

# 構造化学

干渉と回折、原子によるX線の散乱

第4回 5月7日

河野淳也

# 復習

前々回：**結晶とその構造**について述べました。

は、3次元周期構造を持つ固体だ。

は、その周期の単位だ。

前回：**構造解析のための物理と数学**について述べました。

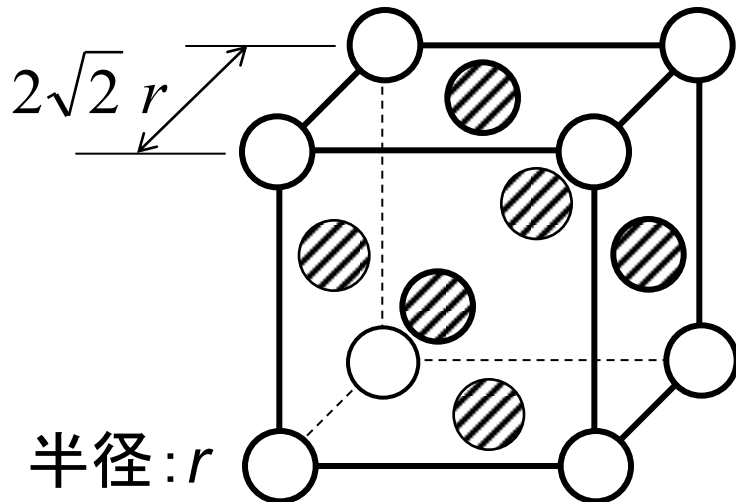
$$E = E_0 e^{i\omega t}$$

# 第2回 理解を深めるために-解答編

空間が原子の球によって占められる割合を充填率といいます。

- (1) 面心立方構造(最密充填)
  - (2) 体心立方構造
  - (3) ダイヤモンド構造
- の充填率を計算してください。

- (1) 面心立方構造(最密充填)

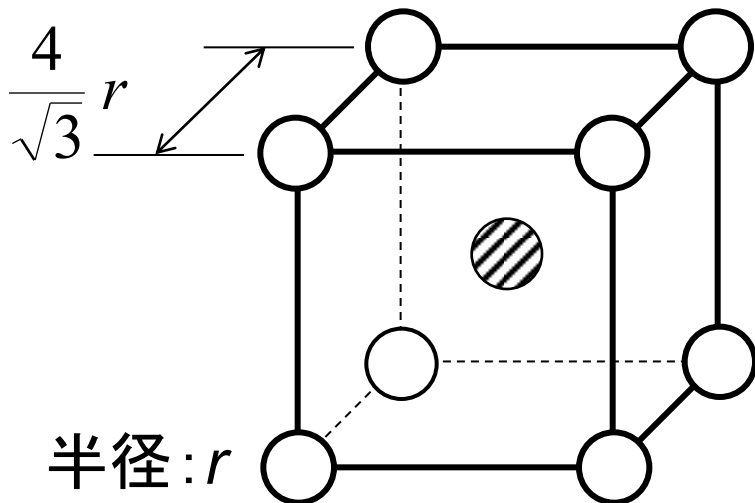


○  $\frac{1}{8}$  個/単位胞  $\times 8$  個 = 1 個/単位胞

●  $\frac{1}{2}$  個/単位胞  $\times 6$  個 = 3 個/単位胞

$$\frac{(1+3) \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = 0.740$$

## (2) 体心立方構造

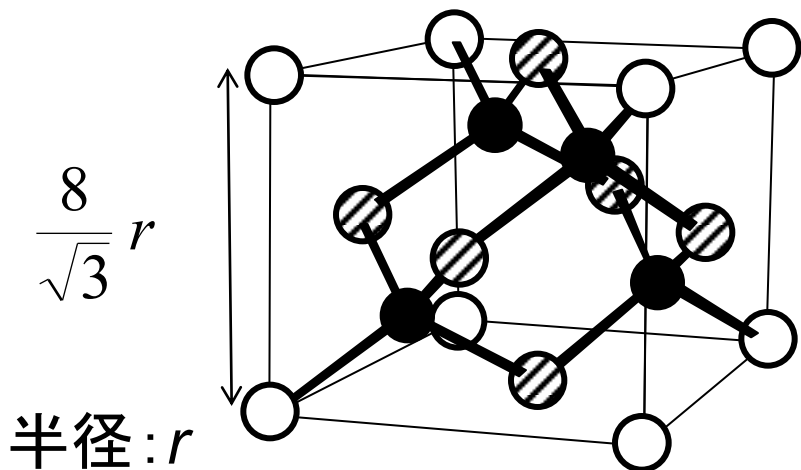


○  $\frac{1}{8}$  個/単位胞  $\times 8$  個 = 1 個/単位胞

●  $1$  個/単位胞  $\times 1$  個 = 1 個/単位胞

$$\frac{(1+1) \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} r\right)^3} = 0.680$$

## (3) ダイヤモンド構造



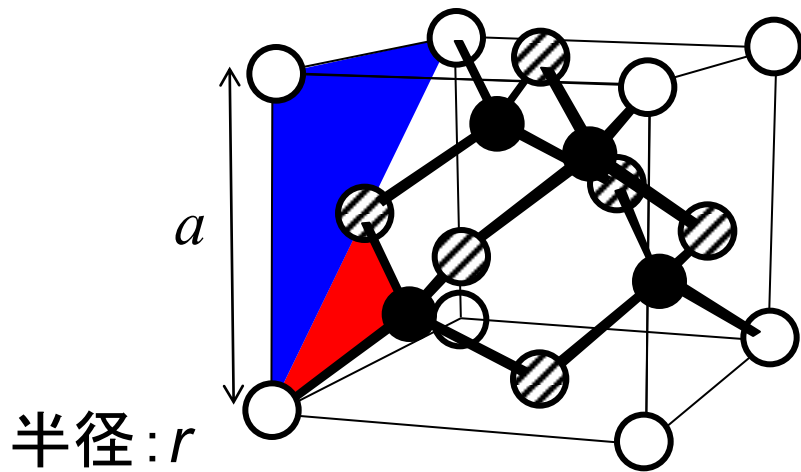
○  $\frac{1}{8}$  個/単位胞  $\times 8$  個 = 1 個/単位胞

●  $\frac{1}{2}$  個/単位胞  $\times 6$  個 = 3 個/単位胞

●  $1$  個/単位胞  $\times 4$  個 = 4 個/単位胞

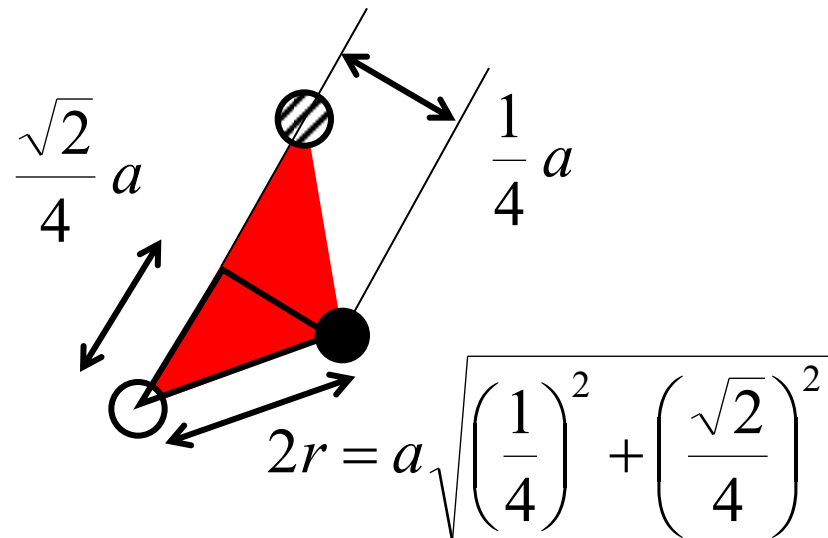
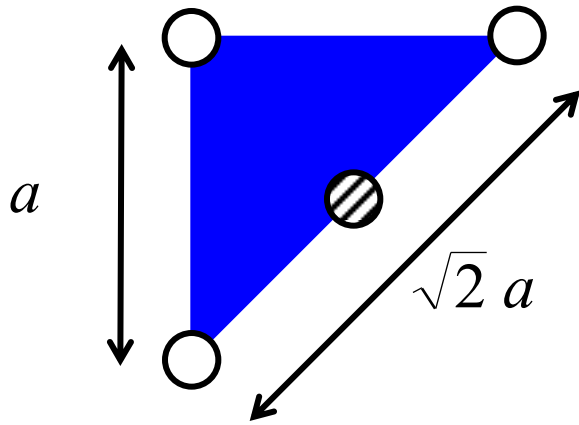
$$\frac{(1+3+4) \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}} r\right)^3} = 0.340$$

### (3) ダイヤモンド構造



- $\frac{1}{8}$  個/単位胞  $\times 8$  個 = 1 個/単位胞
- ◐  $\frac{1}{2}$  個/単位胞  $\times 6$  個 = 3 個/単位胞
- 1 個/単位胞  $\times 4$  個 = 4 個/単位胞

$$\frac{(1+3+4) \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}} r\right)^3} = 0.340$$



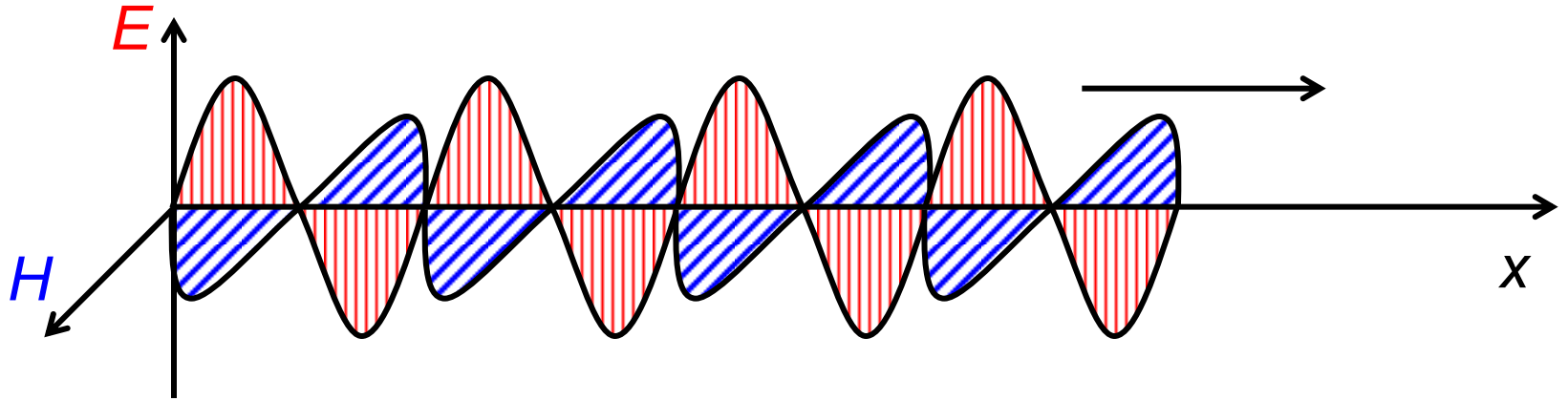
# 本日の目標

原子によるX線の散乱について理解しよう

## 内容

- 電磁波としてのX線
- 電子によるX線の散乱
- 原子によるX線の散乱
- 異常散乱効果

# 電磁波としてのX線



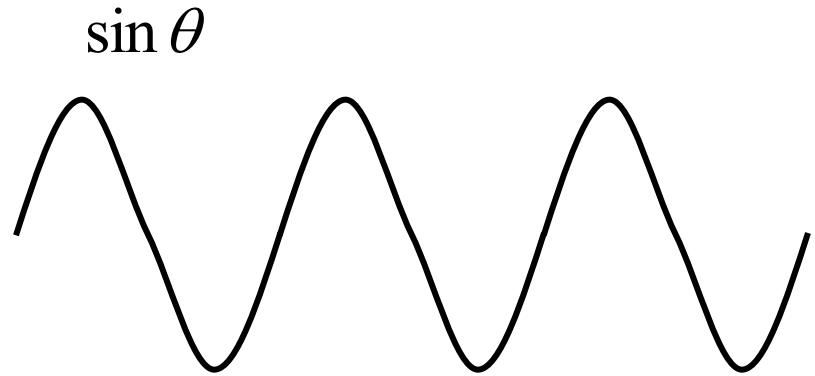
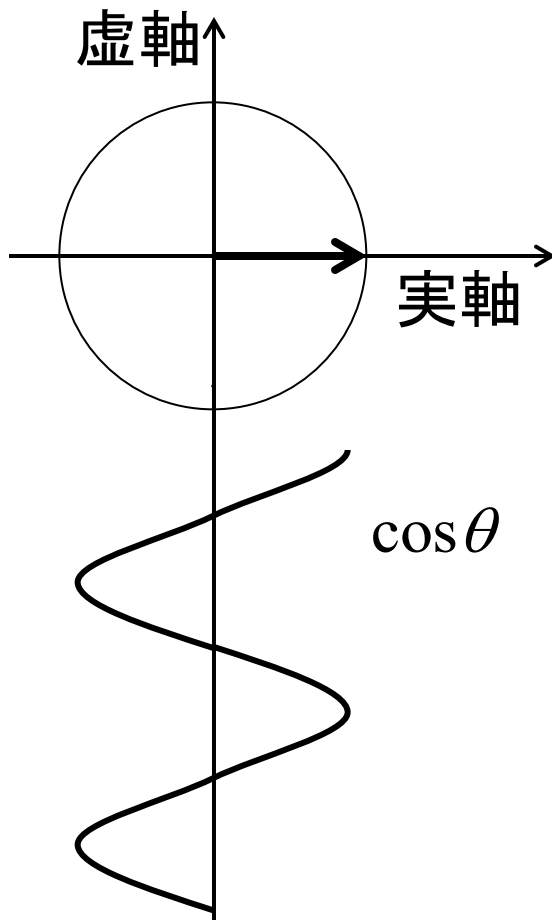
電場  $E$

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t = E_0 \cos \omega t$$

$$E = E_0 e^{i\omega t}$$

# 複素数で電磁波を表す

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta \quad (\theta : \text{位相})$$

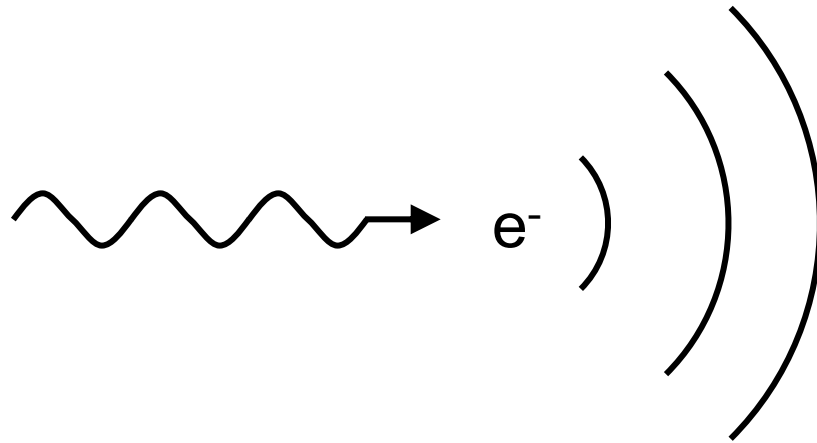


$$E = E_0 e^{i\omega t}$$



# X線結晶構造解析の前提

X線は結晶中の電子によって散乱される



# 1個の電子による散乱

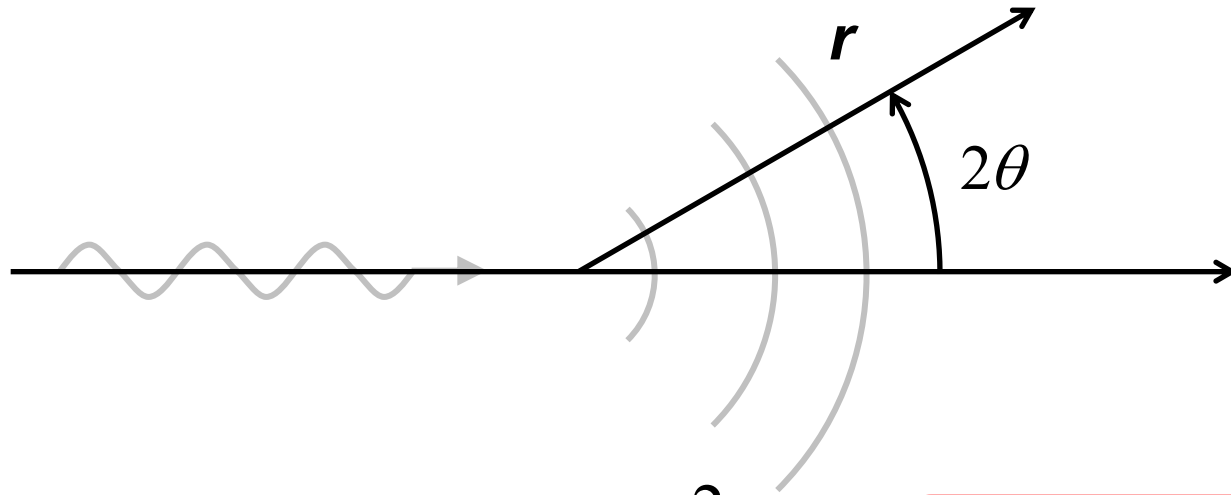
トムソン散乱(干渉性散乱)

散乱波の振動数が入射波と同じ

コンプトン散乱(非干渉性散乱)

散乱波の振動数が入射波と異なる

# 1個の電子による散乱(トムソン散乱)



$$I = E_0^2 \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

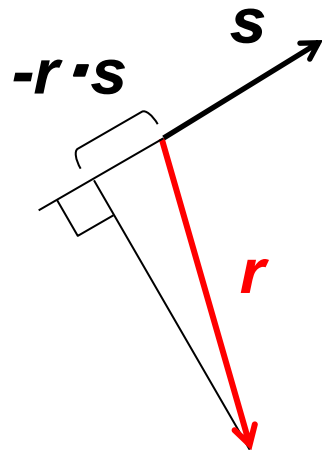
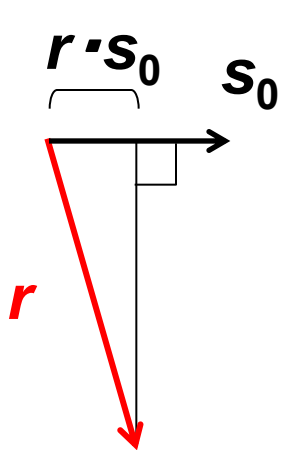
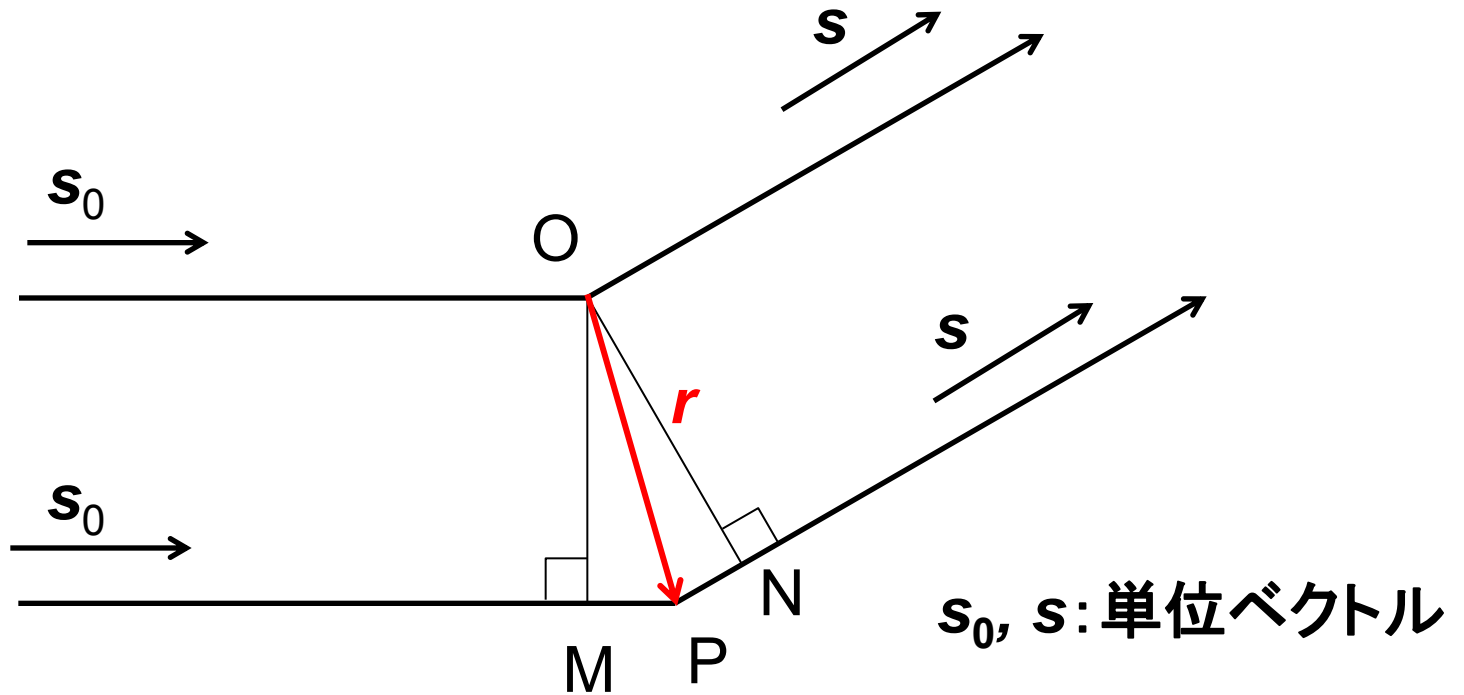
古典電子半径

Classical electron radius  
 $2.82 \times 10^{-15} \text{ m}$

偏光因子

Polarization factor

# X線の干渉

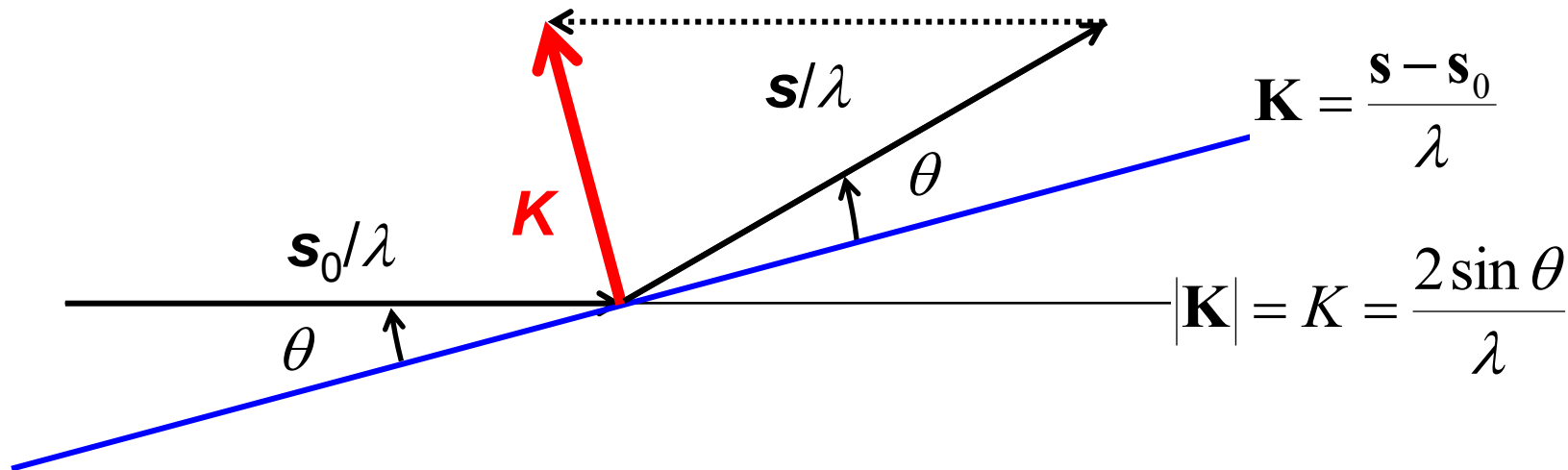
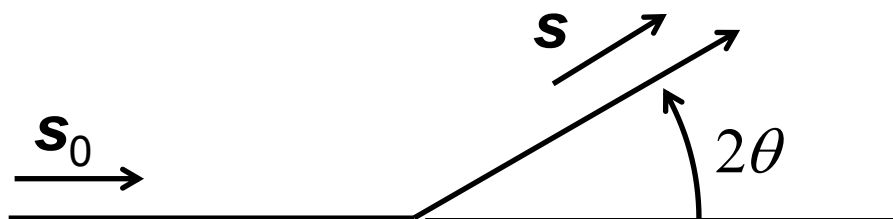


$$\text{光路差} = MP + PN = r \cdot (s_0 - s)$$

$$\text{位相差} = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot (s_0 - s)$$

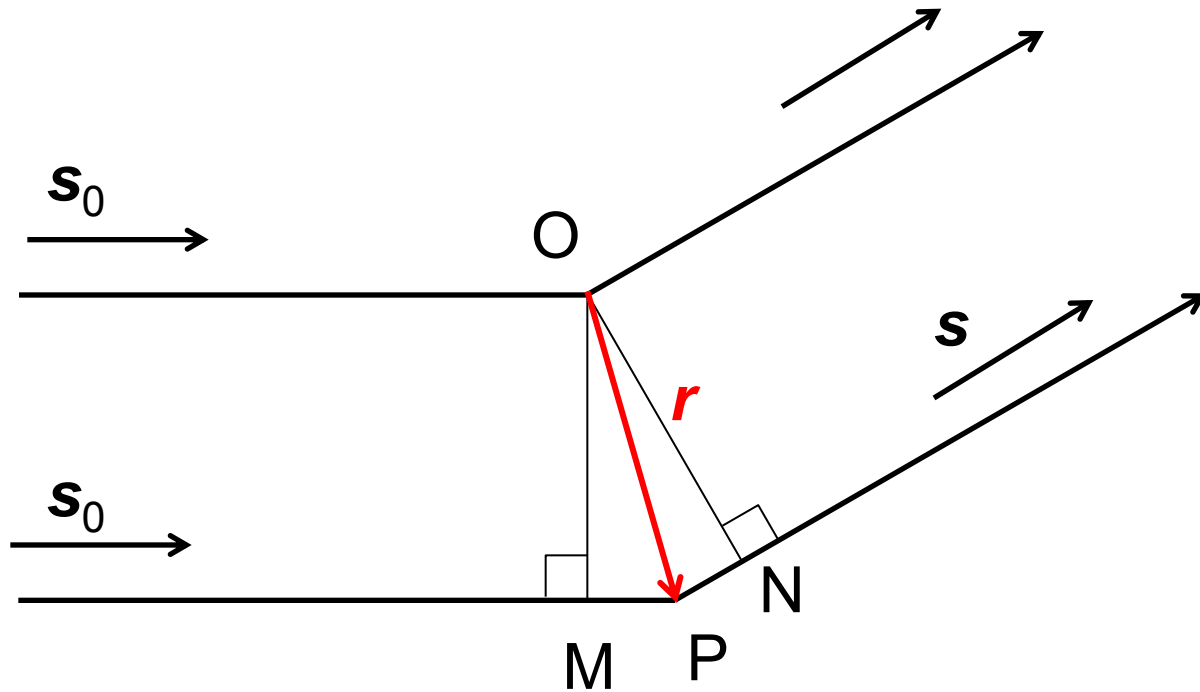
重要

# 散乱ベクトル



$$\text{位相差} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = 2\pi(\mathbf{r} \cdot \mathbf{K})$$

# X線の干渉



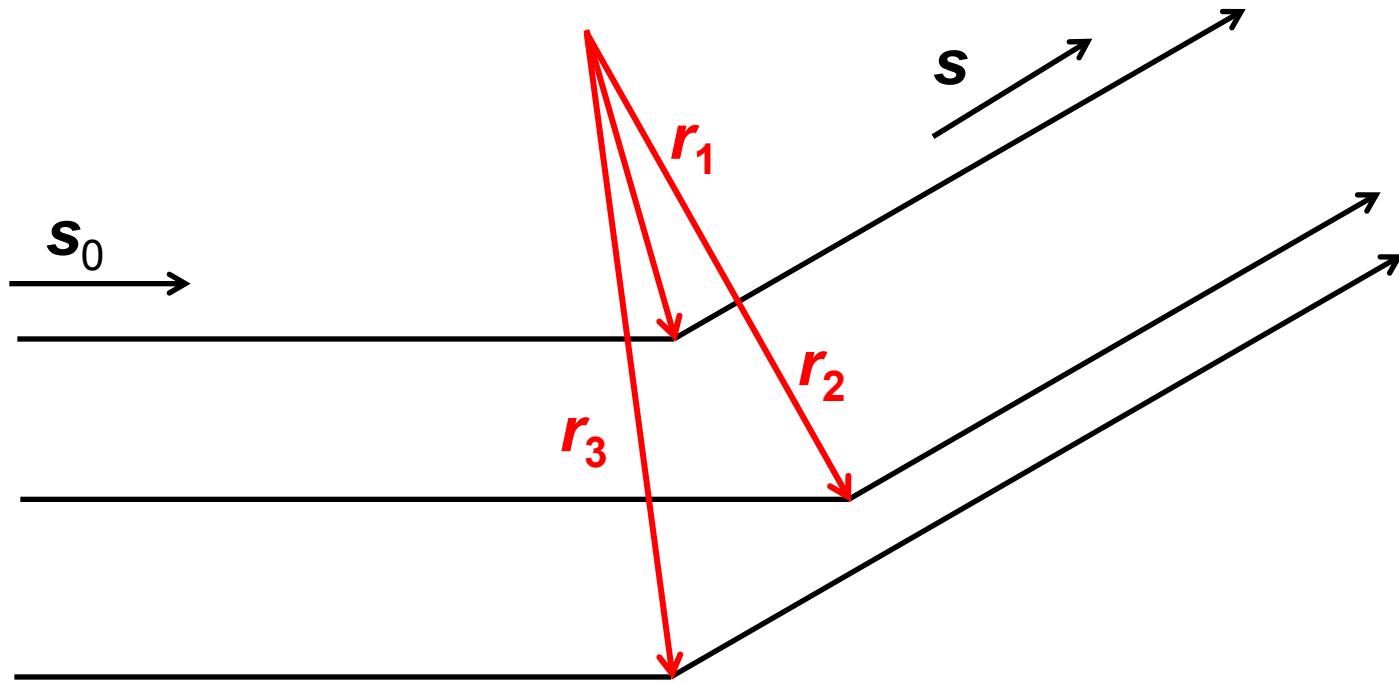
$$E_P = E_0 e^{i\omega t + 2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{K})}$$

注意

$$I = E_0^2 \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

省略しています

# X線の干渉



$$\begin{aligned} E &= E_0 e^{i\omega t + 2\pi i(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{K})} + E_0 e^{i\omega t + 2\pi i(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{K})} + E_0 e^{i\omega t + 2\pi i(\mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{K})} \\ &= E_0 e^{i\omega t} \left( e^{2\pi i(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{K})} + e^{2\pi i(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{K})} + e^{2\pi i(\mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{K})} \right) \end{aligned}$$

重要

# 散乱因子

$$E = E_0 e^{i\omega t} \left( e^{2\pi i(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{K})} + e^{2\pi i(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{K})} + e^{2\pi i(\mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{K})} \dots \right)$$
$$= E_0 e^{i\omega t} \sum_j e^{2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K})}$$

$$\sum_j e^{2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K})}$$

散乱因子

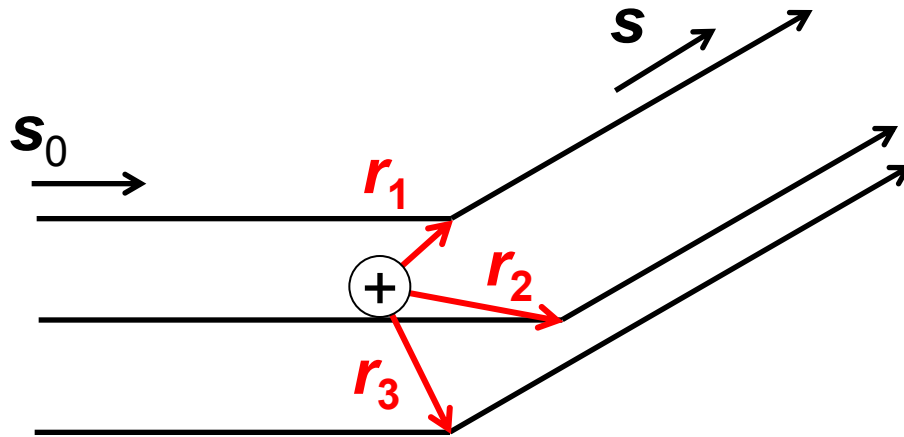
Scattering factor

$$I = |E|^2 = E_0^2 \left| \sum_j e^{2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K})} \right|^2$$



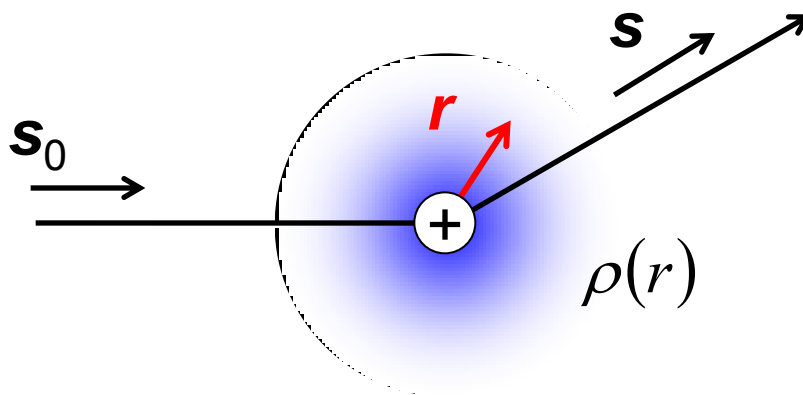
# 原子によるX線の散乱

重要



$$E = E_0 e^{i\omega t} \sum_j e^{2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{K})}$$

$\rho(r)$  で重みをつけて加える

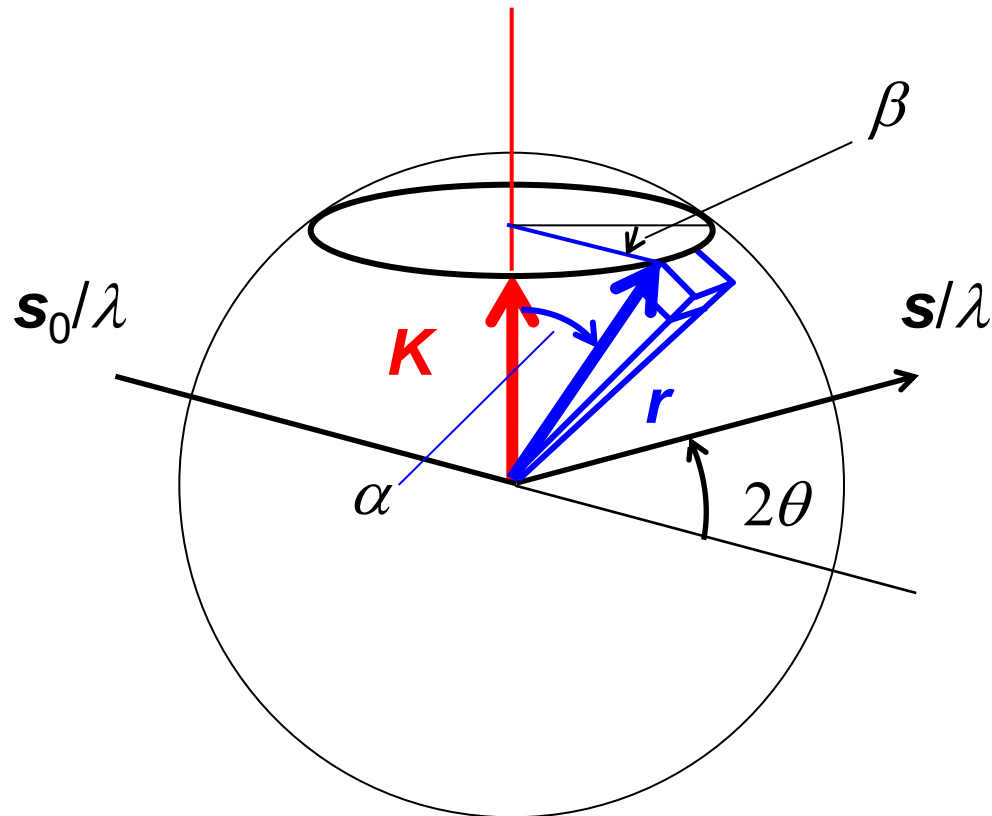


$$E = E_0 e^{i\omega t} \int \rho(r) e^{2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{K})} d\mathbf{r}$$

原子散乱因子

Atomic scattering factor

# 原子散乱因子 atomic scattering factor



$e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{K}}$  に  
 $\rho(r)$  で重みをつけて加える

$$e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{K}} \cdot \rho(r) dV$$

$$f = \int \rho(r) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{K}} dV$$

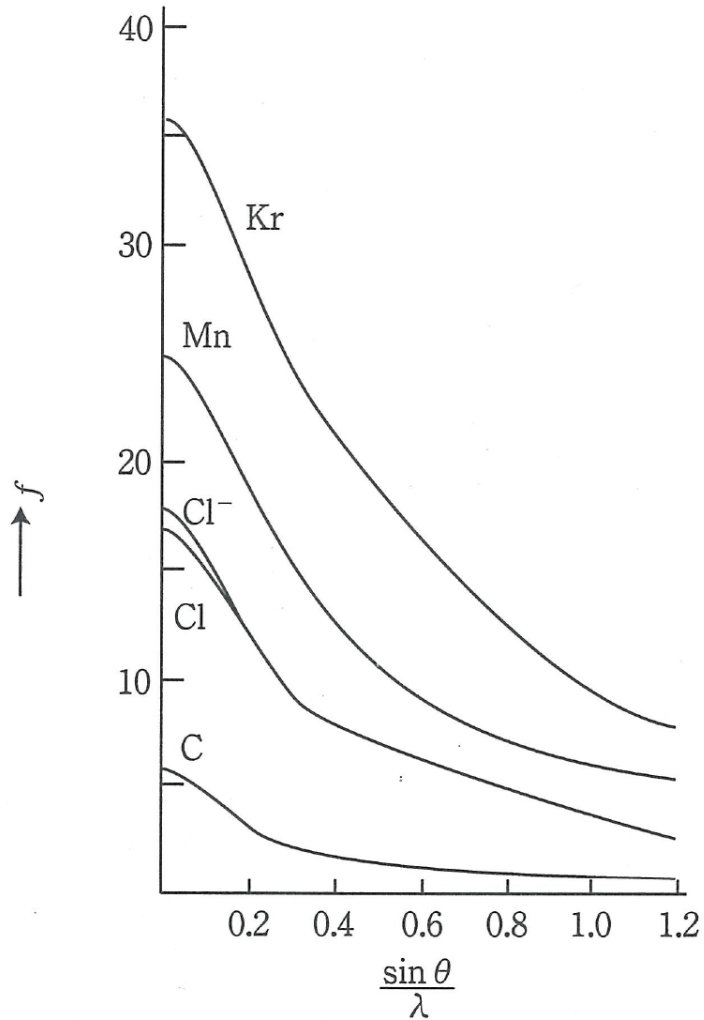
$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{K} = rK \cos \alpha$$

$$dV = r^2 \sin \alpha \cdot d\alpha d\beta dr$$

$$f = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{2\pi i r K \cos \alpha} \rho(r) r^2 \sin \alpha d\alpha d\beta dr$$

$$f = \int 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(2\pi r K)}{2\pi r K} dr$$

# 原子散乱因子



$$f = \int 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(2\pi rK)}{2\pi rK} dr$$

$$K = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$$f(0) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr = Z$$

Z: 原子の全電子数

# 原子散乱因子

## 6.1. INTENSITY OF DIFFRACTED INTENSITIES

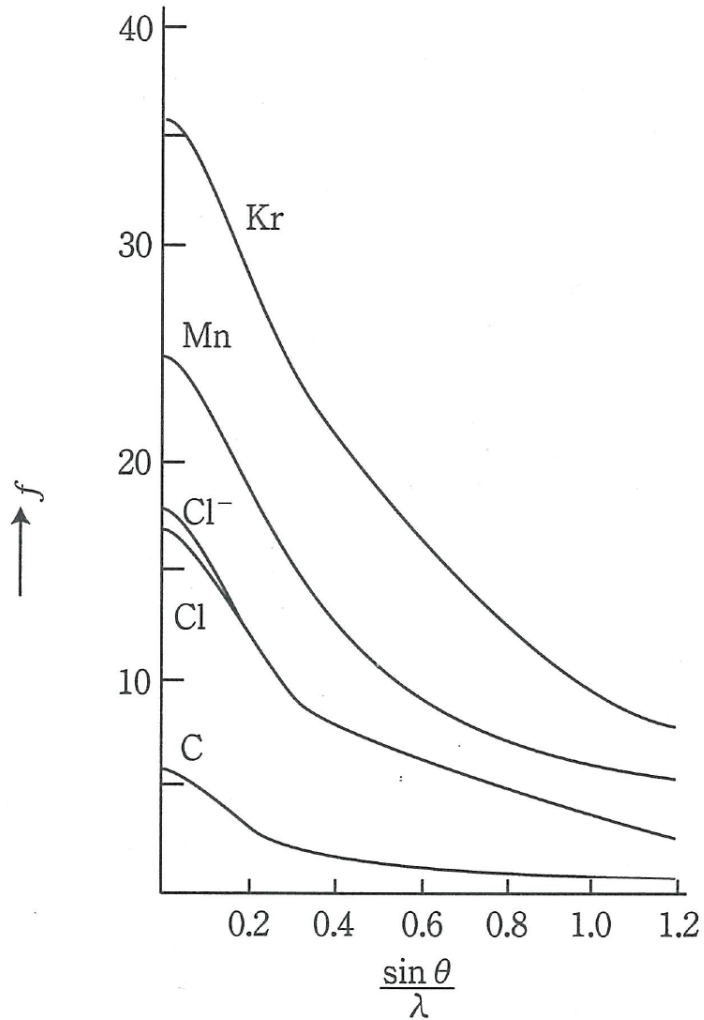
Table 6.1.1.1. *Mean atomic scattering factors in electrons for free atoms*

Methods: E: exact; RHF, \*RHF (see text): relativistic Hartree-Fock.

Element Z Method ( $\sin\theta/\lambda$ ) ( $\text{\AA}^{-1}$ )	H 1 E	He 2 RHF	Li 3 RHF	Be 4 RHF	B 5 RHF	C 6 RHF	N 7 RHF	O 8 RHF	F 9 RHF	Ne 10 RHF
0.00	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000	6.000	7.000	8.000	9.000	10.000
0.01	0.998	1.998	2.986	3.987	4.988	5.990	6.991	7.992	8.993	9.993
0.02	0.991	1.993	2.947	3.950	4.954	5.958	6.963	7.967	8.970	9.973
0.03	0.980	1.984	2.884	3.889	4.897	5.907	6.918	7.926	8.933	9.938
0.04	0.966	1.972	2.802	3.807	4.820	5.837	6.855	7.869	8.881	9.891
0.05	0.947	1.957	2.708	3.707	4.724	5.749	6.776	7.798	8.815	9.830
0.06	0.925	1.939	2.606	3.592	4.613	5.645	6.682	7.712	8.736	9.757
0.07	0.900	1.917	2.502	3.468	4.488	5.526	6.574	7.612	8.645	9.672
0.08	0.872	1.893	2.400	3.336	4.352	5.396	6.453	7.501	8.541	9.576
0.09	0.842	1.866	2.304	3.201	4.209	5.255	6.321	7.378	8.427	9.469
0.10	0.811	1.837	2.215	3.065	4.060	5.107	6.180	7.245	8.302	9.351
0.11	0.778	1.806	2.135	2.932	3.908	4.952	6.030	7.103	8.168	9.225
0.12	0.744	1.772	2.065	2.804	3.756	4.794	5.875	6.954	8.026	9.090
0.13	0.710	1.737	2.004	2.683	3.606	4.633	5.714	6.798	7.876	8.948
0.14	0.676	1.701	1.950	2.569	3.459	4.472	5.551	6.637	7.721	8.799
0.15	0.641	1.663	1.904	2.463	3.316	4.311	5.385	6.472	7.560	8.643

INTERNATIONAL TABLES FOR  
CRYSTALLOGRAPHY Vol. C

# 原子散乱因子



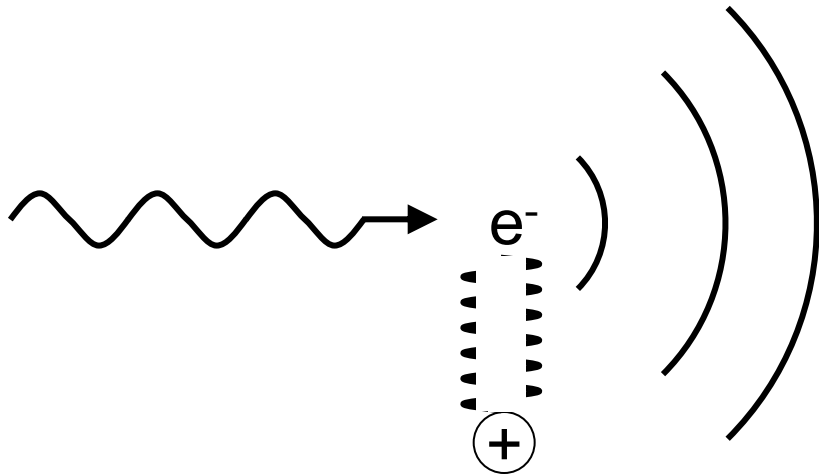
$$f = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$$

ガウス関数の和で近似

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + c$$

# 異常散乱効果

## anomalous scattering effect



電子の加速度

$$m\ddot{\mathbf{X}} = e\mathbf{E} = -eE_0\boldsymbol{\varepsilon}e^{i\omega t}$$

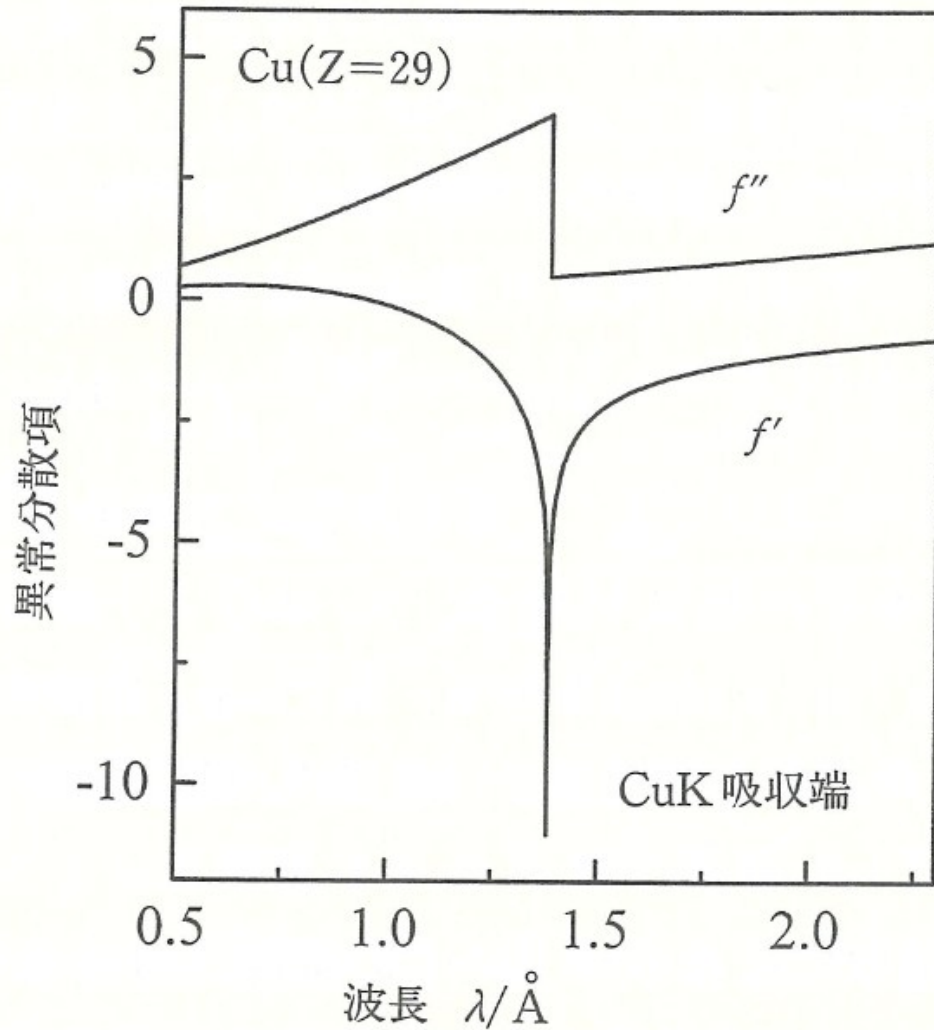
ばね：固有振動数 $\omega_0$

$$m(\ddot{\mathbf{X}} + \Gamma\dot{\mathbf{X}} + \omega_0^2\mathbf{X}) = -e\mathbf{E}$$

$$\mathbf{X} = \frac{e}{m}\mathbf{E}_0e^{i\omega t} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}$$

$$f = f_0 + f' + if''$$

# 異常散乱効果



$$f = f_0 + f' + if''$$

# まとめ

- **X線の散乱**: X線は電子によって散乱される
- **原子散乱因子**: 原子による散乱強度
- **異常散乱効果**: X線吸収(共鳴)に伴う位相変化

次回は

**単位胞、結晶によるX線の散乱**  
について述べます。