

# 岩石鉱物鉱床学

第二十卷 第五号

昭和十三年十一月一日

研究報文

## 双空間群論

理学士 伊藤貞市

### 目次

1 双空間群の存在を流類推する	4 双空間群と空間群の比較
2 双空間群の存在の実験的根拠	5 双空間群のX線データ・結語
3 双空間群の原理	

現今、主として行われている結晶構造の解析法では、単位格子の恒数や分子数の決定について空間群の決定が行われ、それを基礎として様々な方法で目的の構造決定に到達するのである。結晶構造解析が初めて行われた頃には簡単な化合物を対象としたため、この方法は必要でなかったが、既にかかる簡単な化合物で構造未知のものはほとんど無く、空間群を考慮に入れない構造研究は全く跡を絶ってしまった。空間群は、Fedorov や Schoenflies によって230群が導来されてから、Niggli や Wyckoff の幾何学的記述を経て、さらにこれがX線解析現象によって決定される方法が発達し、現今ではその決定は全く機械的に行われ得るようになった。(最近には結晶形態からもある場合にこれを導き得ることが示された。)

しかしX線データを利用して空間群を決定する方法はすべての場合にア・プリオリに信用していいものであるかどうか十分考慮しなければならないと思う。従来も空間群の命ずる所に、局部的に背反するような構造が物理的に導き出された場合には、物理 (physics) が幾何 (geometry) を優越するとして空間群の立

場が、揚棄<sup>1</sup>されたことも2, 3あったが、以下に述べられる双空間群論も結晶解析法に対してそれと異なった意味において反省を促すものとなるであろう。

## 1 双空間群の存在を類推する

結晶の双晶というのは結晶に極めて普通の現象であって、その規模は肉眼で直ちにそれと識別されるものから、顕微鏡的なものに至るまで、様々の段階があることは周知のことであるが、一つの双晶の各個体の界面においてはこれは全く原始的な現象であることは、様々な結晶にそれぞれ特有の一定の幾何学的条件に従う双晶があることで明らかである。双晶と称し、一見二つ（あるいはそれ以上）の個体が連結双生しているごとくであるが、実は個体の成長のある段階（最初に二つ、あるいはそれ以上の結晶の芽が生ずることを含む）において、その結晶に在する安定な原子配列の選択のために生ずると考えられるのである。一つの選択が結晶の成長を通じて不変であれば単晶を生じ選択をかえること一回であれば双晶となり、繰り返してこれを行えば所詮繰り返し双晶となるのである。双晶現象が原子現象であるならば、この繰り返しは双晶の一片が原子現象に比肩されるような小さい規模においても行われ得る。言い換えると、双晶繰り返しの頻度は非常に大になり得るわけである。このようにして結晶の単位格子を双晶の一片とするごとき双晶が存在し得る**可能性**があるであろうことは容易に類推される。事実、単位格子より更に小なる結晶の原子群を単位として双晶的配列をなす例が見出されているのであるから単位格子の双晶は可能であるばかりではなく、**ありそうなこと**と考えられるのである。しかして空間群の要求するすべての条件は単位格子に具現されるから、単位格子による双晶は**双晶空間群**あるいは**双空間群**と称してよいであろう。この双空間群がもし実在するとしても、その単位はやはり230群の一つであるから従来の空間群論の結果にはなんら変更を加える必要もないが、我々がX線実験（あるいは他の方法）で直接確かめ得るものは一つ一つの単位格子ではなく、その無数の集合であるから、単位格子が単晶的に列んだ場合と双晶的に列んだ場合とで、相当な実

<sup>1</sup>止揚、Aufheben

験的に異なった結果を与えることは当然であろう。もしかかる場合が実際あるとすると単純にすべて結晶は単位格子が単晶的に列ぶと最初から仮定し、実験の実をかかる仮定から出発した理論のみで解決しようとするれば重大な過誤におちいること必至である。

## 2 双空間群の存在の実験的根拠

双空間群が実際存在するということは上記のごとき推論からはなんら導き出されない。これはどうしても実験的に証明されなくてはならない。

この問題についての最初の寄与は筆者のかつて行った斜方輝石に関する理論的および実験的考察[1]である。現在までの実験的結果は必ずしも双晶論に全般的に有利と言えないが、斜方輝石は単斜輝石の双空間群を基礎としているという説はなお今後の実験的研究に値し、現在の通説が決定的のものでないということを示すには十分であった。

第二の実験的証拠は灰簾石と斜灰簾石の関係を示した Strunz[2]並びに Waldbauer[3]等の研究である。これらの研究は単に両者の単位格子および結晶軸の相互の関係を論ずるに止まり、空間群の关系到まで及んでいないが、もし両者、とくに後者の説くごとく灰簾石は斜灰簾石の単位格子的双晶とすれば、ここに筆者のいう双晶空間群が我らの目の前に横たわるのである。

第三の実験的証拠は珪灰石である。珪灰石は単斜晶系に属すると一般に考えられていたが Warren の X線研究の結果、三斜晶系に属するとされた[4]。しかし Bowen はこれに疑いをはさみ、珪灰石のあるものは三斜軸では複雑な面指数を与えることを指摘したが[5]、片山信夫、中本明 両君は箒澤山の三斜珪灰石の研究に際し、世界各地のいわゆる（世に言われている）珪灰石のデータによってこの事実を明瞭に示し[6]、単斜珪灰石が天然に依然存在することを暗示し、筆者もこれを提言した[7]。次いで Peacock は形態的及び X線研究で単斜珪灰石の存在を確立した[8]。Barnick は更に進んで Eitel と共にこの単斜珪灰石の単位格子は三斜単位格子の双晶であるとしているごとく見える[9]。彼らの説くところも灰簾石の場合と同じく単位格子の关系到に留まり、双空間群に及んでいない

が、これも双空間群の一つの実例であること疑いのないところであろう。

第四の実験的事実は斜重畳石 (Eudidymite,  $\text{HNaBeSi}_3\text{O}_8$ ) の構造である。筆者はかつて重畳石 (Epidymite,  $\text{HNaBeSi}_3\text{O}_8$ ) の結晶構造を研究してその大綱を得 [10]、更にこの両者の関係に及び、後者は前者の単位格子内部の双晶ともいうべきものものではないかと提言したが [11]、最近の筆者の研究の結果、斜重畳石そのものもしく簡単でないことが判明するに至った。これは他に詳しく実験的事実と共に報告されるが、今その大略を述べるに斜重畳石の単斜晶系ではなく三斜晶系に属し、この三斜単位格子が双空間群をなしているために形態上は勿論、構造も単斜晶系に属するごとく見えるのである。この関係は上記三例の場合と異なり、単位格子の研究のみからは得られず、結晶構造を解析して見て始めて(予期に反して)判明したのであるが、とにかく双空間群の確立の一步前進であると信ずるものである。

### 3 双空間群の原理

普通の空間群と双空間群の相異はどこにあるであろうか。結晶形態において双晶と称するとき、それを規定する双晶面や双晶軸にはかなり便宜的なことが多い。たとえば双晶面は普通、双晶の一方を他方に対し双晶面内にある軸で  $180^\circ$  回転したものと定義され、またある場合には双晶の一半が他半の反射像と考え得ると説かれる。双晶軸は、双晶の一方か他方に対しこの軸の周りに  $180^\circ$  回転したものとされ、それにて説明されぬ場合は複合操作を導入し、複合双晶としている。(Friedel はこれに反し  $60^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $120^\circ$  の回転を認めてこれを説明した)。しかし勿論、双晶の起源にこれらの操作があったわけではなく、この双晶論は双晶軸や双晶面が結晶の帯や面であるという事実を利用し、双晶体の形態を幾何学的に正確にまた簡単に記載する一つの方法であるに過ぎないのである。双晶の形態をこの方法によらずに例えば結晶軸の相互関係を示す角度表で示しても等しく合理的であって、実際時に局部的に面、あるいは軸による双晶記載に利用されているのである (方解石や石英の交叉双晶がその例である)。

双晶形態の記載のこの便宜的性質に反し、双空間群を厳として支配するものは、双晶の原子的現象であるという事実に対応して、空間群の法則でなければならない。単空間群との関係は次の諸点に帰着する。

1. 空間群を双空間群に結合せしめる対称の操作（あるいは対称の要素）は空間群論においては許容される操作であること。
2. 空間群を双空間群に結合せしめる対称の操作（あるいは対称の要素）は原空間群に矛盾しないこと。

双空間群は単に空間群を連結して生じ、もとの単位格子が倍加するのである。結晶がかかる双空間格子を基礎として成立していても、結晶の本質を動かすことは出来ない。すなわち、結晶の不連続性、周期性は維持されねばならない。従って空間群を双空間格子に連結する操作はこの本質を持続するときものでなければならぬから、以上のごとき制限が生ずるのである。

これについて更に次の当然 (trivial) の条件が加えられる。

3. 空間群を双空間群に結合せしめる対称の操作（あるいは対称の要素）は原空間群に存するそれに isomorphous のものであってはならない。

これは例えば原空間群に二回対称軸があるとき、それと同一方向に二回回転軸を加えることは出来ないのは勿論、らせん軸も拒否されることを意味する。反射面の場合も同様で、すでに反射面がある場合、それと平行には回映面も反射面も加えることはできない。これは merohedry の理で、当然のことで、形態の方面でたとえばすでに対称面のある結晶に同一方向に対称面を加えても双晶は生ぜず、単に平行連晶を生ずることに対応するのである。

#### 4 双空間群と空間群の比較

かくして空間群は成立するのであるが、実際出来上がった双空間群を実例について普通の空間群を比較して見よう。

単斜晶系完面像に属する空間群は6ヶあり、すべて対称面とこれに直交する対称軸及び対称心の組み合わせである、対称面が反射面である場合と回映面である場合とあり、また対称軸が回転軸とらせん軸とに分かれるから空間群は6

ヶとなる。今そのうち  $P2/m$  と記号される空間群に相当する双空間群を得るには  $P\bar{1}$  (対称心のみからなる三斜晶系の空間群) に適宜に反射面あるいは回転軸を添加すればよいのである。

一般的の場合は、すなわち三斜晶系の空間格子の角恒数が  $\alpha, \beta, \gamma$  であるが、今は事柄を簡単にするためにそのうちの  $\alpha$  あるいは  $\gamma$  が  $90^\circ$  である場合 (これは架空の仮定ではなく、結晶には実際その例が多い、珪灰石などは一例である) をとると、第一図 a と第二図 a を得るのである。第一図 a は  $P\bar{1}$  に反射面、第二図 a は  $P\bar{1}$  に回転軸が添加された双空間群で  $P2/m$  に比べると前者は回転軸を、後者に反射面が不足している、第一図 a の原空間群の格子では  $\gamma = 90^\circ$ 、第二図 a のそれでは  $\alpha = 90^\circ$  としてある。第一図 b, 第二図 b はそれぞれこれらの双空間群に相当する空間群  $P2/m$  であって、その相違は自ら明らかであろう。

これらの双空間群の原空間群に対する軸の関係は次の通りである。

	Triclinic	Monoclinic
第一図 a の場合	[100]	[100]
	[010]	[0½ $\delta$ ]
	[001]	[001]
第二図 a の場合	[100]	[100]
	[010]	[010]
	[001]	[0 $\delta$ ½]

これによって、(ここでは省略するが) それぞれ転換式が求められる。

かくして得られた双空間群 (偽単斜晶系) と単斜空間群  $P2/m$  の相違は、前述のごとく、前者では回転軸あるいは反射面を欠いていることであるが、更に大きな差は単斜格子として比較した場合、双空間群では単空間群より多くの対称心を持っていることである。すなわち全体としては偽対称で対称が少ないのであるが、局部的には多くの対称を持ち得るのである。このこと或いはこれに似た現象は、もっと複雑な双空間群にも現れるのであって、これは構造研究上重視すべき点である。

以上に挙げた双空間群の例は極めて簡単なものであるが、他の複雑な双空間

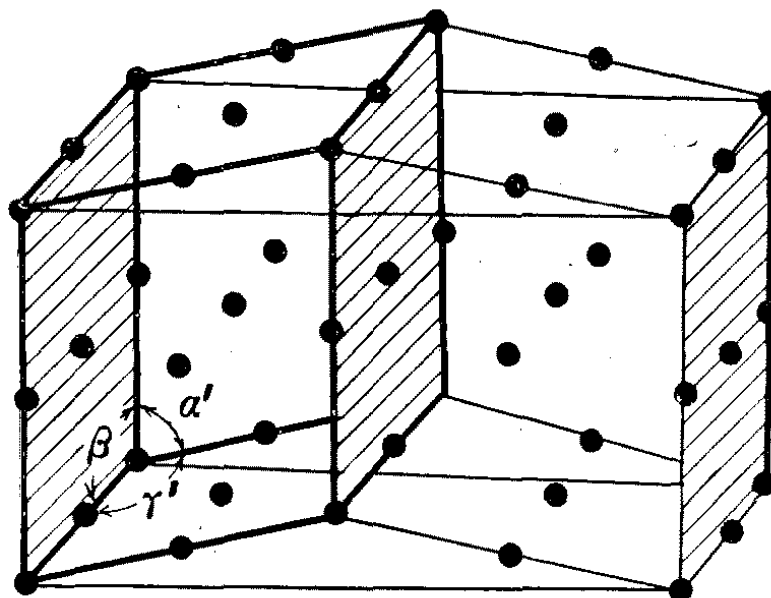
群でもこれを導く原理及び方法は同じで、我々は230の空間群一つ一つに相当する双空間群を原則的には導き得るわけである。(筆者は折りをみてこの系統的な記載を公表する考えをもっている)。

## 5 双空間群のX線データ・結語

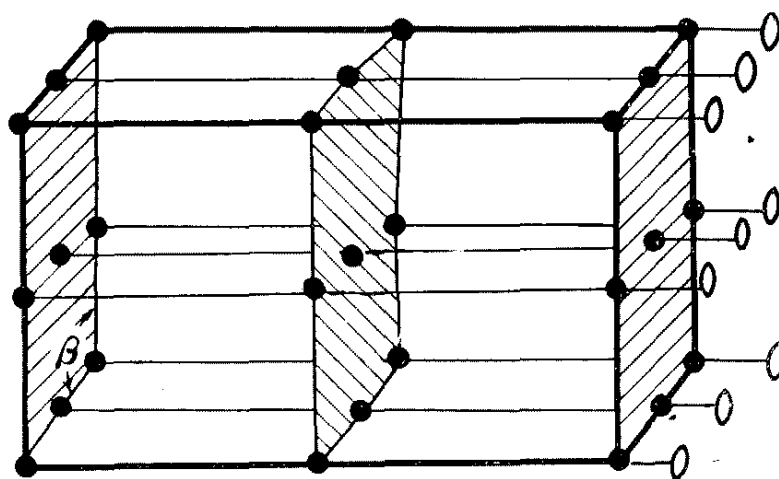
双空間群は構造的偽対称であるから、形態的に空間群となんらの差を示さないであろう。例えば前記の  $P2/m$  に相当する双空間群のいずれにおいても、又  $P2/m$  群でもこれを点群に圧縮すると  $2/m$  群となり何の区別もないのである。双空間群を見出すのはどうしてもX線データによらねばならない。筆者はかつて  $C2/c$  を原空間群とする双空間群 ( $Pbca$  に相当する) のX線データを理論的に導き実験の結果と比較した。上記の例に採った簡単な場合でも同様のことが一層簡単に行い得る。ここでは一々その計算の結果に立ち入らぬが、双空間群の導来とそのX線の手掛りの系統的記述ははなはだ重要なことである。ただ注意すべきは双空間群の存在は単にX線反射の消失(あるいは存在)データ(普通に空間群決定に使用される)のみでは断定できぬ場合すなわち双空間群と空間群が同一の手掛りを持つ場合があることである。そのような場合には構造解析の終了の後に始めていずれであるかが判明するであろう。

いずれにせよ、従来X線反射の消失(あるいは存在)の規則を実験で得、それを空間群の表と対照して、空間群を決定するという従来の方法は双空間群の存在によって必ずしも絶対に信頼される方法ではないことがわかるのである。その方法そのものに誤りがあるというのでは決してない。それを適用する際に一応、双空間群の存在ということを考慮せぬとある場合には永久のがれられぬ迷路に入り、ある場合には重大な過誤をおかす恐れがあると筆者は主張するのである。

第一図



(a)

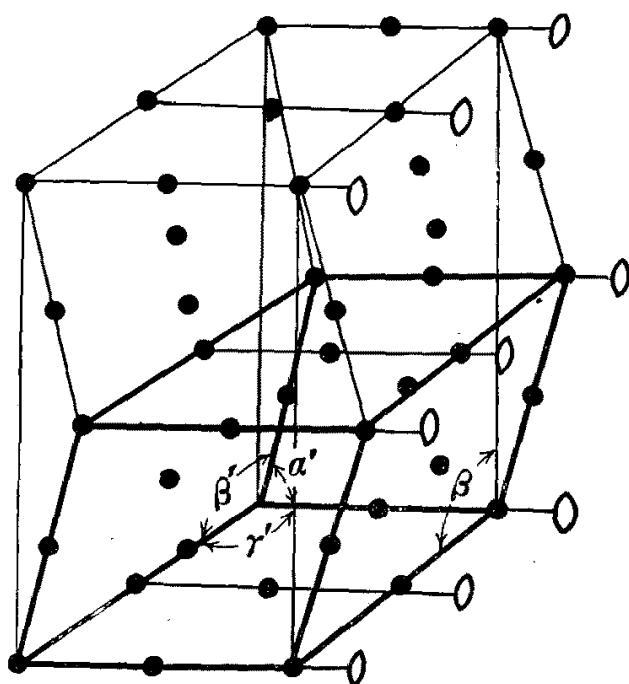


(b)

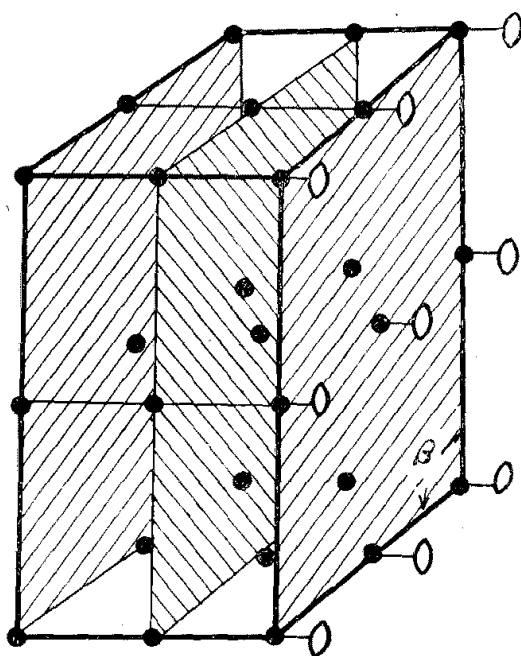
(a) は  $P\bar{1}$  に対称面を添加して得たる双空間群、(b) は (a) と近似する  $P2/m$  群 (黒円は対称心、ハッチは対称面を示す)



第二図



(a)



(b)

(a) は  $P\bar{1}$  に対称軸を添加たる双空間群、(b) は (a) と近似する  $P2/m$  群 (黒丸は対称心、ハッチは対称面を示す)

## 参考文献

- [1] Ito, T., Z. Kristallogr. **90** (1935) 151-162.ここに Twinned space group の字句が初めて使用された。
- [2] Strunz, H., Z. Kristallogr. **92** (1935) 402.
- [3] Waldbauer, I., and Mc Cann, D.C., Amer. Miner. **20** (1935) 106.
- [4] Warren, B.E. and Biscoe, J., Z. Kristallogr. **80** (1931) 400.
- [5] Bowen N.L.J., Washington Acad. Si. **23** (1933) 90.
- [6] 日本鉱物資料続第一号 (1935) 183-196.
- [7] 同上外国版 p. iii.
- [8] Peacock, M.A., Am. J. Sci., **30** (1935) 495-529.
- [9] Barnick, M., Naturwissenschaften, **23** (1935) 770.
- [10] Ito, T., Z. Kristallogr., **88** (1934) 142-149.
- [11] Ito, T., Proc. Imp. Acad., **9** (1933) 528.

注：本文は、ネスポロ・マッシモ会員（フランス・ロレーヌ大学結晶学教室教授）のご厚意により、旧漢字体を新漢字体に、旧仮名遣いを新仮名遣いに、空間群の表記を Schoenflies 記号から Hermann-Mauguin 記号に、旋回軸をらせん軸に書き直されたものです。