

粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

井田 隆

6. 定性分析と定量分析

Qualitative Analysis & Quantitative Analysis

6.2 定量分析 Quantitative Analysis

天然鉱物の多くは多相混合物であり、金属やセラミックスなどの実用材料、医薬品の多くも多相混合物として利用される。多相混合物の含むそれぞれの相の分率を知ることは、原料を評価する意味でも製品を評価する意味でも重要である。化学分析手法の多くは、化学組成あるいは特定の元素の分率を見積もることを**定量分析**と呼ぶが、粉末X線回折における**定量分析**は、主に構造の異なる「物質」の組成を見積もることを意味し、**定量相組成分析** クオンティタティブ フェイズ アナリシス キュービーエー quantitative phase analysis (QPA) とも呼ばれる。

元素のモル比が整数比にならない不定比化合物（非化学量論的化合物） ノン ストイキオメトリック コンパウンド non-stoichiometric compound には、構造材料としての合金、機能材料としての半導体、強誘電体、磁性材料などとして実用的に重要な物質も多い。不定比化合物は欠損型、侵入型、置換型とに分類される。不定比化合物の組成が、粉末X線回折測定の結果得られるピーク位置、あるいは格子定数から、**Vegard 則** ヴェーガード に基づいて推定される場合がある。

6.2.1 定量相組成分析

粉末X線回折データに基づいた定量相組成分析を実施する際には、原則的に定性分析が完了していることが前提となる。つまり、観測されたすべての回折ピークが何らかの物質に帰属されていなければならない。ただし、比較的含有量の多い主成分・副成分の組成を知ることが主な目的であれば、帰属のつかない弱いピークが残っていたとしても問題にならないとも言える。

すべての相が結晶性とみなせるような多相混合物試料の場合、観測される粉末回折強度パターンは、各成分に由来する粉末回折強度パターンを重ね合わせたものになる。X線減衰係数の異なる物質が混在する場合は、強度と組成の間に直線関係は成立しないが、粉末粒

子の大きさがX線侵入深さに比べて十分に小さい場合には、回折強度と組成の関係は（比較的）簡単な数式で表現できる（[回折強度と組成の関係](#)）。

内部標準法を用いれば、試料中に含まれる**非晶質相**の質量分率（重量分率）を見積もることもできる（[内部標準法と標準添加法](#)）。

混合物を構成する成分の中にX線を強く吸収（減衰）する物質が含まれている場合には、**微小減衰効果** マイクロ アテニュエーション エフェクト micro-attenuation effect によって、予想される強度比が質量比と減衰係数から予想される値と食い違う結果となる場合があり、このことは古くから粉末X線回折法による定量相組成分析において、悩ましく注意すべき問題とされてきた (Brindley, [1945](#)) ([微小減衰効果](#))。

定量相組成分析のための解析手法としては、**参照強度比法** (reference intensity ratio; RIR 法) または **Rietveld 法** リートベルト の用いられる場合が多い ([補足 6.2.1.A](#))。一方で、結晶構造中の原子位置の情報を必要とせず、単位胞の寸法と化学組成の情報のみを利用して粉末X線回折データから各結晶相の質量分率を求めることの可能な新しい方法として、**虎谷の直接導出法** とらや ちよくせつ どうしゅつぽう (Toraya's direct derivation method) (Toraya, [2016](#)) も提案されている ([虎谷の直接導出法](#))。

参照強度比 RIR は、 I/I_c とも表現され、対象物質の最強回折ピークの強度 (I) と α -アルミナ (コランダム corundum 型 Al_2O_3) の最強回折ピーク113-反射の強度 (I_c) の比として定義される。国際回折データセンター ICDD の粉末回折データベース PDF-2, PDF-4+, PDF-4/Organics などには、実験で得られた RIR 値あるいは計算によって予想される RIR (I/I_c) の値が記載されている。

Rietveld 法を適用するためには原子位置に関する情報が必要になる。ICDD PDF-4+ には原子位置情報 (atomic coordinate) の記載されたデータが多く、その情報を Rietveld 法による定量分析に利用することができる。これに対して ICDD PDF-2 には原子位置情報が記載されないので Rietveld 法による定量分析には使えない。

虎谷の直接導出法は、原子位置に関する情報も、参照強度比 RIR や物質ごとの相対的な回折線強度比に関する情報 (ICDD PDF データ) も、原則的に必要としない。必要とする情報は、それぞれの相の含む元素の種類と数 (**化学式**) (**chemical formula**) のみである。結晶性の物質の場合には各結晶相の格子定数 (lattice constant) (単位胞の寸法) や結晶構造の対称性による消滅則 (extinction rule) などを知っていればその情報も効果的に利用できるが、原理的にはそれも必須ではないとされる ([虎谷の直接導出法](#))。

(1) 多相混合物の組成と回折強度の関係

混合粉末が n 相を含み、第 i 相の質量減衰係数 mass attenuation coefficient が $(\mu/\rho)_i$ であり、密度が ρ_i 、質量分率が m_i であるとする。このとき、第 i 相の回折強度 I_i は以下の式で表される ([補足 6.2.1.B](#))。

$$I_i = \frac{K_i m_i / \rho_i}{\sum_{i=1}^n (\mu/\rho)_i m_i} \quad (6.2.1.1)$$

ここで、 K_i は測定装置のジオメトリーと相 i の特性によって決まる定数である。

Alexander & Klug (1948) は BeO, SiO₂, KCl の質量減衰係数を $(\mu/\rho) = 8.6, 34.9, 124 \text{ cm}^2/\text{g}$ として (i) 石英 (SiO₂)–ベリリア (BeO), (ii) 石英 (SiO₂)–クリストバライト (SiO₂), (iii) 石英 (SiO₂)–塩化カリウム (KCl) の3種類の二相混合物について石英からの回折強度の実測値と組成の関係と、式 (6.2.1.1) を使って計算された曲線とを比較した結果を示した (Fig. 6.2.1.1) (Alexander & Klug, 1948)。

式 (6.2.1.1) から、二相混合物中の第1相の回折強度は

$$I_1 = \frac{K_1 m_1 / \rho_1}{(\mu/\rho)_1 m_1 + (\mu/\rho)_2 m_2} = \frac{K_1 m_1 / \rho_1}{(\mu/\rho)_2 + [(\mu/\rho)_1 - (\mu/\rho)_2] m_1} \quad (6.2.1.2)$$

と表され、質量分率 m_1 に対する変化は (i) $(\mu/\rho)_2 < (\mu/\rho)_1$ の時には上に凸の双曲線、(ii) $(\mu/\rho)_2 = (\mu/\rho)_1$ の時には直線、(iii) $(\mu/\rho)_2 > (\mu/\rho)_1$ の時には下に凸の双曲線となる。

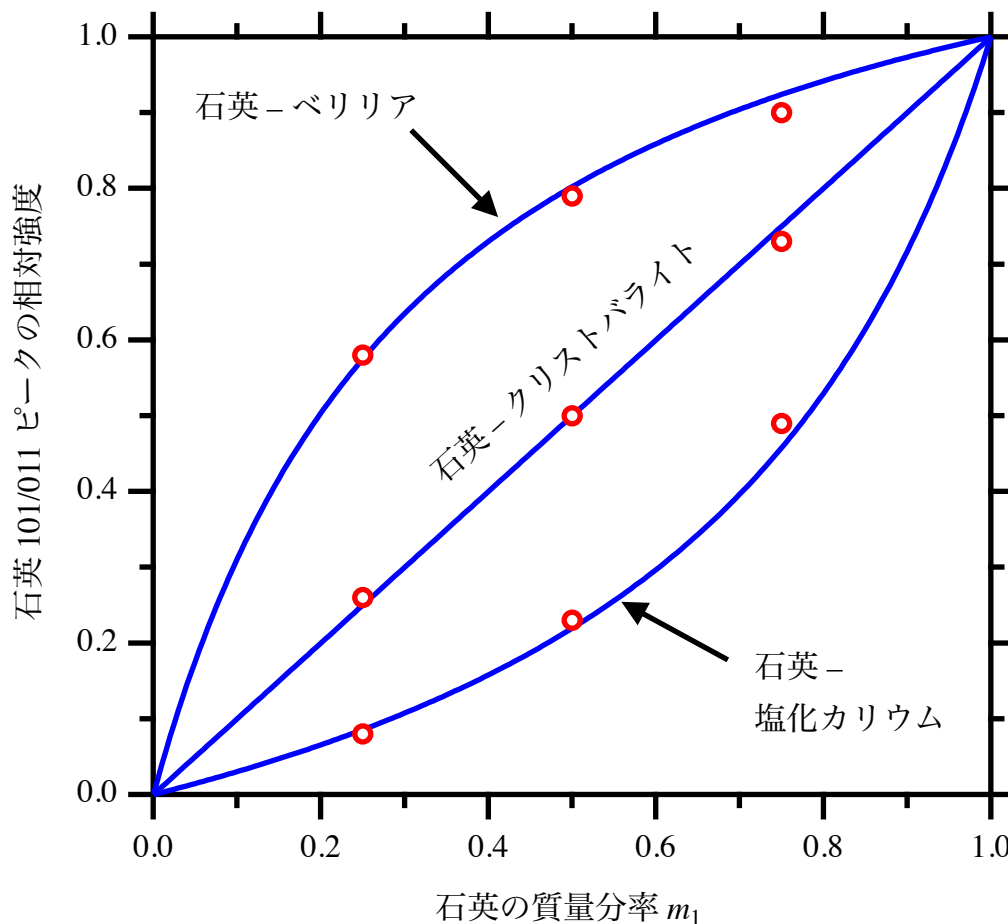


Fig. 6.2.1.1 二相混合物の回折強度一分率曲線の理論値 (—) と実験値 (○) の比較

二相混合物の場合に、いずれかの成分の質量減衰係数 (μ/ρ) が未知の場合には、組成を変えた混合粉末試料を作製し、実測の回折強度と質量分率の関係を表す曲線（**検量線**）を求める。この検量線に基づいて、組成未知試料の実測回折強度から組成を推定できる。

各成分の化学組成が知られているのであれば、化学組成のみから質量減衰係数が求められ、回折強度と質量分率の関係を表す曲線も計算で求められるので、検量線を描く必要はないと思われるかもしれない。

しかし、化学組成が既知の場合でも、検量線を実験的に求める方法は、多くの場合に有効である。実験的に得られた検量線と計算曲線とを比較すれば、系統的なずれ方から微小減衰効果の影響が現れうるかがわかる場合もあるし、実験値と理論値のずれ方から、分析結果の精度をどの程度まで保証できるか、客観的に受け入れやすい根拠の得られる意味がある。ただし、その場合でも、回折強度と質量分率の関係を表す曲線が各相の化学組成から計算で求められ、二相混合物の場合には、この曲線が**双曲線 (hyperbola)** として表されることを知っておくことは必須であろう。

(2) 内部標準法と標準添加法

目的の試料粉末に標準物質粉末を混入した混合粉体について粉末X線回折測定を行う方法を **内部標準法 internal standard method** と呼ぶ（スパイク法 スパイク法 spiking method；ドーピング法 ドーピング法 doping method と呼ばれる場合もある）（[補足 6.2.1.C](#)）。粉末X線回折測定による定量相組成分析の際に内部標準法を用いる主な目的は、試料が**非晶質相 amorphous** を含む可能性のある場合に、その分率を求めることにある。

試料中の特定相 a と同じ物質を混入し、相 a からの回折強度 y と混入量 x のグラフを描き、直線の x 切片（マイナス側）の値から混入前の相 a の分率を推定する方法が**標準添加法**と呼ばれて区別される場合がある（加藤, [1990](#)）。この意味での「標準添加法」は試料調製が煩雑になり、実際に利用される例は多くないかもしれないが、検量線を実験的に求める方法と同様に、一定の意味はあると思われる。

米国標準技術局 NIST から頒布される標準粉末試料 SRM674 シリーズは、[4.4 節](#)で述べた通り、定量相組成分析を目的とした内部標準のために提供される ZnO, TiO₂, Cr₂O₃, CeO₂ 粉末のセットである。微小減衰効果の影響を軽減するために、このうち目的の試料と線吸収係数 μ あるいは侵入深さ μ^{-1} の近い物質を内部標準として選ぶと良いとされる。NIST SRM676 シリーズは定量相組成分析のための内部標準物質としては定番とも言える α -Al₂O₃（コランダム）の粉末である。

内部標準に用いる標準物質として、NIST SRM674 や SRM676 が常に最適であるとは限らないが、結晶相の質量分率が明らかにされていること、目的の試料と減衰能が近いこと、減衰能が高い物質の場合には、十分に細かい粉末であることが望ましいとされる。

目的試料と標準試料の質量それぞれ M_S , M_R を天秤ではかりとり、混合した粉末について参照強度比法 (RIR 法) あるいはリートベルト法で求められた結晶相の質量分率が, m'_1, \dots, m'_N, m'_R だったとする。ただし, m'_1, \dots, m'_N は試料の含む結晶相の質量分率, m'_R は標準試料の結晶相の質量分率であるとする。米国標準技術局 NIST から頒布される定量相組成分析用の標準粉末試料中の結晶相の質量分率は, NIST の発行する保証書に記載されている。この値を p_R とする。この時に, 元の試料中の各結晶相の質量分率 m_i と非晶質相の質量分率 m_A はどうなるだろうか?

混合粉末試料中の結晶相の中で試料由来の成分の質量分率を

$$m'_S \equiv m'_1 + \dots + m'_N \quad (6.2.1.3)$$

とする。

混合粉末中で, 標準試料の結晶相の質量は $M_R p_R$ である。したがって, 混合粉末中で試料由来の結晶相の質量は, $M_R p_R m'_S / m'_R$, 元の試料が含む非晶質 amorphous の質量は, $M_A = M_S - M_R p_R m'_S / m'_R$ となり, その質量分率は

$$m_A = \frac{M_S - M_R p_R m'_S / m'_R}{M_S} = 1 - \frac{M_R p_R m'_S / m'_R}{M_S} \quad (6.2.1.4)$$

として見積もられる。また, 元の試料に含まれていた各結晶相 i の質量は $M_R p_R m'_i / m'_R$ だから, その質量分率は

$$m_i = \frac{M_R p_R m'_i}{M_S m'_R} \quad (6.2.1.5)$$

として求められる。

(3) 微小減衰効果

X線に対する吸収能 (より正確には, 弾性散乱による減衰も考慮した減衰能) の異なる相が混在する試料の場合, 減衰能の強い相からの回折強度が減衰能 (減衰係数) と質量比から予想される強度 (式 (6.2.1.1)) と比較して弱くなる例が多いことは古くから知られていた (Brindley, 1945)。この効果は, 現在は**微小減衰効果 micro-attenuation effect** と呼ばれる。微小減衰効果の影響が現れる場合には, 式 (6.2.1.1) を使った定量相組成分析の結果では「減衰能の強い相の分率が過小に評価される」ことになる。蛍光X線分析でも同様の効果のあることが知られる。この微小減衰効果の解釈には, 混乱しやすい面があるので注意が必要だろう。

X線侵入深さに比べて十分に小さい粒子の集合体の場合, 試料中の表面から十分に深い位置で起こる回折について, 入射側と回折側で進行するX線ビームに対する平均的な質量減衰係数 ($\bar{\mu}/\rho$) は, 各相の質量減衰係数 $(\mu/\rho)_1, (\mu/\rho)_2, \dots$ と質量分率 m_1, m_2, \dots とから,

$$(\bar{\mu}/\rho) = (\mu/\rho)_1 m_1 + (\mu/\rho)_2 m_2 + \dots \quad (6.2.1.6)$$

として表現される。この時には、観測される回折強度と質量分率は式 (6.2.1.1) で表される関係を示す。

しかし、粉末X線回折測定で観測される回折ピークは、それぞれの相に属する結晶粒の内部で起こる。かりに最も減衰能の強いのが相1であるとする。

「相1に帰属される回折ピーク」は「相1に属する粒子」の内部で起こるので、「相1の内部を通過する距離」の期待値が、別の相で回折が起こる場合の期待値より大き目の値になり、強めの減衰を受ける確率が高くなる。結果として観測される強度が低くなることになる。

相1の粒子が凝集塊を形成する場合には、その凝集塊の中で「回折条件を満たさない相1の粒子」も、「回折条件を満たす相1粒子」からの回折強度が受ける「強めの減衰」に寄与する。つまり微小減衰効果は「結晶粒の大きさ」で決まるのではなく、「同じ相の結晶粒の凝集した塊の大きさ」で決まる。

微小減衰効果は、減衰能の高い相の凝集塊の大きさがX線侵入深さと同程度かそれより大きい場合に現れる。多相混合物で、特定の相が凝集塊を形成しやすい場合はありうる。

Fig. 6.2.1.2 に、各粒子が多結晶粒子であるとみなせるような極端な状況を模式的に示す。

個々の相の粒子が、小さい単結晶の凝集した多結晶粒子である場合、回折条件を満たすのは、特定の向きを向いた結晶粒（結晶子）であるが、微小減衰効果は多結晶粒子の大きさで決まる。

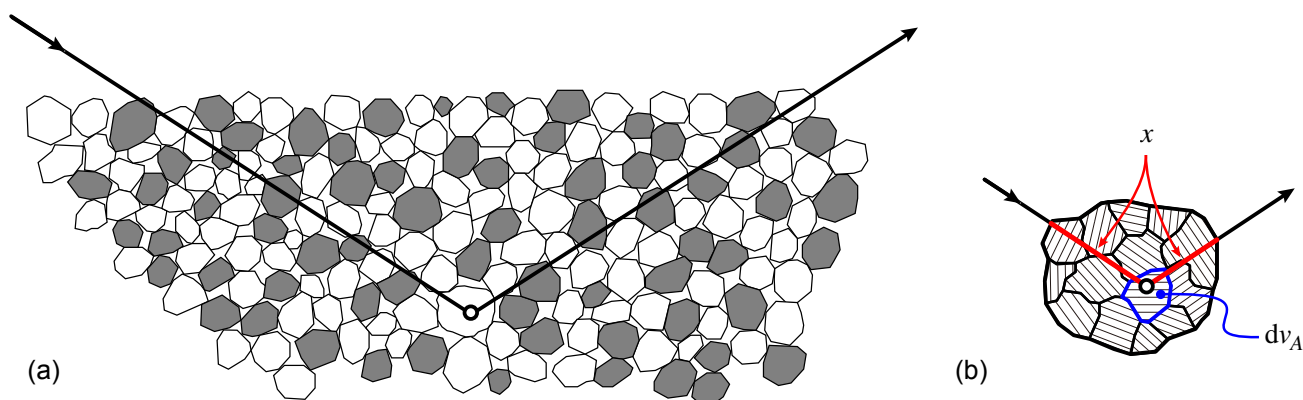


Fig. 6.2.1.2 二相多結晶粒子混合粉末での回折の模式図。(a) 二相の多結晶粒子の混合粉末について考える。

(b) 多結晶粒子中、回折条件を満たす結晶子中の体積要素 dv_A で反射が生じる。多結晶粒子中でのX線の経路長を x とする。この経路長が微小吸収効果に直接の影響を与える。

微小減衰効果の影響を軽減するために効果が認められる現実的な対処法として、(i) すべての粒子の粒径を、最も減衰能の高い相のX線侵入深さより十分に細かくすること、(ii) 各相が均一に分散するような処理を施すこと、(iii) 侵入深さが深くなるように短い波長（高エネルギー）のX線源、あるいは透過力の高い中性子をビーム源として用いることがあげられる。

混合物の粉末試料では、減衰能の高い相だけでなく、減衰能の低い相の粒子も十分に細かくなければならないことに注意するべきである。減衰能の低い相の粒子が大きければ、

「減衰能の低い粒子」の作る大きい隙間に、^{すきま}「減衰能の高い粒子」が集まることになり、減衰能の高い粒子が大きいと同じことになる。混合粉末試料に対して、再粉碎処理を施すこと、特に湿式粉碎を用いることなどには、均一性・分散性を向上し、微小減衰効果の影響を抑える効果が期待される。

(4) 虎谷の直接導出法

虎谷の直接導出法 (Toraya's direct derivation method) を結晶性の物質に適用する場合について述べる。この方法は、各結晶相ごとに「観測される回折強度」のうちで結晶構造に由来する部分、**結晶構造因子** (単位胞構造因子) の自乗 $|F_{hkl}|^2$ をすべて足し合わせた値が、各相の電子密度 (体積あたりの電子数) $\rho_e(\mathbf{r})$ の自乗を単位胞内の空間にわたって積分した値に等しいという関係：

$$\sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 = \iiint_{\text{cell}} \rho_e^2(x, y, z) dx dy dz \quad (6.2.1.7)$$

に基づくとみることができる。この関係は、**パーセヴァルの定理 Parseval's theorem** として、古くから知られている ([補足 6.2.1.D](#))。

また、通常の粉末X線回折測定装置で測定される特定の回折線の強度 $I_{k'}$ と、該当する自乗構造因子 (格子面間隔の等しい回折面に対応する構造因子の自乗) の和

$|F_{k'}|^2 = \sum_{d_{hkl}=d_{k'}} |F_{hkl}|^2$ との間には、以下の関係が成立する。

$$I_{k'} \propto C(2\theta_{k'}) |F_{k'}|^2 \quad (6.2.1.8)$$

式 ([6.2.1.8](#)) 中の $C(2\theta_{k'})$ は**幾何学的な補正因子 geometrical correction factor** であり、通常の粉末X線回折法では、該当する回折角 $2\theta_{k'}$ に対して

$$C(2\theta_{k'}) = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{k'}}{2 \sin \theta_{k'} \sin 2\theta_{k'}} \quad (6.2.1.9)$$

と表される ([補足 6.2.1.E](#))。

式 ([6.2.1.9](#)) を用いて以下の値：

$$S_{k_{\max}} = \sum_{k'=1}^{k'_{\max}} \frac{I_{k'}}{C(2\theta_{k'})} \quad (6.2.1.10)$$

を求めれば、粉末X線回折データから自乗構造因子の総和 $\sum_{k'=1}^{k'_{\max}} |F_{k'}|^2$ に比例する値が得られることになる。

問題になりそうなこととして「有限和での打ち切り」の問題 (k'_{\max} が有限であること) はあるが、「高い角度での反射強度に相当する高い次数の $|F_{k'}|^2$ の値が、十分に小さくなる

範囲までのデータが得られている」のであれば、逆にその問題を無視することを正当化するための根拠になるとも言える。

また、複数の結晶相の混合物についての定量相組成分析の目的では「どの結晶相でも測定条件により打ち切られることの影響が同じように現れる」とすれば、異なる相の間で「打ち切りの影響」が結果的に相殺そうさいされることも期待される。

式(6.2.1.7)に示した「パーセヴァルの定理」から導かれる関係について、「電子密度の自乗 $\rho^2(x, y, z)$ を単位胞空間内で積分しても、その値は『単位胞中の電子数の自乗』にはならないこと」には注意すべきだろう。電子密度の自乗 $\rho^2(x, y, z)$ の単位胞空間内での積分は「単位胞中の原子のもつ電子の数(原子番号)の自乗の和」に比例する値になる。複数の結晶相の混合物の場合に、異なる相での比例係数を共通の値とみなすことができれば「虎谷の直接導出法」が成立する(補足6.2.1.F)。

化学組成の既知である n 種類の結晶相の混在した試料について考える。第 i 相の回折ピーク強度 $\{I_{i,1}, I_{i,2}, \dots, I_{i,k'_{\max,i}}\}$ ($i = 1, \dots, n$)が回折角 $\{2\theta_{i,1}, 2\theta_{i,2}, \dots, 2\theta_{i,k'_{\max,i}}\}$ に出現するとする。以下の値 $S_{i,k'_{\max,i}}$

$$S_{i,k'_{\max,i}} = \sum_{k'=1}^{k'_{\max,i}} \frac{I_{i,k'}}{C(2\theta_{i,k'})} \quad (6.2.1.11)$$

を計算し、さらに

$$s_i = \frac{S_{i,k'_{\max,i}}}{S_{1,k'_{\max,1}} + S_{2,k'_{\max,2}} + \dots + S_{n,k'_{\max,n}}} \quad (6.2.1.12)$$

の値について考える。式(6.2.1.12)で表される s_i は「第 i 相の(幾何学補正を施した)回折ピーク強度を足し合わせた値の分率」という意味であり、基本的には粉末X線回折実験のみから得られる値である。

一方で、結晶相 i の単位胞中に $n_{\text{cell},i}$ 個の原子が存在し、そのうちの j 番目の原子の原子番号を $Z_{i,j}$ とすれば、その自乗の和 $S_{\text{cell},i}$ は、

$$S_{\text{cell},i} = \sum_{j=1}^{n_{\text{cell},i}} Z_{i,j}^2 \quad (6.2.1.13)$$

と表される。結晶相 i が N_i 個の単位胞を含むとすれば、結晶相 i に含まれるすべての原子の持つ「それぞれの電子数(原子番号)の自乗 $Z_{i,j}^2$ 」の和 \mathcal{G}_i は

$$\mathcal{G}_i = N_i S_{\text{cell},i} \quad (6.2.1.14)$$

と表される。結晶相 i に含まれるすべての原子についての「原子番号の自乗の和」 \mathcal{G}_i についての比率 s'_i ：

$$s'_i = \frac{\mathcal{G}_i}{\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 + \dots + \mathcal{G}_n} \quad (6.2.1.15)$$

は,

$$s'_i = \frac{N_i S_{\text{cell},i}}{N_1 S_{\text{cell},1} + N_2 S_{\text{cell},2} + \cdots + N_n S_{\text{cell},n}} \quad (6.2.1.16)$$

とも表される。式 (6.2.1.12) で表される s_i の値と, 式 (6.2.1.16) で表される s'_i の値を等しいとみなすことが, 「虎谷の直接導出法」の要点であるとも言える。

単位胞中の化学式 (chemical formula) $(Z_1 Z_2 \cdots Z_{n_{\text{cell},i}})_{\text{cell},i}$ あたりの**モル質量** (式量; formula mass; formula weight) $M_{\text{cell},i}$ は, 第 i 相の単位胞の j 番目の原子のモル質量 (molar mass) (原子量 atomic weight; atomic mass) を $M_{i,j}$ として

$$M_{\text{cell},i} = \sum_{j=1}^{n_{\text{cell},i}} M_{i,j} \quad (6.2.1.17)$$

と表される (補足 6.2.1.G)。結晶相 i の総質量 \mathfrak{M}_i は, **アヴォガドロ定数** を N_A として,

$$\mathfrak{M}_i = \frac{N_i M_{\text{cell},i}}{N_A} \quad (6.2.1.18)$$

と表される。

定量相組成分析で知りたいことは, 第 i 相の**質量分率** mass fraction (重量分率 weight fraction) m_i であり, この値は i 相の総質量 \mathfrak{M}_i を混合物の総質量 ($\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2 + \cdots + \mathfrak{M}_n$) で割った値であるから,

$$m_i = \frac{\mathfrak{M}_i}{\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2 + \cdots + \mathfrak{M}_n} \quad (6.2.1.19)$$

のように表される。式 (6.2.1.18) の関係を使えば, 第 i 相の質量分率 (重量分率) m_i の値は

$$m_i = \frac{N_i M_{\text{cell},i}}{N_1 M_{\text{cell},1} + N_2 M_{\text{cell},2} + \cdots + N_n M_{\text{cell},n}} \quad (6.2.1.20)$$

と表現できる。単位胞中の化学式 (chemical formula) あたりのモル質量 $M_{\text{cell},i}$ は, 式 (6.2.1.17) で表されるように「モル質量計算」(式量計算) で得られる。式 (6.2.1.20) で示される関係から, 第 i 相の質量分率 m_i を知るためには, 第 i 相に含まれる単位胞の数を N_i として, すべての $\{N_1, N_2, \cdots, N_n\}$ の値, あるいはそれらを共通の尺度ではかった分率 $\{n_1, n_2, \cdots, n_n\}$ を知れば良いことがわかる。

式 (6.2.1.16) から,

$$N_i = \frac{s'_i}{S_{\text{cell},i}} (N_1 S_{\text{cell},1} + N_2 S_{\text{cell},2} + \cdots + N_n S_{\text{cell},n}) \quad (6.2.1.21)$$

の関係があるので,

$$n_i = \frac{s'_i}{S_{\text{cell},i}} \quad (6.2.1.22)$$

としても良い。式 (6.2.1.20) の関係から、第 i 相の質量分率 (重量分率) m_i の値は

$$m_i = \frac{s'_i \frac{M_{\text{cell},i}}{S_{\text{cell},i}}}{s'_1 \frac{M_{\text{cell},1}}{S_{\text{cell},1}} + s'_2 \frac{M_{\text{cell},2}}{S_{\text{cell},2}} + \dots + s'_n \frac{M_{\text{cell},n}}{S_{\text{cell},n}}} \quad (6.2.1.23)$$

と表される。式 (6.2.1.23) で表される関係は、厳密に成立する。式 (6.2.1.13) で表されるように $S_{\text{cell},i}$ は単位胞中の原子の「原子番号の自乗の和」であり、式 (6.2.1.17) で表されるように $M_{\text{cell},i}$ は単位胞中の原子の「原子量 (原子のモル質量) の和」 (式量) である。

式 (6.2.1.11) と式 (6.2.1.12) で表される関係を使って実験的に得られる s_i の値によって、式 (6.2.1.23) 中の s'_i を置き換えられるとするのが虎谷の直接導出法であり、その妥当性が式 (6.2.1.7) に示したパーセヴァルの定理で裏付けられているとみることができる。

虎谷の直接導出法を結晶性物質の定量相組成分析に適用するための基本的な手順は以下のようになる。

- (i) 多相混合物の粉末X線回折測定を行う。
- (ii) 全回折パターンに対して各相ごとに回折ピークの出現しうる位置を予測する。これは単位胞の寸法の情報のみから得ることができる。結晶学的な対称性がわかっているならば消滅則は利用した方が良いと思われるが、それが必要というわけではない。
- (iii) 各相ごとに割り当てられた回折ピークのそれぞれの強度 (積分強度) を抽出する。
- (iv) 各相ごとに回折ピークの積分強度に幾何学補正を施して和を計算する。

このうち (ii) のプロセスと (iii) のプロセスは、全粉末パターン・フィッティング (whole powder pattern fitting; WPPF) と呼ばれる方法を用いれば、同時に処理をすることができる。全粉末パターン・フィッティングの手法としては、ポーリー法 (Pawley method) (Pawley, 1980) とルベイル法 (Le Bail method) (Le Bail, 1988) が知られる。リートベルト法のために用いられるソフトウェアの多くは全粉末パターン・フィッティングの機能も備える。

また、明瞭な回折ピークを示さない**非晶質相** ^{アモルファス} **amorphous** であっても、実測の粉末回折データから、「非晶質相に由来する散乱強度に幾何学補正を施した値の積分値」を見積もることができるのであれば、その値は「結晶相に由来する回折ピークの積分強度に幾何学補正を施した値の和」と同じ意味を持ち、パーセヴァルの定理から導かれる関係は、同じように成立するはずである。「原子番号」 (atomic number) と「原子のモル質量」 (atomic molar weight) (原子量) と化学式 (chemical formula) とから、非晶質相についても結晶相と同様に定量が可能であるとも指摘されている (虎谷, 2019) 。

6.2.2 Vegard 則を利用する定量分析

結晶粒子の中に空孔 ヴェイカンシ vacancy ・ 格子間原子 (侵入型固溶体) インタースティシャル interstitial ・ 置換型固溶体 サブステテューショナル ソリッド ソリューション substitutional solid solution など **点欠陥 point defect** ポイント デフェクト が存在する場合には、欠陥の周囲では単位格子が膨張・収縮・変形を起こし、欠陥から離れていくにつれて本来の単位格子の形に近づくような歪み ひず が導入される。しかし、複数の点欠陥がランダムに配置している場合には、アインシュタイン Einstein の振動モデルで「熱振動によるランダムな原子変位があるのと同じこと」で、平均的な面間隔は一定の値を取り、結果として回折ピークが広がるような影響を本来は示さないはずである。

固溶体の組成や空孔濃度と、格子定数あるいは単位胞体積の間に直線関係が成り立つことを **Vegard の法則** ヴェガード と呼ぶ。Vegard 則が成り立つ場合は多く、この関係を用いれば、観測された回折ピーク位置あるいは格子定数、単位胞体積から固溶体の組成を推定できる場合がある。また、観測結果が Vegard 則を満たす場合に、それを根拠として「均一な固溶体が形成されている」と主張される場合もある。

この方法は定量相組成分析とは異なり、「化学組成の分析」に相当するが、多相混合物の場合に、そのうちの特定の結晶相の化学組成を推定できるので、普通の意味での化学組成分析とは少し違う意味合いもある。

もちろん、Vegard 則が成立しない場合もありうる。特にペロブスカイト構造と呼ばれる構造を持つ物質の場合、固溶量を変えると原子配置が「ねじれる」ような変形の仕方をすることが普通に起こり、「格子定数は Vegard 則を満たさないが単位胞体積は概ね Vegard 則に従う」場合や、「格子定数も単位胞体積も Vegard 則を満たさない」場合もある。

また、実際には、固溶体試料では、観測される回折線幅が広くなりがちになる傾向はある。粉末 X 線回折測定では、比較的広い範囲の試料が観測対象になり、観測される回折図形は、試料の中の異なる位置にある結晶粒からの回折強度を足し合わせたものである。もし固溶体試料の化学組成が不均一であれば、異なる位置の試料が異なる位置の回折ピークを示すことになるので、その重ね合わせとして「幅の広がった回折ピーク」が観測される。

特にセラミックスの分野では、反応の進行の速くない「固相化学反応」「固溶」「固相での原子拡散」によって物質が合成されることが多く、回折ピークの幅が広いことは「化学反応」「固溶」が十分に進行しておらず、「化学的に不均一な状態になっている」と解釈される。そのような場合に、均一な固溶体を作製する必要があるれば、試料を再粉砕して焼き直して、もう一度 X 線回折測定をする。観測される回折ピークの幅が十分に細くなるまで粉砕・焼き直し・X 線回折測定を繰り返すのは普通に行われる操作である。

(補足 6.2.1.A) IUCr の定量相組成分析ラウンド・ロビン (←)

国際結晶学連合 International Union of Crystallography (IUCr) の粉末回折委員会 Commission on Powder Diffraction が実施した定量相組成分析のラウンド・ロビン (Madsen *et al.*, 2001; Scarlett *et al.*, 2002) では、ほとんどの参加者から Rietveld 法を利用して定量相組成分析を実施した結果について報告された。 (←)

(補足 6.2.1.B) 多相混合粉末の回折強度 (←)

混合粉末が n 相を含み、第 i 相 ($i = 1, \dots, n$) の質量減衰係数 masss attenuation coefficient が $(\mu/\rho)_i$ 、真密度が ρ_i 、質量分率が m_i であるとする。粉末の空間充填率 filling factor を f とすれば、混合粉末の嵩密度 bulk density ρ_{bulk} は、

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{f \sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n m_i / \rho_i} = \frac{f}{\sum_{i=1}^n m_i / \rho_i} \quad (6.2.1.B.1)$$

と表される。

表面からの深さ δ_i に位置する第 i 相の結晶粒の内部の位置で反射される回折強度が観測されるとする。入射視射角および出射視射角 Θ の対称反射条件では、試料粉末中で入射 X 線ビームと回折 X 線ビームはそれぞれ $\delta_i / \sin \Theta$ の経路を通過し、試料中での X 線ビームの全経路は $l_i = 2\delta_i / \sin \Theta$ となる。

試料粉末が十分に微細であれば、X 線ビームが n 相のうちの第 i 相の結晶粒を通過する確率 (probability) P_i は、粉末試料中の空隙以外の空間の体積分率

$$v_i = \frac{m_i / \rho_i}{\sum_{i=1}^n m_i / \rho_i} \quad (6.2.1.A.2)$$

に等しいと考えられる。

第 i 相の線減衰係数 (linear attenuation coefficient) は $\mu_i = (\mu/\rho)_i \rho_i$ で与えられるので、粉末の平均線減衰係数 μ_{bulk} は

$$\mu_{\text{bulk}} = \sum_{i=1}^n \mu_i v_i = \sum_{i=1}^n (\mu/\rho)_i \rho_i \frac{m_i / \rho_i}{\sum_{i=1}^n m_i / \rho_i} = \frac{\sum_{i=1}^n (\mu/\rho)_i m_i}{\sum_{i=1}^n m_i / \rho_i} \quad (6.2.1.B.3)$$

となる。

深さ δ_i に位置する第 i 相の結晶粒からの体積あたりの回折強度 $s_i(\delta_i)$ とする。経路長が $l_i = 2\delta_i / \sin \Theta$ となることと、線減衰係数 μ_{bulk} に対するランバート (ランベルト) の法則 (Lambert's law) から、深さ δ_i での回折強度 $s_i(\delta_i)$ は、表面に位置する場合の回折強度 $s_i(0)$ との間に

$$s_i(\delta_i) = s_i(0) \times \exp(-\mu_{\text{bulk}} l_i) = s_i(0) \exp\left(-\frac{2\mu_{\text{bulk}} \delta_i}{\sin \Theta}\right) \quad (6.2.1.B.4)$$

の関係がある。ゴニオメーター半径 R 、ビーム幅 W 、開き角 Φ の固定発散スリットを用いた対称反射型粉末 X 線回折測定では、平板試料上の照射面積 $A(2\Theta)$ は散乱角 2Θ に依存して

$$A(2\Theta) = \frac{WR\Phi}{\sin \Theta} \quad (6.2.1.B.5)$$

と表される。観測される回折強度は X 線に照射される試料の「面積」と「深さ」の積に比例すると考えられるから、試料粉末が無限に厚いとみなすことができる場合には、第 i 相からの回折強度を

$$\begin{aligned}
I_i &= A(2\Theta) \int_0^\infty s_i(\delta_i) d\delta_i = \frac{s_i(0)WR\Phi}{\sin \Theta} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2\mu_{\text{bulk}}\delta_i}{\sin \Theta}\right) d\delta_i \\
&= \frac{s_i(0)WR\Phi}{\sin \Theta} \left[-\frac{\sin \Theta}{2\mu_{\text{bulk}}} \exp\left(-\frac{2\mu_{\text{bulk}}\delta_i}{\sin \Theta}\right) \right]_0^\infty = \frac{s_i(0)WR\Phi}{2\mu_{\text{bulk}}} \\
&\stackrel{\text{Eq.(6.2.1.B.3)}}{=} \frac{s_i(0)WR\Phi}{2} \frac{\sum_{i=1}^n m_i/\rho_i}{\sum_{i=1}^n (\mu/\rho)_i m_i}
\end{aligned} \tag{6.2.1.B.6}$$

と表せる。式 (6.2.1.B.6) のうち、測定装置のジオメトリ（ビーム幅 W とゴニオメータ半径 R 、固定発散スリット開き角 Φ ）と相 i の特性（散乱強度 $s_i(0)$ ）によって決まる定数の部分を

$$K_i \equiv \frac{s_i(0)WR\Phi}{2f} \tag{6.2.1.B.8}$$

とすれば式 (6.2.1.1)

$$I_i = \frac{K_i m_i / \rho_i}{\sum_{i=1}^n (\mu/\rho)_i m_i} \tag{6.2.1.1}$$

の関係が導かれる。 (←)

(補足 6.2.1.C) 内部標準法・スパイクング法・ドーピング法・標準添加法 (←)

内部標準物質を用いた定量相組成分析は、一般的には「内部標準法」"internal standard method" と呼ばれる場合が多いと思われる。

主に天然鉱物の定量相組成分析を専門とする人が、好んで“spiking method”と呼ぶ傾向はあるように思われる。天然鉱物の定量相組成分析の目的では、典型的な天然鉱物と X 線減衰能の近い α -アルミナ（コランダム）を内部標準として用いる場合が多い。加えたコランダムから観測される回折ピークをスパイク spike（釘）に見立てて、これを基準に他の回折ピークの強さから他の相の分率を求める発想から、「スパイクング（釘打ち）法 spiking method」と呼ばれる意味合いがあると想像される。

「ドーピング法」“doping method”という呼び方は、少なくとも日本ではあまり聞かない印象がある。

濃度未知の特定相の分率を求めるために、その相あるいは別の相の純物質や既知組成の物質を意図的に混入する方法が、日本では「標準添加法」とも「スパイクング法」とも呼ばれる場合があるようだが、少なくとも本来の“spiking method”の語感とは少し違う印象がある。 (←)

(補足 6.2.1.D) パーセヴァルの定理（プランシュレルの定理） (←)

「パーセヴァルの定理」(Parseval's theorem) は、一般的にはフーリエ変換 (Fourier transform) がユニタリ (unitary) であることを意味する定理と言われるが、「関数の自乗の和（あるいは積分）が、その関数のフーリエ変換の自乗の和（あるいは積分）に等しい」という関係を示すときに用いられる場合が多い。パーセヴァルの定理は 1799 年にパーセヴァル (Marco-Antoine Parseval) が導いた「級数に関する定理」に基づくが、フーリエ級数あるいはフーリエ変換について明確に適用されたのは 1910 年のプランシュレル (Michel Plancherel) の論文が初めてであり、現在では「プランシュレルの定理」(Plancherel's theorem) と呼ぶべきと言う意見が強くなっている。

パーセヴァルの定理（プランシュレルの定理）は、関数 $f(x)$ のフーリエ変換 $F(k)$ が

$$F(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{2\pi i k x} dx \quad (6.2.1.D.1)$$

と定義されるとき、一般的に

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |F(k)|^2 dk \quad (6.2.1.D.2)$$

の関係が成り立つことを言う。

X線回折での結晶構造因子は、一義的には電子密度 $\rho(x, y, z)$ のフーリエ変換と解釈され、電子密度 $\rho(x, y, z)$ が周期的であるとみなせる場合には、

$$F_{hkl} = \iiint_{\text{cell}} \rho(x, y, z) \exp \left[2\pi i (h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] dx dy dz \quad (6.2.1.D.3)$$

のように表現される。式 (6.2.1.D.3) 中の \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* は逆格子ベクトル (reciprocal lattice vector) である。積分は単位胞 (unit cell) 内の空間にわたって行う。このこととパーセヴァルの定理 (プランシュレルの定理) から、式 (6.2.1.7) に示した

$$\sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 = \iiint_{\text{cell}} [\rho(x, y, z)]^2 dx dy dz$$

の関係は自然に導かれる。 (←)

(補足 6.2.1.E) 粉末X線回折測定における幾何学的な補正因子 (←)

伝統的な粉末X線回折測定の場合に、観測される積分強度と構造因子の自乗の比に相当する幾何学的な補正因子は式 (6.2.1.9) のように

$$C_{k'} = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{k'}}{2 \sin \theta_{k'} \sin 2\theta_{k'}} \quad (6.2.1.E.1)$$

と表される。この幾何学的な補正因子は、「ローレンツ因子」 (Lorentz factor) と「偏光因子」 (polarization factor) を合わせたものとして、「ローレンツ偏光因子」 (Lorentz-polarization factor) あるいは「ローレンツ偏光補正」 (Lorentz-polarization correction) と呼ばれる傾向がある。

式 (6.2.1.E.1) の表現を

$$C_{k'} = L_{k'} P_{k'} p_{k'} \quad (6.2.1.E.2)$$

$$L_{k'} = \frac{1}{\sin 2\theta_{k'}} \quad (6.2.1.E.3)$$

$$P_{k'} = \frac{1}{\sin \theta_{k'}} \quad (6.2.1.E.4)$$

$$p_{k'} = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{k'}}{2} \quad (6.2.1.E.5)$$

と分けて書けば $L_{k'}$ がローレンツ因子に相当し、 $P_{k'}$ は粉末回折法特有の幾何学的 (統計学的) 補正因子、 $p_{k'}$ が偏光因子に相当する (Warren, 1969)。 $L_{k'}$ を単結晶試料についてのローレンツ因子、 $L_{k'} P_{k'}$ を合わせて粉末法でのローレンツ因子とみることもできる。

式 (6.2.1.E.3) で表されるローレンツ因子の形式は、単結晶試料についての角速度因子 (angular velocity factor) と呼ばれ、単結晶を一定角速度で回転させながら回折強度を記録した場合の観測強度の現れ方の意味合いを持つ。逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ を使って、波数空間で特定の逆格子点 \mathbf{k}_{hkl} を

$$\mathbf{k}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (6.2.1.E.6)$$

と表し、逆格子点の原点からの距離 (散乱ベクトル長) を $k = |\mathbf{k}_{hkl}|$ と表す。

ブラッグの法則から、回折角を 2θ 、X線の波長を λ とすれば、散乱ベクトル長 k について

$$k = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (6.2.1.E.7)$$

の関係がある。

単純化のため、X線源は点光源とみなせるとする。X線を検出するための「検出器」 (センサー; sensor) の横幅が ΔX 、縦幅が ΔY であり、反射点から検出器までの距離 (ゴニオメータ半径) が R だとする。また回折角を $2\theta_{hkl}$ または単に 2θ で表す。反射面 (回折面) による回折X線が、X線センサーに感知される範囲で許される傾き角度を $\Delta\chi$ と $\Delta\theta$ で表す。

Fig. 6.2.1.E.1 に示すように、以下の関係がある。

$$\Delta X \approx \frac{R \sin 2\theta}{\cos \theta} \Delta\chi = 2R \Delta\chi \sin \theta \quad (6.2.1.E.8)$$

$$\Delta Y \approx R \Delta 2\theta = 2R \Delta\theta \quad (6.2.1.E.9)$$

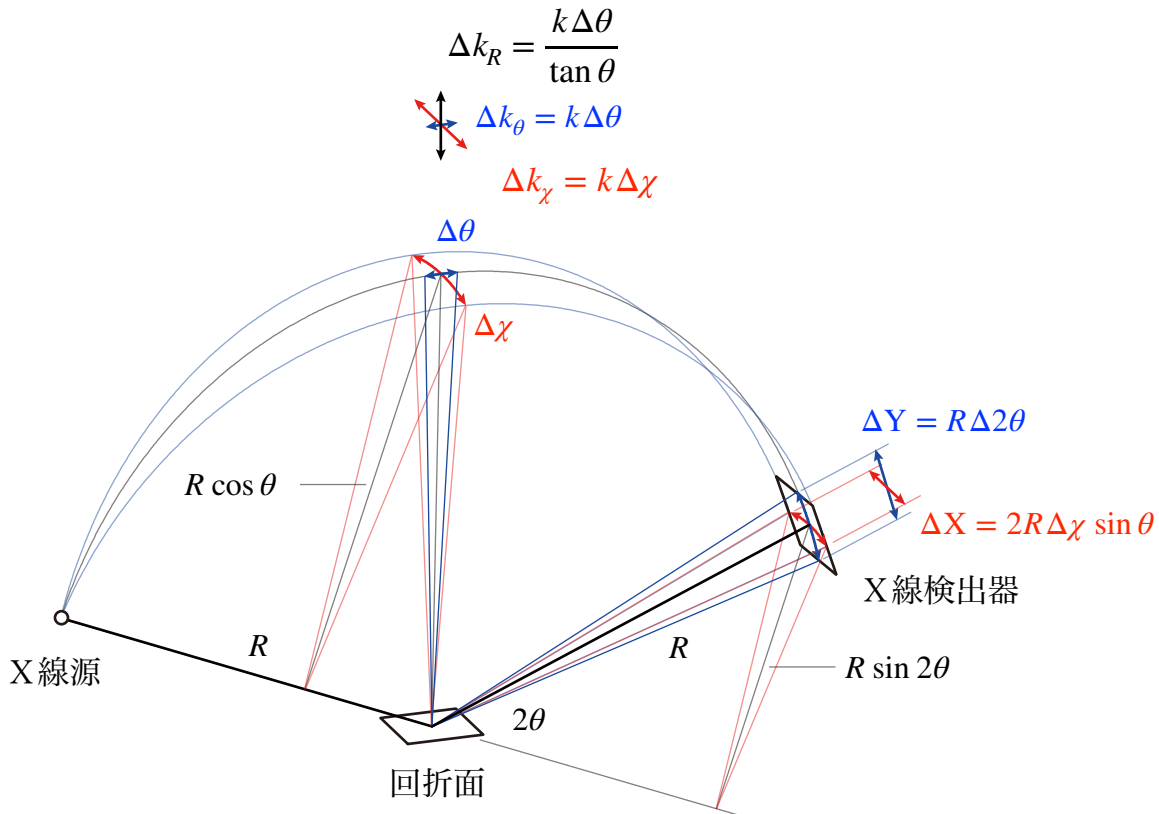


Figure 6.2.1.E.1 X線結晶学での「ローレンツ因子」の考え方。横幅 ΔX , 縦幅 ΔY の「X線検出器」が X線を検出するとする。X線検出器に検出される範囲で、散乱ベクトル \mathbf{k} はどこまで位置をずらすことが許されるか？

また、直交する3方向に許される逆格子点の位置のずれの大きさを、[Fig. 6.2.1.E.1](#) に示すように、 $\Delta k_\chi, \Delta k_\theta, \Delta k_R$ と表せば、散乱ベクトルあるいは回折面の「傾き」に相当する2つの成分は

$$\Delta k_\chi = k \Delta\chi = \frac{2\Delta\chi \sin \theta}{\lambda} \quad (6.2.1.E.10)$$

$$\Delta k_\theta = k \Delta\theta = \frac{2\Delta\theta \sin \theta}{\lambda} \quad (6.2.1.E.11)$$

と書いて、散乱ベクトルの「長さ」に相当する Δk_R 成分は、式 [\(6.2.1.E.7\)](#) の関係（ブラッグの法則）から

$$\Delta k_R = \frac{\partial k}{\partial \theta} \Delta\theta = \frac{2\Delta\theta \cos \theta}{\lambda} \quad (6.2.1.E.12)$$

と書ける。

式 [\(6.2.1.E.8\)](#) – 式 [\(6.2.1.E.12\)](#) の関係から、（単結晶試料の）ローレンツ因子 $L_{k'}$ は、

$$L_{k'} \propto \frac{\Delta X \Delta Y}{\Delta k_R \Delta k_\chi \Delta k_\chi} = \frac{(2R\Delta\chi \sin \theta) (2R\Delta\theta)}{\left(\frac{2\Delta\theta \cos \theta}{\lambda}\right) \left(\frac{2\Delta\chi \sin \theta}{\lambda}\right) \left(\frac{2\Delta\theta \sin \theta}{\lambda}\right)} = \frac{R^2 \lambda^3}{\Delta\theta \sin 2\theta}$$

となる。単結晶法でも粉末法でも通常のX線回折測定では $R, \lambda, \Delta\theta$ は一定とみなせることから、

$$L_{k'} \propto \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (6.2.1.E.13)$$

の関係が導かれる。

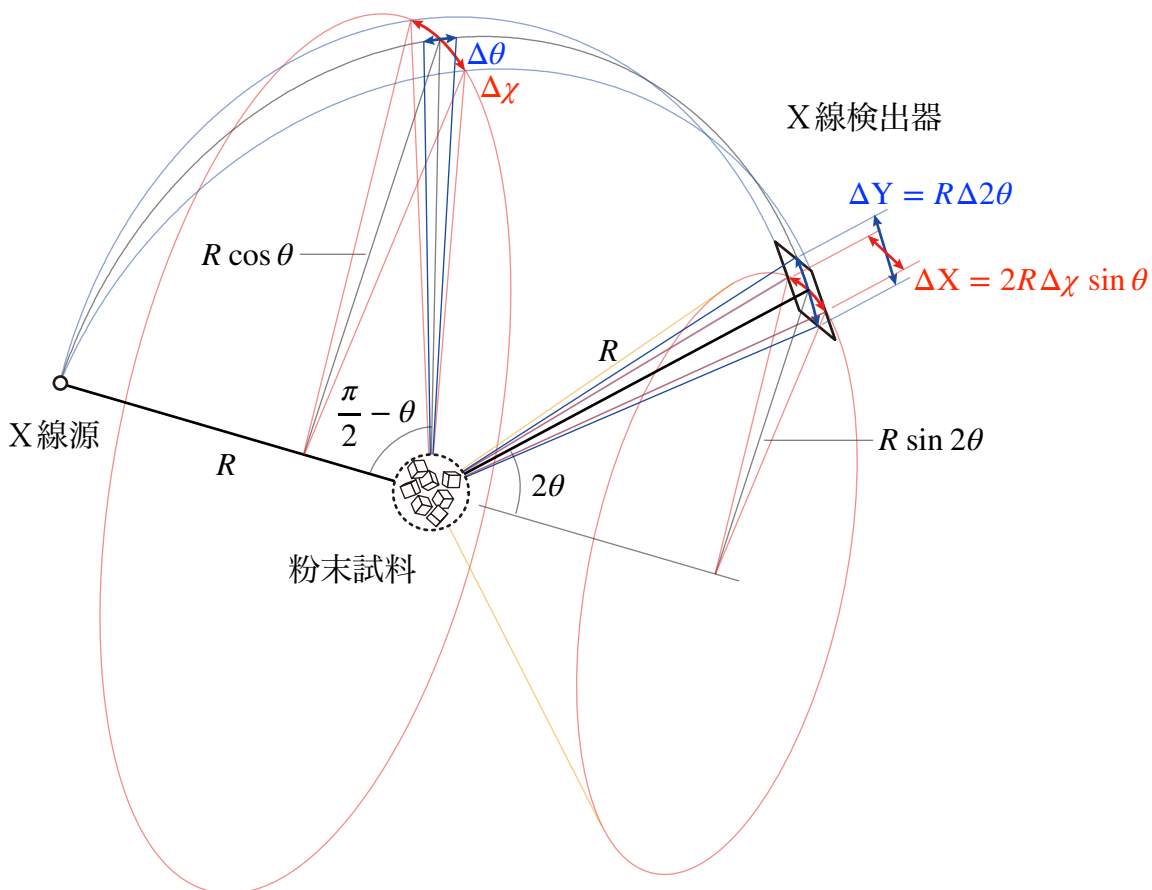


Figure 6.2.1.E.2 粉末回折法特有の幾何学的補正因子の考え方。

Figure 6.2.1.E.2 に粉末回折法特有の幾何学的補正因子の考え方を示す。実験室で用いられる Bragg-Brentano 型粉末回折測定装置のジオメトリは Figure 6.2.1.E.2 に示した配置とは異なるが、基本的な考え方・結果として得られる補正因子の回折角依存性は変わらない。

粉末法による X 線回折測定（粉末回折法）では、結晶子がランダムな向きを向いているとする。回折角 2θ の回折 X 線は半頂角 2θ の円錐面（回折円錐）に沿って進行する。このときランダムに配向した反射面の法線方向の方位として許容されるのは、半頂角 $\pi/2 - \theta$ の円錐面に沿った方向である。X 線を検出する検出器の横幅が ΔX 、縦幅が ΔY であれば、ランダムに配向した結晶子が回折に寄与できる確率は全立体角 4π に対して

$$P_{k'} = \frac{\Delta\chi \Delta\theta}{4\pi} \quad (6.2.1.E.14)$$

と表され、式 (6.2.1.E.8) と式 (6.2.1.E.9) の関係から、

$$P_{k'} = \frac{\Delta X \Delta Y}{4\pi R^2 \sin \theta} \propto \frac{1}{\sin \theta} \quad (6.2.1.E.15)$$

の関係が導かれる。

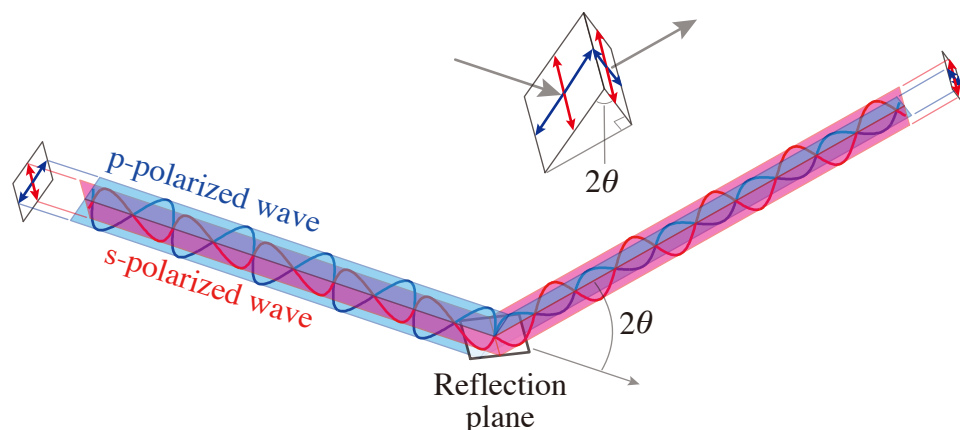


Figure 6.2.1.E.3 X線結晶学での「偏光因子」の考え方。s 偏光は分極に比例する振幅の散乱波を放出するが、p 偏光は分極に $\cos 2\theta$ をかけた振幅の散乱波を放出する。

式 (6.2.1.E.5) の形式は、ランダム偏光（無偏光 unpolarized）の入射光に対するものであり、結晶分光器や傾斜積層型人工多層膜鏡（ゲーベル鏡；Göbel mirror）などの回折光学素子を用いる場合には、その光学素子によって導入される「偏光度」を考慮した形式を用いるべきである。

光学の分野では、入射光と反射光を含む平面を「入射面」(incident plane) と呼ぶ。入射面に対して電場ベクトルが垂直な直線偏光を s 偏光 (σ 偏光) (s-polarized light) と呼び、入射面に対して電場ベクトルが平行な直線偏光を p 偏光 (π 偏光) (p-polarized light) と呼ぶ。s 偏光の電場ベクトルは反射面（回折面）に対して平行だが、p 偏光の電場ベクトルは反射面に対して平行な成分と垂直な成分とを持つ。

散乱体によって s 偏光が散乱される場合には、散乱体の分極に比例した振幅を持つ散乱波が放出されるが、p 偏光の場合、散乱体の分極のうち、散乱波の進行方向と平行な成分は散乱波の振幅には寄与できない。

散乱波のうち p 偏光成分の振幅は散乱角を 2θ としたとき $\cos 2\theta$ に比例して減少し、 $2\theta = 90^\circ$ のとき、p 偏光成分は散乱波の振幅にまったく寄与しないことになる。散乱波のエネルギーは振幅（電場ベクトルの長さ）の自乗に比例するから、p 偏光成分の散乱強度は $\cos^2 2\theta$ に比例する。ランダム偏光に対する散乱体のレスポンスは、強度比 1:1 の p 偏光と s 偏光を合成した波に対するレスポンスと同一とみなすことができるので、式 (6.2.1.E.5) の形式が導かれる。

一般的な偏向電磁石から放出されるシンクロトロン軌道放射光は、原理的に電場ベクトルが水平成分しか含まない直線偏光（水平偏光）とみなせるが、集光のために円筒面鏡（擬似トロイダル鏡）を用いる場合などには、わずかに垂直偏光成分も導入されることになる。事実上無視しうるレベルかもしれないが、波長（光子エネルギー）ごとに末端実験装置（エンド・ステーション）位置での偏光度は、ビームラインの分光集光光学系の設計時に確定するはずなので、本来であれば、シンクロトロン軌道放射光施設がユーザーに提供すべき情報の一つであろう。（←）

（補足 6.2.1.F）自乗電子密度の積分の解釈（←）

電子密度 $\rho_e(x, y, z)$ を単位胞内の空間にわたって積分すれば「単位胞の中の電子の総数」が得られる。一方で電子密度の自乗 $\rho_e^2(x, y, z)$ を単位胞内の空間にわたって積分しても「単位胞中の電子総数の自乗」が得られるわけではない。それでは、どのような値が得られるだろうか？

単位胞中に M 個の原子が含まれていて、そのうちの j 番目の原子の原子番号が Z_j であり、平均位置が (x_j, y_j, z_j) 、電子密度が函数 $Z_j \rho_j(x - x_j, y - y_j, z - z_j)$ で表されるとする。このとき函数 $\rho_j(x, y, z)$ は、原点位置 $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ に極大を持ち、単位胞空間での積分値が 1 となるような函数である。単位胞中の電子密度 $\rho_e(x, y, z)$ は、以下の式：

$$\rho_e(x, y, z) = \sum_{j=1}^M Z_j \rho_j(x - x_j, y - y_j, z - z_j) \quad (6.2.1.F.1)$$

で表され、

$$\iiint_{\text{cell}} \rho_j(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad (6.2.1.F.2)$$

の関係が成立する。電子分布の密度函数 $\rho_e(x, y, z)$ を単位胞空間で積分すれば、単位胞の中の電子数（含まれる元素の原子番号の和）となる。つまり、

$$\iiint_{\text{cell}} \rho_e(x, y, z) dx dy dz = \sum_{j=1}^M Z_j \quad (6.2.1.F.3)$$

の関係が成立する。

電子密度の自乗は

$$\rho_e^2(x, y, z) = \sum_{j=1}^M \sum_{j'=1}^M Z_j Z_{j'} \rho_j(x - x_j, y - y_j, z - z_j) \rho_{j'}(x - x_{j'}, y - y_{j'}, z - z_{j'}) \quad (6.2.1.F.4)$$

と表されるが、異なる原子の電子密度の重なりの影響は無視しうるものとして、式 (6.2.1.F.4) 中の $j \neq j'$ の項を除外すれば、

$$\rho_e^2(x, y, z) = \sum_{j=1}^M Z_j^2 \rho_j^2(x - x_j, y - y_j, z - z_j) \quad (6.2.1.F.5)$$

と書ける。このとき、

$$\begin{aligned} \iiint_{\text{cell}} \rho_e^2(x, y, z) dx dy dz &= \sum_{j=1}^M Z_j^2 \iiint_{\text{cell}} \rho_j^2(x - x_j, y - y_j, z - z_j) dx dy dz \\ &= \sum_{j=1}^M Z_j^2 \iiint_{\text{cell}} \rho_j^2(x, y, z) dx dy dz \end{aligned} \quad (6.2.1.F.6)$$

とも書ける。

かりに各原子の一電子あたりの電子密度 $\rho_j(x, y, z)$ が標準偏差 σ_j の球対称三次元正規分布：

$$\rho_j(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma_j^3} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\sigma_j^2}\right) \quad (6.2.1.F.7)$$

で表されるとする。このとき、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_j^2(x, y, z) dx dy dz &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi\sigma_j^2} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma_j^2}\right) dx \right]^3 \\ &= \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}(\sqrt{2}\sigma_j)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\sigma_j/\sqrt{2})} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma_j^2}\right) dx \right]^3 = \frac{1}{8\pi^{3/2}\sigma_j^3} \end{aligned} \quad (6.2.1.F.8)$$

の関係から、

$$\iiint_{\text{cell}} \rho_e^2(x, y, z) dx dy dz \approx \frac{1}{8\pi^{3/2}} \sum_{j=1}^M \frac{Z_j^2}{\sigma_j^3} \quad (6.2.1.F.9)$$

となる。ここでは正規分布を仮定したが、正規分布に限らず同様の関係は成立するはずである。つまり、自乗電子密度の単位胞空間にわたる積分の値は、原子番号の自乗 Z_j^2 を原子の平均位置を中心とした電子密度の空間的な広がりを表す体積 σ_j^3 で除して足し合わせた値になる。

式 (6.2.1.F.9) の形式で表される値は、原子番号の自乗 Z_j^2 の重みをつけた $1/\sigma_j^3$ の平均に相当する値に比例するので、異なる元素が含まれる物質の場合、原子番号が大きく電子数の多い元素（重元素）の平均位置の周辺の電子密度の自乗 $\rho_e^2(x, y, z)$ の影響が強調されたものになる。原子番号 Z_j の大きい元素ほど、大きい核電荷のために、静止状態での電子密度は原子核の近傍の空間に濃集し、代表的な電子密度の広がりの値も小さくなる。このとき電子密度の広がり σ_j^3 に相当する値について、量子力学的な位置ゆらぎ・熱振動による**原子変位 (atomic displacement)** の効果の寄与が主なものになると予想される。原子番号あるいは「原子ごとの電子数」の自乗 Z_j^2 の和に対する比例係数は、共通の温度で測定されたデータでは、多相混合物中の異なる相であっても、共通の値とみなせると解釈される。 (←)

(補足 6.2.1.G) 原子量、分子量、式量など (←)

「1 mol の原子の重量」という意味で「原子量」(atomic weight) という言葉の使われる例が多いのは事実です。しかし重量 weight は質量 mass とは違います。重量は重力加速度によって変化します。例えば地球上でも赤道に近づけば地球の回転（自転）による遠心力のために重力加速度はわずかに小さくなります。そのため“atomic weight”ではなく“atomic mass”と呼ぶ人も増えてきました。現実的な問題として、「天秤」を使って「重さ」をはかるとき、「電子天秤」を質量基準を使って校正してから使う場合でも同じことで、測定しているのは「重さ」weight ではなく、正確には「質量」mass のはずです。

そのようなことから、分子量は“molecular weight”から“molecular mass”，式量は“formula weight”から“formula mass”と同じように呼び変えられます。日本語での表現は「原子量」「分子量」「式量」のまま変わらないのですが、日本語での表現には、「量」とだけ言われても「どんな量かわからない」という弱点もあります。

また「原子量に単位を付けてはいけない。なぜならこの数値は、基準となる物質の原子量に対する『比』を表す数値だからである。『比』なのであるから、単位を付けぬ『無名数』として表現しなければいけないのである」というルールがありました。

ところが、現実の問題として、「物質量 1 mol あたりの質量」として扱うのであれば、 g mol^{-1} の単位を付ける方が、意味もはっきりし、わかりやすくなります。一方で、アヴォガドロ数 Avogadro number あるいはアヴォガドロ定数 Avogadro constant に明確な意味を持たせにくかった面もあり、やはり「比」であり「無名数」として扱うべきだとする意見も強かったのです。

2019 年の 5 月 20 日に**国際単位系**（英語：International System of Units）（フランス語：Système International d'Unités），それと同時に日本の**計量法・計量単位令**も、かなり劇的に変更されました。「質量」の基準が「キログラム原器」から「プランク定数」に変更され、「電流」の基準が「電流の流れる電線の間に働く力」から「素電荷」に変更され、「温度」の基準が「水の三重点」から「ボルツマン定数」に変更されました。そして「物質量」の単位は**アヴォガドロ定数 Avogadro constant** が

$$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

と言う固定数値となるように再定義されたのです。また、**アヴォガドロ数 Avogadro number** は単位を付けず $6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ として表現されます。

これにともなって、「原子量」の代わりに「**原子のモル質量**」と言う表現が用いられるようになりました。現在も「原子量」に単位を付けてはいけないというルールは残っているようですが、「原子のモル質量」(atomic molar mass)と表現すれば、単位 g mol^{-1} を付けても良いことになったのです。「原子のモル質量 (単位 g mol^{-1})」を「アヴォガドロ定数 (単位 mol^{-1})」で割れば「原子1個の質量 (単位 g)」が求められます。「原子量」を無名数として表さなければいけないとしたら、そのような関係が成り立ちません。

結晶の密度は「単位胞の質量」を「単位胞の体積」で割った値で決まります。「単位胞に含まれる原子の総モル質量 (単位 g mol^{-1})」を「単位胞体積 (単位 $\text{\AA}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$)」で割り、さらに「アヴォガドロ定数 (単位 mol^{-1})」で割れば、「密度 (単位 g cm^{-3})」が自然に求められます。現実にもそのような内容の計算問題が大学入試の試験問題としても頻繁に出題されてきました。「原子量や式量は無名数でなければいけない」というルールのために、混乱をした人は多かったのではないかと思います。「その場合には、ルールを無視して式量に g mol^{-1} 単位をつけて計算する」とするのが正解だったのです。

「原子のモル質量」は、回りくどい表現のように思われるかもしれませんが「原子質量」(atomic mass)と言うと「原子1個の質量」のように聞こえるでしょうし、そもそも「原子量」と言われても「原子の量？」のようにも聞こえます。正しい意味は「原子1 molの質量」あるいは「 $6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ 個の原子の質量」として明確に定義できるようになったのですから、「原子のモル質量」は、悪くない表現と思われまし、はっきりと「単位 g mol^{-1} を付けても良い」ことになったメリットは大きいと思われまし。 ([←](#))

参考文献 6.2

- Alexander, L & Klug, H. P. (1948). “Basic aspects of X-ray absorption, in quantitative diffraction analysis of powder mixtures,” *Anal. Chem.* **20**, 886–889. [doi: [10.1021/ac60022a002](https://doi.org/10.1021/ac60022a002)]
- Brindley, G. W. (1945). “XLV. The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods,” *Phil. Mag.* **36**, 347–369. [doi: [10.1080/14786444508520918](https://doi.org/10.1080/14786444508520918)]
- Buerger, M. J. (1940). “The correction of X-ray diffraction intensities for Lorentz and polarization factors,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **26**, 637–642. [doi: [10.1073/pnas.26.11.637](https://doi.org/10.1073/pnas.26.11.637)]
- Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J. L. (1988). “Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction,” *Mater. Res. Bull.* **23**, 447–452. [doi: [10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0)]
- Madsen, I. C., Scarlett, N. V. Y., Cranswick, M. D., Lwin, T. (2001). “Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on powder diffraction round robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h,” *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 409–426. [doi: [10.1107/S0021889801007476](https://doi.org/10.1107/S0021889801007476)]
- Pawley, G. S. (1980). “EDINP, the Edinburgh powder profile refinement program,” *J. Appl. Crystallogr.* **13**, 630–633. [doi: [10.1107/S0021889880012964](https://doi.org/10.1107/S0021889880012964)]
- Scarlett, N. V. Y., Madsen, I. C., Cranswick, M. D., Lwin, T., Groleau, E., Stephenson, G., Aylmore, M. & Agron-Olshina, N. (2002). “Outcomes of the International Union of Crystallography

Commission on Powder Diffraction round robin on quantitative phase analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals,” *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 383–400. [doi: [10.1107/S0021889802008798](https://doi.org/10.1107/S0021889802008798)]

Toraya, H. (2016). “A new method for quantitative phase analysis using X-ray powder diffraction direct derivation of weight fractions from observed integrated intensities and chemical compositions of individual phases,” *J. Appl. Crystallogr.* **49**, 1508–1516. [doi: [10.1107/S1600576716010451](https://doi.org/10.1107/S1600576716010451)]

Warren, B. E. (1969). “*X-ray diffraction*,” Chapter 4, Dover Publications, Inc., New York. [ISBN-10: 0486663175; ISBN-13: 978-0486663173]

加藤誠軌 (1990) 「X線回折分析 (セラミックス基礎講座)」内田老鶴圃 [ISBN-10: 475365303X; ISBN-13: 978-4753653034]

虎谷秀穂 (2019) 「新しい定量分析法：the direct-derivation method の基本原理と使用法」リガクジャーナル, **50**, 29–36.