

第7章 ひずんだ結晶からの回折

Diffraction from distorted crystallites

[第4章](#)では熱振動によるランダムな構造の乱れの影響、[第5章](#)・[第6章](#)で結晶の大きさが有限であることの影響を考慮しました。

この章では、**構造欠陥 structural defects** が含まれて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ます。構造欠陥のために、現実的に観測される回折ピーク形状に無視できない影響の現れる場合があります。

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ります。X線回折を材料評価の目的で利用する場合に重要です。

材料が用いられる目的によっては、構造欠陥の少ないのが良い材料だとは限らず、構造欠陥の多い方が良い材料という場合もありますし、ちょうど良い量の欠陥の含まれるのが最も良い材料と言うこともありえます。

結晶構造の乱れ方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 dimensionality** 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（欠損している）場合（**空孔 vacancy**）や、本来は原子が存在すべきで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。[Figure 7.1](#) に代表的な点欠陥による構造の乱れ方を模式的に示します。
- (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、**螺旋状転位 screw-type dislocation** と **刃状転位 edge-type dislocation** とがあります。[Figure 7.2](#) に2種類の代表的な転位を模式的に示します。原子欠損が直線上に並ぶ線欠陥 linear vacancy を持つ物質もあるとされています。
- (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（多結晶体の場合の粒界 grain boundary）を2次元の構造欠陥とみなすこともできます。

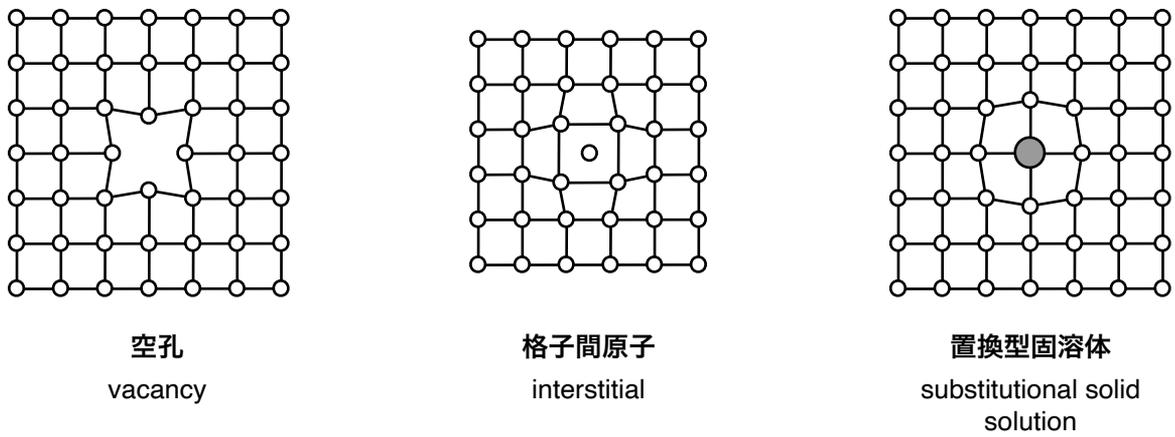


Figure 7.1 点欠陥 point defects

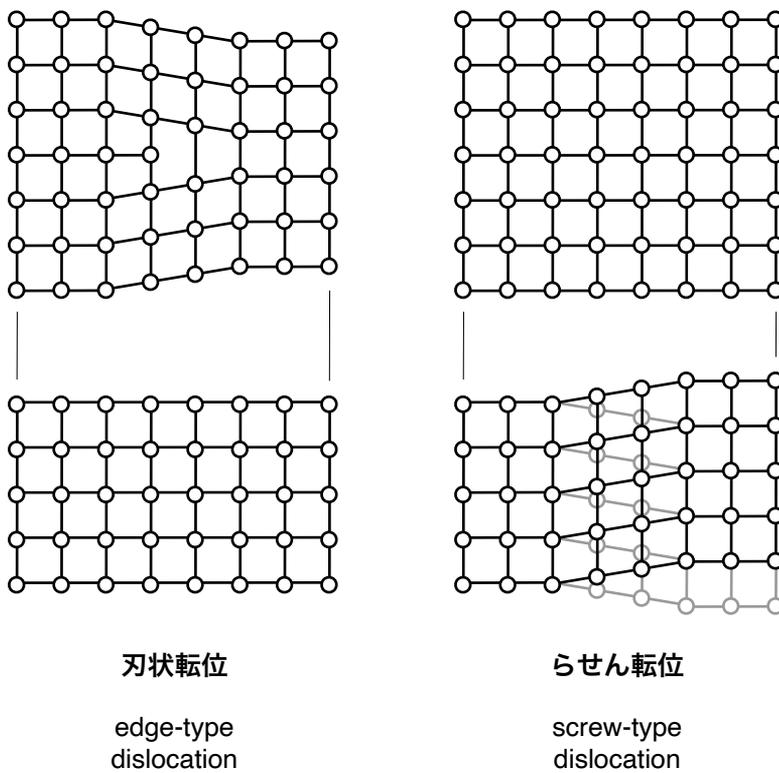


Figure 7.2 転位 dislocations

7-1 ヴェガールの法則 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

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**ヴェガールの法則 Vegard's law** と呼びます。ヴェガール則が成り立つ場合は多く、この関係を

用いられれば、観測された回折ピーク位置あるいは格子定数、単位胞体積などから固溶体の組成を推定できる場合があります。ただしヴェガード則が成立しない場合もあります。

実際には、固溶体試料では、観測される回折線幅が広くなりがちになる傾向があります。粉末X線回折測定では、試料の中の比較的広い範囲が観測対象になり、観測される回折図形は試料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です。もし固溶体粉末試料の化学組成が不均一であれば、異なる場所にある異なる結晶粒が異なる位置に回折ピークを示すことになり、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ることとなります。

セラミックス ceramics の分野では、反応速度の低い「固相化学反応」「固溶」「固相での原子拡散（移動）」によって物質の合成される場合が多く、粉末X線回折測定で観測された回折ピークの幅が広がった場合に、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」と解釈されます。均一な固溶体を作製するために、試料の再粉砕・再焼成・X線回折の再測定が繰り返されます。

7-2 単純な歪みモデル Simple model for distortion

結晶の中に**転位 dislocation**があつたり、多結晶体の中に**不整合な粒界 incommensurate grain boundary**が存在する場合には、結晶構造は局所的に**応力 stress**を受けて変形します。この7-2節では、そのような**歪み strain**（変形 deformation）についての単純なモデルについてとりあげます。このモデルでは、格子定数が一定の値ではなく、試料の中で局所的に異なる値を持ちうるとします。結晶の中に比較的多くの転位がある場合に、実際にこのようなモデルに近い状況にな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と考えられる場合には、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[7-4節](#)で述べます。

弾性理論 theory of elasticity（フックの法則 Hooke's law）が成立するとします。標準的な弾性理論では、**歪み strain** は明確に定義される物理量であり、記号 σ で表されます。歪み σ の大きさは変位の大きさ Δl とその変位の生じる距離 l との比 $\sigma = \Delta l / l$ として表され、無次元の量（単位のつかない数）になります。（[補足 7.2.A](#)）

試料全体の平均的な面間隔が \bar{d} と表されるとします。

試料中の微小な区域ごとに、格子面と垂直な方向に歪み σ が生じているとします。この微小区域での面間隔は $d = (1 + \sigma)\bar{d}$ と表されます。歪みが大きくなければ、この時の面間隔の逆数は $d^* \approx (1 - \sigma)\bar{d}^*$ と表されます。

現実の物質の**微小歪み microstrain**（[補足 7.2.B](#)）の統計分布は、必ずしも明確になっているわけではありません。ここでは、微小歪みの統計分布が平均 0、標準偏差 ε の**正規分布 normal distribution** に従う仮想的な場合について考えます。このとき、微小歪みの**確率密度関数 probability density function** 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。

粉末X線回折 powder X-ray diffraction の強度 intensity の変化が、逆面間隔値 reciprocal interplanar spacing d^* に対して、 $I(2\theta, d^*)$ という函数で表されるとします。ここでは単純化してこの函数がブラッグの法則に対応する内容のディラックのデルタ函数

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

で表されるとします。

このとき、微小歪み ε の影響を受けた回折強度曲線 $I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon)$ は、

$$I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} I(2\theta, d^*) f_G(\sigma, \varepsilon) d\sigma \approx \frac{1}{2\sqrt{2\pi\varepsilon} \tan \bar{\theta}} \exp\left[-\frac{(\Delta 2\theta)^2}{8\varepsilon^2 \tan^2 \bar{\theta}}\right] \quad (7.2.3)$$

と表されます。ただし $\lambda \bar{d}^* = 2 \sin \bar{\theta}$ として、 $2\bar{\theta}$ を平均逆面間隔値 \bar{d}^* に対応するピーク位置として、 $2\theta = 2\bar{\theta} + \Delta 2\theta$ とします。 ([補足 7.2.C](#))

式 (7.2.3) の関係は、標準偏差 ε の正規分布に従うランダムな微小歪み σ の影響を受けた回折ピークは、標準偏差 $\langle (\Delta 2\theta)^2 \rangle^{1/2} = 2\varepsilon \tan \theta$ のガウス型函数の形状になるはずだということの意味します。

7-3 ウィリアムソン・ホール法 Williamson-Hall method

[第6章](#)で、結晶子 crystallite のサイズが極端に小さい時、小さいサイズの効果による回折ピークの線幅の広がり $(\Delta 2\theta)_{\text{size}}$ が、粒子の大きさに反比例し、回折角 2θ のときに $1/\cos \theta$ に比例することを示しました。X線の波長を λ 、結晶子 crystallite の大きさを D 、シェラー定数を K とすれば、

$$(\Delta 2\theta)_{\text{size}} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (7.3.1)$$

と表されます。

一方で、微小歪み microstrain による回折ピークの線幅の広がり $(\Delta 2\theta)_{\text{strain}}$ は、[7-2節](#)に示したように $\tan \theta$ に比例し、式 (7.2.4) に示したように

$$(\Delta 2\theta)_{\text{strain}} = 2\varepsilon \tan \theta \quad (7.3.2)$$

と表されます。

実際に観測される回折ピーク形状は、装置プロファイル (装置によるぼやけの輪郭曲線) と、サイズ効果プロファイル、微小歪み効果プロファイルの た積みこみ 畳込 convolution として表されると考えられます。

装置プロファイルの影響を何らかの方法で除去したデータが得られれば、試料プロファイルは、サイズ効果プロファイルと微小歪み効果プロファイルの畳込 convolution として表されます。このことから、回折線幅 $\Delta 2\theta$ が

$$\Delta 2\theta = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta \quad (7.3.3)$$

と表されるとします。(補足 7.3.A)

式 (7.3.3) の両辺に $\cos \theta$ をかければ、

$$\Delta 2\theta \cos \theta = X + Y \sin \theta \quad (7.3.4)$$

となります。

複数の回折ピークについて回折線幅 $\Delta 2\theta$ を見積もり、横軸に $\sin \theta$ をとり、縦軸に $\Delta 2\theta \cos \theta$ をとったプロットをして、全体が共通の直線に載る場合には、切片 X が結晶子サイズ効果、傾き Y が微小歪み効果を表すこととなります (Figure 7.3.1)。このプロットのことを**ウィリアムソン・ホール・プロット** Williamson-Hall plot と呼ばれ、このような方法で「サイズ」の効果と「歪み」の効果を分離しようとすることを**ウィリアムソン・ホール法** Williamson-Hall method と呼びます (Williamson & Hall, 1953)。

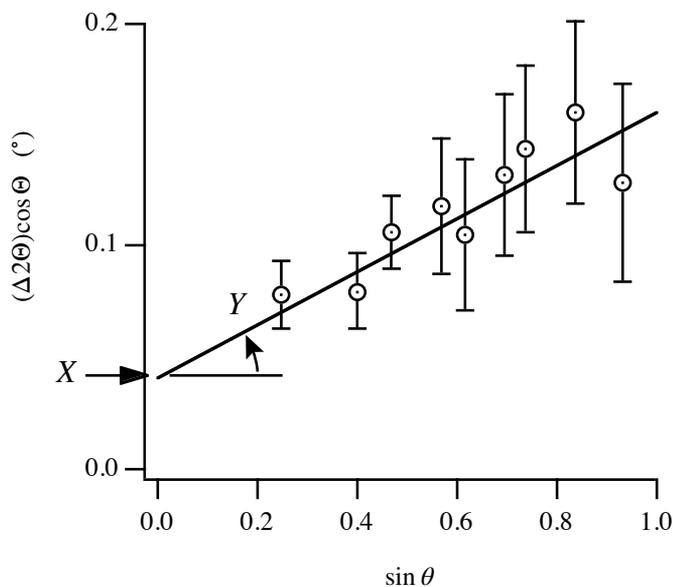


Figure 7.3.1 ウィリアムソン・ホール・プロット (等方的な場合)

「ウィリアムソン・ホール・プロットが直線にならない」のは良くあることで、「ウィリアムソン・ホール法を使えば結晶子径と微小歪みを同時に評価できる」と言うより、「評価できるように見える場合もある」と言う方が現実に近いでしょう。

結晶学的な方位に対して、**非等方的 (異方的) な線幅の広がり** anisotropic line broadening が現れることは珍しいことではありません。

ウィリアムソン・ホール・プロットを作成するときに、各マーカにラウエ指数を付けておけば、どのような非等方性が表れているかわかる場合があります。これを「**指数を付けたウィリアムソン・ホール・プロット**」indexed Williamson-Hall plot と呼びます。プロットの全体が一つの直線に乗らなくても、例えば 100, 200, 300, ... 反射のプロットは一つの直線にのり、111, 222, 333, ... 反射のプロットは別の直線にのるという傾向の現れる場合があります。

線欠陥（転位）が局所的な歪みの原因となる場合には、結晶の歪み方は異方性を持ちます。たとえば、(111) 面の上で [110] 方向に沿って原子位置がずれるような線欠陥が含まれる刃状転位の場合、(111) 面の面間隔はほとんど影響を受けず、これと垂直な方向の面間隔の分布の影響が現れます。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、 $1\bar{1}1$ 反射などの回折ピークが広がることになります。

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^{しょうへき}晶癖 crystal habit を持つ場合に、[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、ラウエ指数（ミラー指数）によって変化します。回折線幅の広がり方は、散乱ベクトル \mathbf{K} と結晶方位 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ との関係によって変わります。

積層不整の影響が目立つ場合にも、ウィリアムソン・ホール・プロットは直線になりません。また、この場合には回折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、少し複雑なものになります。このことについて [7-4 節](#) で述べます。

7-4 積層不整に関するペーターソンの理論

Paterson's theory for stacking fault

立方最密充填 cubic close packing の構造では、2次元での最密充填構造である三角格子状に配列した原子面、立方格子の (111) 面が、... ABCABCABC ... というパターンで積み重なっています。この規則的な積層のしかたが一部崩れて (i) ... ABCABABCABC ... のようになったり、(ii) ... ABCABCBACBA ... のようになることがあります。このような構造欠陥が**積層不整** stacking fault と呼ばれます。

(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（^{せんだんそせい}剪断塑性変形 shear plastic 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。

この節では、変形不整の影響でどのように回折ピーク形状が変化するかを説明するペーターソン Paterson ([1952](#)) の理論について解説します。双晶不整の場合でも、基本的には同じ考え方で観測される回折ピーク形状を導くことができるとされています。

7-4-1 変形不整の影響を受けた回折ピーク形状

Diffraction peak profile affected by deformation fault

立方最密充填構造（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。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についての不整について考える場合には、立方格子の 111 方向を c 軸とするような六方格子 hexagonal lattice で空間を区切り直すとわかりやすくなります。

六方格子の格子ベクトル $\mathbf{a}_H, \mathbf{b}_H, \mathbf{c}_H$ を、以下の式で定義します。

$$\mathbf{a}_H = -\mathbf{a} + \mathbf{b} \quad (7.4.1.1)$$

$$\mathbf{b}_H = -\mathbf{b} + \mathbf{c} \quad (7.4.1.2)$$

$$\mathbf{c}_H = \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} \quad (7.4.1.3)$$

立方格子の格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ と六方格子の格子ベクトル $\mathbf{a}_H, \mathbf{b}_H, \mathbf{c}_H$ との関係を [Figure 7.4.1.1](#) に示します。

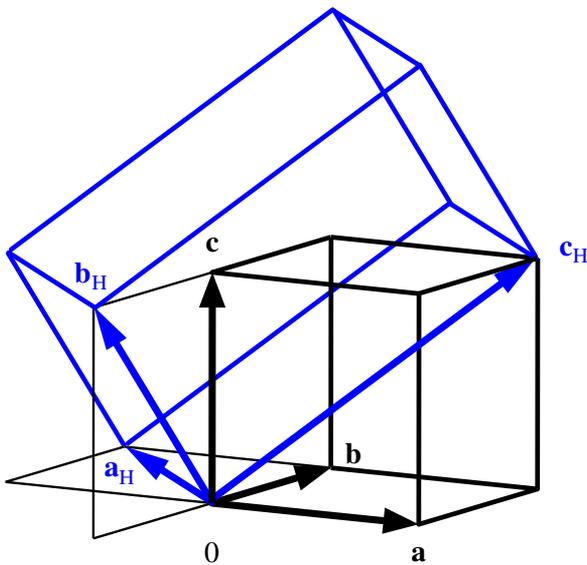


Figure 7.4.1.1 立方格子 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (黒色) から六方格子 $\mathbf{a}_H, \mathbf{b}_H, \mathbf{c}_H$ (青色) への変換

ベクトル \mathbf{a}_H と \mathbf{b}_H との交叉積（外積）が

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_H \times \mathbf{b}_H &= (-\mathbf{a} + \mathbf{b}) \times (-\mathbf{b} + \mathbf{c}) = \mathbf{a} \times \mathbf{b} - \mathbf{a} \times \mathbf{c} - \mathbf{b} \times \mathbf{b} + \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{a} \times \mathbf{b} - \mathbf{a} \times \mathbf{c} + \mathbf{b} \times \mathbf{c} \\ &= a(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) \end{aligned} \quad (7.4.1.4)$$

と表されることから、六方格子の単位胞体積 V_H は、

$$V_H = (\mathbf{a}_H \times \mathbf{b}_H) \cdot \mathbf{c}_H = a(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) = 3a^3 \quad (7.4.1.5)$$

となり、逆格子ベクトル $\mathbf{a}_H^*, \mathbf{b}_H^*, \mathbf{c}_H^*$ は

$$\mathbf{a}_H^* = \frac{\mathbf{b}_H \times \mathbf{c}_H}{V_H} = \frac{(-\mathbf{b} + \mathbf{c}) \times (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})}{3a^3} = \frac{\mathbf{c} - \mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{a}}{3a^3} = \frac{-2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{3a^3} \quad (7.4.1.6)$$

$$\mathbf{b}_H^* = \frac{\mathbf{c}_H \times \mathbf{a}_H}{V_H} = \frac{(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) \times (-\mathbf{a} + \mathbf{b})}{3a^3} = \frac{\mathbf{c} - \mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{a}}{3a^3} = \frac{-\mathbf{a} - \mathbf{b} + 2\mathbf{c}}{3a^3} \quad (7.4.1.7)$$

$$\mathbf{c}_H^* = \frac{\mathbf{a}_H \times \mathbf{b}_H}{V_H} = \frac{(-\mathbf{a} + \mathbf{b}) \times (-\mathbf{b} + \mathbf{c})}{3a^3} = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{3a^3} \quad (7.4.1.8)$$

となります。

さらに [Figure 7.4.1.2](#) に示すように、3つのベクトル $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ を

$$\mathbf{a}' \equiv \mathbf{a}_H/2 \quad (7.4.1.9)$$

$$\mathbf{b}' \equiv \mathbf{b}_H/2 \quad (7.4.1.10)$$

$$\mathbf{c}' \equiv \mathbf{c}_H/3 \quad (7.4.1.11)$$

と定義して、空間を細かい六方格子（赤色）で区切りなおします。立方最密充填構造の場合に、この $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ で区切られる縮小六方格子あたりの原子の個数は1個です。この縮小六方格子で区切られる単位胞は「3次元的な周期構造の単位ではない」ことに注意してください。

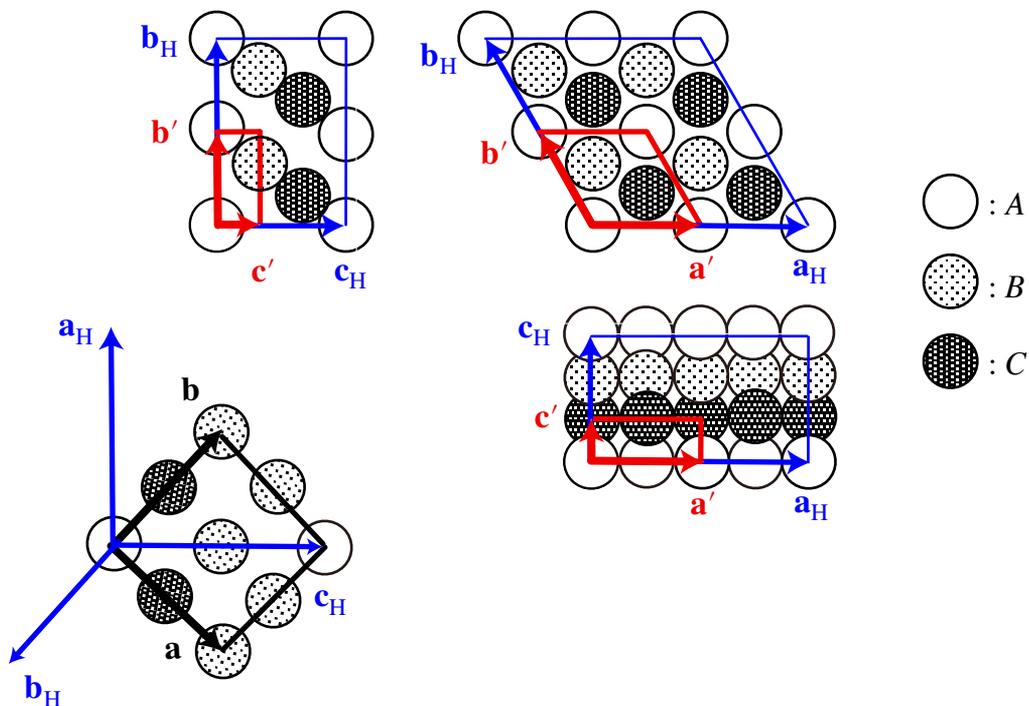


Figure 7.4.1.2 立方最密充填構造の原子配列と立方格子表現 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 、六方格子表現 $\mathbf{a}_H, \mathbf{b}_H, \mathbf{c}_H$ 、縮小六方格子 $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ 表現の関係

式 (7.4.1.9)–(7.4.1.11) で定義される縮小六方格子 $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ の単位胞体積は、

$$V' = \frac{V_H}{12} = \frac{a^3}{4} \quad (7.4.1.12)$$

となり、縮小六方格子の格子ベクトル $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ に対する逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ は

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b}' \times \mathbf{c}'}{V'} = \frac{2(-2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})}{3a^2} \quad (7.4.1.13)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c}' \times \mathbf{a}'}{V'} = \frac{2(-\mathbf{a} - \mathbf{b} + 2\mathbf{c})}{3a^2} \quad (7.4.1.14)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a}' \times \mathbf{b}'}{V'} = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{a^2} \quad (7.4.1.15)$$

と表されます。

散乱ベクトル \mathbf{K} を

$$\mathbf{K} = h_{\text{H}}\mathbf{a}^*_{\text{H}} + k_{\text{H}}\mathbf{b}^*_{\text{H}} + l_{\text{H}}\mathbf{c}^*_{\text{H}} = h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l'\mathbf{c}^* \quad (7.4.1.20)$$

と表現することにします。

変形型積層不整の出現頻度（確率）を α とします。

$h' - k' = 3N$ (N : 整数) の場合には, $l_{\text{H}} = 3N'$ (N' : 整数) のときに回折ピークが現れます。 $h' - k' = 3N \pm 1$ のときに観測される X 線散乱強度の期待値が散乱ベクトル \mathbf{K} と積層不整の出現頻度 α によってどのように変化するかを表す函数は,

$$I(h', k', l_{\text{H}}) = \frac{\frac{\alpha(1-\alpha)}{2}}{1 - \frac{3\alpha(1-\alpha)}{2} - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \cos \left[2\pi \left(\frac{l_{\text{H}}}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\psi}{2\pi} \right) \right]} \quad (7.4.1.21)$$

$$\psi = \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \quad (7.4.1.22)$$

と表現されます。 ([補足 7.4.1.A](#))

式 (7.4.1.21) と式 (7.4.1.22) で表される函数をグラフにすれば, [Figure 7.4.1.3](#) と [Figure 7.4.1.4](#) のようになります。

式 (7.4.1.21) から, $h' - k' = 3N \pm 1$ のときのピーク位置に相当する $l_{\text{H,peak}}$ の値は,

$$l_{\text{H,peak}} \approx 3N' \pm 1 \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \quad (7.4.1.23)$$

と表され, ピーク位置のシフト量は $\Delta l_{\text{H}} \approx \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi}$ と表されます。 ([補足 7.4.1.B](#))

また $h' - k' = 3N \pm 1$ のときの回折ピーク形状について, l_{H} を横軸にとったときの積分幅は β_{H} は

$$\beta_{\text{H}} \approx \frac{9\alpha}{4} \quad (7.4.1.24)$$

と表されます。 ([補足 7.4.1.C](#))

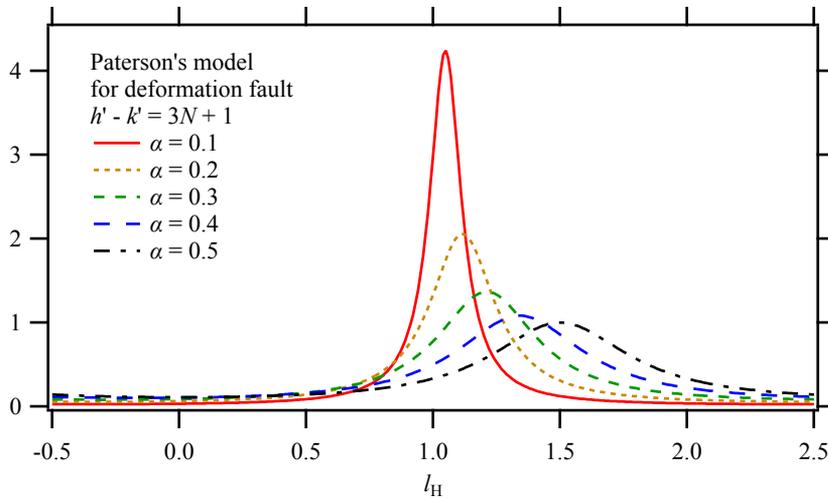


Figure 7.4.1.3 変形型積層不整についてのペーターソン・モデルによる回折ピーク形状。
 $h' - k' = 3N + 1$ の場合

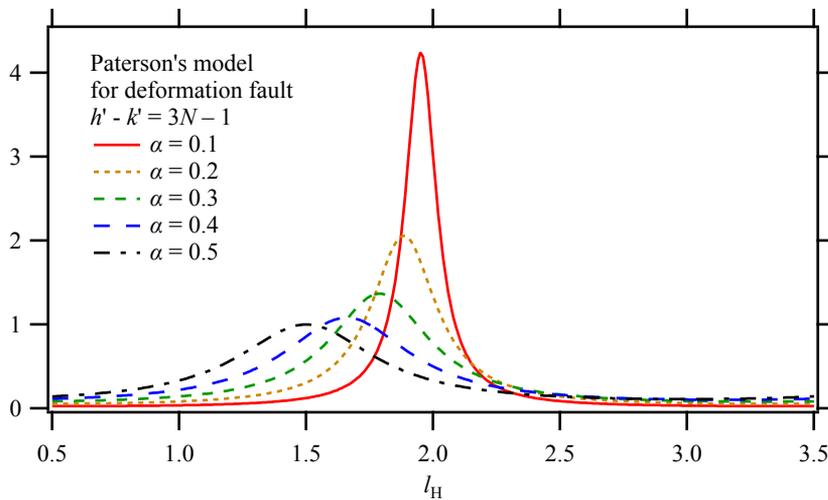


Figure 7.4.1.4 変形型積層不整についてのペーターソン・モデルによる回折ピーク形状。
 $h' - k' = 3N - 1$ の場合

Figure 7.4.1.3 と Figure 7.4.1.4 に見られるように、積層不整による回折ピーク形状の広がり
 は、ローレンツ型関数に近いピーク形状を示します。Figure 7.4.1.5 に $h' - k' = 3N + 1$ 、
 $\alpha = 0.1$ のときにペーターソン・モデルによって計算される図形と、同じピーク位置と積
 分幅を持つローレンツ型曲線：

$$I_{\text{Lorentz}}(l_H; \alpha) = \frac{1}{\beta_H} \left[1 + \frac{\pi^2(l_H - l_{H,\text{peak}})^2}{\beta_H^2} \right]^{-1} \quad (7.4.1.25)$$

とを重ねて描きます。

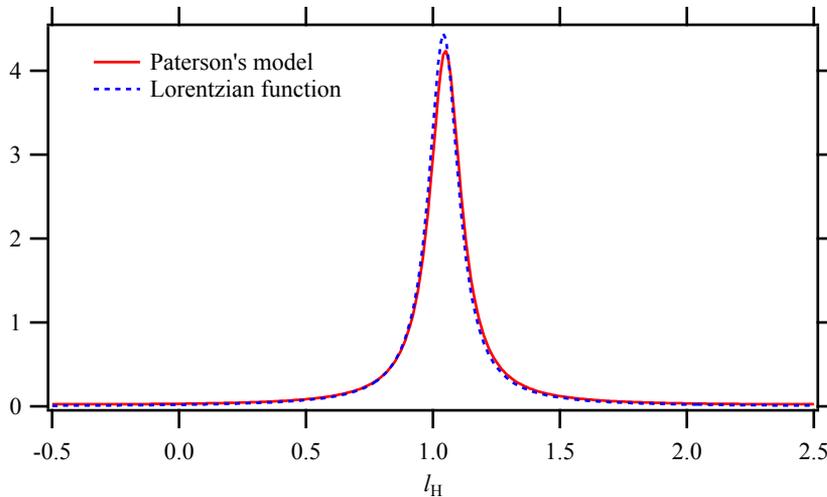


Figure 7.4.1.5 変形型積層不整についてのペーターソン・モデルによる回折ピーク形状とピーク位置と積分幅の等しいローレンツ型関数の形状の比較。

ペーターソンの積層不整モデルでは、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います。そのようなイベントの現れ方は、**ポアソン過程 Poisson process** と呼ばれます。ポアソン仮定に従うイベントの間隔の統計分布は**指数分布 exponential distribution** に従うことが知られています。

回折を起こす構造秩序の長さは**可干渉長 coherent length**，**回折分域長 diffracting domain size** などと呼ばれます。指数分布の確率密度関数のフーリエ変換の絶対値の自乗はローレンツ型関数であることから、積層不整による回折ピーク形状がローレンツ型関数に近くなることは自然です。

7-4-2 積層不整の粉末回折パターン powder diffraction pattern for stacking fault

粉末回折測定では、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。この一群の反射は面間隔が等しく、結晶構造の対称性によっては回折強度も等しくなり、**等価反射 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。

[7-4-1 節](#)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。

立方格子の格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ と擬似六方格子の格子ベクトル $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}_H$ ，対応する逆格子ベクトルとの関係をまとめると、以下のようになります。

$$\mathbf{a}' = \frac{-\mathbf{a} + \mathbf{b}}{2} \quad (7.4.2.1)$$

$$\mathbf{b}' = \frac{-\mathbf{b} + \mathbf{c}}{2} \quad (7.4.2.2)$$

$$\mathbf{c}_H = \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} \quad (7.4.2.3)$$

$$\mathbf{a}^* = \frac{2(-2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})}{3a^3} = -\frac{4}{3}\mathbf{a}^* + \frac{2}{3}\mathbf{b}^* + \frac{2}{3}\mathbf{c}^* \quad (7.4.2.4)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2(-\mathbf{a} - \mathbf{b} + 2\mathbf{c})}{3a^3} = -\frac{2}{3}\mathbf{a}^* - \frac{2}{3}\mathbf{b}^* + \frac{4}{3}\mathbf{c}^* \quad (7.4.2.5)$$

$$\mathbf{c}_H^* = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{3a^3} = \frac{1}{3}\mathbf{a}^* + \frac{1}{3}\mathbf{b}^* + \frac{1}{3}\mathbf{c}^* \quad (7.4.2.6)$$

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

$$\mathbf{K} = h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l_H\mathbf{c}_H^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (7.4.2.7)$$

の関係を使えば、

$$h' = \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}' = \frac{-h + k}{2} \quad (7.4.2.8)$$

$$k' = \mathbf{K} \cdot \mathbf{b}' = \frac{-k + l}{2} \quad (7.4.2.9)$$

$$l_H = \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_H = h + k + l \quad (7.4.2.10)$$

$$h = \mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = \frac{-4h' - 2k' + l_H}{3} \quad (7.4.2.11)$$

$$k = \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = \frac{2h' - 2k' + l_H}{3} \quad (7.4.2.12)$$

$$l = \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = \frac{2h' + 4k' + l_H}{3} \quad (7.4.2.13)$$

となり、

$$h' - k' = \frac{-h + 2k - l}{2} \quad (7.4.2.14)$$

$$l_H = h + k + l \quad (7.4.2.15)$$

となります。たとえば立方晶での指数が $1\bar{1}1$ なら、擬似六方晶での指数については、

$h' - k' = -2$, $l_H = 1$ となります。

粉末X線回折測定の場合、 $-l_H = 3N \mp 1$ 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 $l_H = 3N \pm 1$ と同じことになり、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、 $|l_H| = |h + k + l|$ について考えるだけでも同じこととなります。

「立方格子でのラウエ指数の和の絶対値」が3の倍数、 $|h + k + l| = 3N$ のときには鋭い回折ピークが現れるはずであり、 $|h + k + l|$ を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、 $|h + k + l|$ を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 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 反射の 2 つの反射は $|h+k+l|=3N$ なので鋭い反射ですが、 $11\bar{1}, 1\bar{1}1, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}11, \bar{1}1\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1$ 反射の 6 種の反射はいずれも $|h+k+l|=3N+1$ となり高角側にシフトしたブロードな反射になります。

粉末回折測定では、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。

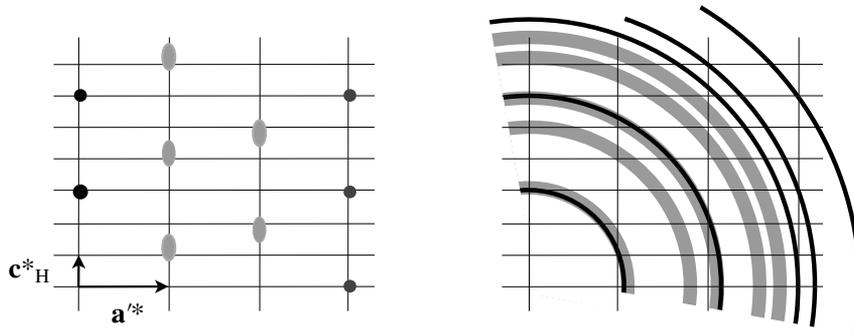


Figure 7.4.2.1 左：積層不整を含む場合の回折斑点；右：粉末回折パターン

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 [Figure 7.4.2.1](#) に示します。 \mathbf{c}_H^* 方向に沿った積層の不整の場合、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、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ことになります。

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

$$(\Delta l_H)\mathbf{c}_H^*=\pm\left\{\frac{1}{2}-\frac{3}{2\pi}\arctan\left[\sqrt{3}(1-2\alpha)\right]\right\}\mathbf{c}_H^*\approx\pm\frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi}\mathbf{c}_H^* \quad (7.4.2.16)$$

と表され、

$$\mathbf{K}=h'\mathbf{a}^*+k'\mathbf{b}^*+l_H\mathbf{c}_H^*=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^* \quad (7.4.2.17)$$

に沿った方向への射影は

$$\mathbf{c}_H^* = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{3a^3} = \frac{\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^*}{3} \quad (7.4.2.18)$$

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、

$$d_{\text{peak}}^* - d_{hkl}^* = (\Delta l_H) \mathbf{c}_H^* \cdot \frac{\mathbf{K}}{K} = \pm \frac{|h+k+l|}{3\sqrt{h^2+k^2+l^2}a} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \quad (7.4.2.19)$$

となります。回折角 2θ 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

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

$$\begin{aligned} 2\theta_{\text{peak}} - 2\theta_{hkl} &= \frac{2(d_{\text{peak}}^* - d_{hkl}^*) \tan \theta}{d^*} \\ &= \pm \frac{2|h+k+l| \tan \theta}{3(h^2+k^2+l^2)} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \\ &= \pm \frac{\sqrt{3}\alpha |h+k+l| \tan \theta}{2\pi(h^2+k^2+l^2)} \end{aligned} \quad (7.4.2.20)$$

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、

$$\beta_H \mathbf{c}_H = \frac{3 \left[1 - \sqrt{1 - 3\alpha(1-\alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1 - 3\alpha(1-\alpha)}} \mathbf{c}_H \quad (7.4.2.21)$$

と表されることから、波数表示では

$$\begin{aligned} \Delta d^* &= \beta_H \mathbf{c}_H \cdot \frac{\mathbf{K}}{K} = \frac{3 \left[1 - \sqrt{1 - 3\alpha(1-\alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1 - 3\alpha(1-\alpha)}} \mathbf{c}_H \cdot \frac{\mathbf{K}}{K} \\ &= \frac{3 \left[1 - \sqrt{1 - 3\alpha(1-\alpha)} \right] |h+k+l|}{\left[1 + \sqrt{1 - 3\alpha(1-\alpha)} \right] \sqrt{h^2+k^2+l^2}a} \approx \frac{3\alpha |h+k+l|}{4\sqrt{h^2+k^2+l^2}a} \end{aligned} \quad (7.4.2.22)$$

で表され、回折角 2θ 表示では

$$\Delta 2\theta = \frac{2\Delta d^* \tan \theta}{d^*} = \frac{3\alpha |h+k+l| \tan \theta}{2(h^2+k^2+l^2)} \quad (7.4.2.23)$$

となります。

以上のことをまとめて図示すると、(111) 方向への積層に変形不整がある場合の粉末回折パターンは Figure 7.4.2.2 のようになります。

{111} 回折ピークは、 $|h+k+l|$ が3で割り切れる鋭い 111 反射と $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 反射、 $|h+k+l|$ を3で割ると1あまる高角側にシフトしてブロードな $11\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}11, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1$ 反射の重なったものになります。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、これらはすべて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 $|h+k+l|$ が3で割り切れる鋭い $2\bar{2}0$ 型の6反射と、 $|h+k+l|$ を3で割ると1あまる高角側にシフトしてブロードな 220 型の6反射からなります。

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

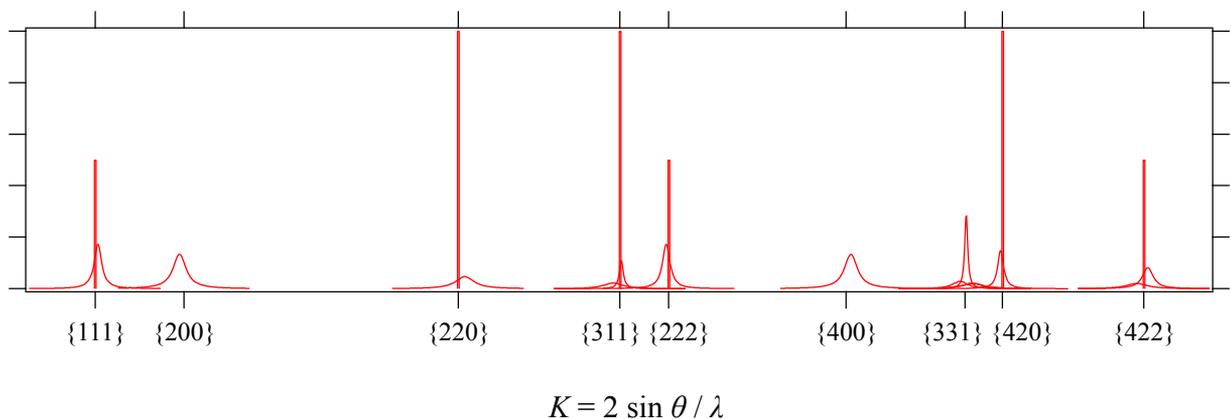


Figure 7.4.2.2 立方最密充填構造の(111)方向の積層に変形不整がある場合の粉末回折ピーク形状の変形とシフトのパターン

補足 7

(補足 7.2.A) 弾性理論での歪み (↔)

弾性理論（フックの法則）が成立する場合に、^{ひず}歪み strain σ の大きさは変位の大きさ Δl とその変位の生じる距離 l との比 $\sigma = \Delta l / l$ として表されますが、変位は3次元のベクトル $\Delta \mathbf{l}$ として表され、変位の起こる位置も3次元のベクトル \mathbf{l} として表されます。変位ベクトル $\Delta \mathbf{l}$ と位置ベクトル \mathbf{l} の方向が一致する場合がありますが、一般的にはこの2つのベクトルの方向は一致しません。歪みは2階のテンソル（3行3列の行列）として表されます。

等方的な弾性体 isotropic elastic body に一軸性の圧縮応力 uniaxial compressive stress を加えて、**均一な歪み** homogeneous strain が導入されるとします。等方的な弾性体の場合に、応力と並行な方向には圧縮されますが、応力と垂直な方向には膨張が起こります。均一な弾性歪みの場合には、応力方向への圧縮のされ方も、応力と垂直な方向への膨張のしかたも、弾性体の中ではどの位置でも同じように起こっていると考えます。垂直方向への膨張と並行方向への圧縮の比率は材質によって決まります。この比率のことは、**ポアソン比** Poisson ratio と呼ばれます。一軸性の圧縮応力を加えた時に現れる軸と並行な方向への寸法の変化の割合を**ヤング率** Young modulus と呼びます。**非等方的な弾性体** anisotropic elastic body の場合には、歪みの現れ方はもっと複雑になります。

応力には一軸性の圧縮・延伸応力だけでなく曲げ応力や剪断応力、等方的な圧縮応力などもあります。応力は圧力（面積あたりにかかる力）と同じことで、物理量の単位としても圧力の単位と同じ Pa（パスカル）を使って表されますが、「どの向きを向いた面」に「どちらの方向への力を加えるか」によって意味が変わるので、やはり2階のテンソル（3行3列の行列）として表されます。

固体の弾性的な性質は、一般的には4階のテンソル（行列として表現した場合には9行9列の行列）として表されます。

X線回折測定では、弾性論的な歪みの影響について、実際にはかなり極端な単純化をした取り扱いしかできないことに注意しておく必要があります。 (↔)

(補足 7.2.B) 微小歪みと巨視的な歪み、不均一歪みと均一な歪み、弾性変形と塑性変形 (↔)

粉末X線回折測定の結果として現れる回折ピークの線幅が広がる要因となる歪みのことは**微小歪み** microstrain と呼ばれるのが一般的ですが、**不均一歪み** inhomogeneous strain と呼ばれることもあります。

標準的な粉末X線回折測定装置を使って板状の試料の測定をする場合、散乱ベクトルは試料平面の垂直方向になるので、面内に圧縮応力が加わっている場合には面間隔が広がり、面内に延伸応力が加わっている場合には面間隔が狭くなると考えられます。

試料の角度（散乱ベクトルの方向）を変化させることができるように特別な設計のされたX線回折装置も存在します。非等方的な歪みを持つ試料の場合、試料角度を変えれば面間隔の変化に応じて回折ピーク位置が変化するので、試料の面内方向にどのような応力が加わっているかがわかります。このような測定は普通は**X線応力測定** X-ray stress measurement と呼ばれますが、実際に測定しているのは**巨視的な歪み** macroscopic strain です。

応力を解放した時に元の形に戻ることを**弾性変形** elastic deformation と呼び、元の形に戻らないことを**塑性変形** plastic deformation と呼びます。転位によって導入される歪みは巨視的には塑性変形に対応するものですが、微小歪みは弾性的な性質に基づいて解釈されるのが普通です。 (↔)

(補足 7.2.C) 単純なモデルによる歪みプロファイルの導出 (↔)

式 (7.2.1) と式 (7.2.2)

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

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

とから、微小歪み ε の影響を受けた回折強度曲線 $I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon)$ は、

$$\begin{aligned}
I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(2\theta, d^*) f_G(\sigma, \varepsilon) d\sigma \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(2\theta - 2 \arcsin \frac{\lambda d^*}{2}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}} \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2\varepsilon^2}\right) d\sigma
\end{aligned} \tag{7.2.C.1}$$

と表されます。式 (7.2.C.1) で表される積分を解くために、積分変数 σ を別の変数 x

$$x \equiv 2\theta - 2 \arcsin \frac{\lambda(1-\sigma)\bar{d}^*}{2} \tag{7.2.C.2}$$

に置き換えた置換積分をすることにすれば、

$$\begin{aligned}
2\theta - x &= 2 \arcsin \frac{\lambda(1-\sigma)\bar{d}^*}{2} \Rightarrow \sin \frac{2\theta - x}{2} = \frac{\lambda(1-\sigma)\bar{d}^*}{2} \Rightarrow \frac{\lambda\bar{d}^*}{2} - \sin \frac{2\theta - x}{2} = \frac{\lambda\sigma\bar{d}^*}{2} \\
\Rightarrow 1 + \frac{2}{\lambda\bar{d}^*} \sin \frac{x - 2\theta}{2} &= \sigma \\
\Rightarrow d\sigma &= \frac{1}{\lambda\bar{d}^*} \cos \frac{x - 2\theta}{2} dx
\end{aligned} \tag{7.2.C.3}$$

の関係から、式 (7.2.C.1) は

$$\begin{aligned}
I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}} \exp\left[-\frac{1}{2\varepsilon^2} \left(1 + \frac{2}{\lambda\bar{d}^*} \sin \frac{x - 2\theta}{2}\right)^2\right] \frac{1}{\lambda\bar{d}^*} \cos \frac{x - 2\theta}{2} dx \\
&= \frac{\cos \theta}{\sqrt{2\pi\varepsilon} \lambda\bar{d}^*} \exp\left[-\frac{1}{2\varepsilon^2} \left(1 - \frac{2 \sin \theta}{\lambda\bar{d}^*}\right)^2\right] = \frac{\cos \theta}{\sqrt{2\pi\varepsilon} \lambda\bar{d}^*} \exp\left[-\frac{2}{\varepsilon^2 \lambda^2 \bar{d}^{*2}} \left(\frac{\lambda\bar{d}^*}{2} - \sin \theta\right)^2\right]
\end{aligned} \tag{7.2.C.4}$$

として解くことができます。

ここで

$$\lambda\bar{d}^* = 2 \sin \bar{\theta} \tag{7.2.C.5}$$

となるような $\bar{\theta}$ を導入して、式 (7.2.C.4) を

$$I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon) = \frac{\cos \theta}{2\sqrt{2\pi\varepsilon} \sin \bar{\theta}} \exp\left[-\frac{(\sin \bar{\theta} - \sin \theta)^2}{2\varepsilon^2 \sin^2 \bar{\theta}}\right] \tag{7.2.C.6}$$

と書き直します。さらに $\theta = \bar{\theta} + \Delta\theta$ として、 $\Delta\theta$ が小さい値の時に

$$\sin(\bar{\theta} + \Delta\theta) \approx \sin \bar{\theta} + \Delta\theta \cos \theta \tag{7.2.C.7}$$

の関係が成り立つことから、

$$I_G(2\theta, \bar{d}^*, \varepsilon) \approx \frac{1}{2\sqrt{2\pi\varepsilon} \tan \bar{\theta}} \exp\left[-\frac{(\Delta 2\theta)^2}{8\varepsilon^2 \tan^2 \bar{\theta}}\right] \tag{7.2.C.8}$$

という関係が導かれます。 (↔)

(補足 7.3.A) 畳込ピーク形状の線幅 (↔)

2つのピーク形状関数 $f(x)$, $g(x)$ に対して畳込^{たたみこみ}として表されるピーク形状関数

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y) g(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-y-z) f(y) g(z) dy dz \quad (7.3.A.1)$$

の形状は、成分となるピーク形状関数 $f(x)$, $g(x)$ のどちらとも違う形状になるのが普通です。形状が変われば半値全幅で線幅を定義するか、積分幅で線幅を定義するかも数値は変わります。

畳込によってピーク形状の変わらない関数はいくつかありますが、そのうちの有名な例に、**ガウス型関数** Gaussian function (正規分布 normal distribution の確率密度関数) と **ローレンツ型関数** Lorentzian function (コーシー分布 Cauchy distribution の確率密度関数) とがあります。

ガウス型関数は

$$f_G(x; \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.3.A.2)$$

とあらわされます。 σ は正規分布の標準偏差 standard deviation に相当する値です。ガウス型関数の積分幅 integral breadth は $B_G = \sqrt{2\pi}\sigma$ と表され、ガウス型関数の半値全幅 full width at half maximum (FWHM) は $w_G = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$ と表されます。このことは、式 (7.3.A.2) の変数 x に半値半幅 half width at half maximum (HWHM) の値 $x = \frac{w_G}{2} = \sqrt{2\ln 2}\sigma$ を代入すれば、

$$f_G(\sqrt{2\ln 2}\sigma; \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-\ln 2) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\sigma} = \frac{1}{2} f_G(0; \sigma) \quad (7.3.A.3)$$

となることから確かめることができます。

2つの異なる標準偏差 σ_1, σ_2 を持つガウス型関数の畳込は、

$$f_G(x; \sigma_1) * f_G(x; \sigma_2) = f_G\left(x; \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right) \quad (7.3.A.4)$$

となり、標準偏差が $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ のガウス型関数になります。 ([補足 7.3.A.1](#))

ローレンツ型関数は

$$f_L(x; w) = \frac{1}{\pi w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2}\right)^{-1} \quad (7.3.A.5)$$

とあらわされます。 w は半値半幅 half width at half maximum (HWHM) に相当する値です。ローレンツ型関数の積分幅 integral breadth は $B_L = \pi w$ と表され、ローレンツ型関数の半値全幅 full width at half maximum (FWHM) は $w_L = 2w$ と表されます。

2つの異なる半値半幅 w_1, w_2 を持つローレンツ型関数の畳込は、

$$f_L(x; w_1) * f_L(x; w_2) = f_L(x; w_1 + w_2) \quad (7.3.A.6)$$

となり、半値半幅が $w = w_1 + w_2$ のローレンツ型関数になります。 ([補足 7.3.A.2](#))

畳込ピーク形状の線幅が成分プロファイルの線幅の和として表されるとするウィリアムソン・ホール法では、成分プロファイルがローレンツ型であることを前提としているとも言えます。

装置プロファイルも結晶子サイズプロファイル、歪みプロファイルも、実際にはローレンツ型関数に近いプロファイルになることが少なくなく、ウィリアムソン・ホール法でも「意外にうまくいく場合がある」という面があるようです。 ([↔](#))

(補足 7.3.A.1) 2つの線幅の異なるガウス型関数の畳込 (↔)

2つの線幅の異なるガウス型関数の畳込は,

$$\begin{aligned} f_G(x; \sigma_1) * f_G(x; \sigma_2) &= \int_{-\infty}^{\infty} f_G(x-y; \sigma_1) f_G(y; \sigma_2) dy = \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{2\sigma_1^2}\right] \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_2^2}\right) dy \\ &= \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{2\sigma_1^2} - \frac{y^2}{2\sigma_2^2}\right] dy \end{aligned} \quad (7.3.A.1.1)$$

と書いて、この積分の非積分関数の指数部は、

$$\begin{aligned} -\frac{(x-y)^2}{2\sigma_1^2} - \frac{y^2}{2\sigma_2^2} &= -\frac{1}{2\sigma_1^2} (x^2 - 2xy + y^2) - \frac{y^2}{2\sigma_2^2} \\ &= -\frac{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2}{2\sigma_1^2} \left(y^2 - \frac{2xy}{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2} + \frac{x^2}{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2} \right) \\ &= -\frac{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2}{2\sigma_1^2} \left[\left(y - \frac{x}{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2} \right)^2 - \frac{x^2}{(1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2)^2} + \frac{x^2}{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2} \right] \\ &= -\frac{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2}{2\sigma_1^2} \left[\left(y - \frac{x}{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2} \right)^2 + \frac{x^2 \sigma_1^2/\sigma_2^2}{(1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2)^2} \right] \\ &= -\frac{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2}{2\sigma_1^2} \left(y - \frac{x}{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2} \right)^2 - \frac{x^2}{2\sigma_2^2(1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2)} \\ &= -\frac{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2}{2\sigma_1^2} \left(y - \frac{x}{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2} \right)^2 - \frac{x^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} \end{aligned} \quad (7.3.A.1.2)$$

となることから、

$$\begin{aligned} f_G(x; \sigma_1) * f_G(x; \sigma_2) &= \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2} \exp\left[-\frac{x^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2}{2\sigma_1^2} \left(y - \frac{x}{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2} \right)^2\right] dy \\ &= \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2} \exp\left[-\frac{x^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}\right] \times \frac{\sqrt{2\pi}\sigma_1}{\sqrt{1 + \sigma_1^2/\sigma_2^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}} \exp\left[-\frac{x^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}\right] \\ &= f_G\left(x; \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right) \end{aligned} \quad (7.3.A.1.3)$$

となり、標準偏差が $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ のガウス型関数になることを導くことができます。

ただし、関数 $f_G(x; \sigma)$ のフーリエ変換 $\mathfrak{F}_G(k; \sigma)$ が

$$\mathfrak{F}_G(k; \sigma) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_G(x; \sigma) e^{2\pi i k x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i k x} dx = \exp\left(-2\pi^2 k^2 \sigma^2\right) \quad (7.3.A.1.4)$$

と表されることを知っていれば、畳込 $f_G(x; \sigma_1) * f_G(x; \sigma_2)$ のフーリエ変換が

$$\mathfrak{F}_G(k; \sigma_1) \mathfrak{F}_G(k; \sigma_2) = \exp\left[-2\pi^2 k^2 (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)\right] \quad (7.3.A.1.5)$$

となることがすぐにわかり、その逆フーリエ変換として、

$$f_G(x; \sigma_1) * f_G(x; \sigma_2) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}_G(k; \sigma_1) \mathfrak{F}_G(k; \sigma_2) e^{-2\pi i k x} dk = f_G\left(x; \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right) \quad (7.3.A.1.6)$$

となることもすぐにわかります。 (↔)

(補足 7.3.A.2) 2つの線幅の異なるローレンツ型関数の畳込 (↔)

ローレンツ型関数

$$f_L(x; w) = \frac{1}{\pi w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2}\right)^{-1} \quad (7.3.A.2.1)$$

のフーリエ変換が、

$$\mathfrak{F}_L(k; w) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_L(x; w) e^{2\pi i k x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi w} \left(1 + \frac{x^2}{w^2}\right)^{-1} e^{2\pi i k x} dx = \exp(-2\pi |k| w) \quad (7.3.A.2.2)$$

と表されることを知っていれば、2つの線幅の異なるローレンツ型関数の畳込 $f_L(x; w_1) * f_L(x; w_2)$ のフーリエ変換が

$$\mathfrak{F}_L(k; w_1) \mathfrak{F}_L(k; w_2) = \exp\left[-2\pi |k| (w_1 + w_2)\right] \quad (7.3.A.2.3)$$

となり、その逆フーリエ変換として、畳込 $f_L(x; w_1) * f_L(x; w_2)$ が

$$f_L(x; w_1) * f_L(x; w_2) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}_L(k; w_1) \mathfrak{F}_L(k; w_2) e^{-2\pi i k x} dk = f_L(x; w_1 + w_2) \quad (7.3.A.2.4)$$

と表されることもすぐにわかります。 (↔)

(補足 7.4.1.A) 変形不整の回折ピーク形状関数の導出 (↔)

散乱ベクトル \mathbf{K} に対して、結晶全体からの回折強度 $I(\mathbf{K})$ は

$$I(\mathbf{K}) = \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi', \eta', \zeta'} F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) F_{\xi'\eta'\zeta'}^*(\mathbf{K}) \exp\left\{2\pi i \mathbf{K} \cdot [(\xi - \xi')\mathbf{a}' + (\eta - \eta')\mathbf{b}' + (\zeta - \zeta')\mathbf{c}']\right\} \quad (7.4.1.A.1)$$

と表されます。式 (7.4.1.16) 中の $F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})$ は、縮小六方格子で区切られた単位胞 (原子1個分の空間) の構造因子を意味します。立方最密充填構造では、この単位胞構造因子 $F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})$ の複素絶対値 $|F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})|$ は、どの単位胞でも同じですが、異なる3種類の原子配置 A, B, C によって $F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})$ の位相が変わります。

散乱ベクトル \mathbf{K} を

$$\mathbf{K} = h'\mathbf{a}^* + k'\mathbf{b}^* + l'\mathbf{c}^* \quad (7.4.1.A.2)$$

と表します。さらに $\xi' = \xi + \xi''$, $\eta' = \eta + \eta''$, $\zeta' = \zeta + \zeta''$ として、

$$\begin{aligned} I(\mathbf{K}) &= \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi'', \eta'', \zeta''} F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta+\zeta''}^*(\mathbf{K}) \exp\left[2\pi i \mathbf{K} \cdot (\xi''\mathbf{a}' + \eta''\mathbf{b}' + \zeta''\mathbf{c}')\right] \\ &= \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi'', \eta'', \zeta''} F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta+\zeta''}^*(\mathbf{K}) \exp\left[2\pi i (h'\xi'' + k'\eta'' + l'\zeta'')\right] \\ &= \sum_{\xi''=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta''=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta''=-\infty}^{\infty} V_{\xi''\eta''\zeta''} J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K}) \exp\left[2\pi i (h'\xi'' + k'\eta'' + l'\zeta'')\right] \end{aligned} \quad (7.4.1.A.3)$$

と書き直します。ここで $J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K})$ は

$$J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K}) = \sum_{\xi,\eta,\zeta} F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) F_{\xi+\xi'',\eta+\eta'',\zeta+\zeta''}^*(\mathbf{K}) \quad (7.4.1.A.4)$$

と表されるとします。式 (7.4.1.A.3) 中の $V_{\xi''\eta''\zeta''}$ は並進ベクトル $\xi''\mathbf{a}' + \eta''\mathbf{b}' + \zeta''\mathbf{c}'$ が結晶中に存在する確率を表します。 $|\xi''\mathbf{a}' + \eta''\mathbf{b}' + \zeta''\mathbf{c}'|$ が小さい場合には 1 に近い値であり、 $|\xi''\mathbf{a}' + \eta''\mathbf{b}' + \zeta''\mathbf{c}'|$ が大きくなると結晶からはみ出す場合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 に等しいとみなせるとします。

積層欠陥があるとしても原子是最密充填されていると考えます。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 の等しい格子についての構造因子 $F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K})$ は等しくなります。一般的に

$$F_{\xi\eta\zeta}(\mathbf{K}) = F_{\xi+\xi'',\eta+\eta'',\zeta}(\mathbf{K}) \quad (7.4.1.A.5)$$

の関係は成立します。 $J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K})$ の値も ξ'' と η'' にはよらない値であり、 ζ'' のみで変化します。 $J_{\xi''\eta''\zeta''}(\mathbf{K})$ の代わりに $J_{\zeta''}(\mathbf{K})$ と書くことができます。

式 (7.4.1.A.1) で表される構造因子は

$$I(h', k', l') = \sum_{\xi''=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i h' \xi''} \sum_{\eta''=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k' \eta''} \sum_{\zeta''=-\infty}^{\infty} J_{\xi''\eta''\zeta''}(h', k', l') e^{2\pi i l' \zeta''} \quad (7.4.1.A.6)$$

とも書けます。また 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、

$$I(h', k', l') = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(h', k', l') e^{2\pi i l' m} \quad (\text{ただし } h' \text{ と } k' \text{ は整数}) \quad (7.4.1.A.7)$$

と現しても一般性は失われません

Figure 7.4.1.2 に示す原子の位置についての関係から、原子位置 A を基準にすれば、原子位置 B は $\frac{\mathbf{a}' + 2\mathbf{b}'}{3}$ ずれた位置、原子位置 C は $\frac{2\mathbf{a}' + \mathbf{b}'}{3}$ ずれた位置です。このことから 3 種類の原子配置 A, B, C について、それぞれの単位胞構造因子 $F_A(\mathbf{K}), F_B(\mathbf{K}), F_C(\mathbf{K})$ は以下のように表現できます。

$$F_A(\mathbf{K}) = F_0(\mathbf{K}) \quad (7.4.1.A.8)$$

$$F_B(\mathbf{K}) = F_0(\mathbf{K}) \exp\left(2\pi i \mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{a}' + 2\mathbf{b}'}{3}\right) \quad (7.4.1.A.9)$$

$$F_C(\mathbf{K}) = F_0(\mathbf{K}) \exp\left(2\pi i \mathbf{K} \cdot \frac{2\mathbf{a}' + \mathbf{b}'}{3}\right) \quad (7.4.1.A.10)$$

ここで、 m 層離れた 2 つの原子層が $\underbrace{A \cdots A}_m$, $\underbrace{A \cdots B}_m$, $\underbrace{A \cdots C}_m$ という関係にな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。

$$P_m^0 + P_m^+ + P_m^- = 1 \quad (7.4.1.A.11)$$

の関係が成り立ちます。このとき $J_m(\mathbf{K})$ の期待値 $\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle$ は、

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

$$\begin{aligned}
& +F_B(\mathbf{K})F_B^*(\mathbf{K})P_m^0 + F_B(\mathbf{K})F_C^*(\mathbf{K})P_m^+ + F_B(\mathbf{K})F_A^*(\mathbf{K})P_m^- \\
& +F_C(\mathbf{K})F_C^*(\mathbf{K})P_m^0 + F_C(\mathbf{K})F_A^*(\mathbf{K})P_m^+ + F_C(\mathbf{K})F_B^*(\mathbf{K})P_m^-
\end{aligned} \tag{7.4.1.A.12}$$

と表されます。式 (7.4.1.A.12) に式 (7.4.1.A.8)–(7.4.1.A.10) に示した $F_A(\mathbf{K})$, $F_B(\mathbf{K})$, $F_C(\mathbf{K})$ の値を代入すれば,

$$\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = |F_0(\mathbf{K})|^2 \left[P_m^0 + P_m^+ e^{-2\pi i(h'-k')/3} + P_m^- e^{2\pi i(h'-k')/3} \right] \tag{7.4.1.A.13}$$

という形式が導かれます。

以下では式 (7.4.1.A.13) に含まれる確率の値 P_m^0 , P_m^+ , P_m^- が変形型積層不整の出現確率 α によってどのように表されるかを求めます。

はじめに P_m^0 の値を求めます。第ゼロ層が A 層だとします。第 m 層が A 層になるのは以下の 4 通りの場合です。

0	...	$m-2$	$m-1$	m
A	...	A	B	A
A	...	A	C	A
A	...	B	C	A
A	...	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 $1-\alpha$ であり, A のつぎに C, B のつぎに A, C のつぎに B が来る確率は α です。したがって,

$$\begin{aligned}
P_m^0 &= P_{m-2}^0(1-\alpha)\alpha + P_{m-2}^0\alpha(1-\alpha) + P_{m-2}^0(1-\alpha)^2 + P_{m-2}^0\alpha^2 \\
&= 2P_{m-2}^0\alpha(1-\alpha) + P_{m-2}^0(1-\alpha)^2 + P_{m-2}^0\alpha^2
\end{aligned} \tag{7.4.1.A.14}$$

となります。また

$$P_{m-1}^0 = P_{m-2}^+\alpha + P_{m-2}^-(1-\alpha) \tag{7.4.1.A.15}$$

$$P_{m-2}^0 + P_{m-2}^+ + P_{m-2}^- = 1 \tag{7.4.1.A.16}$$

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。

$$P_m^0 + P_{m-1}^0 + [1-3\alpha(1-\alpha)]P_{m-2}^0 = 1-\alpha(1-\alpha) \tag{7.4.1.A.17}$$

初期値 $P_0^0 = 1$, $P_1^0 = 0$ とすれば, 式 (7.4.1.A.17) の解は

$$\begin{aligned}
P_m^0 &= \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \left[-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}(1-2\alpha)i}{2} \right]^m + \frac{1}{3} \left[-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}(1-2\alpha)i}{2} \right]^m \\
&= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos \left\{ m \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{7.4.1.A.18}$$

となります。

式 (7.4.1.A.18) を

$$\sqrt{3}(1-2\alpha) = \tan \psi \Leftrightarrow \psi = \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \tag{7.4.1.A.19}$$

として書き直せば,

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos(m\psi) \tag{7.4.1.A.20}$$

となります。

同じようにして,

$$P_m^+ = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) + \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \quad (7.4.1.A.21)$$

$$P_m^- = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) - \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \quad (7.4.1.A.22)$$

の関係も導かれます。また、対称性から

$$P_{-m}^0 = P_m^0 \quad (7.4.1.A.23)$$

$$P_{-m}^+ = P_m^- \quad (7.4.1.A.24)$$

$$P_{-m}^- = P_m^+ \quad (7.4.1.A.25)$$

の関係があります。

$h' - k' = 3N$ (N は任意の整数) のとき, 式 (7.4.1.A.13)

$$\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = |F_0(\mathbf{K})|^2 \left[P_m^0 + P_m^+ e^{-2\pi i(h'-k')/3} + P_m^- e^{2\pi i(h'-k')/3} \right] \quad (7.4.1.A.13)$$

の関係は $\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = |F_0(\mathbf{K})|^2$ と表されます。さらに式 (7.4.1.A.7)

$$I(h', k', l') = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(h', k', l') e^{2\pi i l' m} \quad (\text{ただし } h' \text{ と } k' \text{ は整数}) \quad (7.4.1.A.7)$$

あるいは

$$I(h', k', l_H) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(h', k', l') e^{2\pi i l_H m/3} \quad (\text{ただし } h' \text{ と } k' \text{ は整数}) \quad (7.4.1.A.26)$$

で表される強度は $l' = N'$ あるいは $l_H = 3l' = 3N'$ (N' は任意の整数) のときのみゼロでない値を持つことがわかります。

$h' - k' = 3N \pm 1$ のときに, 式 (7.4.1.A.13)

$$\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = |F_0(\mathbf{K})|^2 \left[P_m^0 + P_m^+ e^{-2\pi i(h'-k')/3} + P_m^- e^{2\pi i(h'-k')/3} \right] \quad (7.4.1.A.13)$$

の関係は

$$\langle J_m(\mathbf{K}) \rangle = |F_0(\mathbf{K})|^2 \left(P_m^0 + P_m^+ e^{\mp 2\pi i/3} + P_m^- e^{\pm 2\pi i/3} \right) \quad (7.4.1.A.27)$$

と書き直せます。式 (7.3.1.A.26) と式 (7.4.1.A.27) から,

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

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m=1}^{\infty} P_m^- \left[e^{2\pi i(m l_H \pm 1)/3} + e^{-2\pi i(m l_H \pm 1)/3} \right] \Big\} \\
= & |F_0(\mathbf{K})|^2 \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} P_m^0 \cos \frac{2\pi m l_H}{3} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} P_m^+ \cos \frac{2\pi(m l_H \mp 1)}{3} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} P_m^- \cos \frac{2\pi(m l_H \pm 1)}{3} \right]
\end{aligned} \tag{7.4.1.A.28}$$

となります。式 (7.4.1.A.28) に式 (7.4.1.A.20)–(7.4.1.A.22)

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos(m\psi) \tag{7.4.1.A.20}$$

$$P_m^+ = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) + \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \tag{7.4.1.A.21}$$

$$P_m^- = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) - \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \tag{7.4.1.A.22}$$

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\psi) \right\} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \right. \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) + \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \right\} \cos \frac{2\pi(m l_H \mp 1)}{3} \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ -\frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) - \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \right\} \cos \frac{2\pi(m l_H \pm 1)}{3} \Big) \\
= & |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\psi) \right\} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \right. \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) + \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \right\} \\
&\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) \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ -\frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) - \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \right\} \\
&\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) \Big) \\
= & |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\psi) \right\} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \right. \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) + \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \right\} \\
&\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) \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ -\frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[\cos(m\psi) - \sqrt{3} \sin(m\psi) \right] \right\} \\
&\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) \Big)
\end{aligned} \tag{7.4.1.A.29}$$

式 (7.4.1.A.29) を次の形式で表すことにします。

$$I(h', k', l_H) = C \sum_{n=0}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{2\pi n l_H}{3} + b_n \sin \frac{2\pi n l_H}{3} \right) \quad (7.4.1.A.30)$$

以下の関係があります。

$$a_0 = 1 \quad (7.4.1.A.31)$$

$$\begin{aligned} a_n &= 2 \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos(n\psi) \right\} \\ &\quad - \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos(n\psi) + \sqrt{3} \sin(n\psi) \right] \right\} \\ &\quad - \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos(n\psi) - \sqrt{3} \sin(n\psi) \right] \right\} \\ &= 2 \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos(n\psi) \quad (n \geq 1) \end{aligned} \quad (7.4.1.A.32)$$

$$b_0 = 0 \quad (7.4.1.A.33)$$

$$\begin{aligned} b_n &= \pm \sqrt{3} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos(n\psi) + \sqrt{3} \sin(n\psi) \right] \right\} \\ &\quad \mp \sqrt{3} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos(n\psi) - \sqrt{3} \sin(n\psi) \right] \right\} \\ &= \mp 2 \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \sin(n\psi) \quad (n \geq 1) \end{aligned} \quad (7.4.1.A.34)$$

式 (7.4.1.A.31)–(7.4.1.A.34) の関係を使って、式 (7.4.1.A.30)

$$I(h', k', l_H) = C \sum_{n=0}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{2\pi n l_H}{3} + b_n \sin \frac{2\pi n l_H}{3} \right) \quad (7.4.1.A.30)$$

は、

$$\begin{aligned} I(h', k', l_H) &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\cos(n\psi) \cos \frac{2\pi n l_H}{3} \mp \sin(n\psi) \sin \frac{2\pi n l_H}{3} \right] \right\} \\ &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \left(\frac{2\pi n l_H}{3} \pm n\psi \right) \right\} \\ &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \left(\frac{2\pi n l_H}{3} \pm n\psi + n\pi \right) \right\} \\ &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \left[2\pi n \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\psi}{2\pi} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (7.4.1.A.35)$$

一般的に

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} r^n \cos(n\theta) = -1 + \sum_{n=0}^{\infty} r^n (e^{in\theta} + e^{-in\theta}) = -1 + \frac{1}{1 - re^{i\theta}} + \frac{1}{1 - re^{-i\theta}} = \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r \cos \theta} \quad (7.4.1.A.36)$$

の関係があるので、式 (7.4.1.A.35) の $\alpha \neq 0, 1$ のときの和を計算すれば、

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

$$= \frac{\frac{3C}{2}\alpha(1-\alpha)}{1 - \frac{3}{2}\alpha(1-\alpha) - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \cos \left[2\pi \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\psi}{2\pi} \right) \right]} \quad (7.4.1.A.37)$$

のようになります。

周期性から、一つのピークの位置を peak l_H とすれば、一つのピークの積分強度は

$$\int_{\text{peak } l_H - 3/2}^{\text{peak } l_H + 3/2} I(h', k', l_H) dl_H \text{ と表されるはずであり, 式 (7.4.1.A.35)}$$

$$I(h', k', l_H) = C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \left[2\pi n \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\psi}{2\pi} \right) \right] \right\} \quad (7.4.1.A.35)$$

の表現を用いれば、

$$\begin{aligned} \int_{\text{peak } l_H - 3/2}^{\text{peak } l_H + 3/2} I(h', k', l_H) dl_H &= \int_{-3/2}^{3/2} C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \frac{2\pi n l}{3} \right\} dl \\ &= C \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \int_{-3/2}^{3/2} \cos \frac{2\pi n l}{3} dl \right\} \\ &= C \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[\frac{3}{2\pi n} \cos \frac{2\pi n l}{3} \right]_{-3/2}^{3/2} \right\} \\ &= 3C \end{aligned} \quad (7.4.1.A.38)$$

となることから、ピーク形状関数の規格化された表現としては、

$$I(h', k', l_H) = \frac{\frac{1}{2}\alpha(1-\alpha)}{1 - \frac{3}{2}\alpha(1-\alpha) - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \cos \left[2\pi \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\psi}{2\pi} \right) \right]} \quad (7.4.1.A.39)$$

とすれば良いことがわかります。 (↔)

(補足 7.4.1.B) 変形不整による回折ピーク位置のシフト (↔)

式 (7.4.1.21) と式 (7.4.1.22)

$$I(h', k', l_H) = \frac{\frac{\alpha(1-\alpha)}{2}}{1 - \frac{3\alpha(1-\alpha)}{2} - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \cos \left[2\pi \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\psi}{2\pi} \right) \right]} \quad (7.4.1.21)$$

$$\psi = \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \quad (7.4.1.22)$$

から、 $h' - k' = 3N \pm 1$ のときのピーク位置は

$$\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\psi}{2\pi} = N'' \Rightarrow l_H = 3N'' - \frac{3}{2} \mp \frac{3}{2\pi} \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \quad (N'' \text{ は任意の整数}) \quad (7.4.1.B.1)$$

と表されます。一般的に

$$\arctan(x + dx) \approx \arctan x + \frac{dx}{1+x^2} \quad (7.4.1.B.2)$$

の関係が成立することから、ピーク位置は

$$\begin{aligned}
 l_H &\approx 3N'' - \frac{3}{2} \mp \frac{3}{2\pi} \left(\arctan \sqrt{3} - \frac{2\sqrt{3}\alpha}{1+3} \right) = 3N'' - \frac{3}{2} \mp \frac{3}{2\pi} \left(\frac{\pi}{3} - \frac{\sqrt{3}\alpha}{2} \right) \\
 &= 3N'' - \frac{3}{2} \mp \frac{1}{2} \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} = 3N'' - \begin{Bmatrix} 2 \\ 1 \end{Bmatrix} \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} = 3N' \pm 1 \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi}
 \end{aligned} \tag{7.4.1.B.3}$$

と書いて、ピーク位置のシフト量が $\Delta l_H \approx \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi}$ と表されることがわかります。 (↔)

(補足 7.4.1.C) 変形不整による回折ピーク線幅の広がり (↔)

式 (7.4.1.21) と式 (7.4.1.22)

$$I(h', k', l_H) = \frac{\frac{\alpha(1-\alpha)}{2}}{1 - \frac{3\alpha(1-\alpha)}{2} - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \cos \left[2\pi \left(\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\psi}{2\pi} \right) \right]} \tag{7.4.1.21}$$

$$\psi = \arctan \left[\sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \tag{7.4.1.22}$$

から、ピーク位置での強度は

$$I(h', k', l_{H, \text{peak}}) = \frac{\frac{\alpha(1-\alpha)}{2}}{1 - \frac{3\alpha(1-\alpha)}{2} - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}} \tag{7.4.1.C.1}$$

と表され、積分幅 β_H の近似形式として

$$\begin{aligned}
 \beta_H &= \frac{1}{I(h', k', l_{H, \text{peak}})} = \frac{2 - 3\alpha(1-\alpha) - 2\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}}{\alpha(1-\alpha)} \\
 &= \frac{\left[1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^2}{\frac{1}{3} \left[1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right] \left[1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]} = \frac{3 \left[1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}} \\
 &\approx \frac{3}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{3\alpha}{2} \right) \right] = \frac{9\alpha}{4}
 \end{aligned} \tag{7.4.1.C.2}$$

が得られます。 (↔)

参考文献 7

Paterson, M. S. (1952). "X-ray diffraction by face-centered cubic crystals with deformation faults," *J. Appl. Phys.* **23**, 805–811. [doi: [10.1063/1.1702312](https://doi.org/10.1063/1.1702312)] (↔)

Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta Metall.* **1**, 22–31. [doi: [10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)] (↔)