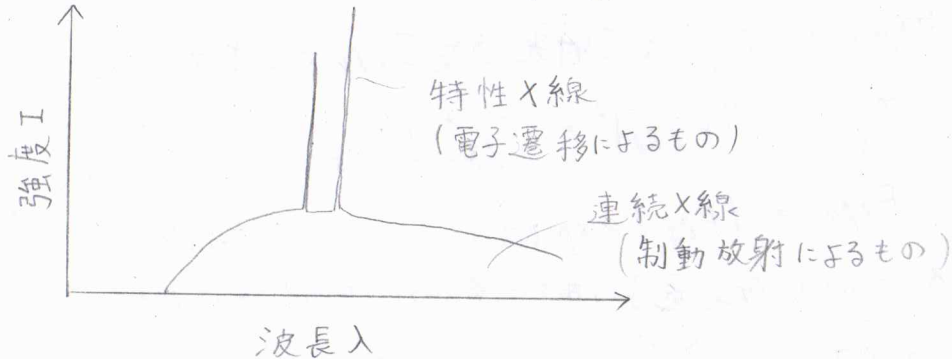
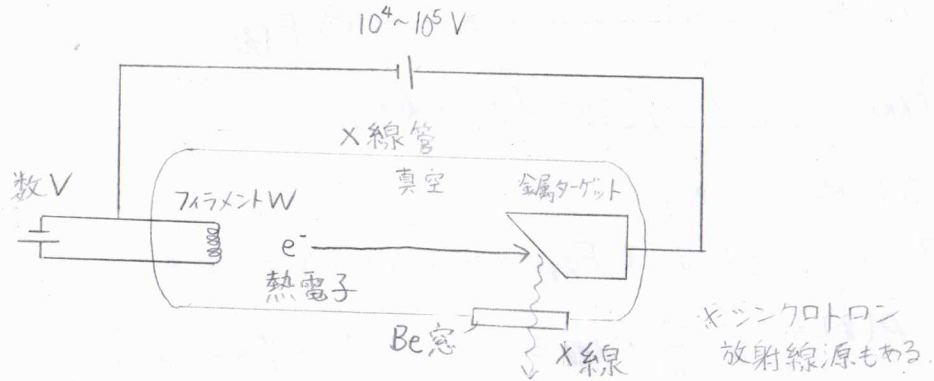


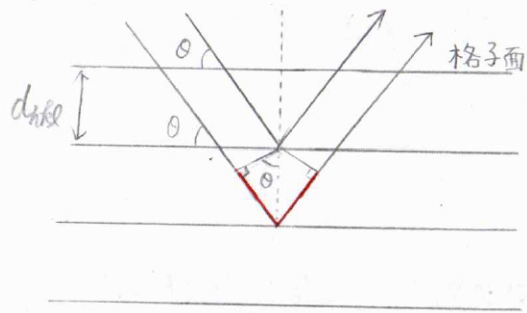
X線回折

☆ X線発生原理

X線: 波長が $1\text{ pm} \sim 10\text{ nm}$ 程度の電磁波



☆ ブラッグの法則



$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad n: \text{自然数 (回折次数)}$$

n を d_{hkl} に組み込めば、

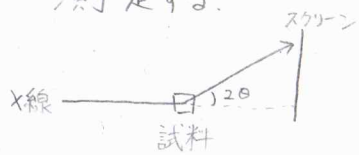
$$d_{nh, nk, nl} = \frac{d_{hkl}}{n} \text{ より}$$

$$2d_{nh, nk, nl} \sin \theta = \lambda$$

・干渉が起こる θ から、格子面の間隔がわかる。

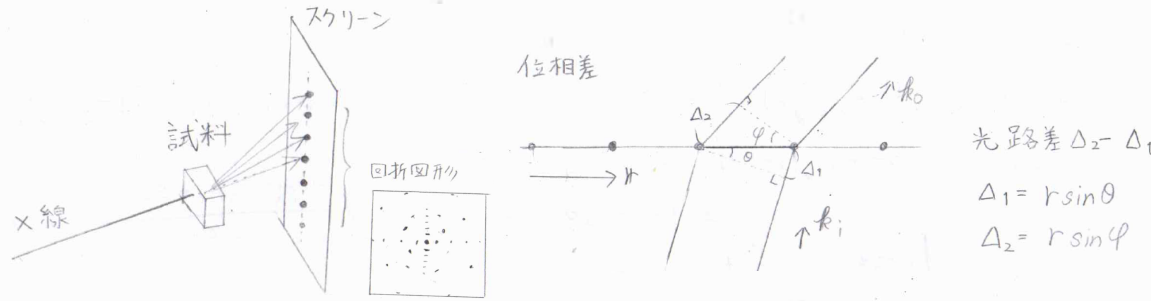
・ $n=2, 3, \dots$ の反射を二次反射、三次反射、... という。

※ 通常は視射角 2θ を測定する。



☆ ラウエの式

X線結晶構造解析



入射光、回折光の波数ベクトルをそれぞれ k_i, k_o とする。

$$k_i \cdot r = kr \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = kr \sin \theta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_1$$

$$k_o \cdot r = kr \cos\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) = kr \sin \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_2 \quad \text{位相の変化}$$

よって、位相差は $k_o \cdot r - k_i \cdot r = \varphi \cdot r$

a, b, c を単位胞の基本ベクトルとしたとき

$$\begin{cases} \varphi \cdot a = 2\pi h \\ \varphi \cdot b = 2\pi k \\ \varphi \cdot c = 2\pi l \end{cases} \quad (h, k, l \text{ は整数}) \quad \text{ラウエ条件}$$

ラウエ指数 $\varphi = G$

$$\varphi = \frac{2\pi}{V} (hb \times c + kc \times a + la \times b) \quad V = a \cdot (b \times c)$$

逆格子ベクトル

単位胞の体積

☆ 原子散乱因子

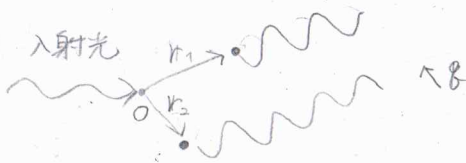
電子の多い原子ほど X線を強く散乱させる。

原子1つの寄与 f

$$f(\varphi) = \int P(r) \exp(i\varphi \cdot r) dV$$

$P(r)$: 電子分布

$$\varphi = |\varphi| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$



$$\varphi^2 = \frac{8\pi^2}{\lambda^2} - \frac{8\pi^2}{\lambda^2} \cos 2\theta$$

$\rho(r)$ が球対称のとき

$$f(\theta) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \int_0^\pi \rho(r) \exp(iqr \cos\theta) r^2 \sin\theta d\theta dr$$

$$= -2\pi \int_0^\infty \int_{-1}^1 \rho(r) \exp(iqr t) r^2 dt dr \quad t = \cos\theta$$

$$= 2\pi i \int_0^\infty \rho(r) \frac{\exp(-iqr) - \exp(iqr)}{qr} r^2 dr$$

$$\exp(-iqr) - \exp(iqr)$$

$$= \cos(qr) - i\sin(qr) - [\cos(qr) + i\sin(qr)]$$

$$= -2i\sin(qr)$$

$$f(\theta) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr$$

特に $\theta \rightarrow 0$ のとき $\frac{\sin(qr)}{qr} \rightarrow 1$

$$f(\theta) \approx 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr$$

$$= \int \rho(r) d\tau$$

$= Ne$ 全電子数に一致



★結晶構造因子

単位胞がいくつかの原子やイオンを含んでいるとき、その座標を $(x_j a, y_j b, z_j c)$ とする。

(hkl) 面による回折される波の全振幅 F_{hkl}

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\theta) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

★結晶構造の決定

フーリエ合成によって F_{hkl} から $\rho(r)$ が求められる

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

実験的に F_{hkl} は反射光強度 I_{hkl} から求める

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = F_{hkl}^* F_{hkl}$$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\alpha) \quad \text{位相問題}$$

X線回折から電子分布を一意的に求めることはできない。

○ パターソン合成

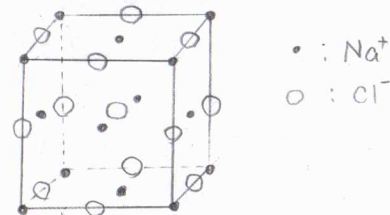
$$P(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

○ 重原子法

○ 直接法

★練習問題

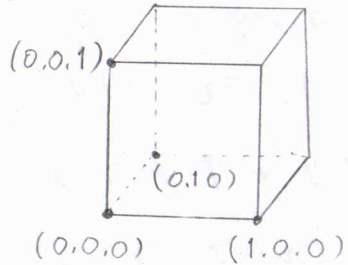
NaCl 結晶で反射が観測できない条件は?



答え

Na^+ と Cl^- の散乱因子をそれぞれ f^+ , f^- とする。

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\mathbf{r}) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$



$\frac{1}{8}$ 個のイオンの寄与は、 $\frac{1}{8}f$ と考える。

$$F_{hkl} = \frac{1}{8} f^+ [1 + e^{2\pi i h} + e^{2\pi i k} + e^{2\pi i l} + e^{2\pi i(h+k)} + e^{2\pi i(k+l)} + e^{2\pi i(h+l)} + e^{2\pi i(h+k+l)}] + \dots$$

$e^{2\pi i} = 1$ より、 n が整数のとき $e^{2\pi i n} = 1^n = 1$

面心の Na^+ や Cl^- についても考えると

$$F_{hkl} = f^+ \left[1 + \frac{1}{2} e^{\pi i(h+k)} + \frac{1}{2} e^{\pi i(k+l)} + \frac{1}{2} e^{\pi i(h+l)} + \frac{1}{2} e^{\pi i(2h+k+l)} + \frac{1}{2} e^{\pi i(h+2k+l)} + \frac{1}{2} e^{\pi i(h+k+2l)} \right] + f^- \left[e^{\pi i(h+k+l)} + \frac{1}{4} e^{\pi i h} + \frac{1}{4} e^{\pi i k} + \frac{1}{4} e^{\pi i l} + \frac{1}{4} e^{\pi i(2h+k)} + \frac{1}{4} e^{\pi i(h+2k)} + \frac{1}{4} e^{\pi i(2k+l)} + \frac{1}{4} e^{\pi i(k+2l)} + \frac{1}{4} e^{\pi i(2h+l)} + \frac{1}{4} e^{\pi i(h+2l)} + \frac{1}{4} e^{\pi i(2h+2k+l)} + \frac{1}{4} e^{\pi i(h+2k+2l)} + \frac{1}{4} e^{\pi i(2h+k+2l)} \right]$$

$e^{\pi i} = -1$ より

$$F_{hkl} = f^+ [1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l}] + f^- [(-1)^{h+k+l} + (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l]$$

○ h, k, l がすべて偶数のとき

$$F_{hkl} = 4f^+ + 4f^-$$

○ h, k, l がすべて奇数のとき

$$F_{hkl} = 4f^+ - 4f^-$$

○ h, k, l で1つが奇数、2つが偶数のとき

$$F_{hkl} = f^+(1-1-1+1) + f^-(-1-1+1+1) = 0$$

○ h, k, l で1つが偶数、2つが奇数のとき

$$F_{hkl} = f^+(1-1+1-1) + f^-(1+1-1-1) = 0$$