

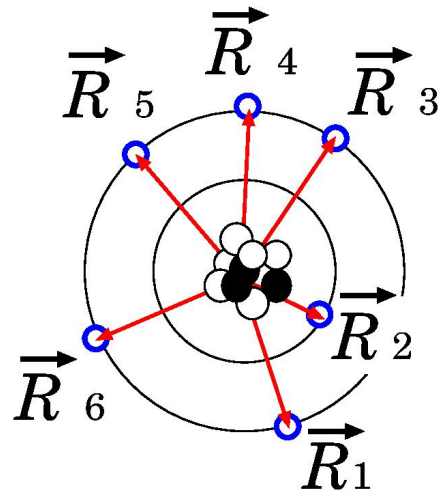
復習

原子散乱因子 f

散乱ベクトル \vec{K} の関数であるが、

$$|\vec{K}| = \frac{\sin \theta}{\lambda} \text{ の関数として扱う方が便利。}$$

(つまり入射角 (=反射角) θ の関数となる)



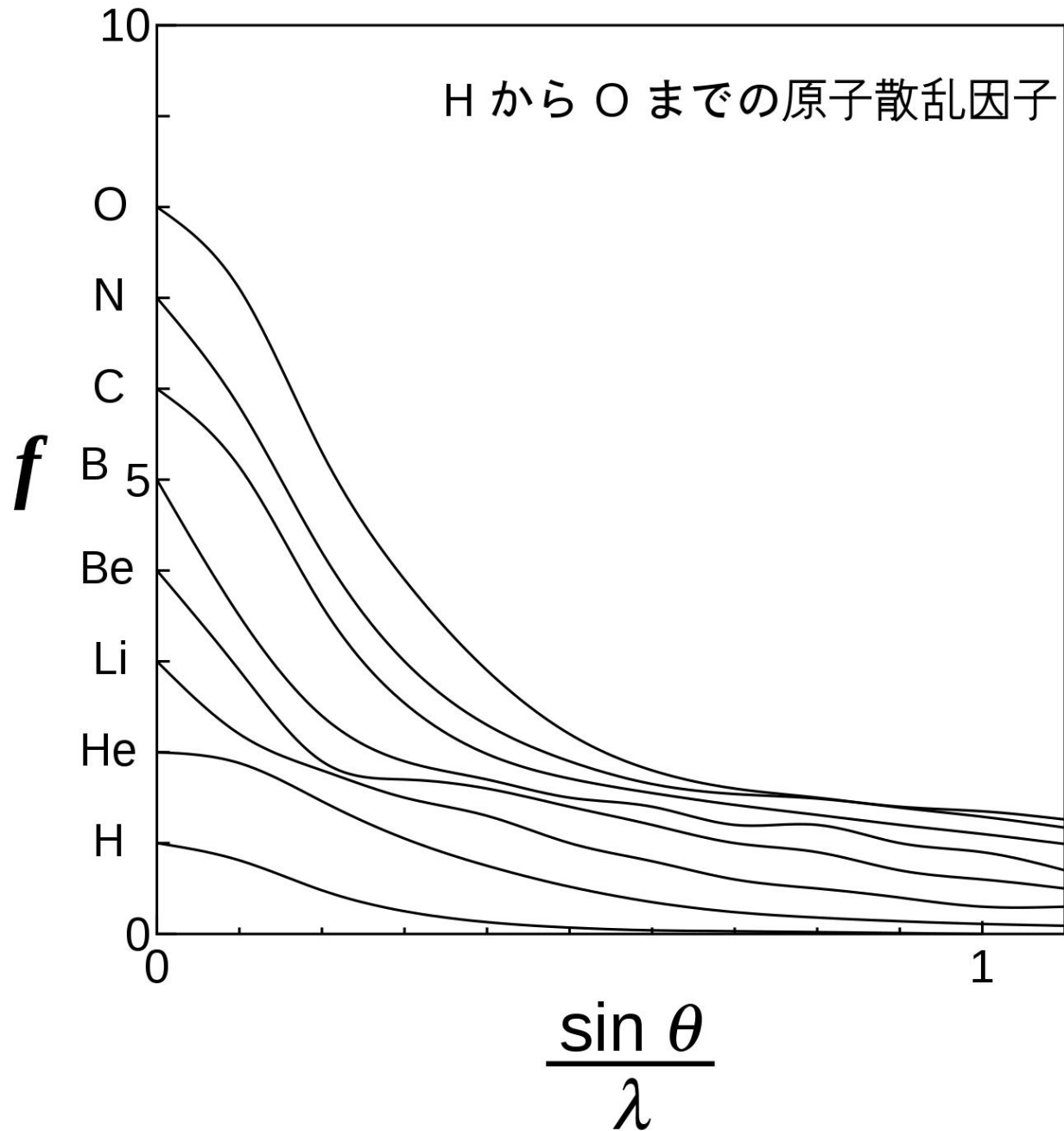
ひとつの原子の中では電子同士による干渉はないのか？ → 答：これは考えなくてよい。

高速で動いているため、平均的な位置しか判らない。すなわち電子雲としてとらえることができるのみである。

月の満ち欠けのように、 θ が大きくなると散乱強度(明るさ)は小さくなる

復習

各種原子・イオンの原子散乱因子



カリティ著、松村源太郎訳
「X線回折要論」アグネ
付録12の数値を用いて計算

スライド12 の課題 略解

散乱ベクトルがゼロ(つまり入射波と同じ方向に散乱される)の場合、原子散乱因子の振幅は原子番号に比例することを示せ。

$\vec{K} = \vec{0}$ であれば、原子散乱因子は

$$\sum_{j=1}^n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_j} = \sum_{j=1}^n 1 = n$$

n は電子の数だから、原子番号に等しい

単位格子からの散乱波の合計 F

結晶構造因子(または単に「構造因子」)

「散乱振幅」とも言ふ

ひとつの原子の中の電子とは異なり、原子核の回りにある電子の位置は(大体ではあるが)決まっているので異なる原子からの散乱波は干渉する。

位置関係から生じる位相因子は、電子の位置のシフトで生じたものと全く同じ考え方で導出される。すなわち、

散乱源が \vec{R}_1 だけずれた時の波の式

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_1}$$

の考え方をそのまま使うことができる。

単位格子からの散乱波の合計 F_{cell}

単位格子中にある j 番目の原子の原子散乱因子を f_j 、
格子点から見た原子の位置ベクトルを r_j とすると、散乱波の合計は、

$$F_{\text{cell}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}$$

j 番目の原子の格子座標を (u_j, v_j, w_j) とすると
原子の実際の座標は $\vec{r}_j = u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}$

$$\psi = e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \text{ の流儀で波を定義した場合は、 } F_{\text{cell}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}$$

単位格子が a 軸、 b 軸、 c 軸方向にそれぞれ N_a 、 N_b 、 N_c 個並んだ結晶からの散乱波の合計

$$F = F_{\text{cell}} \sum_l^{N_a} \sum_m^{N_b} \sum_n^{N_c} e^{-i\vec{K} \cdot (l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c})}$$

$$= F_{\text{cell}} \left(\sum_l^{N_a} e^{-il\vec{K} \cdot \vec{a}} \right) \left(\sum_m^{N_b} e^{-im\vec{K} \cdot \vec{b}} \right) \left(\sum_n^{N_c} e^{-in\vec{K} \cdot \vec{c}} \right)$$


Text p.57

$$F = F_{\text{cell}} \cdot L_1 L_2 L_3 \quad L = L_1 L_2 L_3 \quad \text{Laue 関数}$$

波の強度は 振幅の二乗に比例する。

$$|F|^2 = F_{\text{cell}}^* F_{\text{cell}} \times L_1^* L_1 \cdot L_2^* L_2 \cdot L_3^* L_3$$

ここで、 $L_1^* L_1 = \left(\frac{\sin(N'_a \theta_a)}{\sin(\theta_a)} \right)^2$ L_2 、 L_3 も同様
Text p.57~58

オイラーの式を用いて変形した結果 

波の強度がゼロにならないためには、 θ_a が 2π の整数倍
 θ_b 、 θ_c についても同様

$$\vec{K} \cdot \vec{a} \quad , \quad \vec{K} \cdot \vec{b} \quad , \quad \vec{K} \cdot \vec{c}$$

の全てが、 2π の整数倍

逆格子の基本ベクトル

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}, \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}$$

Text p.59

逆格子ともとの格子の基本ベクトルの関係

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 2\pi \\ \vec{a} \cdot \vec{b}^* &= \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0 \end{aligned}$$

逆格子点 $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ とすると、

回折が起こる条件は、

逆格子点が散乱ベクトルと一致する
である。

Laue の条件と Bragg の条件は同じである

$$\vec{K} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \quad \text{トムソン散乱では } |k_1| = |k_2| = k$$

$$|\vec{k}_2|^2 = |\vec{K} + \vec{k}_1|^2 \quad \therefore \vec{K}^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{k}_1 = 0$$

「 \vec{K} が \vec{G} に一致する」を少し細工して「 $-\vec{G}$ に一致する」とする。

$$\vec{G}^2 = 2\vec{G} \cdot \vec{k}_1 \quad \therefore |\vec{G}| = 2k \sin \theta$$

$$\frac{2\pi}{d} = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \quad \therefore 2d \sin \theta = \lambda$$

散乱ベクトルが逆格子点に一致するとして、改めて書き直す

$$\begin{aligned}
 F_{\text{cell}} &= \sum f_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{R}_j} = \sum f_j e^{-i(h\vec{a}^*+k\vec{b}^*+l\vec{c}^*)\cdot(u_j\vec{a}+v_j\vec{b}+w_j\vec{c})} \\
 &= \sum f_j e^{-2\pi i(hu_j+kv_j+lw_j)}
 \end{aligned}$$

Text p.60

格子点に1個だけ原子が乗った結晶について考える。
原子散乱因子を f_1 とする。

単純格子

$$F = f_1 e^{-2\pi i(0+0+0)} = f_1$$

複合格子における「消滅則」

体心格子 格子点の位置は、
(0,0,0) と (1/2, 1/2, 1/2)

$$F = \sum_{j=1}^2 f_1 e^{-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} = f_1(1 + e^{-\pi i(h+k+l)})$$

$h+k+l$ が奇数なら、 $F=0$ である

面心格子 格子点の位置は、
(0,0,0)、(0, 1/2, 1/2)、(1/2, 0, 1/2)、(1/2, 1/2, 0)

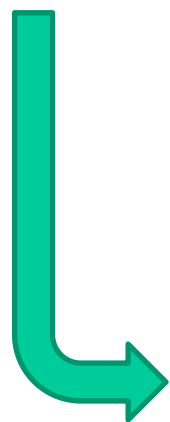
$$\begin{aligned} F &= \sum_{j=1}^4 f_1 e^{-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \\ &= f_1(1 + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+l)} + e^{-\pi i(k+l)}) \end{aligned}$$

h, k, l が奇数のみ or 偶数のみなら値を持つが、
偶数と奇数の混合であれば $F=0$ である。

「粉末X線回折」

F_{Cell} が求められれば、任意の入射角・反射角での散乱強度は $F^* \cdot F$ で計算できる。

結晶粒一つだけでは、Bragg 条件を満たす方向に結晶が向いている確率は低い。

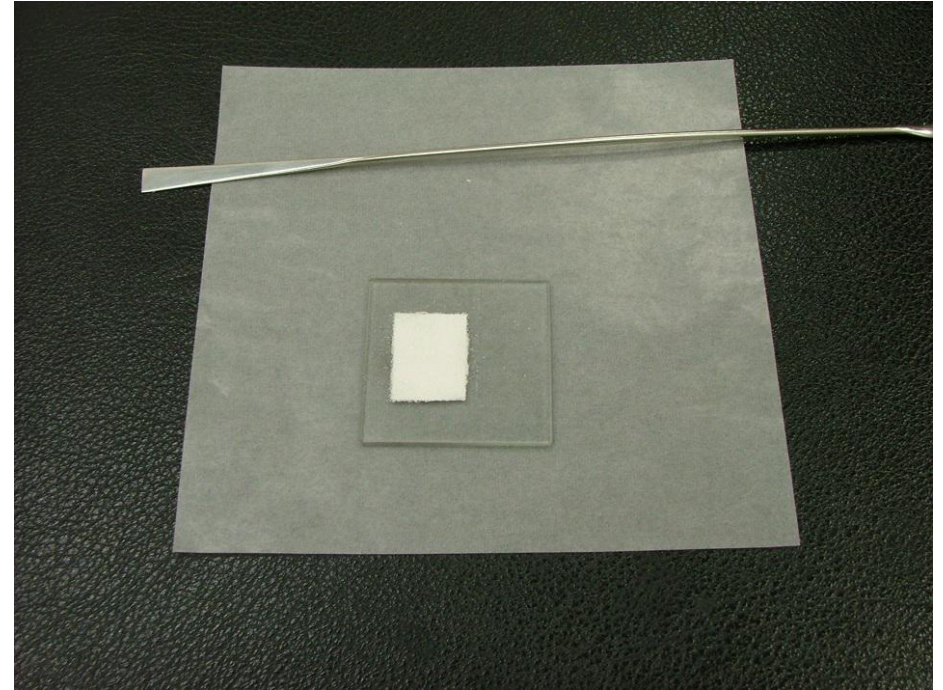
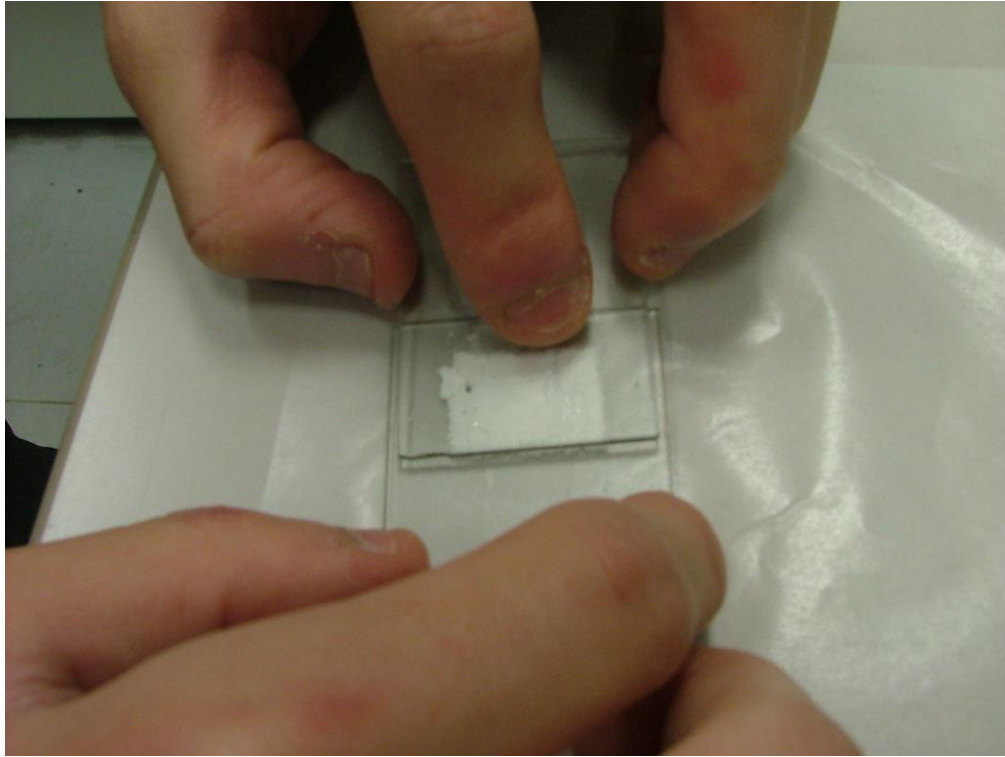


全ての方向に結晶を回転させる

細かい粉末を用いる。

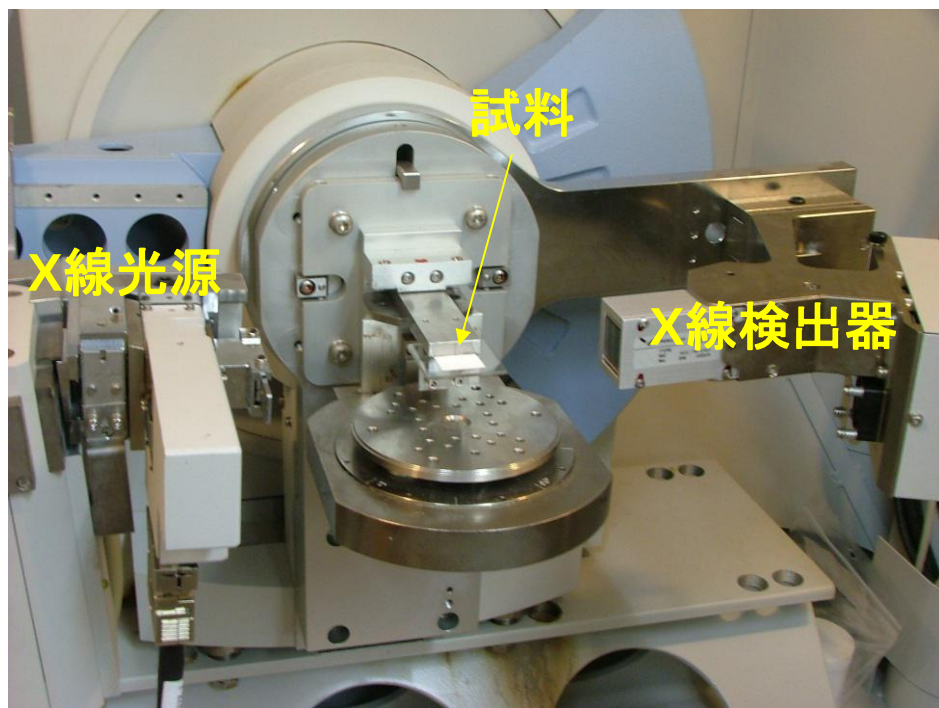
それぞれの結晶粒はいろいろな向きを向いているので、結晶を一様に回転させたのと同じ効果が得られる。

粉末 X 線回折法

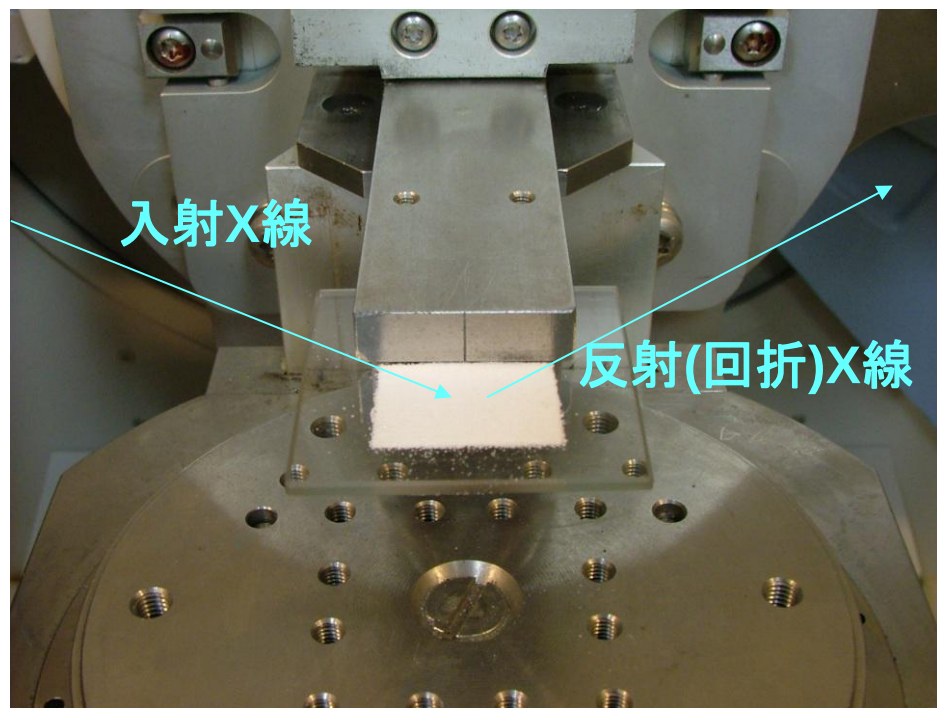


ガラスの試料ホルダーに試料を詰める。ガラスに長方形のミゾが掘ってあるので、そのなかにきっちりと粉を詰め込む。表面は図のようにガラスで抑えて、凹凸がないように仕上げる。はみ出したものは取り除き、右の図のようにできれば完成。

測定



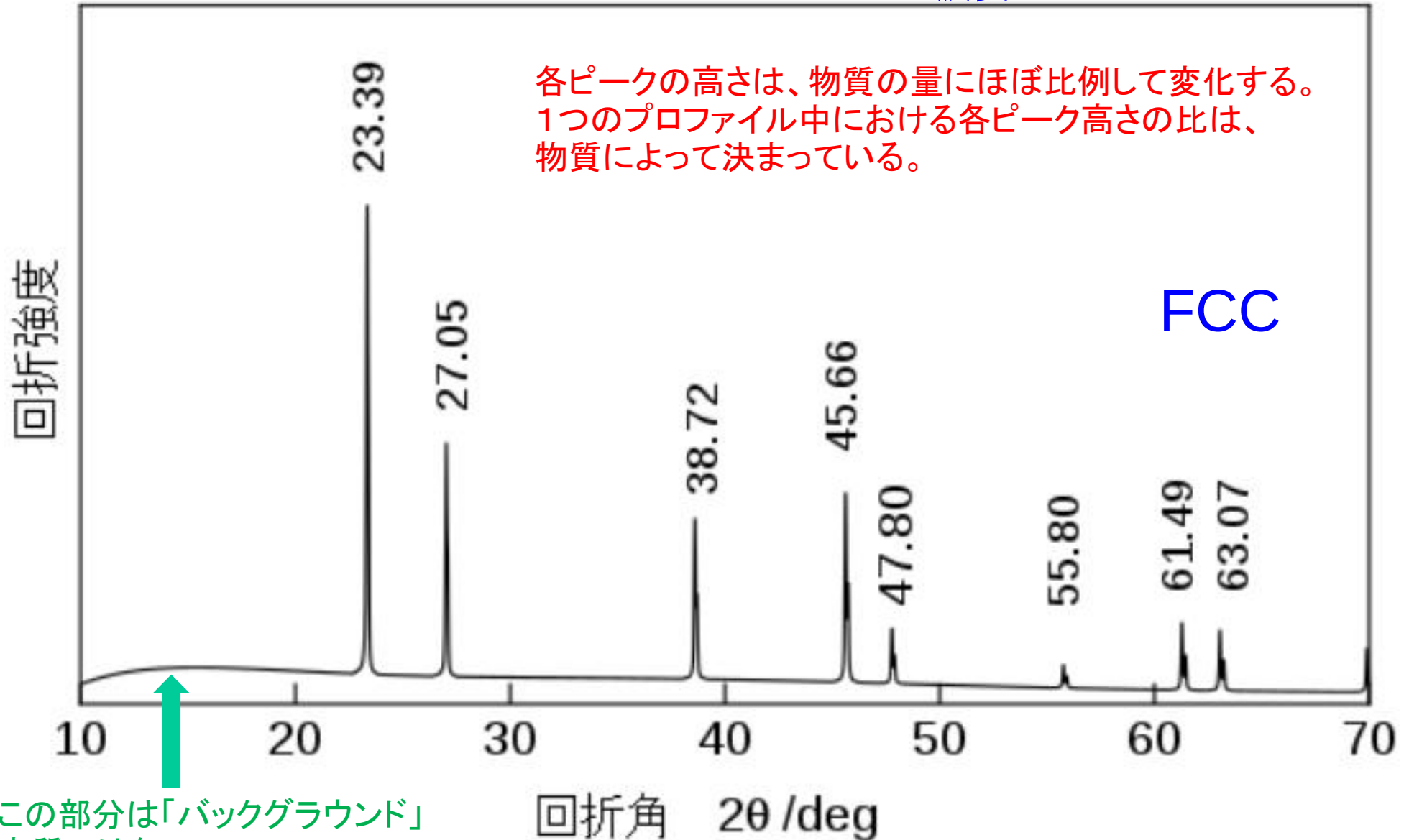
試料装着部



装着した粉末試料

X線回折装置から得られるデータ(例)

波長 $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$



各ピークの高さは、物質の量にほぼ比例して変化する。
1つのプロファイル中における各ピーク高さの比は、
物質によって決まっている。

この部分は「バックグラウンド」
本質ではない

粉末からの回折波の強度を決める因子 (F以外で)

多重度因子 m (=等価な面の数)

等価な面が多い場合、Bragg条件を満たす方向に向いた結晶粒の数は多くなる。つまり $\{hkl\}$ の多重度 m に比例する

Lorentz 因子

実際の結晶粒の大きさは有限で、Bragg条件を満たす θ からわずかにずれても十分な強度が出るため、強い反射が観測できる θ には少し幅が出る。その強度は θ において右に示す因子に比例する

$$\frac{1}{4 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

偏光因子

入射X線の各光子は色々な電場方向を持っている。反射率はこの電場方向と θ に依存するため、散乱されたX線の強度は平均すると右の式のような角度依存性をもつ。

$$\frac{1}{2} \cdot (1 + \cos^2(2\theta))$$


回折強度

$$|F^* \cdot F| \times m \times \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \times (B \cdot A_{bs})$$

多重度因子 Lorentz偏光因子

結晶構造因子

温度因子と吸収因子



一定とみなせる場合が多い

波長 λ は一定である。 θ を決めれば散乱ベクトルの大きさは決まる $|K| = (\sin \theta) / \lambda$

次に hkl を決めれば、 F 、 m が決まるので強度が計算できる。