

### 7-3 格子和の計算

#### Calculation of lattice sum

三次元の格子に関する和を漏れなくとる方法として、図 7.5(a) のように六面体の形状を保ちながら計算範囲を拡大していく方法と、図 7.3.1(b) のように擬似的な八面体形状をとりながら拡大する方法が考えられます。

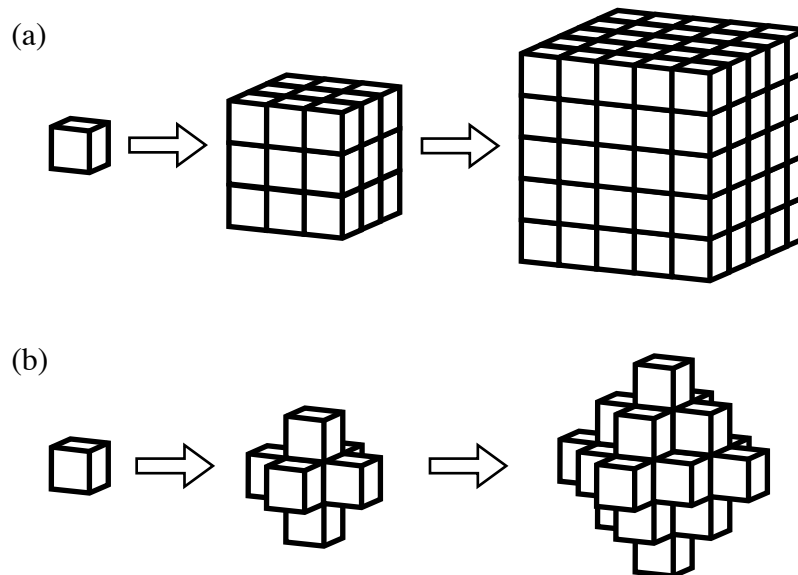


図 7.3.1 格子に関する和のとりかた。(a) 六面体型, (b) 八面体型

いずれの方法でも和を取る範囲を一段階ずつ拡大します。図 7.3.1(a) の方法では、

$\vec{l}_{\xi\eta\zeta} = \xi\vec{a} + \eta\vec{b} + \zeta\vec{c}$  ( $\xi, \eta, \zeta$  は整数) で指定される単位セルに関する関数  $f(\vec{l}_{\xi\eta\zeta})$  についての

和をとるために、 $\sum_{s=0}^{s_{\max}} \sum_{\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|)=s} f(\vec{l}_{\xi\eta\zeta})$  と表される形式を使います。C 言語では、例えば以

下のようなコードを用いればこのような和を計算できます。

```
double sum = 0.0;
int s, xi, eta, zeta;
int zeta_step;
for (s = 0; s <= s_max; s++) {
    for (xi = -s; xi <= s; xi++) {
        for (eta = -s; eta <= s; eta++) {
            if ((abs(xi) == s) || (abs(eta) == s)) {
                zeta_step = 1;
            } else {
                zeta_step = 2 * s;
            }
            for (zeta = -s; zeta <= s; zeta += zeta_step) {
                sum += f(xi, eta, zeta);
            }
        }
    }
}
```

}

シェルの寸法  $s$  に対して単位セルの総数は  $(2s+1)^3$  なので、各シェル  $s$  ごとに含まれる単位セル数は

$$(2s+1)^3 - (2s-1)^3 = 6(2s)^2 + 2 = 24s^2 + 2$$

で与えられます。

一方、図 7.3.1(b) の方法では  $\sum_{s=0}^{s_{\max}} \sum_{|\xi|+|\eta|+|\zeta|=s} f(\vec{l}_{\xi\eta\zeta})$  と表される形式を使うことになりま

す。C 言語では、例えば以下のようなコードを用いればこのような和を計算できます。

```
double sum = 0.0;
int s, xi, eta, zeta;
int eta_step, zeta_step;
int zeta_min, zeta_max;
for (s = 0; s <= s_max; s++) {
    for (xi = -s; xi <= s; xi++) {
        for (eta = -s + abs(xi); eta <= s - abs(xi); eta++) {
            zeta_min = -s + abs(xi) + abs(eta);
            zeta_max = s - abs(xi) - abs(eta);
            if (abs(xi) + abs(eta) == s) {
                zeta_step = 1;
            } else {
                zeta_step = 2 * (s - abs(xi) - abs(eta));
            }
            for (zeta = zeta_min; zeta <= zeta_max; zeta += zeta_step) {
                sum += f(xi, eta, zeta);
            }
        }
    }
}
```

各シェル  $s$  ごとに含まれる単位セル数は  $s=0$  のとき 1,  $s \geq 1$  のとき

$$1 + 4 + 8 + 12 + \dots + 4(s-1) + 4s + 4(s-1) + \dots + 12 + 8 + 4 + 1$$

$$= 2 + 8 \sum_{j=1}^{s-1} j + 4s = 2 + 8 \frac{s(s-1)}{2} + 4s = 2 + 4(s^2 - s) + 4s$$

$$= 4s^2 + 2$$

で表され、総単位セル数は  $s=0$  のとき 1,  $s \geq 1$  のとき

$$1 + \sum_{j=1}^s (4j^2 + 2) = 2s + 1 + 4 \sum_{j=1}^s j^2 = 2s + 1 + 4 \sum_{j=1}^s \frac{(j+1)^3 - j^3 - 3j - 1}{3}$$

$$= 2s + 1 + \frac{4}{3} \sum_{j=1}^s [(j+1)^3 - j^3] - 4 \sum_{j=1}^s j - \frac{4s}{3} = 2s + 1 + \frac{4}{3} [(s+1)^3 - 1] - 2s(s+1) - \frac{4s}{3}$$

$$= 2s + 1 + \frac{4}{3} (s^3 + 3s^2 + 3s) - 2(s^2 + s) - \frac{4s}{3} = 2s + 1 + \frac{4}{3} s^3 + 4s^2 + 4s - 2s^2 - 2s - \frac{4s}{3}$$

$$= \frac{4}{3} s^3 + 2s^2 + \frac{8s}{3} + 1 = \frac{4s^3 + 6s^2 + 8s}{3} + 1 = \frac{4s^3 + 6s^2 + 2s}{3} + 2s + 1$$

$$= \frac{s(2s+1)(2s+2)}{3} + 2s+1 = \frac{(2s+1)(2s^2+2s+3)}{3}$$

となります。二種類の数え上げ方で計算の対象となるセル数がどのように変化するかを表 7.3.1 に示します。

表 7.3.1 二種類の数え上げ方による計算対象セル数の違い。(a) 六面体型, (b) 八面体型

s	(a) $\max(\xi, \eta, \zeta) = s$		(b) $ \xi  +  \eta  +  \zeta  = s$	
	シェル内セル数	総セル数	シェル内セル数	総セル数
0	1	1	1	1
1	26	27	6	7
2	98	125	18	25
3	218	343	38	63
4	386	729	66	129
5	602	1331	102	231
6	866	2197	146	377

【例 1】塩化ナトリウム型構造

塩化ナトリウム型構造 (図 7.3.2) について, クーロンポテンシャルに関する格子和計算を試みます。NaCl 結晶の一つのイオンがクーロン力により安定化するエネルギーを調べます。

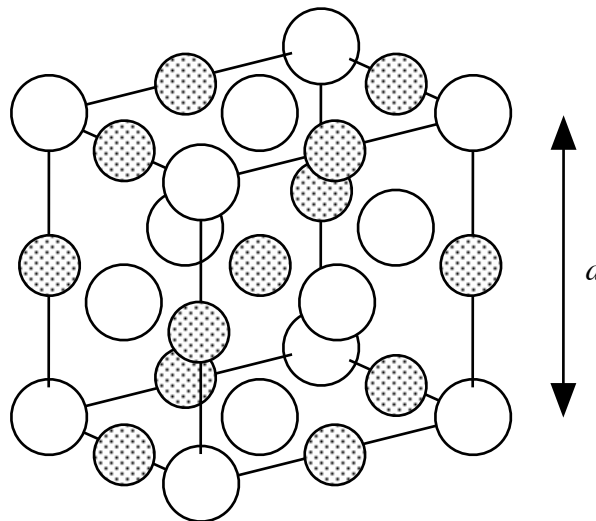


図 7.3.2 NaCl 型構造

単位格子内には4個ずつカチオンとアニオンがあり、カチオンの位置は、

$$\vec{R}_0=0, \vec{R}_1=0.5\vec{b}+0.5\vec{c}, \vec{R}_2=0.5\vec{a}+0.5\vec{c}, \vec{R}_3=0.5\vec{a}+0.5\vec{b}$$

アニオンの位置は

$$\vec{R}_4=0.5\vec{a}, \vec{R}_5=0.5\vec{b}, \vec{R}_6=0.5\vec{c}, \vec{R}_7=0.5\vec{a}+0.5\vec{b}+0.5\vec{c}$$

と表されます。

$\vec{R}_0=0$  の位置にある原子が受けるポテンシャルを、 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$  を単位として表すことにし

ます。まず、単位格子内の(自分以外の)イオンから受けるポテンシャルは

$$V_0 = \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{R_j} = 3 \times \frac{-1}{0.5} + 3 \times \frac{1}{0.5\sqrt{2}} + 1 \times \frac{-1}{0.5\sqrt{3}} = -2.91206$$

です。図 7.3.1(a) の六面体型格子和計算法に従って、単位格子と隣接する 26 個(面共有 6, 稜共有 12, 頂点共有 8) の格子 ( $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) = 1$ ) の中のイオンから受けるポテンシャルまで足し合わせると、

$$V_1 = \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j|} + \sum_{\xi=-1}^1 \sum_{\eta=-1}^1 \sum_{\zeta=-1}^1 \sum_{j=0}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + \xi\vec{a} + \eta\vec{b} + \zeta\vec{c}|} = -3.49408$$

( $\xi, \eta, \zeta \neq (0, 0, 0)$ )

となり、さらに  $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) = 2, 3, \dots$  の格子の中のイオンから受けるポテンシャルまで足し合わせると、

$$V_2 = -3.49510, V_3 = -3.49510, V_4 = -3.49512, V_5 = -3.49512, V_6 = -3.49513, \\ V_7 = -3.49513, \dots$$

となります。

一方、図 7.3.1(b) の八面体型格子和計算法にしたがって、6つの格子 ( $|\xi| + |\eta| + |\zeta| = 1$ ) の中のイオンから受けるポテンシャルまで足し合わせると、

$$V_1 = \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j|} + \sum_{\xi=-1}^1 \sum_{\eta=-1+|\xi|}^{1-|\xi|} \sum_{\zeta=-1+|\xi|+|\eta|}^{1-|\xi|-|\eta|} \sum_{j=0}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + \xi\vec{a} + \eta\vec{b} + \zeta\vec{c}|} = -3.80795$$

( $\xi, \eta, \zeta \neq (0, 0, 0)$ )

であり、さらに単位格子と辺を共有して隣り合う 12 個の格子を含む  $|\xi| + |\eta| + |\zeta| = 2$  の格子内のイオンから受けるポテンシャルを加えると

$$V_2 = \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j|} + \sum_{\xi=-2}^2 \sum_{\eta=-2+|\xi|}^{2-|\xi|} \sum_{\zeta=-2+|\xi|+|\eta|}^{2-|\xi|-|\eta|} \sum_{j=0}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + \xi\vec{a} + \eta\vec{b} + \zeta\vec{c}|} = -3.40234$$

( $\xi, \eta, \zeta \neq (0, 0, 0)$ )

となります。同じように  $|\xi| + |\eta| + |\zeta| = 3$  の格子の分を足し合わせるなどを繰り返すと

$$V_3 = -3.49612, V_4 = -3.49472, V_5 = -3.49516, V_6 = -3.49518, V_7 = -3.49517,$$

$$V_8 = -3.49516, V_9 = -3.49515, V_{10} = -3.49515, \dots$$

となります。表 7.3.2 に 2 種類の異なる数え上げ方による格子和計算結果を示します。

表 7.3.2 2 種類の数え上げ方による格子和計算の結果, NaCl 型構造

s	(a) $\max( \xi ,  \eta ,  \zeta ) = s$		(b) $ \xi  +  \eta  +  \zeta  = s$	
	総セル数	クーロン ポテンシャル	総セル数	クーロン ポテンシャル
0	1	-2.91206	1	-2.91206
1	27	-3.49408	7	-3.73936
2	125	-3.49500	25	-3.44659
3	343	-3.49510	63	-3.49258
4	729	-3.49512	129	-3.49439
5	1331	-3.49512	231	-3.49477
6	2197	-3.49513	377	-3.49496
7	3375	-3.49513	575	-3.49503
8			833	-3.49507
9			1159	-3.49509
10			1561	-3.49511
11			2047	-3.49511
12			2625	-3.49512
13			3303	-3.49512
14			4089	-3.49512
15			4991	-3.49512
16			6017	-3.49513

二種類の数え上げ方, (a) と (b) とを比較すると, (a) の方が若干少ない計算量で正しい値に近づいている事がわかります。

NaCl 型構造では最近接原子間距離は  $a/2$  で表されるので, 最近接原子間のクーロン・エネルギーは  $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(a/2)}$  と書けます。一つの  $\text{Na}^+$  イオンが他のすべてのイオンから受けるクーロン・エネルギーと,  $\text{Cl}^-$  イオンが他のすべてのイオンから受けるクーロン・エネ

ルギーは等しく、これをマードルング Madelung エネルギーと呼びます。また、マードルング・エネルギーと最近接クーロン・エネルギーの比はマードルング定数と呼ばれ、NaCl 構造のマードルング定数は  $3.49513/2 = 1.74756$  となります。

なお、頂点位置に  $1/8$ 、辺中点位置に  $1/4$ 、面心位置に  $1/2$  の絶対値を持つ電荷を分配する方法 [ [http://www.geocities.jp/ikuro\\_kotaro/koramu/syokuen2.htm](http://www.geocities.jp/ikuro_kotaro/koramu/syokuen2.htm) ] は一見良さそうに見えますが、この方法が効果的なのは対称な位置にある単位胞に関する和を省いて計算する場合だけのようです。特殊な対称性を仮定しない素朴な格子和の取り方では、収束を速くする効果はなく、計算量が増えるだけのようには思われます。単位胞に含まれる原子の数が、本来  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  を合わせて 8 個だけだったのに、計算上では 27 個が増えてしまうからです。

次に、これをエバルト法を使って計算してみます。ここでも  $\vec{R}_0 = 0$  の位置にある原子が受けるポテンシャルを、 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0 a}$  を単位として表すことにします。以下の式：

$$V_i = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{h=-N}^N \sum_{k=-N}^N \sum_{l=-N}^N \frac{\exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2)}{\pi K_{hkl}^2} \sum_{j=0}^7 q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} \sigma} + \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j|} \operatorname{erfc} \left( \frac{|\vec{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \sum_{\xi=-N}^N \sum_{\eta=-N}^N \sum_{\zeta=-N}^N \sum_{j=0}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + \vec{l}_{\xi\eta\zeta}|} \operatorname{erfc} \left( \frac{|\vec{R}_j + \vec{l}_{\xi\eta\zeta}|}{\sqrt{2}\sigma} \right) \Bigg\}$$

( $\xi, \eta, \zeta \neq (0, 0, 0)$ )

$$\text{ただし、 } \vec{K}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad \vec{l}_{\xi\eta\zeta} = \xi\vec{a} + \eta\vec{b} + \zeta\vec{c}$$

を使って、逆格子空間と実空間での和をとってみます。パラメータ  $\sigma$  の値は任意にとれますが、基本セルの体積：

$$V_{\text{cell}} = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

に対して、 $\sigma = \frac{V_{\text{cell}}^{1/3}}{\sqrt{2}\pi}$  とすれば良いと言う説があります。この説にそれほど積極的な根拠

があるようには思えませんが、当たらずと言えども遠からずとは言えそうなので、ここではこの説を採用して計算をすることにします。

単純な和で求めた結果と、エバルト法で計算した結果を下の表に示します。ただし、エバルト法については、

$$V_i' = -\frac{\sqrt{2}q_i}{\sqrt{\pi}\sigma} + \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{h=-N}^N \sum_{k=-N}^N \sum_{l=-N}^N \frac{\exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2)}{\pi K_{hkl}^2} \sum_{j=0}^7 q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j)$$

で表される逆空間での和と、

$$V_i'' = \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j|} \operatorname{erfc} \left( \frac{|\vec{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \sum_{\xi=-N}^N \sum_{\eta=-N}^N \sum_{\zeta=-N}^N \sum_{j=0}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + \vec{l}_{\xi\eta\zeta}|} \operatorname{erfc} \left( \frac{|\vec{R}_j + \vec{l}_{\xi\eta\zeta}|}{\sqrt{2}\sigma} \right)$$

( $\xi, \eta, \zeta \neq (0, 0, 0)$ )

で表される実空間での和とに分けて計算結果を示しています。

表 7.3.3 六面体型数え上げに基づく単純格子計算と Ewald 法の比較

$\max( \xi ,  \eta ,  \zeta )$ または $\max( h ,  k ,  l )$	単純な 格子和	Ewald 法, $\sigma = V_{\text{cell}}^{1/3} / \sqrt{2\pi}$		
		逆空間での和	実空間での和	合計
0	-2.91206	-2.00000	-0.97133	-2.97133
1	-3.49408	-1.99945	-1.49566	-3.49511
2	-3.49500	-1.99945	-1.49568	-3.49513
3	-3.49510	-1.99945	-1.49568	-3.49513
4	-3.49512			
5	-3.49512			
6	-3.49513			

単純な格子和では  $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) = 6$  でやっと小数点以下 5 桁目まで正しい結果が得られていたのです。  $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) \leq 6$  を満たす格子の数は  $(6 \times 2 + 1)^3 = 13^3 = 2197$  個です。

一方で、エバルト法では逆格子については  $\max(|h|, |k|, |l|) = 1$ 、実格子では  $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) = 2$  で小数点以下 5 桁目まで正しい結果が得られています。

$\max(|h|, |k|, |l|) \leq 1$  を満たす逆格子の数は  $(1 \times 2 + 1)^3 = 3^3 = 27$  個、  $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) \leq 2$  を満たす実格子の数は  $(2 \times 2 + 1)^3 = 5^3 = 125$  個です。これらを合わせても、単純な格子和に必要な格子の数に比べてずっと少ない数です。エバルト法では誤差関数を使わなければならないのでその分余分の計算量は必要になるのですが、そのことを考慮しても総合的に少ない計算量で正確な値が求められているようです。

### 【例 2】塩化セシウム型構造

つぎに塩化セシウム結晶の一つのイオンがクーロン力により安定化するエネルギーを調べます。

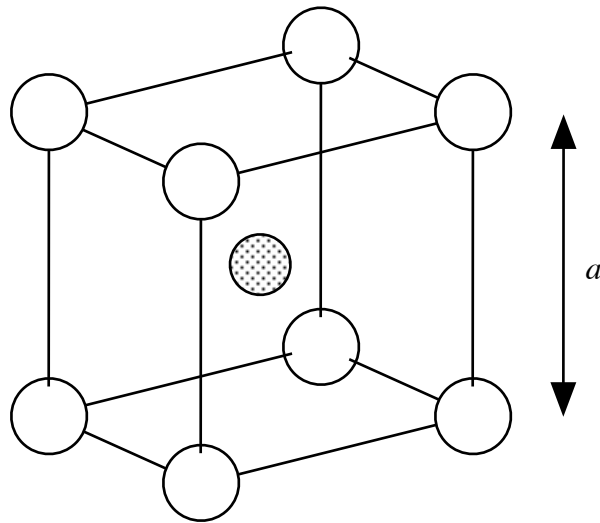


図 7.3.3 塩化セシウム型構造

単位格子内には 1 個ずつカチオンとアニオンがあり，それぞれ

$$\vec{R}_0 = 0$$

$$\vec{R}_1 = 0.5\vec{a} + 0.5\vec{b} + 0.5\vec{c},$$

の位置にあります。

単位格子の中心の原子が受けるポテンシャルを， $\frac{1}{4\pi\epsilon_0 a}$  を単位として表すと，単位格

子内のイオンから受けるポテンシャルは

$$V_0 = \frac{-1}{\sqrt{0.5^2 + 0.5^2 + 0.5^2}} = -1.1547$$

です。次に，単位格子と面あるいは辺，頂点を接して隣り合う 26 個の格子

( $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) = 1$ ) の中のイオンから受けるポテンシャルまで足し合わせることを考えます。すると

$$V_1 = \frac{q_1}{|\vec{R}_1|} + \sum_{\xi=-1}^1 \sum_{\eta=-1}^1 \sum_{\zeta=-1}^1 \sum_{\substack{j=0 \\ (\xi, \eta, \zeta) \neq (0, 0, 0)}}^1 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + \xi\vec{a} + \eta\vec{b} + \zeta\vec{c}|} = -0.50768$$

となります。さらに  $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) = 2, 3, \dots$  の格子内のイオンから受けるポテンシャルを加える計算を繰り返すと，

$$V_2 = -0.47989, \quad V_3 = -0.47240, \quad V_4 = -0.46931, \quad V_5 = -0.46774, \quad V_6 = -0.46684,$$

$$V_7 = -0.46628, \quad V_8 = -0.46590, \quad V_9 = -0.46563, \quad V_{10} = -0.46544, \quad \dots$$

となります。

単純な和で求めた結果と，Ewald 法で計算した結果を表 7.3.4 に示します。



表 7.3.4 単純格子計算と Ewald 法の比較, CsCl 型構造

$\max( \xi ,  \eta ,  \zeta )$ または $\max( h ,  k ,  l )$	単純な 格子和	Ewald 法, $\sigma = V_{\text{cell}}^{1/3} / \sqrt{2\pi}$		
		逆空間での和	実空間での和	合計
0	-1.1547	-2.00000	-0.03458	-2.03458
1	-0.507682	-1.83480	-0.20033	-2.03513
2	-0.479887	-1.83480	-0.20056	-2.03536
3	-0.472401	-1.83480	-0.20056	-2.03536
4	-0.46931			
5	-0.467743			
6	-0.466841			
7	-0.466275			
8	-0.465896			
9	-0.465631			
10	-0.465438			
11	-0.465293			
12	-0.465181			
13	-0.465093			
14	-0.465023			
15	-0.464966			
16	-0.464919			

NaCl 型の構造では普通の計算の方法でもマーデルング・エネルギーを計算できたのですが、CsCl 型の構造で立方体形状の単位格子を仮定すると、単純な格子和では近似的な値すら求められませんでした。

実は NaCl 型の単位構造の非対称単位は、（四重極子モーメントは持ちますが）双極子モーメントがゼロであるという特殊な構造なので、たまたま普通の計算方法（単純な格子和）でもうまく行ったようです。点電荷と四重極子モーメントの間のポテンシャルは距離の -3 乗に比例するのに対してシェル中のセルの数は概ね距離の 2 乗に比例するので、収束しても不思議ではありません。ところが、CsCl 型の単位構造の非対称単位は有限の双極子モーメントを持ち、点電荷と双極子モーメントの間のポテンシャルが距離の -2 乗に比例する事から、収束しないのはある意味当然かもしれません。

ところが、CsCl 型構造では、菱面体形状の単位胞を取ると単純な格子和でも正しいマーデルング・エネルギーが求まることが示唆されています [ <http://www.geocities.jp/> ]

[ikuro\\_kotaro/koramu/syokuen3.htm](http://ikuro_kotaro/koramu/syokuen3.htm) ]。CsCl 型構造の単位胞は本来は立方体形状ですが、以下の軸変換を施した菱面体形状の単位胞を用いた格子和をとることを試みます。

$$\vec{a}' = -\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{b}' = \vec{a} - \vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{c}' = \vec{a} + \vec{b} - \vec{c}$$

元の単位胞を表す行列は

$$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

であるのに対して、菱面体格子の単位胞を表す行列は

$$(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}') = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a & a & a \\ a & -a & a \\ a & a & -a \end{pmatrix}$$

となります。

二つの単位胞の関係を図 7.3.4 に示します。

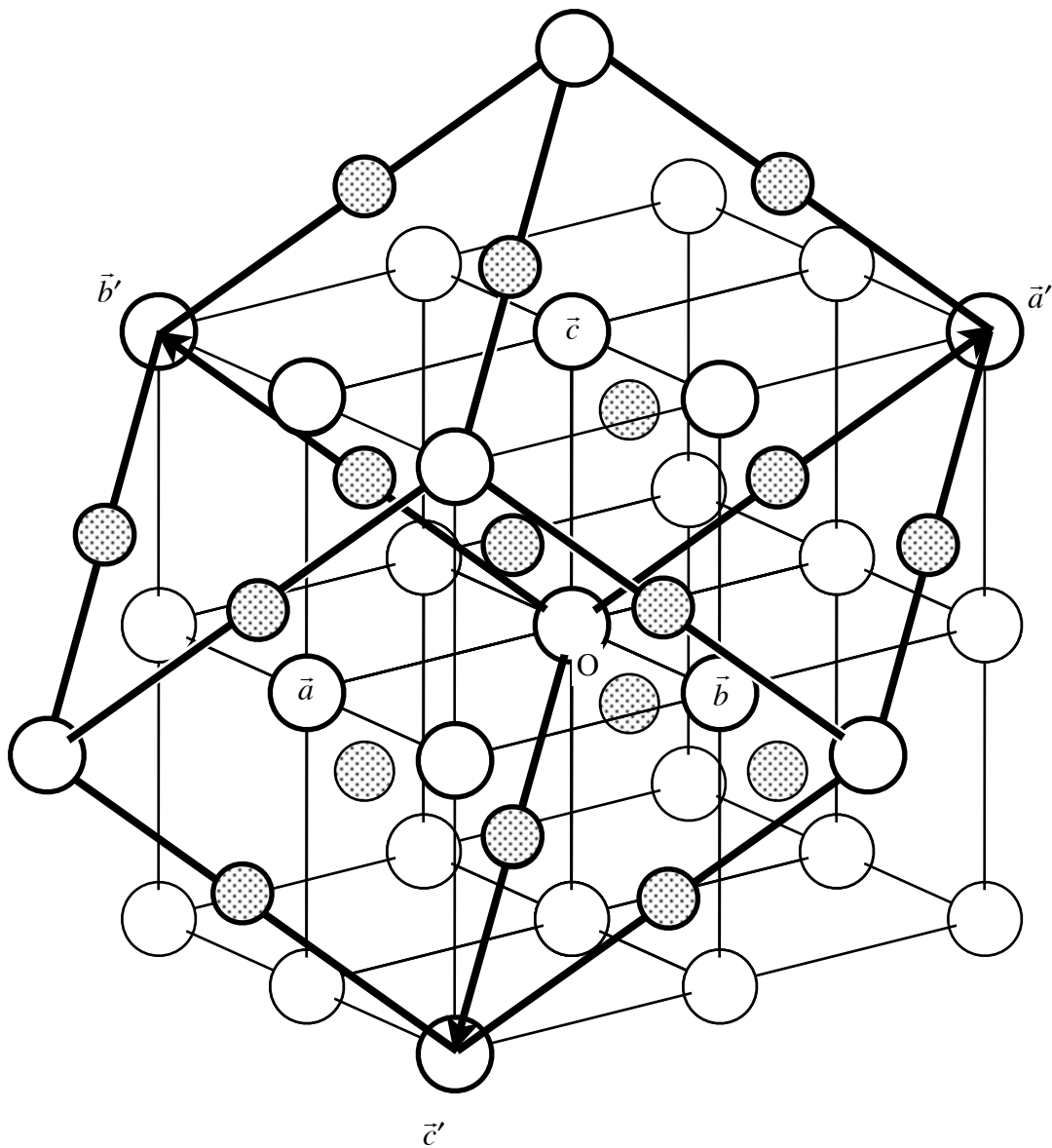


図 7.3.4 塩化セシウム型構造における立方体単位格子と（格子和計算のための）菱面体単位格子の関係

菱面体格子の基本並進ベクトル  $\vec{b}'$  と  $\vec{c}'$  の外積は、

$$\vec{b}' \times \vec{c}' = \begin{pmatrix} (-a)^2 - a^2 \\ a^2 - a(-a) \\ a^2 - (-a)a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2a^2 \\ 2a^2 \end{pmatrix}$$

と表せることから、単位胞の体積は

$$V'_{\text{cell}} = \vec{a}' \cdot (\vec{b}' \times \vec{c}') = -a \cdot 0 + a(2a^2) + a(2a^2) = 4a^3$$

となり、元の立方体格子の4倍の大きさになります。さらに、菱面体格子の逆格子ベクトルはそれぞれ

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b}' \times \vec{c}'}{V'_{\text{cell}}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/(2a) \\ 1/(2a) \end{pmatrix}$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c}' \times \vec{a}'}{V'_{\text{cell}}} = \begin{pmatrix} 1/(2a) \\ 0 \\ 1/(2a) \end{pmatrix}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a}' \times \vec{b}'}{V'_{\text{cell}}} = \begin{pmatrix} 1/(2a) \\ 1/(2a) \\ 0 \end{pmatrix}$$

となります。菱面体単位格子内には4個ずつカチオンとアニオンがあり、カチオンの位置は、

$$\vec{R}_0 = 0, \quad \vec{R}_1 = 0.5\vec{b}' + 0.5\vec{c}', \quad \vec{R}_2 = 0.5\vec{a}' + 0.5\vec{c}', \quad \vec{R}_3 = 0.5\vec{a}' + 0.5\vec{b}'$$

アニオンの位置は

$$\vec{R}_4 = 0.5\vec{a}', \quad \vec{R}_5 = 0.5\vec{b}', \quad \vec{R}_6 = 0.5\vec{c}', \quad \vec{R}_7 = 0.5\vec{a}' + 0.5\vec{b}' + 0.5\vec{c}'$$

で表されます。CsCl 構造について、このような菱面体格子をとれば、相対的な配置は NaCl の立方体単位セルと同じになります。この菱面体セルを用いて、格子和計算とエバルト法の計算をした結果を表 7.3.5 に示します。この場合、確かに格子和計算でも正しい値にかなり近づきますが、エバルト法に比べるとかなり収束が遅く、立方体単位格子の NaCl 型構造の場合と比較して、さらに計算の効率が悪くなっていることがわかります。一方、Ewald 法計算の効率については表 7.3.4 の立方体格子に基づいた計算結果から改善されているわけではなく、このように作為的な菱面体格子をとることが有意義とは思えません。

表 7.3.5 擬似 NaCl 型配置の菱面体格子による単純格子和計算と Ewald 法計算の比較

$\max( \xi ,  \eta ,  \zeta )$ または $\max( h ,  k ,  l )$	単純な 格子和	Ewald 法, $\sigma = V_{\text{cell}}^{1/3} / \sqrt{2\pi}$		
		逆空間の和	実空間の和	合計
0	-1.61880	-1.25992	-0.44899	-1.70892
1	-2.01793	-1.25853	-0.77656	-2.03508
2	-2.03015	-1.25853	-0.77683	-2.03536
3	-2.03277	-1.25853	-0.77683	-2.03536
4	-2.03381			
5	-2.03433			
6	-2.03462			
7	-2.03481			
8	-2.03493			
9	-2.03502			
10	-2.03508			
11	-2.03513			
12	-2.03516			
13	-2.03519			
14	-2.03521			
15	-2.03523			
16	-2.03525			

普通の物質は NaCl 型構造のように特殊な構造をとりませんから、エバルト法のような計算技法は 3 次元の物質でクーロン相互作用を計算するために必須なものだと言っても良さそうです。