

タンパク質結晶構造解析装置 リガク Micro7 HFM-AXIS7 Part 1 CrystalClear1.3.5 による測定マニュアル

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

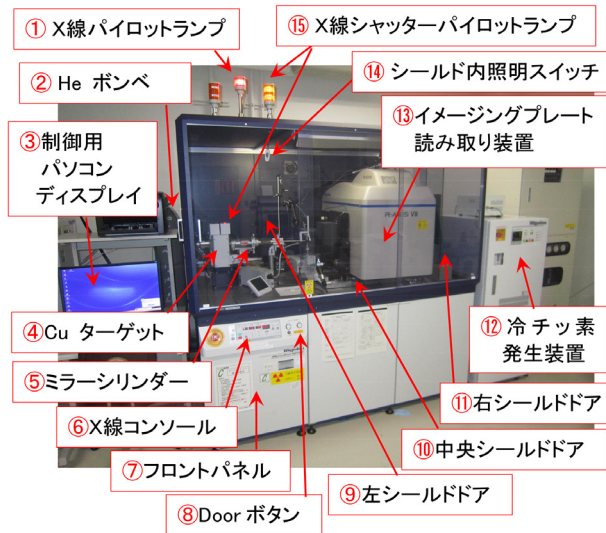


図0 装置全体図

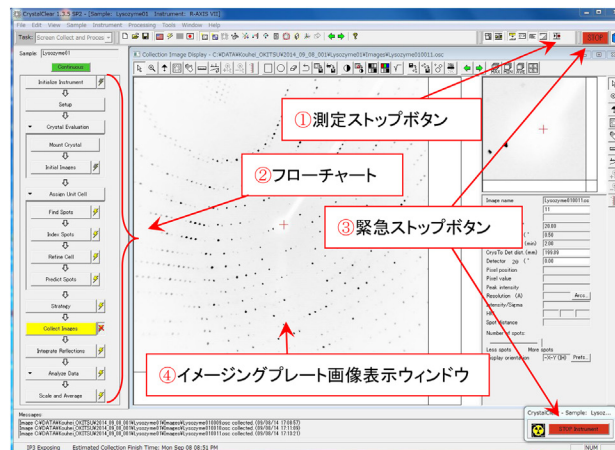


図1 CrystalClear1.3.5 回折データ収集中の画面

図1はCrystalClear1.3.5で、ニワトリ卵白リゾチーム結晶の回折データを収集中の画面。図1左「② フローチャート」を上から順に実行してゆくの基本的な操作です。第1章 [p.1] ではアカウントの作成について、第2章 [p.3] では回折データの収集について、第3章 [p.15] ではデータ処理を行うことで結晶の格子定数と空間群を求める手法について記述します。

付録A [p.23] では逆格子を定義することの合理性を、付録B [p.27] では、消滅則を検討して結晶の空間群を決定する手法について記述します。付録B [p.27] および付録C [p.40] の消滅則の数学的証明は時間があるときに読んでみてください。

目次

| | | |
|---------|--|----|
| 第 1 章 | CrystalClear1.3.5 のアカウントの作成 | 1 |
| 1.1 | アカウントの作成 | 1 |
| 第 2 章 | CrystalClear1.3.5 による測定 | 3 |
| 2.1 | 測定モードと Project, Sample の名前とデータフォルダーの設定 | 3 |
| 2.2 | 装置の初期化 | 4 |
| 2.3 | 結晶のマウント | 5 |
| 2.4 | カメラ距離の設定 | 6 |
| 2.5 | 結晶の取り付けと位置合わせ | 6 |
| 2.6 | 結晶情報の入力 | 7 |
| 2.7 | 予備測定 | 8 |
| 2.8 | 結晶格子の評価 | 8 |
| 2.8.1 | Find Spots | 9 |
| 2.8.2 | Index Spots | 10 |
| 2.8.3 | Refine Cell | 11 |
| 2.8.4 | Predict Spots | 11 |
| 2.9 | ストラテジー | 11 |
| 2.10 | 本測定 | 12 |
| 2.11 | マスクファイルの作成 | 13 |
| 第 3 章 | CrystalClear1.3.5 によるデータ処理 | 15 |
| 3.1 | 積分強度の計算 | 15 |
| 3.2 | データ解析 | 16 |
| 3.2.1 | ラウエ群のチェック | 16 |
| 3.2.2 | 中心対称性のチェック | 17 |
| 3.2.3 | 空間群のチェックおよびスケーリングと平均 | 17 |
| 3.2.3.1 | 例 1 | 17 |
| 3.2.3.2 | 例 2 | 21 |
| 付録 A | なぜ逆格子を定義するのか | 23 |
| 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 |

| | | |
|---------|---|----|
| 付録 B | 消滅則から空間群を求める | 27 |
| B.1 | 群論から導かれた結晶の対称要素 | 29 |
| B.2 | 空間群の記号 | 30 |
| B.3 | 消滅則の読み方 | 31 |
| B.4 | 対称要素の組み合わせによる消滅則の実例 | 33 |
| B.4.1 | 単斜晶 $P12_11[P2_1/c(\#14)]$ | 33 |
| B.4.2 | 三斜晶 $P\bar{1}(\#2)$ | 33 |
| B.4.3 | 単斜晶 $C12/c1[C2/c(\#15)]$ | 33 |
| B.4.4 | 斜方晶 $P2_12_12_1(\#19)$ | 34 |
| B.4.5 | 単斜晶 $P12_11[P2_1(\#4)]$ | 34 |
| B.5 | 消滅則の数学的証明 | 34 |
| B.5.1 | 複合格子による消滅 | 34 |
| B.5.1.1 | 底心格子による消滅 | 34 |
| B.5.1.2 | 体心格子による消滅 | 35 |
| B.5.1.3 | 面心格子による消滅 | 35 |
| B.5.2 | 映進面による消滅 | 36 |
| B.5.2.1 | 軸映進面による消滅 | 36 |
| B.5.2.2 | 二重映進面 (e 映進面) による消滅 | 36 |
| B.5.2.3 | 対角映進面 (n 映進面) による消滅 | 37 |
| B.5.3 | らせん軸による消滅 | 37 |
| B.5.3.1 | らせん軸 (2_1) による消滅 | 38 |
| B.5.3.2 | らせん軸 (4_1) による消滅 | 38 |
| B.5.3.3 | らせん軸 (4_2) による消滅 | 39 |
| 付録 C | 三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則 | 40 |
| C.1 | 三方晶の場合 | 40 |
| C.1.1 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A に示された図 | 40 |
| C.1.2 | 実格子と逆格子ベクトルのとり方 | 40 |
| C.1.3 | 3_1 らせん軸による消滅則の導出 | 41 |
| 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 | 42 |
| C.2 | 六方晶の場合 | 43 |
| C.2.1 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A に示された図 | 43 |
| C.2.2 | 6 回らせん軸を記述するための座標 | 43 |
| C.2.3 | 6_1 らせん軸による消滅則の導出 | 44 |
| C.2.4 | 6_2 らせん軸による消滅則の導出 | 45 |
| C.2.5 | 6_3 らせん軸による消滅則の導出 | 45 |
| 索引 | | 46 |

目次

| | | |
|------|--|---|
| 0 | 装置全体図 | i |
| 1 | CrystalClear1.3.5 回折データ収集中の画面 | i |
| 1.1 | ログイン画面 | 1 |
| 1.2 | この画面が出ますが、キャンセルボタンをクリックしてください | 1 |
| 1.3 | Tools メニューからを選択 | 1 |
| 1.4 | Administration, General タブ | 1 |
| 1.5 | Administration, Users タブ | 2 |
| 1.6 | Administration, Groups タブ | 2 |
| 1.7 | Administration, Servers タブ | 2 |
| 2.1 | ログイン画面 | 3 |
| 2.2 | Project と Sample の設定画面 | 3 |
| 2.3 | ゴニオメーター近傍 | 4 |
| 2.4 | 初期化メッセージ | 4 |
| 2.5 | ϕ 軸クランプ拡大写真 | 4 |
| 2.6 | 装置初期化中の画面 | 4 |
| 2.7 | 装置初期化のエラーメッセージ | 5 |
| 2.8 | IP 読み取り装置スイッチ | 5 |
| 2.9 | (a) 旧型および (b) 新型結晶マグネットマウントと (c) 軸 | 5 |
| 2.10 | カメラ距離の設定 | 6 |
| 2.11 | ゴニオメーターヘッド (ゴニオヘッド) 付近 | 6 |
| 2.12 | 結晶望遠鏡ディスプレイ | 6 |
| 2.13 | セットアップウィンドウ (Main) | 7 |
| 2.14 | セットアップウィンドウ (Crystal1) | 7 |
| 2.15 | セットアップウィンドウ (Crystal2) | 7 |
| 2.16 | セットアップウィンドウ (Detector) | 8 |
| 2.17 | セットアップウィンドウ (X-Ray Source) | 8 |
| 2.18 | 確認メッセージ | 8 |
| 2.19 | スクリーニングの設定 | 9 |
| 2.20 | スクリーニングの確認メッセージ | 9 |
| 2.21 | スクリーニング中に表示される画面 | 9 |
| 2.22 | スクリーニング終了時のフローチャート | 9 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.23 | Find Spots (Main) ウィンドウ | 9 |
| 2.24 | Find Spots (Advanced) ウィンドウ | 10 |
| 2.25 | Index Spots (Main) ウィンドウ | 10 |
| 2.26 | Index Spots (Advanced) ウィンドウ | 10 |
| 2.27 | Index Spots の結果 | 10 |
| 2.28 | 格子定数の最小 2 乗フィット | 10 |
| 2.29 | 仮に決定された空間群と格子定数 | 11 |
| 2.30 | Predict Spots (Main) ウィンドウ | 11 |
| 2.31 | Predict Spots (Advanced) ウィンドウ | 11 |
| 2.32 | Predict Spots の結果 | 11 |
| 2.33 | Strategy (Main) ウィンドウ | 12 |
| 2.34 | Strategy (Advanced) ウィンドウ | 12 |
| 2.35 | 本測定スケジュール | 12 |
| 2.36 | 本測定確認メッセージ | 12 |
| 2.37 | 本測定実行中の画面 | 13 |
| 2.38 | マスクファイルの作成 | 13 |
| 2.39 | Strategy (Advanced) ウィンドウ | 13 |
| 2.40 | マスクファイル適用画像の確認 | 13 |
| | | |
| 3.1 | 積分強度計算スタート画面 (Main) | 15 |
| 3.2 | マスクファイルのロード | 15 |
| 3.3 | マスクファイルをセットしたところ | 15 |
| 3.4 | 積分強度計算スタート画面 (Advanced) | 16 |
| 3.5 | 積分強度計算実行中の画面 | 16 |
| 3.6 | ラウエチェックの開始 | 16 |
| 3.7 | ラウエチェックの結果 | 16 |
| 3.8 | 中心対称性チェックの開始 | 16 |
| 3.9 | 中心対称性チェックの結果 | 17 |
| 3.10 | 空間群チェックの開始 | 17 |
| 3.11 | 空間群チェックの結果 (例 1.1) | 18 |
| 3.12 | 空間群チェックの結果 (例 1.2) | 18 |
| 3.13 | 空間群チェックの結果 (例 1.3) | 18 |
| 3.14 | 消滅則チェック (例 1.1) | 19 |
| 3.15 | 消滅則チェック (例 1.2) | 19 |
| 3.16 | 消滅則チェック (例 1.3) | 19 |
| 3.17 | スケーリングと平均 (Main) | 19 |
| 3.18 | スケーリングと平均 (Advanced) | 20 |
| 3.19 | データ解析の結果 (最終画面, 例 1) | 20 |
| 3.20 | 空間群チェックの結果 (例 2.1) | 20 |
| 3.21 | 空間群チェックの結果 (例 2.2) | 20 |
| 3.22 | 消滅則チェック (例 2.1) | 21 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.23 | 消滅則チェック (例 2.2) | 21 |
| 3.24 | 消滅則チェック (例 2.3) | 21 |
| 3.25 | データ解析の結果 (最終画面, 例 2) | 21 |
| 3.26 | データ解析の結果 (最終画面, 例 2) | 21 |
| A.1 | ブラッグの反射条件 | 23 |
| A.2 | ラウエの反射条件 | 24 |
| 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)] | 27 |
| 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)] | 27 |
| 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.30]の「⑧ CELL CHOICE 1」に対応します | 27 |
| 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ます | 29 |
| 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ません | 30 |
| B.6 | CrystalStructure 4.1 で空間群を指定し直します (低分子結晶の場合) | 32 |
| 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ません。 | 32 |
| B.8 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $C12/c1[C2/c]$ (#15)。対称中心と映進面を持つため, この空間群はタンパク質結晶ではあり得ません。 | 32 |
| B.9 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P2_12_12_1$ (#19) | 33 |
| B.10 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P12_11[P2_1]$ (#4) | 33 |
| C.1 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P3_121$ (#152) | 40 |
| C.2 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P3_121$ (#152) | 40 |
| 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 | 41 |
| C.4 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P6_122$ (#178) | 43 |
| C.5 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P6_122$ (#178) | 43 |

表目次

| | | |
|-----|--|----|
| 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.30] 最後の段落を参照して下さい | 28 |
| 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ありません | 29 |
| B.3 | 結晶の対称要素 (軸と点) | 29 |
| B.4 | 複合格子による消滅則 | 30 |
| 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ありません | 30 |
| B.6 | らせん軸による消滅則 | 31 |
| B.7 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, Chapter 3.1 の一部 | 31 |

第 1 章

CrystalClear1.3.5 のアカウントの作成

この章の設定は、アカウントを作成済みの場合は必要ありません。読み飛ばしてください。



図 1.1 ログイン画面

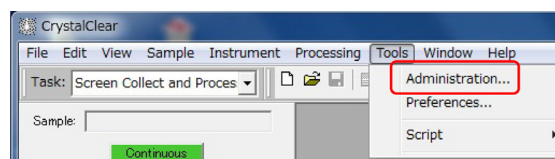


図 1.3 Tools メニューからを選択

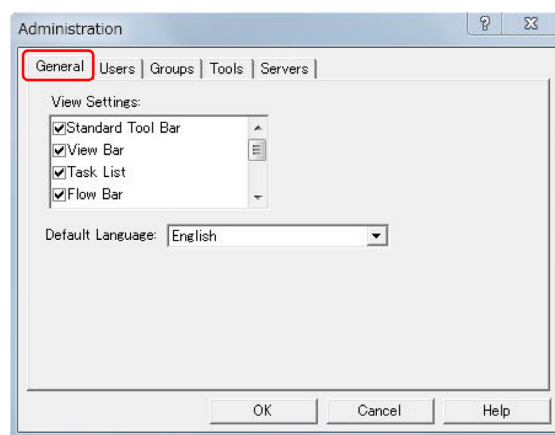


図 1.4 Administration, General タブ

1.1 アカウントの作成

図 1.1「① CrystalClear アイコン」をダブルクリックして、Crystal Clear 1.3.5 の画面を立ち上げます。アカウントを最初につくるには、「Rigaku」のログイン名、パスワードなしで、「OK ボタン」をクリックしてログインします。図 1.2 のような画面が出ますが、「Cancel ボタン」をクリックしてください。図 1.3 の画面上、メニューバーにある「Tools」メニューから、「Administration」を選択すると、図 1.4 が立ち上がります。「General タブ」を開いていますが、デフォルトのままをお勧めします。

次に、図 1.5 [p.2] 上の「Users タブ」を開き、

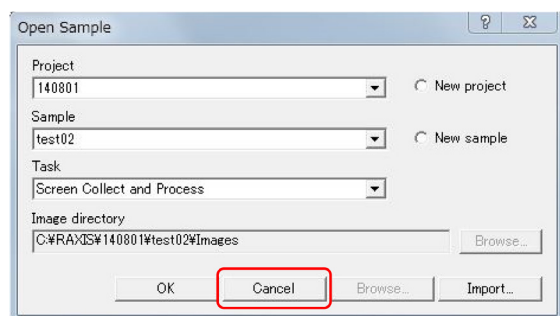


図 1.2 この画面が出ますが、キャンセルボタンをクリックしてください

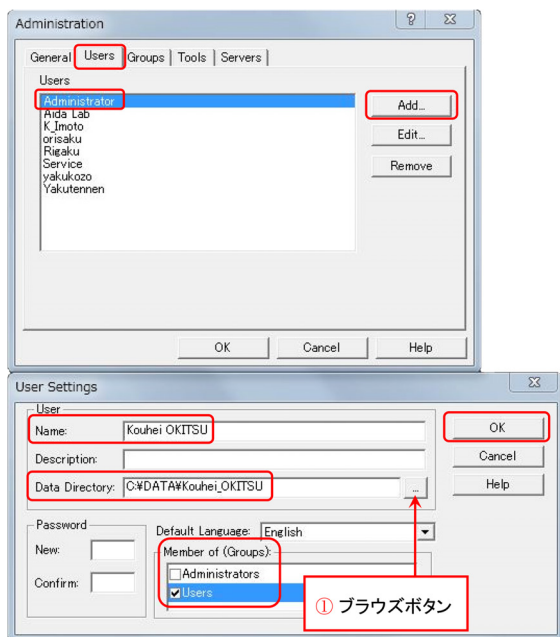


図 1.5 Administration , Users タブ

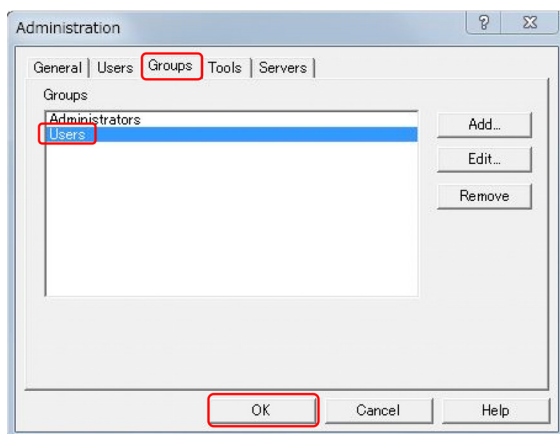


図 1.6 Administration , Groups タブ

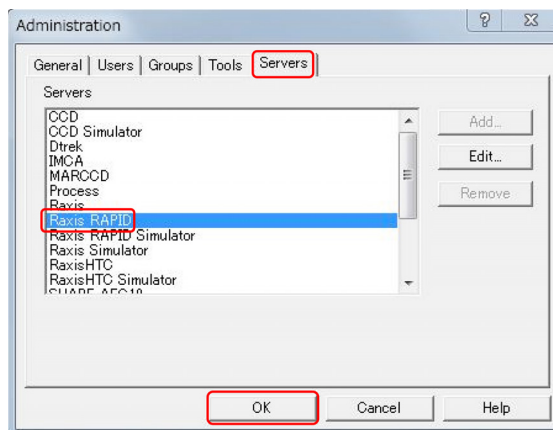


図 1.7 Administration , Servers タブ

Users で「Administrator」を選択したあと右上の「Add ボタン」をクリックして、図 1.5 下の Name の欄に、ユーザー名を入力します。原則として、研究室名を必ずアルファベットで指定してください。原則として、パスワードなしにしてください。図 1.5 「① ブラウズボタン」で、C:\data のフォルダーの中に、サブフォルダーを作ります。C:以外のパーティションでは、正しく動作しないことがあります。Member of Groups では、「Users」のみにチェックを入れてください。図 1.6 で Groups タブを開いて「Users」を選択します Tools タブでは、特に変える項目はありません。図 1.7 では Servers タブを開き、Raxis RAPID を選択して「OK ボタン」をクリックしてくださいこれで、一旦 CrystalClear を終了してください。

第2章

CrystalClear1.3.5 による測定



図 2.1 ログイン画面

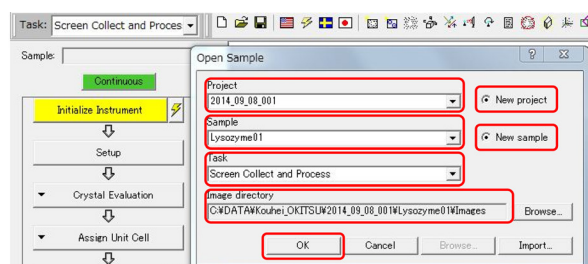


図 2.2 Project と Sample の設定画面

デスクトップの CrystalClear1.3.5 のアイコンをダブルクリックして、前節の手順で作った Login Name (原則として研究室単位で統一) を入力し、ログインします (図 2.1 参照)。

表紙, 図 1 「② フローチャート」を上から順に実行していくのが基本的な操作です。

Part0 マニュアルに記述したように X 線出力 40kV, 30mA で 1.5h のエージングが終了してお

り, 表紙, 図 0 「⑫ 冷チツ素発生装置」のパネルに水色に表示される温度が設定値に達していることを前提に, 以下の記述をします。

2.1 測定モードと Project, Sample の名前とデータフォルダーの設定

図 2.2 の画面が立ち上がったら, Project と Sample を設定します。同一の Project で, 新しい Sample を設定する時には, New Sample のチェックボックスにチェックを入れます。Project を新しく作る時には, New Project のチェックボックスにチェックを入れます。New Sample にも自動的にチェックが入ります。新しい Project や Sample には, 名前をつける必要があります。Image Directory には, Project と Sample の名前に応じて, イメージデータを保存するフォルダー名が自動的に設定されます。エクスプローラーでフォルダーを作りそれを指定することはしないでください。

Task は通常, 「Screen Collect and Process」を選択します。これは, 結晶の品質を確かめて (Screen) から, 回折データを収集し (Collect), 積分強度と格子定数を計算し空間群を推定する (Process) モードです。「Collect and Process」は, 「Collect」と「Process」を連続して行います。これは, 結晶の品質が保証されている時のモードです。「Collect」は, 結晶の回折スポットを収集するだけのモードです。「Process」は, 既に回折スポットのイメージデータがあり, これを処理するだけのモードです。

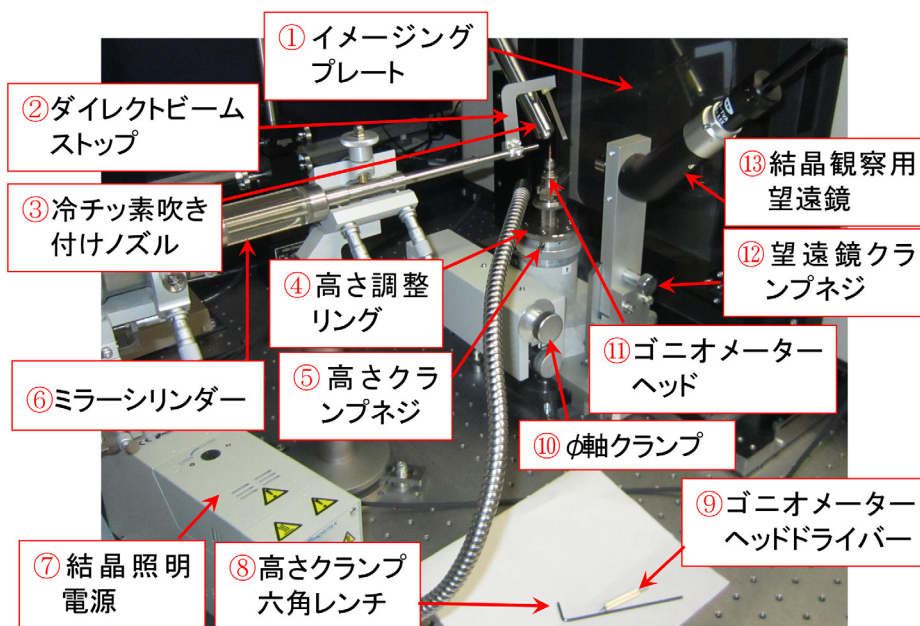


図 2.3 ゴニオメーター近傍

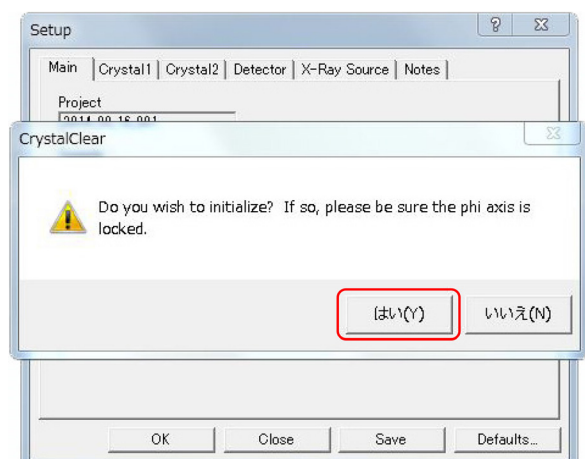


図 2.4 初期化メッセージ

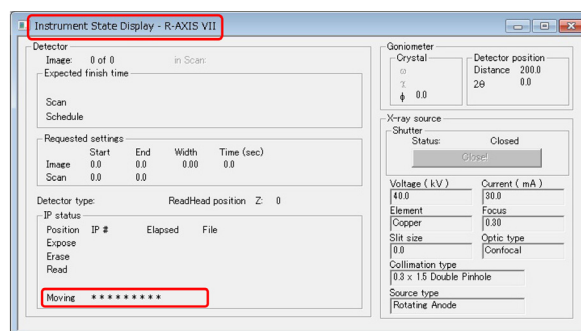


図 2.6 装置初期化中の画面

2.2 装置の初期化

図 2.4 の初期化メッセージが出たら、表紙の図 0 「⑧ Door ボタン」を押して、警告音を鳴らし、図 0 「⑨ 左シールドドア」、「⑩ 中央シールドドア」を開けて、図 2.3 「⑩ ϕ 軸クランプ」が図 2.5(a) のように「Free」ではなく、図 2.5(b) のように「Lock」になっていることを確認してください。

確認を終えたらシールドドアを閉めるのですが、この際、表紙図 0 「⑩ 中央シールドドア」左下の赤いマークを合わせてから、「⑨ 左シールドドア」を閉めて、警告音を止めてください。最後

図 2.5 ϕ 軸クランプ拡大写真

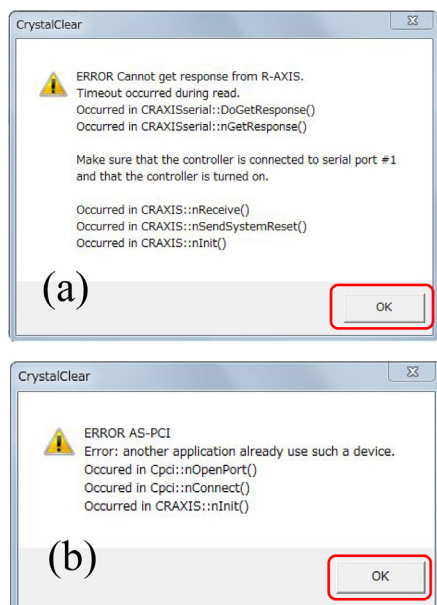


図 2.7 装置初期化のエラーメッセージ



図 2.8 IP 読み取り装置スイッチ

に「⑩ 中央シールドドア」を閉めようとして赤いマークをオーバーランした場合、安全装置が働いてX線パワーが落ちることになります。

図 2.3 「⑩ φ 軸クランプ」がロックされているのを確認したら、図 2.4 の「はい (Y)」のボタンをクリックします。

この時点で、図 2.2 [p.3] 左のフローチャートで「Setup ボタン」が黄色く表示されているのですが、その上の「Initialize Instrument ボタン」をクリックすると、イメージングプレート読み取り装置のドラムが回転する音がして装置の初期化が始まります。初期化中は、図 2.6 の画面が表示され、図の左下赤枠のように「Moving ***」の棒

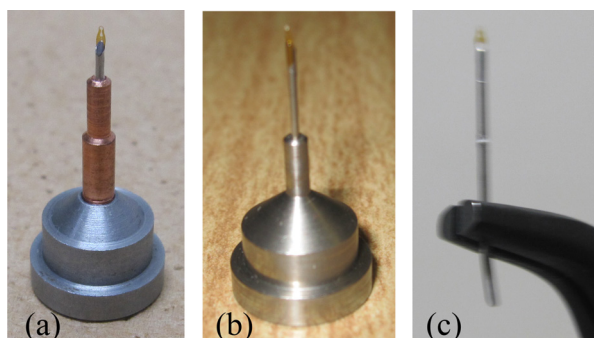


図 2.9 (a) 旧型および (b) 新型結晶マグネットマウントと (c) 軸

グラフが右の方へと伸びていきます。

もし、図 2.7 のようにエラーメッセージが表示されて初期化がうまくいかないときは、CrystalClear1.3.5 を一旦終了してください。そのあと、イメージングプレート読み取り装置の後方にある図 2.8 「① イメージングプレート読み取り装置スイッチ」を一旦 OFF にして、もういちど ON にしたあと、CrystalClear1.3.5 を再度立ち上げてください。

§2.1 [p.3] の手続きからやり直しますが、この際、新しい Project を設定し直すことをお勧めします。

2.3 結晶のマウント

顕微鏡下で結晶マグネットマウントの先端に結晶を取り付けます。結晶マグネットマウントは、図 2.9 (a)[旧型] および (b)[新型] のようなもので、直径 10mm 程度のマグネットマウントベースの先端に、小さな万年筆の形をしたカプトン製の結晶ホルダーが付いた軸が差し込まれています。洗って何度でも使えますが、破損したら、軸だけを交換します。これらは、MiTeGen 社製のもので、図 2.9 (c) は、軸をラジオペンチではさんだところですが、図 2.9 (a) の場合は軸の下をわずかに曲げ、銅製のパイプに差し込んで弾力でとめます。図 2.9 (b) の場合は軸を曲げずに差し込み固定することができます。(b) の方が、(a) よりも霜が付きにくいとの報告があります。この軸の新品は、各サイズのもので一番右上のロッカーの

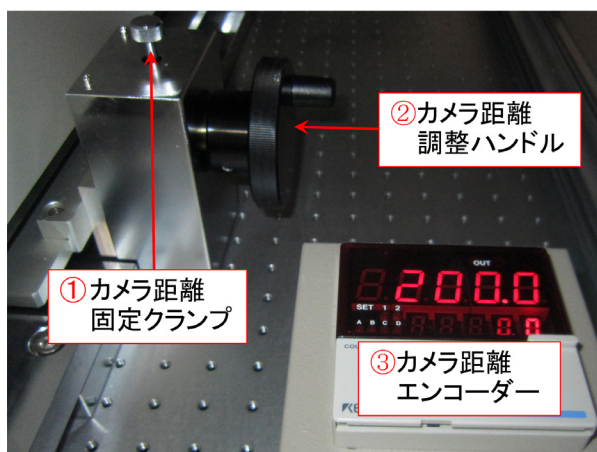


図 2.10 カメラ距離の設定



図 2.12 結晶望遠鏡ディスプレイ

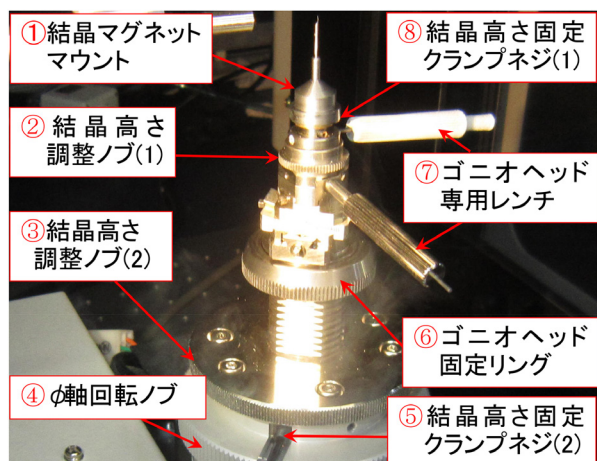


図 2.11 ゴニオメーターヘッド (ゴニオヘッド) 付近

中に置いてあります。破損したら古いものは廃棄し、同じサイズの新しいものをラジオペンチではさんで曲げて、入るところまで差しして図 2.9 (a) [p.5] のようにしてください。図 2.9 (b) [p.5] の場合は、軸を曲げる必要はありません。

2.4 カメラ距離の設定

装置の初期化が終了したら、カメラ距離 (結晶とイメージングプレートの距離) を設定します。表紙図 0 「⑬ イメージングプレート読み取り装置」後方に、図 2.10 のようなシステムがあり、「③ カメラ距離エンコーダー」にカメラ距離が表示されています。

カメラ距離を変えるには、まず表紙図 0 「⑧ Door ボタン」を押して警告音を鳴らしてから、

「⑨ 左シールドドア」と「⑪ 右シールドドア」を開けます。次に図 2.10 「① カメラ距離固定クランプ」をゆるめてください。「② カメラ距離調整ハンドル」を回し「③ カメラ距離エンコーダー」に表示される値を目的の値にセットしたあと、「① カメラ距離固定クランプ」を締めてください。

2.5 結晶の取り付けと位置合わせ

図 2.9 [p.5] のマグネットマウントを図 2.11 のように、ゴニオメーターヘッドに取り付けます。磁石で固定するようになっています。横方向 (XY 方向) の位置は図 2.11 「⑦ ゴニオヘッド専用レンチ」のボックスレンチの側を差し込んで調整します。XY 調整機構の下に 2 軸のシーベルがありますが、これの調整ネジと間違えないようにしてください。結晶の高さ (Z) は、図 2.11 下の方にある「⑤ 結晶高さ固定クランプネジ (2)」を図 2.3 [p.4] 「⑧ 高さクランプ六角レンチ」でゆるめてから図 2.11 「③ 結晶高さ調整ノブ (2)」を回転させて調整してください。この高さ調整機構のストロークは数 cm あります。ゴニオメーターヘッドの上にある「② 結晶高さ調整ノブ (1)」を回転させることでも行えますが、ストロークは数 mm 程度です。図 2.11 上にある「⑧ 結晶高さ固定クランプネジ (1)」は「⑦ ゴニオヘッド専用レンチ」後ろの小さな六角レンチで回すことができます。90° 回転したところにペイントロック

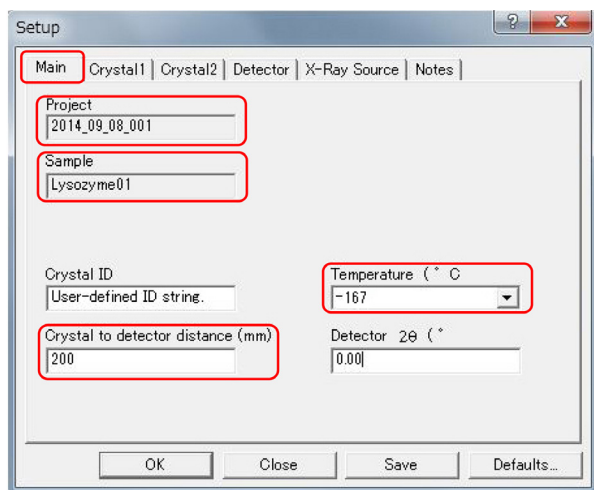


図 2.13 セットアップウィンドウ (Main)

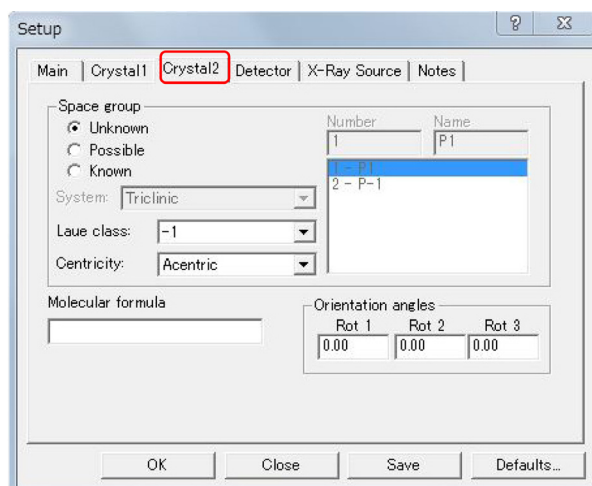


図 2.15 セットアップウィンドウ (Crystal2)

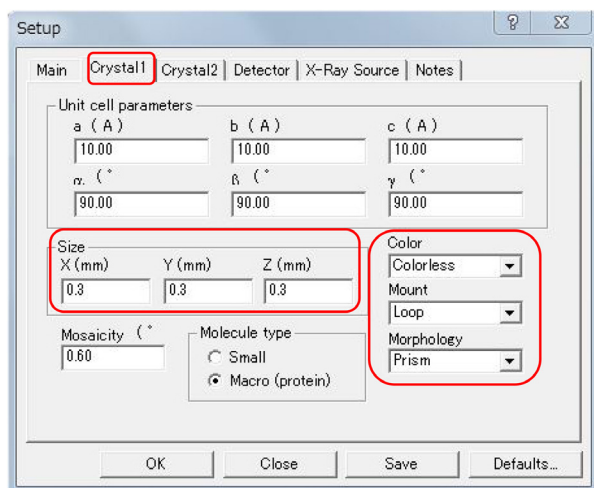


図 2.14 セットアップウィンドウ (Crystal1)

された穴がありますが、これと間違えないでください。

図 2.3 [p.4] 「⑦ 結晶照明電源」を ON にして結晶を照らし、図 2.3 [p.4] 「⑬ 結晶観察用望遠鏡」の結晶の像が、シールド内にある図 2.12 結晶望遠鏡ディスプレイの十字線の位置に来るようにします。図 2.3 [p.4] 「⑩ φ 軸クランプ」を図 2.5(a) [p.4] のように「Free」にして、図 2.11 「④ φ 軸回転ノブ」を回転させても結晶が十字線の位置からずれないように調整します。高さ (Z) の調整が済んだら図 2.11 「⑧ 結晶高さ固定クランプネジ (1)」と「⑤ 結晶高さ固定クランプネジ (2)」が締まっていることを確認してください。

調整が終わったら、表紙図 0 「⑪ 右シールドドア」と「⑨ 左シールドドア」を閉めて警告音を止めてください。

2.6 結晶情報の入力

図 2.13-図 2.17 [p.8] は、結晶構造解析のセットアップ画面のタブをひとつずつ開いたところ です。

図 2.13 では左上の Main タブが開かれています。Project と Sample には図 2.2 [p.3] で入力した Project 名と Sample 名がセットされています。左下の Crystal to detector distance には、図 2.10 で読み取った値を入力します。Temperature には、表紙図 0 「⑫ 冷チツ素発生装置」のパネルに水色に表示された実測温度を入力します。(ただし水色の温度が -180°C のとき、より正確な温度は -167°C です)。

図 2.14 では左上の Crystal1 タブが開かれています。左の Size には顕微鏡下で計測した結晶のおおよそのサイズを入力します。右の Color, Morphology には、実際の結晶の状態に即したものをプルダウンメニューから選択します。Mount は、カプトン製マイクロマウントを使う場合は、Loop が推奨されます。

図 2.15 では上の Crystal2 タブが、図 2.16 [p.8] では上の Detector タブが開かれています。図の通りデフォルトのままにします。

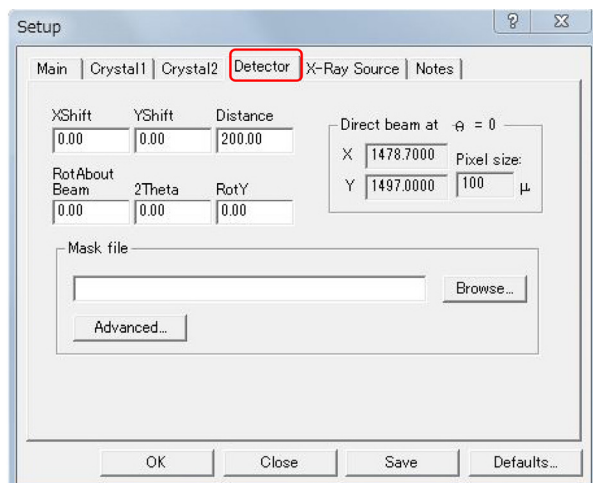


図 2.16 セットアップウィンドウ (Detector)

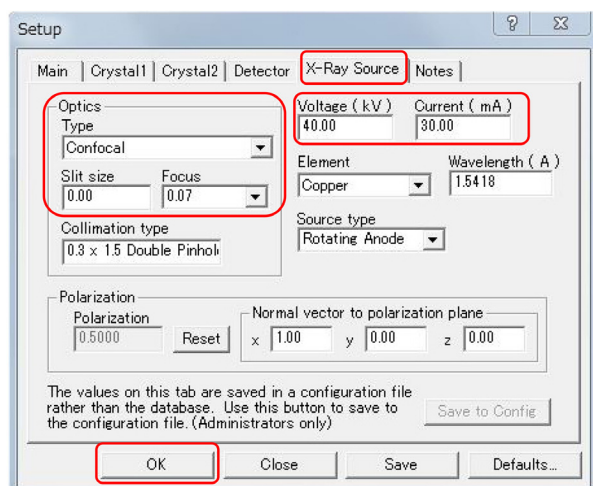


図 2.17 セットアップウィンドウ (X-Ray Source)

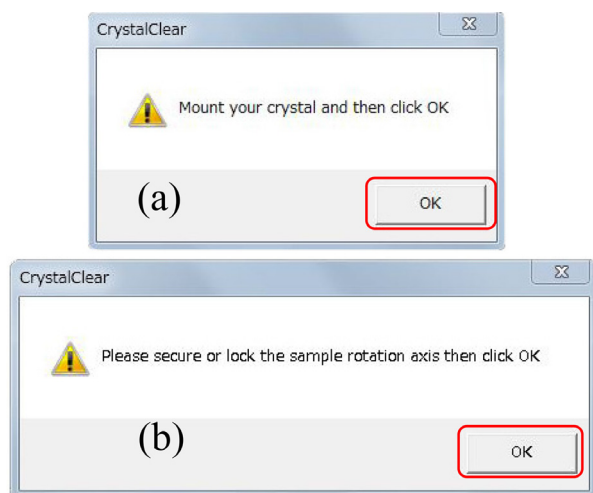


図 2.18 確認メッセージ

図 2.17 では上の X-ray Source タブが開かれています。左上の Optics Type は Confocal を、Focus は 0.07 を、それぞれプルダウンメニューから選択します。右の Voltage と Current は、40kV, 30mA に設定します。その他はデフォルトのままにします。右上の Note タブの設定は任意なので、図 2.17 左下の「OK ボタン」をクリックします。

図 2.18(a) の確認メッセージが出たら「OK ボタン」をクリックします。引き続き図 2.18(b) の確認メッセージが出たら図 2.3 [p.4] 「⑩ φ 軸クランプ」が図 2.5(b) [p.4] のようにロックされていることを確認して「OK ボタン」をクリックします。

2.7 予備測定

結晶と光源および光学系セットアップの終了後、図 2.19 左上フローチャートの「Initial Images ボタン」をクリックすると、図 2.19 のようなスクリーニング設定ウィンドウが立ち上がります。左上の Pixel size, IP, Read Head, Gain のプルダウンメニューはこの図のように設定します。下の「Run ボタン」をクリックして続行してください。

図 2.20 の確認メッセージウィンドウで Det Dist(カメラ距離) に図 2.10 [p.6] のように設定したカメラ距離が表示されていることを確認してから、図 2.20 右上の「Start Image Collection ボタン」をクリックします。

このあとスクリーニングが始まるまで、図 2.6 [p.4] がしばらく表示され、「Moving ***」の棒グラフが右の方へと伸びていきます。

スクリーニングスキャンが行われているときには図 2.21 が表示されます。図 2.21 右の「Arcs ボタン」をクリックするとリゾリューションアーク(等分解能曲線)を表示させることができます。

2.8 結晶格子の評価

スクリーニングが終了したら、図 2.22 で「Assign Unit Cell ボタン」をクリックして開きます。これの下にある、Find Spots, Index Spots, Refine Cell, Predict Spots を上から順に行って

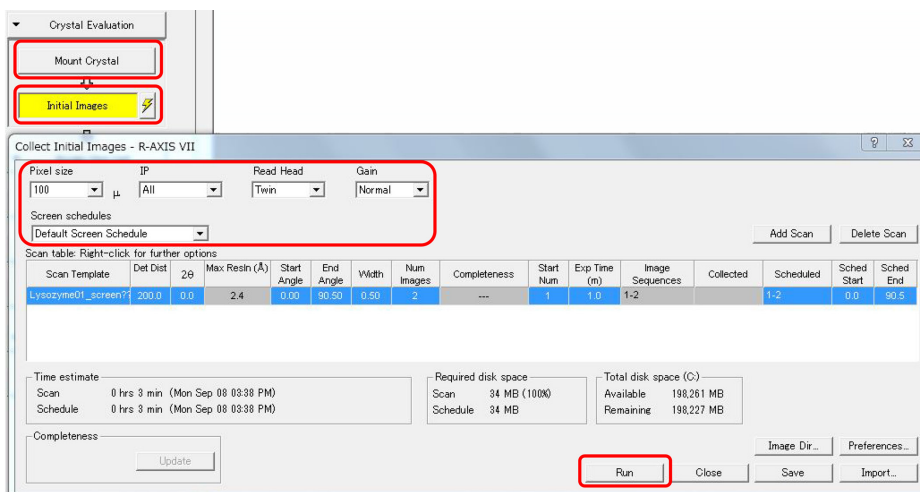


図 2.19 スクリーニングの設定

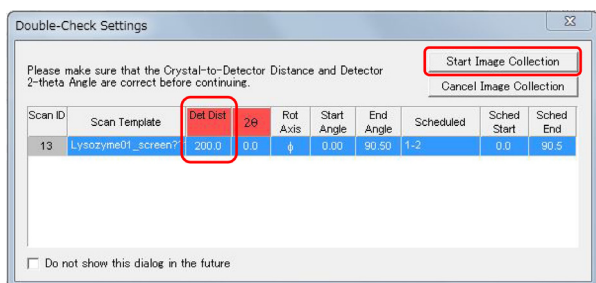


図 2.20 スクリーニングの確認メッセージ

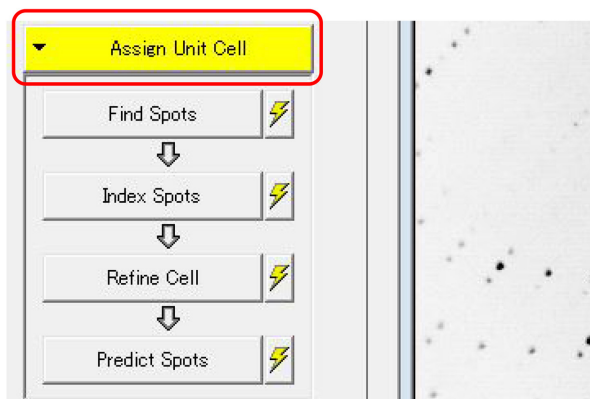


図 2.22 スクリーニング終了時のフローチャート

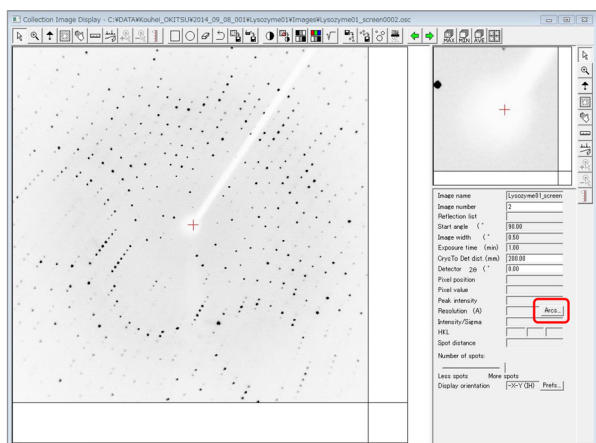


図 2.21 スクリーニング中に表示される画面

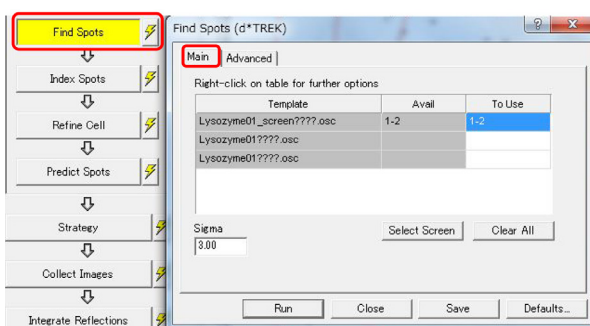


図 2.23 Find Spots (Main) ウィンドウ

ゆきます。

2.8.1 Find Spots

図 2.23 左上「Find Spots ボタン」をクリックすると図 2.23 および図 2.24 [p.10] のように Find Spots(d*TREK) ウィンドウが表示されます。図

2.23 では「Main タブ」が、図 2.24 [p.10] では「Advanced タブ」が開かれています。図 2.25, [p.10] 図 2.26 [p.10] 上の「① IP 画面」(イメージングプレート画面)の上に見つかった回折斑点に青い丸印が付きま



図 2.24 Find Spots (Advanced) ウィンドウ

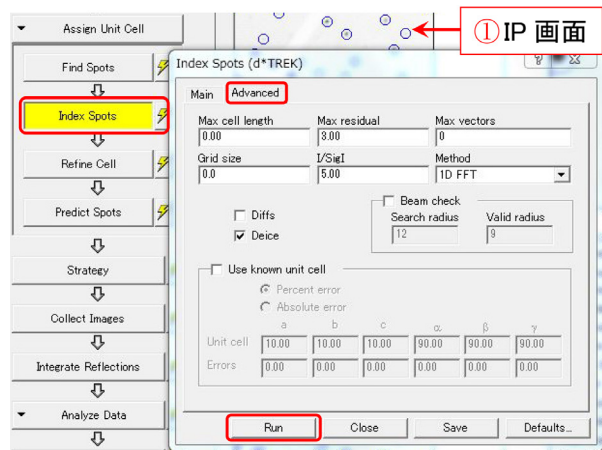


図 2.26 Index Spots (Advanced) ウィンドウ

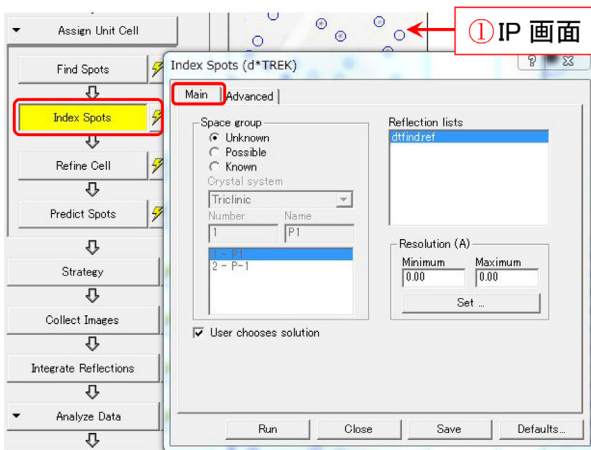


図 2.25 Index Spots (Main) ウィンドウ

の「Run ボタン」をクリックして続行してください。

Find Spots が終了すると図 2.25 のように Index Spots(d*TREK) ウィンドウが表示されます。

2.8.2 Index Spots

図 2.25 では「Main タブ」が、図 2.26 では「Advanced タブ」が開かれています。

図 2.26 下「Run ボタン」をクリックすると図 2.27 のように回折斑点の指数付けにより得られた空間群と格子定数および結晶方位が表示されます。この段階では、必ずしも正しい空間群と格子定数が得られている必要はありません。実際、正しい空間群はこのリストの中にはありません。

空間群の候補は、上から対称性の高い順に表示されているのですが、ここで高い対称性を選択するとリダンダンシー（等価な反射の重複測定回数の多さ）を低く設定し迅速な測定を行います。逆

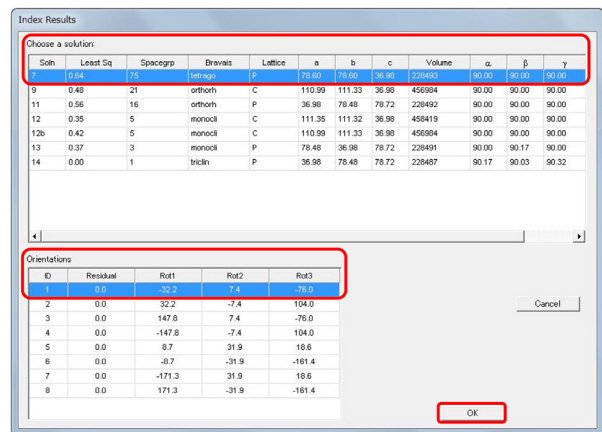


図 2.27 Index Spots の結果

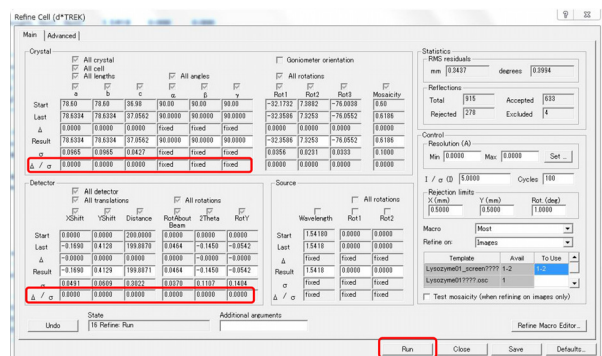


図 2.28 格子定数の最小 2 乗フィット

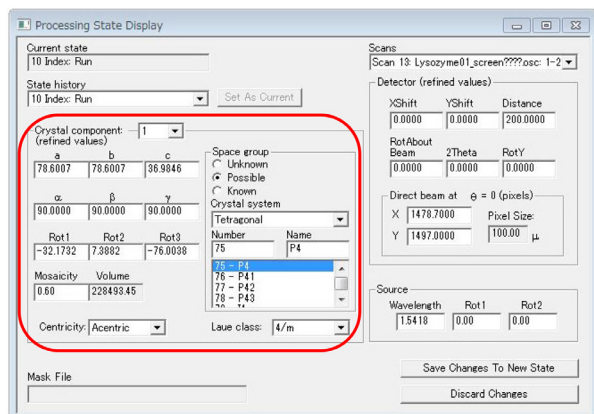


図 2.29 仮に決定された空間群と格子定数

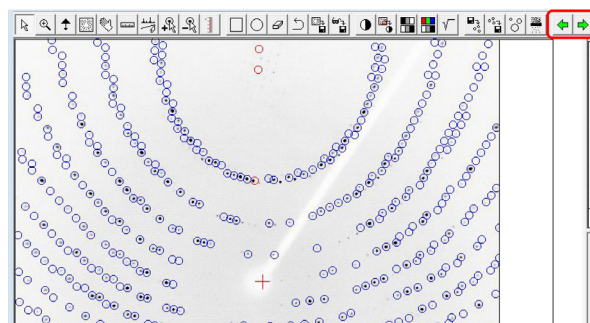


図 2.32 Predict Spots の結果

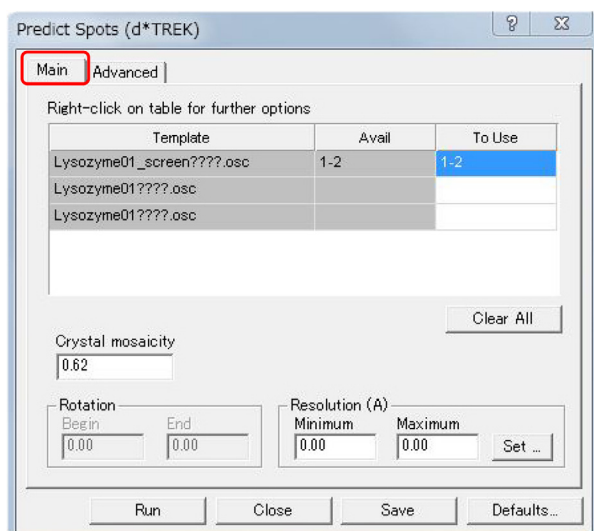


図 2.30 Predict Spots (Main) ウィンドウ

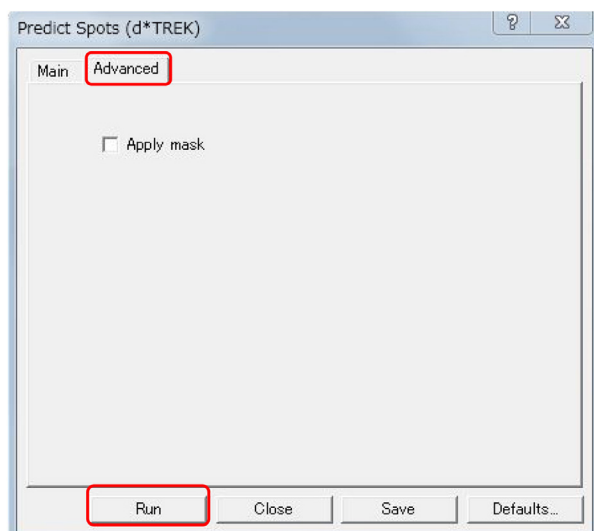


図 2.31 Predict Spots (Advanced) ウィンドウ

に低い対称性を選択するとリダンダンシーを高く設定し精度の高い測定を行うこととなります。

図 2.27 下の「OK ボタン」をクリックすると図 2.28 の Refine Cell ウィンドウが表示されます。

2.8.3 Refine Cell

図 2.28 のウィンドウで右下の「Run ボタン」をクリックすると格子定数を最小 2 乗法により最適化します。数回繰り返して左の Δ/σ がすべてゼロになることが望ましいのですが、必須ではありません。

図 2.28 下「Run ボタン」の右にある「Close ボタン」をクリックすると図 2.29 が表示されます。これは仮に決定された空間群と格子定数です。

2.8.4 Predict Spots

図 2.26 左フローチャート「Index Spots ボタン」のふたつ下にある「Predict Spots ボタン」をクリックすると図 2.30 のウィンドウが開きます。図 2.30 では「Main タブ」が、図 2.31 では「Advanced タブ」が開かれています。設定を特に変える必要はありません。図 2.31 左下の「Run ボタン」をクリックすると図 2.32 が表示されます。青い丸の中に回折スポットがほぼ納まっていれば問題ありません。右上の緑の矢印ボタンをクリックするとスクリーニングした 2 枚の画像を切り替えることができます。

2.9 ストラテジー

図 2.26 左フローチャート「Index Spots ボタン」の 3 つ下にある「Strategy ボタン」をクリックすると図 2.33 [p.12] が表示されます。図 2.33

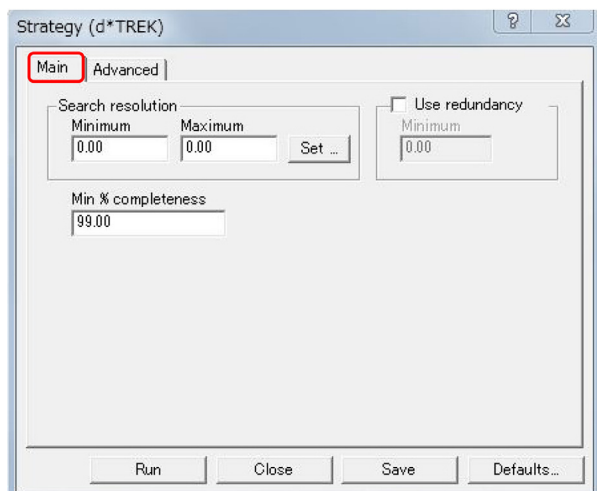


図 2.33 Strategy (Main) ウィンドウ

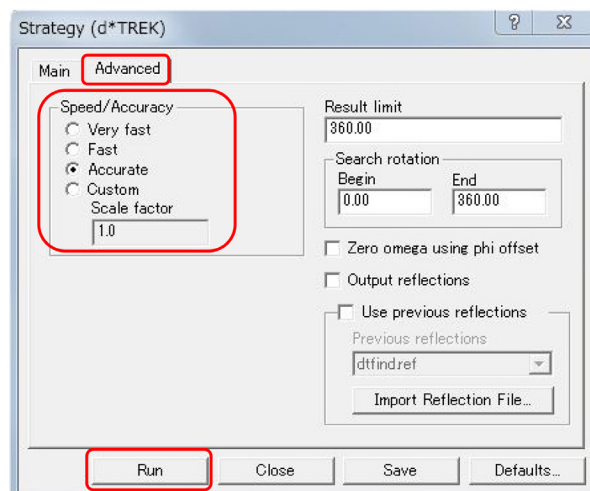


図 2.34 Strategy (Advanced) ウィンドウ

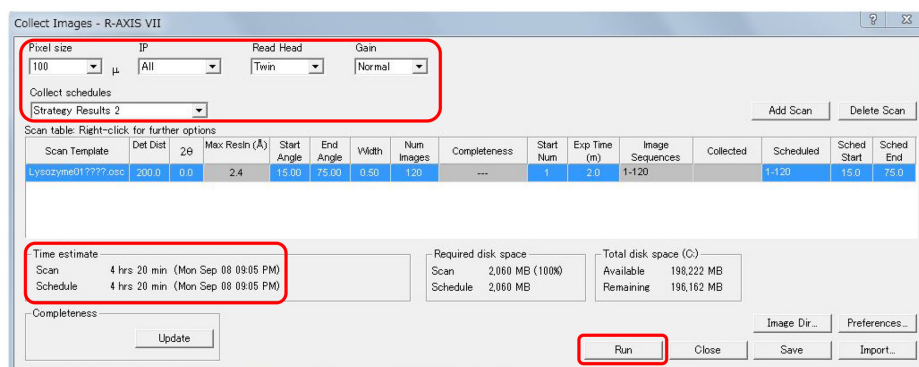


図 2.35 本測定スケジュール

では「Main タブ」が、図 2.34 では「Advanced タブ」が開かれています。

図 2.34 「Speed/Accuracy ラジオボタン」で測定スピードと測定精度のどちらを優先するかを指定して左下の「Run ボタン」をクリックすると図 2.35 が表示されます。

2.10 本測定

図 2.35 は本測定のスケジュールです。左上赤枠内のプルダウンメニューは、この図のように設定します。左下の赤枠内には、測定に要する時間と終了予定時刻が表示されます。下の「Run ボタン」をクリックすると図 2.36 が表示されます。これでよければ右上の「Start Image Collection ボタン」をクリックして本測定を開始します。

このあと本測定が始まるまで、図 2.6 [p.4] が

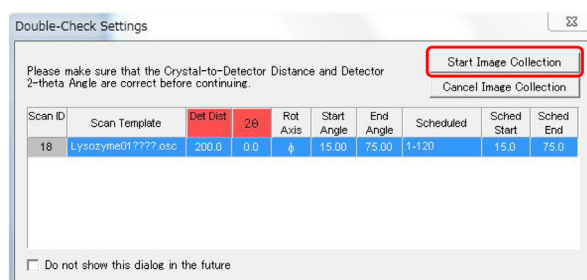


図 2.36 本測定確認メッセージ

しばらく表示され、「Moving ***」の棒グラフが右の方へと伸びていきます。

本測定実行中は、図 2.37 が表示されます。画像の濃度が濃すぎたり薄すぎたりして見づらい場合は右上の「①✓ ボタン」をクリックすると見やすい濃度に調整されます。

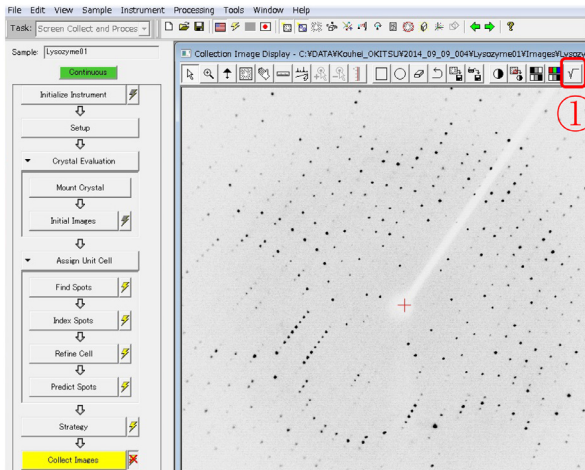


図 2.37 本測定実行中の画面

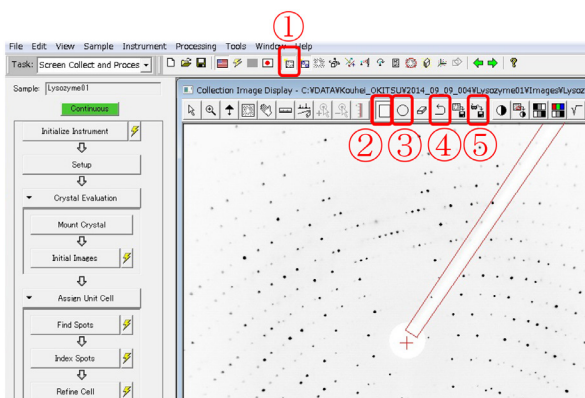


図 2.38 マスクファイルの作成

2.11 マスクファイルの作成

本測定が終了するとそのあと積分反射強度の計算を行うのですが、これには、ダイレクトビームストップの影を覆うためのマスクファイルが必要になります。

本測定実行中の画面，図 2.38 で「① 測定画面リフレッシュモード切り替えボタン」をクリックするとイメージングプレート画面のリフレッシュを行わないように設定できます。

図 2.38 で「② 矩形範囲指定ボタン」ないしは「③ 円形範囲選択ボタン」をクリックしたあとマ

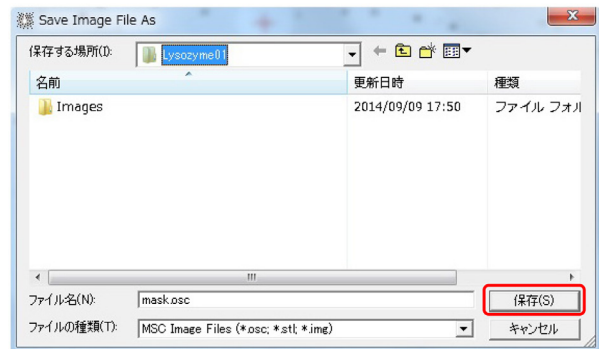


図 2.39 Strategy (Advanced) ウィンドウ

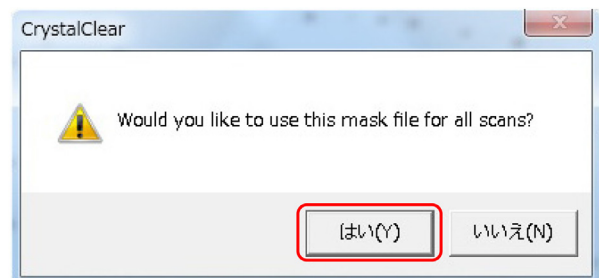


図 2.40 マスクファイル適用画像の確認

ウスをクリック&ドラッグすることにより，ダイレクトビームストップの影の円形部分と矩形部分を指定することができます。指定をやり直すには「④ やり直しボタン」をクリックすることにより範囲設定をやり直しすることができます。マスク領域を設定したあと「⑤ マスクファイル保存ボタン」をクリックすると図 2.39 が表示されます。右下の「保存(S) ボタン」をクリックすると図 2.40 が表示されます。「はい(Y) ボタン」をクリックするとマスクファイルが保存され，これがすべての画像に適用されることになります。

本測定が終了したら次の第 3 章 [p.15] のように積分強度の計算を行うのですが，マスクファイルはそのとき必要になります。

マスクファイルは本測定が終了してから作成しても構いません。

To be continued.

第 3 章

CrystalClear1.3.5 によるデータ処理

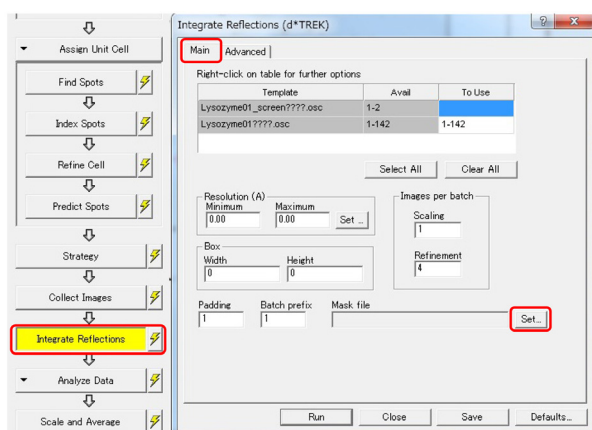


図 3.1 積分強度計算スタート画面 (Main)

この章では、前の第 2 章までに測定した X 線回折強度データを処理する手続きを記述します。データ処理により求められるのは、結晶の格子定数と空間群です。

図 2.2 [p.3] の Task で Process のみを選択するとこの章の処理だけを行うことになります。

図 3.1 左フローチャートの下 3 つのプロセス「Integrate Reflections」(積分強度の計算)、「Analyze Data」(データ解析)、「Scale and Average」(スケーリングと平均) を順に行ってゆきます。

3.1 積分強度の計算

図 3.1 左フローチャートの「Integrate Reflection ボタン」をクリックすると図 3.1 右の Integrate Reflections (d*TREK) ウィンドウが表示されます。図 3.1 では左上「Main タブ」が開かれています。右下の「Set ボタン」をクリックして図 3.2(a) を表示させます。左の「Simple mask ラジオボタン」にチェックを入れて右の「Browse

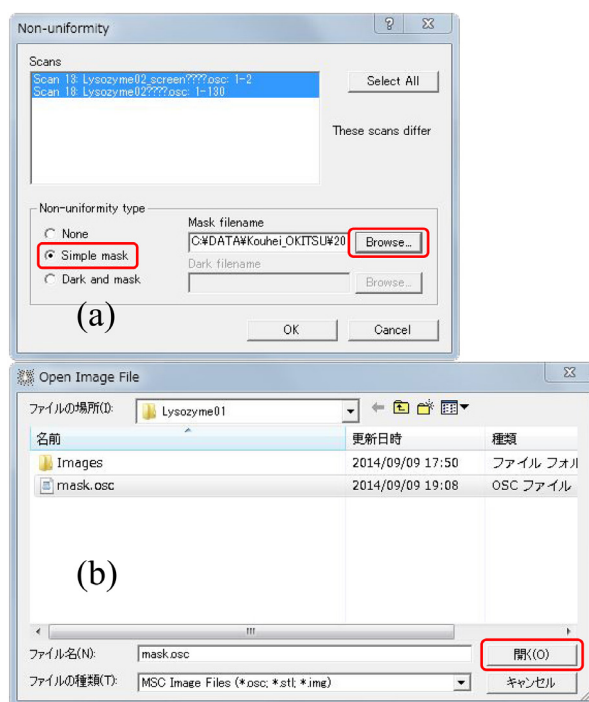


図 3.2 マスクファイルのロード

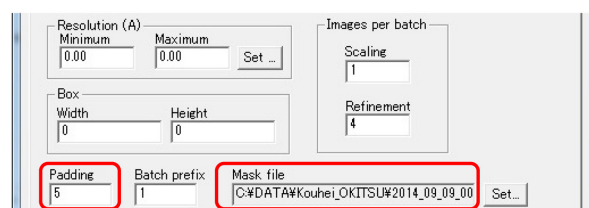


図 3.3 マスクファイルをセットしたところ

ボタン」をクリックすると図 3.2(b) が開くので、前章 §2.11 [p.13] で作成したマスクファイルをロードし、図 3.3 のようにします。図 3.3 左の Padding には、5 程度の値を入力します。

図 3.4 [p.16] では、上の「Advanced タブ」が開かれています。このまま下の「Run ボタン」をク

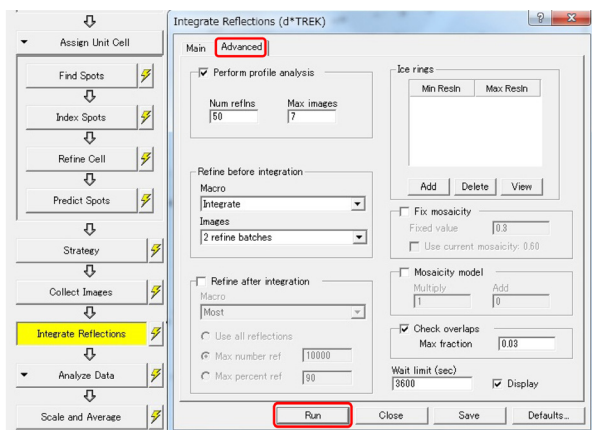


図 3.4 積分強度計算スタート画面 (Advanced)

| Laue Class | Unique Axis | Groups | Calc Mult | Observed Mult | Rmerge | Pass? |
|------------|-------------|--------|-----------|---------------|--------|--------|
| -1 | - | 6269 | 2.00 | 2.00 | 0.03 | [PASS] |
| 2/m | a | 2018 | 2.00 | 2.00 | 0.03 | [PASS] |
| 2/m | b | 6539 | 2.00 | 2.00 | 0.02 | [PASS] |
| 2/m | c | 1422 | 2.00 | 2.01 | 0.03 | [PASS] |
| 2/m | b | 8799 | 2.00 | 2.00 | 0.05 | [PASS] |
| mmm | - | 8682 | 4.00 | 2.21 | 0.04 | [PASS] |
| mmm | - | 8117 | 4.00 | 2.19 | 0.05 | [PASS] |
| 4/m | c | 8034 | 4.00 | 2.16 | 0.04 | [PASS] |
| 4/mmm | c | 9295 | 8.00 | 2.93 | 0.04 | [PASS] |

図 3.7 ラウエチェックの結果

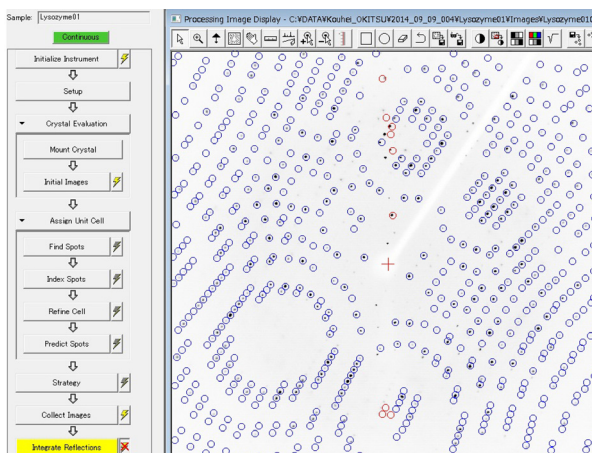


図 3.5 積分強度計算実行中の画面

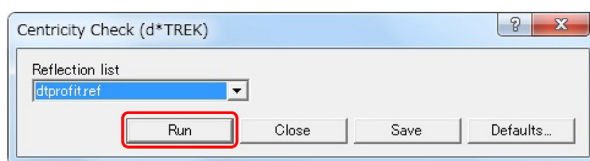


図 3.8 中心対称性チェックの開始

3.2 データ解析

3.2.1 ラウエ群のチェック

積分処理を終えた回折強度データに対しては、図 3.6 のように、まず結晶のラウエ群をチェックする作業を行います。下の「Run ボタン」をクリックすると図 3.7 のようにラウエ群チェックの結果が表示されます。ラウエ群とは、逆格子の対称性によって結晶を分類した群で、結晶系を決定するにあたって大きな手がかりになります。ラウエ群と結晶系の対応については、表 B.1 [p.28] いちばん左のコラムを参照してください。

図 3.7 いちばん左のコラムに表示されているのがラウエ群です。-1 は三斜晶 (Triclinic)、2/m は単斜晶 (Monoclinic)、mmm は斜方晶 (=直方晶; Orthorhombic)、4/m および 4/mmm は正方晶 (Tetragonal) のラウエ群です。

後述 §3.2.3 で空間群のチェックを行います。ラウエ群は空間群を決定するにあたって重要な手がかりを与えるものです。図 3.7 いちばん右のコラムは、すべて [PASS] になっており、これらのすべてのラウエ群に可能性があることを示しています。ここから得られる情報は、この結晶の結

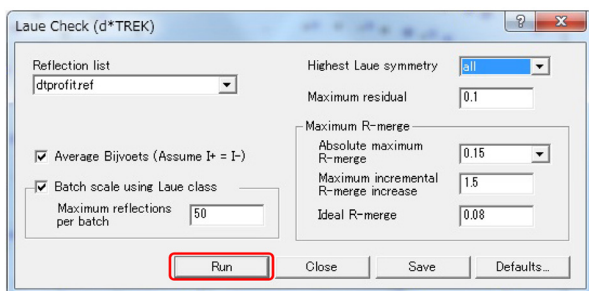


図 3.6 ラウエチェックの開始

リックすると積分強度の計算が始まります。積分強度の計算中には図 3.5 の画面が表示されます。

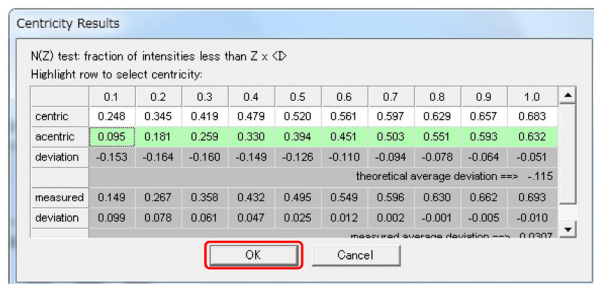


図 3.9 中心対称性チェックの結果

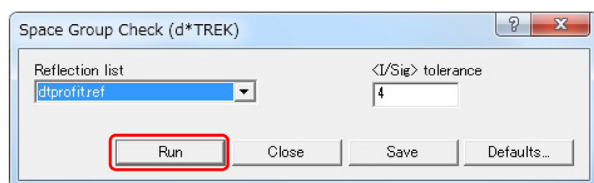


図 3.10 空間群チェックの開始

晶系は正方晶 (Tetragonal) である可能性があるものの、格子定数が精密化できなかったため、正方晶に近い斜方晶 (=直方晶)、単斜晶、三斜晶の可能性もある、ということです。

ここではもっとも対称性の高い $4/mmm$ を選択して図 3.7 「OK ボタン」をクリックして続行します。

3.2.2 中心対称性のチェック

図 3.8 は中心対称性のチェック開始画面です。「Run ボタン」をクリックして実行します。

図 3.9 は対称中心がない、と判定されたことを示しています。これは、タンパク質結晶の場合、当然のことです。タンパク質を構成する 20 種類のアミノ酸のうちグリシンを除く 19 種類については、すべて L 体です。L 体の反対は d 体ですが、L 体と d 体は互いに鏡像の関係にある分子で、並進と回転によって重ね合わせることはできません。グリシンについては側鎖が水素原子 1 つであるため、鏡像と同一であり、L 体と d 体の区別がありません。

対称中心が存在する結晶の場合、これによる対称操作は直交する 3 枚の鏡面による反射と等価です。このため L 体の分子に対してその鏡像である d 体の分子が存在しなければならず、実際のタ

ンパク質分子が L 体のアミノ酸のみから構成されるという実情と矛盾することになるのです。

また同様な事情により、タンパク質結晶には、鏡面や映進面などの対称要素は決してありません。このため、結晶が取り得る 230 種類の空間群のうち、タンパク質結晶にあり得る空間群は 65 種類だけとなります。

3.2.3 空間群のチェックおよびスケージングと平均

3.2.3.1 例 1

この節で記述するのは、ニワトリの卵白リゾチームの空間群決定についてです。正解は、ヘルマン-モーガン表記で $P4_32_12$ (#96) [正方晶 (Tetragonal)] です。

$$00l : l = 4n \quad (3.1)$$

$$h00 : h = 2n \quad (3.2)$$

上の式の反射条件 (消滅しない条件) から $P4_32_12$ (#96) の空間群が求められます。International Tables for Crystallography (2006) のフォルダーがパソコンのデスクトップに置いてありますので、 $P4_32_12$ (#96) のファイルを参照してください。結晶系が正方晶 (Tetragonal) の場合は、 a 軸と b 軸 (および a^* 軸と b^* 軸) が等価なので式 (3.2) の条件には

$$0k0 : k = 2n \quad (3.3)$$

が暗黙のうちに含まれています。

式 (3.1) の反射条件は、 c 軸方向の 4_1 らせん軸によるものです。また、式 (3.2), (3.3) は、 a 軸および b 軸方向の 2_1 らせん軸によるものです。これらのらせん軸による反射条件 (消滅則) の数学的証明については付録 B の §B.5.3 [p.37] の記述を参照してください。

図 3.10 は空間群チェックの開始画面です。「Run ボタン」をクリックするとチェックを開始します。

図 3.11 [p.18] は空間群チェックの結果です。右上の「All absences」と「<I/Sig> only」のチェックボックスにチェックが入っています。図

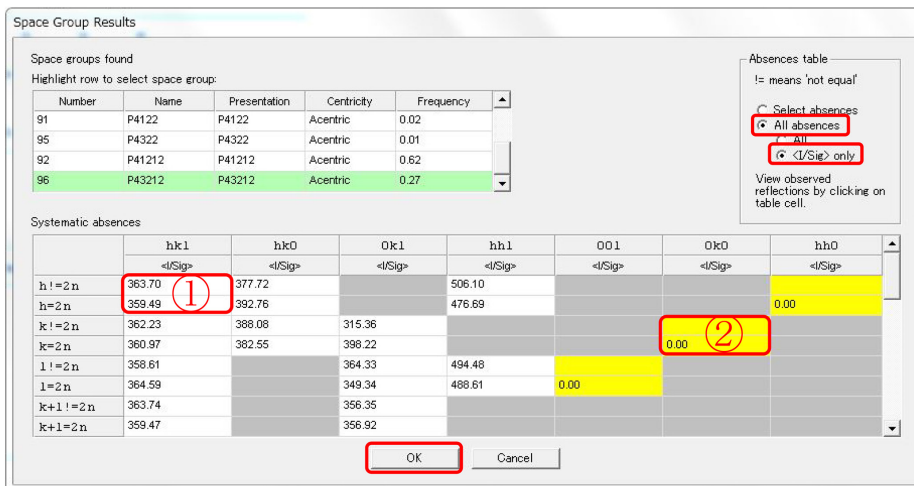


図 3.11 空間群チェックの結果 (例 1.1)

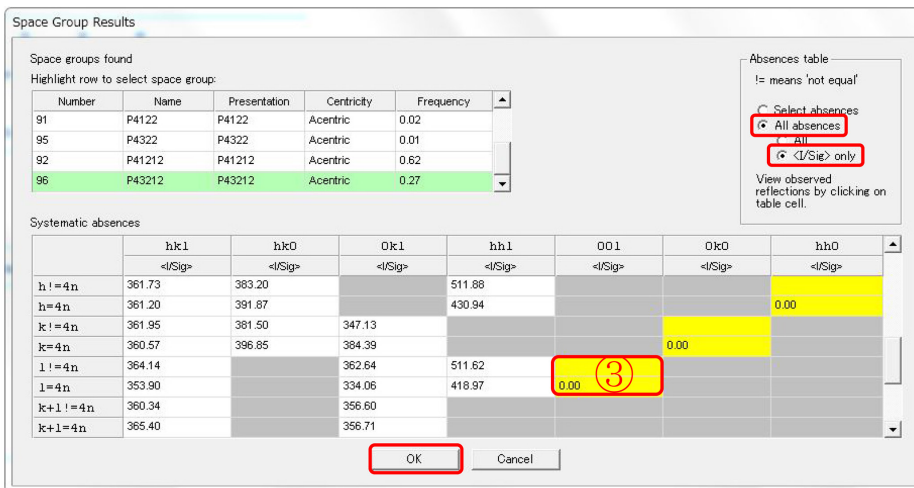


図 3.12 空間群チェックの結果 (例 1.2)

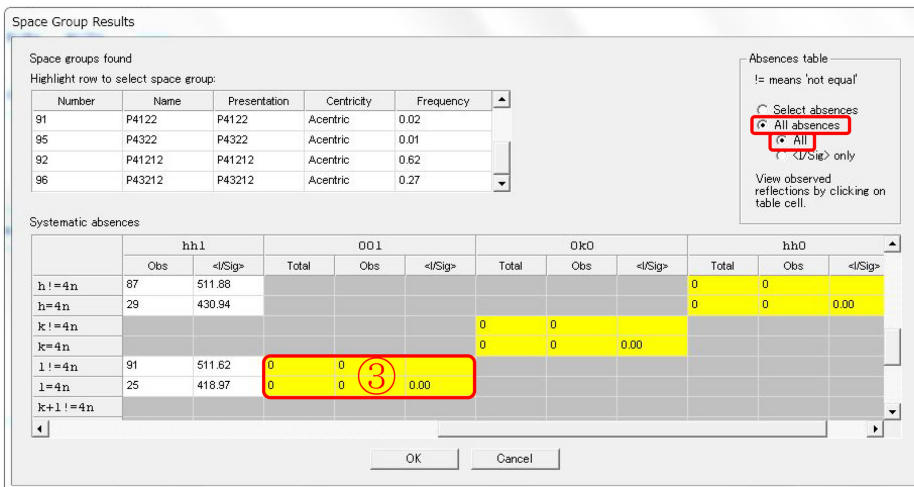


図 3.13 空間群チェックの結果 (例 1.3)

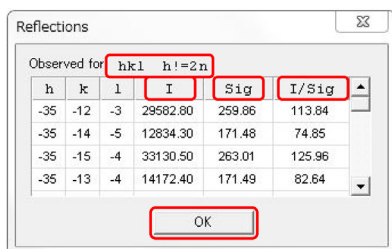


図 3.14 消滅則チェック (例 1.1)

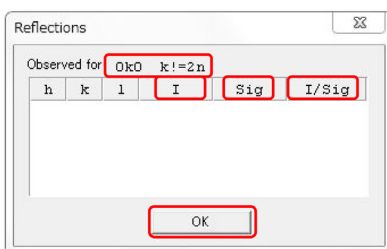


図 3.15 消滅則チェック (例 1.2)

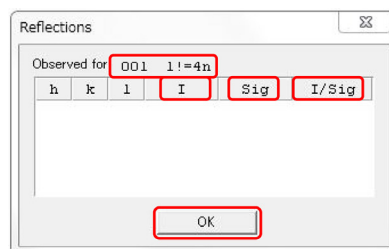


図 3.16 消滅則チェック (例 1.3)

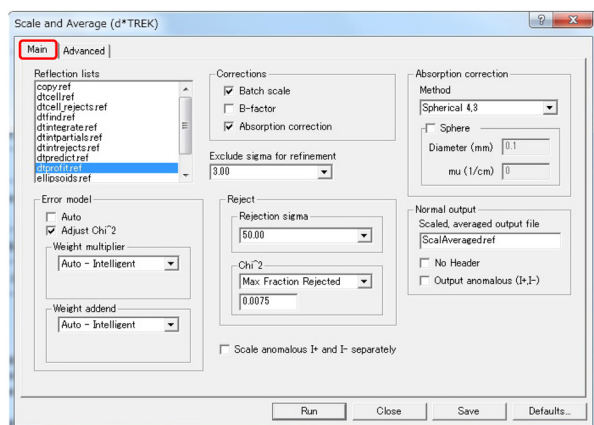


図 3.17 スケーリングと平均 (Main)

3.11 [p.18] 左上には $P_{4_122}(\#91)$, $P_{4_322}(\#95)$, $P_{4_12_12}(\#92)$, $P_{4_32_12}(\#96)$ の 4 種類の空間群のほか、スクロールバーをクリック&ドラッグするとさらにいくつかの空間群の候補が表示されています。図 3.11 の「①」の部分には、 hkl 反射で「 $h!=2n$ 」(h が奇数)、「 $h=2n$ 」(h が偶数)の場合の $\langle I/Sig \rangle$ の値が、また「②」の部分には、 $0k0$ 反射で「 $k!=2n$ 」(k が奇数)、「 $k=2n$ 」(k が偶数)の場合の $\langle I/Sig \rangle$ の値が示されます。I は回折斑点の積分反射強度、Sig はバックグラウンドの標準偏差で、 $\langle \rangle$ は平均を取ったことを意味します。

図 3.12 は図 3.11 の右にあるスクロールバーを下にクリック&ドラッグしたところです。この表の「③」の部分には、 $00l$ 反射で「 $l!=4n$ 」(l が 4 の倍数でない) 場合と、「 $l=4n$ 」(l が 4 の倍数)の場合の $\langle I/Sig \rangle$ の値が示されています。

図 3.13 は図 3.12 の右上の「 $\langle I/Sig \rangle$ only」のチェックボックスからチェックを外し「All」の

チェックボックスにチェックし直したところです。「Total」は観測される反射スポットの総数で「Obs」は、実際に観測された反射スポットの総数です。

図 3.14, 3.15, 3.16 は、図 3.11, 3.12, 3.13 の、それぞれ「①」「②」「③」の部分を左クリックして表示されるウィンドウです。図 3.14 には hkl 反射のうち h が奇数の回折斑点の I(積分反射強度)、Sig(バックグラウンドの標準偏差)、I/Sig が一覧にされています。図 3.15, 3.16 では、それぞれ、 $0k0$ 反射のうち k が奇数の、 $00l$ 反射のうち l が 4 の倍数でない回折斑点について、I, Sig, I/Sig が同様に一覧にされています。図 3.15, 3.16 では何も表示されていませんが、 $[(h=0 \text{ and } l=0) \text{ or } (k=0 \text{ and } l=0)]$ ないしは $(h=0 \text{ and } k=0)$ の強い縛りをかけて逆格子点をサーチしたところ、1 つも見つからなかったことを意味しています。

図 3.11 ないしは図 3.12 下の「OK ボタン」をクリックすると図 3.17 が表示されます。図 3.17 では「Main タブ」が図 3.18 [p.20] では「Advanced タブ」が開かれています。図 3.18 [p.20] 左下には、Output name として「f2plus.dat」のファイルが生成されることが記されています。

図 3.18 [p.20] 下の「Run ボタン」をクリックすると積分反射強度のスケージングと等価な反射強度の平均が実行され、図 3.19 [p.20] に示すようなメッセージが出ます。これは、ファイル「dtsacaleaverage.log」に書かれています。

図 3.19 [p.20] 「①」には、空間群 $P_{4_32_12}(\#96)$ と格子定数が書かれていますが、空間群に関しては、図 3.11 と図 3.12 の左上で $P_{4_32_12}(\#96)$ が

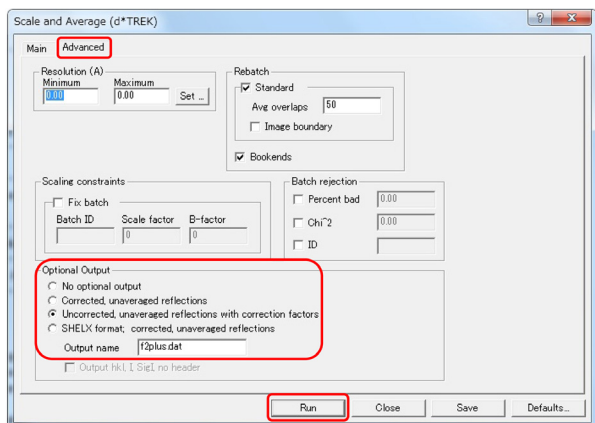


図 3.18 スケーリングと平均 (Advanced)

Summary of data collection statistics

| | | | |
|------------------------------|----------------------------|---------|-------|
| ① Spacegroup | P43212 | | |
| Unit cell dimensions | 78.57 | 78.57 | 37.00 |
| | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| ② Resolution range | 25.48 - 1.96 (2.03 - 1.96) | | |
| Total number of reflections | 16756 | | |
| Number of unique reflections | 6426 | | |
| Average redundancy | 2.61 | (1.01) | |
| ③ % completeness | 73.7 | (12.5) | |
| Rmerge | 0.024 | (0.073) | |
| Reduced ChiSquared | 0.96 | (0.45) | |
| Output <I/sigI> | 34.0 | (5.6) | |

Note: Values in () are for the last resolution shell.

図 3.19 データ解析の結果 (最終画面, 例 1)

Space groups found

| Number | Name | Presentation | Centricity | Frequency |
|--------|-------|--------------|------------|-----------|
| 89 | P422 | P422 | Acentric | 0.20 |
| 91 | P4122 | P4122 | Acentric | 0.60 |
| 95 | P4322 | P4322 | Acentric | 0.20 |

Systematic absences

| | hk1 | hk0 | 0k1 | hh1 | 001 | 0k0 | hh0 |
|-----------|---------|---------|---------|---------|------------|------------|---------|
| | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> |
| h != 2n | 383.04 | 409.96 | | 380.90 | | | 723.71 |
| h = 2n | 383.77 | 432.51 | | 410.06 | | | 734.68 |
| k != 2n | 384.71 | 421.32 | 373.73 | | | 12.02 (1) | |
| k = 2n | 382.09 | 421.42 | 464.13 | | | 803.68 (1) | |
| l != 2n | 381.36 | | 433.64 | 401.85 | 8.95 (2) | | |
| l = 2n | 385.45 | | 404.17 | 389.03 | 412.29 (2) | | |
| k+l != 2n | 386.04 | | 400.75 | | | | |
| k+l = 2n | 380.76 | | 437.45 | | | | |

図 3.20 空間群チェックの結果 (例 2.1)

Space groups found

| Number | Name | Presentation | Centricity | Frequency |
|--------|-------|--------------|------------|-----------|
| 89 | P422 | P422 | Acentric | 0.20 |
| 91 | P4122 | P4122 | Acentric | 0.60 |
| 95 | P4322 | P4322 | Acentric | 0.20 |

Systematic absences

| | hk1 | hk0 | 0k1 | hh1 | 001 | 0k0 | hh0 |
|------------|---------|---------|---------|---------|------------|---------|---------|
| | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> | <I/Sig> |
| h+k+l = 2n | 382.20 | | | | | | |
| h != 4n | 382.50 | 408.13 | | 398.28 | | | 590.52 |
| h = 4n | 386.08 | 458.81 | | 386.65 | | | 1158.34 |
| k != 4n | 384.09 | 417.82 | 406.84 | | | 233.46 | |
| k = 4n | 381.35 | 432.10 | 455.46 | | | 915.09 | |
| l != 4n | 384.87 | | 420.54 | 388.29 | | | |
| l = 4n | 379.03 | | 414.79 | 414.97 | 875.17 (3) | | |
| k+l != 4n | 382.82 | | 412.66 | | | | |

図 3.21 空間群チェックの結果 (例 2.2)

| h | k | l | I | Sig | I/Sig |
|-----|---|---|--------|-------|-------|
| -5 | 0 | 0 | 397.98 | 17.28 | 23.03 |
| -7 | 0 | 0 | 177.47 | 12.49 | 14.21 |
| -15 | 0 | 0 | 960.74 | 43.53 | 22.07 |
| -17 | 0 | 0 | 966.56 | 48.64 | 19.87 |

図 3.22 消滅則チェック (例 2.1)

| h | k | l | I | Sig | I/Sig |
|---|---|-----|--------|-------|-------|
| 0 | 0 | -7 | 217.92 | 21.85 | 9.97 |
| 0 | 0 | -9 | 468.28 | 41.59 | 11.26 |
| 0 | 0 | -11 | 631.52 | 57.90 | 10.91 |
| 0 | 0 | -13 | 908.71 | 65.27 | 13.92 |

図 3.23 消滅則チェック (例 2.2)

| h | k | l | I | Sig | I/Sig |
|---|---|-----|---------|-------|-------|
| 0 | 0 | -9 | 468.28 | 41.59 | 11.26 |
| 0 | 0 | -10 | 1183.66 | 57.00 | 20.77 |
| 0 | 0 | -11 | 631.52 | 57.90 | 10.91 |
| 0 | 0 | -13 | 908.71 | 65.27 | 13.92 |

図 3.24 消滅則チェック (例 2.3)

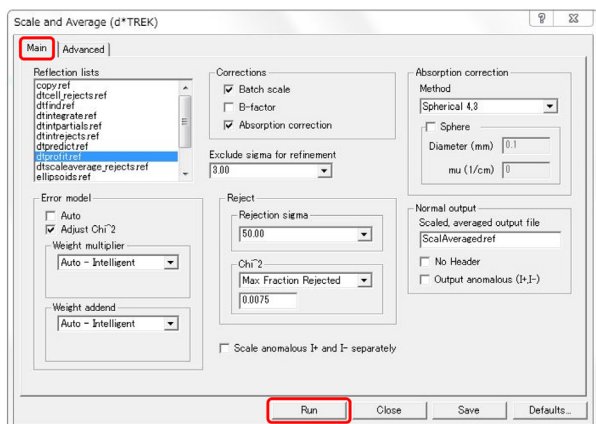


図 3.25 データ解析の結果 (最終画面, 例 2)

Summary of data collection statistics

| | |
|------------------------------|----------------------------|
| ① Spacegroup | P4322 |
| Unit cell dimensions | 78.41 78.41 36.91 |
| | 90.00 90.00 90.00 |
| ② Resolution range | 24.80 - 1.95 (2.02 - 1.95) |
| Total number of reflections | 30163 |
| Number of unique reflections | 7065 |
| Average redundancy | 4.27 (1.18) |
| ③ % completeness | 80.0 (15.1) |
| Rmerge | 0.027 (0.062) |
| Reduced ChiSquared | 0.94 (1.30) |
| Output <I/sigI> | 40.6 (6.2) |

Note: Values in () are for the last resolution shell.

図 3.26 データ解析の結果 (最終画面, 例 2)

選択され緑色に表示された状態で「OK ボタン」をクリックしたからのものであり、正式な手続きを経て決定されたものではありません。格子定数は、正しい値が求められています。

図 3.11 [p.18] 下の「OK ボタン」をクリックして続行します。

3.2.3.2 例 2

この節では、リゾチームの結晶を用いて得られた別の解析例について記述します。

図 3.20 は、§3.2.2 [p.17] (中心対称性のチェック) までのプロセスが終わり、図 3.10 [p.17] の「Run ボタン」をクリックして表示された画面です。図 3.21 は、図 3.20 右のスクロールバーを下にクリック&ドラッグして表示されたものです。

図 3.20, 図 3.21 の「①」「②」「③」の部分をクリックして表示されるのが、それぞれ、図 3.22, 3.23, 3.24 です。

図 3.22 では、 $h00: h \neq 2n$ および $0k0: k \neq 2n$ の反射スポットについて I/Sig の値が一覧にされています。(正方晶なので h と k は等価です)

これらの値は、図 3.20 の「①」 $k=2n$ の欄に示されている値 803.68 と比較して著しく小さい値になっています。このことは式 (3.2), (3.3) [p.17] の反射条件の存在を示唆しています。

一方、図 3.23 では、 $00l: l \neq 2n$ の反射スポットについて I/Sig の値が一覧にされています。これらの値は、図 3.20 の「②」 $l=2n$ の欄に示されている値 412.29 と比較して著しく小さい値になっています。また図 3.24 には $00l: l \neq 4n$ の反射スポットについて I/Sig の値が一覧にされています。 l が偶数であっても $00l: l \neq 4n$ の条件を満たすことがあるので図 3.23 より一覧にされている反射指数は多く、I/Sig の値は、図 3.21 の「③」 $l=4n$ の欄に示されている値 675.17 と比較して著しく小さい値になっています。このことは式 (3.1) [p.17] の反射条件の存在を示唆しています。

これらのことから、式 (3.1), (3.2), (3.3) [p.17] の反射条件から、空間群が $P4_32_12$ (#96) である可能性が高くなります。しかしこの反射条件は

$P4_12_12$ (#92) でも同じであり、これらのどちらであるかの判定は、この時点ではできません。

図 3.20 [p.20] ないしは図 3.21 [p.20] 下の「OK ボタン」をクリックすると図 3.25 [p.21] が表示されます。図 3.25 [p.21] 下の「Run ボタン」をクリックすると図 3.26 [p.21] が表示されます。

図 3.26 [p.21] 「①」の部分には、 $P4_322$ (#95) が表示されていますが、この空間群の反射条件は、式 (3.1) [p.17] だけであるため上記のこととは矛盾します。図 3.20 [p.20] ないしは図 3.21 [p.20] の左上の空間群のリストの中に該当する空

間群がなかったからであり、これは正しい結果ではありません。何らかの事情でソフトウェアが正しい空間群を判定し損なったのです。この例は、コンピューターが判定した誤った空間群を反射条件 (消滅則) と照らし合わせながら、訂正した事例となりました。

CrystalClear1.3.5 でできるのは、ここまでであり、位相問題を解いて正しい分子構造にたどり着く手順については、Part 2 マニュアルに記述します。

付録 A

なぜ逆格子を定義するのか

結晶学を勉強する人にとって、「なぜ逆格子を定義するのか」ということが多くの場合、最初の躓きになります。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るのに、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、ということをも多くの人が思います。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します。

結晶にはその対称性に応じた消滅則 (Part2 マニュアル付録 B および付録 C 参照) があるのですが、議論を単純にするため、消滅がないものとして記述します。

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す。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ます。ブラッグの条件は、以下の式で記述されます。

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

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、というものです。 $d' = d/n$ のように、格子面間隔を定義し直して、次のように

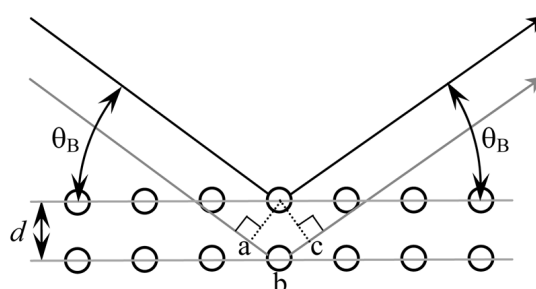


図 A.1 ブラッグの反射条件

記述するのも一般的です。

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

ここで、読者に対して1つ疑問を投げかけてみましょう。入射角と反射角は、どうして等しいのでしょうか。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でしょう。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します。

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 [p.24] を参照して次の式で記述されます。

$$\begin{aligned} R_0B - AR_1 \\ = \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 - \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0 = n_0\lambda. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

\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す。 R_0 と R_1 が、等価な原子 (格

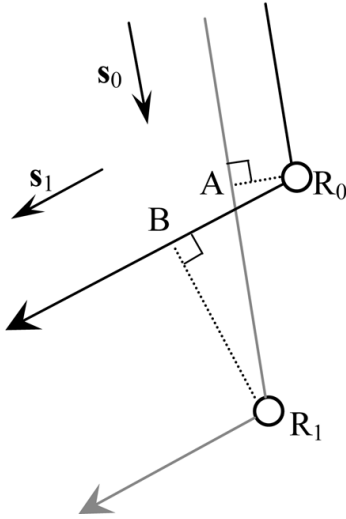


図 A.2 ラウエの反射条件

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) [p.23] 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ります。

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ります。

$$\overrightarrow{R_0R_1} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}. \quad (\text{A.4})$$

ここで, n_1, n_2, n_3 は, 任意の整数, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ は基本並進ベクトルです。すなわち, ラウエの反射条件では, 任意の n_1, n_2, n_3 に対して, 式 (A.3) [p.23] 左辺の値が, 波長の整数倍にならなくてはなりません。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_1, n_2, n_3 の組に対して成り立たなければならないことを意味します。式 (A.3) [p.23] 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, $\overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 < \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0$ のとき負の値です。図 A.2 は, 前者を想定して作図してあります。

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すが。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 を固定して議論します。図 A.2 とは違い, $|\overrightarrow{AR_1}| = |\overrightarrow{R_0B}|$ の様子を考えます。 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, 光路長は同じです。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ります。

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します。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) [p.23] ないしは式 (A.2) [p.23] 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す。シンプル見える式 (A.1) [p.23], 式 (A.2) [p.23] 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す。

さて, 次の節への準備のため, 以下のことを考慮しておきます。式 (A.3) [p.23] の両辺をX線の波長 λ で割り算して, 次の式を得ることができます。

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

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, 次の式が得られます。

$$(n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}) \cdot (\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_0) = n_0. \quad (\text{A.6})$$

A.3 エバルトの反射条件

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ます。

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

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

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

式 (A.7) 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, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を稜とする平行六面体の体積です。上の定義式から, 明らかに次のことがい

えます。

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

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

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

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ます。 $\mathbf{c} \times \mathbf{a}$, $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ についても同様なので、次のことも明らかです。

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

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

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

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

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ます。

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

ここで、 O は逆格子原点です。表面に O があり、中心が Q 、入射波の波数ベクトル \mathbf{K}_0 が $\mathbf{K}_0 = \overrightarrow{QO}$ となる球がエバルト球です。結晶を回転させるか、入射 X 線の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、 $\mathbf{K}_1 = \overrightarrow{QH_{hkl}}$ の反射波が生じ、式 (A.10) から次の式が成り立ちます。

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

式 (A.6) 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) 左辺を計算してみましょう。

$$\begin{aligned} &(n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}) \cdot (\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_0) \\ &= (n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \\ &= n_1h + n_2k + n_3l. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$n_1h + n_2k + n_3l$ 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) 式 (A.6) で表されるラウエの反射条件が満たされます。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す。先に示したようにブラッグの反射条件とも当然等価です。

ブラッグの反射条件は、図 A.1 [p.23] を参照することで、簡単に理解できます。ラウエの反射条件は、ブラッグの反射条件よりやや難解ですが、図 A.2 を参照することで、やはり理解できます。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す。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ります。図 A.1 [p.23] や図 A.2 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します。エバルト (Paul Peter Ewald, 1888/1/23~1985/8/22) に敬意を表した上で、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してください。

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 | <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| 205 | 196 | 30.0 | 253 | 240 | 29.2 | 289 | 272 | 32.1 |
| ooo | | | eoe | | | oeo | | |
| totl | obsd | <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| 370 | 354 | 39.4 | 337 | 322 | 40.5 | 419 | 392 | 40.3 |
| ooo | | | ooo↓ | | | | | |
| totl | obsd | <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> | | | |
| 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 | | |
|-----------|------|--------------|------|------|---------|
| hhl refl | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| hhl refl | 27 | 24 49.5 | 36 | 35 | 58.0 |
| h-hl refl | 30 | 28 49.2 | 37 | 35 | 55.7 |
| OkI zone | 88 | 80 43.2 | 110 | 106 | 54.0 |
| h0I zone | 34 | 31 43.8 | 40 | 11 | 2.2* |
| hk0 zone | 62 | 57 39.1 | 68 | 65 | 53.8 |
| oe | | | oo | | |
| hhl refl | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| hhl refl | 40 | 39 45.4 | 47 | 44 | 68.4 |
| h-hl refl | 40 | 38 46.0 | 44 | 40 | 66.9 |
| OkI zone | 97 | 94 53.9 | 109 | 103 | 48.9 |
| h0I zone | 36 | 36 73.1 | 43 | 13 | 2.5* |
| hk0 zone | 71 | 64 46.7 | 74 | 72 | 46.5 |

| e | | | o | | | |
|----------|------|--------------|------|------|---------|----------|
| hhh line | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> | % of o/e |
| hhh line | 2 | 2 31.3 | 7 | 5 | 71.6 | |
| hh0 zone | 7 | 7 42.2 | 9 | 9 | 98.6 | |
| Ok0 line | 17 | 17 74.6 | 16 | 2 | 1.7* | 2.3 |
| 001 line | 10 | 8 102.3 | 9 | 1 | 2.4* | 2.4 |
| h00 line | 3 | 3 95.0 | 6 | 6 | 38.3 | 40.3 |

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す。低分子結晶構造解析用の CrystalStructure 4.1 では空間群の決定を自動的に行うようになっています。また、タンパク質結晶の場合には、このマニュアルの §3.2.3 [p.17] に記述したとおりです。

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します。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必要があります。

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

| a+b=4n | | | a+b not equal 4n | | |
|----------|------|--------------|-------------------|------|---------|
| OkI zone | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| OkI zone | 106 | 102 49.6 | 299 | 281 | 50.1 |
| h0I 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 | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| Ok0 line | 8 | 8 77.5 | 25 | 11 | 28.2 |
| 00I 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 | | |
| hhl refl | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| hhl 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 | | |
|-----------------|------|--------------|----------------|---------|---------|-------------------|------|---------|
| h-h0I | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| h-h0I | 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-h0I | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> |
| h-h0I | 26 | 22 62.7 | 49 | 43 55.6 | | 102 | 98 | 56.7 |
| l=3n | | | l not equal 3n | | | | | |
| 000I line | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> | | | |
| 000I line | 7 | 2 32.5 | 12 | 7 67.7 | | | | |
| l=6n | | | l not equal 6n | | | | | |
| 000I line | totl | obsd <l/sig> | totl | obsd | <l/sig> | | | |
| 000I 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.30] の「⑧ CELL CHOICE 1」に対応します

図 B.1, 図 B.2 および図 B.3 は、低分子結晶構造解析装置 Varimax Dual Part 2 マニュアル図 2.7[p.4] 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」の一部です。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ます。また、タンパク質結晶の場合には、このマニュアルの図 3.11, [p.18], 3.12 [p.18], 図 3.13

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.30] 最後の段落を参照して下さい

| 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) $\bar{1}$ (#1, #2) | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | | | | |
| 単斜晶 (monoclinic) $2/m$ (#3 ~#15) | $a \neq b \neq c$ α, β, γ のうち 2つ = 90° 1つ (β) $\neq 90^\circ$ | | | | |
| 斜方晶 (=直方晶) (orthorhombic) mmm (#16 ~#74) | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ = 90° | | | | |
| 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° | | | | |
| 三方晶 (trigonal), $\bar{3}$ (#143 ~#148), $\bar{3}m$ (#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 α, β, γ のうち 2つ = 90° 1つ (γ) = 120° | | | | |
| 立方晶 (cubic) $m\bar{3}$ (#195 ~#206) $m\bar{3}m$ (#207 ~#230) | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ = 90° | | | | |

[p.18], 図 3.20, [p.20], 3.21 [p.20], に記述されています。

図 B.1 [p.27] 「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ます。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ます。「 $totl$ 」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, 「 $\langle I/\text{sig} \rangle$ 」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す。「①」の部分に示されている「 $obsd$ 」はいずれも大きな数で「 $\langle I/\text{sig} \rangle$ 」も十分大きいことから, hkl の反射に

は特に消滅が見られません。「②」「③」の一番右に記された「 $\langle I/\text{sig} \rangle$ 」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ます。また「④」の部分についても同様で, 一番右に記された「% 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ます。

図 B.2 [p.27] の「⑤」の部分には, 反射指数な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ます。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ます。「 $obsd$ 」と「 $\langle I/\text{sig} \rangle$ 」の値はいずれも大きく, 3

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ありません

| 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) | $a, b \text{ or } c$ | ----- 紙面に平行に グライド | |
| 軸映進面 (Axial glide plane) | $a, b \text{ or } c$ | 紙面に垂直に グライド | |
| 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 | ===== ===== ===== ===== | |

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ます

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ます。

図 B.3 [p.27] 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ます。

図 B.4 は, *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に記された空間群 $P2_1/c$ (#14) の反射条件です。図 B.1 [p.27] と図 B.2 [p.27] 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す。

以下, 空間群で決まる結晶の対称性からどのよ

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 ₁ 回らせん軸 | 3_1 | | |
| 3 ₂ 回らせん軸 | 3_2 | | |
| 4 回回転軸 | 4 | | |
| 4 ₁ 回らせん軸 | 4_1 | | |
| 4 ₂ 回らせん軸 | 4_2 | | |
| 4 ₃ 回らせん軸 | 4_3 | | |
| 6 回回転軸 | 6 | | |
| 6 ₁ 回らせん軸 | 6_1 | | |
| 6 ₂ 回らせん軸 | 6_2 | | |
| 6 ₃ 回らせん軸 | 6_3 | | |
| 6 ₄ 回らせん軸 | 6_4 | | |
| 6 ₅ 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 | $\bar{6}$ | | |

うにして反射の消滅が生じるかについて記述します。

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ました。

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ます。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します。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) といいます。

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ました。底心

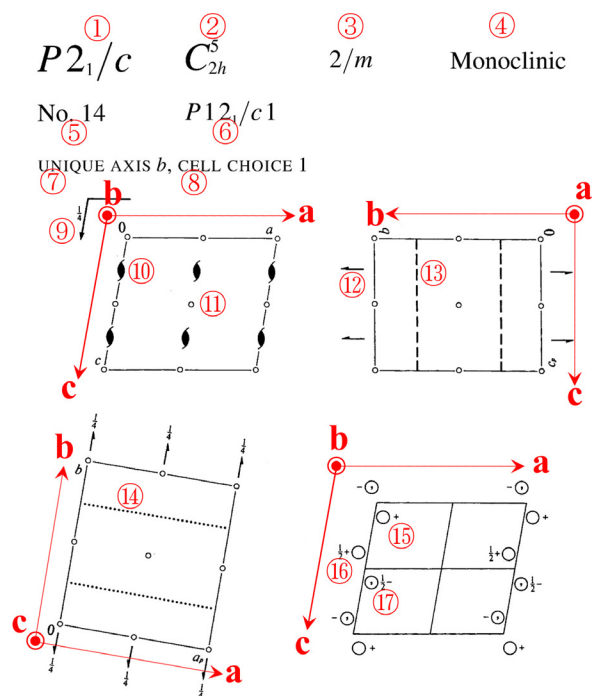


図 B.5 International Tables for Crystallography (2006) Vol.A の $P2_1/c$ (#14) の表示。タンパク質結晶ではこの空間群はあり得ません

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うのが、その理由です。

表 B.1 [p.28] 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ります。ラウエ群とは、結晶を逆格子の対称性によって分類した群で、結晶系を決めるにあたって大きな手がかりとなります。表 B.1 [p.28], 表 B.2 [p.29], 表 B.3 [p.29] 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ます。

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す。「① $P2_1/c$ 」は空間群のヘルマン-モーガン表記 [H-M 表記 (Hermann-Mauguin 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 Monoclinic」は結

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/m1 (#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ありません

| 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) |

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-Mauguin 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 $\frac{1}{4}$ は映進面の高さです。「⑧ CELL CHOICE 1」は単位胞の選び方の番号で図 B.3 [p.27] の「setting #1」に対応します。「⑩」「⑫」は 2_1 らせん軸の記号です。「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」です。「⑮原子」の位置ベクトルが $xa + yb + zc$ のとき, 「⑯原子」の位置ベクトルは $-xa + (\frac{1}{2} + y)b + (\frac{1}{2} - z)c$ で, 「⑰原子」の位置ベクトルは $xa + (\frac{1}{2} - y)b + (\frac{1}{2} + z)c$ となることが傍らの数字と記号で示されています。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

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 ₁ らせん軸 | a | h00: h = 2n | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19) |
| 2 ₁ らせん軸 | b | 0k0: k = 2n | P 12 ₁ 1 (#4) |
| | | | P 12 ₁ /c1 (#14) |
| | | | C 12/c1 (#15) |
| | | | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19) |
| 2 ₁ らせん軸 | c | 00l: l = 2n | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19) |
| 3 ₁ らせん軸 | c | 00l: l = 3n | |
| 3 ₂ らせん軸 | c | 00l: l = 3n | |
| 4 ₁ らせん軸 | c | 00l: l = 4n | P 4 ₁ 2 ₁ 2 (#92) |
| 4 ₂ らせん軸 | c | 00l: l = 2n | |
| 4 ₃ らせん軸 | c | 00l: l = 4n | P 4 ₃ 2 ₁ 2 (#96) |
| 6 ₁ らせん軸 | c | 00l: l = 6n | |
| 6 ₂ らせん軸 | c | 00l: l = 3n | |
| 6 ₃ らせん軸 | c | 00l: l = 2n | |
| 6 ₄ らせん軸 | c | 00l: l = 3n | |
| 6 ₅ 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 b | | | | Laue class 1 2/m 1 | | |
|----------------------|----------------|-----|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|---|
| Reflection condition | | | | Point group | | |
| hkl 0kl hk0 | h0l h00 00l | 0k0 | Extinction symbol | 2 | m | 2/m |
| | | k | P1-1 P12 ₁ 1 P1a1 | P121 (3) P12 ₁ 1 (4) | P1m1 (6) P1a1 (7) | P1 2/m 1 (10) P1 2 ₁ /m 1 (11) P1 2/a 1 (13) |
| ① | h | k | P1 2 ₁ /a 1 | | | P1 2 ₁ /a 1 (14) |
| ② | l | k | P1c1 P1 2 ₁ /c 1 | | P1c1 (7) | P1 2/c 1 (13) P1 2 ₁ /c 1 (14) |
| ③ | h+l | k | P1n1 P1 2 ₁ /n 1 | | P1n1 (7) | P1 2/n 1 (13) P1 2 ₁ /n 1 (14) |
| h+k | h | k | C1-1 | C121 (5) | C1m1 (8) | C1 2/m 1 (12) |
| h+k | h, l | k | C1c1 | | C1c1 (9) | C1 2/c 1 (15) |
| k+l | l | k | A1-1 | A121 (5) | A1m1 (8) | A1 2/m 1 (12) |
| k+l | h, l | k | A1n1 | | A1n1 (9) | A1 2/n 1 (15) |
| h+k+l | h+l | k | I1-1 | I121 (5) | I1m1 (8) | I1 2/m 1 (12) |
| h+k+l | h, l | k | I1a1 | | I1a1 (9) | I1 2/a 1 (15) |

つことよって示されています。

H-M フル表記の最初の文字は表 B.1 [p.28] 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 となります。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ます。底心格

子を代表する H-M 表記は多くの場合 C ですが例外が 4 つあります [Amm2(#38), Abm2(#39), Ama2(#40), Aba2(#41)]。

省略なし H-M 表記の「P12₁/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 2₁ らせん軸 (2₁) と c 映進面 (c) であることを示しています。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「P2₁/c」となります。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, P12₁/c1, P12₁/n1, P12₁/a1, P112₁/a, P112₁/n, P112₁/b, P2₁/b11, P2₁/n11, P2₁/c11 の 9 通り存在します。同じ番号の空間群でも, 一般に複数の省略なし H-M 表記が存在します。ただし, P2₁2₁2₁ (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 P2₁2₁2₁ の一通りだけになる場合もあります。

空間群番号 15 (図 B.8[p.32]) の省略した H-M 表記は C2/c で, H-M フル表記は C12/c1 ですが, 単位胞の取り方を変えると I12/a1 となります。表 B.1 [p.28] 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す。

B.3 消滅則の読み方

この節では, 低分子結晶の場合には, 図 B.1 と [p.27] 図 B.2 [p.27] に示した process.out の中身を読んで, タンパク質結晶の場合には, §3.2.3 図 3.20 および 3.21 [p.20] の表を読んで, 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します。図 3.26 [p.21] のように, もしコンピューターが空間群を間違えてしまったとき, これを手動で訂正することにより空間群を決め直します。

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す。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)」

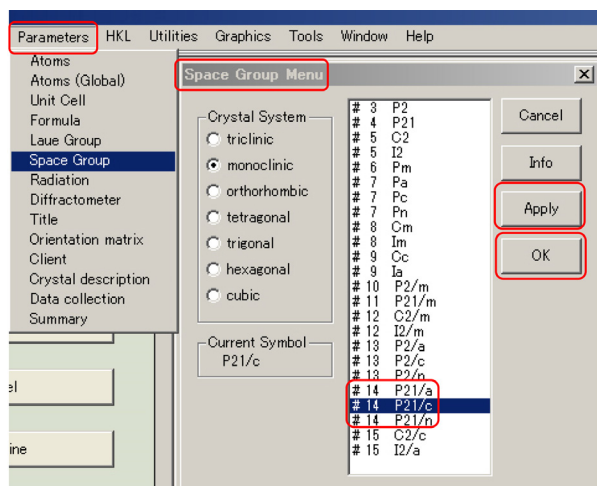


図 B.6 CrystalStructure 4.1 で空間群を指定し直します (低分子結晶の場合)

のアイコンの中に置いてありますので、活用してください。

低分子結晶の場合，図 B.1 [p.27] 「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ます。 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します。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ます。第 2 列目，3 列目についても同様です。

タンパク質結晶の場合，図 3.20, 3.21 [p.20] の表を参照し，これらの「①」「②」「③」の部分をクリックして図 3.22, 3.23, 3.24 [p.21] を表示させることにより消滅を調べます。

低分子結晶の場合，図 B.1 [p.27] 「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ます。図 B.1 [p.27] 「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ます。したがって表 B.7 [p.31] 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.31] に「②」で示した，H-M フル表記

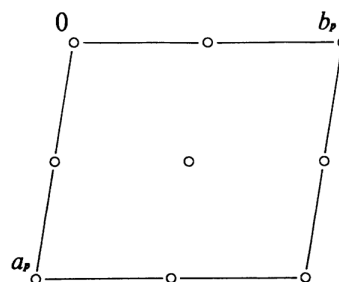


図 B.7 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P\bar{1}$ (#2)。対称中心を持つため，この空間群はタンパク質結晶ではあり得ません。

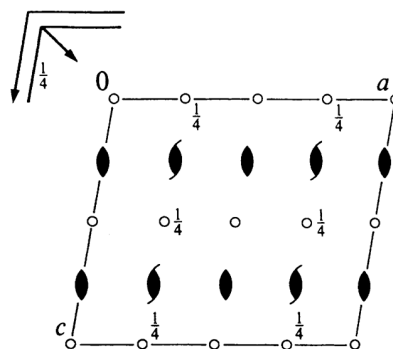


図 B.8 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $C12/c1[C2/c]$ (#15)。対称中心と映進面を持つため，この空間群はタンパク質結晶ではあり得ません。

$P12_1/c1$ ，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ます。「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) です。

低分子結晶の場合，CrystalStructure 4.1 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」を開きます。表 B.7 [p.31] 「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りますが，消滅則にしたがって $P2_1/c$ を選択し「Apply」「OK」の順にクリックします。

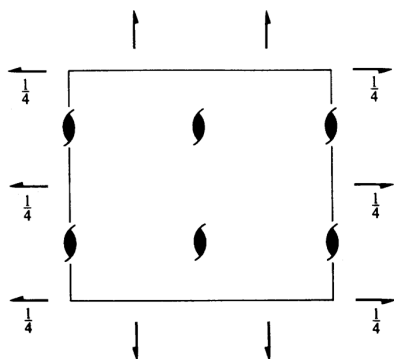


図 B.9 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P2_12_12_1$ (#19)

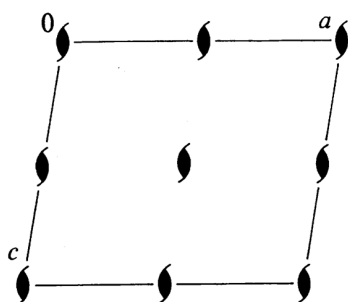


図 B.10 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P12_11$ [$P2_1$](#4)

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.31] 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か具体的な例を記述します。

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), $P2_12_12_1$ (#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%を占めます。

ただしタンパク質結晶の場合, $P\bar{1}$ (#2), $P2_1/c$ (#14), $C2/c$ (#15) の空間群はあり得ません。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す。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す。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ります。

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.31] を参照しながら以下に記述します。

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.30] に示す c 映進面と表 B.6 [p.31] に示す b 軸方向の 2_1 らせん軸です。このことは図 B.5 [p.30] から読み取ることができます。

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のようになります。

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

これは図 B.4 [p.29] のように, *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に記載されています。

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, 反射の消滅はありません。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ません。

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す。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のですが, ここでは C 底心格子であるとして記述します。表 B.4 [p.30] 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, $[hkl : h + k = 2n]$, $[hk0 : h + k = 2n]$, $[h0l : h = 2n]$, $[0kl : k = 2n]$, $[h00 : h = 2n]$, $[0k0 : k = 2n]$ となります。

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 らせん軸があります。

表 B.5 [p.30] 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, $[h0l : h, l = 2n]$ となります。また表 B.6 [p.31] から b 方向の 2_1 らせん軸による反射条件は, $[0k0 : k = 2n]$ となります。

これらの条件の論理積を書き下すと以下のようになります。

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

B.4.4 斜方晶 $P2_12_12_1$ (#19)

図 B.9 [p.33] 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ります。表 B.6 [p.31] を参照して反射条件は次のように与えられます。

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

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 通りがありますが, ここでは, $P12_11$ について記述します。

図 B.10 [p.33] から $P12_11$ は, b 軸方向の 2_1 らせん軸を持っており, 表 B.6 [p.31] から次のように反射条件が与えられます。

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

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んでください。

表 B.1[p.28], B.2[p.29], B.3[p.29] 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します。逆にいえば消滅則を与えるのは, この 3 種類の対称要素

素だけです。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ません。以下, これらによってどのように消滅が生じるかを記述します。

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

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

ここで, $\int_{cell} dv$ 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す。逆格子については, Part 1 マニュアルの付録 A を参照してください。

N 個の等価な点を作る対称要素は次のように表されます。

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

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

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

となります。このことを基本に以下の記述をします。

B.5.1 複合格子による消滅

表 B.4 [p.30] に複合格子による消滅則を一覧にしてあります。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します。

B.5.1.1 底心格子による消滅

C 底心格子の対称性は, 次の式で表されます。

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

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 $f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

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

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

$h+k$ 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.30] のように

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

と導かれます。ここで、 l は任意です。

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ます。

B.5.1.2 体心格子による消滅

体心格子 (I) の対称性は、次の式で表されます。

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

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 $f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

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

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

$h+k+l$ 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.30] のように

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

と導かれます。

B.5.1.3 面心格子による消滅

面心格子 (F) の対称性は、次の式で表されます。

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

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 $f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ で式 (B.5) [p.35] の \sum の中身をくくると消滅条件として次の式が得られます。

$$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \left\{ \exp\left[-i\frac{\pi}{2}(-h-k-l)\right] + \exp\left[-i\frac{\pi}{2}(-h+k+l)\right] + \exp\left[-i\frac{\pi}{2}(+h-k+l)\right] + \exp\left[-i\frac{\pi}{2}(+h+k-l)\right] \right\} \quad (\text{B.6})$$

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

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

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

$k+l$ 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、 $k+l=2n$ で表されます。 h は任意です。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.30] のように

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

と導かれます。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します。

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ありません。

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ます。

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

式 (B.2) [p.34] 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 $f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。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.30] のように

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

と導かれます。他の軸映進面についても同様に示す消滅則が導かれます。

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す。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となります。

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ます。

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

式 (B.2) [p.34] 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 $f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

$f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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 $\cos[\frac{\pi}{2}(h-l)] = 0$ のときです。 $h+l$ 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

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

と導かれます。

他の二重映進面についても同様な手順で表 B.5 [p.30] に示すような消滅則を導くことができます。

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ます。

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

式 (B.2) [p.34] 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 $f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

$f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。それは、 $k=0$ 、 $h+l$ が奇数なので、表 B.5 [p.30] のように反射条件 (消滅しない条件) は

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

と導かれます。他の対角映進面についても同様にして表 B.5 [p.30] に示す消滅則が導かれます。

B.5.3 らせん軸による消滅

表 B.6 [p.31] 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ります。 \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 $T_{p_a}^{(i)}(\mathbf{r})$ は, \mathbf{r} を軸周りに $2\pi \times i/p$ 回転させると同時に $(iq/p)c$ だけ並進させます。表 B.6 [p.31] に示すように, $2_1, 4_2, 6_3$ のらせん軸は, 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) を与えます。

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 $[000l : l = 6n]$ の反射条件を与えます。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.40] を参照してください。

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します。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ますが, そうでないときには消滅はありません。これについては, 付録 C §C.1.4 [p.42] を参照してください。

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 c 方向の 2_1 らせん軸の対称は次のように記述されます。

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

式 (B.2) [p.34] 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 $f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

$\cos\{\}$ 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.31] に示すように反射条件 (消滅しない条件) は次のようになります。

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

\mathbf{b} 軸以外の方向の 2_1 らせん軸についても同様に表 B.6 [p.31] に示すように反射条件を導くことができます。

B.5.3.2 らせん軸 (4_1) による消滅

原点を通る c 方向の 4_1 らせん軸の対称は次のように記述されます。

$$\begin{aligned}\rho[T_{4_1}^{(i)}(\mathbf{r})] &= \rho[T_{4_1}^{(0)}(\mathbf{r})], \quad i \in \{0, 1, 2, 3\}. \\ T_{4_1}^{(0)}(\mathbf{r}) &= +x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + \frac{1}{8}\mathbf{c}, \\ T_{4_1}^{(1)}(\mathbf{r}) &= -y\mathbf{a} + x\mathbf{b} + \frac{3}{8}\mathbf{c}, \\ T_{4_1}^{(2)}(\mathbf{r}) &= -x\mathbf{a} - y\mathbf{b} + \frac{5}{8}\mathbf{c}, \\ T_{4_1}^{(3)}(\mathbf{r}) &= +y\mathbf{a} - x\mathbf{b} + \frac{7}{8}\mathbf{c}.\end{aligned}$$

式 (B.2) [p.34] 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 $f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

$h, k = 0$ 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, 同じ値になります。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します。

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

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ます。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ます。

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

同様にしてらせん軸 (4_3) の反射条件も導くことができます。

B.5.3.3 らせん軸 (4_2) による消滅

原点を通る c 方向の 4_2 らせん軸の対称は次のように記述されます。

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

$\frac{1}{4}$ 回転することに対称要素は, $\frac{2}{4}\mathbf{c}$ だけ並進します。 $T_{4_2}^{(2)}(\mathbf{r}), T_{4_2}^{(3)}(\mathbf{r})$ の高さは $\frac{5}{4}\mathbf{c}, \frac{7}{4}\mathbf{c}$ となるのですが, 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してください。

式 (B.2) [p.34] 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 $f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

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 $h, k = 0$ のときだけです。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,

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

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ます。

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

らせん軸 (6_3) の反射条件も上と同じですが, これについては付録 C §C.2.5 [p.45] を参照してください。

付録 C

三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則

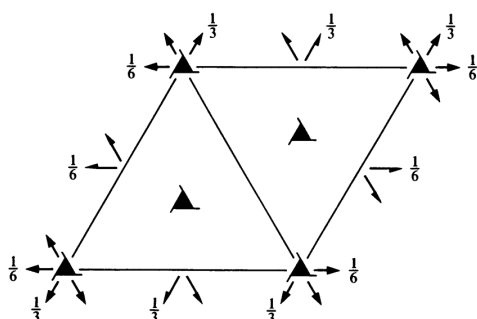


図 C.1 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。
 $P3_121$ (#152)

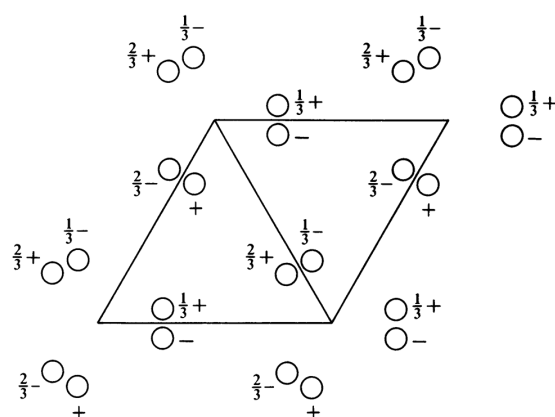


図 C.2 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。
 $P3_121$ (#152)

この章は、時間があるときに参考までに読んでください。

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す。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します。

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す。図

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

単位胞は、正三角形をふたつ連ねた菱形です。三方晶については一般に、3 回軸を c 軸にとります。 a 軸と b 軸は同じ長さで互いに $120^\circ (= \frac{2}{3}\pi)$ の角をなします。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 らせん軸が存在します。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ありません。これについては §C.1.4 [p.42] に記述します。

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ます。

c 軸を 3 回軸になるようにとり、 a 軸と b 軸は

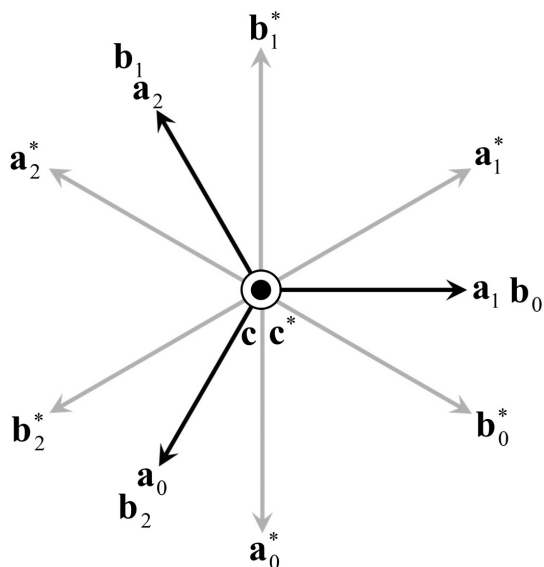


図 C.3 三方晶および六方晶に対する座標のとり方。実格子 (黒) と逆格子 (グレー) の基本並進ベクトル

同じ長さで互いに 120° の角度をなすようにとります。図 C.3 に示すように、 a 軸と b 軸のとり方には、 a_0 と b_0 、 a_1 と b_1 、 a_2 と b_2 の、3 通りがあります。

逆格子基本並進ベクトル a^* 、 b^* 、 c^* の定義は次の通りです。

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

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] を参照してください。

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ります。この図から容易に、 \mathbf{a}_0^* 、 \mathbf{b}_0^* を \mathbf{a}_1^* 、 \mathbf{b}_1^* ($i \in \{1, 2\}$) で表す次の関係が理解できます。

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

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ます。

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

where, $h + k + i = 0$.

$h + k + i = 0$ 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ります。例えば \mathbf{a}_0^* 、 \mathbf{b}_0^* 、 \mathbf{c}^* の逆格子座標系で、3 つの指数 110 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 $\bar{2}10$ と表される反射と同一です。4 つの指数 $11\bar{2}0$ で表されるこの反射は、 $1\bar{2}10$ 、 $\bar{2}110$ 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す。

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.34] 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ます。

原点を通る c 方向の 3_1 らせん軸の対称は次のように記述されます。

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

一方、図 C.3 を参照して次の式が導けます。

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

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.34] 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 $f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

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, $h = k = l = 0$ のときだけです。この条件の下で消滅条件を書き直すと次のようになります。

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

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, となります。したがって反射条件は次のようになります。

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

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ます。

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.40] を見ると $x = \frac{1}{2}$ と $y = \frac{1}{2}$ の場所に 2_1 らせん軸が存在します。しかし, これらのらせん軸による消滅はありません。理由は, a と a^* , b と b^* が平行でないからです。このことについて以下に記述します。

a_0 軸周りの回転操作は a_0 軸に垂直な平面内での点の移動で表されます。図 C.3 [p.41] を見て考察すると, a_0 に垂直なのは, c と b_0^* の方向です。 b_0^* の方向を a_0 と b_0 の一次結合で表すと $\frac{1}{2}a_0 + b_0$ となります。したがって $(y, z) = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ の位置にある a_0 方向の 2_1 らせん軸の対称は次のように記述されます。

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

式 (B.2) [p.34] のように消滅条件 (実は存在しないのですが) 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 $f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

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

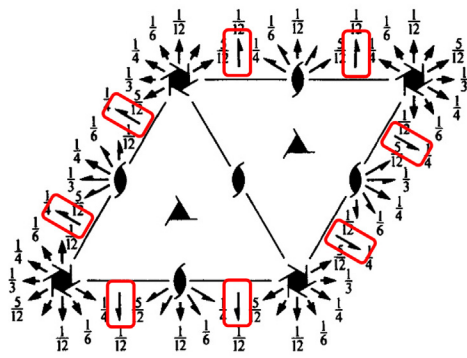


図 C.4 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。P6₁22(#178)

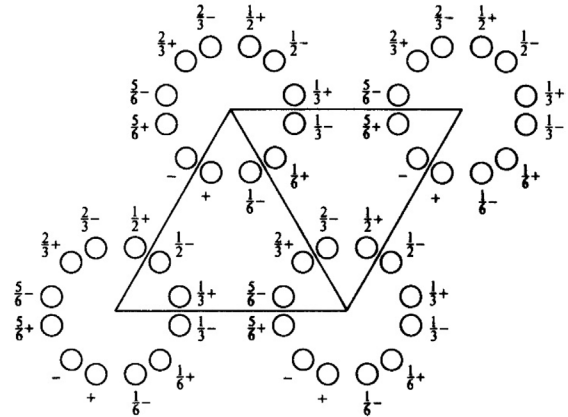


図 C.5 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。P6₁22(#178)

条件として次の式が得られます。

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

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ます。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 に依存するからです。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ます。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.37] 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す。

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ありません。

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ます。図 C.1 [p.40] の紙面には3方向の 2_1 らせん軸が示されています。図 C.3 [p.41] 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ます。しかし図 C.3 [p.41] 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.40] に示された 2_1 らせん軸と平行なものはありません。

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 P6₁22(#178) の対称要素を示した図です。図 C.5 は同じく空間群 P6₁22(#178) の原子座標を示しています。

単位胞のとり方は図 C.1 [p.40]、図 C.2 [p.40] に示した三方晶の場合と同様です。図 C.4 に赤枠で囲った 2_1 らせん軸があり、図 C.3 [p.41] にグレーで示した \mathbf{a}_0^* 軸と \mathbf{b}_0^* 軸に平行です。しかしこれらによる消滅はありません。図 C.5 を参照するとわかるのですが、これらのらせん軸の周期は単位胞の周期の2倍になっています。厳密な証明は省略しますが、消滅がないことを導くことができます。

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.41] 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ります。

| \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ます。

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

C.2.3 6_1 らせん軸による消滅則の導出

原点を通る c 方向の 6_1 らせん軸の対称は次のように記述されます。

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

式 (B.2) [p.34] 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 $f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

$f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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ます。

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

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, $h = k = l = 0$ のときのみです。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, 反射条件は以下のようになります。

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

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ます。

図 C.4 [p.43] 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ますが, 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.43] に示す $P6_122(\#178)$ の反射条件となります。

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、以下ようになります。

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

$l = 3n$ 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、反射条件は以下ようになります。

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

同様にして、同じ反射条件を、 6_4 らせん軸に

対して導出できます。

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、以下ようになります。

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

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、反射条件は以下ようになります。

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

以上

索引

| | | | |
|--------------------------|----------------|----------------------------|--------------------|
| 記号 / 数字 | | L アミノ酸 | 17, 36 |
| ϕ 軸クランプ | 3 | L 体 | 17 |
| 3 次元目の条件 | 24 | | |
| 4 つの反射指数 $hkil$ の合理性 | 40, 41 | M | |
| A | | MiTeGen 社 | 5 |
| <i>Aba2</i> (#41) | 31 | Monoclinic | 27, 29–31, 33, 34 |
| <i>Abm2</i> (#39) | 31 | N | |
| Administration | 1 | New Project | 3 |
| General タブ | 1 | New Sample | 3 |
| Servers タブ | 2 | | |
| Users タブ | 1 | O | |
| <i>Ama2</i> (#40) | 31 | Orthorhombic | 27, 34 |
| <i>Amm2</i> (#38) | 31 | | |
| B | | P | |
| Bravais lattice | 27, 29 | $P\bar{1}$ (#2) | 32, 33 |
| C | | $P112_1$ | 34 |
| $C12/c1$ | 32, 33 | $P112_1/a$ | 31 |
| $C2/c$ (#15) | 32, 33 | $P112_1/b$ | 31 |
| Collect | 3 | $P112_1/n$ | 31 |
| Collect and Process | 3 | $P12_1/a1$ | 31, 32 |
| CrystalClear | i | $P12_1/c1$ | 30–32 |
| 1.3.5 | i | $P12_1/n1$ | 31, 32 |
| による測定 | 3 | $P12_11$ | 32–34 |
| によるデータ処理 | 15 | $P2_1$ (#4) | 32–34 |
| Cu | | $P2_1/b11$ | 31 |
| Cu 製のパイプ | 5 | $P2_1/c$ (#14) | 27, 29, 30, 32, 33 |
| Cubic | 27 | $P2_1/c11$ | 31 |
| Cu ターゲット | i | $P2_1/n11$ | 31 |
| c 映進面 | 30 | $P2_111$ | 34 |
| D | | $P2_12_12_1$ (#19) | 31–34 |
| Door ボタン | i, 4 | $P3_12_1$ (#152) | 40 |
| d アミノ酸 | 17, 36 | $P4_12_12$ (#92) | 19, 22 |
| d 体 | 17 | $P4_12_2$ (#91) | 19 |
| E | | $P4_32_12$ (#96) | 17, 19 |
| Ewald | 23, 24 | $P4_32_2$ (#95) | 19, 22 |
| G | | $P6_12_2$ (#178) | 42–44 |
| General タブ | 1 | Process | 3 |
| H | | process.out | 27 |
| H-M 表記 | 17, 30–34 | Project 名 | 3 |
| Hermann-Mouguin notation | 17, 30, 33 | R | |
| Hexagonal | 27 | Raxis RAPID | 2 |
| He ボンベ | i | Rigaku | 1 |
| I | | S | |
| IP 読み取り装置スイッチ | 3 | Sample 名 | 3 |
| L | | Schönflies notation | 30 |
| Laue | 16, 23, 24, 30 | Screen | 3 |
| Login Name | 3 | Screen Collect and Process | 3 |
| Lysozyme | 17 | Servers タブ | 2 |
| | | T | |
| | | Taurine | 27, 29 |
| | | Tetragonal | 27 |
| | | Tools タブ | 2 |
| | | Tools メニュー | 1 |

| | | | |
|----------------------|-------------------|----------------|-----------------------|
| Triclinic | 27, 33 | シェーンフリース表記 | 30 |
| Trigonal | 27 | 斜方晶 (直方晶) | 27, 34 |
| U | | 消滅則 | i, 23, 27, 30, 36, 40 |
| Users | 2 | 消滅則一覧 | 30 |
| Users タブ | 2 | 初期化メッセージ | 3 |
| W | | スケーリング | 17 |
| Wyckoff, R. W. G. | 29 | ストラテジー | 11 |
| X | | 正方晶 | 27 |
| X 線 | | 積分強度の計算 | 15 |
| X 線コンソール | i | 装置 | |
| X 線パイロットランプ | i | 制御パソコン | i |
| あ | | 全体図 | i |
| アカウントの作成 | 1 | の初期化 | 4 |
| イメージングプレート | i | 装置初期化中の画面 | 3 |
| イメージングプレート画像表示ウィンドウ | i | 装置初期化のエラーメッセージ | 3 |
| イメージングプレート読み取り装置スイッチ | 3 | 測定ストップボタン | i |
| 映進面 | 30, 36 | た | |
| X 線 | | 対称性 | 23 |
| X 線コンソール | i | 対称中心 | 17 |
| X 線パイロットランプ | i | 対称要素 | 28 |
| エバルト | 23, 24 | 体心格子 | 30, 31, 35 |
| エバルト球 | 23, 25 | 体心単斜晶 | 28, 29, 31 |
| エバルトの反射条件 | 23-25 | タウリン | 27, 29 |
| か | | 単斜晶 | 27, 29-31, 33, 34 |
| 回折データ収集中の画面 | i | 単純格子 | 29, 31, 33 |
| カプトン製の結晶ホルダー | 5 | 中央シールドドア | i, 4 |
| カメラ距離 | 5 | 中心対称性のチェック | 17 |
| 基本並進ベクトル | 24 | 直方晶 (斜方晶) | 27, 34 |
| 逆空間 | 23, 25 | 底心格子 | 31, 33-35 |
| 逆格子 | 23, 25 | データ解析 | 16 |
| 逆格子基本並進ベクトル | 24 | Door ボタン | i |
| 逆格子点 | 25 | 銅 | |
| なぜ逆格子を定義するのか | 23 | 銅製のパイプ | 5 |
| 空間群 | i, 27, 29, 30, 40 | 等価な格子点 | 24 |
| 空間群のチェック | 17 | Cu ターゲット | i |
| CrystalClear | i | な | |
| 群論 | 29 | なぜ逆格子を定義するのか | 23 |
| 警告音 | 4 | 西川正治 | 29 |
| 結晶 | | は | |
| カプトン製の結晶ホルダー | 5 | パスワード | 1, 2 |
| の消滅則 | 23 | パソコン | |
| の対称性 | 23 | 装置制御パソコン | i |
| の品質 | 3 | 左シールドドア | i, 4 |
| マグネットマウント | 5 | 複合格子 | 29, 30, 34 |
| マグネットマウントの軸 | 5 | ブラッグの条件式 | 23-25 |
| 結晶系 | 29 | ブラッグの反射条件 | 23-25 |
| 結晶格子の評価 | 8 | ブラベール格子 | 27, 29 |
| 結晶望遠鏡ディスプレイ | 6 | フローチャート | i, 3 |
| 研究室名 | 2 | Project 名 | 3 |
| 光学異性体 | 36 | フロントパネル | i |
| ゴニオメーターヘッド (ゴニオヘッド) | 5 | He ボンベ | i |
| さ | | ヘルマン-モーガン表記 | 17, 30, 33 |
| 三斜晶 | 27, 33 | 本測定 | 12 |
| Sample 名 | 3 | ま | |
| 三方晶 | 27, 40 | マグネットマウントの軸 | 5 |
| シールドドア | | マグネットマウントベース | 5 |
| 中央シールドドア | 4 | マスクファイルの作成 | 13 |
| 中央シールドドア | i | 右シールドドア | i |
| 左シールドドア | 4 | ミラーシリンダー | i |
| 左シールドドア | i | 面心格子 | 31, 35 |
| 右シールドドア | i | や | |
| | | ユーザー名 | 2 |

| | | | |
|-----------|----------------------|----------|--------|
| 予備測定 | 8 | リゾチーム | i, 17 |
| ら | | 立方晶 | 27 |
| ラウエ | 16, 23, 24, 30 | 冷チッ素発生装置 | i |
| ラウエ群 | 16, 30 | ログイン画面 | 1, 3 |
| ラウエ群のチェック | 16 | ログイン名 | 1 |
| ラウエの反射条件 | 23-25 | 六方晶 | 27, 40 |
| ラジオペンチ | 5, 6 | わ | |
| らせん軸 | 29-31, 33, 34, 37-40 | ワイコフ | 29 |