X線構造解析を始めよう (4)

空間群をまちがわないために

慶応義塾大学 理工学部 大場 茂

Shigeru OHBA: Guide not to Select an Incorrect Space Group

Several cautions concerning the assignment of Bravais lattice and space group are presented for beginners in X-ray crystal structure analysis.

1. はじめに

この入門講座は単結晶のX線構造解析をもう少し深く理解したい人を対象にしています。さっそくですが、クイズをやります。次の文章が正しければ○、まちがいならば×と答えて下線部を訂正して下さい。本をみてもいいですが、他の人と相談してはいけません。

- (1) abc の長さが異なるが、 $\alpha \beta \gamma$ が実験誤差の範囲内で 90° ならば斜方晶系である。
- (2) 光学活性な原料を使ったわけでもないのに有機合成で得られた分子結晶が空間群 $P2_12_12_1$ で $Z=4$ ならば、生成物は光学活性といえる。
- (3) 空間群 $Fdd2$ で結晶の絶対構造を決めるために座標を反転する場合、 $-x, -y, -z$ ではなく、 $1/4-x, 1/4-y, 1/4-z$ にしなければならない。
- (4) 四軸回折計で測定する際に、既約格子の計算および等価反射のチェックによりラウエ群が決定される。よって、晶系を間違うはずがない。
- (5) 正方晶系で (110) 面に平行な c 映進面がある時、 $hhl, l \neq 2n$ の消滅則が生じる。
- (6) 三斜晶系で $Z=2$ であり、空間群 $P\bar{1}$ を仮定して直接法を行ったところ解けず $P1$ で解けた。これより、空間群は $P1$ である。
- (7) 複合六方格子のラウエ群は $\bar{3}$ か $3m\bar{1}$ であり、 $31m$ ではあり得ない。
- (8) 複合六方格子は軸の取り方をまちがえると見かけ上、単斜の C 底心格子になる。
- (9) ピークサーチで格子定数を求める場合、指数付けがうまくいけば、ピークデータ数は10個でよい。
- (10) 単斜晶系 (b が主軸) の C 底心格子で、 $h0l, l \neq 2n$ の消滅則があれば、空間群は Cc か $C2/c$ である。

このクイズの答えは、最後にありますので、自己採点

してください。1問につき10点です。

評価A: 90~100点, あなたはプロの先生です。この解説記事は読まないで下さい。

評価B: 60~80点, 解析に困ったときにこの記事を出して参考にして下さい。

評価C: 30~50点, この際少し勉強しましょう。

評価D: 0~20点, まったく心配はいりません。私の研究室の4年生も同じレベルですから。

2. 結晶軸のとり方

まず、図1を見て下さい。これは14種類あるブラベ格子の単位胞です。右下の aP は三斜の単純格子、 mC は単斜の C 底心格子、 oF は斜方の F 面心格子、 tI は正方の体心格子、 cP は立方の単純格子、 hP は六方の単純格子、 hR は複合六方格子です (特別なことがない限り、菱面体の単純格子は使いません)。どのような結晶であっても、この14種類のブラベ格子のどれかに必ず分類されます。図1の中の白丸は格子点であり、結晶中で、そのまわりの環境が方向まで含めて同一である位置を示しています。 cI や cF の図は金属結晶の体心および面心立方構造と似ていますが、特定の環境の原子のみをぬき出して書いている点が異なります。すなわち、結晶構造のもつ三次元的な並進対称性のみがぬき出されて示されていることに注意して下さい。それぞれのブラベ格子について、標準的な軸のとり方が決められています。たとえば、斜方格子の時は $c < a < b$ の順に右手系になるように結晶の実格子軸を設定します。このような結晶軸のとり方の指針は、格子定数から物質を同定するなどの際に都合がよいように推奨されたものです。しかしその一方で、International Tables for Crystallography で各空間群について標準的な結晶軸の定め方が決められており、特に斜方の単純格子では、軸の長さで a, b, c の順番を決めると、空間群の標準的な軸のとり方とは違ってしまうことがよくおこります。たとえば、No.29 の空間群 $Pca2_1$ の cab セッティング (a'

図1 14種類あるブラベ格子の単位胞。
(International Tables Vol. A より)

= c, $b' = a$, $c' = b$ の軸変換をした場合に対応する軸設定)では $P2_1ab$ となり, a , $-c$, b セッティングでは $Pb2_1a$ というように空間群の表記法も変わり, International Tablesの等価位置の表なども使えず, 不便になってしまいます。このため構造解析する立場としては, 各空間群についてInternational Tablesで定められている軸設定に極力従うことが望ましいわけです。しかし, これから構造解析しようとしている結晶のブラベ格子や空間群は, はじめからわかっているわけではありませんので, X線回折実験を通して決定していくことになります。

3. 今は昔の話

私がX線を始めたのは, 大学院の修士課程に入った1976年です。東京大学の物性研におられた斉藤喜彦先生の研究室に入りました。その当時は日本国内でも四軸X線回折計を持っている所は少なく, 共同利用施設としてRigaku AFC-3のマシナタイムは3ヶ月以上も先まで埋まっていた。共同研究として構造解析を依頼される件数も多く, このため練習としていくつかのコバルト (III) 錯体の結晶が手渡されました。まず暗室でカセットにフィルムのつめ方を覚え, ワイセンベルグカメラに結晶をとりつけて振動写真を取り, 現像定着する。針状結晶ならば伸長方向が結晶軸のどれかなので, 比較的軸たてが簡単です。結晶が多面体の場合は, なるべく違う方向に結晶をむけて振動写真を3~4回とり, 回折斑点が直線

状に縞模様に並ぶ方向を見つける。さらに振動写真の回転軸に対してその縞模様が垂直に並ぶように, ゴニオメーターヘッドのアークを調整する。以上の作業は最低でも1日かかりました。次にスクリーンをいれて, 0層, 1層とワイセンベルグ写真を撮影していきます。ただし, ワイセンベルグ写真を1枚とるのに2日かかりました。X線源が弱かったのと, フィルムの感度に限界があるためです。さて, 振動写真の縞模様の間隔から, 立てた軸の長さが求まります。これをたとえば b とすると, 0層ワイセンベルグ写真から残りの2軸の長さとなす角度がわかります (厳密には $1/a^*$, $1/c^*$ および β^* です)。また反射指数もつけられるので, フィルム上で等価反射の一致を確認し, また消滅則も調べることができます。このようにして四軸回折計によるX線の強度測定に先立ち, 格子定数や晶系を調べるための予備実験が行われました。格子定数をもとに, 線源たとえば $MoK\alpha$ に対する2 θ の値を低次の反射指数について計算しておきます。そうすると, ピークサーチで得られた反射の指数が推定できます。反射指数と4軸角が2個の反射についてわかると, それをもとにセッティングパラメータが計算できます。ただしラウエ群の対称が高い場合, 等価反射のどれを組み合わせるか考えなければならず, 初心者にとっては至難のわざでありました。あとは, セッティングパラメータの精密化や強度測定の作業は今と同じです。

博士課程を卒業して, 斉藤喜彦先生とともに慶応大学に移って助手として勤めてから1982年にRigaku AFC-5を導入しました。この頃には四軸回折計を制御する計算機の機能も向上し, ソフトウェアも整備されてきました。次第に, ワイセンベルグカメラによる予備実験なしに, 強度測定を行うようになりました。ピークサーチで20個反射をさがして a^* , b^* , c^* を仮に定め, 低次の指数の逆格子ベクトルを計算し, それらの間の直交関係を調べます。単斜晶系ならば, 多数のベクトルと直交するベクトルが1本, 斜方晶系ならば互いに直交する軸が3本あるはずです。ただし, さらに高い対称へ変換できる可能性がつかねに残されているので, ブラベ格子を決定するには軸変換を何度かやり, 思考錯誤を必要としました。セッティングパラメータの精密化には等価反射を用い, ラウエ群の確認を同時に行いました。なお, 単斜晶系の a や c 軸を定めるときには, 紙の上に単位格子の b 軸投影図をかき対角線を引いて角度を分度器で測り, なるべく β が 90° に近い鈍角になるように軸変換のマトリックスを考えたものです。

1993年に測定ソフトをバージョンアップし, これでやっと本当の自動測定が行えるようになりました。結晶をセンタリングするだけで, あとは四軸回折計が適当にやってくれる。ブラベ格子は既約格子の計算から推定され, 等価反射の一致よりラウエ群が決定されるわけです。

4. 軸の取りまがい

既約格子の計算が四軸回折計の測定ソフトに組み込まれる以前は、まちがったブラベ格子で構造解析するという危険性がありました。Acta Cryst. の1978年から1986年までにShort Communicationで空間群が訂正された構造の中で、単位格子の対称性を低くしてしまったケースを分類し表1に示します。単斜のC2/cのはずが三斜のP $\bar{1}$ としたり、斜方のFdd2を単斜のC2とするような、結晶軸の取り方のまちがいです。これは複合格子などの消滅則があると、逆格子点の配列から a^* , b^* , c^* を決めにくいということが関係しています。複合六方格子のR32を単斜のC底心としている例もありますが、これはクイズの8番の問題です。ここで注意しなければならないことは、複合六方格子を軸変換すると単斜のC底心格子にとれますが、その逆は必ずしも成り立たないことです(表2)。現在は測定ソフトに既約格子の計算が入っているので、このような軸のとりまがいが起こる危険性がかなり低くなりました。しかし、クイズの4番で出したように、「測定のルーチンで既約格子の計算をしているので、軸のとりかたを間違はずがない」と思い込んではいけません。実際に私が経験した例を紹介します。それは四軸回折計での既約格子の計算により、三斜格子に設定されました： $a = 17.49(2)$, $b = 26.41(2)$, $c = 10.15(2)$ Å, $\alpha = 100.9(1)$, $\beta = 106.8(1)$, $\gamma = 87.3(1)^\circ$ 。強度測定後に精密化された格子定数は次のとおりです： $a = 17.537(3)$, $b =$

表1 空間群だけでなくブラベ格子が訂正された例.*

空間群		元の論文	
正	誤	発表年, 国, 回折計	
(1) C2/c	P $\bar{1}$	1983 日本 Rigaku AFC-5	
C2/c	P $\bar{1}$	1985 スコットランド Nonius CAD-4	
C2/c	P $\bar{1}$	1985 仏 Enraf-Nonius	
Cc	P1	1978 仏 Philips PW1100	
Cm	P1	1983 仏 Nonius CAD-4	
(2) P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	1983 日本 Rigaku AFC-5	
(3) Fdd2	C2	1983 レバノン, 仏 Philips PW1100	
(4) Immm	P $\bar{1}$	1983 スペイン Philips PW1100	
(5) P3 ₁ 21	C2	1978 フィンランド Syntex P2 ₁	
(6) R32	C2	1972 日本 Rigaku AFC-3	
R $\bar{3}$	B2	1973 独 フィルムデータ	
(7) R3	P1	1972 仏 不明	

*Acta CrystのShort Communicationで1978年から1986年の間に訂正

表2 より高い対称の単位格子への変換の可能性.

格子の型		軸変換前の格子定数についての必要条件
軸変換前	軸変換後	
単斜P	斜方P	$a/c = -\cos \beta$ または $c/a = -\cos \beta$
	斜方C	$a = c$ または $a/c = -2 \cos \beta$ または $c/a = -2 \cos \beta$
単斜C	斜方F	$a/c = -2 \cos \beta$
	複合六方R	$[a^2 - b^2 = -2 \cos \beta \text{ かつ } a^2 + b^2 = 4b^2 \text{ または } 4c^2]$ あるいは $[3a^2 - b^2 = -2 \cos \beta \text{ かつ } 3a^2 - b^2 = 4c^2/3]$
複合六方R	立方F	$c/a = \sqrt{6}$

26.475(4), $c = 10.151(1)$ Å, $\alpha = 101.04(1)$, $\beta = 106.86(1)$, $\gamma = 87.23(2)^\circ$ 。構造は空間群P $\bar{1}$ でZ=4を仮定して解けました。しかし論文作成の段階で既約格子の計算をやり直したところ、単斜のC底心格子へ変換可能であることが発覚しました。また強度データの測定リストを調べたところ2/mのラウエ対称も確認されました。結局、空間群はC2/cでZ=8であったのです。なぜこのようなことが起こったのでしょうか。それは、ピークサーチでえられた格子定数の精度が充分でないためです。既約格子は、その形により44種類の型に分類され、それぞれがどのブラベ格子に軸変換できるかが表になって与えられています。ところが、既約格子の形が境界上にあると、どの型に分類するかの判定が微妙になってくるわけです。既約格子についての詳しい解説はInternational Tables for Crystallography, Vol. A, pp.734-744. によっています。興味のある人は一度読んでみて下さい。

5. R. E. Marsh について

雑誌に投稿された結晶構造解析の空間群がまちがっていないか調べ、それを訂正することを仕事にしている研究者です。「他人のミス指摘する」点では嫌な人ですが、「空間群を粗末にあつかうな」と警告してくれる点ではありがたい人です。彼がちょうど、Acta Cryst. B 51, 897 (1995) にレビューを書いたので、「なんで空間群まちがいが起きるのか、その対策はどうすればよいのか」について、私の意見も入れて解説しましょう。便宜上、4つの部分にわけます。

5.1 空間格子

系統的に弱い反射を無視するとミスが起こる。たとえば単斜晶系で空間群P2₁/cで重原子がたまたま $y = 0.25$ 付近に存在すると $x, 0.25 (= 1/2 - y), z + 1/2$ が等価位置になる。このため、 $hkl \mid \neq 2n$ の疑似消滅則が生じ、 c 軸が見かけ上半分(空間群はP2₁/m)になる。実際に白金錯体の結晶でC2/m(配位子にデスオーダーあり)として発表されたのが、じつは c 軸が2倍のC2/c(配位子にデスオーダーなし)だった例がある。2回軸上に存在する白金の y 座標がたまたま0に近く、 l が奇数の反射がすべて弱かったのである。図2に誤って解析された結果を示す。白金の単核錯体が結晶学的な2回軸をもつと仮定され、配位子部分は確率50%の2つの配置をもって乱れている(図では片方の配置のみが描かれている)。Pt-P (1)およびPt-P (2) 結合距離が2.268(1), 2.317(1) Åとバランスが悪いと誤って報告された[Inorg. Chem. 27, 1101 (1988)]。しかし格子定数ならびに空間群の訂正によりPt-P距離は2.286(1), 2.286(1) Åとぴったり一致する結果がえられた[Inorg. Chem. 29, 4146 (1990)]。

ピークサーチでつかまえた反射のパリティが、たまたまかたよるという運の悪いケースも起こりうる。たとえ

図2 空間群C2/mとして誤って報告された白金単核錯体の分子構造。配位子のディスオーダーは除外して描かれている。(Inorg. Chem. 27, 1101 (1988))

ば、 $h+k$ が偶数の反射だけだった場合、単位格子が半分とみなされてしまう。ピークサーチで10個の反射をつかまえ、それをもとに指数付けする場合、 $h, k, l, h+k, k+l, h+l, h+k+l$ の7つのパリティのうちのどれか1つがすべての反射について偶数である確率は、 $7 \times (1/2)^{10} = 0.0068$ 、つまり146回に1回の頻度で起こる。これがクイズ9番であり、反射数10個ではかなり危ないといえる。20個では15万回に1回、25個では5百万回に1回に激減する。

5.2 ラウエ群

おもしろい例を紹介しよう。格子定数の角度がすべて $90.0(1)^\circ$ であったので、ラウエ群がmmmだと思われた。しかし、17種類の斜方晶系の空間群をためし、すべてうまくいかなかった。そこで三斜の $P1$ 、 $Z=2$ と仮定して解析し原子座標を調べてみると、独立と思われた2分子は並進対称性で結ばれていた。結局、単斜の $I2/m$ と判明した。それとは別に単斜晶系だけれども、 $\beta=90.06(2)^\circ$ という紛らわしいケースもあった。これは、クイズの1番に関連する。今年(1996)からActa Cryst Cの論文はすべてCIFファイルで投稿する規則になった。そして投稿前にCIFファイルをメールでcheckcif@iucr.ac.ukに送ると、構文チェックなどの他に、既約格子の計算やMIS-SYMによる「見過ごされている結晶構造の対称性」がなければ確認できるようになった。

5.3 消滅則

映進面などの消滅則が数個の反射について破れている時は、同時反射の可能性が高い。すなわち、結晶中で方向の異なる2つの反射面を使って、入射X線が2回回折され、本来ならば強度がゼロであるはずの反射が観測されてしまうことがある。消滅則がわかりにくくなるため、

実際に空間群PnnaなのにPnn2としたり、Pbcaなのに $P2_12_12_1$ として報告された例がある。いずれも、正しい空間群の方が満足のいく解析結果を与えた。

5.4 対称心の有無

これは常に我々をわずらわせる問題である。消滅則では判別できない空間群の組み合わせとして、 $P1$ と $P\bar{1}$ 、 $P2_1$ と $P2_1/m$ 、CcとC2/c、 $Pna2_1$ とPnamなどがあり、いずれが正しいかは得られた構造モデルに対称心があるかどうかで判定される。直接法のプログラムで計算される反射データの統計処理で対称心の有無を判定するのは危険である。なぜならば、対称心がない構造でも重原子が対称心のあるような配列をしていると、反射データの強度分布からは見かけ上「対称心あり」と判定されてしまう。逆に対称心があるのにもかかわらず、「対称心なし」と判定される危険性もある。それは単純格子で重原子を少数含む場合であり、たとえば、 $P\bar{1}$ で重原子が単位格子中に2個しか存在しないとき、完璧に「対称心なし」と判定されてしまう。また、弱い反射データをのぞいて統計処理すると、「対称心なし」と判定する傾向が強まる。

対称心がないのに「対称心あり」と判断して解析した場合、不満足ながらも近似的な解が得られることがある。鉱物の分野でよく見受けられるが、結晶は対称心がありディスオーダーがある構造と思われたが、他の研究手段によって対称心のないオーダーしている構造であることが判明するケースがよくある。回折実験だけからは、どちらが正しいかを判別するのはほとんど不可能である。逆に、対称心があるのに「対称心なし」と判断して解析するのはもっと深刻な問題を含んでいる。つまり、対称心で関係づけられる原子を独立として扱うのだから、最小二乗法は発散傾向を示す。それをおさえるために対角(ブロック)近似を使うのは絶対にやめてほしい。フルマトリックスでも収束することがあるが、等価な原子の間で座標パラメータの相関が大きくなり、結合距離などが相当ひずむことになる。ケンブリッジ結晶構造データベースの中で、空間群 $P1$ 、 $Z \geq 2$ として収録されているものの原子座標を検査したところ、16件が正しくは $P\bar{1}$ であることがわかった。つまり、結晶構造中で対応する原子が対称心で結ばれていた。分子構造もひずんでいる。空間群が $P\bar{1}$ なのに誤って $P1$ 、 $Z=2$ として報告された有機結晶の例を図3に示す。独立として扱われた二分子(1)(2)は互いに鏡像の関係になっているはずだが、論文では一方の分子構造がわざわざ反転させてかかれている(こういう紛らわしいことをしてはいけない) [Acta Cryst. B38, 1024 (1982)]. 分子内にベンゼン環が3個存在するが、そのC-C結合距離は1.352(5)から1.423(8) Åまでばらついている。これは最小二乗法の計算で、従属な原子パラメータを独立として扱ったために生じたゆがみであり、真のデータではない。最近報告されるX線構造解

表3 分子のキラリティと結晶の空間群.

分子1個	分子集合体		発生頻度の高い空間群
	溶液や結晶全体	結晶1個	
キラル○	光学活性○	光学活性○	$P2_12_12_1$, $P2_1$
	光学不活性× (ラセミ混合物)	光学活性○ (自然分晶)	
アキラル×	光学不活性×	光学不活性×	$P2_1/c$, $\bar{P}1$
		光学不活性×

図3 空間群 $P1$, $Z=2$ として誤って報告された有機化合物の例. 独立として扱われた2分子が別々に投影図で示されている. (*Acta. Cryst. B* 38, 1024 (1982))

析の3%, 少なくとも1%は空間群に誤りがあると推定されている. 化合物の確認の目的でX線構造解析がなされた場合, 合成の論文の審査では構造解析までは詳しくチェックされないことが, 由々しき状況を助長している.

6. なぜ空間群をまちがうといけいないのか

それは第一に, 分子の幾何構造が不当にゆがむからです. それを分子内の電子的な影響だろうなどと議論すると恥をかきます. 第二には, 共通財産としての結晶構造データベースの中に, 誤ってゆがませた構造データが入っていると, それを使おうとする人が迷惑を被ります.

注意しているつもりでも, ミスは誰にでもあります. ですから, 論文投稿前にCIFファイルを checkcif@iucr.ac.uk にメールで送り, 空間群まちがいをしていないことを確認しましょう.

7. クイズの解説

7.1 空間群 $P1$ と Cc は肩身がせまい.

三斜晶系の場合, 直接法で $P1$ では解けず $P1$ で解けたとき, それを根拠に空間群を $P1$ と断定してはいけなく(クイズの6番). 特に, $Z=2$ のときは, $P1$ の可能性が高い. $P1$ の構造モデルをながめて, 対応する原子同士が対称心で結ばれているような配置ならば, まちがいなく空間群は $P1$ である. 直接法は統計的な確率にもとづいて構造因子の位相角を推定しているにすぎず, はじめから $P1$ でうまく答えが出ないのはその結晶が「解きにくい構造」だからである. 消滅則から推定される可能な空間群が2種類以上あるとき, 解析に使った空間群が最終的に正しいことを確認する必要がある. 特に対称心のない空間群から対称心のある空間群へ(たとえディスオーダーを仮定しようとも)変換できないか, 慎重にしらべなければならない. 空間群 Cc として発表されている結晶構造の10%以上はあやまりであり, 本当は $C2/c$ ($Fdd2$ または $R3c$) であろうと推定されている.

7.2 キラルな空間群

分子が光学活性かどうかは, 空間群決定の際の重要な決め手である. (+)-グルコースやR, R-シクロヘキサジアミンのように絶対配置のわかった置換基を含む化合物は, 当然のことながらキラルな(対称心や映進面がない)空間群に限定される. ただし, 金属錯体のラセミ混合物をカラムなどで光学分割した場合は要注意である. なぜなら分割が不完全で, ラセミ混合物の結晶が優先して析出した可能性があるからである. 絶対配置の決定を依頼されて, 強度測定してみたところ, 消滅則より一義的に $P2_1/c$ (対称心のある空間群)とわかり, 啞然としたことがある. これとは反対に, 合成の段階でラセミ混合物であるはずが, 構造解析したら $P2_12_12_1$ (キラルな空間群)ということがたまに起こる. これは結晶化の際に対掌体がそれぞれ別々の結晶になったためであり, この現象は自然分晶と呼ばれる(表3). すなわち, 試料の中にはX線の測定に使った結晶と同じ絶対構造をもつ結晶と, その反転構造をもつ結晶が同じ比率で存在する(クイズの2番).

7.3 やっかいな空間群 $Fdd2$

座標の原点を固定したままで空間群 $Fdd2$ を $b, a, -c$ セッティングにすると(すなわち $a'=b, b'=a, c'=-c$ と

図4 d映進面の記号. 並進方向は①+ (0, -1/4, 1/4)
 ②+ (0, 1/4, 1/4) .

図5 Fdd2の2回軸とそのまわりのd映進面.

図6 Fdd2の対称操作の配置. 白丸をつけた2回軸は図5 (a), 黒丸は (b) に対応する.

いう軸変換をすると), International Table で定めている原点の選び方と異なる, つまり対称操作の表現が違ってくる. ここで, d映進面の記号の意味を確認しよう. 図4において, o は原点であり, 紙面上に a, b 軸が存在する. ①と②は, とともに紙面に垂直なd映進面の記号である. しかし, 鏡像をつくってから並進させる方向が異なる. d映進面の記号の中の「 $\cdot$ 」は紙面よりも上 (c 軸方向) に1/4だけ並進することと, それに加えて矢印方向に1/4並進することを意味する. Fdd2で c 軸に平行な2回軸は, そのまわりのd映進面の並進方向まで含めると2種類ある. たとえば, 2回軸の右下に注目して, d映進面が交差する位置での矢印の向きを見ると, 図5の (a) か (b) のいずれかである. International Table では, Fdd2の原点の取り方は1種類しかなく, 図6に示すように (a) の方

表4 原点以外で座標を反転しなければならない空間群.

空間群	反転構造への座標変換 ^{a)}	上位の空間群 ^{b)}
Fdd2 (No.43)	$1/4-x, 1/4-y, 1/4-z$	Fddd
I4 ₁ (No.80)	$-x, 1/2-y, 1/4-z$	I4 ₁ /a
P4 ₂ /2 (No.90)	$1/2-x, 1/2-y, -z$	P4/nmm
I4 ₂ 22 (No.91)	$-x, 1/2-y, 1/4-z$	I4 ₂ /amd
I4 ₁ md (No.109)	$-x, 1/2-y, 1/4-z$	I4 ₁ /amd
I4 ₁ cd (No.110)	$-x, 1/2-y, 1/4-z$	I4 ₁ /acd
P4 ₂ c (No.112)	$-x, -y, 1/2-z$	P4/mmc
I4 ₂ d (No.122)	$-x, 1/2-y, 1/4-z$	I4 ₂ /amd
F4 ₃ 2 (No.210)	$1/4-x, 1/4-y, 1/4-z$	Fd3m

a) 空間群Fdd2では z 座標の原点が任意なので, 座標変換としては $1/4-x, 1/4-y, -z$ でよいが, 上位の空間群への対応も考慮すると表に示した形になる
 b) 反転前後の構造を仮に合体させたと生じる空間群

の2回軸に原点をとるように定めている. このことは, 構造解析プログラム内の対称操作データで規定されることになる. $b, a, -c$ セットにすると, 原点のまわりのd映進面の配置が (a) から (b) へ変わるので, International Table の原点の取り方に合わせるためには, たとえば $(-1/4, -1/4, 0)$ だけ原点を平行移動しなければならない. すなわち $b, a, -c$ セットにする座標変換としては, $y, x, -z$ はだめで, $1/4+y, 1/4+x, -z$ が正しい. Fdd2の単位格子全体の構造を原点 (000) のまわりで反転させると, 2回軸や2回らせん軸の配置は変わらないが, 原点のまわりのd映進面の並進の向きが図5の (a) から (b) に変わる. このため, 原点をたとえば $(-1/4, -1/4, 0)$ だけ移動しなければならない. よって, 絶対構造を反転する際の座標変換としては, $1/4-x, 1/4-y, -z$ となる. なお, Fdd2はFdddの部分群であり, Fdd2の構造の反転前後の原子位置をすべて合体したものがFdddの対称性を持つようにすることもできる. そのときは $(1/8, 1/8, 1/8)$ の点で反転すればよいので, 座標変換としては $1/4-x, 1/4-y, 1/4-z$ となる (クイズの3番). 原点以外の点で反転させなければならない空間群を表4にまとめた.

7.4 消滅則と反射指数

b 軸に平行な2回らせん軸があると, $0k0$ 反射についての消滅則 ($k \neq 2n$) が生じる. これは, 反射指数 $0k0$ に対応する逆格子ベクトル kb^* が2回らせんの対称操作をおこなっても向きが変わらないことと関係している. b 軸に垂直な映進面があると, それにより方位が変わらない逆格子ベクトルは b 軸 (b^* 軸) 方向の成分をもたない $ha^* + lc^*$ なので, $h0l$ 反射に消滅則が生じる. クイズの5番, 正方晶系で (110) 面に平行な c 映進面がある時, これは $x=y$ に平行な面なので, $h(a^* + b^*) + lc^*$ の逆格子ベクトルの方位が変わらないため, hhl 反射に消滅則が生じる. c 映進面なので, あとは c 軸方向に1/2だけ並進することを考え, $l \neq 2n$ とすればよい. 結晶構造因子の式を

表5 六方格子のラウエ群とブラベ格子.

単位格子	晶系	ラウエ群	ブラベ格子*
六方格子 $a=b,$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	三方晶系	$\bar{3}$ $\bar{3}m1$ $\bar{3}1m$	hP, hR hP, hR hP
	六方晶系	6/m 6/mmm	hP hP

*hP, hRはそれぞれ単純六方および複合六方格子を意味する。

使わなくても、このようにして消滅則がどの型の反射に成立するか、容易に導くことができる。「なぜなんだろう?」と不思議に思う人のために、もう少し説明する。

単位格子中の位置 r と r' が等価であり $r' = Rr + t$ の関係があるとする。電子密度は $\rho(r') = \rho(r)$ である。結晶構造因子は単位格子中の電子密度のフーリエ変換である。

$$F(s) = \int \rho(r) \exp(2\pi i s \cdot r) d\tau.$$

この積分は r ではなく r' について行っても値は変わらないはずである。

$$F(s) = \int \rho(r') \exp(2\pi i s \cdot Rr) d\tau \exp(2\pi i s \cdot t)$$

ここで特に散乱ベクトル s が対称操作の回転 R によって方向が変わらなるとすると、 $s \cdot Rr = Rs \cdot Rr = s \cdot r$ によって、 $F(s) = F(s) \exp(2\pi i s \cdot t)$ となり、 $F(s) = 0$ となる条件、すなわち消滅則は、「 $2s \cdot t$ が奇数」となる。上の例の (110) 面に平行な c 映進面では、 $s = (h, h, l)$, $t = (0, 0, 1/2)$ なので $2s \cdot t = l$, つまり消滅則は「 hhl で l が奇数」となる。

7.5 複合六方格子

これは結晶構造解析を行っているものにとっては「はしか」のようなもので、一回かかると免疫ができるが、最初は相当悩まされる。X線構造解析の本でも混乱がみられる。表5に、単位格子が六方格子の時の分類を示す。まず、三方晶系と六方晶系に大きく分かれる。これを区別するには、 $hkl = h\bar{k}l$ の対称があるときは六方晶系、ないときは三方晶系である。三方晶系のときラウエ群の可能性が $\bar{3}$ と $\bar{3}m1$ と $\bar{3}1m$ の3種類ある。逆格子空間における等価反射の対称性だけ考えると $\bar{3}m1$ と $\bar{3}1m$ は同一であるが (このため以前はまとめて $\bar{3}m$ とされていた), a^* , b^* と鏡面 m との相対位置が異なり、等価反射の指数の表現が変わるので、区別することになっている。このうちラウエ群 $\bar{3}$ と $\bar{3}m1$ についてだけ、単純格子 hP 以外に複合六方格子 hR の可能性がある (クイズの7番)。複合六方の場合、結晶軸の取り方により順設定と逆設定とがあり、複合格子による並進対称性の表現が次のように違う。順設定: $xyz + (000), (1/3, 2/3, 2/3)$, または $(2/3, 1/3, 1/3)$; 逆設定: $xyz + (000), (1/3, 2/3, 1/3)$, または $(2/3, 1/3, 2/3)$. これにともない消滅則が、順設定: $-h + k + l \neq 3n$, 逆設定: $h - k + l \neq 3n$ となる。もし測定の際に逆設定と判明したら、順設定へ軸変換しておくことが肝要であ

P1, Z=2

P $\bar{1}$, Z=2

る (測定ソフトがそこまで自動的に面倒をみてくれるか、定かでない)。なお、複合六方格子は軸変換により菱面体単純格子 ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma$) になるが、特別なことがないかぎり構造解析は複合六方格子として行うことになっている。

クイズの答え

- (1) × たいていは斜方晶系であるが、たまたま β が 90° に近い単斜, さらには三斜という可能性もある。
- (2) × ラセミ混合物だが自然分晶した事がわかる (鏡像体がそれぞれ別々に結晶化した)。
- (3) ○
- (4) × ただし、ピークサーチで求めた格子定数はまだ精度が不十分であり、このため既約格子の計算結果が正しくない可能性もある。
- (5) ○
- (6) × しかし、空間群は $P\bar{1}$ である可能性が高い。
- (7) ○
- (8) ○
- (9) × うまくいったとしても、反射数が10個では格子定数が正しいとは限らない。(146回に1回の確率で単位格子を半分にしてしまう。)
- (10) ○

プロフィール

大場 茂 Shigeru OHBA
慶応義塾大学 理工学部 化学科, 〒223 横浜市
港北区日吉3-14-1
Faculty of Science and Technology,
Keio University, Hiyosi 3, Kohoku-ku, Yokohama
223, Japan
TEL. 045-563-1141 ext. 3912 FAX. 045-563-5967
E-mail. ohba@iw.chem.keio.ac.jp
最終学歴: 1981年 東京大学大学院博士課程終了
専門分野: 結晶化学
現在の研究テーマ: 固相反応, 構造磁性相関
趣味: 子どもに理科や算数の楽しさを教えること