

JAERI-M

5 2 4 5

黒鉛の物理的性質と熱中性子散乱特性

1973年4月

中原 康 明

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

黒鉛の物理的性質と熱中性子散乱特性

日本原子力研究所東海研究所原子炉工学部

中原 康明

(1973年4月4日受理)

炉物理の立場から見た中性子減速材としての黒鉛の物理的性質と熱中性子散乱特性に関する理論的及び実験的研究の現状や筆者自身の計算の結果のまとめを行った。黒鉛の構造と特徴，黒鉛結晶中の原子の格子振動の解析法や振動数分布の理論値と実験値，熱中性子散乱断面積の計算法，計算コード，データ・ライブラリー，散乱断面積の計算値と実験値等についての解説及び議論を行った。

Physical Properties of Graphite and Its Thermal Neutron Scattering Characteristics

Yasuaki Nakahara

Division of Reactor Engineering, Tokai, JAERI

(Received April 4, 1973)

Theoretical and experimental studies of the physical properties and thermal neutron scattering characteristics of graphite moderator are reviewed from the point of view of reactor physics and the results of calculations by the present author are also summarized. The descriptions, including discussions, are made on the following: the structure and properties of graphite, theoretical methods to analyse the lattice vibration of atoms in crystalline graphite, theoretical and experimental values of the frequency distribution, computational methods for the thermal neutron scattering cross sections, computer codes, data libraries, and the computed and measured values of the scattering cross sections.

目 次

1. まえがき	1
2. 総 論	2
2.1 黒鉛の物理的性質	2
2.1.1 構造と物理的特徴	2
2.1.2 弾性体としてみた黒鉛	6
2.1.3 格子振動	8
2.1.4 振動数分布	12
2.2 黒鉛の熱中性子散乱断面積	14
2.2.1 計算手段及びデータ・ライブラリー	14
2.2.2 測定値と計算値の比較	23
3. 黒鉛の格子振動の理論	37
3.1 テンソル力モデルによる一般式	37
3.2 吉森 - 北野モデル	42
4. 黒鉛の熱中性子散乱断面積計算法	46
4.1 非干渉近似による計算法	46
4.2 干渉弾性散乱断面積	52
4.3 干渉1フォノン散乱断面積	54
4.4 散乱核と散乱断面積の温度依存性	56
5. あとがき	57
文 献	58
付 録	63
表 1. 295°Kの黒鉛の振動数分布 (Young-Koppel)	63
表 2. 295°Kの黒鉛の振動数分布 (Carvalho)	64
表 3. 1800°Kの黒鉛の振動数分布 (Harwell)	64
表 4. 2619°Kの黒鉛の振動数分布 (Wilson)	65

1. まえがき

炉物理の立場から黒鉛の物性を時た時、最大の関心事となるのは、熱中性子散乱核を計算する際入力データとして必要となる振動数分布であり、かつ、振動数分布の背後にある黒鉛の格子振動の理論であり、また理論の直接的な検証に用いられる分散関係についての測定である。

以前筆者は黒鉛の格子振動についての解説を行ったことがある。⁽¹⁾ 黒鉛の格子振動のほぼ完全な理論は吉森-北野によって与えられ、その後飯島らにより吉森-北野理論の一般化が試みられたが⁽²⁾^{(3),(4)}、本質的な点においては吉森-北野理論を越える方法は現在でもあらわれていず、現在熱中性子散乱核の計算には吉森-北野理論に基づいた振動数分布が用いられている。吉森-北野が論文を発表した当時は、電子計算機の利用が一般化していず、彼らがHoustonの方法⁽⁵⁾で求めた振動数分布自体はあまり良くなく、現在では利用されていない。その後計算機の進歩に伴い、吉森-北野の方程式を数値的に解くことが可能になり計算機を駆使してルート・サンプリング法によりYoung-Koppel⁽⁶⁾が求めた振動数分布が現在一般的に採用されている。

材料物性の立場からみた解説にはReynoldsの手頃な本があるが、⁽⁷⁾ 炉物理または中性子物理の立場から黒鉛について解説したものが未だ見当たらない。そこで、現在までにあちこちで発表された論文や、折にふれて筆者が行った計算等を含めて、炉物理の立場から黒鉛についての総合報告をまとめることは、多目的高温ガス炉の研究開発が新たに進展しつつある現在、今後研究を進める上で大いに役立つであろう。

本報告書の構成は第2章総論で包括的な解説を行い、この章だけを読めば、黒鉛の散乱核及びそれに関連した物理的な知識は一通り得られるようになっている。さらに詳細な計算法に興味のある人は第3章と第4章を読んで頂きたい。散乱核の計算に必要な振動数分布の数値はまとめて付録に集録してある。

2. 総 論

2.1 黒鉛の物理的性質

2.1.1 構造と物理的特徴

黒鉛の構造は Fig.1 に示してあるように炭素原子が六角の蜂の巣状に平面的に並んでおり、この蜂の巣面が互に y 軸方向に 1 原子間隔だけずれて、層状に平行して重なり合っている。この蜂の巣面の間隔 ($3.3539 \pm 0.001 \text{ \AA}$) は面内の原子間隔 (1.415 \AA) に比較してかなり大きいので、面内原子間力に比較して面間の結合力は弱く、通常黒鉛の格子振動を論ずる際には、面内の波動と面間の波動は互に独立であるとして取扱われる。

炭素の電子殻は $1s^2 2s^2 p^2$ で、このうちの 4 個が価電子として黒鉛の共有結合に関与する。面内結合には sp^2 型の 3 つの bond があり、残りの 1 個の電子が面内と面間結合両方と電気伝導に關与する。面間結合力が弱いのはこのためであり、また電気的には黒鉛はビスマスに近く、しばしば半金属と呼ばれる黒鉛の物性の特徴もまたこれに由来する。半金属としての黒鉛の性質及び電子のエネルギー帯構造についてはここでは言及しない。興味のある人は文献(8)~(10)を参照して頂きたい。

一般的にいて、結晶構造の複雑な物質のフェルミ面は極めて複雑な形をしている(たとえば、文献 8~10)。このような場合量子力学的に第 1 原理から出発して、すなわち、イオン-イオン相互作用、イオン価電子相互作用、価電子間相互作用を含めたハミルトニアンを作り、このハミルトニアンを持つシュレーディンガー方程式から実効的なイオン間ポテンシャルを求め、これを用いて振動を議論することは極めて困難である。ほど完全な球に近いフェルミ面を持つナトリウム結晶のような場合は、イオン間相互作用として、最隣接イオンとの相互作用を考えるだけで、かなり良い結果が得られ、また価電子の波動関数が平面波に近いため、量子力学的計算も比較的容易である。黒鉛では π 電子と呼ばれる 1 個の価電子が p 波として結晶内を動き廻るので、比較的遠隔力が働き、中心力モデルを用いる場合は少なくとも 3 番目の隣接イオンとの相互作用まで含める必要があるであろうし、または、吉森-北野のようにテンソル力を用いる必要がある。このような事情から、金属の格子接動やエネルギー帯の研究によく用いられる OPW 法 (Orthogonalized Plane Wave 法) や APW 法 (Augmented Plane Wave 法) は黒鉛のような hcp 結晶には有効ではない。

吉森-北野のモデルは広く力の常数モデルと呼ばれる範ちゅうに入り、原子間には相対変位に比例した復元力が働くという考え方に立っている。2 個の原子を結んだ直線方向にのみ力が働くとするのが中心力モデルであり、非中心力まで考えるのがテンソル力モデルである。

結晶について議論する場合、結晶の空間的対称性と周期性を考えて、単位セルを設定する。黒鉛では Fig.1 の A (000), B (000), C (000), D (000) の 4 原子が 1 つの単位セルに含まれる。格子振動を議論する時はフーリエ変換をして、波数ベクトル空間で計算を進めるので、いわゆる逆格子空間を設定する。逆格子空間の単位セルは Fig.3 のような六角柱になり、これ

* このような構造の結晶格子を 6 方ちゅう密格子 (hexagonal close packed lattice), 略して hcp と呼ぶ。

** Born-von Karman モデルともいう。

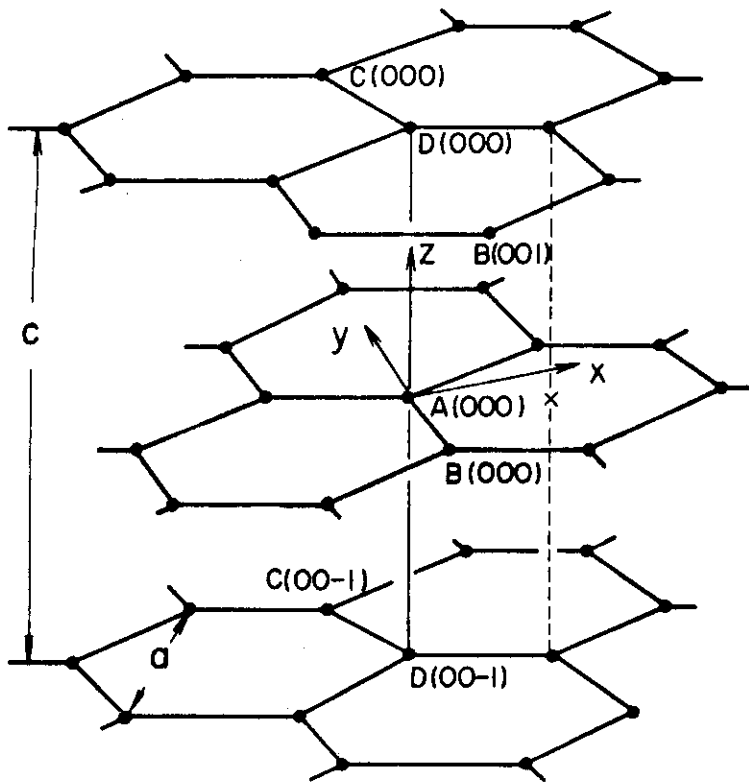


Fig. 1. Crystal structure of graphite.
 Atoms A(000), B(000), C(000) and D(000)
 are contained in the same unit cell.

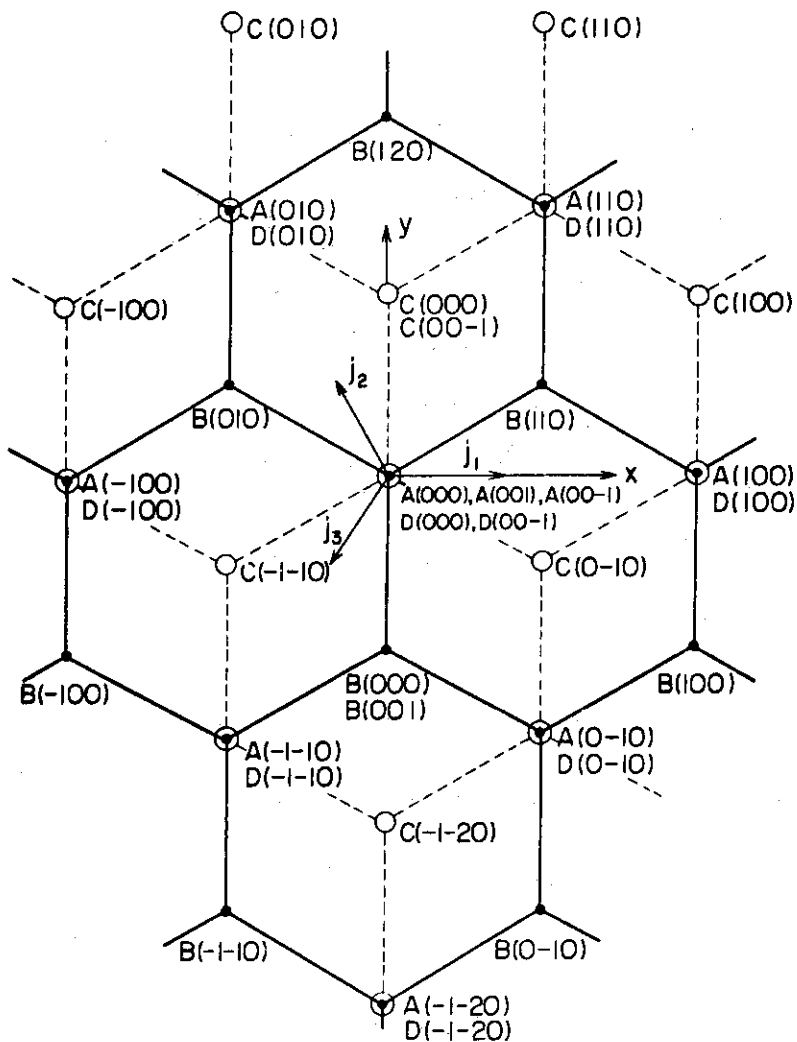


Fig. 2 Atoms up to third neighbors of the atom $A(000)$

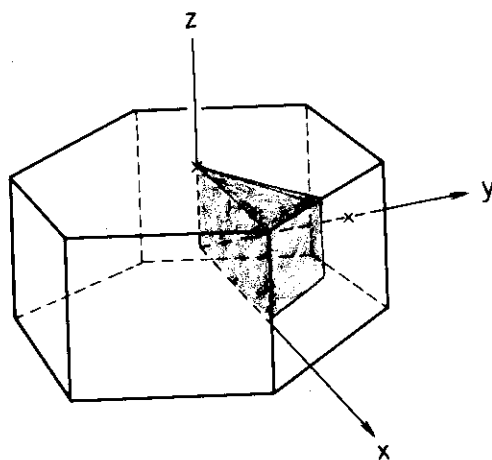


Fig. 3 The First Brillouin zone of Graphite

を第1 Brillouin 領域と呼んでいる。

すなわち、A (000) の原子を中心として Fig.2 のような基本単位ベクトル軸 ($\vec{j}_1, \vec{j}_2, \vec{j}_3$) をとると、インデックス (l_1, l_2, l_3) の原子の位置 \vec{l} は

$$\vec{l} = l_1 \vec{a}_{j_1} + l_2 \vec{a}_{j_2} + l_3 \vec{c} \vec{k} \quad (1)$$

で与えられる。ここで \vec{k} は面に垂直な単位ベクトルであり、

$$a = 2.46 \text{ \AA}, \quad c = 6.70 \text{ \AA}$$

格子振動の波動ベクトル \vec{q} は逆格子ベクトル \vec{r}

$$\vec{r} = 2\pi(\tau_1 \vec{b}_1 + \tau_2 \vec{b}_2 + \tau_3 \vec{b}_3) \quad (2)$$

の空間で定義される*。 (τ_1, τ_2, τ_3) は整数、 \vec{b}_i は

$$\begin{aligned} (\vec{a}_{j_1}, \vec{b}_1) &= (\vec{a}_{j_2}, \vec{b}_2) = (\vec{c} \vec{k}, \vec{b}_3) = 1, \\ (\vec{a}_{j_1}, \vec{b}_2) &= (\vec{a}_{j_1}, \vec{b}_3) = 0, \\ (\vec{a}_{j_2}, \vec{b}_1) &= (\vec{a}_{j_2}, \vec{b}_3) = 0, \\ (\vec{c} \vec{k}, \vec{b}_1) &= (\vec{c} \vec{k}, \vec{b}_2) = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

なる関係を満す。第1 Brillouin 領域はベクトル $\vec{\sigma}$ に垂直な面で仕切られている。ここで、

$$\vec{\sigma} = \pm \pi \vec{b}_i, \quad (4)$$

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2}{a\sqrt{3}}, 0, 0 \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{1}{a\sqrt{3}}, -\frac{1}{a}, 0 \right),$$

$$\vec{b}_3 = \left(\frac{1}{a\sqrt{3}}, \frac{1}{a}, 0 \right), \quad \vec{b}_4 = \left(0, 0, \frac{1}{c} \right)$$

振動数分布を議論する時には、 \vec{q} は一様の密度で密に分布しているとして、第1 Brillouin 領域の中でのみ考えればよい。中性子の干渉散乱を議論する時には、中性子の運動量変化を \vec{k} とすると、散乱時に $\delta(\vec{k} - \vec{r} + \vec{q})$ なる保存則が成立するため、 $\vec{k} + \vec{q}$ に応じて、十分遠くまで \vec{r} をひろう必要がある。

以上の解説は完全結晶としての黒鉛についてであったが、他に単結晶的な性質を示すものとしてパイロリティック (pyrolytic) と呼ばれる黒鉛がある。これは蜂の巣面は互にずれず、共通の \vec{c} 軸 (面に垂直) を持つが、面内の六角格子の向きは揃っていない構造を持っている。パイロ黒鉛は炉物理の観点から特別の注意をはらう必要はないが、 \vec{c} 軸方向の音波の伝播及び蜂の巣面間の結合力を調らべるのには都合のよい構造なので、その目的の熱中性子回折実験の試料としてしばしば用いられる。

* 逆格子ベクトル \vec{r} の定義として 2π を掛けない場合もある。 2π を掛けるのはフーリエ成分を $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_\ell)$ 、 2π を掛けないのは $\exp(i2\pi\vec{k} \cdot \vec{R}_\ell)$ とすることに対応する。ここで \vec{R}_ℓ は原子の平衡点の位置ベクトルである。

炉物理計算では必要はないが、格子振動理論のチェック・データとして用いられる物性値についてまとめておく。

比熱については Roberts et al. のレビューがあり、0~1000℃の定圧比熱 c_p は Fig.4⁽¹⁴⁾ に示した通りである。 c_p の数式は Spencer⁽¹⁴⁾ によれば

$$c_p = -1.265 + 14.008 \times 10^{-3} T - 103.31 \times 10^{-3} T^2 + 2.75 \times 10^{-9} T^3 \quad (5)$$

で与えられる。⁽¹⁵⁾ 1000℃以上では Hove⁽¹⁶⁾ が測定しており、Fig.4 から分るように、1000℃まで単調に増加してきた c_p の値は 1500~3000℃ でほぼ一定となるが、融点が近くなると急激に大きくなる。黒鉛の融点は 100 気圧で 3900⁽¹⁷⁾ °K である。

格子振動や熱中性子干渉散乱の黒鉛温度依存性を精密に議論する場合は黒鉛の熱膨張を考慮する必要があるであろう。Fig.1 にみるように、黒鉛の構造は異方性が強いので、蜂の巣面内の膨張と c 軸方向の膨張は全く傾向を異にする。c 軸方向の膨張はかなり大きく、蜂の巣面の間隔は Fig.5 に示すように温度と共にほぼ直線的に増加する。⁽¹⁸⁾ 蜂の巣面の膨張は複雑で、Fig.6 から分るように、400℃以下では温度が上ると逆に縮み、膨張係数が正になるのは 400℃以上である。たゞし膨張係数の値自体は非常に小さい。

2.1.2 弾性体としてみた黒鉛

結晶構造及び原子そのものの運動が問題となる熱中性子散乱過程を議論する上では、弾性体として黒鉛を取扱うことはできない。しかし、弾性体としての弾性定数の値を力の定数モデルに含まれるパラメータの値を決めるのに利用することがあるので、簡単なまとめをしておく。

黒鉛の弾性体理論は小松^{(20),(21),(22)} と永宮⁽²⁰⁾ によって与えられた。こゝではその詳細に立ち入ることはせず、概念的な範囲で話をすすめる。弾性体の運動方程式は応力 σ によって記述される。すなわち、変位ベクトルを \vec{u} 、密度を ρ とすると、運動方程式は

$$\rho \ddot{\vec{u}} = \nabla \sigma$$

である。こゝで σ は応力テンソルで、黒鉛のように c 軸のまわりの回転不変性を持つ結晶の場合には

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (6)$$

で定義されるひずみテンソル ϵ と次の関係がある；

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= c_{11} \epsilon_{xx} + c_{12} \epsilon_{yy} + c_{13} \epsilon_{zz}, \\ \sigma_{yy} &= c_{12} \epsilon_{xx} + c_{11} \epsilon_{yy} + c_{13} \epsilon_{zz}, \\ \sigma_{zz} &= c_{13} \epsilon_{xx} + c_{13} \epsilon_{yy} + c_{13} \epsilon_{zz}, \\ \sigma_{zx} &= c_{44} \epsilon_{zx}, \\ \sigma_{yz} &= c_{44} \epsilon_{yz}, \\ \sigma_{xy} &= \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) \epsilon_{xy}. \end{aligned} \quad (7)$$

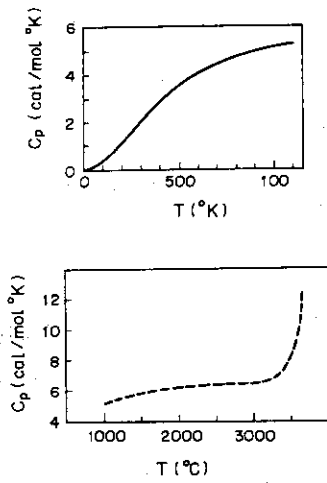


Fig. 4 Specific heat of graphite
(taken from Reynolds' book)

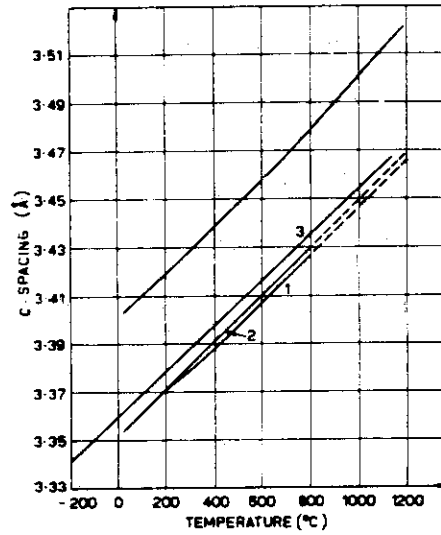


Fig. 5 Variation of c-spacing with temperature
(1) Matuyama, (2) Nelson & Riley,
(3) Walker et al, (4) Steward & Cook
(This figure is taken from Ref. (7)).

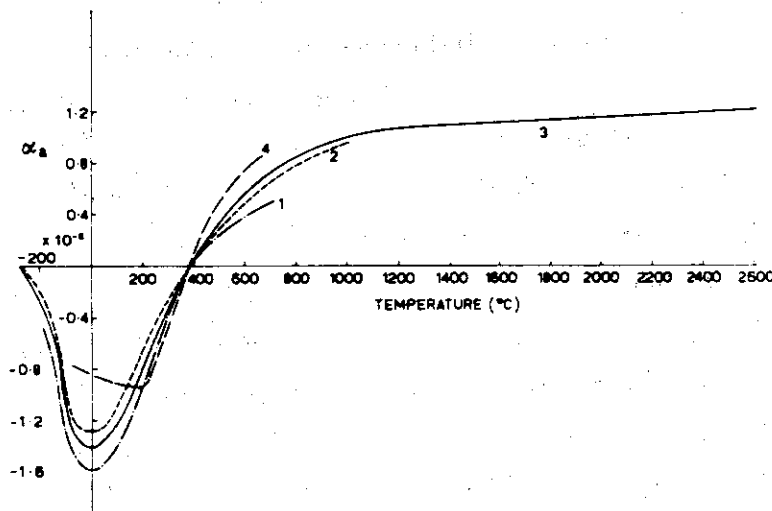


Fig. 6 Variation of coefficient of thermal expansion in the basal plane
(1) Sutton & Howard, (2) Nelson & Riley, (3) Kellett & Richards
(This figure is taken from Ref. (7)).

こゝで c_{ij} は「こわさ」(stiffness) と呼ばれるもので、いろいろな測定から直接あるいは間接的にその数値を測定することができる。力の定数モデルに含まれるパラメータの一部はこの c_{ij} を用いて決定することができる。 c_{ij} の数値は Table 1 にまとめてある。一方、逆に ϵ を σ で表示する compliance moduli s_{ij} を用いる場合も多いが、こゝでは触れないことにする。

なお弾性常数の温度依存性は Kelly の論文⁽²⁸⁾ にまとめられている。また弾性常数に対する中性子照射の影響については Goggin-Kelly の論文⁽²⁹⁾ にまとめられている。

2.1.3 格子振動

力の常数モデルによる黒鉛の格子振動の表現で現在最も一般的なものは、飯島が第3隣接原子との相互作用まで考慮してテンソル力モデルで定式化したものである。⁽³⁾ この場合 A(000) の原子の運動を論ずる時、考慮される他の原子の位置を Fig. 2 に示した。このモデルに含まれる未知パラメータの数は 27 個にのぼり、これだけの数のパラメータの値を決定するに足るだけのデータがないために、実際には吉森-北野モデル以上の計算は実行されていない。

まず黒鉛というとき必ず出てくる吉森-北野モデルについて簡単に説明しておこう。原子間力としては Fig. 7 に示したような 4 種の力を考える。第 1 と第 2 の力は原子価力型のもので、第 1 の力はボンドの長さの変化、第 2 の力はボンド角の変化に比例するものである。第 3 の力は蜂の巣面の相対変位に対するもので、隣合った面の同じ c 軸上にある最隣接原子との中心力である。こゝで中心力しか考えないということは、蜂の巣面に平行な方向でのずれに対しては、その復元力を無視していることになる。第 4 の力は蜂の巣面の曲げの力であり、同じ面上の 3 個の最隣接原子の平均位置からの垂直変位に比例する非中心力である。力のパラメータは κ , μ , κ' , μ' のわずか 4 個であるが、この値を決めるのはそう容易なことではない。吉森-北野は次のようにして値を決めた。 κ と μ の値はベンゼン核に対するものを用い、 κ' には小松が圧縮率の測定値から決めた値を採用し、 μ' は比熱の理論値が測定値に合うようにして決定した。Young-Koppel⁽⁶⁾ は κ' の値は分散関係が Dolling-Brockhouse の測定値に合うように決め、他の 3 個の値はパラトメリックに比熱が合うように決めている。綾尾-中原は Dolling-Brockhouse⁽²⁸⁾ の測定した分散関係のデータから最小自乗法により、 κ' と μ' の値を決定した。⁽²⁹⁾ 吉森-北野モデルの力の常数の値は Table 2 にまとめてある。 κ' と μ' については、吉森-北野の値と綾尾-中原の値が極めて良く一致しているのが注目される。

吉森-北野モデルで 1000°C まで比熱の実測曲線と計算値はほぼ完全に一致するので、近似モデルとして非常に良いことが分る。吉森-北野モデルで都合の良いことは、蜂の巣面に平行なずれの力は無視されているため、蜂の巣面の面内振動と面に垂直な振動の干渉がなく、各々独立に計算することができるので、計算労力が大巾に軽減されることである。黒鉛の単位セルには 4 個の原子があるので、自由度は 12、したがって、格子振動の固有値は 12 の分枝を持つ。そのうち、8 つの分枝は面内振動、4 つの分枝は面外振動に対応する。しかし、吉森-北野モデルは分枝が 2 づつ縮退してしまい、面内振動では 4 つ (2 つは音響型、2 つは光学型) の分枝しか得られない。この縮退の原因はやはり面のずれの力無視していることである。

Brillouin 領域の対称軸に沿った分散関係 (固有値曲線) の計算値を Fig. 8 に示した。

$q=0$ で $\omega=0$ となるのが音響型、 $\omega \neq 0$ が光学型である。分散関係を詳細に論ずる場合は、面

Table 1. Values of the elastic constants of a graphite
(in units of 10^{11} dyne/cm²)

	(1)	(2)	(3)	(4)			
				(a)	(b)	(c)	(d)
c_{11}	116	106 ± 2		83	83	83	83
c_{12}	29.0	18 ± 2					
c_{13}	10.9	$1.5 \pm 0.5^*$					
c_{33}	4.66	3.65 ± 0.10	3.9	3.56	3.56	2.88	2.03
c_{44}	0.23	0.39	0.42	0.452	0.312	0.0702	0.0702

- (1) Spence (1963)
 (2) Spence (1966), elasticity measurements on stress recrystallized pyrolytic.
 (3) Dolling & Brockhouse (1962), neutron spectrometry of pyrographite as deposited.
 (4) Komatsu (1964), (a) natural Madagascar crystal, (b) pile graphite,
 (c) graphitised lampblack, (d) as-deposited pyrographite, all from specific
 heat, c_{11} from the absorption spectra of benzene, methane and ethane.

* The greatest uncertainty is in c_{13} .

(This table is reproduced from Table II.1 in Ref. (7)).

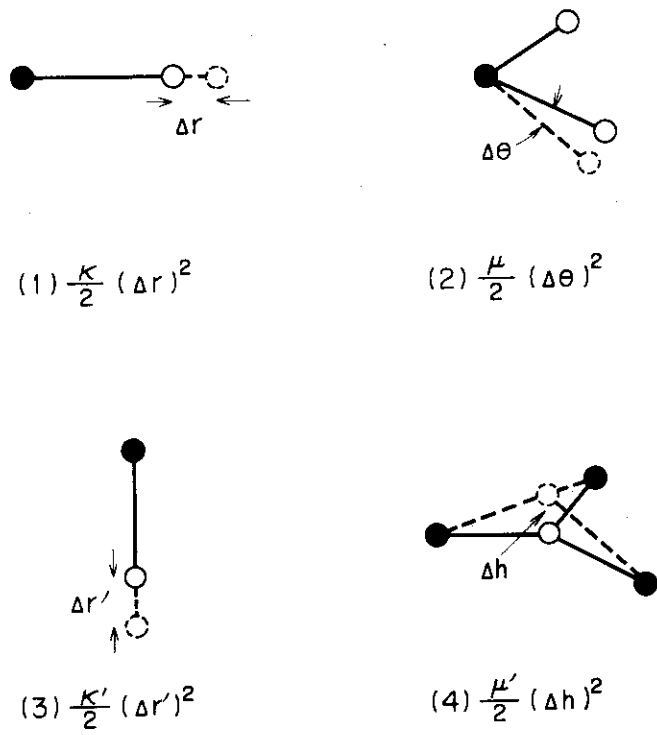


Fig. 7. Atomic Forces introduced in Yoshimori-Kitano model

- κ : for the change in bond length of the honey-comb.
- μ : for the change in each bond angle.
- κ' : for the change in distance between two atoms on adjacent planes.
- μ' : for the bending of the honey comb net plane.

Table 2 Atomic force constants in the Yoshimori-Kitano model for graphite(in the units of dyne/cm)

	κ	μ	κ'	μ'
Yoshimori-Kitano(2)	6.71×10^5	0.48×10^5	5.57×10^3	2.92×10^5
Young-Koppel(6)	0.65 "	0.75 "	1.053 "	1.00 "
Ayao-Nakahara(29)	—	—	5.73 "	2.94 "

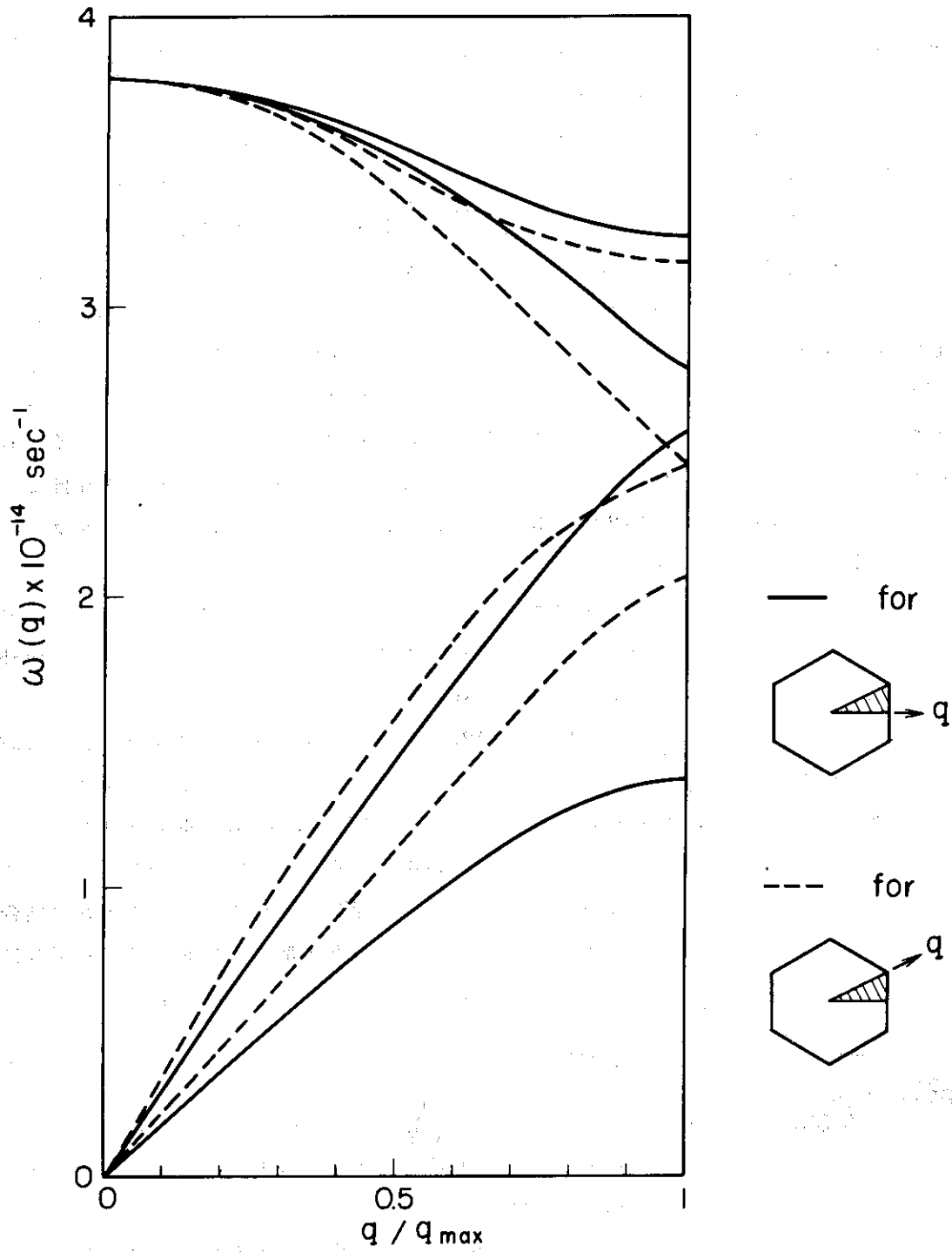


Fig. 8. Dispersion Relation for In-Plane-Vibration
(Yoshimori-Kitano's Model)

のずれの力を考慮する必要があるが、Fig.8の計算値と直接比較できる実測値は得られていない。

2.1.4 振動数分布

振動数分布の算出法にはいろいろな方法があるが、⁽¹⁾正しい振動数分布を格子振動に対する運動方程式から解析的方法で求めることは不可能に近い。大型計算機が利用できるようになるまでは、いろいろな近似法に頼らざるを得なかったわけであるが、そのような方法で求めたものは、特に黒鉛のように複雑な構造を持つ結晶の場合、実際のものとは大分かけ離れている。

現在最も真実に近いものはYoung-Koppel がルート・サンプリング法により求めたものである。⁽⁶⁾ルート・サンプリング法の詳細については文献(4)及び(8)を参照して頂きたいが、簡単に説明すると、格子振動に対する運動方程式をフーリエ変換して得られる永年方程式をFig.3に示したBrillouin領域内に均一にとったq点(数万点)で数値的に解き、得られた数十万点の固有値(振動数)を一定の固有値巾 $\Delta\omega$ でサンプリングして、固有値の分布をヒストグラムの形で求める方法である。この場合q点はBrillouin領域全域でとる必要はなく、Brillouin領域の対称性を考慮して分割できる最小の領域(既約部分領域)のみ考えればよい。黒鉛の場合、Brillouin領域の $1/24$ の三角柱領域が既約部分領域で、これをサンプリング領域にする(Fig.3の陰影部分)。

前節で述べたように、吉森-北野モデルでは面内振動と面外振動は独立になるので、振動数分布も各々別個に算出する。面外振動に対応する常数 κ' と μ' で、綾尾-中原とYoung-Koppelの値の間にかかなりの違いがあるが、この差が面外振動の振動数分布にどう現われるかを示したのがFig.9である。これは固有値巾 $\Delta\omega=0.0025$ eVとしてルートサンプリングして求めたもので、 $\omega=0.08$ eVを中心として、ほぼ対称になっているのが注目される。サンプリング領域内の47,788のq点を取り、サンプリング巾をもっと密にして、Young-Koppelがルート・サンプリング法で求め、連続曲線で示したのがFig.10である。面内振動は面外振動に比較して、高振動数側へぐっとずれているのが注目される。これは面間の結合より面内イオンの結合の方がはるかに強いことから当然予想されることである。熱中性子散乱面積を計算する場合には、非等方な振動数分布を用いるのは面倒であるし、計算に時間がかかるので、

$$f(\omega) = \frac{2}{3} f_{\parallel}(\omega) + \frac{1}{3} f_{\perp}(\omega) \quad (8)$$

で平均した分布を用いることが多い。ここで f_{\parallel} 、 f_{\perp} は各々面内、面外振動数分布である。精度の上でこの等方振動数分布で十分である。 $f(\omega)$ の図はFig.10に、数値は付録の表に示されている。

以上はいずれも室温の黒鉛に対するものであって、高温の場合の計算は未だ行われていない。

振動数分布を実験的に直接決定できる唯一の方法は熱中性子散乱によるもので、これは散乱則 $S(\alpha, \beta)$ の測定値を次の公式を用いて外挿する方法である。⁽⁹⁾

$$\rho(\beta) = 2\beta \sinh\left(\frac{\beta}{2}\right) \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{S(\alpha, \beta)}{\alpha} \quad (9)$$

ここで $\beta=\omega/T$ である。無次元量 β で振動数を表示する時、振動数分布は $\rho(\beta)$ と書くのが一般的な習慣となっている。

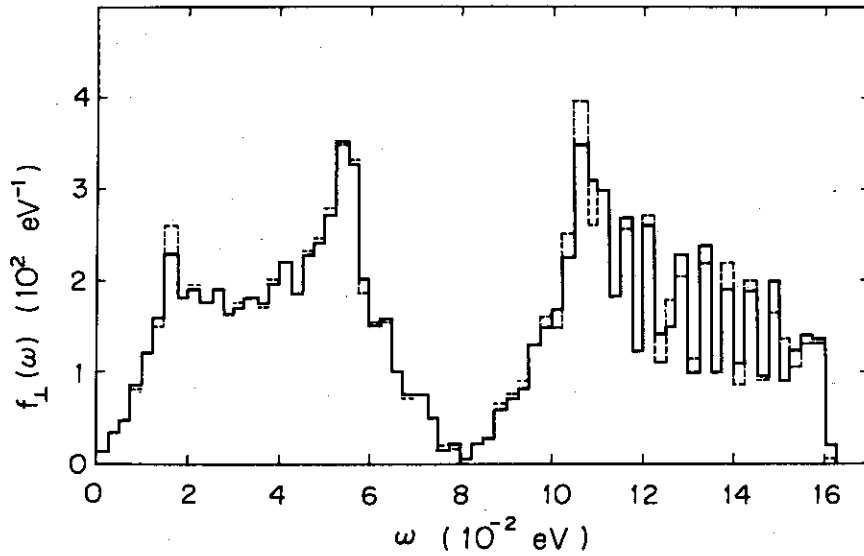


Fig. 9 Frequency distribution for out-of-plane Vibration of graphite

- calculated with Ayao - Nakahara's constants
- - - calculated with Young - Koppel's constants

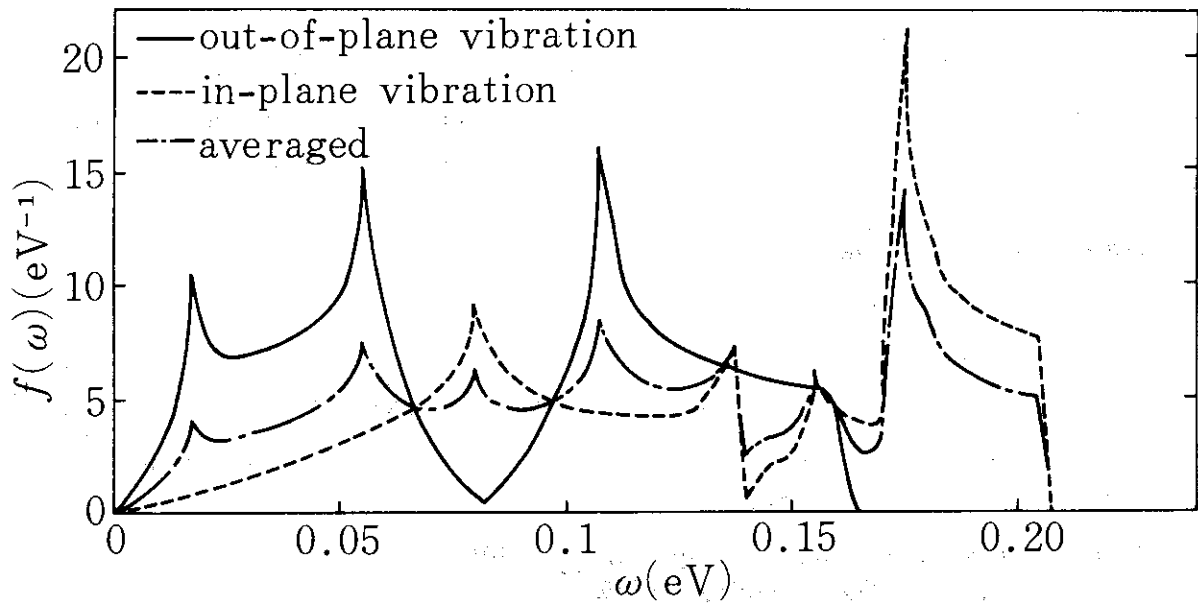


Fig. 10. Anisotropic and isotropic frequency distribution of graphite at room temperature (Young-Koppel-Yoshimori-Kitano distribution)

295 °K の黒鉛については Carvalho が $S(\alpha, \beta)$ の測定を行い、かつ振動数分布を決定している⁽³¹⁾。Carvalho の振動数分布を Young-Koppel の等方振動数分布と比較して示したのが Fig.11 である。高温の場合 1800 °K において散乱則の測定値から振動数分布を Page が求め^{(32), (33)}ている。室温の Young-Koppel の等方振動数分布と 1800 °K の Page の振動数分布を比較して示したのが Fig.12 である。1800 °K になっても、若干高周波振動が生ずるだけで、振動数分布全体としてみると、意外に室温の場合と大差ないのが注目される。次章で示すように、それ故、1800 °K の黒鉛の散乱断面積を計算する場合でも、振動数分布としては室温のものを用いても精度にはほとんど影響ない。

Fig.13 に Young-Koppel の等方振動数分布を用いて計算したデバイ・ワラー積分：

$$r(0) = \int_0^{\infty} d\omega \frac{f(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{\omega}{2T}\right) \quad (10)$$

の温度変化を示した。ほぼ完全に直線に乗ることが注目される。デバイ・ワラー因子はデバイ・ワラー積分から次式によって求められる。

$$2W = \frac{\kappa^2}{2M} r(0). \quad (11)$$

ここで、 κ^2 は運動量変化分の自乗、M は結晶の原子の質量である。デバイ・ワラー積分が高温でも温度の 1 次関数であるということは、黒鉛の原子間結合が固く、高温でも格子振動は調和振動として十分取扱えることを示している。しかし、 $r(0)$ の計算では振動数分布の温度変化を考慮していないので、この議論は正確ではないが、Fig.14 に示したように常温の振動数分布を用いて Young-Koppel⁽⁶⁾ が計算した比熱は完全に測定値と一致していることに注目されたい。

さらに高温の場合 2619 °K における振動数分布を Wilson⁽⁶⁾ が吉森 - 北野モデル、吉森 - 北野の常数を用いてルートサンプリング法により求めている (Fig.15)。常温の Young-Koppel の分布と Wilson の分布を比較してみると、その差が以外にないのに驚かされる。

2.2 黒鉛の熱中性子散乱断面積

2.2.1 計算手段及びデータ・ライブラリー

黒鉛について何の予備知識がなくても、散乱核セッスを計算できる方法は ENDF/A または ENDF/B⁽³⁴⁾ に収納されている $S(\alpha, \beta)$ を利用する方法である。ENDF に収納されている $S(\alpha, \beta)$ は室温に対する Young-Koppel の等方振動分布を用いて計算したもので、 $S(\alpha, \beta)$ は次の温度に対するものが与えられている。⁽³⁵⁾

$$T \text{ °K} = 296, 400, 500, 600, 700, 800, \\ 1000, 1200, 1600, 2000.$$

$S(\alpha, \beta)$ の値が十分な精度で与えられていれば、散乱核の l 次のレジャードル・モーメントは、次の式によって求められる。

$$\sigma_l(E \rightarrow E) = \frac{\sigma_b}{2T} \left(\frac{E}{E'}\right)^{1/2} e^{-\beta E} \int_{-1}^1 d\mu P_l(\mu) S(\alpha, \beta) \quad (12)$$

ここで P_l は l 次のルジャンドル関数、 μ は散乱角の余弦、 σ_b は束縛原子断面積、

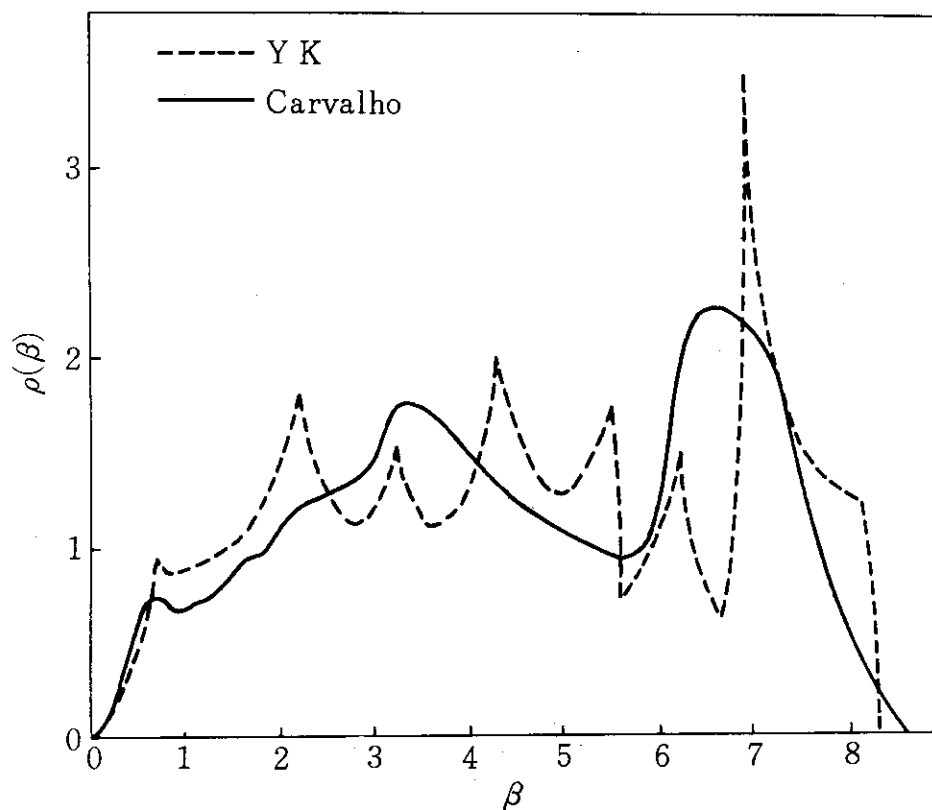


Fig. 11 Comparison between isotropic Young-Koppel-Yoshimori-Kitano distribution and that of Carvalho's for graphite at room temperature

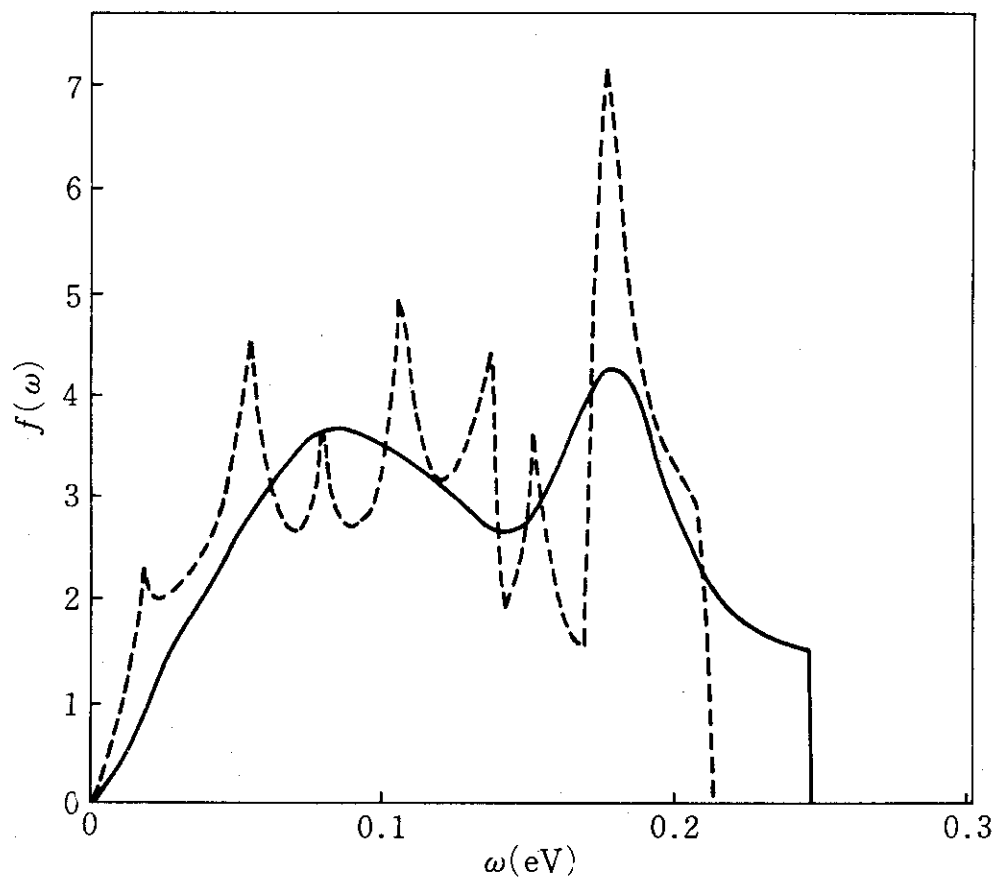


Fig. 12 Comparison between Young-Koppel-Yoshimori-Kitano distribution at room temperature and Harwell distribution at 1800°K

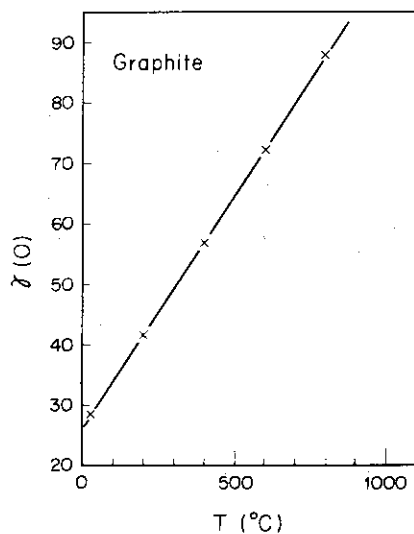


Fig. 13 Temperature dependence of Debye-Waller integral
The symbol χ indicates calculated value.
Straight is drawn through calculated values.

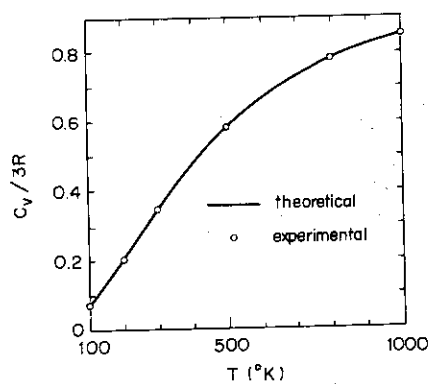


Fig. 14 Specific heat of reactor-type graphite (taken from Young-Koppel's paper) (R= gas constant)

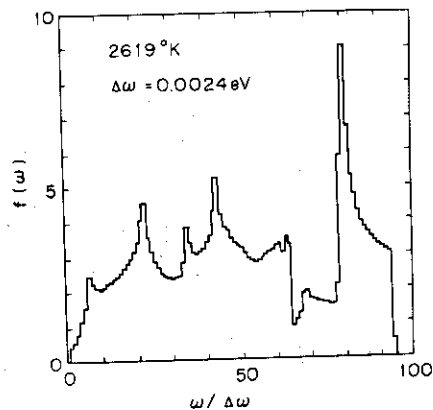


Fig. 15 Frequency distribution of graphite at 2619 °K (calculated by Wilson by means of root sampling method using Yoshimori-Kitano model)

$$\alpha = \frac{1}{MT} (E+E' - 2\mu\sqrt{EE'}),$$

$$\beta = \frac{1}{T} (E-E')$$

であり、Mは減速材原子の質量 (amu)である。散乱核セットとしては、(12)式そのままよりは、自由原子散乱断面積 σ_f を用いて、 $l=0$ のときは σ_f 、 $l=1$ のときは $3\sigma_f$ で(12)式を割ったものを用いることが多い。ここで σ_b と σ_f は

$$\sigma_b = \left(1 + \frac{1}{M}\right)^2 \sigma_f$$

なる関係にある。

ここで ENDF のデータ処理に使用されるコードについて説明しておこう。

GASKET/II⁽³⁷⁾ 及び GASKET/J⁽³⁸⁾ : これは全てのタイプの減速材の散乱則が計算できるように工夫されているコードで、振動数分布を基本入力量とし、ENDF Format の $S(\alpha, \beta)$ をテープにバイナリーで書き出したり、BCD タイプのパンチカードを出力として与える。気体、液体、結晶、分子等の状態にある減速材の原子の運動を次の5つのモードに分類し、この5つのモードの任意の組合せによって、特定の物質の原子の運動を表現する。GASKET コードの基本的な計算手順は各モードに対して $S(\alpha, \beta)$ を計算し、これらから convolution によりモードの組合せに対応する $S(\alpha, \beta)$ を計算するようになっている。5つの基本モードとは

- 1) 自由運動
- 2) 拡散運動
- 3) 連続振動数分布を持つ等方調和振動
- 4) 連続振動数分布を持つ非等方調和振動
- 5) 離散振動数分布を持つ等方調和振動

である。Young-Koppel 等の等方振動数分布を用いる時は、モード3の計算、 $f_{||}$ 、 f_{\perp} とした非等方振動数分布を用いる時は、モード4の計算を行うことになる。

なお散乱則の計算には非干渉散乱近似を用いているので、全散乱断面積に見られるブラッグの干渉構造はこれからは算出されない。冷中性子実験の解析には干渉散乱を考慮する必要があるが、原子炉計算の場合は非干渉散乱近似で十分である。

FLANGE⁽³⁹⁾ 及び FLANGE-II⁽⁴⁰⁾ : これらのコードは(15)式を用いて、 $S(\alpha, \beta)$ から散乱核セットを求めるためのものであるが、いくつかの点で相違しているので、次に両者の比較をしておこう。

項 目	FLANGE	FLANGE-II
$S(\alpha, \beta)$ の Format	ENDF/A	FNDF/B
主要出力	散乱核 ($l=0,1$) 散乱断面積 ($l=0,1$) 中性子源*	散乱核 ($l=0\sim5$) 散乱断面積 ($l=0\sim5$) 吸収断面積, 核分裂断面積, (n, τ)断面積, 全断面積

* オリジナルな FLANGE では中性子源の計算はできない。角谷・大竹の整備したコードでは計算できる。

ENDFを利用せずに、散乱核セットを作る場合には、 $S(\alpha, \beta)$ の計算は行わず、直接散乱核そのものを計算した方が、手間も省けるし、便利である。直接散乱核セットを計算する場合は、エネルギー点が固定されてしまうため、融通性がなくなるが、 $S(\alpha, \beta)$ セットから算出する時の内外挿誤差を避けることができる。

結晶の散乱核計算用のコードはいくつかあるが^{(41)~(46)}、計算法の基本になっているのは Parks⁽⁴⁷⁾が定式化した計算式である。Parksの計算式は2.1.4節で説明したような非等方振動数分布を持つ結晶の散乱核に対するものであるが、極めて一般的な式なので、入力データの与え方により、等方振動数分布の場合にも適用できる。Parksは非干渉散乱近似を用いているので、干渉散乱を考慮する必要がある時は、さらに別の計算法により干渉散乱の寄与を計算しなければならない。計算法の詳細については第4章で解説するが、基本的な点に触れておくと、主に用いられるのはフォノン展開法であり、その場合、励起されるフォノンの数が少ない時は厳密な計算を行うが、フォノンの数が多くなる(6,7個以上)になると、中心極限定理を用い、ガウス分布をエルミート補正した形の近似計算を行う。デバイ・ワラー因子が比較的大きい場合には短時間近似を用いる。 $S(\alpha, \beta)$ の計算値にジャンプが現われることがあるが、これはフォノン展開法から短時間近似へ移る α 点で生ずるもので、理由はフォノン展開法ではゼロ・フォノン項を計算しないが、短時間近似では非干渉弾性散乱の寄与がこみになっているためである。

Parksの方法において振動数分布の入力の仕方で特に工夫されている点に触れておこう。3次元結晶の振動数分布は ω が0の近くで、 $f(\omega) \sim \omega^2$ であるが、吉森-北野モデルでは、黒鉛の格子振動を面内振動と面外振動に分離してしまうため、計算上は各々2次元結晶と1次元結晶としての取扱いとなり、 $f(\omega) \sim \omega$ となり、デバイ・ワラー因子が発散してしまい、フォノン展開法が使えなくなってしまう。そこで振動数分布を人為的に低及び高振動数分布に分け、 $\omega \sim 0$ の近くでは $f(\omega)$ の代わりに $A = \lim_{\omega \rightarrow 0} (f(\omega)/\omega^2)$ を与える。高振動数部分に属するフォノンについては、中性子の運動量変化がかなり大きい場合でも、たかだか数個のフォノンしか励起されないので、常にフォノン展開法で計算する。低振動数部分についてはフォノン展開法と短時間近似で計算するようになっている。

次に我々の使用している散乱核計算コードを紹介しよう。

UNCLE⁽⁴²⁾ : これは Parks⁽⁴⁷⁾の計算式を Bell⁽⁴¹⁾がプログラムした SUMMIT⁽⁴¹⁾を改造・整備したものである。SUMMITでは $S(\alpha, \beta)$ は出力しないが、UNCLEでは使用者の指示により印刷出力として求めることができる。またUNCLEでは非干渉弾性散乱断面積の計算をするようになっており、散乱核に弾性散乱の寄与を含めることもできる。ルジャンドル・モーメントは $l=0 \sim 3$ の計算ができる。散乱核の出力は、half kernel, full kernel いずれでも、また Format は JNDC, THERMOS-MUG, GGC-4 いずれの形にでもパンチアウトさせることができる。GGC-4については後でデータ・ファイルの個所で説明する。

JNDC及びTHERMOS-MUG Format : 5 (2 I 2, E10.3)

GGC-4 Format : 5 (4 X, E10.3)

THRUSH⁽⁴³⁾ : UNCLEでは先ず散乱角に依存した微分断面積を計算して、これからガウス積分法により散乱角の余弦 μ についての数値積分を行って散乱核を算出しているため、比較的

計算に時間がかかる。しかし等方振動数分布の場合のフォノン展開法による散乱核のルジャンドル・モーメントの計算式は $\ell=0,1$ の場合解析的に μ 積分を実行できる。THRUSH は μ 積分した後の式を角谷がプログラムしたもので、計算時間は大巾に短縮されている。THRUSH のもう一つの特徴は重水の干渉散乱を考慮した散乱核の計算もできることである。計算にはやはりフォノン展開法と短時間近似が用いられている。パンチカード出力の Format は (5E12.5) である。使用者の指示により、散乱核に弾性散乱の寄与を非干渉散乱近似で含めることができる。

⁽⁴⁴⁾ **HIKER** : 高温になると励起されるフォノンの数が増えるので、一般に計算時間が長くなる。そこで特に高温の結晶の場合に適した方法として中原が採用した方法をプログラムしたのがこのコードである。一般に低振動数部分の音響型振動の振動数分布はデバイ・モデルで近似できるので、UNCLE の場合の低振動数分布をデバイ分布にとり、

$$\text{低振動数部分} \quad f^{(1)}(\omega) = \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2 \quad (13)$$

$$\text{高振動数部分} \quad (1-c) f^{(2)}(\omega) = f(\omega) - c f^{(1)}(\omega) \quad (14)$$

とする。ここで c はデバイモードの重みで、 $f, f^{(1)}, f^{(2)}$ は 1 に規格化してある。 ω_D はデバイの切断振動数であるが、その値は振動数分布の形に合わせて、適当に決めてよい。このようにすると、低振動数部分に対すフォノン展開項において、さらに高温近似を行うと、積分計算が解析的にできる型になり、数値積分を行う必要がなくなるので、計算時間が短くなる。高振動数部分については、デバイ・ワラー因子があまり大きくない場合はUNCLEの方法と全く同じであるが、デバイ・ワラー因子の値が一定の大きさを越える場合には、ドップラー近似を用いる。パンチ・カード出力は Format (5E12.3) の通常の散乱核 ($\ell=0, 1$), Format (5(2I2, E10.3)) の THERMOS 型散乱核のいずれの形式でも得られる。

以上は全て非干渉散乱近似の範囲の話であった。ここで非干渉散乱近似の妥当性について議論しておこう。散乱断面積は、先に述べたように、フォノン展開をすると、ゼロ・フォノン項と多フォノン項に分けられる。熱中性子散乱という弾性散乱とはこのゼロ・フォノン散乱のことで、多フォノン散乱を非弾性散乱と定義している。黒鉛の場合干渉散乱への寄与の大部分は弾性散乱であり、したがって、非弾性散乱だけを考慮すればよい散乱核の計算に、非干渉散乱近似を用いることは悪い近似ではない*。しかし、非干渉散乱近似では当然のことながら干渉散乱によるブラッグ構造を算出できないので、冷中性子のパルス実験解析の時のように、輸送断面積のエネルギー構造を詳細に考慮する必要がある時は、非弾性散乱は非干渉散乱近似で扱ってもよいが、弾性散乱は干渉散乱として厳密に取扱う必要がある。干渉非弾性散乱断面積の計算は、電子計算機を用いてもなお非常に面倒なため、1フォノン干渉散乱に対する散乱則が高橋⁽⁴⁹⁾により、散乱断面積⁽⁵⁰⁾ $\sigma_s(E)$ が Conn⁽⁴⁵⁾により計算されているだけである。

弾性干渉散乱断面積の計算コードとしては Naliboff-Koppell⁽⁴⁵⁾ により HEXCAT⁽⁴⁵⁾, 飯島ら

* 拡散方程式をよく見れば分るように、弾性散乱の寄与は相殺されてしまうので、散乱核に弾性散乱の寄与を含めておく必要はない。しかし、散乱核から輸送断面積を計算し、それから拡散係数を出す手順になっている場合は別である。

によりUNCLE-TOM⁽⁴⁶⁾が独立に作られている。HEXCATは6方格子についての計算しかできないが、UNCLE-TOMは6方格子(hcp)の他、面心立方格子(fcc)及び体心立方格子(bcc)についても計算できるようになっている。我々はHEXCATについては使用経験がないので、UNCLE-TOMについてのみ説明する。

UNCLE-TOM⁽⁴⁶⁾ : このコードは結晶構造を決める諸定数、振動数分布、中性子散乱の scattering length 等を入力として、1原子あたり、または単位セルあたりの弾性散乱断面積、輸送断面積、 $\ell=3$ までのルジャンドル・モーメントを計算する。全散乱断面積や全輸送断面積を得るには、UNCLE-TOMで計算した値と、UNCLE、THRUSHやHIKERで計算した非弾性散乱断面積の値とを加算する必要がある。

詳しい計算法は第4章で説明するが、こゝには参考のために、干渉弾性散乱断面積の ℓ 次のルジャンドル・モーメントの式を書いておく；

$$\sigma_{\ell}(E_0) = \frac{(2\pi)^3}{V} \frac{1}{2k_0^2} \sum_{\vec{\tau} \leq 2k_0} \frac{1}{\tau} |F(\tau)|^2 P_{\ell} \left(1 - \frac{\tau^2}{2k_0^2}\right), \quad (15)$$

こゝで

V = 単位セルの体積

\vec{k}_0 = 入射中性子の波数ベクトル

$\vec{\tau}$ = 結晶の逆格子ベクトル

$F(\tau) = \sum_{\nu=1}^r \langle a_{\nu} \rangle e^{i\vec{k} \cdot r_{\nu}} e^{-W_{\nu} \tau}$: 構造因子； r = 単位セル内の原子数

$2W_{\nu} \tau$ = 単位セル内の ν 番目の原子に対するデバイ・ワラー因子

$\langle a_{\nu} \rangle$ = ν 単目の原子の束練原子干渉散乱半径

P_{ℓ} = ℓ 次のルジャンドル関数

最後に散乱核そのものを収納しているデータ・ライブラリーについて述べよう。この場合はエネルギー点は固定されているので、熱群のガットオフ・エネルギーやエネルギー点のとり方、群数等を変えたい時は、全部作り直す必要がある。

JNDCライブラリー⁽⁵¹⁾ : これはシグマ委員会熱化グループの作業の一環として作られたもので、エネルギー構造はTable 3に示したように、カットオフ・エネルギー $E_c = 0.9$ eVで30群である。散乱核は $\ell=0, 1$ に対して全マトリックスの形で、室温と1800°Kの場合について与えられている。値は σ_f で割ってある。

THERMOS-MUGライブラリー⁽⁵²⁾ : THERMOS型散乱核のライブラリーで、エネルギー構造はTable 4に示したように、 $E_c = 2.38$ eVで60群の全マトリックス形式で与えられている。温度点は室温、200, 400, 700, 1000°Cである。

JNDC, THERMOS-MUGいずれの場合でも計算コードはUNCLE、振動数分布にはYoung-Koppelの等方振動数分布を用いている。

多目的高温ガス炉用ライブラリー⁽⁵³⁾ : エネルギー構造はTable 5に示したように、 $E_c = 2.238$ eVで50群である。非干渉散乱近似で計算した弾性散乱の寄与を含めてあり、全マトリックスの形で、 $\ell=0, 1$ に対して与えられている。 σ_0 は σ_f で、 σ_1 は $3\sigma_f$ で割ってある。温度

Table 3. 30 group energy points for JNDC kernel library (in units of eV)

i	1	2	3	4	5	6
E_i	0.001	0.004	0.009	0.016	0.025	0.036
	7	8	9	10	11	12
	0.049	0.064	0.081	0.1	0.121	0.144
	13	14	15	16	17	18
	0.169	0.196	0.225	0.256	0.289	0.324
	19	20	21	22	23	24
	0.361	0.4	0.441	0.484	0.529	0.576
	25	26	27	28	29	30
	0.625	0.676	0.729	0.784	0.841	0.9

Table 4. 60 group energy points for THERMOS-MUG library (in units of eV)

i	1	2	3	4	5	6
E_i	0.002	0.004	0.005	0.0075	0.0100	0.0175
	7	8	9	10	11	12
	0.0253	0.03	0.04	0.055	0.065	0.0725
	13	14	15	16	17	18
	0.08	0.0875	0.095	0.11	0.14	0.17
	19	20	21	22	23	24
	0.20	0.22	0.23	0.245	0.26	0.275
	25	26	27	28	29	30
	0.29	0.305	0.32	0.335	0.35	0.37
	31	32	33	34	35	36
	0.414	0.425	0.45	0.465	0.475	0.485
	37	38	39	40	41	42
	0.50	0.546	0.575	0.6	0.65	0.70
	43	44	45	46	47	48
	0.80	0.876	0.91	0.95	0.98	0.10
	49	50	51	52	53	54
	1.025	1.07	1.09	1.125	1.15	1.3
	55	56	57	58	59	60
	1.5	1.7	1.86	2.0	2.2	2.38

Table 5. 50 group energy points for HTGR/JAERI data library (in units of eV)

i	1	2	3	4	5	6
E_i	0.001	0.003	0.005	0.007	0.0115	0.02
	7	8	9	10	11	12
	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07
	13	14	15	16	17	18
	0.08	0.095	0.12	0.15	0.21	0.24
	19	20	21	22	23	24
	0.27	0.29	0.30	0.32	0.3425	0.37
	25	26	27	28	29	30
	0.42	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
	31	32	33	34	35	36
	0.97	1.0	1.02	1.0375	1.05	1.06
	37	38	39	40	41	42
	1.0725	1.09	1.13	1.2	1.295	1.4
	43	44	45	46	47	48
	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
	49	50				
	2.1	2.265				

点は300, 600, 900, 1200, 1500°Kである。

GGC-4 ライブラリー⁽⁵⁴⁾：これはGGAがHTGR用に作成したライブラリーで、HTGR核計算に必要な全ての核データを収納した膨大なものである。散乱核はTable 6に示してあるように、 $E_c = 2.38$ eV, 101群で、 $l=0, 1$ に対して全マトリックスの形で与えられている。温度点は300, 400, 600, 900, 1200, 1500°Kである。散乱核計算では1 eV以下の場合にはSUMMITコードで、Young-Koppelの等方振動数分布を用いているが、1 eV以上では自由ガスとして計算し、全体の散乱核を合成している。またHEXCATで計算した干渉弾性散乱を含めた全散乱断面積の値も収納されている。

2.2.2 測定値と計算値の比較

はじめに黒鉛の散乱則 $S(\alpha, \beta)$ の測定値⁽⁵⁵⁾に関する報告⁽⁵⁶⁾を整理しておこう。⁽⁵⁸⁾

室温の場合は、Haywood-Sinclair, Whittemore, Eremeevらの報告がある。

Haywood-Sinclairの測定は比較的 β の小さい範囲($\beta < 3$)で行われている。測定値は数表の形で与えられている。Whittemore及びEremeevらは比較的 β の大きいところまで($\beta < 8$)測定している。

533°Kの場合にはCalvalho⁽⁵⁶⁾が測定している。

1300°K及び1800°KではPage⁽⁵⁷⁾の報告があり、 $S(\alpha, \beta)/\alpha$ の測定値が数表の形で与えられている。

これらの測定値はいずれも分解能及び多重散乱に対する補正はされていない。測定誤差は全てひっくりめて、およそ±10%といわれている。⁽⁵⁵⁾散乱則の値が小さく、かつ α の値も小さいところでは、多重散乱の寄与があると考えられるが、実際にきちんとあたってみた人はいない。

これらの測定値と計算値が一体どの程度合うのかを示したのがFig.16, Fig.17とFig.18である。Fig.16はHaywood-Sinclairの測定値とYoung-Koppelの振動数分布⁽⁵⁵⁾を用いてUNCLEで計算した結果を比較している。 β と α の小さいところでは測定値は系統的に計算値より大きくなっているが、これは干渉散乱と多重散乱によるもので、測定値が一見ばらついて⁽⁶⁾いるように見えるのは干渉散乱によるものである。Fig.17はCarvalhoの論文から引用したもので、比較的 β の大きいところで、Carvalhoの振動数分布及びYoung-Koppelの振動数分布を用いた時の計算値と測定値との比較をしている。これらの結果から明らかのように、非干渉散乱近似は非弾性散乱に対してはかなり良い近似になっていること、振動数分布の多少の違いは $S(\alpha, \beta)$ にはあまり影響しないことが分る。Fig.18は1800°Kの場合で、室温の黒鉛に対するYoung-Koppelの振動数分布をそのまま1800°Kの黒鉛に用いて、UNCLEにより計算した値とPageの測定値を比較している。両者の一致が極めて良いことに注目されたい。

Fig.19は23℃と400℃に対する散乱則を比較して、散乱則と温度との関係を例示したものである。結晶の温度が上ると、原子の振動が激しくなり、中性子が衝突によって原子に大きなエネルギーを与える確率は小さくなり、そのため α の大きいところでは散乱則は温度が上ると小さくなり、逆に小刻みなエネルギーのやりとりの確率は大きくなるため、 α の小さいところでは散乱則は大きくなる⁽⁶⁾と考えてよい。

UNCLEでは各フォノン項の値をプリント・アウトすることができるので、1フォノン項と2フォノン項以上を合せた多フォノン項とに分離して、それぞれの寄与の仕方を示したのが

Table 6. 101 group energy points for GGC-4 library (in units of eV)

i	1	2	3	4	5	6
E_i	0.001	0.002	0.004	0.005	0.007	0.008
	7	8	9	10	11	12
	0.01	0.015	0.02	0.0253	0.03	0.04
	13	14	15	16	17	18
	0.05	0.06	0.065	0.07	0.075	0.08
	19	20	21	22	23	24
	0.085	0.09	0.095	0.1	0.12	0.14
	25	26	27	28	29	30
	0.16	0.18	0.20	0.22	0.23	0.24
	31	32	33	34	35	36
	0.25	0.26	0.27	0.28	0.29	0.3
	37	38	39	40	41	42
	0.31	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36
	43	44	45	46	47	48
	0.38	0.414	0.42	0.43	0.45	0.46
	49	50	51	52	53	54
	0.47	0.475	0.48	0.49	0.5	0.532
	55	56	57	58	59	60
	0.55	0.575	0.59	0.6	0.625	0.65
	61	62	63	64	65	66
	0.683	0.7	0.75	0.8	0.85	0.876
	67	68	69	70	71	72
	0.89	0.91	0.93	0.95	0.97	0.98
	73	74	75	76	77	78
	0.99	1.00	1.025	1.05	1.06	1.07
	79	80	81	82	83	84
	1.08	1.09	1.11	1.125	1.13	1.15
	85	86	87	88	89	90
	1.2	1.25	1.3	1.35	1.44	1.5
	91	92	93	94	95	96
	1.6	1.7	1.78	1.86	1.9	2.0
	97	98	99	100	101	
	2.1	2.2	2.29	2.33	2.38	

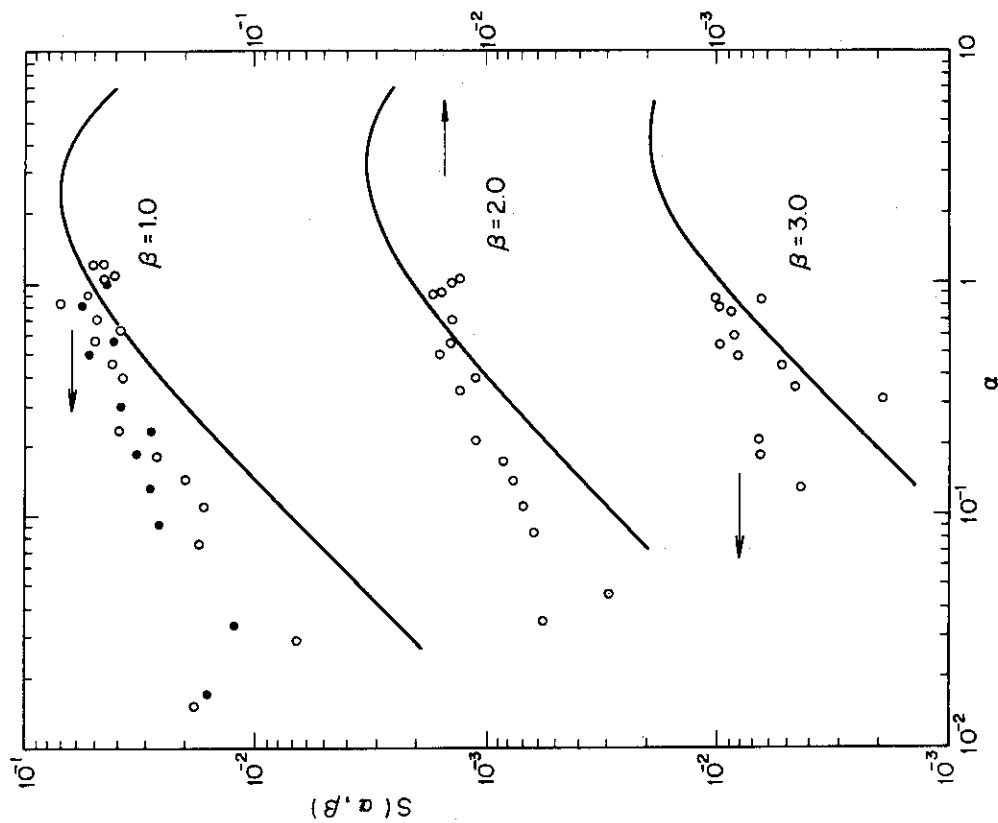


Fig. 16 (continued)

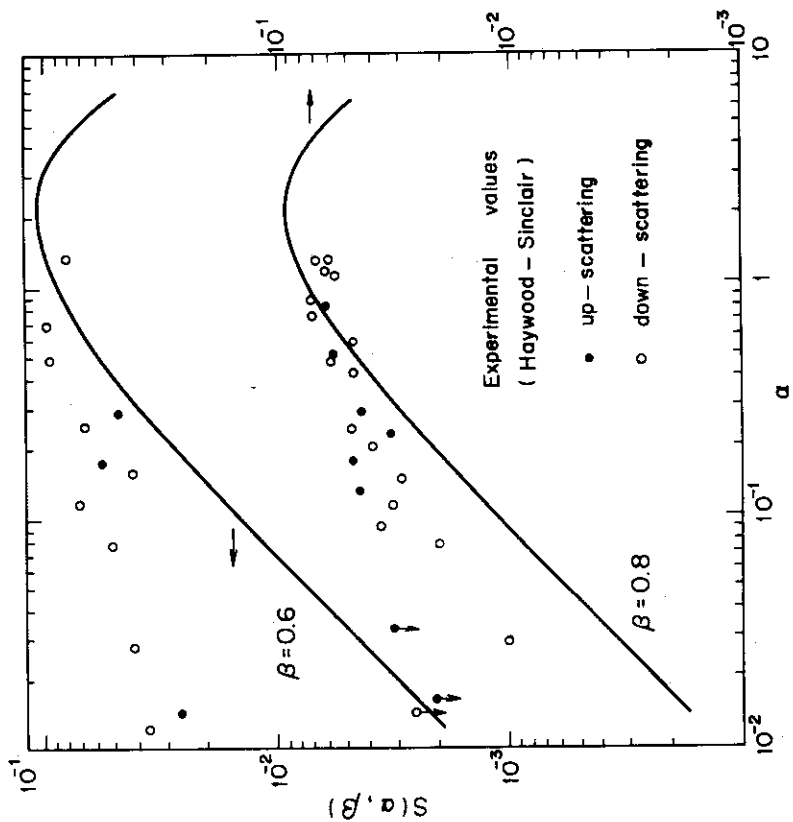


Fig. 16 Comparison between measured and calculated $S(\alpha, \beta)$ at room temperature (Straight line shows UNCLE results with Young - Koppel frequency distribution)

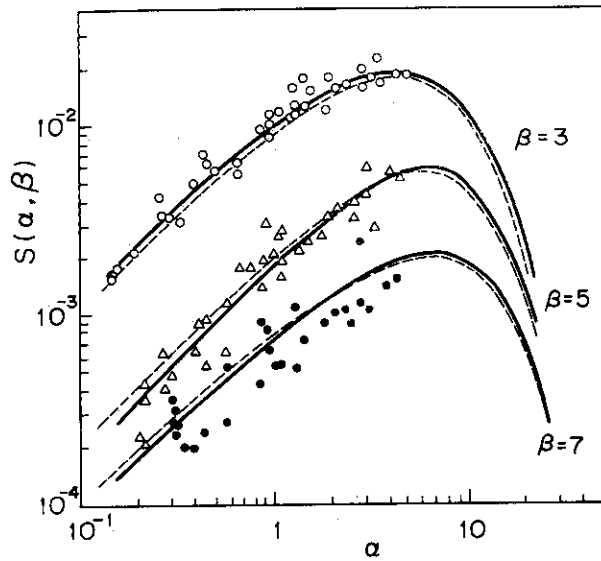


Fig. 17 Comparison between measured and calculated $S(\alpha, \beta)$ at 300°K (taken from Carvalho's paper)
 ○ △ ● experimental values (Whittemore)
 — for Carvalho's frequency distribution
 - - - for Young - Korrel's one

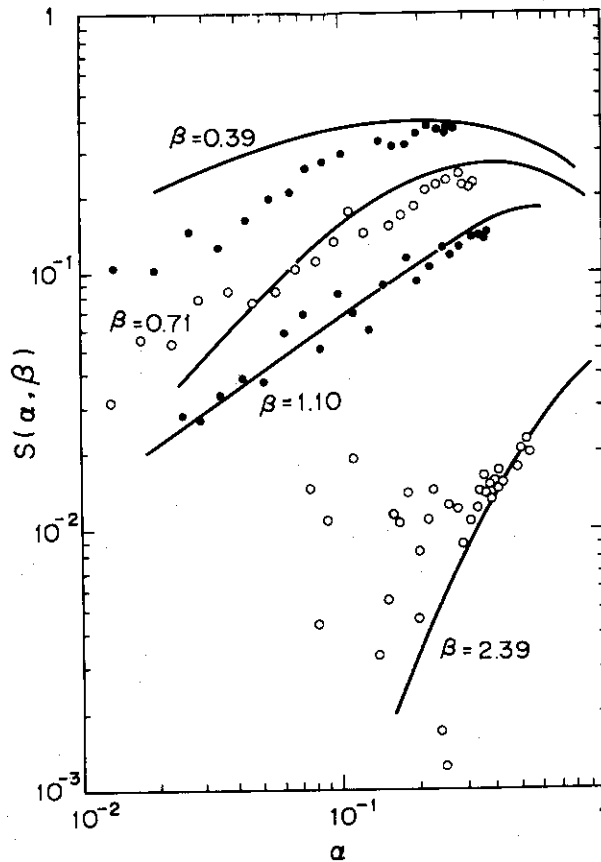


Fig. 18 Comparison between measured and calculated $S(\alpha, \beta)$ at 1800°K
 ○ ○ experimental values (Page)
 — UNCLE results with Young - Koppel distribution for 23°C

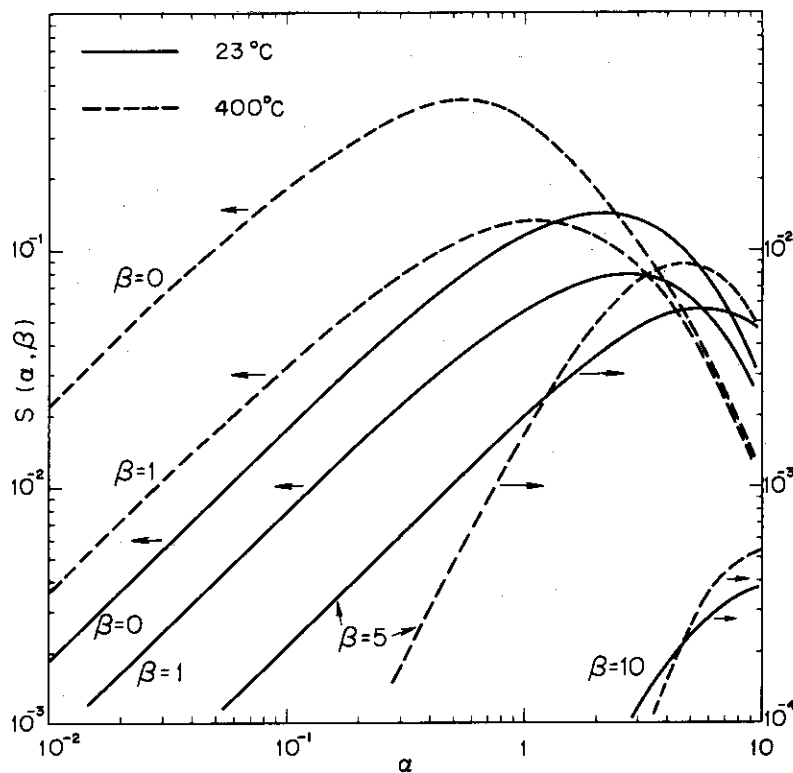


Fig. 19 Comparison of $S(\alpha, \beta)$ at 23°C and 400°C (calculated with GASKET/J for Young-Koppel frequency distribution)

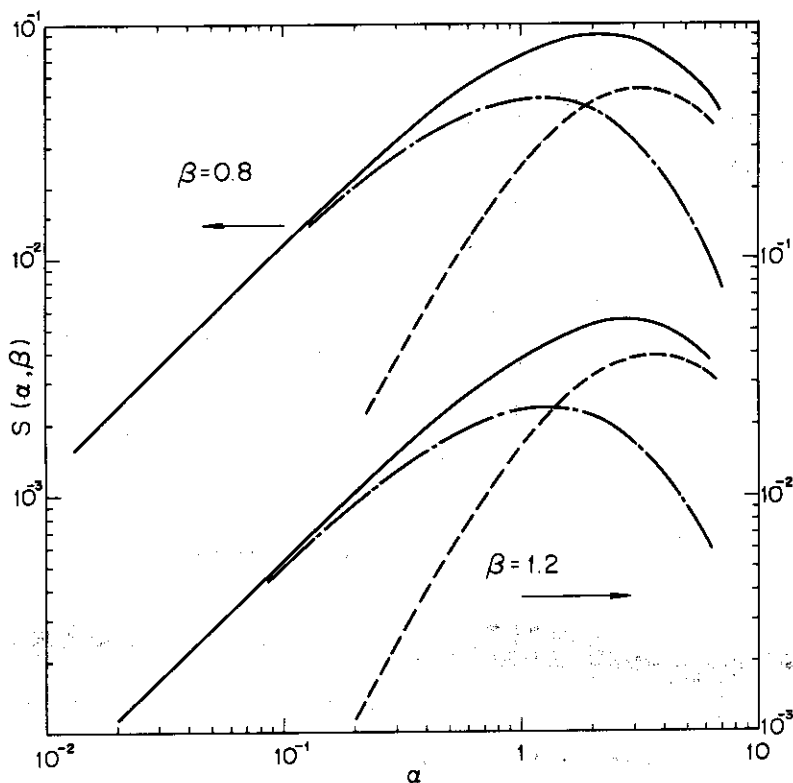


Fig. 20 Phonon term contributions to $S(\alpha, \beta)$ for graphite at room temperature (calculated with UNCLE for Young-Koppel frequency distribution)

— total, --- one-phonon, -.- multi-phonon

Fig.20 である。当然予想できるように、原子と中性子とのエネルギーと運動量のやりとりの小さいところでは、1フォノン散乱が主であるが、大きいところでは、多フォノン散乱が効いてきて、むしろ多フォノン散乱の寄与の方が大きくなる。

Fig.21 aは高橋⁽⁶¹⁾が計算した1フォノン干渉散乱に対する $S(\alpha, \beta)$ とYoung-Koppelの振動数分布を用いて非干渉散乱近似でUNCLEにより計算した1フォノン項を比較し、干渉散乱による散乱則の構造を示したものである。

Fig.21 bは高橋の論文⁽⁴⁹⁾から引用したもので、1フォノン散乱が主である α の小さいところ($\alpha < 1$)で、干渉散乱計算による値、1, 2フォノン項を非干渉散乱近似で計算した値及びCalvalho⁽⁶⁰⁾の測定値を比較したものである。これは455℃の黒鉛についてである。 $\alpha < 0.1$ 以外では、測定値にみられる構造は計算でかなり再現されることが分る。図中の下向きの矢印は逆格子点を示すインデックスである。 $\alpha < 0.1$ での測定値と計算値の不一致は、測定値は多重散乱補正をしていないので、多重散乱によるものと考えられる。

全散乱断面積 $\sigma_s(E)$ についての測定値はBNL-325⁽⁶³⁾とWalton⁽⁶²⁾による室温の黒鉛に対するものがある。室温以外ではBNL-325にブラッグ・カット以下のエネルギーに対してのみ300, 478, 720, 1020°Kの温度点に対する値が報告されているだけである。およそ 1.82×10^{-3} eVにあるブラッグ・カット以下では弾性干渉散乱は起こらない。Fig.22にはブラッグ・カット附近の全断面積の温度変化を示してある。ブラッグ・カット以下で温度が上昇すると、 σ_T の値が大きくなるが、これは非弾性散乱断面積の増加分と考えてよい。ブラッグ・カット以上ではデータは300°Kのデータが書かれているだけであって、温度依存性がないということではない。温度が上ると、結晶の原子の振動が激しくなって、見かけ上原子の半径が大きくなり、熱中性子に対する散乱断面積が大きくなるのである。非弾性散乱断面積はほぼ温度に比例して増加する。Waltonのデータ⁽⁶²⁾はTable 7に引用した。

Fig.23はBNL-325, Waltonのデータと計算値を室温の黒鉛について比較したものである。測定値間の不一致は黒鉛の結晶構造の違いにあるものと考えてよい。Waltonのデータはきれいなブラッグ・カットを示していないが、これは結晶構造の不完全さによるものであろう。計算値については、非弾性散乱断面積はYoung-Koppelの振動数分布を用いた非干渉散乱近似計算(UNCLE), 弾性干渉散乱断面積はYoung-Koppel振動数分布を用いたUNCLE-TOMによる計算をし、その結果を加え合せたものである。ブラッグ・カット以下で計算値が測定値の半分位にしかならないことについては、いろいろな議論が行われてきた。計算値には吸収断面積を加えていないので、それも計算値の方が小さい原因の一つであるが、図にみられる差はそれだけでは説明できない。Antal-Weiss-Dienes⁽⁶⁴⁾は格子欠陥によるものとして説明しようとしたが、成功しなかった。1フォノン干渉散乱断面積を計算して、非弾性干渉散乱を考慮すれば、測定値と極めて良く一致する値が得られることを示したのはConn⁽⁵⁰⁾である。478°Kの場合についてのConnの解析の結果をFig.24に示す。干渉弾性散乱断面積にあらわれるピークは運動量保存則 $\delta(\vec{k}-\vec{\tau})$ が成立する時で、ピークとピークの間では $1/E$ 則に従う。ここで \vec{k} は中性子の運動量変化、 $\vec{\tau}$ は逆格子ベクトルである。

Fig.25は非弾性散乱断面積と干渉弾性散乱断面積が温度によってどういった変り方をするかを示した。温度が上ると、原子の平衡点からのずれが大きくなるので、結晶構造の不完全さが

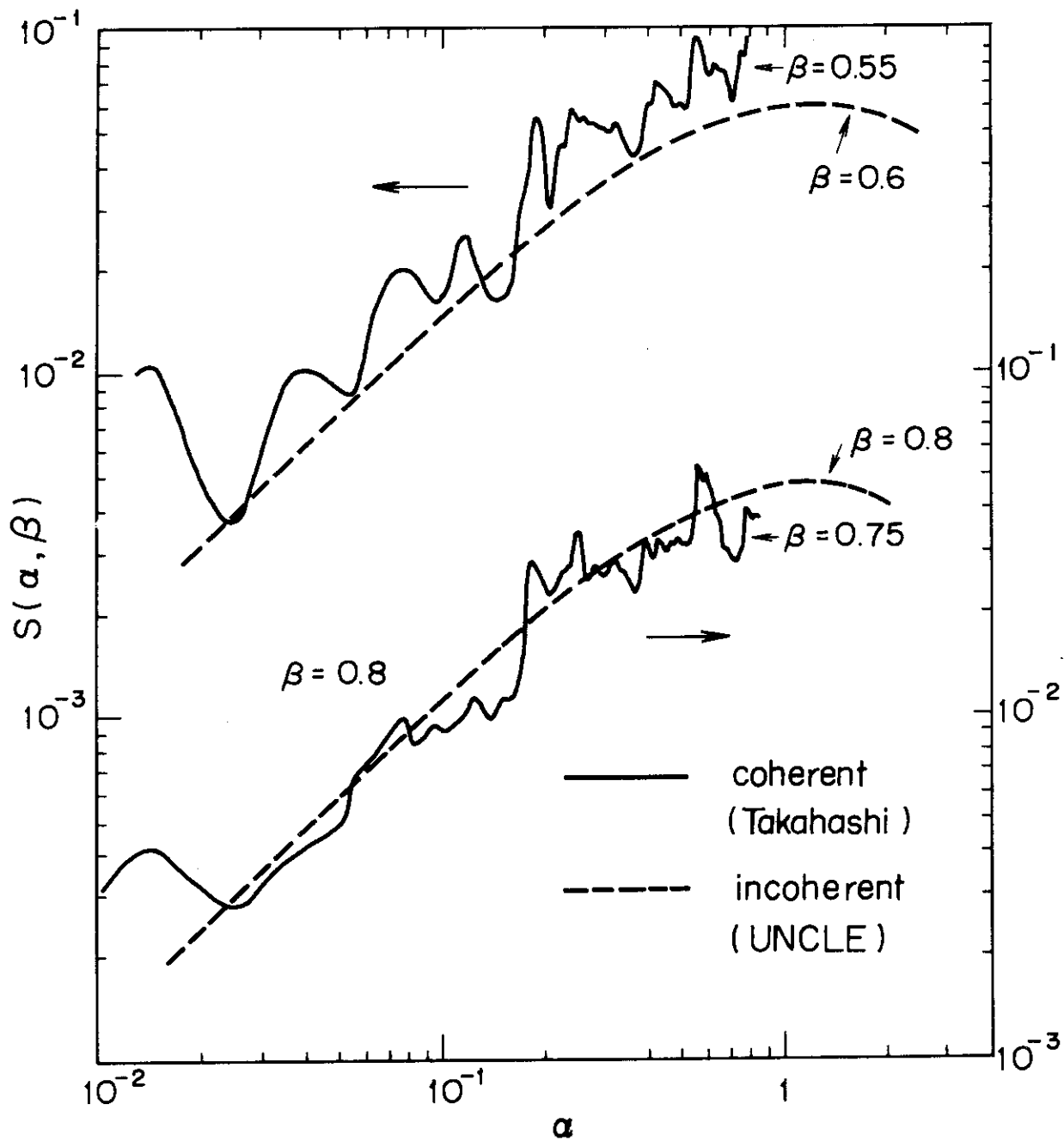


Fig. 21a. One phonon term of $S(\alpha, \beta)$.
 Comparison between incoherent and coherent
 calculations

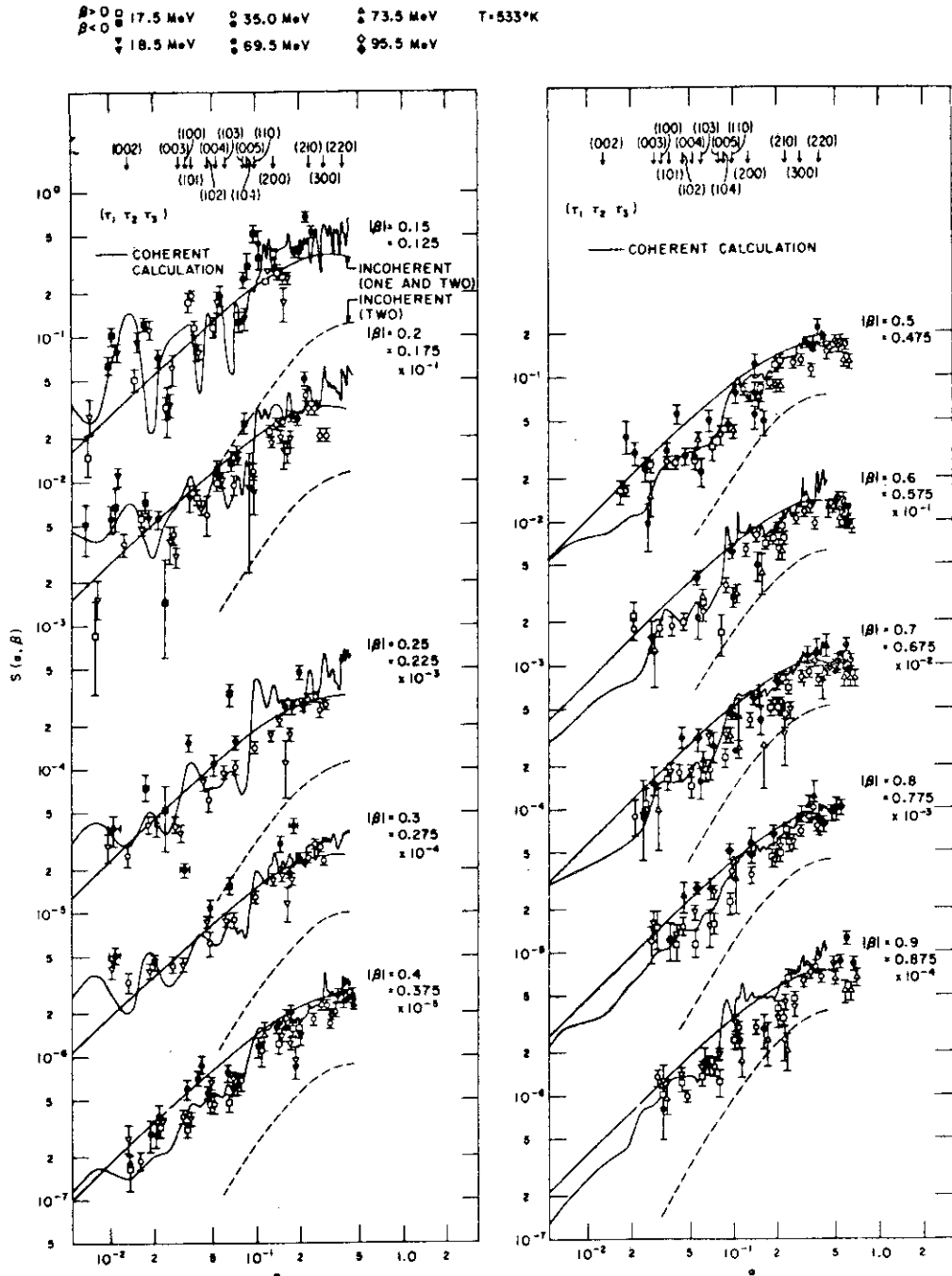


Fig. 21b. Comparison of the scattering law at 455°C calculated by the Young-Koppel model with the experiment by Carvalho. There is a slight discrepancy in β for the experimental (upper) and the calculated (lower) results. A dashed line (---) and a monotonic solid line (—) express the two phonon term and the one phonon plus two phonon terms calculated by incoherent approximation, respectively.

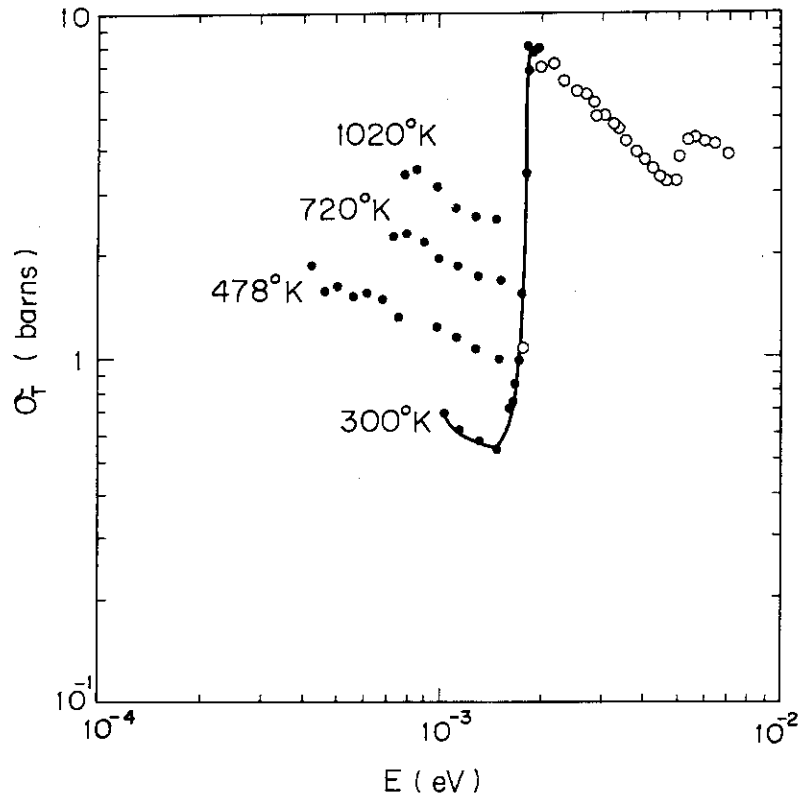


Fig. 22 Low energy part of total cross section for graphite at several temperatures (taken from BNL - 325)

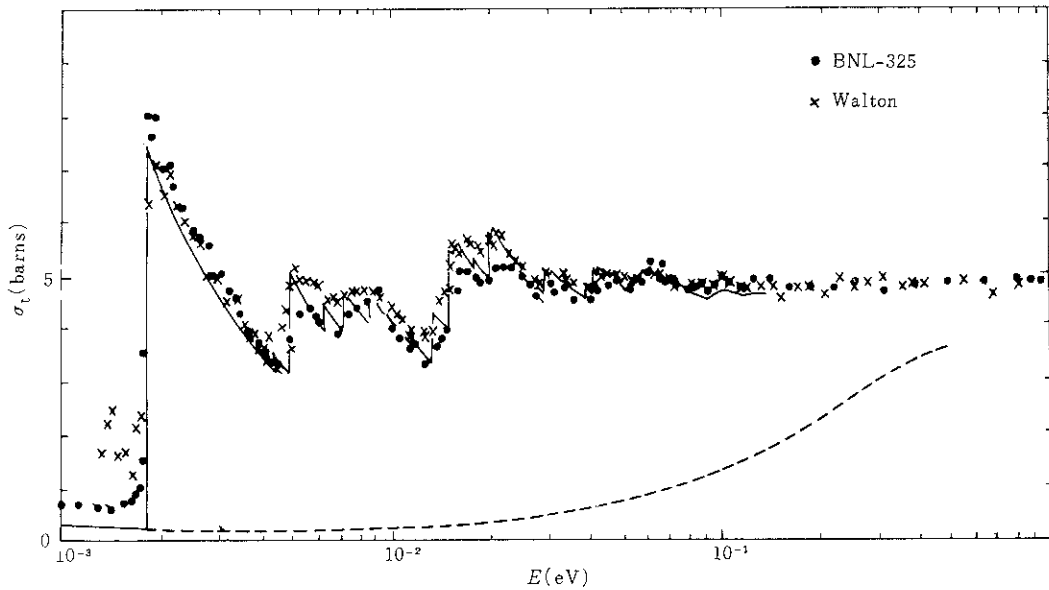


Fig. 23 Total scattering cross section for graphite at room temperature calculated from Young-Koppel-Yoshimori-Kitano distribution in comparison with experimental values

Experimental values contain absorption cross section. The broken line (----) shows inelastic part.

Table 7 Total cross section for graphite at room temperature measured by Walton

Energy (eV)	σ_T (barns)	Energy (eV)	σ_T (barns)	Energy (eV)	σ_T (barns)
0.001308	1.686	0.006751	4.418	0.02191	5.801
0.001383	2.213	0.006988	4.470	0.02264	5.800
0.001418	2.481	0.007264	4.608	0.0232	5.395
0.001478	1.591	0.007543	4.728	0.0240	5.237
0.001542	1.678	0.007838	4.712	0.0248	5.079
0.001611	1.245	0.008151	4.738	0.0257	4.966
0.001684	2.152	0.008483	4.616	0.0266	5.056
0.001762	2.334	0.008825	4.686	0.0276	4.921
0.001846	6.328	0.009210	4.608	0.0286	4.876
0.001936	7.072	0.009609	4.322	0.0297	5.056
0.002033	6.475	0.01004	4.322	0.0308	5.102
0.002137	6.908	0.01037	4.218	0.0320	5.056
0.002249	6.268	0.01061	4.184	0.0333	5.079
0.002370	6.016	0.01085	4.158	0.0346	4.989
0.002502	5.732	0.01110	3.882	0.0360	4.853
0.002644	5.697	0.01136	3.925	0.0375	4.808
0.002800	5.014	0.01163	3.994	0.0391	4.763
0.002970	4.980	0.01191	3.744	0.0408	4.786
0.003155	4.469	0.01220	3.717	0.0426	4.921
0.003358	4.556	0.01250	3.821	0.0445	5.011
0.003582	4.116	0.01281	3.700	0.0465	4.921
0.003751	3.838	0.01314	3.795	0.0487	4.966
0.003854	3.847	0.01347	3.934	0.0511	4.921
0.003960	3.604	0.01382	4.340	0.0536	4.898
0.004072	3.605	0.01418	4.616	0.0563	4.876
0.004188	3.372	0.01456	4.634	0.0593	4.989
0.004309	3.890	0.01495	4.764	0.0624	5.034
0.004436	3.181	0.01536	5.178	0.0659	4.989
0.004508	3.605	0.01579	5.610	0.0696	4.921
0.004706	4.064	0.01623	5.444	0.0737	4.831
0.004850	4.314	0.01669	5.784	0.0781	4.876
0.005002	4.790	0.01717	5.732	0.0829	4.876
0.005160	5.204	0.01768	5.680	0.0882	4.831
0.005326	4.936	0.01820	5.550	0.0941	4.786
0.005501	4.936	0.01875	5.481	0.101	4.966
0.005683	4.902	0.01933	5.559	0.108	4.808
0.005876	4.772	0.01993	5.628	0.116	4.740
0.006078	4.850	0.02056	5.594	0.124	4.786
0.006291	4.478	0.02122	5.827	0.134	4.786
0.006515	4.590			0.146	4.786

Energy (eV)	σ_T (barns)	Energy (eV)	σ_T (barns)	Energy (eV)	σ_T (barns)
0.158	4.470	3.220	4.921	11.44	4.515
0.173	4.740	3.385	5.260	12.58	4.398
0.189	4.876	3.563	5.508	13.91	5.124
0.208	4.537	3.755	4.944	15.46	4.718
0.230	4.966	3.964	4.695	17.29	5.056
0.256	4.763	4.190	4.515	19.46	4.266
0.286	4.853	4.436	5.124	22.07	5.011
0.325	4.944	4.705	3.905	25.24	4.695
0.366	4.718	4.999	5.192	29.14	4.086
0.419	4.740	5.321	4.582	34.03	4.515
0.484	4.740	5.676	4.763	40.26	4.740
0.567	4.808	6.067	5.192	48.39	4.808
0.672	4.537	6.501	5.147	59.25	4.266
0.810	4.786	6.983	4.786	74.21	4.944
0.996	4.853	7.520	4.876	95.67	4.605
1.254	4.876	8.122	4.331	127.9	4.921
1.629	4.786	8.800	5.305		
2.202	4.808	9.567	4.515		
3.142	4.808	10.44	4.921		

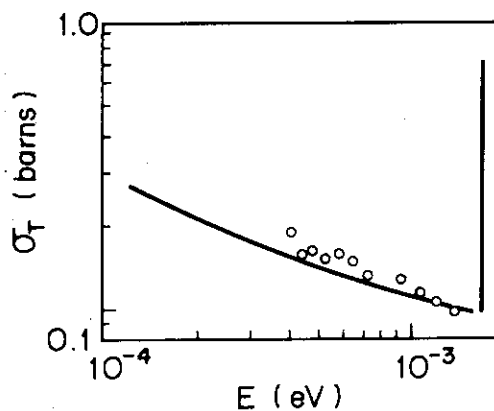


Fig. 24 Inelastic cross section of graphite at 478°K below Bragg cut.

- ○ ○ BNL-325
- calculation of Conn
(incoh. + one-phonon coherent)

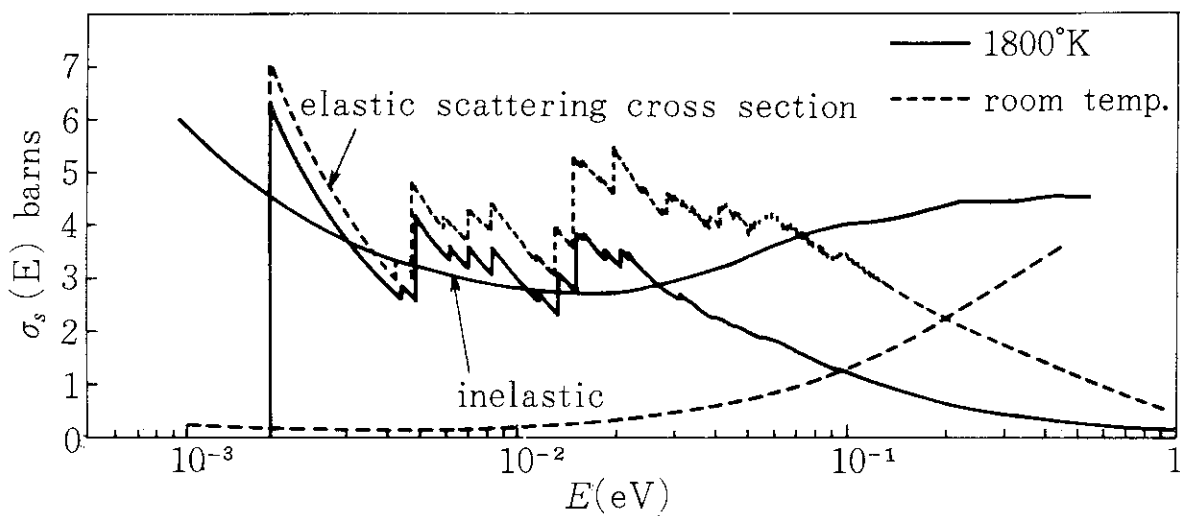


Fig. 25 Incoherent inelastic and coherent elastic scattering cross sections for graphite at room temperature and 1800°K

相対的に大きくなることにより、干渉散乱は起り難くなる。

Fig.26は300°Kにおける黒鉛の輸送断面積とその非干渉非弾性散乱及び干渉弾性散乱成分を示したものである。

散乱核の場合は計算値と直接比較できるデータはない。Fig.27はJNDCのエネルギー分点もつ30群で計算した室温と1800°Kにおける散乱核を比較して示したものである。温度が上ると、入射エネルギーの低いところの値が非常に大きくなり、巾が広がると同時に上方散乱も著しく増えることが注目される。Fig.27に示した⑥と⑦の場合、1800°Kに対する値が見えないが、これは図がごみごみして見にくくなるので、記入しなかったままで、室温と変わらないということではない。エネルギー分点や群数が変わると、散乱核の構造は多少変化する。

Fig.28にはブラッグ切断エネルギーによりわずかに低い入射エネルギー $E_0=0.0015$ eVに対する全断面積を温度を横軸にして示した。これは非弾性散乱断面積と吸収断面積の和であるが、ほぼ温度に比例して大きくなることを示している。

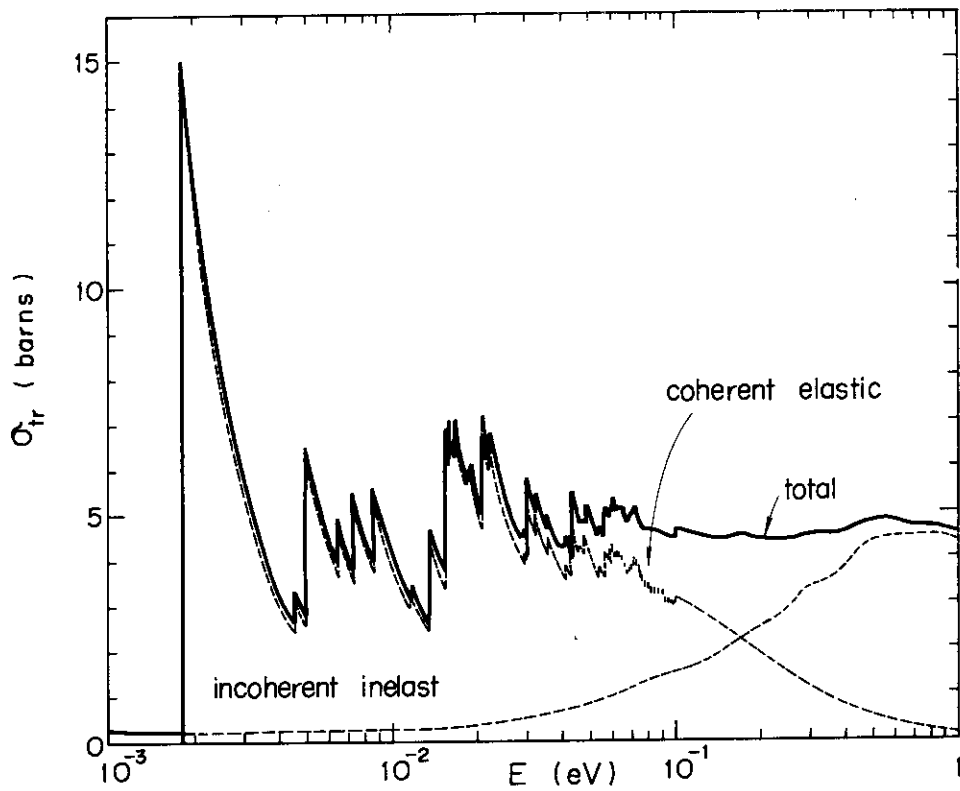


Fig. 26 Transport cross section for graphite at 300 °K

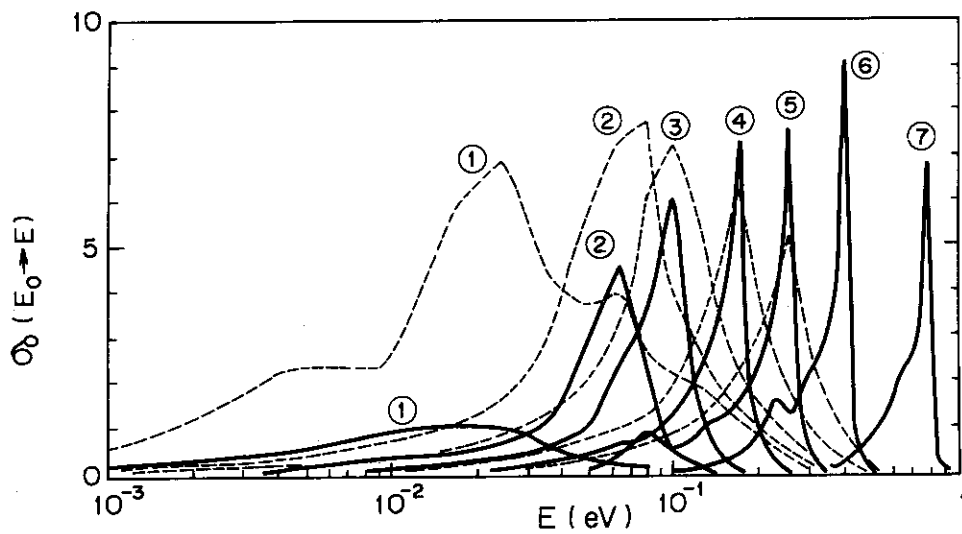


Fig. 27 Scattering kernels for graphite at 23°C in comparison with those at 1800°C

— 23°C		- - - 1800°C	
①	$E_0 = 0.009$ eV	④	$E_0 = 0.169$ eV
②	= 0.064	⑤	= 0.256
③	= 0.1	⑥	= 0.4
		⑦	$E_0 = 0.784$ eV

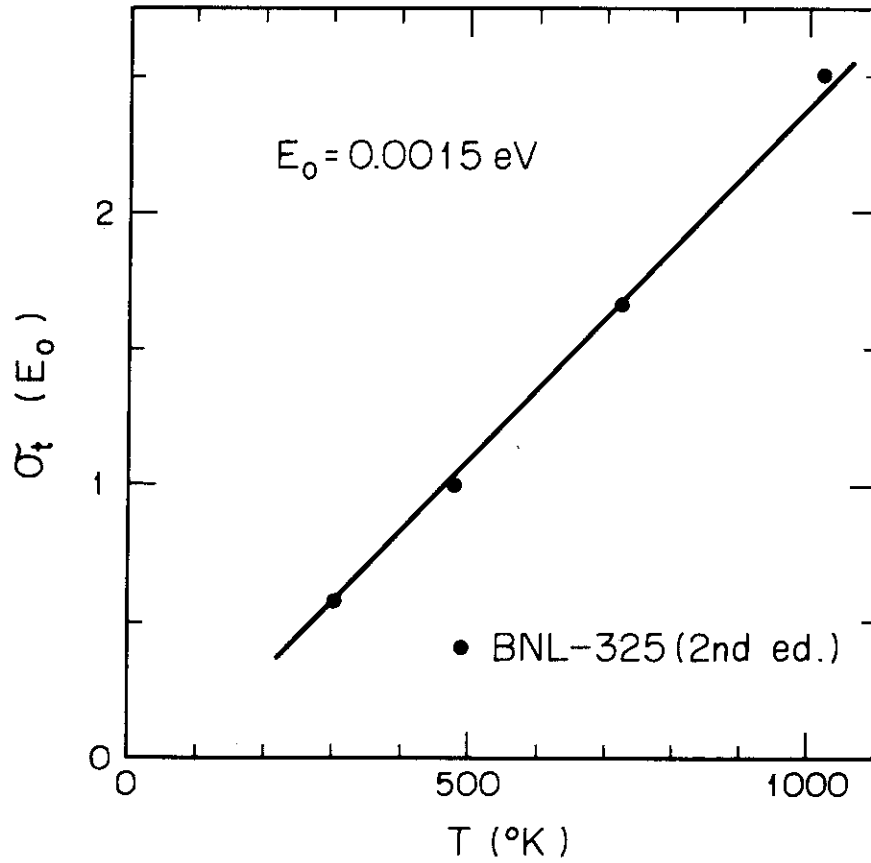


Fig. 28. Temperature dependence of σ_t for graphite below Bragg cut-off

Straight line is drawn through points at 300 and 720 °K.

3. 黒鉛の格子振動の理論

3.1 テンソルカモデルによる一般式

格子振動についてまとめた教科書は以外と少ない。調和近似の範囲で良くまとまっているものには Solid State Physics⁽⁶⁵⁾ のシリーズの中の Maradudin-Montroll-Weiss の教科書⁽⁶⁶⁾ がある。非調和振動を取扱ったものには Choquard⁽⁶⁷⁾ の本があるが、黒鉛の非調和振動を解析した仕事は未だ報告されていない。

先ず基本的な式と記号をまとめておこう。調和近似では結晶格子の熱振動に対するハミルトニアンを

$$H = \sum_{\ell, k, \alpha} \frac{M_k}{2} \dot{u}_{\ell k \alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\ell k \alpha} \sum_{\ell' k' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell', kk') u_{\ell k \alpha} u_{\ell' k' \beta} \quad (16)$$

ととる。ここで $u_{\ell k \alpha}$ は ℓ 番目の単位セル内の k 番目の原子の平衡点からのずれのベクトルの α カートesian座標成分である。u について 3 乗以上の項を含めると、非調和振動を考慮することになる。 $\Phi_{\alpha\beta}$ はダイナミカル・マトリックスと呼ばれるもので、実効的な原子間ポテンシャルを V とすると、

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell', kk') = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\ell k \alpha} \partial u_{\ell' k' \beta}} \quad (17)$$

で定義される。ここで添字の 0 は平衡配列において微分をとることを意味する。

ハミルトニアンを(16)式のようにとると、運動方程式は

$$M_k \ddot{u}_{\ell k \alpha} + \sum_{\ell' k' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell', kk') u_{\ell' k' \beta} = 0 \quad (18)$$

で与えられる。(18)式の解はいわゆる調和振動子の解で、次のように書くことができる(第2量子化)。

$$u_{\ell k \alpha}(t) = \sum_s \left(\frac{1}{2NM_k \omega_s} \right)^{1/2} (c_{k\alpha}^{(s)} a_s e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{\ell k} - \omega_s t)} + c.c.) \quad (19)$$

ここで、 $s = (\lambda, \vec{q})$, $\lambda = 1 \sim 3r$, $r =$ 単位セル内の原子数, $N =$ 単位セルの数, $\omega_s =$ 振動数, $c_{k\alpha}^{(s)} =$ 振巾, $a_s =$ フォノンの消滅演算子, $\vec{q} =$ 波数ベクトル, $\vec{R}_{\ell k} =$ 原子の平衡位置, c.c. = 複素共軛。(19)式では $\hbar = 1$ としてある。

a_s と a_s^+ (フォノンの生成演算子) は次の交換条件を満たす。

$$\begin{aligned} a_s a_{s'} - a_{s'} a_s &= a_s^+ a_{s'}^+ - a_{s'}^+ a_s^+ = 0, \\ a_s a_{s'}^+ - a_{s'}^+ a_s &= \delta_{ss'}, \\ a_s^+ a_s &= n_s \text{ (フォノンの occupation number)} \\ &= \frac{e^{-\omega/T}}{1 - e^{-\omega/T}} = \frac{1}{2} \left(\coth \frac{\omega}{2T} - 1 \right). \end{aligned}$$

振巾ベクトル (固有関数) $\vec{c}_k^\lambda(\vec{q})$ に対しては次の関係が成り立つ。

正規直交性 ; $\sum_{k\alpha} c_{k\alpha}^{\lambda*}(\vec{q}) c_{k\alpha}^\mu(\vec{q}) = \delta_{\lambda\mu}$,

完全性 ; $\sum_{\lambda} c_{k\alpha}^\lambda(\vec{q}) c_{k'\beta}^\lambda(\vec{q}) = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}$,

周期性 ; $c_{k\alpha}^\lambda(\vec{q}+\vec{\tau}) = c_{k\alpha}^\lambda(\vec{q}) e^{-i\vec{\tau}\cdot\vec{r}_k}$,

$\vec{\tau}$ = 逆格子ベクトル,

\vec{r}_k = 単位セル内の k 原子の平衡位置,

対称性 ; $c_{k\alpha}^\lambda(-\vec{q}) = -c_{k\alpha}^\lambda(\vec{q})$.

(19)式を(18)式に代入すると、次のような 3r 次元の連立方程式が得られる。

$$\sqrt{M_k} \omega_s^2 c_{k\alpha}^\lambda(\vec{q}) = \sum_{k'\beta} \frac{1}{\sqrt{M_{k'}}} D_{\alpha\beta}(\vec{q}, kk') c_{k'\beta}^\lambda(\vec{q}), \tag{20}$$

ここで、 $D_{\alpha\beta}$ は次式により定義される。

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, kk') = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{\ell\ell'} \phi_{\alpha\beta}(\ell\ell', kk') e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_{\ell'k'} - \vec{R}_{\ell k})} \tag{21}$$

(20)式が解を持つ条件として

$$|D_{\alpha\beta}(\vec{q}, kk') - M_k \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}| = 0 \tag{22}$$

なる固有値問題が得られる。固有値 ω は次の条件を満足する。

$$\omega_\lambda(\vec{q}+\vec{\tau}) = \omega_\lambda(\vec{q}), \quad \text{周期性,}$$

$$\omega_\lambda(-\vec{q}) = \omega_\lambda(\vec{q}). \quad \text{対称性.}$$

\vec{q} を Brillouin 領域内に一様にとり、各 \vec{q} 点で(22)式を解き、得られた ω をサンプリングして、振動数分布を求めるのが、ルート・サンプリング法である。黒鉛の場合は単位セル内に4個の原子があるので、(22)式は 12×12 の複素行列式となり、実数行列式に直すと、 24×24 の行列式になる。24個の根のうち2つつ縮退するので、やはり得られる根の値は12個である。12個の中でさらに結晶の対称性からくる縮退が起ることもある。

\vec{q} が第1 Brillouin 領域の対称軸方向にある時は、(22)式は直接 ω について解くことができ、

$$\omega = \omega_s(\vec{q}) \tag{23}$$

を直接与えることができる。(23)の関係を分散関係という。(23)式の具体的な形については後で示す。

ここでダイナミカル・マトリックスが一般的に満たす関係をまとめておこう。

対称性：
$$\Phi_{\alpha\beta}(l'l',kk') = \Phi_{\beta\alpha}(l'l',k'k), \quad (24)$$

周期性：
$$\Phi_{\alpha\beta}(l'l',kk') = \Phi_{\alpha\beta}(l-l',kk'), \quad (25)$$

剛体変位不変性：
$$\sum_{l',k'} \Phi_{\alpha\beta}(l'l',kk') = 0, \quad (26)$$

$$\sum_{l,k,l',k'} \Phi_{\alpha\beta}(l'l',kk') = 0. \quad (27)$$

一様変形に対する不変性：

$$\sum_{l',k'} \Phi_{\alpha\beta}(l'l',kk') x_{\lambda}(l'l',kk') = 0, \quad (28)$$

こゝで、

$$\vec{x}(l'l',kk') = \vec{x}(l,k) - \vec{x}(l',k'),$$

剛体回転に対する不変性：

$$\sum_{l',k'} \left\{ \Phi_{\alpha\beta}(l'l',kk') x_{\lambda}(l',k') - \Phi_{\alpha\lambda}(l'l',kk') x_{\beta}(l',k') \right\} = 0. \quad (29)$$

(24)~(29)の条件及びその他の対称条件により、ダイナミカル・マトリックスの独立成分を拾出し、他の成分を0とすることができ、マトリックスの形を簡単にすることができる。黒鉛の場合、飯島が3番目の隣接原子まで考慮して、ダイナミカル・マトリックスの表現を導いている。⁽³⁾以下、飯島の手順を紹介することにする (Fig.1, 2を適時参照されたい)。

結晶の対称性は次のものがある。変位，回転，鏡映，滑り面。これらの対称要素に対して対称演算をTとすると、

$$\vec{R}(L,K) = T\vec{R}(l,k), \quad \vec{R}(L',K') = T\vec{R}(l',k') \quad (30)$$

$$\Phi'(ll',kk') = \Phi(LL',KK') = T\Phi(ll',kk')\tilde{T} \quad (31)$$

なるLK, L'K' が常に存在する。こゝで \tilde{T} はTの転置行列である。次に黒鉛の場合に適用される具体的な例を示そう。

(1) x_2 軸まわりの 2-fold rotation (180° 回転)

$$T_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \Phi' = \begin{pmatrix} \Phi_{11} & -\Phi_{12} & \Phi_{13} \\ -\Phi_{21} & \Phi_{22} & \Phi_{23} \\ \Phi_{31} & -\Phi_{32} & \Phi_{33} \end{pmatrix}$$

(2) $x_1 = 0$ 面についての鏡映

$$T_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Phi' = \begin{pmatrix} \Phi_{11} & -\Phi_{12} & -\Phi_{13} \\ -\Phi_{21} & \Phi_{22} & \Phi_{23} \\ -\Phi_{31} & \Phi_{32} & \Phi_{33} \end{pmatrix}$$

(3) $x_3=0$ 面についての鏡映

$$T_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \phi' = \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & -\phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & -\phi_{23} \\ -\phi_{31} & -\phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix}$$

(4) 滑り面 ($x_2=0$ 面について鏡映をとり, さらに $x_1=0, x_2=0, x_3=c/2$ だけ移動)

$$T_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = -T_1, \quad \phi' = \begin{pmatrix} \phi_{11} & -\phi_{12} & -\phi_{13} \\ -\phi_{21} & \phi_{22} & -\phi_{23} \\ \phi_{31} & -\phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix}$$

(5) x_3 軸まわりの 3-fold rotation (120° 回転)

$$T_5 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\phi' = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} [\phi_{11} + 3\phi_{22} + \sqrt{3}(\phi_{12} + \phi_{21})], & -\frac{1}{4} (\sqrt{3}(\phi_{11} - \phi_{32}) - \phi_{12} + 3\phi_{21}), & -\frac{1}{2} (\phi_{13} + \sqrt{3}\phi_{23}) \\ -\frac{1}{4} [\sqrt{3}(\phi_{11} - \phi_{22}) + 3\phi_{12} - \phi_{21}], & \frac{1}{4} [3\phi_{11} + \phi_{22} - \sqrt{3}(\phi_{12} + \phi_{21})], & \frac{1}{2} (\sqrt{3}\phi_{13} - \phi_{23}) \\ -\frac{1}{2} (\phi_{31} + \sqrt{3}\phi_{32}) & \frac{1}{2} (\sqrt{3}\phi_{31} - \phi_{32}) & \phi_{33} \end{pmatrix}.$$

ダイナミカル・マトリックスの基本要素としては次のものだけを考えればよい。他の要素は (24), (25), (26) 式及び $T_1 \sim T_5$ の演算によりこの基本要素から導かれる。

第1隣接原子間:

$$\phi(000,000;AB), \phi(000,000;CD), \phi(000,000;AD)$$

第2隣接原子間:

$$\phi(000,100;AA), \phi(000,000;AC), \phi(000,-100;BB), \phi(000,-1-20;BC)$$

第3隣接原子間:

$$\phi(000,120;AB).$$

ここで, たとえば, $(000,000;AB)$ はインデックス (000) と (000) の A, B 原子という意味である (Fig.1, Fig.2 を参照のこと)。

A (000) , B (000) は T_1, T_2 の対称操作をしても移動しないので, ϕ' の非対角要素は (31) 式により 0 となる。そこで $\phi_{11} = \alpha_1, \phi_{22} = \beta_1, \phi_{33} = \gamma_1$ とおき,

$$\phi(000,000;AB) = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 \\ & \beta_1 \\ 0 & \gamma_1 \end{pmatrix}. \quad (32)$$

T_5 により $B(000)$ は $B(110)$ へ、さらに $B(110)$ は T_2 により $B(010)$ へ移る。そこで

$$\phi(000,110;AB) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(\alpha_1+3\beta_1) & -\frac{\sqrt{3}}{4}(\alpha_1-\beta_1) & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}(\alpha_1-\beta_1) & \frac{1}{4}(3\alpha_1+\beta_1) & 0 \\ 0 & 0 & r_1 \end{pmatrix},$$

$$\phi(000,010;AB) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(\alpha_1+3\beta_1) & \frac{\sqrt{3}}{4}(\alpha_1-\beta_1) & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(\alpha_1-\beta_1) & \frac{1}{4}(3\alpha_1+\beta_1) & 0 \\ 0 & 0 & r_1 \end{pmatrix}$$

T_4 により $A(000)$ は $D(000)$ へ、 $B(000)$ は $C(000)$ へ移る。したがって

$$\phi(000,000;CD) = \phi(000,000;AB).$$

T_5, T_2 からは

$$\phi(000,110;CD) = \phi(000,110;AB),$$

$$\phi(000,010;CD) = \phi(000,010;AB).$$

が得られる。次に $\phi(000,000;AD)$ を求めてみよう。

T_2, T_3 に対して $D(000)$ は不変であるから、

$$\phi(000,000;AD) = \phi(000,00-1;AD) = \begin{pmatrix} \alpha_2 & & 0 \\ & \alpha_2 & \\ 0 & & r_2 \end{pmatrix} \quad (33)$$

T_3 に対して $A(100)$ は不変であるから、

$$\phi(000,100;AA) = \begin{pmatrix} \alpha_3 & \delta_3 & 0 \\ -\delta_3 & \beta_3 & 0 \\ 0 & 0 & r_3 \end{pmatrix} \quad (34)$$

このように $T_1 \sim T_5$ の対称操作を用いて、 $\phi(000,lmn;XY)$ を決定することができる。自己成分 $\phi(000,000;XX)$ は式から求められる。行列要素を全て書き出すのは大変なので、いくつかの他の例を示しておく。全ての要素の表現については文献(4)を見られたい。

$$\phi(000,100;BB) = \begin{pmatrix} \alpha_4 & \delta_4 & 0 \\ -\delta_4 & \beta_4 & 0 \\ 0 & 0 & r_4 \end{pmatrix}, \quad (35)$$

$$\Phi(000,000;AC) = \begin{pmatrix} \alpha_5 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_5 & \delta_5 \\ 0 & \epsilon_5 & \gamma_5 \end{pmatrix}, \quad (36)$$

$$\Phi(000,-1-20;BC) = \begin{pmatrix} \alpha_6 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_6 & \pm \delta_6 \\ 0 & \pm \epsilon_6 & \gamma_6 \end{pmatrix}, \quad (37)$$

$$\Phi(000,120;AB) = \begin{pmatrix} \alpha_7 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_7 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_7 \end{pmatrix}. \quad (38)$$

このようにして力の常数として導入された未定常数の数は 27 個にのぼる。この全ての値を一義的に決めることは、これらの値をおさえるのに必要なデータの絶対的な不足により、ほとんど不可能に近い。それ故、2.1.3 節でも述べたように、実質的には吉森-北野モデルに含まれる常数の値が決定されているだけである。

3.2 吉森-北野モデル

吉森-北野モデルでは、Fig.7で定義された力の常数を用いると、ダイナミカル・マトリックスは次のようになる。

$$\Phi(000,000;AB) = \begin{pmatrix} -6\mu & & 0 \\ & -\kappa & \\ 0 & & -\frac{2}{3}\mu' \end{pmatrix}, \quad (39)$$

$$\Phi(000,000;AD) = \begin{pmatrix} 0 & & 0 \\ & 0 & \\ 0 & & -\kappa' \end{pmatrix}, \quad (40)$$

$$\Phi(000,100;AA) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{4}\mu & -\frac{\sqrt{3}}{4}\mu & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4}\mu & \frac{3}{4}\mu & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{9}\mu' \end{pmatrix}, \quad (41)$$

$$\Phi(000,100;BB) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{4}\mu & \frac{\sqrt{3}}{4}\mu & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}\mu & \frac{3}{4}\mu & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{9}\mu' \end{pmatrix}, \quad (42)$$

$$\Phi(000,000;AC) = \Phi(000,-1-20;BC) = \Phi(000,120;AB) = 0. \quad (43)$$

他の要素はこれらの基本要素から対称操作 $T_1 \sim T_5$ により導くことができる。

ここで、(32)式と(39)式、(33)式と(40)式、(34)式と(41)式、(35)式と(42)式、(36)~(38)式と(43)式を比較すると、

次の関係が得られる。

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= -6\mu, & \beta_1 &= -\kappa, & \gamma_1 &= -\frac{2}{3}\mu', \\
 \alpha_2 &= 0, & \beta_2 &= 0, & \gamma_2 &= -\kappa', \\
 \alpha_3 &= -\frac{1}{4}\mu, & \beta_3 &= \frac{3}{4}\mu, & \gamma_3 &= \frac{1}{9}\mu', & \delta_3 &= -\frac{\sqrt{3}}{4}\mu, \\
 \alpha_4 &= -\frac{1}{4}\mu, & \beta_4 &= \frac{3}{4}\mu, & \gamma_4 &= \frac{1}{9}\mu', & \delta_4 &= \frac{\sqrt{3}}{4}\mu, \\
 \alpha_5 &= \beta_5 = \gamma_5 = \delta_5 = \varepsilon_5 = 0, \\
 \alpha_6 &= \beta_6 = \gamma_6 = \delta_6 = \varepsilon_6 = 0, \\
 \alpha_7 &= \beta_7 = \gamma_7 = 0.
 \end{aligned}$$

このようにして、ダイナミカル・マトリックスの形が具体的に決ると、固有値問題(20)または(22)式の行列成分 $D_{\alpha\beta}$ が(21)式から組立てられる。その具体的表現については文献(4)を参照されたい。(22)式を

$$|A| = 0 \tag{44}$$

と書こう。Aはエネルミート行列で、次のような形の 12×12 行列である。

$$A = \begin{pmatrix}
 a_{11} & a_{12} & 0 & a_{14} & a_{15} & 0 & a_{17} & a_{18} & a_{19} & a_{1,10} & 0 & 0 \\
 & a_{22} & 0 & a_{24} & a_{25} & 0 & a_{27} & a_{28} & a_{29} & 0 & a_{2,11} & 0 \\
 & & a_{33} & 0 & 0 & a_{36} & a_{37} & a_{38} & a_{39} & 0 & 0 & a_{3,12} \\
 & & & a_{44} & a_{45} & 0 & a_{47} & a_{48} & a_{49} & a_{4,10} & a_{4,11} & a_{4,12} \\
 & & & & a_{55} & 0 & a_{57} & a_{58} & a_{59} & a_{5,10} & a_{5,11} & a_{5,12} \\
 & & & & & a_{66} & a_{67} & a_{68} & a_{69} & a_{6,10} & a_{6,11} & a_{6,12} \\
 & & & & & & a_{77} & a_{78} & 0 & a_{7,10} & a_{7,11} & 0 \\
 & & & & & & & a_{88} & 0 & a_{8,10} & a_{8,11} & 0 \\
 c. c. & & & & & & & & a_{99} & 0 & 0 & a_{9,12} \\
 & & & & & & & & & a_{10,10} & a_{10,11} & 0 \\
 & & & & & & & & & & a_{11,11} & 0 \\
 & & & & & & & & & & & a_{12,12}
 \end{pmatrix} \tag{45}$$

吉森 - 北野モデルでは(45)式は3つの 4×4 行列式に分解することができて、そのうち2つは同じになり、

$$A = A_1^2 A_2$$

$$A_1 = \begin{pmatrix}
 a_{11} & a_{12} & a_{14} & a_{15} \\
 & a_{22} & a_{15} & a_{25} \\
 c. c. & & a_{44} & a_{45} \\
 & & & a_{55}
 \end{pmatrix}, \tag{46}$$

$$A_2 = \begin{pmatrix} a_{33} & a_{36} & 0 & a_{3,12} \\ & a_{66} & 0 & 0 \\ \text{c.c.} & & a_{66} & a_{36} \\ & & & a_{33} \end{pmatrix} \quad (47)$$

が得られる。(47)式で, $a_{99}=a_{66}$, $a_{9,12}=a_{36}$, $a_{12,12}=a_{33}$ の関係を用いた。 A_1 は面内振動, A_2 は面外振動に対応し, このように吉森 - 北野モデルでは, 2重に縮退した面内振動と面外振動を独立に取扱うことになる。波数ベクトル \vec{q} が, 結晶の対称軸上にある時は, A_1 と A_2 容易に解くことができ, ω^2 について各々4つの根(4つの分枝)が得られる。Young-Koppel の振動数分布は, Fig.3のサンプリング領域内に1様に47,788の \vec{q} 点を取り, 各 \vec{q} 点で $A_1 = 0$, $A_2 = 0$ を解いて得られた ω の値を振り分けて求めたものである。ここで, A_1, A_2 の行列要素の具体的表現を示しておこう。

$$a_{11} = -\frac{3}{2} \left[\alpha_1 + \beta_1 + \frac{4}{3} \alpha_2 + 2(\alpha_3 + \beta_3) \right] + 2 \left[\alpha_3 \text{CSAQX} + \left(\frac{\alpha_3 + 3\beta_3}{4} \right) (\text{CSAZN} + \text{CSAZP}) \right] - M\omega^2,$$

$$a_{12} = -\frac{\sqrt{3}}{2} (\alpha_3 - \beta_3) (\text{CSAZN} - \text{CSAZP}) + i2\delta_3 (\text{SNAQX} + \text{SNAZN} - \text{SNAZP}),$$

$$a_{14} = \alpha \text{CSAQY3} + \left(\frac{\alpha_1 + 3\beta_1}{4} \right) (\text{CS3AP} + \text{CS3AN}) + i \left[-\alpha_1 \text{SNAQY3} + \left(\frac{\alpha_1 + 3\beta_1}{4} \right) (\text{SN3AP} + \text{SN3AN}) \right],$$

$$a_{15} = -\frac{\sqrt{3}}{4} (\alpha_1 - \beta_1) (\text{CS3AP} - \text{CS3AN}) - i \frac{\sqrt{3}}{4} (\alpha_1 - \beta_1) (\text{SN3AP} - \text{SN3AN}),$$

$$a_{22} = -\frac{3}{2} \left[\alpha_1 + \beta_1 + \frac{4}{3} \alpha_2 + 2(\alpha_3 + \beta_3) \right] + 2 \left[\beta_3 \text{CSAQX} + \left(\frac{3\alpha_3 + \beta_3}{4} \right) (\text{CSAZN} + \text{CSAZP}) \right] - M\omega^2,$$

$$a_{25} = \beta_1 \text{CSAQY3} + \left(\frac{3\alpha_1 + \beta_1}{4} \right) (\text{CS3AP} + \text{CS3AN}) + i \left[-\beta_1 \text{SNQY3} + \left(\frac{3\alpha_1 + \beta_1}{4} \right) (\text{SN3AP} + \text{SN3AN}) \right],$$

$$a_{44} = -\frac{3}{2} (\alpha_1 + \beta_1 + 2(\alpha_4 + \beta_4)) + 2[\alpha_4 \text{CSAQX} \\ + (\frac{\alpha_4 + 3\beta_4}{4}) (\text{CSAZN} + \text{CSAZP})] - M\omega^2,$$

$$a_{45} = -\frac{\sqrt{3}}{2} (\alpha_4 - \beta_4) (\text{CSAZN} - \text{CSAZP}) + i2\delta_4 (\text{SNAQX} \\ + \text{SNAZN} - \text{SNAZP}),$$

$$a_{55} = -\frac{3}{2} [\alpha_1 + \beta_1 + 2(\alpha_4 + \beta_4)] + 2[\beta_4 \text{CSAQX} \\ + (\frac{3\alpha_4 + \beta_4}{4}) (\text{CSAZN} + \text{CSAZP})] - M\omega^2,$$

$$a_{33} = -(3r_1 + 2r_2 + 6r_3) + 2r_3 (\text{CSAQX} + \text{CSAZN} + \text{CSAZP}) - M\omega^2,$$

$$a_{36} = r_1 (\text{CSAQY3} + \text{CS3AP} + \text{CS3AN}) \\ + i r_1 (-\text{SNAQY3} + \text{SN3AP} + \text{SN3AN}),$$

$$a_{3,12} = 2r_2 \text{CSQZ},$$

$$a_{66} = -3(r_1 + 2r_4) + 2r_4 (\text{CSAQX} + \text{CSAZN} + \text{CSAZP}) - M\omega^2.$$

ここで,

$$\text{CSAQX} = \cos(aq_x),$$

$$\text{CSAZN} = \cos[a(-\frac{1}{2}q_x + \frac{\sqrt{3}}{2}q_y)],$$

$$\text{CSAZP} = \cos[a(\frac{1}{2}q_x + \frac{\sqrt{3}}{2}q_y)],$$

$$\text{SNAQX} = \sin(aq_x),$$

$$\text{SNAZN} = \sin[a(-\frac{1}{2}q_x + \frac{\sqrt{3}}{2}q_y)],$$

$$\text{SNAZP} = \sin[a(\frac{1}{2}q_x + \frac{\sqrt{3}}{2}q_y)],$$

$$\text{CSAQY3} = \cos(\frac{1}{\sqrt{3}}aq_y),$$

$$\text{CS3AP} = \cos[\frac{2}{\sqrt{3}}a(\frac{\sqrt{3}}{2}q_x + \frac{1}{2}q_y)],$$

$$\text{CS3AN} = \cos[\frac{2}{\sqrt{3}}a(-\frac{\sqrt{3}}{2}q_x + \frac{1}{2}q_y)],$$

$$\text{SNAQY3} = \sin(\frac{1}{\sqrt{3}}aq_y),$$

$$SN3AP = \sin \left[\frac{2}{\sqrt{3}} a \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_x + \frac{1}{2} q_y \right) \right],$$

$$SN3AN = \sin \left[\frac{2}{\sqrt{3}} a \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} q_x + \frac{1}{2} q_y \right) \right],$$

$$CSQZ = \cos \left(\frac{1}{2} c q_x \right).$$

4. 黒鉛の熱中性子散乱断面積計算法

4.1 非干渉近似による計算法

非干渉近似による結晶の熱中性子散乱断面積の計算法の基本的な定式化は Sjölander⁽⁶⁸⁾ によって行われたが、こゝでは黒鉛のような異方性の強い結晶に対する Parks の方法⁽⁴⁷⁾ を説明しよう。Parks の方法はほとんど全ての結晶の熱中性子散乱核コードの基本的な方法となっている。

散乱則 $S(\alpha, \beta)$ を直接計算すると、 β の大きいところで数値計算の精度が良くないので、 $\exp(\beta/2)$ で散乱則をくくった動的構造因子 $S(\kappa, \omega)$ を計算する。散乱則と動的構造因子の関係は

$$S(\alpha, \beta) = T e^{\beta/2} S(\kappa, \omega) \quad (48)$$

で与えられる。こゝで ($n=m=1$ とする) ,

$$\frac{\kappa^2}{2} = E + E_0 - 2\sqrt{EE_0\mu},$$

$$\omega = |E - E_0|$$

である。

一般に黒鉛のような非等方性の強い構造を持つ結晶では、動的構造因子は運動量変化 $\vec{\kappa}$ と結晶軸 (黒鉛の場合 c 軸) とのなす角の余弦 ℓ に依存し、

$$S(\kappa, \omega, \ell) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi(\kappa, t, \ell) \quad (49)$$

となる。こゝで

$$\chi(\kappa, t, \ell) = \exp \left[\frac{\kappa^2}{2M} (r(t, \ell) - r(0, \ell)) \right], \quad (50)$$

$$r(t, \ell) = \int_0^{\infty} d\omega \frac{f(\omega, \ell)}{\omega} \left[(n+1) e^{i\omega t} + n e^{-i\omega t} \right] \quad (51)$$

である。51式で $f(\omega, \ell)$ は非等方結晶の振動数分布で、黒鉛の場合 $f_1 = f_{\perp}$, $f_2 = f_{\parallel}$ と (8式を参照), 一般に

$$f(\omega, \ell) = f_1(\omega) \ell^2 + f_2(\omega) (1 - \ell^2) \quad (52)$$

$$\text{SN3AP} = \sin \left[\frac{2}{\sqrt{3}} a \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_x + \frac{1}{2} q_y \right) \right],$$

$$\text{SN3AN} = \sin \left[\frac{2}{\sqrt{3}} a \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} q_x + \frac{1}{2} q_y \right) \right],$$

$$\text{CSQZ} = \cos \left(\frac{1}{2} c q_z \right).$$

4. 黒鉛の熱中性子散乱断面積計算法

4.1 非干渉近似による計算法

非干渉近似による結晶の熱中性子散乱断面積の計算法の基本的な定式化は Sjölander⁽⁶⁸⁾ によって行われたが、こゝでは黒鉛のような異方性の強い結晶に対する Parks の方法⁽⁴⁷⁾ を説明しよう。Parks の方法はほとんど全ての結晶の熱中性子散乱核コードの基本的な方法となっている。

散乱則 $S(\alpha, \beta)$ を直接計算すると、 β の大きいところで数値計算の精度が良くないので、 $\exp(\beta/2)$ で散乱則をくくった動的構造因子 $S(\kappa, \omega)$ を計算する。散乱則と動的構造因子の関係は

$$S(\alpha, \beta) = T e^{\beta/2} S(\kappa, \omega) \quad (48)$$

で与えられる。こゝで ($n=m=1$ とする) ,

$$\frac{\kappa^2}{2} = E + E_0 - 2\sqrt{EE_0}\mu,$$

$$\omega = |E - E_0|$$

である。

一般に黒鉛のような非等方性の強い構造を持つ結晶では、動的構造因子は運動量変化 $\vec{\kappa}$ と結晶軸 (黒鉛の場合 c 軸) とのなす角の余弦 ℓ に依存し、

$$S(\kappa, \omega, \ell) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi(\kappa, t, \ell) \quad (49)$$

となる。こゝで

$$\chi(\kappa, t, \ell) = \exp \left[\frac{\kappa^2}{2M} (r(t, \ell) - r(0, \ell)) \right], \quad (50)$$

$$r(t, \ell) = \int_0^{\infty} d\omega \frac{f(\omega, \ell)}{\omega} \left[(n+1) e^{i\omega t} + n e^{-i\omega t} \right] \quad (51)$$

である。51式で $f(\omega, \ell)$ は非等方結晶の振動数分布で、黒鉛の場合 $f_1 = f_{\perp}$, $f_2 = f_{\parallel}$ と (8式を参照), 一般に

$$f(\omega, \ell) = f_1(\omega) \ell^2 + f_2(\omega) (1 - \ell^2) \quad (52)$$

で与えられる。このような非等方性を持つ物質の多結晶体に対する動的構造因子は(49)式の ℓ についての平均として求められる。

$$S(\kappa, \omega) = \int_0^1 d\ell S(\kappa, \omega, \ell). \quad (53)$$

なお、(49)式で n はフォノンの占位数であり、

$$n = \frac{1}{2} \left(\coth \frac{\omega}{2T} - 1 \right)$$

で与えられる。

黒鉛の格子振動の吉森 - 北野の理論⁽²⁾では、振動数分布は ω の低い所で ω に比例するので、デバイ・ワラー積分が発散する。そこで Parks は振動数分布を任意に低振動数部分と高振動数部分に分け、低振動数分布は適当に修正して、発散を防ぐ方法を提案した。 $f_j(\omega)$ ($j=1, 2$) を次のように分割する、

$$f_j(\omega) = f_j^1(\omega) + f_j^2(\omega). \quad (54)$$

このように分割した振動数分布の各成分に対応したデバイ・ワラー因子は

$$2W_j^i = \frac{\kappa^2}{2M} \int_0^\infty d\omega \frac{f_j^i(\omega)}{\omega} \coth \left(\frac{\omega}{2T} \right) \quad (55)$$

となる。デバイ・ワラー因子の値が大きくなると、後で説明するフォノン展開の収束が悪くなるので、

$$\bar{M} = \max(2W_1^1, 2W_2^1) \text{ と } \bar{N} (\geq 3 \text{ の任意の数})$$

の大小を比較し、 $\bar{M} \leq \bar{N}$ の時は、高、低両振動数分布に対してフォノン展開法で $S(\kappa, \omega, \ell)$ を計算する。 $\bar{M} > \bar{N}$ の時は、低振動数部分については短衝突時間法で計算する。高振動数部分は常にフォノン展開法で扱う。その理由は、高い振動数のフォノンに対しては、 κ がかなり大きい時でも、励起されるフォノンの数は多くないからである。次に基本的な計算法を説明しよう。

(1) フォノン展開法

弾性散乱の寄与は非弾性散乱の計算とは別個に取扱った方が計算上便利である。そこで弾性散乱の項を除外しておくとして、フォノン展開法では $S(\kappa, \omega, \ell)$ は

$$S(\kappa, \omega, \ell) = \sum_{n=1}^{N_p} S_n(\kappa, \omega, \ell) \quad (56)$$

と書かれる。 N_p はフォノン計算を行うべきフォノン数である。ここで、

$$S_n(\kappa, \omega, \ell) = e^{-2W(\ell) - \frac{\omega}{2T}} \frac{[2W(\ell)]^n}{n!} G_n(\omega, \ell). \quad (57)$$

さらに、(57)式で、

$$W(\ell) = \ell^2 W_1 + (1 - \ell^2) W_2,$$

$$W_j = \frac{\kappa^2}{2M_0} \int_0^\infty d\omega \frac{f_j(\omega)}{\omega} \coth \frac{\omega}{2T},$$

である。G_nは次のようにG₁とG_{n-1}のconvolutionで与えられる。

$$G_n(\omega, \ell) = \int_{-\infty}^\infty d\omega' G_1(\omega', \ell) G_{n-1}(\omega - \omega', \ell), \quad (58)$$

$$G_1(\omega, \ell) = g(\omega, \ell) \\ = \ell^2 g_1(\omega) + (1 - \ell^2) g_2(\omega),$$

$$g_j(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega)}{2\omega \sinh \frac{\omega}{2T}}, & \omega \neq 0, \\ TA_j, & \omega = 0. \end{cases} \quad (59)$$

59式でA_jは先に触れたデバイ・ワラー因子の発散を防ぐためのパラメータであるが、この数値は適当でよい。A_jの値そのものは散乱核の計算精度には影響しない。

励起されるフォノンの数が8位になると、中心極限定理が成立つようになり、58式のようなconvolution計算をしなくても良い。この場合S_n(κ, ω, ℓ)は次のようになる。

$$S_n(\kappa, \omega, \ell) = e^{-2W(\ell) - \frac{\omega}{2T}} \left(\frac{\kappa^2}{2M}\right)^n \sum_{r=0}^n f_1 f_2 f_3 f_4. \quad (60)$$

ここで、

$$f_1 = (r^1(0, \ell))^r / r!, \quad (61)$$

$$f_2 = (r^2(0, \ell))^r / (n-r)!, \quad (62)$$

$$r^i = (0, \ell) = \ell^2 r_1^i(0) + (1 - \ell^2) r_2^i,$$

$$r_j^i(0) = \int_0^\infty d\omega \frac{f_j^i(\omega)}{\omega} \coth \left(\frac{\omega}{2T}\right),$$

さらに、f₃はガウス分布関数、f₄はエルミート補正項で、次の式によって与えられる。

$$f_3 = e^{-v^2/2} / \sqrt{2\pi b}, \quad (63)$$

$$f_4 = 1 - \frac{1}{3!} \left(\frac{c}{b^{3/2}}\right) H_3(v) + \frac{1}{4!} \left(\frac{d}{b^2}\right) H_4(v) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \left(\frac{c}{b^{3/2}}\right)^2 H_6(v). \quad (64)$$

a, b, c, dは次式によって計算される。

$$a = \frac{r}{r^1(0, \ell)} + \frac{n-r}{r^2(0, \ell)},$$

$$b = r[\sigma^1(\ell)]^2 + (n-r)[\sigma^2(\ell)]^2, \quad (65)$$

$$c = r \kappa_3^1(\ell) + (n-r) \kappa_3^2(\ell),$$

$$d = r \kappa_4^1(\ell) + (n-r) \kappa_4^2(\ell),$$

$$v = (-\omega + a) / \sqrt{b}$$

(60)式のような級数は Edgeworth 級数と呼ばれている。(60)式の導き方について興味ある人は Parks の論文⁽⁴⁷⁾ を参照されたい。なお、(65)式中の未だ定義されていない κ, σ 等の計算式はやゝ煩雑になるが、以下に示しておく。

$$\kappa_3^i = \bar{\alpha}_3^i - 3\bar{\alpha}_1^i \bar{\alpha}_2^i + 2(\bar{\alpha}_1^i)^3$$

$$\kappa_4^i = \bar{\alpha}_4^i - 3(\bar{\alpha}_2^i)^2 - 4\bar{\alpha}_1^i \bar{\alpha}_2^i + 12(\bar{\alpha}_1^i)^2 - 6(\bar{\alpha}_1^i)^2, \quad (66)$$

$$[\sigma^i(\ell)]^2 = \bar{\alpha}_2^i - (\bar{\alpha}_1^i)^2,$$

$$\bar{\alpha}_1^i = 1/\bar{r}^i(0, \ell),$$

$$\bar{\alpha}_2^i = 2\bar{T}^i(\ell) \bar{\alpha}_1^i,$$

$$\bar{\alpha}_3^i = \bar{B}^i(\ell) \bar{\alpha}_1^i,$$

$$\bar{\alpha}_4^i = 2\bar{c}^i(\ell) \bar{\alpha}_1^i.$$

ここで $\bar{r}^i(0, \ell)$ は $r^i(0, \ell)$ を

$$\begin{aligned} \delta^i &= \ell^2 \int d\omega f_1^i(\omega) + (1-\ell^2) \int d\omega f_2^i(\omega) \\ &= \ell^2 \delta_1^i + (1-\ell^2) \delta_2^i \end{aligned}$$

で割って規格化したものである。

$$\bar{T}^i = [\ell^2 \delta_1^i T_1^i + (1-\ell^2) \delta_2^i T_2^i] / \delta^i,$$

$$T_j^i = \frac{1}{2\delta_j^i} \int_0^\infty d\omega f_j^i(\omega) \omega \coth \frac{\omega}{2T}.$$

\bar{B}^i, \bar{C}^i も B_j^i, C_j^i をそれぞれ \bar{T}^i の場合と同じく δ_j^i で平均したものである。

$$B_j^i = \frac{1}{\delta_j^i} \int_0^\infty d\omega f_f^i(\omega) \omega^2,$$

$$C_j^i = \frac{1}{2\delta_j^i} \int_0^\infty d\omega f_j^i(\omega) \omega^3 \coth \frac{\omega}{2T}.$$

黒鉛の場合、運動量変化が大きくなると $[\max(2W_1^i, 2W_2^i) > \bar{N}]$ 、低振動数のフォノンについては励起されるフォノンの数が増え、短時間近似が使えるようになるが、高振動数フォノンの数はわずかなので、高振動数部分についてはこの場合もフォノン展開法を用いる必要がある。この場合 $S_n(\kappa, \omega, \ell)$ は次のようになる。

$$S_n(\kappa, \omega, \ell) = e^{-\frac{\kappa^2}{2M} W^2(\ell)} \left(\frac{\kappa^2}{2}\right)^n \sum_{r=0}^n \frac{[a_1^2(\ell)]^r}{r!} \times \frac{[a_2^2(\ell)]^{n-r}}{(n-r)!} f_3 f_4. \quad (67)$$

こゝで

$$a_1^2(\ell) = \ell^2 \delta_1^2 r_1^2 / M, \quad (68)$$

$$a_2^2(\ell) = (1 - \ell^2) \delta_2^2 r_2^2 / M.$$

f_3, f_4 の意義式はそれぞれ(63), (64)式と同じであるが, (67)式では a, b, c, d として次のものを用いる。

$$a = \frac{\delta^1 \kappa^2}{M} + r \kappa_{1,1} + (n-r) \kappa_{2,1},$$

$$b = \frac{\delta^1 \kappa^2}{M} \bar{T}^1(\ell) + r \kappa_{1,2} + (n-r) \kappa_{2,2}, \quad (69)$$

$$c = \frac{\delta^1 \kappa^2}{M} \bar{B}^1(\ell) + r \kappa_{1,3} + (n-r) \kappa_{2,3},$$

$$d = \frac{\delta^1 \kappa^2}{M} \bar{O}^1(\ell) + r \kappa_{1,4} + (n-r) \kappa_{2,4}.$$

こゝで

$$\kappa_{j,1} = \alpha_{j,1}^2,$$

$$\kappa_{j,2} = \alpha_{j,2}^2 - (\alpha_{j,1}^2)^2,$$

$$\kappa_{j,3} = \alpha_{j,3}^2 - 2\alpha_{j,3}^2 - 3\alpha_{j,1}^2 \alpha_{j,2}^2 + 2(\alpha_{j,1}^2)^3,$$

$$\kappa_{j,4} = \alpha_{j,4}^2 - 3(\alpha_{j,2}^2)^2 - 4\alpha_{j,1}^2 \alpha_{j,3}^2 + 12(\alpha_{j,1}^2)^2 \alpha_{j,2}^2 - 6(\alpha_{j,1}^2)^4,$$

$$\alpha_{j,1}^i = 1/r_j^i(0),$$

$$\alpha_{j,2}^i = 2T_j^i \alpha_{j,1}^i,$$

$$\alpha_{j,3}^i = B_j^i \alpha_j^i,$$

$$\alpha_{j,4}^i = 2C_j^i \alpha_{j,1}^i.$$

フォノン展開法では弾性散乱(ゼロフォノン散乱)は計算されないが, 短時間近似では含まれることに注意されたい。

以上黒鉛の結晶構造の非等方性を考慮した計算法を述べてきたが, 黒鉛を等方結晶として取扱っても, 非干渉散乱断面積の精度にはあまり影響しない。等方結晶の場合, 散乱則 $S(\alpha, \beta)$ や角度分布を計算する必要がないならば, 散乱角について先に積分してある計算式から直接散乱核を求める方がはるかに計算時間が短かくて済み, 効率的である。散乱核のフォノン展開:

$$\sigma_{\ell}(E_0 \rightarrow E) = \frac{\sigma_b}{2} \sqrt{\frac{E}{E_0}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} G_n(\omega) \int_{-1}^1 d\mu P_{\ell}(\mu) e^{-2W} (2W)^n \quad (70)$$

において、

$$2W = \frac{\kappa^2}{2M} r(\sigma) = \frac{r(\sigma)}{M} (E_0 + E - \sqrt{E_0 E} \mu)$$

であるから、 $2W=x$ として、 μ についての積分を x についての積分に変換すると、

$$\begin{aligned} \sigma_{\ell}(E_0 \rightarrow E) &= \frac{\sigma_b}{2} \sqrt{\frac{E}{E_0}} \frac{M}{r(\sigma)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} G_n(\omega) \\ &\quad \times \int_a^-^{a^+} dx e^{-x} x^n P_{\ell} \left[\frac{1}{2\sqrt{E_0 E}} (E_0 + E - \frac{M}{r(\sigma)} x) \right] \end{aligned} \quad (71)$$

となる。ここで、

$$a_{\pm} = \frac{r(\sigma)}{M} (\sqrt{E_0} \pm \sqrt{E})^2$$

(71)式の積分は簡単に実行できて、 $\ell=0, 1$ の場合は

$$\sigma_0(E_0 \rightarrow E) = \frac{\sigma_b}{4 E_0} \frac{M}{r(\sigma)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{G_n(\omega)}{n!} \left[e^{-x} \sum_{i=1}^n \frac{n!}{(n-i)!} x^{n-i} \right]_{a^-}^{a^+}, \quad (72)$$

$$\begin{aligned} \sigma_1(E_0 \rightarrow E) &= \frac{E_0 + E}{\sqrt{E_0 E}} \sigma_0(E_0 \rightarrow E) \\ &\quad - \frac{\sigma_b}{8\sqrt{E_0 E}} \left(\frac{M}{r(\sigma)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{G_n(\omega)}{n!} \left[-e^{-x} \sum_{i=1}^n \frac{(n+1)!}{(n-i+1)!} x^{n-i-1} \right]_{a^-}^{a^+} \end{aligned} \quad (73)$$

が得られる。フォノン展開係数 $G_n(\omega)$ は非等方性を考慮した場合と全く同じ手順で計算される。

弾性非干渉散乱の散乱核への寄与分は次のようにして計算される。弾性非干渉散乱断面積は

$$\sigma(E_0, \mu) = \frac{1}{2} \sigma_b e^{-A(E_0)(1-\mu)} \quad (74)$$

で与えられる。ここで

$$A(E_0) = \frac{2E_0}{M} r(\sigma)$$

である。したがって、

$$\begin{aligned} \sigma_{el}(E_0) / \sigma_b &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\mu e^{-A(E_0)(1-\mu)} \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{A(E_0)} (1 - e^{-A(E_0)}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{el, \ell}(E_0) / \sigma_b &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\mu \mu e^{-A(E_0)(1-\mu)} \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^{-2A(E_0)}}{[A(E_0)]^2} \left\{ e^{2A(E_0)} [A(E_0) - 1] + [A(E_0) + 1] \right\}. \end{aligned}$$

散乱核への寄与分は、これらの式を消いて

$$\sigma_{el,\ell}(E_0 \rightarrow E) = \frac{\sigma_{el,\ell}(E_0)}{\Delta E} \delta(E_0 - E) \quad (75)$$

から求められる。(75)の右辺でエネルギー巾 ΔE で割ってあるのは、次元を合わせるためである。

4.2 干渉弾性散乱断面積

干渉弾性散乱断面積の計算には特別な計算法を用いることは何もなく、計算式に従って真正直に数値計算を積み重ねて行けばよい。また干渉散乱断面積の構造は結晶の構造によって決まるので、六方格子、体心立方格子、面心立方格子等その構造それぞれについて計算ルーチンを用意する必要がある。

結晶格子の単位セル当りの干渉弾性散乱断面積は次のように表わされる。^{(69),(70),(71)}

$$\sigma(E_0 \rightarrow E, \vec{\Omega})_{el}^{coh} = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \sqrt{\frac{E}{E_0}} \sum_{\vec{\tau}} |F(\vec{\kappa})|^2 \delta(\vec{\kappa} - \vec{\tau}) \delta(E_0 - E) \quad (76)$$

ここで、 $\vec{\Omega}$ は散乱の立体角、 V_0 は単位セルの体積、 $\vec{\tau}$ は逆格子ベクトル、 $F(\vec{\kappa})$ は構造因子と呼ばれるもので、

$$F(\vec{\kappa}) = \sum_{k=1}^r \langle a_k \rangle e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_k} e^{-W_k(\vec{\kappa})} \quad (77)$$

で定義される。(77)式で、 r は単位セル内の原子数、 $\langle a_k \rangle$ は k 番目の原子の束縛原子干渉散乱半径、 $\vec{\kappa}$ は運動量変化 ($=\vec{k}_0 - \vec{k}$)、 \vec{r}_k は k 番目の原子の平衡の位置、 $2W_k(\vec{\kappa})$ は k 番目の原子に対するデバイ・ワラー因子である。

ここで後は後の計算の便宜上、逆格子ベクトルの定義として p.3 の脚注のものを用いる。すなわち、

$$\vec{\tau} = \sum_{i=1}^3 \tau_i \vec{b}_i \quad (78)$$

とする。ここで、

$$V_0 = |[\vec{a}_1 \times [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]]|,$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{V_0}, \quad (\text{等, } 1, 2, 3 \text{ を cyclic に}),$$

$$(\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j) = 2\pi \delta_{ij}.$$

黒鉛のような六方格子では

$$V_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c,$$

$$\vec{\tau} = 2\pi \left(\frac{\tau_1}{a}, \frac{\tau_1 + 2\tau_2}{\sqrt{3}a}, \frac{\tau_3}{c} \right)$$

となる。ここで () 内はカーテシアン座標成分を示している。

デバイ・ワラー因子の k 依存性は k 番目の原子の質量 M_k を通じてのみで、

$$2W_k(\vec{\kappa}) = \frac{\kappa^2}{2M_k} r(o, \ell) \quad (79)$$

で与えられる。 $r(t, \ell)$ は(6)式で定義されたものである。

(8)式から明らかのように、干渉弾性散乱断面の計算は基本的には $|F(\vec{\tau})|^2$ の計算である。これは、

$$|F(\vec{\tau})|^2 = \sum_{k=1}^r \langle a_k \rangle^2 e^{-2W_k(\vec{\tau})} + 2 \sum_{k=1}^r \sum_{k'=1}^k \langle a_k \rangle \langle a_{k'} \rangle e^{-(W_k(\vec{\tau}) + W_{k'}(\vec{\tau}))} \cos \vec{\tau} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}) \quad (80)$$

となる。六方格子では $\vec{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ とすると、

$$\cos \vec{\tau} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}) = \cos \left\{ 2\pi \left[\frac{\tau_1}{a} (x_k - x_{k'}) + \frac{\tau_1 + 2\tau_2}{\sqrt{3}a} (y_k - y_{k'}) + \frac{\tau_3}{c} (z_k - z_{k'}) \right] \right\}$$

である。

単結晶としての黒鉛をつくることは非常に難しく、通常の黒鉛は無規則な向きを持つ微少な結晶体の集合体、すなわち、いわゆる多結晶による散乱断面を求めするには、(8)式を結晶の向きについて平均すればよい。結晶の向きについての平均は、容易に分るように、運動量変化ベクトル $\vec{\kappa}$ の方向 $\vec{\Omega}_\kappa$ についての平均と同等である。 $\vec{\tau}$ の方向を z 軸とすると、 $\vec{\Omega}_\kappa$ についての平均は

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int d\vec{\Omega}_\kappa \delta(\vec{\kappa} - \vec{\tau}) &= \frac{1}{4\pi} \iint \delta(\kappa_x) \delta(\kappa_y) \delta(\kappa_z - \tau) \frac{d\kappa_x d\kappa_y}{\kappa^2 |\cos \theta|} \\ &= \frac{1}{4\pi\kappa^2} \delta(\kappa - \tau), \end{aligned}$$

($\because \kappa_x = 0, \kappa_y = 0$, したがって $\kappa = \kappa_z$, 故に $\theta = 0$) となり、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{el}^{coh} = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \sum_{\vec{\tau} (\neq 0)} \frac{1}{4\pi\tau^2} |F(\vec{\tau})|^2 \delta(\kappa - \tau) \quad (81)$$

が得られる。

(81)式の ℓ 次のルジャンドル・モーメントは

$$\sigma_{el, \ell}^{coh} (E_0) = 2\pi \int_{-1}^1 d\mu \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{el}^{coh} P_\ell(\mu)$$

で与えられる。

$$\kappa^2 = |\vec{\kappa}_0 - \vec{k}|^2 = 2k_0^2 (1 - \mu)$$

であるから、 $l=0, 1$ の場合は

$$\sigma_0^{\text{coh}}(E_0) = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \frac{1}{2k_0^2} \sum_{\vec{\tau}(\neq 0)}^{\tau \leq 2k_0} \frac{1}{\tau} |F(\vec{\tau})|^2, \quad (82)$$

$$\sigma_1^{\text{coh}}(E_0) = \frac{2\pi^3}{V_0} \frac{1}{2k_0^2} \sum_{\vec{\tau}(\neq 0)}^{\tau \leq 2k_0} \frac{1}{\tau} |F(\vec{\tau})|^2 \left(1 - \frac{\tau^2}{2k_0^2}\right) \quad (83)$$

となる。

(82), (83)式は $k_0 < \tau_{\text{min}}/2$ では0になり、 $\tau_{\text{min}}/2$ がいわゆるブラッグ切断になる。 $k_0 = \tau_{\text{min}}/2$ ではブラッグ反射が起り、断面積の値が急激に立ち上る。エネルギーがこれより大きくなると、(82)式から明らかなように、断面積は $1/E_0$ 法則に従い、 k_0 の値が次の逆格子点と一致すると、この結晶面によるブラッグ反射が起り、これが重ね合さって、ギザギザ状の断面積が得られる。

エネルギーの大きいところでは、 $\vec{\tau}$ についての和は積分に置き換えることができる。⁽⁸⁴⁾ すなわち、

$$\sum_{\vec{\tau}(\neq 0)}^{\tau \leq 2k_0} = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_0^{2k_0} \tau^2 d\tau \int d\Omega_{\tau}.$$

この近似を用いると、⁽⁴⁶⁾

$$\sigma_0^{\text{coh}}(E_0) = \sum_{k=1}^r 4\pi \langle a_k \rangle^2 \int_0^1 d\ell \frac{1}{\frac{1}{M_k} E_0 \ell} \left[1 - e^{-\frac{4}{M_k} E_0 \ell} \right], \quad (84)$$

$$\sigma_{\ell}^{\text{coh}}(E_0) = \sum_{k=1}^r 4\pi \langle a_k \rangle^2 \int_0^1 dm \sum_{n=0}^{\ell} A_{\ell n} I_n \left(\frac{2}{M_k} E_0 \ell(m) \right). \quad (85)$$

$A_{\ell n}$ は $P_{\ell}(\mu) = \sum_{n=0}^{\ell} A_{\ell n} \mu^n$ と展開した時の係数で、

$$A_{00}=1, A_{10}=0, A_{11}=0, \dots$$

である。 I_n はベッセル関数である。

この節で示した計算式をコード化したのが飯島らのUNCLE-TOMである。⁽⁴⁶⁾ UNCLE-TOMでは \bar{E} を入力データで指定し、 $E_0 \geq \bar{E}$ では、(84), (85)式で計算するようになっている。 \bar{E} としては0.1~0.2 eVを用いれば十分である。

原子1個あたりの散乱断面積は上記の計算式で求められた値を単位セル内の原子数 r で割ればよい。

4.3 干渉1フォノン散乱断面積

1フォノン散乱の場合は逆格子ベクトル $\vec{\tau}$ についての和の他にフォノンのモード $s = (\lambda, \vec{q})$ についての和が付け加わり、計算は弾性散乱の場合に比較してはるかに複雑になる。ここで λ

は格子振動の分枝を示し、 \vec{q} は格子振動の波数ベクトルである。分枝 λ の数は一般に縮退を除くと $3r$ 個ある。黒鉛の場合は単位セル内の原子数 $r = 4$ であるから、 λ の数は最大 12 個である。

干渉 1 フォノン散乱に対する微分断面積は次の式によって与えられる。^{(69),(70),(71)}

$$\sigma(E_0 \rightarrow E, \vec{\Omega})_1^{\text{coh}} = \frac{(2\pi)^3}{NV_0} \sqrt{\frac{E}{E_0}} \sum_{\vec{r}} \sum_s |g_s(\vec{\kappa})|^2 \times \frac{1}{2\omega_s} [\coth(\frac{\omega_s}{2T}) + \epsilon]. \quad (86)$$

ここで、 N は単位セルの数、 V_0 は単位セルの体積、 ω_s はモード s の振動数 (eV 単位)、 T は結晶の温度 (eV 単位)、 $\epsilon = 1$ の時はフォノン生成、 $\epsilon = -1$ の時はフォノン吸収に対応する。構造因子 $g_s(\vec{\kappa})$ はここで

$$g_s(\vec{\kappa}) = \sum_{k=1}^r \langle a_k \rangle \sqrt{\frac{1}{2M_k}} (\vec{\kappa} \cdot \vec{c}_k^s) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_k} e^{-W_k(\vec{\kappa})} \quad (87)$$

で定義される。ここで、 \vec{c}_k^s はモード s の振動の分極ベクトル (振巾ベクトル) で、デバイ・ワラー因子は

$$W_k(\vec{\kappa}) = \frac{1}{4NM_k} \sum_s \coth\left(\frac{\omega_s}{2T}\right) \frac{|\vec{\kappa} \cdot \vec{c}_k^s|^2}{\omega_s} \quad (88)$$

で与えられる。その他の記号の定義は既に用いられているものと同じである。

干渉 1 フォノン散乱に対する散乱核を計算したものは未だ誰もいないが、散乱則 $S(\alpha, \beta)$ は高橋が計算している。⁽⁴⁹⁾ 88式から分るように微分断面積はベクトル $\vec{\kappa}$ に依存するので、 $S(\alpha, \beta)$ を計算する前に $S(\vec{\kappa}, \beta)$ を求める。原子 1 個あたりの $S(\vec{\kappa}, \beta)$ は

$$S(\vec{\kappa}, \beta) = \frac{(2\pi)^3}{V_0 N r \langle a \rangle^2} \sum_{\vec{r}} \sum_s |g_s(\vec{\kappa})|^2 \times \frac{T}{\omega_s} \left[2 \sinh\left(\frac{\omega_s}{2T}\right) \right]^{-1} \delta(\vec{\kappa} + \vec{q} - \vec{r}) \delta(E - E_0 + \omega_s) \quad (89)$$

である。89式で $\delta(\vec{\kappa} + \vec{q} - \vec{r})$ は運動量保存則、 $\delta(E - E_0 + \omega_s)$ はエネルギー保存則を示すものである。

ここで(8)式のように振動数分布が分離できるとすると、 $|g_s(\vec{\kappa})|^2$ は次のように書ける。

$$|g_s(\vec{\kappa})|^2 = \frac{\langle a^2 \rangle}{2M} \left| \sum_{k=1}^r (\vec{\kappa} \cdot \vec{c}_k^s) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_k} \right|^2 e^{-2(W_{||} \kappa_{||}^2 + W_{\perp} \kappa_{\perp}^2)}, \quad (90)$$

ここで黒鉛は同一種の原子からできているので、 a_k, M_k, W_k の添字 k は落した。

90式には分極ベクトル \vec{c}_k^s が含まれているため、これを求めるには黒鉛の格子振動の運動方程式を解いて、その固有ベクトルとしての解を出すことが必要である。高橋は吉森-北野のモデルを用いてこの計算を行っている。この場合89式から明らかなように、運動量保存則を満足する全ての \vec{q} 点において運動方程式を解かねばならず、この計算は単純ではあるが、かなり膨

大なものとなる。逆格子空間の単位セルは Brillouin 領域と呼ばれるが、その Brillouin 領域をさらに対称性を考慮して分割すると、最小単位領域は Brillouin 領域の 24 分の 1 になる (Fig.3 をみよ)。高橋はこの最小単位領域の中に 738 点の \vec{q} について運動方程式を解き、振動数分布はさらにその際に得られる固有値をルート・サンプリング法により分類して算出している。

Conn の計算はこのような straight forward な方法ではなく、簡単化された解析的なモデルを用いて行ったものである。⁽⁵⁾ Conn の計算の結果として発表されているのは $\sigma_s(E_0)$ のみである。散乱核を算出するという目的に、Conn の方法をそのまま用いてよいかを検討する必要があり、その詳細についてはこゝでは紹介しない。

4.4 散乱核と散乱断面積の温度依存性

散乱核や散乱則等の微分散乱断面積の温度依存性は、それらの計算式を見ても分るように、そう単純ではなく、一般的な法則性を見出すのは難しい。そのため、特定の温度点における散乱則の値からその近くの温度における値を簡単に内挿する方法は、かねてからその必要性が強調されていたにもかかわらず、なかなか行われなかった。⁽⁴⁾ FLANGE-II では 4 点ラグランジュ内挿法で散乱則の温度内挿を行うようになっているが、この方法では内挿の基準値として 4 つの温度点における厳密値が必要であるという繁雑さと、この方法でも精度が十分でない場合もあり、単純な数学的内挿法では良くないと考えられる。

筆者はほとんど全ての減速材に対し、そのデバイ・ワラー因子を原子炉温度の範囲において温度の 1 次関数で表示できることに注目し、物理的な考察から簡単で、かつ 4 点ラグランジュ内挿法と比較しても精度のよい内挿公式を導くのに成功した。⁽⁷⁾ こゝではその内挿公式のみ紹介しておこう。温度範囲 $[T_1, T_2]$ 中にある温度 T における散乱則は

$$S(\alpha, \beta, T) = \frac{T}{T_1} \left[\frac{T_2 S(\alpha, \beta, T_1)}{T_1 S(\alpha, \beta, T_2)} \right]^{-\left(\frac{T-T_1}{T_2-T_1}\right)} S(\alpha, \beta, T_1) \quad (8)$$

によって求められる。なお、この公式を外挿に用いた場合の精度はあまり良くないことに注意されたい。

全散乱断面積についてもその温度依存性を式の上から定性的に簡単に示すことは困難であるが、定量的には Fig.28 において明らかなように、非弾性散乱断面積はかなりよい精度で温度に比例していることが示されている。干渉弾性散乱断面積の温度依存性についての計算及び実験による検討はほとんど行われていないが、干渉弾性散乱断面積の温度依存性はデバイ・ワラー因子を通じてのみ決まり、一方、デバイ・ワラー因子は温度の 1 次関数で近似できることを考慮すると、デバイ・ワラー因子の値が小さい場合 (k^2 が十分小さい時) には、ほぼ温度に比例して減少すると考えてよい (Fig.28)。

5. あとがき

この報告は原子炉物理研究者としての筆者が持っている黒鉛についての知識を集大成したものである。炉物理及び核設計の立場からいえば、黒鉛についてはこの程度の知識があれば十分であろう。

ここで取扱った黒鉛は全て格子欠陥はないとしたもので、用いている理論も完全結晶に対する調和振動理論である。放射線により顕著な損傷を受けた黒鉛の格子振動や熱中性子散乱特性については、現在の理論では意味ある解析を行うことは不可能に近い。とはいうものの、核設計用の散乱核の数値を求めるといった目的のためだけならば、大胆な近似を用いて計算することは可能である。

吉森-北野の理論は必ずしも完全なものではないが、現在までのところ、この理論をさらに精密化しなければならないという必要はでてきていない。黒鉛の単結晶の製作が容易になり、分散関係についての測定が行われるようになれば、黒鉛の格子振動理論に新しい発展が起るであろう。

文 献

- 1) 中原康明他, "熱中性子散乱研究の現状と問題点" JAERI-1086 ('65).
- 2) Yoshimori A., Kitano Y., J. Phys. Soc. Japan, 11, 352 ('56)
- 3) 飯島俊吾, シグマ委員会資料(未公開).
- 4) Nakahara Y., Iijima S., Kato O., "FREDAM-G: A Fortran-IV Program for Computation of the Frequency Distribution of Graphite by Root Sampling Method", JAERI-memo 3172 ('68) (unpublished)
- 5) Houston W.V., Rev. Mod. Phys., 10, 161 ('48)
- 6) Young J.A., Koppel J. U., J. Chem. Phys., 42, 357 ('65)
- 7) Reynolds W.N., "Physical Properties of Graphite", Elsevier Publ. Co. Ltd ('68)
- 8) 植村泰忠, 井上正晴, 科学, 33, 226 ('63)
- 9) Mc Clure J. M., IBM Journal, 255 ('64)
- 10) Dresselhaus M.S., Mavroides J.G., IBM Journal, 262 ('64)
- 11) Harrison W.A., "Pseudopotentials in the Theory of Metals", W.A. Benjamin, Inc. ('66)
- 12) Loucks T., "Augmented Plan Wave Method", W.A. Benjamin, Inc. ('67)
- 13) Dolling G., Brockhouse B.N., Phys. Rev., 128, 1120 ('62)
- 14) Roberts F., Mason I.B., Price M.S.T., Bromley J., Prog. Nucl. Energy, Ser. IV, 4, 105 ('61)
- 15) Spencer H., 7) の P.63 から引用
- 16) Hove J. E., "Industrial Carbon and Graphite", P.501, Society of Chemical Industry ('58)
- 17) 7) の P.1 から引用
- 18) 7) の P.80 から引用
- 19) 7) の P.81 から引用
- 20) Komatsu K., Nagamiya T., J. Phys. Soc. Japan, 6, 438 ('51)
- 21) Komatsu K., idid, 10, 346 ('55)
- 22) Komatsu K., J. Phys. Chem. Solids, 25, 707 ('64)
- 23) 7) の P.35 から引用
- 24) Goggin P. R., Reynolds W. N., Phil. Mag., 16, 317 ('67)
- 25) Barker C., Kelly A., Phil. Mag., 9, 927 ('64)
- 26) Kelly B.T., Phil. Mag., 9, 721 ('64)
- 27) Nakahara Y., Kato O., "FREDAM-BI: A Fortran-IV Program for Computation of the Frequency Distributions of Beryllium and Ice by

文 献

- 1) 中原康明他, "熱中性子散乱研究の現状と問題点" JAERI-1086 ('65).
- 2) Yoshimori A., Kitano Y., J. Phys. Soc. Japan, 11, 352 ('56)
- 3) 飯島俊吾, シグマ委員会資料(未公開).
- 4) Nakahara Y., Iijima S., Kato O., "FREDAM-G: A Fortran-IV Program for Computation of the Frequency Distribution of Graphite by Root Sampling Method", JAERI-memo 3172 ('68) (unpublished)
- 5) Houston W.V., Rev. Mod. Phys., 10, 161 ('48)
- 6) Young J.A., Koppel J. U., J. Chem. Phys., 42, 357 ('65)
- 7) Reynolds W.N., "Physical Properties of Graphite", Elsevier Publ. Co. Ltd ('68)
- 8) 植村泰忠, 井上正晴, 科学, 33, 226 ('63)
- 9) Mc Clure J. M., IBM Journal, 255 ('64)
- 10) Dresselhaus M.S., Mavroides J.G., IBM Journal, 262 ('64)
- 11) Harrison W.A., "Pseudopotentials in the Theory of Metals", W.A. Benjamin, Inc. ('66)
- 12) Loucks T., "Augmented Plan Wave Method", W.A. Benjamin, Inc. ('67)
- 13) Dolling G., Brockhouse B.N., Phys. Rev., 128, 1120 ('62)
- 14) Roberts F., Mason I.B., Price M.S.T., Bromley J., Prog. Nucl. Energy, Ser. IV, 4, 105 ('61)
- 15) Spencer H., 7) の P.63 から引用
- 16) Hove J. E., "Industrial Carbon and Graphite", P.501, Society of Chemical Industry ('58)
- 17) 7) の P.1 から引用
- 18) 7) の P.80 から引用
- 19) 7) の P.81 から引用
- 20) Komatsu K., Nagamiya T., J. Phys. Soc. Japan, 6, 438 ('51)
- 21) Komatsu K., idid, 10, 346 ('55)
- 22) Komatsu K., J. Phys. Chem. Solids, 25, 707 ('64)
- 23) 7) の P.35 から引用
- 24) Goggin P. R., Reynolds W. N., Phil. Mag., 16, 317 ('67)
- 25) Barker C., Kelly A., Phil. Mag., 9, 927 ('64)
- 26) Kelly B.T., Phil. Mag., 9, 721 ('64)
- 27) Nakahara Y., Kato O., "FREDAM-BI: A Fortran-IV Program for Computation of the Frequency Distributions of Beryllium and Ice by

- Root Sampling Method ", JAERI-1146 ('67)
- 28) Ayao S., Nakahara Y., "GRAFCO: A Fortran IV Force Constant Adjuster Program to Obtain Least Squares Fit to Observed Frequencies of Graphite " JAERI-memo 3498 ('69) (unpublished)
- 29) Ayao S., Nakahara Y., "Atomic Force Constants for Graphite ", JAERI-memo 3407 ('69) (unpublished)
- 30) Egelstaff P.A., Schofield P., Nucl. Sci. Eng., 12, 260 ('62)
- 31) Carvalho F., Nucl. Sci. Eng., 34, 224 ('68)
- 32) Page D. I., SM-104/49, IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering, Copenhagen ('68)
- 33) Page D. I., Haywood B.C., "The Harwell Scattering Law Programme: Frequency Distributions of Moderators ", AERE-R 5778 ('68)
- 34) Drake M. K (editor), "Data Formats and Procedures for the ENDF Neutron Cross Section Library ", BNL 50274 (T-601), ENDF 102 Vol. 1 ('70)
- 35) Koppel J. U., Houston D. H., "Reference Manual for ENDF Thermal Neutron Scattering Data ", GA-8774 ('68)
- 36) Drake M. K., Smith C. V., Todt L. J., "Description of Auxiliary Codes Used in the Preparation of Data for the GGC-3 Code ", GA-7158 ('67)
- 37) Koppel J. U., Triplett J. R., Naliboff Y. D., "A Unified Code for thermal Neutron Scattering ", GA-7147 (Rev.) ('67)
- オリジナルな GASKET は本文で説明してある 5 つのモードのうち 1, 3, 5 のモードに対する計算しかできない。全てのモードが扱える GASKET/II は未だ原研には入っていないが, (38) の GASKET/J は全てのモードが扱えるようになっている。
- 38) 中原康明, 綾尾慎治, "GASKET/J: 増訂 GASKET コード", JAERI-memo 3514 ('69) (未公開)
- 39) Honeck H. C., Naliboff Y. D., "Integral Neutron Thermalization" Appendix E, GA-6824 ('65)
- 角谷浩亨, 大竹巖, "散乱核計算コード (FLANGE) のコードマニュアル" JAERI-memo 3416 ('69) (未公開)
- 40) Honeck H. C., Finch D. R., "FLANGE II: A Code to Process Thermal Neutron Data from An ENDF/B Tape " DP-1278 (ENDE-152) ('71)
- 41) Bell J., "SUMMIT: An IBM-7090 Program for the Computation of Crystalline Scattering Kernels ", GA-2492 ('62)
- 42) 飯島俊吾, 鴫沢正道, "非等方結晶に対する模型のコードマニュアル" JAERI-1087 ('65)

このコードはSUMMITコードをIBM7090用に改良整備したものであるが、IBM7044用に整備する時、筒井恒夫と筆者によって大改造が行なわれ、OVERLAY構造を持つ現在の型になった。その後FACOM 230/60への変換の際THERMOS-MUG用の散乱核も計算できるように堀上邦彦により改良が加えられた。

- 43) 角谷浩亨, "熱中性子散乱核計算コード: THRUSHコードマニュアル" JAERI-memo 4211 ('70)
- 44) Nakahara Y., Kadotani H., "A Computational Method of Thermal Neutron Scattering Kernels for High Temperature Crystals", JAERI-1220 ('72)
- 45) Naliboff Y. D., Koppel J. U., "Coherent Elastic Scattering of Neutrons by Hexagonal Lattices", GA-6026 ('64)
- 46) 飯島俊吾, 鴫沢正道, 西島宏司, 八十川勝, "UNCLE-TOM: 多結晶による熱中性子弾性散乱断面積計算コード" ('64) (未公開)
- このコードはシグマ委員会の作業の一環として、IBM 7090用に作成されたが、後でIBM 7044用に整備する時、筆者と鈴木友雄により1部改造が行なわれ、現在のOVERLAYの形になった。FACOM 230/60への整備は筒井恒夫によって行なわれた。
- 中原康明, 鈴木友雄, "Supplement to UNCLE TOM Code Manual" ('65) (未発表)
- 47) Parks D. E., "The Calculation of Thermal Neutron Scattering Kernels in Graphite", GA-2438 ('61)
- 48) 伊勢武治, 堀上邦彦, "熱群炉定数コード THERMOS-MUG", JAERI-memo 4394 ('71)
- 49) Takahashi H., Nucl. Sci. Eng., **37**, 198 ('69)
- 50) Conn R., Nucl. Sci. Eng., **40**, 17 ('70)
- 51) Nakahara Y., in "Evaluation of Thermal Neutron Scattering Cross Sections for Reactor Moderators", edited by Thermalization Group of Japanese Nuclear Data Committee, JAERI-1181 ('69)
- 52) 中原康明, 未公開
- 53) 中原康明, 未公開。この散乱核セットは原研動管室熱中性子炉設計班の依頼で作成したものである。
- 54) Adir J., Lathrop K. D., "Theory of Methods Used in the GGC-4 Multigroup Cross Section Code", GA-9021 ('68) [(36)も参照のこと]
- GGC-4データ・ライブラリーは原研がANLから入手したが、UNIVACのバイナリー・モードでテープに収納されているので、他の機種ではモード変換をしないと使用できない。CDC-6600へは変換済みであるが、FACOM230/60へは未だ変換されていない。印刷されたデータのリストは核設計に保管されている。テープは計算センターに保管されている。

- 55) Haywood B. C., Sinclair R. N., " A Compilation of the Scattering Law for Graphite , Beryllium and Beryllium Oxide at 22 °C , AERE-R 4732 ('64)
- 56) Wittemore W., " Neutron Scattering by Reactor Grade Graphite " GA-8284 ('67) (この文献は原研には入っていない)
- 57) Page D. I., " Scattering Law $S(\alpha, \beta)$ - Values for Graphite at 1300 °K and 1800 °K ", AERE-R 5574 ('67)
- 58) Eremeev I. P., Mostovoi B. I., Cadikov I. P., Ceverov M. H., Chernyshov A. A., " Neutron Thermalization and Spectra ", 1, 343, IAEA ('68)
- 59) Carvalho F., " Eine Untersuchung der unelastischen Streuung langsamer Neutronen an Graphite ", KFK Inner report No.50 ('67) (unpublished)
- 60) Wilson J. V., " Lattice Vibration Frequency Spectrum of Graphite " ORNL-P-585 ('64)
- 61) Takahashi H., Presented by Iijima S. in JAERI-1181 ('69)
- 62) Walton R. B., reported by Neil J. M., Bardes R., Beyster J. R., Young J. A., " Graphite Interface Studies ", GA-6753 ('65)
- 63) Hughes D. J., Schwartz R. B., " Neutron Cross Sections ", BNL-325 (2nd edition) ('58)
- 64) Antal J. J., Weiss R. J., Dienes G. J., Phys. Rev., 99, 1081 ('55)
- 65) Seitz F., Turnbull D., eds., " Solid State Physics ", Academic Press
- 66) Maradudin A. A., Montrol W. A., Weiss G. H., " Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation " Academic Press ('63)
- 67) Choquard P., " The Anharmonic Crystal ", W.A. Benjamin , Inc. ('67)
- 68) Sjölander A., Ark. Fys., 14, 315 ('58)
- 69) Turchin V. F., " Slow Neutrons ", Israel Program for Scientific Translations , Jerusalem ('65)
- 70) Gurevich I. I., Tarasov L. V., " Physics of Low Energy Neutrons " (in Russian), HAYKA ('65) (英訳本あり)
- 71) Marshall W., Lovesey S. W., " Theory of Thermal Neutron Scattering ", Oxford ('71)
- 72) Finch D. R., 私信。Finch は軽水について筆者の公式と4点ラグランジュ内挿法の比較をしている。この2つの公式によって求めた散乱則の値から4群の $\sigma_s(E_0)$ に縮約した値を比較しているが、その結果をみると、エネルギーの高い群(1, 2群)では両者の差はほとんどないが、エネルギーの低い方の群(3, 4群)では筆者の公式では過少評価。

- 55) Haywood B. C., Sinclair R. N., " A Compilation of the Scattering Law for Graphite , Beryllium and Beryllium Oxide at 22 °C , AERE-R 4732 ('64)
- 56) Wittemore W., " Neutron Scattering by Reactor Grade Graphite " GA-8284 ('67) (この文献は原研には入っていない)
- 57) Page D. I., " Scattering Law $S(\alpha, \beta)$ - Values for Graphite at 1300 °K and 1800 °K ", AERE-R 5574 ('67)
- 58) Eremeev I. P., Mostovoi B. I., Cadikov I. P., Ceverov M. H., Chernyshov A. A., " Neutron Thermalization and Spectra ", 1, 343, IAEA ('68)
- 59) Carvalho F., " Eine Untersuchung der unelastischen Streuung langsamer Neutronen an Graphite ", KFK Inner report No.50 ('67) (unpublished)
- 60) Wilson J. V., " Lattice Vibration Frequency Spectrum of Graphite " ORNL-P-585 ('64)
- 61) Takahashi H., Presented by Iijima S. in JAERI-1181 ('69)
- 62) Walton R. B., reported by Neil J. M., Bardes R., Beyster J. R., Young J. A., " Graphite Interface Studies ", GA-6753 ('65)
- 63) Hughes D. J., Schwartz R. B., " Neutron Cross Sections ", BNL-325 (2nd edition) ('58)
- 64) Antal J. J., Weiss R. J., Dienes G. J., Phys. Rev., 99, 1081 ('55)
- 65) Seitz F., Turnbull D., eds., " Solid State Physics ". Academic Press
- 66) Maradudin A. A., Montrol W. A., Weiss G. H., " Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation " Academic Press ('63)
- 67) Choquard P., " The Anharmonic Crystal ", W.A. Benjamin, Inc. ('67)
- 68) Sjölander A., Ark. Fys., 14, 315 ('58)
- 69) Turchin V. F., " Slow Neutrons ", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem ('65)
- 70) Gurevich I. I., Tarasov L. V., " Physics of Low Energy Neutrons " (in Russian), HAYKA ('65) (英訳本あり)
- 71) Marshall W., Lovesey S. W., " Theory of Thermal Neutron Scattering ", Oxford ('71)
- 72) Finch D. R., 私信。Finch は軽水について筆者の公式と4点ラグレンジ=内挿法の比較をしている。この2つの公式によって求めた散乱則の値から4群の $\sigma_s(E_0)$ に縮約した値を比較しているが、その結果をみると、エネルギーの高い群(1, 2群)では両者の差はほとんどないが、エネルギーの低い方の群(3, 4群)では筆者の公式では過少評価、

4点ラグランジュ内挿では過大評価となる傾向がみられる。精度は筆者の公式の方がよいようである。

73) Nakahara Y., J. Nucl. Sci. Technol., 9, 743 ('72)

表1. 295°Kの黒鉛の振動数分布 (Young-Koppel⁽⁶⁾)

i, f (ω_i)					
1 1.24530E-01	2 5.03183E-01	3 7.66211E-01	4 1.27066F 00	5 1.91107E 00	6 2.68872F 00
7 3.61885E 00	8 3.14108E 00	9 3.11566E 00	10 3.07500E 00	11 3.22647E 00	12 3.39521E 00
13 3.49179E 00	14 3.68492E 00	15 3.86282E 00	16 4.07121F 00	17 4.37108E 00	18 4.54390E 00
19 4.76245E 00	20 5.05216F 00	21 5.78406E 00	22 7.05472F 00	23 6.43972E 00	24 5.71799E 00
25 5.19447E 00	26 4.72687E 00	27 4.54897E 00	28 4.52356F 00	29 4.57439E 00	30 4.73703E 00
31 5.00641E 00	32 5.59091E 00	33 5.38761E 00	34 4.68621E 00	35 4.37108E 00	36 4.37109E 00
37 4.42191E 00	38 4.54897E 00	39 4.72687E 00	40 5.01149E 00	41 5.40286E 00	42 6.83109E 00
43 8.13225E 00	44 6.91241E 00	45 6.32791E 00	46 5.83488E 00	47 5.67225E 00	48 5.38761E 00
49 5.29105E 00	50 5.30630F 00	51 5.32662E 00	52 5.45878F 00	53 5.74339E 00	54 6.46514E 00
55 6.38381E 00	56 2.78529E 00	57 3.23257E 00	58 3.33931E 00	59 3.83232E 00	60 3.38505E 00
61 4.66588E 00	62 5.03183E 00	63 3.71034E 00	64 2.85645F 00	65 2.80563E 00	66 2.69380E 00
67 2.54132E 00	68 6.81075E 00	69 1.12327E 01	70 1.27066F 01	71 1.03686E 01	72 8.18307E 00
73 7.16655E 00	74 6.59728E 00	75 6.15001E 00	76 5.84505E 00	77 5.64175E 00	78 5.48927F 00
79 5.30630E 00	80 5.15382E 00	81 5.01149E 00	82 4.87935E 00	83 0.	

$\Delta\omega = 0.0025 \text{ eV}$, $\omega_{\text{max}} = 0.2075 \text{ eV}$

表2 295 °K の黒鉛の振動数分布 (Carvalho³¹⁾)

i	1	2	3	4	5	6
f(ω_i)	0.08	0.4	0.7	0.7	0.65	0.7
	7	8	9	10	11	12
	0.78	0.93	0.97	1.1	1.2	1.25
	13	14	15	16	17	18
	1.28	1.37	1.5	1.72	1.73	1.67
	19	20	21	22	23	24
	1.55	1.43	1.32	1.23	1.17	1.1
	25	26	27	28	29	30
	1.05	0.99	0.96	0.93	0.98	1.35
	31	32	33	34	35	36
	2.1	2.2	2.18	2.13	2.05	1.88
	37	38	39	40	41	42
	1.5	1.1	0.7	0.5	0.32	0.15
43	$\Delta\omega=0.005084\text{ eV}$, $\omega_i = i \times \Delta\omega$,					
0.0	$\omega_{\max} = 0.2186\text{ eV}$					

f(ω) の値は規格化されていない。

表3 1800 °K の黒鉛の振動数分布 (Harwell³³⁾)

i	1	2	3	4	5	6
f(ω_i)	0.05	0.15	0.271	0.381	0.471	0.551
	7	8	9	10	11	12
	0.631	0.711	0.791	0.852	0.862	0.862
	13	14	15	16	17	18
	0.832	0.791	0.761	0.701	0.651	0.621
	19	20	21	22	23	24
	0.621	0.671	0.771	0.902	0.982	0.982
	25	26	27	28	29	30
	0.862	0.701	0.571	0.461	0.411	0.381
	31	32	33			
	0.361	0.331	0.0			

$$\Delta\omega=0.007755\text{ eV}, \quad \omega_{\max} = 0.2449\text{ eV}$$

f(ω)の値は規格化されていない。

表4 2619°K の黒鉛の振動数分布 (Wilson⁶⁰)

i	1	2	3	4	5	6
$f(\omega_i)$	0.1	0.5	0.6	0.9	1.3	1.8
	7	8	9	10	11	12
	2.8	2.5	2.4	2.35	2.4	2.55
	13	14	15	16	17	18
	2.6	2.7	2.75	2.85	3.05	3.2
	19	20	21	22	23	24
	3.35	3.55	3.9	4.65	5.15	4.0
	25	26	27	28	29	30
	3.55	3.2	3.0	2.85	2.7	2.68
	31	32	33	34	35	36
	2.65	2.7	2.75	3.2	4.3	3.85
	37	38	39	40	41	42
	3.5	3.45	3.55	3.65	3.85	4.05
	43	44	45	46	47	48
	4.9	5.95	4.75	4.3	4.2	3.9
	49	50	51	52	53	54
	3.8	3.75	3.65	3.45	3.3	3.2
	55	56	57	58	59	60
	3.15	3.2	3.3	3.4	3.45	3.55
	61	62	63	64	65	66
	3.7	3.45	4.0	3.7	1.0	1.2
	67	68	69	70	71	72
	1.5	2.1	2.2	1.95	1.9	1.85
	73	74	75	76	77	78
	1.8	1.78	1.78	1.75	1.75	1.85
	79	80	81	82	83	84
	2.4	6.6	10.2	7.5	5.9	5.3
	85	86	87	88	89	90
	4.8	4.45	4.25	4.1	3.9	3.8
	91	92	93	94	95	
	3.7	3.6	3.5	3.45	0.6	

$\Delta\omega = 0.024 \text{ eV}$, $\omega_{\max} = 0.228 \text{ eV}$

$f(\omega)$ の値は規格化されていない。