既約格子—構造解析における役割—

Chuji KATAYAMA, Masako HONDA and Sigeru OHBA: Reduced Cell

㈱マック・サイエンス 片山忠二・本田正子
 慶応義塾大学・理工学部 大場 茂

1. はじめに

結晶構造は Bravais 格子をもとに記述されているので、既約格子という言葉にはなじみが少ないと思われる。Bravais 格子は格子対称により分類されているので大変便利であるが、三斜晶系の単位格子を定めたり、類似構造の比較をしたことのある人はよく御承知のように、格子対称から要請される一義的な結晶軸がない場合には、明確な指針がない。

これと同じような状況が粉末による回折パターンの解析の際にも起こる。粉末回折パターンにはもはや単結晶の回折対称の情報は欠落しており、全ての回折線の指数付けが可能な格子定数を見出したとしても、この定数をたよりに Bravais 格子なり、格子対称なりを推論することは容易でない。

つまり、格子対称に直接関係のない一義的な格子の分類として既約格子の必要性があり、この格子と Bravais 格子を対応付けることによって格子対称を論ずることができる。同時に既約格子が一義的な格子定数を与えることを利用して、結晶格子の統一的な分類が可能になる^{1), 2)}。

歴史的に見ると、Bravais 格子や空間群の定義は、結晶による X 線の回折現象が発見される以前の 19 世紀の古典結晶学で既に確立していたのに較べて、既約格子はこれよりあと Niggli (1928) によって導入された³⁾。彼は、14 種の Bravais 格子について 44 種の既約格子を幾何学的に導いたが、任意の格子を既約格子へ変換する一般的方法は与えなかった。

既約格子は、格子ベクトルの 2 次形式の既約理論から導かれる条件を満足する格子として定義されたが、その後、結晶物理学の興味だけでなく、先に述べた粉末回折パターンの指数付けの方法論と並行して多くの議論を引きおこした^{4)~16)}。

1970 年代に入って Crystal Data の分類に既約

格子を利用することが検討され、米国基準局 (NBS) の Mighell (1976) などが中心となって精力的にまとめ^{17)~24)}、International Tables for Crystallography Vol. A (1983) に整理されている²⁵⁾。

もっとも実用的な既約格子の利用法として、格子をとりちがえて実際より低い対称の空間群に同定して構造解析を進めることのないように、より高い対称を持つ格子軸への変換を検査することができる。しかし、この場合にも、例えば $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ の単斜晶系の単位格子がありうるので、Laue 対称の確認、つまり等価反射の強度測定をしておくことが大切である。

このことについては、最後のまとめで再び述べることにした。

2. 既約格子の定義

任意の格子点の集合 (lattice) を考え、互いに同一平面にない 3 本の最短並進ベクトルを積とする平行六面体が既約格子 (reduced cell) である。格子軸は右手系の基底 (basis) $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ をもとに、次の metric tensor のパラメータを使って定義される。

$$A = \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}, B = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}, C = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}, \\ P = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}, Q = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}, R = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \quad \dots(1)$$

もともと、単純格子 (primitive cell) は大きく 2 種類に分けられる。次の量：

$$W = P \cdot Q \cdot R \quad \dots\dots(2)$$

を求めたとき、 $W > 0$ の場合をタイプ I、 $W \leq 0$ をタイプ II と分類する。これが格子^{*)} (cell) の性質であることは、 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ の方向をどのように入れ替えても W の値が不変であることから容易に解る。タイプ I の格子の場合、8 つの頂点のうち 6 つの頂点において 3 つの角のうち 2 つが鈍角であり、互いに体対角の関係になる残りの 2 つの頂点においては全てが鋭角となっている。この 2 つ

の頂点の中で、条件 $A \leq B \leq C$ と右手系を満たす頂点は格子軸の原点として一義的に定めることができる。タイプⅡの場合は逆に全てが鈍角となる頂点が原点に選ばれる。これらをまとめると、metric tensor のパラメータに主条件と呼ばれる一定の条件が課せられる。さらに $A=B$ の場合など特殊な条件下での任意性を避けるために、各々タイプⅠでは5件、タイプⅡでは6件の特殊条件が課せられ、次のように表わされる。

タイプⅠの場合、

主条件：

$$A \leq B \leq C; |P| \leq \frac{1}{2}B; |Q| \leq \frac{1}{2}A;$$

$$|R| \leq \frac{1}{2}A \quad \dots\dots (3a)$$

$$P > 0; Q > 0; R > 0 \quad \dots\dots (3b)$$

特殊条件：

$$\text{もし } A=B \text{ なら } P \leq Q \quad \dots\dots (4a)$$

$$\text{もし } B=C \text{ なら } Q \leq R \quad \dots\dots (4b)$$

$$\text{もし } P=\frac{1}{2}B \text{ なら } R \leq 2Q \quad \dots\dots (4c)$$

$$\text{もし } Q=\frac{1}{2}A \text{ なら } R \leq 2P \quad \dots\dots (4d)$$

$$\text{もし } R=\frac{1}{2}A \text{ なら } Q \leq 2P \quad \dots\dots (4e)$$

タイプⅡの場合、

主条件：

$$(3a) \text{ と同じ} \quad \dots\dots (5a)$$

$$(|P| + |Q| + |R|) \leq \frac{1}{2}(A + B) \quad \dots\dots (5b)$$

$$P \leq 0; Q \leq 0; R \leq 0 \quad \dots\dots (5c)$$

特殊条件：

$$\text{もし } A=B \text{ なら } |P| \leq |Q| \quad \dots\dots (6a)$$

$$\text{もし } B=C \text{ なら } |Q| \leq |R| \quad \dots\dots (6b)$$

$$\text{もし } |P|=\frac{1}{2}B \text{ なら } R=0 \quad \dots\dots (6c)$$

$$\text{もし } |Q|=\frac{1}{2}A \text{ なら } R=0 \quad \dots\dots (6d)$$

$$\text{もし } |R|=\frac{1}{2}A \text{ なら } Q=0 \quad \dots\dots (6e)$$

$$\text{もし } (|P| + |Q| + |R|) = \frac{1}{2}(A+B) \\ \text{なら } A \leq 2|Q| + |R| \quad \dots\dots (6f)$$

主条件は同一平面上にない3本の最短並進を基底とした格子を定義している。ここで(5b)はタイプⅠでは必然的に成り立つ。条件(4a, b)又は(6a, b)は2本の長さが等しいときに格子の稜を一義的に決めるのに利用される。残りの条件は、3本の最短並進を基底とする格子が対称的に独立に複数個可能な場合を規定している。

以上を満足する基底は既約格子を構成し、そのmetric tensorの対称性は44種に分類され、それぞれBravais格子、慣用格子への対応が付けられている²⁵⁾。例えば $A=B=C$, $P=Q=R=A/2$ のタイプⅠの既約格子は $\alpha=60^\circ$ の菱面体格子であるが、これは面心立方格子へ変換されること、およびその変換マトリックスなどが一覧表になってまとめられている。

3. 既約格子の求め方

International Tables for X-ray Crystallography, Vol.Iの1st Ed. (1952)²⁶⁾ にトポロジカルな手法で既約格子を求める方法として Delaunay (1933)⁴⁾ の方法が紹介されたが、その後 Buerger (1957)⁸⁾ や Patterson と Love (1957)⁹⁾ によってこれに適切でない記述のあることが指摘された。3rd Ed. (1969)²⁷⁾ でこの部分は置換えられ代数的な記述の Buerger (1957, 1960)^{8, 9)} の方法が載せられた。この方法は最終的に Mighell (1976)¹⁷⁾ によって整備された。これとは別に、Krivy & Gruber (1976)¹⁸⁾ は計算機に便利な簡素なアルゴリズムを提案している。

この間 Delaunay の方法も拡張、改良されており、ここでは拡張 Delaunay の方法 (1973)¹⁵⁾ について解説したい。Delaunay の手順では、既約格子に行きつく前に、Bravais 格子が分別できるという特徴がある。このために、回折線の位置情報だけで決定された単純格子から出発して、これに対応する Bravais 格子を見出そうとする場合に便利である。

脚注

*) 英語で「lattice」と「cell」は区別して使われているけれども、日本語では、慣習的にどちらの場合にも「格子」を使う場合が多いので、留意する必要がある。

3.1 Delaunay の四面体図表

Delaunay (1933)⁴⁾ は図 1 に示すような四面体図表を使うことによって, 任意の単純格子を 24 種の Delaunay 格子に分類し, 同時に対応する Bravais 格子を見出す方法を示した。

図 1 Delaunay の四面体表現

単純並進ベクトル a, b, c と $d = -(a + b + c)$ の各々の内積を P, Q, R, S, T, U とする。

ここで, a, b, c は単純格子を構成し,

$$d = -(a + b + c)$$

を定義する。 P, Q, R, S, T, U は各々の内積に対応し, 次のような性質をもつ。

例えば,

$$\begin{aligned} S &= a \cdot d \\ &= -a \cdot (a + b + c) \\ &= -a \cdot a - R - Q \end{aligned}$$

となることから,

$$a \cdot a = -S - R - Q$$

同様に

$$\begin{aligned} b \cdot b &= -T - P - R \\ c \cdot c &= -U - Q - P \\ d \cdot d &= -S - T - U \end{aligned}$$

いま, 次の平方和 Σ を計算すると

$$\begin{aligned} \Sigma &= a \cdot a + b \cdot b + c \cdot c + d \cdot d \\ &= -2(P + Q + R + S + T + U) \geq 0 \end{aligned}$$

となり, 6つの内積の和と対応することが解る。

ここで, 次の格子変換を考えると

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

結果は図 2 の左最上段 (Pa 変換) に示されている。このときの平方和 Σ' を計算すると

$$\begin{aligned} \Sigma' &= -2(2P + Q + R + S + T + U) \\ &= \Sigma - 2P \end{aligned}$$

となり, $P > 0$ であれば, この変換によって平方和が $2P$ だけ少なくなったことになる。

[手順 1]

従って, 図 2 に示される 12 種の格子変換を利用して内積が正の個所を順次変換すると, その都度平方和の値は小さくなり, 全ての内積の値が負又はゼロになった時点で最低になる。

この段階で, Delaunay 格子が得られている。しかし, このままでは, 単に 4 本のベクトルの組として見出されているのに過ぎないので, Delaunay の 24 種の基本型に分類するためには, どの 3 本をどのように対応づけるかが問題となる。この点に関しては文献²⁸⁾を参照されたい。

3.2 Delaunay の方法の拡張と既約格子

前節の展開で明らかなように, Delaunay 格子は平方和が最小になるように求められているだけであって, 既約格子の主条件である最短ベクトルに必ずしも対応していない。

しかしながら, Stogrin (1972)¹⁴⁾ は次の 3 本のベクトルを含めた合計 7 本のベクトルの中に主条件を満たす 3 本の最短ベクトルが存在することを証明した。

$$\begin{aligned} \lambda &= b + c \\ \mu &= c + a \\ \nu &= a + b \end{aligned}$$

これらの内積を整理すると表 1 のようになる。

[手順 2]

この表を利用して 7 本のベクトルの各々の平方を求め, 短いものから順に a, b, c となる変換を考え, 各々の内積を計算して metric tensor のパラメータを求める。

[手順 3]

$W = P \cdot Q \cdot R$ を計算して, $W > 0$ ならタイプ I に分類されるので, P, Q, R のうち 1 つだけが正の場合はこれに対向するベクトルの向きを変えることによって, どれも正になるように変換する。 $W \leq 0$ なら, タイプ II に分類されるので, 同様に P, Q, R のどれも負又はゼロになるように変換する。

図2 12種の既約化変換と変換結果

〔手順4〕

この段階で主条件 (3a, b, 5a, b, c) を満足する格子にまで到達しているけれども、同じ長さのベクトルがあったり、内積の大きさが特定の関係にある場合には、特殊条件 (4a, b, c, d, e, 6a, b, c, d, e, f) を満足する組み合わせを試行錯誤的に探すことが必要となる。

以上のようにして既約格子に到達でき、44種の

いずれかに分類することができる。

4. まとめ

既約格子などを利用して Bravais 格子を求めるその他の方法も種々提案されているが、最近その review が書かれている²⁹⁾。最後に、実際に応用する立場から説明を加えることにする。

結晶構造解析を行う場合、空間群をとり間違え

表1 7本ベクトルの内積

a	b	c	d	λ	μ	ν	
$-S-R-Q$	R	Q	S	$R+Q$	$-S-R$	$-S-Q$	a
	$-T-P-R$	P	T	$-T-R$	$P+R$	$-T-P$	b
		$-U-Q-P$	U	$-U-Q$	$-U-P$	$Q+P$	c
			$-S-T-U$	$T+U$	$U+S$	$S+T$	d
				$-T-R$ $-U-Q$	$R-U$	$Q-T$	λ
					$-S-R$ $-U-P$	$P-S$	μ
						$-S-Q$ $-T-P$	ν

危険が常にある。Acta Cryst. の Short Communication など空間群が訂正された構造が数十以上あるが、それを次の2通りに分類することができる³⁰⁾。

(1) 結晶系の間違い。C2/cやImmmを $P\bar{1}$ としたり、CcやCmやR3をP1としたり、Fdd2やP3₁21やR32をC2としたり、P2₁2₁2₁をP2₁とするような結晶軸の取り方の誤りである。

(2) 結晶軸の取り方は正しいが空間群が違う。対称心のある構造なのにかかわらずそれを見落とす場合が多い。P2₁/nをPnに、P4₂1mをP4に、P $\bar{1}$ をP1に、PnamをPna2₁に、C2/cをCcにするような誤りである。

このなかで既約格子を使うと(1)のケースはほとんど救済される。ただし、格子定数の実験精度が問題となる。たとえば、軸変換して角度が90°になるかどうか判断する場合にどの程度の許容範囲を設定するか、という問題である。結晶構造に関するデータベースの解析用に開発されたプログラムNBS * AIDS 83³¹⁾では論文用の格子定数を対象にしているのでその基準がかなり厳しい。このため、回折X線強度を測定する際に求めた、予備的な格子定数ではうまく変換できないことがある。もちろん、結晶格子の形だけから結晶系を判定するのは危険であり、等価反射の一致ぐあいを検査する必要があるのはいうまでもない。著者は $\beta = 90.06(2)^\circ$ という単斜晶系の結晶にあたった経験がある。

しばしばみられる例として、単斜晶系のC底心格子が実は菱面体格子であったという事例がある。この場合、 $A+B=4C$ 又は $A=3B$ 、及び $A-B=-2Q$ の条件が同時に満足すれば菱面体格子へ変換できる。

以上のように、構造解析がどうしてもうまく進まないような場合に、既約格子による結晶系の確認はひとつの有効なチェックポイントである。その他(2)のケースも含めて、X線構造解析におけるミス全般の紹介や³²⁾、軸の取り間違いの防御策³³⁾、および対称心の有無の判別法³⁴⁾、など空間群の間違いをいかに防ぐかをテーマにした論文が多数発表されている。

文 献

- 1) A. D. Mighell and V. L. Himes: Acta Cryst., **A42**, 101 (1986).
- 2) 飯高洋一, 小澤宏: 日本結晶学会年会, 1987 (長岡)
- 3) P. Niggli: *Handbuch der Experimentalphysik*, Vol 7, part 1. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft (1982).
- 4) B. Delaunay: Zeit. f. Krist., **84**, 109 (1933).
- 5) J. D. H. Donnay: Am. Mineral., **28**, 313 (1943).
- 6) T. Ito: *X-ray Studies on Polymorphism*, Maruzen, Tokyo (1950).
- 7) V. Balashov: Acta Cryst., **9**, 319 (1956).

- 8) M. J. Buerger : Zeit. f. Krist., **109**, 42 (1957).
- 9) A. L. Patterson and W. E. Love : Acta Cryst., **10**, 111 (1957).
- 10) M. J. Buerger : Zeit. f. Krist., **113**, 52 (1960).
- 11) B. N. Delone : Soviet Physics Cryst., **5**, 482 (1961).
- 12) H. M. Haendler and W. A. Cooney : Acta Cryst., **16**, 1243 (1963).
- 13) Y. Takeuchi : Zeit. f. Krist., **127**, 276 (1968).
- 14) M. I. Stogrin : Soviet Math. Dokl., **13**, 1698 (1972).
- 15) B. N. Delone, et. al. : Soviet Math. Dokl., **14**, 309 (1973).
- 16) B. Gruber : Acta Cryst., **A 29**, 433 (1973).
- 17) A. D. Mighell : J. Appl. Cryst., **9**, 491 (1976).
- 18) I. Krivy and B. Gruber : Acta Cryst., **A 32**, 297 (1976).
- 19) J. D. H. Donnay : Acta Cryst., **A 33**, 979 (1977).
- 20) A. D. Mighell and J. R. Rodgers : Acta Cryst., **A 36**, 321 (1980).
- 21) A. Santoro, A. D. Mighell and J. R. Rodgers : Acta Cryst., **A 36**, 796 (1980).
- 22) W. Clegg : Acta Cryst., **A 37**, 913 (1981).
- 23) V. L. Himes and A. D. Mighell : Acta Cryst., **A 38**, 748 (1982).
- 24) Y. Le Page : J. Appl. Cryst., **15**, 255 (1982).
- 25) *International Tables for Crystallography*, Vol **A**, 733. Dordrecht : Reidel (1983).
- 26) *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I (1st Ed.), Birmingham : Kynoch Press (1952).
- 27) *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I (3rd Ed.), Birmingham : Kynoch Press (1969).
- 28) C. Katayama : J. Appl. Cryst., **19**, 69 (1986).
- 29) L. C. Andrews and H. J. Bernstein : Acta Cryst., **A 44**, 1009 (1988).
- 30) R. E. Marsh and F. H. Herbstein : Acta Cryst., **B 44**, 77 (1988).
- 31) A. D. Mighell, C. R. Hubbard and J. K. Stalick : National Bureau of Standards Technical Note 1141 (1981).
- 32) P. G. Jones : Chem. Soc. Rev., **13**, 157 (1984).
- 33) W. H. Baur and E. Tillmanns : Acta Cryst., **B 42**, 95 (1986) ;
R. E. Marsh : Acta Cryst., **B 43**, 174 (1987).
- 34) R. E. Marsh : Acta Cryst., **B 42**, 193 (1986).