

## 第4章 結晶によるX線の散乱

### Scattering of X-ray from a crystal

この章で結晶 crystal からの回折 diffraction について扱います。[第5章](#)では、結晶全体からの散乱について構造因子 structure factor を素朴に計算すれば、自然に回折条件 diffraction condition の導かれることを示します。

「結晶は原子が規則正しく配列したもの」と考えること自体は普通なのですが、現実には「結晶」「結晶性物質」と呼ばれる試料の回折測定をするときには、原子の振動運動 vibrational motion の影響を無視することはできません。原子は有限の温度では熱振動、量子論的には絶対零度 ( $T = 0\text{ K}$ ) であっても零点運動 zero-point motion をしています。瞬間的に見た時は、それぞれの原子は、どちらかというところ「平均的な位置の近くのランダムな位置に存在する」と想像する方が、現実に近いようです。原子の位置には平均位置からのランダムなずれがあり、現実の結晶は、厳密な意味で「原子が規則正しく配列している」わけではありません。

原子の振動運動を特徴づける振動数（固有振動数；共鳴振動数）は、マイクロ波 microwave から赤外線 infra-red の領域、 $10^{10} - 10^{14}\text{ s}^{-1}$  くらいであり、振動数が  $10^{18} - 10^{20}\text{ s}^{-1}$  くらいのX線を見た場合に、原子は「ほぼランダムな位置に止まって見える」でしょう ([Figure 4.1](#))。

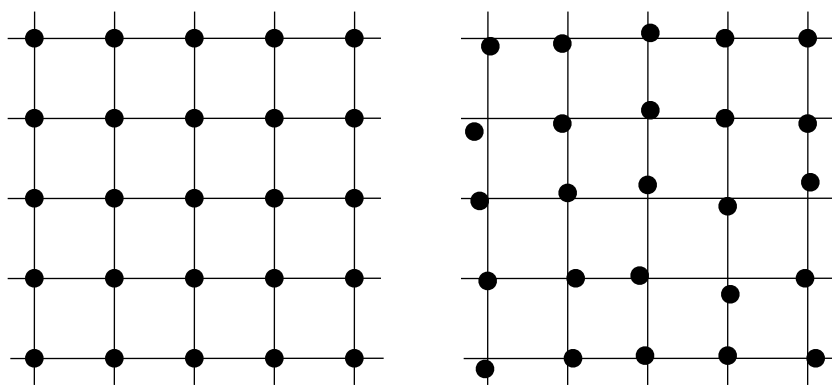


Figure 4.1 原子が平均位置に静止しているイメージ（左）と、原子がランダムな振動運動をする場合にスナップショット撮影をするイメージ（右）

物質によっても違うのですが、室温での原子の振動運動の振幅は  $0.1\text{ \AA}$

( $= 0.01\text{ nm} = 10\text{ pm}$ ) くらいといわれます。これは[第3章](#)で考慮した「量子力学的な電子密度の広がり」と同程度の大きさであり、無視できません。

## 4-1 熱振動 Thermal vibration

室温付近で、実際に原子がどの程度の振幅で振動するものなのかを確かめておきます。

固体中の原子の振動運動を最も単純に取り扱う方法は、固有振動数を持って単振動をするもの（**調和振動子** harmonic oscillator）として取り扱うことです。（[補足 4.1.A](#)）

原子の運動は本来は3次元的なはずですが、例えば  $x, y, z$  の3方向への振動がそれぞれ独立な固有振動数を持つとすれば、1次元の振動を組み合わせたものとして扱うことができます。1次元の調和振動子は、**量子力学** quantum mechanics の問題の中でも比較的簡単に解ける力学のモデル（[補足 4.1.B](#)）ですが、ここではさらに単純化して**古典力学** classical mechanics の範囲で考えます。

振動の**振幅** amplitude を  $A$ 、**力の定数**（ばね定数） force constant を  $\kappa$ （ $\kappa$  はギリシャ小文字の  $\kappa$  ; kappa）とすれば、振動運動の力学エネルギーは

$$E = \frac{\kappa}{2} A^2 \quad (4.1.1)$$

と表されます。有限な温度  $T$  で**エネルギー** energy  $E$  をとる確率は**マックスウェル・ボルツマン分布** Maxwell-Boltzmann distribution に従うとします。この統計分布の**確率密度関数** probability density function  $f_{\text{MB}}(E)$  は

$$f_{\text{MB}}(E) = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.1.2)$$

と表されます。ただし式 (4.1.2) 中の記号  $k$  は、**ボルツマン定数** Boltzmann constant を表すものとします。（[補足 4.1.C](#)）

式 (4.1.2) の中のエネルギー  $E$  に、式 (4.1.1) を当てはめれば、振幅  $A$  の**統計分布** statistical distribution は、**確率密度関数** が

$$f(A) = \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{\kappa A^2}{2kT}\right) \quad (4.1.2)$$

で表されるような**正規分布** normal distribution になるはずと予想されます。

時刻  $t$  での変位  $\Delta x$  が、固有振動数を  $\nu$  として、 $\Delta x = A \cos(2\pi\nu t)$  と表されるとすれば、**変位** displacement  $\Delta x$  の自乗の時間平均  $\langle(\Delta x)^2\rangle$  は、

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{kT}{2\kappa} \quad (4.1.3)$$

と表されます。（[補足 4.1.D](#)）

変位の大きさは、**標準偏差** standard deviation（平方平均の平方根 root mean square）

$\Delta x_{\text{rms}}$  として、

$$\Delta x_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{kT}{2\kappa}} \quad (4.1.4)$$

と表されます。

力の定数（ばね定数） $\kappa$ は、原子間の結合の強さによって変わるはずですが、おおまかな値を「物質の力学的な性質」から見積もることができます。例えば「理科年表」（国立天文台、[理科年表](#)）などを見れば、普通の**固体 solid body**の**圧縮率 compressibility**（圧力を加えた時に体積が収縮する割合）は、ほぼ例外なく  $0.5 - 3 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  であると知ることができます。**線圧縮率 linear compressibility**（圧力を加えたときに長さが縮む割合）は、等方的な物質であれば、体積圧縮率の約 1/3 なので、 $0.1 - 1 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  くらいになるはずです。

かりに  $0.3 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  を固体の線圧縮率の代表的な値として、原子の間隔にも典型的な値として  $0.2 \text{ nm}$  ( $2 \text{ \AA}$ ) という値を使えば、原子の間が「ばね」で繋がっているとときの「ばね定数」（力の定数） $\kappa$ は

$$\kappa \approx \frac{(0.2 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{(0.3 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}) \times (0.2 \times 10^{-9} \text{ m})} \approx 70 \text{ N m}^{-1} \quad (4.1.5)$$

くらいの大きさになるはずと予想されます。

式 (4.1.4) から、室温  $300 \text{ K}$  での固体の熱振動による原子変位の標準偏差は、

$$\Delta x_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{kT}{2\kappa}} \approx \sqrt{\frac{(1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{2 \times (70 \text{ N m}^{-1})}} \approx 5 \times 10^{-12} \text{ m} = 0.05 \text{ \AA} \quad (4.1.6)$$

程度の値になると推測されます。

原子の振動運動の振動数 $\nu$ は原子の質量によって変わりますが、**エネルギー等分配の法則 equipartition theorem** から、振動運動の振幅は原子の種類によらずほぼ一定になるだろうと予想されます。例えば「室温付近では、固体の中のすべての原子が標準偏差  $0.05 \text{ \AA}$  程度のランダムな振動運動をしている」という極端な単純化（モデル化）をしても、X線回折実験で実際に観測される回折強度をうまく再現できる場合が多いのも事実です。

([補足 4.1.E](#))

## 4-2 熱振動の効果と結晶からの散乱

### Effects of thermal vibration and scattering from crystals

原子の**熱振動運動 thermal vibrational motion**の速さに比べれば、**電磁波 electromagnetic wave**としてのX線の振動の速さの方がずっと速いので、X線で見た時に原子はほとんど止まって見えるはずですが。室温でX線を使った測定をする限り、原子は「本来の位置」からランダムにずれた位置にあるように見えるでしょう。

このように**現実的 realistic**な場合に、**結晶 crystal**は、どのようにX線の散乱を起こすでしょうか？

**結晶構造 crystal structure**の**周期性 periodicity**は、原子の**平均的な位置 average position**については成立します。その繰り返し構造の単位が  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  の3つのベクトルで表されるとします。**単位胞 unit cell** (三次元的な構造の繰り返しの単位) の中に  $M$  個の原子があるとして、そのうちの  $j$  番目の原子の平均位置が  $\langle \mathbf{r}_j \rangle$  と表されるとすれば、結晶中の任意の原子の平均位置は  $\langle \mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j} \rangle = \xi\mathbf{a} + \eta\mathbf{b} + \zeta\mathbf{c} + \langle \mathbf{r}_j \rangle$  (ただし  $\xi, \eta, \zeta$  ( $\xi, \eta, \zeta$  はギリシャ小文字のグザイ, イータ, ゼータ; xi, eta, zeta) は単位胞の位置を指定する整数) と表されます。原子の平均位置  $\langle \mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j} \rangle$  に原子の振動運動による**変位 displacement**  $\Delta\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j}$  を加えれば、どの原子の位置も

$$\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j} = \langle \mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j} \rangle + \Delta\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j} = \xi\mathbf{a} + \eta\mathbf{b} + \zeta\mathbf{c} + \langle \mathbf{r}_j \rangle + \Delta\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j} \quad (4.2.1)$$

と表すことができます。

単位胞を  $N$  個含むような結晶の全電子密度  $\rho_{\text{total}}(\mathbf{r})$  が、位置  $\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j}$  にある各原子の電子密度  $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j})$  を足し合わせたものとするれば、

$$\rho_{\text{total}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\xi_i\eta_i\zeta_i j}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \rho_j(\mathbf{r} - \xi_i\mathbf{a} - \eta_i\mathbf{b} - \zeta_i\mathbf{c} - \langle \mathbf{r}_j \rangle - \Delta\mathbf{r}_{\xi_i\eta_i\zeta_i j}) \quad (4.2.2)$$

と表すことができます。

ここで注意の必要なことに、原子の間に**化学結合 chemical bond**がある場合に、「原子の集まり」の電子密度は、孤立した原子の電子密度を単純に足し合わせたものにはならないはずだということがあります。しかし、化学結合のあるところで少し電子密度が高くなると言っても、X線回折技術の用いられる典型的な場合、特に**無機物質 inorganic material**に対して用いられる場合には、化学結合に關与する**価電子 valence electron**より、化学結合に關与しない**内殻電子 core electron**の数が多いので、化学結合による電子密度の変化の影響は、全体の中では大きな割合になりません。(補足 4.2.A)

結晶からのX線散乱の強さを表す構造因子は、全電子密度  $\rho_{\text{total}}(\mathbf{r})$  の**フーリエ変換 Fourier transform** と考えても良く、

$$\begin{aligned} F_{\text{total}}(\mathbf{K}) &= \int_{\mathcal{R}^3} \rho_{\text{total}}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} \\ &= \int_{\mathcal{R}^3} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \rho_j(\mathbf{r} - \xi_i\mathbf{a} - \eta_i\mathbf{b} - \zeta_i\mathbf{c} - \langle \mathbf{r}_j \rangle - \Delta\mathbf{r}_{\xi_i\eta_i\zeta_i j}) d\mathbf{v} \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

と表すことができます。式(4.2.3)では、 $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots dx dy dz$  の代わりに  $\int_{\mathcal{R}^3} \dots d\mathbf{v}$  とする省略表現を使っています。(補足 4.2.B)

式 (4.2.3) の積分と和の順番を入れ替えて

$$F_{\text{total}}(\mathbf{K}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \int_{\mathcal{R}^3} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \rho_j \left( \mathbf{r} - \xi_i \mathbf{a} - \eta_i \mathbf{b} - \zeta_i \mathbf{c} - \langle \mathbf{r}_j \rangle - \Delta \mathbf{r}_{\xi_i \eta_i \zeta_i j} \right) dv \quad (4.2.4)$$

と書き換えることができます。さらに積分変数  $\mathbf{r}$  を  $\mathbf{r} + \xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c} + \langle \mathbf{r}_j \rangle + \Delta \mathbf{r}_{\xi_i \eta_i \zeta_i j}$  に置き換えて（置換積分 integration by substitution をして）

$$F_{\text{total}}(\mathbf{K}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \int_{\mathcal{R}^3} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c} + \langle \mathbf{r}_j \rangle + \Delta \mathbf{r}_{\xi_i \eta_i \zeta_i j})} \rho_j(\mathbf{r}) dv \quad (4.2.5)$$

としても、同じ意味になります。

式 (4.2.5) のうち  $\mathbf{r}$  を含まない部分は「 $\mathbf{r}$  についての積分」の外に出せるので、

$$F_{\text{total}}(\mathbf{K}) = \sum_{i=1}^N e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c})} \sum_{j=1}^M e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\langle \mathbf{r}_j \rangle + \Delta \mathbf{r}_{\xi_i \eta_i \zeta_i j})} \int_{\mathcal{R}^3} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \rho_j(\mathbf{r}) dv \quad (4.2.6)$$

と書き換えられます。

式 (4.2.6) のうち、

$$\int_{\mathcal{R}^3} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \rho_j(\mathbf{r}) dv = f_j(\mathbf{K}) \quad (4.2.7)$$

の部分は、[第3章](#)で示した**原子散乱因子** atomic scattering factor です。この部分は自分で計算する必要はなく「誰か他の人のしてくれた量子力学計算の結果」を使えば良いとします。そうすれば、結晶中のすべての原子によるX線の散乱の強さ（振幅）を表す構造因子  $F_{\text{total}}(\mathbf{K})$  を求めるとき、**フーリエ変換** Fourier transform の計算をする必要はなくなります。

式 (4.2.7) で表される原子散乱因子  $f_j(\mathbf{K})$  を使って、式 (4.2.6) を

$$F_{\text{total}}(\mathbf{K}) = \sum_{i=1}^N e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c})} \sum_{j=1}^M f_j(\mathbf{K}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\langle \mathbf{r}_j \rangle + \Delta \mathbf{r}_{\xi_i \eta_i \zeta_i j})} \quad (4.2.8)$$

と書き換えます。

次に、単位胞の中の  $M$  個の原子のうちの  $j$  番目の原子のランダムな変位  $\Delta \mathbf{r}_{\xi \eta \zeta j}$  の統計分布を表す確率密度関数が  $g_j(\Delta \mathbf{r})$  と表される時の構造因子の平均  $\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle$  がどのように表現されるかについて考えます。素朴に考えれば

$$\begin{aligned} \langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle &= \int_{\mathcal{R}^3} \cdots \int_{\mathcal{R}^3} \cdots \int_{\mathcal{R}^3} \cdots \int_{\mathcal{R}^3} F_{\text{total}}(\mathbf{K}) g_1(\Delta \mathbf{r}_{\xi_1 \eta_1 \zeta_1, 1}) \cdots g_M(\Delta \mathbf{r}_{\xi_1 \eta_1 \zeta_1, M}) \\ &\quad \cdots g_1(\Delta \mathbf{r}_{\xi_N \eta_N \zeta_N, 1}) \cdots g_M(\Delta \mathbf{r}_{\xi_N \eta_N \zeta_N, M}) d\Delta v_{\xi_1 \eta_1 \zeta_1, 1} \cdots d\Delta v_{\xi_1 \eta_1 \zeta_1, M} \cdots \\ &\quad d\Delta v_{\xi_N \eta_N \zeta_N, 1} \cdots d\Delta v_{\xi_N \eta_N \zeta_N, M} \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

のように  $N \times M$  重の3次元積分のように表現されるはずですが。

式 (4.2.9) は複雑のように見えるかもしれませんが、確率変数である「原子の変位」 $\Delta\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta j}$  がすべての原子について**独立 independent**であると仮定すれば

$$\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle = \sum_{i=1}^N e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c})} \sum_{j=1}^M e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \langle \mathbf{r}_j \rangle} f_j(\mathbf{K}) \int_{\mathcal{R}^3} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \Delta \mathbf{r}} g_j(\Delta \mathbf{r}) d\Delta \mathbf{v} \quad (4.2.10)$$

と書き換えることができます。

式 (4.2.10) の形から、

$$G(\mathbf{K}) \equiv \sum_{i=1}^N e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c})} \quad (4.2.11)$$

$$T_j(\mathbf{K}) \equiv \int_{\mathcal{R}^3} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \Delta \mathbf{r}} g_j(\Delta \mathbf{r}) d\Delta \mathbf{v} \quad (4.2.12)$$

と定義することにすれば、式 (4.2.10) は

$$\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle = G(\mathbf{K}) \sum_{j=1}^M e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \langle \mathbf{r}_j \rangle} f_j(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K}) \quad (4.2.13)$$

と書き換えられます。

式 (4.2.11) で定義される  $G(\mathbf{K})$  の意味については第5章と第6章で調べますが、おおまかには第1章で扱った**ブラッグ条件 Bragg condition**と同じように**回折条件 diffraction condition**を表す意味になります。

式 (4.2.12) で定義される  $T_j(\mathbf{K})$  は**原子変位因子 atomic displacement factor**と呼ばれます。

(補足 4.2.C)

原子の熱振動を考慮に入れた「結晶全体の構造因子の平均  $\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle$ 」は式 (4.2.11)–(4.2.13) で表されます。

現実の回折・散乱測定で得られる強度は構造因子そのものではなく、構造因子の絶対値の自乗  $|F_{\text{total}}(\mathbf{K})|^2 = F_{\text{total}}^*(\mathbf{K}) F_{\text{total}}(\mathbf{K})$  に比例します (ここで  $F_{\text{total}}^*(\mathbf{K})$  は  $F_{\text{total}}(\mathbf{K})$  の複素共役 complex conjugate を意味するとします) が、構造因子の複素絶対値の自乗  $|F_{\text{total}}(\mathbf{K})|^2$  の平均  $\langle |F_{\text{total}}(\mathbf{K})|^2 \rangle$  と、平均構造因子の  $\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle$  の複素絶対値自乗  $|\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle|^2$  との差は、特殊な場合でなければ無視できます。(補足 4.2.D)

### 4-3 等方性原子変位因子 isotropic atomic displacement factor

式 (4.2.12) で表される原子変位因子  $T_j(\mathbf{K})$  は、原子の変位に関する任意の確率分布  $g_j(\Delta \mathbf{r})$  に対して定義できるものであり、必ずしも調和振動子に限定されず、また原子の振動運動がどのように複雑な性格を持っていても、原理的にはそれを含めることができるはずで、仮定していることは「個々の原子の振動が独立である」ということだけです。

実際の結晶構造解析では、結晶学的な対称性から等価な位置にはない原子に、それぞれ異なる原子変位因子  $T_j(\mathbf{K})$  ( $j = 1, \dots, M$ ) を割り当てる場合と、共通の原子変位因子  $T_j(\mathbf{K}) = T(\mathbf{K})$  を割り当てる場合があります。

また、**等方性原子変位因子** isotropic atomic displacement factor を仮定する場合と**非等方性原子変位因子** anisotropic displacement factor を仮定する場合があります。

(補足 4.3.A)

原子の熱振動が等方的で、変位の分布が3次元的な正規分布にしたがうと仮定すれば、簡単な問題になります。このような変位の分布は4-1節に記したように、3次元の調和振動子に対応したものとなります。原子の平均自乗変位を  $U_j$  とすれば、原子変位の確率密度関数は

$$g_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} U_j^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2U_j}\right) \quad (4.3.1)$$

と書けます。第3章で導いたように、式(4.3.1)で表されるような**球面ガウス型函数** spherical Gaussian function の**フーリエ変換** Fourier transform は代数学的に解くことができ、

$$T_j(\mathbf{K}) = \int_{\mathcal{R}^3} g_j(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v} = \exp\left(-2\pi^2 K^2 U_j\right) = \exp\left(-\frac{8\pi^2 U_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (4.3.2)$$

と表されます。さらに

$$B_j \equiv 8\pi^2 U_j \quad (4.3.3)$$

を定義すれば、原子変位因子を

$$T_j(\mathbf{K}) = \exp\left(-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (4.3.4)$$

と表すこともできます。

結晶構造解析の分野では、伝統的に式(4.3.3)で定義される  $B_j$  が**原子変位パラメータ** atomic displacement parameter あるいは**等方性原子変位パラメータ** isotropic atomic displacement parameter と呼ばれ、原子変位の影響を表現するために使われました。平均自乗変位  $U_j$  と区別するために **B** **パラメータ** (B-parameter) と呼ばれることもあります。

普通は  $U_j$  も  $B_j$  も  $\text{\AA}^2$  単位で表現されますが、これらのパラメータは、本質的に「距離の自乗」の次元を持ち、物理的に明確な意味を持つパラメータであることに注意すべきです。 $U_j$  は**平均自乗変位パラメータ** mean squared displacement parameter あるいは**等方性平均自乗変位パラメータ** isotropic mean squared displacement parameter とも呼ばれ、**U** **パラメータ** (U-parameter) と呼ばれることもあります。

## 4-4 結晶構造因子 crystal structure factor

4-2節で式(4.2.13)として示した「結晶全体からの平均的な構造因子」

$$\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle = G(\mathbf{K}) \sum_{j=1}^M e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \langle \mathbf{r}_j \rangle} f_j(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K}) \quad (4.2.13)$$

について考え直します。

$$F(\mathbf{K}) \equiv \sum_{j=1}^M e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \langle \mathbf{r}_j \rangle} f_j(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K}) \quad (4.4.1)$$

と定義すれば、結晶全体の平均的な構造因子  $\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle$  は、

$$\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle = G(\mathbf{K}) F(\mathbf{K}) \quad (4.4.2)$$

と書けます。

式(4.4.1)で定義される  $F(\mathbf{K})$  は、一つの単位胞からの散乱波の振幅が、散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  によってどのように変化するかを表すもので、**単位胞構造因子 unit-cell structure factor** と呼ばれます。単位胞構造因子  $F(\mathbf{K})$  の値は、単位胞内の電子密度分布（あるいは概ね原子の配置）によって決まります。どのような散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  に対してもゼロではない値を返す関数です。

「結晶からのX線の散乱波は、散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  が特定の方向を向き、特定の長さを持つ場合にだけ現れる」ことを意味する**回折条件 diffraction condition**は、式(4.4.2)の中では、関数  $G(\mathbf{K})$  の部分に含まれています。関数  $G(\mathbf{K})$  は式(4.2.11)で定義されています。

## 補足4

### (補足 4.1.A) 原子の振動運動の非調和性 (↔)

固体中の原子の振動運動を最も単純化して取り扱う方法は、固有振動数を持って単振動をするようなもの（**調和振動子 harmonic oscillator**）として取り扱うことです。ただし振動運動の**非調和性 unharmonicity**の扱い方についても、古くから調べられています（e.g. 坂田・原田, 1980）。(↔)

### (補足 4.1.B) 等方的な調和振動子モデル (↔)

質量 mass  $m$  の原子の変位が  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 、**速度ベクトル velocity vector** が  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  と表される時、**古典力学 classical mechanics** では、等方的な調和振動子の力学的なエネルギー  $E$  が

$$E = \frac{m|\mathbf{v}|^2}{2} + \frac{\kappa|\mathbf{r}|^2}{2} = \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} + \frac{\kappa(x^2 + y^2 + z^2)}{2} \quad (4.1.B.1)$$



と表されます。κ (κ はギリシャ小文字のカッパ; kappa) をばね定数 (力の定数) とします。調和振動 harmonic oscillation は、質量  $m$  とばね定数  $\kappa$  で決まる固有の振動数  $\nu$  ( $\nu$  はギリシャ小文字のニュー; nu) を持ち、

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad (4.1.B.2)$$

と表されます。

量子力学 quantum mechanics によれば、このような振動子のエネルギー  $E$  はとびとびの (離散的な) 値しかとれず、

$$E = h\nu(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) \\ n_1 = 0, 1, 2, \dots, \quad n_2 = 0, 1, 2, \dots, \quad n_3 = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1.B.3)$$

となります。  $h$  はプランク定数 Planck constant であり、

$$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (4.1.B.4)$$

という値です。

古典力学では、1次元の調和振動子のハミルトニアン hamiltonian  $H$  は、位置を  $x$ 、運動量を  $p$ 、質量を  $m$ 、ばね定数を  $k$  として

$$H = \frac{p^2}{2m^2} + \frac{\kappa x^2}{2} = \frac{p^2}{2m^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (4.1.B.5)$$

と表されます。式 (4.1.B.5) の中の

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad (4.1.B.6)$$

は「固有角速度」に相当します。

量子力学では運動量  $p$  を  $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  と置き換えて、ハミルトニアン  $\hat{H}$  を

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\kappa x^2}{2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (4.1.B.7)$$

と書きます。このハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有波動関数 eigenwavefunction  $\psi_n(x)$  は、

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) \quad (4.1.B.8)$$

と表されます。式 (4.1.B.8) 中の関数  $H_n(x)$  はエルミート多項式 Hermite polynomial と呼ばれます。

(補足 4.1.B.1) (↔)

### (補足 4.1.B.1) 量子力学での等方的な調和振動モデル (↔)

量子力学での調和振動モデルについては別の web ページ「量子力学」の中の「[3. 調和振動子モデル](#)」で取り上げています。 (↔)

### (補足 4.1.C) ボルツマン定数の定義 (↔)

ボルツマン定数 Boltzmann は、2019年5月以降、国際単位系 (International System of Units (English); Système international d'unités (Français); SI) での温度 temperature の単位の再定義 redefinition により

$$k = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

と表される値となりました。2019年5月から、日本の計量法もそれに合わせて変更されています。 (↔)

#### (補足 4.1.D) 平均自乗変位の導出 (↔)

時刻  $t$  での変位  $\Delta x$  が、固有振動数を  $\nu$  として、 $\Delta x = A \cos(2\pi\nu t)$  と表されるとすれば、変位の自乗の時間平均  $\langle(\Delta x)^2\rangle$  は、

$$\begin{aligned} \langle(\Delta x)^2\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \nu \int_0^{1/\nu} A^2 \cos^2(2\pi\nu t) dt \right] f(A) dA = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A^2}{2} f(A) dA \\ &\stackrel{\uparrow}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A^2}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{\kappa A^2}{2kT}\right) dA = \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A^2}{2} \exp\left(-\frac{\kappa A^2}{2kT}\right) dA \\ \text{Eq. (4.1.2)} \\ &= \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi kT}} \left\{ \left[ -\frac{Ak}{2\kappa} \exp\left(-\frac{\kappa A^2}{2kT}\right) \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{k}{2\kappa} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\kappa A^2}{2kT}\right) dA \right\} \\ &= \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi kT}} \times \frac{kT}{\kappa} \times \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{2k}{\kappa}} \\ &= \frac{kT}{2\kappa} \end{aligned}$$

と表されることとなります。 (↔)

#### (補足 4.1.E) 固体中の原子の熱振動の統計モデル (↔)

固体中の原子の振動運動を「孤立した振動子の集まり」とみなすモデル (モデル) は、**アインシュタイン模型 Einstein model** と呼ばれます。一方で (固体の弾性的な振動運動を利用して楽器が製作されたことから) 固体の振動運動は**フォノン** (音子) phonon の重ね合わせとしてとらえるべきで、固体中の原子の動き方は、互いに**相関 correlation** を持つはずと考えるのも自然です。原子の振動運動をフォノンの重ね合わせとする力学的なモデルに**デバイ模型 Debye model** と呼ばれるものもあります。

X線回折実験の結果を解釈する場合に、およそ 100 K 以下の温度では、原子の振動運動の相関の効果を考慮する必要もありそうなのですが、室温付近以上の温度であれば、アインシュタイン模型を使うのでも概ねかまわないだろうと考えられています。 (↔)

#### (補足 4.2.A) 化学結合による電子密度の変化 (↔)

**無機物質 inorganic material** では、化学結合に関与する**価電子 valence electron** より、化学結合に関与しない**内殻電子 core electron** の数が多いので、化学結合による電子密度の変化の影響は、全体の中では大きな割合になりません。

逆に、特に**有機物質 organic material** を対象とした特別に精密・正確な回折測定実験の結果、観測された回折強度が単純な原子散乱因子の足し合わせ (の絶対値の自乗) からずれていることが明らかとなった場合に、それが「化学結合に起因するものだろう」と判断される場合が、ありえないわけではありません。

(↔)

### (補足 4.2.B) 三次元空間での積分の表現 (↔)

式 (4.2.3) で使った  $\mathcal{R}$  の文字は、 $R$  の「花文字・カリグラフ calligraph」と呼ばれる字形で、**数式表現 mathematical expression** のために用いられる場合の多い LaTeX では、 $\backslash\mathrm{mathcal}\{R\}$  と入力すれば出力されます。 $\mathcal{R}^3$  としているのは、3個の**実数 real number** を組み合わせた「3次元空間」を表現することを意図しています。 $dv$  の  $v$  は Times-Italic 系のフォント・デザインではギリシャ小文字の  $\nu$  (ニュー; nu) (LaTeX では  $\backslash\nu$ ) と区別がつきにくい (右側がトメになっているのが  $\nu$  で右側がハネになっているのが  $\nu$ ) のですが、体積 volume の  $v$  を表現することを意図しています。

三次元空間での積分の積分変数は  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  なので、「 $dx dy dz$ 」の代わりに「 $dv$ 」と表現するのではなく「 $d\mathbf{r}$ 」と表現される場合もあります。 (↔)

### (補足 4.2.C) 原子変位因子という呼ばれ方 (↔)

式 (4.2.12) のように定義される

$$T_j(\mathbf{K}) \equiv \int_{\mathcal{R}^3} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \Delta \mathbf{r}} g_j(\Delta \mathbf{r}) d\Delta v \quad (4.2.12)$$

は、現在の**結晶学 crystallography** では**原子変位因子 atomic displacement factor** と呼ばれますが、過去には**温度因子 temperature factor** (e.g. Guinier, 1952) あるいは**デバイ・ワラー因子 Debye-Waller factor** (e.g. Guinier, 1956) と呼ぶのが普通でした。

温度が変われば値の変化する因子ですが、調和振動子の量子力学的な解釈では絶対零度 ( $T = 0 \text{ K}$ ) でも**零点運動 zero-point motion** が残るはずですし、**不定比化合物 (非化学量論的化合物) non-stoichiometric compound** や**合金 alloy**、**置換型固溶体 substitutional solid solution** と呼ばれるような物質で、空間的にランダムな位置に点欠陥が存在していて「静的な原子変位」のある場合、X線回折では、その影響を「熱振動による動的な原子変位」と区別することはできません。

そのようなことから、従来は「温度因子」「デバイ・ワラー因子」と呼ばれていたことと基本的には同じことを、現在は「原子変位因子」と呼ぶようになったと推測されます。 (↔)

### (補足 4.2.D) 構造因子複素絶対値の自乗平均と平均構造因子の複素絶対値自乗との差 (↔)

結晶の構造因子  $F_{\text{total}}(\mathbf{K})$  が式 (4.2.8)

$$F_{\text{total}}(\mathbf{K}) = \sum_{i=1}^N e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c})} \sum_{j=1}^M f_j(\mathbf{K}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot (\langle \mathbf{r}_j \rangle + \Delta \mathbf{r}_{\xi_i \eta_i \zeta_i j})} \quad (4.2.8)$$

のように定義される場合、その複素共役  $F_{\text{total}}^*(\mathbf{K})$  は、

$$F_{\text{total}}^*(\mathbf{K}) = \sum_{i=1}^N e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c})} \sum_{j=1}^M f_j(\mathbf{K}) e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot (\langle \mathbf{r}_j \rangle + \Delta \mathbf{r}_{\xi_i \eta_i \zeta_i j})} \quad (4.2.D.1)$$

と表されます。結晶の構造因子  $F_{\text{total}}(\mathbf{K})$  の複素絶対値自乗  $|F_{\text{total}}(\mathbf{K})|^2$  は

$$|F_{\text{total}}(\mathbf{K})|^2 = F_{\text{total}}^*(\mathbf{K}) F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \quad (4.2.D.2)$$

と表されます。

結晶の構造因子の複素絶対値自乗  $|F_{\text{total}}(\mathbf{K})|^2$  の平均  $\langle |F_{\text{total}}(\mathbf{K})|^2 \rangle$  は、

$$\langle |F_{\text{total}}(\mathbf{K})|^2 \rangle = |\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle|^2 + N \sum_{j=1}^M |f_j(\mathbf{K})|^2 [1 - |T_j(\mathbf{K})|^2] \quad (4.2.D.3)$$

のように表され、平均構造因子の複素絶対値自乗  $|\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle|^2$  と比較すれば、少し大きい値になるはずで  
す。しかし  $|\langle F_{\text{total}}(\mathbf{K}) \rangle|^2$  が単位胞あたりの構造因子  $\sum_{j=1}^M e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \langle \mathbf{r}_j \rangle} f_j(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K})$  の  $N^2$  倍程度の値になるのに対  
して、ずれの大きさは単位胞あたりの構造因子の  $N$  倍程度の値にしかならないので、極端に小さい結晶で  
なければ無視しうると考えられます。 (↔)

### (補足 4.3.A) 非等方性原子変位因子 (↔)

熱振動が等方的でない場合、平均二乗変位は方向によって異なる値を取ります。

以下のように  $U_{xx}, U_{yy}, U_{zz}, U_{xy}, U_{yz}, U_{xz}$  を定義します。

$$\begin{aligned} U_{xx} = \langle x^2 \rangle &\equiv \int_{\mathcal{R}^3} x^2 g(\mathbf{r}) \, dv, & U_{yy} = \langle y^2 \rangle &\equiv \int_{\mathcal{R}^3} y^2 g(\mathbf{r}) \, dv, & U_{zz} = \langle z^2 \rangle &\equiv \int_{\mathcal{R}^3} z^2 g(\mathbf{r}) \, dv, \\ U_{xy} = \langle xy \rangle &\equiv \int_{\mathcal{R}^3} xy g(\mathbf{r}) \, dv, & U_{yz} = \langle yz \rangle &\equiv \int_{\mathcal{R}^3} yz g(\mathbf{r}) \, dv, & U_{xz} = \langle xz \rangle &\equiv \int_{\mathcal{R}^3} xz g(\mathbf{r}) \, dv \end{aligned} \quad (4.3.A.1)$$

ここで積分の中の  $\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  は積分変数ですが、「変位を表すベクトル」とみなすこともできます。

非等方性原子変位は**平均自乗変位行列** mean squared displacement matrix

$$\mathbf{U} \equiv \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.3.A.2)$$

によって特徴づけられます。平均自乗変位行列  $\mathbf{U}$  を

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \langle x^2 \rangle & \langle xy \rangle & \langle xz \rangle \\ \langle xy \rangle & \langle y^2 \rangle & \langle yz \rangle \\ \langle xz \rangle & \langle yz \rangle & \langle z^2 \rangle \end{pmatrix} = \left\langle \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ xy & y^2 & yz \\ xz & yz & z^2 \end{pmatrix} \right\rangle = \left\langle \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \right\rangle \quad (4.3.A.3)$$

のように表すこともできます。

平均自乗変位行列  $\mathbf{U}$  の**主値** principal values (**固有値** eigenvalues) を  $U_1, U_2, U_3$  とし、それぞれの主値 (固  
有値) に対応する規格直交化された**主軸ベクトル** principal axis vectors (**固有ベクトル** eivenvectors) を

$$\mathbf{p}_1 = \begin{pmatrix} p_{1x} \\ p_{1y} \\ p_{1z} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{p}_2 = \begin{pmatrix} p_{2x} \\ p_{2y} \\ p_{2z} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{p}_3 = \begin{pmatrix} p_{3x} \\ p_{3y} \\ p_{3z} \end{pmatrix} \text{ とします。このとき}$$

$$\mathbf{U} \mathbf{p}_1 = U_1 \mathbf{p}_1 \quad (4.3.A.4)$$

$$\mathbf{U} \mathbf{p}_2 = U_2 \mathbf{p}_2 \quad (4.3.A.5)$$

$$\mathbf{U} \mathbf{p}_3 = U_3 \mathbf{p}_3 \quad (4.3.A.6)$$

となります。行列  $\mathbf{P}$  を

$$\mathbf{P} \equiv \begin{pmatrix} p_{1x} & p_{2x} & p_{3x} \\ p_{1y} & p_{2y} & p_{3y} \\ p_{1z} & p_{2z} & p_{3z} \end{pmatrix} \quad (4.3.A.7)$$

として定義すれば、式 (4.3.A.4) – (4.3.A.6) の関係を、まとめて

$$\mathbf{U} \mathbf{P} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \quad (4.3.A.8)$$

と表すことができます。 $\mathbf{P}$  は直交行列 orthogonal matrix であり、転置行列 transposed matrix が逆行列 inverse matrix に等しい ( $\mathbf{P}^T = \mathbf{P}^{-1}$ ) という性質を持ちます。このことから、式 (4.3.A.8) を

$$\mathbf{U} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \mathbf{P}^T \quad (4.3.A.9)$$

と書き換えることもできます。

散乱ベクトル  $\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix}$  が、「主軸  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$  をそれぞれ X 軸, Y 軸, Z 軸とする主軸座標系」で  $\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_X \\ K_Y \\ K_Z \end{pmatrix}$

と表せるとします。このことは、

$$\mathbf{K} = K_X \mathbf{p}_1 + K_Y \mathbf{p}_2 + K_Z \mathbf{p}_3 \quad (4.3.A.10)$$

と表せるということと同じことです。

式 (4.3.A.10) の関係は行列 matrix を使って

$$\begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{1x} & p_{2x} & p_{3x} \\ p_{1y} & p_{2y} & p_{3y} \\ p_{1z} & p_{2z} & p_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_X \\ K_Y \\ K_Z \end{pmatrix} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} K_X \\ K_Y \\ K_Z \end{pmatrix} \quad (4.3.A.11)$$

と表されます。また、

$$\begin{pmatrix} K_X \\ K_Y \\ K_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{1x} & p_{1y} & p_{1z} \\ p_{2x} & p_{2y} & p_{2z} \\ p_{3x} & p_{3y} & p_{3z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} = \mathbf{P}^T \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix} \quad (4.3.A.12)$$

と表すこともできます。

主軸座標系で表される変位  $\mathbf{R} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$  の統計分布が、主軸方向への平均自乗変位が  $U_1, U_2, U_3$  となるような

楕円体ガウス型分布 ellipsoidal Gaussian distribution に従うとします。この分布の確率密度関数  $g(\mathbf{R})$  は、

$$g(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} U_1^{1/2} U_2^{1/2} U_3^{1/2}} \exp\left(-\frac{X^2}{2U_1} - \frac{Y^2}{2U_2} - \frac{Z^2}{2U_3}\right) \quad (4.3.A.13)$$

と表されます。(補足 4.3.A.1)

原子変位の確率密度関数が式 (4.3.A.13) のように表される場合、非等方性原子変位因子  $T(\mathbf{K})$  は、

$$T(\mathbf{K}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(\mathbf{R}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} dX dY dZ$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} U_1^{1/2} U_2^{1/2} U_3^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{X^2}{2U_1} - \frac{Y^2}{2U_2} - \frac{Z^2}{2U_3}\right) e^{2\pi i(K_X X + K_Y Y + K_Z Z)} dX dY dZ \\
&= \exp\left[-2\pi^2 \left(K_X^2 U_1 + K_Y^2 U_2 + K_Z^2 U_3\right)\right] \\
&= \exp\left[-2\pi^2 \begin{pmatrix} K_X & K_Y & K_Z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_X \\ K_Y \\ K_Z \end{pmatrix}\right] \\
&= \exp\left[-2\pi^2 \begin{pmatrix} K_x & K_y & K_z \end{pmatrix} \mathbf{P}^T \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \mathbf{P} \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix}\right] \\
&= \exp\left[-2\pi^2 \begin{pmatrix} K_x & K_y & K_z \end{pmatrix} \mathbf{U} \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix}\right] \\
&= \exp\left(-2\pi^2 \mathbf{K}^T \mathbf{U} \mathbf{K}\right) \tag{4.3.A.14}
\end{aligned}$$

と表されます。式 (4.3.A.14) を展開すれば、非等方性原子変位因子  $T(\mathbf{K})$  は、

$$\begin{aligned}
T(\mathbf{K}) &= \exp\left[-2\pi^2 \begin{pmatrix} K_x & K_y & K_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x \\ K_y \\ K_z \end{pmatrix}\right] \\
&= \exp\left[-2\pi^2 \left(U_{xx} K_x^2 + U_{yy} K_y^2 + U_{zz} K_z^2 + 2U_{xy} K_x K_y + 2U_{xz} K_x K_z + 2U_{yz} K_y K_z\right)\right] \tag{4.3.A.15}
\end{aligned}$$

として計算できることがわかります。 (↔)

#### (補足 4.3.A.1) 非等方性原子変位についての楕円体ガウス型分布の仮定 (↔)

ここで非等方性原子変位の確率分布を楕円体ガウス型分布と仮定したことは、必然性があるてそうしたということではなく、平均自乗変位行列が  $\mathbf{U}$  と表されることと矛盾しない最も単純なモデルという意味合いです。 (↔)

#### (補足 4.3.A.1) 平均自乗変位行列による任意方向の平均自乗変位の導出 (↔)

式 (4.3.A.2) に示した通り、直交座標で表現される平均自乗変位行列

$$\mathbf{U} \equiv \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \tag{4.3.A.2}$$

の固有値 eigenvalues (主値 principal values) を  $U_1, U_2, U_3$  とし、それぞれの固有値 (主値) に対応する規格化された固有ベクトル eigenvectors (主軸ベクトル principal axis vectors) が

$$\mathbf{p}_1 = \begin{pmatrix} p_{1x} \\ p_{1y} \\ p_{1z} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{p}_2 = \begin{pmatrix} p_{2x} \\ p_{2y} \\ p_{2z} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{p}_3 = \begin{pmatrix} p_{3x} \\ p_{3y} \\ p_{3z} \end{pmatrix} \tag{4.3.A.1.1}$$

と表されるとします。固有値問題を解くことは簡単な計算ではないのですが、コンピュータを使った繰り返し計算で数値的に解くことは可能です。固有値と固有ベクトルが求められたとき、以下の3つの関係：

$$\mathbf{U}\mathbf{p}_1 = U_1\mathbf{p}_1 \quad (4.3.A.1.2)$$

$$\mathbf{U}\mathbf{p}_2 = U_2\mathbf{p}_2 \quad (4.3.A.1.3)$$

$$\mathbf{U}\mathbf{p}_3 = U_3\mathbf{p}_3 \quad (4.3.A.1.4)$$

が成立します。また  $U_1 \geq U_2 \geq U_3$  となるような解を得ることが可能です。

この条件で  $U_1, U_2, U_3$  が全て異なる値の場合には  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$  は互いに直交するベクトルとなり  $U_1 = U_2$  または  $U_2 = U_3$  の場合にも固有値ベクトル  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$  を互いに直交するベクトルとして選択することができます。

行列  $\mathbf{P}$  を

$$\mathbf{P} \equiv \begin{pmatrix} p_{1x} & p_{2x} & p_{3x} \\ p_{1y} & p_{2y} & p_{3y} \\ p_{1z} & p_{2z} & p_{3z} \end{pmatrix} \quad (4.3.A.1.5)$$

と定義すれば、行列  $\mathbf{P}$  は直交行列 orthogonal matrix であり、転置行列 transposed matrix が逆行列 inverse matrix に等しいという関係： $\mathbf{P}^T = \mathbf{P}^{-1}$  が成立します。

式 (4.3.A.1.2)–(4.3.A.1.4) の関係は、

$$\mathbf{U}\mathbf{P} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \quad (4.3.A.1.6)$$

と同じことであり、

$$\mathbf{P}^T\mathbf{U}\mathbf{P} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{P} = \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \quad (A.3.A.1.7)$$

の関係と

$$\mathbf{U} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix} \mathbf{P}^T \quad (4.3.A.1.8)$$

の関係が成立します。

任意の位置ベクトル  $\mathbf{r}$  が

$$\mathbf{r} = X\mathbf{p}_1 + Y\mathbf{p}_2 + Z\mathbf{p}_3$$

と表される場合、

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

となり、

散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  が

$$\mathbf{K} = K_1\mathbf{p}_1 + K_2\mathbf{p}_2 + K_3\mathbf{p}_3 \quad (4.3.A.1.9)$$

と表されるとします。

任意の方向に沿った平均自乗変位を，その方向を向いた単位列ベクトル  $\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$  に対して  $\mathbf{u}^T \mathbf{U} \mathbf{u}$  として表すことができます。ただし  $\mathbf{u}^T$  は  $\mathbf{u}$  の **転置行列 transposed matrix** を表すとします。

平均自乗変位行列  $\mathbf{U}$

$\mathbf{P}^T \mathbf{U} \mathbf{P}$

$$= \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_3 \end{pmatrix}$$

(4.3.A.5)

の関係と

の関係が成立します。

(補足 4.3.A.2) 変位  $\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  に対して方向  $\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$  に投影した成分の大きさは

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{r}^T \mathbf{u} = (x \ y \ z) \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$$

と書けるので，その自乗の変位は

$$\langle |\mathbf{r} \cdot \mathbf{u}|^2 \rangle = \langle \mathbf{u}^T \mathbf{r} \mathbf{r}^T \mathbf{u} \rangle = \mathbf{u}^T \langle \mathbf{r} \mathbf{r}^T \rangle \mathbf{u} = \mathbf{u}^T \mathbf{U} \mathbf{u}$$

と表されます。 (↔)

(補足 4.3.A.2) 固有値問題・直交行列・対角化など (↔)

式 (4.3.A.2) に示した通り，直交座標で表現される平均自乗変位行列

$$\mathbf{U} \equiv \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix}$$

(4.3.A.2)

から

## 参考文献 4

Guinier, A. (1952). *X-ray Crystallographic Technology*, London, Hilger & Watts. [ISBN-10: 1114631529] [ISBN-13: 978-1114531529] (↔)

Guinier, A. (1956). *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, New York, Dover Publications. [ISBN-10: 0486680118] [ISBN-13: 978-0486680118] (↔)

国立天文台「理科年表」オフィシャル・サイト (URL: <https://www.rikanenpyo.jp/>) (↔)

坂田誠・原田仁平(1980)「温度因子と非調和熱振動」日本結晶学会誌 **22**, 387–405. [JSTAGE URL: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcrsj1959/22/6/22\\_6\\_387/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcrsj1959/22/6/22_6_387/_pdf)] (↔)



