

第3章 原子によるX線の散乱

Scattering of X-ray from an atom

X線回折 x-ray diffraction のことを正しく理解をするためには、「一つの原子」がどのようにX線を散乱するか、一つの原子によって散乱された波が、散乱される方向によって、どのように強さを変えるかを知ることから始めるのが良いでしょう。それは原子の種類（元素）によって違うものになりますし、どのようなX線を使うかによっても変わります。

一つの原子がどのようにX線を散乱するかは**原子散乱因子 atomic scattering factor**によって表されます。（[補足 3.A](#)）X線が散乱される場合には、散乱体を原子の中の電子とみなすことができるので比較的単純です。（[補足 3.B](#)）

孤立した原子の中の電子密度は**元素 element** ごとに決まり、分散効果は元素の種類とX線の波長（光子エネルギー）で決まるとして扱われます。孤立した原子の電子密度は量子力学的な計算から求められ、原子散乱因子の値が必要な場合、量子力学に基づく理論計算によって求められた値を使います。国際結晶学連合 (International Union of Crystallography; IUCr) の発行する International Tables for Crystallography, Vol. C (Wilson, [1992](#)) には、そのようにして計算された元素やイオンの原子散乱因子を表にまとめたものが載せられています。

結晶を原子の規則的に配列したものとみなせるなら、結晶からの回折は原子からの散乱を重ね合わせたものとして近似できます。

ここでクイズを出します。結晶からの回折が原子からの散乱を重ね合わせたものとする近似が良くないと思われるのは、以下のどの場合でしょうか？

- A. 結晶の大きさが有限であることが無視できない場合
- B. 化学結合の影響が無視できない場合
- C. 異常分散の効果が無視できない場合
- D. 原子の熱振動の効果を無視できない場合

3-1 直交座標と球面座標 Cartesian and spherical coordinates

原子の電子密度は球対称であると仮定されます。別の表現のしかたをすれば、電子密度が中心からの距離 r のみの函数かんすうとして表されるとします。このときに構造因子はどのように

表されるでしょうか？球対称の場合には， (x, y, z) の直交座標の代わりに (r, θ, ϕ) の球面座標（極座標）(Figure 3.1.1) で表すことにすれば計算が楽になります。

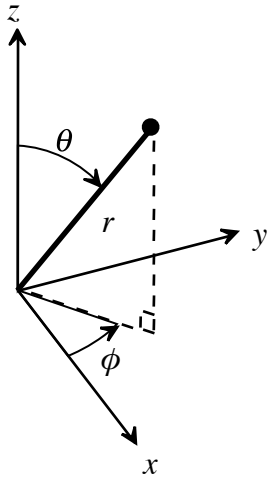


Figure 3.1.1 直交座標 (x, y, z) と球面座標 (r, θ, ϕ) の関係

直交座標（デカルト座標 Cartesian coordinate） (x, y, z) と球面座標 spherical coordinate（極座標 polar coordinate） (r, θ, ϕ) の間には，

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (3.1.1)$$

の関係があります。また，一般的に

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) dx dy dz \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta) r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

の関係が成り立ちます。

3-2 球対称電子密度に対する構造因子

Structure factor for electron density with spherical symmetry

電子密度が球対称の場合には，電子密度を表す函数 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y, z)$ は，原点からの距離 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ のみの函数として表され， $\rho(r)$ と書くこともできます。このとき，球対称な電子密度 $\rho(r)$ のフーリエ変換（原子の構造因子） $f_0(\mathbf{K})$ は，

$$f_0(\mathbf{K}) = \frac{2}{K} \int_0^\infty r \rho(r) \sin(2\pi K r) dr \quad (3.2.1)$$

とあらわされ、散乱ベクトル \mathbf{K} の長さ $K = |\mathbf{K}|$ の函数として表されます。 ([補足 3.2.A](#))

式 (3.2.1) を使えば、球対称の電子密度分布 $\rho(r)$ がわかっている時に、任意の散乱ベクトル \mathbf{K} に対する構造因子 $f_0(\mathbf{K})$ を求めることができます。電子密度分布が球対称のときには、散乱ベクトルの長さ $K = |\mathbf{K}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ だけで構造因子が決まり、散乱ベクトル \mathbf{K} を変数とする $f_0(\mathbf{K})$ の代わりに、散乱ベクトル長 K を変数として $f_0(K)$ と表すこともできます。

電子密度 $\rho(r)$ が、球対称ガウス型分布の確率密度函数

$$\rho_{G^3}(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.2.2)$$

で表される場合には、構造因子 $f_{G^3}(K)$ は

$$f_{G^3}(K) = \exp(-2\pi^2 K^2 \sigma^2) \quad (3.2.3)$$

となります。 ([補足 3.2.B](#))

電子密度 $\rho(r)$ が、球対称指数分布の確率密度函数

$$\rho_{E^3}(r) = \frac{1}{8\pi\sigma^3} e^{-r/\sigma} \quad (3.2.4)$$

で表される場合には、その構造因子 $f_{E^3}(K)$ は

$$f_{E^3}(K) = \frac{1}{(1 + 4\pi^2 K^2 \sigma^2)^2} \quad (3.2.5)$$

となります。 ([補足 3.2.C](#))

3-3 原子散乱因子の表 Tables of atomic scattering factor

[3-2節](#)の結果から、孤立した原子の電子密度は球対称を持っているとみなせるので、原子散乱因子は散乱ベクトル長 $K = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ あるいは $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ の函数として表されることがわかります。例えば International Tables for Crystallography Vol. C (Wilson, [1992](#)) には元素やイオンの原子散乱因子が $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ の値ごとにどのような値をとるかが、Table 6.1.1.1. Mean atomic scattering factors in electrons for free atoms として記載されています。 ([補足 3.3.A](#))

下の [Table 3.3.1](#) にその一部を示します。 [Table 3.3.1](#) 中 Method 欄の HF は相対論補正 (relativistic correction) を施さないハートリー・フォック法 (Hartree-Fock method), RHF は相対論補正を施したハートリー・フォック法 (e.g. Doyle & Turner, [1968](#)) を意味します。

水素原子に限れば、四則演算（加減乗除の計算）だけで原子散乱因子が求まります。

([補足 3.3.B](#))

Table 3.3.1 原子散乱因子の表（一部）

Element	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Method	HF	RHF	RHF	RHF	RHF	RHF	RHF	RHF	RHF	RHF
(sin θ)/λ (Å ⁻¹)										
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

[Table 3.3.1](#) のような関係を近似する

$$f_0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \approx \sum_{i=1}^n a_i \exp\left(-\frac{b_i \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + c \quad (3.3.1)$$

という形式は、計算がしやすいのでよく使われます。

International Tables for Crystallography Vol. C (Wilson, [1992](#)) には $n = 4$ の場合の元素と典型的なイオンのためのパラメータ $\{a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3, a_4, b_4, c\}$ が [Table 6.1.1.4. Coefficients for analytical approximation to the scattering factors of Tables 6.1.1.1 and 6.1.1.3](#) として掲載されています。1995 年以降には $n = 5$ の場合のパラメータ (Wassmaier & Kirfel, [1995](#)) の使われることが多くなりました。この形式は $0 \text{ \AA}^{-1} \leq \frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲では良い近似であることがわかっています。逆に $2.0 \text{ \AA}^{-1} < \frac{\sin \theta}{\lambda}$ の場合には良い近似でなく、かなりずれることもわかっているのですが、波長が 0.5 \AA より短い X 線を使うのでなければ、 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ の値

は 2.0 \AA^{-1} より大きくなることはないので、このような近似を用いても、多くの場合に問題になりません。

元素やイオンについて求められている $\{a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3, a_4, b_4, c\}$ の 9 個のパラメータの表の一部を以下に示します。 ([補足 3.3.B](#))

Table 3.3.2 原子散乱因子の近似計算で使われるパラメータ

		a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c	Maximum error	$\sin \theta / \lambda$ (\AA^{-1})	Mean error
H	SDS	0.493002	10.5109	0.322912	26.1257	0.140191	3.14236	0.04081	57.7997	0.003038	0	0	0
H	HF	0.489918	20.6593	0.262003	7.74039	0.196767	49.5519	0.049879	2.20159	0.001305	0	0.17	0
H ¹⁻	HF	0.897661	53.1368	0.565616	15.187	0.415815	186.576	0.116973	3.56709	0.002389	0.002	0.09	0.001
He	RHF	1.1282
Li
Li ¹⁺
Be
⋮													

3-4 軽い元素の原子散乱因子 Atomic scattering factors of light elements

原子番号 1 の水素から 10 のネオンまでの元素 (H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) の原子散乱因子のグラフを [Figure 3.4.1](#) に示します。 [3-3 節](#) に示した近似形式を使って計算しました。

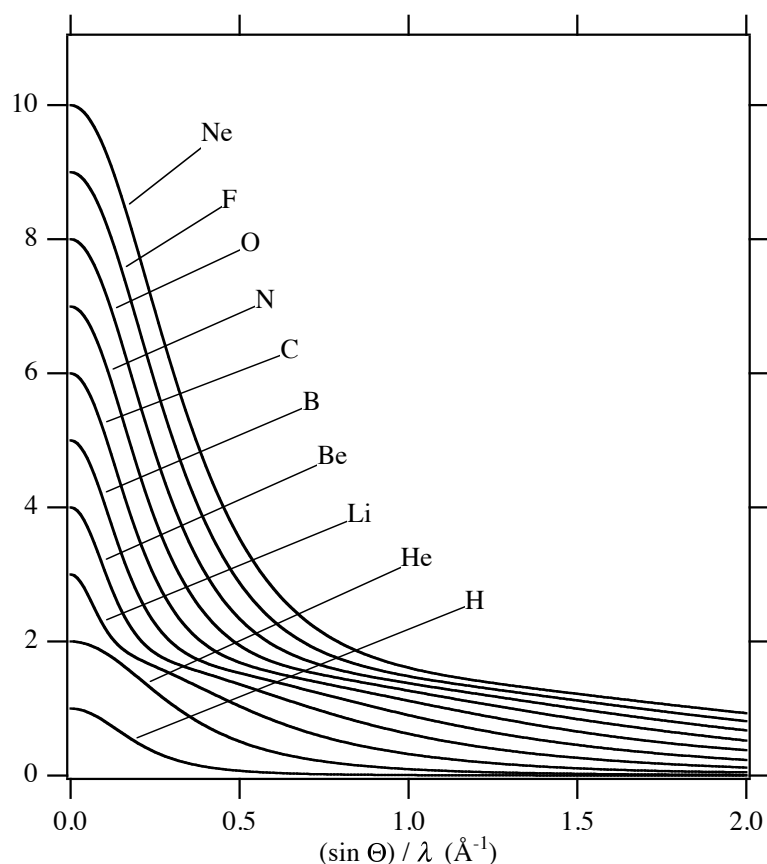


Figure 3.4.1 軽元素の原子散乱因子

Figure 3.4.1 のグラフの横軸は $(\sin \theta)/\lambda$ なので、散乱ベクトル長 $K = 2(\sin \theta)/\lambda$ の半分です。 $(\sin \theta)/\lambda = 0$ のときの原子散乱因子の値は、原子番号と同じ値になります。

原子番号の大きい元素ほど原子散乱因子が裾を長く引くようになるのは、原子核の電荷が大きくなって、**内殻電子 (核電子) core electron** の軌道半径が小さくなることによります。(補足 3.4.A)

Figure 3.4.1 には、第 2 周期元素で化学結合に寄与できる**価電子 valence electron** (0 個から 8 個までの電子を収容できる 2s, 2p 軌道) による電子密度分布は散乱角 2θ の低い角度の領域に現れ、化学結合に関与しない内殻電子 (2 個までの電子を収容できる 1s 軌道) の電子密度の影響が散乱角 2θ の高い領域でも現れる特徴が現れていることを確認すべきでしょう。

3-5 分散効果 Dispersion effect

3-4 節まで原子散乱因子は X 線の波長 (光子エネルギー) によらず、原子の電子密度だけで決まることを前提としましたが、実際には X 線の波長を変えたときに原子散乱因子の値は少し変わります。特に X 線の光子エネルギーが元素の K 吸収端, L 吸収端のエネルギーに近い時には**共鳴 resonance** によって強めの散乱が起こります。

Figure 3.5.1 に鉛 Pb の X 線吸収スペクトル (Penner-Hahn, 2003) を示します。K, L, M とマークされているところは、Pb 原子の K, L, M 準位の電子が励起することによる吸収に対応し、**吸収端 absorption edge** と呼ばれます。

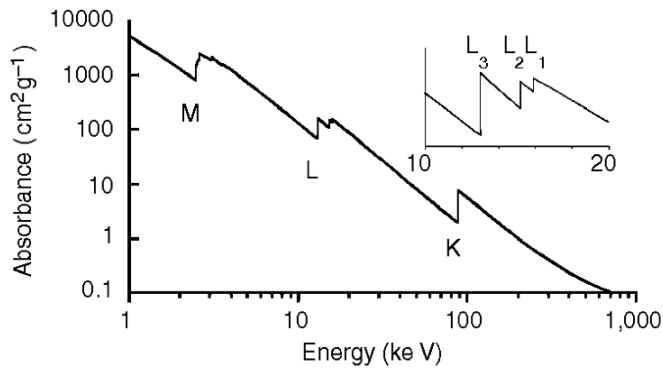


Figure 3.5.1 鉛 Pb の吸収スペクトル (Penner-Hahn, 2003)

過去には吸収端付近で強い吸収・散乱の起きることが異常分散 *anomalous dispersion* と呼ばれましたが、このことは何も異常なことではないので、単に**分散 dispersion** と呼ぶ (e.g. Creagh, 1999) ことが国際結晶学連合 IUCr でも主流になりました。(補足 3.5.A)

分散効果を考慮して、X 線の光子エネルギーを $h\nu$ としたときの原子散乱因子 $f(\mathbf{K}, h\nu)$ は以下の式で表されます。

$$f(\mathbf{K}, h\nu) = f_0(\mathbf{K}) + \Delta f'(h\nu) + i\Delta f''(h\nu) \quad (3.5.1)$$

式 (3.5.1) 右辺の $f_0(\mathbf{K})$ は、式 (3.2.1)

$$f_0(\mathbf{K}) = \frac{2}{K} \int_0^\infty r \rho(r) \sin(2\pi \mathbf{K}r) dr \quad (3.2.1)$$

で表されるように原子の電子密度のフーリエ変換と言う意味の構造因子に相当します。

式 (3.5.1) 右辺で複素数として表される $\Delta f'(h\nu) + i\Delta f''(h\nu)$ の部分は**分散項 dispersion terms** あるいは**分散補正 dispersion correction** と呼ばれます。分散項の大きさは原子の種類と X 線の波長 (光子エネルギー $h\nu$) によって変わります。(補足 3.5.B)

分散項は吸収端から離れば小さい値になるので、分散項をまったく無視しても結果にあまり影響が現れない場合も少なくありません。

International Tables for Crystallography Vol. C には Table 4.2.6.8. *Dispersion corrections for forward scattering* として代表的な特性 X 線波長に対する各原子の分散項の値が掲載されています。Table 3.5.1 に Cu K α 線 (約 1.54 Å) と Mo K α 線 (約 0.71 Å) に対する C, Si, Ge, Sn についての分散項の値を示します。

Table 3.5.1 C, Si, Ge, Sn の分散項の値

	CuK α (約 1.54 Å)		MoK α (約 0.71 Å)		
	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$	
C	0.0181	0.0091	0.0033	0.0016	N, O, F も近い値
Si	0.2541	0.3302	0.0704	0.1023	Al, P, S, Cl も近い値
Ge	-1.0885	0.8855	0.1547	1.8001	Fe, Cu, Ni, Br などにも注意
Sn	0.0259	5.4591	-0.6537	1.4216	

K α 線とは、K 殻の電子をはじき出した後の穴に L 殻の電子が落ち込んだ時に余ったエネルギーを X 線として放射するものです。 ([補足 3.5.C](#))

Co と Ni の K 吸収端波長がそれぞれ 1.49 Å と 1.61 Å, Eu の L_I 吸収端が 1.54, Gd L_{II} 吸収端が 1.56, Ho L_{III} 吸収端が 1.54 Å などとなるので、CuK α 線を使う場合には、これらの元素あるいはこれらと原子番号の近い元素に注意する必要があります。

Cu K α 線を使う場合に、第 4 周期の K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br などは比較的目立った分散項の値を示すので、これらの元素を含む物質の場合には、注意した方が良いでしょう。

任意の波長・光子エネルギーに対する分散項の値を求めるための方法として、Cromer-Liberman の方法 (Cromer & Liberman, [1981](#)) が知られていますが、この方法で得られる値はあまり正確でないと批判される場合も多くなっています。比較的信頼性の高い値として、米国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology; NIST) の

NIST Standard Reference Database 66 “X-Ray Form Factor, Attenuation, and Scattering Tables” [[doi: 10.18434/T4HS32](#)] から、任意の光子エネルギーに対する分散項の値を参照することができるようになっていて、必要があれば、これを利用すると良いでしょう。

軽元素の内殻電子も含めて多くの場合に原子の中の電子のエネルギー準位に比べて X 線回折実験で利用される X 線の光子エネルギーは高い (振動数が高い) ので、強制振動による振動の位相は 180° 近く遅れた逆位相の状態になります。

Cu K α X 線に対するゲルマニウム Ge のように、K 吸収端のエネルギーが X 線の光子エネルギーよりわずかに高いときには、K 殻電子の振動の位相が順位相の側が変わり、[Table 3.5.1](#) に示すように分散項の実部の値がマイナスになると解釈されます。

分散補正項の実部が負になると理解されます。

分散効果を考慮に入れれば、X 線の散乱の振幅は必ずしも「電子密度のフーリエ変換に比例する」とは言い切れません。それでも分散項を付け加えれば、物質による X 線の散乱は、孤立した原子からの散乱の重ね合わせとして表されるという考え方自体は、概ね成立します。

「孤立した原子からの散乱の重ね合わせ」という考え方が成立しなくなると考えられているのは、「**化学結合 chemical bonds** の影響が無視できない場合」です。化学結合が存在する場合には、孤立原子とは電子密度が変化します。その影響がX線回折強度の変化として観測される場合があると考えられています。

補足 3

(補足 3.A) 原子散乱因子という呼ばれ方 (↔)

原子散乱因子 atomic scattering factor とほぼ同じ意味のことが**原子構造因子 atomic structure factor** あるいは**原子形状因子 atomic form factor** と呼ばれる場合もあります。 (↔)

(補足 3.B) X線以外の量子ビームの原子による散乱 (↔)

回折・散乱実験のためには、X線だけでなく、真空（極端に低い圧力）中、高い電圧で加速された**電子線 electron beam** や、濃縮された核燃料物質から放射される**中性子ビーム neutron beam**、真空中で高電圧で加速されたプロトン（陽子）proton H^+ を、水銀 mercury (Hg) などの物質に衝突させたときの**核破碎反応 nuclear spallation reaction** により放出される**パルス中性子線 pulsed neutron beam** などが用いられます。日本には茨城県の東海村に世界最高レベルの大強度陽子加速施設 J-PARC (Japan Proton Acceleration Research Complex) が存在します。**ミュオン muon** (ミュー中間子) の使われる場合もあります。

原子の中心に原子核があり、そのまわりに電子があるらしいということを 1911 年に示した**ラザフォードの実験 Rutherford's experiment** では、放射性物質であるラジウム Ra から放出されるアルファ線 (He^{2+}) が使われました。

X線を使う場合には散乱体は電子と考える良いのですが、電子ビームを使う場合には、散乱体は電子だけでなく原子核も合わせた「静電ポテンシャル」とするのが普通です。中性子ビームを使う場合には、散乱体は原子核と考えられています。 (↔)

(補足 3.2.A) 球対称電子密度の構造因子 (↔)

散乱ベクトル \mathbf{K} と平行な方向に z 軸をとることにします。このようにしても一般性は失われません。つまり、

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ K \end{pmatrix}$$

と書けるとします。このとき、球対称な電子密度 $\rho(r)$ のフーリエ変換（構造因子） $f(\mathbf{K})$ は、

$$\begin{aligned} f(\mathbf{K}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dx dy dz \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \rho(r) e^{2\pi i K r \cos \theta} r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \stackrel{\uparrow}{=} 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi \rho(r) e^{2\pi i K r \cos \theta} r^2 \sin \theta \, d\theta \, dr \\
\int_0^{2\pi} d\phi &= 2\pi \\
& \stackrel{\uparrow}{=} 2\pi \int_0^\infty \int_{-1}^1 \rho(r) e^{-2\pi i K r t} r^2 \, dt \, dr \\
& \quad -\cos \theta \equiv t \\
& \quad \sin \theta \, d\theta = dt \\
\theta : 0 &\rightarrow \pi \\
t : -1 &\rightarrow 1 \\
&= 2\pi \int_0^\infty r^2 \rho(r) \left[-\frac{1}{2\pi i K r} e^{-2\pi i K r t} \right]_{-1}^1 \, dr \\
&= \frac{1}{iK} \int_0^\infty r \rho(r) \left(-e^{-2\pi i K r} + e^{2\pi i K r} \right) \, dr \\
& \stackrel{\uparrow}{=} \frac{2}{K} \int_0^\infty r \rho(r) \sin(2\pi K r) \, dr \tag{3.2.A.1} \\
e^{i\theta} - e^{-i\theta} &= 2i \sin \theta
\end{aligned}$$

という関係が導かれます。 (↔)

(補足 3.2.B) 球対称ガウス型電子密度分布の構造因子 (↔)

電子密度分布が3次元的な正規分布（球対称ガウス型分布 spherical Gaussian distribution）に従い、その確率密度関数 $\rho(r)$ が式 (3.2.2) のように

$$\rho(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \tag{3.2.B.1}$$

と表される場合に構造因子 $f(K)$ はどうなるのでしょうか？この式で σ は正規分布の標準偏差に相当する値で、分布の広がりの大きさを表すものです。 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ の関係から、

$$\begin{aligned}
f(K) &= \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \rho(r) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \, dx \, dy \, dz \\
&= \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i (K_x x + K_y y + K_z z)} \, dx \, dy \, dz \\
&= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} + 2\pi i K_x x\right) \, dx \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2} + 2\pi i K_y y\right) \, dy \\
& \quad \times \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2} + 2\pi i K_z z\right) \, dz \tag{3.2.B.2}
\end{aligned}$$

のように3重積分を3つの積分の積として書きかえられ、

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i k x} \, dx = \exp\left(-2\pi^2 k^2 \sigma^2\right) \tag{3.2.B.3}$$

の関係から

$$f(K) = \exp\left(-2\pi^2 K_x^2 \sigma^2\right) \exp\left(-2\pi^2 K_y^2 \sigma^2\right) \exp\left(-2\pi^2 K_z^2 \sigma^2\right)$$

$$\begin{aligned}
&= \exp \left[-2\pi^2 \left(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2 \right) \sigma^2 \right] \\
&= \exp \left(-2\pi^2 K^2 \sigma^2 \right)
\end{aligned} \tag{3.2.B.4}$$

となります。

電子密度関数 $\rho(\mathbf{r})$ が球対称ガウス型関数で表される場合、構造因子 $f(\mathbf{K})$ の形も球対称ガウス型関数になります。ただし電子密度分布の広がりが σ で表される時、構造因子の波数空間での広がりは $\frac{1}{2\pi\sigma}$ で表されることとなります。

量子力学計算で得られる孤立原子の電子密度のフーリエ変換はガウス型関数になるわけではないのですが、複数の広がりの異なるガウス型関数の和として近似する方法は使われています。(Doyle & Turner, [1968](#);

Waasmaier & Kirfel, [1995](#)) (↔)

(補足 3.2.C) 球対称指数分布電子密度分布の構造因子 (↔)

電子密度分布が3次元的な指数分布に従い、その確率密度関数 $\rho(r)$ が式 [\(3.2.4\)](#) のように

$$\rho(r) = \frac{1}{8\pi\sigma^3} e^{-r/\sigma} \tag{3.2.C.1}$$

と表される場合に構造因子はどうなるでしょうか？

水素原子の基底状態の電子密度はこのような関数で表されます。

式 [\(3.2.C.1\)](#) で表される分布を全空間にわたって積分すれば、

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) r^2 \sin\theta \, d\phi \, d\theta \, dr = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 \, dr = \frac{1}{2\sigma^3} \int_0^\infty r^2 e^{-r/\sigma} \, dr \\
&= \frac{1}{2\sigma^3} \left\{ \left[-\sigma r^2 e^{-r/\sigma} \right]_0^\infty + 2\sigma \int_0^\infty r e^{-r/\sigma} \, dr \right\} = \frac{1}{\sigma^2} \left\{ \left[-\sigma r e^{-r/\sigma} \right]_0^\infty + \sigma \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \, dr \right\} \\
&= \frac{1}{\sigma} \left[-\sigma e^{-r/\sigma} \right]_0^\infty = 1
\end{aligned} \tag{3.2.C.2}$$

のようになり、規格化されていることを確認できます。

構造因子 $f(K)$ は、

$$\begin{aligned}
f(K) &= \frac{1}{4\pi K \sigma^3} \int_0^\infty r e^{-r/\sigma} \sin(2\pi K r) \, dr \\
&= \frac{1}{4\pi K \sigma^3} \left\{ \left[-\sigma r e^{-r/\sigma} \sin(2\pi K r) \right]_0^\infty + \sigma \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \sin(2\pi K r) \, dr + 2\pi K \sigma \int_0^\infty r e^{-r/\sigma} \cos(2\pi K r) \, dr \right\} \\
&= \frac{1}{4\pi K \sigma^2} \left\{ \left[-\sigma e^{-r/\sigma} \sin(2\pi K r) \right]_0^\infty + 2\pi K \sigma \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi K r) \, dr \right. \\
&\quad \left. + 2\pi K \left[-\sigma r e^{-r/\sigma} \cos(2\pi K r) \right]_0^\infty + 2\pi K \sigma \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi K r) \, dr - 4\pi^2 K^2 \int_0^\infty r e^{-r/\sigma} \sin(2\pi K r) \, dr \right\} \\
&= \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi K r) \, dr - 4\pi^2 K^2 \sigma^2 f(K)
\end{aligned} \tag{3.2.C.3}$$

の関係を $f(K)$ について解けば

$$f(K) = \frac{1}{\sigma(1+4\pi^2K^2\sigma^2)} \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi Kr) dr \quad (3.2.C.4)$$

と表されます。また、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi Kr) dr &= \left[-\sigma e^{-r/\sigma} \cos(2\pi Kr) \right]_0^\infty - 2\pi K\sigma \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi Kr) dr \\ &= \sigma - 2\pi K\sigma \left\{ \left[-\sigma e^{-r/\sigma} \cos(2\pi Kr) \right]_0^\infty - 2\pi K\sigma \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi Kr) dr \right\} \\ &= \sigma - 4\pi^2 K^2 \sigma^2 \int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi Kr) dr \end{aligned} \quad (3.2.C.5)$$

の関係から

$$\int_0^\infty e^{-r/\sigma} \cos(2\pi Kr) dr = \frac{\sigma}{1+4\pi^2 K^2 \sigma^2} \quad (3.2.C.6)$$

と表されます。

式 (3.2.C.4) と式 (3.2.C.6) から、球対称指数型電子密度分布の構造因子として

$$f(K) = \frac{1}{(1+4\pi^2 K^2 \sigma^2)^2} \quad (3.2.C.7)$$

という形式が求められます。式 (3.2.C.7) の関数の形式はピアソン VII 型関数 (Pearson type-VII functions) と呼ばれる一連の関数群のうちの一つで、変形ローレンツ型関数 (modified Lorentzian function) と呼ばれる場合があります (Young & Wiles, 1982)。 (↔)

(補足 3.3.A) 中性原子の原子散乱因子とイオンの原子散乱因子 (↔)

中性原子の電子密度はハートリー・フォック計算で求められますが、陽イオンは形式的には何価のイオンであっても孤立して存在できるので、同じようにハートリー・フォック計算で電子密度を求めることができます。ところが陰イオンは -1 価であれば孤立して存在できるのですが、-2 価のイオンは孤立状態で存在することはできません。O⁻ は孤立状態でも存在できますが、O²⁻ はクーロン反発力のために孤立状態では存在できません。このことが International Tables などに O²⁻ の原子散乱因子の掲載されていない主な理由です。

塩化ナトリウム NaCl のように典型的なイオン性結晶の場合に Na⁺ の原子散乱因子と Cl⁻ の原子散乱因子を使いたくなる気分になるのは自然ですが、実際には、中性原子を仮定した場合と目立った差が現れるわけはありません。最外殻の電子を一つ増減したとしても、低波数 (低い散乱角) の散乱因子が少し変化をするだけなので、低い角度に回折ピークの現れない NaCl 結晶の回折パターンを分析する場合に、結果として差が現れないとしても不思議はありません。

実際には O²⁻ の原子散乱因子の提案もされている (Azavant & Lichanot, 1993) のですが、「Li₂O についてハートリー・フォック計算をして Li⁺ の分を差し引く」ように変則的な方法で求められたものであり、評価に値するべきものか明確ではありません。直感的には、Li₂O が完全にイオン化しているとするのは、やや不自然のように思われます。

中性原子の原子散乱因子は特に断らずに使って良いのですが、イオンの原子散乱因子を使う場合には、そのことを明記する必要があります。イオンの原子散乱因子を使うことで実験結果との一致が特別に良くなる例は稀だと常識的には予想されていますが、ありえないわけではありません。ただし本当にそのようなことが起こったのなら、他の要因の影響を受けていないか注意して結果を検討する必要があります。 (↔)

(補足 3.3.B) 水素原子の構造因子 (原子散乱因子) (↔)

水素類似原子 (H, He⁺, Li²⁺, … など) の**波動関数** wave function は, 球面座標 (r, θ, ϕ) を使って以下の一連の数式で表されます。

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.3.A.1)$$

$$R_{nl}(\rho) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho) \quad (3.3.A.2)$$

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (3.3.A.3)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (3.3.A.4)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (3.3.A.5)$$

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 5.291\,772\,109\,03(80) \times 10^{-11} \text{ m} \quad (3.3.A.6)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

以上の一連の数式の中で, $R_{nl}(\rho)$ は波動関数の**動径部分** radial part, $Y_l^m(\theta, \phi)$ は**球面調和関数** spherical harmonics, $\Theta_{lm}(\theta)$ と $\Phi_m(\phi)$ は球面調和関数の**方位部分** azimuthal part と**磁気部分** magnetic part と呼ばれます。 a_0 は**ボーア半径** Bohr radius と呼ばれ, 真空の誘電率 ϵ_0 とプランク定数 h , 電子の静止質量 m_e , 素電荷 e とから, 式 (3.3.A.6) のような関係で表され, 基底状態の水素原子の電子軌道の半径に相当する値です。

Z は原子番号で, 水素原子の場合には $Z = 1$ です。 n, l, m はそれぞれ**主量子数** principal quantum number, **方位量子数** azimuthal quantum number, **磁気量子数** magnetic quantum number であり, 基底状態の水素原子では, $n = 1, l = 0, m = 0$ です。

球面調和関数の方位部分を表す式 (3.3.A.4) 中の $P_l^{|m|}(x)$ は**ルジャンドル陪多項式** associated Legendre polynomials と呼ばれ, $P_0^0(x) = 1$ です。

波動関数の動径部分を表す式 (3.3.A.2) 中の $L_\alpha^\beta(x)$ は**一般化ラゲール多項式** generalized Laguerre polynomials と呼ばれ, $L_0^1(x) = 1$ です。

以上のことから, 基底状態の水素原子の波動関数は,

$$\Psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10} \left(\frac{2r}{a_0} \right) \Theta_{00}(\theta) \Phi_0(\phi) \quad (3.3.A.7)$$

$$R_{10}(\rho) = \sqrt{\left(\frac{2}{a_0} \right)^3 \frac{1}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{\rho}{2}} \quad (3.3.A.8)$$

$$\Theta_{00}(\theta) = \sqrt{\frac{1}{2}} \quad (3.3.A.9)$$

$$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (3.3.A.10)$$

と表され、整理すれば

$$\Psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}a_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad (3.3.A.11)$$

となります。

電子密度 $\rho(r)$ は波動関数 $\Psi_{100}(r, \theta, \phi)$ の絶対値の自乗で表され、

$$\rho(r) = |\Psi_{100}(r, \theta, \phi)|^2 = \frac{1}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \quad (3.3.A.12)$$

となります。(補足 3.2.C) に示したことから、水素原子の構造因子は

$$f(K) = \frac{1}{(1 + \pi^2 K^2 a_0^2)^2} \quad (3.3.A.13)$$

と表されるはずであり、Table 3.3.1 に記載された原子散乱因子の値のうち、水素原子についての値は四則演算（加減乗除）だけで計算できるので、対応を確認することができます。(↔)

(補足 3.3.B) 原子散乱因子の近似モデルの問題 (↔)

原子散乱因子についての近似式 (3.3.1) と、球面ガウス型分布のフーリエ変換に相当する式 (3.2.2)、式 (3.2.3) の関係を使えば、原子散乱因子の近似式から、逆に仮定されている電子密度 $\rho(r)$ を求めることができます。ただし原子散乱因子の近似式に定数項 c の含まれていることは、中心位置にデルタ関数で表されるような電子密度を仮定することと同じことで、かなり不自然な近似式という印象が残ります。(↔)

(補足 3.4.A) 原子散乱因子への内殻電子と価電子の影響の考え方 (↔)

原子番号の大きい元素ほど核電荷が大きくなるので、内殻電子の軌道半径は小さくなります。この傾向は内殻電子の密度分布が「点電荷」に近づくと考えるとわかりやすいでしょう。点電荷では散乱波が「双極子輻射」になって「散乱方向によって強度が変わらない」ので、散乱角が高くなっても強めの散乱強度が残ります。

逆に軽元素ほど平均的には電子密度の空間的な広がりが大きくなるので、干渉 interference の効果によって「低い散乱角ほど散乱強度が強くなる」「散乱角が高くなると散乱強度が急激に低下する」ように指向性の強調される傾向が現れます。(↔)

(補足 3.5.A) 異常分散と呼ばれる方 (↔)

本来「分散 dispersion」とは、物質の屈折率の波長依存性について使われていた言葉です。ガラスの屈折率は波長によって異なるので、白色光をプリズムに通せば赤・橙・黄・緑・青・青紫のように、色の違う光に分けられます。このことが分散 dispersion と呼ばれていました。光が分かれて散らばっていく感じなので分散という言葉がしっくりとします。また、ほとんどの透明な物質では波長が短くなるほど屈折率が高くなる

ので、波長が短くなるほどきつい角度で屈折します。このことが**正常分散** normal dispersion と呼ばれていました。

近赤外領域や可視光領域に共鳴吸収ピークを持つような物質だと、可視光領域の中で波長を短くするほど屈折率が小さくなるような波長の範囲が現れることがあり、過去にはこれを**異常分散** anomalous dispersion と呼んでいた時期がありました。ただこのことは「あたりまえの現象」であり「何も異常なことではない」ので、**分光学** spectroscopy の分野では「異常分散」という言葉は、かなり遠い昔に「死語」になりました。

結晶学の分野では長い間「異常分散」と呼ばれ続けており、特に蛋白質結晶学の分野では、「多波長異常分散法」 multi-wavelength anomalous dispersion method (MAD 法)、「単一波長異常分散法」 single-wavelength anomalous dispersion method (SAD 法)という手法の使われる場合があり、「異常分散」という呼び方は、まだしばらく使われ続けられる可能性はあります。 (↔)

(補足 3.5.B) 分散項の散乱ベクトル長依存性 (↔)

本来は分散項 $\Delta f'(h\nu) + i\Delta f''(h\nu)$ も散乱ベクトル長 K によって少し変わるはずですが、普通に用いられる X線の振動数で共鳴を起こすのは重元素の原子核の近くに濃集する K 殻や L 殻などの内殻電子なので、 $\Delta f'(h\nu) + i\Delta f''(h\nu)$ の大きさは、散乱角によってほとんど変化しません。結果的にすべての散乱角にわたって一定の値を付け加えるだけでも、あまり悪いことにはならないと考えられています。

(補足 3.5.C) シーグバーン記法と IUPAC 推奨記法 (↔)

特性 X線を $K\alpha$, $K\beta$ などと表すのは、シーグバーン記法 Siegbahn notation と呼ばれ、国際回折データセンター (International Centre for Diffraction Data; ICDD) の Powder Diffraction File (PDF) データベースでも、FIZ Karlsruhe から提供される Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) でも Siegbahn 記法が用いられています。

ところが、Siegbahn 記法は体系的でなく混乱を招くので、国際純正・応用化学連合 IUPAC では、Siegbahn 記法で $K\alpha$ と表現される K 殻準位と L 殻準位との間の遷移を K-L 遷移と表記し、さらに細かい構造は遷移エネルギーの低い順に K-L1, K-L2, ... などのように表記することを推奨しています。Siegbahn 記法で $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 輻射と表記されていた特性 X線は IUPAC 推奨記法では K-L3, K-L2 と表記されることとなります。しかし「IUPAC の勧告」は、現実には無視される場合も多く、ICDD-PDF でも FIZ-ICSD でも、IUPAC 推奨記法を用いるように変更されることは、当面なさそうです。

ただし、NIST Standard Reference Database 128 “X-Ray Transition Energies Database” (doi: [10.18434/T4859Z](https://doi.org/10.18434/T4859Z)) では、IUPAC 推奨記法が用いられているので、このデータベースを参照するためには IUPAC 推奨記法も知っておく方が良いでしょう、当面は Siegbahn 記法と IUPAC 推奨記法の両方を知っておくのが現実的な対処のしかたと思われます。 (↔)

参考文献 3

Azavant, P. & Lichanot, A. (1993). “X-ray scattering factors of oxygen and sulfur ions: an *ab initio* Hartree-Fock calculation,” *Acta Crystallogr. A* **49**, 91–97. [doi: [10.1107/S0108767392006342](https://doi.org/10.1107/S0108767392006342)] (↔)

Creagh, D. C. (1999). “*International Tables for Crystallography, Vol. C*” (Kluwer Academic Publishers) Dordrecht/Boston/London, p. 242. [ISBN-10: 0-7923-5268-8] (↔)

- Cromer, D. T. & Liberman, D. (1970). "Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X-rays," *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898. [doi: [10.1063/1.1674266](https://doi.org/10.1063/1.1674266)] (↔)
- Cromer, D. T. & Liberman, D. A. (1981). "Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge," *Acta Crystallogr. A* **37**, 267–268 [doi: [10.1107/S0567739481000600](https://doi.org/10.1107/S0567739481000600)] (↔)
- Doyle, P. A. & Turner, P. S. (1968). "Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors," *Acta Crystallogr. A* **24**, 390–397. [doi: [10.1107/S0567739468000756](https://doi.org/10.1107/S0567739468000756)] (↔)
- Penner-Hahn, J. E. (2003). "2.13 X-ray Absorption Spectroscopy" [URL: <https://studyres.com/doc/281721/2.13-x-ray-absorption-spectroscopy>] (↔)
- Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). "New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions," *Acta Crystallogr. A* **51**, 416–431. [doi: [10.1107/S0108767394013292](https://doi.org/10.1107/S0108767394013292)] (↔)
- Wilson, A. J. C. (1992). *International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, (Springer). [ISBN-10: 079231638X] [ISBN-13: 978-0792315381] (↔)
- Young, R. A. & Wiles, D. B. (1982). "Profile shape functions in Rietveld refinements," *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 430–438. [doi: [10.1107/S002188988201231X](https://doi.org/10.1107/S002188988201231X)] (↔)