

コロイド合金結晶の構造解析と秩序形成過程

愿 山 毅
曾我見 郁 夫
谷 川 正 幸
篠 原 忠 臣

要 旨

コロイド結晶・コロイド合金結晶の構造解析が、マルチビーム Ar レーザー光を用いて、コッセル線回折法で行われた。その結果、コロイド結晶の秩序形成過程において新しく六方最密構造をとる過程が存在することが発見された。また、いくつかのミラー指数のコッセル線の線幅をレーザー光の波長を変えて測定し、線幅の波長依存性を調べることで、ミラー指数に対応する分極率のフーリエ係数が求められ、より精密な構造解析が可能となった。

キーワード: コロイド合金結晶, 六方最密格子, レーザー光回折, コッセル線回折, 動力学効果

The Structure Analyses and Ordering Processes of Colloidal Alloy Crystals

Tsuyoshi YOSHIYAMA
Ikuo SOGAMI
Masayuki TANIGAWA
Tadatomi SHINOHARA

Abstract

The structure analyses of colloidal crystals and colloidal alloy crystals were done by means of Kossel diffraction methods with multi Ar laser beams. The results showed that a stage of hexagonal closed packed structure (hcp) existed in the ordering processes of colloidal alloy crystals.

It was also examined how the line widths of Kossel lines depended on the used laser beam wavelength for some Kossel lines with different Miller indices. From the results of the measurements, Fourier coefficients of the polarizability for the colloidal alloy crystals were determined so that it became

possible to analyze more precise structure of the colloidal alloy crystals.

Key words: Colloidal alloy crystals, Hexagonal closed packed lattice, Laser diffraction, Kossel diffraction, Dynamical effects

1. はじめに

コロイド結晶とは、単分散コロイド粒子が媒質中に周期的に粒径と同程度の一定間隔で規則正しく配列したもので粒子径が数 10nm~数 μ のものがよく用いられる。自然界に存在するコロイド結晶の例としては、宝石としてよく知られているオパールや病的に興味をもたれるタバコモザイクウイルスやトマトブッシスタントウイルスなどがある。

この研究で用いられたコロイド結晶は人工的に合成された単分散ポリスチレンラテックス粒子で作られ、その粒子径(77nm~1000nm)や表面電荷量(0.8~225 $\times 10^4$ e)の異なるコロイド粒子を用いることで、いろいろな構造や性質の異なる単体コロイド結晶を作成することが出来る。また、異種のコロイド粒子を混合することでコロイド合金結晶も作ることができる。なお、いずれの場合も媒質としては純水を用いた。純水中に分散させられたコロイド粒子はその表面電荷(媒質の水との親水性をもたせるためにコロイド粒子の表面に負の電荷をもたせる)を電氣的に中和するために、水中に存在する反対符号の電荷を持つカウンターイオンを引き寄せ、粒子を取り巻くカウンターイオンの雲をもつ。この状況は原子における正の電荷の原子核とそれを取り巻く電子雲の分布と類似のものである。

コロイド結晶を研究する意義としては、原子・分子からなる通常の結晶とコロイド結晶は多くの点で類似性を持ち、コロイド結晶は通常結晶での原子・分子のサイズを数千倍大きくした結晶であるとの見方が正当である面もある。それで、高倍率の倒立型金属光学顕微鏡を用いて、コロイド結晶を直接観察し、構成コロイド粒子の個々の空間的配置や動きを実際に目で見る事ができる。その結果、結晶を構成する原子や分子の熱振動やフォノンの様子、結晶表面や界面での原子の挙動、点欠陥、線欠陥、面欠陥、体欠陥の形態や分布状況とそれらを取り囲む周囲の原子の緩和状況などを直接観察することが出来、通常の結晶でこれらの現象を調べる際の、よいモデル結晶としてコロイド結晶を見做すことができる。また、コロイド結晶では、コロイド粒子の種類やその組み合わせ方、媒質に対するコロイド粒子の体積分率を調整することで、結晶構造や結晶格子定数を意図的に制御することが可能で、研究目的に適合するように試料結晶をつくる事ができる。さらに、コロイド結晶は非常にやわらかい結晶で、コロイド粒子は原子・分子の数千倍のサイズであることからコロイド結晶の弾性定数はヤング率、剛性率とも原子・分子結晶でのその 10^{-10} のオーダーの値を持ち、高圧下での物性など極限状態下での研究が容易に行える特異な結晶でもある。

コロイド結晶では粒子の動きが原子や分子の動きと比べ非常にゆっくりしている。そのため、各々の粒子がランダムにブラウン運動している融液状態から次第次第に秩序が出来始め、いくつかの準安定状態を経て、ついに熱力学的に安定な結晶状態(面心立方結晶または体心立方結晶)に至る秩序形成

過程がレーザー光のコッセル線回折法を用いて追跡できる [1]。

このとき、レーザー光はコロイド結晶によって強く散乱され、その結果、コッセル線回折において強い動力学効果を示す。この効果を解析することで、コロイド結晶での分極率についての情報が得られ、カウンターイオンの分布を含むより精密なコロイド結晶の構造解析が可能となる。

また、いろいろな種類のコロイド粒子の組み合わせで、コロイド準結晶の作成や新しい種類の液晶やフォトニッククリスタルの開発が可能となる。

2. 実験

2.1 試料・実験装置

この実験で用いられたラテックス粒子はX1 (粒径: 77nm, 表面電荷: $0.8 \times 10^4 e$), ss32 (粒径: 156nm, 表面電荷: $15 \times 10^4 e$), N200 (粒径: 220nm, 表面電荷: $30 \times 10^4 e$) と名づけられるもので、いずれも人工的に合成された球形の単分散ポリスチレンラテックスである。それらを適当な粒子数比で混合してコロイド合金結晶を作成し、これを研究試料として用いた。N200 と X1 粒子の混合状態での状況を示す透過電子顕微鏡像を図1に示す。

コロイド粒子が周期的に配列しコロイド結晶を形成すると太陽光や室内灯の白色光を波長別にブラッグ反射して彩虹色(irridescence)を放つ。これが、コロイド結晶が出来たかどうかを識別する最も簡単な方法であり、オパールが種々の色合いで輝く理由でもある。彩虹色を示すコロイド結晶試料を図2に示す。この場合、試料はサイズが幅10mm×高さ45mm×厚み1mmの透明石英光学セル内に入れている。

この状態にある試料を倒立型金属光学顕微鏡で観察すると周期的に規則正しくコロイド粒子が水中で配列している状況を直接観察することが出来る。コロイド結晶の光学顕微鏡像を図3に示す。コロイド結晶をレーザー光コッセル線回折法で調べるための実験装置が図4である。用いた光源

• N200+X-1 粒径比(3:1)

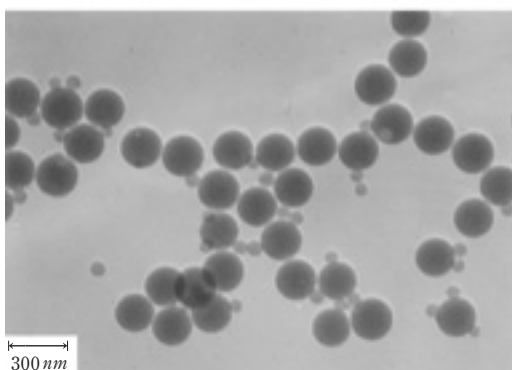


図1 N200+X1 コロイド粒子の透過電子顕微鏡像(乾燥状態での)



図2 水中でコロイド粒子が周期的に配列し、コロイド結晶を作ると彩虹色を呈する

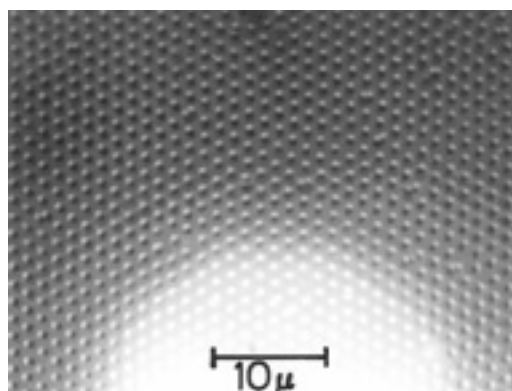


図3 コロイド結晶の高倍率光学顕微鏡像

はマルチビーム Ar レーザー発生器で、波長 $\lambda = 457, 476, 488, 496, 514\text{nm}$ の 5 色のレーザー光を発生する。これを回折格子を用いた分光器により分光し、同一のコロイド結晶粒から各波長でのコッセル線パターンを、通常は、試料結晶から反射してくる光を用いて写真撮影する。これによりコッセル線の波長依存を調べることができ、同時にコロイド結晶の精密な構造決定が可能となる。

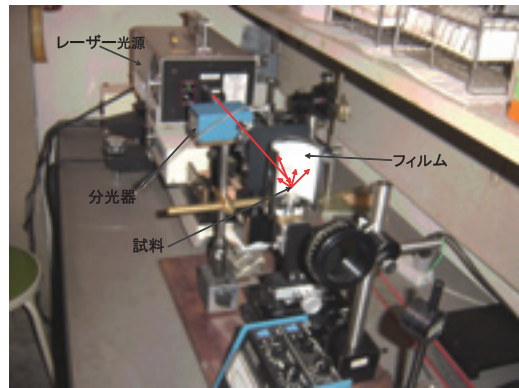


図4 コッセル線パターンを撮影するためのレーザー光回折実験装置

2.2 コッセル線回折

1) コッセル線回折の特徴；通常の回折実験にお

いては入射波は入射方向のそろった平面波と見做しうる波が用いられる。これはその結果の解析が容易であり、用いる波が電子波でも X 線や光(可視光)であっても同様である。この平面波の回折については、その理論は光学での回折の問題として長い伝統があり、非常に詳しく研究されている [2]。

一方、雲母による電子線の回折を研究していた菊池がその過程で発見した所謂 Kikuchi 線 [3] やコッセル等 [4] による銅の単結晶に電子線を入射し、そのとき発生する銅の特性 X 線の銅単結晶による回折の結果であるコッセル線は、いずれも点光源から発する発散光線(球面波)の回折現象であり、波の種類は異なるが出現機構の類似性から K-K 線(菊池-コッセル線)と総称されている。この場合、結果の正確な解析は、平面波入射の場合と比べ、理論的にも非常に難しい問題であり、今後の研究の発展を待たなければならないが、現状においても回折線の出現角度や相互の位置関係などの幾何学的に正確な解析は可能であり [5]、回折線の強度や幅についてもラウエによる相反定理 [6] を用いることで、かなりの程度解析することができる。

コロイド結晶の構造の解析にあたって静止した単結晶試料に単色のレーザー光を入射し、できるだけ多くのいろいろな指数の回折線を得て、(これは、コロイド結晶は非常にやわらかで入射ビームに対して試料容器を傾けたり、激しく動かしたりはできないため)一度の測定で多数の逆格子に関する情報が得ることが望まれるが、そのためには単色発散光線の単結晶での回折(コッセル線回折)を利用することが最適で、試料は固定して動かない状態で、コロイド結晶の格子定数について高精度測定が可能である [7]。

2) コッセル線回折の原理；コッセル線解析の幾何学的原理が実空間と逆空間について図5に示されている。まず、発散点光源に原点を選んで、試料単結晶の逆格子を考える。次に、この逆格子原点を中心として半径 $\frac{2}{\lambda/n}$ の球(制限球)を描く。

ここで n は試料結晶の屈折率である。

逆格子原点から各逆格子点 h, k, l に至る逆格子ベクトル g_{hkl} で、この制限球内に位置するものにつ

いて、これらの逆格子ベクトルの指し示す逆格子点を通り、逆格子ベクトル g_{hkl} に直交する平面(逆格子ベクトルが表す (h,k,l) 格子面)を描くと、この平面は制限球を円形の切り口で切る。この円形切り口と逆格子原点を結んで出来る円錐を (h, k, l) コッセル円錐と呼ぶ。ゆえにこのコッセル円錐の中心線の向きは逆格子ベクトル g_{hkl} の向きと一致する。

逆格子原点にある点光源から発する発散光線のうち、コッセル円錐の母線に沿って進む光線はこの逆格子ベクトルが表す結晶格子面によって強くブラッグ反射される。何故なら、 $g_{hkl}=1/d_{hkl}$ であり、図5の右図から

$$\frac{2n}{\lambda} \cos\mu = \frac{2n}{\lambda} \sin\theta = g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

$$\therefore 2d_{hkl}\sin\theta = \frac{\lambda}{n}$$

その結果、母線に沿って進む光線はこの格子面で強く反射され、この格子面を透過する光線の強度は他の方向に進む光線の強度と比較して相対的に弱くなる。そのため、フィルム上でコッセル円錐に沿って光が弱い線(黒線)が記録される。

まず、フィルム上の各コッセル円錐についてその開き角 μ を測定し、このコッセル円錐を与える

菊池・コッセル線出現原理

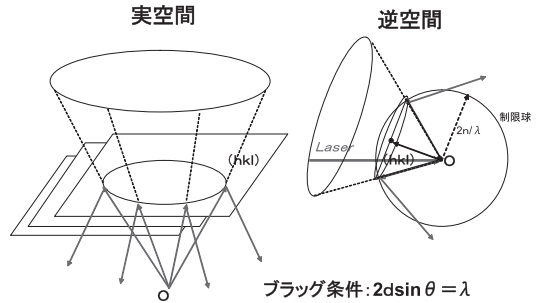
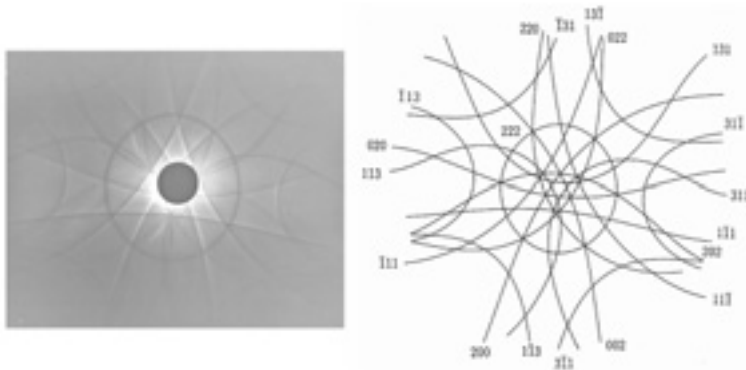


図5 コッセル線原理図

簡単な菊池・コッセル線回折パターン



・指数がすべて偶数or奇数 ⇒ 面心立方構造

図6 面心立方結晶のコッセル線パターンと指数付け

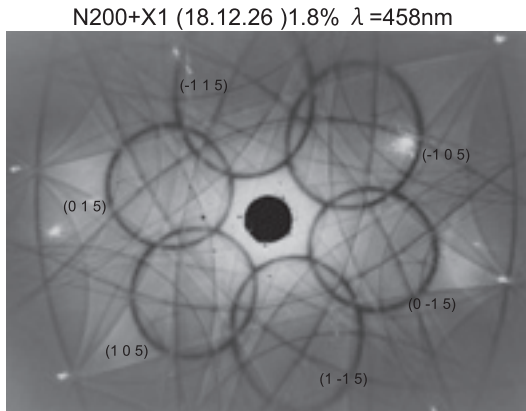


図7 六回対称コッセル線パターン ($\lambda=458\text{nm}$; 入射方向: [001])

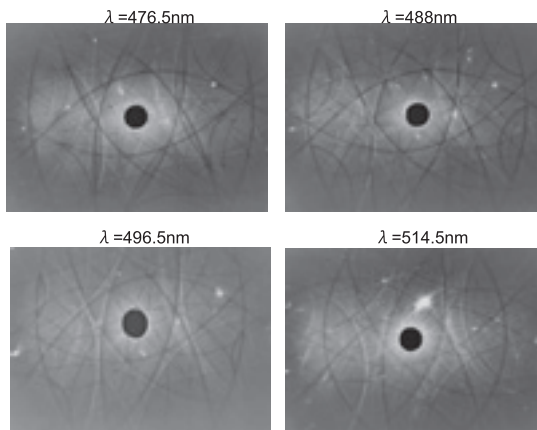


図8 六回対称コッセルパターンの波長依存性

六方最密構造(HCP)

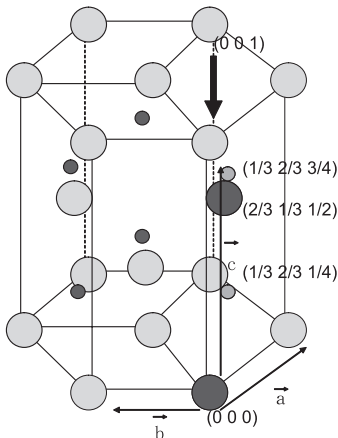


図9 コロイド合金結晶での小粒子 X1 の単位胞内位置

格子面の面間隔 $dhkl$ を決定する。次に、コッセル円錐の相対的な配置(逆格子ベクトルの向き)を考慮して各コッセル線に指数を付ける。その結果と消滅則から、試料コロイド結晶の結晶構造と格子定数を正確に求める。面心立方構造のコッセル線パターンに対する解析結果の一例を図6に示す。

3. 結果

3.1 1) 六方最密構造コッセル線パターン

(N200+X1) 1.8% 合金試料についてのコッセル線パターンの解析で、六方格子の [001] 方向から見たコッセル線パターンが観測された。パターンは正確に6回対称パターンであり、各波長でのパターンの模様はコンピューターシミュレーション [8] で予想される六方格子のコッセル線パターンと完全に一致した。

その結果は、このコロイド合金結晶の構造は格子定数が $a=b=441\text{nm}$, $c=931\text{nm}$ の六方格子であり、各コッセル線に対してそのミラー指数 (h, k, l) を決定することができる。その一例が図7に示されている。

これからこの結晶の構造は最密六方格子であることが確認できる。

用いるレーザー光の波長が $\lambda=458\text{nm} \rightarrow 514\text{nm}$ へと長くなるにつれ、制限球の半径は小さくなるので観測されるコッセル線パターンもそれに応じて縮小し、出現するコッセル線の数も減少する。この様子が図8に示されている。このような同一結晶粒からの一連の回折パターンは結晶の方位の決定やそれぞれのコッセル線の指数付けを容易にすると共に各指数のコッセル線の波長変化に伴う強度変化を調べることができる。

2) コッセル線強度と構造因子

以上の結果から散乱能の大きな N200 コロイド粒子の配置は決定されたが、まだ、散乱能の小さい X1 コロイド粒子の存在位置が未定である。そこで、粒子の詰まり方の検討から最もありそうな位置として大きな N200 粒子の隙間に小さな X1 粒子が入り込むという図 9 に示すような構造モデルを仮定し、このモデルに基づいて構造因子を計算し強度の強弱を求める。この計算結果と観測結果を比べてモデルの正当性を検討する。

このモデルに基づいて構造因子

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \text{を計算すると}$$

$$\begin{array}{lll} l = 4m' & h - k = 3m & |F|^2 = 4f_1^2 + 8f_1f_2 + 4f_2^2 \\ & h - k = 3m \pm 1 & |F|^2 = f_1^2 - 4f_1f_2 + 4f_2^2 \\ l = 4m' \pm 2 & h - k = 3m & |F|^2 = 4f_1^2 - 8f_1f_2 + 4f_2^2 \\ & h - k = 3m \pm 1 & |F|^2 = f_1^2 - 4f_1f_2 + 4f_2^2 \\ l = 4m' \pm 1 & h - k = 3m & |F|^2 = 0 \\ & h - k = 3m \pm 1 & |F|^2 = 3f_1^2 \end{array}$$

ここで、 f_1 と f_2 は大きい粒子 (N200) と小さい粒子 (X1) の粒子散乱因子である。計算された回折強度と観測された強度との比較・対応が表 1 に示される。定性的な比較であるが、この結晶構造モデルは観測結果とよい一致を示す。

3.2 コッセル線幅

結晶構造の骨組みはこれで決定されたが、より精密な構造解析のためには、コロイド粒子の配置位置の他に粒子を取り巻くカウンターイオンの分布の状況についても調べる必要がある。

このためコロイド結晶での分極率 $\phi(r)$ の単位胞内での変化の様子を正確に決定する必要がある。そのためには、コッセル線の相対的な配置やコッセル円錐の開き具合といった幾何学的な要因に起因する効果のほかに、コッセル線の線幅や微細構造、それにコッセル線交差点でのギャップなどの動力学効果を詳しく調べることが必要である。今回はコッセル線幅に注目し、レーザー光波長の変化に伴う線幅の変化を測定した。この場合、コッセル円錐が観測にかかり始めた状況、すなわち、コッセル円錐の半頂角 $\mu \approx 0$ (ブラッグ角 $\theta \approx \pi/2$) のときそ

N200+X1 (18.12.26) 1.8% $\lambda = 458\text{nm}$

強		中	弱
(0 0 4)	(1 -1 3)	(1 -1 2)	(1 -1 4)
(1 -1 5)	(-1 0 3)	(-1 0 2)	(0 -1 4)
(0 -1 5)	(-1 1 3)	(-1 1 2)	(-1 0 4)
(-1 0 5)	(0 1 3)	(0 1 2)	(-1 1 4)
(-1 1 5)	(1 0 3)	(1 0 2)	(0 1 4)
(0 1 5)	(0 -1 3)	(0 -1 2)	(1 0 4)
(1 0 5)			

表 1 計算された回折強度と観測された強度との比較・対応

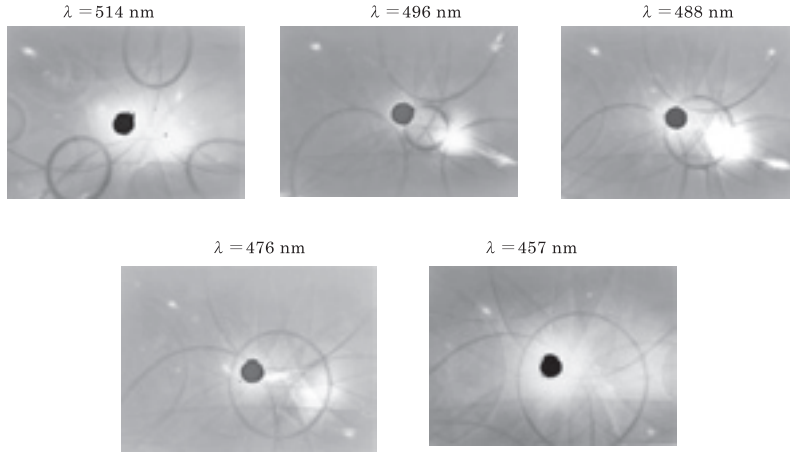


図10 コッセル線幅の波長依存 : 試料 ss32+X1 0.64%

の線幅は広く、波長が短くなるにつれ次第に細く、シャープな線へと変化する。この変化の割合は大きいので測定が最も容易である。ss32+X1 0.64% コロイド合金結晶試料について、この状況の一例を図10に示す。

分極率 $\phi(r)$ をフーリエ級数展開して

$$\phi(r) = \sum_h \phi_h e^{2\pi i h r} = \sum_h |\phi_h| e^{2\pi i (h r + \delta)} \quad (1)$$

と書けるが、この展開係数 $|\phi_h|$ が動力学効果を解析することで決定することが出来る。ここで、 ϕ_h は ϕ_{hkl} を表し、 δ は ϕ_h の位相角を意味する。

回折の動力学理論については、古くは、波動光学において金属コロイド粒子による回折を厳密に取り扱った Mie の理論 [9] があるが、その後、X 線(電磁波)や電子線(物質波)の回折について Ewald [10], Laue [11] や Bethe [12] によって基礎が築かれ、今日まで種々の点で改良・発展させられている。

これらの中で最もよく用いられている Laue の理論を参考にして、回折線の線幅の表式を求めるとき、この動力学回折理論では反射面を表す逆格子ベクトルと結晶表面の法線との相対的な位置関係で Laue case と Bragg case に場合分けして回折を考える必要がある。今回取り扱う出現し始めのコッセル線では Bragg case に対応する回折であり、その線半値幅表式は

$$\text{線半値幅表式: } \Delta \alpha_h = \sqrt{\frac{|\cos \theta_2|}{\cos \theta_1}} \frac{3\sqrt{2} |\phi_h|}{2 \sin^2 2\theta}; \text{Bragg case} \quad (2)$$

のようになる。ここで、図11で示すように、 θ はブラッグ角、 θ_1 は (h, k, l) 反射面への入射光線が結晶表面となす角を表し、 θ_2 は (h, k, l) 面からの反射光線が結晶表面となす角を表す。

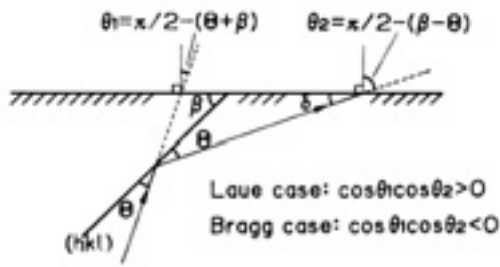
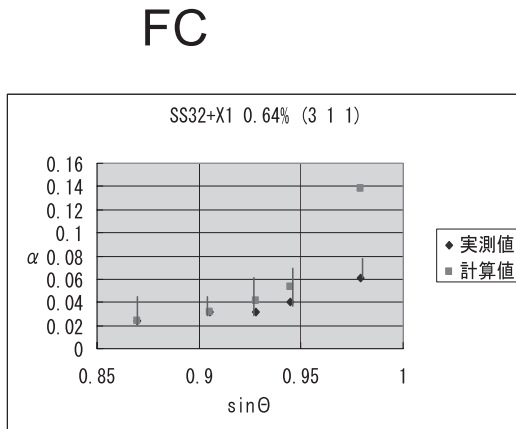


図11 Bragg Case, Laue Case の場合分け

このように反射面のミラー指数が決まり面間隔 d_{hkl} が求められ、結晶表面に対する反射面の傾きが分かると θ_1, θ_2 も定まるので実測曲線に最もよく一致するように $|\phi_h|$ を決定する。

この測定結果から算出される分極率の $|\phi_{311}|$ の値は 0.0117 であり、他の指数についても同様な測定を行って表 2 に示すような結果を得た。



グラフ 1 コッセル線幅の波長依存性を示すグラフ：■(赤)：理論，◆(青)：測定

上式から分かるように、反射格子面と入射線のなすブラッグ角 θ が 90° に近いとき、線幅は非常に広がる。図 10 で示す一連のコッセルパターンで、変化の大きな (3, 1, 1) 指数のコッセル線についてその線幅を波長の関数として測定した結果がグラフ 1 に示されている。

グラフの横軸は $\sin\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$ なので波長 λ に比例する。

FCC

SS32+X1 0.46%
SS32+X1 0.64%
SS32 0.7%
SS32+X1 0.64%

(h,k,l)

(1,3,3)

 $|\Phi|=0.0063$

(2,2,2)

 $|\Phi|=0.0061$

(1,3,1)

 $|\Phi|=0.0070$

(3,1,1)

 $|\Phi|=0.0117$

(2,2,0)

 $|\Phi|=0.007$

(2,0,0)

 $|\Phi|=0.012$

(1,1,1)

 $|\Phi|=0.02$ **BCC**

SS32 0.6%

(-1,3,0)

 $|\Phi|=0.0053$ **HCP**

N200+X1 2.25%

(1,0,3)

 $|\Phi|=0.0199$

(1,1,2)

 $|\Phi|=0.0216$ 表 2 コロイド結晶でのいろいろな $|\phi_h|$ の値

なお、カッコで示されている低次の指数に対応する $|\phi_{111}|$, $|\phi_{200}|$, $|\phi_{220}|$ の値はコッセル線の交差点に現れるギャップの幅の測定から以前に決定された値である [11]。

4. 考察・議論：

今までに各種のコロイド結晶についての秩序形成過程の研究から次のような多様な段階を経て次第に秩序度を増し、結晶の構造を完成させてゆくことが分かっている。

コロイド粒子がランダムにブラウン運動している融液状態 → 薄板の 2 次元の六方最密構造 → ランダム層状構造 → 一方向にすべりの自由度をもつ層状構造 → 乱れた積み重なり構造 → 長周期積み重なり構造 → (六方最密構造) → 面心双晶構造 → 面心立方構造； → 体心双晶構造 → 体心立方構造のようなシリーズである。

今回の研究において新たにコロイド結晶が最密六方構造をとる過程が見出された。このシリーズにおいての六方最密構造は出現位置として長周期積み重なり構造に続くものと考えるのが最も妥当であろう。この秩序形成過程で、その存在が予想されながら、六方最密構造は長らく観測されなかった。この理由としては、この構造は他の試料では出現してもすぐに次の面心双晶構造に移って行くと考えられ、今回の N200+X1 合金結晶ではその構造転移が X1 小粒子の存在のため、ゆっくりと移行してゆくからと考えている。

また、この六方最密構造では球状の粒子が最密に互にくっついて詰まっている。N200+X1 合金結晶では、その格子定数が $a=b=441\text{nm}$ であったが、これは大きいコロイド粒子 N200 の粒子の直径 220nm に対して 2 倍大きい。それゆえコロイド結晶状態では水中の N200 粒子はカウンターイオンをも含めて実効的には 2 倍の 441nm の粒子径を有する粒子として振舞うと考えられ、粒子を取り囲むカウンターイオンの雲の厚みは 220nm となる。

この 441nm の大きな粒子が最密に詰め合わされて配列しているとき、体積占有率は 0.74 で、この隙間の空間に小さな X1 粒子が、そのカウンターイオンの雲を含めて、粒子径 77nm の 2 倍の 154nm の粒子径をもっても、入り込むことは可能である。

同一のコロイド結晶粒についていくつかの異なる波長でそのコッセル線パターンを調べることが次のような利点がある。コロイド合金結晶の構造をコッセル線回折法で調べる場合、結晶粒の方位がいろいろと変化する。そのためコッセル線パターンは簡単な対称性を示さないことも多い。それで解析に際して、同一結晶粒からのレーザー波長が異なる一連の回折パターンを得ることはコッセル線に正しく指数付けする作業を容易にする。そして格子定数の決定精度も高くなり、より信頼性の高い数値が決定できる。また、コッセル線幅の測定も、その変化が大きい出現し始めの線幅の広いコッセル線から測定ができる。

波長依存と線幅の解析；コッセル線の線半値幅 $\Delta\alpha_h$ は動力学効果として、分極率 ϕ のフーリエ展開係数 $|\phi_h|$ に比例する。コッセル線幅はブラッグ角 θ が 90° 近くの出現し始めの段階で変化の割合が大きく、精密な測定が容易である。このような状況のいろいろなミラー指数 (h, k, l) のコッセル線を選んで測定することで、いろいろな値を正確に決定することができ、分極率 ϕ がより正確に決定することができる。

ここで ϕ_h の位相角 δ をどのように決定するかという問題があるが、コロイド結晶のように簡単で対称中心をもつ高い対称性の構造では、位相角 δ は 0 か π に限られるので、独立であるいろいろな値を決定することで、カウンターイオンの分布をも含む定量的で正確な構造解析が可能になる。

5. まとめ

- 1) コロイド結晶の秩序形成過程において六方最密構造をとる段階が存在することが、はじめて確認された。
- 2) コッセル線の線幅のレーザー光の波長依存性を調べることでコロイド結晶の分極率を正確に評価

する方法が確立され、コロイド粒子とそれを取り巻くカウンターイオンの分布状況が明らかになり、より正確な結晶構造解析ができるようになった。

6. 謝 辞

コッセル線パターンの解析において Dr. Steffen Weber が提供しておられる計算プログラムを参考にさせていただきました。また、京都産業大学理学部物理学科の卒業生である山田尚史さんが作られた解析プログラムを利用させていただきました。両氏に深く感謝いたします。

7. 参考文献

- 1) I. S. Sogami and T. Yoshiyama, Phase Transition, Vol.21 171 (1990)
- 2) M. Born & E. Wolf : "Principle of Optics" Pergamon Press (1964)
- 3) Kikuchi, S : Proc. Jap. Acad. Sci. 4, 271, 275, 354, 475 (1928)
- 4) Kossel, W., V. Loeck, and H. Voges : Z. f. Phys. 94, 139 (1935)
- 5) Lonsdale, K : Phil. Trans. Roy. Soc. London, 240, 219 (1947)
- 6) James, R. W. : "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays" G. Bell and Sons LTD (1967)
- 7) T. Yoshiyama, Polymer, vol.27, 827 (1986)
- 8) S. Weber, Ch. Schetelich and V. Geist, Cryst. Res. Technol., 29, 5, 727 (1994)
- 9) G. Mie, Ann.d. Physik. (4)25, 377 (1908)
- 10) Ewald, P. P., Ann. Physik 49, 1 (1916)
- 11) Laue, M. von, Ann. Phys. Lpz. 23, 705 (1935)
- 12) Bethe, H. A., Ann. Physik 87, 55 (1928)
- 13) T. Yoshiyama, "Ordering and Organisation in Ionic Solutions" ed. By N. Ise and I. Sogami World Sci. (1988) 460-469