

結晶物理学

物性物理学講座

結 晶 物 理 学

編 集

有 山 兼 孝 三 宅 静 雄
茅 誠 司 武 藤 俊 之 助
小 谷 正 雄 永 宮 健 夫

物性物理学講座 5



共立出版株式会社

物性物理学講座 5

©

結 晶 物 理 学

定 価 600 円

昭和 33 年 5 月 5 日 初版 1 刷発行

編 集 者 武 藤 俊 之 助
代 表

発 行 者 南 條 初 五 郎
東京都千代田区神田駿河台 3-9

印 刷 者 平 尾 秀 吉
東京都新宿区市ケ谷本村町 27

印 刷 所 新日本印刷株式会社
東京都新宿区市ケ谷本村町 27

発行所 東京都千代田区 共立出版株式会社 電話東京 29 局 2951~3
神田駿河台 3-9 振替東京 57035

NDC 428.

製本 関山製本社

Printed in Japan

緒 言

すでに半世紀も前、物理学と結晶学の境界領域に、現象理論としてフォークトの有名な著者“*Lehrbuch der Kristallphysik*”で代表されるような一つの完成された体系が、原子論的理論としてボルンなどの格子力学とよばれる、これまたそれ自体完成された体系が現われた。結晶物理学というよび名はこの時代の産物である。しかし、1910年代のラウエの結晶によるX線回折の発見、1920年代の量子力学の発展を経て、結晶の物理学的研究の面目は一新された。結晶が固体一般の正常な状態であるから、現在固体物理学とよばれている大きな研究分野の大部分は、まさに結晶の物理学にほかならないが、これら全体を昔どおりの結晶物理学の名でよぶのは適当でない。結晶物理学という用語は、新しいいろいろの固体物理学の問題に関連して現在もよくもちいられているが、いくぶん限定された意味に使われるのがふつうである。しかし、固体物理学の初章はつねに結晶物理学とよんでおかしくない。それは華やかに花を咲かしている固体物理学に舞台を提供している基礎的部分であるといえる。その意味で、本巻の第1章および第2章にはフォークト流の結晶物理学および固体に重点をおいた熱力学が説かれる。なお第1章の前半には結晶の対称性および格子に関連した数学的事項が説明してある。これらは固体の研究のあらゆる段階で欠くことのできない知識であり、いずれも古典理論ではあるが、それへの深い理解が現在の生きた問題につねに直結するものであることは、第3章の「固体の相転移」においてさらに実感されるであろう。

一方、化学と結晶学の境界領域としての結晶化学はラウエの発見以後面目を一新した結晶学の重要な部分をしめ、すくなくも、結晶化学のなかに結晶学の成果の概観を見ることができる。物理学と化学とは融合されつつあるが、現在でも物質に対する見方は物理学者と化学者とでは同じとはいえない。それゆえ、物理学者もしばしば第4章に説かれる結晶化学の視野に立つことが有用である。第5章で扱われる結晶生長は、結晶学の最も古い問題であって、しかも結晶組

織とも関連して現在の最新の問題の一つであることは興味深い。

終りに、各執筆者の協力により特徴ある一巻ができ上ったことを、編集者の一人として喜ぶたい。

1958 年 4 月

三 宅 静 雄

第5卷 執筆者

第5編 結晶物理学

東京大学物性研究所	三宅 静雄
東京工業大学	高木 豊
大阪大学理学部	桐山 良一
大阪大学理学部	桐山 秀子
小林理学研究所	加藤 範寿

(執筆順)

目 次

第5編 結 晶 物 理 学

第 1 章 結晶の対称性とその諸性質

三 宅 静 雄

1.1 結晶の形態と対称性	1
1.1.1 結晶の形態	1
1.1.2 対称操作, 広義の回転	5
1.1.3 広義回転の合成操作	10
1.1.4 群	12
1.1.5 結晶対称における対称要素, 点群	15
1.1.6 結晶軸, 結晶系	24
1.1.7 対称操作の解析的表現	27
1.2 空間格子	29
1.2.1 結晶の格子構造	29
1.2.2 空間格子	30
1.2.3 空間格子の対称性, ブラヴェーの格子	32
1.2.4 逆格子	36
1.2.5 格子に関する諸数学的關係	40
1.2.6 空間群	46
1.3 結晶の物理的性質と結晶対称	51
1.3.1 物理量	51
1.3.2 対称と物質定数の形式	56
1.3.3 2次テンソル量	61
1.3.4 弾性定数	65
1.3.5 3次テンソル量	71

1・3・6 高次の作用	76
あとがき	80

第 2 章 固体の熱力学

高 木 豊

2・1 序 論	81
2・2 熱力学の第一法則，第二法則	83
2・3 熱平衡の条件	83
2・4 種々の熱力学ポテンシャル	86
2・5 固体の圧縮率	89
2・6 定積熱容量 C_V と定圧熱容量 C_P	94
2・7 断熱可逆変化に伴う温度変化	95
2・8 断熱可逆圧縮の場合の圧縮率	96
2・9 固体の状態方程式	97
2・10 結晶体になされる仕事	104
2・11 結晶体の熱力学	106
2・12 電場がはたらいっている場合の熱力学ポテンシャル	110
2・13 二つの熱容量， C_E と C_P	115
2・14 電気熱量効果	117
2・15 等温誘電率と断熱誘電率	121
2・16 誘電体の状態方程式	122
2・17 電場に対するポテンシャルエネルギーと固体の自由エネルギーとの関係	128
2・18 結晶に電場とストレスの両方がはたらく場合	134
2・19 磁場がはたらいて物質を磁化するときの仕事	136
2・20 磁場がはたらいているときの熱力学ポテンシャル	143
2・21 2種類の熱容量 C_H と C_M ，磁気熱量効果	145
2・22 磁性体の状態方程式	146

2.23 結 び	154
----------------	-----

第 3 章 固相における相転移

高 木 豊

3.1 序 論	155
3.2 相転移の熱力学	157
3.3 合金における規則—不規則転移	162
3.3.1 長範囲規則度 S についての Bragg-Williams の理論	166
3.3.2 短範囲規則度と Bethe の理論	171
3.3.2 順列組合せの方法, 擬化学平衡の方法	176
3.3.4 1 次の相転移の温度履歴	177
3.3.5 antiphase domain	179
3.4 合金の相図, 析出	181
3.4.1 基礎式	181
3.4.2 計算された種々の相図	183
3.4.3 析出の遅滞, その他	188
3.5 強誘電体と反強誘電体	190
3.5.1 磷酸カリ	190
3.5.2 チタン酸バリウム	196
3.5.3 ジルコン酸鉛	200
3.5.4 ロッシェル塩	201
3.6 結 び	203
参考書	204

第 4 章 結 晶 の 化 学

桐山良一・桐山秀子

4.1 パッキングの概念	205
4.1.1 パッキングと化学結合	205

4.1.2	粒子半径	209
4.1.3	結晶化学の法則	215
4.2	主な結晶構造	218
4.2.1	元 素	218
4.2.2	かんたんな化合物	221
4.2.3	複雑な化合物	231
4.2.4	錯化合物	242
4.2.5	縮合酸	247
4.3	多 形	256
4.3.1	多形現象	256
4.3.2	多形転移の難易	262
4.3.3	多形と双晶	265
4.3.4	非晶質	266
4.4	同 形	268
4.4.1	同形現象	268
4.4.2	混 晶	271
4.4.3	類質類形	275
	あとがき	278
	参考書	280

第 5 章 結晶成長と結晶組織

加 藤 範 夫

5. 1	前置き	281
5. 2	結晶生長に関する古典的研究	282
5. 2.1	結晶外形のエネルギー的考察	282
5. 2.2	安定結晶の大きさ（外形効果）	283
5. 2.3	拡散効果	284
5. 3	樹枝状の結晶の生長	285

5. 3.1 Papapetrou の仕事	286
5. 3.2 溶融金属からの生長	290
5. 4 Kossel 結晶	291
5. 4.1 Kossel 結晶の静的挙動	292
5. 4.2 Kossel 表面上の動的挙動	293
5.5 不完全結晶からの結晶生長	296
5. 5.1 Frank らの理論	296
5. 5.2 観察事実	298
5. 5.3 Frank 理論の適用限界	299
5. 6 針状結晶	300
5. 6.1 針状結晶の各種, 猫のひげ(Whisker)	300
5. 6.2 Whisker の説明	301
5. 6.3 水溶液から生長する結晶の Whisker	302
5. 6.4 Whisker の機械的性質	303
5. 7 結晶組織の研究の概観	304
5. 8 理想的完全結晶	306
5. 8.1 結晶が十分に小さい場合	306
5. 8.2 十分に大きい結晶の場合	307
5. 8.3 X線回折による研究	308
5. 9 僅かに不完全な結晶	310
5.10 転位を見ること	313
5.10.1 腐蝕法	313
5.10.2 現象法	314
5.10.3 電子顕微鏡による方法	314
5.10.4 Müller のイオン顕微鏡	316
5.10.5 最近の研究	316
5.11 X線による研究手段	317
5.11.1 複結晶スペクトロメーター	317

5.11.2	X線回折顕微鏡法	317
5.11.3	集中 Laue 法	318
5.11.4	集中X線法	318
5.11.5	Warren-Averbach の方法	319
5.11.6	Micro-beam 法	320
5.12	転位の分布と密度に関する研究	320
5.12.1	無秩序な分布	321
5.12.2	小角粒界	321
5.12.3	転位の網目構造及び cell 構造	326
5.12.4	その他の転位の配列	327
5.12.5	結晶内転位密度	328
5.13	加工を施した結晶組織及び焼鈍した組織	330
5.13.1	一様に撓めた場合	330
5.13.2	伸張変形の場合	330
5.13.3	圧延加工による結晶組織	332
5.13.4	焼鈍後の組織	332
5.13.5	多結晶組織の研究	333
索引		1~6

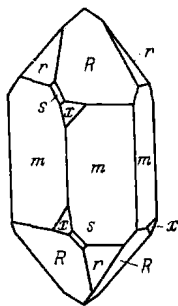
第 5 編 結 晶 物 理 学

第 1 章 結晶の対称性とその諸性質

1・1 結晶の形態と対称性

1・1・1 結晶の形態 結晶 (crystal) の語源はギリシャに由来する。それは透明な固体、特に氷のことを意味していた。当時ギリシャにガラスがあったかどうかを筆者は知らないが、氷以外の透明な固体としては、とにかく水晶その他の結晶が卑近な物質である。ギリシャ人は水晶を本質的に氷と同じものと考え、氷が山中で固まった形と思っていた。それゆえ、結晶は氷または水晶のことを意味していたもののようである。水晶以外の結晶を特に水晶と区別して考えなかったのであろう。現在でも水晶のことを rock crystal, Bergkristall などというのは、以上のような由来によると思われる。このように、古くから水晶が代表的結晶として知られていたから、ここで特に水晶の形態を取りあげて見よう。図 1・1 は水晶の代表的な形を示す。ローマ字

は面を区別する符号である。水晶の形は産地、生成条件でさまざまであって、たとえば六角柱の切口は正六角形に近いものから、それがつぶれた形のものまでいろいろある。しかし、相隣る面の間の角は、どの試料についても常に 60° に等しい。他の面間の角についても同様で、例えば $\angle mr = 38^\circ 18'$, $\angle RR = 46^\circ 16'$ である。むしろ



角の測定精度は面の良否によってちがうが、面間の角の 図 1・1 水晶の外形
一定性は大体 $1'$ くらいの精度で確かめられる。すなわち、ある種類の結晶については、大きさはもちろん形もきまっていないが、面と相対的方位はつねに一定である。この事実はひろく多くの天然鉱物に対する面角の測定によってすでに 17~8 世紀に確認された法則であってこれを面角一定の法則 (law of constant facial angles) という。

以上のように、ある種類の結晶の外形を特徴づけるのは結晶面の方位、したがってそれらの法線の方である。そこで、いまある半径たとえば長さ1の半径の球をえがき、その中心から各結晶面の法線に平行にひいた射線が球面を切

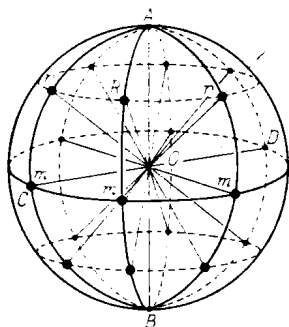


図 1-2 水晶柱に対する極点

る点を球面上に記入すれば、これら球面上の点配列が結晶の外形を代表することになる。

このような図形を極点図 (pole figure) という。図 1-2 には水晶について、小さい面を省略し、6 角柱面 m と錐面 r, R だけを考えたときの極点図を示す。

この図でまず気がつくのは、極点をいくつか乗せているような大円がえがけるということ

とである。一つの大円に乗っている極点に対応する結晶面を、共通の晶帯 (zone) に属するという。ある晶帯に対応する大円の法線の方を晶帯軸 (zone axis) という。晶帯軸が結局ある二つの結晶面の交線すなわち結晶の稜 (crystal edge) に平行な方向であることはあきらかである。

二つの結晶面 (二つの極点) が与えられると、これらが属する晶帯 (大円) がきまる。一方、一つの極点は同時にいくつかの晶帯に属し、一般に二つの晶帯によって一つの結晶面の方向がきまる。それゆえ、各結晶面の法線に平行な射線によって求めた極点図の代りに、稜 (晶帯軸) に平行な射線と球の交わりによって得られる図形をもって、結晶形を代表することもできる。

さて、一般に x, y, z 座標 (斜交軸であつてよい) によって、原点を通る平面を

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 0 \quad (1.1)$$

と表わすことができる。右辺を 0 のかわりに、ある有限な数に置けば (1.1) の面に平行な他の平面が得られる。 a, b, c はいうまでもなくそれぞれ式の右辺を 1 とおいて得られる平面が x, y, z 軸を切る長さである。いま (1.1) と同

様の表現を結晶面に適用するとき、座標軸の取りかた、および長さの単位についてつぎのような約束をすることによって、各面の表現がきわめて簡単化される。

まず、 x, y, z 軸をたがいに平行でない 3 個の晶帯軸の方向に取る。いいかえると、一平面上にない 3 本の稜を**結晶軸**に取る。つぎに、ある適当な 3 個の定数 a_0, b_0, c_0 をえらぶ。こうすることによって、結晶の外形に現われうるすべての結晶面が、たがいに簡単な有理数の比にある数 h, k, l をもちいて

$$\frac{h}{a_0}x + \frac{k}{b_0}y + \frac{l}{c_0}z = 0 \quad (1.2)$$

で表現される。これは多くの結晶の面角の測定から帰納された経験法則であつて、これを結晶面に関する**有理面指数の法則**(law of rational facial-indices)という。ところで、いまは各面の方位だけが問題であるから、定数 a_0, b_0, c_0 はそれらの比 $a_0 : b_0 : c_0$ だけに意味がある。また、もし h, k, l の全部または一部が分数である場合には、これらに分母の最小公倍数をかけて整数にしておくことは何らさしつかえない。したがって、 h, k, l はたがいに簡単な整数比をなす数であるといいかえてもよい。

上の説明を逆にいえばつぎのようにも表現できる。すなわち一般に、任意の結晶軸について、結晶に属するすべての結晶面を、簡単な比をなす整数 h, k, l をもちいて (1.2) の表現で与えることができるような、一定比の定数 a_0, b_0, c_0 を、えらぶことが可能である。比 $a_0 : b_0 : c_0$ を**軸比**(axial ratio)といい、結晶の種類と、えらんだ結晶軸によってきまった値をもつ。

そこで、各結晶面を 3 個の整数 h, k, l で指定することができる。ただし比 $h : k : l$ のみに意味があるので、もし公約数を含んでいるなら、最大公約数で割って得られる公約数を含まない整数の組をもちいるのが、もっとも簡単である。これらをかっこでくくった形 (hkl) によって各結晶面の方位を表現する。 h, k, l の組を**ミラーの面指数**(Miller index)という。なお後に、特に h, k, l が公約数を含まないことを明らかにするため、これらを h^*, k^*, l^* と書くことがある。面の法線の方向余弦が $h^*/a_0 : k^*/b_0 : l^*/c_0$ に比例することはいうま

でもない。

ここで少しく、簡単な幾何学的事項についてのべよう。さきにのべたように、晶帯軸は稜に平行な方向、すなわち二つの結晶面の交線の方向である。二つの結晶面 $(h_1k_1l_1)$ と $(h_2k_2l_2)$ があるとき、

$$\frac{h_1}{a_0}x + \frac{k_1}{b_0}y + \frac{l_1}{c_0}z = 0$$

$$\frac{h_2}{a_0}x + \frac{k_2}{b_0}y + \frac{l_2}{c_0}z = 0$$

の2式を満足する空間の点は

$$\frac{x}{a_0(k_1l_2 - l_1k_2)} = \frac{y}{b_0(l_1h_2 - h_1l_2)} = \frac{z}{c_0(h_1k_2 - k_1h_2)}$$

与えられる直線上にあることはあきらかである。いま x, y, z 軸方向の単位ベクトルを i, j, k とすれば、直線上の点は

$$r = ua_0i + vb_0j + wc_0k \quad (1.3)$$

$$u = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}, \quad v = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix}, \quad w = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

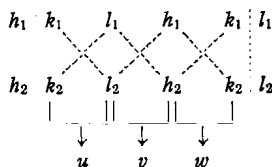
与えられる。これからわかる重要な事実は、晶帯軸の方向余絛が結晶面と同様に 3 個の整数 u, v, w で指定できることである。このように、結晶面に関する有理指数の法則の必然的結果として、同様の法則が晶帯軸に対しても成立するのである。

3 個の整数の組 u, v, w できめられる晶帯軸を $[uvw]$ で表わす。なるべくこれらの整数が公約数を含まないものにしておくことは、結晶面についての場合と同様である。

二つの結晶面によってきまる晶帯軸の指数を算出するには、つぎのような方式をおぼえておくのが便利である。関係する二つの結晶面の指数をそれぞれ 2 回

$$\begin{array}{cccccc} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \end{array}$$

のように書きならべ、両端を落して、上下の指数に対し、つぎのような組によって行列式をつくればよい。



まえに、二つの晶帯によって一つの結晶面がきまることがをのべた。[$u_1v_1w_1$], [$u_2v_2w_2$] の指数によって与えられる二つの晶帯軸があるとき、これらが決定する結晶面の指数 h, k, l は

$$h = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix}, \quad k = \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix}, \quad l = \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

で与えられる。すなわち、二つの晶帯軸から結晶面のみちびく方法は、二つの結晶面からの晶帯軸のみちびき方とまったく相似である。(1.5) の関係の証明はここではやらないが、§ 1.2.4 における説明によってあきらかになるように、晶帯軸と結晶面との間には相反的な関係がある。

晶帯軸 [uvw] とこれに属する結晶面 (hkl) の法線とは直角であるから

$$hu + kv + lw = 0$$

の関係がある。

この節で、面角一定の法則と、有理面指数の法則をさりげなく説明したが、これらが多くの実測によって裏づけられた確固たる経験法則であることを忘れてはならない。面角一定の法則は最初ステンソン (N. Stenson) が水晶について見だし (1669)、これが結晶一般に拡張し得る法則であることをド・リール (R. De L'Isle) が確認した (1783)。また、有理面指数の法則はアユイ (R. J. Haüy) が提唱し、同時にこの法則から結晶の格子構造を洞察したのであった (1782)。

1.1.2 対称操作、広義の回転 結晶の外形がある規則正しさをもっているのは、単にそれが平面の組でかこまれていることのためでなく、それらの平面の配置がある対称性をもっているためである。前節でのべたように、結晶の外形は極点図によって代表されるから、いまかりに図 1.2 に着目しよう。

この図形は AB を軸として 60° 回転しても、もとどおりである*。同じく、

* 図 1.1 の水晶の外形はこの回転によって不変でなく、 120° の回転でもとにもどる。図 1.2 では s, x などの小さい面が省略されていることに注意せよ。