結晶構造の不規則性に基づくX線の 散漫散乱について (I)*

阪大理物理教室 松 原 武 生

(昭和23年7月19日受領)

On the Diffuse Scattering of X-Rays by a Partially Ordered Crystal. Part I

Takeo MATSUBARA, Physical Institute, Osaka University

A general theory of the diffraction phenomena of X-rays by a crystal having irregularities of its atomic arrangements has been developed. First, the intensity formula was written as a sum of three terms, having distinct meanings: the first term represents a normal Laue pattern, the second a diffuse pattern similar to that due to a gas, and the third an anomalous Laue pattern. The third term is that which we are most interested in, and is due to the correlations between the irregularities possessed by any two lattice points. It is a function $J(b)$ of the reciprocal lattice vector b , being given by equation (2.8). It can be concluded that the weight of the scattering power for it is in general concentrated near the reciprocal lattice points, so that it gives a diffuse pattern lying near the normal Laue spots. Explicit calculation of $J(b)$ was carried out for two cases: (1) the irregularities are due to lattice vibrations (obtaining Waller's formula in a more exact form) and (2) they are due to the order-disorder arrangements of the atoms in an alloy of the type AB with the simple cubic structure. In the second case, a general formula was first set up, and then Zernike's theory of the propagation of orders was applied to represent it in a more closed form. Some aspects of the intensity of the anomalous scattering were discussed in connection with the change of the degree of orders.

1. 緒 論

理想的に規則正しい構造を持った結晶は、それによつてX線を廻折させる時、正常なラウエ廻折像を興えるが、結晶構造に不規則性が含まれて居れば、この正常なラウエ廻折像の他に異常ラウエ斑点或いは散漫散乱が観測される。最近漸くこの異常ラウエ斑点乃至散漫散乱が注目される様になつて來たが、結晶の動的な状態を知る一つの有力な手がかりを興えると言う点において結晶に関する諸現象の今後の探求に益々その重

要性を増すものと信ぜられる。本論文はその理論的概観を興えんとするものである。

結晶構造の不規則性及び揺動的現象には原因を異にする種々の型が存在するが、その主要なものを列挙すれば次の如くである。

- (1) 結晶格子の熱振動
- (2) 合金系に於ける原子配列の乱れ
- (3) 結晶内分子の自由廻轉又は束縛廻轉
- (4) 結晶構成子の方向配置の不規則性

* 本研究は阪大理学部仁田研究室において多くの有機化合物結晶につき観測された著しい散漫散乱に対し、その理論的解釈を興える意図のもとに、昭和21年春よりはじめられ、翌年秋までに路々完了した。その要旨は既に昭和22年5月の日本物理学会年会及び同年11月の物性論分科会に於て発表されたものである。

尙戦時中アメリカで出版された

Zachariasen: *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. 213 (1945).

の中に同じ問題が議論されているが、本論文の様な具体的な計算は全然行われていない。

(5) 格子缺陷

(6) 限外顕微鏡的な双晶集合体又は多相集合体

この様な結晶構造の不規則性に基づくX線の散乱散乱について、各場合場合に共通な様相及び特異な様相を知り、観測結果から不規則性について一体どれだけのことを知り得るかを明かにしておくことは重要であらう。

2. 一般的な注意

単色平面X線波が単結晶に入射するものとしてその波数ベクトルを $\mathbf{k}_0$ とする (波長を λ とすれば $|\mathbf{k}_0| = 1/\lambda$)。波数ベクトル $\mathbf{k}$ で与えられる方向への散乱X線波の振幅は、以下の議論に重要でない因子を省くと次の $F(\mathbf{b})$ に比例する:

$$F(\mathbf{b}) = \int_{\text{crystal}} \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r})} d\mathbf{v}. \quad (2.1)$$

ここに $\mathbf{b} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, $\rho(\mathbf{r})$ は位置ベクトル $\mathbf{r}$ で与えられる点の電子密度である。積分は結晶全体にわたつて行うのであるが、これを分割して理想的格子を作る N 個の同じ形の単位格子胞内の積分の和とすることが出来る。但し理想的結晶でないものを問題にしようとするのであるから、 N 個の積分は一般に等しくなく又時間と共に不断に変化する場合も考えなければならない。単位格子胞に番号をつけて $l=0, 1, 2, \dots, N-1$ とし、夫々の位置ベクトルを $\mathbf{r}_l$ 、又

$$f_l(\mathbf{b}) = \int_{\text{unit cell}} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_l) e^{-2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r})} d\mathbf{v} \quad (2.2)$$

とおけば (1) は次の如くなる:

$$F(\mathbf{b}) = \sum_{l=0}^{N-1} f_l(\mathbf{b}) e^{-2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r}_l)}. \quad (2.2_1)$$

$f_l(\mathbf{b})$ が時間と共に変化する場合にも、その変化はX線の振動週期に比べると大抵遙かにゆるやかであるから、瞬間瞬間 $f_l(\mathbf{b})$ は一定として (2₁) により散乱強度を定めてよい:

$$|F(\mathbf{b})|^2 = \sum_{l=0}^{N-1} \sum_{k=0}^{N-1} f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) e^{2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r}_{kl})} \quad (2.3)$$

但し $\mathbf{r}_{kl} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l$, * は複素共軛量を表わす。実際に観測される散乱強度は (3) の $|F(\mathbf{b})|^2$ を長時間にわたつて平均した値に比例する。我々はこの長時間平均が位相空間内における統計力学的平均でおきかえられるものと假定する。格子の熱振動、結晶内分子の廻轉、或いは合金における原子分布の秩序無秩序の問題等ではこの種の平均を問題にすることになるが、勿論すべての場合がこの様にして扱われるわけではない。

例へば與えられた結晶が何らかの原因により一定の不

規則性を内蔵する時、 $f_l(\mathbf{b})$ はそのために各格子胞によつて種々の値を取るわけであるが、その取り得る値の分布について全然無知の場合がある。この様な場合には、むしろ実験的に知られる $|F(\mathbf{b})|^2$ からその分布を探らなければならない。とにかく我々は各場合に應じて $|F(\mathbf{b})|^2$ に関する適当な統計集團を考え、実験される $|F(\mathbf{b})|_{\text{obs}}^2$ はこの統計集團について、平均を取つたものに等しいと考えることにする。そして不規則性の原因によつて統計集團が定まるか——例えば格子振動が乱れの原因であれば、結晶の格子振動に対する Gibbs のカノニカル集團を取り、此の集團につき平均する——又は統計集團によつて不規則性が特徴づけられるものとしよう。このことを次の様に書く:

$$|F(\mathbf{b})|_{\text{obs}}^2 = \langle |F(\mathbf{b})|^2 \rangle = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} \langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle e^{2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r}_{kl})}. \quad (2.3_1)$$

この式の中で $\langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle$ は一般に k 格子胞と l 格子胞の相対位置 $\mathbf{r}_{kl} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l$ に関係すると考えられるから、 $|\mathbf{r}_{kl}|$ が大きくなればなる程二つの格子胞間の相関関係はなくなるから、

$$\lim_{|\mathbf{r}_{kl}| \rightarrow \infty} \langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle = \langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle \quad (2.4)$$

とおいて

$$\langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle = \langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle + \sigma(\mathbf{r}_{kl}) \quad (2.4_1)$$

の如く表わし、第二項を簡単に「相関による項」と呼ぶことにする。すると (3₁) は書改めて次の三項の和とすることが出来る:

$$\begin{aligned} \langle |F(\mathbf{b})|^2 \rangle &= \langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} e^{2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r}_{kl})} \\ &\quad + N \langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle \sum_{k=0}^{N-1} \langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle \\ &\quad + \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} \sigma(\mathbf{r}_{kl}) e^{2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r}_{kl})} \end{aligned} \quad (2.5)$$

右辺の第一項は (4₁) の第一項から生じ “平均された” 理想的格子に基づく散乱強度である。第二項は (3₁) の和の中 $k=l$ の項から特に生ずる部分であり、第三項が “相関による項” である。そしてこれらの各項が夫々正常ラウエ斑点、散乱散乱、異常ラウエ斑点を興えるものであることは次のように容易に知れる。

即ち (5) 式を逆格子空間における散乱能の重畳分布を興えるものとする。逆格子空間の原点 O に向つてベクトル $\mathbf{k}_0$ を引き、更にその $\mathbf{k}_0$ の基点からベクトル $\mathbf{k}$ を画くと、 O と $\mathbf{k}$ ベクトルの先端を結ぶベクトル $\mathbf{b} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ の位置には丁度 (5) で與えられるだけの重畳で $\mathbf{k}$ 方向への散乱強度が漸進する (第1図)。今理想的格子の単位格子胞をきめる基本ベクトルを $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$,

第1図 逆格子空間における散乱強度の重畳分布。黒点は逆格子点に集中した重畳、小円は乱れによつて重畳分布のひろがつた範囲を示す。この図では2個のラウエ斑点と6個の異常ラウエ斑点が現われている。

Fig. 1. A section of the reciprocal lattice space. A great circle is the reflection sphere, and the reciprocal lattice points are shown by black points; the weight of the diffuse scattering power concentrates about each of the latter. Small circles represent these regions of this concentration. For the example given in this figure two normal Laue spots and six anomalous Laue spots appear.

a_3 , とし、体積 $[a_1 a_2 a_3]$ の単位格子胞が a_1 方向に N_1 個, a_2 方向に N_2 個, a_3 方向に N_3 個, 合計 $N = N_1 N_2 N_3$ 個つまかさなつて結晶をつくっているものとすれば, (5) 式の第一項は次のラウエの函数に比例する:

$$\sum_k \sum_l e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} = \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 N_i \pi(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_i)}{\sin^2 \pi(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_i)} = L(\mathbf{b}) \quad (2.6)$$

この函数はラウエの条件:

$$A_i = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_i) = h_i \quad (2.7)$$

h_i は整数, $i=1, 2, 3$

をみたす時, 或いは逆格子ベクトルで言えば

$$\mathbf{b} = \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3) = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.7_1)$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}$$

で與えられる逆格子点 $\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ を $\mathbf{b}$ ベクトルが指す時にのみ大きい値 N^2 を取り, それ以外の $\mathbf{b}$ に対して殆んど 0 である。即ち $\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ に集中した重畳を與え, (7) の条件をみたす方向のみにラウエ斑点を得る。(5) の第二項は一般に $\mathbf{b}$ の函数としてゆるやかに変化し, 逆格子空間内にひろがつた分布をする。特に異常ラウエ斑点のは $f(\mathbf{b})$ が $|\mathbf{b}|$ のみに関係する時で, この時

には $\mathbf{k}_0$ ベクトルを軸として $|\mathbf{b}|$ で定まる半頂角をはさむ円錐上にある $\mathbf{k}$ ベクトルの方向にはすべて同一強度で散乱され, 円環状の散乱散乱が結果する。(5) 式の第三項を $f(\mathbf{b})$ と書けば, 相関による項 $\sigma(\mathbf{r}_{kl})$ は二つの格子点の相対位置のみに関係すると見てよいから二重級数の和の一方は近似的に省けて k, l の一方を原点に固定した時の和の N 倍としてよい:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{b}) &= \sum_k \sum_l \sigma(\mathbf{r}_{kl}) e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} \\ &= N \sum_l \sigma(\mathbf{r}_l) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_l)} \quad (2.8)^* \end{aligned}$$

(8) は $\mathbf{b}$ の函数として (6) よりはやるやかに, (5) の第二項よりははげしく変化し, 一般に逆格子点 $\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ 以外の方向に対しても有限の大きさの寄與をする。即ち異常ラウエ斑点を與えるわけである。

この様に逆格子空間を用いれば結晶構造の乱れによる異常散乱の現象は比較的簡単に理解される。要するに乱れない理想的結晶に対しては逆格子空間における散乱能の重畳の分布は (7) で與えられるとびとびの逆格子点に集中したものになる所を, 乱れが存在するためにこの集中した分布がぼけて, 逆格子点以外にも重畳を生ずるのである。故に構造上の乱れの程度によつてどの様な重畳分布のひろがりを生ずるかを理論的に予想し, 一方実験的には散乱散乱の強度からそのひろがりの程度を測定すれば, 結晶内の構造の乱れを或程度推定し得ることになる。併し $\sigma(\mathbf{r}_{kl})$ を求め, 更に (8) によつて $f(\mathbf{b})$ を計算するということは容易ではない。まとまつた $f(\mathbf{b})$ の表式が得られる具体的な例については後の節にゆずることとし, ここでは (8) について一般的に言える事柄を注意するにとどめよう。 $f(\mathbf{b})$ が逆格子空間内にどの様な重畳の分布を與えるかは大体次の様な考察からその概略をうかがうことが出来る。 $\sigma(\mathbf{r})$ は一般には $\mathbf{b}$ にも関係するが, 多くの場合その変化はゆるやかである** 従つて $f(\mathbf{b})$ の $\mathbf{b}$ に関するこまかい変化は主として $\exp[2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_l)]$ の項から生ずる。 $\exp[2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_l)]$ は $\mathbf{b}$ の週期函数で, $\mathbf{b}$ を $\mathbf{b} + \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ に変えてもその値を変えない。即ちベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, できめられる逆格子空間の単位格子胞を基本領域としてその値を週期的にくりかえす。このことから (8) の和はその振幅をゆるやかに

* こゝで $\sigma(-\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})$ 即ち対称中心の存在を假定した。

** $\sigma(\mathbf{r})$ は $f(\mathbf{b}) = \int_{\text{unit cell}} \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{v}$ を通して $\mathbf{b}$ に依存する。従つて電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が単位格子胞中の狭い領域に集中している様な場合には $\sigma(\mathbf{r})$ は $\mathbf{b}$ の函数として極めてゆるやかに変化する。

変化しながら逆格子空間内で略々周期的に変化する様な函数であることが知れる。ところが(6)で與えられるラウエの函数 $L(\mathbf{b})$ は N^3 に比例するのに $f(\mathbf{b})$ は N に比例するから、異常ラウエ斑点が相当の強度に得られる爲には $\sum_i \sigma(\mathbf{r}_i) e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i)}$ が大きな値になら

なければならない。即ち $f(\mathbf{b})$ の極大値附近が重要な寄與をすることになる。何処に $f(\mathbf{b})$ の極大値が現われるかは $\sigma(\mathbf{r}_i)$ の形が與えられないときまらないが、理想的結晶からの背離が少し時には、当然逆格子点に集中した重價の周囲にわずかにひろがつた重價分布を取るであらうから、 $f(\mathbf{b})$ の極大値は逆格子点にあると見なされる。このことはその乱れの詳細とは無関係に、與えられた結晶によつて與えられた波長のX線を廻折させる時に現われるべき異常ラウエ斑点の大体の位置を知るのに役立つ。即ち第1図の如くOに向つて引いた $\mathbf{k}_0$ ベクトルの根元を中心として半径 $1/\lambda$ の球を画いた時、球上に乗つた逆格子点の方向にラウエ斑点が現われ、球面が逆格子点に最も近い方向に著しい異常ラウエ斑点が現われるのである。

Fourier 級数の逆変換を利用して、実測された $|<f(\mathbf{b})>|^2$ から電子の平均的分布を求めるのと同様にして、 $f(\mathbf{b})$ の実測値から $\sigma(\mathbf{r}_i)$ を求めることは出来ないだらうか。残念ながら $\sigma(\mathbf{r}_i)$ が $\mathbf{r}_i$ のみならず $\mathbf{b}$ にも関係する爲一般には厳密には出来ない。併し後にもその例が出て来るのであるが、 $\sigma(\mathbf{r}_i)$ が $\mathbf{b}$ だけの函数 $g(\mathbf{b})$ と $\mathbf{r}_i$ だけの函数 $\sigma'(\mathbf{r}_i)$ の積に分れ

$$\sigma(\mathbf{b}, \mathbf{r}_i) = g(\mathbf{b}) \sigma'(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

の形になる時には

$$f(\mathbf{b}) / Ng(\mathbf{b}) = \sum_i \sigma(\mathbf{r}_i) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i)} = \Xi(\mathbf{b})$$

は $\mathbf{b}$ の週期函数である。従つて $\mathbf{b}$ の座標を

$$\mathbf{b} = u\mathbf{b}_1 + v\mathbf{b}_2 + w\mathbf{b}_3$$

によつて導入すると

$$f(uvw) / Ng(uvw) = \Xi(uvw)$$

$$= \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} \sigma'(l_1 l_2 l_3) e^{-2\pi i(ul_1 + vl_2 + wl_3)} \quad (10)$$

となり、実験的に $f(uvw)$ 及び $g(uvw)$ を定めることのできれば上式から

$$\sigma'(l_1 l_2 l_3) = \iiint \Xi(uvw) e^{2\pi i(ul_1 + vl_2 + wl_3)} du dv dw \quad (11)$$

によつて $\sigma'(l_1 l_2 l_3)$ を決定することが出来る。

3. 格子振動の影響

結晶格子の熱振動によつて生ずる格子の乱れは散漫散乱の原因としては最も普通のものである。従つて理

論的にも旧くから最近に至るまで多くの學者によつて取扱われ、実験的にも数多く資料があつてよく研究されているが、こゝでは簡単に §2 で述べた見地から眺めなおして見る。簡単のため唯一種の原子が単純格子を作つている場合を考え、原子構造因子を $f(\mathbf{b})$ 、各原子核の平衡位置からの変位を $\mathbf{u}_i (i=0, 1, \dots, N-1)$ とすれば、(2) の $f_i(\mathbf{b})$ は

$$f_i(\mathbf{b}) = f(\mathbf{b}) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_i)} \quad (3.1)$$

で與えられる。Ott⁽²⁾ によれば次の関係が厳密に成立つ

$$\begin{aligned} \langle f_k^*(\mathbf{b}) f_i(\mathbf{b}) \rangle &= |f(\mathbf{b})|^2 \langle e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_k) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_i)} \rangle \\ &= |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} e^{8\pi^2 \langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_k)(\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_i) \rangle} \quad (3.2) \end{aligned}$$

但し

$$M = 8\pi^2 \langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle$$

は Debye-Waller の温度因子である。 $|\mathbf{r}_{ki}| \rightarrow \infty$ と共に $\langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_k)(\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_i) \rangle \rightarrow 0$ となるから、(2.4) で定義される $\sigma(\mathbf{r}_{ki})$ は今の場合

$$\sigma(\mathbf{r}_{ki}) = |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} \{ e^{8\pi^2 \langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_k)(\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_i) \rangle} - 1 \} \quad (3.3)$$

である。ここで基準座標を導入し $\mathbf{u}_k$ を $3N$ 個の基準振動で表わす：

$$\mathbf{u}_k = \sum_{j=1}^3 \sum_{\mathbf{q}} A_j(\mathbf{q}) \mathbf{e}_j(\mathbf{q}) e^{2\pi i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k)} \quad (3.4)$$

但し $\mathbf{q}$ は基準振動の波数ベクトルで、逆格子空間の単位格子胞内に N 個の異なる $\mathbf{q}$ が一様に分布する。且つ $\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ だけ異なる $\mathbf{q}$ は物理的に同一の基準振動を與える。又 $\mathbf{e}_j(\mathbf{q})$ は波数ベクトル $\mathbf{q}$ の基準振動における原子の振動方向を示す単位ベクトルであり、一つの $\mathbf{q}$ に対し三つの異なる互に直交した方向 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ が可能で、これらを $j=1, 2, 3$ で区別する。即ち合計 $3N$ 個の $(j, \mathbf{q})$ で区別される基準振動があり、その振幅が $A_j(\mathbf{q})$ である。(3.3) 中の平均操作は各基準振動につき別々に行えるから計算は簡単になつて、その結果は例えば次の様になる：

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_{ki}) &\equiv 8\pi^2 \langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_k)(\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_i) \rangle \\ &= 8\pi^2 \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}))^2 \rangle e^{2\pi i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ki})} \end{aligned}$$

$$M \equiv 8\pi^2 \langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_k)^2 \rangle = P(\mathbf{0})$$

$$= 8\pi^2 \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}))^2 \rangle$$

もしも $e = 1 + P(\mathbf{r})$ の近似が許されるならば*

* Ott の量子力学的な計算結果によれば、⁽²⁾ $e^{P(\mathbf{r})}$ を $P(\mathbf{r})$ の巾に展開した時の $P(\mathbf{r})$ の高次の項から生ずる散乱は、X線が二種以上の基準振動を同時に、勵起して散乱されることに相当し、それらの散乱強度は非常に小さい。

$$\begin{aligned}
 J(\mathbf{b}) &= \sum_k \sum_l \sigma(\mathbf{r}_{kl}) e^{-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} \\
 &\approx |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} \sum_k \sum_l P(\mathbf{r}_{kl}) e^{-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} \\
 &= 8\pi^2 |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} \sum_j \sum_q \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}))^2 L(\mathbf{b}-\mathbf{q}) \\
 &\quad - |f(\mathbf{b})|^2 (1 - e^{-M}) \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

となる。最後に差引いてある部分は(2.5)式の右辺第二項に相当する。

ここで $L(\mathbf{b}-\mathbf{q})$ と書いたものはラウエの函数(2.6)の $\mathbf{b}$ の代りに $\mathbf{b}-\mathbf{q}$ とおいたものである。これは $\mathbf{b}-\mathbf{q} = \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ を満足する $\mathbf{b}$ に対してのみ大きい値を取り、それ以外は殆んど 0 である。故に(17)の結果を次の様に述べることが出来る：

「與えられた $\mathbf{b}$ 方向へのX線異常散乱強度は

$$\mathbf{b} = \mathbf{q} + \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3) \quad (3.7)$$

の関係によつて定まる格子の基準振動の波数ベクトルを $\mathbf{q}$ とすれば

$$8\pi^2 |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} \sum_{j=1}^3 \{ (\mathbf{b} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}))^2 \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \} \quad (3.8)$$

に比例する。」

($j, \mathbf{q}$) で区別される基準振動の振動数を $\nu_j(\mathbf{q})$ とすれば

$$\begin{aligned}
 \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi^2 m N \nu_j^2(\mathbf{q})} \\
 &\times \left\{ \frac{h \nu_j(\mathbf{q})}{\exp\left(\frac{h \nu_j(\mathbf{q})}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} h \nu_j(\mathbf{q}) \right\} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

で與えられる。(m は原子の質量, T は絶対温度)。 $\mathbf{q} \sim 0$ に対し $\nu(\mathbf{q}) \sim 0$ であるから(3.7), (3.8), (3.9)により $J(\mathbf{b})/|f(\mathbf{b})|^2$ は $\mathbf{q} = 0$ 即ち $\mathbf{b} = \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ に極大を持つ。これは §3 で一般に注意した所である。

$P(\mathbf{r}_{kl})$ 又は $\sigma(\mathbf{r}_{kl})$ が $\mathbf{r}_{kl}$ の函数としてどの様に変化するかを調べることは理論的に興味深いことである。これを厳密に求めることは難しいから、ここでは極度に簡略化した假定の下に大体的様子を調べて見よう。Debye と同様に格子振動を等方連続体の弾性振動によつて近似する。その際簡単のため、弾性波の傳播速度は横波に対しても縦波に対しても同じ値 v を取るものとする。即ち $|\mathbf{q}| = \nu/v$ である。又 $\mathbf{b}$ も $\mathbf{r}_{kl}$ も一つの結晶軸例へば z 軸に平行であるとしその絶対値を夫々 b, r で表わす。 $\mathbf{q}$ 空間の単位格子胞内の和 $\sum_{\mathbf{q}}$ は同体積の球内での積分でおきかえることにすると結局次の如くなる：

$$\begin{aligned}
 P(r) &= \frac{b^2 V}{m v^2} 2\pi k T \\
 &\times \int_0^{\nu_{\max}} d\nu \int_0^\pi d\theta \sin \theta \Phi\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \cos\left(2\pi \frac{r\nu}{v} \cos \theta\right)
 \end{aligned}$$

第2図 高温に対する $P(r)$ の概略曲線, a は格子常数, 破線は $1/r$ の曲線である。

Fig. 2. A sketch of the curve for the $P(r)$ function at a high temperature. a is the lattice constant. The broken curve is $1/r$

ここに

$$\Phi(x) = \left\{ \frac{x}{e^x - 1} + \frac{x}{2} \right\},$$

V は結晶の体積である。0 について積分を行つて次を得る：

$$P(r) = \frac{2b^2 V}{m v^2} \frac{kT}{r} \int_0^{x_m} \left\{ \frac{x}{e^x - 1} + \frac{x}{2} \right\} \frac{\sin \mu x}{x} dx \quad (3.10)$$

$$\mu = \frac{2\pi k T r}{h v}, \quad x_m = \frac{h \nu_{\max}}{k T} = \frac{\Theta_D}{T}$$

第2図には(3.10) から求められる $P(r)$ を r の函数として図示した。この図から結晶内の原子の振動の(2.41)の意味における相関が原子間の距離によつてどの様に移り変わるか大体うかがえるであらう。

4. 合金系における原子配列の乱れに基づく散漫散乱

結晶構造の乱れがたえず熱擾乱を受けつゝ熱的平衡にある場合の散漫散乱の強度式を求めることは全く統計力学の問題である。結晶の乱れの状態を記述するために各単位格子胞の状態を指定する適当な変数 x_l ($l = 0, 1, \dots, N-1$) を導入する。各単位格子胞の散乱能 $f_l(\mathbf{b})$ は x_l の函数である。

$$f_l(\mathbf{b}) = f(\mathbf{b}; x_l)$$

結晶の取り得る一つの状態 $(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ が実現される相対確率を $W(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ とすればこれはボルツマンの定理によつて

$$W(x_0 x_1 \dots x_{N-1}) = \exp[-E(x_0 x_1 \dots x_{N-1})/kT]$$

で與えられる。ここに $E(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ は状態 $(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ の系のエネルギーである。故に §2 において必要であつた平均操作は次の如く書くことが出来る：

$$\begin{aligned}
 \langle f_l^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle &= \frac{\sum_{(x)} W(x_0 x_1 \dots x_{N-1}) f_l^*(x_l) f_l(x_l)}{\sum_{(x)} W(x_0 x_1 \dots x_{N-1})} \quad (4.1) \dots
 \end{aligned}$$

ここに Σ は $(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ の許されるすべての値について和を取ることを意味する。ここで

$$P_{kl}(xx') = \sum_{(x)} W(x_0 \dots x_{N-1}) / \sum W(x_0 \dots x_{N-1})$$

を定義する。(Σ' は $x_k = x$, $x_l = x'$ を残して他の $x_0 x_1 \dots x_{N-1}$ につき和を取ることを意味する。) そうすると (4.1) は

$$\langle f_k^* f_l \rangle = \sum_{x, x'} P_{kl}(xx') f^*(x) f(x') \quad (4.2)$$

となる。 $P_{kl}(xx')$ の物理的意義は k 番目の格子点が x なる状態にあり、 l 番目の格子点が x' なる状態にあることの確率であるが、(4.2) を計算しそれから散漫散乱の強度式 $I(b)$ を求めるにはこの $P_{kl}(xx')$ が二つの格子点のへだたり r_{kl} と共にどのように変化するかを統計力学的に定めなければならない。これは合金における原子配列の秩序無秩序の理論で "propagation of order" の問題として特に最近理論物理学者の注目を浴びているものであり、これについてはいくつかの研究が発表されているけれども実は未だ未解決の問題である。⁽⁴⁾ ここで現在までの所散漫散乱の理論に最も適した形に展開されている Zernike の理論⁽⁴⁾ に従って次の様な簡単な二元合金の例を考えよう：同数個の A, B 二種の原子から成る単純立方格子の合金が、A 原子と B 原子を交互に NaCl 型格子の如く配置した完全秩序の状態から、原子配列の全く乱雑な完全無秩序の状態へ轉移する際、この轉移に伴って起る X 線散乱強度の変化を問題にする。完全秩序の際に A 原子が占める小格子の点を α 席、B 原子が占めるそれを β 席と名づける。

f_A, f_B を夫々 A 原子、B 原子の原子散乱能とし、変数 x_i は i 格子点が A 原子で占められる時 $+1$, B 原子で占められる時 -1 ときめると $f_i(b, +1) = f_A$, $f_i(b, -1) = f_B$; 従つて (4.2) 式は

$$\begin{aligned} \langle f_k^* f_l \rangle &= f_A^2 P_{kl}(1, 1) + f_B^2 P_{kl}(-1, -1) \\ &\quad + f_A f_B (P_{kl}(1, -1) + P_{kl}(-1, 1)) \end{aligned}$$

となる。 $P_{kl}(\pm 1, \pm 1)$ は k, l が α 席か β 席かによつて異なるが、ここでは k と l の相対的位置を一定に保ちながら k を結晶全体に移動させて $P_{kl}(\pm 1, \pm 1)$ の平均をとつたものを改めて $P_{kl}(\pm 1, \pm 1)$ と書くことにする。これは k に無関係であつて、 $k=0$ と置いてもよい。そうすると明らかに

$$P_{kl}(1, 1) + P_{kl}(1, -1) = \frac{1}{2},$$

$$P_{kl}(-1, 1) + P_{kl}(-1, -1) = \frac{1}{2},$$

$$P_{kl}(1, 1) + P_{kl}(-1, 1) = \frac{1}{2},$$

$$P_{kl}(1, -1) + P_{kl}(-1, -1) = \frac{1}{2}.$$

なる関係が成立つから、例えば $P_{kl}(1, 1) = P_{kl}$ を用いて残り三つの P_{kl} を表わすことが出来、それを上式に持込むことにより次式が得られる：

$$\langle f_k^* f_l \rangle = (f_A - f_B)^2 P_{kl} + f_A f_B \quad (4.3)$$

ここで P_{kl} と普通に用いられる order parameter S とは次の様な関係にある。 k 格子点が α 席であつて A 原子で占められている時 (このことは $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} (1+S)$ の確率で起る) l 格子点が A 原子で占められる確率を P_{kl}^α , k 格子点が β 席であつて A 原子で占められている時 (このことは $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} (1-S)$ の確率で起る) l 格子点が A 原子で占められる確率を P_{kl}^β とすれば

$$P_{kl} = \frac{1}{4} (1+S) P_{kl}^\alpha + \frac{1}{4} (1-S) P_{kl}^\beta \quad (4.4)$$

である。而して $|r_{kl}| \rightarrow \infty$ と共に P_{kl}^α の方は $1/(l_1 l_2 l_3)$ 格子点が $k(k_1 k_2 k_3)$ 格子点と同一種類の α 席である時 $\frac{1}{2} (1+S)$, そうでない時 $\frac{1}{2} (1-S)$ に近づき、 P_{kl}^β の方は l 格子点が k 格子点と同じく β 席なら $\frac{1}{2} (1-S)$, そうでなければ $\frac{1}{2} (1+S)$ に近づく。或いはこれをまとめて

$$\left. \begin{aligned} \lim_{|r_{kl}| \rightarrow \infty} P_{kl}^\alpha &= \frac{1}{2} (1 + (-1)^{\varphi_{kl}} S) \\ \lim_{|r_{kl}| \rightarrow \infty} P_{kl}^\beta &= \frac{1}{2} (1 - (-1)^{\varphi_{kl}} S) \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

$\varphi_{kl} = (l_1 - k_1) + (l_2 - k_2) + (l_3 - k_3)$

とも書くことが出来る。故に今

$$\begin{aligned} P_{kl}^\alpha &= \frac{1}{2} \left[1 + (-1)^{\varphi_{kl}} \left\{ S + (1-S) t_{kl}^+ \right\} \right] \\ P_{kl}^\beta &= \frac{1}{2} \left[1 + (-1)^{\varphi_{kl}} \left\{ -S + (1+S) t_{kl}^- \right\} \right] \end{aligned} \quad (4.6)$$

とおけば $\lim_{|r_{kl}| \rightarrow \infty} t_{kl}^\pm = 0$ であつて* (4.3) (4.4) に

よつて $\langle f_k^* f_l \rangle$ は次の如くなる。

$$\begin{aligned} \langle f_k^* f_l \rangle &= \left(\frac{f_A + f_B}{2} \right)^2 + \left(\frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 S^2 (-1)^{\varphi_{kl}} \\ &\quad + \left(\frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 (1-S^2) (-1)^{\varphi_{kl}} \frac{1}{2} (t_{kl}^+ + t_{kl}^-) \end{aligned} \quad (4.7)$$

(4.7) の第三項が §2 の $\sigma(r)$ に相当する項である。

(2.3) 式を用いて $\langle |F(b)|^2 \rangle$ を計算すると、

$$\begin{aligned} \langle |F(b)|^2 \rangle &= \left(\frac{f_A + f_B}{2} \right)^2 L(A_1 A_1 A_3) \\ &\quad + \left(\frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 S^2 L\left(A_1 + \frac{1}{2}, A_2 + \frac{1}{2}, A_3 + \frac{1}{2}\right) + J(b) \end{aligned}$$

の形になる。第一項は逆格子点 $b = B(h_1 h_2 h_3)$ に集

* 尚 $t_{kl}^+ + t_{kl}^- \geq 0$ が期待される。

中した重畳分布で、これは平均の散乱能 $\frac{1}{2}(f_A + f_B)$ を持った原子が単純立方格子に並んだ時の重畳分布に相当する。第二項は $A_i + \frac{1}{2} = h_i$ 即ち $b = B(h_1 + \frac{1}{2},$

$h_2 + \frac{1}{2}, h_3 + \frac{1}{2}) = \sum_{i=1}^3 (h_i + \frac{1}{2}) b_i$ に集中した重畳分布を與え、A, B 原子が long range order S で與えられる秩序正しさでもつて夫々面心立方格子構造をとるために生ずる所謂超格子構造廻折像である。この部分は轉移温度以上で S と共に消滅する。散漫散乱を與える第三項は $(f_{112123} = f_{01}^* + f_{01})$ として)

$$f(b) = N \left(\frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 (1 - S^2) \sum_{112123} t_{112123} e^{-2\pi i \sum_{\nu=1}^3 (A_\nu + \frac{1}{2}) l_\nu} \quad (4.8)$$

と書かれる。 t_{112123} が実数で且つ正であること、及び結晶の対稱性を考慮すれば簡単な計算で

$$f(b) / (f_A - f_B)^2 \text{ が一般に}$$

$$A_\nu + \frac{1}{2} = h_\nu \quad (\text{整数}) \quad \nu = 1, 2, 3.$$

に対して極大値を持つことが示される。即ち

$f(b) / (f_A - f_B)^2$ は丁度超格子が形成される時に逆格子空間に集中した重畳を生ずる

$$b = B(h_1 + \frac{1}{2}, h_2 + \frac{1}{2}, h_3 + \frac{1}{2}) \text{ の所を極大点として}$$

その周囲にひろかつた分布をするのである。この結果は §2 にも一般的に注意した様に当然期待されることである。轉移点以上では $S=0$ であるが局所的秩序が存在する。^{*} 温度の下降に伴つて局所的な規則性が次第に生長して行くにつれて $f(b)$ は逆格子点 $b = B(h_1 + \frac{1}{2}, h_2 + \frac{1}{2}, h_3 + \frac{1}{2})$ に集中し、遂に密集して超格子構造に対応する重畳となる。逆に温度上昇に伴う規則性の破壊と共に密集した超格子構造の重畳は周囲にぼけて行つて $f(b)$ を與えるのである。この様に $f(b)$ は配列の乱れの程度に應じて、従つて温度によつてその分布を変化する。AuCu₃ の場合には電子廻折の実験によつてこのようなことが確かめられている。⁽⁶⁾ この温度変化の様子を知るには t_{112123} が各温度において $(l_1 l_2 l_3)$ に対しどの様に変わるかを調べなければならない。

^{*} 普通に定義されている局所秩序度 σ は最近接原子間の配列秩序度で、我々の記号では

$$\sigma = S^2 + \frac{1}{2} (1 - S^2) (t_{100}^* + t_{100})$$

と表わされる。一般に S が 0 でも t_{112123} は 0 でなく、 t_{112123} は $S=0$ でも $S \neq 0$ でも局所秩序を廣い範囲で與えるパラメタと見做される。

Zernike は原点に A 原子があることを知つてゐる時、 $(l_1 l_2 l_3)$ 格子点が A 原子で占められる確率 P_{112123} を問題にして、 P_{112123} と $(l_1 l_2 l_3)$ 格子に隣接する格子点が A 原子で占められる確率(それを簡単に $P_1 P_2 \dots P_6$ とする)とを結びつける方程式を $P_1, P_2, \dots, P_6$ が互に独立であるという假定の下に導いた。その方程式を適当な境界条件で解けばよいのであるが、 S が一定の温度の函数である時には丁度 (4.5) の条件をみたす解 P_{01}^a, P_{01}^b が存在することが示される。Zernike の基本方程式を (4.6) の関係によつて $t_{01}^{\pm}$ に対する方程式に変換するとそれは次の形になる：

$$\begin{aligned} 32 t_{112123}^{\pm} = & K_1(\pm S) [t_1^{\pm}] \\ & + (1 \pm S) K_2(\pm S) [t_1^{\pm} t_2^{\pm}] \\ & + (1 \pm S)^2 K_3(\pm S) [t_1^{\pm} t_2^{\pm} t_3^{\pm}] \\ & + (1 \pm S)^3 K_4(\pm S) [t_1^{\pm} t_2^{\pm} t_3^{\pm} t_4^{\pm}] \\ & + (1 \pm S)^4 K_5(\pm S) [t_1^{\pm} t_2^{\pm} t_3^{\pm} t_4^{\pm} t_5^{\pm}] \quad (4.9) \end{aligned}$$

ここで t_i は $(l_1 l_2 l_3)$ 格子点に隣接する格子点に対する l を表わし、 $[ ]$ は t の函数のあらゆる組合せについての和を表わす。 $K_n(S)$ は温度のある函数を係数とする S の $(5-n)$ 次の多項式で、例えば $K_1(S)$ は次の形を持つてゐる。

$$K_1(S) = K_1(-S) = a_1 + 10a_3 S^2 + 5a_5 S^4$$

この函数は轉移温度で $(K_1)c = \frac{32}{6}$ 値を取る。我々はここで t_{112123} の解法は問題にせず、唯 $t_1^{\pm}$ が原点から遠ざかるに従ひ速かに 0 に近づくことを假定して $f(b)$ を近似的に求める方法を示すことにする。(4.9) を簡単に次の様に書いておく：

$$32 t_{112123}^{\pm} = K_1(S) \sum_{k=1}^6 t_k^{\pm} + (1 \pm S) N^{\pm 112123} \quad (4.10)$$

$N^{\pm 112123}$ は (4.9) の非線形項をまとめたもので、我々のねらいは、Zernike が示したようにこの項が右辺第一項に比して非常に小さく、 $(l_1 l_2 l_3)$ が原点から遠ざかるに急に 0 になることを利用しようとするのである。 $f(b)$ の計算に必要なのは

$$I_{\pm} = \sum_{112123} t_{112123}^{\pm} e^{-2\pi i \sum_{\nu} (A_\nu + \frac{1}{2}) l_\nu}$$

なる和であるが、(4.10) の兩辺に $\exp(-2\pi i \sum_{\nu} (A_\nu + \frac{1}{2}) l_\nu)$ を乘じ、 $l_1 l_2 l_3$ について加え合はすと近似的に

$$\begin{aligned} 32 I_{\pm} \approx & \left\{ 2K_1(S) \sum_{\nu=1}^3 \cos 2\pi \left(A_\nu + \frac{1}{2} \right) \right\} I_{\pm} \\ & + (1 \pm S) \sum_{l_1 l_2 l_3} N^{\pm 112123} e^{-2\pi i \sum_{\nu} (A_\nu + \frac{1}{2}) l_\nu} \end{aligned}$$

が得られる。これから次を得る：

$$\begin{aligned} I_{\pm} = & \frac{(1 \pm S)}{32 - 2K_1(S) \sum_{\nu} \cos 2\pi (A_\nu + \frac{1}{2})} \\ & \times \left\{ N_{000} + 2N_{100} \sum_{\nu} \cos 2\pi \left(A_\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \right\} \end{aligned}$$

先に述べた理由で右辺 { } 中の級数は相当速かに収斂するであらう。もし最初の二項だけ取つて以下の項を無視することが出来るならば

$$\frac{1}{2} \left\{ (1-S)N_v^+ + (1+S)N_v^- \right\} = N_v \quad \text{と置いて (4.8) より}$$

$$J(\mathbf{b}) = \frac{\frac{N}{4}(1-S^2)(f_A-f_B)^2}{32-2K_1 \sum_v \cos 2\pi \left(A_v + \frac{1}{2} \right)} \times \left[N_{000} + 2N_{100} \sum_v \cos 2\pi \left(A_v + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (4.14)$$

を得る。\$J\$ は \$\sum_{v=1}^3 \cos 2\pi \left(A_v + \frac{1}{2} \right)\$ のみに関係し、予想された如くに \$A_v + \frac{1}{2} = \text{整数}\$ で極大値をもつ。温度変化に利くのは主に分母の \$K_1(S)\$ と \$S\$ である。Zernike に従つてこれらの近似計算を行い、二つの温度に対して \$J(\mathbf{b})/(f_A-f_B)^2 = \text{const.}\$ の等高線を画いたものが第3図である。(4.14) 式で注意すべきは \$J(\mathbf{b})\$ の温度変化が轉移点附近で非常に著しいことである。

第3図 二元合金の場合の逆格子空間における重畳分布、\$J(\mathbf{b})/(f_A-f_B)^2\$ の等高線を示す。中央の座標は \$\mathbf{B} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)\$、ここに極大値を取る。記入した数値は極大値を1とした時の値。右半分は轉移点附近、左半分は高温度に対するもの。

Fig. 3. A set of iso-diffuse surface (\$J(\mathbf{b})/(f_A-f_B)^2 = \text{const.}\$) in a reciprocal unit cell for the diffuse scattering due to an alloy of the AB-type with simple cubic structure. There is a maximum of the weight at the center. The center is the point \$\frac{1}{2}\mathbf{b}_1 + \frac{1}{2}\mathbf{b}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{b}_3\$ of the reciprocal lattice and corresponds to the position of the super-structure lines. The numerical values assigned to the curves are the relative values, taking the maximum value as unity.

Right half: near the transition point.

Left half: at a high temperature above the transition point.

轉移点においては \$6K_1(S)=32\$ が成立つが、これは (4.14) 式が \$A_v + \frac{1}{2} = \text{整数}\$ において \$\infty\$ になることを意味する (勿論 轉移点附近は (4.14) 式はよい近似を與えないが*)。轉移点附近におけるこの様な散漫散乱の異常は既に Landau によつて注意された。(6) もつと一般に言つて、散漫散乱が結晶の相轉移に関連して生ずる時には、轉移点前後において散漫散乱の顯著な変化が期待されるのであるが、このことについては後にふれることにする。尚もう一つ注意したいのは、こゝに述べた例は §2 の終りで論じた \$J(\mathbf{b})\$ の Fourier 逆変換が出来る場合に當ることである。即ち \$J(\mathbf{b})/(f_A-f_B)^2\$ なる量を実験的に測定することが出来れば、それから逆に \$h_1, h_2, h_3\$ を決定することが可能なのである。Wilchinsky が \$\text{Cu}_3\text{Au}\$ 合金について行つた実験は粉末結晶についてであつたが実はこれに相当した事柄なのである。(7)

とにかく以上の取扱いに本質的な仮定は原子間の相互作用が最近接したものとのみに働き、この近接相互作用を通じて生ずる原子配列の相関が余り大きくないということである。この様な仮定の下に得られる結果は、少くとも定性的な議論には充分満足すべき近似を與えると思われるが、次節に於て同じ仮定の下に上述の計算法をもう少し一般化することを試みる。

(未完)

文 献

- (1) シクロヘキサノール、四ニトロメタンの結晶について、小田孜氏が観測した四環状散漫散乱はこの例である。同氏は分子の自由回転を仮定して \$\langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle = \langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle\$ を計算し実験との満足すべき一致を得た。
小田孜: X線 4, 4号, 2. (昭20)
" 5, 1, 2号, 26. (昭23)
- (2) 格子振動による散漫散乱の文献は
三宅静雄: 科学 12, 11, 50 (昭17)
に詳しい。尙戦時中に発表された論文は
松原武生: 科学 18, 194 (昭23)
に一部收められてある。
- (3) H. Ott: *Ann. Phys.* 23, 169 (1935).
- (4) F. Zernike: *Physica* 7, 565 (1940);
E. N. Lasettre & J. P. Howe:
J. Chem. Phys. 9, 747, 801 (1941);
J. Ashkin & W. E. Lamb:
Phys. Rev. 64, 159 (1943).
- (5) L. H. Germer, F. E. Haworth &
J. J. Lander: *Phys. Rev.* 61, 614 (1942).
- (6) L. Landau: *Phys. Zeits. Sowj.*
12, 123 (1939).
- (7) Z. W. Wilchinsky: *Phys. Rev.* 63, 223 (1943);
J. App. Phys. 15, 806 (1944).

* 轉移点前後においては、\$h_1, h_2, h_3\$ の \$l_1, l_2, l_3\$ についての変化が非常にゆるやがで \$\left(\frac{1}{\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2}} \right)^3\$ の形で0になる (4.14) を導くのに用いた仮定がみたされない。