

第5章 回折条件 Diffraction condition

[第1章](#)で、**ブラッグの法則**として「回折条件」を表す式を示し、その解釈のしかたが簡単では無いことを強調しました。ブラッグの法則の意味を理解できる人は、[第2章](#)以降の回折理論を勉強する必要はありません。ただブラッグの法則で用いられる「格子面」という概念は明確にされていないので、理解しにくいと思う方が、普通の人の感覚に近いかと思います。[第2章](#)以降は「ブラッグの法則が理解しにくいこと」を前提としています。

[第2章](#)で、「一回散乱されるのなら、二回、三回...散乱されることもあるはずだけれど、二回目以降の散乱（**多重散乱**）が無視できれば**運動学的回折理論**を適用できて、計算が簡単になることを示しました。また一般的に**構造因子** $F(\mathbf{K})$ は**散乱ベクトル** \mathbf{K} の^{かんすう}函数として表されることを示しました。

[第3章](#)で、**原子散乱因子**としては、量子力学的な計算で求められた値をそのまま使うことにすれば「フーリエ変換の計算は、する必要がない」ことを示しました。**散乱** scattering と**回折** diffraction はほとんど同じ意味のことです。

[第4章](#)で、**原子の振動運動**の影響は無視できないが、結晶の中の原子の平均位置は周期的に配列していると考えられ、結晶全体の**平均の構造因子** $\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle$ を求めることができ、以下の一連の式で表されると解釈できることを示しました。また、今のところ、その解釈のしかたが不都合になることは、めったにないと考えて良さそうです。

$$\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle = G(\mathbf{K}) F(\mathbf{K}) : \text{結晶全体の平均構造因子} \quad (5.1)$$

$$G(\mathbf{K}) \equiv \sum_{\xi, \eta, \zeta} \exp [2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi \mathbf{a} + \eta \mathbf{b} + \zeta \mathbf{c})] \quad (5.2)$$

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^M f_j(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K}) \exp (2\pi i \mathbf{K} \cdot \langle \mathbf{r}_j \rangle) : \text{単位胞構造因子} \quad (5.3)$$

$$f_j(\mathbf{K}) = \int_{\mathcal{R}^3} \rho_j(\mathbf{r}) \exp (2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \, dv : \text{原子散乱因子} \quad (5.4)$$

$$T_j(\mathbf{K}) \equiv \int_{\mathcal{R}^3} g_j(\mathbf{r}) \exp (2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \, dv : \text{原子変位因子} \quad (5.5)$$

単位胞の中に M 個の原子が含まれているとして、 $\rho_j(\mathbf{r})$ は単位構造に含まれる j 番目の原子の電子密度を表す^{かんすう}函数、 $g_j(\mathbf{r})$ は j 番目の原子変位の統計分布の確率密度函数であるとします。式 (5.4) と (5.5) では、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots dx dy dz$$

の代わりに

$$\int_{\mathcal{R}^3} \dots dv$$

と省略した表現を使っています。 \mathcal{R}^3 は3個の実数 real number で表される3次元の全空間にわたって積分をとることを意図する表現で、 $dv = dx dy dz$ は体積素片 (volume element) を表します。

式 (5.2) は「回折条件」あるいは「観測される回折ピークの形状」を表す式です。ブラッグの回折条件を表す式 (ブラッグ式) $n\lambda = 2d \sin\theta$ とは、見た目が違いますが、同じことを表しています。現実の測定装置を使って、物質について観測されたデータを定量的に解析するための正確な計算をしたいときには、式 (5.2) に基づく方が容易です。

5-1 ラウエ函数とラウエ条件 Laue function & Laue condition

ラウエ条件 Laue condition は、**ブラッグ条件** Bragg condition と同じように、**回折条件** diffraction condition を表すものです。ラウエ条件は「結晶が有限な大きさであること・不完全であること」を前提とする (e.g. Warren, 1969; 菊田, 1992) ので、現実に観測される現象と結び付けやすく、受け入れやすい面があるかもしれません。

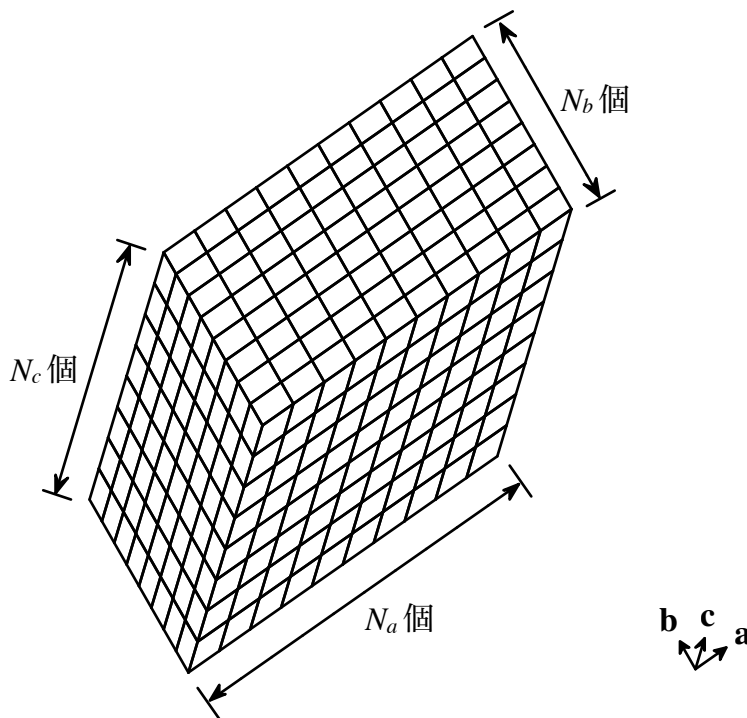


Figure 5.1.1 平行六面体の形をした結晶

式 (5.2) は回折条件を表す函数 $G(\mathbf{K})$ を抽象的^{ちゅうしょう}に表現しているだけであり、式 (5.2) のままでは、実際に函数 $G(\mathbf{K})$ の値を計算することはできません。実際に計算をするために

は、結晶の形や大きさを決める必要があります。結晶の形と大きさの影響は、単位胞の位置を表す添字 ξ, η, ζ (ξ, η, ζ はギリシヤ小文字のグザイ、イータ、ジータ; xi, eta, zeta) について、「どのような範囲で和をとるか」によって表されると考えます。

かりに [Figure 5.1.1](#) のように、結晶の外形が平行六面体であり、その3辺が3つのベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ に平行で、各方向への**単位胞 unit cell** の繰り返しの数が N_a, N_b, N_c であるとします (例えば、食塩 NaCl の結晶は実際に立方体に近い形状をとることは、NaCl の結晶を見ればわかります)。そのように仮定できる場合には、例えば

$$\begin{aligned} G(\mathbf{K}) &= \sum_{\xi=0}^{N_a-1} \sum_{\eta=0}^{N_b-1} \sum_{\zeta=0}^{N_c-1} \exp [2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi \mathbf{a} + \eta \mathbf{b} + \zeta \mathbf{c})] \\ &= \sum_{\xi=0}^{N_a-1} \exp (2\pi i \xi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) \sum_{\eta=0}^{N_b-1} \exp (2\pi i \eta \mathbf{K} \cdot \mathbf{b}) \sum_{\zeta=0}^{N_c-1} \exp (2\pi i \zeta \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}) \end{aligned} \quad (5.1.1)$$

と書けます。式 (5.1.1) の中の

$$\sum_{\xi=0}^{N_a-1} \exp (2\pi i \xi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) = 1 + e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}} + e^{4\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}} + \dots + e^{2(N_a-1)\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}$$

は、初項 1, 公比 $e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}$ の**等比数列の和** sum of geometric progression と同じことなので、等比数列の和の公式: $\sum_{j=0}^{n-1} r^j = \frac{1-r^n}{1-r}$ を使えば

$$\sum_{\xi=0}^{N_a-1} \exp (2\pi i \xi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) = \frac{1 - \exp (2\pi i N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}{1 - \exp (2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})} \quad (5.1.2)$$

と書き換えられます。

結晶から散乱される X 線の強度は (波のエネルギーは振幅の二乗に比例するので)

$$|\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle|^2 = |G(\mathbf{K})|^2 |F(\mathbf{K})|^2 \quad (5.1.3)$$

に比例します。式 (5.1.2) から、X 線回折の強度は、

$$\left| \sum_{\xi=0}^{N_a-1} \exp (2\pi i \xi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) \right|^2 = \frac{\left| 1 - \exp (2\pi i N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) \right|^2}{\left| 1 - \exp (2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) \right|^2} = \frac{\sin^2 (\pi N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}{\sin^2 (\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})} \quad (5.1.4)$$

のように表せます。式 (5.1.1) と式 (5.1.4) の関係から、

$$|G(\mathbf{K})|^2 = \frac{\sin^2 (\pi N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}{\sin^2 (\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})} \frac{\sin^2 (\pi N_b \mathbf{K} \cdot \mathbf{b})}{\sin^2 (\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{b})} \frac{\sin^2 (\pi N_c \mathbf{K} \cdot \mathbf{c})}{\sin^2 (\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{c})} \quad (5.1.5)$$

となります。式 (5.1.5) で表される函数 $|G(\mathbf{K})|^2$ は**ラウエ函数** Laue function と呼ばれます。

ラウエ函数 $|G(\mathbf{K})|^2$ は三次元の函数ですが、その特徴を、一次元の断面で見ることになります。

一次元の函数 $\frac{\sin^2(\pi N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}{\sin^2(\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}$ の値は、散乱ベクトル \mathbf{K} によってどのように変化するでしょうか？

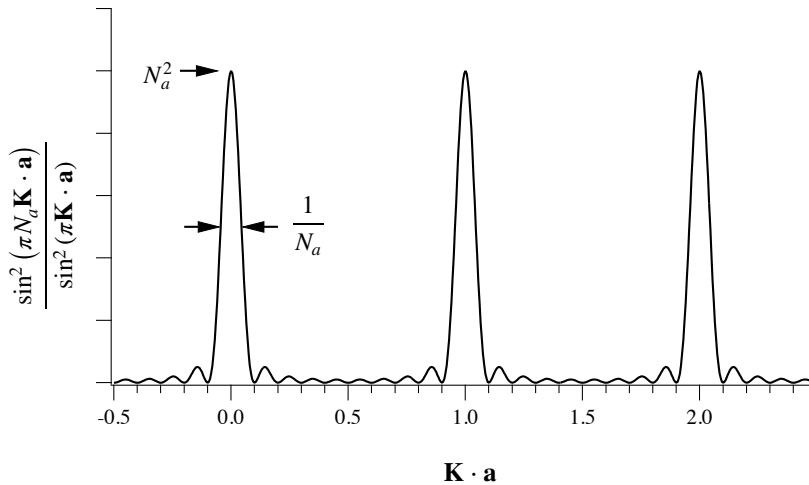


Figure 5.1.2 ラウエ函数の一次元断面 $\frac{\sin^2(\pi N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}{\sin^2(\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}$ での形状, $N_a = 10$ の場合

函数 $|G(\mathbf{K})|^2$ を計算するときの横軸を $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}$ とすることにすれば、ラウエ函数は [Figure 5.1.2](#) のように表されます。 $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = h$ (h は整数) の位置で主極大をもち、主極大の両側の $\pm 1/N_a, \pm 2/N_a, \pm 3/N_a, \dots$ などの位置でゼロになり、その間に小さな副極大をもちます。主極大の高さは

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2(\pi N_a x)}{\sin^2(\pi x)} = N_a^2 \quad (5.1.6)$$

の関係から N_a^2 となり、主極大の幅はおよそ $1/N_a$ です。 N_a の値が大きくなると主極大は N_a の自乗に比例して高くなり、幅は N_a の逆数に比例して狭くなります。例えば $N_a = 10$ の場合、主極大の高さは $N_a^2 = 100$ であるのに対して、第1副極大の高さは

$$\frac{\sin^2[\pi N_a(3/2N_a)]}{\sin^2[\pi(3/2N_a)]} = \frac{1}{\sin^2[\pi(3/2N_a)]} = 4.85$$

第2副極大の高さは

$$\frac{\sin^2[\pi N_a(5/2N_a)]}{\sin^2[\pi(5/2N_a)]} = \frac{1}{\sin^2[\pi(5/2N_a)]} = 2.00$$

などとなって、 N_a が大きくなれば副極大はさらに小さくなります。これらのことから、 N_a, N_b, N_c がすべて大きい普通の結晶の場合にあてはめれば、式 [\(5.1.5\)](#) のラウエ函数は、

$$\begin{cases} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = h \\ \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = k \\ \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = l \end{cases} \quad (\text{ただし, } h, k, l \text{ は整数}) \quad (5.1.7)$$

という条件が成立するときだけに鋭い極大を持ち、極大値は

$$|G(\mathbf{K})|^2 \longrightarrow (N_a N_b N_c)^2 = N^2 \quad (5.1.8)$$

のようになることが予想されます。\$N_a N_b N_c = N\$ は結晶の中に**単位胞** unit cell がいくつあるかを意味します。回折ピークの広がり は \$1/N\$ に比例し、ピークの囲む面積は \$N\$ に比例します。散乱ベクトル \$\mathbf{K}\$ と単位胞の寸法 \$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\$ を結びつける式 (5.1.7) で表される関係が**ラウエ条件** Laue condition とよばれます。

5-2 格子ベクトルと逆格子ベクトル

lattice vectors and reciprocal lattice vectors

結晶の周期性（並進対称性）を表す \$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\$ の3つのベクトルは**単位胞ベクトル** unit cell vectors あるいは**格子ベクトル** lattice vectors, **基底ベクトル** basis vectors などと呼ばれます。格子ベクトル \$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\$ に対して、以下の式 (5.2.1) の関係を持つベクトル \$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*\$ (\$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*\$ は、エー・スター a-star, ビー・スター b-star, シー・スター c-star と読まれます) が**逆格子ベクトル** reciprocal lattice vectors と呼ばれます。

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= 1 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= 0 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* &= 0 \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* &= 0 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* &= 1 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* &= 0 \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* &= 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* &= 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* &= 1 \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

例えば、\$\mathbf{a}^*\$ は \$\mathbf{b}\$ と \$\mathbf{c}\$ とに直交し、\$\mathbf{a}\$ との内積の値が1になるようなベクトルです。逆格子ベクトルを使えば、式 (5.1.7) のラウエ条件は、散乱ベクトル \$\mathbf{K}\$ が

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (\text{ただし, } h, k, l \text{ は整数}) \quad (5.2.2)$$

と書けるということと、同じことになります。

格子ベクトル \$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\$ と逆格子ベクトル \$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*\$ の**直交座標** Cartesian coordinates での \$x, y, z\$ 成分を使って、それぞれ

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}, \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix}, \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix} \quad (5.2.3)$$

$$\mathbf{a}^* = \begin{pmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{pmatrix}, \mathbf{b}^* = \begin{pmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{pmatrix}, \mathbf{c}^* = \begin{pmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{pmatrix} \quad (5.2.4)$$

と表すことにすれば、式 (5.2.1) の関係を**行列** matrix を使って

$$\begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.2.5)$$

のように表現できます。式 (5.2.5) は、

格子ベクトルの作る行列 $(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}$ の逆行列 inverse matrix が、

逆格子ベクトル行列 $(\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$ の行と列を入れ替えたもの (転置行列 transposed matrix) に等しいという関係を示します。

任意の2つの3次元ベクトル $\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$, $\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}$ に対して、**交叉積** (外積) cross

product $\mathbf{p} \times \mathbf{q}$ は

$$\mathbf{p} \times \mathbf{q} \equiv \begin{pmatrix} p_y q_z - p_z q_y \\ p_z q_x - p_x q_z \\ p_x q_y - p_y q_x \end{pmatrix} \quad (5.2.6)$$

として定義されます。 (補足 5.2.A)

式 (5.2.6) の定義から

$$\mathbf{p} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{q}) = p_x(p_y q_z - p_z q_y) + p_y(p_z q_x - p_x q_z) + p_z(p_x q_y - p_y q_x) = 0 \quad (5.2.7)$$

$$\mathbf{q} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{q}) = q_x(p_y q_z - p_z q_y) + q_y(p_z q_x - p_x q_z) + q_z(p_x q_y - p_y q_x) = 0 \quad (5.2.8)$$

となり、交叉積 $\mathbf{p} \times \mathbf{q}$ は、 \mathbf{p} にも \mathbf{q} にも直交することがわかります。また、ベクトル \mathbf{p}, \mathbf{q} の長さとの内積、交叉積についての以下の関係

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{q}|^2 &= (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2) \\ &= p_x^2 q_x^2 + p_x^2 q_y^2 + p_x^2 q_z^2 + p_y^2 q_x^2 + p_y^2 q_y^2 + p_y^2 q_z^2 + p_z^2 q_x^2 + p_z^2 q_y^2 + p_z^2 q_z^2 \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})^2 &= (p_x q_x + p_y q_y + p_z q_z)^2 \\ &= p_x^2 q_x^2 + p_y^2 q_y^2 + p_z^2 q_z^2 + 2p_x q_x p_y q_y + 2p_y q_y p_z q_z + 2p_z q_z p_x q_x \end{aligned} \quad (5.2.10)$$

$$\begin{aligned} |\mathbf{p} \times \mathbf{q}|^2 &= (p_y q_z - p_z q_y)^2 + (p_z q_x - p_x q_z)^2 + (p_x q_y - p_y q_x)^2 \\ &= p_y^2 q_z^2 - 2p_y q_z p_z q_y + p_z^2 q_y^2 + p_z^2 q_x^2 - 2p_z q_x p_x q_z + p_x^2 q_z^2 + p_x^2 q_y^2 - 2p_x q_y p_y q_x + p_y^2 q_x^2 \end{aligned} \quad (5.2.11)$$

を比較すれば、

$$|\mathbf{p}|^2 |\mathbf{q}|^2 = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})^2 + |\mathbf{p} \times \mathbf{q}|^2 \quad (5.2.12)$$

の関係があることもわかります。 \mathbf{p} と \mathbf{q} の間の角度を θ とすれば、 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} = |\mathbf{p}| |\mathbf{q}| \cos \theta$ と書けるので、交叉積 $\mathbf{p} \times \mathbf{q}$ の長さは

$$|\mathbf{p} \times \mathbf{q}| = \sqrt{|\mathbf{p}|^2 |\mathbf{q}|^2 - |\mathbf{p}|^2 |\mathbf{q}|^2 \cos^2 \theta} = |\mathbf{p}| |\mathbf{q}| \sin \theta \quad (5.2.13)$$

となります。

交叉積 $\mathbf{p} \times \mathbf{q}$ に、式 (5.2.7) と式 (5.2.8) から \mathbf{p} と \mathbf{q} とに直交し、式 (5.2.13) から長さが $|\mathbf{p}||\mathbf{q}|\sin\theta$ であるようなベクトルとして、意味をつけることができます。

結晶学 crystallography の分野では、格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を 3 辺とする **平行六面体** parallelepiped が **単位胞** unit cell と呼ばれます。

交叉積 $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ は、 \mathbf{a} と \mathbf{b} とに直交し、その長さが \mathbf{a} と \mathbf{b} とを 2 辺とする平行四辺形の高さに等しくなるようなベクトルです。

$\frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|}$ は、「 \mathbf{a} と \mathbf{b} とに直交する方向を向いた長さ 1 のベクトル」です。

$\frac{(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|}$ は、 \mathbf{c} を「 \mathbf{a} と \mathbf{b} とに直交する方向に投影した長さ」の意味を持ちます。

平行六面体の体積は「底面の面積に高さをかけたもの」として計算されるので、単位胞の体積は $V_{\text{cell}} = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$ と表されます。これと同じ関係は $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を $\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{a}$, $\mathbf{c}, \mathbf{a}, \mathbf{b}$ と入れ替えても成立します。その関係をまとめて

$$V_{\text{cell}} = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c} = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{a} = (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \cdot \mathbf{b} \quad (5.2.14)$$

と書けます。式 (5.2.1) と式 (5.2.14) の関係から、逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ と格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ との間には、

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V_{\text{cell}}} \quad (5.2.15)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V_{\text{cell}}} \quad (5.2.16)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V_{\text{cell}}} \quad (5.2.17)$$

という関係があることもわかります。

格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の各成分が決まっていれば、式 (5.2.6) の関係を使って逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ の各成分を計算することができます。

格子ベクトルから逆格子ベクトルを計算するには、式 (5.2.15)–(5.2.17) を使わなければならないのではなく、式 (5.2.5) で表される関係から、 3×3 行列の逆行列を求めれば良いのですが、式 (5.2.15)–(5.2.17) のような表現に従ってコーディング（コンピュータのプログラミング）をすれば、間違えにくく、計算効率も良くなります。

5-1 節で示したラウエ函数は、平行六面体形状を持つような結晶のみに適用できる特殊な例ですが、逆格子ベクトルを使えば、現実に観測される回折強度と結晶の形状との関係、「ラウエの回折条件」に、さらに明確な意味づけをすることができます。単純化のために、散乱ベクトルが

$$\mathbf{K} = (h + \Delta h) \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* \quad (h, k, l \text{ は整数, } \Delta h \text{ は小さい非整数}) \quad (5.2.18)$$

と表されるとします。このときラウエ関数は式 (5.1.5) のように表されることと、式 (5.1.6) の関係から、

$$|G(\mathbf{K})|^2 = N_b^2 N_c^2 \frac{\sin^2(\pi N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}{\sin^2(\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})} = N_b^2 N_c^2 \frac{\sin^2(\pi N_a \Delta h)}{\sin^2(\pi \Delta h)} \quad (5.2.19)$$

と表すことができ、Figure 5.1.2 に示したグラフは、散乱ベクトル \mathbf{K} を任意の逆格子点 $\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ を中心として \mathbf{a}^* 方向に Δh \mathbf{a}^* 変化させたときの強度変化を表すものと解釈されます。

5-3 格子定数 lattice constants

こうしていう
格子定数 lattice constants $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ と格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の間には以下の関係があります。

a : \mathbf{a} の長さ

b : \mathbf{b} の長さ

c : \mathbf{c} の長さ

α : \mathbf{b} と \mathbf{c} のなす角

β : \mathbf{c} と \mathbf{a} のなす角

γ : \mathbf{a} と \mathbf{b} のなす角

格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の各成分 $\{a_x, a_y, a_z, b_x, b_y, b_z, c_x, c_y, c_z\}$ が決まっていれば、たとえば

$$a = |\mathbf{a}| = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}$$

$$\cos \alpha = \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}}{bc} = \frac{b_x c_x + b_y c_y + b_z c_z}{\sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2} \sqrt{c_x^2 + c_y^2 + c_z^2}}$$

などの関係から、格子定数 $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$ を求めることは容易なことです。

一方で、格子定数 $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$ から格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の各成分 $\{a_x, a_y, a_z, b_x, b_y, b_z, c_x, c_y, c_z\}$ を求めるのは、少し難しい問題かもしれません。

また、格子定数 $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$ で指定される「単位胞の形状」を再現するような格子ベクトルの向き、あるいは軸の取り方には、任意性 arbitrariness があります。

わかりやすい軸の取り方の一つは、

格子ベクトル \mathbf{a} を X 軸と平行にとる

格子ベクトル \mathbf{b} が XY 平面の上半平面 (Y > 0) の範囲に乗るようにする

という制限を付ける考え方でしよう (e.g. Trueblood et al., 1996) (補足 5.3.A)。

「格子ベクトル \mathbf{a} が X 軸と平行である」なら、「格子ベクトル \mathbf{a} の長さが a である」ことから

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.3.1)$$

となります。

「格子ベクトル \mathbf{b} は長さが b であり、格子ベクトル \mathbf{a} とのなす角が γ である」ことと「格子ベクトル \mathbf{b} は XY 平面の上半平面 ($Y > 0$) の範囲にのる」ことから、

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b \cos \gamma \\ b \sin \gamma \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.3.2)$$

と確定させることができます。

格子ベクトル \mathbf{c} については、

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix} \quad (5.3.3)$$

のままにしておいて、考えてみることにします。

「 \mathbf{c} と \mathbf{a} のなす角が β 」ということから、

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} = ca \cos \beta \quad (5.3.4)$$

の関係は確定します。

式 (5.3.1) と (5.3.3) から

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} = c_x a \quad (5.3.5)$$

となり、式 (5.3.4) と式 (5.3.5) を比較すれば

$$c_x = c \cos \beta \quad (5.3.6)$$

とすれば良いことがわかります。

次に、「 \mathbf{b} と \mathbf{c} のなす角が α である」ことから、

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = bc \cos \alpha \quad (5.3.7)$$

であり、式 (5.3.2) と (5.3.3), (5.3.6) から

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = bc_x \cos \gamma + bc_y \sin \gamma = b \left(c \cos \beta \cos \gamma + c_y \sin \gamma \right) \quad (5.3.8)$$

となり、式 (5.3.7) と (5.3.8) を比べれば

$$c_y = \frac{c (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{\sin \gamma} \quad (5.3.9)$$

となることがわかります。

最後に、「 \mathbf{c} の長さが c である」ことから、式(5.3.6)で得られる c_x の値と式(5.3.9)で得られる c_y の値を使って、

$$c_z = \sqrt{c^2 - c_x^2 - c_y^2} \quad (5.3.10)$$

として c_z の値が得られます。

式(5.3.10)のように c_z として正または0となる値を選べば、**格子ベクトル** \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} と **直交座標**の x, y, z 軸とを、どちらも右手の親指，人差し指，中指の順に割り当てられる**右手系 right-handed system**の座標が得られます。

この方法で格子ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} の成分

$$\mathbf{A} = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ 0 & b_y & c_y \\ 0 & 0 & c_z \end{pmatrix}$$

を決定した場合、式(5.2.14)から単位胞の体積 V_{cell} は、

$$V_{\text{cell}} = a_x b_y c_z \quad (5.3.11)$$

として計算することができます。

また、このような「向きの決め方」をすれば、逆格子ベクトル \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* の各成分の値は、

$$\mathbf{a}^* = \begin{pmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V_{\text{cell}}} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \begin{pmatrix} b_y c_z - b_z c_y \\ b_z c_x - b_x c_z \\ b_x c_y - b_y c_x \end{pmatrix} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \begin{pmatrix} b_y c_z \\ -b_x c_z \\ b_x c_y - b_y c_x \end{pmatrix} \quad (5.3.12)$$

$$\mathbf{b}^* = \begin{pmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V_{\text{cell}}} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \begin{pmatrix} c_y a_z - c_z a_y \\ c_z a_x - c_x a_z \\ c_x a_y - c_y a_x \end{pmatrix} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \begin{pmatrix} 0 \\ c_z a_x \\ -c_y a_x \end{pmatrix} \quad (5.3.13)$$

$$\mathbf{c}^* = \begin{pmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V_{\text{cell}}} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a_x b_y \end{pmatrix} \quad (5.3.14)$$

として計算できます。逆格子ベクトル \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* の作る行列は、

$$\mathbf{A}^* = (\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \begin{pmatrix} b_y c_z & 0 & 0 \\ -b_x c_z & c_z a_x & 0 \\ b_x c_y - b_y c_x & -c_y a_x & a_x b_y \end{pmatrix} \quad (5.3.15)$$

と表され、

$$(\mathbf{A}^*)^T \mathbf{A} = \mathbf{A}^T \mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.3.16)$$

の関係が成立します。

5-4 格子面 lattice plane

ラウエ条件 Laue condition の意味することは、式 (5.2.2) に示すように、散乱ベクトル \mathbf{K} が $\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ (ただし、 h, k, l は整数) という条件を満たすときに鋭い回折のピークが現れるということでした。一方で、

$$\mathbf{d}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (5.4.1)$$

を定義すれば、 \mathbf{d}^*_{hkl} は「指数 hkl を持った格子面 lattice plane (hkl 面) の法線方向を向いて **面間隔** interplanar distance の逆数の長さを持ったベクトル」という意味になります。この指数 hkl のことは **ラウエ指数** Laue indices あるいは **反射指数** indices of reflection と呼ばれます。ラウエ指数は、現実の結晶の外形に現れる平面 (**結晶面** crystal face) を特徴づける **ミラー指数** Miller indices あるいは **面指数** と密接な関係を持ちます。

(補足 5.4.A)。

ラウエ指数とミラー指数の関係について確かめます。

「 hkl 面の法線方向」と「面間隔」は、 h, k, l のいずれもゼロでない場合には、3つの位置ベクトル $\frac{\mathbf{a}}{h}, \frac{\mathbf{b}}{k}, \frac{\mathbf{c}}{l}$ で指定される3つの点を通るような平面 (図 5.4.1) の法線方向と、その原点からの距離として表されます。

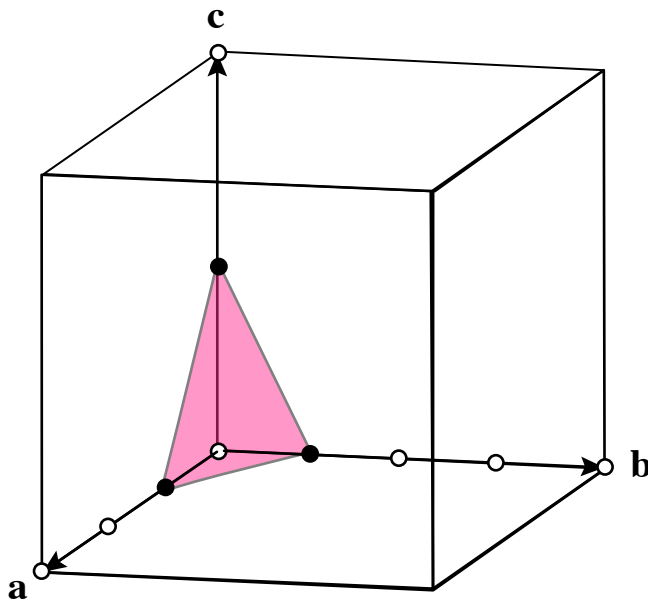


Figure 5.4.1 hkl 面の例。342 面をピンクの三角形として示す。

Figure 5.4.1 でピンクの三角形として示す平面の上にある任意の点の位置 \mathbf{p} は

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{a}}{h} + x \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) + y \left(\frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) \quad (\text{ただし } x, y \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.2)$$

と表され、この平面 \mathbf{p} と平行で原点 origin を含む平面の位置ベクトルは

$$\mathbf{p}_0 = x_0 \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) + y_0 \left(\frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) \quad (\text{ただし } x_0, y_0 \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.3)$$

と書けます。

式 (5.4.3) で表される \mathbf{p}_0 と式 (5.4.1) で定義される \mathbf{d}^*_{hkl} との内積について、 $\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 0$ の関係は、任意の x_0, y_0 に対して成立します。 \mathbf{p}_0 と \mathbf{d}^*_{hkl} は直交しています。

(補足 5.4.B)。このことは、 \mathbf{d}^*_{hkl} が hkl 面の法線方向 normal direction を向いていることを意味しています。

面間隔 d_{hkl} は、式 (5.4.2) で表される平面 \mathbf{p} の位置を表すベクトルと、平面 \mathbf{p} の法線方向を向く単位ベクトル $\frac{\mathbf{d}^*_{hkl}}{|\mathbf{d}^*_{hkl}|}$ との内積、「平面 \mathbf{p} の位置ベクトルの \mathbf{d}^*_{hkl} 方向への射影 projection」として計算できます。任意の x, y に対して $\mathbf{p} \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 1$ の関係が成り立つことから、面間隔 d_{hkl} は $d_{hkl} = \mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{d}^*_{hkl}}{|\mathbf{d}^*_{hkl}|}$ として、 $\frac{1}{|\mathbf{d}^*_{hkl}|}$ に等しいことがわかります。

次に、 $l = 0$ で、 h と k はゼロではない場合 ($hk0$ 面) について確かめます。

$hk0$ 面は $\frac{\mathbf{a}}{h}, \frac{\mathbf{b}}{k}$ の 2 点を通り、 \mathbf{c} に平行な平面を意味します。

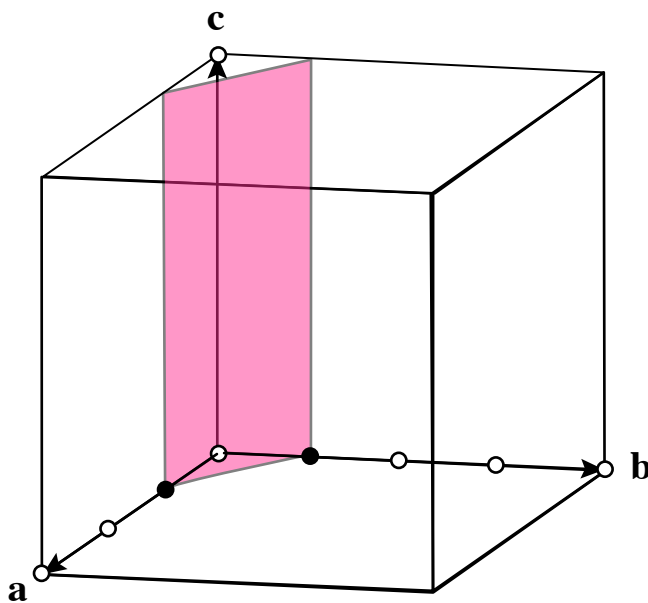


Figure 5.4.2 $hk0$ 面の例。340 面をピンクの平行四辺形（立方格子の場合の長方形）として示す。

Figure 5.4.2 でピンクの平行四辺形として示す平面 \mathbf{p} は、

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{a}}{h} + x \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) + y\mathbf{c} \quad (\text{ただし } x, y \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.4)$$

と表され、平面 \mathbf{p} と平行で原点を通る平面 \mathbf{p}_0 は、

$$\mathbf{p}_0 = x_0 \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) + y_0 \mathbf{c} \quad (\text{ただし } x_0, y_0 \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.5)$$

と表されます。 $\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 0$, $\mathbf{p} \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 1$ の関係が成り立つことがわかります (補足 5.4.C)。ここでは $l = 0$ の場合を例としてあげましたが、 $k = 0$ の場合でも $h = 0$ の場合でも同じことです。

最後に、 $k = l = 0$ となるような場合について確かめます。 $h00$ 面は $\frac{\mathbf{a}}{h}$ を通り、 \mathbf{b} と \mathbf{c} に平行な平面を意味します (Figure 5.4.3)。

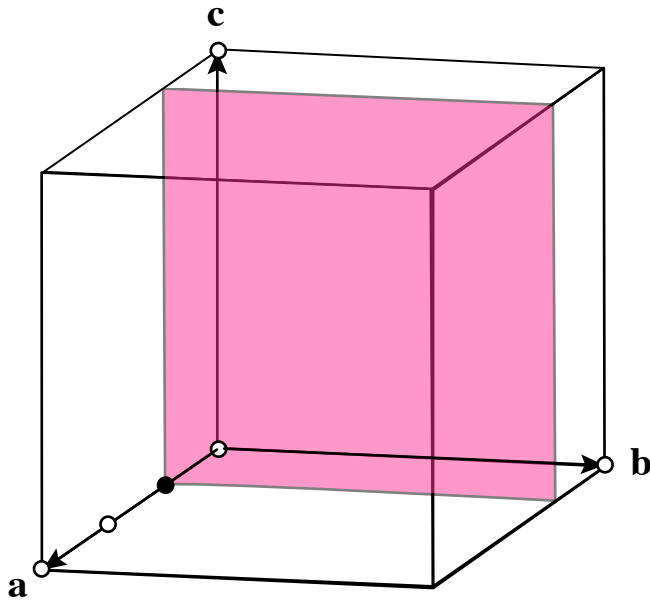


Figure 5.4.3 $h00$ 面の例。ここでは 300 面をピンクの平行四辺形 (立方格子の場合の正方形) として示す。

Figure 5.4.3 でピンクの正方形として示す平面を表すベクトルは、

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{a}}{h} + x\mathbf{b} + y\mathbf{c} \quad (\text{ただし } x, y \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.6)$$

原点を通る平行な平面は、

$$\mathbf{p}_0 = x_0\mathbf{b} + y_0\mathbf{c} \quad (\text{ただし } x_0, y_0 \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.7)$$

と表され、やはり $\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 0$, $\mathbf{p} \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 1$ の関係が成り立ちます (補足 5.4.D)。ここでは $k = l = 0$ の場合を例としてあげましたが、 $h = l = 0$ の場合でも $h = k = 0$ の場合でも同じことです。

以上のように、ベクトル \mathbf{d}^*_{hkl} は hkl 面の法線方向を向き、ベクトル \mathbf{d}^*_{hkl} の長さは hkl 面の面間隔の逆数に等しくなることがわかります。ベクトル \mathbf{d}^*_{hkl} を「逆面間隔ベクトル reciprocal plane distance vector」のように呼んでも良いでしょう。

逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ の各成分 $\{a_x^*, a_y^*, a_z^*, b_x^*, b_y^*, b_z^*, c_x^*, c_y^*, c_z^*\}$ が求めれば, hkl 面の面間隔の逆数 $d_{hkl}^* = |\mathbf{d}_{hkl}^*|$ は,

$$d_{hkl}^* = \sqrt{(ha_x^* + kb_x^* + lc_x^*)^2 + (ha_y^* + kb_y^* + lc_y^*)^2 + (ha_z^* + kb_z^* + lc_z^*)^2} \quad (5.4.8)$$

として計算できます。ブラッグの式を使うために, 格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ と反射指数 hkl から面間隔 d_{hkl} を求めたいときがあります。そのようなとき, d_{hkl} は「『格子面間隔の逆数 d_{hkl}^* 』の逆数」として計算します。

5-5 結晶構造因子とラウエ指数

Crystal structure factor and Laue indices

単位胞の中での各原子の平均位置 $\langle \mathbf{r}_j \rangle$ を, 格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を使って,

$$\langle \mathbf{r}_j \rangle = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (5.5.1)$$

と表します。式 (5.5.1) の x_j, y_j, z_j は, いずれも 0 から 1 までの範囲の値として選ぶことができ, **分率座標 fractional coordinate** と呼ばれます。式 (5.2.2) に示したラウエ条件により, 散乱ベクトル \mathbf{K} が $\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ (ただし, h, k, l は整数) と表されるときに回折ピークが観測されるので, 第4章で散乱ベクトル \mathbf{K} の函数として $F(\mathbf{K})$ と表していた単位胞構造因子 unit cell structure factor を, 反射指数 h, k, l の函数として

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^M f_j(\mathbf{d}_{hkl}^*) T_j(\mathbf{d}_{hkl}^*) \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \quad (5.5.2)$$

ただし

$$\mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (5.5.3)$$

と表現することができます。式 (5.5.2) で表される F_{hkl} が**結晶構造因子 crystal structure factor** と呼ばれます。

式 (5.5.2) 中の $f_j(\mathbf{d}_{hkl}^*)$ は第3章で示した**原子散乱因子 atomic scattering factor** ですが, それぞれの原子の電子密度が球対称であるとみなせる場合には, 格子面間隔 $d_{hkl} = 1/|\mathbf{d}_{hkl}^*|$ だけで値が決まります。第3章で示したように, $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ の関係をみたく Bragg 角 θ_{hkl} を使って, $f_j \left(\frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right)$ と書くこともできます。

式 (5.5.2) 中の $T_j(\mathbf{d}_{hkl}^*)$ は**原子変位因子 atomic displacement factor** であり, 一般的には原子の平均位置からの非等方的な変位を表すことができるとされます。

5-6 非等方性原子変位因子 anisotropic atomic displacement factor

原子の平均位置 $\langle \mathbf{r} \rangle$ からの変位 $\Delta \mathbf{r} = \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}$ の確率分布の密度函数が $g(\Delta \mathbf{r})$ と表されると
 します。

以下の式 (5.6.1) で、平均自乗原子変位行列 mean square atomic displacement matrix :

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \text{を定義します。}$$

$$\begin{aligned} U_{xx} &= \int_{\mathcal{R}^3} x^2 g(\mathbf{r}) d\mathbf{v} & U_{xy} &= \int_{\mathcal{R}^3} xy g(\mathbf{r}) d\mathbf{v} & U_{xz} &= \int_{\mathcal{R}^3} xz g(\mathbf{r}) d\mathbf{v} \\ U_{yy} &= \int_{\mathcal{R}^3} y^2 g(\mathbf{r}) d\mathbf{v} & U_{yz} &= \int_{\mathcal{R}^3} yz g(\mathbf{r}) d\mathbf{v} & U_{zz} &= \int_{\mathcal{R}^3} z^2 g(\mathbf{r}) d\mathbf{v} \end{aligned} \quad (5.6.1)$$

また、 $a^* = |\mathbf{a}^*|$, $b^* = |\mathbf{b}^*|$, $c^* = |\mathbf{c}^*|$ として、以下の関係:

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} a_x^*/a^* & a_y^*/a^* & a_z^*/a^* \\ b_x^*/b^* & b_y^*/b^* & b_z^*/b^* \\ c_x^*/c^* & c_y^*/c^* & c_z^*/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^*/a^* & b_x^*/b^* & c_x^*/c^* \\ a_y^*/a^* & b_y^*/b^* & c_y^*/c^* \\ a_z^*/a^* & b_z^*/b^* & c_z^*/c^* \end{pmatrix} \quad (5.6.2)$$

によって $\{U_{11}, U_{22}, U_{22}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ を定義すれば、逆面間隔ベクトル

$\mathbf{d}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ に対する原子変位因子は

$$\begin{aligned} T(\mathbf{d}^*_{hkl}) &= \exp \left[-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} \right. \\ &\quad \left. + 2U_{12} hk a^* b^* + 2U_{13} hl a^* c^* + 2U_{23} kl b^* c^*) \right] \end{aligned} \quad (5.6.3)$$

と表されます (補足 5.6.A) (補足 5.6.B)。

式 (5.6.3) の含む 6 つの独立なパラメータ $\{U_{11}, U_{22}, U_{22}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ は非等方性平均自乗原子変位パラメータ anisotropic mean square atomic displacement parameters あるいは非等方性 \mathbf{U} パラメータ anisotropic \mathbf{U} -parameter と呼ばれます。逆に非等方性平均自乗原子変位パラメータ $\{U_{11}, U_{22}, U_{22}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ から平均原子変位行列 \mathbf{U} を求める場合には、

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* a_x & b^* b_x & c^* c_x \\ a^* a_y & b^* b_y & c^* c_y \\ a^* a_z & b^* b_z & c^* c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* a_x & a^* a_y & a^* a_z \\ b^* b_x & b^* b_y & b^* b_z \\ c^* c_x & c^* c_y & c^* c_z \end{pmatrix} \quad (5.6.4)$$

とします。

また、

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \equiv 2\pi^2 \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \quad (5.6.5)$$

によって $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{22}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ を定義すれば,

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\pi^2} \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix} \quad (5.6.6)$$

の関係があり、逆面間隔ベクトル $\mathbf{d}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ に対する原子変位因子 $T(\mathbf{d}^*_{hkl})$ は

$$T(\mathbf{d}^*_{hkl}) = \exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl) \quad (5.6.7)$$

と表されます。式 (5.6.3) より式 (5.6.7) の方が、原子変位因子 $T(\mathbf{d}^*_{hkl})$ を計算をするときに少し楽な形になり、 $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{22}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ の6つのパラメータで非等方性原子変位を表す場合があります。この6つの独立な要素 $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{22}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ も「非等方性原子変位パラメータ」と呼ばれ、**非等方性 β パラメータ** anisotropic β -parameter と呼ばれることもあります。

式 (5.6.2) で定義される「非等方性 U パラメータ」と式 (5.6.5) で定義される「非等方性 β パラメータ」の間には

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= 2\pi^2 a^{*2} U_{11} & \beta_{22} &= 2\pi^2 b^{*2} U_{22} & \beta_{33} &= 2\pi^2 c^{*2} U_{33} \\ \beta_{12} &= 2\pi^2 a^* b^* U_{12} & \beta_{13} &= 2\pi^2 a^* c^* U_{13} & \beta_{23} &= 2\pi^2 b^* c^* U_{23} \end{aligned} \quad (5.6.8)$$

また、

$$\begin{aligned} U_{11} &= \frac{\beta_{11}}{2\pi^2 a^{*2}} & U_{22} &= \frac{\beta_{22}}{2\pi^2 b^{*2}} & U_{33} &= \frac{\beta_{33}}{2\pi^2 c^{*2}} \\ U_{12} &= \frac{\beta_{12}}{2\pi^2 a^* b^*} & U_{13} &= \frac{\beta_{13}}{2\pi^2 a^* c^*} & U_{23} &= \frac{\beta_{23}}{2\pi^2 b^* c^*} \end{aligned} \quad (5.6.9)$$

の関係があります。(補足 5.6.C)

「非等方性 U パラメータ」は距離の自乗の次元を持つのに対して「非等方性 β パラメータ」は無次元 dimensionless であり、これらの間には式 (5.6.8) あるいは式 (5.6.9) で表されるように少し複雑な関係があります。

等方性原子変位モデルから非等方性原子変位モデルへ移行する場合には、等方性原子変位を非等方性原子変位パラメータを使って表現する必要があります。そのためには、以下の式で表される**逆空間計量行列** reciprocal-space metric matrix (**逆空間計量テンソル** reciprocal-space metric tensor) を用います。

$$\mathbf{g}^* = \mathbf{A}^{*T} \mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}^* & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}^* \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} a^{*2} & a^*b^* \cos \gamma^* & a^*c^* \cos \beta^* \\ a^*b^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^*c^* \cos \alpha^* \\ a^*c^* \cos \beta^* & b^*c^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix} \quad (5.6.10)$$

等方性原子変位パラメータ B で表される等方的な原子変位を非等方性原子変位パラメータ $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{22}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ で表すためには、

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} = \frac{B}{4} \mathbf{g}^* \quad (5.6.11)$$

の関係を使い、等方性平均自乗原子変位パラメータ U で表される等方的な原子変位を非等方性平均自乗原子変位パラメータ $\{U_{11}, U_{22}, U_{22}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ で表すためには、

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \mathbf{g}^* \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \\ = U \begin{pmatrix} 1 & \cos \gamma^* & \cos \beta^* \\ \cos \gamma^* & 1 & \cos \alpha^* \\ \cos \beta^* & \cos \alpha^* & 1 \end{pmatrix} \quad (5.6.12)$$

の関係を使います。 ([補足 5.6.D](#))

[第4章](#)で示した「等方性原子変位パラメータ」 B と「等方性平均二乗変位パラメータ」 U との間の関係は

$$B = 8\pi^2 U \quad (5.6.13)$$

という簡単な数式で結びつけられます。これと同じように

$$B_{ij} = 8\pi^2 U_{ij} \quad (5.6.14)$$

という関係にある「非等方性 B パラメータ」 anisotropic B -parameter の用いられる場合もありますが、非等方性 B パラメータが用いられるのは、どちらかと言えば例外的かもしれません。 ([補足 5.6.E](#))

「非等方性 U パラメータ」には「平均自乗変位」という意味が残っており、 U_{11} には「 \mathbf{a}^* 方向に沿った平均二乗変位」、 U_{22} に「 \mathbf{b}^* 方向に沿った平均自乗変位」、 U_{33} に「 \mathbf{c}^* 方向に沿った平均自乗変位」という意味づけをすることができます。ただし、一般的には非等方性 U パラメータそのものは、必ずしも非等方的な原子変位を直接的に特徴づけるものではありません。 ([補足 5.6.F](#))。

式 ([5.6.1](#)) で定義される平均自乗原子変位行列 $\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix}$ の主値 (固有値) を

U_1, U_2, U_3 としたときに、**等価等方性原子変位パラメータ** equivalent isotropic atomic displacement parameter あるいは**等価等方性平均自乗原子変位パラメータ** equivalent

isotropic mean squared atomic displacement parameter, 等価等方性 U パラメータ
equivalent isotropic U-parameter は

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_1 + U_2 + U_3) \quad (5.6.15)$$

として定義されます。

非等方性原子変位パラメータ $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{22}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ から等価等方性平均自乗原子変位パラメータ U_{eq} を計算するときには,

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{6\pi^2} \text{tr}(\beta \mathbf{g}) \quad (5.6.16)$$

とします。式 (5.6.16) の中で行列 \mathbf{g} は実空間計量行列 (実空間計量テンソル) real-space metric matrix (real-space metric tensor) であり, 格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ あるいは格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ を使って

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{pmatrix} = \mathbf{A}^T \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix} \quad (5.6.17)$$

と表されます。式 (5.6.16) の中の tr の記号は対角和 (トレース) trace を意味し, 行列の対角項の和をとることを意味します。

$\mathbf{a} = \mathbf{a}_1, \mathbf{b} = \mathbf{a}_2, \mathbf{c} = \mathbf{a}_3$ と読み替えれば, 式 (5.6.16) は,

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{6\pi^2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \beta_{jk} (\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_k) \quad (5.6.18)$$

として計算することもできます。

非等方性平均自乗原子変位パラメータ $\{U_{11}, U_{22}, U_{22}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ から等価等方性平均自乗原子変位パラメータ U_{eq} を計算するときには, $a^* = a_1^*, b^* = a_2^*, c^* = a_3^*, \mathbf{a} = \mathbf{a}_1,$

$\mathbf{b} = \mathbf{a}_2, \mathbf{c} = \mathbf{a}_3$ と読み替えて,

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{jk} a_j^* a_k^* (\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_k) \quad (5.6.19)$$

として計算できます。 (補足 5.6.G)

等価等方性平均自乗原子変位パラメータ U_{eq} が求めれば, 等方性原子変位パラメータ B に相当する等価等方性原子変位パラメータ B_{eq} は

$$B_{\text{eq}} = 8\pi^2 U_{\text{eq}} \quad (5.6.20)$$

として求めることができます。

原子の位置の対称性によって, 非等方性原子変位パラメータのとりうる値が制約を受ける場合があります。たとえば c 軸に平行な六回対称軸を持つ六方晶系 hexagonal crystal

system で、対称軸の上に乗っている原子の場合、対称性から原子変位楕円体の主軸の一つは c 軸 (Z 軸) に平行であると確定します。残りの二つの主軸の取り方には任意性がありますが、一つを a 軸 (X 軸) と平行にとれば、もう一つの主軸は ab 面内で a 軸と垂直な方向 (Y 軸) と平行と考える事ができます。そのように仮定すれば $U_{xx} = U_{yy} = U_1$, $U_{xz} = U_{yz} = 0$, $U_{zz} = U_3$ となります。

六方晶系の格子ベクトルを

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

とすれば、

$$\mathbf{a}^* = \begin{pmatrix} 1/a \\ 1/\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}^* = \begin{pmatrix} 0 \\ 2/\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c}^* = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/c \end{pmatrix}$$

$$\frac{\mathbf{a}^*}{a^*} = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{\mathbf{b}^*}{b^*} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{\mathbf{c}^*}{c^*} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

の関係から

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} U_1 & U_1/2 & 0 \\ U_1/2 & U_1 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix}$$

つまり、 $U_{22} = U_{11}$, $U_{12} = U_{11}/2$, $U_{13} = U_{23} = 0$ という関係は常に成立することがわかります。

例題5-1

格子定数 $a = 6.000 \text{ \AA}$, $b = 5.000 \text{ \AA}$, $c = 4.000 \text{ \AA}$, $\alpha = 120.0^\circ$, $\beta = 110.0^\circ$, $\gamma = 100.0^\circ$ のとき、格子ベクトル

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix}$$

の各成分と、これに対応する逆格子ベクトルの各成分を求めよ。さらに、これを利用して、321面の面間隔 d_{321} を求めよ。また、波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ の X線に対する 123 反射の回折角 2θ は何度になるか？

解答例5-1-1

Microsoft Excel を使う場合、以下のような表を作成すれば良い。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	格子定数			a (Å)	b (Å)	c (Å)		a^* (Å ⁻¹)	b^* (Å ⁻¹)	c^* (Å ⁻¹)	h	k	l	d^* (Å ⁻¹)	d (Å)	2θ (°)
2	a (Å)	6		6.000	-0.868	-1.368		0.16667	0.00000	0.00000	3	2	1	1.172	0.853	129.023
3	b (Å)	5		0.000	4.924	-2.272		0.02939	0.20309	0.00000						
4	c (Å)	4		0.000	0.000	2.994		0.09845	0.15410	0.33396						
5	α (°)	120														
6	β (°)	110														
7	γ (°)	100														
8																
9	単位胞体積 (Å ³)	88.465														
10																
11	波長 (Å)	1.5406														

赤字のセルに数値を入力し、黒字のセルには以下のような数式を入力する。

	セル	数式
1	D2	=B2
2	E2	=B3*COS(B7*PI()/180)
3	E3	=B3*SIN(B7*PI()/180)
4	F2	=B4*COS(B6*PI()/180)
5	F3	=B4*(COS(B5*PI/180)-COS(B6*PI()/180)*COS(B7*PI/180))/SIN(B7*PI()/180)
6	F4	=SQRT(B4^2-F2^2-F3^2)
7	B9	=D2*E3*F4
8	H2	=E3*F4/B9
9	H3	=E2*F4/B9
10	H4	=(E2*F3-E3*F2)/B9
11	I3	=F4*D2/B9
12	I4	=F3*D2/B9
13	J4	=D2*E3/B9
14	O2	=SQRT((L2*\$H\$2)^2+(L2*\$H\$3+M2*\$I\$3)^2+(L2*\$H\$4+M2*\$I\$4+N2*\$J\$4)^2)
15	P2	=1/O2
16	Q2	=360/PI()*ASIN(\$B\$11/2/P2)

解答例5-1-2

Python を使って計算する場合、以下のようなコードを書いて実行すれば良い。

```
# -*- coding: utf-8 -*-
# lc_twot.py
# Coded by Takashi Ida, October 2, 2021

# 格子定数と反射指数から回折角を求める。
# (大学院講義 結晶構造解析特論 5)

import numpy as np

# 入力するデータ
a, b, c, alp, bet, gam = 6.0, 5.0, 4.0, 120.0, 110.0, 100.0
h, k, l = 3, 2, 1
wavelength = 1.5406

# 格子ベクトルの計算
cosGam = np.cos(gam*np.pi/180)
cosBet = np.cos(bet*np.pi/180)
sinGam = np.sin(gam*np.pi/180)
ax = a # ay = 0, az = 0
bx = b * cosGam
by = b * sinGam # bz = 0
cx = c * cosBet
cy = c * (np.cos(alpha*np.pi/180)-cosBet*cosGam)/sinGam
cz = np.sqrt(c**2 - cx**2 - cy**2)
v = ax * by * cz # 単位胞体積

# 逆格子ベクトルの計算
rax = by * cz / v # =(by*cz-bz*cy)/v
ray = -bx * cz / v # =(bz*cx-bx*cz)/v
raz = (bx*cy - by*cx) / v
# rbx = (cy*az-cz*ay)/v = 0
rby = cz * ax / v # = (cz*ax-cx*az)/v
rbz = -cy * ax / v # = (cx*ay-cy*ax)/v
# rcx = (ay*bz-az*by)/v = 0
# rcy = (az*bx-ax*bz)/v = 0
rcz = ax * by / v # = (ax*by-ay*bx)/v

# 逆面間隔ベクトルの計算
rdx = h*rax # + k*rbx + l*rcx
rdy = h*ray + k*rby # + l*rcy
rdz = h*raz + k*rbz + l*rcz

d = 1 / np.sqrt(rdx**2 + rdy**2 + rdz**2) # 面間隔
twot = 360/np.pi*np.arcsin(wavelength / 2 / d) # 回折角

print("h k l d 2theta = ",h,k,l,d,twot)
```

補足5

(補足 5.2.A) 内積と交叉積 (外積) , 直積 (↔)

三次元のベクトル

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}$$

に対して**内積**（英語：inner product）（中国語：内积） $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}$ は

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{q} \equiv p_x q_x + p_y q_y + p_z q_z \quad (5.2.A.1)$$

として定義され、**外積**または**ベクトル積**、**クロス積**（英語：cross product, vector product）（中国語：外积, 叉积, 向量积）は

$$\mathbf{p} \times \mathbf{q} \equiv \begin{pmatrix} p_y q_z - p_z q_y \\ p_z q_x - p_x q_z \\ p_x q_y - p_y q_x \end{pmatrix} \quad (5.2.A.2)$$

と定義され、**直積**または**テンソル積**（英語：outer product, tensor product）（中国語：外积）は

$$\mathbf{p} \otimes \mathbf{q} \equiv \begin{pmatrix} p_x q_x & p_x q_y & p_x q_z \\ p_y q_x & p_y q_y & p_y q_z \\ p_z q_x & p_z q_y & p_z q_z \end{pmatrix} \quad (5.2.A.3)$$

と定義される場合が多いようです。

内積・外積・直積については、異なる言語での表現が必ずしも対応しません。日本で使われる「外積」という表現は、国際的には例外的だと言うことに注意した方が良いでしょう。（↔）

（補足 5.3.A）格子ベクトルの向きの選び方（↔）

結晶学の分野には、「**正方晶** (tetragonal)」と「**三方晶** (trigonal) の六方表記」, 「**六方晶** (hexagonal)」の場合には、c 軸を「主な対称軸」と一致させる慣習があります。「主な対称軸」とは、**正方晶**の場合には、四回軸 four-fold rotation axis (4), あるいは四回回反軸 four-fold inversion axis ($\bar{4}$), 四回螺旋軸 four-fold screw axis ($4_1, 4_2, 4_3$) のことであり、**三方晶**の場合には、三回軸 three-fold rotation axis (3), あるいは三回回反軸 three-fold inversion axis ($\bar{3}$), 三回螺旋軸 three-fold screw axis ($3_1, 3_2$) のことであり、**六方晶**の場合には六回軸 six-fold rotation axis (6), あるいは六回回反軸 six-fold inversion axis ($\bar{6}$), 六回螺旋軸 six-fold screw axis ($6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$) のことです。これらの場合に格子ベクトルを直交座標系で表記するなら、格子ベクトル \mathbf{c} を Z 軸と平行にとる選び方をすれば、わかりやすくなります。

また、結晶学の分野には、**単斜晶** (monoclinic) では b 軸を「主な対称軸」と平行に選ぶ慣習もあります。**単斜晶**での「主な対称軸」とは、二回軸 two-fold rotation axis (2), あるいは二回回反軸 two-fold inversion axis ($\bar{2}$), 二回螺旋軸 two-fold screw axis (2_1) のことです。この場合には、格子ベクトル \mathbf{b} を Y 軸と平行にとればわかりやすくなります。

ただし、[例題 5-1](#) に対する解答例のように、計算機を使って計算をすることを前提とすれば、どの場合でも格子ベクトル \mathbf{a} を X 軸と平行に取るしかたをしても、特別にわかりにくくなることはありません。（↔）

（補足 5.4.A）結晶面と格子面、反射指数と面指数、ミラー指数、ラウエ指数の用語と表記（↔）

現在の結晶学分野で用いられる**結晶面** (crystal plane) や**格子面** (lattice plane), **反射指数** (indices of reflection), **面指数** (indices of a crystal face), **ミラー指数** (Miller indices), **ラウエ指数** (Laue indices) などの用語や、その記法についての慣習は、国際結晶学連合 (International Union of Crystallography; IUCr) が発行した “International Tables for Crystallography, Volume A” 初版の編集者であった Hahn (1983) の提案した方法おおむに概ね従っています。

その提案の正統性や合理性は別として、現在も結晶学分野では、概ね [Table 5.4.A.1](#) に示すような「Hahn (1983) の提案した表記法と用語、意味づけ」が用いられます。

Table 5.4.A.1 Hahn (1983) の提案した表記法と用語、意味づけ

表記法	用語	意味
$[uvw]$		格子 (lattice) の方向を表す指数
$\langle uvw \rangle$		幾何学的な対称性から等価であるような複数の格子方向 $[uvw]$ をまとめて表す場合に用いる表現
(hkl)	ミラー指数 (Miller indices)	結晶面 (crystal face) の指数, または一枚の格子面 (net plane ; lattice plane) についての指数
$(hkil)$	ブラベー・ミラー指数 (Bravais-Miller indices)	結晶面 (crystal face) を六方軸 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{c}$ で表す時の指数
$\{hkl\}$		幾何学的な対称性から等価であるような結晶面または「一枚の格子面」 (hkl) のすべてをまとめて表す場合に用いる表現。
$\{hkil\}$		結晶面 (crystal face) または一枚の格子面を六方軸 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{c}$ で表す時に, 対称性から等価な結晶面のすべてをまとめて表す場合に使う。
hkl	ラウエ指数 (Laue indices) または 反射指数 (indices of reflection)	平行で等間隔な複数の格子面 (net planes; lattice planes) によるブラッグ反射 (Bragg reflection) についての指数
d_{hkl}	面間距離 (interplanar distance) または 面間隔 (interplanar spacing)	(hkl) の指数を持つ隣り合う格子面の間の距離または間隔

[Table 5.4.A.1](#) に示したように、六方晶 (hexagonal) の場合に**ブラベー・ミラー指数** Bravais-Miller indices と呼ばれる表記法の使われる場合があります。これは六方晶 (hexagonal) の対称性を持つとき、手作業で指数づけ (indexing) をするときにより便利であることや、幾何学的な対称性^{のつと}に則った表記をすることも可能になって、見目がすっきりすることなどによると想像されます。一方で六方晶の対称性の場合だけ特別扱いにしなければいけないのは、それはそれで不便な面もあり、特定の結晶面を表すのに複数の異なる表記が可能であるということは、命名法としては欠点にもなります。最近では六方晶の場合であっても、**ブラベー・ミラー指数**の用いられる例は少なくなり、**ミラー指数**の用いられる例の多くなる傾向があります。

Hahn (1983) は日本語で「**格子面**」と呼ばれることを“net plane” (網面) と表現していますが、英語圏でも必要があれば“lattice plane” (格子面) という語の用いられるのが普通です。

英語の“face”と“plane”とは違う意味ですが、それが日本語では両方とも「面」と翻訳されるので、“crystal face”と“lattice plane”, 「**結晶面**」と「**格子面**」の意味の違いは、日本語ではわかりにくくなります。天然または人工的な方法で成長された結晶の表面に現れる平面のことが結晶面 (crystal face) と呼ばれるので、単に平面を意味する“plane”とは意味が違います。

日本では「**ラウエ指数**」の語を聞く例はあまり多くなく、「**反射指数**」と呼ばれるのが普通ですが、英語圏では“indices of reflection”より“Laue indices”の語の用いられる例が増えています。格子面間隔に相当する

d_{hkl} は、日本では「面間隔」と呼ばれる例が多く、英語では“interplanar spacing”（面間隔）と“interplanar distance”（面間距離）が同程度の頻度で用いられます。

Table 5.4.A.1 に示すような意味づけは、20 世紀初期に成立した X 線結晶学 (X-ray crystallography) の影響を強く受けたものですが、それ以前から存在していた鉱物学・結晶学の影響も受けています。例えば、現在の結晶学の用語としても使われる **ブラベー格子** Bravais lattice は、19 世紀中期にフランスの物理学者 Bravais (1850) が発表した内容に因^{ちな}むものですし、**ミラー指数** Miller indices に名前の残る Miller は 19 世紀の英国の鉱物学者です。

X 線結晶学が成立する以前から、鉱物学者・結晶学者は天然鉱物として成長した**結晶** crystal の表面に現れる平面、**結晶面** crystal face の間の角度から、それぞれの結晶面の方位が 3 つの整数の組み合わせで特徴付けられることに気付いていました。そのようなことは**結晶形態学** crystal morphology とも呼ばれます。**ミラー指数** は、元々は結晶面を特徴づけるための指数だったので、X 線回折実験をしたときに現れる**ブラッグ** Bragg 反射の指数 (**ラウエ指数**) とは本来の意味が違います。Hahn (1983) は丸括弧^{まるかっこ}（パーレン）(round brackets; parentheses) を付けた (hkl) と言う表記を、結晶面または「一枚の格子面」を表すために使うとし、等間隔で平行な複数の格子面によるブラッグ Bragg 反射の指数は括弧を付けずに hkl と表記することを提案しました。この提案に従うとすれば、X 線回折実験で観測される回折ピークに h, k, l の 3 つの整数で表される指数を付けるとして、それを「ミラー指数」と呼ぶことも、(hkl) と表記することも間違っていることになります。正しくは「ラウエ指数」または「反射指数」と呼び、括弧^{かっこ}をつけずに hkl と表記しなければいけません。

ただし、Hahn (1983) の提案した記法は「国際結晶学連合の決めたルール」というわけではなく、反射指数またはラウエ指数を (hkl) と表したとしても、それが結晶面を表すミラー指数と紛らわしくなるような状況でなければ、大きな問題になるわけではありません。

粉末 X 線回折法で得られる回折強度ピークは、「等価な反射に由来する回折ピークの強度を合わせたもの」に近いので、指数による表現をするなら波括弧^{なみかっこ} (curly brackets; braces) を付けた $\{hkl\}$ の表記の方が意味として近い面もあるのですが、Hahn (1983) の提案に従えば、 $\{hkl\}$ は「等価な結晶面の集合」について使える表記であり「等価な Bragg 反射を起こす格子面の集合」には使えません。

粉末 X 線回折ピークに指数をつけて表現する場合でも括弧をつけずに hkl と表記するのが普通です。 (↔)

(補足 5.4.B) 回折ベクトルと格子面の直交性 (1) (↔)

式 (5.4.3) で表される格子面を表すベクトル：

$$\mathbf{p}_0 = x_0 \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) + y_0 \left(\frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) \quad (\text{ただし } x_0, y_0 \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.B.1)$$

と式 (5.4.1) で表される回折ベクトル：

$$\mathbf{d}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (5.4.B.2)$$

との内積が

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} &= \left[x_0 \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) + y_0 \left(\frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) \right] \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \\ &= x_0 \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) + y_0 \left(\frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \\ &= x_0 (\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* - \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^*) + y_0 (\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* - \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^*) = 0 \end{aligned} \quad (5.4.B.3)$$

となることから、任意の x_0, y_0 について $\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 0$ の関係が成立することが確かめられ、平面 \mathbf{p}_0 と平行な平面 \mathbf{p} についても $\mathbf{p} \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 0$ となることが確かめられます。 (↔)

(補足 5.4.C) 回折ベクトルと格子面の直交性 (2) (↔)

式 (5.4.5) で表される格子面を表すベクトル：

$$\mathbf{p}_0 = x_0 \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) + y_0 \mathbf{c} \quad (\text{ただし } x_0, y_0 \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.C.1)$$

と式 (5.4.1) で表される回折ベクトルの $l = 0$ の場合：

$$\mathbf{d}^*_{hkl} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* \quad (5.4.C.2)$$

との内積は

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} &= \left[x_0 \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) + y_0 \mathbf{c} \right] \cdot (h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^*) \\ &= x_0 \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) \cdot (h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^*) + y_0 \mathbf{c} \cdot (h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^*) \\ &= x_0 (\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* - \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^*) = 0 \end{aligned} \quad (5.4.C.3)$$

となり、任意の x_0, y_0 について $\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 0$ の関係が成立することが確かめられます。 (↔)

(補足 5.4.D) 回折ベクトルと格子面の直交性 (3) (↔)

式 (5.4.5) で表される格子面を表すベクトル：

$$\mathbf{p}_0 = x_0 \mathbf{b} + y_0 \mathbf{c} \quad (\text{ただし } x_0, y_0 \text{ は任意の実数}) \quad (5.4.D.1)$$

と式 (5.4.1) で表される回折ベクトルの $k = l = 0$ の場合：

$$\mathbf{d}^*_{hkl} = h \mathbf{a}^* \quad (5.4.D.2)$$

との内積は

$$\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = (x_0 \mathbf{b} + y_0 \mathbf{c}) \cdot h \mathbf{a}^* = 0 \quad (5.4.D.3)$$

となり、任意の x_0, y_0 について $\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{d}^*_{hkl} = 0$ の関係が成立することが確かめられます。 (↔)

(補足 5.6.A) 非等方性原子変位の考え方 (↔)

ある原子の平均位置 $\langle \mathbf{r} \rangle$ からの変位 $\Delta \mathbf{r} = \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}$ の確率分布の密度関数が $g(\Delta \mathbf{r})$ と表されるとします。

以下の式で平均自乗原子変位行列 mean square atomic displacement matrix が定義されます。

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{yx} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{zx} & U_{zy} & U_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.6.A.1)$$

$$U_{xx} = \int_{\mathcal{R}^3} x^2 g(\mathbf{r}) \, dv \quad U_{xy} = \int_{\mathcal{R}^3} xy g(\mathbf{r}) \, dv \quad U_{xz} = \int_{\mathcal{R}^3} xz g(\mathbf{r}) \, dv$$

$$\begin{aligned}
 U_{yx} &= \int_{\mathcal{R}^3} yx g(\mathbf{r}) \, dv & U_{yy} &= \int_{\mathcal{R}^3} y^2 g(\mathbf{r}) \, dv & U_{yz} &= \int_{\mathcal{R}^3} yz g(\mathbf{r}) \, dv \\
 U_{zx} &= \int_{\mathcal{R}^3} zx g(\mathbf{r}) \, dv & U_{zy} &= \int_{\mathcal{R}^3} zy g(\mathbf{r}) \, dv & U_{zz} &= \int_{\mathcal{R}^3} z^2 g(\mathbf{r}) \, dv
 \end{aligned}
 \tag{5.6.A.2}$$

$U_{xy} = U_{yx}$, $U_{xz} = U_{zx}$, $U_{yz} = U_{zy}$ の関係は必ず成立し、原子変位の共分散行列 \mathbf{U} は**対称行列 symmetric matrix** となります。平均自乗原子変位行列 \mathbf{U} は $\{U_{xx}, U_{yy}, U_{zz}, U_{xy}, U_{xz}, U_{yz}\}$ の6パラメータを使って、

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix}
 \tag{5.6.A.3}$$

と書くこともできます。

行列 \mathbf{U} と**直交行列 orthogonal matrix**

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix}
 \tag{5.6.A.4}$$

との間に

$$\mathbf{U} \mathbf{P} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix}
 \tag{5.6.A.5}$$

の関係が成立するとします。 U_1, U_2, U_3 は行列 \mathbf{U} の**固有値 eigenvalues** あるいは**主値 principal values** と呼

ばれ、 $\mathbf{p}_1 = \begin{pmatrix} P_{1x} \\ P_{1y} \\ P_{1z} \end{pmatrix}$, $\mathbf{p}_2 = \begin{pmatrix} P_{2x} \\ P_{2y} \\ P_{2z} \end{pmatrix}$, $\mathbf{p}_3 = \begin{pmatrix} P_{3x} \\ P_{3y} \\ P_{3z} \end{pmatrix}$ は**固有ベクトル eigenvectors** または**主軸ベクトル principal axis vectors** と呼ばれます。式 (5.6.A.5) の関係は、固有値と固有ベクトルを使って

$$\begin{cases} \mathbf{U} \mathbf{p}_1 = U_1 \mathbf{p}_1 \\ \mathbf{U} \mathbf{p}_2 = U_2 \mathbf{p}_2 \\ \mathbf{U} \mathbf{p}_3 = U_3 \mathbf{p}_3 \end{cases}
 \tag{5.6.A.6}$$

と表すこともできます。

直交行列 \mathbf{P} の**転置行列 transposed matrix** \mathbf{P}^T は**逆行列 inverse matrix** \mathbf{P}^{-1} と等しくなり、式 (5.6.A.5) の関係が成立する場合、

$$\begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} = \mathbf{P}^T \mathbf{U} \mathbf{P}
 \tag{5.6.A.7}$$

の関係も成立します。このように行列 \mathbf{U} から**対角行列 diagonal matrix** を求めることは、行列の**対角化 diagonalization** ([補足 5.6.B](#)) と呼ばれます。「行列の対角化」と「固有値と固有ベクトルを求めること」「主値と主軸ベクトルを求めること」とは同じことです。

平均自乗原子変位行列が $\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix}$ と表され、

$$\mathbf{UP} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \quad (5.6.A.8)$$

の関係が成り立つとします。

$$\mathbf{P} = (\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_3) = \begin{pmatrix} P_{1x} & P_{2x} & P_{3x} \\ P_{1y} & P_{2y} & P_{3y} \\ P_{1z} & P_{2z} & P_{3z} \end{pmatrix} \quad (5.6.A.9)$$

として、固有ベクトル $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$ を基底とする空間（主軸座標系）で座標が定義される場合について考えます。

主軸座標系での位置は

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R_1 \mathbf{p}_1 + R_2 \mathbf{p}_2 + R_3 \mathbf{p}_3 = \mathbf{P} \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{pmatrix} \quad (5.6.A.10)$$

散乱ベクトルは

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} = K_1 \mathbf{p}_1 + K_2 \mathbf{p}_2 + K_3 \mathbf{p}_3 = \mathbf{P} \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix} \quad (5.6.A.11)$$

と表されるとします。

原子変位の確率分布の密度関数が、非等方的な正規分布で表され、主軸座標系で

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} U_1^{1/2} U_2^{1/2} U_3^{1/2}} \exp\left(-\frac{R_1^2}{2U_1} - \frac{R_2^2}{2U_2} - \frac{R_3^2}{2U_3}\right) \quad (5.6.A.12)$$

と表されるとします。

非等方的な確率分布による原子変位因子は、

$$\begin{aligned} T(\mathbf{K}) &= \int_{\mathcal{R}^3} g(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{v} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \, dx \, dy \, dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(\mathbf{r}) \exp\left[2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{P} \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{pmatrix}\right] \, dR_1 \, dR_2 \, dR_3 \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} U_1^{1/2} U_2^{1/2} U_3^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_1^2}{2U_1} - \frac{R_2^2}{2U_2} - \frac{R_3^2}{2U_3}\right) \exp[2\pi i (K_1 R_1 + K_2 R_2 + K_3 R_3)] \\ &\quad \times dR_1 \, dR_2 \, dR_3 \\ &= \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi} U_1^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_1^2}{2U_1}\right) \exp(2\pi i K_1 R_1) \, dR_1 \right] \\ &\quad \times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi} U_2^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{R_2^2}{2U_2}\right) \exp(2\pi i K_2 R_2) \, dR_2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}U_3^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{r_3^2}{2U_3}\right) \exp(2\pi i K_3 r_3) dr_3 \right] \\
& = \exp\left(-2\pi^2 K_1^2 U_1\right) \exp\left(-2\pi^2 K_2^2 U_2\right) \exp\left(-2\pi^2 K_3^2 U_3\right) \\
& = \exp\left[-2\pi^2(K_1^2 U_1 + K_2^2 U_2 + K_3^2 U_3)\right] \\
& = \exp\left[-2\pi^2 (K_1 \ K_2 \ K_3) \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix}\right] \\
& = \exp\left[-2\pi^2 (K_x \ K_y \ K_z) \mathbf{P}^T \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \mathbf{P} \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix}\right] \\
& = \exp\left[-2\pi^2 (K_x \ K_y \ K_z) \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix}\right] \\
& = \exp\left[-2\pi^2 \mathbf{K}^T \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{K}\right] \tag{5.6.A.13}
\end{aligned}$$

と表されます。また,

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = (\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \tag{5.6.A.14}$$

とすれば,

$$\begin{aligned}
T(\mathbf{K}) & = \exp\left[-2\pi^2 \mathbf{K}^T \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{K}\right] \\
& = \exp\left[-2\pi^2 (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)^T \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)\right] \\
& = \exp\left[-2\pi^2 (h \ k \ l) (\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*)^T \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} (\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}\right] \\
& = \exp\left[-2\pi^2 (h \ k \ l) \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}\right] \tag{5.6.A.15}
\end{aligned}$$

となり, 非等方性原子変位パラメータ $\{U_{11}, U_{22}, U_{22}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ を,

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} a_x^*/a^* & a_y^*/a^* & a_z^*/a^* \\ b_x^*/b^* & b_y^*/b^* & b_z^*/b^* \\ c_x^*/c^* & c_y^*/c^* & c_z^*/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^*/a^* & b_x^*/b^* & c_x^*/c^* \\ a_y^*/a^* & b_y^*/b^* & c_y^*/c^* \\ a_z^*/a^* & b_z^*/b^* & c_z^*/c^* \end{pmatrix} \\
& = \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

(5.6.A.16)

と定義すれば、原子変位因子は

$$\begin{aligned}
T(\mathbf{K}) &= \exp \left[-2\pi^2 (h \ k \ l) \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \right] \\
&= \exp \left[-2\pi^2 (ha^* \ kb^* \ lc^*) \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ha^* \\ kb^* \\ lc^* \end{pmatrix} \right] \\
&= \exp \left[-2\pi^2 (ha^* \ kb^* \ lc^*) \begin{pmatrix} U_{11}ha^* + U_{12}kb^* + U_{13}lc^* \\ U_{12}ha^* + U_{22}kb^* + U_{23}lc^* \\ U_{13}ha^* + U_{23}kb^* + U_{33}lc^* \end{pmatrix} \right] \\
&= \exp \left[-2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{12}hka^*b^* + U_{13}hla^*c^* + U_{12}hka^*b^* + U_{22}k^2b^{*2} + U_{23}klb^*c^* \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^* + U_{33}l^2c^{*2} \right) \right] \\
&= \exp \left[-2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kla^*c^* \right) \right]
\end{aligned}$$

(5.6.A.17)

として計算できます。

非等方性原子変位パラメータ $\{U_{11}, U_{22}, U_{22}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ から平均自乗原子変位行列 \mathbf{U} を求めるためには、

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} a_x^*/a^* & a_y^*/a^* & a_z^*/a^* \\ b_x^*/b^* & b_y^*/b^* & b_z^*/b^* \\ c_x^*/c^* & c_y^*/c^* & c_z^*/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^*/a^* & b_x^*/b^* & c_x^*/c^* \\ a_y^*/a^* & b_y^*/b^* & c_y^*/c^* \\ a_z^*/a^* & b_z^*/b^* & c_z^*/c^* \end{pmatrix} \\
& = \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

の関係から

$$\begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^*a_x & b^*b_x & c^*c_x \\ a^*a_y & b^*b_y & c^*c_y \\ a^*a_z & b^*b_z & c^*c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^*a_x & a^*a_y & a^*a_z \\ b^*b_x & b^*b_y & b^*b_z \\ c^*c_x & c^*c_y & c^*c_z \end{pmatrix} \quad (5.6.A.18)$$

とすれば良いことがわかります。 (↔)

(補足 5.6.B) 行列の対角化 (↔)

3行3列の行列を対角化するためには、他の方法を使っても良いのですが、計算機を使って行列の対角化をする場合には、QR分解(QR decomposition)と呼ばれるアルゴリズムの使われるのが普通です。比較的単純な手順で安定に動作し、計算効率も悪くありません。

QR分解とは、任意の正方行列 \mathbf{A} を直交行列 \mathbf{Q} と右上三角行列 \mathbf{R} との積、 $\mathbf{A} = \mathbf{QR}$ として表すことを意味します。QR分解のためには**グラム・シュミット法** Gram-Schmidt process と呼ばれる方法を使います。

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \quad (5.6.B.1)$$

とします。ここで U_{11}, U_{12}, \dots の記号は非等方性平均自乗変位パラメータの意味ではなく、数式を簡略化させるために U_{xx}, U_{xy}, \dots の代わりに使っているだけなので注意してください。

$$\mathbf{u}_1 = (U_{11} \ U_{12} \ U_{13}), \quad \mathbf{u}_2 = (U_{12} \ U_{22} \ U_{23}), \quad \mathbf{u}_3 = (U_{13} \ U_{23} \ U_{33}) \quad (5.6.B.2)$$

とし、

$$\mathbf{v}_1 = (V_{11} \ V_{12} \ V_{13}) = \mathbf{u}_1 = (U_{11} \ U_{12} \ U_{13}) \quad (5.6.B.3)$$

$$\mathbf{v}_2 = (V_{21} \ V_{22} \ V_{23}) = \mathbf{u}_2 - \frac{\mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{v}_1}{|\mathbf{v}_1|^2} \mathbf{v}_1 = (U_{12} \ U_{22} \ U_{23}) - \frac{V_{11}U_{12} + V_{12}U_{22} + V_{13}U_{23}}{V_{11}^2 + V_{12}^2 + V_{13}^2} (V_{11} \ V_{12} \ V_{13}) \quad (5.6.B.4)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_3 &= (V_{31} \ V_{32} \ V_{33}) = \mathbf{u}_3 - \frac{\mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{v}_1}{|\mathbf{v}_1|^2} \mathbf{v}_1 - \frac{\mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{v}_2}{|\mathbf{v}_2|^2} \mathbf{v}_2 \\ &= (U_{13} \ U_{23} \ U_{33}) - \frac{V_{11}U_{13} + V_{12}U_{23} + V_{13}U_{33}}{V_{11}^2 + V_{12}^2 + V_{13}^2} (V_{11} \ V_{12} \ V_{13}) \\ &\quad - \frac{V_{21}U_{31} + V_{22}U_{32} + V_{23}U_{33}}{V_{21}^2 + V_{22}^2 + V_{23}^2} (V_{21} \ V_{22} \ V_{23}) \end{aligned} \quad (5.6.B.5)$$

を計算します。式(5.6.B.3)–(5.6.B.5)で表される操作をすれば、 $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3$ は互いに直交するベクトルとなります。

さらに

$$\mathbf{q}_1 = (Q_{11} \ Q_{12} \ Q_{13}) = \frac{\mathbf{v}_1}{|\mathbf{v}_1|} = \left(\frac{V_{11}}{|\mathbf{v}_1|} \ \frac{V_{12}}{|\mathbf{v}_1|} \ \frac{V_{13}}{|\mathbf{v}_1|} \right) \quad (5.6.B.6)$$

$$\mathbf{q}_2 = (Q_{21} \ Q_{22} \ Q_{23}) = \frac{\mathbf{v}_2}{|\mathbf{v}_2|} = \left(\frac{V_{21}}{|\mathbf{v}_2|} \ \frac{V_{22}}{|\mathbf{v}_2|} \ \frac{V_{23}}{|\mathbf{v}_2|} \right) \quad (5.6.B.7)$$

$$\mathbf{q}_3 = (Q_{31} \ Q_{32} \ Q_{33}) = \frac{\mathbf{v}_3}{|\mathbf{v}_3|} = \left(\frac{V_{31}}{|\mathbf{v}_3|} \ \frac{V_{32}}{|\mathbf{v}_3|} \ \frac{V_{33}}{|\mathbf{v}_3|} \right) \quad (5.6.B.8)$$

とすれば、 $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ は互いに直交し、長さが1のベクトルとなります。この手順をグラム・シュミット法 Gram-Schmidt process あるいはグラム・シュミットの**正規直交化 orthonormalization**と呼びます。

このようにして得られた $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ と $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$ の間には、以下の関係が成立します。

$$\mathbf{u}_1 = (\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{q}_1) \mathbf{q}_1 \quad (5.6.B.9)$$

$$\mathbf{u}_2 = (\mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{q}_1) \mathbf{q}_1 + (\mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{q}_2) \mathbf{q}_2 \quad (5.6.B.10)$$

$$\mathbf{u}_3 = (\mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{q}_1) \mathbf{q}_1 + (\mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{q}_2) \mathbf{q}_2 + (\mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{q}_3) \mathbf{q}_3 \quad (5.6.B.11)$$

式 (5.6.B.9)–(5.6.B.11) で表される関係は、行列 matrix の形式を使えば

$$\mathbf{U} = \mathbf{Q} \mathbf{R} \quad (5.6.B.12)$$

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{q}_1^T & \mathbf{q}_2^T & \mathbf{q}_3^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{21} & Q_{31} \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{32} \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{33} \end{pmatrix} \quad (5.6.B.13)$$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{q}_1 & \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{q}_1 & \mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{q}_1 \\ 0 & \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{q}_2 & \mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{q}_2 \\ 0 & 0 & \mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{q}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ 0 & R_{22} & R_{23} \\ 0 & 0 & R_{33} \end{pmatrix} \quad (5.6.B.14)$$

と表すことができます。行列 \mathbf{U} を、直交行列 \mathbf{Q} と右三角行列 \mathbf{R} の積として分解することから、QR 分解と呼ばれます。

QR 法で行列を対角化する場合、QR 分解をしたあとに

$$\mathbf{U}^{(1)} = \mathbf{R} \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ 0 & R_{22} & R_{23} \\ 0 & 0 & R_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{21} & Q_{31} \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{32} \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{33} \end{pmatrix}$$

を計算します。この変換が QR 変換と呼ばれることがあります。直交行列の転置行列は逆行列になる関係があるので、 $\mathbf{R} = \mathbf{Q}^T \mathbf{U}$ の関係から、

$$\mathbf{U}^{(1)} = \mathbf{Q}^T \mathbf{U} \mathbf{Q}$$

と表すこともできます。

このように行列の逆行列 \mathbf{Q}^{-1} (直交行列の場合では転置行列 \mathbf{Q}^T と同じ) を左側からかけ、行列 \mathbf{Q} を右側からかける変換は一般的に**相似変換 similarity transformation**と呼ばれます。

次に $\mathbf{U}^{(1)}$ を QR 分解し、

$$\mathbf{U}^{(1)} = \mathbf{Q}^{(1)} \mathbf{R}^{(1)}$$

となるような $\mathbf{Q}^{(1)}, \mathbf{R}^{(1)}$ を求め、

$$\mathbf{U}^{(2)} = \mathbf{R}^{(1)} \mathbf{Q}^{(1)}$$

として $\mathbf{U}^{(2)}$ を求めます。

以後はこの手順を十分な回数繰り返して、

$$\mathbf{U}^{(k+1)} = \mathbf{Q}^{(k)T} \dots \mathbf{Q}^{(2)T} \mathbf{Q}^{(1)T} \mathbf{Q}^T \mathbf{U} \mathbf{Q} \mathbf{Q}^{(1)} \mathbf{Q}^{(2)} \dots \mathbf{Q}^{(k)}$$

を求めれば、 $\mathbf{U}^{(k+1)}$ は対角行列に収束します。また、

$$\mathbf{Q} \mathbf{Q}^{(1)} \mathbf{Q}^{(2)} \dots \mathbf{Q}^{(k)} \mathbf{U}^{(k+1)} = \mathbf{U} \mathbf{Q} \mathbf{Q}^{(1)} \mathbf{Q}^{(2)} \dots \mathbf{Q}^{(k)}$$

となり、

$$\mathbf{P}^{(k+1)} = \mathbf{Q} \mathbf{Q}^{(1)} \mathbf{Q}^{(2)} \dots \mathbf{Q}^{(k)}$$

$$\mathbf{P}^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{P}^{(1)} = \mathbf{Q}$$

$$\mathbf{P}^{(k+1)} = \mathbf{P}^{(k)} \mathbf{Q}^{(k)}$$

$$\begin{pmatrix} p_{11}^{(k+1)} & p_{12}^{(k+1)} & p_{13}^{(k+1)} \\ p_{21}^{(k+1)} & p_{22}^{(k+1)} & p_{23}^{(k+1)} \\ p_{31}^{(k+1)} & p_{32}^{(k+1)} & p_{33}^{(k+1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{11}^{(k)} & p_{12}^{(k)} & p_{13}^{(k)} \\ p_{21}^{(k)} & p_{22}^{(k)} & p_{23}^{(k)} \\ p_{31}^{(k)} & p_{32}^{(k)} & p_{33}^{(k)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{11}^{(k)} & Q_{21}^{(k)} & Q_{31}^{(k)} \\ Q_{12}^{(k)} & Q_{22}^{(k)} & Q_{32}^{(k)} \\ Q_{13}^{(k)} & Q_{23}^{(k)} & Q_{33}^{(k)} \end{pmatrix}$$

とすれば,

$$\mathbf{P}^{(k+1)} \mathbf{U}^{(k+1)} = \mathbf{U} \mathbf{P}^{(k+1)}$$

となります。

$$\mathbf{U}^{(k+1)} = \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix}$$

として $\mathbf{P}^{(k+1)} = \begin{pmatrix} \mathbf{p}_1^{(k+1)} & \mathbf{p}_2^{(k+1)} & \mathbf{p}_3^{(k+1)} \end{pmatrix}$ とすれば,

$$\begin{pmatrix} U_1 \mathbf{p}_1^{(k+1)} & U_2 \mathbf{p}_2^{(k+1)} & U_3 \mathbf{p}_3^{(k+1)} \end{pmatrix} = \mathbf{U} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_1^{(k+1)} & \mathbf{p}_2^{(k+1)} & \mathbf{p}_3^{(k+1)} \end{pmatrix}$$

となり, $\mathbf{p}_1^{(k+1)}, \mathbf{p}_2^{(k+1)}, \mathbf{p}_3^{(k+1)}$ は固有値 U_1, U_2, U_3 に対する固有ベクトル eigenvectors に収束します。

例えば

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.5 & 0.2 \\ 0.5 & 0.8 & 0.1 \\ 0.2 & 0.1 & 0.7 \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

から出発すると,

$$\mathbf{U}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1.41705 & 0.20737 & 0.11396 \\ 0.20737 & 0.44833 & -0.05587 \\ 0.11396 & -0.05587 & 0.63462 \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0.88045 & -0.43168 & -0.19612 \\ 0.44023 & 0.89789 & 0.00000 \\ 0.17609 & -0.08634 & 0.98058 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{U}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1.46755 & 0.04605 & 0.04764 \\ 0.04605 & 0.44392 & -0.10975 \\ 0.04764 & -0.10975 & 0.58854 \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0.79056 & -0.49762 & -0.35692 \\ 0.56381 & 0.81893 & 0.10707 \\ 0.23901 & -0.28588 & 0.92798 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{U}^{(3)} = \begin{pmatrix} 1.47136 & 0.00614 & 0.01757 \\ 0.00614 & 0.50365 & -0.13252 \\ 0.01757 & -0.13252 & 0.52498 \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0.76259 & -0.41283 & -0.49803 \\ 0.59238 & 0.75498 & 0.28124 \\ 0.25990 & -0.50949 & 0.82029 \end{pmatrix}$$

などのように値が変化し, 24 回の繰り返し計算で

$$\mathbf{U}^{(24)} = \begin{pmatrix} 1.47170 & -0.00000 & 0.00000 \\ -0.00000 & 0.64717 & -0.00000 \\ 0.00000 & -0.00000 & 0.38112 \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}^{(24)} = \begin{pmatrix} 0.75189 & 0.09370 & -0.65260 \\ 0.60028 & 0.31206 & 0.73640 \\ 0.27265 & -0.94543 & 0.17839 \end{pmatrix}$$

となり, 非対角項の値が小数点以下 5 桁目まで 0 になります。

このとき $\mathbf{U} \mathbf{P}^{(24)}$ と $\mathbf{P}^{(24)} \mathbf{U}^{(24)}$ の各要素の値を実際に計算すれば,

$$\mathbf{U} \mathbf{P}^{(24)} = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.5 & 0.2 \\ 0.5 & 0.8 & 0.1 \\ 0.2 & 0.1 & 0.7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.75189 & 0.09370 & -0.65260 \\ 0.60028 & 0.31206 & 0.73640 \\ 0.27265 & -0.94543 & 0.17839 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.10656 & 0.06064 & -0.24872 \\ 0.88343 & 0.20195 & 0.28066 \\ 0.40126 & -0.61186 & 0.06799 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{P}^{(24)} \mathbf{U}^{(24)} = \begin{pmatrix} 0.75189 & 0.09370 & -0.65260 \\ 0.60028 & 0.31206 & 0.73640 \\ 0.27265 & -0.94543 & 0.17839 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1.47170 & 0 & 0 \\ 0 & 0.64717 & 0 \\ 0 & 0 & 0.38112 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1.10656 & 0.06064 & -0.24872 \\ 0.88343 & 0.20195 & 0.28066 \\ 0.40126 & -0.61186 & 0.06799 \end{pmatrix}$$

となり，行列 $\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.5 & 0.2 \\ 0.5 & 0.8 & 0.1 \\ 0.2 & 0.1 & 0.7 \end{pmatrix}$ の固有値（主値）として $U_1 = 1.47170$ ， $U_2 = 0.64717$ ， $U_3 = 0.38112$ ，

固有ベクトル（主軸ベクトル）として $\mathbf{p}_1 = \begin{pmatrix} 0.75189 \\ 0.60028 \\ 0.27265 \end{pmatrix}$ ， $\mathbf{p}_2 = \begin{pmatrix} 0.09370 \\ 0.31206 \\ -0.94543 \end{pmatrix}$ ， $\mathbf{p}_3 = \begin{pmatrix} -0.65260 \\ 0.73640 \\ 0.17839 \end{pmatrix}$ が求められた

ことを確認できます。 ([↔](#))

〔補足 5.6.C〕 非等方性 \mathbf{U} パラメータと非等方性 β パラメータの関係 ([↔](#))

式 (5.6.4) から

$$\begin{aligned} \mathbf{U} &= \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^*a_x & b^*b_x & c^*c_x \\ a^*a_y & b^*b_y & c^*c_y \\ a^*a_z & b^*b_z & c^*c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^*a_x & a^*a_y & a^*a_z \\ b^*b_x & b^*b_y & b^*b_z \\ c^*c_x & c^*c_y & c^*c_z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{A} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \mathbf{A}^T \end{aligned} \quad (5.6.C.1)$$

と書けるので，式 (5.6.5) から

$$\begin{aligned} \beta &= \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \equiv 2\pi^2 \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \\ &= 2\pi^2 \mathbf{A}^* \mathbf{A}^T \mathbf{A} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \mathbf{A}^T \mathbf{A}^* \\ &= 2\pi^2 \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \\ &= 2\pi^2 \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^*U_{11} & b^*U_{12} & c^*U_{13} \\ a^*U_{12} & b^*U_{22} & c^*U_{23} \\ a^*U_{13} & b^*U_{23} & c^*U_{33} \end{pmatrix} = 2\pi^2 \begin{pmatrix} a^{*2}U_{11} & a^*b^*U_{12} & a^*c^*U_{13} \\ a^*b^*U_{12} & b^{*2}U_{22} & b^*c^*U_{23} \\ a^*c^*U_{13} & b^*c^*U_{23} & c^{*2}U_{33} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.6.C.2)$$

となり，式 (5.6.8) の関係

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= 2\pi^2 a^{*2} U_{11} & \beta_{22} &= 2\pi^2 b^{*2} U_{22} & \beta_{33} &= 2\pi^2 c^{*2} U_{33} \\ \beta_{12} &= 2\pi^2 a^* b^* U_{12} & \beta_{13} &= 2\pi^2 a^* c^* U_{13} & \beta_{23} &= 2\pi^2 b^* c^* U_{23} \end{aligned} \quad (5.6.8)$$

が導かれます。

また，式 (5.6.6) から

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\pi^2} \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2\pi^2} \mathbf{A} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \mathbf{A}^T \quad (5.6.C.3)$$

であり、式(5.6.2)から

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} &\equiv \begin{pmatrix} a_x^*/a^* & a_y^*/a^* & a_z^*/a^* \\ b_x^*/b^* & b_y^*/b^* & b_z^*/b^* \\ c_x^*/c^* & c_y^*/c^* & c_z^*/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^*/a^* & b_x^*/b^* & c_x^*/c^* \\ a_y^*/a^* & b_y^*/b^* & c_y^*/c^* \\ a_z^*/a^* & b_z^*/b^* & c_z^*/c^* \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \mathbf{U} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \mathbf{A}^{*T} \mathbf{U} \mathbf{A}^* \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \mathbf{A}^{*T} \mathbf{A} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \mathbf{A}^T \mathbf{A}^* \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{11}/a^* & \beta_{12}/b^* & \beta_{13}/c^* \\ \beta_{12}/a^* & \beta_{22}/b^* & \beta_{23}/c^* \\ \beta_{13}/a^* & \beta_{23}/b^* & \beta_{33}/c^* \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \begin{pmatrix} \beta_{11}/a^{*2} & \beta_{12}/a^*b^* & \beta_{13}/a^*c^* \\ \beta_{12}/a^*b^* & \beta_{22}/b^{*2} & \beta_{23}/b^*c^* \\ \beta_{13}/a^*c^* & \beta_{23}/b^*c^* & \beta_{33}/c^{*2} \end{pmatrix} \quad (5.6.C.4) \end{aligned}$$

となるので、式(5.6.9)の関係

$$\begin{aligned} U_{11} &= \frac{\beta_{11}}{2\pi^2 a^{*2}} & U_{22} &= \frac{\beta_{22}}{2\pi^2 b^{*2}} & U_{33} &= \frac{\beta_{33}}{2\pi^2 c^{*2}} \\ U_{12} &= \frac{\beta_{12}}{2\pi^2 a^* b^*} & U_{13} &= \frac{\beta_{13}}{2\pi^2 a^* c^*} & U_{23} &= \frac{\beta_{23}}{2\pi^2 b^* c^*} \end{aligned} \quad (5.6.9)$$

が成立することを確認できます。 (↔)

(補足 5.6.D) 等方性原子変位パラメータと非等方性原子変位パラメータの関係 (↔)

等方性原子変位パラメータ B には、等方性原子変位因子を少し計算しやすいという意味があり、非等方性原子変位パラメータ $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ には、非等方性原子変位因子を少し計算しやすいという意味があります。コンピュータのプログラマは計算コストをできるだけ減らそうとする習性を持ちがちで、等方性原子変位を仮定するときには B パラメータ、非等方性原子変位を仮定するためには β パラメータを使おうとするのは自然です。

ユーザーが B をパラメータとする等方性原子変位モデルから $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ をパラメータとする非等方性原子変位モデルへ移行するときには、例えば以下のように考えると良いでしょう。等方性平均自乗変位パラメータ U は $U = \frac{B}{8\pi^2}$ として計算できます。平均自乗変位行列 \mathbf{U} は

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U & 0 & 0 \\ 0 & U & 0 \\ 0 & 0 & U \end{pmatrix} \quad (5.6.D.1)$$

と書けるので、式 (5.6.5) から

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\beta} &= \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} = 2\pi^2 \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U & 0 & 0 \\ 0 & U & 0 \\ 0 & 0 & U \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} = 2\pi^2 \mathbf{U} \mathbf{A}^{*\text{T}} \mathbf{A}^* \\ &= 2\pi^2 U \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}^* & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = 2\pi^2 U \begin{pmatrix} a^{*2} & a^* b^* \cos \gamma^* & a^* c^* \cos \beta^* \\ a^* b^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^* c^* \cos \alpha^* \\ a^* c^* \cos \beta^* & b^* c^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{B}{4} \begin{pmatrix} a^{*2} & a^* b^* \cos \gamma^* & a^* c^* \cos \beta^* \\ a^* b^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^* c^* \cos \alpha^* \\ a^* c^* \cos \beta^* & b^* c^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.6.D.2)$$

となります。行列

$$\mathbf{g}^* = \mathbf{A}^{*\text{T}} \mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}^* & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^{*2} & a^* b^* \cos \gamma^* & a^* c^* \cos \beta^* \\ a^* b^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^* c^* \cos \alpha^* \\ a^* c^* \cos \beta^* & b^* c^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix} \quad (5.6.D.3)$$

は逆空間計量行列 reciprocal-space metric matrix (逆空間計量テンソル reciprocal-space metric tensor) と呼ばれます。逆空間計量行列は、実空間計量行列の逆行列です。

逆空間計量行列 \mathbf{g}^* を用いれば、等方性原子変位パラメータ B に対して、非等方性原子変位パラメータ $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ は、

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} = \frac{B}{4} \mathbf{g}^* \quad (5.6.D.4)$$

のように表されます。

等方性平均自乗原子変位パラメータ U と等方性原子変位パラメータ B には $B = 8\pi^2 U$ の関係があることと、式 (5.6.C.4) で示したように

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\pi^2} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \quad (5.6.D.5)$$

の関係があることから、等方性平均自乗原子変位パラメータ U で表されるような等方性原子変位を非等方性平均自乗原子変位パラメータ $\{U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ で表現するためには、

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \mathbf{g}^* \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
&= U \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^{*2} & a^*b^* \cos \gamma^* & a^*c^* \cos \beta^* \\ a^*b^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^*c^* \cos \alpha^* \\ a^*c^* \cos \beta^* & b^*c^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \\
&= U \begin{pmatrix} 1/a^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & a^* \cos \gamma^* & a^* \cos \beta^* \\ b^* \cos \gamma^* & b^* & b^* \cos \alpha^* \\ c^* \cos \beta^* & c^* \cos \alpha^* & c^* \end{pmatrix} \\
&= U \begin{pmatrix} 1 & \cos \gamma^* & \cos \beta^* \\ \cos \gamma^* & 1 & \cos \alpha^* \\ \cos \beta^* & \cos \alpha^* & 1 \end{pmatrix} \tag{5.6.D.6}
\end{aligned}$$

とすれば良いことがわかります。

逆に $\{\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}\}$ をパラメータとする非等方性原子変位モデルから B をパラメータとする等方性原子変位モデルへ移行するときには、式 (5.6.18) と式 (5.6.20) を組み合わせて

$$\begin{aligned}
B_{\text{eq}} &= \frac{4}{3} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \beta_{jk} (\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_k) = \frac{4}{3} \sum_{j=1}^3 \mathbf{a}_j \cdot (\beta_{j1} \mathbf{a} + \beta_{j2} \mathbf{b} + \beta_{j3} \mathbf{c}) \\
&= \frac{4}{3} (\beta_{11} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} + \beta_{12} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + \beta_{13} \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} + \beta_{21} \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} + \beta_{22} \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} + \beta_{23} \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + \beta_{31} \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} + \beta_{32} \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} + \beta_{33} \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}) \\
&= \frac{4}{3} (\beta_{11} a^2 + \beta_{22} b^2 + \beta_{33} c^2 + 2\beta_{12} ab \cos \gamma + 2\beta_{13} ac \cos \beta + 2\beta_{23} bc \cos \alpha) \tag{5.6.D.7}
\end{aligned}$$

などとして得られる等価等方性原子変位パラメータ B_{eq} の値を用いれば良いのです。 (↔)

(補足 5.6.E) 非等方性 B パラメータ (↔)

特に蛋白質結晶学の分野で、

$$B_{ij} = 8\pi^2 U_{ij} \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3) \tag{5.6.E.1}$$

として定義される非等方性 B パラメータの用いられる場合があると言われます (Trueblood *et al.*, 1996)。この非等方性 B パラメータを使う場合には、原子変位因子は

$$T(\mathbf{K}) = \exp \left(-\frac{1}{4} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 h_j a_j^* B_{jk} a_k^* h_k \right) \tag{5.6.E.2}$$

と表されます。ただし、 $a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*, h_1 = h, h_2 = k, h_3 = l$ とします。 (↔)

(補足 5.6.F) 楕円体投影図の描画 (↔)

(補足 5.6.B) で一例として示した対称行列：

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.5 & 0.2 \\ 0.5 & 0.8 & 0.1 \\ 0.2 & 0.1 & 0.7 \end{pmatrix}$$

を、主軸方向への半径が主値の平方根となるような楕円体 ellipsoid として表示すると、Figure 5.6.F.1 のようになります。

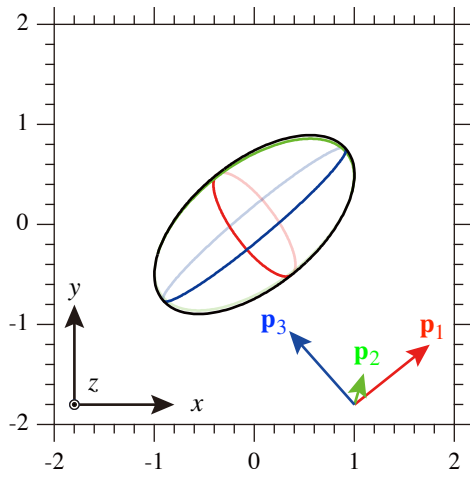


Figure 5.6.F.1 対称行列の楕円体表示。 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$ は主軸方向を表す。

原子変位の確率分布の密度関数が式 (5.6.A.12) のように

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} U_1^{1/2} U_2^{1/2} U_3^{1/2}} \exp\left(-\frac{r_1^2}{2U_1} - \frac{r_2^2}{2U_2} - \frac{r_3^2}{2U_3}\right) \quad (5.6.A.12)$$

と表される場合に、原子が半径 $\sqrt{U_1}, \sqrt{U_2}, \sqrt{U_3}$ の楕円体の内部に存在する確率は、誤差関数 error function $\text{erf}(x)$ を使って、

$$\begin{aligned} \int_{-\sqrt{U_1}}^{\sqrt{U_1}} \int_{-\sqrt{U_2}}^{\sqrt{U_2}} \int_{-\sqrt{U_3}}^{\sqrt{U_3}} g(\mathbf{r}) dr_3 dr_2 dr_1 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-1}^1 e^{-\frac{t^2}{2}} dt \right)^3 = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-1/\sqrt{2}}^{1/\sqrt{2}} e^{-u^2} du \right)^3 = \left[\text{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right]^3 \\ &= 0.318\dots \end{aligned}$$

のように計算できます。逆に、例えば確率 70% で原子を含む半径は逆誤差関数 inverse error function $\text{erf}^{-1}(x)$ を使えば $\sqrt{2} \text{erf}^{-1}(0.7^{1/3}) = 1.589\dots$ となることから、1.6 倍程度の寸法と見積もられます。

三次元の空間で定義される楕円体 ellipsoid の表面は、楕円体の直交する 3 つの主軸 principal axes を

$$\mathbf{p}_1 = \begin{pmatrix} P_{1x} \\ P_{1y} \\ P_{1z} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{p}_2 = \begin{pmatrix} P_{2x} \\ P_{2y} \\ P_{2z} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{p}_3 = \begin{pmatrix} P_{3x} \\ P_{3y} \\ P_{3z} \end{pmatrix} \quad (5.6.F.1)$$

としたときに、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= (\mathbf{p}_1 \ \mathbf{p}_2 \ \mathbf{p}_3) \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{1x} & P_{2x} & P_{3x} \\ P_{1y} & P_{2y} & P_{3y} \\ P_{1z} & P_{2z} & P_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} \\ \Leftrightarrow \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} P_{1x} & P_{1y} & P_{1z} \\ P_{2x} & P_{2y} & P_{2z} \\ P_{3x} & P_{3y} & P_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (\mathbf{p}_1 \ \mathbf{p}_2 \ \mathbf{p}_3)^T \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.6.F.2)$$

の関係を使って

$$\frac{r_1^2}{U_1} + \frac{r_2^2}{U_2} + \frac{r_3^2}{U_3} = 1 \quad (5.6.F.3)$$

として表される図形です。

楕円体表面の方程式は、 (x, y, z) 座標を使えば

$$\frac{(P_{1x}x + P_{1y}y + P_{1z}z)^2}{U_1} + \frac{(P_{2x}x + P_{2y}y + P_{2z}z)^2}{U_2} + \frac{(P_{3x}x + P_{3y}y + P_{3z}z)^2}{U_2} = 1 \quad (5.6.F.4)$$

とも表されます。

楕円体の主軸 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$ を**基底ベクトル** basis vectors として、任意の位置 $\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ を

$$\mathbf{r} = r_1\mathbf{p}_1 + r_2\mathbf{p}_2 + r_3\mathbf{p}_3 \quad (5.6.F.5)$$

と表すことができます。このような座標 (r_1, r_2, r_3) で表現することを「主軸座標表現」と呼ぶことにします。

主軸座標表現での (r_1, r_2, r_3) を、以下の式

$$r_1 = \sqrt{U_1} \xi \quad (5.6.F.6)$$

$$r_2 = \sqrt{U_2} \eta \quad (5.6.F.7)$$

$$r_3 = \sqrt{U_3} \zeta \quad (5.6.F.8)$$

で表される座標 (ξ, η, ζ) を使って表せば、楕円体面の方程式は

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 1 \quad (5.6.F.9)$$

と表され、「半径1の球面」と同じことになります。座標 (ξ, η, ζ) での球面上の任意の位置 (ξ_t, η_t, ζ_t) は、

$$\xi_t = \sin \Theta' \cos \Phi' \quad (5.6.F.10)$$

$$\eta_t = \sin \Theta' \sin \Phi' \quad (5.6.F.11)$$

$$\zeta_t = \cos \Theta' \quad (5.6.F.12)$$

として、二つのパラメータ (Θ', Φ') で特定できます。対応する主軸座標表現 (r_{1t}, r_{2t}, r_{3t}) は

$$r_{1t} = \sqrt{U_1} \sin \Theta' \cos \Phi' \quad (5.6.F.13)$$

$$r_{2t} = \sqrt{U_2} \sin \Theta' \sin \Phi' \quad (5.6.F.14)$$

$$r_{3t} = \sqrt{U_3} \cos \Theta' \quad (5.6.F.15)$$

と表されます。主軸座標表現で (r_{1t}, r_{2t}, r_{3t}) の位置での楕円体面の接平面 (r_1, r_2, r_3) は、 (ξ, η, ζ) 座標では方程式として

$$\xi_t(\xi - \xi_t) + \eta_t(\eta - \eta_t) + \zeta_t(\zeta - \zeta_t) = 0 \quad (5.6.F.16)$$

と表され、主軸座標表現では

$$\begin{aligned} & \frac{r_{1t}}{\sqrt{U_1}} \left(\frac{r_1}{\sqrt{U_1}} - \frac{r_{1t}}{\sqrt{U_1}} \right) + \frac{r_{2t}}{\sqrt{U_2}} \left(\frac{r_2}{\sqrt{U_2}} - \frac{r_{2t}}{\sqrt{U_2}} \right) + \frac{r_{3t}}{\sqrt{U_3}} \left(\frac{r_3}{\sqrt{U_3}} - \frac{r_{3t}}{\sqrt{U_3}} \right) = 0 \\ \Rightarrow & \frac{r_{1t}(r_1 - r_{1t})}{U_1} + \frac{r_{2t}(r_2 - r_{2t})}{U_2} + \frac{r_{3t}(r_3 - r_{3t})}{U_3} = 0 \end{aligned} \quad (5.6.F.17)$$

と表されます。接平面の法線方向は主軸座標では $(r_{1t}/U_1, r_{2t}/U_2, r_{3t}/U_3)$ と表されます。

[Figure 5.6.F.1](#) として示したように、楕円体を z 方向から見た場合の輪郭を表す曲線 (r_{1t}, r_{2t}, r_{3t}) は、接平面の法線が z 軸と直交する条件で決められます。主軸座標では z 軸方向 $(0,0,1)$ の主軸座標表現 (P_{1z}, P_{2z}, P_{3z}) との内積が0となればよく、この条件は

$$\frac{r_{1t}P_{1z}}{U_1} + \frac{r_{2t}P_{2z}}{U_2} + \frac{r_{3t}P_{3z}}{U_3} = 0 \quad (5.6.F.18)$$

と表されます。接点 (r_{1t}, r_{2t}, r_{3t}) の軌跡は式 (5.6.F.18) で表される主軸空間での平面と、以下の式：

$$\frac{r_{1t}^2}{U_1} + \frac{r_{2t}^2}{U_2} + \frac{r_{3t}^2}{U_3} = 1 \quad (5.6.F.19)$$

であらわされる楕円体面との交線として**楕円 ellipse** の形状を持つ図形となります。

z 方向から見た楕円体の輪郭 (r_{1t}, r_{2t}, r_{3t}) を、式 (5.6.F.13)–(5.6.F.15) で表せば、

$$\begin{aligned} & \frac{P_{1z} \sin \Theta' \cos \Phi'}{\sqrt{U_1}} + \frac{P_{2z} \sin \Theta' \sin \Phi'}{\sqrt{U_2}} + \frac{P_{3z} \cos \Theta'}{\sqrt{U_3}} = 0 \\ \Rightarrow & \left(\frac{P_{1z} \cos \Phi'}{\sqrt{U_1}} + \frac{P_{2z} \sin \Phi'}{\sqrt{U_2}} \right) \sin \Theta' + \frac{P_{3z}}{\sqrt{U_3}} \cos \Theta' = 0 \\ \Rightarrow & \left(\frac{P_{1z} \cos \Phi'}{\sqrt{U_1}} + \frac{P_{2z} \sin \Phi'}{\sqrt{U_2}} \right) \tan \Theta' + \frac{P_{3z}}{\sqrt{U_3}} = 0 \\ \Rightarrow & \tan \Theta' = - \frac{P_{3z}/\sqrt{U_3}}{P_{1z} \cos \Phi'/\sqrt{U_1} + P_{2z} \sin \Phi'/\sqrt{U_2}} \\ \Rightarrow & \Theta' = - \operatorname{Arctan} \frac{P_{3z}/\sqrt{U_3}}{P_{1z} \cos \Phi'/\sqrt{U_1} + P_{2z} \sin \Phi'/\sqrt{U_2}} \end{aligned} \quad (5.6.F.20)$$

のようになり、 Φ' を決めれば Θ' も決まる関係があることがわかります。また、

$$\sin \Theta' = \frac{\tan \Theta'}{\sqrt{1 + \tan^2 \Theta'}} = - \frac{P_{3z}/\sqrt{U_3}}{\sqrt{\left(P_{1z} \cos \Phi'/\sqrt{U_1} + P_{2z} \sin \Phi'/\sqrt{U_2} \right)^2 + P_{3z}^2/U_3}} \quad (5.6.F.21)$$

$$\cos \Theta' = \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 \Theta'}} = - \frac{P_{1z} \cos \Phi'/\sqrt{U_1} + P_{2z} \sin \Phi'/\sqrt{U_2}}{\sqrt{\left(P_{1z} \cos \Phi'/\sqrt{U_1} + P_{2z} \sin \Phi'/\sqrt{U_2} \right)^2 + P_{3z}^2/U_3}} \quad (5.6.F.22)$$

のように表すこともできて、楕円体の輪郭 (r_{1t}, r_{2t}, r_{3t}) を描くためには、実際には逆正接関数 $\operatorname{Arctan} x$ の計算をする必要はありません。

$$\frac{P_{1z} \cos \Phi'}{\sqrt{U_1}} + \frac{P_{2z} \sin \Phi'}{\sqrt{U_2}} = \sqrt{\frac{P_{1z}^2}{U_1} + \frac{P_{2z}^2}{U_2}} \left[\frac{P_{1z}/\sqrt{U_1}}{\sqrt{P_{1z}^2/U_1 + P_{2z}^2/U_2}} \cos \Phi' + \frac{P_{2z}/\sqrt{U_2}}{\sqrt{P_{1z}^2/U_1 + P_{2z}^2/U_2}} \sin \Phi' \right] \quad (5.6.F.23)$$

と書けることから、

$$\sin \Phi'' = \frac{P_{1z}/\sqrt{U_1}}{\sqrt{P_{1z}^2/U_1 + P_{2z}^2/U_2}} \quad (5.6.F.24)$$

$$\cos \Phi'' = \frac{P_{2z}/\sqrt{U_2}}{\sqrt{P_{1z}^2/U_1 + P_{2z}^2/U_2}} \quad (5.6.F.25)$$

となるような Φ'' を使えば、接平面が z 方向と垂直になる条件は、

$$P_{1z} \cos \Phi'/\sqrt{U_1} + P_{2z} \sin \Phi'/\sqrt{U_2} = \sqrt{P_{1z}^2/U_1 + P_{2z}^2/U_2} \sin(\Phi' + \Phi'') \quad (5.6.F.26)$$

の関係から、

$$\sqrt{\frac{P_{1z}^2}{U_1} + \frac{P_{2z}^2}{U_2}} \sin(\Phi' + \Phi'') \sin \Theta' + \frac{P_{3z}}{\sqrt{U_3}} \cos \Theta' = 0 \quad (5.6.F.27)$$

とも書けます。ただし、式 (5.6.F.13)–(5.6.F.15) を使って楕円体の輪郭線として (r_{1t}, r_{2t}, r_{3t}) を描くためには任意の開始角度からはじめて Φ' を一回転させれば良いので、必ずしも Φ'' の値を求める必要はありません。

また、 z 方向から見た楕円体の輪郭線を含む平面の方程式は、主軸座標系では

$$\frac{P_{1z}X}{U_1} + \frac{P_{2z}Y}{U_2} + \frac{P_{3z}Z}{U_3} = 0 \quad (5.6.F.28)$$

と表されるので、 (x, y, z) 座標系では

$$\frac{P_{1z}(P_{1x}x + P_{1y}y + P_{1z}z)}{U_1} + \frac{P_{2z}(P_{2x}x + P_{2y}y + P_{2z}z)}{U_2} + \frac{P_{3z}(P_{3x}x + P_{3y}y + P_{3z}z)}{U_3} = 0 \quad (5.6.F.29)$$

と表されます。この平面の裏側：

$$\frac{P_{1z}(P_{1x}x + P_{1y}y + P_{1z}z)}{U_1} + \frac{P_{2z}(P_{2x}x + P_{2y}y + P_{2z}z)}{U_2} + \frac{P_{3z}(P_{3x}x + P_{3y}y + P_{3z}z)}{U_3} < 0 \quad (5.6.E.30)$$

は楕円体の陰に隠れることになり、平面の手前：

$$\frac{P_{1z}(P_{1x}x + P_{1y}y + P_{1z}z)}{U_1} + \frac{P_{2z}(P_{2x}x + P_{2y}y + P_{2z}z)}{U_2} + \frac{P_{3z}(P_{3x}x + P_{3y}y + P_{3z}z)}{U_3} \geq 0 \quad (5.6.F.31)$$

の図形が表に現れることになるので、[Figure 5.6.F.1](#) に示すように、主軸方向を示す楕円のうち、表側に現れる部分と裏側に隠れる部分とで表現のしかたを変えるときには、式 (5.6.F.30) と式 (5.6.F.31) で表される関係を利用することができます。 (↔)

(補足 5.6.G) 等価等方性原子変位パラメータの計算 (↔)

平均自乗原子変位行列 mean square atomic displacement matrix は、

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} = \left\langle \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} (x \ y \ z) \right\rangle \quad (5.6.G.1)$$

と表すこともできます。

行列 \mathbf{U} の主値 (固有値) U_1, U_2, U_3 と対応する主軸ベクトル (固有ベクトル)

$\mathbf{p}_1 = \begin{pmatrix} p_{1x} \\ p_{1y} \\ p_{1z} \end{pmatrix}$, $\mathbf{p}_2 = \begin{pmatrix} p_{2x} \\ p_{2y} \\ p_{2z} \end{pmatrix}$, $\mathbf{p}_3 = \begin{pmatrix} p_{3x} \\ p_{3y} \\ p_{3z} \end{pmatrix}$ を求める必要がある場合の求め方は ([補足 5.6.B](#)) に示しました。

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{1x} & p_{2x} & p_{3x} \\ p_{1y} & p_{2y} & p_{3y} \\ p_{1z} & p_{2z} & p_{3z} \end{pmatrix} \quad (5.6.G.2)$$

とすれば、

$$\begin{aligned} \mathbf{U}\mathbf{P} &= \mathbf{P} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{P}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{P} = \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \mathbf{P}^{-1} \left\langle \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} (x \ y \ z) \right\rangle \mathbf{P} &= \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.6.G.3)$$

の関係と、相似変換 similarity transformation では対角項の和（トレース trace）が保存することから、式 (5.6.15) により定義される等価等方性平均自乗原子変位パラメータ U_{eq} は、

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_1 + U_2 + U_3) = \frac{1}{3} \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle \quad (5.6.G.4)$$

とも表現できます。ただし、 U_1, U_2, U_3 は平均自乗原子変位行列 \mathbf{U} の主値（固有値）であり、非等方性平均自乗原子変位パラメータの U_{11}, U_{22}, U_{33} とは違うことに注意してください。

実空間計量行列（実空間計量テンソル） real-space metric matrix (real-space metric tensor) は、格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ あるいは格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ を使って

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{pmatrix} = \mathbf{A}^T \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix} \quad (5.6.G.5)$$

と表されます。

格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を使って、原子変位 $\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ を

$$\mathbf{r} = \Delta x \mathbf{a} + \Delta y \mathbf{b} + \Delta z \mathbf{c} \quad (5.6.G.6)$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta x a_x + \Delta y b_x + \Delta z c_x \\ \Delta x a_y + \Delta y b_y + \Delta z c_y \\ \Delta x a_z + \Delta y b_z + \Delta z c_z \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} \quad (5.6.G.7)$$

と表すことにします。このとき、

$$\begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} = \mathbf{A}^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{A}^{*T} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

の関係から、平均自乗原子変位行列 mean square atomic displacement matrix \mathbf{U} は、

$$\mathbf{U} = \left\langle \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \right\rangle = \left\langle \mathbf{A} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} (\Delta x \ \Delta y \ \Delta z) \mathbf{A}^T \right\rangle = \mathbf{A} \left\langle \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} (\Delta x \ \Delta y \ \Delta z) \right\rangle \mathbf{A}^T \quad (5.6.G.8)$$

と表すこともできます。式 (5.6.5)

$$\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \equiv 2\pi^2 \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \\ = \mathbf{A}^{*T} \left\langle \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \right\rangle \mathbf{A}^* \quad (5.6.G.9)$$

の関係から、非等方性原子変位パラメータの作る行列 $\boldsymbol{\beta}$ を

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} = 2\pi^2 \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xy} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} = 2\pi^2 \left\langle \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} (\Delta x \ \Delta y \ \Delta z) \right\rangle \quad (5.6.G.10)$$

と表すこともできます。

等価等方性平均自乗原子変位パラメータ U_{eq} は、

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{6\pi^2} \text{tr}(\boldsymbol{\beta} \mathbf{g}) \quad (5.6.G.11)$$

として計算することができます。式 (5.6.G.10) の tr の記号は、トレース trace (対角項の和) をとることを意味します。ここで $\mathbf{a} = \mathbf{a}_1$, $\mathbf{b} = \mathbf{a}_2$, $\mathbf{c} = \mathbf{a}_3$ と読み替えることにすれば、

$$\begin{aligned} \frac{1}{6\pi^2} \text{tr}(\boldsymbol{\beta} \mathbf{g}) &= \frac{1}{6\pi^2} \text{tr} \left[\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{6\pi^2} \sum_{j=1}^3 \sum_{l=1}^3 \delta_{jl} \sum_{k=1}^3 \beta_{jk} g_{kl} = \frac{1}{6\pi^2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \beta_{jk} g_{jk} \\ &= \frac{1}{6\pi^2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \beta_{jk} (\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_k) \end{aligned} \quad (5.6.G.12)$$

と表されます。

さらに $\Delta x = \Delta x_1$, $\Delta y = \Delta x_2$, $\Delta z = \Delta x_3$ と読み替えることにすれば、

$$\frac{1}{6\pi^2} \text{tr}(\boldsymbol{\beta} \mathbf{g}) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \langle \Delta x_j \Delta x_k \rangle (\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_k) = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{j=1}^3 (\Delta x_j \mathbf{a}_j) \cdot \sum_{k=1}^3 (\Delta x_k \mathbf{a}_k) \right\rangle = \frac{1}{3} \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle \quad (5.6.G.13)$$

となることから、式 (5.6.G.11) の関係が、確かに成立することを確認できます。式 (5.6.G.4) のように定義される等価等方性平均自乗原子変位パラメータ U_{eq} をそのまま計算するなら、行列の対角化の計算が必要になりますが、式 (5.6.G.11) の関係を使えば、対角化の計算は不要です。

式 (5.6.G.11) と式 (5.6.G.12), 式 (5.6.8)

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= 2\pi^2 a^{*2} U_{11} & \beta_{22} &= 2\pi^2 b^{*2} U_{22} & \beta_{33} &= 2\pi^2 c^{*2} U_{33} \\ \beta_{12} &= 2\pi^2 a^* b^* U_{12} & \beta_{13} &= 2\pi^2 a^* c^* U_{13} & \beta_{23} &= 2\pi^2 b^* c^* U_{23} \end{aligned} \quad (5.6.8)$$

の関係から、非等方性平均自乗原子変位パラメータ $\{U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}\}$ から、等価等方性平均自乗原子変位パラメータ U_{eq} を

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{jk} a_j^* a_k^* (\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{a}_k) \quad (5.6.G.14)$$

として計算することができます。等価等方性原子変位パラメータ B_{eq} を求める必要があれば、

$$B_{\text{eq}} = 8\pi^2 U_{\text{eq}} \quad (5.6.G.15)$$

とします。 (↩)

参考文献

- Bravais, A. (1850). “Mémoire sur les systèmes formés par les points distribués régulièrement sur un plan ou dans l’espace [Memoir on the systems formed by points regularly distributed on a plane or in space],” *J. École Polytech.* **19**, 1–128. (↩)
- Hahn, T. (1983). “*International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry*,” p.4, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston. [doi: [10.1107/97809553602060000100](https://doi.org/10.1107/97809553602060000100)] [ISBN-13: 978-0-7923-6590-7] (↩)
- Trueblood, K. N., Bürgi, H.-B., Burzlaff, H., Dunitz, J. D., Gramaccioni, C. M., Shulz, H. H., Shmueli, U. & Abrahams, S.C. (1996). “Atomic displacement parameter nomenclature; Report of a subcommittee on atomic displacement nomenclature,” *Acta Crystallogr. A* **52**, 770–781. [doi: [10.1107/S0108767396005697](https://doi.org/10.1107/S0108767396005697)] (↩)
- Warren, B. E. (1969). “*X-ray diffraction*,” Chapter 4, Dover Publications, Inc., New York. [ISBN-10: 0486663175; ISBN-13: 978-0-4866-6317-3] (↩)

菊田惺志 (1992). 「X線回折・散乱技術 上」東京大学出版会 [ISBN-10: 4130630350; ISBN-13: 978-4-1306-3035-1] ([↔](#))