

59.921
481
C.2

物理学選書 2

今井 功・小谷正雄・森野米三・永田 武・高橋秀俊 編集

X 線 結 晶 解 析

理化学研究所

理学博士

桜井 敏雄 著

東京 裳 華 房 発 行

著者略歴

1927年東京都出身 旧制浦和高校、東北大学理学部物理学科
卒業、東大理工学研究所、同物性研究所助手、米国ピッツバー
グ大学客員講師を経て、現在 理化学研究所副主任研究員 理
学博士

物理科学選書 2. X線結晶解析

定価 1700 円

著作者の了解に
より検印を省略
いたします

昭和42年 8月25日 第1版印刷
昭和42年 8月30日 第1版発行 ©

著 作 者 さくら い へし 雄 桜井 敏雄

発 行 者 安 孫 子 貞 次

発 行 所 東京都千代田区四番町8番地
電 話 東 京 262-9166~8
合名会社 裳 華 房

印 刷 所 東京都墨田区亀沢1-9-14
横山印刷株式会社

製 本 所 東京都千代田区神田錦町3-13
牧製本印刷株式会社

X-RAY ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURES

by

TOSIO SAKURAI, DR. SC.

— 1967 —

1st edition

SYOKABÔ

TOKYO

は し が き
26582/06

筆者がはじめてX線結晶解析をやり出したのは戦後間もない頃であった。僅かな時代ものの高圧装置があるだけでX線管もカメラもなければ手回しの計算機もない。その上、解析法を教えてくれる人もいなかったし、新しい文献も入らない。戦前の古い雑誌や僅かな聞きかじりを頼りに、あちらでつまずきこちらで行きづまりながら何年間もの模索を続けなければならなかった。それはまるで地図なしに山を歩いているようなものであった。そのような時期に筆者がのどから手の出るほど欲しかったのが本書のような本である。

今日では多くの便利な装置が市販されているし、内外の優れた教科書も数多く出版されている。筆者のかつて味わったような困難はもはや存在しない。それにもかかわらず、なお1冊の本をつけ加えるのには3つの理由がある。第1は結晶解析法の教育が行なわれている大学は極めて限られていることであり、第2は結晶解析の成果が、それとは逆に物理、化学、鉱物学をはじめ、薬学、農学、生物学等極めて広い分野に大きな影響をあたえつつあり、したがって、今までこの方面の知識を持っていなかった人で関心を持つ人の数が非常に多くなったことである。第3に最近の技術の発達によって結晶解析法がすっかり変わってきたことである。それは一面からいえば大変やさしくなった。むずかしい計算は電子計算機にまかせればめんどろな数式の導き方を知る必要はない。しかし一方、自分でプログラムを作ったり、今までの解析より一歩つき進んだ方法を発展させようとする人には、その数学的内容のより本質的な理解が必要とされることになる。

世の中には数式が出てくるとわからなくなる人と、数式が出てこないとわからない人との2通りがある。そこで、この本では前の4部では基本的な関係式以外にはなるべく数式を使わないで結晶解析の原理と方法を述べ、数学的關係やその具体的な計算法は最後の5～6部にまとめることにした。既成の方法を利用するという立場の人には1～4部だけで十分であろう。

限られた頁数の中にあまり多くの話題をとり上げると、すべてが序論からは

じまって第1章で終わってしまう。本書ではなるべく限られた題目をできるだけくわしく書くことを心がけた。そのために、たとえばプレセッションカメラの取扱いや、直接法の数学的内容等にはほとんどふれていない。また、既刊の教科書にすでに述べられている結晶の対称性の説明などはかなり省略してある。こうした問題をくわしく知りたい読者は巻末の参考文献を見ていただきたい。しかし、このことは決して本書を読むのに予備知識を必要とすることを意味するものではない。本書はこれだけで基礎原理から出発して最後の結果に到達するまでに必要な知識を含んでいるはずである。そして方法と共にその背後にあるものの考え方なるべく重点を置いたつもりである。

最近の新しい装置と電子計算機の発達によって、昔なら10年間かかってでもできなかった解析が、数か月でできてしまう。そして結晶を入れてボタンを押せば結果を印刷した論文が出てくるような全自動式解析計が現われることを夢見る人さえある。それも1つの行き方であろう。しかしそれがすべてではない。山頂までの舗装道路をスポーツカーで飛ばす人は、短い時間にたくさんの山に登ることができる。しかし、そうした人達は少し時間が経つと自分の登った山の名も忘れてしまう。自分の足で苦労して登った人は、その途中で美しい花を見つけたり、涼しい流れで休んだり、思いがけない珍しい石をひろったりするかもしれない。そして、苦労して登った山は一生忘れることができないであろう。結晶解析は1つの技術であるが、もしそれが未知の世界へのあこがれによって支えられていなかったら今日の発展を見ることはできなかったに違いない。また今後の結晶解析も自分の足で歩き、自分の目で見、自分の頭で考える人達によって進められていくであろう。装置と公式だけに頼って自分の頭に頼ることをしない人は結局学問には無縁の人であろう。

本書に用いた図の中で3.3-3図は菰原仁博士(理研主任研究員)に、3.2-4図(a)は伊藤徹三博士(理研)、3.2-5図(c)、3.2-7図は渡辺泰成氏(理研)、4.1-7図は吉田直行氏(学習院学生)、3.6-5図は飯村康弘氏(理研)に貸していただいたものである。付録Ⅱ(a)と付録Ⅳを作る際には、それぞれ飯村康弘氏と福原美代子夫人(理研)に手伝っていただいた。また、伊藤徹三博士と岩崎準博士(理研)には多くの誤りを発見していただいた。筆者の属する理化学研究

所の施設から多くの便宜を得たことはいうまでもない。

最後に本書の執筆をすすめられた森野米三先生（東大教授）、高橋秀俊先生（東大教授）と裳華房編集部遠藤恭平氏と真喜屋実孜氏に厚くお礼申し上げる。本の表紙に載るのは著者名でも、実際にそれを作った努力の半ばは編集者のものであろう。

昭和 42 年 7 月

桜井敏雄

目 次

1 概 論

	頁		頁
1. 1 序 説	1	§ 1.3-8 分子の回転	22
§ 1.1-1 原子を見る眼	1	1. 4 結晶によるX線の回折	23
§ 1.1-2 原子の世界への道	2	§ 1.4-1 結晶による回折	23
1. 2 結晶解析の基礎	4	§ 1.4-2 逆格子	26
§ 1.2-1 3つの基本的事実	5	§ 1.4-3 正格子と逆格子	28
§ 1.2-2 結晶解析の基礎方程式	5	§ 1.4-3 問題	30
§ 1.2-3 実行のための知識	6	§ 1.4-4 結晶構造因子	31
1. 3 X線の散乱	6	1. 5 結晶の回折像	33
§ 1.3-1 波の合成	6	§ 1.5-1 回折像の観測法	33
§ 1.3-1 問題	11	§ 1.5-1 問題	36
§ 1.3-2 X線の電子による散乱	11	§ 1.5-2 限界球	37
§ 1.3-3 電子の集合によるX線の 散乱	12	§ 1.5-3 波長の選択	37
§ 1.3-4 反射球	14	§ 1.5-4 積分強度	39
§ 1.3-5 逆空間	15	1. 6 結果の表現	40
§ 1.3-6 原子による散乱	15	§ 1.6-1 フーリエ合成	40
§ 1.3-7 分子による散乱	17	§ 1.6-2 2次元投影	41
§ 1.3-7 問題	22	§ 1.6-3 正しさの評価	42

2 結晶の対称性

2. 1 基本的概念	43	§ 2.2-4 空間群	51
§ 2.1-1 結晶格子	43	§ 2.2-5 平面群	53
§ 2.1-2 対称要素と対称操作	45	§ 2.2-6 International Tables の 見方	53
§ 2.1-3 併進を持った対称要素	46	§ 2.2-7 軸の変換による記号の変 換	55
2. 2 対称操作の群	47	§ 2.2-7 問題	57
§ 2.2-1 点群と結晶点群	48	2. 3 逆格子の対称性	57
§ 2.2-2 結晶系	48	§ 2.3-1 逆格子の点群	57
§ 2.2-3 空間格子 (Bravais (ブラ ベ) 格子)	50	§ 2.3-2 反射の多重度	59
§ 2.2-3 問題	51		

§ 2.3-3 逆格子の空間格子 . . . 60	§ 2.4-2 晶族の決定 63
2. 4 空間群の決定 63	§ 2.4-3 対称要素の判別 64
§ 2.4-1 消滅則による決定 . . . 63	§ 2.4-4 左右対掌 65

3 X線回折像の測定

3. 1 測定装置 66	3. 4 写真法による回折強度の測定 . 95
§ 3.1-1 装置 66	§ 3.4-1 X線フィルムの性質 . . 96
§ 3.1-2 ワイセンベルグカメラの 使用法 67	§ 3.4-2 強度測定用写真の撮影 . 98
§ 3.1-3 等傾角法の得失 72	§ 3.4-3 黒さの測定 103
3. 1 問題 76	3. 5 構造因子 $ F_0 $ の決定 . . . 104
3. 2 結晶格子と空間群の決定 . . 77	§ 3.5-1 Lorentz 因子, 偏光因子 および吸収補正 . . . 104
§ 3.2-1 振動写真の利用 77	§ 3.5-2 層線間の相対尺度の決定 106
§ 3.2-2 0層ワイセンベルグ写真 の解釈 77	§ 3.5-3 絶対尺度の決定 . . . 107
§ 3.2-3 高次層線の利用 81	3. 6 自動回折計 109
§ 3.2-4 指数づけ 85	§ 3.6-1 自動回折計の必要性 . 109
§ 3.2-5 Laue 群と空間群の決定. 85	§ 3.6-2 ゴニオメーターの基本形 式 110
§ 3.2-6 双晶 86	§ 3.6-3 カウンターと結晶との相 対運動 113
3. 2 問題 89	§ 3.6-4 カウンターの特性 . . 115
3. 3 格子定数の決定 89	§ 3.6-5 自動制御の方式 . . . 117
§ 3.3-1 粗い測定 90	
§ 3.3-2 最小2乗法の利用 . . . 91	
3. 3 問題 95	

4 構造解析の方法

4. 1 最初の手がかり 119	§ 4.2-2 点集合とベクトル集合 . 131
§ 4.1-1 密度 119	§ 4.2-2 問題 135
§ 4.1-2 特殊位置 120	§ 4.2-3 重なりのあるベクトル集 合 135
§ 4.1-3 立入禁止地帯 121	§ 4.2-4 週期的に並んだ点集合 . 138
§ 4.1-4 実例 122	§ 4.2-4 問題 141
§ 4.1-5 強度を眺めて 125	§ 4.2-5 ベクトル集合の空間群 . 141
§ 4.1-5 問題 129	§ 4.2-6 Harker の切り口 . . 142
4. 2 Patterson 関数 130	§ 4.2-7 等価位置間のベクトル集
§ 4.2-1 Patterson 級数 . . . 130	

合	144	§ 4.4-3 重原子法に残る困難 . . .	168
§ 4.2-7 問題	146	§ 4.4-4 軽原子決定の実例 . . .	170
§ 4.2-8 電子密度の Patterson 関 数	146	4.5 直接的位相決定	171
§ 4.2-9 鋭くした Patterson 関数	148	§ 4.5-1 不等式法	172
§ 4.2-10 Patterson 関数の山の 高さ	148	§ 4.5-2 不等式法の応用の実例 .	173
§ 4.2-11 最小関数法	149	§ 4.5-3 符号の関係式	180
§ 4.2-12 Patterson 関数の解の 実例	152	§ 4.5-4 記号の和の方法(Symbolic Addition 法)	182
4.3 分子の形の利用	155	4.6 解にくい構造	183
§ 4.3-1 分子内ベクトルの集合 .	155	§ 4.6-1 ホモメトリックな構造 .	183
§ 4.3-2 分子構造因子の利用 .	156	§ 4.6-2 右手と左手	185
§ 4.3-3 分子の位置の決定 . .	159	§ 4.6-3 不完全な構造	187
§ 4.3-4 分子位置決定の実例 .	160	4.7 パラメーターの決定	188
4.4 部分から全体へ	162	§ 4.7-1 結晶構造を表現するパラ メーター	188
§ 4.4-1 重原子法と同型置換法 .	163	§ 4.7-2 パラメーターの正確な決定	189
§ 4.4-2 フーリエ合成と差の合成	164	§ 4.7-3 パラメーターの精度と有意 性	190

5 結晶構造解析の数学

5.1 変換の数学	191	変換	205
5.2 フーリエ変換の諸性質 . . .	194	§ 5.2-7 問題	207
§ 5.2-1 フーリエ変換の定義 .	194	§ 5.2-8 極座標によるフーリエ変 換	207
§ 5.2-2 フーリエ逆変換	195	§ 5.2-9 原子構造因子	208
§ 5.2-3 特別な関数のフーリエ変 換	195	§ 5.2-10 熱振動の影響	209
§ 5.2-3 問題	201	§ 5.2-11 フーリエ級数とフーリ エ成分	211
§ 5.2-4 関数の和のフーリエ変換	201	§ 5.2-11 問題	212
§ 5.2-5 週期関数のフーリエ変換	202	§ 5.2-12 フーリエ変換とフーリ エ級数との関係	214
§ 5.2-6 Convolution (たたみ込 み)	203	§ 5.2-13 フーリエ級数の微分 .	216
§ 5.2-7 Convolution のフーリエ 変換	205	§ 5.2-14 フーリエ級数の積分 .	218
		5.3 線型変換の代数学	220

§ 5.3-1	マトリックス演算	220	§ 5.4-3	熱振動テンソルの変換	238
§ 5.3-1	問題	224	§ 5.4-4	回転のマトリックス	239
§ 5.3-2	連立1次方程式	224	5.5	対称操作	239
§ 5.3-3	マトリックスの固有方程 式	225	§ 5.5-1	対称操作のマトリックス による表現	239
§ 5.3-4	長円体の主軸	226	§ 5.5-2	特殊位置	241
§ 5.3-5	最確値と標準偏差	227	§ 5.5-2	問題	242
§ 5.3-6	最小2乗法	229	§ 5.5-3	結晶構造因子の変換	242
§ 5.3-7	誤差の伝播	232	§ 5.5-3	問題	244
5.4	結晶格子の変換	233	5.6	強度の統計	244
§ 5.4-1	結晶軸の変換	233	§ 5.6-1	強度の分布	244
§ 5.4-2	基本テンソル	237	§ 5.6-2	対称中心の判別	245
§ 5.4-2	問題	238	§ 5.6-3	対称操作の影響	248

6 結晶構造解析の計算

6.1	電子計算機の利用	250	6.4	フーリエ合成	278
§ 6.1-1	計算機とプログラム	250	§ 6.4-1	フーリエ合成の一般式	278
§ 6.1-2	UNICS の基本的な考 方	252	§ 6.4-2	対称操作の取扱い	282
§ 6.1-3	三角関数の計算	255	§ 6.4-3	高い対称性の場合	286
§ 6.1-4	標準偏差の計算	256	§ 6.4-4	任意の切り口の計算	286
6.2	観測データの処理	257	§ 6.4-5	異常分散を含んだ場合	287
§ 6.2-1	データ処理の過程	257	§ 6.4-6	合成結果の表現	288
§ 6.2-2	フィルム因子と平均強度	258	§ 6.4-7	最小関数	292
§ 6.2-3	Lorentz, 偏光因子等の 補正	258	6.5	パラメターの関数	292
§ 6.2-4	吸収補正	260	§ 6.5-1	ベクトルの長さと方向	292
§ 6.2-5	相対尺度の決定	262	§ 6.5-2	原子間距離および角度の 計算	293
§ 6.2-6	絶対尺度の決定	264	§ 6.5-3	テンソルの主軸	296
6.3	結晶構造因子と最小2乗法	265	§ 6.5-4	原子の非等方性熱振動	297
§ 6.3-1	結晶構造因子の計算	265	§ 6.5-5	分子の慣性率と最適平 面	299
§ 6.3-2	最小2乗法	268	§ 6.5-6	分子の剛体振動	302
§ 6.3-3	特殊位置の原子	273	§ 6.5-7	熱振動による原子間距離 の補正	304
§ 6.3-4	最小2乗法の適用条件	275			
参考文献		306			

問題解答	308
付録Ⅰ 空間群決定の表	320
付録Ⅱ (a) 回転写真による回転軸週期決定の表	330
(b) ワイセンベルグカメラの目盛設定の表	335
付録Ⅲ 原子中心と Patterson 関数の中心の値の表	337
付録Ⅳ 5020 UNICS 使用法	344
1. プログラムカード	345
2. データーの構成	346
3. データーカード	346
4. 標準データー形式	348
5. 何もやらないサブルーティン (Dummy Subroutine)	355
6. プログラム使用法	355
RSLC-3 格子定数の決定	355
RSWS-3 対称中心判定	358
RDTR-3 反射データー処理	360
RSSFR-3 構造因子およびフーリエ合成	370
RSDLS-3 対角近似最小 2 乗法	378
RSSFA-3 結晶構造因子	378
RSFLS-4 完全マトリックス構造因子, 最小 2 乗法	382
RSDP-4 原子間距離および角度	387
RSBP-3 分子平面の計算	390
RSMV-4 分子の剛体振動	391
付録Ⅴ (a) ワイセンベルグフィルム上の極座標	巻末図
(b) ワイセンベルグフィルム上の逆格子座標	巻末図
索引	394

1 概 論

1.1 序 説

§ 1.1-1 原子を見る眼

物質が原子や分子から成り立っていることは今では当たり前すぎて誰も不思議には思わない。物理学者は原子よりはるかに小さな原子核や素粒子を問題にしている。素粒子のさらに内部の構造や、また宇宙の かなた にある超高温、超高压の世界には、われわれのはかり知ることのできない不思議な世界があるであろう。しかしまた一方、われわれのまわりのふつうの原子からできている世界もまたおどろくべき多様性に満ちている。そして、この日常の世界の現象を原子とその間に働く作用の法則から理解しようとして一歩ふみ込むと、われわれは人間の思考力がきわめて一面的でしかないことを思い知らされる。人間は物をこわし分析する能力は優れている。実際、人間は物をこわし、原子や素粒子を分離し、その運動の法則を記述する量子力学を築き上げた。しかし逆に、もっとも簡単な原子でも、それをたくさん集めたときどのような形になるかを量子力学だけで予言することは不可能であったろう。われわれのできることは、たとえば水素原子が2個で分子を作り、また低温でその分子が集まって結晶を作ることがわかった後で、その状態の自由エネルギーを計算し、それ以外の仮想的な構造よりも安定だという結論を出すことである。今日偉大な成果をおさめつつある物性論や構造化学、また分子生物学等でも事情は同様である。われわれはまず、ある物質の原子的構造を実験的に知った上で、初めてその中で光や電子やその他の粒子がどのように振舞うかを明らかにすることができるのである。

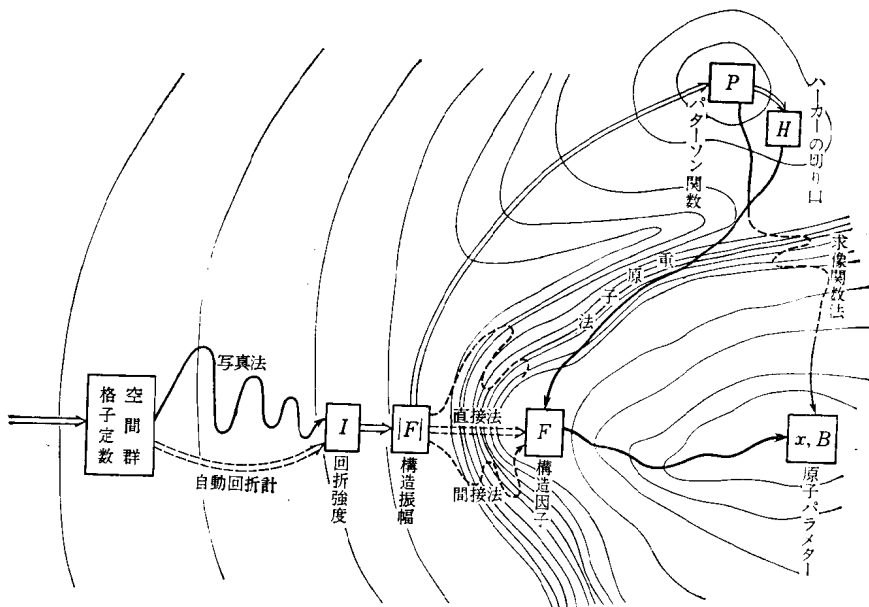
われわれは物質の原子的構造を知るためにさまざまな実験手段を持っている。これらの方法はそれぞれ一長一短があり、対象や目的に応じて使い分けをしなければならない。しかし、もし原子を直接眼で見ることができたらこれほど有力な手段はない。ふつうの可視光の波長は原子の数千倍であって、いくら顕微鏡の倍率を上げてでも原子を見るわけにはいかない。原子よりはるかに短い波長を持った電子線は容易に作ることはできるが、電子顕微鏡は収差等のためにまだ原子を見られるところまでにはいっていない。今日までに原子を直接見ることに成功したのは Müller の冷陰極電子顕微鏡だけであり、Müller の業績はこの意味で画期的である。しかし、これは特殊な状態にある金属の表面だけにしか用いることができない。これにくらべるとX線は間接的にはあるが、結晶でさえあればすべ

ての物質の原子の像を見るのに用いることができる。

今日の物質構造に関するわれわれの知識はX線がなかったらひどく貧弱なものであったに違いないし、また今後当分これ以上に有力な方法がでるとは考えられない。しかしながら、X線で原子を見るのは顕微鏡で物を見るように簡単にはいかない。それはX線に使うレンズがないからである。もしレンズのない顕微鏡で物を見ようとする学者があったら人はその非常識を笑うであろう。しかし、X線結晶解析はレンズがなくても物は見えることを教えてくれたのである。しかしそれは決して簡単なことではない。そのためには骨の折れる測定、広い予備知識、膨大な計算、そして時には優れた直観力が必要になる。その過程はわれわれの住む現実の世界から、原子の程度の微小な世界へ道を探し探し行く旅路にも似ている。その旅路の案内書、それが本書の主題である。

§ 1. 1-2 原子の世界への道

1.1-1 図に構造解析のおよその手続きを1つの地図のように示してある。結晶は後で



1.1-1 図

くわしく説明するように、ある一定の原子配列が週期的にくり返されたものであり、そのくり返しの単位を **単位格子** と名づける。結晶構造解析の目的はその単位格子の中の原子の配列を決めることにあるが、そのためには、まず単位格子の大きさと対称性を知らなけ

ればならない。これは決まった方法にしたがってやれば特別な苦勞をせずに必ずできることであり、そしてまた目的によっては、ここまで来れば何もそれから先の苦勞の多い奥地へ分け入らなくても十分な場合もある。したがって、結晶解析を本格的にやらない人でも、ここ迄の筋道を理解しておくことはきつと役に立つに違いない。さてこれから先は長い苦勞の多い、しかし決して難しくない道が続く。これがX線回折強度の測定である。普通の結晶解析では測定しなければならない点の数は数百から数千になる。そしてこの回折強度の測定値から構造振幅 $|F|$ と呼ばれる量のデーターの組を得ることができる。 $|F|$ のデーターは実験の終りであり、逆にまたすべての構造解析の出発点である。ここ迄は、はっきりした道がついており、根気さえあれば誰でも来ることができる。しかしこれから先は違う。その時その時により異なった道を通らなければならない。どちらの方向に進めばよいか、どうしたら道が見つかるかに研究者の経験と **かん** が最も要求されるところである。

このような困難が起こる原因は後にくわしく述べるが、回折強度から実像を得ようとするればいつでも必ず起こってくる本質的な問題であり **位相問題** と呼ばれている。さて、もし登山者がこのような道のない岩場にさしかかったとすれば、たぶん3つの方法のどれかをとるであろう。第1は、とにかく岩場にとりついてしまうことである。いくらかでも登りやすそうな所を見つけて少しずつ登って行く。あぶなくなれば引返してまた別の場所を登る。やってはためしやってはためし最後には上に到達する。しかしこれと別の方法を取る人々もいる。岩場に取りつかないでその下に沿って歩いて、どこかにもっと登りやすい所がないかを探してみる。もし山がすっかり岩場に取り囲まれていたら結局はどこかでむずかしい登りをやらなければならない。それでも、まわりの道を歩いてみることで、どこかの台地にたどりついて、全体をもっとよく眺めて見通しをつけることができるかも知れない。また、別の人々ももっと勇敢に真正面から攻撃して何とか道を作ろうとする。急な場所にははしごを掛け、あぶない所には鎖を固定し、最後には立派な道にしてしまう。これには恐るべき努力がいるであろうし、いつもうまくいくとは限らない。しかし、1度道ができれば後は誰でもやすやすと登ることができるようになる。結晶解析の場合も位相問題の難関を乗り切るために大きく分けて3つの方法が取られる。

第1の方法は **間接法** と呼ばれなんらかの手がかりを見つけて少しずつ進んで行くことになる。すべての場合に共通する方法がないので研究者の経験と **かん** が非常にものになる。一方、この難関を迂回するために回折強度そのものから出発して行ける所まで進むこともある。その行き着く先が **Patterson の関数** と呼ばれるものである。この関数を得ることは計算量の問題を除いては特別な困難はない。Patterson 関数から原子

座標を求めるには、やはりかなりむずかしい問題があるので、Patterson 関数を求めることは必ずしも目標に近づいたことにならないかも知れないが、しかし、Patterson 関数は $|F|$ の組よりはるかに見通しが良い場合が多く、特にほかに適当な手がかりがない場合はもっとも有力な方法である。第3に直接道をつけようとする方法を **直接法** という。直接法はまだすべての場合に成功するとは限らない。しかし、最近の直接法の進歩はしだいに結晶解析の姿を変えつつあり、これが電子計算機と結びつけば、ボタンを押しただけで構造が解けるような自動化も決して夢ではない。

さて、このような方法のどれかによって位相問題の難関を乗り切ったとするとわれわれはようやく原子の世界の姿に接することができる。しかし、この段階ではまだかなり漠然とした結果でしかない。もっとはっきりした結果に到達するためにはまだまだ多くの計算をくり返さなければならない。一昔前はこの道は耐えられないほど長い道であった。そしてたいていの場合はどこか途中で妥協点を見つけて終りにしたものであった。しかし、電子計算機の発達した現在ではここには原理的な困難はない。十分大型の電子計算機が十分の時間使えるなら自然に終点まで行くことができる。しかし、どこが終点になるかは電子計算機の性能によるのではなくて、最初の $|F|$ の精度によるのである。原子の配置に関するすべての知識は $|F|$ の値だけからしか導かれぬ。電子計算機のない時代には計算の労力のために $|F|$ に含まれているすべての情報を有効に生かすことはできなかった。しかし今日では、最終結果の良さは直接に $|F|$ の良さに関係している。したがって、解析の方法が発達すればするほど $|F|$ の測定精度、すなわち回折強度の測定精度を上げることがきわめてたいせつなこととなる。

さて、以上が原子の世界に行きつくまでの道の概観である。実際の具体的な結晶を取扱うときはここに現われないさまざまな予想外のできごとにぶつかるに違いない。構造解析の道もここに示されていない別の方法を使わなければならないこともある。しかし、1度でも標準的な方法で簡単な構造を解析してみれば、他の多くの変化にどう対処していけばよいかはおのずからわかるようになるであろう。

1. 2 結晶解析の基礎

物理学は常に数多くの現象をできるだけわずかの原理で統一的に説明しようとするものである。結晶解析そのものは物理学の1部であるよりは物理学の生み出した技術であるが、その基礎もまたごくわずかの基本的な考えから成り立っている。そこで、まず「結晶解析

の方法を理解するにはどれだけわずかのことを知っていればよいか」を述べておこう。また一方、このような原則を実行しようとするれば、いろいろの細かい知識を必要とする。そこで、次に「結晶解析を実行するにはどれだけたくさんを知らなければならないか」を述べることにする。この章に出てくる数式についての証明は後にあたえることにする。したがって、記号のくわしい証明もここでは行なわない。

§ 1.2-1 3つの基本的事実

結晶解析法の原理を理解するには次の3つの基本的事実を知っていればよい。

(a) 物質によるX線の散乱は物質中の電子密度 ρ によって起こり、その散乱振幅は個々の電子による散乱波の重ね合わせであたえられ、その散乱強度は振幅の絶対値の2乗に比例する。

(b) 結晶内では ρ は3次元の週期性を持っている。

(c) 物質は原子から成り立ち、同一種類の原子の中の電子密度はどの物質でもほとんど同じである。

以上の基本的事実はいずれも厳密なものではない。しかし、本書では上の事実が成り立たないときにどのような現象が起こり、どのような方法が必要かという問題にはふれない。むしろふつうの結晶解析法とは上の事実が成り立つ範囲内で有効な技術であると考えておくことにする。

§ 1.2-2 結晶解析の基礎方程式

以上の事実から導かれる式の中でもっとも基本的なのは次の3式である。これを**結晶解析の基礎方程式**と呼ぶことにする。

$$|F(hkl)|^2 = I(hkl) \quad (1)$$

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2)$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (3)$$

(1) 式の右辺の I は結晶によるX線の回折強度の測定から直接に得られる量であり、左辺の F は**結晶構造因子**と呼ばれ、原子の配置に直接関係した量である。(2) 式は原子配置から構造因子を計算する式で、(3) 式は逆に構造因子から結晶中の電子密度を