

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

1C. X 線回折 (XRD)

17 どうして広角側の回折線の線幅が広がるのですか？

作成日： 2018 年 11 月 20 日

担当者： 久野 潤也

初めに、回折 X 線の強度は何によって決定されるのかを考える必要がある。X 線回折装置で測定される積分強度 $I(hkl)$ は式 (1) で表わされる。

$$sI(hkl) = |F(hkl)|^2 \quad \text{式 (1)}$$

s は装置や実験条件に依存するパラメーターを全て盛り込んだ比例定数であり、 $|F(hkl)|$ は結晶構造因子である。結晶構造因子は式 (2) のように与えられる。

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad \text{式 (2)}$$

これは、単位格子中に散乱能 f_j を持つ N 個の原子が含まれており、それぞれの原子座標が (x_j, y_j, z_j) であるとする、ある格子面 (hkl) からの散乱に寄与する N 個の原子からの散乱波の合成波を示している。特に、個々の原子が持つ X 線の散乱能は原子散乱因子と呼び f で表わされる。この原子散乱因子 f は、式 (1)、(2) より積分強度に影響を与える。原子散乱因子 f は原子内の電子密度分布 $\rho(r)$ を用いて式 (3) のように表わされる。

$$f = \int_{atom} \rho(r) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{式 (3)}$$

この式は $\rho(r)$ を散乱ベクトル $\mathbf{k}$ でフーリエ変換することに相当している。ここで、原子内の電子分布を球対称のとき、式 (3) は式 (4) のように表わされる。

$$f(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad \text{式 (4)}$$

ただし、 $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ であり、 $s = 0$ では動径分布関数の積分となり、原子の持つ電子数 Z に一致する。ここから原子の持つ電子数 Z によって計算法が分かれてくる。電子数が 1 個、すなわち水素原子では波動関数が解析的に表現できる。波動関数をうまく使って計算していくと、水素原子の原子散乱因子 f_H が式 (5) のように表わされる。式 (5) の曲線を Fig.1 に示す。

$$f^H = \{1 + 4\pi^2 a^2 (\sin \theta / \lambda)^2\}^{-2} \quad \text{式 (5)}$$

電子数が 2 個以上である原子系は波動関数の解析的表現が求めることが出来ず、ハートリー-フォック法という近似計算から求める。この近似計算から求められた原子散乱因子の例を Fig.2 に示す。また、この計算途中では電子軌道ごとの波動関数が求まるので、電子軌道に対応した散乱因子も計算できる。例として K^+ イオンについて、電子軌道ごとの電子分布と散乱因子の関係を Fig.3 に示す。Fig.3 より K 殻 1s 軌道の散乱因子は $\sin \theta / \lambda$ にあまり依存せず、M 殻 3p 軌道の散乱因子は $\sin \theta / \lambda$ とともに急激に減衰する。このことから、長い軌道半径をもつ電子は低角でのみ散乱し、短い軌道半径の電子は広角でも散乱するという“逆の関係 (フーリエ変換の関係)” が保たれている。

以上から、広角側では散乱因子が減少するため、積分強度が減少する。それに伴い、回折線の線幅も広がる。

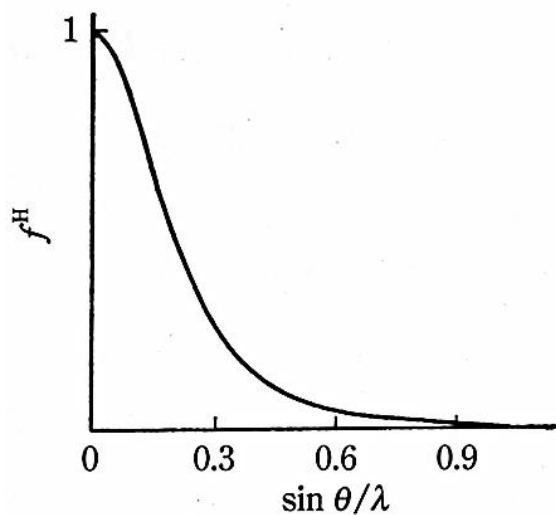


Fig.1 水素原子の原子散乱因子

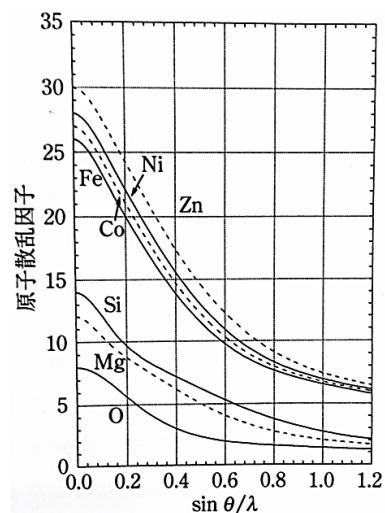


Fig.2 7つの原子の原子散乱因子

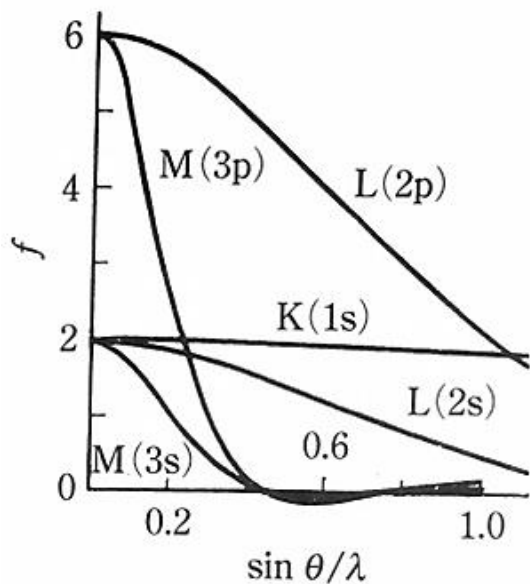


Fig.3 K+イオンの各電子に対応した散乱因子

【参考】

・粉末 X 線解析の実際 第2版 編集 中井泉、泉富士夫