資料解説

楕円体の最密空間群パッキングについて

On the densest Space Group Packings of Ellipsoids

松本 崧生 (Takeo Matsumoto)*

1. 序論

結晶の外形に対し、球の密なパッキングで説明を試みた歴史的事実、また現代の結晶内部構造の研究におけるパッキングの概念の重要性は衆知の如くである。特に、無機化合物の結晶構造に、しばしばパッキングの考え方がとりいれられ、多くの成果をもたらした。一方、有機化合物、特に分子性結晶に於いても、その結晶構造を支配する重要な一つの因子として、パッキングという因子が早くから重視され、Nowacki¹⁾、Kitaigorodskii²⁾は、多くの有機結晶が、分子の密な詰め込みに相当する構造として、導かれる事を示している。

密なパッキングという幾何学的因子は、結晶構造の内部エネルギーを最小にするという原理に関係しているのであるが、その幾何学的因子のみにについても、未解決の問題が多い。

例えば、球の密なパッキング^{*1}でも、格子パッキング^{*2} (lattice packing) は、15種 (Paterson³⁾) 導かれているが、空間群パッキング^{*3} (space group

---

* 金沢大学理学部

^{*1} 各球は、少なくとも隣接する他の球四ヶと接し、しかもそれらが同一半球上に集中する事がないパッキング。同様に、二次元の場合は各円が少なくとも三ヶの隣接する円と接し、それらが半円上に集中しないもの。

^{*2} 並進移動群の操作に関して、等価なものの集合をなすもの。

^{*3} 空間群の対称操作に関して、等価なものの集合をなすもの。三次元格子パッキングの集合は、空間群パッキングの部分集合である。

packing) は、未だ不明のままである (Hilbert & Cohn Vossen⁴⁾; Toth⁵⁾)。Minkowski⁶⁾ は、「球の面心立方最密パッキング構造 (以下 c. c. p. と略す) は、最高密度を持つ格子パッキングである。」と証明した。しかし、Toth⁵⁾ は、「この証明は、c. c. p. が、唯一の可能な格子パッキングである証明にはならない。」と指摘している。更に有限領域に於ける密度を考察すれば、特殊な球の配列の密度は、通常的最密パッキング構造のそれを越える場合がある (Boerdijk⁷⁾)。

他方、Nowacki は 1948 年までに空間群の判明した結晶の統計的調査より⁸⁾*1、有機化合物の結晶化学的特長を見出した。即、分子の zig-zag の配列は、双極子の安定な相互配置を可能にすると共に、分子の密なパッキングに相当する。そして、有機化合物の多くの分子の輪郭は、楕円体に近似しているとみなされ、その密なパッキングを求める問題が提起された。彼は、複雑な三次元問題を解く代りに、より簡単な二次元に於ける楕円の平面群パッキング*2 が、少なくとも 54 種存在する事を見出した¹⁰⁾。

また、Zorkii と Porai-Koshits¹²⁾ は、二次元に於いて、任意の形を持つものの密なパッキングを求める幾何学的方法を発表した。Watanabe と Takaki¹³⁾ は、分子性結晶の構造決定に、楕円体モデルによって求めようと試みている。

最近に至り、三次元空間に於ける合同な楕円体の最密空間群パッキングが、Matsumoto と Nowacki¹⁴⁾ により導かれたので、以下これを中心に述べる。尚、本稿中の図や表は、ほとんど文献 14) より引用している。

2. 楕円体の最密パッキング構造*3の定義

1. 全楕円体は、空間群の対称操作に関して等価でなければならない (空間群パッキング)。又、それらはお互いに接し合っており、如何なる楕円体

*1 第二回目の新調査の結果は、文献 9) を参照の事。

*2 円の密な平面群パッキング (すべての円が、平面群の対称の操作に関して、等価であるパッキング。二次元格子パッキングの集合は、平面群パッキングの集合の部集合である。) は、33種存在する¹¹⁾。

*3 The densest space group packings of ellipsoids. 最高密度を持った空間群パッキングを意味する。closest の定義にもよるが、本稿でとりあつかうものは、densest を意味し、必ずしも closest を意味しない。円や球のパッキングの場合、両者は同一のものである。

どうしても接し合うものを通してゆく事ができる。即、層構造や鎖構造は考慮しない。

2. パッキングの密度（単位胞中の楕円体の体積の総和と、単位胞の体積との比。）は最高でなければならない。即、最高密度を有するパッキングとする。
3. 次の場合、二つのパッキングは異なる。
  - a) 空間群が異なる場合
  - b) 単位格子内に含まれる楕円体の数が異なる場合。
  - c) 楕円体の占める位置の *point symmetry* が異なる場合。
  - d) 配位の方向、即、楕円の中心から他との接触点へひいた *vector* の対称が、点対称に関して異なる場合。

3. 仮 説

楕円体の最密パッキング構造を導くに当たり、次の仮説を設けた。

『楕円あるいは楕円体の最密パッキング構造は、円あるいは球の最密パッキング構造にアフィン変換をほどこして得られるものだけであって、それ以外には存在しない。』

この仮説のもとに導かれるパッキングに於いては、すべての楕円あるいは楕円体は、お互いに平行である事を意味している。

現時点に於いて、以上の仮説が果たして正しいか否かは何ともいえない。しかし、これ以外の配列方法、即、楕円あるいは楕円体の非平行配列で、しかも、最高密度を有するものは、一つも見出されていない。又、L. Fejes Toth は、この仮説が正しいとも誤まりとも証明するのは難しいといっている。

衆知の如く、二次元に於ける円の最密パッキング構造は $C_{6v}^1 - p6m$ のパッキングのみで、配位数は 6、最高密度 $\rho = \pi/2\sqrt{3} = 0.9069\cdots$ である。又、三次元に於いては、球の最密空間群パッキングは、立方面心最密パッキング構造 (c. c. p.) と、六方最密パッキング構造（以下 h. c. p. と略す。）との二種類が存在する。このうち、前者は、空間群 $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ で、球の位置は、 $4a, m\bar{3}m$ であり、後者は、空間群 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ で、球の位置は、 $2c$ 又は、 $2d, 6m\bar{2}$ である。両パッキングとも、各球の配位数は 12 であり、又、最高密度 $\rho = \pi/3\sqrt{2} = 0.7404\cdots$ を有する。

4. Derivation

任意の旧直交座標系 ($Ox_1x_2x_3$) と、楕円体の三軸の方向を表わす新直交座標系 ($OX_1X_2X_3$) との間は、次のマトリックスで関係づけられるとする。

$$D = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、 α_{ij} は、新しい X_i 軸の、古い x_j 軸に対する方向余弦を表わしている。勿論、これらは、規格化されて、

$$\sum_{j=1}^3 \alpha_{ij}^2 = \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij}^2 = 1, \quad \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} \alpha_{i'j} = 0 (i \neq i'), \quad \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij} \alpha_{ij'} = 0 (j \neq j')$$

なる関係式が保たれている。そして、(1)の行列式の値は1である。

さて、 $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - 1 = 0$ の球を

$$\left(\frac{X_1}{\lambda_1}\right)^2 + \left(\frac{X_2}{\lambda_2}\right)^2 + \left(\frac{X_3}{\lambda_3}\right)^2 - 1 = 0 \quad \text{の楕円体に、変換するのは、次のアッ}$$

フィン・マトリックスで表現できる

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & 0 \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & 0 \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで

$$A_{i1} = \begin{vmatrix} \lambda_1 \alpha_{1i} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \lambda_2 \alpha_{2i} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \lambda_3 \alpha_{3i} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix}, \quad A_{i2} = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \lambda_1 \alpha_{1i} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \lambda_2 \alpha_{2i} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \lambda_3 \alpha_{3i} & \alpha_{33} \end{vmatrix},$$

$$A_{i3} = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \lambda_1 \alpha_{1i} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \lambda_2 \alpha_{2i} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \lambda_3 \alpha_{3i} \end{vmatrix} \quad \text{である。}$$

上のアフィン変換により如何なる点に存在する球も

$$\left(\frac{X_1}{\lambda_1}\right)^2 + \left(\frac{X_2}{\lambda_2}\right)^2 + \left(\frac{X_3}{\lambda_3}\right)^2 - 1 = 0$$

と合同で、かつ平行な楕円体に変化する。

今、最密パッキングの円あるいは球のパッキングに、上述のアフィン変換をほどこせば、最密パッキングの楕円あるいは楕円体のパッキングが導かれる。

所で、(2)式Aの値は、 $\lambda_1\lambda_2\lambda_3$ である。半径1の球の c. c. p. の単位胞の三つのベクトル $a_1(2\sqrt{2}, 0, 0)$, $a_2(0, 2\sqrt{2}, 0)$, $a_3(0, 0, 2\sqrt{2})$ は、アフィン変換によりそれぞれ

$$T(a_1) = (2\sqrt{2}A_{11}, 2\sqrt{2}A_{21}, 2\sqrt{2}A_{31}),$$

$$T(a_2) = (2\sqrt{2}A_{12}, 2\sqrt{2}A_{22}, 2\sqrt{2}A_{32}),$$

$$T(a_3) = (2\sqrt{2}A_{13}, 2\sqrt{2}A_{23}, 2\sqrt{2}A_{33})$$

に変換される。その変換された体積は、

$$(2\sqrt{2})^3 A = 16\sqrt{2} \times \lambda_1\lambda_2\lambda_3$$

となり、4ケの楕円体を含む。それ故、

$$\text{その密度} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \lambda_1\lambda_2\lambda_3}{16\sqrt{2} \lambda_1\lambda_2\lambda_3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \quad \text{となる。}$$

この密度は、球の最密パッキング構造のそれと全く同じである。以上の事情は、球の六方最密パッキング構造にアフィン変換をほどこした場合も同じで、その密度は、やはり、 $\pi/3\sqrt{2}$ となる。又、二次元の場合、変換された楕円体パッキングも、円の最密パッキング構造の密度と同じく、 $\rho = \pi/2\sqrt{3}$ を有する

(A) 二次元の場合

楕円の最密パッキングを導くアフィン変換のマトリックスは、座標軸と、楕円の主軸とのなす角を θ として、次の様に表わされる。

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_1 \cos^2\theta + \lambda_2 \sin^2\theta, & \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \sin 2\theta, & 0 \\ \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \sin 2\theta, & \lambda_1 \sin^2\theta + \lambda_2 \cos^2\theta, & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで、 $2\lambda_1, 2\lambda_2$ は各々楕円の主軸の長さを表わす。第1図aに示す如く、円の六方最密パッキング、 $C_{6v}^1 - p6m$ の [10] と [12] を、それぞれ座標軸 x_1, x_2 ととった時、楕円の最密パッキングは、 θ に従い、次の二通りに分類できる。即

第 1 図 円及楕円の最密パッキング

第 1 表 円及楕円の最密パッキング (n : 整数,

	デリヴェーション マトリックス A ; 本文参照		平 面 群	単位格子の ベクトル
円の最密パッキング		$\lambda_1 = \lambda_2$	$C_{6v}^I - p6m$	a_1 a_2
楕円の最密パッキング	$[10] = x_1$ $[12] = x_2$	$\theta = \frac{\pi}{6} n$ $\lambda_1 \neq \lambda_2$	$C_{2v}^{IV} - cmm$	$a_0 = T(a_1)$ $b_0 = T(a_1 + 2a_2)$ (for $\theta = 0$)
		$\theta \neq \frac{\pi}{6} n$ $\lambda_1 \neq \lambda_2$	$C_2^I - p2$	$a_0 = T(a_1)$ $b_0 = T(a_2)$

$$1) \quad \theta = \frac{\pi}{6} n \quad (n \text{ は整数})$$

$$2) \quad \theta \neq \frac{\pi}{6} n$$

前者は、 $C_{2v}^{IV}-cmm$ 、後者は、 C_2^I-p2 の空間群であり、第 1 図 b 、 c 及、第 1 表に示す。

これら平面群は、円のパッキングの平面群 $p6m$ の部分群であり、密度 ($\rho = \pi/2\sqrt{3}$) 及び楕円の接触点の数 (配位数=6) は、各々円のパッキングの場合とそれぞれ同じである。

Nowacki は、楕円の平面群パッキングの中で、第 2 図に示す (4+1) 種が、最密パッキング構造 (densest) であると発表した。そのうち、 a と b の二種は、上記のアフィン変換して得られるものと同一である。しかし、 c 及 d_1 、 d_2 は、最密とはいえず、誤まりである。

$T(a_i)$: a_i を変換したベクトル)

同価位置の数, Wyckoff の記号, 点対称	同価点の座標	接 触 点 の 数	
1 a $6mm$	0, 0	6 (on m on axes) = $6(m_{on a_1}, m_{on a_2}, m_{on a_1+a_2})$	Fig. 1(a)
2 a mm	0, 0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	6= $2(\text{on } m \perp b_0) + 4$	Fig. 1(b)
1 a 2	0, 0	6= $2+2+2$	Fig. 1(c)

第2図 楕円のパッキングの一部 (Nowacki¹⁰⁾)

このうち *pgg*-パッキング (第2図, *c*) については, $\rho \max = \pi/2\sqrt{3}$ を持ち得ないことが一般的に証明できる (Matsumoto¹⁵⁾)。

詳しく述べれば, この *pgg* パッキングが最高密度 $\rho \max = \pi/2\sqrt{3}$ をもち得るのは, すべての楕円が平行に配列するとき, 即, *cmm*-パッキングになる場合, あるいは, $\lambda_1 = \lambda_2$ 即, 円のパッキング *p6m* になる場合のみである。特殊な場合 (長短径比 $= (\sqrt{5} + 1)/(\sqrt{5} - 1)$, 非平行楕円のなす角 $= \tan^{-1}2$), *pgg* パッキングの密度は $0.884\cdots$ と計算され, $\rho \max = 0.907\cdots$ に非常に近い。その意味で, *pgg* パッキングは最密ではないが, ほとんど最密に近いものといえる。自然界では, 分子が非平行配列で, zig-zag 鎖をしばしば形成して居り, 実際には, そのパッキングは, 最密に近いものであろう。

又, $C_{\infty}^{II} - p31m$ のパッキング (第2図 *d1, d2*) は, λ_1 と λ_2 との比が1から大きくはずれるとき, 一見して低密度になるのは, 直ちに判明する。し

かし、このパッキングが、最高密度を持ち得ないという一般的証明は、未だ行なわれていない。

(B) 三次元の場合

(2)式のアフィン・マトリックスを用いて、一般的には、面心格子の三斜

第3図 変換された三斜格子

(a) c. c. p. からアフィン変換で導かれる面心並に単純三斜格子と一楕円体の12接触点

- Center of ellipsoid and center of symmetry
- Point of contact and center of symmetry
- Center of symmetry of the transformed rhombohedral cell

晶系の楕円体最密パッキングが、c. c. p. より、又、単純格子の三斜晶系の楕円体最密パッキングが、h. c. p. より、それぞれ導かれる。これら両パッキングを、それぞれ二投影図で、第3図 a, 及第3図 b に示す。第3図 a には、変換された面心三斜格子と、既約される単純三斜格子との関係が現れている。

(b) h. c. p. からアフィン変換で導かれる単純三斜格子と、一楕円体の12接触点

- Center of ellipsoid
- Point of contact
- Center of symmetry

c. c. p. より導かれる単純三斜晶系のパッキング $C_1^1 - P\bar{1}$ と、h. c. p. より導かれる単純三斜晶系のパッキング $(C_1^1 - P\bar{1})$ とは全く異なるものである。何故ならば、対称心の位置は、前者に於いては、楕円体の中心と、それらの接触点とにあるが、後者に於いては、単に楕円体の接触点の位置のみにある。これは、もとのパッキングの対称要素中、対称心がそのまま保たれてきているのに由来する。見方を変えれば、楕円体の位置は、前者に於いて $P\bar{1}$ の特殊位置にあるが、後者に於いては、 $P\bar{1}$ の一般位置にある（第2表(4)、及、第3表(4)を参照のこと）。

又、各楕円体の配位数は、12 であり（図中、細線で示されている。）、密度は、先述の如く、ともに $\rho_{\max} = \pi/3\sqrt{2}$ である。

尚、 x_1, x_2, x_3 の方向は、第3 a 図では、c. c. p. $[100][010][001]$ に、第3 b 図では、h. c. p. の $[100][210][001]$ にそれぞれ対応する。又、 X_i 及 $T(x_i)$ は、それぞれ楕円体の三軸 λ_i ($i=1\sim 3$) 方向と、変換された xi を表わす。

三斜晶系以外のパッキングを求めるため、以下、c. c. p. からの場合と、h. c. p. からの場合を別々に検討する。

(1) c. c. p. からの Derivation

先述の如く、球の最密パッキングは、アフィン変換により、一般には三斜晶系の楕円体最密パッキングに変わる。ここで、アフィン変換のマトリックスの要素如何により、高い対称のパッキングを導く事ができる。c. c. p. の対称要素に着目して、次の四通りの場合について考慮する事にする。

1) 立方晶系の $[001]$ 即、4 回軸の方向に、楕円体の三軸の一つと一致させる場合。

$$[001]_{\text{cubic}} = x_3 = X_3 = T(x_3) // \lambda_3$$

2) $[110]$ 、2 回回転軸の方向に、楕円体三軸の一つを一致させる場合。

$$[110]_{\text{cubic}} = x_3 = X_3 = T(x_3) // \lambda_3$$

3) $[111]$ 、3 回軸を楕円体 3 軸の一軸と一致させる場合。

$$[111]_{\text{cubic}} = x_3 = X_3 = T(X_3) // \lambda_3$$

4) 一般の場合

第4 の場合は、既述の如く、一般には、 C_i^1 となる。1) 2) 3) の場合、マトリックス(2)式のかわりに、次のマトリックスを用いる。

第2表 球の最密パッキング (c. c. p.) と,

デリヴェーション マトリックス A; 本文参照				空間群
c. c. p.	sphere $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$			$O_h^5 - Fm\bar{3}m$
c. c. p. から導かれる楕円体の最密パッキング	$[100] = x_1$ $1) [010] = x_2$ $[001] = x_3$	1) 1	$\theta = \frac{\pi}{2} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right\}$ $D_{4h}^{17} - I 4/mmm$ G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$ $D_{2h}^{23} - Fmmm$
		1) 2	$\theta = \frac{\pi}{2} n \left(\text{mod. } \frac{\pi}{4} \right)$	$[\equiv 2) 1]$
		1) 3	$\theta \neq \frac{\pi}{4} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right\}$ $[\equiv 1) 1]$ G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$ $C_{2h}^3 - A 2/m$
		2) 1	$\theta = \frac{\pi}{2} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3 \\ \lambda_2 \neq \lambda_3 = \lambda_1 \\ \lambda_3 \neq \lambda_1 = \lambda_2 \end{array} \right\}$ $[\equiv 1) 1]$ G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$ $D_{2h}^{25} - Immm$
	$2) [1\bar{1}0] = x_2$ $[110] = x_3$	2) 2	$\theta = \frac{\pi}{2} n \pm \sin^{-1} \sqrt{\frac{2}{3}}$	$[\equiv 3) 1]$
		2) 3	$\theta \neq \frac{\pi}{2} n$ $\neq \frac{\pi}{2} n \pm \sin^{-1} \sqrt{\frac{2}{3}}$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right\}$ $[\equiv 2) 1]$ G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$ $C_{2h}^3 - B 2/m$
		3) 1	$\theta = \frac{\pi}{6} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3 \\ \lambda_2 \neq \lambda_3 = \lambda_1 \\ \lambda_3 \neq \lambda_1 = \lambda_2 \end{array} \right\}$ $D_{3d}^5 - R \bar{3}m$ G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$ $C_{2h}^3 - B 2/m^*$
		3) 2	$\theta \neq \frac{\pi}{6} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right\}$ $[\equiv 3) 1]$ G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$ $C_i - P\bar{1}^{**}$
	$3) [11\bar{2}] = x_2$ $[111] = x_3$			
		4) General case		R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right\}$ G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$ $C_i - P\bar{1}$

* 2) $3(C_{2h}^3 - B 2/m)$ の特殊なケース; $2\Box(2) + 4\Box$ は楕円体の主面に存在する。

それから導かれる楕円体の最密パッキング

単位格子ベクトル	球, 楕円体の中心位置		接触点の数	
	同価位置数, Wyckoff の記号, 点対称	同価点の座標		
a_1 a_2 a_3	4 a $m3m$	$0, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$.	$12(2, m)$	
$a_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 - a_2))$ $b_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 + a_2))$ (for $\theta = 0$) $c_0 = T(a_3)$	2 a $4/mmm$	$0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.	$4(2//a_0, 2//b_0, \text{both on } m \perp c_0)$ + $8(m//c_0, \perp [110] \text{ and } [1\bar{1}0])$	
$a_0 = T(a_1)$ $b_0 = T(a_2)$ $c_0 = T(a_3)$	4 a mmm	$0, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$.	$4(m \perp a_0) + 4(m \perp b_0)$ + $4(m \perp c_0)$	Fig. 4(a)
$a_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 - a_2))$ $b_0 = T(a_2)$ $c_0 = T(a_3)$	2 a $2/m$	$0, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.	$2(m) + 2(m) + 4 + 4$	Fig. 4(b)
$a_0 = T(a_3)$ $b_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 - a_2))$ (for $\theta = 0$) $c_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 + a_2))$	2 a mmm	$0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.	$2(2//b_0, \text{on } m \perp a_0, m \perp c_0)$ + $2(2//c_0, \text{on } m \perp a_0, m \perp b_0)$ + 8	Fig. 4(c)
$a_0 = T(a_3 - \frac{1}{2}a_1 + \frac{1}{2}a_2)$ $b_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 - a_2))$ $c_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 + a_2))$	2 a $2/m$	$0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$.	$2(2) + 2(m) + 4 + 4$	Fig. 4(d)
hex. descr. $\begin{cases} a_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 + a_2)) \\ b_0 = T(\frac{1}{2}(a_2 + a_3)) \\ c_0 = T(\frac{1}{2}(a_3 + a_1)) \\ a_0 = T(\frac{1}{2}(a_3 + a_2)) \text{ (for } \theta \\ b_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 - a_3)) = 0) \\ c_0 = T(a_1 + a_2 + a_3) \end{cases}$	1 a $3m$ 3 a $3m$	$0, 0, 0$ $0, 0, 0$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$.	$6(2//a_0, 2//b_0, 2//c_0)$ + $6(m \perp a_0, m \perp b_0, m \perp c_0)$	
$a_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 + a_2) - a_3)$ $b_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 + a_2))$ $c_0 = T(\frac{1}{2}(a - a_2))$ (far $\theta = 0$)	2 a $2/m$	$0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$.	$2\Box(2) + 2(m) + 4\Box + 4$	Special case of 2) 3
$a_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 - a_2))$ $b_0 = T(\frac{1}{2}(a_2 - a_3))$ $c_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 + a_2))$	1 a $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$2\Box + 2\Box + 2\Box + 2 + 2 + 2$	Special case of 4)
$a_0 = T(\frac{1}{2}(a_1 + a_2))$ $b_0 = T(\frac{1}{2}(a_2 + a_3))$ $c_0 = T(\frac{1}{2}(a_3 + a_1))$	1 a $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2$	Fig. 3(a)

 ** 4) ($C_1^1 - P\bar{1}$) の特殊なケース $2\Box + 2\Box + 2\Box$ は楕円体の主面に存在する。

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_1 \cos^2 \theta + \lambda_2 \sin^2 \theta & \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \sin 2\theta & 0 & 0 \\ \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \sin 2\theta & \lambda_1 \sin^2 \theta + \lambda_2 \cos^2 \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

ここで θ は、 $X_1(//\lambda_1)$ と x_1 、あるいは、 $X_2(//\lambda_2)$ と x_2 のなす角であり、 λ_3 は、立方晶系の x_3 軸と同方向を保つ楕円体の一軸を表わす。上のマトリックスの θ と、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ とを変える事により、各種の楕円体パッキングが求められる。パッキングは、勿論、楕円体の 3 軸のうち二組の λ_i が等しければ、回転楕円体のそれとなる。以上の様にして求めた時、四通りの場合が異なっていて全く同一のものを導いている可能性がある。従って、一旦各場合について導き、最後に調べてみる必要はある。

たとえば

$$1) \text{ における } A_1 = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ と}$$

$$2) \text{ における } A_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ とは}$$

全く同一のパッキングを導いている。

これら derivationの結果は、第 2 表にすべて表わしてある。即、座標軸のとり方、 θ 及、 λ の長さによって分類してある。又、一楕円体の接触点の数は、その中心よりの距離によって分けられ、そのベクトルが、対称の要素の上にあるときは、( ) で示してある。この表中、1) 3 と 2) 3 とのパッキングは、同じ空間群 C_{2h}^3 であり、楕円体の中心位置も、両者ともに同一の 2, $a, 2/m$ を占めている。しかし定義 3d により、この両者は異なるパッキングである。即、12 配位の方に関して前者は、二種の $m[2(m)+2(m)]$ を含むが、後者は、一種の m と一種の 2 回軸 $[2(m)+2(2)]$ を含む。一方、

3) 1 の C_{2h}^3 のパッキングは, 12 配位 vector のうち, 6 ケが楕円体の主面に存在するが, 本質的には, 2) 3 の C_{2h}^3 のそれと同一のものである。又, 3) 2, の C_i^1 のパッキングも同じ理由により, 4) の C_i^1 の特殊なものといえる。

かくして, 結局, c. c. p. から七種類の楕円体の最密パッキング構造が導かれる。空間群は, D_{4h}^{17} (回転楕円体のみ), D_{3h}^{23} (一般の楕円体のみ), D_{2h}^{25} , D_{3d}^{5} (回転楕円体のみ), 2 種の C_{2h}^3 と C_i^1 であり, このうちの四種のパッキングは, 第 4 図に, 平面図, 側面図で示してある。 D_{4h}^{17} 及 D_{3d}^{5} は, c. c. p. 構造を $[100]$ 及 $[111]$ 方向に, 伸張短縮したものである故, 画いていない。

第 4 図 c. c. p. から導かれる楕円体最密パッキングの一部

七種のパッキングの空間群は, もとになった c. c. p. の空間群の部分群になっており, その関係を下に示す。

第3表 球の最密パッキング (h. c. p.) と,

デリヴェーション

マトリックス A : 本文参照

空間群

h. c. p.	sphere $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$				$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$
h. c. p. から導かれる楕円体の最密パッキング	1) $[100] = x_1$ $[210] = x_2$ $[001] = x_3$	1) 1	$\theta = \frac{\pi}{6} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right.$	$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$
				G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$	$D_{2h}^{17} - Cmc$
		1) 2	$\theta \neq \frac{\pi}{6} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right.$	$[\equiv 1)1, D_{6h}^4]$
			G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$	$C_{2h}^2 - P2_1/m$	
	$[210] = x_1$	2) 1	$\theta = \frac{\pi}{2} n$		$[\equiv 1)1]$
	2) $[001] = x_2$ $[100] = x_3$	2) 2	$\theta \neq \frac{\pi}{2} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right.$	$[\equiv 1)1, D_{2h}^{17}]$
				G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$	$C_{2h}^3 - B2/m$
	$[001] = x_1$	3) 1	$\theta = \frac{\pi}{2} n$		$[\equiv 1)1]$
	3) $[100] = x_2$ $[210] = x_3$	3) 2	$\theta \neq \frac{\pi}{2} n$	R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right.$	$[\equiv 1)1, D_{2h}^{17}]$
				G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$	$C_{2h}^6 - A2/a$
	4) General case			R. E. $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1 \\ \lambda_3 = \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right.$ G. E. $\{ \lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3 \}$	$C_i^1 - P\bar{1}$

G. E. = 一般の楕円体

R. E. = 回転楕円体

接触点の数 (N. C.); これは楕円の中心から接触点までの距離により分類している。特殊の場合には, N. C. は加えられる。例えば第2表 3) 1, C_{2h}^3 において, もし $3\lambda_1^2 + 5\lambda_2^2 = 8\lambda_3^2$, 或は $9\lambda_1^2 = \lambda_2^2 + 8\lambda_3^2$ なら, N. C. = 6+4+2 となり, もし $3\lambda_1^2 = \lambda_2^2 + 2\lambda_3^2$ なら, N. C. = 4+4+4 となる。同様に, 第3表 1) 1, D_{2h}^{17} において, もし $\lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1$ なら N. C. = 8+2+2, $3\lambda_1^2 + 5\lambda_2^2 = 8\lambda_3^2$ 或は $9\lambda_1^2 = \lambda_2^2 + 8\lambda_3^2$ なら N. C. = 6+4+2, $3\lambda_1^2 = \lambda_2^2 + 2\lambda_3^2$ なら N. C. = 4+4+4 となる。

それから導かれる楕円体の最密パッキング

単位格子ベクトル	球, 楕円の中 心位置		接 触 点 の 数	
	同価位置 の数, Wyckoff の記号, 点対称	同価点 の座標		
a_1 a_2 a_3	2 d $\bar{6} m 2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4};$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4};$	$6(m \perp a_3, \text{ and } //2//a_1, //2//a_2, //2//a_1$ $+ a_2)) +$ $6(m \perp a_3; m \perp a_1, m \perp a_2, m \perp (a_1$ $+ a_2))$	
$a_0 = T(a_1)$ $b_0 = T(a_2)$ (for $\theta = 0$) $c_0 = T(a_3)$	2 d $\bar{6} m 2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4};$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4};$	$6(m \perp c_0, \text{ and } //2//a_0, //2//b_0, //2//a_0$ $+ b_0)) +$ $6(m \perp c_0; m \perp a_0, m \perp b_0, m \perp (a_0$ $+ b_0))$	
$a_0 = T(a_1)$ $b_0 = T(a_1 + 2a_2)$ (for θ $= 0$) $c_0 = T(a_3)$	4 c mm	$0, \frac{2}{3}, \frac{1}{4};$ $0, \frac{1}{3}, \frac{3}{4};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4};$ $\frac{1}{2}, \frac{5}{6}, \frac{3}{4};$	$4(m \perp c_0) + 2(m \perp c_0 \text{ and } //2//a_0)$ $+ 2(m \perp a_0) + 4$	Fig. 5(a)
$a_0 = T(a_1)$ $b_0 = T(a_2)$ $c_0 = T(a_3)$	2 e m	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4};$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4};$	$2(m \perp a_0) + 2(m) + 2(m)$ $+ 2 + 2 + 2$	Fig. 5(b)
$a_0 = T(a_1 + 2a_2)$ $b_0 = T(a_3)$ $c_0 = T(a_1)$	4 i m	$\frac{1}{6}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2};$ $\frac{5}{6}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2};$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{4}, 0;$ $\frac{1}{3}, \frac{3}{4}, 0;$	$4 + 2(//2) + 2 + 2$ $+ 1(m) + 1(m)$	Fig. 5(c)
$a_0 = T(a_3)$ $b_0 = T(a_1)$ $c_0 = T(a_1 + 2a_2)$	4 e 2	$\frac{1}{4}, 0, \frac{2}{3};$ $\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{3};$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{6};$ $\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{5}{6};$	$4 + 2 + 2(//a - \text{glide pl.})$ $+ 2 + 2$	Fig. 5(d)
$a_0 = T(a_1)$ $b_0 = T(a_2)$ $c_0 = T(a_3)$	2 i 1	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4};$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4};$	$2 + 2 + 2$ $+ 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1$	Fig. 3(b)

尚, 楕円体の中心より他の楕円体の接触点へのベクトルが, 対称の要素上にある場合, N.C. の後の ( ) 内に, その要素をもって示してある。例えば第 2 表 1) 1, D_{4h}^{14} の場合, 4 ベクトルは 2 回回転軸上に, 8 ベクトルは $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ とにそれぞれ垂直な 2 枚の対称面上に存在する事を意味する。

(2) h. c. p. からの Derivation

h. c. p. から楕円体の最密パッキング構造を導き出すのは、先に述べた c. c. p. からの場合と全く同様に行なえばよい。

この場合も、次の四通りの場合に分類して(4)のマトリックスを用いる。

1) 六方晶系の $[001]$ 軸を楕円体の一軸と一致させる。

$$[001]_{hex} = x_3 = X_3 = T(x_3) // \lambda_3$$

2) 六方晶系の $[100]$ 軸を楕円体の一軸と一致させる。

$$[100]_{hex} = x_3 = X_3 = T(x_3) // \lambda_3$$

3) 六方晶系の $[210]$ 軸を楕円体の一軸と一致させる。

$$[210]_{hex} = x_3 = X_3 = T(x_3) // \lambda_3$$

4) 一般の場合

これらの derivation の結果は、第 3 表にまとめて示す。かくして、h. c. p. から、 D_{6h}^{47} (回転楕円体のみ)、 D_{2h}^{17} , C_{2h}^6 , C_{2h}^3 , C_{2h}^2 , C_i^1 の六種の異なる楕円体最密パッキング構造が導かれる。このうちの四種は、第 5 図に、平面図、

第 5 図 h. c. p. から導かれる楕円体最密パッキングの一部

側面図で画いてある。 D_{6h}^4 は h. c. p. を, c 軸方向に伸張短縮したものである, ここには画いていない。尚, 第 3 表, 第 5 図は, c. c. p. からの場合の第 2 表, 第 4 図と同様の方法で示してある。

これらの空間群は, h. c. p. の空間群の部分群となる。その群一部分群関係は, 下の様になる。

5. 楕円体の最密パッキングの特徴

二種類の球の最密パッキング構造から, アフィン変換によって導かれる平行配列の楕円体の最密パッキング構造は, 合計 13 種存在する。このうち, D_{6h}^4 , D_{3d}^5 , D_{1h}^{12} の三種は, 回転楕円体のみの最密パッキング構造であり, D_{2h}^{23} の一種は, 一般の楕円体の最密パッキングである。他の九種, D_{2h}^{12} , C_{2h}^6 , C_{2h}^3 , C_{2h}^2 , C_i^1 , D_{2h}^{25} , $2 \times C_{2h}^3$, C_i^1 は回転楕円体と一般楕円体両者の最密パッキング構造である。それ故, 回転楕円体の最密パッキング構造は, $3+9=12$ 種あり, 普通楕円体の最密パッキング構造は, $1+9=10$ 種存在することになる。

仮説のもとに導かれた楕円及楕円体の最密パッキング構造は, 次の重要な特徴をもつ。

1. それらはもとのパッキングと同じ密度をもつ。

二次元の場合 $\rho \max = \pi/2\sqrt{3} = 0.9069 \dots$

三次元の場合 $\rho \max = \pi/3\sqrt{2} = 0.7404 \dots$

2. もとのパッキングと同じ配位数をもつ。

二次元の場合 6, 三次元の場合 12。

3. それらの空間群は, もとの空間群

C_{6v}^1 , 二次元; O_h^3 と D_{6h}^4 三次元) の部分群であり, 対称心は保たれる。

6. 問題点について

現在まで, 楕円体の非平行配列の最密パッキング構造の例は, 一ケも見出されていない。自然界では, 分子性結晶など, $D_2^1 - P2_12_12_1$, $C_{2h}^3 - P2_1/c$ の

空間群をもったものは、非常に多く、この二空間群は、全結晶の 18%、有機結晶では 39% の頻度をもつ⁹⁾。これら非平行のパッキングは、理論的に最密でなくとも、密度の高いものといえよう。勿論、これは、dipolemoment や、化学結合の因子もある故、幾何学的要因のみで説明し得ぬのは当然といえよう。又、非楕円体的形態の分子をもったものでは、 $D_2^2-P2_12_12_1$ や、 $C_{2h}^2-P2_1/c$ の空間群をもったパッキングが、最密パッキングを示すかもしれない。ここで平面に関する Fejes Toth の定理¹⁶⁾を想起してみよう。合同な対称心をもった凸図形の任意のパッキングの密度 d は、決して最高密度を有す格子パッキングの密度 d^* より大きくならない ($d \leq d^*$)。即、非格子型パッキングでも、等号は起り得る。この定理は、三次元内に於いても、同様に適用できるであろう。楕円体のパッキングについては、非平行の最密パッキング構造を見出し得なかった。しかし、対称心をもった凸な多面体に於ては、非平行のパッキングは、最密格子型パッキング (平行型パッキング) の密度 d^* と同じ値の密度をもつかもしれない。

当初述べた如く、ここに導いた楕円体の最密パッキング構造については、すべての楕円体に、空間群の対称操作に関して等価である。もし、ここで、この条件をとりぞき、「すべての楕円体は、空間群の対称操作に関して必ずしも等価でなくてもよい。」とするならば、既述以外の楕円体最密パッキングが多数導かれる。それは、c. c. p. 及 h. c. p. 以外の球の層構造の最密パッキング (単位胞内の球は一種の同価点では表現できない。) に、アフィン変換をほどこせばよい。これらは、すべて先述のと同じ最高密度をもつ。しかし、定義により、空間群パッキングとはいえない。

ここで、再び第 2 図の楕円のパッキングをみてみよう。五種のパッキングは、二種をのぞいて最高密度をもたないが、すべて楕円は 6 配位である。この意味で、最高配位をもった楕円の平面群パッキングといえる。それ故、このように、最高配位をもっている意味で、closest を新たに定義すれば、closest パッキングは、その部分集合として densest パッキングを含むことになる。

この意味で、楕円体の closest (最高配位 12 をもつもの) パッキングを求めるのは、将来に残された問題である。又、楕円体の密なパッキングは、球の密なパッキングとともに未解決の問題である。

更に、本稿で用いてきた仮説の妥当性の証明も必要である。

尚、楕円体パッキングは無機・有機結晶のみならず、分子生物学例えば蛋白質の高次構造などへ応用できるものと期待される。

本稿を終るに当たり、スイス連邦共和国ベルン大学へ行く便宜を与えられた東京大学鉱物教室定永両一教授、執筆をおすすめ下さった竹内慶夫助教授、並びに激励して下さった金沢大学杉浦精治教授に深く感謝する。

(1969年1月7日 受理)

文 献

- 1) Nowacki, W. (1943), *Helv. Chim. Acta* **26**, 459-468; (1951), *Ibid.* **34**, 1957-1962
- 2) Kitaigorodskii (1961). *Organic chemical crystallography, Consultants Bureau, New York*
- 3) Patterson, A. L. (1941). *Rev. Sci. Instr.*, **12**, 206-211
- 4) Hilbert, D. and Cohn-Vossen, S. (1932) *Anschauliche Geometrie. Springer, Berlin*
 — (1952), *Geometry and the Imagination Chelsea, New York, N. Y.*
- 5) Toth, L. F. (1953). *Lagerungen in der Ebene, auf der Kugel, und im Raum. Springer, Berlin*
- 6) Minkowski, H. (1907). *Diophantische Approximation. Teubner. Leipzig.*
 Hancock, H. (1939). *Development of the Minkowski Geometry of Numbers, The MacMillan Company, New York.*
- 7) Boerdijk, A. H. (1952). *Philips Research Reports*, **7**, 303-313
- 8) Donnay, J. D. H. and Nowacki, W. (1950), *Crystal Data*, The Geological Society of America, Memoir 60, New York.
- 9) Nowacki, W. (1967), *Crystal Data*, Systematic Tables, A. C. A. Mono. No. 6.
 Nowacki, W., Matsumoto, T. and Edenharter, A. (1967), *Acta Cryst.* **22**, 329.
 松本崧生 (1969), 日本結晶学会誌, **11**, No. 1 [頻度の高い空間群], 48
- 10) Nowacki, W. (1948), *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **28**, 502-508
- 11) Niggli, P. (1926) *Zeit. Krist.*, **65**, 391-415
 (1928) *Ibid.* **68**, 404-466
 Hagg, F. (1929) *Zeit. Krist.*, **70**, 353-366
 (1937) *Ibid.* **96**, 78-80
- 12) Zorkii, P. M. and Porai-Koshits, M. A. (1962), *Kristallografiya*, **6** (1961), 655-661; *Soviet Physics-Crystallography* **6**, 529-533
- 13) Watanabé, T. and Takaki, Y. (1963), *Acta Cryst.* **16**, p. A 7, Abstr. 1-16
- 14) Matsumoto, T. and Nowacki, W. (1966), *Zeit. Krist.* **123**, **6**, 401-421
- 15) Matsumoto, T. (1968), *Zeit. Krist.* **126**, 1-3, 170-174
- 16) Tóth L. Fejes (1964), *Reguläre Figuren, Akad Kiadó Budapest.*
 — (1965) *Regular figures, Pergamon Press, Oxford*