結 晶 と 対 称

定 永 兩 一*

Ryoichi SADANAGA: Crystals and their Symmetry, One of the Current Topics of this Subject.

Certain types of crystal structure are characterized by such symmetry operations as each effective only within a domain in the structure. Due to the geometric relations these local symmetry elements hold with the space-group elements, the macroscopic properties and X-ray diffraction pattern of a crystal of this type frequently exhibit a symmetry higher than its Laue symmetry. [J. Cryst. Soc. Japan 23, 71 (1981)].

1. はじめに

本稿においては、結晶構造に実現している対称でありながら、それが空間群には含まれていないという理由によって、これまで軽視或いは無視されてきたものを取りあげ、それらが果している役割を考えてみることにする。

2. 局 所 対 称

或る図形 X を動かして、動かす前 X の記録 X' に X を重ね合わせることを図形 X の対称操作という。図形 X をそれ自身に重ね合わせる対称操作のすべての集合は、一つの操作 φ を X に施したその結果に他の操作 ψ を作用させることを φ と ψ との演算と定義し、その合成を $\varphi \cdot \psi$ で表わすことによって、この演算に関して群をなすことはよく知られている。図形 X の対称とはこの対称操作の集合のなす群のことである。結晶構造をそれ自身に重ね合わせる対称操作の群が空間群と呼ばれるものであるから、前章でいうところの‘空間群に含まれていない対称’とは、結晶空間全域に有効なものではあり得ず、その局所にのみ有効な局所対称ということになる。これに対して結晶空間全域に有効である空間群の対称を大局対称と呼ぶことができる。

或る空間群 G_s の支配する空間 S 内にある任意の一点 P に G_s のあらゆる対称操作を作用させると、空間 S 中には P と等価な点が配列し、これらの点全体は G_s -軌道とよばれる。空間 S の任意の点を含む G_s -軌道に属する一点を必ず含むが、同一の G_s -軌道に属する点は一以上含まないところの S の連結部分空間を G_s の基本領域といい¹⁾、これはX線結晶学において非対称単位と呼ばれるものである。空間群論では、基本領域の中の点分布は1回回転対称という名目のみの対称の他には、何らの実質的な対称ももたないことになっている。それゆえ、局所対称があるということは、一つの基本領域内の原子集団が実質的な対称をもったり、或は基本領域2個以上に跨がった原子集団が空間群の対称以外の対称をもつことである。

* 東京大学理学部・鉱物学教室

局所対称が成立している実在の結晶構造においては、局所対称が大局対称と或種の幾何学的関係を保つ場合が多く、それらについて次の二種の経験則が成立していることが知られている：

1. 局所対称は、空間格子の形を支配する。
2. 空間群の基本領域は、局所対称をもつ局所領域とそれらの境界との集合によって覆われる。

この中で、第1則の例はヘキサメチルベンゼンの構造²⁾に見られる。この結晶は三斜晶系で、その単位胞中に一個含まれている分子の面は(001)に殆んど平行である。このために、この分子の6回回転対称の影響を受けて、結晶格子の ab 面は、 $a=8.92\text{\AA}$ 、 $b=8.86\text{\AA}$ 、 $\gamma=119^\circ 34'$ と、六方平面格子に非常に近い形をとる。また第2則の例はポリタイプ構造に普遍的にみられるものである。

3. 空間亜群構造

上には空間群構造の中にいわば寄生しているような形で局所対称を考えてきたが、ここで見方を変えて、局所対称をもつ一般の構造を考えてみよう。その最も簡単な例は、正3角形が平面上に分布した第1図のものである。ここで局所対称は一つの正3角形をそれ自身に重ね合わせる3回回転群で、それを核(kernel) K とよべば、他の正3角形をそれ自身に重ね合わせる群は核 K と同型であり、これも核とよんでよい。それらに対して、一つの正3角形を他の正角形に重ね合わせる合同操作の集合を莢(hull) H という。これら数個の核 K と一個の莢 H との合併集合に、先に群について述べたと同じ演算を導入すれば、この集合は空間亜群(space groupoid) というものになる^{3,4,20)}。それゆえ、前章で考えたところの、局所対称をもつ空間群構造とは、その莢 H の中に空間群 G_s を含む、特殊な空間亜群であるといえるので、これを結晶学的空間亜群構造とよび、以後これを本稿では‘亜群構造’と略称する。

第1図 簡単な空間亜群構造

4. 回折対称の上昇

亜群構造の多くには、先に述べた局所対称に関する二種の経験則が成立するので、次に述べるような重大な結果を引き起こすことがある。或る結晶について、その空間群、格子並進群および点群をそれぞれ G_s , G_t および G_p とすれば、 G_s の G_t を法とする因子群 G_s/G_t は G_p と同型となる；

$$G_s/G_t \cong G_p \quad (1)$$

一方、この結晶のX線回折図形の点群を G_d 、反転群 $\{1, \bar{1}\}$ を G_i とすれば、

$$G_d \cong G_t \times G_i \quad (2)$$

すなわち、 G_d は G_p と G_i との直積と同型である；回折図形の対称は、結晶の点群に反転操作を付け加えて得られる Laue 群をもつというこの関係は、Friedel 則が成立する限り必ず

妥当するものと広く認められてきた⁵⁾。しかし、1951年頃より、

$$G_D > G_P \times G_I \quad (3)$$

という関係が成立し、回折図形の対称が結晶点群に反転操作を付け加えた拡大としての点群よりも高くなるようなポリタイプ構造の例が報告され^{6,7)}、ついで(3)が成立する根拠についての研究⁸⁻²⁰⁾が行なわれた。ここでは実例から抽象して得られる最も簡単な構造モデルによって(3)の関係を説明する。

結晶のX線回折図形の点群 G_D は、その結晶のベクトルセットの点群 G_V と同型

$$G_D \cong G_V \quad (4)$$

であることがわかっているので²¹⁾、目の下の課題は、その G_V が $G_P \times G_I$ をその部分群として含むようなポリタイプ構造の例を示すことであり、それは第2図で実現されている。この構造の空間群は $P1$ であるが、その基本領域(この場合には単位胞と一致する)は、

第2図 局所2回回転対称をもつ局所領域を三個含み、単斜晶系のベクトルセットを与える三斜単位胞

局所2回回転対称をもつ三個の局所領域とそれらの境界から構成されて前述の第2の結験則を満足しているとする。また第1則によって、局所2回回転対称の影響で、格子はその形が単斜となり、 α と γ はともに直角であるとする。図では白円と黒円とは互に種類を異にする原子を表わすが、図で明らかのように、局所領域の局所2回回転対称とは別に、局所領域の任意の一对に対して、それらの中の原子分布のみに有効な局所2回回転対称(A, B, Cで例示したもの)が生じ、それらによってこの構造モデルのベクトルセットは b 軸方向に2回回転対称をもつことが容易に理解し得るであろう。この場合、Friedel 則が成立すれば G_V は $2/m$ と同型となる。結晶の空間群は $P1$ であるから、

$$G_P \cong P1/P=1,$$

$$G_D \cong G_V \cong 2/m > \bar{1} = 1 \times \bar{1} \cong G_P \times G_I$$

となり、この構造の $G_P \times G_I$ は $\bar{1}$ であるのに対して、その $G_D (\cong G_V)$ は $2/m$ となって、ここに回折対称(ベクトル対称)の上昇の現象が生ずることになる。

5. 点群の問題

与えられた結晶Xの構造を決定しようとするとき、まずXの属する空間群 G_S を知らねばならない。 G_S を知るためには、 G_P と G_T を知ることが必要であるが、その際X線回折実験の結果に(2)の関係をを用いて G_P を求めることが多く、もしXが回折対称の上昇を与える種類の構造ならば、得られた結果は空間群の決定に不適当なものとなってしまう。そこで、X線回折以外の方法による G_P の決定を考えてみると、それに使用した物理性が、それについての構造中の一对の原子間の相互作用の重畳で近似できるようなものならば、測定結果の対称はいぜんとして $G_S/G_T \cong G_P$ を満足する G_P よりも高いものとなるであろう。

結晶Xの巨視的な対称を G'_P とすれば、Xが通常の空間群構造の場合には $G'_P \cong G_P$ が成立するが、もしXが亜群構造でベクトル対称の上昇を与えるものならば、何か特別な手段を選んで測定を行なわない限り、 $G'_P > G_P$ となってしまう。なおこのことはXが亜群構造であ

る場合以外に、第3図に示したような自己ホモメトリック構造²⁰⁾の場合についても同様である。第3図で黒円の原子から白円の原子への原子間ベクトル $\mathbf{a}$ を S_{ba} において紙面に垂直な軸の回りに $2\pi/3$ 回転をした後で軸方向に適当に並進させれば、 $\mathbf{a}$ は $\mathbf{b}$ に重なり、 $\mathbf{b}$ と $\mathbf{c}$ 、 $\mathbf{c}$ と $\mathbf{a}$ にもそのような相互関係があるとすれば、 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の三ベクトルに関する限りは、そのベクトルセットは3回回転対称をもつ。そこでもし構造中における任意の原子間ベクトルについて上と同じことが成立しているときには、構造全体は3回回転対称的ではないにも拘わらず、そのベクトルセットは3回回転対称的となり、ここにベクトル対称の上昇が起こる。このような構造は、

第3図 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 三ベクトルのみに関する自己ホモメトリック構造

第3図は $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の三ベクトルに関してのみ自己ホモメトリックであるが、その他の原子間ベクトルについてはその関係を満足していない。しかし、構造全体として自己ホモメトリックになっているような構造モデルを組立てることは可能であり²⁰⁾、さらにこの種の構造が実在することが報告されている²²⁾。

6. おわりに

有機無機を問わず複雑な結晶構造を研究したり、或いは相転移に関連して環境変化の際の構造変化を追求してゆくと、局所対称に当面する機会が急速に増えてくる。その際、第2章で述べた二つの経験則の成立は、ベクトル対称の上昇或いは擬上昇を与えて、もし無反省に研究を進めるときにはわれわれの判断を狂わせるが、もしこの現象を的確に把握してそれを利用すれば、構造決定を著しく迅速化するのに役立つ。また局所対称は、結晶における対称の起源やその進化に関係する問題への重要な手掛りを含み、それ自身が未来の結晶学の中心的な研究課題に発展するものと著者は信ずるのである。

参 考 文 献

- 1) A. Speiser : *Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung*, p.97. Birkhäuser Verlag (1956).
- 2) L. O. Brockway and J. M. Robertson : *J. Chem. Soc.* 1324 (1939).
- 3) H. Brandt : *Math. Ann.* **96**, 360 (1926).
- 4) K. Dornberger-Schiff : *Acta Cryst.* **10**, 820 (1957).
- 5) *International Tables for X-Ray Crystallography*, I, p.30. Kynoch Press (1952).
- 6) L. S. Ramsdell and J. A. Kohn : *Acta Cryst.* **4**, 111 (1951).
- 7) M. Ross, H. Takeda and D. R. Wones : *Science*, **151**, 191 (1966).
- 8) R. Sadanaga and H. Takeda : *Acta Cryst.* **B 24**, 144 (1968).
- 9) H. Iwasaki : *Acta Cryst.* **A 28**, 253 (1972).
- 10) K. Ohsumi, F. P. Okamura and R. Sadanaga : *Acta Cryst.* **A 28**, S 121 (1972).
- 11) F. Marumo and Y. Saito : *Acta Cryst.* **B 28**, 867 (1972).
- 12) R. Sadanaga, K. Ohsumi and T. Matsumoto : *Proc. Jpn. Acad.* **49**, 609 (1973).

- 13) R. Sadanaga, K. Ohsumi and T. Matsumoto : Proc. Jpn. Acad. **49**, 816 (1973).
- 14) T. Matsumoto, K. Kihara and H. Iwasaki : Acta Cryst. **A 30**, 107 (1974).
- 15) H. Iwasaki : Acta Cryst. **A 30**, 173 (1974).
- 16) 岩崎準 : 日本結晶学会誌, **16**, 155 (1974).
- 17) R. Sadanaga and K. Ohsumi : Proc. Jpn Acad. **51**, 179 (1975).
- 18) H. Iwasaki : Acta Cryst. **A 31**, S 6 (1975).
- 19) J. M. Perez-Mato and J. E. Iglesias : Acta Cryst. **A 33**, 466 (1977).
- 20) R. Sadanaga and K. Ohsumi : Acta Cryst. **A 35**, 115 (1979).
- 21) 大隅一政, 小山和俊, 玉田攻 : 私信 (1977)
- 22) 大隅一政, W. Nowacki : 創立 30 周年記念日本結晶学会年会講演要旨集, P 1-2 (1980).