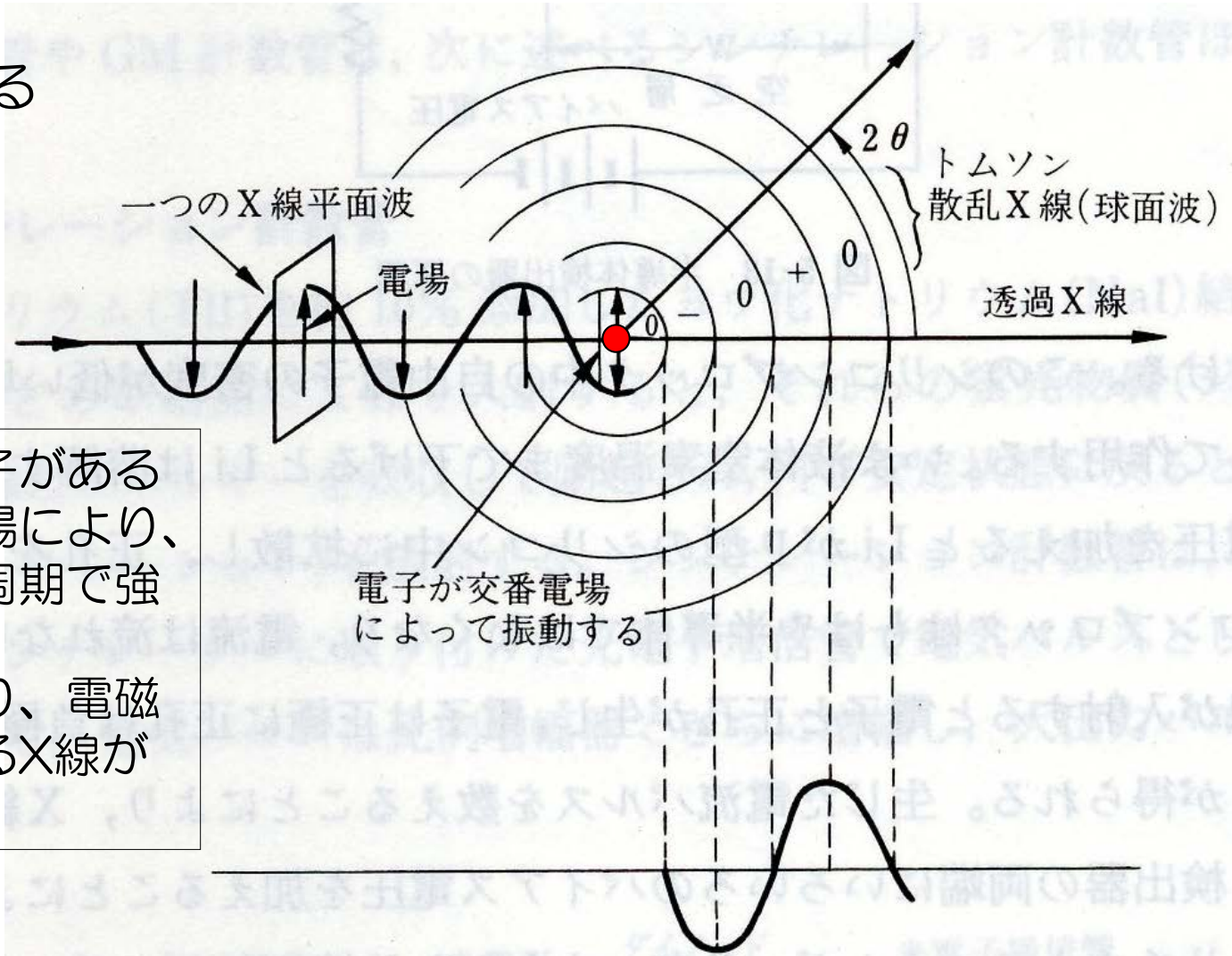
X線回折分析

X線の散乱

Xが物質にあたると、物質内原子の核外電子によって散乱が起こる。	
トムソン散乱	散乱X線の波長が、入射X線と同じ波長
	コヒーレント散乱、干渉性散乱ともいう。
コンプトン散乱	散乱X線の波長が、入射X線と異なる波長
	インコヒーレント散乱、非干渉性散乱ともいう。
その他	蛍光X線や反跳した電子も散乱X線という。

トムソン散乱

原子内電子による
X線散乱



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。

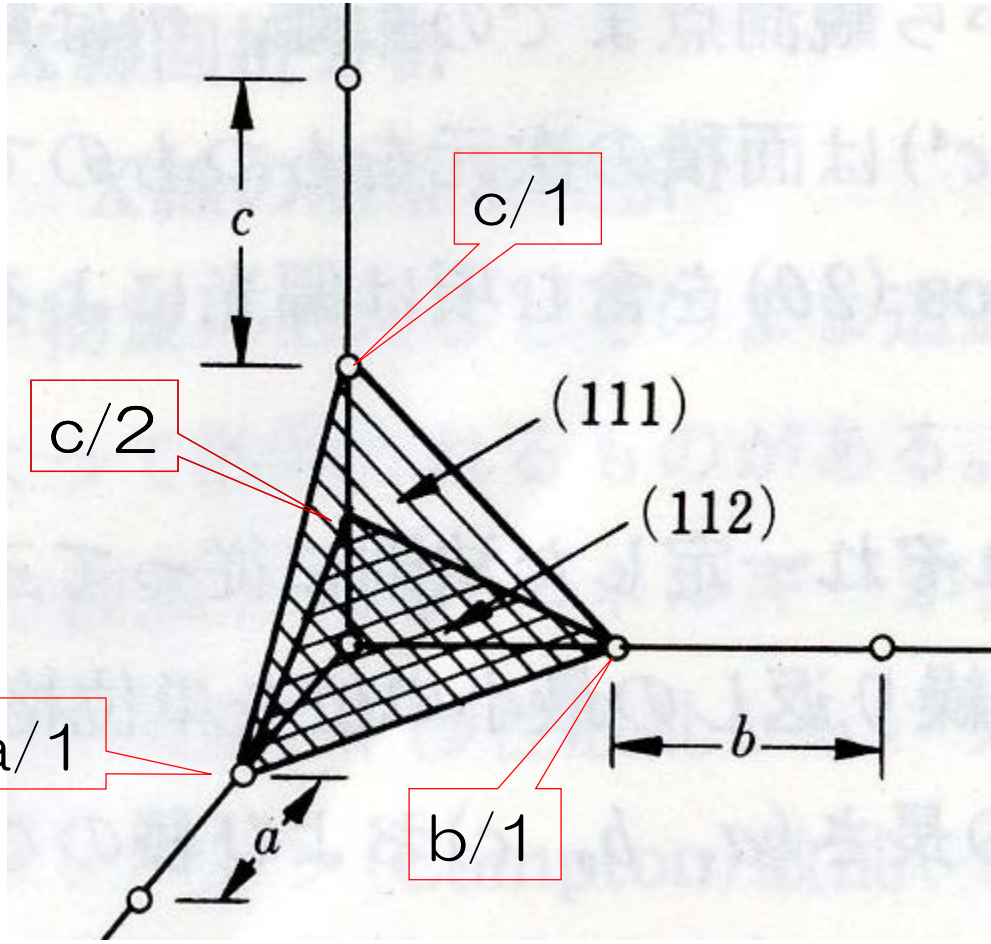
電子の振動により、電磁波（球面波）であるX線が発生する。

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)

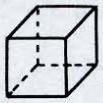
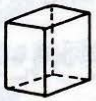
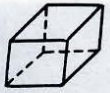
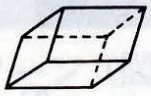
ミラー定数
- 格子面(h, k, l)
- 3軸との交点
- a/h, b/k, c/l



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

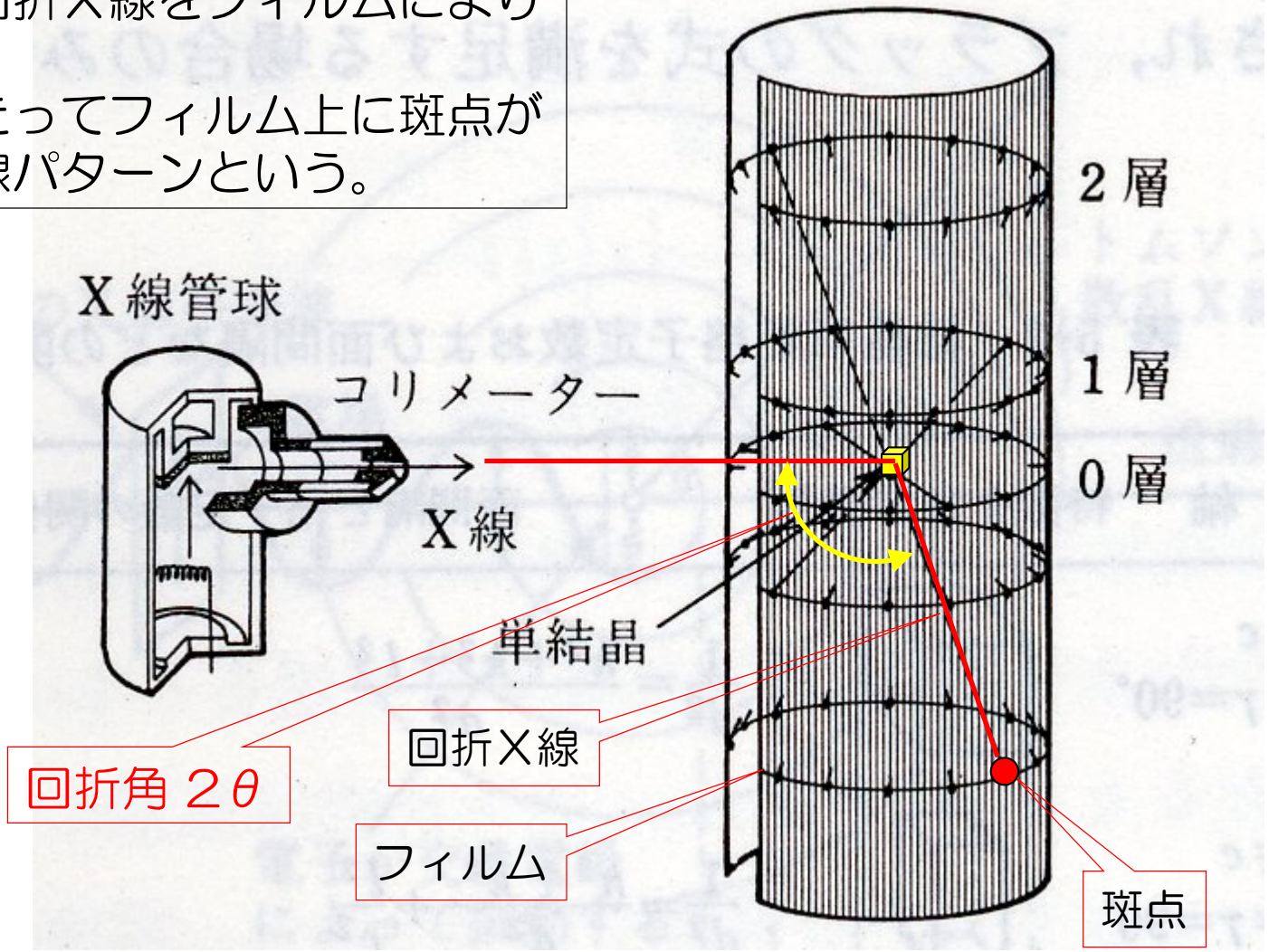
結晶定数

結晶系と格子定数および面間隔などの関係

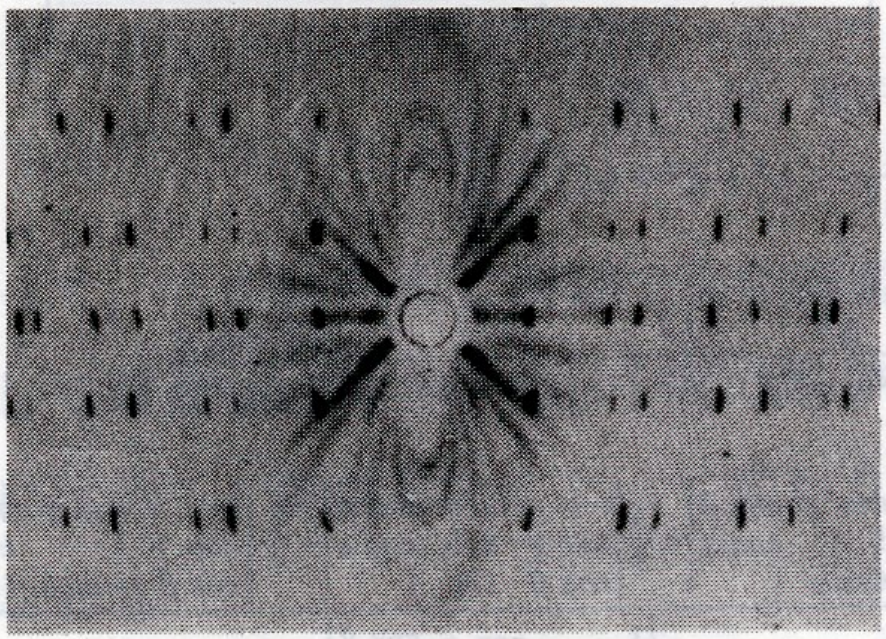
結晶系	結晶軸	特徴を表す図形	面間隔と格子定数の関係
立方(等軸)晶系 (cubic)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$
正方晶系 (tetragonal)	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$
斜方晶系 (orthorhombic)	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$
りょう面(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)	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$		$\frac{1}{d^2}=\left[\frac{\frac{k}{a}\begin{vmatrix} h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\ k/b & 1 & \cos\alpha \\ l/c & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}+\frac{k}{b}\begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos\beta \\ \cos\gamma & k/b & \cos\alpha \\ \cos\beta & l/c & 1 \end{vmatrix}+\frac{l}{c}\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k/b \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}}\right]^2$

回折X線の測定原理

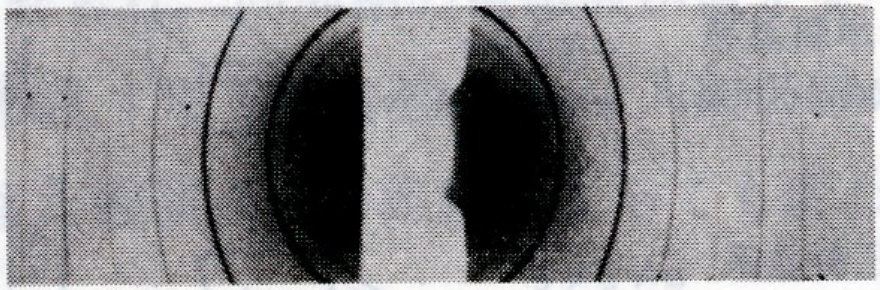
　単結晶による回折X線をフィルムにより測定する。
　回折X線が当たってフィルム上に斑点が現れ、これをX線パターンという。



結晶のX線回折パターン



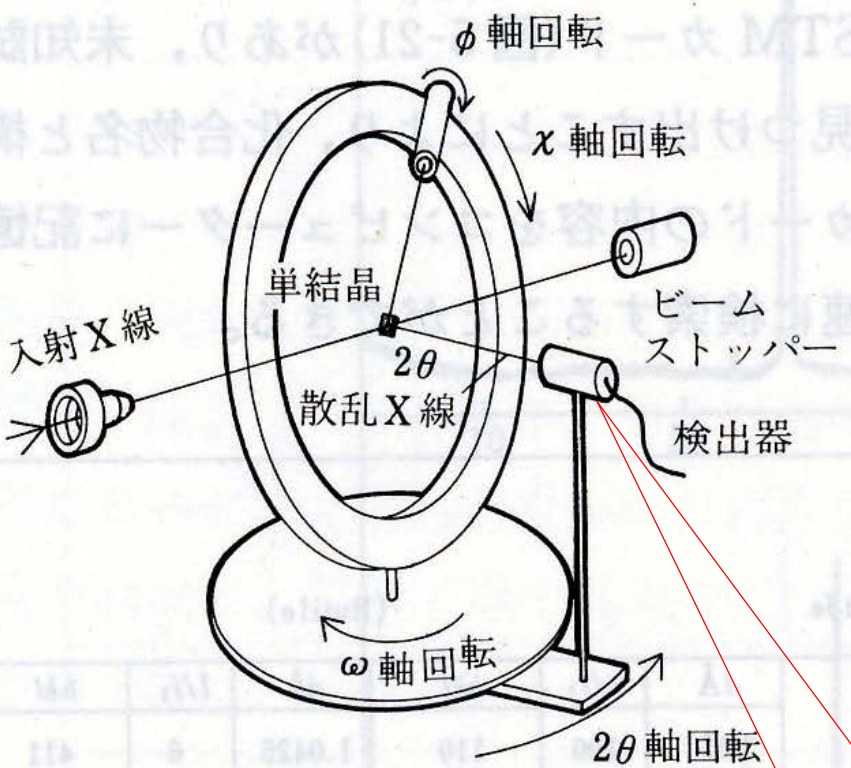
(a)　単結晶



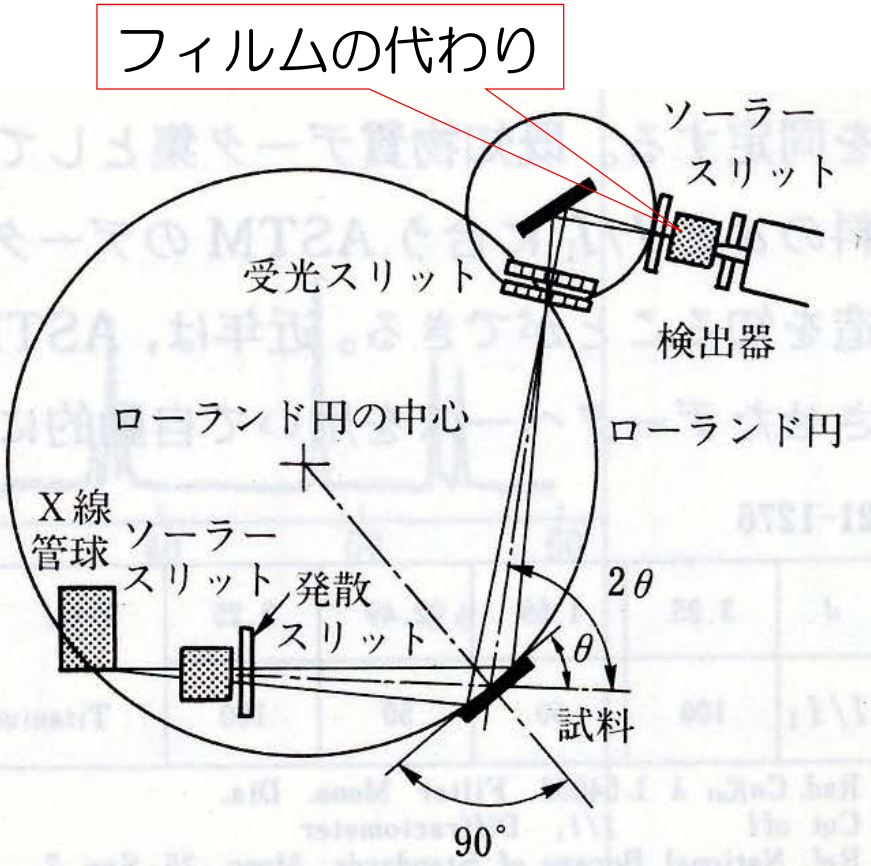
(b)　粉　末

(a)単結晶の回折パターン
　リング状の斑点が現れる。
(b)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



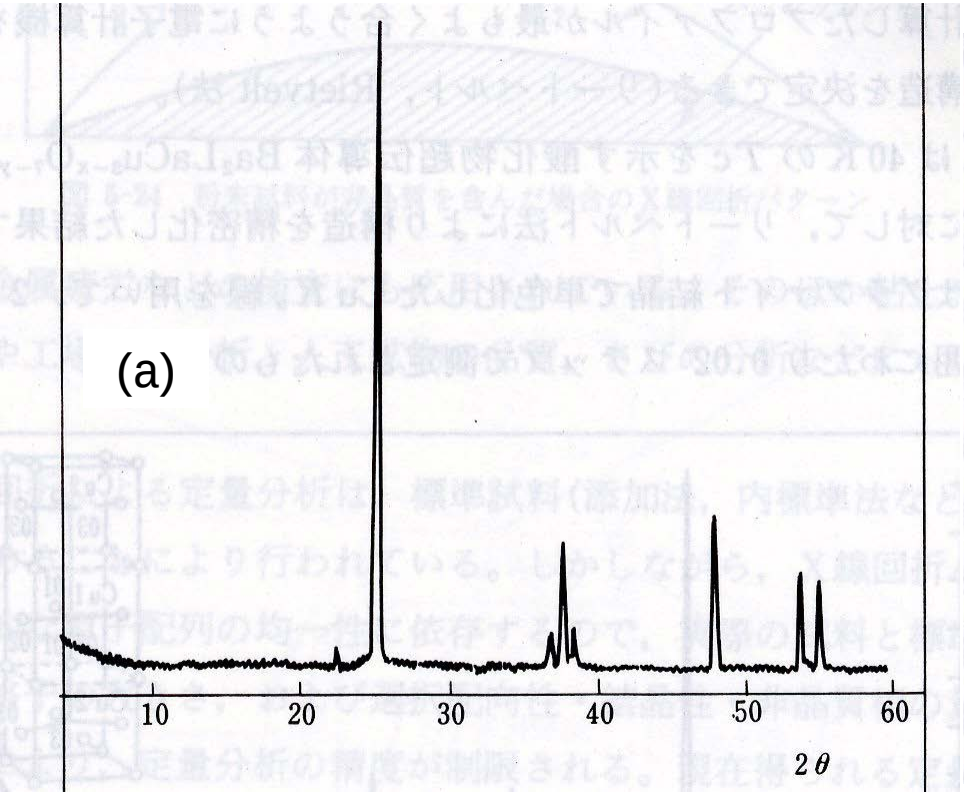
単結晶四軸X線
回折装置の原理図

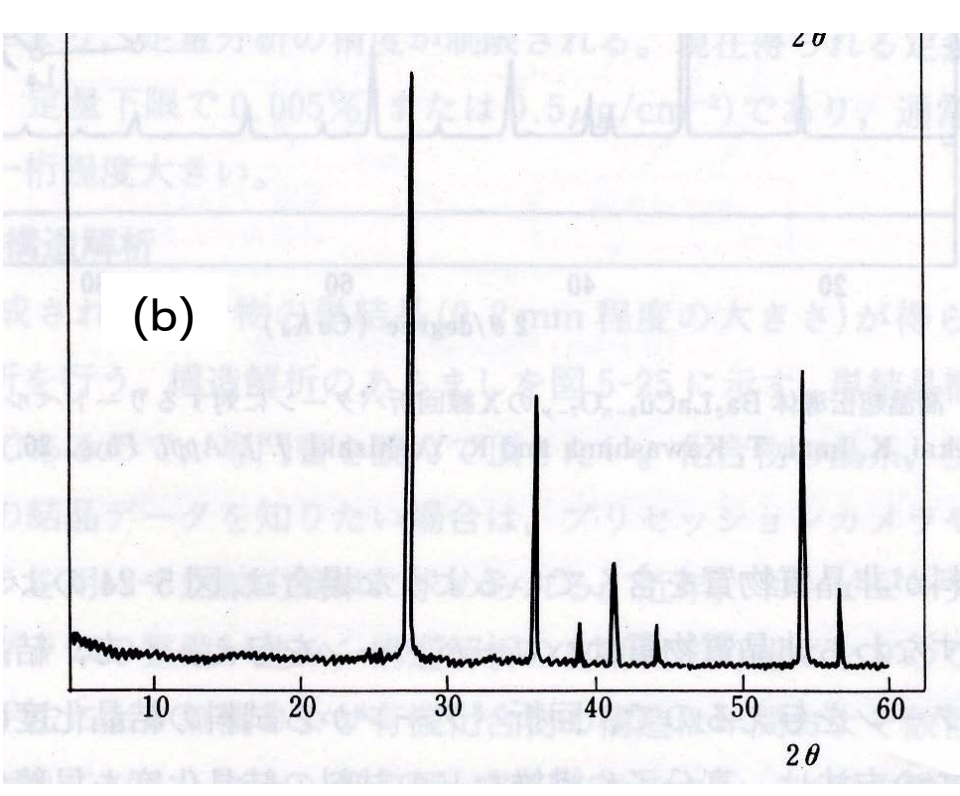


粉末X線回折装置の原理図

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。

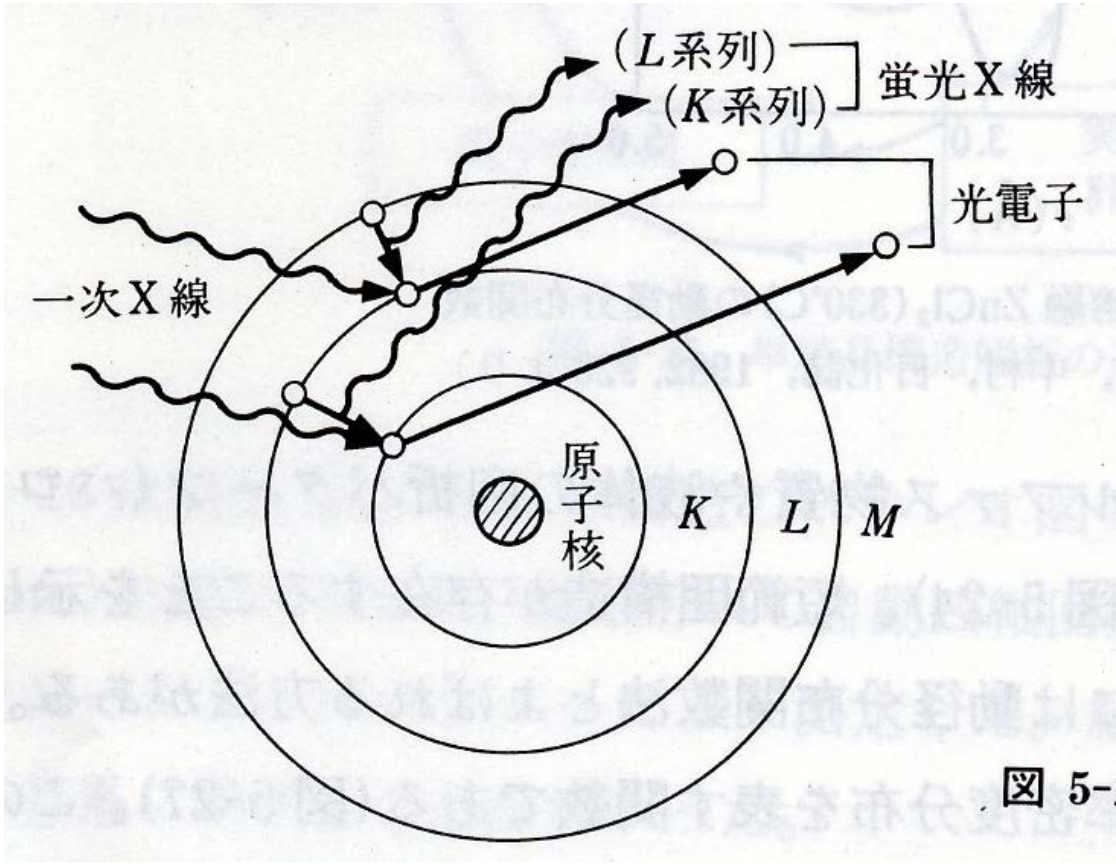
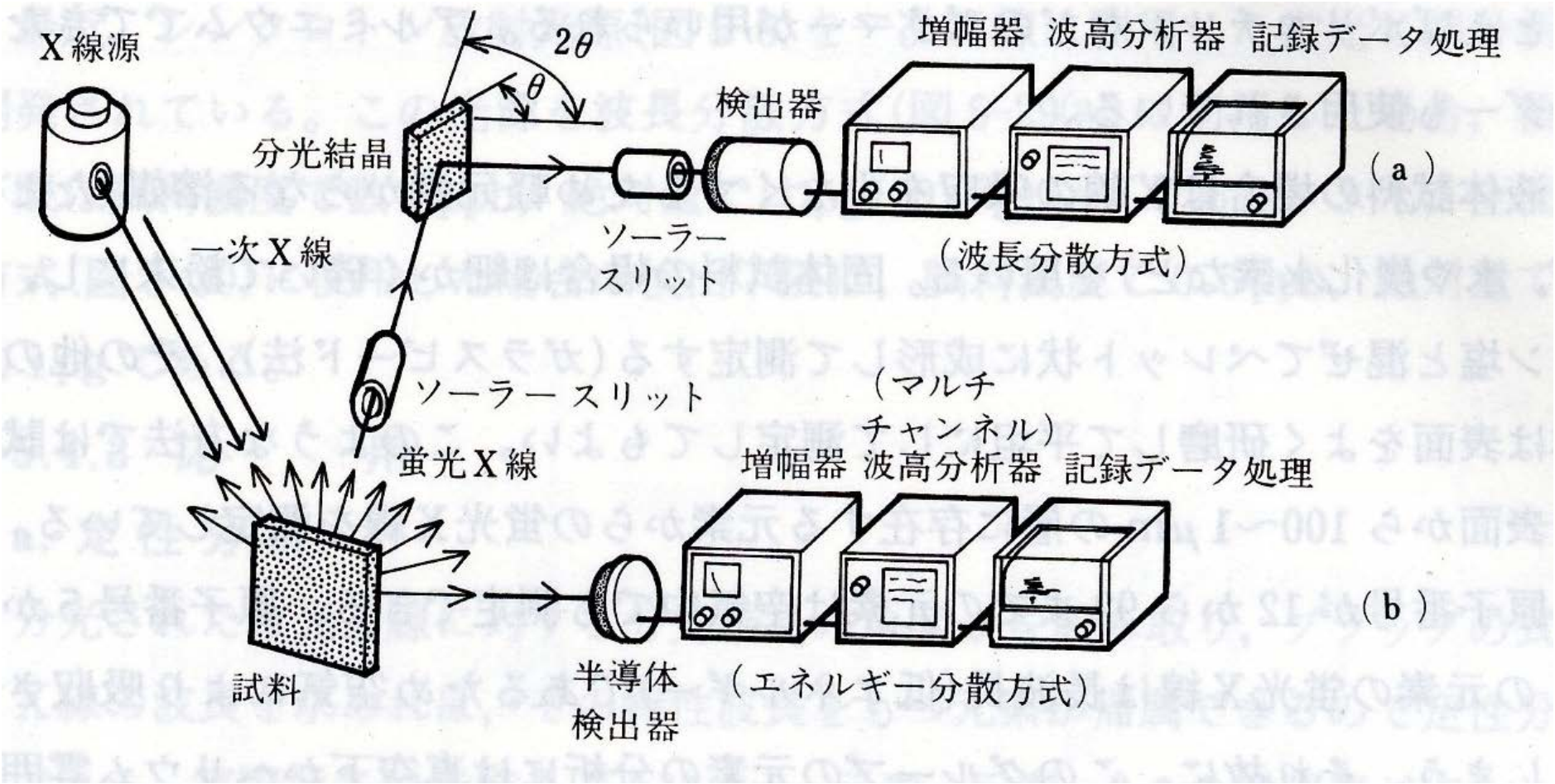


図 5-

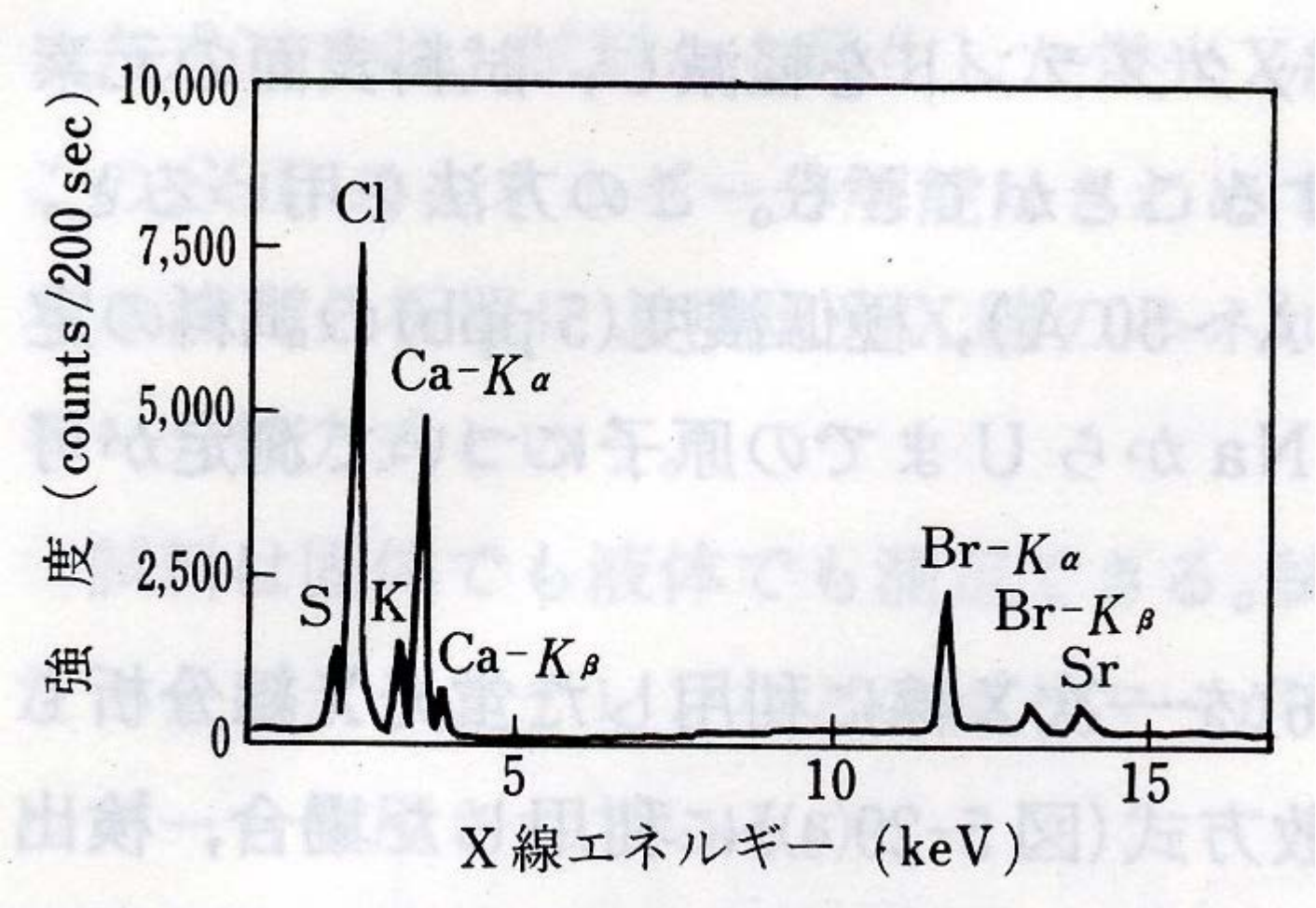
蛍光X線の発生

蛍光X線分析法の装置



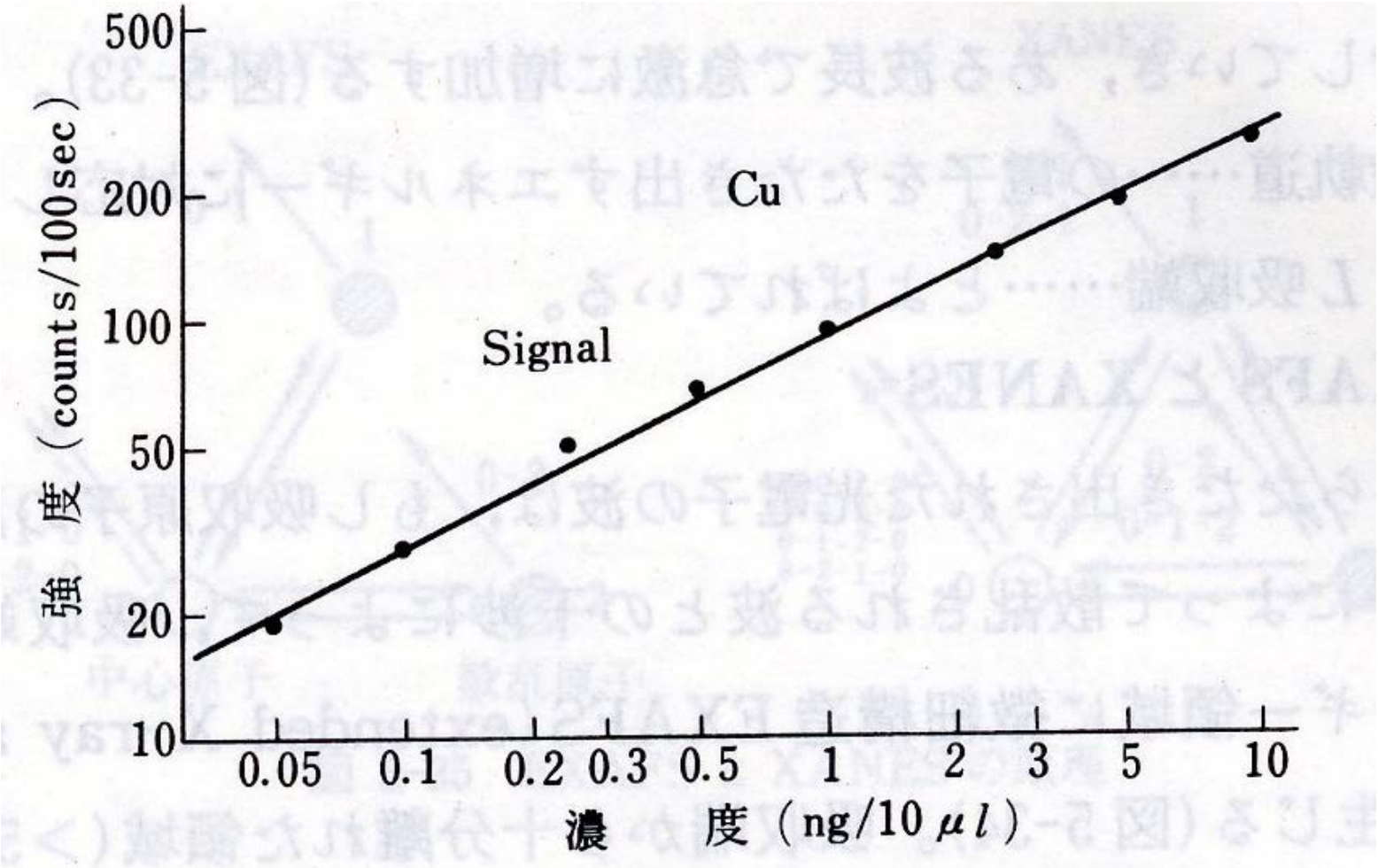
波長分散方式とエネルギー分散方式の蛍光X線分析装置の基本構成図

蛍光X線スペクトル



蛍光X線スペクトルの測定事例(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の事例