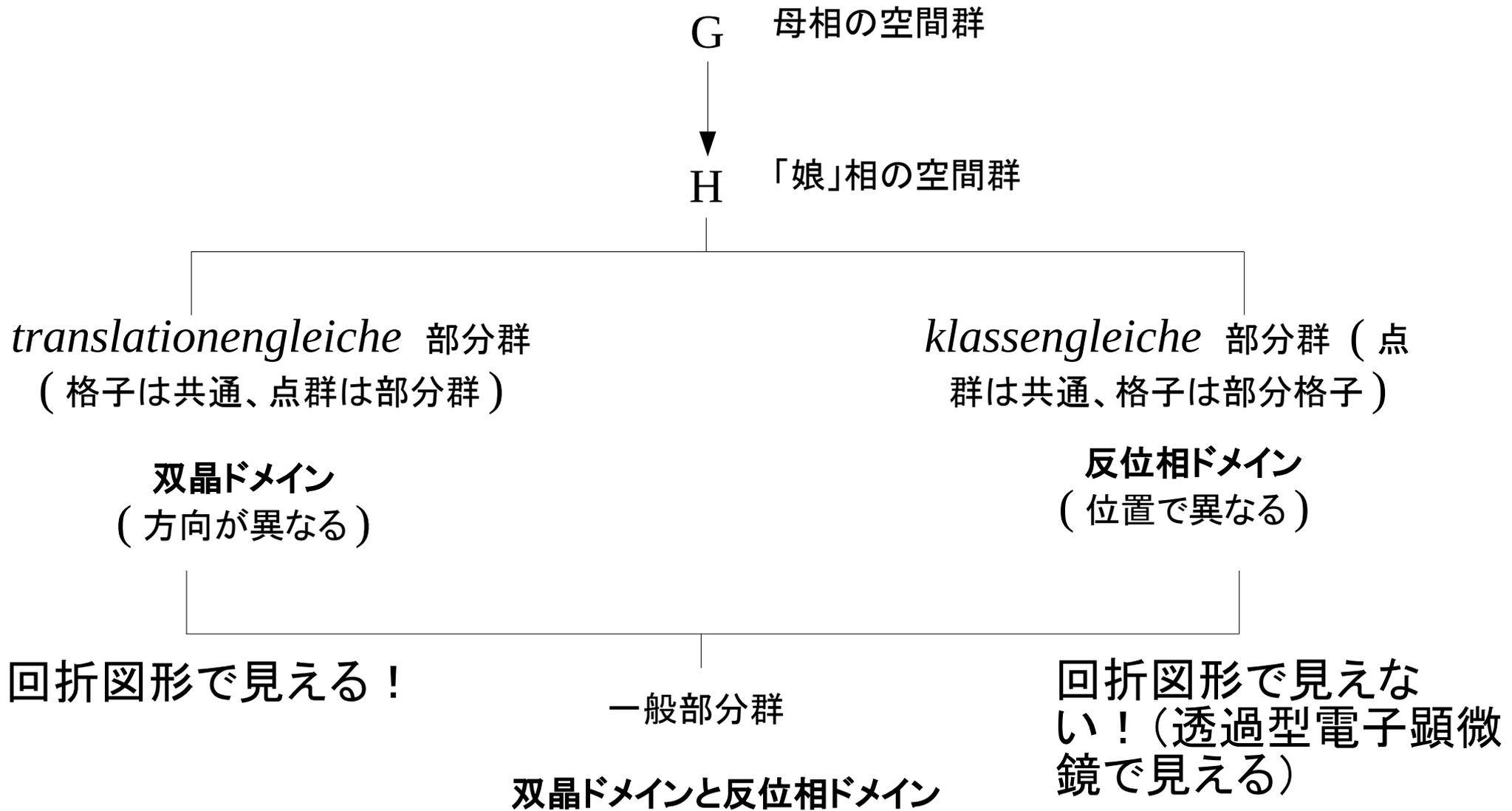
Effect of translation of Fourier Transform

$$\rho_T(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}-\mathbf{t}) \quad \mathbf{t} = \text{並進ベクトル} \quad F_T(\mathbf{r}^*) = \mathcal{T}^{-1}[\rho_T(\mathbf{r})]$$

$$\begin{aligned} F_T(\mathbf{r}^*) &= \int \rho(\mathbf{r}-\mathbf{t}) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} = \\ &= \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{t}) \int \rho(\mathbf{r}-\mathbf{t}) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r} - \mathbf{t}) dV_{\mathbf{r}} = \\ &= F(\mathbf{r}^*) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{t}) \end{aligned}$$

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を \mathbf{t} 実空間ベクトルで移動すると逆空間での影響はフーリエ変換の位相が $\exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{t})$ で変更することである。 $|F(\mathbf{r}^*)|$ は変わらないが実部と虚部はそれぞれ $\cos(2\pi \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{t})$ と $\sin(2\pi \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{t})$ で乗算される。

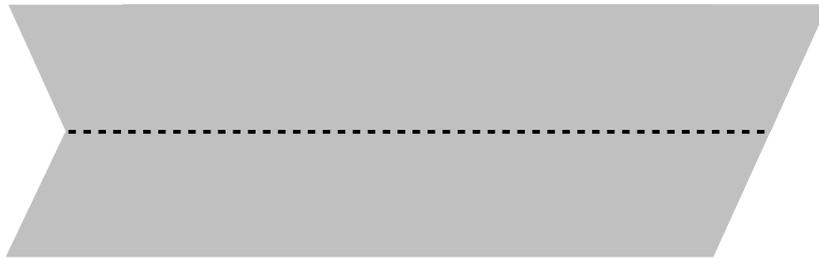
ドメイン構造の分類



$$F_T(\mathbf{r}^*) = F(\mathbf{r}^*) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{t})$$

双晶の成因—その2

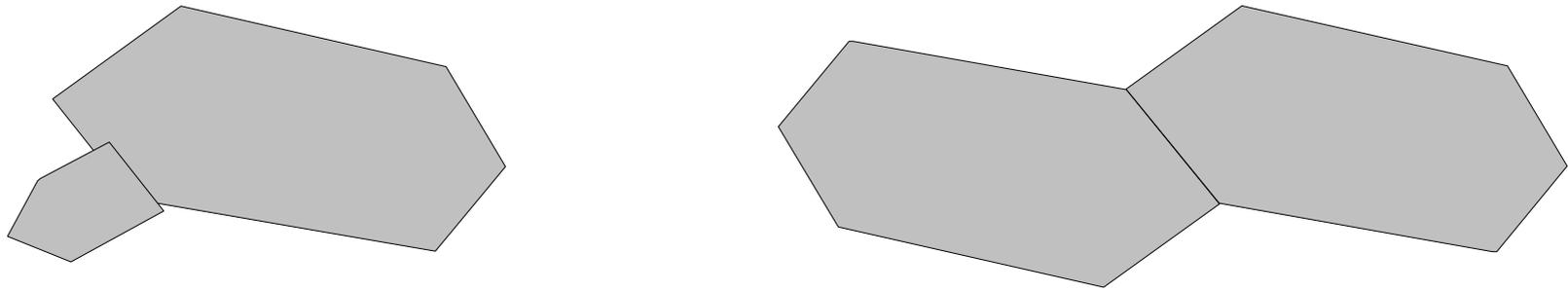
外部のフォースによる双晶 Mechanical twins



単結晶の対称性と双晶の対称性は一般に無関係である

双晶の成因—その3

結晶成長による双晶 Growth twins



- 双晶は熱力学的に**安定相ではない**
- 結晶成長中の**摂動** (転位、不純物の付着) により「**誤り**」が生じる
- その「**誤り**」によって、結晶成長が止まるか双晶が出現する。

単結晶の対称性と双晶の対称性は一般に無関係である

双晶が起きるために、インタフェースの整合性や一部の構造 (substructure) の連続が重要である

結晶成長による双晶

- 核生成 (nucleation) の段階で生じることが多い(ナノ結晶の成長の「間違い」)
- マクロ結晶の接着によって双晶が生じることもし少くない(post-growth twins)*
- 双晶が生じる必要条件是格子レベルと構造レベルで分けられる

* <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0401>

格子復位 Lattice restoration

- 格子は結晶構造の周期性を表す。
- 双晶を形成する各結晶は方向で異なる。
- 双晶を形成する各結晶の格子も方向で異なる。
- その格子点の一部は全結晶に(ほぼ)共通で、**復位**する (restored) という。
- 復位する格子点が**双晶格子** (twin lattice) を形成する。
- 高い格子復位率は双晶の出現の必要条件である。充分条件ではない。
- 格子復位率は格子定数および双晶操作から簡単に得られる。

双晶格子と双晶指数

Twin lattice and twin index

- 双晶操作によって復位する格子点の「逆割合」は双晶指数と言う。
- 双晶格子が結晶格子と一致する場合は欠面双晶 (Twinning by merohedry) と言う。
- 双晶格子は結晶格子の部分格子の場合は格子欠面双晶 (Twinning by reticular merohedry) と言う。

復習

ユークリッド写像を適用すると...

「モノ」は直接に変更する ($M \rightarrow M'$)

「モノ」の対称性(群)は共役関係で変更する

$$hM = M, h \in H$$

$$h'M' = M', h' \in H'$$

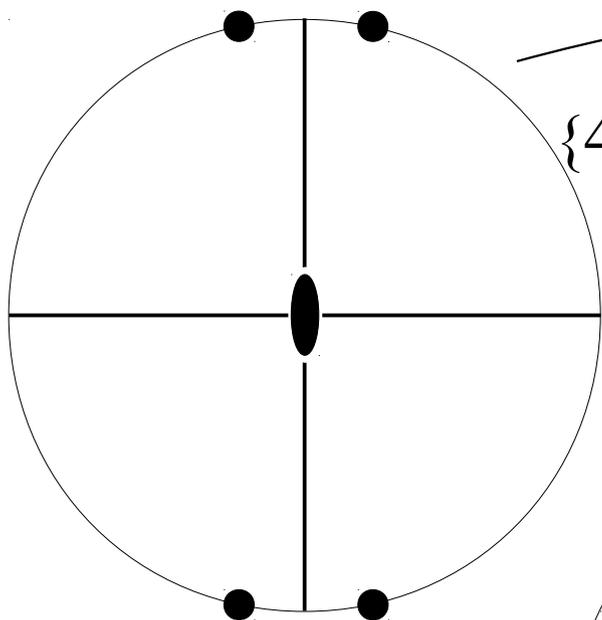
$$gM = M', g \notin H, H'$$

$$H' = gHg^{-1}$$

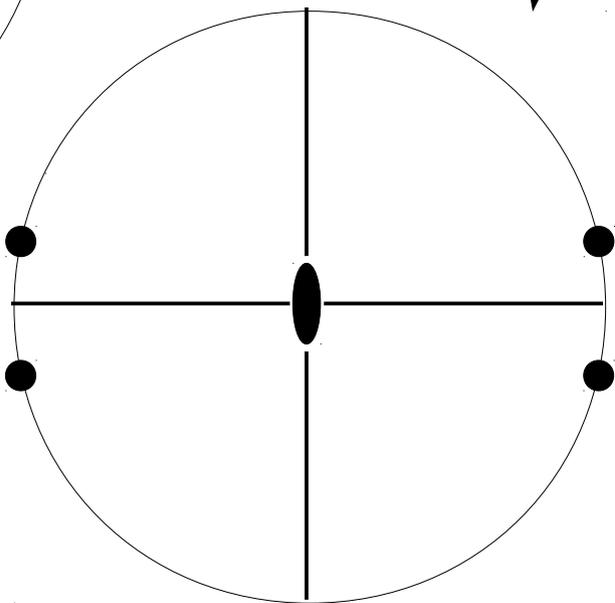
復習

$$gHg^{-1} = H \Rightarrow H = 2mm. \triangleleft G = 4mm \quad \text{正規部分群}$$

$$H = 2mm. = \{1, 2, m_{[10]}, m_{[01]}\}$$

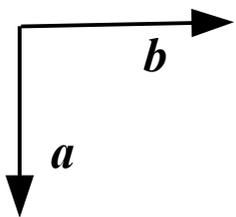
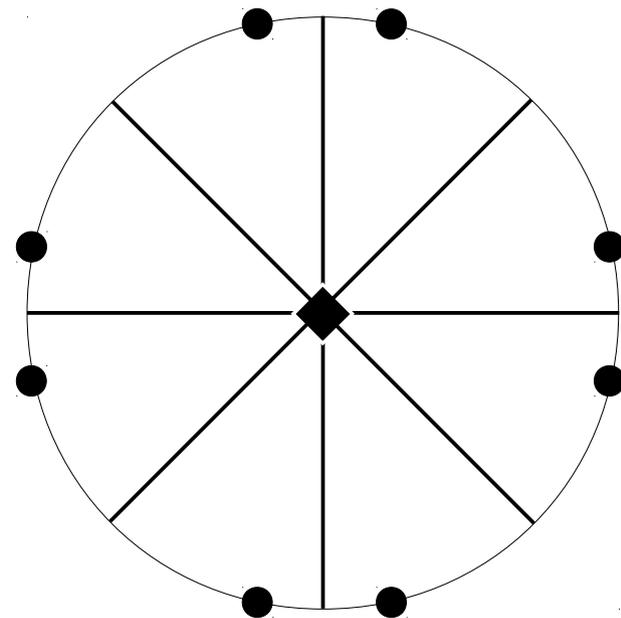


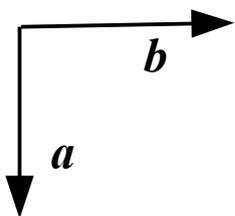
$$\{4^1, 4^3, m_{[11]}, m_{[1\bar{1}]}\}$$



$$gHg^{-1} = 2mm.$$

$$H \cup gH = G = 4mm$$



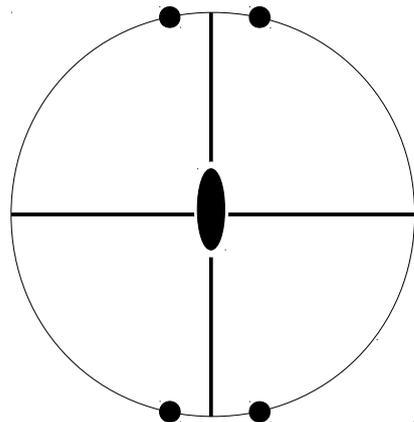
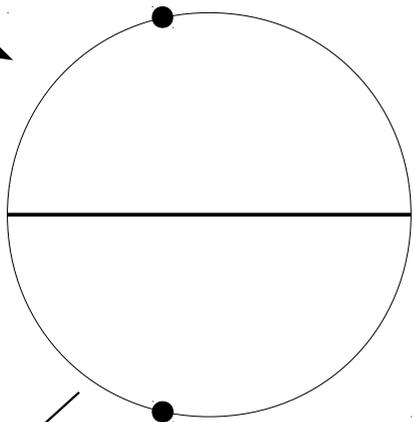
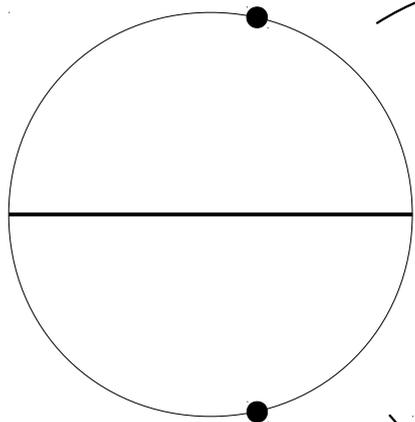


$g\{1, m_{[01]}\}g^{-1} = \{1, m_{[10]}\} \Rightarrow .m. \not\triangleleft G = 4mm$ 共役部分群 **復習**

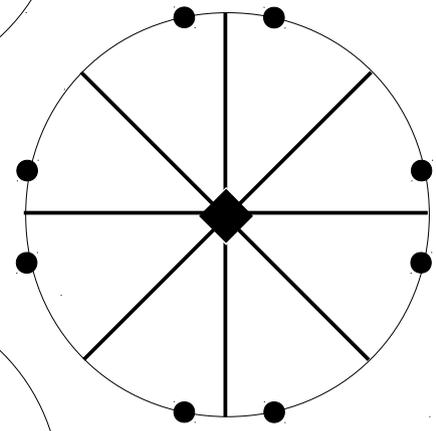
$H = \{1, m_{[10]}\}$

$gHg^{-1} = \{1, m_{[10]}\}$

$G' = 2mm$



$G = 4mm$



$\{2, m_{[01]}\}$

$\{4^3, m_{[1\bar{1}]}\}$

$\{4^1, m_{[11]}\}$

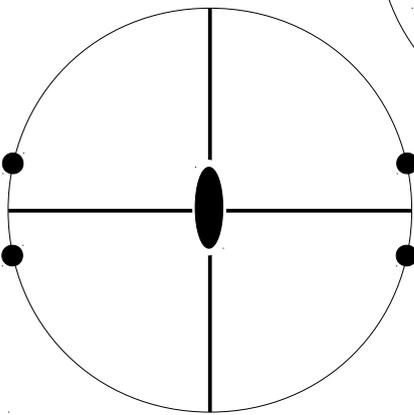
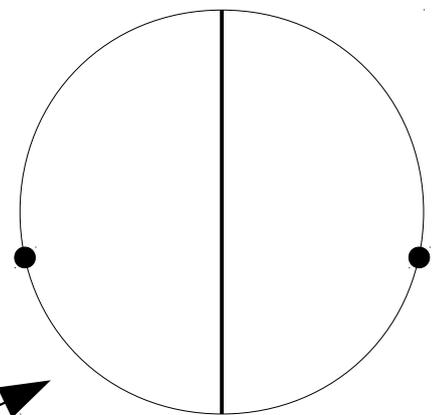
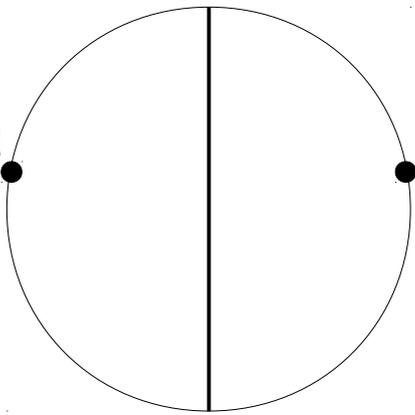
$\{4^1, m_{[11]}\}$

$\{2, m_{[01]}\}$

$gHg^{-1} = \{1, m_{[01]}\}$

$gHg^{-1} = \{1, m_{[01]}\}$

$G' = 2mm$



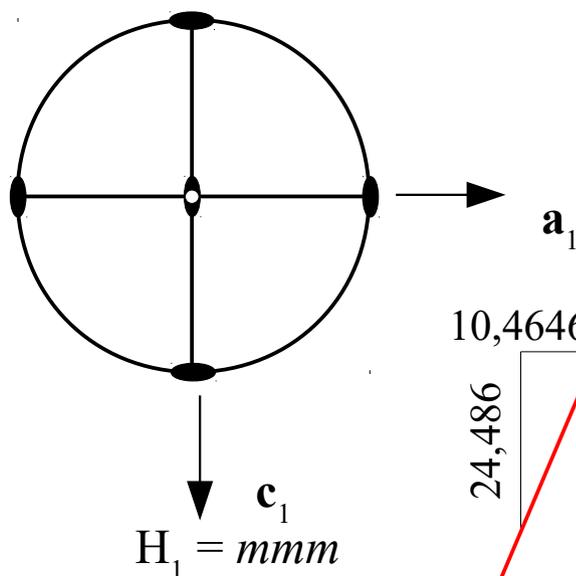
双晶の対称性

- H_i は i 番目の結晶の点群 (双晶を形成する全結晶は同じ点群型を持っている)
- H^* は積集合群 : $H^* = \bigcap_i H_i = \bigcap_i t_i H_1 t_i^{-1}$.
- t_i は i 番目の双晶操作
- K は H^* を t_i で拡大した (多色) 点群
- H^* に関する K の剰余類の分析は $N = |K|/|H^*|$ 双晶則を示す。各剰余類は $|H^*|$ の双晶操作を含む。

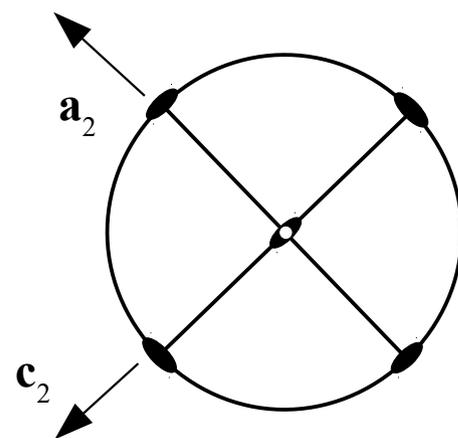
$|K|$ は K の位数

例：硫黃 (α -S8) $oF mmm$ 双晶則 (101) 鏡映

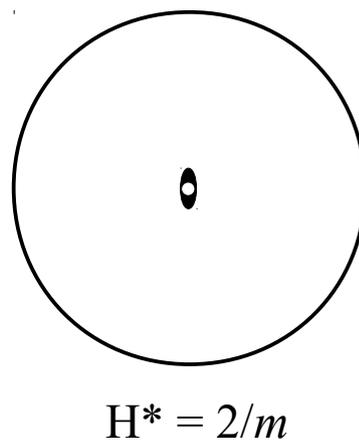
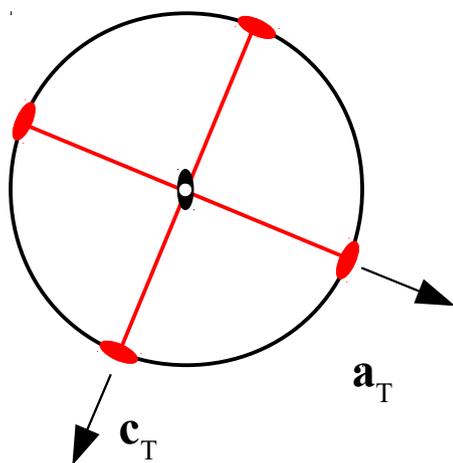
$a = 10.4646 \text{ \AA}$, $b = 12.866 \text{ \AA}$, $c = 24.486 \text{ \AA}$



10,4646
24,486



$K = 2'/m'2/m2'/m'$



例：硫黄 (α -S8) $oF mmm$ 双晶則 (101) 鏡映

$$H^* = 2/m = \{1, 2_{[010]}, \bar{1}, m_{[010]}\}$$

双晶操作： $m'(101)$ (結晶基底)



軸の変換

双晶操作： $m'_{[100]}$ (双晶基底)

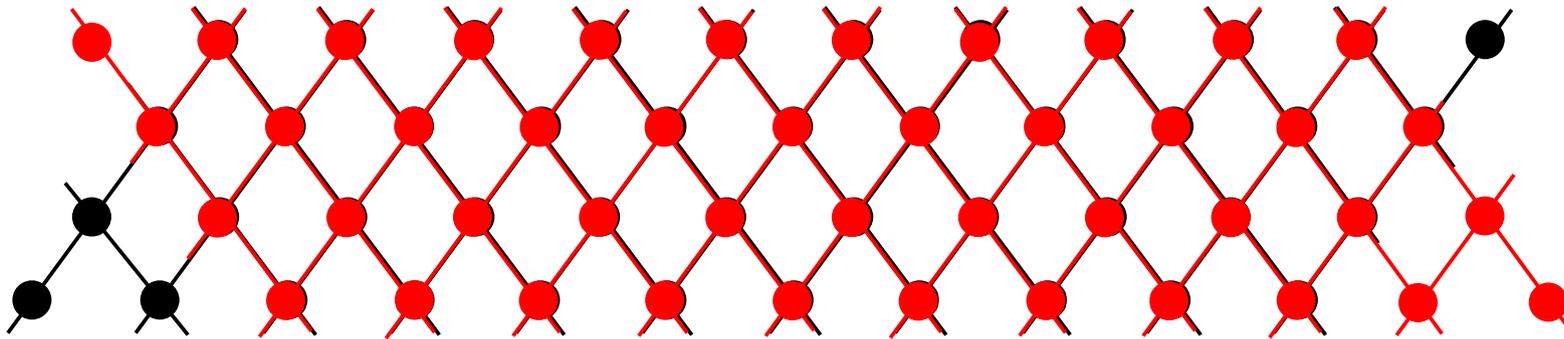
双晶則

$$\begin{aligned} K^{(2)} &= \{1, 2_{[010]}, \bar{1}, m_{[010]}\} \cup \{1, 2_{[010]}, \bar{1}, m_{[010]}\} m'_{[100]} \\ &= \{1, 2_{[010]}, \bar{1}, m_{[010]}\} \cup \{m'_{[100]}, m'_{[001]}, 2'_{[100]}, 2'_{[001]}\} \\ &= 2'/m' 2/m 2'/m' \end{aligned}$$

双晶操作

欠面双晶

Twinning by merohedry



全格子点が双晶操作によって復位される。双晶指数は1と言う。

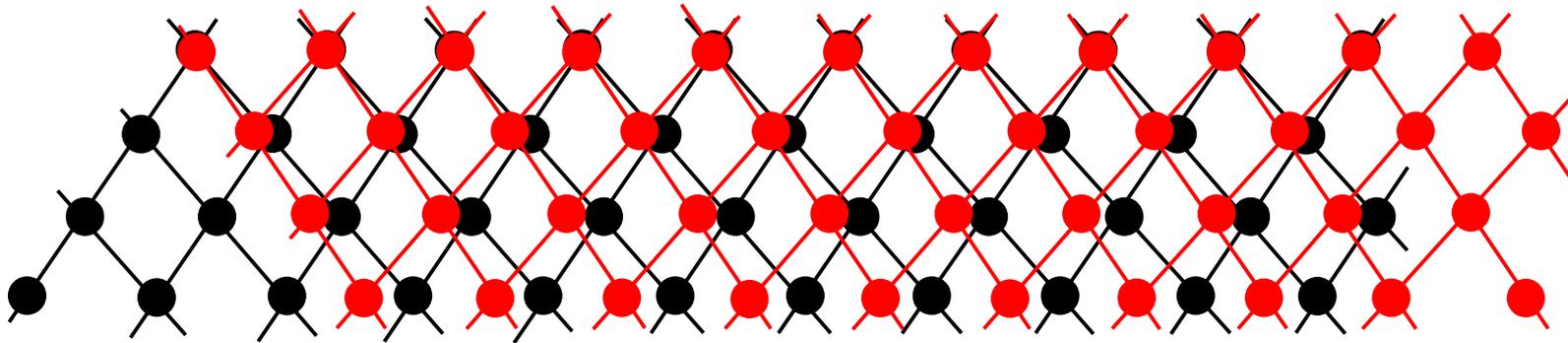
$$H^* = H; K \supset H$$

欠面双晶の分類

- $H =$ 結晶の点群
- $D =$ 結晶の完面象点群 ($D \supseteq H$)
- $D(L_{\text{ind}}) =$ 結晶格子点群 ($D(L_{\text{ind}}) \supseteq D$)
- $D(L_T) =$ 双晶格子の点群
- $D(L_{\text{ind}}) > D$ の場合は結晶は specialized metric を持っているという
- $t \in D$ の場合は **syngonic merohedry** という
- $t \in D(L_{\text{ind}})$ が $t \notin D$ の場合は **metric merohedry** という

偽欠面双晶

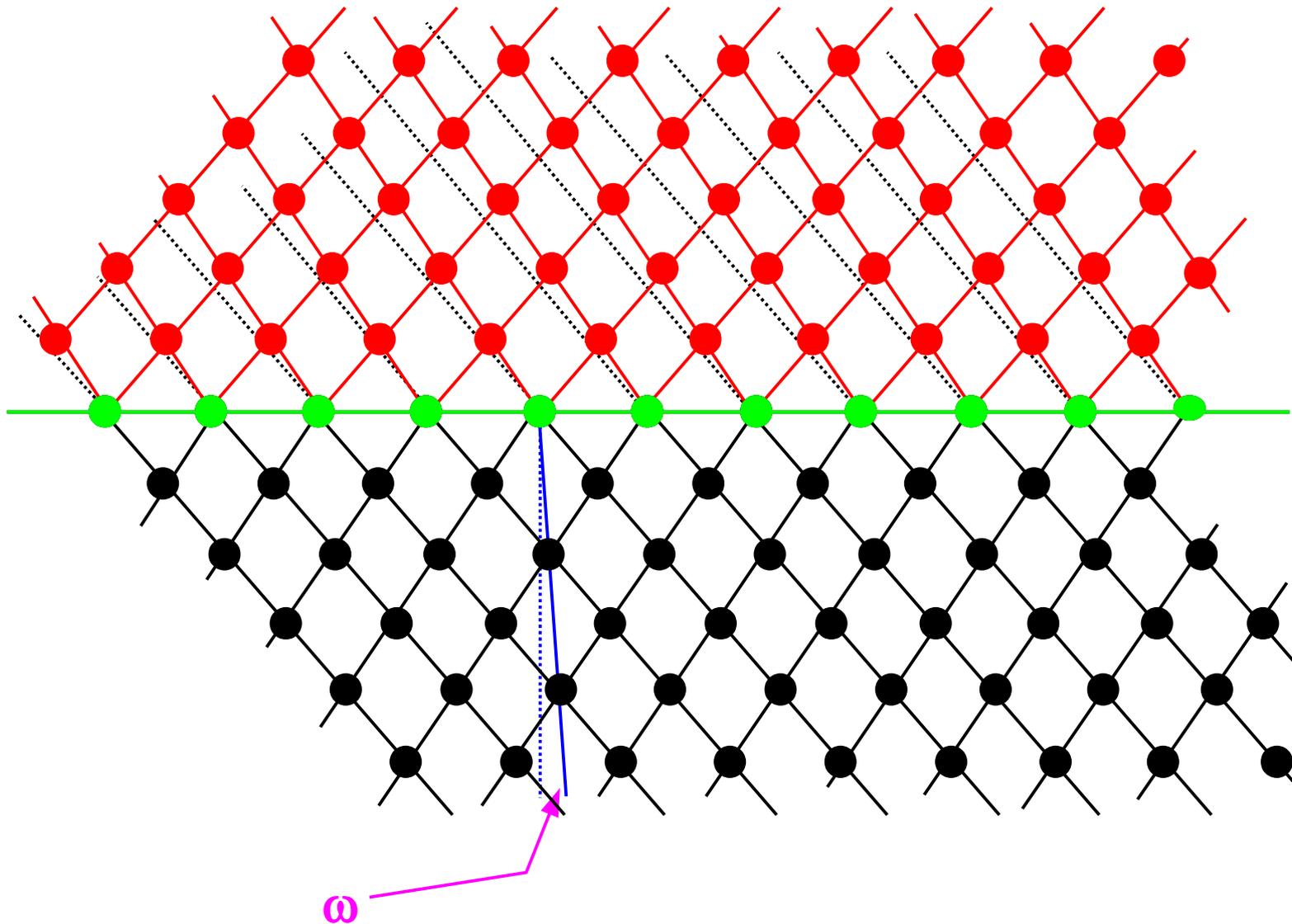
Twinning by pseudo-merohedry



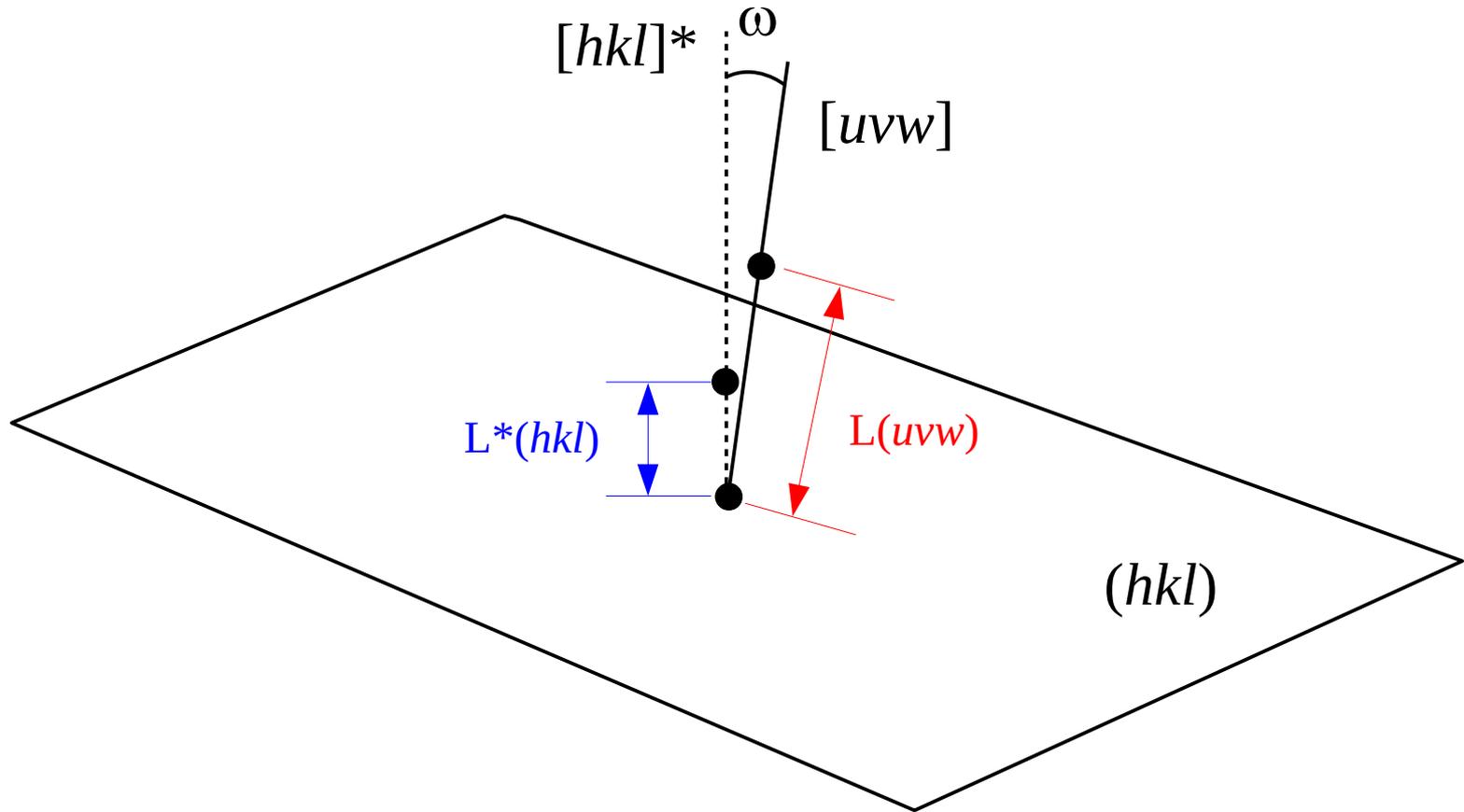
全格子点が双晶操作によって**ほぼ**復位される。双晶指数は1と言う。

$$H^* = H_{(\omega=0)}; K \supset H$$

Definition of obliquity 双晶傾斜



双晶傾斜を計算する

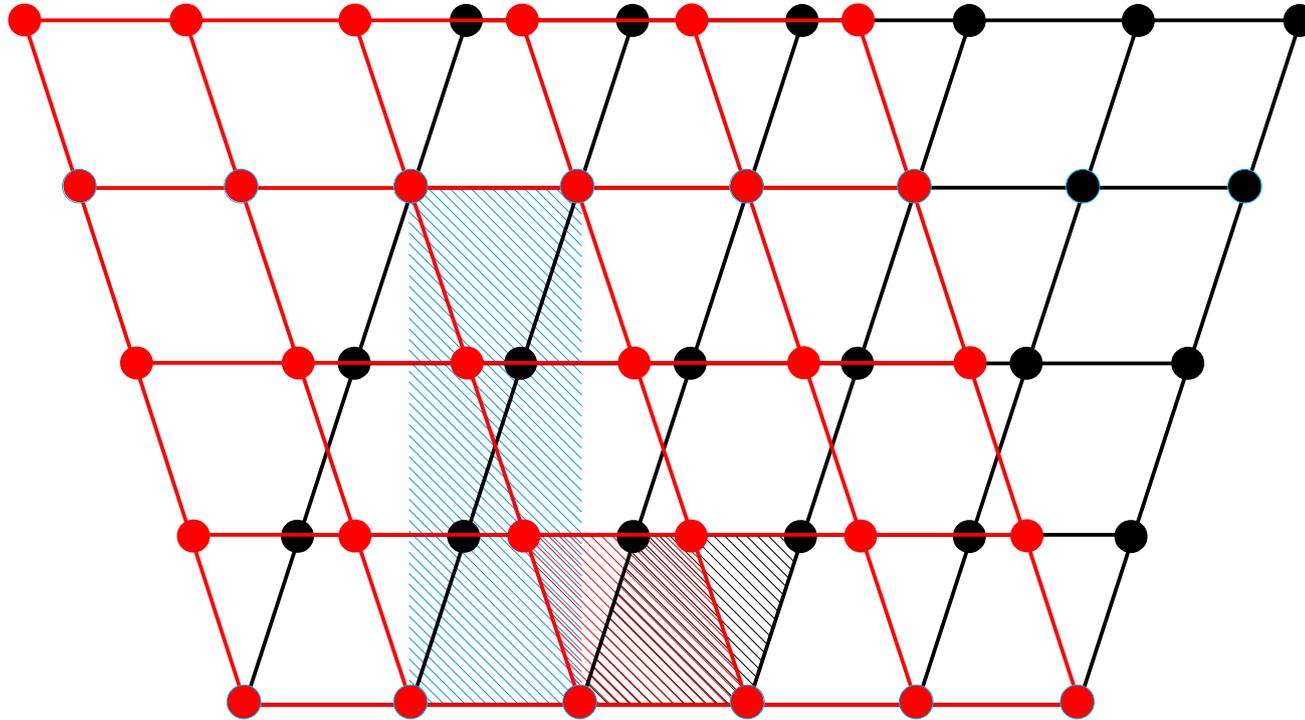


$$L^*(hkl)L(uvw)\cos\omega = \langle hkl|\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*\rangle \langle \mathbf{abc}|uvw\rangle = |hu+kv+lw|$$

$$\omega = \cos^{-1}|hu+kv+lw|/L^*(hkl)L(uvw)$$

格子欠面双晶

Twinning by reticular merohedry



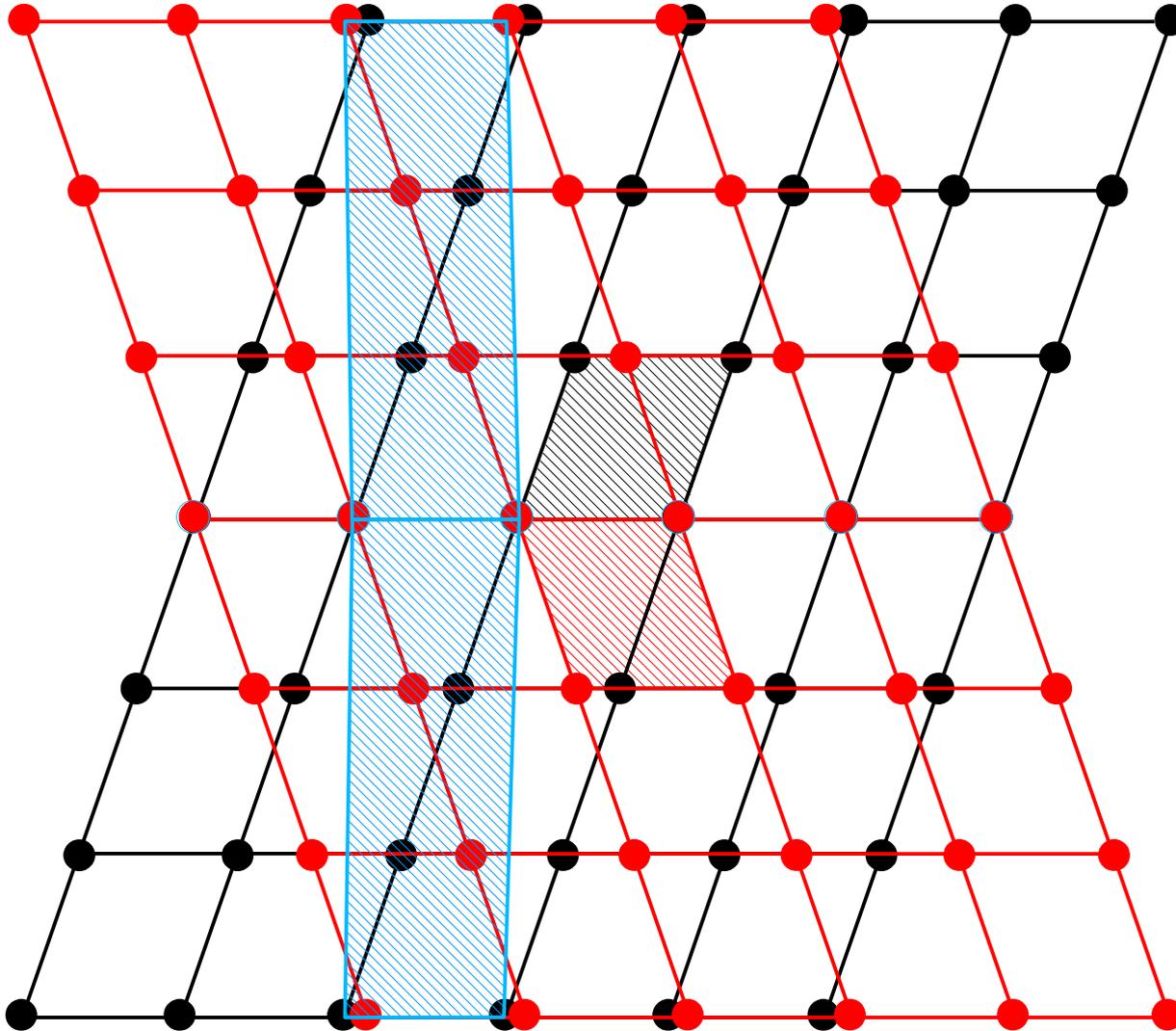
3分の1格子点が双晶操作によって復位される。双晶指数は3と言う。

$$H^* \neq H; K \supset H^*$$

$K = H$ の場合は reticular polyhohedry という

格子偽欠面双晶

Twinning by reticular pseudo-merohedry



3分の1格子点が双晶操作によって**ほほ**復位される。双晶指数は3と言う。

$$H^* \neq H_{(\omega=0)}; K \supset H^*$$

$K = H$ の場合は
reticular pseudo-
polyholohedry という

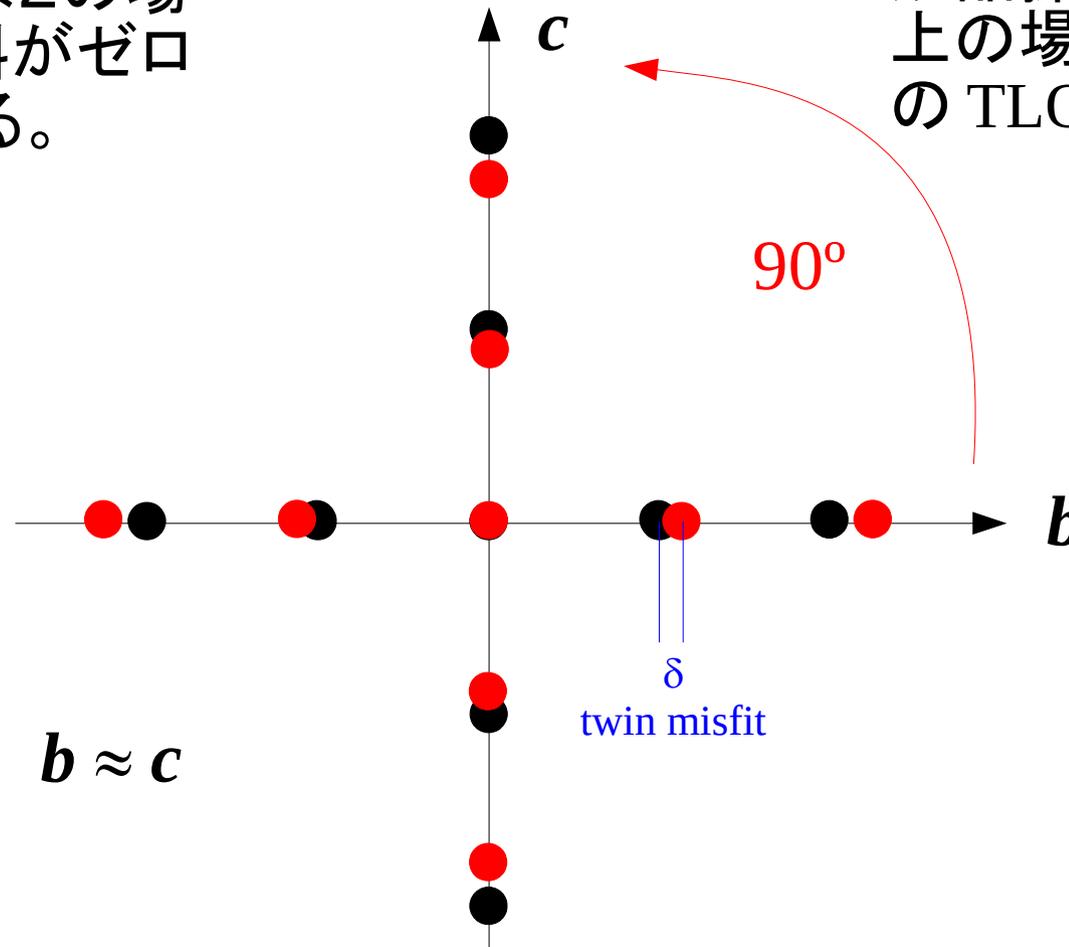
TLS vs TLQS

双晶格子は結晶(部分)格子と一致する場合は TLS (Twin Lattice Symmetry) という。

双晶格子は結晶(部分)格子と一**ほほ**致する場合は TLQS (Twin Lattice Quasi Symmetry) という。

双晶操作の位数は2の場合は TLQS は傾斜がゼロでない結論できる。

双晶操作の位数は3以上の場合はゼロ傾斜の TLQS が存在する。



(hkl) 面に垂直な $[uvw]$ 方向

結晶族	格子面	垂直な方向
三斜	-----	-----
単斜	(010)	$[010]$
直方(斜方)	$(100), (010), (001)$	$[100], [010], [001]$
正方	$(hk0), (001)$	$[hk0], [001]$
六方	$(hk0), (001)$	$[2h+k, h+2k, 0], [001]$
立方	(hkl)	$[hkl]$

上記の様な metric specialisation に依存しない場合は i-TLS (intrinsic TLS) と言う。それ以外は e-TLS (extrinsic TLS) と言う。

注意！

"Merohedral" vs. "merohedric"

$H = 2, \beta \neq 90^\circ$ 結晶は *merohedral* (holohedral 点群は $2/m$)

反転双晶： $K = 2/m'$ Twinning by merohedry, or **merohedric (NOT merohedral)** twinning.

$H = 2, \beta \approx 90^\circ$ 結晶は **なだ merohedral**

回転双晶： $K = 2'22'$ Twinning by pseudo-merohedry,
鏡映双晶： $K = m'2m'$ 一般に **non-merohedric (NOT non-merohedral)** twinning.

双晶格子の同定

$$(\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c})_I \mathbf{P} = (\mathbf{a}' \quad \mathbf{b}' \quad \mathbf{c}')_T$$

$$\begin{array}{c} \mathbf{a}' \quad \mathbf{b}' \quad \mathbf{c}' \\ \mathbf{a} \left(\begin{array}{ccc} a'_a & b'_a & c'_a \\ a'_b & b'_b & c'_b \\ a'_c & b'_c & c'_c \end{array} \right) \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{array}$$

$$\mathbf{G}' = \begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{pmatrix} (\mathbf{a}' \quad \mathbf{b}' \quad \mathbf{c}') = \mathbf{P}^t \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} (\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) \mathbf{P} = \mathbf{P}^t \mathbf{G} \mathbf{P}$$

双晶格子の同定

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} u_1 & u_2 & u_{\perp} \\ v_1 & v_2 & v_{\perp} \\ w_1 & w_2 & w_{\perp} \end{pmatrix}$$

$[u_1 v_1 w_1], [u_2 v_2 w_2]$: 面内の方向

$[u_{\perp} v_{\perp} w_{\perp}]$: 面に(ほぼ)垂直

列の置換も可能だが行列式は正か確認すべき！

(hkl) 面内の $[uvw]$ 方向

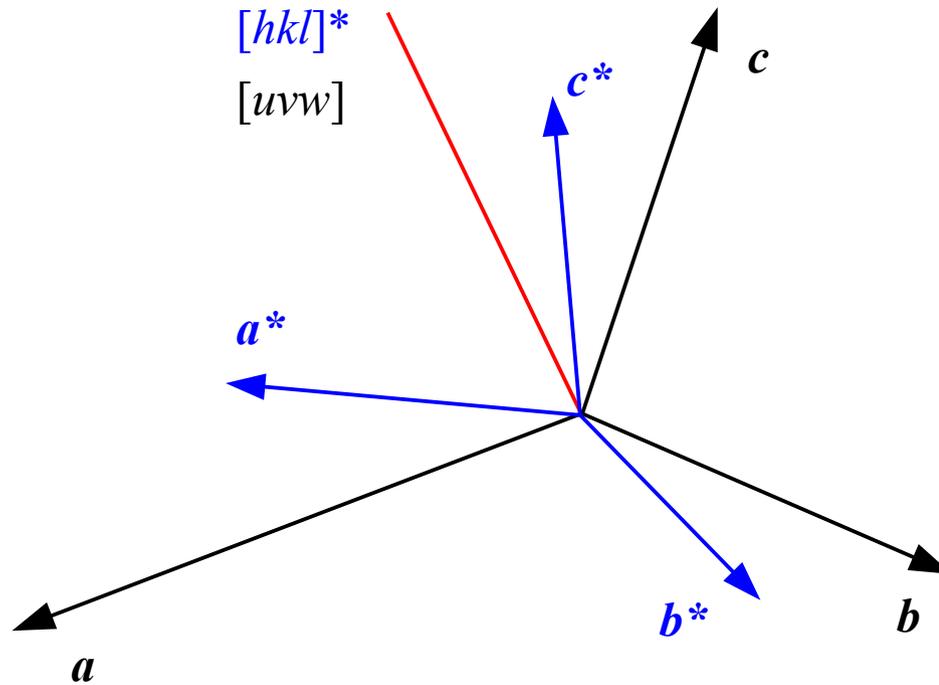
原点を通る (hkl) 面のパラメータ方程式 : $hx+ky+lz = 0$.

$[uvw]$ 方向は原点と uvw 格子点を通る。

$[uvw]$ 方向は (hkl) 面に属する条件 : $hu+kv+lw = 0$ である。

(hkl) 面に(ほぼ)垂直な方向 $[uvw]$ の同定

(hkl) 面に垂直な方向は逆格子の $[hkl]^*$ である。
実空間での $[hkl]^*$ 表現(一般には無理数)を計算する。



具体的には？

(hkl) 面に(ほぼ)垂直な方向 $[uvw]$ の同定

以下の等式を成り立たせる u, v, w (一般には無理数) を計算する

$$(hkl) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = (uvw) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad (hkl) \mathbf{I} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = (uvw) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

$$(hkl) \mathbf{G}^* \mathbf{G} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = (uvw) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

$$(hkl) \mathbf{G}^* \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} (abc) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = (uvw) \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_j^* = \delta_{ij}$$

(hkl) 面に(ほぼ)垂直な方向 $[uvw]$ の同定

以下の等式を成り立たせる u, v, w (一般には無理数) を計算する

$$(hkl) \mathbf{G}^* \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = (uvw) \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

方向の指数は互いに素なので「3」を無視する

$$(hkl) \mathbf{G}^* = (uvw)$$

言うまでもなく... $(uvw) \mathbf{G} = (hkl)$

例：硫黄 (α -S8) $oF mmm$ 双晶則 (101) 鏡映

$$a = 10.4646 \text{ \AA}, b = 12.866 \text{ \AA}, c = 24.486 \text{ \AA}$$

(101) 面に(ほぼ)垂直な方向 $[uvw]$ の同定

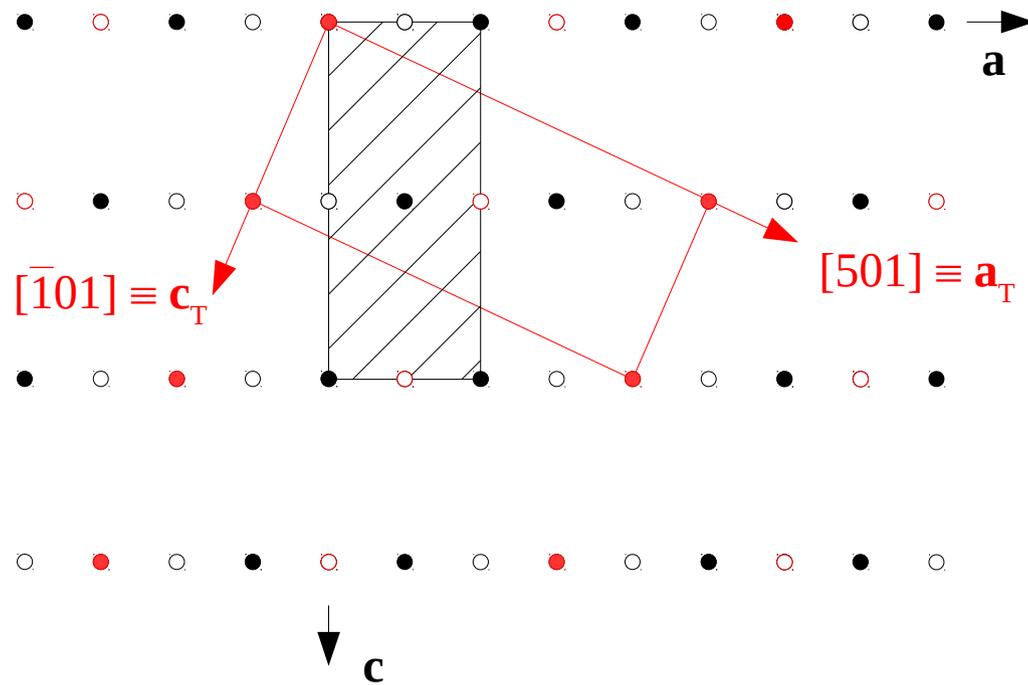
$$(hkl) \mathbf{G}^* = (uvw)$$

$$\langle 1 \ 0 \ 1 | \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix} = \langle 1/a^2 \ 0 \ 1/c^2 | = \langle 0.0091318 \ 0 \ 0.001667 | = \langle 5.47 \ 0 \ 1 | \approx \langle 5 \ 0 \ 1 |, \langle 6 \ 0 \ 1 |, \langle 11 \ 0 \ 2 |$$

↑
双晶指数は明らかに大きすぎる

(101) 面内の方向: $[010]$ 、 $[10\bar{1}]$

例：硫黄 (α -S8) $oF mmm$ 双晶則 (101) 鏡映



双晶指数: $6 / 2 = 3$

双晶の単位胞: I

例：硫黄 (α -S8) $oF mmm$ 双晶則 (101) 鏡映

傾斜の計算

$$\omega = \cos^{-1} \frac{|\langle 1 \ 0 \ 1 | 5 \ 0 \ 1 \rangle|}{\sqrt{\langle 1 \ 0 \ 1 | \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix} | 1 \ 0 \ 1 \rangle} \sqrt{\langle 5 \ 0 \ 1 | \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} | 5 \ 0 \ 1 \rangle}} =$$

$$\omega = \cos^{-1} \frac{6}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}} \sqrt{25a^2 + c^2}}$$

$$\omega = \cos^{-1} \frac{6}{\sqrt{0.01080} \sqrt{3337.2605}} =$$

$$= \cos^{-1} \frac{6}{0.10392 \cdot 57.7690} = \cos^{-1} \frac{6}{6.0034} = \cos^{-1}(0.99943) = 1.94^\circ$$

例：硫黄 (α -S8) $oF mmm$ 双晶則 (101) 鏡映

双晶の格子定数

$$\mathbf{G}' = \begin{pmatrix} 2.5 & 0 & 0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2.5 & 0 & -0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0.5 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.5 & 0 & 0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2.5a^2 & 0 & -0.5a^2 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0.5c^2 & 0 & 0.5c^2 \end{pmatrix} =$$
$$= \begin{pmatrix} 6.25a^2 + 0.25c^2 & 0 & -1.25a^2 + 0.25c^2 \\ 0 & b^2 & 0 \\ -1.25a^2 + 0.25c^2 & 0 & 0.25a^2 + 0.25c^2 \end{pmatrix}$$

$$a' = \sqrt{6.25a^2 + 0.25c^2} = 28.885\text{\AA}; b' = b = 12.866; c' = \sqrt{a^2/4 + c^2/4} = 13.314\text{\AA}$$

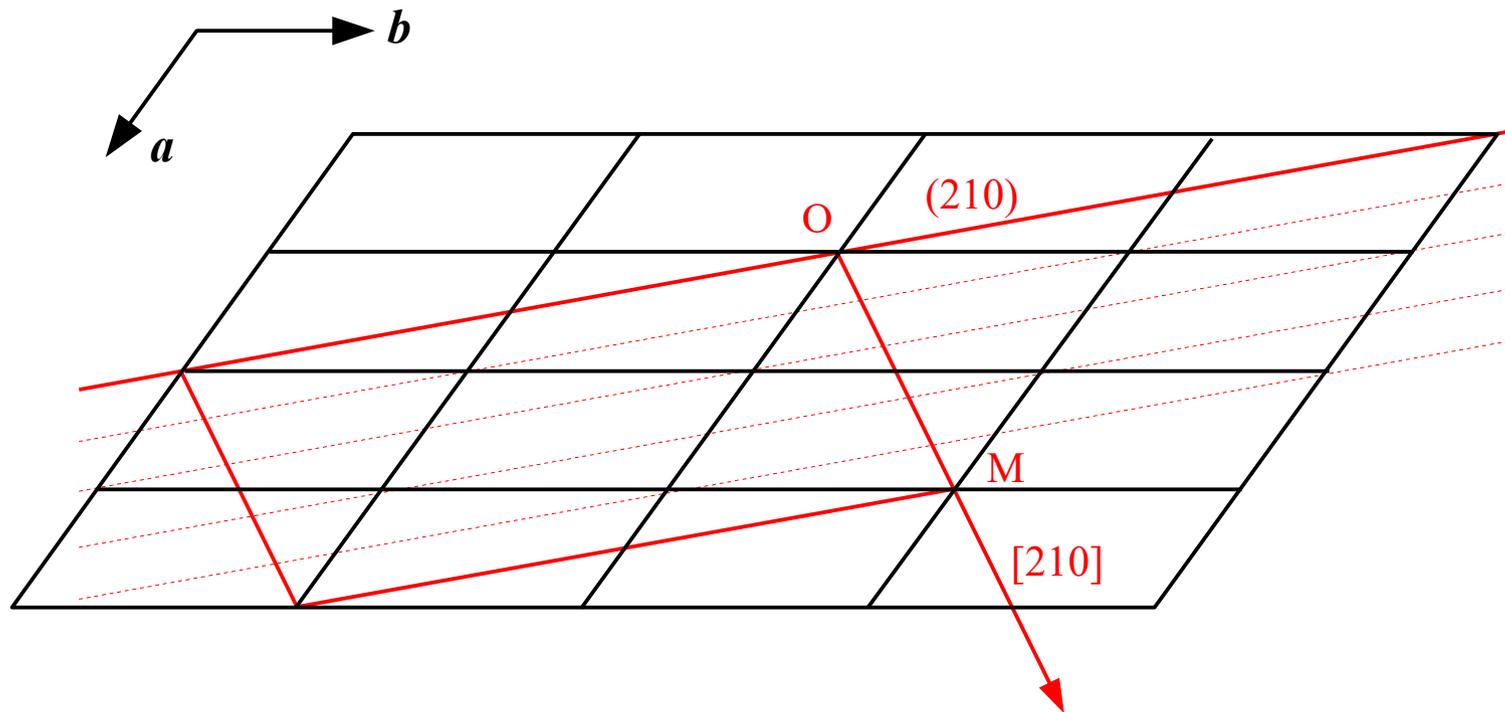
$$\beta' = \cos^{-1} \frac{-1.25a^2 + 0.25c^2}{a'c'} = \cos^{-1} \frac{13.0062}{28.885 \cdot 13.314} = \cos^{-1} \frac{13.0062}{384.57} = \cos^{-1}(0.0338) = 88.06^\circ$$

双晶格子の単位胞 : $mI, \Psi oI$

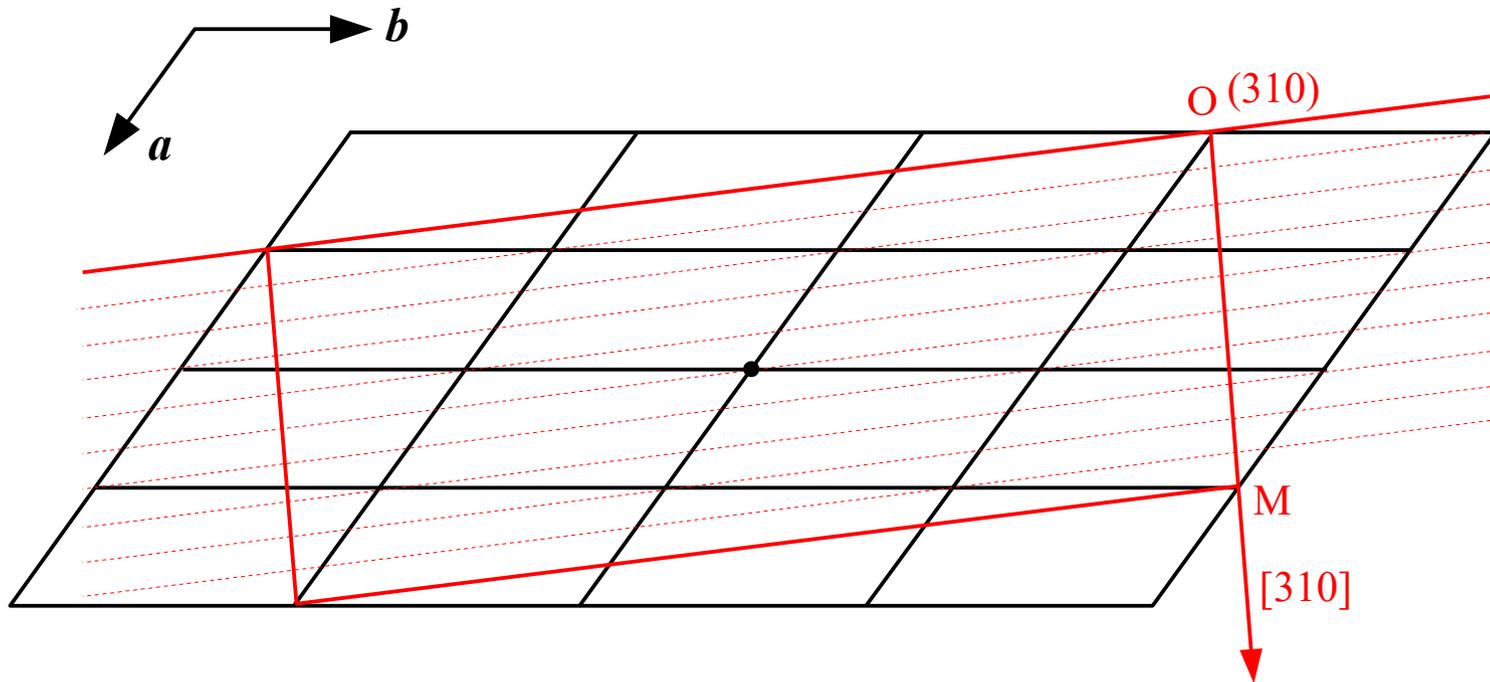
格子偽欠面双晶

双晶指数の計算

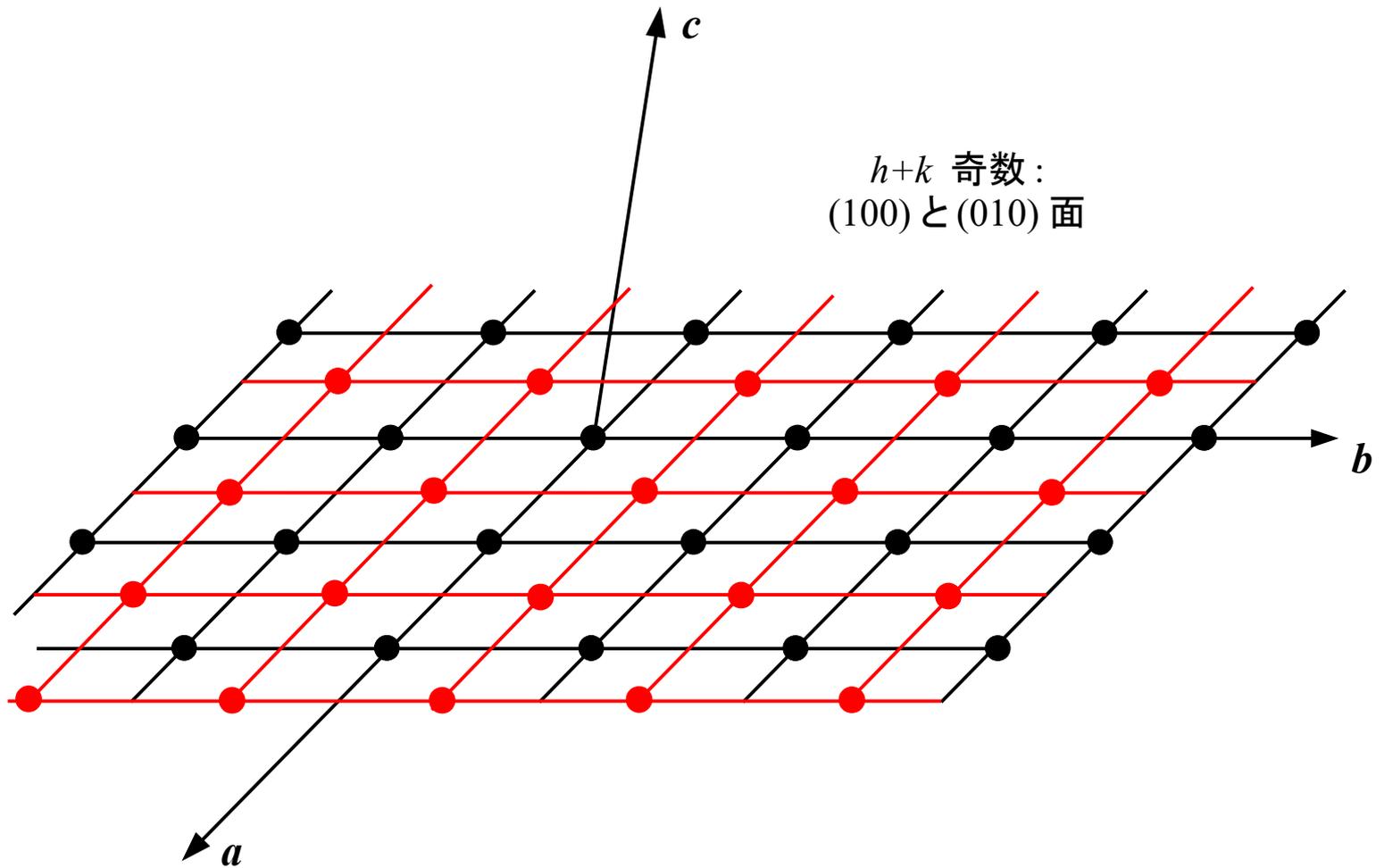
(双晶操作の位数は2の場合：
「Twofold twins」)



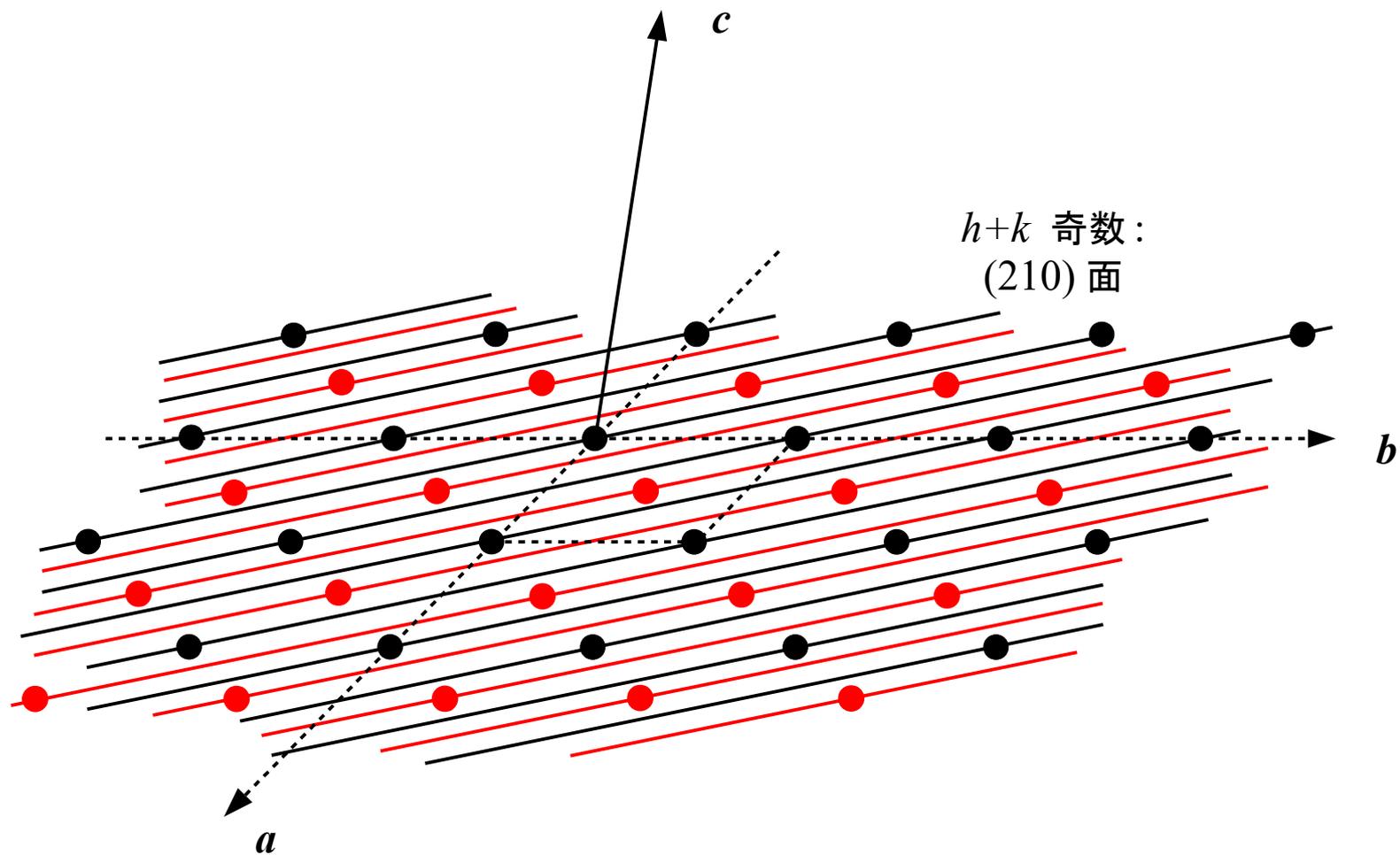
復位される格子点は赤い単位胞の頂点のみである。
 O と M の間に (210) ファミリーの5枚の面がある($N=5$)。
 双晶指数は5($n=N=5$)。



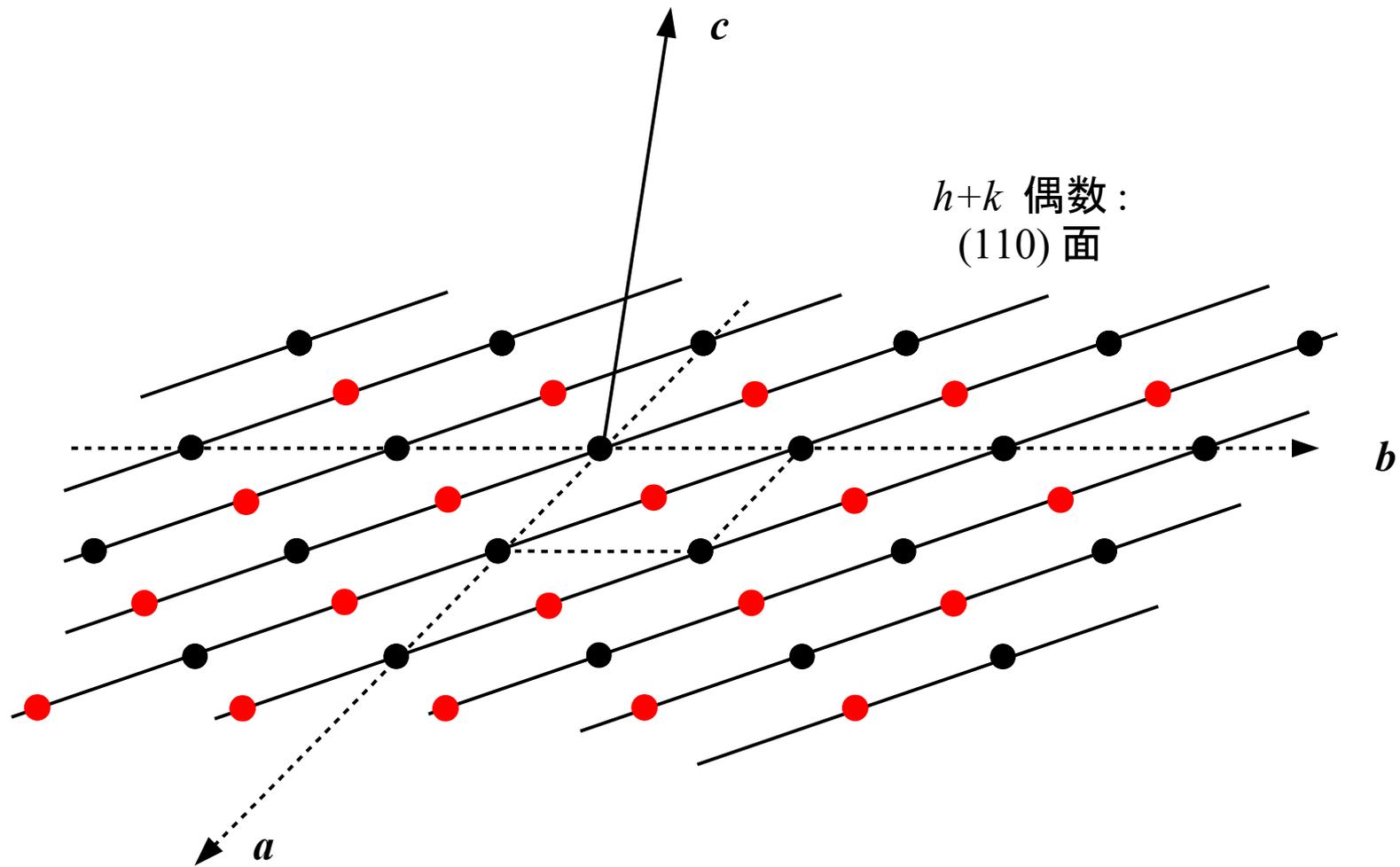
復位される格子点は赤い単位胞の頂点及び中心にある格子点。
 O と M の間に (310) ファミリーの10枚の面がある($N=10$)。
 双晶指数は5 ($n=5=N/2$)。



P 単位胞から C 単位胞への変換は各面の格子点の密度に影響はない
が面間距離は半分になる。



P 単位胞から C 単位胞への変換は各面の格子点の密度に影響はないが面間距離は半分になる。



P 単位胞から C 単位胞への変換は面間距離に影響はないが、
各面の格子点の密度は2倍になる。

定義

(hkl) と $[uvw]$ は双晶格子を同定する格子面と格子方向である。

O と M $[uvw]$ 線上に相次いでいる格子点

N は O と M の間に存在する (hkl) 面の数

$$X = |hu + kv + lw|$$

$n =$ 双晶指数

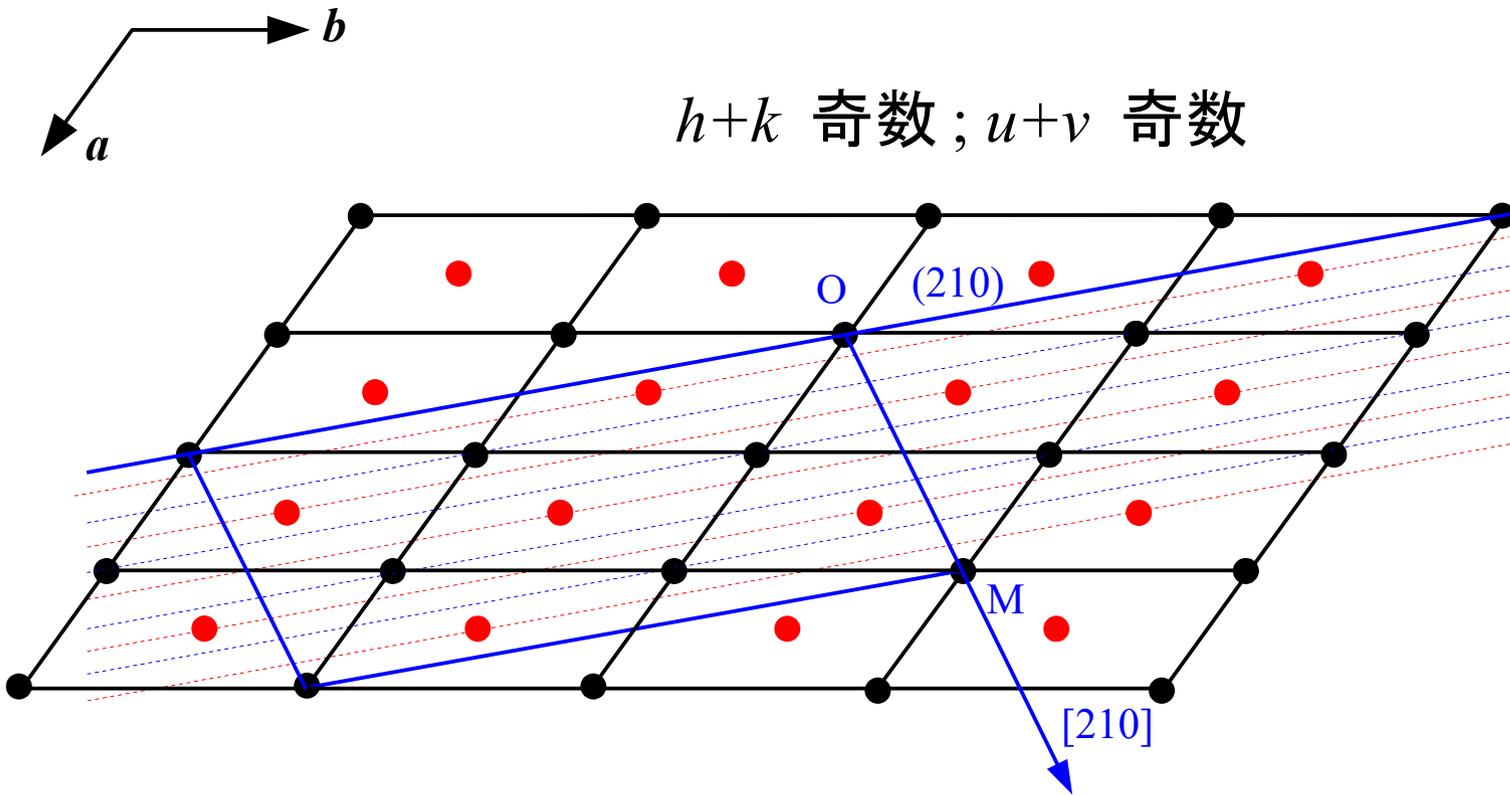
L_{ind} 結晶格子

L_{T} 双晶格子

双晶操作の位数が2の場合は2次元復位割合は0か1である。

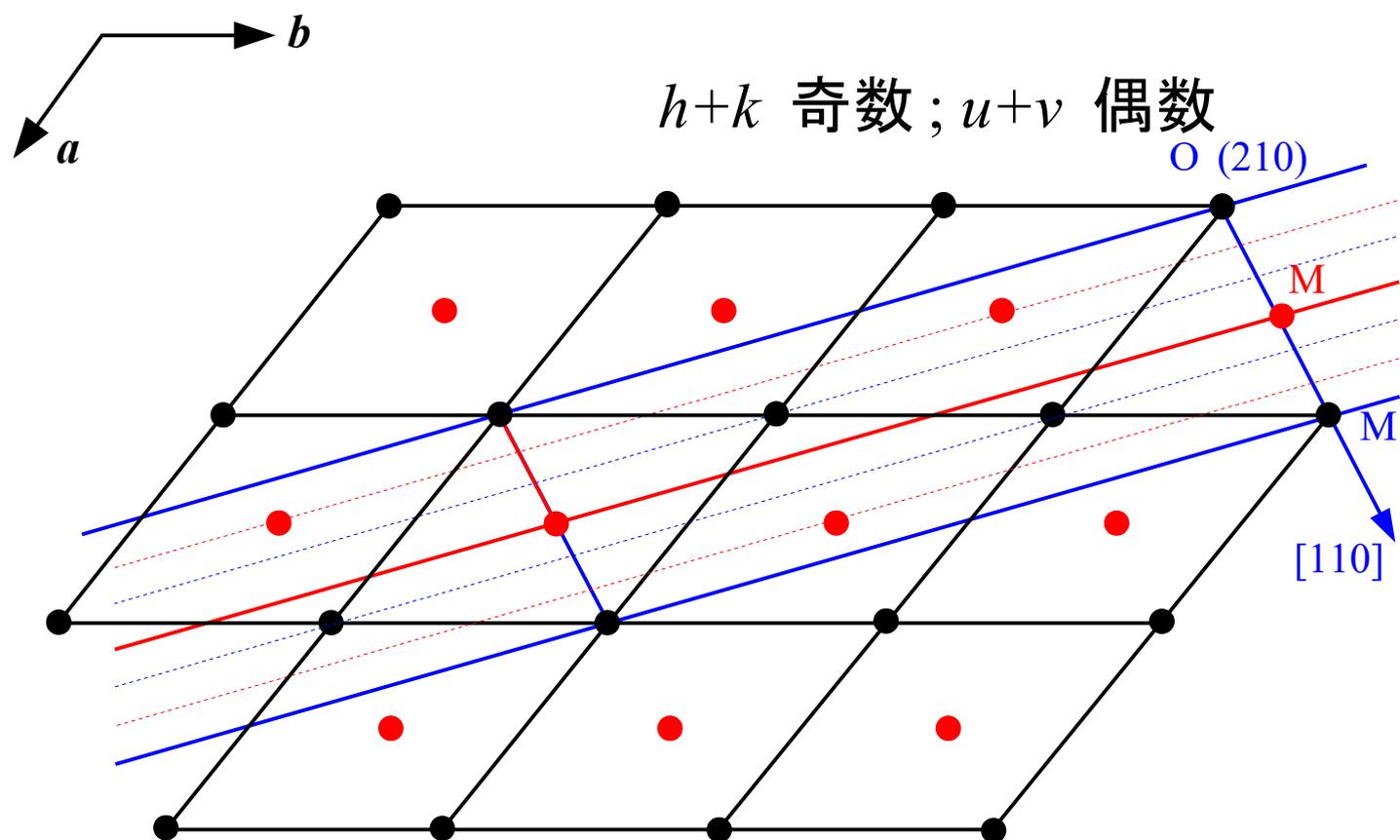
f は O と M の間で復位割合がゼロの (hkl) 面の数

$$\text{双晶指数は } n = X/f$$



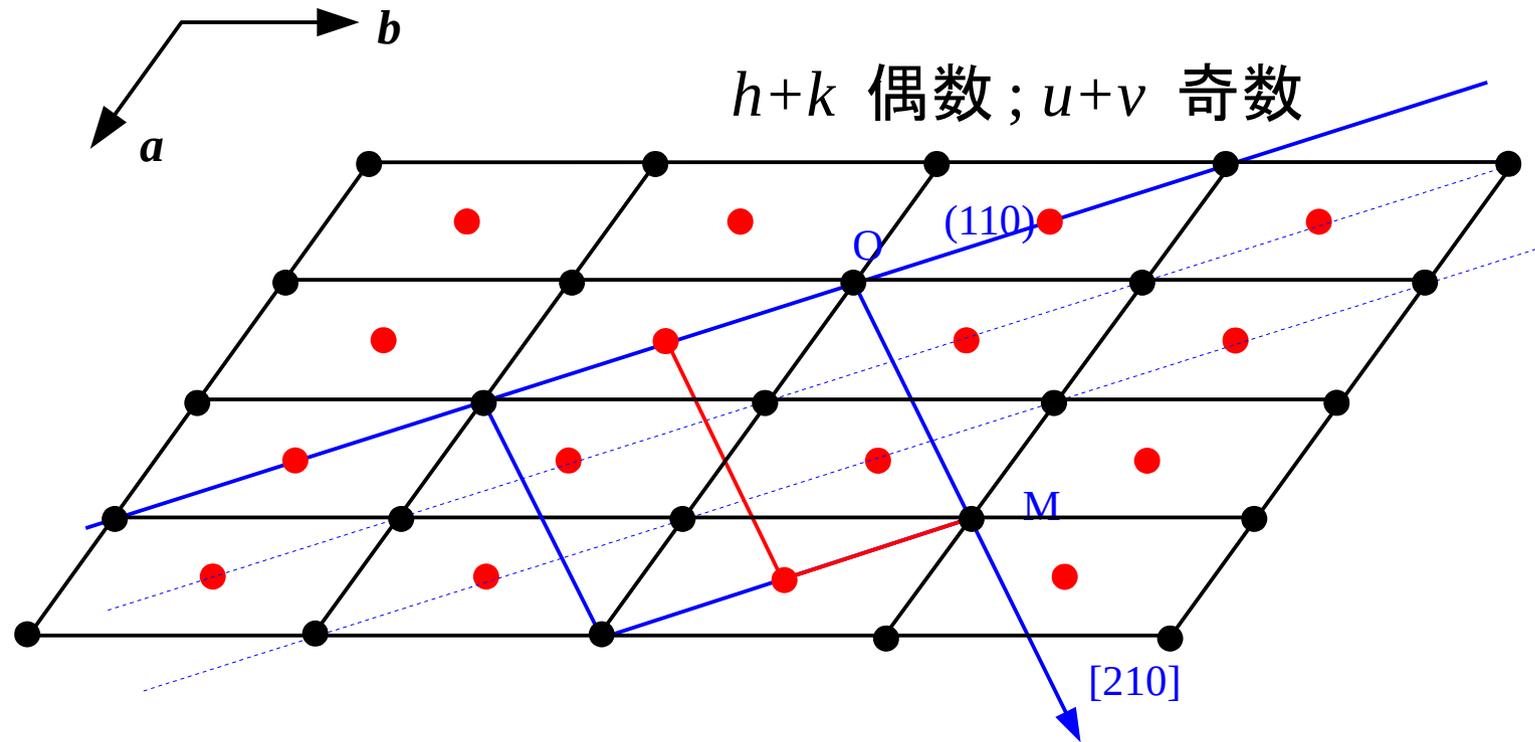
P 単位胞 L_{ind} : $N = n = X = 5$, L_{T} 単位胞は単純

C 単位胞 L_{ind} : $N = 2X = 10$, $n = N/2 = X = 5$, L_{T} 単位胞は底心



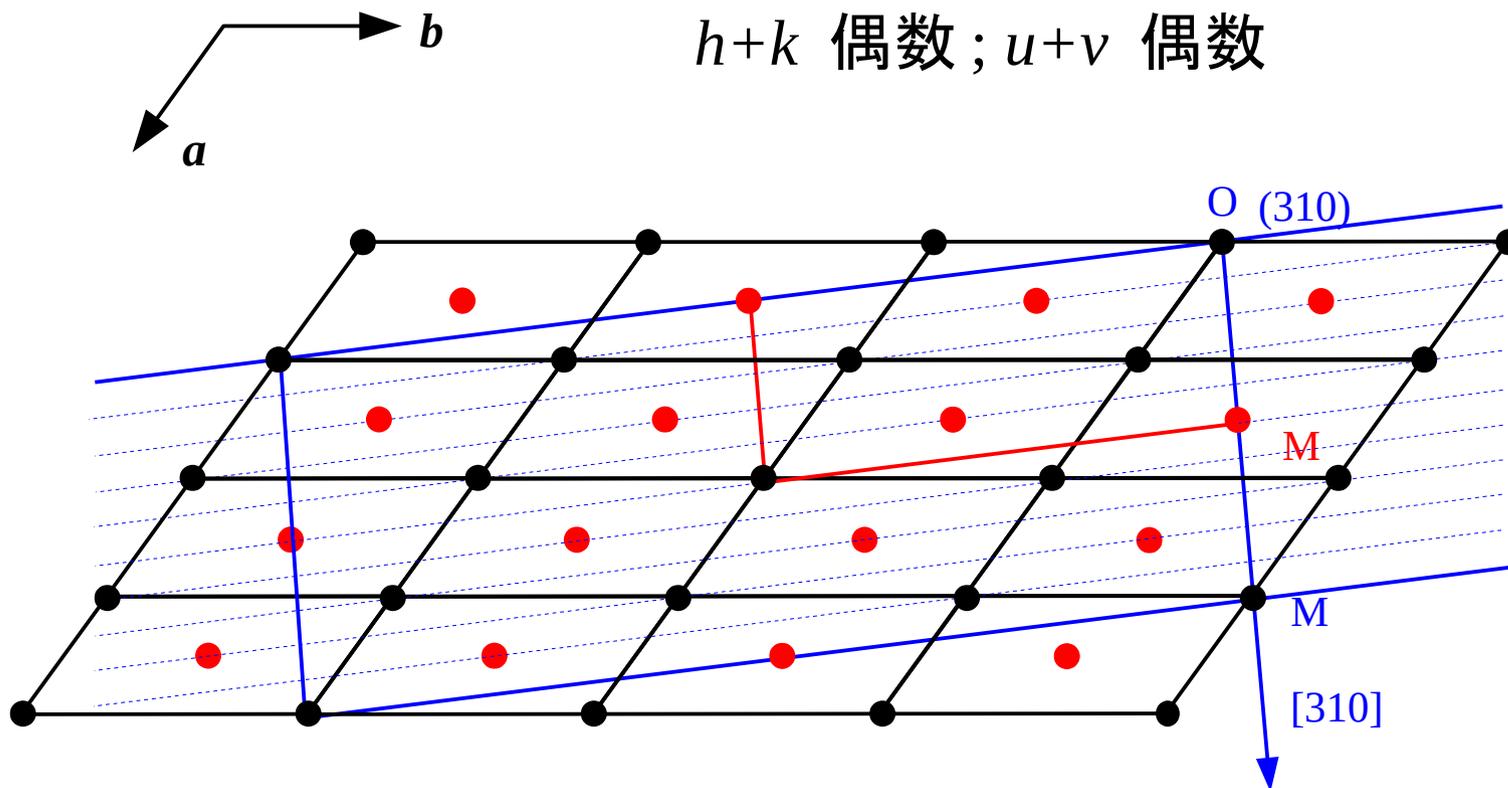
P 単位胞 L_{ind} : $N = n = X = 3$, L_T 単位胞は単純

C 単位胞 L_{ind} : $N = n = X = 3$, L_T 単位胞は単純で、 P 単位胞 L_{ind} に比べて体積は半分



P 単位胞 L_{ind} : $N = n = X = 3$, L_{T} 単位胞は単純

C 単位胞 L_{ind} : $N = n = X = 3$, L_{T} 単位胞は単純で、 P 単位胞 L_{ind} に比べて体積は半分



P 単位胞 L_{ind} : $N = X = 10, n = X/2 = 5$; L_T 単位胞は底心

C 単位胞 L_{ind} : $N = n = X/2 = 5$, L_T 単位胞は単純で P 単位胞 L_{ind} に比べて体積は4分の1

纏め

双晶操作に位数は2の場合

$N = [uvw]$ 線に相次ぐ格子点の間にある (hkl)
面の数

$n =$ 双晶指数

$X = |uh+kv+lw|$

P 単位胞

h,k,l の条件	u,v,w の条件	N	n
なし	なし	X	X は奇数の場合: $n = X$ X は偶数の場合: $n = X/2$

C 単位胞

h,k,l の条件	u,v,w の条件	N	n
$h+k$ 奇数	$u+v$ と w どちらか奇数	$2X$	$n = X$
	$u+v$ と w 両方偶数	X	$n = X$
$h+k$ 偶数	$u+v$ と w どちらか奇数	X	X 奇数: $n = X$
			X 偶数: $n = X/2$
	$u+v$ と w 両方偶数	$X/2$	$X/2$ 奇数: $n = X/2$
			$X/2$ 偶数: $n = X/4$

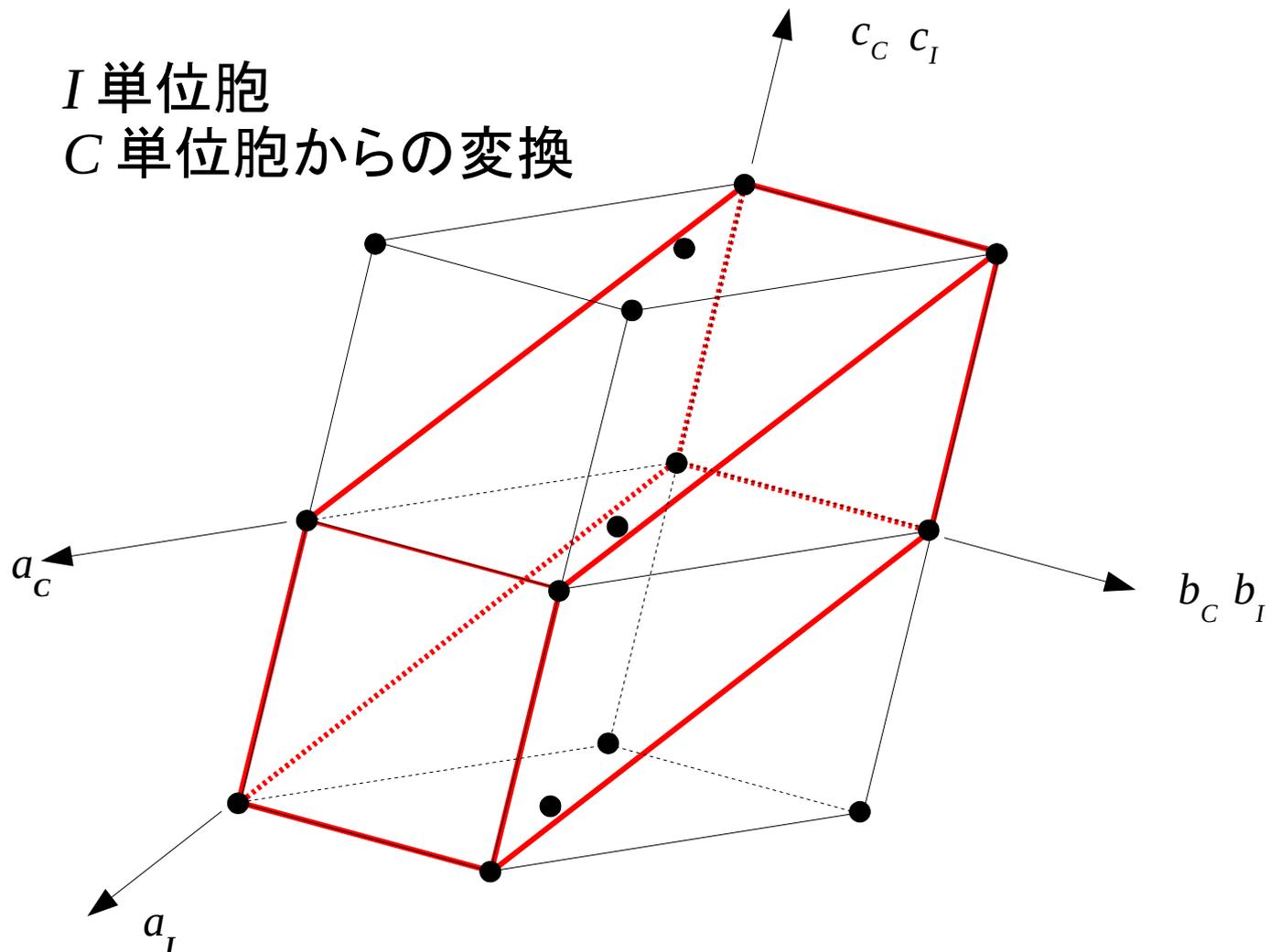
B 単位胞

h, k, l の条件	u, v, w の条件	N	n
$h+l$ 奇数	$u+w$ と v どちらか奇数	$2X$	$n = X$
	$u+w$ と v 両方偶数	X	$n = X$
$h+l$ 偶数	$u+w$ と v どちらか奇数	X	X 奇数: $n = X$
			X 偶数: $n = X/2$
	$u+w$ と v 両方偶数	$X/2$	$X/2$ 奇数: $n = X/2$
			$X/2$ 偶数: $n = X/4$

A 単位胞

h, k, l の条件	u, v, w の条件	N	n
$k+l$ 奇数	$v+w$ と u どちらか奇数	$2X$	$n = X$
	$v+w$ と u 両方偶数	X	$n = X$
$k+l$ 偶数	$v+w$ と u どちらか奇数	X	X 奇数: $n = X$
			X 偶数: $n = X/2$
	$v+w$ と u 両方偶数	$X/2$	$X/2$ 奇数: $n = X/2$
			$X/2$ 偶数: $n = X/4$

**I 単位胞
C 単位胞からの変換**



h, k, l の条件	u, v, w の条件	N	n
$h+k+l$ 奇数	u, v, w どれか偶数	$2X$	$n = X$
	u, v, w 全て奇数	X	$n = X$
$h+k+l$ 偶数	u, v, w どれか偶数	X	X 奇数: $n = X$
			X 偶数: $n = X/2$
	u, v, w 全て奇数	$X/2$	$X/2$ 奇数: $n = X/2$
			$X/2$ 偶数: $n = X/4$

F 単位胞

F と I 単位胞はジュアルのため、 hkl と uvw と交換すれば I 単位胞の条件は F 単位胞にも適用できる。

h, k, l の条件	u, v, w の条件	N	n
h, k, l どれか偶数	$u+v+w$ 奇数	$2X$	$n = X$
h, k, l 全て奇数	u, v, w 全て奇数	X	$n = X$
h, k, l どれか偶数	$u+v+w$ 偶数	X	X 奇数: $n = X$
			X 偶数: $n = X/2$
h, k, l 全て奇数	$u+v+w$ 偶数	$X/2$	$X/2$ 奇数: $n = X/2$
			$X/2$ 偶数: $n = X/4$

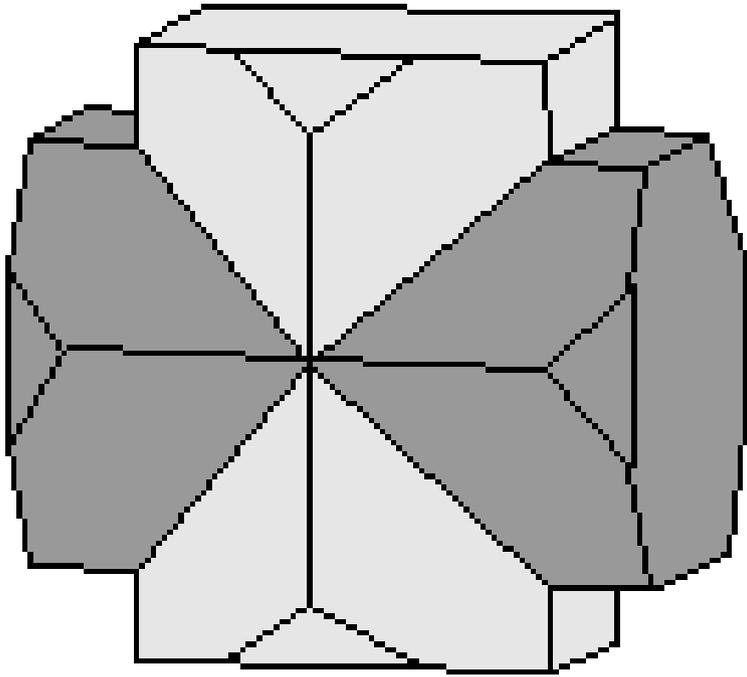
或いは.....

P 単位胞に変換すれば計算は簡単になる！

双晶指数の計算

(双晶操作の位数は3以上の場合：
「Manifold twins」)

十字石のギリシャ十字双晶



$C2/m$

$$a = 7.871 \text{ \AA}$$

$$b = 16.620 \text{ \AA}$$

$$c = 5.656 \text{ \AA}$$

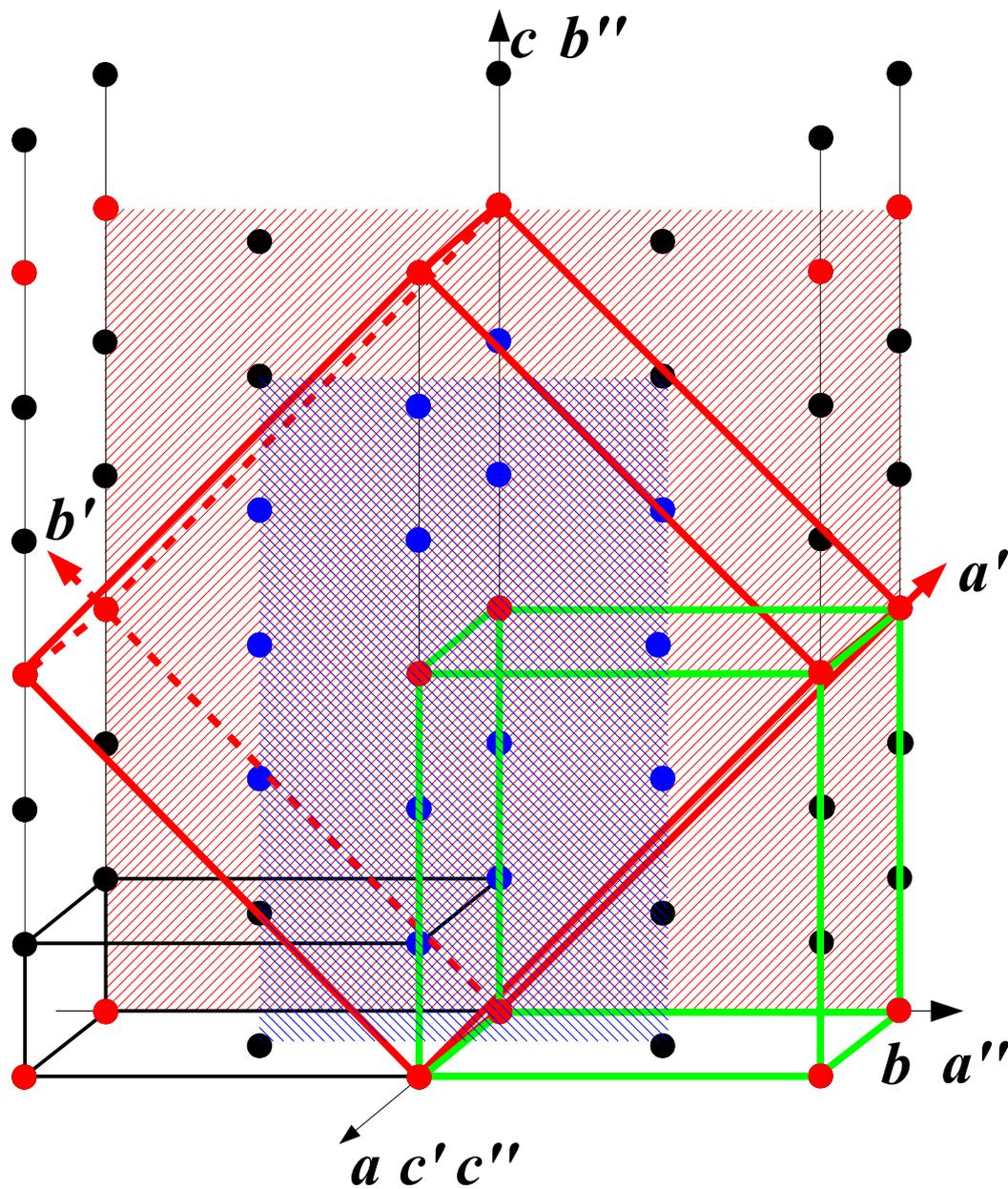
$$\beta = 90^\circ$$

双晶操作： $4_{[100]}$

$[100]$ は (100) に垂直

$$X = |1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0|$$

双晶指数は **1????**



$$n = 2 \cdot 3 / 1 = 6$$

L_T の tC 単位胞に12個の格子点が入っている。双晶指数は 6

tC は慣用単位胞ではない。 tP に変更しよう！

L_T の tP 単位胞に6個の格子点が入っている。双晶指数は 6

この面に復位される格子点はない。

この面に3分の1の格子点が復位される。

(100) 面の半分は2次元復位指数は0、他の半分は3。

Manifold twin の双晶指数

N は双晶格子の単位胞を通る (hkl) 面の数

そのうち、 ξ 枚は格子点の一部復位される(他の $N-\xi$ は復位されない)

E は2次元復位指数

$$\text{双晶指数は } n = NE/\xi$$

雜種双晶
Hybrid twins

定義

(hkl) とそれに (ほぼ) 垂直な $[uvw]$ から双晶指数と傾斜を計算でき

る。双晶指数か傾斜が高ければ高いほど双晶が出現しにくくなる。統計的に、指数は6を超える双晶、又は傾斜は6度を超える双晶は珍しい (Friedel の結論)

指数が6以下の双晶は Friedelian twin といい、それ以外の (珍しい) ものは non-Friedelian twin という。

指数が6を超える双晶はなぜ存在する？

双晶要素に6度以内垂直な格子要素は複数存在する場合がある。

各 $(hkl)/[uvw]$ 対に双晶指数と傾斜が相当する。

最小の傾斜と最小の指数が同じ $(hkl)/[uvw]$ 対に相当する場合は双晶の解釈は唯一である。

最小の傾斜と最小の指数が異なる $(hkl)/[uvw]$ 対に相当する場合は **雑種双晶** という。

例:天青石

SrSO_4 , $Pbnm$ $a = 8.359\text{\AA}$, $b = 5.352\text{\AA}$, $c = 6.866\text{\AA}$, 双晶要素 (210)

それに(ほぼ)垂直な方向を同定する。

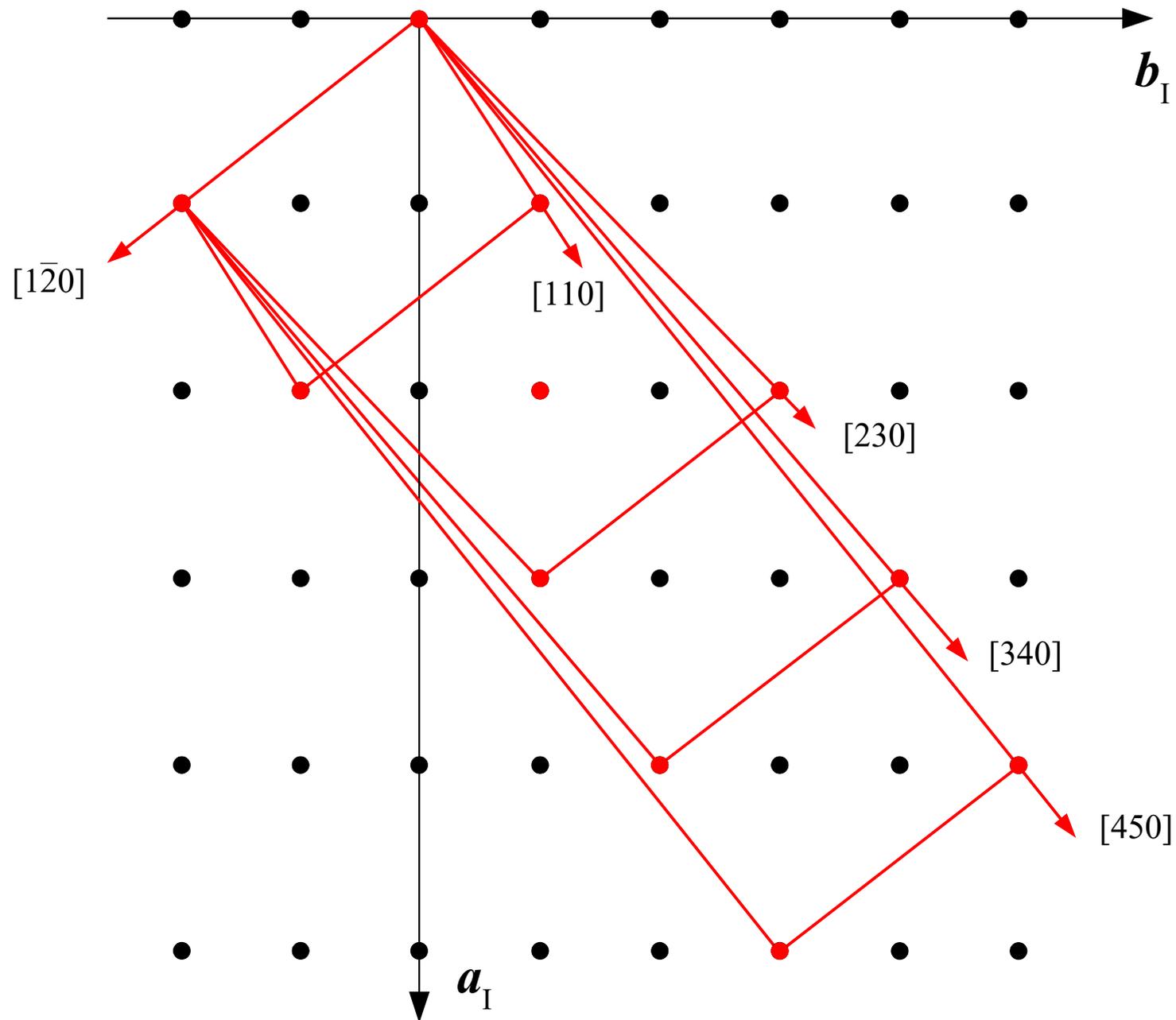
$$(210) \begin{vmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{vmatrix} = (0.02862 \quad 0.03491 \quad 0) = (1 \quad 1.220 \quad 0)$$

u	v	v/u
1	1	1
1	2	2
2	3	1.5
3	4	1.333
4	5	1.25

傾斜の計算

$$\omega = \cos^{-1} |hu+kv+lw|/L^*(hkl)L(uvw) = \cos^{-1} \frac{\left| (hkl) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \right|}{\sqrt{(hkl) \mathbf{G}^* \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}} \sqrt{(uvw) \mathbf{G} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}}}$$

uvw	ω
110	5.36°
120	14.03°
230	5.86°
340	2.50°
450	0.69°



uvw	ω
110	5.36°
230	5.86°
340	2.50°
450	0.69°

	uvw	ω	n
→	110	5.36°	3
	230	5.86°	7
→	340	2.50°	5
	450	0.69°	13

より小さい指数、より大きい傾斜

より大きい指数、より小さい傾斜

どれを選択しますか？

両方！

天青石の (210) 双晶は雑種双晶である

L_T 単位胞には何個の格子点がある？

10

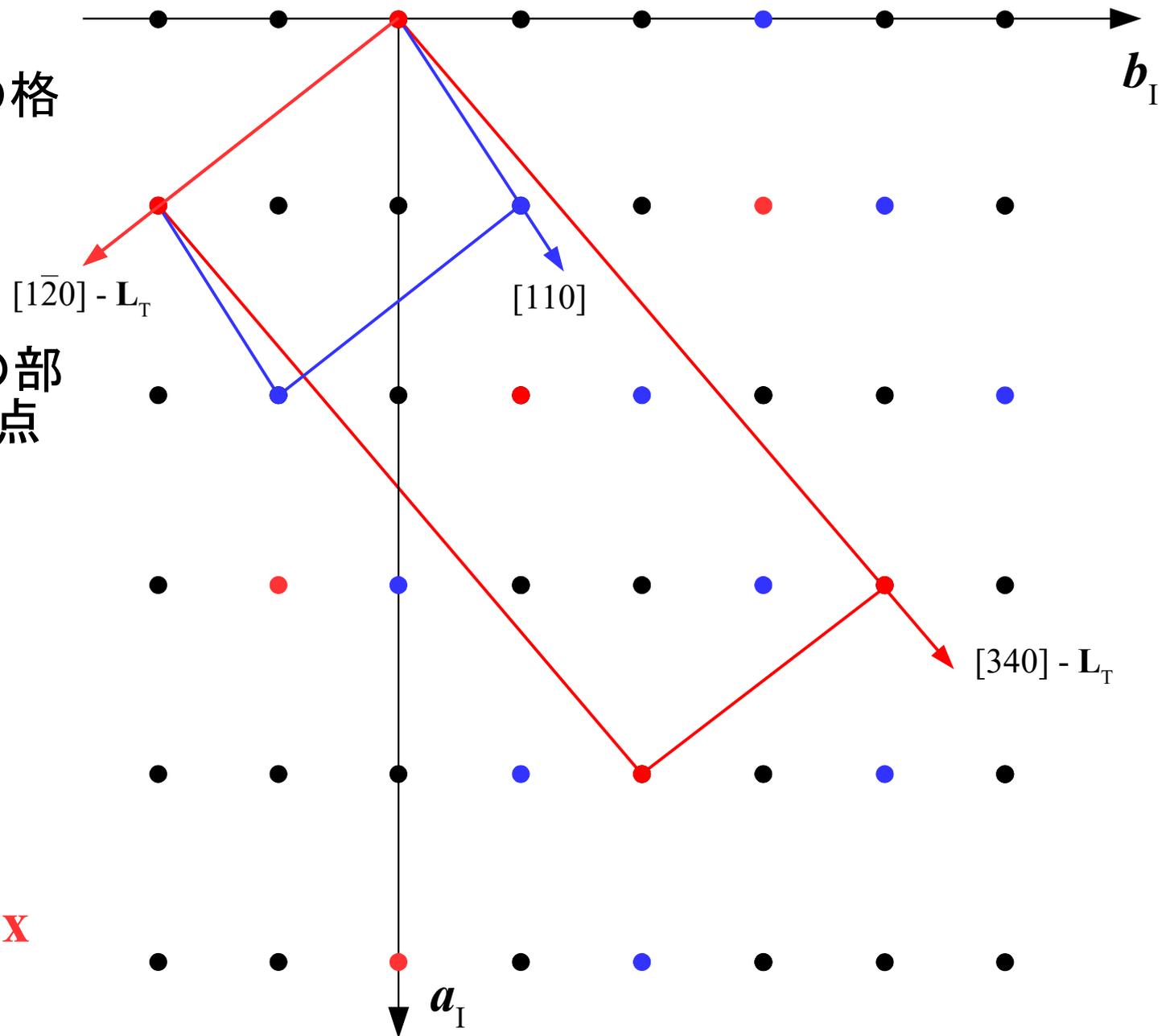
そのうち、赤又は青の部分格子に属する格子点は何個？

5

全体の格子復位率

$10/5 = 2.0$

Effective twin index
(有効双晶指数？)



天青石の (210) 双晶の格子定数 (210)/[340] 単位胞

$$[u_{1,hkl} v_{1,hkl} w_{1,hkl}] = [001]$$

$$[u_{2,hkl} v_{2,hkl} w_{2,hkl}] = [1\bar{2}0]$$

$$[u_{\perp} v_{\perp} w_{\perp}] = [340]$$

$$\mathbf{P} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 3 \\ 0 & \bar{2} & 4 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad |\mathbf{P}| = 10 > 0$$

注意！ $n = 5$ しかし $|\mathbf{P}| = 10$ 。何故？

天青石の (210) 双晶の格子定数 (210)/[340] 単位胞

$$\mathbf{P}^t \mathbf{GP} = \left| \begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 1 & a^2 & 0 & 0 \\ 1 & \bar{2} & 0 & 0 & b^2 & 0 \\ 3 & 4 & 0 & 0 & 0 & c^2 \end{array} \right| \left| \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 3 \\ 0 & \bar{2} & 4 \\ 1 & 0 & 0 \end{array} \right| =$$

$$= \left| \begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & c^2 & 0 & 1 & 3 \\ a^2 & -2b^2 & 0 & 0 & \bar{2} & 4 \\ 3a^2 & 4b^2 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} c^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 + 4b^2 & 3a^2 - 8b^2 \\ 0 & 3a^2 - 8b^2 & 9a^2 + 16b^2 \end{array} \right|$$

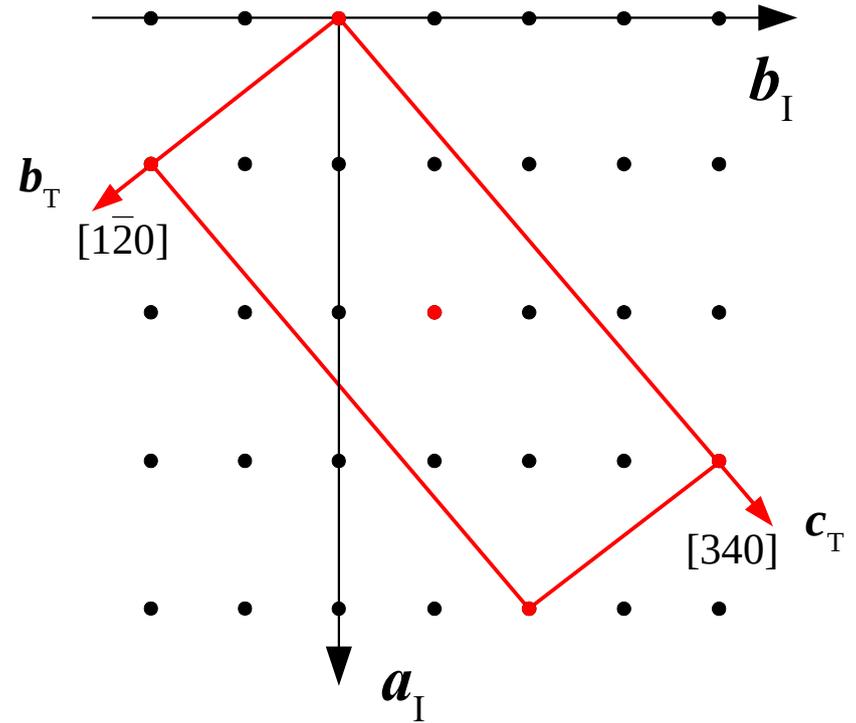
$$a_T = c_I = 6.866 \text{ \AA} \quad b_T = 13.581 \text{ \AA} \quad c_T = 32.972 \text{ \AA}$$

$$\alpha_T = \cos^{-1} \frac{3a^2 - 8b^2}{b_T c_T} = \cos^{-1} \frac{-19.533}{13.581 \cdot 32.972} =$$

$$= \cos^{-1} (-0.0436) = 92.50^\circ$$

天青石の (210) 双晶の格子及び偽対称

$$a_T = 6.866 \text{ \AA}; b_T = 13.581 \text{ \AA};$$
$$c_T = 32.972 \text{ \AA}; \alpha_T = 92.50^\circ$$



$mA, \psi\text{-}oA$ ($mC, \psi\text{-}oC$ に変換可能)

双晶の場合は対称性より擬対称性が重要！

やり方が分かったならソフトウェアを使っていい！



CRM2 ▾

RECHERCHE ▾

FORMATION ▾

SERVICES ▾

LOGICIELS ▾

PUBLICATIONS



RECHERCHE

Geminography

Geminography

Auteur : Massimo NESPOLO

Publications :

M. Nespolo, G. Ferraris (2006). The derivation of twin laws in non-merohedric twins – Application to the analysis of hybrid twins. Acta Crystallogr. A62, 336-349.  [Electronic reprint](#) (330 Kb)

Le logiciel **geminography** explore les possibles lois de macles. Il prend en input les paramètres de maille et les indices de l'élément de macle (connu ou soupçonné), plus d'autres paramètres décrits dans la documentation, et explore les éléments du réseau (quasi)-perpendiculaires pour repérer les possibles sous-réseaux. Il calcule l'indice de macle et l'obliquité, ainsi que la pseudo-symétrie des sous-réseaux. Ce logiciel effectue une recherche systématique des sous-réseaux coexistants et décrit les macles comme hybrides chaque fois que cette description rend compte de la quasi- superposition réticulaire mieux que la description classique, qui utilise au contraire un seul sous-réseau.

Plus de détails : http://www.crystallography.fr/pages_perso/Nespolo/en/geminography.php

Fichier exécutable (MS-DOS/Windows) : [geminography.zip](#)

<http://www.crystallography.fr/lab/geminography/>



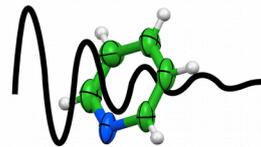
Conférence Dr. Luigi Paolasini
Le Dr. Luigi Paolasini, de l'ESRF Grenoble, donnera une conférence le Mercredi 9 avril à 10h00 dans la salle de conférence du laboratoire CRM2 (niveau 3 entrée 3B) intitulée : « Magnetic elastic diffraction by hard x-rays ». Abstract

Conférence Dr. Lebègue
Le jeudi 10 avril à 14h30 en Salle Jean Barriol, Faculté des Sciences et Technologies, Entrée 2A, Niveau 7, Le Dr. Sébastien Lebègue Equipe Modélisation Quantique, CRM2, CNRS-Université de Lorraine. Donnera une conférence intitulée : « New two dimensional compounds : beyond carbon and beyond graphene. » Résumé In the field of nanosciences, the quest for mate [...]



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

CRM²
Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations



Institut Jean Barriol

結晶双晶と結晶軌道

Massimo Nespolo 教授

ロレーヌ国立大学結晶学研究室 (CRM2) - 仏蘭西

massimo.nespolo@crm2.uhp-nancy.fr

http://www.crystallography.fr/pages_perso/Nespolo/jp/

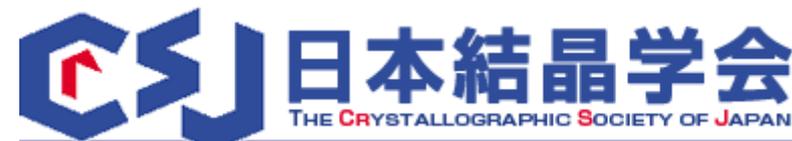
対称性・群論トレーニングコース

第1回アドバンストコース

August 1-5, 2016 @ KEK, Tsukuba



KEK 高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science



定義

(無限の)空間群の対称操作をある原子に適用すると無限の原子が得られる。それらの原子は**結晶軌道**を成す。

結晶構造は一つ以上の結晶軌道で形成される。

各結晶軌道は**固有対称性**を持つ。それらは結晶構造の対称性(空間群)と**同じ、若しくはそれより高い**。

結晶構造の空間群は全ての原子の結晶軌道の固有対称性の**積集合**である。

G = 結晶構造の空間群

E = 結晶軌道の固有対称性

$$G = \bigcap_i E_i$$

結晶軌道の分類

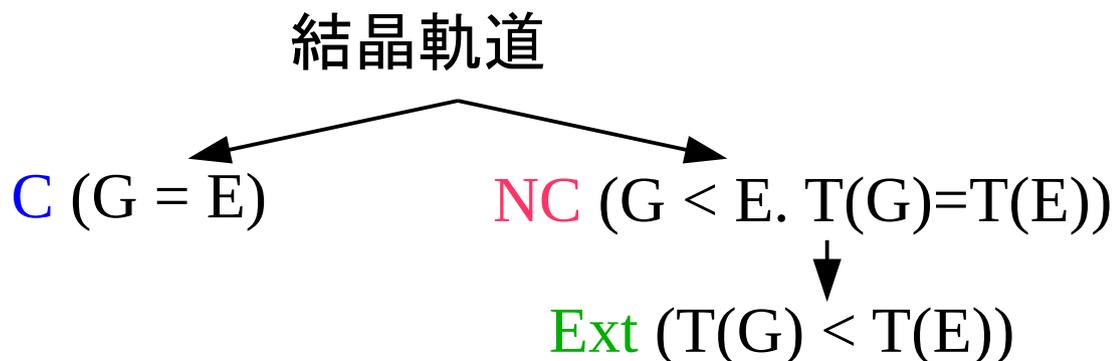
G = 結晶構造の空間群

E = 結晶軌道の固有対称性

$G = E$: characteristic orbit

$G < (t)^* E$: non-characteristic orbit

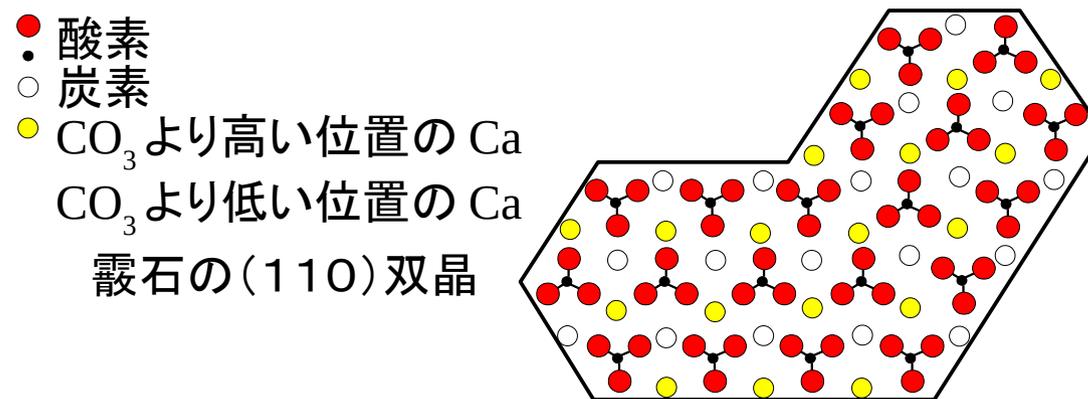
$G < E, T(G) < T(E)$: extraordinary orbit



* (t) *translationengleiche* subgroup (共通の並進、同じ格子)

結晶成長による双晶：これまでの知識

- 高い格子復位率は必要条件であるが、それだけでは双晶の形成を説明できない。
- 双晶が出現するために、**インタフェースの整合性**や一部の構造(substructure)の**連続**が重要である。



結晶軌道の固有対称性の分析が必要である。

i 番目の結晶軌道 (O_i) の(擬)対称性は E_i とする。

結晶構造の空間群は G とする。

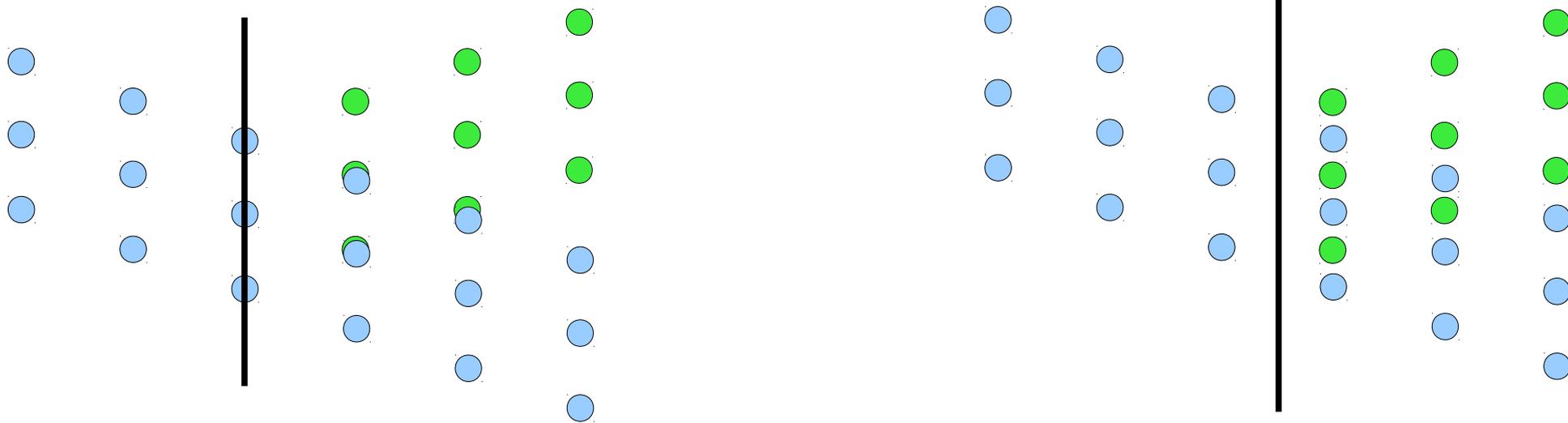
$E_i \supset G$ の場合は O_i は non-characteristic 軌道 (NCO) である。

$|E_i|/|G|$ は E_i に対する G の指数である。

E_i を G で分析すると $|E_i|/|G|-1$ 剰余類が得られる。

上記の剰余類に双晶操作と同じ線型部分を持っている操作が含まれていると O_i 軌道は双晶のインタフェースを(ほぼ)通過し、方向が異なる結晶の共通部分構造となる。

$$t \in E(O_i)$$



場合によって、双晶操作を含むのは1個の結晶軌道ではなく、**複数の結晶軌道の和集合**である。

$$t \in \cup_i E(O_i)$$

格子欠面双晶の場合

格子欠面双晶の場合は各結晶に共通格子は結晶の**部分格子**である。

従って、双晶操作によるインタフェースを通過するのは**結晶軌道の一部**のみである。要するに、原子のサブセット。

このサブセットを同定するために、双晶格子に互換性のある**部分群**を知るべきである。

双晶格子、双晶点群、双晶の共通最大部分空間群

双晶格子

$$\mathbf{L}_i = t_i \mathbf{L}_1$$

$$\mathbf{L}_T = \bigcap_i \mathbf{L}_i = \bigcap_i t_i \mathbf{L}_1$$

双晶の点群

$$H^* = H \cap t_i H t_i^{-1}$$



$$K^{(p)} = \langle H^*, t_i \rangle$$

双晶の共通最大部分空間群

$$G^* = G \cap t_i G t_i^{-1}$$

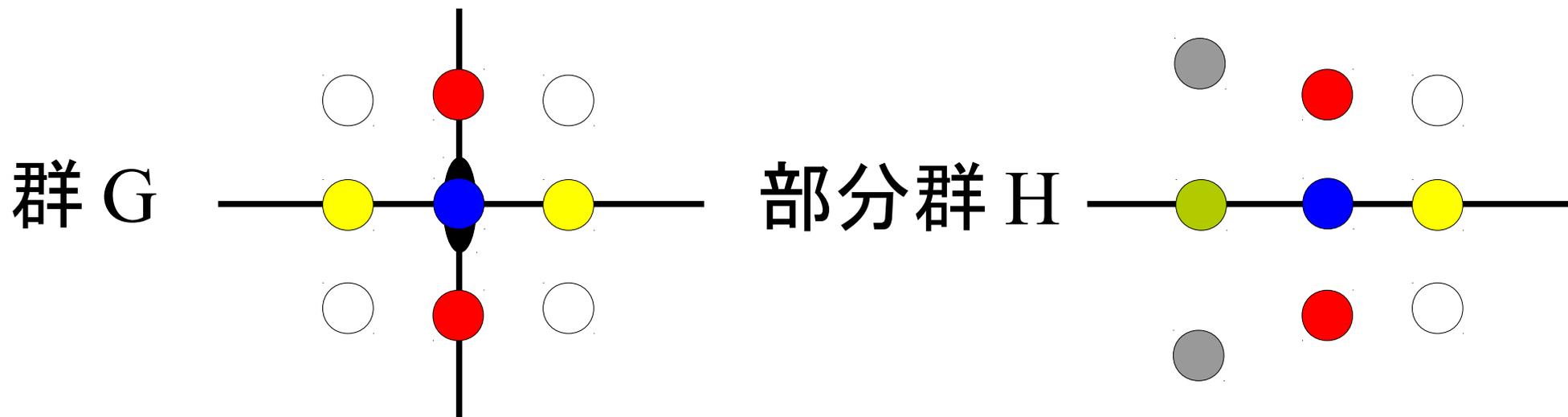


$$O_i(G) \rightarrow \bigcup_j O_{ij}(G^*)$$

G^* は G の部分群のため、一部のワイコフ位置は分割する。

復習

対称性の低下によるワイコフ位置の分割、席対称群の低下



	多重度	席対称群
	4	1
	2	$m..$
	2	$.m.$
	1	$mm2$

ワイコフ位置の分割

	多重度	席対称群
	2	1
	1	$m..$
	2	1
	1	$m..$

席対称群の低下

黄長石の双晶紹介と分析

Melilite $P\bar{4}2_1m$

$a = 7.826(1) \text{ \AA}$, $c = 5.004(1) \text{ \AA}$

$[6]X_2 [4]Y [4]Z_2 O_7$, $X = \text{Ca, Na}$, $Y = \text{Al, Mg, Fe}^{++}$, $Z = \text{Si, Al}$

$(001) \blacksquare (100) \blacksquare (1\bar{2}0)$

欠面双晶

非欠面双晶



(001) 及び (100) 双晶の分析 ($G=P\bar{4}2_1m$)



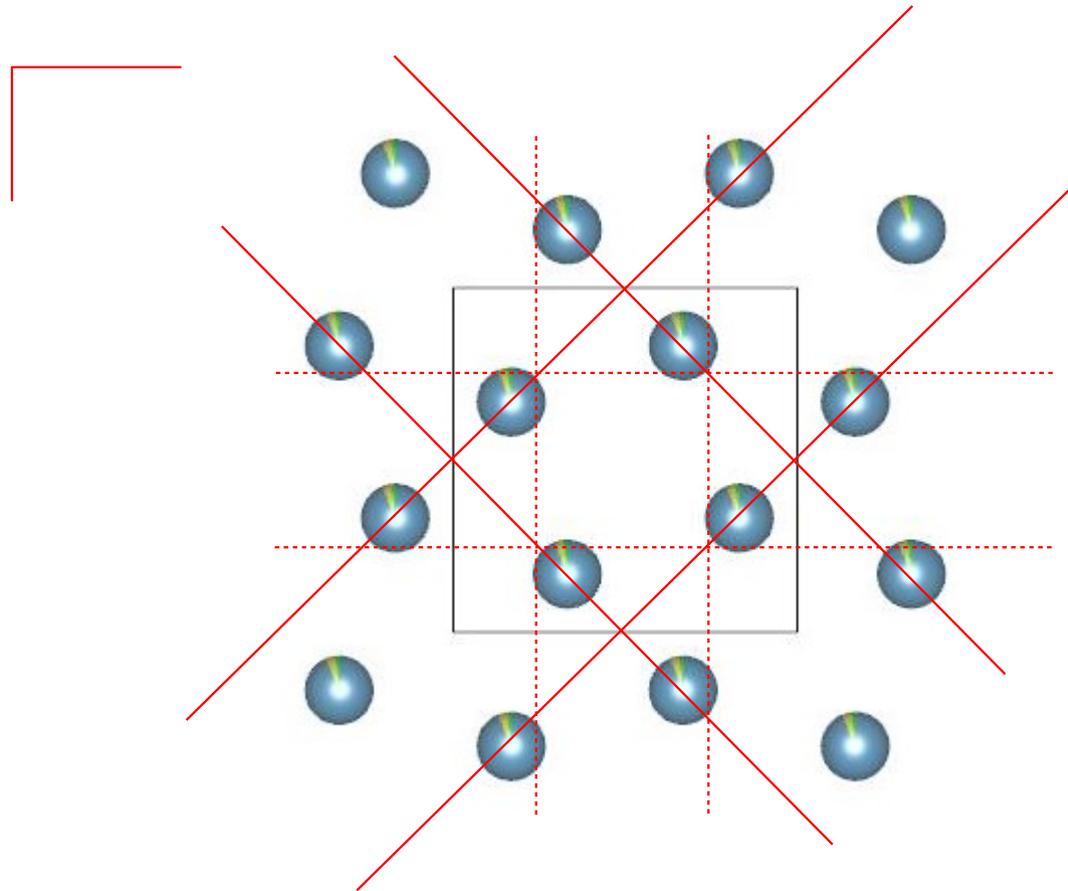
bilbao crystallographic server



[Space Groups] [Plane Groups] [Layer Groups] [Rod Groups] [Frieze Groups] [2D Point Groups] [3D Point Groups] [Magnetic Space Groups]

Sections	Space Groups Retrieval Tools
Space Groups Retrieval Tools	GENPOS Generators and General Positions of Space Groups
Magnetic Symmetry and Applications	WYCKPOS Wyckoff Positions of Space Groups
Group-Subgroup	HKLCD Reflection conditions of Space Groups
Representations	MAXSUB Maximal Subgroups of Space Groups
Solid State	SERIES Series of Maximal Isomorphic Subgroups of Space Groups
Structure Utilities	WYCKSETS Equivalent Sets of Wyckoff Positions
Subperiodic	NORMALIZER Normalizers of Space Groups
Incommensurate Structures Database	KVEC The k-vector types and Brillouin zones of Space Groups
Raman and Hyper-Raman scattering	SYMMETRY OPERATIONS Geometric interpretation of matrix column representations of symmetry operations
Point Groups Retrieval Tools	IDENTIFY GROUP Identification of a Space Group from a set of generators in an arbitrary setting
Plane Groups Retrieval Tools	
Contact us	Magnetic Symmetry and Applications
About us	MGENPOS General Positions of Magnetic Space Groups
Links	MWYCKPOS Wyckoff Positions of Magnetic Space Groups
Publications	MNORMALIZER Normalizers of Magnetic Space Groups
How to cite the server	IDENTIFY MAGNETIC GROUP Identification of a Magnetic Space Group from a set of generators in an arbitrary setting
Tutorials	BNS2OG ⚠ Transformation of symmetry operations between BNS and OG settings
	MPOINT ⚠ Magnetic Point Group Tables
	MAGNEXT Systematic Absences of Magnetic Space Groups
Second Balkan School on Fundamental Crystallography and Workshop on Magnetic Symmetry (July 2015)	MAXMAGN Maximal magnetic space groups for a given a propagation vector and resulting magnetic structural models

CaNaSrK-site



0.3316(1) 0.1684(1) 0.5065(2): $4e$ $x, \frac{1}{2}-x, z$

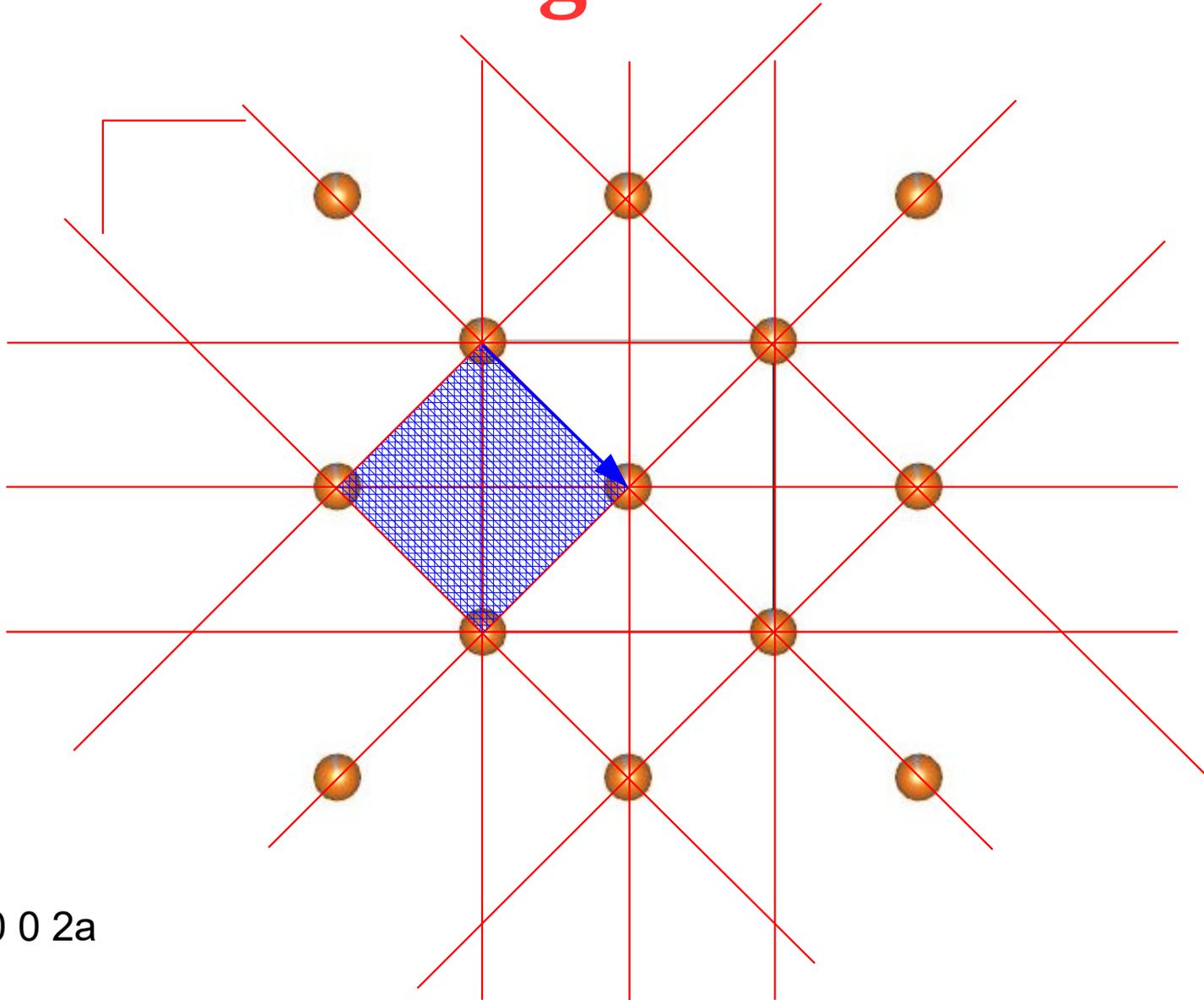
擬対称!

$P\bar{4}2_1m$ $P(111)$ Characteristic

0.3316(1) 0.1684(1) 0.5: $4h$ $x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$

$P4/mbm$ $P(111)$ Non-characteristic

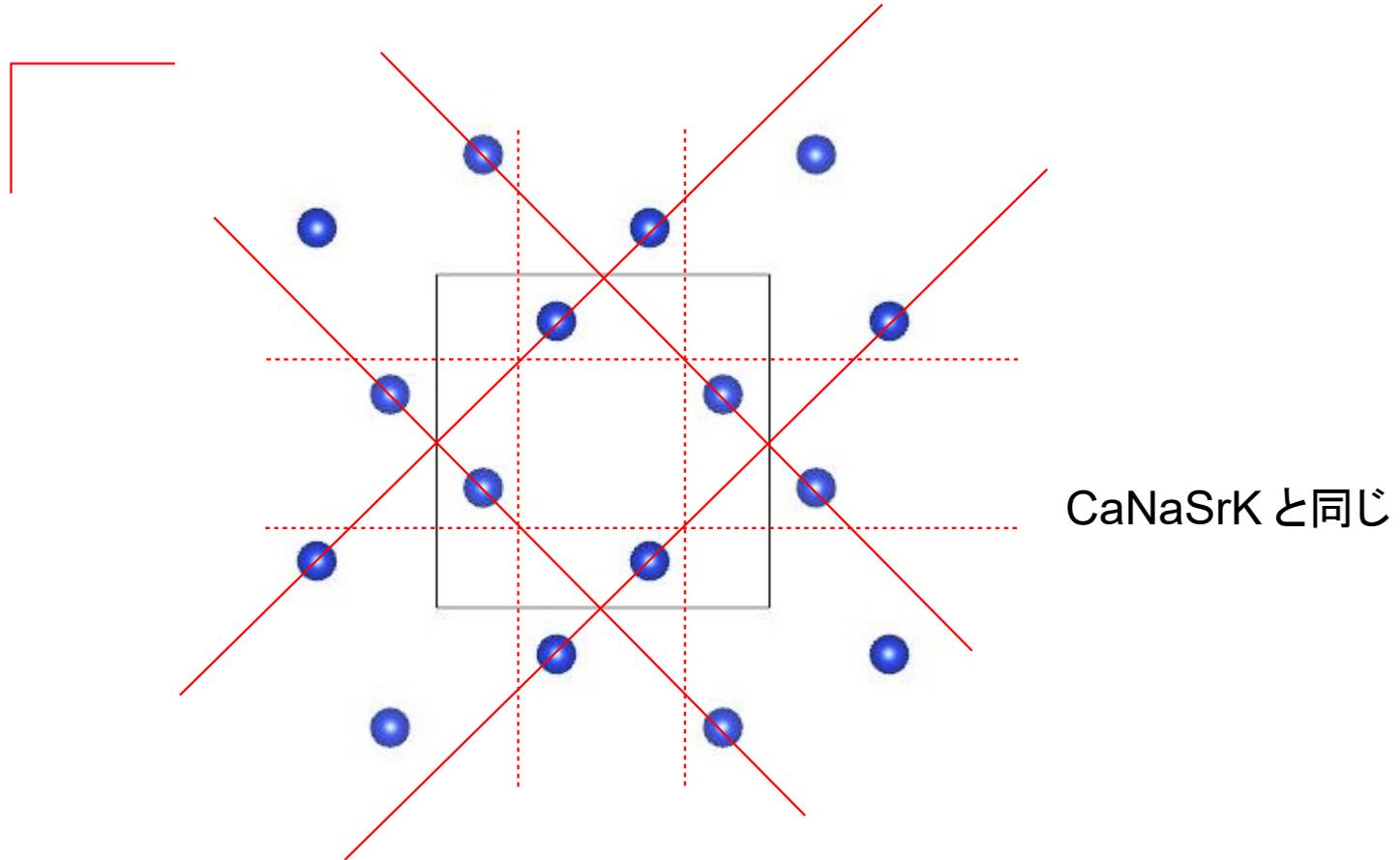
MgAl-site



0 0 0 2a

P4/mmm C(111) Extraordinary

SiAl-site



0.1399(2) 0.3601(1) 0.9359(3) $4e$ $x, \frac{1}{2}-x, z$

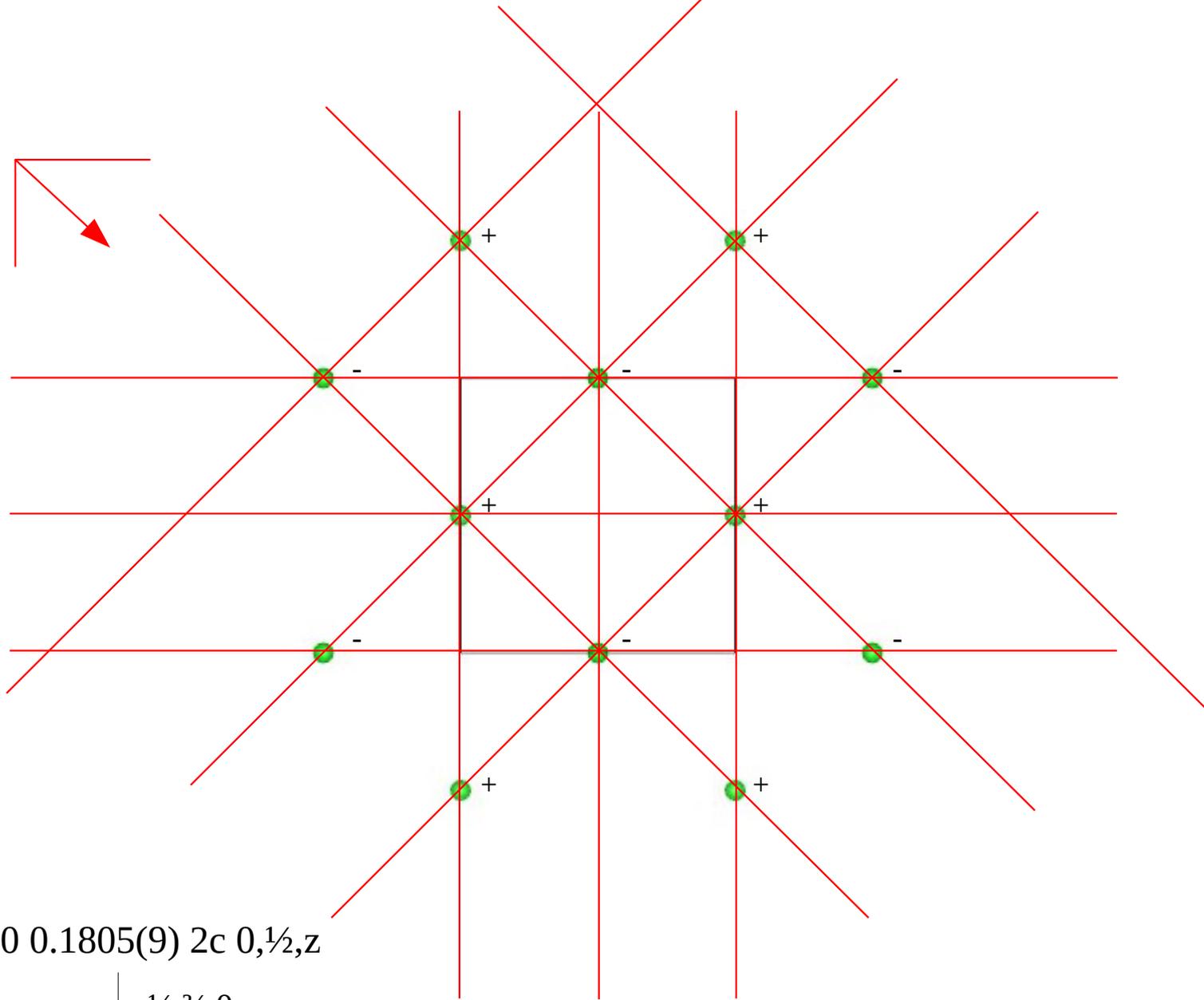
擬対称!

0.1399(2) 0.3601(1) 0 $4h$ $x, \frac{1}{2}+x, 0$

$P\bar{4}2_1m$ $P(111)$ Characteristic

$P4/m\bar{b}m$ $P(111)$ Non-characteristic

O1-site



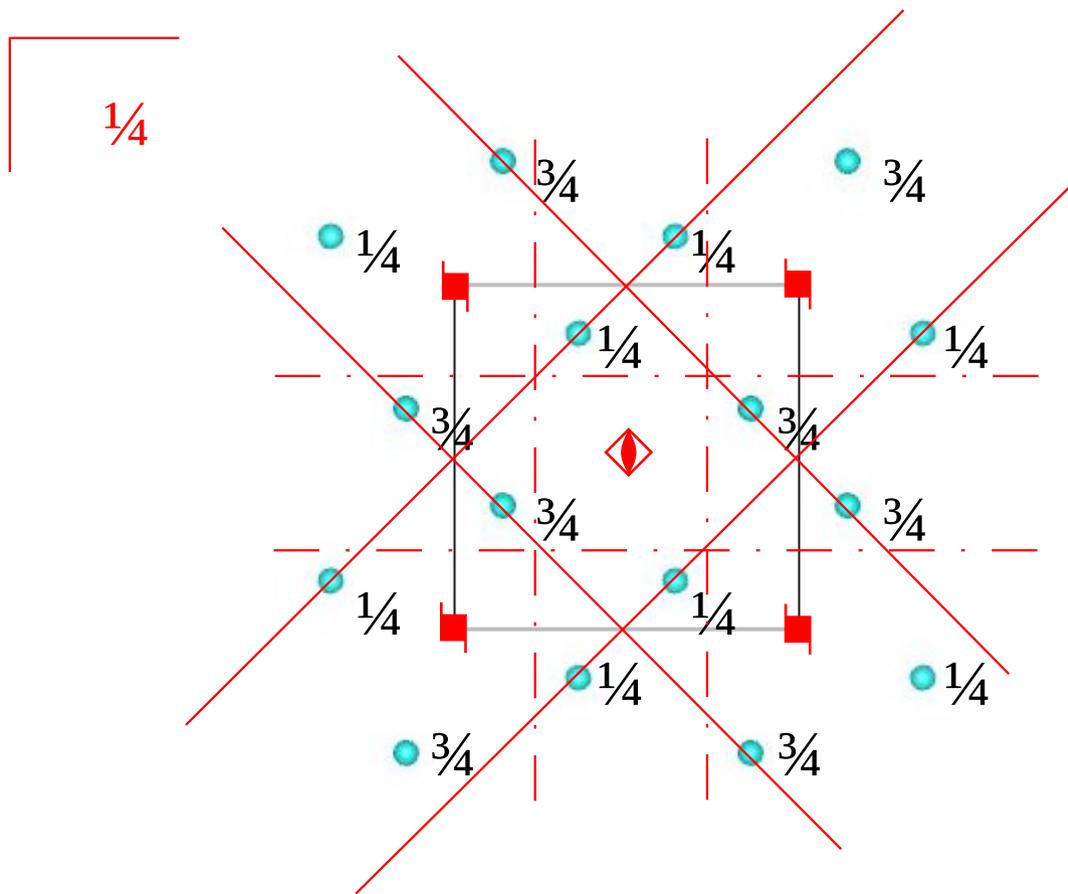
$\frac{1}{2} 0 0.1805(9) 2c 0, \frac{1}{2}, z$

↓ $\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0$

$\frac{3}{4} \frac{3}{4} 0.1805(9) 2c \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, z$

P4/nmm P(111) Non-characteristic

O2-site



0.1408(5) 0.3592(5) 0.2558(9) $4e$ $x, \frac{1}{2}-x, z$

擬対称!

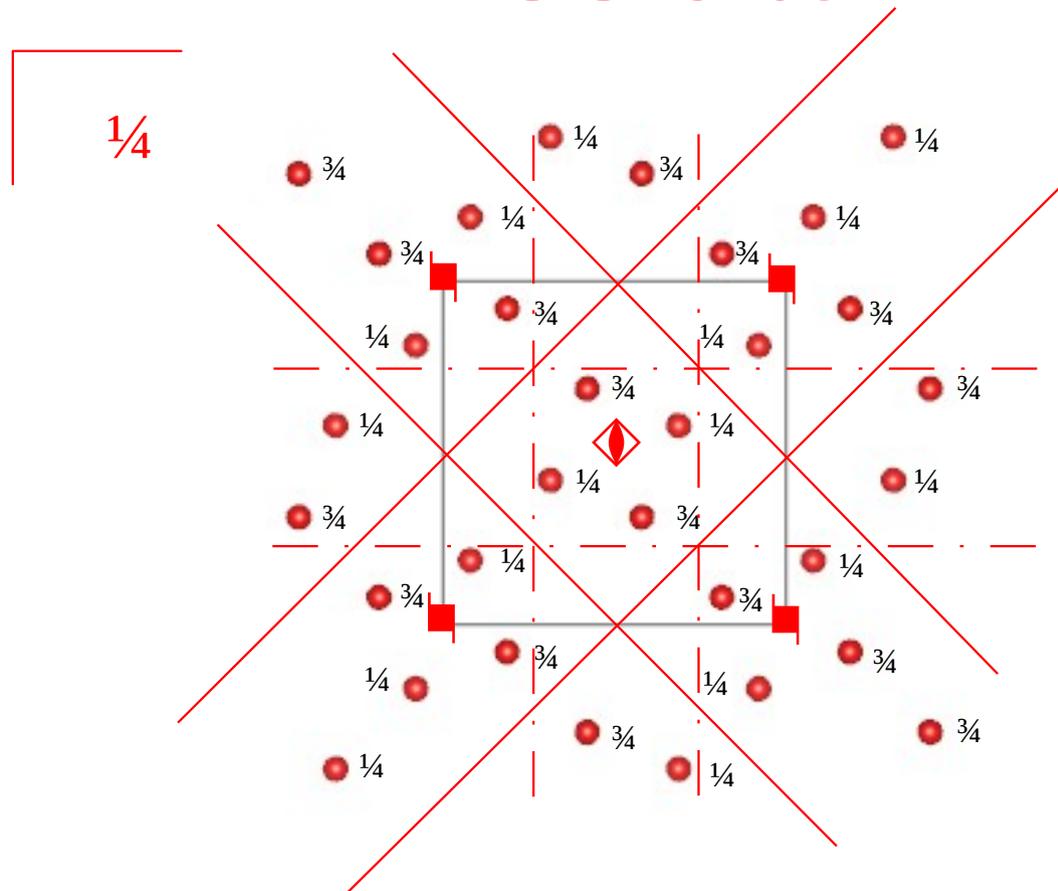
0.1408(5) 0.3592(5) 0.25: $4e$ $x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}$

↓ $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$

0.1408(5) 0.8592(5) 0.5: $4f$ $x, -x, \frac{1}{2}$

$P4_2/mnm$ $P(111)$ Non-characteristic

O3-site



0.0795(6) 0.1868(5) 0.78964(6) $8f_{x,y,z}$

擬対称!

0.0795(6) 0.1868(5) 0.75 $8f_{x,y,z}$

↓ $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$

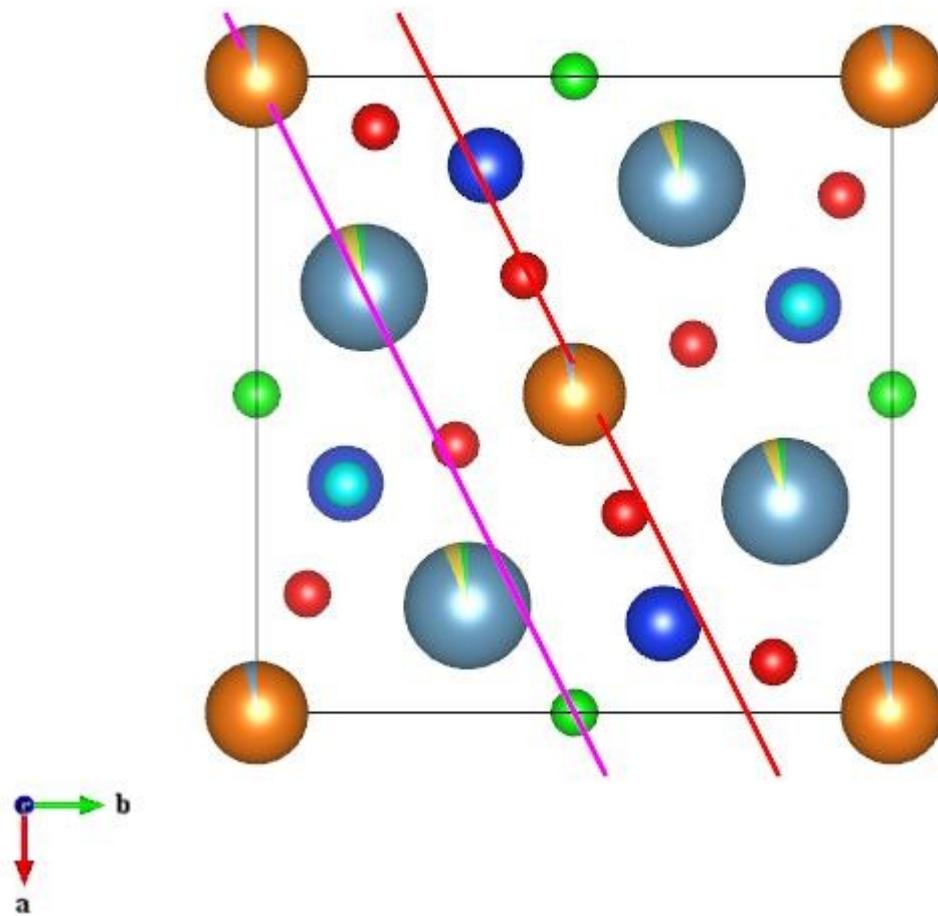
0.0795(6) 0.6868(5) 0 $8i_{x,y,0}$

$P4_2/mnm$ $P(111)$ Non-characteristic

(001) 及び (100) 双晶の分析 ($G=P\bar{4}2_1m$)

軌道	Wyckoff位置	座標	固有対称性	(P,p)	最短距離 (Å)	関連操作 (001)双晶	関連操作 (100)双晶
X	4e	0.3316(1) 0.1684(1) 0.5065(2)	$P4/mbm$	(I 000)	0.0651	$m x,y,0$	$b \frac{1}{4},y,z$
Y	2a	0, 0, 0	$P4/mmm$	$\begin{pmatrix} 110 0 \\ \bar{1}10 0 \\ 001 0 \end{pmatrix}$	0	$m x,y,0$ $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) x,y,0$	$b \frac{1}{4},y,z$ $m 0,y,z$
Z	4e	0.1399(2) 0.3601(1) 0.9359(3)	$P4/mbm$	(I 000)	0.6415	$m x,y,0$	$b \frac{1}{4},y,z$
O1	2c	0.5	$P4/nmm$	(I $\frac{1}{4}^3\frac{1}{4}0$)	0	$n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) x,y,0$	$m 0,y,z$
		0 0.1805(9)	$I4/mmm$	(I $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$)	0.6956	$m x,y,\frac{1}{4}$ $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) x,y,0$	$n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \frac{1}{4},y,z$ $m 0,y,z$
O2	4e	0.1408(5) 0.3592(5) 0.2558(9)	$P4_2/mnm$	(I $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$)	0.058	$m x,y,\frac{1}{4}$	$n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \frac{1}{4},y,z$
O3	8f	0.0795(6)	$P4_2/mnm$	(I $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$)	0.3643	$m x,y,\frac{1}{4}$	$n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \frac{1}{4},y,z$
		0.1868(5)	$P4_2/ncm$	(I $\frac{1}{4}^3\frac{1}{4}$)	1.2422	$n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) x,y,\frac{1}{4}$	$c 0,y,z$
		0.7864(6)	$P4/nmm$	(I $\frac{1}{4}^3\frac{1}{4}0$)	1.2443	$n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) x,y,0$	$m 0,y,z$

黄長石の $\{1\bar{2}0\}$ 双晶



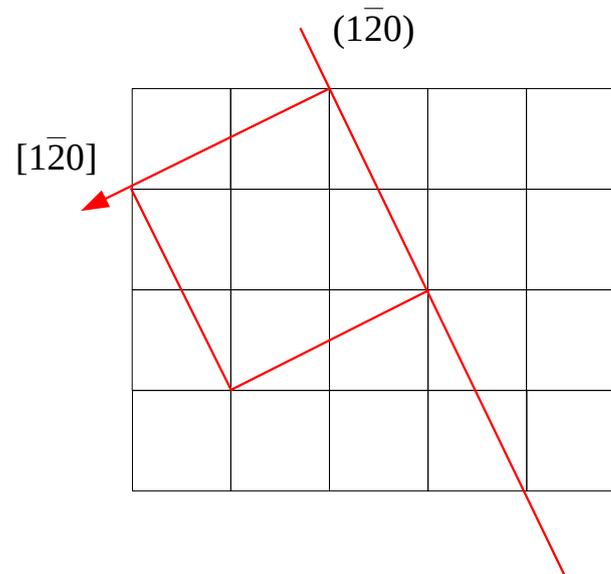
黄長石の双晶紹介と分析

空間群は $P\bar{4}2_1m$ (正方)

$$X = |1 \cdot 1 + \bar{2} \cdot \bar{2} + 0 \cdot 0| = 5, f = 1$$

$[hk0]$ と $(hk0)$ は互いに垂直 (i-TLS)

双晶指数は **5**

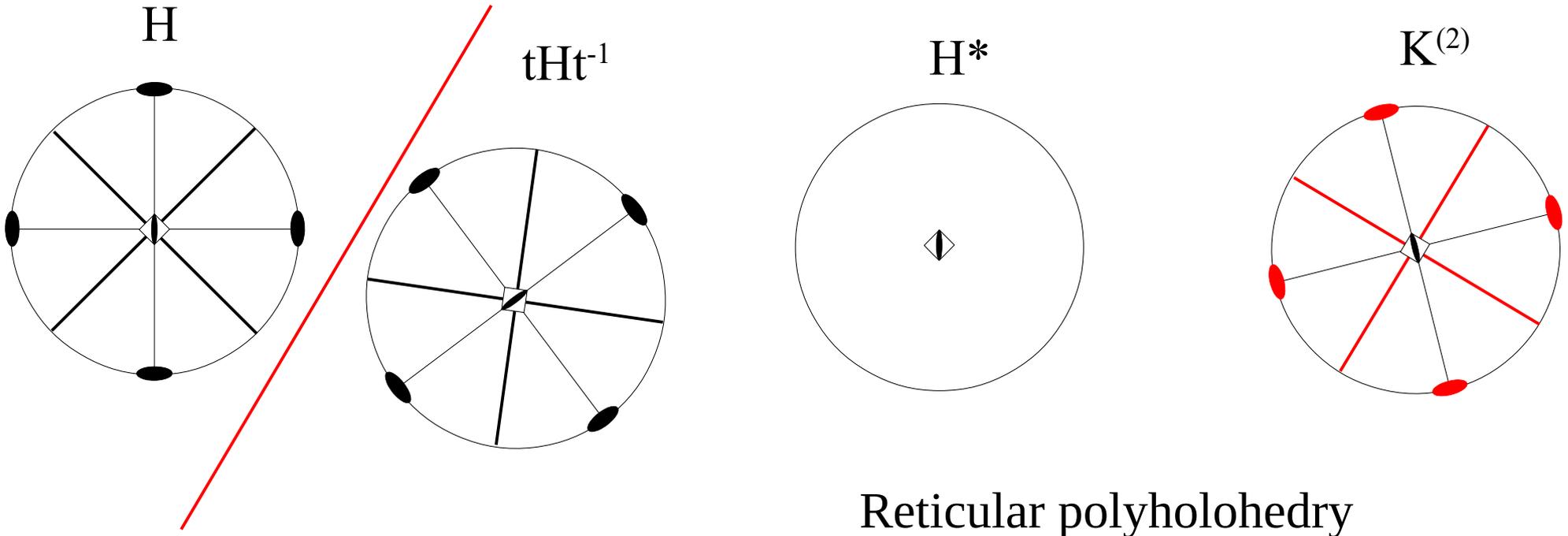


黄長石の $(1\bar{2}0)$ 双晶

$$H^* = H \cap tHt^{-1}$$

$$H^* = \bar{4}2m \cap (1\bar{2}0) \bar{4}2m (1\bar{2}0) = \bar{4}$$

$$K^{(2)} = H^* \otimes m' = \bar{4}2'm'$$



黄長石の $(1\bar{2}0)$ 双晶

$$G^* = G \cap tGt^{-1}$$

$$G^* = P\bar{4}2_1m \cap (1\bar{2}0) P\bar{4}2_1m (1\bar{2}0) = P\bar{4}$$

$$(abc)_I \begin{pmatrix} 1\bar{2}0 \\ \bar{2}10 \\ 001 \end{pmatrix} = (abc)_T \begin{pmatrix} 1\bar{2}0 \\ \bar{2}10 \\ 001 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_I = \begin{pmatrix} 0.2 & -0.4 & 0 \\ 0.4 & 0.2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_I = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_T$$

$$G' = P'GP = \begin{pmatrix} 1\bar{2}0 \\ 210 \\ 001 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1\bar{2}0 \\ \bar{2}10 \\ 001 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 5a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} \quad a_T = b_T = a_I(5)^{1/2} = 17.499 \text{ \AA}$$

双晶操作を含む点群は $\bar{4}m2$ である。可能な空間群は $P\bar{4}m2$, $P\bar{4}c2$, $P\bar{4}b2$ 及び $P\bar{4}n2$ ある。

黄長石の $(1\bar{2}0)$ 双晶: X サイト

$$\begin{pmatrix} 0.2 & -0.4 & 0 \\ 0.4 & 0.2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_I = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_T$$

X1	X2	X3	X4	X5
0.3316	1.3316	2.3316	2.3316	1.3316
0.1684	0.1684	0.1684	-0.8316	-0.8316
0.5065	0.5065	0.5065	0.5065	0.5065

$P\bar{4}2_1m$

X1	X2	X3	X4	X5
-0.00104	0.19896	0.39896	0.79896	0.59896
0.16632	0.56632	0.96632	0.76632	0.36632
0.5065	0.5065	0.5065	0.5065	0.5065

$P\bar{4}$

X1 → X1 $P\bar{4}m2$, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.0364$ 、復位操作 m

X4 → X4 $P\bar{4}m2$, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.8104$ 、復位操作 m

X5 → X5 $P\bar{4}m2$, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.8617$ 、復位操作 m

黄長石の $(1\bar{2}0)$ 双晶: Y と Z サイト

$$\begin{pmatrix} 0.2 & -0.4 & 0 \\ 0.4 & 0.2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_I = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_T$$

Y1	Y2	Y3	Y4
0	3/2	1	3/2
0	-1/2	0	-1/2
0	0	0	0

$P\bar{4}2_1m$

Y1	Y2	Y3	Y4
0	1/2	0.2	0.9
0	1/2	0.4	0.3
0	0	0	0

$P\bar{4}$

Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
0.1399	1.1399	2.1399	2.1399	1.1399
0.3601	0.3601	0.3601	-0.6399	-0.6399
0.9359	0.9359	0.9359	0.9359	0.9359

$P\bar{4}2_1m$

Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
-0.11606	0.08394	0.28394	0.68394	0.48394
0.12798	0.52798	0.92798	0.72798	0.32798
0.9359	0.9359	0.9359	0.9359	0.9359

$P\bar{4}$

黄長石の $(1\bar{2}0)$ 双晶: Y と Z サイト

Y1 → Y1 $P\bar{4}m2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0$ 、復位操作 m

Y2 → Y2 $P\bar{4}m2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0$ 、復位操作 m

Y3 → Z3 $P\bar{4}b2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.6493$ 、復位操作 b

Y4 → Z3 $P\bar{4}b2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.6493$ 、復位操作 m

Z1 → Z1 $P\bar{4}m2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.7061$ 、復位操作 m

Z2 → Z2 $P\bar{4}m2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.9792$ 、復位操作 m

Z3 → Y3 $P\bar{4}b2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.6493$ 、復位操作 b

Z3 → Y4 $P\bar{4}m2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.6493$ 、復位操作 m

Z5 → Y5 $P\bar{4}m2$, **a,b,c**, 0,0,0 $\Delta_{\max} = 0.5621$ 、復位操作 m

黄長石の $(1\bar{2}0)$ 双晶: 酸素

軌道	座標	Wyckoff 座標	関連操作	関連軌道	最短距離 (Å)
O_{11}	0.5, 0, 0.1805	$2g$	m	O_{11}	0
			n	O_{11}	0.6956
O_{12}	0.1, 0.2, 0.1805	$4h$	m	O_{21}	1.3402
			c	O_{36}	0.5632
			b	O_{34}	1.4183
			n	O_{35}	1.2773
O_{13}	0.3, 0.6, 0.1805	$4h$	m	O_{35}	1.174
			b	O_{36}	0.2527
			n	O_{21}	1.3251

軌道	座標	Wyckoff 座標	関連操作	関連軌道	最短距離 (Å)
O ₂₁	0.88448, 0.12816, 0.2558	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₁₂	1.3402
			<i>m</i>	O ₃₁	1.4748
			<i>c</i>	O ₂₁	0.3182
			<i>n</i>	O ₁₃	13251
O ₂₂	0.08448, 0.52816, 0.2558	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₂₂	0.9856
			<i>c</i>	O ₃₂	1.0051
			<i>b</i>	O ₃₇	1.2569
			<i>n</i>	O ₂₂	1.395
O ₂₃	0.28448, 0.92816, 0.2558	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₃₆	1.456
			<i>c</i>	O ₃₈	1.1174
			<i>b</i>	O ₃₅	1.1016
			<i>n</i>	O ₃₂	1.4935
O ₂₄	0.68448, 0.72816, 0.2558	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₃₄	0.4103
			<i>c</i>	O ₂₄	1.0825
			<i>b</i>	O ₃₉	1.375
			<i>n</i>	O ₃₆	1.4279
O ₂₅	0.48448, 0.32816, 0.2558	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₂₅	0.5432
			<i>c</i>	O ₃₅	1.1363
			<i>c</i>	O ₃₁₀	1.4764

軌道	座標	Wyckoff 座標	関連操作	関連軌道	最短距離 (Å)
O ₃₁	0.94118, 0.06916, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₂₁	1.4748
			<i>c</i>	O ₃₁	0.4452
			<i>b</i>	O ₃₁₀	1.0048
			<i>n</i>	O ₃₁₀	1.467
O ₃₂	0.14118, 0.46916, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₃₂	1.0794
			<i>c</i>	O ₂₂	1.0051
			<i>b</i>	O ₃₈	1.3284
			<i>n</i>	O ₂₃	1.4935
O ₃₃	0.34118, 0.86916, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₃₉	1.2177
			<i>c</i>	O ₃₇	1.1345
			<i>n</i>	O ₃₃	0.7824
O ₃₄	0.74118, 0.66916, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₂₄	0.4103
			<i>c</i>	O ₃₉	1.3239
			<i>b</i>	O ₁₂	1.4183
O ₃₅	0.54118, 0.26916, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₁₃	1.174
			<i>m</i>	O ₃₅	1.4413
			<i>c</i>	O ₂₅	1.1363
			<i>b</i>	O ₂₃	1.1016
			<i>n</i>	O ₁₂	1.2773
			<i>n</i>	O ₃₈	1.4677

軌道	座標	Wyckoff 座標	関連操作	関連軌道	最短距離 (Å)
O ₃₆	0.89444, 0.20938, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₂₃	1.456
			<i>c</i>	O ₁₂	0.5632
			<i>b</i>	O ₁₃	0.2527
			<i>n</i>	O ₂₄	1.4279
O ₃₇	0.09444, 0.60938, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>c</i>	O ₃₃	1.1345
			<i>b</i>	O ₂₂	1.2569
			<i>n</i>	O ₃₇	0.519
O ₃₈	0.29444, 0.00938, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₃₈	0.3283
			<i>c</i>	O ₂₃	1.1174
			<i>b</i>	O ₃₂	1.3284
			<i>n</i>	O ₃₅	1.4677
O ₃₉	0.69444, 0.80938, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₃₃	1.2177
			<i>c</i>	O ₃₄	1.3239
			<i>b</i>	O ₂₄	1.375
			<i>n</i>	O ₃₉	0.3764
O ₃₁₀	0.49444, 0.40938, 0.7864	4 <i>h</i>	<i>m</i>	O ₃₁₀	0.1946
			<i>c</i>	O ₂₅	1.4764
			<i>b</i>	O ₃₁	1.0048
			<i>n</i>	O ₃₁	1.467

纏めてみると.....

関連操作	%X	%Y	%Z	% 陽イオン	%酸素	% 全原子
$m \ 0,y,z$	60	60	80	68	37 (94)	50 (40)
$c \ 0,y,z$	0	0	0	0	23 (91)	13 (53)
$b \ 1/4,y,z$	0	60	20	20	11 (80)	15 (55)
$n(0,1/2,1/2) \ 1/4,y,z$	0	0	0	0	20 (89)	12 (52)

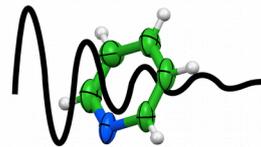


<http://dx.doi.org/10.1107/S2052252513026493>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

CRM²
Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations



Institut Jean Barriol

双晶の回折図形への影響

Massimo Nespolo 教授

ロレーヌ国立大学結晶学研究室 (CRM2) - 仏蘭西

massimo.nespolo@crm2.uhp-nancy.fr

http://www.crystallography.fr/pages_perso/Nespolo/jp/

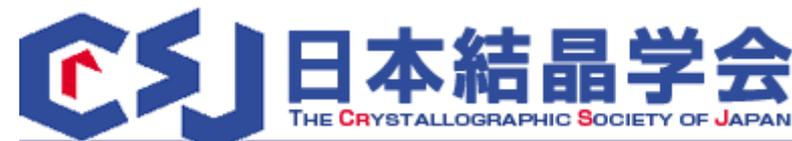
対称性・群論トレーニングコース

第1回アドバンストコース

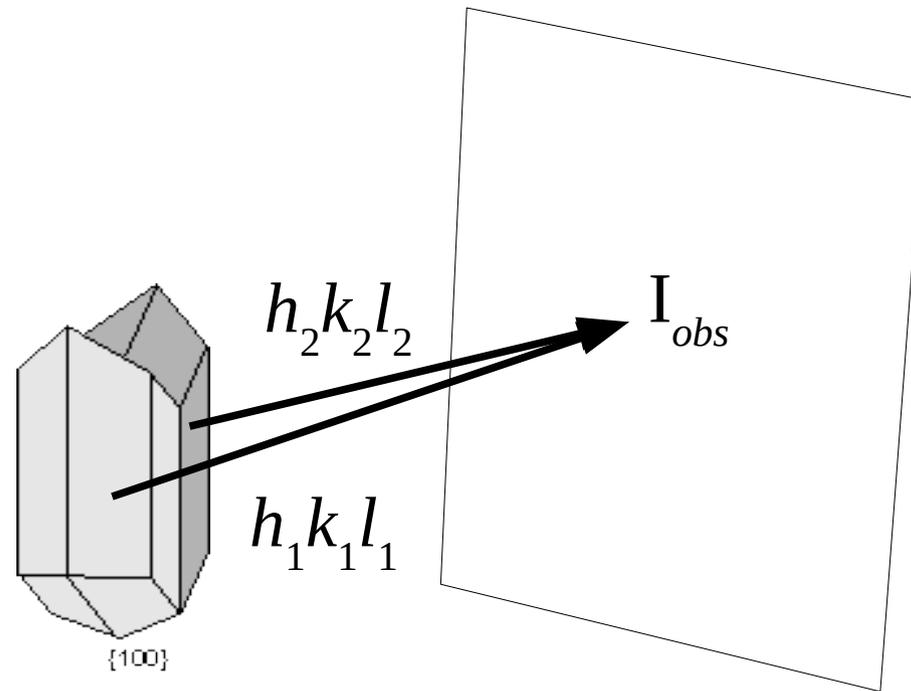
August 1-5, 2016 @ KEK, Tsukuba



KEK 高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science



等価でない反射は重なってしまい、同一の強度に貢献する



$$I_{obs} = VI(h_1 k_1 l_1) + (1-V)I(h_2 k_2 l_2)$$

$$n \text{ 個結晶の場合は: } I_{obs} = \sum_n V_n I(h_n k_n l_n), \sum_n V_n = 1$$

どの反射が重なってしまうか？

$$(\mathbf{abc})_{\mathbf{i}}\mathbf{P} = (\mathbf{a}'\mathbf{b}'\mathbf{c}')_{\mathbf{T}}$$

$$(\mathbf{hkl})_{\mathbf{i}}\mathbf{P} = (\mathbf{h}'\mathbf{k}'\mathbf{l}')_{\mathbf{T}}$$

ラウエ指数は基底と共変である

$$\text{双晶指数 } n = \det(\mathbf{P})f_{\mathbf{i}}/f_{\mathbf{T}}$$

$\det(\mathbf{P})$: \mathbf{P} の行列式

$f_{\mathbf{i}}$: 結晶単位胞の多重度

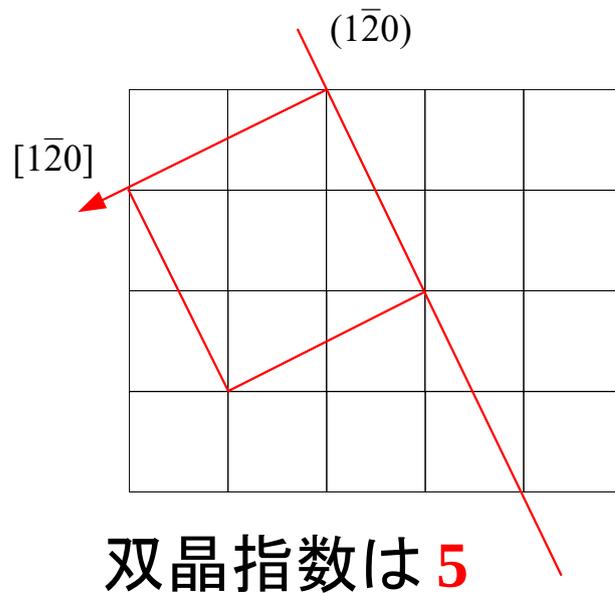
$f_{\mathbf{T}}$: 双晶単位胞の多重度

TLS の場合は反射のスプリットは見えないため回折図形の一目から双晶の存在は明らかではない。

$n > 1$ (非欠面双晶) の場合は非空間群消滅族が現れる場合がある。

$n = 1$ (欠面双晶) の場合も空間群消滅族が消える場合がある。

非欠面双晶の影響：黄長石の $\{1\bar{2}0\}$ 双晶の例



$$(abc)_I \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (abc)_T$$

双晶基底での双晶操作の表現

$$(hkl)_I \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (hkl)_T \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

双晶操作で関連付けられている等価でない反射を同定

- 反射のラウエ指数を双晶基底で変換する。
- ラウエ指数に双晶操作を適用し、関連付けられる反射の指数を同定する。
- 得られたラウエ指数を逆変し、結晶の基底で表現する。

例: $3\bar{1}1$ 反射への $\{1\bar{2}0\}$ 双晶 の影響

$3\bar{1}1$ 結晶1からの反射: 双晶基底
での表現

結晶2からの反射

$$(3\bar{1}1)_1 \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (551)_T \quad (551)_T \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (\bar{5}51)_T$$

結晶2からの反射を結晶1基底で表現する

$$(\bar{5}51)_T \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} = (\bar{5}51)_T \begin{bmatrix} 1/5 & \bar{2}/5 & 0 \\ 2/5 & 1/5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (131)_2$$

$3\bar{1}1$ と 131 は $P\bar{4}2m$ では等価ではない

$$(3\bar{1}1) \begin{bmatrix} \bar{0} & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (131)$$

$$\text{行列式} = +1$$

$$\text{跡} = +1$$

$$\text{対称操作} = 4_{[001]}$$

$$4_{[001]} \notin \bar{4}2m$$

例: 100 反射への $\{\bar{1}20\}$ 双晶 の影響

結晶1からの反射

$$(100)_1 \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (\bar{1}20)_T$$

双晶操作で関連付けられている反射

$$(120)_T \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (\bar{1}20)_T$$

結晶1基底での表現

$$(\bar{1}20)_T \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} = (\bar{1}20)_T \begin{bmatrix} 1/5 & \bar{2}/5 & 0 \\ 2/5 & 1/5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 4 & 0 \\ 5 & 5 & 0 \end{pmatrix}_1$$

非整数!

例：100 反射への $\{1\bar{2}0\}$ 双晶の影響

逆格子ベクトルの長さ(確認！)

$$\left(100\right) \begin{bmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 1/a$$

$$\left(\frac{3}{5} \frac{4}{5} 0\right) \begin{bmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 3/5 \\ 4/5 \\ 0 \end{pmatrix} = 1/a$$

練習

①

結晶1のラウエ指数

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

双晶基底での表現

$$\begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

双晶操作適用

$$\begin{bmatrix} 1/5 & \bar{2}/5 & 0 \\ 2/5 & 1/5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

結晶2基底での表現

②

双晶のラウエ指数

$$\begin{bmatrix} 1/5 & \bar{2}/5 & 0 \\ 2/5 & 1/5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

結晶のラウエ指数

双晶基底での消滅則

双晶操作の表現

$$(\mathbf{abc})_2 = (\mathbf{abc})_1 \mathbf{P}_{12}$$

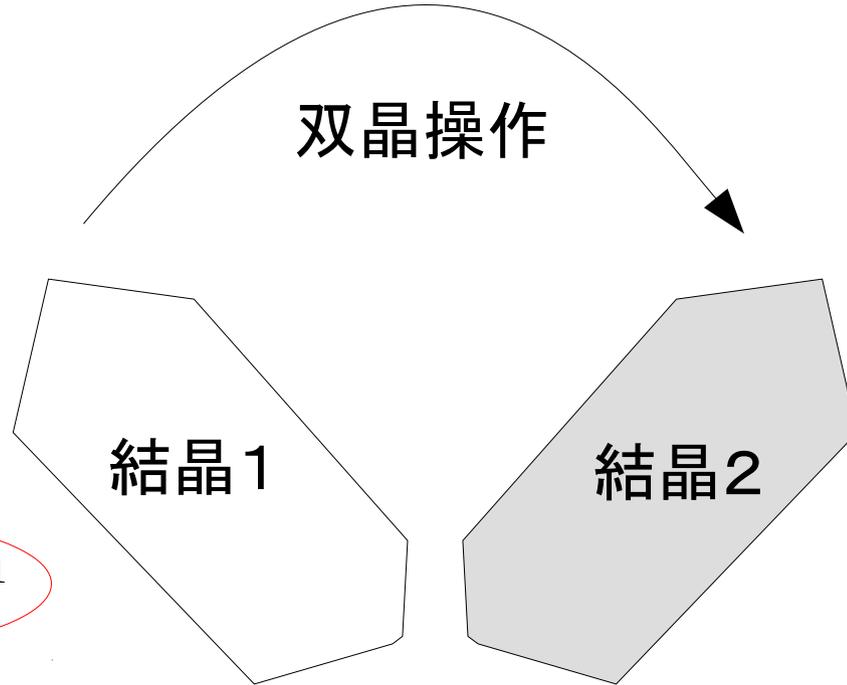
$$(\mathbf{abc})_1 \mathbf{P}_1 = (\mathbf{abc})_T$$

$$(\mathbf{abc})_2 \mathbf{P}_2 = (\mathbf{abc})_T$$

$$(\mathbf{abc})_2 = (\mathbf{abc})_T \mathbf{P}_2^{-1}$$

$$(\mathbf{abc})_2 = (\mathbf{abc})_1 \mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2^{-1}$$

$$\mathbf{P}_{12} (= \mathbf{T}_1) = \mathbf{P}_1 \mathbf{P}_2^{-1}$$



\mathbf{T}_T : 双晶基底での表現

\mathbf{T}_1 : 結晶1基底での表現

$$(\mathbf{abc})_1 \mathbf{P}_1 = (\mathbf{abc})_T$$

$$(\mathbf{abc})_T \mathbf{T}_T = (\overline{\mathbf{abc}})_T$$

$$(\overline{\mathbf{abc}})_T \mathbf{P}_1^{-1} = (\mathbf{abc})_2$$

$$(\mathbf{abc})_2 = (\mathbf{abc})_1 \mathbf{P}_1 \mathbf{T}_T \mathbf{P}_1^{-1}$$

$$\mathbf{P}_{12} (= \mathbf{T}_1) = \mathbf{P}_1 \mathbf{T}_T \mathbf{P}_1^{-1}$$

$$\mathbf{T}_T = \mathbf{P}_1^{-1} \mathbf{T}_1 \mathbf{P}_1$$

$$\mathbf{P}_2^{-1} = \mathbf{P}_1^{-1} \mathbf{T}_1 = \mathbf{T}_T \mathbf{P}_1^{-1}$$

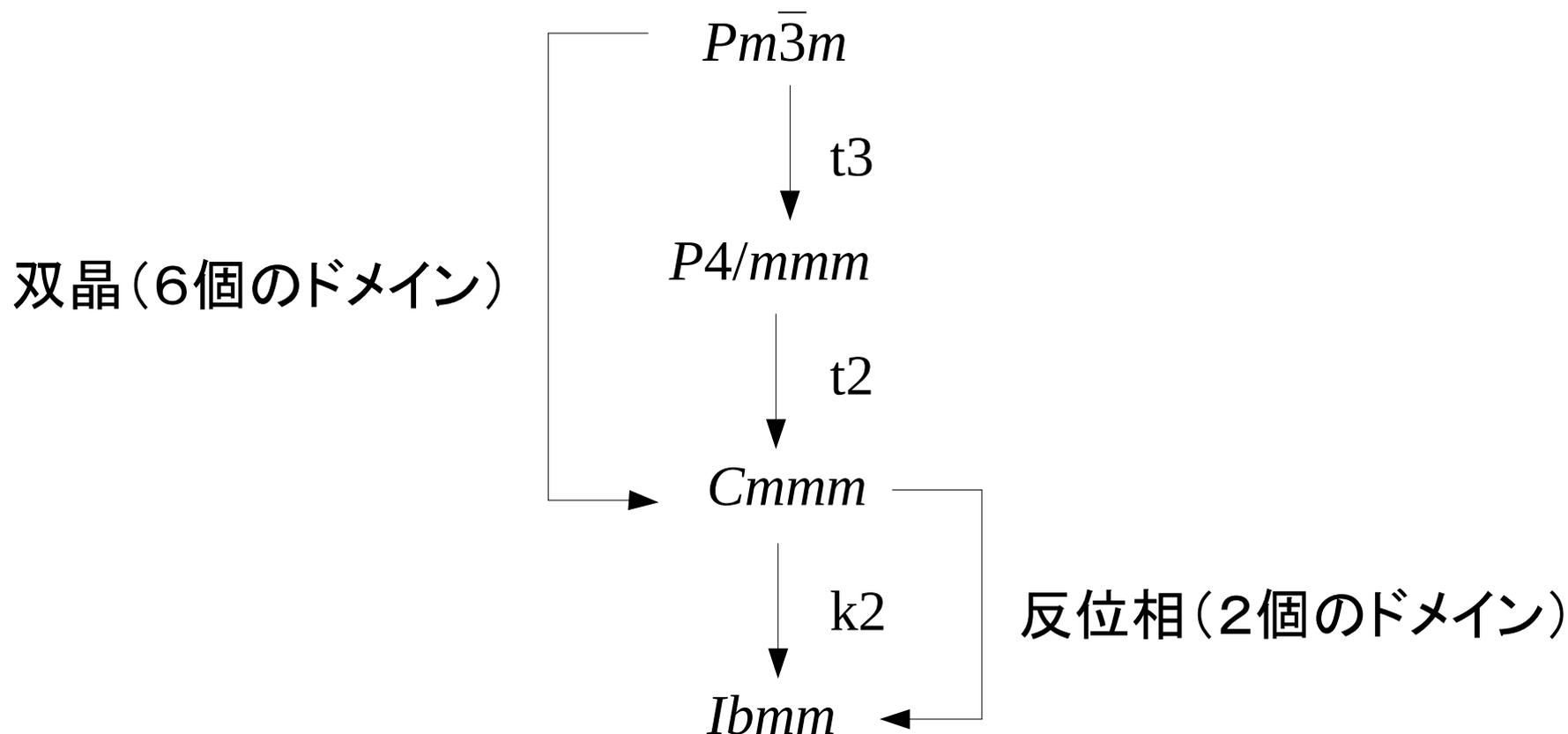
$$\mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_1 \mathbf{T}_T^{-1}$$

ソフトウェアが出す双晶操作の表現(等長写像ではなのに！)

$\text{Ba}_3\text{Sn}(\text{Pb})\text{O}$ 逆ペロブスカイト

<http://dx.doi.org/10.1107/S2052520615006150>

Ba₃Sn(Pb)O 逆ペロブスカイトの相転移



合計12個のドメイン

Ba₃Sn(Pb)O 逆ペロブスカイトの相転移

$Pm\bar{3}m$

t3

$P4/mmm$

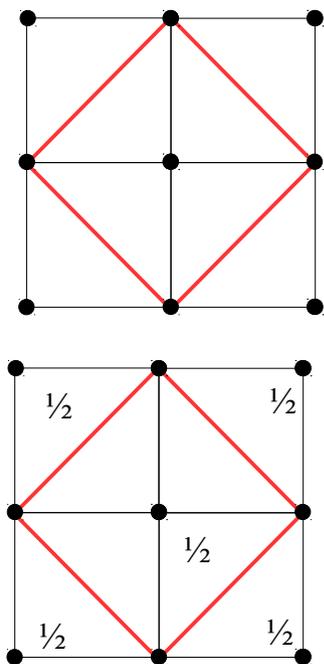
t2

$Cmmm$

k2

2c,b,-a

$Ibmm$



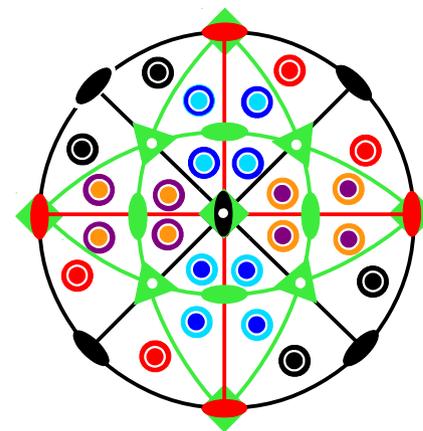
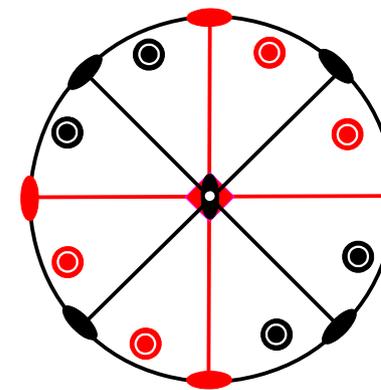
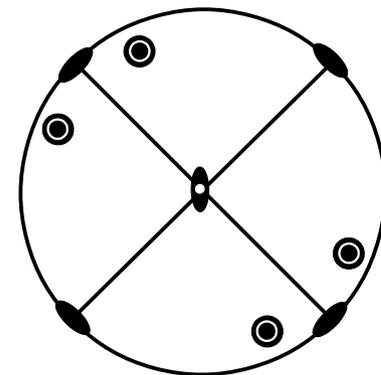
直方(斜方) 正方
 $H^* = mmm = m.mm$

.2'

$K^{(2)} = 4'/m2'/m'2'/m$

.3⁽³⁾.

$K^{(6)} = (4^{(4,0)}/m^{(2,2)}\bar{3}^{(3)}2^{(2,2)}/m^{(2,2)})^{(6)}$

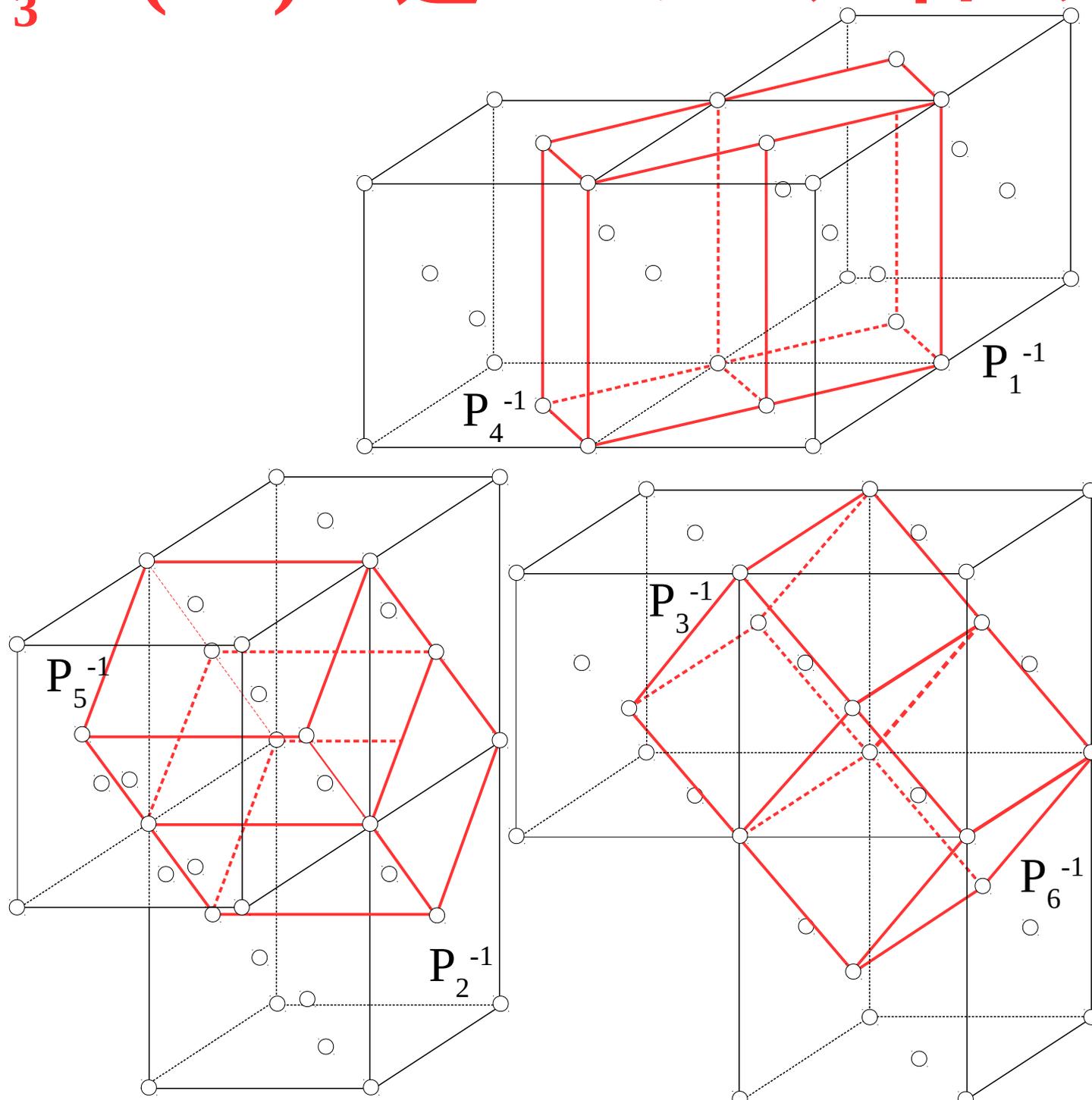


Ba₃Sn(Pb)O 逆ペロブスカイトの相転移

双晶操作の \mathbf{T}_i 表現 (投稿論文)

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{T}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \mathbf{T}_2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} & \mathbf{T}_3 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \\ \mathbf{T}_4 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \mathbf{T}_5 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} & \mathbf{T}_6 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \end{array}$$

Ba₃Sn(Pb)O 逆ペロブスカイトの相転移



Ba₃Sn(Pb)O 逆ペロブスカイトの相転移

\mathbf{P}_i と \mathbf{P}_i^{-1} 行列

$$\mathbf{P}_1^{-1} = \begin{bmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}_2^{-1} = \begin{bmatrix} -1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}_3^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{P}_4^{-1} = \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}_5^{-1} = \begin{bmatrix} -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}_6^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{P}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{P}_4 = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}_5 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{P}_6 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Ba₃Sn(Pb)O 逆ペロブスカイトの相転移

双晶操作の \mathbf{T}_T 表現

$$\mathbf{T}_T(i) = \mathbf{P}_i^{-1} \mathbf{T}_i \mathbf{P}_i$$

$$\mathbf{T}_T(2) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{T}_T(3) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{T}_T(4) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{T}_T(5) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{T}_T(6) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

欠面双晶の回折図形への影響

P: 結晶の点群 $P^* = \bigcap_i P_i = P$ (欠面双晶のため)

$P'_c = \langle P, t \rangle$ 双晶点群 (多色点群) $P' = P'_c$ に同型無色点群

欠面双晶ではドメインの格子は完全に重なり、復位率は1のため、双晶格子は結晶格子と一致する。双晶則により欠面双晶は3種類に分類されている。

Class I: 結晶の対称性は反転操作を含まない。双晶則は反転操作を含み、それを普通双晶操作として選択する。双晶は消滅則に影響を与えない。フリーデル則が成り立てば双晶の存在を見逃す虞がある。 $P' = \langle P, \bar{1} \rangle$

Class IIA: P' は P と同じ結晶族に属するが双晶操作はラウエ類に属しない。双晶則は反転操作を含まない。

Class IIB: P' は P の結晶族より高い結晶族に属する。双晶則は反転操作を含まない。

Class I と Class IIA: syngonic merohedry

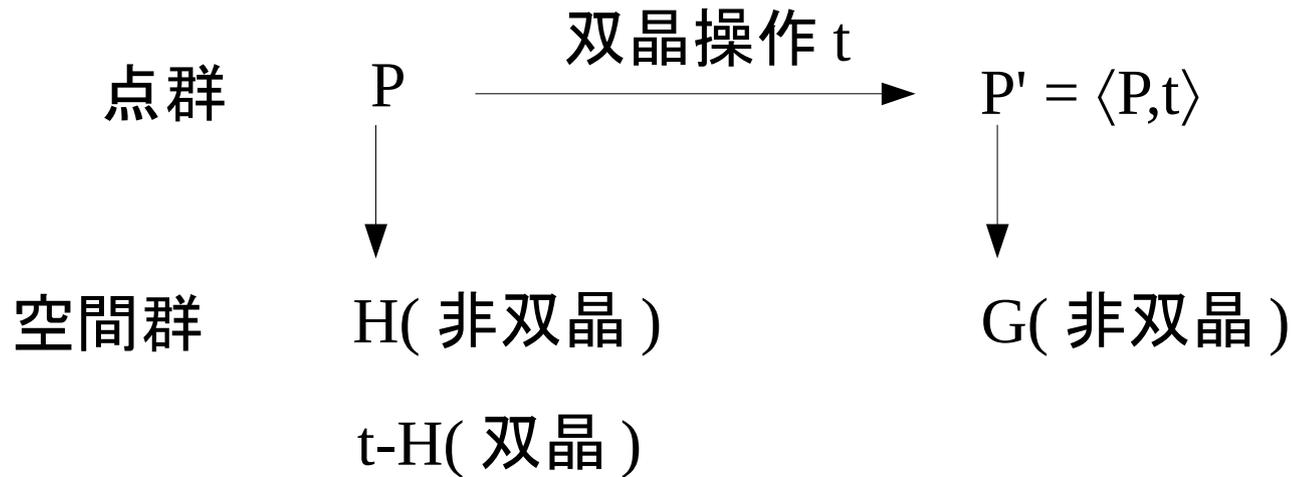
Class IIB: metric merohedry

練習

Class IIA の双晶ができる代数的結晶類をリストする。

$4P, 4I, \bar{4}P, \bar{4}I, 4/mP, 4/mI$
 $3R, \bar{3}P, \bar{3}R, \bar{3}P, 32P, 3mP, \bar{3}mP$
 $6P, \bar{6}P, 6/mP$
 $23P, 23I, 23F, m\bar{3}P, m\bar{3}I, m\bar{3}F$

消滅則から可能なモデル



syngonic merohedry の双晶は単結晶の消滅則に影響はないため H と $t-H$ モデルは区別できない(例外1件ある)。

metric merohedry (Class IIB) の双晶操作は別の結晶族に属するため多くの場合は H と $t-H$ の消滅則は異なる。

H と同じ消滅則を示す G は $G^\#$ で表示する。次のケースが可能。

- 1 $G^\# = \langle H, s \rangle \supset H$ 。 s は t と同じ線型部分を持っているため、 s と t は同じ反射を関連付ける。 s は空間群操作なので位相の関係がある。構造精密化の段階で区別できる(例外に注意！)。
- 2 $H \not\subset G^\#$ 。構造解析の段階で区別できる。
- 3 $G^\#$ は存在しない。消滅則から区別できる。

Class I 双晶

H は反転操作を含まない。

双晶則(剰余類)は反転操作を含み、それを双晶操作として選択できる。

H と t-H は同じ消滅則を示す。

H は共型群の場合は $G^\# = \langle H, \bar{1} \rangle \supset H$

H は非共型群の場合は $G^\#$ は存在するなら $G^\# = \langle H, \bar{1} \rangle \supset H$

例外: $I2_12_12_1$ は非共型群なのに integral 消滅則しかないため $H \not\subset G^\# = Immm$

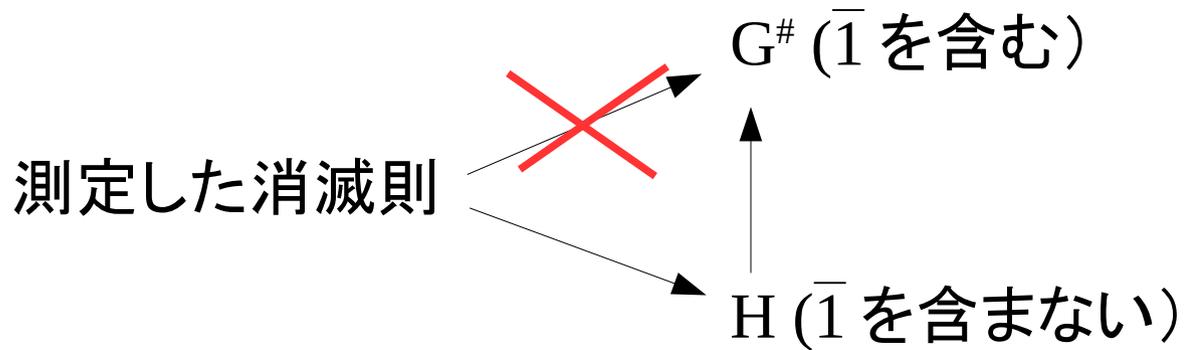
消滅則は H と $G^\#$ は両方可可能な場合は構造解析の段階で H, t-H, $G^\#$ モデルは全て試す必要がある。

$$I_{obs} = VI(h_1 k_1 l_1) + (1-V)I(\bar{h}_1 \bar{k}_1 \bar{l}_1)$$

$V = 0.5$ とフリーデル則が有効なら双晶の存在を見逃す可能性が高い!

Class I 双晶

消滅則は H に矛盾しないが $G^\#$ は存在しない場合は構造解析の段階で H と t-H モデルを試す必要がある。

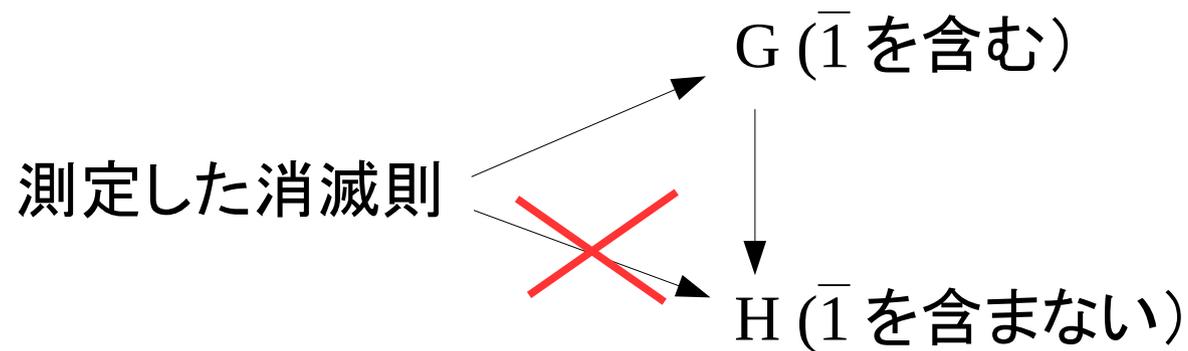


練習

結晶族	回折シンボル	H	$G = \langle H, \bar{1} \rangle$	$G^\#$
直方(斜方)	$P-2_1$	$P222_1$	$Pmma, Pnna, Pmna, Pcca$	---
直方(斜方)	$Pnc-$	$Pnc2$	$Pncb, Pncn, Pncm, Pnca$	$Pncm$ ($Pnma$)
正方	$P-2_1-$	$P42_12$	$P4/mbm, P4/mnc,$ $P4/nmm, P4/ncc$	---
正方	$P4_1--$	$P4_1, P4_122,$ $P4_3, P4_322$	---	---
正方	$I4_1--$	$I4_1, I4_122$	$I4_1/a, I4_1/amd, I4_1/acd$	---

Class I 双晶

消滅則に合う中心対称的 G があり、同じ消滅則に合う非中心対称的部分群 H がない場合は Class I の双晶の存在はありえない。



練習：G = 単斜完面象

G	回折シンボル	可能なH
$P2/m$	$P---$	$P2, Pm$
$P2_1/m$	$P-2_1-$	$P2_1$
$P2/c$	$P-c-$	Pc
$P2_1/c$	$P-2_1/c-$	$---$
$C2/m$	$C---$	$C2, Cm$
$C2/c$	$C-c-$	Cc

練習: 中心対称的 G と同じ消滅則を示す非中心対称的部分群 H を同定

G	回折シンボル	可能な H
$Pbam$	$Pba-$	$Pba2$
$Pban$	$Pban$	---
$Pnna$	$Pnna$	---
$Pnnn$	$Pnnn$	---
$Pccm$	$Pcc-$	$Pcc2$
$Pccn$	$Pccn$	---
$Cmmm$	$C---$	$Cmm2, C222$
$Ccce$	$Ccc(ab)$	---
$Ibam$	$Iba-$	$Iba2$
$Ibca$	$Ibca$	---
$Imma$	$I--a$	$Im2a$

同じ消滅則を示す部分群がないのの一部

Crystal family	Diffraction symbol	G	No.	
M	$P2_1/c$	$P2_1/c$	14	
	O	$Pban$	50	
	$Pbca$	$Pbca$	61	
	$Pbcn$	$Pbcn$	60	
	$Pcca$	$Pcca$	54	
	$Pccn$	$Pccn$	56	
	$Pnna$	$Pnna$	52	
	$Pnnn$	$Pnnn$	48	
	$Ccc(ab)$	$Ccce$	68	
	$Ibca$	$Ibca$	73	
	$Fddd$	$Fddd$	70	
T	$Pn--$	$P4/n$	85	
		$P4/nmm$	129	
	$Pn-c$	$P4_2/nmc$	137	
	$P4_2/n--$	$P4_2/n$	86	
	$Pnb-$	$P4/nbm$	125	
	$Pnc-$	$P4_2/ncm$	138	
	$Pnn-$	$P4_2/nnm$	134	
	$Pnbc$	$P4_2/nbc$	133	
	$Pncc$	$P4/ncc$	130	
	$Pnnc$	$P4/nnc$	126	
	$I4_1/a--$	$I4_1/a$	88	
	$Ia-d$	$I4_1/amd$	141	
	$Iacd$	$I4_1/acd$	142	
	C	$Pa--$	$Pa\bar{3}$	205
		$Pn--$	$Pn\bar{3}$	201
			$Pn\bar{3}m$	224
$Pn-n$		$Pn\bar{3}n$	222	
$Ia--$		$Ia\bar{3}$	206	
$Ia-d$		$Ia\bar{3}d$	230	
$Fd--$		$Fd\bar{3}$	203	
		$Fd\bar{3}m$	227	
		$Fd\bar{3}c$	228	

Class IIA 双晶

Class IIA 双晶の場合は双晶則は反転操作を含まない。

可能な双晶操作は鏡映操作か2回回転操作(3回回転以上なら双晶点群は同じ結晶族に残らないため Class IIB に相当する)。

Class IIA 双晶は正方、三方、六方と立方晶系に可能である。

Class IIA 双晶の回折図形への影響はユークリッド正規化群で判断できる。

復習

ユークリッド正規化群

- S (**S**tructure) はある結晶構造とする。
- G (**G**roup) は S の空間群とする。
- $E(n)$ 、又は $ISO(n)$ 、は n 次元ユークリッド群 (ユークリッド空間の等長写像の群) である。
- $gS = S, g \in G; eS \neq S, e \in E, e \notin G$ 。
- G と E の間に M という空間群が存在し、 $mS = S', m \in M$ (\approx は等しい) とする。
- G は M の正規部分群である: $G \triangleleft M$ 。
- M は $N_E(G)$ と表示し、**ユークリッド正規化群** (Euclidean normalizer) (チェシャ群) (E に対する G の正規化群) という。

Class IIA 双晶

Class IIA 双晶の場合は双晶則は反転操作を含まない。

可能な双晶操作は鏡映操作か2回回転操作(3回回転以上なら双晶点群は同じ結晶族に残らないため Class IIB に相当する)。

Class IIA 双晶は正方、三方、六方と立方晶系に可能である。

Class IIA 双晶の回折図形への影響はユークリッド正規化群で判断できる。

$N_E(H)$ の操作は H を不変にするため、結晶の逆格子も不変にする。

反転操作は消滅則に影響はない。

$\langle H, s \rangle$ の s 操作はユークリッド正規化群のラウエ結晶類 $L[N_E(H)]$ に属すれば消滅則に影響がない。

Class IIA 双晶

$H = Pa\bar{3}$ 以外 $L[N_E(H)]$ は完面象に相当する。

$$L[N_E(Pa\bar{3})] = N_E(Pa\bar{3}) = Ia\bar{3} (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$$

$$P = m\bar{3}, P' = m\bar{3}m$$

$$H = Pa\bar{3}, \langle H, s \rangle = \text{存在しない}$$

$$P' = m\bar{3}m = \{m\bar{3}\} \cup 4^+_{[100]} \{m\bar{3}\}$$

24個の可能な双晶操作

$$Pa\bar{3} \text{ (Hモデル)} \quad 0kl: k = 2n \quad \begin{matrix} 4^+_{[100]} \\ 0 \text{ 奇偶} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} 0 \text{ 偶奇} \end{matrix}$$

の消滅則: (とその置換)

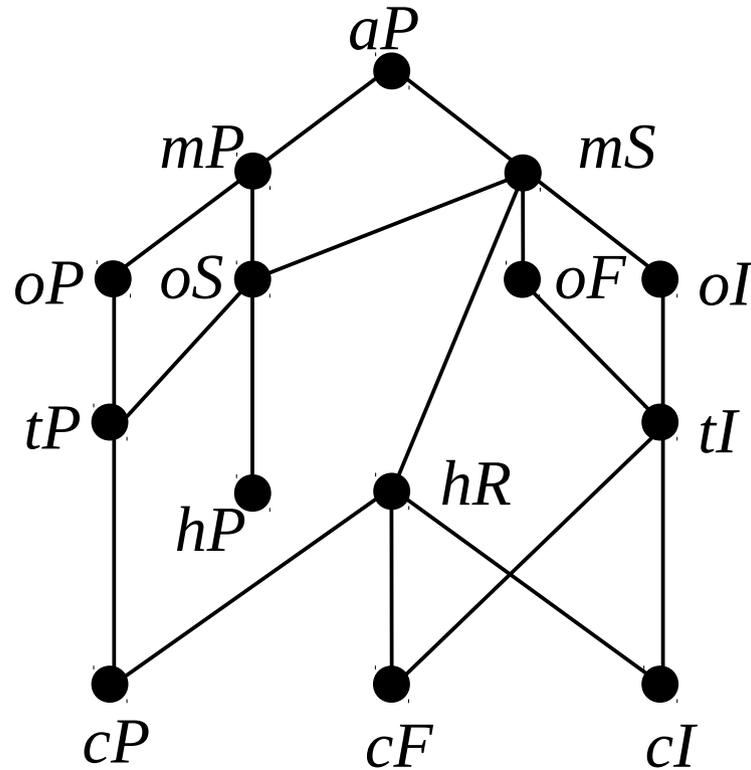
$$t\text{-Hモデルの消滅則: } 0kl: k = 2n \text{ か } l = 2n$$

この消滅則を示す空間群は存在しないため消滅則だけで双晶の存在を確認できる。

練習

結晶族	回折シンボル	H	$G = \langle H, s \rangle$	$G^\#$
正方	$P4_2/n--$	$P4_2/n$	$P4_2/nbc, P4_2/nnm,$ $P4_2/nmc, P4_2/ncm$	---
六方	$P--c$	$P\bar{3}1c$	$P6/mcc, P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
		$P31c$	$P6cc, P6_3mc, P\bar{6}2c$	$P6_3mc,$ $P\bar{6}2c$
立方	$Ia--$	$Ia\bar{3}$	$Ia\bar{3}d$	---
	$P2_1--, P4_2--$	$P2_13$	---	$P4_232$

Class IIB 双晶



双晶操作は別の結晶族に属するため多くの場合は消滅則でモデルを区別できる。

Class IIB 双晶: H 対 G モデル

共型空間群 H の場合は $G^\# = \langle H, s \rangle$ は必ず存在するので消滅則で H モデルと G モデルを区別できない。

$mP \rightarrow oS$ の例

B 単位胞		c-unique 設定		oC metric	$G^\#$
$P2_1, P2_1/m$	$B2_1, B2_1/m$	$C112_1, C112_1/m$	$C--2_1$		$C222_1, ---$
$0k0:k = 2n$	$hkl:h+l = 2n$	$hkl:h+k = 2n$			
	$h0l:h+l = 2n$	$hk0:h+k = 2n$			
	$hk0:h = 2n$	$h0l:h = 2n$			
	$0kl:l = 2n$	$0kl:k = 2n$			
	$h00:h = 2n$	$h00:h = 2n$			
	$00l:l = 2n$	$00l:l = 2n$			
	$0k0:k = 2n$	$0k0:k = 2n$			

Class IIB 双晶: H 対 G モデル

共型空間群 H の場合は $G^\# = \langle H, s \rangle$ は必ず存在するので消滅則で H モデルと G モデルを区別できない。

$mP \rightarrow oS$ の例

B 単位胞		c-unique 設定	oC metric	$G^\#$
$Pc, P2/c$	$Be, B2/e$	$C11e, C112/e$	$C--(ab)$	$Cmme$
$h0l:l = 2n$	$hkl:h+l = 2n$	$hkl:h+k = 2n$		
$00l:l = 2n$	$h0l:h, l = 2n$	$hk0:h, k = 2n$		
	$hk0: h = 2n$	$h0l:h = 2n$		
	$0kl: l = 2n$	$0kl:k = 2n$		
	$h00:h = 2n$	$h00:h = 2n$		
	$00l:l = 2n$	$00k:k = 2n$		

Class IIB 双晶: H 対 G モデル

共型空間群 H の場合は $G^\# = \langle H, s \rangle$ は必ず存在するので消滅則で H モデルと G モデルを区別できない。

$mP \rightarrow oS$ の例

B 単位胞		c-unique 設定	oC metric	$G^\#$
$P2_1/c$	$B2_1/e$	$C112_1/e$	$(C--2_1/(ab))$	---
$h0l:l = 2n$	$hkl:h+l = 2n$	$hkl:h+k = 2n$		
$00l:l = 2n$	$h0l:h,l = 2n$	$hk0:h,k = 2n$		
$0k0:k = 2n$	$hk0:h = 2n$	$h0l:h = 2n$		
	$0kl:l = 2n$	$0kl:k = 2n$		
	$h00:h = 2n$	$h00:h = 2n$		
	$00l:l = 2n$	$00l:l = 2n$		
	$0k0:k = 2n$	$0k0:k = 2n$		

Class IIB 双晶: H 対 G モデル

Metric specialization	Diffraction symbol in the lower family	Diffraction symbol in the higher family	H	No.	$G^\#$	No.	
$m \rightarrow o$	$P2_1$	$P--2_1$	$P2_1 (\beta = 90^\circ)$	4	$P22_12 (P222_1)$	17	
				$P2_1/m (\beta = 90^\circ)$	11	---	---
		$C--2_1$	$P2_1 (a = c)$	4	$C222_1$	20	
	Pc			$P2_1/m (a = c)$	11	$C222_1^*$	20
		$P-c-$	$Pc (\beta = 90^\circ)$	7	$Pmc2_1$	26	
				$P2/c (\beta = 90^\circ)$	13	$Pmcm (Pmma)$	51
		$C--(ab)$	$Pc (a = c)$	7	$Cmme$	67	
				$P2/c (a = c)$	13	$Cmme$	67
		Cc	$C-c-$	$Cc (\beta = 90^\circ)$	9	$Cmc2_1$	36
				$C2/c (\beta = 90^\circ)$	15	$Cmcm$	63
	$I-(ac)-$		$Cc (\cos \beta = -c/a)$	9	$Imam (Imma)$	74	
				$C2/c (\cos \beta = -c/a)$	15	$Imam (Imma)$	74
	incompatible		$Cc (\cos \beta = a/2c)$	9	---	---	
			$C2/c (\cos \beta = a/2c)$	15	---	---	
	$m \rightarrow t$	$P2_1/c$	incompatible	$P2_1/c$ (both)	14	---	---
$P2_1$		$P4_2--$	$P2_1$	4	$P4_2^*$	77	
			$P2_1/m$	11	$P4_2/m^*$	84	
Pc		$Pn--$	$P2/c$	13	$P4/n$	85	
Cc		incompatible	$C2/c$	15	---	---	
$m \rightarrow h$	$P2_1$	$P6_3--$	$P2_1$	4	$P6_3$	173	
			$P2_1/m$	11	$P6_3/m$	176	
	Cc	$R-c$	Cc	9	$R3c$	161	
			$C2/c$	15	$R\bar{3}c$	167	
$o \rightarrow t$	$P2_12_1-$	$P-2_1-$	$P2_12_12$	18	$P42_12, P\bar{4}2_1m$	90, 113	
	$P--2_1$	$P4_2--$	$P222_1$	17	$P4_222^*$	93	
	$C--2_1$		$C222_1$	20	$P4_222^*$	93	
	$P2_12_12_1$	$P4_22_1-$	$P2_12_12_1$	19	$P4_22_12^*$	94	

Class IIB 双晶：H 対 t-H モデル

双晶操作は結晶族に属しないためユークリッド正規化群ではなくアフィン正規化群を考慮する必要がある。

立方、六方、三方及び直方(斜方)の21個空間群型は1個の正規化群しかない(ユークリッドとアフィンが一致する)。従って、双晶操作はHの消滅則に影響を与え、Hとt-Hモデルを区別できる。しかし、t-HとGの区別は必ずしも区別できない。

例

結晶族	回折シンボル	H	双晶操作	消滅則への影響	変更回折シンボル	G [#]
正方	$P-2_1-$	$P42_12,$ $P\bar{4}2_1m$	$4_{[100]}$	$0k0: k = 2n$ は消える	不可能	---
			$4_{[010]}$	$h00: h = 2n$ は消える	不可能	---
			$4_{[100]}$ と $4_{[010]}$	$0k0$ と $h00$ は消える	$P---$	$Pm\bar{3}m$

練習

正方結晶族で $Pnbc$ 回折シンボル

空間群型？ $P4_2/nbc$

消滅則

	H モデル	$4_{[100]}$	$4_{[010]}$	両方
hkl	---	---	---	---
$hk0$	$h+k = 2n$	h or $h+k = 2n$	k or $h+k = 2n$	---
$0kl$	$k = 2n$	k or $l = 2n$	k or $k+l = 2n$	---
$h0l$	$h = 2n$	h or $h+l = 2n$	h or $l = 2n$	---
hhl	$l = 2n$	---	---	---
hhh	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$
$hh0$	---	---	---	---
$00l$	$l = 2n$	$l = 2n$	$l = 2n$	$l = 2n$
$0k0$	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$	$k = 2n$
$h00$	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$	$h = 2n$

これを見逃すと
 $P2_13$ 空間群型と
思ってしまう！