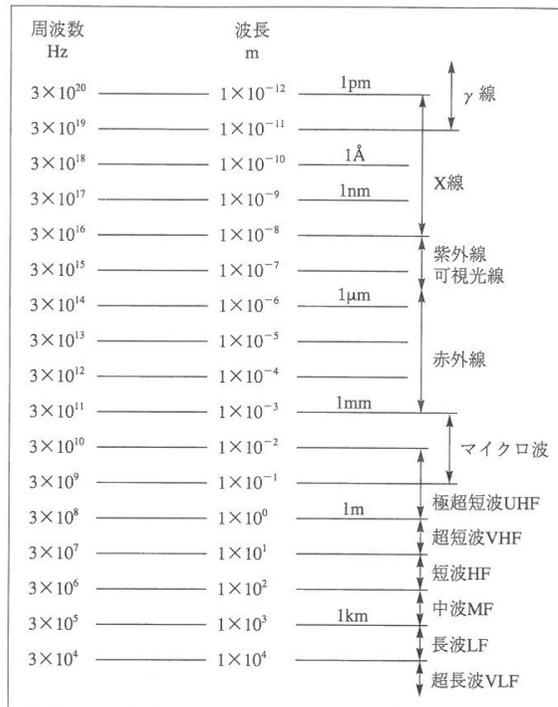


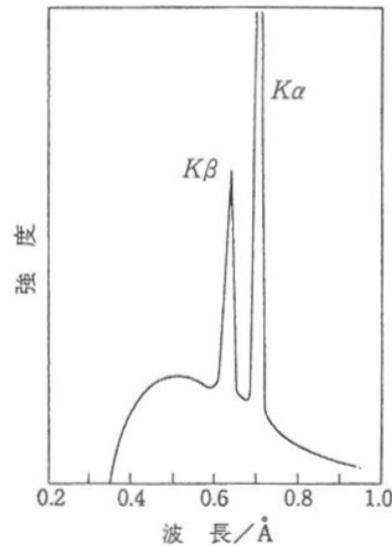
X線結晶構造解析：X線の性質

有機分析化学第12回
(2023/01/12)

電磁波の波長による分類



X線の発生(白色X線と特性X線)



熱電子を標的金属に当てると
内殻1s電子が弾き飛ばされて
空いた1s軌道(K殻)に対して
高い順位から電子が落ちてくる
この際に放出される電磁波が特性X線であり
金属の種類によって決まった波長を持つ
 $K\alpha$ 線: 2pから1s軌道への遷移
 $K\beta$ 線: 3pから1s軌道への遷移

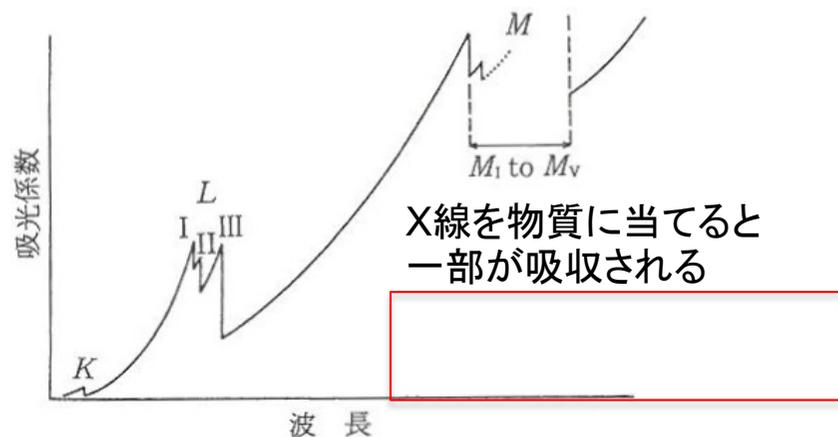
質問用フォーム
(後ほどまとめて回答します)



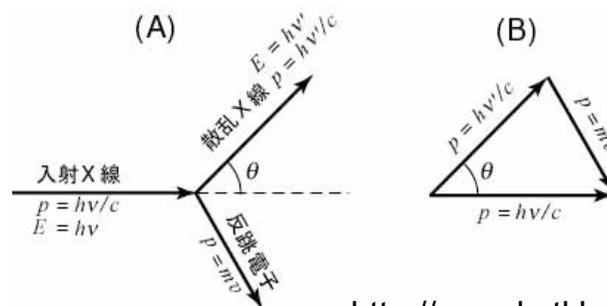
<https://forms.gle/xM8YRhLfjG7azjU9>

X線は原子間距離に近い波長を持つ

X線と物質の相互作用①: 吸収



X線と物質の相互作用②: 散乱



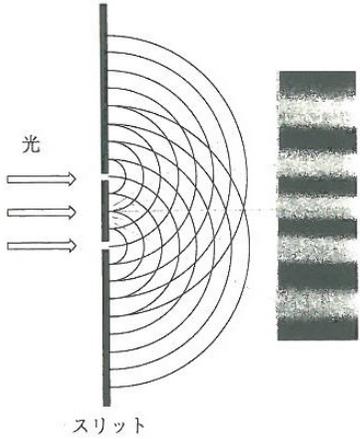
コンプトン散乱:
X線が電子に当たると、

http://www.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld/Part3/P37/Compton_effect.htm

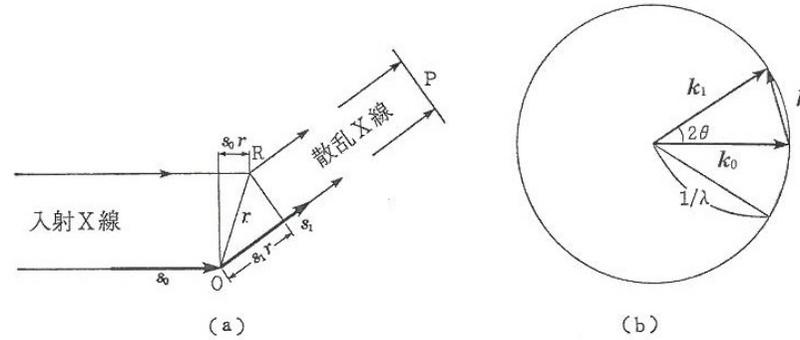
干渉性散乱: 波長は変わらない

X線の回折と干渉

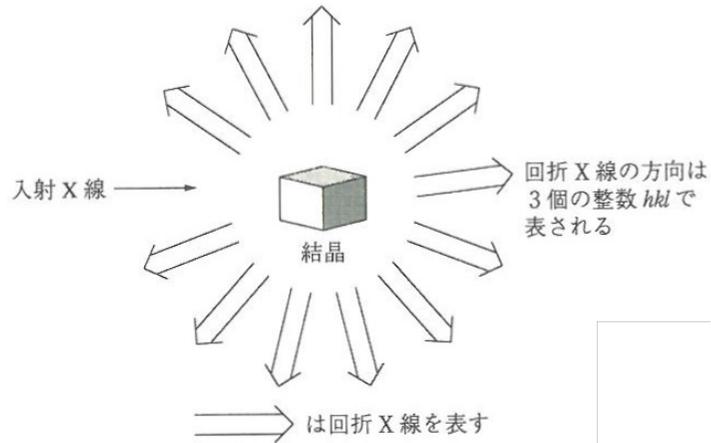
X線と結晶の相互作用：回折と干渉



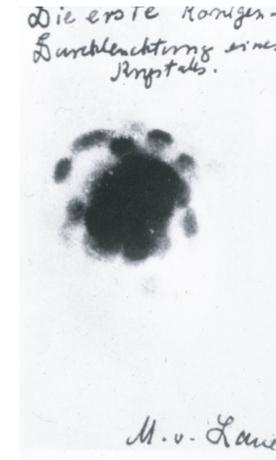
単色光が一定間隔にあるスリットを通過するとそれぞれのスリットを中心とした波が広がり(回折)、波の重なり合いの結果として干渉縞ができる



X線が電子に当たると散乱＝回折
結晶中に規則正しく並んだ原子の



結晶にX線が入射すると



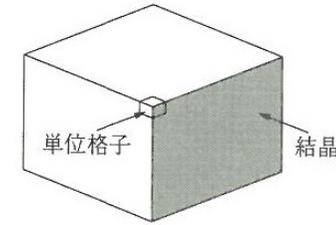
Max von Laueによる
世界初のX線回折像(硫酸銅)

結晶と単位格子・結晶面

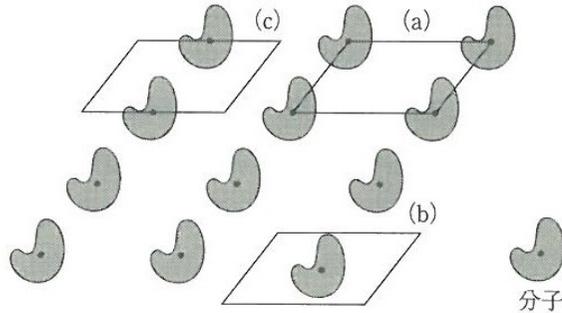
結晶：分子が三次元的に規則正しく配列した固体

単位格子：上記規則の最小単位

どの単位格子中でも分子は同じ向き、同じ構造である

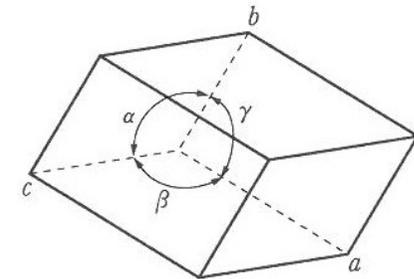


単位格子の取り方



(a),(b),(c)どの取り方でも、1つの格子中に1分子が含まれている
どの取り方をしても、単位格子の形は同じである

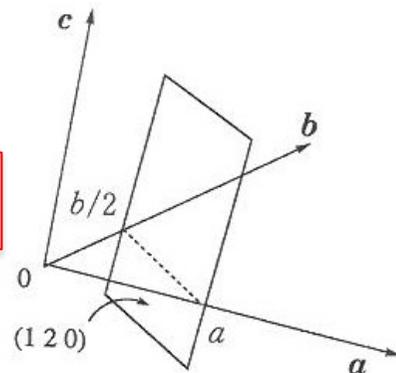
三次元空間の単位格子は
右図のように平行六面体で表現する
この際の3辺 a, b, c と
それらがなす角 α, β, γ を



結晶面とミラー指数

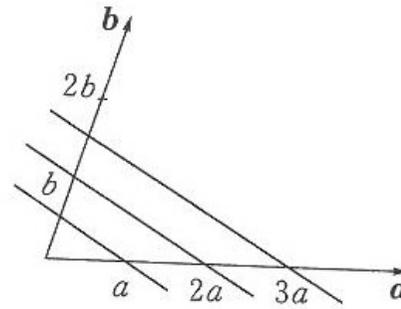
結晶は平面で囲まれた立体
この結晶面の向きを

a, b, c 軸との切片は
 $a/h, b/k, c/l$ で表される



(a)

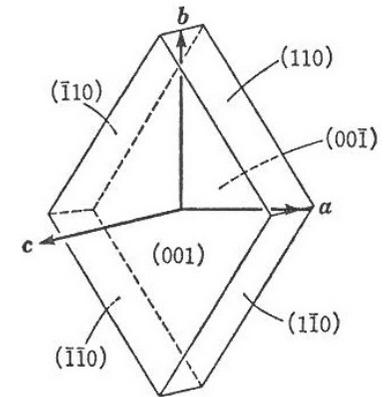
左図を真上から見た図



(b)

例：この平面は c 軸に平行
= $l = 0$ なら切片が ∞ = 平行
 a 軸と a で、 b 軸と $b/2$ で交わり
 $h = 1, k = 2$ となる

上記の平行な3面は全て
同じ $(1\ 2\ 0)$ で示される面
=すべての $(h\ k\ l)$ で示される面は
一定の間隔を持つ多数の面の集合



結晶の向かい合う面は
結晶中に結晶軸の原点を想定
→ $(h\ k\ l)$ の向かい方は $(-h\ -k\ -l)$

単純格子・複合格子とブラベ格子

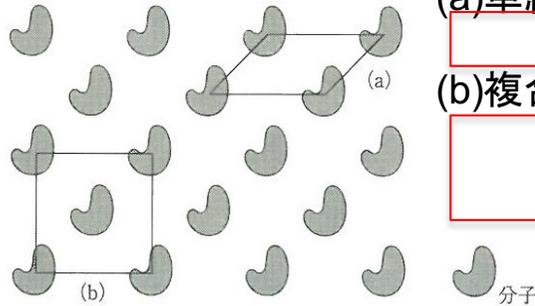
単位格子の種類

表 2-1 単位格子のとり方 (7 晶系)

晶系	格子定数		
三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	triclinic
単斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	monoclinic
斜方晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhobic
正方晶系	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal
三方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	trigonal
六方晶系	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hexagonal
等軸晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cubic

格子定数の値により7種類に分類可能
(7晶系と呼ぶ)

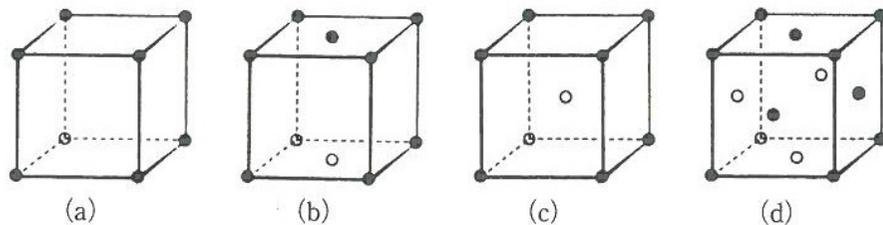
単純格子と複合格子



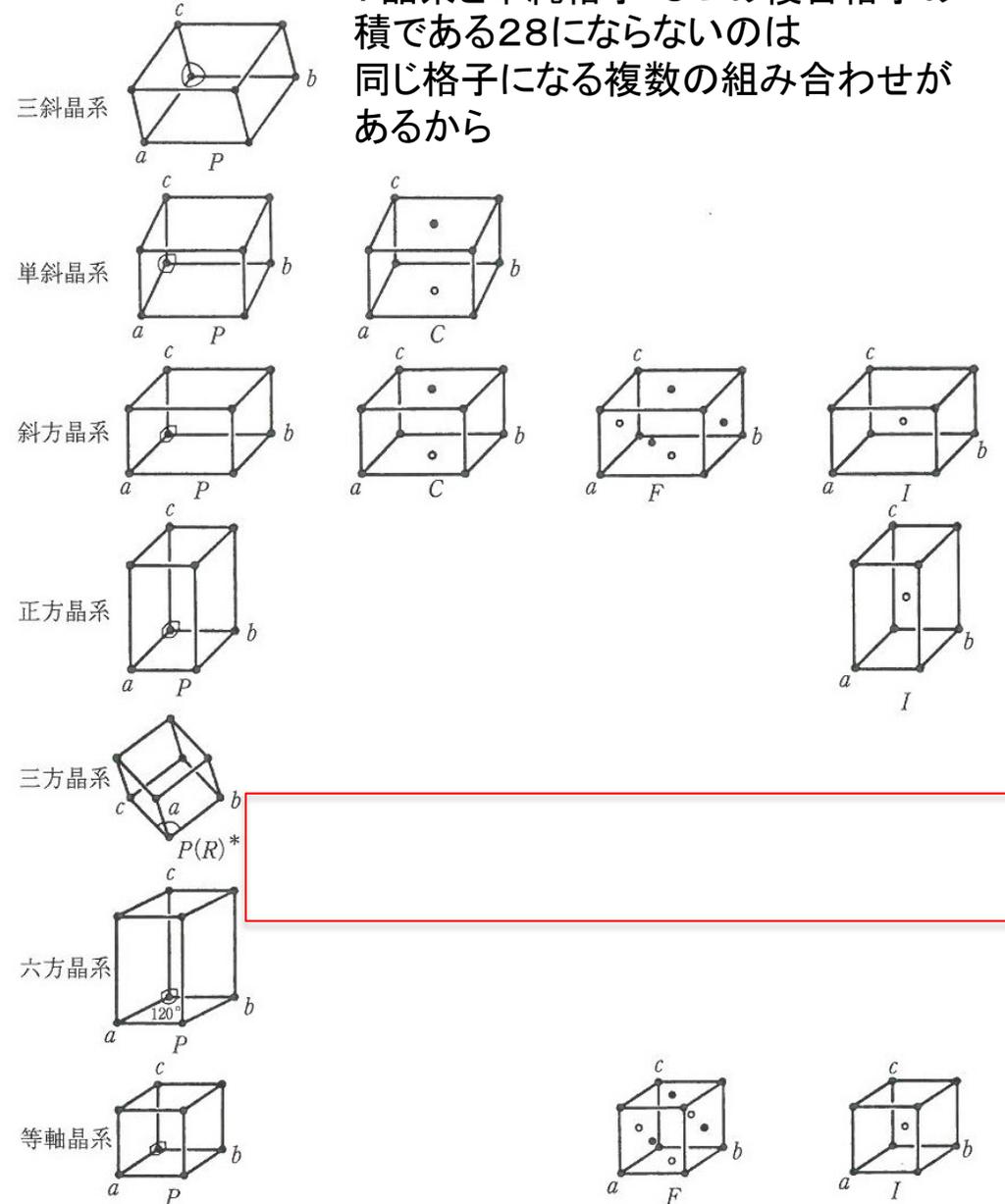
(a)単純格子:

(b)複合格子:

複合格子の種類



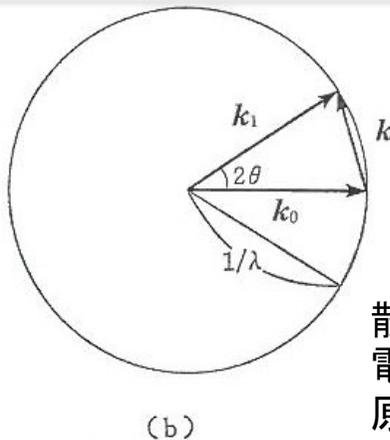
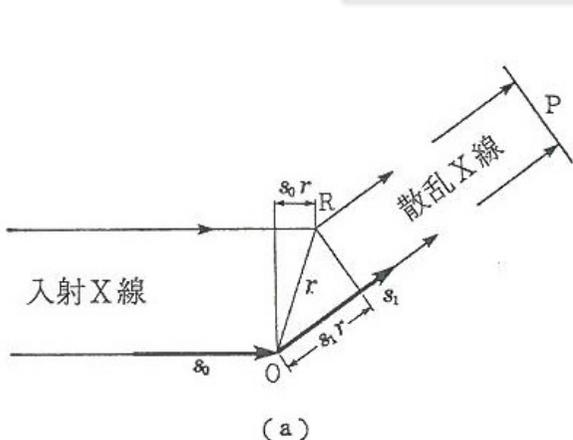
ブラベ格子



7晶系と単純格子・3つの複合格子の積である28にならないのは
同じ格子になる複数の組み合わせがあるから

散乱①

原子散乱因子:



散乱波の強度は $A \cdot \exp(2\pi i \delta)$ [δ : 位相] で示され、電子密度に比例するので、全空間積分すると原子全体による散乱X線強度 f が求まる

$$f = \int \rho(r) \exp \{2\pi i r \cdot (s_1 - s_0) / \lambda\} dv$$

f : 原子全体で散乱されるX線
 $\rho(r)$: 微小体積 dv 中の電子密度

ここで散乱ベクトル $k = (s_1 - s_0) / \lambda$ を定義すると以下の式に誘導可能

$$f(k) = \int \rho(r) \exp \{2\pi i r \cdot k\} dv \quad \text{式A}$$

入射X線が点Oと点Rで散乱される
 入射X線と散乱X線の単位ベクトルは s_0, s_1
 このとき光路差は $s_1 \cdot r - s_0 \cdot r$ (r : 点Rの位置ベクトル)
 この時のX線の位相のずれは
 $2\pi \{r \cdot (s_1 - s_0)\} / \lambda$ となる
 散乱波の強度は $A \cdot \exp(2\pi i \delta)$ [δ : 位相] で示される
 $\exp(ix) = \cos x + i \sin x$
 (実数部のみが物理的意味を持つ)

分子散乱因子

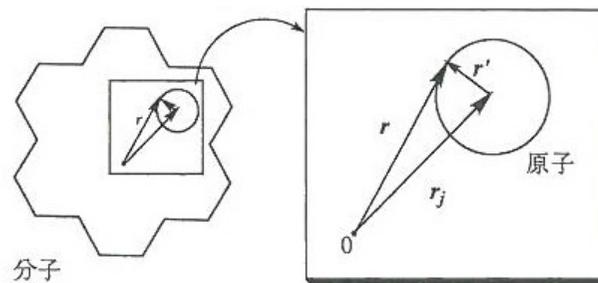
ある分子がどれだけX線を散乱できるかを示す



$$F_{\text{moi}}(k) = \sum_j f_j(k) \exp(2\pi i r_j \cdot k) \quad \text{式B}$$

r_j : j 番目の原子の位置ベクトル
 $f_j(k)$: j 番目の原子の原子散乱因子

式Aにそれぞれの原子の位置ベクトルを当てはめて全ての原子について和を取ると式Bになる

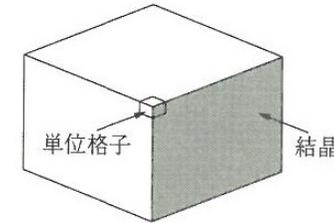


散乱②

結晶：分子が三次元的に規則正しく配列した固体

単位格子：上記規則の最小単位

どの単位格子中でも分子は同じ向き、同じ構造である



結晶の散乱因子

散乱因子 $F_{\text{mol}}(\mathbf{k})$ (式B)を持つ分子が単位格子に含まれているとき
単位格子の散乱因子は分子散乱因子と同様に以下で表される

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{k}) = \sum_j f_j(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{k}) \quad \text{式C}$$

結晶中に含まれる単位格子の数 q 個の総和をとると
結晶1個の散乱因子 $F_{\text{cryst}}(\mathbf{k})$ を求められる

$$F_{\text{cryst}}(\mathbf{k}) = \sum_q F_q(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_q \cdot \mathbf{k}) \quad \text{式D}$$

\mathbf{r}_q : q 番目の単位格子の位置ベクトル
 $f_q(\mathbf{k})$: q 番目の単位格子の散乱因子

ここで単位格子の各辺を単位とする単位格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を用いると
単位格子の位置ベクトル \mathbf{r}_q は $m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c}$ と表現できるので

$$F_{\text{cryst}}(\mathbf{k}) = F_{\text{cell}}(\mathbf{k}) \sum_q \exp\{2\pi i \mathbf{r}_q \cdot \mathbf{k}\} \quad \text{式E}$$

$$= F_{\text{cell}}(\mathbf{k}) \sum_{m_1} \exp(2\pi i m_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}) \sum_{m_2} \exp(2\pi i m_2 \mathbf{b} \cdot \mathbf{k}) \sum_{m_3} \exp(2\pi i m_3 \mathbf{c} \cdot \mathbf{k})$$

ここで $\sum \exp(2\pi i m_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k})$ は結晶の \mathbf{a} 軸方向にある非常に多数の単位格子についての和であり
 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}$ が整数になるとき以外の $\exp(2\pi i m_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k})$ の和は0になる

$= \sum \exp(2\pi i m_1 \mathbf{a} \cdot \mathbf{k})$ は $\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}$ が整数になるときのみ値を持つ

→ 結晶からの散乱波は

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{k} = h, \mathbf{b} \cdot \mathbf{k} = k, \mathbf{c} \cdot \mathbf{k} = l \quad (h, k, l \text{ は整数}) \quad \text{式F}$$

逆格子

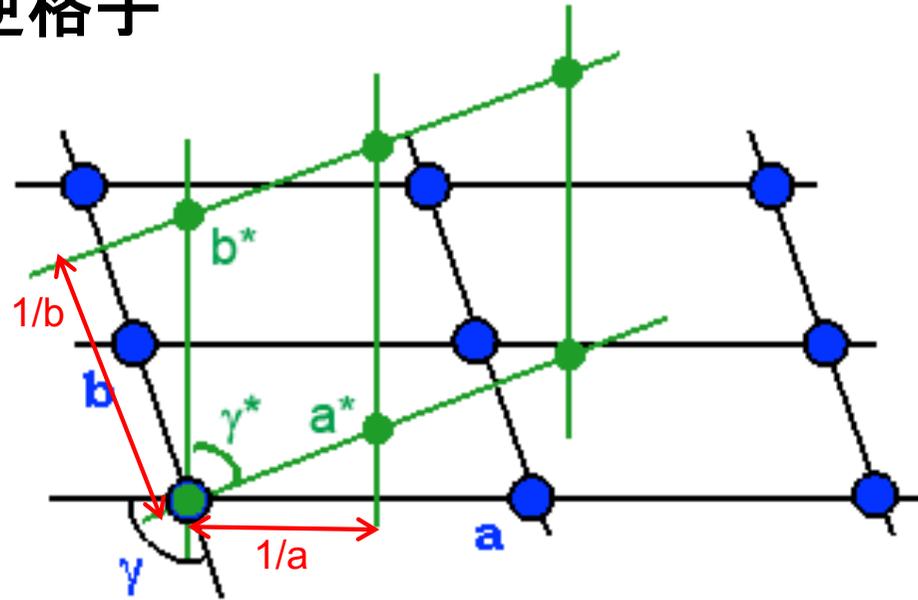
逆格子

(前頁より)結晶からの散乱波は
 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{k} = h, \mathbf{b} \cdot \mathbf{k} = k, \mathbf{c} \cdot \mathbf{k} = l$ (h, k, l は整数) 式F
 となる方向でのみ強度を持つ=観測される

ここで $\mathbf{a} \cdot \mathbf{k} = h$ (整数)になるには
 $|\mathbf{k}| \cos \theta = h/a$ であればよい、すなわち
 散乱ベクトル \mathbf{k} の先端は
 a軸に垂直で原点から $1/a$ の整数倍の距離にある平面
 のどこかにあると言える
 同様に散乱ベクトル \mathbf{k} の先端は
 b軸に垂直で原点から $1/b$ の整数倍の距離にある平面
 c軸に垂直で原点から $1/c$ の整数倍の距離にある平面
 にも乗っている必要がある

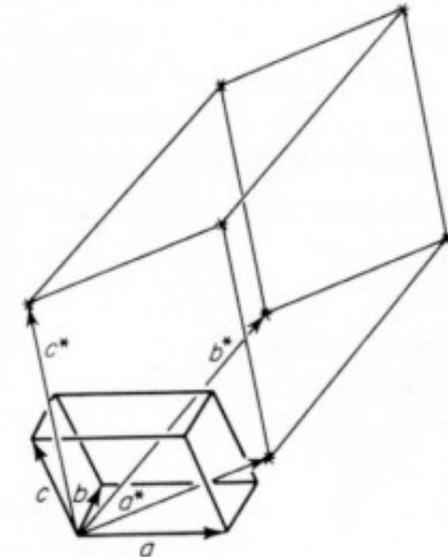
すなわち、散乱ベクトル \mathbf{k} の先端がこれら3つの面が交わる点に
 一致した際にのみ散乱波が観測され、これらの点は三次元格子を形成する
 →これを逆格子と呼ぶ (これを座標系にした空間を逆空間と呼ぶ)
 [実際の格子は実格子、これを座標系にした空間は実空間と呼ぶ]
 原点から最も近い格子点までを単位ベクトル(逆格子軸) $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ とすると
 全ての格子点は $h k l$ を用いて $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ と表せる
 ここで \mathbf{r}^* は逆格子の格子点を表す逆格子ベクトルである
 (\mathbf{k} が \mathbf{r}^* と一致したら散乱波が観測されると言い換えることも可能)

逆格子軸と実格子軸の関係
 (文字が同じもの以外は直交しているので内積0)

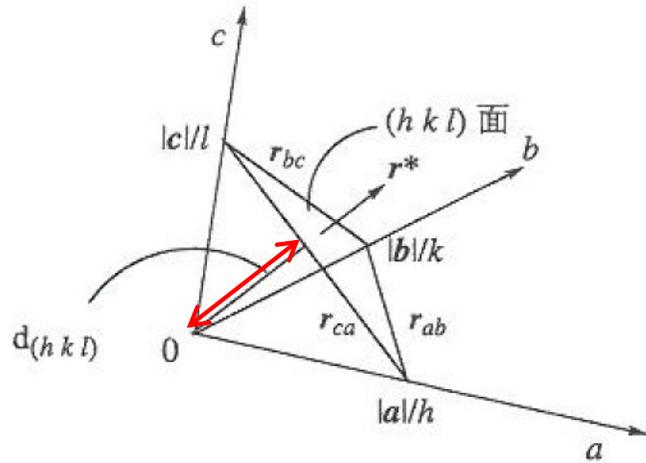


http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_04-en.html

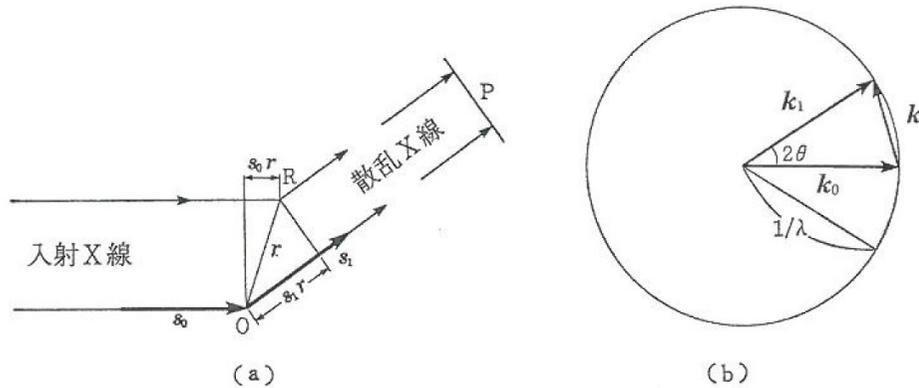
逆格子と実格子の関係



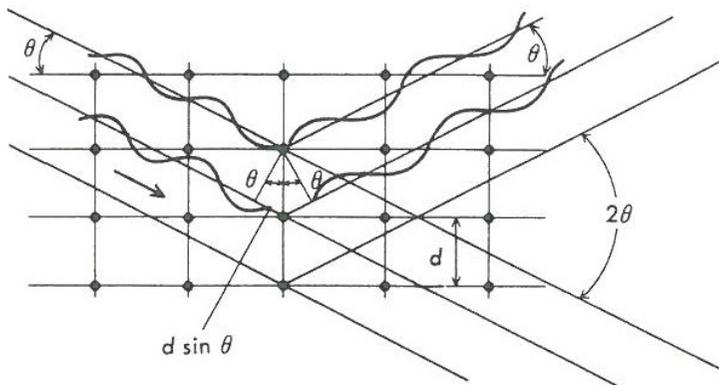
逆格子とミラー指数



単位格子の a, b, c 軸と (hkl) 面を考えると
逆格子ベクトル $r^* = ha^* + kb^* + lc^*$ は (hkl) 面と直交し、
 (hkl) 面の面間隔 $d_{(hkl)}$ は $1/r^*$ に等しくなる



ここで散乱ベクトル k を入射X線ベクトル k_0 と
散乱X線ベクトル k_1 で表し、その散乱角が 2θ だとしたら
正弦定理より
 $|k| = \frac{\lambda}{2} \sin \theta$
となる



k が r^* と一致したら散乱波が観測されるので



X線が (hkl) 面に角度 θ で入射したときに
鏡面反射する際の面間隔と波長の関係

結晶構造因子と電子密度

結晶の散乱因子

X線の散乱が起こるとき散乱ベクトル k は逆格子ベクトル r^* と一致するため

$$k = ha^* + kb^* + lc^*$$

であり、単位格子の位置ベクトル r_j は結晶軸 a, b, c を用いて

$$r_j = x_j a^* + y_j b^* + z_j c^*$$

と表現できるので、これらの内積を取れば

$$r_j \cdot k = hx_j + ky_j + lz_j \text{となる。}$$

これを単位格子の散乱因子(式C)に当てはめると以下になる

$$F(h k l) = \sum_j f_j \exp \{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

$$F_{\text{cell}}(k) = \sum_j f_j(k) \exp(2\pi i r_j \cdot k) \quad \text{式C}$$

物理的な意味:

全ての原子の位置 x_j, y_j, z_j が既知ならば
散乱されるX線はどの方向(どの $h k l$)に
ついても計算で求めることが可能

一方、結晶構造因子の式を逆フーリエ変換すると
単位格子中の任意の点 x, y, z の電子密度を求める式が導かれる

$$\rho(x y z) = 1/V \sum_h \sum_k \sum_l F(h k l) \exp \{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad V: \text{単位格子の体積}$$

物理的な意味:

全ての $F(h k l)$ を観測すれば単位格子中のどの点 x, y, z においても電子密度 $\rho(x y z)$ を求めることが可能

=

ただし! $F(h k l)$ は直接観測できない。実測データは有限の面積を持つ円として観測され、
その積分強度が回折強度 $I(h k l)$ となる。回折強度から計算で求められるのは絶対値 $|F(h k l)|$ のみである。

$$I(h k l) = K^2 \cdot T \cdot Lp \cdot |F(h k l)|^2$$

K : scale factor (比例定数)

T : X線が透過する程度を表す透過因子

Lp : ローレンツ因子および偏光因子

構造因子は振幅と位相成分に分割可能

$$F(h k l) = |F(h k l)| \exp \{i\varphi(h k l)\}$$

位相成分 $\varphi(h k l)$ を実験的に求めることはできない

対称操作と空間群①

結晶中に存在する複数の分子は対称操作により関係づけられる

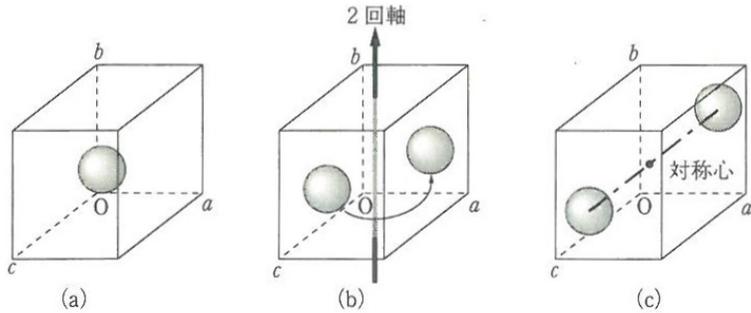
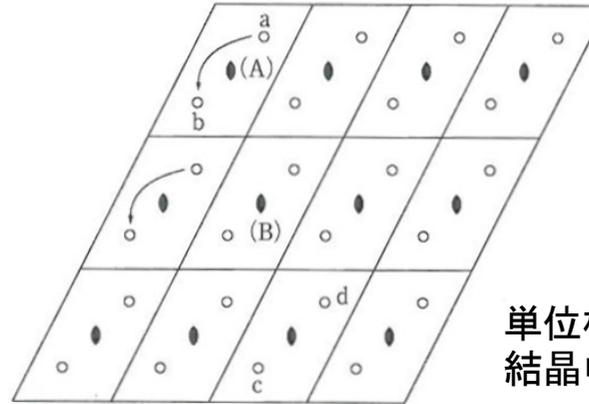


図 2-6 単位格子中の分子の対称性

- (a) 単位格子中の分子には何の対称性もない
- (b) 単位格子中の2分子は単位格子中心を通る2回軸で関係づけられる
- (c) 単位格子中の2分子は単位格子中心にある対称心で関係づけられる



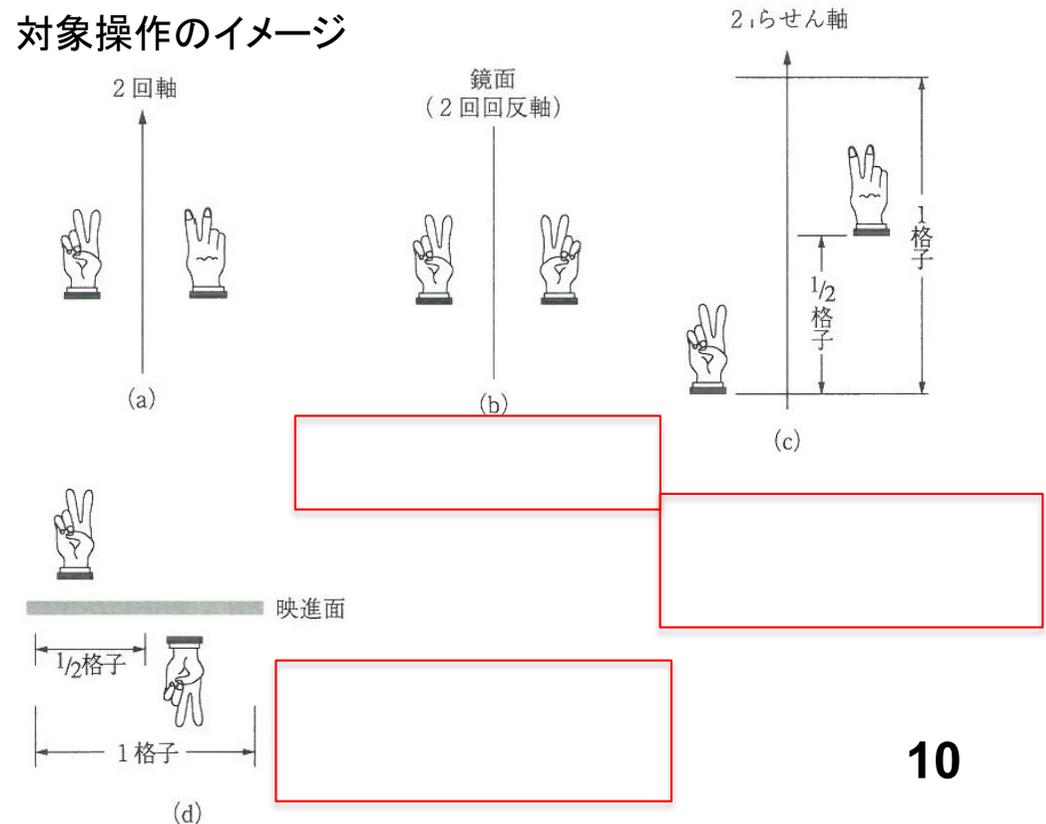
単位格子内の2回回転対称と
結晶中の2回回転対称

単位格子内だけでなく、結晶全体にわたって
成り立つ必要があるため、対称操作は限定される

表 2-2 結晶中で許される対称

<p>回転対称 (n 回回転軸を略して n 回軸という)</p> <p>2 回軸; 3 回軸; 4 回軸; 6 回軸</p> <p>反転対称 (点対称; 対称要素は対称心とよぶことが多い)</p> <p>回反對称 (n 回回転軸と反転対称を組み合わせた対称)</p> <p>2 回回反軸 (これは鏡面对称と同じ);</p> <p>3 回回反軸; 4 回回反軸; 6 回回反軸</p> <p>らせん対称 (n 回回転軸と並進操作を組み合わせた対称)</p> <p>2₁ らせん軸; 3₁, 3₂ らせん軸; 4₁, 4₂, 4₃ らせん軸;</p> <p>6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅ らせん軸</p> <p>映進面对称 (2 回回反軸と並進操作を組み合わせた対称)</p> <p>a, b, c 映進面 (a, b, c 軸方向に並進する)</p> <p>n 映進面 (二つの軸の対角方向 (たとえば $(a+b)/2$) に並進する)</p> <p>ダイヤモンド映進面 (三つの軸の対角方向に並進する)</p>
--

対象操作のイメージ

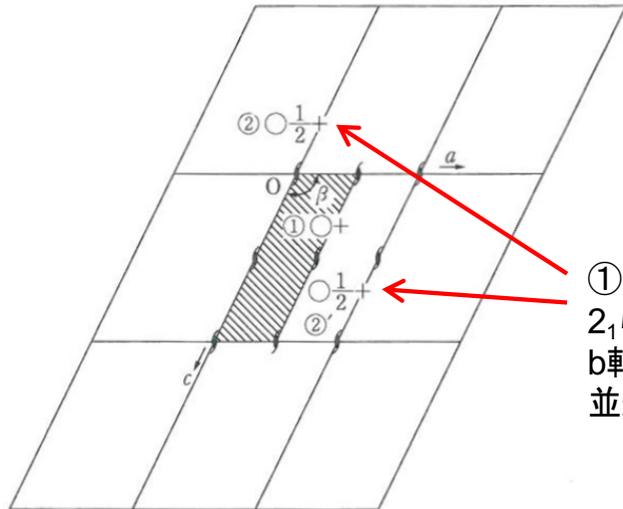


対称操作と空間群②

前頁の対称操作と14種のブラベ格子の組み合わせのうち、独立なものは230種のみ
この230通りの分子同士の関係を空間群と呼ぶ(うち光学活性なものは65種)

空間群の例: $P2_1$

単斜晶系でb軸方向に 2_1 らせん軸



単斜晶系では通常 $\beta > 90^\circ$ にとるので
対称軸はb軸方向に現れる

①と比べて
 2_1 らせん操作で
b軸方向に1/2格子分
並進している

- ①にある分子は原点Oを中心とした 2_1 らせん操作で
- ②へと移動できる
- ②は中央の単格子内では②'と等価
(②からa方向へ1格子、c方向へ1格子並進で②'になる)
- ①と②'の関係を考えると、単格子の中心にも
 2_1 らせん軸があることがわかる

例題: 全ての格子に①および②と等価な分子を書き込み、
単格子内のすべての 2_1 らせん軸を確認せよ

ここで、②は①から 2_1 らせん操作で関係づけられるので
完全に同一の分子である

また、他の 2_1 らせん操作を行っても

①②以外の分子は出てこない

すなわち、空間群 $P2_1$ の単格子には同じ分子が2個入っている

=

=

対称操作と空間群③

空間群の例: $P2$

単斜晶系でb軸方向に2回軸

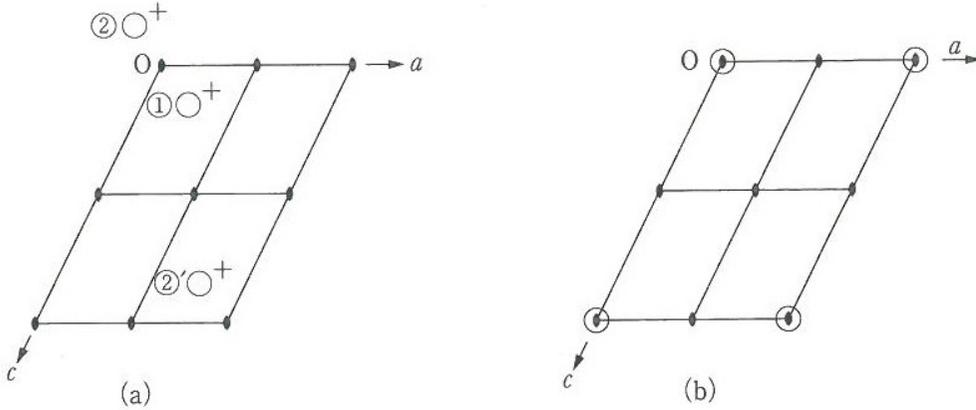


図 2-10 分子の対称性と空間群の対称性: 空間群 $P2$ の場合
 (a) 分子自身に対称のない場合 (b) 分子自身が2回対称をもつ場合
 ○は分子, ◆は2回軸の位置を示す。紙面に垂直に b 軸がある。
 (a), (b)ともに1格子を示す。

分子そのものが対称性を持たない(a)では
 ①の分子が単位格子中心の2回軸で②'になる

=

分子そのものが2回軸を持つ(b)では
 分子の2回軸と空間群の2回軸が一致してしまう

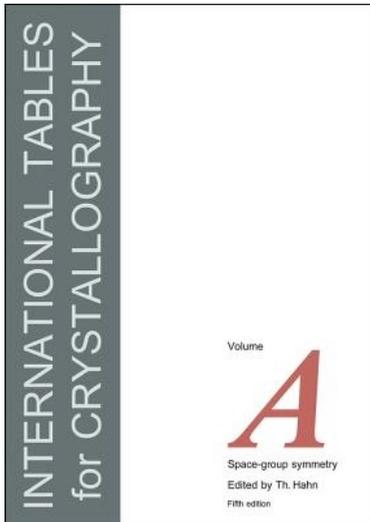
=
 =

単位格子中の

(a)では一般等価位置が2である

(b)では分子が特殊等価位置にある

閑話休題: International Tables for Crystallography



230種全ての空間群について
 含まれる対称操作、特殊位置、
 消滅則などの情報が書かれている

Monoclinic	$2/m$	$P 1 2_1/c 1$	No. 14	$P 2_1/c$ C_{2h}^5
------------	-------	---------------	--------	-------------------------

Origin at I; unique axis b 2ND SETTING

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry	Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
4 e 1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z.$		General: hkl : No conditions $h0l$: $l=2n$ $0k0$: $k=2n$
2 d I $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$		Special: as above, plus hkl : $k+l=2n$
2 c I $0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0.$		
2 b I $\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$		
2 a I $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$		
Symmetry of special projections		
$(001) pgg; a'-a, b'-b$	$(100) pgg; b'-b, c'-c$	$(010) p2; c'-c/2, a'-a$

対称操作と空間群④

空間群の例: $P2_1/c$: 光学不活性分子が最も頻度高くとる空間群

単斜晶系では通常 $\beta > 90^\circ$ にとるので
対称軸はb軸方向に現れる

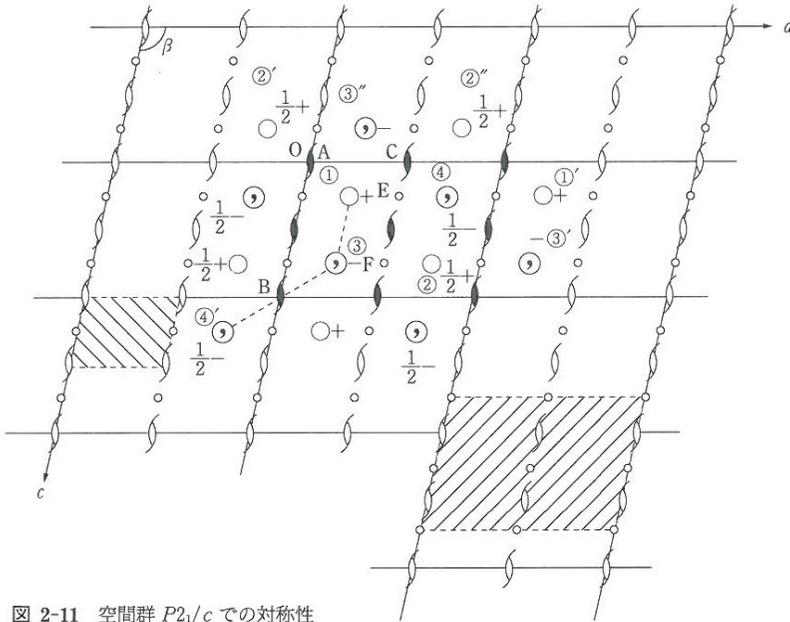
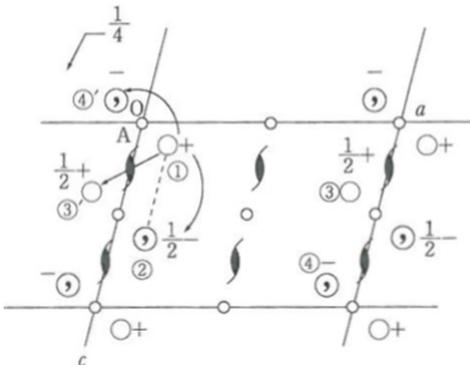


図 2-11 空間群 $P2_1/c$ での対称性

単位格子内には等価位置が4つ

=

対称心を原点に置くと対称操作が簡単になる
→ c軸負方向へ1/4ずらせば対称心が原点に来る
(上図右下斜線部)



対称心を原点に置いたら
左図のようになる
(ここでc映進面は
 $y=1/4$ の平面となっている
ことを左上の1/4が示している)

特徴:

P は単純格子を示す

2_1 はb軸に沿った2らせん軸の存在を示す

$/c$ はb軸に垂直でc軸方向の映進面の存在を示す

分子①は原点の 2_1 らせん操作で②'へ(y方向へ1/2格子並進)
c映進面で分子①はc方向へ1/2並進するのに加え

b軸と垂直な $y=0$ の面で鏡像を作って③となる

このときy方向の座標は正負が反転しているので-と表記

分子も鏡面で反転しているので⊖と表記(鏡像体)

単位格子の4隅は全て原点になり得るので

これらに全て 2_1 らせん軸がある

②'と等価な位置に②があり、①と②の関係を考えると

単位格子の中心に 2_1 らせん軸あり

②と等価な位置に②"があり、①と②"の関係を考えると

Cの位置に 2_1 らせん軸あり

→単位格子中には9本の 2_1 らせん軸がある

③をBの 2_1 らせん操作すると④'になり(y座標注意)、

真ん中の単位格子にもこれと等価な④がある

ここで②と④はc映進面で関係づけられる

①と④はその中点E(y座標1/4)で点対称

同様に②と③も中点F(y座標-1/4)で点対称

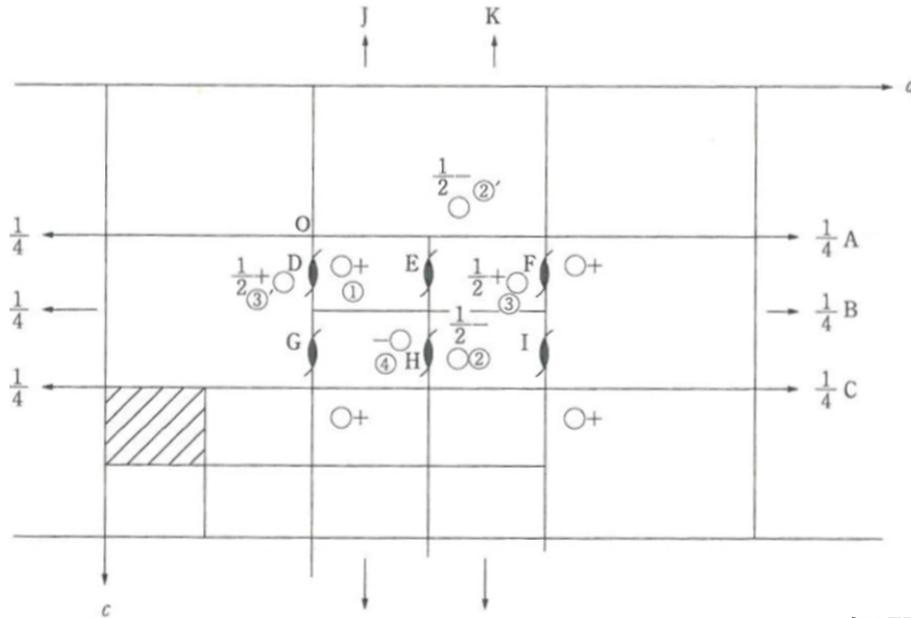
○で表される中点は対称心になっている

→ $P2_1/c$ は9本の 2_1 らせん軸と
6個の対称心から構成されている

対称操作と空間群⑤

空間群の例: $P2_12_12_1$: 単純格子でa,b,c軸各方向に 2_1 らせん軸あり

斜方晶系なので
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



a軸方向の 2_1 らせん軸をABCとする($y=1/4$)
 b軸方向の 2_1 らせん軸を
 (ABCとは交わらないように)DEFGHIとする
 c軸方向の 2_1 らせん軸をJKとする($y=0$)
 分子①はAにより②'へ、Bにより②へ移る
 分子①はDにより③'へ、Eにより③へ移る
 分子①はJにより④へ移る



図 2-14 空間群 $P2_12_12_1$ での対称性
 斜線部は非対称単位, ○は分子, ㄱは 2_1 らせん軸を示す。

例題:

- ②と③を関係づける軸はどれか?
- ②と④、③と④では?