

# リガク VariMax Dual

## Part 2c CrysAlis<sup>Pro</sup> と CCP4i2 による解析マニュアル (タンパク質結晶)

Adobe Acrobat Reader DC (無料) での閲覧を推奨

東京大学工学系研究科 総合研究機構 ナノ工学研究センター X線実験室

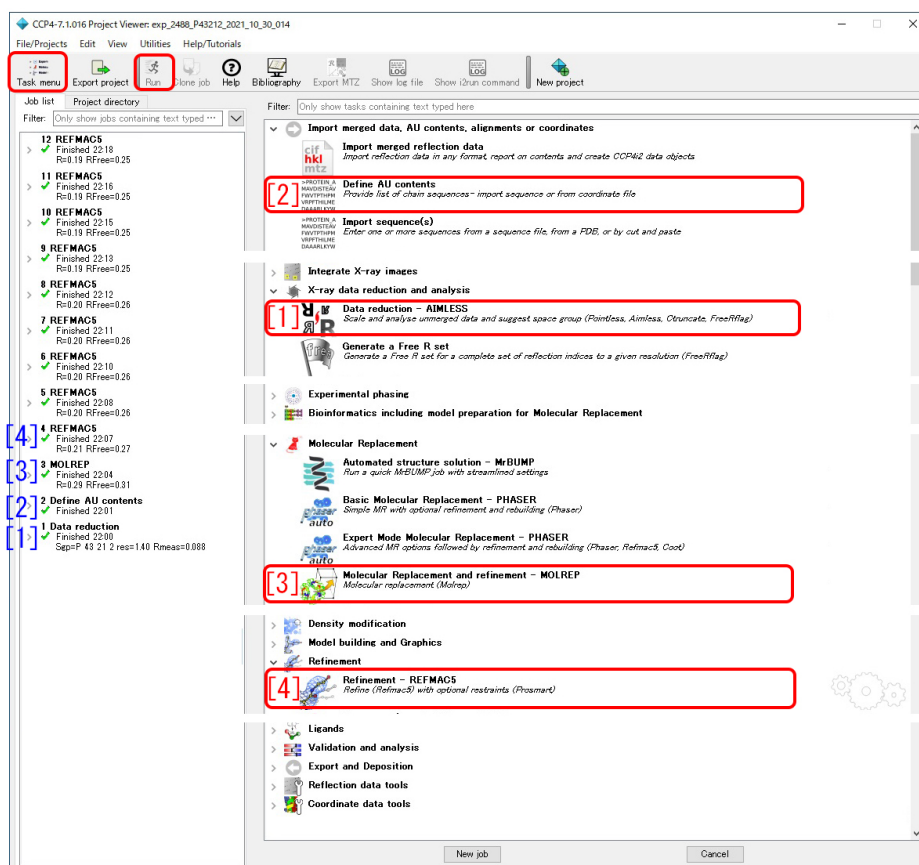


図0 CCP4i2のウィンドウ

この冊子では、VariMax Dual で取得した、タンパク質結晶の X 線回折強度データから、フリーソフトウェア、CrysAlis<sup>Pro</sup> と CCP4 を用いて、分子置換法により分子構造を決定する手順を記述する。CCP4 は、The Collaborative Computational Project, Number 4 の略称で、多くの専門家がプロジェクトを立ち上げ、タンパク質結晶構造解析を行う研究者に、無償で提供しているプログラム群である。CCP4i や CCP4i2 といったグラフィカルユーザーインターフェース (GUI) も提供されている。

図0 は、CCP4i2 の画面である。左側のウィンドウは、実行したジョブを、下から順に一覧にしている。

「[1] Data reduction」(マージされていない MTZ ファイルをマージした MTZ ファイルに変換), 「[2] Define AU contents」(アミノ酸のシーケンスファイルを読み込み非対称ユニット中の分子数を評価), 「[3] MOLREP」(分子置換の実行), 「[4] REFMACS5」(分子構造の最適化) の順に実行する。右側ウィンドウの「[1-4]」は「[1-4]」に対応する。

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>CrysAlis<sup>Pro</sup> と CCP4 のダウンロードとインストール</b>	<b>1</b>
1.1	はじめに . . . . .	1
1.2	CrysAlis <sup>Pro</sup> のダウンロードとインストール . . . . .	1
1.2.1	Rigaku Oxford Diffraction forum のアカウントの作成 . . . . .	1
1.2.2	CrysAlis <sup>Pro</sup> のダウンロード . . . . .	3
1.2.3	CrysAlis <sup>Pro</sup> のインストール . . . . .	3
1.3	CCP4 のダウンロードとインストール . . . . .	4
1.3.1	CCP4 のダウンロード . . . . .	4
1.3.2	CCP4 のインストール . . . . .	5
<b>第 2 章</b>	<b>CrysAlis<sup>Pro</sup> による MTZ ファイルの作成</b>	<b>9</b>
2.1	はじめに . . . . .	9
2.2	「Finalize」による MTZ ファイルの作成 . . . . .	9
<b>第 3 章</b>	<b>CCP4i2 による分子置換法の実行</b>	<b>13</b>
3.1	はじめに . . . . .	13
3.2	必要なファイルの準備 . . . . .	13
3.3	新規プロジェクトの作成 . . . . .	14
3.4	マージされた MTZ ファイルの作成 . . . . .	14
3.5	非対称ユニット中の分子数の評価 . . . . .	17
3.6	分子置換の実行 . . . . .	19
3.7	分子構造の最適化 . . . . .	20
3.8	Coot による分子構造の表示 . . . . .	21
<b>付録 A</b>	<b>逆格子を定義する合理性</b>	<b>23</b>
A.1	ブラッグの反射条件 . . . . .	23
A.2	ラウエの反射条件 . . . . .	23
A.3	エバルトの反射条件 . . . . .	24
A.3.1	エバルトの作図法の基礎 . . . . .	24
A.3.2	逆格子ベクトルとブラッグ反射面の関係 . . . . .	25
A.4	ミラーの作図法とミラー指数 . . . . .	26
<b>付録 B</b>	<b>消滅則から空間群を求める</b>	<b>29</b>

B.1	群論から導かれた結晶の対称要素 . . . . .	31
B.2	空間群の記号 . . . . .	32
B.3	消滅則の読み方 . . . . .	33
B.4	対称要素の組み合わせによる消滅則の実例 . . . . .	34
B.4.1	単斜晶 $P12_11[P2_1/c(\#14)]$ . . . . .	35
B.4.2	三斜晶 $P\bar{1}(\#2)$ . . . . .	35
B.4.3	単斜晶 $C12/c1[C2/c(\#15)]$ . . . . .	35
B.4.4	斜方晶 $P2_12_12_1(\#19)$ . . . . .	36
B.4.5	単斜晶 $P12_11[P2_1(\#4)]$ . . . . .	36
B.5	消滅則の数学的証明 . . . . .	36
B.5.1	複合格子による消滅 . . . . .	36
B.5.1.1	底心格子による消滅 . . . . .	36
B.5.1.2	体心格子による消滅 . . . . .	37
B.5.1.3	面心格子による消滅 . . . . .	37
B.5.2	映進面による消滅 . . . . .	38
B.5.2.1	軸映進面による消滅 . . . . .	38
B.5.2.2	二重映進面 ( $e$ 映進面) による消滅 . . . . .	38
B.5.2.3	対角映進面 ( $n$ 映進面) による消滅 . . . . .	39
B.5.3	らせん軸による消滅 . . . . .	39
B.5.3.1	らせん軸 ( $2_1$ ) による消滅 . . . . .	40
B.5.3.2	らせん軸 ( $4_1$ ) による消滅 . . . . .	40
B.5.3.3	らせん軸 ( $4_2$ ) による消滅 . . . . .	41
付録 C	三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則 . . . . .	43
C.1	三方晶の場合 . . . . .	43
C.1.1	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A に示された図 . . . . .	43
C.1.2	実格子と逆格子ベクトルのとり方 . . . . .	43
C.1.3	$3_1$ らせん軸による消滅則の導出 . . . . .	44
C.1.4	$a, b$ 軸方向の $2_1$ らせん軸による消滅がないことについて . . . . .	45
C.2	六方晶の場合 . . . . .	46
C.2.1	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A に示された図 . . . . .	46
C.2.2	6 回らせん軸を記述するための座標 . . . . .	46
C.2.3	$6_1$ らせん軸による消滅則の導出 . . . . .	47
C.2.4	$6_2$ らせん軸による消滅則の導出 . . . . .	48
C.2.5	$6_3$ らせん軸による消滅則の導出 . . . . .	48
索引		49

# 目次

0	CCP4i2 のウィンドウ . . . . .	i
1.1	Google で「CrysAlisPro download」と入力 . . . . .	1
1.2	第 1 候補でヒットする「CrysAlis(Pro)-リガク」の URL . . . . .	1
1.3	Rigaku Oxford Forum への登録 . . . . .	1
1.4	図 1.3 の [4] . . . . .	2
1.5	図 1.3 の [5] . . . . .	2
1.6	図 1.3 の [6] . . . . .	2
1.7	アカウントアクティベートの通知メール . . . . .	2
1.8	右上のボタンをクリックしてダウンロード . . . . .	2
1.9	ダウンロード中に表示されるウィンドウ . . . . .	2
1.10	ダウンロードされたインストーラー . . . . .	2
1.11	インストール準備画面 . . . . .	2
1.12	ウェルカムメッセージ . . . . .	3
1.13	インストール先のフォルダーを設定 . . . . .	3
1.14	インストール情報の表示 . . . . .	3
1.15	インストール中の表示画面 . . . . .	4
1.16	インストール中の表示画面 . . . . .	4
1.17	インストール中の表示画面 . . . . .	4
1.18	インストール終了画面 . . . . .	4
1.19	Google で「CCP4 download」と入力して検索。ブラウザは Google Chrome でなければならぬ . . . . .	4
1.20	第 1 候補にヒットした「CCP4 download」をクリック . . . . .	4
1.21	CCP4 download の URL . . . . .	5
1.22	CCP4 ダウンロード中の表示 . . . . .	5
1.23	ダウンロードされたインストーラー . . . . .	5
1.24	インストーラーを任意のフォルダーに移動 . . . . .	5
1.25	コマンドプロンプトを管理者として実行 . . . . .	5
1.26	コマンドプロンプトを開く . . . . .	6
1.27	インストーラーのファイル名をコピーする . . . . .	6
1.28	インストーラーのファイル名をペーストして実行 . . . . .	6
1.29	セットアップをローディング中 . . . . .	6
1.30	インストーラーローディング中 . . . . .	6



1.31	SHELX と WinCoot もインストールする . . . . .	6
1.32	ライセンス事項に同意 . . . . .	6
1.33	Shelx 利用条件の確認 . . . . .	7
1.34	WinCoot の利用条件の確認 . . . . .	7
1.35	Windows 風 WinCoot の画面を選択して続行 . . . . .	7
1.36	インストール中 . . . . .	7
1.37	インストールの詳細 . . . . .	7
1.38	あと数分でインストール完了 . . . . .	7
1.39	インストールの完了 . . . . .	8
1.40	インストールの完了 . . . . .	8
2.1	「exp_xxxx」のフォルダー . . . . .	9
2.2	「exp_xxxx.par」のファイルをダブルクリックする . . . . .	9
2.3	「Data Reduction [2]」「Finalize [3]」の順にクリック . . . . .	9
2.4	(a) 「[1] Interactive」と (b) 「[2] Export options」をクリックする . . . . .	10
2.5	空間群の推定の過程で、表示されるウィンドウ . . . . .	10
2.6	(a) には、正解はなく、ラジオボタンを付け替えて表示された (b) に、正解 $P4_32_12$ が 見つかった . . . . .	11
2.7	CrysAlis <sup>Pro</sup> の画面右上に「RED Ready」が表示されたら、右上の × をクリックして 終了する . . . . .	11
2.8	「exp_2488.par」と同じフォルダーの生成された「exp_2488_auto.mtz」 . . . . .	11
3.1	ニワトリ卵白リゾチームのアミノ酸配列と七面鳥卵白リゾチームの原子座標データの ダウンロード . . . . .	13
3.2	ニワトリ卵白リゾチームのアミノ酸配列と七面鳥卵白リゾチームの原子座標データの ダウンロード . . . . .	14
3.3	fasta, mtz, ent のファイルを、1つのフォルダーに置いておくと、CCP4i2 による解 析が行いやすい . . . . .	14
3.4	CCP4i2 の立ち上げ . . . . .	15
3.5	「Data reduction - AIMLESS」をダブルクリック . . . . .	15
3.6	「Data reduction - AIMLESS」の設定ウィンドウ . . . . .	15
3.7	「exp_2488_auto.mtz」を図 3.6 [1] にロード . . . . .	16
3.8	[2] 結晶名, [3] プロジェクト名, [4] 分解能を入力。[5] 対称性評価オプションを選択 . . . . .	16
3.9	(a) CCP4i 「Project Viewer」の左上と, (b) 右上 . . . . .	16
3.10	ジョブが終了したときの表示 . . . . .	16
3.11	「Define AU contents」をクリックする . . . . .	17
3.12	「Define AU contents」のファイルロード画面 . . . . .	17
3.13	「2lyz_A.fasta」のロード画面 . . . . .	17
3.14	「2lyz_A.fasta」のロード確認画面 . . . . .	17
3.15	非対称ユニット中の分子数を評価した結果 . . . . .	18
3.16	「Molecular Replacement and refinement - MOLREP」をダブルクリック . . . . .	18

3.17	「MOLREP」のファイルロード画面	18
3.18	ファイルを選択してロード	19
3.19	MOLREP 実行の結果	19
3.20	REFMAC5 の設定	19
3.21	REFMAC5 の結果	20
3.22	REFMAC5 を 5 回繰り返した結果	20
3.23	Coot で用いるファイル画面	21
3.24	Coot により描画された分子構造	21
A.1	ブラッグの反射条件	23
A.2	ラウエの反射条件	24
A.3	エバルト球	25
A.4	ミラーの作図法とミラー指数	26
B.1	process.out の内容 (その 1)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic $P2_1/c$ (#14)]	29
B.2	process.out の内容 (その 2)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic $P2_1/c$ (#14)]	29
B.3	process.out の内容 (その 3)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic $P2_1/c$ (#14)]。「setting #1」は図 B.5 [p.32] の「[8]CELL CHOICE 1」に対応する	29
B.4	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A に記載された $P2_1/c$ (#14) の反射条件。 $k$ が奇数のとき $0k0$ 反射が、 $l$ が奇数のとき $h0l$ , $00l$ 反射が消滅することを示している	30
B.5	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A の $P2_1/c$ (#14) の表示。タンパク質結晶ではこの空間群はあり得ない。	32
B.6	CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直す (低分子結晶の場合)	34
B.7	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P\bar{1}$ (#2)。対称中心を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない。位相問題は単純である	34
B.8	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $C12/c1[C2/c]$ (#15)。映進面を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない	34
B.9	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P2_12_12_1$ (#19)	35
B.10	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P12_11[P2_1]$ (#4)	35
C.1	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P3_121$ (#152)	43
C.2	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P3_121$ (#152)	43
C.3	三方晶および六方晶に対する座標のとり方。実格子 (黒) と逆格子 (グレー) の基本並進ベクトル	44
C.4	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P6_122$ (#178)	46
C.5	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P6_122$ (#178)	46

## 第 1 章

# CrysAlis<sup>Pro</sup> と CCP4 のダウンロードとインストール



図 1.1 Google で「CrysAlisPro download」と入力

**CrysAlis(Pro) - リガク**  
 CrysAlisPro は、Rigaku Oxford Diffraction フォーラム  
[\(https://www.rigakuxrayforum.com/\)](https://www.rigakuxrayforum.com/)からダウンロード  
 してお使いいただけます。フォーラムを初めてご利用...

図 1.2 第 1 候補でヒットする「CrysAlis(Pro)-リガク」の URL

### 1.1 はじめに

この章では、タンパク質の分子構造決定に必要な、フリーソフトウェア、CrysAlis<sup>Pro</sup> と CCP4 のダウンロードとインストールの仕方について説明する。CrysAlis<sup>Pro</sup> は、Part 1a(低分子) および Part 1b(タンパク質) マニュアルに記述した、X線回折スポットを取得するためのソフトウェアであるが、回折スポットの指数付けのやり直しや、空間群の検討、といったデータ処理にも必要になる。測定用パソコンでもできるのだが、各自のパソコンにインストールして、これらを行う方が制御用コンピューターの占有時間を少なくできるので、これを推奨している。

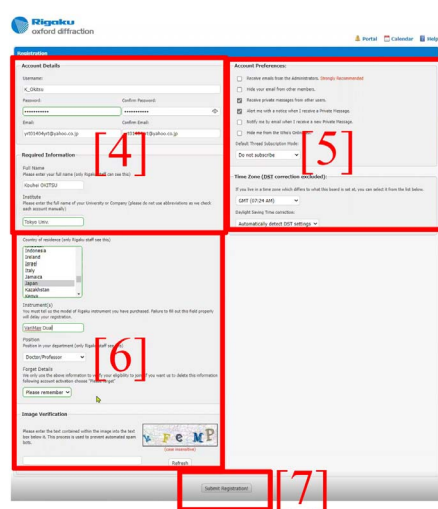


図 1.3 Rigaku Oxford Forum への登録

### 1.2 CrysAlis<sup>Pro</sup> のダウンロードとインストール

#### 1.2.1 Rigaku Oxford Diffraction forum のアカウントの作成

図 1.1 は、Google で「CrysAlisPro download」と入力したところである。図 1.2 のように、「CrysAlis(Pro)-リガク」の URL が第 1 候補としてヒットする。図 1.2 で、文字色を反転させて、ブラウザの URL 入力欄にコピー&ペーストすると、図 1.3 のように、「Rigaku Oxford Diffraction forum」への登録フォームが表示される。図 1.3 [4], [5], [6] をそれぞれ拡大表示したのが、図 1.4, 1.5, 1.6 [p.2] である。

図 1.4 [p.2] では、[1] に、希望するユーザー名、

図 1.4 図 1.3 の [4]

図 1.5 図 1.3 の [5]

図 1.6 図 1.3 の [6]

[2], [3] に、希望するパスワード、[4], [5] に、アカウント有効化の通知を受け取れるメールアドレス、[6] に名前 (リガクのスタッフ以外には分から

From: Rigaku Oxford Diffraction forum  
 Account Activation at Rigaku Oxford Diffraction forum  
 K\_Okitsu,  
 The administrator has activated your forum account on Rigaku Oxford Diffraction forum.  
 To proceed, please go to  
<https://www.rigakuxrayforum.com>  
 You will be able to login with the credentials you registered with.  
 Thank you,  
 Rigaku Oxford Diffraction forum Staff

図 1.7 アカウントアクティベートの通知メール

Forum	Threads	Posts	Last Post
General Updates from Rigaku Other news	68	156	MicroED/3DEED workshop 20-09-2020, 07:05 AM by bugbo
Announcements from the user community A forum for our users to make their own announcements.	1	1	Home-based crystallography... 29-09-2020, 02:13 PM by c01es02
Jobs A place to post job adverts of interest to our users	23	24	EAST COAST REGIONAL ACCOU... 06-10-2021, 04:10 PM by mark.8

図 1.8 右上のボタンをクリックしてダウンロード

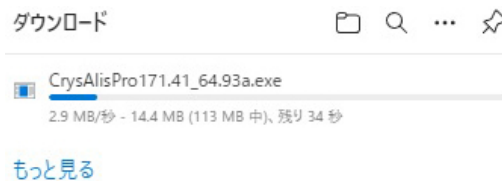


図 1.9 ダウンロード中に表示されるウィンドウ

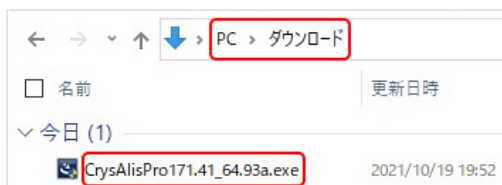


図 1.10 ダウンロードされたインストーラー

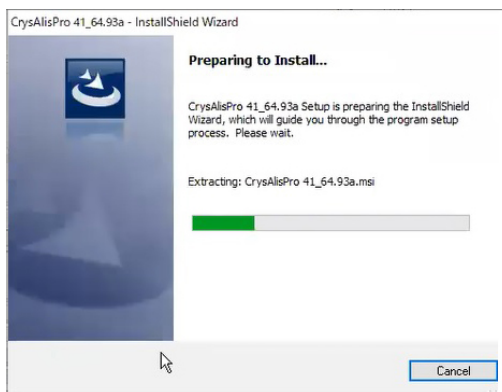


図 1.11 インストール準備画面

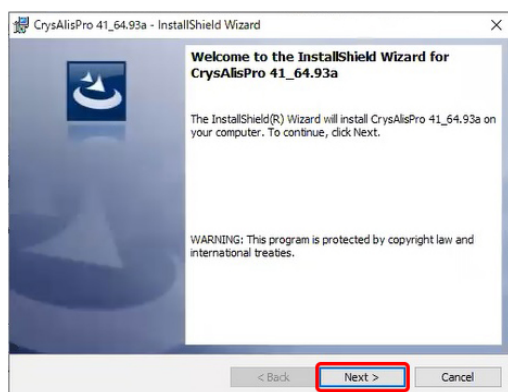


図 1.12 ウェルカムメッセージ

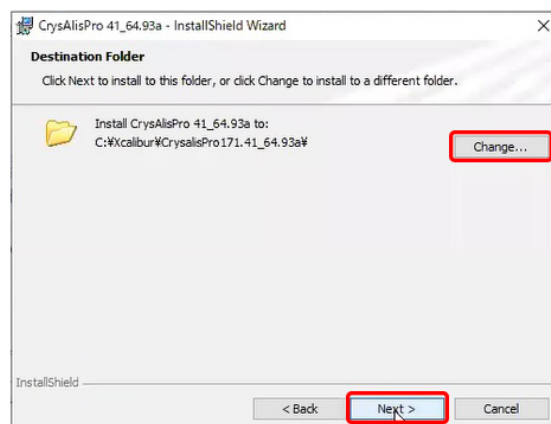


図 1.13 インストール先のフォルダーを設定

ない), [7] に, 所属機関名を入力する。

図 1.5 では, [1] のチェックボックスに, すべてチェックを入れることが推奨される。

図 1.6 では, [1] のプルダウンメニューから国名を選択, [2] には装置の名称を入力, [3] のプルダウンメニューから職位を選択, [4] のプルダウンメニューから, 原則として「Please remember」を選択する。

図 1.4, 1.5, 1.6 への入力がすべて済んだら, 図 1.3 [p.1] の「Submit Registration [7]」をクリックする。

### 1.2.2 CrysAlis<sup>Pro</sup> のダウンロード

図 1.7 は, 前節 §1.2.1 で登録した「Rigaku Oxford Diffraction forum」のアカウントがアクティベート (有効化) されたことを通知するメールである。図 1.4 [4], [5] で設定したメールアドレスに届く。このメールが届くまで, 1 時間 ~ 数時間程度, 待つ必要がある。

図 1.7 の赤枠で囲った URL をクリックすると, 図 1.8 が表示される。システムが 32 ビットか 64 ビットかに応じて「Download CAP 32bit」ないしは「Download CAP 64bit」をクリックすると, CrysAlis<sup>Pro</sup> インストーラーのダウンロードが始まり, 図 1.9 が表示される。

インストーラーは, 図 1.10 のように, 「C:\ダウンロード」のフォルダーにダウンロードされている。

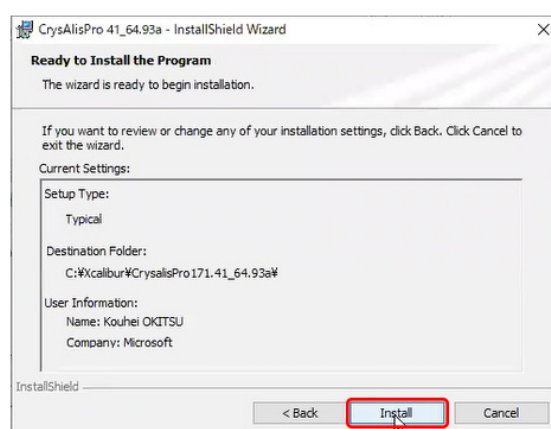


図 1.14 インストール情報の表示

### 1.2.3 CrysAlis<sup>Pro</sup> のインストール

図 1.10 の exe ファイルをダブルクリックすることにより, CrysAlis<sup>Pro</sup> のインストールを始めることができる。図 1.11 が表示され, やがて図 1.12 が現れたら, 著作権に関するメッセージを読んだ上で「Next」をクリックして続行する。

図 1.13 が表示されたら, 通常は右下の「Next」をクリックして続行するが, 右上の「Change」をクリックすると, インストールするフォルダーを変更することができる。図 1.14 が表示されたら「Install」のクリックでインストールを開始する。

インストール中には, 図 1.15, 1.16, 1.17 が表示される。図 1.18 が表示されたら, 「Finished」をクリックして, インストール完了となる。



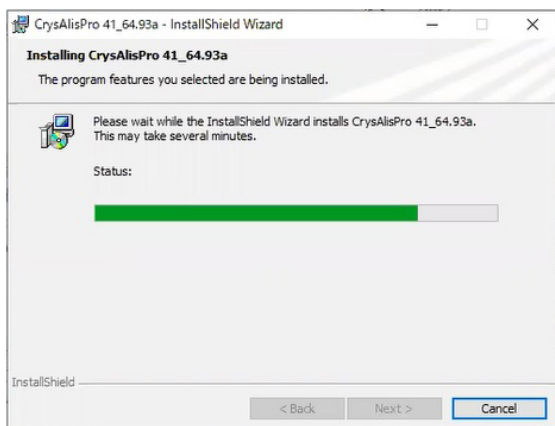


図 1.15 インストール中の表示画面

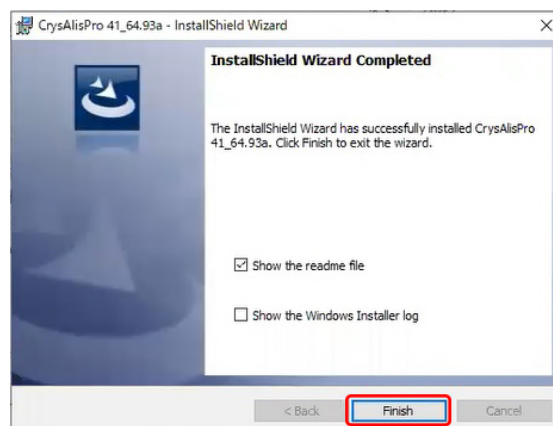


図 1.18 インストール終了画面

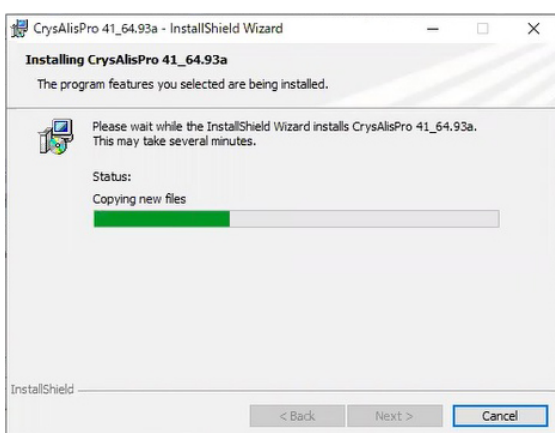


図 1.16 インストール中の表示画面



図 1.19 Google で「CCP4 download」と入力して検索。ブラウザは Google Chrome でなければならない

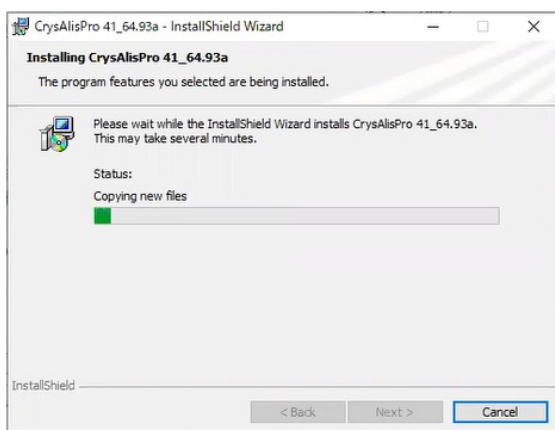


図 1.17 インストール中の表示画面

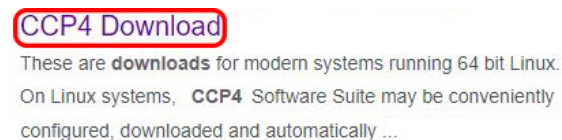


図 1.20 第1候補にヒットした「CCP4 download」をクリック

## 1.3 CCP4 のダウンロードとインストール

### 1.3.1 CCP4 のダウンロード

図 1.19 は、Google Chrome を立ち上げ、Google のページで「CCP4 download」と入力し

たところである。ブラウザは Google Chrome でなければならない。Microsoft Edge では、うまくいかない。図 1.20 のように「CCP4 Download」の URL が第1候補としてヒットするので、これをクリックする。図 1.21 が開くので右下の「Download Now !」をクリックしてダウンロードを開始する。ダウンロード中には、ブラウザの左下に、図 1.22 が表示される。インストーラーの exe ファイルは、図 1.23 のように「PC\ダウンロード」のフォルダーにダウンロードされている。このファイルをダブルクリックしてもインス

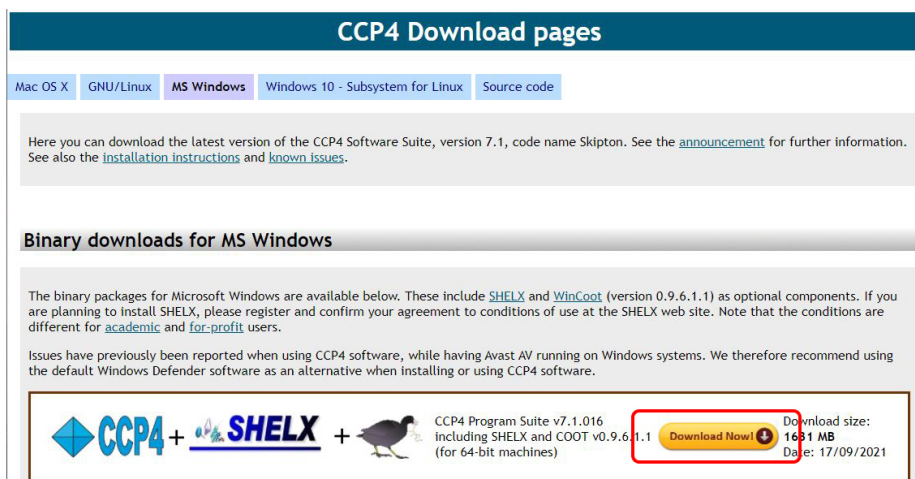


図 1.21 CCP4 download の URL



図 1.22 CCP4 ダウンロード中の表示

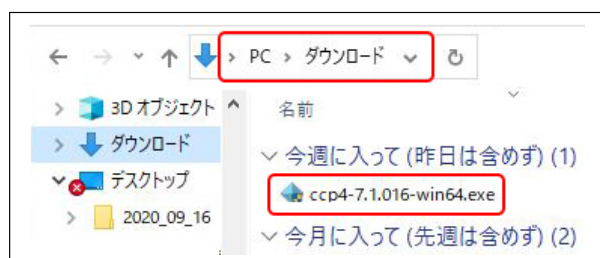


図 1.23 ダウンロードされたインストーラー

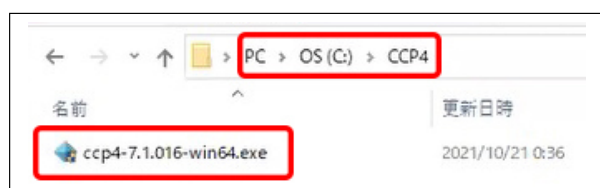


図 1.24 インストーラーを任意のフォルダーに移動

ツールはできない。

### 1.3.2 CCP4 のインストール

まず「PC\ダウンロード」のフォルダーにあるインストーラーを任意のフォルダーに移動する。図 1.24 では、「C:\CCP4」のフォルダーを作り、ここにインストーラーを移動させている。



図 1.25 コマンドプロンプトを管理者として実行

次に、Windows の画面左下の検索ボックスに、図 1.25 のように、「コマンドプロンプト [1]」とタイプすると「コマンドプロンプト [2]」、「[3] コマンドプロンプト」が表示されるので「管理者として実行 [4]」をクリックする。図 1.26 のようにウィンドウが表示されるので、「cd C:\CCP4」と入力し、インストーラーを置いてあるフォルダーに移動する。

図 1.27 のように、インストーラーがあるフォルダーをエクスプローラーで開き、ファイル名を [Ctrl]+[C] でコピーする。コマンドプロンプトに、コピーしたファイル名を、図 1.28 のように、[Ctrl]+[V] でペーストし、[Enter] キーをタイプして、CCP4 のインストールを開始する。

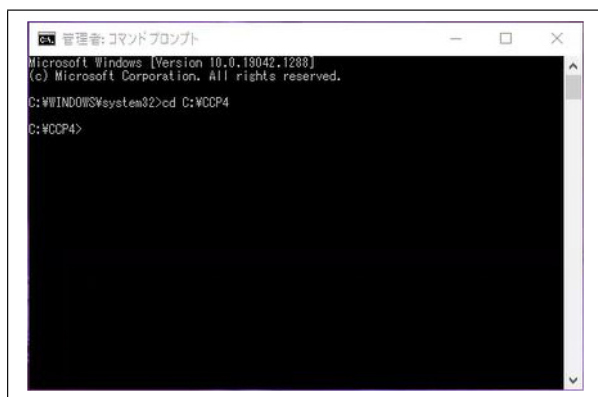


図 1.26 コマンドプロンプトを開く



図 1.30 インストーラーローディング中



図 1.27 インストーラーのファイル名をコピーする

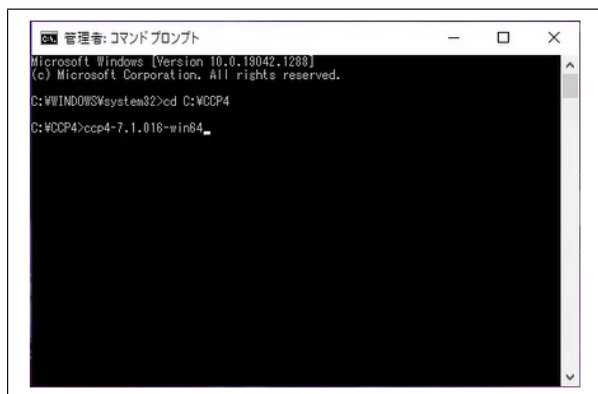


図 1.28 インストーラーのファイル名をペーストして実行



図 1.29 セットアップをローディング中

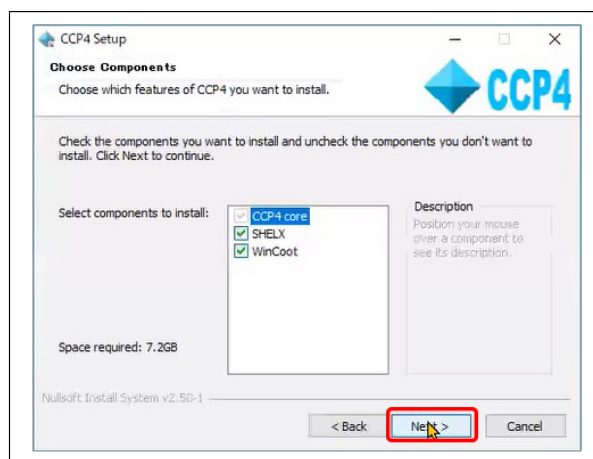


図 1.31 SHELX と WinCoot もインストールする

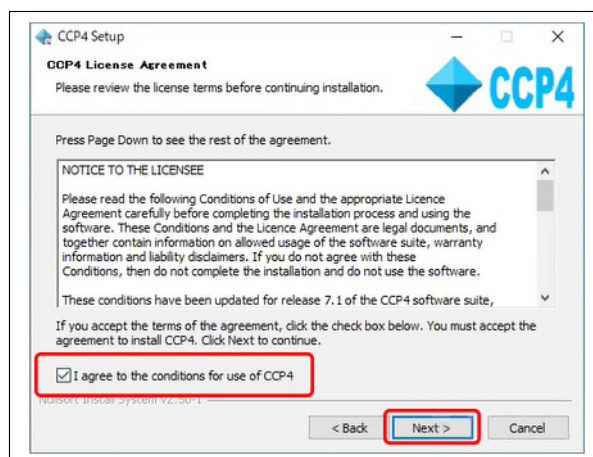


図 1.32 ライセンス事項に同意

図 1.29 のように表示され、図 1.30 以降のように、インストールが進行する。図 1.30, 1.31, 1.32 では、表示を読んだ上で、右下の「Next」をクリックして続行する。図 1.33, 1.34, 1.35 で

は、チェックボックスないしはラジオボタンにチェックを入れた上で、右下のボタンをクリックして続行する。



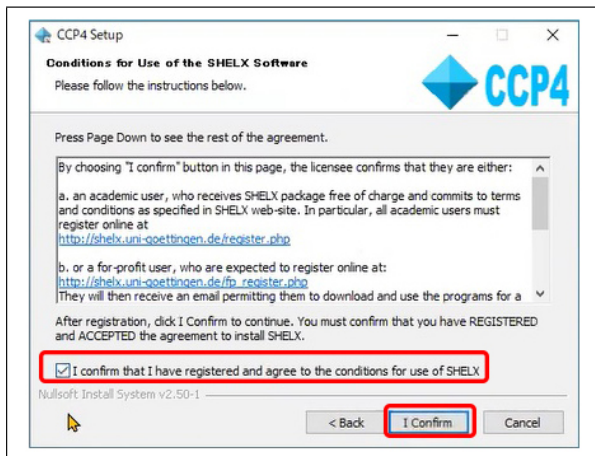


図 1.33 Shelx 利用条件の確認

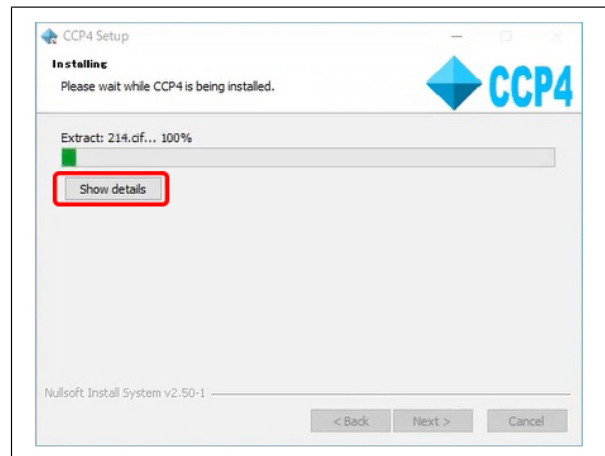


図 1.36 インストール中

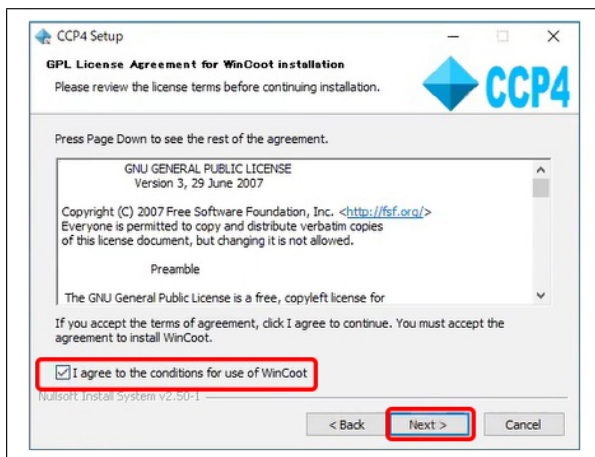


図 1.34 WinCoot の利用条件の確認

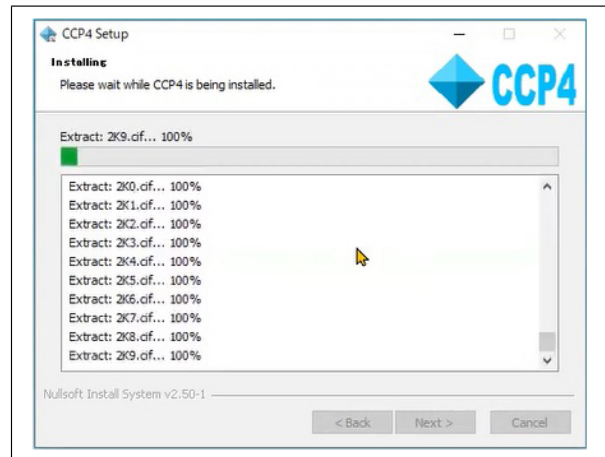


図 1.37 インストールの詳細

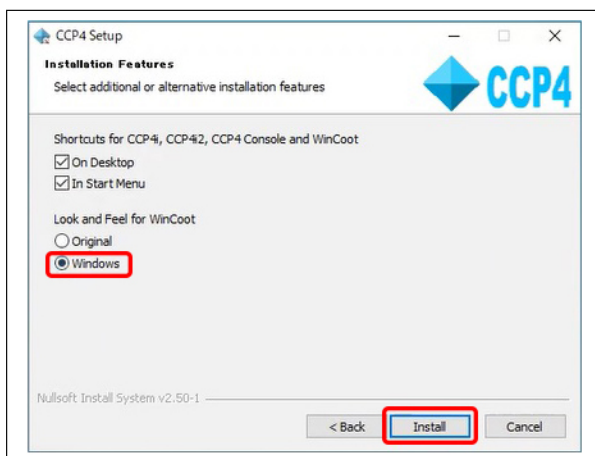


図 1.35 Windows 風 WinCoot の画面を選択して続行

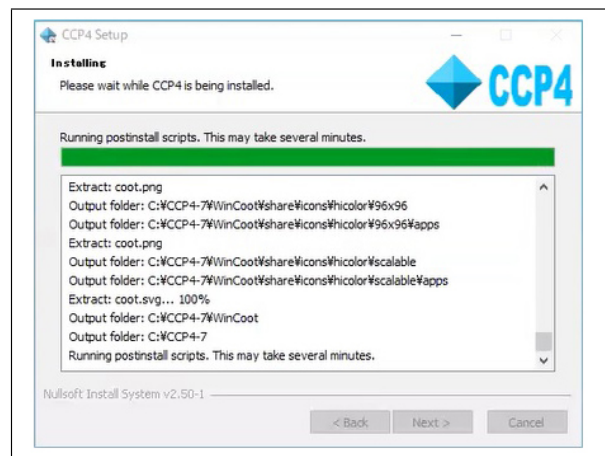


図 1.38 あと数分でインストール完了

インストール中は、図 1.36 [p.7] が表示される。左上の「Show detail」をクリックすると、図 1.37

[p.7] のように、インストールされているファイルの一覧が表示されるが、このボタンを必ずしもクリックする必要はない。

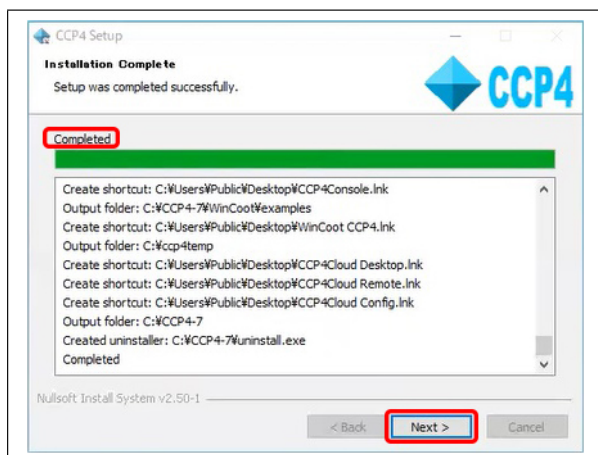


図 1.39 インストールの完了

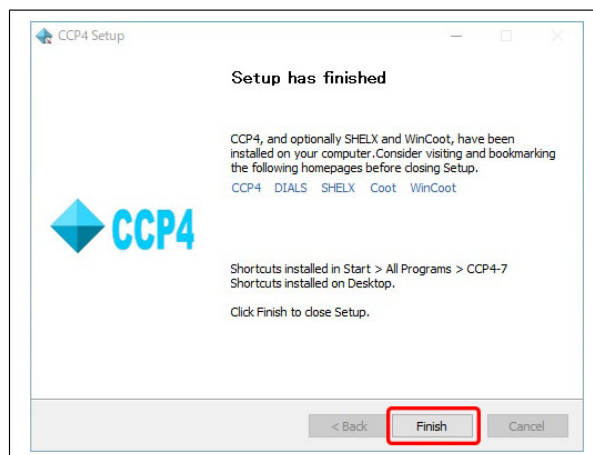


図 1.40 インストールの完了

図 1.38 [p.7] のように、緑色のグラフが右端に達したら、残り数分である旨表示される。

図 1.39 が表示されたら、右下の「Next」をクリックすると図 1.40 が表示され、「Finish」のクリックでインストールを終了する。

## 第2章

# CrysAlis<sup>Pro</sup> による MTZ ファイルの作成

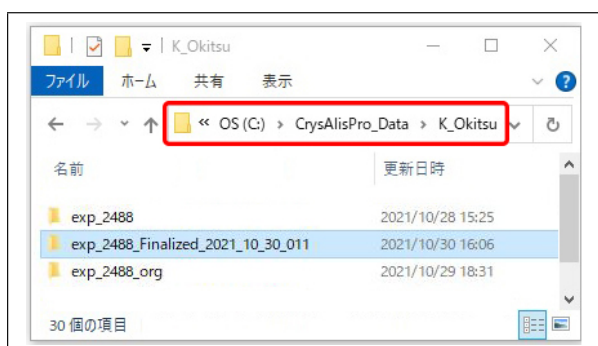


図 2.1 「exp\_XXXX」のフォルダー



図 2.2 「exp\_XXXX.par」のファイルをダブルクリックする

### 2.1 はじめに

次の第3章では、CCP4i2を使って、分子置換法によって、相同タンパク質の構造を基に、分子構造の決定を行う手順を記述する。これには、CrysAlis<sup>Pro</sup>によって取得した反射強度データを格納したMTZファイルが必要になる。本章ではその作り方を記述する。回折データ取得の直後にMTZファイルを作ることできるが、MTZ

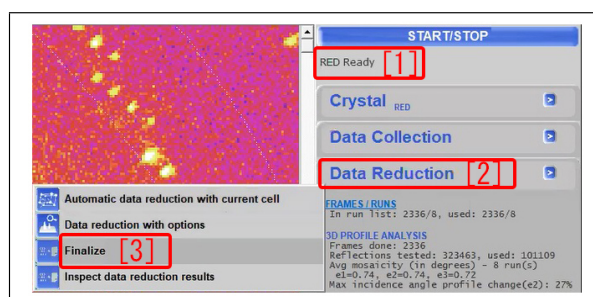


図 2.3 「Data Reduction [2]」「Finalize [3]」の順にクリック

ファイルは、作り直しをしなければならないことがある。

### 2.2 「Finalize」によるMTZファイルの作成

CrysAlis<sup>Pro</sup>による測定データは、「exp\_XXXX」のフォルダーに納められている。図2.1は、エクスプローラーで「C:\CrysAlisPro\_Data\K\_Okitsu」のフォルダーを開き、ここにある「exp\_2488」のフォルダーを示している。このフォルダーをクリックして開いたのが、図2.2である。

図2.2の「exp\_2488.par」のファイルをダブルクリックすると、CrysAlis<sup>Pro</sup>が立ち上がる。ウィンドウの右で、図2.3「Data Reduction [2]」をクリックすると、左下にサブメニューが表示される。ここで「Finalize [3]」をクリックすると、図2.4 (a) [p.10]が表示される。ここで、空間群を対話形式で決定するために、図2.4 (a)「Interactive [1]」をクリックする。さらに「[2] Export options」をクリックすると、図2.4 (b)が表示される。MTZ

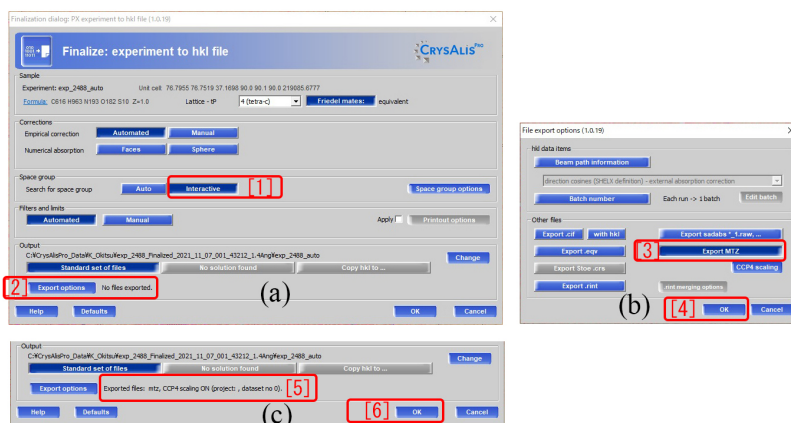


図 2.4 (a) 「[1] Interactive」と(b) 「[2]」 Export options」をクリックする



図 2.5 空間群の推定の過程で、表示されるウィンドウ

ファイルを出力するために、「[3] Export MTZ」をクリックしてから、「[4] OK」をクリックして、図 2.4 (b) を閉じる。図 2.4 (a) 左下の「[2] Export options No file exported」が、図 2.4 (c) 「Exported files: mtz, CCP4 scaling ON (project:, dataset no 0)」のように変わり、MTZ ファイルを出力する設定になる。図 2.4 (c) 「[6] OK」をクリックすると図 2.4 のウィンドウが閉じる。

データ処理が始まると、図 2.5 (a)-(f) が表示されるが、右下の「Apply」をクリックして続行する。これらは、結晶の空間群を決定するに当たり行われる処理の途中経過を示している。

図 2.5 (f) 右下の「Apply」をクリックしたあ

と、図 2.6 (a) のように、消滅則から推定された、空間群の候補が表示される。 $4_322$ があるが、これは正解ではない。「[1] most likely space groups」のラジオボタンがチェックされているが、その左の「[2] all solutions on branch (like in IT pp42-47, 55-67)」のラジオボタンにチェックを入れ直すと、正しい空間群  $4_3212$  が見つかる。 $2_1$  らせん軸による消滅を、CrysAlis<sup>Pro</sup>が見落とししたと考えられる。消滅則と空間群については、付録 B [p.29] を参照(らせん軸による消滅則については、§B.5.3 [p.39] 参照)。

$P4_3212$  が正解であるが、 $P4_1212$  と  $P4_3212$  は、消滅則のみから区別できない。次の第 3 章の



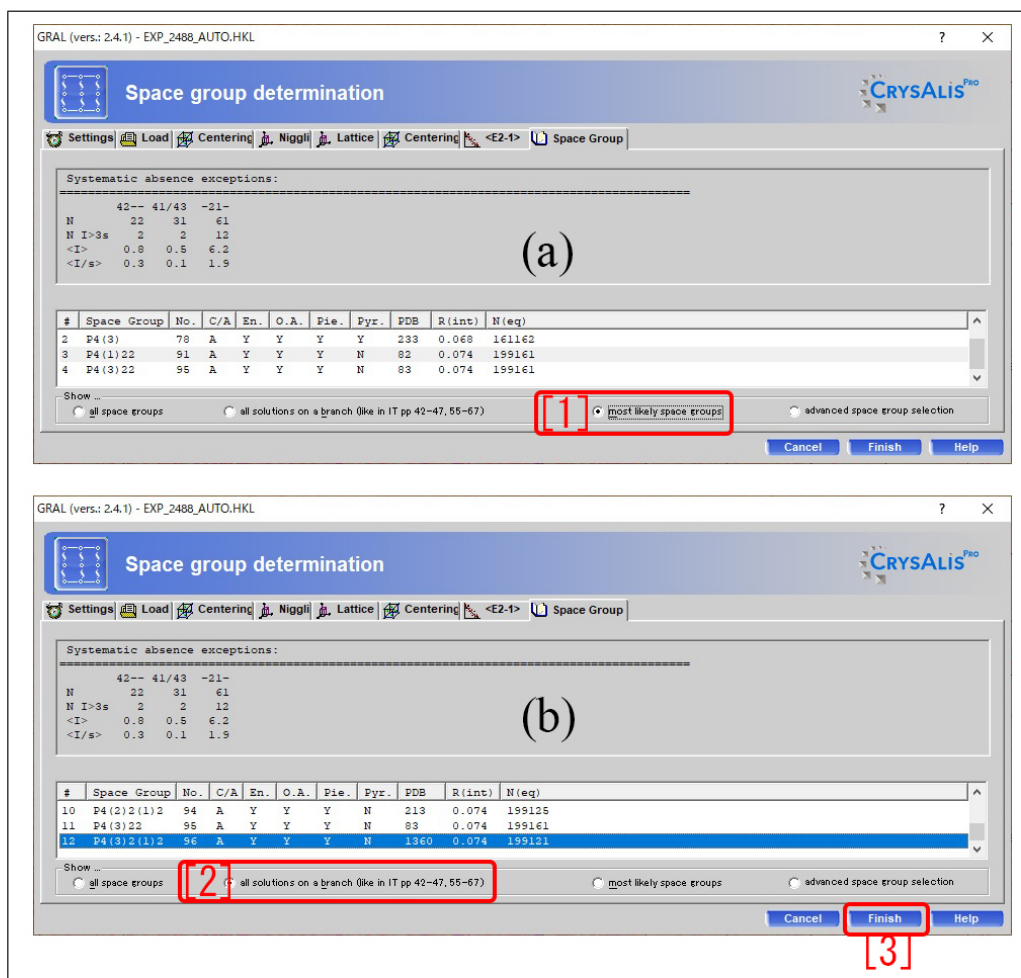


図 2.6 (a) には、正解はなく、ラジオボタンを付け替えて表示された (b) に、正解  $P4_32_12$  が見つかった



図 2.7 CrysAlis<sup>Pro</sup> の画面右上に「RED Ready」が表示されたら、右上の × をクリックして終了する

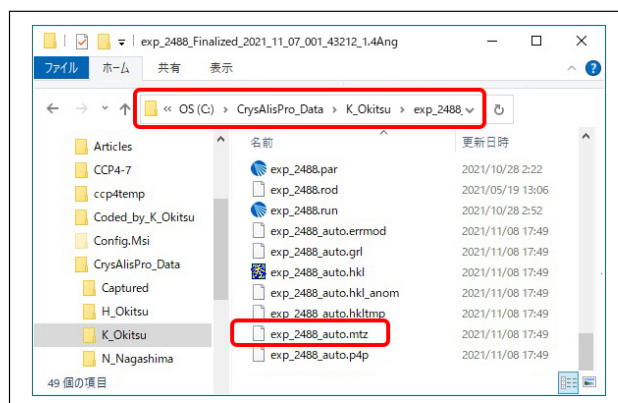


図 2.8 「exp\_2488.par」と同じフォルダーの生成された「exp\_2488\_auto.mtz」

記述にしたがって CCP4i2 で解析すると、間違っ  
た空間群では、 $R$  因子が下がらない。このこと  
から正しい空間群を、探っていくことになる。

図 2.6 (b) 右下「[3] Finish」をクリックする  
と、MTZ ファイルの生成が始まる。完了すると  
CrysAlis<sup>Pro</sup> の画面右上に、図 2.7 が表示される。

× をクリックして、CrysAlis<sup>Pro</sup> を終了する。図  
2.8 のように、「exp\_2488.par」と同じフォルダー  
に「exp\_2488\_auto.mtz」が生成されている。

The next page is the beginning of Chapter 3.

## 第3章

# CCP4i2 による分子置換法の実行

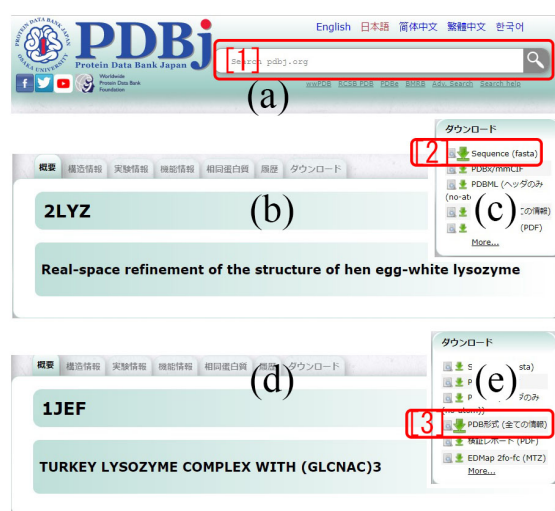


図 3.1 ニワトリ卵白リゾチームの amino 酸配列と七面鳥卵白リゾチームの原子座標データのダウンロード

### 3.1 はじめに

タンパク質は 20 種類のアミノ酸がつながって 1 次構造を形成し、これが生体内で折りたたまれて (フォールディング), 3 次元構造をとり、機能を発現する。1 次構造 (アミノ酸配列) を決定する方法は確立されているが、これのみから 3 次元構造を決定する方法は、現在まだない。

タンパク質の 3 次元構造を決定する際に、最も広く用いられている手法が、X 線結晶構造解析である。3 次元構造決定法には、NMR, クライオ電子顕微鏡などもあるが、これらの手法によって、PDB (Protein Data Bank) に登録された、タンパク質は、2021 年 11 月時点で、18 万件を超えている。3 次元構造未知の場合でも、類似したアミ

ノ酸配列のタンパク質 (相同タンパク質) が存在し、立体構造も似ている場合が多いことが、経験的に知られている。相同タンパク質の構造から出発して、X 線回折強度データと最もよく一致するように目的の構造を求める手法が分子置換法であり、タンパク質 X 線結晶構造解析の主流になりつつある。

本章では、ニワトリ卵白リゾチームの分子構造を、相同タンパク質である七面鳥卵白リゾチームから、求める例について記述する。

### 3.2 必要なファイルの準備

構造が決定されたタンパク質には、数字から始まる 4 文字の PDB ID が与えられている。PDB ID は、「Hen egg white lysozyme」(ニワトリ卵白リゾチーム), 「Turkey egg white lysozyme」(七面鳥卵白リゾチーム) と、PDB のホームページで入力することで検索できる。日本語版の PDBj は、サーチエンジンで「PDBj」と入力することで、第 1 候補にヒットする。ニワトリ卵白リゾチームの PDB ID は「2LYZ」、七面鳥卵白リゾチームの PDB ID は「1JEF」である。

図 3.1 は、PDBj で「2LYZ」、「1JEF」と入力して検索をかけたところである。図 3.1 (a) で、「2LYZ」と入力して検索すると、図 3.1 (b), (c) が、「1JEF」と入力して検索すると、図 3.1 (d), (e) が、表示される。「[2] sequence (fasta)」および「[3] PDB 形式 (すべての情報)」の、緑色の下向き矢印のクリックで、それぞれ、ニワトリ卵白リゾチームのアミノ酸配列のデータファイル「2lyz\_A.fasta」と、七面鳥卵白リゾチームの

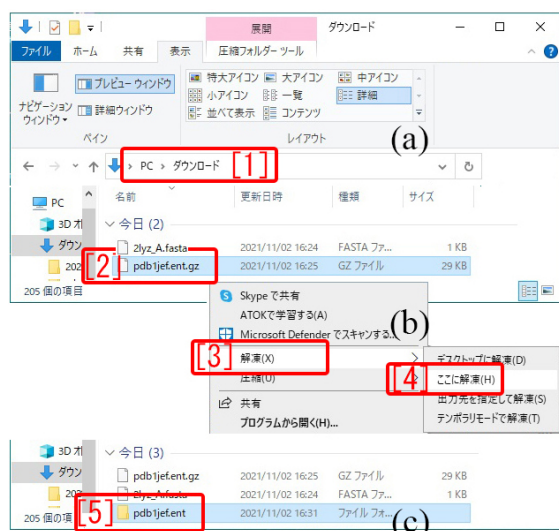


図 3.2 ニワトリ卵白リゾチームのアミノ酸配列と七面鳥卵白リゾチームの原子座標データのダウンロード

原子座標データ「pdb1jef.ent」をダウンロードできる。

これらのファイルは、図 3.2 (a) のように、「PC\ダウンロード— [1]」のフォルダーにダウンロードされている。「2lyz\_A.fasta」は、テキストファイルがそのままダウンロードされているが、「pdb1jef.ent」は圧縮フォルダーとしてダウンロードされる。図 3.2 (a) 「[2] pdb1jef.ent.gz」を右クリックすると、図 3.2 (b) のプルダウンメニューが開く。「[3] 解凍」、「[4] ここに解凍」の順にクリックすると、「[5] pdb1jef.ent」のフォルダーができる。この中に、テキストファイル「pdb1jef.ent」が入っている。

これらのファイルを、図 3.3 に示すように、第 2 章の記述にしたがって作成した、X 線反射強度データを収めた MTZ ファイルと、同じフォルダーに置いておくと、CCP4i2 によるデータ解析が行いやすくなる。

### 3.3 新規プロジェクトの作成

Windows のデスクトップにある図 3.4 (a) のアイコンをダブルクリックすると、図 3.4 (b) CCP4i2 の「Project Viewer」が開く。図 3.4 (b) 右の「[1] New project」をクリックすると、図

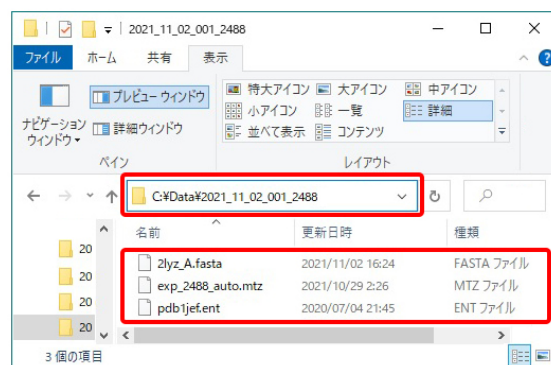


図 3.3 fasta, mtz, ent のファイルを、1 つのフォルダーに置いておくと、CCP4i2 による解析が行いやすい

3.4 (c) のプロジェクト作成ウィンドウが立ち上がる。図 3.4 (c) [2] のように、プロジェクト名をタイプし、図 3.4 (c) 左下「[3] Create project」をクリックすると、新しいプロジェクトウィンドウが開く。前のプロジェクトウィンドウが開いていたら、これを閉じる。図 3.4 (b) 左、「[4] Task menu」をクリックすると、図 3.4 (b) 右下に、「[5]」のようにジョブが一覧表示される。

以下、この冊子の表紙に、図 0 で示したとおり、

1. §3.4 「[1] Data reduction - AIMLESS」[マージされていない反射強度データ (MTZ) を、マージした MTZ データに変換]
2. §3.5 「[2] Define AU contents」(fasta ファイルをロードして、非対称ユニット中の分子数を評価)
3. §3.6 「[3] Molecular Replacement and refinement - MOLREP」(分子置換の実行)、
4. §3.7 「[4] Refinement - REFMAC5」(分子構造の最適化)

の順に実行してゆく。

### 3.4 マージされた MTZ ファイルの作成

分子置換法の実行には、マージされた MTZ ファイルが必要である。MTZ ファイルは、X 線反射強度データを記述したファイルであるが、第 2 章の記述にしたがって作成した MTZ ファイルは、「マージ」されていない。「マージ」とは、等



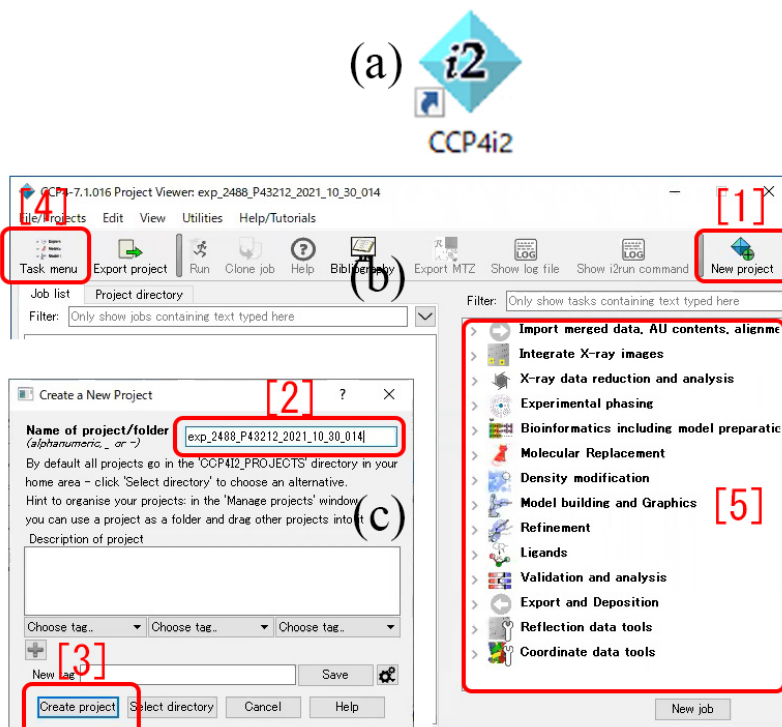


図 3.4 CCP4i2 の立ち上げ

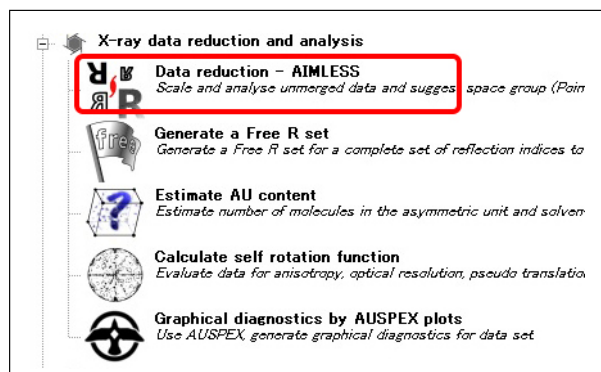


図 3.5 「Data reduction - AIMLESS」をダブルクリック

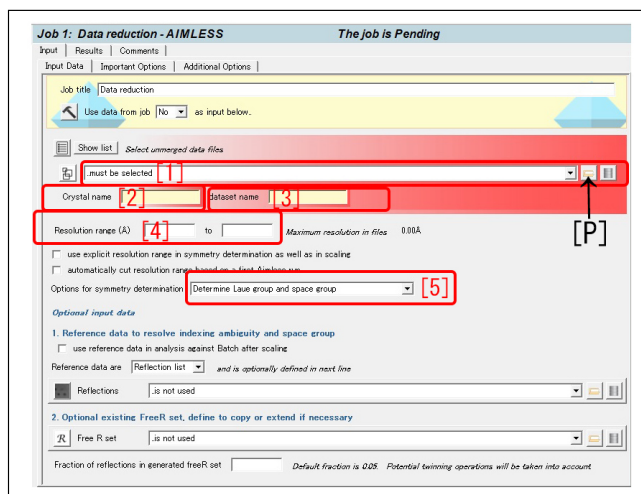


図 3.6 「Data reduction - AIMLESS」の設定ウィンドウ

価な反射の X 線反射強度データをまとめることで、その際に、等価なミラー指数の反射強度がどれだけばらついているかを示す  $R_{merge}$  因子を評価する。

図 3.4 (b), 「Project Viewer」左上の「[4] Task menu」をクリックすると、右側に [5] の画面が表示される。上から 3 番目の「X-ray data reduction and analysis」の左にある「>」をクリックして表示されたのが、図 3.5 である。図 3.5 「Data reduction - AIMLESS」をダブルクリックすると、図 3.6 が開く。

図 3.6 右の [P] をクリックすると、図 3.7 (a) [p.16] が開く。右上の [1] をクリックするとフォルダー選択ウィンドウが開くので、「C:\Data\2021.11.02.001 [3]」を選択すると、「exp\_2488.auto.mtz」が表示される。これをクリックしてから、さらに「OK [4]」をクリックすると、図 3.7 (b) が表示される。[5] には、「exp\_2488.auto.mtz」が、マージされていない反

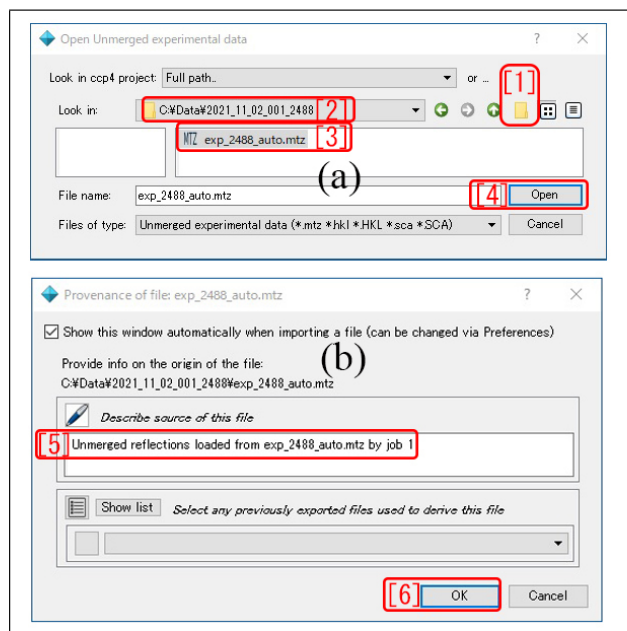


図 3.7 「exp\_2488\_auto.mtz」を図 3.6 [1] にロード

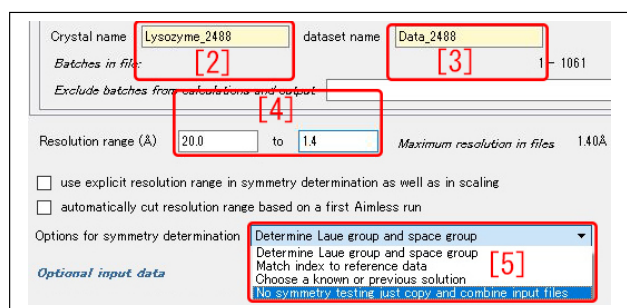


図 3.8 [2] 結晶名, [3] プロジェクト名, [4] 分解能を入力。[5] 対称性評価オプションを選択

射強度データのファイルである旨、記述されている。図 3.7 (b) 右下「[6] OK」をクリックすると、「exp\_2488\_auto.mtz」が、プロジェクトにロードされる。

図 3.6 [p.15] 「Crystal name [2]」と「Dataset name [3]」には、任意の結晶名とデータセット名を、図 3.8 [2], [3] のようにと入力する。アルファベットと数字, 「\_」(アンダースコア), 「-」(ハイフン) で入力する。空白は許されない。

図 3.6 [p.15] 「[4] Resolution range」には、第 2 章の記述にしたがって評価した、結晶の分解能を記述する。例えば、図 3.8 [4] のように、「20.0」(最低分解能) to 「1.4」(最高分解能) と入力する。分解能が高くない結晶に対して、小さすぎる値の

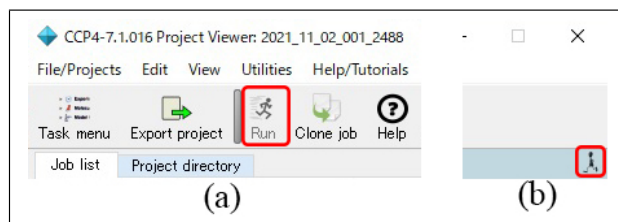


図 3.9 (a) CCP4i 「Project Viewer」の左上と, (b) 右上

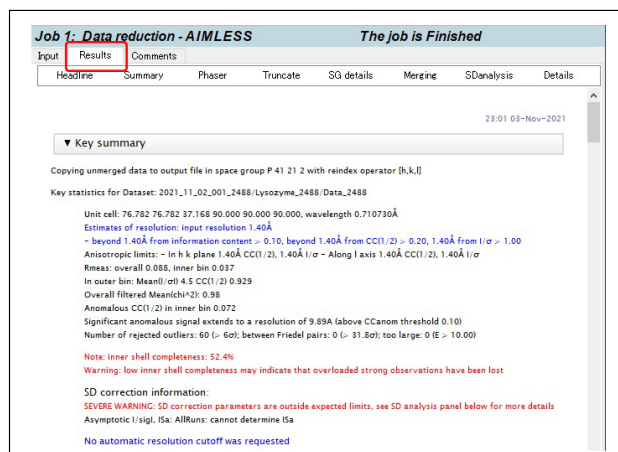


図 3.10 ジョブが終了したときの表示

最高分解能を設定すると、 $R$  因子が下がらない原因になる。

図 3.6 [p.15] [5] のプルダウンメニューを開くと、図 3.8 「[5]」が表示されるが、一番下の「No symmetry testing just copy and combine input files」を選択する。第 2 章の記述では、CrysAlis<sup>Pro</sup> によるファイナライズを行う段階で、空間群を  $P4_32_12$  であると決定した。この選択は、CrysAlis<sup>Pro</sup> で決定した空間群を、そのまま採用することを意味する。 $P4_12_12$  と  $P4_32_12$  は、消滅則が同じであり、これだけでは区別できない。しかし、CCP4i2 で分子構造決定を行うと、間違った空間群では、 $R$  因子が下がらない。試行錯誤を繰り返すことで、正しい空間群を最終的に決定するのである。

上の設定が完了したら、図 3.9 (a) 「Project Viewer」の左上の「Run」をクリックしてジョブを実行する。実行中は、図 3.9 (b) 「Project Viewer」の右に、「小人(こびと)」が走る動画が表示される。

図 3.10 左上の「Result」のタブをクリックす

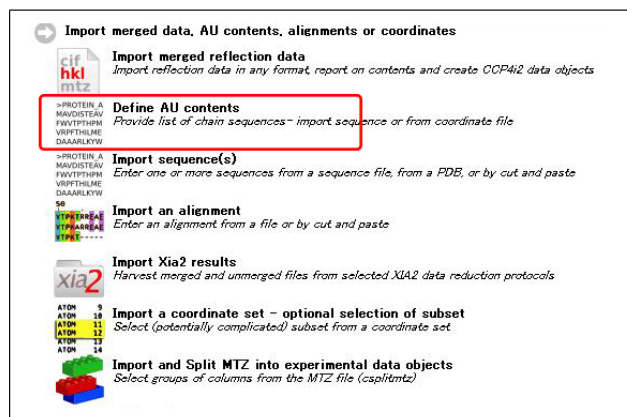


図 3.11 「Define AU contents」をクリックする

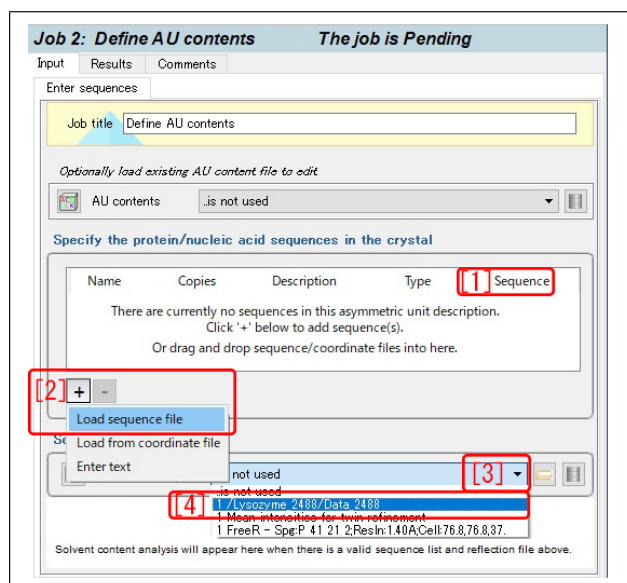


図 3.12 「Define AU contents」のファイルロード画面

ると、下のウィンドウが表示され、マージされた MTZ ファイルの生成が完了する。図 3.10 をスクロールダウンすると、X 線回折強度データに関する多くの情報を表示させることができる。

### 3.5 非対称ユニット中の分子数の評価

結晶の分子構造を求めるにあたり、結晶の空間群(本ケースでは  $P4_32_12$ ) に応じて、元の分子の像(非対称単位)が単位胞内に複数個存在することになる。しかし、もとの分子の像がひとつの分子であるという保証は、現時点ではない。MTZ ファイルには、単位胞のサイズと空間群が書かれている。構造を求めようとしている、分子のサ

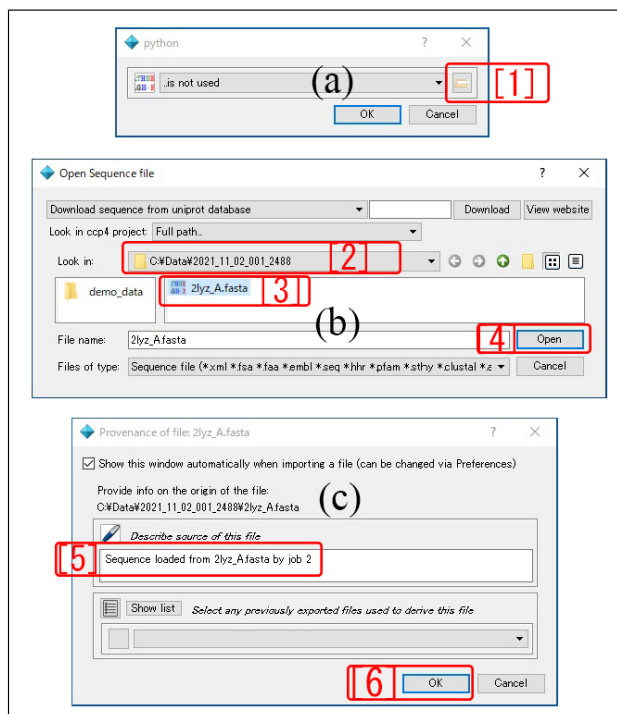


図 3.13 「2lyz\_A.fasta」のロード画面

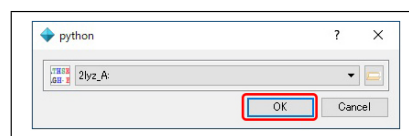


図 3.14 「2lyz\_A.fasta」のロード確認画面

イズを見積もることができれば、タンパク質の分子の 30%~70% が水であるという経験的事実に基づいて、非対称単位中の分子の個数を推定できる。幸い、ニワトリ卵白リゾチームのアミノ酸配列(1次構造)のデータ「2lyz\_A.fasta」を §3.2 [p.13] の記述にしたがって、すでにダウンロードしてある。本節では、これを用いて非対称単位に含まれる分子数を決める手順について記述する。

本冊子の表紙、図 0 [2] を実行すればよい。図 3.11 は、図 3.4 (b) [p.15] [5] のいちばん上にある「Import merged data, AU contents, alignments or coordinates」の左にある「>」をクリックして開いた画面である。「Define AU contents」をダブルクリックすると図 3.12 が開く。

図 3.12 「[1] Sequence」をクリックしてから、「[2] +」をクリックする。右下に開いたプルダウンメニューで、いちばん上の「Load se-



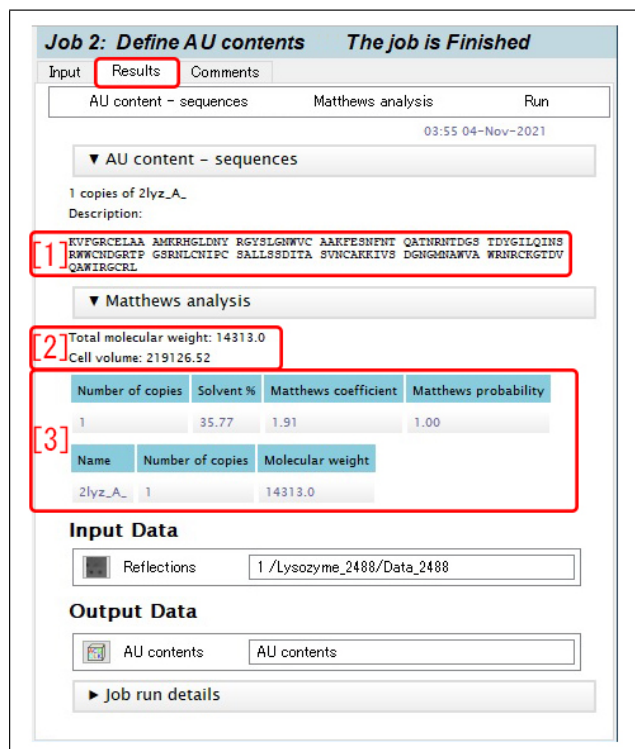


図 3.15 非対称ユニット中の分子数を評価した結果

「sequence file」をクリックすると、図 3.13 (a) が表示される。[1] のフォルダー選択ボタンをクリックすると、図 3.13 (b) が表示される。「C:\Data\2021\_11.02\_2488 [2]」のフォルダーにある、「2lyz\_A.fasta [3]」を選択して、「[4] Open」をクリックする。図 3.13 (c) [p.17] が開き、[4] ニワトリ卵白リゾチームのアミノ酸配列データファイル「2lyz\_A.fasta」が、ロードされることを示すメッセージが表示される。図 3.14 (c) [p.17] 「[6] OK」をクリックすると、「2lyz\_A.fasta」が、プロジェクトにロードされた旨、表示される。「OK」をクリックして続行する。

次に、図 3.12 [p.17] [3] の下向き三角マークをクリックすると、プルダウンメニューが開く。「[4] 1 /Lysozyme.2488/Data.2488」は、最初のジョブ「Data reduction - AIMLESS」で、図 3.8 [p.16] [2] と [3] で指定した場所に出力した、マージされた MTZ ファイルを、ロードすることを意味する。

ファイルのロードが完了し、図 3.9 [p.16] と

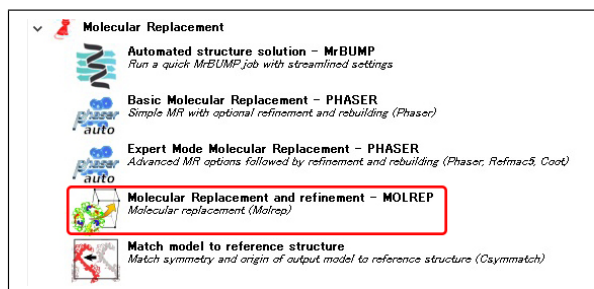


図 3.16 「Molecular Replacement and refinement - MOLREP」をダブルクリック

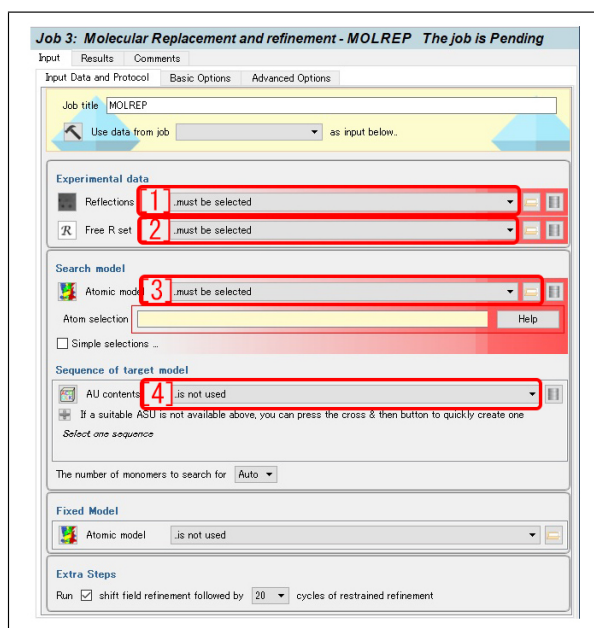


図 3.17 「MOLREP」のファイルロード画面

同様に、(a) 左上から 3 番目の「Run」をクリックすると、(b) 右上に「小人(こびと)」が走る動画が示され、ジョブが実行される。図 3.15 左上の「Result」のタブを開くと、図のような画面が表示される。図 3.15 [1] には、ニワトリ卵白リゾチームのアミノ酸配列 (1 次構造) が示されている。[2] には、これから求められた分子量 (Da) と、MTZ ファイルに記述された格子定数から計算した、単位胞の体積 ( $\text{\AA}^3$ ) が示されている。図 3.15 [3] には、結晶中の溶媒 (主に水) の質量比率は、35.77% と見積もられ、このことから、非対称ユニット中の分子数は、1.0(100%) の確率で、1 個であることが示されている。

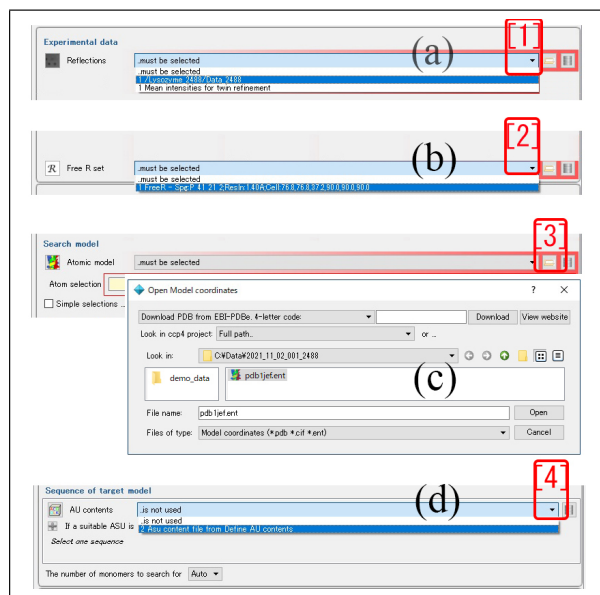


図 3.18 ファイルを選択してロード

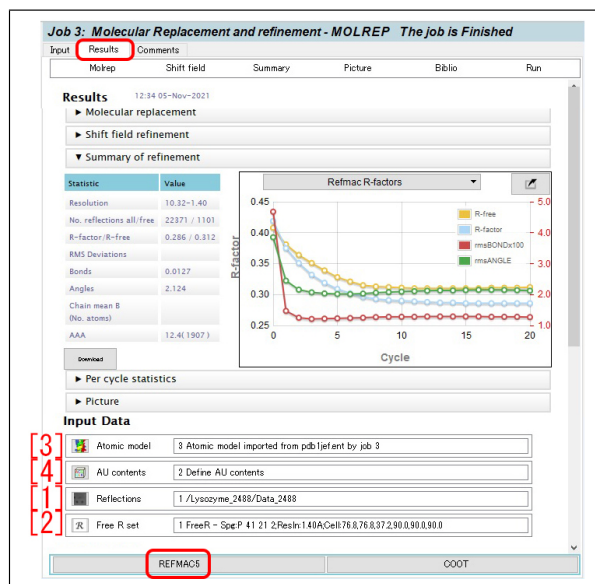


図 3.19 MOLREP 実行の結果

### 3.6 分子置換の実行

図 3.4 (b) [p.15] 左上の「Task menu」をクリックし、右に表示される [5] のリストの上から 6 番目、「Molecular Replacement」の左にある、「>」をクリックすると、図 3.16 が開く。ここで、「Molecular Replacement and refinement -MOLREP」をダブルクリックすると、図 3.17 が表示される。[1], [2], [3], [4] にファイルをロードするのだが、[1], [2], [4] では、右端の下向き三角形をクリックして、プルダウンメニューを開き、[3] では、右端のフォルダー選択ボタンをクリックして、ファイル選択ウィンドウを開く。

すなわち、図 3.18 [1], [2], [3], [4] のクリックによって、図 3.18 (a) : 1 番目のジョブ実行によって作成された、X 線回折強度データ (マージされた MTZ ファイル), (b) : おなじく 1 番目のジョブ実行によって作成された、Free R set のファイル, (c) : C:\Data\2021\_11\_02\_2488 のフォルダーに置いた七面鳥卵白リゾチームの原子座標データファイル (pdb1jef.ent), (d) : 2 番目のジョブ実行によって作成された非対称ユニット中の分子の個数データファイルを、ロードする。これらのファイルを参照して、七面鳥卵白リゾチームの 3 次元構造を、アミノ酸配列だけ、ニワトリ卵白

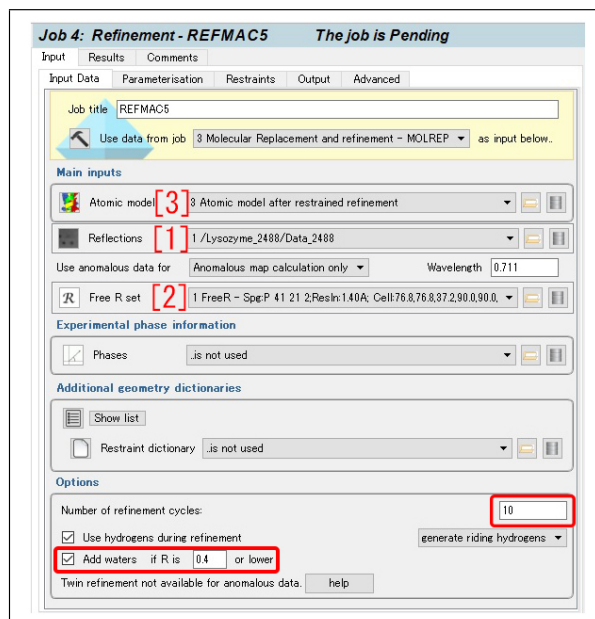


図 3.20 REFMAC5 の設定

リゾチームに置き換えた、仮想的な分子構造を作るのである。

図 3.9 [p.16] と同様に、(a) 左上から 3 番目の「Run」をクリックすると、(b) 右に「小人 (こびと)」が走る動画が示され、ジョブが実行される。図 3.19 は、画面左上の「Result」のタブをクリックして表示される画面である。

図 3.19 [1]-[4] は、図 3.17 および、3.18 の、[1]-[4] に対応する。

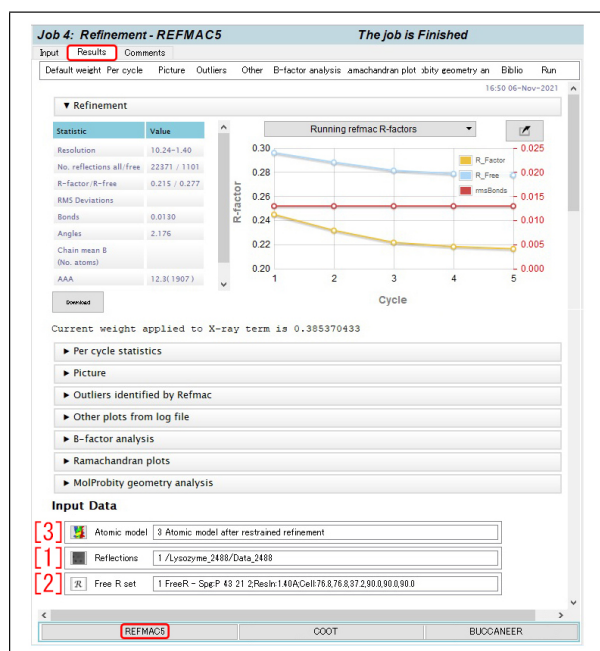


図 3.21 REFMAC5 の結果

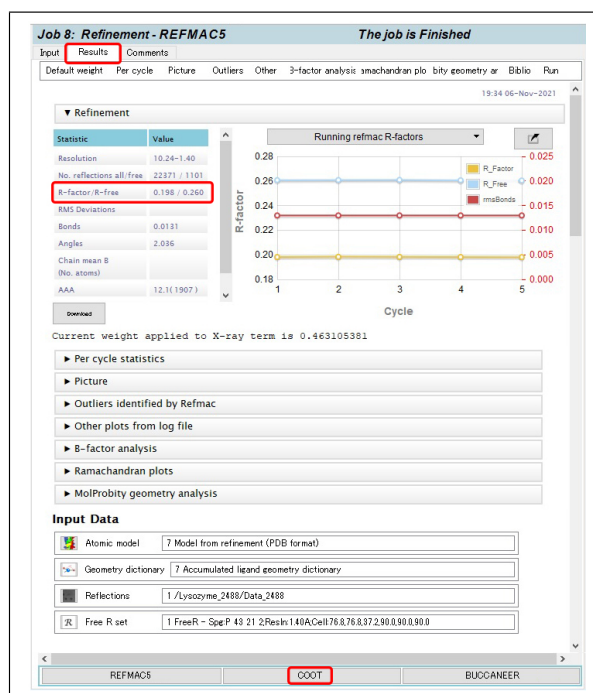


図 3.22 REFMAC5 を 5 回繰り返した結果

### 3.7 分子構造の最適化

次に、分子構造に水和水を付けた上で、分子構造の最適化を行う。これまでのジョブと同様、表紙、図 0 で、「[[4]] Refinement REFMAC5」をダブルクリックしてもよい。しかし本節では、さらに簡便な方法について記述する。

図 3.19 [p.19] 下の「REFMAC5」をクリックすると、図 3.20 のような画面が開く。図 3.20 [1], [2] は、1 番目のジョブ「Data reduction - AIMLESS」によって作成された、マージされた MTZ ファイルと、Free R set のファイルで、3.18, 3.19 [p.19] の [1], [2] と同じである。3.19 [p.19] [3] は、§3.6 [p.19] ひとつ前のジョブ「MOLREP」で生成された、仮想的な分子構造である。ここから出発して、MTZ ファイルに記述された、X 線回折強度データとなるべくよく合うように、分子構造を最適化してゆくのである。

タンパク質分子の周囲には、一般に多くの水分子 (水和水) が付着している。このため、図 3.20 [p.19], 左下の「Add waters」には、必ずチェックを入れる。右下の「10」は、REFMAC5, 1 回のジョブで何度の最適化計算を行うかのオプションである。とりあえずこのままにしておく。

図 3.9 [p.16] と同様に、(a) 左上から 3 番目の「Run」をクリックすると、(b) 右に「小人 (こびと)」が走る動画が示され、ジョブが実行される。

図 3.21 は、画面左上の「Result」をクリックして表示される画面である。図 3.21 「[1] Reflections」, 「[2] Free R set」は、図 3.17, 3.18, 3.19 3.20 と同じく、1 番目のジョブ「Data reduction - AIMLESS」によって作成された、マージされた X 線回折強度データと、Free R set のファイルである。図 3.21 「[3] Atomic model」は、ひとつ前 (3 番目) のジョブ「MOLREP」によって作成された原子座標データである。

図 3.21, 右上のグラフは、構造の最適化を繰り返すごとに、 $R$  因子の値 (黄色の曲線) が小さくなってゆく様子を示している。

図 3.21, 左下「REFMAC5」のクリックを繰り返すと、ひとつ前の「REFMAC5」によって作成された原子座標データが、自動的にロードされる。

図 3.22 は、同じ条件で、「REFMAC5」を 5 回繰り返したあと、左上の「Result」のタブをクリックして開いた画面である。 $R$  因子は、19.8% まで低下している。

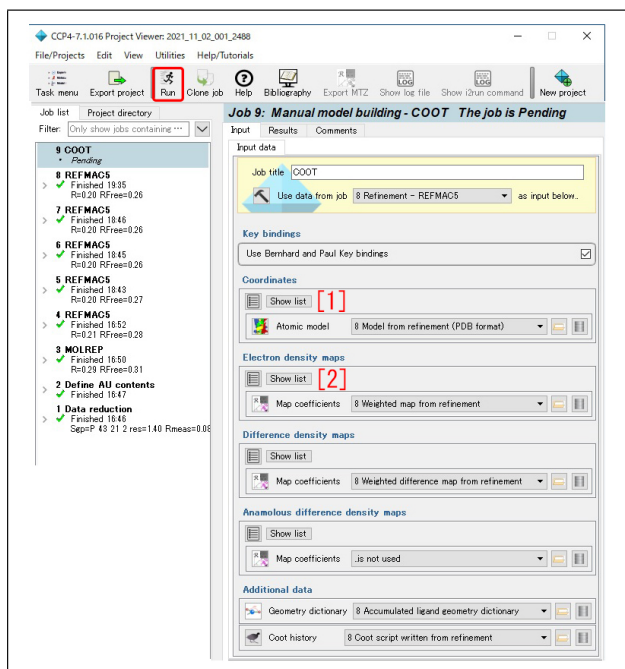


図 3.23 Coot で用いるファイル画面

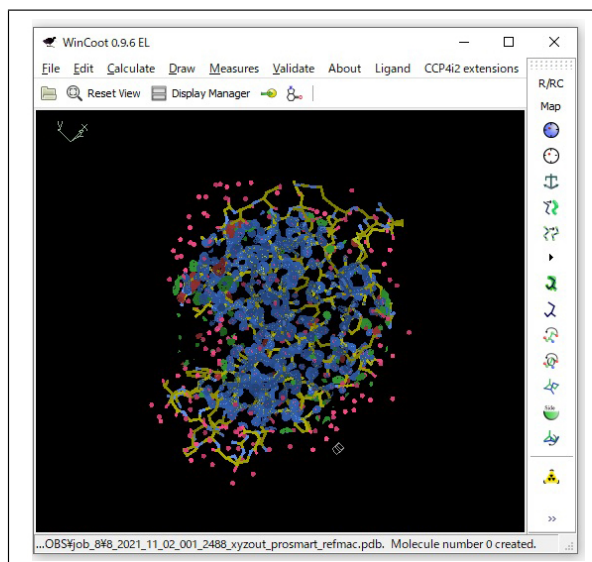


図 3.24 Coot により描画された分子構造

### 3.8 Coot による分子構造の表示

図 3.22 の中央下にある「COOT」をクリックして開いたのが、図 3.23 である。左側の Job list には、これまでに行ってきたジョブが下から順に一覧にされている。「1 Data reduction」、「2 Define AU contents」、「3 MOLREP」を行ったあと、「4-8 REFMAC5」を 5 回実行して、分子構造を最適化したことがわかる。

図 3.23 右側のウィンドウの [1], [2] に表示されているのは、最後の最適化「8 REFMAC5」によって生成された、原子座標と電子密度マップのデータファイルである。

図 3.23 左上の「Run」をクリックすることに

より表示されるのが、図 3.24 である。アミノ酸配列の骨格 (黄色) と、電子密度 (青) が、重ねて表示されている。

分子モデルの中央を、上下左右にクリック&ドラッグすることで、縦方向ないしは横方向に、分子を回転させることができる。また、モデルのフレームの端を、上下ないしは左右にクリック&ドラッグすることで、モデルの面内回転ができる。

青で描かれているのは、等電子密度面であるが、しきい値は、マウスホールの回転で、変えることができる。マウスを右クリックして、左右ないしは、上下にドラッグすると、分子モデルの表示倍率を変えることができる。[Ctrl] キーを押しながら、マウスをクリック&ドラッグすると、分子モデルを上下左右に平行移動させることができる。

The next page is the beginning of Appendix A.



## 付録 A

# 逆格子を定義する合理性

結晶学の初学者にとって、「なぜ逆格子を定義するのか」ということが多くの場合、最初の躓きになる。式 (A.1) あるいは式 (A.2) というわかりやすいブラッグの条件式というものがあり、訳のわからない「逆格子」や「逆空間」なるものを敢えて定義しなくても、結晶学を修めるのに問題ないだろう、ということを経験者の多くが思う。この章は、ブラッグの反射条件、ラウエの反射条件、エバルトの反射条件（逆格子がエバルト球の表面にのること）が等価であることを示すことにより、逆格子というものがいかに合理的に定義されているかを読者に理解してもらうことを目的として記述する。

結晶にはその対称性に応じた消滅則があるが、議論を単純にするため、消滅がないものとして記述する。

### A.1 ブラッグの反射条件

図 A.1 は、ブラッグの反射条件を示す図である。この図は、高校の物理の教科書にも掲載されており、X線回折という現象を直観的に理解するのに適している。ブラッグの条件は、以下の式で記述される。

$$2d \sin \theta_B = n\lambda. \quad (\text{A.1})$$

X線を反射する原子の並びがあったとき（図 A.1 黒い線の光路に対して、グレーの線の光路は、 $|\vec{ab}| + |\vec{bc}| = 2d \sin \theta_B$  だけ長く、これが波長の整数倍であれば、互いに強め合う干渉によりブラッグ反射が起きる、というものである。 $d' = d/n$  のように、格子面間隔を定義し直して、次のよう

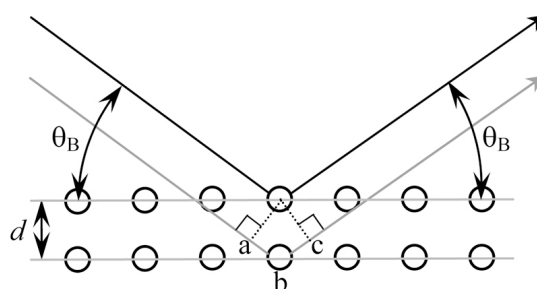


図 A.1 ブラッグの反射条件

に記述するのも一般的である。

$$2d' \sin \theta_B = \lambda. \quad (\text{A.2})$$

ここで、読者に対して1つ疑問を投げかけてみよう。入射角と反射角は、どうして等しいのだろうか。格子面が鏡のようにはたらくから、あたりまえ？。それではなぜ、鏡による反射は入射角と反射角が同じなのだろうか。結晶学のベテランでも、案外この問いに答えられなかったりする。

### A.2 ラウエの反射条件

ラウエの反射条件は、1912年、ラウエ (Max Theodor Felix von Laue; 1879/10/9-1960/4/24) がX線回折という現象を発見したときに、これを説明するために用いた条件式で、図 A.2 を参照して次の式で記述される。

$$\begin{aligned} R_0B - AR_1 \\ = \left| \overrightarrow{R_0R_1} \right| \cos \beta - \left| \overrightarrow{R_0R_1} \right| \cos \alpha \end{aligned} \quad (\text{A.3a})$$

$$= \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 - \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0 = n_0\lambda. \quad (\text{A.3b})$$

$\mathbf{s}_0$  と  $\mathbf{s}_1$  は、入射X線と反射X線の伝播方向の単位ベクトルである。 $R_0$  と  $R_1$  が、等価な原子

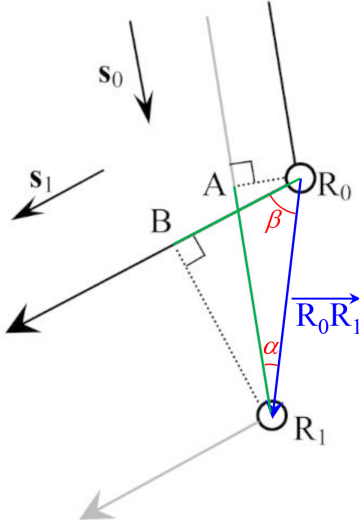


図 A.2 ラウエの反射条件

(格子点)であった場合、黒の光路とグレーの光路の差は、式 (A.3) 左辺のようになり、これが波長の整数倍であるとき、点  $R_0$  と  $R_1$  に散乱される波は強め合う干渉をすることになる。

ところで、点  $R_0$  と  $R_1$  は等価な格子点であるため、 $\overrightarrow{R_0R_1}$  には以下のような拘束条件がある。

$$\overrightarrow{R_0R_1} = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}. \quad (\text{A.4})$$

ここで、 $n_x, n_y, n_z$  は、任意の整数、 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  は基本並進ベクトルである。すなわち、ラウエの反射条件では、任意の整数、 $n_x, n_y, n_z$  に対して、式 (A.3) 左辺の値が、波長の整数倍にならない。点  $R_0$  と  $R_1$  が等価な格子点であるということは、条件式 (A.3) があらゆる  $n_x, n_y, n_z$  の組に対して成り立たなければならないことを意味する。式 (A.3) 左辺の値は当然、 $\overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 > \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0$  のとき正の値で、 $\overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 < \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0$  のとき負の値である。図 A.2 は、後者を想定して作図してある。

また、 $\overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 = \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0$  となるように、 $R_0, R_1$  をとることができるはずである。この段落では、 $\overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 = \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0$  となるように、 $R_0, R_1$  を固定して議論する。図 A.2 とは違い、 $|\overrightarrow{AR_1}| = |\overrightarrow{R_0B}|$  の様子を考える。 $R_0, R_1$  および黒とグレーの光路が紙面にあるとき、 $R_0, R_1$  を含む紙面に垂直な平面があるはずで、この平面上のどの

位置で散乱されても、光路長は同じである。このことは、光が鏡で反射するとき、入射角と反射角が同じである理由でもある。

ブラッグの反射条件では、まず、その平面上のどこで散乱されても光路の長さが同じのブラッグ面を定義する。定義されたブラッグ面に対して入射角と反射角が同じであれば光路長が同じである、という2次元の縛りを与えた上で、式 (A.1) ないしは式 (A.2) により3次元目の条件を与えるのがブラッグの反射条件である。シンプル見える式 (A.1) 式 (A.2) の背後には、1枚の平面に対して入射角と反射角が等しい光路を考えたとき、光路差は無い、という1次元目と2次元目の拘束条件が潜んでいるのである。

さて、次の節への準備のため、以下のことを考慮しておく。式 (A.3) の両辺をX線の波長  $\lambda$  で割り算して、次の式を得ることができる。

$$\overrightarrow{R_0R_1} \cdot \left( \frac{\mathbf{s}_1}{\lambda} - \frac{\mathbf{s}_0}{\lambda} \right) = n_0. \quad (\text{A.5})$$

上の式左辺に、式 (A.4) を代入し、入射波と反射波の波数ベクトルが、 $\mathbf{K}_0 = \mathbf{s}_0/\lambda$  および  $\mathbf{K}_1 = \mathbf{s}_1/\lambda$  であることを考慮すると、次の式が得られる。

$$(n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_0) = n_0. \quad (\text{A.6})$$

### A.3 エバルトの反射条件

#### A.3.1 エバルトの作図法の基礎

図 A.3 [p.25] は、逆格子原点  $O$  と逆格子点  $H_{hkl}$  が、エバルト球表面に載っている状況を示している。P は、波数ベクトル  $\mathbf{K}_0$  と  $\mathbf{K}_1$  の共通の始点で、エバルト球の中心である。

エバルトの反射条件の記述は、逆格子基本ベクトル  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  を次のように定義するところから始める。

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad (\text{A.7a})$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad (\text{A.7b})$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}. \quad (\text{A.7c})$$

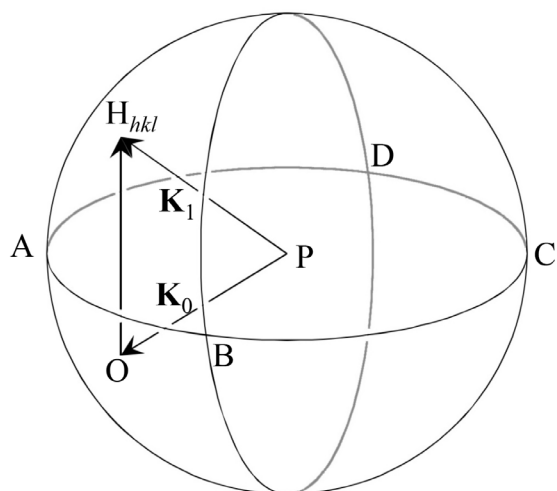


図 A.3 エバルト球

式 (A.7) [p.24] の分母  $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) [= \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})]$  は,  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  を稜とする平行 6 面体の体積である。上の定義式から, 明らかに次のことがいえる。

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1, \quad (\text{A.8a})$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1, \quad (\text{A.8b})$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1. \quad (\text{A.8c})$$

さらに  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  は,  $\mathbf{b}, \mathbf{c}$  を辺とする平行四辺形の面積の大きさを持ち  $\mathbf{b}$  と  $\mathbf{c}$  に対して垂直なベクトルとして定義されている。 $\mathbf{c} \times \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$  についても同様なので, 次のことも明らかである。

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0, \quad (\text{A.9a})$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0, \quad (\text{A.9b})$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0. \quad (\text{A.9c})$$

すなわち式 (A.8), (A.9) のようになるように, 式 (A.7) [p.24] で  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  を定義したのである。

$hkl$  反射 ( $hkl$  は整数) を与える逆格子点  $H_{hkl}$  は一般に次の式で表される。

$$\overrightarrow{OH_{hkl}} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \quad (\text{A.10})$$

ここで,  $O$  は逆格子原点である。表面に  $O$  があり, 中心が  $P$ , 入射波の波数ベクトル  $\mathbf{K}_0$  が  $\mathbf{K}_0 = \overrightarrow{PO}$  となる球がエバルト球である。結晶を回転させるか, 入射 X 線の方向を変化させるかしてエバルト球を  $O$  を中心に回転させ, その表面

に逆格子点  $H_{hkl}$  がのったとき,  $\mathbf{K}_1 = \overrightarrow{OH_{hkl}}$  の反射波が生じ, 式 (A.10) から次の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_0 &= \overrightarrow{OH_{hkl}} \\ &= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

式 (A.6) [p.24] の左辺第 2 項に式 (A.11) を代入し, 式 (A.8) 式 (A.9) を考慮して, 式 (A.6) [p.24] 左辺を計算してみよう。

$$\begin{aligned} (n_x\mathbf{a} + n_y\mathbf{b} + n_z\mathbf{c}) \cdot (\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_0) \\ = (n_x\mathbf{a} + n_y\mathbf{b} + n_z\mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$= n_x h + n_y k + n_z l. \quad (\text{A.13})$$

$n_x h + n_y k + n_z l$  は, 明らかに整数であり, エバルトの反射条件 (逆格子点がエバルト球の表面にのること) が満たされるとき, 式 (A.3) [p.23], 式 (A.5) [p.24], 式 (A.6) [p.24] で表されるラウエの反射条件が満たされる。すなわちエバルトの反射条件とラウエの反射条件は等価なのである。先に示したようにブラッグの反射条件とも等価であるが, このことは次の節 A.3.2 の記述で, より明らかになる。

ブラッグの反射条件は, 図 A.1 [p.23] を参照することで, 簡単に理解できる。ラウエの反射条件は, ブラッグの反射条件よりやや難解だが, 図 A.2 [p.24] を参照することで, やはり理解できる。これらと等価な, 逆空間と逆格子というものを定義する作図法を編み出したのはエバルトである。逆格子と逆空間は, 結晶学の問題を考える上で, 非常に強力なツールとなる。図 A.1 [p.23] や図 A.2 [p.24] を描いては複雑で考察できない問題でも, 逆空間内に逆格子とエバルト球を描くことで簡単に理解できるケースが, 結晶学には数多く存在する。エバルト (Paul Peter Ewald, 1888/1/23~1985/8/22) に敬意を表した上で, 図 A.3 のように, 逆空間に逆格子とエバルト球を作図する方法を大いに活用するべきである。

### A.3.2 逆格子ベクトルとブラッグ反射面の関係

ところで, 逆格子ベクトルはブラッグ反射面の法線ベクトルで, 式 (A.2) [p.23] の  $d'$  の逆数の長さを持つベクトルである。このことを, 以下の記述で証明する。

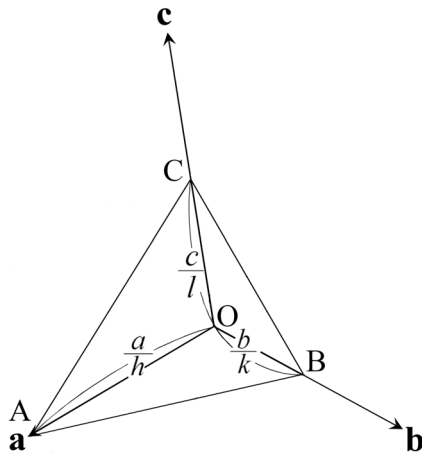


図 A.4 ミラーの作図法とミラー指数

$n_0 = n_x h + n_y k + n_z l$  と式 (A.10) を考慮して、(A.12)=(A.13) と置くことで次の式が得られる。

$$\overrightarrow{OH_{hkl}} \cdot (n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}) = n_0. \quad (\text{A.14})$$

両辺に  $1/|\overrightarrow{OH_{hkl}}|$  をかけて

$$\frac{\overrightarrow{OH_{hkl}}}{|\overrightarrow{OH_{hkl}}|} \cdot (n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}) = \frac{n_0}{|\overrightarrow{OH_{hkl}}|}. \quad (\text{A.15})$$

一般に平面の方程式は次のように表される。

$$\begin{aligned} [\text{単位法線ベクトル}] \cdot [\text{位置ベクトル}] \\ = [\text{原点からの距離}]. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

したがって式 (A.15) で  $n_0 \in \{\dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots\}$  であることは、位置ベクトル  $n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}$  が、面間隔  $d' (= 1/|\overrightarrow{OH_{hkl}}|)$  で重なるブラッグ反射面上にあることにほかならない。すなわち逆格子ベクトル  $\overrightarrow{OH_{hkl}}$  は、大きさが  $1/d'$  の、ブラッグ面法線ベクトルであることがわかる。

#### A.4 ミラーの作図法とミラー指数

図 A.4 は、ミラー指数  $h, k, l$  とブラッグ面の関係を示す図で、結晶学について記述したほぼすべての教科書に掲載されている。この作図法は、ミラー (William Hallows Miller; 1801/4/6-1880/5/20) によって考案されたものである。しかし、彼は 19 世紀の結晶学者 (というよりも鉱物学者) であり、X線も X線回折という現象も発

見されるずっと前に活躍した人であることに、注意を要する。ミラー指数を説明する図 A.4 は、ほとんどすべての教科書に掲載されているが、この作図法だけで結晶による X線の回折を理解しようとする立場は、全く勧められない。

図 A.4 に示す点 A, B, C は、 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  軸上にあり、原点 O からの距離が  $a/h, b/k, c/l$  の点である。 $h, k, l$  が小さな整数になる  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  軸を、あらゆる鉱物に対して定義できる、というのがミラーの発見である。

$h = 0$  のとき、点 A は、原点から無限遠にあり、平面 ABC は、 $\mathbf{a}$  軸に平行である。このことは、点 B と  $\mathbf{b}$  の軸、点 C と  $\mathbf{c}$  の軸に対しても同様である。また、 $h = 0, k = 0$  のとき、点 A, B が無限遠にあり、平面 ABC は、 $\mathbf{a}$  軸と  $\mathbf{b}$  軸に平行である。このことは、 $k = 0, l = 0$  のときの  $\mathbf{b}$  軸と  $\mathbf{c}$  軸、および  $l = 0, h = 0$  のときの  $\mathbf{c}$  軸と  $\mathbf{a}$  軸に対しても同様である。

$h, k, l$  は、逆格子の指数にほかならないが、このことは、ミラーの発見から何 10 年もあとになって、わかったことである。平面 ABC は、ブラッグ面に平行で原点 O からの距離はブラッグ面間隔  $d'$  に等しくなる。このことの証明を以下に記述する。

図 A.4 から、 $\overrightarrow{AB} = -\mathbf{a}/h + \mathbf{b}/k$  であり、

$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{OH_{hkl}}$  は、次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{OH_{hkl}} &= (-\mathbf{a}/h + \mathbf{b}/k) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \\ &= -1 + 1 \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

したがって、直線 AB が  $\overrightarrow{OH_{hkl}} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  に垂直であることが導かれ、同様に、直線 BC および直線 CA に対しても垂直であることから、平面 ABC は、逆格子ベクトル (散乱ベクトル)  $\overrightarrow{OH_{hkl}} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  の法線であることがわかる。

また、このことから、原点 O からの面 ABC の距離はベクトル  $\overrightarrow{OA}$ ,  $\overrightarrow{OB}$  または  $\overrightarrow{OC}$  と平面の

単位法線ベクトルの内積により求められ、

$$\begin{aligned} & \vec{OA} \cdot \vec{OH}_{hkl} / |\vec{OH}_{hkl}| \\ &= \frac{\mathbf{a}}{h} (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \vec{OH}_{hkl} / |\vec{OH}_{hkl}| \\ &= 1 / |\vec{OH}_{hkl}| \\ &= d'. \end{aligned} \tag{A.18}$$

上記のように、ミラーの作図法の解釈には、かなり煩雑な説明が必要であり、直感的な理解も困難である。図 A.4 [p.26] の作図法は最も古く、歴史的に重要であるため、多くの教科書に掲載されているが、これによりブラッグ反射を理解しようという立場は、全く勧められない。

To be continued

## 付録 B

# 消滅則から空間群を求める

==> general reflections sorted into even/odd parity classes

eee			eoo			ooo		
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>
205	196	30.0	[1] 253	240	29.2	289	272	32.1
ooo			eee			eoo		
370	354	39.4	337	322	40.5	419	392	40.3
ooo			ooo					
318	297	33.6	355	343	38.6			

==> Special reflections sorted into various classes  
A \* indicates a potential systematic absence and is used if the average I/sig(I) for a particular class is less than 3.5.

ee			eo			
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	
hhl refl	27	24	49.5	36	35	58.0
h-hl refl	30	28	49.2	37	35	55.7
Okl zone	89	80	43.2	110	106	54.0
h0l zone	34	31	43.6	40	11	2.2*
hk0 zone	62	57	39.1	66	65	53.6
oe			oo			
hhl refl	40	39	45.4	47	44	68.4
h-hl refl	40	38	48.0	44	40	66.9
Okl zone	97	94	53.9	109	103	48.9
h0l zone	36	36	73.1	43	13	2.5*
hk0 zone	71	64	46.7	74	72	46.5

e			o			
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	% of o/e
hhh line	2	2	31.3	7	5	71.6
hk0 zone	7	7	42.2	9	9	99.6
Ok0 line	17	17	74.6	16	2	1.7*
00l line	10	8	102.3	9	1	2.4*
h00 line	3	3	95.0	6	6	38.3

図 B.1 process.out の内容 (その 1)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic  $P2_1/c(\#14)$ ]

単結晶構造解析において非常に重要なプロセスのひとつが、結晶の空間群決定である。低分子結晶構造解析用の CrystalStructure 4.2 では図 B.3 に示すように、空間群の決定を自動的に行うようになっている。

この章ではどのような情報からコンピューターが空間群を割り出しているのかを記述する。コンピューターが決定した空間群が正しくないが故に結晶構造が決まらないこともあるので、その場合にはこの章に記述する手順に従って、手動で空間群を決め直してやるが必要になる。

図 B.1, 図 B.2 および図 B.3 は, Part2a マニュアル

==> reflections sorted for identifying 4n type conditions  
a and b represent h, k, or l

a+b=4n			a+b not equal 4n			
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	
Ok0 zone	106	102	49.6	299	281	50.1
h0l zone	37	20	18.2	116	71	30.8
hk0 zone	69	66	38.9	206	192	48.8
a=4n			a not equal 4n			
Ok0 line	8	8	77.5	25	11	28.2
00l zone	4	2	60.2	15	7	54.3
h00 zone	1	1	91.3	8	8	41.4
2h+l=4n			2h+l not equal 4n			
hkl refl	34	32	47.5	116	110	59.9

==> reflections sorted for identifying 3n and 6n type conditions

h+l=3n; l odd			h+l=3n			h+l not equal 3n			
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	
h-h0l	26	24	54.1	54	52	64.6	97	89	51.8
-h+l=3n; l even			-h+l=3n			-h+l not equal 3n			
h-h0l	26	22	62.7	49	43	55.6	102	96	56.7
l=3n			l not equal 3n						
000l line	7	2	32.5	12	7	67.7			
l=6n			l not equal 6n						
000l line	2	2	185.7	17	7	47.2			

図 B.2 process.out の内容 (その 2)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic  $P2_1/c(\#14)$ ]

Space group # 14    setting # 1  
The selected space group symbol is:  $P2_1/c$

図 B.3 process.out の内容 (その 3)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic  $P2_1/c(\#14)$ ]。「setting #1」は図 B.5 [p.32] の「[8]CELL CHOICE 1」に対応する

アルの図 2.12 [p.6] の「View output file ボタン」をクリックすることにより表示されるテキストファイル「process.out」の一部である。これには、実験で得られた、結晶の消滅則に関する情報が書かれている。

図 B.1 「[1]」の部分にはゼロでない 3 つの反射指数, 「[2]」「[3]」の部分にはゼロでない 2 つの

表 B.1 14 種類のブラベー格子 (Bravais lattice) と体心単斜晶格子。体心単斜晶格子を敢えて加えた理由については、§B.2 [p.32] 最後の段落を参照

結晶系 (Crystal system) ラウエ群 (空間群番号)	軸長(a, b, c) 軸間角(α, β, γ)	単純格子 (P, R)	底心格子 (A, B, C)	体心格子 (I)	面心格子 (F)
三斜晶 (triclinic) 1̄ (#1, #2)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
単斜晶 (monoclinic) 2/m (#3 ~#15)	$a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma$ のうち 2つ=90° 1つ(β)≠90°				
斜方晶 (=直方晶) (orthorhombic) mmm (#16 ~#74)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
正方晶 (tetragonal) 4/m (#75 ~#88), 4/mmm (#89 ~#142)	$a, b, c$ のうち 2つが同じ 1つが異なる $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
三方晶 (trigonal), 3̄ (#143 ~#148), 3̄m (#149 ~#167)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
六方晶 (hexagonal) 6/m (#168 ~#176) 6/mmm (#177 ~#194)	$a, b, c$ のうち 2つが同じ 1つが異なる $\alpha, \beta, \gamma$ のうち 2つ=90° 1つ(γ)=120°				
立方晶 (cubic) m3̄ (#195 ~#206) m3̄m (#207 ~#230)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

反射指数, 「[4]」の部分にはゼロでない1つの反射指数について, 反射が生じているか消滅しているかが示されている。例えば「[1]」の上部にある「eeo」は  $hkl$  の指数が偶数 (even), 偶数 (even), 奇数 (odd) であることを示している。「totl」は予想された反射スポットの総数, 「obsd」は観測された反射スポットの数, 「<I/sig>」は, 観測されたピーク強度をバックグラウンドの標準偏差で割り算した値の平均である。「[1]」の部分に示されている「obsd」はいずれも大きな数で「<I/sig>」も十分大きいことから,  $hkl$  の反射には特に消滅が見られない。「[2]」「[3]」の一番右に記された「<I/sig>」の値は  $l$  が奇数のとき小さく,  $h0l$  反射が消滅しているとコンピューターが認識したことを, この値の右隣に「\*」マークを記述するこ

とで示している。また「[4]」の部分についても同様で, 一番右に記述された「% of o/e」の値も小さいことから,  $0k0, 00l$  の反射が  $k, l$  が奇数のとき消滅したと認識されている。

Reflection conditions

General:

$h0l : l = 2n$

$0k0 : k = 2n$

$00l : l = 2n$

図 B.4 International Tables for Crystallography (2006) Vol.A に記載された  $P2_1/c$ (#14) の反射条件。  $k$  が奇数のとき  $0k0$  反射が,  $l$  が奇数のとき  $h0l, 00l$  反射が消滅することを示している

図 B.2 [p.29] の「[5]」の部分には, 反射指数な



表 B.2 結晶の対称要素 (面)。タンパク質結晶がこれらの対称要素を持つことは決していない

対称面の種類	文字記号	図形記号 (紙面に垂直)	図形記号 (紙面に平行)
鏡面 (Mirror plane)	$m$		
軸映進面 (Axial glide plane)	$a, b \text{ or } c$		
軸映進面 (Axial glide plane)	$a, b \text{ or } c$		
二重映進面 (Double glide plane)	$e$		
対角映進面 (Diagonal glide plane)	$n$		
ダイヤモンド映進面 (Diamond glide plane)	$d$		

いしはそれらの和を 4 で割り算したときの情報が、「[6]」の部分には、反射指数ないしはそれらの和を 3 ないしは 6 で割り算したときの情報が示されている。これらの部分は、3 回,4 回,6 回らせん軸の有無に関する情報を記述している。「obsd」と「<I/sig>」の値はいずれも大きく、3 回,4 回,6 回らせん軸による消滅が生じていないことを示している。

図 B.3 [p.29] は、上のことに基づいて、タウリン結晶の空間群が  $P2_1/c(\#14)$  であると判断されたことを示している。

図 B.4 は、*International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に記された空間群  $P2_1/c(\#14)$  の反射条件である。図 B.1 [p.29] と図 B.2 [p.29] に書かれた情報がこれに一致することから、結晶の空間群が  $P2_1/c(\#14)$  であることがわかるのである。

以下、空間群で決まる結晶の対称性からどのようにして反射の消滅が生じるかについて記述する。

表 B.3 結晶の対称要素 (軸と点)

対称軸または点	文字記号	図形記号 (紙面に垂直)	図形記号 (紙面に平行)
なし	1		
2 回回転軸	2		
2 回らせん軸	$2_1$		
3 回回転軸	3		
3 <sub>1</sub> 回らせん軸	$3_1$		
3 <sub>2</sub> 回らせん軸	$3_2$		
4 回回転軸	4		
4 <sub>1</sub> 回らせん軸	$4_1$		
4 <sub>2</sub> 回らせん軸	$4_2$		
4 <sub>3</sub> 回らせん軸	$4_3$		
6 回回転軸	6		
6 <sub>1</sub> 回らせん軸	$6_1$		
6 <sub>2</sub> 回らせん軸	$6_2$		
6 <sub>3</sub> 回らせん軸	$6_3$		
6 <sub>4</sub> 回らせん軸	$6_4$		
6 <sub>5</sub> 回らせん軸	$6_5$		
対称中心	$\bar{1}$		
3 回回反軸	$\bar{3}$		
4 回回反軸	$\bar{4}$		
6 回回反軸	$\bar{6}$		

### B.1 群論から導かれた結晶の対称要素

結晶構造の決定に、群論がきわめて重要であることを最初に示したのは西川正治 (S. Nishikawa; 1884/12/5~1952/1/5) で、西川の影響を強く受けたワイコフ (R. W. G. Wyckoff; 1897/8/9~1994/11/3) がこれを体系化し完成させた。

表 B.1 に示すように、結晶はその単位胞の形から 7 種類の結晶系に分類することができる。さらに単純格子以外に、緑色の影で示すような複合格子が存在する。赤枠で囲った体心単斜晶格子以外の 14 種類の結晶格子をブラベー格子 (Bravais lattice) という。

体心単斜晶格子は筆者 (沖津; 27470, 090-2203-8789) の独断で敢えてこの表に加えた。

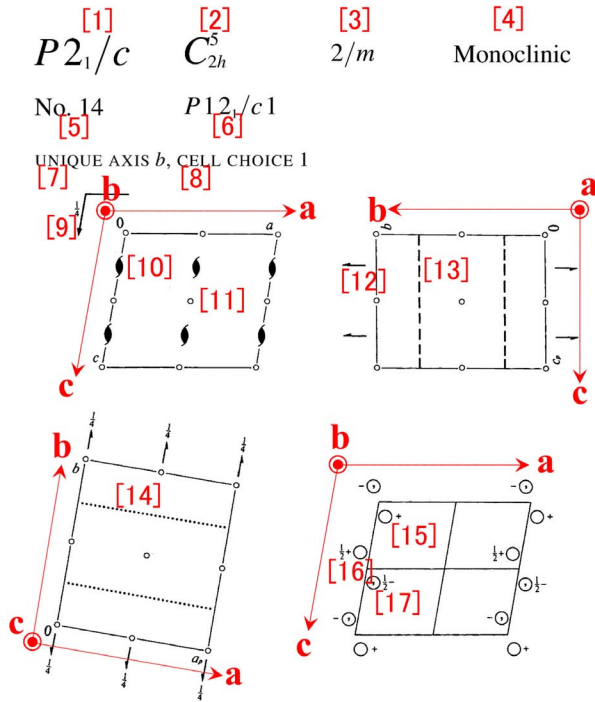


図 B.5 International Tables for Crystallography (2006) Vol.A の  $P2_1/c$ (#14) の表示。タンパク質結晶ではこの空間群はあり得ない。

底心単斜晶格子の一部が、軸の選び方により、単位胞の体積が変わることなく、単斜晶の対称性を損なうことなく体心格子になり得るといのが、その理由である。

表 B.1 の一番左の列には、ラウエ群と International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, Chapter 7 に記述してある空間群番号の範囲を示してある。ラウエ群とは結晶を逆格子の対称性に応じて分類した群である。

表 B.1 [p.30], 表 B.2 [p.31], 表 B.3 [p.31] に示す対称要素から、結晶は 230 種類の空間群に分類されることがわかっている。

### B.2 空間群の記号

図 B.5 は、International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, Chapter 7 の中で空間群  $P2_1/c$ (#14) を示した最初のページである。

「[1]  $P2_1/c$ 」は空間群のヘルマン-モーガン表記 [H-M 表記 (Hermann-Mouguin notation)], 「[2]  $C_{2h}^5$ 」はシェーンフリース表記 (Schönflies notation), 「[3]  $2/m$ 」はラウエ群, 「[4] Mon-

表 B.4 複合格子による消滅則

格子の名称	記号	反射条件(消滅しない条件)	例
A 底心格子	A	$hkl: k+l=2n$	A 12/n1 (#15)
B 底心格子	B	$hkl: h+l=2n$	B 2/n11 (#15)
C 底心格子	C	$hkl: h+k=2n$	C 12/c1 (#15)
体心格子	I	$hkl: h+k+l=2n$	I 2/b11 (#15)
面心格子	F	$hkl: h+k, h+l, k+l=2n$	

表 B.5 映進面による消滅則。タンパク質結晶が映進面を持つことは決していない

映進面の名称 (記号)	面法線	反射条件 (消滅しない条件)	例
軸映進面(a)	b	$h0l: h=2n$	$P 12_1/a1$ (#14)
軸映進面(a)	c	$hk0: h=2n$	$P 112_1/a$ (#14)
軸映進面(b)	a	$0kl: k=2n$	$P2_1/b 11$ (#14)
軸映進面(b)	c	$hk0: k=2n$	$P112_1/b$ (#14)
軸映進面(c)	a	$0kl: l=2n$	$P2_1/c11$ (#14)
軸映進面(c)	b	$h0l: l=2n$	$P 12_1/c1$ (#14) C 12/c1 (#15)
二重映進面(e)	a	$hkl: k+l=2n$	
二重映進面(e)	b	$hkl: h+l=2n$	
二重映進面(e)	c	$hkl: h+k=2n$	
対角映進面(n)	a	$0kl: k+l=2n$	B 2/n11 (#15)
対角映進面(n)	b	$h0l: h+l=2n$	C 12/c1 (#15)
対角映進面(n)	c	$hk0: h+k=2n$	$P 112_1/n$ (#14)

表 B.6 らせん軸による消滅則

らせん軸の名称	軸方向	反射条件 (消滅しない条件)	例
2 <sub>1</sub> らせん軸	a	$h00: h=2n$	$P 2_1 2_1 2_1$ (#19) $P 12_1 1$ (#4)
2 <sub>1</sub> らせん軸	b	$0k0: k=2n$	$P 12_1/c1$ (#14)
			C 12/c1 (#15)
			$P 2_1 2_1 2_1$ (#19)
2 <sub>1</sub> らせん軸	c	$00l: l=2n$	$P 2_1 2_1 2_1$ (#19)
3 <sub>1</sub> らせん軸	c	$00l: l=3n$	
3 <sub>2</sub> らせん軸	c	$00l: l=3n$	
4 <sub>1</sub> らせん軸	c	$00l: l=4n$	$P 4_2 2_2$ (#92)
4 <sub>2</sub> らせん軸	c	$00l: l=2n$	
4 <sub>3</sub> らせん軸	c	$00l: l=4n$	$P 4_3 2_2$ (#96)
6 <sub>1</sub> らせん軸	c	$00l: l=6n$	
6 <sub>2</sub> らせん軸	c	$00l: l=3n$	
6 <sub>3</sub> らせん軸	c	$00l: l=2n$	
6 <sub>4</sub> らせん軸	c	$00l: l=3n$	
6 <sub>5</sub> らせん軸	c	$00l: l=6n$	

表 B.7 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, Chapter 3.1 の一部

MONOCLINIC, Laue class 2/m

Unique axis <i>b</i>				Laue class 1 2/m 1		
Reflection condition				Point group		
<i>hkl</i>	<i>h0l</i>	<i>0k0</i>	Extinction symbol	2	<i>m</i>	2/m
	<i>h00 00l</i>		<i>P1-1</i>	<b>P121</b> (3)	<b>P1m1</b> (6)	<b>P1 2/m 1</b> (10)
		<i>k</i>	<i>P12<sub>1</sub>1</i>	<b>P12<sub>1</sub>1</b> (4)	<b>P1 2<sub>1</sub>/m 1</b> (11)	<b>P1 2<sub>1</sub>/m 1</b> (11)
			<i>P1a1</i>		<i>P1a1</i> (7)	<i>P1 2/a 1</i> (13)
[1]	<i>h</i>		<i>P1 2<sub>1</sub>/a 1</i>			<i>P1 2<sub>1</sub>/a 1</i> (14)
	<i>l</i>		<i>P1c1</i>		<b>P1c1</b> (7)	<b>P1 2/c 1</b> (13)
[2]	<i>l</i>	<i>k</i>	<i>P1 2<sub>1</sub>/c 1</i>			<b>P1 2<sub>1</sub>/c 1</b> (14)
	<i>h+l</i>		<i>P1n1</i>		<i>P1n1</i> (7)	<i>P1 2/n 1</i> (13)
[3]	<i>h+l</i>	<i>k</i>	<i>P1 2<sub>1</sub>/n 1</i>			<i>P1 2<sub>1</sub>/n 1</i> (14)
<i>h+k</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>C1-1</i>	<b>C121</b> (5)	<b>C1m1</b> (8)	<b>C1 2/m 1</b> (12)
<i>h+k</i>	<i>h, l</i>	<i>k</i>	<i>C1c1</i>		<b>C1c1</b> (9)	<b>C1 2/c 1</b> (15)
<i>k+l</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	<i>A1-1</i>	<i>A121</i> (5)	<i>A1m1</i> (8)	<i>A1 2/m 1</i> (12)
<i>k+l</i>	<i>h, l</i>	<i>k</i>	<i>A1n1</i>		<i>A1n1</i> (9)	<i>A1 2/n 1</i> (15)
<i>h+k+l</i>	<i>h+l</i>	<i>k</i>	<i>I1-1</i>	<i>I121</i> (5)	<i>I1m1</i> (8)	<i>I1 2/m 1</i> (12)
<i>h+k+l</i>	<i>h, l</i>	<i>k</i>	<i>I1a1</i>		<i>I1a1</i> (9)	<i>I1 2/a 1</i> (15)

oclinic」は結晶系、「[5] No. 14」は空間群番号、「[6]  $P12_1/c1$ 」は省略なしのヘルマン-モーガン表記 [H-M フル表記 (Hermann-Mouguin full notation)], 「[7] UNIQUE AXIS *b*」は紙面が *b* 軸に垂直であること、「[9]」「[13]」「[14]」は *c* 映進面の記号で、「[9]」の傍らにある  $\frac{1}{4}$  は映進面の高さである。「[8] CELL CHOICE 1」は単位胞の選び方の番号で図 B.3 [p.29] の「setting #1」に対応する。「[10]」「[12]」は  $2_1$  らせん軸の記号である。「[15] 原子」の  $2_1$  らせん軸による像は「[16] 原子」, 「[15] 原子」の *c* 映進面による像は「[17] 原子」である。「[15] 原子」の位置ベクトルが  $x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$  のとき、「[16] 原子」の位置ベクトルは  $-x\mathbf{a} + (\frac{1}{2} + y)\mathbf{b} + (\frac{1}{2} - z)\mathbf{c}$  で、「[17] 原子」の位置ベクトルは  $x\mathbf{a} + (\frac{1}{2} - y)\mathbf{b} + (\frac{1}{2} + z)\mathbf{c}$  となることが傍らの数字と記号で示されている。また、「[15] 原子 (分子)」「[16] 原子 (分子)」が ○ 記号で示される右手系であれば「[17] 原子 (分子)」は左手系であることが ○ 記号の中にコンマ (,) を打つことによって示されている。

H-M フル表記の最初の文字は表 B.1 [p.30] 第 1 行目の括弧内に示されている記号で、単純格子のとき *P*(三方晶以外と三方晶の一部) または *R*(三方晶の一部)、底心格子のとき底心面がどれ

であるかに応じて *A*, *B*, *C*, 体心格子のとき *I*, 面心格子のとき *F* となる。*a*, *b*, *c* 軸の取り方の任意性から底心格子の *A*, *B*, *C* の記号は同じ空間群でも入れ替わることができる。底心格子を代表する H-M 表記は多くの場合 *C* だが例外が 4 つある [*Amm2*(#38), *Abm2*(#39), *Ama2*(#40), *Aba2*(#41)]。

省略なし H-M 表記の「 $P12_1/c1$ 」は、*a* 軸と *c* 軸方向の対称要素がなし (1), *b* 軸方向の対称要素が  $2_1$  らせん軸 ( $2_1$ ) と *c* 映進面 (*c*) であることを示している。対称要素がないことは通常省略して書くことになっており、14 番の空間群の H-M 表記は「 $P2_1/c$ 」となる。*a*, *b*, *c* 軸の取り方には任意性があるため、14 番の空間群の省略なし H-M 表記は、 $P12_1/c1$ ,  $P12_1/n1$ ,  $P12_1/a1$ ,  $P112_1/a$ ,  $P112_1/n$ ,  $P112_1/b$ ,  $P2_1/b11$ ,  $P2_1/n11$ ,  $P2_1/c11$  の 9 通り存在する。同じ番号の空間群でも、一般に複数の省略なし H-M 表記が存在する。ただし、 $P2_12_12_1$  (orthorhombic #19) のように *a*, *b*, *c* 軸方向の対称要素が同じであることから H-M フル表記が  $P2_12_12_1$  の一通りだけになる場合もある。

空間群番号 15 (図 B.8[p.34]) の省略した H-M 表記は  $C2/c$  で、H-M フル表記は  $C12/c1$  だが、単位胞の取り方を変えると  $I12/a1$  となる。表 B.1 [p.30] の中に、赤枠で囲った体心単斜晶格子を加えたのはこのためである。

### B.3 消滅則の読み方

この節では、低分子結晶の場合に図 B.1 [p.29] と図 B.2 [p.29] に示した process.out の中身を読んで、*International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, Chapter 3.1 と照らし合わせながら空間群を決める方法について説明する。

表 B.7 は *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, Chapter 3.1 の中で、消滅則と空間群の関係を示した表の一部である。これの pdf ファイルをパソコンのデスクトップ上の「*International Tables for Crystallography* (2006)」のアイコンの中に置いてあるので、活用すると

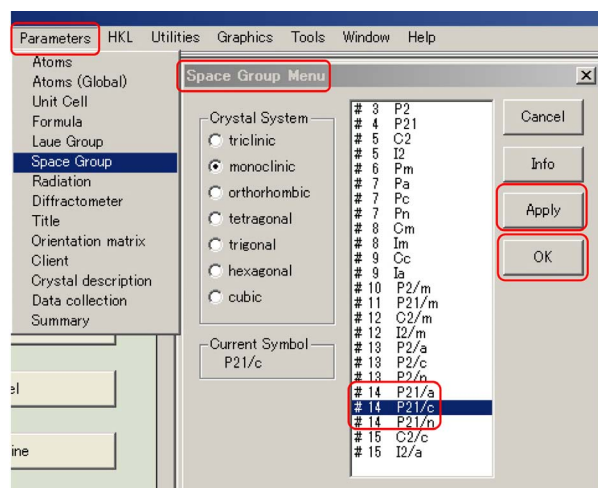


図 B.6 CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直す (低分子結晶の場合)

よい。

低分子結晶の場合、図 B.1 [p.29] 「[1]」の部分には、ゼロの指数を持たない  $hkl$  反射の消滅の有無を示している。 $hkl$  が偶数 (e) か奇数 (o) に関わらず消滅は見られないので、表 B.7 の一番左の列「 $hkl$   $0kl$   $hk0$ 」の欄が空白の行が該当する。この列の「 $h+k$ 」「 $h+l$ 」「 $h+k+l$ 」の表記には、すべて「 $=2n$ 」が省略されており、これらの指数の和が奇数になったとき、反射が消滅することを示している。第 2 列目、3 列目についても同様である。

低分子結晶の場合、図 B.1 [p.29] 「[2]」「[3]」の部分は、1 つの指数がゼロの場合の消滅の有無で、 $h0l$  反射が  $l$  が奇数のとき消滅していることを示している。図 B.1 [p.29] 「[4]」部分は、2 つの指数がゼロの場合の消滅の有無で、 $0k0$  反射が  $k$  が奇数のときと  $00l$  反射が  $l$  が奇数のとき消滅していることを示している。したがって表 B.7 [p.33] の第 2 列と第 3 列目にそれぞれ  $l(=2n)$  と  $k(=2n)$  が入っている行が該当することになり、表 B.7 [p.33] に「[2]」で示した、H-M フル表記  $P12_1/c1$ 、省略した H-M 表記では  $P2_1/c$ (#14) の空間群であることが割り出される。「[1]」「[3]」の行もまた、単位胞の取り方の違いにより H-M フル表記が異なるものの、省略した H-M 表記は同じく  $P2_1/c$ (#14) である。

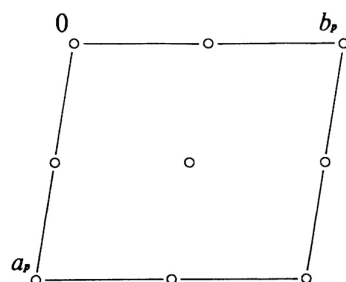


図 B.7 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A  $P\bar{1}$ (#2)。対称中心を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない。位相問題は単純である

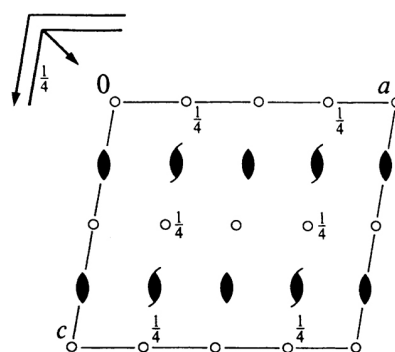


図 B.8 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A  $C12/c1[C2/c]$ (#15)。映進面を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない

低分子結晶の場合、CrystalStructure 4.2 で空間群を指定するには、図 B.6 のように「Parameters メニュー」から「Space Group」を選択して「Space Group Menu ウィンドウ」を開く。表 B.7 [p.33] 「[1]」「[2]」「[3]」に示された、H-M フル表記  $P12_1/a1$ 、 $P12_1/c1$ 、 $P12_1/n1$  がいずれもメニューの中にあるが、消滅則にしたがって  $P2_1/c$  を選択し「Apply」「OK」の順にクリックする。

#### B.4 対称要素の組み合わせによる消滅則の実例

表 B.4, B.5, B.6 [p.32] に一覧にした対称要素の組み合わせにより、消滅則がどのようなものになるかの具体例を記述する。

低分子の有機物結晶の空間群を多い順にあげると、 $P2_1/c$ (#14)、 $P\bar{1}$ (#2)、 $C2/c$ (#15)、

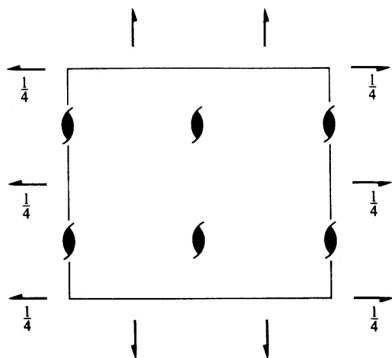


図 B.9 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A  $P2_12_12_1$ (#19)

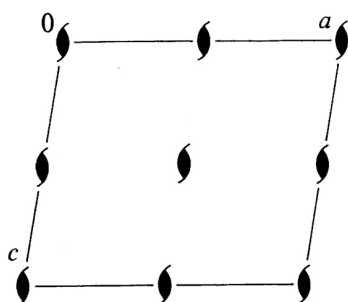


図 B.10 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A  $P12_11[P2_1]$ (#4)

$P2_12_12_1$ (#19),  $P2_1$ (#4) で この5つの空間群だけで低分子有機物のおよそ80%を占める。

ただしタンパク質結晶の場合,  $P\bar{1}$ (#2),  $P2_1/c$ (#14),  $C2/c$ (#15) の空間群はあり得ない。空間群のヘルマン-モーガン表記の中に対称中心を表す  $\bar{1}$  の記号, 鏡面を表す  $m$  の記号, 映進面を表す  $a, b, c, d, e, n$  の記号を持つものは, 鏡像の分子を必要とするため, タンパク質結晶ではあり得ないのである。低分子でもキラルな分子の片方(L体ないしはD体)だけからなる結晶は, 鏡面と映進面は持ち得ないのである。L体とD体を同じだけ持つラセミ体結晶の場合は, 鏡面と映進面の記号を持つ空間群は多々ある。

上記の5つの空間群の対称要素がどのような消滅則を与えるかを, 表 B.4, B.5, B.6 [p.32] を参照しながら以下に記述する。

#### B.4.1 単斜晶 $P12_11[P2_1/c]$ (#14)

空間群  $P2_1/c$ (H-M フル表記  $P12_1/c1$ ) の対称要素は, 表 B.5 [p.32] に示す  $c$  映進面と表 B.6

[p.32] に示す  $b$  軸方向の  $2_1$  らせん軸である。このことは図 B.5 [p.32] から読み取ることができる。

消滅則は消滅しない条件を,  $hkl$  すべての指数がゼロでないとき, 1つの指数がゼロのとき, 2つの指数がゼロのときに分けて記述することになっており, 映進面とらせん軸による消滅則をこの規則に則って記述すると以下ようになる。

$$\begin{aligned} h0l : & \quad l = 2n, \\ 0k0 : & \quad k = 2n, \\ 00l : & \quad l = 2n. \end{aligned}$$

これは図 B.4 [p.30] のように, *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に記載されている。

#### B.4.2 三斜晶 $P\bar{1}$ (#2)

図 B.7 から  $P\bar{1}$ (#2) にある対称要素は対称中心だけであり, 映進面もらせん軸も存在しない単純格子であるため, 反射の消滅はない。対称中心を持つため, タンパク質結晶やキラルな分子の結晶ではあり得ない。

ただし, 対称中心を持つ結晶では位相問題が符号だけの2値問題となり, 三斜晶  $P\bar{1}$ (#2) の結晶は, 品質が悪くても分子構造が決定されることが多々ある。

#### B.4.3 単斜晶 $C12/c1[C2/c]$ (#15)

$C12/c1$  は, 記号が  $C$  で始まっていることから底心格子である。図 B.8 の小さな白丸は対称中心で  $P\bar{1}$ (#2) と同様, 位相問題が簡単なため高い確率で正しい分子構造にたどり着ける。

軸のとり方によって  $A$  底心格子,  $B$  底心格子,  $C$  底心格子があり得るだが, ここでは  $C$  底心格子であるとして記述する。表 B.4 [p.32] に示した反射条件を  $hkl$  のすべての指数がゼロでない, 1つの指数がゼロ, 2つの指数がゼロ, のすべての場合に分けて書くと,  $[hkl : h + k = 2n]$ ,  $[hk0 : h + k = 2n]$ ,  $[h0l : h = 2n]$ ,  $[0kl : k = 2n]$ ,  $[h00 : h = 2n]$ ,  $[0k0 : k = 2n]$  となる。

図 B.8 から  $b$  軸を法線とする  $c$  映進面と  $n$  映進面,  $b$  軸に平行な  $2_1$  らせん軸がある。

表 B.5 [p.32] から  $c$  映進面と  $n$  映進面による



反射条件の両方を満たすとき,  $[h0l : h, l = 2n]$  となる。また表 B.6 [p.32] から  $\mathbf{b}$  方向の  $2_1$  らせん軸による反射条件は,  $[0k0 : k = 2n]$  となる。

これらの条件の論理積を書き下すと以下のようになる。

$$\begin{aligned} hkl : & \quad h + k = 2n, \\ h0l : & \quad h, l = 2n, \\ 0kl : & \quad k = 2n, \\ hk0 : & \quad h + k = 2n, \\ 0k0 : & \quad k = 2n, \\ h00 : & \quad h = 2n, \\ 00l : & \quad l = 2n. \end{aligned}$$

#### B.4.4 斜方晶 $P2_12_12_1$ (#19)

図 B.9 [p.35] から  $P2_12_12_1$ (#19) は,  $a, b, c$  軸すべての方向に  $2_1$  らせん軸を持つことがわかる。表 B.6 [p.32] を参照して反射条件は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} h00 : & \quad h = 2n, \\ 0k0 : & \quad k = 2n, \\ 00l : & \quad l = 2n. \end{aligned}$$

#### B.4.5 単斜晶 $P12_11$ [ $P2_1$ (#4)]

$P2_1$ (#4) は, 軸のとり方によって H-M フル表記が  $P12_11, P112_1, P2_111$  の 3 通りがあるのだが, ここでは,  $P12_11$  について記述する。

図 B.10 [p.35] から  $P12_11$  は,  $\mathbf{b}$  軸方向の  $2_1$  らせん軸を持っており, 表 B.6 [p.32] から次のように反射条件が与えられる。

$$0k0 : \quad k = 2n.$$

### B.5 消滅則の数学的証明

この節は, 時間があるときに参考までに読むとよい。

表 B.1[p.30], B.2[p.31], B.3[p.31] で, 緑色で示された対称要素, すなわち, **複合格子, 映進面, らせん軸の存在によって反射が消滅する。逆にいえば消滅則を与えるのは, この 3 種類の対称要素だけである。ただし, タンパク質結晶の場合には映進面は決してあり得ない。** 以下, これらによってどのように消滅が生じるかを記述する。

まず下準備として,  $hkl$  反射の構造因子  $F_{hkl}$  の定義式を示す。

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \int_{\text{cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp[-i2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] dv. \\ &= \int_{\text{cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] dv. \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

ここで,  $\int_{\text{cell}} dv$  は単位胞 1 つにわたる体積積分,  $\rho(\mathbf{r})$  は単位胞内の位置  $\mathbf{r} (= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c})$  における電子密度,  $\mathbf{h} (= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$  は反射を与える逆格子ベクトルである。逆格子については, 付録 A [p.23] を参照。

$N$  個の等価な点を作る対称要素は次のように表される。

$$\rho[T^{(i)}(\mathbf{r})] = \rho[T^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, \dots, N-1\}.$$

$F_{hkl}$  がゼロになるには, 式 (B.1) の積分をするにあたって, 対称要素による  $N$  個の等価な点に対する積分要素の和がゼロになればよいので,

$$\sum_{i=0}^{N-1} \rho[T^{(0)}(\mathbf{r})] \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T^{(i)}(\mathbf{r})] = 0$$

すなわち

$$\sum_{i=0}^{N-1} \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T^{(i)}(\mathbf{r})] = 0 \quad (\text{B.2})$$

となる。このことを基本に以下の記述をする。

#### B.5.1 複合格子による消滅

表 B.4 [p.32] に複合格子による消滅則を一覧にしてある。以下, 底心, 体心, 面心の複合格子によってなぜこのような消滅則が生じるかを記述する。

##### B.5.1.1 底心格子による消滅

$C$  底心格子の対称性は, 次の式で表される。

$$\begin{aligned} \rho[T_C^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_C^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1\}. \\ T_C^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \\ T_C^{(1)}(\mathbf{r}) &= (x + \frac{1}{2})\mathbf{a} + (y + \frac{1}{2})\mathbf{b} + z\mathbf{c}. \end{aligned}$$

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_C^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.3})$$

ここで式 (B.3) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp\{-i2\pi[h(x + \frac{1}{4}) + k(y + \frac{1}{4}) + lz]\}.$$

$f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.3) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r}) &\times \{\exp[-i\frac{\pi}{2}(h+k)] + \exp[+i\frac{\pi}{2}(h+k)]\} \\ &= 2f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \cos[\frac{\pi}{2}(h+k)] = 0. \end{aligned}$$

$f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  は一般にゼロでないので、消滅条件は次のようになる。

$$\cos[\frac{\pi}{2}(h+k)] = 0.$$

$h+k$  が奇数のとき上の式を満たすので、反射条件 (反射が消滅しない条件) は、表 B.4 [p.32] のように

$$hkl: \quad h+k = 2n$$

と導かれる。ここで、 $l$  は任意である。

A 底心格子, B 底心格子の場合の反射条件も上と同様にして導くことができる。

### B.5.1.2 体心格子による消滅

体心格子 ( $I$ ) の対称性は、次の式で表される。

$$\begin{aligned} \rho[T_I^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_I^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1\}. \\ T_I^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \\ T_I^{(1)}(\mathbf{r}) &= (x + \frac{1}{2})\mathbf{a} \\ &\quad + (y + \frac{1}{2})\mathbf{b} \\ &\quad + (z + \frac{1}{2})\mathbf{c}. \end{aligned}$$

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_I^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.4})$$

ここで式 (B.4) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp\{-i2\pi[h(x + \frac{1}{4}) + k(y + \frac{1}{4}) + l(z + \frac{1}{4})]\}.$$

$f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.4) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r}) &\times \{\exp[-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)] \\ &\quad + \exp[+i\frac{\pi}{2}(h+k+l)]\} \\ &= 2f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \cos[\frac{\pi}{2}(h+k+l)] = 0. \end{aligned}$$

$f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  は一般にゼロでないので、消滅条件は次のようになる。

$$\cos[\frac{\pi}{2}(h+k+l)] = 0.$$

$h+k+l$  が奇数のとき上の式を満たすので、反射条件 (反射が消滅しない条件) は、表 B.4 [p.32] のように

$$hkl: \quad h+k+l = 2n$$

と導かれる。

### B.5.1.3 面心格子による消滅

面心格子 ( $F$ ) の対称性は、次の式で表される。

$$\begin{aligned} \rho[T_F^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_F^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, 2, 3\}. \\ T_F^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \\ T_F^{(1)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a} + (y + \frac{1}{2})\mathbf{b} + (z + \frac{1}{2})\mathbf{c}, \\ T_F^{(2)}(\mathbf{r}) &= (x + \frac{1}{2})\mathbf{a} + y\mathbf{b} + (z + \frac{1}{2})\mathbf{c}, \\ T_F^{(3)}(\mathbf{r}) &= (x + \frac{1}{2})\mathbf{a} + (y + \frac{1}{2})\mathbf{b} + z\mathbf{c}. \end{aligned}$$

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^3 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_F^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.5})$$

ここで式 (B.5) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp\left\{-i2\pi\left[h\left(x + \frac{1}{4}\right) + k\left(y + \frac{1}{4}\right) + l\left(z + \frac{1}{4}\right)\right]\right\}.$$

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.5) [p.37] の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \left\{ \exp\left[-i\frac{\pi}{2}(-h-k-l)\right] \right. \\ & \quad + \exp\left[-i\frac{\pi}{2}(-h+k+l)\right] \\ & \quad + \exp\left[-i\frac{\pi}{2}(+h-k+l)\right] \\ & \quad \left. + \exp\left[-i\frac{\pi}{2}(+h+k-l)\right] \right\} \quad (\text{B.6}) \\ & = 2f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \left\{ \exp\left(+i\frac{\pi}{2}h\right) \cos\left[\frac{\pi}{2}(k+l)\right] \right. \\ & \quad \left. + \exp\left(-i\frac{\pi}{2}h\right) \cos\left[\frac{\pi}{2}(k-l)\right] \right\} = 0. \quad (\text{B.7}) \end{aligned}$$

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  は一般にゼロでないので、消滅条件は次のようになる。

$$\begin{aligned} \cos\left[\frac{\pi}{2}(k+l)\right] &= 0, \\ \cos\left[\frac{\pi}{2}(k-l)\right] &= 0. \end{aligned}$$

$k+l$  が偶数であることと  $k-l$  が偶数であることは、 $k, l$  がいずれも偶数かいずれも奇数であることと等値で、 $k+l=2n$  で表される。 $h$  は任意である。式 (B.6) が  $h, k, l$  について対称であることから  $h+k, h-k$  および  $h+l, h-l$  についても式 (B.7) と同様な式を導くことができるので、反射条件 (反射が消滅しない条件) は、表 B.4 [p.32] のように

$$\begin{aligned} hkl : \quad h+k &= 2n, \\ hkl : \quad h+l &= 2n, \\ hkl : \quad l+k &= 2n. \end{aligned}$$

と導かれる。すなわち、 $h, k, l$  に偶数と奇数が混在したとき反射は消滅する。

### B.5.2 映進面による消滅

タンパク質結晶の場合は、分子が L アミノ酸のみで構成されておりその光学異性体である D

アミノ酸を持たないため、映進面を持つことはない。

#### B.5.2.1 軸映進面による消滅

$\mathbf{b}$  軸を法線とする高さ  $\frac{1}{4}\mathbf{b}$  にある  $c$  映進面による対称性は次のように表される。

$$\rho[T_{Bc}^{(i)}(\mathbf{r})] = \rho[T_{Bc}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1\}.$$

$$T_{Bc}^{(0)}(\mathbf{r}) = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c},$$

$$T_{Bc}^{(1)}(\mathbf{r}) = x\mathbf{a} + \left(\frac{1}{2} - y\right)\mathbf{b} + \left(\frac{1}{2} + z\right)\mathbf{c},$$

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{Bc}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.8})$$

ここで式 (B.8) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp\left\{-i2\pi\left[hx + k\frac{1}{4} + l\left(\frac{1}{4} + z\right)\right]\right\}.$$

$f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.8) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ & \quad \left\{ \exp\left\{+i2\pi\left[k\left(\frac{1}{4} - y\right) + l\frac{1}{4}\right]\right\} \right. \\ & \quad \left. + \exp\left\{-i2\pi\left[k\left(\frac{1}{4} - y\right) + l\frac{1}{4}\right]\right\} \right\} \\ & = 2f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \cos\left\{\frac{\pi}{2}[k(1-4y) + l]\right\} = 0. \end{aligned}$$

$f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  は一般にゼロではないので  $\cos\{\}$  の項がゼロになる条件が消滅条件を与える。それは、 $h$  は任意、 $k=0$ 、 $l$  が奇数のときなので、反射条件 (消滅しない条件) は、表 B.5 [p.32] のように

$$h0l : \quad l = 2n$$

と導かれる。他の軸映進面についても同様にして表 B.5 [p.32] に示す消滅則が導かれる。

#### B.5.2.2 二重映進面 ( $e$ 映進面) による消滅

二重映進面 ( $e$  映進面) は  $\mathbf{b}$  軸を法線とする場合、映進面に映った像が  $\frac{1}{2}\mathbf{a}$  方向と  $\frac{1}{2}\mathbf{c}$  方向の両方にグライドする対称要素である。グライドした像がもういちど映進面に映ってそれぞれ  $\frac{1}{2}\mathbf{c}$  方向と  $\frac{1}{2}\mathbf{a}$  方向にグライドした像を含め、4 つの等価点があることになる。



したがって、高さゼロにある  $\mathbf{b}$  軸を法線とする二重映進面 ( $e$  映進面) の対称性は次のように表される。

$$\begin{aligned}\rho[T_{Be}^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_{Be}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, 2, 3\}. \\ T_{Be}^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \\ T_{Be}^{(1)}(\mathbf{r}) &= (x + \frac{1}{2})\mathbf{a} - y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \\ T_{Be}^{(2)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a} - y\mathbf{b} + (z + \frac{1}{2})\mathbf{c}, \\ T_{Be}^{(3)}(\mathbf{r}) &= (x + \frac{1}{2})\mathbf{a} + y\mathbf{b} + (z + \frac{1}{2})\mathbf{c},\end{aligned}$$

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^3 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{Be}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.9})$$

ここで式 (B.9) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp\{-i2\pi[h(\frac{1}{4} + x) + l(\frac{1}{4} + z)]\}.$$

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.9) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned}f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ \left\{ \exp\{-i2\pi[-h\frac{1}{4} + ky - l\frac{1}{4}]\} \right. \\ + \exp\{-i2\pi[+h\frac{1}{4} - ky - l\frac{1}{4}]\} \\ + \exp\{-i2\pi[-h\frac{1}{4} - ky + l\frac{1}{4}]\} \\ \left. + \exp\{-i2\pi[+h\frac{1}{4} + ky + l\frac{1}{4}]\} \right\} \\ = 2f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ \left\{ \exp(-i2\pi ky) \cos\left[\frac{\pi}{2}(h+l)\right] \right. \\ \left. + \exp(+i2\pi ky) \cos\left[\frac{\pi}{2}(h-l)\right] \right\} = 0.\end{aligned}$$

$f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  および  $\exp(\pm i2\pi ky)$  は一般にゼロではないので上の消滅条件を満たすのは、 $\cos[\frac{\pi}{2}(h+l)] = 0$  および  $\cos[\frac{\pi}{2}(h-l)] = 0$  のときである。 $h+l$  と  $h-l$  が奇数のとき反射が消滅することになり、それは  $k$  は任意、 $h$  と  $k$  が、いずれも偶数か、いずれも奇数のときなので、反射条件 (消滅しない条件) は

$$hkl : \quad h+l = 2n$$

と導かれる。

他の二重映進面についても同様な手順で表 B.5 [p.32] に示すような消滅則を導くことができる。

### B.5.2.3 対角映進面 ( $n$ 映進面) による消滅

$\mathbf{b}$  軸を法線とする高さゼロにある対角映進面 ( $n$  映進面) による対称性は次のように表される。

$$\begin{aligned}\rho[T_{Bn}^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_{Bn}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1\}. \\ T_{Bn}^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \\ T_{Bn}^{(1)}(\mathbf{r}) &= (\frac{1}{2} + x)\mathbf{a} - y\mathbf{b} + (\frac{1}{2} + z)\mathbf{c},\end{aligned}$$

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{Bn}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.10})$$

ここで式 (B.10) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp\{-i2\pi[h(\frac{1}{4} + x) + l(\frac{1}{4} + z)]\}.$$

$f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.10) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned}f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ \left\{ \exp\{-i2\pi[-h\frac{1}{4} + ky - l\frac{1}{4}]\} \right. \\ \left. + \exp\{-i2\pi[h\frac{1}{4} - ky + l\frac{1}{4}]\} \right\} \\ = 2f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \cos\left\{\frac{\pi}{2}[4ky - (h+l)]\right\} = 0.\end{aligned}$$

$f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  は一般にゼロではないので  $\cos\{\}$  の項がゼロになる条件が消滅条件を与える。それは、 $k=0$ 、 $h+l$  が奇数なので、表 B.5 [p.32] のように反射条件 (消滅しない条件) は

$$h0l : \quad h+l = 2n$$

と導かれる。他の対角映進面についても同様に示す消滅則が導かれる。

### B.5.3 らせん軸による消滅

表 B.6 [p.32] には  $p_q$  らせん軸 [ $p \in \{2, 3, 4, 6\}, 1 \leq q \leq (p-1)$ ] による消滅則を一覧にしてある。 $\mathbf{c}$  軸方向の  $p_q$  らせん軸は、元の像を含めて  $p$  個の等価な点を作る対称要素で、 $i$  番目 [ $i \in \{0, 1, \dots, p-1\}$ ] の点  $T_{p_q}^{(i)}(\mathbf{r})$  は、 $\mathbf{r}$  を

軸周りに  $2\pi \times i/p$  回転させると同時に  $(iq/p)\mathbf{c}$  だけ並進させる。表 B.6 [p.32] に示すように、 $2_1$ ,  $4_2$ ,  $6_3$  のらせん軸は、 $\mathbf{c}$  軸方向に  $c/2$  の間隔の原子(分子)の層を作るため、 $[00l : l = 2n]$  の反射条件(消滅しない条件)を与える。

同様に、 $3_1$ ,  $3_2$ ,  $6_2$ ,  $6_4$  のらせん軸は  $[000l : l = 3n]$ ,  $4_1$ ,  $4_3$  のらせん軸は  $[00l : l = 4n]$ ,  $6_1$ ,  $6_5$  のらせん軸は  $[000l : l = 6n]$  の反射条件を与える。3 回および 6 回らせん軸による消滅則の数学的証明については付録 C [p.43] を参照。

以下、 $2_1$ ,  $4_1$ ,  $4_2$  らせん軸による消滅則について厳密な証明を記述する。らせん軸による消滅は、らせん軸に平行な逆格子基本並進ベクトルが存在するときに生じるが、そうでないときには消滅はない。これについては、付録 C §C.1.4 [p.45] を参照。

### B.5.3.1 らせん軸 ( $2_1$ ) による消滅

$\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b}$  の位置にある  $\mathbf{c}$  方向の  $2_1$  らせん軸の対称は次のように記述される。

$$\rho[T_{2_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = \rho[T_{2_1}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1\}.$$

$$T_{2_1}^{(0)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2} + x\right)\mathbf{a} + \left(\frac{1}{2} + y\right)\mathbf{b} + z\mathbf{c},$$

$$T_{2_1}^{(1)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2} - x\right)\mathbf{a} + \left(\frac{1}{2} - y\right)\mathbf{b} + \left(\frac{1}{2} + z\right)\mathbf{c}.$$

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{2_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.11})$$

ここで式 (B.11) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp\left\{-i2\pi\left[h\frac{1}{2} + k\frac{1}{2} + l\left(\frac{1}{4} + z\right)\right]\right\}.$$

$f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.11) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ & \left\{ \exp\left\{-i2\pi\left[hx + ky - l\frac{1}{4}\right]\right\} \right. \\ & \left. + \exp\left\{-i2\pi\left[-hx - ky + l\frac{1}{4}\right]\right\} \right\} \\ & = f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ & \cos\left\{\frac{\pi}{2}[4(hx + ky) - l]\right\} = 0. \end{aligned}$$

$\cos\{\}$  の項がゼロになるのは  $h, k = 0$ ,  $l$  が奇数のときなので、表 B.6 [p.32] に示すように反射条件(消滅しない条件)は次のようになる。

$$00l : l = 2n.$$

$\mathbf{b}$  軸以外の方向の  $2_1$  らせん軸についても同様にして表 B.6 [p.32] に示すように反射条件を導くことができる。

### B.5.3.2 らせん軸 ( $4_1$ ) による消滅

原点を通る  $\mathbf{c}$  方向の  $4_1$  らせん軸の対称は次のように記述される。

$$\rho[T_{4_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = \rho[T_{4_1}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, 2, 3\}.$$

$$T_{4_1}^{(0)}(\mathbf{r}) = +x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + \frac{1}{8}\mathbf{c},$$

$$T_{4_1}^{(1)}(\mathbf{r}) = -y\mathbf{a} + x\mathbf{b} + \frac{3}{8}\mathbf{c},$$

$$T_{4_1}^{(2)}(\mathbf{r}) = -x\mathbf{a} - y\mathbf{b} + \frac{5}{8}\mathbf{c},$$

$$T_{4_1}^{(3)}(\mathbf{r}) = +y\mathbf{a} - x\mathbf{b} + \frac{7}{8}\mathbf{c}.$$

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^3 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{4_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.12})$$

ここで式 (B.12) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp(-i2\pi l \frac{1}{2}).$$

$f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.12) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ & \left\{ \exp[-i2\pi(+hx + ky - l\frac{3}{8})] \right. \\ & + \exp[-i2\pi(-hy + kx - l\frac{1}{8})] \\ & + \exp[-i2\pi(-hx - ky + l\frac{1}{8})] \\ & \left. + \exp[-i2\pi(+hy - kx + l\frac{3}{8})] \right\} \\ & = 2f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ & \left\{ \exp(+i2\pi l \frac{1}{8}) \cos\left\{\frac{\pi}{2}[4(hx + ky) - l]\right\} \right. \\ & \left. + \exp(-i2\pi l \frac{1}{8}) \cos\left\{\frac{\pi}{2}[4(hy - kx) + l]\right\} \right\} \\ & = 0. \end{aligned}$$

$h, k = 0$  かつ  $l$  が偶数のとき、上の式の第 1 項と第 2 項の  $\cos\{\}$  は 1 か  $-1$  の、同じ値になる。この条件を満たしたとして、上の式がゼロになる条件をさらに検討する。

$$\begin{aligned} \exp(-i2\pi l \frac{1}{8}) + \exp(-i2\pi l \frac{1}{8}) \\ = 2 \cos(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{l}{2}) = 0. \end{aligned}$$

上の式は、 $l/2$  が奇数のとき、反射が消滅することを示している。したがって、 $h, k = 0$  のとき  $l$  が偶数で  $l/2$  も偶数の条件であり、反射条件 (消滅しない条件) は以下のように書くことができる。

$$00l: \quad l = 4n.$$

同様にらせん軸 ( $4_3$ ) の反射条件も導くことができる。

### B.5.3.3 らせん軸 ( $4_2$ ) による消滅

原点を通る  $\mathbf{c}$  方向の  $4_2$  らせん軸の対称は次のように記述される。

$$\begin{aligned} \rho[T_{4_2}^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_{4_2}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, 2, 3\}. \\ T_{4_2}^{(0)}(\mathbf{r}) &= +x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + \frac{1}{4}\mathbf{c}, \\ T_{4_2}^{(1)}(\mathbf{r}) &= -y\mathbf{a} + x\mathbf{b} + \frac{3}{4}\mathbf{c}, \\ T_{4_2}^{(2)}(\mathbf{r}) &= -x\mathbf{a} - y\mathbf{b} + \frac{1}{4}\mathbf{c}, \\ T_{4_2}^{(3)}(\mathbf{r}) &= +y\mathbf{a} - x\mathbf{b} + \frac{3}{4}\mathbf{c}. \end{aligned}$$

$\frac{1}{4}$  回転するごとに対称要素は、 $\frac{2}{4}\mathbf{c}$  だけ並進する。 $T_{4_2}^{(2)}(\mathbf{r})$ ,  $T_{4_2}^{(3)}(\mathbf{r})$  の高さは  $\frac{5}{4}\mathbf{c}$ ,  $\frac{7}{4}\mathbf{c}$  となるのだが、単位胞の等価性により  $\frac{1}{4}\mathbf{c}$ ,  $\frac{3}{4}\mathbf{c}$  と同じであることに注意を要する。

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^3 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{4_2}^{(i)}] = 0. \quad (\text{B.13})$$

ここで式 (B.13) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp[-i2\pi(l \frac{1}{2})].$$

$f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (B.13) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ \left\{ \exp[-i2\pi(+hx + ky - l \frac{1}{4})] \right. \\ + \exp[-i2\pi(-ky + hx + l \frac{1}{4})] \\ + \exp[-i2\pi(-hx - ky - l \frac{1}{4})] \\ + \left. \exp[-i2\pi(+kx - hy + l \frac{1}{4})] \right\} \\ = 2f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ \left\{ \exp(+i2\pi l \frac{1}{4}) \cos[2\pi(hx + ky)] \right. \\ + \left. \exp(-i2\pi l \frac{1}{4}) \cos[2\pi(kx - hy)] \right\} \\ = 0. \end{aligned}$$

上の消滅則を論じることができるのは、 $\cos[\ ]$  の中身がゼロ、すなわち  $h, k = 0$  のときだけである。この条件を満たすことを前提に、上の式をさらに変形すると、

$$\begin{aligned} \exp(-i2\pi l \frac{1}{4}) + \exp(+i2\pi l \frac{1}{4}) \\ = 2 \cos(\frac{\pi}{2}l) = 0. \end{aligned}$$

したがってらせん軸 ( $4_2$ ) の反射条件 (消滅しない条件) は、以下のように導かれる。

$$00l: \quad l = 2n.$$

らせん軸 ( $6_3$ ) の反射条件も上と同じだが、これについては付録 C §C.2.5 [p.48] を参照。

To be continued

## 付録 C

# 三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則

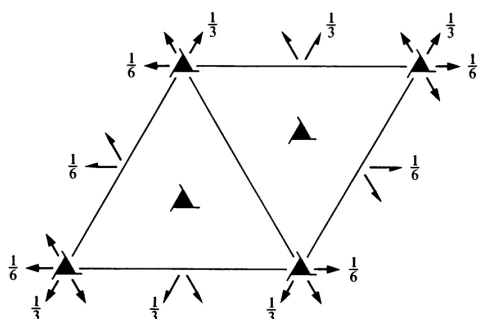


図 C.1 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。  
 $P3_121$ (#152)

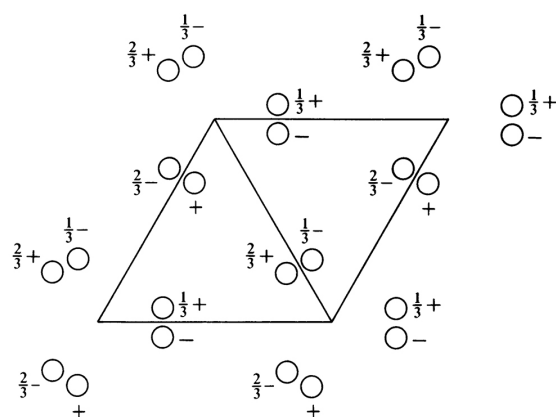


図 C.2 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。  
 $P3_121$ (#152)

この章は、時間があるときに参考までに読むことが推奨される。

三方晶および六方晶に対しては、ほかの結晶系と比べてかなり特殊な座標軸のとり方をし、 $h k i l$  ( $h + k + i = 0$ ) のように 4 つの反射指数を用いて逆格子点を記述するのが一般的である。この章では、この記述法の合理性を説明し、3 回らせん軸と 6 回らせん軸による消滅則について記述する。

### C.1 三方晶の場合

#### C.1.1 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に示された図

図 C.1 は *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に掲載されている空間群  $P3_121$ (#152) の対称要素を示した図である。図

C.2 は同じく空間群  $P3_121$ (#152) の原子座標を示している。

単位胞は、正三角形をふたつ連ねた菱形である。三方晶については一般に、3 回軸を  $c$  軸にとる。 $a$  軸と  $b$  軸は同じ長さで互いに  $120^\circ (= \frac{2}{3}\pi)$  の角をなす。図 C.1 に示すように、 $c$  軸方向に  $3_1$  らせん軸が存在し、 $a$  軸と  $b$  軸方向に  $2_1$  らせん軸が存在する。しかし三方晶の場合は、 $2_1$  らせん軸による反射の消滅はない。これについては §C.1.4 [p.45] に記述する。

#### C.1.2 実格子と逆格子ベクトルのとり方

図 C.3 は三方晶および六方晶の場合の実格子と逆格子の基本並進ベクトルとり方を示している。

$c$  軸を 3 回軸になるようにとり、 $a$  軸と  $b$  軸は同じ長さで互いに  $120^\circ$  の角度をなすようにと



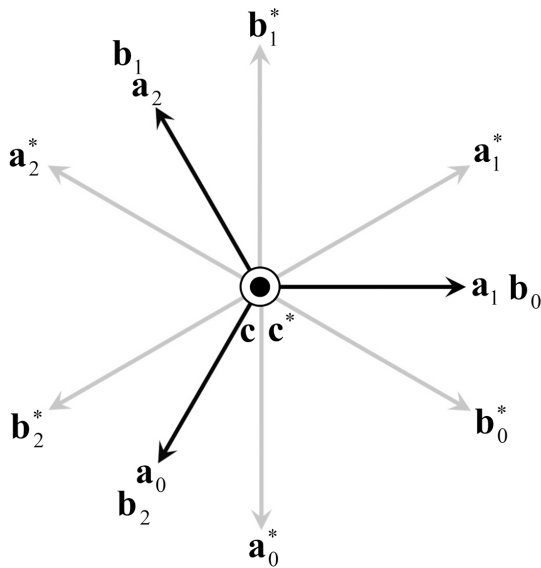


図 C.3 三方晶および六方晶に対する座標のとり方。実格子 (黒) と逆格子 (グレー) の基本並進ベクトル

る。図 C.3 に示すように、 $\mathbf{a}$  軸と  $\mathbf{b}$  軸のとり方には、 $\mathbf{a}_0$  と  $\mathbf{b}_0$ 、 $\mathbf{a}_1$  と  $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$  と  $\mathbf{b}_2$  の、3 通りがある。

逆格子基本並進ベクトル  $\mathbf{a}^*$ 、 $\mathbf{b}^*$ 、 $\mathbf{c}^*$  の定義は次の通りである。

$$\begin{aligned}\mathbf{a}^* &= \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \\ \mathbf{b}^* &= \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \\ \mathbf{c}^* &= \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}.\end{aligned}$$

逆格子をこのように定義することの合理性については、付録 A [p.23] を参照。

上の式に忠実に  $\mathbf{a}_i^*$ 、 $\mathbf{b}_i^*$  ( $i \in \{0, 1, 2\}$ ) を計算して作図すると図 C.3 のグレーの矢印のようになる。この図から容易に、 $\mathbf{a}_0^*$ 、 $\mathbf{b}_0^*$  を  $\mathbf{a}_i^*$ 、 $\mathbf{b}_i^*$  ( $i \in \{1, 2\}$ ) で表す次の関係が理解できる。

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_0^* &= -\mathbf{b}_1^* \\ &= -\mathbf{a}_2^* + \mathbf{b}_2^*, \\ \mathbf{b}_0^* &= \mathbf{a}_1^* - \mathbf{b}_1^* \\ &= -\mathbf{a}_2^*.\end{aligned}$$

このことから、逆格子ベクトル  $h\mathbf{a}_0^* + k\mathbf{b}_0^* + l\mathbf{c}^*$

は次のようにも表すことができる。

$$\begin{aligned}h\mathbf{a}_0^* + k\mathbf{b}_0^* + l\mathbf{c}^* \\ &= k\mathbf{a}_1^* + i\mathbf{b}_1^* + l\mathbf{c}^* \\ &= i\mathbf{a}_2^* + h\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{c}^*, \\ &\text{where, } h + k + i = 0.\end{aligned}$$

$h + k + i = 0$  の縛りかけた上で、 $h k i l$  の 4 つの指数で反射を表現するメリットは、逆空間の 3 回対称による等価な反射を理解しやすい点にある。例えば  $\mathbf{a}_0^*$ 、 $\mathbf{b}_0^*$ 、 $\mathbf{c}^*$  の逆格子座標系で、3 つの指数  $1 1 0$  のように表される反射は、 $\mathbf{a}_1^*$ 、 $\mathbf{b}_1^*$ 、 $\mathbf{c}^*$  の逆格子座標系で  $1 \bar{2} 0$ 、 $\mathbf{a}_2^*$ 、 $\mathbf{b}_2^*$ 、 $\mathbf{c}^*$  の逆格子座標系で  $\bar{2} 1 0$  と表される反射と同一である。4 つの指数  $1 1 \bar{2} 0$  で表されるこの反射は、 $1 \bar{2} 1 0$ 、 $\bar{2} 1 1 0$  の反射と逆空間の 3 回対称により等価であることがわかりやすいのである。

### C.1.3 $3_1$ らせん軸による消滅則の導出

付録 B の §B.5 [p.36] の記述と同様にして  $3_1$  らせん軸の消滅則を以下のように導出できる。

原点を通る  $\mathbf{c}$  方向の  $3_1$  らせん軸の対称は次のように記述される。

$$\begin{aligned}\rho[T_{3_1}^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_{3_1}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, 2\}. \\ T_{3_1}^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a}_0 + y\mathbf{b}_0 + z\mathbf{c}, \\ T_{3_1}^{(1)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{b}_1 + \left(\frac{1}{3} + z\right)\mathbf{c}, \\ T_{3_1}^{(2)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a}_2 + y\mathbf{b}_2 + \left(\frac{2}{3} + z\right)\mathbf{c}.\end{aligned}\quad (\text{C.1})$$

一方、図 C.3 を参照して次の式が導ける。

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \mathbf{b}_0, \\ \mathbf{b}_1 &= -\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0, \\ \mathbf{a}_2 &= -\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0, \\ \mathbf{b}_2 &= \mathbf{a}_0,\end{aligned}$$

これらを式 (C.1) に代入して

$$\begin{aligned}\rho[T_{3_1}^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_{3_1}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, 2\}. \\ T_{3_1}^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a}_0 + y\mathbf{b}_0 + z\mathbf{c}, \\ T_{3_1}^{(1)}(\mathbf{r}) &= -y\mathbf{a}_0 + (x - y)\mathbf{b}_0 + \left(\frac{1}{3} + z\right)\mathbf{c}, \\ T_{3_1}^{(2)}(\mathbf{r}) &= (-x + y)\mathbf{a}_0 - x\mathbf{b}_0 + \left(\frac{2}{3} + z\right)\mathbf{c}.\end{aligned}\quad (\text{C.2})$$

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^2 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{3_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{C.3})$$

ここで上の式の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp[-i2\pi(lz)].$$

$f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (C.3) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ & \left\{ \exp\{-i2\pi[hx + ky]\} \right. \\ & + \exp\{-i2\pi[-hy + k(x-y) + l\frac{1}{3}]\} \\ & \left. + \exp\{-i2\pi[+h(-x+y) - kx + l\frac{2}{3}]\} \right\} = 0. \end{aligned}$$

上の式の  $\exp\{\}$  の中身にある  $[hx + ky]$ ,  $[-hy + k(x-y)]$ ,  $[h(-x+y) - kx]$  の項については  $x, y$  に依存する値であるため、任意の  $x, y$  についての消滅を議論できるのは、 $h = k = l = 0$  のときだけである。この条件の下で消滅条件を書き直すと次のようになる。

$$1 + \exp(-i2\pi l\frac{1}{3}) + \exp(-i2\pi l\frac{2}{3}) = 0. \quad (\text{C.4})$$

上の式左辺の第 2 項および第 3 項は、 $l = 3n$  のとき、いずれも 1 となり消滅せず、 $l = 3n + 1$  のとき、 $\exp(-i2\pi\frac{1}{3})$ ,  $\exp(-i2\pi\frac{2}{3})$  となり消滅、 $l = 3n + 2$  のとき、 $\exp(-i2\pi\frac{2}{3})$ ,  $\exp(-i2\pi\frac{1}{3})$  となり消滅、となる。したがって反射条件は次のようになる。

$$000l: \quad l = 3n.$$

$3_2$  らせん軸についても、同様な考察により同じ反射条件を導くことができる。

#### C.1.4 a, b 軸方向の $2_1$ らせん軸による消滅がないことについて

図 C.1 [p.43] を見ると  $x = \frac{1}{2}$  と  $y = \frac{1}{2}$  の場所に  $2_1$  らせん軸が存在する。しかし、これらのらせん軸による消滅はない。理由は、 $\mathbf{a}$  と  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}$  と  $\mathbf{b}^*$  が平行でないからである。このことについて以下に記述する。

$\mathbf{a}_0$  軸周りの回転操作は  $\mathbf{a}_0$  軸に垂直な平面内での点の移動で表される。図 C.3 [p.44] を見て考察すると、 $\mathbf{a}_0$  に垂直なのは、 $\mathbf{c}$  と  $\mathbf{b}_0^*$  の方向である。 $\mathbf{b}_0^*$  の方向を  $\mathbf{a}_0$  と  $\mathbf{b}_0$  の一次結合で表すと  $\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$  となる。したがって  $(y, z) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{3})$  の位置にある  $\mathbf{a}_0$  方向の  $2_1$  らせん軸の対称は次のように記述される。

$$\rho[T_{2_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = \rho[T_{2_1}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1\}.$$

$$\begin{aligned} T_{2_1}^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a}_0 \\ &+ (\frac{1}{2} + y)(\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0) \\ &+ (\frac{1}{3} + z)\mathbf{c} \\ &= (x + \frac{1}{4} + \frac{1}{2}y)\mathbf{a}_0 \\ &+ (\frac{1}{2} + y)\mathbf{b}_0 \\ &+ (\frac{1}{3} + z)\mathbf{c}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{2_1}^{(1)}(\mathbf{r}) &= (\frac{1}{2} + x)\mathbf{a}_0 \\ &+ (\frac{1}{2} - y)(\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0) \\ &+ (\frac{1}{3} - z)\mathbf{c} \\ &= (x + \frac{3}{4} - \frac{1}{2}y)\mathbf{a}_0 \\ &+ (\frac{1}{2} - y)\mathbf{b}_0 \\ &+ (\frac{1}{3} - z)\mathbf{c}. \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件 (実は存在しないのだが) を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{2_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{C.6})$$

ここで式 (C.6) の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp\{-i2\pi[h(\frac{1}{2} + x) + k\frac{1}{2} + l\frac{1}{3}]\}.$$

$f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (C.6) の  $\sum$  の中身をくくると消滅

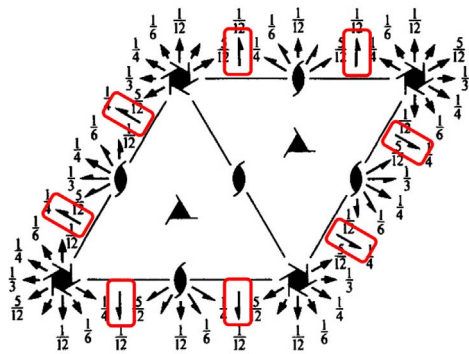


図 C.4 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。  
P6<sub>1</sub>22(#178)

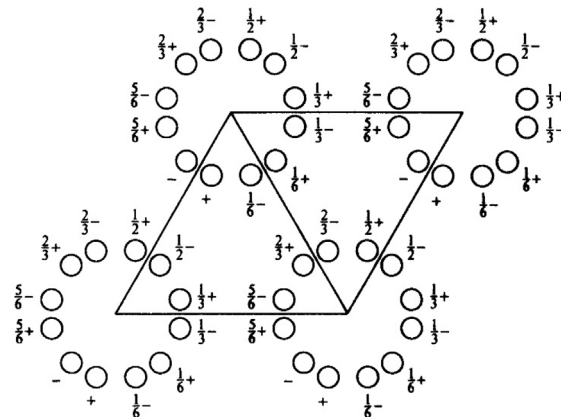


図 C.5 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。  
P6<sub>1</sub>22(#178)

条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned}
 & f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\
 & \left\{ \exp\left\{-i2\pi\left[h\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}y\right) - ky - lz\right]\right\} \right. \\
 & \left. + \exp\left\{-i2\pi\left[-h\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}y\right) + ky + lz\right]\right\} \right\} \\
 & = f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\
 & \cos\left\{2\pi\left[h\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}y\right) - ky - lz\right]\right\} = 0.
 \end{aligned}$$

上の式は、 $2_1$ らせん軸による消滅がないことを示している。 $\cos\{\}$ の中身、 $h, k, l$ のいずれの項も実空間の座標  $y$  ないしは  $z$  に依存するからである。 $\cos\{\}$ の中身の第2項  $-h\frac{1}{2}y$  はらせん軸である  $\mathbf{a}_0$  軸が  $\mathbf{a}_0^*$  軸に平行でないことによって出てきている。らせん軸に平行な逆格子基本並進ベクトルが存在し、この項がなければ、付録 B §B.5.3 [p.39] に記述したように、 $k, l = 0$  の条件の下で  $h$  に対する消滅則を論じることができるのである。

一般に、らせん軸に平行な逆格子基本並進ベクトルが存在しないとき、そのらせん軸による消滅はない。

同様にして、 $\mathbf{b}_0$  および  $\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$  方向のらせん軸による消滅がないことを証明できる。図 C.1 [p.43] の紙面には3方向の  $2_1$  らせん軸が示されている。図 C.3 [p.44] に示すように実格子の基本並進ベクトルのとり方には  $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_i (i \in \{0, 1, 2\})$  の任意性があり、これに伴って逆格子基本並進

ベクトルも  $\mathbf{a}_i^*, \mathbf{b}_i^* (i \in \{0, 1, 2\})$  のいずれかをとることができる。しかし図 C.3 [p.44] にグレーの矢印で描かれた逆格子基本並進ベクトルで、図 C.1 [p.43] に示された  $2_1$  らせん軸と平行なものはない。

## C.2 六方晶の場合

### C.2.1 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に示された図

図 C.4 は *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に掲載された空間群 P6<sub>1</sub>22(#178) の対称要素を示した図である。図 C.5 は同じく空間群 P6<sub>1</sub>22(#178) の原子座標を示している。

単位胞のとり方は図 C.1 [p.43], 図 C.2 [p.43] に示した三方晶の場合と同様である。図 C.4 に赤枠で囲った  $2_1$  らせん軸があり、図 C.3 [p.44] にグレーで示した  $\mathbf{a}_0^*$  軸と  $\mathbf{b}_0^*$  軸に平行である。しかしこれらによる消滅はない。図 C.5 を参照するとわかるのだが、これらのらせん軸の周期は単位胞の周期の2倍になっている。厳密な証明は省略するが、消滅がないことを導くことができる。

### C.2.2 6回らせん軸を記述するための座標

原子(分子)の座標を記述するのに、図 C.3 [p.44] に示した  $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0$  の基本並進ベクトルを

$\frac{i}{6}$  回転 ( $i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$ ) させた基本並進ベクトルの組  $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_i$  を次のように用意する必要がある。

$\mathbf{a}_i$	$\mathbf{b}_i$	$i$
$\mathbf{a}_0$	$\mathbf{b}_0$	0
$\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$	$-\mathbf{a}_0$	1
$\mathbf{b}_0$	$-\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0$	2
$-\mathbf{a}_0$	$-\mathbf{b}_0$	3
$-\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0$	$\mathbf{a}_0$	4
$-\mathbf{b}_0$	$\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$	5

この座標系から,  $x\mathbf{a}_0 + y\mathbf{b}_0$  の位置を  $\frac{i}{6}$  回転 ( $i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$ ) させた位置  $x_i\mathbf{a}_0 + y_i\mathbf{b}_0$  を次のように導くことができる。

$$\begin{aligned} x_0 &= x, & y_0 &= y, \\ x_1 &= x - y, & y_1 &= x, \\ x_2 &= -y, & y_2 &= x - y, \\ x_3 &= -x, & y_3 &= -y, \\ x_4 &= -x + y, & y_4 &= -x, \\ x_5 &= y, & y_5 &= -x + y. \end{aligned}$$

### C.2.3 $6_1$ らせん軸による消滅則の導出

原点を通る  $\mathbf{c}$  方向の  $6_1$  らせん軸の対称は次のように記述される。

$$\begin{aligned} \rho[T_{6_1}^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_{6_1}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}. \\ T_{6_1}^{(0)}(\mathbf{r}) &= x\mathbf{a}_0 + y\mathbf{b}_0 + z\mathbf{c}, \\ T_{6_1}^{(1)}(\mathbf{r}) &= (x - y)\mathbf{a}_0 + x\mathbf{b}_0 + \left(\frac{1}{6} + z\right)\mathbf{c}, \\ T_{6_1}^{(2)}(\mathbf{r}) &= -y\mathbf{a}_0 + (x - y)\mathbf{b}_0 + \left(\frac{2}{6} + z\right)\mathbf{c}, \\ T_{6_1}^{(3)}(\mathbf{r}) &= -x\mathbf{a}_0 - y\mathbf{b}_0 + \left(\frac{3}{6} + z\right)\mathbf{c}, \\ T_{6_1}^{(4)}(\mathbf{r}) &= (-x + y)\mathbf{a}_0 - x\mathbf{b}_0 + \left(\frac{4}{6} + z\right)\mathbf{c}, \\ T_{6_1}^{(5)}(\mathbf{r}) &= y\mathbf{a}_0 + (-x + y)\mathbf{b}_0 + \left(\frac{5}{6} + z\right)\mathbf{c}. \end{aligned}$$

式 (B.2) [p.36] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^5 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{6_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{C.7})$$

ここで上の式の  $\sum$  を計算しやすいように  $f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  を次のように定義する。

$$f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp[-i2\pi(lz)].$$

$f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  で式 (C.7) の  $\sum$  の中身をくくると消滅条件として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ & \left\{ \exp\{-i2\pi[hx + ky]\} \right. \\ & + \exp\{-i2\pi[h(x - y) + kx + l\frac{1}{6}]\} \\ & + \exp\{-i2\pi[-hy + k(x - y) + l\frac{2}{6}]\} \\ & + \exp\{-i2\pi[-hx - ky + l\frac{3}{6}]\} \\ & + \exp\{-i2\pi[h(-x + y) - kx + l\frac{4}{6}]\} \\ & \left. + \exp\{-i2\pi[hy + k(-x + y) + l\frac{5}{6}]\} \right\} = 0. \end{aligned}$$

上の式において, 実空間の座標にかかわらず消滅則を議論できるのは,  $h = k = l = 0$  のときのみである。この条件のもとで, 上の消滅条件を書き直すと

$$\begin{aligned} & 1 \\ & + \exp(-i2\pi l \frac{1}{6}) \\ & + \exp(-i2\pi l \frac{2}{6}) \\ & + \exp(-i2\pi l \frac{3}{6}) \\ & + \exp(-i2\pi l \frac{4}{6}) \\ & + \exp(-i2\pi l \frac{5}{6}) = 0. \quad (\text{C.8}) \end{aligned}$$

$l = 6n$  のとき, 左辺すべての項が 1 となり消滅せず,  $l = 6n + i$  ( $i \in \{1, 2, 3, 4, 5\}$ ) のとき, 第 1 項から第 6 項までの位相が  $-2\pi \frac{i}{6}$  間隔となり消滅するため, 反射条件は以下ようになる。

$$hkil : l = 6n. \quad (\text{C.9})$$

同様にして, 同じ反射条件を,  $6_5$  らせん軸に対して導出できる。

図 C.4 [p.46] には  $2_1$  らせん軸および  $3_1$  らせん軸の記号が示されているが, それらの反射条件と  $l = 6n$  の論理積をとると  $l = 6n$  となり, これがそのまま図 C.4, C.5 [p.46] に示す  $P6_122$  (#178) の反射条件となる。

C.2.4  $6_2$  らせん軸による消滅則の導出

$6_2$  らせん軸に対する式 (C.8) に相当する式は、以下のようになる。

$$\begin{aligned}
 & 1 \\
 & + \exp(-i2\pi l \frac{1}{3}) \\
 & + \exp(-i2\pi l \frac{2}{3}) \\
 & + 1 \\
 & + \exp(-i2\pi l \frac{1}{3}) \\
 & + \exp(-i2\pi l \frac{2}{3}) = 0.
 \end{aligned}$$

$l = 3n$  のとき、左辺すべての項が 1 となり消滅しない、 $l = 3n + i$  ( $i \in \{1, 2\}$ ) のとき、第 1 項から第 6 項までの位相が  $-2\pi \frac{i}{3}$  間隔となり消滅するため、反射条件は以下のようになる。

$$hkl : l = 3n. \quad (\text{C.10})$$

同様にして、同じ反射条件を、 $6_4$  らせん軸に対

して導出できる。

C.2.5  $6_3$  らせん軸による消滅則の導出

$6_3$  らせん軸に対する式 (C.8) に相当する式は、以下のようになる。

$$\begin{aligned}
 & 1 \\
 & + \exp(-i2\pi l \frac{1}{2}) \\
 & + 1 \\
 & + \exp(-i2\pi l \frac{1}{2}) \\
 & + 1 \\
 & + \exp(-i2\pi l \frac{1}{2}) = 0.
 \end{aligned}$$

$l$  が偶数のとき、左辺すべての項が 1 となり消滅しない、 $l$  が奇数のとき、第 1 項から第 6 項までの位相が  $-2\pi \frac{1}{2}$  間隔となり消滅するため、反射条件は以下のようになる。

$$hkl : l = 2n. \quad (\text{C.11})$$



## 索引

## 記号/数字

4 <sub>3</sub> 22	10
P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	11
P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	11
R 因子	16, 20
1JEF	13
1 次構造	13
2LYZ	13
2lyz_A.fasta	17
4つの反射指数 <i>hkil</i> の合理性	43, 44

**A**

<i>Aba</i> 2(#41)	33
<i>Abm</i> 2(#39)	33
<i>Ama</i> 2(#40)	33
<i>Amm</i> 2(#38)	33

**B**

Bravais lattice	29, 31
-----------------	--------

**C**

<i>C</i> 12/ <i>c</i> 1	34, 35
<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)	34, 35
CCP4	i, 1, 4, 6, 9
CCP4i	i
CCP4i2	i, 13, 14
Coot	21
CrysAlis <sup>Pro</sup>	1, 3, 9
Cubic	29
<i>c</i> 映進面	33

**D**

Data reduction - AIMLESS	15, 20
Define AU contents	14, 17
D アミノ酸	38

**E**

Ewald	23, 24
exp_2488_auto.mtz	16

**F**

Finalize	9
----------	---

**G**

Google	1
Google Chrome	3

**H**

H-M 表記	32-36
Hermann-Mouguin notation	32, 35
Hexagonal	29

**L**

Laue	23, 24
L アミノ酸	38

**M**

Molecular Replacement and refinement - MOLREP	14, 19
MOLREP	i, 18, 20
Monoclinic	29, 31-33, 35, 36
MTZ ファイル	i, 9, 11, 14, 20

**N**

NMR	13
-----	----

**O**

Orthorhombic	29, 36
--------------	--------

**P**

<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	34, 35
<i>P</i> 112 <sub>1</sub>	36
<i>P</i> 112 <sub>1</sub> / <i>a</i>	33
<i>P</i> 112 <sub>1</sub> / <i>b</i>	33
<i>P</i> 112 <sub>1</sub> / <i>n</i>	33
<i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>a</i> 1	33, 34
<i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>c</i> 1	33, 34
<i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>n</i> 1	33, 34
<i>P</i> 12 <sub>1</sub> 1	34-36
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (#4)	34-36
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>b</i> 11	33
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (#14)	29-32, 34, 35
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> 11	33
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> 11	33
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 11	36
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (#19)	33-36
<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 21(#152)	43
<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2(#96)	10
<i>P</i> 6 <sub>1</sub> 22(#178)	45-47
PDB ID	13
PDB(Protein Data Bank)	13
pdb1jef.ent	14
process.out	29
Project Viewer	14, 15

**R**

Refinement - REFMAC5	14, 20
REFMACS5	i
Rigaku Oxford Diffraction forum	1

**S**

Schönflies notation	32
---------------------	----

**T**

Task menu	14
Taurine	29, 31
Tetragonal	29
Triclinic	29, 35
Trigonal	29

**W**

Wyckoff, R. W. G.	31
-------------------	----

**X**

X-ray data reduction and analysis	15
X線回折強度データ	17

**あ**

アミノ酸	i
アミノ酸配列	13, 17
位相問題	32, 34, 35
映進面	33, 38
エバルト	23, 24
エバルト球	23, 25
エバルトの反射条件	23-25

**か**

基本並進ベクトル	24
逆空間	23, 25
逆格子	23, 25
逆格子基本ベクトル	24
逆格子点	25
空間群	10, 16, 29, 31, 32, 43
クライオ電子顕微鏡	13
群論	31
結晶系	31
結晶構造因子	36
の定義式	36
結晶の消滅則	23
結晶の対称性	23
原子座標データ	13, 14, 21
光学異性体	38

**さ**

三次元目の条件	24
三斜晶	29, 35
三方晶	29, 43
シーケンスファイル	i
シェーンフリース表記	32
七面鳥卵白リゾチーム	13
斜方晶(直方晶)	29, 36
消滅則	10, 23, 29, 32, 38, 43
消滅則一覧	32
ジョブ	14
水和水	20
正方晶	29
相同タンパク質	13

**た**

対称性	23
対称中心	35

対称要素	30
体心格子	32, 33, 37
体心単斜晶	30, 31, 33
タウリン	29, 31
単斜晶	29, 31-33, 35, 36
単純格子	31, 33, 35
直方晶(斜方晶)	29, 36
底心格子	33, 35-37
電子密度マップ	21
等価な格子点	24
等電子密度面	21

**な**

西川正治	31
ニワトリ卵白リゾチーム	13

**は**

非対称ユニット	i, 17
フォールディング	13
複合格子	31, 32, 36
ブラッグの条件式	23-25
ブラッグの反射条件	23-25
ブラベー格子	29, 31
プロジェクト	16
分解能	16
分子置換	19, 21
分子置換法	13
分子モデル	21
ヘルマン-モーガン表記	32, 35

**ま**

マージ	i, 14, 16-20
ミラー指数	15, 26
ミラーの作図法	26
面心格子	33, 37

**ら**

ラウエ	23, 24
ラウエ群	29, 32
ラウエの条件式	23
ラウエの反射条件	23-25
ラセミ体	35
らせん軸	10, 31-33, 35, 36, 39-41, 43
立方晶	29
六方晶	29, 43

**わ**

ワイコフ	31
------	----