Si の異常分散項の実数部について

加藤範夫, 竹田武弘*

Norio KATO and Takehiro TAKEDA : The Real Part of the Anomalous Dispersion of Si.

The real part of the anomalous dispersion of Si structure factor was measured by means of Pendellösung fringes. The experimental procedures are explained in detail. The tentative results are given for Si 220 reflection in the wavelength range from CuK α to AgK α lines. The results are in accordance with the theory of Cromer and Liberman (J. Chem. Phys., 53, 1891 (1970)). [J. Cryst. Soc. Japan 19, 95 (1977)]

1. ま え が き

近年, 精密構造解析が進むに従い, 結晶構造因子に対し異常分散項の補正を行なうことが重要な課題となっている。いま, ここでは結晶構造因子を

$$F(\mathbf{g}) = F^0 + F' + iF'' \quad (1)$$

と書く。シリコンでは $F' = 8f'$, $F'' = 8f''$ である。 F^0 はトムソン散乱による項で, $F' + iF''$ がここで問題にする補正項である。

異常分散項の虚数部は, 吸収特に Borrmann 吸収に密接に関係している。事実, Borrmann 吸収係数の測定から $F''(\mathbf{g})$ を求め, 分散理論との比較が行なわれている¹⁾。

実数部 F' に関する研究の一つとして, X線干渉計による屈折率の測定がある²⁾。この場合には前方散乱 ($\mathbf{g}=0$) の $F^0 + F'$ が求められる。 $F^0(0) = \sum_i Z_i$ (Z_i は原子番号) であるから, F^0 に関する不確定さがなく, かつ各種の物質について, $F^0 + F'$ の絶対測定ができる。従って, この方法は前方散乱に関する限り, 異常分散理論の検証には有望な実験である。

我々は最近 Pendellösung 縞を用いて Si の $F'(\mathbf{g})$ を波長領域 1.54~0.56Å にわたって測定した。より正確に言えば, 波長 X に対する値と, AgK α_1 線に対する値との差, $(F_X' - F_{Ag}')$ を求めた。この方式を採用した理由は, 実験上 $(F_X' - F_{Ag}')$ が精度よく求められることと, 理論との比較を行なう際に $F^0(\mathbf{g})$ の不確定さから免れることができるためである。

以下に我々の実験の原理と, 実験結果を示す。

2. 測定の原理

X線回折における Pendellösung 縞の強度分布は, 入射線を球面波と仮定すると

$$I_{\parallel, \perp} = A\beta^2 |J_0(\beta\rho \sin \theta_B)|^2 \exp(-\mu_0 \rho / \cos \theta_B) \quad (2)$$

と与えられる³⁾。ここで, $\parallel$ 及び $\perp$ はそれぞれ X 線が反射の面 ($\perp$ 網平面) に平行及び垂直に偏光している場合を示す。なお,

$$\beta = 4\pi(r_c/Kv)(C/\sin 2\theta_B) \operatorname{Re}(F_g F_{-g})^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

* 名古屋大学工学部

ここで用いられる記号はそれぞれ次の意味を持つ。

A : 比例定数

θ_B : ブラッグ角

μ_0 : 線吸収係数

ρ : 入射点より網平面に沿って測られる距離

K : 波数 ($=2\pi/\lambda$; λ : 波長)

r_e : 電子の古典半径

v : 単位胞の体積

C : 偏光因子 ($=1$: $\perp$ 成分; $=\cos 2\theta_B$: $\parallel$ 成分)

なお, J_0 は 0 次のベッセル関数を表す。

通常の実験では自然偏光している X 線が用いられるので, 結晶内に生ずる強度分布は

$$I = \frac{1}{2} (I_{\parallel} + I_{\perp}) \quad (4)$$

と与えられる。X 線回折顕微法のうち, セクション図形は結晶背面にできる強度分布を写真乾板上に投影した図形である。乾板は回折線に垂直に置かれる。従って, 楔型結晶を用いて得られる図形は, 第 1 図に示すように三角形の形をしており, その内部に Pendellösung 縞が双曲線状に現われる。

本実験で用いられる方法は, 基本的には, 構造因子 $|F_g|$ の精密測定の手法と同じである^{4,5)}。この場合, セクション図形の二等分線 y に沿って縞の位置を測る。 y と ρ の間には次のような幾何学的関係が成り立つ。

$$y = y_0 + \rho \Phi(\omega, \theta_B, \alpha) \quad (5)$$

y_0 はセクション図形の頂点の位置である。 Φ は幾何学的因子で, ω はセクション図形の頂角, α は反射ベクトル $\mathbf{g}$ と結晶背面のなす角で対称ラウエの場合 $\alpha=0$ となる。

$I_{\parallel}$ 及び $I_{\perp}$ は, 低次の数本の縞を除き, 十分の精度で等間隔の縞を与える。しかし, 両者の縞間隔が僅かに異なっているため, セクション図形に現われる Pendellösung 縞は一種のビート現象を示す。すなわち縞のコントラストは周期的に低下し, かつ縞が等間隔に現われない⁶⁾。この現象をここでは fading と呼ぶ。この事情があるにもかかわらず, fading 領域を除けば縞は等間隔に現われ, その間隔は ρ の尺度で

$$\Lambda_c^{-1} = 2(r_e/Kv) \cos \theta_B \operatorname{Re}(F_g F_{-g})^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

と与えられる。 Re は実数部を意味する。

(5) 及び (6) 式を結びつけると, n 次の縞の位置は, fading 領域を除き

$$y_n = y_0 + \left(n + \frac{1}{4}\right) \Lambda_c \Phi \quad (7a)$$

と与えられる。() 内に $1/4$ が現われるのはベッセル関数の性質によるもので, ここでは直接問題にしない。 Φ の値が正確に分かれれば $\{y_n\}$ の測定値より最小自乗法で Λ_c を求め,

第 1 図

(6)式より $\text{Re}(F_g F_{-g})^{\frac{1}{2}}$ を決定することができる。これが従来行なわれていた構造因子の精密測定法の原理である。

この場合、測定精度を悪くする原因は次の二つであった。

(1) fading 現象のため、実際の縞の位置は

$$y_n = y_0 + \left\{ \left(n + \frac{1}{4} \right) \Lambda_c + \Delta \rho_n \right\} \Phi \quad (7b)$$

である。 $\Delta \rho_n$ が fading によるずれを表わす。

(2) Φ を十分な精度で定めることが困難である。

今回の実験では(1)に対し次のような取扱いをした。すなわち縞の位置 ρ_n は $\partial I / \partial \rho = 0$ で与えられるから、あらかじめ計算機で

$$x_n = \rho_n / \Lambda_c \quad (8)$$

を求めておく。 x_n の意味は、(7b) 式を (7a) 式の形に書くための $\left(n + \frac{1}{4} \right)$ に相当する数値である。従って、乾板上の縞の位置を

$$y_n = y_0 + x_n \Lambda_c \Phi \quad (9)$$

と書くことができる。最小自乗法を用いれば $\Lambda_c \Phi$ が得られる。

次に(2)の困難に対する取扱いを述べる。一つの結晶に対し相ついで $\text{AgK}\alpha_1$ 線、及び波長 X に対するセクション図形を撮る。以後、両波長に関係した量を添字 Ag 及び X を付して表わす。(6)式より

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{Ag}} / \Lambda_X &= \{ \text{Re}(F_g F_{-g})_X^{\frac{1}{2}} / \text{Re}(F_g F_{-g})_{\text{Ag}}^{\frac{1}{2}} \} \\ &\times \{ (\lambda \cos \theta_B)_X / (\lambda \cos \theta_B)_{\text{Ag}} \} (\Phi_{\text{Ag}} / \Phi_X) \end{aligned} \quad (10)$$

$(\Phi_{\text{Ag}} / \Phi_X)$ は 1 に近い数値であり、かつ実測される量 w によって 10^{-4} 程度の精度で評価できる。

Si の 220 反射に限っていえば、原点を対称中心にとり

$$F(\mathbf{g}) = F^0 + 8(f' + if'') \quad (11)$$

と書くことができる。 f' 及び f'' は Si 原子の異常分散項である。対称中心のある結晶では $F(\mathbf{g}) = F(-\mathbf{g})$ であるから⁷⁾

$$\text{Re}(F_g F_{-g})^{\frac{1}{2}} = F^0 + 8f' \quad (12)$$

となる。また $8f' \ll F^0$ なら

$$(F^0 + 8f')_X / (F^0 + 8f')_{\text{Ag}} \doteq 1 + (8/F^0)(f'_X - f'_{\text{Ag}}) \quad (13)$$

である。(10)、(12)及び(13)式を組合わせると、測定される $(\Lambda_{\text{Ag}} / \Lambda_X)$ より $(f'_X - f'_{\text{Ag}})$ を求めることができる。その精度は Λ_X 、 Λ_{Ag} の測定精度で決まるが Ag 線や Mo 線等の短波長の場合は 5×10^{-3} 程度、 Cu 線等の場合 10^{-2} 程度であった。

3. 結果と討論

Si 220 反射について、波長領域 $\text{CuK}\alpha_1$ (1.54Å) より $\text{RhK}\alpha_1$ (0.61Å) の範囲の波長と $\text{AgK}\alpha_1$ (0.56Å) の組合せに対し得られた $(f'_X - f'_{\text{Ag}})$ の実験結果を第 2 図に示す。横軸は λ_K / λ_X である (λ_K : SiK 吸収端の波長)。曲線は理論値⁸⁻¹⁰⁾を示す。我々の結果は Cromer 及び Liberman (1970) の値に最もよく一致している。Cromer 等の理論はいわゆる“双極子近似”を用いている。すなわち前方散乱についての異常分散項を計算したものである。Wagenfeld

等の理論では四重極近似等の高次の項までとり入れて、角度依存性を論じているが、本実験の精度で問題になる程の効果はない。

異常分散の理論自体を実験的に検証する目的では効果の大きい波長、すなわち吸収端に近い波長で実験することが望ましい。また、測定物質に著しく依存しないという理由から、X線干渉計による測定も利点を持つ。しかし精密構造解析で実際に問題となる波長及び散乱角度領域は本実験で用いられた範囲にある。従ってこの波長及び角度領域で理論との比較を行なうことは有意義であろう。なお本実験では結晶の完全性については十分に吟味したので、

$(F_0 F_{-g})^{\frac{1}{2}}$ の値には不確定要因がない。この点では強度測定から $|F_g|$ を求める通常の方法に勝る。また、

Λ_X/Λ_{Ag} の比をとることによって、化学結合による F^0 の不確定要因からも免れている。

第2図

文 献

- 1) G. Hildebrandt, J. D. Stephenson & H. Wagenfeld : Z. Naturforsch. **28a**, 588 (1973).
- 2) D. C. Creagh & M. Hart : Phys. Stat. Sol. **37**, 753 (1970).
- 3) L. V. Azaroff : *X-Ray Diffraction* McGraw-Hill, New York, Chap. 4 (1974).
- 4) H. Hattori, The late H. Kuriyama, T. Katagawa & N. Kato : J. Phys. Soc. Japan **20**, 988 (1965).
- 5) S. Tanemura & N. Kato : Acta Cryst. **A28**, 69 (1972).
- 6) H. Hattori, The late H. Kuriyama & N. Kato : J. Phys. Soc. Japan **20**, 1047 (1965).
- 7) W. H. Zachariasen : *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover Publications, Inc. New York, (1945), p.137.
- 8) D. T. Cromer : Acta Cryst. **18**, 17 (1965).
- 9) D. T. Cromer & D. Liberman : J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 10) H. Wagenfeld : *Anomalous Scattering*, ed. by S. Ramaseshan & S. C. Abrahams, Munksgaard, Copenhagen (1975), p.13.