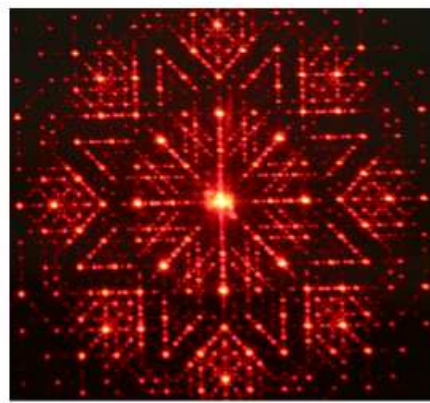
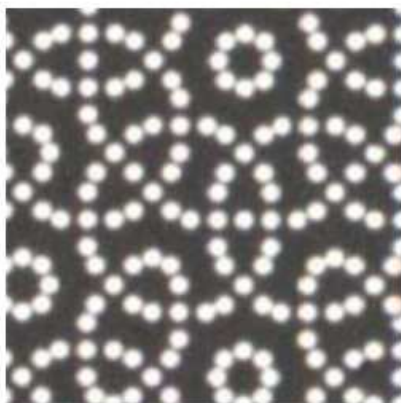
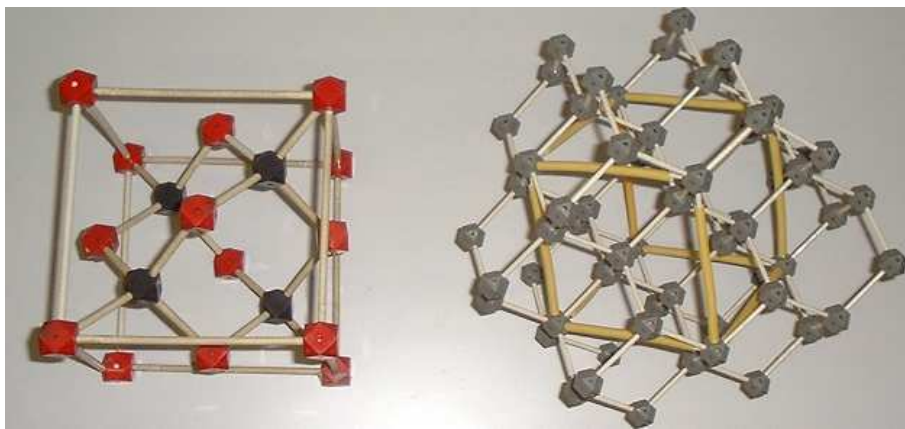


物性論入門

講義メモ 南 宣行 2006年1月



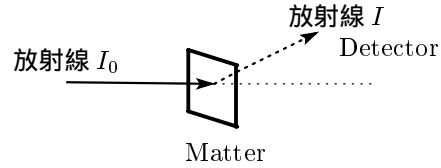
目 次

1	序論	1
1.1	物質構造解析の方法	1
1.2	放射線の物質による吸収と散乱	1
2	物質の原子的構造	3
2.1	理想結晶の原子的構造	3
2.2	結晶構造の例	4
2.3	各種構造の充填率の導出	7
3	原子による放射線の散乱	8
3.1	電子による X 線の散乱	8
3.2	原子による X 線の散乱	9
3.3	原子による電子線の散乱	11
4	完全結晶による放射線の散乱	15
4.1	理想結晶による干渉性散乱強度	15
4.2	逆ベクトル，逆格子および面間隔	16
4.2.1	単位胞の体積	17
4.3	結晶構造因子の計算：一種原子の簡単な例	19
5	不完全結晶による放射線の散乱	22
5.1	回折強度への熱振動の影響	22
5.2	回折強度への結晶サイズの影響	23
5.3	2 元合金の規則・不規則変態の X 線回折的研究	24
5.4	多結晶による回折強度および解析方法	27
5.5	回折強度への積層不整の効果	28
6	結晶の凝集エネルギー	31
6.1	van der Waals interaction	31
6.2	Madelung energy	31
7	結晶の振動と比熱	32
7.1	基本格子が 2 個の原子を含む場合	32
7.2	結晶における状態密度	33
7.3	格子比熱	33

1 序論

1.1 物質構造解析の方法

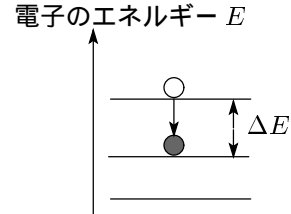
物質 (Matter) , 特に固体 (solid) の原子的配列 (Atomic arrangement) を決定する手段を所謂, 物質構造解析 (Structure Analysis of Matter) という. 通常の可視光線は物質の表面で反射されるので物質内部の構造を探索するには不適である.



物質内部にまで侵入できるものに X 線, 高速電子線, 中性子線がある. これらを総称して, 以下「放射線」という.

(1) 特性 X 線 (Röntgen 1895)

電子の励起エネルギー ΔE , h : プランク定数,
 c : 光速, 波長 $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$ example: Cu- K_{α} 1.54Å (1Å = 10^{-8} cm=0.1nm)



(2) 加速電子 (J.J.Thomson 1897)

加速電圧を V , 電子の質量を m , 電子の電荷を e とすると, 電子のドブロイ波長は $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$ である. この式に $h = 6.624 \times 10^{-34}$ J·s, $m = 9.107 \times 10^{-31}$ kg, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C を代入すると, V の単位を V として, $\lambda = \sqrt{\frac{1.504}{V}}$ nm で与えられる. すなわち, 加速電圧が 150.4V では波長は 0.1nm である.

(3) 熱中性子

原子炉内での中性子の熱平衡状態 (温度 T) において, 中性子の質量 m , ボルツマン定数 k とすると, 中性子の平均ドブロイ波長は $\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$ である. この式に $h = 6.624 \times 10^{-34}$ J·s, $m = 1.675 \times 10^{-27}$ kg, $k = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K を代入すると, $\lambda = \sqrt{\frac{6.323}{T}}$ nm で与えられる. すなわち, 炉内の温度が 632.3K では波長は 0.1nm である.

1.2 放射線の物質による吸収と散乱

(1) 多重散乱と 1 回散乱 (2) 吸収スペクトルと散乱スペクトル (3) 吸収の大きさ: 電子線 > X 線 > 中性子線 (4) 吸収係数 $\mu = -\frac{1}{t} \ln I/I_0$ (t : 厚さ)

右図は波長が 1.08Å の中性子と波長が 1.54Å の X 線について, 質量吸収係数 μ/ρ cm²/g を比較した表である.

元素	原子番号	中性子	X 線
C	6	0.00015	5.5
Al	13	0.003	48.7
Fe	26	0.015	324.0
Ag	47	0.20	223.0
Pb	82	0.0003	241.0

問1 波長 $\lambda = 1\text{\AA}$ の X 線光子 1 個のエネルギーは何 eV か？

プランクの定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]$, 光速 $c = 3.00 \times 10^8 [\text{m/s}]$ であるから,

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}] \times 3.00 \times 10^8 [\text{m/s}]}{10^{-10} [\text{m}]} = 1.98 \times 10^{-15} [\text{J}]$$

$1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-19} [\text{J}]$ であるから

$$E = \frac{1.98 \times 10^{-15}}{1.60 \times 10^{-19}} [\text{eV}] = 1.24 \times 10^4 [\text{eV}]$$

問2 100kV に加速された電子の波長は何 nm か？

電子の運動量および電荷を p, e , 加速電圧を V とすると, $\frac{p^2}{2m_e} = eV$. また

電子のドブロイ波長 λ は $\lambda = h/p$ で与えられるから, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}], e = 1.60 \times 10^{-19} [\text{C}], m = 9.11 \times 10^{-31} [\text{kg}]$$

$$\text{を代入すると } \lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.11 \times 1.60 \times 10^{-50} V}} = \sqrt{\frac{1.504}{V}} \text{ nm},$$

$$V = 10^5 \text{ を代入すると, } \lambda = 3.88 \times 10^{-3} \text{ nm}$$

問3 波長 0.1nm の熱中性子を放出する原子炉内の温度は何度か？

炉内の絶対温度を T , 中性子の質量を m , 速さを v , ボルツマン定数を k とすると

$3kT/2 = mv^2/2$ であるから¹, 中性子のドブロイ波長 λ は $\lambda = h/(mv)$ であるから,

$$T = \frac{h^2}{3mk\lambda^2}. h = 6.63 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}], m = 1.67 \times 10^{-27} [\text{kg}], k = 1.38 \times 10^{-23} [\text{J/K}],$$

単位 $[\text{J}]$ は $\text{kg m}^2/\text{s}^2$ であるから,

$$T = \frac{6.63^2 \times 10^{-34 \times 2} [\text{J s}]^2}{3 \times 1.67 \times 10^{-27} [\text{kg}] \times 1.38 \times 10^{-23} [\text{J/K}] \times 10^{-10 \times 2} [\text{m}]^2} = 6.36 \times 10^2 [\text{K}]$$

したがって, 一般に $\lambda = \sqrt{\frac{6.323}{T}}$ で与えられる.

¹理想気体の内部エネルギー U は気体定数 R とすると $U = 3RT/2$ で表される. 1 分子当りでは両辺を分子数 N (アボガドロ数 6.0×10^{23}) で割ると $U/N = mv^2/2 = 3kT/2$ が得られる. v は分子の平均速度である.

2 物質の原子的構造

2.1 理想結晶の原子的構造

- (1) 固体 (Solid), 液体 (Liquid), 気体 (Gas)
原子の運動エネルギーと原子間の結合エネルギー
- (2) 理想結晶の概念: 原子数無限, 並進対称性
- (3) 石墨 (graphite) の例: 格子定数 a, c
格子点: $|\mathbf{m}|^2 = (m_1^2 + m_2^2 - m_1 m_2)a^2 + m_3^2 c^2$
対称性: 1. $m_1 \leftrightarrow m_2$ 鏡対称 $m_2 = m_1$
2. $(m_1, m_2) \leftrightarrow (-m_1, -m_2)$ 点対称
3. $(m_1, m_2) \leftrightarrow (m_1, m_1 - m_2)$ 鏡対称 $m_2 = m_1/2$ 等
- (4) 点群 (point group): 直交変換に関して不変。3次元では元数は 32
回転 (Rotation), 反転 (Inversion),
鏡映 (Mirror reflection), 回転反像 (Rotary inversion)
- (5) ブラベー格子 (Bravais 1850): 単位胞の形 6 Systems, 14 lattices
Conventional cell
F:face-centered I:body-centered C:base-centered A:side-centered
- (7) 空間群 (space group): 座標変換 $\mathbf{r}' = R\mathbf{r} + \mathbf{m}$ に関して不変。3次元では元数は 230
International for Crystallography Vol.A
- (8) 可能な回転対称性: 1-fold, 2-fold, 3-fold, 4-fold, 6-fold
- (9) 六方最密構造の軸比: 剛体球の場合には, $c/a = \sqrt{8/3} = 1.6330$
実際の結晶では次のようである。

表 1: The c/a ratio of *hcp* crystals

結晶	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
Be(18)	2.28	3.577	1.568
Ca(450)	3.98	6.52	1.638
Cd(25)	2.973	5.607	1.886
β -Co	2.514	4.105	1.633
β -Cr	2.717	4.418	1.626
Mg(25)	3.203	5.200	1.624
Ni	2.65	4.32	1.630
Ti	2.92	4.67	1.599
Zn	2.659	4.937	1.856

- (10) 立方晶系物質 (単体) の密度
 $\rho = nM/(a^3 N_A) = 1.66nM/a^3 (\text{g/cm}^3)$
 N_A : アボガドロ数, M : 原子量 (g), n : 単位胞内の原子数, a : 格子定数 ($\text{\AA}$)

表 2: Density of crystals with cubic system

結晶	構造	M	$a(\text{\AA})$	$\rho(\text{計算値})$ (g/cm^3)	$\rho(\text{実験値})$ (g/cm^3)
Cu	f.c.c	63.54	3.6078(18°C)	8.983	8.93(20)
Ag	f.c.c	107.88	4.078	10.560	10.50(20)
C	diamond	12.01	3.560	3.534	3.51(20)

2.2 結晶構造の例

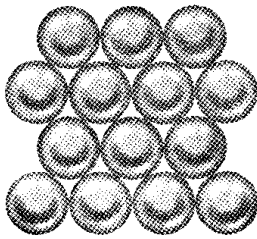


図 2.1: 稠密層での球の位置

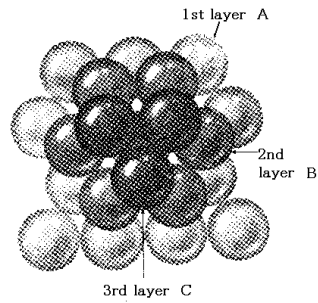


図 2.2: 六方詰込構造 (HCP) の層内の球

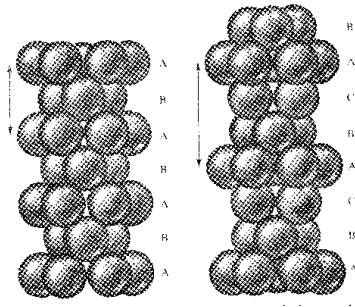


図 2.3: HCP(左) と FCC(右)

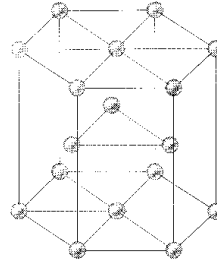


図 2.4: HCP に対する conventional unit cell

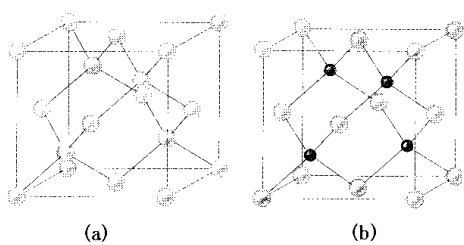


図 2.5: (a) ダイヤモンド構造 (b) せん亜鉛鉱型構造

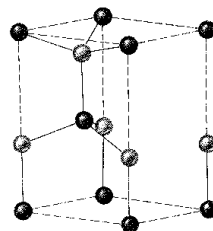


図 2.6: ウルツ鉱型構造

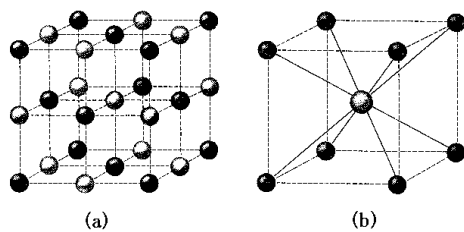


図 2.7: (a) NaCl 型構造 (b) CsCl 型構造

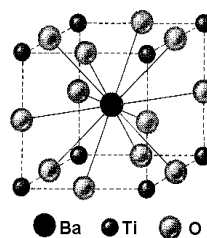


図 2.8: ペロブスカイト型の結晶

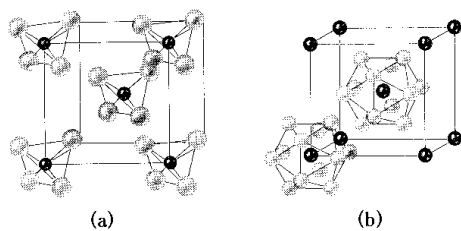


図 2.9: BCC 構造の複雑な結晶 (a) SiF_4
(b) MoAl_{12}

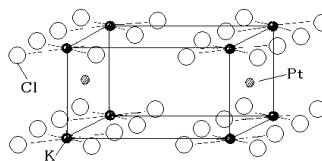


図 2.10: K_2PtCl_4

物性論入門問題 1

- 格子定数 $a = 4.5\text{\AA}$, $b = 5.3\text{\AA}$, $c = 6.1\text{\AA}$ の斜方格子において, 次の量を求めよ.
 - 単位格子の体積
 - 原点 $O(0, 0, 0)$ と点 $P(0.8, 0.3, 0.2)$ との間の距離
 - 原点 O と点 $Q(0.1, -0.2, -0.3)$ との距離
 - 点 P と点 Q との距離
 - ベクトル $\overrightarrow{OP}$ と $\overrightarrow{OQ}$ のなす角度
- ダイヤモンドについて, 次の問いに答えよ.
 - 基本 (primitive) 単位胞には炭素原子はいくつあるか。
 - 基本並進ベクトルの長さは何 $\text{\AA}$ か。
 - C-C-C の四面体化学結合角を求めよ。ただし, 通常使われる (conventional) 単位胞の格子定数は $3.56\text{\AA}$ である。
- 次の各格子の格子点を剛体球で占めるとき, その体積の充填率を求めよ.
 - 単純立方格子 (*sc*), (2) 体心立方格子 (*bcc*), (3) 面心立方格子 (*fcc*),
 - 六方詰め込み構造 (*hcp*), (5) ダイヤモンド構造
- 立方格子において, 或る格子点の周りの格子点の数を, 種々の距離について分類せよ。
ヒント: 格子定数 a , 距離 r , 格子点 (m_1, m_2, m_3) するとき, $(r/a)^2 = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2$ を不変にする (m_1, m_2, m_3) の組を数え上げる. $(2, 1, 3)$ のように 3 整数すべてが異なる場合には $3! \times 2^3 = 48$ 組あるが, $(2, 3, 3)$ のように, m_2 と m_3 の入れ換えに対して新しい組が生じない場合には $48/2 = 24$ のように考慮する必要がある。
- 面心立方構造の $(1, 1, 0)$, $(1, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$ 各面の原子配列をそれぞれ描け。
- 体心立方構造の $(1, 1, 0)$, $(1, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$ 各面の原子配列をそれぞれ描け。
- ダイヤモンド構造の $(1, 1, 0)$, $(1, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$ 各面の原子配列をそれぞれ描け。
- 格子定数 $a = 4.5\text{\AA}$, $b = 6.3\text{\AA}$, $c = 5.2\text{\AA}$ の斜方格子において, 次の格子面の面間隔を計算せよ。
 $(1, 1, 1)$, $(1, 2, 3)$, $(2, 3, 1)$, $(3, 2, 1)$

—— 以上 長倉繁磨著「物質の構造」(朝倉書店)より ——

2.3 各種構造の充填率の導出

(0)case of cubic system : p : packing fraction,

a :lattice constant, ra : radius, n : number of lattice points in conventional unit cell

$$p = \frac{4\pi(ra)^3n}{3a^3} = \frac{4}{3}\pi nr^3 \quad (2.1)$$

(1)simple cubic:

$$n = 1, r = \frac{1}{2}, p = \frac{\pi}{6} \simeq 0.52 \quad (2.2)$$

(2)body-centered cubic:

$$n = 2, r = \frac{\sqrt{3}}{4}, p = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \simeq 0.68 \quad (2.3)$$

(3)face-centered cubic:

$$n = 4, r = \frac{\sqrt{2}}{4}, p = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \simeq 0.74 \quad (2.4)$$

(4)diamond structure:

$$n = 8, r = \frac{\sqrt{3}}{8}, p = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \simeq 0.34 \quad (2.5)$$

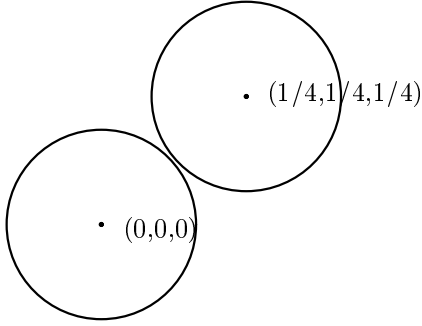


図 2.11: radius of diamond structure

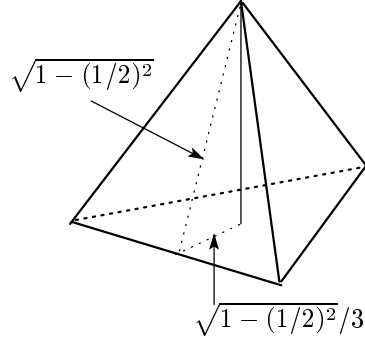


図 2.12: height of tetrahedron

(5)hexagonal closed-packed: a : lattice constant, $r = \frac{1}{2}a$

height of tetrahedron²: $h = \sqrt{\frac{2}{3}}a$, volume of unit cell: $v = a \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \times 2h = \frac{1}{\sqrt{2}}a^3$

$$p = 2 \frac{4\pi(ra)^3}{3v} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \simeq 0.74 \quad (2.6)$$

²from Figure 2.12, $(h/a)^2 = (\sqrt{3}/2)^2 - (\sqrt{3}/6)^2 = 2/3$

3 原子による放射線の散乱

3.1 電子による X 線の散乱

電子が O 点で加速度 α を持つとき，O を中心とする十分大きい半径 r の球面上の点 P で時刻 t における電場 E 及び磁場 H の大きさは，CGS 単位系で表すと

$$|E| = |H| = \frac{e}{c^2 r} |\alpha| \sin \phi \quad (3.1)$$

で与えられる (図 3.1 を参照)。加速度は，

$$\alpha = -\frac{e}{m} E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (3.2)$$

したがって，P 点における 2 次波の単位立体角の強度は時間平均をとって，

$$I = \frac{c}{4\pi} \langle |E| \cdot |H| \rangle_t \quad (3.3)$$

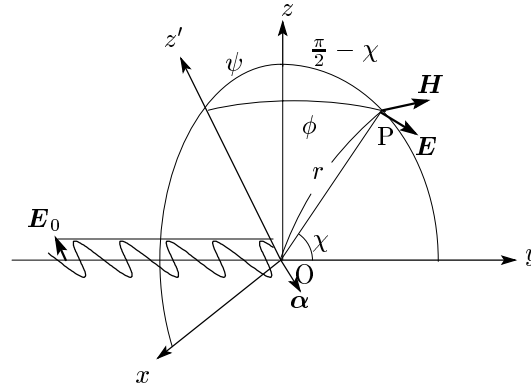


図 3.1: X-ray scattering by a electron

(3.1),(3.2),(3.3) および $\langle \sin^2 2\pi \nu t \rangle_t = 1/2$ ，入射強度 $I_0 = (c/8\pi) |E_0|^2$ を考慮すると，

$$I = \frac{I_0}{r^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sin^2 \phi \quad (3.4)$$

実際の X 線は偏光していないから，上式の I を図 3.1 の ψ について平均しなければならない。球面三角法の公式より，散乱角 χ との間に， $\cos \phi = \sin \chi \cdot \cos \psi$ が成立するので， $\sin^2 \phi = 1 - \sin^2 \chi \cdot \cos^2 \psi$ ，したがって，

$$I_e = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi I d\psi = \frac{I_0}{r^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \chi) \quad (3.5)$$

式 (3.4) および式 (3.5) は，それぞれ，入射波が完全に偏っているときと，全く偏りがない場合の，1 個の電子による X 線散乱強度を与えるもので，Thomson の理論の結論である。因子 $(1 + \cos^2 \chi)/2$ を Thomson factor または polarization factor といって，散乱 X 線の偏光の程度を表す。式 (3.5) より，1 個の電子による全散乱強度は

$$I_t = \int_0^\pi I_e 2\pi r^2 \sin \chi d\chi = I_0 \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \quad (3.6)$$

表 3: Mass Absorption Coefficients σ/ρ for X-ray Wavelengths $0.5\text{\AA}$ and $1.0\text{\AA}$ with value of $0.4\frac{Z}{A}$ [cm^2/g]

Absorber	Z	$0.4Z/A$	$\lambda=0.5\text{\AA}$	$\lambda=1.0\text{\AA}$
H	1	0.397	0.367	0.395
He	2	0.200	0.190	0.244
Li	3	0.173	0.178	0.316
Be	4	0.178	0.209	0.533
B	5	0.185	0.246	0.782
C	6	0.200	0.336	1.400
N	7	0.200	0.438	2.210

単位体積中の電子の数 n は、 $Z\rho N_A/A$ で与えられる。ただし、 Z : 原子番号、 A : 原子量、 ρ : 密度、 N_A : アボガドロ数である。したがって、X 線が各電子によって、独立に散乱されるとすると、質量散乱係数は、

$$\frac{\sigma}{\rho} = \frac{nI_t}{\rho I_0} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{N_A Z}{A} \simeq 0.4 \frac{Z}{A} [\text{cm}^2/\text{g}] \quad (3.7)$$

式 (3.7) は軽い元素で実験的に確かめられているが、重い元素では成り立たない (表 3 参照)。

3.2 原子による X 線の散乱

1 個の電子によって散乱される X 線の強度は式 (3.5) で与えられるから、電子分布 $\rho(r)$ の原子による散乱は、各電子を考慮して、遠方での X 線の散乱振幅は

$$\Phi = \sqrt{I_e} \int \rho(r) e^{2\pi i(s-s_0)r/\lambda} dr \quad (3.8)$$

ここに、 s_0 、 s はそれぞれ入射方向および散乱方向の単位ベクトルである。

$$b = (s - s_0)/\lambda \quad (3.9)$$

が散乱ベクトルと呼ばれるものである。 ρ のフーリエ変換を X 線に対する原子散乱因子として

$$f_X(b) = \int \rho(r) e^{2\pi i b r} dr \quad (3.10)$$

で定義する。 ρ が球対称とみなせる場合には、

$$f_X(b) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 \frac{\sin 2\pi b r}{2\pi b r} dr \quad (3.11)$$

で与えられる。故に

$$I_X = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \chi}{2} f_X^2(b) \quad (3.12)$$

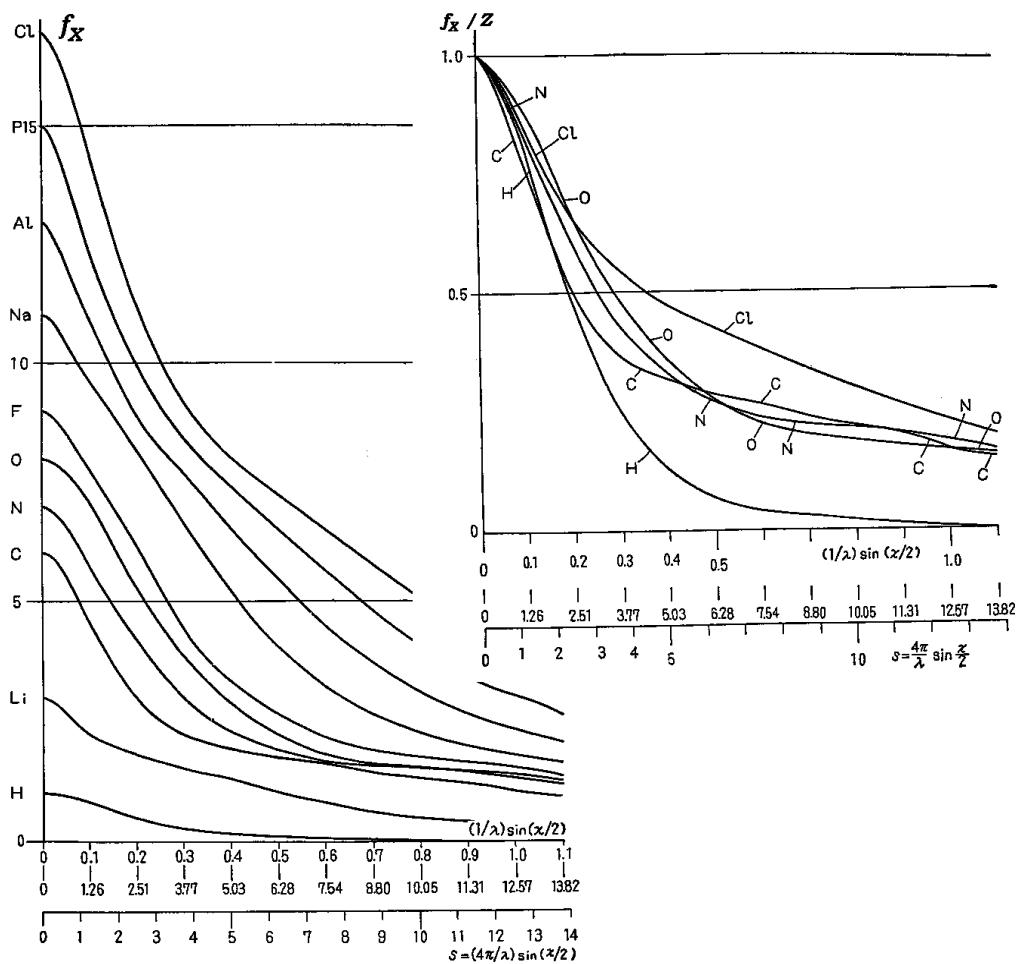


図 3.2: X 線による原子散乱因子

3.3 原子による電子線の散乱

中心力ポテンシャル $eV(r)$ によって散乱された電子波 $\Phi(r)$ に対するシュレディンガーの波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\Phi(r) - e^2V(r)\Phi(r) = E\Phi(r) \quad (3.13)$$

で与えられる。 $8\pi^2me^2/\hbar^2 = K, \sqrt{2mE}/\hbar = k$ と置くと、この偏微分方程式の解は、次の積分方程式で与えられる。

$$\Phi(r) = \Phi_0(r) + \frac{K}{4\pi} \int \frac{e^{-2\pi i k |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(r') \Phi(r') dr' \quad (3.14)$$

ここに

$$\Phi_0(r) = \sum_{\mathbf{h}} a_{\mathbf{h}} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{ただし } |\mathbf{h}| = k) \quad (3.15)$$

第1近似として、右辺の $\Phi(r')$ に入射電子線波 $\sqrt{I_0} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'}$ を代入し、散乱波の観測点を散乱原子から遠く離れていると仮定すれば、式(3.14)の第2項(散乱波)は、

$$\Psi(r) = \sqrt{I_0} \frac{K}{r} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{b}) \quad (3.16)$$

ここに

$$\phi(\mathbf{b}) = \frac{1}{4\pi} \int V(r') e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}'} dr' \quad (3.17)$$

原子番号 Z の原子のクーロンポテンシャル V は

$$V(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(r'')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}''|} dr'' \quad (3.18)$$

であるから、 ϕ は X 線の原子散乱因子 f_X を使って、

$$\phi(\mathbf{b}) = \frac{1}{(2\pi b)^2} \{Z - f_X(\mathbf{b})\} \quad (3.19)$$

で与えられる。故に

$$I_E = |\Psi| = I_0 \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{|Z - f_X(\mathbf{b})|^2}{(2\pi b)^4} \quad (3.20)$$

<問題1> 式(3.13)において $V(r)\Phi(r) = 0$ の場合の一般解が、式(3.15)の $\Phi_0(r)$ であることを証明せよ。

<問題2> 式(3.18)を式(3.17)に代入し、式(3.19)を証明せよ。

<問題3> 水素原子の電子密度関数 $\rho(r) = \frac{e^{-2r/a}}{\pi a^3}$ を使って、水素原子に対する f_X および ϕ を b の関数として表わし、K 電子、L 電子の相違を比較検討せよ。

入射線の波長を λ , 入射方向の単位ベクトルを s_0 , 散乱方向の単位ベクトルを s とすると , 散乱ベクトルはすでに定義したように $b = (s - s_0)/\lambda$ である . 行路差は下の図を参考に $r \cdot s - r \cdot s_0$ であることが分かる . ただし , r は散乱体の位置ベクトルである . P で散乱される波の位相角は O において散乱される波の位相角より $2\pi b \cdot r$ だけ進んでいることが分かる .

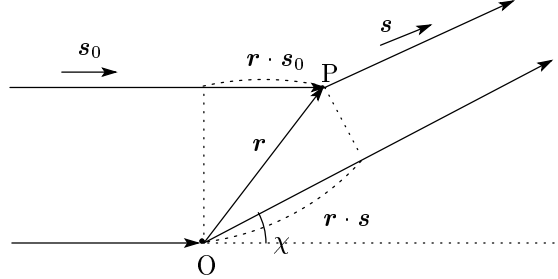


図 3.3: 行路差の説明図

散乱ベクトルの大きさ $|b|$ は散乱角 χ によって次式で与えられる .

$$|b| = \frac{1}{\lambda} \sqrt{(s - s_0)^2} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{s^2 + s_0^2 - 2s \cdot s_0} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{2 - 2\cos\chi}$$

しかるに , $1 - \cos\chi = 2\sin^2(\chi/2)$ であるから次式を得る .

$$|b| = \frac{2}{\lambda} \sin \frac{\chi}{2}$$

< 問題 1 > の解答

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{h}} &= (-2\pi i h_x)^2 e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{h}} , \quad \text{etc.} \\ \nabla^2 e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{h}} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{h}} = -4\pi^2 k^2 e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{h}} \end{aligned}$$

したがって ,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi &= -4\pi^2 k^2 \Phi \\ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Phi &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \times (-4\pi^2) \frac{2mE}{h^2} \Phi = E\Phi \end{aligned}$$

< 問題 2 > の解答

$$\phi(b) = \frac{1}{4\pi} \left(\int \frac{Z}{r} e^{2\pi i \mathbf{r} \mathbf{b}} d\mathbf{r} - \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{2\pi i \mathbf{r} \mathbf{b}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right)$$

上式の第 2 項を $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ によって変数変換 $(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow (\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ をすると

$$\phi(b) = \frac{1}{4\pi} \left(\int \frac{Z}{r} e^{2\pi i \mathbf{r} \mathbf{b}} d\mathbf{r} - \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}''|} e^{2\pi i (\mathbf{r}' \mathbf{b} + \mathbf{r}'' \mathbf{b})} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \right)$$

関数 $g(b)$ を

$$g(b) = \int \frac{1}{r} e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{b}} d\mathbf{r} \quad (3.21)$$

と定義すると,

$$\phi(b) = \frac{1}{4\pi} g(b) \{Z - f_X(b)\}$$

$g(b)$ は次のようにして得られる.

$$\begin{aligned} g(b) &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{r} e^{2\pi i r b \cos \theta} \\ &= 2\pi \int_0^\infty r^2 \frac{1}{r} \frac{\sin 2\pi b r}{\pi b r} dr = \frac{2}{b} \int_0^\infty \sin 2\pi b r dr \end{aligned}$$

定積分 $\int_0^\infty \sin 2\pi b r dr$ は不定であるが, b の近傍の関数とみて $b - \varepsilon$ と $b + \varepsilon$ の間で平均したものとすることができる. すなわち

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sin 2\pi b r dr &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\varepsilon} \int_{-\varepsilon}^\varepsilon \int_0^\infty \sin\{2\pi(b+s)r\} dr ds \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \int_0^\infty r^{-1} [\cos\{2\pi(b-\varepsilon)r\} - \cos\{2\pi(b+\varepsilon)r\}] dr \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \ln \frac{b+\varepsilon}{b-\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{2\varepsilon}{b-\varepsilon} \right) = \frac{1}{2\pi b} \end{aligned}$$

上式の導出において, 汎関数の Fourier 変換に関する次の公式を使った

$$\int_{-\infty}^\infty x^{-m} \text{sgn}(x) e^{-2\pi i x y} dx = -2 \frac{(-2\pi i y)^{m-1}}{(m-1)!} (\ln |y| + C)$$

したがって, 電子線に対する原子散乱因子 ϕ を得る.

$$\phi(b) = \frac{1}{(2\pi b)^2} \{Z - f_X(b)\} \quad (3.22)$$

< 問題 3 > の解答 - 原子散乱因子の計算例 (水素原子) -

電子密度関数は $\rho(r) = e^{-2r/a} / (\pi a^3)$, ただし, K-electron では $a = 0.2\text{\AA}$, L-electron では $a = 1.6\text{\AA}$ である. したがって, X 線に対する原子散乱因子 f_x は散乱ベクトルを b として, 次式で与えられる.

$$\begin{aligned} f_X(b) &= \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{b}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty e^{-2r/a} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{2\pi i b r \cos \theta} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ f_X(b) &= \frac{2}{\pi a^3 b} \int_0^\infty r e^{-2r/a} \sin 2\pi b r dr \end{aligned} \quad (3.23)$$

上式の定積分は次のようにして得られる. $I(\alpha)$ を次式で定義する.

$$I(\alpha) = \int_0^\infty e^{-\alpha x} \sin \beta x dx$$

これを部分積分することによって次式が得られる.

$$\begin{aligned} I(\alpha) &= -\frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x} \sin \beta x \Big|_0^\infty + \frac{\beta}{\alpha} \int_0^\infty r e^{-\alpha x} \cos \beta x dx \\ &= -\frac{\beta}{\alpha^2} e^{-\alpha x} \cos \beta x \Big|_0^\infty - \frac{\beta^2}{\alpha^2} \int_0^\infty e^{-\alpha x} \sin \beta x dx = \frac{\beta}{\alpha^2} - \frac{\beta^2}{\alpha^2} I(\alpha) \\ I(\alpha) &= \frac{\beta}{\alpha^2 + \beta^2} \end{aligned}$$

したがって,

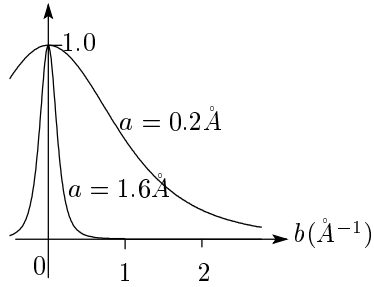
$$\int_0^\infty x e^{-\alpha x} \sin \beta x dx = -\frac{\partial I(\alpha)}{\partial \alpha} = \frac{2\alpha\beta}{(\alpha^2 + \beta^2)^2} \quad (3.24)$$

$$f_X(b) = \frac{1}{(1 + \pi^2 a^2 b^2)^2} \quad (3.25)$$

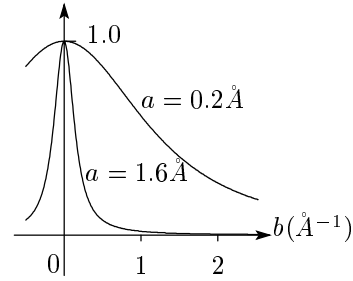
電子線に対する原子散乱因子は

$$\phi(b) = \frac{1}{(2\pi b)^2} \left(1 - \frac{1}{(1 + \pi^2 a^2 b^2)^2} \right) \quad (3.26)$$

X 線、電子線に対する水素原子の散乱因子を以下の図に示す.



(a) $f_X(b)$



(b) $2\phi(b)/a^2$

図 3.4: (a) 水素 X 線原子散乱因子

図 3.5: (b) 水素の電子線原子散乱因子

4 完全結晶による放射線の散乱

4.1 理想結晶による干渉性散乱強度

理想結晶の原子位置は、 $m + r_j$ ($j = 1, \dots, n$) で与えられる。ただし、 m は格子点ベクトルで時式で与えられる。

$$m = \sum_{k=1}^3 m_k a_k \quad m_k: \text{整数}, \quad (4.1)$$

r_j は単位胞内の原子の位置ベクトルである。原子散乱因子を $f(b)$ とすると、干渉性散乱振幅は

$$A(b) = \sum_m \sum_j f_j(b) e^{2\pi i(m+r_j) \cdot b} \quad (4.2)$$

で与えられる。入射放射線の波長を λ とし、入射方向および散乱方向の単位ベクトルをそれぞれ s_0, s とすると、 $b = (s - s_0)/\lambda$ である。したがって

$$A(b) = F(b)S(b) \quad (4.3)$$

$$F(b) = \sum_j f_j(b) e^{2\pi i r_j \cdot b} \quad : \text{結晶構造因子} \quad (4.4)$$

$$S(b) = \sum_m e^{2\pi i m \cdot b} \quad : \text{結晶外形因子} \quad (4.5)$$

基本単位ベクトル a_1, a_2, a_3 とすると次の関係にある逆格子ベクトル a_1^*, a_2^*, a_3^* を導入する。

$$a_1^* = \frac{a_2 \times a_3}{v}, \quad a_2^* = \frac{a_3 \times a_1}{v}, \quad a_3^* = \frac{a_1 \times a_2}{v} \quad (4.6)$$

ここに、 v は単位胞の体積である。即ち $v = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$ 、散乱ベクトル b を a_j^* で表現すると、 $b = \sum_j b_j a_j^*$ であるから、

$$mb = \sum_j m_j b_j \quad (4.7)$$

$$S(b) = \sigma(b_1)\sigma(b_2)\sigma(b_3) \quad (4.8)$$

ここに、

$$\sigma(b) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i mb} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sin(2n+1)\pi b}{\sin \pi b} = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \delta(b-h) \quad (4.9)$$

したがって

$$A(b) = \sum_h F(b) \delta(b-h) = \sum_h F(h) \delta(b-h) \quad (4.10)$$

単位胞当たりの回折強度は

$$\lim_{N \rightarrow \infty} I(b)/N = \sum_h |F(h)|^2 \delta(b-h) \quad (4.11)$$

で与えられる。 N は結晶の単位胞の数である。(4.11) から分かるように $b = h$ で回折条件を満足している。したがって、

$$\frac{s-s_0}{\lambda} \cdot a_j = h_j = \text{整数} \quad (j=1, 2, 3) \quad (4.12)$$

が成立する。これがラウエの条件である。

4.2 逆ベクトル，逆格子および面間隔

単位胞を表す 3 つのベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ とそれらに対応する逆ベクトル $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ の間には次の関係がある．

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} \quad (4.13)$$

$$\mathbf{v}^* = \mathbf{a}_1^* \cdot (\mathbf{a}_2^* \times \mathbf{a}_3^*) = \frac{1}{v} \quad (4.14)$$

$$(\mathbf{a}_j^*)^* = \mathbf{a}_j \quad (4.15)$$

$$\mathbf{A} = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{a}_1^*)\mathbf{a}_1 + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{a}_2^*)\mathbf{a}_2 + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{a}_3^*)\mathbf{a}_3 \quad (4.16)$$

$$\mathbf{A} = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{a}_1)\mathbf{a}_1^* + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{a}_2)\mathbf{a}_2^* + (\mathbf{A} \cdot \mathbf{a}_3)\mathbf{a}_3^* \quad (4.17)$$

$$\mathbf{i}^* = \mathbf{i}, \quad \mathbf{j}^* = \mathbf{j}, \quad \mathbf{k}^* = \mathbf{k} \quad (4.18)$$

ただし， $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ は直交座標系の単位ベクトルである． $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ を 3 稜とする平行 6 面体の積み重ねで出来ている格子を逆格子 (reciprocal lattice)，各交点を逆格子点 (reciprocal lattice points) といい，

$$\mathbf{h} = h_1\mathbf{a}_1^* + h_2\mathbf{a}_2^* + h_3\mathbf{a}_3^* \quad (h_1, h_2, h_3: \text{整数}) \quad (4.19)$$

で与えられる． (h_1, h_2, h_3) -面の法線方向の単位ベクトル $\mathbf{n}$ を公式 (4.17) を使って展開すると，

$$\mathbf{n} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}_1)\mathbf{a}_1^* + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}_2)\mathbf{a}_2^* + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}_3)\mathbf{a}_3^* \quad (4.20)$$

一方，面間隔 d は，ミラー指数 h_j の定義から， $d = \mathbf{n} \cdot \mathbf{a}_j / h_j$ で与えられるから，次の関係を得る．

$$\mathbf{n} = d \cdot \mathbf{h} \quad (4.21)$$

故に

$$d = \frac{1}{|\mathbf{h}|} \quad (4.22)$$

$\mathbf{a}_i$ と $\mathbf{a}_j$ のなす角を α_k ，および $\mathbf{a}_i^*$ と $\mathbf{a}_j^*$ のなす角を α_k^* とする．ただし (i, j, k) は $(1, 2, 3)$ ， $(2, 3, 1)$ ， $(3, 1, 2)$ のいずれかである．逆ベクトルの定義から

$$\mathbf{a}_i^* = \frac{a_j a_k \sin \alpha_i}{v} \quad (4.23)$$

$$\cos \alpha_i^* = \frac{\cos \alpha_j \cos \alpha_k - \cos \alpha_i}{\sin \alpha_j \sin \alpha_k} \quad (4.24)$$

を導くことができる³．ただし， $a_i = |\mathbf{a}_i|$ ，および $a_i^* = |\mathbf{a}_i^*|$ である．したがって，面間隔は一般に，次のように与えられる．

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{v^2} (h_1^2 \sigma_{11} + h_2^2 \sigma_{22} + h_3^2 \sigma_{33} + 2h_1 h_2 \sigma_{12} + 2h_2 h_3 \sigma_{23} + 2h_3 h_1 \sigma_{31}) \quad (4.25)$$

ただし，

$$\sigma_{ii} = a_j^2 a_k^2 \sin^2 \alpha_i, \quad \sigma_{jk} = a_1 a_2 a_3 (a_i \cos \alpha_j \cos \alpha_k - a_i \cos \alpha_i) \quad (4.26)$$

上式の (i, j, k) は $(1, 2, 3)$ ， $(2, 3, 1)$ ， $(3, 1, 2)$ のいずれかである．

³ $\mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_k^* = \frac{1}{v} \mathbf{a}_j^* (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j) = \frac{1}{v} \mathbf{a}_i (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_j^*) = \frac{1}{v^2} \mathbf{a}_i [\mathbf{a}_j \times (\mathbf{a}_k \times \mathbf{a}_i)] = \frac{1}{v^2} \mathbf{a}_i [(\mathbf{a}_j \mathbf{a}_i) \mathbf{a}_k - (\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k) \mathbf{a}_i]$

4.2.1 単位胞の体積

直交座標の x, y, z 軸の方向の単位ベクトルをそれぞれ i, j, k とし, ベクトル B, C の各軸の成分をそれぞれ B_x, B_y, B_z , および C_x, C_y, C_z とすると内積 $B \times C$ は次式で与えられる.

$$B \times C = (B_y C_z - B_z C_y)i + (B_z C_x - B_x C_z)j + (B_x C_y - B_y C_x)k = \begin{vmatrix} i & j & k \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{vmatrix}. \quad (4.27)$$

したがって, A と $B \times C$ との内積は

$$\begin{aligned} A \cdot (B \times C) &= (A_x i + A_y j + A_z k) \left(\begin{vmatrix} B_y & B_z \\ C_y & C_z \end{vmatrix} i + \begin{vmatrix} B_z & B_x \\ C_z & C_x \end{vmatrix} j + \begin{vmatrix} B_x & B_y \\ C_x & C_y \end{vmatrix} k \right) \\ A \cdot (B \times C) &= \begin{vmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

また, 上の 行列式の2乗 は次式のように表される.

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{vmatrix}^2 &= \begin{vmatrix} \begin{pmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{pmatrix} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \begin{pmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} A_x & B_x & C_x \\ A_y & B_y & C_y \\ A_z & B_z & C_z \end{pmatrix} \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{vmatrix}^2 &= \begin{vmatrix} A^2 & AB & AC \\ BA & B^2 & BC \\ CA & CB & C^2 \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

以上の公式より, 単位胞の体積 $v = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$ は次式で与えられる.

$$v^2 = \begin{vmatrix} a_1^2 & a_1 a_2 & a_1 a_3 \\ a_2 a_1 & a_2^2 & a_2 a_3 \\ a_3 a_1 & a_3 a_2 & a_3^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1^2 & a_1 a_2 \cos \alpha_3 & a_1 a_3 \cos \alpha_2 \\ a_2 a_1 \cos \alpha_3 & a_2^2 & a_2 a_3 \cos \alpha_1 \\ a_3 a_1 \cos \alpha_2 & a_3 a_2 \cos \alpha_1 & a_3^2 \end{vmatrix}. \quad (4.30)$$

$$v = a_1 a_2 a_3 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_1 - \cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_3 + 2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3} \quad (4.31)$$

各結晶系における単位胞の体積は, 格子定数 $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ を使って次のように表される.

立方晶系: $v = a^3$, 正方晶系: $v = a^2 c$, 斜方晶系: $v = abc$, 六方晶系: $v = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$,
三方晶系: $v = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$, 単斜晶系: $v = abc \sqrt{1 - \cos^2 \beta} = abc \sin \beta$,
三斜晶系: $v = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$

面間隔の計算例：六方晶系の (hkl) -面間隔

$$a_1 = a_2 = a, \quad a_3 = c, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ, \quad \alpha_3 = 120^\circ$$

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = a^2 c^2, \quad \sigma_{33} = \frac{3}{4} a^4, \quad \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0, \quad \sigma_{12} = \frac{1}{2} a^2 c^2$$

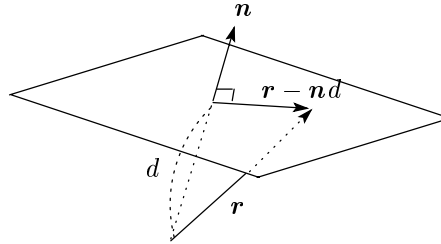
したがって

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.32)$$

同様にして，各晶系の面間隔に対する式は次の通りである．

- 立方晶系: $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$
- 正方晶系: $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$
- 斜方晶系: $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2},$
- 三方晶系: $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(kl + lh + hk)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)},$
- 単斜晶系: $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta},$
- 三斜晶系: $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{v^2} (h^2 \sigma_{11} + k^2 \sigma_{22} + l^2 \sigma_{33} + 2hk \sigma_{12} + kl \sigma_{23} + lh \sigma_{31})$

< 参考 >



平面上の点 $r(x, y, z)$ を満たす方程式は上の図を参照すると，

$$(r - dn)n = 0 \quad rn - d = 0$$

であることが導かれる（ n は平面の法線方向の単位ベクトル）

4.3 結晶構造因子の計算：一種原子の簡単な例

原子散乱因子が f の一種原子からなる場合，結晶構造因子 $F(h, k, l)$ は単位胞内の j 番目の原子位置 (x_j, y_j, z_j) ($j = 1, \dots, n$) から，次式によって得られる．なお， $|F|^2$ が 0 になる条件を「消滅則」と呼ぶ．

$$F(h, k, l) = f(\mathbf{h}) \sum_j e^{2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)} \quad (4.33)$$

- $n = 1$ の場合:

$$|F(h, k, l)|^2 / f^2(\mathbf{h}) = |e^{2\pi i(x_1 h + y_1 k + z_1 l)}|^2 = 1 \quad (4.34)$$

- 体心格子の場合： $(x, y, z) = (0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$: $F(h, k, l) / f(\mathbf{h}) = 1 + e^{\pi i(h+k+l)}$

$$|F(h, k, l)|^2 / f^2(\mathbf{h}) = \begin{cases} 4 & \text{for } h+k+l = \text{偶数}, \\ 0 & \text{for } h+k+l = \text{奇数} \end{cases} \quad (4.35)$$

- 面心格子の場合： $(x, y, z) = (0, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

$$F(h, k, l) / f(\mathbf{h}) = 1 + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k)}$$

$$|F(h, k, l)|^2 / f^2(\mathbf{h}) = \begin{cases} 16 & \text{for すべてが偶数, 或いはすべてが奇数} \\ 0 & \text{for 偶数と奇数が混合している} \end{cases} \quad (4.36)$$

- ダイヤモンド構造の場合： $(x, y, z) = (0, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ，およびこれらの 4 座標にそれぞれ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ を加えた座標に原子が占められている．

$$F(h, k, l) / f(\mathbf{h}) = \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k+l)/2} \right\} \left\{ 1 + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k)} \right\}$$

$$|F(h, k, l)|^2 / f^2(\mathbf{h}) = \begin{cases} 64 & \text{for すべてが偶数, かつ } h+k+l = 4n \ (n: \text{整数}) \\ 0 & \text{for すべてが偶数, かつ } h+k+l = 4n+2 \ (n: \text{整数}) \\ 32 & \text{for すべてが奇数} \\ 0 & \text{for 偶数と奇数が混合している} \end{cases} \quad (4.37)$$

- 六方詰め込み構造の場合： $(x, y, z) = (0, 0, 0), (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$

$$|F(h, k, l)|^2 / f^2(\mathbf{h}) = \left\{ 1 + e^{2\pi i(h+2k)/3} e^{\pi i l} \right\} \left\{ 1 + e^{-2\pi i(h+2k)/3} e^{-\pi i l} \right\}$$

$h+2k = 3k + (h-k)$ を考慮すると， n を任意の整数として，次の 4 つの場合がある．

$$|F(h, k, l)|^2 / f^2(\mathbf{h}) = \begin{cases} 4 & \text{for } h-k = 3n, l = \text{偶数}, \\ 3 & \text{for } h-k = 3n \pm 1, l = \text{奇数}, \\ 1 & \text{for } h-k = 3n \pm 1, l = \text{偶数}, \\ 0 & \text{for } h-k = 3n, l = \text{奇数} \end{cases} \quad (4.38)$$

物性論入門問題2 (“X-ray Diffraction” by Warren より抜粋)

1. Diamond is face-center cubic (*fcc*) with 8 atoms per unit cell, coordinates $(0,0,0)$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ and the other 6 given by the face-centering translations.

a) Derive simplified expressions for the structure factor F .

b) What class of reflections will be missing ?

c) What should be the intensity of the $(2,2,2)$ reflection from diamond ?

2. Fluorite (CaF_2) is *fcc* $a = 5.45\text{\AA}$, with 4 CaF_2 per unit cell at Ca $(0,0,0)$; F $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, and the other positions given by the face-centering translations.

a) Derive simplified expressions for the structure factor F .

b) From the f tables evaluate F^2 for the reflections $(1,1,1)$, $(2,2,2)$.

<i>f</i> table of F and Ca												
	$\sin(\chi/2)/\lambda \quad (\text{\AA}^{-1}) \quad (\chi: \text{scattering angle})$											
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1
F	9.00	8.29	6.69	5.04	3.76	2.88	2.31	1.96	1.74	1.59	1.48	1.40
Ca	20.0	17.33	14.32	11.71	9.64	8.26	7.38	6.75	6.21	5.70	5.19	4.69

3. Graphite is hexagonal with 4 atoms per cell in the position $(0,0,0)$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$. Show that the structure factor is given by

$$l = \text{even} : F = 4f \cos^2 \pi(h + 2k)/3,$$

$$l = \text{odd} : F = 2if \sin 2\pi(h + 2k)/3.$$

4. The Wurtzite form of ZnS is hexagonal with 2 ZnS per unit cell at positions Zn $(0,0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$; S $(0, 0, \frac{3}{8})$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8})$. Derive simplified expressions for the structure factor F . For what (h, k, l) combinations will F vanish ?

5. The Rutile form of TiO_2 is tetragonal with 2TiO_2 per unit cell in the following positions:

$$\text{Ti} \quad (0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{O} \quad (u, u, 0); (-u, -u, 0) (\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$$

a) Give simplified expressions for the structure factor F .

b) For what reflections will F vanish, regardless of u ?

c) Is the Bravais lattice simple tetragonal or body-centered tetragonal ?

6. Cu_3Au is cubic with 1 unit of Cu_3Au per unit cell. In the ordered form the positions are Au $(0,0,0)$ and Cu $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. In the disordered form the same positions are occupied at random; consider this to be statistically equivalent to $\frac{1}{4}$ Au and $\frac{3}{4}$ Cu at each position.

a) Derive simplified expressions for F the ordered form.

b) Derive simplified expressions for F the disordered form.

c) For what reflections will F be the same in the two forms, and for what reflections will they differ ?

問題 2 の略解

1. a) $F = f \{1 + e^{\pi i(h+k+l)/2}\} \{1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}\}$

b) 指数 h, k, l が次の 2 つのいずれかの条件を満たす場合

(1) 奇数と偶数が混合している . (2) すべてが偶数で $h + k + l - 2 = 4$ の倍数 .

c) b) より intensity (強度) は 0

2. a) $F = \{f_{Ca} + 2f_F \cos \frac{\pi}{2}(h+k+l)\} \{1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}\}$

上式の原子散乱因子 f_{Ca}, f_F は $b = (2/\lambda) \sin(\chi/2) = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}/a$ に対する値である .

b) 表は $b/2$ に対する値である . $b_{(111)}/2 = \sqrt{3}/(2 \times 5.45) = 0.159[\text{\AA}^{-1}]$,

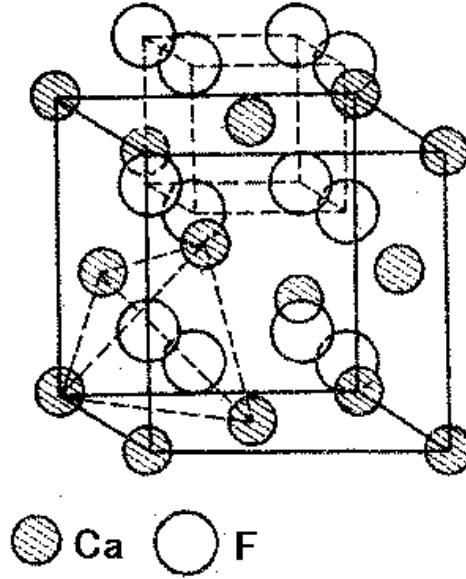
$$b_{(222)}/2 = \sqrt{12}/(2 \times 5.45) = 0.318[\text{\AA}^{-1}] . F_{(111)} = 4 \{f_{Ca} + 2f_F \cos(3\pi/2)\} = 4f_{Ca} ,$$

$$F_{(222)} = 4 \{f_{Ca} + 2f_F \cos(3\pi)\} = 4(f_{Ca} - 2f_F) ,$$

表より , 補間法⁴により (111) では $f_{Ca} = 15.6$, (222) では , $f_{Ca} = 11.34$, $f_F = 4.81$,

したがって , $|F_{(111)}|^2 = 3.89 \times 10^3$, $|F_{(222)}|^2 = 2.75 \times 10$

蛍石 CaF_2 の構造を下图に示す .



3. $F/f = 1 + e^{2\pi i(h+2k)/3} + (-1)^l \{1 + e^{2\pi i(2h+k)/3}\}$,

$l = \text{even(偶数)}$ では $2h + k = 3(h + k) - (h + 2k)$, $e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x$ を考慮すると ,

$F/f = 2 + 2 \cos[2\pi(h + 2k)/3]$. さらに $1 + \cos x = 2 \cos^2 \frac{1}{2}x$ より与式が得られる .

$l = \text{odd(奇数)}$ では $F/f = e^{2\pi i(h+2k)/3} - e^{2\pi i(2h+k)/3}$, $e^{ix} - e^{-ix} = 2i \sin x$

より与式が得られる .

4. 5. 6. は省略 .

⁴ $f_{Ca(111)} = 17.33 + \frac{0.159 - 0.1}{0.1} \times (15.55 - 17.33)$, $f_{Ca(222)} = 11.71 + \frac{0.318 - 0.3}{0.1} \times (11.71 - 9.64)$,
 $f_F(222) = 5.04 + \frac{0.318 - 0.3}{0.1} \times (3.76 - 5.04)$

5 不完全結晶による放射線の散乱

5.1 回折強度への熱振動の影響

l 番目の原子の平均位置 r_l , 時刻 t における熱振動による変位を $\delta_l(t)$ とすると , ある瞬間の回折強度は

$$I(t) = I_e \left| \sum_l f_l(\mathbf{b}) e^{2\pi i \mathbf{b} \{ \mathbf{r}_l + \delta_l(t) \}} \right|^2 \quad (5.1)$$

したがって , 実際観測される強度は , その時間平均で , 次式で得られる。

$$I = \langle I(t) \rangle_t = I_e \sum_l \sum_{l'} f_l(\mathbf{b}) f_{l'}(\mathbf{b}) e^{2\pi i \mathbf{b} (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})} \langle e^{2\pi i \mathbf{b} \{ \delta_l(t) - \delta_{l'}(t) \}} \rangle_t \quad (5.2)$$

以下 , $x \equiv 2\pi i \mathbf{b} \{ \delta_l(t) - \delta_{l'}(t) \}$ として , $\langle e^{ix} \rangle$ を考える。長時間における x の確率分布を gauss 分布としてよいから ,

$$\langle e^{ix} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ix} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 x^2} dx \quad (5.3)$$

e^{ix} を展開して , x の奇数次の項の積分が 0 になることを考慮すると

$$\langle e^{ix} \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2k} e^{-\alpha^2 x^2} dx \quad (5.4)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2k} e^{-\alpha^2 x^2} dx = F_k(\alpha) \text{ とおくと , } F_k(\alpha) = (-1)^k \frac{d^k}{d(\alpha^2)^k} F_0(\alpha) \text{ を得る。}$$

しかるに $F_0(\alpha) = \sqrt{\pi}/\alpha$ であるから

$$F_k(\alpha) = (-1)^k \sqrt{\pi} \left(-\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{3}{2} \right) \cdots \left(-\frac{2k-1}{2} \right) (\alpha^2)^{-\frac{1}{2}-k} \quad (5.5)$$

したがって

$$\langle e^{ix} \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{1}{4\alpha^2} \right)^k = e^{-\frac{1}{4\alpha^2}} \quad (5.6)$$

$$\text{一方 } \langle x^2 \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} F_1(\alpha) = \frac{1}{2\alpha^2} \quad \langle e^{ix} \rangle = e^{-\langle x^2 \rangle / 2}$$

を得る。 $b\delta_l = b\delta_{bl}$ とおけば

$$\langle x^2 \rangle = (2\pi b)^2 \{ \langle \delta_{bl}^2 \rangle + \langle \delta_{bl'}^2 \rangle - 2 \langle \delta_{bl} \delta_{bl'} \rangle \} \quad (5.7)$$

l と l' が遠く離れている場合には , 同時刻における δ_{bl} と $\delta_{bl'}$ には相関がないとみなしてよいから , $\delta_{bl} \delta_{bl'} = 0$ 。しかし , l と l' が互いに近い場合には $\langle \delta_{bl} \delta_{bl'} \rangle$ を考慮しなければならない。

ここで ,

$$(2\pi b)^2 \langle \delta_{bl}^2 \rangle / 2 \equiv M_l(\mathbf{b}) , \quad e^{(2\pi b)^2 \langle \delta_{bl} \delta_{bl'} \rangle} - 1 \equiv g_{ll'}(\mathbf{b})$$

とおくと , 問題にしている回折強度は

$$I = I_1 + I_2 , \quad \text{第 1 項は } I_1 = I_e \left| \sum_l f_l(\mathbf{b}) e^{2\pi i \mathbf{b} \mathbf{r}_l} e^{-M_l(\mathbf{b})} \right|^2 \quad (5.8)$$

で , 4-1 節の (1) において , $f_l(\mathbf{b}) \rightarrow f_l(\mathbf{b}) e^{-M_l(\mathbf{b})}$ としたもの , 即ち熱振動のない場合の変形であり , 結晶の場合には , シャープな強度を与える項である。第 2 項は

$$I_2 = I_e \sum_l \sum_{l'} f_l(\mathbf{b}) f_{l'}(\mathbf{b}) e^{2\pi i \mathbf{b} (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})} e^{-M_l(\mathbf{b})} e^{-M_{l'}(\mathbf{b})} g_{ll'}(\mathbf{b}) \quad (5.9)$$

で $|r_l - r_{l'}|$ が大きい値, 即ち l と l' が離れている場合には, 0 となるので, ブロードな強度を与える。この強度を Temperature Diffuse Scattering (T.D.S: 温度散漫散乱) という。

単位胞に原子を 1 種類含み, 各原子が独立に運動している (アインシュタイン・モデル) 簡単な場合を考える。この場合には, $l \neq l'$ では, $\langle \delta_{bl} \delta_{bl'} \rangle$ は 0, すなわち $g_{ll'}$ は 0 であるから, T.D.S は

$$I_2 = I_e N \{f(b)\}^2 e^{-2M(b)} \{e^{2M(b)} - 1\} = I_e N \{f(b)\}^2 \{1 - e^{-2M(b)}\} \quad (5.10)$$

で与えられる。振動の 2 乗平均は $\langle \delta^2 \rangle = \sigma^2$ で一定であるとする $M(b)$ は b^2 に比例する。

5.2 回折強度への結晶サイズの影響

微小結晶内の電子分布 ρ を, 無限に広がった完全に周期的な理想結晶のある有限部分とみなし, 無限結晶の電子分布 ρ_∞ と結晶外形関数 s との積で次のように与える。

$$\rho(r) = \rho_\infty(r) s(r) \quad (5.11)$$

ここで, $s(r)$ は次式で定義される。

$$s(r) = \begin{cases} 1, & r \text{ が結晶内部にあるとき} \\ 0, & r \text{ が結晶外部にあるとき} \end{cases} \quad (5.12)$$

(5.11) で与えられる電子分布からなる有限結晶による X 線回折振幅 $A(b)$ は次のように電子分布のフーリエ変換で与えられる。

$$A(b) = \int \rho_\infty(r) s(r) e^{2\pi i b \cdot r} dr \quad (5.13)$$

ところで, $\rho_\infty(r)$ は任意の r に対して周期性を満たすので次のようにフーリエ級数に展開することができる。

$$\rho_\infty(r) = \frac{1}{v} \sum_h F(h) e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (5.14)$$

v は単位胞の体積である。フーリエ係数 $F(h)$ は次式で与えられる。

$$F(h) = \int_{[v]} \rho_\infty(r) e^{2\pi i h \cdot r} dr \quad (5.15)$$

上式の積分は単位胞内で行われる。(5.13) に (5.12) を代入すると

$$A(b) = \frac{1}{v} \sum_h F(h) S(b - h) \quad (5.16)$$

$$\text{ただし, } S(b) = \int s(r) e^{2\pi i b \cdot r} dr \quad (5.17)$$

上式で定義される関数は結晶の形及び大きさに関係するので「結晶外形因子」という。回折強度 $I(b)$ は次式で与えられる。

$$I(b) = \frac{1}{v^2} \sum_h \sum_{h'} F(h) F^*(h') S(b - h) S^*(b - h') \quad (5.18)$$

関数 $S(b)$ は b が 0 の近くでは値をもつがそこから離れると 0 になる。したがって, 上式の和のうち $h \neq h'$ の項は無視することができる。したがって

$$I(b) = \frac{1}{v^2} \sum_h |F(h) S(b - h)|^2 \quad (5.19)$$

5.3 2 元合金の規則・不規則変態の X 線回折的研究

β 真鍮は常温では、銅 (A 原子) と亜鉛 (B 原子) の各原子が体心立方格子の単位胞のコーナーの位置および体心の位置を占めている (この構造を CsCl 型構造と称す)。温度が上昇すると熱振動によって、それぞれの原子が入れ替わって CsCl 型から乱れる。いま、コーナーの位置を α -sites、体心の位置を β -sites とし、その席にどの原子が占めるかを表す為に次の量を定義する。

$r_\alpha = \alpha$ -sites を A 原子が占めている割合、 $w_\alpha = \alpha$ -sites を B 原子が占めている割合
 $r_\beta = \beta$ -sites を B 原子が占めている割合、 $w_\beta = \beta$ -sites を A 原子が占めている割合
 次の関係が成立することは明かである。

$$r_\alpha + w_\alpha = 1, \quad r_\beta + w_\beta = 1 \quad (5.20)$$

この例では、 α -sites、 β -sites の各 sites の数が同じである。また、2 種類の原子数も同じ割合含まれているが、以下一般の場合を取り扱う為に、 α -sites、 β -sites の割合、 y_α および y_β 、A 原子および B 原子の各原子数の割合 x_A および x_B を定義する。これらの間には次の関係式が成り立つ。

$$y_\alpha r_\alpha + y_\beta w_\beta = x_A, \quad y_\beta r_\beta + y_\alpha w_\alpha = x_B \quad (5.21)$$

合金の秩序の度合いを表す為に、「長距離秩序パラメーター」 S を次のように定義する。

$$S = r_\alpha + r_\beta - 1 = r_\alpha - w_\beta = r_\beta - w_\alpha \quad (5.22)$$

規則合金の場合には $r_\alpha = r_\beta = 1$ であるから $S=1$ 、完全に無秩序の場合には $r_\alpha = r_\beta = \frac{1}{2}$ であるから $S=0$ である。他の一般の場合 $0 < S < 1$ である。

A 原子、B 原子の原子散乱因子を f_A, f_B とすると、結晶構造因子は次式で与えられる。

$$F(h, k, l) = \langle f \rangle_\alpha \sum_{\alpha_j} e^{2\pi i(hx_{\alpha_j} + ky_{\alpha_j} + lz_{\alpha_j})} + \langle f \rangle_\beta \sum_{\beta_j} e^{2\pi i(hx_{\beta_j} + ky_{\beta_j} + lz_{\beta_j})} \quad (5.23)$$

$$\text{ただし, } \langle f \rangle_\alpha = r_\alpha f_A + w_\alpha f_B, \quad \langle f \rangle_\beta = r_\beta f_B + w_\beta f_A \quad (5.24)$$

β 真鍮の場合には β -sites $=(0,0,0)$, α -sites $=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $y_\beta = y_\alpha = \frac{1}{2}$, $x_A = x_B = \frac{1}{2}$ であるから

$$h + k + l = \text{偶数では基本反射で, } F = f_B + f_A \quad (5.25)$$

$$h + k + l = \text{奇数では規則度 } S \text{ の関数で, } F = S(f_B - f_A) \quad (5.26)$$

濃度が一般の場合

β CuZn

$$\beta\text{-sites}=(0,0,0), \alpha\text{-sites}=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), y_\beta = y_\alpha = \frac{1}{2}$$

$$h + k + l = \text{偶数, } F = 2(x_B f_B + x_A f_A) \quad (5.27)$$

$$h + k + l = \text{奇数, } F = S(f_B - f_A) \quad (5.28)$$

Cu₃Au

$$\beta\text{-sites}=(0,0,0), \alpha\text{-sites}=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), y_\alpha = \frac{3}{4}, y_\beta = \frac{1}{4}$$

$$h, k, l = \text{すべて奇数 or すべて偶数 } F = 4(x_B f_B + x_A f_A) \quad (5.29)$$

$$h, k, l = \text{奇数と偶数が混合 } F = S(f_B - f_A) \quad (5.30)$$

CuAu I

β -sites= $(0,0,0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, α -sites= $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $y_\alpha = y_\beta = \frac{1}{2}$

$$h, k, l = \text{すべて奇数 or すべて偶数} \quad F = 4(x_B f_B + x_A f_A) \quad (5.31)$$

$$h, k, l = \text{奇数と偶数が混合} \quad F = 2S(f_B - f_A) \quad (5.32)$$

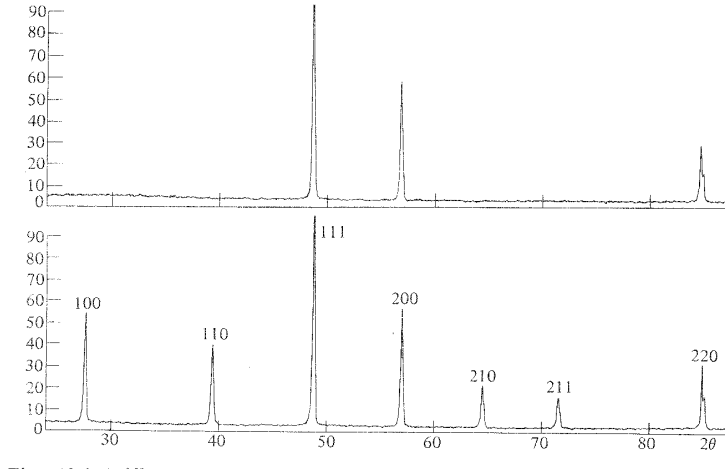


図 5.1: Diffractometer tracings of power samples of Cu₃Au using CuK α radiation. Upper pattern: disordered form obtained by quenching from 600 °C. Lower pattern: ordered form obtained by annealing 20 days at 365 °C and 40 days at 280 °C.

合金の2次元モデルとその光回折像

1) 不規則合金と規則合金の比較

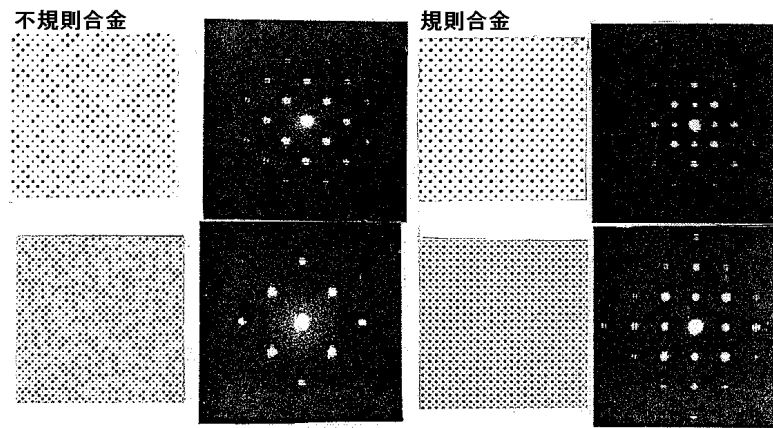


図 5.2: 原子の相異を点の大小に対応している．上段と下段は格子間隔が異なる．それぞれの格子の右側には対応する回折像を示す．不規則合金で消えている回折斑点が規則合金では現れることが分かる．

2) 不規則合金が熱処理により規則化する現象のシミュレート

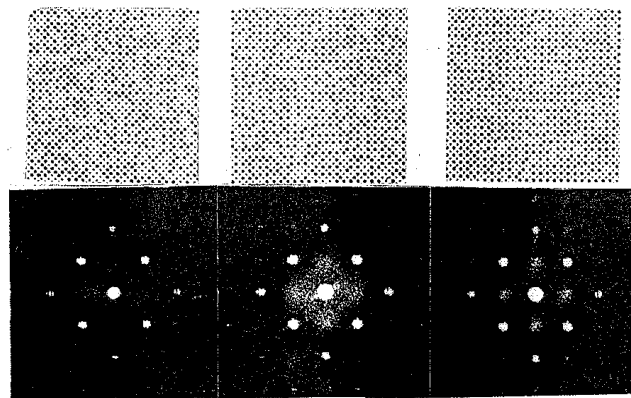


図 5.3: 原子間の結合力が異種間より同種間の方が強い場合（金と銅等）には，温度を上げると規則化する．それをシミュレートした例．左から右に温度が上昇している．中心に近い斑点が徐々に現れているのが分かる．

5.4 多結晶による回折強度および解析方法

微小結晶による回折の (h, k, l) 反射強度式は (5.19) より次式で与えられる。

$$I_{hkl}(\mathbf{b}) = \frac{1}{v^2} |F(\mathbf{h})|^2 |S(\mathbf{b} - \mathbf{h})|^2 \quad (5.33)$$

ただし

$$\mathbf{h} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \quad (5.34)$$

結晶外形関数の絶対値の 2 乗は次式で与えられる。

$$|S(\mathbf{b})|^2 = \int V(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (5.35)$$

ここに

$$V(\mathbf{r}) = \int s(\mathbf{r}') s(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (5.36)$$

多結晶では，構成微結晶の方位が無秩序であるとみなせるので， (hkl) 反射強度は $\mathbf{b}$ の方位について平均して次式を得る。

$$I_{hkl}(\mathbf{b}) = \frac{1}{v^2} |F(\mathbf{h})|^2 \int V(\mathbf{r}) e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \langle e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}} \rangle_{\Omega_b} d\mathbf{r} \quad (5.37)$$

しかるに

$$\langle e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}} \rangle_{\Omega_b} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{2\pi i b r \cos \theta} dr = \frac{\sin 2\pi b r}{2\pi b r} \quad (5.38)$$

特に外形が直径 D の球状である場合には，上式と同様な計算によって

$$I_{hkl}(\mathbf{b}) = \frac{1}{v^2} |F(\mathbf{h})|^2 \int_0^D dr 2\pi r^2 V(r) \frac{\sin 2\pi b r}{2\pi b r} \frac{\sin 2\pi |\mathbf{h}| r}{2\pi |\mathbf{h}| r} \quad (5.39)$$

$$V(r) = V_t \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3 \right), \quad \text{ただし } x = r/D, V_t = \text{微結晶の体積}.$$

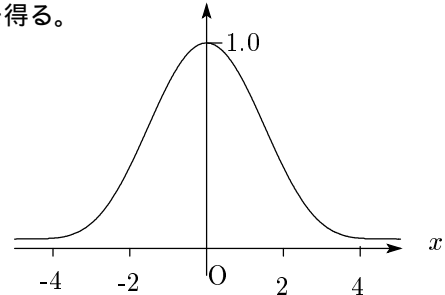
$$2 \sin(2\pi b r) \sin(2\pi |\mathbf{h}| r) = \cos\{2\pi(b - |\mathbf{h}|)r\} - \cos\{2\pi(b + |\mathbf{h}|)r\}$$

であるから，(5.39) の部分積分を繰り返すことによって次式を得る。

$$I_{hkl}(\mathbf{b}) = N |F(\mathbf{h})|^2 \frac{3D}{16\pi |\mathbf{h}| b v} \{G(x_-) - G(x_+)\} \quad (5.40)$$

ただし， $x_\pm = \pi D(b \pm |\mathbf{h}|)$ ， $N = V_t/v$ は単位胞の個数である。

$$G(x) = \frac{1}{x^2} \left(1 - \frac{\sin 2x}{x} + \frac{\sin^2 x}{x^2} \right) \quad (5.41)$$



関数 $G(x)$ を上図に示す。 $G(x)$ の半値幅を数値的に計算すると 3.477 である。 D が大きい場合には，(5.40) の第 2 項は無視できるので (hkl) -ラインプロファイルの半値幅 Δb は次式で与えられる。

$$\Delta b = K/D, \quad K = 1.107 \quad (5.42)$$

K はいわゆるシェラー常数といわれる。一般の外形の場合には $V(r)$ は複雑な関数で (5) の r に関する積分は容易でないが，上式において， D の代わりに微結晶の体積の立方根 p を採用すると K は 1 の近傍の値をとることが一般的に示されている。

$$\Delta b \cong K/p, \quad K = 1, \quad p = V_t^{1/3} \quad (5.43)$$

種々の (hkl) ラインプロファイルの半値幅を実験的に求めることによって、微結晶の形及び大きさを推測することができる。実際の回折線では等価な I_{hkl} の和が実測されるので、表 4 に与えられるような逆空間の部分空間を Ω とすると、

$$I_{\{hkl\}}(b) = \sum_{\mathbf{h} \in \Omega} |F(\mathbf{h})|^2 m(\mathbf{h}) J_{\{hkl\}}(b) \quad (5.44)$$

ただし

$$J_{\{hkl\}}(b) = \frac{1}{v^2} \int V(\mathbf{r}) \left\{ \frac{1}{L} \sum_{q=1}^L e^{-2\pi i R_q \mathbf{h} \mathbf{r}} \right\} \frac{\sin 2\pi b r}{2\pi b r} d\mathbf{r} \quad (5.45)$$

R_q ($q = 1, \dots, L$) はラウエ群 R の元である。 $|F(\mathbf{h})|^2$ は任意の元 R_q の作用のもとで不変に保たれる。 Ω に属する逆格子点は操作 R_q ($q = 1, \dots, L$) によって全逆格子点を覆う。 $m(\mathbf{h})$ は多重度で *International Table I. §3.5 の "general multiplicity factor of hkl"* から得られる。

表 4: Sectorial reciprocal subspace Ω for 11 Laue groups

Laue group	subspace Ω	conventional cell
1	$l \geq 0$	Triclinic
$2/m$	$h \geq 0, k \geq 0$	Monoclinic
mmm	$h \geq 0, k \geq 0, l \geq 0$	Orthorhombic
$4/m$	$h \geq 0, k \geq 0, l \geq 0$	Tetragonal
$4/mmm$	$h \geq k \geq 0, l \geq 0$	
$m\bar{3}$	$h \geq k \geq 0, h \geq l \geq 0$	Cubic
$m\bar{3}m$	$h \geq k \geq l \geq 0$	
$\bar{3}$	$h \geq 0, k \geq 0$	Hexagonal
$3m$	$h \geq 0, k \geq 0$	
$6/m$	$h \geq 0, k \geq 0, l \geq 0$	
$6/mmm$	$h \geq k \geq 0, l \geq 0$	

5.5 回折強度への積層不整の効果

fcc 金属の場合

cubic axis $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 逆格子 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$

hcp axis $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ 逆格子 $\mathbf{A}_1^*, \mathbf{A}_2^*, \mathbf{A}_3^*$

$$\mathbf{A}_1 = \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \quad \mathbf{A}_2 = \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3), \quad \mathbf{A}_3 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \quad (5.46)$$

逆格子ベクトル $\mathbf{h} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + \ell\mathbf{a}_3^* = H\mathbf{A}_1^* + K\mathbf{A}_2^* + L\mathbf{A}_3^*$

$$H = h\mathbf{A}_1 = \frac{1}{2}(-h + k), \quad K = h\mathbf{A}_2 = \frac{1}{2}(-k + \ell), \quad L = h\mathbf{A}_3 = h + k + \ell \quad (5.47)$$

原子位置 $\mathbf{R} = m_1\mathbf{A}_1 + m_2\mathbf{A}_2 + \frac{m_3}{3}\mathbf{A}_3 + \delta(m_3)$

$$I(\mathbf{b}) = I_e f^2 G_{\parallel}(\mathbf{b}) G_{\perp}(\mathbf{b}) \quad (5.48)$$

where

$$G_{\parallel}(\mathbf{b}) = \left| \sum_{m_1} \sum_{m_2} \exp\{2\pi i \mathbf{b}(m_1 \mathbf{A}_1 + m_2 \mathbf{A}_2)\} \right|^2 \quad (5.49)$$

$$G_{\perp}(\mathbf{b}) = \sum_m N_m \exp\left(\frac{2\pi}{3} i m b_{\perp}\right) < e^{i\phi(m)} > \quad (5.50)$$

with $\phi(m) = 2\pi \mathbf{b}\{\delta(m_3) - \delta(m'_3)\}$, $m = m_3 - m'_3$
 $< \dots >$ は $m_3 - m'_3 = m$ を満たす m_3, m'_3 のすべてについて平均した値である． N_m は m 層隔てた層の対の総数である．

変形不整の効果

変形不整の入る確率を α とすると， m 層隔てて A 層，B 層，C 層である確率をそれぞれ $P_A(m)$ ， $P_B(m)$ ， $P_C(m)$ とするとこれらの間には次式が成り立つ．

$$P_A(m) = 2\alpha(1 - \alpha)P_A(m - 2) + (1 - \alpha)^2 P_B(m - 2) + \alpha^2 P_C(m - 2) \quad (5.51)$$

$$P_A(m - 1) = \alpha P_B(m - 2) + (1 - \alpha)P_C(m - 2) \quad (5.52)$$

$$P_A(m - 2) + P_B(m - 2) + P_C(m - 2) = 1 \quad (5.53)$$

上式において P_B と P_C を消去すると， P_A についての階差方程式を得る．

$$P_A(m) + P_A(m - 1) + (1 - 3\alpha + 3\alpha^2)P_A(m - 2) = 1 - \alpha + \alpha^2 \quad (5.54)$$

この階差方程式の解法は線形 2 階微分方程式のそれに類似している． $P_A = x^m$ の形をした解を求める． $x^2 + x + (1 - 3\alpha + 3\alpha^2) = 0$ より $x = \{-1 \pm \sqrt{3}(1 - \alpha)i\}/2$ ，然るに元の式の特解は $P_A = 1/3$ であるから，一般解は

$$P_A = cx^m + c^* x^{*m} + \frac{1}{3} \quad (c, c^* \text{ は定数}) \quad (5.55)$$

を得る．初期条件 $P_A(0) = 1$ ， $P_A(1) = 0$ より $c = c^* = 1/3$ ，したがって，

$$P_A(m) = \frac{1}{3}(1 + x^m + x^{*m}) \quad (5.56)$$

同様に

$$P_B(m) = \frac{1}{3}(1 + \varepsilon^* x^m + \varepsilon x^{*m}) \quad (5.57)$$

$$P_C(m) = \frac{1}{3}(1 + \varepsilon x^m + \varepsilon^* x^{*m}) \quad (5.58)$$

ただし， $\varepsilon = (-1 + \sqrt{3}i)/2 = e^{2\pi i/3}$ である．また， $< e^{i\phi(m)} >$ は

$$< e^{i\phi(m)} > = P_A(m)e^{i\phi_0(m)} + P_B(m)e^{i\phi_+(m)} + P_C(m)e^{i\phi_-(m)} \quad (5.59)$$

ただし， $\phi_0(m) = 1$ ， $\phi_+(m) = 2\pi(-H + K)/3$ ， $\phi_-(m) = 2\pi(H - K)/3$
 したがって，

$$< e^{i\phi(m)} > = \begin{cases} 1 & (\text{for } H - K = 3n) \\ x^m & (\text{for } H - K = 3n + 1) \\ x^{*m} & (\text{for } H - K = 3n - 1) \end{cases} \quad (5.60)$$

$G_{\parallel}$ は $\mathbf{bA}_1 = H$ ， $\mathbf{bA}_2 = K$ の近傍で鋭いピークを持つので，

$$I = I_e f^2 G_{\parallel}(\mathbf{b}) G_{\perp}(H, K, b_{\perp}) \quad (5.61)$$

$\psi = 2\pi b_{\perp}$ とすると ,

$$I = I_e f^2 G_{\parallel}(\mathbf{b}) \left\{ N + \sum_{m=1}^N (N-m) u^m e^{-im(\psi \mp \delta)} + \text{conj.} \right\} \quad (5.62)$$

ただし , $x = u e^{i\delta}$, $\tan \delta = -\sqrt{3}(1-2\alpha)$, $u = \sqrt{1-3\alpha+3\alpha^2}$

$$I = I_e f^2 G_{\parallel}(\mathbf{b}) \{ ND(H, K, b_{\perp}) + E(H, K, b_{\perp}) \} \quad (5.63)$$

where

$$D(H, K, b_{\perp}) = \frac{1-u^2}{1+u^2-2u \cos(\psi \mp \delta)} \quad (5.64)$$

$D(H, K, b_{\perp})$ は散漫散乱項⁵で , α による依存性を図 5.4 に示す . また , $E(H, K, b_{\perp})$ は高次の項で無視できる .

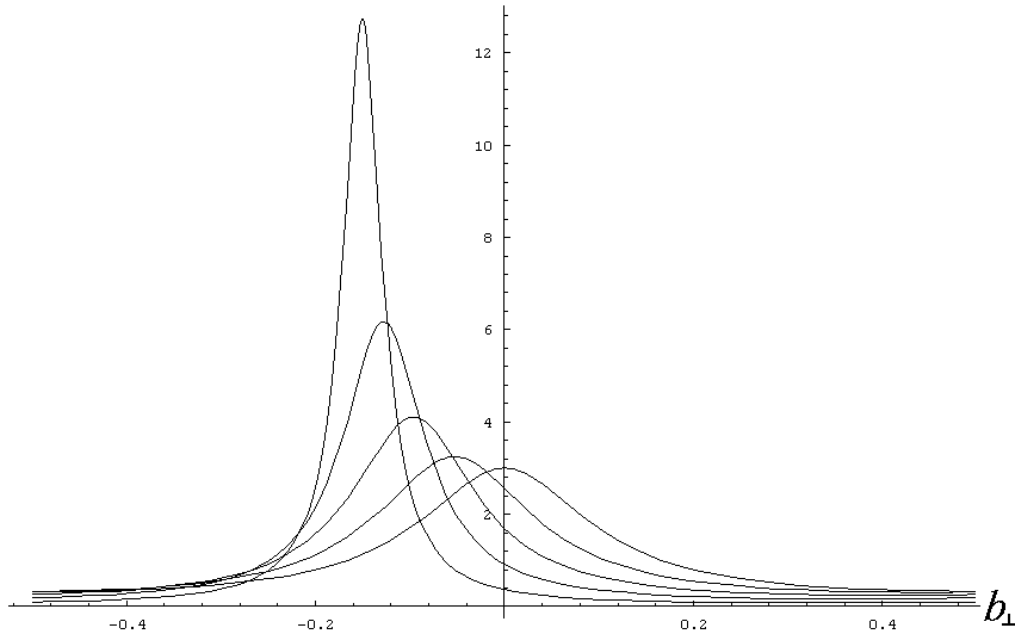


図 5.4: 散漫散乱項の α による依存性

⁵ $\cos \theta = a$ とし , $\sum_{n=-\infty}^{\infty} x^n \cos(n\theta) = \frac{1-x^2}{1-2ax+x^2}$ より (5.64) 式が得られる .

6 結晶の凝集エネルギー

6.1 van der Waals interaction

He, Ne, Ar, などの希ガス原子間（原子間隔： R ）には，dipole(双極子)-dipole 相互作用に起因する R^{-6} に比例するファン・デル・ワールス相互作用の引力がはたらいっている．しかし， R が原子の大きさぐらいに小さくなるとパウリの排他原理に起因する斥力がはたらく．これらを考慮したポテンシャルが次式のレナード・ジョーンズ（Lennard-Jones）のポテンシャルである．

$$U(R) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (6.1)$$

ポテンシャルの R に対する微分値が原子間の力 F の大きさであるから， $R = \sigma$ のとき $F = 0$ である．また，その位置でのポテンシャルは $-\varepsilon$ である．

6.2 Madelung energy

塩の結晶などは，「イオン結晶」と呼ばれる．Na 原子の最外軌道の電子が 1 つとれ Na^+ 原子となっている．Cl 原子に 1 つ電子が加わった Cl^- 原子と Na^+ 原子の間にクーロンの法則に従う静電気相互作用がはたらく．これによる結合エネルギーをマードルンク・エネルギーと呼ばれている．電氣的ポテンシャルを CGS で表すと

$$U(R) = \lambda e^{-R/\rho} - \frac{q^2}{R} \quad (6.2)$$

第 1 項は斥力相互作用で隣接原子にのみはたらく．最隣接原子間距離を a とし， i 番目の原子と j 番目の原子の間の距離を $p_{ij}a$ とすると， N 個のイオンからなる結晶の全エネルギー U_{tot} は

$$U_{tot} = N \left(z \lambda e^{-a/\rho} - \frac{\alpha q^2}{a} \right), \quad \text{但し}, \alpha = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \frac{s_i s_j}{p_{ij}} \quad (6.3)$$

ただし， z は最隣接原子の数， s_i は i 原子がブラスイオンでは +1，マイナスイオンでは -1 である． α はマードルンク定数と呼ばれている．代表的なイオン結晶についての計算値を右図に示す．

structure	α^a
NaCl-type	1.747565
CsCl-type	1.762675
cubic ZnS-type	1.6381

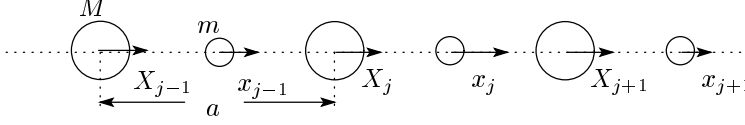
^aKittel 「固体物理入門（上）」第 7 版 p.82

以上のほかに，以下のような結合の仕方がある．炭素，シリコン，ゲルマニウム等の半導体の原子間には，電子のスピンに依存する交換相互作用がはたらく．金，銀，銅のような金属はイオン心と伝導電子との相互作用に起因する相互作用がはたらく．また，水素が仲立ちにはたらく「水素結合」によって形成される結晶がある．

7 結晶の振動と比熱

7.1 基本格子が2個の原子を含む場合

NaCl 構造のように基本格子に2個の原子が含まれる場合の原子振動を考察しよう．1次元の場合について，厳密に解きその特徴を議論しよう．



上の図のように格子定数 a の1次元基本格子に質量がそれぞれ M, m の2原子が存在し， j 番目の格子内の位置がそれぞれ X_j, x_j とする．隣接原子間（格子面間）の力の定数を C とすると次式が成り立つ⁶．

$$M \frac{d^2 X_j}{dt^2} = C(x_j + x_{j-1} - 2X_j), \quad m \frac{d^2 x_j}{dt^2} = C(X_{j+1} + X_j - 2x_j). \quad (7.1)$$

上式は以下のように，波数 k ，振動数 ν の振動解を持つ．

$$X_j = X e^{2\pi i(jka - \nu t)}, \quad x_j = x e^{2\pi i(jka - \nu t)} \quad (7.2)$$

(7.2) を (7.1) に代入すると次式のような X, x に関する同次方程式を得る．

$$-(2\pi\nu)^2 M X = Cx(1 + e^{-2\pi ika}) - 2CX, \quad (7.3)$$

$$-(2\pi\nu)^2 m x = CX(e^{2\pi ika} + 1) - 2Cx. \quad (7.4)$$

上式が0以外の解を持つためには X, x の係数間に次式が成立しなければならない．

$$\begin{vmatrix} 2C - M(2\pi\nu)^2 & -C(1 + e^{-2\pi ika}) \\ -C(e^{2\pi ika} + 1) & 2C - m(2\pi\nu)^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (7.5)$$

したがって，

$$Mm(2\pi\nu)^4 - 2C(M + m)(2\pi\nu)^2 + 2C^2(1 - \cos 2\pi ka) = 0 \quad (7.6)$$

$$(2\pi\nu)^2 = \frac{C}{Mm} \left[(M + m) \pm \sqrt{(M + m)^2 - 2Mm(1 - \cos 2\pi ka)} \right] \quad (7.7)$$

以上のように解は2種類ある（図7.1参照）．上式で+の場合を光学的分岐（optical branch），-の場合を音響学的分岐（acoustical branch）と呼ぶ．

⁶時刻 t において， j 番目のセルの2原子の座標位置を y_{2j-1} および y_{2j} とすると，ポテンシャルエネルギーは次の2通りの表現を得る．

$$\begin{aligned} U &= \frac{C}{2} \sum_j \left[\left(y_{2j-1} - y_{2j-2} - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y_{2j} - y_{2j-1} - \frac{a}{2} \right)^2 \right] \\ &= \frac{C}{2} \sum_j \left[\left(y_{2j} - y_{2j-1} - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y_{2j+1} - y_{2j} - \frac{a}{2} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\text{第1の表現から,} \quad M \frac{d^2 y_{2j}}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial y_{2j}} = C(y_{2j-1} + y_{2j+1} - 2y_{2j}),$$

$$\text{第2の表現から,} \quad m \frac{d^2 y_{2j-1}}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial y_{2j-1}} = C(y_{2j-2} + y_{2j} - 2y_{2j-1}).$$

上式に $y_{2j-1} = (j-1)a + \frac{a}{2} + x_j$, $y_{2j} = ja + X_j$ を代入すると得られる．

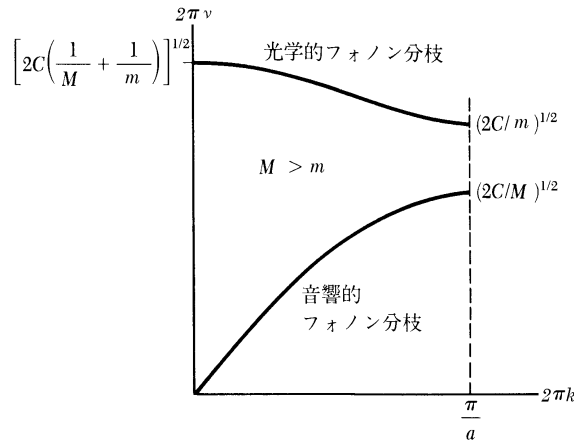


図 7.1: 1 次元 2 原子格子に対する光学的および音響学的フォノンの分散関係

7.2 結晶における状態密度

一辺 L の立方体結晶（単純立方格子：格子定数 a ）からなる場合を考えよう．各方向に周期 L の境界条件を適用すると，波数ベクトル k の状態は x, y, z 方向に次の条件を満たすものが存在し得る．

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm 1/L; \pm 2/L; \dots; \pm N/(2L). \quad (7.8)$$

したがって， k 空間における体積 $(1/L)^3$ 当たり 1 個の状態がある．波数ベクトルの大きさ k 以下のモードの総数 P は

$$P = L^3 \frac{4\pi}{3} k^3 \quad (7.9)$$

結晶を体積 V の連続体のように扱い，分散関係は v を一定の音速として $\nu = vk$ とする（デバイ近似）と状態密度 $D(\nu)$ は

$$D(\nu) = \frac{dP}{d\nu} = V 4\pi k^2 \frac{dk}{d\nu} = 12\pi V \frac{\nu^2}{v^3} \quad (7.10)$$

上式では，速度 v_l の縦波 (longitudinal wave) 1 個と速度 v_t の横波 (transverse wave) 2 個を考慮し，

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad (7.11)$$

とした． N 個の格子では自由度は $3N$ であるから，振動数の上限を ν_m とすると

$$\int_0^{\nu_m} D(\nu) d\nu = 3N, \quad \nu_m = v \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \quad (7.12)$$

7.3 格子比熱

結晶内において，振動子の集合が絶対温度 T の熱平衡にあるとき，振動数が ν である振動子の数 $n(\nu)$ は， k_B をボルツマン常数とすると次式で与えられる⁷．

$$n(\nu) = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j e^{-jh\nu/(k_B T)}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-jh\nu/(k_B T)}} = \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} \quad (7.13)$$

$$^7 S = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-jz} = \frac{1}{1 - e^{-z}}, \quad \frac{\partial S}{\partial z} = - \sum_{j=0}^{\infty} j e^{-jz}, \quad \sum_{j=0}^{\infty} j e^{-jz} = \frac{e^{-z}}{(1 - e^{-z})^2}$$

したがって、内部エネルギーは (7.10) より、

$$U = \int_0^{\nu_m} n(\nu) h\nu D(\nu) d\nu = \frac{12\pi V h}{v^3} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} d\nu \quad (7.14)$$

$x = h\nu/(k_B T)$, $x_m = h\nu_m/(k_B T)$ と置くと、

$$U = 9Nk_B \frac{T}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (7.15)$$

熱容量 C は (7.14) より

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{9k_B N}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7.16)$$

U および C において現れる積分の被積分関数

$f(x) = \frac{x^3}{e^x - 1}$, $g(x) = \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$ を図 7.2 に示す。

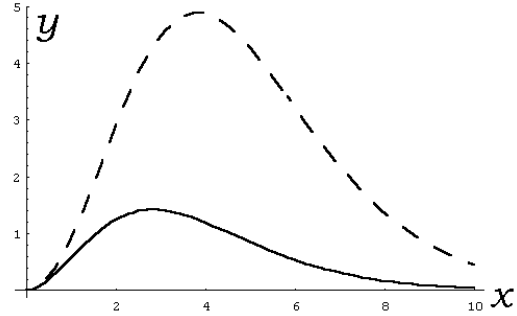


図 7.2: 実線: $y = f(x)$, 点線: $y = g(x)$

高温, すなわち x が小さい場合にはそれぞれ次のように近似できるので次のように Dulong-Petit の法則 (モル比熱 $\cong 6\text{cal/deg}$) が得られる。

$$f(x) \cong x^2, \quad g(x) \cong x^2 \quad (7.17)$$

$$U \cong 3k_B N T, \quad C \cong 3k_B N \quad (7.18)$$

温度が低い場合には x_m が大きいとして、積分の上限を無限大として、次のように C が T^3 に比例することが示される⁸。

$$C \cong \frac{9k_B N}{x_m^3} \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{12k_B N \pi^4}{5x_m^3} \propto T^3. \quad (7.19)$$

この結果は固体アルゴンの低温での比熱の測定結果と一致する。

⁸

$$\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \left[\frac{x^4}{1 - e^x} \right]_0^\infty + 4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx,$$

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^\infty x^3 \sum_{j=1}^\infty e^{-jx} dx = 6 \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^4} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (\text{ただし, } \sum_{j=1}^\infty x^m e^{-nx} dx = \frac{m!}{n^{m+1}})$$