

X線小角散乱のための電子密度表

丸 野 重 雄

TABLES OF ELECTRON DENSITY FOR SMALL ANGLE

X-RAY SCATTERING

Shigeo MARUNO

It is known that small angle x-ray scattering is related to the existence of matter in the form of the small particles, of these complementary system, or, more generally to the existence of heterogeneous domain of density in the matter, these heterogeneities having dimensions from several tens to several hundred times the x-ray wavelength. In small angle x-ray scattering both particle and medium have the each homogeneous body whose electron density shows periodicities only on an atomic or molecular scale. Therefore scattering intensity is depend on the difference of electron density in the heterogeneous system. From the above reason tables of electron density of organic compounds (which are classified in to functional group), high polymers, water and several inorganic salt solutions are calculated and arranged in order of increasing electron density.

微小な密度不均一領域を有する物質はその形状(形状, 線状, 粒状など)の如何に拘らず, X線の入射方向に対して極めて小さい角範囲に散漫な回折像を生ずることは, X線小角散乱としてよく知られていることである。

X線小角散乱は物質中の微小な密度不均一領域の幾何的構造に対応して生ずるものであるから, 液体, 固体, 結晶, 非結晶, あるいはこれらの混在したものや, 微小な空洞(Void)などがその対象とされている。たとえば結晶部と非結晶部が混在しているということは, 密度の低い非結晶の中に密度のやや高い微結晶が分散しているものと考えられるから, この微結晶の大きさが数10~数100Å程度のものであるとX線小角散乱を生じ, この散乱を定量的に解析することによって, 結晶部の形や大きさなどを求めることができるのである。また, その逆系一補系(Complementary system)についても, Porodが証明したごとく, 同様のことがいえる¹⁾。つまり, 密度が密な部分の中に疎なる部分が存在する場合と, 逆に疎なる部分に密な部分が存在する場合とは, 同様の理論ならびに計算を適用しようとしたものである(ただし, 密度粒界が非常に密接している場合には散乱が弱まり, ほとんど観測されない場合が多いことに注意せねばならない)。たとえば補系として Hermansらはセルロース中のフィブル間に存在する Voidの定量的測定を行なっている²⁾。結晶粒子相互間に干渉効果のない均一希薄

系に対してたてられた最も一般的な Guinierの理論, および不均一粒子集合の場合の取扱³⁾, そして希薄系でなく濃厚な系で, 隣接粒子間の相互干渉を無視することのできない複雑な理論と特殊なモデル形による解析法⁴⁾, これら総てについて共通していえることは, それらの散乱強度式が粒子の有効電子密度の2乗に比例していることである。すなわち密度不均一領域の試料全体に対する割合が一定で, 粒子が媒質中に存在するときはその電子密度の差の, Void(密度は0)が存在するときは他の密なる部分(結晶, 非結晶領域の両者を含むときは3相となる)との電子密度の差の各2乗に対して散乱能(Scattering power)が決められるのである。他方, 小角散乱の回折強度の計算の前提となっているごとく, 粒子や媒質はともにそれぞれ一定の平均電子密度をもつ組成一様な物質と考える。

以上のような意味づけから, X線小角散乱の実験を行なうに際して, 試料の状態を考慮し, その散乱能を相対的に比較評価する目やすとして, いろいろな物質を各グループごとに分類し, その電子密度を計算し, 大ききの順に整理した電子密度表を作成した。電子密度の計算に使用した有機化合物, 水および無機塩溶液の密度, 分子量の値は文献5)より, 高分子物質については結晶, 非結晶の密度は文献6)を用い, 分子量, 1分子当りの電子数はモノマーの値を使用した。電子密度 ρ_e は

$$\rho_e = (\rho/M) \cdot N \cdot \epsilon_n (\text{Elec.}/\text{\AA}^3)$$

ρ ; 密度 M ; 分子量 (高分子では単分子量)

ϵ_n ; 1分子当りの電子の数 (高分子では単分子当りの電子の数) N ; アボガドロ数 (6.023×10^{23})

なお、有機化合物の密度は 4°C の水をもととし、 20°C の比重のものを $20/4$ で表示し、添字のないものは 20°C における密度である。

この表の利用に関する一例を示すならば、ある高分子の希薄溶液のX線小角散乱像より、高分子鎖の統計的狀態 (大きさ、形状など) を調べるのに、どのような溶媒を選ぶことが望ましいか (もし、高分子鎖の両端に重原子をつけることが可能ならば、散乱強度は電子密度の差に対してのみ鋭敏であるので、その希薄溶液中の分子の狀態が一層はっきりと散乱像にあらわれるはずである)、各有機溶媒の性質とその電子密度を高分子のそれと比較、検討して、より適した実験条件を選ぶことができる。近年X線小角散乱を利用し、ガラス中の折出微結晶粒子やVoidの形状、大きさの測定がおこなわれるようになってきたが⁷⁾、ガラス組成は多種、多様にわたり複雑で、その散乱曲線の解釈にも困難な点が沢山残されているので、今回は表から除外した。そしてX線小角散乱が利用されることの多い有機化合物および高分子物質を中心に編集を行なった。

文 献

1) G. Porod ; kolloid-z, **124**, 83 (1951).

- 2) P. H. Hermans, D. Heikens and A. Weidinger; J. Polymer Sci., **35**, 145 (1959).
- 3) A. Guinier ; Ann. Phys., **12**, 161 (1939).
C. G. Shull and L. C. Roess ; J. Appl. Phys., **18**, 295 (1947).
- 4) O. Kratky and G. Porod ; J. Colloid Sci., **4**, 35 (1949).
Z. Elektrochem., **56**, 146 (1952).
G. Porod ; Kolloid-z, **124**, 83 (1951).
125, 51 (1952).
R. Hoseman ; Z. Physik, **128**, 465 (1950)
- 5) "HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS published by the chemical rubber Publishing co., Cleveland, Ohio, U. S. A. 44 edition (1963).
- 6) R. L. Miller and L. E. Nielsen ; J. Polymer Sci., **55**, 643 (1961).
- 7) H. Brumberger and P. Debye ; J. Phys. Chem. **61**, 1623 (1957).
W. O. Statton and L. C. Hoffman ; J. Appl. Phys. ; **31**, 404 (1960).
C. K. Russell and C. G. Bergeron ; J. Am. Ceram. Soc., **48**, 268 (1965).

Table 1. Organic Compounds

A: Hydrocarbons

| Compound | Chemical Composition | (Electron/ \AA^3) Electron Density | No. of Electron per 1 Molecule | (g/ cm^3) Density | Molecular Weight | (cm^3) Volume |
|---------------|--|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------|
| n-butane | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{CH}_2$ | 0.204 | 34 | $0.60^{0/4}$ | 58.12 | 96.87 |
| isobutane | $(\text{CH}_3)_3 \text{CH}$ | 0.212 | 34 | 0.603^0 | 58.12 | 96.38 |
| isopentane | $(\text{CH}_3)_2 \text{CHCH}_2\text{CH}_2$ | 0.217 | 42 | $0.6214^{25/4}$ | 72.15 | 116.11 |
| n-pentane | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3$ | 0.220 | 42 | $0.626^{20/4}$ | 72.15 | 115.26 |
| n-hexane | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{CH}_3$ | 0.230 | 50 | $0.6603^{20/4}$ | 86.17 | 130.50 |
| n-heptane | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5 \text{CH}_3$ | 0.238 | 58 | $0.68376^{20/4}$ | 100.20 | 146.54 |
| n-octane | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 \text{CH}_3$ | 0.245 | 66 | $0.7036^{20/4}$ | 114.23 | 162.35 |
| n-nonane | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}_3$ | 0.249 | 74 | 0.71763^{20} | 128.25 | 178.71 |
| n-decane | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{CH}_3$ | 0.253 | 82 | $0.73014^{20/4}$ | 142.28 | 194.87 |
| cyclohexane | C_6H_{12} | 0.268 | 48 | $0.7791^{20/4}$ | 84.16 | 108.02 |
| n-hexadecane | $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{CH}_3$ | 0.268 | 130 | $0.7751^{20/4}$ | 226.44 | 292.14 |
| toluene | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 0.283 | 50 | 0.86694^{20} | 92.13 | 106.27 |
| p-xylene | $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{CH}_3)_2$ | 0.283 | 58 | 0.86105^{20} | 106.16 | 123.29 |
| cycloheptene | $\text{CH}:\text{CH} (\text{CH}_2)_4 \text{CH}_2$ | 0.284 | 54 | $0.8404^{20/4}$ | 96.17 | 114.43 |
| m-xylene | $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{CH}_3)_2$ | 0.284 | 58 | 0.86417^{20} | 106.16 | 122.85 |
| p-cymene | $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} (\text{CH}_3)_2$ | 0.285 | 74 | $0.8570^{20/4}$ | 134.21 | 156.60 |
| benzene | C_6H_6 | 0.285 | 42 | 0.87901^{20} | 78.11 | 88.86 |
| ethyl benzene | $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ | 0.285 | 58 | $0.8669^{20/4}$ | 106.16 | 122.46 |
| o-xylene | $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{CH}_3)_2$ | 0.290 | 58 | 0.88020^{20} | 106.16 | 120.61 |

| | | | | | | |
|---------------|-----------------|-------|----|-----------------|--------|--------|
| styrene | $C_6H_5CH:CH_2$ | 0.294 | 56 | $0.9074^{20/4}$ | 104.14 | 114.77 |
| trans decalin | $C_{10}H_{18}$ | 0.296 | 78 | 0.8699 | 138.25 | 158.93 |
| cis decalin | $C_{10}H_{18}$ | 0.305 | 78 | 0.8963 | 138.25 | 154.25 |
| tetralin | $C_{10}H_{12}$ | 0.319 | 72 | 0.971 | 132.20 | 136.15 |

B: Alcohols, Glycols, and Phenols

| | | | | | | |
|-------------------|------------------------|-------|----|------------------|--------|--------|
| isopropyl alcohol | $CH_3CHOHCH_3$ | 0.268 | 34 | $0.7854^{20/4}$ | 60.09 | 76.51 |
| ethyl alcohol | CH_3CH_2OH | 0.268 | 26 | $0.78505^{25/4}$ | 46.07 | 58.68 |
| methyl alcohol | CH_3OH | 0.268 | 18 | $0.7928^{20/4}$ | 32.04 | 40.41 |
| 1-propyl alcohol | $CH_3CH_2CH_2OH$ | 0.274 | 34 | $0.8044^{20/4}$ | 60.09 | 74.70 |
| 2-pentanol | $CH_3(CH_2)_2CHOHCH_3$ | 0.276 | 50 | $0.809^{20/4}$ | 88.15 | 108.96 |
| 1-pentanol | $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$ | 0.278 | 50 | $0.8144^{20/4}$ | 88.15 | 108.24 |
| 3-pentanol | $CH_3CH_2CHOHCH_2CH_3$ | 0.278 | 50 | $0.815^{25/4}$ | 88.15 | 108.16 |
| 1-hexanol | $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$ | 0.280 | 58 | $0.8186^{20/4}$ | 102.17 | 124.81 |
| 1-heptanol | $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$ | 0.281 | 66 | $0.8219^{20/4}$ | 116.20 | 141.38 |
| m-cresol | $CH_3C_6H_4OH$ | 0.334 | 58 | $1.034^{20/4}$ | 108.13 | 104.57 |
| p-cresol | $CH_3C_6H_4OH$ | 0.334 | 58 | $1.0347^{20/4}$ | 108.13 | 104.50 |
| o-cresol | $CH_3C_6H_4OH$ | 0.338 | 58 | $1.0465^{20/4}$ | 108.13 | 103.33 |
| phenol | C_6H_5OH | 0.343 | 50 | 1.072 | 94.11 | 87.79 |
| ethylene glycol | CH_2OHCH_2OH | 0.368 | 34 | 1.1155 | 62.07 | 55.64 |
| glycerol | $CH_2OHCHOHCH_2OH$ | 0.412 | 50 | $1.260^{20/4}$ | 92.09 | 73.087 |

C: Aldehyde

| | | | | | | |
|--------------|-----------|-------|----|-----------------|-------|-------|
| acetaldehyde | CH_3CHO | 0.257 | 24 | $0.7834^{18/4}$ | 44.05 | 56.23 |
|--------------|-----------|-------|----|-----------------|-------|-------|

D: Ketons

| | | | | | | |
|----------------------|--------------------------|-------|----|-----------------|--------|--------|
| acetone | CH_3COCH_3 | 0.263 | 32 | $0.792^{20/4}$ | 58.08 | 73.33 |
| ethyl methyl ketone | $CH_3COC_2H_5$ | 0.269 | 40 | $0.805^{20/4}$ | 72.10 | 89.57 |
| diisopropyl ketone | $(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$ | 0.272 | 64 | $0.8062^{20/4}$ | 114.18 | 141.63 |
| methyl propyl ketone | $CH_3CO(CH_2)_2CH_3$ | 0.272 | 48 | $0.812^{15/15}$ | 86.13 | 106.07 |
| dipropyl ketone | $C_3H_7COC_3H_7$ | 0.276 | 64 | $0.8174^{20/4}$ | 114.18 | 139.69 |
| cyclohexanone | $CO(CH_2)_4CH_2$ | 0.314 | 54 | $0.9478^{20/4}$ | 98.14 | 103.56 |

E: Esters

| | | | | | | |
|---------------------|-------------------------|-------|----|------------------|--------|--------|
| isopropyl acetate | $CH_3COOCH(CH_3)_2$ | 0.287 | 56 | $0.8690^{25/4}$ | 102.13 | 117.53 |
| isobutyl acetate | $CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$ | 0.289 | 64 | 0.8712 | 116.16 | 133.33 |
| n propyl butyrate | $CH_3CH_2CH_2COOC_3H_7$ | 0.290 | 72 | $0.8710^{25/4}$ | 130.18 | 149.46 |
| n-butyl butyrate | $CH_3CH_2CH_2COOC_4H_9$ | 0.291 | 80 | $0.8721^{20/20}$ | 144.21 | 165.36 |
| ethyl butyrate | $CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$ | 0.292 | 64 | $0.879^{20/4}$ | 116.16 | 132.15 |
| n-butyl acetate | $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$ | 0.293 | 64 | $0.882^{20/4}$ | 116.16 | 131.70 |
| n-propyl acetate | $CH_3COOC_3H_7$ | 0.293 | 56 | $0.887^{20/4}$ | 102.13 | 115.15 |
| ethyl acetate | $CH_3COOC_2H_5$ | 0.296 | 48 | $0.901^{20/4}$ | 88.10 | 97.78 |
| methyl butyrate | $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$ | 0.297 | 56 | 0.898 | 102.13 | 113.73 |
| ethyl formate | $HCOOC_2H_5$ | 0.300 | 40 | $0.9236^{25/4}$ | 74.08 | 80.21 |
| methyl acetate | CH_3COOCH_3 | 0.302 | 40 | $0.92740^{25/4}$ | 74.08 | 79.88 |
| methyl formate | $HCOOCH_3$ | 0.313 | 32 | $0.975^{20/4}$ | 60.05 | 61.59 |
| ethyl cyanoacetate | $CH_2(CN)COOC_2H_5$ | 0.340 | 60 | $1.063^{20/4}$ | 113.11 | 106.41 |
| methyl cyanoacetate | $CH_2(CN)COOCH_3$ | 0.355 | 52 | 1.123^{15} | 99.09 | 88.24 |
| methyl malonate | $CH_2(COOCH_3)_2$ | 0.369 | 70 | $1.1544^{20/4}$ | 132.01 | 114.35 |

F: Halides

| | | | | | | |
|----------------|--------------|-------|----|-----------------|-------|-------|
| ethyl chloride | CH_3CH_2Cl | 0.292 | 34 | $0.9214^{10/4}$ | 64.52 | 70.02 |
|----------------|--------------|-------|----|-----------------|-------|-------|

| | | | | | | |
|----------------------------|-------------|-------|----|-----------------|--------|--------|
| chlorobenzene | C_6H_5Cl | 0.343 | 58 | $1.1066^{20/4}$ | 112.56 | 101.72 |
| trans 1,2-dichloroethylene | $CHCl:CHCl$ | 0.377 | 48 | $1.265^{15/4}$ | 96.95 | 76.64 |
| cis 1,2-dichloroethylene | $CHCl:CHCl$ | 0.385 | 48 | $1.291^{15/4}$ | 96.95 | 75.10 |
| dichloromethylene | CH_2Cl_2 | 0.398 | 42 | 1.336 | 84.94 | 63.58 |
| chloroform | $CHCl_3$ | 0.438 | 58 | $1.498^{15/4}$ | 119.39 | 79.68 |
| carbon tetrachloride | CCl_4 | 0.462 | 74 | $1.595^{20/4}$ | 153.84 | 96.45 |

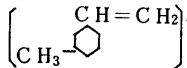
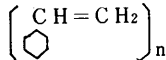
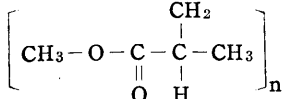
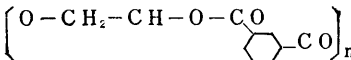
G: Ethers

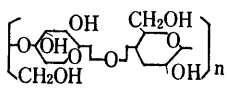
| | | | | | | |
|-------------|----------------------|-------|----|-----------------|-------|--------|
| ethyl ether | $C_2H_5OC_2H_5$ | 0.244 | 42 | $0.7135^{20/4}$ | 74.12 | 103.88 |
| m-dioxane | $OCH_2OCH_2CH_2CH_2$ | 0.334 | 48 | $1.0342^{20/4}$ | 88.10 | 85.18 |
| p-dioxane | $OCH_2CH_2OCH_2CH_2$ | 0.339 | 48 | $1.0353^{20/4}$ | 88.10 | 85.10 |

H: Miscellaneous

| | | | | | | |
|---------------|------------------|-------|----|------------------|--------|--------|
| acetonitrile | CH_3CN | 0.253 | 22 | $0.7828^{20/4}$ | 41.05 | 52.44 |
| propionitrile | CH_3CH_2CN | 0.257 | 30 | $0.783^{21/4}$ | 55.08 | 70.34 |
| capronitrile | $CH_3(CH_2)_4CN$ | 0.271 | 54 | $0.809^{20/4}$ | 97.16 | 120.1 |
| acetic acid | CH_3COOH | 0.337 | 32 | $1.049^{20/4}$ | 60.05 | 57.24 |
| nitrobenzene | $C_6H_5NO_2$ | 0.375 | 64 | $1.19867^{25/4}$ | 123.11 | 102.71 |
| formic acid | $HCOOH$ | 0.383 | 24 | $1.220^{20/4}$ | 46.03 | 37.73 |

Table 2. High polymers

| Name | Chemical Composition | (Electron/A ³) | | Density (g/cm ³) | | Mw* | N** | Mp (°C)**** |
|---------------------------------|---|---|----------------|------------------------------|-----------------|------------------|------------|----------------|
| | | Crystal | Amor- phous | Cry- stal | Amor- phous | | | |
| polypropylene | $[CH(CH_3)CH_2]_n$ | 0.31 ^s 0.322 ^t | — 0.292 | 0.91 0.936 | — 0.855 | 42.08 42.08 | 24 24 | 176 |
| polyisobutylene | $[C_6H_8]_n$ | 0.322 | 0.313 | 0.937 | 0.912 | 56.11 | 32 | 128 |
| 1,2-polybutadiene | $[CH_2=CH-CH=CH_2]_n$ | 0.322 | — | 0.963 | — | 54.09 | 30 | 154 |
| polybutene | | 0.33 | 0.30 | 0.95 | 0.87 | 56.11 | 32 | 126 |
| poly m-methyl sty- rene |  | 0.330 | — | 1.010 | — | 118.18 | 64 | 360 |
| 1,4-cis butadiene | | 0.337 | — | 1.01 | — | 54.09 | 30 | |
| 1,4-trans butadiene | | 0.341 | — | 1.02 | — | 54.09 | 30 | 148 |
| polyethylene | $[CH_2-CH_2]_n$ | 0.343 | 0.293 | 1.00 (1.014) | 0.852 | 28.05 | 16 | 110 |
| poly o-methyl sty- rene | | 0.349 | — | 1.071 | — | 118.18 | 64 | 360 |
| polystyrene |  | 0.362 | 0.345 | 1.124 | 1.065 (1.04) | 104.15 | 56 | 240 |
| 6,10-nylon | $[(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_8-C(=O)-NH]_n$ | 0.383 0.398 | 0.346 — | 1.152 1.196 | 1.041 — | 282.43 282.43 | 156 156 | 228 |
| poly methyl metha- crylate |  | — ^s 0.400 ^t | 0.386 0.396 | — 1.23 | 1.19 1.22 | 100.12 100.12 | 54 54 | 200 160 |
| 6,6-nylon | $[(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-NH]_n$ | 0.409 0.412 | 0.360 — | 1.24 1.248 | 1.09 — | 226.32 226.32 | 124 124 | 265 |
| protein | | — | 0.41 | — | 1.35 | | | |
| poly ethylene iso- phthalate |  | 0.426 | 0.422 | 1.358 | 1.346 | 192.17 | 100 | 240 |
| polyvinyl alcohol | $[CH_2=CH-OH]_n$ | 0.44 | 0.424 | 1.35 | 1.291 | 44.05 | 24 | |
| polyvinyl chloride | $[CH_2=CHCl]_n$ | 0.44 | 0.43 | 1.44 | 1.39 | 62.50 | 32 | 190 |

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|---|-------|-------|-------|-------|--------|-----|-----|
| polyvinyl fluoride | $(\text{CH}_2-\text{CHF})_n$ | 0.45 | — | 1.44 | — | 46.04 | 24 | 100 |
| poly ethylene terephthalate | | 0.456 | 0.418 | 1.455 | 1.335 | 192.17 | 100 | 265 |
| poly oxymethylene | $(\text{CH}_2\text{O})_n$ | 0.483 | 0.40 | 1.506 | 1.25 | 30.03 | 16 | 181 |
| cellulose I |  | 0.496 | — | 1.592 | — | 315.32 | 163 | |

i: isotactic s: syndiotactic

*Mw ; Molecular weight per monomer

**N ; Number of electron per monomer

***Mp ; Melting point

Table 3. Water and Inorganic Salt Solutions

| Water : Molecular Weight = 18.02 | | No. of Electron = 10 | |
|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Temp. (C) | Density (g/cm ³) | Volume (cm ³) | Elec. Density (Elec./Å ³) |
| 0 | 0.99987 | 18.0176 | 0.33428 |
| 4 | 1.00000 | 18.0153 | 0.33432 |
| 10 | 0.99973 | 18.0202 | 0.33423 |
| 15 | 0.99913 | 18.0310 | 0.33404 |
| 20 | 0.99823 | 18.0472 | 0.33373 |
| 25 | 0.99707 | 18.0682 | 0.33335 |
| 30 | 0.99567 | 18.0936 | 0.33288 |
| Salt | Molarity | Elec. Density (Elec./Å ³) | |
| LiCl | 1 | 0.340 | |
| | 2 | 0.345 | |
| NaCl | 1 | 0.346 | |
| | 2 | 0.358 | |
| | 3 | 0.370 | |
| KF | 1 | 0.349 | |
| | 2 | 0.365 | |
| BaI ₂ | 1 | 0.463 | |