

## 第7章 ひずんだ結晶からの回折

### Diffraction from distorted 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ってありますし、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ません。

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非常に複雑な問題です。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 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。

(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。

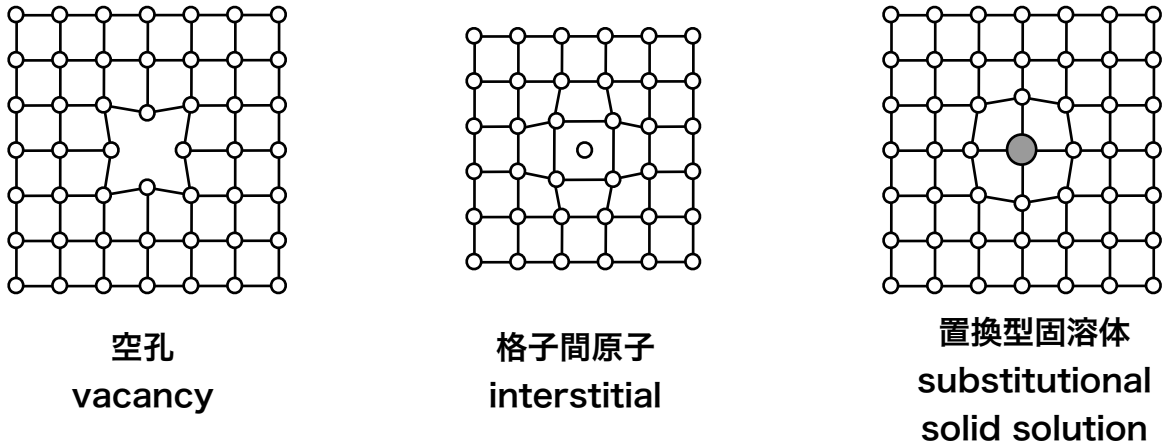


図 7.1 点欠陥 point defect

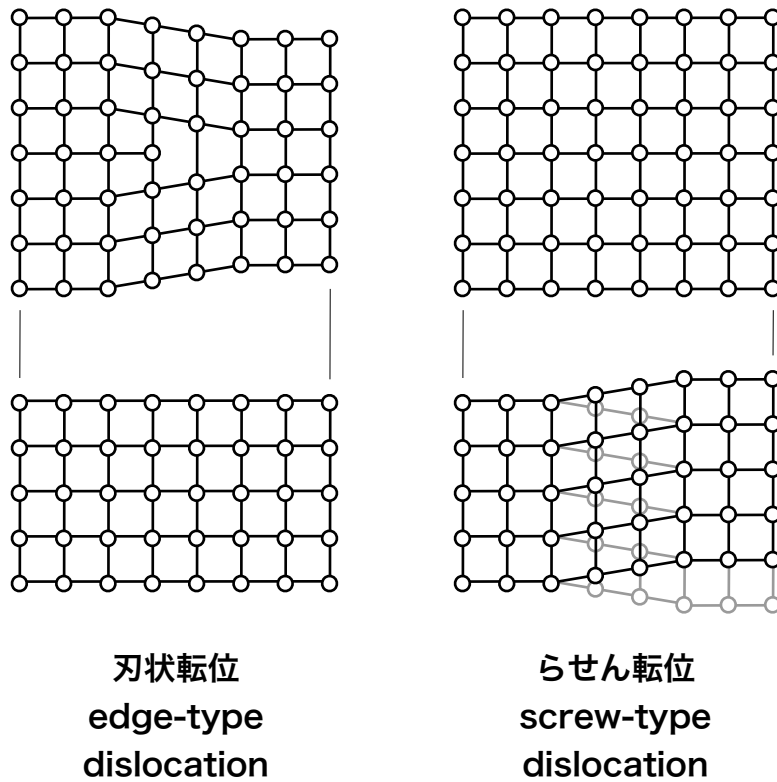


図 7.2 転位 dislocation

### 7-1 もっとも単純な歪みモデル Most simple model for distortion

はじめに、構造に歪み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て、結晶中で局所的に異なる値を持ちうるとします。点欠陥や線欠陥がある場合には、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くはずですから、実際にこのようなモデルに近い状況に

なっている可能性があります。ただし、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。

さて、面間隔  $d_{hkl}$  あるいはその逆数  $d_{hkl}^*$  のばらつきが正規分布に従うとすれば、面間隔の相対的なずれ

$$\varepsilon = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \sim \frac{\Delta d_{hkl}^*}{d_{hkl}^*} \quad (7.1)$$

についての分布の確率密度は、

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}} \quad (7.2)$$

という共通の関数で表されると考えられます。ここで  $\sigma$  は「相対歪み relative strain の二乗平均根 root mean square」というのはっきりした意味があります。

ここでブラッグの式

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (7.3)$$

を微分すれば、

$$\Delta d^* = \frac{\cos \theta}{\lambda} (\Delta 2\theta) \quad (7.4)$$

となるので、面間隔の相対的なずれ  $\varepsilon$  と回折角のずれ  $\Delta 2\theta$  の間には

$$(\Delta 2\theta) = \frac{2\Delta d^* \tan \theta}{d^*} = 2\varepsilon \tan \theta \quad (7.5)$$

という関係があります。そこで、回折角のずれの二乗平均根は

$$\sqrt{\langle (\Delta 2\theta)^2 \rangle} = 2\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} \tan \theta = 2\sigma \tan \theta \quad (7.6)$$

という式で表されます。横軸に回折角を取った時に、歪みによる回折ピークの広がり、大まかには  $\tan \theta$  に比例することになります。

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。トータルの回折ピークの広がりが、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、

$$\Delta 2\theta = X / \cos \theta + Y \tan \theta \quad (7.7)$$

両辺に  $\cos \theta$  をかければ

$$(\Delta 2\theta)\cos\theta = X + Y\sin\theta \quad (7.8)$$

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、切片がサイズ効果、傾きが歪み効果を表すこととなります。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。

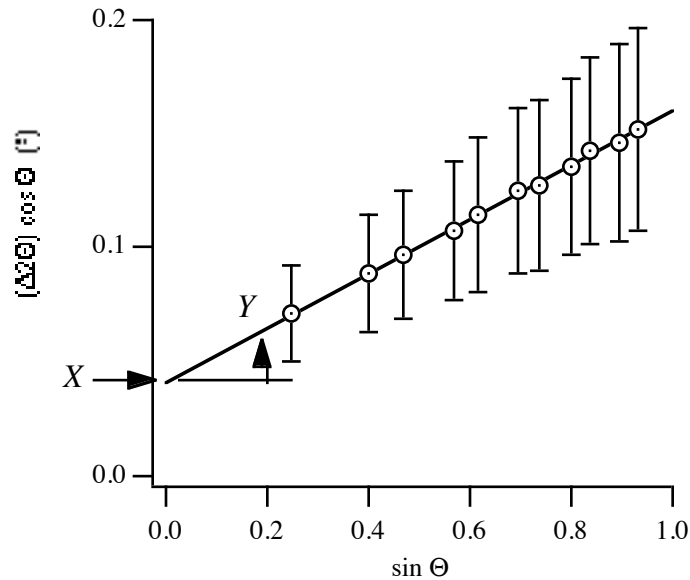


図 7.3 ウィリアムソン-ホール Williamson-Hall プロット。(等方的な場合)

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もつはずですが。たとえば、[100] 方向に沿って線欠陥が含まれる刃状転位の場合、(100) 面の面間隔はあまり影響を受けず、これと垂直な方向の面間隔の分布の影響が強調されるでしょう。このような場合、100 反射の回折ピークは広がらないけれど 010 反射や 001 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** 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 **異方的な線幅の広がり 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うような傾向が示される場合があるのです。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。

## 7-2 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  $\dots ABCABCABC\dots$  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)  $\dots ABCABABCABC\dots$  のようになったり、(ii)  $\dots ABCABCBACBA\dots$  のようになっ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（**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ます。

### 7-2-1 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  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  とします。格子定数は  $a$  とします。このときベクトル  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  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を考慮する場合には、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。

$$\vec{a}_H = -\vec{a} + \vec{b} \quad (7.9)$$

$$\vec{b}_H = -\vec{b} + \vec{c} \quad (7.10)$$

$$\vec{c}_H = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c} \quad (7.11)$$

これらのベクトルの関係を図示すると図 7.4 のようになります。

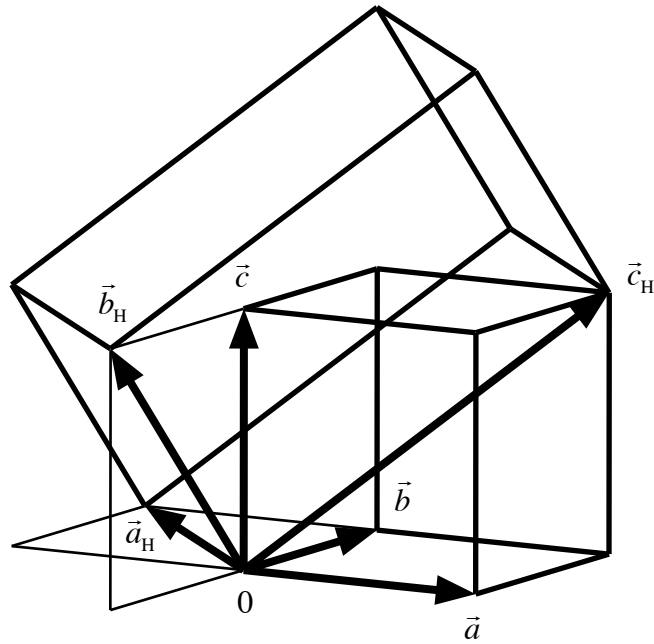


図 7.4 立方格子と六方格子

さて,

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_H \times \vec{b}_H &= (-\vec{a} + \vec{b}) \times (-\vec{b} + \vec{c}) \\
 &= \vec{a} \times \vec{b} - \vec{a} \times \vec{c} - \vec{b} \times \vec{b} + \vec{b} \times \vec{c} \\
 &= a(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})
 \end{aligned} \tag{7.12}$$

から、六方格子の体積は

$$V_H = (\vec{a}_H \times \vec{b}_H) \cdot \vec{c}_H = a(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) \cdot (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) = 3a^3 \tag{7.13}$$

ですね。六方格子の逆格子ベクトルは,

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_H^* &= \frac{\vec{b}_H \times \vec{c}_H}{V_H} = \frac{(-\vec{b} + \vec{c}) \times (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})}{3a^3} \\
 &= \frac{\vec{c} - \vec{a} + \vec{b} - \vec{a}}{3a^2} = \frac{-2\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{3a^2}
 \end{aligned} \tag{7.14}$$

$$\begin{aligned}
 \vec{b}_H^* &= \frac{\vec{c}_H \times \vec{a}_H}{V_H} = \frac{(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) \times (-\vec{a} + \vec{b})}{3a^3} \\
 &= \frac{\vec{c} - \vec{b} + \vec{c} - \vec{a}}{3a^2} = \frac{-\vec{a} - \vec{b} + 2\vec{c}}{3a^2}
 \end{aligned} \tag{7.15}$$

$$\vec{c}_H^* = \frac{\vec{a}_H \times \vec{b}_H}{V_H} = \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{3a^2} \tag{7.16}$$

です。

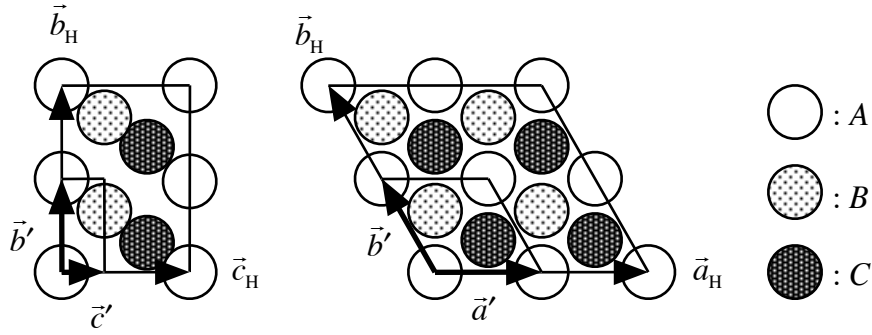


図 7.5 面心立方構造の原子配列と六方格子.

さらに, 図 7.5 のように  $\vec{a}' = \vec{a}_H / 2$ ,  $\vec{b}' = \vec{b}_H / 2$ ,  $\vec{c}' = \vec{c}_H / 3$  を定義して, もっと細かい格子に区切ります。  $\vec{a}'$ ,  $\vec{b}'$ ,  $\vec{c}'$  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

$$V' = \frac{a^3}{4}$$

となり, 逆格子ベクトルは

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

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

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a}' \times \vec{b}'}{V'} = \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{a^2}$$

です。

結晶全体からの回折強度は

$$I(\vec{K}) = \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi', \eta', \zeta'} F_{\xi, \eta, \zeta}(\vec{K}) F_{\xi', \eta', \zeta'}^*(\vec{K}) \exp\left\{2\pi i \vec{K} \cdot [(\xi - \xi')\vec{a}' + (\eta - \eta')\vec{b}' + (\zeta - \zeta')\vec{c}']\right\} \quad (7.17)$$

で表されます。ここで  $F_{\xi, \eta, \zeta}(\vec{K})$  は位置  $\xi\vec{a}' + \eta\vec{b}' + \zeta\vec{c}'$  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,  $F_{\xi, \eta, \zeta}(\vec{K})$  の絶対値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,

$$\vec{K} = h'\vec{a}^* + k'\vec{b}^* + l'\vec{c}^* \quad (7.18)$$

と表すことにします。  $h', k', l'$  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,

$$\begin{aligned} I(\vec{K}) &= \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi'', \eta'', \zeta''} F_{\xi, \eta, \zeta}(\vec{K}) F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta+\zeta''}^*(\vec{K}) \exp[2\pi i \vec{K} \cdot (\xi'' \vec{a}' + \eta'' \vec{b}' + \zeta'' \vec{c}')] \\ &= \sum_{\xi, \eta, \zeta} \sum_{\xi'', \eta'', \zeta''} F_{\xi, \eta, \zeta}(\vec{K}) F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta+\zeta''}^*(\vec{K}) \exp[2\pi i (h' \xi'' + k' \eta'' + l' \zeta'')] \end{aligned} \quad (7.19)$$

となります。さらに,

$$I(\vec{K}) = \sum_{\xi''=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta''=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta''=-\infty}^{\infty} V_{\xi'', \eta'', \zeta''} J_{\xi'', \eta'', \zeta''}(\vec{K}) \exp[2\pi i (h' \xi'' + k' \eta'' + l' \zeta'')] \quad (7.20)$$

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

$$J_{\xi'', \eta'', \zeta''}(\vec{K}) \equiv \sum_{\xi, \eta, \zeta} F_{\xi, \eta, \zeta}(\vec{K}) F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta+\zeta''}^*(\vec{K}) \quad (7.21)$$

と定義されるとします。  $V_{\xi'', \eta'', \zeta''}$  は「並進ベクトル  $\xi'' \vec{a}' + \eta'' \vec{b}' + \zeta'' \vec{c}'$  が結晶中に存在している割合」を表します。  $|\xi'' \vec{a}' + \eta'' \vec{b}' + \zeta'' \vec{c}'|$  が小さい場合には 1 に近い値で、  $|\xi'' \vec{a}' + \eta'' \vec{b}' + \zeta'' \vec{c}'|$  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ると仮定します。

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、  $\zeta$  が等しい格子についての構造因子  $F_{\xi, \eta, \zeta}(\vec{K})$  は等しいはずです。つまり、

$$F_{\xi, \eta, \zeta}(\vec{K}) = F_{\xi+\xi'', \eta+\eta'', \zeta}(\vec{K})$$

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

結局、式 (7.20) は

$$I(h', k', l') = \sum_{\xi''=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i h' \xi''} \sum_{\eta''=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k' \eta''} \sum_{\zeta''=-\infty}^{\infty} J_{\zeta''}(h', k', l') e^{2\pi i l' \zeta''} \quad (7.22)$$



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。このことを前提として、

$$I(h', k', l') = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(h', k', l') e^{2\pi i m l'} \quad (\text{ただし } h' \text{ と } k' \text{ は整数}) \quad (7.23)$$

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  $\frac{\vec{a}' + 2\vec{b}'}{3}$  の分ずれた位置、原子層  $C$  は  $\frac{2\vec{a}' + \vec{b}'}{3}$  の分ずれた位置にあることが図7.5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。

$$F_A(\vec{K}) = F_0(\vec{K}) \quad (7.24)$$

$$F_B(\vec{K}) = F_0(\vec{K}) \exp \left[ 2\pi i \vec{K} \cdot \left( \frac{\vec{a}' + 2\vec{b}'}{3} \right) \right] \quad (7.25)$$

$$F_C(\vec{K}) = F_0(\vec{K}) \exp \left[ 2\pi i \vec{K} \cdot \left( \frac{2\vec{a}' + \vec{b}'}{3} \right) \right] \quad (7.26)$$

ここで、 $m$  枚だけ離れた2つの原子層が  $A \cdots A, A \cdots B, A \cdots C$  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

$$P_m^0 + P_m^+ + P_m^- = 1 \quad (7.27)$$

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

$$\begin{aligned} \langle J_m(\vec{K}) \rangle = & \frac{1}{3} \left[ F_A(\vec{K}) F_A^*(\vec{K}) P_m^0 + F_A(\vec{K}) F_B^*(\vec{K}) P_m^+ + F_A(\vec{K}) F_C^*(\vec{K}) P_m^- \right. \\ & + F_B(\vec{K}) F_B^*(\vec{K}) P_m^0 + F_B(\vec{K}) F_C^*(\vec{K}) P_m^+ + F_B(\vec{K}) F_A^*(\vec{K}) P_m^- \\ & \left. + F_C(\vec{K}) F_C^*(\vec{K}) P_m^0 + F_C(\vec{K}) F_A^*(\vec{K}) P_m^+ + F_C(\vec{K}) F_B^*(\vec{K}) P_m^- \right] \quad (7.28) \end{aligned}$$

という式で表され、式(7.24)-(7.26)の  $F_A(\vec{K}), F_B(\vec{K}), F_C(\vec{K})$  の値を代入すれば

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

最終的に

$$\langle J_m(\vec{K}) \rangle = |F_0(\vec{K})|^2 \left[ P_m^0 + P_m^+ e^{-2\pi i(h'-k')/3} + P_m^- e^{2\pi i(h'-k')/3} \right] \quad (7.29)$$

という結果が得られます。

以下では、式(7.29)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する確率  $\alpha$  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  $\alpha$  です。したがって、

$$P_m^0 = P_{m-2}^0(1-\alpha)\alpha + P_{m-2}^0\alpha(1-\alpha) + P_{m-2}^+(1-\alpha)(1-\alpha) + P_{m-2}^-\alpha\alpha \quad (7.30)$$

また、

$$P_{m-1}^0 = P_{m-2}^+ \alpha + P_{m-2}^- (1-\alpha) \quad (7.31)$$

$$P_{m-2}^0 + P_{m-2}^+ + P_{m-2}^- = 1 \quad (7.32)$$

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。

$$P_m^0 + P_{m-1}^0 + [1-3\alpha(1-\alpha)]P_{m-2}^0 = 1-\alpha(1-\alpha) \quad (7.33)$$

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

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \left[ -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}(1-2\alpha)i}{2} \right]^m + \frac{1}{3} \left[ -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}(1-2\alpha)i}{2} \right]^m \quad (7.34)$$

ですが、以下の式のように書き直すことができます。

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos \left\{ m \arctan \left[ \sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \quad (7.35)$$

$\theta = \arctan \left[ \sqrt{3}(1-2\alpha) \right]$  として式 (7.34), (7.35) を書き直せば,

$$\begin{aligned} P_m^0 &= \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m (e^{im\theta} + e^{-im\theta}) \\ &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos(m\theta) \end{aligned} \quad (7.36)$$

さらに,

$$\begin{aligned} P_m^+ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left( \frac{1-\sqrt{3}i}{2} e^{im\theta} + \frac{1+\sqrt{3}i}{2} e^{-im\theta} \right) \\ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[ \cos(m\theta) + \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \end{aligned} \quad (7.37)$$

$$\begin{aligned} P_m^- &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left( \frac{1+\sqrt{3}i}{2} e^{im\theta} + \frac{1-\sqrt{3}i}{2} e^{-im\theta} \right) \\ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[ \cos(m\theta) - \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \end{aligned} \quad (7.38)$$

の関係も導かれます。また,

$$P_{-m}^0 = P_m^0 \quad (7.39)$$

$$P_{-m}^+ = P_m^- \quad (7.40)$$

$$P_{-m}^- = P_m^+ \quad (7.41)$$

の関係があります。

$h' - k' = 3N$  ( $N$  は任意の整数) のとき, 式 (7.29)

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

について,  $\langle J_m(\vec{K}) \rangle = |F_0(\vec{K})|^2$  となります。さらに, 式 (7.23)

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

あるいは

$$I(h', k', l_H) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(h', k', l_H) e^{2\pi i m l_H/3} \quad (7.42)$$

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, どんな  $\alpha$  の値に対しても  $l_H = 3l' = 3N'$  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が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 (7.29)

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

を式 (7.42) に入れて,

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

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

式 (7.36), (7.37), (7.38)

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

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

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

を代入して,

$$\begin{aligned}
= & \left| F_0(\vec{K}) \right|^2 \left( 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos(m\theta) \right\} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \right. \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[ \cos(m\theta) + \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \right\} \\
& \times \cos \frac{2\pi(m l_H \mp 1)}{3} \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[ \cos(m\theta) - \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \right\} \\
& \left. \times \cos \frac{2\pi(m l_H \pm 1)}{3} \right) \\
= & \left| F_0(\vec{K}) \right|^2 \left( 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \cos(m\theta) \right\} \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \right. \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[ \cos(m\theta) + \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \right\} \\
& \times \left( \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \cos \frac{2\pi}{3} \pm \sin \frac{2\pi m l_H}{3} \sin \frac{2\pi}{3} \right) \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^m \left[ \cos(m\theta) - \sqrt{3} \sin(m\theta) \right] \right\} \\
& \left. \times \left( \cos \frac{2\pi m l_H}{3} \cos \frac{2\pi}{3} \mp \sin \frac{2\pi m l_H}{3} \sin \frac{2\pi}{3} \right) \right)
\end{aligned}$$

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

この式を次の式のような形で表すことにすれば,

$$I(h', k', l_H) = C \sum_{n=0}^{\infty} \left[ a_n \cos \left( \frac{2\pi n l_H}{3} \right) + b_n \sin \left( \frac{2\pi n l_H}{3} \right) \right] \quad (7.42)$$

以下の関係があることがわかります。

$$a_0 = 1 \quad (7.43)$$

$$\begin{aligned}
a_n &= 2 \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos(n\theta) \right\} \\
&\quad - \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[ \cos(n\theta) + \sqrt{3} \sin(n\theta) \right] \right\} \\
&\quad - \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[ \cos(n\theta) - \sqrt{3} \sin(n\theta) \right] \right\} \\
&= 2 \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos(n\theta) \quad [n \neq 0] \quad (7.44)
\end{aligned}$$

$$b_0 = 0 \quad (7.45)$$

$$\begin{aligned}
b_n &= \pm \sqrt{3} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[ \cos(n\theta) + \sqrt{3} \sin(n\theta) \right] \right\} \\
&\quad \mp \sqrt{3} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[ \cos(n\theta) - \sqrt{3} \sin(n\theta) \right] \right\} \\
&= \mp 2 \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \sin(n\theta) \quad [n \neq 0] \quad (7.46)
\end{aligned}$$

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

式 (7.42) はさらに書き直せて,

$$\begin{aligned}
I(h', k', l_H) &= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[ \cos(n\theta) \cos\left(\frac{2\pi n l_H}{3}\right) \mp \sin(n\theta) \sin\left(\frac{2\pi n l_H}{3}\right) \right] \right\} \\
&= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ -\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos\left(\frac{2\pi n l_H}{3} \pm n\theta\right) \right\} \\
&= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos\left(\frac{2\pi n l_H}{3} \pm n\theta + n\pi\right) \right\} \\
&= C \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos\left[ 2\pi n \left( \frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} \right) \right] \right\} \tag{7.47}
\end{aligned}$$

となります。

ところで、一般的に

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

ですから、式(7.47)について  $\alpha \neq 0, 1$  のときの和をとれば、

$$\begin{aligned}
I(h', k', l_H) &= C \frac{1 - [1 - 3\alpha(1 - \alpha)]}{1 + [1 - 3\alpha(1 - \alpha)] - 2\sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \cos\left[ 2\pi \left( \frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} \right) \right]} \\
&= C \frac{\frac{3}{2}\alpha(1 - \alpha)}{1 - \frac{3}{2}\alpha(1 - \alpha) - \sqrt{1 - 3\alpha(1 - \alpha)} \cos\left[ 2\pi \left( \frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} \right) \right]} \tag{7.48}
\end{aligned}$$

となります。

この式で表される強度分布を図示すると図 7.6 のようになります。

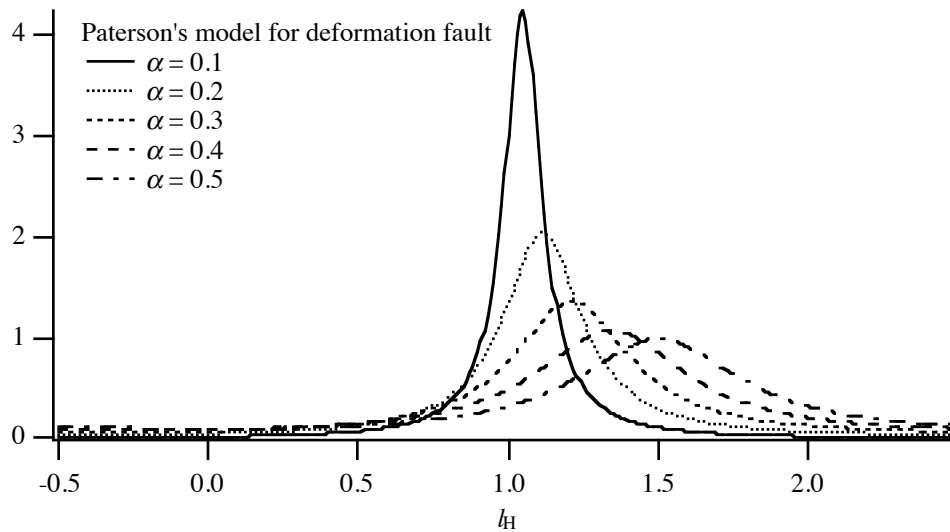


図 7.6 変形型積層不整についての Paterson モデルによる回折ピーク形状。  $h'-k'=1$  の場合。

図 7.6 から、積層不整の出現頻度  $\alpha$  が大きくなるとピーク位置がシフトし、回折線幅も広がる傾向が現れることがわかるでしょう。この強度分布は、 $h'-k'=3N\pm 1$  に対して

$\frac{l_H}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} = N'$  ( $N'$  は任意の整数) のときにピークになります。つまり、

$$l_H = 3N' - \frac{3}{2} \mp \frac{3}{2\pi} \arctan\left[\sqrt{3}(1-2\alpha)\right] \quad (7.49)$$

がピーク位置です。  $\alpha=0$  のとき  $\arctan\left[\sqrt{3}(1-2\alpha)\right] = \frac{\pi}{3}$  ですから、本来のピーク位置は

$h'-k'=3N\pm 1$  に対して  $l_H = 3N' - \frac{3}{2} \mp \frac{1}{2} = \begin{cases} 3N'-2 \\ 3N'-1 \end{cases}$  となります。

ここで、

$$y = \arctan x$$

とすれば

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{1+x^2}$$

なので、

$$\frac{d}{d\alpha} \arctan\left[\sqrt{3}(1-2\alpha)\right] = -\frac{2\sqrt{3}}{1+3(1-2\alpha)^2}$$

したがって、

$$\arctan\left[\sqrt{3}(1-2\alpha)\right] \sim \frac{\pi}{3} - \frac{\sqrt{3}\alpha}{2}$$



ピーク位置は近似的に

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

$$\sim 3N' - \frac{3}{2} \mp \left( \frac{1}{2} - \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \right)$$

で与えられます。ピーク位置のシフトは、

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

$$= \pm \frac{1}{2} \mp \frac{3}{2\pi} \arctan \left[ \sqrt{3}(1-2\alpha) \right]$$

$$\sim \pm \frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi}$$

で表されます。

つぎに、線幅の広がり求めます。ピーク一本分の積分強度は  $\int_{\text{peak } l_H - 3/2}^{\text{peak } l_H + 3/2} I(h', k', l_H) dl_H$  で

表されるはずですが、式(7.47)から

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

なので、

$$\int_{\text{peak } l_H - 3/2}^{\text{peak } l_H + 3/2} I(h', k', l_H) dl_H = C \int_{-3/2}^{3/2} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \cos \frac{2\pi n l}{3} \right\} dl$$

$$= C \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \int_{-3/2}^{3/2} \cos \frac{2\pi n l}{3} dl \right\}$$

$$= C \left\{ 3 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^n \left[ \frac{3}{2\pi n} \sin \frac{2\pi n l}{3} \right]_{-3/2}^{3/2} \right\}$$

$$= 3C$$

となります。

またピーク位置での強度の値は

$$I_{\max}(h', k', l_H) = C \frac{\frac{3}{2}\alpha(1-\alpha)}{1 - \frac{3}{2}\alpha(1-\alpha) - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}}$$

です。

以下の式で積分幅を定義すれば、

$$\beta_H = \frac{\int_{\text{peak } l_H^{-3/2}}^{\text{peak } l_H^{+3/2}} I(h', k', l_H) dl_H}{I_{\max}(h', k', l_H)} \quad (7.50)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3 \left[ 1 - \frac{3}{2} \alpha(1-\alpha) - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]}{\frac{3}{2} \alpha(1-\alpha)} = \frac{3 \left[ 2 - 3\alpha(1-\alpha) - 2\sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]}{3\alpha(1-\alpha)} \\ &= \frac{3 \left[ 1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]^2}{\left[ 1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right] \left[ 1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]} \\ &= \frac{3 \left[ 1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}} \\ &\sim \frac{9\alpha}{4} \quad (7.51) \end{aligned}$$

という式で表すことができます。

### 7-2-2 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、粉末回折の  $\{111\}$  ピークは、 $111, 11\bar{1}, 1\bar{1}1, \bar{1}11, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1, 1\bar{1}\bar{1}, 1\bar{1}\bar{1}$  反射からなるものです。この一群の反射のことを**等価反射 equivalent reflection** と呼びますが、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ってしまいます。

前節までは回折ピーク形状を六方格子の面指数  $h'k'l_H$  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。そのために格子ベクトル  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \vec{a}', \vec{b}', \vec{c}_H$  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。

$$\vec{a}' = \frac{-\vec{a} + \vec{b}}{2}$$

$$\vec{b}' = \frac{-\vec{b} + \vec{c}}{2}$$

$$\vec{c}_H = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$$

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

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

$$\vec{c}_H^* = \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{3a^2} = \frac{1}{3}\vec{a}^* + \frac{1}{3}\vec{b}^* + \frac{1}{3}\vec{c}^*$$

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、

$\vec{K} = h'\vec{a}^* + k'\vec{b}^* + l_H\vec{c}_H^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  を使えば、

$$h' = \vec{K} \cdot \vec{a}' = \frac{-h+k}{2}$$

$$k' = \vec{K} \cdot \vec{b}' = \frac{-k+l}{2}$$

$$l_H = \vec{K} \cdot \vec{c}_H = h+k+l$$

$$h = \vec{K} \cdot \vec{a} = \frac{-4h' - 2k' + l_H}{3}$$

$$k = \vec{K} \cdot \vec{b} = \frac{2h' - 2k' + l_H}{3}$$

$$l = \vec{K} \cdot \vec{c} = \frac{2h' + 4k' + l_H}{3}$$

したがって、

$$h' - k' = \frac{-h + 2k - l}{2}$$

$$l_H = h + k + l$$

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

ところで、 $-l_H = 3N \mp 1$  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、 $|h+k+l| = 3N+1$  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、 $|h+k+l| = 3N-1$  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、 $11\bar{1}$ ,  $1\bar{1}1$ ,  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}\bar{1}1$ ,  $1\bar{1}\bar{1}$ ,  $\bar{1}1\bar{1}$  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です。

粉末回折では、実際に測定される回折ピーク形状の横軸は、回折角  $2\theta$  あるいは散乱ベクトルの大きさ  $K = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$  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  $\vec{c}_H^*$  の方向に沿ってのみ起こります。

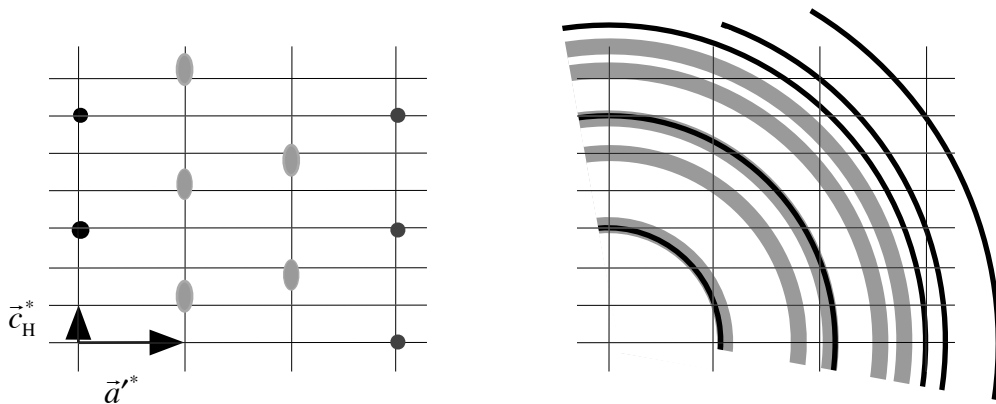


図 7.7 左：積層不整を含む場合の回折斑点；右：粉末回折パターン

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 7.7 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  $\vec{c}_H^*$  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、 $\vec{c}_H^*$  の方向に沿った回折強度分布を半径方向に投影した値を求めれば良いのです。

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

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

で表されますが、

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

に沿った方向への射影は

$$\vec{c}_H^* = \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{3a^2} = \frac{1}{3}\vec{a}^* + \frac{1}{3}\vec{b}^* + \frac{1}{3}\vec{c}^*$$

から

$$\begin{aligned}
d_{\text{peak}}^* - d_{hkl}^* &= (\Delta l_{\text{H}}) \vec{c}_{\text{H}}^* \cdot \frac{\vec{K}}{K} \\
&= \pm \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctan \left[ \sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \vec{c}_{\text{H}}^* \cdot \frac{\vec{K}}{K} \\
&= \frac{\pm |h+k+l|}{3\sqrt{h^2+k^2+l^2}a} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctan \left[ \sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \\
&\sim \frac{\pm \sqrt{3} |h+k+l| \alpha}{4\pi \sqrt{h^2+k^2+l^2}a}
\end{aligned}$$

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、 $d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  から

$$\begin{aligned}
\Delta d^* &= \frac{(\Delta 2\theta) \cos \theta}{\lambda} = \frac{(\Delta 2\theta) d^*}{2 \tan \theta} \text{ の関係を使って,} \\
2\theta_{\text{peak}} - 2\theta_{hkl} &= \frac{2(d_{\text{peak}}^* - d_{hkl}^*) \tan \theta}{d^*} \\
&= \frac{\pm 2 |h+k+l| \tan \theta}{3(h^2+k^2+l^2)} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctan \left[ \sqrt{3}(1-2\alpha) \right] \right\} \\
&\sim \frac{\pm \sqrt{3} \alpha |h+k+l| \tan \theta}{2\pi (h^2+k^2+l^2)}
\end{aligned}$$

となります。

積分幅についても同様に、 $\vec{c}_{\text{H}}^*$  の方向に沿った積分幅が、

$$\beta_{\text{H}} \vec{c}_{\text{H}}^* = \frac{3 \left[ 1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}} \vec{c}_{\text{H}}^*$$

で表されることから、波数表示では

$$\begin{aligned}
\Delta d^* &= \beta_{\text{H}} \vec{c}_{\text{H}}^* \cdot \frac{\vec{K}}{K} \\
&= \frac{3 \left[ 1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right]}{1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)}} \vec{c}_{\text{H}}^* \cdot \frac{\vec{K}}{K} \\
&= \frac{\left[ 1 - \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right] |h+k+l|}{\left[ 1 + \sqrt{1-3\alpha(1-\alpha)} \right] \sqrt{h^2+k^2+l^2}a} \\
&\sim \frac{3\alpha |h+k+l|}{4\sqrt{h^2+k^2+l^2}a}
\end{aligned}$$

で表され、回折角表示では

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

となります。

以上のことをまとめて図示すると、(111) 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図 7.8 のようになります。

{111} 回折ピークは鋭い  $11\bar{1}$ ,  $\bar{1}\bar{1}1$  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  $11\bar{1}$ ,  $1\bar{1}1$ ,  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}\bar{1}1$ ,  $1\bar{1}\bar{1}$ ,  $1\bar{1}\bar{1}$  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は自分で確かめてみてください。

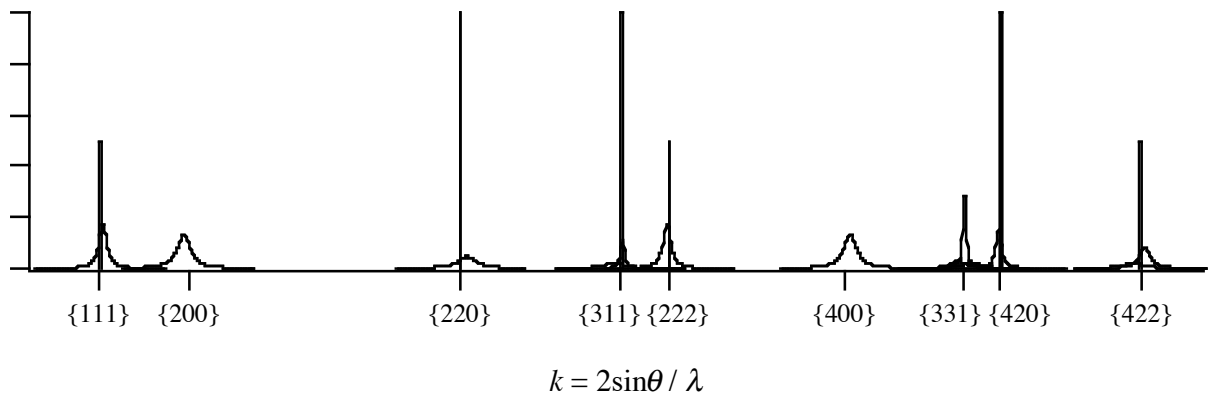


図 3.8 面心立方格子の (111) 方向の積層に変形不整がある場合の粉末回折ピーク形状の変形およびシフトのパターン。