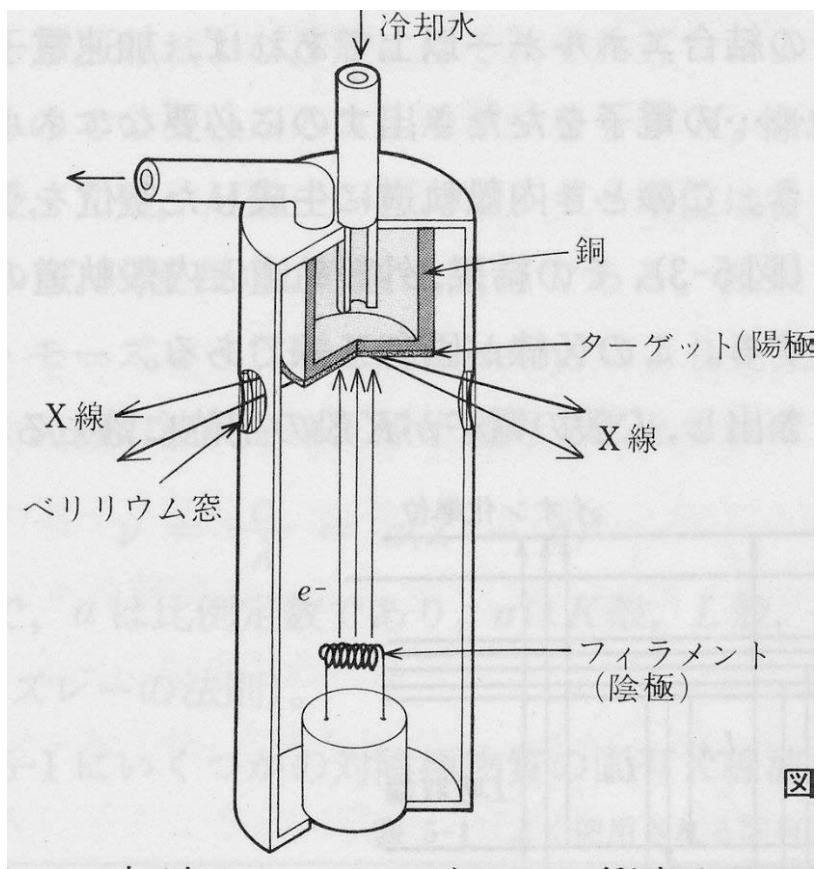


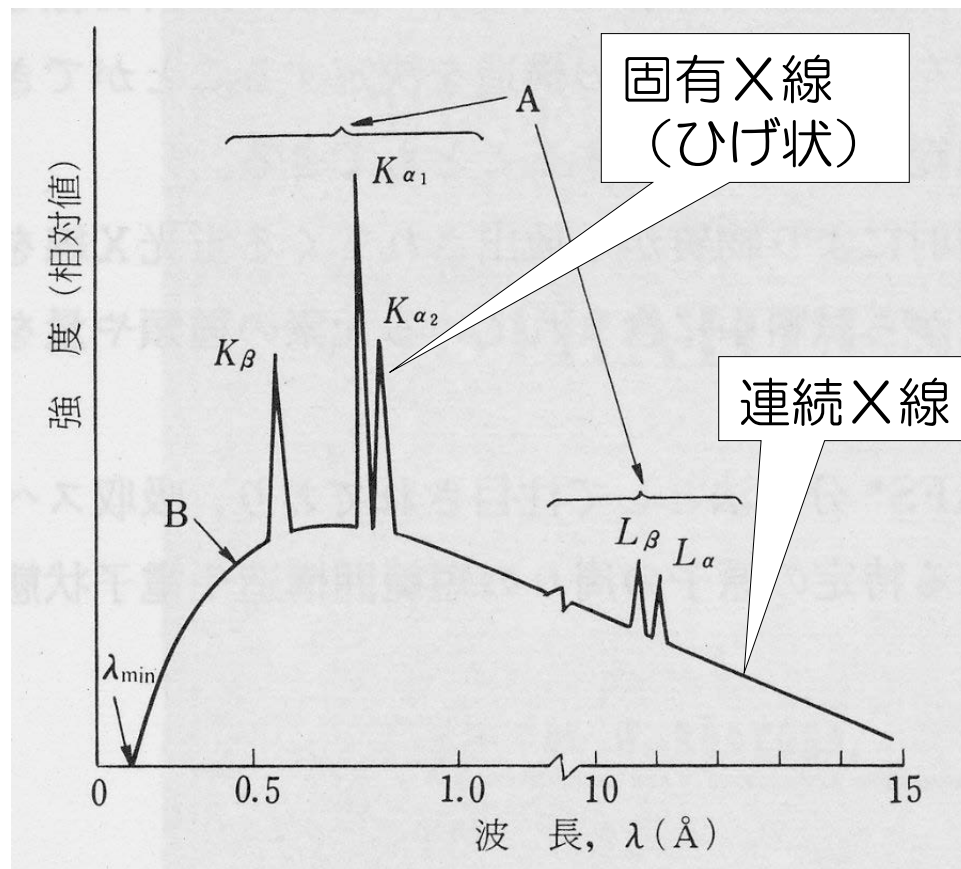
光子による化学計測～X線分析

X線回折分析	試料中の原子から散乱されるX線の回折角や強度は、物質の構造に特有である。回折角から物質の同定、強度から定量ができる。
蛍光X線分析	X線照射により、試料中の原子の内殻電子の電子が外にたたき出され、その空位に他の外殻電子が遷移する。このとき発生する固有X線（蛍光X線）の波長から物質の同定、強度から定量ができる。
X線吸収分析	試料中の原子の内殻結合エネルギーを超えた波長のX線を照射すると光電子波が放出される（X線分析）。 光電子は、その原子の周りの原子により散乱され干渉が起こるので、周りの原子に関する情報が得られる（EXAFS）。 また、内殻準位から空位への電子遷移が観測され、その原子の情報が得られる（XANES）。

X線の発生



X線管

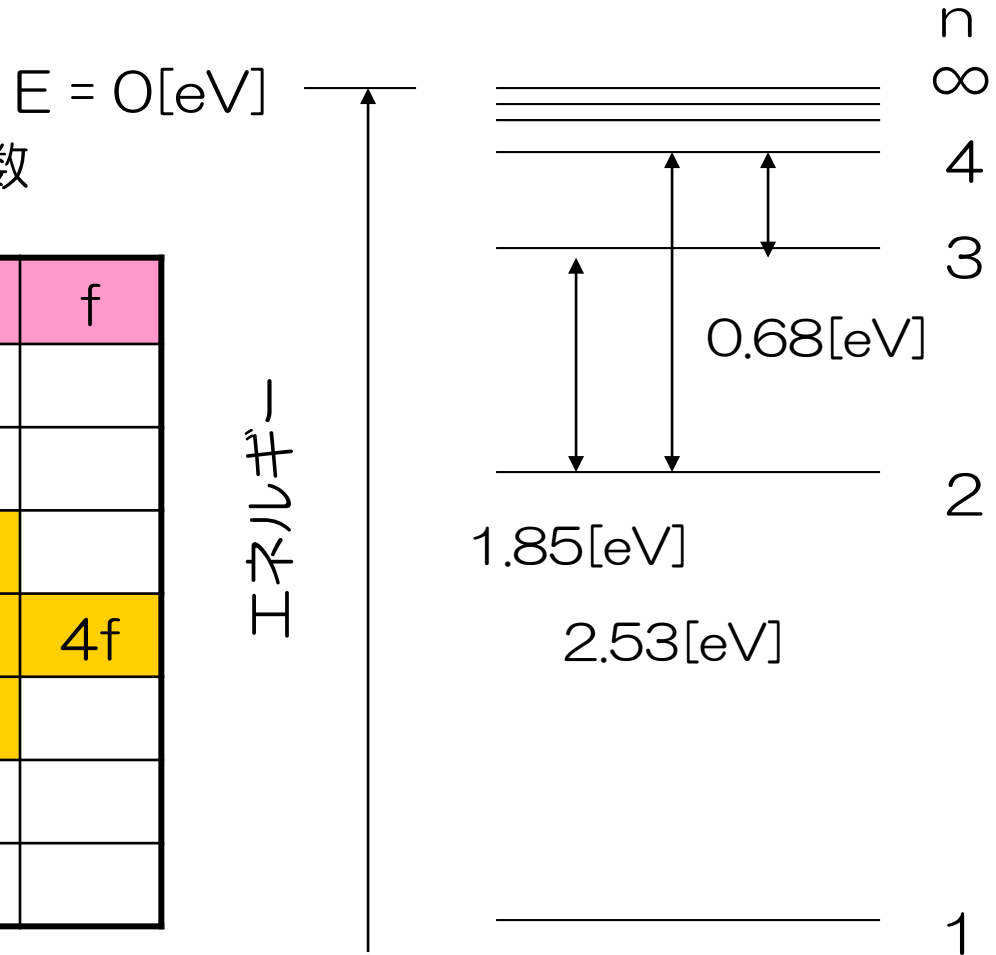


X線スペクトル

原子の電子配置とエネルギー準位

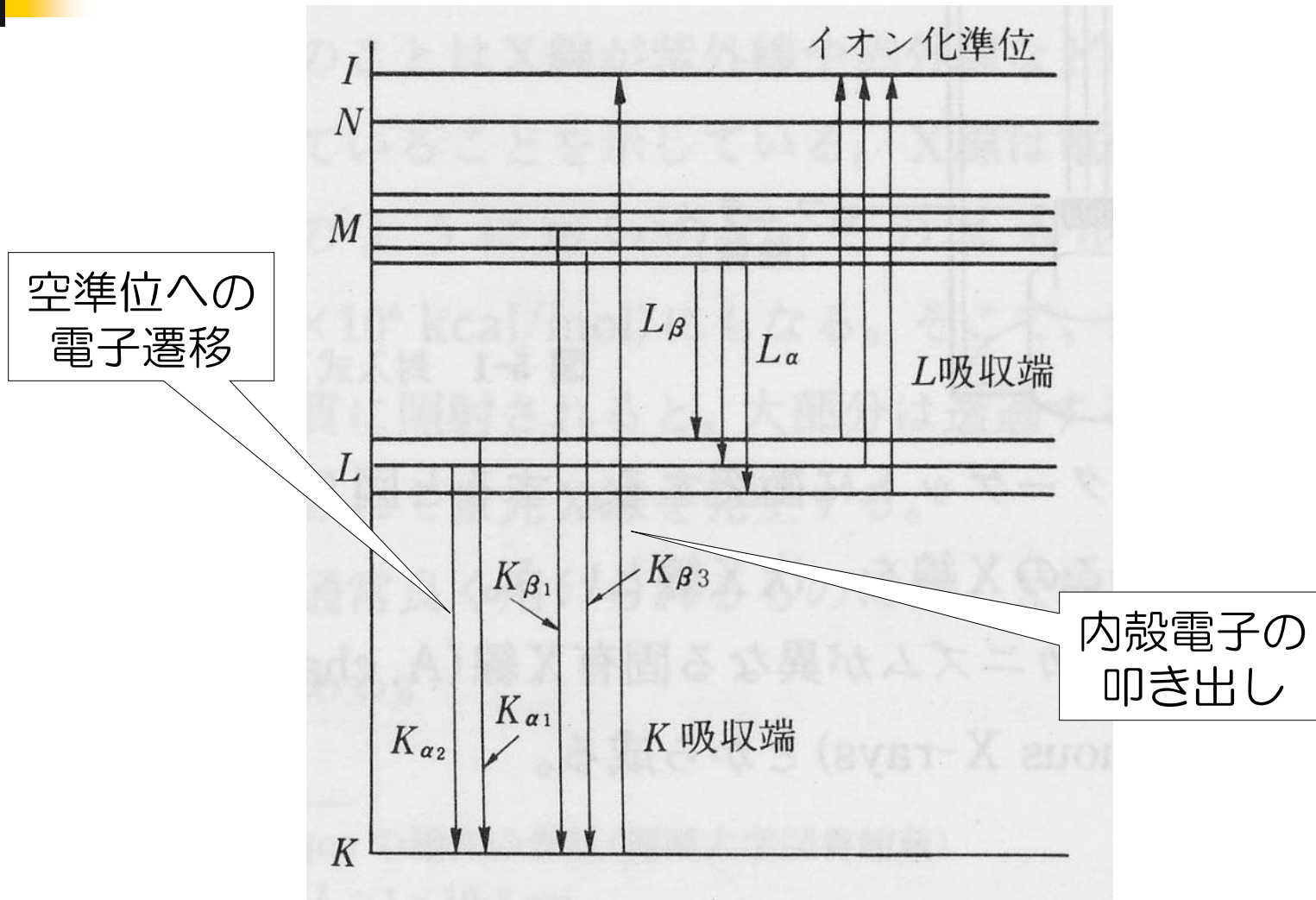
殻	主量子数		方位量子数			
	n	s	p	d	f	
K	1	1s				
L	2	2s	2p			
M	3	3s	3p	3d		
N	4	4s	4p	4p	4f	
O	5	5s	5p	5d		
P	6	6s	6p			
Q	7	7s				

原子の電子配置



原子内の電子のエネルギー準位

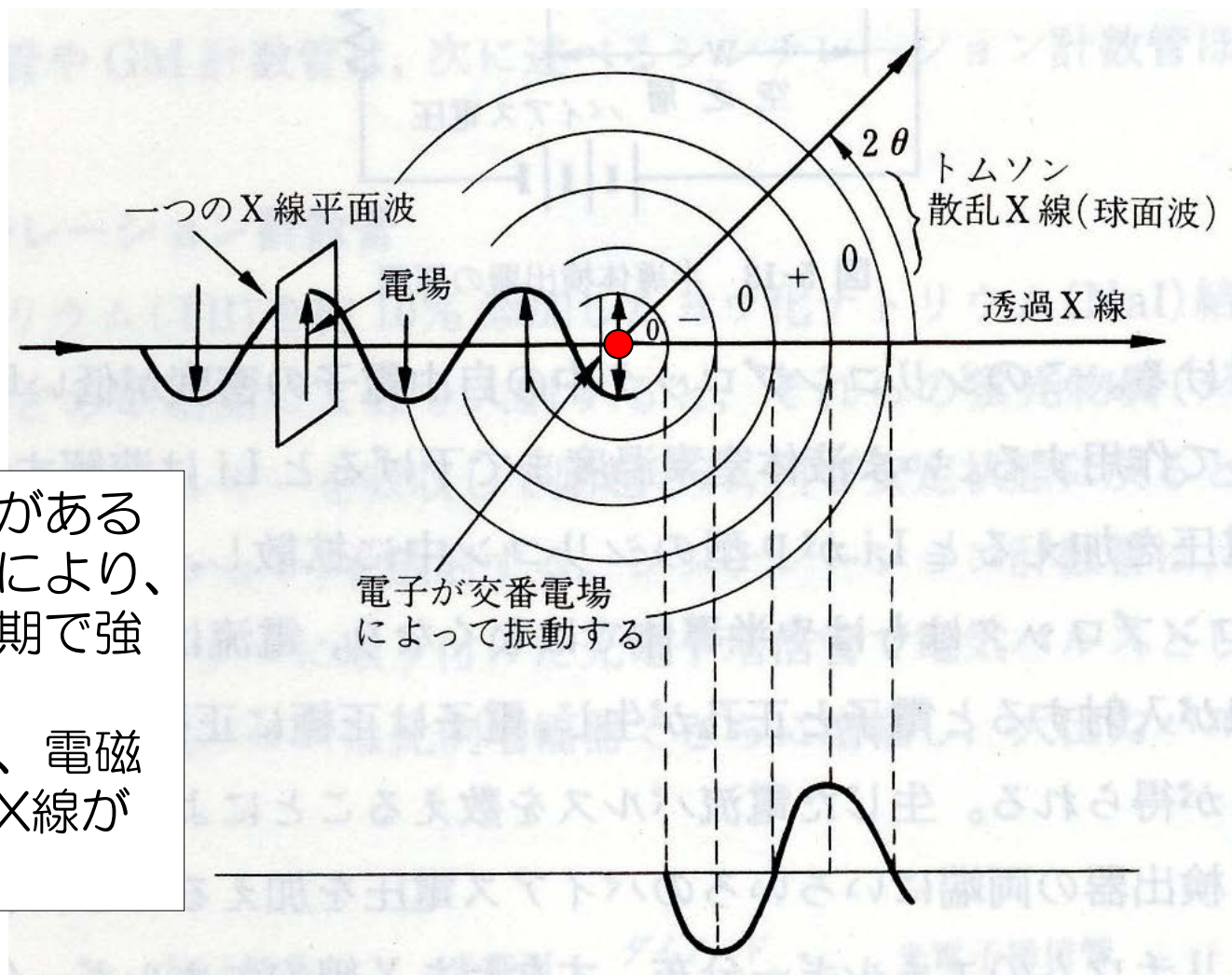
固有X線と連続X線



エネルギー準位と電子遷移

X線回折分析

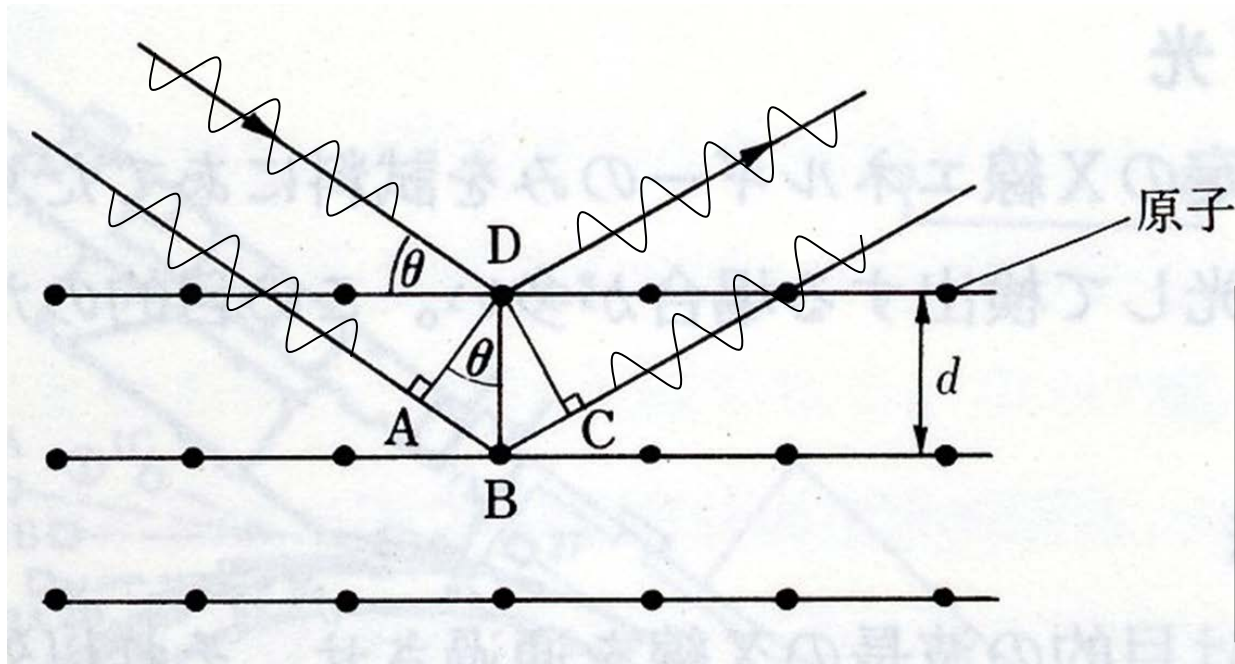
トムソン散乱



X線の進路に電子があると、X線の交番電場により、電子がX線と同じ周期で強制振動する。

電子の振動により、電磁波（球面波）であるX線が発生する。

結晶によるX線回折



Bragg式
 θ : Bragg角

$$AB + BC = n\lambda$$
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

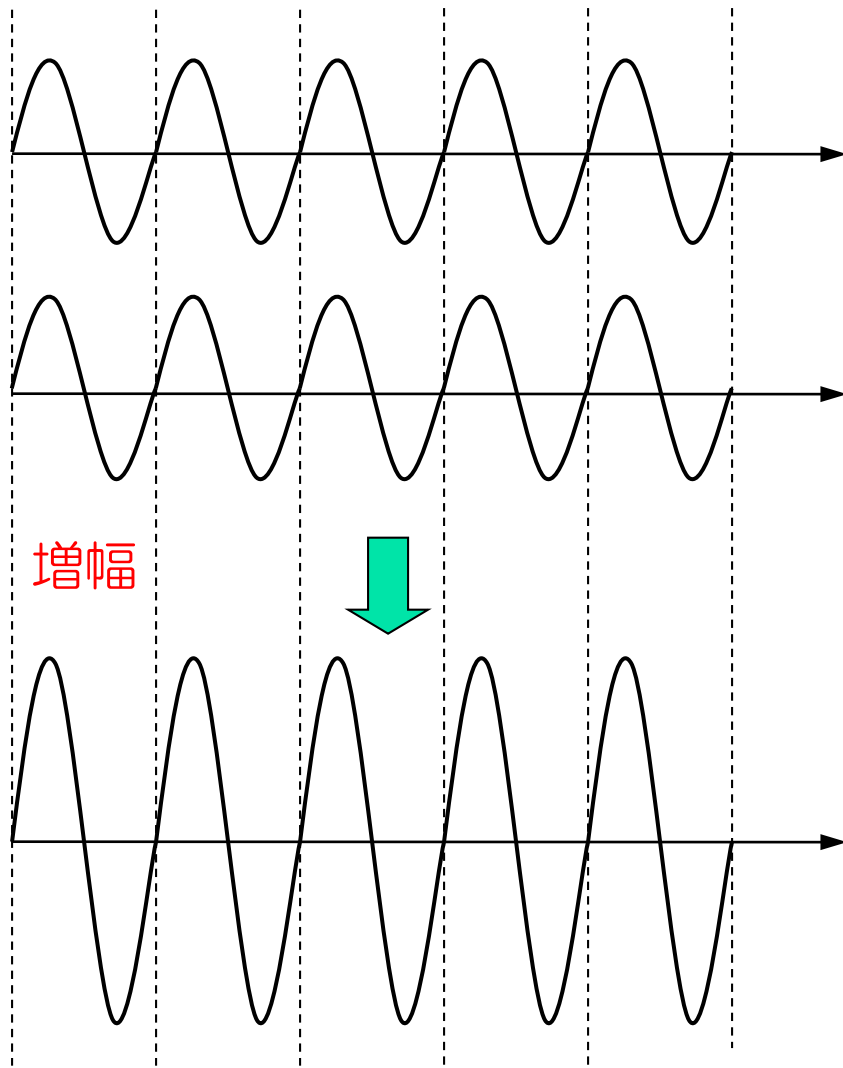
結晶面によるX線の解析

X線を結晶にあてると、Bragg角 θ を満足する波長のX線のみ回折し、Bragg式を満足しない波長のX線は消滅する。

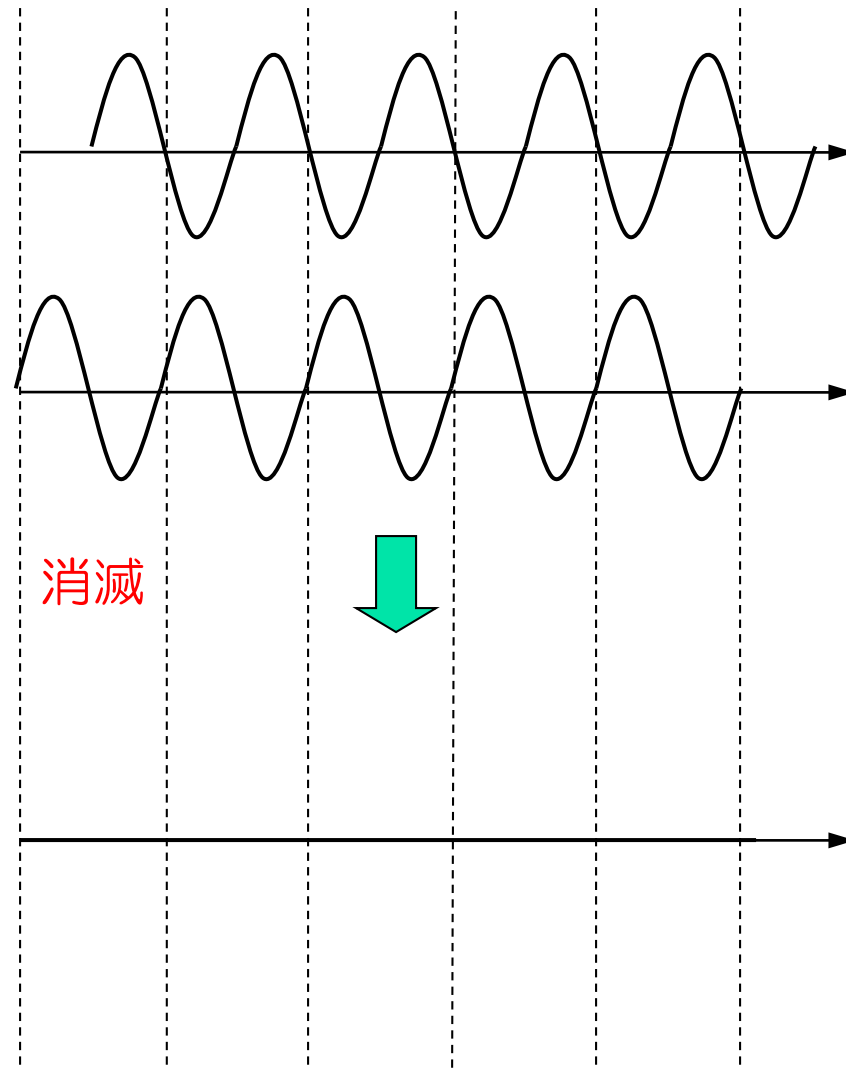
光の回折

波長と位相がいずれも同じ光の合成→増幅
波長や位相の異なる光の合成→消滅

波長・位相いずれも同じ



波長は同じ、位相が異なる



単位結晶と格子定数

結晶は原子、イオン、又は分子が3次元的に規則正しく配列したものである。この配列の最小単位を基本格子という。

格子定数

稜の長さ(a, b, c)

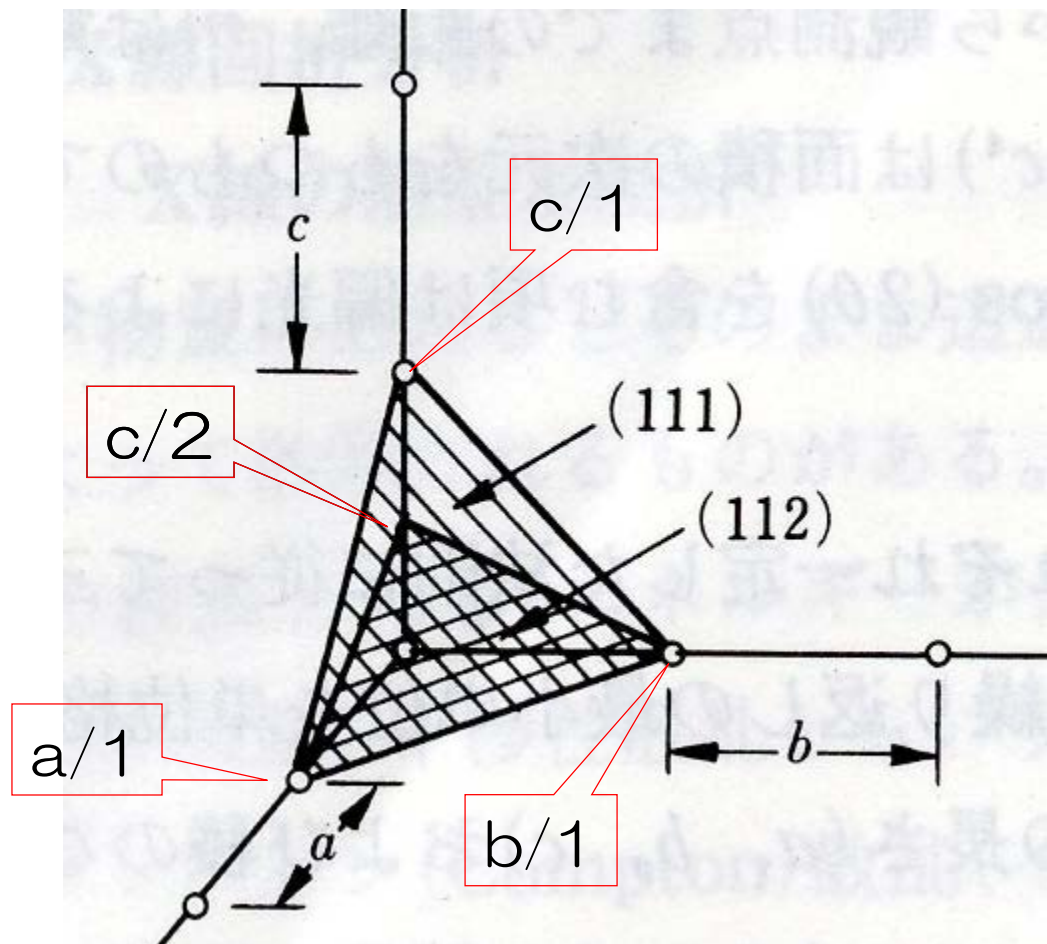
稜の角度(α, β, γ)

ミラー定数

格子面(h, k, l)

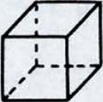
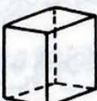
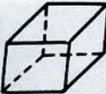
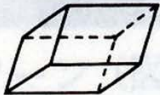
3軸との交点

$a/h, b/k, c/l$



X線を結晶に照射すると散乱され、各結晶に特有のプラグ式を満足する散乱X線が観測される。→X線回折分析

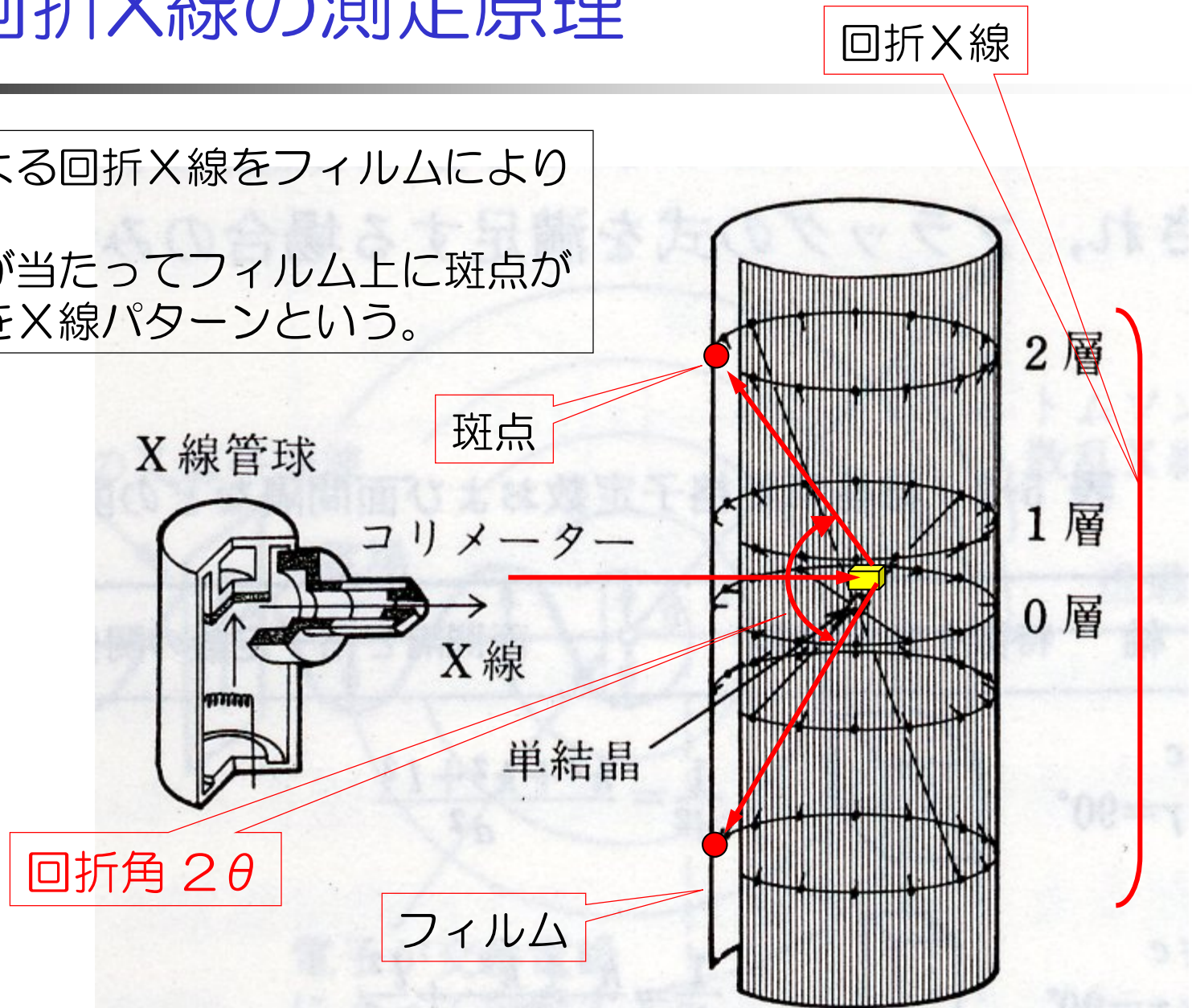
結晶系と格子定数および面間隔などの関係

結 晶 系	結 晶 軸	特徴を表す図形	面間隔と格子定数の関係
立方(等軸)晶系 (cubic)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
正方晶系 (tetragonal)	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
斜方晶系 (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
菱面(三方)晶系 (rhombohedral or trigonal)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$		$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right]$
六方晶系 (hexagonal)	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$		$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
単斜晶系 (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$		$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ca \sin^2 \beta}$
三斜晶系 (triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{k}{a} \begin{vmatrix} h/a & \cos \gamma & \cos \beta \\ k/b & 1 & \cos \alpha \\ l/c & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} h/a & \cos \beta \\ \cos \gamma & k/b & \cos \alpha \\ \cos \beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} h/a & \cos \gamma & h/a \\ \cos \gamma & 1 & k/b \\ \cos \beta & \cos \alpha & l/c \end{vmatrix} \right]^2$

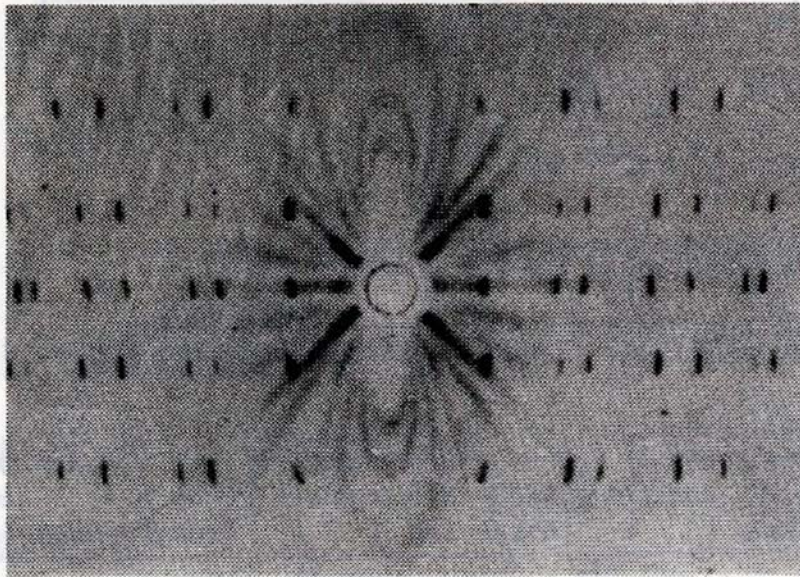
回折X線の測定原理

単結晶による回折X線をフィルムにより測定する。

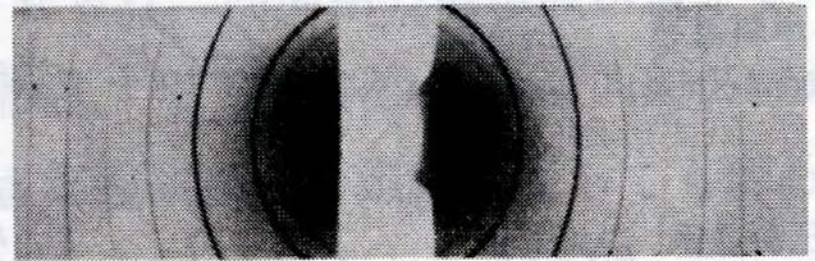
回折X線が当たってフィルム上に斑点が現れ、これをX線パターンという。



結晶のX線回折パターン



(a) 単結晶



(b) 粉末

結晶のX線パターン

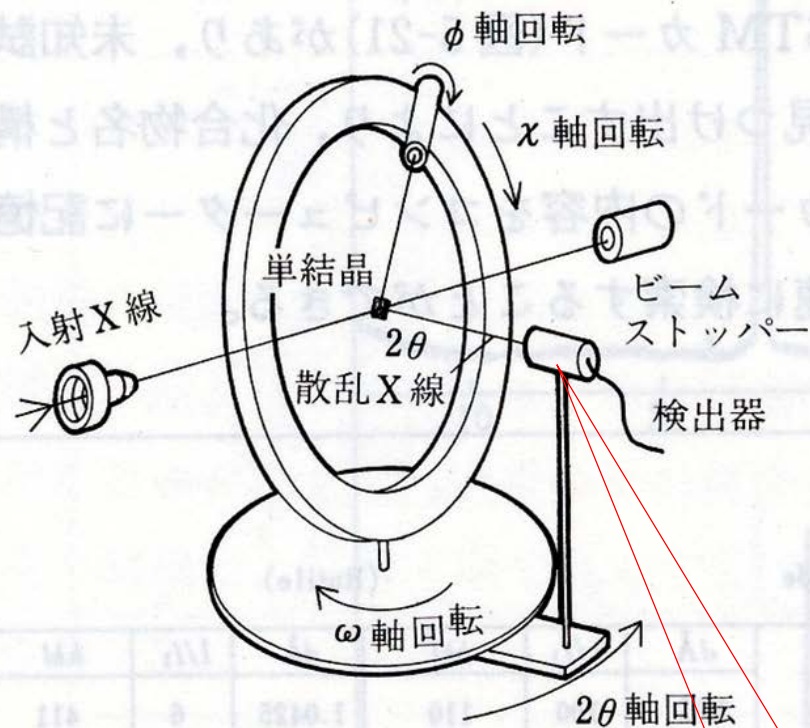
単結晶の回折パターン

リング状の斑点が現れる。

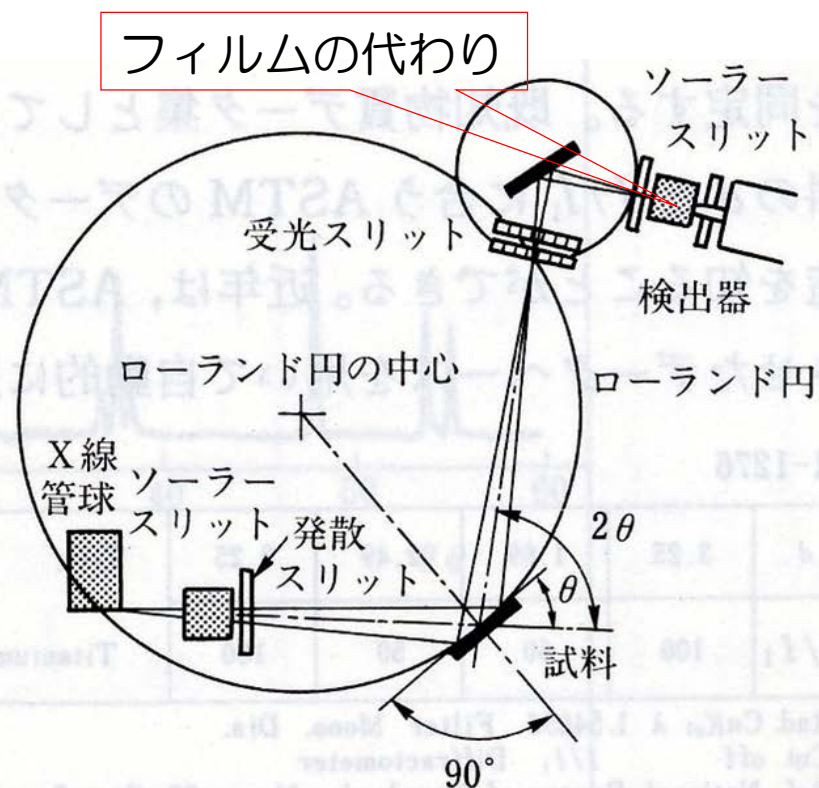
粉末結晶の回折パターン

斑点が連続になり、リング状のパターン

X線回折測定装置



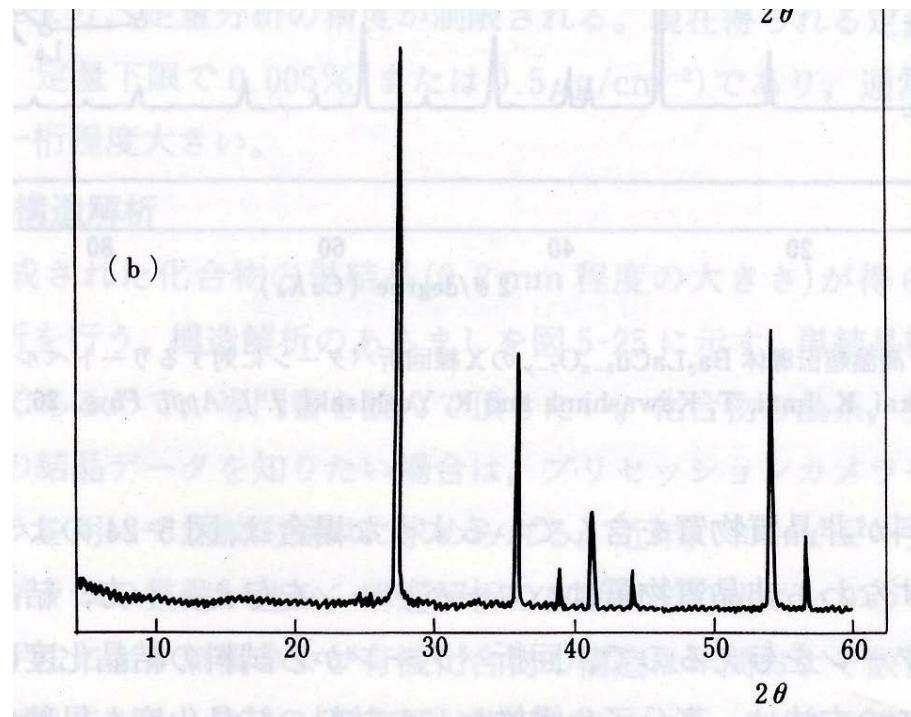
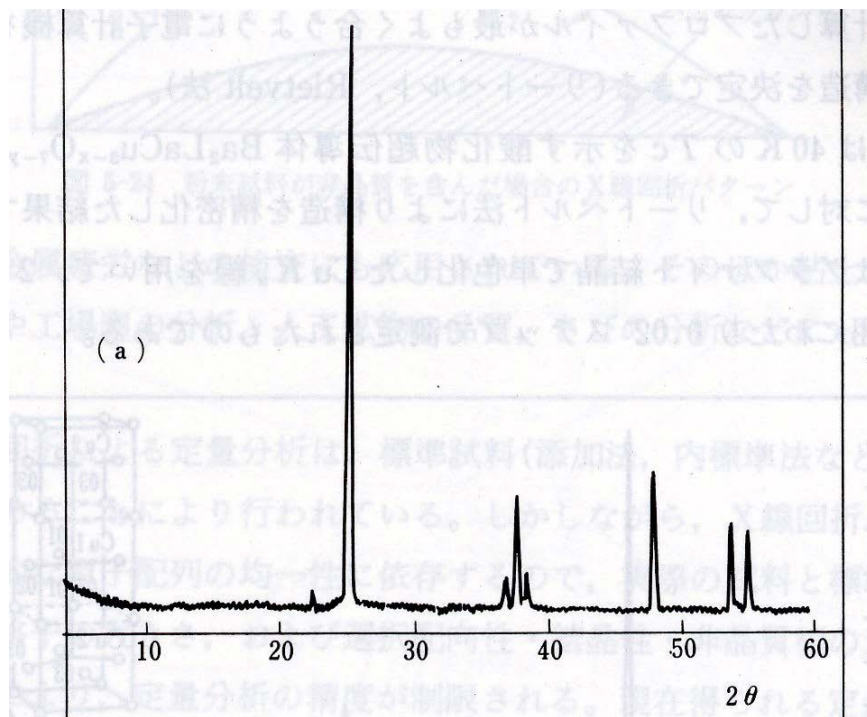
単結晶四軸X線回折装置の原理図



粉末X線回折装置の原理図

フィルムの代わり

粉末結晶のX線回折パターン



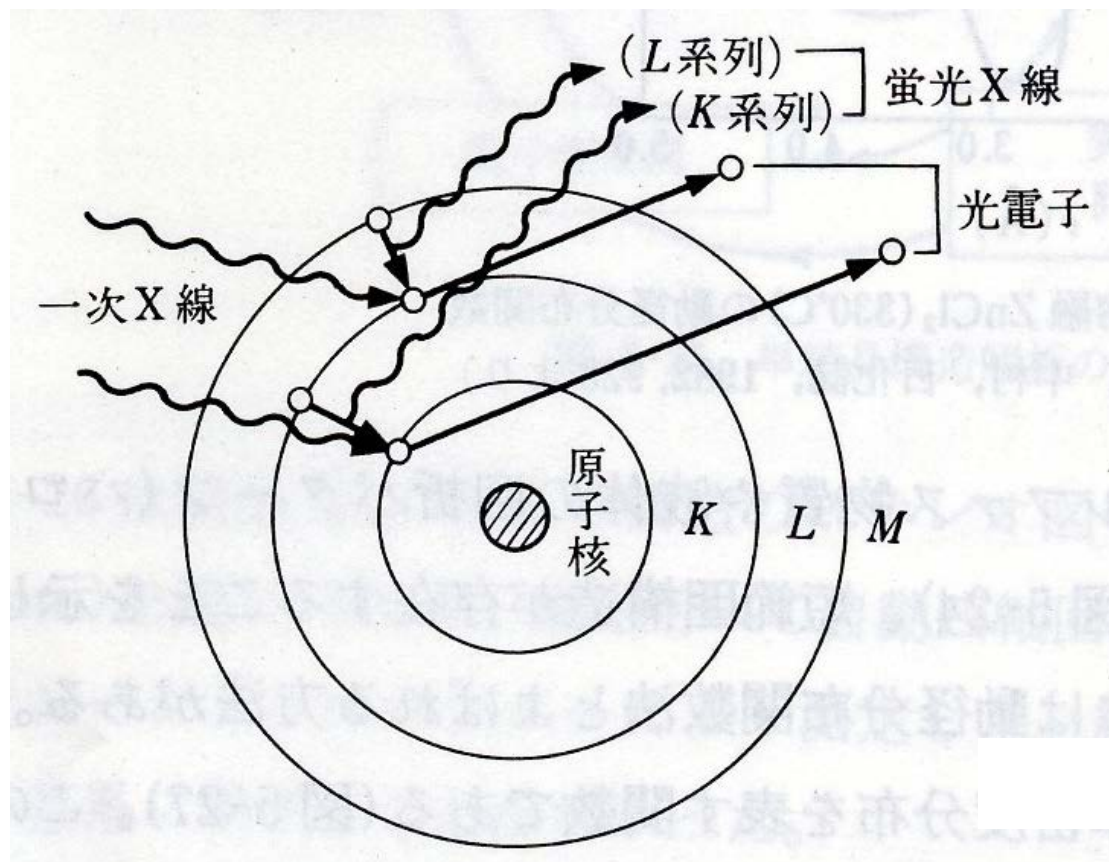
TiO_2 粉末のX線回折パターン

(a) アナターゼ型 (b) ルチル型

蛍光X線分析法

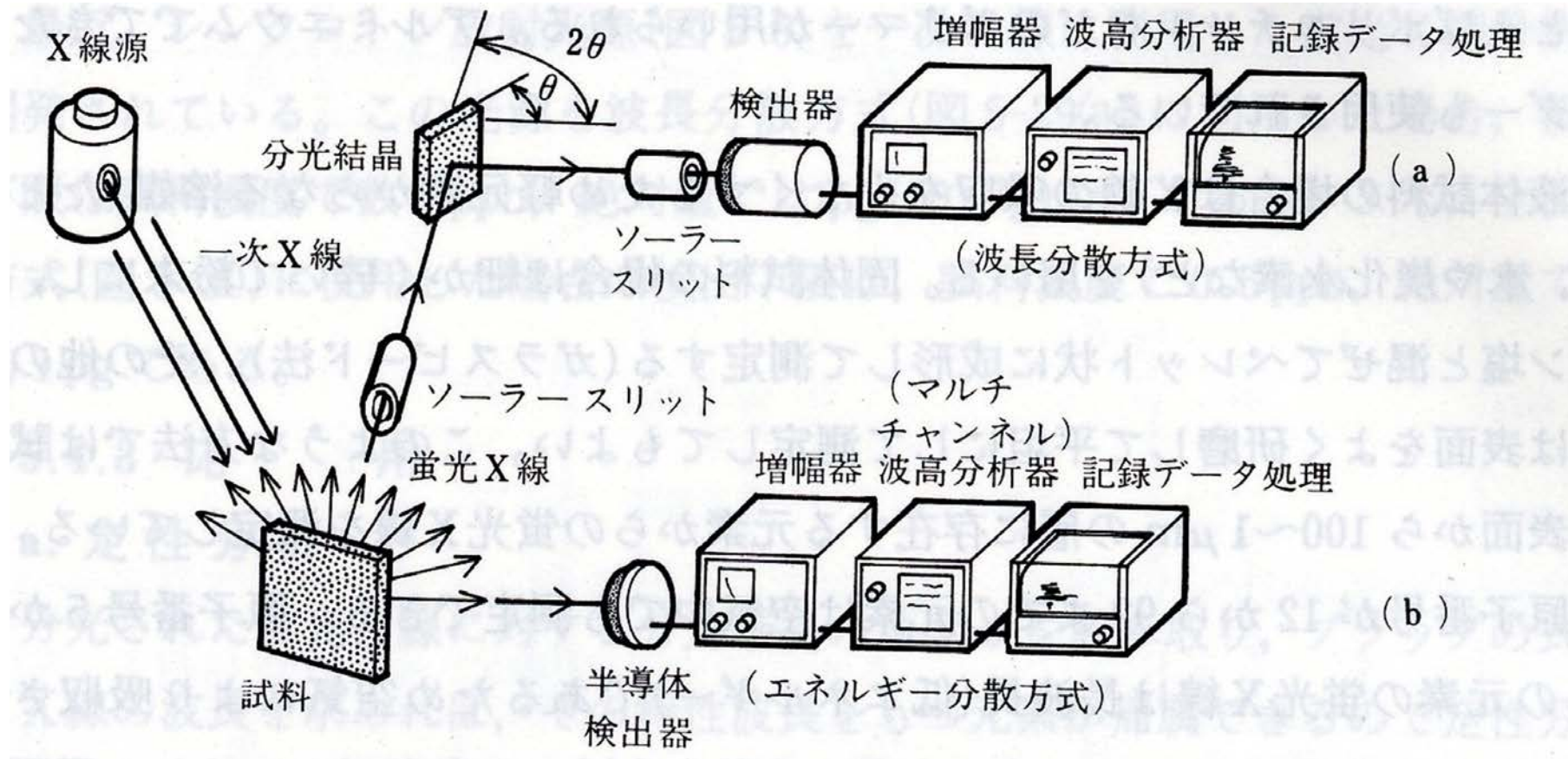
物質へX線を照射すると内殻電子が放出され、空位の内核軌道へ外殻軌道の電子が遷移し、その際にX線を発生する。

このX線は物質により固有の波長を示す。波長より定性、X線の強度より定量ができる。



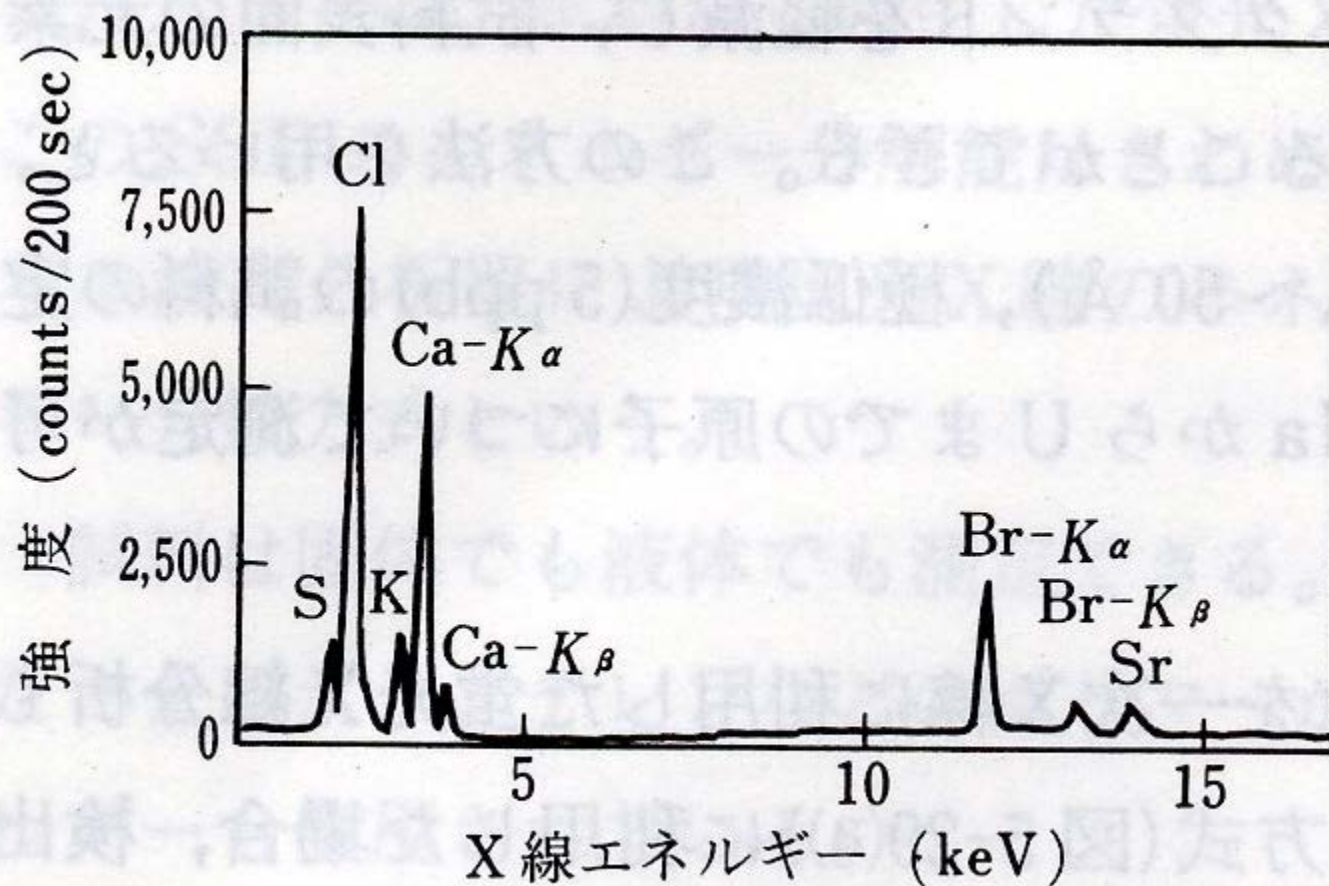
蛍光X線の発生

蛍光X線分析法の装置



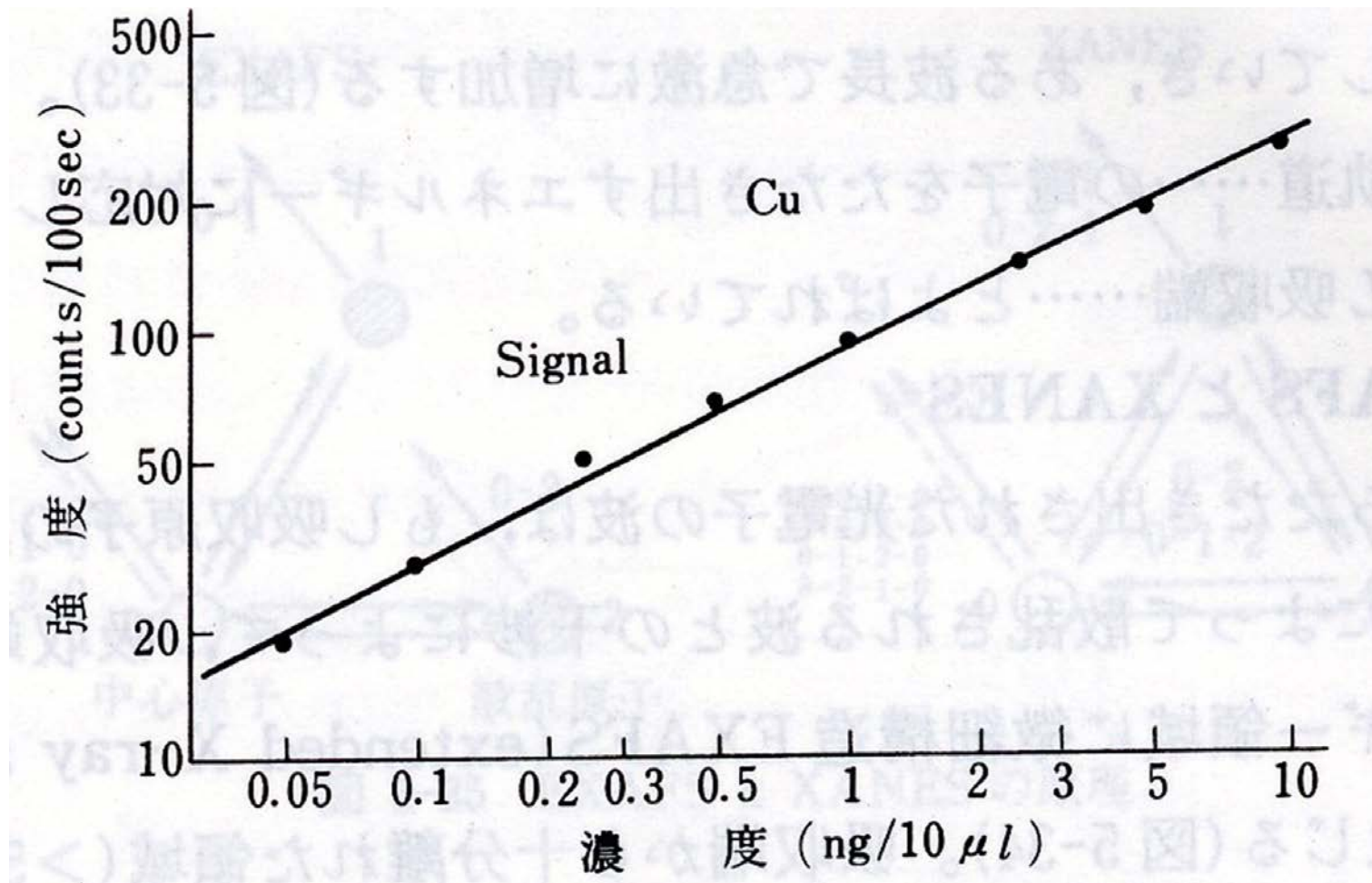
波長分散方式とエネルギー分散方式の傾向X線分析装置の基本構成図

蛍光X線スペクトル



(a) 海水

蛍光X線分析の検量線



蛍光X線スペクトルの検量線