

# 無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日1時間目114M講義室

第12回 7月8日

結晶格子 面の間隔 X線回折 ブラッグの法則 (20章材料2:固体)

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

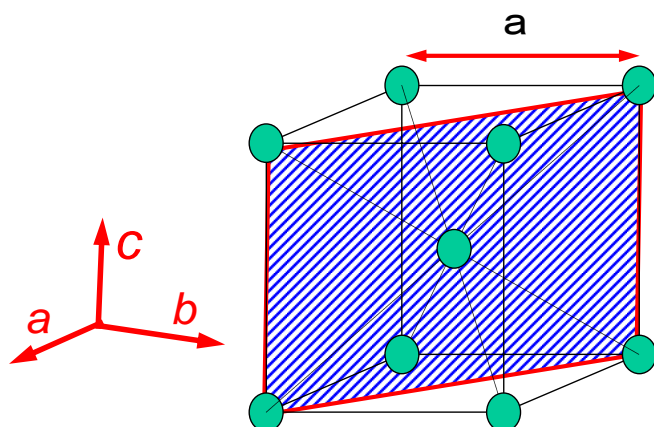
主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

7月1日

(1) 格子定数 $a$ の体心立方格子を考える.

- ① 単位格子を図示せよ. 格子点の原子を球で表せ.
- ② ①で描いた図の中に(110)面を書き入れよ. (110)面には斜線を引いて他の面と区別できるようにせよ.



立方格子の単位格子は三辺の長さが全て等しい立方体です.

立方晶系 P, I, F

$C_3$ 軸4本

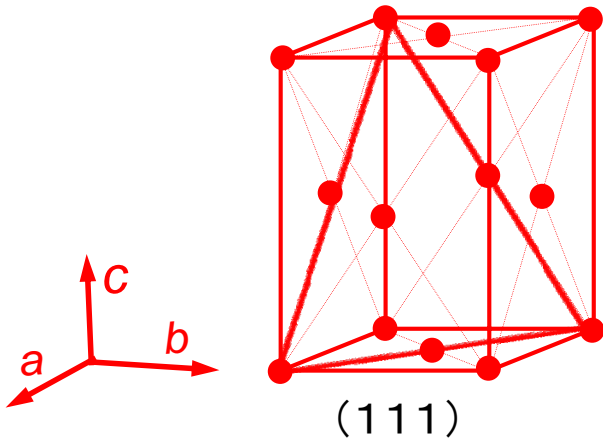
$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

2

(2) 斜方晶系の面心格子を考える.

① 単位格子を図示せよ. 格子点の原子を球で表せ.

② ①で描いた図の中に(111)面を書き入れよ. (111)面には斜線を引いて他の面と区別できるようにせよ.



「斜」という文字が入っていますが単位格子ベクトルは直交しており、斜めではない.

斜方晶系の単位格子は三辺の長さが全部異なる直方体です.

三辺のうち一辺だけ異なっていると正方晶系です.

斜方晶系 P, C, I, F C2軸3本  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

単位格子:

3つの長さ( $a, b, c$ )と

3つの角度( $\alpha, \beta, \gamma$ )で規定される

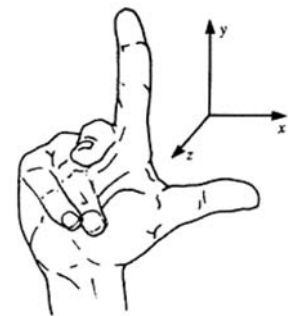
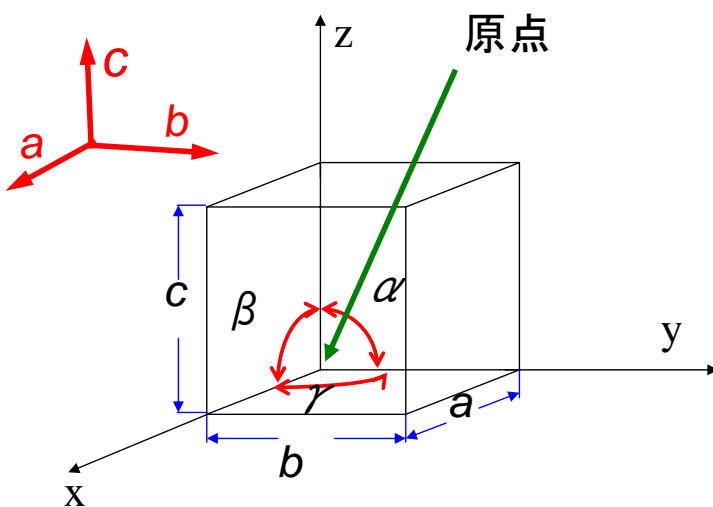


FIGURE 1.28 The right-handed rule for labelling axes.

右手系座標の取り方

- $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ⇨ 立方晶
- $a \neq b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ⇨ 正方晶
- $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ⇨ 斜方晶

## 7晶系と14種類のブラベ格子

7晶系		回転対称	
立方晶系	P, I, F	$C_3$ 軸4本	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方晶系	P, I	$C_4$ 軸1本	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
三方晶系	P(R)	$C_3$ 軸1本	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
六方晶系	P	$C_6$ 軸1本	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
斜方晶系	P, C, I, F	$C_2$ 軸3本	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
単斜晶系	P, C	$C_2$ 軸1本	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系	P	なし	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$

P: 単純格子  
 I: 体心格子  
 F: 面心格子  
 C: 底心格子

5

74

## 7晶系と14種類のブラベ格子

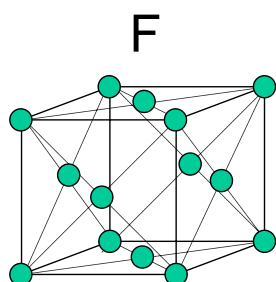
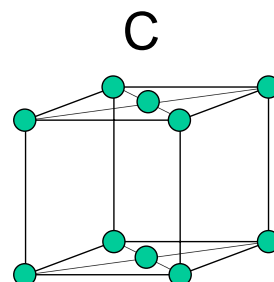
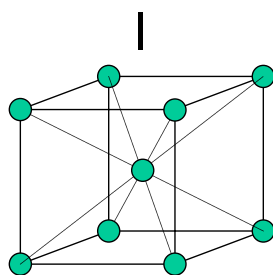
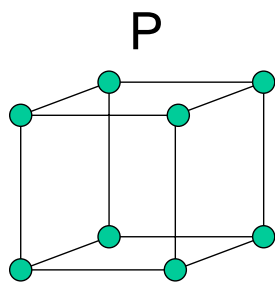
晶系	単位格子	対称	格子定数と角度
立方晶系	P, I, F	$C_3$ 軸4本	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方晶系	P, I	$C_4$ 軸1本	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
斜方晶系	P, C, I, F	$C_2$ 軸3本	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
単斜晶系	P, C	$C_2$ 軸1本	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系	P	なし	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$
六方晶系	P	$C_6$ 軸1本	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
三方晶系 (菱面体晶系)	P(R)	$C_3$ 軸1本	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ $(a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ)$

P: 単純格子  
 I: 体心格子  
 F: 面心格子  
 C: 底心格子

(注) 三方晶系(菱面体晶系)は六方格子で記述することもできる。

6

4種類の格子：単純格子(P)、体心格子(I)、面心格子(F)、底心格子(C)



単純格子(P)

体心格子(I)

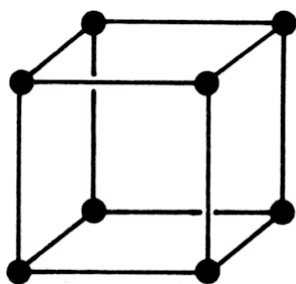
面心格子(F)

底心格子(C) (他に(A),(B)もある)

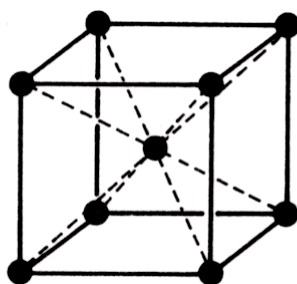
14種類のブラベ格子

立方晶系 P, I, F

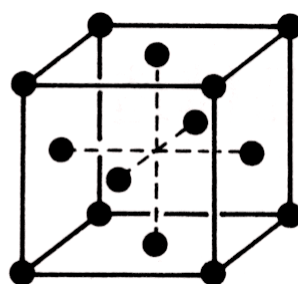
$$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



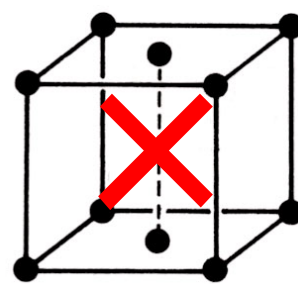
1



2



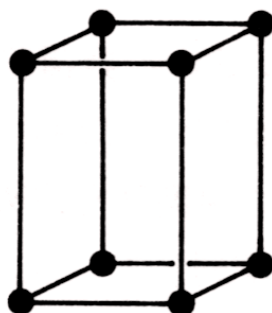
3



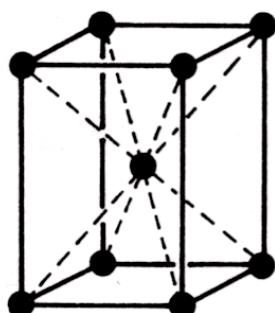
底心立方格子  
Cはブラベ格子  
に含まれない!

正方晶系 P, I

$$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

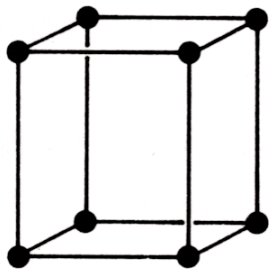


4

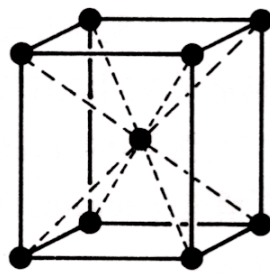


5

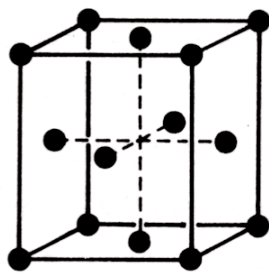
斜方晶系 P, I, F, C  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



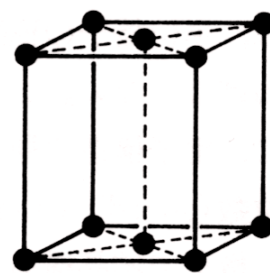
6



7

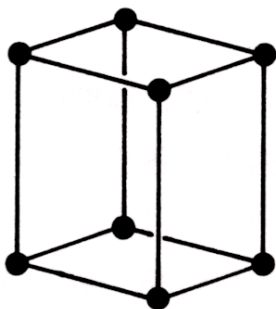


8

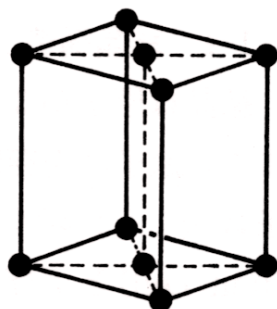


9

单斜晶系 P, C  $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$



10



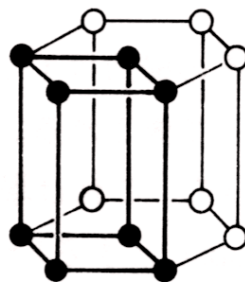
11

三斜晶系 P  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$



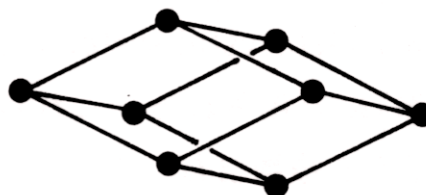
12

六方晶系 P  
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



13

三方晶系(菱面体) P(R)  
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

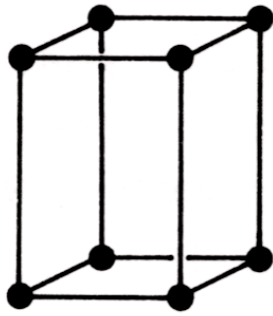


14

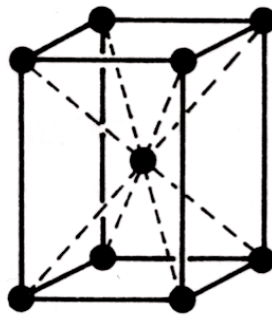
問題 下に示した面心正方格子は、なぜ14種類のブラベ格子のなかに含まれないのか？

正方晶系 P, I

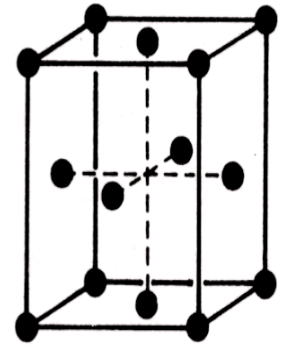
$$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



単純正方格子P



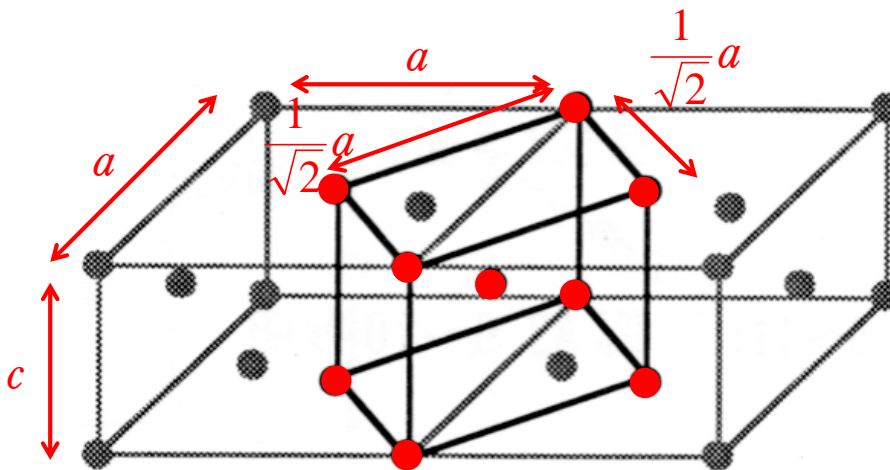
体心正方格子I



面心正方格子Fは  
ブラベ格子に含まれ  
ないのか？

11

答 格子定数が $a, a, c$ の面心正方格子は、格子定数が $\frac{1}{\sqrt{2}}a, \frac{1}{\sqrt{2}}a, c$ の体心正方格子と同じである。

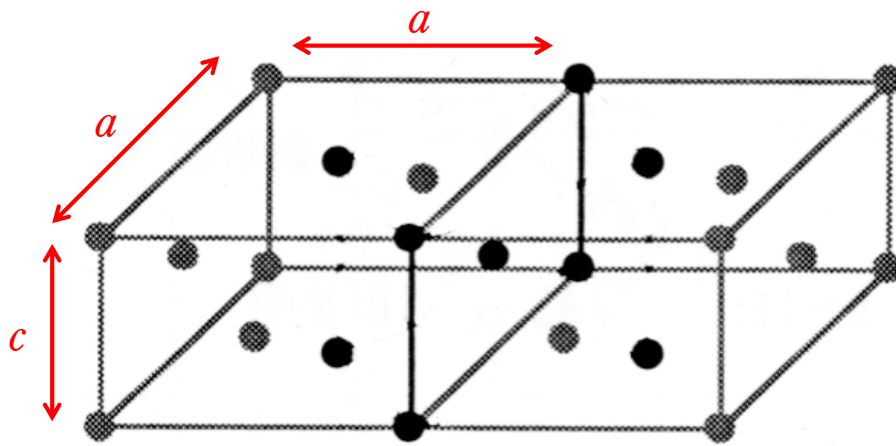


このように、単位格子の取り方によって重複する場合があるために7種類の結晶系すべてにP, I, F, Cの4種類があるわけではなく、合計14種類になっている。

「物質の対称性と群論」今野豊彦著、共立出版(2001)

12

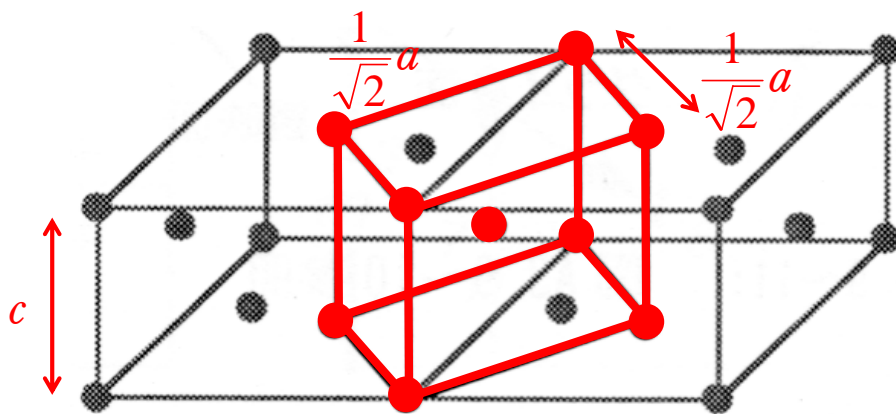
格子定数  $a, a, c$



面心正方格子

13

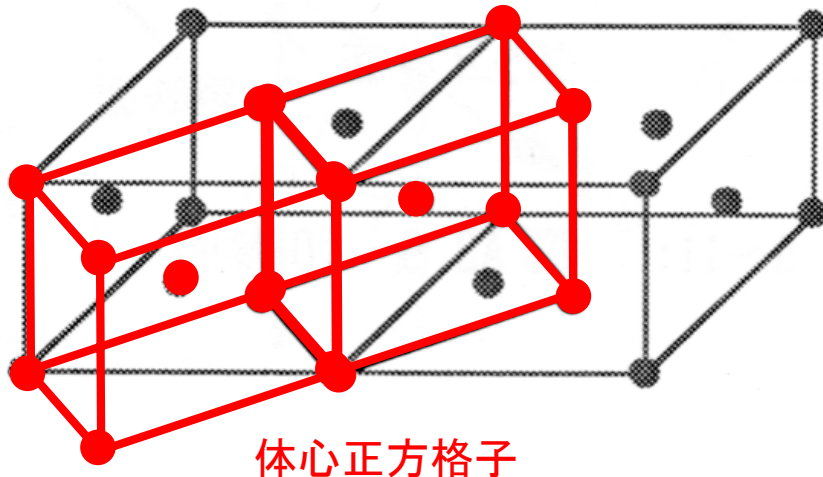
格子定数  $\frac{1}{\sqrt{2}}a, \frac{1}{\sqrt{2}}a, c$



体心正方格子

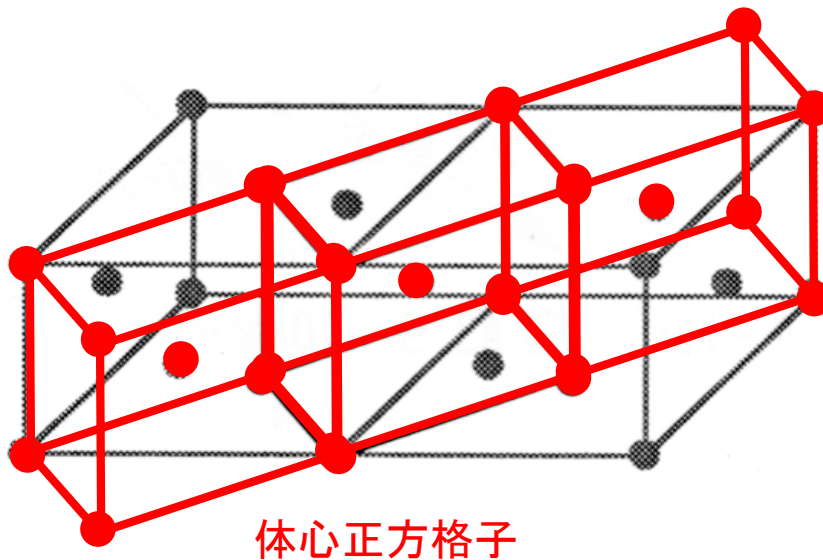
14

格子定数  $\frac{1}{\sqrt{2}}a, \frac{1}{\sqrt{2}}a, c$



体心正方格子

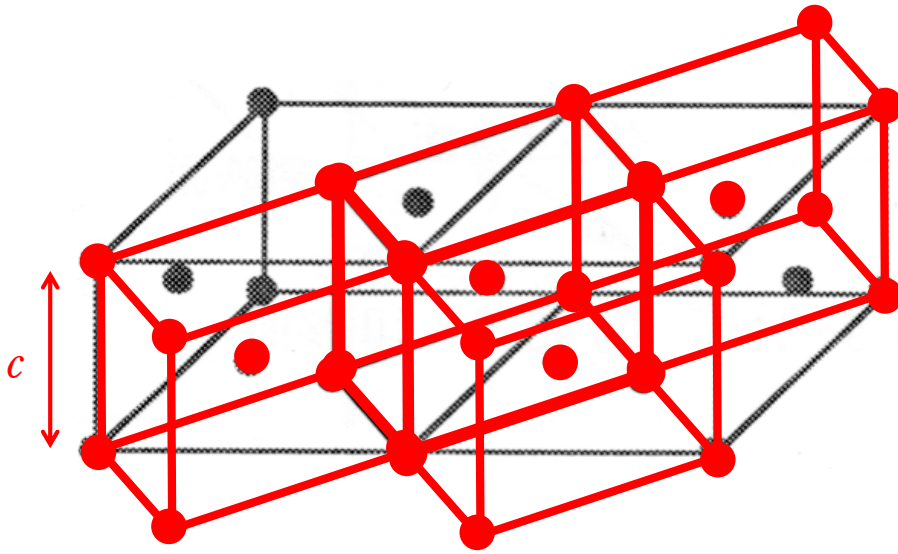
格子定数  $\frac{1}{\sqrt{2}}a, \frac{1}{\sqrt{2}}a, c$



体心正方格子

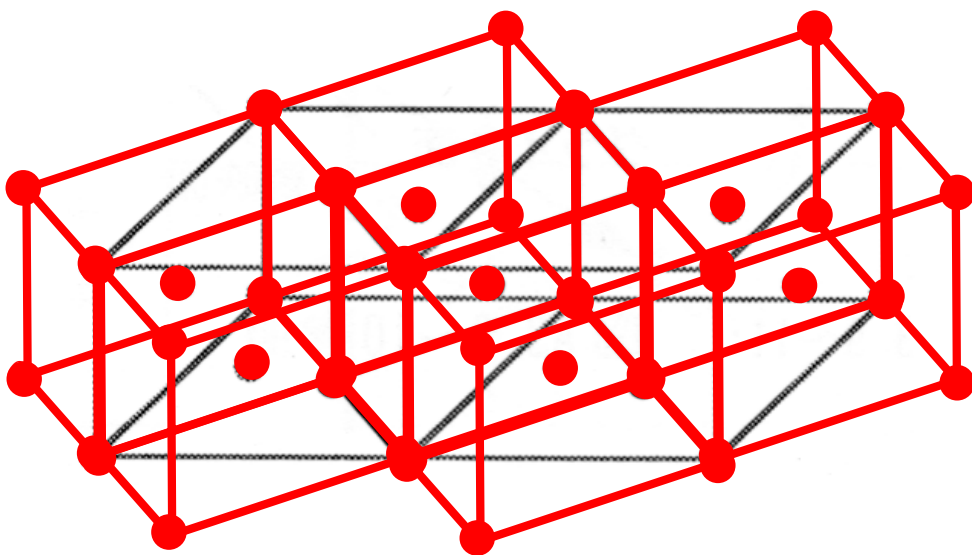


格子定数  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ ,  $c$

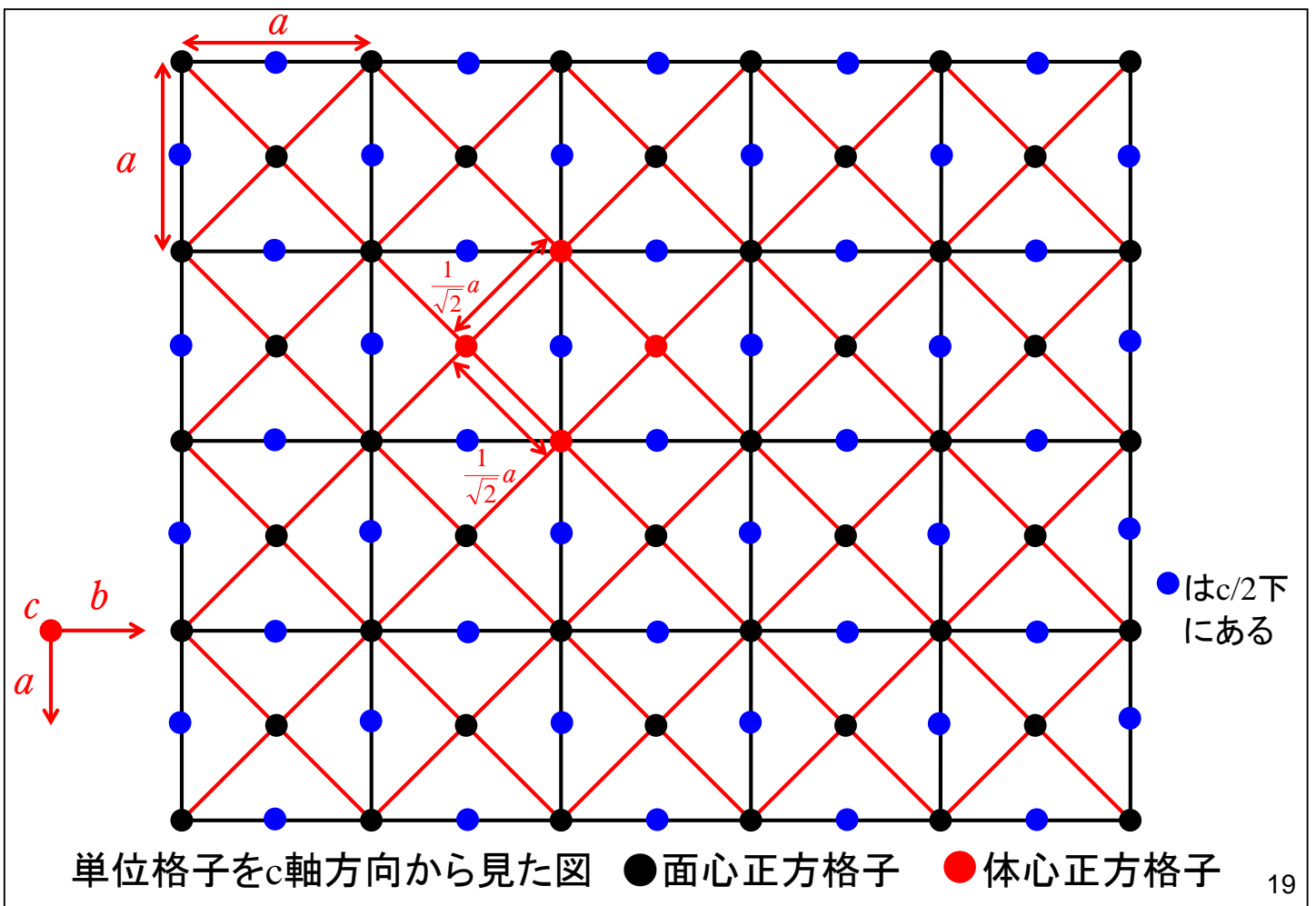


体心正方格子

格子定数  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ ,  $c$



体心正方格子



19

単位格子を上下、左右、前後の3方向に繰り返していけば、結晶ができあがる。このとき単位格子を回転させてはいけなくて、あくまでも単位格子を平行移動させるだけである。だから単位格子は必然的に円錐や三角錐でなく、立方体、直方体などの平行六面体となる。この平行六面体がどのような形をしているか、つまり単位格子がどのような対称性をもっているかで7種類の結晶系に分類することができる。対称性の高い方から、立方晶(等軸晶)、正方晶、三方晶(菱面体晶)、六方晶、斜方晶(直方晶)、単斜晶、三斜晶である。

このように単位格子自身を持つ対称性では7種類に分類されるのだが、これにさらに並進対称性も考えて分類すると14種類となる。これが、ブラベー格子である。並進対称性とは、どう平行移動させたときに元と重なるかである。

単位格子である限り、単位格子の一辺分の長さをその辺に平行に平行移動させれば、元と重なるから(当たり前)、単位格子は一辺分の並進対称性は必ず有しているといえる。

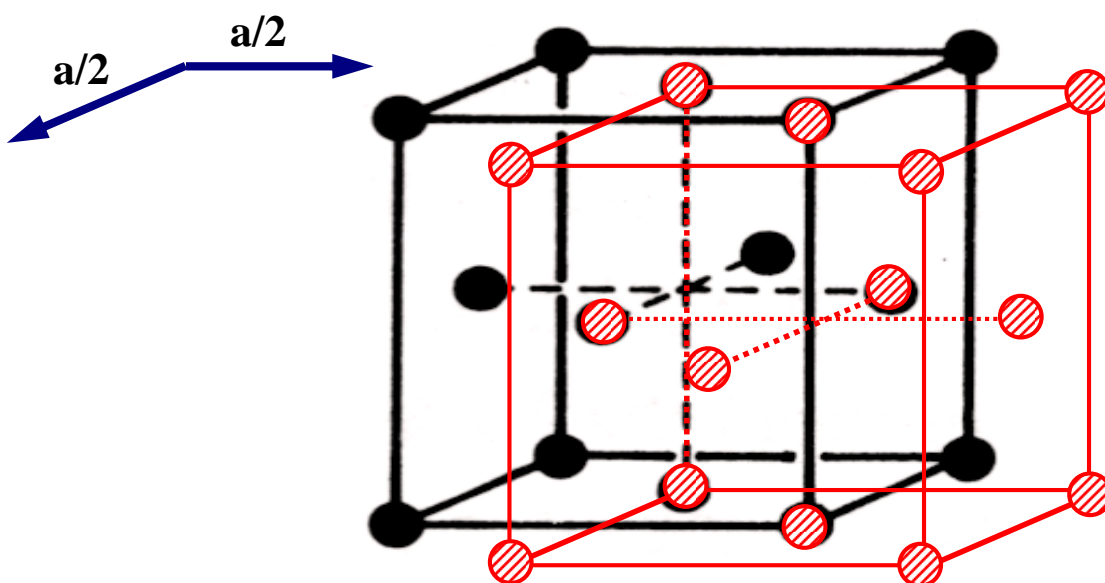
種類が増えるのは、面心や体心にも原子が存在した場合のためである。**例えば立方晶の面心に原子があれば、単位格子一辺分も動かさなくても、例えば $(a/2, a/2, 0)$ 動かすだけで、元と重なる。**これは動かす距離が一辺分より小さいから(一辺の整数倍で表現できないから)、面心に原子がないものとは別に考える必要がある。**面心に原子があるものと、ないものでは並進対称性がちがう**のである。

ちなみに**面心や体心以外の場所に原子を追加してもブラベー格子にはならない。**そのような原子は他の原子と同じ環境にない(その原子を中心に見たときの配列が違う)からである。

「物質の対称性と群論」今野豊彦著, 共立出版(2001)

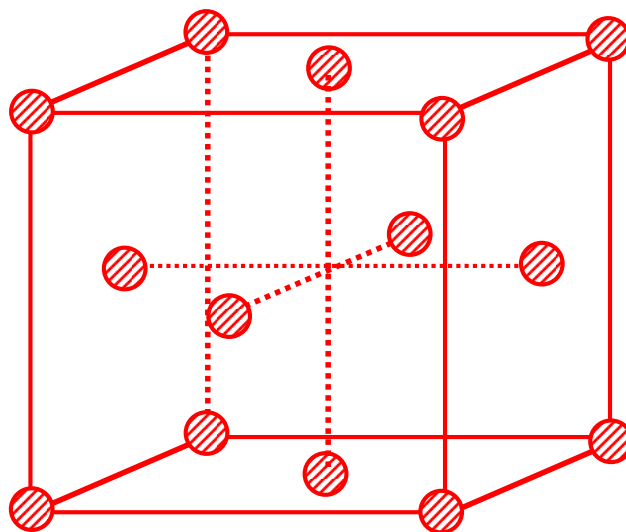
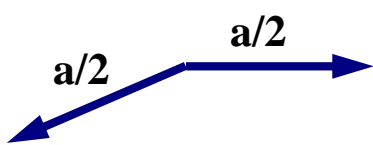
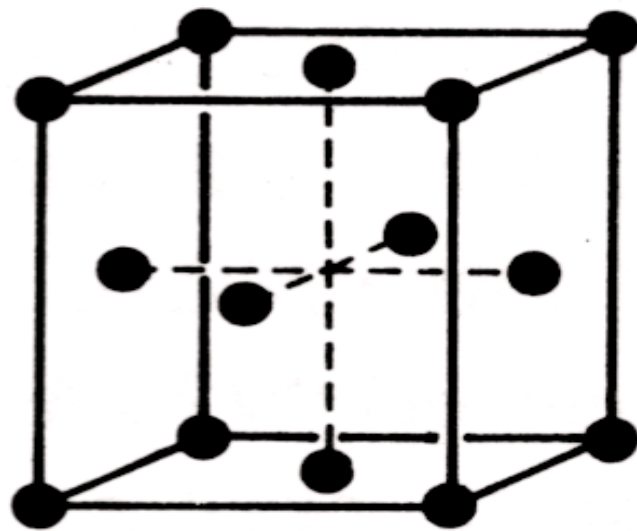
21

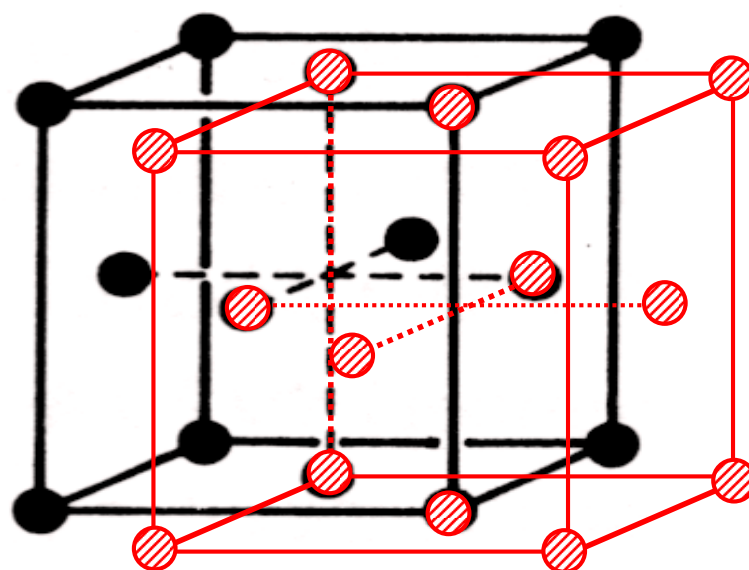
立方晶の面心に原子があれば、単位格子一辺分も動かさなくても、例えば $(a/2, a/2, 0)$ 動かすだけで、元と重なる。



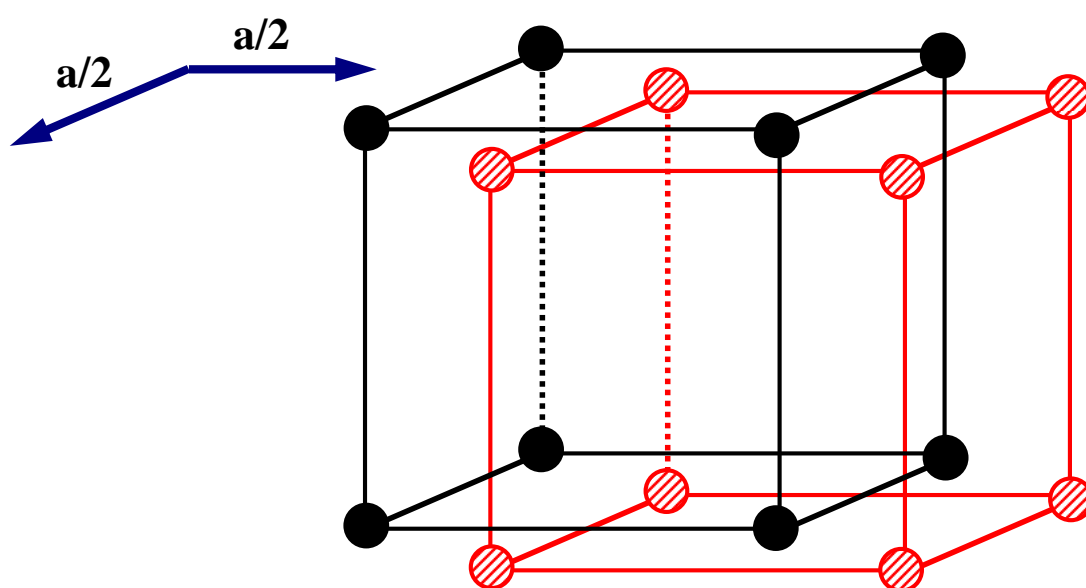
● :元の面心立方格子

◐ :  $(a/2, a/2, 0)$  平行移動した面心立方格子





単純立方晶では  $(a/2, a/2, 0)$  動かしても、元と重ならない。



- : 元の単純立方格子
- (斜線) :  $(a/2, a/2, 0)$  平行移動した単純立方格子

このように考えていくと、7種類の結晶系すべてについて、体心に原子がある場合、面心(6面全部)に原子がある場合、底心(2面の中心)に原子がある場合と場合分けして考える必要が出てくるわけだが、単体格子のとり方を変えると

面心正方晶  $\rightleftharpoons$  体心正方晶

など**同等のものが多数存在するため、重複を消すと全部で14種類となる。**

「物質の対称性と群論」今野豊彦著, 共立出版(2001)

27

## 任意の面の表し方

(1) 面と各軸との交点座標  $(x, y, z)$  を求める.

(2) 座標  $(x, y, z)$  を各格子定数で割った逆数  $(h, k, l)$  を求める.

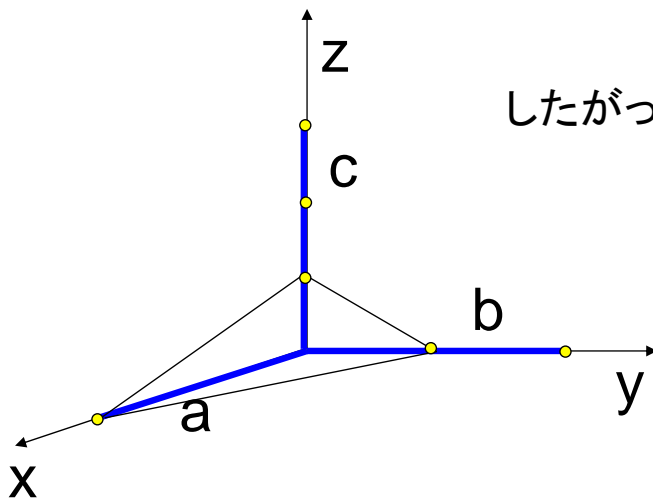
$$h = \frac{a}{x}, \quad k = \frac{b}{y}, \quad l = \frac{c}{z}$$

(3) 座標成分を最小整数比に直し, 括弧にくくって表す.

28

ある平面がX, Y, Z軸とそれぞれ $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$ で交わる場合、その面は $(hkl)$ 面とよばれる。ただし、 $hkl$ の値は整数とする。

左は、X軸を $a$ , Y軸を $b/2$ , Z軸を $c/3$ で切っている面



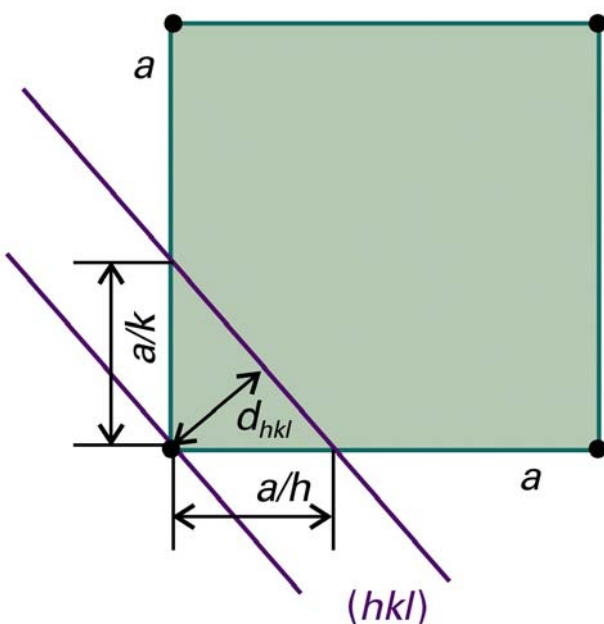
したがって、 $h = 1, k = 2, l = 3$

この面は、 $(1\ 2\ 3)$ 面

29

### (b) 面の間隔

ミラー指数は、面と面の間隔を表すのに非常に役立つ。図20・11に示す正方格子における $\{hk0\}$ 面の間隔は次式で与えられる(次ページ参照)。



$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}, \quad d_{hk0} = \frac{a}{(h^2 + k^2)^{1/2}} \quad (20 \cdot 1)$$

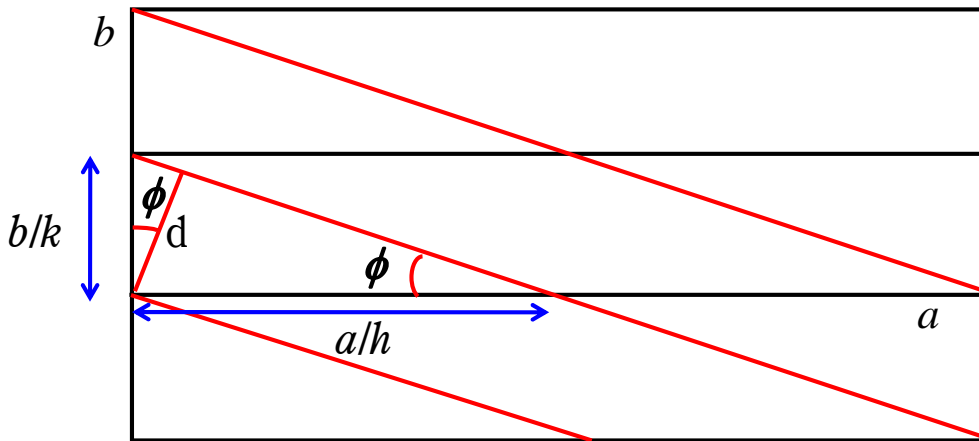
三次元の立方格子に拡張すると、

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (20 \cdot 2)$$

一般的な斜方格子では次式になる。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (20 \cdot 3)$$

## 面間隔 $d$ と格子定数の関係式の導出



$\sin^2\phi + \cos^2\phi = 1$  であるから

$$\begin{cases} \sin\phi = \frac{d}{a/h} = \frac{hd}{a} \\ \cos\phi = \frac{d}{b/k} = \frac{kd}{b} \end{cases} \quad \frac{h^2d^2}{a^2} + \frac{k^2d^2}{b^2} = 1$$

$$\therefore \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

三次元に拡張すると

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

31

ミラー指数が $(hkl)$ の面間隔 $d_{hkl}$ と、 $n$ 倍の $(nh, nk, nl)$ である面間隔 $d_{nh,nk,nl}$ の関係

$$\frac{1}{d_{nhnknl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} = n^2 \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{n^2}{d_{hkl}^2}$$

$$\therefore d_{nhnknl} = \frac{d_{hkl}}{n}$$

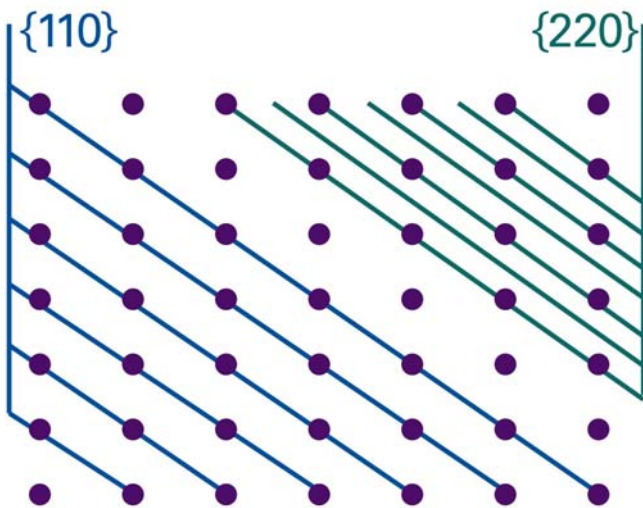


図20・12  $\{220\}$ 面の間隔は、 $\{110\}$ 面の間隔の半分である。  
一般に、面 $\{nh,nk,nl\}$ の間隔は、 $\{hkl\}$ 面の間隔の $n$ 分の1である。

32



## 例題20・1 ミラー指数の使い方

$a=0.82\text{nm}$ ,  $b=0.94\text{nm}$ ,  $c=0.75\text{nm}$ の斜方単位胞の(a){123}面と,  
(b){246}面の両間隔を計算せよ.

解法 (a) (20・3)式に格子定数とミラー指数を代入する.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1^2}{0.82^2} + \frac{2^2}{0.94^2} + \frac{3^2}{0.75^2} = 22.0$$

$$d^2 = 0.0454 \quad \therefore d = 0.213\text{nm} \quad \text{答. } 0.21\text{nm}$$

(b) {246}面のミラー指数は{123}面の2倍である. したがって  
面間隔は $1/n$ である. 答. 0.11nm

---


$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (20\cdot3)$$

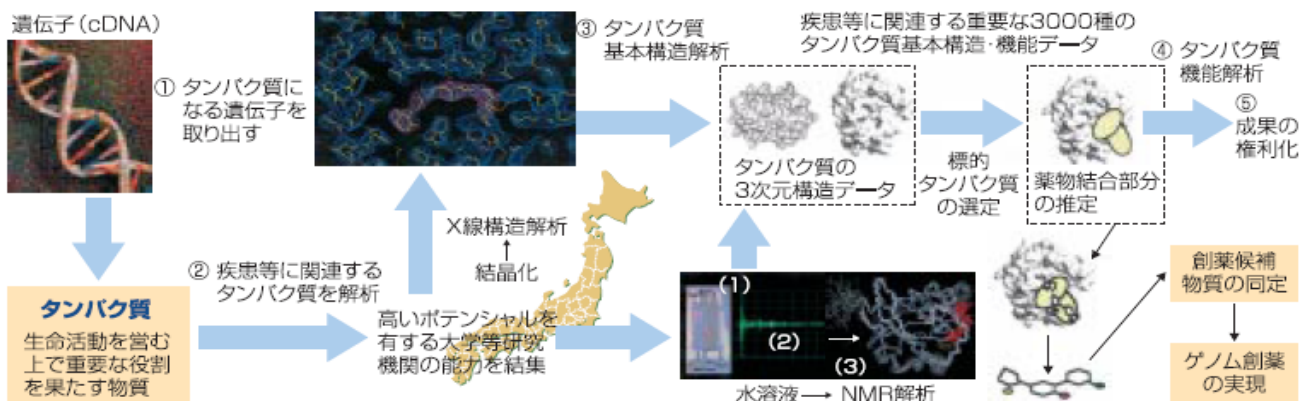
33

# タンパク3000プロジェクト

<http://www.mext-life.jp/protein/>

## プロジェクトの概要と目的

わが国発のゲノム創薬の実現等を目指し、世界最先端設備（NMR、大型放射光施設等）を駆使し、産官学の研究能力を集集して平成18年度までに生命を司るのに重要なタンパク質のうち1/3に相当する約3000種類以上のタンパク質の基本構造およびその機能の解析を行う。それに基づく薬剤設計や解析結果の特許化等を図ることにより、わが国発のバイオテクノロジーを駆使するゲノム創薬の実現に貢献し、ひいては医薬品生産額の増加や国際協力の強化等によりわが国の経済発展に資する。



2002－2006年の5年間に約600億円の研究費が投じられた。

34

# タンパク質研究が切り拓く世界

文部科学省タンパク質関連研究プロジェクト紹介

タンパク質3000プロジェクト  
ターゲットタンパク質研究プログラム

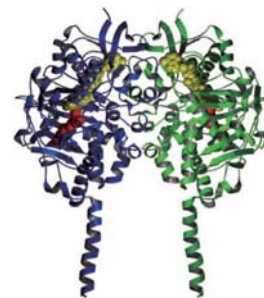
## 数字で見るタンパク質3000プロジェクトの成果

構造解析されたタンパク質の数 (基本構造として)	4517 4187)
PDB登録数	3923
出願特許数	403
発表論文数	4195

平成19年3月31日時点のデータ



GatA (青色の部分) でつくられたアンモニアが、オレンジ色の通路を通過してGatB (緑色の部分) に達し、グルタミン酸に結合する。



この酵素は、2つの分子(青色と緑色)が合せて存在している。図の下側に伸びた長い1本のαヘリックスで膜に結合しており、酵素反応は分子の上側で行われる。黄色の球で示したのは補酵素で、赤色の球で示したのは阻害物質。

### プロジェクトの予算

平成14年度から18年度までに総額約580億円の予算が投じられました。

平成14年度	平成14年度補正	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	合計
118億円	91億円	91億円	91億円	98億円	86億円	約580億円

平成19年度から23年度

平成19年度	平成20年度
55億円	52億円

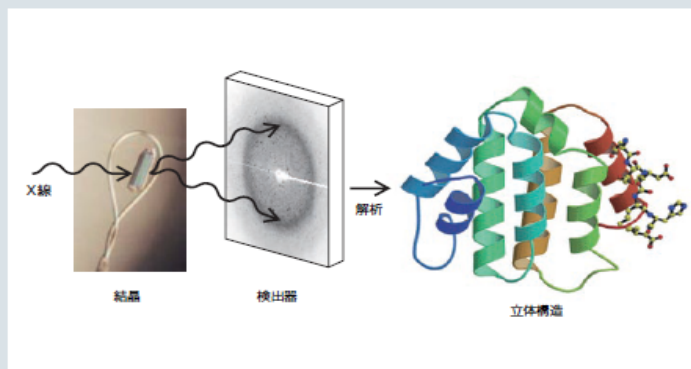
## タンパク質の構造を調べる方法

1個のタンパク質分子はとても小さく、1mmの1万分の1以下という大きさです。このため、普通の顕微鏡で観察しても、その構造は見えません。タンパク質の構造を調べる

ために、おもに使われるのは、「X線結晶構造解析」と「NMR(核磁気共鳴)」という方法です。最近では、「単粒子構造解析」という手法も利用されています。

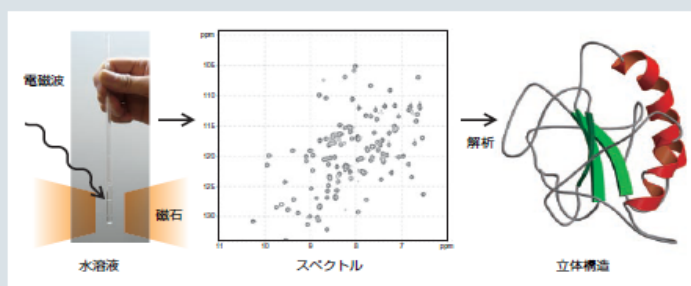
### X線結晶構造解析

レントゲンでおなじみのX線を使う方法です。たくさんのタンパク質分子がきちんと詰まった結晶をつくり、それに強いX線をあてると、X線はいくつかの決まった方向に曲げられ(これを「回折」と言います)、スポットが並んだパターンを検出器に描き出します。このパターンは、結晶の中のタンパク質分子の構造を反映しているので、このパターンを解析すると、タンパク質の構造を得ることができます。



### NMR(核磁気共鳴)

NMR(核磁気共鳴)は、原子核が極微の磁石のような性質をもつことを利用する方法です。とても強い磁場の中にタンパク質の水溶液を置き、電磁波をあてると、タンパク質分子をつくっている原子の原子核から信号が得られます。この信号を解析すると、原子同士の位置関係がわかり、タンパク質の構造が得られます。



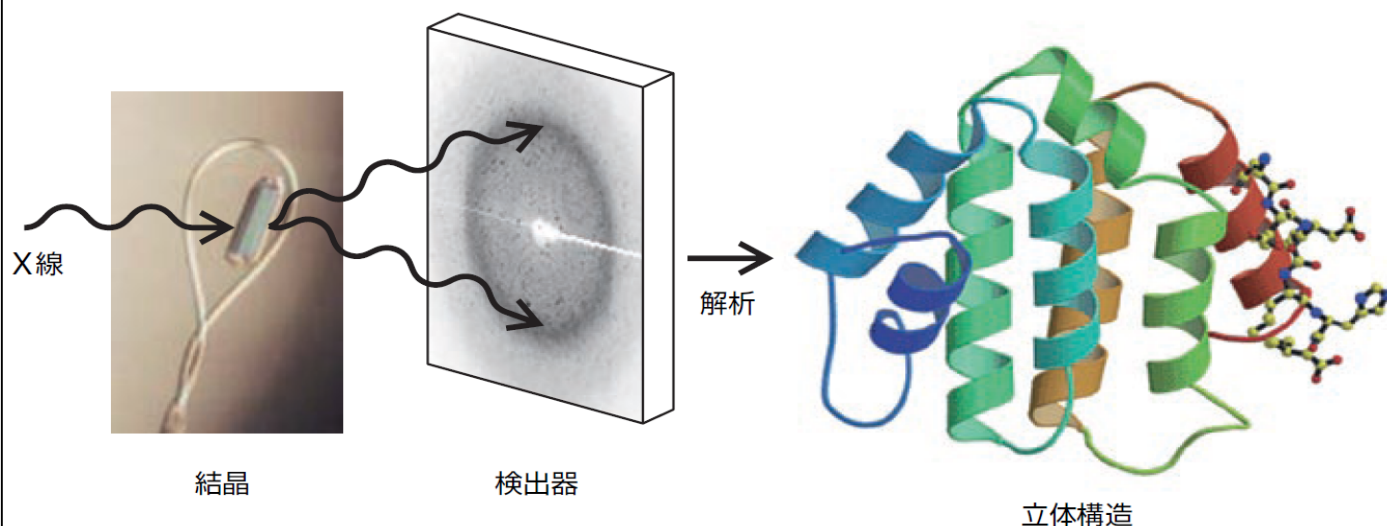
文科省タンパク質関連プロジェクト紹介パンフレットより

# タンパク質の構造を調べる方法

文科省タンパク質関連プロジェクト紹介パンフレットより

## (1) X線結晶構造解析

タンパク質結晶のX線回折パターンを解析する。



37

## X線結晶構造解析



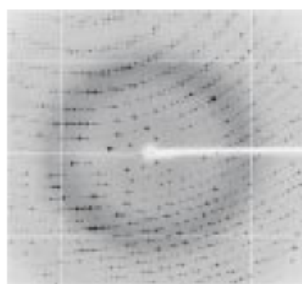
① タンパク質結晶



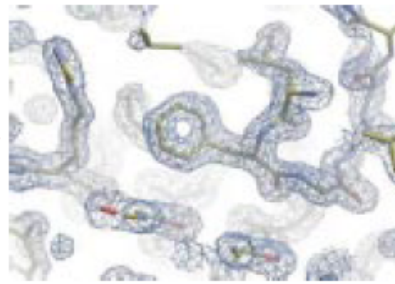
X線結晶構造解析では、

- ① まず遺伝子操作や生化学的な手法を駆使して目的とするタンパク質を大量に調整して結晶化する。この結晶化が構造解析の律速段階となることが多い。
- ② 作成した結晶にX線を照射して回折パターンを得る。このとき、大強度のX線を用いると小さな結晶でも鮮明な回折パターンが得られる。
- ③ 得られた回折パターンと結晶内のラベル原子からの位相情報をもとにタンパク質の電子密度図を得る。
- ④ その電子密度図に化学構造モデルをあてはめ、タンパク質全体の構造モデルを構築する。

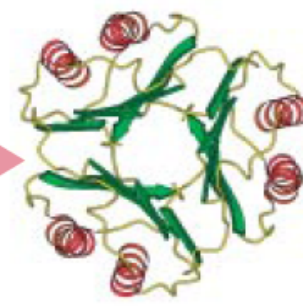
【特徴】 X線結晶構造解析には結晶が必須だが、タンパク質の大きさに制限がなく、構造を原子レベルで直接みられる。



② X線回折パターン



③ 電子密度図



④ 構造モデル

38



## 20・3 構造の研究

波の特性は互いに干渉し合うことである。同じ波長の波の位相が揃っていると強め合う干渉を起こし、位相がずれていると弱め合う干渉を起こす。

回折の現象は、波の通路にある物体によって引き起こされる現象であって、それから生じる強度変化の模様を回折図形という。回折は、回折を起こす対象物の大きさが放射線の波長と同じくらい的时候に起こる。

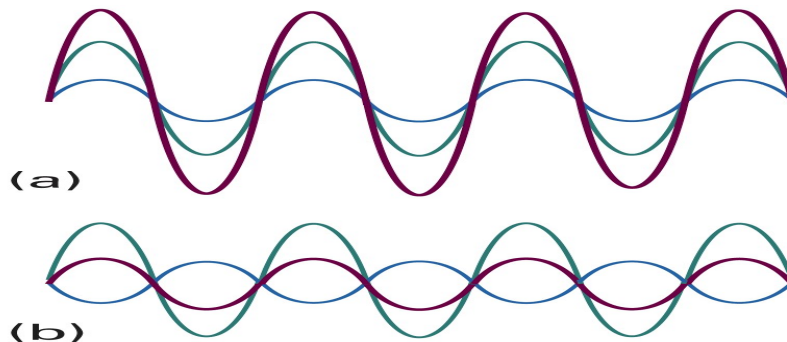


Figure 20-13  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図20・13 同じ波長の2つの波の干渉：  
(a)強め合う干渉, (b)弱め合う干渉

## 20・3 構造の研究

### (a) X線回折

X線は、波長が $10^{-10}\text{m}$ 程度の電磁放射線であって、一般に金属に高エネルギーの電子をぶつけることによって発生させる。電子は金属に飛び込むと減速され、ある連続的な波長範囲の放射線が発生する。これを制動放射という。連続放射線に重畳して、二、三の強度が強く鋭いピークがある。これらのピークは、入射電子と原子の内殻にある電子との衝突によって生じる。電子がK殻( $n=1$ の殻)に落ち込むときは、そのX線はK放射線として分類される。強くてはっきりした線は、 $K_{\alpha}$ 、 $K_{\beta}$ などと名付ける。

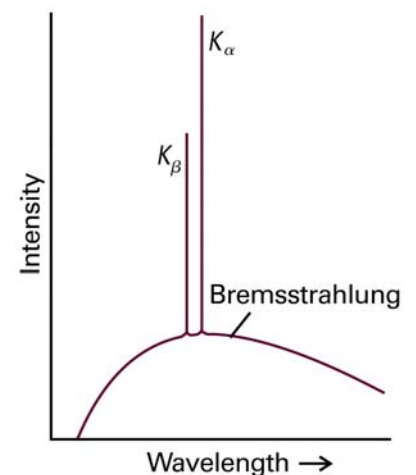


Figure 20-15  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図20・15 金属からのX線放射

## 20・3 構造の研究

### (a) X線回折

X線は、波長が $10^{-10}\text{m}$ 程度の電磁放射線であって、一般に金属に高エネルギーの電子をぶつけることによって発生させる。電子は金属に飛び込むと減速され、ある連続的な波長範囲の放射線が発生する。これを制動放射という。連続放射線に重畳して、二、三の強度が強く鋭いピークがある。

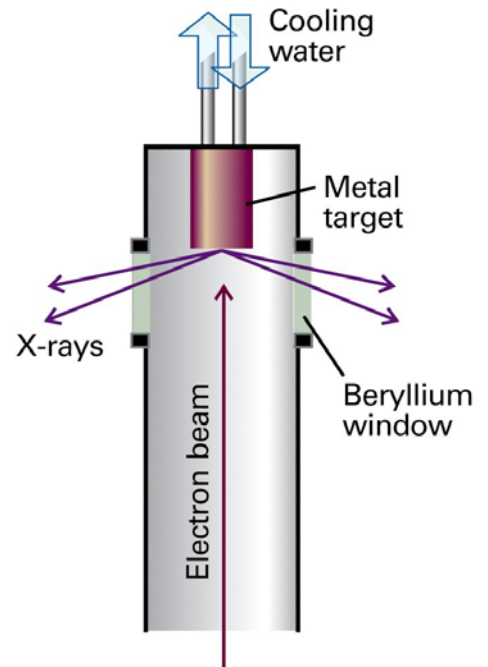


図20・14 X線発生装置。電子を冷たい金属のターゲットに衝突させることによってX線が発生させる。

41

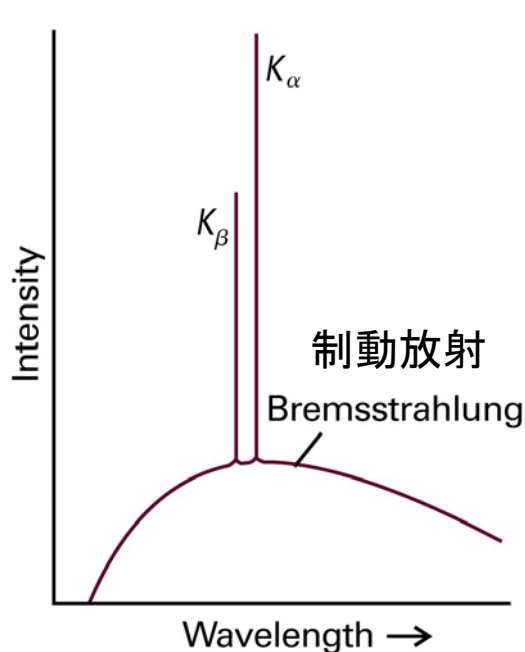


図20・15 金属からのX線放射

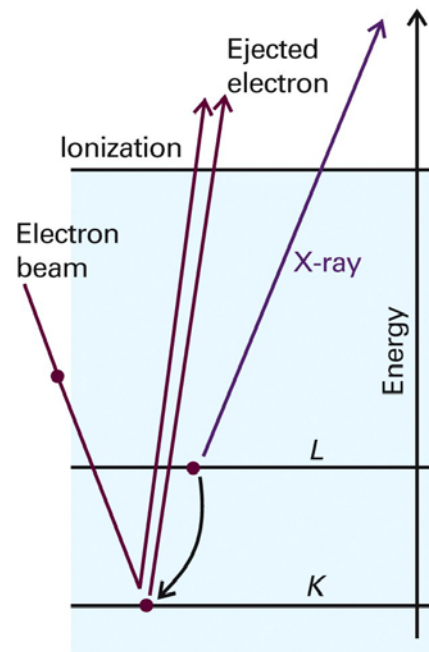


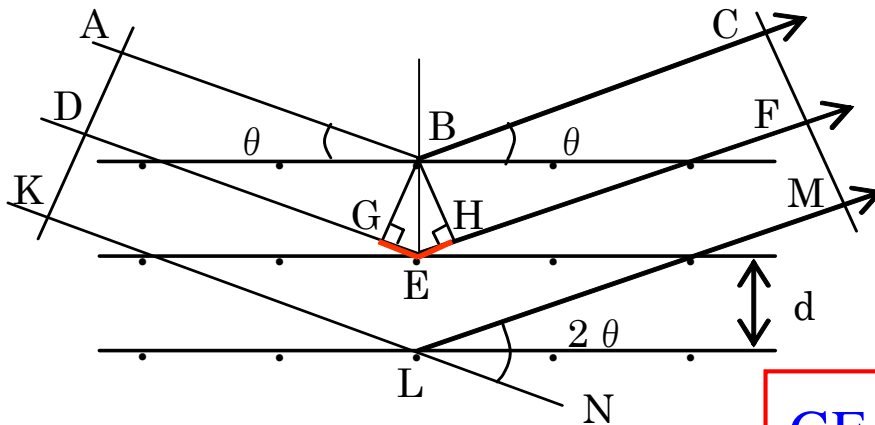
図20・16 X線の発生に寄与する過程。K殻の電子がたたき出されたあと、L殻の電子がK殻に落ち込む際に余分のエネルギーをX線として放出する。

42

## 20・3 構造の研究

### (b)ブラッグの法則

隣接する2枚の格子面による同じ波長の2本の平行光線の反射を考えよう. 2本の光線の正味の光路長は距離**GE+EH**だけ異なる. 光路長が波長の整数倍のとき, 波の位相が揃って強め合う干渉を起こす.



$$GE+EH=2d\sin\theta$$

X線回折の原理

BG, BH は, B から DE, EF に下した垂線

43

Braggの回折条件 (X線回折におけるBraggの条件)

散乱X線が強め合う条件は,

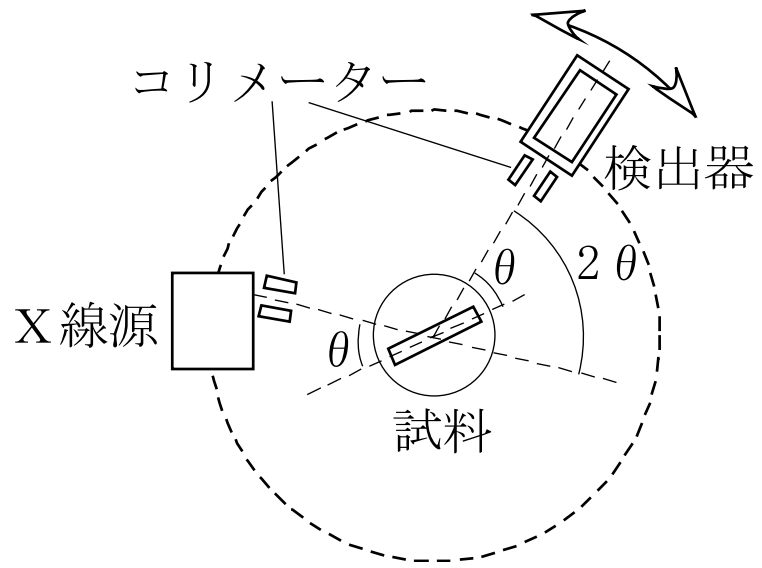
“X線の行路差(光路差) = X線の波長の整数倍”

$$GE+EH=2d\sin\theta \cdots \textcircled{1}$$

入射X線の波長を $\lambda$ とすると, ①式より

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は正整数, 回折の次数})$$

44



XRD (X-ray diffraction, X線回折) 装置と装置模式図

### 例題20・2 ブラッグの法則の応用

波長が154pmのCuK $\alpha$ X線を使ったとき、ある立方晶の{111}面からの一次反射が視野角11.2°に観測された。この単位胞の一辺の長さはいくらか。

[解答] ブラッグの法則から面間隔を求めることができる。

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{154 \times 10^{-12}}{2 \times \sin 11.2} = 3.96 \times 10^{-10} \text{ m} = 396 \text{ pm}$$

一辺が $a$ の立方格子の{111}面の面間隔は(20・2)式を用いて  $d_{111} = \frac{a}{3^{1/2}}$  で与えられる。

したがって、

$$a = 3^{1/2} d_{111} = \frac{3^{1/2} \lambda}{2\sin\theta} = \frac{3^{1/2} \times 154 \times 10^{-12}}{2 \times \sin 11.2} = 6.866 \times 10^{-10} \text{ m} = 686.6 \text{ pm}$$

である。

答. 687pm

7月8日 学生番号, 氏名

(1) 底心正方格子は, なぜ14種類のブラベ格子の中に含まれないのか図を描いて説明せよ.

(2) 自習問題20・1  $a=0.82\text{nm}$ ,  $b=0.94\text{nm}$ ,  $c=0.75\text{nm}$ の斜方単位胞の(a){133}面と, (b){399}面の両間隔を計算せよ.

(3) 本日の授業に対する意見, 感想など.