

格子面間隔値 (d 値) の計算

名古屋工業大学
先進セラミックス研究センター
井田隆

粉末回折データは、「回折角 2θ に対する回折強度 $I(2\theta)$ のグラフ」で表現されるが、回折角 2θ 値は、X線波長 λ が既知であればブラッグ Bragg の法則：

$$\lambda = 2d \sin \theta \Rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

によって「面間隔 interplanar distance の値 d 」に対応付けられる。面間隔値 d は物質固有の値であるのに対して、観測される回折角 2θ は使用する X線波長（あるいは電子線や中性子線のド・ブロイ de Broglie 波長）によって変化することに注意すべきである。

このドキュメントでは、「実験で観測された 2θ ピーク位置」を「文献に記載された格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ の数値」と比較するための手法について述べる。格子定数からピーク位置のリストを作成して照合することも効果的である。

反射指数 hkl から面間隔 d を求める

立方 cubic と正方 tetragonal, 直方 orthorhombic 晶系の場合には、「逆単位格子の長さ」は「格子定数の逆数」になるが、六方 hexagonal や菱面 rhombohedral, 単斜 monoclinic, 三斜 triclinic 晶系の場合にはそのような関係が成立しないので、混乱してしまう場合が少なくないように思われる。

「格子面間隔」とは、「『逆格子ベクトルの長さ』の逆数」であるから、その言葉の通りに計算すれば良い。回折ピークに hkl という指数がつけられている場合、それは逆格子ベクトル \mathbf{d}_{hkl}^* が、逆単位格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ の整数倍の和：

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

と表現され、「格子面間隔」は $d_{hkl} = 1/|\mathbf{d}_{hkl}^*|$ と表されることを意味する。三斜晶の場合であっても、格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ から逆格子ベクトルを数値的に求めることは、実はそれほど難しくもない。

格子定数と単位格子, 逆単位格子

3次元の結晶構造の並進対称性を表現する3つのベクトル（実単位格子ベクトル）は、3次元のユークリッド Euclid 空間を記述する直交座標系では

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

という3つのベクトル, 9つの数値で表現される。この3つの等式をひとつにまとめて

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

という行列 matrix の形（実単位格子行列）で表現することもできる。結晶学分野の慣習では、「a 軸, b 軸, c 軸」のうち, c 軸を特別な軸とする場合（六方 hexagonal と正方形 tetragonal 晶系）と, b 軸を特別な軸とする場合（単斜 monoclinic 晶系）とがあるが, c 軸を特別視することにして, 以下の表現を用いるのがわかりやすい。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & 0 & 0 \\ a_y & b_y & 0 \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}$$

この表現でも, 三斜晶 triclinic を含むすべての結晶系の単位格子形状を表現することができる。この表現は, 「c 軸を z 軸と平行にとり, b 軸を yz 平面の上に乗るようにとることと同じ」と理解してもよい。

「格子定数から実単位格子ベクトルを求める」ためには, そもそも「格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 」とは実単位格子の形状を表現するためのものであり, 数式では以下のように表される関係:

$$\begin{aligned} a = |\mathbf{a}| &= \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2} \\ b = |\mathbf{b}| &= \sqrt{b_y^2 + b_z^2} \\ c = |\mathbf{c}| &= c_z \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} &= ab \cos \gamma = a_y b_y + a_z b_z \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} &= bc \cos \alpha = b_z c_z \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} &= ca \cos \beta = c_z a_z \end{aligned}$$

があるのだから, この連立方程式を解けば良い。「6 既知数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ から 6 未知数 $a_x, a_y, a_z, b_y, b_z, c_z$ を求める」6 元の“非線形”の連立方程式であっても, これは容易に解ける例であり, 解は

$$c_z = c$$

$$b_z = b \cos \alpha$$

$$b_y = b \sin \alpha$$

$$a_z = a \cos \beta$$

$$a_y = \frac{ab \cos \gamma - a_z b_z}{b_y} = \frac{a(\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta)}{\sin \alpha}$$

$$a_x = \sqrt{a^2 - a_y^2 - a_z^2} = \frac{a}{\sin \alpha} \sqrt{\sin^2 \alpha \sin^2 \beta - (\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta)^2}$$

となる。このようにして実単位格子行列のすべての行列要素の値が決まったら、実単位格子が一般的な平行六面体 parallelepiped であっても、その体積が

$$V = a_x b_y c_z$$

で求められる。

結晶学の分野では、原子の位置を表現するために、実単位格子ベクトルを単位ベクトルとする斜交座標系での座標値を x, y, z として表現する慣習がある。この慣習に従って普通の3次元ユークリッド空間での位置 \mathbf{r} を座標 r_x, r_y, r_z で表現することになると、

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

になるという関係がある。

逆単位格子ベクトル

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

とは、「実単位格子ベクトル

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

との間に

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

という関係が成立するようなベクトル」である。つまり逆単位格子行列の転置行列 transpose matrix は、実単位格子行列の逆行列 inverse matrix であり、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}^* & \mathbf{b}^* & \mathbf{c}^* \end{pmatrix}^t = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \end{pmatrix}^{-1}$$

という関係がある。したがって実単位格子から逆単位格子を求めるためには、3行3列の行列の逆行列を求めればよい。「掃き出し法」を使っても「判別式と余因子行列を使う方法」を使っても、「数値計算ライブラリ」を使っても、好きなように計算すれば良いが、前述のように決めた実単位格子行列の形：

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & 0 & 0 \\ a_y & b_y & 0 \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}$$

は、三角行列 triangular matrix あるいは斜線陣（エシュロン陣形 echelon form）と呼ばれるタイプのもので、掃き出し法あるいはガウスの消去法 Gaussian elimination と呼ばれる計算方法で容易に逆行列が求められる特殊な形式である。一般の行列に対する掃き出し法では「前進消去」と「後退代入」という2段階の手続きがとられるが、「行列の対角項の右上の側の行列要素がすべてゼロ」の三角行列では、以下のように、手計算の「掃き出し法」でも、前進消去の1段階だけで逆行列が求まる。

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} a_x & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ a_y & b_y & 0 & 0 & 1 & 0 \\ a_z & b_z & c_z & 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \text{ に対して、3行目から1行目の } (a_z/a_x) \text{ 倍を引き、2行目から1}$$

$$\text{行目の } (a_y/a_x) \text{ 倍を引けば } \left(\begin{array}{ccc|ccc} a_x & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & b_y & 0 & -a_y/a_x & 1 & 0 \\ 0 & b_z & c_z & -a_z/a_x & 0 & 1 \end{array} \right) \text{ となり、次に3行目から2行}$$

$$\text{目の } (b_z/b_y) \text{ 倍を引けば } \left(\begin{array}{ccc|ccc} a_x & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & b_y & 0 & -a_y/a_x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & c_z & -a_z/a_x + (b_z/b_y)(a_y/a_x) & -b_z/b_y & 1 \end{array} \right)$$

$$= \left(\begin{array}{ccc|ccc} a_x & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & b_y & 0 & -a_y/a_x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & c_z & (-a_z + a_y b_z/b_y)/a_x & -b_z/b_y & 1 \end{array} \right) \text{ となる。左側が対角行列 diagonal matrix}$$

になったので、1・2・3行目をそれぞれ $a_x \cdot b_y \cdot c_z$ で割れば

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & 0 & 1/a_x & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -a_y/a_x b_y & 1/b_y & 0 \\ 0 & 0 & 1 & (-a_z + a_y b_z / b_y) / a_x c_z & -b_z / b_y c_z & 1/c_z \end{array} \right) \text{になる。}$$

つまり、実単位格子行列 $(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) = \begin{pmatrix} a_x & 0 & 0 \\ a_y & b_y & 0 \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}$ の逆行列は

$$\begin{pmatrix} 1/a_x & 0 & 0 \\ -a_y/a_x b_y & 1/b_y & 0 \\ (-a_z + a_y b_z / b_y) / a_x c_z & -b_z / b_y c_z & 1/c_z \end{pmatrix} = \frac{1}{a_x b_y c_z} \begin{pmatrix} b_y c_z & 0 & 0 \\ -c_z a_y & c_z a_x & 0 \\ a_y b_z - a_z b_y & -a_x b_z & a_x b_y \end{pmatrix}$$

だから、その転置行列である逆単位格子行列は

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

である。

逆格子ベクトルと面間隔の数値を求める

「前述の方法で得た逆単位格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ 」と「反射指数 hkl で定義される逆格子ベクトル $\mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ 」との間の関係の具体的な内容は以下の通りである。

逆単位格子行列が

$$(\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ 0 & b_y^* & c_y^* \\ 0 & 0 & c_z^* \end{pmatrix}$$

であるから、逆格子ベクトルは

$$\mathbf{d}_{hkl}^* = \begin{pmatrix} d_{hkl,x}^* \\ d_{hkl,y}^* \\ d_{hkl,z}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ 0 & b_y^* & c_y^* \\ 0 & 0 & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ha_x^* + kb_x^* + lc_x^* \\ kb_y^* + lc_y^* \\ lc_z^* \end{pmatrix}$$

であり、面間隔の値は

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{d}_{hkl}^*|} = \frac{1}{\sqrt{d_{hkl,x}^{*2} + d_{hkl,y}^{*2} + d_{hkl,z}^{*2}}}$$

という計算で得られる。

反射指数 hkl と面間隔 d , 回折角 2θ のリストを作成する

実験で測定できる回折角 2θ の範囲は有限に限られているから、格子定数から「測定範囲内に出現しうるすべての反射指数 hkl と面間隔値 d , 回折ピークの位置 2θ のリスト」を生成できれば、文献に記載されている内容と自分の実験結果とを比較しやすくなる場合がある。このときに重要なのは、漏れのないリストを作成することである。必要なら結晶構造の対称性に基づく「消滅 extinction 則」や、反転対称 inversion symmetry (中心対称 centrosymmetry) をもつ構造の場合に成立する「フリーデル Friedel 則」などを利用して良いが、これらも数値的に処理しうることなので、まず一般の場合に使える方法について述べる。

反射指数 hkl としてどこからどこまで調べれば良いか

測定可能 2θ 範囲の下限 $2\theta_{\min}$ 以下に現れうる反射ピークは、照合の目的であれば調べなくても良いことになるが、これを除外しても計算の労力が著しく軽減されることは稀であるし、むしろ「測定できなかったこと」を知っておく方が良い。

ブラッグの式を変形して

$$d_{\max}^* = \frac{2 \sin \theta_{\max}}{\lambda}$$

の関係から逆格子ベクトルの長さの上限を決める。この後に $|\mathbf{d}_{hkl}^*| \leq d_{\max}^*$ を満たすすべての hkl の組み合わせを見つければ良い。

数値計算をする場合に問題となるのは、測定可能 2θ 範囲の上限 $2\theta_{\max}$ 以上の領域も事実上チェックしなければならないことである。余裕を見て探索範囲を広げようとするすると、急速に計算ステップが多くなり、コンピュータ上でも一時的に必要とされるメモリ領域が急速に肥大化する。

探索すべき hkl の範囲を制限するための簡単で確実な方法がある。

指数 hkl で指定される逆単位格子の数は逆格子ベクトルの長さ d_{hkl}^* の上限で決まるのだが、

$$h = -h_{\max}, -h_{\max} + 1, \dots, h_{\max} - 1, h_{\max}$$

$$k = -k_{\max}, -k_{\max} + 1, \dots, k_{\max} - 1, k_{\max}$$

$$l = -l_{\max}, -l_{\max} + 1, \dots, l_{\max} - 1, l_{\max}$$

の総数 $(2h_{\max} + 1) \times (2k_{\max} + 1) \times (2l_{\max} + 1)$ 個の逆単位格子が作る「逆空間の中での平行六面体」を考えれば、逆格子ベクトルがつくる半径 d_{\max}^* の球に外接するものを求めればよい。直方 orthrhombic 系でない場合には一見難しそうに見えるが、このためには、実空間の格子定数 a, b, c を使って、

$$h_{\max} = \lfloor ad_{\max}^* \rfloor$$

$$k_{\max} = \lfloor bd_{\max}^* \rfloor$$

$$l_{\max} = \lfloor cd_{\max}^* \rfloor$$

とすれば良いだけである。ここで $\lfloor x \rfloor$ の記号は床関数 floor function と呼ばれ、実数 x を超えない最大の整数（ガウス Gauss 記号と呼ばれる角カッコ表記、「小数点以下切捨て」と同じ）を意味し、どのような環境でも簡単に実行できるはずである。

「逆格子ベクトルの長さ」という理解しにくい概念の使用を避けるためには

$$h_{\max} = \left\lfloor \frac{2a \sin \theta_{\max}}{\lambda} \right\rfloor$$

$$k_{\max} = \left\lfloor \frac{2b \sin \theta_{\max}}{\lambda} \right\rfloor$$

$$l_{\max} = \left\lfloor \frac{2c \sin \theta_{\max}}{\lambda} \right\rfloor$$

と書き換えても良いが、このように書き換えた表現をそのまま使うと unnecessary 計算ステップが増える。

上述の関係は、三斜晶系であっても厳密に成立する。「実空間の中で原点から格子面までの距離が逆格子ベクトルで記述される」と同じことで、逆空間の中では原点から逆格子面までの距離が実格子ベクトルで記述される。この方法で「 h, k, l の取りうる数字で最も大きいもの」がすぐにわかるので、三次元探索のためのリスト作成が目的でなくても、知っておくと良いだろう。

もちろん平行六面体のカドの部分は、内接する半径 d_{\max}^* の球からはみだすが、表計算ソフトウェアの多くが備えている「特定の項目が昇順 ascending order になるように同時に複数の項目を並び替える」（ソーティング）機能を利用して切り捨てることにしても苦にはならないだろう。