

金属合金 Fermi 面形状の  
三次元電子運動量密度再構成法による研究  
ーコンプトン散乱応用ー

松本 勲 博士(理学)

総合研究大学院大学  
数物科学研究科 放射光科学専攻

平成 11 年度 (1999)

# 要旨

本研究の成果は以下のように要約できる。

1. 測定したコンプトンプロファイルからフーリエ変換法を用いて三次元電子運動量密度分布を再構成する方法を実用化した。これにより、dHvA(ド・ハース-ファン・アルフェン効果)などの長い電子の平均自由行程を前提とするこれまでの実験手段では原理的に観測が不可能であった不規則合金の Fermi 面の形状をコンプトン散乱法から定量的に決定することを初めて可能にした。また、コンプトン散乱法が合金の物性研究の有力な手段となったばかりでなく、合金系材料設計開発のための基礎データを提供する有力な手段となり得た。実用化にあたって特に留意した点は、使用するコンプトンプロファイルの数、内挿法、フーリエ変換の際に必ず現れる高周波成分のフィルタリングとフェルミ面の微細構造の再現性への最適化である。
2. Cu-27.5at%Pd 合金の Fermi 面の形状を実験的に求めることに成功した。Cu-Pd 合金は、その組成比と温度をパラメータにして種々の構造相変態を示す。その構造に関しては、X 線・電子線回折手法によって求められ、その結果、その様な構造相変態の原動力は Fermi 面のネスティングによる電子論的なエネルギーの減少であろうということが 1960 年代に理論的に予想されていた。したがって、Fermi 面の形状は Cu-Pd 合金の相変態を理解する上で極めて重要な物理量である。しかし、実験的な困難さから、この Fermi 面形状の直接測定は行われていなかった。本研究で決定した Fermi 面形状は、従来理論的に予想されていたものとほぼ一致することを実験的に初めて明らかにした。
3. Al 合金が製造されるようになって以来の研究課題である Al の排他性の原因、つまり Al 合金の  $\alpha$  相の安定性について、Fermi 面の形状がその原因の一つではないかという観点から、Al-3at%Li 合金の Fermi 面の形状をコンプトンプロファイルの測定と 2 次元再構成法から求めた。その結果、Fermi 面の形状に  $\alpha$  相の不安定性を引き起こす原因となるような異常が認められないことを確認した。

本論文の構成は以下の通りである。

第一章では、バンド計算と Fermi 面について簡単に触れる。また、Fermi 面が物性にどのように関与しているのかについて述べる。さらに、Fermi 面を観測するための手段、ここでは、dHvA、角度分解光電子分光、そして、本研究に深い関わり合いを持つコンプトン散乱法、陽電子消滅輻射二次元角相関法の各観測方法について、これらを考察し、本研究における観測方法としてなぜコンプトン散乱法を選択したかについて述べる。

次に本研究の主題である短距離秩序の出現および規則-不規則合金における Fermi 面の形状について説明する。研究対象として選択した Cu-Pd 合金、Al-Li 合金について、各相図、過去の報告・実験等によって、これまでに明らかにされている点、不明な点、不明瞭な点などについて検証していく。最後に、各合金に関して、本研究は何を目的として、何を観測していきたいのかについて述べる。

第二章では、コンプトン散乱の原理について概略を述べ、次に、コンプトンプロファイルから Fermi 面を観測するために行う電子運動量密度分布の再構成法について、その原理とメカニズムの説明を行う。加えて、電子運動量密度分布という量から  $k$ -空間の占有関数への変換を行う LCW 法を紹介する。最後に、実験データの誤差が三次元運動量密度分布の再構成法過程においてどのように伝播し、それが再構成分布にどの程度の影響をもたらすかを導出するアルゴリズムを述べる。

第三章では、KEK PF-AR NE1A に設置されている高分解能コンプトンスペクトロメータについて簡単に説明する。検出器にはイメージングプレート (IP) を利用している。ここでは、この IP のデータ解析方法について詳しく説明を行い、データ解析における注意点等を述べる。

第四章では、三次元電子運動量密度再構成法について、これをアプリケーションとして確立した過程を詳述する。第二章で三次元電子運動量密度再構成法の概略を述べるが、現実には三次元電子運動量密度再構成法を利用して Fermi 面形状を求めるためには種々のパラメータの最適化が重要である。ここでは、三次元再構成法において重要な位置を占める内挿法やフィルタリングについて、幾つかの方法あるいはフィルタ関数等をパラメータにして、その最適条件の構築について述べる。そして、本研究で確立させた三次元再構成法が実際に有効であることを示すために、バンド計算によって計算された pure Cu のコンプトンプロファイルを用いて、三次元運動量密度分布を再構成し、結果を考察する。

第五章は、Cu-Pd 合金のコンプトン散乱実験結果から得られた再構成結果と Fermi 面を示す。短距離秩序の出現と規則-不規則変態が Fermi 面の構造に起因しているとい

う理論を検証し、過去に行われた報告・実験等との差異の原因を検討する。

第六章は、Al-Li 合金のコンプトン散乱実験結果、および二次元再構成分布の結果を示す。これらの結果を理論計算結果とともに比較し、検討を行う。

第七章は、本論文のまとめおよび今後の展開について述べる。

# 目次

要旨	i
第1章 はじめに	1
1.1 バンド理論と金属合金の Fermi 面	1
1.1.1 多電子系	2
1.1.2 バンド計算法	4
1.1.3 Fermi 面と物性	6
1.2 Fermi 面観測の実験手段	7
1.2.1 ド・ハース-ファン・アルフェン効果	8
1.2.2 角度分解光電子分光法	8
1.2.3 電子運動量密度の観測	9
1.2.4 各実験手段の金属合金への適応性	11
1.2.5 Fermiology における三次元電子運動量密度 $\rho(\mathbf{p})$ の必要性	12
1.3 構造相変態と Fermi 面のネスティング	14
1.3.1 規則-不規則変態と短距離秩序	14
1.3.2 Cu-Pd 合金	17
1.3.3 Al-Li 合金	23
1.4 本研究の目的	24
1.4.1 三次元電子運動量密度再構成法の確立	24
1.4.2 Cu-Pd 合金の Fermi 面形状測定	24
1.4.3 Al-Li 合金の Fermi 面形状測定	24
第2章 解析理論	26
2.1 コンプトン散乱	26
2.2 コンプトンプロファイル	28
2.3 電子運動量密度分布 $\rho(\mathbf{p})$ の再構成法	29

2.3.1	三次元電子運動量密度再構成法	30
2.3.2	二次元電子運動量密度再構成法	32
2.4	運動量空間から還元運動量空間への畳み込み	32
2.4.1	三次元 LCW 法	33
2.4.2	二次元 LCW 法	34
2.5	再構成法における誤差伝播	38
2.5.1	物理量における誤差関数	39
2.5.2	誤差伝播	39
<b>第 3 章</b>	<b>高分解能コンプトン散乱実験</b>	<b>41</b>
3.1	測定装置	41
3.2	データ解析	43
3.2.1	イメージングプレート (IP)	43
3.2.2	IP データ読み取り装置 (BAS2000)	44
3.2.3	バックグラウンド処理	46
3.2.4	IP データの校正	47
3.2.5	多重散乱	49
3.2.6	IP データ処理	50
3.2.7	IP の誤差	52
<b>第 4 章</b>	<b>三次元再構成法の確立</b>	<b>54</b>
4.1	三次元内挿法	54
4.2	再構成法とフィルタ関数	58
4.3	Fermi 面の三次元電子運動量密度再構成	62
<b>第 5 章</b>	<b>Cu-Pd 合金の Fermi 面の形状</b>	<b>64</b>
5.1	試料	64
5.2	測定方位	64
5.3	結果	65
5.3.1	三次元電子運動量密度分布	65
5.3.2	Fermi 面の三次元描画	69
5.4	考察	70

<b>第 6 章</b>	<b>Al-Li 合金の Fermi 面の形状</b>	<b>76</b>
6.1	Al-Li 合金 . . . . .	76
6.2	測定方位 . . . . .	77
6.3	再構成分布と Fermi 面 . . . . .	77
6.3.1	二次元電子運動量密度の再構成分布 . . . . .	77
6.3.2	Al-3at%Li 合金の Fermi 面 . . . . .	79
6.4	考察 . . . . .	81
<b>第 7 章</b>	<b>まとめ</b>	<b>83</b>
7.1	結論 . . . . .	83
7.2	今後の展開 . . . . .	84
	<b>謝辞</b>	<b>87</b>
	<b>図目次</b>	<b>89</b>
	<b>参考文献</b>	<b>92</b>
	<b>業績リスト</b>	<b>95</b>

# 第1章 はじめに

## 1.1 バンド理論と金属合金の Fermi 面

この節では Fermi 面を理論的に計算するためのバンド理論に関して、その概略を述べ、最後に Fermi 面と物性との関わりに関して述べる。

固体中の電子状態は孤立した原子の場合と異なり、良く知られているように、バンド構造で記述される。絶対零度において、電子はエネルギー的に低いレベル(バンド)から順に占められていく。その時、電子によって占められている状態の内、最高のエネルギーはフェルミ・エネルギー  $E_F$  と呼んでいる。金属において、 $E(\mathbf{k}) = E_F$  の作る曲面を  $\mathbf{k}$ -空間に描画すると、一つの囲まれた面(球)を形成する。これを Fermi 面という。従って、Fermi 面の形状は、その物質のバンド構造と密接な関係がある。この Fermi 面を形成する  $\mathbf{k}$  を ( $|\mathbf{k}| = k_F$ ) フェルミ波動ベクトルと呼ぶ。最も単純なバンド構造を与える自由電子モデルにおいて、 $E_F$  と  $k_F$  の間には

$$E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m \quad (1.1)$$

の関係がある。

有限温度  $T$  において電子がエネルギー  $E$  を持つ状態を占める確率を与えるフェルミ分布関数は

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-\zeta)/k_B T} + 1} \quad (1.2)$$

である。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\zeta$  は化学ポテンシャルと呼ばれ、ほとんど  $E_F$  に近い値を持つ。絶対零度の場合、上式は

$$f_0(E) = 1 \quad (E < E_F) \quad (1.3)$$

$$f_0(E) = 0 \quad (E > E_F) \quad (1.4)$$

であり、 $E = E_F$  で不連続的に変化する。この分布は、 $E_F$  の近傍で  $k_B T$  程度の温度領域においてだけ、 $f_0(E)$  は 0、1 の間の値を取り得るから、この領域のエネルギーより

低い状態は電子により占められ、高い場合には電子状態は空である。通常融点以下では  $E_F$  は常に  $k_B T$  よりも非常に大きい (数万度) ため、電子分布が変化することのできる領域は Fermi 面近傍だけとなる。それ故、金属に対して外部から電場、磁場が作用した場合、あるいは熱が加えられた場合、それに対して応答することができるのは Fermi 面付近の電子のみということになる。したがって、金属の物性研究において Fermi 面を観測することは非常に重要なことが理解できよう。詳しくは、参照文献 [1]、[2] を見ていただきたい。

### 1.1.1 多電子系

$N$  電子系の基底状態をあらわす波動関数は、 $N$  個のスピン軌道座標を  $\xi_1, \dots, \xi_N$  とした場合、 $\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$  である。一般に多電子系の基底状態の波動関数  $\Psi$  は、完全系を作る任意の 1 電子波動関数系  $\chi(\xi)$  を使用して作られる多電子波動関数  $\Phi_n$  によって

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_n c_n \Phi_n(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (1.5)$$

のように展開される。これを多電子系シュレーディンガー方程式

$$H\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = E\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (1.6)$$

にあてはめ、係数  $c_n$  を求めることができれば、すべての問題が解かれる。しかしながら、固体内の電子密度は  $10^{23}/\text{cm}^3$  ほどであることから、それを解くことは不可能である。結晶中の電子状態を決定するには、多電子系のシュレーディンガー方程式に対して 1 電子近似を当てはめ、1 電子シュレーディンガー方程式にする必要がある。この近似を行うために様々な方法が考えられてきた。以下にそれぞれの方法に関して、その概略を述べる。

## ハートリー・フォック近似

ハートリー・フォック近似の多電子系波動関数は、1 電子エネルギーの低いものから順に 1 電子スピン軌道  $N$  個を使用して作られる行列式

$$\Psi(\xi_1 \dots \xi_N) = \Phi_1(\chi_1 \dots \chi_N; \xi_1 \dots \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\xi_1) & \chi_1(\xi_2) & \dots & \chi_1(\xi_N) \\ \chi_2(\xi_1) & \chi_2(\xi_2) & \dots & \chi_2(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_N(\xi_1) & \chi_N(\xi_2) & \dots & \chi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

で与えられる。この  $\Psi$  は反対称化の要請を満たし、パウリの原理を満たす。また、この行列式はスレーターが見出したものでスレーター行列式と呼ばれている。

スピン軌道  $\chi_i(\xi)$  を決定する方程式は変分原理

$$\delta \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\tau = 0 \quad (1.8)$$

から導かれる。 $N$  電子系のハミルトニアン  $\mathbf{H}$  は原子単位 ( $\hbar = m = c = 1$ ) で表すと

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\nabla_i^2 - \frac{2Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{2}{r_{ij}} \quad (1.9)$$

である。変分法によって得られる方程式は

$$\left\{ -\nabla_1^2 - \frac{2Z}{r_1} + \sum_j \int \frac{2}{r_{12}} |\Psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 dv_2 \right\} \Psi_i(\mathbf{r}_1) - \delta_{m_{sj} m_{si}} \int \frac{2}{r_{12}} \Psi_j^*(\mathbf{r}_2) \Psi_i(\mathbf{r}_2) dv_2 \Psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.10)$$

である。ここで、 $\delta_{m_{sj} m_{si}}$  は、スピン量子数  $m_s$  について着目している電子  $j$  と同じ向きのスピンを持った電子  $i$  を取ることを意味する。これはハートリー・フォック方程式と呼ばれている。

## 局所密度汎関数法

P.Hohenberg と W.Kohn は外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  のなかで、「電子ガスの基底状態のエネルギー  $E$  が電荷密度で一義的に決定され、正しい基底状態の電荷密度に対して  $E$  が最小値をとる汎関数が存在する」ということを証明した。彼らは、その汎関数

$F[\rho(\mathbf{r})]$  を

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho) \quad (1.11)$$

と定義した。ここで、 $T_s[\rho]$  は系の運動エネルギー、第2項は電子間クーロンエネルギー、 $E_{xc}(\rho)$  は交換相関エネルギーである。このとき  $E_{xc}(\rho)$  を求めることができれば、変分法を用いて、1電子シュレーディンガー方程式を得ることができるであろう。

$$\left\{ -\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Kohn と Sham は電子ガス系における交換積分の全エネルギーに対する寄与  $E_{ex}$  について

$$E_{ex}(\rho) = -\frac{1}{2} \rho \cdot 6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} \equiv \rho \varepsilon_{ex}(\rho) \quad (1.13)$$

を導いた。この  $\varepsilon_{ex}(\rho)$  は1電子あたりの交換エネルギーである。これから、Kohn・Sham の交換ポテンシャル  $V_{KS}$

$$V_{KS} = \frac{\partial E_{ex}(\rho)}{\partial \rho} = -\frac{2}{3} \cdot 6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2}{3} V_{SL} \quad (1.14)$$

が導かれる。ここで、 $V_{SL}$  は Slater によって求められた交換ポテンシャルである。

### 1.1.2 バンド計算法

解くべき、1電子シュレーディンガー方程式は

$$\mathbf{H} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}; E) \equiv [-\nabla^2 + V(\mathbf{r})] \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}; E) = E(\mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}; E) \quad (1.15)$$

である。ここで、 $V(\mathbf{r})$  は結晶中の1電子ポテンシャルである。この  $V(\mathbf{r})$  は周期関数であり、格子ベクトル  $\mathbf{R}_n$  に対して、 $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r})$  を満たす。

この1電子シュレーディンガー方程式を解き、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  について固有エネルギー  $E(\mathbf{k})$  と固有関数  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}; E)$  を求める方法について簡単に説明する。

### APW 法

APW 法の考え方は、ポテンシャルをマフィンティン型に近似し、基底関数を  $\varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}; E)$  として補強された平面波 (APW) を用いることにある。ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  は、マフィ

ンティン半径を  $r_i$  とすると

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|) \equiv V(r) & (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n| \leq r_i) \\ V_0 & (\text{上記以外}) \end{cases} \quad (1.16)$$

である。波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の平面波に対応して、基底関数  $\varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}; E)$  は

$$\begin{cases} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_n} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l A_{lm}(\mathbf{k}_i) R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|; E) Y_{lm}(\widehat{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|}) & (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n| \leq r_i) \\ e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} & (\text{上記以外}) \end{cases} \quad (1.17)$$

となる。ここで、 $R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|; E)$  は動径波動関数である。また、係数  $A_{lm}(\mathbf{k}_i)$  は

$$A_{lm}(\mathbf{k}_i) = 4\pi \frac{j_l(k_i r_i)}{R_l(r_i; E)} Y_{lm}^*(\widehat{\mathbf{k}}_i) \quad (1.18)$$

であり、 $j_l(k_i r_i)$  は球ベッセル関数である。

APW の数を  $N$  とした場合、求める波動関数は

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}; E) = \sum_{i=1}^N c_{\mathbf{k}_i} \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}; E) \quad (1.19)$$

である。これを (1.15) 式に代入すると

$$\sum_{i=1}^N \{ \mathbf{H} - E(\mathbf{k}) \} c_{\mathbf{k}_i} \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}; E) = 0 \quad (1.20)$$

である。その結果、永年方程式

$$\det |(\mathbf{H} - E)_{ij}| = 0 \quad (1.21)$$

が導かれる。

## KKR 法

KKR 法もまたマフィンティンポテンシャルを利用する。基底関数は

$$\varphi_{\mathbf{k}lm}^{KKR}(\mathbf{r}; E) = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} R_{lm}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|; E) Y_{lm}(\widehat{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|}) \quad (1.22)$$

である。求める関数は

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} c_{\mathbf{k}lm} \varphi_{\mathbf{k}lm}^{KKR}(\mathbf{r}; E) \quad (1.23)$$

である。解くべき方程式は

$$\det \left| B_{lm'l'm'} + \kappa \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_l' - n_l R_l' / R_l}{j_l' - j_l R_l' / R_l} \right| = 0 \quad (1.24)$$

で与えられる。ここで  $B_{lm'l'm'}$  は結晶構造にだけ依存し、

$$B_{lm'l'm'} = 4\pi \sum_{LM} D_{LM} C_{lm'l'm'}^{LM} \quad (1.25)$$

である。 $C_{lm'l'm'}^{LM}$  はクレブシュ・ゴルダン係数といわれ、球面調和関数を用いて

$$C_{lm'l'm'}^{LM} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{LM}(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \quad (1.26)$$

で与えられる。 $D_{LM}$  は、構造定数といわれる量である。

散乱理論からKKR法を見ると、各イオンのポテンシャルを散乱の行列で置き換えた多重散乱の問題と同じになることから、この方法は合金等の不規則な系にも対応できる。特に置換型の合金を扱う場合においては、CPA(Coherent Potential Approximation)法[3]として扱われる。

### 1.1.3 Fermi面と物性

#### 電気伝導率

伝導電子が  $x$  方向に一様な電場  $E_x$  を受けた場合、

$$\frac{dk_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} e E_x \quad (1.27)$$

のように  $\mathbf{k}$  空間内の電子で満ちた状態はすべて一様に  $k_x$  方向に変化する。このとき、伝導電子の分布をあらわす量  $f(\mathbf{k})$  は

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) - \frac{\partial f_0}{\partial E} v_x e E_x \tau \quad (1.28)$$

で与えられる。ここで、 $v_x$  は速度、 $\tau$  は緩和時間である。この意味は、電場  $E_x$  がかけられることによって分布関数が

$$f(k_x, k_y, k_z) = f_0(k_x - \frac{e E_x \tau}{\hbar}, k_y, k_z) \quad (1.29)$$

になることを示し、定常状態の分布関数は  $\mathbf{k}$  空間での原点が  $(0, 0, 0)$  から  $(e E_x \tau / \hbar, 0, 0)$  に移動しただけということになる。関数  $f$  はフェルミ・エネルギー  $E_F$  近傍でのみ変化するのであるから、その変位  $\partial f / \partial E$  から推測できるように  $E_F$  の近辺において値をもつ。つまり、Fermi面近傍の電子のみが伝導に携わるということになる。

## 電子比熱

自由電子系において、単体中に  $2N$  個の自由電子を持つ電子系のエネルギー  $E'$  は、状態密度  $N(E)$  とフェルミ分布関数  $f(E)$  を用いて

$$E' = 2 \int_0^{\infty} EN(E)f(E)dE \quad (1.30)$$

で与えられる。 $f(E)$  が 0、1 の間の値を持つ条件 ( $E_F \gg k_B T$ ) から  $f(E)$  を展開し、その第一項を用いて、上式は

$$E' = 2 \int_0^{E_F} EN(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial E}[EN(E)] \right\}_{E=E_F} + \dots \quad (1.31)$$

に近似される。このエネルギーを  $T$  で微分することにより、自由電子の比熱を得ることができる。上式を微分して

$$C_E = \frac{\partial E'}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T N(E_F) + \dots \quad (1.32)$$

$$\equiv \gamma T + \dots \quad (1.33)$$

ここで、 $\gamma$  は電子比熱係数である。

実験によって求められる電子比熱係数と自由電子によるそれとは、実際、大きく異なっている。その原因は結晶中の周期ポテンシャルの影響にある。金属結晶中の伝導電子は周期ポテンシャル中において運動している。この周期的な場は、ブリルアンゾーンをつくり、Fermi 面を変形させる原因となり、その結果、フェルミ・エネルギーにおける状態密度  $E(E_F)$  が異なるからである。

## 帯磁率

帯磁率については後に述べるため簡単な説明にとどめる。帯磁率を磁場でなく磁場の逆数でその値をプロットした場合、ある周期をもった振動を見ることができる。これはド・ハース-ファン・アルフェン効果と呼ばれる。この効果は Fermi 面と密接な関係をもち、これを測定することによって Fermi 面の形状に関する情報を得ることができる。

## 1.2 Fermi 面観測の実験手段

Fermi 面を観測する手段には、古くにはド・ハース-ファン・アルフェン効果を用いた方法が上げられる。近年において、電子状態を観測する有力な方法として考えられ

る手法には角度分解光電子分光法が上げられる。また、電子運動量密度を観測するという視点から考えられる方法としてはコンプトン散乱法、陽電子消滅輻射角相関法が上げられる [4]-[8]。

### 1.2.1 ド・ハース-ファン・アルフェン効果

ド・ハース-ファン・アルフェン効果の実験方法は、その単純さにおいてほかのどんな手段も及ばないといわれている。この実験は、1930年にド・ハースとファン・アルフェンによって高磁場、極低温のもとで、ビスマスの磁化を磁場の関数として測定した結果、ある振動が見出されたことから始まっている [5]。すなわち、帯磁率  $\chi$  は磁場の強さに対して、次式で示すような周期的な変化で表される。

$$\chi \propto \cos\left(\frac{c\hbar}{eH}A\right) \quad (1.34)$$

ここで、 $H$  は磁場の強さ、 $e$  は電荷、 $c$  は光速である。 $A$  は磁場の方向によって定まる量である。この物理的意味は、磁気モーメントを  $1/H$  の関数で表した場合、振動の周期

$$A\frac{c\hbar}{e} = 2\pi(n + \gamma) \quad (1.35)$$

が、磁場に垂直な Fermi 面の断面積のうち極大値あるいは極小値 (極値断面積) を直接あたえる  $A$  を見出すという意味である。ここで  $n$  は整数、 $\gamma$  は位相定数である。つまり、周期が一周期したときの  $1/H$  の変化量  $\Delta(1/H)$  は非常に単純に

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{A} \quad (1.36)$$

で決定され、その磁場に垂直な Fermi 面の極値断面積を与えるということになる。この方法は、磁場方向を変えることによって、Fermi 面のあらゆる方向の極値断面積を与える。バンド理論から計算された Fermi 面の極値断面積を計算することは容易であるため、この方法は理論的に計算された Fermi 面に矛盾がないか否かチェックするのに極めて有効である。しかし、この方法は極値断面積の情報しか与えないため、実験的に Fermi 面の形状を測定するためには必ずしも適さない。

### 1.2.2 角度分解光電子分光法

光電子分光法は、単色光を物質にあてることによって物質の外部に飛び出してくる電子の運動エネルギーを測定する方法である。これを測定することによって、電子の

占有準位の状態密度を調べることができる。さらに、光電子の運動量  $\mathbf{k}$  の方向を特定して運動エネルギーを測定する実験も可能であり、その方法を角度分解光電子分光法と呼んでいる。

結晶の表面から真空中に光電子が放出される過程で電子の結晶表面に平行な方向の運動量成分  $k_{\parallel}$  は保存される。したがって、光電子の運動量  $\mathbf{k}_f$  を指定することにより固体中の電子の  $\mathbf{k}_{\parallel}$  を決定できる。表面に水平な方向において運動量保存則から、

$$(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})_{\parallel} = (\mathbf{k}_f)_{\parallel} \quad (1.37)$$

が成立する。 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルである。エネルギー保存則は

$$\varepsilon_i(\mathbf{k}_i) + h\nu = \varepsilon_f(\mathbf{k}_i) = \hbar^2 \mathbf{k}_f^2 / 2m + \phi \quad (1.38)$$

である。ここで、 $\varepsilon_i(\mathbf{k}_i)$ 、 $\varepsilon_f(\mathbf{k}_i)$  は、各々Fermi 準位から測定された始状態  $\psi_i$ 、終状態  $\psi_f$  のエネルギーである。また  $\phi$  は結晶の仕事関数である。角度分解光電子分光法実験では、光電子のエネルギーと運動方向  $\mathbf{k}_f$  を指定する。したがって、終状態の  $\varepsilon_f(\mathbf{k})$  が既知であれば、(1.37)、(1.38) 式から  $\mathbf{k}_i$  の垂直成分が決定され、これから  $\mathbf{k}_i$ 、 $\varepsilon_f(\mathbf{k}_i)$ 、 $\varepsilon_i(\mathbf{k}_i)$  を決定できる。さらに、角度を変えることによってブリルアンゾーン全体をカバーすることができ、この方法は結晶のバンド構造  $\varepsilon_i(\mathbf{k}_i)$ 、を実験的に求めることができる有効な手法である。

### 1.2.3 電子運動量密度の観測

電子運動量密度は  $\varepsilon_i(\mathbf{k}_i)$  で表されるバンド構造を見るものではないが、2.4.1 で詳述するように、LCW 法を適用することによって占有密度  $N(\mathbf{k})$  を与える。一方、 $N(\mathbf{k})$  は Fermi 面位置で明瞭なカットオフを持つことが知られている。すなわち、電子運動量密度から Fermi 面形状の測定が可能となる。その様な電子運動量密度の観測手段には、コンプトン散乱法と陽電子消滅輻射二次元角相関法の2つの方法が上げられる。

#### (i) コンプトン散乱法

コンプトン散乱法は、高エネルギーの単色 X 線を試料へ入射し、その試料からの非弾性散乱を観測するものである。コンプトン散乱によって測定される量、コンプトンプロファイル  $J(p_z)$  は、以下の式のように、電子運動量密度分布  $\rho(\mathbf{p})$  の二重積分量を

与える。

$$J(p_z) = \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (1.39)$$

また、このコンプトンプロファイルは上式に示すように、物質中電子の運動量波動関数の二乗である  $\rho(\mathbf{p})$  のみで表される。従って、物質中電子の波動関数をもっとも直接的に、かつ、あいまいなく検証できる物理量である。例として、図 1.1 に Al の [111] の方位におけるコンプトンプロファイルを示す。Al は自由電子系に近い物質で、そのコンプトンプロファイルは上に凸の二次曲線の形状を持っている。詳細は、文献 [8]-[10] を参照のこと。

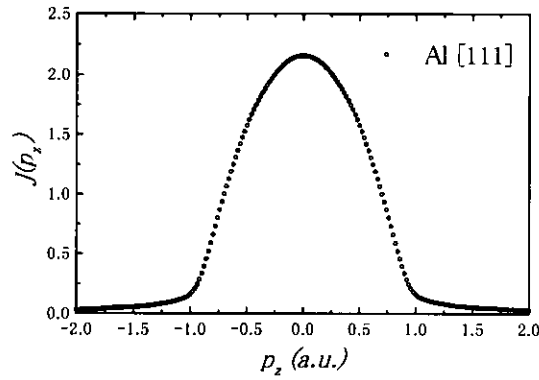


図 1.1: Al の [111] 方位におけるコンプトンプロファイル

## (ii) 陽電子消滅輻射二次元角相関法

線源から入射した陽電子は金属試料内において、減速、熱化された後に電子と対消滅を起こして二光子を同時に発する。この二光子間の角度相関を観測する方法が陽電子消滅輻射二次元角相関法である。このときに得られる二次元角相関プロファイル  $\gamma(p_x, p_y)$  は、以下の式のように、電子・陽電子対の運動量密度分布  $\rho^+(\mathbf{p})$  の一重積分量を与える。

$$\gamma(p_x, p_y) = \int \rho^+(\mathbf{p}) dp_z \quad (1.40)$$

対消滅時の陽電子のもつ運動量は熱エネルギーに相当する程度に小さいので、 $\rho^+(\mathbf{p})$  は近似的に  $\rho(\mathbf{p})$  とみなすことが出来る。詳細は、文献 [7] を参照のこと。

### (iii) 電子運動量密度と Fermi 面

コンプトン散乱法も陽電子消滅輻射二次元角相関法も電子運動量密度分布の積分量を観測する方法である。Fermi 面が球に近い時には、上記の様な電子運動量密度分布の積分量であっても、これらのプロファイルは近似的に Fermi 面の存在する位置  $p_F$  においてブレークが存在することが知られている [11]。通常、この  $p_F$  から Fermi 面の寸法を推定する場合、プロファイルを微分し、微分曲線に現れる極値を  $p_F$  と推定する。しかしながら、この  $p_F$  の推定方法では真の Fermi 面の位置を常に正しく推定することは難しい。その理由は、 $J(p_z)$  なり  $\gamma(p_x, p_y)$  が積分量であるがゆえに、Fermi 面が球から外れると真のブレークの位置がはっきりしなくなるためである。

これを避けるためには、三次元の  $\rho(\mathbf{p})$  を直接求めることが絶対的に必要で、 $\rho(\mathbf{p})$  を求めるためには、(1.39) 式もしくは (1.40) 式の積分を解く必要がある。この積分を解く方法が三次元電子運動量密度再構成法といわれる手法で、本研究において使用した手法である [8]-[13]。  $\rho(\mathbf{p})$  を三次元的に求めることが出来れば、正確な Fermi 面の形状を得ることができる。  $\rho(\mathbf{p})$  が求まれば、2.4.1 で詳述する LCW 法 [14] を用いる事によって、 $\mathbf{k}$  空間の電子による占有状態  $N(\mathbf{k})$  を求めることができ、Fermi 面の構造を正確に決めることが可能となる。

#### 1.2.4 各実験手段の金属合金への適応性

ド・ハース-ファン・アルフェン効果の観測は電子の長い平均自由行程を前提とする。したがって、高純度の試料を用いて不純物による電子散乱を極力抑える必要があり、極低温にしてフォノンによる電子散乱を抑える必要もある。このため電子散乱の大きい合金の Fermi 面を観測する場合には適当でない。角度分解光電子分光法は、伝導電子の状態を直接調べるためには非常に優れた方法である。しかし、試料から飛び出してくる光電子が電子の平均自由行程程度の厚さの表面層からのものであることから、非常に表面に敏感な実験方法である。したがって、結晶の表面が酸化、変質などを起こしている場合、その酸化、変質層のシグナルを得ることになる。

これらに対して、電子運動量密度分布の観測を行うコンプトン散乱法や陽電子消滅輻射角相関法は、バルクの電子状態を観測するものであり、また原理的に電子の平均自由行程に依存しないので、高磁場、極低温の条件は必要としない。そのため、これらの方法を使用することが電子散乱の大きい合金の Fermi 面を観測する上で絶対的に必要である。一方、陽電子消滅輻射角相関法については、陽電子の持つ正電荷のため

に、観測すべき電子系に大きな摂動を引き起こすので、真の電子運動量密度を得ることは出来ない。また、格子欠陥などの電荷密度の低い場所に局在する傾向があり、バルクの電子運動量密度を見ない場合もある。コンプトン散乱は、角度分解光電子分光法や陽電子消滅輻射角相関法にまつわる困難な問題は原理的に存在しない。

### 1.2.5 Fermiology における三次元電子運動量密度 $\rho(\mathbf{p})$ の必要性

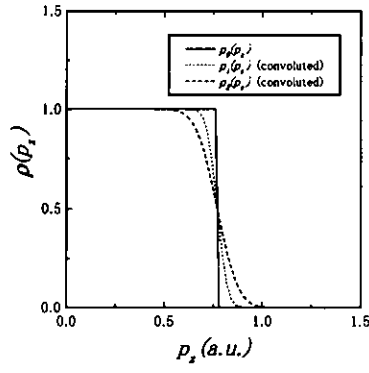
本研究では、Fermi 面の形状を決定するために、三次元の電子運動量密度  $\rho(\mathbf{p})$  を必要としているが、この三次元の  $\rho(\mathbf{p})$  を求めることには非常に重要な意味がある。これを示すために、以下に最も単純な自由電子系を用いて、それぞれ  $\rho(\mathbf{p})$ 、 $\rho(\mathbf{p})$  の一重積分量 ( $\int \rho(\mathbf{p}) dp_z$ )、 $\rho(\mathbf{p})$  の二重積分量 ( $\iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y$ ) から決定される Fermi 面の位置を示す。

図 1.2(a) は、三次元電子運動量密度分布である。(b) は Fermi 面の位置を決定するため、それを微分したものである。図の  $\rho_0(p_z)$  は理論値、 $\rho_1(p_z)$ 、 $\rho_2(p_z)$  は分解能を考慮した結果で、分解能の劣化をそれぞれ 0.1(a.u.)、0.2(a.u.) とした場合である。(b) から、 $\rho(\mathbf{p})$  を微分した最小値は、分解能の劣化に左右されずに、明確に Fermi 面の位置を示している。

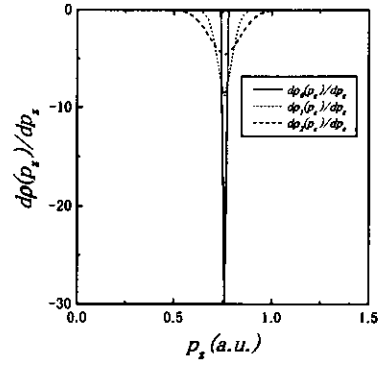
一重積分量 ( $\int \rho(\mathbf{p}) dp_z$ ) によって得られる分布は、陽電子消滅輻射角相関法によって測定される分布に近似的に等しい。(c) は、その分布である。(d) は先ほどと同様に微分した分布である。(a) と異なり、Fermi 面の位置に違いが現れている。つまり、Fermi 面の位置決定が分解能に依存していることを示している。また前述した様に、陽電子消滅輻射角相関法では陽電子が正電荷を持っているために、内殻の電子に容易に近づくことが難しい。すなわち、内殻電子の寄与がどの程度であるかは明確ではなく、(c) にどのような形状の内殻電子によるバックグラウンドが付加されるか不明確となる。そのため、Fermi 面の位置はさらに不明確となる。

二重積分量 ( $\iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y$ ) によって得られる分布は、コンプトン散乱法によって測定される分布に等しい。(e) は、その分布であり、(f) は微分した分布である。(f) は、分解能の劣化によって、Fermi 面の位置が変化しないことを示している。これは、 $\rho(\mathbf{p})$  を求めずとも、二重積分量からでも Fermi 面の位置を決定できるかのように錯覚させる。しかしながら、Cu のように Fermi 面が接触しているような場合には、必ずしもこのような結果を得ることができない。

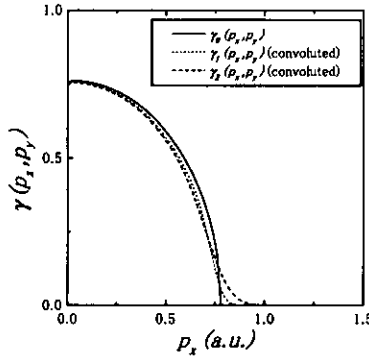
これらの結果は、分解能を考慮した場合、定量的に Fermi 面の位置を決定するには三次元の  $\rho(\mathbf{p})$  を求めることが絶対に必要であることを示している。



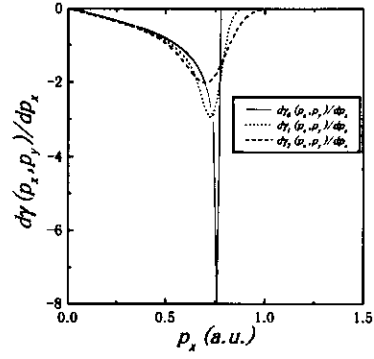
(a)  $\rho(p)$



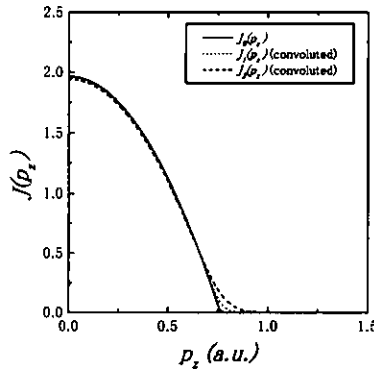
(b) (a) の微分



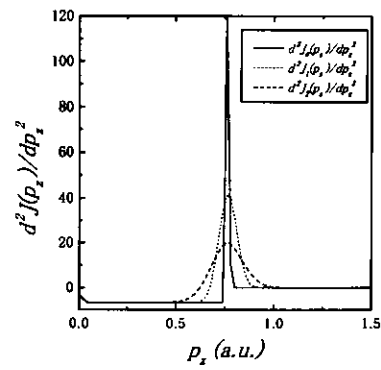
(c)  $\rho(p)$  の一重積分量



(d) (c) の微分



(e)  $\rho(p)$  の二重積分量



(f) (e) の二次微分

図 1.2: 各条件において  $\rho(p)$  から決定される Fermi 面

## 1.3 構造相変態と Fermi 面のネスティング

### 1.3.1 規則-不規則変態と短距離秩序

貴金属の Au や Ag は互いに固溶しあって、全組成の範囲にわたり固溶体を形成する。これらの原子は面心立方格子の格子点を無秩序に占め、不規則状態 (disorder state) にあるといわれる。しかしながら、同じ貴金属である Au と Cu の組み合わせにおいて、約 400 度以上の温度では Au-Ag 合金の場合のように不規則状態にあるが、温度が低下すると Au の原子と Cu の原子が格子点上においてある規則を持って整列する。これは規則状態 (order state) といわれている (図 1.3 参照) [15],[16]。

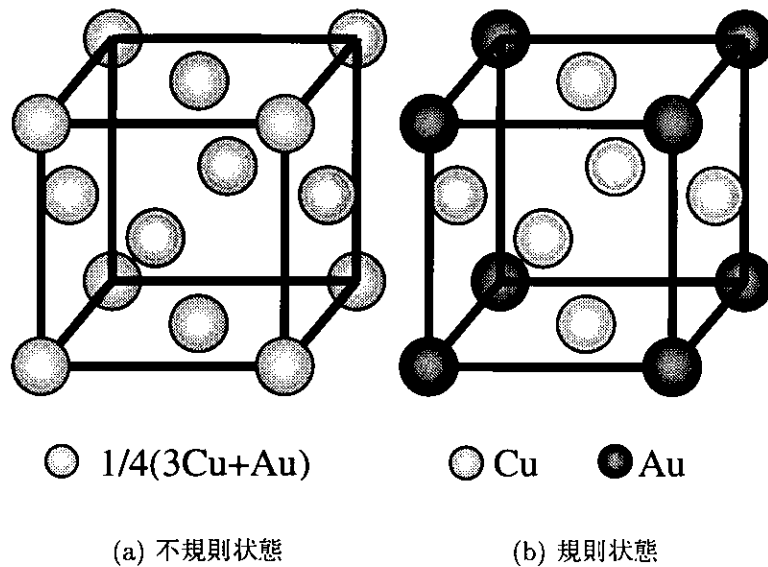


図 1.3:  $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金の原子配列 [15]

このような合金の規則-不規則変態が起こる場合に、伝導電子系にどのような影響が現れるか、物性についてどのような変化が見られるのかについて多くの研究がなされてきた。理論研究の一例を引用すると、Cu-Au 合金について、立木と寺本 [17],[18] は、位置ベクトル  $j$  で表される格子点を、A 原子が占める確率を  $P_A(j)$ 、B 原子が占める確率を  $P_B(j)$  として、このときの組成が AB で表される場合のパラメータ  $S(j)$  を

$$S(j) = 2P_A(j) - 1 = 1 - 2P_B(j) \quad (1.41)$$

と定義した。これは、規則状態において格子点  $j$  が A 原子で全て占められる場合、

$S(j) = 1$ 、その逆は  $S(j) = -1$  になる。不規則状態の場合は、 $S(j) = 0$  である。彼らは、このパラメータを用いて、その様な原子の整列が生み出す内部エネルギー (整列エネルギー) を「イオンコア間の反発相互作用からくるエネルギー」、「伝導電子からくるエネルギー」、そして「結晶変形に伴うエネルギー」の三項目を取り入れて、理論的に計算し、Cu-Au 合金の相変態のメカニズムを議論している。特に、伝導電子のエネルギーの形式は以下の様に考えている。

伝導電子に作用するイオンコアのポテンシャルについて、 $A$  原子によるものを  $V_A$ 、 $B$  原子によるものを  $V_B$  として、結晶内の点  $\mathbf{r}$  における伝導電子が受けるポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  を

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j [V_A(\mathbf{r} - \mathbf{j})P_A(j) + V_B(\mathbf{r} - \mathbf{j})P_B(j)] \quad (1.42)$$

と表した。この式は、(1.41) 式から

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j [V_A(\mathbf{r} - \mathbf{j}) + V_B(\mathbf{r} - \mathbf{j})] + \frac{1}{2} \sum_j [V_A(\mathbf{r} - \mathbf{j}) - V_B(\mathbf{r} - \mathbf{j})]S(j) \quad (1.43)$$

となる。さらに、これから伝導電子からくる整列エネルギー  $E_e$  は次式で与えられることを示した。

$$E_e = g \sum_q S^2(\mathbf{q})[G(\mathbf{q}) - \overline{G(\mathbf{q})}] \quad (1.44)$$

ここで、 $g$  は原子配列に対応する定数で、 $\mathbf{q}$  が CuAu I に対応する場合 ( $2\pi/a \ 0 \ 0$ ) は  $g = 1$ 、それ以外は  $g = 1/2$  である。 $\overline{G(\mathbf{q})}$  は、 $G(\mathbf{q})$  のブリルアンゾーン中の平均値  $(1/N) \sum_q G(\mathbf{q})$  で与えられる。 $G(\mathbf{q})$  は

$$G(\mathbf{q}) \sim \sum_k \frac{f(E_{k+q}) - f(E_k)}{E_{k+q} - E_k} \quad (1.45)$$

$f(E)$  は Fermi-Dirac の分布関数である。

ここで、伝導電子系のエネルギーの式に含まれる関数項  $\frac{f(E_{k+q}) - f(E_k)}{E_{k+q} - E_k}$  に注目する。この関数の分母から推察されることは、もし  $E_{k+q} = E_k$  となる条件が存在する場合、ある  $\mathbf{k}$  において、この項は非常に大きくなることを示している。つまり、ある  $\mathbf{q}$  ベクトルに対して、 $E_{k+q} \cong E_k$  を満足するベクトル  $\mathbf{k}$  が幾つも存在すれば、電子系のエネルギーに対して支配的な寄与を及ぼすことになる。このような条件を満たす曲線を考えると、この曲面を境にして、 $E_k$  が小さい側のエネルギーは低められ、大きい側のエネルギーは高められる。したがって、この曲面と Fermi 面とが近接する領域が

大きく、曲面の  $E_k$  の低い側に詰まった電子の割合が大きいほど伝導電子系のエネルギーは下がることになり、曲面が Fermi 面にできるだけ大きな近接領域を持つ場合において一番安定となる。この領域を大きくするには、図 1.4 に示すように、伝導電子の Fermi 面がフラットであれば都合がよい。

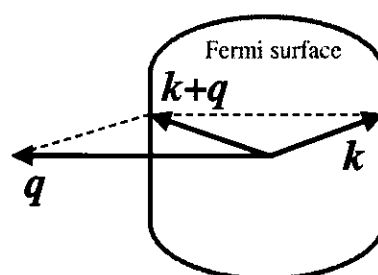


図 1.4: 平坦部を持つ Fermi 面における  $k+q$  と  $k$  の関係 [16]

Cu の Fermi 面を図 1.5(a)、(b) に示す。(a) は (110) 断面であり、(b) は (100) 断面である。Cu の Fermi 面は、よく知られているように球面ではなく、(a) に見られるように、 $[111]$  方向においてブリルアン境界と接触し、ネックと呼ばれるくびれを作っている。これに対して (b) からわかるように、 $[110]$  方向においてその Fermi 面は比較的平面に近い形状をしている。もし合金化によって平均の電子密度が減少し、Fermi 面のこの部分がより平面に近くなると、先ほどの条件  $E_{k+q} \cong E_k$  は、この部分において期待されるのである。

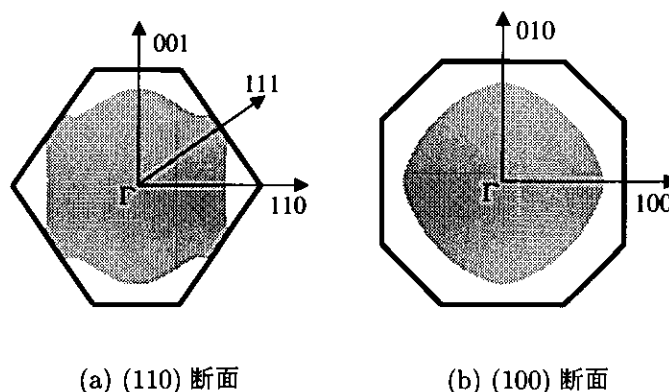


図 1.5: Cu の Fermi 面 [24]

この Fermi 面のフラット化は、金属合金における短距離秩序の出現、すなわち diffuse scattering の強度  $I(\mathbf{k})$  に対しても密接な関係がある。diffuse scattering の強度  $I(\mathbf{k})$  は Krivoglaz、Clapp、Moss ら (KCM)[19] によって

$$I^{KCM}(\mathbf{k}) \propto \alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + C(1 - C)\beta w(\mathbf{k})} \quad (1.46)$$

と与えられた。ここで、 $C$  は組成であり、 $\beta$  は

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.47)$$

で表される。 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。また、 $w(\mathbf{k})$  は原子のペアの交換ポテンシャルのフーリエ成分である。 $I(\mathbf{k})$  と  $\alpha(\mathbf{k})$  は比例関係があることから、diffuse scattering は  $w(\mathbf{k})$  の値を測定していることになる。この  $w(\mathbf{k})$  にもまた、1.45 式と同様の発散項が含まれる。このことは、図 1.4 で示す  $\mathbf{q}$  (ネスティングベクトル) の所、 $w(\mathbf{k} = \mathbf{q})$  で  $w(\mathbf{k})$  が増大することを示す。すなわち、彼らは強度  $I(\mathbf{k})$  が  $I(\mathbf{k} = \mathbf{q})$  でピークを持つということを示し、これを測定することによって Fermi 面の位置を推定することが可能であることを示した。

近年、Fermi 面にフラット化が生じているという仮定のもとで、Gyorffy ら [20] は、より一般的に熱力学関数を解析することにより、KCM らのようにペアポテンシャルを仮定せずに、短距離秩序の出現と Fermi 面のフラット化の関係を導いている。

### 1.3.2 Cu-Pd 合金

Cu-Pd 合金の相図 [25] を図 1.6 に示す。Cu-Pd 合金は約 450 °C 以上の温度においては不規則状態にある。それ以下の温度においては規則状態となり、Pd の濃度が 10% から 20% の低いところでは図 1.7(a) のように、Cu が面心に位置する  $L1_2$  構造をとり、15% から 25% になると Cu と Pd の位置がある境界から入れ替わり (b) のように一次元の長周期構造 (Long period superstructure : LPS) へと変化する。さらに、Pd が 25% から 30% ほどになると二次元の長周期構造をもった構造に変化を遂げる。

このように Cu 系合金は、 $\alpha$  相が広く、様々な構造をもつ合金を形成する。この様々な構造をとる要因は、合金の伝導電子系のエネルギーの役割が主要な要因であると考えられている [21],[22]。

この Cu-Pd 合金における高温での短距離秩序 (SRO) について、大嶋らによる diffuse scattering の実験 [23] があり、高温における不規則相の Fermi 面の観測については、長谷川らの陽電子消滅輻射角相関法 (ACAR) の実験 [24] がある。

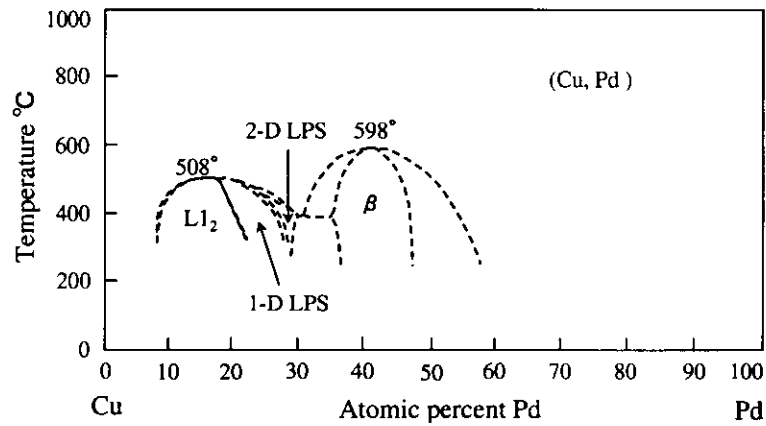
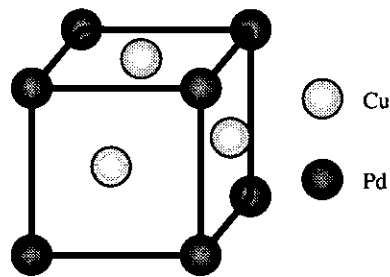
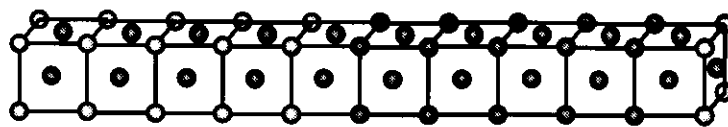


図 1.6: Cu-Pd 合金相図 [25]



(a) Cu-Pd 合金  $L1_2$  構造



(b) Cu-Pd 合金の一次元長周期構造

図 1.7: 規則状態における Cu-Pd 合金の原子配列 [18]

diffuse scattering の実験は、diffuse scattering によって現れるピークを計測し、KCM 理論に基づいて Fermi 半径を推定する実験である。図 1.8 にその実験により計測された diffuse scattering の電子回折写真を示す。(a)、(b) 共に、不規則状態における Cu-Pd 合金の電子回折写真であるが、(a) は Cu-12.6at%Pd 合金のそれであり、(b) は Cu-25.0at%Pd

合金のそれである。(a)においては何も現れていないが、(b)においては[110]近傍に4つの diffuse scattering のピークが現れている。

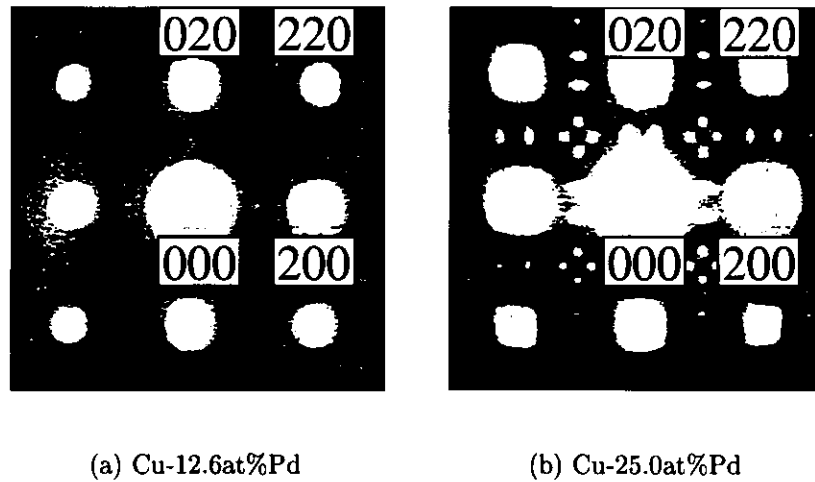


図 1.8: 不規則状態における Cu-Pd 合金の電子回折写真 [23]

この実験結果は以下のように解釈されている。合金中に長周期構造が生まれる過程では電子に対する周期的ポテンシャルが変化し、電子エネルギーの新たなブリルアン境界が現れることが予想される。この合金の Fermi 面がその境界に接するような場合、伝導電子の運動エネルギーは大幅に引き下げられる。このような場合、自身の構造を変化させても長周期構造を持ったほうが結晶構造を安定させるであろうと考えられる。そして、特に Fermi 面の形状がある方向において平面に近くなることが、その構造をより安定させるであろうことが予想される。定量的には 1.46 式に起因する。

図 1.9 に示すように、pure Cu において Fermi 面は  $X-X$  境界の外に存在する。しかしながら、Pd の濃度が増えることによって [110] 方向における Fermi 面が縮み、 $X-X$  境界を横切る。(b) に見られるピークは、この  $X-X$  境界を Fermi 面が横切ることによって、新たなブリルアン境界が現れるために起こると考えられている。diffuse scattering の成因の根本が上記の様な Fermi 面のフラット化によるネスティングであるという仮定に立つと、図 1.10 に示すように、原点 [000] から diffuse scattering のピークまでの距離が  $2k_F$  に対応する。このことを用いて結晶の Fermi 半径を推定することができる。このようにして、様々な Pd 濃度において、大嶋らは [110] 方向における Fermi 半径を推定した。

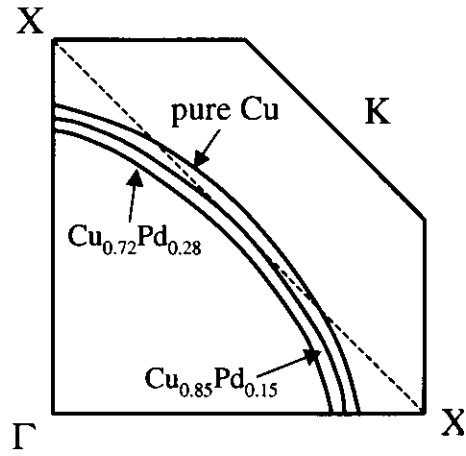


図 1.9: Pd 濃度の変化に伴う Cu の Fermi 面。実線は Fermi 面と第一ブリルアンゾーン、破線は X-X 境界である [20],[24]。

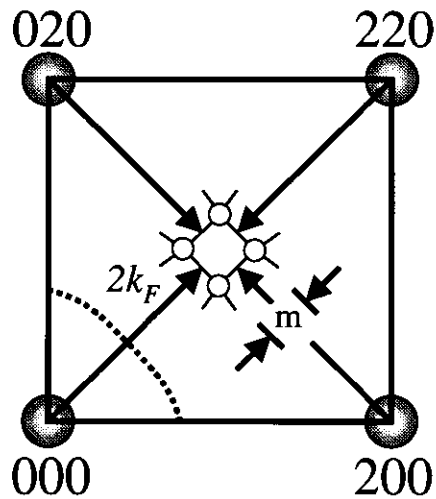


図 1.10: diffuse scattering と Fermi 半径  $k_F$  [20],[24]

しかし、これは先に延べた仮定をもとに Fermi 半径を推定したに過ぎず、Fermi 面のフラット化の証拠を直接実験的に示したものではない。さらに、この実験はあくまで電子密度もしくは電子ポテンシャルの実空間におけるモジュレーションの観測に過ぎず、Fermi 面を観測しているわけではない。

一方、Fermi 面の情報を直接持っている ACAR の実験で、長谷川らは本研究で使用するような再構成法は使用せず、その ACAR のプロファイル (電子運動量密度の一重

積分量) の形状から直接 Fermi 半径を求めている。その結果を図 1.11 に示す。これは各 Pd 濃度における Cu-Pd 合金の [110] 方向における Fermi 半径を求めた結果である。白丸は長谷川らによって ACAR から推定された Fermi 半径、黒丸は大嶋らによって diffuse scattering から推定された Fermi 半径である。図から、両実験の結果に明確な差異が認められる。

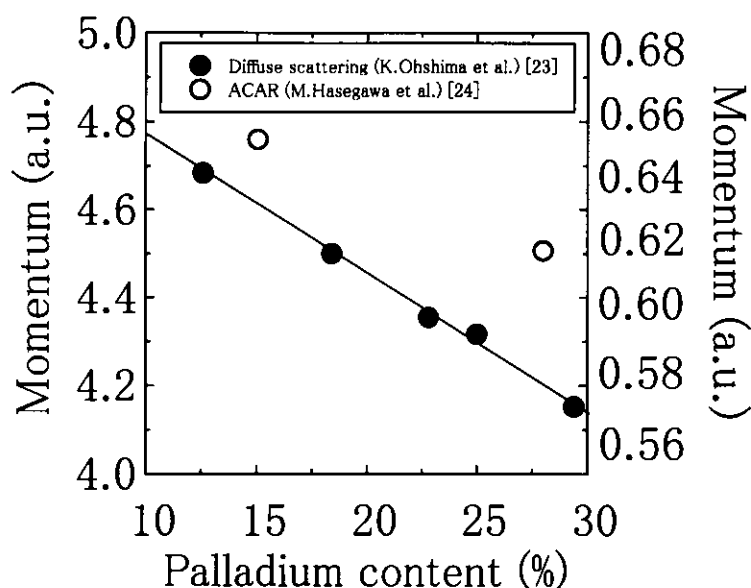


図 1.11: ACAR および diffuse scattering の測定結果。図は [110] 方向における Fermi 半径である。

ACAR では [111] 方向に見られるネック半径の計測も行われている。図 1.12 は、(110) 断面における Pd の濃度変化に伴う Fermi 面の変化で、リジットバンドモデルによる理論計算結果である。図は、Pd の濃度が増えるに従って Cu-Pd 合金の Fermi 面が縮み、Cu において見られていた [111] 方向におけるネックが消失することを示している。これに対して、長谷川らによる結果を図 1.13 に示す。図の白丸が ACAR により決定された Fermi 半径である。実線はネック半径である。この結果は、Pd の濃度が 60% ほどになってもネックは消失しないことを示し、先ほどの理論の結果と矛盾する。この矛盾の理由として、長谷川らは、「Pd の濃度が増えることによってネックそのものは消失していると考えますが、そのネックのなごりによる脹らみが少なからず残っているため、あたかもネックが存在しているかのように観測されているのではないかと推察しているが、ネックの有無に関する研究報告はない。

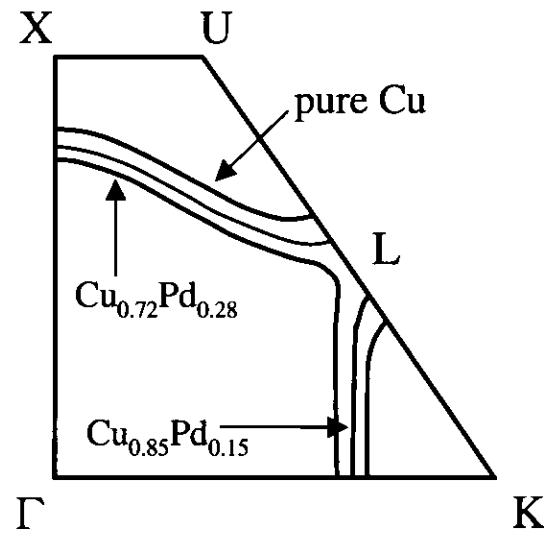


図 1.12: Cu-Pd 合金の Pd 濃度変化に伴う Fermi 面の変化 [20],[24]

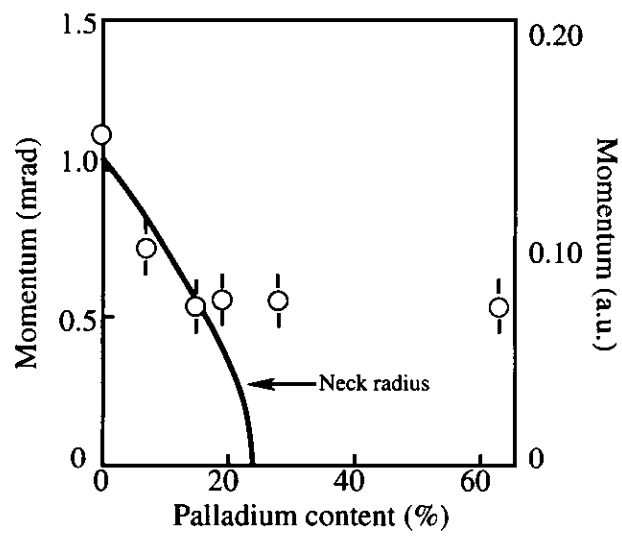


図 1.13: ACAR による [111] 方向のネック半径の Pd 濃度依存性 [24]

### 1.3.3 Al-Li 合金

Al は、自由電子系に近く、その Fermi 面は拡張ゾーンにおいてほとんど球に近いことが知られている。このような Al のバンド構造から Al の合金化による Fermi 面の形状変化について研究することは非常に興味深い。しかしながら、Al 系合金のほとんどすべてにおいて、Al は非常に排他的な合金であることがわかっている [25]。先の Cu-Pd 合金とは異なり、 $\alpha$  相の形成において合金元素は、室温において僅か数 at% ほどしか溶解込むことができない。Al-Li 合金も例外ではないが、Al-Li 合金における Fermi 面および物性に関する報告はほとんどない。Al-Li 合金の相図を図 1.14 に示す。相図は、室温において Li が僅か数 at% ほどしか入り込めず、その  $\alpha$  相が非常に狭いこと、そして Li 濃度が増加すると  $\alpha + \beta$  相が安定化することを表している。

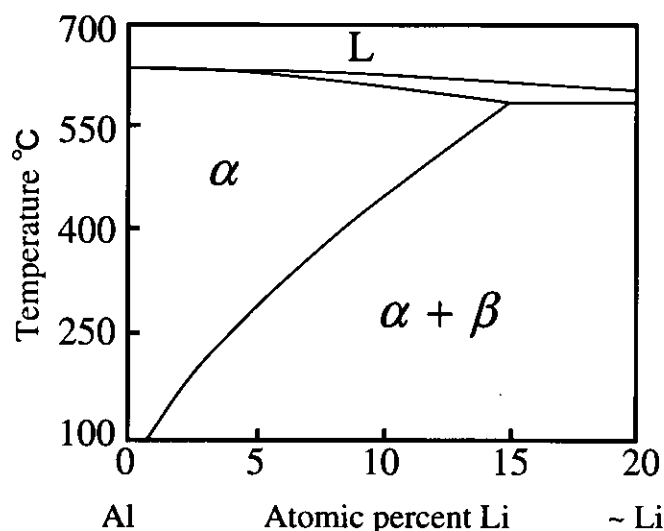


図 1.14: Al-Li 合金の相図 [25]

## 1.4 本研究の目的

本研究の目的は以下の三点に集約される。

### 1.4.1 三次元電子運動量密度再構成法の確立

コンプトン散乱法を用いて、1.3 で述べた合金の SRO と Fermi 面の形状の関係を調べるためには、三次元電子運動量密度再構成法が必要不可欠である。そこで、第一の目的として、三次元電子運動量密度再構成法の確立を目指す。そして、確立された三次元再構成法を用いて以下に示す結晶の Fermi 面形状の観測を行う。

### 1.4.2 Cu-Pd 合金の Fermi 面形状測定

過去の実験結果を踏まえ、Cu-Pd 合金における Fermi 面形状測定の実験目的を、以下の3つにまとめた。

1. [110] 方向における Fermi 面のフラット化の検証
2. [110] 方向の Fermi 半径の決定
3. [111] 方向におけるネックの有無の決定

まず、最も興味のある事柄は、Cu-Pd 合金の [110] 方向における Fermi 面のフラット化の観測である。SRO の主要な要因であると理論的に推測されているにも関わらず、これまで直接、Cu-Pd 合金における Fermi 面の全体形状を観測した実験例がない。三次元電子運動量密度再構成法を用いれば、直接 Fermi 面の全体形状を観測することができる。次に、[110] 方向における Fermi 半径に関して、先の diffuse scattering と ACAR の2つの実験結果に矛盾が見られる。これに関しても、三次元電子運動量密度再構成法は [110] 方向における Fermi 半径の値を明確に与えることから、過去の実験結果の矛盾がどこから現れているのか考察を可能にするであろう。最後に、ACAR では確認の出来なかった [111] 方向におけるネックの有無を明確にする。

### 1.4.3 Al-Li 合金の Fermi 面形状測定

Al が合金化に対して排他的であることを前に述べたが、その理由に関しては現在においても明確ではない。一方、Cu をベースにした合金に関しては、Fermi 面の実験的

な形状測定は行われていないものの、その相変態の原動力は Fermi 面形状にあるという予測がある。そこで、Al の排他性の原因を探るために、Al-Li 合金の Fermi 面形状測定を行う。すなわち、

1. 合金の Fermi 面がどのような形状をしているのか
2. 1. の結果から、電子構造に合金相 ( $\alpha$  相) の不安定性を引き起こす要因があるのか

の 2 つを目的とする。

これら目的を達成するために、1.2.4 で述べたように合金の Fermi 面の観測に関して最も有効な手段はコンプトン散乱であると考えられることから、本研究ではコンプトン散乱法を使用して Fermi 面の観測を行った。

## 第2章 解析理論

### 2.1 コンプトン散乱

コンプトン散乱の過程は図 2.1 に示すように、入射光子が電子と衝突し、光子は角度  $\theta$  方向へ散乱され、電子は反跳される。ここで、入射光子の運動量とエネルギーを  $\mathbf{k}_1, \omega_1$ 、散乱光子のそれらを  $\mathbf{k}_2, \omega_2$  とし、初期電子のそれらを  $\mathbf{p}_1, E_1$ 、反跳電子を  $\mathbf{p}_2, E_2$  とした。

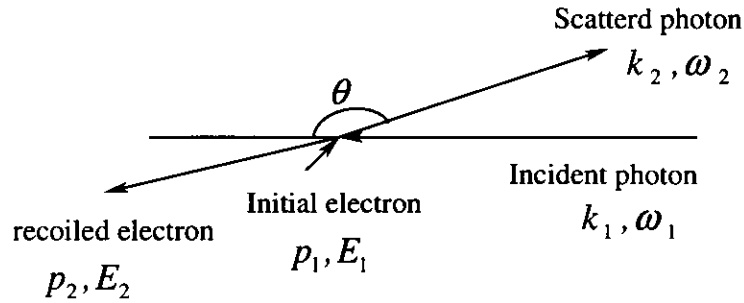


図 2.1: コンプトン散乱過程の概念図

電子のハミルトニアンは古典的に考えると

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

で表される。ここで、 $\mathbf{p}$  は電子の運動量、 $V(\mathbf{r})$  は外部ポテンシャルである。ここでは、原子単位系 ( $\hbar = c = 1$ ) を用いた。電磁場が存在する場合は、電磁場をベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  で現すと、(2.1) 式、第一項の  $\mathbf{p}$  は  $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$  となり、全体のハミルトニアンは、

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2m} - \frac{e\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}}{m} \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで、式中の第一項、第二項は、電子と電磁場の相互作用のない無摂動系のハミルトニアン  $H_0$  である。第三項、第四項は、電子と電磁場の相互作用の

ハミルトニアンで摂動ハミルトニアン  $H_c$  である。ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  は、

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{2\omega_1}}(\epsilon_1 \mathbf{a} \exp(i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega_1 t)) + c.c) + \frac{1}{\sqrt{2\omega_2}}(\epsilon_2 \mathbf{a}^\dagger \exp(-i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t)) + c.c) \quad (2.3)$$

で表される。 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{a}^\dagger$  は、それぞれフォトンの消滅および生成演算子であり、 $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  は、それぞれ入射 X 線と散乱 X 線の偏光ベクトルである。X 線散乱の散乱断面積は、摂動ハミルトニアン  $H_c$  の摂動項による遷移確率として導かれる。散乱における  $H_c$  の摂動項には、(2.2) 式における第三項 ( $\mathbf{A}^2$  項) の一次摂動項と第四項 ( $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$  項) の二次摂動項が考えられるが、後者は共鳴散乱に対応する項であり、コンプトン散乱の様に X 線吸収端から大きくエネルギー的に離れた入射 X 線の散乱現象においては十分に良い近似で無視しても差し支えない。従って、散乱の行列要素、つまり系の始状態  $\psi_1$  から終状態  $\psi_2$  への遷移の行列要素は、 $\mathbf{A}^2$  項の一次摂動項のみで表され、

$$\langle H_c \rangle = \langle \psi_2 | \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 | \psi_1 \rangle \quad (2.4)$$

$$= \frac{e^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2\omega_1\omega_2}} (\epsilon_1 \cdot \epsilon_2) \int \psi_2^* \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_1 d\mathbf{r} \delta_E \quad (2.5)$$

で決まる。ここで、 $\mathbf{k}$  は、 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  である。また、 $\delta_E$  はエネルギー保存則から  $\delta(\omega_1 + E_1 - \omega_2 - E_2)$  を表す [26]。

電子は光子によって反跳させられ試料外部に自由電子となって放出されるという実験条件を考慮すると、終状態は平面波  $\exp(i\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r})$  となる (インパルス近似)。したがって、(2.5) 式は運動量保存則  $\mathbf{k} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1$  を使用して、

$$\langle H_c \rangle = \frac{e^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2\omega_1\omega_2}} (\epsilon_1 \cdot \epsilon_2) \int \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{r}) \psi_1 d\mathbf{r} \delta_E \quad (2.6)$$

$$= \frac{e^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2\omega_1\omega_2}} (\epsilon_1 \cdot \epsilon_2) \chi(\mathbf{p}_1) \delta_E \quad (2.7)$$

$$\chi(\mathbf{p}_1) = \int \exp(-i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

で表される。式中の  $\chi(\mathbf{p}_1)$  は電子の始状態における運動量波動関数である。また、遷移確率は (2.7) 式の二乗であるから、

$$|\langle H_c \rangle|^2 = \left| \frac{e^2}{2m} \right|^2 \left| \frac{1}{\sqrt{2\omega_1\omega_2}} (\epsilon_1 \cdot \epsilon_2) \right|^2 |\chi(\mathbf{p}_1)|^2 \delta_E \quad (2.9)$$

である。物質中には  $N$  個の電子が存在する。したがって、式中の  $|\chi(\mathbf{p}_1)|^2$  は  $\sum_i |\chi_i(\mathbf{p}_1)|^2$  となり、これは電子運動量密度  $\rho(\mathbf{p}_1)$  をあらわしている。つまり、(2.9) 式は遷移確率

が初期状態の電子運動量密度に比例することを示す。散乱後の X 線のエネルギーは、インパルス近似のもとで運動量保存則とエネルギー保存則から

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{1 + \frac{\omega_1}{m}(1 - \cos \theta)} + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1}{1 + \frac{\omega_1}{m}(1 - \cos \theta)} \quad (2.10)$$

で表される。ここで、第一項は静止した電子によって散乱された場合の X 線のエネルギー、第二項は電子の運動量による X 線のエネルギーシフトであり、ドップラーシフトといわれている。第二項の  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1$  は、このエネルギーシフトが散乱ベクトル  $\mathbf{k}$  上への  $\mathbf{p}_1$  の射影成分、つまり散乱ベクトルに垂直な断面に対して同じ  $\omega_2$  を与えることを示す。これから立体角  $d\Omega$  方向に散乱される  $d\omega_2$  の散乱 X 線エネルギーの散乱断面積は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = e^4 \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{1}{4m^2} |(\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_2)|^2 \times \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (2.11)$$

で与えられる。ここで、散乱ベクトルは  $z$  軸に取った。この式中の二重積分量

$$\iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (2.12)$$

がコンプトンプロファイル  $J(\mathbf{p})$  と呼ばれている量である。

## 2.2 コンプトンプロファイル

X 線コンプトン散乱実験によって観測される量は、電子運動量密度  $\rho(\mathbf{p})$  を X 線の散乱ベクトル  $p_z$  に対して垂直な面で二重積分した量であり、先述したように、

$$J(p_z) = \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (2.13)$$

で与えられる。 $\rho(\mathbf{p})$  は運動量波動関数を  $\chi(\mathbf{p})$  を用いて

$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_i |\chi_i(\mathbf{p})|^2 \quad (2.14)$$

である。運動量波動関数  $\chi(\mathbf{p})$  と 1 電子波動関数  $\psi_{\mathbf{k},b}(\mathbf{r})$  とはフーリエ変換の関係があり、

$$\chi(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi^3}} \int \psi_{\mathbf{k},b}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{k}$  は波数ベクトル、 $b$  はバンドである。

自由電子系を考える場合、波動関数は平面波であることから、

$$\psi_{\mathbf{k},b}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.16)$$

となる。このときの電子運動量密度分布  $\rho(\mathbf{p})$  は

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{p}) &= \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left| \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right| \sim \sum \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \quad (2.17) \\ &= \begin{cases} \text{const.} & (|\mathbf{p}| \leq k_F) \\ 0 & (|\mathbf{p}| > k_F) \end{cases}\end{aligned}$$

である。したがって、 $\mathbf{p}$  が Fermi 球の内部の場合でのみ値を持つ事になることから、図 2.2 に示すようにコンプトンプロファイルは上に凸の二次曲線となる。

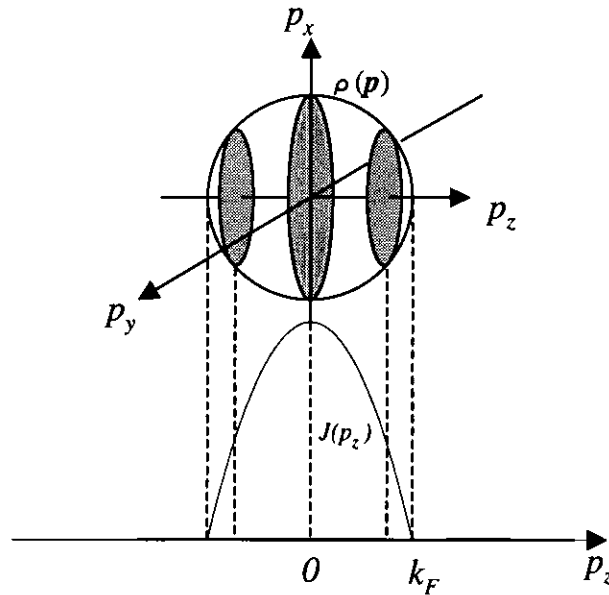


図 2.2: 自由電子系におけるコンプトンプロファイル。球の断面積が与えられることから上に凸の二次曲線となる。

## 2.3 電子運動量密度分布 $\rho(\mathbf{p})$ の再構成法

ある方向に積分された量を元の状態に再構成する手法はいくつかあるが、本研究で用いた手法は、直接的で、かつ原理的に単純なフーリエ変換の原理を応用した手法である。電子運動量密度分布の再構成原理を図 2.3 に示す。コンプトンプロファイルから電子運動量密度分布を再構成するためには、図に示すように、

1. 一次元フーリエ変換
2. 三次元内挿

### 3. 三次元逆フーリエ変換

の3つの過程を必要とする。

ここでは三次元電子運動量密度分布を再構成する場合と二次元電子運動量密度分布を再構成する場合の2通りの方法について述べる。

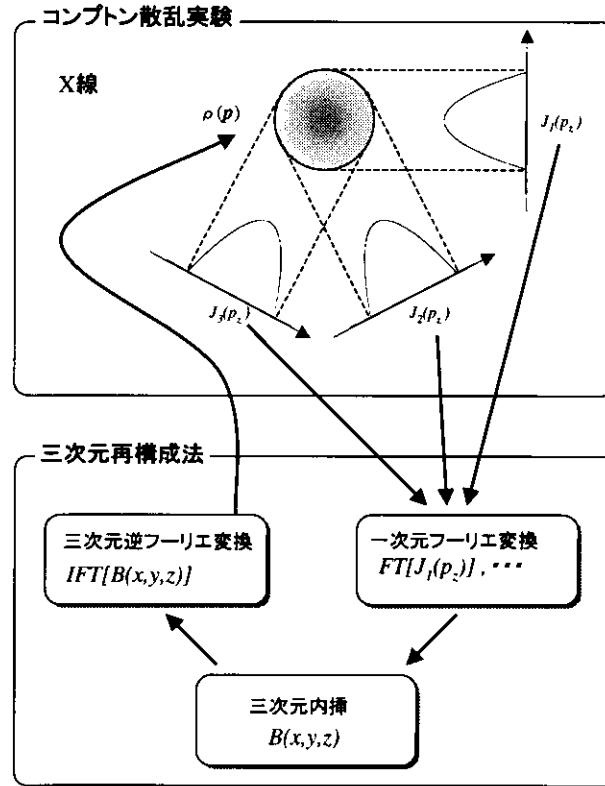


図 2.3: コンプトンプロファイルの三次元再構成処理

#### 2.3.1 三次元電子運動量密度再構成法

再構成法の確立は本研究の目的であるが、ここでは再構成法におけるアルゴリズムの概要を述べる。

電子運動量密度分布  $\rho(\mathbf{p})$  のフーリエ変換は、フーリエ空間の分布を  $B(\mathbf{r})$  とした場合、

$$B(\mathbf{r}) = \iiint \rho(\mathbf{p}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{p} \quad (2.18)$$

であらわされる。この逆フーリエ変換は、

$$\rho(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3} \iiint B(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

である。(2.19) 式から電子運動量密度分布  $\rho(\mathbf{p})$  を得るためにはフーリエ空間の分布  $B(\mathbf{r})$  を求めればよいことがわかる。

## 一次元フーリエ変換

(2.13) 式で示したように、コンプトンプロファイル  $J(p_z)$  は電子運動量密度分布の二重積分量であるから、そのフーリエ変換  $FT[J(p_z)]$  は、

$$\begin{aligned} FT[J(p_z)] &= \int J(p_z) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) dp_z \\ &= \int \left\{ \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \right\} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) dp_z \\ &= B(0, 0, z) \end{aligned} \quad (2.20)$$

で表される。(2.20) 式からわかるように、コンプトンプロファイルをフーリエ変換することによって得られる分布は、フーリエ空間において、X線の散乱ベクトルの方向を持ち、かつ原点を通る直線に移される。よって、 $B(\mathbf{r})$  空間を満たすだけの異なる散乱ベクトルを持ったコンプトンプロファイルの観測を行う事が出来れば、(2.19) 式の三次元逆フーリエ変換を行う事によって、電子運動量密度分布を得る事ができる。しかしながら、コンプトンプロファイルの測定には多くの時間を必要とし、 $B(\mathbf{r})$  空間を満たすほどの莫大な量のコンプトンプロファイルを得ることはあまりにも非現実的である。したがって、限られた数のコンプトンプロファイルから再構成を行うためには、 $B(\mathbf{r})$  空間において不足している値を何らかの方法により求める必要がある。

次に三次元における内挿方法であるが、これについては第4章で詳述する。

## 三次元逆フーリエ変換

三次元内挿によって、 $B(\mathbf{r})$  内の値がすべて求まったならば、最後に、以下の三次元逆フーリエ変換を行う事によって電子運動量密度分布  $\rho(\mathbf{p})$  を決定することができる。

$$\rho(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3} \iiint B(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

### 2.3.2 二次元電子運動量密度再構成法

三次元の再構成を行う場合、数百とはいわないが、ある程度の量 (数十本程度) のコンプトンプロファイルを必要とする。しかし、三次元再構成を行わずとも、Fermi 面のある断面上に異なる散乱ベクトルを持ったコンプトンプロファイルを数本測定し、二次元再構成を行うことによって、Fermi 面の形状を推定することは不可能ではない。二次元の再構成であるため、ある方向に一重積分された量であるが、この方法は積分の影響が Fermi 面に乗らない場合において Fermi 面形状を決定するには非常に有効であると考えられる。

コンプトンプロファイルを二次元再構成することによって再構成される二次元電子運動量分布を  $\rho'(p_x, p_y)$  とすると、そのフーリエ変換は

$$B(x, y, 0) = \iint \rho'(p_x, p_y) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) dp_x dp_y \quad (2.22)$$

であり、逆フーリエ変換は

$$\rho'(p_x, p_y) = (2\pi)^{-2} \iint B(x, y, 0) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) dx dy \quad (2.23)$$

である。 $B(x, y, 0)$  は内挿によって求めることができる。

このコンプトンプロファイルの二次元再構成によって決定される二次元電子運動量分布は、2DACAR による観測結果と近似的に同一視できる。これ以上のことは、本論文の主旨から外れるため省略するが、2DACAR における三次元再構成法については、文献 [27] に記されている。

## 2.4 運動量空間から還元運動量空間への畳み込み

コンプトンプロファイルから再構成した分布は運動量空間における分布である。しかしながら、Fermi 面の形状や寸法の直接的な量を持つ分布は、

$$N(\mathbf{p}) = C \sum_{b, \mathbf{k}} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \quad (2.24)$$

で表される還元運動量空間の占有密度である。ここで、 $\mathbf{k}$  は還元波数ベクトル、 $b$  はバンドである。その為、Fermi 面の形状を知るためには運動量空間から還元運動量空間への変換を必要とする。これを可能にする方法が LCW 法 [14] である。この方法は 1973 年に Lock、Crisp、West らによって提唱された。

LCW 法は、運動量空間の分布  $\rho(\mathbf{p})$  を逆格子点だけずらして足しあわせることによって、(2.24) 式が求められることを示したもので、次式で表される。

$$N(\mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{G}_i} \rho(\mathbf{p} + \mathbf{G}_i) \quad (\mathbf{G}_i : \text{逆格子ベクトル}) \quad (2.25)$$

上式の導出は以下の 2.4.1 で詳述する。

### 2.4.1 三次元 LCW 法

三次元電子運動量分布  $\rho(\mathbf{p})$  は、(2.14) および (2.15) 式から

$$\rho(\mathbf{p}) = C \sum_{b,\mathbf{k}} \left| \int \psi_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (2.26)$$

$$= C \sum_{b,\mathbf{k}}^{occ} \iint_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{b,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (2.27)$$

で表される。ここで、 $C$  は定数である。これに LCW 法を適用すると

$$N(\mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{G}_i} \rho(\mathbf{p} + \mathbf{G}_i) \quad (2.28)$$

$$= C \sum_{\mathbf{G}_i} \sum_{b,\mathbf{k}}^{occ} \iint_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{b,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{p} + \mathbf{G}_i) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (2.29)$$

となる。

次に、波動関数は Bloch の定理を満たすことから、

$$\psi_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.30)$$

$$u_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (2.31)$$

が成立する。ここで、 $\mathbf{R}_n$  は任意の格子ベクトルである。そして、結晶全体の空間積分を単位胞内の積分とその和に変換し、 $\mathbf{r}$  を単位胞内に制限すると、

$$\int_V d\mathbf{r} \rightarrow \sum_{\mathbf{R}_n} \int_{cell} d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

が成立する。また、 $N$  を格子点の数として以下の関係式

$$e^{i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{R}_n} = 1 \quad (2.33)$$

$$\sum_{\mathbf{G}_i} e^{i\mathbf{G}_i \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.34)$$

$$\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n} = N \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \quad (2.35)$$

を使用し、(2.29) 式を整理すると、

$$N(\mathbf{p}) = C \sum_{b,\mathbf{k}}^{occ} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \int_{cell} d\mathbf{r} |u_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.36)$$

となる。この (2.36) 式中の  $\delta$  関数によって、 $N(\mathbf{p})$  は還元運動量空間内で定義され、さらに波動関数の規格化条件

$$\int_{cell} d\mathbf{r} |u_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (2.37)$$

により、(2.36) 式は

$$N(\mathbf{p}) = C \sum_{b,\mathbf{k}} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k}) \quad (2.38)$$

となり、(2.24) 式に帰着する。

## 2.4.2 二次元 LCW 法

コンプトンプロファイルから再構成された二次元電子運動量密度分布に対して二次元の LCW 法を適用する。二次元再構成分布の平面上に存在する投影された逆格子点すべてを足しあわせることによって、Fermi 面の完全な情報を得ることができるであろう。しかしながら、FCC の (110) 断面において、その逆格子点に対応した第一ブリルアンゾーンは六角形であり、それが折り重なる状態で周期的に平面上に敷き詰められ、複雑な様子を見せる。しかし、その複雑な分布は 2 つの平面に分離することができる、その複雑さを簡素化することができる。それは、この分離した平面を  $2\pi/a$  だけ平行移動することによって、もう一つの平面上に重ねることが出来るからである。ここで、 $a$  は格子定数である。

この分離された逆格子点だけを足すことによって Fermi 面の情報を扱うことが可能であるなら、Fermi 面が重なり合って複雑になるような断面に対して、その重なりを最小限に押さえることが出来ることから非常に有効な手段となるであろう。この可能性を考慮しながら、二次元 LCW 法を二次元再構成分布に適用した。

二次元 LCW 法を適用する断面は FCC の (110) 面である。図 2.4 は FCC の逆格子点の配置で、(110) 面上に投影されたすべての逆格子点を示した図である。逆格子点が平面上に投影される場合、その平面上の逆格子点の配置は○上に投影された逆格子点の配置と×上に投影された逆格子点の配置の 2 種類の平面の配置に分けることができる

であろう。従って、二次元の LCW 法においては、○上に投影された逆格子点あるいは×上に投影された逆格子点に関して、2通りの足し込み方がわかる。

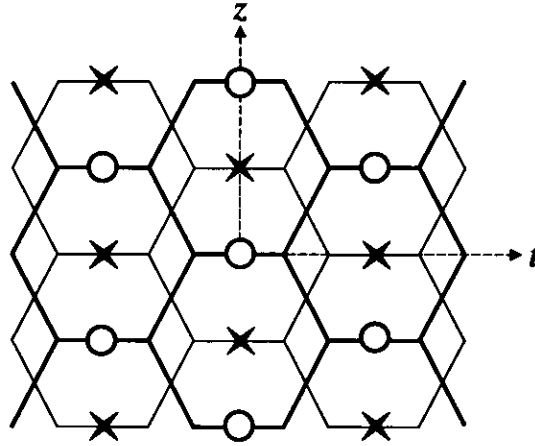


図 2.4: FCC の (110) 面へ投影された逆格子点。○と×は投影された逆格子点であり、実線は第一ブリルアンゾーンを周期的に並べたものである。太線と細線は各々の逆格子点に対応したブリルアンゾーンである。

格子定数を  $a$  とすると、FCC の格子ベクトル  $\mathbf{R}$  は、

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})u + \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})v + \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})w \quad (u, v, w : \text{整数}) \quad (2.39)$$

であり、その逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  は

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})h + \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})k + \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})l \quad (h, k, l : \text{整数}) \quad (2.40)$$

で表される。ここで、新たに図 2.5 に示す単位ベクトル  $\hat{s}$ 、 $\hat{t}$  を定義する。

$$\hat{s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (2.41)$$

$$\hat{t} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - \hat{y}) \quad (2.42)$$

これらから、(2.39) 式は

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2}(\sqrt{2}u + \frac{v}{\sqrt{2}} + \frac{w}{\sqrt{2}})\hat{s} + \frac{a}{2}(\frac{-v}{\sqrt{2}} + \frac{w}{\sqrt{2}})\hat{t} + \frac{a}{2}(v + w)\hat{z} \quad (2.43)$$

$$= \mathbf{R}_s\hat{s} + \mathbf{R}_t\hat{t} + \mathbf{R}_z\hat{z} \quad (2.44)$$

(2.40) 式は

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a}(\sqrt{2}h)\hat{\mathbf{s}} + \frac{2\pi}{a}(-\sqrt{2}k + \sqrt{2}l)\hat{\mathbf{t}} + \frac{2\pi}{a}(-h + k + l)\hat{\mathbf{z}} \quad (2.45)$$

$$= \mathbf{G}_s\hat{\mathbf{s}} + \mathbf{G}_t\hat{\mathbf{t}} + \mathbf{G}_z\hat{\mathbf{z}} \quad (2.46)$$

となる。また、このときベクトル  $\mathbf{p}$ 、 $\mathbf{r}$  は、

$$\mathbf{p} = p_s\hat{\mathbf{s}} + p_t\hat{\mathbf{t}} + p_z\hat{\mathbf{z}} \quad (2.47)$$

$$\mathbf{r} = r_s\hat{\mathbf{s}} + r_t\hat{\mathbf{t}} + r_z\hat{\mathbf{z}} \quad (2.48)$$

で置き換えられる。

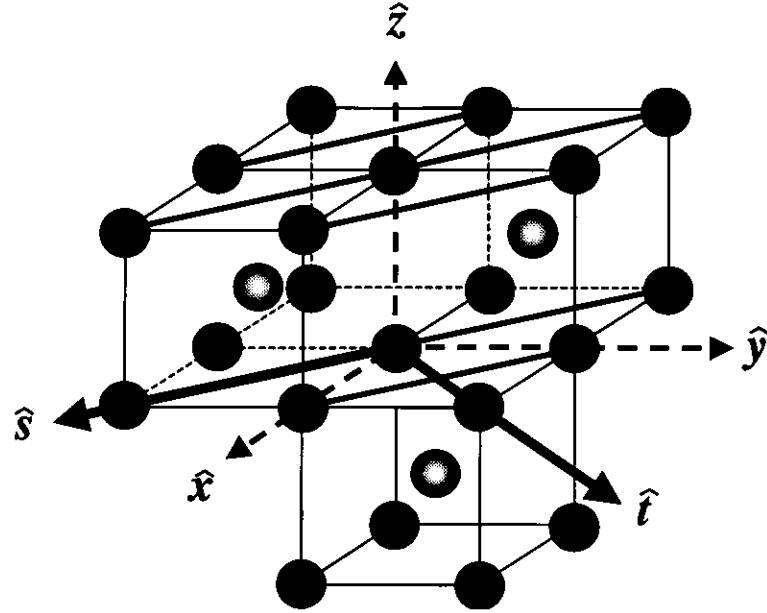


図 2.5:  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  に対する新たなベクトル  $\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{t}}$

二次元の電子運動量密度分布は、上記のベクトルを用いて

$$\int \rho(\mathbf{p}) dp_s = \rho_2(p_t, p_z) \quad (2.49)$$

$$= \int dp_s \sum_{b, \mathbf{k}}^{\text{occ}} \iint_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{b, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{b, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (2.50)$$

三次元 LCW 法と同様に、結晶全体の積分を単位胞内の積分として和で表し、 $\mathbf{r}$  を単

位胞内に制限すると、(2.50) 式は

$$\begin{aligned}\rho_2(p_t, p_z) &= \sum_{b, \mathbf{k}}^{occ} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \iint_{cell} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u_{b, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{b, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r})} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' + \mathbf{r}')} \\ &\quad \times e^{ip_t \{ (R'_t - R_t) + (r'_t - r_t) \} - ip_z \{ (R'_z - R_z) + (r'_z - r_z) \}} \\ &\quad \times \delta(\mathbf{R}'_s - \mathbf{R}_s) \delta(\mathbf{r}'_s - \mathbf{r}_s)\end{aligned}\quad (2.51)$$

になる。

LCW 法に従って

$$N(p_t, p_z) = \sum_{G_t, G_z} \rho_2(p_t + G_t, p_z + G_z) \quad (2.52)$$

を計算する。ここで、全運動量空間における逆格子点は、図 2.4 に示したように○と×のパターンに分けることができるから、○に関して  $h = 0, \pm 2, \pm 4, \dots : even$ 、×に関して  $h = \pm 1, \pm 3, \dots : odd$  とすると、(2.52) 式は

$$N(p_t, p_z) = \sum_{G_t, G_z} \rho_2(p_t + G_t, p_z + G_z) \quad (2.53)$$

$$= \sum_{G_t, G_z}^{h: even} \rho_2(p_t + G_t, p_z + G_z) + \sum_{G_t, G_z}^{h: odd} \rho_2(p_t + G_t, p_z + G_z) \quad (2.54)$$

に分離される。

$h : even$  の場合

(2.53) 式、右辺第 1 項を展開すると

$$\begin{aligned}& C \sum_{G_t^i, G_z^i}^{h: even} \rho_2(p_t + G_t, p_z + G_z) \\ & \times \sum_{b, \mathbf{k}}^{occ} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \iint_{cell} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u_{b, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{b, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r})} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' + \mathbf{r}')} \\ & \times e^{-i(p_t + G_t^i) \{ (R'_t - R_t) + (r'_t - r_t) \} - i(p_z + G_z^i) \{ (R'_z - R_z) + (r'_z - r_z) \}} \\ & \times \delta(\mathbf{R}'_s - \mathbf{R}_s) \delta(\mathbf{r}'_s - \mathbf{r}_s)\end{aligned}\quad (2.55)$$

となる。これを三次元 LCW 法と同じ要領で整理していくと、

$$\begin{aligned}
& C \sum_{b,\mathbf{k}}^{occ} \iint_{cell} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u_{b,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{b,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{p}_t(\mathbf{r}'_t - \mathbf{r}_t) - i\mathbf{p}_k(\mathbf{r}'_z - \mathbf{r}_z)} \\
& \delta(p_t - k_t - G_t^e) \delta(p_z - k_z - G_z^e) \\
& \delta(r'_s - r_s) \delta(r'_t - r_t) \delta(r'_z - r_z)
\end{aligned} \tag{2.56}$$

となり、 $\delta(r'_s - r_s) \delta(r'_t - r_t) \delta(r'_z - r_z) \equiv \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$  の関係から、上式は

$$C \sum_{b,\mathbf{k}}^{occ} \delta(p_t - k_t - G_t^{even}) \delta(p_z - k_z - G_z^{even}) \tag{2.57}$$

となる。ここで、 $G_t^{even}$ 、 $G_z^{even}$  は  $\mathbf{G}$  における  $h: even$  の成分を示す。

### $h: odd$ の場合

$h: even$  の場合と同様に、展開、整理していくと、(2.53) 式、右辺第 2 項は

$$C \sum_{b,\mathbf{k}}^{occ} \delta(p_t - k_t - G_t^{odd}) \delta(p_z - k_z - G_z^{odd} + \frac{2\pi}{a}) \tag{2.58}$$

となる。ここで、 $G_t^{odd}$ 、 $G_z^{odd}$  は  $\mathbf{G}$  における  $h: odd$  の成分を示す。

これは  $h: even$  の逆格子点を  $\mathbf{k}$  方向へ  $\frac{2\pi}{a}$  だけ、平行移動した分布である。(2.53) 式から、占有密度は

$$\begin{aligned}
\sum_{G_t^i, G_k^i} \rho_2(p_t + G_t, p_z + G_z) &= C \sum_{b,\mathbf{k}}^{occ} \delta(p_t - k_t - G_t^{even}) \delta(p_z - k_z - G_z^{even}) \\
&+ C \sum_{b,\mathbf{k}}^{occ} \delta(p_t - k_t - G_t^{odd}) \delta(p_z - k_t - G_z^{odd} + \frac{2\pi}{a})
\end{aligned} \tag{2.59}$$

で決定される。したがって、(110) 面に対して二次元の LCW 法を適用する場合には、先に示した○あるいは×によって与えられる逆格子点の分布のどちらか一方についてだけ LCW 法を適用することで完全な Fermi 面の情報をもつ量を求めることが可能になる。しかしながら、占有密度の絶対値は正しくないので注意しなければならない。

## 2.5 再構成法における誤差伝播

実験により求められた物理量には必ず誤差が付きまとう。その誤差を持ったデータから再構成法を行えば、当然のことながら、その数値計算によって更なる誤差が生ま

れるであろう。近年、この再構成法によって生じる誤差伝播に関して、その見積もり方法が田中 [40] によって見出され、Li のコンプトンプロファイルからの再構成法についてその誤差が見積もられた。そこで、本研究に使用した三次元再構成法に対して田中の方法を適用し、その誤差を見積もった。

### 2.5.1 物理量における誤差関数

一般的に誤差の値は、標準偏差  $\sigma$  あるいは平均二乗偏差 (分散)  $\sigma^2$  が目安とされている。それは、どのような測定値  $x$  も、真の値  $X$  からの誤差あるいは偏差に相当する値  $\epsilon$

$$\epsilon = x - X \quad (2.60)$$

だけ離れていることから、この誤差の平均量が目安となるためである。

一般に、物理変数  $x$  の分散  $\sigma^2$  は、

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x}) \quad (2.61)$$

$$= \overline{x^2} - \bar{x}^2 \quad (2.62)$$

で与えられる。ここで、 $\bar{x}$  は  $x$  の平均値である。したがって、 $f = ax + by$  のように、ある 2 つの物理量  $x, y$  を持つ関数  $f$  の分散は

$$\sigma^2(f) = a^2(\overline{x^2} - \bar{x}^2) + b^2(\overline{y^2} - \bar{y}^2) + 2ab(\overline{xy} - \bar{x}\bar{y}) \quad (2.63)$$

$$= a^2\sigma^2(x) + b^2\sigma^2(y) + 2ab\text{cov}(x, y) \quad (2.64)$$

で展開される。 $\text{cov}(x, y)$  は共分散とよばれ

$$\text{cov}(x, y) = \sum_i^n \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n} \quad (2.65)$$

である。これを一般化すると、(2.64) 式は

$$\sigma^2(f) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma^2(x) + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma^2(y) + 2ab \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} \text{cov}(x, y) \quad (2.66)$$

である。ここで、 $x, y$  の変数に相関関係がない場合、その共分散はゼロである。

### 2.5.2 誤差伝播

IP から得られるコンプトンプロファイルの生データは、そのデータ処理の最終段階において、コンプトンピークに対して対称化される。それ故、(3.6) 式の誤差から与え

られる  $J(p_z)$  の分散  $\sigma^2(J(p_z))$  は

$$\sigma^2(J(p_z)) = \left( \sqrt{N_{p_z}} + Err * N_{p_z} \right)^2 + \left( \sqrt{N_{-p_z}} + Err * N_{-p_z} \right)^2 \quad (2.67)$$

で与えられることになる。ここで、 $Err$  は IP に含まれる誤差であり、 $\sqrt{N_{p_z}}$  は統計誤差である。

(2.20) 式で与えられる一次元のフーリエ変換は、コンプトンプロファイルが偶関数であることからフーリエコサイン変換で置き換えられ、さらにその積分を展開すると

$$B(0, 0, z) = 2\Delta p \sum_{p_z=0}^n {}'J(p_z) \cos\left(p_z z \frac{2\pi}{N}\right) \quad (2.68)$$

になる。ここで、 $\sum {}'$  は式の最初と最後の項については  $1/2$  を掛けることを示す。また  $N$  はコンプトンプロファイルのデータ数である。この式の分散は (2.64) 式の関係から

$$\sigma^2(B(0, 0, z)) = (\Delta p)^2 \sum_{p_z=0}^n {}'\sigma^2(J(p_z)) \cos^2\left(p_z z \frac{2\pi}{N}\right) \quad (2.69)$$

で与えられる。ここで、IP から得られるコンプトンプロファイル上の各点には相関関係が生まれないことから、共分散の項はゼロである。

本研究に使用した (4.1) 式の内挿法の分散  $\sigma^2(B(\mathbf{r}))$  は

$$\sigma^2(B(\mathbf{r})) = a^2 \sigma^2(B_i(\mathbf{r})) + b^2 \sigma^2(B_j(\mathbf{r})) + c^2 \sigma^2(B_k(\mathbf{r})) \quad (2.70)$$

で与えられる。この式も、内挿用を選択された各コンプトンプロファイル間における相関関係はないことから、共分散項はゼロでよい。

(2.21) 式に対して、(2.68) 式と同様の操作をすることによって三次元逆フーリエ変換の分散  $\sigma^2(\rho(\mathbf{p}))$  は

$$\begin{aligned} \sigma^2(\rho(\mathbf{p})) &= \left( \frac{2}{N\Delta p} \right)^6 \sum_{\mathbf{r}=0}^n {}'\cos^2\left[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \frac{2\pi}{N}\right] \\ &+ \left( \frac{2}{N\Delta p} \right)^6 \sum_{\mathbf{r}_1=0}^n {}'\sum_{\mathbf{r}_2=0}^n {}'cov(B(\mathbf{r}_1), B(\mathbf{r}_2)) \cos^2\left[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_1) \frac{2\pi}{N}\right] \cos^2\left[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_2) \frac{2\pi}{N}\right] \end{aligned} \quad (2.71)$$

である。三次元逆フーリエ変換の前段における三次元内挿法によって、 $B(\mathbf{r})$  関数は各点において相関関係が現れてくる。そのため、各  $B(\mathbf{r})$  における共分散を考慮しなければならない。

このように再構成法による誤差は伝わり、以上の式から誤差の目安である標準偏差  $\sigma$  を得ることができる。

## 第3章 高分解能コンプトン散乱実験

### 3.1 測定装置

コンプトンプロファイルの測定には KEK PF-AR NE1 に設置されている高分解能コンプトンスペクトロメータを使用した [28]。測定装置の外観を図 3.1 に示す。高分解能のコンプトン散乱実験を行うためには、約 60keV の X 線において、 $\Delta E/E \leq 10^{-3}$  程度のエネルギー分解能と  $10^{13}$  photon/sec 程度の高強度を必要とする。KEK-PF AR NE1 上流に設置されている Si(111) の二次元湾曲結晶分光器は分光結晶に熱処理を加えることによって反射率の向上が計られ、必要なエネルギー分解能を達成し、60keV における X 線の強度は  $1.8 \times 10^{13}$  photons/s を得ている [29]。さらに、このコンプトンスペクトロメータによってもたらされる運動量分解能は、60keV の X 線において、約 0.13a.u. である (a.u. は原子単位である)。一般的な物質における Fermi 半径は 1.0a.u. 程度であることから、このスペクトロメータの分解能を持ってすれば、フェルミオロジーを語ることが可能となる。また、このスペクトロメータは 4 つの異なる方位を同時に測定することができる。本研究対象である Cu-Pd 合金の測定には、同時に異なる 2 方位の測定を行った。

装置の略図を図 3.2 に示す。マルチポールウイグラ (MPW) より発生した放射光は、Si(111) の二次元湾曲結晶分光器によって 60keV に単色化、集光されて試料に到達する。散乱角は 160 度で、Si(422) の湾曲結晶により分光され、イメージングプレート (IP) [30]-[32] によって検出される。入射エネルギーが 60keV の場合、このスペクトロメータで検出可能なエネルギー幅は 41.5keV から 60.5keV であり、これに対応する運動量の領域は、後述の 3.5 式より、-12.3a.u. から 15.8a.u. である。

本研究以前では、このコンプトンスペクトロメータの S/N は、Cu や Cu-Pd 合金のように重い元素を試料とする場合には 8/1 程であり、これでは三次元再構成法に利用できる程の十分な統計精度のコンプトンプロファイルを得ることは不可能であった。そこで、このスペクトロメータに対して以下のようにノイズの原因となる散乱 X 線の防止策を取った (図 3.3 参照)。すなわち、入射 X 線が試料に到達するまでのパスに対

して徹底的な鉛シールドを施し、空気の散乱やサンプルチャンバの窓からの散乱を取り除いた。これによってバックグランドノイズが大幅に減ることを確認した。その結果、Cu に対する S/N 比は約 50/1 まで引き上げられた。

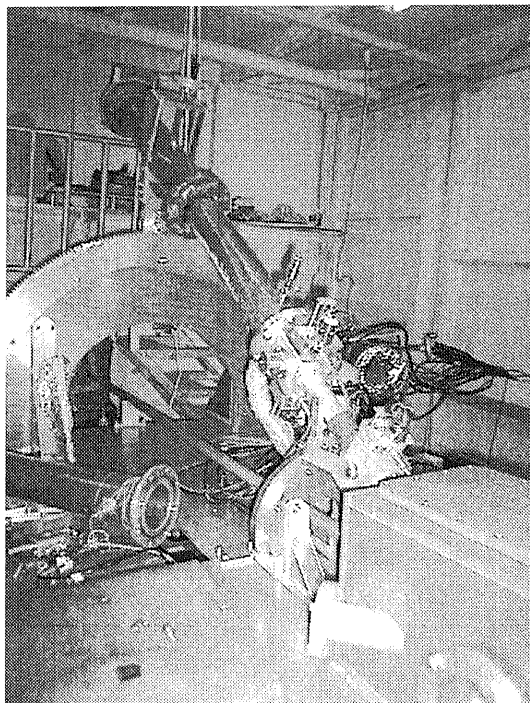


図 3.1: KEK-PF AR Compton spectrometer 全景

Incident X-rays : 60 keV  
Momentum Resolution : 0.13 a.u.

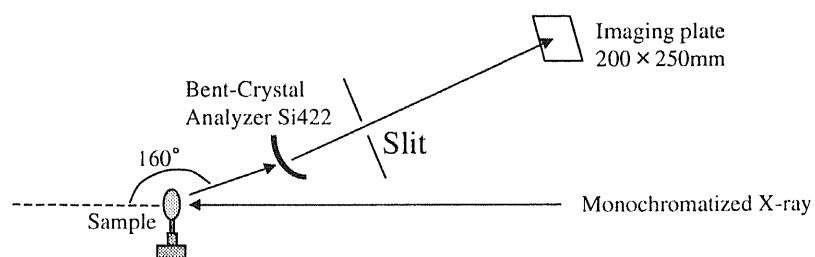


図 3.2: KEK-PF AR Compton spectrometer 略図

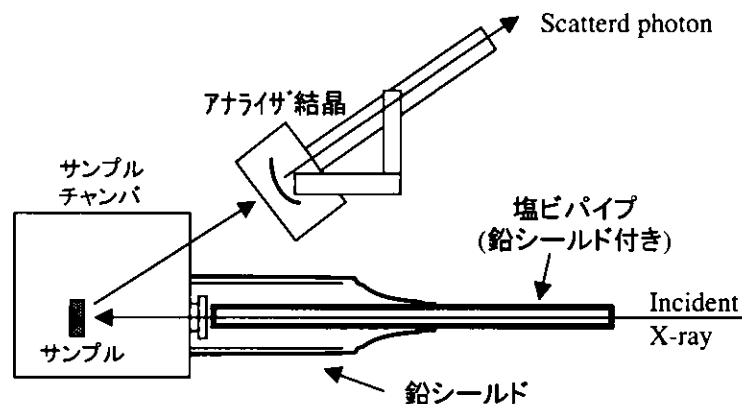


図 3.3: サンプルチャンバ周りの鉛シールド

## 3.2 データ解析

ここではスペクトロメータに使用されているイメージングプレートのデータ処理および測定データの処理方法について簡単に述べる。

### 3.2.1 イメージングプレート (IP)

高分解能コンプトンスペクトロメータに使用されている検出装置はイメージングプレート (IP) である。IP は積分型の検出器でありながら、パルス型 (半導体検出器等) なみの感度を持った高感度の X 線検出フィルムであり、ダイナミックレンジの広さやデータ処理の簡便性から X 線フィルムに代わって多く利用されている。しかしながら、AR NE1 で IP を使用する場合、先述したように IP で検出すべき X 線のエネルギーは 40keV から 60keV の範囲である。この付近における IP の X 線吸収率は 60% から 20% になるため、1 つのコンプトンプロファイルの測定に多くの時間を必要とする。さらに、IP は感度の場所的な不均一性を持つことから検出効率の校正を必要とする。

図 3.4 に、IP によって観測された生データ画像を示す。中央下部の  $100 \times 100 \text{mm}^2$  の正方形の枠内に対して、上から下に向かって高エネルギーから低エネルギーの X 線を捕らえている。検出されるデータは二次元のデータとなる。枠内上部に見られる直線状の線は 60keV の弾性散乱のピークである。下部にはぼやけた様に広がっている分布がコンプトンプロファイルである。

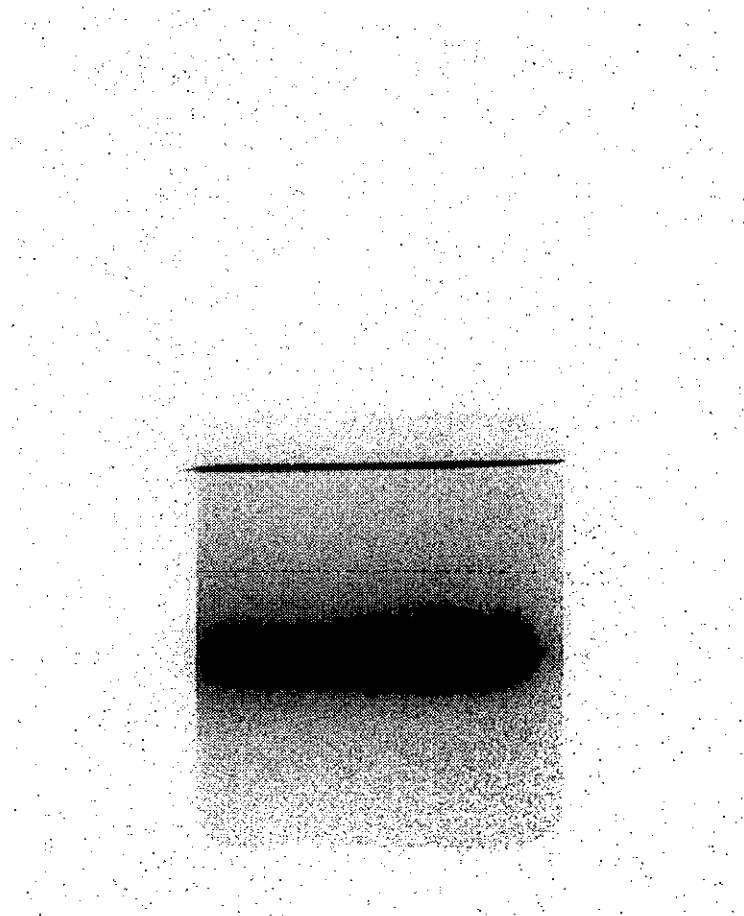


図 3.4: コンプトンプロファイルの生データ (IP)。中央下部の 100×100mm の窓に見られる濃淡がコンプトンプロファイルの強度分布である。データは二次元分布として検出される。

### 3.2.2 IP データ読み取り装置 (BAS2000)

IP のデータは PF に設置されている BAS2000(富士写真フイルム社製) によって読み出される。BAS2000 の読み取り画素サイズ (Resolution) は 100 または 200  $\mu\text{m}$ /画素である。感度の範囲 (Latitude) は最小 1 桁から最大 4 桁まで設定できる。AD 変換のゲイン (Gradation) は 8 または 10 ビットから選択する。また、BAS2000 の出力する IP のカウント数 (Counts) はログスケールであり、フォトン数は (3.1) 式で与えられる。

$$\text{フォトン数} = \frac{10^{\text{Latitude}}}{\text{Sensitivity}} 10^{\frac{\text{Counts}}{\text{Gradation}} \text{Latitude}} \quad (3.1)$$

測定に使用した BAS2000 の IP 読み出しパラメータは、十分なカウント数を得るた

め、数え落しを防ぐため、そして、ダイナミックレンジを広くするために、以下のパラメータに決定した。

- IP Size : 200×250mm
- Gradation : 1024
- Resolution : 100
- Sensitivity : 10000
- Latitude : 4

### **BAS2000 の画像ひずみ**

BAS2000 においては、読み取りレーザの走査方向と IP の走査方向の読み取り画素が歪んでいることが知られている。今回の測定では IP の置き方を 90 度代えて BAS2000 に読み取らせた場合、レーザの走査方向に、約 1% の伸びが見られた。

また、BAS2000 において、強い反射強度の回りにある弱い反射を測定する場合は非常に注意を要する。これはレーザ光の読み取り中心以外からも読み取りを行ってしまう現象 (フレアと呼ばれている) があるため、対称なピークを持ったデータであるにも関わらず、非対称なピークを持ったデータとして読み取ってしまうためである。これをコンプトン散乱の測定に照らし合わせた場合、弾性散乱のピーク近傍に顕著に現れるであろうことが予想される。読み取りレーザの走査方向と平行にコンプトン散乱のプロファイルを測定するように IP の向きの設定を行って、コンプトン散乱の測定を行う場合、弾性散乱のピークの裾野に非対称性が現れることが考えられる。これと同様の測定を行った結果、弾性散乱のピークの裾野に非対称性が確認された。この影響がコンプトンプロファイル近傍に対して影響を及ぼさないという保証はないと考えられることから、読み取りレーザの走査方向とコンプトン散乱の関係を図 3.5 の様に設定し、弾性散乱のピークが対称になる設定を選択した。

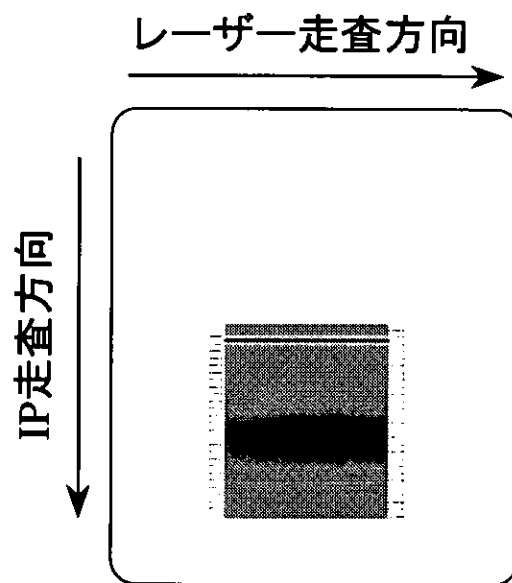


図 3.5: IP と読み取りレーザーの走査方向

### 3.2.3 バックグラウンド処理

先に述べたように、スペクトロメータのS/N比が上がったとは言え、少なからずバックグラウンドのノイズは含まれている。その為、このバックグラウンドノイズを生データから差し引く必要がある。このバックグラウンドの源はアナライザ結晶を素通りしたものであるから、バックグラウンドを測定する場合、アナライザ結晶と同じ厚さで、同様に湾曲し、さらに結晶分光しない条件で測定を行えばよい。すなわち、バックグラウンドの測定は、図 3.3 の中央に見られるアナライザ結晶の向きを変えて (図 3.3 では左右反対にすることにあたる。)、測定することによって得ることが出来る。図 3.6 にバックグラウンドデータを示す。コンプトンプロファイルの値と比べると、かなり小さい量 (約 1/50) である。しかし、バックグラウンドのデータには凹凸が見られることから、これを無視することはできないであろう。

コンプトンプロファイルからバックグラウンドノイズを差し引く場合、高エネルギー側の端に見られる値の立ち上がりを利用する。これは、IP の直前にあるスペクトロメータのフランジの枠によって切られたものであることから、同様の形状がコンプトンプロファイルにもバックグラウンドノイズにも存在する。さらに、弾性散乱によるピークより高いエネルギーを持ったシグナルはないであろうことから、バックグラウンドの影

響を取り除くには非常に都合が良い。従って、立ち上がりのピーク値をコンプトンプロファイルと等しくするようにバックグラウンドのデータを規格化し、コンプトンプロファイルからそれを差し引けば良い。

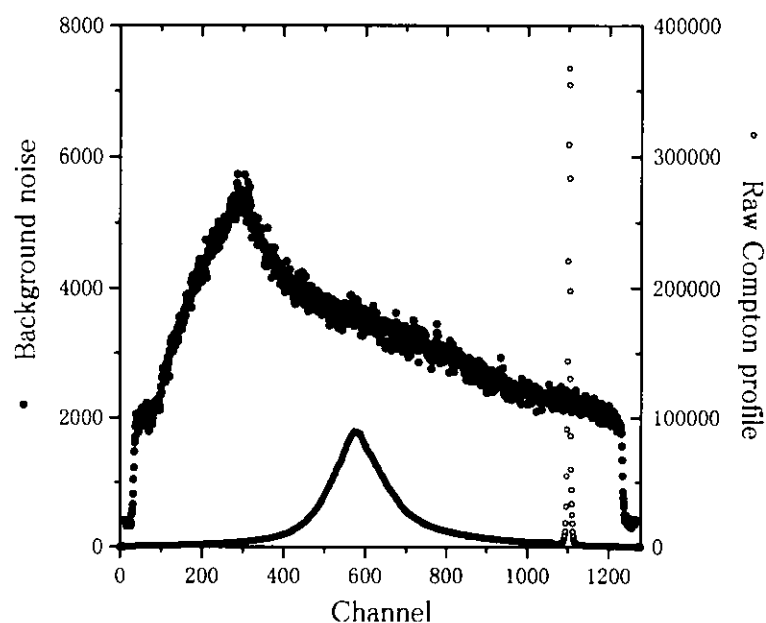


図 3.6: バックグラウンドデータとコンプトンプロファイル。S/N 比は約 1/50 である。

### 3.2.4 IP データの校正

先に述べたように IP での測定は検出効率の校正を必要とする。また、スペクトロメータの仕様上、IP 上の位置とエネルギーの校正を必要とする。40keV から 60keV の領域における半導体検出器 (SSD) の検出効率の信頼性は十分に大きいことから 1 とみなせる。したがって、校正方法は、Gd、Dy の混合粉末を試料としてコンプトン散乱を測定する条件の下で X 線を入射し、その試料から発せられる蛍光 ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  等) を IP および SSD (半導体検出器) で検出することによって行うことができる。検出された各蛍光のピークの IP 上での位置を知ることで、IP の Channel 番号と IP への入射エネルギーの関係 (目盛り校正) を知ることができる。さらに、その SSD および IP のデータに記録された各蛍光のピークに対してフィット曲線を計算し、その積分量から SSD および IP に検出された光子数を求めることで、SSD/IP の検出効率を求めことができる。勿論、この検出効率には IP の前段にあるアナライザ結晶における検出効率も含

まれる。40keV から 60keV までのエネルギーをカバーするため、同様に Ho、Tm の混合粉末の測定も行われる。例として、図 3.7 に Gd、Dy の IP および SSD の測定結果を、図 3.8 にその検出効率 (SSD/IP) と目盛り校正データを示す。

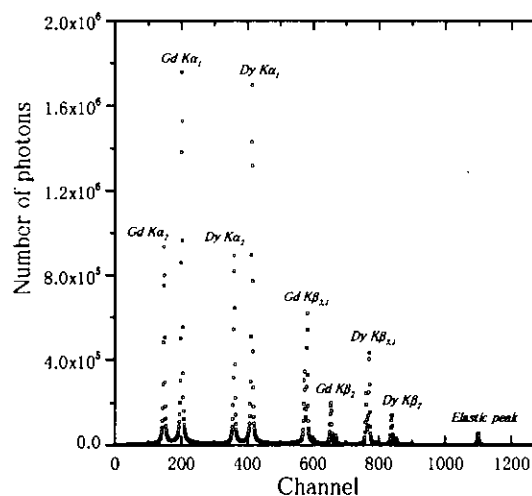


図 3.7: IP に検出された Gd、Dy の蛍光 X 線

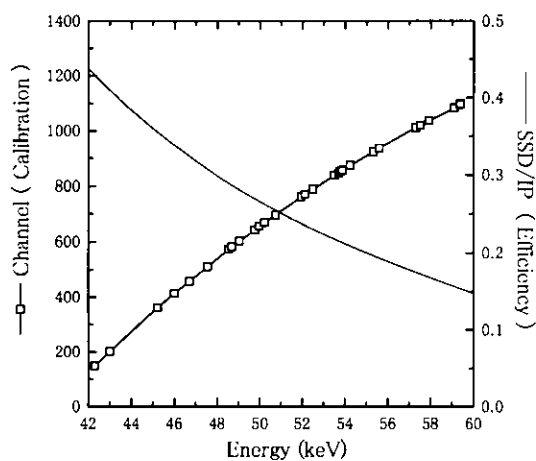


図 3.8: SSD/IP の検出効率と Energy-Channel 補正

### 3.2.5 多重散乱

入射光子が試料内において多重散乱を起こしていると考えられる。従って、この多重散乱による影響をコンプトンプロファイルの生データから取り除かなければならない。これについては、モンテカルロシミュレーションによって求めた多重散乱のプロファイルを使用して生データに含まれる多重散乱の影響を取り除いた。多重散乱のシミュレーションプログラムは、坂井によって作成された。このシミュレーションプログラムは、single および double の散乱をシミュレートするプログラムである。このプログラムにおける詳しい説明は原論文 [33] に記述されているので、ここでは省略する。

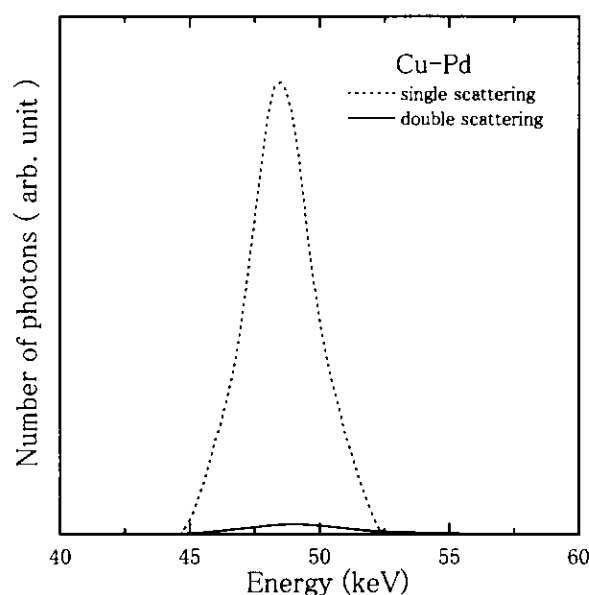


図 3.9: シミュレートされた多重散乱プロファイル。点線は single、実線は double の散乱である。

簡単には、試料の大きさ、原子散乱因子 [34]、コンプトン散乱断面積 [35] 等を用いて、試料内における光子の散乱過程を計算する。図 3.9 はシミュレーションによって得られた Cu-Pd 合金の多重散乱のプロファイルである。ここで、シミュレーションに使用した入射光子数は、実験時に試料に入射した光子数と同じである。single 散乱に対して double 散乱は非常に小さいが、そのピークは高エネルギー側に裾野をもち非対称である。

### 3.2.6 IP データ処理

IP から得られるコンプトンプロファイルの生データは二次元であるため、それを積分して、一次元のデータに直す必要がある (図 3.4 では左あるいは右方向に積分することに対応する)。しかし、IP の固定状況によっては、IP に焼き込まれるデータが、レーザーの走査方向に平行ではなくなる (例えば、図 3.4 でのエラスティックピークに対応する濃い線)。これをそのまま、レーザーの走査方向に平行に積分してしまうことは、異なったエネルギー値に対応する光子数を積分することになり、ピークの半値幅を広げ、結果的に分解能を劣化させる。これを避けるため、エラスティックピークを利用して、各生データを高エネルギー方向あるいは低エネルギー方向へシフトさせ、各エラスティックピークの Channel 番号が等しくなるように修正を行っている。このシフト量は、当然のことながら IP のデータに傾きがなければなくなる量である。

積分後のコンプトンプロファイルの生データを図 3.10 に示す。ここで、縦軸は光子数、横軸は IP の読み取り Channel 数である。図は Al-Li 合金のコンプトンプロファイルである。図の右側に見られる鋭いピークがエラスティックピーク、中央に見られるピークがコンプトンピークである。このようにして、IP からコンプトンプロファイルの生データが得られるが、これに対して、以下の校正処理を施さなければならない。

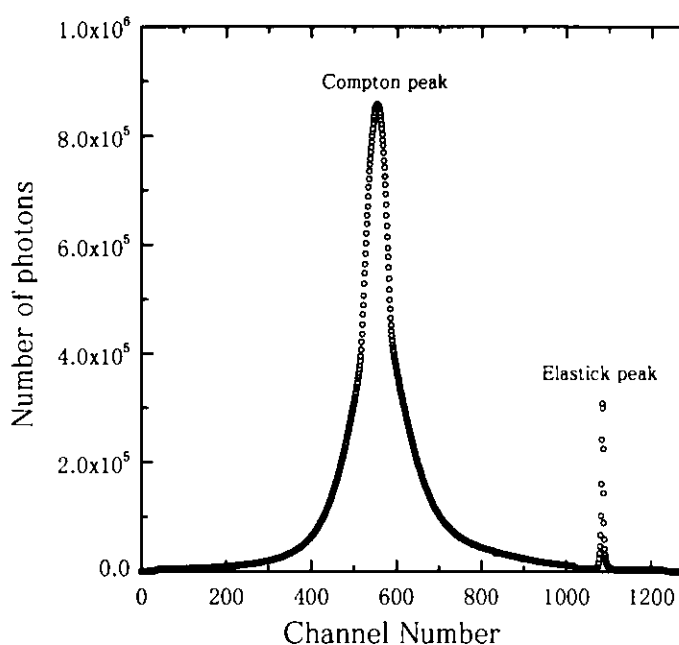


図 3.10: Raw Compton profile ( Al-Li alloy )

観測された生データ  $S_{ob}(i)$  とコンプトンプロファイル  $J(i)$  の間の関係は次式で与えられる。

$$C\{S_{ob}(i) - N(i)\} = F(i)\{J(i) + J_{mul}(i)\} \quad (3.2)$$

ここで、 $i$  は IP の Channel 数、 $N(i)$  はバックグラウンドデータ、 $C$  は規格化因子である。 $J_{mul}(i)$  は多重散乱のプロファイルで、実験条件を用いてシミュレートされたプロファイルである。 $J(i)$  はコンプトンプロファイルであり、これは

$$J(i) = J_V(i) + J_C(i) \quad (3.3)$$

で表される。 $J_V(i)$  は Valence electron のプロファイル、 $J_C(i)$  は Core electron のプロファイルである。 $F(i)$  は、コンプトン散乱断面積、試料による吸収、アナライザ結晶と検出器の効率に関する補正項である。各エネルギーにおけるコンプトン散乱断面積を  $X(i)$ 、試料による吸収を  $A(i)$ 、アナライザ結晶と検出器の効率を  $E(i)$  とすると、 $F(i)$  は

$$F(i) = X(i)A(i)E(i) \quad (3.4)$$

で表される。これを計算するにあたり、 $X(i)$  は Ribberfors[36] によって求められた値を使用し、 $A(i)$  については Victoreen table [37] を使用した。 $E(i)$  は先に示した SSD/IP の検出効率である。さらに、IP の Channel 番号と X-ray のエネルギーの関係は、先に延べたように蛍光から求めたものを使用して補正する。また、コンプトン散乱の過程におけるエネルギーと運動量の関係は

$$\frac{p_z}{mc} = \frac{\omega_f - \omega_i + \omega_i \omega_f (1 - \cos \theta)/mc^2}{\sqrt{\omega_i^2 + \omega_f^2 - 2\omega_i \omega_f \cos \theta}} \quad (3.5)$$

であたえられる [36]。ここで、 $m$  は電子の質量、 $c$  は光速、 $\omega_i$  と  $\omega_f$  はそれぞれ入射エネルギーと散乱 X 線のエネルギー、 $\theta$  は散乱角である。

データ補正によってコンプトンプロファイルはほぼ左右対称となるが、完全に対称化することは難しい。そのため、プロファイルの微細構造を保存することを重視して、プロファイルの微分を取り、その左右の形状が等しいことを確認した上で折り畳んで左右を対称化している。これら処理後のコンプトンプロファイルを図 3.11 に示す。データは Al-Li 合金のコンプトンプロファイルである。Al の Fermi 面が自由電子球に近いために、このコンプトンプロファイルは上に凸の二次曲線に近い形状をしている。

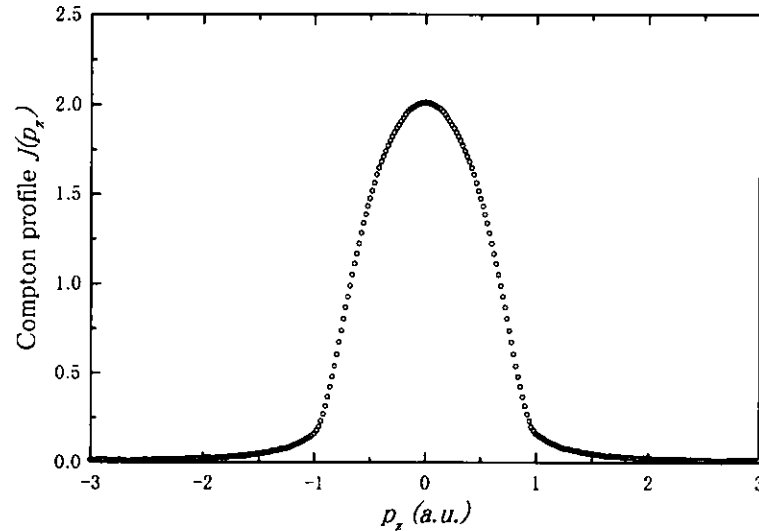


図 3.11: Al-Li 合金におけるコンプトンプロファイル。測定方位は [100] である。自由電子系に近いために凸の二次曲線に近い形状をもつ。

## IP データ処理プログラム

IP データは先の式に基づいて処理されている。この処理プログラムは田中らによって開発された [38]。しかしながら、そのプログラムは MS-DOS 上で動作するプログラムであり、現在主流になっている GUI 環境には及ばない。さらに、計算中におけるパラメータ変更等に関するルーティンがまったく組み込まれていないため、少々扱いにくいものであった。このことから、実際にデータ処理を行うために費やす時間を多く必要としていた。そのため、現在主流になっている GUI 環境を取り入れ、さらに、計算中のパラメータ変更、自動フィット処理等のルーティンを追加したプログラムを開発した。このプログラムは Windows 上で動作する。

### 3.2.7 IP の誤差

IP から得られるデータには、読み取り装置からくる長周期のノイズあるいは電気的なノイズ等がおりまざって含まれている。この IP のノイズに関しては、伊藤ら [32] によって見積もられている。それによると、BAS2000 を用いて読み取られた IP に含まれるノイズは  $100\text{mm} \times 100\text{mm}$  の領域に対して約 0.5% であると報告されている。このことから、コンプトンプロファイルに含まれている誤差  $Err(i)$  は以下の式から見積

もった。

$$Err(i) = \sqrt{N_i} + 0.5\% * N_i \quad (3.6)$$

ここで、 $N_i$  は、 $i$  ch. におけるフォトンのカウント数である。

## 第4章 三次元再構成法の確立

コンプトンプロファイルの実験データから、三次元再構成法を適用し、三次元電子運動量密度分布を決定したという報告は、田中ら [41] による Fe、Schülke ら [42] による Li、Stutz ら [43] による Li-Mg がある。田中らは本研究でも利用しているフーリエ変換を用いて直接的に再構成分布を求める方法を使用している。この時使用したコンプトンプロファイルの数は合計 14 方位であり、その分解能は  $0.76a.u$  である。Schülke らは、Li について、高分解能コンプトンプロファイル 11 本を用いて再構成を行っている。しかしながら、これに使用された再構成法は、Fourier-Bessel 法といわれる方法で、電子運動量密度分布が結晶対称性をもっていることから、これをラティスハーモニクスに展開する方法である。

Fermi 面の構造を求める目的を達成するためには、再構成に必要とするコンプトンプロファイルの本数は必然的に多くなる。ここでは、三次元再構成方法において重要な位置を占めている三次元内挿法とフーリエ変換時に利用するフィルタ関数について検討し、本研究に使用する三次元再構成方法の確立を目指す。

### 4.1 三次元内挿法

2章で述べたように、 $\rho(\mathbf{p})$  を求めるためには  $B(\mathbf{r})$  に対して三次元逆フーリエ変換を行う必要がある。そのためには、 $\mathbf{r}$ -空間に決定した格子点上の値を求めなければならない。実験から得られる値は、 $\mathbf{r}$ -空間の原点から放射状にのびた直線状の  $B$  の値である。これらから格子点上の値を求めるためには内挿を行う必要がある。

各々のプロファイルからフーリエ変換によって得られる値は直線状となり、原点を中心とした球面に対して垂直なベクトルを持っている。例として、三方位の分布  $B_i(\mathbf{r})$ 、 $B_j(\mathbf{r})$ 、 $B_k(\mathbf{r})$  を図 4.1 に示す。これを考慮すれば、三次元の曲面における内挿を適用することが自然であろう。三次元の曲面を内挿する方法は多々あると思われるが、三次元逆フーリエ変換に使用する内挿点の数は莫大な量であることから、複雑なプロセスを持った三次元内挿法を用いた場合、その計算時間もまた莫大な量を必要とする。

そこで、三次元の曲面を内挿する方法について、出来る限り単純であり、かつ高速に内挿が行える内挿方法の開発を目標とした。

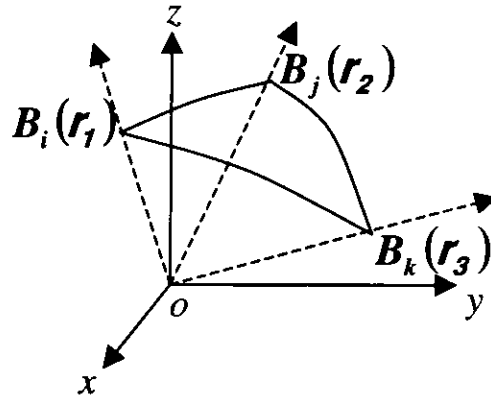


図 4.1: コンプトンプロファイルの一次元フーリエ変換

測定されたプロファイルから求めた  $B$  の振る舞いを  $r$  について調べた結果、その振る舞いは比較的緩やかであった。従って、動径方向について原点から等距離の位置  $r$  にある各直線上の点の値を求め、内挿点から最隣接距離にあり、かつ内挿点を囲む3点を選択すれば、誤差を最小限に押さえられ、かつ最も効率の良い内挿法を取ることができる。選択された3点から内挿値を求める方法は、線形の内挿法で十分対応できる。(選択する点数を増やしてスプライン関数により内挿する方法も考えられるが、先に述べたように運動量空間の分布がドラスティックに変化するとがないこと、さらに内挿点から最隣接の3点を使用していることから、線形内挿法で十分である。) 選択された3点による内挿法について、ここでは2通りの方法を考慮し、その内挿方法の吟味を行った。

## 内挿法 I

内挿法 I は、最隣接の3点に対して、各々内挿点からの距離を重みとして表し、これを用いて内挿値を計算する方法である。内挿法を図 4.2 に示す。内挿点を求めるために選び出した3点の値をそれぞれ  $B_i(r_1)$ 、 $B_j(r_2)$ 、 $B_k(r_3)$  とする ( $r = |r_1| = |r_2| = |r_3|$ )。求める内挿値を  $B(x, y, z)$  は、内挿点から選び出した点までの距離の比を

それぞれ  $a$ 、 $b$ 、 $c$  として、

$$B(x, y, z) = A[a^{-1}B_i(\mathbf{r}_1) + b^{-1}B_j(\mathbf{r}_2) + c^{-1}B_k(\mathbf{r}_3)] \quad (1 \leq i, j, k \leq n) \quad (4.1)$$

とする。ここで、 $n$  は測定したコンプトンプロファイルの数であり、 $i, j, k$  は各々異なる方位のコンプトンプロファイルを選択することを意味する。 $A$  は規格化定数である。

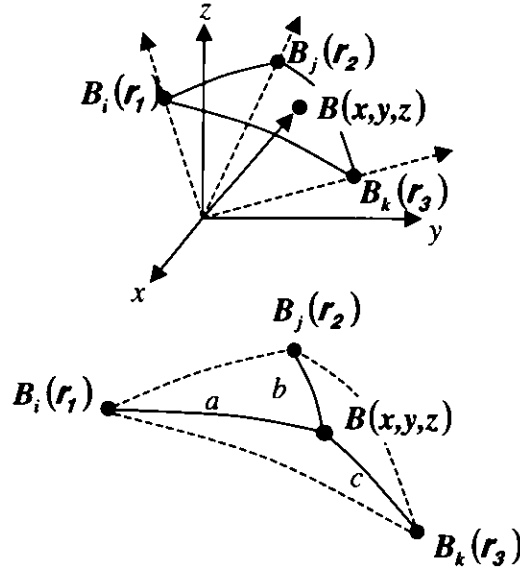


図 4.2: 三次元内挿法により選択される点。 $i, j, k$  は測定本数を  $n$  とした場合、 $1 \leq i, j, k \leq n$  で  $i \neq j \neq k$  である。

## 内挿法 II

内挿法 II は、測定方位を三次元極座標系  $\theta, \phi$  で表し、これを利用して三元連立一次方程式を作り、内挿値を求める方法である。内挿法によって選択される 3 点は内挿法 I と同じである (図 4.2 参照)。内挿点を求めるために選び出した 3 点の値をそれぞれ  $B_i(\mathbf{r}_1)$ 、 $B_j(\mathbf{r}_2)$ 、 $B_k(\mathbf{r}_3)$  とする。さらに選ばれた各 3 方位のベクトルを三次元極座標の  $\theta, \phi$  で現す。これらから三元連立一次方程式を立てると、

$$\begin{aligned} B_i(\mathbf{r}_1) &= a_1\theta_i + a_2\phi_i + a_0 \\ B_j(\mathbf{r}_2) &= a_1\theta_j + a_2\phi_j + a_0 \\ B_k(\mathbf{r}_3) &= a_1\theta_k + a_2\phi_k + a_0 \end{aligned} \quad (1 \leq i, j, k \leq n) \quad (4.2)$$

である。方程式が解ければ、未知の変数  $a_0, a_1, a_2$  を決定することが出来る。求めたい内挿値は  $a_0, a_1, a_2$  を使用して、

$$B(x, y, z) = a_1\theta + a_2\phi + a_0 \quad (4.3)$$

で決定される。

### 三次元内挿法の評価

各三次元の内挿法を評価するため、自由電子球をモデルとしたコンプトンプロファイルを15本用意し、各内挿法を適用した。コンプトンプロファイルの  $k_F$  は  $0.76a.u$  とした。各プロファイルを同じ値にすることにより、三次元内挿法によって決定された三次元の分布は、完全な内挿が行われている場合、どの方位のベクトルを切り出しても、元のプロファイルと一致するはずである。図4.3に、内挿法I、内挿法IIを用いて任意のベクトル方向のコンプトンプロファイルを計算した結果を示す。比較のために元のコンプトンプロファイル、およびそれらの差分を右軸に示した。

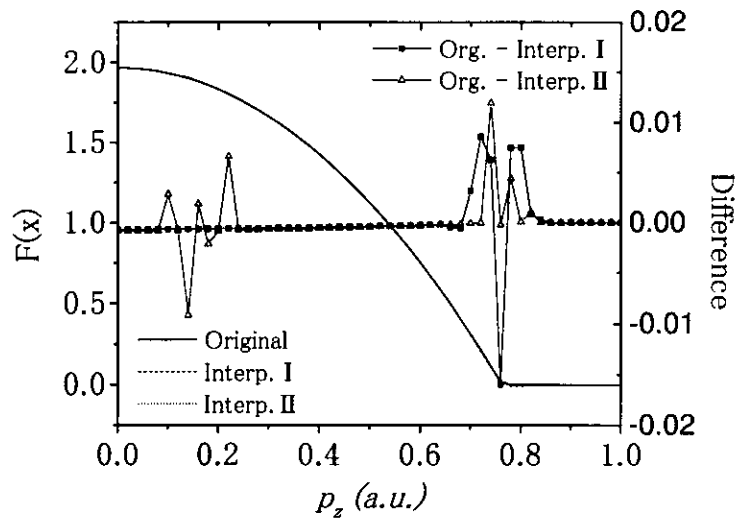


図 4.3: 各内挿法の計算結果

解析的にこれらを解いた場合、厳密には一致するはずである。しかしながら、数値的に解いた場合、その厳密さを保証することができない。図は両方法ともにほぼ正確に内挿値を示す結果であるが、 $k_F$  の位置 ( $0.76a.u$ ) において不一致が見られることか

ら、これを表している。しかしながら、実際に達成されている実験分解能は約 0.1a.u. である。従って、分解能以下の振動は無視できる。念のために、内挿されたプロファイルに微分を施して  $k_F$  の位置を調べ、それが保存されている事を確認している。しかし、内挿法 II については、これ以外の値の不一致が約 0.1 から 0.2a.u 付近に見られる。これは連立方程式を解く過程を含んでいるため、数値計算上、解が正確に決定されるとは限らないために生じていると考えられる。この不一致は実験分解能以下であるが、計算上の不安定性から現れる問題であるため、これを無視することはできないであろう。これに対して、重み付けを利用して内挿値を決定している内挿法 I は、単純な計算方法にも関わらず、ほとんど正確な内挿値を与えている。したがって、内挿法 I を採用した。

## 4.2 再構成法とフィルタ関数

フーリエ変換を用いた再構成法には、再構成された分布に偽像が生じることが知られている。これはフーリエ変換を繰り返し使用することによって、プロファイル中に含まれる高周波ノイズが増幅されるために生じる。これを防ぐためには、フィルタ関数を用いて高周波ノイズをカットしなければならない。フーリエ変換を利用した方法においては、このフィルタ関数を決定することは最も重要な位置を占める。

そこで、再構成法に適したフィルタ関数を幾つか選択し、実際にその関数を使用して再構成を行い、その再構成分布に偽像がどの程度出現するのか検討を行った。

検討したフィルタ関数  $w(i)$  は、図 4.4 に示した

$$\text{Welch} \quad w(i) = \left| 1 - \left( \frac{i}{N} \right)^2 \right| \quad (4.4)$$

$$\text{Parzen} \quad w(i) = \frac{N-i}{N} \quad (4.5)$$

$$\text{Hanning} \quad w(i) = 0.5 \left( 1 + \cos\left(i \frac{\pi}{N}\right) \right) \quad (4.6)$$

$$\text{Func} \quad w(i) = \begin{cases} 1 & (i < M) \\ 0.5 \left( 1 + \cos\left(i \frac{\pi}{M}\right) \right) & (i \geq M) \end{cases} \quad (4.7)$$

の 4 タイプである。ここで、 $i$  は配列番号、 $N$  はデータの総数である。また、Func は合成関数であり、式中の  $M$  はダンピングファクタである。

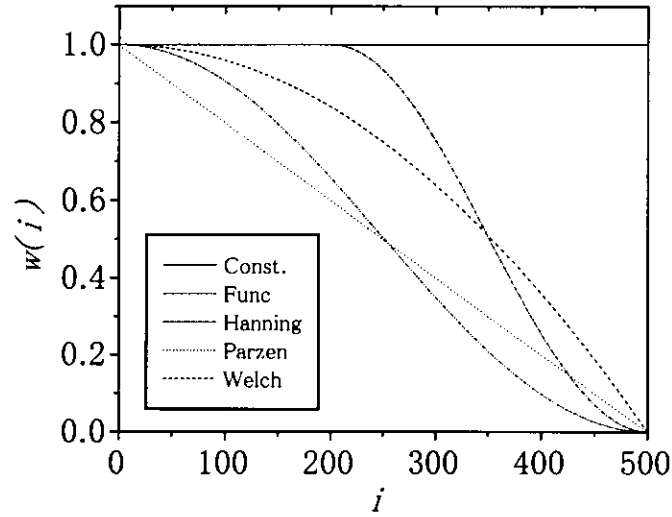
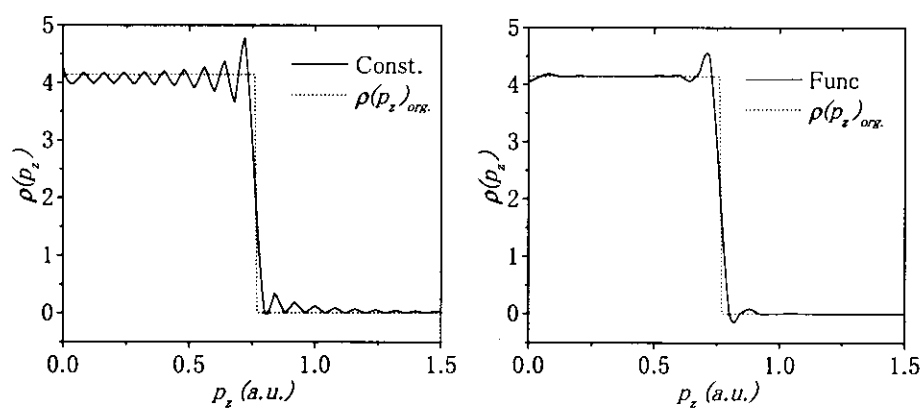


図 4.4: フィルタ関数  $w(i)$

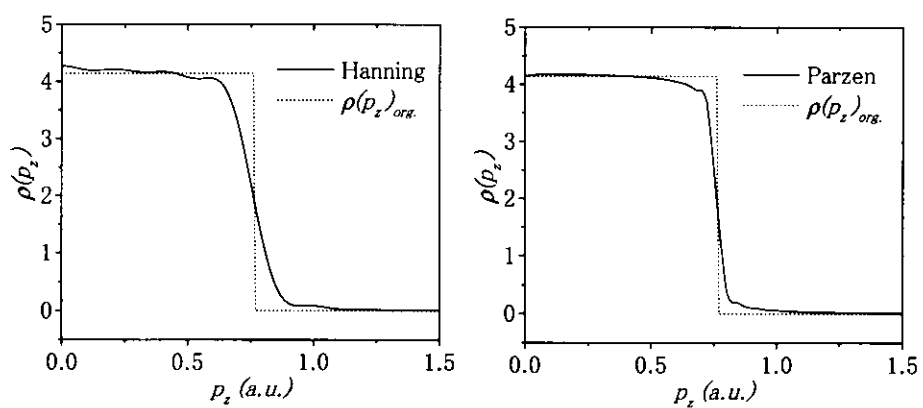
## フィルタ関数の評価

評価にあたり、三次元内挿法と同様に、モデルとして自由電子球を使用して再構成を行った。このモデルの Fermi 半径は、 $0.76a.u$  とした。個々のフィルタ関数を使用して再構成した結果を図 4.5(a)-(e) に示す。各フィルタ関数ともに、Fermi 半径は  $0.76a.u$  を示すことが確認できる。フィルタ関数を使用しないで再構成した分布 (a) には、低運動量側から高運動量側に至るまで偽像 (振動) が現れる。同様に、(b)Func についても密度分布が急激に変化する領域において偽像が現れている。これに対して、(d)Parzen、(e)Welch によるものは、偽像を現してはいない。詳しくみると、Welch には少々偽像が含まれていることが確認される。また、(c)Hanning については Welch、Parzen のように偽像が現れていないが、図 4.6(c) の微分値からわかるように、再構成された分布はかなり滑らかな分布となっている。以上の結果からフィルタ関数については、Parzen を利用することがもっとも最適であることがわかる。この場合、分解能は  $0.08a.u.$  だけ悪くなり、実験の分解能 ( $0.13a.u.$ ) を考慮して三次元電子運動量密度再構成法を適用したときの最終的な分解能は  $0.15a.u.$  となる。しかし、Fermi 面位置の絶対値は微分操作を行って求める場合、 $0.01a.u.$  以内で求められる。



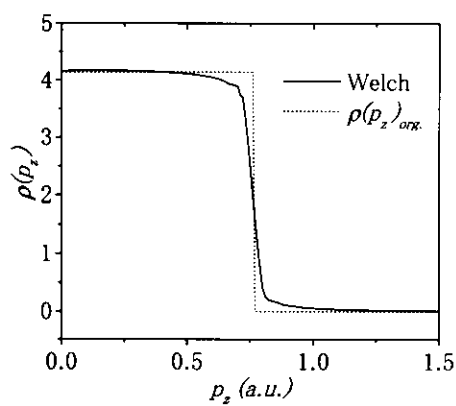
(a) Const.

(b) Func.



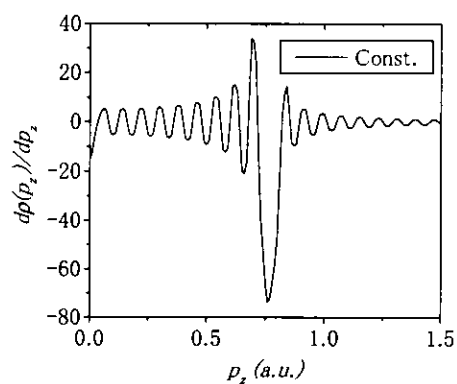
(c) Hanning

(d) Parzen

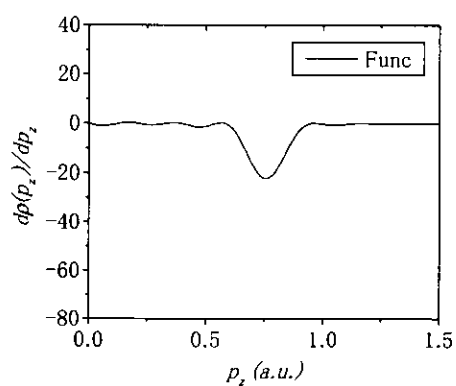


(e) Welch

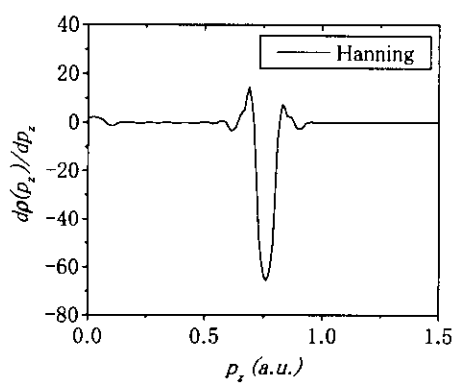
図 4.5: フィルタ関数と再構成分布



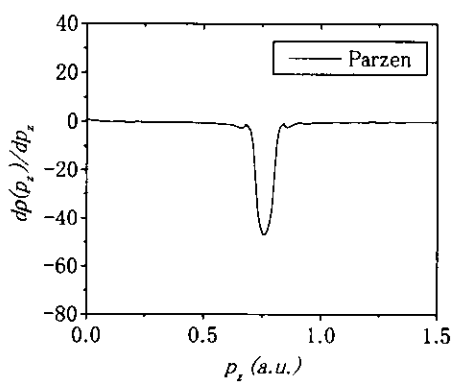
(a) Const.



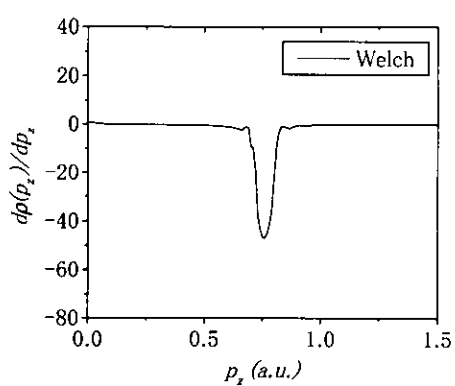
(b) Func.



(c) Hanning



(d) Parzen



(e) Welch

図 4.6: フィルタ関数と再構成分布の微分値

### 4.3 Fermi面の三次元電子運動量密度再構成

以上のように三次元内挿法およびフィルタ関数を決定したが、実際に、それらを用いることによってFermi面が再構成されるであろうかという疑問が残る。何故ならば、それらを決定する際に用いたモデルは極めて単純な自由電子モデルであり、球から外れた現実のFermi面を描画できるか否かを確認する必要がある。そこで、バンド計算によって計算されたpure Cuの電子運動量密度分布から異なる方位のコンプトンプロファイル数十本を求め、これらに再構成法を適用し、三次元電子運動量密度分布を求める。そして、元のバンド計算から得られている電子運動量密度分布との比較を行い、今回開発した再構成法の吟味を行った。先に述べたようにpure CuのFermi面は[111]方向においてネックを持ち、自由電子球からはずれたFermi面を持つため、再構成法の吟味をするためには都合がよい。

図4.7のステレオグラフにシミュレーションに使用したコンプトンプロファイルの各方位を示す。合計本数は28本であり、ステレオグラフを一様に占めるように方位を決定した。コンプトン散乱実験に必要な測定時間を考慮した場合、この本数は測定可能な限界の本数である。

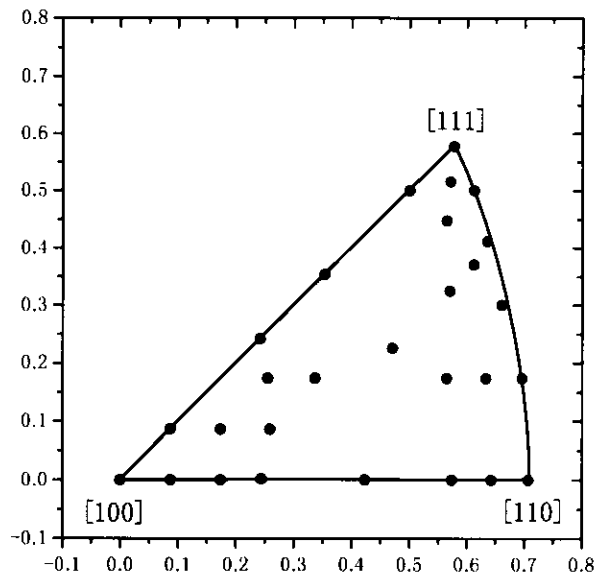


図 4.7: シミュレーションに使用した方位。合計 28 方位である。

図4.8にバンド計算によって決定されるFermi面のトレース(実線)と三次元電子運動量密度再構成法によって得られたもの(白丸)を示す。図は(100)断面である。図か

ら明らかなように、バンド計算によって決定された Fermi 半径上に、再構成分布によって決定された Fermi 半径が正確にトレースされていることが確認できる。したがって、これまで検討してきた三次元再構成法によって、Fermi 面を再構成することが十分可能であることが確認された。

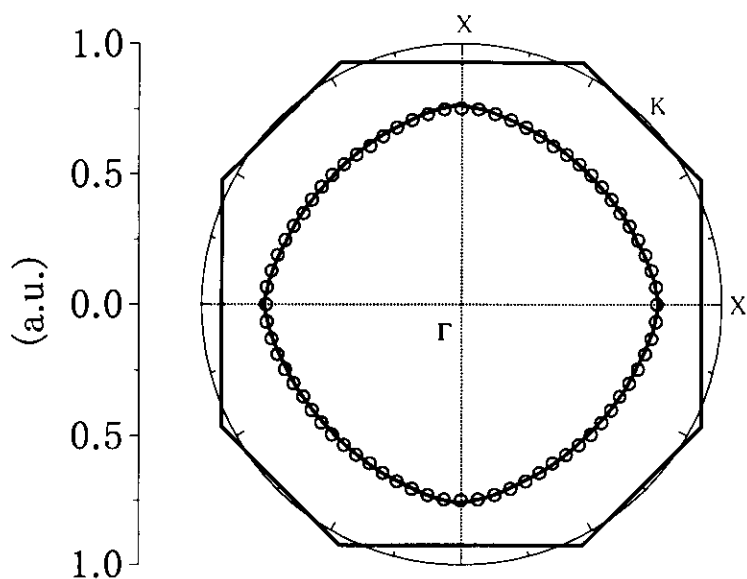


図 4.8: 理論のコンプトンプロファイルから再構成された pure Cu の Fermi 面。図は (100) 断面である。

## 第5章 Cu-Pd合金のFermi面の形状

### 5.1 試料

測定に使用した結晶は東北大学長谷川教授からお借りしたもので、Pdの濃度が27.5%であり、その大きさは $8 \times 10 \text{ mm}$ の長方形で厚さが $2 \text{ mm}$ である。また、結晶面に $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ の方位を持った3種類の結晶を用意した。結晶を熱処理する前に、ダイヤモンドペースト (BUEHLER社製  $1 \mu\text{m}$ ) を用いて結晶表面を鏡面状に磨き上げ、簡単ではあるがX線によるLaue写真からその結晶性を確認した。その後、これらを個別にガラス管に真空封入し、電気炉を用いて約600度の温度で10日間のアニールを行った。電気炉から封入管ごと寒剤の中に落として急冷することによってdisorder状態をクエンチした。この熱処理後の格子定数を測定した結果、格子定数は $6.9972 \text{ \AA}$ であった。

また、Cu-Pd合金との比較を行うために pure Cu の測定も行った。それに用いた pure Cu の試料の形状は、直径 $6 \text{ mm}$ の円形で、厚さは $1.8 \text{ mm}$ である。結晶方位もまた Cu-Pd合金と同様に $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ の3方位の結晶を用意した。

### 5.2 測定方位

三次元の電子運動量密度分布を再構成するために決定した方位を図5.1に示す。測定方位数は合計22本であるが、同時に2方位の測定を行ったため、実際の測定回数は11回である。

コンプトン散乱の測定には非常に時間を要することから、大量の方位を測定することはできない。Cu-Pd合金のように重い金属をAR NE1で測定する場合、十分な統計精度を得るためには1方位に対して20時間以上の測定時間が必要である。そこで、Cu-Pd合金の実験目的が $[110]$ 方向におけるFermi面のフラット化、 $[110]$ 方向のFermi半径、そして $[111]$ 方向におけるネックの有無であることから、 $[110]$ 、 $[111]$ 方向のコンプトンプロファイルの測定を重点的に行った。 $[100]$ 方向の測定に関してはCuもCu-Pd合金もほぼ丸い形状をしていることから少ない本数で良いとして、4.3で使用した28

方位から [100] 周辺の方位を取り除き、全体の測定本数を減らすことにした。

実際に Cu と Cu-Pd 合金の一回の測定に要した時間は、Cu で 12 時間、Cu-Pd 合金では [100]、[110]、[111] の三方位については 42 時間、それ以外については 18 時間である。

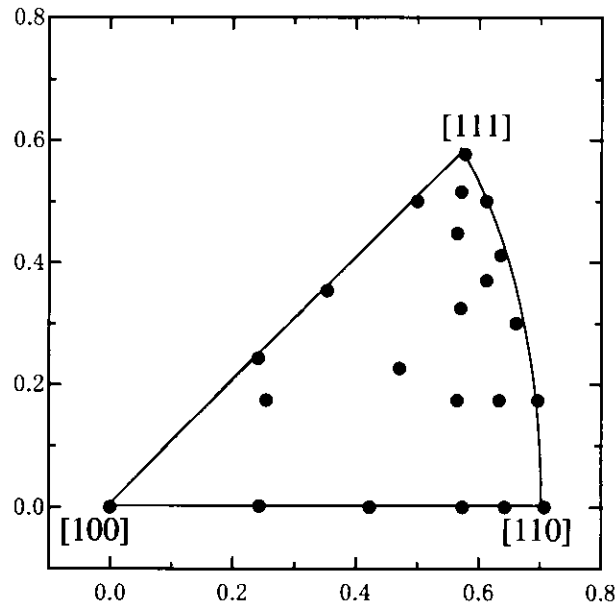


図 5.1: Cu-Pd 合金および pure Cu のコンプトンプロファイル測定方位。測定数は合計 22 本である。

## 5.3 結果

結果を示す前にもう一度実験目的を示す。

1. [110] 方向における Fermi 面のフラット化の検証
2. [110] 方向の Fermi 半径の決定と過去の報告との対応
3. [111] 方向におけるネックの有無の決定

### 5.3.1 三次元電子運動量密度分布

はじめに、三次元電子運動量密度分布の再構成結果を図 5.2(a)、(b) に示す。図は  $\rho(\mathbf{p})$  の (100) 断面で、(a) が Cu-27.5at%Pd、(b) が pure Cu である。(c) は Cu-27.5at%Pd 合金におけるエラーマップである。エラーマップは 2.5.2 で述べたアルゴリズムに沿っ

て計算した。pure Cu のエラーマップは Cu-Pd 合金のそれより誤差が小さいことから省略した。Cu-Pd 合金と Cu 共に、低運動量側の値が大きく、高運動量側に進むに連れて値が小さくなっていく。

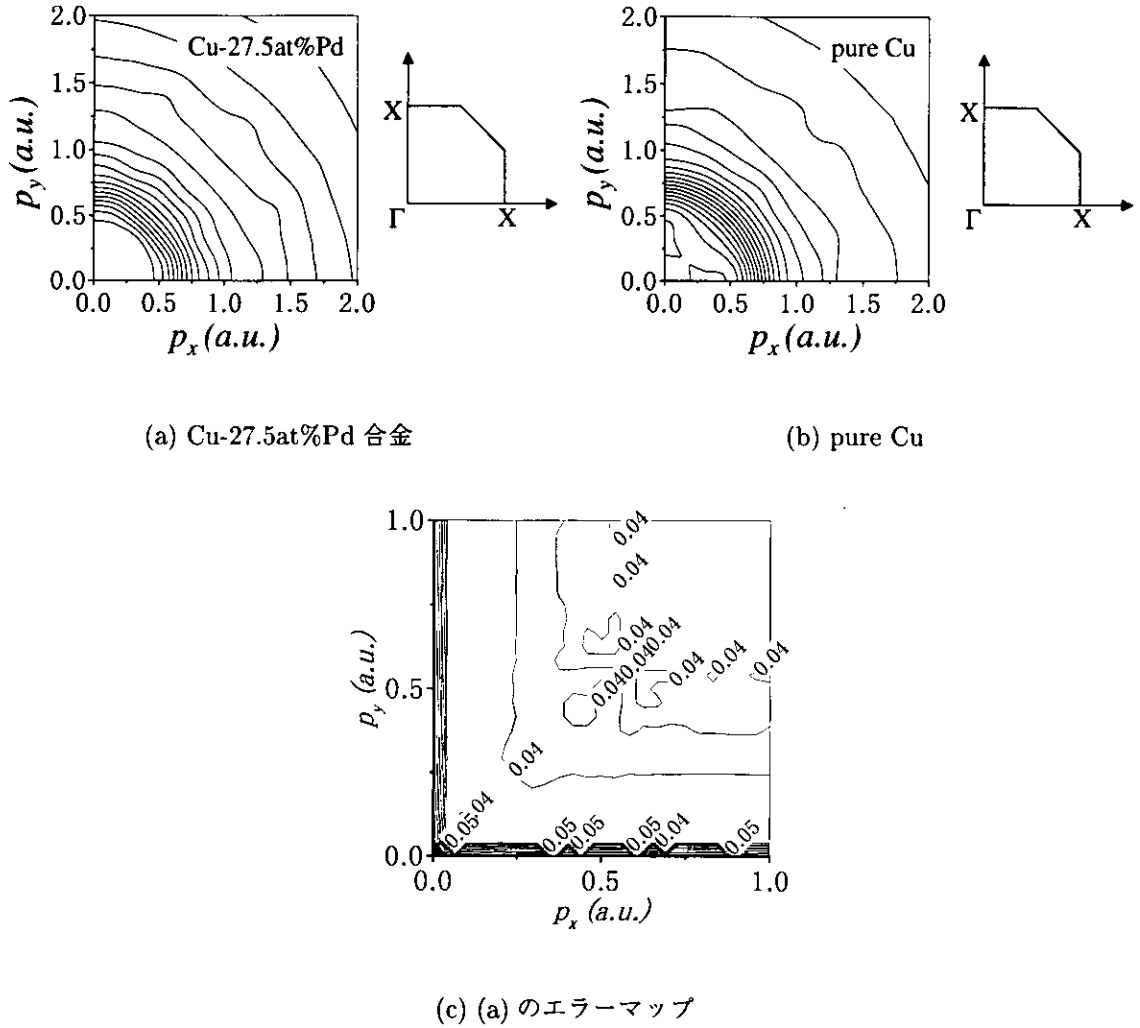


図 5.2: 電子運動量密度分布の再構成結果。図は (100) 断面である。低運動量側の値が大きく、高運動量側に進むにしたがって小さくなっている。

Cu-Pd 合金において、約 0.5 から 0.7a.u. 付近において値が急落していることが図から読み取れる。この急落部分が Fermi 面に対応することから、それを辿ることによって Fermi 面の形状を知ることができる。誤差は  $\Gamma$  点近傍において最大約 2% 程度である。

定量的に Fermi 面の位置を決定するために、Cu-Pd 合金、pure Cu どちらに対しても、次のようにして Fermi 面の形状を決定した。通常、分解能を考慮しない  $\rho(\mathbf{p})$  は Fermi

面のところにブレークある。従って、ブレークの位置に対応する  $\rho(\mathbf{p})$  の微分の最小値の位置を  $p_F$  として Fermi 面の位置決定を行う。図 5.3 は、先ほど示した Cu-Pd 合金の  $\rho(\mathbf{p})$  を微分したもので、 $[110]$  方向をトレースした  $\rho_{[110]}(p_z)$  である。図の約 0.60 a.u. 近傍にピーク ( $p_F$  の位置) を見ることができる。図中のエラーバーは、図 5.2(c) のエラーマップから求めた値を示し、その値によって評価される  $p_F$  の測定誤差は 0.02 a.u. 程度である。

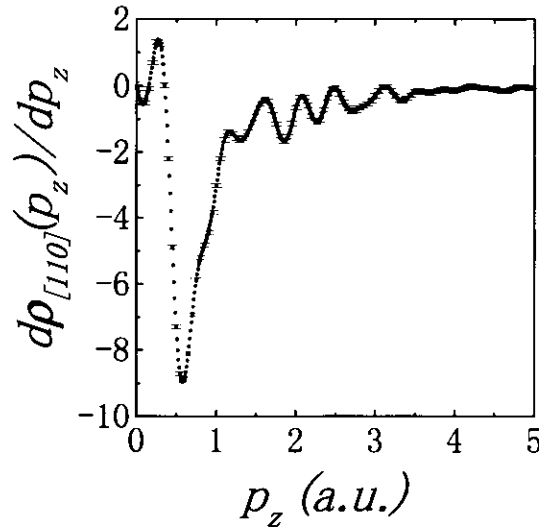
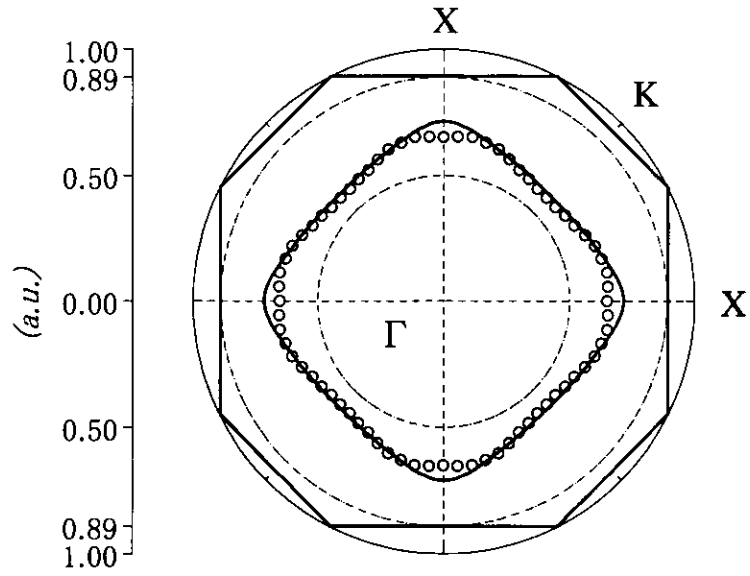


図 5.3:  $\rho_{[110]}(p_z)$  の微分結果。約 0.6 a.u. 近傍にフェルミカットオフ ( $p_F$ ) が存在する。

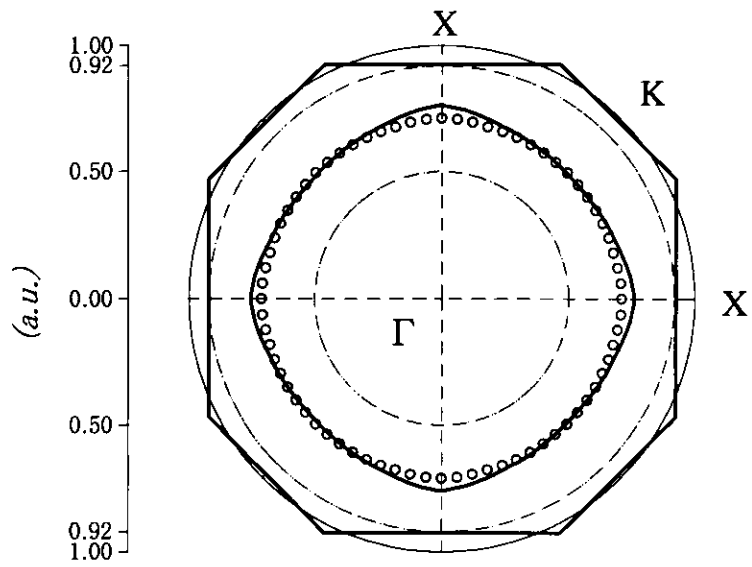
図 5.4 に、上記の方法に従って Fermi 面の位置を決定した結果を示す。図は (100) 断面で、(a) は Cu-27.5 at% Pd 合金、(b) は pure Cu である。図上の太線は理論によって計算された Fermi 面と第一ブリルアンゾーンである。pure Cu は文献 [24] による。Cu-Pd 合金のそれは文献 [20] による。ただし、Cu-Pd 合金の Fermi 面について Pd の濃度が 27.5% の理論データがないことから、Pd 濃度が 25.0% の Fermi 面を示した。また、動径方向のエラーバーは白丸の大きさよりも小さい。

Cu-Pd 合金において、 $[110]$  方向の Fermi 面は明らかにフラット化を起こしている。実験結果が理論の Fermi 面よりやや内側に位置していることは、理論計算に使用された Pd の濃度が 25.0% であることを考えれば妥当であろう。pure Cu については、 $[110]$  方向における Fermi 面の位置は理論結果とほぼ一致する。 $[100]$  方向付近において、Cu および Cu-Pd 合金の実験結果が理論から外れる原因は、前述した様に  $[100]$  方位近傍のコンプトンプロファイルの測定データが不足しているために系統的に生じたものと

考えられる。



(a) Cu-27.5at%Pd 合金の Fermi 面

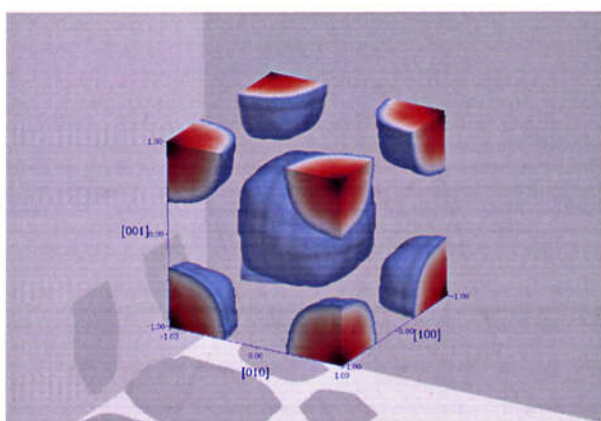


(b) pure Cu の Fermi 面

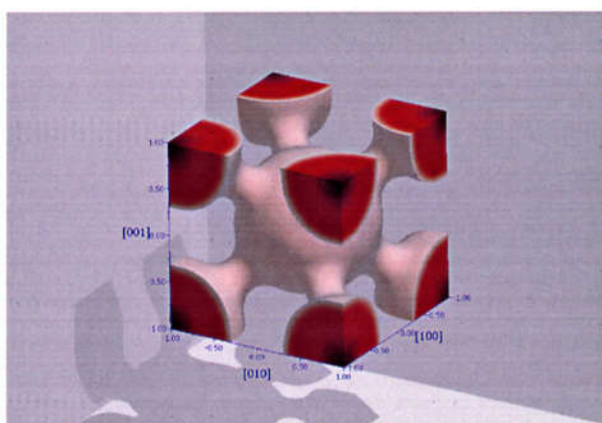
図 5.4: Cu-Pd 合金と pure Cu の Fermi 面。Cu-Pd 合金、pure Cu 共に  $[110]$  方向において理論とよく一致した結果を示す [20]。

### 5.3.2 Fermi面の三次元描画

LCW法を用いて、 $\rho(\mathbf{p})$ を還元空間に変換した結果を図5.5(a)、(b)に示す。 $N(\mathbf{k})$ における等高面を表わし、その高さは $[110]$ 方向における $k_F$ の値を用いて描画した。(a)はCu-Pd合金、(b)はpure Cuである。(a)、(b)から、Cu-27.5%Pd合金においては明らかにネックの消失とともに、長谷川らが示唆したように $[111]$ 方向のふくらみが存在することが確認できる。またこれに対して、pure Cuにははっきりとネックを確認することができる。



(a) Cu-27.5at%Pd合金のFermi面



(b) pure CuのFermi面

図 5.5: LCW法により再現されたFermi面。(a)はCu-Pd合金、(b)はpure Cuである。pure Cuに見られる $[111]$ 方向のネックがCu-Pd合金では消失している。

## 5.4 考察

図 5.6 に図 5.4(a)、(b) を同時にプロットした図を示す。この図は、[110] 方向に関して、pure Cu では丸みをおびていた Fermi 面が Pd の濃度が増えるに従って Fermi 半径を縮め、さらにフラット化を起こす様子をはっきりと現している。この事は、「Cu-Pd 合金は、自身の Fermi 面がフラット化し、それによって生じる電子論的エネルギーを大幅に引き下げ、その短距離秩序 (SRO) を安定化させている」と考えられてきた事が実験的にも裏付けられ、正しい解釈であったことを示す結果である。

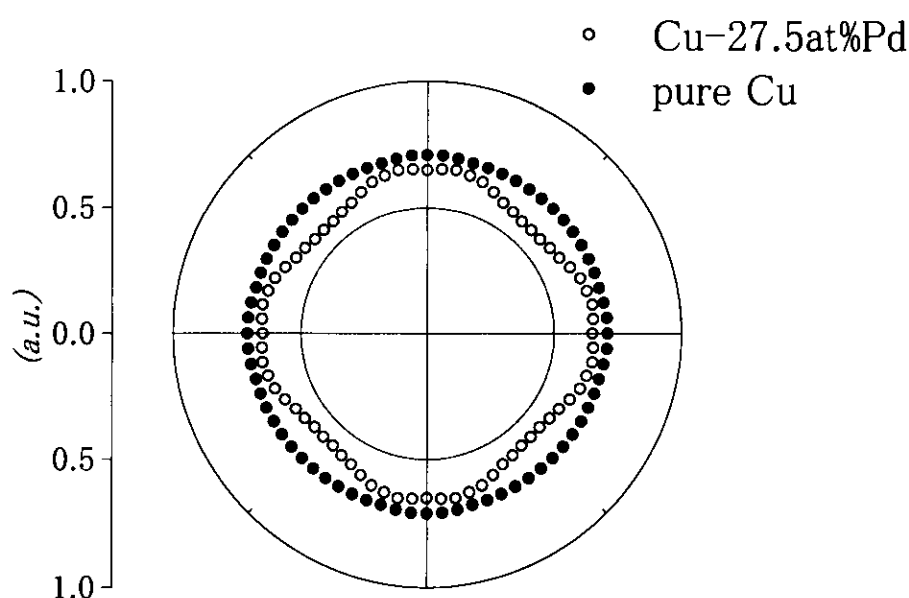


図 5.6: Cu-Pd 合金と pure Cu の Fermi 面。白丸が Cu-Pd 合金、黒丸が pure Cu である。Pd 濃度の変化によって、Fermi 面にフラット化が生じていることがはっきりとわかる。

[110] 方向のフラット化に関する詳細な考察に入る前に、[100] 方向における実験結果と理論計算との不一致に関して考察する。前述したように、この不一致の原因は [100] 方向付近の測定データの不足に起因するものと考えられる。そのことを確認するために、以下の作業を行う。pure Cu の理論的に計算されている三次元電子運動量密度分布から、今回測定した方位を用いて、コンプトンプロファイルを計算する。次に、それらの方位だけのデータに対して、三次元電子運動量密度再構成法を作用させた場合に実験結果と一致するか否か確認する。図 5.7 に上記の結果を示す。

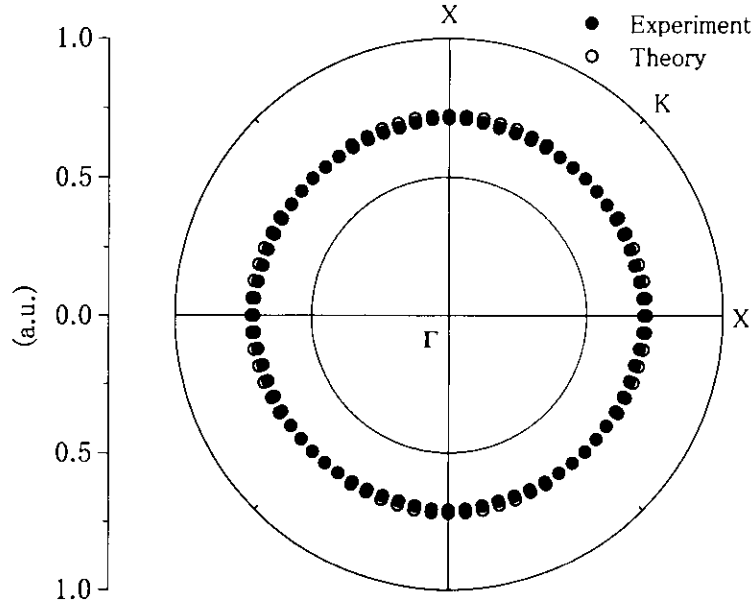


図 5.7: 理論のコンプトンプロファイルから再構成した pure Cu の (100) 断面。白丸は理論、黒丸は実験結果である。

[100] 方向付近では真の理論の Fermi 面位置より与えられたものと完全に一致している。以上の結果は、[100] 方向付近の理論との不一致は測定データ不足からくることを証明するものであり、かつ、本研究の興味の対象である [110] および [111] 方向の Fermi 面の情報に関しては十分な測定データであることを示している。

本題に戻って、[110] 方向の Fermi 面のフラット化および Fermi 半径に関する考察を行う。diffuse scattering [23] と ACAR [24] によって推定された各 Pd 濃度に対する [110] 方向の Fermi 半径と、本実験によって決定した Fermi 半径をプロットしたものを図 5.8 に示す。三角は diffuse scattering によって推定された Fermi 半径、四角は ACAR によって推定された Fermi 半径である。黒丸が本実験の再構成結果から決定した Fermi 半径で、 $\rho(p_F)$  から決定したものと  $N(k_F)$  から決定したものを表示した。図中の直線は diffuse scattering によって観測された Fermi 半径を線形に近似したものである。

$\rho_{[110]}(p_F)$  から決定した Fermi 半径は  $0.580a.u.$ 、 $N(k_F)$  から求められた Fermi 半径は  $0.575a.u.$  であった。両結果にわずかな差異が認められるが、これは LCW 法によって畳み込まれる際に、Fermi 面全体が丸め込まれたためと考えられる。しかしながら、図 5.2(c) のエラーマップから見積もられる動径方向のエラーバーは約  $0.02a.u.$  相当と考えられることから誤差範囲内には十分に収まっており、また、Fermi 半径を微分を用いて

推定していることから、決定した Fermi 半径の値は十分に信頼を置くことができる。また、図 5.8 からわかるように、本研究によって決定した Fermi 半径は diffuse scattering によるものに非常に良く一致することを指し示す。そして、ACAR によって推定された Fermi 半径は、この結果からは明らかに不一致を見せる。

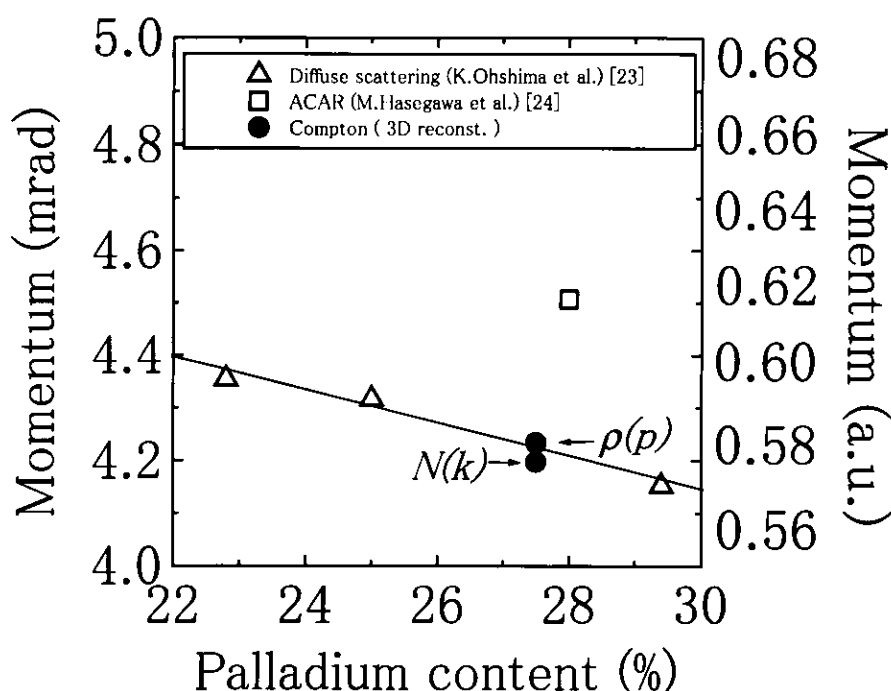


図 5.8: 各 Pd 濃度における Fermi 半径。三角は diffuse scattering によるもの、四角は ACAR によるもの、黒丸は本実験によって決定された Fermi 半径である。

本研究の結果、その Fermi 半径が diffuse scattering から推定されたものに一致しているという事実をより明確にするため、本実験に使用した Cu-Pd 合金と同一の結晶を用いて新たに diffuse scattering の実験を行った。測定結果を図 5.9 に示す。図は逆格子点の (2.5 2.5 0.0) から (3.5 3.5 0.0) までをメッシュ状に測定した結果である。中央部に四つの diffuse scattering のピークが測定され、それらのピークから推定される [110] 方向の Fermi 半径の値は約 0.581 a.u. ( $m=0.108$ ) であった。diffuse scattering によって推定した Fermi 半径を図 5.8 に重ねたものを図 5.10 に示す。図は、明白に diffuse scattering によって推定した Fermi 半径が、再構成によって決定される Fermi 半径に等しくなることを指し示している。

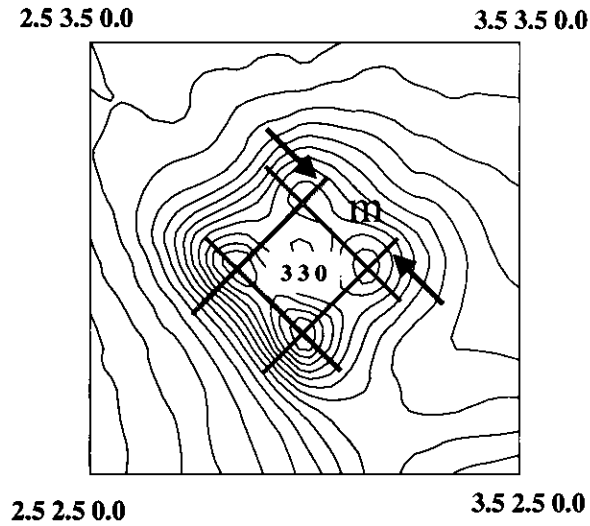


図 5.9: diffuse scattering 測定結果。図は (3 3 0) 周辺をメッシュ上にスキャンした結果である。(3 3 0) の周囲に 4 つのピークが現れ、これにより  $k_F$  の値は 0.581a.u. に決定された。

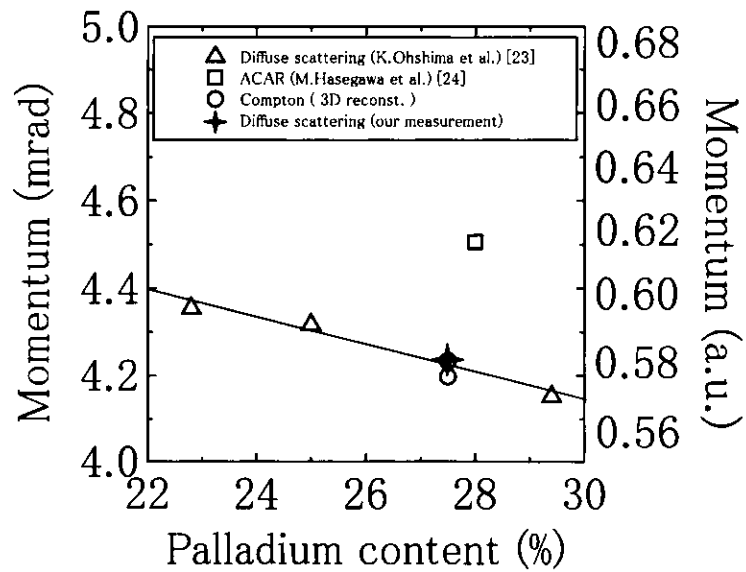


図 5.10: Cu-27.5at%Pd 合金の diffuse scattering による Fermi 半径  $k_F$

それでは、なぜ ACAR の実験が異なる Fermi 半径の値を導いたのであろうか。その原因を突き止めるためには、コンプトン散乱の結果と ACAR の結果を直接比較することが望ましい。2.3.2 で述べたように、コンプトンプロファイルを二次元再構成する

ことによって得られる分布はACARによって観測されるプロファイルと近似的に同一視することができる。したがって、コンプトン散乱とACARの違いを直接比較するためには二次元の電子運動量密度分布を再構成すれば良い。図5.11はCu-27.5at%Pd合金におけるACAR[24]の測定結果とコンプトンプロファイルの二次元電子運動量密度再構成結果を示した図である。ACARの結果は、本研究と同様の実験分解能でコンボリュートした。まず白丸の本研究結果は、Cuの3d、4sおよびPdの4d電子(全電子数21個)の寄与を示すものであり、この中の伝導電子の寄与は高々1個程度である。そのため、図1.2(c)で示すような半円形の形状ではなく、その裾野には3d、4dバンドに対応する約20個分の電子の寄与が存在している。

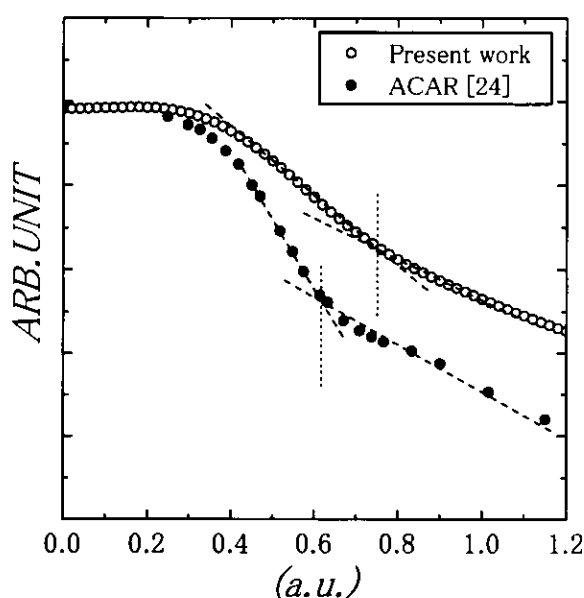


図 5.11: ACAR と再構成結果の比較

一方、黒丸のACARの測定結果は本研究結果よりも裾野が低く、伝導電子の寄与をよりエンハンスした結果となっていることがわかる。しかし、バックグラウンドの寄与がどの程度あるのかと言うと、それは明確ではない。伝導電子の寄与がエンハンスされているということはFermi面の位置を推定をするためには非常に都合がよい。それ故、図5.11に示すように、長谷川らは生のプロファイルを利用して、そのキंकの位置から0次近似として、そのFermi面の推定を行っている。コンプトン散乱の結果は電子数に関して正しく見積もる。そのため、上記のように約20個の電子のバックグラウンド上における約1個の伝導電子の寄与を取り出すことになる。このようなバックグ

ランドの取り方からくる不確定さが両者の推定量に違いを導いてくる。実際、両者のキンの位置は、本研究による二次元電子運動量密度再構成分布から求めた時の値は  $0.750a.u.$ 、ACAR が  $0.617a.u.$  というように、ACAR の方が本研究の三次元電子運動量密度分布から求めた  $0.580a.u.$  に近い。このことは、ACAR のバックグラウンドが図 5.11 で示されるようにコンプトン散乱の結果より小さく、より確からしい値を推定しているといえる。しかしながら、依然として ACAR のプロファイルにはバックグラウンドが含まれており、このバックグラウンドの引き方によって、ACAR から推定された Fermi 半径が、真の値から約  $0.04a.u.$  程度ずれることは容易に推察される。

一方、図 1.2 で示したように、三次元電子運動量密度分布の微分値を用いて Fermi 面位置を決定することは最も曖昧さが無い決定法である。したがって、本研究によって三次元電子運動量密度分布から決定した Fermi 半径は、過去の ACAR の測定結果より正しい値を与えると考えられ、このことは diffuse scattering の結果と本研究によって決定した Fermi 半径の結果が完全に一致していることから判断することができるであろう。

## 第6章 Al-Li合金のFermi面の形状

### 6.1 Al-Li合金

測定に使用した Al-3at%Li 合金の形状は、直径 10mm の円形、厚さ 1.5mm である。再構成に必要な測定方位を満足させるため、法線が  $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$  の 3 方位の結晶を用意した。

Al は自由電子系に近い金属であるため、その Fermi 面は球に近い。pure Al の Fermi 面を図 6.1 に示す [39]。図は第 2 バンドの Fermi 面で  $(110)$  断面を示したもので、図は拡張ゾーン形式によって描かれたものである。図を見ると、Fermi 面が球に近いことは疑う余地はない。しかしながら、 $L$  点近傍において僅かであるが自由電子球から外れ、外側に膨らんだ形状をしている。極端な言い方をすると、左右に伸びた楕円形の形状である。さらに、 $U$  点や  $K$  点近傍において複雑な構造を持っている。

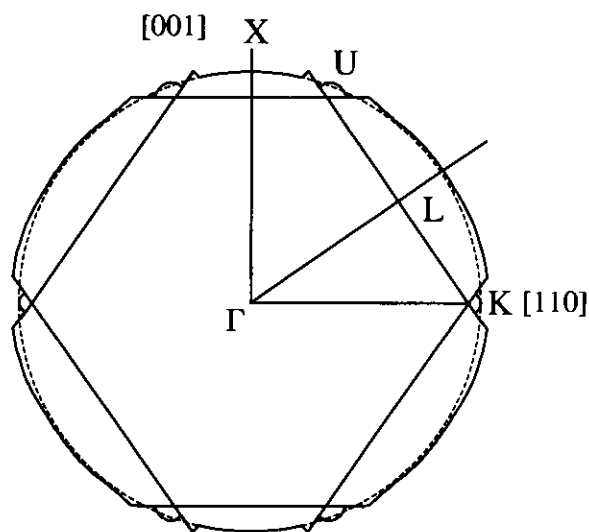


図 6.1: pure Al の拡張ゾーン形式による Fermi 面。図は第二バンドの Fermi 面である。点線は自由電子球の Fermi 面を現す。L 点近傍において Al の Fermi 面が自由電子球から外れていることがわかる。

## 6.2 測定方位

二次元の電子運動量密度分布を再構成するため、図 6.2 に示す方位について測定を行った。図は FCC の (110) 断面である。測定方位は (110) 断面において、ほぼ一様になるように選択し、測定方位数は合計 9 本である。

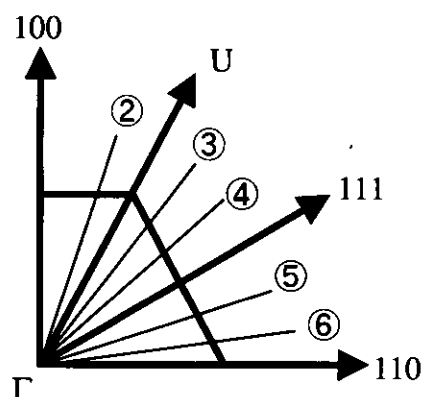
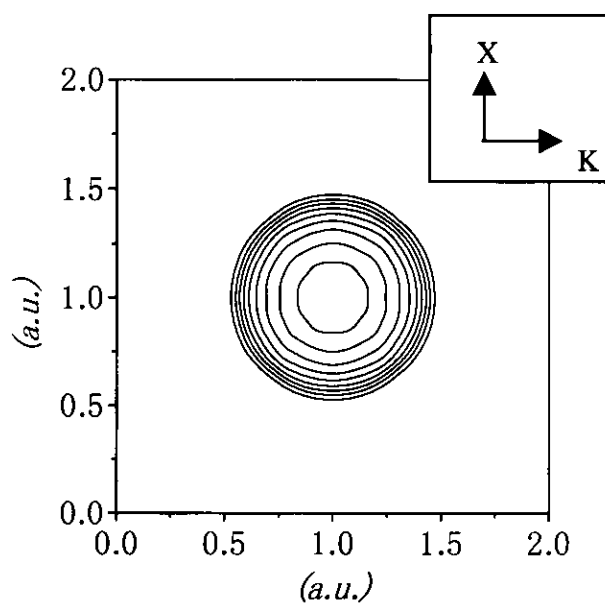


図 6.2: Al-Li 合金の測定方位。図は (110) 断面で、測定方位数は合計 9 本である。

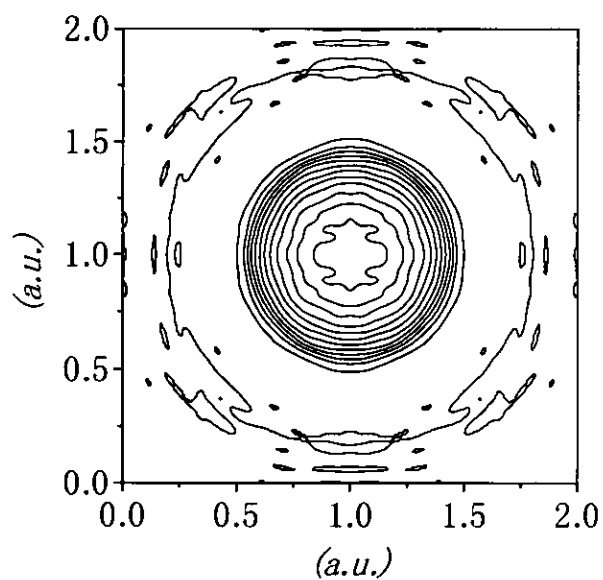
## 6.3 再構成分布と Fermi 面

### 6.3.1 二次元電子運動量密度の再構成分布

二次元再構成を行った結果を図 6.3(a)、(b) に示す。(a) は理論のコンプトンプロファイルを再構成した電子運動量密度分布 [45]、(b) は測定したコンプトンプロファイルを再構成したものである。理論の再構成には、実験に使用した方位と同方位、同本数のコンプトンプロファイルを使用した。このコンプトンプロファイルは、KKR-CPA 法を用いて計算された  $48 \times 485 \times 1777$  点のメッシュ状の  $N(\mathbf{p})$  を各測定方位について積分することによって求めたものである。結果は、理論および実験ともに、ほとんど球に近く非常に良く似た分布を示している。しかしながら、この図からは理論および実験ともに、pure Al において認められた自由電子球からの Fermi 面のずれを見ることはできない。



(a) 理論より再構成された電子運動量密度分布



(b) 実験より再構成された電子運動量密度分布

図 6.3: Al-Li 合金の電子運動量密度分布の再構成結果

### 6.3.2 Al-3at%Li 合金の Fermi 面

図 6.4 に、図 6.1 に示した pure Al の Fermi 面を還元空間における分布に変換した模式図を示す。図は、pure Al の Fermi 面が隣接する Fermi 面と重なり、複雑な Fermi 面を持つことを示している。また、 $L$  点近傍の Fermi 面の重なりからその部分の積分量を考慮すると、その部分の積分量は他の部分よりも高くなるであろうことが予測される。

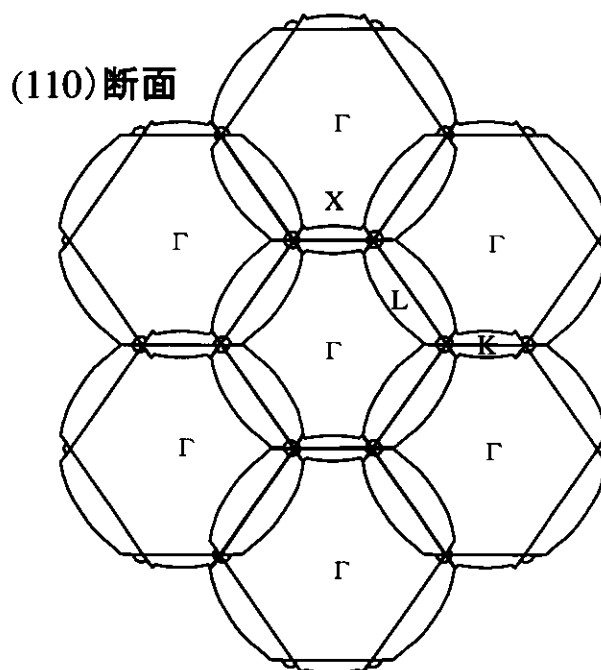
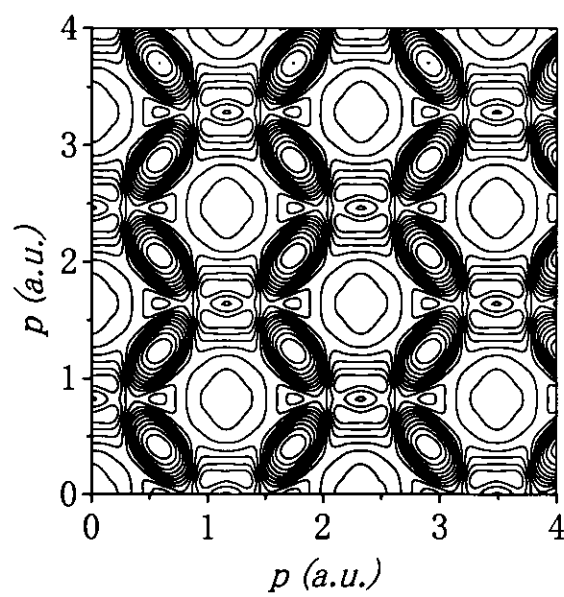
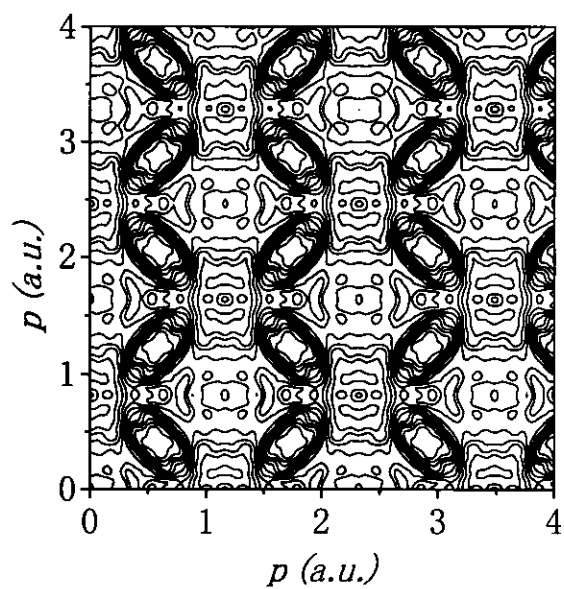


図 6.4: 還元空間における pure Al の Fermi 面模式図。図は (110) 断面である。還元空間における分布であるが、ここでは 2.4.2 で述べた理由から半数の逆格子点によって形成された Fermi 面を表している。

図 6.5(a)、(b) に、電子運動量密度分布の再構成結果を二次元の LCW 法を用いて、還元空間に変換した分布を示す。(a) は理論、(b) は実験から求められた分布である。理論および実験ともに、非常に良く似た分布を示している。また、明らかに図 6.4 に示した pure Al の Fermi 面と酷似した分布を再現し、 $U$ - $L$ - $K$  周辺の分布も他の分布よりも高くなっている。



(a) 理論から再構成された Fermi 面



(b) 実験から再構成された Fermi 面

図 6.5: 還元空間における  $N(\mathbf{p})$

## 6.4 考察

実験と理論における Fermi 面は非常に良い一致を示している。さらに Al-3at%Li 合金の二次元再構成分布から得られた Fermi 面は、pure Al の Fermi 面に非常に良く似た形状を示すことが明らかになった。これは、実験と理論ともに、pure Al の中に Li が3%含まれた程度では、その電子構造にさほどの変化を与えないということを示す。従って、本研究の Al-Li 合金に対する目的の一つである Al の排他性の原因と Fermi 面の形状との関わりは明言できない。

一方、注目すべき点は  $U$ - $L$ - $K$  近傍の Fermi 面の形状にある。図 6.6 に完全な Fermi 球である自由電子モデルから計算された還元運動量空間の分布を示す。図中の太線は、 $L$  点近傍に見られる山の尾根をトレースしたものである。当然の事ながら、この線は  $U$  点、 $K$  点を結ぶ直線である。それでは先ほどの理論および実験結果において、この直線はどのように描かれるであろうか。図 6.7 に実験の分布に対して、 $L$  点近傍の山の尾根をトレースした結果を示す。直線の角度は自由電子系に見られる直線よりも  $\Gamma$ - $K$  軸に対して低角度である。この事実は、先述したように、Al-Li 合金の Fermi 面が左右にのび、自由電子球の Fermi 面から外れていることを意味している。このことは、図 6.3 の電子運動量密度分布からは必ずしも明確ではなかった Fermi 面の微妙な変形が LCW 法を適用することにより明確に描画されることを示している。

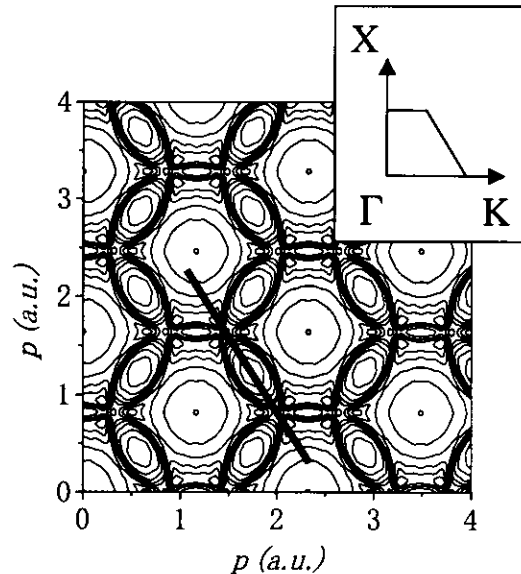


図 6.6: 還元空間における自由電子球の Fermi 面。太線は  $U$ - $L$ - $K$  を通る直線で、Fermi 面に見られる尾根をトレースした線である。

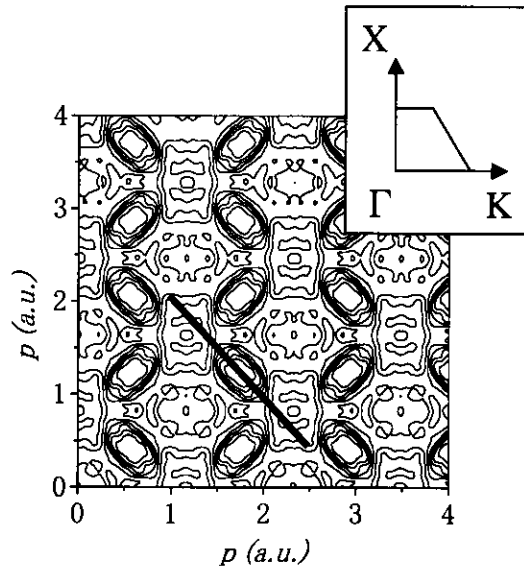


図 6.7: Fermi 面の自由電子球からの外れ。図の太線の傾きは、図 6.6 における太線の傾きと比べて  $\Gamma$ - $K$  に対して低角である。これは、図の Fermi 面が自由電子球から外れていることを示す。

## 第7章 まとめ

### 7.1 結論

本研究では、三次元電子運動量密度再構成法という手法を確立・利用して、金属合金における相変態あるいは電子状態を調べた。

初めに電子運動量密度分布の三次元再構成法の確立を行った。数種類の内挿法やフィルタ関数等を用いて、各々再現性をシミュレートすることにより、高分解能のコンプトンプロファイルを用いた三次元電子運動量密度分布の再構成をするに十分な再構成方法を確立することが出来た。

確立した再構成方法を利用することにより、2種類の金属合金について三次元電子運動量密度の研究を行った。第1の対象はCu-Pd合金である。Cu系合金は、 $\alpha$ 相が広く、様々な構造をもつ合金を形成する。この様々な構造を形成する要因は、主に合金の伝導電子のエネルギーが関係していると考えられている。Cu-Pd合金は、diffuse scattering および陽電子消滅輻射角相関法による研究がすでに行われており、Fermi面の形状と相変態との関連がすでに指摘されている。しかしながら、Fermi面全体の形状の観測までは行われておらず、結果には不一致が報告されていた。そこで、本研究ではこのCu-Pd合金について以下の3つの点

1. [110] 方向における Fermi 面のフラット化
2. [110] 方向の Fermi 半径
3. [111] 方向におけるネックの有無

について観測を行った。

このCu-Pd合金の三次元電子運動量密度分布を再構成し、それから得られたFermi面の形状に関する結果は、正に以前より指摘されていたことを明確に示した。すなわち、[110]方向において、Cu-Pd合金のFermi面がフラット化を生じることを初めて実験的に示した。本研究で決定した[110]方向のFermi半径は、陽電子消滅輻射角相関法を用いて推定されたFermi半径よりもdiffuse scatteringによって推定されたFermi半

径に一致することが確認された。この過去の結果との不一致は、ACARにおける Fermi 面位置を推定する方法に原因があるであろうことが推察された。この推察は、定量的に Fermi 面の位置を決定するならば、本研究で行ったように分解能によって Fermi 面の位置が変化しない方法を必要とする。つまり、三次元の  $\rho(\mathbf{p})$  を求めることが絶対に必要であることを強く示唆することを示した。

最後に陽電子消滅輻射角相関法で不明瞭であった [111] 方向のネックの消滅を LCW 法を用いて Fermi 面を描画することによって完全に示した。

第2の対象は Al-Li 合金である。Al 系合金は  $\alpha$  相が狭く、それゆえ Al はとても排他的な物質であるといわれている。この排他性の原因についての疑問が古くから議論されてきた。これについて何らかの手がかりをつかむ目的から、

1. 合金の Fermi 面がどのような形状をしているのか
2. 1. の結果から、その電子構造に何らかの変化があるのか

について観測を行った。

その結果、その Fermi 面の形状は、pure Al と同様に、自由電子球から外れていることが確認された。また、実験と理論から再構成された Fermi 面は非常に良い一致を示し、pure Al の Fermi 面に非常に良く似た形状であることを示した。これは実験と理論ともに、pure Al の中に Li が3%含まれた程度では、その電子構造にさほどの変化を与えないということを指し示し、 $\alpha$  相の不安定性を引き起こす要因となるような異常は見受けられなかった。

## 7.2 今後の展開

本研究では不規則状態にある合金を対象として、その Fermi 面の形状変化から相変態あるいは電子構造等について考察を行った。すなわち、不規則状態での短距離秩序に対応する所に Fermi 面のフラット化が生じていることを実験的に明確に示した。一方、規則状態で Fermi 面のネスティングが生じ、Fermi 面位置にその規則状態に付随するゾーン境界が生成されると、電子運動量密度分布は図 7.1(b) に示すように、Fermi 面がスミアリングされることが予想される。このスミアリングはバンド分散の  $\varepsilon(\mathbf{k})$  で言うならば、ギャップが開いたことに対応する事柄であり、この測定は正に Fermi 面のネスティングを測定することに対応する。

本研究では時間的な問題から Cu-Pd 合金における規則状態の電子構造がどのように

なっているか、あるいは規則-不規則状態においてその電子構造の変化について観測することができなかったが、これは重要な今後の課題である。過去に、Cu-Pd 合金の規則-不規則状態における電子構造の変化について、陽電子消滅輻射角相関法 [24] によって測定する試みが行われているが両者にほとんど差が見られないという報告がある。しかし、この ACAR による結果は、三次元電子運動量密度分布再構成法を用いて、その電子構造の変化を見ているわけではない。従って、本研究で確立した三次元電子運動量密度再構成法を用いて再測定することは十分に意味のあることである。

また、図 7.1(c)、(d) に、規則状態となって新たに形成されたゾーン境界と Fermi 面との位置関係がズレる場合の三次元電子運動量密度分布を示す。この状態は Cu-Pd 合金系の相図では、Pd 濃度が 8% から 20% ほどまでの低濃度において、規則状態が長周期構造ではなく  $L1_2$  構造を取るときの状態に対応している。従って、この組成での規則-不規則変態における三次元電子運動量密度測定も極めて興味深いものである。

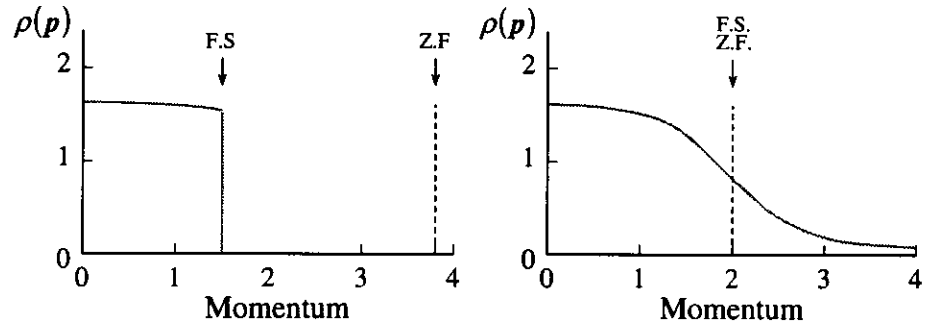
Al-Li 合金について、現在、Li が 9at% の Al-Li 合金が作成されている。本研究に使用した Al-Li 合金は Li が 3at% であるから、この Al-Li 合金における電子構造について何らかの構造的な変化を観測することが可能ではないかと期待している。

コンプトンプロファイルを用いた三次元再構成法による Fermi 面の形状測定は様々な金属合金に対して適用できる。Cu-Au、Cu-Pt、Pd-Mn、Ag-Mg、Au-Cd、Au-Zn、Au-Mn などは、Cu-Pd 合金と同様に Fermi 面形状がその構造相変態と深く関わっているといわれている。しかし、Cu-Pd 合金と同様に、Fermi 面形状測定という観点から報告された例は皆無である。

以上の成果をもとに今後の展開を考えると、例えば、上記の Au や Pt のような重い元素を含む合金系の相変態と Fermi 面形状との関係を研究する方向に発展させるべきであろう。Au や Pt などの重い元素を測定する場合、5 章で述べたように、現在の入射 X 線のエネルギーでは再構成に必要な統計精度を得るために莫大な時間を必要とする。これを改善するためには、現在の入射 X 線のエネルギーをより高くする必要に迫られるであろう。例で出した Au や Pt などは 80keV 付近に吸収端を持つことから、これらを考慮した場合、それより十分に高い 150keV 程度のエネルギーが妥当となる。この場合、検出器はどうであろうか。3.2 で述べたように、IP の検出効率は非常に低い。そのため、入射 X 線のエネルギーが高くなると現在の IP を使用した測定方法に問題が生じるであろう。その為、高位置分解能、高検出効率を持った大面積位置敏感検出器の開発が課題となるであろう。

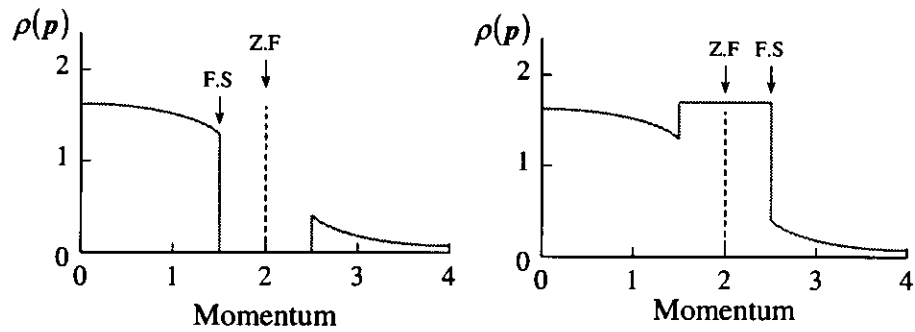
このように、まだ幾つかの課題が残されているが、将来、その様な重い元素を含む規則-不規則合金について、コンプトンプロファイルから三次元電子運動量密度分布が再

構成され、その相変態あるいは電子構造について議論することが可能となるであろう。



(a) Z.F. が Fermi 面位置より十分遠くにある場合 (不規則状態)

(b) Z.F. と Fermi 面の位置が等しい場合



(c) Z.F. よりも Fermi 面が内側にある場合

(d) Z.F. よりも Fermi 面が外側にある場合

図 7.1: 規則状態における Fermi 面の形状 [44]

## 謝辞

本論文を作成するにあたり、多くの方々のご指導、ご協力をいただきました。この場を借りて、深く感謝いたします。

本研究において全面的なご指導をいただきました高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の河田洋助教授に深く感謝いたします。

東京水産大学の塩谷亘弘教授には実験およびデータ解析に関して、多くのご指導、ご助言をいただきました深く感謝しております。

本研究に用いた Cu-Pd 合金の試料を快く提供して下さった東北大学の長谷川雅幸教授には大変感謝しております。

また、本研究に用いた Al-Li 合金の試料を快く提供して下さった Dr. J.Kwiatkowska、Dr. F.Maniawski には大変感謝しております。

試料の熱処理にご協力して頂き、またご助言を頂いた筑波大学の大嶋建一教授に大変感謝しております。

久保康則教授には Cu の理論計算をしていただき、また多くのご指導をいただき大変感謝しております。

同様に、Al-Li 合金の理論計算をしていただいた Prof. A.Bansil、Prof. S.Kaprzyk には大変感謝しております。

また、再構成法におけるエラーバーの計算方法について、田中良和さんには多くのご助言、ご指導をいただきました。大変感謝しております。

試料のエッチング等にご協力いただき、またご助言をしてくださった埼玉工業大学の深町共榮教授、根岸利一郎助教授に深く感謝いたします。

Cu-Pd 合金の diffuse scattering 測定におきまして、便宜を計ってくださいました KEK-PF の村山洋一助教授、慶応大学大学院院生の若林裕助さんに深く感謝いたします。

KEK でのコンプトン散乱実験にご協力していただいた高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の安達弘通助手、協力研究員の橋本英生さん、高輝度光科学研究

センター研究協力員の伊藤真義さん、東京理科大学大学院院生の佐藤由紀子さんに深く感謝いたします。

図書館情報大学の和光信也教授、松本紳助教授には、修士課程の頃から多種にわたり多くのご指導、ご助言を頂きました。大変感謝しております。

最後に、私の大学院進学について理解していただき、また多くのご支援をしてくださった両親に深く感謝いたします。

# 目 次

1.1	Al の [111] 方位におけるコンプトンプロファイル . . . . .	10
1.2	各条件において $\rho(\mathbf{p})$ から決定される Fermi 面 . . . . .	13
1.3	Cu <sub>3</sub> Au 合金の原子配列 . . . . .	14
1.4	平坦部を持つ Fermi 面における $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ と $\mathbf{k}$ の関係 . . . . .	16
1.5	Cu の Fermi 面 . . . . .	16
1.6	Cu-Pd 合金相図 . . . . .	18
1.7	規則状態における Cu-Pd 合金の原子配列 . . . . .	18
1.8	不規則状態における Cu-Pd 合金の電子回折写真 . . . . .	19
1.9	Pd 濃度の変化に伴う Cu の Fermi 面 . . . . .	20
1.10	diffuse scattering と Fermi 半径 $k_F$ . . . . .	20
1.11	ACAR および diffuse scattering の測定結果 . . . . .	21
1.12	Cu-Pd 合金の Pd 濃度変化に伴う Fermi 面の変化 . . . . .	22
1.13	ACAR による $\langle 111 \rangle$ 方向のネック半径の Pd 濃度依存性 . . . . .	22
1.14	Al-Li 合金の相図 . . . . .	23
2.1	コンプトン散乱過程の概念図 . . . . .	26
2.2	自由電子系におけるコンプトンプロファイル . . . . .	29
2.3	コンプトンプロファイルの三次元再構成処理 . . . . .	30
2.4	FCC の (110) 面へ投影された逆格子点 . . . . .	35
2.5	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ に対する新たなベクトル $\hat{s}, \hat{t}$ . . . . .	36
3.1	KEK-PF AR Compton spectrometer 全景 . . . . .	42
3.2	KEK-PF AR Compton spectrometer 略図 . . . . .	42
3.3	サンプルチャンバ周りの鉛シールド . . . . .	43
3.4	コンプトンプロファイルの生データ (IP) . . . . .	44
3.5	IP と読み取りレーザーの走査方向 . . . . .	46

3.6	バックグラウンドデータとコンプトンプロファイル	47
3.7	IP に検出された Gd、Dy の蛍光 X 線	48
3.8	SSD/IP の検出効率と Energy-Channel 補正	48
3.9	シミュレートされた多重散乱プロファイル	49
3.10	Raw Compton profile ( Al-Li alloy )	50
3.11	Al-Li 合金におけるコンプトンプロファイル	52
4.1	コンプトンプロファイルの一次元フーリエ変換	55
4.2	三次元内挿法により選択される点	56
4.3	各内挿法の計算結果	57
4.4	フィルタ関数 $w(i)$	59
4.5	フィルタ関数と再構成分布	60
4.6	フィルタ関数と再構成分布の微分値	61
4.7	シミュレーションに使用した方位	62
4.8	理論のコンプトンプロファイルから再構成された pure Cu の Fermi 面	63
5.1	Cu-Pd 合金および pure Cu のコンプトンプロファイル測定方位	65
5.2	電子運動量密度分布の再構成結果	66
5.3	$\rho_{[110]}(p_z)$ の微分結果	67
5.4	Cu-Pd 合金と pure Cu の Fermi 面	68
5.5	LCW 法により再現された Fermi 面	69
5.6	Cu-Pd 合金と pure Cu の Fermi 面	70
5.7	理論のコンプトンプロファイルから再構成した pure Cu の (100) 断面	71
5.8	各 Pd 濃度における Fermi 半径	72
5.9	diffuse scattering 測定結果	73
5.10	Cu-27.5at%Pd 合金の diffuse scattering による Fermi 半径 $k_F$	73
5.11	ACAR と再構成結果の比較	74
6.1	pure Al の拡張ゾーン形式による Fermi 面	76
6.2	Al-Li 合金の測定方位	77
6.3	Al-Li 合金の電子運動量密度分布の再構成結果	78
6.4	還元空間における pure Al の Fermi 面模式図	79
6.5	還元空間における $N(\mathbf{p})$	80
6.6	還元空間における自由電子球の Fermi 面	81

6.7	Fermi 面の自由電子球からの外れ . . . . .	82
7.1	規則状態における Fermi 面の形状 [44] . . . . .	86

## 参考文献

- [1] 山下次郎：固体電子論. 朝倉書店 (1973)
- [2] 和光信也：コンピュータで見る固体中の電子. 講談社 (1993)
- [3] H.Ehrenreich and L.M.schwartz : *Solid State Physics*, **31**, (1976)
- [4] 日本金属学会 金属物性基礎講座：金属電子論 I. 丸善 (1984)
- [5] W.J.de Haas and P.M.van Alphen : Leiden Comm. 208d, 212a (1930)
- [6] 小林俊一：物性測定の進歩 II. 丸善 (1996)
- [7] See for a Review : S.Berko, in *Positron Solid State Physics*, edited by W.Brand and A.Dupasquier North-Holland, Amsterdam (1983), 64-145
- [8] Edited by B.Williams : *Compton Scattering*. McGraw-Hill, New York (1977)
- [9] M.J.Cooper : *Adv.Phys.* **20** (1971), 453-491
- [10] M.J.Cooper : *Rep.Prog.Phys.* **48** (1985), 415-481
- [11] 塩谷亘弘：固体物理 Vol.9, No.9, (1984), 28
- [12] P.E.Mijnarends : *Compton Scattering*. McGraw-Hill, New York **323** (1977)
- [13] N.K.Hansen, P.Pattison, J.R.Schneider : *Z.Phys.* **B66** (1987), 305
- [14] D.G.Lock, V.H.C.Crisp and R.N.West : *J.Phys* **F3** (1973), 561
- [15] 日本金属学会：合金構造の問題. 日本金属学会 (1970)
- [16] 日本金属学会 金属物性基礎講座：金属電子論 II. 丸善 (1973)
- [17] M.Tachiki and K.Teramoto : *J.Phys.Chem.Solids* **27** (1966), 335

- [18] 立木昌, 寺本清 : 日本物理学会誌 Vol.20, No.4, (1963), 246
- [19] M A.Krivoglaz : *Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*. (New York: Plenum), (1969)  
P C Clapp and S C Moss : Phys.Rev. **142** (1969), 418
- [20] B.L.Gyorffy and G.M.Stocks : Phys.Rev.Lett. **50** (1983), 374
- [21] H.Sato and R.S.Toth : Phys.Rev. **124** (1961), 1833
- [22] H.Sato and R.S.Toth : Phys.Rev. **127** (1962), 469
- [23] K.Ohshima and D.Watanabe : Acta Cryst. **A29** (1973), 520
- [24] M.Hasegawa, T.Suzuki and M.Hirabayashi : J.Phys.Soc.Japan **43** (1977), 89
- [25] See, for example, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. Massalski, T.B., AMS International. (1990)
- [26] N.Sakai : J.Appl.Cryst. **29** (1996), 81-99
- [27] 鈴木良一 : 陽電子を用いた新しい物性研究. 電総研報告書 (1991), 40
- [28] Y.Sakurai, M.Ito, T.Urai, Y.Tanaka, N.Sakai, T.Iwazumi, H.Kawata, M.Ando and N.Shiotani : Rev.Sci.Instrum. **63** (1992), 1190
- [29] H.Kawata, M.Sato, Y.Higashi and H.Yamaoka : J.Synchrotron Rad. **5** (1998), 673
- [30] J.Miyahara, K.Takahashi, Y.Ameniya, N.Kamiya and Y.Satow : Nucl. Instrum. & Methods **A246** (1986), 572
- [31] Y.Ameniya, T.Matsushita, A.Nakagawa, Y.Satow, J.Miyahara and J.Chikawa : Nucl. Instrum. & Methods **A266** (1988), 645
- [32] M.Ito, and Y.Amemiya : Nucl.Instrum. & Methods Sect.**A310** (1991), 369
- [33] N.Sakai : J.Phys.Soc.Japan **56** (1987), 2477
- [34] H.P.Hanson, F.Herman, J.D.Lea and S.Skillman : Acta Cryst. **17** (1964), 1040

- [35] F.W.Lipps and H.A.Tolhoek : *Physica* **20** (1954), 85, 395
- [36] R.Ribberfors : *Phys.Rev.* **B12** (1975), 3136
- [37] See for example, *International Tables for X-ray Crystallography*. (The Kynoch Press, Birmingham,1962) vol.III, p.161
- [38] Y.Tanaka, Y.Sakurai, S.Nanao, N.Shiotani, M.Ito, N.Sakai, H.Kawata and T.Iwazumi : *J.Phys.Soc.Japan* **63** (1994), 3349
- [39] Y.Kubo, S.Wakoh and J.Yamashita : *J.Phys.Soc.Japan* Vol.41, No.3, (1976), 830
- [40] Y.Tanaka, A.Bansil, S.Kaprzyk, Y.Sakurai, A.T.Stewart and N.Shiotani : to be published elsewhere
- [41] Y.Tanaka, N.Sakai, Y.Kubo and H.Kawata : *Phys.Rev.* **70** (1993), 1537
- [42] W.Schülke, G.Stutz, F.Wohlert and A.Kaprolat : *Phys.Rev.B* **54** (1996), 14381
- [43] G.Stutz, F.Wohlert, A.Kprolat and W.Schülke : *Phys.Rev.B* **60** (1999), 7099
- [44] K.Fujiwara and O.Sueoka : *J.Phys,Soc.Japan* Vol.23, No.6, (1967), 1242
- [45] S.Kaprzyk : private communication

# 業績リスト

## 発表論文

- Effect of strong Borrmann absorption on X-ray fluorescence yield curves  
R. Negishi, T. Fukamachi, Z. Xu, M. Yoshizawa, I. Matsumoto, T. Kawamura and T. Nakajima : Japanese Journal of Applied Physics, 37 (1998) 4014-4015
- Observation of phase change of X-ray polarizability by rocking curves in the Bragg case  
R. Negishi, T. Fukamachi, M. Yoshizawa, S. Zhou, Z. Xu, T. Kawamura, I. Matsumoto, T. Sakamaki and T. Nakajima : Journal of Applied Crystallography, 31 (1998) 351-355
- Temperature Dependence of Magnetic Compton Profiles of Ni  
Y. Tanaka, I. Matsumoto, H. Adachi and H. Kawata : Japanese Journal of Applied Physics, 38 (1999) 389-391
- A Compton scattering study of an Al-Li disorderd alloy single crystal  
I. Matsumoto, J. Kwiatkowska, F. Maniawski, A. Bansil, S. Kaprzyk, M. Itou, H. Kawata and N. Shiotani : Journal of physics and chemistry of solids, 61 (2000) 375-378

## 発表論文 (研究報告等)

- X-ray Fluorescence Yield with Strong Borrmann Absorption in the Laue Case  
R.Negishi, T.Fukamachi, Z.Xu, M.Yoshizawa, I.Matsumoto, T.Kawamura and T.Nakajima : Photon Factory Activity Report, 13 (1995) 111

- OBSERVATION OF ROCKING CURVES FROM GaSb NEAR Ga K ABSORPTION EDGE  
M.Yoshizawa, R.Negishi, I.Matsumoto, T.Fukamachi, T.Kawamura, T.Nakajima, M.Tokonami and K.Ehara : Photon Factory Activity Report, 14 (1996) 140
- MEASUREMENT OF PURE ATOMIC RESONANT SCATTERING IN MONO-ATOMIC PERFECT CRYSTAL  
R.Negishi, M.Yoshizawa, T.Fukamachi, I.Matsumoto, H.Kawata, T.Kawamura and M.Tokonami : Photon Factory Activity Report, 16 (1998) 194
- X線共鳴散乱と正常散乱とが同程度の時の動力学回折  
松本 勲, 根岸利一郎, 深町共榮, 川村隆明, 和光信也 : 図書館情報大学研究報告, 17 (1998) 43-62

#### 口頭発表論文 (国際学会)

- A Compton scattering study of Al-Li alloy  
I. Matsumoto, J. Kwiatkowska, F. Maniawski, A. Bansil, S. Kaprzyk, M. Itou, H. Kawata and N. Shiotani : International Workshop on Inelastic X-ray Scattering (NY 1998.10)

#### 口頭発表論文 (国内学会)

- $|\chi_{hr}| = |\chi_{hi}|$  における動力学回折  
松本勲, 深町共榮, 根岸利一郎, 川村隆明 : 日本物理学会 第50回年会 (神奈川大 1995.3)
- ロッキングカーブによる位相変化の観測 (Bragg case)  
根岸利一郎, 深町共榮, 松本勲, 周聖明, 徐章程, 川村隆明, 中島哲夫 : 日本物理学会 秋の分科会 (大阪府立大 1995.9)
- フーリエ分極率の実数部と虚数部とがほぼ等しい時の動力学回折Ⅱ  
松本勲, 根岸利一郎, 深町共榮, 徐章程, 川村隆明 : 日本物理学会 第51回年会 (金沢大 1996.3)

- コンプトン・プロフィールにおける三次元再構成法の評価  
松本勲, 松本紳, 和光信也 : 日本物理学会 第 52 回年会 (名城大 1997.3)
- コンプトン散乱を用いた Al-Li 合金の電子構造 (実験および理論)  
松本勲, J.Kwiatkowska, F.Maniawski, S.Kaprzyk, A.Bansil, 伊藤真義, 河田洋, 塩谷亘弘 : 日本物理学会 第 54 回年会 (広島大 1999.3)
- コンプトン散乱を用いた Cu-Pd 合金の電子構造  
松本勲, 伊藤真義, 河田洋, 大嶋建一, 長谷川雅幸, 塩谷亘弘 : 日本物理学会 秋の分科会 (岩手大 1999.9)