

低分子単結晶構造解析装置 リガク VariMax Dual

Part 2a CrystalStructure 4.2 による解析マニュアル

東京大学工学系研究科 総合研究機構 ナノ工学研究センター X線実験室

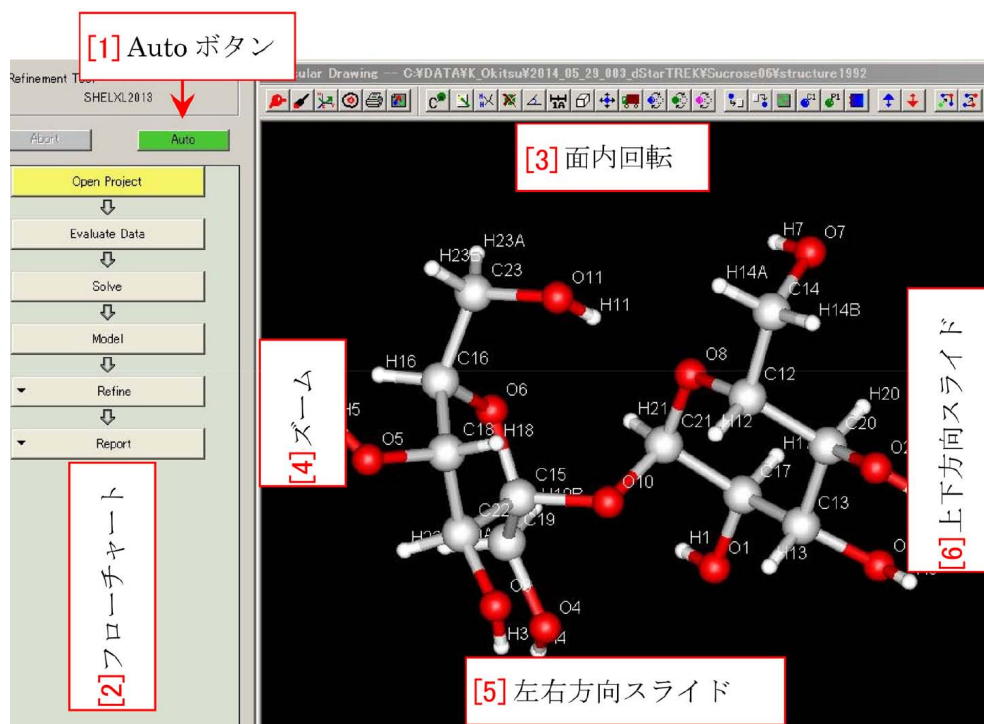


図0 CrystalStructure 全画面，スクロース (ショ糖) の分子構造

CrysAlis^{Pro} で測定したデータを基に，スクロース (ショ糖) の分子構造を解いたところ。「[2] フローチャート」いちばん上の「Open Project」をクリックして CrysAlis^{Pro} で作成された「cif.od」の拡張子を持つファイルがある「struct\tmp」のフォルダーを開き，「[2] フローチャート」を上から順に実行していくことにより，このような分子構造が得られています。

分子構造の画面中央をクリック&ドラッグすると分子を左右または上下に 3D 回転させることができます。「[3] 面内回転」「[4] ズーム」「[5] 左右方向スライド」「[6] 上下方向スライド」の領域を，左右または上下にクリック&ドラッグすることにより，これらの操作を行うことができます。

CrystalStructure 4.2 は，VariMax Dual 制御用パソコンのほか，333 号室に入ってすぐ右に置いてある Dell のタワー型パソコンにもインストールされています。このパソコンには，ログイン名，パスワードとも「hpxray」で入ることができます。

付録 A [p.20] では，逆格子を定義することの合理性を記述します。これは是非読んでください。逆格子の理解は結晶学に必須です。

付録 B [p.25] では，消滅則を検討して結晶の空間群を決定する手法について記述します。

付録 C [p.38] 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します。

付録 B [p.25]，付録 C [p.38] の消滅則の数学的証明は時間があるときに読んでみてください。

目次

第 1 章	アカウントの作成	1
1.1	アカウントの作成	1
第 2 章	CrystalStructure による分子構造の決定	3
2.1	プロジェクトオープン	3
2.2	パラメーターの変更	4
2.2.1	X 線源設定	4
2.2.2	回折計と検出器の設定	4
2.2.3	Z の値の変更	4
2.3	リファインメントプログラムの選択	5
2.4	測定データの前処理	6
2.4.1	回折強度データの平均化	6
2.5	初期位相の決定	7
2.5.1	直接法とは	7
2.5.2	対称中心を持つ結晶の位相問題	7
2.5.3	初期位相決定の実際	7
2.6	分子構造の最適化	8
2.6.1	等方的温度因子での最適化	8
2.6.2	非等方的温度因子での最適化	10
2.6.3	水素原子を考慮した最適化	10
2.6.2.1	水素原子の自動アサイン	10
2.6.2.2	水素原子の手動でのアサイン	11
2.6.2.3	水素の最適化条件の設定	13
2.6.2.4	消衰効果と絶対構造の評価	13
2.7	レポートの作成	15
2.7.1	rtf ファイルの作成	15
2.7.2	CIF ファイルの作成	16
2.7.3	CIF ファイルのチェック	17
2.8	結晶構造の読み込みと描画	17
付録 A	なぜ逆格子を定義するのか	20
A.1	ブラッグの反射条件	20
A.2	ラウエの反射条件	20

A.3	エバルトの反射条件	21
A.3.1	エバルトの作図法の基礎	21
A.3.2	逆格子ベクトルとブラッグ反射面の関係	22
A.4	ミラーの作図法とミラー指数	23
付録 B	消滅則から空間群を求める	25
B.1	群論から導かれた結晶の対称要素	27
B.2	空間群の記号	28
B.3	消滅則の読み方	29
B.4	対称要素の組み合わせによる消滅則の実例	30
B.4.1	単斜晶 $P12_11[P2_1/c(\#14)]$	31
B.4.2	三斜晶 $P\bar{1}(\#2)$	31
B.4.3	単斜晶 $C12/c1[C2/c(\#15)]$	31
B.4.4	斜方晶 $P2_12_12_1(\#19)$	32
B.4.5	単斜晶 $P12_11[P2_1(\#4)]$	32
B.5	消滅則の数学的証明	32
B.5.1	複合格子による消滅	32
B.5.1.1	底心格子による消滅	32
B.5.1.2	体心格子による消滅	33
B.5.1.3	面心格子による消滅	33
B.5.2	映進面による消滅	34
B.5.2.1	軸映進面による消滅	34
B.5.2.2	二重映進面 (e 映進面) による消滅	34
B.5.2.3	対角映進面 (n 映進面) による消滅	35
B.5.3	らせん軸による消滅	35
B.5.3.1	らせん軸 (2_1) による消滅	36
B.5.3.2	らせん軸 (4_1) による消滅	36
B.5.3.3	らせん軸 (4_2) による消滅	37
付録 C	三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則	38
C.1	三方晶の場合	38
C.1.1	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A に示された図	38
C.1.2	実格子と逆格子ベクトルのとり方	38
C.1.3	3_1 らせん軸による消滅則の導出	39
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	40
C.2	六方晶の場合	41
C.2.1	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A に示された図	41
C.2.2	6 回らせん軸を記述するための座標	41
C.2.3	6_1 らせん軸による消滅則の導出	42
C.2.4	6_2 らせん軸による消滅則の導出	43
C.2.5	6_3 らせん軸による消滅則の導出	43

表目次

B.1	14 種類のブラベー格子 (Bravais lattice) と体心単斜晶格子。体心単斜晶格子を敢えて加えた理由については、§B.2[p.28] 最後の段落を参照して下さい	26
B.2	結晶の対称要素 (面)。タンパク質結晶がこれらの対称要素を持つことは決してありません	27
B.3	結晶の対称要素 (軸と点)	27
B.4	複合格子による消滅則	28
B.5	映進面による消滅則。タンパク質結晶が映進面を持つことは決してありません	28
B.6	らせん軸による消滅則	28
B.7	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, Chapter 3.1 の一部	29

目次

0	CrystalStructure 全画面，スクロール (ショ糖) の分子構造	i
1.1	ログイン画面	1
1.2	Tools メニューから Administration サブメニューを選択します	1
1.3	Administration , General タブ	1
1.4	Administration , Users タブ	1
1.5	Administration , Groups タブ	2
1.6	Administration , Servers タブ	2
2.1	ログイン画面	3
2.2	プロジェクトを開きます	3
2.3	プロジェクトオープン後に表示されるテキスト	3
2.4	X線源設定メニュー	4
2.5	X線源の設定を変えます	4
2.6	X線回折計の設定	4
2.7	X線回折計と検出器の設定	4
2.8	分子式の設定	4
2.9	分子式と Z の値の設定	5
2.10	リファインメントプログラムの選択	5
2.11	リファインメントプログラム変更確認メッセージ	5
2.12	平均化メッセージ。「View output file ボタン」をクリックすると図 B.1[p.25] , 図 B.2[p.25] が表示されます。空間群は $P2_1(\#4)$	6
2.13	平均化オプションウィンドウ。このメッセージ画面は，CrystalStructure 4.1 以降，廃止されました。Friedel mates の平均は行わないようになりました	6
2.14	平均化完了表示	6
2.15	直接法による位相決定アルゴリズムの選択	8
2.16	位相決定成功のメッセージ	8
2.17	構造決定された分子モデル	8
2.18	最小二乗フィット実行画面 (Shelxl)	8
2.19	最小二乗フィット実行画面 (Crystals)	8
2.20	最小二乗フィットの経過表示画面	9
2.21	最小二乗フィットの一致状況を示すテキスト	9
2.22	緑の球はピーク ON/OFF ボタンのクリックで非表示にできます	9

2.23	水素以外の原子に非等方的温度因子を設定	10
2.24	非等方的温度因子を設定します	10
2.25	非等方的温度因子が設定されたました	10
2.26	原子の形が球形から立方体に変わります	10
2.27	最小二乗フィットの経過表示画面	11
2.28	水素原子の追加	11
2.29	水素が付いていない原子の選択	11
2.30	ヒドロキシ酸素の追加	11
2.31	メチン炭素の追加	11
2.32	メチレン炭素の追加	12
2.33	すべての水素原子がアサインされたところ	12
2.34	リファインメント設定	12
2.35	水素原子のリファインメント設定	12
2.36	リファインメント設定	12
2.37	リファインメント設定, 重みの計算	12
2.38	リファインメントの結果	13
2.39	リファインメント設定, 重みの計算 (再)	13
2.40	リファインメント設定 (再)	13
2.41	リファインメント結果 (再)	14
2.42	Acta Cryst. チェック画面	14
2.43	Acta Cryst. チェック画面 (再)	14
2.44	絶対構造の反転	14
2.45	Acta Cryst. のチェック画面 (再々)	15
2.46	Acta Cryst. のチェック画面 (最終)	15
2.47	Report ボタンをクリックするとさらに 3 つのボタンが表示されます	15
2.48	結晶情報のファイルを作成します	15
2.49	作成された結晶情報 (rtf ファイルの一部)	15
2.50	Cif.Cif ファイルの作成	16
2.51	Open a Browser ボタンをクリックします	16
2.52	IUCr の解析結果評価プログラム PLATON が立ち上がります	16
2.53	エクスプローラーで所定のフォルダーを開き Cif.Cif を選択します	16
2.54	Send Cif ボタンのクリックにより, Cif.Cif が IUCr に送付し, 解析結果をチェックで きます	16
2.55	解析結果チェック画面, PLATON が立ち上がったところ	16
2.56	解析結果に対する警告の表示	16
2.57	非等方的温度因子楕円体 (サーマルエリプソイド) による分子構造	17
2.58	Cif.Cif のロード	17
2.59	球と棒による分子構造表示	17
2.60	非等方的温度因子楕円体による分子構造表示	17
A.1	ブラッグの反射条件	20

A.2	ラウエの反射条件	21
A.3	エバルト球	22
A.4	ミラーの作図法とミラー指数	23
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)]	25
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)]	25
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.28] の「[8]CELL CHOICE 1」に対応します	25
B.4	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A に記載された $P2_1/c$ (#14) の反射条件。 k が奇数のとき $0k0$ 反射が, l が奇数のとき $h0l$, $00l$ 反射が消滅することを示しています	26
B.5	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A の $P2_1/c$ (#14) の表示。タンパク質結晶ではこの空間群はあり得ません。	28
B.6	CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直します (低分子結晶の場合)	30
B.7	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P\bar{1}$ (#2)。対称中心を持つため, この空間群はタンパク質結晶ではあり得ません。位相問題は単純です	30
B.8	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $C12/c1[C2/c]$ (#15)。映進面を持つため, この空間群はタンパク質結晶ではあり得ません	30
B.9	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P2_12_12_1$ (#19)	31
B.10	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A $P12_11[P2_1]$ (#4)	31
C.1	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P3_121$ (#152)	38
C.2	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P3_121$ (#152)	38
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	39
C.4	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 対称要素の図。 $P6_122$ (#178)	41
C.5	<i>International Tables for Crystallography</i> (2006) Vol.A, 原子座標の図。 $P6_122$ (#178)	41

第 1 章

アカウントの作成

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

Crystal Structure 4.2 は、VariMax Dual 装置制御用パソコンのほかに、333 号室に入ってすぐ右にある Dell のパソコンにもインストールされています。

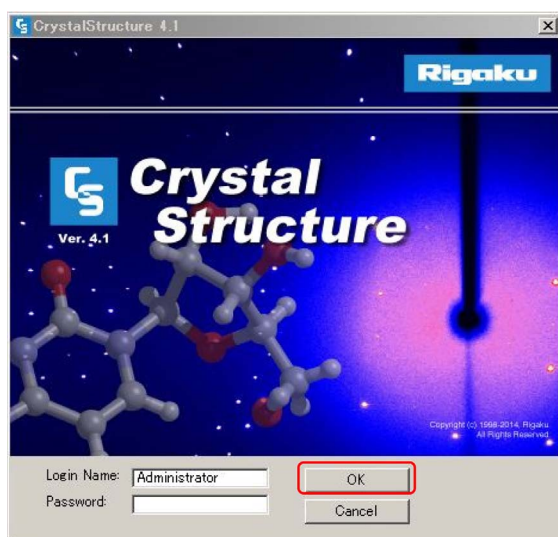


図 1.1 ログイン画面

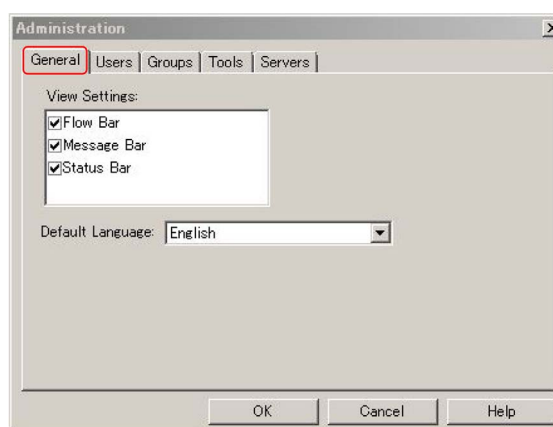


図 1.3 Administration , General タブ

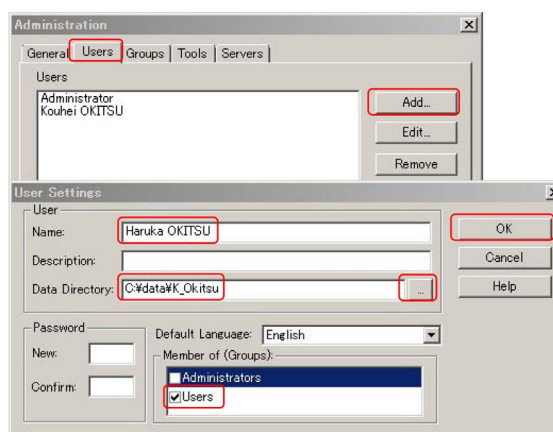


図 1.4 Administration , Users タブ

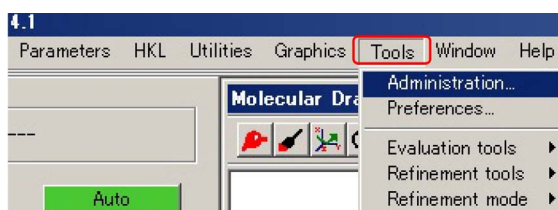


図 1.2 Tools メニューから Administration サブメニューを選択します

1.1 アカウントの作成

Crystal Structure 4.2 のアイコンをダブルクリックして、図 1.1 のような画面を立ち上げます。アカウントを最初につくるには、「Administrator」のログイン名、パスワードなしで、「OK ボタン」をクリックしてログインします。図 1.2 の画面上、メニューバーにある「Tools」メニュー

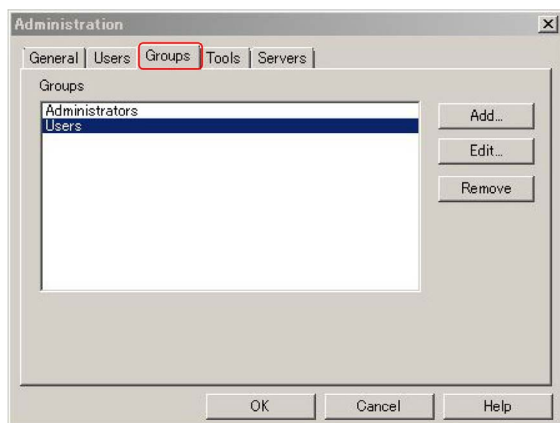


図 1.5 Administration , Groups タブ

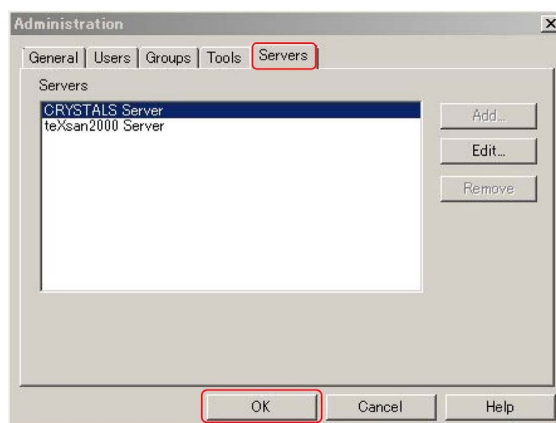


図 1.6 Administration , Servers タブ

から、「Administration」を選択すると、図 1.3 が立ち上がります。「General タブ」を開いていますが、デフォルトのままにします。次となりの「Users タブ」を開き、図 1.4 右上の「Add ボタン」をクリックしすると、図 1.4 下のように「User Settings ウィンドウ」が立ち上がります。「Name」の欄に、ユーザー名を入力します。原則として、研究室名をアルファベットで指定してください。漢字などは使えません。原則として、パスワードなしにしてください。Data Directory は、任意ですが、原則として、C:\data のフォル

ダーの中に研究室名を指定してください。「…」(ブラウズボタン)をクリックしてフォルダーを指定することもできます。Member of (Groups) は、Users のみにチェックを入れてください。図 1.5 は、「Group タブ」を開いたところです。「Add ボタン」をクリックして、同一ユーザー名の中にグループを作ることができます。図 1.6 のように「Servers タブ」を開き、「CRYSTALS Server」を選択して「OK ボタン」をクリックしてください。これで、一旦 CrystalStructure を終了してください。

第2章

CrystalStructure による分子構造の決定

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

表紙、図 0「[2] フローチャート」を上から順に実行していくのが基本的な操作です。

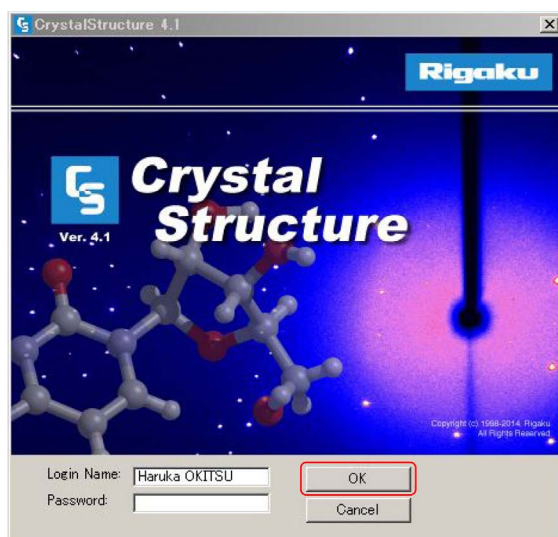


図 2.1 ログイン画面

Summary for xcalibur

Formula: C12 O11 H22

***** Unit Cell Parameters *****		***** Model Refinement *****	
a:	7.75507(18)	R1 factor[I>2.0sigma(I)]:	0.0000
b:	8.70250(19)	R factor[all data]:	0.0000
c:	10.8599(2)	wR factor[all data]:	0.0000
alpha:	90.000	goodness of fit:	0.000
beta:	102.940(2)	# of observations:	0
gamma:	90.000	# of variables:	0
volume:	714.31(3)	refl/para ratio:	0.0
		maximum shift/error:	0.00
		Refinement program:	CRYSTALS
		Refinement mode:	Single
		Flack Parameter:	0.000
***** Space Group Information *****		***** Reflection Corrections *****	
symbol:	None	absorption applied:	Yes
number:	0	abs. type:	SYM
centricity:	unknown	abs. range:	0.878-1.000
Z value:	4	decay applied:	No
formula weight:	342.30	decay (%):	0.00
calculated density:	3.183	redundants averaged:	No
mu (cm-1):	2.845		
crystal system:	monoclinic		
laue group:	2/m		
lattice type:	P		
***** Reflection Processing *****		***** Experimental Information *****	
total # processed:	10071	radiation:	Mo
total # unique:	0	wavelength:	0.71073
R merge (%):	0.00	max. 2theta:	0.0
Wilson B:	0.00	sin(theta)/lambda:	0.0000
		temperature (C):	23.0

図 2.3 プロジェクトオープン後に表示されるテキスト

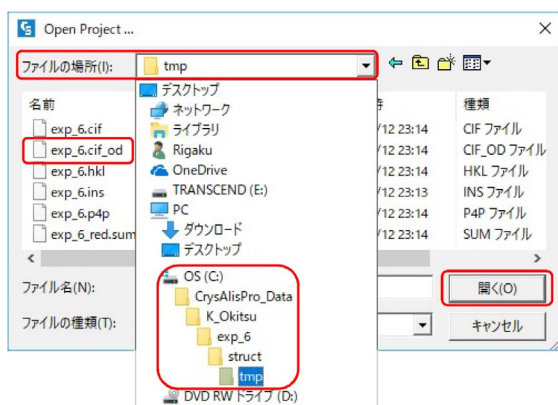


図 2.2 プロジェクトを開きます

2.1 プロジェクトオープン

CrysAlis^{Pro} で作成された*.cif_od を含む struct\tmp のフォルダーを、オリジナルを残したまま、ほかのフォルダーに移し、その新しいフォルダーをオープンすることをお勧めします。図 2.2 は、フローチャートの「Open Project ボタン」をクリックしたところです。ここで「開くボタン」をクリックします。*.cif_od を選択して開くと、図 2.3 のようなテキストウィンドウが表示されます。

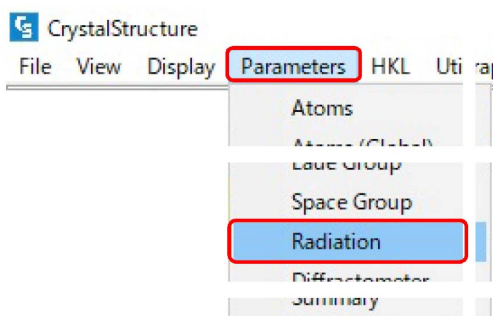


図 2.4 X線源設定メニュー

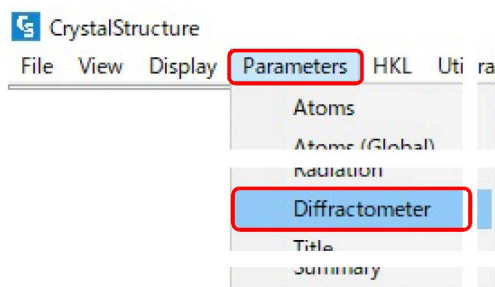


図 2.6 X線回折計の設定

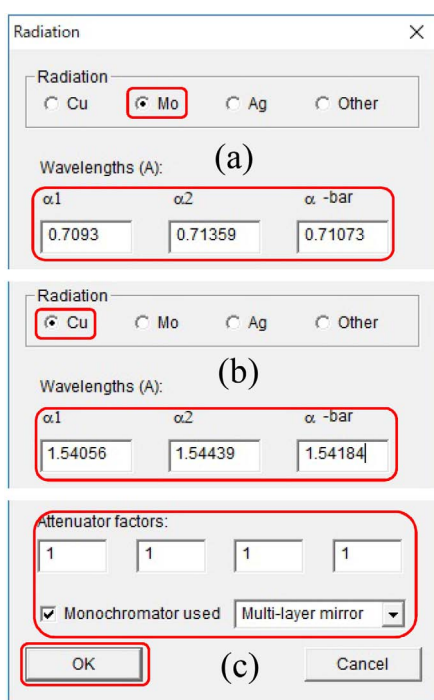


図 2.5 X線源の設定を変えます

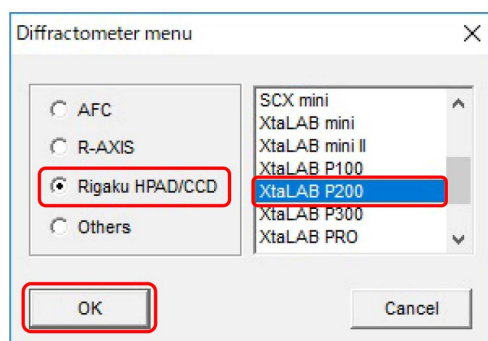


図 2.7 X線回折計と検出器の設定

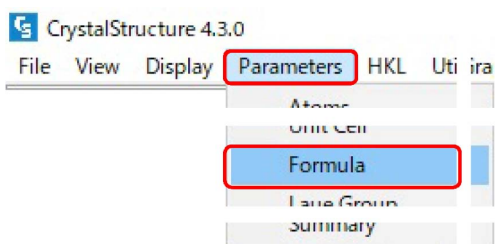


図 2.8 分子式の設定

2.2 パラメーターの変更

2.2.1 X線源設定

画面上、図 2.4 のメニューバー、「Parameter」メニューの「Radiation」をクリックすると、図 2.5 の X 線源設定ウィンドウが開きます。モリブデン線源の場合は、図 2.5 (a) と (c) のように、同線源の場合は、図 2.5 (b) と (c) のように設定します。

2.2.2 回折計と検出器の設定

図 2.6 「Parameter」メニューの「Diffraction」をクリックすると図 2.7 の画面が開きます。Rigaku HPAD/CCD のラジオボタンにチェック

を入れ、XtaLAB P200 を選択して、左下の OK をクリックします。

2.2.3 Z の値の変更

図 2.8 「Parameter」メニューの「Formula」をクリックすると図 2.9 の周期律表が開きます。左上赤枠内に表示されている分子式が間違っている場合は、元素のボタンをクリックしたあと数字を入力して左下「OK」をクリックします。その元素が存在しない場合は「0」を入力してください。

図 2.9 下の赤枠内で「Expected Z value」として 1.55 ~ 1.73 が表示されているので、最も近い自然数「2」を入力します。Z は単位胞の中に存在する分子の数です。図 2.3 [p.3] 赤枠内の「Z

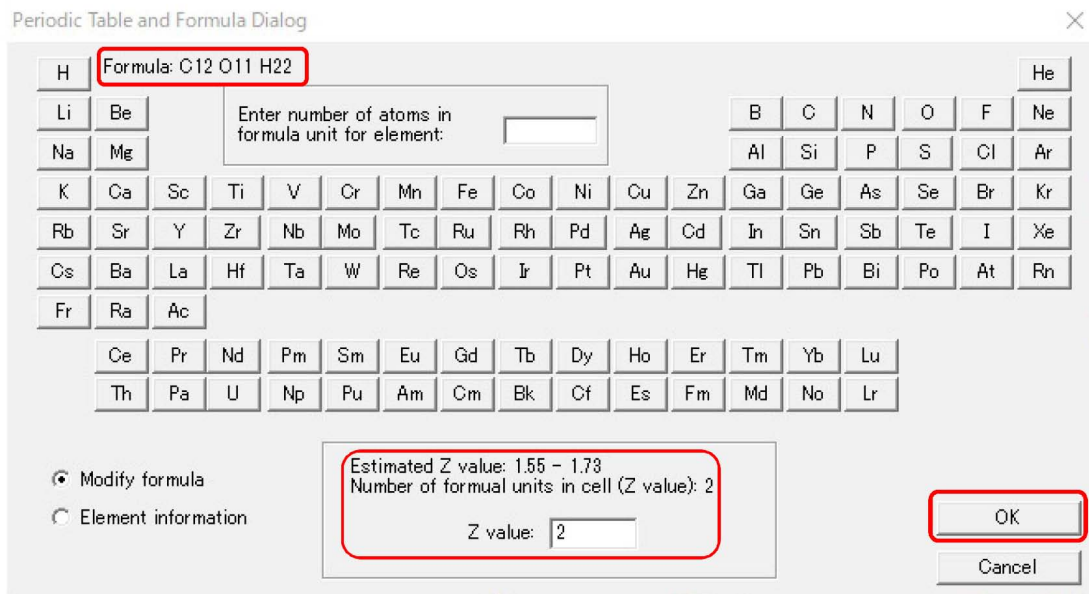


図 2.9 分子式と Z の値の設定

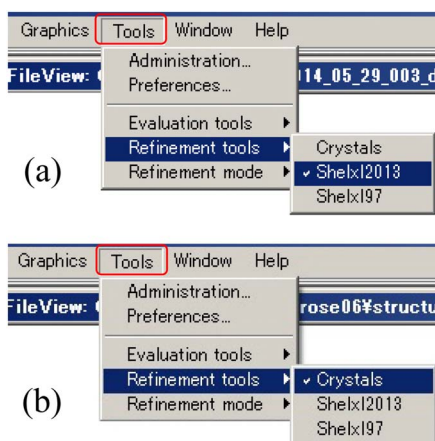


図 2.10 リファインメントプログラムの選択

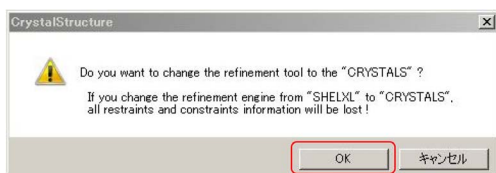


図 2.11 リファインメントプログラム変更確認メッセージ

2.3 リファインメントプログラムの選択

図 2.10 は、Crystal Structure 画面上部メニューバーの「Tools メニュー」を開き、さらに「Refinement tools サブメニュー」を開いたところです。デフォルトでは (a) のように「Shelxl2013」が選択されています。(b) は Refinement tool を「Crystals」に変更したところです。(b) のように変更すると図 2.11 のように、確認メッセージが出ます。Refinement tool として Crystals を使う場合は、「OK」をクリックして続行します。

初期位相の決定 (§2.5) 後に構造の最適化 (Refinement) を行います。最適化の手順は、§2.6 [p.8] に記述しますが、「Shelxl2013」は最新であることから高機能で、手順の多くが自動化されており実用的です。一方「Crystals」を使うことにより、最適化手順のおおよその流れをつかむことができます。§2.6 [p.8] では、「Crystals」を使うことを基本としながらも「Shelxl2013」も使えるように記述をします。実際には、最新で高機能の「Shelxl2013」を使うことをお勧めします。

value: 4」は間違っているので、これを修正しなければなりません。

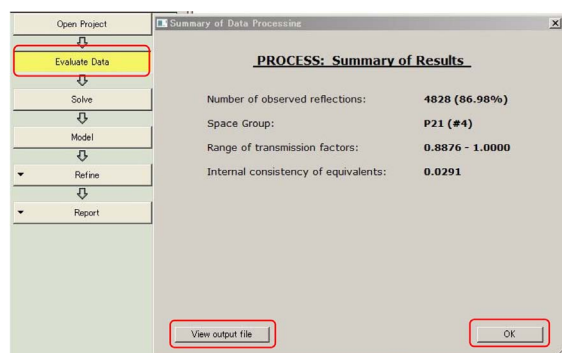


図 2.12 平均化メッセージ。「View output file ボタン」をクリックすると図 B.1 [p.25], 図 B.2 [p.25] が表示されます。空間群は $P2_1$ (#4)

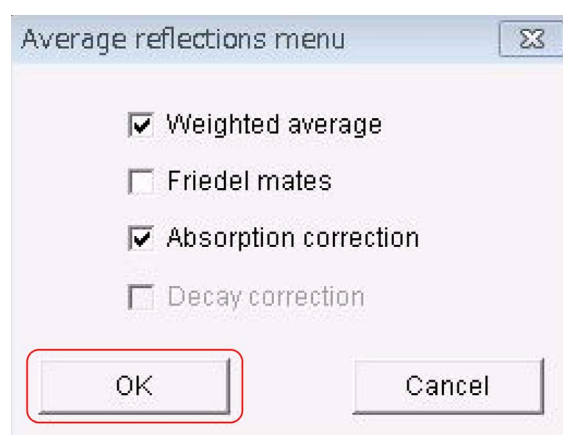


図 2.13 平均化オプションウィンドウ。このメッセージ画面は、CrystalStructure 4.1 以降、廃止されました。Friedel mates の平均は行わないようになりました

2.4 測定データの前処理

2.4.1 回折強度データの平均化

フローチャートの「Evaluate Data ボタン」(図 2.12 左上) をクリックすると図 2.12 のような画面が立ち上がります。旧バージョンでは、中央下に「Average and absorption correction」のボタンがあったのですが、CrystalStructure 4.1 以降、これは廃止されています。図 2.13 のチェックボックスウィンドウも廃止されています。Weighted average(重み付き平均) と Absorption correction(吸収補正) は、デフォルトで行うようになりました。

Friedel mates(フリーデル対) の平均は、これ

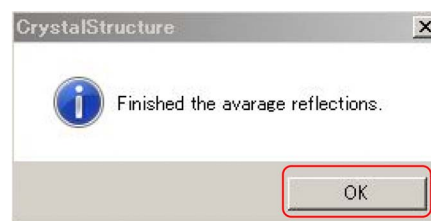


図 2.14 平均化完了表示

をするかしないかを図 2.13 で選択できたのですが、新バージョンでは、平均を行わないよう設定されています。Friedel mates(フリーデル対) とは、 $h k l$ と $\bar{h} \bar{k} \bar{l}$ 反射の対のことです。フリーデル則によれば $F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} = F_{h k l}^*$ であることから $|F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}}|^2 = |F_{h k l}^*|^2$ であり、 $h k l$ 反射と $\bar{h} \bar{k} \bar{l}$ 反射による X 線の反射強度は同じになります。 $F_{h k l}$ は $h k l$ の指数に対応する結晶構造因子です。フリーデル則は、結晶に吸収がないと仮定した場合に成り立ちます。しかし結晶による X 線の吸収の効果を考慮するとき $F_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} \neq F_{h k l}^*$ (互いに複素共役ではない) として扱うことになり、フリーデル則は破れることになります。後述しますが、結晶構造を解いた後 Flack Parameter を評価することにより、結晶構造が右手系か左手系かを定める(絶対構造を決定する)ことができます。結晶による X 線の吸収の効果(異常分散の効果)は、一般に波長が長いほど顕著になるため、絶対構造の決定には、Mo の X 線源より Cu の X 線源が適しています。

軽元素しか含まれていない小さなサイズの結晶では異常分散の効果が小さくなり、Friedel mates にチェックを入れて平均化した方が、絶対構造の情報は失われるものの良好な結果が得られることがあるとされていました。これが廃止され絶対構造(分子構造が左手系か右手系か)を Flack parameter によって必ず評価するようになったわけです。

図 2.12 下の「View output file ボタン」をクリックすると、テキストファイル process.out を表示させることができます。その一部が、図 B.1 [p.25], 図 B.2 [p.25], に示されています。これには、消滅則による結晶の空間群決定に関する重要

な情報が書かれています。CrystalStructure 4.2 が空間群を間違えたと思われる場合には、付録 B [p.25] を参照して空間群を決定し直してください。process.out は、CrystalStructure 4.2 画面上メニューバー、一番左「File メニュー」の「Open File」で再表示させることもできます。

図 2.12 右下の「OK ボタン」をクリックすると等価な反射が平均され、図 2.14 の画面が表示されます。この措置は、等価な反射の X 線回折強度を平均化することで、測定誤差を低減させるためのものです。「OK ボタン」をクリックして、続行します。

2.5 初期位相の決定

2.5.1 直接法とは

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ます。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、純粹に数学的に位相を決定してしまう方法です。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) により当時の大型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、急速に普及しました。

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ます。

2.5.2 対称中心を持つ結晶の位相問題

結晶が対称中心 (Symmetric center) を持つとき、すべての結晶構造因子の位相は 0 か $\pi(180^\circ)$ であり、位相問題は単純な 2 値問題となります。対称中心の存在は、位相決定の最も強力な手がかりだといえます。 このことは以下の考察により、簡単に理解できます。

以下は、結晶構造因子の定義式です。

$$F_h = \int_{cell} \rho(\mathbf{r}) \exp[-i2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{v} \quad (2.1)$$

$$= \int_{+cell/2} \rho(\mathbf{r}) \exp[-i2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{v} + \int_{-cell/2} \rho(-\mathbf{r}) \exp[+i2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{v}. \quad (2.2)$$

ここで、 $\int_{cell} d\mathbf{v}$ は単位胞 1 つにわたる体積積分、 $\int_{+cell/2} d\mathbf{v}$ は単位胞半分にわたる体積積分、 $\int_{-cell/2} d\mathbf{v}$ は単位胞のこり半分にわたる体積積分、 $\rho(\mathbf{r})$ は単位胞内の位置 $\mathbf{r}$ における電子密度、 $\mathbf{h}(= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ は反射を与える逆格子ベクトルです。逆格子については、付録 A [p.20] を参照してください。対称中心があるとき、それを単位胞の中心にとると、 $\rho(-\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ であるため、式 (2.2) 第 1 項と第 2 項の積分の中身は互いに複素共役となるため、 F_h は必ず実数となり、位相問題は F_h の符号だけの 2 値問題になるのです。

対称中心は、右手系と左手系の分子を等分を持つラセミ体結晶によく見られます。対称中心を持つ結晶では位相問題が簡単で、品質が悪くても分子構造が決定されることが多々あります。しかし結晶の品質が悪いと R 因子を下げることはできないので、よい結晶をお準備することは、やはり重要です。

そして右手系、左手系の分子のどちらかだけを持つ場合、決して対称中心はありません。タンパク質結晶もまた、L 体と D 体のアミノ酸のうち L 体のアミノ酸だけから構成されるため、対称中心は持ちません。

2.5.3 初期位相決定の実際

この冊子の表紙図 0 「[1] Auto ボタン」のクリックにより、初期位相が決定され、分子構造が解けてしまう場合があります。まずこれを試してみることをお勧めします。

一般に、直接法による位相決定プログラムを選び初期位相を決定します。そのあと、手動で分子構造の最適化を行っていきます。以下、位相決定プログラムに SIR92 を使う場合について記述します。

図 2.15 [p.8] は、左上の「Solve ボタン」をクリック

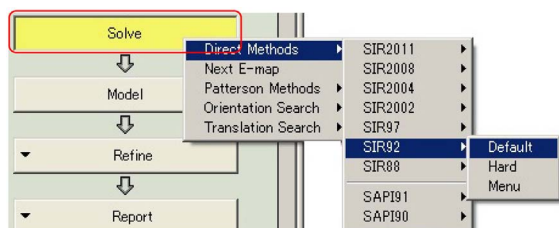


図 2.15 直接法による位相決定アルゴリズムの選択

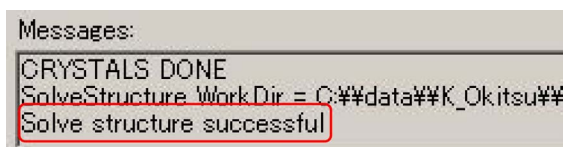


図 2.16 位相決定成功のメッセージ

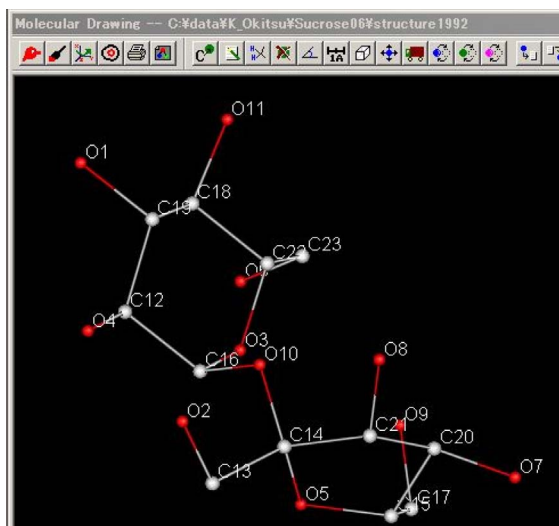


図 2.17 構造決定された分子モデル

クした後 SIR92 を選択したところです。Default をクリックして続行すると初期位相決定のプロセスがスタートします。SIR のバージョンは新しいほど高機能ですが、計算時間も長くなります。

CrystalStructure の画面の左下に表示される図 2.16 は、SIR92 により初期位相の決定に成功し、結晶構造が求められたというメッセージです。白いテキストウィンドウを最小化すると背後に図 2.17 のような分子モデルが表示されています。初期位相の決定に失敗しても図 2.16 のメッセージが表示されることがあります。その場合には、図 2.17 のような分子モデルは表示されません。

図 2.15 の Default で初期位相の決定ができな

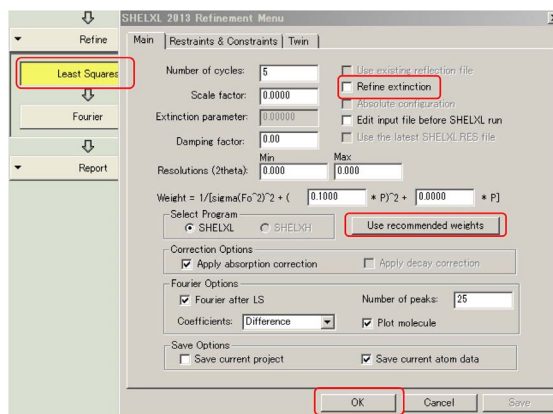


図 2.18 最小二乗フィット実行画面 (Shelxl)

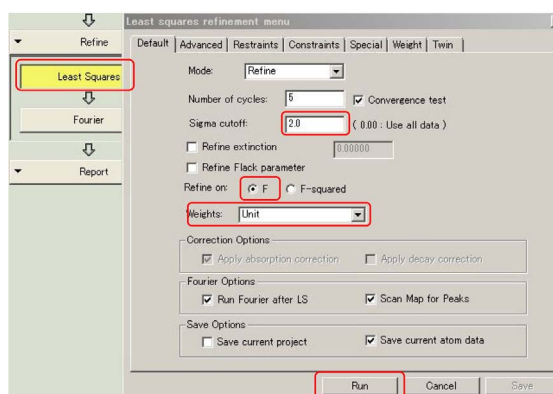


図 2.19 最小二乗フィット実行画面 (Crystals)

かった場合は、Default の下の Hard を試してみてください。それでも初期位相が決まらなかったら、より新しいバージョンの SIR を試してみてください。SIR で分子構造が出なかった場合は、付録 B [p.25] の記述にしたがって、空間群を検討し直してください。その場合には、Crystal Structure をいったん終了することをお勧めします。「struct\tmp」のフォルダーにある*.cif lod のファイルを新しい別のフォルダーにコピーした後、§2.1 [p.3] からやり直してください。

2.6 分子構造の最適化

2.6.1 等方的温度因子での最適化

フローチャートで「Refine」をクリックするとサブメニューとして「Least Squares」と「Fourier」が出てきます。「Least Squares」をクリックすると、図 2.10 [p.5] で最適化ツールとして「Shelxl2013」か「Crystals」のどちらを選択しているかに応じ

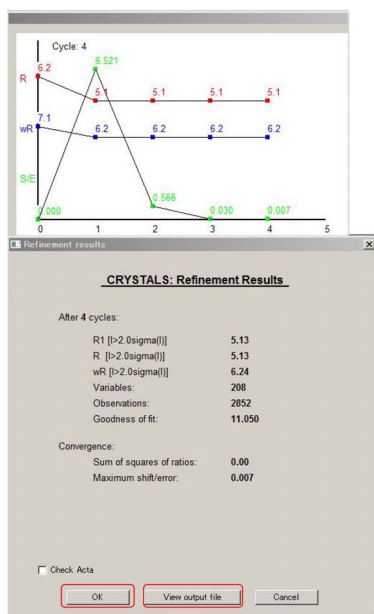


図 2.20 最小二乗フィットの経過表示画面

```

PRINTER connected to refine.out
Checking SPECIAL positions subject to tolerance of .00000
Refinement directives (LIST 12) processed to activate const
Floating origin in y direction

Refinement of 93 parameters in 1 block(s)
requiring 4573 elements for the least squares matrix - 1

Space required on DISK is 9 records, 36 Blocks,

1 Symmetry restraints written to LIST 17

```

Sucrose06

Structure factor least squares calculation number 5

Bad agreements

h	k	l	F _o	F _c
4.	-9.	0.	3.37	2.78
6.	-8.	0.	3.19	4.36
6.	-6.	0.	3.17	4.07
9.	-4.	0.	5.91	7.29
3.	-1.	0.	3.04	2.18
3.	0.	0.	37.97	44.59
9.	0.	0.	6.61	7.89
3.	1.	0.	3.23	2.17
7.	2.	0.	14.93	17.50

図 2.21 最小二乗フィットの一致状況を示すテキスト

て、図 2.18 ないしは図 2.19 のような画面が表示されます。

以下「Crystals」を選択した場合を基本に記述します。「Shelxl2013」は最適化手順の多くが自動化されており、図 2.18 で「Use recommended weights ボタン」をクリックしたあと「OK ボタン」をクリックするだけで、「Crystals」で手動で行う手順の多くを自動で繰り返すようになります。最適化が進み、消衰効果（動力学的効果）を考慮できるようになった段階で、図 2.18 右上の「Refine extinction チェックボックス」にチェックを入れるだけです。ただし、Refine Extinction を行うことにより R 値とフィッティング状況が却って悪くなる場合があります。その場合は、図 2.18 右上「Refine extinction チェックボックス」のチェックをはずして最適化をやり直してください。

図 2.19 で、Sigma cutoff:に 2.0、Refine on:に F、Weights:に Unit をセットして「Run ボタン」をクリックします。最小二乗フィットをかけた結果が図 2.20 のように表示されます。後述しますが、ある程度構造が収束してきたら、Sigma cutoff:の値を 0.00（すべてのデータを使って最小二乗フィットをかける）にします。

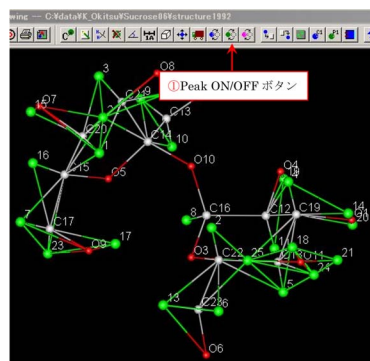


図 2.22 緑の球はピーク ON/OFF ボタンのクリックで非表示にできます

図 2.20 中央下の「View output file ボタン」をクリックすると、図 2.21 のように計算結果のテキストファイルを見ることができます。実測による結晶構造因子絶対値 $|F_o|$ と現在までに最適化された構造から計算された結晶構造因子絶対値 $|F_c|$ の一致状況がよくないものが一覧になって表示されています。

図 2.22 の分子模型で緑色に表示される球は原子にアサインされなかったピークを示しています。これは図 2.22 の「[1] Peak ON/OFF ボタン」をクリックすると非表示にできます。

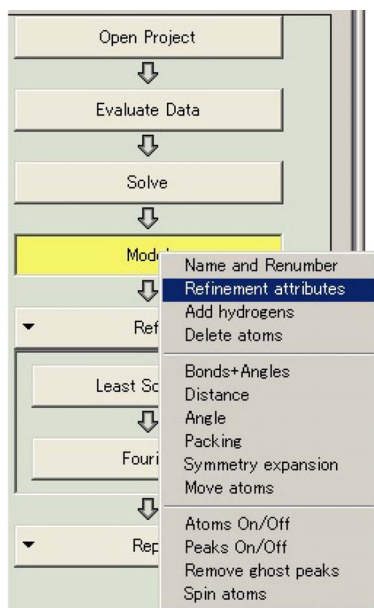


図 2.23 水素以外の原子に非等方的温度因子を設定

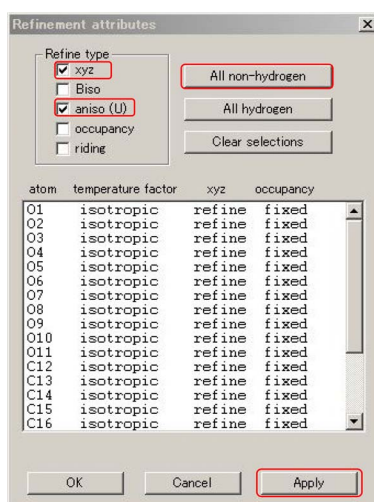


図 2.24 非等方的温度因子を設定します

2.6.2 非等方的温度因子での最適化

前節では、原子の熱振動が等方的であるとして構造の最適化を行いました。しかし一般に熱振動は等方的ではなく、非等方的温度因子を仮定したモデルの方が、実験結果との良い一致が見られます。

フローチャートの「Model」をクリックして開き 図 2.23 のように「Refinement Attributes」をクリックすると、図 2.24 の画面が立ち上がります。「xyz(xyz 座標の最適化)」と「aniso(非等方的温度因子)」にチェックを入れ「All non-hydrogen

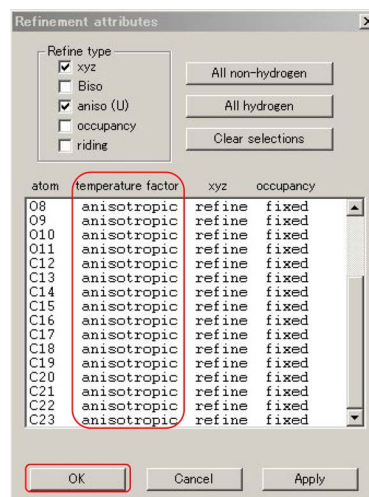


図 2.25 非等方的温度因子が設定されたました

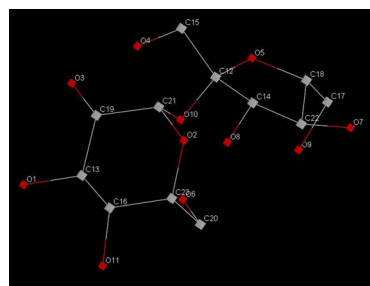


図 2.26 原子の形が球形から立方体が変わります

ボタン」「Apply ボタン」の順にクリックすると 図 2.25 のように水素以外のすべての原子について「xyz(xyz 座標の最適化)」と「aniso(非等方的温度因子)」が適用される設定になります。「OK ボタン」をクリックすると分子モデルの原子の形が図 2.26 のように、立方体で表示されるようになります。等方的温度因子の場合と同じ手続きを実行すると、図 2.27 の画面が表示されます。左下の「OK ボタン」をクリックして続行します。

分子モデルに表示される緑色の球は原子にアサインされなかった電子密度のピークです。これを非表示にするには図 2.22 [p.9] 上の「[1] Peak ON/OFF ボタン」をクリックします。

2.6.3 水素原子を考慮した最適化

2.6.2.1 水素原子の自動アサイン

フローチャートで「Model」をクリックして 図 2.28 のように「Refine Attribute メニューの」「Add hydrogens」をクリックするか 「[1] Add

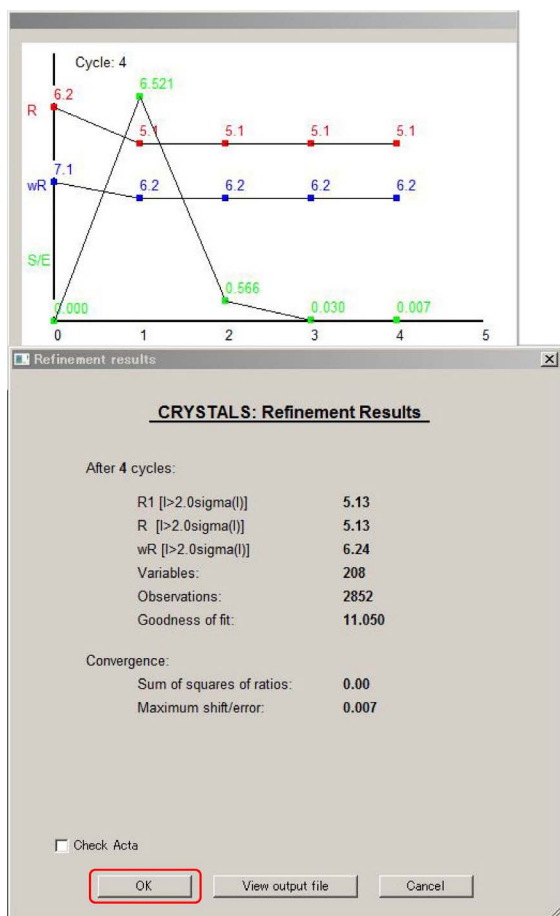


図 2.27 最小二乗フィットの経過表示画面

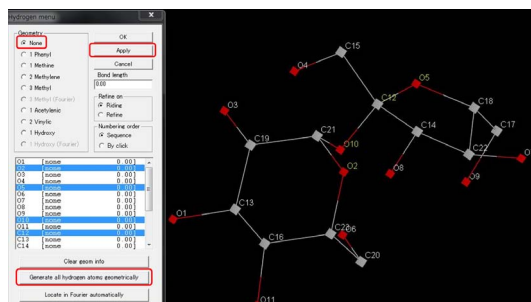


図 2.29 水素が付いていない原子の選択

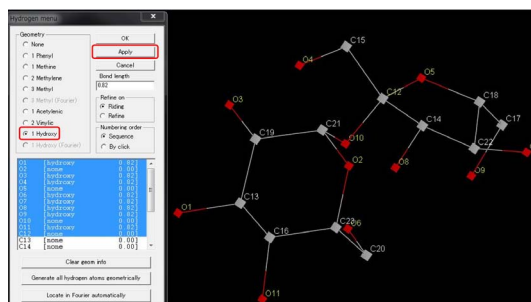


図 2.30 ヒドロキシ酸素の追加

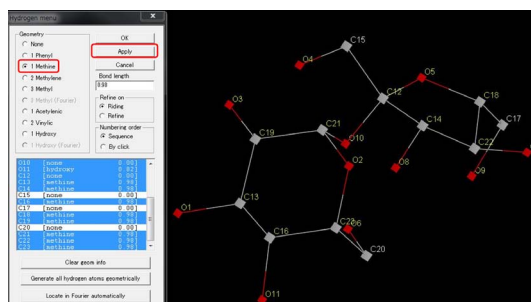


図 2.31 メチン炭素の追加

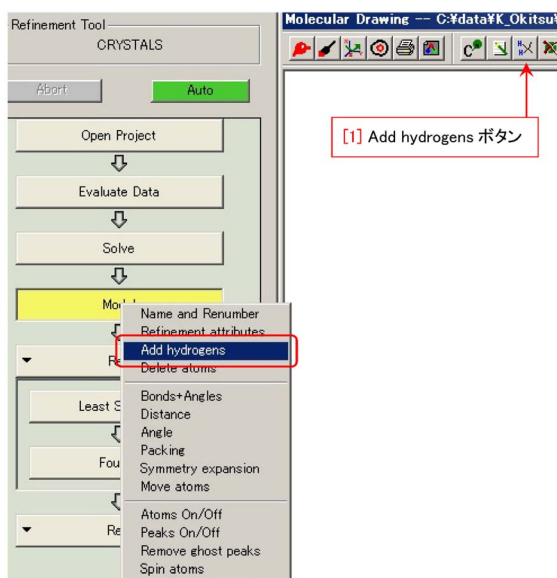


図 2.28 水素原子の追加

hydrogen ボタン」をクリックすると、図 2.29 が表示されます。幸運なケースでは、図 2.29 左下「Generate all hydrogen atoms geometrically ボタン」をクリックするだけで水素原子をすべてアサインすることがあります。一般的には、親原子から出ている結合手の本数や立体構造を確認しながら以下の手順で水素原子をアサインしてゆきます。

2.6.2.2 水素原子の手動でのアサイン

図 2.29 左上の「None」のラジオボタンにチェックを入れて結合手がすでに全部ふさがっていて、水素が着いていない原子をクリックして選択します。「Apply ボタン」をクリックしてください。次に、図 2.30 のように、炭素と二重結合してい

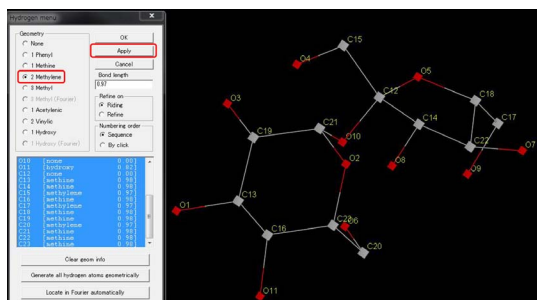


図 2.32 メチレン炭素の追加

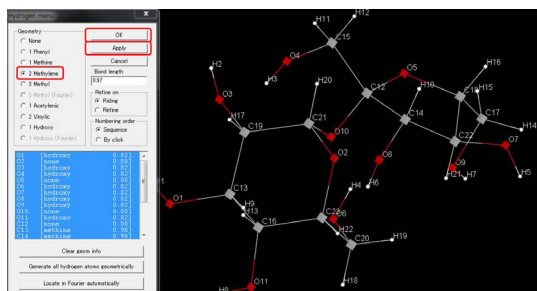


図 2.33 すべての水素原子がアサインされたところ

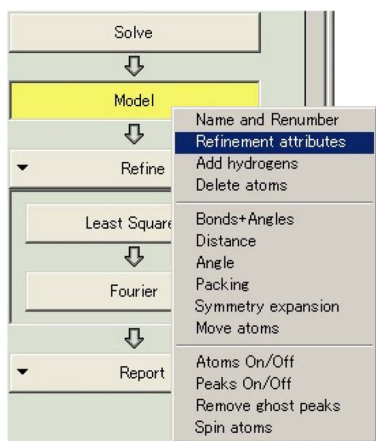


図 2.34 リファインメント設定

ないと思われる酸素には、水素が付いていると考えられるので、「Hydroxy」を選択して元素をクリックし「Apply ボタン」をクリックします。

図 2.31 [p.11] のように、水素は一つだけ付いていると思われる炭素は「Methine」を選択して元素をクリックし「Apply ボタン」をクリックします。図 2.32 のように、水素が二つ付いていると思われる炭素は「Methylene」を選択して元素をクリックし「Apply ボタン」をクリックします。すべての非水素原子をアサインし「OK ボタン」をクリックすると、図 2.33 が表示されます。

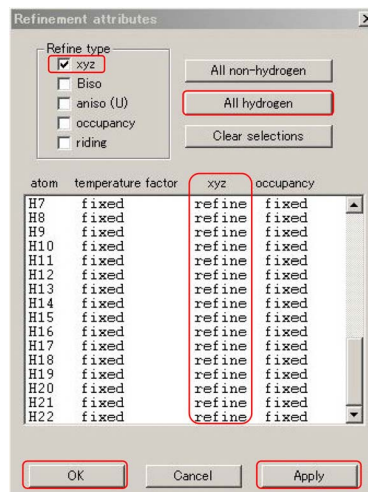


図 2.35 水素原子のリファインメント設定

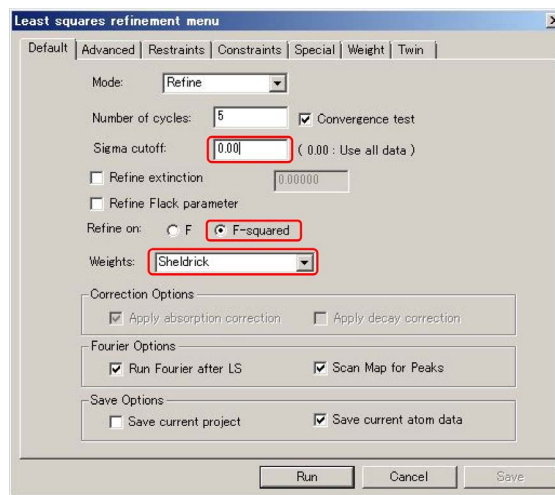


図 2.36 リファインメント設定

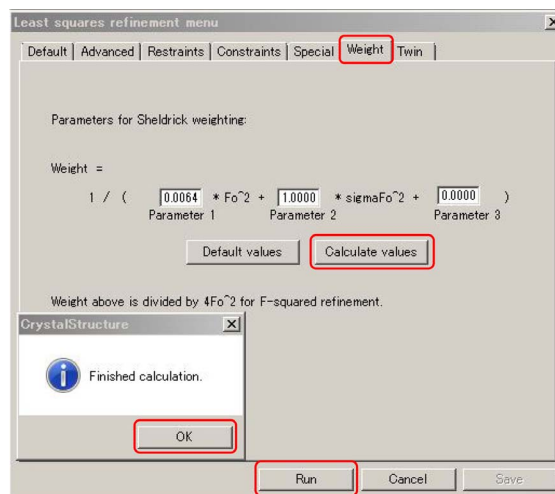


図 2.37 リファインメント設定、重みの計算

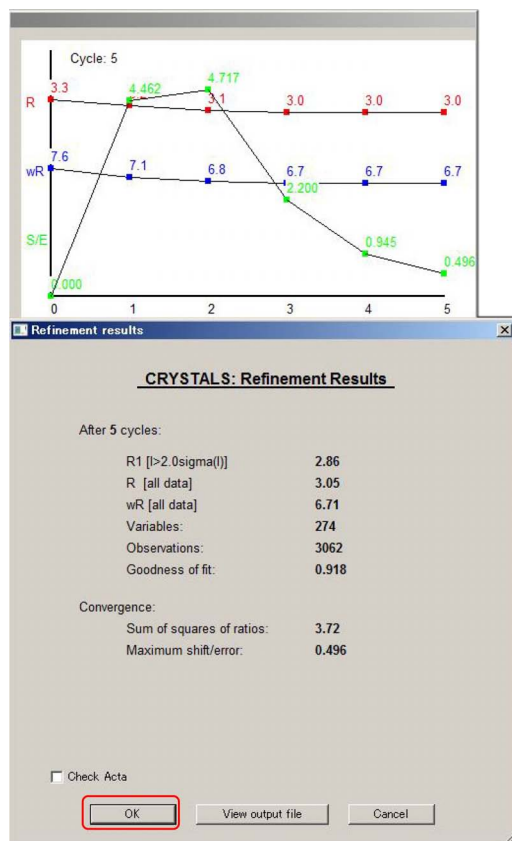


図 2.38 リファインメントの結果

2.6.2.3 水素の最適化条件の設定

フローチャートの「Model」をクリックして図 2.34 を表示させます。ここで「Refinement attributes」をクリックすると、図 2.35 が表示されます。この図では「xyz チェックボックス」だけにチェックを入れて、「All hydrogens ボタン」、「Apply ボタン」の順にクリックすることにより、すべての水素原子の位置を最適化する設定になっています。このまま「OK ボタン」をクリックします。

フローチャートの「Refine ボタン」をクリックして開きその中の「Least squares ボタン」をクリックすると図 2.36 が表示されます。Sigma cutoff:に 0.00, Refine on:に F-squared, Weights:に Sheldrick を設定したあと図 2.37 上の「Weight タブ」を開きます。「Calculate values ボタン」をクリックすると、最小二乗フィットする際の重みが計算がされて表示されます。「OK ボタン」「Run ボタン」の順にクリックすると図 2.38 のよ

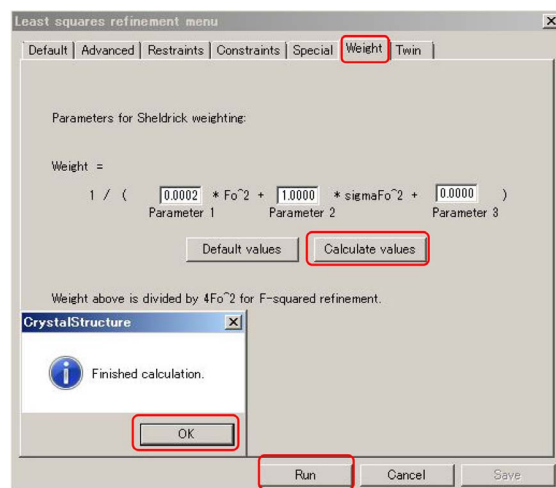


図 2.39 リファインメント設定、重みの計算 (再)

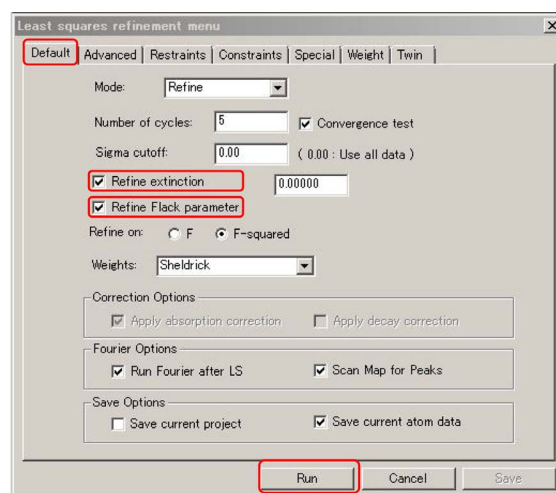


図 2.40 リファインメント設定 (再)

うに、最小二乗フィットの結果が表示されます。

2.6.2.4 消衰効果と絶対構造の評価

リファインメント設定画面で再度「Weight タブ」を開き「Calculate values ボタン」をクリックすると、図 2.39 のように表示されます。「OK ボタン」をクリックしてから「Default タブ」を開き、図 2.40 のように設定します。消衰効果 (Extinction; 動力学的効果) と Flack Parameter (絶対構造の正解不正解を示す指数) にチェックが入っていることに着目してください。最適化ツールに「Shelxl2013」を選択している場合は、この段階で、図 2.18 [p.8] の「Refine extinction チェックボックス」にチェックを入れてくださ

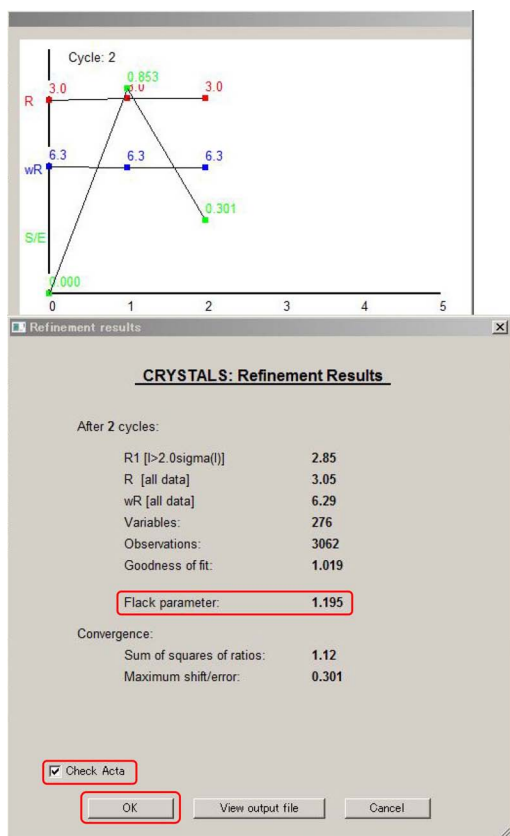


図 2.41 リファインメント結果 (再)

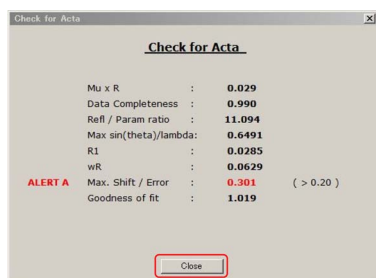


図 2.42 Acta Cryst. チェック画面

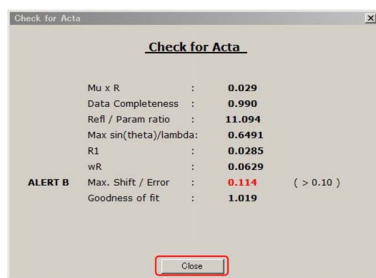


図 2.43 Acta Cryst. チェック画面 (再)

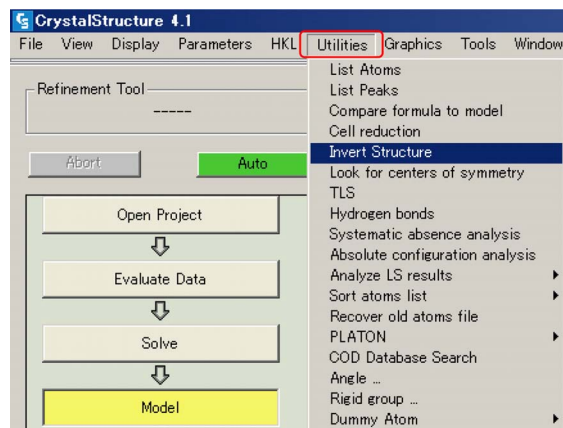


図 2.44 絶対構造の反転

い。「Run ボタン」(ないしは「OK ボタン」)をクリックすると最小二乗フィッティングを行い図 2.41 が表示されます。Flack parameter は, 0 に近いと絶対構造が正しいことを示し, 1 に近いと絶対構造が間違っていることを示します。示されている Flack parameter 1.195 は 絶対構造が逆である確率が高いことを示しています。さらに, 次の最小二乗フィッティングを行うにあたり, 左下の「Check Acta」にチェックを入れ「OK ボタン」をクリックします。

図 2.42 では「Max. Shift / Error」の値が赤く表示され Acta Cryst. C の基準を満たさないことを示しています。ALART のレベルは A, B, C の 3 段階ありますが, ALART A は最も深刻なレベルです。

図 2.39 [p.13], 2.40 [p.13], 2.41 の手順を繰り返すと次第に収束してゆき図 2.43 では, ALART のレベルは B になっています。図 2.41 に示されている Flack parameter の値から 絶対構造が間違っている可能性が高いため, 図 2.44 のようにメニューバーの「Utility メニュー」をクリックして開き「Invert structure サブメニュー」をクリックして絶対構造を反転させます。

図 2.39 [p.13], 2.40 [p.13], 2.41 の手順を何度も繰り返すとやがて「Max. Shift / Error」の値がゼロに収束してゆき, 「Goodness of fit」の値は 1 に近づいてゆきます。R1 と wR の値に改善が見られなくなったところで構造の最適化は終

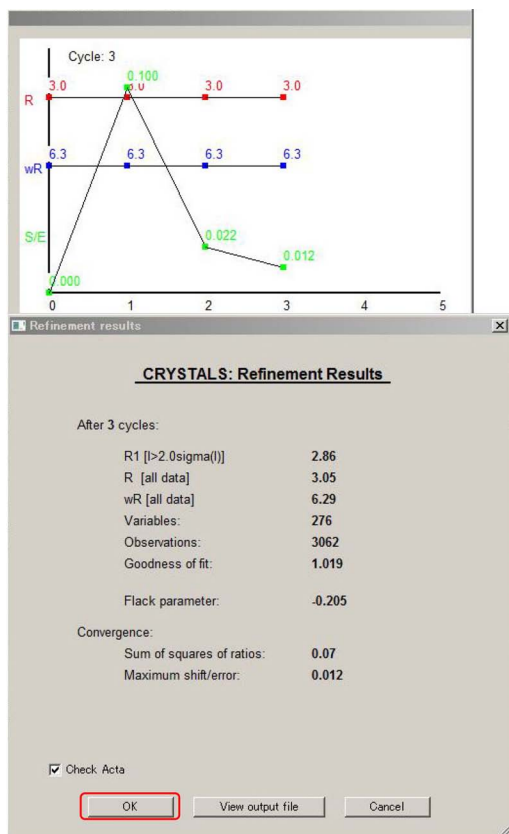


図 2.45 Acta Cryst. のチェック画面 (再々)

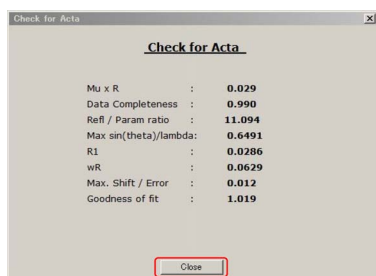


図 2.46 Acta Cryst. のチェック画面 (最終)

了となります。図 2.45, 図 2.46 は最適化が完了した際に表示される画面です。

2.7 レポートの作成

図 2.47 はフローチャート一番下にある「Report ボタン」をクリックしたところです。「Report」、「CIF」、「Validate」の 3 つのボタンが表示されます。これらをクリックして行う手順を以下の節に記述します。

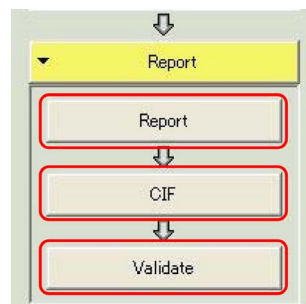


図 2.47 Report ボタンをクリックするとさらに 3 つのボタンが表示されます

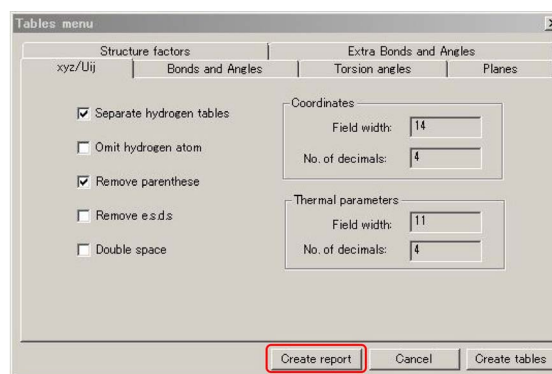


図 2.48 結晶情報のファイルを作成します

$$\begin{aligned}
 a &= 7.713(2) \text{ \AA} \\
 b &= 8.664(2) \text{ \AA} \\
 c &= 10.812(3) \text{ \AA} \\
 V &= 704.0(4) \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

For $Z = 2$ and $F.W. = 342.30$, the calculated density is 1.615 g/cm^3 . Based on the reflection conditions of:

$$0k0: k = 2n$$

packing considerations, a statistical analysis of intensity distribution, and the successful solution and refinement of the structure, the space group was determined to be:

$$P2_1(\#4)$$

図 2.49 作成された結晶情報 (rtf ファイルの一部)

2.7.1 rtf ファイルの作成

最初のボタン「Report」をクリックすると図 2.48 が表示されます。「Create report ボタン」をクリックすると 結晶解析情報を記述した rtf が作成されます。図 2.49 はその一部です。「 $0k0$ $k = 2n$ 」は、 k が奇数のときの $0k0$ 反射が観測されなかったことを意味し、この消滅則から空間群「 $P2_1(\#4)$ 」が決定されたことを意味しています。空間群決定の詳細については付録 B [p.25] を参照してください。



図 2.50 Cif.Cif ファイルの作成

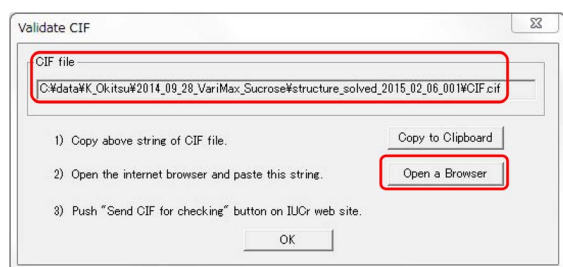


図 2.51 Open a Browser ボタンをクリックします



図 2.52 IUCr の解析結果評価プログラム PLATON が立ち上がります

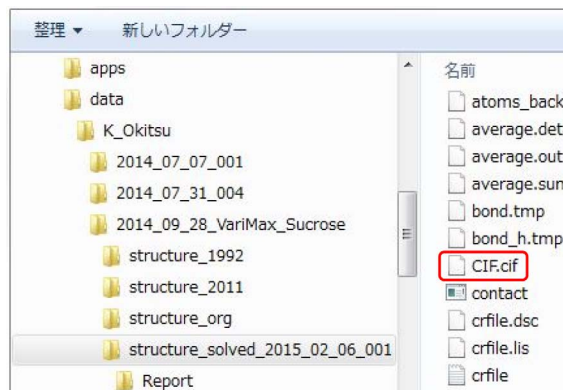


図 2.53 エクスプローラーで所定のフォルダーを開き Cif.Cif を選択します



図 2.54 Send Cif ボタンのクリックにより、Cif.Cif が IUCr に送付し、解析結果をチェックできます

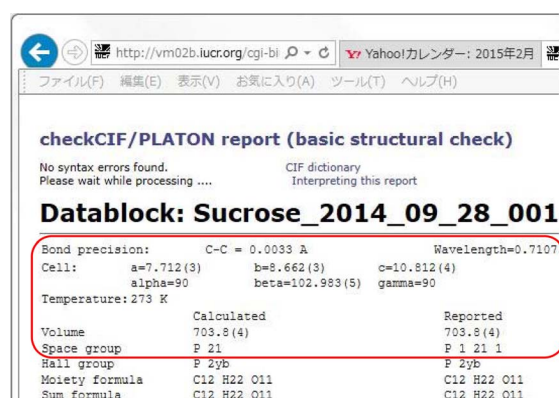


図 2.55 解析結果チェック画面、PLATON が立ち上がったところ

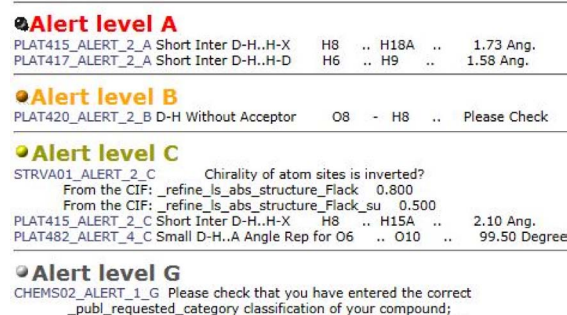


図 2.56 解析結果に対する警告の表示

2.7.2 CIF ファイルの作成

次のボタン「CIF」をクリックすると図 2.50 が表示されます。「OK ボタン」をクリックすると Cif.Cif のファイルが作成されて、結晶構造解析は終了となります。CrystalStructure を終了してください。

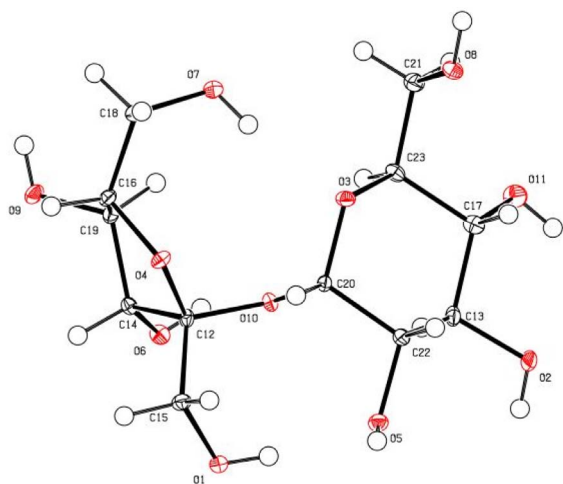


図 2.57 非等方的温度因子楕円体 (サーマルエリプソイド) による分子構造

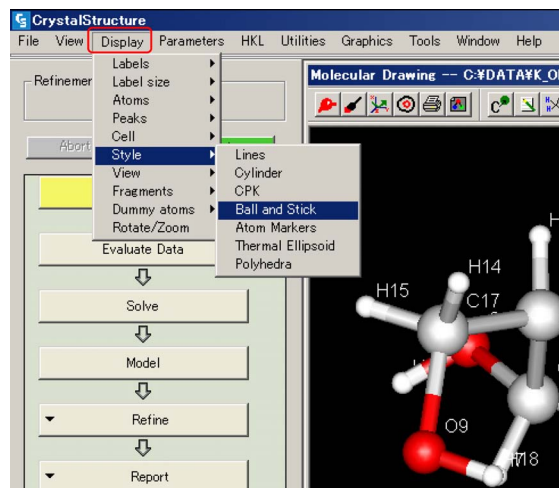


図 2.59 球と棒による分子構造表示

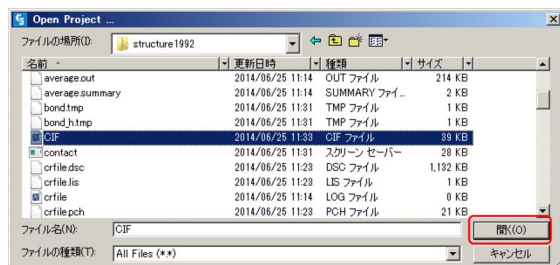


図 2.58 Cif.Cif のロード

2.7.3 CIF ファイルのチェック

図 2.47「Validate ボタン」をクリックすると、国際結晶学会 (IUCr) のホームページにある PLATON というソフトウェアにより解析結果をチェックすることができます。

図 2.51 は「Validate ボタン」をクリックして最初に表示される画面です。赤枠内の Cif.Cif ファイルのフルパスを確認してから、右にある「Open a Browser ボタン」をクリックすると図 2.52 が表示されます。下の「参照ボタン」をクリックすると図 2.53 のようにエクスプローラーが表示されるので、図 2.51 に表示されたパスにある Cif.Cif を選択しダブルクリックします。図 2.54 では、Cif.Cif が PLATON でチェックすべきファイルとしてセットされているので、右の「Send CIF for Checking ボタン」をクリックしてください。20 秒程度経過すると Cif.Cif のチェックが終了して図 2.55 の画面が表示されます。赤枠の中には、

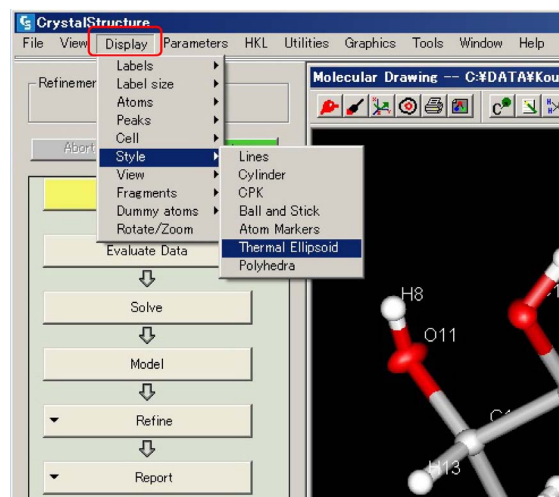


図 2.60 非等方的温度因子楕円体による分子構造表示

格子定数，単位胞の体積，空間群が表示されています。少しスクロールダウンすると図 2.56 のように，再検討が望ましい項目が，Alert level A, B, C, G として表示されています。更にスクロールダウンすると図 2.57 のように，分子構造がサーマルエリプソイド (非等方性温度因子楕円体) モデルで表示されています。

2.8 結晶構造の読み込みと描画

CrystalStructure を再度立ち上げ，フローチャートいちばん上の「Open Project」をクリックして最初に CrystalClear.Cif を置いたフォルダーを開くと 図 2.58 の画面が表示されます。

Cif.Cif のファイルを選択してロードします。図 2.59 [p.17] は「Display メニュー」から「Style サブメニュー」を開き「Ball and Stick」をクリックしたところです。分子構造が棒と球（赤:酸素, グレー:炭素, 白; 水素）で表示されます。

図 2.60 は [p.17]「Display メニュー」から「Style サブメニュー」を開き「Theramll Ellipsoid」をクリックしたところです。O11 の原子の熱振動が非等方的になっているのがわかります。

To be continued

付録 A

なぜ逆格子を定義するのか

結晶学を勉強する人にとって、「なぜ逆格子を定義するのか」ということが多くの場合、最初の躓きになります。式 (A.1) あるいは式 (A.2) というわかりやすいブラッグの条件式というものがあり、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、ということをも多くの人が思います。この章は、ブラッグの反射条件、ラウエの反射条件、エバルトの反射条件（逆格子がエバルト球の表面にのること）が等価であることを示すことにより、逆格子というものがいかに合理的に定義されているかを読者に理解してもらうことを目的として記述します。

結晶にはその対称性に応じた消滅則（付録 B [p.25] および付録 C [p.38] 参照）があるのですが、議論を単純にするため、消滅がないものとして記述します。

A.1 ブラッグの反射条件

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

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

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

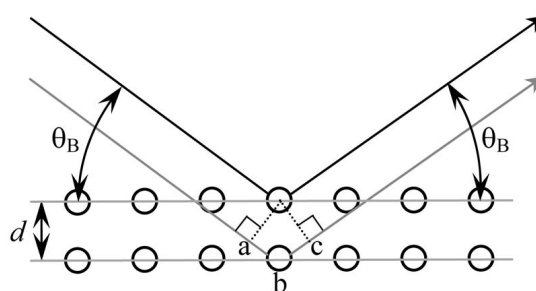


図 A.1 ブラッグの反射条件

記述するのも一般的です。

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

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

A.2 ラウエの反射条件

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

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

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

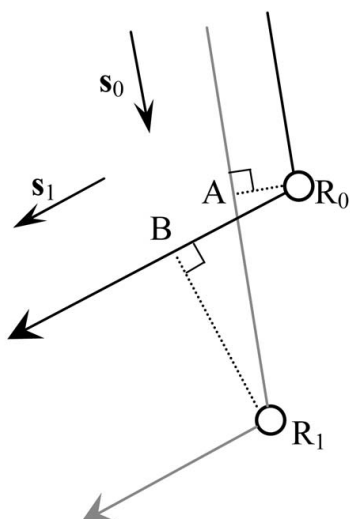


図 A.2 ラウエの反射条件

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

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

$$\overrightarrow{R_0 R_1} = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}. \quad (\text{A.4})$$

ここで、 n_x, n_y, n_z は、任意の整数、 a, b, c は基本並進ベクトルです。すなわち、ラウエの反射条件では、任意の整数 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りません。点 R_0 と R_1 が等価な格子点であるということは、条件式 (A.3) があらゆる n_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します。式 (A.3) 左辺の値は当然、 $\vec{R_0R_1} \cdot \vec{s_1} > \vec{R_0R_1} \cdot \vec{s_0}$ のとき正の値で、 $\vec{R_0R_1} \cdot \vec{s_1} < \vec{R_0R_1} \cdot \vec{s_0}$ のとき負の値です。図 A.2 は、後者を想定して作図してあります。

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

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

ブラッグの反射条件では、まず、その平面上のどこで散乱されても光路の長さが同じのブラッグ面を定義します。定義されたブラッグ面に対して入射角と反射角が同じであれば光路長が同じである、という2次元の縛りを与えた上で、式 (A.1) 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す。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す。

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

$$\overrightarrow{R_0 R_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{s}_1}{\lambda} - \frac{\mathbf{s}_0}{\lambda} \right) = n_0. \quad (\text{A.5})$$

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

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

A.3 エバルトの反射条件

A.3.1 エバルトの作図法の基礎

図 A.3 [p.22] 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ます。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す。

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

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

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

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

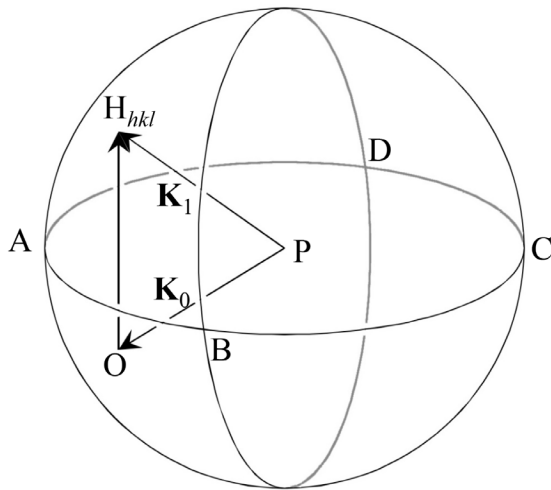


図 A.3 エバルト球

式 (A.7) [p.21] の分母 $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) [= \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})]$ は, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を稜とする平行六面体の体積です。上の定義式から, 明らかに次のことがいえます。

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

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

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

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

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

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

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

すなわち式 (A.8), (A.9) のようになるように, 式 (A.7) [p.21] で $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ を定義したのです。

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

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

ここで, O は逆格子原点です。表面に O があり, 中心が 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す。結晶を回転させるか, 入射 X 線の変化させるかしてエバルト球を O を中心に回転させ, その表面に逆格子点

H_{hkl} がのったとき, $\mathbf{K}_1 = \overrightarrow{OH_{hkl}}$ の反射波が生じ, 式 (A.10) から次の式が成り立ちます。

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

式 (A.6) [p.21] 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.21] 左辺を計算してみましょう。

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

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

$n_x h + n_y k + n_z l$ は, 明らかに整数であり, エバルトの反射条件 (逆格子点がエバルト球の表面にのること) が満たされるとき, 式 (A.3) [p.20], 式 (A.5) [p.21], 式 (A.6) [p.21] で表されるラウエの反射条件が満たされます。すなわちエバルトの反射条件とラウエの反射条件は等価なのです。先に示したようにブラッグの反射条件とも等価ですが, このことは次の節 A.3.2 の記述で, より明らかになります。

ブラッグの反射条件は, 図 A.1 [p.20] を参照することで, 簡単に理解できます。ラウエの反射条件は, ブラッグの反射条件よりやや難解ですが, 図 A.2 [p.21] を参照することで, やはり理解できます。これらと等価な, 逆空間と逆格子というものを定義する作図法を編み出したのはエバルトです。逆格子と逆空間は, 結晶学の問題を考える上で, 非常に強力なツールとなります。図 A.1 [p.20] や図 A.2 [p.21] を描いては複雑で考察できない問題でも, 逆空間内に逆格子とエバルト球を描くことで簡単に理解できるケースが, 結晶学には数多く存在します。エバルト (Paul Peter Ewald, 1888/1/23~1985/8/22) に敬意を表した上で, 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してください。

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.20] の d' の逆数の長さを持つベクトルです。このことを, 以下の記述で証明します。

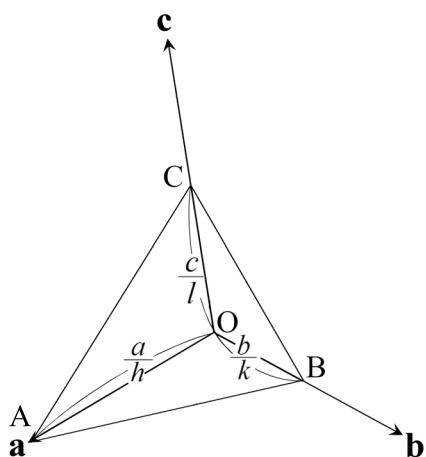


図 A.4 ミラーの作図法とミラー指数

$n_0 = n_x h + n_y k + n_z l$ 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ます。

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

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

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

一般に平面の方程式は次のように表されます。

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

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

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ます。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す。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, 注意を要します。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ますが, 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, 全く勧められません。

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 $a/h, b/k, c/l$ の点です。 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す。

$h = 0$ のとき, 点 A は, 原点から無限遠にあり, 平面 ABC は, a 軸に平行です。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す。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 軸に平行です。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す。

h, k, l は, 逆格子の指数にほかなりませんが, このことは, ミラーの発見から何 10 年もあとになって, わかったことです。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' に等しくなります。このことの証明を以下に記述します。

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ます。

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

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

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

単位法線ベクトルの内積により求められ、

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

上記のように、ミラーの作図法の解釈には、かなり煩雑な説明が必要であり、直感的な理解も困難です。図 A.4 [p.23] 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ますが、これによりブラッグ反射を理解しようという立場は、全く勧められないのです。

付録 B

消滅則から空間群を求める

==> general reflections sorted into even/odd parity classes

eee				[1]	eeo				eee								
totl	205	obsd	196		<I/sig>	30.0	totl	253	obsd	240	<I/sig>	29.2	totl	289	obsd	272	<I/sig>
ooo				ooo				ooo									
totl	370	obsd	354	<I/sig>	39.4	totl	337	obsd	322	<I/sig>	40.5	totl	419	obsd	392	<I/sig>	40.3
ooo				ooo				ooo									
totl	318	obsd	297	<I/sig>	33.6	totl	355	obsd	343	<I/sig>	38.6						

==> Special reflections sorted into various classes

A * indicates a potential systematic absence and is used if the average I/sig(I) for a particular class is less than 3.5.

ee	obsd	<I/sig>	eo	obsd	<I/sig>
hhl refl	27	24	36	35	58.0
h-hl refl	30	28	37	35	55.7
0kl zone	88	80	110	106	54.0
h0l zone	34	31	40	11	2.2*
hk0 zone	62	57	66	66	53.8
oe	obsd	<I/sig>	oo	obsd	<I/sig>
hhl refl	40	39	47	44	68.4
h-hl refl	40	38	44	40	66.9
0kl zone	94	84	109	103	48.9
h0l zone	36	36	43	13	2.5*
hk0 zone	71	64	74	72	46.5

e	obsd	<I/sig>	o	obsd	<I/sig>	% of o/e
hhh line	2	2	7	5	71.6	
hh0 zone	7	7	9	9	98.6	
0k0 line	17	17	16	2	1.7*	2.3
00l line	10	8	9	1	2.4*	2.4
h00 line	3	3	6	6	38.3	40.3

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

単結晶構造解析において非常に重要なプロセスのひとつが、結晶の空間群決定です。低分子結晶構造解析用の CrystalStructure 4.2 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ます。

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

図 B.1 , 図 B.2 および図 B.3 は , Part2a マニュアル

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

a+b=4n	obsd	<I/sig>	[5]	a+b not equal 4n	obsd	<I/sig>
0kl zone	106	102	49.6	299	281	50.1
h0l zone	37	20	18.2	116	71	30.8
hk0 zone	69	66	38.9	206	192	48.8
a=4n	obsd	<I/sig>		a not equal 4n	obsd	<I/sig>
0k0 line	8	8	77.5	25	11	28.2
00l zone	4	2	60.2	15	7	54.3
h00 zone	1	1	91.3	8	8	41.4
2h+l=4n	obsd	<I/sig>		2h+l not equal 4n	obsd	<I/sig>
hkl refl	34	32	47.5	116	110	59.9

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

h+l=3n;l odd	obsd	<I/sig>	[6]	h+l=3n	obsd	<I/sig>	h+l not equal 3n	obsd	<I/sig>
totl	26	24	54.1	totl	54	52	97	89	51.8
h-h0l	26	24	54.1	h-h0l	54	52	97	89	51.8
-h+l=3n;l even	obsd	<I/sig>		-h+l=3n	obsd	<I/sig>	-h+l not equal 3n	obsd	<I/sig>
totl	26	22	62.7	totl	49	43	102	98	56.7
h-h0l	26	22	62.7	h-h0l	49	43	102	98	56.7
l=3n	obsd	<I/sig>		l not equal 3n	obsd	<I/sig>			
000l line	7	2	32.5	totl	12	7			
000l line	2	2	185.7	totl	17	7			
000l line	2	2	185.7	000l line	2	2			

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

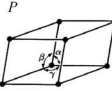
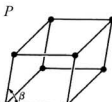
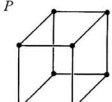
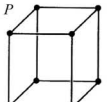
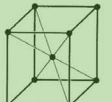
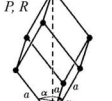
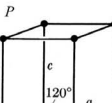
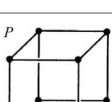
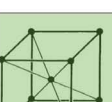
Space group # 14 setting # 1
The selected space group symbol is: $P2_1/c$

図 B.3 process.out の内容 (その 3)。試料結晶はタウリン [Taurine; monoclinic $P2_1/c(\#14)$]。「setting #1」は図 B.5 [p.28] の「[8] CELL CHOICE 1」に対応します

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」の一部です。これには、実験で得られた、結晶の消滅則に関する情報が書かれています。

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 つの反

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.28] 最後の段落を参照して下さい

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

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

とで示しています。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ます。

Reflection conditions

General:

$$h0l : l = 2n$$

$$0k0 : k = 2n$$

$$00l : l = 2n$$

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

図 B.2 [p.25] 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ありません

対称面の種類	文字記号	図形記号 (紙面に垂直)	図形記号 (紙面に平行)
鏡面 (Mirror plane)	m		
軸映進面 (Axial glide plane)	$a, b \text{ or } c$		
軸映進面 (Axial glide plane)	$a, b \text{ or } c$		
二重映進面 (Double glide plane)	e		
対角映進面 (Diagonal glide plane)	n		
ダイヤモンド映進面 (Diamond glide plane)	d		

表 B.3 結晶の対称要素 (軸と点)

対称軸または点	文字記号	図形記号 (紙面に垂直)	図形記号 (紙面に平行)
なし	1		
2 回回転軸	2		
2 回らせん軸	2_1		
3 回回転軸	3		
3 ₁ 回らせん軸	3_1		
3 ₂ 回らせん軸	3_2		
4 回回転軸	4		
4 ₁ 回らせん軸	4_1		
4 ₂ 回らせん軸	4_2		
4 ₃ 回らせん軸	4_3		
6 回回転軸	6		
6 ₁ 回らせん軸	6_1		
6 ₂ 回らせん軸	6_2		
6 ₃ 回らせん軸	6_3		
6 ₄ 回らせん軸	6_4		
6 ₅ 回らせん軸	6_5		
対称中心	$\bar{1}$		
3 回回反軸	$\bar{3}$		
4 回回反軸	$\bar{4}$		
6 回回反軸	$\bar{6}$		

いしはそれらの和を 4 で割り算したときの情報が、「[6]」の部分には、反射指数ないしはそれらの和を 3 ないしは 6 で割り算したときの情報が示されています。これらの部分は、3 回、4 回、6 回らせん軸の有無に関する情報を記述しています。「obsd」と「<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ます。

図 B.3 [p.25] は、上のことに基づいて、タウリン結晶の空間群が $P2_1/c(\#14)$ であると判断されたことを示しています。

図 B.4 は、*International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に記された空間群 $P2_1/c(\#14)$ の反射条件です。図 B.1 [p.25] と図 B.2 [p.25] に書かれた情報がこれに一致することから、結晶の空間群が $P2_1/c(\#14)$ であることがわかるのです。

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

B.1 群論から導かれた結晶の対称要素

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

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

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

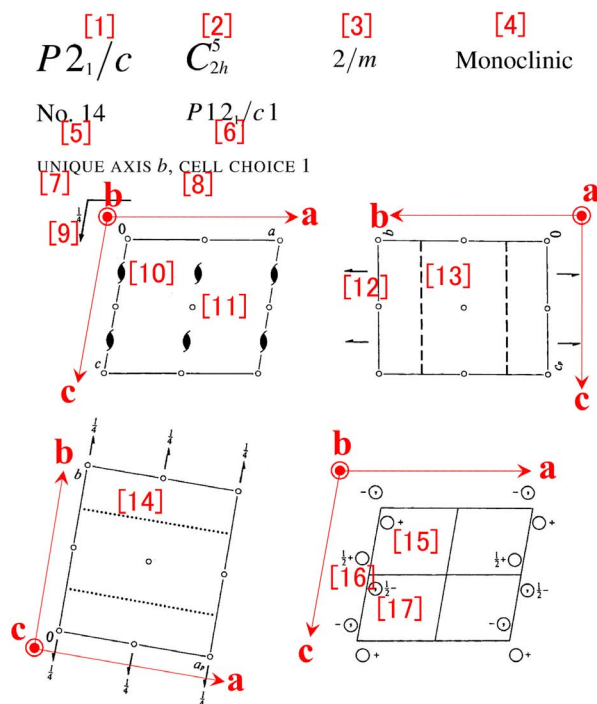


図 B.5 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A の $P2_1/c$ (#14) の表示。
タンパク質結晶ではこの空間群はあり得ません。

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、その理由です。

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ります。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す。

表 B.1 [p.26]、表 B.2 [p.27]、表 B.3 [p.27] に示す対称要素から、結晶は 230 種類の空間群に分類されることがわかっています。

B.2 空間群の記号

図 B.5 は、*International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, Chapter 7 の中で空間群 $P2_1/c$ (#14) を示した最初のページです。「[1] $P2_1/c$ 」は空間群のヘルマン-モーガン表記 [H-M 表記 (Hermann-Mouguin notation)]、 「[2] C_{2h}^5 」はシェーンフリース表記 (Schönflies no-

表 B.4 複合格子による消滅則

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

表 B.5 映進面による消滅則。タンパク質結晶が映進面を持つことは決してありません

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

表 B.6 らせん軸による消滅則

らせん軸の名称	軸方向	反射条件 (消滅しない条件)	例
2 ₁ らせん軸	a	$h00: h=2n$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19) P 12 ₁ 1 (#4)
2 ₁ らせん軸	b	$0k0: k=2n$	P 12 ₁ /c1 (#14) C 12/c1 (#15) P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)
2 ₁ らせん軸	c	$00l: l=2n$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)
3 ₁ らせん軸	c	$00l: l=3n$	
3 ₂ らせん軸	c	$00l: l=3n$	
4 ₁ らせん軸	c	$00l: l=4n$	P 4 ₁ 2 ₁ 2 (#92)
4 ₂ らせん軸	c	$00l: l=2n$	
4 ₃ らせん軸	c	$00l: l=4n$	P 4 ₃ 2 ₁ 2 (#96)
6 ₁ らせん軸	c	$00l: l=6n$	
6 ₂ らせん軸	c	$00l: l=3n$	
6 ₃ らせん軸	c	$00l: l=2n$	
6 ₄ らせん軸	c	$00l: l=3n$	
6 ₅ らせん軸	c	$00l: l=6n$	

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

Unique axis b				Laue class $1\ 2/m\ 1$		
Reflection condition				Point group		
hkl $0kl\ hk0$	$h0l$ $h00\ 00l$	$0k0$	Extinction symbol	2	m	$2/m$
		k	$P1-1$ $P12_11$ $P1a1$	$P121\ (3)$ $P12_11\ (4)$	$P1m1\ (6)$ $P1a1\ (7)$	$P1\ 2/m\ 1\ (10)$ $P1\ 2_1/m\ 1\ (11)$ $P1\ 2/a\ 1\ (13)$
[1] h	h	k	$P1\ 2_1/a\ 1$			$P1\ 2_1/a\ 1\ (14)$
[2] l	l		$P1c1$		$P1c1\ (7)$	$P1\ 2/c\ 1\ (13)$
[3] $h+l$	$h+l$		$P1\ 2_1/c\ 1$			$P1\ 2_1/c\ 1\ (14)$
	$h+l$		$P1n1$		$P1n1\ (7)$	$P1\ 2/n\ 1\ (13)$
	$h+l$	k	$P1\ 2_1/n\ 1$			$P1\ 2_1/n\ 1\ (14)$
$h+k$	h	k	$C1-1$	$C121\ (5)$	$C1m1\ (8)$	$C1\ 2/m\ 1\ (12)$
$h+k$	h, l	k	$C1c1$		$C1c1\ (9)$	$C1\ 2/c\ 1\ (15)$
$k+l$	l	k	$A1-1$	$A121\ (5)$	$A1m1\ (8)$	$A1\ 2/m\ 1\ (12)$
$k+l$	h, l	k	$A1n1$		$A1n1\ (9)$	$A1\ 2/n\ 1\ (15)$
$h+k+l$	$h+l$	k	$I1-1$	$I121\ (5)$	$I1m1\ (8)$	$I1\ 2/m\ 1\ (12)$
$h+k+l$	h, l	k	$I1a1$		$I1a1\ (9)$	$I1\ 2/a\ 1\ (15)$

tation), 「[3] $2/m$ 」はラウエ群, 「[4] Monoclinic」は結晶系, 「[5] No. 14」は空間群番号, 「[6] $P12_1/c1$ 」は省略なしのヘルマン-モーガン表記 [H-M フル表記 (Hermann-Mouguin full notation)], 「[7] UNIQUE AXIS b 」は紙面が b 軸に垂直であること, 「[9]」「[13]」「[14]」は c 映進面の記号で, 「[9]」の傍らにある $\frac{1}{4}$ は映進面の高さです。「[8] CELL CHOICE 1」は単位胞の選び方の番号で図 B.3 [p.25] の「setting #1」に対応します。「[10]」「[12]」は 2_1 らせん軸の記号です。「[15] 原子」の 2_1 らせん軸による像は「[16] 原子」, 「[15] 原子」の c 映進面による像は「[17] 原子」です。「[15] 原子」の位置ベクトルが $xa + yb + zc$ のとき, 「[16] 原子」の位置ベクトルは $-xa + (\frac{1}{2} + y)b + (\frac{1}{2} - z)c$ で, 「[17] 原子」の位置ベクトルは $xa + (\frac{1}{2} - y)b + (\frac{1}{2} + z)c$ となることが傍らの数字と記号で示されています。また, 「[15] 原子 (分子)」「[16] 原子 (分子)」が $\bigcirc$ 記号で示される右手系であれば「[17] 原子 (分子)」は左手系であることが $\bigcirc$ 記号の中にコンマ (,) を打つことによって示されています。

H-M フル表記の最初の文字は表 B.1 [p.26] 第 1 行目の括弧内に示されている記号で, 単純格子のとき P (三方晶以外と三方晶の一部) または

R (三方晶の一部), 底心格子のとき底心面がどれであるかに応じて A, B, C , 体心格子のとき I , 面心格子のとき F となります。 a, b, c 軸の取り方の任意性から底心格子の A, B, C の記号は同じ空間群でも入れ替わることができます。底心格子を代表する H-M 表記は多くの場合 C ですが例外が 4 つあります [$Amm2$ (#38), $Abm2$ (#39), $Ama2$ (#40), $Aba2$ (#41)]。

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

空間群番号 15 (図 B.8[p.30]) の省略した H-M 表記は $C2/c$ で, H-M フル表記は $C12/c1$ ですが, 単位胞の取り方を変えると $I12/a1$ となります。表 B.1 [p.26] の中に, 赤枠で囲った体心単斜晶格子を加えたのはこのためです。

B.3 消滅則の読み方

この節では, 低分子結晶の場合に図 B.1 [p.25] と図 B.2 [p.25] 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します。

表 B.7 は *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, Chapter 3.1 の中で, 消滅則と空間群の関係を示した表の一部です。これの pdf ファイルをパソコンのデスクトップ上の「*International Tables for Crystallography* (2006)」

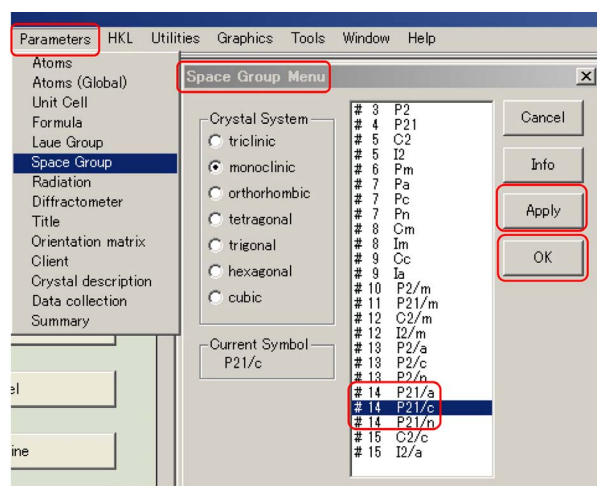


図 B.6 CrystalStructure 4.2 で空間群を指定し直します (低分子結晶の場合)

のアイコンの中に置いてありますので、活用してください。

低分子結晶の場合，図 B.1 [p.25] 「[1]」の部分には，ゼロの指数を持たない hkl 反射の消滅の有無を示しています。 hkl が偶数 (e) か奇数 (o) に関わらず消滅は見られないので，表 B.7 の一番左の列「 hkl $0kl$ $hk0$ 」の欄が空白の行が該当します。この列の「 $h+k$ 」「 $h+l$ 」「 $h+k+l$ 」の表記には，すべて「 $=2n$ 」が省略されており，これらの指数の和が奇数になったとき，反射が消滅することを示しています。第 2 列目，3 列目についても同様です。

低分子結晶の場合，図 B.1 [p.25] 「[2]」「[3]」の部分は，1 つの指数がゼロの場合の消滅の有無で， $h0l$ 反射が l が奇数のとき消滅していることを示しています。図 B.1 [p.25] 「[4]」部分は，2 つの指数がゼロの場合の消滅の有無で， $0k0$ 反射が k が奇数のときと $00l$ 反射が l が奇数のとき消滅していることを示しています。したがって表 B.7 [p.29] 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.29] 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ます。「[1]」「[3]」の行もまた，単位胞の取り方の違いにより H-M フル表記が異なるものの，省略した H-M 表

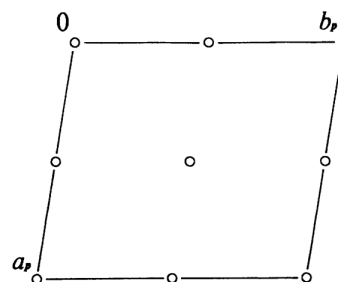


図 B.7 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P\bar{1}$ (#2)。対称中心を持つため，この空間群はタンパク質結晶ではあり得ません。位相問題は単純です

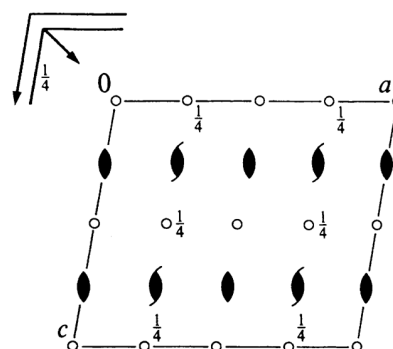


図 B.8 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $C12/c1[C2/c]$ (#15)。映進面を持つため，この空間群はタンパク質結晶ではあり得ません

記は同じく $P2_1/c$ (#14) です。

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」を開きます。表 B.7 [p.29] 「[1]」「[2]」「[3]」に示された，H-M フル表記 $P12_1/a1$ ， $P12_1/c1$ ， $P12_1/n1$ がいずれもメニューの中にありますが，消滅則にしたがって $P2_1/c$ を選択し「Apply」「OK」の順にクリックします。

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.28] に一覧にした対称要素の組み合わせにより，消滅則がどのようなになるかの具体例を記述します。

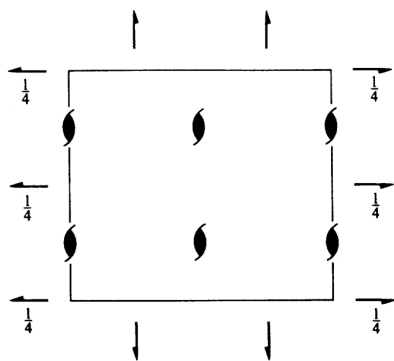


図 B.9 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P2_12_12_1$ (#19)

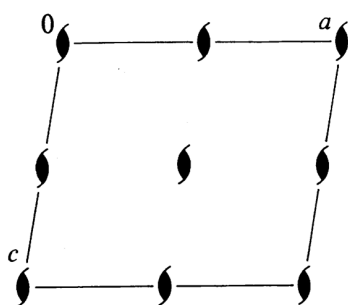


図 B.10 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A $P2_12_11[P2_1$ (#4)]

低分子の有機物結晶の空間群を多い順にあげると, $P2_1/c$ (#14), $P\bar{1}$ (#2), $C2/c$ (#15), $P2_12_12_1$ (#19), $P2_1$ (#4) で この5つの空間群だけで低分子有機物のおよそ80%を占めます。

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

上記の5つの空間群の対称要素がどのような消滅則を与えるかを, 表 B.4, B.5, B.6 [p.28] を参照しながら以下に記述します。

B.4.1 単斜晶 $P2_11[P2_1/c$ (#14)]

空間群 $P2_1/c$ (H-M フル表記 $P12_1/c1$) の対称要素は, 表 B.5 [p.28] に示す c 映進面と表 B.6 [p.28] に示す b 軸方向の 2_1 らせん軸です。このことは図 B.5 [p.28] から読み取ることができます。

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

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

これは図 B.4 [p.26] のように, *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A に記載されています。

B.4.2 三斜晶 $P\bar{1}$ (#2)

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

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

B.4.3 単斜晶 $C12/c1[C2/c$ (#15)]

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

軸のとり方によって A 底心格子, B 底心格子, C 底心格子があり得るのですが, ここでは C 底心格子であるとして記述します。表 B.4 [p.28] に示した反射条件を hkl のすべての指数がゼロでない, 1つの指数がゼロ, 2つの指数がゼロ, のすべての場合に分けて書くと, $[hkl : h + k = 2n]$, $[hk0 : h + k = 2n]$, $[h0l : h = 2n]$, $[0kl : k = 2n]$, $[h00 : h = 2n]$, $[0k0 : k = 2n]$ となります。

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

表 B.5 [p.28] から c 映進面と n 映進面による反射条件の両方を満たすとき, $[h0l : h, l = 2n]$ となります。また表 B.6 [p.28] から b 方向の 2_1 らせん軸による反射条件は, $[0k0 : k = 2n]$ となります。

これらの条件の論理積を書き下すと以下のようになります。

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

B.4.4 斜方晶 $P2_12_12_1$ (#19)

図 B.9 [p.31] から $P2_12_12_1$ (#19) は, a, b, c 軸 すべての方向に 2_1 らせん軸を持つことがわかります。表 B.6 [p.28] を参照して反射条件は次のように与えられます。

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

B.4.5 単斜晶 $P12_11[P2_1$ (#4)]

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

図 B.10 [p.31] から $P12_11$ は, b 軸方向の 2_1 らせん軸を持っており, 表 B.6 [p.28] から次のように反射条件が与えられます。

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

B.5 消滅則の数学的証明

この節は, 時間があるときに参考までに読んでください。

表 B.1[p.26], B.2[p.27], B.3[p.27] で, 緑色で示された対称要素, すなわち, **複合格子, 映進面, らせん軸の存在によって反射が消滅します。逆に**

いえば消滅則を与えるのは, この 3 種類の対称要素だけです。ただし, タンパク質結晶の場合には映進面は決してあり得ません。 以下, これらによってどのように消滅が生じるかを記述します。

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

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

ここで, $\int_{cell} d\mathbf{v}$ は単位胞 1 つにわたる体積積分, $\rho(\mathbf{r})$ は単位胞内の位置 $\mathbf{r} (= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c})$ における電子密度, $\mathbf{h} (= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ は反射を与える逆格子ベクトルです。逆格子については, 付録 A [p.20] を参照してください。

N 個の等価な点を作る対称要素は次のように表されます。

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

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

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

すなわち

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

となります。このことを基本に以下の記述をします。

B.5.1 複合格子による消滅

表 B.4 [p.28] に複合格子による消滅則を一覧にしてあります。以下, 底心, 体心, 面心の複合格子によってなぜこのような消滅則が生じるかを記述します。

B.5.1.1 底心格子による消滅

C 底心格子の対称性は, 次の式で表されます。

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

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

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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

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

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

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

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

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

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

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

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

と導かれます。ここで、 l は任意です。

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

B.5.1.2 体心格子による消滅

体心格子 (I) の対称性は、次の式で表されます。

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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

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

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

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

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

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

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

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

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

と導かれます。

B.5.1.3 面心格子による消滅

面心格子 (F) の対称性は、次の式で表されます。

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

式 (B.2) のように消滅条件を記述すると

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

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

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ で式 (B.5) [p.33] の $\sum$ の中身をくくると消滅条件として次の式が得られます。

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

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

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

$k+l$ が偶数であることと $k-l$ が偶数であることは、 k, l がいずれも偶数かいずれも奇数であることと等値で、 $k+l=2n$ で表されます。 h は任意です。式 (B.6) が h, k, l について対称であることから $h+k, h-k$ および $h+l, h-l$ についても式 (B.7) と同様な式を導くことができるので、反射条件 (反射が消滅しない条件) は、表 B.4 [p.28] のように

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

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

B.5.2 映進面による消滅

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

ミノ酸を持たないため、映進面を持つことはありません。

B.5.2.1 軸映進面による消滅

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

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

式 (B.2) [p.32] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{Bc}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.8})$$

ここで式 (B.8) の $\sum$ を計算しやすいように $f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

$$\begin{aligned} f_{Bc}(\mathbf{h}, \mathbf{r}) &= \exp\left\{-i2\pi\left[hx + k\frac{1}{4} + l\left(\frac{1}{4} + z\right)\right]\right\}. \\ f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r}) \text{ で式 (B.8) の } \sum \text{ の中身をくくると消滅} \\ & \text{条件として次の式が得られます。} \end{aligned}$$

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

$f_F(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ は一般にゼロではないので $\cos\{\}$ の項がゼロになる条件が消滅条件を与えます。それは、 h は任意、 $k=0$ 、 l が奇数のときなので、反射条件 (消滅しない条件) は、表 B.5 [p.28] のように

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

と導かれます。他の軸映進面についても同様に示して表 B.5 [p.28] に示す消滅則が導かれます。

B.5.2.2 二重映進面 (e 映進面) による消滅

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

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

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

式 (B.2) [p.32] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^3 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{Be}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.9})$$

ここで式 (B.9) の $\sum$ を計算しやすいように $f_{Be}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

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

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

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

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

と導かれます。

他の二重映進面についても同様な手順で表 B.5 [p.28] に示すような消滅則を導くことができます。

B.5.2.3 対角映進面 (n 映進面) による消滅

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

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

式 (B.2) [p.32] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{Bn}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.10})$$

ここで式 (B.10) の $\sum$ を計算しやすいように $f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

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

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

$f_{Bn}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ は一般にゼロではないので $\cos\{\}$ の項がゼロになる条件が消滅条件を与えます。それは、 $k = 0$ 、 $h + l$ が奇数なので、表 B.5 [p.28] のように反射条件 (消滅しない条件) は

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

と導かれます。他の対角映進面についても同様にして表 B.5 [p.28] に示す消滅則が導かれます。

B.5.3 らせん軸による消滅

表 B.6 [p.28] には p_q らせん軸 [$p \in \{2, 3, 4, 6\}, 1 \leq q \leq (p - 1)$] による消滅則を一覧にしてあります。 $\mathbf{c}$ 軸方向の p_q らせん軸は、元の像を含めて p 個の等価な点を作る対称要素

で, i 番目 [$i \in \{0, 1, \dots, p-1\}$] の点 $T_{p_q}^{(i)}(\mathbf{r})$ は, $\mathbf{r}$ を軸周りに $2\pi \times i/p$ 回転させると同時に $(iq/p)\mathbf{c}$ だけ並進させます。表 B.6 [p.28] に示すように, $2_1, 4_2, 6_3$ のらせん軸は, $\mathbf{c}$ 軸方向に $c/2$ の間隔の原子 (分子) の層を作るため, $[00l : l = 2n]$ の反射条件 (消滅しない条件) を与えます。

同様に, $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$ のらせん軸は $[000l : l = 3n]$, $4_1, 4_3$ のらせん軸は $[00l : l = 4n]$, $6_1, 6_5$ のらせん軸は $[000l : l = 6n]$ の反射条件を与えます。3 回および 6 回らせん軸による消滅則の数学的証明については付録 C [p.38] を参照してください。

以下, $2_1, 4_1, 4_2$ らせん軸による消滅則について厳密な証明を記述します。らせん軸による消滅は, らせん軸に平行な逆格子基本並進ベクトルが存在するときに生じますが, そうでないときには消滅はありません。これについては, 付録 C §C.1.4 [p.40] を参照してください。

B.5.3.1 らせん軸 (2_1) による消滅

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

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

式 (B.2) [p.32] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^1 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{2_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{B.11})$$

ここで式 (B.11) の $\sum$ を計算しやすいように $f_{2_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

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

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

$\cos\{\}$ の項がゼロになるのは $h, k = 0$, l が奇数のときなので, 表 B.6 [p.28] に示すように反射条件 (消滅しない条件) は次のようになります。

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

$\mathbf{b}$ 軸以外の方向の 2_1 らせん軸についても同様にして表 B.6 [p.28] に示すように反射条件を導くことができます。

B.5.3.2 らせん軸 (4_1) による消滅

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

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

式 (B.2) [p.32] のように消滅条件を記述すると

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

ここで式 (B.12) の $\sum$ を計算しやすいように $f_{4_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

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

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

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

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

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

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

同様にしてらせん軸 (4_3) の反射条件も導くことができます。

B.5.3.3 らせん軸 (4_2) による消滅

原点を通る c 方向の 4_2 らせん軸の対称は次のように記述されます。

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

$\frac{1}{4}$ 回転することに対称要素は, $\frac{2}{4}\mathbf{c}$ だけ並進します。 $T_{4_2}^{(2)}(\mathbf{r})$, $T_{4_2}^{(3)}(\mathbf{r})$ の高さは $\frac{5}{4}\mathbf{c}$, $\frac{7}{4}\mathbf{c}$ となるのですが, 単位胞の等価性により $\frac{1}{4}\mathbf{c}$, $\frac{3}{4}\mathbf{c}$ と同じであることに注意してください。

式 (B.2) [p.32] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^3 \exp[-i2\pi \mathbf{h} \cdot T_{4_2}^{(i)}] = 0. \quad (\text{B.13})$$

ここで式 (B.13) の $\sum$ を計算しやすいように $f_{4_2}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

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

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

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

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

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

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

らせん軸 (6_3) の反射条件も上と同じですが, これについては付録 C §C.2.5 [p.43] を参照してください。

付録 C

三方晶および六方晶の座標のとり方と消滅則

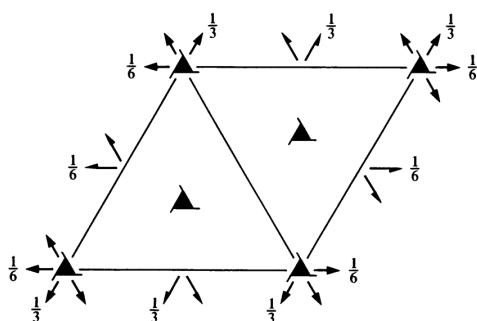


図 C.1 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。
 $P3_121$ (#152)

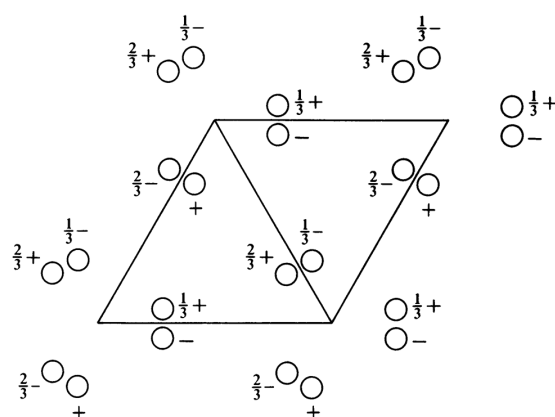


図 C.2 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。
 $P3_121$ (#152)

この章は、時間があるときに参考までに読んでください。

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

C.1 三方晶の場合

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

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

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

単位胞は、正三角形をふたつ連ねた菱形です。三方晶については一般に、3 回軸を c 軸にとります。 a 軸と b 軸は同じ長さで互いに $120^\circ (= \frac{2}{3}\pi)$ の角をなします。図 C.1 に示すように、 c 軸方向に 3_1 らせん軸が存在し、 a 軸と b 軸方向に 2_1 らせん軸が存在します。しかし三方晶の場合は、 2_1 らせん軸による反射の消滅はありません。これについては §C.1.4 [p.40] に記述します。

C.1.2 実格子と逆格子ベクトルのとり方

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

c 軸を 3 回軸になるようにとり、 a 軸と b 軸は

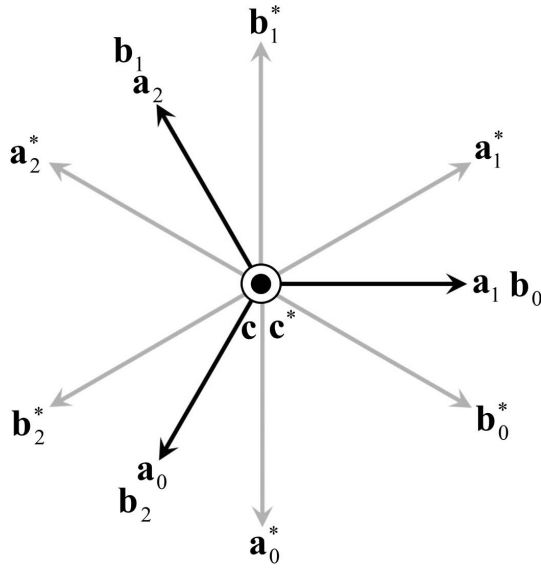


図 C.3 三方晶および六方晶に対する座標のとり方。実格子 (黒) と逆格子 (グレー) の基本並進ベクトル

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

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

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

逆格子をこのように定義することの合理性については、付録 A [p.20] を参照してください。

上の式に忠実に a_i^* 、 b_i^* ($i \in \{0, 1, 2\}$) を計算して作図すると図 C.3 のグレーの矢印のようになります。この図から容易に、 a_0^* 、 b_0^* を a_1^* 、 b_1^* ($i \in \{1, 2\}$) で表す次の関係が理解できます。

$$\begin{aligned} a_0^* &= -b_1^* \\ &= -a_2^* + b_2^*, \\ b_0^* &= a_1^* - b_1^* \\ &= -a_2^*. \end{aligned}$$

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ます。

$$\begin{aligned} ha_0^* + kb_0^* + lc^* &= ka_1^* + ib_1^* + lc^* \\ &= ia_2^* + hb_2^* + lc^*, \end{aligned}$$

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

$h + k + i = 0$ の縛りをかけた上で、 $h k i l$ の 4 つの指数で反射を表現するメリットは、逆空間の 3 回対称による等価な反射を理解しやすい点にあります。例えば a_0^* 、 b_0^* 、 c^* の逆格子座標系で、3 つの指数 110 のように表される反射は、 a_1^* 、 b_1^* 、 c^* の逆格子座標系で $1\bar{2}0$ 、 a_2^* 、 b_2^* 、 c^* の逆格子座標系で $\bar{2}10$ と表される反射と同一です。4 つの指数 $11\bar{2}0$ で表されるこの反射は、 $1\bar{2}10$ 、 $\bar{2}110$ の反射と逆空間の 3 回対称により等価であることがわかりやすいのです。

C.1.3 3_1 らせん軸による消滅則の導出

付録 B の §B.5 [p.32] の記述と同様にして 3_1 らせん軸の消滅則を以下のように導出できます。

原点を通る c 方向の 3_1 らせん軸の対称は次のように記述されます。

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

一方、図 C.3 を参照して次の式が導けます。

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

これらを式 (C.1) に代入して

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

式 (C.3) [p.40] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^2 \exp[-i2\pi \mathbf{h} \cdot T_{3_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{C.3})$$

ここで上の式の $\sum$ を計算しやすいように $f_{3_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

図 C.1 [p.38] を見ると $x = \frac{1}{2}$ と $y = \frac{1}{2}$ の場所に 2_1 らせん軸が存在します。しかし、これらのらせん軸による消滅はありません。理由は、 $\mathbf{a}$ と $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}$ と $\mathbf{b}^*$ が平行でないからです。このことについて以下に記述します。

$\mathbf{a}_0$ 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ます。図 C.3 [p.39] を見て考察すると、 $\mathbf{a}_0$ に垂直なのは、 $\mathbf{c}$ と $\mathbf{b}_0^*$ の方向です。 $\mathbf{b}_0^*$ の方向を $\mathbf{a}_0$ と $\mathbf{b}_0$ の一次結合で表すと $\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$ となります。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ます。

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

式 (C.3) [p.40] のように消滅条件 (実は存在しないのですが) を記述すると

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

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

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

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

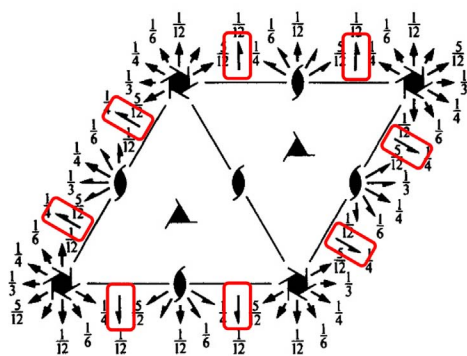


図 C.4 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 対称要素の図。
P6₁22(#178)

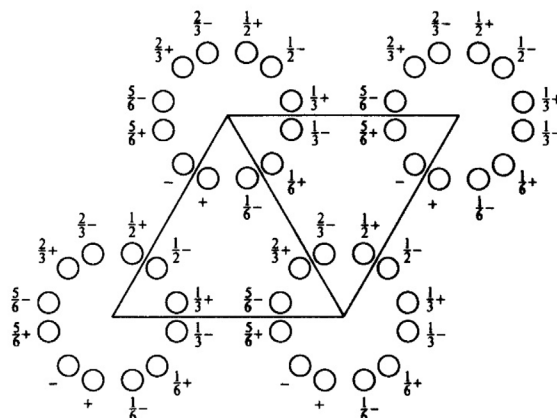


図 C.5 *International Tables for Crystallography* (2006) Vol.A, 原子座標の図。
P6₁22(#178)

条件として次の式が得られます。

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

上の式は、 2_1 らせん軸による消滅がないことを示しています。 $\cos\{\}$ の中身 h, k, l のいずれの項も実空間の座標 y ないしは z に依存するからです。 $\cos\{\}$ の中身の第2項 $-h\frac{1}{2}y$ はらせん軸である $\mathbf{a}_0$ 軸が $\mathbf{a}_0^*$ 軸に平行でないことによって出てきています。らせん軸に平行な逆格子基本並進ベクトルが存在し、この項がなければ、付録 B §B.5.3 [p.35] に記述したように、 $k, l = 0$ の条件の下で h に対する消滅則を論じることができるのです。

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

同様に、 $\mathbf{b}_0$ および $\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$ 方向のらせん軸による消滅がないことを証明できます。図 C.1 [p.38] の紙面には3方向の 2_1 らせん軸が示されています。図 C.3 [p.39] に示すように実格子の基本並進ベクトルのとり方には $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_i (i \in \{0, 1, 2\})$ の任意性があり、これに伴って逆格子基本並進ベ

クトルも $\mathbf{a}_i^*, \mathbf{b}_i^* (i \in \{0, 1, 2\})$ のいずれかをとることができます。しかし図 C.3 [p.39] 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.38] に示された 2_1 らせん軸と平行なものはありません。

C.2 六方晶の場合

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

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

単位胞のとり方は図 C.1 [p.38]、図 C.2 [p.38] に示した三方晶の場合と同様です。図 C.4 に赤枠で囲った 2_1 らせん軸があり、図 C.3 [p.39] にグレーで示した $\mathbf{a}_0^*$ 軸と $\mathbf{b}_0^*$ 軸に平行です。しかしこれらによる消滅はありません。図 C.5 を参照するとわかるのですが、これらのらせん軸の周期は単位胞の周期の2倍になっています。厳密な証明は省略しますが、消滅がないことを導くことができます。

C.2.2 6 回らせん軸を記述するための座標

原子 (分子) の座標を記述するのに、図 C.3 [p.39] に示した $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0$ の基本並進ベクトルを

$\frac{i}{6}$ 回転 ($i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$) させた基本並進ベクトルの組 $\mathbf{a}_i$, $\mathbf{b}_i$ を次のように用意する必要があります。

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

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

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

C.2.3 6_1 らせん軸による消滅則の導出

原点を通る c 方向の 6_1 らせん軸の対称は次のように記述されます。

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

式 (C.3) [p.40] のように消滅条件を記述すると

$$\sum_{i=0}^5 \exp[-i2\pi\mathbf{h} \cdot T_{6_1}^{(i)}(\mathbf{r})] = 0. \quad (\text{C.7})$$

ここで上の式の $\sum$ を計算しやすいように $f_{6_1}(\mathbf{h}, \mathbf{r})$ を次のように定義します。

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

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

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

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

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

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

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

同様にして, 同じ反射条件を, 6_5 らせん軸に対して導出できます。

図 C.4 [p.41] には 2_1 らせん軸および 3_1 らせん軸の記号が示されていますが, それらの反射条件と $l = 6n$ の論理積をとると $l = 6n$ となり, これがそのまま図 C.4, C.5 [p.41] に示す $P6_122(\#178)$ の反射条件となります。

C.2.4 6_2 らせん軸による消滅則の導出

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

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

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

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

同様にして、同じ反射条件を、 6_4 らせん軸に対

して導出できます。

C.2.5 6_3 らせん軸による消滅則の導出

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

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

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

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

以上

索引

記号 / 数字

*.cif.od	3
「Model ボタン」, 「Refinement Attribute」をクリック	10
3 次元目の条件	21
4 つの反射指数 hkl の合理性	38, 39

A

<i>Aba2</i> (#41)	29
<i>Abm2</i> (#39)	29
Absolute structure	6
Absorption correction	6
Account	1
Acta Cryst.	14
Acta Cryst. C	14
Add hydrogen button	10
Add hydrogens	10
Administration	1, 2
Administration submenu	1
ALART	14
All hydrogens button	13
All non-hydrogen button	10
<i>Ama2</i> (#40)	29
<i>Amm2</i> (#38)	29
aniso	10
Anisotropic temperature factor	10
Anomalous dispersion	6
Auto button	7
Average	6

B

Ball and Stick	17, 18
Bravais lattice	25, 27

C

$C12/c1$	30, 31
$C2/c$ (#15)	30, 31
Calculate values button	13
Check Acta	14
CIF files	15, 16
Cif.Cif	16–18
cif.od	i
Create report	15
CrysAlis ^{Pro}	3
CrystalClear.cif	17
Crystals	5
CRYSTALS Server	2
Cubic	25
c 映進面	29

D

Data Directory	2
Default	8
Dell computer	i
Dell タワー型パソコン	i
Direct method	7, 8
d アミノ酸	34

E

Equivalent diffraction	7
Equivalent reflection	7
Ewald	20, 21
Expected Z value	4
Extinction effect	13

F

F-squared	13
Flack parameter	6, 13, 14
Friedel mates	6
Friedel's law	6

G

General tab	1
Goodness of fit	14
Groups tab	2

H

H-M 表記	28–32
Hard	8
Hauptman	7
Hermann-Mouguin notation	28, 31
Hexagonal	25
Horizontal translation	i
Hydroxy oxygen	9

I

In-plane rotation	i
Initial phases	7, 8
Invert structure	14
Isotropic temperature factor	8

K

Karle	7
-------	---

L

Laue	20, 21
Least squares button	13
Login name	i, 1, 3
L アミノ酸	34

M

Max. Shift / Error	14
Member of (Groups)	2
Methine carbon	9, 12
Methylene carbon	11
Model	10
Monoclinic	25, 27–29, 31, 32

O

Open project	i, 3
Optimization	8, 10, 15
Orthorhombic	25, 32

P

$P\bar{1}$ (#2)	30, 31
-----------------	--------

<i>P112₁</i>	32
<i>P112₁/a</i>	29
<i>P112₁/b</i>	29
<i>P112₁/n</i>	29
<i>P12₁/a1</i>	29, 30
<i>P12₁/c1</i>	29, 30
<i>P12₁/n1</i>	29, 30
<i>P12₁1</i>	30–32
<i>P2₁(#4)</i>	6, 15, 30–32
<i>P2₁/b11</i>	29
<i>P2₁/c(#14)</i>	25–28, 30, 31
<i>P2₁/c11</i>	29
<i>P2₁/n11</i>	29
<i>P2₁11</i>	32
<i>P2₁2₁2₁(#19)</i>	29–32
<i>P3₁21(#152)</i>	38
<i>P6₁22(#178)</i>	40–42
Password	i, 1, 2
Peak ON/OFF button	9, 10
Phase determination	8
PLATON	16
process.out	6, 25

R

R1	14
Refien on:	13
Refine button	13
Refinement Attributes	10
Refinement tools	5
Report	15
rtf file	15

S

Schönflies notation	29
Servers tab	2
Sheldrick	13
Shelxl	4, 5, 8, 9, 13
Shelxl2013	4, 5, 8, 9, 13
Sigma cutoff:	13
SIR	7, 8
SIR92	7
Sucrose	i

T

Taurine	25, 27
Tetragonal	25
Thermal Ellipsoid	17, 18
Tools menu	1, 2
Triclinic	25, 31
Trigonal	25

U

Users	2
Users tab	1
Utility menu	14

V

Validate	17
Vertical translation	i

W

Weight tab	13
Weighted average	6
Weihts:	13
wR	14
Wyckoff, R. W. G.	27

X

xyz	10
X 線回折計と検出器の設定	4
X 線回折計の設定	4
X 線源設定	3, 4

Z

Zoom	i
Z の値の変更	4
Z の値を設定	4

あ

アカウント	1
異常分散	6
位相決定	7, 8
位相問題	7, 28, 30, 31
映進面	29, 34
エバルト	20, 21
エバルト球	20, 22
エバルトの反射条件	20–22
重み付き平均	6

か

カール	7
回折計と検出器の設定	4
基本並進ベクトル	21
逆空間	20, 22
逆格子	20, 22
逆格子基本ベクトル	21
逆格子点	22
なぜ逆格子を定義するのか	20
吸収補正	6
空間群	i, 7, 15, 25, 27, 28, 38
群論	27
結晶	
の消滅則	20
の対称性	20
結晶系	27
結晶構造因子	7, 32
の定義式	7, 32
光学異性体	34

さ

最適化	8, 10, 15
索引サンプル 1	3
左右方向スライド	i
三斜晶	25, 31
三方晶	i, 25, 38
シェーンフリース表記	29
斜方晶 (直方晶)	25, 32
上下方向スライド	i
消衰効果	13
消滅則	i, 7, 15, 20, 25, 28, 34, 38
消滅則一覧	29
初期位相	5, 7, 8
ショ糖	i
ズーム	i
スクロース	i
正方晶	25
絶対構造	6, 13, 14
絶対構造の反転	14

た

対称性	20
対称中心	7, 31
対称要素	26
体心格子	28, 29, 33

体心単斜晶 26, 27, 29
 タウリン 25, 27
 単斜晶 25, 27–29, 31, 32
 単純格子 27, 29, 31
 直接法 7, 8
 直方晶 (斜方晶) 25, 32
 底心格子 29, 31–33
 等価な格子点 21
 等価な反射 7
 等方的温度因子 8
 動力学的効果 13

な

なぜ逆格子を定義するのか 20
 西川正治 27

は

ハウプトマン 7
 パスワード i, 1, 2
 非等方的温度因子 10
 非等方的温度因子楕円体 17
 ヒドロキシ酸素 9
 複合格子 27, 28, 32
 ブラッグの条件式 20–22
 ブラッグの反射条件 20–22

ブラベー格子 25, 27
 フリーデル則 6
 フリーデル対 6
 分子式の設定 4
 ヘルマン-モーガン表記 28, 31

ま

ミラー指数 23
 ミラーの作図法 23
 メチレン炭素 11
 メチン炭素 9, 12
 面心格子 29, 33
 面内回転 i

ら

ラウエ 20, 21
 ラウエ群 25, 28, 29
 ラウエの反射条件 20–22
 ラセミ体 7, 31
 らせん軸 27–29, 31, 32, 35–38
 立方晶 25
 ログイン名 i, 1, 3
 六方晶 i, 25, 38

わ

ワイコフ 27