

第7章 ひずんだ結晶からの回折

Diffraction from deformed crystallites

今までの話では、熱振動によるランダムな構造の乱れの影響や、結晶の大きさが有限である場合を考慮に入れましたが、ここでは**構造欠陥 structural defects**を含んでいる場合について考えます。現実の物質では、多い少ないの差はあるとしても、必ず構造の欠陥が含まれていると考えられ、場合によってはそのせいで回折ピーク形状に無視できない影響が現れます。逆に、回折ピーク形状を詳しく調べれば、構造欠陥についての情報を得られる場合があるので、材料評価の目的では非常に重要です。材料が用いられる目的によっては、構造欠陥が少ないのが良い材料だとは限らず、構造欠陥が多い方が良い材料だということもありませんし、ちょうど良い量の欠陥が含まれるのが良い材料だということもありえます。

結晶構造の乱れにはいろいろな種類のものがあるので、構造欠陥をどのように評価すれば良いかは複雑な問題です。しかし構造欠陥の**次元性**に注目すれば大まかに以下のように分類されます。

(i) **点欠陥 point defect**：**ゼロ次元**の構造欠陥です。本来原子があるべき位置の原子が抜けている場合（**空孔 vacancy**）や、本来は原子が存在しないところに原子がある場合（**格子間原子; 侵入型固溶体 interstitial**）不純物原子が本来の原子の代わりに同じ位置を占める場合（**置換型固溶体 substitutional solid solution**）などがこれにあたります。図 7.1 に模式的に代表的な点欠陥による構造の乱れ方を示します。複数の点欠陥がランダムに配置している場合には、アインシュタインの振動モデルで仮定したランダムな原子変位と同じことで、平均的な面間隔が分布を持つようには見えません。

(ii) **線欠陥 linear defect**：**1次元**の構造欠陥です。**転位 dislocation**がその代表的なものです。転位には、**らせん状転位 screw-type dislocation**と**刃状転位 edge-type dislocation**とがあります。図 7.2 に2種類の転位を模式的に示します。

(iii) **面欠陥 planar defect**：**2次元**の構造欠陥です。**積層不整 stacking fault**が代表的なものです。結晶の表面あるいは界面を2次元の構造欠陥とみなすこともできます。

試料中で非化学量論組成化合物（固溶体など）の化学組成が偏った分布を持つ場合には、それに対応して格子定数にも分布が現れることがあります。

また、例えば粒子の表面に近い部分と核に近い部分で空孔や格子間原子の濃度が異なり、格子定数も異なるとみなされる場合もあります。

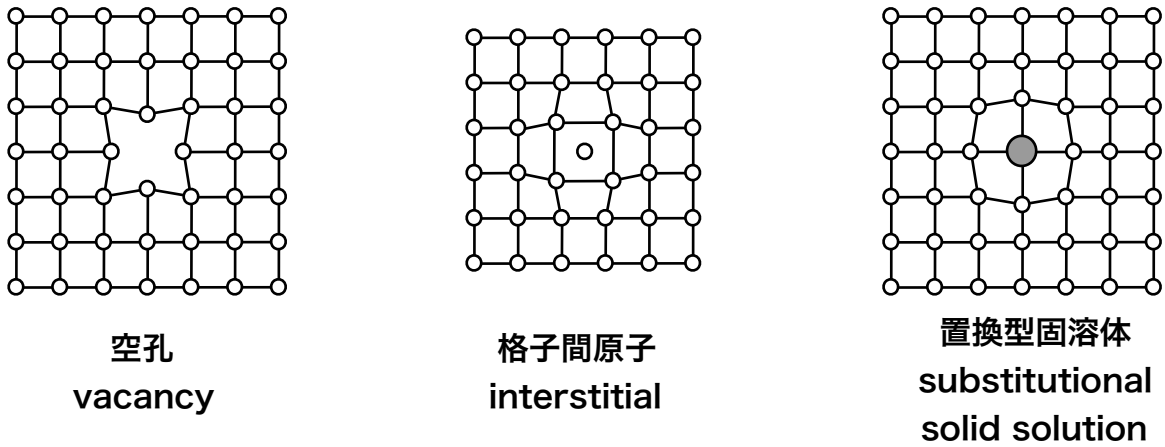


図 7.1 点欠陥 point defect

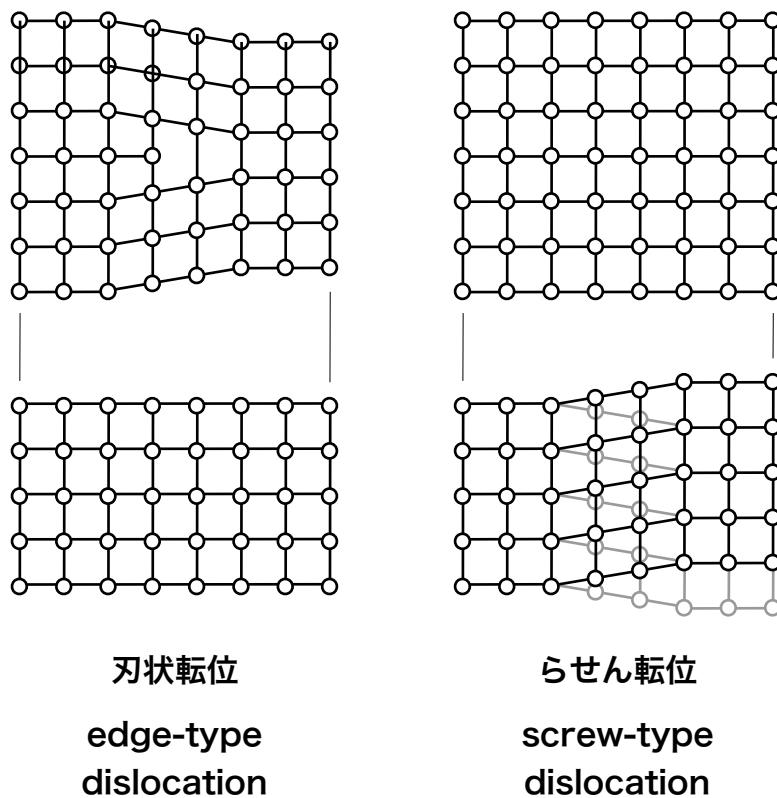


図 7.2 転位 dislocation

7-1 Vegard の法則 Vegard's law

点欠陥が存在する場合には、欠陥の周囲では単位格子の形が歪み、欠陥から離れていくにつれて本来の単位格子の形に近づかずです。しかし、複数の点欠陥がランダムに配置し

ている場合には、「熱振動によるランダムな原子変位があるのと同じこと」で、平均的な面間隔は一定の値を取り、結果として回折ピークが広がるような変化は示さないはずで

す。
固溶体の組成と格子定数（あるいは単位胞体積）の間に直線関係が成り立つことを Vegard の法則と呼びます。Vegard 則が成り立つことは多く、この関係を用いれば、観測された回折ピーク位置あるいは格子定数、単位胞体積から固溶体の組成を推定できる場合があります。もちろん Vegard 則が成立しない場合もあります。

実際には、固溶体試料で観測される回折線幅が広くなりがちになる傾向はあります。粉末 X線回折測定では、比較的広い範囲の試料が観測対象になるので、観測される回折図形は、試料の中の異なる位置にある結晶粒からの回折強度を足し合わせたものになります。もし固溶体試料の化学組成が不均一であれば、異なる位置の試料が異なる位置の回折ピークを示すことになるので、その重ね合わせとして幅の広がった回折ピークが観測されます。

特にセラミックスの分野では、反応の進行の速くない「固相化学反応」「固溶」「固相での原子拡散」で物質が合成されることが多く、回折ピークの幅が広いことは「化学反応」「固溶」が十分に進行しておらず、「化学的に不均一な状態になっている」と解釈するのが普通です。セラミックス分野では、そのような場合、もう一度粉砕して焼き直して、もう一度 X線回折測定をするのも普通です。

7-2 もっとも単純な歪みモデル Most simple model for deformation

構造に歪み（変形 deformation）がある場合の最も単純なモデルを紹介します。このモデルでは、格子定数が一定の値ではなく、試料中で局所的に異なる値を持ちうるとします。結晶試料の中に比較的多くの線欠陥が含まれている場合には、実際にこのようなモデルに近い状況になっている場合があると考えられています。

積層不整の影響が支配的な場合には、このようなモデル化はふつう用いられません。このことについては後で述べます。

弾性体理論（フックの法則 Hooke's law が成立するとみなせる場合）では、3次元の物質の「歪み strain」は、「変位」の方向と「変位の変化」の方向とに違いがあることから、2階のテンソル量（3行3列の行列）として表現されます。

例えば「圧縮歪み compressive strain」, 「引っ張り歪み tensile strain」, 「剪断歪み shear strain」と呼ばれるものがあり、セラミックスなどの焼結体や合金など現実の物質では、これらの多様な歪みが「微小歪み microstrain」として共存する場合があります。ここでは最も単純な「等方的な歪み isotropic strain」つまり「等方的な圧縮・膨張 isotropic compression or expansion」が局所的に生じているとみなせる場合について考えます。

弾性体理論での「歪み」の大きさは、「変位の大きさ Δl 」を「その変位が生じる距離 l 」で割った値 $\sigma = \Delta l/l$ として表され、無次元量になります。

試料全体の平均的な面間隔が \bar{d} と表されるとして、試料中の微小な区域 1 で面と垂直方向に歪み σ_1 が生じている場合に、この区域 1 での面間隔は $d_1 = (1 + \sigma_1) \bar{d}$ と表されることになります。歪みが大きくなければ、このとき面間隔の逆数は $d_1^* \approx (1 - \sigma_1) \bar{d}^*$ と表されます。別の微小区域 2 で歪み σ_2 が生じていたとすれば、この区域での面間隔は $d_2 = (1 + \sigma_2) \bar{d}$ 、その逆数は $d_2^* \approx (1 - \sigma_2) \bar{d}^*$ と表されます。

微小歪みの統計分布をどのように扱うかにはいくつかの選択がありそうですが、「等しい体積を持つ微小区域に分割し、その微小区域の歪みの値 σ についての統計分布とする」あるいは「歪み σ の値の等しい微小区域の体積に相当する値の重みをつけた統計分布」と言う考え方をとるのが自然でしょう。

微小歪みの統計分布が平均 0、標準偏差 ε の正規分布に従う場合について考えます。この時、微小歪みの確率密度関数は、

$$f_G(\sigma, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}} \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2\varepsilon^2}\right) \quad (7.2.1)$$

と表されます。

現実の物質の微小歪みの統計分布が正規分布になるとは限らないことには注意すべきでしょう。

粉末 X 線回折強度は試料の体積に比例します。回折角 2θ に対する強度曲線が、面間隔の逆数 d^* に対して $I(2\theta, d^*)$ という関数で表されるとします。単純化して、これがブラッグの法則を満たすディラックのデルタ関数：

$$I(2\theta, d^*) = \delta\left(2\theta - 2 \arcsin \frac{\lambda d^*}{2}\right) \quad (7.2.2)$$

で表されるとします。

微小歪みの影響を受けた回折強度曲線は

$$\begin{aligned} I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(2\theta, d^*) f_G(\sigma, \varepsilon) d\sigma \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(2\theta - 2 \arcsin \frac{\lambda(1 - \sigma)\bar{d}^*}{2}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}} \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2\varepsilon^2}\right) d\sigma \end{aligned} \quad (7.2.3)$$

と表されます。

$$x \equiv 2\theta - 2 \arcsin \frac{\lambda(1 - \sigma)\bar{d}^*}{2} \quad (7.2.4)$$

とすれば,

$$\begin{aligned}
2\theta - x &= 2 \arcsin \frac{\lambda(1 - \sigma)\bar{d}^*}{2} \Rightarrow \sin \frac{2\theta - x}{2} = \frac{\lambda(1 - \sigma)\bar{d}^*}{2} \\
\Rightarrow \frac{\lambda\bar{d}^*}{2} - \sin \frac{2\theta - x}{2} &= \frac{\lambda\sigma\bar{d}^*}{2} \Rightarrow 1 + \frac{2}{\lambda\bar{d}^*} \sin \frac{x - 2\theta}{2} = \sigma \\
\Rightarrow d\sigma &= \frac{1}{\lambda\bar{d}^*} \cos \frac{x - 2\theta}{2} dx
\end{aligned} \tag{7.2.5}$$

の関係から,

$$\begin{aligned}
I_S(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}} \exp \left[-\frac{1}{2\varepsilon^2} \left(1 + \frac{2}{\lambda\bar{d}^*} \sin \frac{x - 2\theta}{2} \right)^2 \right] \frac{1}{\lambda\bar{d}^*} \cos \frac{x - 2\theta}{2} dx \\
&= \frac{\cos \theta}{\sqrt{2\pi\varepsilon\lambda\bar{d}^*}} \exp \left[-\frac{1}{2\varepsilon^2} \left(1 - \frac{2}{\lambda\bar{d}^*} \sin \theta \right)^2 \right] \\
&= \frac{\cos \theta}{\sqrt{2\pi\varepsilon\lambda\bar{d}^*}} \exp \left[-\frac{2}{\varepsilon^2\lambda^2\bar{d}^{*2}} \left(\frac{\lambda\bar{d}^*}{2} - \sin \theta \right)^2 \right] \\
&= \frac{2 \cos \theta}{\sqrt{2\pi\varepsilon} \sin \theta_0} \exp \left[-\frac{1}{2\varepsilon^2 \sin^2 \theta_0} (\sin \theta_0 - \sin \theta)^2 \right] \\
&\stackrel{\substack{= \\ \uparrow \\ \frac{\lambda\bar{d}^*}{2} \equiv \sin \theta_0}}{=}
\end{aligned} \tag{7.2.6}$$

となり, $2\theta = 2\theta_0 + \Delta 2\theta$ として, $\Delta\theta$ が小さい値の場合には,

$$\sin(\theta_0 + \Delta\theta) \approx \sin \theta_0 + \Delta\theta \cos \theta_0$$

の関係から,

$$I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon) \approx \frac{2}{\sqrt{2\pi\varepsilon} \tan \theta_0} \exp \left[-\frac{(\Delta 2\theta)^2}{8\varepsilon^2 \tan^2 \theta_0} \right] \tag{7.2.7}$$

となります。これは, 回折ピークの形状がピーク位置 $2\theta_0$, 標準偏差の値が

$$\langle (\Delta 2\theta)^2 \rangle^{1/2} = 2\varepsilon \tan \theta_0 \tag{7.2.8}$$

であるようなガウス型の回折ピーク形状になることを意味します。

ここで ε には「歪み strain の二乗平均根 root mean square (標準偏差 standard deviation)」
 というはっきりした意味があり, 歪みによる回折ピークの広がり, 回折角 2θ を ^{ラジアン} rad
 単位として標準偏差として表した時には, 「二乗平均根 root mean square 歪み (歪みの標
 準偏差)」の 2 倍 2ε の $\tan \theta$ 倍になると言う単純な関係があります。

ところで、シェラーの式で示されていたように、有限サイズによる回折ピークの広がり
 は $1/\cos \theta$ に比例します。トータル回折ピークの広がり、サイズ効果とひずみ効果との
 単純な和で表されるとすれば、

$$\Delta 2\theta = X/\cos \theta + Y \tan \theta \tag{7.2.9}$$

両辺に $\cos \theta$ をかければ

$$(\Delta 2\theta) \cos \theta = X + Y \sin \theta \tag{7.2.10}$$

したがって、横軸に $\sin \theta$ 、縦軸に $(\Delta 2\theta) \cos \theta$ を取ってプロットを作ったときに、
 全体が直線に乗る場合には、切片 X がサイズ効果、傾き Y が歪み効果を表すことになり
 ます。このプロットのことを **ウィリアムソン-ホール Williamson-Hall プロット**、
 このような方法で「サイズ」と「ひずみ」の効果を分離することを **ウィリアムソン-ホール 法**
 と呼びます。

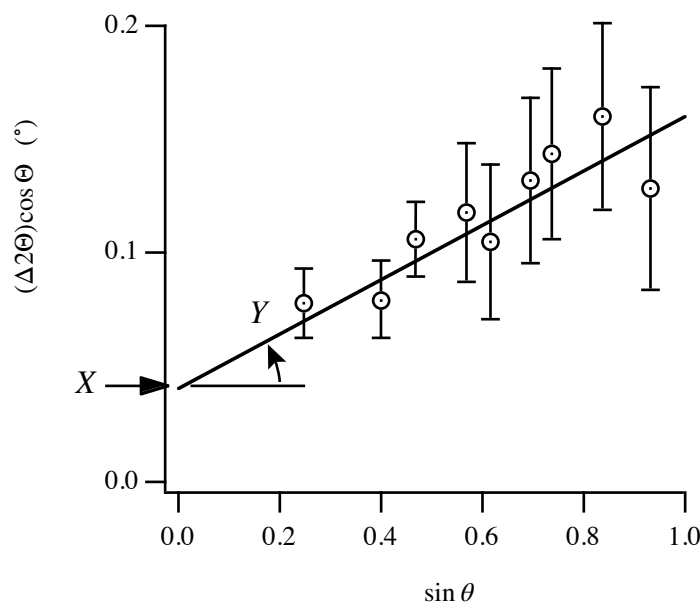


図 7.2.1 ウィリアムソン-ホール Williamson-Hall プロット。(等方的な場合)

線欠陥（転位）が局所的な歪みの原因となる場合には、結晶のひずみ方は異方性を示しま
 ず。たとえば、(111) 面内で [110] 方向に原子層がずれるような線欠陥が含まれる刃状転位
 の場合、(111) 面の面間隔はあまり影響を受けず、これと平行ではない方向に面間隔の分
 布の影響が現れることになります。このような場合、111 反射の回折ピークは広がらない
 けれど 100 反射や 110 反射の回折ピークが広がるということが起こりうるわけです。

また、結晶の粒が特定の方位に沿って大きく成長するような **晶癖 habit** しょうへき を持つ場合
 にも、第 6 章で扱ったサイズ効果によるピークの広がりが回折角（あるいは面間隔）だけで

なく面指数によって変化します。このように結晶方位に対して回折線幅の広がり方が異なっていることを異方的（非等方的）な線幅の広がり アナイソトロピックラインブロードニング **anisotropic line broadening** と呼びます。

異方的な線幅の広がりがある場合、Williamson-Hall プロットは必ずしも直線状にならないのですが、各データ点のミラー指数を Williamson-Hall プロットに書き入れておけば、どのような異方性があるかがわかる場合があります。これを「**指数付きの Williamson-Hall プロット**」 **indexed Williamson-Hall plot** と呼びます。単純に特定の結晶方位に対してひずみやサイズの異方性があるだけならば、プロットの全体が直線にならなくても、たとえば 100, 200, 300, ... 反射の線幅の Williamson-Hall プロットは一つの直線にのり、111, 222, 333, ... 反射のプロットが別の直線にのるといような傾向が示される場合があります。Williamson-Hall プロットが見かけ上直線にのっている場合であっても、異方性が現れているかどうか確認する意味で Williamson-Hall プロットに指数をつけておくことは重要です。

積層不整の影響が顕著な場合にも Williamson-Hall プロットは直線になりません。また、この場合には線幅の広がり方は結晶方位に対して単純な関係にならず、もっと複雑なものになります。このことについては次節で述べます。

7-3 積層不整に関するペーターソンの理論

Paterson's theory for stacking fault

面心立方構造では、三角格子状に配列した原子面（(111)面）が…ABCABCABC… というパターンで積み重なっています。この積層のしかたが一部崩れて

(i) …ABCABABCABC… のようになりたり、(ii) …ABCABCBACBA… のようになりたりすることは実際にありそうなことです。(i) のパターンの積層不整は、(111)面に平行に上下の面を逆向きにずらすような変形のしかた（せんたん シア **剪断変形 shear deformation**）をしたときに現れるもので、**変形不整 deformation fault** と呼ばれます。(ii) のパターンの積層不整は、結晶の成長過程で現れうるもので**成長不整 growth fault** または**双晶不整 twin fault** と呼ばれます。

以下では変形不整に話を限って、積層不整の影響でどのように回折ピーク形状が変化するかについて詳しく調べます。双晶不整の場合については省略しますが、基本的には同じ考え方で回折ピーク形状を導くことができるとされています。

7-3-1 変形不整の影響を受けた回折ピーク形状の計算

Calculation of diffraction peak profile affected by deformation fault

面心立方構造の格子ベクトルを $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ とします。格子定数は a とします。このときベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ は、長さがいずれも a で互いに直交するベクトルです。

111 方向への原子面の積層の不整について考える場合には、この方向が c 軸となるような六方格子で考える方がわかりやすいでしょう。

六方格子の格子ベクトルを、以下の式で定義します。

$$\mathbf{a}_H = -\mathbf{a} + \mathbf{b} \quad (7.3.1)$$

$$\mathbf{b}_H = -\mathbf{b} + \mathbf{c} \quad (7.3.2)$$

$$\mathbf{c}_H = \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} \quad (7.3.3)$$

これらのベクトルの関係を図示すると図 7.3.1 のようになります。

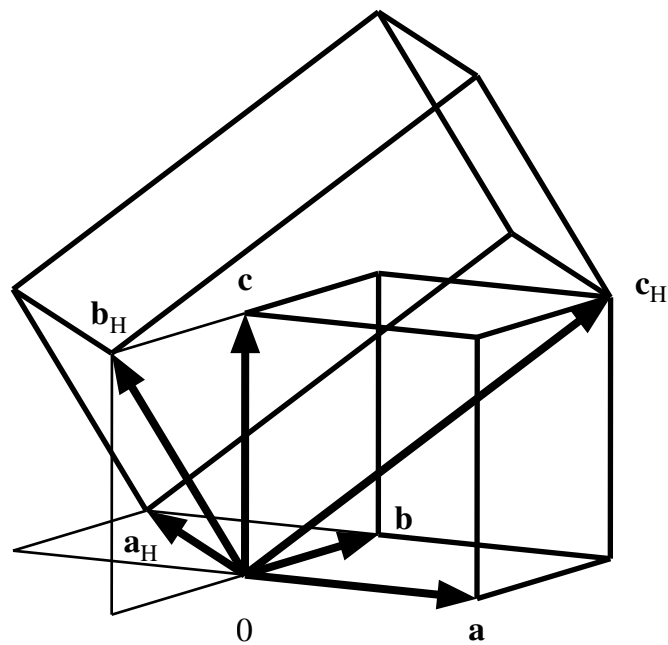


図 7.3.1 立方格子と六方格子

さて、

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_H \times \mathbf{b}_H &= (-\mathbf{a} + \mathbf{b}) \times (-\mathbf{b} + \mathbf{c}) = \mathbf{a} \times \mathbf{b} - \mathbf{a} \times \mathbf{c} - \mathbf{b} \times \mathbf{b} + \mathbf{b} \times \mathbf{c} \\ &= \mathbf{a} \times \mathbf{b} - \mathbf{a} \times \mathbf{c} + \mathbf{b} \times \mathbf{c} \\ &= \mathbf{a}(\mathbf{b} + \mathbf{c}) \end{aligned} \quad (7.3.4)$$

から、六方格子の体積は

$$V_H = (\mathbf{a}_H \times \mathbf{b}_H) \cdot \mathbf{c}_H = \mathbf{a}(\mathbf{b} + \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) = 3a^3 \quad (7.3.5)$$

となります。六方格子の逆格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}^*_H = \frac{\mathbf{b}_H \times \mathbf{c}_H}{V_H} = \frac{(-\mathbf{b} + \mathbf{c}) \times (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})}{3a^3} = \frac{\mathbf{c} - \mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{a}}{3a^2} = \frac{-2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{3a^2} \quad (7.3.6)$$

$$\mathbf{b}^*_H = \frac{\mathbf{c}_H \times \mathbf{a}_H}{V_H} = \frac{(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) \times (-\mathbf{a} + \mathbf{b})}{3a^3} = \frac{\mathbf{c} - \mathbf{b} + \mathbf{c} - \mathbf{a}}{3a^2} = \frac{-\mathbf{a} - \mathbf{b} + 2\mathbf{c}}{3a^2} \quad (7.3.7)$$

$$\mathbf{c}^*_H = \frac{\mathbf{a}_H \times \mathbf{b}_H}{V_H} = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{3a^2} \quad (7.3.8)$$

です。

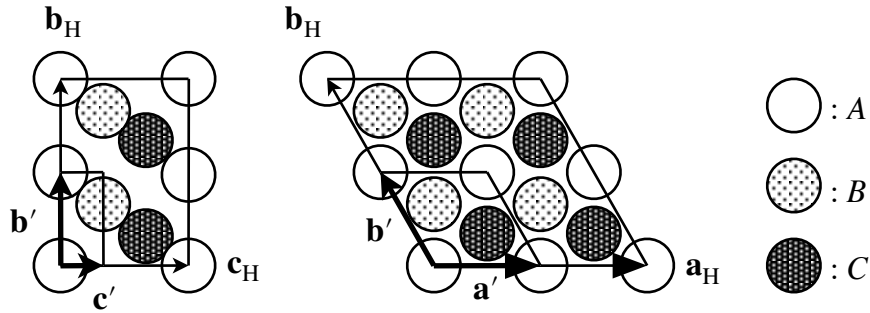


図 7.3.2 面心立方構造の原子配列と六方格子.

さらに、図 7.3.2 のように $\mathbf{a}' \equiv \mathbf{a}_H/2$, $\mathbf{b}' \equiv \mathbf{b}_H/2$, $\mathbf{c}' \equiv \mathbf{c}_H/3$ を定義して、もっと細かい格子に区切ります。 \mathbf{a}' , \mathbf{b}' , \mathbf{c}' で区切られる格子は周期構造の単位にはなっていませんが、面心立方構造の場合には、この格子あたりの原子の個数は 1 になります。この格子の体積は

$$V' = \frac{V_H}{12} = \frac{a^3}{4} \quad (7.3.9)$$

となり、逆格子ベクトルは

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b}' \times \mathbf{c}'}{V'} = \frac{2(-2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})}{3a^2} \quad (7.3.10)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c}' \times \mathbf{a}'}{V'} = \frac{2(-\mathbf{a} - \mathbf{b} + 2\mathbf{c})}{3a^2} \quad (7.3.11)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a}' \times \mathbf{b}'}{V'} = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{a^2} \quad (7.3.12)$$

です。

結晶全体からの回折強度は

$$I(\mathbf{K}) = \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi', \eta', \zeta'} F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) F_{\xi'\eta'\zeta'}^*(\mathbf{K}) \exp \left\{ 2\pi i \mathbf{K} \cdot [(\xi - \xi')\mathbf{a}' + (\eta - \eta')\mathbf{b}' + (\zeta - \zeta')\mathbf{c}'] \right\} \quad (7.3.13)$$

で表されます。ここで $F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})$ は位置 $\xi \mathbf{a}' + \eta \mathbf{b}' + \zeta \mathbf{c}'$ にある六方格子（原子 1 個分）の構造因子です。含まれている原子の数は常に 1 個なので、 $F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})$ の絶対値 $|F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})|$ は位置によらず一定ですが、位相はこの格子中で原子がどの位置にあるかで変わります。散乱ベクトルを、

$$\mathbf{K} = h' \mathbf{a}^{*'} + k' \mathbf{b}^{*'} + l' \mathbf{c}^{*'} \quad (7.3.14)$$

と表すことにします。ここでは h', k', l' は（離散的な値に限らずに）連続的な値を取りうるとします。ここで、 $\xi' = \xi + \xi'', \eta' = \eta + \eta'', \zeta' = \zeta + \zeta''$ とすれば、

$$\begin{aligned} I(\mathbf{K}) &= \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi'', \eta'', \zeta''} F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta+\zeta''}^*(\mathbf{K}) \exp \left[2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi'' \mathbf{a}' + \eta'' \mathbf{b}' + \zeta'' \mathbf{c}') \right] \\ &= \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi'', \eta'', \zeta''} F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta+\zeta''}^*(\mathbf{K}) \exp \left[2\pi i (h' \xi'' + k' \eta'' + l' \zeta'') \right] \end{aligned} \quad (7.3.15)$$

となります。さらに、

$$I(\mathbf{K}) = \sum_{\xi''=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta''=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta''=-\infty}^{\infty} V_{\xi''\eta''\zeta''} J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K}) \exp \left[2\pi i (h' \xi'' + k' \eta'' + l' \zeta'') \right] \quad (7.3.16)$$

と書きなおします。ここで、 $J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K})$ は

$$J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K}) = \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi'', \eta'', \zeta''} F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta+\zeta''}^*(\mathbf{K}) \quad (7.3.17)$$

と定義されるとします。 $V_{\xi''\eta''\zeta''}$ は「並進ベクトル $\xi'' \mathbf{a}' + \eta'' \mathbf{b}' + \zeta'' \mathbf{c}'$ が結晶中に存在している割合」を表します。 $|\xi'' \mathbf{a}' + \eta'' \mathbf{b}' + \zeta'' \mathbf{c}'|$ が小さい場合には 1 に近い値で、 $|\xi'' \mathbf{a}' + \eta'' \mathbf{b}' + \zeta'' \mathbf{c}'|$ が大きくなると結晶からはみだす分があるので徐々に小さい値になります。ここでは結晶が十分に大きく、 $V_{\xi''\eta''\zeta''}$ は常に 1 に等しいとみなすことができます。

積層欠陥があるとしても原子は最密充填されていると考えれば、1 原子層の中での原子の並び方は三角格子状に決まっています、それ以外の配列のしかたはありません。1 原子層の中での原子の相対位置が同じなので、 ζ が等しい格子についての構造因子 $F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})$ は等しいはずで、つまり、

$$F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) = F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta}(\mathbf{K}) \quad (7.3.18)$$

という関係は常に成り立ちます。 $J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K})$ も ξ'' と η'' にはよらない値になり、 ζ'' のみで変化するものになります。したがって、 $J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K}) = J_{\zeta''}(\mathbf{K})$ と書くこともできます。

結局、式 (7.3.16) は

$$I(h', k', l') = \sum_{\xi''=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i h' \xi''} \sum_{\eta''=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k' \eta''} \sum_{\zeta''=-\infty}^{\infty} J_{\zeta''}(h', k', l') e^{2\pi i l' \zeta''} \quad (7.3.19)$$

と書けます。さらに、 h' と k' が整数でないときには $\sum_{\xi''=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i h' \xi''} = 0$, $\sum_{\eta''=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k' \eta''} = 0$

となるので、 $I(h', k', l')$ は、 h' と k' が両方とも整数の時にだけゼロでない値を持ちます。このことを前提とすれば、

$$I(h', k', l') = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(h', k', l') e^{2\pi i l' m} \quad (\text{ただし } h' \text{ と } k' \text{ は整数}) \quad (7.3.20)$$

と書いても一般性は失われません。

3種類の原子層 A, B, C について、原子層 A を基準にすれば、原子層 B は $\frac{\mathbf{a}' + 2\mathbf{b}'}{3}$ の分ずれた位置、原子層 C は $\frac{2\mathbf{a}' + \mathbf{b}'}{3}$ の分ずれた位置にあることが図 7.3.2 からわかります。したがって、構造因子を以下のような式で表すことができます。

$$F_A(\mathbf{K}) = F_0(\mathbf{K}) \quad (7.3.21)$$

$$F_B(\mathbf{K}) = F_0(\mathbf{K}) \exp\left(2\pi i \mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{a}' + 2\mathbf{b}'}{3}\right) \quad (7.3.22)$$

$$F_C(\mathbf{K}) = F_0(\mathbf{K}) \exp\left(2\pi i \mathbf{K} \cdot \frac{2\mathbf{a}' + \mathbf{b}'}{3}\right) \quad (7.3.23)$$

ここで、 m 枚だけ離れた2つの原子層が $\underbrace{A \cdots A}_m, \underbrace{A \cdots B}_m, \underbrace{A \cdots C}_m$ という関係にある場合の確率を、それぞれ P_m^0, P_m^+, P_m^- と表すことにします。当然

$$P_m^0 + P_m^+ + P_m^- = 1 \quad (7.3.24)$$

という関係は常に成り立ちます。このとき $J_m(\mathbf{K})$ の期待値 $\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = \frac{1}{3} & \left[F_A(\mathbf{K}) F_A^*(\mathbf{K}) P_m^0 + F_A(\mathbf{K}) F_B^*(\mathbf{K}) P_m^+ + F_A(\mathbf{K}) F_C^*(\mathbf{K}) P_m^- \right. \\ & + F_B(\mathbf{K}) F_B^*(\mathbf{K}) P_m^0 + F_B(\mathbf{K}) F_C^*(\mathbf{K}) P_m^+ + F_B(\mathbf{K}) F_A^*(\mathbf{K}) P_m^- \\ & \left. + F_C(\mathbf{K}) F_C^*(\mathbf{K}) P_m^0 + F_C(\mathbf{K}) F_A^*(\mathbf{K}) P_m^+ + F_C(\mathbf{K}) F_B^*(\mathbf{K}) P_m^- \right] \quad (7.3.25) \end{aligned}$$

という式で表されます。式 (7.3.21)–(7.3.23) の $F_A(\mathbf{K})$, $F_B(\mathbf{K})$, $F_C(\mathbf{K})$ の値を代入すれば、

$$\begin{aligned} \langle J_m(\mathbf{K}) \rangle &= \frac{1}{3} \left| F_0(\mathbf{K}) \right|^2 \\ &= \frac{1}{3} \left| F_0(\mathbf{K}) \right|^2 \left\{ P_m^0 + \exp\left[-\frac{2\pi i(h' + 2k')}{3}\right] P_m^+ + \exp\left[-\frac{2\pi i(2h' + k')}{3}\right] P_m^- \right. \\ &\quad + P_m^0 + \exp\left[-\frac{2\pi i(-h' + k')}{3}\right] P_m^+ + \exp\left[-\frac{2\pi i(h' + 2k')}{3}\right] P_m^- \\ &\quad \left. + P_m^0 + \exp\left[-\frac{2\pi i(2h' + k')}{3}\right] P_m^+ + \exp\left[-\frac{2\pi i(h' - k')}{3}\right] P_m^- \right\} \end{aligned}$$

= ...

などとなり、 h' と k' が整数であることなどから、最終的に

$$\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = \left| F_0(\mathbf{K}) \right|^2 \left[P_m^0 + P_m^+ e^{-2\pi i(h'-k')/3} + P_m^- e^{2\pi i(h'-k')/3} \right] \quad (7.3.26)$$

という形式が導かれます。

以下では、式 (7.3.26) に含まれる確率の値 P_m^0 , P_m^+ , P_m^- が、変形型積層不整 deformation-type stacking fault の出現する確率 α によってどのように表されるかを求めます。詳細については付録を参照して下さい。

はじめに、 P_m^0 の値を求めます。第ゼロ層は A 層だとします。第 m 層が A 層になるのは以下の 4 通りの場合しかありません。

0	\dots	$m-2$	$m-1$	m
A	\dots	A	B	A
A	\dots	A	C	A
A	\dots	B	C	A
A	\dots	C	B	A

「A のつぎに B」, 「B のつぎに C」, 「C のつぎに A」が来る確率はいずれも $1-\alpha$ で、
「A のつぎに C」, 「B のつぎに A」, 「C のつぎに B」が来る確率はいずれも α です。したがって、

$$P_m^0 = P_{m-2}^0(1-\alpha)\alpha + P_{m-2}^0\alpha(1-\alpha) + P_{m-2}^+(1-\alpha)(1-\alpha) + P_{m-2}^-\alpha\alpha \quad (7.3.27)$$

となります。

また、

$$P_{m-1}^0 = P_{m-2}^+\alpha + P_{m-2}^-(1-\alpha) \quad (7.3.28)$$

$$P_{m-2}^0 + P_{m-2}^+ + P_{m-2}^- = 1 \quad (7.3.29)$$

の関係も成り立ちます。これらのことから、 P_m^0 について、以下の漸化式が導かれます。

$$P_m^0 + P_{m-1}^0 + [1 - 3\alpha(1-\alpha)] P_{m-2}^0 = 1 - \alpha(1-\alpha) \quad (7.3.30)$$

初期値 $P_0^0 = 1, P_1^0 = 0$ についてのこの式の解は

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \left[-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}(1-2\alpha)i}{2} \right] + \frac{1}{3} \left[-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}(1-2\alpha)i}{2} \right] \quad (7.3.31)$$

ですが、以下の式のように書き直すことができます。

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos \left\{ m \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \quad (7.3.32)$$

式 (7.3.31), (7.3.32) を

$$\sqrt{3}(1-2\alpha) = \tan \theta \Leftrightarrow \theta = \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \quad (7.3.33)$$

として書き直せば,

$$\begin{aligned} P_m^0 &= \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m (e^{im\theta} + e^{-im\theta}) \\ &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos(m\theta) \end{aligned} \quad (7.3.34)$$

となります。同じようにして,

$$\begin{aligned} P_m^+ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left(\frac{1-\sqrt{3}i}{2} e^{im\theta} + \frac{1+\sqrt{3}i}{2} e^{-im\theta} \right) \\ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\theta) + \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \end{aligned} \quad (7.3.35)$$

$$\begin{aligned} P_m^- &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left(\frac{1+\sqrt{3}i}{2} e^{im\theta} + \frac{1-\sqrt{3}i}{2} e^{-im\theta} \right) \\ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\theta) - \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \end{aligned} \quad (7.3.36)$$

の関係も導かれます。また, 対称性から

$$P_{-m}^0 = P_m^0 \quad (7.3.37)$$

$$P_{-m}^+ = P_m^- \quad (7.3.38)$$

$$P_{-m}^- = P_m^+ \quad (7.3.39)$$

の関係があります。

$h' - k' = 3N$ (N は任意の整数) のとき, 式(7.3.26)

$$\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = \left| F_0(\mathbf{K}) \right|^2 \left[P_m^0 + P_m^+ e^{-2\pi i(h'-k')/3} + P_m^- e^{2\pi i(h'-k')/3} \right] \quad (7.3.26 \text{ 再掲})$$

の関係は, 単純に $\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = \left| F_0(\mathbf{K}) \right|^2$ となります。さらに, 式(7.3.20)

$$I(h', k', l') = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(h', k', l') e^{2\pi i m l'} \quad (7.3.20 \text{ 再掲})$$

あるいは

$$I(h', k', l_{\text{H}}) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(h', k', l_{\text{H}}) e^{2\pi i m l_{\text{H}}/3} \quad (7.3.40)$$

で表される強度は $l' = N'$ あるいは $l_{\text{H}} = 3l' = 3N'$ (N' は任意の整数) のときにのみゼロでない値を持ち, l', l_{H} がそれ以外の値をとる時は強度ゼロになることがわかります。これは, 積層不整のあるなしにかかわらず, どのような α の値に対しても $l_{\text{H}} = 3l' = 3N'$ のときには鋭い強度ピークが現れることを意味しています。このことは, (111)面の積層に不整があったとしても, (111)方向に平行な散乱ベクトルを持つような回折については

Bragg の法則でいう「格子面」による散乱の干渉の仕方は影響を受けないということから直観的に理解できます。

$h' - k' = 3N \pm 1$ のときには、式 (7.3.26) の関係は

$$\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = |F_0(\mathbf{K})|^2 (P_m^0 + P_m^+ e^{\mp 2\pi i/3} + P_m^- e^{\pm 2\pi i/3}) \quad (7.3.41)$$

と書き直せます。この関係と式 (7.3.40) とから、

$$\begin{aligned} \langle I(h', k', l_H) \rangle &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} |F_0(\mathbf{K})|^2 (P_m^0 + P_m^+ e^{\mp 2\pi i/3} + P_m^- e^{\pm 2\pi i/3}) e^{2\pi i m l_H/3} \\ &= |F_0(\mathbf{K})|^2 \left[\sum_{m=-\infty}^{-1} (P_m^0 + P_m^+ e^{\mp 2\pi i/3} + P_m^- e^{\pm 2\pi i/3}) e^{2\pi i m l_H/3} \right. \\ &\quad \left. + 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (P_m^0 + P_m^+ e^{\mp 2\pi i/3} + P_m^- e^{\pm 2\pi i/3}) e^{2\pi i m l_H/3} \right] \\ &= |F_0(\mathbf{K})|^2 \left[\sum_{m=1}^{\infty} (P_m^0 + P_m^- e^{\mp 2\pi i/3} + P_m^+ e^{\pm 2\pi i/3}) e^{-2\pi i m l_H/3} \right. \\ &\quad \left. + 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (P_m^0 + P_m^+ e^{\mp 2\pi i/3} + P_m^- e^{\pm 2\pi i/3}) e^{2\pi i m l_H/3} \right] \\ &= |F_0(\mathbf{K})|^2 \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{\infty} P_m^0 (e^{2\pi i m l_H/3} + e^{-2\pi i m l_H/3}) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=1}^{\infty} P_m^+ [e^{2\pi i (m l_H \mp 1)/3} + e^{-2\pi i (m l_H \mp 1)/3}] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=1}^{\infty} P_m^- [e^{2\pi i (m l_H \pm 1)/3} + e^{-2\pi i (m l_H \pm 1)/3}] \right\} \\ &= |F_0(\mathbf{K})|^2 \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} P_m^0 \cos \frac{2\pi m l_H}{3} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} P_m^+ \cos \frac{2\pi (m l_H \mp 1)}{3} \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{m=1}^{\infty} P_m^- \cos \frac{2\pi (m l_H \pm 1)}{3} \right] \quad (7.3.42) \end{aligned}$$

となります。

この式に式 (7.3.34), (7.3.35), (7.3.36)

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right]^m \cos(m\theta) \quad (7.3.34 \text{ 再掲})$$

$$P_m^+ = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right]^m \left[\cos(m\theta) + \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \quad (7.3.35 \text{ 再掲})$$

$$P_m^- = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right]^m \left[\cos(m\theta) - \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \quad (7.3.36 \text{ 再掲})$$

を代入して、強度の期待値 $\langle I(h', k', l_H) \rangle$ を $I(h', k', l_H)$ と読み替えることにすれば、

$$\begin{aligned}
& I(h', k', l_H) \\
&= |F_0(\mathbf{K})|^2 \left(1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos(m\theta) \right\} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \right. \\
&\quad + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\theta) + \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \right\} \\
&\quad \quad \times \left(\cos \frac{2\pi m l_H}{3} \cos \frac{2\pi}{3} \pm \sin \frac{2\pi m l_H}{3} \sin \frac{2\pi}{3} \right) \\
&\quad + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\theta) - \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \right\} \\
&\quad \quad \times \left(\cos \frac{2\pi m l_H}{3} \cos \frac{2\pi}{3} \mp \sin \frac{2\pi m l_H}{3} \sin \frac{2\pi}{3} \right) \Bigg) \\
&= |F_0(\mathbf{K})|^2 \left(1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos(m\theta) \right\} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \right. \\
&\quad + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\theta) + \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \right\} \\
&\quad \quad \times \left(-\frac{1}{2} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \frac{2\pi m l_H}{3} \right) \\
&\quad + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\theta) - \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \right\} \\
&\quad \quad \times \left(-\frac{1}{2} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \frac{2\pi m l_H}{3} \right) \Bigg) \tag{7.3.43}
\end{aligned}$$

この式を次の式のような形式で表すことにします。

$$I(h', k', l_H) = C \sum_{n=0}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{2\pi n l_H}{3} + b_n \sin \frac{2\pi n l_H}{3} \right) \tag{7.3.44}$$

以下の関係があることがわかります。

$$a_0 = 1 \tag{7.3.45}$$

$$\begin{aligned}
a_n &= 2 \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos n\theta \right\} \\
&\quad - \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos n\theta + \sqrt{3} \sin n\theta \right] \right\} \\
&\quad - \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos n\theta - \sqrt{3} \sin n\theta \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$= 2 \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos n\theta \quad (7.3.46)$$

$$b_0 = 0 \quad (7.3.47)$$

$$\begin{aligned} b_n &= \pm \sqrt{3} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos n\theta + \sqrt{3} \sin n\theta \right] \right\} \\ &\quad - \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos n\theta - \sqrt{3} \sin n\theta \right] \right\} \\ &= \mp 2 \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \sin n\theta \end{aligned} \quad (7.3.48)$$

ここで±の記号は $h' - k' = 3N \pm 1$ に対応させています。

式 (7.3.45)–(7.3.48) の関係を使えば、式 (7.3.44) はさらに書き直せて、

$$\begin{aligned} I(h', k', l_H) &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left(\cos n\theta \cos \frac{2\pi n l_H}{3} \mp \sin n\theta \sin \frac{2\pi n l_H}{3} \right) \right\} \\ &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \left(\frac{2\pi n l_H}{3} \pm n\theta \right) \right\} \\ &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \left(\frac{2\pi n l_H}{3} \pm n\theta + n\pi \right) \right\} \\ &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \left[2\pi n \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (7.3.49)$$

となります。

ここで、一般的に

$$\begin{aligned} 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} r^n \cos n\theta &= -1 + \sum_{n=0}^{\infty} r^n (e^{in\theta} + e^{-in\theta}) = -1 + \frac{1}{1 - re^{i\theta}} + \frac{1}{1 - re^{-i\theta}} \\ &= \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r \cos \theta} \end{aligned}$$

の関係があるので、式 (7.3.49) について $\alpha \neq 0, 1$ のときの和を計算すれば、

$$\begin{aligned} I(h', k', l_H) &= C \frac{1 - [1 - 3\alpha(1 - \alpha)]}{1 + [1 - 3\alpha(1 - \alpha)] - 2\sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \cos \left[2\pi \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} \right) \right]} \\ &= \frac{\frac{3}{2} C \alpha (1 - \alpha)}{1 - \frac{3}{2} \alpha (1 - \alpha) - \sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \cos \left[2\pi \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} \right) \right]} \end{aligned} \quad (7.3.50)$$

となります。この式 (7.3.50) と式 (7.3.33)

$$\sqrt{3}(1 - 2\alpha) = \tan \theta \Leftrightarrow \theta = \arctan \left[\sqrt{3}(1 - 2\alpha) \right] \quad (7.3.33 \text{ 再掲})$$

を使えば、積層不整の出現頻度 α によって回折ピーク形状がどのように変化するかがわかります。

この式で表される強度分布を計算してグラフにすると図 7.3.3, 図 7.3.4 のようになります。

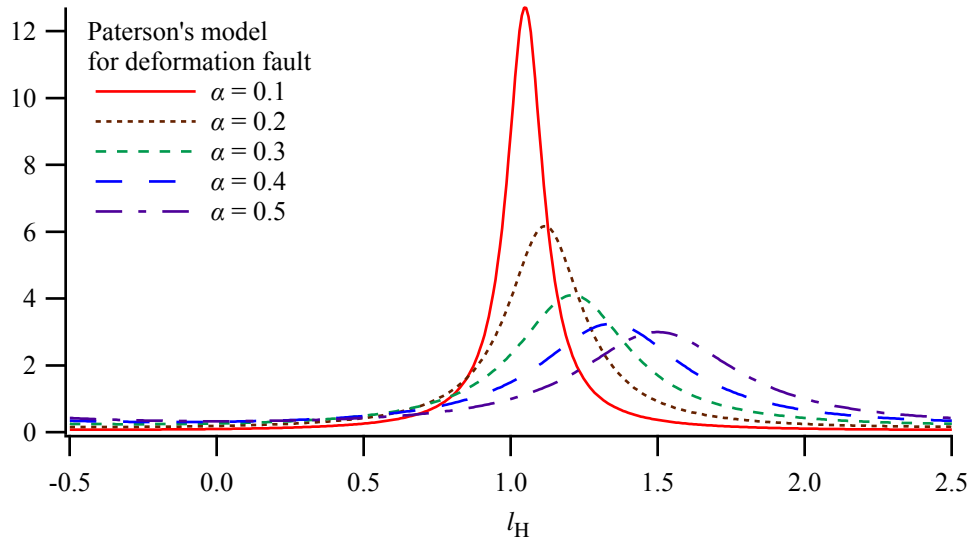


図 7.3.3 変形型積層不整についての Paterson モデルによる回折ピーク形状。 $h' - k' = 3N + 1$ の場合 ($C = 1$)

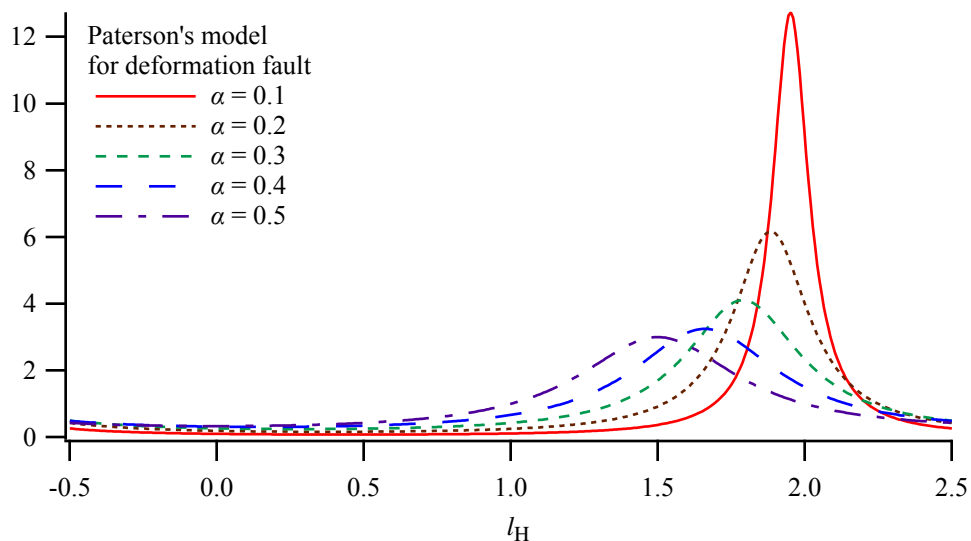


図 7.3.4 変形型積層不整についての Paterson モデルによる回折ピーク形状。 $h' - k' = 3N - 1$ の場合 ($C = 1$)

図 7.3.3, 図 7.3.4 から, 積層不整の出現頻度 α が大きくなるとピーク位置が $l_H = 3N' \pm 1$ (N' は任意の整数) からシフトし, 回折線幅も広がる傾向が現れることがわかります。また, 式 (7.3.50) からは想像しにくいのですが, 個々のピーク形状が

$$f_L(x; w) = \frac{1}{\pi w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2} \right)^{-1}$$

と表されるような半値全幅 $2w$, 積分幅 πw の Lorentz 型ピーク形状に近くなります。

式 (7.3.50) から, $h' - k' = 3N \pm 1$ のときのピーク位置は

$$\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} = N'' \Rightarrow l_H = 3N'' - \frac{3}{2} \mp \frac{3}{2\pi} \arctan \left[\sqrt{3}(1 - 2\alpha) \right]$$

(N' は任意の整数) (7.3.51)

と表せます。

一般的に

$$\arctan(x + dx) \approx \arctan x + \frac{dx}{1 + x^2} \quad (dx \approx 0)$$

の関係が成立することから, ピーク位置は

$$\begin{aligned} l_H &\approx 3N'' - \frac{3}{2} \mp \frac{3}{2\pi} \left[\arctan \sqrt{3} - \frac{2\sqrt{3}\alpha}{1+3} \right] = 3N'' - \frac{3}{2} \mp \frac{3}{2\pi} \left(\frac{\pi}{3} - \frac{\sqrt{3}\alpha}{2} \right) \\ &= 3N'' - \frac{3}{2} \mp \frac{1}{2} \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} = 3N'' - \left\{ \begin{matrix} 2 \\ 1 \end{matrix} \right\} \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} = 3N' \pm 1 \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \end{aligned}$$

(7.3.52)

とも書けます。

変形型積層不整の出現確率 α の増大によるピーク位置のシフトの大きさは近似的に

$$\pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \text{ と表されます。}$$

次に, ピークの線幅 (広がり) の値を求めます。 つぎに, 線幅の広がりを求めます。回折強度図形の周期性から, ピーク一本分の積分強度は, 一つのピーク的位置を $peak\ l_H$ と

して, $\int_{peak\ l_H - 3/2}^{peak\ l_H + 3/2} I(h', k', l_H) dl_H$ で表されるはずですが, 式 (7.3.49)

$$I(h', k', l_H) = C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right]^n \cos \left[2\pi n \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} \right) \right] \right\}$$

(7.3.49 再掲)

から

$$\begin{aligned}
\int_{\text{peak } l_{\text{H}}-3/2}^{\text{peak } l_{\text{H}}+3/2} I(h', k', l_{\text{H}}) dl_{\text{H}} &= \int_{-3/2}^{3/2} C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \frac{2\pi n l}{3} \right\} dl \\
&= C \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \int_{-3/2}^{3/2} \cos \frac{2\pi n l}{3} \right\} dl \\
&= C \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\frac{3}{2\pi n} \sin \frac{2\pi n l}{3} \right]_{-3/2}^{3/2} \right\} \\
&= 3C
\end{aligned} \tag{7.3.53}$$

となります。もし一つのピークごとに面積が1となるようにしたければ

$$C = \frac{1}{3} \tag{7.3.54}$$

とすれば良いことがわかります。

ピーク位置 $l_{\text{H}} = (l_{\text{H}})_{\text{max}} = 3N' \pm 1 \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi}$ での強度は

$$I(h', k', (l_{\text{H}})_{\text{max}}) = C \frac{\frac{3}{2}\alpha(1-\alpha)}{1 - \frac{3}{2}\alpha(1-\alpha) - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}} \tag{7.3.55}$$

以下の式：

$$\beta_{\text{H}} \equiv \frac{\int_{\text{peak } l_{\text{H}}-3/2}^{\text{peak } l_{\text{H}}+3/2} I(h', k', l_{\text{H}}) dl_{\text{H}}}{I(h', k', (l_{\text{H}})_{\text{max}})} \tag{7.3.56}$$

で積分幅 β_{H} を定義すれば、式 (7.3.53), (7.3.55) から

$$\begin{aligned}
\beta_{\text{H}} &= \frac{3 \left[1 - \frac{3}{2}\alpha(1-\alpha) - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]}{\frac{3}{2}\alpha(1-\alpha)} = \frac{2 - 3\alpha(1-\alpha) - 2\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}}{\alpha(1-\alpha)} \\
&= \frac{\left[1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^2}{\frac{1}{3} \left[1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right] \left[1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]} \\
&= \frac{3 \left[1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}} \\
&\approx \frac{3 \left[1 - \left(1 - \frac{3\alpha}{2} \right) \right]}{2} = \frac{9\alpha}{4}
\end{aligned} \tag{7.3.57}$$

と表されます。図 7.3.5 に $h' - k' = 3N' + 1$, $\alpha = 0.1$, $C = 1/3$ とした時に式 (7.3.50) で計算される図形と, Lorentz 型曲線:

$$I_{\text{Lor}}(l_{\text{H}}; \alpha) = \frac{1}{\beta_{\text{H}}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2 [l_{\text{H}} - (l_{\text{H}})_{\text{max}}]^2}{\beta_{\text{H}}^2} \right\}^{-1} \quad (7.3.58)$$

とを比較します。

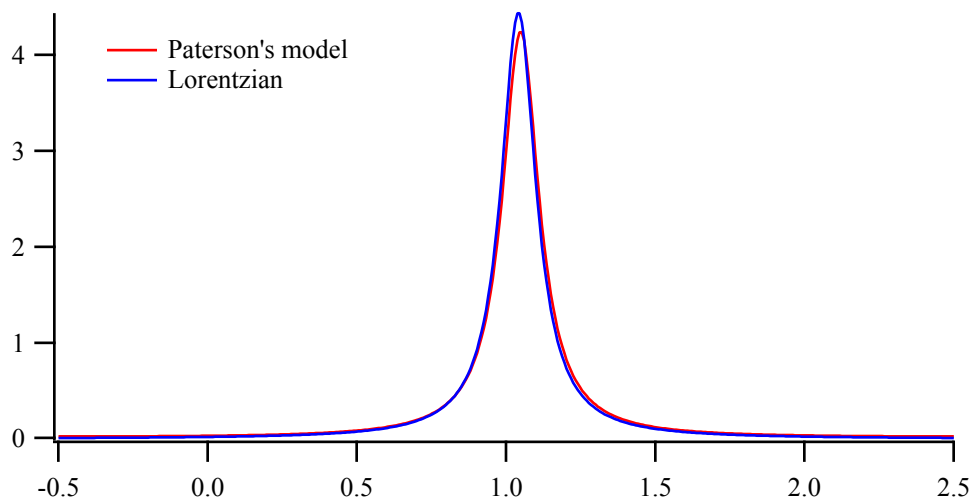


図 7.3.5 変形型積層不整についての Paterson_Hモデルによる回折ピーク形状 (式 (7.3.50)) ($C = 1/3$) と近似 Lorentz 型形状 (式 (7.3.58)) の比較。 $h' - k' = 3N + 1$, $\alpha = 0.1$ の場合

積層不整による回折ピークの広がり が Lorentz 型線形で良く近似されることは、実は、詳しく調べるまでもなく、当然のことです。

ここでは、それぞれの積層不整の生ずるイベント (事象) が互いに独立であることを仮定しており、このようなイベントの現れ方は、ポアソン過程 Poisson process と呼ばれるものです。回折を起こすための構造の「可干渉長さ」 (coherent length; diffracting domain length) の分布は、ポアソン過程に従うイベントの「間隔」の分布に対応し、それが指数分布に従うことも常識です。指数分布の確率密度関数 (打ち切られ指数関数 truncated exponential function) のフーリエ Fourier 変換の絶対値の二乗が Lorentz 型関数になることも常識 (あるいは暗算でも解ける程度の初等的な問題) です。

7-3-2 粉末回折パターン powder diffraction pattern

粉末回折では、異なる反射面からの回折であっても、同じ回折角を持った回折ピークは同じ位置に重なって現れます。例えば、粉末回折測定で観測される立方晶構造の {111} ピークは、111, 11 $\bar{1}$, 1 $\bar{1}$ 1, 1 $\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}$ 11, $\bar{1}$ 1 $\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}$ 1, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 反射の 8 種の反射が重なったものです。この一群の反射は結晶構造の対称性から、面間隔も回折強度も等しくなることがわかるので、

等価反射 イクイヴァalent リフレクション **equivalent reflection** と呼ばれますが、積層不整が存在する場合には「等価反射」が等価ではなくなります。

前節までは回折ピーク形状を擬似六方格子の面指数 $h'k'l_H$ を使って表しましたが、ここでは立方格子の面指数 hkl を使って表し直します。

格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}_H$ と対応する逆格子ベクトルとの関係をまとめなおすと、以下のようになります。

$$\begin{aligned}\mathbf{a}' &= \frac{-\mathbf{a} + \mathbf{b}}{2} \\ \mathbf{b}' &= \frac{-\mathbf{b} + \mathbf{c}}{2} \\ \mathbf{c}_H &= \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} \\ \mathbf{a}^* &= \frac{2(-2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})}{3a^3} = -\frac{4}{3}\mathbf{a}^* + \frac{2}{3}\mathbf{b}^* + \frac{2}{3}\mathbf{c}^* \\ \mathbf{b}^* &= \frac{2(-\mathbf{a} - \mathbf{b} + 2\mathbf{c})}{3a^3} = -\frac{2}{3}\mathbf{a}^* - \frac{2}{3}\mathbf{b}^* + \frac{4}{3}\mathbf{c}^* \\ \mathbf{c}^*_H &= \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{3a^3} = \frac{1}{3}\mathbf{a}^* + \frac{1}{3}\mathbf{b}^* + \frac{1}{3}\mathbf{c}^*\end{aligned}$$

立方晶の面指数 hkl と六方格子の面指数 $h'k'l_H$ との関係を求めるために、

$$\mathbf{K} = h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l_H\mathbf{c}^*_H = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

の関係を使えば、

$$\begin{aligned}h' &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}' = \frac{-h + k}{2} \\ k' &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{b}' = \frac{-k + l}{2} \\ l_H &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_H = h + k + l \\ h &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = \frac{-4h' - 2k' + l_H}{3} \\ k &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = \frac{2h' - 2k' + l_H}{3} \\ l &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = \frac{2h' + 4k' + l_H}{3}\end{aligned}$$

となり、

$$\begin{aligned}h' - k' &= \frac{-h + 2k - l}{2} \\ l_H &= h + k + l\end{aligned}$$

となります。たとえば立方晶での指数 $1\bar{1}1$ なら、擬似六方晶での指数について $h' - k' = -2, l_H = 1$ などとなるわけです。

粉末回折測定の場合、 $-l_H = 3N \mp 1$ は、 $l_H = 0$ から離れたり $l_H = 0$ に近付いたりする挙動に関しては $l_H = 3N \pm 1$ と同じことなので、粉末回折ピークがシフトする挙動について考える場合には、結局 $|l_H| = |h+k+l|$ だけを考えればよいのです。したがって、「立方晶でのミラー（反射）指数の和の絶対値」が3の倍数、 $|h+k+l| = 3N$ のときには鋭い反射になるはずですが、3で割って1あまる $|h+k+l| = 3N+1$ のときにはブロードで高い回折角にシフトした反射になり、3で割って2あまる $|h+k+l| = 3N-1$ のときにはブロードで低い回折角にシフトした反射になります。

たとえば、 111 反射と $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ の2つの反射は $|h+k+l| = 3N$ なので鋭い反射ですが、 $11\bar{1}, 1\bar{1}1, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}11, \bar{1}\bar{1}1, \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ の6つの反射はいずれも $|h+k+l| = 3N+1$ となるので高角側にシフトしたブロードな反射になります。

粉末回折実験では、実際に測定される回折ピーク形状の横軸は、回折角 2θ あるいは散乱ベクトル \mathbf{K} の長さ $K = |\mathbf{K}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ に相当する値です。これらを横軸に取ったときに、ピークシフトや線幅の広がりはどのように表されるでしょうか？

この問題を解くには、はじめに小さな1つの単結晶からの回折強度分布を、散乱ベクトルを変数とする3次元の逆格子空間でイメージするのが良さそうです。完全な結晶の場合、散乱ベクトルの終端が3次元の逆格子点の上にあるときだけ回折強度が現れるので、回折強度分布は（逆）格子状の鋭い斑点として現れます。積層不整がある場合には斑点の位置が逆格子点からずれて、さらに幅が広がることとなりますが、回折斑点位置のシフトも幅の広がりも \mathbf{c}_H の方向に沿ってのみ起こります。

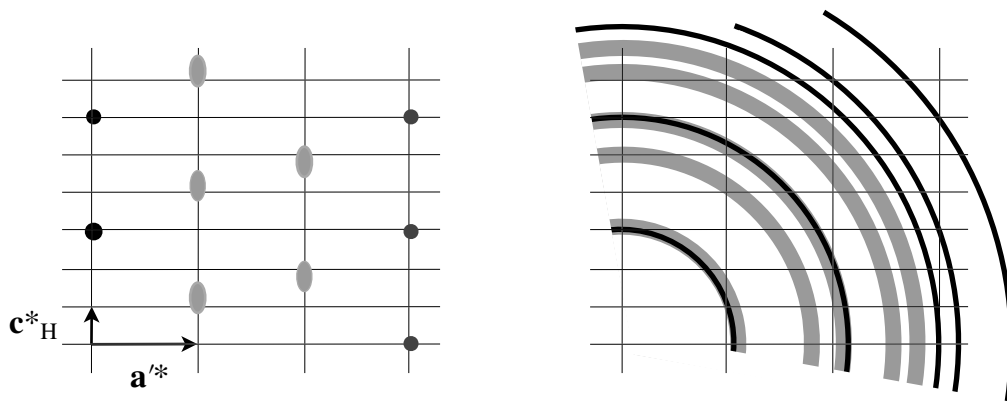


図 7.3.6 左：積層不整を含む場合の回折斑点；右：粉末回折パターン

粉末回折強度分布はこの回折斑点を（逆格子空間の）原点の回りに回転させたときのタマネギ状の軌跡を半径方向に横切ったときの強度分布に対応します。回折斑点と粉末回折強度分布の関係を図 7.3.6 に示します。今問題にしている状況では、回折斑点位置のシフトも幅の広がりも \mathbf{c}_H の方向に沿ってのみ起こるので、粉末回折強度分布を求めるに

は、 \mathbf{c}_H^* の方向に沿った回折強度分布を、半径方向 $\mathbf{K} = \mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ に投影した値を求めれば良いのです。

\mathbf{c}_H^* の方向に沿ったシフトは、 $|h+k+l| = 3N \pm 1$ のときに、

$$(\Delta l_H) \mathbf{c}_H^* = \pm \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \mathbf{c}_H^* \approx \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \mathbf{c}_H^*$$

で表され、シフトの

$$\mathbf{K} = h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l_H\mathbf{c}_H^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

に沿った方向への射影は

$$\mathbf{c}_H^* = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{3a^3} = \frac{1}{3}\mathbf{a}^* + \frac{1}{3}\mathbf{b}^* + \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$$

から、面間隔 d の逆数 $d^* = 1/d$ を横軸にとったときのシフト後のピーク位置を d_{peak}^* 、シフト前のピーク位置を d_{hkl}^* とすれば、

$$\begin{aligned} d_{\text{peak}}^* - d_{hkl}^* &= (\Delta l_H) \mathbf{c}_H^* \cdot \frac{\mathbf{K}}{K} \\ &= \pm \frac{|h+k+l|}{3\sqrt{h^2+k^2+l^2}a} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \\ &= \pm \frac{|h+k+l|}{3\sqrt{h^2+k^2+l^2}a} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \end{aligned}$$

となります。回折角を横軸に取ったときのピーク位置のシフトは、ブラッグの式

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \text{ を微分した } \Delta d^* = \frac{(\Delta 2\theta) \cos \theta}{\lambda} = \frac{(\Delta 2\theta) d^*}{2 \tan \theta} \text{ の関係を使って、}$$

$$\begin{aligned} 2\theta_{\text{peak}} - 2\theta_{hkl} &= \frac{2(d_{\text{peak}}^* - d_{hkl}^*) \tan \theta}{d^*} \\ &= \pm \frac{2|h+k+l| \tan \theta}{3(h^2+k^2+l^2)} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \\ &\approx \pm \frac{\sqrt{3}\alpha |h+k+l| \tan \theta}{2\pi(h^2+k^2+l^2)} \end{aligned}$$

となります。

積分幅についても同様に、 \mathbf{c}_H^* の方向に沿った積分幅が、

$$\beta_H \mathbf{c}_H = \frac{3 \left[1 - \sqrt{13\alpha(1-\alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1 - 3\alpha(1-\alpha)}} \mathbf{c}_H$$

で表されることから、はすう波数表示では

$$\begin{aligned}
\Delta d^* &= \beta_H c_H \cdot \frac{K}{K} \\
&= \frac{3 \left[1 - \sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)}} c_H \cdot \frac{K}{K} \\
&= \frac{3 \left[1 - \sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right] |h + k + l|}{\left[1 + \sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right] \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} a} \\
&\approx \frac{3\alpha |h + k + l|}{4\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} a}
\end{aligned}$$

で表され、回折角 2θ 表示では

$$\begin{aligned}
\Delta 2\theta &= \frac{2\Delta d^* \tan \theta}{d^*} = \frac{2 \left[1 - \sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right] |h + k + l| \tan \theta}{\left[1 - \sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \right] (h^2 + k^2 + l^2)} \\
&= \frac{3\alpha |h + k + l| \tan \theta}{2 (h^2 + k^2 + l^2)}
\end{aligned}$$

となります。

以上のことをまとめて図示すると、(111)面の積層に変形不整がある場合の粉末回折パターンは図 7.3.7 のようになります。

{111} 回折ピークは鋭い $111, \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ の2つの「 $|h + k + l|$ が3で割り切れる」反射と、高角側にシフトしたブロードな $11\bar{1}, 1\bar{1}1, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}11, \bar{1}1\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1$ の6つの「 $|h + k + l|$ を3で割ると1あまる」反射が重ね合わされたものです。したがって、実測のピーク形状は「ピーク頂上付近は鋭いが、裾がかなり広がって、全体としてわずかに高角側にシフトした非対称なピーク形状」になります。

{200} ピークは $200, \bar{2}00, 020, 0\bar{2}0, 002, 00\bar{2}$ の6つの「 $|h + k + l|$ を3で割ると2あまる」反射からなりますが、これらはすべて同じように低角側にシフトしてブロードになります。実測のピーク形状は「全体に幅が広く低角側にシフトした形状」になります。

{220} ピークは鋭い $2\bar{2}0$ 型の6つの「 $|h + k + l|$ が3で割り切れる」反射と高角側にシフトしてブロードな 220 型の6つの「 $|h + k + l|$ を3で割ると1あまる」反射との重ね合わせですから、実測のピーク形状は定性的には {111} ピークと同様に「ピーク頂上付近が鋭く裾が広がり、全体にわずかに高角側にシフトした形状」になります。ただし、{111} ピークと比較して鋭いピーク群と広がったピーク群の強度の比が異なるので、全体としての {220} ピーク形状は {111} ピークと少し異なったものになります。

{311}ピークは鋭い $31\bar{1}$ 型の「 $|h+k+l|$ が3で割り切れる」反射と、高角側にシフトしてブロードな $3\bar{1}\bar{1}$ 型の「 $|h+k+l|$ を3で割ると1あまる」反射，さらに低角側にシフトしてブロードな 311 型の「 $|h+k+l|$ を3で割ると2あまる」反射の重ね合わせになります。

他の反射がどうなるかを自分で確かめてみると良いでしょう。

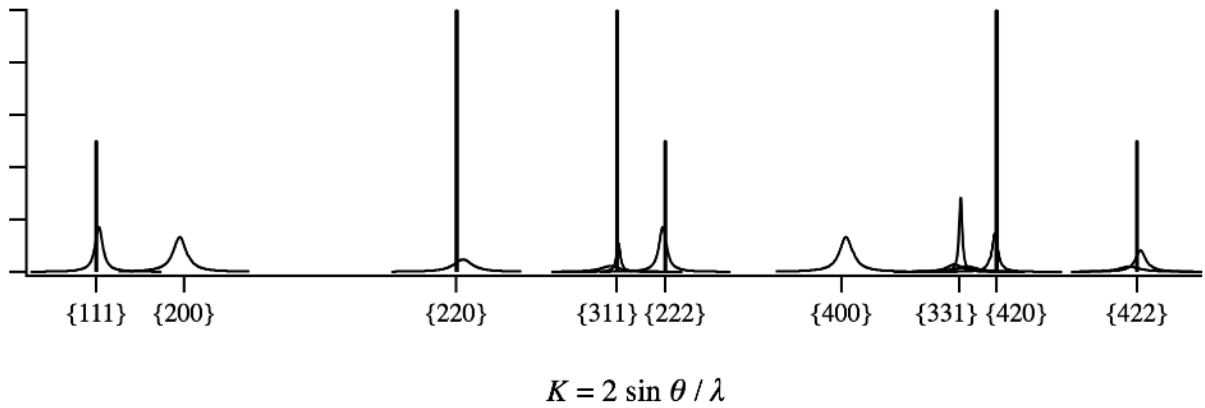


図 7.3.7 面心立方格子の (111) 面の積層に変形不整がある場合の粉末回折ピーク形状の変形とシフトのパターン。