



図 0 シチジンの分子構造 (左) を OLEX²(右) で求めたところ

CrysAlis^{Pro}が生成した「exp_477.ins」を開き,「Solve [8]」で初期位相を決定, 「Refine [9]」で最 適化することにより,シチジンの分子構造を解いたところ。「[3] $P_{2_12_12_1}$ (B.4.4 節 [p.42] 参照) は 空間群, 「[4] $C_{9}H_{14}N_{3}O_{5}$ 」は分子式,「[5] $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 」は格子定数,「[6] 2.80」は R 因子 (信頼性 因子)。「Work [7]」のクリックで,「Solve [8]」「Refine [9]」「Draw」「Report」が表示される。 それぞ れの右にある下向き矢印のクリックで, オプションが表示される。「Refine [9]」の右にある上向き矢印 は, オレンジ色で表示され「[10]」の赤枠内には,最適化 (Refine) のオプションが表示されている。

分子モデルは左クリック&ドラッグで回転, [Ctrl] 左クリック&ドラッグで面内回転, 右クリック& ドラッグで拡大&縮小, 左右両方のクリック&ドラッグで, 平行移動できる。原子を右クリックすると [1] 原子の表示オプションが, 分子モデルの背景を右クリックすると [2] モデルの表示オプションが表示 される。

第1章 [p.1] では「OLEX²」と,プラグインソフトウェア「Shelx」「PLATON」のダウンロードと インストールの仕方を,第2章 [p.9],第3章 [p.21] では「OLEX²」による分子構造の求め方を記述 する。

付録 A [p.30] では,逆格子を定義することの合理性を記述する。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.35] では, 消滅則を検討して結晶の空間群を決定する手法について記述する。

付録 C [p.48] では,三方晶と六方晶に対する座標のとり方と消滅則について記述する。

付録 B [p.35],付録 C [p.48] の消滅則の数学的証明は時間があるときに読んでみることを推奨。

2021.10.09J_001 冲津康平 http://www.webpark1275.sakura.ne.jp/DynamicalTheory/

目次

第1章	OLEX ² , SHELX, PLATON のダウンロードとインストール	1
1.1	OLEX ² のダウンロードとインストール	. 1
1.2	SHELX のダウンロードとインストール	. 2
1.3	SHELX の OLEX ² への登録	. 5
1.4	PLATON のダウンロードとインストール	. 5
1.5	PLATON の OLEX ² への登録	. 6
1.6	装置パラメーターファイルの OLEX ² への登録 6
第2章	OLEX 2 による分子構造決定例 (ショ糖)	9
2.1	OLEX ² の立ち上げとプロジェクトオープン	. 9
2.2	直接法と SHELX について 9
2.3	直接法による初期位相の決定	. 10
2.4	最小 2 乗法による構造の最適化	. 11
	2.4.1 等方的温度因子での最適化	. 11
	2.4.2 原子にアサインされなかった電子密度ピーク (Q ピーク) の表示	. 12
	2.4.3 非等方的温度因子での最適化	. 12
	2.4.4 水素原子をつけた最適化	. 13
	2.4.4.1 水素原子の自動アサイン	. 13
	2.4.4.2 Q ピークを水素原子に変換するアサイン	. 14
	2.4.4.3 水素原子のマニュアルアサイン	. 15
2.5	レポートの作成....................................	. 15
	2.5.1 「Collection」の設定	. 15
	2.5.2 「Crystal」の設定	. 18
	2.5.3 「Crystal Image」の設定	. 18
	2.5.4 「Diffraction」の設定	. 18
	2.5.5 「Absorption Correction」の設定	. 19
	2.5.6 「Publication」の設定	. 19
	2.5.7 「Citations」の設定	. 19
	2.5.8 「Reference」の設定	. 19
	2.5.9 「Source Files」の設定	. 19
	2.5.10 最終レポートの作成	. 19

第3章 OLEX² による分子構造決定例 (α シクロデキストリン)

21

3.1	プロジェクトオープン 21
3.2	初期位相の決定
3.3	分子構造の最適化
3.4	対称中心の有無の判定
3.5	Qピーク強度の検討 23
3.6	ディスオーダーしている原子の分離
3.7	等方的および非等方的温度因子での最適化25
3.8	水素原子をつけての最適化26
	3.8.1 メチン基のアサイン
	3.8.2 メチレン基のアサイン
	3.8.3 ヒドロキシ基と水のアサイン
3.9	不良な反射のオミット
3.10	消衰効果 (Extinction) の考慮
3.11	レポートの作成
付録 A	連格子を定義する合理性 30
A.1	ブラッグの反射条件 \dots 30
A.2	ラウエの反射条件
A.3	エバルトの反射条件 31
	A.3.1 エバルトの作図法の基礎 31
	A.3.2 逆格子ベクトルとブラッグ反射面の関係 32
A.4	ミラーの作図法とミラー指数 33
付録 B	消滅則から空間群を求める 35
B.1	群論から導かれた結晶の対称要素
B.2	空間群の記号
B.3	消滅則の読み方
B.4	対称要素の組み合わせによる消滅則の実例
	B.4.1 単斜晶 $P12_11[P2_1/c(\#14)]$
	B.4.2 三斜晶 $P\overline{1}(\#2)$
	B.4.3 単斜晶 C12/c1[C2/c(#15)]
	B.4.4 斜方晶 <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ (<i>#</i> 19)
	B.4.5 単斜晶 $P12_11[P2_1(\#4)]$
B.5	消滅則の数学的証明....................................
	B.5.1 複合格子による消滅42
	B.5.1.1 底心格子による消滅
	B.5.1.2 体心格子による消滅
	B.5.1.3 面心格子による消滅
	B.5.2 映進面による消滅
	B.5.2.1 軸映進面による消滅
	B.5.2.2 二重映進面 (<i>e</i> 映進面) による消滅

		B.5.2.3 対角映進面 (<i>n</i> 映進面) による消滅	45
	B.5.3	らせん軸による消滅....................................	45
		B.5.3.1 らせん軸 (2 ₁) による消滅	46
		B.5.3.2 らせん軸 (4 ₁) による消滅	46
		B.5.3.3 らせん軸 (4 ₂) による消滅	47
付録 C	三方晶	および六方晶の座標のとり方と消滅則	48
C.1	三方晶	の場合	48
	C.1.1	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A に示された図	48
	C.1.2	実格子と逆格子ベクトルのとり方	48
	C.1.3	31 らせん軸による消滅則の導出	49
	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	50
C.2	六方晶	の場合	51
	C.2.1	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A に示された図	51
	C.2.2	6 回らせん軸を記述するための座標	51
	C.2.3	61 らせん軸による消滅則の導出...............................	52
	C.2.4	6 ₂ らせん軸による消滅則の導出	53
	C.2.5	6 ₃ らせん軸による消滅則の導出	53
索引			54

表目次

B.1	14 種類のブラベー格子 (Bravais lattice) と体心単斜晶格子。体心単斜晶格子を敢えて	
	加えた理由については,§B.2 [p.38] 最後の段落を参照	36
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ない	37
B.3	結晶の対称要素 (軸と点)	37
B.4	複合格子による消滅則	38
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ない	38
B.6	らせん軸による消滅則	38
B.7	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, Chapter 3.1 の一部	39

図目次

0	シチジンの分子構造 (左) を OLEX²(右) で求めたところ	i
1.1	OlexSys の URL での登録	1
1.2	ユーザー情報の登録	1
1.3	サインイン URL をコピー	1
1.4	サインイン	1
1.5	OLEX ² のダウンロード	2
1.6	OLEX ² のインストール	2
1.7	License Agreement	2
1.8	Help と Auto Update の設定	2
1.9	SHELX-2013 をダウンロード	2
1.10	Academic Use は無料	2
1.11	ユーザー情報の登録	3
1.12	Username と Password が記載されたメール	3
1.13	Download をクリック	3
1.14	User name と Password を入力	3
1.15	インストーラーをダウンロード	3
1.16	インストーラーを起動....................................	3
1.17	インストールするファイルの選択	4
1.18	インストールするファイルの選択	4
1.19	OLEX ² への SHELX の登録	4
1.20	PLATON ホームページの探し方	4
1.21	PLATON ホームページのロゴ	4
1.22	PLATON 引用文献とダウンロードサイトへのリンク...........	4
1.23	PLATON のダウンロード	5
1.24	'platon.zip' の保存	5
1.25	'platon.zip' の展開	5
1.26	展開された 'platon.exe'	6
1.27	OLEX ² への PATH の登録	6
1.28	OLEX ² に表示された PLATON のアイコン	6
1.29	装置パラメーターファイル	6
1.30	装置パラメーターファイルの登録	6
2.1	OLEX ² の立ち上げとファイル読み込み................................	9

自動決定されたショ糖の分子構造................................	9
Solve オプションの設定	10
初期位相の決定による分子構造	10
分子構造の最適化 (Refinement) オプション	11
2回リファインした結果	11
重みを最適化して更に2回リファインした結果...............	11
アサインされなかった電子密度ピーク (Q ピーク) と Q ピーク強度の表示	12
酸素を1個削除してリファインした結果..............................	12
非等方的温度因子で更に2回リファインした結果.............	13
Q ピークの表示,結合手付き表示,非表示	13
温度因子楕円体 (Thermal ellipsoid) 表示の設定	13
温度因子楕円体 (Thermal ellipsoid) 表示による分子モデル	13
水素を自動アサインした分子モデル.............................	14
Q ピークを水素に変換	14
ヒドロキシ水素をつけて分子構造をリファイン	14
図 2.16 (d) 「[8] ↓」のクリック直後に表示される画面	15
Report の設定ウィンドウ	15
Report の設定ウィンドウ	16
Report の設定ウィンドウ	16
第1著者の所属を選択	16
第1著者の名前と連絡先の入力	16
第1著者の名前	16
第2著者の名前と連絡先の入力	17
第1, 第2著者の名前	17
第3著者の所属の追加	17
第3著者の所属を選択	17
第3著者の名前と連絡先の入力	17
第3著者の名前	17
「Submitter」と「Operator」の選択............................	17
結晶情報の選択ないしは入力	18
結晶情報の選択ないしは入力	18
装置パラメーターファイルの設定	18
吸収補正に関する情報	18
著者のリストと投稿する雑誌名	18
エディターへの手紙	19

2.22.32.42.52.62.72.82.92.102.112.122.132.142.152.162.172.182.192.20 2.212.222.232.242.252.262.272.28 2.292.302.312.322.332.342.352.362.37

2.38

19

19

20

20

20

20

3.1	ファイル読み込み
3.2	AutoChem により自動決定された分子構造 21
3.3	[Ctrl]+[T] のタイプにより切り換えられた画面
3.4	初期位相を求める際の設定
3.5	位相決定により得られた初期構造
3.6	溶媒分子の対称操作による移動 22
3.7	分子構造最適化の開始
3.8	対称中心の有無の判定
3.9	対称中心の有無の判定
3.10	Max Peak 強度の異常
3.11	Max Peak 強度の異常
3.12	表示する Q ピークの数の変更
3.13	炭素を酸素に変換したあとリファイン24
3.14	[Shift] キーを押して酸素を Q ピークにドラッグ 24
3.15	ディスオーダースプリット処理の開始....................................
3.16	ふたつのサイトに分かれた酸素
3.17	等方的温度因子によるリファイン結果
3.18	非等方的温度因子によるリファイン結果
3.19	炭素原子に手動で水素をつける 26
3.20	図 3.19 [1]-[7] に対応
3.21	メチン基をアサインしたところ
3.22	メチン基をアサイン後のリファイン結果
3.23	メチレン基の水素をつけたところ
3.24	ディスオーダーした酸素と結合するメチレン基の水素をつけたところ
3.25	メチン基の水素をつけてリファインたところ
3.26	ヒドロキシ基と水の水素をつけてリファイン
3.27	ヒドロキシ基と水の水素をつけてリファインしたところ
3.28	不良な反射のオミット
3.29	リファインの結果
3.30	消衰効果 (Extinction) を考慮したリファイン
A.1	ブラッグの反射条件
A.2	ラウエの反射条件
A.3	エバルト球
A.4	ミラーの作図法とミラー指数 33
B.1	process.out の内容 (その1)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic $P2_1/c(#14)$] 35
B.2	process.out の内容 (その 2)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic $P2_1/c(\#14)$] 35
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.38] の「[8]CELL CHOICE 1」に対応す
	る

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....................................	36
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。	38
B.6	CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直す (低分子結晶の場合)	40
B.7	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A P1(#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.....	40
B.8	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A C12/c1[C2/c](#15)。映進	
	面を持つため,この空間群はタンパク質結晶ではあり得ない.........	40
B.9	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A $P2_12_12_1(\#19)$	41
B.10	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A $P12_11[P2_1(#4)]$	41
C.1	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, 対称要素の図。P3 ₁ 21(#152)	48
C.2	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, 原子座標の図。P3 ₁ 21(#152)	48
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	49
C.4	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, 対称要素の図。P6 ₁ 22(#178)	51
C.5	International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, 原子座標の図。P6 ₁ 22(#178)	51

第1章

OLEX², SHELX, PLATON のダウンロー ドとインストール



図 1.1 OlexSys の URL での登録

Jsername	Password	
K_OKITSU [1]	[2]	
First Name	Last Name	
Kouhei	OKITSU	
Company or Organisation	Position	
Tokyo Univ.	Researcher	
Email	Country	
yrt01404yrt@yahoo.co.jp 3	Japan	~

図 1.2 ユーザー情報の登録

1.1 OLEX² のダウンロードとインス トール

図 1.1「[1]」に 表 示 さ れ た「http:// www.olexsys.org/software」の URL に入り 「[2] register」をクリックすると、図 1.2 のよう にユーザー情報の入力を求めてくる。図 1.2 で 「register [4]」をクリックすると「[3]」のメール アドレスに、図 1.3 のメールが届く。確認コード Vour user account on OlexSys.org has been created, but you must verify your email address before signing in.
 Click this link to verify and complete your registration:
 http://www.olexsys.org/Software?
 tH=LoginRusername=K_OKITSUBverificationcode=9MI6iFBUzQhha8-eezB5Dw_
Name: Kouhei OKITSU
 Email: Membership:Email
 Username: K_OKITSU
Password: as created
 Login to download our software at www.OlexSys.org/software
 View our documentation at www.olexSys.org/bocumentation
 if you subscribed to our mailing list, we will email an occasional newsletter out

 If you subscribed to our mailing list, we will email an occasional newsletter out with important updates and information

Now hurry up and get started with Olex²

図 1.3 サインイン URL をコピー



図 1.4 サインイン

が記載されたサインイン URL を「[Ctrl]+[C]」 でコピーして,そこにアクセスする。

図 1.4 が開いたら,図 1.2 で入力した「User name [1]」と「Password [2]」を入力し図 1.4「Sign-in [3]」をクリックする。



図 1.5 OLEX² のダウンロード



図 1.6 OLEX² のインストール

OLEX2	_
Licence for use and distribution	
If you are using Olex2, you agree to cit the program in your publications:	e
Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program (2009). Appl. Cryst., 42, 339-341.	J.
OLFX? was developed under the FDSRC-fund	ded

⊠ 1.7 License Agreement

再度 OlexSys の URL が表示されるので,ス クロールダウンして図 1.5 「[1] Download」をク リックする。ブラウザーの下に表示される「[2] 実行」をクリックすると「[3] olex2-installer.exe」 がダウンロード,実行され,図 1.6 が表示される ので,右下の「Install」をクリックする。

インストールが終了すると,図 1.7 「License Agreement」が表示されるので,許諾事項を読ん だ上で右下の「Accept」をクリックすると OLEX²

lelp needeo	d!		2
The progra contribute use?	am usage statistics can provid into the Olex2 development l	e very helpful information to its deve by providing us with anonymous info	lopers. Would you like to ormation regarding its
		(はい(Y) いい	に(N) キャンセル
Auton	natic Updates		×
0	There are new updates Updates will be downl will take effect with th	available (0.006Mb) oaded in the background durir e next restart of Olex2	ng this session and
		Do not show the	iis message again
		Yes	No

図 1.8 Help と Auto Update の設定



図 1.9 SHELX-2013 をダウンロード

🖶 🖅 🗖 The SHELX h	omepage × + ^		1	ø	×
\leftrightarrow \rightarrow \circlearrowright \textcircled{a}	③ shelx.uni-goettingen.de/index.php	Q.	ß	~	
Registration Downloads Tutorials & talks Wikis & manuals Open access papers SM GUIs etc. MM GUIs etc. SHELX workshops	Academicuse hepage For profit use SHELX is a set of programs for crystal structures by single cr executables require NO libraries, with all modern versions of Linux, profit users are expected to pay users. SHELXT - New small molecule (SM)	Olex2,	Osca	all	

図 1.10 Academic Use は無料

が使えるようになる。OLEX² によって得られた 結果を発表する際には,図 1.7 赤枠内に表示され た論文を引用する必要がある。

OLEX² を立ち上げると図 1.8 のように Help と自動アップデートに関するメッセージが出てく るが,いずれも「はい (YES)」をクリックするこ とが推奨される。

1.2 SHELX のダウンロードとインス トール

図 1.9「[1]」の「http://shelx.uni-ac.gwdg.de/」 にアクセスし「[2] SHELX-2013」をクリックす ると、図 1.10 が表示されるので「Registration」

3

SHELX registration for academic use only

"Xtal question" should be the name of space group number 19

First name(s)	Kouhei					
Last name	OKITSU					
Affiliation	Tokyo Univ.					
City	Tokyo					
Post/zipcode	113-8656					
Country	Japan					
Email	yrt01404yrt@yahoo.co.jp					
Xtal question	P212121					
	Submit					

Congratulations, your registration was successful. The downloading instructions have been emailed to the above address.

× Hall	_ ↓
SHEL	x
From:	no-reply@shelx.uni-goettingen.de +
To:	okitu vahoo

from the SHELX homepage using username shelx and password [143212]

図 1.12 Username と Password が記載されたメール



図 1.13 Download をクリック

をクリックし,表示されたメニューからさらに 「Academic use」をクリックする。(企業のユー ザーは Profit use)。

図 1.11 が表示されるので必要項目をタイプ し、下の「Submit」をクリックすると、図 1.11 で入力したメールアドレス宛「user name」と 「password」が記載された、図 1.12 のメールが届 く。再び図 1.13 の SHELX のダウンロードサイ トにアクセスし、「Download」をクリックする。 図 1.14 が表示されたら図 1.12 のメールに記載さ れた「User name」と「Password」を入力したあ と「OK」をクリックする。

図 1.15 が表示されたら、システムが 32 ビ

Windows セキュリティ	×					
Microsoft Edge						
サーバー shelx.uni-goettingen.de がユーザー名とパスワードを要求しています。						
サーバーからの報告: "Enter username and p	assword"。					
警告: ユーザー名とパスワードは、セキュリティで保護されていない接続で基本 認証を使用して送信されます。						
shelx						
ОК	キャンセル					

図 1.14 User name と Password を入力

 \leftarrow \rightarrow \circlearrowright o shelx.uni-goettingen.de/bin/

Index of /bin

Index of /L	/	新しいタブで開く			
Name	Las	新しいウィンドウで開く			
Parent Directory		新しい InPrivate ウィンドウで開く			
install shelx win	<u>32.exe</u> 2018-	対象をファイルに保存			
install shelx win	<u>64.exe</u> 2018-	リンクのコピー			
inux64/	2018-				
mac/	2018-	印刷			
test data/	2018-	リーディングリストに追加			
win32/	2016-	7のいいわについて Cantage に毎 開まる			
<u>win64/</u>	2018-	このリノクについてCortanaに頁向する			
Apache/2.4.18 (Ubuni	tu) Server at	音声で読み上げる			

図 1.15 インストーラーをダウンロード



図 1.16 インストーラーを起動

ットか 64 ビットかに応じて「install-shelxwin32.exe」または「install-shelx-win64.exe」を



図 1.17 インストールするファイルの選択



図 1.18 インストールするファイルの選択

Start							
Welcome to	/elcome to Olex2! CHANGELOG Op						
0 Sucrose	THPP Co110	ZP2	Water	183	Timmy		
Documentation	: Online Static PDF A	All Inline Help					
Settings Atom r: Set		100	Style:	matt.glds	~		
Bond r: Set			Colour:	elements	~		
Debug Mode:	Start Olex2 in Deb	ug Mode (Resta	irt required)			
PATH:	C:\Shebx\shebx64						
Various:	Diagnostics						

図 1.19 OLEX² への SHELX の登録

右クリックして,表示されたメニューの「対象を ファイルに保存」をクリックすることにより,イ ンストーラーをダウンロードする。インストー ラーを図 1.16 (a) [p.3] のように新しく作成した 「C:\Shelx」(名前は任意)のフォルダーに移動さ せダブルクリックすると,Windowsの保護機能 により図 1.16 (b) [p.3] が表示される。ここで

Google		
PLATON homepage		
Q すべて 🖬 画像 🗏 ニュース	⊘ ショッピング	▶ 動画
約 4,570,000 件(0.46 秒)		
THE PLATON HOMEPAGE www.cryst.chem.uu.nl > spek > pla	ton・このページ	を訳す

図 1.20 PLATON ホームページの探し方



図 1.21 PLATON ホームページのロゴ

The Program PLATON is designed as a Multipurpose Crystallographic Tool. (C) 1980-2019 A.L.Spek, Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands.
Reference: A.L.Spek, Acta Cryst. 2009, D65, 148-155.
The PLATON Homepage gives pointers to all information available on the program PLATON.
Download Sites: http://www.platonsoft.nl/spek/xraysoft/ http://www.cryst.chem.uu.nl/spek/xraysoft/

図 1.22 PLATON 引用文献とダウンロードサ イトへのリンク

「詳細情報」をクリックすると図 1.16 (c) [p.3] が 開く。ここで「実行」をクリックすると SHELX のインストールが始まる。図 1.17 のように,す べてのプログラムをチェックして「Next」をク リックする。

図 1.18 は「C:\Shelx\shelx64」にインストー ルされたファイルを示している。



図 1.23 PLATON のダウンロード



図 1.24 'platon.zip'の保存

1.3 SHELX の OLEX² への登録

図 1.19 は、OLEX² を立ち上げたときに右に 表示されるメニューの一部である。「Start」の 3 つ下に「Settings」があるが、これをクリッ クするとたくさんメニューが表示される。下の 方に「PATH」のテキストボックスがあり、こ



図 1.25 'platon.zip'の展開

こに Shelx をインストールしたフォルダ,すな わち「C:\Shelx\shelx64」とタイプすることで, OLEX² で SHELX が使えるようになる。

1.4 PLATON のダウンロードとインス トール

PLATON は, アカデミックユースの場合は, 無料でダウンロードおよびインストールができる。

図 1.20 のように、グーグルで「PLATON homepage」と入力して検索すると、PLATON ホーム ページがヒットし、図 1.21 のように PLATON のロゴが表示される。

スクロールダウンすると,図 1.22 のように,引 用すべき論文とダウンロードのサイトへのリンク が表示される。

ダウンロードサイトへのリンクをクリックする と、図 1.23 が表示され、図 1.23 (a) 「[1] mswindows/」のクリックで図 1.23 (b) が,「[2] platon」 のクリックで図 1.23 (c) が表示される。「[3] platon.zip」をクリックして「[4] ∧」「[5] 名前を付け て保存」の順にクリックすると、図 1.24 が表示 されるので、「C:\PLATON」のフォルダーを作 り、「platon.zip」を保存する。

図 1.25 (a) のように表示されたら「platon.zip」 を右クリックして図 1.25 (b) [p.5] を表示させ,



図 1.26 展開された 'platon.exe'

Home	Vork	View	Tools	s In	fo
Start					
Welcome to	Olex2!	CHANGEL	.0G	Op	en
O Sucrose T	HPP Co110	ZP2	Water	183	Timmy
Documentation:	Online Static PD	F <u>All Inline Help</u>			
Tutorials					
Extension Mo	dules				
Settings					
O Atom r: Set			Style:	matt.glds	~
1 Bond r: Set		80	Colour:	elements	~
-					1
	onne aparte.				
Debug Mode:	Start Olex2 in [Debug Mode (Res	tart required)	
1 PATH:	C:\Shebx\sheb	x64;C:\PLATON			
Ø Various:	Diagnostics				

図 1.27 OLEX² への PATH の登録



図 1.28 OLEX² に表示された PLATON のアイコン

「すべて展開 (T)」をクリックする。図 1.25 (c) [p.5] が表示されるので「C:\PLATON」のフォ ルダーを指定して,「展開 (E)」をクリックする。 図 1.26 のように「C:\PLATON」のフォルダー に「platon.exe」が解凍される。



図 1.29 装置パラメーターファイル

Home	Work	1 Vi	ew	Тоо	ls	Info
Solve	🕑 Refin	ie (🕑 Drav	N	🕑 Re	eport <mark>[2]</mark>
exp_475		Image	No Image	~	Make Re	eport
Style default.cs	s v Be	egin with	default.htm	~	End with	templates/foc 🗸
Table label style:	As in CIF					~
O Collection						
Crystal						
Crystal In	nage					
1 Diffraction	[3]					
Diffractomete	er [4]	XtaLAE	8 AFC10 (RCD	3): quarte	r-chi single	~
Definition File	<u>[5][</u> 6	C:\Prog	ram Files\Ole>	<2-1.3\etc	\site\Rigaku	_XtaLAB_P200_0

図 1.30 装置パラメーターファイルの登録

1.5 PLATON の OLEX² への登録

図 1.27 は、OLEX² の左上「Home」のメニ ューを開き、さらに「Settings」を開いたところ である。スクロールダウンすると「PATH:」の テキストボックスがある。すでに登録してある 「C:\Shelx\shelx64」のあとにセミコロン (;) で区 切って (空白は不要) 「C:\PLATON」のフォル ダー名をタイプする。

OLEX² をいったん閉じてから再び開くと,図 1.28 のように,PLATON のアイコンが表示さ れ,これが使えるようになる。

1.6 装置パラメーターファイルの OLEX² への登録

図 1.29 「[1] Program Files\Olex2-1.3\etc\site」の フォルダーにある「[2] Rigaku_XtaLAB_P200_007.cif」は,装置の パラメーターファイルである。このファイル を「[1]」と同じフォルダーに置く必要がある。 このファイルは, VariMax Dual が置いてある 工学部 9 号館 333 実験室を入ってすぐ右に置 いてあるパソコン (アカウント, パスワードと もに「hpxray」)の同じフォルダーに置いてあ る。また,装置管理者 (沖津; okitsu@soyak.t.utokyo.ac.jp) にメールをもらえれば,添付ファイ ルとしてお送りします。

OLEX² の画面で,図 1.30 上の「Work [1]」 をクリックしたあと、右上の「Report」の右に ある「[2] \Downarrow 」をクリックして矢印を上向きに したあと,「Report」オプションを表示させ 「Diffraction [3]」をクリックする。「Definition File [5]」をクリックするとファイルエクスプ ローラーが開くので,図 1.29 のように「[2] Rigaku_XtaLAB_P200_007.cif」を選択してロー ドする。図 1.30 「Diffractometer [4]」のプル ダウンメニューから「XtaLAB AFC10 (RCD): quater-chi single」が選択できる。 To be continued

第2章

OLEX² による分子構造決定例 (ショ糖)



図 2.1 OLEX² の立ち上げとファイル読み込み

2.1 OLEX² の立ち上げとプロジェクト オープン

図 2.1 (a) 左上, 「[1]」のアイコンをダブルク リックすると OLEX² が立ち上がり, 図 2.1 (b) が表示される。「[2] Open」をクリックすると図 2.1 (c) のように, ファイルエクスプローラーが 開く。「[4] *.hkl」と「[5] *.ins」がある「[3]」の フォルダーを開き, 「[5] *.ins」を選択してから 「[6] 開く (O)」をクリックすることにより, これ らのファイルが読み込まれる。

装置制御用パソコンには、CrysAlis^{Pro} ととも に、OLEX² と Shelx がインストールされており、 自動的に分子構造の決定が行われる。このため、 図 2.1 (c) 「[5] *.ins」のファイルを開くと、すで に求められている分子構造が、図 2.2 のように表



図 2.2 自動決定されたショ糖の分子構造

示される。この章では,X線回折強度データ取得 の際にすでに自動的に行わている操作をあえて再 実行し,分子構造を求める手順を詳述する。

2.2 直接法と SHELX について

結晶構造解析には、複素数である結晶構造因子 の絶対値が、X線回折強度から直接計測可能なの に対して、位相角が計測できないという問題があ り、位相問題と呼ばれている。直接法は、1950 年代にハウプトマン (Herbert Aaron Hauptman; 1917/2/14-2011/10/23) とカール (Jerome Karle; 1918/6/18-2013/6/6) によって開発され た 位相決定法で、電子密度が正の実数であるとい う当たり前の事実が、結晶構造因子の位相に対し て非常に強い拘束を与えていることに基づいてお り、純粋に数学的に位相を決定してしまう方法で ある。1970 年代に、カールの妻であるイザベラ ・カール (Isabella Karle; 1921/12/2-2017/10/3)

exp_4	75 0_Data	1) \H_Okitsu\e>	<p_475\≤< th=""><th>struct\ole</th><th>x2_exp_47</th><th>5\exp_</th><th>475.ins</th></p_475\≤<>	struct\ole	x2_exp_47	5\exp_	475.ins
C ₁₂ H ₁₄ O ₁	1 9	3]		PON	/ 🎾) 🗍 💢
a = 7.70960(10 b = 8.65950(10 c = 10.80300(1) α [4]β 0) γ	= 90° = 102.9850(10 = 90°	Z = 2 Z' = 1 V = 70	2.780(14)			n/a
d min (Cu)	0.81	Ι/σ	61.2	Rint	1.36%	compl	^{ete} 90%
Shift	n/a	Max Peak	n/a	Min Peak	n/a	GooF	n/a
Home	W	/ork[5]	Viev	v	Tools		Info
Solve	\odot	Refine	\bullet	Draw		Re	port 💽
O Program	[6]	ShelXT 7		~	Method Intr	insic Ph	asing v
Reflections		exp_475.hkl	8])		∽ Su	n Sep 1	5 18:22:24 2019
Compositi	on	C12 H14 O11	[9])		✓ 15.3 Å ³	Z = [²] <i>z</i> = 1 [10]
C Space Grou	up <u>(Rig</u>	aku XPlain]	[0lex2]	11]	(P21	~
1 Run Rigaku	XPlain	GU			Viev	P 21 P 21/m	[12]

図 2.3 Solve オプションの設定

により,当時の計算機によりこの方法で位相を決 定するプログラムが開発され,急速に普及した。

ハウプトマン (Herbert Aaron Hauptman) と カール (Jerome Karle) のこの業績に対しては, 1985 年ノーベル化学賞が与えられている。

SHELX は、1976 年以降、ゲッチンゲン大学 のシェルドゥリック (George Michael Sheldrick; 1942/11/17-) によって開発が進められた、低分子 結晶に対する、直接法による初期位相決定と、構造 最適化の為のプログラム群である。Acta Cryst. A64 (2008) 112-122 にシェルドゥリック自身に よる「A short history of SHELX」というタイ トルの特集記事が掲載された。これの被引用件数 が非常に多く、2009 年から 2011 年にかけての Acta Cryst. A の IF (Impact Factor) は、50 前 後にもおよぶ驚異的な数字となり、科学界に大き な衝撃を与えた。このことは、SHELX がいかに 優秀であるかを示すとともに、低分子結晶構造解 析が、現代化学および科学において、いかに大き な役割を担っているかを雄弁に物語っている。

シェルドゥリックのこの業績に対しては, 2011 年のエバルト賞が与えられている。

2.3 直接法による初期位相の決定

図 2.3 で,直接法により初期位相を決定する際のオプション設定を行っている。「exp_475 [1]」



図 2.4 初期位相の決定による分子構造

は、プロジェクト名、「[2] *P*2₁」は、CrysAlis^{Pro} で決定された空間群で、2回らせん軸を持った単 斜晶、「C₁₂H₁₄O₁₁ [3]」は図 2.4 (b) に表示され た分子ひとつの分子式で、水素の数が間違ってい るが、初期位相の決定は水素を考慮せずに行うの で問題ない。「[4]」は格子定数で、これはほぼ正 解である。

図 2.3「Work [5]」クリックのあと「Solve」の右 にある「 \Downarrow [6]」をクリックすることにより、「[7]-[12]」、「Solve」のオプションを設定することがで きる。「ShelXT [7]」は、プルダウンメニューか ら 選ばれており、もっとも強力で推奨される初 期位相決定プログラムである。「exp_475.hkl [8]」 は、読み込まれた反射強度ファイル、「C₁₂H₁₄O₁₁ [9]」は「[3]」と同じ分子式が表示されている。

「[2] $P2_1$ 」の対称要素は 2 回らせん軸で, 図 2.4 (b) に表示された分子が対称単位 1 個分 (Z' = 1[10]) であり,単位胞の中には対称単位が 2 個 [Z = 2 (図 2.3 [10])]存在することを示している。 「空間群 [12]」のプルダウンメニューを開いても, 最初は「 $P2_1$ 」しか表示されないのだが,空間 群 (Space Group)の候補を表示させる「XPlain

exp 4	75 ro_Data\H_Oki	ltsu\exp_475	struct\ole	ex2_exp_475\	$P2_1$ exp_475.res
C ₁₂ H ₁₄ O	11 🗣	(a)	PON	/ 🚿	
Home	Work	Vie	W	Tools	Info
Solve	🕑 Ref	ine 2 🚺	Drav	v 🕑	Report 🕑
Program	ShelXL [4]	✓ Least € 3]•s ₹ 5	Cycles 5	Peaks 10 🖨
O hkl file	exp_475.hkl		~	hkl: Wed Sep	25 19:28:12 2019[6]
🕜 Weight		(b)		[7]	ACTA V
🕜 🗌 Use So	lvent Mask T	his is the Olex2	implementa	tion of BYPASS	(a.k.a. SQUEEZE)
() Refiner	nent Setting	gs Extra			

図 2.5 分子構造の最適化 (Refinement) オプション

exp_47 F:\CrysAllsPro_E	5 Data\H_Okitsu\exp	_475\struct\olex2	2_exp_475\exp	P21
C ₁₂ H ₁₄ O ₁₁	9	PON	/ 💋 🖯) 🗍 💢
a = 7.70960(10) b = 8.65950(10) c = 10.80300(10)	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 102.9850(10)^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$	Z = 2 Z' = 1 V = 702.780(14)	R1 [1] wR2	5.61 %
^{d min (Cu)} 0 : ^{Shift} 0.001 [2]	81 ^{//σ} (^{Max Peak} 0.7 ^M	51.2 ^{Rint} ^{lin Peak} -0.4. Go	1.36% ^{com} ^{xoF} 1.868 [3]	^{plete} 90% ^{flack} 02(7)

図 2.6 2回リファインした結果

[11]」ないしは「Olex2 [11]」をクリックすると 「[12]」には、「 $P2_1/m$ 」が追加される。「/m」は 対称要素として鏡面を持つことを意味するが、天 然のスクロースには鏡像の分子がないため、2 回 らせん軸だけを持つ「 $P2_1$ 」が正解である。空間 群については、付録 B [p.35] を参照。

図 2.4 (a) 「Solve [1]」をクリックすることに より初期位相が決定され,図 2.4 (b)のように水 素が付いていない分子モデルが表示される。分子 モデルが大きく表示されすぎたときには,図 2.5 (a) 右上の「[1]」をクリックして,適正なサイズ に表示する。

2.4 最小2 **乗法による構造の最適化**

図 2.5 (b) は, リファインメント (分子構造の 最適化) を始めるにあたっての,最初の設定を示 している。「Refine [2]」をクリックすることによ りリファインメントを繰り返すが,その右にある 「↓ [3]」のクリックにより「[4]-[7]」のオプション 設定をする。リファインメントに用いられるプロ グラムは「ShelXL [4]」が選択 (推奨) されてい

exp 4	175						$P2_1$
F:\CrysAlisP	ro_Data\H_O	kitsu\exp	_475\struct\	olex2_e	xp_475\ex	p_475.re	S
C ₁₂ H ₁₄ O	11 😂		R	N 🖊	S (<u> </u>	, , , ,
a = 7.70960(1	0) a = 90°		Z = 2	(a)	P. [[1	15/	20
b = 8.65950(1	10) β = 102	9850(10)°	Z' = 1	(a)		J J.4	KZ %
c = 10.80300((10) γ = 90°		V = 702.780(1	14)	WR_2	15.	80 %
d min (Cu)	0.81	E	51.2 Rint	1.	36% .	nplete	90%
^{Shift} 0.00	00 Max Peak	0.7	in Peak -0.4	4 ^{Goof}	1.060	Flack(02(7)
Home	2] Work	۲ I	√iew	То	ols <mark>3</mark>	Info	
Solve	🕑 Re	fine	0 Dra	w	⊕ R	eport	٢
O Program	ShelXL	~ Leas	t Squares 🗸	Cycle	s 5 🛉	Peaks	10 🔹
🕕 hkl file	exp_475.hkl		~	hkl:	Thu Sep 26	11:07:22 2	019
1 Weight	.112(.112)	1.900(.900	0 <mark>[4]</mark> ехті 🗆](b)		CTA	~
O Use So	lvent Mask	This is the	Olex2 implement	ntation of	BYPASS (a.	k.a. SQUEE	ZE)

図 2.7 重みを最適化して更に 2 回リファイン した結果

る。「[5]」では、1回のクリックで5回の最小2 乗フィットが行われる設定がされている。「[6]」 では、原子にアサインされないピークを 10 個表 示するように設定されている。(図 2.8 [p.12] 参 照) 「[7]」のプルダウンメニューでは「ACTA」 が選択 (推奨) されている。

リファインメントは,非水素原子を等方的温度 因子で最適化,次に非等方的温度因子で最適化, 最後に水素を付けて最適化,という順に行って ゆく。

2.4.1 等方的温度因子での最適化

図 2.6 は, 図 2.5 (b) の設定のまま,「Refine [2]」 を 2 回クリックして最適化を行った結果である。 *R* 因子は「[1] 5.61%」と評価されており, この 値を下げるべくリファインしてゆく。「Shift [2]」 は 0.001 で緑の表示だが,「GooF [3]」(Goodness of fit) は 1.868 で,赤く表示されている。これら は最小 2 乗フィットの健全性を表すパラメーター で,前者は 0,後者は 1 であるのが理想的である。

図 2.7 (b) で「Weight [4] .112(.112) | .900(.900)」にチェックを入れて,重みを最適 化する最小 2 乗フィットを 2 回繰り返した結 果が,図 2.7 (a) [p.11] である。「[4] .112(.112) |.900(.900)」の文字は緑色で,重みの最適化が 終了していることを示している。R 因子は「[1]





図 2.8 アサインされなかった電子密度ピーク (Q ピーク)と Q ピーク強度の表示

5.42%」とやや低下しており,「Shift [2]」と「GooF [3]」は緑の表示になっており,健全なフィッティ ングが行われたことを示している。

2.4.2 原子にアサインされなかった電子密度 ピーク (Q ピーク)の表示

図 2.8 (b) では,原子にアサインされなかった 電子密度のピーク (Q ピーク) が,茶色の球で表 示されている様子を示している。図 2.8 (a) は, 「Toolbox Work [1]」の下にある「Labels [2]」の プルダウンメニューを開いたところである。図 2.8 (a) 「Q Peak Intensities [4]」をクリックす ることで,図 2.8 (b) に,緑色の文字で,Qピー ク強度の値を表示させることができる。単位は [electrons/Å³] である。これの表示,結合手付き 表示,非表示は,図 2.10 (c) 「Q [14]」のクリッ クで切り換えることができる。(図 2.11 参照)。

図 2.8 (b) の右上 [5] の場所にある酸素をク リックして選択したあと [Delete] キーを押して削 除し,図 2.9 (a)「Refine [2]」をクリック (また は [Ctrl]+[R] をタイプ) すると消去した酸素の位 置 [5] に茶色の球が表示され、緑色で「7.8」のQ



図 2.9 酸素を 1 個削除してリファインした結果

ピーク強度が示されている。図 2.8 (b) に表示さ れている Q ピーク強度は、「0.5-0.7」程度の値で あり、これらはすべて水素に対応する。原子を敢 えて消去してからリファインをかけて Q ピーク に変換し、その Q ピーク強度から原子の種類を 推定することができる。図 2.9 (b) 右上 [5] の Q ピークをクリックしてから、図 2.10 (c) 「C H O … [7]」の「O」をクリックするか、「O」をクリッ クしてから図 2.9 (b) [5] の Q Peak をクリック するかで、酸素に戻すことができる。

2.4.3 非等方的温度因子での最適化

非水素原子を,非等方的温度因子でフィッテ ィングするには,図 2.10 (c) 「[9]」青い楕円の マークを,クリックする。分子モデルの背景を 右クリックして図 2.12 のメニューを表示させ, 「Draw style」から「Ellipses & sticks」を選択し ておく。図 2.10 (b) 「Refine [5]」をクリック (ま たは [Ctrl]+[R] をタイプ) すると図 2.13 のよう に分子モデルが表示される。

図 2.10 (a) で *R* 因子は「[1] 5.02%」と更に低 下し、「Shift [2]」と「GooF [3]」は緑で表示さ れていることから、健全なフィッティングが行わ れたことがわかる。その右の「Flack [4] -.03(7)」

exp_475 E:\CrysAllsPro_Data\H_Okit	su\exp_475\struct\c	blex2_exp_475\ex	P21
C ₁₂ H ₁₄ O ₁₁ C	Por	v 🗾 🎽 🍯	E 🗍 💢
	Z = 2 50(10)° Z' = 1 V = 702.780(1	$(a)_{WR_2}^{R_1}$] 5.02 % 14.85 %
d min (Cu) 0.81 ^{/σ}		1.36% com	Flack 02(7)
[2]	0.2	[3]	[4]
Home Work	View	Tools	Info
Solve 🕑 Refi	ne 🚺 🚺 Dra	w 🕑 R	eport 💽
O Program ShelXL	✓ Least Squares ✓	Cycles 5	Peaks 10
hkl file exp_475.hkl	~	hkl: Fri Sep 27	22:51:36 2019
Ø Weight ☑ <u>.112(.114)</u>].	<u>662(.644)</u> [6]ехті 🗆	(b) 🔳	CTA V
Use Solvent Mask Th	is is the Olex2 implemen	tation of BYPASS (a.	k.a. SQUEEZE)
Refinement Setting	s Extra		
Toolbox Work			
Labels Labels OFF/ON		(c)	[9][10]
0 сно… [7]		[8] Add H	
ଡ <mark>ି⇔େ</mark> ଜ୍ଞ ା <u>∕</u>		Z'= 1	ók
[11][12] [13]	[14]		

図 2.10 非等方的温度因子で更に 2 回リファインした結果



図 2.11 Q ピークの表示,結合手付き表示,非表示

Draw style	>	Sphere packing
Draw quality	>	Balls & sticks
Model	>	Ellipses & sticks
View	>	Sticks
		Wireframe
		Scene Properties

図 2.12 温度因子楕円体 (Thermal ellipsoid) 表示の設定



図 2.13 温度因子楕円体 (Thermal ellipsoid) 表示による分子モデル

は、分子の絶対構造 (右手系か左手系か) が正し いときに 0.0 に近い値、間違っているときに 1.0 に近い値となるパラメーター (Flack parameter) で、これが -0.03 ± 0.07 であることは、絶対構 造が正しいことを意味する。ただし、図 2.10 (b) 「Weight .112(.114) | .662(.644) [6]」の数字は黄 色で表示されており、図 2.10 (b)「Refine [5]」を さらにクリックして、重みを最適化する余地があ ることを示している。

2.4.4 水素原子をつけた最適化

2.4.4.1 水素原子の自動アサイン

図 2.14 [p.14] は、図 2.10 (c) 「[8] Add H」を クリックして自動的に水素のアサインを行ったと ころである。「[8]」と「Add H」の間にチェック を入れると「[8] Add H」のクリックだけで自動 的に最適化が実行される。これは、右隣 [9], [10] の温度因子の非等方、等方設定ボタンに対して も同様である。水素のアサインを取り消すには図



図 2.14 水素を自動アサインした分子モデル



図 2.15 Q ピークを水素に変換

2.16 (e) 「H_× [13]」をクリックする。



図 2.16 ヒドロキシ水素をつけて分子構造をリ ファイン

2.4.4.2 Q ピークを水素原子に変換するアサイン

スクロース分子に存在すると予想される水素の 数は 22 個である。図 2.16 (d) 「[9]」で Q ピー クが 22 個表示されるように設定し最適化すると, 図 2.15 (a) のように表示される。

図 2.16 (e) 「Q to H [12]」をクリックするとす べての Q ピークが水素に変換され, 図 2.15 (b) のように表示される。

There is conflicting information!

Some of your files contain conflicting information regarding information that should go into your cif file. Please select the correct values by clicking on the links below.

	exp_475.cif Use all	exp_475.p4p Use all	exp_475.cif_od Use all	User value
_diffrn_radiation_type <u>Unapplicable (.) Unknown (?)</u>	<u>CuK¥a</u>		Cu K¥a[1]	? Use
_diffrn_measured_fraction_theta_max <u>Unapplicable (.) Unknown (?</u>)	<u>0.975</u>		<u>0.8636</u> [2]	? Use
_diffrn_measured_fraction_theta_full <u>Unapplicable (.)</u> <u>Unknown (?)</u>	<u>0.999</u>		<u>1.0000</u> [3]	? Use

図 2.17 図 2.16 (d) 「8 ↓」のクリック直後に表示される画面

Home	Work	Viev	v	Тоо	ls	Info	
Solve	🕑 Refii	ne 🕑	Draw		🕑 Re	port	0
exp_475		Image No I	mage	~	Make Re	port [1]	
Style default.c:	ss v B	egin with def	ault.htm	~	End with	templates/fo	NC ~
Table label style:	As in CIF		[2]				~
Collection	l.	[1]					1
Crystal		[2]					
🕜 Crystal Im	nage	[3]					
Diffraction	n	[4]	[0]				
Absorptio	n Correctio	on [5]	[3]				
🕜 Publicatio	'n	[6]					
() Citations		[7]					
Reference	2	[8]					
Source Fil	es	[9]					
EditCifinfo		Merge Cif		1	HKL/RES	Leave as i	s ~
Checkcif Re	eport	pdf 🗸	Send FCF		CCDC N	umber	
🕜 🗵 Merge CIF	: <u>metacif</u>		[4]		Add l	ocal defaul	CIF
🕖 📃 Merge me	tacif items ever	n if marked for :	skipping				
Absolute struct Flack parameter Hooft parameter	ture determinat er: -0.04(7) er: -0.04(4)	^{ion} [5]					~

図 2.18 Report の設定ウィンドウ

図 2.16 (d) 「Weight .040(.040) | .183(.183) [10]」の重みの値が赤やオレンジで表示されてい るときはチェックを入れてさらに最適化する。こ れを繰り返して最適化した分子構造が図 2.15 (c) である。この図で [1] と [2] にヒドロキシ基があ ると考えられるが, [1] は水素がひとつ多く, [2] には水素が付いていない。[1] の水素を 2 つとも クリックして [Delete] したあと,再度リファイン したのが, 図 2.16 (a) である。

図 2.16 (a) [1], [2] の Q ピークを選択したあと 図 2.16 (e) 「C H O ... [11]」の「H」をクリッ クしてヒドロキシ水素に変換し,リファインした のが,図 2.16 (b) である。*R* 因子は,図 2.16 (c) 「[7] 2.53%」まで低下し,「[5]」リフレッシュボ タンをクリックすると,「C₁₂H₂₂O₁₁[6]」のよう に,正しい分子式が表示される。図 2.16 (b) で, 緑の数字で表示されている Q ピークの強度は, 「0.2 [electrons/Å³]」程度の小さな値となってお り,これが最終的に得られたショ糖 (スクロース) の分子構造である。

2.4.4.3 水素原子のマニュアルアサイン

水素原子をマニュアルでアサインすることもで きる。§3.8 [p.26] の記述を参照。

2.5 レポートの作成

図 2.16 (d) 右「Report」の右にある「[8] ↓」 をクリックすると、図 2.17 のような画面が表示 される。緑色で表示された「CuKa [1]」「0.8636 [2]」「1.0000 [3]」をクリックすると、図 2.18 が 表示される。後で、右上の「Make Report [1]」 をクリックすることで、レポートが html 形式 で作成されるのだが、「[2]」「[4]」の赤枠内は、 この図のように設定する。「Absolute structure determination [5]」には、Flack parameter の値 が $-0.04(\pm 0.07)$ であることが示され、正しい絶 対構造 (右手系の分子か左手系の分子か)を決定 できたことが記載されている。

「[3]」赤枠内の左側にある「Collection [1]」-「Source Files [9]」の文字をクリックすると各種 パラメーターを設定できるのだが、以下の節で、 これらについて記述する。

2.5.1 「Collection」の設定

図 2.20 は,左上の「Collection [1]」のクリッ クで表示されている。赤枠内の「Submitter」の

Sites	Site details	
	Institution Name:	The University of Tokyo
	Name of Department:	School of Engineering
	Address:	2–11–16 Yayoi, Bunkyo-ku
(a)	City: (b)	Tokyo
	Post Code:	113-8656
	Country:	Japan
People	Update Ad	d as new Delete
	First Name	
	Middle Name	
	Last Name	
(c)	Email (d)	
	ORCID Id	
	Phone	
	Update Ad	d as new Delete
	OK	

図 2.19 Report の設定ウィンドウ



テキストボックスをクリックすると,図 2.19 が 開く。

図 2.19 (b) に第 1 著者の所属を入力して「Add as new [1]」をクリックすると、図 2.19 (d) の部 分に、図 2.22 「[1]」のように第 1 著者の名前と 連絡先を入力でき、図 2.19 (c) の部分に、図 2.23 が表示される。著者がひとりの場合は、図 2.22

「<mark>[3]</mark> OK」をクリックして終了する。

同じ所属の第2著者を追加するには,図2.19 (a)の部分で,図2.21 (b)のように所属名を青く 反転させた状態で,図2.24「[1]」のように著者の

図 2.23 第1著者の名前







図 2.25 第 1, 第 2 著者の名前

Site details

Institution Name:	(Nakasu Bussiness University
Name of Department:		School of Business
Address:	[1]	880-22-5 Nakasu
City:	111	Hakata
Post Code:		810-0880
Country:		Japan
Update 2	Add as	new Delete





図 2.27 第3著者の所属を選択

名前と連絡先を入力し,「[2] Add as new」をク リックして,図 2.19 (c)の部分に図 2.25 を表示 させる。ここで入力を終了するには,図 2.24「[3] OK」をクリックする。 Person details





People



図 2.29 第3著者の名前



図 2.30 「Submitter」と「Operator」の選択

所属が異なる第3著者を追加するには,図2.19 (b)の部分に図2.26「[1]」のように所属を入力し, 「[2] Add as new」をクリックする。図2.19 (a) の部分に表示される所属名を,図2.27 (b)のよ うに青く反転させると,図2.28「[1]」のように第 3著者の名前と連絡先を入力できる。「[2] Add as new」のクリックで,図2.19 (c)の部分に図2.29 のように第3著者の名前が表示される。これで図 2.28 「[3] OK」をクリックして,著者リストの入 力を終了する。

Systematic Name	Sucrose					
Colour [1]	clear	~ li	ght	~	colourless	~
Size & Shape [2]	0.20	0.22	0.24	pris	m	~
Preparation Details	As-grow	vn				<>
Crystallisation Details	Batch ne	ethod				-

図 2.31 結晶情報の選択ないしは入力

44 📄 🖬 22

図 2.32 結晶情報の選択ないしは入力





図 2.33 装置パラメーターファイルの設定

Abs Type	multi-scan	~
Abs Details	CrysAlisPro 1.171.40.54a (Rigaku Oxford Diffraction,	\$
Abs T max	1.00000	
Abs T min	0.91921	_

図 2.34 吸収補正に関する情報

CCDC Number		?	
Contact Author	1	Okitsu, K.	
Authors 🦊	X	Okitsu, K.	
[2] 🔶 🗸 🤉	×	Todai, J.	
	A		
(] (/)	×	Sugakura, K.	
Add Author	× [3]	Sugakura, K. Add	
Add Author Requested Journal	× [3] [4]	Sugakura, K. Add Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.	

図 2.35 著者のリストと投稿する雑誌名

図 2.30 (a) [p.17] 「[1] Submitter」のテキス トボックスをクリックすると,図 2.19 のような 著者リストが開くので,図 2.19 (a) の部分で図 2.30 (b) [p.17] のように所属を選択したあと,図 2.30 (c) [p.17] のように著者を選択します。図 2.30 (a) [p.17] 「Operator [2]」のテキストボック スをクリックしてから,同様にして「Operator」 を選択する。

図 2.30 (f) [p.17] 下「[3]」「[4]」「[5]」のプルダ ウンメニューをクリックすると、カレンダーが開 くので、「Submitted [3]」「Collected [4]」「Completed [5]」の日付を選択する。これで図 2.20 [p.16] 左上「Collection [1]」の入力は終了である。 2.5.2 「Crystal」の設定

図 2.31 は、左上「Crystal [2]」のクリックで開 かれている。ここでは、結晶情報の選択ないしは 入力を行う。CrysAlis^{Pro} で入力してある場合は そのまま引き継がれているが、入力していない場 合は、少なくとも「Colour [1]」に関する情報と 「Size & Shape [2]」に関する情報を、選択ないし は入力するよう推奨されている。

2.5.3 「Crystal Image」の設定

図 2.32 は、左上の「Crystal Image [3]」をク リックして開いた画面である。赤枠内、右向きの 三角形をクリックすると、本測定開始直前に撮影 した結晶の光学像を連続再生する。

2.5.4 「Diffraction」の設定

図 2.33 は, 左上の「Diffraction [4]」のクリッ クにより表示されている。「Definition file [2]」

_publ_contact_letter	+	\times
Dear Editor I		^
K		>
OK Cancel		



0	Citations [7]
	Current Citations:
1	Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J, Howard, J.A.K. & Puschmann, H. (2009), J. Appl.
- 1	Cryst. 42, 339-341.
3	Sheldrick, G.M. (2015). Acta Cryst. A71, 3-8.
	Sheldrick, G.M. (2015). Acta Cryst. C71, 3-8.

図 2.37 引用すべき論文

のクリックで、図 2.33 (b) のようにファイル エクスプローラーが表示される。「[4] Program Files\Olex2-1.3\etc\site」のフォルダーにある 「[5] Rigaku_XtaLAB_P200_007.cif」を選択する と、図 2.33 (a) 「[3]」のように、このファイル がロードされる。「[1]」のプルダウンメニューに、 図のような選択肢が表示される。

2.5.5 「Absorption Correction」の設定

図 2.34 は, 左上の「Absorption Correction [5]」 のクリックで開かれている。CrysAlis^{Pro}では, 等価な反射のX線強度を,比較からすることによ り推定した結晶形状を用いる,半経験的吸収補正 (Imperical correction) が必ず行われる。図 2.34 には,この方法による吸収補正の情報が記されて いる。これに加えて結晶形状取得による吸収補正 が行われたときは,これに関する情報が表示され ることになる。

2.5.6 「Publication」の設定

図 2.35 は, 左上の「Publication [6]」をクリッ クして表示されています。図 2.19 [p.16] -図 2.29 [p.17] で入力された 3 人の著者名が表示されて いるが,「Contact Author [1]」は, プルダウン メニューから選択する。「[2]」の矢印のクリッ クで著者の順序を変えることができます。「Add Author [3]」では, 右の「Add」をクリックする

CSD Refcode		
Authors [1]	K. Okitsu, J. Todai and K. Sugakura	
Journal 2	Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.	
Volume		
Pages		
Year		
Comment		



ことにより別の著者を加えることができる。

「Requested Journal [4]」は、プルダウンメニ ューから、論文誌を選択できる。「Journal Style [5]」では、プルダウンメニューから論文の体裁を 選択できる。

図 2.35 「Contact Letter [6]」をクリックする と,図 2.36 が表示される。これは、論文誌のエ ディターへの手紙である。書き終えたら、左下 「OK」のクリックで終了する。

2.5.7 「Citations」の設定

図 2.37 は,左上「Citations [7]」のクリックで 表示されています。ここに記載されている 3 本 の論文は,OLEX² と ShelX を用いて解析を行っ た場合には,投稿論文の中で必ず引用する必要が ある。

2.5.8 「Reference」の設定

図 2.38 は,左上の「Reference [8]」のクリック で表示されている。「Author [1]」には,図 2.35 で設定した著者リストが示されている。「Journal [2]」は、プルダウンメニューから選択する。

2.5.9 「Source Files」の設定

図 2.39 [p.20] は,左上の「Source Files [9]」の クリックで開かれている。結晶に関する情報が書 かれたファイルが記載されている。

2.5.10 最終レポートの作成

図 2.40 右「Make Report [1]」をクリックする と図 2.41 が表示される。「[1] Use」と緑色で表示 された文字をすべてクリックすると、ブラウザー が開き、図 2.42 が表示される。このファイルに は、結晶の空間群、格子定数、サイズのほか、ス

CIF OD	.\ex	p_47	5.cif_od				
All conflicts are resolv	ved <u>Reset P</u>	revio	usly Resolved Con	flicts			
Edit CIF Info		N	Nerge CIF	HKL/RES	Leave as is	~	
IUCr CheckClf	pdf	~	CCDC	Request CCDC Number			
Merge CIF: <u>metac</u>	<u>cif exp 475</u> even if ma	acta	. <u>cif(</u> ×) ior skipping	Add	l <u>local defau</u>		

Home	W	ork	View	Too	ols	Info
Solve	\odot	Refine	🕑 Dra	w	🕑 Re	eport 🚺
exp_475		Ima	age No Image	~	Make R	eport [1]
Style default	css	✓ Begin v	vith default.htm	~	End with	templates/foc 🗸
Table label style	e: As in	CIF				~

図 2.40 レポートの作成

図 2.39 ソースファイルの情報

	exp_475.cif Use All	exp_475.p4p Use All	Rigaku_XtaLAB_P200_007.cif	exp_475_acta.cif Use All	exp_475.cif_od Use All	New User Value
computing_structure_solution Inapplicable (.) Unknown (?)	SHELXT 2018/2 (Shektrick, 2018)			Sheldrick, 2015		Use
_diffrn_detector_area_resol_mean Jnapplicable (.) _Unknown (?)	<u>5.8140</u>		5.811		<u>5.8140</u>	Use
diffrn_radiation_monochromator Inapplicable (.) Unknown (?)	mirror		multi-layer mirror optics		mirror.	Use
diffrn_detector napplicable (.) _Unknown (?)	CCD plate		PLATUS 200K area detector		CCD plate	Use
diffrn_measurement_device_type Inapplicable (.) Unknown (?)	XtaLAB AFC10 (RCD3): guarter-chi single		Rigaku XtaLAB P200		XtaLAB AFC10 (RCD3): guarter-chi single	Use
diffrn_source_type napplicable (.) _Unknown (?)	Rigaku (Cu) X-ray DW Source		micromax007		Rigaku (Cu) X-ray DW Source	Use
diffrn_source napplicable (.) _Unknown (?)	Rotating-anode X-ray tube (dual wavelength)		rotating anode X-ray generator		Rotating-anode X-ray tube (dual wavelength)	Usc
computing_publication_material napplicable (.) Unknown (?)	Olex2 1.3 (Dolomanov et. al., 2009)			Olex2 1.3 (Dolomanov et al., 2009)		Use
bubl_section_references napplicable_[.]_Unknown [?]	Dolomanov, O.V., Bourhis, I. J., Gildea, R.J., Howerd, J.A.K. & Puschmann, H. (2009), J. Appl. Crvst. 42, 339–341, Sheldrick, G.M. (2015), Acta Crvst. 671, 3–8, Sheldrick, G.M. (2015), Acta Crvst. 671, 3–8,			Sheldrick, 2015. Sheldrick, GM (2015). Acta Crvst. A71, 3-8. Sheldrick, 2015. Sheldrick, GM (2015). Acta Charles, A. J. Angl. Charles, C. J. Dolomanov, O. V. Bourhis, L. J., Gildes, R. J. Houstmann, H. (2008). J. Appl. Cryst. 42, 389-341.	[1]	Use
computing_molecular_graphics Inapplicable (.) _Unknown (?)	Olex2 1.3 (Dolomanov et. al., 2009)			Olex2 1.3 (Dolomanov et al., 2009)		Use
computing_structure_refinement napplicable (.) Unknown (?)	ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015)			Sheldrick, 2015		Use

図 2.41 設定値の矛盾を示すメッセージ

クロールダウンすると,原子位置,温度因子など, すべての情報が記されている。

exp_475

Table 1 Crystal data	and structure refinement	for exp_475.
Identification code	exp 475	

Identification code	exp_475				
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₄ O ₁₁				
Formula weight	334.23				
Temperature/K	93(1)				
Crystal system	monoclinic				
Space group	P21				
a/Å	7.70960(10)				
b/Å	8.65950(10)				
c/Å	10.80300(10)				
a/°	90				
β/°	102.9850(10)				
Y/°	90				
Volume/Å ³	702.780(14)				
Z	2				
$\rho_{calc}g/cm^3$	1.579				
µ/mm ⁻¹	1.261				
F(000)	348.0				
Crystal size/mm ³	$0.24 \times 0.22 \times 0.2$				
Radiation	Cu Ka ($\lambda = 1.54184$)				
20 range for data collec	tion/°8.4 to 144.526				

図 2.42 最終結晶構造情報

第3章

OLEX 2 による分子構造決定例 (lpha シクロ デキストリン)



図 3.1 ファイル読み込み

3.1 プロジェクトオープン

図 3.1 (a) 右上,「[1] Open」をクリックする と図 3.1 (b) のエクスプローラーが表示される。 プロジェクトのフォルダー図 3.1 (b) 「[2] ・・・ exp_663\struct\olex2_exp_663」のフォルダーに 「[3] exp_663.hkl」「[4] exp_663.ins」があるので 「[4] exp_663.ins」を選択して,右下「[5] 開く (O)」 をクリックする。AutoChem で自動決定された 分子構造が図 3.2 のように表示される。この画面 は, [Ctrl]+[T] キーのタイプで,図 3.3 (a) [p.22] のようなテキストだけの画面,再度 [Ctrl]+[T] キーをタイプして図 3.3 (b) [p.22] のような分子



図 3.2 AutoChem により自動決定された分子構造

モデルだけの画面に切り換えることができる。も う一度 [Ctrl]+[T] キーをタイプして,図 3.2 の表 示に戻して分子モデルと処理の実行内容をテキス ト表示しておくことが推奨される。

3.2 初期位相の決定

図 3.4 (b) [p.22] で「Work [1]」をクリックし, 「Solve [3]」の右にある「↓ [2]」をクリックして上向 きにし, Solve オプションを表示する。Program は,最も優秀とされる「ShelXT [4]」を プルダウ ンメニューから選択する。「Solve [3]」をクリッ クすることにより,初期位相の計算を行うこと ができる。分子が大きいので初期位相の決定には 時間がかかり,図 3.4 (c) [p.22] の「Solving [5]」





図 3.3 [Ctrl]+[T] のタイプにより切り換えら れた画面

exp_663 E:\CrysAllisPro_Dat	a\H_Okitsu\exp_663\str	uct\olex2_exp_663\r	P212121 exp_663.res
C45H53O33 📿	(a) 🦻	× / 🖻 🗍	
Home V	ork [1] View	Tools	Info
Solve [3] 🚺	Refine 🕒 D	raw 🕑 R	eport 🕑
ShelXT 2	returned one solution: exp	_663_a.res	
Program	ShelXT 4	Method Intrinsi	c Phasing 🗸 🗸
Reflections	exp_663.hkl	∽ Sun	Dec 1 15:12:43 2019
O Composition	C45 H53 O33	✓ 16.0 Å ³ Z	z = 4 Z' = 1
Space Group Sug	$\frac{1}{1} (b)$	P2	12121 ~
Solution Sett	tings Extra		
	(c) Sol	ving [5]	

図 3.4 初期位相を求める際の設定

が,分子モデル表示領域の右上に1分程度表示される。

図 3.5 のように,初期構造のモデルが表示され たあと,図 3.4 (a)右の「[6]」をクリックすると 赤枠で囲った「溶媒分子 [S]」が図 3.6 のように,



図 3.5 位相決定により得られた初期構造



図 3.6 溶媒分子の対称操作による移動

α シクロデキストリン分子のリングの中に移動す る。対象単位をひとつだけ表示する規則に基づい て,分子モデルを表示するため,片方にだけ表示 するが,溶媒分子はリングの中と外,いずれにも 存在する。

3.3 分子構造の最適化

図 3.7 は, 分子構造の最適化開始の画面である。 「 \downarrow [1]」をクリックして上向きにし, 最適化オプ ションを設定, プログラムに「ShelXL [2]」を選 択, 「Refine [3]」のクリックか, [Ctrl]+[R] の タイプで最適化を繰り返す。この際, 「Toolbox



図 3.7 分子構造最適化の開始

Home Work View Tools Info	[]
Recent Files	
Electron Density Peaks	
Refinement Indicators	
Bad Reflections	
Reflection Statistics [2]	
1 hkl File exp_663.hkl v Use plotly? Write file? Pin Summary	
0 [3] ~]	
- Please Select R Cumulative Intensity 4 Systematic Absences Fobs-Foalc Kisima ve resolution	

図 3.8 対称中心の有無の判定



図 3.9 対称中心の有無の判定

Work [4]」に表示される各種のツールを使う。

分子構造の最適化については,第2章 [p.9] に スクロースについて記述したのと同様に,等方的 温度因子による最適化,非等方的温度因子による 最適化,水素原子をつけての最適化の順に行って ゆく。

以下の節では、第2章に記述しなかった項目に

d min (Cu)	0.	81	/σ			17.1	Rint	4.	89%	omplet	ŪCr)	94%
Shift 0.00	00	Max I	Peak	2.	2	1 eak	· -0.9	GooF	1.04	7 Fla	^{ck} .11	L(11)
Home		W	ork			Viev	N	То	ols		nfo	
Solve		\odot	Ref	in	е	0	Dra	w	\odot	Rep	ort	۲
O Program	She	IXL		~	L.S.		~	Cycle	s 7	Pe	eaks	20 🔹
🕖 hkl file	exp	_663.	hkl				~	hk	I : Mon De	c 2 00:3	37:36 2	019
0 Weight		.187	.187	1:	3.2	13.2				ACTA		~

図 3.10 Max Peak 強度の異常



図 3.11 Max Peak 強度の異常

ついて記述する。

3.4 対称中心の有無の判定

等方的温度因子による分子構造最適化を終えた ところで、図 3.8 右上の「Info [1]」をクリック する。「Reflection Statistics [2]」を開き,「プル ダウンメニュー [3]」から「Cumulative Intensity [4]」を選択してクリックすると図 3.9 が表示され る。四角のマークで示される点が「[C] Centric」 (対称中心あり),「[A] Acentric」(対称中心なし), 「[T] Twinned Acentric」(対称中心なしの双晶) のうち,「[A] Acentric」(対称中心なしの双晶) のうち,「[A] Acentric」(対称中心なし)のカー ブに近いので,結晶に対称中心がないことがわ かる。図 3.4 (a) 右上に示された空間群 $P2_12_12_1$ (orthorhombic #19) には 対称中心がないため, これはリーズナブルである。また, α シクロデキ ストリンはキラルな分子なので,結晶が対称中心 を持つことはない。

3.5 Q ピーク強度の検討

図 3.10 に赤く表示されている「MaxPeaks 2.2 [1]」は,原子にアサインされていない電子密度ピー



図 3.12 表示する Q ピークの数の変更

ク (QPeak) が, 2.2 [electrons/Å³] であり,大き すぎるという警告である。図 3.11 [p.23] は,右 上の「Info [1]」をクリックし,さらに「Electron Density Peaks [2]」を開いたところである。Q ピーク強度が棒グラフで示され「Q1 2.240 [3]」の 右に黄色のバーが表示されている。これもまた, 最大の Q ピーク強度が, 2.240 [electrons/Å³] で あり,大きすぎるという警告である。

図 3.12 は分子モデルだが,マウスホイールを 手前に回すことにより,(a),(b),(c)のように茶 色に表示される Q ピークの数を減らすことがで



図 3.13 炭素を酸素に変換したあとリファイン



図 3.14 [Shift] キーを押して酸素を Q ピーク にドラッグ

き,図 3.12 (c) では,ひとつの Q ピークだけが 表示されている。これは,図 3.10,図 3.11 で示 された大きすぎる Q ピークにほかならない。

α シクロデキストリンは,グルコースが繋がっ て環状になった分子であることから,図 3.12 (c) に,C,C,Q,Cで示された炭素原子ないしはQ ピークは,実は,ディスオーダーした酸素原子で ある。図 3.12 (c)のQといちばん右のCに着目 すると,酸素は,この2ヶカ所のいずれかにあり, 存在確率が,ほぼ1:1であることを示している。 図 3.12 (c)の左から1番目と2番目のCに対し ても同様である。次の節では,この酸素のディス オーダーを解析する手順を説明する。

Home	Work	Vie	w	Tools [1]	Info						
HARt	HARt										
SHEIA COI		conanno									
Hydrogen	Atoms										
Disorder	2]										
1 Ilia's Fragmer	<u>it Library</u>										
1 Link Select	ed: Occupancies	I Parts & Occ	upancies								
1 Link Parts &	Occupanies +	EADE ISOR									
() Assign sele	ction to Part				1 🜩						
Assign sele	ction to 2 parts	s in order									
Show PART	01 02 0-1 0	-2 12 1 2 A	LL								
O Split & restra	in on click	Split	EADP	ISOR	SIMU						
Select atom(s) and then	mFit	3 m Split	Split SAM	E Split						
You are in n Press the <u>ESC</u>	node MODI key to exit.	E_DISP -	S=TRUE								

図 3.15 ディスオーダースプリット処理の開始





3.6 ディスオーダーしている原子の 分離

図 3.12 (c) に赤い矢印で示した,3つの炭素原 子を左から順に,削除,酸素に変換,酸素に変換 したあと,図 3.7 「Refine [3]」をクリックする か,[Ctrl]+[R] をタイプするかして,リファイン した結果が図 3.13 である。

図 3.13 に示した,右側の Q ピークと酸素のペ アをスプリットさせる手順を図 3.14-図 3.16 を参 照して説明する。まず,図 3.14 (a) のように酸素 原子をクリックして選択して緑色に表示させる。 図 3.15 で「Tools [1]」をクリックして開く一覧の 下の方にある「Disorder [2]」をクリックする。さ らに,「[3] mSprit」をクリックすると,下にオレ ンジ色の帯が表示される。図 3.14 (b) のように 表示されたオレンジ色の球を [Shift] キーを押し



図 3.17 等方的温度因子によるリファイン結果

たまま,図 3.14 (c) のように Q ピークの場所ま で,クリック&ドラッグする。Q ピークとオレン ジ色の球の位置は,面内方向だけでなく,奥行き 方向にも合っている必要があるので,[Shift] キー を押さないでクリック&ドラッグして,分子モデ ルを回転させ,[Shift] キーを押してクリック&ド ラッグすることにより,オレンジ色の球と Q ピー クの位置を合わせる。位置を合わせたら,[ESC] キーをタイプすることで,スプリットモードを終 了する。

このあと、図 3.7 [p.23]「Refine [3]」をクリック するか、[Ctrl]+[R] をタイプするかして、リファ インした結果が図 3.16 である。「[1]」と「[2]」の 酸素原子にカーソルを合わせると、図のように 数秒間ラベルが表示される。ひとつの酸素原子が Part1 と Part2 にディスオーダーし、それぞれ のサイトの占有率 (Occupancy) が、0.67862 と 0.32138 であることがわかる。

同様にして,図 3.13 左の Q ピークと酸素のペ アについてもディスオーダーの処理を行う。

3.7 **等方的および非等方的温度因子で** の最適化

スクロースの場合と同様,最初に等方的温度 因子を仮定して,図 3.17 のように, *R* 因子「[1] 9.51%」まで最適化したあと,非等方的温度因子



図 3.18 非等方的温度因子によるリファイン結果



図 3.19 炭素原子に手動で水素をつける

に変えて,図 3.18 のように, *R* 因子「[1] 7.48%」 まで分子構造の最適化を進める。

分子構造の最適化を行う際の,等方的および非 等方的温度因子の切り替えは,図 2.10 (c) [p.13] 右下の「[9]」ないしは「[10]」のクリックにより 行う。

3.8 水素原子をつけての最適化

スクロースの場合は, §2.4.4 [p.13] のような水 素の自動アサイン, §2.4.4 [p.14] のような Q ピー クを水素の置き換えるアサインについて記述した が,本節では,水素をマニュアルアサインしてゆ く方法について記述する。

図 3.19 (a) 右上の「Tools」をクリックする とメニューが開くが, 図 3.19 (b) 左のように 「Hydrogen Atoms」があるので,これをクリッ



図 3.20 図 3.19 [1]-[7] に対応



図 3.21 メチン基をアサインしたところ

クすると [1]-[7] のようなアイコンが表示される。 これらのクリックにより,図 3.20 [1]-[7] に示す オレンジ色の帯が表示され、アイコンで示される ような [1] ベンゼンの炭素,[2] エチレンの炭素, [3] メチン基の炭素,[4] メチレン基の炭素,[5] メ チル基の炭素,[6] 水酸化物イオンの酸素,[7] ヒ ドロキシ基の酸素をアサインするモードになる。 [ESC] キーをタイプすると、これらのモードを終 了することができる。

以下の小節で, [3] メチン基の炭素, [4] メチレ ン基の炭素, [7] ヒドロキシ基の酸素の順にアサイ ンして, リファインする手順について記述する。



図 3.22 メチン基をアサイン後のリファイン結果



図 3.23 メチレン基の水素をつけたところ

3.8.1 メチン基のアサイン

メチン基の炭素は,非水素原子のとの結合手3 本で3脚のように支えられており,水素による電 子密度ピークが,比較的大きな値となる。

図 3.19 (b) の [3] をクリックして図 3.20[3] の オレンジ色の帯を表示させた状態で、メチン基の 炭素を連続してクリックすると、メチン基の水素



図 3.24 ディスオーダーした酸素と結合するメ チレン基の水素をつけたところ

を表す「13」の数字が,図 3.21 のように,緑色で 表示される。

すべてのメチン炭素をクリックしたあと, [Ctrl]+[R] のタイプで, 10 回程度リファインをか けた結果が,図 3.22 である。図 3.22 (a) 右上の ように *R* 因子は, 6.54% まで低下している。図 3.22 (b) 右下には,メチレン基の水素が Q ピー クとして見えてきている。

3.8.2 メチレン基のアサイン

メチレン基は,炭素原子に水素が2個付いている。残り2本の結合手には,非水素原子が付いている。

図 3.23 は,図 3.19 (b) [4] をクリックして,図 3.20 [4] のオレンジ色の帯を表示させ、炭素と酸 素に結合したメチン炭素をクリックして水素をつ けたところである。メチン基の水素には「23」の 数字が、緑色で表示される。

図 3.24 は、ディスオーダーして二股に分かれ た酸素と結合したメチン炭素をクリックして、水 素をつけたところである。酸素が2箇所にディス オーダーしているため、メチン炭素には、4つの 水素が付くことになる。これらの水素原子にマウ スカーソルを合わせると、図 3.24 に示すような ラベルが、数秒間表示される。これらの水素の占 有率 (Occupancy) には、ディスオーダーした酸 素の値が、そのまま適用される。



図 3.25 メチン基の水素をつけてリファインたところ

a = 9.3716(1)	a	= 90°		Z = 4				157	1 %
b = 14.3166(1	1) β	= 90°		Z' = 1				10.1	70
c = 37.2046(3	3) V	r = 90°		V = 49	91.72(8)	V	VR ₂	16.	37 %
d min (Cu)	0.81	l/σ		17.1	Rint	4.8	9% 188	% (IUCr)	94%
Shift 0.00	00 🏴	k Peak	1.0	Min Peak	-0.7	GooF	1.043	Flack.08	(11)
Warning: 3 at	oms ma	iy be sj	olit and (atoms	NPD				
Home	V	/ork	[2]	View	/	Тос	ols	Info	
Solve	•	Ref	ine	3	Drav	N	. € R	eport	\bullet
O Program	ShelXL		∠ L.S	[4]	~	Cycles	7 🔹	Peaks	20 🔹
🛈 hkl file	exp_66	3.hkl			~	hkl :	Sun Dec 15	i 13:39:12 2	019
1 Weight	.10	9 .110	2.24	2.23 E			A	CTA	~
() Use So	lvent M	ask 1	This is the	e Olex2 in	nplement	ation of B	YPASS (a.	k.a. SQUEE	ZE)
Refine	ment	Settin	gs Ext	ra					
Toolbox	Work	[5]							
Lab[6]	Labels	OFF/ON	4						~
ОСН	0						Add H		9

図 3.26 ヒドロキシ基と水の水素をつけてリファイン

メチン水素をすべてつけたあと, [Ctrl]+[R] の タイプか,図 3.26 [2] のクリックで,10 回程度 リファインした結果が,図 3.25 である。図 3.25 (a) 右上に表示されたように,R因子は 6.08% ま で低下し,図 3.25 (b) には,ヒドロキシ基の水素 や,水分子の水素がQピークとして見えている。



図 3.27 ヒドロキシ基と水の水素をつけてリ ファインしたところ

3.8.3 ヒドロキシ基と水のアサイン

ヒドロキシ基の水素と水の水素は,回転の自由 度が大きいため,Qピークを水素に変換するやり 方が確実である。

図 3.26 は、「Work [2]」をクリックし、「Refine [3]」右の「↓ [4]」をクリックして上向きにし、リ ファインオプションを表示させたところである。 図 3.26 「Toolbox Work [5]」をクリックして開 き、「[6] H」をクリックしてから Q ピークをク リックするか、Q ピークをクリックして選択して から「[6] H」をクリックすることにより、Q ピー クに水素をアサインしてゆく。

図 3.27 は、ヒドロキシ水素と水の水素をすべ てアサインしたあと、[Ctrl]+[R] のタイプか、図 3.26 「Refine [3]」のクリックを 10 回程度繰り返 して、リファインした結果である。図 3.26 右上 に示したように、「[1] 5.71%」まで、*R* 因子が低 下した。まだ、Q ピークが残っているが、根拠の ない水素のアサインを敢えて行わない。

3.9 不良な反射のオミット

図 3.28 (a) で,「Info [1]」をクリックし, さら に「Bad Reflections [2]」をクリックすると,計 算による結晶構造因子の絶対値と一致度のよく



Shift	0.00	0 Max	Peak	1.0 Min Pea	^k -0.7	Goof 1.(052 ^{Flack} .	08(11)
d min (^{Cu)} (0.81	l/σ	17.1	Rint	4.89%	6 100% (IUcr	, 94%
c = 37	.2046(3)	۷	= 90°	V = 4	1991.72(8)	WR ₂	1	6.00 %
b = 14	.3166(1)	β =	= 90°	Z' =	1	711		70
a = 9.3	3716(1)	α =	= 90°	Z = 4	<u>}</u>	R.	[1] 5	71 0/

図 3.29 リファインの結果

ない反射が一覧表示される。[Error/esd] の値が 「10 [4]」より大きな反射,「[5] 0 0 2 12.60」が表 示されているが,「[3] OMIT」をクリックすると, 「[5] 0 0 2 12.60」の右端に表示された「omit」が, 「[6] 0 0 2 12.60」の右端のように「omitted」に 変わる。

このあと, [Ctrl]+[R] のタイプにより, リファ インした結果が, 図 3.29 である。R 因子は「[1] 5.71%」と, このケースでは大きな改善が見られ なかったが, 不良な反射をオミットすることによ り, R 因子に改善がみられる場合があるので, 試 してみるとよい。

3.10 消衰効果 (Extinction) の考慮

図 3.30 は、「Work [2]」をクリックし、さら

					-	_
a = 9.3716(1)	α = 90°	Z	= 4	R.	[1]5 74	0/
b = 14.3166(*	1) β = 90°	Z	<u>r</u> = 1	741		70
c = 37.2046(3	3) V = 90°	1	/ = 4991.72(8)	WR ₂	16.00	%
d min (Cu)	0.81 ^{1/σ}	17	7.1 Rint	4.89%	100% (IUcr) 94	1%
Shift 0.00	00 Max Peak	1.0 ^{Min}	Peak -0.7	Goof 1.0	49 Flack.08(LO)
Warning: 3 at	oms may be s	plit and 0 at	oms NPD			
Home	Work	[2] ∨	iew	Tools	Info	
Solve	Ref	fine <mark>[3</mark>]	🚺 Drav	N 🖲	Report	\odot
O Program	ShelXL	✓ L.S.	[4] ~	Cycles 7	Peaks 20	^
🕖 hkl file	exp_663.hkl		~	hkl : Sun D	ec 15 13:39:12 2019)
Weight	1021 102	2 4912		0.00022(14)	ACTA	

図 3.30 消衰効果 (Extinction) を考慮したリ ファイン

に「Refine [3]」の右にある「↓ [4]」をクリックして 上向きにし,リファインメントオプションを表示 したところである。「[5] EXTI」のチェックボック スにチェックを入れると,消衰効果 (Extinction) を考慮したリファインを行うことができる。

消衰効果とは、比較的大きなサイズの結晶で、 *h k l* 面で反射された X 線が、 $\overline{h} \bar{k} \bar{l}$ 面で反射さ れて戻ってきてしまうことにより、反射強度が直 線的に増加しないという動力学的効果である。図 3.30 「[5] EXTI」にチェックを入れて、「Refine [3]」のクリックないしは、[Ctrl]+[R] のタイプに よりリファインを繰り返すことにより、*R* 因子が 改善されることがあるので、試してみるとよい。 *R* 因子が逆に大きくなってしまう場合には、「[5] EXTI」のチェックを外してリファインし直す。 図 3.30 では、「[1] 5.71%」と、改善が見られな かった。

これで, *α* シクロデキストリンの分子構造の最 適化を終了する。

3.11 レポートの作成

レポートの作成については,スクロースの場合 と同様である。§2.5 [p.15] の記述を参照。

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。

$$2d\sin\theta_B = n\lambda. \tag{A.1}$$

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、 $|\overrightarrow{ab}|+|\overrightarrow{bc}|=2d\sin\theta_B$ 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。

$$2d'\sin\theta_B = \lambda. \tag{A.2}$$

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。

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{0}\mathbf{B} &- \mathbf{A}\mathbf{R}_{1} \\ &= \left| \overrightarrow{\mathbf{R}_{0}\mathbf{R}_{1}} \right| \cos \beta - \left| \overrightarrow{\mathbf{R}_{0}\mathbf{R}_{1}} \right| \cos \alpha \qquad (A.3a) \\ &= \overrightarrow{\mathbf{R}_{0}\mathbf{R}_{1}} \cdot \mathbf{s}_{1} - \overrightarrow{\mathbf{R}_{0}\mathbf{R}_{1}} \cdot \mathbf{s}_{0} = n_{0}\lambda. \quad (A.3b) \end{aligned}$$

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



図 A.2 ラウエの反射条件

(格子点) であった場合,黒の光路とグレーの光 路の差は,式(A.3) 左辺のようになり,これが波 長の整数倍であるとき,点 R₀ と R₁ に散乱され る波は強め合う干渉をすることになる。

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

$$\overline{\mathbf{R}_0 \mathbf{R}_1'} = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}.$$
(A.4)

ここで, n_x , n_y , n_z は, 任意の整数, **a**, **b**, **c** は基 本並進ベクトルである。すなわち, ラウエの反射 条件では, 任意の整数, n_x , n_y , n_z に対して, 式 (A.3) 左辺の値が, 波長の整数倍にならなくては ならない。点 R₀ と R₁ が等価な格子点であると いうことは, 条件式 (A.3) があらゆる n_x , n_y , n_z の組に対して成り立たなければならないことを意 味する。式 (A.3) 左辺の値は当然, $\overrightarrow{\text{R}_0\text{R}_1} \cdot \textbf{s}_1 >$ $\overrightarrow{\text{R}_0\text{R}_1} \cdot \textbf{s}_0$ のとき正の値で, $\overrightarrow{\text{R}_0\text{R}_1} \cdot \textbf{s}_1 < \overrightarrow{\text{R}_0\text{R}_1} \cdot \textbf{s}_0$ のとき負の値である。図 A.2 は, 後者を想定して 作図してある。

また, $\overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 = \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0$ となるように, \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_1 をとることができるはずである。この段落で は, $\overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_1 = \overrightarrow{R_0R_1} \cdot \mathbf{s}_0$ となるように, \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_1 を固定して議論する。図 A.2 とは違い, $|\overrightarrow{AR_1}|$ $= |\overrightarrow{R_0B}|$ の様子を考える。 \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_1 および黒とグ レーの光路が紙面にあるとき, \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_1 を含む紙 面に垂直な平面があるはずで, この平面上のどの 位置で散乱されても,光路長は同じである。この ことは,光が鏡で反射するとき,入射角と反射角 が同じである理由でもある。

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

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

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

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

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

A.3 エバルトの反射条件

A.3.1 エバルトの作図法の基礎

図 A.3 [p.32] は,逆格子原点 O と逆格子点 H_{hkl} が,エバルト球表面に載っている状況を示 している。P は,波数ベクトル **K**₀ と **K**₁ の共通 の始点で,エバルト球の中心である。

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

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

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

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



図 A.3 エバルト球

式 (A.7) [p.31] の分母 \mathbf{a} · ($\mathbf{b} \times \mathbf{c}$) [= \mathbf{b} · ($\mathbf{c} \times \mathbf{a}$) = \mathbf{c} · ($\mathbf{a} \times \mathbf{b}$)] 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。

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

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

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1. \tag{A.8c}$$

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 $\mathbf{b} \ge \mathbf{c}$ 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。

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

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

 $\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0. \tag{A.9c}$

すなわち式 (A.8), (A.9) のようになるように, 式 (A.7) [p.31] で **a**^{*}, **b**^{*}, **c**^{*} を定義したのである。

h k l 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。

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

ここで、O は逆格子原点である。表面に O が あり、中心が P、入射波の波数ベクトル \mathbf{K}_0 が $\mathbf{K}_0 = \overrightarrow{PO}$ となる球がエバルト球である。結晶を 回転させるか、入射X線の方向を変化させるかし てエバルト球を O を中心に回転させ、その表面 に逆格子点 H_{hkl} がのったとき、 $\mathbf{K}_1 = \overrightarrow{OH_{hkl}}$ の反射波が生じ、式 (A.10) から次の式が成り立つ。

$$\mathbf{K}_{1} - \mathbf{K}_{0} = \overrightarrow{\mathrm{OH}_{hkl}}$$
$$= h\mathbf{a}^{*} + k\mathbf{b}^{*} + l\mathbf{c}^{*}. \qquad (A.11)$$

式 (A.6) [p.31] 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.31] 左辺を計算してみよう。

$$(n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_0)$$

= $(n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}) \cdot (h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*)$
(A.12)
= $n_x h + n_y k + n_z l$. (A.13)

n_xh + n_yk + n_zl 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.30],式 (A.5)[p.31],式(A.6)[p.31]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.30] 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.31] 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.30] や 図 A.2 [p.31] 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.30]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。

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

両辺に $1/|\overrightarrow{\mathrm{OH}_{hkl}}|$ をかけて

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

[単位法線ベクトル] · [位置ベクトル] = [原点からの距離]. (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 $d'(=1/|\overrightarrow{\operatorname{OH}_{hkl}}|)$ 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 $\overrightarrow{\operatorname{OH}_{hkl}}$ 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, **a**, **b**, **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 **a**, **b**, **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,**a**軸に平行である。このこと は,点Bと**b**の軸,点Cと**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,**a**軸と**b**軸に平 行である。このことは,k = 0, l = 0のときの**b** 軸と**c**軸,およびl = 0, h = 0のときの**c**軸と**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。

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

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 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,

$$\overrightarrow{OA} \cdot \overrightarrow{OH_{hkl}} / |\overrightarrow{OH_{hkl}}|$$

$$= \frac{\mathbf{a}}{h} (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) / |\overrightarrow{OH_{hkl}}|$$

$$= 1 / |\overrightarrow{OH_{hkl}}|$$

$$= d'. \qquad (A.18)$$

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.33] 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。

消滅則から空間群を求める



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ことが必要になる。

図 B.1, 図 B.2 および図 B.3 は, Part2a マニュ

==> reflections sorted for identifying 4n type conditions

a all		1 626HL	п, к, от					
Okl zone hOl zone hkO zone	totl 106 37 69	a+b=4n obsd 102 20 66	<i sig=""> 49.6 18.2 38.9</i>	5] a toti 299 116 206	a+b not ec obsd 281 71 192	ual 4n <i sig=""> 50.1 30.8 48.8</i>		
0k0 line 001 zone h00 zone	tot 8 4 1	a=4n obsd 8 2 1	<1/sig> 77.5 60.2 91.3	tot 25 15	a not ec obsd 11 7 8 8	ual 4n <i sig=""> 28.2 54.3 41.4</i>		
Ht refl	21 totl 34	n+l=4n obsd 32	<i sig=""> 47.5</i>	2ł totl 116	n+l not ec obsd) 110	ual 4n <1/sig> 59.9		05
h-h01	h+l=3 totl 26	3n;l od obsd 24	d <1/sig>[6] 54.1] totl 54	h+l=3n obsd <i <br="">52 64</i>	sig> .6	h+l totl 97	not obs 89
h-h0l	-h+l=3 totl 26	3n;l ev obsd 22	en <1/sig> 62.7	totl 49	-h+l=3n obsd <l <br="">43 55</l>	sig> .6	-h+1 tot1 102	not obs 98
		l=3n			l not ec	ual 3n		

0001 Line

0001 line

 $P2_1/c(\#14)]$

\boxtimes B.2 process.out	の内容 (その 2)。試
料結晶はタウリン	[Taurine; monoclinic

Spac	ce group i	# 14	sett	ing #	1	
The	selected	space	group	symbol	is:	P21/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.38] 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

-					
結晶系 (Crystal system) ラウエ群 (空間群番号)	軸長(<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>) 軸間角(<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i>)	単純格子 (P, R)	底心格子 (A, B, C)	体心格子 (I)	面心格子 (F)
三斜晶 (triclinic) ī (#1,#2)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P Br			
単斜晶 (monoclinic) 2/m(#3~#15)	$a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \text{ o j f}$ $2 \text{ o = 90^{\circ}}$ $1 \text{ o } (\beta) \neq 90^{\circ}$	P			
斜方晶 (=直方晶) (orthorhombic) mmm (#16~#74)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^{\circ}$				
正方晶 (tetragonal) 4/m(#75~#88), 4/mmm(#89~#142)	a, b, c のうち 2 つが同じ 1 つが異なる $\alpha = \beta = \gamma$ = 90°				
三方晶 (trigonal), 3 (#143 -#148), 3 m(#149 ~#167)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^{\circ}$	P, R a and a a contraction			
六方晶 (hexagonal) 6/m(#168-#176) 6/mmm(#177-#194)	<i>a, b, c</i> のうち 2つが同じ 1 つが異なる <i>α, β, γ</i> のうち 2 つ=90° 1 つ(<i>y</i>)=120°	P c 120° a			
立方晶 (cubic) m3 (#195 ~#206) m3 m (#207 ~#230)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^{\circ}$				

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.38] 最後の段落を参照

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 = 2n0k0 : k = 2n00l : 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.35] 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ない

対称面の種類	文字記号	図形記号 (紙面に垂直)	図形記号 (紙面に平行)
鏡面 (Mirror plane)	т		\Box
軸映進面 (Axial glide plane)	<i>a, b</i> or <i>c</i>	ーーーーー 紙面に平行に グライド	
軸映進面 (Axial glide plane)	<i>a, b</i> or <i>c</i>	紙面に垂直に グライド	
二重映進面 (Double glide plane)	е	**************	F
対角映進面 (Diagonal glide plane)	п		
ダイヤモンド映進面 (Diamond glide plane)	d	=:=:=:	Bel.c

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.35] は、上のことに基づいて、タウリン結晶の空間群が P2₁/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.35] と図 B.2 [p.35] 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	i)
-------	---------	------	----

計称軸またけ占	立字記号	図形記号	図形記号
刈 柳軸 または尽	又于記方	(紙面に垂直)	(紙面に平行)
なし	1		
2回回転軸	2	•	-
2回らせん軸	21	ý	-
3回回転軸	3	A	
31らせん軸	31	À	
32らせん軸	32		
4回回転軸	4	♦	F
41らせん軸	41	$\mathbf{\star}$	1
42らせん軸	42	٠	J.
43らせん軸	43	*	∭–
6回回転軸	6	•	
61らせん軸	61	*	
62らせん軸	62		
63らせん軸	63	¢	
64らせん軸	64	•	
65らせん軸	65	-	
対称中心	1	0	
3回回反軸	3	Δ	
4回回反軸	4	•	8-
6回回反軸	$\overline{6}$	۲	

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 P2₁/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 応じて分類した群である。

表 B.1 [p.36],表 B.2 [p.37],表 B.3 [p.37] 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	В	hkl: h+l=2n	B 2/n11 (#15)
C底心格子	С	hkl: h+k=2n	C 12/c1 (#15)
体心格子	Ι	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ない

映進面の名称	云汁炉	反射条件	(Fil
(記号)	田伝麻	(消滅しない条件)	194
軸映進面(a)	b	h0l: h = 2n	P 12 ₁ /a1 (#14)
軸映進面(a)	c	hk0: h = 2n	P 112 ₁ /a (#14)
軸映進面(b)	a	0kl: k = 2n	P21/b 11 (#14)
軸映進面(b)	c	hk0: k = 2n	P112 ₁ /b (#14)
軸映進面(c)	a	0kl: l = 2n	P21/c11 (#14)
軸映進面(c)	b	h0l: l = 2n	$ \begin{array}{c} P \ 12_1/c1(\#14) \\ C \ 12/c1 \ (\#15) \end{array} $
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	<i>B</i> 2/ <i>n</i> 11 (#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	<i>P</i> 112 ₁ / <i>n</i> (#14)

表 B.6 らせん軸による消滅則

らせん軸の名称	軸方向	反射条件 (消滅しない条件)	例
2 ₁ らせん軸	a	h00: h=2n	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)
2 ₁ らせん軸	b	0k0: k=2n	$\begin{array}{c} P \ 12_1 \ 1 \ (\#4) \\ P \ 12_1/c1 \ (\#14) \\ \hline C \ 12/c1 \ (\#15) \\ P \ 2_12_12_1 \ (\#19) \end{array}$
2 ₁ らせん軸	c	00l: l = 2n	$P 2_1 2_1 2_1 (\#19)$
31らせん軸	c	00l: l = 3n	
32らせん軸	c	00l: l = 3n	
41らせん軸	c	00l: l = 4n	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2 (#92)
4 ₂ らせん軸	c	00l: l = 2n	
43らせん軸	c	00l: l = 4n	P 4 ₃ 2 ₁ 2 (#96)
61らせん軸	c	00l: l = 6n	
62らせん軸	c	00l: l = 3n	
63らせん軸	c	00l: l = 2n	
64らせん軸	c	00l: l = 3n	
65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 cla	ss $2/m$
--	-------------	----------	----------

Unique axis b		Laue class 1 2/m 1				
Reflection condition		Point group				
hkl 0kl hk0	h0l h00 00l	0k0	Extinction symbol	2	m	2/m
			P1-1	P121 (3)	P1m1 (6)	P1 2/m 1 (10)
		k	P1211	P1211 (4)		P1 2 ₁ / <i>m</i> 1 (11)
	h		P1a1		P1a1 (7)	P1 2/a 1 (13)
[1]	h	k	<i>P</i> 1 $2_1/a$ 1			$P1 2_1/a 1 (14)$
	l		P1c1		P1c1 (7)	P1 2/c 1 (13)
[2]	l	k	$P1 \ 2_1/c \ 1$			$P1 2_1/c 1 (14)$
	h + l		P1n1		P1n1(7)	$P1 \ 2/n \ 1 \ (13)$
[3]	h+l	k	$P1 \ 2_1/n \ 1$			$P1 \ 2_1/n \ 1 \ (14)$
h + k	h	k	C1-1	C121 (5)	C1m1 (8)	C1 2/m 1 (12)
h + k	h, l	k	C1c1		C1c1 (9)	C1 2/c 1 (15)
k + l	l	k	A1-1	A121 (5)	A1m1 (8)	A1 2/m 1 (12)
k + l	h, l	k	A1n1		A1n1 (9)	A1 2/n 1 (15)
h + k + l	h+l	k	11-1	1121 (5)	I1m1 (8)	<i>I</i> 1 2/ <i>m</i> 1 (12)
h + k + l	h, l	k	<i>I</i> 1 <i>a</i> 1		11a1 (9)	<i>I</i> 1 2/ <i>a</i> 1 (15)

oclinic」は結晶系,「5] No. 14」は空間群番号, 「6] P121/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.35] の「setting #1」 に対応する。「[10]」「[12]」は21 らせん軸の記号 である。「[15] 原子」の 21 らせん軸による像は 「[16] 原子」,「[15] 原子」の c 映進面による像は 「[17] 原子」である。「[15] 原子」の位置ベクトル が $x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ のとき, [16] 原子」の位置ベク トルは $-x\mathbf{a} + (\frac{1}{2} + y)\mathbf{b} + (\frac{1}{2} - z)\mathbf{c}$ で,「[17] 原子」 の位置ベクトルは $x\mathbf{a} + (\frac{1}{2} - y)\mathbf{b} + (\frac{1}{2} + z)\mathbf{c}$ と なることが傍らの数字と記号で示されている。ま た, 「[15] 原子 (分子)」「[16] 原子 (分子)」が () 記 号で示される右手系であれば「[17] 原子 (分子)」 は左手系であることが () 記号の中にコンマ (,) を打つことによって示されている。

H-M フル表記の最初の文字は表 B.1 [p.36] 第 1 行目の括弧内に示されている記号で,単純格 子のとき P(三方晶以外と三方晶の一部)または R(三方晶の一部),底心格子のとき底心面がどれ であるかに応じて A, B, C, 体心格子のとき I, 面心格子のとき F となる。a, b, c 軸の取り方の 任意性から底心格子の A, B, C の記号は同じ空 間群でも入れ替わることができる。底心格子を代 表する H-M 表記は多くの場合 C だが例外が 4 つ ある [Amm2(#38), Abm2(#39), Ama2(#40), Aba2(#41)]。

省略なし H-M 表記の「P12₁/c1」は, a 軸 と *c* 軸方向の対称要素がなし (1), *b* 軸方向の 対称要素が 21 らせん軸 (21) と c 映進面 (c) で あることを示している。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、P121/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 P212121 の一通りだけになる場合も ある。

空間群番号 15 (図 B.8[p.40]) 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 *I*12/a1 となる。表 B.1 [p.36] 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.35] と図 B.2 [p.35] 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.35] 「[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) かに 関わらず消滅は見られないので,表 B.7 の一番左 の列「*hkl* 0*kl hk*0」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.35] 「[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.35] 「[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.39] 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.39] 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 P1(#2)。対称中心を持つ ため,この空間群はタンパク質結晶ではあり得 ない。位相問題は単純である



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

低分子結晶の場合, CrystalStructure 4.2 で空 間群を指定するには、図 B.6 のように「Parameters メニュー」から「Space Group」を選択し て「Space Group Menu ウィンドウ」を開く。表 B.7 [p.39]「[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.38] 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、P2₁/c(#14)、P1(#2)、C2/c(#15)、



⊠ B.9 International Tables for Crystallography (2006) Vol.A P2₁2₁2₁(#19)



 \boxtimes B.10 International Tables for Crystallography (2006) Vol.A P12₁1[P2₁(#4)]

*P*2₁2₁2₁(#19), *P*2₁(#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,PI(#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I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.38] 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 P2₁/c(H-M フル表記 P12₁/c1) の対称 要素は,表 B.5 [p.38] に示す c 映進面と表 B.6 [p.38] に示す **b** 軸方向の 2₁ らせん軸である。 このことは図 B.5 [p.38] 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のようになる。

h0l:	l=2n,
0k0:	k=2n,
00l:	l=2n.

これは図 B.4 [p.36] 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 $P\overline{1}(#2)$

図 B.7 から P1(#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 P1(#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)]

*C*12/*c*1 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*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.38] 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 2₁ らせん軸がある。

表 B.5 [p.38] 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.38] から b 方向の 2₁ 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。

hkl:	h+k=2n,
h0l:	h, l = 2n,
0kl:	k=2n,
nk0:	h+k=2n,
0k0:	k=2n,
h00:	h=2n,
00l:	l=2n.

B.4.4 **斜方晶** $P2_12_12_1(\#19)$

図 B.9 [p.41] から *P*2₁2₁2₁(#19) は, *a*, *b*, *c* 軸 すべての方向に 2₁ らせん軸を持つことがわかる。 表 B.6 [p.38] を参照して反射条件は次のように与 えられる。

h00:	h=2n,
0k0:	k=2n,
00l:	l=2n.

B.4.5 単斜晶 $P12_11[P2_1(#4)]$

*P*2₁(#4) は,軸のとり方によって H-M フル表 記が *P*12₁1, *P*112₁, *P*2₁11 の 3 通りがあるのだ が,ここでは,*P*12₁1 について記述する。

図 B.10 [p.41] から *P*12₁1 は, **b** 軸方向の 2₁ らせん軸を持っており,表 B.6 [p.38] から次のよ うに反射条件が与えられる。

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

B.5 消滅則の数学的証明

この節は,時間があるときに参考までに読むと よい。

表 B.1[p.36], B.2[p.37], B.3[p.37] 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。

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

ここで、 $\int_{cell} dv$ は単位胞 1 つにわたる体積積分、 $\rho(\mathbf{r})$ は単位胞内の位置 $\mathbf{r} (= x\mathbf{a}+y\mathbf{b}+z\mathbf{c})$ におけ る電子密度、 $\mathbf{h}(=h\mathbf{a}^* +k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)$ は反射を与え る逆格子ベクトルである。逆格子については、付 録 A [p.30] 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。

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

 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

$$\sum_{i=0}^{N-1} \exp[-i2\pi \mathbf{h} \cdot T^{(i)}(\mathbf{r})] = 0$$
 (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.38] に複合格子による消滅則を一覧 にしてある。以下,底心,体心,面心の複合格子 によってなぜこのような消滅則が生じるかを記述 する。

B.5.1.1 底心格子による消滅

C 底心格子の対称性は、次の式で表される。

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

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

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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

$$f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r})$$

$$\times \{ \exp[-i\frac{\pi}{2}(h+k)] + \exp[+i\frac{\pi}{2}(h+k)] \}$$

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

 $f_C(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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.38] の ように

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

と導かれる。ここで、しは任意である。

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。

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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

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

 $f_I(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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。

$$f_{I}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \times \\ \{ \exp[-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)] \\ + \exp[+i\frac{\pi}{2}(h+k+l)] \} \\ = 2f_{I}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \cos[\frac{\pi}{2}(h+k+l)] = 0$$

*f*_{*I*}(**h**,**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.38] のように

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

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。

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^{3} \exp[-i2\pi \mathbf{h} \cdot T_{F}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0.$$
 (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。

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

 $f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ で式 (B.5) [p.43] 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。

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

$$= 2f_{F}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \{ \exp(+i\frac{\pi}{2}h) \cos[\frac{\pi}{2}(k+l)] + \exp(-i\frac{\pi}{2}h) \cos[\frac{\pi}{2}(k-l)] \} = 0.$$
(B.7)

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

$$\cos\left[\frac{\pi}{2}(k+l)\right] = 0$$
$$\cos\left[\frac{\pi}{2}(k-l)\right] = 0$$

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.38] のように

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

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

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

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

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件を記述すると

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

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

 $f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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。

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

 $f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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.38] のように

h0l: 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.38] 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 **b** 軸を法線とする場 合, 映進面に映った像が $\frac{1}{2}$ **a** 方向と $\frac{1}{2}$ **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 $\frac{1}{2}$ **c** 方向と $\frac{1}{2}$ **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。

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

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件を記述すると

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

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

$$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \ \mathcal{C} \overrightarrow{\mathbf{x}} \ (B.9) \ \mathcal{O} \sum \mathcal{O} \mathbf{p} \mathbf{p} \mathbf{s} \mathbf{\xi} \mathbf{\zeta} \mathbf{\zeta} \mathbf{\delta} \mathbf{\xi} \ddot{\mathbf{k}} \mathbf{k}$$

条件として次の式が得られる。

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

 $f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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。 $h + l \ge h - l$ 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

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

他の二重映進面についても同様な手順で表 B.5 [p.38] 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。

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

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

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

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^{1} \exp[-i2\pi \mathbf{h} \cdot T_{Bn}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0.$$
 (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}(**h**,**r**) で式 (B.10) の ∑ の中身をくくると消 滅条件として次の式が得られる。

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

 $f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ 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.38] 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し て表 B.5 [p.38] 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.38] 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 [$i \in \{0,1,\cdots,p-1\}$] の点 $T_{p_q}^{(i)}(\mathbf{r})$ は、**r** を 軸周りに $2\pi \times i/p$ 回転させると同時に (iq/p)c だ け並進させる。表 B.6 [p.38] に示すように, 2₁, 4₂, 6₃ のらせん軸は, c 軸方向に c/2 の間隔の原 子 (分子) の層を作るため, [00l: l = 2n] の反 射条件 (消滅しない条件) を与える。

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.48] を参照。

以下, 2₁, 4₁, 4₂ 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.50] を参照。

B.5.3.1 らせん軸 (2₁) 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。

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

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

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

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件を記述すると

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

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

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

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

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.38] 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。

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

b 軸以外の方向の 2₁ らせん軸についても同様 にして表 B.6 [p.38] 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 (4₁) による消滅

原点を通る c 方向の 4₁ らせん軸の対称は次の ように記述される。

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

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件を記述すると

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

c. ここで式 (B.12) の ∑ を計算しやすいように f₄₁(h, r) を次のように定義する。

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

 $f_{4_1}(\mathbf{h},\mathbf{r})$ 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。

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

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。

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

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 (4₃)の反射条件も導くこと ができる。

B.5.3.3 らせん軸 (4₂) による消滅

原点を通る c 方向の 4₂ らせん軸の対称は次の ように記述される。

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

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

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件を記述すると

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

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

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,

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

したがってらせん軸 (4₂) の反射条件 (消滅しない 条件) は,以下のように導かれる。

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

らせん軸 (6₃) 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.53] を参照。

付録 C

三方晶および六方晶の座標のとり方と消 滅則



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

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 P3₁21(#152) の対称要素を示した図である。図



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

C.2 は同じく空間群 *P*3₁21(#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.50] に記述する。

C.1.2 実格子と逆格子ベクトルのとり方

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

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



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

る。図 C.3 に示すように, a 軸と 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 **a**^{*}, **b**^{*}, **c**^{*} の定義は 次の通りである。

$$\mathbf{a}^* = rac{\mathbf{b} imes \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} imes \mathbf{c})},$$
 $\mathbf{b}^* = rac{\mathbf{c} imes \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} imes \mathbf{c})},$
 $\mathbf{c}^* = rac{\mathbf{a} imes \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} imes \mathbf{c})}.$

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.30] 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 $ha_0^* + kb_0^* + lc^*$

は次のようにも表すことができる。

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

h + k + i = 0の縛りをかけた上で、h k i l o 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 $\overline{2}$ 0、 $\mathbf{a}_2^*, \mathbf{b}_2^*, \mathbf{c}^*$ の逆格子座 標系で $\overline{2}$ 1 0 と表される反射と同一である。4 つ の指数 1 1 $\overline{2}$ 0 で表されるこの反射は、1 $\overline{2}$ 1 0、 $\overline{2}$ 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 31 らせん軸による消滅則の導出

付録 B の §B.5 [p.42] の記述と同様にして 3₁ 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 c 方向の 3₁ らせん軸の対称は次の ように記述される。

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

$$T_{3_1}^{(0)}(\mathbf{r}) = x\mathbf{a}_0 + y\mathbf{b}_0 + z\mathbf{c},$$

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

$$T_{3_1}^{(2)}(\mathbf{r}) = x\mathbf{a}_2 + y\mathbf{b}_2 + (\frac{2}{3} + z)\mathbf{c}.$$
 (C.1)

一方,図C.3を参照して次の式が導ける。

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

これらを式 (C.1) に代入して

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

$$T_{3_1}^{(0)}(\mathbf{r}) = x\mathbf{a}_0 + y\mathbf{b}_0 + z\mathbf{c},$$

$$T_{3_1}^{(1)}(\mathbf{r}) = -y\mathbf{a}_0 + (x - y)\mathbf{b}_0 + (\frac{1}{3} + z)\mathbf{c},$$

$$T_{3_1}^{(2)}(\mathbf{r}) = (-x + y)\mathbf{a}_0 - x\mathbf{b}_0 + (\frac{2}{3} + z)\mathbf{c}.$$
(C.2)

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^{2} \exp[-i2\pi \mathbf{h} \cdot T_{3_{1}}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0.$$
 (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。

$$f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp[-\mathrm{i}2\pi(lz)].$$

f₃₁(**h**,**r**) で式 (C.3) の ∑ の中身をくくると消滅 条件として次の式が得られる。

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

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 = i = 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。

$$1 + \exp(-i2\pi l \frac{1}{3}) + \exp(-i2\pi l \frac{2}{3}) = 0.$$
(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: l = 3n.

32 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 2₁ らせん軸による消滅がな いことについて

図 C.1 [p.48] を見ると $x = \frac{1}{2}$ と $y = \frac{1}{2}$ の場 所に 2₁ 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、**a** と **a***、**b** と **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.49] を見て 考察すると、 \mathbf{a}_0 に垂直なのは、 \mathbf{c} と \mathbf{b}_0^* の方向で ある。 \mathbf{b}_0^* の方向を \mathbf{a}_0 と \mathbf{b}_0 の一次結合で表すと $\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$ となる。したがって $(y, z) = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ の位置にある \mathbf{a}_0 方向の 2_1 らせん軸の対称は次 のように記述される。

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

$$T_{2_1}^{(0)}(\mathbf{r}) = x\mathbf{a}_0$$

$$+ (\frac{1}{2} + y)(\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0)$$

$$+ (\frac{1}{3} + z)\mathbf{c}$$

$$= (x + \frac{1}{4} + \frac{1}{2}y)\mathbf{a}_0$$

$$+ (\frac{1}{2} + y)\mathbf{b}_0$$

$$+ (\frac{1}{3} + z)\mathbf{c},$$

$$T_{2_1}^{(1)}(\mathbf{r}) = (\frac{1}{2} + x)\mathbf{a}_0$$

$$+ (\frac{1}{2} - y)(\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0)$$

$$+ (\frac{1}{3} - z)\mathbf{c}$$

$$= (x + \frac{3}{4} - \frac{1}{2}y)\mathbf{a}_0$$

$$+ (\frac{1}{2} - y)\mathbf{b}_0$$

$$+ (\frac{1}{3} - z)\mathbf{c}.$$
(C.5)

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件 (実は存在しな いのだが) を記述すると

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

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

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



図 C.4 International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P6_{1}22(\#178)$

条件として次の式が得られる。

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

上の式は、2₁ らせん軸による消滅がないことを 示している。cos{ } の中身、h, k, l のいずれの項 も実空間の座標 y ないしは z に依存するからで ある。cos{ } の中身の第 2 項 $-h\frac{1}{2}y$ はらせん 軸である \mathbf{a}_0 軸が \mathbf{a}_0^* 軸に平行でないことによっ て出てきている。らせん軸に平行な逆格子基本並 進ベクトルが存在し、この項がなければ、付録 B §B.5.3 [p.45] 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.48] の紙面には 3 方向の 2_1 らせん軸が示され ている。図 C.3 [p.49] 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



図 C.5 International Tables for Crystallography (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P6_{1}22(\#178)$

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.49] 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.48] に示された 2_1 らせん軸と平行なもの はない。

C.2 六方晶の場合

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

図 C.4 は International Tables for Crystallography (2006) Vol.A に掲載された空間群 $P6_{1}22(\#178)$ の対称要素を示した図である。図 C.5 は同じく空間群 $P6_{1}22(\#178)$ の原子座標を 示している。

単位胞のとり方は図 C.1 [p.48], 図 C.2 [p.48] に示した三方晶の場合と同様である。図 C.4 に 赤枠で囲った 2₁ らせん軸があり, 図 C.3 [p.49] にグレーで示した **a**^{*}₀ 軸と **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.49] に示した **a**₀, **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。

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

C.2.3 6₁ らせん軸による消滅則の導出

原点を通る c 方向の 6₁ らせん軸の対称は次の ように記述される。

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

式 (B.2) [p.42] のように消滅条件を記述すると

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

$$f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) = \exp[-\mathrm{i}2\pi(lz)].$$

*f*₆₁(**h**,**r**) で式 (C.7) の ∑ の中身をくくると消滅 条件として次の式が得られる。

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

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 = i = 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

$$1 + \exp(-i2\pi l \frac{1}{6}) + \exp(-i2\pi l \frac{2}{6}) + \exp(-i2\pi l \frac{3}{6}) + \exp(-i2\pi l \frac{4}{6}) + \exp(-i2\pi l \frac{5}{6}) = 0.$$
 (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、反射条件は以下のようになる。

$$hkil: l = 6n. \tag{C.9}$$

同様にして,同じ反射条件を,65 らせん軸に対 して導出できる。

図 C.4 [p.51] には 2₁ らせん軸および 3₁ 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.51] に示す $P6_{1}22(\#178)$ の反射条件となる。

C.2.4 6₂ らせん軸による消滅則の導出

62 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。

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

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。

$$hkil: l = 3n. \tag{C.10}$$

同様にして、同じ反射条件を、64 らせん軸に対

して導出できる。

C.2.5 63 らせん軸による消滅則の導出

63 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。

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

*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*が奇数とのき、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。

$$hkil: l = 2n. \tag{C.11}$$

索引

記号/数字	
$\overline{P2_1}$	11
$P2_{1}2_{1}2_{1}$	i
[Ctrl]+[R]	25
[Ctrl]+[T]	21
2回らせん軸	11
4つの反射指数 hkil の合理性	48, 49
Α	
Aba2(#41)	39
Abm2(#39)	39
Absorption Correction	19
α シクロデキストリン	21-24, 29
Ama2(#40)	39
Amm2(#38)	39
AutoChem	21
B	
Bravais lattice	35, 37
C	
C12/c1	40, 41
C2/c(#15)	40, 41
Contact Letter	18
CrysAlis ^{Pro}	9
Cubic	35
Cytidine	i
<i>c</i> 映進面	39
D	
Diffraction	18
Direct method	10
Draw	i
Dアミノ酸	44
E	
Ewald	30, 31
F	
Flack parameter	13, 15
G	
GooF	11
н	
H-M 表記	38-42
Hauptman	9
Hermann-Mouguin notation	38, 41
Hexagonal	35
I	
Initial phase	10
к	
Karle	9
т	
	20.21
Lauc	00,01

License Agreement Lアミノ酸	2 44
Μ	
Max Peak 強度 Monoclinic mSprit	$\begin{array}{c} 23\\ 35,\ 3739,\ 41,\ 42\\ 25\end{array}$
0	
Occupancy(占有率)	25
$OLEX^2$	i. 1. 5. 9. 21
OlexSvs	1, 1, 0, 0, 1
Open project	9, 21
Operator	17
Orthorhombic	35, 42
Р	
$P\overline{1}(#2)$	40, 41
P1121	42
$P_{112_1/a}$	39
$P112_{1}/b$	39
$P112_{1}^{1/n}$	39
$P12_{1}/a1$	39, 40
$P12_{1}^{-}/c1$	39, 40
$P12_{1}/n1$	39, 40
$P12_{1}1$	40-42
$P2_1(#4)$	40 - 42
$P2_1/b11$	39
$P2_1/c(\#14)$	35-38, 40, 41
$P2_{1}/c11$	39
$P2_1/n11$	39
$P2_{1}11$	42
$P2_12_12_1(\#19)$	23, 39-42
$P3_121(\#152)$	48
$P6_{1}22(\#178)$	50-52
PATH	5
PLATON	1, 3, 5
process.out	35
Publication	19
Q	
Q ピーク	12-14, 23-26
Q ピーク強度	23, 24
R	
Refine	i
Depent	

 Report
 i

 R因子
 i, 11, 12, 15, 25–29

 S
 Schönflies notation

 38

Schonflies notation	38
Sheldrick	10
SHELX	1, 3, 5, 9, 10, 19
ShelXL	11, 22
ShelXT	10, 21
Shift	11
Solve	i

Space Group	10
Submitter	17
Sucrose	9, 15
<u>T</u>	
Taurine	35, 37
Tetragonal	35
Thermal ellipsoid	12

Tetragonal	
Thermal ellipsoid	12
Triclinic	35, 41
Trigonal	35

W

vv		
Wyckoff, R. W	. G.	37

あ

位相決定	9
位相問題	9, 38, 40, 41
映進面	39, 44
エチレン	26
エバルト	30, 31
エバルト球	30, 32
エバルトの反射条件	30-32
温度因子楕円体	12

か

カール	9
確認コード	1
基本並進ベクトル	31
逆空間	30, 32
逆格子	30, 32
逆格子基本ベクトル	31
逆格子点	32
吸収補正	17
キラル	23
空間群	i, 10, 35, 37, 38, 48
群論	37
結晶系	37
結晶構造因子	42
の定義式	42
結晶情報	17
結晶の消滅則	30
結晶の対称性	30
原子にアサインされなかったピーク	12
光学異性体	44

さ

サインイン URL	1
三次元目の条件	31
三斜晶	35, 41
三方晶	i, 35, 48
シェーンフリース表記	38
シェルドゥリック	10
シクロデキストリン	21-24, 29
シチジン	i
斜方晶 (直方晶)	35, 42
消衰効果 (Extinction)	29
消滅則	i, 30, 35, 38, 44, 48
消滅則一覧	38
初期位相	i, 10, 21
ショ糖	9, 15
信頼性因子	i
水酸化物イオン	26
スクロース	9, 15
正方晶	35

絶対構造 占有率 (Occupancy) 装置管理者	

た

対称性	30
対称操作による移動	21
対称中心	22, 23, 41
対称要素	36
体心格子	38, 39, 43
体心単斜晶	36, 37, 39
タウリン	35, 37
単斜晶	35, 37 - 39, 41, 42
単純格子	37, 39, 41
直接法	9, 10
直方晶 (斜方晶)	35, 42
底心格子	39, 41-43
ディスオーダー	24
ディスオーダースプリット処理	25
電子密度ピーク	24
等価な格子点	31
等方的温度因子	11, 23

な

西川正治

は

ハウプトマン	9
パラメーターファイル	6, 17
非等方的温度因子	11, 12, 23
ヒドロキシ基	13, 26
ヒドロキシ水素	13
複合格子	37, 38, 42
ブラッグの条件式	30-32
ブラッグの反射条件	30-32
ブラベー格子	35, 37
ヘルマン-モーガン表記	38, 41
ベンゼン	26

ま

ミラー指数	33
ミラーの作図法	33
メチル基	26
メチレン基	26
メチン基	26
面心格子	39, 43

や

6

ユーザー情報	1
ユーザー情報の登録	1
溶媒分子	21

_____ ラウエ ラウエ群

ラウエ	30, 31
ラウエ群	35, 38
ラウエの条件式	30
ラウエの反射条件	30-32
ラセミ体	41
らせん軸	37-39, 41, 42, 45-48
立方晶	35
六方晶	i, 35, 48

わ

ワイコフ

$\mathbf{55}$

15

25, 277

37