# 圧電効果と圧電基本式　その3（完）

2023.2.17　　鈴木　実

# 5　圧電効果

## 5.1　圧電効果と圧電逆効果

イオン性結晶の場合，基本単位胞の中に符号の異なるイオンが含まれているので，基本単位胞の中に有限な大きさの電気双極子をもてば，全体として分極をもつことになる．通常は，物質表面の電荷が中和して分極は表に現れないが，このような結晶を熱すると，物質表面の中和電荷が散逸して消失することにより分極が生じる．これを焦電効果といい，焦電効果を示す物質を焦電体 (pyroelectric) という．

自然な状態では分極をもたない結晶であっても，外部から応力を加えると分極を生じる場合がある．このような現象を圧電効果といい，圧電効果を示す物質は圧電体 (piezoelectric) という．焦電体も圧電効果を示す [1, 2].

これまで，応力テンソルあるいはボイト (Voigt) 表記の応力ベクトルを $\sigma_{ij}$ または $\sigma_j$ で表し，歪テンソルあるいはボイト表記の歪ベクトルを $\epsilon_{ij}$ または $\epsilon_j$ で表してきた [3, 4]．一方，圧電効果を扱う専門書などでは慣例的に，応力には 2 階のテンソル $T_{ij}$ または 6 次元ベクトル $T_i$ が，歪には 2 階のテンソル $S_{ij}$ または 6 次元ベクトル $S_i$ が使用されてきたが，これは，温度やエントロピーに慣例的に使われてきた $T$ や $S$ と混同される場合がある．そこで，熱力学の計算が終わるところまでは，今まで用いてきた $\sigma_{ij}$ と $\epsilon_{ij}$ を用いることにする．

$\mathbf{E}$ を電場，$\mathbf{D}$ を電束密度とする．そのとき，圧電効果は，

$$D_i = \sum_{j,k} d_{ijk}\sigma_{jk} \tag{1}$$

と表される．ここで，$d_{ijk}$ を圧電定数という．

応力がないときでも，圧電体に電場を加えると，歪が生じる．この現象を圧電逆効果という．この効果は同じ圧電定数を用いて，

$$\epsilon_{jk} = \sum_{i} d_{ijk}E_i \tag{2}$$

と表される．

実際には，電場と応力が存在するときにも圧電効果は現れる．そのような状態における圧電効果を表す式を圧電基本式という．次節でその圧電基本式を導く．

## 5.2　圧電基本式

### 5.2.1　熱力学的関係式

圧電効果で扱われる電場，電束密度，歪，応力の間の関係は熱力学的関係式の枠内で決まる．これらの関係式は，独立変数の組み合わせに依存するため，必要な熱力学関数を定義する必要がある．以下では，4 種類の熱力学関数をもとに，圧電基本式を導く．

熱力学第一の法則より，

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W \tag{3}$$

である．ここで，$U$ は内部エネルギーである．$\mathrm{d}Q$ は対象としている物体に流入する熱量，$\mathrm{d}W$ は物体が外部に対して働いた仕事である．$T$ を温度，$S$ をエントロピーとすると，$\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S$ である．電場 $E_i$（電場ベクトル $\mathbf{E}$ の $x_i$ 成分，以下同様），電束密度 $D_i$， 応力 $\sigma_{ij}$，および歪 $\epsilon_{ij}$ がある場合，これらの物理的な外部の力は物質の微小部分に対して仕事をしているので，

$$\mathrm{d}W = -\sum_{i,j} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} - \sum_i E_i\,\mathrm{d}D_i \tag{4}$$

とすることができる．これを式 (3) に代入すると，

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + \sum_{i,j} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} + \sum_i E_i\,\mathrm{d}D_i \tag{5}$$

となる．これから，ヘルムホルツの自由エネルギー $F$ は

$$F = U - TS \tag{6}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{d}F &= \mathrm{d}U - S\,\mathrm{d}T - T\,\mathrm{d}S \\ &= -S\,\mathrm{d}T + \sum_{i,j} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} + \sum_i E_i\,\mathrm{d}D_i \end{aligned} \tag{7}$$

である．独立な変数は $T$，$\epsilon_{ij}$，$D_i$ である[*1]．

ギッブスの自由エネルギー $G$ は

$$G = F - \sum_{i,j} \sigma_{ij}\epsilon_{ij} - \sum_k E_k D_k \tag{8}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G &= \mathrm{d}F - \sum_{i,j}(\sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} + \epsilon_{ij}\,\mathrm{d}\sigma_{ij}) - \sum_i (E_i\,\mathrm{d}D_i + D_i\,\mathrm{d}E_i) \\ &= -S\,\mathrm{d}T - \sum_{i,j} \epsilon_{ij}\,\mathrm{d}\sigma_{ij} - \sum_i D_i\,\mathrm{d}E_i \end{aligned} \tag{9}$$

である．独立変数は，$T$，$\sigma_{ij}$，$E_i$ となる．この二つの熱力学関数の他に，$T$，$\epsilon_{ij}$，$E_i$ を独立変数とする熱力学関数 $\Phi$ と，$T$，$\sigma_{ij}$，$D_i$ を独立変数とする熱力学関数 $\Psi$ をルジャンドル変換によって以下のように導入する．すなわち，

$$\Phi = F - \sum_i E_i D_i \tag{10}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\Phi &= -S\,\mathrm{d}T + \sum_{i,j} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} + \sum_i E_i\,\mathrm{d}D_i - \sum_i (E_i\,\mathrm{d}D_i + D_i\,\mathrm{d}E_i) \\ &= -S\,\mathrm{d}T + \sum_{i,j} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} - \sum_i D_i\,\mathrm{d}E_i \end{aligned} \tag{11}$$

$$\Psi = F - \sum_{i,j} \sigma_{ij}\epsilon_{ij} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\Psi &= -S\,\mathrm{d}T + \sum_{i,j} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} + \sum_i E_i\,\mathrm{d}D_i - \sum_{i,j} (\sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} + \epsilon_{ij}\,\mathrm{d}\sigma_{ij}) \\ &= -S\,\mathrm{d}T - \sum_{i,j} \epsilon_{ij}\,\mathrm{d}\sigma_{ij} + \sum_i E_i\,\mathrm{d}D_i \end{aligned} \tag{13}$$

[*1] 自然な変数ともいわれる．独立変数というと実体がわかりにくいが，実際には，外部から制御できる物理量を指す．たとえば，電場 $\mathbf{E}$ は外部から印加することにより制御できるが，電束密度 $\mathbf{D}$ の制御は通常は困難である．同様に，磁場 $\mathbf{H}$ は外部から制御可能であるが，$\mathbf{B}$ の制御は困難である．したがって，このような外部から制御できる物理量を変数に選ぶ，というのが自然な変数の意味である．一般的な考え方としては，対象とする系がもつ自然な物理量を変数とするように熱力学関数は選ばれる．

以下では温度が一定として，上の熱力学関数から温度 $T$ に関係する部分を省略する．そうすると，

$$\mathrm{d}G = -\sum_{i,j} \epsilon_{ij}\,\mathrm{d}\sigma_{ij} - \sum_{i} D_i\,\mathrm{d}E_i \tag{14}$$

$$\mathrm{d}\Phi = \sum_{i,j} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} - \sum_{i} D_i\,\mathrm{d}E_i \tag{15}$$

$$\mathrm{d}\Psi = -\sum_{i,j} \epsilon_{ij}\,\mathrm{d}\sigma_{ij} + \sum_{i} E_i\,\mathrm{d}D_i \tag{16}$$

$$\mathrm{d}F = \sum_{i,j} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\epsilon_{ij} + \sum_{i} E_i\,\mathrm{d}D_i \tag{17}$$

とすることができる．式 (14)〜(17) から，$\mathrm{d}G$，$\mathrm{d}\Phi$，$\mathrm{d}\Psi$，および $\mathrm{d}F$ は全微分であるから以下の式が成り立つ．

$$\epsilon_{ij} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}}\right)_E, \qquad D_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial E_i}\right)_\sigma \tag{18}$$

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_E, \qquad D_i = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial E_i}\right)_\epsilon \tag{19}$$

$$\epsilon_{ij} = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \sigma_{ij}}\right)_D, \qquad E_i = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial D_i}\right)_\sigma \tag{20}$$

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial F}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_D, \qquad E_i = \left(\frac{\partial F}{\partial D_i}\right)_\epsilon \tag{21}$$

式 (18)〜(21) 左辺各項の全微分を取ると以下の式になる．
$G$ において，

$$\mathrm{d}\epsilon_{ij} = \sum_{kl} \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_E \mathrm{d}\sigma_{kl} + \sum_{k} \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_\sigma \mathrm{d}E_k \tag{22}$$

$$\mathrm{d}D_i = \sum_{jk} \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_E \mathrm{d}\sigma_{jk} + \sum_{j} \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\sigma \mathrm{d}E_j \tag{23}$$

$\Phi$ において，

$$\mathrm{d}\sigma_{ij} = \sum_{kl} \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}\right)_E \mathrm{d}\epsilon_{kl} + \sum_{k} \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_k}\right)_\epsilon \mathrm{d}E_k \tag{24}$$

$$\mathrm{d}D_i = \sum_{jk} \left(\frac{\partial D_i}{\partial \epsilon_{jk}}\right)_E \mathrm{d}\epsilon_{jk} + \sum_{j} \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\epsilon \mathrm{d}E_j \tag{25}$$

$\Psi$ において，

$$\mathrm{d}\epsilon_{ij} = \sum_{kl} \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_D \mathrm{d}\sigma_{kl} + \sum_{k} \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial D_k}\right)_\sigma \mathrm{d}D_k \tag{26}$$

$$\mathrm{d}E_i = \sum_{jk} \left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_D \mathrm{d}\sigma_{jk} + \sum_{j} \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_\sigma \mathrm{d}D_j \tag{27}$$

$F$ において，

$$\mathrm{d}\sigma_{ij} = \sum_{kl} \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}\right)_D \mathrm{d}\epsilon_{kl} + \sum_{k} \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_k}\right)_\epsilon \mathrm{d}D_k \tag{28}$$

$$\mathrm{d}E_i = \sum_{kl} \left(\frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{kl}}\right)_D \mathrm{d}\epsilon_{kl} + \sum_{j} \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_\epsilon \mathrm{d}D_j \tag{29}$$

となる．

式 (22)〜(29) の全微分の関係式における偏微分の係数には，歪テンソルと応力テンソルの間の関係，すなわち，$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl}\epsilon_{kl}$ と $\epsilon_{ij} = \sum_{kl} s_{ijkl}\sigma_{kl}$ の関係から，以下の式が成り立つ．すなわち，式 (22)，式 (24)，式 (26)，式 (28) において，

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_E = s^E_{ijkl}, \qquad \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}\right)_E = c^E_{ijkl}, \tag{30}$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_D = s^D_{ijkl}, \qquad \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}\right)_D = c^D_{ijkl}, \tag{31}$$

である．$c_{ijkl}$ は弾性率テンソル，$s_{ijkl}$ は弾性コンプライアンステンソルである．さらに，式 (23)，式 (25)，式 (27)，式 (29) において，$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij}E_j$，$E_i = \sum_j \beta_{ij}D_j$ という関係から，

$$\left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\sigma = \varepsilon^\sigma_{ij}, \qquad \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\epsilon = \varepsilon^\epsilon_{ij}, \tag{32}$$

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_\epsilon = \beta^\sigma_{ij}, \qquad \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_\sigma = \beta^\epsilon_{ij} \tag{33}$$

である．$\varepsilon_{ij}$ は誘電率テンソル，$\beta_{ij}$ は逆誘電率テンソルである．

次に，式 (22)〜(29) における偏微分の係数は，式 (18)〜(21) を通して関係があり，独立ではない．式 (22)〜式 (29) において，式 (18)〜(21) を偏微分すると，

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_\sigma = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_k \partial \sigma_{ij}}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \sigma_{ij} \partial E_k}\right) = \left(\frac{\partial D_k}{\partial \sigma_{ij}}\right)_E \tag{34}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_k}\right)_\epsilon = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E_k \partial \epsilon_{ij}}\right) = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \epsilon_{ij} \partial E_k}\right) = -\left(\frac{\partial D_k}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_E \tag{35}$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial D_k}\right)_\sigma = -\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial D_k \partial \sigma_{ij}}\right) = -\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_{ij} \partial D_k}\right) = -\left(\frac{\partial E_k}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_E \tag{36}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_k}\right)_\epsilon = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial D_k \partial \epsilon_{ij}}\right) = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \epsilon_{ij} \partial D_k}\right) = \left(\frac{\partial E_k}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_E \tag{37}$$

となる．

以上の式から次のことがわかる．すなわち，応する添字が等しいとき，式 (34) から，対式 (22) の第 2 項の係数と式 (21) の第 1 項の係数は等しい．同じく，式 (35) から，式 (24) の第 2 項の係数と式 (25) の第 1 項の係数は絶対値が等しく符号が反対である．式 (36) から，式 (26) の第 2 項の係数と式 (27) の第 1 項の係数は絶対値が等しく符号が反対である．式 (37) から，式 (28) の第 2 項の係数と式 (29) の第 1 項の係数は等しい．以上の係数は，電気機械結合に関係する部分である．

以上の関係の他にも，以下のような関係がある．式 (22) と式 (26) の係数の間には，式 (32) から，

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_\sigma = \sum_m \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial D_m}\right)_\sigma \left(\frac{\partial D_m}{\partial E_k}\right)_\sigma = \sum_m \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial D_m}\right)_\sigma \varepsilon^\sigma_{mk} \tag{38}$$

式 (24) と式 (28) の係数の間には，式 (32) から，

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_k}\right)_\epsilon = \sum_m \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_m}\right)_\epsilon \left(\frac{\partial D_m}{\partial E_k}\right)_\epsilon = \sum_m \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_m}\right)_\epsilon \varepsilon^\epsilon_{mk} \tag{39}$$

式 (23) と式 (25) の係数の間には，式 (30) から，

$$\left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_E = \sum_m \left(\frac{\partial D_i}{\partial \epsilon_{lm}}\right)_E \left(\frac{\partial \epsilon_{lm}}{\partial \sigma_{jk}}\right)_E = \sum_m \left(\frac{\partial D_i}{\partial \epsilon_{lm}}\right)_E s^E_{lmjk} \tag{40}$$

同様に，式 (25)，式 (23)，式 (30) から，

$$\left(\frac{\partial D_i}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_E = \sum_m \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{lm}}\right)_E \left(\frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial \epsilon_{jk}}\right)_E = \sum_m \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{lm}}\right)_E c^E_{lmjk} \tag{41}$$

式 (26)，式 (22)，式 (33) から，

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial D_k}\right)_\sigma = \sum_m \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_m}\right)_\sigma \left(\frac{\partial E_m}{\partial D_k}\right)_\sigma = \sum_m \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_m}\right)_\sigma \beta^\sigma_{mk} \tag{42}$$

式 (27)，式 (29)，式 (31) から，

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_D = \sum_m \left(\frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{lm}}\right)_D \left(\frac{\partial \epsilon_{lm}}{\partial \sigma_{jk}}\right)_D = \sum_m \left(\frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{lm}}\right)_D s^D_{lmjk} \tag{43}$$

式 (28)，式 (24)，式 (33) から，

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_k}\right)_\epsilon = \sum_m \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_m}\right)_\epsilon \left(\frac{\partial E_m}{\partial D_k}\right)_\epsilon = \sum_m \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_m}\right)_\epsilon \beta^\epsilon_{mk} \tag{44}$$

式 (29)，式 (27)，式 (31) から，

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{jk}}\right)_D = \sum_m \left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_{lm}}\right)_D \left(\frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial \epsilon_{jk}}\right)_D = \sum_m \left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_{lm}}\right)_D c^D_{lmjk} \tag{45}$$

以上の関係式において，弾性率テンソル $c_{ijkl}$，弾性コンプライアンステンソル $s_{ijkl}$ や，誘電率テンソル $\varepsilon_{ij}$，逆誘電率テンソル $\beta_{ij}$ は符号が正と考えてよいので，各式は，符号が等しい一組の電気機械結合係数を示している．すなわち，式 (38) から，式 (22) の第 2 項の係数と式 (26) の第 2 項の係数は同符号である．さらに，式 (39) から，式 (24) の第 2 項の係数と式 (28) の第 2 項の係数は同符号である．同様にして，式 (40) から，式 (23) の第 1 項の係数と式 (25) の第 1 項の係数は同符号である．式 (43) から，式 (27) の第 1 項の係数と式 (29) の第 1 項の係数は同符号である．一方，式 (41) は式 (40) の変形，式 (42) は式 (38) の変形，式 (44) は式 (39) の変形，式 (45) は式 (43) の変形である．

異なる熱力学関数において定義されたそれぞれの偏微分係数にも一定の関係がある．たとえば，熱力学関数 $G$ における $(\partial D_i/\partial E_j)_\sigma$ と熱力学関数 $\Phi$ における $(\partial D_i/\partial E_j)_\epsilon$ と式 (46) のような関係がある[*2]．$F$ と $\Psi$，$\Phi$ と

[*2] 熱力学関数 $G$ の独立変数は $E$ と $\sigma$ である．一方，式 (23)，(22) から，$D = (\partial G/\partial E)_\sigma$ と $\epsilon = (\partial G/\partial \sigma)_E$ は，$E$ と $\sigma$ の従属変数である．式 (46) 左辺の $(\partial D_i/\partial E_j)_\sigma$ は，$\sigma$ が一定という条件の下での偏微分である．このとき $\epsilon$ は，$\sigma$ と $E_j$ の従属変数であったものが，$\sigma$ が固定されるので $E_j$ 単独の従属変数となる．そうすると，$(\partial D_i/\partial E_j)_\sigma$ は，$\sigma$ 一定での $E_j$ に関する偏微分であると同時に，見方を変えれば，$D$ を $E_j$ と $\epsilon(E_j)$ の関数 $D(E_j, \epsilon)$ とみなして，これを $E_j$ で偏微分したものと同じであると考えてよい．一般に，$D_i$ が陽に $\epsilon$ を含む場合の $E_j$ に関する偏微分は，

$$\left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\epsilon + \sum_{lm} \left(\frac{\partial D_i}{\partial \epsilon_{lm}}\right) \left(\frac{\partial \epsilon_{lm}}{\partial E_j}\right)$$

となる．ここで，$D_i = (\partial G/\partial E_i)_\sigma = (\partial \Phi/\partial E_i)_\epsilon$ であるから，右辺第 1 項は，式 (25) の第 2 項に等しく，結局，式 (46) が成り立つことがわかる．

このことを式 (23) から直線的に導くことができる．式 (23) は熱力学関数 $G$ から導かれており，独立変数は $E_j$ と $\sigma_{jk}$ である．これを，独立変数 $E_j$ と従属変数 $\epsilon_{kl}(E_j)$ の関数とみなすことにする．このとき，$\sigma_{kl}$ はパラメータとして扱われる．$E_k$ $(k \neq j)$ を定数として，$\mathrm{d}E_k = 0$ $(k \neq j)$ である．式 (23) の両辺を $\epsilon$ 一定の条件の下で $\mathrm{d}E_j$ で割ると次式となる．

$$\left(\frac{\partial D^\sigma_i}{\partial E_j}\right)_\epsilon = \sum_{lm} \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{lm}}\right)_E \left(\frac{\partial \sigma_{lm}}{\partial E_j}\right) + \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\sigma$$

この式の左辺においては，$E_j$ と $\epsilon_{ij}$ を独立変数と考えてよいので，熱力学関数 $\Phi$ に由来する偏微分係数である．ここで，式 (34)，(35) から $(\partial D_k/\partial \sigma_{ij})$ と $(\partial \sigma_{ij}/\partial E_k)$ を代入すると，

$$\left(\frac{\partial D^\sigma_i}{\partial E_j}\right) = -\sum_{lm} \left(\frac{\partial \epsilon_{lm}}{\partial E_i}\right)_\sigma \left(\frac{\partial D_j}{\partial \epsilon_{lm}}\right)_E + \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\sigma$$

となる．ここで，両辺の $i$ と $j$ を交換し，その後で，式 (52) の対称性，すなわち $(\partial D_i/\partial Ej) = (\partial D_j/\partial Ei)$ を用いると，

$$\left(\frac{\partial D^\sigma_i}{\partial E_j}\right) = -\sum_{lm} \left(\frac{\partial \epsilon_{lm}}{\partial E_j}\right)_\sigma \left(\frac{\partial D_i}{\partial \epsilon_{lm}}\right)_E + \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\sigma$$

となる．すなわち，式 (46) が得られる．

$F$，$G$ と $\Psi$ の間においても，同様に以下のような関係が導かれる．

$$\left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\epsilon + \sum_{kl}\left(\frac{\partial D_i}{\partial \epsilon_{kl}}\right)\left(\frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial E_j}\right) \tag{46}$$

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_\epsilon = \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_\sigma + \sum_{kl}\left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_{kl}}\right)\left(\frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial D_j}\right) \tag{47}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}\right)_E = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}\right)_D + \sum_{l}\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_l}\right)\left(\frac{\partial D_l}{\partial \epsilon_{kl}}\right) \tag{48}$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_E = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_D + \sum_{l}\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial D_l}\right)\left(\frac{\partial D_l}{\partial \epsilon_{kl}}\right) \tag{49}$$

また，誘電率テンソル，弾性率テンソル，弾性コンプライアンステンソルの添字の対称性に関しても，式 (30) と (31)，および (32) と式 (33) から以下の式が成り立つ．

$$s_{ijkl} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \sigma_{kl}\partial \sigma_{ij}}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \sigma_{ij}\partial \sigma_{kl}}\right) = \left(\frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial \sigma_{ij}}\right) = s_{klij} \tag{50}$$

$$c_{ijkl} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon_{kl}\partial \epsilon_{ij}}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon_{ij}\partial \epsilon_{kl}}\right) = \left(\frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \epsilon_{ij}}\right) = c_{klij} \tag{51}$$

式 (32) から，

$$\varepsilon_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_\sigma = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_j\partial E_i}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i\partial E_j}\right) = \left(\frac{\partial D_j}{\partial E_i}\right)_\sigma = \varepsilon_{ji} \tag{52}$$

$$\beta_{ij} = \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_\epsilon = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial D_j\partial D_i}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial D_i\partial D_j}\right) = \left(\frac{\partial E_j}{\partial D_i}\right)_\sigma = \beta_{ji} \tag{53}$$

すなわち，誘電率テンソル，逆誘電率テンソルにおいては，2 個の添字の間で対称性が成り立ち，弾性率テンソル，弾性コンプライアンステンソルにおいては，前 2 個の添字と後 2 個の添字の間の対称性が成り立つことがわかる．後者の対称性についてはすでに述べた．

### 5.2.2 圧電基本式

式 (22)〜(29) の全微分式において，変数が十分小さいときは，変数間の関係は線形であるとみなしてよい．すなわち，積分すると，全微分の関係式は線形式になる．さらに，

$$\left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_E = d_{ijk} \qquad \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_\sigma = d_{kij}, \tag{54}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial E_k}\right)_\epsilon = -e_{kij} \qquad \left(\frac{\partial D_i}{\partial \epsilon_{jk}}\right)_E = e_{ijk}, \tag{55}$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial D_k}\right)_\sigma = g_{kij} \qquad \left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_D = -g_{ijk} \tag{56}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_k}\right)_\epsilon = -h_{kij}, \qquad \left(\frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{jk}}\right)_D = -h_{ijk}, \tag{57}$$

とおき，式 (30)〜(33) を代入し，式 (34)〜(37) の関係を用いると，以下の式が得られる．

$G(\sigma, E)$ から

$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} s^E_{ijkl}\ \sigma_{kl} + \sum_k d_{kij}\ E_k \tag{58}$$

$$D_i = \sum_{jk} d_{ijk}\ \sigma_{jk} + \sum_j \varepsilon^\sigma_{ij}\ E_j \tag{59}$$

$\Phi(\epsilon, E)$ から

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c^E_{ijkl}\ \epsilon_{kl} - \sum_k e_{kij}\ E_k \tag{60}$$

$$D_i = \sum_{jk} e_{ijk}\ \epsilon_{jk} + \sum_j \varepsilon^{\epsilon}_{ij}\ E_j \tag{61}$$

$\Psi(\sigma, D)$ から

$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} s^D_{ijkl}\ \sigma_{kl} + \sum_k g_{kij}\ D_k \tag{62}$$

$$\sigma_i = -\sum_{jk} g_{ijk}\ \sigma_{jk} + \sum_j \beta^{\sigma}_{ij}\ D_j \tag{63}$$

$F(\epsilon, D)$ から

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c^D_{ijkl}\ \epsilon_{kl} - \sum_k h_{kij}\ D_k \tag{64}$$

$$E_i = -\sum_{kl} h_{ijk}\ \epsilon_{jk} + \sum_j \beta^{\epsilon}_{ij}\ D_k \tag{65}$$

以上の 4 組の関係式を圧電基本式といい，$d_{ijk}$，$e_{ijk}$，$g_{ijk}$，$h_{ijk}$ を圧電定数という．圧電定数をボイト表記にしたときに明確であるが，式 (54)〜(57) の四つの対は互いに転置行列になっている．4 組の圧電基本式の中で，電気機械結合定数に $d_{ijk}$ を用いる圧電基本式の組を $d$ 形式，$e_{ijk}$ を用いる圧電基本式の組を $e$ 形式，$g_{ijk}$ を用いる圧電基本式の組を $g$ 形式，$h_{ijk}$ を用いる圧電基本式の組を $h$ 形式という．

式 (22) と式 (23) から圧電効果と圧電逆効果に使われる係数は同じ圧電定数テンソルであることがわかる．ただし，圧電逆効果のときの圧電定数テンソルの添字が等式の変数の順の $d_{ijk}$ にならずに慣例的に $d_{kij}$ と使われることに注意を要する（転置行列であることを示している.）

4 種の電気機械結合定数は互いに関係している．実際，式 (38)〜(45) を圧電基本式の定数を用いて表すと，

$$d_{kij} = g_{mij}\varepsilon^{\sigma}_{mk}, \qquad e_{kij} = h_{mij}\varepsilon^{\epsilon}_{mk} \tag{66}$$

$$d_{ijk} = e_{ilm}s^E_{lmjk} \qquad e_{ijk} = d_{ilm}c^E_{lmjk} \tag{67}$$

$$g_{ijk} = d_{mij}\beta^{\sigma}_{mk} \qquad g_{ijk} = h_{ilm}s^D_{lmjk} \tag{68}$$

$$h_{ijk} = e_{ijm}\beta^{\epsilon}_{mk} \qquad h_{ijk} = g_{ilm}c^D_{lmjk} \tag{69}$$

となる．

式 (46)〜(49) に関しても，

$$\varepsilon^{\sigma}_{ij} = \varepsilon^{\epsilon}_{ij} + \sum_{kl} e_{ikl}d_{jkl} \qquad \beta^{\epsilon}_{lm} = \beta^{\sigma}_{ij} + \sum_{lm} g_{ilm}h_{jlm} \tag{70}$$

$$c^E_{ijkl} = c^D_{ijkl} + \sum_m h_{mij}e_{mkl} \qquad s^E_{ijkl} = s^D_{ijkl} + \sum_m g_{mij}d_{mkl} \tag{71}$$

となる．

### 5.2.3 圧電基本式の行列表示

圧電材料の専門分野で用いられている用語を使用すると，歪テンソルは $S_{ij}$，応力テンソルは $T_{ij}$ であり，かつボイト表記を用いると，歪テンソルと応力テンソルは，それぞれ 6 次元のベクトル $S_n$，$T_n$ となり，4 階の

テンソル $c_{ijkl}$ と $s_{ijkl}$ は 6 次正方行列 $c_{nm}$ と $s_{nm}$ になり，圧電定数テンソル $d_{ijk}$，$e_{ijk}$，$g_{ijk}$，$h_{ijk}$ は $(3\times 6)$ 行列になる．そのとき，式 (58)〜(65) は以下のように表される．
$G(\sigma,E)$ から

$$S_n = \sum_m s^E_{nm}\ T_m + \sum_k d_{kn}\ E_k \tag{72}$$

$$D_i = \sum_m d_{im}\ T_m + \sum_j \varepsilon^T_{ij}\ E_j \tag{73}$$

$\Phi(\epsilon,E)$ から

$$T_n = \sum_{kl} c^E_{nm}\ S_m - \sum_k e_{kn}\ E_k \tag{74}$$

$$D_i = \sum_m e_{im}\ S_m + \sum_j \varepsilon^S_{ij}\ E_j \tag{75}$$

$\Psi(\sigma,D)$ から

$$S_n = \sum_m s^D_{nm}\ T_m + \sum_k g_{kn}\ D_k \tag{76}$$

$$E_i = -\sum_m g_{im}\ T_m + \sum_j \beta^T_{ij}\ D_j \tag{77}$$

$F(\epsilon,D)$ から

$$T_n = \sum_{kl} c^D_{nm}\ S_m - \sum_k h_{kn}\ D_k \tag{78}$$

$$E_i = -\sum_{kl} h_{in}\ S_n + \sum_j \beta^S_{ij}\ D_j \tag{79}$$

となる．以上の 4 組の圧電基本式は，互いに変換することが可能である．成分の間の関係ではわかりにくいので，ベクトルを太字で表し，行列を tilde をつけて表すことにする．そうすると，式 (72)〜(79) は以下のようになる．すなわち，
$G(\sigma,E)$ から

$$\mathbf{S} = \tilde{s}^E\ \mathbf{T} + {}^{\mathrm{t}}\tilde{d}\ \mathbf{E} \tag{80}$$

$$\mathbf{D} = \tilde{d}\ \mathbf{T} + \tilde{\varepsilon}^T\ \mathbf{E} \tag{81}$$

$\Phi(\epsilon,E)$ から

$$\mathbf{T} = \tilde{c}^E\ \mathbf{S} - {}^{\mathrm{t}}\tilde{e}\ \mathbf{E} \tag{82}$$

$$\mathbf{D} = \tilde{e}\ \mathbf{S} + \tilde{\varepsilon}^S\ \mathbf{E} \tag{83}$$

$\Psi(\sigma,D)$ から

$$\mathbf{S} = \tilde{s}^D\ \mathbf{T} + {}^{\mathrm{t}}\tilde{g}\ \mathbf{D} \tag{84}$$

$$\mathbf{E} = -\tilde{g}\ \mathbf{T} + \tilde{\beta}^T\ \mathbf{D} \tag{85}$$

$F(\epsilon,D)$ から

$$\mathbf{T} = \tilde{c}^D\ \mathbf{S} - {}^{\mathrm{t}}\tilde{h}\ \mathbf{D} \tag{86}$$

$$\mathbf{E} = -\tilde{h}\ \mathbf{S} + \tilde{\beta}^S\ \mathbf{D} \tag{87}$$

となる．

式 (80) と式 (81) からそれ以下の式が次のようにして導くことができる．

まず，式 (80) に左から $\tilde{c}^E = (\tilde{s}^E)^{-1}$ を掛けて少し変形すると，

$$\mathbf{T} = \tilde{c}^E\ \mathbf{S} - \tilde{c}^E\ {}^{\mathrm{t}}\tilde{d}\ \mathbf{E} = \tilde{c}^E\ \mathbf{S} - {}^{\mathrm{t}}\tilde{e}\ \mathbf{E} \tag{88}$$

となり，式 (82) に一致する．ただし，式 (67) の ${}^{\mathrm{t}}\tilde{e} = {}^{\mathrm{t}}(\tilde{d}\tilde{c}^E) = \tilde{c}^{E\mathrm{t}}\tilde{d}$ を代入した．

次に，式 (88) の第 1 式を式 (81) に代入すると，

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \tilde{d}(\tilde{c}^E\ \mathbf{S} - \tilde{c}^E\ {}^{\mathrm{t}}\tilde{d}\ \mathbf{E}) + {}^{\mathrm{t}}\tilde{\varepsilon}^T\ \mathbf{E}\\ &= \tilde{d}\ \tilde{c}^E\ \mathbf{S} + (-\tilde{d}\tilde{c}^{E\mathrm{t}}\tilde{d} + \tilde{\varepsilon}^T)\ \mathbf{E}\\ &= \tilde{e}\ \mathbf{S} + (-\tilde{e}\ {}^{\mathrm{t}}\tilde{d} + \tilde{\varepsilon}^T)\ \mathbf{E}\\ &= \tilde{e}\ \mathbf{S} + \tilde{\varepsilon}^S\ \mathbf{E}\end{aligned} \tag{89}$$

となる．これは式 (83) である．ただし，式 (67) と式 (70) を用いた．

式 (83) に左から $\tilde{\beta}^S = (\tilde{\varepsilon}^S)^{-1}$ を掛けると，

$$\tilde{\beta}^S\ \mathbf{D} = \tilde{\beta}^S\ \tilde{e}\ \mathbf{S} + \mathbf{E}$$

となり，これから，

$$\mathbf{E} = -\tilde{\beta}^S\ \tilde{e}\ \mathbf{S} + \tilde{\beta}^S\ \mathbf{D} = -\tilde{h}\ \mathbf{S} + \tilde{\beta}^S\ \mathbf{D} \tag{90}$$

となり，式 (87) が導かれる．ただし，式 (69) の $\tilde{h} = \tilde{\beta}^S\ \tilde{e}$ を用いた．

式 (90) の第 2 式を式 (82) に代入すると，

$$\begin{aligned}\mathbf{T} &= \tilde{c}^E\mathbf{S} - \tilde{e}(-\tilde{h}\ \mathbf{S} + \tilde{\beta}^S\ \mathbf{D}) = (\tilde{c}^E + {}^{\mathrm{t}}\tilde{e}\ \tilde{h})\mathbf{S} - {}^{\mathrm{t}}\tilde{e}\ \tilde{\beta}^S\ \mathbf{D}\\ &= \tilde{c}^D\ \mathbf{S} - {}^{\mathrm{t}}\tilde{h}\ \mathbf{D}\end{aligned} \tag{91}$$

となり，式 (86) を得る．ただし，式 (69) の $\tilde{h} = \tilde{\beta}^S\ \tilde{e}$，式 (71) の $\tilde{c}^D = \tilde{c}^E + \tilde{e}\ \tilde{h}$ を用いた．

式 (91) に左から $\tilde{s}^D = (\tilde{c}^D)^{-1}$ を掛けて，

$$\mathbf{S} = \tilde{s}^D\ \mathbf{T} + \tilde{s}^D\ {}^{\mathrm{t}}\tilde{h}\ \mathbf{D} = \tilde{s}^D\ \mathbf{T} + {}^{\mathrm{t}}\tilde{g}\ \mathbf{D} \tag{92}$$

となり，式 (84) を得る．ただし，式 (68) の ${}^{\mathrm{t}}\tilde{g} = \tilde{s}^D\ {}^{\mathrm{t}}\tilde{h}$ を用いた．これを式 (87) に代入すると，

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= -\tilde{h}(\tilde{s}^D\ \mathbf{T} + {}^{\mathrm{t}}\tilde{g}\ \mathbf{D}) + \tilde{\beta}^S\ \mathbf{D} = -\tilde{h}\tilde{s}^D\ \mathbf{T} - \tilde{h}\ {}^{\mathrm{t}}\tilde{g}\ \mathbf{D} + \tilde{\beta}^S\ \mathbf{D} = -\tilde{h}\tilde{s}^D\ \mathbf{T} + (-\tilde{h}\ {}^{\mathrm{t}}\tilde{g} + \tilde{\beta}^S)\mathbf{D}\\ &= -\tilde{g}\ \mathbf{T} + \tilde{\beta}^T\mathbf{D}\end{aligned} \tag{93}$$

となり，式 (86) を得る．ただし，式 (68) の $\tilde{g} = \tilde{h}\ \tilde{s}^D$，式 (70) の $\tilde{\beta}^T = \tilde{\beta}^S - \tilde{h}\ {}^{\mathrm{t}}\tilde{g}$ を用いた．以上により，4 組の圧電基本式は互いに等価的に変換できることがわかる．

## 5.3 圧電効果と結晶の対称性

焦電体の分極は基本並進格子のイオン配置に由来するものであり，自然に発生する．結晶構造に結晶の対称性を考えると，焦電体の分極は結晶の対称操作で変化しないから，結晶の回転対称軸と一致しなけらばならない．したがって，焦電効果を示す結晶において対称軸は唯一でなければならない．さらに，結晶の回転軸と直交する鏡映面が存在してはいけないこともわかる．なぜなら，鏡映操作により結晶は変わらず，一方，分極は

反転するので，これを満足するのは分極が 0 のときであるから，焦電体ではないことになるからである．同じ理由で，これらの結晶では反転対称性はない．

焦電体の結晶の対称性は以下の点群で表される．

$$1,\ 2,\ m,\ 2mm,\ 3,\ 3m,\ 4,\ 4mm,\ 6,\ 6mm,$$

圧電効果を示す物質に，反転対称性をもつ応力を加えた場合，もし結晶も反転対称性をもつとする．このような結晶を応力も含めて反転すると，生成する分極も反転する．しかし，結晶と応力は反転対称性をもつので変化しないのであるから，分極のみ反転することになる．このような状況が満足されるのは分極が 0 のときのみである．このことは，反転対称性をもつ結晶は圧電効果を示さないことを意味する．反転対称性をもたない結晶の対称性は次の 21 種類の点群である．

$$1,\ 2,\ m,\ 222\ ,2mm,\ 4,\ \overline{4},\ 422,\ 4mm,\ \overline{4}2m,$$
$$3,\ 32,\ 3m,\ 6,\ \overline{6},\ 622,\ 6mm, \overline{6}2m,\ 23,\ \overline{4}3m$$

立方晶系の 432 の場合は，反転対称性はないが圧電効果を示さない．この場合は，圧電定数が点群 432 の対称性のために，すべて 0 になるからである．具体的な圧電定数の計算は付録 A に示した．

## 5.4 結晶の対称性と圧電定数テンソルの独立な成分

第 4 節で述べた，結晶の対称性と弾性定数テンソル成分の間の関係が圧電定数テンソルの場合にも存在する．結晶の対称性を満たす座標変換に対して，圧電定数 $d_{ijk}$ は変化しないことから，圧電定数テンソルの成分の間にいくつかの関係が生じる．いま，デカルト座標系 $x_1, x_2, x_3$ が $x'_1, x'_2, x'_3$ 系に変換されたとし，$a_{ij}$ を $x'_i$ 軸と $x_j$ 軸との間の方向余弦とする．このとき，新しい座標系の圧電定数テンソルを $d'_{ijk}$ とすると，第 4 節と同じように，次の関係式が成り立つ．

$$d'_{ijk} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} a_{i\alpha} a_{j\beta} a_{k\gamma} d_{ijk} \tag{94}$$

座標変換が結晶の対称性を満たす場合，この式の左辺 $d'_{ijk}$ は $d_{ijk}$ とすることができるために，圧電定数テンソル成分の間の斉次連立方程式が成立する．結晶系ごとにその関係は異なるので，それぞれの対称性ごとに連立方程式をたててテンソル成分の間の関係を導く必要がある．具体的な成分間の関係とその計算は付録 A に示した．

## 5.5 圧電定数テンソル成分のボイト表記

第 5.2.3 節の計算では，すでにテンソルの行列表記を用いてきたが，テンソル成分と行列成分の間の関係を明らかにしておく必要がある．歪テンソル成分と応力テンソル成分に関してはすでに関係を示したが [4]，弾性コンプライアンステンソル成分とその行列表示成分の間の関係のように，成分は 1 対 1 対応せず，また等しくない場合もある．圧電定数テンソル成分とボイト表記行列の間の関係も，歪みテンソルおよび応力テンソルと整合するように，決定する必要がある．

圧電効果および逆圧電効果の関係は

$$D_i = \sum_{j,k} d_{ijk}\sigma_{jk}, \qquad \epsilon_{ij} = \sum_k d_{kij} E_k \tag{95}$$

である．これを行列表示にした場合，圧電効果および逆圧電効果の関係は

$$D_i = \sum_{\alpha} d_{i\alpha}\sigma_{\alpha}, \qquad \epsilon_{\alpha} = \sum_k d_{k\alpha} E_k \tag{96}$$

とならなければならない．一方，ボイト表記では，

$$\begin{array}{ccccccc} (i,j) & (1,1) & (2,2) & (3,3) & (2,3),(3,2) & (3,1),(1,3) & (1,2),(2,1) \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \alpha & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

であるから，歪テンソル成分と応力テンソル成分は，それぞれ対称テンソルであるから，ボイト表記にすると

$$\epsilon_{ij} = \begin{cases} \epsilon_\alpha & (\alpha = 1,2,3) \\ \frac{1}{2}\epsilon_\alpha & (\alpha = 4,5,6) \end{cases}, \qquad \sigma_{ij} = \begin{cases} \sigma_\alpha & (\alpha = 1,2,3) \\ \sigma_\alpha & (\alpha = 4,5,6) \end{cases} \tag{97}$$

である．

式 (97) から，$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ かつ式 (54) から $d_{kij} = d_{kji}$ であるので，

$$D_i = \begin{cases} \displaystyle\sum_{j=k} d_{ijk}\sigma_{jj} & (j = k) \\ \displaystyle\sum_{j<k} 2d_{ijk}\sigma_{jk} & (j < k) \end{cases} \tag{98}$$

となる．この式と式 (95) と比較すると，ボイト表記した圧電定数成分は次式でなければならない．

$$d_{ijk} = \begin{cases} d_{i\alpha} & (\alpha = 1,2,3) \\ \frac{1}{2}d_{i\alpha} & (\alpha = 4,5,6) \end{cases} \tag{99}$$

一方，逆圧電効果の場合，式 (96)，式 (97)，式 (99) から，

$$\epsilon_{ij} = \begin{cases} \epsilon_\alpha = \displaystyle\sum_{j=k} d_{ijk}\sigma_{jj} & (\alpha = 1,2,3) \\ \frac{1}{2}\epsilon_\alpha = \displaystyle\sum_{j<k} \frac{1}{2}d_{i\alpha} & (\alpha = 4,5,6) \end{cases} \tag{100}$$

となり，$\alpha = 4,5,6$ のときに $\frac{1}{2}$ が相殺されて自動的に式 (96) が満たされる．結局，圧電定数テンソルをボイト表記にするときの変換は式 (99) を用いればよいことになる．

各結晶対称性における，ボイト表記の圧電定数の独立な行列成分とおよびその相互関係は，付録 A における計算に基づいて付録 B に図示した．

# 参考文献


[1] N. W. Ashcroft and N.. David Mermin, Solid State Physics, Harcourt College Publishers (1976).

[2] J. F. Nye, “Physical Properties of Crystals”, Oxford at the Clarendon Press, 1957.

[3] 「その 1」（2022/12/5 のエントリー）．`http://totoha.web.fc2.com/piezoelectric-1.pdf`

[4] 「その 2」（2023/1/19 のエントリー）．`http://totoha.web.fc2.com/piezoelectric-2.pdf`


# 付録

## A　結晶の対称性と圧電定数テンソルの独立成分

ここでは 32 の結晶点群のうち，圧電効果を示さない反転対称性をもつ点群を除く 21 個の点群について計算する．

$x_1$，$x_2$，$x_3$ 軸は $x$，$y$，$z$ 軸と考える．また，特に断らないかぎり，$a$ 軸，$b$ 軸，$c$ 軸はそれぞれ $x$ 軸，$y$ 軸，$z$ 軸に平行とする．

## A.1　三斜晶系（1）

1 の場合の変換行列は,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

である．したがって，式 (94) は,

$$d'_{ijk} = a_{ii}a_{jj}a_{kk}\ d_{ijk} = d_{ijk} \tag{A.1}$$

となり，単なる自明の恒等式が得られるのみで成分に関して新しい関係は得られない．したがって，三斜晶系における圧電定数テンソルの独立な成分は 18 個のままである．

## A.2　単斜晶系（2，$2/m$，$m$）

### A.2.1　$m$，$m \perp x_3$ の場合

鏡映面が $x_3 = 0$ のとき，変換行列は,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

となる．$a_{33}$ のみ $-1$ で，他の $a_{11}$ と $a_{22}$ は 1 であるから，式 (94) から，$d_{ijk}$ の $ijk$ のうち，3 の個数が奇数のときに $d_{ijk} = -d_{ijk}$ となり，$d_{ijk} = 0$ となる．0 となる $d_{ijk}$ は,

3 が 1 個のとき,

$$d_{113},\ d_{131},\ d_{132},\ d_{213}, d_{231},\ d_{311},\ d_{312},\ d_{321}, d_{322},\ d_{123}$$

3 が 3 個のとき,

$$d_{333}$$

これを行列で示すと次のようになる．

$$\begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & 0 & 0 & d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & 0 & 0 & d_{212} \\ 0 & 0 & 0 & d_{323} & d_{313} & 0 \end{pmatrix} \tag{A.2}$$

これらの 9 個の成分の間には関係がなく独立である．

### A.2.2　$m$, $m \perp x_2$ の場合

鏡映面が $x_2 = 0$ のとき，変換行列は,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

となる．A.2.1 と同様な考え方で，式 (94) から，$d_{ijk}$ の $ijk$ のうち，2 の個数が偶数のときに $d_{ijk}=0$ となる．これから 0 となる $d_{ijk}$ は,

2 が 1 個のとき,

$$d_{112},\ d_{121},\ d_{123},\ d_{132}, d_{211},\ d_{213},\ d_{231},\ d_{233}, d_{312},\ d_{321},\ d_{323},\ d_{332}$$

2 が 3 個のとき,

$$d_{222}$$

これを行列で示すと次のようになる．

$$\begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & 0 & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{223} & 0 & d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & 0 & d_{313} & 0 \end{pmatrix} \tag{A.3}$$

これらの 9 個の成分の間には関係がなく独立である．

### A.2.3　2 ($\| x_3$) の場合

2 回対称軸が $x_3$ 軸のとき，座標変換行列は,

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.4}$$

となる．すなわち，式 (94) から，$d_{ijk}$ の $ijk$ のうち，3 の個数が偶数のときに $d_{ijk}=0$ となる．

3 が 0 個のとき,

$$d_{111},\ d_{112},\ d_{121},\ d_{122}, d_{211},\ d_{212},\ d_{221},\ d_{222},$$

3 が 2 個のとき,

$$d_{133},\ d_{233},\ d_{313},\ d_{323} d_{331},\ d_{332}$$

これを行列で示すと次のようになる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{223} & d_{213} & 0 \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & 0 & 0 & d_{312} \end{pmatrix} \tag{A.5}$$

これらの 9 個の成分の間には関係がなく独立である．

### A.2.4　2 ($\| x_2$) の場合

2 回対称軸が $x_2$ 軸のとき，変換行列は,

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{A.6}$$

となる．すなわち，式 (94) から，$d_{ijk}$ の $ijk$ のうち，2 の個数が偶数のときに $d_{ijk}=0$ となる．

2 が 0 個のとき，

$$d_{111},\ d_{113},\ d_{131},\ d_{133}, d_{311},\ d_{313},\ d_{331},\ d_{333},$$

2 が 2 個のとき，

$$d_{122},\ d_{212},\ d_{221},\ d_{223} d_{232},\ d_{322}$$

これを行列で示すと次のようになる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & 0 & d_{213} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{323} & 0 & d_{312} \end{pmatrix} \tag{A.7}$$

これらの 9 個の成分の間には関係がなく独立である．

## A.3 斜方晶系（$222$，$2mm$）

原点を直方体の中心にとり，$a$ 軸を $x_1$ 軸方向，$b$ 軸を $x_2$ 軸方向，$c$ 軸を $x_3$ 軸方向にとる．

### A.3.1 222 の場合

この対称性は，$x_1$ 軸，$x_2$ 軸，および $x_3$ 軸に関する 2 回対称である．それぞれの対称操作を表す座標変換行列は，それぞれ，

である．同様に，$x_1$ 軸と $x_2$ 軸の回りの 2 回回転操作を表す座標変換行列は，それぞれ，

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

である．これが意味することは，A.2.3 と A.2.4 と同じように，$d_{ijk}$ の添字 $ijk$ の中に 1, 2, 3 が偶数個含まれる場合は $d_{ijk}=0$ となることである．これから，0 でない $d_{ijk}$ の添字 $ijk$ は，1, 2, 3 のいずれも 0 ではなく，したがって，すべて同じでもなく，どの二つも同じではないことがわかる．すなわち，$ijk$ が 1, 2, 3 の順列の場合にのみ $d_{ijk}$ は 0 ではない．これから，独立な成分は 3 個で，行列表示すると，次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{213} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{312} \end{pmatrix} \tag{A.8}$$

### A.3.2 $2mm$ の場合

$2mm$ は $x_3$ 軸の回りの 2 回対称性と $x_1=0$ 面と $x_2=0$ 面に関する鏡映操作である．座標変換行列は，それぞれ，

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

となる．これから $d_{ijk} \neq 0$ となる条件は，添字の中に，1 と 2 が偶数で，3 が奇数の場合である．これを満たすのは，$d_{113}$，$d_{223}$，$d_{311}$，$d_{322}$，$d_{333}$ の 5 個のみである．行列表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{223} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.9}$$

## A.4　三方晶系（菱面体晶系）（3，32，3$m$）

3 回対称軸を $x_3$ 軸に，$a$ 軸を $x_1$ 軸と $x_3$ 軸を含む面内に，または $x_2$ 軸と $x_3$ 軸を含む面内にとる．

### A.4.1　3 の場合

3 回対称操作を表す座標変換の行列 $(a_{ij})$ は，

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{3} & \cos(\frac{2\pi}{3}-\frac{\pi}{2}) & \cos\frac{\pi}{2} \\ \cos(\frac{2\pi}{3}+\frac{\pi}{2}) & \cos\frac{2\pi}{3} & \cos\frac{\pi}{2} \\ \cos\frac{\pi}{2} & \cos\frac{\pi}{2} & \cos 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.10}$$

となる．この変換により添字の 3 の数と位置は変化しないので，添字 3 の個数の場合に分けて計算する．

(1) $i, j, k$ に 3 が 0 個の場合

式 (94) により，

$$\begin{aligned} d_{111} =& a_{11}a_{11}a_{11}\ d_{111} + a_{11}a_{11}a_{12}\ d_{112} + a_{11}a_{12}a_{11}\ d_{121} + a_{11}a_{12}a_{12}\ d_{122} \\ &+ a_{12}a_{11}a_{11}\ d_{211} + a_{12}a_{11}a_{12}\ d_{212} + a_{12}a_{12}a_{11}\ d_{221} + a_{12}a_{12}a_{12}\ d_{222} \qquad (A.11) \\ =& -\frac{1}{8}\ d_{111} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{112} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{121} - \frac{3}{8}\ d_{122} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{211} - \frac{3}{8}\ d_{212} - \frac{3}{8}\ d_{221} + \frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{222} \qquad (A.12) \\ =& -\frac{1}{8}\ d_{111} + \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{112} - \frac{3}{8}\ d_{122} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{211} - \frac{6}{8}\ d_{212} + \frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{222} \qquad (A.13) \end{aligned}$$

という方程式が得られる．$d_{112}$，$d_{122}$，$d_{211}$，$d_{212}$，$d_{222}$ についても同様に，

$$d_{112} = -\frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{111} + \frac{2}{8}\ d_{112} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{122} + \frac{3}{8}\ d_{211} - \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{212} + \frac{3}{8}\ d_{222} \tag{A.14}$$

$$d_{122} = -\frac{3}{8}\ d_{111} - \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{112} - \frac{1}{8}\ d_{122} + \frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{211} + \frac{6}{8}\ d_{212} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{222} \tag{A.15}$$

$$d_{211} = -\frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{111} + \frac{6}{8}\ d_{112} - \frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{122} - \frac{1}{8}\ d_{211} + \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{212} - \frac{3}{8}\ d_{222} \tag{A.16}$$

$$d_{212} = -\frac{3}{8}\ d_{111} + \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{112} + \frac{3}{8}\ d_{122} - \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{211} + \frac{2}{8}\ d_{212} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{222} \tag{A.17}$$

$$d_{222} = -\frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{111} - \frac{6}{8}\ d_{112} - \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{122} - \frac{3}{8}\ d_{211} - \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{212} - \frac{1}{8}\ d_{222} \tag{A.18}$$

式 (A.11)〜(A.18) を 8 倍して整理した連立斉次方程式を行列を用いて表すと，

$$\begin{pmatrix} -9 & 2\sqrt{3} & -3 & \sqrt{3} & -6 & 3\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} & 3 & -2\sqrt{3} & -3 \\ -3 & -2\sqrt{3} & -9 & 3\sqrt{3} & 6 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 6 & -3\sqrt{3} & -9 & 2\sqrt{3} & -3 \\ -3 & 2\sqrt{3} & 3 & -\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & -6 & -\sqrt{3} & -3 & -2\sqrt{3} & -9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111} \\ d_{112} \\ d_{122} \\ d_{211} \\ d_{212} \\ d_{222} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.19}$$

となる．左辺の行列に注意すると，第 1 列と第 3 列を交換し，さらに第 4 列と第 6 列を交換し，第 2 列と第 4 列の符号を反転したものは，第 1 行と第 3 行を交換し，第 4 行と第 6 行を交換し，第 2 行と第 5 行に $-1$ を掛けたものに等しい．すなわち，まったく同じ連立方程式になることがわかる．これは，$d_{111}$ と $d_{122}$ を交換し，$d_{211}$ と $d_{222}$ を交換し，$d_{112}$ を $-d_{112}$ に，$d_{212}$ を $-d_{212}$ にすることに等しい．すなわち，次式が成り立つ．

$$\begin{pmatrix} -9 & 2\sqrt{3} & -3 & \sqrt{3} & -6 & 3\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} & 3 & -2\sqrt{3} & -3 \\ -3 & -2\sqrt{3} & -9 & 3\sqrt{3} & 6 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 6 & -3\sqrt{3} & -9 & 2\sqrt{3} & -3 \\ -3 & 2\sqrt{3} & 3 & -\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & -6 & -\sqrt{3} & -3 & -2\sqrt{3} & -9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{122} \\ -d_{112} \\ d_{111} \\ d_{222} \\ -d_{212} \\ d_{211} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.20}$$

式 (A.19) と式 (A.20) を加えると，

$$\begin{pmatrix} -9 & 2\sqrt{3} & -3 & \sqrt{3} & -6 & 3\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} & 3 & -2\sqrt{3} & -3 \\ -3 & -2\sqrt{3} & -9 & 3\sqrt{3} & 6 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 6 & -3\sqrt{3} & -9 & 2\sqrt{3} & -3 \\ -3 & 2\sqrt{3} & 3 & -\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & -6 & -\sqrt{3} & -3 & -2\sqrt{3} & -9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111}+d_{122} \\ 0 \\ d_{122}+d_{111} \\ d_{211}+d_{222} \\ 0 \\ d_{222}+d_{211} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.21}$$

となる．同類項をまとめて整理すると，すなわち，第 1 列に第 3 列を加え，第 4 列に第 6 列を加えると，

$$\begin{pmatrix} -12 & 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -6 \\ 0 & -6 & 0 & -2\sqrt{3} \\ -12 & -2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 6 \\ -4\sqrt{3} & 6 & -12 & 2\sqrt{3} \\ 0 & 2\sqrt{3} & 0 & -6 \\ -4\sqrt{3} & -6 & -12 & -2\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111}+d_{122} \\ 0 \\ d_{122}+d_{111} \\ d_{211}+d_{222} \\ 0 \\ d_{222}+d_{211} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.22}$$

となる．ここで，0 となって消える方程式と重複する方程式を除くと，

$$\begin{pmatrix} -12 & 4\sqrt{3} \\ -4\sqrt{3} & -12 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111}+d_{122} \\ d_{211}+d_{222} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.23}$$

となる．左辺の係数の行列式は 0 とならないから，

$$d_{111} = -d_{122} \tag{A.24}$$

$$d_{211} = -d_{222} \tag{A.25}$$

である．

次に，式 (A.24)，式 (A.25) を式 (A.19) に代入し，第 1 列に第 3 列を加え，第 4 列に第 6 列を加えて同類項をまとめ，重複する式を除くと，

$$\begin{pmatrix} -6 & 2\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & -6 \\ -2\sqrt{3} & -6 & 6 & -2\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111} \\ d_{112} \\ d_{211} \\ d_{212} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.26}$$

となる．この式で，$d_{111}$ と $d_{212}$ の係数が等しく，$d_{112}$ と $-d_{211}$ の係数が等しいので，その係数でまとめると，

$$\begin{pmatrix} -6 & 2\sqrt{3} \\ -2\sqrt{3} & -6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111}+d_{212} \\ d_{112}-d_{211} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.27}$$

となる．左辺係数の行列式は 0 でないから，

$$d_{111} = -d_{212} \tag{A.28}$$

$$d_{112} = d_{211} \tag{A.29}$$

である．

(2) $i, j, k$ に 3 が 1 個の場合（$i = 3$ のとき）

式 (94) により，前と同様にして，次の連立方程式が得られる．

$$d_{311} = \frac{1}{4}\ d_{311} - \frac{2\sqrt{3}}{4}\ d_{312} + \frac{3}{4}\ d_{322} \tag{A.30}$$

$$d_{312} = \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{311} - \frac{2}{4}\ d_{312} - \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{322} \tag{A.31}$$

$$d_{322} = \frac{3}{4}\ d_{311} + \frac{2\sqrt{3}}{4}\ d_{312} + \frac{1}{4}\ d_{322} \tag{A.32}$$

これを行列で表記すると，次式になる．

$$\begin{pmatrix} -3 & -2\sqrt{3} & 3 \\ \sqrt{3} & -6 & -\sqrt{3} \\ 3 & 2\sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{311} \\ d_{312} \\ d_{322} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.33}$$

第 1 列と符号反転した第 3 列は等しい．したがって，同じ係数で $d_{311}$ と $-d_{322}$ をまとめると，

$$\begin{pmatrix} -3 & -2\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -6 \\ 3 & -2\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{311} - d_{322} \\ d_{312} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.34}$$

となる．左辺の行列で，どの $2 \times 2$ 行列式も 0 にならないので，

$$d_{311} = d_{322} \tag{A.35}$$

$$d_{312} = 0 \tag{A.36}$$

である．

(3) $i, j, k$ に 3 が 1 個の場合（$j, k$ に 3 が 1 個のとき）

式 (94) により，前と同様にして，次の連立方程式が得られる．

$$d_{113} = \frac{1}{4}\ d_{113} - \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{123} - \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{213} + \frac{3}{4}\ d_{223} \tag{A.37}$$

$$d_{123} = \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{113} + \frac{1}{4}\ d_{123} - \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{213} - \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{223} \tag{A.38}$$

$$d_{213} = \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{113} - \frac{3}{4}\ d_{123} + \frac{1}{4}\ d_{213} - \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{223} \tag{A.39}$$

$$d_{223} = \frac{3}{4}\ d_{113} + \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{123} + \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{213} + \frac{1}{4}\ d_{223} \tag{A.40}$$

これを行列で表記すると，次式になる．

$$\begin{pmatrix} -3 & -\sqrt{3} & -\sqrt{3} & 3 \\ \sqrt{3} & -3 & -3 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -3 & -3 & -\sqrt{3} \\ 3 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{113} \\ d_{123} \\ d_{213} \\ d_{223} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.41}$$

第 1 列と符号を反転した第 4 列が等しいから，この係数のもとに $d_{113}-d_{223}$ をまとめ，第 2 列と第 3 列が等しいから，この係数のもとに $d_{123}+d_{213}$ をまとめると，

$$\begin{pmatrix} -3 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -3 \\ \sqrt{3} & -3 \\ 3 & \sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{113}-d_{223} \\ d_{123}+d_{213} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.42}$$

となる．左辺の行列は，そのうちどの $2\times 2$ 行列式をとっても 0 ではないから，

$$d_{113} = d_{223} \tag{A.43}$$

$$d_{123} = -d_{213} \tag{A.44}$$

である．

(4) $i,j,k$ に 3 が 2 個の場合（$i=3$，$j,k$ に 3 が 1 個のとき）

式 (94) により，前と同様にして，次の連立方程式が得られる．

$$d_{313} = -\tfrac{1}{2}\ d_{313} + \tfrac{\sqrt{3}}{2}\ d_{323} \tag{A.45}$$

$$d_{323} = -\tfrac{\sqrt{3}}{2}\ d_{313} - \tfrac{1}{2}\ d_{323} \tag{A.46}$$

これを行列で表示すると，

$$\begin{pmatrix} -3 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{313} \\ d_{323} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.47}$$

となる．左辺係数の行列式は 0 でないから，

$$d_{313} = 0 \tag{A.48}$$

$$d_{323} = 0 \tag{A.49}$$

である．

(5) $i,j,k$ に 3 が 2 個の場合（$j,k=3$ のとき）

式 (94) により，前と同様にして，次の連立方程式が得られる．

$$d_{133} = -\tfrac{1}{2}\ d_{133} + \tfrac{\sqrt{3}}{2}\ d_{233} \tag{A.50}$$

$$d_{233} = -\tfrac{\sqrt{3}}{2}\ d_{133} - \tfrac{1}{2}\ d_{233} \tag{A.51}$$

これを行列で表示すると，

$$\begin{pmatrix} -3 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{313} \\ d_{323} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.52}$$

となる．左辺係数の行列式は 0 でないから，

$$d_{133} = 0 \tag{A.53}$$

$$d_{233} = 0 \tag{A.54}$$

である．

(6) $i,j,k$ に 3 が 3 個の場合

式 (94) は $d_{333} = d_{333}$ という自明な式のみであるから，$d_{333}$ は独立成分である．

以上の結果をまとめて行列表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & d_{123} & d_{113} & d_{211} \\ d_{211} & -d_{211} & 0 & d_{113} & -d_{123} & d_{111} \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.55}$$

### A.4.2　32 の場合

点群 32 の対称操作には，A.4.1 で示した点群 3 の操作に加えて，3 回対称軸に垂直な軸の回りの 2 回対称操作がある．

(1) 2 回対称軸が $x_2$ 軸の場合

この場合は，基本単位格子の $a$ 軸が $x_1$ 軸と $x_3$ 軸を含む平面内にある．

座標変換行列は，

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{A.56}$$

となる．すなわち，式 (94) から，$d_{ijk}$ の $ijk$ のうち，2 の個数が偶数のときに $d_{ijk} = 0$ となる．このような成分は，2 が 0 個のとき，

$$d_{111},\ d_{113},\ d_{133},\ d_{311}, d_{333},\ d_{313}$$

2 が 2 個のとき，

$$d_{122},\ d_{212},\ d_{322},\ d_{232}$$

である．これを式 (**??**) に加えると，

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & d_{211} \\ d_{211} & -d_{211} & 0 & 0 & -d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.57}$$

となる．独立な成分は 2 個である．

(2) 2 回対称軸が $x_1$ 軸の場合

この場合は，基本単位格子の $a$ 軸が $x_2$ 軸と $x_3$ 軸を含む平面内にある．

座標変換行列は，

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{A.58}$$

となる．すなわち，式 (94) から，$d_{ijk}$ の $ijk$ のうち，1 の個数が偶数のときに $d_{ijk} = 0$ となる．このような成分は，1 が 0 個のとき，

$$d_{222},\ d_{233},\ d_{223},\ d_{322}, d_{333},\ d_{323}$$

1 が 2 個のとき,

$$d_{211},\ d_{121},\ d_{311},\ d_{131}$$

である．これを式 (A.55) に加えると,

$$\begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{123} & d_{111} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.59}$$

となる．独立な成分は 2 個である．

### A.4.3　$3m$ の場合

点群 $3m$ の対称操作には，A.4.1 で示した点群 3 の操作に加えて，3 回対称軸含め面に関する鏡映操作がある．

(1) $x_2 = 0$ 面が鏡映面の場合

この場合は，基本単位格子の $a$ 軸が $x_1$ 軸と $x_3$ 軸を含む平面内にある．

座標変換行列は,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.60}$$

となる．すなわち，式 (94) から，$d_{ijk}$ の $ijk$ のうち，2 の個数が奇数のときに $d_{ijk} = 0$ となる．このような成分は，2 が 1 個のとき,

$$d_{112},\ d_{121},\ d_{211},\ d_{213}, d_{233},\ d_{312},\ d_{321},\ d_{323},$$

2 が 3 個のとき,

$$d_{222}$$

である．これを式 (A.55) に加えると,

$$\begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & 0 & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{113} & 0 & d_{111} \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.61}$$

となる．独立な成分は 4 個である．

(2) 2 回対称軸が $x_1$ 軸の場合

この場合は，基本単位格子の $a$ 軸が $x_2$ 軸と $x_3$ 軸を含む平面内にある．

座標変換行列は,

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.62}$$

となる．すなわち，式 (94) から，$d_{ijk}$ の $ijk$ のうち，1 の個数が奇数のときに $d_{ijk}=0$ となる．このような成分は，1 が 1 個のとき，

$$d_{122},\ d_{123},\ d_{133},\ d_{212}, d_{213},\ d_{221},\ d_{231},\ d_{312},\ d_{313},$$

1 が 3 個のとき，

$$d_{111}$$

である．これを式 (A.55) に加えると，

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{113} & d_{211} \\ d_{211} & -d_{211} & 0 & d_{113} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.63}$$

となる．独立な成分は 4 個である．

## A.5　六方晶系（$6$，$\overline{6}$，$622$，$6mm$，$\overline{6}m2$）

6 回対称軸を $x_3$ 軸に，$a$ 軸を $x_1$ 軸にとる．

### A.5.1　6 の場合

そのとき，6 回対称操作を表す座標変換の行列 $(a_{ij})$ は，$\pi/3$ 回転した座標軸と元の座標軸の間の方向余弦を成分として，

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\pi}{3} & \cos(\frac{\pi}{2}-\frac{\pi}{3}) & \cos\frac{\pi}{2} \\ \cos(\frac{\pi}{2}+\frac{\pi}{3}) & \cos\frac{\pi}{3} & \cos\frac{\pi}{2} \\ \cos\frac{\pi}{2} & \cos\frac{\pi}{2} & \cos 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.64}$$

となる．この変換行列を用いて $d_{ijk}$ に関する連立方程式を導くことから始めるのは，A.4.1 節の三方晶系の点群 3 の場合と同様である．$i,j,k$ の中の 3 の個数の場合に分けて計算する．

(1) $i,j,k$ に 3 が 0 個の場合

式 (A.13)～(A.18) と同様の計算により，

$$d_{111} = \frac{1}{8}\ d_{111} + \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{112} + \frac{3}{8}\ d_{122} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{211} + \frac{6}{8}\ d_{212} + \frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{222} \tag{A.65}$$

$$d_{112} = -\frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{111} - \frac{2}{8}\ d_{112} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{122} - \frac{3}{8}\ d_{211} - \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{212} + \frac{3}{8}\ d_{222} \tag{A.66}$$

$$d_{122} = \frac{3}{8}\ d_{111} - \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{112} + \frac{1}{8}\ d_{122} + \frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{211} - \frac{6}{8}\ d_{212} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{222} \tag{A.67}$$

$$d_{211} = -\frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{111} - \frac{6}{8}\ d_{112} - \frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{122} + \frac{1}{8}\ d_{211} + \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{212} + \frac{3}{8}\ d_{222} \tag{A.68}$$

$$d_{212} = \frac{3}{8}\ d_{111} + \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{112} - \frac{3}{8}\ d_{122} - \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{211} - \frac{2}{8}\ d_{212} + \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{222} \tag{A.69}$$

$$d_{222} = -\frac{3\sqrt{3}}{8}\ d_{111} + \frac{6}{8}\ d_{112} - \frac{\sqrt{3}}{8}\ d_{122} + \frac{3}{8}\ d_{211} - \frac{2\sqrt{3}}{8}\ d_{212} + \frac{1}{8}\ d_{222} \tag{A.70}$$

式 (A.65)～(A.70) を 8 倍して整理した連立斉次方程式を行列を用いて表すと，

$$\begin{pmatrix} -7 & 2\sqrt{3} & 3 & \sqrt{3} & 6 & 3\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -10 & \sqrt{3} & -3 & -2\sqrt{3} & 3 \\ 3 & -2\sqrt{3} & -7 & 3\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -6 & -3\sqrt{3} & -7 & 2\sqrt{3} & 3 \\ 3 & 2\sqrt{3} & -3 & -\sqrt{3} & -10 & \sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & 6 & -\sqrt{3} & 3 & -2\sqrt{3} & -7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111} \\ d_{112} \\ d_{122} \\ d_{211} \\ d_{212} \\ d_{222} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.71}$$

となる．

この斉次連立方程式を解くため，左辺の行列部分を見ると，第 1 行は，第 1 列と第 3 列を交換し，第 4 列と第 6 列を交換し，第 2 列と第 5 列の符号を反転すると，第 3 行に等しくなることがわかる．同じように，第 4 行は第 6 行に，第 2 行と第 5 行は符号を反転した自分自身に等しいことがわかる．そうすると，式 (??) は次式に等しいことがわかる．

$$\begin{pmatrix} -7 & 2\sqrt{3} & 3 & \sqrt{3} & 6 & 3\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -10 & \sqrt{3} & -3 & -2\sqrt{3} & 3 \\ 3 & -2\sqrt{3} & -7 & 3\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -6 & -3\sqrt{3} & -7 & 2\sqrt{3} & 3 \\ 3 & 2\sqrt{3} & -3 & -\sqrt{3} & -10 & \sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & 6 & -\sqrt{3} & 3 & -2\sqrt{3} & -7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{122} \\ -d_{112} \\ d_{111} \\ d_{222} \\ -d_{212} \\ d_{211} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.72}$$

式 (??) に式 (A.71) を加えると，第 2 列と第 5 列が相殺して消えて，次式になる．

$$\begin{pmatrix} -7 & 2\sqrt{3} & 3 & \sqrt{3} & 6 & 3\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -10 & \sqrt{3} & -3 & -2\sqrt{3} & 3 \\ 3 & -2\sqrt{3} & -7 & 3\sqrt{3} & -6 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -6 & -3\sqrt{3} & -7 & 2\sqrt{3} & 3 \\ 3 & 2\sqrt{3} & -3 & -\sqrt{3} & -10 & \sqrt{3} \\ -3\sqrt{3} & 6 & -\sqrt{3} & 3 & -2\sqrt{3} & -7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111}+d_{122} \\ -d_{112} \\ 0 \\ d_{211}+d_{222} \\ 0 \\ d_{222}+d_{211} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.73}$$

第 1 列と第 3 列，および第 4 列と第 6 列は同類項であるから，これをまとめて，

$$\begin{pmatrix} -4 & 2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & 6 \\ 0 & -10 & 0 & -2\sqrt{3} \\ -4 & -2\sqrt{3} & 4\sqrt{3} & -6 \\ -2\sqrt{3} & -6 & -4 & 2\sqrt{3} \\ 0 & 2\sqrt{3} & 0 & -10 \\ -2\sqrt{3} & 6 & -4 & -2\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111}+d_{122} \\ 0 \\ d_{211}+d_{222} \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \tag{A.74}$$

となる．0 となる行と列を除き，かつ重複する行を除くと，

$$\begin{pmatrix} -4 & 4\sqrt{3} \\ -2\sqrt{3} & -4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111}+d_{122} \\ d_{222}+d_{211} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.75}$$

となる．

左辺の係数の行列式は 0 と異なるので，

$$d_{122} = -d_{111} \tag{A.76}$$

$$d_{222} = -d_{211} \tag{A.77}$$

となる．

次に，式 (A.76) と式 (A.77) の $d_{122}$ と $d_{222}$ を式 (??) に代入し，$d_{111}$ と $d_{211}$ の同類項をまとめると，さらに，重複している第 3 行と第 6 行を除くと次式になる．

$$\begin{pmatrix} -10 & 2\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 6 \\ -2\sqrt{3} & -10 & -6 & -2\sqrt{3} \\ 2\sqrt{3} & -6 & -10 & 2\sqrt{3} \\ 6 & 2\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & -10 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111} \\ d_{112} \\ d_{211} \\ d_{212} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.78}$$

ここで，左辺の係数の行列式は 0 でない[*3]．したがって，

$$d_{111} = d_{112} = d_{211} = d_{212} = 0 \tag{A.79}$$

である．さらに，式 (A.76)，(A.77) から

$$d_{122} = d_{222} = 0 \tag{A.80}$$

である．

(2) $i, j, k$ に 3 が 1 個の場合（$i = 3$ のとき）

前節と同じように，式 (94) から，次の連立方程式が得られる．

$$\begin{aligned} d_{311} &= \frac{1}{4}\ d_{311} + \frac{2\sqrt{3}}{4}\ d_{312} + \frac{3}{4}\ d_{322} && \text{(A.81)} \\ d_{312} &= -\frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{311} - \frac{2}{4}\ d_{312} + \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{322} && \text{(A.82)} \\ d_{322} &= \frac{3}{4}\ d_{311} - \frac{2\sqrt{3}}{4}\ d_{312} + \frac{1}{4}\ d_{322} && \text{(A.83)} \end{aligned}$$

これを行列を用いて表示すると，

$$\begin{pmatrix} -3 & -2\sqrt{3} & 3 \\ \sqrt{3} & -6 & -\sqrt{3} \\ 3 & 2\sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{311} \\ d_{312} \\ d_{322} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.84}$$

となる．これは，第 2 列と第 2 行の符号を反転すると，つまり $d_{312}$ を $-d_{312}$ にすれば，A4.1 節の式 (A.33) 等しい．したがって，結果も同じく，

$$\begin{aligned} d_{311} &= d_{322} && \text{(A.85)} \\ d_{312} &= 0 && \text{(A.86)} \end{aligned}$$

となる．

(3) $i, j, k$ に 3 が 1 個の場合（$j, k$ に 3 が 1 個のとき）

この場合の連立方程式は次式となる．

$$\begin{aligned} d_{113} &= \frac{1}{4}\ d_{113} + \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{123} + \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{213} + \frac{3}{4}\ d_{223} && \text{(A.87)} \\ d_{123} &= -\frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{113} + \frac{1}{4}\ d_{123} - \frac{3}{4}\ d_{213} + \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{223} && \text{(A.88)} \\ d_{213} &= -\frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{113} - \frac{3}{4}\ d_{123} + \frac{1}{4}\ d_{213} + \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{223} && \text{(A.89)} \\ d_{223} &= \frac{3}{4}\ d_{113} - \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{123} - \frac{\sqrt{3}}{4}\ d_{213} + \frac{1}{4}\ d_{223} && \text{(A.90)} \end{aligned}$$

これを行列を用いて表示すると，

$$\begin{pmatrix} -3 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & 3 \\ -\sqrt{3} & -3 & -3 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -3 & -3 & \sqrt{3} \\ 3 & -\sqrt{3} & -\sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{113} \\ d_{123} \\ d_{213} \\ d_{223} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.91}$$

[*3] 実際，左辺係数の行列式は，

$$\begin{vmatrix} -10 & 2\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & 6 \\ -2\sqrt{3} & -10 & -6 & -2\sqrt{3} \\ 2\sqrt{3} & -6 & -10 & 2\sqrt{3} \\ 6 & 2\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & -10 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -16 & 0 & 0 & 16 \\ 0 & -16 & -16 & 0 \\ 2\sqrt{3} & -6 & -10 & 2\sqrt{3} \\ 6 & 2\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & -10 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -16 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -16 & -16 & 0 \\ 2\sqrt{3} & -6 & -10 & 4\sqrt{3} \\ 6 & 2\sqrt{3} & -2\sqrt{3} & -4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -16 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -16 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{3} & -6 & -4 & 4\sqrt{3} \\ 6 & 2\sqrt{3} & -4\sqrt{3} & -4 \end{vmatrix} \neq 0$$

である．

となる．左辺行列で第 1 列と符号反転した第 4 列は等しく，第 2 列と第 3 列は等しい．したがって，第 1 列と係数とする $d_{113} - d_{223}$ と，第 2 列を係数とする $d_{123} + d_{213}$ にまとめて，次式となる．

$$\begin{pmatrix} -3 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -3 \\ -\sqrt{3} & -3 \\ 3 & -\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{113} - d_{223} \\ d_{123} + d_{213} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.92}$$

左辺の係数の行列で，重複する二つの行を除いた $2 \times 2$ の行列式は 0 と異なる．したがって，

$$d_{113} = d_{223} \tag{A.93}$$

$$d_{123} = -d_{213} \tag{A.94}$$

である．

(4) $i, j, k$ に 3 が 2 個の場合（$i = 3$，$j, k$ に 3 が 1 個のとき）

式 (94) により，前と同様にして，次の連立方程式が得られる．

$$d_{313} = \frac{1}{2}\ d_{313} + \frac{\sqrt{3}}{2}\ d_{323} \tag{A.95}$$

$$d_{323} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\ d_{313} + \frac{1}{2}\ d_{323} \tag{A.96}$$

これを行列で表示すると，

$$\begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{313} \\ d_{323} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.97}$$

となる．左辺係数の行列式は 0 でないから，

$$d_{313} = 0 \tag{A.98}$$

$$d_{323} = 0 \tag{A.99}$$

である．

(5) $i, j, k$ に 3 が 2 個の場合（$j, k = 3$ のとき）

式 (94) により，前と同様にして，次の連立方程式が得られる．

$$d_{133} = \frac{1}{2}\ d_{133} + \frac{\sqrt{3}}{2}\ d_{233} \tag{A.100}$$

$$d_{233} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\ d_{133} + \frac{1}{2}\ d_{233} \tag{A.101}$$

これを行列で表示すると，

$$\begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{313} \\ d_{323} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.102}$$

となる．左辺係数の行列式は 0 でないから，

$$d_{133} = 0 \tag{A.103}$$

$$d_{233} = 0 \tag{A.104}$$

である．

(6) $i, j, k$ に 3 が 3 個の場合

式 (94) は $d_{333} = d_{333}$ という自明な式のみであるから，$d_{333}$ は独立成分である．

以上の結果をまとめて行列表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{113} & -d_{123} & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.105}$$

### A.5.2 $\overline{6}$ の場合

$\overline{6}$ の対称操作は，6 回対称軸のまわりに $\pi/3$ 回転してから反転する操作である．前半は A.5.1 の場合と等しく変換行列は式 (A.64) であり，後半は $-1$ を成分とする対角行列である．したがって，$\overline{6}$ の変換行列の成分 $a_{ij}$ は，式 (A.64) の 6 の変換行列の成分の符号を反転したものである．すなわち，

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\pi}{3} & \cos(\frac{\pi}{2}-\frac{\pi}{3}) & \cos\frac{\pi}{2} \\ \cos(\frac{\pi}{2}+\frac{\pi}{3}) & \cos\frac{\pi}{3} & \cos\frac{\pi}{2} \\ \cos\frac{\pi}{2} & \cos\frac{\pi}{2} & \cos 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{A.106}$$

である．

(1) $i, j, k$ に 3 が含まれない場合

式 (A.106) で，$a_{33} = -1$ が 1 であれば，これは A.4.1 節の点群 3 において回転を $-2\pi/3$ にした場合の変換行列である．したがって，$a_{33} = -1$ を含まない場合，つまり，$i, j, k$ に 3 を含まない場合は，A.4.1 と同じ結果になる[*4]．すなわち，式 (A.24)，(A.25)，(A.28)，(A.29) から，

$$d_{111} = -d_{122} = -d_{212} \tag{A.107}$$

$$d_{211} = -d_{222} = d_{112} \tag{A.108}$$

[*4]実際，次のようにして示すことができる．この変換行列は，

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

という関係で，$2\pi/3$ の対称回転操作の座標変換行列と結ばれる．ここで，右辺を注目すると，中央の行列は $2\pi/3$ の対称回転，左の行列が 1 行と 2 行の交換，右の行列が 1 列と 2 列の交換である．左辺の左上の 2 行 2 列に限れば，左辺の行列要素を $a_{ij}$ とし，右辺の中央の行列要素を $a'_{ij}$ とすると，$i, j$ は 1 または 2 であるから，$a_{ij} = a'_{ji}$ となることがわかる．すなわち，このことは，$-2\pi/3$ の回転操作をすることによって得られる $d_{ijk}$ の関係式は，式 (38)〜(43) において，左辺と右辺の添字の 1 と 2 を交換したものに等しい，ということを意味する．したがって，得られる結果も，元の結果で添字の 1 と 2 を交換したものに等しい．実際，式 (49)，(50)，(53)，(54) で 1 と 2 を交換した関係式も式 (**??**)，(**??**) と等しくなることがわかる．

これをもう少し厳密に示すと以下のようになる．

$\epsilon_{ij}$ という記号を導入する（この脚注でのみ歪テンソルではないとする）．$i, j$ は 1 または 2 であり，$i = j$ のとき，$\epsilon_{ij} = 0$ であり，$i = 1, j = 2$ または $i = 2, j = 1$ のときに，$\epsilon_{ij} = 1$ とする．そうすると，式 (94) から，

$$\begin{aligned} d_{ijk} &= \sum_{\alpha,\beta,\gamma} a_{i\alpha} a_{j\beta} a_{k\gamma} d_{\alpha\beta\gamma} \\ &= \sum_{\substack{\alpha,\beta,\gamma \\ i',j',k' \\ \alpha',\beta',\gamma'}} (\epsilon_{ii'} a'_{i'\alpha'} \epsilon_{\alpha'\alpha})(\epsilon_{jj'} a'_{j'\beta'} \epsilon_{\beta'\beta})(\epsilon_{kk'} a'_{k'\gamma'} \epsilon_{\gamma'\gamma}) d_{\alpha\beta\gamma} \\ &= \sum_{\alpha',\beta',\gamma'} a'_{i'\alpha'} a'_{j'\beta'} a'_{k'\gamma'} d_{\alpha'\beta'\gamma'} \end{aligned}$$

となる．ここで，$i', j', k'$，および $\alpha', \beta', \gamma'$ は $1, 2$ のうち，$i, j, k$，および $\alpha, \beta, \gamma$ のもう一方のほうである．左辺は，$-2\pi/3$ 回転したときの $d_{ijk}$ であり，右辺は本来展開すべき $a_{i\alpha} a_{j\beta} a_{k\gamma} d_{\alpha\beta\gamma}$ の添字の 1 と 2 を交換し，変換行列成分の $a_{ji}$ を $a'_{ji}$ に替えたものである．すなわち，$-2\pi/3$ 回転したときの $d_{i'j'k'}$ の展開式になっていることがわかる．このことは，$-2\pi/3$ 回転したときの $d_{ijk}$ の展開式は，$2\pi/3$ 回転したときの展開式の中で添字の 1 と 2 をすべて入れ替えた展開式に等しい，ということを意味している．これにより，上のことは証明されたことになる．

である．

(2) $i, j, k$ が 3 を 1 個含む場合 （$i = 3$ の場合）

式 (92) から，次の連立方程式が得られる．($a_{ij}$ は式 (A.64) の符号反転であるから，連立方程式は式 (A.81)〜(A.83) の右辺の符号を反転したものに等しい．)

$$d_{311} = -\tfrac{1}{4}\ d_{311} - \tfrac{2\sqrt{3}}{4}\ d_{312} - \tfrac{3}{4}\ d_{322} \tag{A.109}$$

$$d_{312} = \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{311} + \tfrac{2}{4}\ d_{312} - \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{322} \tag{A.110}$$

$$d_{322} = -\tfrac{3}{4}\ d_{311} + \tfrac{2\sqrt{3}}{4}\ d_{312} - \tfrac{1}{4}\ d_{322} \tag{A.111}$$

これを行列を用いて表示すると，

$$\begin{pmatrix} -5 & -2\sqrt{3} & -3 \\ \sqrt{3} & 2 & -\sqrt{3} \\ -3 & 2\sqrt{3} & -5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{311} \\ d_{312} \\ d_{322} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.112}$$

となる．左辺の係数行列式は 0 ではないことは容易にわかる[*5]．したがって，

$$d_{311} = d_{322} = d_{312} = 0 \tag{A.113}$$

である．

(3) $i, j, k$ が 3 を 1 個含む場合 （$j$ または $k$ が 3 の場合）

この場合の連立方程式は次式となる．(この場合も，$a_{ij}$ は式 (A.64) の符号反転であるから，連立方程式は式 (A.87)〜(A.90) の右辺の符号を反転したものに等しい．)

$$d_{113} = -\tfrac{1}{4}\ d_{113} - \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{123} - \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{213} - \tfrac{3}{4}\ d_{223} \tag{A.114}$$

$$d_{123} = \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{113} - \tfrac{1}{4}\ d_{123} + \tfrac{3}{4}\ d_{213} - \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{223} \tag{A.115}$$

$$d_{213} = \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{113} + \tfrac{3}{4}\ d_{123} - \tfrac{1}{4}\ d_{213} - \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{223} \tag{A.116}$$

$$d_{223} = -\tfrac{3}{4}\ d_{113} + \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{123} + \tfrac{\sqrt{3}}{4}\ d_{213} - \tfrac{1}{4}\ d_{223} \tag{A.117}$$

これを行列を用いて表示すると，

$$\begin{pmatrix} -5 & -\sqrt{3} & -\sqrt{3} & -3 \\ \sqrt{3} & -5 & 3 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 3 & -5 & -\sqrt{3} \\ -3 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & -5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{113} \\ d_{123} \\ d_{213} \\ d_{223} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.118}$$

となる．左辺の係数の行列式は 0 ではない[*6]．したがって，

$$d_{113} = d_{123} = -d_{213} = d_{223} = 0 \tag{A.119}$$

[*5]次の通りである．

$$\begin{vmatrix} -5 & -2\sqrt{3} & -3 \\ \sqrt{3} & 2 & -\sqrt{3} \\ -3 & 2\sqrt{3} & -5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -8 & -2\sqrt{3} & -3 \\ 0 & 2 & -\sqrt{3} \\ -8 & 2\sqrt{3} & -5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -8 & -2\sqrt{3} & -3 \\ 0 & 2 & -\sqrt{3} \\ 0 & 4\sqrt{3} & -2 \end{vmatrix} \neq 0$$

[*6]実際，以下のように 0 でないことが示せる．

$$\begin{vmatrix} -8 & 0 & 0 & -8 \\ \sqrt{3} & -5 & 3 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 3 & -5 & -\sqrt{3} \\ -3 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & -5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -8 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & -5 & 3 & -2\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 3 & -5 & -2\sqrt{3} \\ -3 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & -2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -8 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & -5 & 3 & -2\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 3 & -5 & -2\sqrt{3} \\ -3 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & -2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -8 & 0 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{3} & -8 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{3} & 0 & -8 & 0 \\ -3 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & -2 \end{vmatrix} \neq 0$$

である．

(4) $i,j,k$ に 3 が 2 個の場合（$i=3$，$j,k$ に 3 が 1 個のとき）

式 (94) により，次の連立方程式が得られる．

$$d_{313} = -\tfrac{1}{2}\ d_{313} - \tfrac{\sqrt{3}}{2}\ d_{323} \tag{A.120}$$

$$d_{323} = \tfrac{\sqrt{3}}{2}\ d_{313} - \tfrac{1}{2}\ d_{323} \tag{A.121}$$

これを行列で表示すると，

$$\begin{pmatrix} -3 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{313} \\ d_{323} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.122}$$

となる．左辺係数の行列式は 0 でないから，

$$d_{313} = d_{323} = 0 \tag{A.123}$$

である．

(5) $i,j,k$ に 3 が 2 個の場合（$j,k=3$ のとき）

式 (94) により，前と同様にして，次の連立方程式が得られる．

$$d_{133} = -\tfrac{1}{2}\ d_{133} - \tfrac{\sqrt{3}}{2}\ d_{233} \tag{A.124}$$

$$d_{233} = \tfrac{\sqrt{3}}{2}\ d_{133} - \tfrac{1}{2}\ d_{233} \tag{A.125}$$

これを行列で表示すると，

$$\begin{pmatrix} -3 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{313} \\ d_{323} \end{pmatrix} = 0 \tag{A.126}$$

となる．左辺係数の行列式は 0 でないから，

$$d_{133} = d_{233} = 0 \tag{A.127}$$

である．

(6) $i,j,k$ に 3 が 3 個の場合

式 (94) からは，$d_{333} = d_{333}$ という自明な式が得られるのみであるから，$d_{333}$ は独立成分である．

以上の結果をまとめて行列表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & 0 & 0 & -d_{211} \\ d_{211} & -d_{211} & 0 & 0 & 0 & -d_{111} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.128}$$

### A.5.3 622 の場合

622 の対称操作は，点群 6 の 6 回対称操作に加えて，$x_1$ 軸と $x_2$ 軸に関する 2 回対称操作がある．$x_1$ 軸および $x_2$ 軸に関する対称操作の行列は，それぞれ，

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

である．$x_1$ 軸に関する 2 回対称からは，$i,j,k$ のうち 2 と 3 をあわせて奇数個含む場合に $d_{ijk}=0$ になる．すなわち，$i,j,k$ のうち 1 を偶数個含む場合に $d_{ijk}=0$ になる．すなわち，式 (A.105) に加えて，$d_{311}$ と $d_{113}$ が 0 になる．

$x_2$ 軸に関する 2 回対称からは，上と同様に，2 を偶数個含む $d_{ijk}$ はすべて 0 である．これから，式 (A.105) に加えて，$d_{333}$ が 0 になる．以上の結果をまとめて行列で表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.129}$$

### A.5.4 $6mm$ の場合

$6mm$ は，6 回対称操作に加えて，6 回対称軸を含む面に関する鏡映である．鏡映面は $x_1=0$ 面と $x_2=0$ 面の 2 種類がある．それぞれの変換行列は，

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

である．左の行列から，$x_1=0$ 面に関する鏡映操作では，$i,j,k$ に 1 を奇数個含む場合に $d_{ijk}=0$ となる．これから，式 (A.105) に加えて，$d_{123}$ が 0 になる．

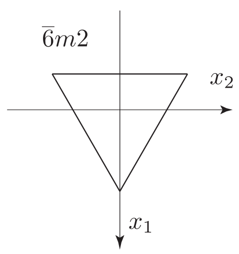
右の行列から，$x_2=0$ 面に関する鏡映操作では，$i,j,k$ に 2 を奇数個含む場合に $d_{ijk}=0$ となる．これから，式 (A.105) に加えて，同じく $d_{123}$ が 0 になる．

以上の結果をまとめて行列で表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{113} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.130}$$

### A.5.5 $\overline{6}m2$ の場合

(1) $m \perp x_2$，$2 \| x_1$ のとき




$\overline{6}m2$ は対称操作 $\overline{6}$ に加えて，回転軸を含む面，いまの場合は $x_2=0$ 面に関する鏡映操作と，$x_1$ 軸に関する 2 回軸回転操作を含む．それぞれの変換行列は，

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

である．前者は，式 (94) から，$i,j,k$ の中に 2 が奇数個含まれる場合に $d_{ijk}=0$ となる．このような $ijk$ は，

$$112, 121, 123, 132, 211, 213, 231, 233, 312, 321, 323, 332, 222$$

である．

次に，後者の変換行列では，式 (94) から，$i, j, k$ の中に 1 が偶数個含まれる場合に $d_{ijk} = 0$ となる．このような $ijk$ は,

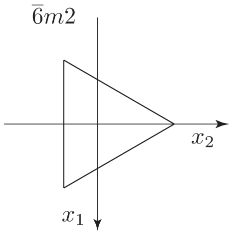
$$222, 223, 232, 233, 322, 323, 332, 333, 112, 113, 121, 131, 211, 311$$

である．したがって，A.5.2 節 の式 (A.128) から，上記の $i, j, k$ をもつ $d_{ijk}$ を除くと次式になる．

$$\begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{111} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.131}$$

### A.5.6 $\overline{6}m2$ の場合

(2) $m \perp x_1$，$2 \| x_2$




$\overline{6}m2$ は対称操作 $\overline{6}$ に加えて，回転軸を含む面，いまの場合は $x_1 = 0$ 面に関する鏡映操作と，$x_2$ 軸に関する 2 回軸回転操作を含む．それぞれの変換行列は,

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

である．前者は，式 (94) から，$i, j, k$ の中に 1 が奇数個含まれる場合に $d_{ijk} = 0$ となる．このような $ijk$ は,

$$111, 122, 123, 132, 133, 212, 213, 221, 312, 313, 321, 331$$

である．

次に，後者の変換行列では，式 (94) から，$i, j, k$ の中に 2 が偶数個含まれる場合に $d_{ijk} = 0$ となる．このような $ijk$ は,

$$111, 113, 131, 133, 311, 313, 331, 333, 122, 322, 212, 232, 221, 223$$

である．したがって，A.5.2 節 の式 (A.128) から，上記の $i, j, k$ をもつ $d_{ijk}$ を除くと次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{211} \\ d_{211} & -d_{211} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.132}$$

## A.6 正方晶系（$4$，$\overline{4}$，$422$，$4mm$，$\overline{4}2m$）

原点を重宝帯の中心にとり，$a$ 軸を $x_1$ 軸方向と $x_2$ 軸方向に，$c$ 軸を $x_3$ 軸方向にとる．

### A.6.1　4 の場合

$x_3$ 軸の回りの 4 回対称操作を表す座標変換行列は,

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

である.

この行列による変換を 1 回施すと，$d_{ijk}$ の添字 $i, j, k$ の中の 1 または 2 が 2 または 1 と交代する．2 回変換を施すと，$i, j, k$ は変わらず，1 または 2 の個数だけ $d_{ijk}$ に $-1$ を掛けたものと等しくなる．したがって，1 または 2 の個数が奇数のとき，すなわち，3 の個数が偶数のときに，$d_{ijk} = 0$ となる.

3 が 0 個の場合の $i, j, k$ は,

$$111, 112, 121, 122, 211, 212, 221, 222,$$

3 が 2 個の場合の $i, j, k$ は,

$$133, 233, 313, 323, 331, 332$$

であり，結局，0 でない $d_{ijk}$ は 311，322，312，113，123，132，213，223，333 である．これに変換行列を 1 回作用させると,

$$d_{123} = -d_{213}, \quad d_{131} = d_{232}, \quad d_{311} = d_{322}, \quad d_{312} = -d_{321} = 0, \quad d_{333} \tag{A.133}$$

となる．これを行列表示すると次式になる.

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & d_{131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{131} & -d_{123} & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.134}$$

### A.6.2　$\bar{4}$ の場合

この場合は，$x_3$ 軸の回りの 4 回回反操作である．座標変換行列は次式である.

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

この変換を 2 回 $d_{ijk}$ に施すと，その結果は点群 4 の場合と全く同じことになる．すなわち，0 となる $d_{ijk}$ は前の A.6.1 節の結果と同じである．それ以外の成分に関しては，上の変換行列を 1 回作用させることにより,

$$d_{123} = d_{213}, \quad d_{131} = -d_{232}, \quad d_{311} = -d_{322}, \quad d_{312} = d_{321}, \quad d_{333} = -d_{333} = 0 \tag{A.135}$$

となる．これを行列表示すると次式になる.

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & d_{131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{131} & d_{123} & 0 \\ d_{311} & -d_{311} & 0 & 0 & 0 & d_{312} \end{pmatrix} \tag{A.136}$$

### A.6.3　422 の場合

この場合は，$x_3$ 軸の回りの 4 回対称に加えて，$x_1$ 軸に関する 2 回対称と $x_1 = x_2$ 面と $x_3 = 0$ 面の交線に関する鏡映である．4 回対称の場合の $d_{ijk} = 0$ となる成分はすでに A.6.1 に示した．これに加えて，2 つの 2 回対称に関して 0 となる成分を見出す．それぞれの対称操作を表す座標変換行列は,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

となる．前者の場合，$i, j, k$ の中に 1 が偶数個のときに $d_{ijk} = 0$ となる．このような $i, j, k$ は 1 が 0 個の場合,

$$222, 223, 232, 233, 322, 323, 332, 333$$

1 が 2 個の場合,

$$112, 113, 121, 131, 211, 311$$

である．4 回対称性と上記の 2 回対称性で 0 にならない成分は

$$d_{123},\ d_{213}$$

である．これに対して，もう一つの 2 回対称性の後者の変換行列から

$$d_{123} = -d_{213}$$

という関係が得られるが，これは A.6.1 節の 4 回対称性に含まれる．結局，この場合の $d_{ijk}$ の行列表示は以下の通りである．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.137}$$

### A.6.4　$4mm$ の場合

この場合は，$x_3$ 軸に関する 4 回対称操作に加えて，$x_1 = 0$ 面に関する鏡映対称，および $x_1 = x_2$ 面に関する鏡映対称である．後の二者については,

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

である．左の変換行列から，$i, j, k$ で 1 が奇数個の場合に $d_{ijk} = 0$ となる．このような $i, j, k$ は，1 が 1 個の場合,

$$122, 123, 132, 133, 212, 213, 221, 231, 312, 313, 321,$$

および，1 が 3 個の場合,

$$333$$

である．

後者の変換行列により，上記の 0 となる $d_{ijk}$ が以下の $i, j, k$ に変換される．

$$211, 213, 231, 233, 121, 123, 112, 132, 321, 323, 312$$

この中で，A.6.1 節の 0 でない $d_{ijk}$ を一致するのは,

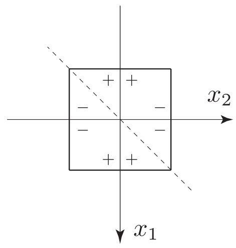
$$d_{123}, d_{213}$$

である．以上の結果を行列表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{131} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.138}$$

### A.6.5　$\bar{4}2m$ の場合

(1) $2 \| (x_1 = x_2), (x_3 = 0)$，$m \perp x_1$ のとき




この場合の対称性は，A.6.2 節の $\bar{4}$ と，$x_1 = x_2$ 面と $x_3 = 0$ 面の交線を軸とする 2 回対称，それから，$x_1 = 0$ 面に関する鏡映対称である．2 回対称の座標変換行列，および $x_1 = 0$ 面の鏡映対称の変換行列は下記である．

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

である．

右の変換行列から，$i, j, k$ で 1 が奇数個の場合に $d_{ijk} = 0$ になる．この場合は A.6.4 節ですでに示した．この $d_{ijk}$ に左の変換行列を作用させた成分も 0 となる．以上により，0 にならない成分は $d_{131}$，$d_{232}$，$d_{311}$，$d_{322}$ で，左の 2 回対称の変換行列を作用させると，

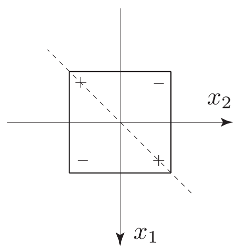
$$d_{131} = -d_{232}, \qquad d_{311} = -d_{322}$$

となる．したがって，行列表示は下記となる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{131} & 0 & 0 \\ d_{311} & -d_{311} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.139}$$

### A.6.6　$\bar{4}2m$ の場合

(2) $2 \| x_1$，$m \perp (x_1 = x_2)$ のとき



この場合の対称性は，A.6.2 節の $\bar{4}$ と，$x_1$ 軸に関する 2 回対称，それから，$x_1 = x_2$ 面に関する鏡映対称である．この二つの変換行列は下記である．

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

左の変換行列から，$i, j, k$ の中の 1 の個数が偶数の場合に $d_{ijk} = 0$ となる．この場合は A.6.3 節で示した．この成分に右の変換を施した成分も 0 になる．A.6.2 節の結果も含めると，0 にならない成分は $d_{123}$，$d_{213}$，$d_{312}$ である．これに，右の変換行列を施すと，

$$d_{123} = d_{213}, \qquad d_{312} = d_{321}$$

である．これを行列表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{312} \end{pmatrix} \tag{A.140}$$

## A.7　立法晶系（$23$，$\bar{4}3m$，$432$）

$a$ 軸を $x_1$ 軸，$x_2$ 軸，$x_3$ 軸方向にとる．

### A.7.1　23 の場合

点群 23 は $x_1$ 軸に関する 2 回対称と $\langle\ 111\ \rangle$ 軸に関する 3 回対称である．3 回対称性から，2 回対称性は $x_2$ 軸，$x_3$ 軸に関しても成り立つ．座標変換行列は，

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

である．左の変換から，$i, j, k$ の中の 2 と 3 の個数の和が奇数のとき，すなわち，1 の数が偶数のときに $d_{ijk} = 0$ となる．右の 3 回対称の変換では，$i, j, k$ が $1, 2, 3$ の順に添え字が巡回される．これから，2 の数が偶数のとき，さらに 3 の数が偶数のときに $d_{ijk} = 0$ となることがわかる．すなわち，添字の 1, 2, 3 が 0 個または 2 個のときに $d_{ijk} = 0$ となる．0 にならない成分は添字の 1, 2, 3 がそれぞれ 1 個の場合，すなわち，$d_{123}$，$d_{231}$，$d_{312}$ の 3 個である．

3 回対称の変換行列から，

$$d_{123} = d_{231} = d_{312}$$

が成り立つ．

これを行列表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{123} \end{pmatrix} \tag{A.141}$$

### A.7.2 $\bar{4}3m$ の場合

点群 $\bar{4}3m$ は $x_3$ 軸に関する 4 回回反，⟨ 111 ⟩ 軸に関する 3 回対称，および，$x_1 = x_2$ 面に関する鏡映である．それぞれの座標変換行列は以下の通りである．

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

4 回回反の後で鏡映を施すと，

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

となる．すなわち，これは $x_2$ 軸に関する 2 回対称で，$i, j, k$ の中で 2 の個数が偶数の場合に $d_{ijk} = 0$ になる．3 回対称性も有するから，$i, j, k$ のいずれかが偶数個あれば $d_{ijk} = 0$ になる．結局，0 にならない成分は，前節と同じく，$d_{123}$，$d_{231}$，$d_{312}$ の 3 個である．

3 回対称の変換行列から，

$$d_{123} = d_{231} = d_{312}$$

が成り立つ．

これを行列表示すると次式になる．

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{123} \end{pmatrix} \tag{A.142}$$

### A.7.3 432 の場合

点群 432 は $x_3$ 軸に関する 4 回対称，⟨ 111 ⟩ 軸に関する 3 回対称，および，$x_1 = x_2$ 面に関する鏡映である．それぞれの座標変換行列は以下の通りである．

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

4 回対称操作の後で 2 回対称操作を施すと，

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

となる．これは前節で，4 回回反操作の後で鏡映操作を施した場合と同じである．3 回対称性も成り立つので，前節 A.7.2 の結果と同じく，0 にならない成分として，$d_{123}$，$d_{231}$，$d_{312}$ の 3 個が残る．$d_{312}$ に右側の 2 回対称変換行列の成分により座標変換すると，$d_{312} = -d_{321}$ となるが，$d_{312} = d_{321}$ であるから，$d_{312} = 0$ である．さらに，3 回対称性より，

$$d_{123} = d_{231} = d_{312} = 0$$

となる．すなわち，すべての成分は 0 である．

点群 432 は反転対称性をもたないが，この対称性をもつ結晶は圧電効果を示さないことがわかる．

# B　圧電定数テンソルの行列表示（ボイト表記）と独立成分

付録 A で示した行列表示の成分は圧電定数テンソルの成分であり，ボイト表記（工学表記）の成分ではない．ここでは，圧電定数の行列表示をボイト表記を用いて示す．ボイト表記では 2 次元の添字を 1 次元に置き換え，かつ以下の添字の変換をする．

$$
\begin{array}{cccccc}
(1,1) & (2,2) & (3,3) & (2,3),(3,2) & (3,1),(1,3) & (1,2),(2,1) \\
\downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6
\end{array}
$$

添字の変換規則は A.5.5 節で述べたように，

$$
d_{ijk} = \begin{cases} d_{i\alpha} & (\alpha = 1,2,3) \\ \frac{1}{2} d_{i\alpha} & (\alpha = 4,5,6) \end{cases} \tag{97}
$$

となる．この変換のために，テンソル成分の 2 倍になるボイト表記成分が出てくる．行列表示ではこれを慣例として使われる記号を用いて図示した．記号の意味は，$\cdot$ は成分が 0，$\bullet$ は独立な成分，直線で結ばれた記号は同じ値同士，◎は大きさが同じで符号が反対の成分，は値が 2 倍で符号が反対の成分を表す．

## B.1　三斜晶系（1）

$$
\begin{array}{c}
1 \\
\begin{pmatrix}
\bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\
\bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\
\bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet
\end{pmatrix}
\end{array}
$$

図 1: 三斜晶系（1）の圧電定数 $d_{n\alpha}$ の成分表示

## B.2　単斜晶系（2，$m$）

$$
\begin{array}{cc}
2\,,\ \ 2\parallel x_2 & 2\,,\ \ 2\parallel x_3 \\
\begin{pmatrix}
\cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet \\
\bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \bullet & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet
\end{pmatrix}
&
\begin{pmatrix}
\cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \bullet & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \bullet & \cdot \\
\bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \cdot & \bullet
\end{pmatrix}
\\
m\,,\ \ m\perp x_2 & m\,,\ \ m\perp x_3 \\
\begin{pmatrix}
\bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \bullet & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet \\
\bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \bullet & \cdot
\end{pmatrix}
&
\begin{pmatrix}
\bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \cdot & \bullet \\
\bullet & \bullet & \bullet & \cdot & \cdot & \bullet \\
\cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \bullet & \cdot
\end{pmatrix}
\end{array}
$$

図 2: 単斜晶系（2，$m$）の圧電定数 $d_{n\alpha}$ の成分表示

## B.3　斜方晶系（222，$2mm$）

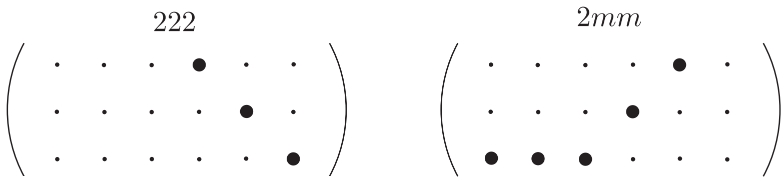



図 3: 斜方晶系（222，$2mm$）の圧電定数 $d_{n\alpha}$ の成分表示

## B.4　三方晶系（3，32，$3m$）

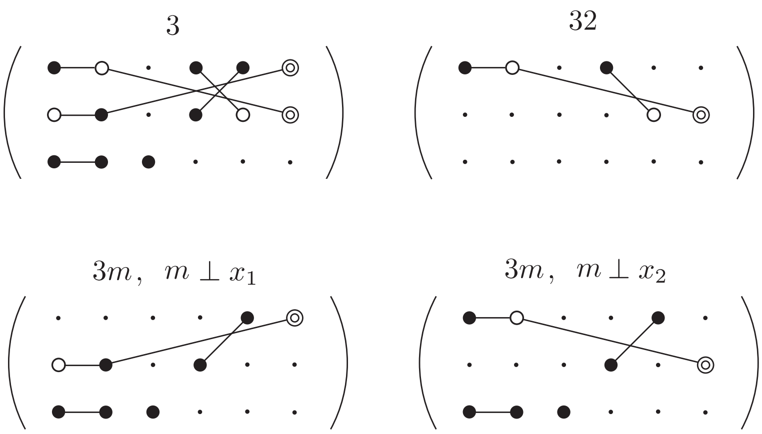



図 4: 三方晶系（3，32，$3m$）の圧電定数 $d_{n\alpha}$ の成分表示. ◎は線で結ばれている黒丸と符号が反対で 2 倍の値をもつ.

## B.5　六方晶系（6，$\overline{6}$，622，$6mm$，$\overline{6}m2$）

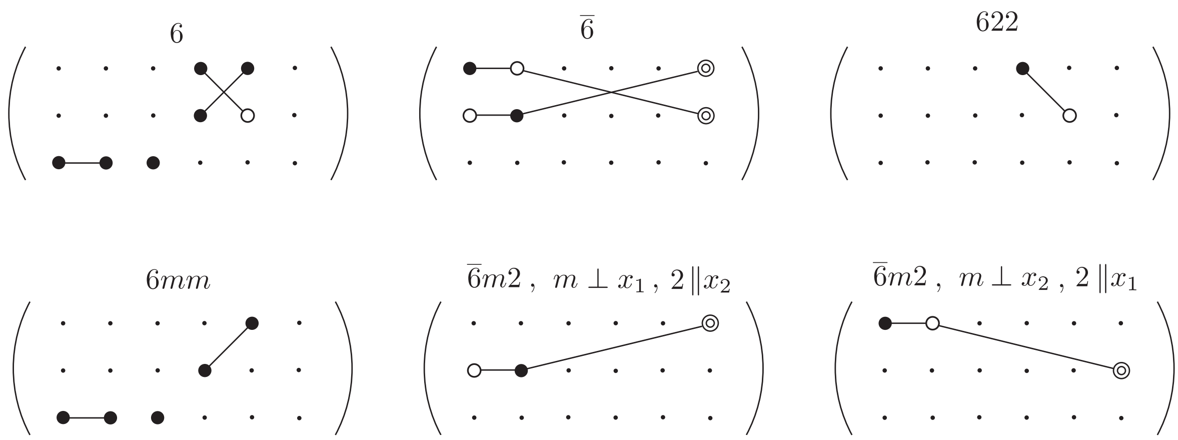



図 5: 六方晶系（6，$\overline{6}$，622，$6mm$，$\overline{6}m2$ の圧電定数 $d_{n\alpha}$ の成分表示. ◎は線で結ばれている黒丸と符号が反対で 2 倍の値をもつ.

## B.6　正方晶系（4，$\bar{4}$，422，$4mm$，$\bar{4}2m$）

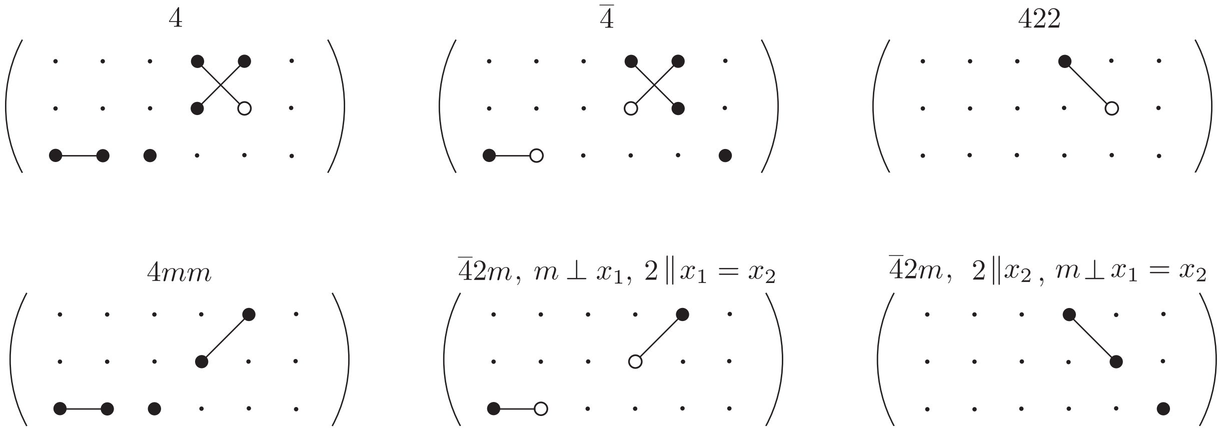



図 6: 正方晶系（4，$\bar{4}$，422，$4mm$，$\bar{4}2m$）の圧電定数 $d_{n\alpha}$ の成分表示

## B.7　立方晶系（23，$\bar{4}3m$，432）

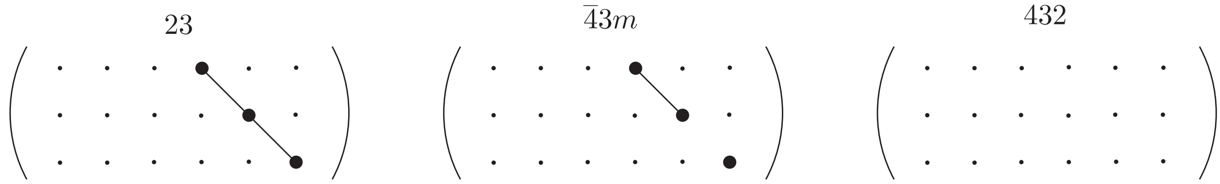



図 7: 立方晶系（23，$\bar{4}3m$，432）の圧電定数 $d_{n\alpha}$ の成分表示

以上