

リガク VariMax Dual

Part 1a CrysAlis^{Pro} による測定マニュアル (低分子結晶)

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

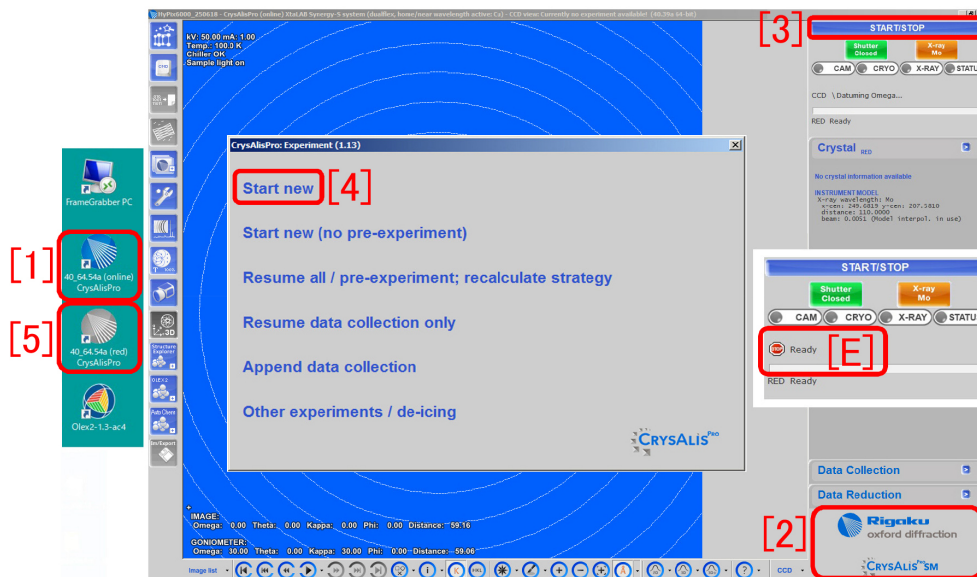


図0 装置制御および測定ソフトウェア「CrysAlis^{Pro}」アイコンと初期画面

このマニュアルでは、リガク VariMax Dual を CrysAlis^{Pro} で制御し、低分子結晶構造解析をするための、X線回折強度データを収集する手順を記述する。まず、上の図0、デスクトップにある「[1] 40.64.54a (online) CrysAlis^{Pro}」アイコンをダブルクリックすることにより、CrysAlis^{Pro} を立ち上げる。右下の「[2] 低分子/タンパク質モード切り替えボタン」は「CrysAlis^{Pro} SM」になっている必要があり、タンパク質結晶のモード「CrysAlis^{Pro} PX」になっている場合は、これをクリックして低分子結晶のモードに切り替える。右上の「[3] START/STOP ボタン」をクリックすることによりソフトウェアをスタートする。中央の「Start new [4] ボタン」をクリックして実験を始める。

ほとんどの場合、有機物結晶の分子構造決定を目的とする。Mo $K\alpha$ (0.7107 Å; 17.4435 keV) 線源と Cu $K\alpha$ (1.5418 Å; 8.0408 keV) 線源の両方が使える。

モリブデン線源は、波長が短いため結晶に対する透過力が大きい。またブラッグ反射角が小さくなるため、検出器に一度に多くの反射スポットを写すことができる。

銅線源は、波長が長いので、結晶によるX線の吸収が大きくなる。シリコン (原子番号 14) より軽い原子しか含まれていない分子に対して、分子の絶対構造 (分子が右手系か左手系か) を決定する必要がある場合は、銅線源を用いる。絶対構造の決定には、分子によるX線の吸収を利用するからである。

付録 A [p.22] では、逆格子を定義することの合理性について記述する。これは是非読んでほしい。逆格子の理解は、結晶学に必須である。付録 B [p.27] では空間群について、付録 C [p.40] では三方晶と六方晶の場合の反射指数の取り方について、記述する。付録 D [p.46] では、結晶外形の 3D データ取得について記述する。

図0 右 [E] のような表示が表れた場合は、付録 E [p.52] の記述にしたがって回復する。

目次

第 1 章	検出器内の湿度の確認	1
1.1	リモートデスクトップの立ち上げ	1
1.2	カムサーバーの立ち上げ	1
1.3	検出器内の湿度の確認	1
1.4	リモートデスクトップの終了	2
第 2 章	アカウントの選択または新規作成	3
2.1	CrysAlis ^{Pro} の立ち上げ	3
2.2	Pre-experiment ウィンドウの表示	4
2.3	アカウントの選択	4
2.4	アカウントの新規作成	5
第 3 章	結晶のマウントおよびスクリーニング	6
3.1	結晶のマウント	6
3.2	スクリーニング	8
第 4 章	WIT(What Is This) の実行	10
4.1	WIT(What Is This ?) について	10
4.2	WIT(What Is This ?) の実行	11
4.3	本測定のスラテジー自動設定と測定開始	11
第 5 章	予備測定 (Pre-Experiment)	12
5.1	予備測定 (Pre-Experiment) の開始	12
第 6 章	結晶外形の取得と本測定および積分強度の計算	14
6.1	スラテジーの確認	14
6.2	結晶の外形データの自動取得	16
6.3	本測定と積分強度の計算	17
6.4	本測定実行中に設定ないしは確認する項目	17
6.5	AutoChem による分子モデルの自動表示	19
6.6	実験の終了	20
付録 A	逆格子を定義する合理性	22
A.1	ブラッグの反射条件	22

A.2	ラウエの反射条件	22
A.3	エバルトの反射条件	23
A.4	ミラーの作図法とミラー指数	25
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	32
B.5	消滅則の数学的証明	34
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.2	六方晶の場合	43
付録 D	結晶形状の 3 次元データ取得	46
D.1	概要	46
D.2	結晶外形 3D データ作成の開始	46
D.3	結晶を内包する「箱」の作成	46
D.4	T 字カーソルによる結晶面のトレース	48
D.5	面指数の重複登録の取り消し	50
D.6	外形データの編集	51
D.7	外形データの登録と終了	51
付録 E	ゴニオメータドライバーの再起動	52
E.1	ゴニオメータドライバーのエラーについて	52
E.2	CrysAlis ^{Pro} の終了	52
E.3	ゴニオメータドライバーのシャットダウンと再起動	52
E.4	CrysAlis ^{Pro} の再立ち上げ	52
索引		53

目次

0	装置制御および測定ソフトウェア「CrysAlis ^{Pro} 」アイコンと初期画面	i
1.1	リモートデスクトップの立ち上げ	1
1.2	フレームグラバー制御ソフトウェアの立ち上げ	1
1.3	カムサーバーの表示 (その 1)	1
1.4	カムサーバーの表示 (その 2)	2
1.5	カムサーバーの表示 (その 3)	2
1.6	リモートデスクトップの終了	2
2.1	初期化中の表示	3
2.2	X 線源の選択	3
2.3	SM Screening ウィンドウ	3
2.4	Pre-experiment ウィンドウ	4
2.5	フォルダー選択ウィンドウ	4
2.6	Mount ウィンドウ	5
2.7	Theta 値の変更	5
3.1	マグネットベースとマイクロマウント	6
3.2	SM Screening ウィンドウ	6
3.3	結晶マウントウィンドウ	6
3.4	結晶の取り付け	6
3.5	ゴニオメーターヘッド周辺	7
3.6	ゴニオメーターヘッド付近	7
3.7	SM Screening ウィンドウ	8
3.8	Screening オプションウィンドウ	8
3.9	Screening 結果の表示	8
3.10	Screening 結果のレベル	8
4.1	SM Screening ウィンドウ	10
4.2	WIT ウィンドウ	10
4.3	分子モデル	10
4.4	分子モデル	11
4.5	測定メニュー	11
5.1	SM Screen ウィンドウ	12

5.2	SM Screen ウィンドウ	12
5.3	回折スポット	12
6.1	Strategy ウィンドウ	14
6.2	照明の手許スイッチ	15
6.3	ストラテジーオプション	15
6.4	Strategy ウィンドウ	16
6.5	結晶光学像撮影ウィンドウ	16
6.6	Crystal タブのメニューを開いたところ	16
6.7	分子式の入力	17
6.8	コメントの入力	17
6.9	結晶情報の入力	17
6.10	Crystal live view	17
6.11	測定スケジュール	18
6.12	確認メッセージ	18
6.13	検出器停止中のメッセージ	18
6.14	ファイナライズのメニュー	18
6.15	ファイナライズオプション	19
6.16	「結晶外形データがない」というメッセージ	19
6.17	空間群の選択	19
6.18	AutoChem による分子モデルの表示	20
6.19	X 線源の操作選択画面	20
6.20	X 線源の出力降下中の表示	20
A.1	ブラッグの反射条件	22
A.2	ラウエの反射条件	23
A.3	エバルト球	24
A.4	ミラーの作図法とミラー指数	25
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」に対応する	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る	28
B.5	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A の $P2_1/c(\#14)$ の表示。タンパク質結晶ではこの空間群はあり得ない。	30
B.6	CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直す (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ない。位相問題は単純である	32
B.8	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $C12/c1[C2/c]$ (#15)。映進面を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない	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
D.1	Crystal タブのメニューを表示	46
D.2	結晶外形データ処理初期画面	47
D.3	結晶外形データ取得画面 (その 1)	47
D.4	ツールウィンドウ (Tool Window #1)	47
D.5	結晶外形データ取得画面 (その 2)	48
D.6	結晶外形データ取得画面 (その 3)	48
D.7	結晶外形取得ツールウィンドウ (その 1)	48
D.8	結晶外形データ取得画面 (その 4)	48
D.9	図 D.8 「 [2] T 字カーソル」を右クリックしたところ	49
D.10	結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 1)	49
D.11	結晶外形取得ツールウィンドウ (その 2)	49
D.12	結晶外形データ取得画面 (その 5)	49
D.13	結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 2)	49
D.14	結晶外形取得ツールウィンドウ (その 3)	50
D.15	結晶外形データ取得画面 (その 6)	50
D.16	結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 3)	50
D.17	結晶外形取得ツールウィンドウ (その 4)	50
D.18	結晶外形取得ツールウィンドウ (その 5)	50
D.19	結晶外形取得ツールウィンドウ (その 6)	51
D.20	結晶外形データ取得画面 (その 7)	51
E.1	ゴニオメータドライバーのエラーメッセージ	52
E.2	装置全体図	52
E.3	ゴニオメータドライバー	52

第 1 章

検出器内の湿度の確認

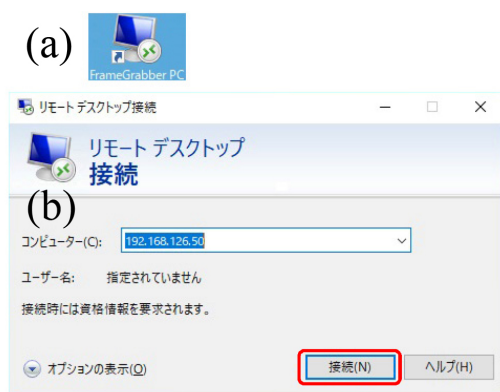


図 1.1 リモートデスクトップの立ち上げ

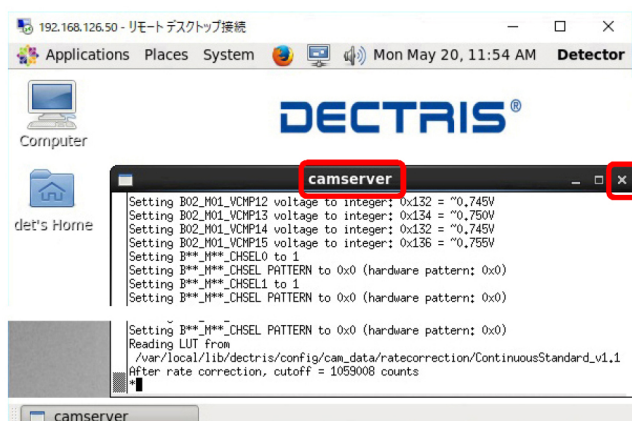


図 1.3 カムサーバーの表示 (その 1)

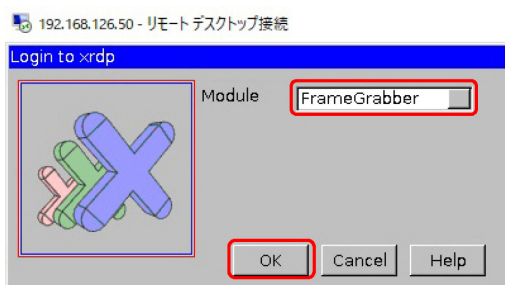


図 1.2 フレームグラバ制御ソフトウェアの立ち上げ

高速 2 次元検出器 PILATUS の内部には、湿度が 25% 以下になるように、空気中からフィルターで採取した乾燥窒素を循環させている。実験を始める前に、検出器内の湿度を確認する必要がある。

1.1 リモートデスクトップの立ち上げ

パソコンのデスクトップにある図 1.1 (a) 「FrameGrabber PC」アイコンをクリックして図 1.1 (b) のリモートデスクトップの画面を表示

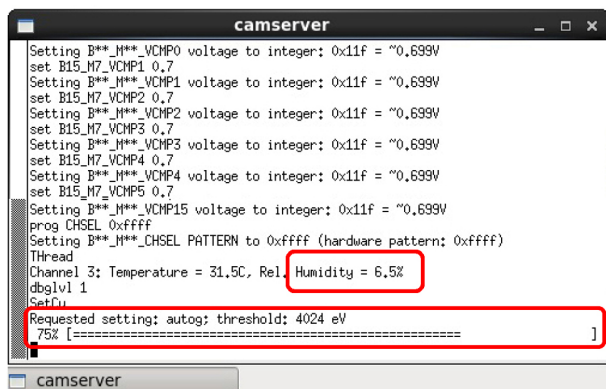
させる。「FrameGrabber PC」は、検出器サーバーのパソコンで IP アドレスは 192.168.126.50 である。このアドレスが表示されていることを確認して「接続 (N)」をクリックすると、リモートデスクトップが立ち上がり、図 1.2 が表示される。

1.2 カムサーバーの立ち上げ

図 1.2 モジュール (Module) のプルダウンメニューで「FrameGrabber」が選択されていることを確認して「OK」をクリックすると、図 1.3 のように、PILATUS 制御ソフトウェア、カムサーバー (camserver) の画面が表示される。

1.3 検出器内の湿度の確認

図 1.3 で右上の「X」をクリックしてこれを終了すると、図 1.4 [p.2] のようにカムサーバー (camserver) の画面が再度、自動的に表示される。図 1.4 [p.2] では検出器内の湿度 (Humidity) が 6.5% であることが表示され「Requested setting」

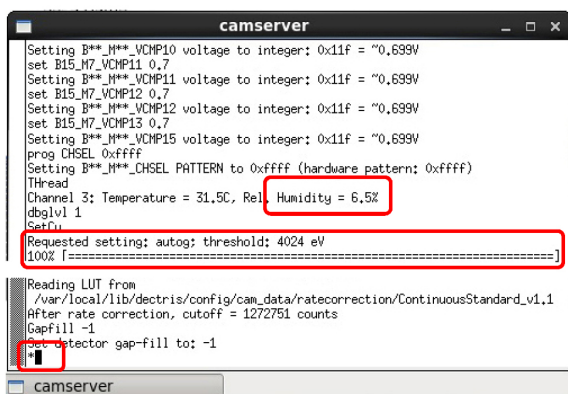


```

camserver
Setting B**_M**_VCMF0 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF1 0.7
Setting B**_M**_VCMF1 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF2 0.7
Setting B**_M**_VCMF2 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF3 0.7
Setting B**_M**_VCMF3 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF4 0.7
Setting B**_M**_VCMF4 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF5 0.7
Setting B**_M**_VCMF15 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
prog CHSEL 0xffff
Setting B**_M**_CHSEL PATTERN to 0xffff (hardware pattern: 0xffff)
TThread
Channel 3: Temperature = 31.5C, Rel. Humidity = 6.5%
dbgvlvl 1
SetFu:
Requested setting: autog: threshold: 4024 eV
100% [=====]

```

図 1.4 カムサーバーの表示 (その 2)



```

camserver
Setting B**_M**_VCMF10 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF11 0.7
Setting B**_M**_VCMF11 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF12 0.7
Setting B**_M**_VCMF12 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF13 0.7
Setting B**_M**_VCMF13 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
set B15_M7_VCMF15 voltage to integer: 0x11f = "0.699V
prog CHSEL 0xffff
Setting B**_M**_CHSEL PATTERN to 0xffff (hardware pattern: 0xffff)
TThread
Channel 3: Temperature = 31.5C, Rel. Humidity = 6.5%
dbgvlvl 1
SetFu:
Requested setting: autog: threshold: 4024 eV
100% [=====]

Reading LUT from
/var/local/lib/dectris/config/cam_data/ratecorrection/ContinuousStandard_v1.1
After rate correction, cutoff = 1272751 counts
Gapfill -1
Set_detector gap-fill to: -1

```

図 1.5 カムサーバーの表示 (その 3)

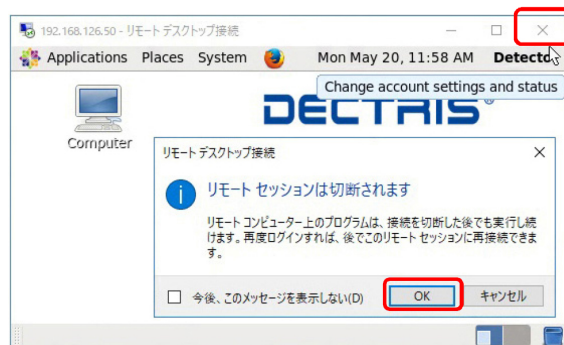


図 1.6 リモートデスクトップの終了

下の棒グラフが右へと伸びてゆく。100%に達すると図 1.5 が表示され、中央に湿度の値 (6.5%) が再度表示される。この値が 25% 以上だと検出器の動作が保証されなくなるので、装置管理者 (沖津, 27470, 090-2203-8789) を呼んでください。

1.4 リモートデスクトップの終了

図 1.5 で湿度の値を確認したら、図 1.6 右上の「X」をクリックし、表示されたメッセージに対して「OK」をクリックして、リモートデスクトップを終了する。

第2章

アカウントの選択または新規作成



図 2.1 初期化中の表示

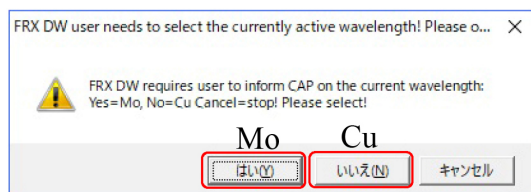


図 2.2 X線源の選択

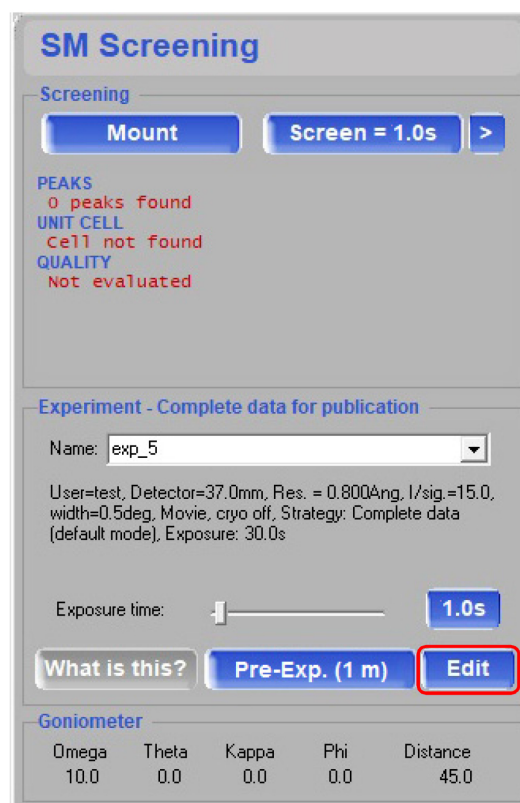


図 2.3 SM Screening ウィンドウ

2.1 CrysAlis^{Pro} の立ち上げ

ウィンドウズの画面下、タスクバーに、表紙、図 0 左「[1]」「[5]」のような「CrysAlis^{Pro} アイコン」が表示されていたら、これをクリックして CrysAlis^{Pro} を立ち上げた後、終了する。

表紙、図 0 左、デスクトップにある「[1] 39.46 (online) CrysAlis^{Pro} アイコン」をダブルクリックすることにより CrysAlis^{Pro} を立ち上げる。図 0 右下の「[2] 低分子/タンパク質モード切り替えボタン」は「CrysAlis^{Pro} SM」になっている必要があり、タンパク質結晶のモード「CrysAlis^{Pro} PX」になっている場合は、これをクリックして低分子結晶のモードに切り替える。

まず装置の初期化が始まり、CrysAlis^{Pro} の画面右上に図 2.1 が表示される。赤枠内の「CCD / Datuming Chi ...」は χ 軸の角度を取得中であることを示している。数分すると「CCD Ready」となり、図 2.2 が表示される。表紙、図 0 右 (E) のような表示が現れたら、ゴニオメーターのエラーが発生しているので、付録 E [p.52] の記述にしたがって回復する。この操作を、何度か繰り返すことにより回復する場合もある。

図 2.2 が表示されたら、モリブデン線源の場合は「はい (Y)」を、銅線源の場合は「いいえ (N)」

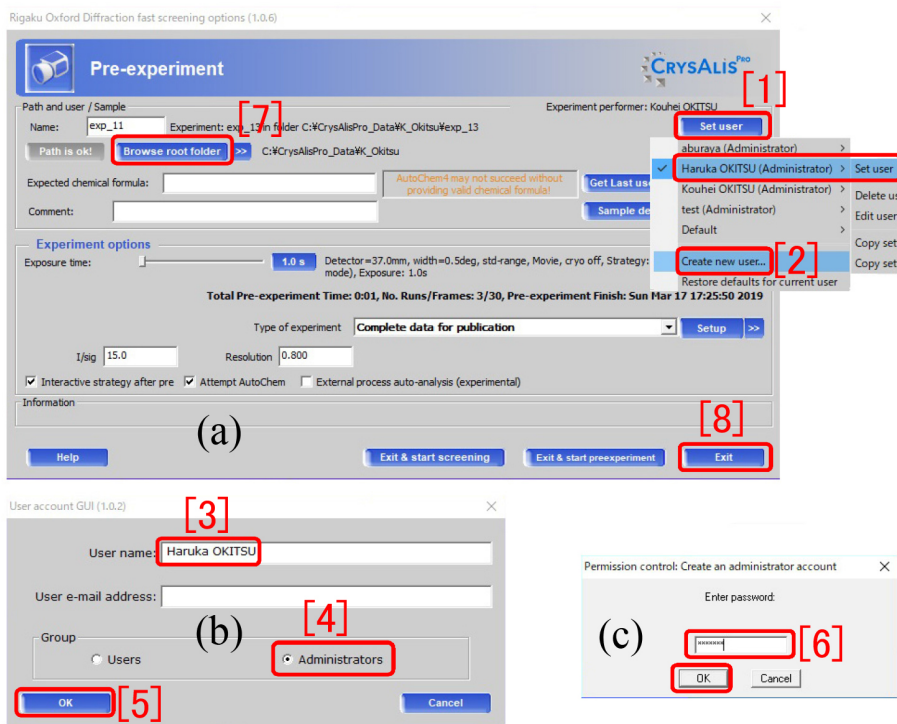


図 2.4 Pre-experiment ウィンドウ

をクリックする。

図 0 右上「[3] START/STOP ボタン」をクリックすることによりソフトウェアをスタートすると、右側に、図 2.3 に示す「SM Screening タブ」が表示される。

2.2 Pre-experiment ウィンドウの表示

図 2.3 [p.3] 「SM Screening タブ」で、右下の「Edit」をクリックして、図 2.4 「Pre-experiment ウィンドウ」を表示させる。

2.3 アカウントの選択

すでにアカウントを作成済みの場合は、図 2.4 右上の「[1] Set user ボタン」をクリックして、プルダウンメニューからアカウントを選択する。図 2.4 (c) の画面が表示され、パスワードを求めたら「ccdbest」と入力する。図 2.4 (a) 右下「[8] Exit ボタン」をクリックして「Pre-experiment ウィンドウ」を閉じる。

これで次の章、結晶のマウントとスクリーニングに進むことができる。

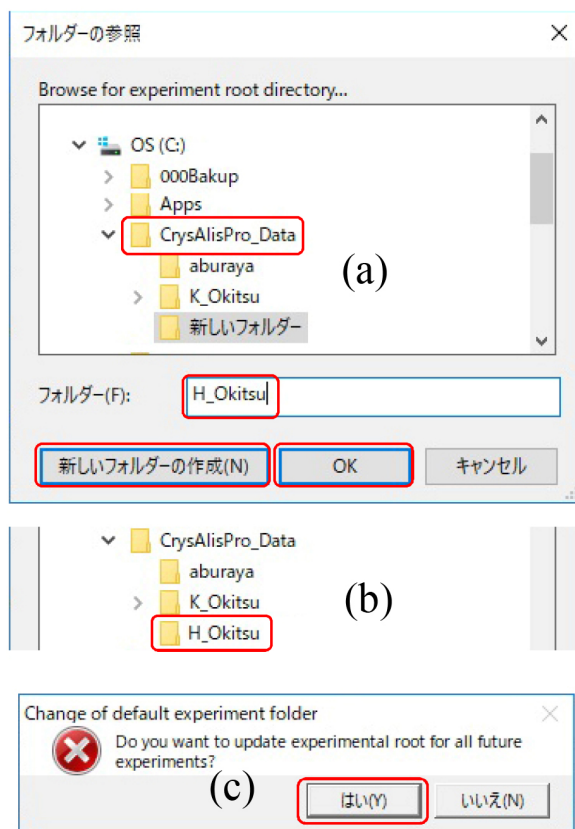


図 2.5 フォルダ選択ウィンドウ

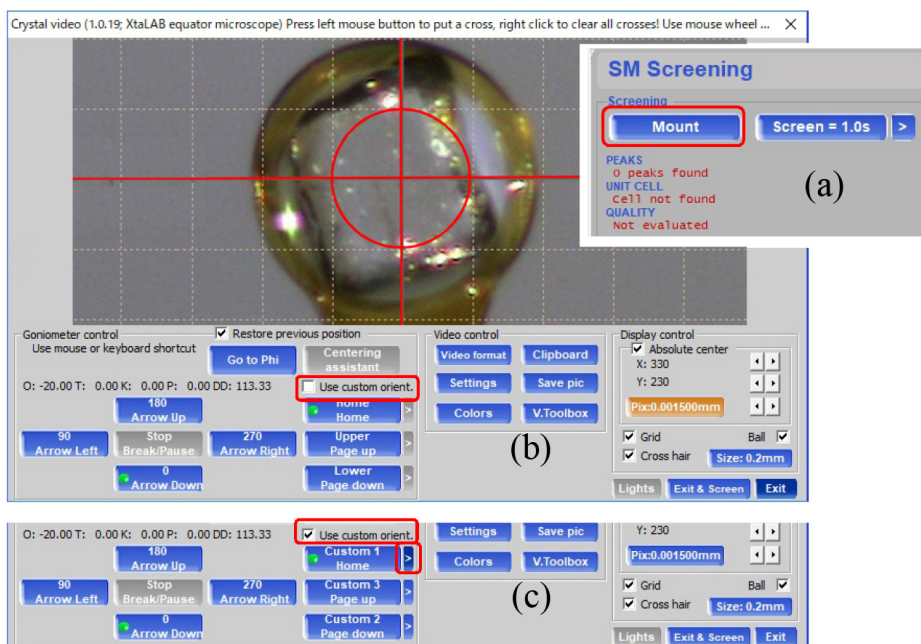


図 2.6 Mount ウィンドウ

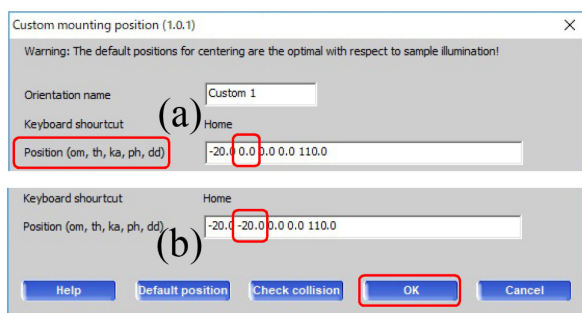


図 2.7 Theta 値の変更

2.4 アカウントの新規作成

アカウントを新しく作るには、図 2.4 「[1]-[7]」をこの順にクリックする。

まず、図 2.4 (a) 右上の「[1] Set user ボタン」をクリックして、表示されたプルダウンメニューから、「[2] Create new user」を選択しクリックする。図 2.4 (b) が開くので「[3]」のようにユーザー名を入力し、「[4] Administrator」にチェックを入れ、左下、「[5] OK」をクリックする。図 2.4 (c) のようにパスワードを訊いてくるので、「ccdbest」とタイプし「OK」をクリックする。

図 2.4 (a) 「[7] Browse root folder」をクリッ

クすると、図 2.5 (a) 「フォルダー参照ウィンドウ」が開く。(a) で新規フォルダーを作る親フォルダーを選択して「新しいフォルダーの作成」をクリックすると図 2.5 (b) が表示される。新しいフォルダー名を入力してから「OK」をクリックすると図 2.5 (c) が表示される。このフォルダーを「ルートフォルダー」とする場合には「はい (Y)」を、しない場合には「いいえ (N)」をクリックする。新規アカウントができれば、図 2.4 (a) 右下の「[8] Exit ボタン」をクリックして「Pre-experiment ウィンドウ」を閉じる。

画面右にある、図 2.6 (a) 「SM Screening タブ」の「Mount」をクリックすると、図 2.6 (b) 結晶マウントウィンドウが開く。「Use custom orient.」チェックボックスに図 2.6 (c) のようにチェックを入れ、「Custom1」ボタン右、赤枠内の右三角をクリックすると図 2.7 が表示される。2 番目のパラメーターを、図 2.7 (b) のように、「-20.0」に変更して、右下の「OK」をクリックすると新規アカウントの作成が完了する。

これで次の章、結晶のマウントとスクリーニングに進むことができる。

第3章

結晶のマウントおよびスクリーニング

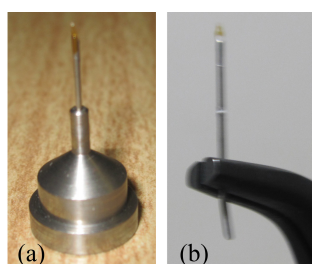


図 3.1 マグネットベースとマイクロマウント

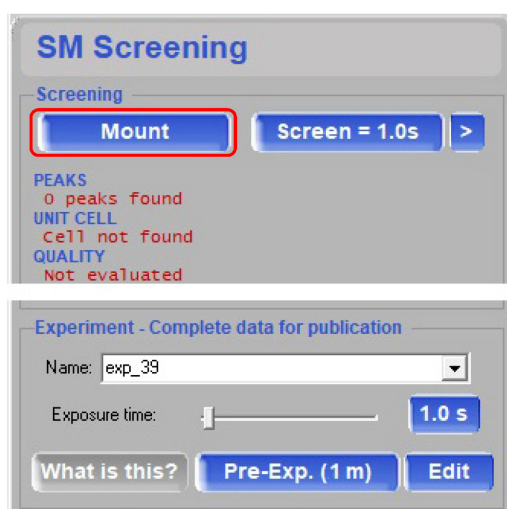


図 3.2 SM Screening ウィンドウ

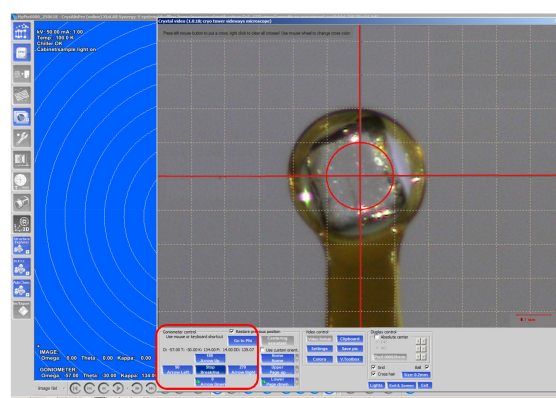


図 3.3 結晶マウントウィンドウ

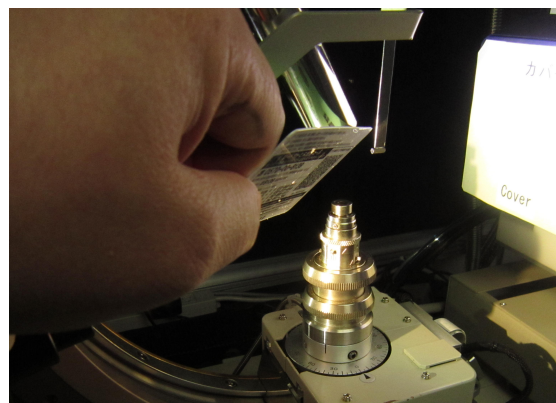


図 3.4 結晶の取り付け

3.1 結晶のマウント

図 3.1(a) は、直径およそ 10mm のマグネットマウントベースである。これには 2 種類あり、マイクロマウントを差し込むだけで固定されるタイプでない場合は、図 3.1(b) のように下端をラジオペンチでわずかに曲げて弾力で固定する。

図 3.2 は、画面右に表示される「SM Screening ウィンドウ」である。図 3.2 左上の「Mount ボタ

ン」をクリックすると図 3.3 が開く。

図 3.4 は、冷チッ素吹きつけノズルを名刺サイズのカードで塞いだところである。この状態で結晶をマウントし、カードを取り去ることにより、結晶を急冷するのがよい、とされている。このためにまず、結晶を取り付ける前に、図 3.3 の画面で、マイクロマウントのリングの中心を十字線の

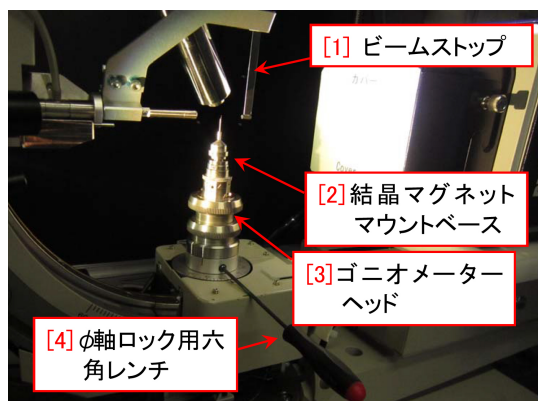


図 3.5 ゴニオメーターヘッド周辺



図 3.6 ゴニオメーターヘッド付近

位置に合わせておくのがよい。

図 3.5 は結晶をマウントするゴニオメーターヘッド付近の写真である。図 3.5 の「[4]φ軸ロック用六角レンチ」をゆるめると、φ軸(ゴニオメーターヘッド直下の軸)を手動で回すことができる。まずこれが締まった状態で、図 3.6 「[2]専用ドライバー」で「[1]高さ調整クランプ」を緩め、「[3]高さ調整リング」を回して高さの調整をする。

結晶周りの調整は、必ず図 3.6 「[4]検出器カバー」をつけた状態で行う。検出器の受光面には、決して触れてはならない。高さが合ったら、図 3.6 「[1]高さ調整クランプ」を軽く締める。強く締めすぎると小さな六角ネジが破損する。締め方がゆるいと測定中に結晶が動いてしまう。マイクロマウントのピンを完全に差し込んでも、結晶位置が高さ可動範囲に収まらないほど高くなりすぎる場合は、ピンの下を 2mm 程度、ニッパーかペンチで切断する。X,Y 方向の位置調整は、図 3.6 「[2]専用ドライバー」反対側のボックスレンチで、ゴニオメーターヘッドの X,Y 方向の位置調整ネジを回して合わせる。

図 3.3 を見ながら、マイクロマウントの X,Y,Z 方向の位置調整が終わったら、顕微鏡の下でマイクロマウントに結晶を取り付ける。顕微鏡の使い方については Part 0 マニュアル付録 B を参照。

結晶をマイクロマウントに取り付ける手法については、研究グループごとに流儀があり自由であ

る。溶液から掬い出す場合は、パストツールピペットで吸い上げてスライドグラスに一滴垂らし、流動パラフィン(パラフィンオイル)の中に移動させてそこからマイクロマウントに掬い取るのが一般的である。結晶を掬い取ったら、余分なパラフィンオイルはマイクロマウントをスライドグラスに押し当てて、なるべく拭き取るのがよい。パラフィンオイルは、吹きつけチックスで冷却すると結晶化せずアモルファス状に柔らかく固まるという特徴がある。竹串の先を瓶の中のパラフィンオイルに浸し一滴だけスライドグラスに滴下すれば十分である。楊子、竹串なども結晶のハンドリングに有効だが、一般に先端に針の付いたピンバイスが使いやすい。

結晶を掬い取ったら、マグネットマウントをゴニオメーターヘッドに磁力で取り付ける。結晶を取り付ける前に、マイクロマウントの位置を大まかに合わせてあるので、結晶は図 3.3 の十字線付近に見えるはずである。結晶を取り付ける前に行ったのと同じ手順で、結晶の X,Y,Z の位置をなるべく正確に合わせる。この際、マイクロマウントループの面を X ないしは Y 方向に平行にしておくこと結晶位置の微調整がしやすくなる。

十字線の中心は、ゴニオメーターの回転中心にできるだけ合わせてあるが、φ軸の回転中心が、十字線のセンターに一致していないと思われる場合は、回転中心に結晶の中心があるように調整する。

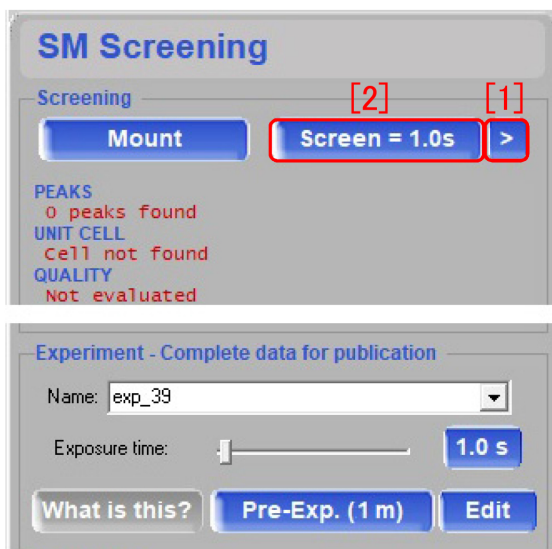


図 3.7 SM Screening ウィンドウ

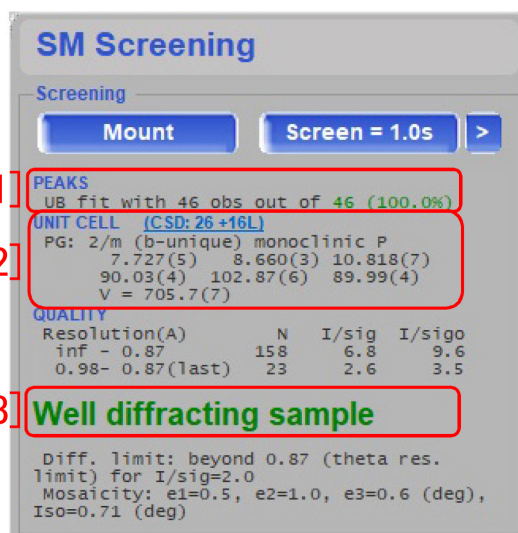


図 3.9 Screening 結果の表示

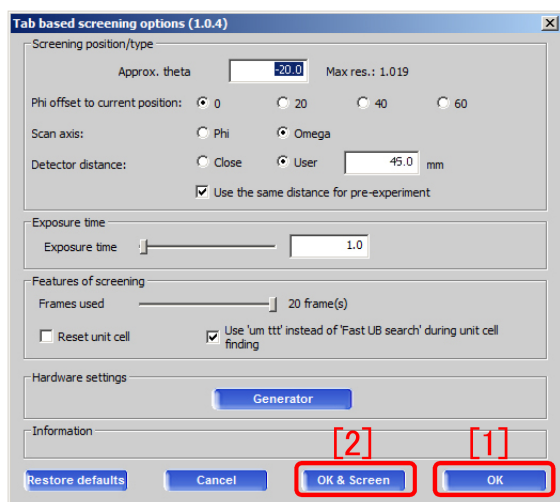


図 3.8 Screening オプションウィンドウ

3.2 スクリーニング

図 3.6 [p.7] 「[4] 検出器カバー」を決して受光面に触れないように慎重に取り外す。

スクリーニングは、結晶の品質を評価し、結晶の格子定数を推定するための回折データ収集である。結晶から十分な強度のX線回折スポットが得られることを確認する。

図 3.7 は、画面右に表示される SM Screening ウィンドウである。図 3.7 [p.8] 右上の「[1]>」をクリックすると図 3.8 の Screening オプションウィンドウが表示される。このように設定して、

- [1] Well diffracting sample
- [2] Moderately diffracting sample
- [3] Very few diffraction spots observed

図 3.10 Screening 結果のレベル

図 3.8 「[2]OK & Screen」をクリックするか、「[1]OK」をクリックしてから図 3.7 「[2]Screen = 1.0s」(Mo の最小値)、ないしは「[2]Screen = 2.0s」(Cu の最小値)をクリックすると、スクリーニングがスタートする。

スクリーニングが終了すると図 3.9 が表示される。「[1]」には、46 個の回折スポットが観測され、それらのすべてに指数付けができたことが示されている。この場合、結晶は双晶ではなく、かなり高い確率で分子構造が決定できる。ただし、構造決定ソフトウェア、AutoChem や OLEX² の機能は強力で、60% 程度しか指数付けができなくても、正しい分子構造が得られる場合がある。

図 3.9 「[2]」には、格子定数が評価され単斜晶 (monoclinic) である可能性が高いことが、「[3]」には、十分な回折強度が得られたことが表示されている。この場合、次の「WIT」に進むことができる。「WIT」を省略し「予備測定 (Pre-Experiment)」で適正露光時間を評価したあと、

本測定を行うこともできる。

図 3.10 の「[2] Moderately diffracting sample」の表示の場合でも「そこそこの」反射は検出されているので、分子構造が解ける場合がある。

図 3.10 の「[3]」のように表示され「[1] Well diffraction sample」か「[2] Moderately diffracting sample」の表示に変わらないときは結晶の品質が悪いので、別の結晶に取り替えてやり直す。

第 4 章

WIT(What Is This) の実行

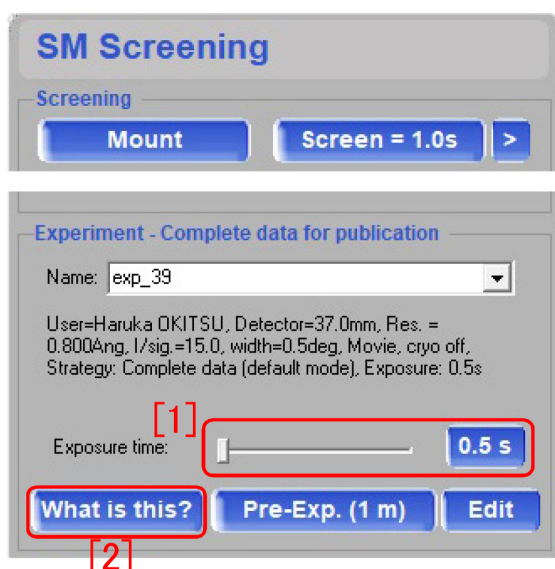


図 4.1 SM Screening ウィンドウ

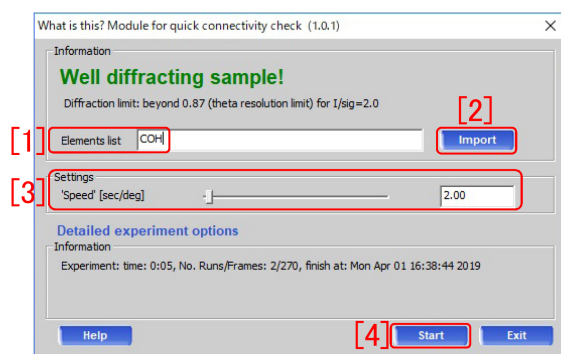


図 4.2 WIT ウィンドウ

4.1 WIT(What Is This ?) について

WIT(What Is This ?) は、AutoChem の機能を使って、なるべく短時間で、分子構造を決定する目的で行う。モリブデン線源の場合、最も高い

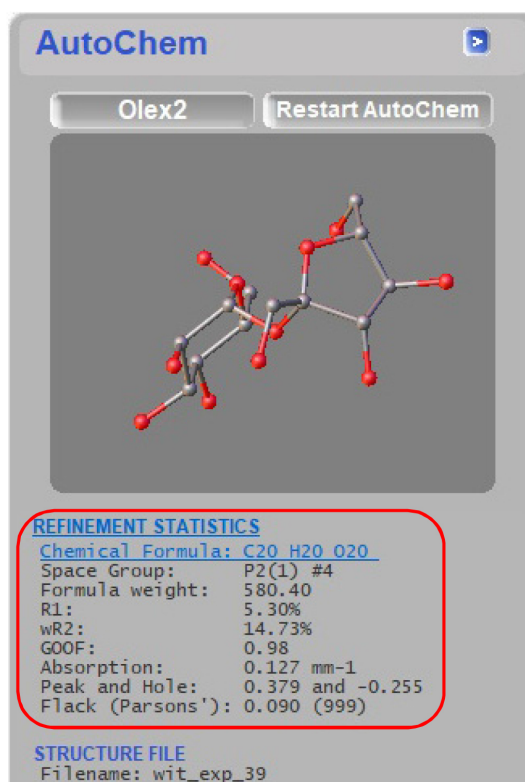


図 4.3 分子モデル

分解能が 0.8Å 程度で測定が行われるため、WIT のあとに Pre-Experiment を省略してすぐ本測定を行っても、問題はない。銅線源の場合は、WIT の最高分解能は、1.0Å 程度であるため、高角度領域の露光時間の見積もりが十分にできない。このため、WIT で分子構造が決まったとしても、Pre-Experiment を行って、高分解能領域の露光時間の見積もりをやり直す必要がある。

WIT は、論文投稿用のデータ取得には向いていない。分子構造を手早く知るための機能で、精度をある程度犠牲にしているからである。

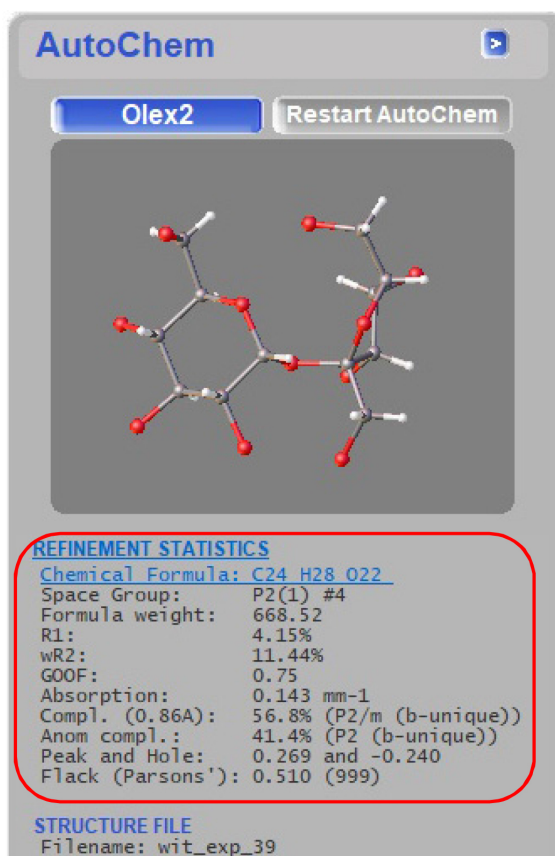


図 4.4 分子モデル

4.2 WIT(What Is This ?) の実行

図 4.1 は、画面右側に表示される SM Screening ウィンドウである。WIT での適正露光時間は、スクリーニングによって見積もられているので、図 4.1 「[1]」のスライダーないしは赤枠右端の「0.5s」をクリックして、再設定を行う必要はない。

C, H, N, O の元素は分子に含まれるという前提で、AutoChem と OLEX² が分子構造の決定を行う。これらの元素だけの分子構造を求めようとする場合は、図 4.2 「[1]」のテキストボックスに何も入力しなくても、分子構造が決定される場合がある。C, H, N, O 以外の元素を含む分子の場合は、その元素記号を入力する必要がある。前の測定と同じである場合は「[2]Import」をクリックしてロードすることもできる。

図 4.2 右下 「[4]Start」 のクリックにより WIT

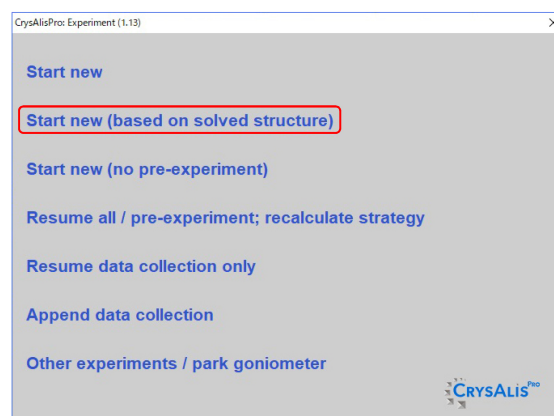


図 4.5 測定メニュー

をスタートする。画面右に、図 4.3, 4.4 のように分子モデルが表示され、WIT が進むことにより、正しい構造モデルへと改善されてゆく。

正解はショ糖 (sucrose) で、分子式は「C₁₂H₂₂O₁₁」、結晶系は単斜晶 (monoclinic)、空間群 (space group) は P2₁ である。空間群については、付録 B [p.27] を参照。単位胞の中には分子が 2 個入っている。

図 4.3 赤枠内の分子式はまだ不正解、空間群については正解である。図 4.4 では、炭素 (C) と酸素 (O) については正解、水素 (H) についてはヒドロキシ基などがアサインされておらず不正解、空間群については正解である。

4.3 本測定のストラテジー自動設定と測定開始

WIT が終了してから、表紙、図 0 右上の「[3] START/STOP ボタン」をクリックすると、図 4.5 が表示される。赤枠内の「Start new (based on solved structure)」をクリックすると、本測定の測定ストラテジーが自動的に計算され、モリブデン線源を用いている場合は、このまま第 6 章 [p.14] に記述した本測定を始めることができる。銅線源を用いている場合は、WIT だけでは高分解能領域の適正露光時間の評価が行われないので、次の第 5 章の記述にしたがって予備測定を行う必要がある。

第 5 章

予備測定 (Pre-Experiment)

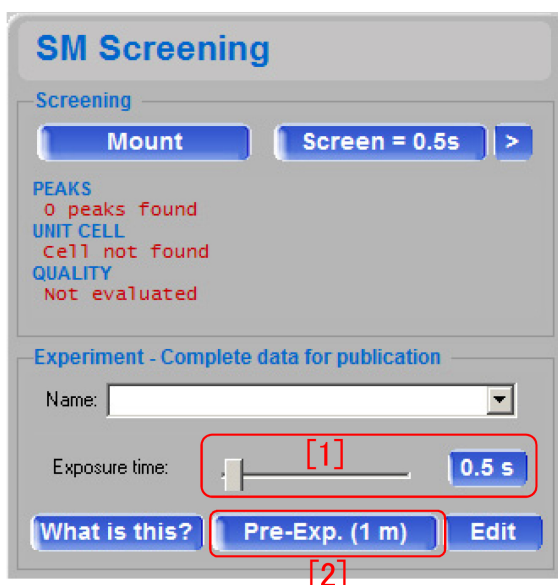


図 5.1 SM Screen ウィンドウ



図 5.2 SM Screen ウィンドウ

5.1 予備測定 (Pre-Experiment) の開始

モリブデン線源を使い、WIT を行った場合は (Pre-Experiment) を行う必要はない。この章を読み飛ばして構わない。0.8Å の分解能に対する

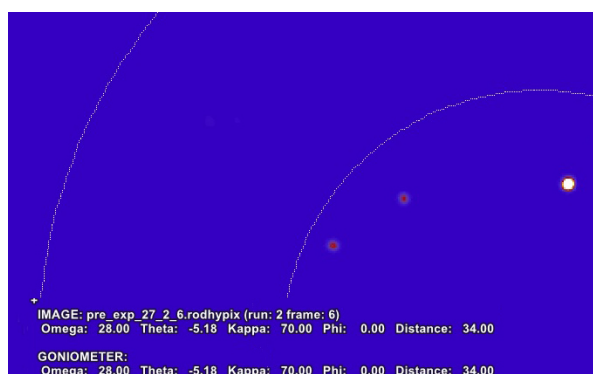


図 5.3 回折スポット

適正露光時間が WIT ですでに評価されているためである。銅線源の場合、WIT の最高分解能が 1.0Å 程度で分解能不足のため、この章の記述にしたがって予備測定 (Pre-Experiment) を行う必要がある。

Pre-Experiment では、図 5.1 は、画面右に表示されている SM Screening ウィンドウである。

図 5.1 「[1]」のスライダーを動かすか、「0.5s」をクリックすることで、露光時間を設定できる。(必須ではない)。

図 5.1 「[2]Pre-Exp.(1m)」の「1m」は予備測定に 1 分を要することを示している。「[2]Pre-Exp.(1m)」をクリックすると予備測定 (Pre-Experiment) がスタートする。進行状況は、画面右上に図 5.2 のように表示される。

予備測定進行中には、画面中央に図 5.3 のように、回折スポットが表示される。

終了するとストラテジーが自動的に計算され、図 6.1 [p.14] が表示される。

To be continued

第 6 章

結晶外形の取得と本測定および積分強度の計算

6.1 ストラテジーの確認

図 6.1 は、WIT または予備測定の終了により表示される Strategy ウィンドウである。左上「[1]」は、本測定を行うにあたっての Strategy(作戦)を立てるために設定したパラメーターである。

本測定の前には結晶の外形データ取得用の光学

像を撮影するため、コンピューターディスプレイの前にある図 6.2 「手許スイッチ」を ON にする。

図 6.1 左上「[1]」「Resolution」「Theta」「2Theta」のラジオボタンは、構造解析の分解能を設定するにあたり、いずれかがチェックされている必要がある。テキストボックスにはÅ(推奨

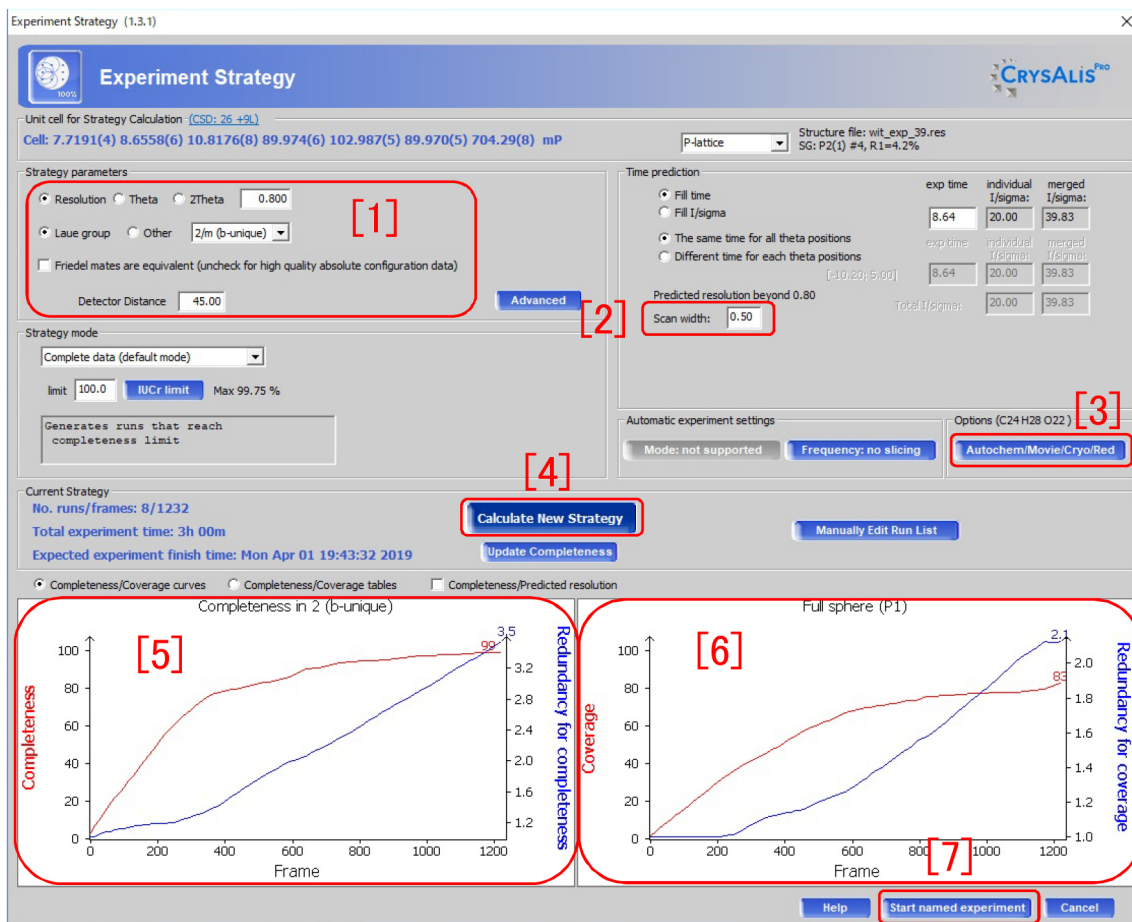


図 6.1 Strategy ウィンドウ

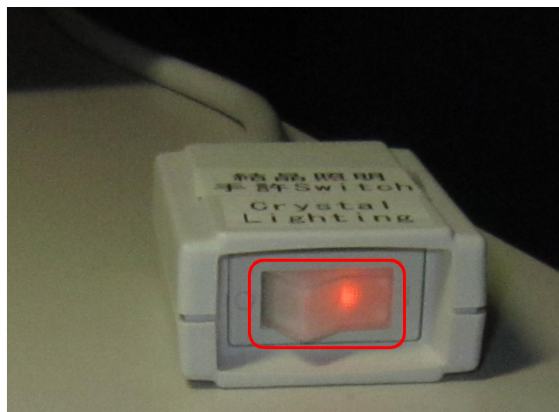


図 6.2 照明の手許スイッチ

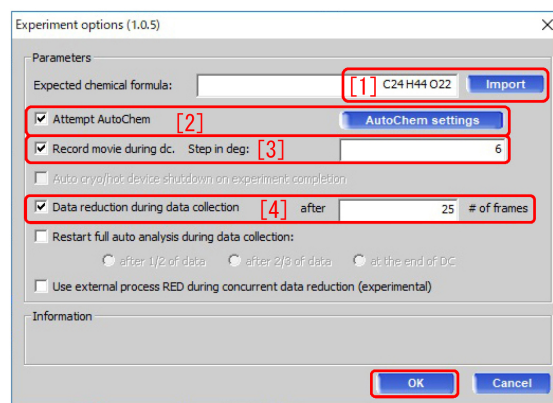


図 6.3 ストラテジーオプション

値 0.8) ないしは deg の値を指定する。Theta はブラッグ角で 2θ はその 2 倍の値である。

その下に「Laue group」「Other」のラジオボタンがあり、スクリーニングと WIT および予備測定の結果を受けて、「Laue group」にチェックが入り (推奨), プルダウンメニューに「 $2/m$ 」が自動的に表示されている。Laue group (ラウエ群) とは、逆格子の対称性で結晶を分類した群で、「 $2/m$ 」には、単斜晶 (monoclinic) が該当する (表 B.1 [p.28] いちばん左のカラム参照)。逆格子の対称性が高いと、等価な反射の重複測定をより多く省略できるので、図 6.1 左下「[5]」左軸の Completeness (分解能を得るのに必要な反射のどれだけを測定できるか) と、右軸の Redundancy (等価な反射をどれだけ重複して測定するか) のいずれもが、高い値になる。図 6.1 右下「[6]」左軸の Coverage と右軸の Redundancy of coverage は、結晶が最低の対称性 (空間群 $P1$) しか持たず、等価な反射がないと仮定したときの Completeness と Redundancy である。

図 6.1 左上「[1]」赤枠内、さらに下「Friedel mates are equivalent ...」チェックボックスは、フリーデル対の反射を等価と見なして平均する場合にチェックを入れる。フリーデル対とは hkl 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射のペアのことである。それらの結晶構造因子を F_{hkl} と $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ とすると一般に、フリーデル則 ($F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = F_{hkl}^*$) が成り立つのだが、結晶内での X 線の吸収を考慮すると、結晶に対称中心がある場合を除いて、 hkl 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$

反射の X 線強度は同一にはならない。このことを利用して分子がキラリティーを持つ場合、その手系 (それが L 体か D 体か、あるいは、R 体か S 体か) を推定することができる。これを行うときは「Friedel mates are equivalent ...」を、必ずアンチェックする。

Detector Distance (カメラ距離) は検出器と結晶の距離で VariMax Dual では、35mm 以上である必要がある。45mm 程度が推奨値だが、分子が大きく単位胞のサイズが大きいときは、逆格子密度が高くなるため、隣り合う回折斑点を分離するため、カメラ距離を大きく設定する。

図 6.1 「[2] Scan width」はいわゆる振動角 [deg] である。PILATUS を検出器とするシステムでは、シャッターを閉じることなく露光するので、この角度だけ ω 軸が回転する間の露光で得られた回折スポットを、ワンショットとして処理することを意味する。

図 6.1 「[3] Autochem/Movie/Cryo/Red」をクリックすると図 6.3 が表示される。図 6.3 「[1]」で分子式を入力 (必須ではない), 「Attempt AutoChem [2]」(分子モデルの自動決定) をチェック, 「Record movie during dc [3]」(本測定前に結晶光学像の撮影) をチェックして右のテキストボックスに結晶撮影の際に回転させる送り幅 [deg] を「1~6」の範囲で入力する。

上記のパラメーターを変えた場合は、必ず図 6.1 [p.14] 中央の「[4] Calculate New Strategy」をクリックする必要がある。

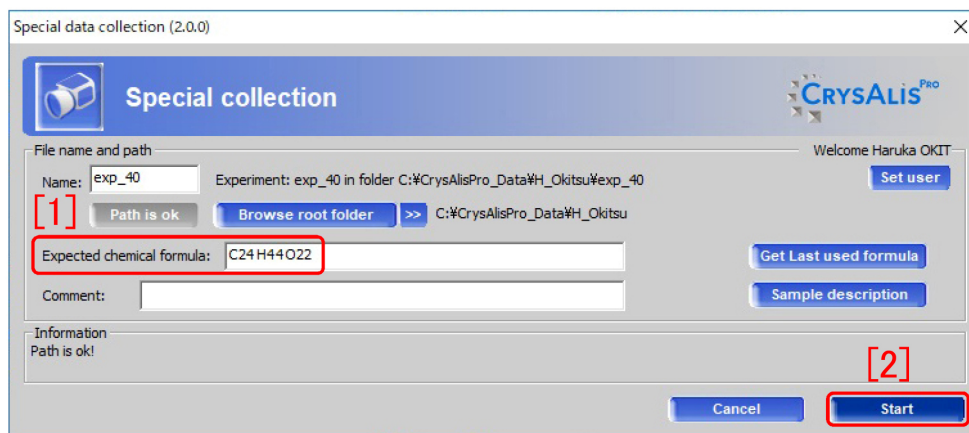


図 6.4 Strategy ウィンドウ

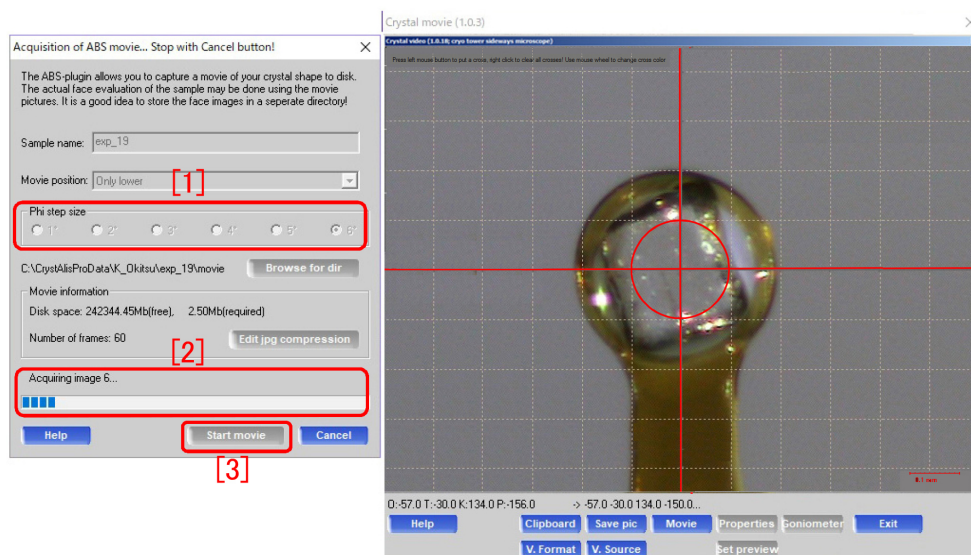


図 6.5 結晶光学像撮影ウィンドウ

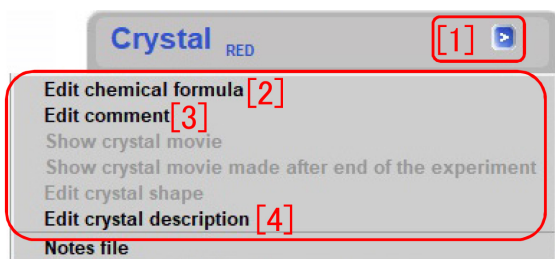


図 6.6 Crystal タブのメニューを開いたところ

図 6.1 [p.14] 右下「[7]Start named experiment」をクリックすると、図 6.4 の画面が開く。分子式がわかっている場合、図 6.4 「[1]Expected chemical formula」に分子式を入力し（必須では

ない）、図 6.4 右下の「[2]Start」をクリックすると、まず結晶の光学像を自動的に撮影したあと、本測定が始まる。

6.2 結晶の外形データの自動取得

本測定が始まる前に、自動的に図 6.5 「結晶光学像撮影ウィンドウ」が表示され、図 6.3 [p.15] のオプション設定にしたがって結晶外形データの取得が始まる。図 6.5 「[3]Start movie」をクリックしなくても、外形データ取得が自動的にスタートする。「[2]」には進行状況が棒グラフで表示される。結晶外形による吸収補正を行うには、図 6.14 [p.18] 「Finalize[3]」の前に、付録 D [p.46]

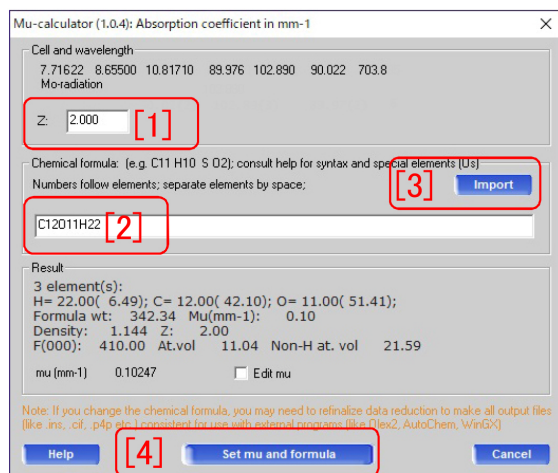


図 6.7 分子式の入力

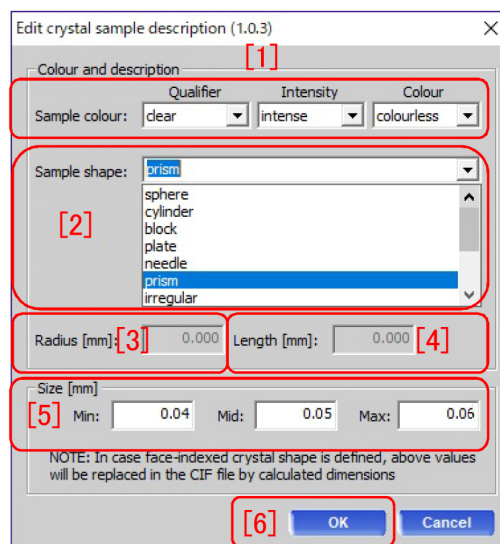


図 6.9 結晶情報の入力

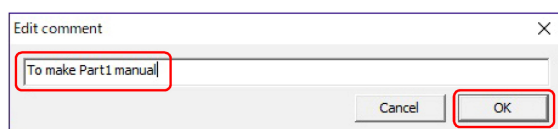


図 6.8 コメントの入力

を参照して、結晶外形の 3D データを作る必要がある。

6.3 本測定と積分強度の計算

結晶外形データの光学像取得のあと、本測定は自動的にスタートする。測定と並行して積分強度の計算が行われる。

6.4 本測定実行中に設定ないしは確認する項目

図 6.6 で Crystal タブ右の「[1] >」をクリックすると、「[2]」「[3]」「[4]」を含むメニューが表示される。それぞれのクリックで、図 6.7, 6.8, 6.9 が表示される。

図 6.7 では、「[2]」に入力した分子式の分子が、単位胞の中に「Z [1]」の個数だけ含まれることを意味する。「[3] Import」をクリックすると、前の実験で用いた値をロードすることができる。「[4] Set mu and formula」をクリックすることにより入力した値がセットされる。

図 6.8 では、コメントを入力し、右下の「OK」のクリックによってセットする。

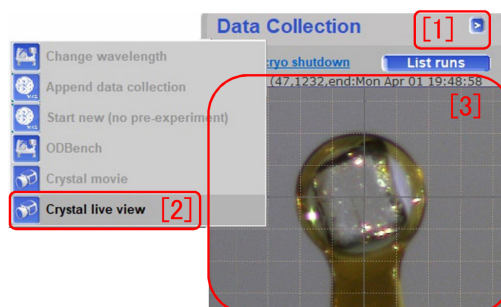


図 6.10 Crystal live view

図 6.9 「[1]」では、結晶の透明度 (Qualifier), X線の強度 (Intensity), 結晶の色 (Colour) を、プルダウンメニューから選択する。「[2]」のプルダウンメニューでは、結晶の形状を選択する。「Sphere(球)」を選択した場合は「Radius[mm](半径) [3]」を、「Cylinder(円柱)」を選択した場合は「Radius[mm](半径) [3]」と「Length[mm](長さ) [4]」を、設定できる。「[5]」では結晶形状を直方体で近似する場合のサイズを設定する。これらの値は「半経験的吸収補正 (Empirical correction)」で、X線反射強度を補正する際に使用される。「半経験的吸収補正」とは、等価な反射強度の結晶方位依存性を分析し、結晶形状を推測することによる吸収補正である。「[6] OK」のクリックで、図 6.9 [p.17] の設定を終了する。

図 6.10 [p.17] Data Collection タブ右の「[1] >」

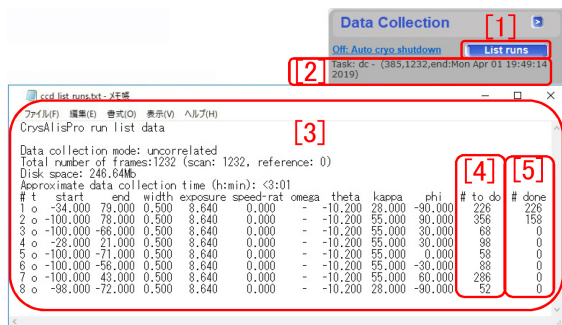


図 6.11 測定スケジュール

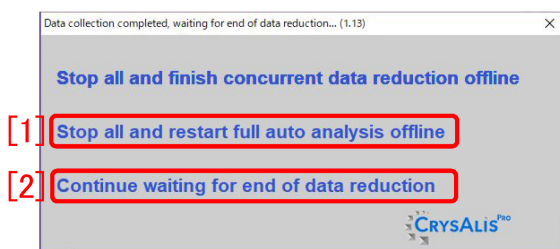


図 6.12 確認メッセージ

をクリックすると、図 6.10 [p.17] 左のメニューが表示され、「Crystal live view [2]」のクリックにより、測定中の結晶の光学像を「[3]」のフレーム内にリアルタイムで表示される。

図 6.11 「[2]」には、終了予定時刻が表示される。「[1] List runs」のボタンをクリックすると、「[3]」にセットされた測定スケジュールが表示され、「[4]」には、設定されたショット数が、「[5]」には、そのうち何ショットが測定済みかが表示される。

X線回折強度データの取得が終了すると、図 6.12 が表示される。次の結晶をセットする場合は「[1] Stop all and restart full analysis offline」をクリックし、オフライン版の CrysAlis^{Pro} に積分強度の計算を任せ、次の結晶の準備に取りかかることができる。図 6.13 のメッセージが表示されるが、検出器が自動的に停止するまで待つ。

図 6.14 Data Reduction タブ右の「[1] >」をクリックすると「[2]」のメニューが開く。「Finalize [3]」をクリックすると図 6.15 が表示される。「[1] ラウエ群 (Laue Group)」が間違っていそうときは訂正し、「[2] Friedel mates:」は、フリーデル



図 6.13 検出器停止中のメッセージ

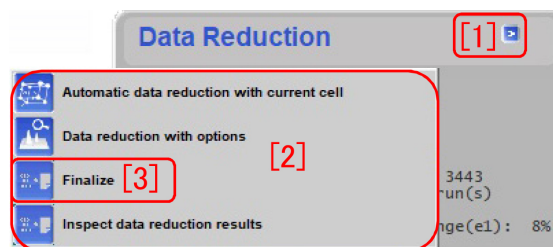


図 6.14 ファイナライズのメニュー

対 ($h k l$ 反射と $\bar{h} \bar{k} \bar{l}$ 反射の対) を等価と見なして平均する場合は「equivalent」とし、フリーデル則 (Friedel's law) の破れを利用して絶対構造 (右手系か左手系か、L 体か D 体か、R 体か S 体か) を決めようとする場合は、「non-equivalent」にする。「Numerical absorption [4]」は、付録 D [p.46] の記述にしたがって結晶の 3D 形状を取得できている場合は、「Faces」をクリックする。

形状データがない場合に「Faces」をクリックすると、図 6.16 左下のように、メッセージが表示される。もう一度「Faces」をクリックして続行できる。この場合の吸収補正は、推定した結晶形状に基づく、半経験的吸収補正 (Empirical correction) のみになる。結晶形状の推定は、等価な指数の X 線反射強度を比較して行われている。図 6.15 右下「[5] OK」をクリックするとこのウィンドウが閉じる。

図 6.17 は可能性のある空間群のリストである。テーブルを参考にして最も確からしいものを選択する。低分子有機物の場合、多い順に、 $P2_1/c$ (#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% を占める。また、分子がキラルな場合、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

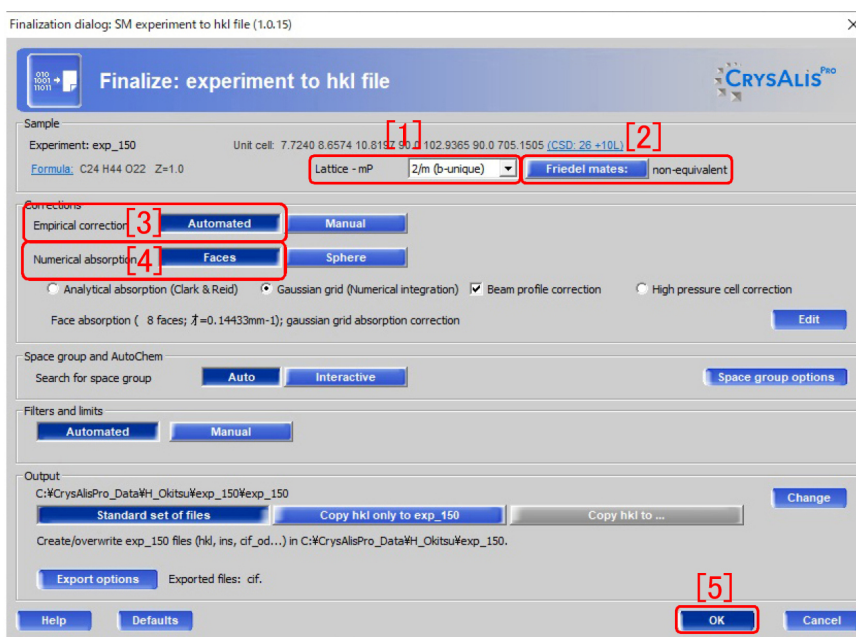


図 6.15 ファイナライズオプション



図 6.16 「結晶外形データがない」というメッセージ

リックする。§3.1 [p.6] に戻って新たな結晶のマウントを行い、以降の記述にしたがって実験を継続する。積分強度の計算 (Data Reduction) をオフラインで行いながら、次の結晶の実験を、オンライン版 CRYSA LIS^{Pro} で始めることができる。

6.5 AutoChem よる分子モデルの自動表示

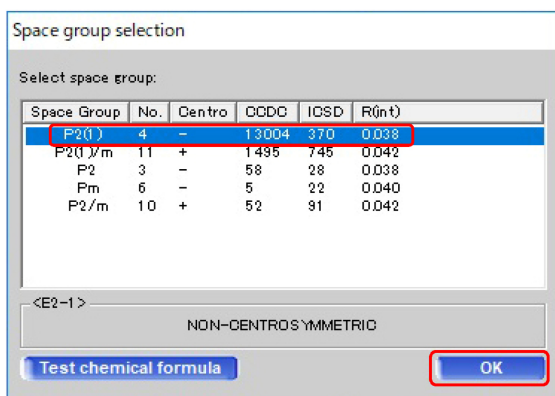


図 6.17 空間群の選択

図 6.3 [p.15] 「Attempt AutoChem [2]」にチェックを入れ、AutoChem を有効 (デフォルト) にしておくと、図 6.18 [p.20] が立ち上がり、回折強度データの収集途中でも、自動的に分子構造モデルを表示する。分子モデルはゆっくりと 3D 回転するが、クリック&ドラッグにより手動で回転させることもできる。

分子は、環状オリゴ糖の一種、 α シクロデキストリンで、分子式は $C_{36}H_{60}O_{30}$ 、分子量は 972.85 である。図 6.18 [p.20] 下の赤いフレーム内に表示されている、空間群 $P2_12_12_1$ (orthorhombic #19) は、単位胞に 4 つの対称要素を含むので、「Formula weight」には、分子量のほぼ 4 倍の値が表示されている。4 倍より大きいのは、水などの溶媒分子も含まれるからである。フラックパラメーター (Fleck parameter) は、 0.111 ± 0.095

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、あり得ない。

表紙、図 0 右上の「[3]START/STOP」をクリックして、さらに図 0 中央の「[4]Start new」をク

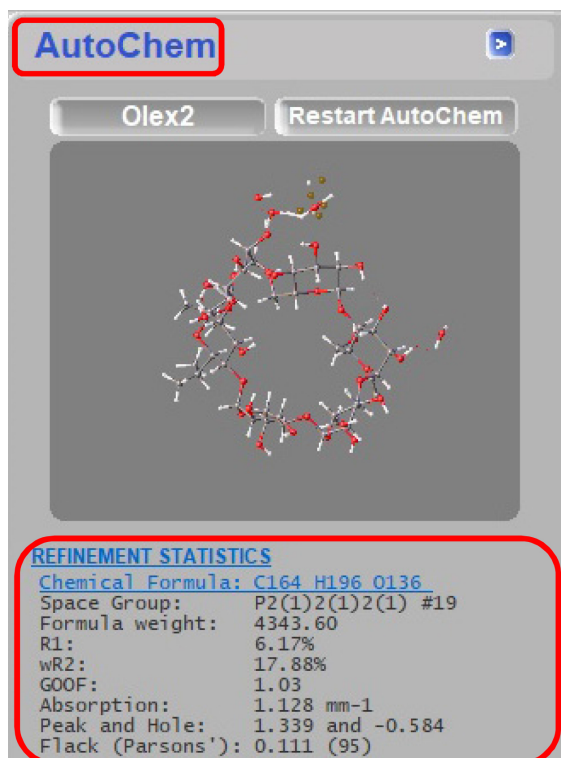


図 6.18 AutoChem による分子モデルの表示



図 6.19 X 線源の操作選択画面

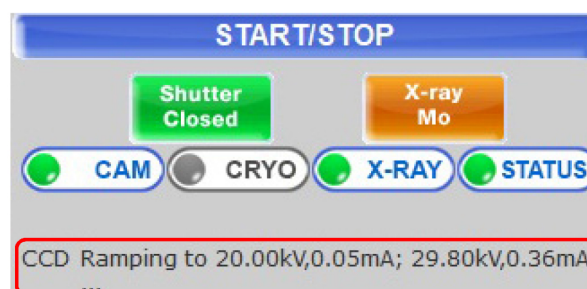


図 6.20 X 線源の出力降下中の表示

で、絶対構造が正しいことを示している。

6.6 実験の終了

すべての結晶の回折データ取得を終えたときは、図 6.12 [p.18] 「[2]Continue waiting for end of data reduction」をクリックする。図 6.19 が表示され、実験終了後に X 線源をどうするかを選択する。「[1]Keep current generator settings」は、すぐに次のユーザーが同じ X 線源を使う場合にクリックする。「[2]Ramp generator down」は、すぐに次のユーザーが使わないか、次のユーザーが別の X 線源を使う場合にクリックする。

これをクリックすると図 6.20 が表示される。

「[3]Turn generator off」は、直ちに X 線を切るボタンだが、原則としてクリックしない。「[4]Cancel」をクリックすると終了操作を取り消すことができる。

実験が終了したら、表紙の図 0 右上隅の「×」をクリックしてしばらく待つと、ゴニオメーターがホームポジションに移動し、Crysalis^{Pro}の画面が閉じる。

結晶を外す前に、必ず図 3.6 [p.7] 「[4] 検出器カバー」を取り付ける。検出器の受光面には決して触れてはならない。

To be continued

付録 A

逆格子を定義する合理性

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、最初の躓きになる。式 (A.1) あるいは式 (A.2) というわかりやすいブラッグの条件式というものがあり、訳のわからない「逆格子」や「逆空間」なるものを取って定義しなくても、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う。この章は、ブラッグの反射条件、ラウエの反射条件、エバルトの反射条件（逆格子がエバルト球の表面にのること）が等価であることを示すことにより、逆格子というものがいかに合理的に定義されているかを読者に理解してもらうことを目的として記述する。

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

A.1 ブラッグの反射条件

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

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

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

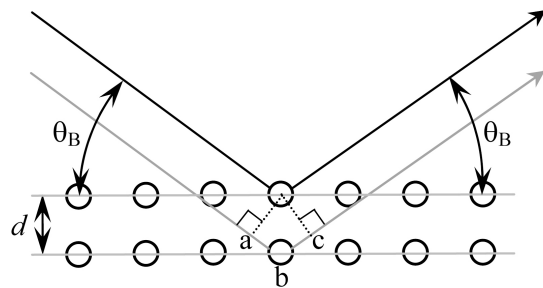


図 A.1 ブラッグの反射条件

に記述するのも一般的である。

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

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

A.2 ラウエの反射条件

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

$$\begin{aligned} R_0B - AR_1 &= \left| \overrightarrow{R_0R_1} \right| \cos \beta - \left| \overrightarrow{R_0R_1} \right| \cos \alpha \quad (\text{A.3a}) \\ &= \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 - \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0 = n_0\lambda. \quad (\text{A.3b}) \end{aligned}$$

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

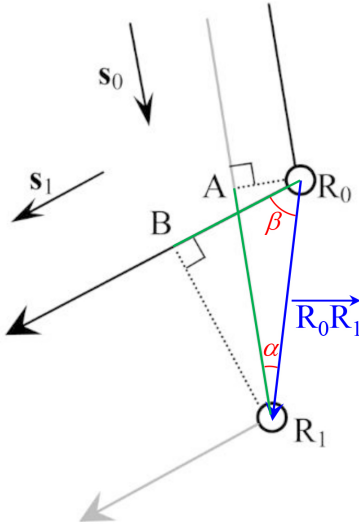


図 A.2 ラウエの反射条件

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A.3 エバルトの反射条件

A.3.1 エバルトの作図法の基礎

図 A.3 [p.24] は、逆格子原点 O と逆格子点 H_{hkl} が、エバルト球表面に載っている状況を示している。P は、波数ベクトル \mathbf{K}_0 と \mathbf{K}_1 の共通の始点で、エバルト球の中心である。

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

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

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

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

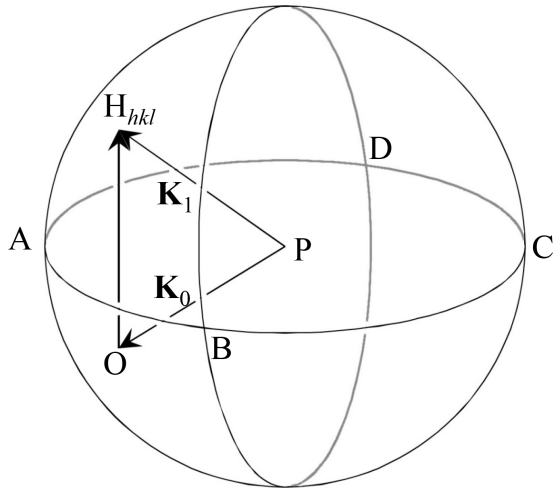


図 A.3 エバルト球

式 (A.7) [p.23] の分母 $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) [= \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})]$ は、 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} を稜とする平行 6 面体の体積である。上の定義式から、明らかに次のことがいえる。

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

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

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

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

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

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

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

すなわち式 (A.8), (A.9) のようになるように、式 (A.7) [p.23] で \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* を定義したのである。

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

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

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

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

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

式 (A.6) [p.23] の左辺第 2 項に式 (A.11) を代入し、式 (A.8) 式 (A.9) を考慮して、式 (A.6) [p.23] 左辺を計算してみよう。

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

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

$n_x h + n_y k + n_z l$ は、明らかに整数であり、エバルトの反射条件 (逆格子点がエバルト球の表面にのること) が満たされるとき、式 (A.3) [p.22], 式 (A.5) [p.23], 式 (A.6) [p.23] で表されるラウエの反射条件が満たされる。すなわちエバルトの反射条件とラウエの反射条件は等価なのである。先に示したようにブラッグの反射条件とも等価であるが、このことは次の節 A.3.2 の記述で、より明らかになる。

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

A.3.2 逆格子ベクトルとブラッグ反射面の関係

ところで、逆格子ベクトルはブラッグ反射面の法線ベクトルで、式 (A.2) [p.22] の d' の逆数の長さを持つベクトルである。このことを、以下の記述で証明する。

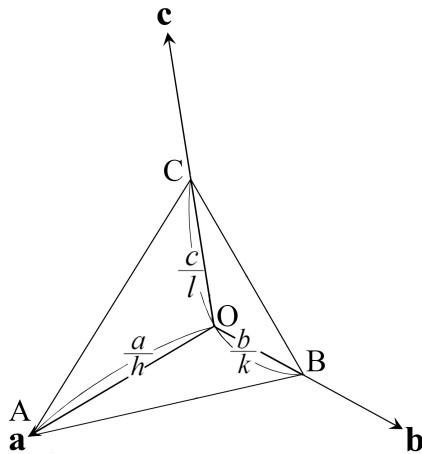


図 A.4 ミラーの作図法とミラー指数

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

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

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

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

一般に平面の方程式は次のように表される。

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

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

A.4 ミラーの作図法とミラー指数

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

単位法線ベクトルの内積により求められ、

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

上記のように、ミラーの作図法の解釈には、かなり煩雑な説明が必要であり、直感的な理解も困難である。図 A.4 [p.25] の作図法は最も古く、歴史的に重要であるため、多くの教科書に掲載されているが、これによりブラッグ反射を理解しようという立場は、全く勧められない。

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			eoe		
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>
205	196	30.0	[1] 253	240	29.2	289	272	32.1
ooo			oeo			oee		
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>
370	354	39.4	337	322	40.5	419	392	40.3
ooo			ooool					
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/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			
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	
hhl refl	27	24	49.5	36	35	58.0
h-hl refl	30	28	49.2	37	35	55.7
OkL zone	39	30	43.2	110	106	54.0
h0l zone	34	31	43.6	40	11	2.2*
hk0 zone	62	57	39.1	68	65	53.6
oe			oo			
totl	obsd	<I/sig>	totl	obsd	<I/sig>	
hhl refl	40	39	45.4	47	44	68.4
h-hl refl	40	38	48.0	44	40	66.9
OkL zone	97	94	53.9	109	103	48.9
h0l zone	36	36	73.1	43	13	2.5*
hk0 zone	71	64	46.7	74	72	46.5

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

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

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

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

図 B.1, 図 B.2 および図 B.3 は, Part2a マニュアル

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

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

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

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

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

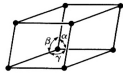
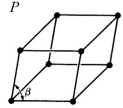

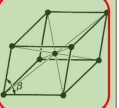
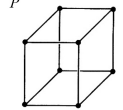

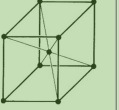
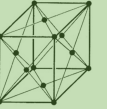
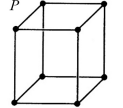

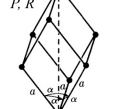
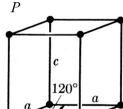
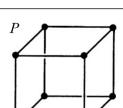
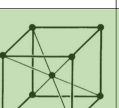

Space group # 14 setting # 1
The selected space group symbol is: $P2_1/c$

図 B.3 process.out の内容 (その 3)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic $P2_1/c(\#14)$]。「setting #1」は図 B.5 [p.30] の「[8]CELL CHOICE 1」に対応する

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

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

表 B.1 14 種類のブラベー格子 (Bravais lattice) と体心単斜晶格子。体心単斜晶格子を敢えて加えた理由については、§B.2 [p.30] 最後の段落を参照

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

反射指数, 「[4]」の部分にはゼロでない1つの反射指数について, 反射が生じているか消滅しているかが示されている。例えば「[1]」の上部にある「 eeo 」は hkl の指数が偶数 (even), 偶数 (even), 奇数 (odd) であることを示している。「 $totl$ 」は予想された反射スポットの総数, 「 $obsd$ 」は観測された反射スポットの数, 「 $\langle I/\text{sig} \rangle$ 」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ある。「[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ない。「[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

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

Reflection conditions

General:

$$h0l : l = 2n$$

$$0k0 : k = 2n$$

$$00l : l = 2n$$

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

図 B.2 [p.27] の「[5]」の部分には, 反射指数な

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

対称面の種類	文字記号	図形記号 (紙面に垂直)	図形記号 (紙面に平行)
鏡面 (Mirror plane)	m		
軸映進面 (Axial glide plane)	$a, b \text{ or } c$	----- 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	-----	

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

図 B.3 [p.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る。

図 B.4 は、*International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に記された空間群 $P2_1/c(\#14)$ の反射条件である。図 B.1 [p.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ある。

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

表 B.3 結晶の対称要素 (軸と点)

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

B.1 群論から導かれた結晶の対称要素

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

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

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

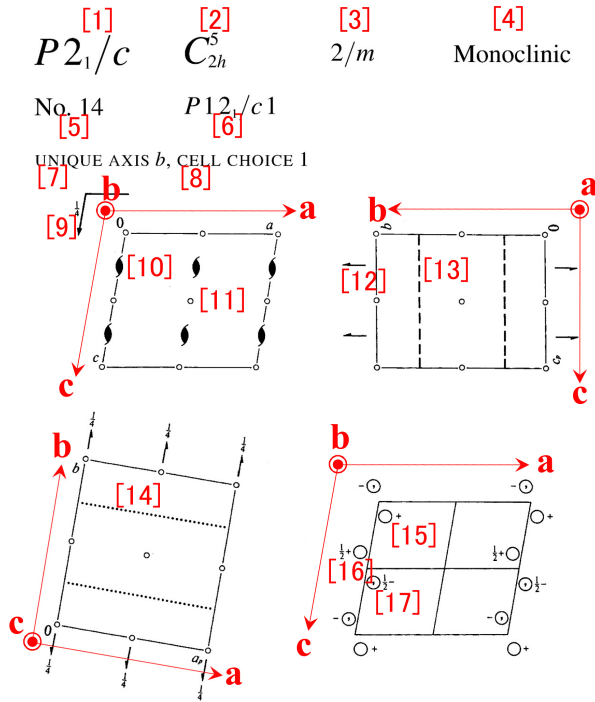


図 B.5 International Tables for Crystallography (2006) Vol.A の $P2_1/c$ (#14) の表示。タンパク質結晶ではこの空間群はあり得ない。

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

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

表 B.1 [p.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る。

B.2 空間群の記号

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

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

表 B.4 複合格子による消滅則

格子の名称	記号	反射条件(消滅しない条件)	例
A 底心格子	A	$hkl: k+l=2n$	A 12/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いない

映進面の名称 (記号)	面法線	反射条件 (消滅しない条件)	例
軸映進面(a)	b	$h0l: h=2n$	P 12 ₁ /a1 (#14)
軸映進面(a)	c	$hk0: h=2n$	P 112 ₁ /a (#14)
軸映進面(b)	a	$0kl: k=2n$	P2 ₁ /b 11 (#14)
軸映進面(b)	c	$hk0: k=2n$	P112 ₁ /b (#14)
軸映進面(c)	a	$0kl: l=2n$	P2 ₁ /c11 (#14)
軸映進面(c)	b	$h0l: l=2n$	P 12 ₁ /c1(#14) C 12/c1 (#15)
二重映進面(e)	a	$hkl: k+l=2n$	
二重映進面(e)	b	$hkl: h+l=2n$	
二重映進面(e)	c	$hkl: h+k=2n$	
対角映進面(n)	a	$0kl: k+l=2n$	B 2/n11 (#15)
対角映進面(n)	b	$h0l: h+l=2n$	C 12/c1 (#15)
対角映進面(n)	c	$hk0: h+k=2n$	P 112 ₁ /n (#14)

表 B.6 らせん軸による消滅則

らせん軸の名称	軸方向	反射条件 (消滅しない条件)	例
2 ₁ らせん軸	a	$h00: h=2n$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19) P 12 ₁ 1 (#4)
2 ₁ らせん軸	b	$0k0: k=2n$	P 12 ₁ /c1 (#14) C 12/c1 (#15) P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)
2 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 ₂ 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	$h0l$	$0k0$	Extinction symbol	2	m	$2/m$
		k	$P1-1$	$P121$ (3)	$P1m1$ (6)	$P1\ 2/m\ 1$ (10)
			$P12_1$	$P12_1$ (4)		$P1\ 2_1/m\ 1$ (11)
	h		$P1a1$		$P1a1$ (7)	$P1\ 2/a\ 1$ (13)
[1]	\bar{h}	k	$P1\ 2_1/a\ 1$			$P1\ 2_1/a\ 1$ (14)
	l		$P1c1$		$P1c1$ (7)	$P1\ 2/c\ 1$ (13)
[2]	\bar{l}	k	$P1\ 2_1/c\ 1$			$P1\ 2_1/c\ 1$ (14)
	$h+l$		$P1n1$		$P1n1$ (7)	$P1\ 2/n\ 1$ (13)
[3]	$\bar{h}+l$	k	$P1\ 2_1/n\ 1$			$P1\ 2_1/n\ 1$ (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)

oclinic」は結晶系、「[5] No. 14」は空間群番号、「[6] $P12_1/c1$ 」は省略なしのヘルマン-モーガン表記 [H-M フル表記 (Hermann-Mouguin full notation)], 「[7] UNIQUE AXIS b 」は紙面が b 軸に垂直であること、「[9]」「[13]」「[14]」は c 映進面の記号で、「[9]」の傍らにある $\frac{1}{4}$ は映進面の高さである。「[8] CELL CHOICE 1」は単位胞の選び方の番号で図 B.3 [p.27] の「setting #1」に対応する。「[10]」「[12]」は 2_1 らせん軸の記号である。「[15] 原子」の 2_1 らせん軸による像は「[16] 原子」、「[15] 原子」の c 映進面による像は「[17] 原子」である。「[15] 原子」の位置ベクトルが $x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ のとき、「[16] 原子」の位置ベクトルは $-x\mathbf{a} + (\frac{1}{2} + y)\mathbf{b} + (\frac{1}{2} - z)\mathbf{c}$ で、「[17] 原子」の位置ベクトルは $x\mathbf{a} + (\frac{1}{2} - y)\mathbf{b} + (\frac{1}{2} + z)\mathbf{c}$ となることが傍らの数字と記号で示されている。また、「[15] 原子 (分子)」「[16] 原子 (分子)」が \circ 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 \circ 記号の中にコンマ (,) を打つことによって示されている。

H-M フル表記の最初の文字は表 B.1 [p.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 となる。 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 軸の取り方の任意性から底心格子の A, B, C の記号は同じ空間群でも入れ替わることができる。底心格子を代表する H-M 表記は多くの場合 C だが例外が 4 つある [$Amm2$ (#38), $Abm2$ (#39), $Ama2$ (#40), $Aba2$ (#41)]。

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

空間群番号 15 (図 B.8[p.32]) の省略した H-M 表記は $C2/c$ で、H-M フル表記は $C12/c1$ だが、単位胞の取り方を変えると $I12/a1$ となる。表 B.1 [p.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ある。

B.3 消滅則の読み方

この節では、低分子結晶の場合に図 B.1 [p.27] と図 B.2 [p.27] に示した process.out の中身を読んで、*International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, Chapter 3.1 と照らし合わせながら空間群を決める方法について説明する。

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

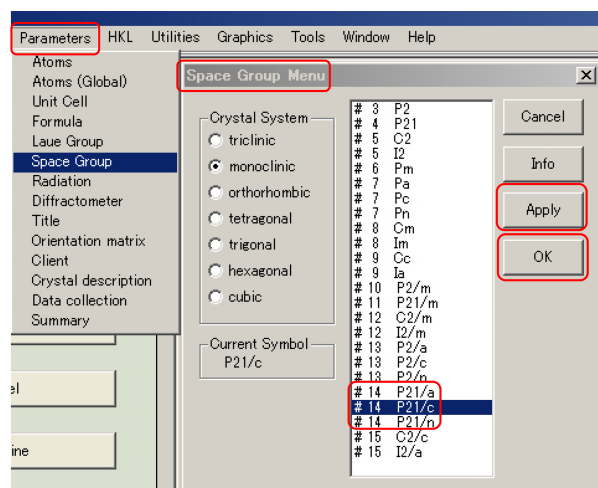


図 B.6 CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直す (低分子結晶の場合)

よい。

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

低分子結晶の場合、図 B.1 [p.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る。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る。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 $P12_1/c1$ 、省略した H-M 表記では $P2_1/c$ (#14) の空間群であることが割り出される。「[1]」「[3]」の行もまた、単位胞の取り方の違いにより H-M フル表記が異なるものの、省略した H-M 表記は同じく $P2_1/c$ (#14) である。

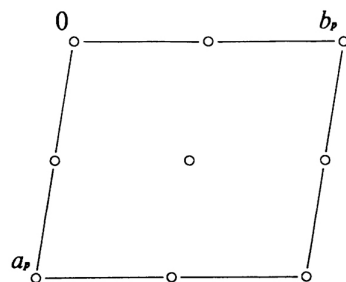


図 B.7 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P\bar{1}$ (#2)。対称中心を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない。位相問題は単純である

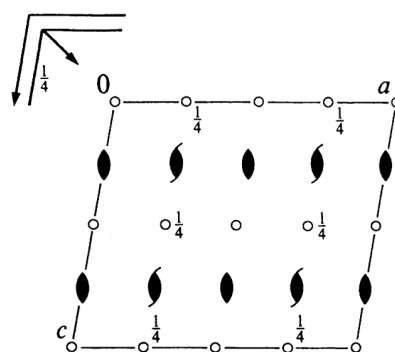


図 B.8 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $C12/c1[C2/c]$ (#15)。映進面を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない

低分子結晶の場合、CrystalStructure 4.2 で空間群を指定するには、図 B.6 のように「Parameters メニュー」から「Space Group」を選択して「Space Group Menu ウィンドウ」を開く。表 B.7 [p.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るが、消滅則にしたがって $P2_1/c$ を選択し「Apply」「OK」の順にクリックする。

B.4 対称要素の組み合わせによる消滅則の実例

表 B.4, B.5, B.6 [p.30] 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になるかの具体例を記述する。

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

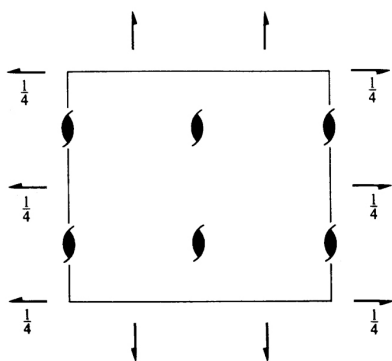


図 B.9 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P2_12_12_1$ (#19)

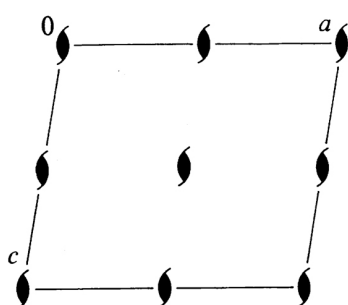


図 B.10 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P12_11[P2_1]$ (#4)

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

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

上記の5つの空間群の対称要素がどのような消滅則を与えるかを, 表 B.4, B.5, B.6 [p.30] を参照しながら以下に記述する。

B.4.1 単斜晶 $P12_11[P2_1/c$ (#14)]

空間群 $P2_1/c$ (H-M フル表記 $P12_1/c1$) の対称要素は, 表 B.5 [p.30] に示す c 映進面と表 B.6

[p.30] に示す b 軸方向の 2_1 らせん軸である。このことは図 B.5 [p.30] から読み取ることができる。

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

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

これは図 B.4 [p.28] のように, *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に記載されている。

B.4.2 三斜晶 $P\bar{1}$ (#2)

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

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

B.4.3 単斜晶 $C12/c1[C2/c$ (#15)]

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

軸のとり方によって A 底心格子, B 底心格子, C 底心格子があり得るだが, ここでは C 底心格子であるとして記述する。表 B.4 [p.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, $[hkl : h + k = 2n]$, $[hk0 : h + k = 2n]$, $[h0l : h = 2n]$, $[0kl : k = 2n]$, $[h00 : h = 2n]$, $[0k0 : k = 2n]$ となる。

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

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

これらの条件の論理積を書き下すと以下のようになる。

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

B.4.4 斜方晶 $P2_12_12_1$ (#19)

図 B.9 [p.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る。表 B.6 [p.30] を参照して反射条件は次のように与えられる。

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

B.4.5 単斜晶 $P12_11$ [$P2_1$ (#4)]

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

図 B.10 [p.33] から $P12_11$ は, \mathbf{b} 軸方向の 2_1 らせん軸を持っており, 表 B.6 [p.30] から次のように反射条件が与えられる。

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

B.5 消滅則の数学的証明

この節は, 時間があるときに参考までに読むとよい。

表 B.1[p.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する。逆にいえば消滅則を与えるのは, この 3 種類の対称要素だけである。ただし, タンパク質結晶の場合には映進面は決してあり得ない。** 以下, これらによってどのように消滅が生じるかを記述する。

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

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

ここで, $\int_{\text{cell}} dv$ は単位胞 1 つにわたる体積積分, $\rho(\mathbf{r})$ は単位胞内の位置 $\mathbf{r} (= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c})$ における電子密度, $\mathbf{h} (= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ は反射を与える逆格子ベクトルである。逆格子については, 付録 A [p.22] を参照。

N 個の等価な点を作る対称要素は次のように表される。

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

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

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

すなわち

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

となる。このことを基本に以下の記述をする。

B.5.1 複合格子による消滅

表 B.4 [p.30] に複合格子による消滅則を一覧にしてある。以下, 底心, 体心, 面心の複合格子によってなぜこのような消滅則が生じるかを記述する。

B.5.1.1 底心格子による消滅

C 底心格子の対称性は, 次の式で表される。

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

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

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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

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

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

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

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

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

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

$h+k$ が奇数のとき上の式を満たすので、反射条件 (反射が消滅しない条件) は、表 B.4 [p.30] のように

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

と導かれる。ここで、 l は任意である。

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

B.5.1.2 体心格子による消滅

体心格子 (I) の対称性は、次の式で表される。

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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

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

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

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

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

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

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

$h+k+l$ が奇数のとき上の式を満たすので、反射条件 (反射が消滅しない条件) は、表 B.4 [p.30] のように

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

と導かれる。

B.5.1.3 面心格子による消滅

面心格子 (F) の対称性は、次の式で表される。

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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

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

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ で式 (B.5) [p.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る。

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

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

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

$k+l$ が偶数であることと $k-l$ が偶数であることは、 k, l がいずれも偶数かいずれも奇数であることと等値で、 $k+l=2n$ で表される。 h は任意である。式 (B.6) が h, k, l について対称であることから $h+k, h-k$ および $h+l, h-l$ についても式 (B.7) と同様な式を導くことができるので、反射条件 (反射が消滅しない条件) は、表 B.4 [p.30] のように

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

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

B.5.2 映進面による消滅

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

アミノ酸を持たないため、映進面を持つことはない。

B.5.2.1 軸映進面による消滅

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

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

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

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

式 (B.2) [p.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 $f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義する。

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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る。

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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る。それは、 h は任意、 $k=0$ 、 l が奇数のときなので、反射条件 (消滅しない条件) は、表 B.5 [p.30] のように

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

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

B.5.2.2 二重映進面 (e 映進面) による消滅

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

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

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

式 (B.2) [p.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 $f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義する。

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

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

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

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

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

と導かれる。

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

B.5.2.3 対角映進面 (n 映進面) による消滅

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

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

式 (B.2) [p.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 $f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義する。

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

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

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

$f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ は一般にゼロではないので $\cos\{\}$ の項がゼロになる条件が消滅条件を与える。それは、 $k=0$ 、 $h+l$ が奇数なので、表 B.5 [p.30] のように反射条件 (消滅しない条件) は

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

と導かれる。他の対角映進面についても同様に示す消滅則が導かれる。

B.5.3 らせん軸による消滅

表 B.6 [p.30] には p_q らせん軸 [$p \in \{2, 3, 4, 6\}, 1 \leq q \leq (p-1)$] による消滅則を一覧にしてある。 \mathbf{c} 軸方向の p_q らせん軸は、元の像を含めて p 個の等価な点を作る対称要素で、 i 番目 [$i \in \{0, 1, \dots, p-1\}$] の点 $T_{p_q}^{(i)}(\mathbf{r})$ は、 \mathbf{r} を

軸周りに $2\pi \times i/p$ 回転させると同時に $(iq/p)\mathbf{c}$ だけ並進させる。表 B.6 [p.30] に示すように、 2_1 , 4_2 , 6_3 のらせん軸は、 \mathbf{c} 軸方向に $c/2$ の間隔の原子(分子)の層を作るため、 $[00l : l = 2n]$ の反射条件(消滅しない条件)を与える。

同様に、 3_1 , 3_2 , 6_2 , 6_4 のらせん軸は $[000l : l = 3n]$, 4_1 , 4_3 のらせん軸は $[00l : l = 4n]$, 6_1 , 6_5 のらせん軸は $[000l : l = 6n]$ の反射条件を与える。3 回および 6 回らせん軸による消滅則の数学的証明については付録 C [p.40] を参照。

以下、 2_1 , 4_1 , 4_2 らせん軸による消滅則について厳密な証明を記述する。らせん軸による消滅は、らせん軸に平行な逆格子基本並進ベクトルが存在するときに生じるが、そうでないときには消滅はない。これについては、付録 C §C.1.4 [p.42] を参照。

B.5.3.1 らせん軸 (2_1) による消滅

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

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

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

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

式 (B.2) [p.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 $f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義する。

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

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

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

$\cos\{\}$ の項がゼロになるのは $h, k = 0$, l が奇数のときなので、表 B.6 [p.30] に示すように反射条件(消滅しない条件)は次のようになる。

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

\mathbf{b} 軸以外の方向の 2_1 らせん軸についても同様にして表 B.6 [p.30] に示すように反射条件を導くことができる。

B.5.3.2 らせん軸 (4_1) による消滅

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

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

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

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

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

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

式 (B.2) [p.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 $f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義する。

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

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

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

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

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

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

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

同様にらせん軸 (4_3) の反射条件も導くことができる。

B.5.3.3 らせん軸 (4_2) による消滅

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

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

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

式 (B.2) [p.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 $f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義する。

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

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

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

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

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

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

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

らせん軸 (6_3) の反射条件も上と同じだが、これについては付録 C §C.2.5 [p.45] を参照。

付録 C

三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則

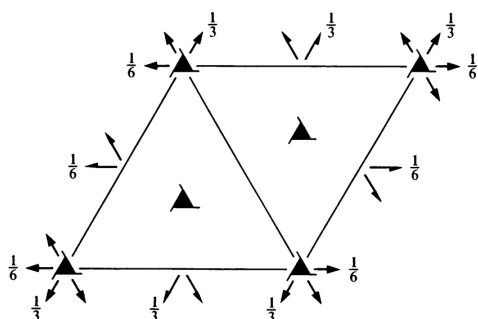


図 C.1 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。
 $P3_121$ (#152)

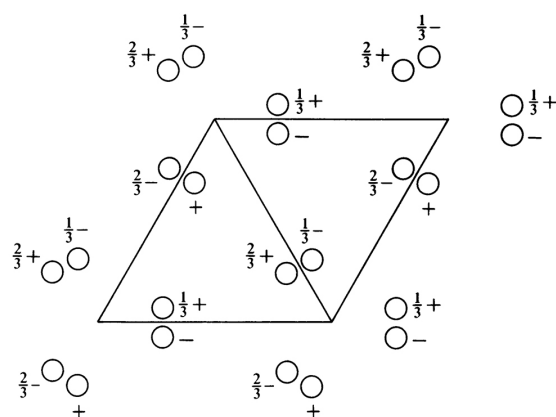


図 C.2 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。
 $P3_121$ (#152)

この章は、時間があるときに参考までに読むことが推奨される。

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

C.1 三方晶の場合

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

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

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

単位胞は、正三角形をふたつ連ねた菱形である。三方晶については一般に、3回軸を c 軸にとる。 a 軸と b 軸は同じ長さで互いに $120^\circ (= \frac{2}{3}\pi)$ の角をなす。図 C.1 に示すように、 c 軸方向に 3_1 らせん軸が存在し、 a 軸と b 軸方向に 2_1 らせん軸が存在する。しかし三方晶の場合は、 2_1 らせん軸による反射の消滅はない。これについては §C.1.4 [p.42] に記述する。

C.1.2 実格子と逆格子ベクトルのとり方

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

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

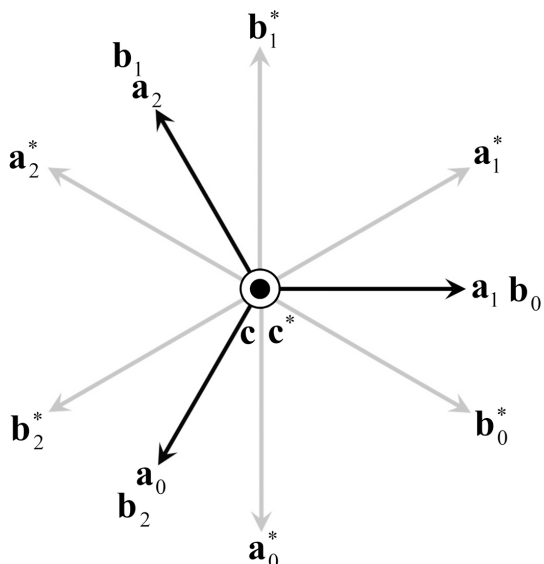


図 C.3 三方晶および六方晶に対する座標のとり方。実格子 (黒) と逆格子 (グレー) の基本並進ベクトル

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

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

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

逆格子をこのように定義することの合理性については、付録 A [p.22] を参照。

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

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

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

は次のようにも表すことができる。

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

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

C.1.3 3_1 らせん軸による消滅則の導出

付録 B の §B.5 [p.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る。

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

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

一方、図 C.3 を参照して次の式が導ける。

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

これらを式 (C.1) に代入して

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

式 (B.2) [p.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 $f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義する。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

図 C.1 [p.40] を見ると $x = \frac{1}{2}$ と $y = \frac{1}{2}$ の場所に 2_1 らせん軸が存在する。しかし、これらのらせん軸による消滅はない。理由は、 \mathbf{a} と \mathbf{a}^* , \mathbf{b} と \mathbf{b}^* が平行でないからである。このことについて以下に記述する。

\mathbf{a}_0 軸周りの回転操作は \mathbf{a}_0 軸に垂直な平面内での点の移動で表される。図 C.3 [p.41] を見て考察すると、 \mathbf{a}_0 に垂直なのは、 \mathbf{c} と \mathbf{b}_0^* の方向である。 \mathbf{b}_0^* の方向を \mathbf{a}_0 と \mathbf{b}_0 の一次結合で表すと $\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$ となる。したがって $(y, z) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{3})$ の位置にある \mathbf{a}_0 方向の 2_1 らせん軸の対称は次のように記述される。

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

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

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

式 (B.2) [p.34] のように消滅条件 (実は存在しないのだが) を記述すると

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

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

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

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

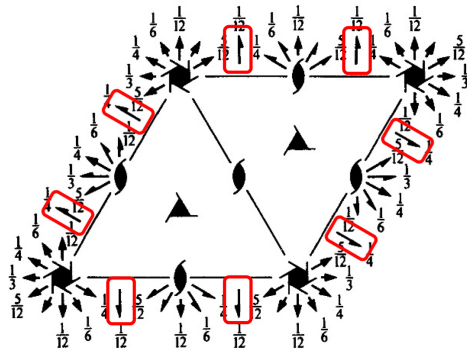


図 C.4 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。
P6₁22(#178)

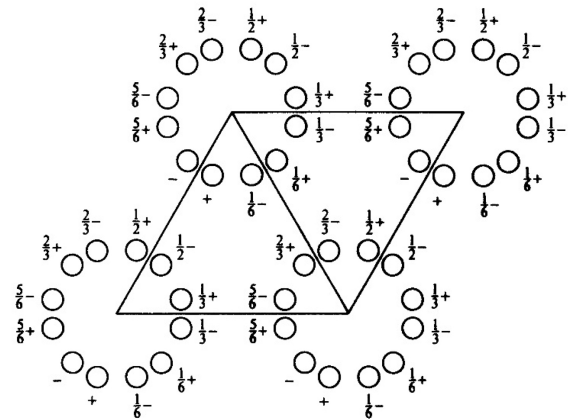


図 C.5 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。
P6₁22(#178)

条件として次の式が得られる。

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

上の式は、2₁らせん軸による消滅がないことを示している。cos{ }の中身、h, k, lのいずれの項も実空間の座標 y ないしは z に依存するからである。cos{ }の中身の第2項 $-h\frac{1}{2}y$ はらせん軸である \mathbf{a}_0 軸が \mathbf{a}_0^* 軸に平行でないことによって出てきている。らせん軸に平行な逆格子基本並進ベクトルが存在し、この項がなければ、付録B §B.5.3 [p.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ある。

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

同様にして、 \mathbf{b}_0 および $\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$ 方向のらせん軸による消滅がないことを証明できる。図 C.1 [p.40] の紙面には3方向の2₁らせん軸が示されている。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る。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2₁らせん軸と平行なものはない。

C.2 六方晶の場合

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

図 C.4 は *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に掲載された空間群 P6₁22(#178) の対称要素を示した図である。図 C.5 は同じく空間群 P6₁22(#178) の原子座標を示している。

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ある。図 C.4 に赤枠で囲った2₁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^* 軸に平行である。しかしこれらによる消滅はない。図 C.5 を参照するとわかるのだが、これらのらせん軸の周期は単位胞の周期の2倍になっている。厳密な証明は省略するが、消滅がないことを導くことができる。

C.2.2 6回らせん軸を記述するための座標

原子(分子)の座標を記述するのに、図 C.3 [p.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る。

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

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

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

C.2.3 6_1 らせん軸による消滅則の導出

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

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

式 (B.2) [p.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 $f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義する。

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

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

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

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

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

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

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

同様にして, 同じ反射条件を, 6_5 らせん軸に対して導出できる。

図 C.4 [p.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るが, それらの反射条件と $l = 6n$ の論理積をとると $l = 6n$ となり, これがそのまま図 C.4, C.5 [p.43] に示す $P6_122$ (#178) の反射条件となる。

C.2.4 6_2 らせん軸による消滅則の導出

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

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

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

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

同様にして、同じ反射条件を、 6_4 らせん軸に対

して導出できる。

C.2.5 6_3 らせん軸による消滅則の導出

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

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

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

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

付録 D

結晶形状の 3 次元データ取得

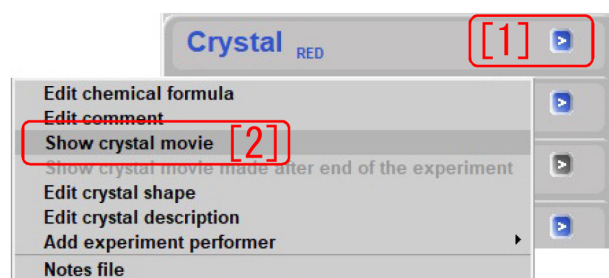


図 D.1 Crystal タブのメニューを表示

D.1 概要

結晶の外形状データの取得は、

1. 図 D.1 で [1], [2] の順にクリックして図 D.2 を表示,
2. 図 D.2 「[4]」で「Point」をチェックし、図 D.3 [1],[2],[3],[4], [1] の順にクリック。図 D.4 「[7]Turn 90」をクリックして結晶像を 90° 回転させ、図 D.5 [p.48] でも同様に、[1],[2],[3],[4], [1] の順にクリックし図 D.6 [p.48] のように結晶を内包する白い「箱」を作成,
3. 図 D.7 [p.48] [7] で「Snap」をチェックし、図 D.6 [p.48] [R] のクリックにより結晶像を回転させ、図 D.8 [p.48] で「[1] 方位指数ガイド」に合わせて「[2]T 字カーソル」を結晶側面に接するようにしてマウスを右クリック、図 D.9 [p.49] 「Add face」、図 D.10 [p.49] 「[3]Add face」の順にクリックして結晶側面を登録,
4. 図 D.8 [p.48] [R] のクリックによりさらに結晶像を回転させて、同様にして別の結晶側面

を登録。これを繰り返して図 D.20 [p.51] のような結晶外形を取得し、図 D.20 [p.51] 右下の「Exit」をクリックして外形データの取得完了、

の順に行う。

D.2 結晶外形 3D データ作成の開始

第 6 章 §6.2 [p.16] の記述にしたがって、結晶の光学像が撮影されている必要がある。図 6.3 [p.15] 「Record movie during dc. [3]」左のチェックボックスにチェックが入り、右のテキストボックスに光学像を撮影する際に回転させる ϕ 軸の角度ステップ [deg] が、1 ~ 6 の整数で入力されていれば、図 6.5 [p.16] が表示され、結晶の光学像が自動的に撮影されている。

光学像から 3D データを撮影するには、まず、CrysAlis^{Pro} の画面右に表示される図 D.1 「Crystal タブ」右の「[1] >」をクリックして開くメニューから、「Show crystal movie [2]」をクリックして、図 D.2 を表示させる。

D.3 結晶を内包する「箱」の作成

図 D.2 左 (a) には、「[1] 光学像表示ウィンドウ」が表示され、「[2]Zoom」のクリックにより倍率を変更できる。「[R] Prev < > Next」をクリックして、結晶の初期角度を「箱」を作りやすいように変更する。図 D.2 「[3]Show tool window」のチェック、アンチェックで、図 D.2 右 (b) のツールウィンドウの表示、非表示を切り換えることができる。[4] では、まず「Point」にチェックを入れておく。

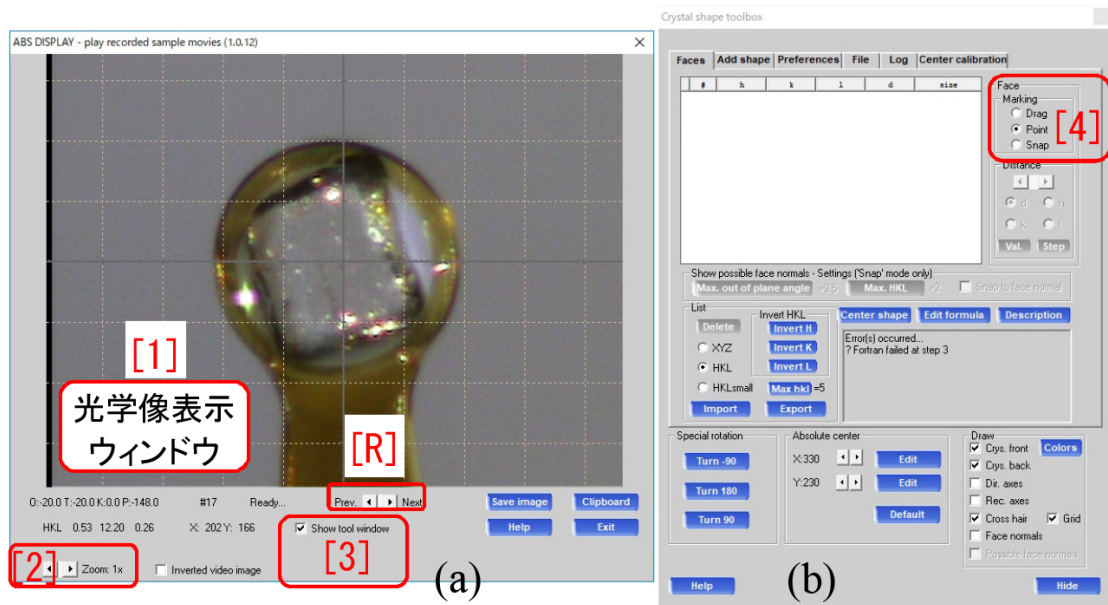


図 D.2 結晶外形データ処理初期画面

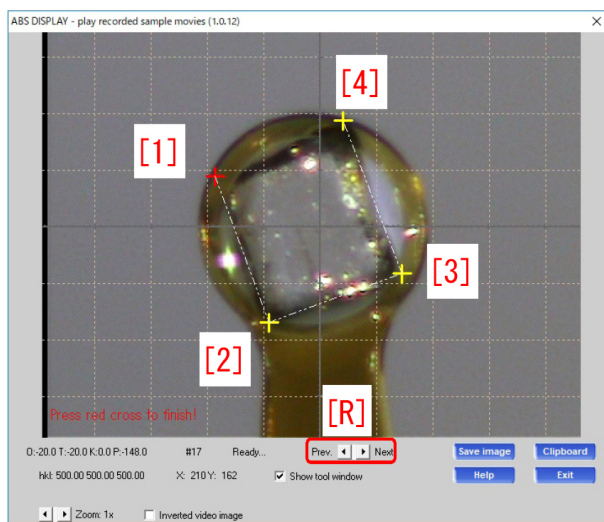


図 D.3 結晶外形データ取得画面 (その 1)

図 D.3 で結晶を囲むように [1], [2], [3], [4] の順にクリックし、最後に再度 [1] をクリックすると、図 D.4 の「面指数表示ウィンドウ」に、#1～#4の番号 ([1]), 面指数 hkl ([2], [3], [4]), 結晶中心からの距離 d [mm] ([5]) が表示される。#1～#4は、視線方向と図 D.3 の [1]-[2], [2]-[3], [3]-[4], [4]-[1] の方向を含む面に対応し、それぞれの面法線が、 $ha^* + kb^* + lc^*$ であることを示す。 a^* , b^* , c^* は、付録 A 式 (A.7)

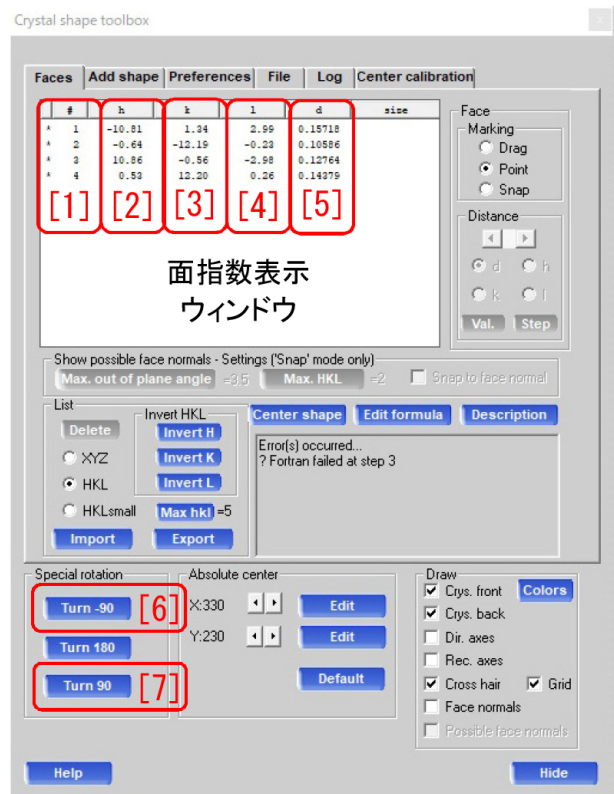


図 D.4 ツールウィンドウ (Tool Window #1)

[p.23] で定義される逆格子基本ベクトルである。

図 D.4 で「Turn 90 [7]」をクリックして、結晶像を 90° 回転させると、図 D.5 [p.48]

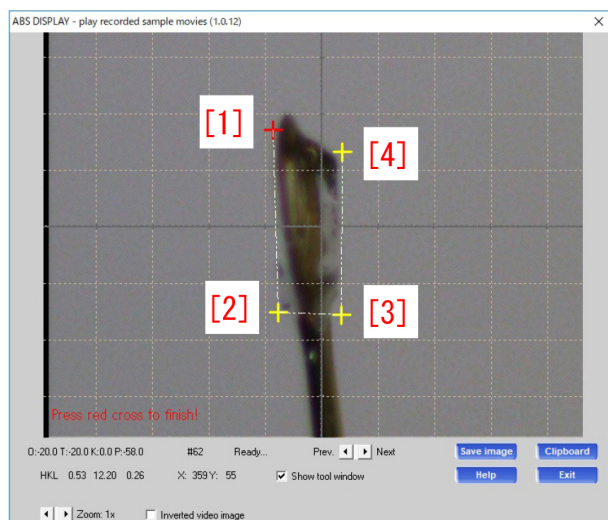


図 D.5 結晶外形データ取得画面 (その 2)



図 D.6 結晶外形データ取得画面 (その 3)

が表示される。ここで、[1], [2], [3], [4], 再度 [1] の順にクリックすると、図 D.6 のように「箱」が作成される。

D.4 T 字カーソルによる結晶面のトレース

図 D.7 には、図 D.4 [p.47] の [1]-[5] に加え、面の面積 ([6]) size [mm²] が表示されている。6 面体のトレースに誤差があるため、図 D.7 「[1]」には #1 ~ #7 が表示されている。

図 D.7 「[7]」で「Snap」にチェックを入れ、

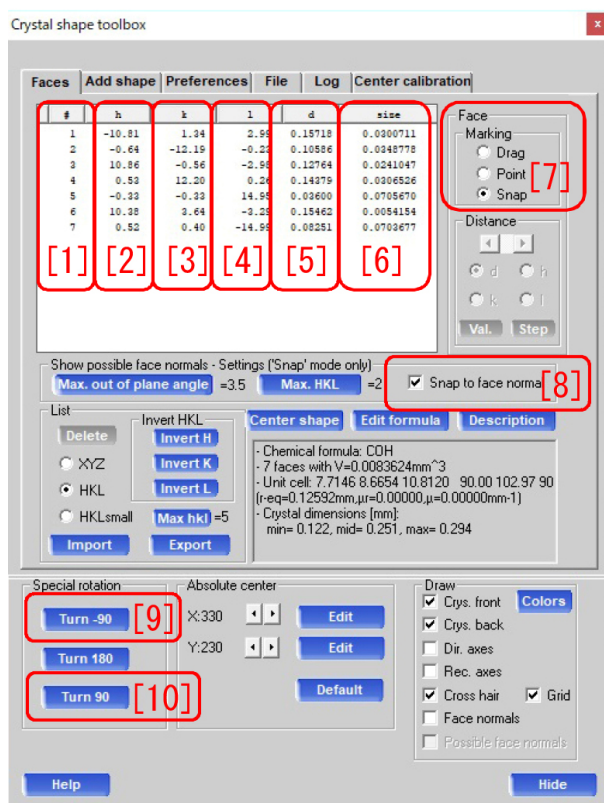


図 D.7 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 1)

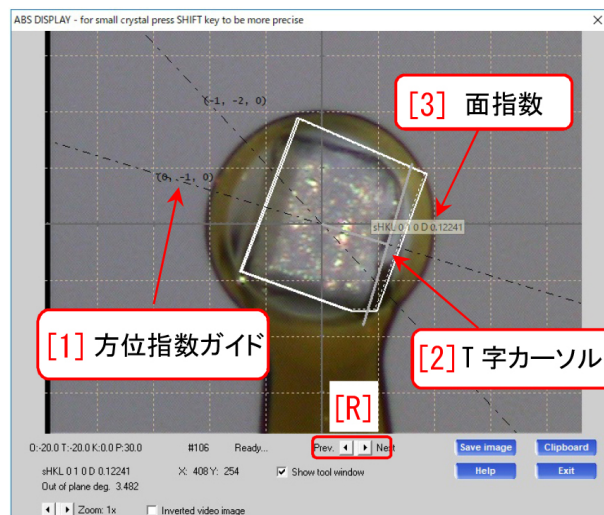


図 D.8 結晶外形データ取得画面 (その 4)

図 D.6 で [R] をクリックして結晶像を回転させ、図 D.8 を表示させる。一点鎖線で「[1] 方位指数ガイド」が表示され、(0, -1, 0) と指数付けされている。マウスを画面上でクリックすると「[2] T 字カーソル」が

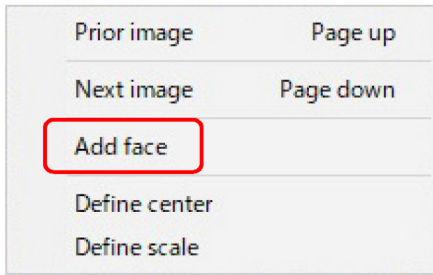


図 D.9 図 D.8 「[2]T 字カーソル」を右クリックしたところ

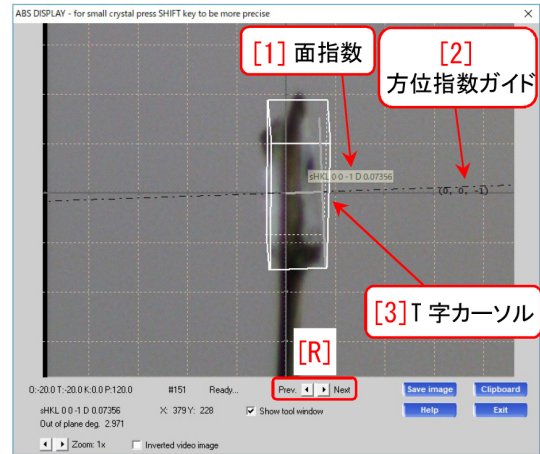


図 D.12 結晶外形データ取得画面 (その 5)

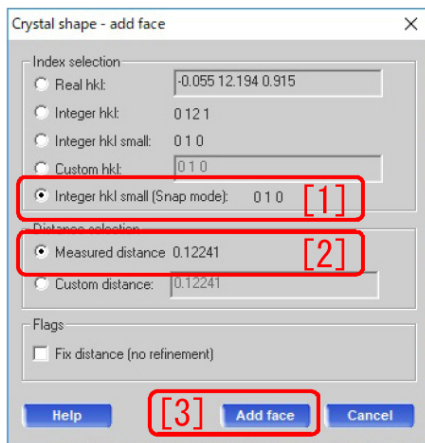


図 D.10 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 1)

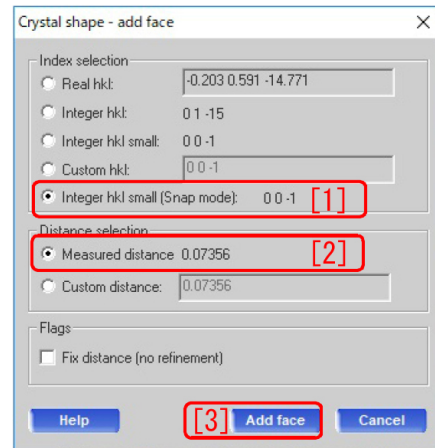


図 D.13 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 2)

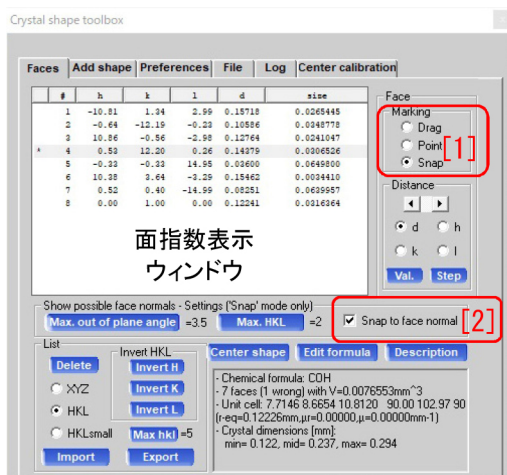


図 D.11 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 2)

表示される。「[3] 面指数」を 0 1 0 の表示に保ったまま結晶面に接するように合わせ

たあと「[2]T 字カーソル」を右クリックすると、図 D.9 が表示される。ここで「Add face」をクリックすると、図 D.10 が表示される。「0 1 0 [1]」の面方位、「0.12241 [2]」[mm]の結晶中心からの距離を確認して、「[3] Add face」をクリックする。図 D.11 の「面指数表示ウィンドウ」には、新たに #8 $hkl = 0.00\ 1.00\ 0.00$ が追加されており、この面が結晶側面として登録されたことを示している。

図 D.8, D.12 などに表示されている「[R] Prev < Next」をクリックして結晶像をさらに回転させ、上と同様にする。

図 D.12, D.13, D.14 [p.50] の手順で、0 0 $\bar{1}$

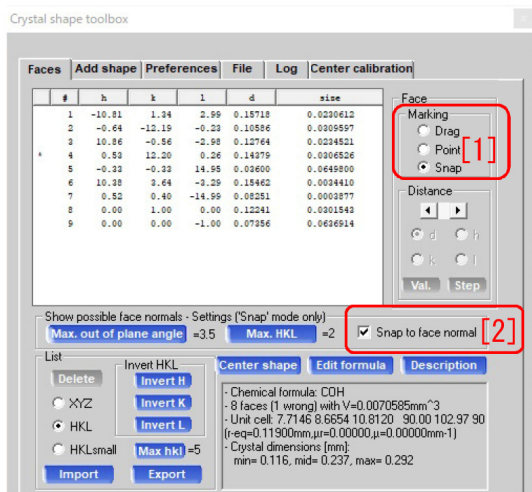


図 D.14 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 3)

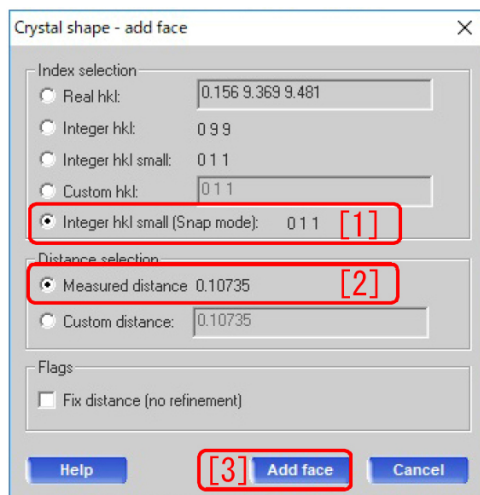


図 D.16 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 3)

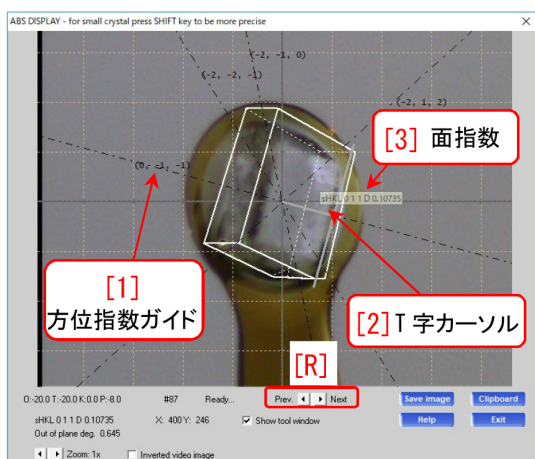


図 D.15 結晶外形データ取得画面 (その 6)

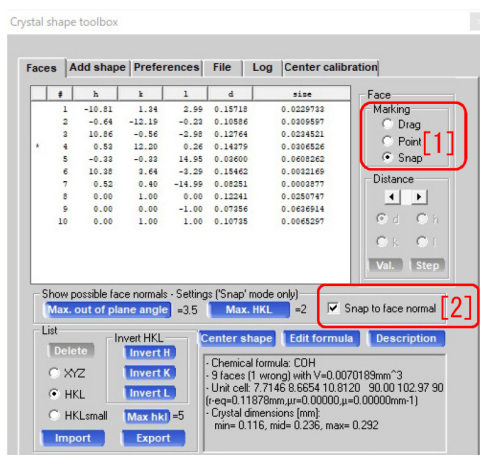


図 D.17 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 4)

の面が、図 D.15, D.16, D.17 の手順で、0 1 1 の面が、登録される。

この操作を繰り返し、結晶外形の 3D データを整えてゆく。

D.5 面指数の重複登録の取り消し

図 D.18 は、#14 で、#9 ですでに登録されている $00\bar{1}$ の面を重複登録しようとして、はじかれたところである。この場合、図 D.18 #14 と #9 の両方を選択して、図 D.18 「[4]Delete」をクリックするか、「Delete Key」のタイプにより、両方とも削除して、再度 $00\bar{1}$ の面をトレースし直す必要がある。

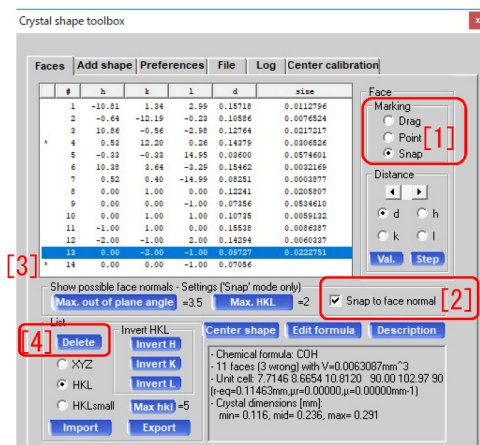


図 D.18 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 5)

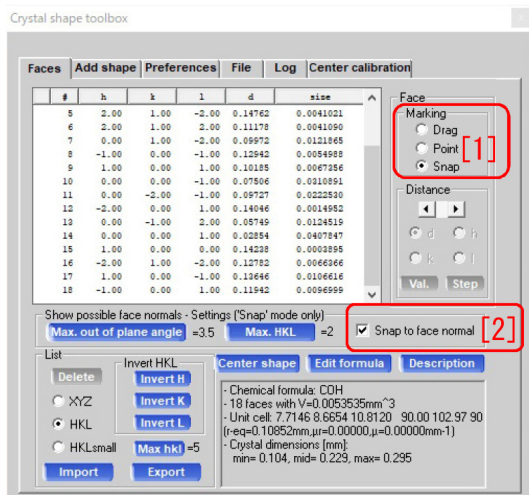


図 D.19 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 6)

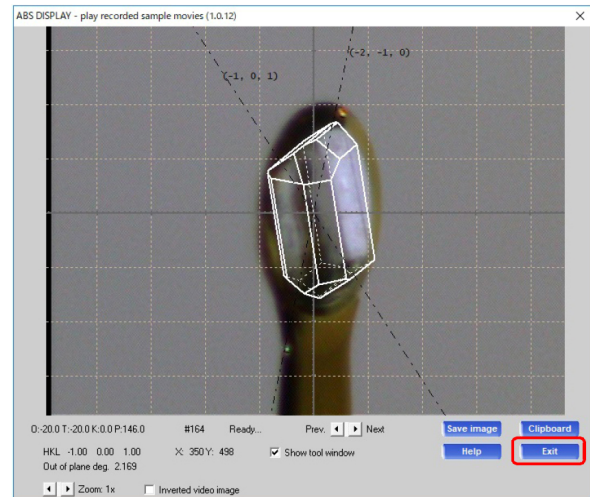


図 D.20 結晶外形データ取得画面 (その 7)

D.6 外形データの編集

図 D.18 で #4 の面指数が, 0.00, 12.00, 0.04 となり, #8 の 0.00, 1.00, 0.00 に近い値になっているため, 左に「*」が付けられている。これは必要ないため, Delete する。

D.7 外形データの登録と終了

図 D.19 は, 面指数が整数の面だけを残して, 削除して整理したところである。このあと, 図 D.20 右下「Exit」をクリックすると, 外形を登録して終了する。

第 6 章, 図 6.15 [p.19] 「Numerical absorption [4]」で「Faces」がクリックされているときに, 右下の「[5]OK」をクリックした際, 本章で作成した 3D データが用いられることになる。

付録 E

ゴニオメータドライバーの再起動



図 E.1 ギニオメータドライバーのエラーメッセージ



図 E.2 装置全体図

E.1 ギニオメータドライバーのエラーについて

図 E.1 [E] (表紙, 図 0 [E]) のメッセージが示すギニオメータドライバーのエラーは、一定に頻度で発生する。このメッセージが出た場合の回復手続きは、以下の通りである。

E.2 CrysAlis^{Pro} の終了

表紙, 図 0 右上の「×」をクリックして、CrysAlis^{Pro} を終了する。

E.3 ギニオメータドライバーのシャットダウンと再起動

図 E.2 「[1] 右フロントパネル」を開けると、図 E.3 ギニオメータドライバーがあるので、これの「[1] パワースイッチ」をオフにし、10 秒程度待ってから、再びオンにする。



図 E.3 ギニオメータドライバー

E.4 CrysAlis^{Pro} の再立ち上げ

§2.1 [p.3] の記述にしたがって、CrysAlis^{Pro} を再度立ち上げ、以降の記述にしたがってやり直す。

索引

記号/数字

4つの反射指数 $hkil$ の合理性 40, 41

A

Aba2(#41) 31
Abm2(#39) 31
 add face ウィンドウ 49, 50
 α -Cyclodextrin 19
 α シクロデキストリン 19
Ama2(#40) 31
Amm2(#38) 31

B

Bravais lattice 27, 29

C

C12/c1 32, 33
C2/c(#15) 18, 32, 33
 camserver 1
 Completeness 15
 Coverage 15
 CrysAlis Pro
 アイコン i
 初期画面 i
 CrysAlis^{Pro} の立ち上げ 3
 Crystal タブのメニュー 46
 Cubic 27
c 映進面 31

D

Detector Distance 15
 D アミノ酸 36
 D 体 15

E

Empirical correction 17, 18
 Ewald 22, 23

F

Flack parameter 19
 FrameGrabber PC 1
 Friedel's law 15, 18

H

H-M 表記 18, 30–34
 Hermann-Mouguin notation 18, 30, 33
 Hexagonal 27

L

Laue 22, 23
 Laue group 15
 L アミノ酸 36
 L 体 15

M

Monoclinic 27, 29–31, 33, 34
 monoclinic 8, 11, 15

Mount ウィンドウ 4

O

Orthorhombic 27, 34

P

P1(#2) 18, 32, 33
P112₁ 34
P112₁/a 31
P112₁/b 31
P112₁/n 31
P12₁/a1 31, 32
P12₁/c1 31, 32
P12₁/n1 31, 32
P12₁1 32–34
P2₁(#4) 11, 18, 32–34
P2₁/b11 31
P2₁/c(#14) 18, 27–30, 32, 33
P2₁/c11 31
P2₁/n11 31
P2₁11 34
P2₁2₁2₁(#19) 18, 19, 31–34
P3₁21(#152) 40
P6₁22(#178) 42–44
 PILATUS 1
 Pre-experiment ウィンドウ 4
 Pre-experiment の進行状況 12
 process.out 27

R

Redundancy 15
 Redundancy of coverage 15
 Resolution 14
 R 体 15

S

Schönflies notation 30
 Screening オプションウィンドウ 7
 Screening 結果の表示 8
 Screening 結果のレベル 8
 Set user ボタン 4
 SM Screening ウィンドウ 3, 6, 7, 10, 12
 SM Screening タブ 4
 space group 11
 Special Collection ウィンドウ 15
 Strategy 10, 14
 Strategy ウィンドウ 14
 sucrose 11
 結晶光学像撮影ウィンドウ 15
 S 体 15

T

Taurine 27, 29
 Tetragonal 27
 Theta 値の変更 4
 Triclinic 27, 33
 Trigonal 27

T 字カーソル	48, 49	湿度	1
W		斜方晶 (直方晶)	27, 34
WIT	10	消滅則	22, 27, 30, 36, 40
WIT ウィンドウ	10	消滅則一覧	30
Wyckoff, R. W. G.	29	初期化中の表示	3
X		ショ糖	11
X 線源の出力降下中の表示	20	ストラテジー	10, 14
X線源の選択	3	正方晶	27
X 線源の操作選択画面	20	絶対構造	i, 18
あ		測定メニュー	11
アカウントの新規作成	5	た	
アカウントの選択	4	対称性	22
アカウントの選択または新規作成	3	対称中心	18, 33
位相問題	30, 32, 33	対称要素	28
映進面	31, 36	体心格子	30, 31, 35
エバルト	22, 23	体心単斜晶	28, 29, 31
エバルト球	22, 24	タウリン	27, 29
エバルトの反射条件	22-24	単位胞	15
エラーからのリカバー	i, 52	単斜晶	8, 11, 15, 27, 29-31, 33, 34
か		単純格子	29, 31, 33
回折強度データの収集 (本測定)	14	重複度	15
回折スポット	12	直方晶 (斜方晶)	27, 34
カムサーバー	1	底心格子	31, 33-35
カメラ距離	15	手系	15
環状オリゴ糖	19	等価な格子点	23
乾燥窒素	1	な	
基本並進ベクトル	23	西川正治	29
逆空間	22, 24	は	
逆格子	22, 24	パラフィンオイル	7
逆格子基本ベクトル	23, 47	半経験的吸収補正	17, 18
逆格子点	24	フォルダー選択ウィンドウ	5
逆格子密度	15	複合格子	29, 30, 34
キラリティー	i, 15	ブラッグの条件式	22-24
空間群	11, 27, 29, 30, 40	ブラッグの反射条件	22-24
群論	29	フラックパラメーター	19
結晶外形取得ツールウィンドウ	48-50	ブラベー格子	27, 29
結晶外形データ	46, 48-51	フリーデル則	15, 18
結晶系	29	フリーデル対	18
結晶形状の 3 次元データ取得	46	フレイムグラバー	1
結晶光学像撮影ウィンドウ	18	分解能	14
結晶構造因子	34	分子モデル	10
の定義式	34	ヘルマン-モーガン表記	18, 30, 33
結晶の消滅則	22	ま	
結晶のスクリーニング	6	マグネットベースとマイクロマウント	6
結晶の対称性	22	ミラー指数	25
結晶の取り付け	6	ミラーの作図法	25
結晶のマウント	6	面心格子	31, 35
結晶マウントウィンドウ	6	や	
結晶面追加ウィンドウ	49, 50	溶媒分子	19
検出器内の湿度	1	予備測定 (Pre-Experiment)	12
光学異性体	36	ら	
高速 2 次元検出器	1	ラウエ	22, 23
ゴニオメータドライバの再起動	52	ラウエ群	15, 27, 30
ゴニオメータドライバのエラーメッセージ	i, 52	ラウエの条件式	22
ゴニオメータドライバのパワースイッチ	52	ラウエの反射条件	22-24
ゴニオメーターヘッド	7	ラセミ体	33
ゴニオメーターヘッド周辺	6	らせん軸	29-31, 33, 34, 37-40
さ		リダンダンシー	15
三次元目の条件	23	立方晶	27
三斜晶	27, 33	リモートデスクトップ	1, 2
三方晶	27, 40	流動パラフィン	7
シェーンフリース表記	30	六方晶	27, 40
シクロデキストリン	19		

わ

ワイコフ

29
