

Atomic Scattering Factor와 Anomalous Dispersion

徐 日 煥

忠南大學校 物理學科

(1) atomic scattering factor

Electromagnetic wave인 X-ray beam이 free electron에 入射하면 electromagnetic vector 때문에 Newton의 第2法則에 依하여 electron(charge e, mass m)은 $\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} = \frac{e\vec{E}}{m}$ 의 acceleration을 얻으며 J. C. Maxwell의 classical electrodynamic theory에 依하여 加速된 electron은 모든 方向으로 入射beam과 同一한 wavelength와 同一한 frequency를 갖는 electromagnetic wave를 放射하는데 이 種類의 interaction을 coherent scattering라 한다.

電荷 e Coulomb과 m Kg의 質量을 갖는 one electron에 intensity I_o 의 electromagnetic wave가 入射할 때 그 electron으로부터 r meters 떨어진 곳에서 그 electron이 散亂시킨 intensity I는

$$I = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

임을 J. J. Thomson이 發見하였다. 여기서 c는 electromagnetic wave의 速度이며, θ 는 Bragg angle이고 括弧內의 量은 polarization factor이다.¹⁾ Intensity I는 m^2 에 反比例함으로 nucleus에 依한 效果는 無視된다.

原子周圍에 있는 電子의 binding energy(hydrogen에서 electron의 binding energy는 13.6 eV)는 X-ray photon의 energy($E_{CuK\alpha} = 8.04$ KeV, $E_{MoK\alpha} = 17.45$ KeV)에 比하여 매우 작기 때문에 free electron과 같아 原子에 入射하는 X-ray은 그 electron에 依하여 Thomson式으로 散亂한다. 그러므로 한 原子에 依한 X-ray의 散亂強度는 原子內에 있는 electron數, 즉 atomic number에 比例한다.

한 atomic scattering factor는 그 原子로부터 散亂되는 X-ray의 amplitude f_a 를, 같은 條件下에 있는 1

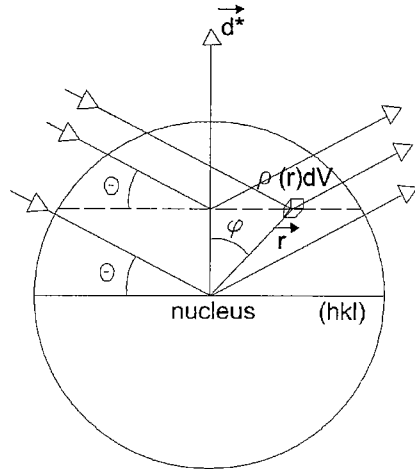


Fig. 1. Contributions to scattering in an isolated atom whose charge density can be depicted by radially symmetric function that gradually goes to zero as r increases.

個 electron의 scattering amplitude f_e 로 나눈 것으로 다음같이 나타낸다.

$$f = \frac{f_a}{f_e}$$

Fig. 1의 r 點에 $dq = \rho(\vec{r})dV$ 의 electron이 있다. 이 電荷量의 scattering factor는 다음이다.

$$\frac{dq}{e} = \frac{\rho(\vec{r})dV}{e}$$

한 原子內의 electron들間의 距離(hydrogen의 Bohr radius = 0.529 Å)는 X-ray의 wavelength($MoK\alpha = 0.71073$ Å)와 같은 크기이므로 electron들에서 散亂한 X-ray들은 서로 干涉한다.

(hkl)面이 지나는 原子의 中心으로부터 $\vec{r} = xa + yb + zc$ 點에 있는 electron의 干涉效果를 알기 爲

하여 \vec{r} 를 reciprocal lattice vector $\vec{d}^*(hkl) = h\vec{a}^* + kb^* + lc^*$ 에 project 하면 (hkl)면에 對한 垂直距離는 다음과 같다.

$$\frac{\vec{d}^*}{d} \cdot \vec{r} = r \cos \phi$$

Bragg's law에 依한 두 wave의 path difference in length unit는

$$2r \cos \phi \sin \theta$$

原子 中心에 對한 phase difference (in radian)은

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} 2r \cos \phi \sin \theta = 2\pi \left(\frac{2r \sin \theta}{\lambda} \right) \cos \phi$$

電荷量들이 $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$ 에 discrete하게 分布되어 있다면 回折된 wave들은 phase만이 다르므로 wave number $k = 2\pi/\lambda$, angular velocity $\omega = 2\pi/T$ 일 때 다음같이 表示된다.

$$u_1 = \frac{\rho(\vec{r}_1)dV_1}{e} \exp i(kr - \omega t + \delta_1)$$

$$u_2 = \frac{\rho(\vec{r}_2)dV_2}{e} \exp i(kr - \omega t + \delta_2)$$

$$u_3 = \frac{\rho(\vec{r}_3)dV_3}{e} \exp i(kr - \omega t + \delta_3)$$

Resultant wave는

$$\begin{aligned} u_1 + u_2 + u_3 + \dots &= \sum_{j=1}^n \frac{\rho(\vec{r}_j)dV_j}{e} \exp i\delta_j \exp i(kr - \omega t) \\ &= \sum_{j=1}^n \frac{\rho(\vec{r}_j)dV_j}{e} \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{2r_j \sin \theta}{\lambda} \right) \cos \phi_j \right\} \\ &\quad \exp i(kr - \omega t) \end{aligned}$$

그러나 核周圍의 electron density distribution은 quantum mechanically continuous하므로 summation 대신에 integral를 使用하여야한다. Fig. 2의 electron cloud에서 radius가 $r \sin \theta$ 인 微小 annular ring의 體積 $dV = 2\pi r \sin \phi \, rd\phi \, dr$ 이고 이 dV 內의 scattering

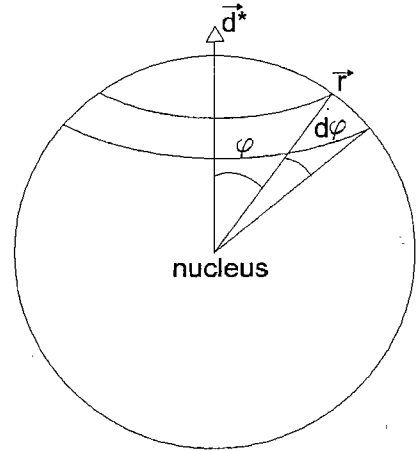


Fig. 2. Nucleus 周圍의 electron cloud를 보이는 atomic model.

factor는 다음과 같다

$$\frac{\rho(\vec{r})dV}{e} \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{2r \sin \theta}{\lambda} \right) \cos \phi \right\}$$

한 原子의 scattering factor는

$$f = \frac{1}{e} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\phi=0}^{\pi} \rho(\vec{r}) \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{2r \sin \theta}{\lambda} \right) \cos \phi \right\}$$

$$2\pi r^2 \sin \phi \, d\phi \, dr$$

$$K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \text{const로 놓고 } \phi \text{에 對하여 먼저}$$

積分하면

$$\begin{aligned} &\int_{\phi=0}^{\pi} \exp(iKr \cos \phi) \sin \phi \, d\phi \\ &= \frac{-1}{iKr} \exp(iKr \cos \phi) \Big|_0^{\pi} = \frac{-1}{iKr} (e^{-iKr} - e^{iKr}) \\ &= \frac{2}{Kr} \frac{e^{iKr} - e^{-iKr}}{2i} = 2 \frac{\sin Kr}{Kr} \end{aligned}$$

$$\therefore f = \frac{1}{e} \int_{r=0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(\vec{r}) \frac{\sin Kr}{Kr} dr$$

이 식은 X-ray의 energy가 原子의 absorption edge에 가깝지 않을 때 成立하며, atomic scattering factor는 charge density $\rho(r)$ 를 알면 계산될 수 있다. Max Born은 1926년 volume element dV 에서 electron을 發見할 probability는 ψ 가 wave function일 때 $|\psi|^2 dV$

에 比例함을 보였다.

Schrödinger Eq은 nucleus를 中心한 球對稱인 Coulomb field內에서 움직이는 한 個의 electron을 갖는 hydrogen에 對해서만 正確히 풀려질 수 있으며 ground state에 있는 hydrogen의 wave Eq은 다음이다.¹⁾

$$\Psi_H = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right)$$

여기서 $a_B = 0.529 \text{ \AA}$ 은 hydrogen atom의 Bohr radius이다.

故로 hydrogen의 electron probability density는 다음이다.

$$\rho(\vec{r}) = e|\Psi_H|^2 = \frac{e}{\pi a_B^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right)$$

이를 代入하면

$$f_H = 4\pi \int_0^\infty r^2 \frac{1}{\pi a_B^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) \frac{\sin Kr}{Kr} dr$$

$$= \frac{4}{a_B^3 K} \int_0^\infty r \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) \sin Kr dr$$

$$\frac{4}{a_B^3 K} = const \text{ 이며 } a = \frac{2}{a_B} \text{ 로 놓으면}$$

$$\text{公式 } \int_0^\infty r e^{-ar} \sin kr dr = \frac{2aK}{(a^2 + K^2)^2} \quad a > 0 \text{ 에 의하여}$$

$$\therefore f_H = \frac{4}{a_B^3 K} \frac{2 \frac{2}{a_B} K}{\left[\left(\frac{2}{a_B}\right)^2 + K^2\right]} = \frac{16}{a_B^4} \frac{1}{\left(\frac{4}{a_B^2} + K^2\right)^2}$$

$$= \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_B \sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]^2}$$

따라서 hydrogen atom의 atomic scattering factor는 $\sin \theta / \lambda$ 에만 依하므로 scattering angle θ 가 커지면 scattering amplitude가 작아진다. 달리 表現하면 Bragg's law에 依하여 $\sin \theta / \lambda = 1/2d(hkl)$ 임으로 atomic scattering factor는 각 crystal plane (hkl)에 對하여 一定하고 實際로 wavelength에 獨立이다.

두 個 以上の electron을 가진 原子에 對한 Schrö-

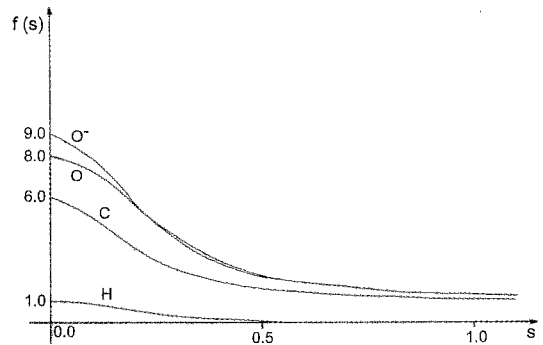


Fig. 3. Examples of atomic scattering factor curves.

dinger Eq은 正確히 풀리지 않아서 特定 approximation을 使用해야 하는데 D. R. Hartree가 1928年 처음으로 self-consistent field approximation을 使用하여 成功으로 計算하였고, 1931年 R. W. James와 G. W. Brindley가 Hartree model을 써서 많은 atomic scattering factor를 計算하였다.

International Tables for X-ray Crystallography Vol. III, Edited by Kathleen Lonsdale. pp. 201–216 (1983)²⁾에는 모든 原子에 對한 $s = \sin \theta / \lambda$ 對 f 값이 計算되어 發表되었다.

Fig. 3에서와 같이 어느 原子에서도 $\theta = 0$ 일 때는 f 의 크기가 atomic number Z 이고 s 가 커짐에 따라 비슷한 形態로 減少한다. 이 때문에 X-線 回折強度는 角度가 커짐에 따라 弱해진다.

(2) Anomalous dispersion

上記한 atomic scattering factor들은 s 에만 依하는 real function이어서 같은 絶對值 $|d^2|$ 를 갖는 모든 反射들은 같은 f 를 갖는다. Scattering factor의 이 簡單한 表現은 入射 beam의 波長 λ 가 scattering material의 한 原子에 對한 K -absorption edge의 波長 λ_k 와 顯著히 다를 때만 有效한 것이다. 그러나 $\lambda \approx \lambda_k$ 이면 scattering process은 scattered wave의 anomalous phase-shift에 依하여 생긴 unusual behaviour를 보인다. “anomalous dispersion (= anomalous scattering)”이라 일컬어지는 이 效果로 因하여 real atomic scattering factor f 는 real과 imaginary term을 包含하는 complex quantity f_A 로 다음같이 表現된다.

$$f_A = f + \Delta f' + i\Delta f''$$

Anomalous dispersion의 效果는 入射 radiation의 波長과 함께 增加하며 一般의 所以 X-ray tube의 target 物質의 atomic number에 가까운 atomic number를 갖는 scattering material의 element들에 對하여서만 顯著하다.

Cr, Cu, 그리고 Mo의 K_α ray에 對한 大部分의 原子의 補正量 $\Delta f'$ 와 $\Delta f''$ 가 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III edited by K. Lonsdale, pp. 213-216, 1983²⁾에 表로 나와 있다. 그들은 s 에 對해서는 insensitive하여 實際로 그러한 補正이 必要할 때는 $s=0$ 에 對한 값을 使用하여도 大部分의 境遇 充分하다.

實際的인 X-ray 作業에서 매우 正確한 解析을 위하여나 또는 absolute configurations의 決定을 위해서 atomic number가 $20(^{20}\text{Ca}^{40.08})$ 보다 큰 原子들에 對하여는 anomalous dispersion에 對한 scattering factor들을 補正하여야한다.

Anomalous dispersion의 效果는 어떤 特別한 目的에 利用될 수 있는 structure factor 表現에 對하여 重要한 結果를 갖는다. 그 첫째가 Friedel's law가 成立하지 않는 것이다.

Acentric structure의 structure factor는 anomalous dispersion이 無視될 때 다음같이 表示된다.

$$F(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j$$

$$F^*(\vec{d}^*) = F(-\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(-2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \quad \text{임으로}$$

Friedel's law에 의하여 다음같이 된다.

$$I(-\vec{d}^*) = I(\vec{d}^*)$$

이 마지막 방정식은 f 가 f_A 로 代置되면 補正되어야만 한다. f_A 는 complex number이므로 다음같이 쓰지며

$$f_A = |f_A| \exp 2\pi i \alpha \quad 0 \leq \alpha < 2\pi$$

이 anomalous dispersion을 補正하면 다음 같은 structure factor의 表現을 얻는다.

$$F_A(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp(2\pi i \alpha_j) \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)$$

$$= \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left[2\pi i (\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right]$$

$$F_A(-\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left[2\pi i (\alpha_j - \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right]$$

그러면

$$F_A(\vec{d}^*) F_A^*(\vec{d}^*) = \left\{ \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left[2\pi i (\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right] \right\}$$

$$\left\{ \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left[-2\pi i (\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right] \right\}$$

$$F_A(-\vec{d}^*) F_A^*(-\vec{d}^*) = \left\{ \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left[2\pi i (\alpha_j - \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right] \right\}$$

$$\left\{ \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left[-2\pi i (\alpha_j - \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right] \right\}$$

이 두 表現은 一般의 所以 달라서 $I(\vec{d}^*) \neq I(-\vec{d}^*)$ 임으로 anomalous dispersion이 存在할 때는 Friedel's law가 成立하지 않는다.

Centric structure의 structure factor도 anomalous dispersion이 補正되면 다음같이 complex quantity로 된다.

$$F_A(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^{N/2} |f_{Aj}| \exp(2\pi i \alpha_j)$$

$$\left[\exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) + \exp((-2)\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right]$$

$$= \sum_{j=1}^{N/2} 2|f_{Aj}| \exp(2\pi i \alpha_j) \cos(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)$$

그러나 cosine은 even function이므로

$$F_A(\vec{d}^*) = F_A(-\vec{d}^*) \quad \text{가 성립하고 다음도 성립한다.}$$

$$I(\vec{d}^*) = I(-\vec{d}^*)$$

故로 anomalous dispersion 때문에 centric structure의 structure factor는 real이 아니라 acentric case와

같이 complex quantity이다. 그러나, centric structure에는 座標 $\pm x, \pm y, \pm z$ 가 雙으로 存在하여 $F_A(\vec{d}^*) = F_A(-\vec{d}^*)$ 임으로 Friedel's law가 成立한다.

要約하면 anomalous dispersion이 考慮되면 structure factor는 恒常 complex quantity이며 acentric structure의 境遇에는 Friedel's law가 成立하지 않으나 centric structure에서는 Friedel's law가 成立한다.

(3) anomalous dispersion 效果의 利用

(가) absolute configuration

Fig. 4에서와 같이 left-handed molecule (a)를 거울에 反射시키면 right-handed molecule (b)가 생긴다. 거울에 垂直한 軸方向으로 (b)를 180° 回轉시키면 分子 (c)가 생기는데 (b)와 (c)는 2-fold symmetry 關係에 있으므로 같은 configuration인 right-handed molecule이다. 여기서 (a)와 (b)는 non-superposable mirror images이고 (a)와 (c)는 서로 centrosymmetric images로 (a)와 (b), 또는 (a)와 (c)를 enantiomorphic (= enantiomeric) pair라 한다.

Anomalous dispersion의 特性을 enantiomorphic structures 問題를 論議하는데 應用할 수가 있다. Friedel's law가 有效한 限 left-handed 그리고 right-handed 構造사이의 판단은 X-선 方法으로는 不可能하고 Friedel's law가 成立하지 않을 때 anomalous dispersion의 效果는 올바른 absolute configuration을 誘導하는데 使用될 수 있다.

Left-handed(L) and right-handed(R) 構造의 原子位置 vector들을 $\vec{r}_j(L)$ 과 $\vec{r}_j(R)(j = 1, \dots, N)$ 로 나타

내면 이들은 서로 inversion symmetry에 있으므로 그들의 原子位置들은 다음 關係를 갖는다.

$$\vec{r}_j(R) = -\vec{r}_j(L) \quad j = 1, \dots, N$$

f 代身에 f_A 를 使用함으로써 다음 같은 構造因子를 얻는다.

$$F_{AR}(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left\{ 2\pi i \left[\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j(R) \right] \right\}$$

$$F_{AR}^*(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left\{ -2\pi i \left[\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j(R) \right] \right\}$$

$$\begin{aligned} F_{AL}(\vec{d}^*) &= \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left\{ 2\pi i \left[\alpha_j + \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j(L) \right] \right\} \\ &= \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left\{ 2\pi i \left[\alpha_j - \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j(R) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$F_{AL}^*(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N |f_{Aj}| \exp \left\{ -2\pi i \left[\alpha_j - \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j(R) \right] \right\}$$

$$F_{AR}(\vec{d}^*) F_{AR}^*(\vec{d}^*) \neq F_{AL}(\vec{d}^*) F_{AL}^*(\vec{d}^*)$$

即 같은 面인데도 R 또는 L에 따라 intensity가 다르다. 따라서 left-handed 構造와 right-handed 構造의 intensity가 같지 않으며 이들간의 差異는 올바른 absolute configuration을 決定하는데 使用될 수 있다는 結論이 나온다.

SHELXL97³⁾에는 Flack parameter⁴⁾로 absolute configuration을 判斷하고 있다.

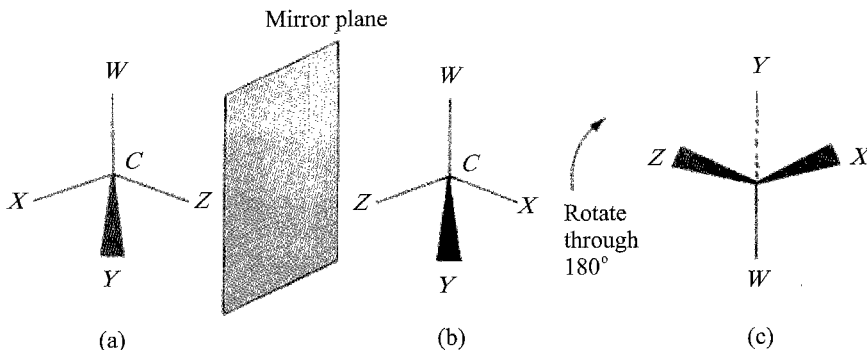


Fig. 4. The relationships between enantiomers.

Anomalous dispersion을考慮할 때는 noncentric point group들의 symmetry에 該當하는 intensity data를 測定하여 結晶構造를 밝힐 수도 있는데 21個 noncentric point group들의 intensity data의 asymmetric units가 發表되어 있다.⁵⁾

(나) point group의 決定

Systematic absences로부터 space group이 明白히 決定되지 않는 경우 point group를 알면 space group이 決定되는 境遇가 있다.

Triclinic에서 space groups $P1$ 과 $\bar{P}1$, monoclinic에서 space group $P2$, Pm , $P2/m$, orthorhombic에서 space group $Pmmm$, $Pmm2$, $P222$ 등에는 reflection들의 systematic absence가 없어 區別할수 없다.

그러나 X-ray diffraction intensity의 symmetry는 point group의 symmetry와 同一함으로 anomalous dispersion의 效果가 있는 境遇 Ewald sphere內的 8個의 다른 reciprocal lattice point의 intensity의 一致性를 觀察하여 point group의 symmetry를 區別할 수 있다.⁵⁾

(다) anomalous dispersion을 일으키는 原子位置 決定

Anomalous dispersion은 原子에 入射하는 X-ray가 그 原子內에 있는 electron의 quantum state를 變化시킬 수 있을 때 생기는 것으로 그 原子의 absorption edge에 해당하는 wavelength가 실험에 사용하는 X-ray의 wavelength보다 若干 큰 境遇이다.

Anomalous scatterer를 포함하는 non-centrosymmetric crystal에서는 Friedel's law가 不成立함을 利用하여 protein 같은 macromolecule에 anomalous scatterer를 添加한 isomorphous derivative의 單結晶을 成長시켜 anomalous dispersion 때문에 等價가 안되는 面들間的 diffraction intensity(이들을 各各 I_+ , I_- 라 하자)를 測定하여

$$\Delta I = I_+ - I_-$$

를 計算한 後 (ΔI)²을 coefficient로 하여 Patterson method로 heavy atom(anomalous scatterer)의 位置를 찾고 이 heavy atom의 phase를 土臺로 하여 protein內的 原子의 位置를 찾는다.

참고문헌

- 1) Azaroff, L. V. Elements of X-ray Crystallography. McGRAW-HILL book company, p. 88, p. 158, pp. 201-216 (1968).
- 2) Lonsdale, K., International Tables for X-ray Crystallography Vol. III, pp. 201-216, pp. 213-216 (1983).
- 3) Sheldrick, G. M., SHELXL97. University of Goettingen, Germany (1997).
- 4) Flack, H. D., *Acta Cryst.*, **A39**, 876-881 (1983).
- 5) Moon-Jib Kim, *et al.*, *Soonchunhyang J. Nat. Sci.*, **5**(2), 227-230 (1999).