

# 固体物理学 I 講義ノート

井野明洋  
[ino@hiroshima-u.ac.jp](mailto:ino@hiroshima-u.ac.jp)

広島大学

2017 年 11 月 16 日

## 第5章

# 波動と結晶

—— 波長が合うとき、合わぬとき

原子による電子の散乱が、電気抵抗として観測されないことが、謎であった。しかし、これまでは、散乱源としての原子の配列を考慮していなかった。また、量子論によれば、電子は波として振る舞うはずだ。そこで、波動と結晶が出会ったとき何が起きるのか、整理しよう。

### 5.1 導入

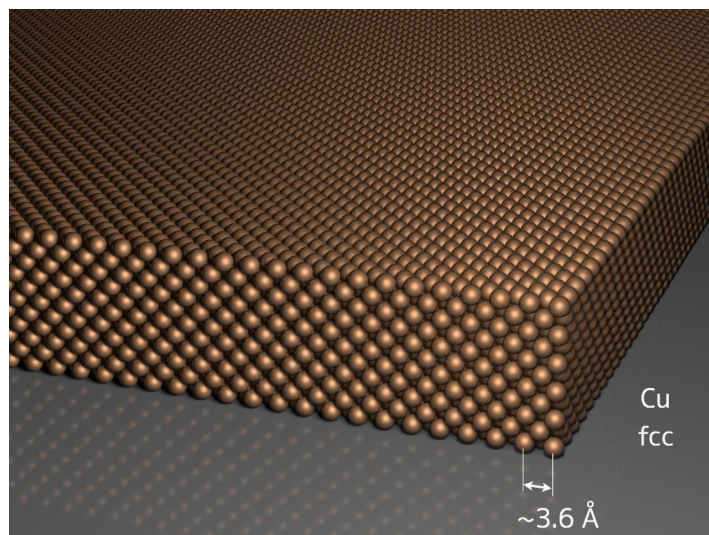


図 5.1 周期的に並ぶ原子。銅の結晶は、格子定数  $3.6 \text{ \AA}$  の面心立方格子 (fcc)。

話の流れを振り返ってみよう。第3章では、まず、原子の振動を量子化して、ボース＝アインシュタイン統計を適用した。次に、原子の周期的な配列を踏まえて、格子振動の波としてフォノンを導入し、エネルギー・波数空間において **フォノンが構造をもつこと** を示した。第4章では、電子を量子化して、フェルミ＝ディラック統計を適用し、電子フェルミ気体を導出した。従って、次にすべきことは、図5.1のような結晶の **周期性** と電子の **波動性** の間のやりとりを定式化することであろう。固体中の電子を理解するために、避けては通れない問題だ。

## ■ 回折実験

実験事実として、結晶に量子ビームを当てると回折像が観測されることが知られている。図5.2に、金薄膜の電子線回折を示すが、X線や中性子線を結晶に当てても同様の回折像が観測される。量子論によれば、あらゆる粒子は波になる。つまり、回折は、量子

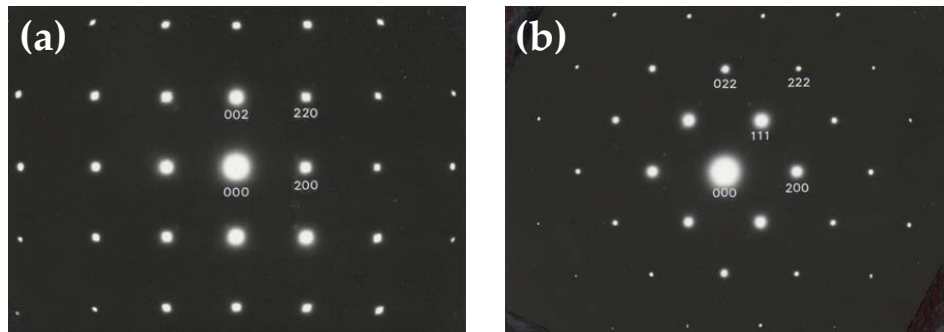


図 5.2 Au 薄膜の電子線回折像 [1]。 (a) [001] 入射。 (b) [110] 入射。

ビームの **波動性** と結晶の **周期性** によって生じる現象だ。回折像を観測するには、入射線の波長  $\lambda$  が格子定数と同程度になるように、入射線のエネルギー  $E$  を設定する必要がある。無質量粒子および有質量粒子の分散関係に、 $\lambda = \frac{2\pi}{k}$  を代入すると、次のようになる。

$$\text{無質量粒子の波長} \quad \lambda = \frac{hc}{E} \quad (5.1)$$

$$\text{有質量粒子の波長} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (5.2)$$

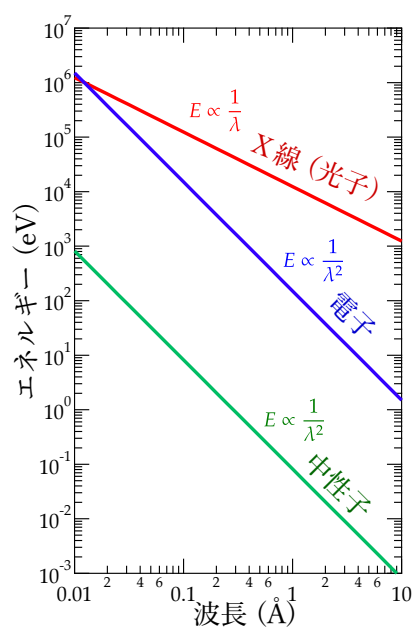


図 5.3 回折実験に用いる粒子線の波長とエネルギー。

表 5.1 回折実験に用いる入射線の種類。

| 入射線      | 波長 $\lambda$ (Å)                          | 線源                                                            | 備考                               |
|----------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| X 線 (光子) | $\frac{12.4 \times 10^3}{E \text{ (eV)}}$ | Cu $K\alpha$ (1.54 Å)<br>Mo $K\alpha$ (0.709 Å)<br>放射光 (波長可変) | 汎用的。                             |
| 中性子線     | $\frac{0.28}{\sqrt{E \text{ (eV)}}}$      | 原子炉<br>加速器                                                    | 磁気構造の観測にも<br>用いられる。              |
| 電子線      | $\frac{1.2}{\sqrt{E \text{ (eV)}}}$       | 電子銃                                                           | 電荷をもつので、よく散乱される。<br>表面分析 に用いられる。 |

## ■ ブラッグ条件

1913 年、ブラッグ親子 (Sir William Henry Bragg と William Lawrence Bragg) は、結晶によって X 線が回折される条件が、次の式で与えられることを見つけた。

### ブラッグ条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数}) \quad (5.3)$$

ここで、 $d$  は結晶面の間隔、 $\theta$  への結晶面への入射角、 $\lambda$  は波長を表す。入射線の波長はエネルギーの関数なので、前後でエネルギーが変わらない **弾性散乱** であれば、入射波と散乱波の波長  $\lambda$  は等しい。すると、図 5.4 のように、隣り合う結晶面による反射波の **光路差** は  $2d \sin \theta$  になる。これが波長の整数倍であれば、各面からの反射波が **すべて同位相** になり、互いに強め合って、回折が起きる。波長の整数倍にならないときは、異なる位相が互いに打ち消し合うので、散乱波は消える。

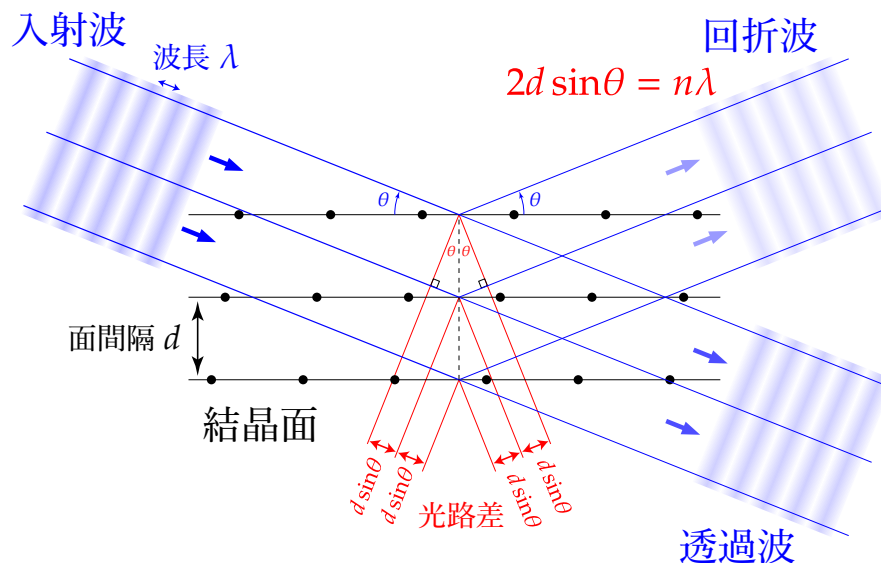


図 5.4 ブラッグ条件の図解。

- 簡潔明瞭で、極めて実用的。
- スカスカな結晶面が、鏡のように反射するしくみが、よくわからない。
- 結晶面の取り方が無数にあり、結晶面の正体が、はっきりしない。
- 根本原理が謎であるが、結果的には正しい。

## ■ 課題

回折点が決まる「しくみ」を知りたい。

## ■ 方針

波の干渉と結晶の周期性を数式で表現する。Bravais 格子。逆格子ベクトル。

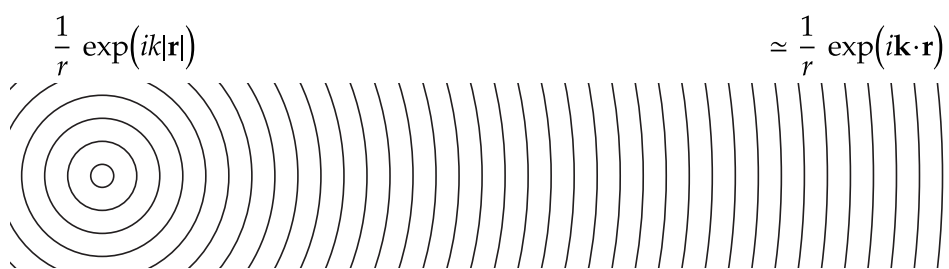


図 5.5 球面波は、中心から十分に離れれば、平面波とみなすことができる。

## 5.2 基本原理

物体に波を照射したときの散乱強度の分布を調べる。線源が試料から十分に離れているとして、図 5.5 のように、試料周辺における入射波の波動関数を、波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$  の平面波で近似する。

$$\psi_i(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$$

また、散乱波の波数ベクトルを  $\mathbf{k}_f$  とおき、波数ベクトルの増分

$$\mathbf{q} \stackrel{\text{def.}}{=} \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (5.4)$$

を、**散乱ベクトル** と呼ぶ。図 5.7 より、座標原点からの散乱波に対して、位置  $\mathbf{r}_n$  の点からの散乱波は、位相が

$$\phi_n = \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_n - \mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_n = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n$$

ほど進んでいるはずだ。位置  $\mathbf{r}_n$  の点の散乱確率を  $f_n$  とおいて、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$  からの散乱波を重ね合わせると、

$$\begin{aligned} \psi_f(\mathbf{r}) &\propto e^{i\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)} f_1 e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)} f_2 e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_2} + \dots \\ &= e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} \left( \sum_n f_n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \right) \end{aligned}$$

となる。そこで、 $f_n$  に依存する因子を、**散乱振幅**

$$F(\mathbf{q}) = \sum_n f_n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (5.5)$$

とおくと、その二乗が、**散乱強度** の  $\mathbf{q}$  依存性を与える。

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2 \quad (5.6)$$

実際の固体では、主な散乱源は電子であり、点ではなく幅があり、電荷密度が雲のように連続的に分布している。そこで、散乱密度分布を  $f(\mathbf{r})$  とおき、微小領域  $d\mathbf{r}$  からの散乱波を重ね合わせると、(5.5) の和が積分になる。

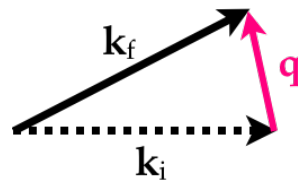


図 5.6 散乱ベクトル  $\mathbf{q} \stackrel{\text{def.}}{=} \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ 。

散乱振幅

$$F(\mathbf{q}) = \int_{\text{全空間}} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (5.7)$$

従って、散乱振幅  $F(\mathbf{q})$  は、 $f(\mathbf{r})$  の **フーリエ変換** にほかならない。つまり、回折実験は、まさしく **逆空間を直接観測している** ことになる。フーリエ変換さえできれば、実空間構造  $f(\mathbf{r})$  から回折像  $|F(\mathbf{q})|^2$  を予想することができるし、回折像  $|F(\mathbf{q})|^2$  から実空間構造  $f(\mathbf{r})$  を推定することもできる。

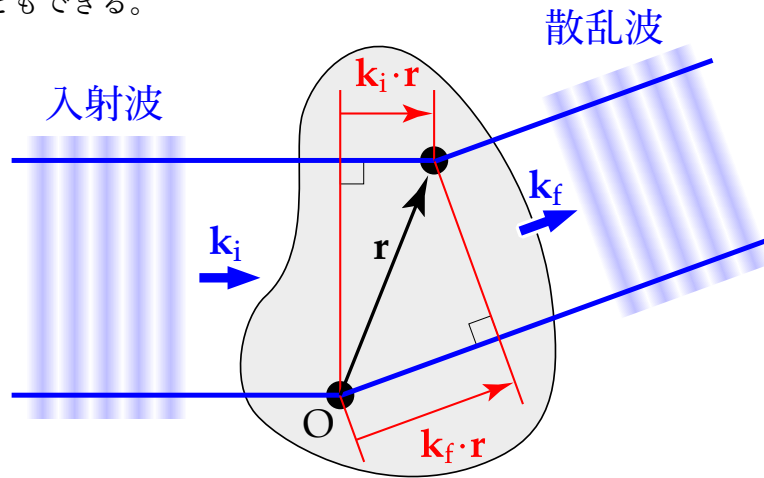


図 5.7 位置  $\mathbf{r}$  の点からの散乱波は、座標原点からの散乱波より、位相が  $\phi = \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$  ほど進んでいる。

## 5.3 ラウエ方程式

### ■ ブラベー格子

次に、原子が規則正しく並んだ結晶の回折像を考える。結晶の並進対称性には様々な種類があるが、(5.7) 式に組み込むには、フーリエ変換に適合 する **ブラベー格子 (Bravais lattice)** を使うのが効果的だ。  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  を互いに独立なベクトル、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  を整数として、

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (5.8)$$

という形の線形結合で、すべての格子点を網羅できるものを、ブラベー格子と呼ぶ。また、 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  を、ブラベー格子の **基本並進ベクトル** と呼ぶ。



## ■ ラウエ方程式

繰り返しの単位構造を  $f_0(\mathbf{r})$  とおき、これを (5.8) 式のすべての格子点に配置して、電荷分布  $f(\mathbf{r})$  を構成する。

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} f_0(\mathbf{r} - n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2 - n_3 \mathbf{a}_3)$$

これを、(5.7) 式の散乱振幅に代入して、フーリエ変換する。

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f_0(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

積分変数を  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$  に変換する。

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{R}} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}' + \mathbf{R})} f_0(\mathbf{r}') \\ &= \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} f_0(\mathbf{r}') \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \end{aligned}$$

単位構造のフーリエ変換を

$$F_0(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f_0(\mathbf{r}) \quad (5.9)$$

とおき、 $\mathbf{R}$  に (5.8) 式を代入する。

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}) &= F_0(\mathbf{q}) \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} e^{-i\mathbf{q} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)} \\ &= F_0(\mathbf{q}) \sum_{n_1} \left( e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1} \right)^{n_1} \sum_{n_2} \left( e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2} \right)^{n_2} \sum_{n_3} \left( e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3} \right)^{n_3} \end{aligned} \quad (5.10)$$

ここで、 $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j}$  は、絶対値が 1 の複素数になる。 $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j} \neq 1$  のとき、各項の位相がばらばらで、互いに打ち消し合うので、和が大きくなることはないが、 $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j} = 1$  のとき、各項の位相がすべてそろって、和が無限大に発散する。従って、 $F(\mathbf{q})$  が大きな値をもつのは、

$$e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1} = e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2} = e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3} = 1$$

のときに限定される。この条件を、整数  $m_1, m_2, m_3$  を用いて書き換えると、

### ラウエ方程式

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi m_1 \quad \text{かつ} \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi m_2 \quad \text{かつ} \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi m_3 \quad (5.11)$$

となる。ラウエの連立方程式 (5.11) は、ブラベー格子による回折の 必要条件 を与える。

## ■ ラウエ方程式の解

実空間ベクトルを縦ベクトル、逆空間ベクトルを横ベクトルとして、ラウエ方程式 (5.11) を行列にまとめて表記すると、

$$\mathbf{q} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = 2\pi \begin{pmatrix} m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

となる。 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  は互いに独立なので、必ず逆行列が存在 し、

$$\mathbf{q} = 2\pi \begin{pmatrix} m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{pmatrix}^{-1}$$

と解くことができる。右辺の逆行列を横ベクトル  $\mathbf{g}_1$ 、 $\mathbf{g}_2$ 、 $\mathbf{g}_3$  に分割し、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} = 2\pi \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{pmatrix}^{-1} \quad (5.12)$$

を代入すると、次のように表すことができる。

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} = m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3$$

従って、ラウエ方程式 (5.11) の解はブラベー格子を成しており、これを **逆格子** と呼ぶ。逆格子ベクトルを

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3 \quad (5.13)$$

と表記すると、ラウエ方程式の解 (5.11) を次のように簡潔にまとめることができる。

—— ラウエ条件 ——

$$\mathbf{q} = \mathbf{G} \quad (5.14)$$

従って、ブラベー格子をフーリエ変換した散乱振幅  $F(\mathbf{q})$  は、逆格子の格子点でのみ値をもつことになる。要するに、**ブラベー格子のフーリエ変換は、ブラベー格子になる。**

## ■ 結晶構造因子

(5.10) 式より、逆格子点  $\mathbf{q} = \mathbf{G}$  における散乱振幅は、 $F_0(\mathbf{G})$  に比例する。この  $F_0(\mathbf{G})$  は、単位胞の内部構造  $f_0(\mathbf{r})$  のフーリエ変換なので、**結晶構造因子**

$$S_{m_1 m_2 m_3} \propto F_0(\mathbf{G}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} f_0(\mathbf{r}) \quad (5.15)$$

と呼ばれ、整数  $(m_1, m_2, m_3)$  を用いて逆格子点を特定する。回折点の強度は、 $I_{m_1 m_2 m_3} \propto |S_{m_1 m_2 m_3}|^2$  で与えられる。

## 5.4 逆格子

### ■ 実格子と逆格子の双対性

(5.12) 式を変形すると、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = 2\pi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

となるので、**実格子と逆格子の基本並進ベクトル**は、互いに**正規直交**の関係にある。

$$\text{正規直交性} \quad \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (5.16)$$

従って、逆格子の逆格子は、また元の実格子に戻る。つまり、実格子と逆格子は、互いに**双対**の関係にあり、フーリエ変換の双対性と整合する。また、(5.16) 式は、任意の実格子ベクトル  $\mathbf{R}$  と任意の逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  が、次の関係を満たすことを示している。

$$\text{同位相条件} \quad e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (5.17)$$

左辺に、(5.8) 式と (5.13) 式を代入して、正規直交性 (5.16) を適用すると、位相が必ず  $2\pi$  の整数倍になり、(5.17) 式が成立する。これは、すべての格子点からの散乱波が同位相になることを表している。(5.17) 式から、**位相というスカラー量**が、実空間と逆空間の双対性をつなぐ不動点の役割を担っていることがわかる。

## ■ 逆格子ベクトルの公式

本章では、逆格子の基本並進ベクトル  $\mathbf{g}_1$ 、 $\mathbf{g}_2$ 、 $\mathbf{g}_3$  を、(5.12) 式の逆行列から導入した。逆行列が存在することは間違いないが、実際に  $3 \times 3$  の逆行列を求めるのは、少々面倒だ。そこで、(5.16) 式の正規直交性から、逆行列を計算する公式を導く。まず、ベクトルの外積を用いて

$$\mathbf{g}_1 \propto (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)^t, \quad \mathbf{g}_2 \propto (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)^t, \quad \mathbf{g}_3 \propto (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)^t$$

とおくと、(5.16) 式の直交性が満たされる。次に、正規性を満たすように、それぞれのベクトルを規格化すると、直接的な計算式が得られる。

### 逆格子ベクトルの計算式

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{V_{uc}} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)^t, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{V_{uc}} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)^t, \quad \mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{V_{uc}} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)^t \quad (5.18)$$

ただし、 $V_{uc}$  は、ベクトル  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  が張る平行六面体の体積を表す。

$$V_{uc} = \begin{vmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{vmatrix} = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)^t \cdot \mathbf{a}_3 = (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)^t \cdot \mathbf{a}_1 = (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)^t \cdot \mathbf{a}_2 \quad (5.19)$$

## ■ 具体例

具体例として、**面心立方 (fcc)** の逆格子を求める。まず、図 5.8 のように正規直交座標系を設定する。一般には、立方体の形の **慣用単位胞 (conventional unit cell)** がよく用いられるが、フーリエ変換を実行するには、素のブラベー格子のほうが計算が楽だ。そこで、最も体積の小さな単位胞として、図 5.8 の左に示す菱面体の形の **基本単位胞 (primitive unit cell)** を採用する。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

これを、(5.19) 式と (5.18) 式に代入する。

$$V_{uc} = \frac{a^3}{8} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \frac{a^3}{4}$$

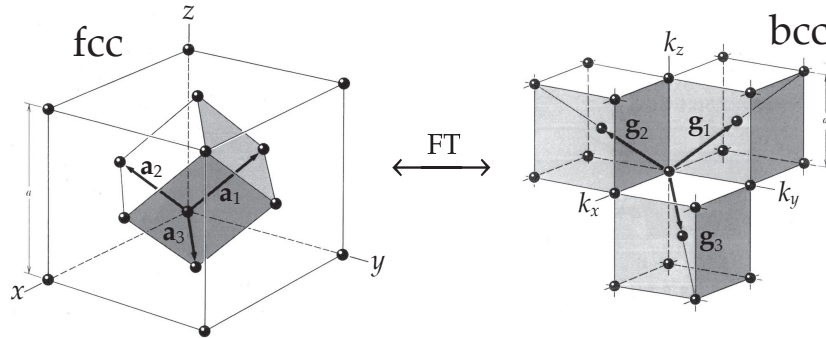


図 5.8 fcc の基本並進ベクトルと、bcc の基本並進ベクトル [1]。

$$\mathbf{g}_1 = \left[ \frac{8\pi}{a^3} \cdot \frac{a^2}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^t = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$\mathbf{g}_2$  と  $\mathbf{g}_3$  も同様に計算すると、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

が得られる。 $\mathbf{g}_1$ 、 $\mathbf{g}_2$ 、 $\mathbf{g}_3$  が張る格子を、図 5.8 の右側に示す。つまり、fcc の逆格子は **体心立方 (bcc)** になる。(5.16) 式の双対性より、bcc の逆格子は fcc に戻る。単純立方 (sc) の逆格子が sc になるのは、自明であろう。よって、立方晶の 3 つのブラベー格子の関係を、次のようにまとめることができる。

$$\begin{aligned} \text{sc} &\xleftrightarrow{\text{FT}} \text{sc} \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{fcc} \xleftrightarrow{\text{FT}} \text{bcc} \\ \text{bcc} \xleftrightarrow{\text{FT}} \text{fcc} \end{array} \right. \end{aligned}$$

## 5.5 回折条件

### ■ 運動量とエネルギー

ブラベー格子の散乱では、各格子点からの散乱波の位相がそろう必要があり、(5.14) 式のラウエ条件  $\mathbf{q} = \mathbf{G}$  が要請される。これに、散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  の定義式 (5.4) を代入し、

$$\text{運動量条件} \quad \mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G} \quad (5.20)$$

とする。(5.20) 式は、**ブラベー格子が与えることのできる運動量** が、 $\hbar\mathbf{G}$  に限られることを示している。古典的な散乱問題と同様だが、運動量の条件に加えて、エネルギーの条件も考慮する必要がある。ここでは、最も寄与の大きい **弾性散乱** だけを考える。つまり、波と結晶の間でエネルギーのやりとりがなく、散乱波のエネルギーが、入射波と等しいものとする。

$$E_f = E_i$$

図 5.9 に示すように、真空中の分散関係は、照射する粒子線の種類によらず等方的なので、弾性散乱条件は

$$\text{エネルギー条件} \quad |\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i| \quad (5.21)$$

と書き換えられる。従って、(5.20) 式と (5.21) 式の連立解が、回折の 必要条件 になる。

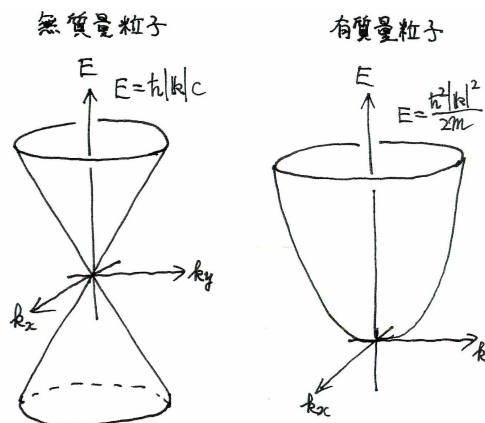


図 5.9 真空中の分散関係。

## ■ エバルトの作図

ブラベー格子と  $\mathbf{k}_i$  が与えられたときに、 $\mathbf{k}_f$  を探し出す方法を図解する。まず、(5.20) 式の運動量条件として、図 5.10 のように、逆格子点の分布を作図する。そして、 $\mathbf{k}_i$  ベクトルの終点を、逆空間の原点に固定する。次に、与えられた  $\mathbf{k}_i$  の始点を中心に半径  $|\mathbf{k}_i|$  の **エバルト球** を描いて、(5.21) 式のエネルギー条件とする。この球面が、ちょうど逆格子点に重なるところが、回折が起きる  $\mathbf{k}_f$  を与える。

図 5.10 より、試料が単結晶のとき、入射波を単色化してエネルギー幅を絞ると、**めったに回折が起きない** ことがわかる。実験では、エネルギーを振るか、結晶の向きを振るかして、輝点を探すことになる。簡便な手法としては、エネルギー幅の広い白色 X 線を用いて反射角の二次元分布を測定する **ラウエ法** や、粉末試料を用いて反射角  $2\theta$  の一次元分布を測定する **デバイ＝シェラー法** がある。

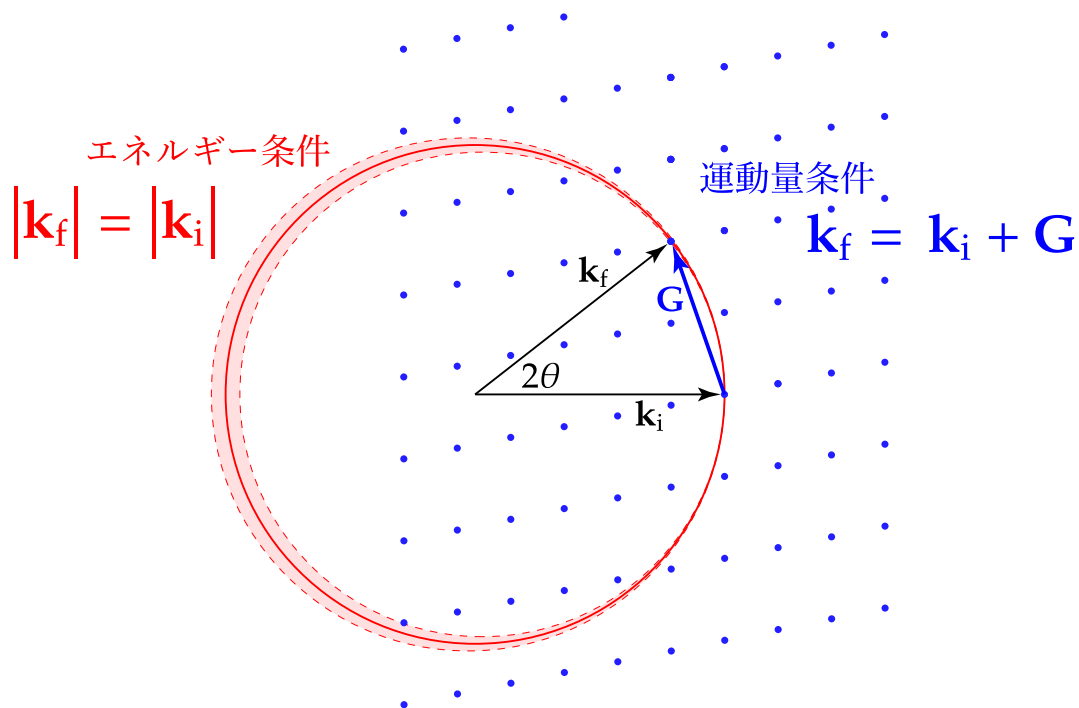


図 5.10 エバルトの作図。

## 5.6 まとめ

### ■ 回折のしくみ

- ブラベー格子は、実空間と逆空間をつなぐ直行便。
- ラウエ方程式による **運動量条件** より、 $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$ 。
- 弾性散乱による **エネルギー条件** より、 $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i|$ 。
- 回折現象の舞台は、逆空間。

### ■ 残された謎

- ブラッグ条件との関係？ 結晶面の正体？
- わかったような、わからんような。理屈は結構だが、どうも実感が湧かない。

## 参考文献

- [1] S. Ino, D. Watanabe, and S. Ogawa, "Epitaxial Growth of Metals on Rocksalt Faces Cleaved in Vacuum. I", *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, 881 (1964).



## 補足資料

### ■ 主な結晶構造

- 最密充填は、fcc と hcp。
- Fe は、室温では bcc だが、911 °C以上で fcc に転移する。
- 他に、Ca、Ti、Zr、Hf などとも構造相転移を起こす。

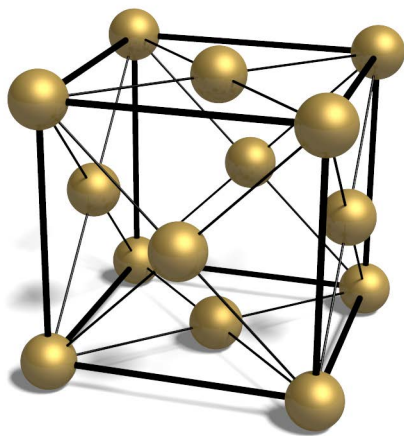


図 5.11 面心立方 (face-centered cubic; fcc) 構造。Cu, Ag, Au, Al, Ni, Pd, Pb, Pt, Ca など。

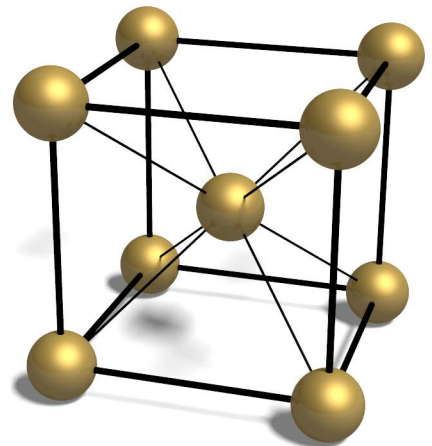


図 5.12 体心立方 (body-centered cubic; bcc) 構造。Fe, Cr, Mo, W, V, Ta, Na, K, Ba, Cs, Li など。

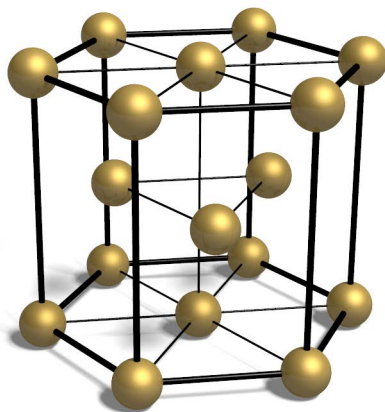


図 5.13 六方最密 (hexagonal closed packing; hcp) 構造。Be, Mg, Cd, Co, Zn, Ti, Zr, Hf など。

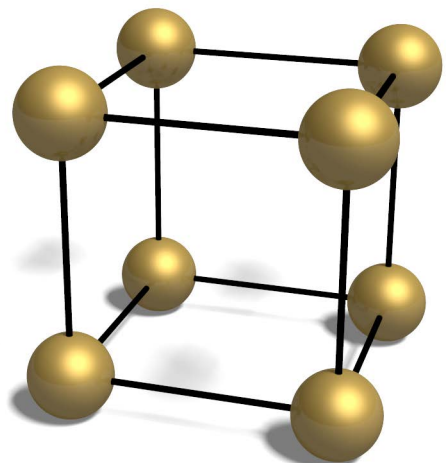


図 5.14 単純立方 (simple cubic; sc) 構造。単体では、Po (36°C 以下) のみ。

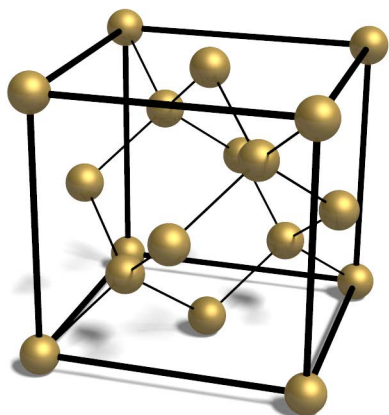


図 5.15 ダイヤモンド型構造。C, Si, Ge, Sn など。

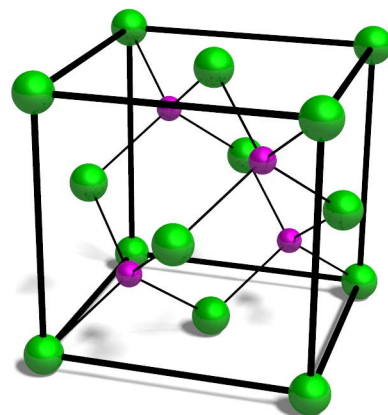


図 5.16 閃亜鉛鉱型構造。SiC, BN, BP, BAs, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MnS, MnSe, CuF, CuCl, CuBr, CuI, AgI など。

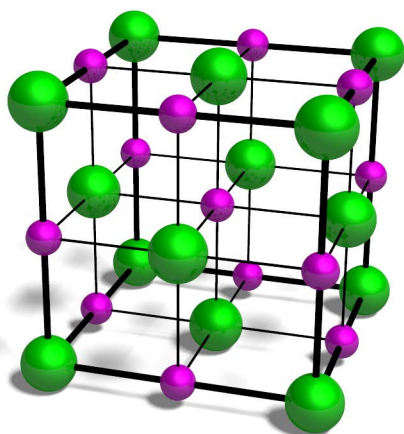


図 5.17 塩化ナトリウム型構造。LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI, CsF, AgF, AgCl, AgBr, MgO, MgS, MgSe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe など。

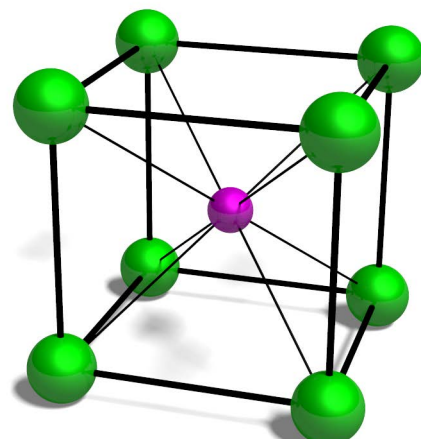


図 5.18 塩化セシウム型構造。CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI など。

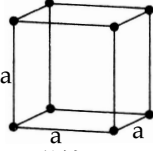
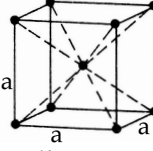
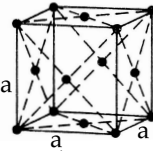
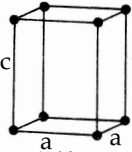
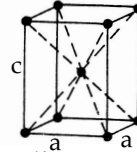
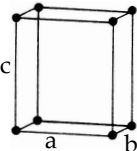
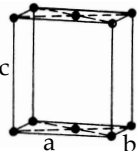
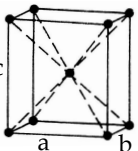
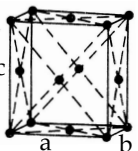
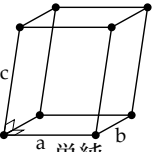
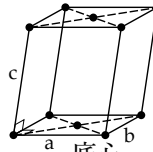
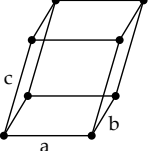
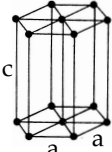
## ■ 格子の分類

並進対称性と両立可能な回転対称性は、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ 、 $C_6$  の5つに限られるため、表 5.2 のように、ブラベー格子や結晶構造の種類も有限になる。ブラベー格子の骨組みだけに注目すると、表 5.3 のように、回転対称性によって7つの格子系に分類され、回転対称性と並進対称性の組み合わせによって14種のブラベー格子に分類される。ブラベー格子に肉をつけた結晶構造については、32種の点群または230種の空間群に分類される。また、ブラベー格子の骨組みだけでは表現できない構造として、六方最密 (hcp) 構造、ダイヤモンド構造、二次元蜂の巣構造などがあり、単位胞に2つ以上の原子を載せてフーリエ変換することになる。

表 5.2 ブラベー格子と結晶構造の数

| 対称操作  | ブラベー格子     | 結晶構造     |
|-------|------------|----------|
| 回転    | 7つの格子系     | 32種の点群   |
| 回転+並進 | 14種のブラベー格子 | 230種の空間群 |

表 5.3 7つの格子系と 14 種のブラベー格子。

| 格子系                                        | 単位格子の形                                                        | ブラベー格子                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 立方晶<br>cubic                               | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                          |   <br>単純 (sc)      体心 (bcc)      面心 (fcc)                                                                                |
| 正方晶<br>tetragonal                          | $a \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$            |  <br>単純 (st)      体心 (bct)                                                                                                                                                                                  |
| 直方晶 <sup>*1</sup><br>(斜方晶)<br>orthorhombic | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$     |    <br>単純      底心      体心      面心 |
| 単斜晶<br>monoclinic                          | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$  |  <br>単純      底心                                                                                                                                                                                         |
| 三斜晶<br>triclinic                           | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma$          |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 六方晶<br>hexagonal                           | $a \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 菱面晶<br>rhombohedral                        | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

<sup>\*1</sup> 2014 年、日本結晶学会は orthorhombic の和訳を、「斜方晶」から「直方晶」に改めることを決議した。  
しばらくの間は、2つの言葉が混在するだろう。