統計数理　第36巻　第2号（1988）

楕円体のパッキング

統計数理研究所・金沢大学理学部　松　本　崧　生

（1988年12月　受付）

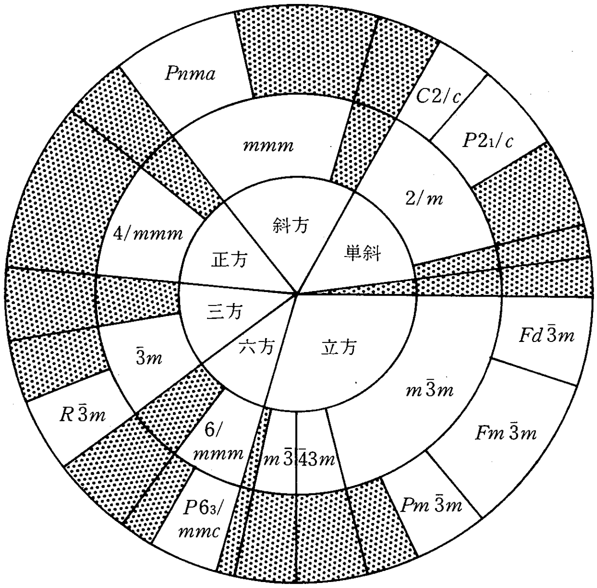
幾何学的対称性について，統計という立場からの研究は興味ある課題である．統計数理研究所 共同研究（63-共研-33）「結晶の対称性に関する統計的分布」が，昭和63年9月2日，同所で行なわれた．この折に，自由討論の形で進められた話題「楕円体のパッキング」を元にして対話の形にまとめたものである．共同研究に参加された伊藤栄明（統計数理研究所），大隅一政（高エネルギー物理学研究所），武田　弘（東京大学・理学部），種村正美（統計数理研究所），林 美奈子（お茶の水女子大学・理学部），山本昭二（無機材質研究所）の方々に感謝致します．

楕円体のパッキング

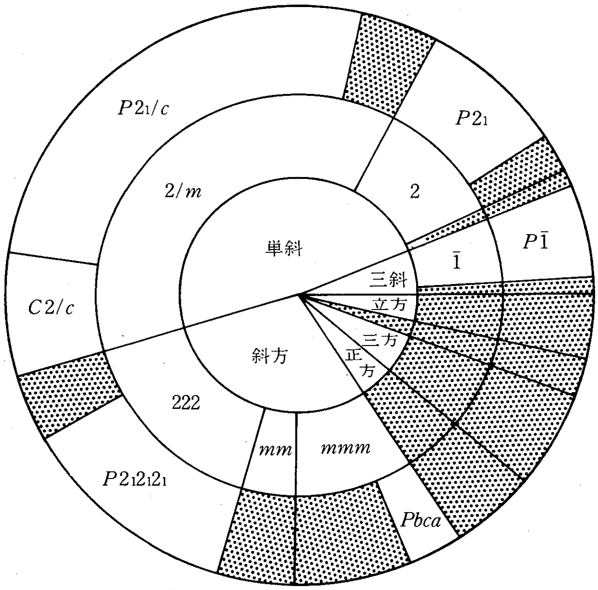
A：楕円体の最密パッキング構造は，だいぶ以前にした仕事である．本日のテーマは結晶の対称性についてなのだが，それに関連することだ．空間群というのは230種類あるが，実際に結晶がどういう群で存在するか，その頻度の研究は，最初，スイスのNowackiが1950年代に始めた．約3000個の結晶の空間群を調べて，空間群に対する結晶の出現頻度，分布等を調べた．そのとき，彼はいくつかの特徴を摑んでいた．その後，1960年代後半に調査を行なった折り，たまたま，私がその仕事に携わった．調べた結晶の数が約8000個．それをまず，化学組成について分類し，それがどういう群に分布するかを調べた．最初は一人でやっていたが，大変な労力と時間がかかった．そこで，Nowackiに申し出て，以降，Edenharterと共に行なうようになった（Nowacki et al. (1967a, 1967b)，松本（1969））．

まず，結晶を無機結晶（5572個）と有機結晶（3217個）に分け，更に，無機結晶を金属元素，酸化物，水酸化物といった化学組成で6種に分類した．有機結晶についても脂肪族，芳香族といった具合に化学組成で7種に分類した．そして，どういう群に属しているかを調べた．空間群は230あるが，そのうち，22個は11種の左右対称の関係にある．例えば，$P4_1$と$P4_3$は，右手系左手系の関係にある．このようなものを実際には全て識別していない．通常の構造解析法ではどちらの群かが決まらない．これは絶対構造を決めるという問題に関連して，異常分散とか，特殊なことを使わないと決められない．そこで，左右像空間群を11種とみなして，219種の異なる空間群として結晶の出現頻度分布を調べた．例えば，右水晶，左水晶；$P3_12$，$P3_22$を，X線で区別するのは容易なことではない．($p3_12$, $p3_21$)組に1個の頻度と数える．

細かいことは，資料を読んでもらうことにして，大きな特徴は，図1に示すように，無機結晶は，割合対称性の高い群に高頻度で分布している．それに対し，有機結晶は，むしろ低対称の群に沢山分布している．「何故そうなるのか」は当然考えられる問題であるが，調べるうちに無機結晶が高対称の群に高頻度で出現することは，球の最密パッキングの問題と関係ありそうだと気が付いた．立方晶系の面心の最密パッキング構造（$Fm\bar{3}m$）と六方晶系の六方最密パッキング構造（$P6_3/mmc$）に関係するような群の頻度が高い．ところが，有機結晶が低対称の群に高頻度で出現することの説明がうまくつかない．分子性結晶は有機結晶の中でも数が多い．分子



無機結晶全体（5572個）



有機結晶全体（3217個）

図1．結晶の結晶群に対する出現頻度（松本（1969））．内円：結晶系，中円：点群，外円：空間群，頻度3％以上：無地，3％以下：点模様．

性結晶は原子が集まって分子をなすが，非常に粗い見方をすれば，分子の形は楕円体をなす．そこで，楕円体の密なパッキング構造はどんなものか．また，その空間群はどんなものになるのか．それが有機性結晶の分布と関係があるのではないかということで，楕円体の最密パッキング構造を調べることにした．

B：有機結晶の対称性がそれで説明できるということなのか．

A：そう期待した．

B：無機結晶だと球の最密パッキング構造，有機結晶だと楕円体の最密パッキング構造．そのような動機で始めた訳だ．

A：そうだ．ところが，結論から先にいうと，それでは説明がつかない．楕円体の最密パッキング構造は，有機結晶の統計とは結び付いていない．数学的には面白い問題だったが，本来の目的は満たされなかった．あくまで，動機は有機結晶の統計分布である．

B：有機結晶の頻度の高い空間群は楕円体の最密パッキング構造では説明できない．

A：残念ながらそうだ．

B：$P2_12_12_1$ のことか．

A：$P2_12_12_1$ とか $P2_1/c$ である．有機結晶の頻度の高い群は特徴があって，まず非常に限られた群である．実をいうと，我々は20年前に統計をとったが，その後，ソ連のBel'skiiとZorkiiが1971年に有機結晶の中でも分子性結晶について統計をとり，論文を発表した．論文の多くは我々の仕事に対する批判である．たまたま，*Soviet Physics-Crystallography* を見て気が付いたのだが…．そこで彼らは，最初，Nowacki，次に，Nowackiと私とEdenharterの行なった仕事は，統計の仕方が悪いといっている．第一は，結合の性質を無視して統計をとっている．これは，彼らのいう通りだ．第二は，分子，粒子の席対称の問題だ．これは，無機結晶だと困るのだが，分子性結晶の場合は，原子が集まって分子をつくり，結晶をつくっている．このような場合，同じ空間群でありながら席対称を無視して統計をとっている．第三に，Laue，Braggが1914～1915年に相次いでノーベル物理学賞をとって，それから構造解析が盛んになったのだが，Braggは食塩の構造解析，といっても初期の構造解析法で行なった．まだ，洗練されたやり方ではなかった．その後，X線解析が進歩した．我々のは当初の，まだよくない頃のやり方でやった空間群のデーターも使って統計をとっている．最近のものは非常に詳細で，原子座標や温度因子まで決まっている．そのような精度の高いデーターと，当初の精度の悪いデーターと同じウェイトで使っている．これはおかしいという批判である．

B：席対称というのは点群で行なうときには問題にならないのか．

A：点群の場合には全然問題にならない．

B：空間群の場合にはきちんと考慮しないといけない．

A：点群の統計では問題にならない．空間群の場合，初めて席対称の問題が出てくる．統計というのは，細かくきちんと分類すればよくなるというのは当り前のことだ．しかし，我々が行なったときには，無機結晶，有機結晶を含めて第一段階として行なったので細かいことをいわれてもしようがない．

B：非常に細かく分類を行なってしまったら，それは統計ではなくなってしまう．8000個あっても分類を細かく行なっていたならば最後には1個になってしまって統計ではなくなってしまう．

A：彼らは有機結晶のうち，分子性結晶についてのみ行なったのだが，このような場合，小さな領域でやるよりしようがない．もう1つは，構造全部を知り，席対称がどこの位置にあるかということを調べないといけない．彼らの統計はそれなりの面白さがある．彼らの出した統計の頻度を見ると大まかな部分は我々が出したものと変わらない．それが全体の何パーセント

表1. 有機結晶全体と分子性結晶の出現頻度（%）の高いもの（3%以上）

	有機結晶 Nowacki, Edenharter and Matsumoto (1967a)	分子性結晶 Bel'skii and Zorkii (1971)	
結晶数（個）	3217	全体 3259	Category I* 1848
空間群	相対頻度（%）		
$P2_1/c$	26	33	38.8
$P2_12_12_1$	13	12.9	10.0
$P2_1$	8	6.8	4.4
$C2/c$	7	6.5	7.8
$P\bar{1}$	5	7.0	9.5
$Pbca$	3.1	4.2	3.7
$Pnma$	2.5	2.6	3.1

* 結晶構造解析完全なもの（原子座標，温度因子まで求まっている）.

を占めるのかということは変わるが，頻度の高い空間群ということでは同じだ（表1）.

B：比率とか割合が違ってくる.

A：Bel'skii と Zorkii の統計は，単に分子性結晶であるということで取り上げたものと，その中から精度の高い，いわゆる構造解析のきちんと行なわれて確かだというもので行なった統計とがある．カテゴリーIというのは非常に高い解析をなされたものでの統計である．これらの間に，少しの差はある．我々の出した有機結晶で出てくる頻度の高い空間群は $P2_1/c$ であるが，およそ25%，ソ連で出されたものは30%程で頻度は大きくなるが重要性においては同じだ．それから，$P2_12_12_1$，$C2/c$，$P2_1$，$P\bar{1}$ も，ソ連が出したものでも上位を占める頻度の高い空間群だ．パーセンテイジの絶対量を比較すれば変わるが，重要性 —— 頻度の高い空間群ということでは我々が出したものと変わりがない.

有機結晶で重要な，つまり，頻度の高い空間群はごく限られた低対称の空間群である．特に，$P2_1/c$ は我々のものでは25～26%，つまり，ほぼ1/4を占める．219の空間群の1つが全体の1/4を占め，遍在していることは驚異的なことだ．続いて，$P2_12_12_1$ は13%で非常に多い．図1の外側の円の白い部分に書かれた空間群は非常に重要である．有機結晶で重要な空間群は，いずれも，無機結晶で頻度の高いものと比べると対称性が非常に低い．そこで，このことの解釈がつかないかということで，楕円体のパッキングを考えた．球の最密パッキングは無機結晶には重要だが形の揃ったものを詰める —— 例えば，卵のような形のものを密に詰めるにはどの様な方法があるか．ヨーロッパではこのようなことを研究している人が何人かいる．Nowacki も平面に楕円を詰める問題を考えた．日本では大阪大学の人達がかなり興味を持っている．例えば，渡辺徳之助先生等は分子性結晶の構造解析に楕円体モデルを用いられた．また，桐山先生の書かれたものを読むと，楕円が交互に並ぶような詰め方が非常に密だと書いている．最初は読んでも余り疑問を持たなかった．密な詰め方はそうなのだろうと思っていた．この詰め方は $p2gg$ という映進面が直行している平面群で，よく石垣などで見かける．このような詰め方が一番密であるとされていた．そして，Nowacki が密だと書いているものに，その他の三方晶系（$p31m$）のものもある（図2).

楕円体の詰め方 —— 卵をいかにして密に詰めるか．はじめ，平面で行ないそれを積み重ねる

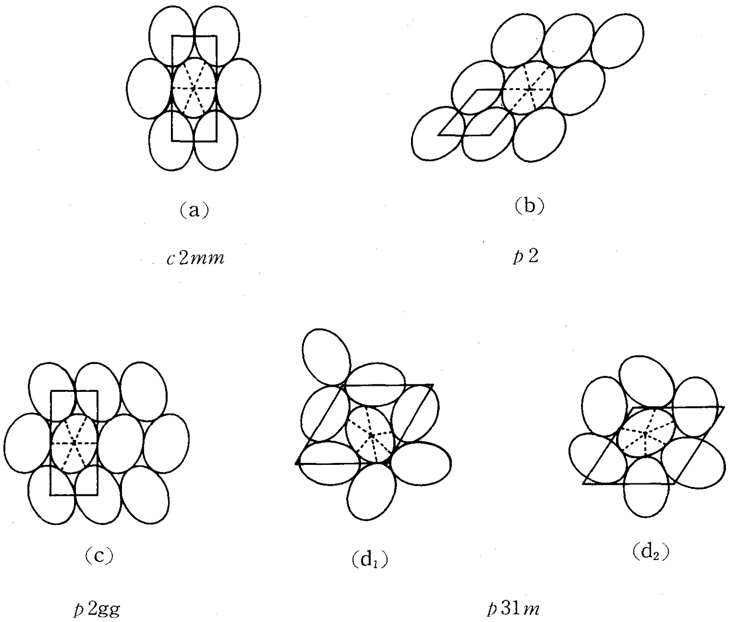


図 2.　楕円のパッキングの一部（Nowacki (1948)）

という考え方でやると解けるのだが，どうもうまく行かない．Nowacki に相談してみたのだが，模型を多数つくって箱の中で実際に揺らしてみてはどうだろうかと，ぜんぜんシステマティックでない答が帰ってきた．だいぶ考えて，あるとき気が付いたのだが，円と楕円，3 次元でいえば球と楕円体の関係は円，球を affine 変換したものである．そこで，円，球の最密パッキングを affine 変換したものが楕円，楕円体の最密パッキングになるのではないか．そのことに気が付いた（Matsumoto and Nowacki (1965)）．$p2gg$ という詰め方は楕円を最密に詰められない（Matsumoto (1968)）．

楕円体の最密パッキング構造の導き方について簡単に述べる．任意の旧直交座標系 ($Ox_1x_2x_3$) と，楕円体の 3 軸方向を表す新直交座標系 ($OX_1X_2X_3$) との間は，次の matrix で関係付けられるとする．

$$D=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \tag{1}$$

ここで，a_{ij} は新しい X 軸の，旧い x 軸に対する方向余弦を表し，(1) の行列式の値は 0 である．さて，

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2-1=0$$

の球を

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

の楕円体に変換するのは，次の affine matrix で表現できる．

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

ここで,

$$A_{i1}=\begin{vmatrix} \lambda_1 a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ \lambda_2 a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ \lambda_3 a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix},$$

$$A_{i2}=\begin{vmatrix} a_{11} & \lambda_1 a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & \lambda_2 a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & \lambda_3 a_{32} & a_{33} \end{vmatrix},$$

$$A_{i3}=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \lambda_1 a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & \lambda_2 a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & \lambda_3 a_{33} \end{vmatrix}$$

上の affine 変換により，如何なる点に存在する球も

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

に合同で，かつ平行な楕円体に変化する．

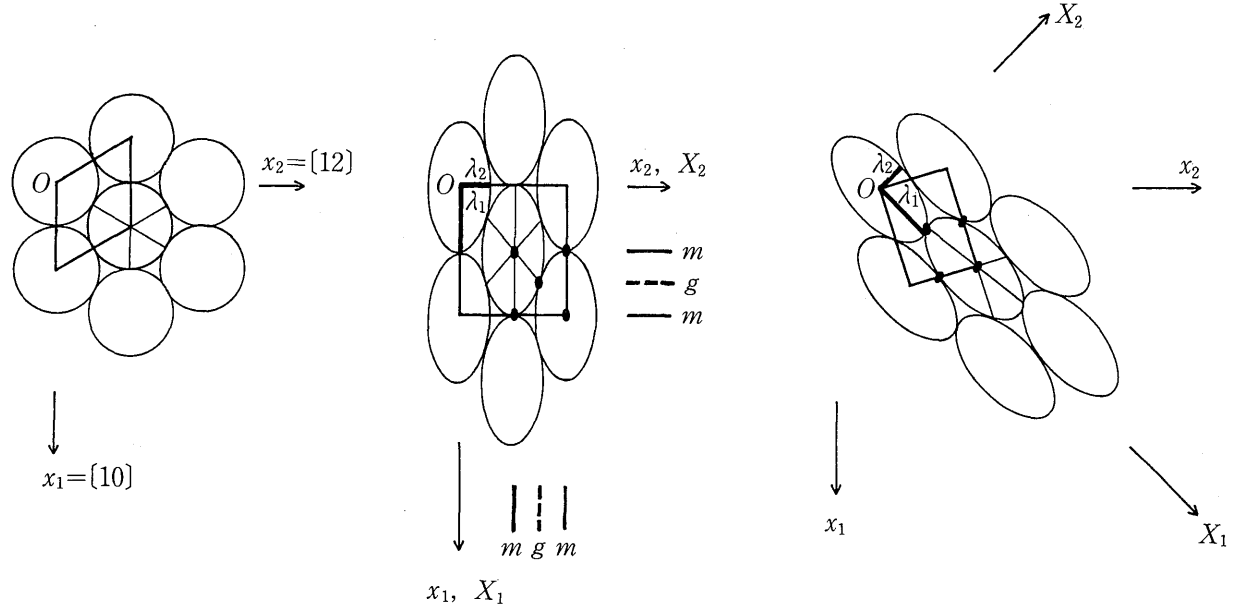
いま，円あるいは球の最密パッキングに上述の affine 変換をほどこせば，楕円あるいは楕円体の最密パッキングが導かれる．このパッキングの密度（単位胞中の楕円体の体積総和と単位胞の体積との比)は，球の最密パッキング構造のそれと全く同じで $\pi/3\sqrt{2}$ である．また，2次元の場合，変換された楕円も，円の最密構造の密度と同じく $\rho=\pi/2\sqrt{3}$ である．次に，合同な円または球，楕円または楕円体が接する数は，円と楕円の場合は6個，3次元のとき，球と楕円体は12個と接している．こうして導いたものは当然のことではあるが，楕円または楕円体の密なパッキングの空間群は，円または球のパッキングの空間群の部分群となっている．そして，対称心は保たれる．それで，実際に2次元の場合を図3に示す．左 (a) は円の最密パッキング構造．1つの円が6つの円と接している．それを affine 変換して縦横に延ばして，比率を変えると楕円のパッキング（b）となり，これは $c2mm$ という平面群になる．右（c）は任意の方向に延ばすと $p2$ という密な詰め方になる．2次元の場合，この2つの他は出てこない．すると，先ほどの $p2gg$ という石垣式のものは出てこないので，果して最密パッキング構造になるかどうかということで，その密度を計算したところ，最高密度 $\pi/2\sqrt{3}$ にはなり得なかった．$p2gg$ は最密パッキング構造に非常に近い．但し，2つの楕円体のなす角度，また長径，短径の比によって変わってくる．このようなもので最密になる場合は楕円が互いに平行になるときと，$\lambda_1:\lambda_2=1:1$ になる円のときに限られる．尤も，私の証明の仕方が違っているかもしれないが．

B：初歩的な質問で申し訳ないのだが，2次元の場合，このようなパッキングが最密であるということはどの様にして証明できるのか．

A：この本（Fejes Tóth (1953, 1972)）にある．

B：図2（c)，$p2gg$ の密度はすぐに計算できるか．

A：それはこうやると角度によって変わるし，半径比によっても変わるので角度と半径の比の関数になっている．



(a) C_{6v}^{I}-$p6m$ (b) C_{2v}^{IV}-$c2mm$ (c) C_{2}^{I}-$p2$

図 3． 円および楕円の最密パッキング（Matsumoto and Nowacki (1966) の図を一部変更）

B：その式は出してあるのか．

A：出してない．ただ，特殊な場合として，長・短径比：$a/b=(\sqrt{5}+1)/(\sqrt{5}-1)$，非平行楕円のなす角：$\theta=tg^{-1}/2$ になる場合，その密度は 0.884.

B：この値は affine 変換して出した楕円の密度よりも低い．maximum ではない．

A：$p2gg$ で考えた場合，密度が maximum になるのは長径＝短径になる場合（円のパッキング）と，角度＝0°, 180° の場合（平行な $c2mm$ パッキング）である．それは証明できた．

B：2つとも affine 変換の場合に一致するか．

A：一致する．

B：一致する場合には maximum，そうでないときは maximum でない．

B：affine 変換の場合には全ての密度が同じになる．maximum だということは格子点をおいていると仮定しているのか．

A：parallel ellipsoid でないもので密になるものは見つからなかった．全部 affine 変換したものだけであった．それ以外のもので，もっと違う配置で最密になるものがあり得るかどうかは，未だにわかっていない．そこで，Fejes Tóth の本（樋口・種村 訳）の中に書いてあるように「対称心を持った凸の disk の合同なものの配列の密度は絶対に格子タイプの最高の密度を越えることができない」といっている．越えることができないから equal になってもよい．2 次元では，全て格子タイプのものである．

3 次元では，cubic closest packing（立方最密）のものは面心立方格子タイプなのだが，hexagonal closest packing（六方最密）のものは，格子タイプではない．

B：三角格子を詰めていくとき，完全な規則性で，A, B, C の 3 通りの格子点だから，同じ密度でその積み上げ方は何通りでもある．2 次元の方はそれが証明できた．

A：2 種類の球の最密パッキング面心立方最密パッキングと六方最密パッキングから affine 変換によって平行配列の楕円体の最密パッキングが全体で 13 種類導き出せる．それらの空間群は，図 4 のように球の最密パッキングの空間群の部分群となる．そのうちのいくつかは回転楕円体である．それで，そこに書いてあるいくつかの最密パッキングが導き出せたわけだ．それで問題は，これを導くに当たって「合同な楕円体最密パッキング構造は，球の最密パッキング構造を affine 変換したものに限る」という仮説をたてたが，これが証明できない．いろいろやったが証明できないので，Fejes Tóth に質問を出したが，1 年ぐらい返事がなかった．「長い間考えてみたが，正しいとも間違いとも，証明できない」という答が返ってきた．これが証明できれば，全ての楕円体が等価（空間群の操作の下）なパッキングで最密パッキング構造のものはこれだけだといえるわけだ．しかし，残念ながら，これで導き出されたものと有機結晶の頻度というものがうまく対応しない．だから，依然として有機結晶の出現頻度に対する説明はこれでは駄目だ．だから，これに dipole moment をいれたようなことをして，modify していけばあるいは，説明がつくかもしれない．今のところ，有機結晶で，$P2_1/c$，$P2_12_12_1$ 等の高頻度の説明はない．

B：低頻度のものは．

A：螺旋軸や映進面があるような空間群は頻度が高い．逆に，映進面，螺旋軸がないものは頻度が低い．例えば，$P422$，$P32$ とかいうものは，ほとんど 0 か，ごく少数だ．

B：頻度という話をしている場合，ある対称性を持った 230 個の群のうち，1 つの対称性を持つ物質が見つかって，それが地上かどこかは知らないが，非常に希ではあるが 1 つある．それは 1 つと考えるのか．

A：1 つと数える．

B：地球上に存在するとすれば，要するに頻度というものは，地球上にどれだけ存在するか

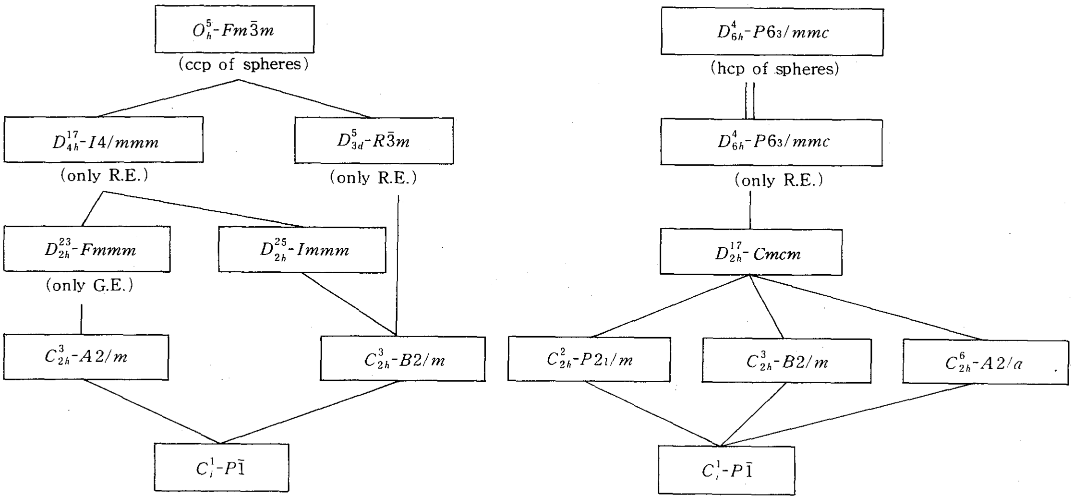


図 4． ccp ならびに hcp から導かれる楕円体最密パッキングの空間群．$Fm\bar{3}m$ と $P6_3/mmc$ の部分群となり対称心は保たれる．Schoenflies と Hermann-Mauguin の記号で記す．ccp＝球の立方最密パッキング，hcp＝球の六方最密パッキング，G.E.＝一般楕円体，R.E.＝回転楕円体．

ということとは，関係ないのか．つまり，起こりやすいもの．

A：頻度というものは 1 つの場合には，頻度とはいわないのだろうか．

B：それは，定義の仕方だ．何を持って定義するか．

A：統計をとったとき，各空間群の結晶の絶対数は何か．それをとって，パーセンテイジを出して 3％以上のものは，全体の頻度として重要な空間群だとして選んだ．有機結晶の場合はもっと局在化して，10 種類ぐらいの空間群が 80％占めている．

B：高圧の状態，例えば，地球の内側とかでは．

A：統計をとったのが 1960 年代だったので，まだ高圧鉱物のデーターは少なかった．今だとかなり出ているが，高圧鉱物にはかなり対称性の高いものが出てくる．圧力がかかると，密に詰められて，対称性の高いものが出てくる．

参 考 文 献

結晶の統計

Nowacki, W., Edenharter, A. and Matsumoto, T. (1967a). Crystal Data “Systematic Tables”, *ACA Monograph*, No. 6, American Crystallographic Association.

Nowacki, W., Matsumoto, T. and Edenharter, A. (1967b). Classification of crystalline substances by crystal systems, crystal classes, Bravais lattices and space groups, *Acta Cryst.*, **22**, 935-940.

松本崧生 (1969). 頻度の高い空間群，日本結晶学会誌，**11**, 48-53.

Bel’skii, V.K. and Zorkii, P.M. (1971). Distribution of molecular crystals by structural classes, *Soviet Physics-Crystallography*, **15**, 607-610

パッキング

Nowacki, W. (1948). Über Ellipsenpackungen in der Kristallebene, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.,* **28**, 502-508.

Matsumoto, T. and Nowacki, W. (1966). On densest packings of ellipsoids, *Zeit. Krist.,* **123**, 401-421.

Matsumoto, T. (1968). Proof that the *pgg* packing of ellipses has never the maximum density, *Zeit. Krist.,* **126**, 170-174.

松本崧生 (1969). 楕円体の最密空間群パッキングについて, 鉱物学雑誌, **9**, 273-293.

Fejes Tőth, L. (1953, 1972). *Lagerungen in der Ebene auf der Kugel und im Raum*, Springer, Berlin.

フェイエシュ・トート(1983).「配置の問題, 平面・球面・空間における」, 樋口伊佐夫, 種村正美 共訳, みすず書房.