# 物質科学を学ぶ人の

# 空間群練習帳

博士（工学） 北條 博彦 著

コロナ社

# はじめに

一つひとつの分子は見えないほど小さいのに，それが液体や固体の「物質」となれば，目にも見えるし手で触れることさえできます（著者が有機寄りの化学者であるため，以後「分子」を多用しますが，金属や金属酸化物などでも個々の原子を「単原子分子」とみなせば事情はほぼ同じです）。これは分子の間に働く相互作用の賜物です。分子間相互作用には引力も斥力もあって，これらがバランスよく働くと分子は規則正しく並びます。これが結晶です。結晶中の分子の充塡をつかさどる分子間相互作用を理解し，その知見を利用して所望の物理的・化学的特性をもつ新しい固体材料を設計する研究分野を結晶工学といいます。結晶工学は医薬品における結晶多形制御や機能性色素材料の設計，有機電子材料の製膜技術などに役立てられています。現代の物質科学（有機・無機化学，材料科学等）では，分子構造ばかりでなく結晶構造までをも考慮した設計が必要とされつつあるのです。

結晶構造を理解するうえで基礎となるのが，分子配列の対称性を記述する「空間群」です。空間群の考え方によれば，空間を規則的に埋め尽くすパターンは 230 通りに分類されます。意外に少ないと思われるかもしれませんが，一つずつ把握するには少し多すぎる数です。X 線構造解析を行う研究者・技術者にとってその知識が必須なのは当然ですが，近年では必ずしも自身では測定しない人でも結晶構造データを利用する機会が増えていることもあり，無縁ではいられなくなっています。X 線構造解析についての成書・良書は多数出ているものの，空間群については（おそらく紙面の制限のため）基本的な説明といくつかの代表的な群の説明にとどめられています。空間群の網羅的な解説書としては International Tables for Crystallography, Volume A：Space-group symmetry（ITC-A）という大部の書物があるのですが，初学者や非専門家に

は難度が高く，入門書からのギャップを越えるのは容易ではありません。

本来，空間群は数学でいう代数的構造として，結晶学とは切り離して学びうるものです。本書は230個の空間群について，簡単な群から複雑な群まで順を追って解説することを趣旨としています。空間群の代数的表現としてアフィン変換を用い，実際に手を動かしながら理解できるよう配慮しました†。また，有機化合物を扱う研究者・技術者にとっては直方晶までの空間群がわかれば実質的に不自由がないと考え，対称操作および空間群の解説を前編と後編に分けるなど，実用性を重視しました。また最後に付録としてITC-Aの記載例も載せました。これからX線構造解析を始める人や，大学院や企業で結晶工学に携わる人はもちろんのこと，単に数学的な対象として空間群に興味をもつ人などにとって手ごろな練習帳，便利帳，辞書代わりとなることを期待しています。

著者自身，ITC-Aと首っ引きで作業することはまずないのですが，参照頻度の高い群については対称要素や等価点のリストを手元に控えておくようになり，いつしかメモ書きが蓄積されて資料としての形を成していきました。本書の執筆に際しては，その原稿を著者の研究室の輪講資料として用い，スタッフ並びに大学院生諸氏に数々の指摘や提案をしてもらいました。また毛利文仁氏には原稿を通読していただき，貴重なご助言を多々頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。とはいえ本書中の誤記・誤謬についてはすべて著者が責を負います。特に，用語や記法などについては初学者の理解を助けるために著者が勝手に考案したものもあり，必ずしも学術的には通用しない（脚注で適宜言及した）ものも含まれますので，ご留意ください。専門家諸氏のご指摘ご助言を賜れれば幸いに存じます。

2020年8月

北 條 博 彦

---

† 下記の書籍詳細ページ内の「関連資料」から問題解答を確認できます。
https://www.coronasha.co.jp/np/isbn/9784339066531

# 目　　　次

## 1章　結晶格子



## 2章　対称操作と変換行列



## 3章　結晶の対称操作〈前編〉

## 4章 ― 空間群の等価点一覧表〈前編〉



## 5章 ― 結晶の対称操作〈後編〉

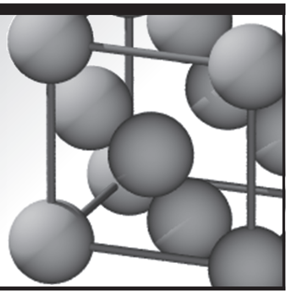


## 6章 ― 空間群の等価点一覧表〈後編〉

## 凡　　例

| | | |
|---|---|---|
| **X** | （大文字・太字立体） | 直交座標系における点の位置ベクトル |
| $X, Y, Z$ | （大文字・斜体） | 直交座標系におけるベクトルの成分 |
| **A, B, C** | （大文字・太字立体） | 直交座標系における単位格子の頂点 |
| **x** | （小文字・太字立体） | 分率座標系における点の位置ベクトル |
| $x, y, z$ | （小文字・斜体） | 分率座標系におけるベクトルの成分 |
| **a, b, c** | （小文字・太字立体） | 分率座標系における単位格子の頂点 |
| **F** | （大文字・太字立体） | 直交座標系から分率座標系への変換行列 |
| **P** | （大文字・太字立体） | 分率座標系における軸変換行列 |
| $C_2, i, m,\cdots$ | （斜体） | 対称操作と，その表現行列 |
| $\mathrm{C_2, i, m},\cdots$ | （立体） | 対称操作に対応する対称要素 |

# 1章 結　晶　格　子



本章では，結晶構造やその分類に関する基本的な用語を示しておく。結晶は，原子・分子が規則正しく空間を占有した構造をもっている。この「規則正しさ」を**対称性**（symmetry）といい，規則正しさのレベルが上がるほど対称性が「高い」と表現する。以下，対称性に関わる用語はほとんど説明なしに出てくるが，それらの意味は2章以降で詳解するのでここでは深入りしない。

## 1.1　単　位　格　子

結晶の単位となる平行六面体を**単位格子**（unit cell）という。物質として扱う結晶は単位格子に比べて非常に（概して1万倍以上）大きいので，結晶を単位格子1個分移動させた前後の構造は実質的に区別できない。このような平行移動で構造が保たれる性質を**並進対称性**（translational symmetry）という。結晶を分類するうえでは，なるべく高い対称性をもつものの中で最小の体積をもつ平行六面体が，単位格子として選ばれる。

平行六面体の1個の頂点を原点とし，原点を一端とする3本の陵線をそれぞれ $a$ 軸，$b$ 軸，$c$ 軸とよぶ。3本の軸のうち最も対称性の高い回転軸となるものを $c$ 軸にとることが多いが，例外も多数ある。3本の軸は，右手系直交座標軸（右手の親指，人差し指，中指の方向を $x, y, z$ 軸の正の向きにとる）に対して $a$ 軸を $x$ 軸上の正方向にとったとき，$b$ 軸が $xy$ 面上の $y>0$ の領域に，$c$ 軸が $z>0$ の領域にくるようにとる（**図1.1**）。$a, b, c$ 軸方向の陵線の長さを $a, b, c$ とし，$b$–$c$ 軸の挟角を $\alpha$，$c$–$a$ 軸の挟角を $\beta$，$a$–$b$ 軸の挟角を $\gamma$ とする。$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ をまとめて**格子定数**（cell constants）とよぶ。

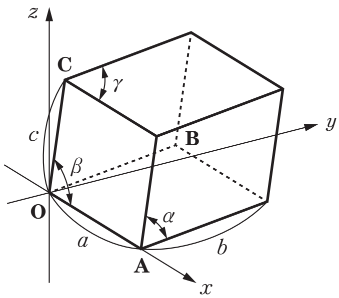



**図 1.1**　直交座標上に描いた単位格子

単位格子頂点の位置ベクトル **A**, **B**, **C** は，$a, b, c$ 軸終端の $xyz$ 座標を使って，式（1.1）で表される。

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b\cos\gamma \\ b\sin\gamma \\ 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c\cos\beta \\ \dfrac{c(\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma)}{\sin\gamma} \\ c\sqrt{\sin^2\beta - \dfrac{(\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma)^2}{\sin^2\gamma}} \end{bmatrix} \tag{1.1}$$

また，この軸で張られる平行六面体の体積は，式（1.2）で表される。

$$V = A_x B_y C_z = abc\sqrt{\sin^2\beta\sin^2\gamma - (\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma)^2} \tag{1.2}$$

**問題 1.1**　**A**, **B**, **C** の座標成分（式（1.1））を用いて，各軸の長さと，各 2 軸の挟角が定義どおりになっていることを確かめよ。

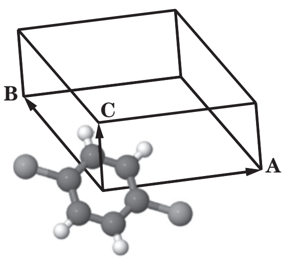
単位格子中において，反転，n 回回転，鏡映，回反，らせん，映進の操作（詳細は 2 章）によってたがいに置き換えることのできない位置にある原子の集まりを，**非対称単位**（asymmetric unit）という。非対称単位は，それ自体が 1 個の分子[†] となっている場合もあれば，1 個の分子の何分の一かにあたる部分構造となっている場合もある。後者の場合は，分子の内部に特殊位置（対

† 本書の解説は有機化合物の分子結晶を想定しているが，金属結晶や無機イオン結晶においては単原子や原子団を「分子」とみなせば筋は通る。

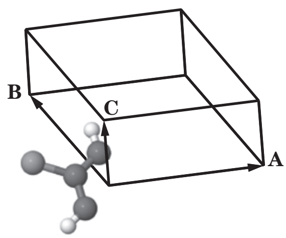
称操作によって移動しない点 → 付録も参照）が含まれている。逆に，単位格子中に非等価な2分子が存在する場合などは，それらをまとめて非対称単位とみる。**結晶溶媒**（solvent of crystallization）が含まれているものや，**共結晶**（cocrystal）になっているものについても同様で，それらをまとめて非対称単位とみる。

単位格子中に含まれる非対称単位の個数を $N$ で表し，分子の個数を $Z$ で表す。$N$ は群の位数（→ 付録参照）に等しく，結晶の対称性によって一意に決まる。$N>Z$ ならば非対称単位は分子の部分構造であり，$N<Z$ ならば1分子よりも大きい構造が非対称単位になっていることを表している。$Z/N$ の値を $Z'$ で表すことも多いが，これは分子式の定義にも依存するので注意を要する†。

例えば，$p$-ジクロロベンゼンの結晶（$\beta$ 相）では，$a=7.302$ Å，$b=5.873$ Å，$c=3.882$ Å，$\alpha=91.13°$，$\beta=112.55°$，$\gamma=92.43°$ の単位格子中に1分子（分子式 $C_6H_4Cl_2$）が存在しているので，$Z=1$ となる（**図 1.2**（a））。ただし，この結晶中では分子は重心に関して反転対称性があるので，非対称単位は分子の半分（組成式 $C_3H_2Cl$）のみであり，$N=2$ となる。$Z'=Z/N=0.5$ の値は，分子の半分が非対称単位になっていることに対応し




（a）$Z$=1（自然な定義）




（b）$Z$=2（不自然な定義）

**図 1.2**　$p$-ジクロロベンゼン（$\beta$ 相）の単位格子

† 金属結晶や無機イオン結晶においては単原子や原子団の組成式をどのようにとるかによって $Z'$ の値が変わりうる。分子結晶の場合は化合物の区分が明確なので，このあいまいさはほとんど生じない。

ている。一方，初めから $C_3H_2Cl$ の単位を分子と定義した場合は $Z=2$, $N=2$ で，$Z'=Z/N=1$ となる（図 1.2（b））。しかし C–C 間の共有結合を切って分けるのは不自然なので，普通はこのような定義はしない。

## 1.2 分 率 座 標

単位格子の大きさ・形は結晶によって異なるが，統一の基準で規格化すると対称性がわかりやすい。$a, b, c$ 軸を，それぞれ $x, y, z$ 軸方向の単位ベクトルに移す線形変換 **F** を考える（**図 1.3**）。この変換によって単位格子は，辺の長さが 1 の立方体へ変換される。この変換によって結晶格子上の任意の点が移される先の座標を**分率座標**（fractional coordinate）という。すなわち分率座標系における単位格子頂点の位置ベクトルを **a**, **b**, **c** とすれば，式（1.3）の関係が成り立つ。

$$\mathbf{FA}=\mathbf{a}=\begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix},\quad \mathbf{FB}=\mathbf{b}=\begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix},\quad \mathbf{FC}=\mathbf{c}=\begin{bmatrix}0\\0\\1\end{bmatrix} \tag{1.3}$$

分率座標は単位格子中での相対的な位置を表している。

**実格子**（real lattice）座標† 系での点を大文字で $\mathbf{X}\,(X, Y, Z)$，分率座標系

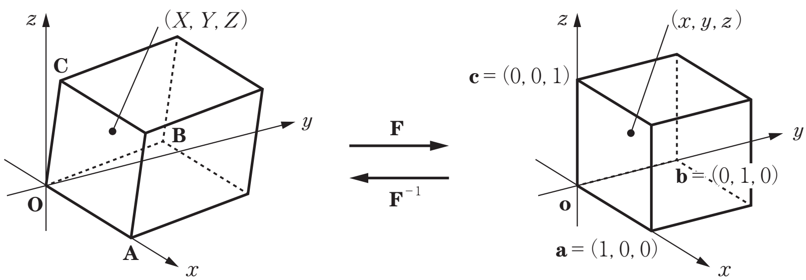



**図 1.3**　実格子座標系から分率座標系への変換

†　「実格子」は「逆格子」の対語として使われることが多いが，本書では結晶格子が置かれた直交座標系での成分表示を分率座標と区別するために「実格子座標」の語を用いる。

での点を小文字で $\mathbf{x}$ $(x, y, z)$ と書いて区別すると，$\mathbf{X}$ から $\mathbf{x}$ への変換 $\mathbf{F}$ は式（1.4）で表される。

$$\mathbf{x}=\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1/A_x & -B_xC_z/V & (B_xC_y-B_yC_x)/V \\ 0 & 1/B_y & -A_xC_y/V \\ 0 & 0 & 1/C_z \end{bmatrix}\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}\equiv\mathbf{FX} \quad (1.4)$$

この逆変換，つまり分率座標を実格子座標に戻す変換 $\mathbf{F}^{-1}$ は式（1.5）で表される。

$$\mathbf{X}=\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} A_x & B_x & C_x \\ 0 & B_y & C_y \\ 0 & 0 & C_z \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}\equiv\mathbf{F}^{-1}\mathbf{x} \quad (1.5)$$

**問題 1.2**　変換行列 $\mathbf{F}$ と逆変換行列 $\mathbf{F}^{-1}$ の積を計算し，単位行列になることを確かめよ。

3 章以降では，単位格子内の**対称要素**（symmetry element）の配置を表すために**図 1.4** のような分率座標系における投影図を用いることにする。図（a）は単位格子を $c$ 軸の正方向から眺めた図，図（b）は $a$ 軸の負方向から眺めた図になっている。各軸を 2 分する線分（「田」の字の中央の十字線）は特に重要なので，ほとんどの場合描いておくことにする。


（a）　$c$ 軸の正方向から眺めた図　　（b）　$a$ 軸の負方向から眺めた図

**図 1.4**　分率座標上の単位格子

## 1.3　7 個 の 晶 系

**結晶格子**（crystal lattice）を，格子定数の間の関係によって分類したグルー

# 索　　引

## ―― 著者略歴 ――


1998年　東京工業大学大学院生命理工学研究科博士課程修了
　　　　博士（工学）
1998年　工業技術院産業技術融合領域研究所技官
　　　　（2001年の改組により産業技術総合研究所研究員）
2003年　東京大学生産技術研究所講師
2009年　東京大学生産技術研究所准教授
　　　　現在に至る



**物質科学を学ぶ人の 空間群練習帳**
Workbook in Space Group for Material Scientists



2020年10月16日　初版第1刷発行　★

検印省略

| | |
|---|---|
| 著　　者 | 北條博彦（ほうじょう ひろひこ） |
| 発 行 者 | 株式会社　コロナ社 |
| | 代表者　牛来真也 |
| 印 刷 所 | 新日本印刷株式会社 |
| 製 本 所 | 有限会社　愛千製本所 |

112-0011　東京都文京区千石 4-46-10
**発行所**　株式会社　**コロナ社**
CORONA PUBLISHING CO., LTD.
Tokyo Japan
振替 00140-8-14844・電話(03)3941-3131(代)
ホームページ　https://www.coronasha.co.jp

ISBN 978-4-339-06653-1　C3043　Printed in Japan　（新井）