

構造化学配布資料 第 12 回 2025 年 7 月 18 日 (金)

第 2 回通常レポート課題 (前回の板書と同じ内容)

逆格子とは何かを A4 の用紙 2 枚以内で説明せよ

締め切り 8 月 1 日 (金) 23 時 59 分

2 3. 消滅則と単位胞内の電子密度

ラウエの条件が満たされるとき,

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}' = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad 19-6$$

である. また, 結晶の並進対称性から, 格子ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ に対して

$$\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c} \quad 18-2'$$

である. このとき, 22-4 式から単位胞の構造因子は

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{K}) \exp(2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)) \quad 23-1$$

と計算される. 第 17 節で議論したように, 散乱する X 線の強度は電場の大きさの 2 乗, すなわち構造因子の大きさの 2 乗に比例する.

体心立方格子からの X 線の散乱を考える. 立方体の 1 辺の長さを 1 とすると, 同一の原子が $x_1=y_1=z_1=0$ と $x_2=y_2=z_2=1/2$ にある. このとき, 23-1 式の構造因子は,

$$\begin{aligned} F(\mathbf{K}) &= f(\mathbf{K}) \exp(2\pi i(0+0+0)) + f(\mathbf{K}) \exp(\pi i(h+k+l)) \\ &= f(\mathbf{K})(1 + \exp(\pi i(h+k+l))) \end{aligned} \quad 23-2$$

となる. ゆえに,

$$F(\mathbf{K}) = \begin{cases} 2f(\mathbf{K}) & (h+k+l = \text{偶数 のとき}) \\ 0 & (h+k+l = \text{奇数 のとき}) \end{cases} \quad 23-3$$

である. 体心立方格子をもつ結晶の X 線回折では, たとえば (200) 面, (110) 面, および (222) 面からの回折は観測されるが, (100) 面, (300) 面, および (111) 面からの回折は観測されない.

面心立方格子では, 同一の原子が (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) にある. このとき, 構造因子は

$$F(\mathbf{K}) = f(\mathbf{K})(1 + \exp(\pi i(k+l)) + \exp(\pi i(h+l)) + \exp(\pi i(h+k))) \quad 23-4$$

となる. ゆえに,

$$F(\mathbf{K}) = \begin{cases} 4f(\mathbf{K}) & (h, k, l \text{ がすべて偶数のとき}) \\ 4f(\mathbf{K}) & (h, k, l \text{ がすべて奇数のとき}) \\ 0 & (h, k, l \text{ の 1 個のみが偶数のとき}) \\ 0 & (h, k, l \text{ の 1 個のみが奇数のとき}) \end{cases} \quad 23-5$$

である.

2 4. 単位胞内の電子密度の計算

第 22 節で議論したように, 単位胞の任意の点 $\mathbf{r}$ での電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ とすると, 単位胞全体からの散乱因子 $F(\mathbf{K})$ は

$$F(\mathbf{K}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{K})) d\mathbf{r} \quad 22-1$$

となる. 22-1 式は, $F(\mathbf{K})$ が $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換で表されることを示している. $\rho(\mathbf{r})$ は $F(\mathbf{K})$ の逆フーリエ変換で表される.

$$\rho(\mathbf{r}) \propto \int_{V_K} F(\mathbf{K}) \exp(-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{K})) d\mathbf{K}. \quad 24-1$$

もしラウエの条件

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}' = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad 19-6$$

が満たされているとすると, 回折が起こるのは逆空間の格子点においてのみであり, 逆格子空間全体に対する 24-1 の積分を格子点に対する和で置き換えることができる.

$$\rho(\mathbf{r}) \propto \sum_{\text{格子点}} F(\mathbf{K}') \exp(-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{K}')).$$

さらに,

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad 18-2''$$

と表現できるので, 電子密度は

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &\propto \sum_{h,k,l} F(h,k,l) \exp\left(-2\pi i\left((x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)\right)\right) \\ &= \sum_{h,k,l} F(h,k,l) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \end{aligned} \quad 24-2$$

と計算できる. すなわち, 構造因子 $F(h, k, l)$ に $\exp(-2\pi i(hx + ky + lz))$ の重みを掛けた量をすべての (h, k, l) について足し合わせると, 単位胞内での電子密度, すなわち単位胞内での原子の位置を知ることができる. 24-2 式は, 逆フーリエ変換における逆空間(波数空間)での積分を巧みに (h, k, l) に関する総和で置き換えている.

ここで, 原理的な問題がある. X 線回折の実験で測定するのは, X 線の強度, つまりエ

エネルギーであり，散乱因子の大きさの 2 乗である．

$$I(h, k, l) \propto |F(h, k, l)|^2 \quad 24-3$$

ゆえに，観測値である $I(h, k, l)$ から構造因子 $F(h, k, l)$ を求めようとしても，

$$F(h, k, l) \propto e^{i\theta} \sqrt{I(h, k, l)} \quad 24-4$$

となり，位相 $e^{i\theta}$ を決定することができない．実験で得られる回折強度から直接に構造因子を求めることはできないのである．この問題は，「位相問題」と呼ばれている．

2 5. 結晶の点群とヘルマン-モーガンの記号

第 10 節で，分子の対称性について検討した． C_{2v} , D_{6h} などの表記は「シェーンフリースの記号」と呼ばれる．これに対して，「ヘルマン-モーガン (Hermann-Mauguin) の記号」と呼ばれる表記の体系がある．ヘルマン-モーガンの記号では，たとえば回転操作を「1, 2, 3, 4, 6」で表す．シェーンフリースの記号とヘルマン-モーガンの記号の間には，次の表のような対応関係がある．表で， $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ は「回反軸」を表す．これらは，1, 2, 3, 4, 6 の操作の後で回転軸上の 1 点に関して反転する操作を示す． $\bar{1}$ は対称心 i ， $\bar{2}$ は鏡面 m と同等である． $\bar{4}$ は S ととも表す．5 種類の回転軸と 3 種類の(独立な)回反軸を組み合わせると，32 種類の異なる対称性が得られる．

表 32 種類の点群対称．ヘルマン-モーガンおよびシェーンフリースの記号による表記

ヘルマン - モーガン	シェーンフリース	ヘルマン - モーガン	シェーンフリース
1	C_1	$\bar{3}$	C_{3i}
T	C_i	32	D_3
2	C_2	$3m$	C_{3v}
m	C_s	$\bar{3}m$	$D_{3\alpha}$
$2/m$	C_{2h}	6	C_6
222	D_2	$\bar{6}$	D_{3h}
$mm2$	C_{2v}	$6/m$	C_{6h}
mmm	D_{2h}	622	D_6
4	C_4	$6mm$	C_{6v}
$\bar{4}$	S_4	$\bar{6}m2$	D_{3h}
$4/m$	C_{4h}	$6/mmm$	D_{6h}
422	D_4	23	T
$4mm$	C_{4v}	$\bar{m}3$	T_h
$\bar{4}2m$	$D_{2\alpha}$	432	O
$4/mmm$	D_{4h}	$\bar{4}3m$	T_α
3	C_3	$m\bar{3}m$	O_h

大橋裕二「X 線結晶構造解析」(裳華房) 51 ページ．

ヘルマン-モーガンの表記では，

- (1) 最高位の回転軸や回反軸を主軸とする．
- (2) 主軸に垂直な鏡面は， p/m あるいは $\bar{p}/m$ とする (たとえば $4/m$) ．
- (3) 主軸を含む鏡面は， pm , $\bar{p}m$ あるいは pmm とする．最後の項は，主軸による対称性の要請で異なる種類の鏡面が含まれていることを示す．

(4) 対称性が高いときに簡略した記号を使うことがある。たとえば、正八面体を表す 432 は、3 種類の回転軸あるいは回反軸に付随して $4/m$, 3, $2/m$ を持つが、この点群の表記は $4/m\bar{3}2/m$ ではなく $m\bar{3}m$ とする。

2 6. 点空間群

第 13 節で学んだように、ブラベ格子には 14 の種類がある。それぞれのブラベ格子の格子点が点群対称を有する場合、結晶の対称性は格子全体と局所的な点群の両方の対称性を考慮した「点空間群」で表される。

例として、直方晶系 ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) について考える。直方晶系には、P (単純格子), C (底心格子), I (体心格子), F (面心格子) の 4 個の空間格子がある (第 13 節)。直方晶の点群対称としては、 $222(D_2)$, $mm2(C_{2v})$, $mmm(D_{2h})$ があり得る。222 については、P, C, I, F のすべての空間格子がこれを満たす。ゆえに、 $P222$, $C222$, $I222$, および $F222$ の 4 種類の組み合わせが可能である。

P のとき、 $P222$ では 8 個の頂点に白玉と黒玉が交互に現れる。 $Pmm2$ では、上の面の 4 個の頂点がすべて白、下の面の 4 個の頂点がすべて黒である。 $Pmmm$ では 8 個の頂点はすべて白玉である。

I の中心にある原子は、頂点の原子とは異なってもよい ($I222$, $Imm2$, $Immm$ とも共通)。

C の長方形の中心にある 2 個の原子は、 $C222$ と $Cmmm$ では同一であり、 $Cmm2$ では異なっている。頂点の原子とは異なってもよい。

F の長方形の中心にある 6 個の原子は、 $F222$ および $Fmmm$ では、面内にある原子はそれぞれ対面する原子と同一であるが、この 3 組の間では異なってもよい。 $Fmm2$ では、面内にある原子のうちで側面にある面内原子については対になる相手と同じ原子となる。上面と底面にある原子は異なってもよい。いずれの場合も、面内にある原子は頂点の原子とも異なってもよい。

14 種類の格子と 32 種類の点群を組み合わせると 73 種類の点空間群が作られる。

2 7. 特有の対称操作

結晶には周期性がある。このため、結晶に特有の対称操作がある。らせん軸 (screw axis) と映進面 (glide plane) である。らせん軸対称 p_q は、「 $(360/p)^\circ$ だけ回転して結晶周期の q/p 倍だけ回転軸方向に並進する」操作である。この操作で結晶周期 1 個分だけ進んだとき、回転の角度は 360° となっている。たとえば、 180° 回転して結晶周期の半分の距離を進む操作を考える。この対称要素のことを 2 回らせん軸 (2-fold screw axis) と呼ぶ。2 回らせん軸の記号は 2_1 である。

3 回らせん軸の場合、 120° 回転して結晶周期の $1/3$ を進む対称操作を考える。右回り (右ねじの向き。遠ざかるときに見送ると時計まわり。) のらせんを 3_1 , 左回りのらせんを 3_2 と表すことができる。

4 回らせん軸の場合は、 90° 回転して結晶周期の $1/4$ を進む対称操作が右回りの 4_1 と左回り 4_3 である。 4_2 では、 90° 回転して結晶周期の $1/2 (=2/4, p=4, q=2)$ を進む。ゆえに、 4_2 で 360° 回転するのは 2 周期後である。 4_2 と 2_1 は同じではない。1 周期後には元と同じ構造になるべきであるから、 4_2 ではもともと 2 回対称があったことになる。6 回らせん軸に伴う対称操作は、 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , および 6_5 の 5 種類である。

映進面は、まず鏡面对称の位置に移動させ、引き続いて映進面と平行に並進させる操作である。結晶周期分だけ並進したときには、鏡面による反射が再度起きているので、次の格子で元と同じ場所に位置する。映進のうちで、 a 軸方向に半周期並進する操作、 b 軸方向に半周期並進する操作、および c 軸方向に半周期並進する操作に対応する映進面を、それ

ぞれ a 映進面, b 映進面, および c 映進面と呼ぶ.

らせん軸および映進面と結晶点群との組み合わせで, 結晶の空間群 (space group) が作られる. この組み合わせは 230 種類存在することが, 数学的に証明されている.

2 8. 二重らせんによる X 線の回折像

1953 年に Franklin と Gosling によって報告された核酸の X 線回折像には, X 字型の回折像が写っている (R. Franklin and R. G. Gosling, Nature **171**, 740-741 (1953)).

この回折像は, 核酸のファイバーを上下方向に延ばして置き, 紙面に垂直な方向から X 線を入射して得たものである. X 字型に配置された回折パターンは, 互いに 80° の角度で交わっている (垂直線からは 40° の角度). これは, 水平線から 40° 傾いた平行な面の組と -40° 傾いた平行な面の組が組み合わさった構造からの回折像である. 真横から見たときに水平から 40° 傾いた面が交互に現れるようならせん構造を試料が有することを示している. X 字の形に何個かの短い棒のような回折像が並んでいるが, これらは, $n=1, 2, \dots$ (1 次, 2 次, ...) および $n=-1, -2, \dots$ (-1 次, -2 次, ...) の回折像に相当する. ブラッグの法則を使うと, 面間隔がわかり, 面間隔と 40° の角度かららせんのピッチ (ひと巻で進む距離) がわかる. この回折像の場合のピッチは 3.4 nm であった. これは, 10 残基分に相当する.

ここまでの説明では, 試料が二重らせんである必要はない. 回折像では, $n=1, 2, 3, 5$ に相当する回折が観測されているが, $n=4$ の回折は観測されていない. この結果は, 周期が 8 分の 3 だけずれた 2 本のらせんが組み合わさっていると仮定すると説明できる. この 2 本のらせんからの X 線の散乱の行路差が $n=4$ のときに 1.5λ になって, 干渉によって回折像が消えてしまうからである.

有名な Watson と Crick の論文では (Watson J.D. and Crick F.H.C., Nature **171**, 737-738 (1953)) 平易な表現で DNA の二重らせん構造とその意味についての議論している.