SHELXL入門講座 (4)

SHELXL を使って双晶を解析しよう！
はじめての Merohedral Twin

立教大学理学部化学科 箕浦真生

Mao MINOURA : Let's Use *SHELXL* against Merohedral Twinning !

In this tutorial course of *SHELXL*, we will focus on how to treat the twinning by merohedry. Merohedral twinning is not apparent during the measurement or in the diffraction pattern, and therefore, unsolved twinning and fuzzy molecular structures remain in the data folder. We would like to show the avoidable pitfalls that are to be considered for the correct molecular structures using examples of solved merohedral twin crystals and step by step tutorials for organometallic chemists.

1. はじめに

単結晶X線結晶構造解析の装置とコンピューターおよび解析ソフトウェアの進歩によって、結晶学の専門家でなくとも、一通りの結晶構造解析ができるようになったと言われて久しい。¹⁾ 近年はCCDやCMOSなどの二次元検出器の普及により微小な結晶でも迅速に回折データを得られるようになり、有機化学系の研究者が¹³C NMRを測定するのと同程度の労力と時間で「測定」は可能である。また、今では構造決定のための汎用ツールとして単結晶構造解析が用いられ、特に有機金属化合物や有機典型元素化合物の分子構造の議論には欠くことができない。²⁾

結晶構造を解析する上で*SHELX*システムはその標準プログラムとして広く使われており、特に*SHELXT*における初期構造を解析する際のIntrinsic Phasing法は、空間群の判定にも威力を発揮し、その判定誤りによる構造解析の誤りも減少するものと期待できる。³⁾ また「*SHELXL* 入門講座」により、通常の構造精密化は一通りのことが正しくできるようになったと思われる。⁴⁾

単結晶の測定の健全性が保たれているときに、空間群の決定を間違えていても、構造精密化(解析)が進み、checkCIFや論文として投稿段階の査読で誤りに気づけるかもしれない。⁵⁾ 時には誤ったまま論文として公表され、後から指摘されることもある。⁶⁾ 一方で、多結晶などの理由で測定段階の反射が綺麗ではない、格子定数が求まらないなど解析に至らない場合は、「結晶が悪い」となり、良いデータが得られるまで試行錯誤をすることとなる。しかし、回折画像のスポットも綺麗で、解析に着手

図1 綺麗なデータにもかかわらず解析ができないとき、Merohedral twin. (In spite of beautiful reflections, when not knowing how to solve the structure, it's Merohedral twin.)

し、分子構造は見えているものの、構造精密化の*R*値が20～15%程度より下がることがなく、「どうしてよいかわからない(やっぱり結晶が悪い!)」、何度結晶を作り直して測定しても*R*値が悪く、論文審査に耐えられないと諦めているケースは、表に出てこないだけで潜在的に数多くあるものと筆者は感じている。

本原稿では、有機化学系研究者の観点から、「諦めていたデータ」を*SHELXL*で精密化する際の対処法を、実際の解析例を用いて入門者向けに解説し、「どうすればよいかわかる」ことを目的としている。なお、本稿で使用する表は、大場茂先生・植草秀裕先生の著書⁷⁾と International

Tables for Crystallography (ITC) を参考にした⁸⁾

2. TWIN (ツイン, 双晶) について⁹⁾

「どうしてよいかわからない, 諦めていたデータ」の内
で, 見た目の回折画像が綺麗な場合は, Merohedral twin
(欠面性双晶, メロヘドラルツイン, メロ') の可能性が
あり, *SHELXL* の TWIN コマンドで解析できるようになる
場合が多い. 測定中には回折パターンが綺麗なため,
メロであることに気付くことができず, 解析の段階で何
かおかしいと思い始める.

一方で, 回折パターンが綺麗ではなく, 分裂していた
り, スポットが割れているように見える場合は, Non-
merohedral twin (非欠面性双晶) と呼ばれ, 格子定数がス
ムーズに求まらない場合や, 通常の解析では解が得られ
ないので, 早い段階で気付くことができる. この場合は,
X線回折装置付属の回折画像処理ソフトウェアで逆格
子を見ながら結晶ドメインを分けて処理をする必要があ
る (例えば, TwinSolv: CrystalClear, TWINABS: APEX3
などを用いて, HKLF4 と HKLF5 形式の反射データを作
り, HKLF 4 形式のデータで構造を解き, その後 HKLF 5
形式のデータに切り換えて双晶も考慮して精密化する.
お手元のソフトウェアのマニュアルを参照されたい). こ
れは (一定の) 対称操作で回折がすべては重なってい
ないため, それぞれの反射指数および強度をドメインご
とに割り当てる必要があるためである. なお, 本稿では紙
面の関係で, 非欠面性双晶についてはこれ以上触れず,
欠面性双晶の解析を取り扱うこととする.

実際の解析例の説明の前に, Merohedral と
Pseudomerohedral twin (擬似欠面性双晶, シュードメロ
ヘドラル) 結晶の回折データの特徴・徴候を次に示す
(Reticular merohedral twin を区別する場合もある).^{9),10)}

2.1 Merohedral と Pseudomerohedral twin

2.1.1 Merohedral 双晶

2つまたはそれ以上の異なる結晶ドメインの方位が,
結晶構造にはない対称操作によって一致する. Trigonal
(三方), Tetragonal (正方), Hexagonal (六方), Cubic (立
方晶系) のときに起きる.

また, すべての晶系においてラセミ双晶となるときも
ここに分類され, 反転した構造との Flack パラメーター
の割合で表記される.

2.1.2 Pseudomerohedral 双晶

単位格子の形が特殊であるため (例えば, Orthorhombic
の晶系のように見えるが, 実際は β が 90 度に近い
Monoclinic), 異なるドメインの格子点がほぼ完全に重
なり, より高いラウエ群に属するかのように見える. すべ
ての晶系で起きうる.

2.2 回折データの特徴

いずれの場合も, 画像データや逆格子からは双晶であ

るかどうかの判断が付かず, むしろ綺麗なデータの様
にさえ見える. 一般に (Pseudo-) Merohedral 双晶のとき
には次のような徴候を示す.

- 格子定数を決めるときに, 複数のラウエ群の候補が
あり, 消滅則からはどの空間群か判断が付かない.
- 回折強度データの R_{int} の値が, 高い対称性のラウエ
群で処理した場合に, 低い対称性のラウエ群の R_{int}
と比べてわずかしき高くない.
- 空間群を選択する際に, 規格化構造因子の平均
 $\langle |E^2 - 1| \rangle$ の値が, 対称心をもたない構造の場合の理論
値 0.736 よりも小さい.
- 回折データの質は悪くなく, 対称性の低い空間群で
解析を始めると初期構造が見えてくる. しかし, R 値
が 20% 程度より下がらず, 異方性温度因子が非正定
値 (non-positive definite) になったり, 温度因子を示
す楕円体が歪である.

3. Merohedral Twin の解析の実際

回折画像やデータが 2.2 で示した徴候をもち, 通常の
解析では分子の形が見えるが R 値が悪く, どうしてよ
いかわからないときに, その *SHELXL* の ins ファイルに,
TWIN (双晶操作) コマンド (図 2) と BASF (ドメインの
体積比率) の 2 行 (例 1) を原子座標行の上あたりに追加
する. 双晶を考慮することで, R 値は一気に数%まで下
がり, 解析結果は劇的に改善され問題のない結果が得ら
れる.

◆例 1: TWIN 0 1 0 1 0 0 0 0 -1

BASF 0.5

TWIN コマンドの後の 9 つの数字は Twin law (双晶則)
の行列, $(y, x, -z)$ のときを例示 (最後にドメインの数を入
力する・記入しないときは 2 とみなされる, 4.5 にて後述).

BASF (ドメインの体積比率) の初期値, 0.5 は 1:1 で
2 つのドメインの意味である. 精密化後に 2 番目以降の
ドメインの割合が表示される.

図 2 z 軸に関する 2 回軸, TWIN -1 0 0 0 -1 0 0 0 1 の例,
TWIN 行は対称操作を意味する 3 行 3 列の変換行
列を 1 行で書いたものである. (An example of two-
fold rotation, the twin law can be translated into TWIN
-1 0 0 0 -1 0 0 0 1 as *SHELXL* one line command.)

図3 有機金属分子のMerohedral 双晶の例：Twin law $[0\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ -1]$ を当てはめる前後のR値と温度因子の変化, 精密化後BASFは0.24 (後述4.1の実例に相当). (An example of Merohedral twin : Changes of R-factor and thermal ellipsoid plots before and after Twin law $[0\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ -1]$ application, the final BASF parameter was 0.24. Also see, 4.1.)

図3にMerohedral 双晶,¹¹⁾ 図4にPseudomerohedral 双晶¹²⁾の例をそれぞれ示す.

実際には, 真の空間群を決めてそれを当てはめる行列を見つけるところが一番難しく, ある程度の結晶学の知識がないと困難である.¹⁰⁾ しかし, まずは入門編として以下の3.1から3.3の手順を参考にされたい.

3.1 Merohedral twinの見かけの空間群から真の空間群を決める

ICT Vol. C. Table 1.3.4.1 および 1.3.4.2 (文献7)の付録6も参照) と同等の表1, 表2より, 晶系に基づいて双晶操作を決めるか, 表2の「見かけの空間群」から, 「可能な真の空間群」を決める. 複数の候補がある場合は, 単位格子中の分子の数や対称性から適するほうをまずは選び, 初期構造を求める. その際, 開始時の格子セッティングが, 標準設定となっていることが望ましい.

または, 現在の見かけのラウエ群よりも対称性を(1つ)下げたラウエ群の同じ消滅則をもつ空間群を選ぶ.

◆例2, 手順-1: $-3m1$ のラウエ群で空間群が $P3_121$ (#152)

図4 軽原子だけからなる有機分子のPseudomerohedral 双晶の例：Twin law $[-1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ 1]$ を当てはめる前後のR値と温度因子の変化, 精密化後BASFは0.50 (後述4.4の実例に相当). (An example of Pseudomerohedral twin : Changes of R-factor and thermal ellipsoid plots before and after Twin law $[-1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ 1]$ application, the final BASF parameter was 0.50. Also see, 4.4.)

であるとして初期insファイルを作成したとき, 点群3に属する空間群に下げ, 表2の見かけの空間群 $P3_121$ に対応する「可能な真の空間群」として, $P3_121$ と同じ消滅則の $P3_1$ (#144)を「真の空間群」とであると仮定して選ぶ(点群3, -3 には同じ消滅則をもつほかの空間群が存在しない).

複数の真の空間群の可能性があり, 一義的に決められないときは, それぞれの空間群について試してみる. この際, $P3_121$ では初期構造は求まらず $P3_1$ である程度の構造が見えてくる(図5).

3.2 初期構造を求めた後, 可能なTwin operationを決める

ICT Vol. C. Table 1.3.4.1 と同等の表1を参照しTwin operation (双晶操作)を決める. 表1の点群について「反転双晶」以外の可能性のあるものに*印を付けた.

◆手順-2: 表1中の $-3m$ の点群3を横に見ると, 可能な双晶操作が3つ ($-1, m, 2$) 示してある. これらはそれぞれinversion (反転), mirror (鏡面), 2-fold (回転)を意味している.

3.3 INSファイルに書き込む正しいTwin lawを決める

双晶操作に対応する行列はICT Vol. A. Table 11.2.2.1 と同等の表3, Table 11.2.2.2 と同等の表4を参照しTwin lawを決める.

◆手順-3: 表4より, 手順-2で選んだ $m, 2$ に関連する

表1 Merohedral 双晶の双晶操作に当てはめる対称操作 (表1の点群中で*印を付けたものは表2を用いて空間群を予測可能). (Possible twin operation for twins by merohedry: For point group marked by an asterisk, simulated and true space groups are found in Table 2.)

Holohedry (完面像)	点群	可能な対称操作
1	1	-1
2/m	2	-1
	<i>m</i>	-1
mmm	222	-1
	<i>mm2</i>	-1
4/mmm	*4	-1, . <i>m</i> ., .2.
	*-4	-1, . <i>m</i> ., .2.
	*4/ <i>m</i>	. <i>m</i> .
	422	-1
	4 <i>mm</i>	-1
	-42 <i>m</i> /-4 <i>m</i> 2	-1
-3 <i>m</i>	*3	-1, . <i>m</i> ., .2
	*-3	. <i>m</i>
	32	-1
	3 <i>m</i>	-1
6/mmm	*3	-1, . <i>m</i> ., .2., . <i>m</i> ., .2., ..2
	*-3	. <i>m</i> ., . <i>m</i> ., .. <i>m</i>
	*321/312	-1, . <i>m</i> ., ..2/.2.
	*3 <i>m</i> 1/31 <i>m</i>	-1, . <i>m</i> ., .. <i>m</i> /. <i>m</i> .
	*-3 <i>m</i> 1/-31 <i>m</i>	. <i>m</i> ..
	*6	-1, . <i>m</i> ., .2.
	*-6	-1, . <i>m</i> ., .. <i>m</i>
	*6/ <i>m</i>	. <i>m</i> .
	622	-1
	6 <i>mm</i>	-1
	-62 <i>m</i> /-6 <i>m</i> 2	-1
<i>m</i> -3 <i>m</i>	*23	-1, .. <i>m</i> ., ..2
	* <i>m</i> -3	.. <i>m</i>
	432	-1
	-43 <i>m</i>	-1

表2 見かけの空間群と真の空間群の対応表. (Simulated possible space group and possible true space group for crystals twinned by merohedry.)

Twinned crystal (双晶)			Single crystal (単結晶)
見かけのラウエ群	見かけの消滅則	可能な見かけの空間群	可能な真の空間群
4/ <i>mmm</i>	<i>P</i> ---	<i>P</i> 422, <i>P</i> 4 <i>mm</i> , <i>P</i> -42 <i>m</i> , <i>P</i> -4 <i>m</i> 2, <i>P</i> 4/ <i>mmm</i>	<i>P</i> 4, <i>P</i> -4, <i>P</i> 4/ <i>m</i>
	<i>P</i> 4 ₂ --	<i>P</i> 4 ₂ 22	<i>P</i> 4 ₂ , <i>P</i> 4 ₂ / <i>m</i>
	<i>P</i> 4 ₁ --	<i>P</i> 4 ₁ 22, <i>P</i> 4 ₃ 22	<i>P</i> 4 ₁ , <i>P</i> 4 ₃
	<i>P</i> n --	<i>P</i> 4/ <i>nmm</i>	<i>P</i> 4/ <i>n</i>
	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> --	—	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>
	<i>I</i> ---	<i>I</i> 422, <i>I</i> 4 <i>mm</i> , <i>I</i> -42 <i>m</i> , <i>I</i> -4 <i>m</i> 2, <i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	<i>I</i> 4, <i>I</i> -4, <i>I</i> 4/ <i>m</i>
	<i>I</i> 4 ₁ --	<i>I</i> 4 ₁ 22	<i>I</i> 4 ₁
	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> --	—	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>
-3 <i>m</i> 1	<i>P</i> ---	<i>P</i> 321, <i>P</i> 3 <i>m</i> 1, <i>P</i> -3 <i>m</i> 1	<i>P</i> 3, <i>P</i> -3
	<i>P</i> 3 ₁ --	<i>P</i> 3 ₁ 21, <i>P</i> 3 ₂ 21	<i>P</i> 3 ₁ , <i>P</i> 3 ₂
-31 <i>m</i>	<i>P</i> ---	<i>P</i> 312, <i>P</i> 31 <i>m</i> , <i>P</i> -31 <i>m</i>	<i>P</i> 3, <i>P</i> -3
	<i>P</i> 3 ₁ --	<i>P</i> 3 ₁ 12, <i>P</i> 3 ₂ 12	<i>P</i> 3 ₁ , <i>P</i> 3 ₂
-3 <i>m</i>	<i>R</i> --	<i>R</i> 32, <i>R</i> 3 <i>m</i> , <i>R</i> -3 <i>m</i>	<i>R</i> 3, <i>R</i> -3
6/ <i>m</i>	<i>P</i> ---	<i>P</i> 6, <i>P</i> -6, <i>P</i> 6/ <i>m</i>	<i>P</i> 3, <i>P</i> -3
	<i>P</i> 6 ₂ --	<i>P</i> 6 ₂ , <i>P</i> 6 ₄	<i>P</i> 3 ₁ , <i>P</i> 3 ₂
6/ <i>mmm</i>	<i>P</i> ---	<i>P</i> 622, <i>P</i> 6 <i>mm</i> , <i>P</i> -6 <i>m</i> 2, <i>P</i> -62 <i>m</i> , <i>P</i> 6/ <i>mmm</i>	<i>P</i> 3, <i>P</i> -3, <i>P</i> 321, <i>P</i> 312, <i>P</i> 3 <i>m</i> 1, <i>P</i> 31 <i>m</i> , <i>P</i> -3 <i>m</i> 1, <i>P</i> -31 <i>m</i> , <i>P</i> 6, <i>P</i> -6, <i>P</i> 6/ <i>m</i>
	<i>P</i> 6 ₃ --	<i>P</i> 6 ₃ 22	<i>P</i> 6 ₃ , <i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>
	<i>P</i> 6 ₂ --	<i>P</i> 6 ₂ 22, <i>P</i> 6 ₄ 22	<i>P</i> 3 ₁ , <i>P</i> 3 ₂ , <i>P</i> 3 ₁ 21, <i>P</i> 3 ₂ 21, <i>P</i> 3 ₁ 12, <i>P</i> 3 ₂ 12, <i>P</i> 6 ₂ , <i>P</i> 6 ₄
	<i>P</i> 6 ₁ --	<i>P</i> 6 ₁ 22, <i>P</i> 6 ₅ 22	<i>P</i> 6 ₁ , <i>P</i> 6 ₅
	<i>P</i> -- <i>c</i>	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i> , <i>P</i> -62 <i>c</i> , <i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	<i>P</i> 31 <i>c</i> , <i>P</i> -31 <i>c</i>
	<i>P</i> - <i>c</i> -	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i> , <i>P</i> -6 <i>c</i> 2, <i>P</i> 6 ₃ / <i>mcm</i>	<i>P</i> 3 <i>cl</i> , <i>P</i> -3 <i>cl</i>
<i>m</i> -3 <i>m</i>	<i>P</i> ---	<i>P</i> 432, <i>P</i> -43 <i>m</i> , <i>Pm</i> -3 <i>m</i>	<i>P</i> 23, <i>Pm</i> -3
	<i>P</i> 4 ₂ --	<i>P</i> 4 ₂ 32	<i>P</i> 2 ₁ 3
	<i>P</i> n--	<i>Pn</i> 3 <i>m</i>	<i>Pn</i> -3
	<i>I</i> ---	<i>I</i> 432, <i>I</i> -43 <i>m</i> , <i>Im</i> -3 <i>m</i>	<i>I</i> 23, <i>I</i> 2 ₁ 3, <i>Im</i> -3
	<i>Ia</i> --	—	<i>Ia</i> -3
	<i>F</i> ---	<i>F</i> 432, <i>F</i> -43 <i>m</i> , <i>Fm</i> -3 <i>m</i>	<i>F</i> 23, <i>Fm</i> -3
	<i>Fd</i> --	<i>Fd</i> -3 <i>m</i>	<i>Fd</i> -3
	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> , <i>b</i> --	—	<i>Pa</i> -3

行列は [-1 0 0 0 -1 0 0 0 1] に始まる次の①から⑥と、それぞれに-1を掛けた12種類となる。

- ① $2: (-x, -y, z): [-1 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1]$
- ② $2: (y, x, -z): [0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1]$
- ③ $2: (-y, -x, -z): [0 \ -1 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1]$
- ④ $m: (x, y, -z): [1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1]$
- ⑤ $m: (-y, -x, z): [0 \ -1 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1]$
- ⑥ $m: (y, x, z): [0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1]$

まずは、これら①から⑥をTWINコマンド・BASFコマンドとともに空間群*P*3₁で初期構造を求めたinsファイルに書いて、精密化を行い、どの行列が有効か (*R*値が下がるか) 試してみればよい。多くのTWIN行列を入れて試す以外には、PLATONなどで可能な行列を絞り込むことも可能である。

ここで挙げた例2の正解は①の行列であり、*R*値も問題なく収束した (空間群*P*3₁は対称心のない構造であるが、SHELXLではさらに反転双晶も考慮することができる)。

表3にはCubic, Tetragonal, Orthorhombic, Monoclinic, Triclinic, Rhombohedralのいずれか、表4にはHexagonalのときのTWIN行に書き込む双晶操作の変換行列をそれぞれ示す。なお、表中の変換座標は実格子の変換行列を表す。

4. よくあるパターン：単位格子の形を基に考える

「見かけのラウエ群に対応する空間群」と「可能な真の空間群」の関係を考えて、ICTのそれぞれの空間群の対称操作の表記から、メロの変換行列を探すことも可能であるが、ここでは単位格子の形から分類した「よくあるパターン」から変換行列を探してみる。

「可能な真の空間群」を決める手続きは前述の3.1に基づいて行い、以下の4.1～4.7のいずれかに当てはまるかどうか検討し、まずはTWIN・BASFコマンドを入れて計算してみる。

表3 Cubic, Tetragonal, Orthorhombic, Monoclinic, Triclinic, Rhombohedralのいずれかのときの対称操作と変換行列.
(Twin operation for symmetry operations referred to a cubic, tetragonal, orthorhombic, monoclinic, triclinic or rhombohedral coordinate system.)

対称操作	変換座標	行列	対称操作	変換座標	行列
1	x, y, z	1 0 0 1 0 0 1	3^+	$z, -x, -y$	0 0 1 -1 0 0 0 -1 0
-1	$-x, -y, -z$	-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1	-3^+	$-z, x, y$	0 0 -1 1 0 0 0 1 0
2	$-x, -y, z$	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1	3^+	$-z, x, -y$	0 0 -1 1 0 0 0 -1 0
2	$-x, y, -z$	-1 0 0 0 1 0 0 0 -1	-3^+	$z, -x, y$	0 0 1 -1 0 0 0 1 0
2	$x, -y, -z$	1 0 0 0 -1 0 0 0 -1	3^-	y, z, x	0 1 0 0 0 1 1 0 0
2	$y, x, -z$	0 1 0 1 0 0 0 0 -1	-3^-	$-y, -z, -x$	0 -1 0 0 0 -1 -1 0 0
2	$z, -y, x$	0 0 1 0 -1 0 1 0 0	3^-	$-y, z, -x$	0 -1 0 0 0 1 -1 0 0
2	$-x, z, y$	-1 0 0 0 0 1 0 1 0	-3^-	$y, -z, x$	0 1 0 0 0 -1 1 0 0
2	$-y, -x, -z$	0 -1 0 -1 0 0 0 0 -1	3^-	$-y, -z, x$	0 -1 0 0 0 -1 1 0 0
2	$-z, -y, -x$	0 0 -1 0 -1 0 -1 0 0	-3^-	$y, z, -x$	0 1 0 0 0 1 -1 0 0
2	$-x, -z, -y$	-1 0 0 0 0 -1 0 -1 0	3^-	$y, -z, -x$	0 1 0 0 0 -1 -1 0 0
m	$x, y, -z$	1 0 0 0 1 0 0 0 -1	-3^-	$-y, z, x$	0 -1 0 0 0 1 1 0 0
m	$x, -y, z$	1 0 0 0 -1 0 0 0 1	4^+	$-y, x, z$	0 -1 0 1 0 0 0 0 1
m	$-x, y, z$	-1 0 0 0 1 0 0 0 1	4^-	$y, -x, z$	0 1 0 -1 0 0 0 0 1
m	$-y, -x, z$	0 -1 0 -1 0 0 0 0 1	-4^+	$y, -x, -z$	0 1 0 -1 0 0 0 0 -1
m	$-z, y, -x$	0 0 -1 0 1 0 -1 0 0	-4^-	$-y, x, -z$	0 -1 0 1 0 0 0 0 -1
m	$x, -z, -y$	1 0 0 0 0 -1 0 -1 0	4^+	$z, y, -x$	0 0 1 0 1 0 -1 0 0
m	y, x, z	0 1 0 1 0 0 0 0 1	4^-	$-z, y, x$	0 0 -1 0 1 0 1 0 0
m	z, y, x	0 0 1 0 1 0 1 0 0	-4^+	$-z, -y, x$	0 0 -1 0 -1 0 1 0 0
m	x, z, y	1 0 0 0 0 1 0 1 0	-4^-	$z, -y, -x$	0 0 1 0 -1 0 -1 0 0
3^+	z, x, y	0 0 1 1 0 0 0 1 0	4^+	$x, -z, y$	1 0 0 0 0 -1 0 1 0
-3^+	$-z, -x, -y$	0 0 -1 -1 0 0 0 -1 0	4^-	$x, z, -y$	1 0 0 0 0 1 0 -1 0
3^+	$-z, -x, y$	0 0 -1 -1 0 0 0 1 0	-4^+	$-x, z, -y$	-1 0 0 0 0 1 0 -1 0
-3^+	$z, x, -y$	0 0 1 1 0 0 0 -1 0	-4^-	$-x, -z, y$	-1 0 0 0 0 -1 0 1 0

表4 Hexagonalのときの対称操作と変換行列. (Twin operation for symmetry operations referred to a hexagonal coordinate system.)

対称操作	変換座標	行列
1	x, y, z	1 0 0 0 1 0 0 0 1
-1	$-x, -y, -z$	-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1
2	$-x, -y, z$	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1
2	$y, x, -z$	0 1 0 1 0 0 0 0 -1
2	$-y, -x, -z$	0 -1 0 -1 0 0 0 0 -1
m	$x, y, -z$	1 0 0 0 1 0 0 0 -1
m	$-y, -x, z$	0 -1 0 -1 0 0 0 0 1
m	y, x, z	0 1 0 1 0 0 0 0 1
3^+	$-y, x-y, z$	0 -1 0 1 -1 0 0 0 1
6^+	$x-y, x, z$	1 -1 0 1 0 0 0 0 1
2	$x-y, -y, -z$	1 -1 0 0 -1 0 0 0 -1
2	$y-x, y, -z$	-1 1 0 0 1 0 0 0 -1
-3^+	$y, y-x, -z$	0 1 0 -1 1 0 0 0 -1
-6^+	$y-x, -x, -z$	-1 1 0 -1 0 0 0 0 -1
m	$y-x, y, z$	-1 1 0 -1 0 0 0 0 1
m	$x-y, -y, z$	1 -1 0 0 -1 0 0 0 1
3^-	$y-x, -x, z$	-1 1 0 -1 0 0 0 0 1
6^-	$y, y-x, z$	0 1 0 -1 1 0 0 0 1
2	$-x, y-x, z$	-1 0 0 1 -1 0 0 0 -1
2	$x, x-y, -z$	1 0 0 1 -1 0 0 0 -1
-3^-	$x-y, x, -z$	1 -1 0 1 0 0 0 0 -1
-6^-	$-y, x-y, -z$	0 -1 0 1 -1 0 0 0 1
m	$x, x-y, z$	1 0 0 1 -1 0 0 0 1
m	$-x, y-x, z$	-1 0 0 -1 1 0 0 0 1

図5 軽原子だけからなる有機分子のMerohedral 双晶の例: Twin law $[-1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ 1]$ を当てはめる前後のR値と温度因子の変化, 精密化後BASFは0.44(前述の手順-1~-3に相当). (An example of Merohedral twin: Changes of R-factor and thermal ellipsoid plots before and after Twin law $[-1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ 1]$ application, the final BASF parameter was 0.44. Also see, Step-1 to 3.)

4.1 Trigonal, Tetragonal, Hexagonal, Cubicのいずれかで、それよりも高い対称性で「見かけのラウエ群の空間群」が示されているとき (図3参照) :

TWIN 0 1 0 1 0 0 0 0 -1

4.2 Rhombohedralの順設定／逆設定のツインと思われるとき、空間群 $R3$ として :

TWIN -1 0 0 0 0 -1 0 0 0 1

4.3 Tetragonalのように見えるが、実際は a 軸と b 軸の長さが少し違うOrthorhombicであるとき :

TWIN 0 1 0 1 0 0 0 0 -1

4.4 Orthorhombicのように見えるが、実際は β が90度に近いMonoclinicであるとき (図4参照) :

TWIN 1 0 0 0 0 -1 0 0 0 -1

4.5 Hexagonalのように見えるが、実際は $a \approx b$ でかつ β が120度に近いMonoclinicであるとき :

TWIN 0 0 1 0 1 0 -1 0 -1 3

上記最後の3はドメインの数である。Monoclinicの3つのドメインが双晶操作 (b 軸に平行な) 3回軸で重なり、見かけ上Hexagonalになっている。

BASFは(ドメインの数-1)だけ指定するので0.3 0.3と2番目と3番目のドメインの比率の初期値を入れて精密化する。

もし、反射データがHexagonalとして指数付けされている場合は、読み込む反射データの指数変換を行うために、HKLF 4 1 1 0 0 0 0 1 0 -1 0とinsファイルの最後のところを書き換えて行う。

4.6 Sohncke群に属する空間群で反転のドメインがあるラセミ結晶の場合 :

TWIN -1 0 0 0 0 -1 0 0 0 -1

単にTWINと記述した場合は、この行列が入ることと同等。

4.7 (Pseudo-) Merohedral双晶であり、かつラセミ結晶の場合

TWIN 0 1 0 1 0 0 0 0 -1 -4

最後の-4はドメインの数(ここでは2)の2倍を負の値にしたもの(ラセミのドメインの指示)。

BASFは3つ分指定するので0.25 0.25 0.25と初期値を入れて精密化する。

BASFの値が仮に0.4 0.001 0.002と精密化されたときは反転した2つのドメインの寄与は無視できるので、TWINコマンドの-4は削除し、BASFは1つの値を残して小さいものを削除し精密化する。

5. やや難しい系

前述の4または3節の手続きを行いTwin lawを当てはめてみても改善されないときや、試すべき空間群が多くあるときにもくじけずに以下のことを試してみる。

- ・初期単位格子を決める際に用いる反射の数または閾

値を変えてみて別の可能性を探す。

- ・Orthorhombic以上のときに主軸の取り方を変えて(3通り)1つ対称性を下げたラウエ群の空間群で試してみる。
- ・結晶軸の取り方が標準設定であることを確認し、Twin lawを当てはめてみる。または軸変換行列とTwin lawをかけ算したものをTwin lawとして試す。
例えば: $P2_1/n \rightarrow [Q] \rightarrow P2_1/c$
 $c, b, -a-c$ への変換なので, $[Q]=[0\ 0\ 1\ 0\ 1\ 0\ -1\ 0\ -1]$
Twin law $[0\ 0\ 1\ 0\ -1\ 0\ 1\ 0\ 0]$ のとき, この行列に $[Q]$ を左から掛けると $[1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ -1\ 0\ -1]$ となる。それを $P2_1/n$ のデータに当てはめてみる。
- ・見かけの空間群も決まらないときは, Triclinicとして格子を立てて積分を行い, 初期構造が得られるか試してみる。
- ・得られた初期構造の仮の単位格子内の分子の空間的關係から対称性を上げた格子(空間群)を探してみる。実際には, ソフトウェアで三次元的に分子を表示し, ぐりぐりと廻して, 分子間に鏡面や回転の關係があるかどうかを探す。筆者はYadokari-XG¹³⁾を用いて見つけている。また低い対称性のままcheckCIFやPLATONを掛けてみると高い対称性を提案してくれることがある。
- ・ブラベ格子を変更してみる。例えば, C なら P へ変換してみる。C-Monoclinicで格子を立て積分を行ったものの, 空間群 $C2$ でも初期構造が得られないときなどは, Triclinicで格子を立て直して(または格子変換を行い)初期構造を得る。
- ・得られた初期構造がDisorderしていて R 値が下がらないときもあるが, これは温度因子を見て判断可能であり, 適宜disorder(構造の乱れ)処置をする。
- ・X線回折装置付属のソフトウェアにより, Twin lawを予測する(Cell_Now: APEX3, XPlain: CrystalStructure4など)。また, 本稿ではあまり触れなかったNon-merohedral双晶は, SheldrickのTWINABS(2012/1)のGUIを搭載したAPEX3でHKLファイルを作り解析可能である。
- ・同様にPLATON, WinGXを用いROTAX, TwinRotMatなどのソフトウェアにより,¹⁴⁾可能なTwin lawを予測し, 変換行列を当てはめてみる。SHELXLから出力したfcfファイルをこれらソフトウェアに読み込ませると可能な双晶操作を計算してくれるはずである。

6. おわりに

本稿を参考に「諦めていたデータ」を再度解析してみるときつかけとなればと考える。筆者の経験から, Twin lawを予測するソフトウェアを用いなくとも行列を見つけていることができると考えられる。「諦めない, くじけない」ことが肝心である。(Pseudo-) Merohedral双晶の詳しい

解説はあまりなく、特に日本語で記述された低分子に関するものはほとんどない。¹⁵⁾ 会員の方々からのメロな行列で解析したという事例報告をお寄せいただきたい。また、反射は綺麗なのに諦めていたデータの解析依頼も歓迎する。

文 献

- 1) 大橋裕二：有機合成化学協会誌 **58**, 334 (2000)。
- 2) 例えば, H. Takaya, S. Nakajima, N. Nakagawa, K. Isozaki, T. Iwamoto, R. Imayoshi, N. J. Gower, L. Adak, T. Hatakeyama, T. Honma, M. Takagaki, Y. Sunada, H. Nagashima, D. Hashizume, O. Takahashi and M. Nakamura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 410 (2015); T. Sasamori and N. Tokitoh: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 1005 (2013)。
- 3) G. M. Sheldrick: *Acta Cryst.* **A71**, 3 (2015)。
- 4) 大場 茂：日本結晶学会誌 **57**, 87, 147, 211 (2015)。
- 5) 植草秀裕：化学と工業 **64**, 773 (2012)。
- 6) R. E. Marsh, M. Kapon, S. Hu and F. H. Herbstein: *Acta Cryst.* **B58**, 62 (2002)。
- 7) 大場 茂, 植草秀裕：「X線結晶構造解析入門－強度測定からCIF投稿まで－」, 化学同人 (2014)。
- 8) T. Hahn ed.: *International Tables for Crystallography*, Vol. A, C (2006)。
- 9) E. Kochi: “Twinning”, in *International Tables for Crystallography*, Vol. C, p.10 (2006)。
- 10) P. Müller ed.: *Crystal Structure Refinement—A Crystallographer’s Guide to SHELXL*, Oxford University Press, New York (2006)。
- 11) M. Minoura, V. K. Landry, J. G. Melnick, K. Pang, L. Marchiò and G. Parkin: *Chem. Commun.* 3990 (2006)。
- 12) A. Wakamiya, T. Murakami and S. Yamaguchi: *Chem. Sci.* **4**, 1002 (2012)。
- 13) 甲 千寿子, 秋根茂久, 根本 隆, 権 垣相：日本結晶学会誌 **51**, 218 (2009)。Yadokari-XG: <http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/coord/yadokari/index.html>
- 14) <http://www.ccp14.ac.uk/solution/twinning/>
- 15) 五十嵐教之, 森山英明：日本結晶学会誌 **39**, 373 (1997)。

プロフィール

箕浦真生 Mao MINOURA
立教大学理学部化学科
Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University
〒171-8501 東京都豊島区西池袋3-34-1
3-34-1 Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan
e-mail: minoura@rikkyo.ac.jp
最終学歴：東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 博士(理学) 東京大学 (1995)
専門分野：有機元素化学
現在の研究テーマ：高反応性化学種の合成と構造