

# リガク VariMax Dual

## Part 1b CrysAlis<sup>Pro</sup> による測定マニュアル (タンパク質結晶)

Adobe Acrobat Reader DC (無料) での閲覧を推奨

東京大学工学系研究科 総合研究機構 ナノ工学研究センター X線実験室

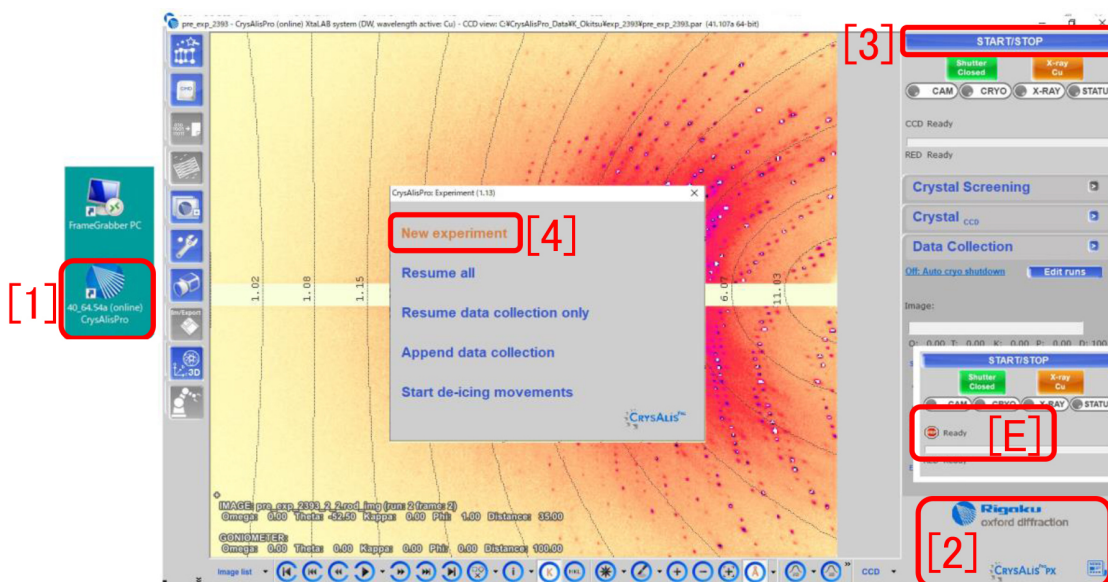


図0 装置制御および測定ソフトウェア「CrysAlis<sup>Pro</sup>」アイコンと初期画面。Cu 線源のケース。本文は Mo 線源のケースについて記述

このマニュアルでは、リガク VariMax Dual を CrysAlis<sup>Pro</sup> で制御し、タンパク質結晶構造解析するための、X 線回折強度データを収集する手順を記述する。上の図0で、[1], [2], [3], [4] の順に、クリックないしはダブルクリックする。まず、デスクトップにある「[1] CrysAlis<sup>Pro</sup>」アイコンをダブルクリックすることにより、CrysAlis<sup>Pro</sup> 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<sup>Pro</sup> PX」になっている必要があり、低分子結晶のモード「CrysAlis<sup>Pro</sup> SM」になっている場合は、これをクリックしてタンパク質結晶のモードに切り替える。(実験終了後は SM モードに戻しておく)。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「New experiment [4]」をクリックして実験を始める。

Cu  $K\alpha$  (1.5418 Å; 8.04102 keV) 線源と、Mo  $K\alpha$  (0.71069 Å; 17.4445 keV) 線源の両方が使えるが、同じ反射指数に対しては、Cu  $K\alpha$  の方がブラッグ反射角が大きくなる。また、隣り合う反射スポットどうしの距離が大きくなる。ニワトリ卵白リゾチーム結晶に対して、結晶-検出器間の適正距離は、Cu 線源の場合 40mm 程度、Mo 線源の場合 60mm 程度である。600μm 程度の大きさの結晶に対して、適正総露光時間は、両者とも 30min 程度である。

付録 A [p.15] 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.21] では空間群について、付録 C [p.35] 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、付録 D [p.41] 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.47] の記述にしたがって回復する。

# 目次

|              |                                        |           |
|--------------|----------------------------------------|-----------|
| <b>第 1 章</b> | <b>検出器内の湿度の確認</b>                      | <b>1</b>  |
| 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         |
| <b>第 2 章</b> | <b>装置の初期化，タンパク質モードへの切り替え，およびユーザー設定</b> | <b>3</b>  |
| 2.1          | CrysAlis <sup>Pro</sup> の立ち上げ          | 3         |
| 2.2          | 装置の初期化と X 線源の選択                        | 3         |
| 2.3          | タンパク質モードへの切り替え                         | 3         |
| 2.4          | ユーザーおよびフォルダーの設定                        | 4         |
| <b>第 3 章</b> | <b>結晶のマウントおよびスクリーニング</b>               | <b>7</b>  |
| 3.1          | 結晶のマウント                                | 7         |
| 3.2          | スクリーニング                                | 9         |
| <b>第 4 章</b> | <b>結晶外形の取得と本測定および積分強度の計算</b>           | <b>11</b> |
| 4.1          | ストラテジーの設定                              | 11        |
| 4.2          | 結晶の光学像の撮影                              | 13        |
| 4.3          | 本測定                                    | 13        |
| <b>付録 A</b>  | <b>逆格子を定義する合理性</b>                     | <b>15</b> |
| A.1          | ブラッグの反射条件                              | 15        |
| A.2          | ラウエの反射条件                               | 15        |
| A.3          | エバルトの反射条件                              | 16        |
| A.4          | ミラーの作図法とミラー指数                          | 18        |
| <b>付録 B</b>  | <b>消滅則から空間群を求める</b>                    | <b>21</b> |
| B.1          | 群論から導かれた結晶の対称要素                        | 23        |
| B.2          | 空間群の記号                                 | 24        |
| B.3          | 消滅則の読み方                                | 25        |
| B.4          | 対称要素の組み合わせによる消滅則の実例                    | 26        |
| B.5          | 消滅則の数学的証明                              | 28        |

|      |                                          |    |
|------|------------------------------------------|----|
| 付録 C | 三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則                     | 35 |
| C.1  | 三方晶の場合 . . . . .                         | 35 |
| C.2  | 六方晶の場合 . . . . .                         | 38 |
| 付録 D | 結晶形状の 3 次元データ取得                          | 41 |
| D.1  | 概要 . . . . .                             | 41 |
| D.2  | 結晶外形 3D データ作成の開始 . . . . .               | 41 |
| D.3  | 結晶を内包する「箱」の作成 . . . . .                  | 41 |
| D.4  | T 字カーソルによる結晶面のトレース . . . . .             | 43 |
| D.5  | 面指数の重複登録の取り消し . . . . .                  | 45 |
| D.6  | 外形データの編集 . . . . .                       | 46 |
| D.7  | 外形データの登録と終了 . . . . .                    | 46 |
| 付録 E | ゴニオメータドライバーの再起動                          | 47 |
| E.1  | ゴニオメータドライバーのエラーについて . . . . .            | 47 |
| E.2  | CrysAlis <sup>Pro</sup> の終了 . . . . .    | 47 |
| 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 . . . . .        | 47 |
| E.4  | 検出器内の湿度の再確認 . . . . .                    | 47 |
| E.5  | CrysAlis <sup>Pro</sup> の再立ち上げ . . . . . | 48 |
| E.6  | コンピューターの再起動 . . . . .                    | 48 |
| 索引   |                                          | 49 |

# 目次

|      |                                                                                  |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 0    | 装置制御および測定ソフトウェア「CrysAlis <sup>Pro</sup> 」アイコンと初期画面。Cu 線源のケース。本文は Mo 線源のケースについて記述 | 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  | 低分子モードからタンパク質モードへの切り替え                                                           | 4  |
| 2.4  | 実験の開始                                                                            | 4  |
| 2.5  | Crystal Screening ウィンドウ                                                          | 4  |
| 2.6  | User/folder セットアップウィンドウ                                                          | 4  |
| 2.7  | Folder 選択ウィンドウ                                                                   | 5  |
| 2.8  | Folder 選択または新規作成ウィンドウ                                                            | 5  |
| 2.9  | ユーザーの選択ないしは編集ウィンドウ                                                               | 5  |
| 2.10 | パスワードの入力                                                                         | 5  |
| 3.1  | Crystal Screening ウィンドウ (図 2.5 の再掲)                                              | 7  |
| 3.2  | 結晶マウントウィンドウ                                                                      | 7  |
| 3.3  | ゴニオメーターヘッド周辺                                                                     | 7  |
| 3.4  | ゴニオメーターヘッド付近                                                                     | 8  |
| 3.5  | マグネットベースとマイクロマウント                                                                | 8  |
| 3.6  | 結晶の取り付け                                                                          | 8  |
| 3.7  | Crystal Screening ウィンドウ (図 2.5, 3.1 の再掲)                                         | 8  |
| 3.8  | ゴニオメーター動作中のメッセージ                                                                 | 9  |
| 3.9  | X 線シャッター開閉表示                                                                     | 9  |
| 3.10 | スクリーニング中に検出器に記録された X 線回折スポット                                                     | 10 |
| 4.1  | ストラテジーウィンドウ                                                                      | 11 |
| 4.2  | トータル計測時間設定モード                                                                    | 12 |



|      |                                                                                                                                                                        |    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3  | 照明の手許スイッチ . . . . .                                                                                                                                                    | 12 |
| 4.4  | 結晶の光学像撮影画面 . . . . .                                                                                                                                                   | 12 |
| 4.5  | ゴニオメーター駆動中の画面 . . . . .                                                                                                                                                | 13 |
| 4.6  | X 線シャッターの開閉を示す画面 . . . . .                                                                                                                                             | 13 |
| 4.8  | 測定スケジュール . . . . .                                                                                                                                                     | 13 |
| 4.7  | 露光中の画面 . . . . .                                                                                                                                                       | 14 |
| 4.9  | 測定終了時の表示 . . . . .                                                                                                                                                     | 14 |
| 4.10 | 測定と積分強度計算の終了 . . . . .                                                                                                                                                 | 14 |
| A.1  | ブラッグの反射条件 . . . . .                                                                                                                                                    | 15 |
| A.2  | ラウエの反射条件 . . . . .                                                                                                                                                     | 16 |
| A.3  | エバルト球 . . . . .                                                                                                                                                        | 17 |
| A.4  | ミラーの作図法とミラー指数 . . . . .                                                                                                                                                | 18 |
| 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)]                                                                                                  | 21 |
| 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)]                                                                                                  | 21 |
| 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.24] の「[8]CELL CHOICE 1」に対応する . . . . .                                     | 21 |
| 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<br>を示している . . . . . | 22 |
| B.5  | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A の $P2_1/c$ (#14) の表示。タン<br>パク質結晶ではこの空間群はあり得ない。 . . . .                                                    | 24 |
| B.6  | CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直す (低分子結晶の場合) . . . . .                                                                                                                   | 26 |
| B.7  | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P\bar{1}$ (#2)。対称中心を持つた<br>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 . . . . .                                  | 26 |
| B.8  | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $C12/c1[C2/c]$ (#15)。映進<br>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 . . . . .                                         | 26 |
| B.9  | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P2_12_12_1$ (#19) . . . . .                                                                              | 27 |
| B.10 | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P12_11[P2_1]$ (#4) . . . . .                                                                             | 27 |
| C.1  | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P3_121$ (#152)                                                                                  | 35 |
| C.2  | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P3_121$ (#152)                                                                                  | 35 |
| 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<br>進ベクトル . . . . .                                                                                                         | 36 |
| C.4  | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P6_122$ (#178)                                                                                  | 38 |
| C.5  | <i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P6_122$ (#178)                                                                                  | 38 |
| D.1  | Crystal タブのメニューを表示 . . . . .                                                                                                                                           | 41 |
| D.2  | 結晶外形データ処理初期画面 . . . . .                                                                                                                                                | 42 |
| D.3  | 結晶外形データ取得画面 (その 1) . . . . .                                                                                                                                           | 42 |

|      |                                                  |    |
|------|--------------------------------------------------|----|
| D.4  | ツールウィンドウ (Tool Window #1) . . . . .              | 42 |
| D.5  | 結晶外形データ取得画面 (その 2) . . . . .                     | 43 |
| D.6  | 結晶外形データ取得画面 (その 3) . . . . .                     | 43 |
| D.7  | 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 1) . . . . .                  | 43 |
| D.8  | 結晶外形データ取得画面 (その 4) . . . . .                     | 43 |
| D.9  | 図 D.8 「 <b>[2]</b> T 字カーソル」を右クリックしたところ . . . . . | 44 |
| D.10 | 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 1) . . . . .          | 44 |
| D.11 | 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 2) . . . . .                  | 44 |
| D.12 | 結晶外形データ取得画面 (その 5) . . . . .                     | 44 |
| D.13 | 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 2) . . . . .          | 44 |
| D.14 | 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 3) . . . . .                  | 45 |
| D.15 | 結晶外形データ取得画面 (その 6) . . . . .                     | 45 |
| D.16 | 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 3) . . . . .          | 45 |
| D.17 | 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 4) . . . . .                  | 45 |
| D.18 | 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 5) . . . . .                  | 45 |
| D.19 | 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 6) . . . . .                  | 46 |
| D.20 | 結晶外形データ取得画面 (その 7) . . . . .                     | 46 |
| E.1  | ゴニオメータドライバーのエラーメッセージ . . . . .                   | 47 |
| E.2  | 装置全体図 . . . . .                                  | 47 |
| E.3  | ゴニオメータドライバー . . . . .                            | 47 |

# 第 1 章

## 検出器内の湿度の確認

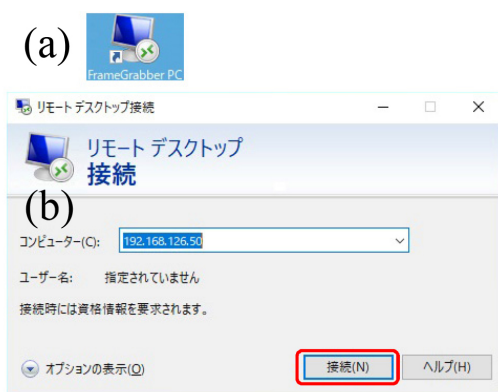


図 1.1 リモートデスクトップの立ち上げ

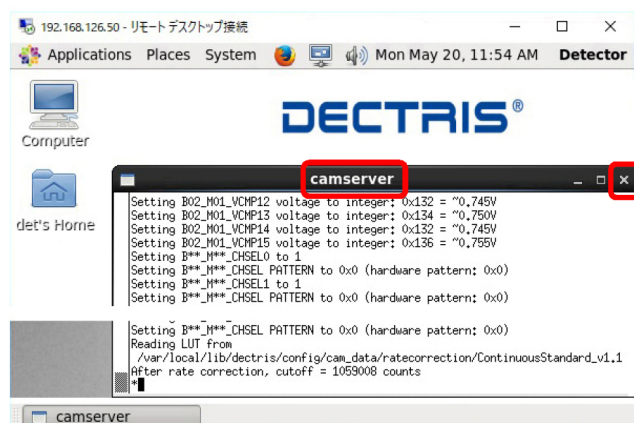


図 1.3 カムサーバーの表示 (その 1)

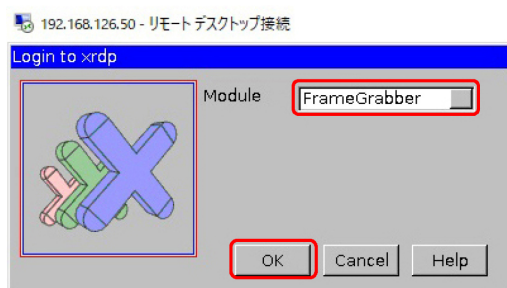


図 1.2 フレームグラバ制御ソフトウェアの立ち上げ

高速 2 次元検出器 PILATUS 200K 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 200K 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」

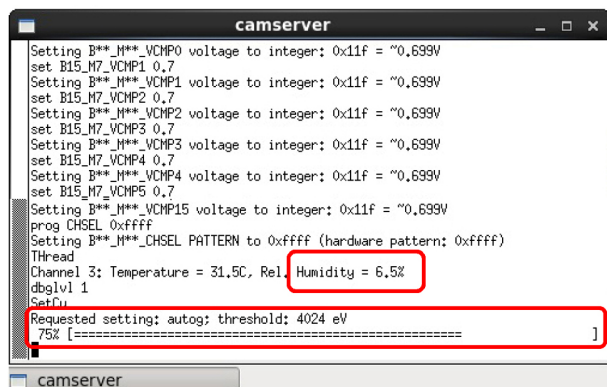


図 1.4 カムサーバーの表示 (その 2)

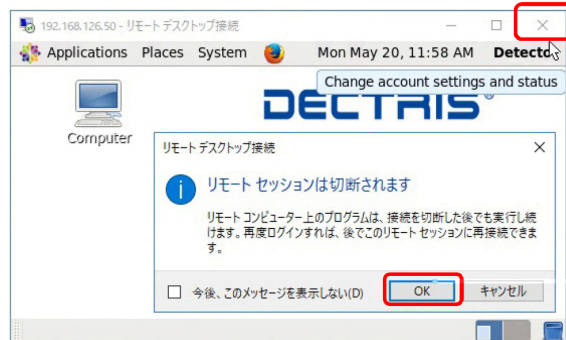


図 1.6 リモートデスクトップの終了

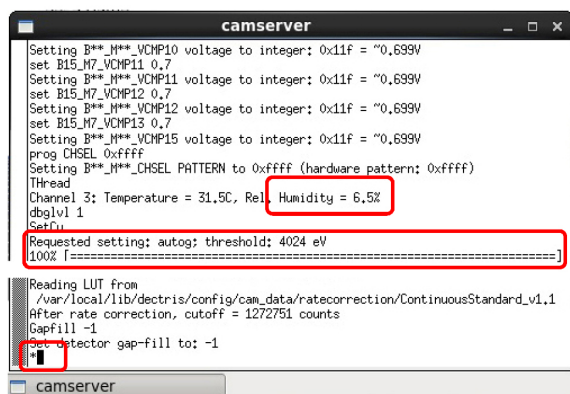


図 1.5 カムサーバーの表示 (その 3)

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「×」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

# 装置の初期化，タンパク質モードへの切り替え，およびユーザー設定

### 2.1 CrysAlis<sup>Pro</sup> 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]」のような「CrysAlis<sup>Pro</sup> アイコン」が表示されていたら，これをクリックして CrysAlis<sup>Pro</sup> を立ち上げる。タスクバーにアイコンがない場合は，表紙，図 0 左，デスクトップにある「[1] CrysAlis<sup>Pro</sup> アイコン」をダブルクリックすることにより CrysAlis<sup>Pro</sup> を立ち上げる。

### 2.2 装置の初期化と X 線源の選択

まず装置の初期化が始まり，CrysAlis<sup>Pro</sup> の画面右上に図 2.1 が表示される。赤枠内の「CCD / Datuming Chi ...」は  $\chi$  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.47] 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)」をクリックする。

### 2.3 タンパク質モードへの切り替え

図 2.3 (a), (b) [p.4] は，CrysAlis<sup>Pro</sup> の画面中央に，図 2.3 (c), (d) [p.4] は，画面右下に表示される。[1]-[5] の順にクリック，ないしは表示を確認する。

VariMax Dual の設定は，低分子モードが標準で，画面右下には，図 2.3 [1] [p.4] のように「CrysAlis<sup>Pro</sup> SM」と表示されている。これをクリックすると画面中央に，図 2.3 (a) [p.4] が表示され，[2] のように「Small Molecules」のラジオボタンにチェックが入っている。[3] のように「Protein」のラジオボタンにチェックを入れ直して [4] 「OK」をクリックすると，画面右下の表示が [5] 「CrysAlis<sup>Pro</sup> PX」に変わり，タンパク



図 2.1 初期化中の表示

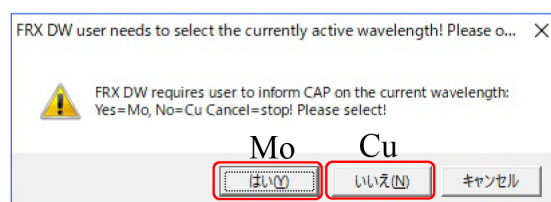


図 2.2 X 線源の選択



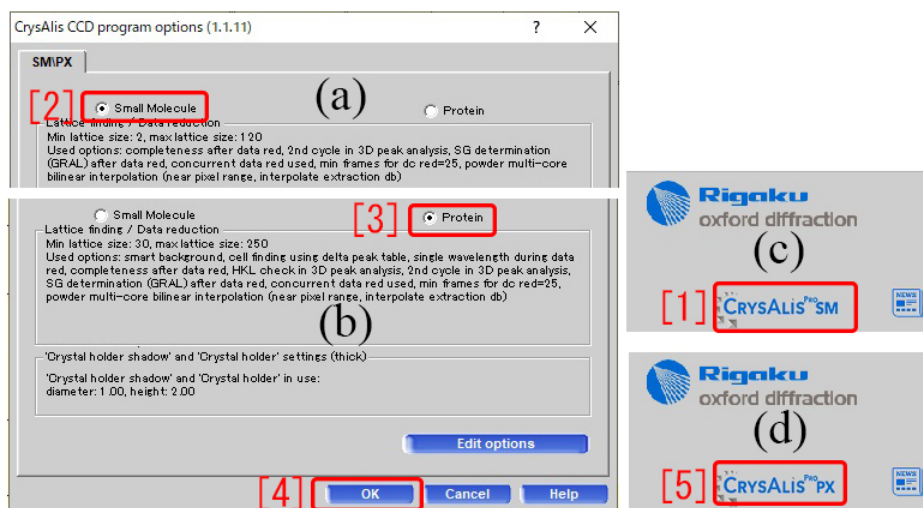


図 2.3 低分子モードからタンパク質モードへの切り替え

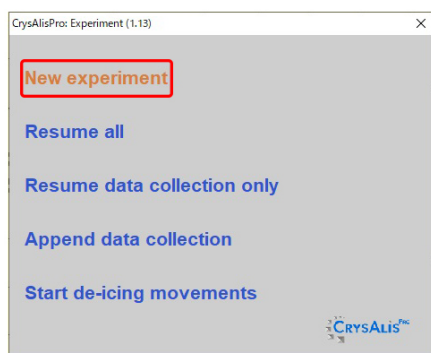


図 2.4 実験の開始

質モードに切り替わる。タンパク質結晶の実験が終了したら、原則としてこの逆の手順によって「CrysAlis<sup>Pro</sup> SM」(低分子モード)に戻しておく。

## 2.4 ユーザーおよびフォルダーの設定

表紙, 図 0 右上「[3] START/STOP ボタン」をクリックすると, 画面中央に図 2.4 のようなウィンドウが表示される。いちばん上の「New experiment」をクリックすると, 図 2.5 「Crystal Screening ウィンドウ」が表示される。

図 2.5 [1] のテキストボックスには任意の文字列を入力できるが, 何も入力しなくても構わない。図 2.5 「[2] Edit folders/user」をクリックすると図 2.6 が表示される。図 2.6 「[1] >>」をク

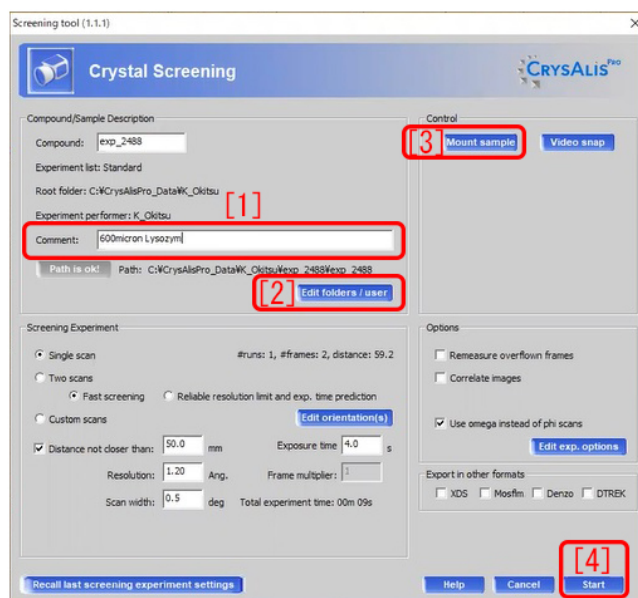


図 2.5 Crystal Screening ウィンドウ

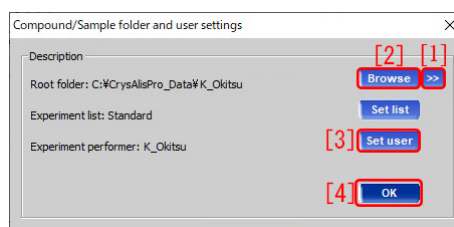


図 2.6 User/folder セッティングウィンドウ

リックすると, 最近使用されたフォルダーが, 図 2.7 のように表示され, この一覧の中にあればそ

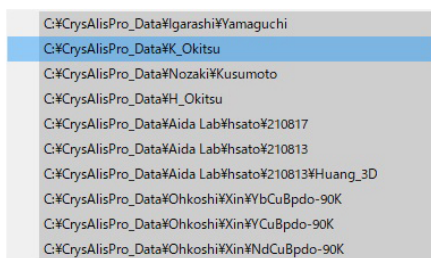


図 2.7 Folder 選択ウィンドウ

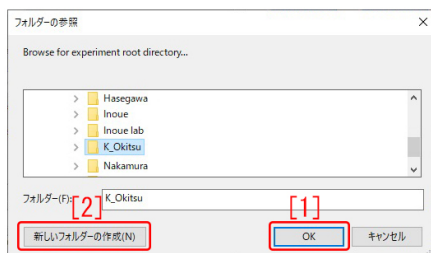


図 2.8 Folder 選択または新規作成ウィンドウ

れを選択することができる。

図 2.6 「[2] Browse」をクリックすると、図 2.8 が表示される。フォルダーを選択したあと「[1] OK」をクリックして既存のフォルダーを選択するか、「[2] 新しいフォルダーの作成」をクリックして新規フォルダーを作ってから、「[1] OK」をクリックする。実験データは、このフォルダーに保存される。

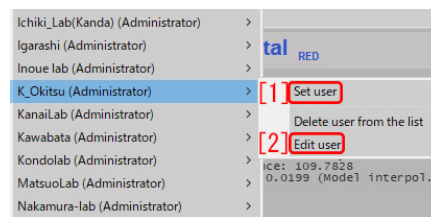


図 2.9 ユーザーの選択ないしは編集ウィンドウ

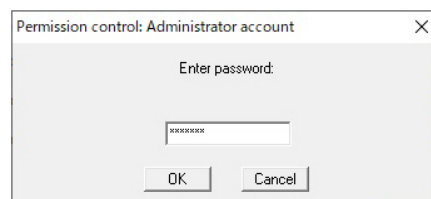


図 2.10 パスワードの入力

図 2.6 「[3] Set user」をクリックすると、図 2.9 が表示される。プルダウンメニューから選択したあと「[1] Set user」をクリックするか、「[2] Edit user」をクリックして新規ユーザー名を作成するかして、図 2.6 「[4] OK」をクリックすると、ユーザー名の設定を完了する。

図 2.10 のように、パスワードを求めてくるので、「ccdbest」と入力する。これで、次の第 3 章の手順にすすむことができる

To be continued



## 第3章

# 結晶のマウントおよびスクリーニング

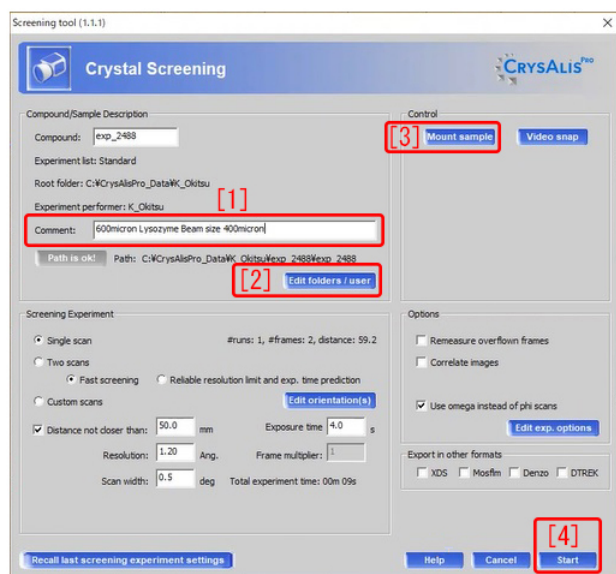


図 3.1 Crystal Screening ウィンドウ (図 2.5 の再掲)

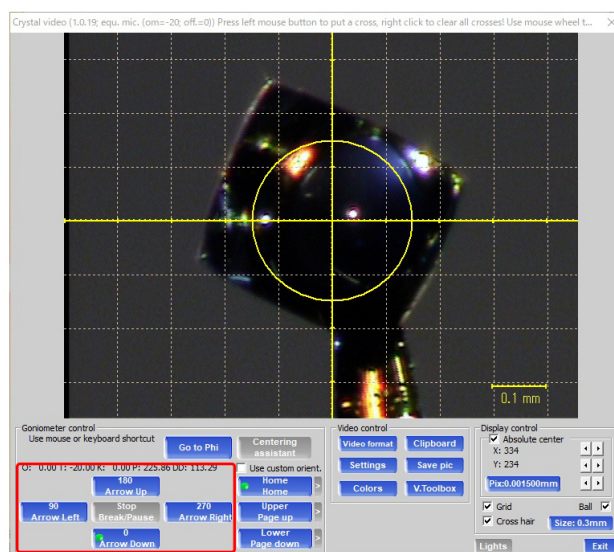


図 3.2 結晶マウントウィンドウ

### 3.1 結晶のマウント

結晶のマウントと位置の調整は、必ず、検出器の受光面にカバーをかけた状態で行う。受光面は非常にデリケートなので、決して触れてはならない。

図 3.1 右上「[3] Mount sample」をクリックすると、ゴニオメーターが動作し、結晶をゴニオメーターヘッドにマウントできるようになる。 $\phi$ 軸を任意の角度、回転させても、図 3.2 のように、結晶の中心が十字線の交点と一致するように調整する。

図 3.2 左下の赤枠内のボタンをクリックすることにより、 $\phi$ 軸を  $90^\circ$  ずつ回転させることができる。図 3.3 [p.7] 「[4]  $\phi$  軸ロック用六角レンチ」

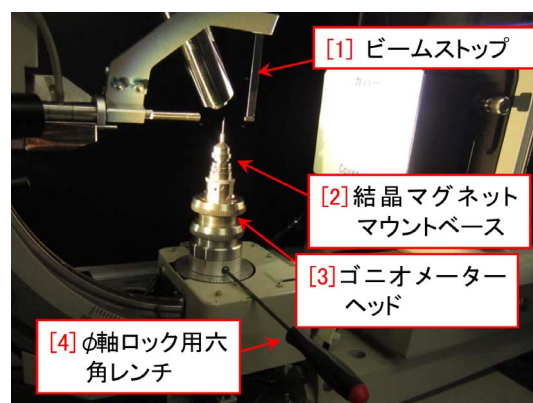


図 3.3 ゴニオメーターヘッド周辺

を緩めて、 $\phi$ 軸を手動で回転させて合わせても構わない。結晶の高さは、図 3.4 [p.8], ゴニオメーターヘッドの「[1] 高さ調整クランプ」(左右に 2 つ並んでいる右側の穴) の小さな六角ネジを「[2] 専用ドライバー」で緩めて、「[3] 高さ調整リング」



図 3.4 ギノメーターヘッド付近



図 3.6 結晶の取り付け

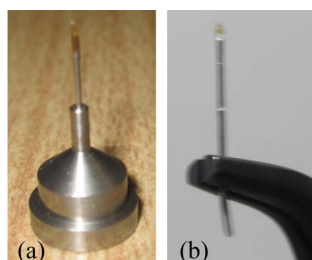


図 3.5 マグネットベースとマイクロマウント

を回転させて、調整することができる。調整後は「[1] 高さ調整クランプ」を締める必要があるが、締め方は緩すぎても強すぎてもいけない。緩すぎると、測定中に結晶が動いてしまい、強すぎると、小さな六角ネジが破損してしまう。

図 3.5(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 3.5(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 3.6 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 3.2 [p.7] の画面で、結晶を取りつけていないマイクロマウントのリングの中心を、十字線の位置に合わせておくのがよい。

結晶周りの調整は、必ず図 3.4 「[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、

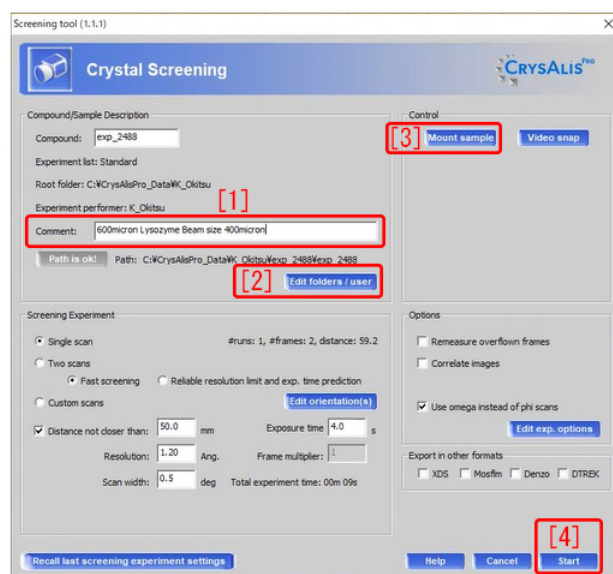


図 3.7 Crystal Screening ウィンドウ (図 2.5, 3.1 の再掲)

図 3.4 「[1] 高さ調整クランプ」を締める。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 3.4 「[2] 専用ドライバー」反対端のボックスレンチで、ギノメーターヘッドの X,Y 方向の位置調整ネジを回して合わせる。

図 3.2 [p.7] 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

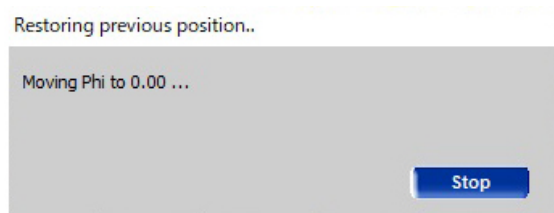


図 3.8 ギニオメーター動作中のメッセージ

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。溶液から掬いとったあと、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ないしはループ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、結晶を上にして、マイクロマウントをスライドグラスに押し当て、なるべく拭き取るのがよい。パラフィンオイルは、吹きつけチッ素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。

結晶を掬い取ったら、マグネットマウントをギ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 3.2 [p.7] 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で結晶位置の微調整がしやすくなる。

十字線の中心は、ギニオメーターの回転中心にできるだけ合わせてあるが、 $\phi$  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。

## 3.2 スクリーニング

結晶のマウントと位置合わせが終了したら、図 3.4 右、「[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。また、図 3.3 [p.7] の「[4] $\phi$  軸ロック用六角レンチ」で、 $\phi$  軸がロッ

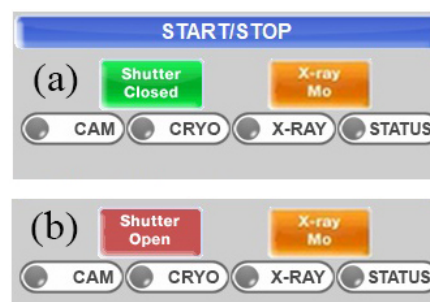


図 3.9 X 線シャッター開閉表示

クされているのを確認する。

スクリーニングを開始するには、まず、図 3.7 右下、「[4] Start」をクリックする。図 3.8 のように、ギニオメーターが動作中であることを示すメッセージ、図 3.8 がしばらく表示される。X 線シャッターが開き、画面右上の表示が、図 3.9 (a) から図 3.9 (b) のように変わり、露光が始まる。

図 3.10 [p.10] は、画面に表示される X 線回折スポットである。図 3.10 [p.10] 左下、「[1]」のフレーム内には、ギニオメーターの位置情報が示されている。

図 3.10 [p.10] 下、「[2] 星マーク」右の下向き三角形をクリックすると、右上にプルアップメニューが表示される。チェックを入れることにより、画面の濃さを 13 段階から選択できる。図 3.10 [p.10] 下、「[3] 筆マーク」をクリックすると、画面の色を変更できる。同じく、図 3.10 [p.10] 下、「[4] Å マーク」のクリックで、等分解能曲線（リゾリュションアーク）の、表示、非表示を切り替えることができ、右の下向き三角形のクリックで、間隔を調整できる。

図 3.10 [p.10] 右上、「[5]」は、スクリーニングが終了したときの表示である。図 3.10 [6] には、148 個の回折斑点のうち、137 個 (92.56%) に指数付けができたことが、示されている。

図 3.10 [7] [p.10] の「tetragonal P」は、その下に示された格子定数、 $a, b, c$  ( $a \approx b \neq c$ ) と  $\alpha, \beta, \gamma$  ( $\alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 90^\circ$ ) から、結晶系が正方晶 (Tetragonal) で、単純格子 (P) である可能性が高いことを、示している。付録 B、表 B.4 [p.24] に示したように、複合格子であれば、それに応じ



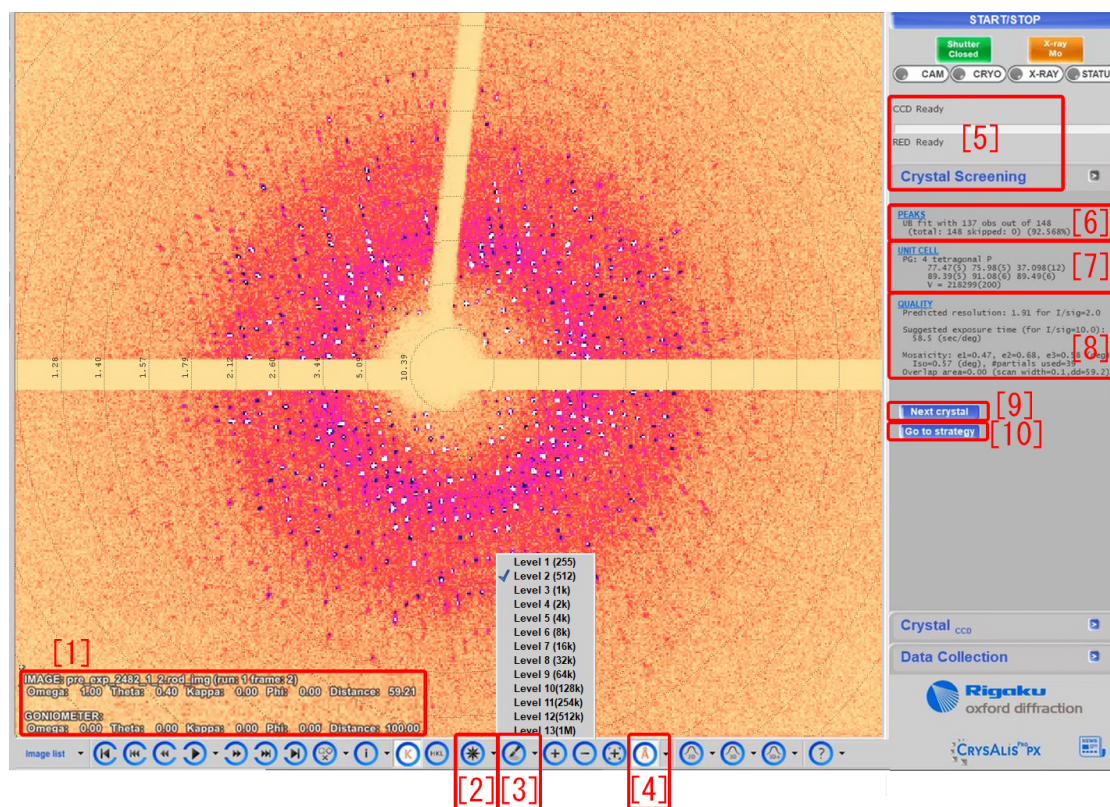


図 3.10 スクリーニング中に検出器に記録された X 線回折スポット

た消滅則があるが、これがなかったためである。図 3.10 [8] には、結晶の品質に関する情報が表示されている。

スクリーニングが終了すると、図 3.10 右の「Next crystal [9]」、「Go to strategy [10]」が、

青く表示される。結晶を替えてスクリーニングを行う場合は、「Next crystal [9]」をクリックし、図 3.1 [p.7] の手順からやり直す。「Go to strategy [10]」をクリックすると、次の第 4 章の記述にしたがって、本測定に取りかかることができる。

## 第 4 章

# 結晶外形の取得と本測定および積分強度の計算

### 4.1 ストラテジーの設定

図 4.1 は、本測定開始時に表示される「ストラテジーウィンドウ」である。以下に、番号を振った [1]-[17] の順に、これらの項目について説明する。

[1] には、スクリーニングにより見積もられた、格子定数  $[a, b, c \text{ (Å)}]$   $[\alpha, \beta, \gamma \text{ (deg)}]$  および単位胞の体積  $[V(\text{Å}^3)]$  が表示されている。図 4.1

[1] に示されているように、格子定数,  $a, b, c$  ( $a \approx b \neq c$ ) と  $\alpha, \beta, \gamma$  ( $\alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 90^\circ$ ) から、結晶系が正方晶 (Tetragonal) である可能性が高い。

[2] のプルダウンメニューからは、底心、面心、体心の格子を選択することもできるが、これらに該当する消滅が見つからなかったことから、(付録 B, 表 B.4 [p.24] 参照) 単純格子 (P-lattice) のままにする。

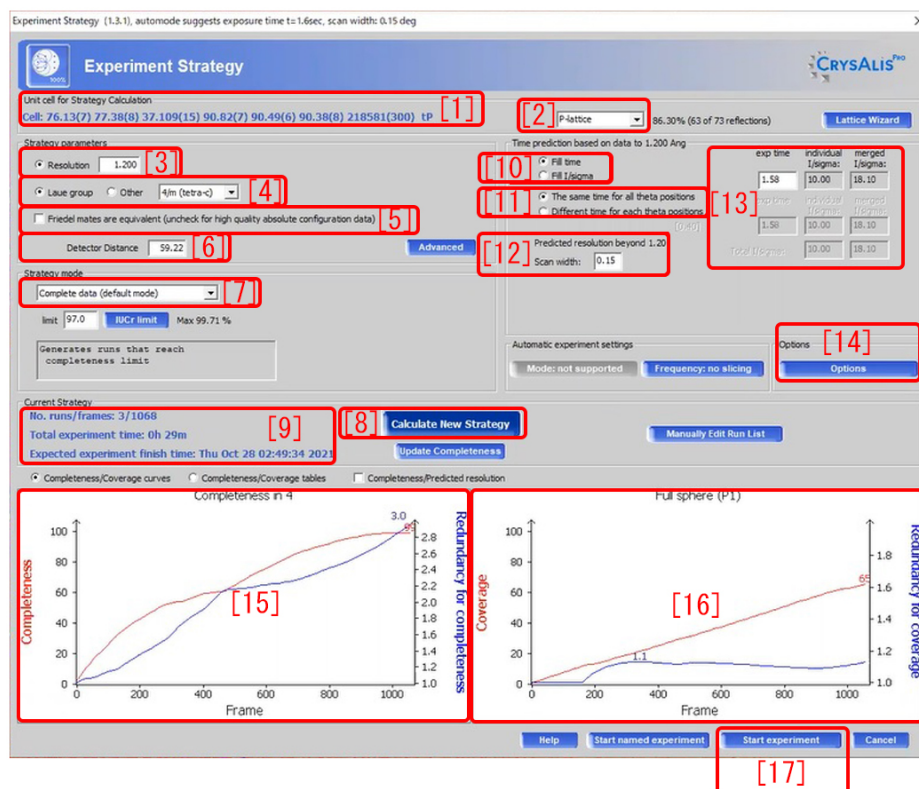


図 4.1 ストラテジーウィンドウ

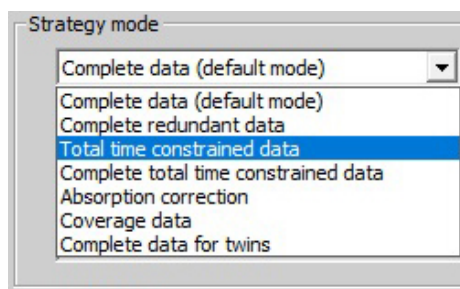


図 4.2 トータル計測時間設定モード



図 4.3 照明の手許スイッチ

「Resolution [3]」(分解能)には、 $1.2\text{\AA}$  が設定されているが、スクリーニングの際に、図 3.10 [8] [p.10] で見積もられた分解能が、 $1.91\text{\AA}$  なので、この程度の値でも差し支えない。「Laue group [4]」には「 $4/m$ 」が設定されているが、表 B.1 [p.22] のいちばん左の列を参照すると、正解の空間群 [ $P4_32_12(\#96)$ ] のラウエ群 ( $4/mmm$ ) とは異なる。後の処理で訂正することを前提に、あえてこのままにしておく。

「Friedel mates ... [5]」には、チェックが入っており、フリーデル対の反射強度を平均する設定になっているが、これを外してもかまわない。チェックを外すと、分子のキラリティーを決定できる設定になるが、タンパク質の分子はすべてキラルであり、キラリティーを決めることに意味はない。チェックを外すと、 $h\ k\ l$  反射と  $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$  反射の平均をとらなくなるので、測定時間は、ほぼ2倍になる。「[6] Detector distance」には  $59.22\text{mm}$  が設定されている。これは、この結晶に対して、CrysAlis<sup>Pro</sup> が推奨している値であり、このままで構わない。

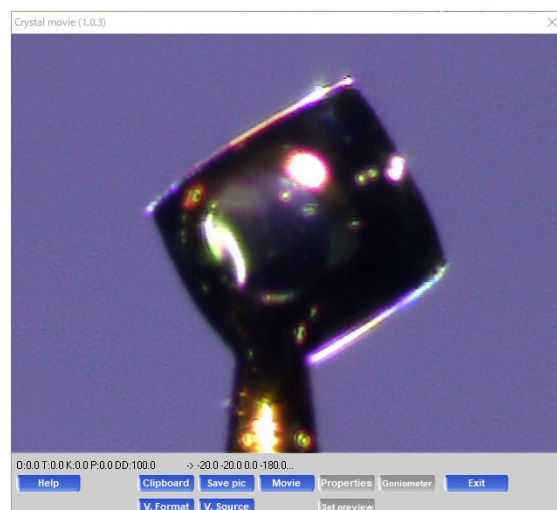


図 4.4 結晶の光学像撮影画面

「Complete data (default mode) [7]」が、「Strategy mode」として設定されている。これが最も推奨されるが、測定時間が限られているときは、図 4.2 のように、プルダウンメニューをクリックして「Total time constrained data」を選択して、制限時間内に測定を終了するモードを設定することもできる。

図 4.1 [p.11] [2]-[7], [10]-[14] の設定を変えたときには、必ず図 4.1 [p.11] 「[8] Calculate New Strategy」をクリックする必要がある。「Total experiment time [9]」の値と [15], [16] の表示が更新される。([15], [16] には、最初は何も表示されていない)。

図 4.1 [p.11] 右上の [11] では、低角領域と高角領域を同じ露光時間にするか、異なる露光時間にするかを選択できる。(Mo 線源の場合は、異なる露光時間を設定できず、[13] の下はグレー表示になる場合が多い)。「Scan width [13]」で、 $0.15$  (deg) が設定されており、このままにする。これだけ  $\omega$  軸が回転する間に、[13] に設定されているように、 $1.58$  (sec) の露光をすることになる。本測定の途中経過を検討して、この値を変更すべきケースもある。

「[14] Options」でオプションを設定できる。デフォルトでは、X 線による測定前に  $6$  (deg) 刻みでゴニオメーターの  $\omega$  軸を回転させて、結晶



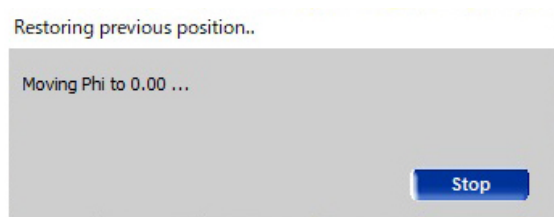


図 4.5 ギonioメーター駆動中の画面

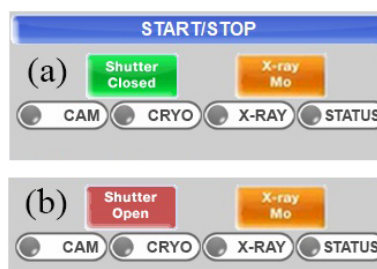


図 4.6 X線シャッターの開閉を示す画面

の光学像を撮影する設定になっているが、さらに回転角のステップを細かくしたり、光学像の撮影を省略したりすることができる。図 4.1 [15] [p.11] のグラフは、左軸に「Completeness」(原理的に測定可能な回折スポットのうち、どれだけの比率で回折スポットを取得するか)を、右軸に「Redundancy」(等価な反射を何回重複して計測するか)をプロットしたグラフが、それぞれ赤と青のカーブで描画されている。[16] のグラフは、結晶の空間群が、最も対称性が低い  $P_1$  であると仮定したときの「Completeness」と「Redundancy」がプロットされている。

図 4.1 「[17] Start experiment」のクリックで、本測定を開始できる。「[17] Start experiment」の左には、「Start named experiment」がある。金属原子などを含む特殊なタンパク質や、重原子置換やセレン置換を行ったタンパク質の場合は、これをクリックして、H, C, N, O, S 以外の構成元素を入力することができる。

## 4.2 結晶の光学像の撮影

本測定に取りかかる前に、デフォルトでは、結晶の光学像を撮影するようになっている。図 4.1 [p.11] 右の「[14] Option」をクリックすると、これを省略したり、角度送りのステップの変更したりすることができる。

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 4.3 「手許スイッチ」を ON にする。

図 4.4 は、結晶の光学像撮影中の画面である。これが終了すると、本測定が自動的に始まる。

```

C:\cryojet_runctrl - 実行
7つの列 (縦向き) 参照ID 参照ID 参照ID 参照ID
CrysalisPro run list data

Data collection mode: uncorrelated
Total number of frames:2054 (scan: 2054, reference: 0)
Disk space: 411.20Mb

Approximate data collection time (h:min): 0:06
# start end width exposure speed/rat omega theta kappa phi # to do # done
1 0 -81.000 73.050 0.150 0.150 0.000 - -3.600 28.000 120.000 1027 1027
2 0 -81.000 73.050 0.150 0.150 0.000 - -3.600 37.000 30.000 1027 1027

```

図 4.8 測定スケジュール

## 4.3 本測定

結晶の光学像の撮影が終わると、ギonioメーターが動き、その間、図 4.5 が表示される。

やがて、X線シャッターが開き、図 4.6 (a) の表示が、図 4.6 (b) のように変わり、露光が始まる。

図 4.7 では、図 3.10 [p.10] に示したスクリーニングと同じように、[1] には、ギonioメーターの位置情報が示されている。「[2] 星マーク」の右にある下向き三角形をクリックすると、右上にプルアップメニューが表示され、図の濃さを 13 段階から選択できる。「[3] 筆マーク」をクリックすると、図の描画色を変えることができ、右の下向き三角形のクリックで表示されるプルアップメニューから、描画色を選択することもできる。「[4] Å マーク」のクリックで、等分解能曲線 (リゾリューションアーク) の表示非表示を切り替えることができ、下向き三角形のクリックで表示されるプルアップメニューから、その間隔を選択できる。[5] には、測定が進行中であり、終了予定時刻が表示されている。また、積分強度の計算が、測定と同時進行で行われていることが示されている。「[6] List runs」をクリックすると、設定された測定スケジュールと進行状況が、図 4.8 のように表示される。



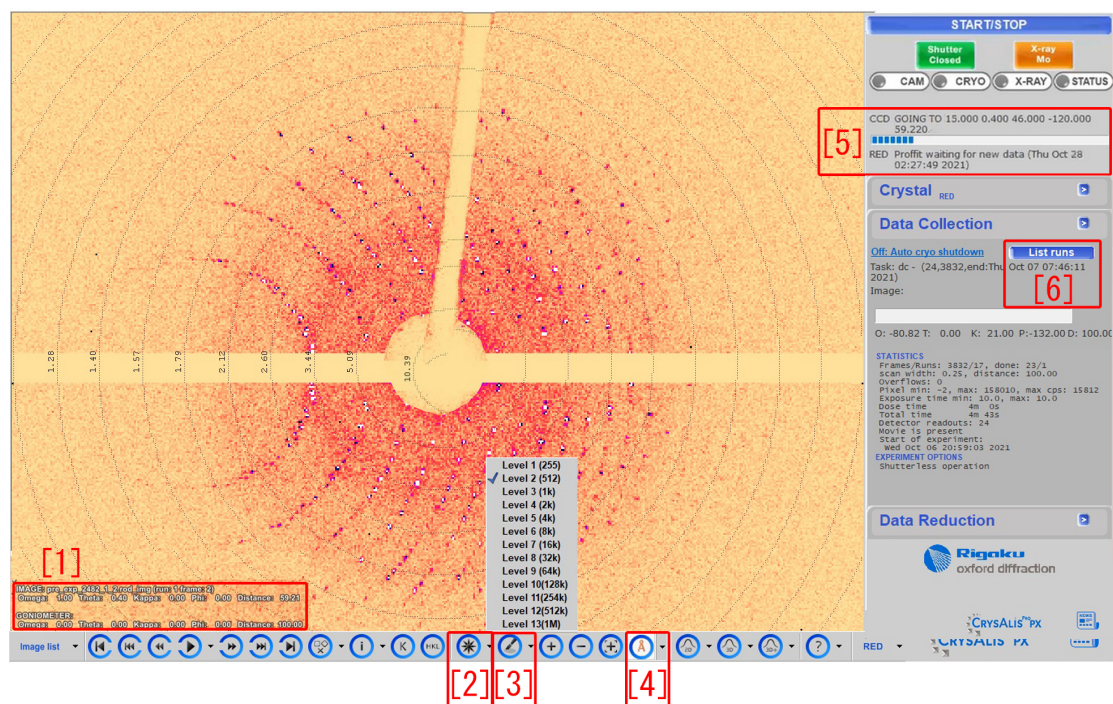


図 4.7 露光中の画面

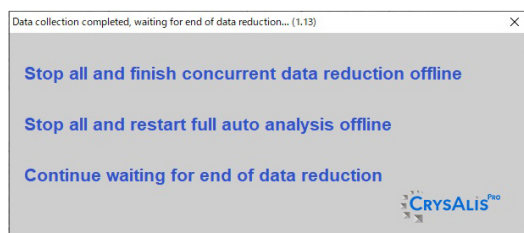


図 4.9 測定終了時の表示

図 4.9 [p.14] は、測定終了時に画面の中央に表示される。このとき、画面の右上には、図 4.10 (a) [p.14] が表示されている。これは、測定が完了し、積分強度の計算が終わるのを待っている状態を示す。図 4.9 を放置しておくと、図 4.10 (b) が表示され、測定は終了となる。

このあと、結晶構造の解析には「Finalize」する必要がある。CrysAlis<sup>Pro</sup>(フリーウェア)を各自

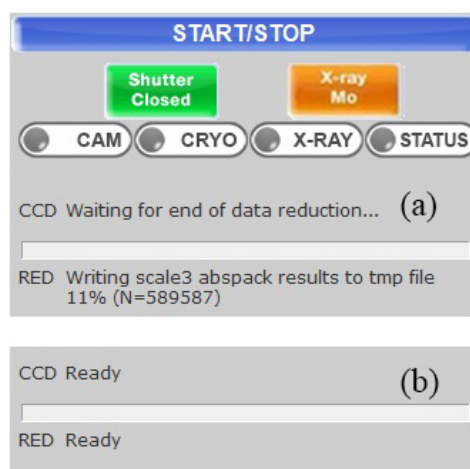


図 4.10 測定と積分強度計算の終了

のパソコンにインストールし、「Finalize」できるので、データを持ち帰った上で、以降のデータ処理を Part2c マニュアルの記述にしたがって行う。

## 付録 A

# 逆格子を定義する合理性

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

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

### A.1 ブラッグの反射条件

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

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

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

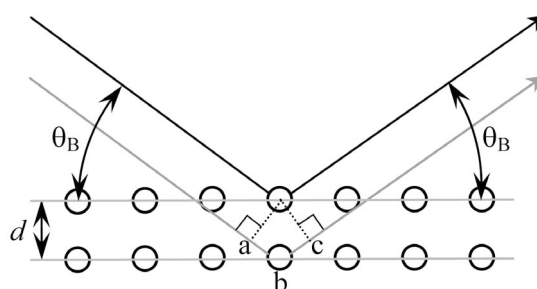


図 A.1 ブラッグの反射条件

に記述するのも一般的である。

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

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

### A.2 ラウエの反射条件

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

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

$$= \vec{R_0R_1} \cdot \vec{s_1} - \vec{R_0R_1} \cdot \vec{s_0} = n_0\lambda. \quad (\text{A.3b})$$

$\vec{s_0}$  と  $\vec{s_1}$  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



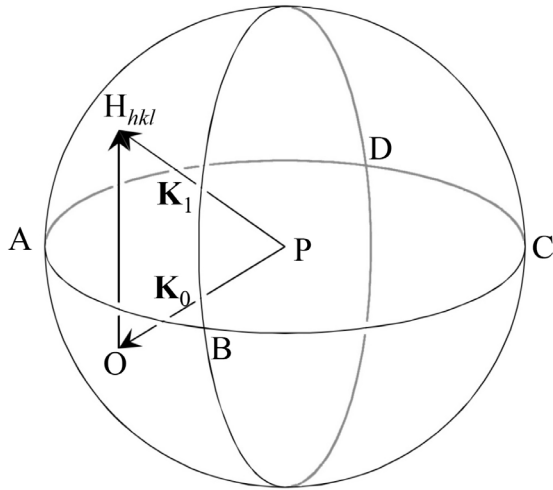


図 A.3 エバルト球

式 (A.7) [p.16] 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.16] で  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  を定義したのである。

$hkl$  反射 ( $h, k, l$  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.16] 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.16] 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.15], 式 (A.5) [p.16], 式 (A.6) [p.16] 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.15] 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.16] 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.15] や図 A.2 [p.16] を描いて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.15] の  $d'$  の逆数の長さを持つベクトルである。このことを, 以下の記述で証明する。

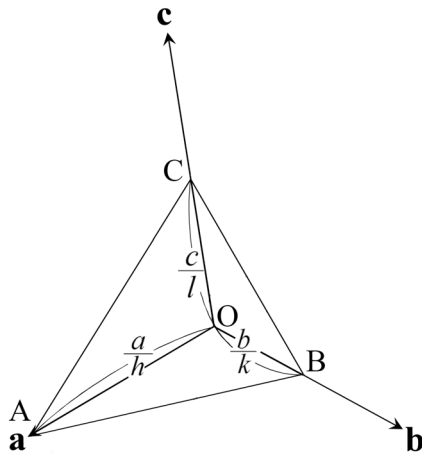


図 A.4 ミラーの作図法とミラー指数

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

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

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

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

一般に平面の方程式は次のように表される。

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

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

#### A.4 ミラーの作図法とミラー指数

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



単位法線ベクトルの内積により求められ、

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

上記のように、ミラーの作図法の解釈には、かなり煩雑な説明が必要であり、直感的な理解も困難である。図 A.4 [p.18] の作図法は最も古く、歴史的に重要であるため、多くの教科書に掲載されているが、これによりブラッグ反射を理解しようという立場は、全く勧められない。

To be continued

## 付録 B

# 消滅則から空間群を求める

=> general reflections sorted into even/odd parity classes

|     |      |      |         |     |     |      |      |         |     |      |      |         |
|-----|------|------|---------|-----|-----|------|------|---------|-----|------|------|---------|
| eee | totl | obsd | <I/sig> | [1] | eeo | totl | obsd | <I/sig> | eeo | totl | obsd | <I/sig> |
|     | 205  | 196  | 30.0    |     |     | 253  | 240  | 29.2    |     | 289  | 272  | 32.1    |
| ooo | totl | obsd | <I/sig> |     | ooo | totl | obsd | <I/sig> | ooo | totl | obsd | <I/sig> |
|     | 370  | 354  | 39.4    |     |     | 337  | 322  | 40.5    |     | 419  | 392  | 40.3    |
| ooo | totl | obsd | <I/sig> |     | ooo | 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    |
| 0kl zone  | 89   | 80   | 43.2    |    | 110  | 106  | 54.0    |
| h0l zone  | 34   | 31   | 43.8    |    | 40   | 11   | 2.2*    |
| hk0 zone  | 62   | 57   | 39.1    |    | 66   | 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    |
| 0kl 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        | totl | obsd | <I/sig> | o  | 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 |         |          |
| 0k0 line | 17   | 17   | 74.6    | 16 | 2    | 1.7* | 2.3     |          |
| 00l line | 10   | 8    | 102.3   | 9  | 1    | 2.4* | 2.4     |          |
| h00 line | 3    | 3    | 95.0    | 6  | 6    | 38.3 | 40.3    |          |

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

単結晶構造解析において非常に重要なプロセスのひとつが、結晶の空間群決定である。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

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

| a+b=4n   |       |      |         | [5] | a+b not equal 4n  |      |         |  |
|----------|-------|------|---------|-----|-------------------|------|---------|--|
|          | total | obsd | <I/sig> |     | total             | obsd | <I/sig> |  |
| 0kl 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    |      |         |  |
|          | total | obsd | <I/sig> |     | total             | obsd | <I/sig> |  |
| 0k0 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 |      |         |  |
|          | total | obsd | <I/sig> |     | total             | 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        |  |  |  | [6] | h+l=3n            |  | h+l not equal 3n  |  |
| totl obsd <1/sig>   |  |  |  |     | totl obsd <1/sig> |  | totl obsd <1/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 <1/sig>   |  |  |  |     | totl obsd <1/sig> |  | totl obsd <1/sig> |  |
| h-h0l 26 22 62.7    |  |  |  |     | 49 43 55.6        |  | 102 98 56.7       |  |
| l=3n                |  |  |  |     | l not equal 3n    |  |                   |  |
| totl obsd <1/sig>   |  |  |  |     | totl obsd <1/sig> |  |                   |  |
| 000l line 7 2 32.5  |  |  |  |     | 12 7 67.7         |  |                   |  |
| l=6n                |  |  |  |     | l not equal 6n    |  |                   |  |
| totl obsd <1/sig>   |  |  |  |     | totl obsd <1/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  $P2_1/c(\#14)$ ]

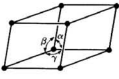
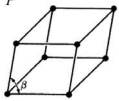
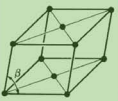
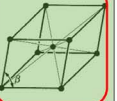
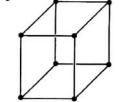
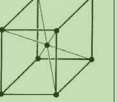
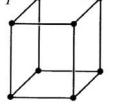
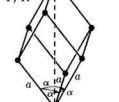
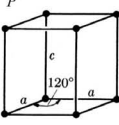
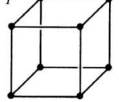
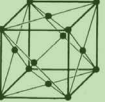
Space group # 14    setting # 1  
The selected space group symbol is:  $P2_1/c$

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.24] 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.24] 最後の段落を参照

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

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

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

#### Reflection conditions

##### General:

$$h0l : l = 2n$$

$$0k0 : k = 2n$$

$$00l : l = 2n$$

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

図 B.2 [p.21] 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<br>(紙面に垂直) | 図形記号<br>(紙面に平行) |
|------------------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| 鏡面<br>(Mirror plane)               | $m$                  |                 |                 |
| 軸映進面<br>(Axial glide plane)        | $a, b \text{ or } c$ |                 |                 |
| 軸映進面<br>(Axial glide plane)        | $a, b \text{ or } c$ |                 |                 |
| 二重映進面<br>(Double glide plane)      | $e$                  |                 |                 |
| 対角映進面<br>(Diagonal glide plane)    | $n$                  |                 |                 |
| ダイヤモンド映進面<br>(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.21] 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.21] と図 B.2 [p.21] 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<br>(紙面に垂直) | 図形記号<br>(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。



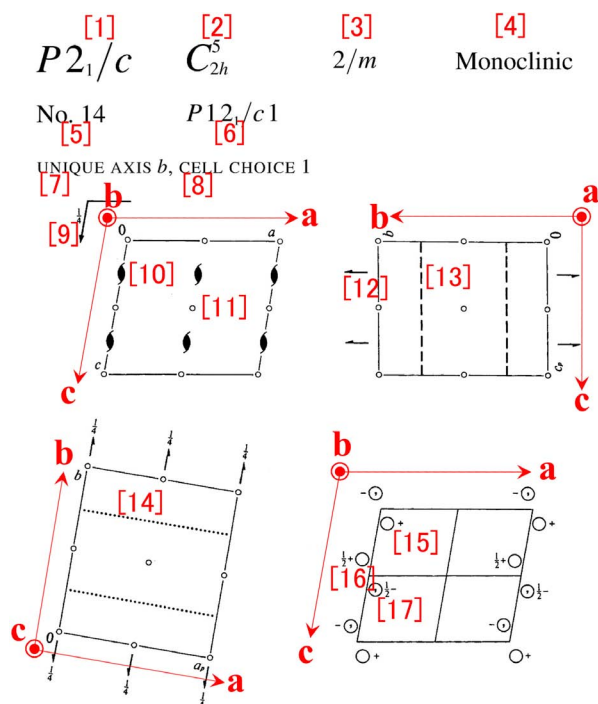


図 B.5 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A の  $P2_1/c$  (#14) の表示。  
タンパク質結晶ではこの空間群はあり得ない。

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うのが、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於いて分類した群である。

表 B.1 [p.22], 表 B.2 [p.23], 表 B.3 [p.23] に示す対称要素から、結晶は 230 種類の空間群に分類されることがわかっている。

## B.2 空間群の記号

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

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

表 B.4 複合格子による消滅則

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

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

| 映進面の名称<br>(記号) | 面法線 | 反射条件<br>(消滅しない条件) | 例                                            |
|----------------|-----|-------------------|----------------------------------------------|
| 軸映進面(a)        | b   | $h0l: h=2n$       | P 12 <sub>1</sub> /a1 (#14)                  |
| 軸映進面(a)        | c   | $hk0: h=2n$       | P 112 <sub>1</sub> /a (#14)                  |
| 軸映進面(b)        | a   | $0kl: k=2n$       | P 2 <sub>1</sub> /b 11 (#14)                 |
| 軸映進面(b)        | c   | $hk0: k=2n$       | P 112 <sub>1</sub> /b (#14)                  |
| 軸映進面(c)        | a   | $0kl: l=2n$       | P 2 <sub>1</sub> /c11 (#14)                  |
| 軸映進面(c)        | b   | $h0l: l=2n$       | P 12 <sub>1</sub> /c1 (#14)<br>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 <sub>1</sub> /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<br>(消滅しない条件) | 例                                                                                                    |
|---------------------|-----|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2 <sub>1</sub> らせん軸 | a   | $h00: h=2n$       | P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (#19)<br>P 12 <sub>1</sub> 1 (#4)                     |
| 2 <sub>1</sub> らせん軸 | b   | $0k0: k=2n$       | P 12 <sub>1</sub> /c1 (#14)<br>C 12/c1 (#15)<br>P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (#19) |
| 2 <sub>1</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=2n$       | P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (#19)                                                 |
| 3 <sub>1</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=3n$       |                                                                                                      |
| 3 <sub>2</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=3n$       |                                                                                                      |
| 4 <sub>1</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=4n$       | P 4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (#92)                                                              |
| 4 <sub>2</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=2n$       |                                                                                                      |
| 4 <sub>3</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=4n$       | P 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (#96)                                                              |
| 6 <sub>1</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=6n$       |                                                                                                      |
| 6 <sub>2</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=3n$       |                                                                                                      |
| 6 <sub>3</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=2n$       |                                                                                                      |
| 6 <sub>4</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=3n$       |                                                                                                      |
| 6 <sub>5</sub> らせん軸 | c   | $00l: l=6n$       |                                                                                                      |

表 B.7 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, Chapter 3.1 の一部MONOCLINIC, Laue class  $2/m$ 

| Unique axis $b$      |                     |       |                                   | Laue class $1\ 2/m\ 1$     |                          |                                                               |
|----------------------|---------------------|-------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Reflection condition |                     |       |                                   | Point group                |                          |                                                               |
| $hkl$<br>$0kl\ hk0$  | $h0l$<br>$h00\ 00l$ | $0k0$ | Extinction symbol                 | 2                          | $m$                      | $2/m$                                                         |
| [1]<br>[2]<br>[3]    | $h$                 | $k$   | $P1\bar{1}$<br>$P12_11$<br>$P1a1$ | $P121$ (3)<br>$P12_11$ (4) | $P1m1$ (6)<br>$P1a1$ (7) | $P1\ 2/m\ 1$ (10)<br>$P1\ 2_1/m\ 1$ (11)<br>$P1\ 2/a\ 1$ (13) |
|                      | $h$                 | $k$   | $P1\ 2_1/a\ 1$                    |                            |                          | $P1\ 2_1/a\ 1$ (14)                                           |
|                      | $l$                 |       | $P1c1$                            |                            | $P1c1$ (7)               | $P1\ 2/c\ 1$ (13)                                             |
|                      | $l$                 | $k$   | $P1\ 2_1/c\ 1$                    |                            |                          | $P1\ 2_1/c\ 1$ (14)                                           |
|                      | $h+l$               |       | $P1n1$                            |                            | $P1n1$ (7)               | $P1\ 2/n\ 1$ (13)                                             |
|                      | $h+l$               | $k$   | $P1\ 2_1/n\ 1$                    |                            |                          | $P1\ 2_1/n\ 1$ (14)                                           |
| $h+k$                | $h$                 | $k$   | $C1\bar{1}$                       | $C121$ (5)                 | $C1m1$ (8)               | $C1\ 2/m\ 1$ (12)                                             |
| $h+k$                | $h, l$              | $k$   | $C1c1$                            |                            | $C1c1$ (9)               | $C1\ 2/c\ 1$ (15)                                             |
| $k+l$                | $l$                 | $k$   | $A1\bar{1}$                       | $A121$ (5)                 | $A1m1$ (8)               | $A1\ 2/m\ 1$ (12)                                             |
| $k+l$                | $h, l$              | $k$   | $A1n1$                            |                            | $A1n1$ (9)               | $A1\ 2/n\ 1$ (15)                                             |
| $h+k+l$              | $h+l$               | $k$   | $I1\bar{1}$                       | $I121$ (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.21] 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  $\bigcirc$  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  $\bigcirc$  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.22] 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.26]) 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.22] 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.21] と図 B.2 [p.21] 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

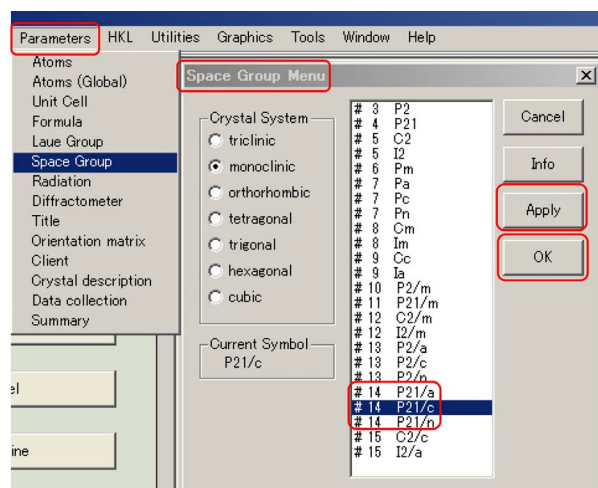


図 B.6 CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直す (低分子結晶の場合)

よい。

低分子結晶の場合、図 B.1 [p.21] 「[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.21] 「[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.21] 「[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.25] 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.25] 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。

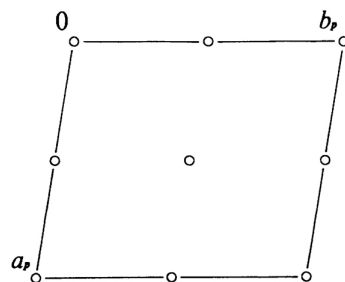


図 B.7 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A  $P\bar{1}$ (#2)。対称中心を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない。位相問題は単純である

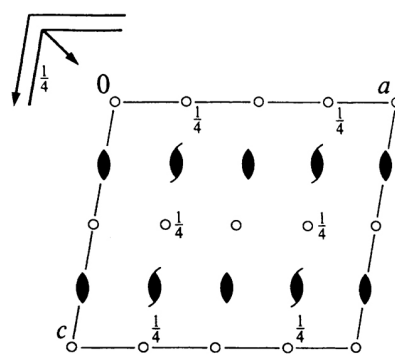


図 B.8 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A  $C2/c1[C2/c]$ (#15)。映進面を持つため、この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない

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.25] 「[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.24] 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),

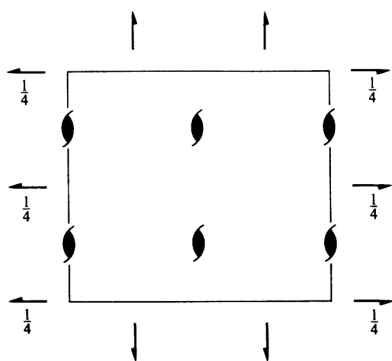


図 B.9 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A  $P2_12_12_1$  (#19)

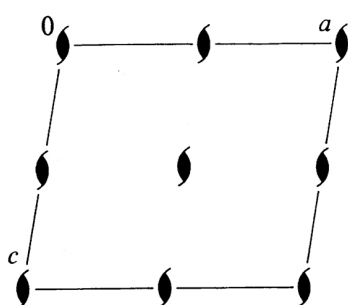


図 B.10 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A  $P12_11[P2_1]$  (#4)

$P2_12_12_1$  (#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.24] 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  $P12_11/c1$ ) の対称要素は、表 B.5 [p.24] に示す  $c$  映進面と表 B.6

[p.24] 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.24] 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.22] 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.24] 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.24] 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.24] 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。

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

#### B.4.4 斜方晶 $P2_12_12_1$ (#19)

図 B.9 [p.27] 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.24] を参照して反射条件は次のように与えられる。

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

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

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

図 B.10 [p.27] 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.24] から次のように反射条件が与えられる。

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

### B.5 消滅則の数学的証明

この節は, 時間があるときに参考までに読むとよい。

表 B.1[p.22], B.2[p.23], B.3[p.23] 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。

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

ここで,  $\int_{\text{cell}} d\mathbf{r}$  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.15] 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.24] に複合格子による消滅則を一覧にしてある。以下, 底心, 体心, 面心の複合格子によってなぜこのような消滅則が生じるかを記述する。

##### B.5.1.1 底心格子による消滅

$C$  底心格子の対称性は, 次の式で表される。

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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



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

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

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

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

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

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

$h+k$  が奇数のとき上の式を満たすので、反射条件 (反射が消滅しない条件) は、表 B.4 [p.24] 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.24] 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.29] 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.24] 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.28] 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.24] 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.24] 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 **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.28] 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。

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

$f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  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.24] 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

**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.28] 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。

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

$f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$  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.24] 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して表 B.5 [p.24] 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.24] 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。**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.24] 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.35] 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.37] 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.28] 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.24] 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.24] 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.28] 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。

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

同様にしてらせん軸 ( $4_2$ ) 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.28] 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.40] を参照。



To be continued

## 付録 C

# 三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則

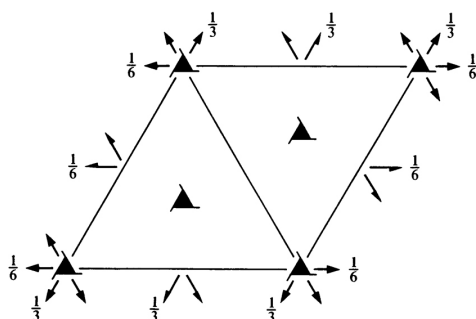


図 C.1 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。  
 $P3_121$ (#152)

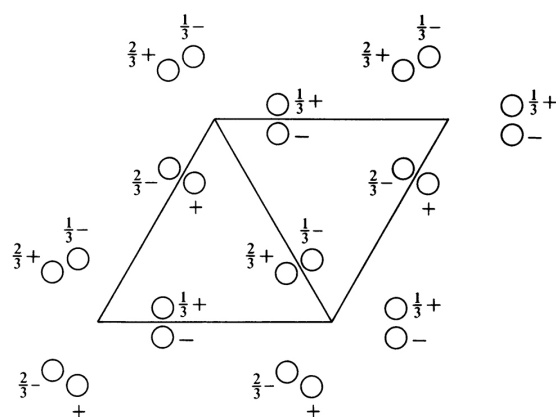


図 C.2 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。  
 $P3_121$ (#152)

この章は、時間があるときに参考までに読むことが推奨される。

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

### C.1 三方晶の場合

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

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

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

単位胞は、正三角形をふたつ連ねた菱形である。三方晶については一般に、3 回軸を  $c$  軸にとる。 $a$  軸と  $b$  軸は同じ長さで互いに  $120^\circ (= \frac{2}{3}\pi)$  の角をなす。図 C.1 に示すように、 $c$  軸方向に  $3_1$  らせん軸が存在し、 $a$  軸と  $b$  軸方向に  $2_1$  らせん軸が存在する。しかし三方晶の場合は、 $2_1$  らせん軸による反射の消滅はない。これについては §C.1.4 [p.37] に記述する。

#### C.1.2 実格子と逆格子ベクトルのとり方

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

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

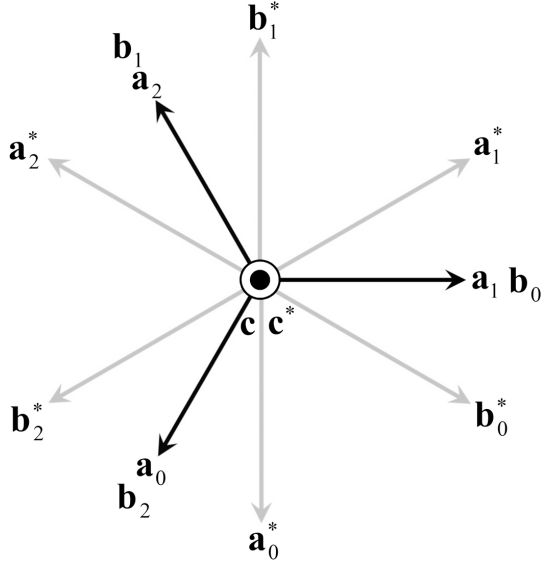


図 C.3 三方晶および六方晶に対する座標のとり方。実格子 (黒) と逆格子 (グレー) の基本並進ベクトル

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

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

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

逆格子をこのように定義することの合理性については、付録 A [p.15] 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.28] 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。

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

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

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

式 (B.2) [p.28] 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.35] 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.36] 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。

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

式 (B.2) [p.28] のように消滅条件 (実は存在しないのだが) を記述すると

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

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

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

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

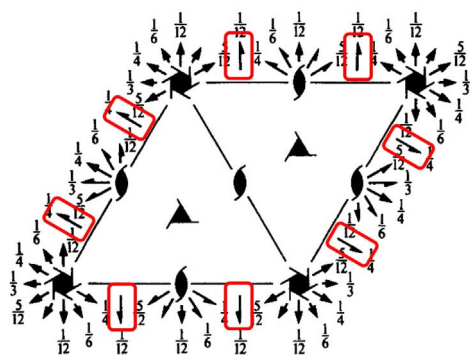


図 C.4 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。  
P6<sub>1</sub>22(#178)

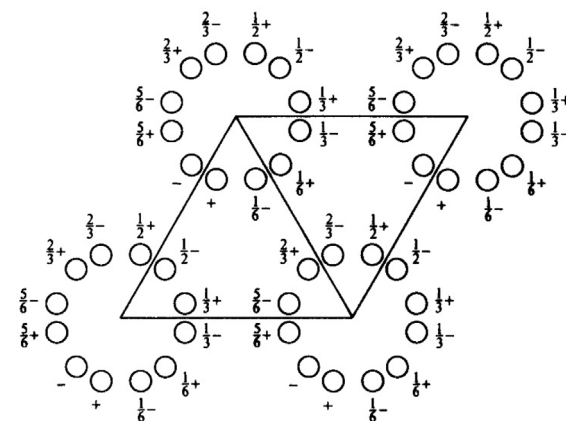


図 C.5 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。  
P6<sub>1</sub>22(#178)

条件として次の式が得られる。

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

上の式は、2<sub>1</sub> 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.31] 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.35] の紙面には 3 方向の 2<sub>1</sub> らせん軸が示されている。図 C.3 [p.36] 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.36] 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.35] に示された 2<sub>1</sub> らせん軸と平行なものはない。

## C.2 六方晶の場合

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

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

単位胞のとり方は図 C.1 [p.35], 図 C.2 [p.35] に示した三方晶の場合と同様である。図 C.4 に赤枠で囲った 2<sub>1</sub> らせん軸があり、図 C.3 [p.36] 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.36] 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.28] 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

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

$l = 6n$  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.38] 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.38] に示す  $P6_122$  (#178) の反射条件となる。



C.2.4  $6_2$  らせん軸による消滅則の導出

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

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

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

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

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、以下のようになる。

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

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

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

## 付録 D

# 結晶形状の 3 次元データ取得

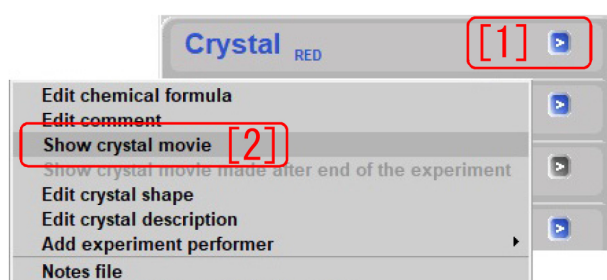


図 D.1 Crystal タブのメニューを表示

### 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.43] でも同様に, [1],[2],[3],[4], [1] の順にクリックし図 D.6 [p.43] のように結晶を内包する白い「箱」を作成,
3. 図 D.7 [p.43] [7] で「Snap」をチェックし, 図 D.6 [p.43] [R] のクリックにより結晶像を回転させ, 図 D.8 [p.43] 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.44] 「Add face」, 図 D.10 [p.44] 「[3]Add face」の順にクリックして結晶側面を登録,
4. 図 D.8 [p.43] [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.46] のような結晶外形を取得し, 図 D.20 [p.46] 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 4 章 §4.2 [p.13] 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 4.1 [14] Option [p.11] をクリックして, 光学像の取得を省略する設定していなければ, 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<sup>Pro</sup> 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.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,

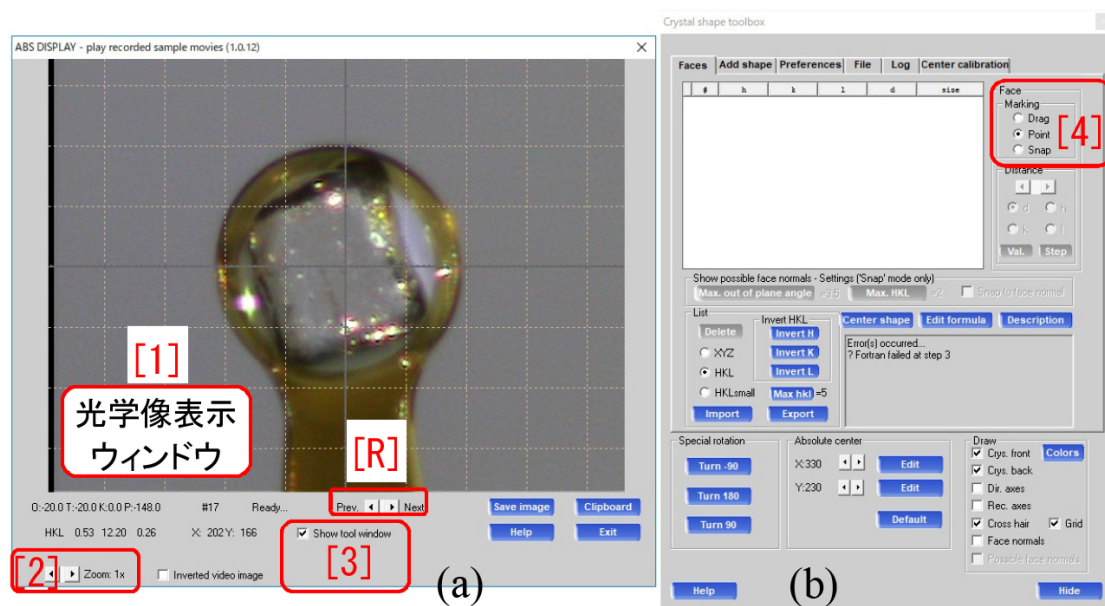


図 D.2 結晶外形データ処理初期画面

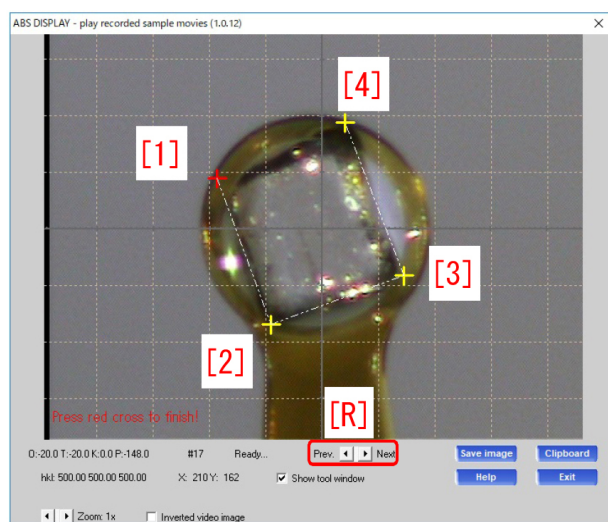


図 D.3 結晶外形データ取得画面 (その 1)

#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)

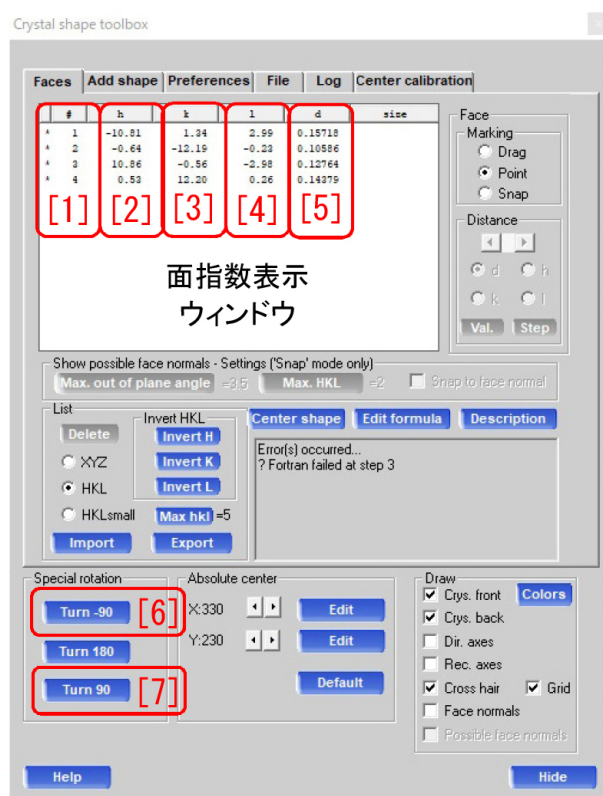


図 D.4 ツールウィンドウ (Tool Window #1)

[p.16] 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  $90^\circ$  回転させると、図 D.5 [p.43]



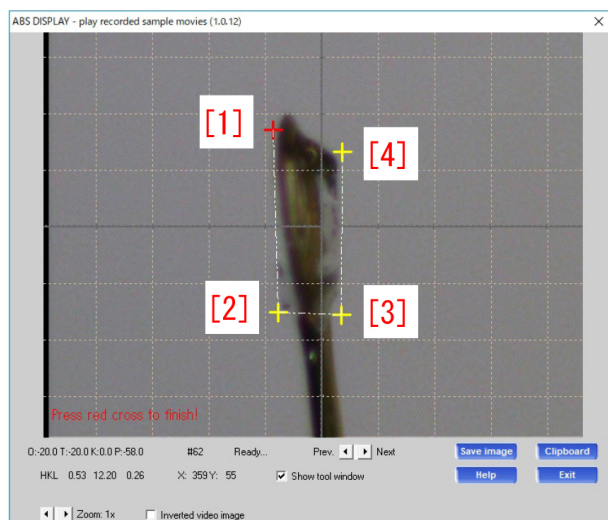


図 D.5 結晶外形データ取得画面 (その 2)



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.42] の [1]-[5] に加え、面の面積 ([6]) size [mm<sup>2</sup>] 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、

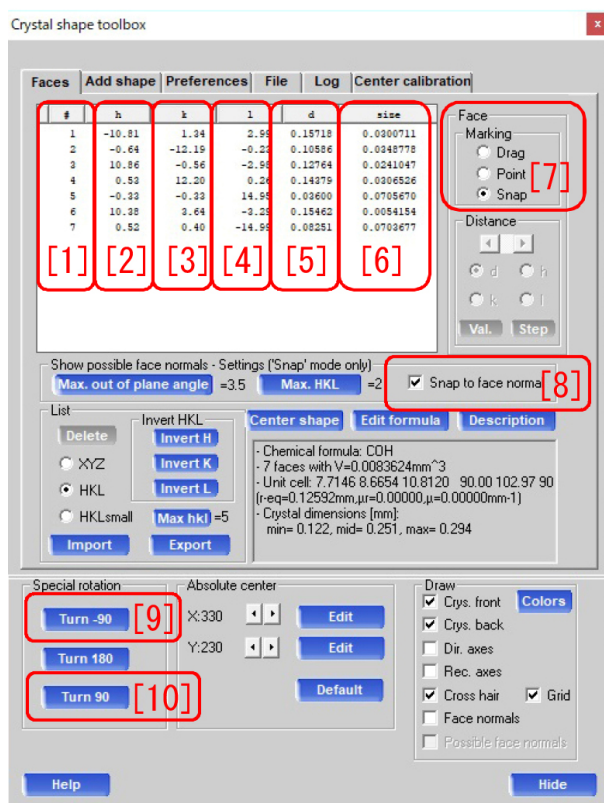


図 D.7 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 1)

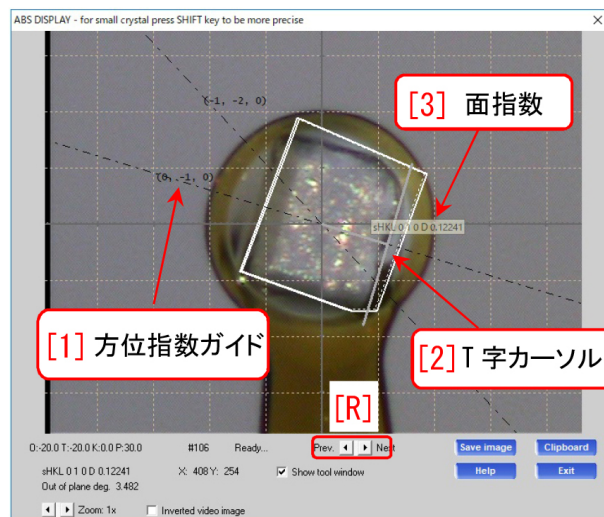


図 D.8 結晶外形データ取得画面 (その 4)

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

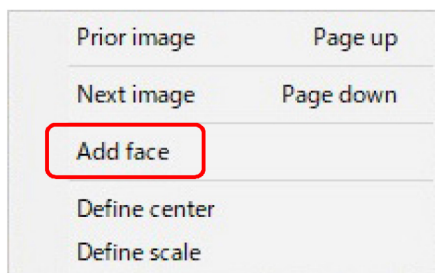


図 D.9 図 D.8 「[2] T 字カーソル」を右クリックしたところ

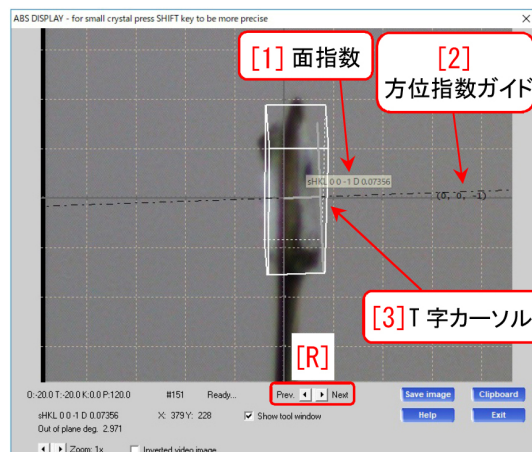


図 D.12 結晶外形データ取得画面 (その 5)

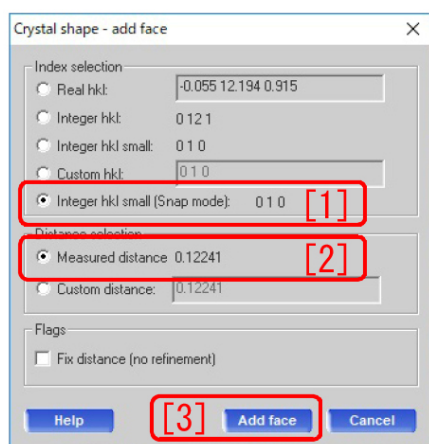


図 D.10 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 1)

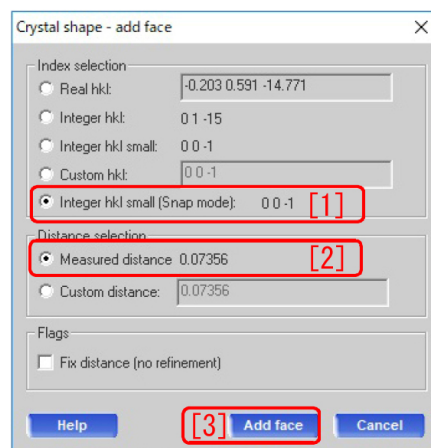


図 D.13 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 2)

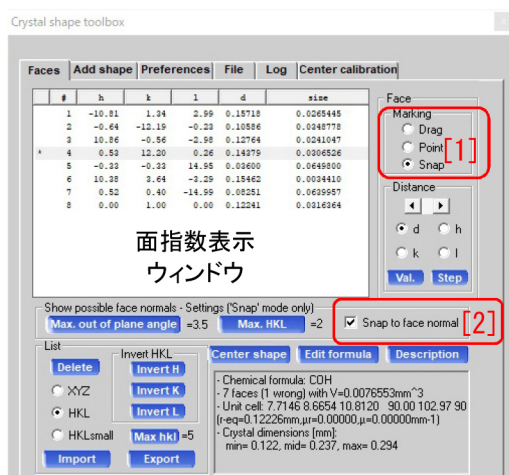


図 D.11 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 2)

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.45] の手順で、0 0  $\bar{1}$



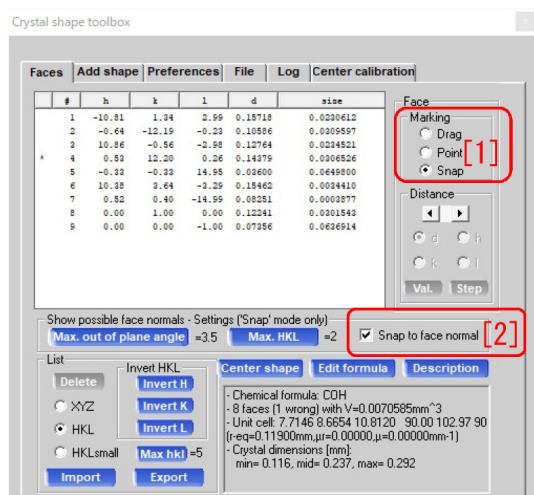


図 D.14 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 3)

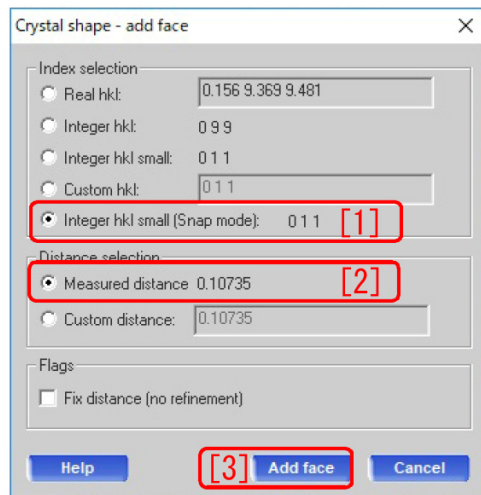


図 D.16 結晶面追加 (add face) ウィンドウ (その 3)

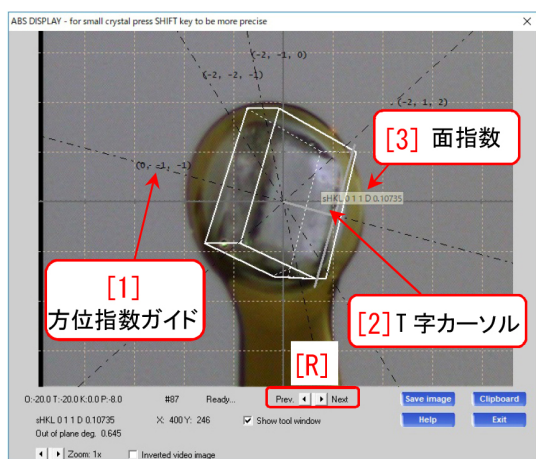


図 D.15 結晶外形データ取得画面 (その 6)

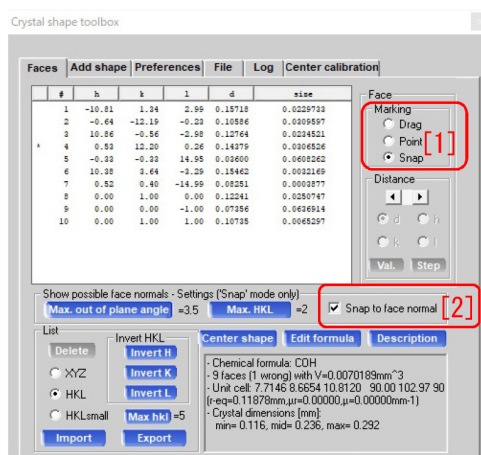


図 D.17 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 4)

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 0 0  $\bar{1}$  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 0 0  $\bar{1}$  の面をトレースし直す必要がある。

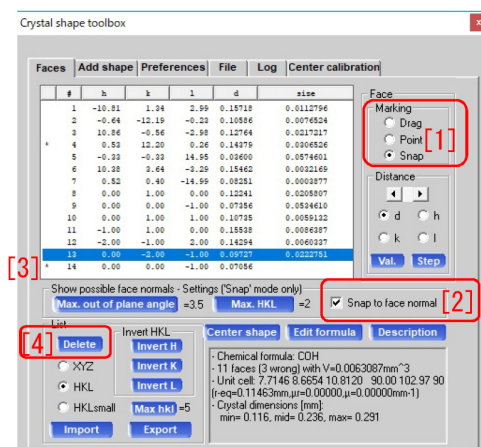


図 D.18 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 5)



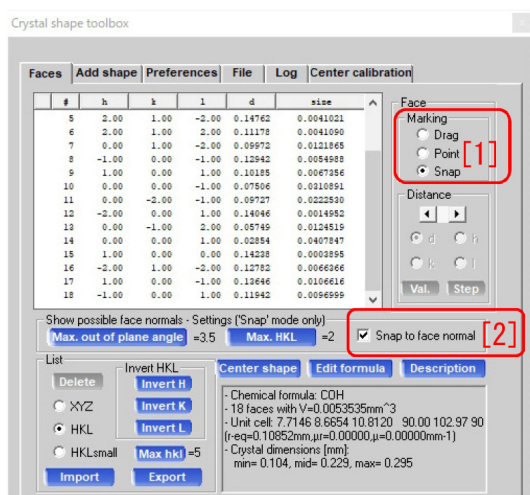


図 D.19 結晶外形取得ツールウィンドウ (その 6)

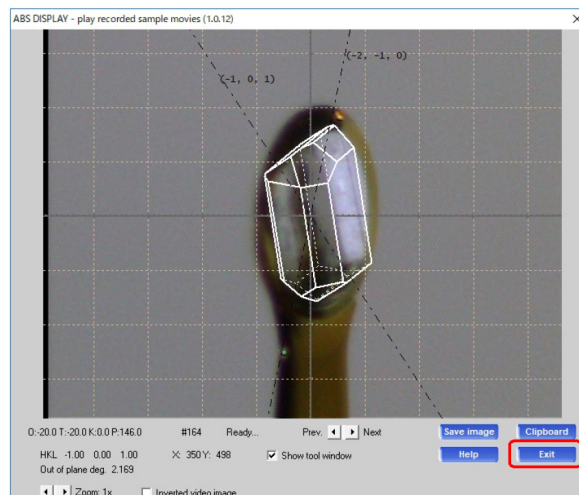


図 D.20 結晶外形データ取得画面 (その 7)

## 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。

## 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<sup>Pro</sup> の終了

表紙, 図 0 右上の「×」をクリックして、CrysAlis<sup>Pro</sup> 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 検出器内の湿度の再確認

第 1 の記述した操作 (検出器内の湿度の確認) を再実行する。

## E.5 CrysAlis<sup>Pro</sup> の再立ち上げ

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

## E.6 コンピューターの再起動

前節 §E.5 の操作を実行しても回復しないときは、立ち上がっているすべてのソフトウェアを終了してから、コンピューターを再起動 (アカウント、パスワードとも「Rigaku」) してから、§E.3-§E.5 の手順を再実行する。

# 索引

## 記号／数字

|                    |        |
|--------------------|--------|
| $4/m$              | 12     |
| $4/mmm$            | 12     |
| 4つの反射指数 $hkl$ の合理性 | 35, 36 |

## A

|                |        |
|----------------|--------|
| $Aba2$ (#41)   | 25     |
| $Abm2$ (#39)   | 25     |
| add face ウィンドウ | 44, 45 |
| $Ama2$ (#40)   | 25     |
| $Amm2$ (#38)   | 25     |

## B

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Bravais lattice | 21, 23 |
|-----------------|--------|

## C

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| $C12/c1$                      | 26, 27  |
| $C2/c$ (#15)                  | 26, 27  |
| camserver                     | 1       |
| CrysAlis Pro                  |         |
| アイコン                          | i       |
| 初期画面                          | i       |
| CrysAlis <sup>Pro</sup> の立ち上げ | 3       |
| Crystal Screening ウィンドウ       | 4, 7, 8 |
| Crystal タブのメニュー               | 41      |
| Cubic                         | 21      |
| c 映進面                         | 25      |

## D

|        |    |
|--------|----|
| D アミノ酸 | 30 |
|--------|----|

## E

|       |        |
|-------|--------|
| Ewald | 15, 16 |
|-------|--------|

## F

|                 |    |
|-----------------|----|
| FrameGrabber PC | 1  |
| Friedel mates   | 12 |

## H

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| H-M 表記                   | 24–28  |
| Hermann-Mouguin notation | 24, 27 |
| Hexagonal                | 21     |

## L

|        |        |
|--------|--------|
| Laue   | 15, 16 |
| L アミノ酸 | 30     |

## M

|            |                   |
|------------|-------------------|
| Monoclinic | 21, 23–25, 27, 28 |
|------------|-------------------|

## O

|              |        |
|--------------|--------|
| Orthorhombic | 21, 28 |
|--------------|--------|

## P

|                 |        |
|-----------------|--------|
| $P\bar{1}$ (#2) | 26, 27 |
| $P112_1$        | 28     |
| $P112_1/a$      | 25     |

|                    |               |
|--------------------|---------------|
| $P112_1/b$         | 25            |
| $P112_1/n$         | 25            |
| $P12_1/a1$         | 25, 26        |
| $P12_1/c1$         | 25, 26        |
| $P12_1/n1$         | 25, 26        |
| $P12_11$           | 26–28         |
| $P2_1$ (#4)        | 26–28         |
| $P2_1/b11$         | 25            |
| $P2_1/c$ (#14)     | 21–24, 26, 27 |
| $P2_1/c11$         | 25            |
| $P2_1/n11$         | 25            |
| $P2_111$           | 28            |
| $P2_12_12_1$ (#19) | 25–28         |
| $P3_121$ (#152)    | 35            |
| $P4_32_12$ (#96)   | 12            |
| $P6_122$ (#178)    | 37–39         |
| PILATUS 200K       | 1             |
| process.out        | 21            |

## S

|                     |    |
|---------------------|----|
| Schönflies notation | 24 |
| Strategy            | 11 |

## T

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Taurine         | 21, 23 |
| Tetragonal      | 21     |
| Tetragonal(正方晶) | 9, 11  |
| Triclinic       | 21, 27 |
| Trigonal        | 21     |
| T 字カーソル         | 43, 44 |

## W

|                   |    |
|-------------------|----|
| Wyckoff, R. W. G. | 23 |
|-------------------|----|

## X

|         |   |
|---------|---|
| X 線源の選択 | 3 |
| X線源の選択  | 3 |

## あ

|            |            |
|------------|------------|
| 位相問題       | 24, 26, 27 |
| 映進面        | 25, 30     |
| エバルト       | 15, 16     |
| エバルト球      | 15, 17     |
| エバルトの反射条件  | 15–17      |
| エラーからのリカバー | i, 47      |

## か

|                  |                |
|------------------|----------------|
| 回折強度データの収集 (本測定) | 11             |
| カムサーバー           | 1              |
| 乾燥窒素             | 1              |
| 基本並進ベクトル         | 16             |
| 逆空間              | 15, 17         |
| 逆格子              | 15, 17         |
| 逆格子基本ベクトル        | 16, 42         |
| 逆格子点             | 17             |
| 空間群              | 21, 23, 24, 35 |
| 群論               | 23             |

|                     |                        |
|---------------------|------------------------|
| 結晶外形取得ツールウィンドウ      | 43-45                  |
| 結晶外形データ             | 41, 43-46              |
| 結晶系                 | 9, 11, 23              |
| 結晶形状の 3 次元データ取得     | 41                     |
| 結晶構造因子              | 28                     |
| の定義式                | 28                     |
| 結晶の光学像の撮影           | 13                     |
| 結晶の消滅則              | 15                     |
| 結晶のスクリーニング          | 7                      |
| 結晶の対称性              | 15                     |
| 結晶の取り付け             | 8                      |
| 結晶のマウント             | 7                      |
| 結晶マウントウィンドウ         | 7                      |
| 結晶面追加ウィンドウ          | 44, 45                 |
| 検出器内の湿度             | 1                      |
| 光学異性体               | 30                     |
| 光学像の撮影              | 13                     |
| 高速 2 次元検出器          | 1                      |
| ゴニオメータドライバの再起動      | 47                     |
| ゴニオメータドライバのエラーメッセージ | i, 47                  |
| ゴニオメータドライバのパワースイッチ  | 47                     |
| ゴニオメーターのエラー         | 3                      |
| ゴニオメーターヘッド          | 8                      |
| ゴニオメーターヘッド周辺        | 7                      |
| <b>さ</b>            |                        |
| 三次元目の条件             | 16                     |
| 三斜晶                 | 21, 27                 |
| 三方晶                 | 21, 35                 |
| シェンフリース表記           | 24                     |
| 湿度                  | 1                      |
| 斜方晶 (直方晶)           | 21, 28                 |
| 消滅則                 | 10, 15, 21, 24, 30, 35 |
| 消滅則一覧               | 24                     |
| 初期化中の表示             | 3                      |
| ストラテジー              | 11                     |
| 正方晶                 | 21                     |
| 正方晶 (Tetragonal)    | 9, 11                  |
| 装置の初期化              | 3                      |
| <b>た</b>            |                        |
| 対称性                 | 15                     |
| 対称中心                | 27                     |
| 対称要素                | 22                     |
| 体心格子                | 24, 25, 29             |
| 体心単斜晶               | 22, 23, 25             |
| タウリン                | 21, 23                 |
| 単斜晶                 | 21, 23-25, 27, 28      |

|                   |                          |
|-------------------|--------------------------|
| 単純格子              | 9-11, 23, 25, 27         |
| タンパク質モード          | 3, 4                     |
| 直方晶 (斜方晶)         | 21, 28                   |
| 底心格子              | 25, 27-29                |
| 低分子モード            | 3, 4                     |
| 等価な格子点            | 16                       |
| <b>な</b>          |                          |
| 西川正治              | 23                       |
| <b>は</b>          |                          |
| パスワード             | 5                        |
| パラフィンオイル          | 9                        |
| フォルダーの新規作成        | 5                        |
| フォルダーの設定          | 4, 5                     |
| フォルダーの選択          | 5                        |
| 複合格子              | 10, 23, 24, 28           |
| ブラッグの条件式          | 15-17                    |
| ブラッグの反射条件         | 15-17                    |
| ブラベリ格子            | 21, 23                   |
| フレームグラバー          | 1                        |
| 分解能               | 12                       |
| ヘルマン-モーガン表記       | 24, 27                   |
| 本測定               | 13                       |
| <b>ま</b>          |                          |
| マグネットベースとマイクロマウント | 8                        |
| ミラー指数             | 18                       |
| ミラーの作図法           | 18                       |
| 面心格子              | 25, 29                   |
| <b>や</b>          |                          |
| 結ユーザーの設定          | 4, 5                     |
| <b>ら</b>          |                          |
| ラウエ               | 15, 16                   |
| ラウエ群              | 12, 21, 24               |
| ラウエの条件式           | 15                       |
| ラウエの反射条件          | 15-17                    |
| ラセミ体              | 27                       |
| らせん軸              | 23-25, 27, 28, 31-33, 35 |
| 立方晶               | 21                       |
| リモートデスクトップ        | 1, 2                     |
| 流動パラフィン           | 9                        |
| 六方晶               | 21, 35                   |
| <b>わ</b>          |                          |
| ワイコフ              | 23                       |