



HAL
open science

数理結晶学とカイラリティ

Massimo Nespolo

► **To cite this version:**

Massimo Nespolo. 数理結晶学とカイラリティ. 数理科学 Sūri kagaku = Mathematical sciences (Tokyo), 2021, 59 (3), pp.24-31. <hal-03160883>

HAL Id: hal-03160883

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-03160883v1>

Submitted on 5 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

数理結晶学とカイラリティ

ローヌ大学 ネスポロ マッシモ

カイラリティという語彙の語源は古代ギリシャ語の $\chiείρ$ (「ケイル」、手) である。左手と右手は互いの鏡像である。人間の手の様に、あるモノ(一般化するとある現象)とその鏡像が同一でないことがカイラリティの必要条件である。しかし、それは充分条件ではない。カイラリティの充分条件はあるモノとその鏡像が等価でないことである。「同一」と「等価」の違いを説明するために、モノとモノの鏡像を関連付ける写像の性質を考慮する必要がある。

1. 写像の分類

写像は抽象代数学の概念であるが、数多くの具体的な状態に適用できる。本稿では集合論に集中するので集合論での写像の定義と意味を明確に記述する。

集合 X と集合 Y ($X=Y$ も可能) を関連付ける写像 f を考える ($f: X \rightarrow Y$ と書く)。 X は定義域(始域、ドメイン)、 Y は余域(終域、コドメイン) という。 f という写像は定義域 X の各元 x ($x \in X$)¹ を余域 Y のある元 y ($y \in Y$) と関連付ける。 y は x の像(イメージ) といひ、 x は y の原像(逆像) という。 f という写像で得られる y の集合は f の像といひ。 一般に f の像は Y の部分集合であるが、 Y と一致する場合もある(図 1)。

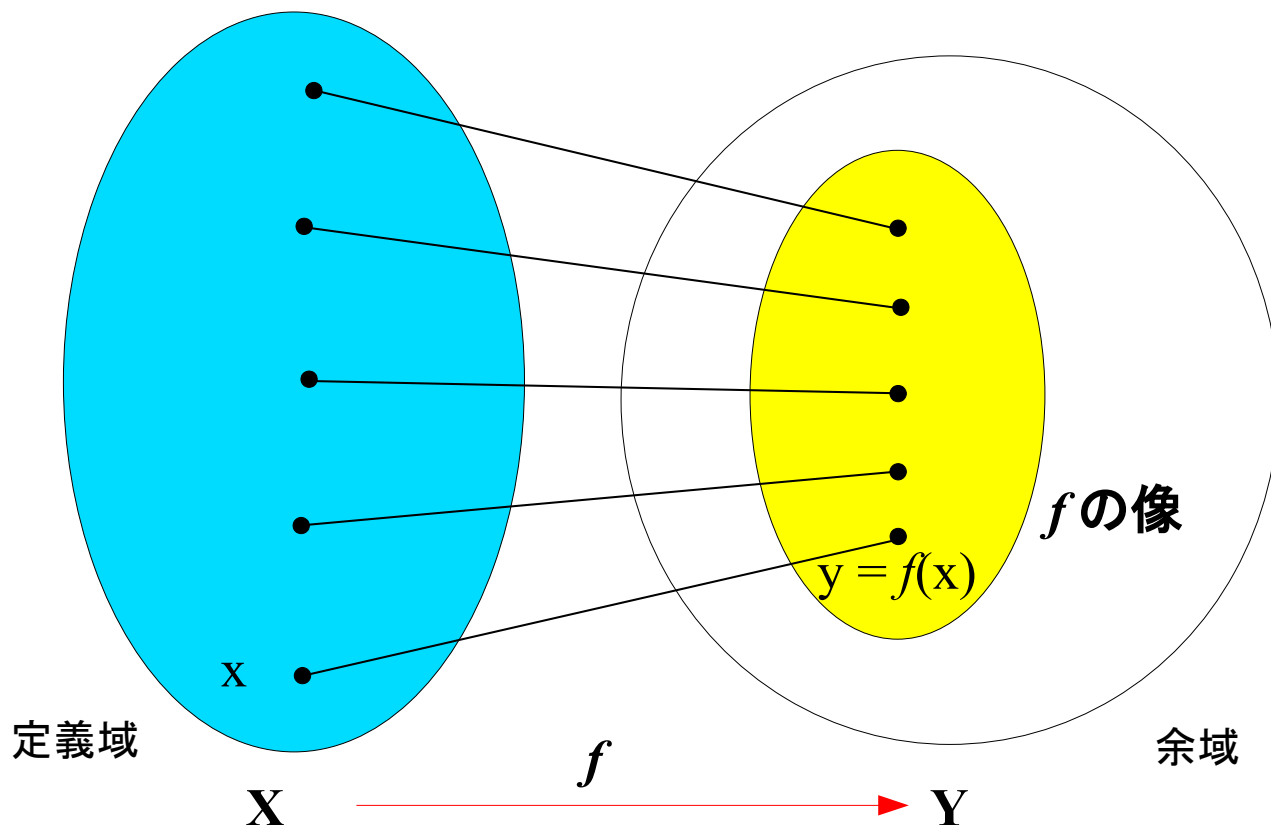


図 1: 写像 f の像

本稿では特に三次元空間中の点を関連付ける写像に集中する。以下に縦ベクトルを「 \mid)」という記号で省略表示することがある。

基底を決定した前提で、 $\mid xyz \rangle$ と $\mid x'y'z' \rangle$ という座標を持つ二つの点を関連付ける写像は一般的に以下の式で表示する。

1 \in という記号は「属する」という意味を持つ。

$$|x'y'z'| = \mathbf{T}|xyz| + |t_x t_y t_z|. \quad (1)$$

\mathbf{T} は 3×3 行列であり、写像の線型部分という。 $|t_x t_y t_z|$ というベクトルは写像の並進部分という。方程式(1)をより具体的に書くと下記の表現となる。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_x \\ t_y \\ t_z \end{pmatrix}. \quad (2)$$

このような写像は**アフィン写像**といい、回転、拡大縮小、剪断、平行移動を含有する写像である(図2ア)。角度と長さは保たれないが線の平行が保たれる。 \mathbf{T} の行列式及び t_x, t_y, t_z の値によって幾つかの特別なケースを記述する。

長さや角度が保たれない。

1. $t_x = t_y = t_z = 0$: **線型写像**。回転、拡大縮小、剪断を含有する写像である(図2イ)。
2. **剪断写像**。剪断、平行移動を含有する写像である(図2ウ)。

角度は保たれ、長さは保たれない: 等角写像(共形変換)。

3. **相似変換**。回転、回反、拡大縮小、移動を含有する写像である(図2エ)。
4. **相似拡大**。拡大縮小、移動を含有する写像である(図2オ)。

長さも角度も保たれる。

5. **等長写像**。回転、回反、移動を含有する写像である。等長写像の場合 \mathbf{T} の行列式は ± 1 である: $|\det(\mathbf{T})| = 1$ と書く(図2カ)。等長操作で関連付けられるモノは合同という。利き手への影響によって等長写像は二種類に分類されている。
 - 5.1. **第一種等長写像**: 利き手を保つ写像 ($\det(\mathbf{T}) = +1$)。本稿ではこの様な等長操作で関連付けられるモノは直合同という。
 - 5.2. **第二種等長写像**: 利き手を変える写像 ($\det(\mathbf{T}) = -1$)。本稿ではこの様な等長操作で関連付けられるモノは逆合同という。

本稿の目的は原子の秩序的な配列で形成される結晶構造である。それらに適応する写像を「操作」と呼称し、以下にこの語彙を採用する。

操作の性質はモノの性質(特にキラるかアキラ)に依存しない。モノとモノの鏡像を関連付ける操作は第二種等長操作である。しかし、モノをモノの鏡像と重ね合わせる操作の集合に第一種等長操作も含有される場合はモノがアキラ(図3)、第二種等長操作しか含有されない場合はキラである(図4)。

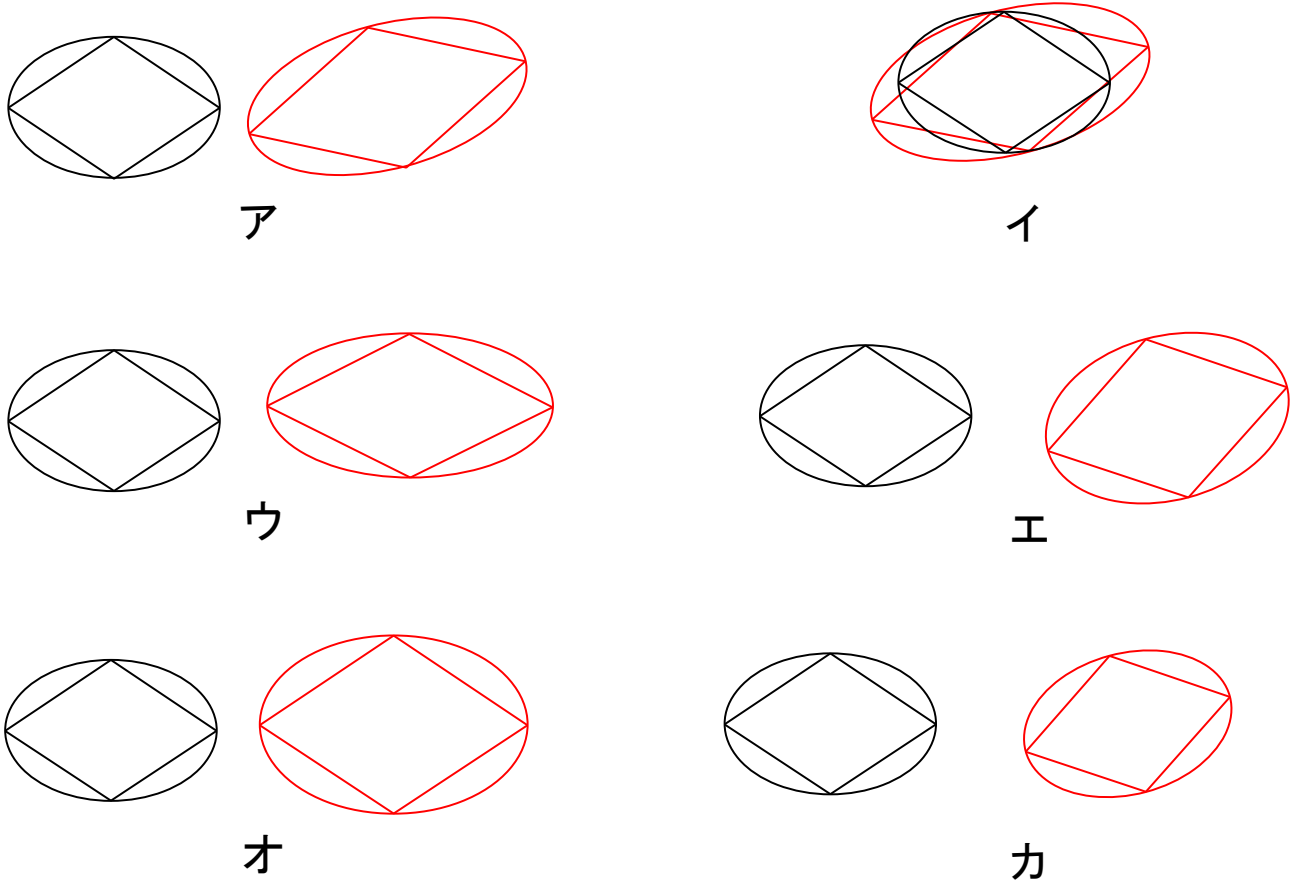


図 2: 写像の分類。ア:アフィン写像。イ:線型写像。ウ:剪断写像。エ:相似写像。オ:相似拡大。カ:等長写像

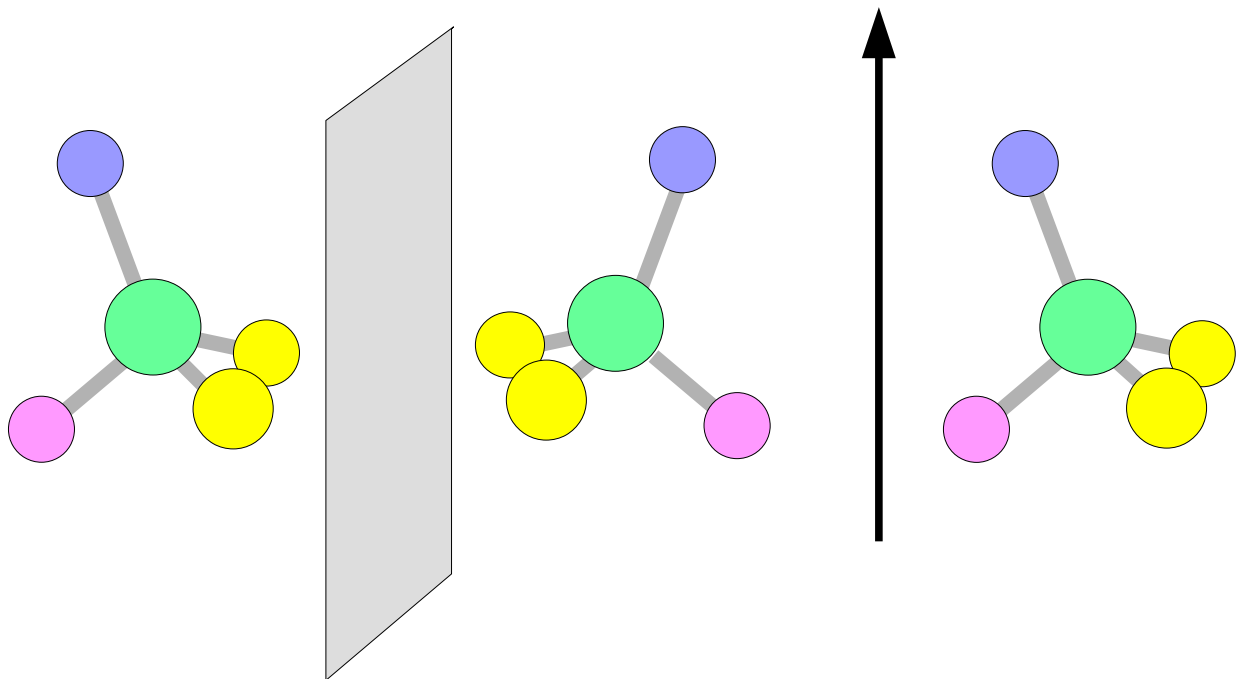


図 3: 分子(左)の鏡像(中)に第一種等長操作(回転操作)を適用し、元の分子と重ね合わせることができる(右)なら分子はアキラルである。

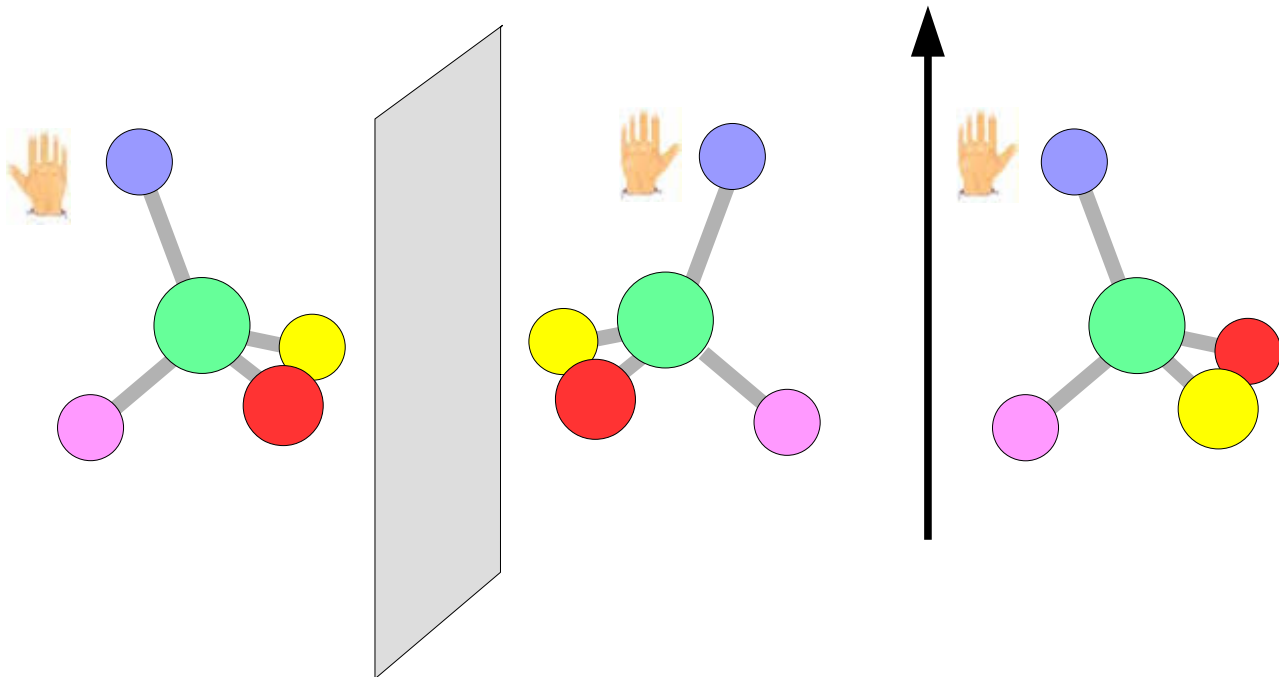


図 4: 分子(左)の鏡像(中)に第一種等長操作(回転操作)を適用し、元の分子と重ね合わせることができない(右)なら分子はキラルである。

アキラルなモノに第一種か第二種等長操作を適用しても同じ結果が得られる場合がある。それにしても、決して操作の性質は同じではない。

あるモノに等長操作を適用するとそのモノの像に歪みがないが方向や位置で区別できる。区別出来ない場合はモノとモノの像は「等価」といい、それらを関連付ける等長操作は「対称操作」という(図 5)。対称操作の集合は等長操作の部分集合である。

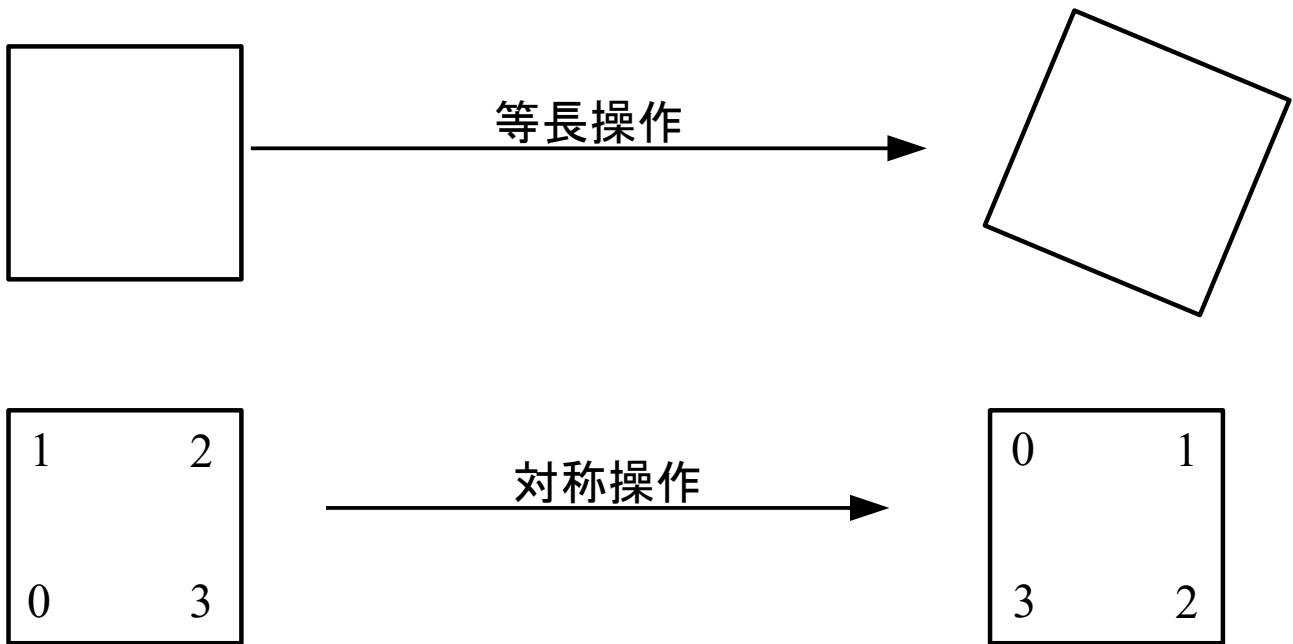


図 5: (上)等長操作は歪みをもたらさないがモノとモノの像を一目瞭然で区別できる。(下)対称操作は等長操作の特別ケースである。モノとモノの像を区別できないため「等価」という。この例では、正方形の角を数字で指定すると操作を同定できるがこれらの数字を追加しなければ操作は分からない。

2. 群の概念

あるモノ M の i 番目 (任意) の対称操作を p_i と書く。 M に p_i を適用する結果を $p_i M$ と書く。 p_i は対称操作だからこそ M と $p_i M$ は等価である。しかし、図 5 の正方形の例と同様に M の方向や位置を区別するために $p_i M$ の結果を ${}^{(i)}M$ と書く。具体的に、 $p_i M = {}^{(i)}M$ だが M と ${}^{(i)}M$ は等価であることを強調するために以下の様に書く:

$${}^{(i)}M \approx M.$$

ここでは「 \approx 」という記号は「等価である」という意味にする。

全ての対称操作を集合に集めよう。集合の元は対称操作である。次に、集合の二項演算 (具体的に、二つの対称操作の連続施行) を考えよう。

$$p_j p_i M = p_j (p_i M) = p_j {}^{(i)}M = {}^{(ij)}M; {}^{(ij)}M \approx M \quad (3)$$

ここで、 i 番目と j 番目の対称操作を連続的に適用すると別の対称操作 (k 番目とする) を得る:

$$(p_j p_i) M = p_k M = {}^{(k)}M; {}^{(k)}M \approx M \quad (4)$$

式 (3) と (4) を比較すると ${}^{(ij)}M = {}^{(k)}M$ という結果を得る。 ${}^{(ij)}M$ と ${}^{(k)}M$ は等価 (\approx) ではなく、一致する ($=$) なので p_j と p_i の組み合わせ (連続施行) は p_k と同じ操作になる。この結果は閉鎖性という。

モノによって対称操作は異なるがどのモノにでも共通の対称操作がある。それは恒等操作といい、モノを動かさない操作である。記号は 1 である。

各対称操作 p_i に逆操作 p_i^{-1} が相当する。 $p_i M = {}^{(i)}M$; $p_i^{-1} {}^{(i)}M = M$; $p_i p_i^{-1} M = p_i^{-1} p_i M = M$ 。従って:

$$p_i p_i^{-1} = p_i^{-1} p_i = 1. \quad (5)$$

対称操作の集合は結合性を持つ。具体的に:

$$p_k (p_j p_i) = (p_k p_j) p_i = p_k p_j p_i. \quad (6)$$

これらの特徴を持つ集合は「群」を成す。本稿では対称操作群及び等長操作群を考慮する。モノによって、利用する群が異なる。

ユークリッド空間の全ての等長操作も群を形成する。その群はユークリッドの運動群 $E(N)$ という²。並進操作を

2 N はユークリッド空間の次元である。本論では $N=3$ のケースに集中する。

含有しない等長操作を形成する群は直交群 $O(N)$ という。

3. 正規化群の概念

あるモノ M の対称操作群を G とし、その元（対称操作）を g で示す。別のモノ M' の対称操作群を G' とし、その元を g' で示す。次に M と M' を関連付ける等長操作 f が存在するとしよう。当然ながら f は G にも G' にも属しない。 G と G' の関係を導く。

$$\begin{aligned}
 gM &\approx M; g'M' \approx M', \\
 M' &\approx fM; M \approx f^{-1}M', \\
 g'M' &\approx M' \approx fM \approx fgM \approx fgf^{-1}M', \\
 g' &= fgf^{-1}.
 \end{aligned} \tag{7}$$

式 (7) は「共役関係」を表す。 g と g' は等長操作 f で関連付けられているので同様な操作であるが対称要素の方向や位置または回転方向が異なる場合がある。 g と g' は共役操作といい、図 6 で例を示す。 M と M' は方向が異なる二次元の二等辺台形である。それらの対称操作群は恒等操作以外鏡映操作を含有する。その対称要素は直線で示した鏡映線³である。等長操作 f が M と M' を関連付ける。 M の鏡映線と M' の鏡映線は方向が異なるのでそれぞれの対称操作は同じタイプだが等しくはない。

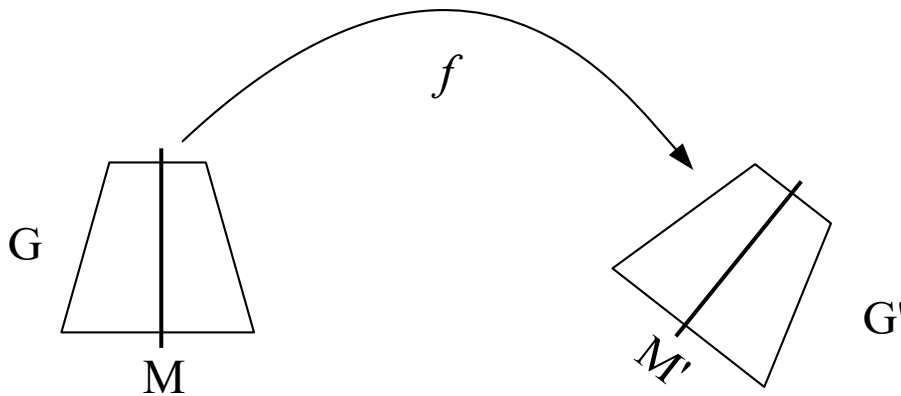


図 6. 共役関係の例。

式 (7) を拡張すると G と G' の関係も共役関係であることを証明できる (G は n 個の元を含有するとしよう)。

$$G = \{1, g^1, g^2, \dots, g^n\} = \{f1f^{-1}, fg1f^{-1}, fg2f^{-1}, \dots, fg_n f^{-1}\} = f\{1^1, g_1, g_2, \dots, g_n\}f^{-1} = G'. \tag{8}$$

次に、 f を含有する G のある超群 F を選ぶ。 F は複数の等長操作を含有するので一般に複数の共役部分群を導く。

$$f_1 G f_1^{-1} = G'; f_2 G f_2^{-1} = G''; f_3 G f_3^{-1} = G''' \text{ 等}. \tag{9}$$

G 、 G' 、 G'' 等が F の共役部分群という。もし $G = G' = G'' = \dots$ 、要するに式 (9) で常に G しか得られないなら G は F の正規部分群という。 G が F の正規部分群でなければ F と G の間の群の一つは特別な群である (N と書く)。何故特別かという、 G が N の正規部分群だからである。 N は F にお

3 二次元の例なので対称要素は鏡映面ではなく、鏡映線である。

ける G の正規化群という。正規化群に属する等長操作は G の対称要素を保つ。図 7 に記入した二次元の二等辺台形の例で説明する。 M の対称操作群 G は恒等操作及び縦の鏡映線に対する鏡映操作を含む。 $G = \{1, m_{\text{縦}}\}$ と書く。二次元空間の並進以外の等長操作を含有する群は二次元の直交群 $O(2)$ である。 $O(2)$ における G の正規化群は恒等操作、2 回回転操作（記号 \bullet ）及び二つの鏡映操作（縦と横の鏡映線に対する）： $N_{O(2)}(G) = \{1, 2, m_{\text{縦}}, m_{\text{横}}\}$ 。 G に属しない $N_{O(2)}(G)$ の操作 (\bullet か $m_{\text{横}}$) を M に提供すると M の方向は変わるが G の対称要素は変わらない。

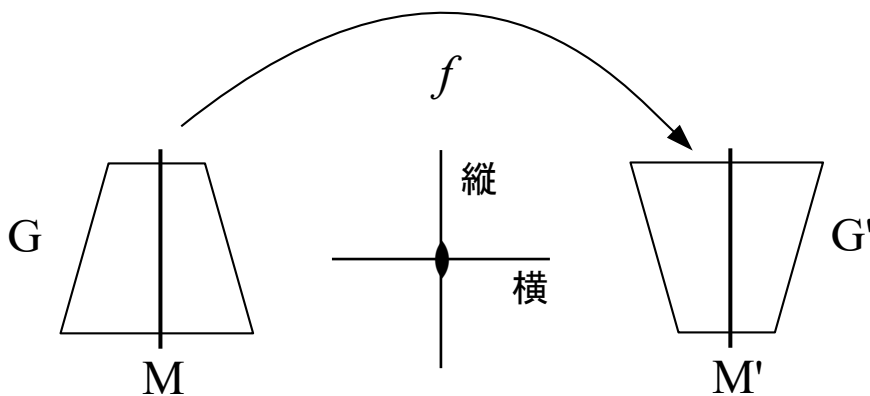


図 7: 正規化群の等長操作は M の対称要素を保つ

同様に、並進も含有する等長操作群はユークリッドの運動群 E における正規化群 $N_E(G)$ は空間群 G の対称要素が保たれる。この結果を下記のキラル群の定義に利用する。

4. 結晶における群の種類

結晶を理解する立場として、対称操作は以下の3つに分類することができる。

1. 結晶形態: 等価な面を関連付ける操作。
2. 結晶の物性: 方位や面方向に沿って実験的に等価な(誤差を無視し)物性値(伝導性、磁性、熱膨張率など)を関連付ける操作。
3. 結晶構造: 等価な原子を関連付ける操作。

結晶は原子で形成される。有機結晶の場合は原子が分子を形成し、その分子が結晶を成す。分子内の化学結合がより強くて、分子と分子を繋げる化学結合はより弱い。純粋な無機結晶の場合は原子の配列は三次元構造を形成し、その構造を配位多面体で分けることができる。どちらにせよ、原子の三次元秩序的な構造は「結晶構造」という(図 8)。結晶構造は分子や配位多面体の他に単位胞で分けることができる。単位胞は比較的少数の原子を含有し、並進操作のみで結晶構造を再現する。単位胞の頂点は「格子点」といい、これらの集合は「ブラベー格子」という。

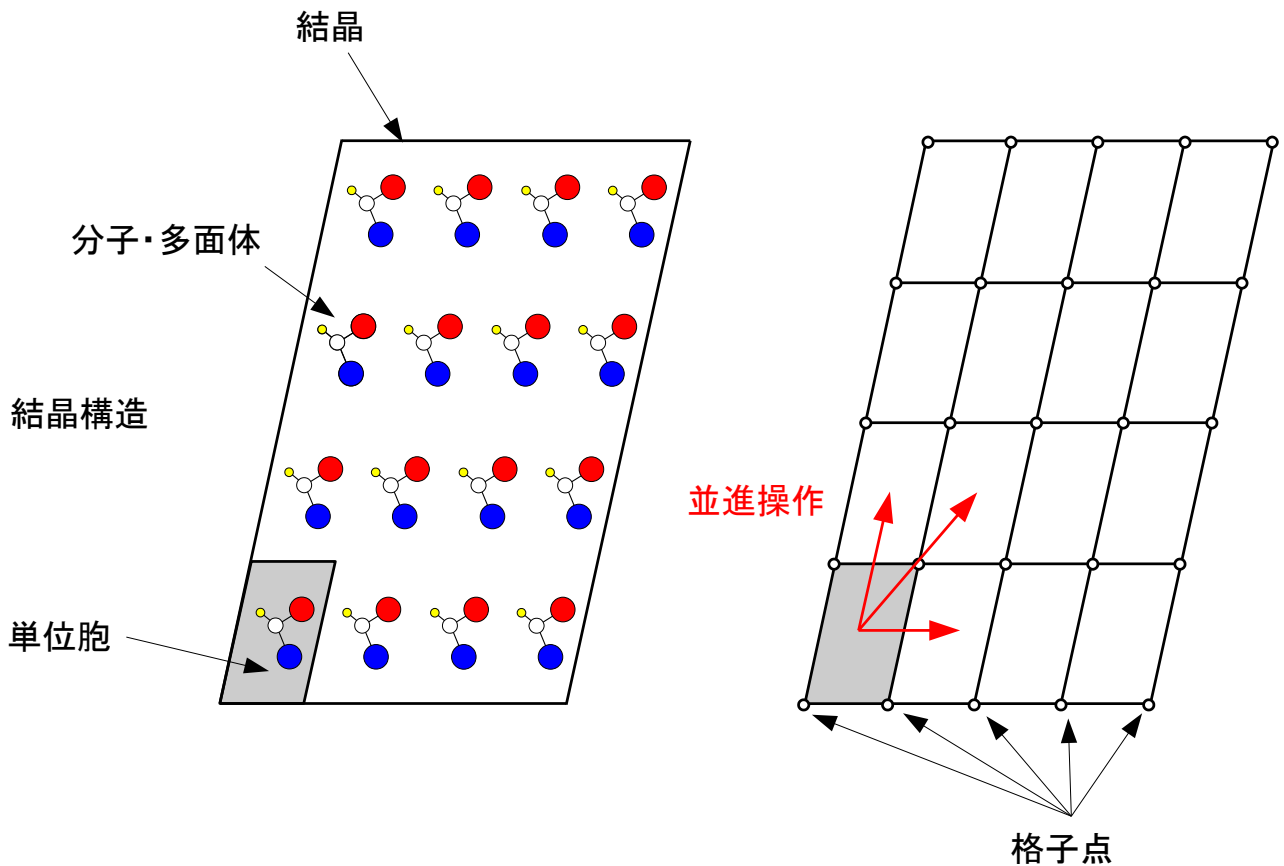


図 8: 結晶構造は原子の三次元秩序的な配列である。

ブラベー格子は結晶構造の周期性を表す。この周期性は可能な対称操作に制限をもたらす。並進を含まない対称操作は「点群操作」といい、その対称操作群は「点群」という。三次元周期性を保つ、結晶構造に可能な点群操作は表 1 で紹介する。点群は直交群の部分群である。

表 1: 結晶構造に可能な点群操作。

| 第一種対称操作 | 第二種対称操作 |
|-----------------------------------|---------------------|
| 恒等操作: $0^\circ = 2\pi/1$ 、記号: 1 | 反転操作、記号: $\bar{1}$ |
| 二回回転: $180^\circ = 2\pi/2$ 、記号: 2 | 二回回反=鏡映、記号: m |
| 三回回転: $120^\circ = 2\pi/3$ 、記号: 3 | 三回回反、記号: $\bar{3}$ |
| 四回回転: $90^\circ = 2\pi/4$ 、記号: 4 | 四回回反:、記号: $\bar{4}$ |
| 六回回転: $60^\circ = 2\pi/6$ 、記号: 6 | 六回回反、記号: $\bar{6}$ |

二回回反という操作は $\bar{2}$ という記号で表現できると思われるが実はこの操作は鏡映操作である。図 9 がその理由を表す。d という文字に二回回転操作(第一種対称操作: I)を適用すると b という文字を得る。しかし、これは部分操作であり(操作の途中で時間を止めたかの様に考えればよい)、実際に b は存在しない(そのために薄い色で書いた)。 $\bar{2}$ を完成するために反転部分操作(第二種対称操作: II)が必要である。その部分操作を b に適用すると最終的に q という文字を得る。尚、d から q を得るのに鏡映操作(第二種対称操作: II)も可能である。しかし、この操作を $\bar{2}$ として記述すると不変部分空間(対称要素)は軸上の反転点のみであるが、実は軸に垂直な

面もこの操作によって保たれる。従って、この操作は鏡映操作として記述し、対称要素は鏡映面である。

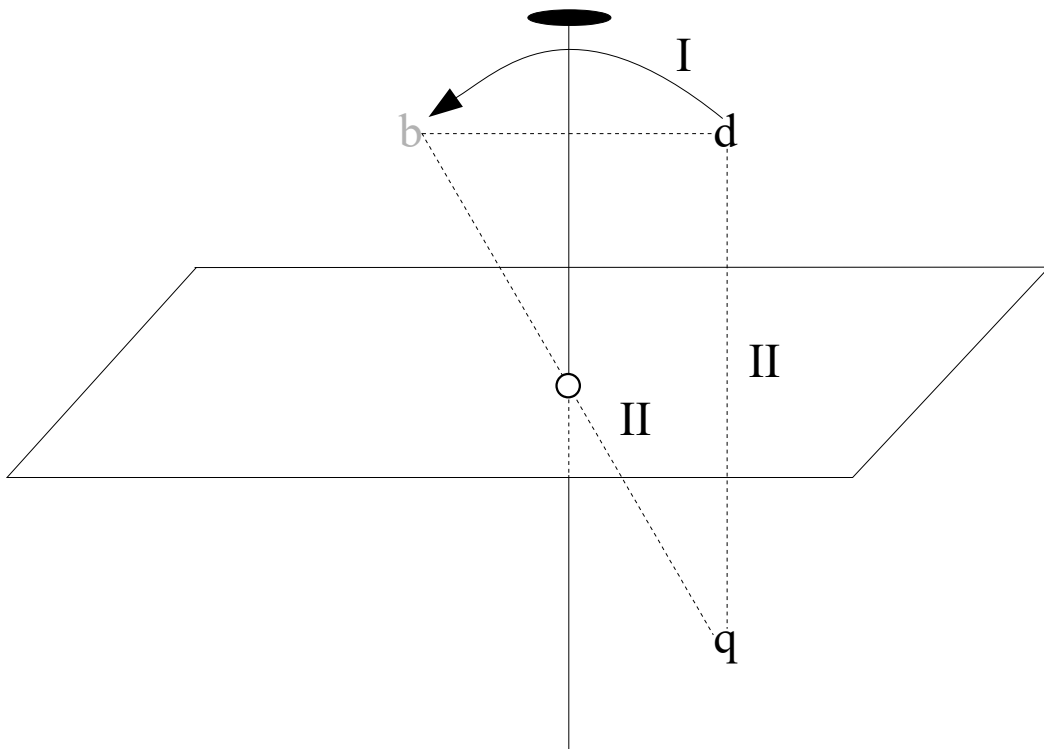


図 9: 「二回回反」という操作は鏡映操作である。

結晶構造の対称操作として、点群操作の他に並進操作とその組み合わせもある。組み合わせで二種類の操作が出現する: 螺旋操作と映進操作。

- 螺旋操作は n 回回転操作と軸に平行な p/n 並進で出来ている (n と p は整数; $1 \leq p \leq n-1$)。記号は n_p である。可能な操作は $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ である (図 10)。
- 映進操作は鏡映操作と面に平行な反周期並進操作で出来ている (図 11)。並進方向と面の基底に対する方向に依存する (a, b, c, n, d, e)。詳細は文献1を参照。

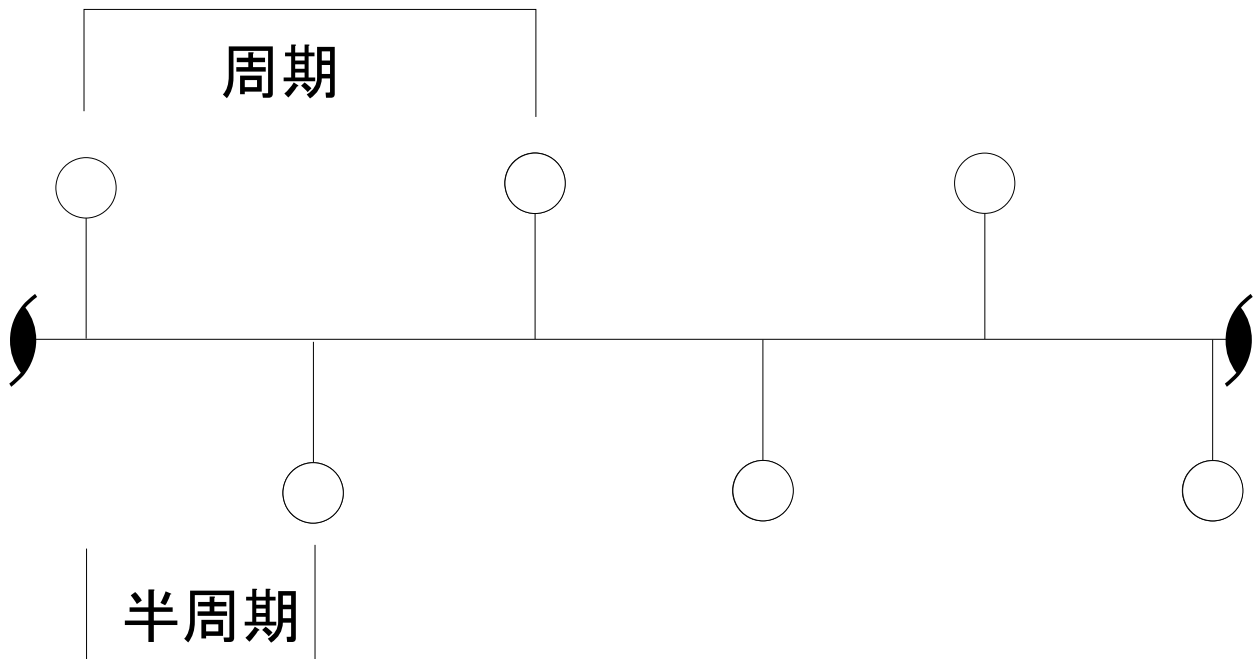


図 10: 二回螺旋操作。白丸は原子。

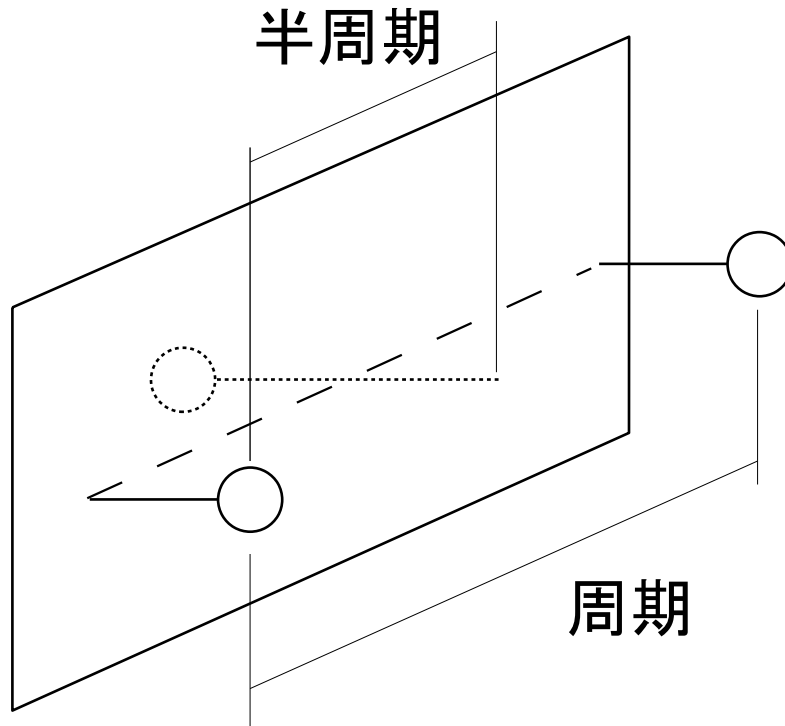


図 11: 映進操作。白丸は原子。

結晶構造の対称操作群は「空間群」という。空間群はユークリッドの運動群の部分群である。

空間群の記号はヘルマン・モーガン記号という(国際記号としても知られている)、四つ以下の記号で出来ている。最初に単位胞タイプの記号を大文字で書く。その記号は単位胞内の映進ベクトルを表示する。

- P : 単位胞内の映進ベクトルはない(単純単位胞という。単純でない単位胞は複合という)。
- A : $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
- B : $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
- C : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
- I : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
- F : $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
- R : $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$
- H : $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$
- D : $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}; \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$

それ以外の単位胞をいくらでも選択できるが滅多に利用されないので記号を決定していない。

単位胞の記号の右に対称操作が存在する方向に沿って対称要素の記号が来る。二つの例を紹介する。

1. $P2_1/c$: 単純単位胞 (P)、一本の対称方向 ($2_1/c$)。二回螺旋軸 (2_1)、それに垂直な(/という記号)映進面 (c という記号は映進操作の並進部分が c の反周期であることを指す)。
2. $I2/b2/a2/m$: I タイプの複合単位胞、三本の対称方向(第一: $2/b$; 第二: $2/a$; 第三: $2/m$)。三本の二回回転軸、二枚の映進面 (b の反周期及び a の反周期)、一本の鏡映面 (m)。

5. 結晶におけるカイラリティ

等長操作を f 、対称操作を p と書く。第一種操作を f_I, p_I 、第二種操作を f_{II}, p_{II} と書く。 $|xyz\rangle$ と $|x'y'z'\rangle$ が第二種等長操作で関連付けられているなら:

$$|x'y'z'\rangle = f_{II}|xyz\rangle = f_{II}(\bar{1})|xyz\rangle = \textcircled{1} (f_{II}\bar{1})\bar{1}|xyz\rangle = \textcircled{2} f_I\bar{1}|xyz\rangle = \textcircled{3} \bar{1}f_I|xyz\rangle$$

- ①: 結合性。
- ②: 二つの第二種等長操作の組み合わせは第一種等長操作を形成する。
- ③: 反転操作はどの操作とでも可換できる(反転操作の表現行列は対角行列)。

従って、第二種等長操作(f_{ii})は常に反転操作(\bar{I})と第一種等長操作(f_i)の組み合わせで表現できる。反転操作を協調するために反転操作以外の第二種等長操作を以下では f^*_{ii} と書く。同様に反転操作以外の第二種対称操作を p^*_{ii} と書く

これまで、研究対象を具体的に指定せずに、「モノ」と呼称した。その「モノ」の対称操作群が第二種対称操作を含有するかによって、その「モノ」がアキラルかキラルとなる。しかし、その「モノ」の性質(結晶の形態、結晶構造、結晶構造を形成する分子や配位多面体など)によって、考慮すべき対称操作群が異なっている。

- 分子の対称操作群は点群である。キラル分子の点群は第二種対称操作を含有しない。
- 結晶構造の対称操作群は空間群である。キラル結晶構造の空間群は第二種対称操作を含有しない。

分子の点群を B 、結晶構造の点群を P と書く。 P は B に依存しないことを以下で証明する。結晶構造を S と書く。反転操作以外の第二種等長操作を S に適用する結果を \bar{S} と書く。反転操作を S に適用する結果を $\bar{\bar{S}}$ と書く。

$$f^*_{ii}S = \bar{S}, \\ \bar{I}S = \bar{\bar{S}}.$$

以下の三つのケースを導く(文献2を参照)。

1. S と $\bar{\bar{S}}$ は P に属する操作で関連付けられる。 S と $\bar{\bar{S}}$ は等価(記号は \approx)である。
2. S と $\bar{\bar{S}}$ は第一種等長操作 f_i で関連付けられる。 S と $\bar{\bar{S}}$ は直合同である。
3. S と $\bar{\bar{S}}$ は第一種等長操作 f_i で関連付けられない。 S と $\bar{\bar{S}}$ は逆合同である。

5.1 中心対称的な結晶構造

P は反転操作を含有する($\bar{I} \in P$)とすると:

$$S = \bar{I}S \approx \bar{\bar{S}}.$$

S と $\bar{\bar{S}}$ が等価である結果から結晶構造はアキラルであるという結論になる。

逆に、反転された(\bar{S})構造は元の構造(S)と等価とすると:

$$\bar{\bar{S}} \approx S = \bar{I}S.$$

従って P は反転操作を含有する($\bar{I} \in P$)という結論を得る。

両方の結果から中心対称的な結晶構造の場合は、その構造と反転された構造は等価であるという結論になる。

5.2 第二種対称操作を持っている非中心対称的な結晶構造

結晶構造が非中心的なら S と $\bar{\bar{S}}$ は等価ではない。しかし、結晶構造の点群 P が第二種対称操作(p^*_{ii})を含有するなら:

$$\bar{\bar{S}} = \bar{I}S \approx \bar{I}(p^*_{ii}S) = (\bar{I}p^*_{ii})S = f_iS \approx f_i(p_iS) = (f_i p_i)S.$$

$f_i p_i$ の操作は第一種等長操作なので反転された構造($\bar{\bar{S}}$)が元の構造(S)と第一種等長操作で重ね合わせることができる。 $\bar{\bar{S}}$ と S は直合同であるために S はアキラルである。

逆に、 S はアキラルであるとすれば $\bar{\bar{S}}$ と S は直合同であり、第一種等長操作で重ね合わせることが出来る。従って:

$$\bar{\bar{S}} = \bar{I}S \approx f_iS, \\ \bar{I}\bar{\bar{S}} \approx S \approx \bar{I}f_iS \approx \bar{I}f_i(p_iS) = f_i\bar{I}(p_iS).$$

$p = p_i$ と仮定しよう。しかし、 $\bar{I}p_i = p^*_{ii}$ 。従って、 P という点群は反転操作以外の第二種対称操作を含有するという結論を得る。

5.3 キラル結晶構造の点群が構造第二種対称操作を含まない

まず、P は第二種対称操作(p_{II})を含有しないなら:

$$f^*_{II}S \approx \bar{2} \neq S \approx p_I S.$$

しかし、 $f^*_{II}S \approx f_I \bar{1} S$ なので

$$\bar{2} \approx f_I \bar{1} S \approx f_I \bar{2} \neq S.$$

S と $\bar{2}$ を第一種等長操作で重ね合わせることができないことから結晶構造はキラルである。

次に、逆の証明をしよう。結晶構造はキラルであるなら S と $\bar{2}$ を第一種等長操作で重ね合わせることができない。

$$S \neq f_I \bar{2} \approx f_I \bar{1} S \approx f^*_{II} S \approx f^*_{II}(p_I S).$$

もし結晶構造の点群が第二種対称操作を含有するなら上記の結果を以下の様書き直すことができる。

$$f^*_{II}(p_I S) = (f^*_{II} p_I) S = f'_I S.$$

ここで f'_I は f_I と別の第一種等長操作を意味する。比較すると $f'_I S \approx f_I \bar{2}$ という矛盾の結果を得た。従って S と $\bar{2}$ は等しくない(逆合同である)という結論になる。

総合結果はキラル構造の点群が第二種対称操作を含有しない。

5.4 カイラリティと点群

上記の結果をまとめ、カイラリティを考えると結晶の点群を三つに分けることができる。

1. アキラルで中心的な結晶構造 (CA): P が $\bar{1}$ を含有する: S と $\bar{2}$ は等価である。
2. アキラルで非中心的な結晶構造 (NA): P が $\bar{1}$ 以外の第二種対称操作を含有する: S と $\bar{2}$ は直合同である。
3. キラルで非中心的な結晶構造 (NC): P が第二種対称操作を含有しない: S と $\bar{2}$ は逆合同である。

この分類を図 12 に表示する。

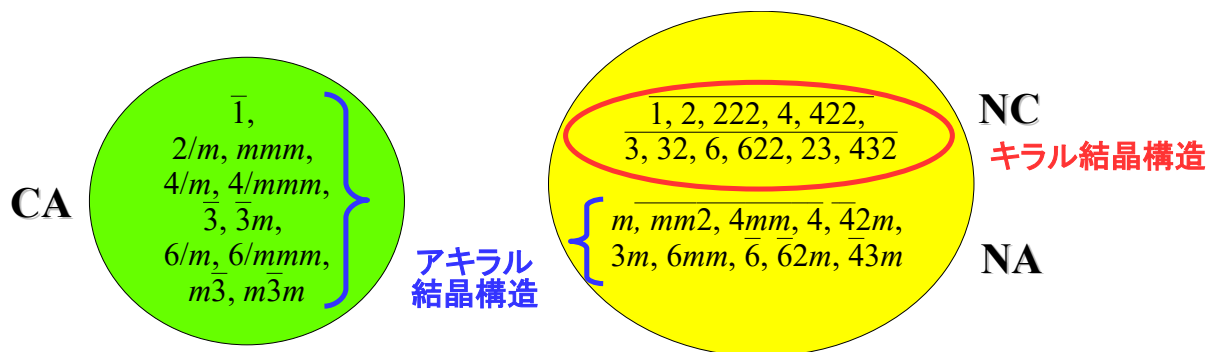


図 12: 点群の分類とカイラリティの関係。

なお、結晶構造のカイラリティは分子の総合関係(方向や位置)に依存する。以下の可能性を区別する必要がある。

5.4.1 アキラル分子

アキラル分子の点群 B は第二種対称操作を含有する。当然ながらアキラル結晶構造は可能である。しかし、キラル結晶構造も可能である。その条件は:

- ⑦: 空間群は第二種対称操作を含有しない。
 - ⑧: 空間群が反周期以外の並進部分を持つ螺旋操作を含有する ($3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$)。
 - ⑨: 上記の条件を満たす上に反対方向の螺旋操作を共存しないこと。
- 条件⑨を満たさない例として $I4_1$ という空間群タイプを挙げる。I ベクトル ($a/2+b/2+c/2$) が存在するため、 4_1

と 4_3 が共存するので左と右の分子が配列共存することになるので結晶構造はアキラルになる。

5.4.2 ラセミ混合物

ラセミ混合物というのは、純粋な左ドメインと純粋な右ドメインが共存するというドメイン構造である。各ドメインを形成する分子の点群 B は第二種対称操作を含有しないが左ドメインと右ドメインを関連付ける等長操作は第二種等長操作である。アキラル分子と同様にドメインの配置によってアキラル結晶構造は勿論、キラル結晶構造も可能である。左ドメインと右ドメインが対を形成し、それが第一種対称操作のみで結晶構造を形成するならキラル結晶構造を得る。ドメインの対を巨大なアキラル分子と考えると根本的に上記の状況と同じである。

5.4.3 キラル分子

分子がキラルであっても左と右の分子が共存すればラセミ化合物と同じ結論になる。ドメインを1個の分子に縮小すると考えるとその結果になる。

純粋な鏡像体の場合は左のみか右のみの分子が存在し、キラル結晶構造になると考えられる。しかし、構造内の分子配列が無秩序の場合はアキラル固体物質があり得る。無秩序だからこそ結晶構造にならず、非晶質を得る。

まとめると、結晶構造のカイラリティは分子カイラリティに依存しないという結論になる。

6. 結晶構造のカイラリティと空間群のカイラリティ

教科書や投稿論文に「キラル群」という表現が「キラル結晶構造が可能な群」という意味でよく利用されるがこれは適切な表現ではない。頻繁に現れる誤りなので分析する必要がある。

キラル結晶構造が可能な群は第二種対称操作を含有しない群である。その様な空間群は「ソクケ群」といい、230タイプの空間群のうち65タイプである。一方、「キラル群」というと群そのものがキラルである。空間群の空間中の対称要素を模様として解釈することができる。 $N_E(G)$ の等長操作はその模様の対称操作群である。要するに、 $N_E(G)$ は空間群 G の対称要素を関連付ける。そのために、ユークリッド正規化群は「対称性の対称性を表す」という。その意味を図で説明できる。 $P222_1$ という空間群タイプは a 軸（記号： \uparrow, \downarrow ）と b 軸（記号： \leftarrow, \rightarrow ）に平行な二回回転軸、 c に平行な二回螺旋軸（記号： \bullet ）を持つ。これらの軸を関連付ける操作は以下の通りである（図 13）。

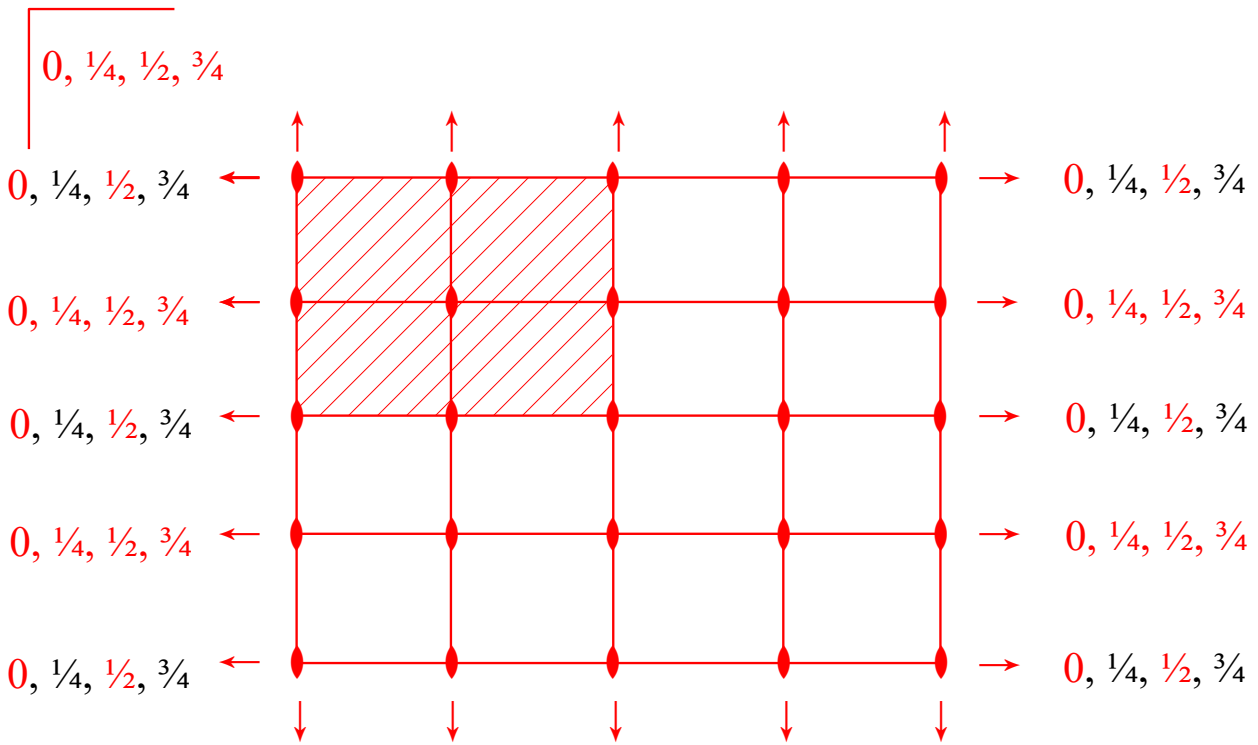
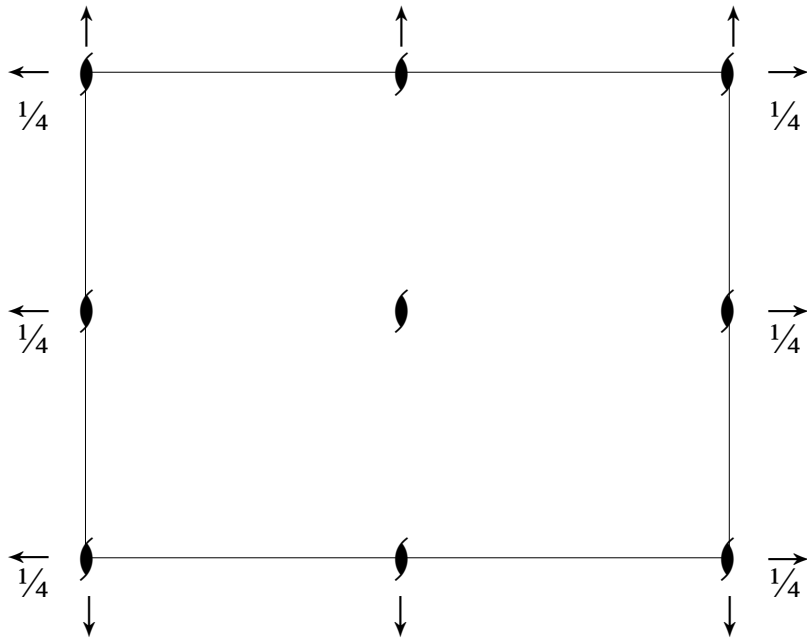


図 13: $P222_1$ 空間群タイプ(上)のユークリッド正規化群(下)。

- 基底の各軸 (a, b, c) に平行な二回転操作及び垂直な鏡映操作、各 $1/4$ 周期；
- 基底の各軸 (a, b, c) に沿って半周期の並進操作、各 $1/4$ 周期；
- 反転操作、各 $1/4$ 周期。

従って、 $N_E(G)$ は $P2/m2/m2/m$ 、基底ベクトルは G に対する $a/2, b/2, c/2$ 。

$P2/m2/m2/m$ は第二種対称操作を含有するので $P222_1$ キラル群ではない。しかし、 $P222_1$ は第二種対称操作を含有しないためこの様な空間群にキラル結晶構造があり得る。

空間群がキラル群であるために左螺旋軸か右螺旋軸の一種類のみの存在が必要である。この条件を

満たす空間群は22タイプで、11個の鏡像ペアを形成する(表2)。そのユークリッド正規化群は第二種対称操作を含有しない。図14はカイラリティにおける空間群の分類を示す。空間群は無限個数存在する。空間群の定義に格子定数が含まれるからである。格子定数を考慮しないと無限個の空間群を230個のタイプに分類できる。左螺旋と右螺旋を区別しなければ(表2の対を区別しなければ)219タイプにも分類できる。この分類は数学者が利用するものである。キラル群は22タイプ(11対)、アキラル群は208タイプである。キラル結晶構造が可能なのは、キラル群はもちろん、第二種対称操作を含有しない43個のアキラルタイプもある。22+43=65個のソッケタイプを得る。なお、キラル結晶構造が可能と言っても必ずしもその構造になると限らない。残りの165個のタイプ(非ソッケ)にキラル結晶構造は不可能である。

表 2: キラル空間群タイプの対

| | |
|------------|------------|
| $P4_1$ | $P4_3$ |
| $P4_122$ | $P4_322$ |
| $P4_12_12$ | $P4_32_12$ |
| $P3_1$ | $P3_2$ |
| $P3_121$ | $P3_221$ |
| $P3_112$ | $P3_212$ |
| $P6_1$ | $P6_5$ |
| $P6_122$ | $P6_522$ |
| $P6_2$ | $P6_4$ |
| $P6_222$ | $P6_422$ |
| $P4_132$ | $P4_332$ |

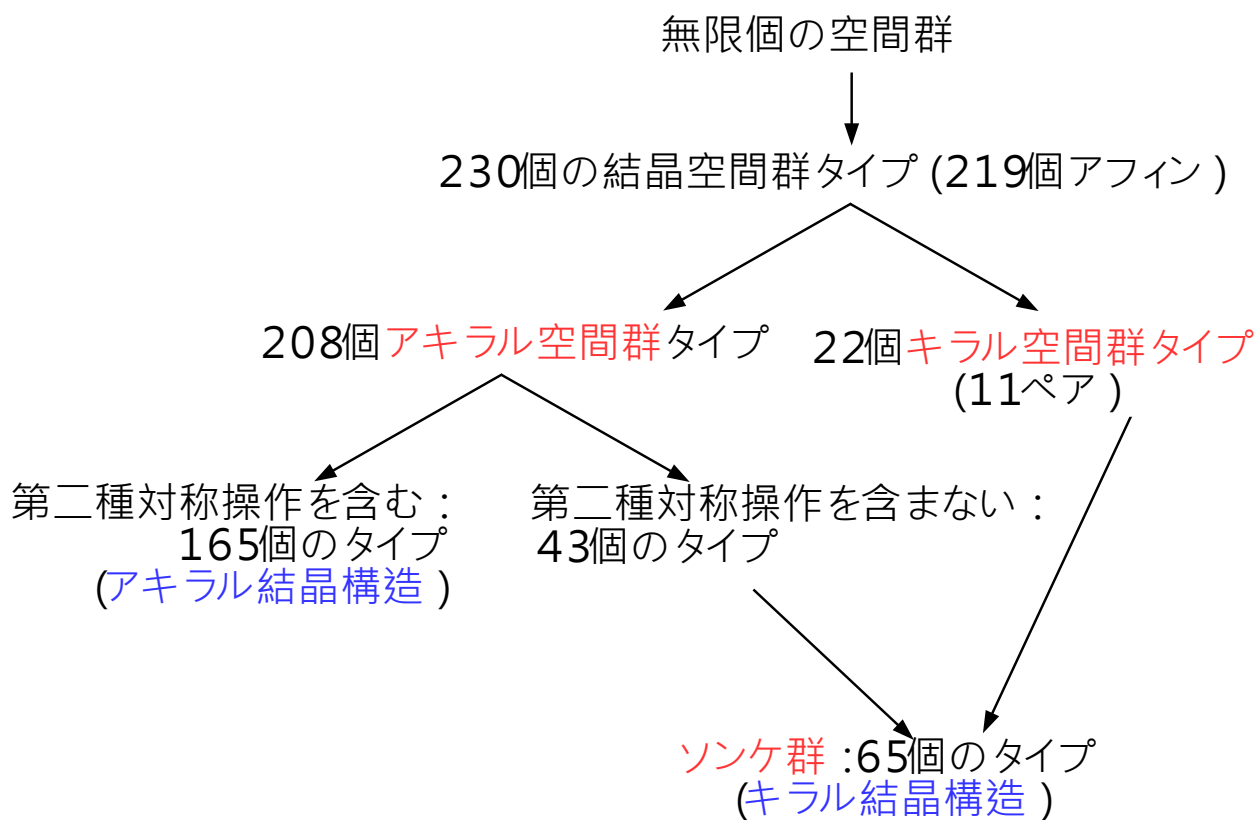


図 14: カイラリティにおける空間群の分類

文献

- 1) ネスポロ・マッシモ、ヘルマン・モーガン記号の解説、日本結晶学会誌 **58**, 251 (2016).
- 2) H. D. Flack, Chiral and Achiral Crystal Structures, *Helv. Chim. Acta*, **86**, 905 (2003).