

## 小角散乱の解析法

名古屋工業大学 岡本 茂

### <理論的背景>

X線散乱は電子密度のゆらぎによって起こる等方的散乱であり、屈折率のゆらぎによって散乱する可視光レーザー散乱や、原子核や磁気モーメントにより起こる中性子散乱とその散乱の理論的背景は同じである。それぞれの特徴を生かして相補的に用いられる。

まず、X線散乱に用いられる波長から考える。図1に示すように  $n$  個の振動子からの散乱波の干渉を考える。

一般にその位相差  $|\varphi|$  は、振動子固有の位相差  $\alpha$  と経路差に起因する位相差との足しあわせで表される。ここで、各振動子間の距離を  $d$  とし、散乱方向の角度を  $\theta$  とすると、振動子間の経路差は  $\delta = d \sin \theta$  である。これに波数（光が1メートル進む間の位相変化）  $2\pi/\lambda$  を乗じれば経路差に起因する位相差が求まる。結果として  $|\varphi|$  は次のように表せる。ここでは、簡単のため同位相の平面波が同時に全ての振動子を励起したとし、 $|\alpha| = 0$  としておく。

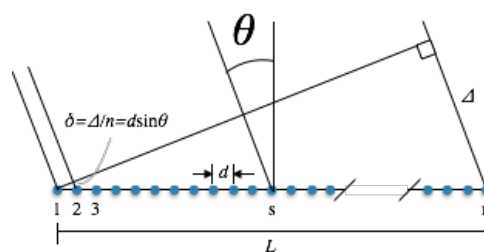


図1  $n$  個の振動子 ( $|\alpha| = 0$ ) が角度  $\theta$  方向に散乱する様子。

$$|\varphi| = \alpha + \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda} \quad \text{式 (a-1)}$$

また、その時の散乱強度  $I$  は

$$I = A_R^2 = A^2 \frac{\sin^2 \frac{n\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} \equiv I_0 \frac{\sin^2 \frac{n\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad \text{式 (a-2)}$$

である。式 (a-2) は

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} I = I_0 \frac{(n\varphi)^2}{(\varphi)^2} = n^2 I_0 \quad \text{式 (a-3)}$$

となり、 $|\varphi| = 0$  で極大をとる（0次ピーク）。さらに、 $|\varphi| = \varphi + 2\pi m$  ( $m$ は整数) で式の値が全く変わらず極大をとる。つまり、 $|\varphi| = 0$  で極大であるので、 $|\varphi| = 2\pi m$  ( $m$ は整数) で極大をとることがわかる。つまり、 $|\delta| (= d \sin \theta) = m\lambda$  であり、隣り合う振動子の位相が  $2\pi$  の整数倍ずつずれており同位相のため建設的干渉が起こることになる。これが、 $m$  次ピークである。しかし、ここで  $d < \lambda$  だとすると、

$$|\varphi| = \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda} < 2\pi \quad \text{式 (a-4)}$$

となってしまう、 $|\varphi| = 0 \Leftrightarrow m = 0$  しか式 (a-2) の解は存在しなくなる。つまり、0次ピークしか存在しないことがわかる。言い換えれば、その波長ではその試料が均質物質に見えるということである。よって、構造解析のためには  $d$  より小さな波長を利用する必要があるということである。

続いて、多電子集合体からの散乱を考える。集合体（物質）が入射波の波長に比べて大きい時 ( $d > \lambda$ ) は、それを構成する電子（振動子）からの散乱波間に光路差が生じる。この光路差により散

乱波は干渉する。その様子を図2に模式的に示した。点Oと点Kに電子群があり、その2点からの散乱波を考える。X線は図の左から入射されていて、その単位ベクトルを $\mathbf{S}_0$ とする。 $2\theta$ 方向への散乱波を考え、その単位ベクトルを $\mathbf{S}'$ とする。ここで、点Oを基準とする点Kの位置ベクトルを $\mathbf{r}_K$ とすると、

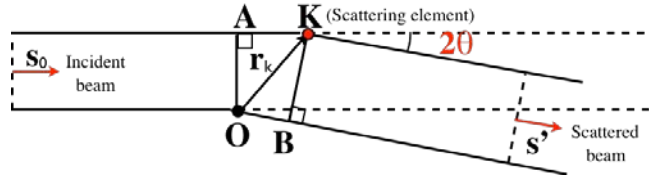


図2 散乱波の干渉

入射波と散乱波との経路差は、

$$\overline{AK} - \overline{OB} = (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}_i) - (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}) = \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s} \quad , \quad \text{ただし } \mathbf{s} = \mathbf{s}_i - \mathbf{s}' \quad (1)$$

(scattering vector)

従って光路差は

$$n(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}) \quad , \quad \text{ただし } n = \text{refractive index}$$

従って位相差、 $\phi_i$ は

$$\phi_i = \frac{2\pi}{\lambda} n(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}) = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}) = k(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}) = (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{h}) \quad (2)$$

ただし、

$$k = 2\pi/\lambda, \quad h = ks \quad |s| = s = 2\sin\theta \quad (\text{scattering vector } s \text{ の大きさ})$$

今、K点からの散乱波の振幅を $E_k$ とすると

$$E_k = E_e f_k e^{-i(\omega t + \phi_k)} \quad (3)$$

$E_e$  : Amplitude of Thomson scattering from an electron

$f_k$  : Scattering factor at point K (no. of electrons)

$\omega$  : Angular frequency of incident ray

よって多くの電子を含む任意の系の散乱波の振幅 $E_i$ は、

$$\begin{aligned} E_i &= \sum_k E_k \\ &= E_e e^{-i\omega t} \left[ \sum_k f_k e^{-i\phi_k} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

従って、系の散乱強度 $I_s$ は

$$\begin{aligned} I_s &= \frac{c}{8\pi} E_i E_i^* = \frac{c}{8\pi} E_e^2 F(h) F^*(h) \\ &= I_e |F(h)|^2 \end{aligned} \quad (5)$$

ここで $I_e$ は、Thomson散乱強度

$$I_e = \left( r_e^2 / r^2 \right) [1 + \cos^2 2\theta / 2] I_o \quad (6)$$

$F(h)$ は、系の構造振幅 (Structure Amplitude)

$$F(h) = \sum_k f_k e^{-i\phi_k} \quad (7)$$

以上より、与えられた系に対して $F(h)$ 、 $F(h)^2$ を解けばよい。

電子が連続的に分布するような系に対しては

$$f_k = \rho(r_k) dv_k \quad (\rho(r_k): \text{電子密度分布} = \text{実空間の構造}) \quad (8)$$

とすると

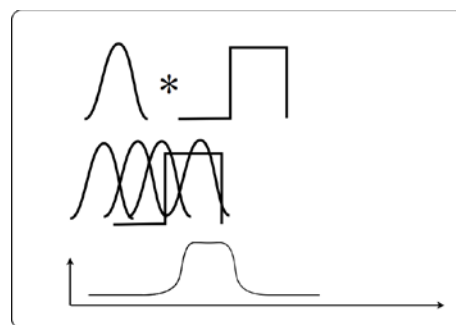
$$F(h) = \int_V \rho(r_k) e^{-i(h \cdot r_k)} dv_R \quad (9)$$

よって

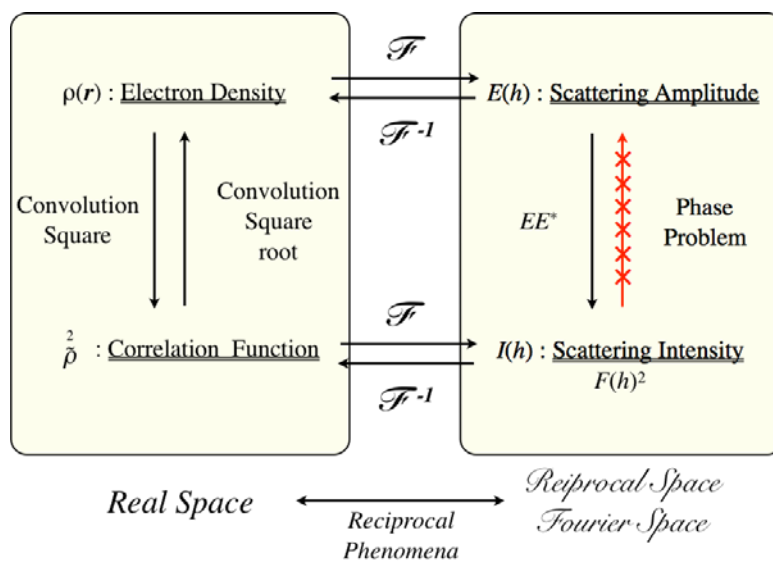
$$\begin{aligned} |F(h)|^2 &= \int_V \rho(r_k) e^{-i(h \cdot r_k)} dv_k \int_V \rho(r_j) e^{i(h \cdot r_j)} dv_j \\ &= \int_V \int_V \rho(r_k) \rho(r_j) e^{-i(h \cdot r_{kj})} dv_k dv_j \\ &= \int_V \left\{ \int_V \rho(r_j + r_{kj}) \rho(r_j) dv_j \right\} e^{-i(h \cdot r_{kj})} dv_{kj} \quad (\text{ここで } r_{kj} = r_k - r_j) \\ &= \int_V \tilde{\rho}^2 e^{-i(h \cdot r_{kj})} dv_{kj} \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ここで、} \quad \tilde{\rho}^2 &= \text{convolution square} \\ &= \text{auto-correlation function} \\ &\equiv \rho(r_{kj}) * \rho(-r_{kj}) \\ &\equiv \int \rho(r_j) \rho(r_j + r_{kj}) dv_j \end{aligned}$$

上述の Convolution とは畳み込みの演算を行うことを指し、その数式は上にあげた通りであるがやや難解であるので、図解しておく（右図）。基本は一つのピークを持ったカーブであるが、それが空間的に（図では1次元方向）矩形のような重みで分布している。その結果、一番下のような形が得られる。これが convolution である。



次ページの図で分かるように、電子密度分布  $\rho(r)$  と散乱振幅はフーリエ変換で互いに結びつけられている。また、電子密度の自己相関関数は散乱強度とフーリエ変換で結びつけられている。



これらの関係式を理解するために、具体的な例をいくつか示す。

### < 散乱波の粒子内干渉 >

$$(4) \text{式は} \quad E_t = E_e \int_V \rho(r) e^{-i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})} dv \quad (11)$$

$$(5) \text{と}(10) \text{より} \quad I_s = I_e \int_V \tilde{\rho}(r) e^{-i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})} dv \quad (12)$$

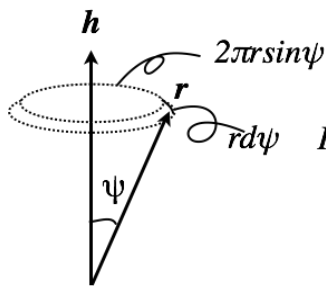
球対称粒子 (粒子間干渉を無視できる希薄系を考える)

$$(9) \text{式より} \quad F(\mathbf{h}) = \int_V \rho(r) e^{-i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})} dv \quad (13)$$

$$\text{球対称性から} \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho(r) \quad (14)$$

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = hr \cos \psi \quad (15)$$

$$dv = 2\pi r^2 \sin \psi d\psi dr \quad (16)$$



$$F(\mathbf{h}) = 2\pi \int_{r=0}^{\infty} \int_{\psi=0}^{\pi} \rho(r) \exp(-ihr \cos \psi) r^2 \sin \psi d\psi dr \quad (17)$$

(cos ψ = t と変数変換)

$$= 2\pi \int_{r=0}^{\infty} \int_{\psi=0}^{\pi} \rho(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr \quad (18)$$

$$= F(h); \quad h \text{ のみの関数} \rightarrow \text{球対称}$$

$$(h = (4\pi/\lambda) \sin \theta)$$

半径 R、密度 ρ₀ の球

$$F(h) = 4\pi\rho_0 \int_0^R \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr \quad (19)$$

ここで  $U \equiv hR = 4\pi \left( \frac{R}{\lambda} \right) \sin \theta$ ,  $t = hr$  として変数変換する

$$F(h) = \frac{4\pi\rho_0 R^3}{U^3} \int_0^U t \sin t dt \quad (20)$$

$$= V\rho_0 \Phi(U)$$

$$\Phi(U) = \frac{3}{U^3} [\sin U - U \cos U] = \left( \frac{9\pi}{2} \right)^{1/2} \left[ \frac{J_{3/2}(U)}{U^{3/2}} \right]$$

$$V = \frac{4\pi R^3}{3}; \text{ volume of sphere}$$

従って散乱強度は

$$I(h) = I_e |F(h)|^2 \quad (21)$$

$$= I_e V^2 \rho_0^2 \Phi^2(u) \propto V^2 \propto R^6, \rho_0^2$$

## 小角領域の強度分布 (Guinierの法則)

$2\theta$  の非常に小さい小角領域では

$$\sin U = U - \frac{1}{3!}U^3 + \frac{1}{5!}U^5 - \dots$$

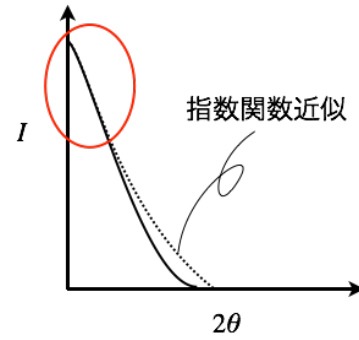
$$U \cos U = U - \frac{1}{2!}U^3 + \frac{1}{4!}U^5 - \dots$$

$$\begin{aligned} \Phi(U) &= \frac{3}{U^3}(\sin U - U \cos U) \\ &= \frac{3}{U^3} \left\{ \left( \frac{1}{2!} - \frac{1}{3!} \right) U^3 + \left( \frac{1}{5!} - \frac{1}{4!} \right) U^5 + \dots \right\} \\ &= 1 - \frac{1}{10}U^2 + \dots \end{aligned}$$

$$\Phi(U) \cong e^{-U^2/10} \quad I(2\theta, \mu) \cong I_e V^2 (\rho_0 - \rho_s)^2 e^{-U^2/5}$$

従って、球の場合には  $U = hR$  より

$$\underline{I(2\theta) \cong I_e V^2 (\rho_0 - \rho_s)^2 e^{-h^2 R^2 / 5}} \quad (22)$$



## 高さ $2H$ 、半径 $R$ 、配向角 $\beta$ の円柱状粒子からの散乱

$$I_{av}(h) = 4V^2 \rho_0^2 \int_{\beta=0}^{\pi/2} \frac{\sin^2(hH \cos \beta)}{(hH \cos \beta)^2} \frac{J_1^2(hR \sin \beta)}{(hR \sin \beta)^2} \sin \beta d\beta \quad (23)$$

高さ $2H$ 、半径無限小、配向角 $\beta$ のRod (繊維)

$$(I_{av})_{rod} = \lim_{R \rightarrow 0} I_{av}(h) = 4V^2 \rho_0^2 \int_{\beta=0}^{\pi/2} \frac{\sin^2(hH \cos \beta)}{(hH \cos \beta)^2} \sin \beta d\beta \quad (24)$$

$hH \cos \beta = x$  において変数変換すると

$$(I_{av})_{rod} = 4V^2 \rho_0^2 \left\{ \frac{\int_0^{2hH} \frac{\sin x}{x} dx}{hH} - \frac{\sin^2(hH)}{(hH)^2} \right\} \quad (25)$$

$\xrightarrow{h \rightarrow \infty}$   $1/hH$ に漸近する

## 高さ無限小, 半径R, 配向角βのDisk

前と同様に

$$(I_{av})_{disk} = 4V^2 \rho_0^2 \left( \frac{2}{h^2 R^2} \right) \left[ 1 - \frac{1}{hR} J_1(2hR) \right] \quad (26) \quad \xrightarrow{h \rightarrow \infty} \begin{array}{l} 1/hR \text{に} \\ \text{漸近する} \end{array}$$

$$= 4V^2 \rho_0^2 \left( 1 - \frac{h^2 R^2}{12} - \dots \right)$$

$$\xrightarrow{h \rightarrow 0} 4V^2 \rho_0^2 \exp\left(-\frac{h^2 R^2}{12}\right) \quad (h \rightarrow 0)$$

$$\left( \because J_1(2hR) = \frac{1}{2} 2hR - \frac{8h^3 R^3}{16} + \frac{h^5 R^5}{24} \right)$$

$$\frac{1}{6} R_g^2 = \frac{1}{12} R^2$$

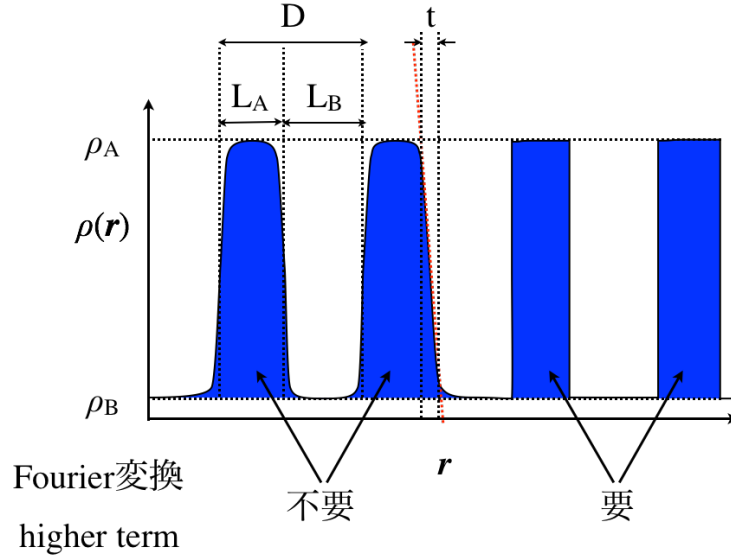
$$R_g = \frac{R}{\sqrt{2}} \quad (h \rightarrow 0; \text{ギニエ領域}) \quad (27)$$

## 様々な形状の物体の慣性半径

粒子の形状、寸法	慣性半径 (R <sub>0</sub> )
球 (半径R)	$\left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}} R$
球殻 (外径R、内径CR)	$\left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}} R \left(\frac{1-c^5}{1-c^3}\right)^{\frac{1}{2}}$
回転楕円体 (半軸長a, a, va)	$a \left(\frac{2+v^2}{5}\right)^{\frac{1}{2}}$
円柱 (高さ2H、半径R)	$\left(\frac{R^2}{2} + \frac{H^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$
薄い円板 (半径R)	$\frac{R}{\sqrt{2}}$
繊維 (長さ2H)	$\frac{H}{\sqrt{3}}$
直方体 (縦2a、横2b、高さ2c)	$\left(\frac{a^2 + b^2 + c^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$
立方体 (2a)	$a$

続いて実際の散乱測定例を用いて、観測される散乱は、粒子の形状を反映した粒子散乱または形態散乱と、粒子の配列を反映した格子散乱からなることを説明する。

## ラメラの粒子散乱



$$f(t) = \begin{cases} +1 & \left(0 \leq t \leq \frac{T}{2}\right) \\ \mathbf{0} & \left(\frac{T}{2} \leq t \leq T\right) \end{cases} \quad \text{の複素フーリエ級数展開}$$

$$a_0 = \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} F(\omega) &= \frac{2}{T} \left\{ \int_0^{T/2} e^{in\omega t} dt + \int_{T/2}^T 0 \cdot e^{in\omega t} dt \right\} \\ &= \frac{2}{T} \frac{1}{in\omega} \left[ e^{in\omega t} \right]_0^{T/2} \\ &= \frac{2}{T} \frac{1}{in \frac{2\pi}{T}} \left( e^{in \frac{2\pi T}{T} \frac{1}{2}} - 1 \right) \end{aligned}$$

$$= \frac{i}{n\pi} (1 - e^{in\pi}) //$$

$$= \frac{i}{n\pi} \{1 - (\cos n\pi + i \sin n\pi)\}$$

$$= \frac{i}{n\pi} (1 - \cos n\pi) = i \frac{2}{n\pi} \quad (n: \text{奇数})$$

(cosine の係数はここで消える)

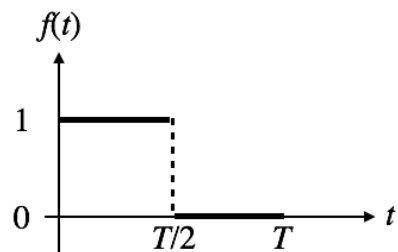
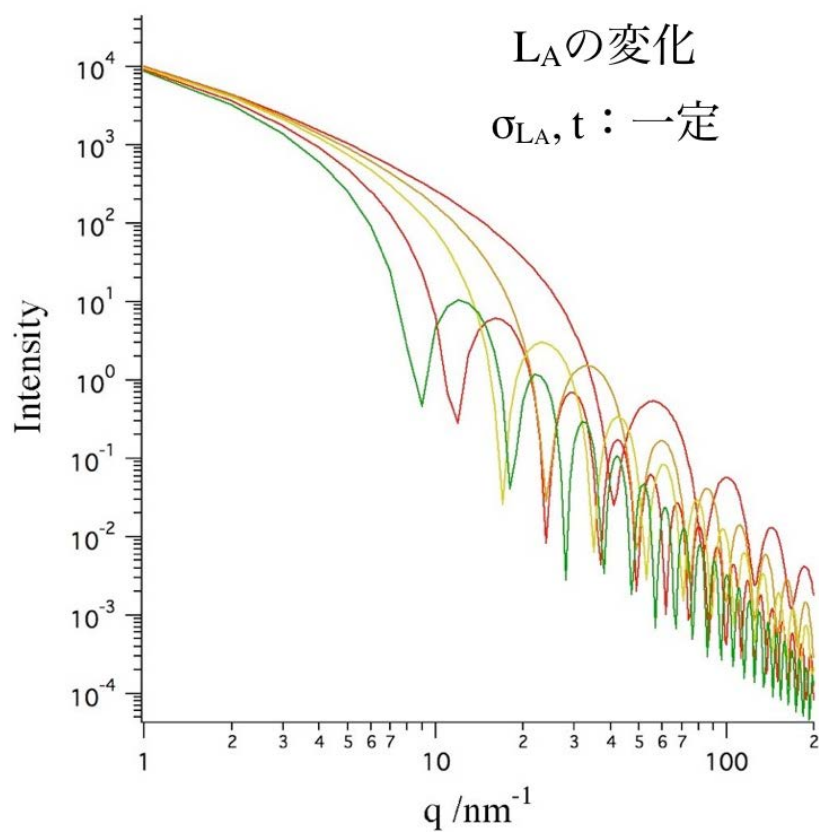
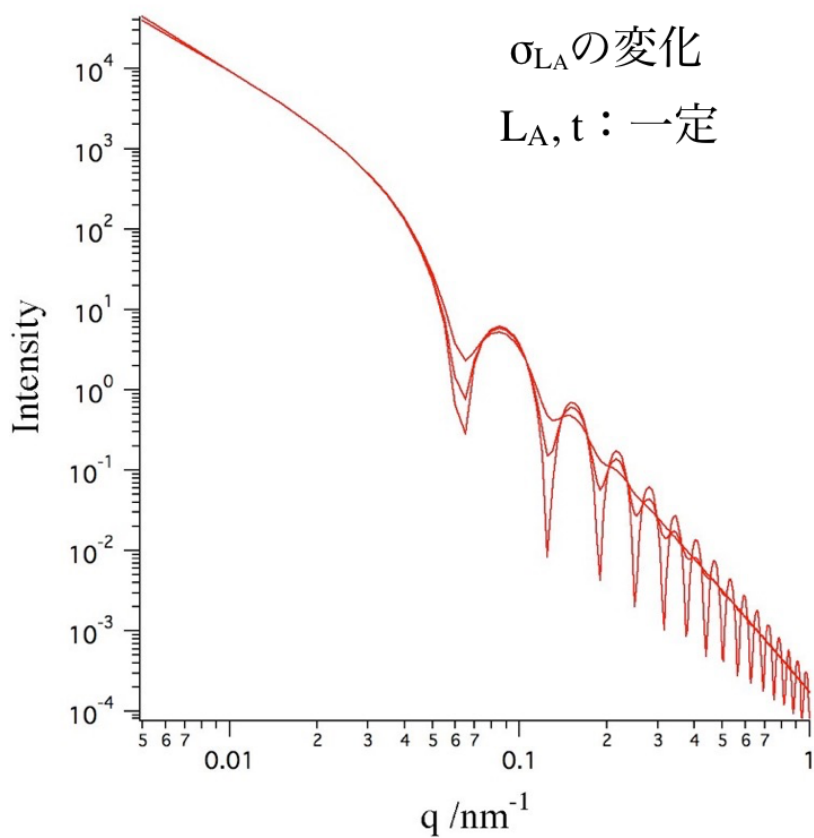


図 矩形波の関数

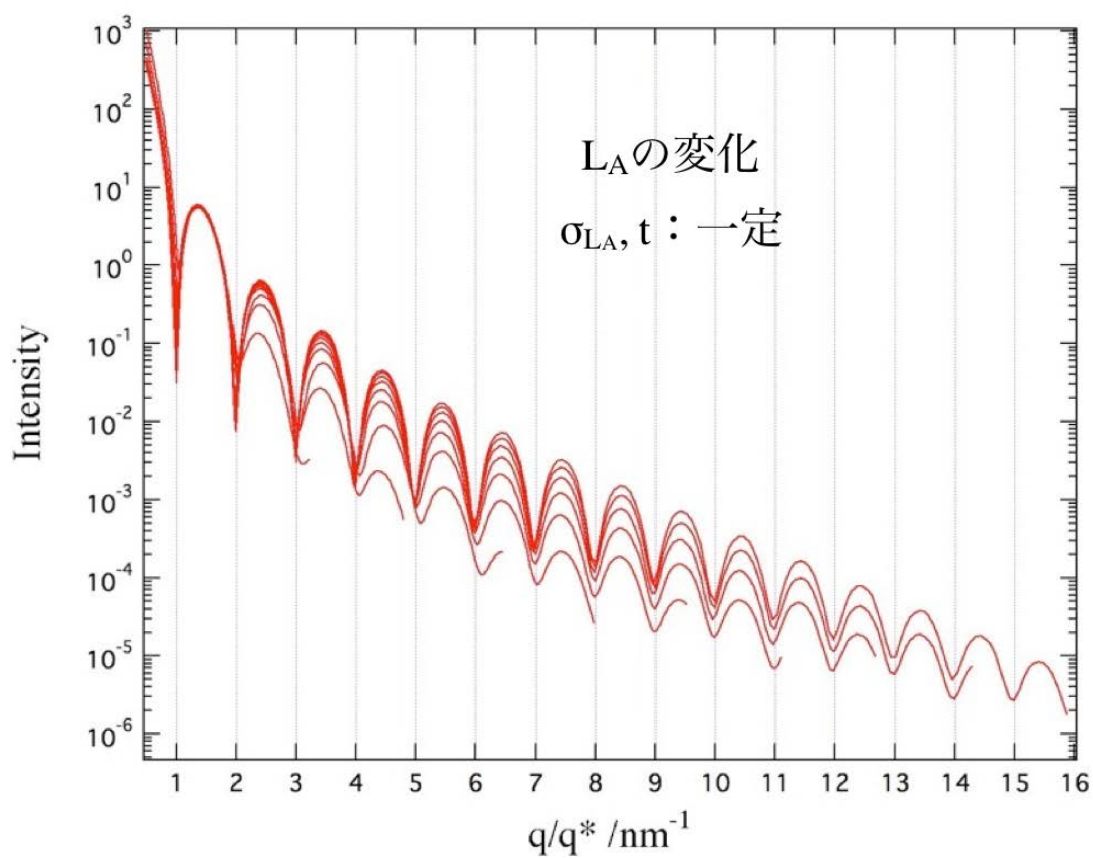
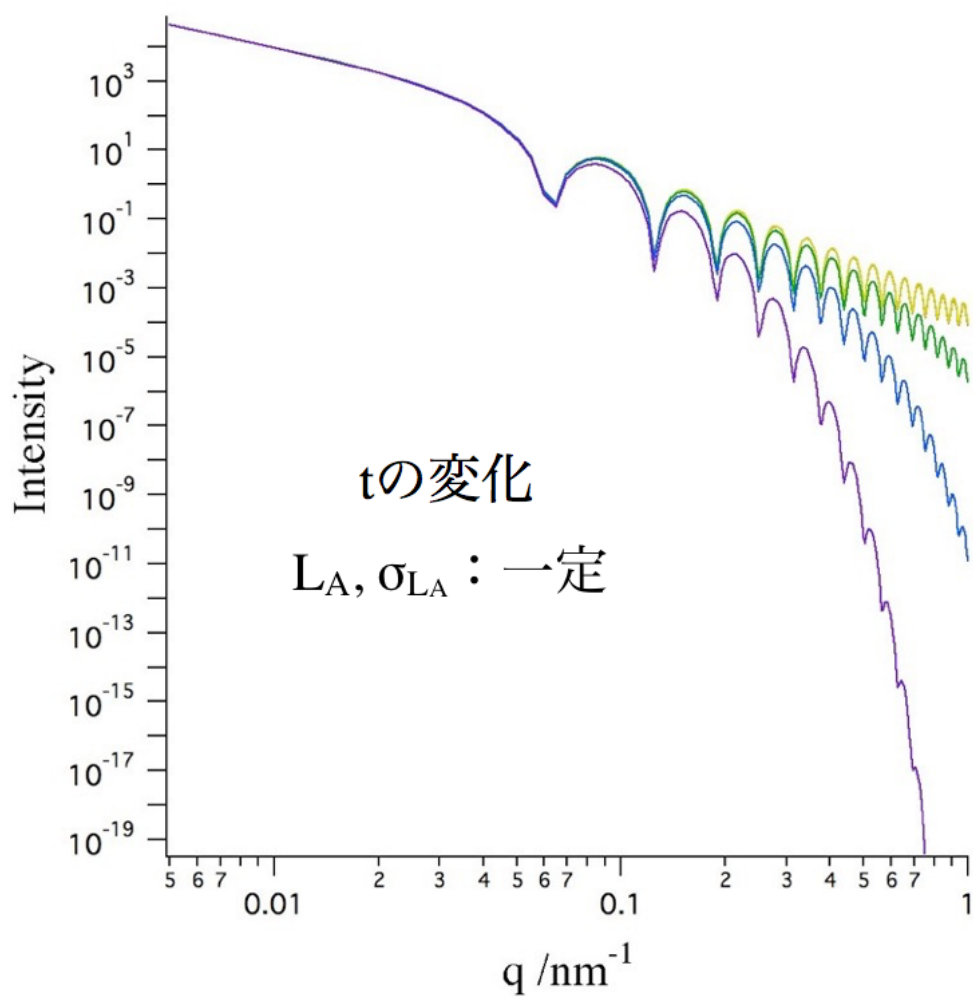
$$f(t) = \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\pi n} \sin n\omega t \quad (n: \text{奇数})$$

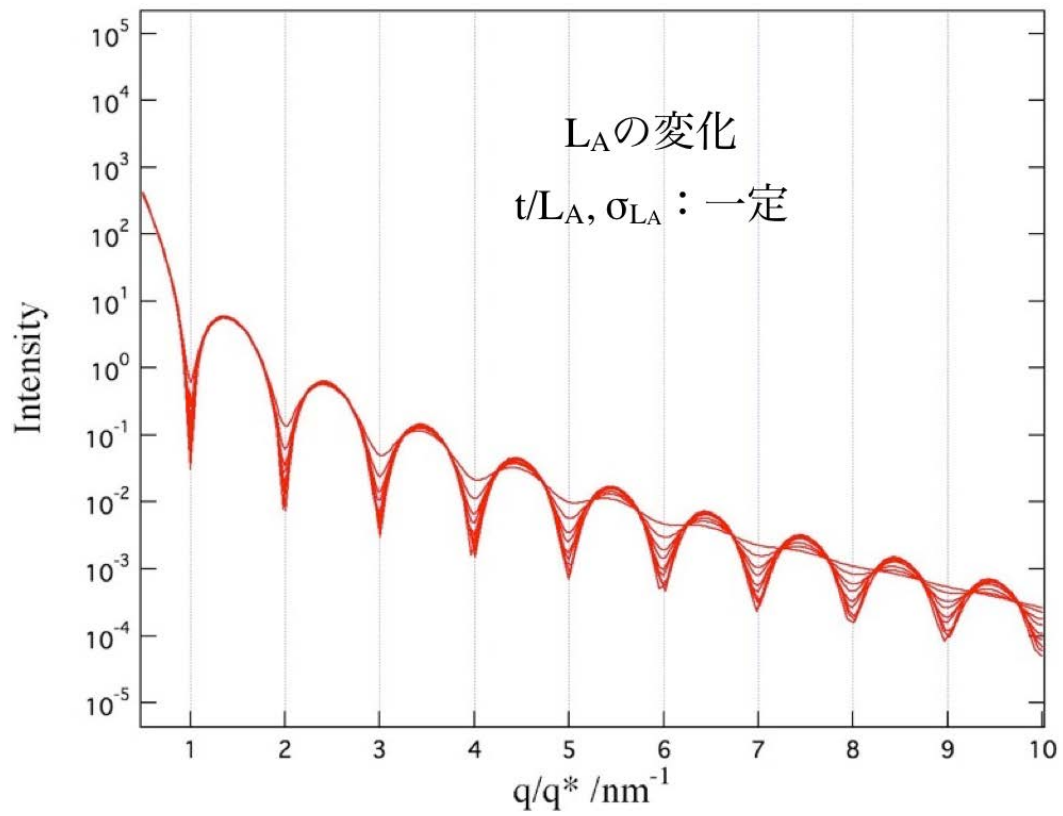
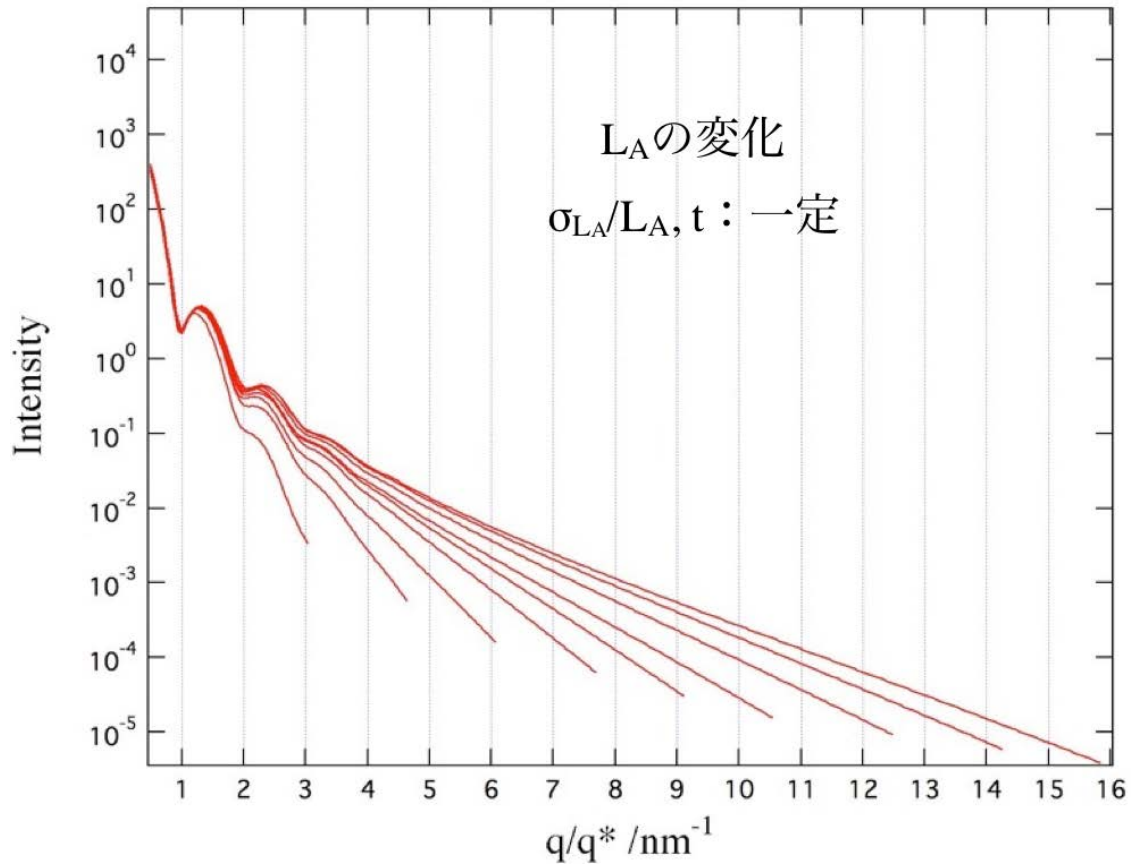
$n$	$e^{i\pi n}$	$F(\omega)$
1	-1	$i/\pi$
2	1	<b>0</b>
3	-1	$i/3\pi$

**偶数項が不要**









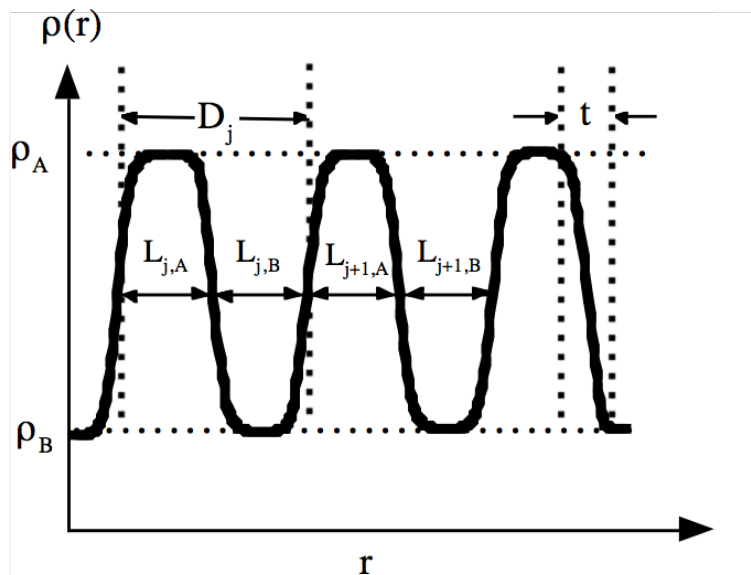
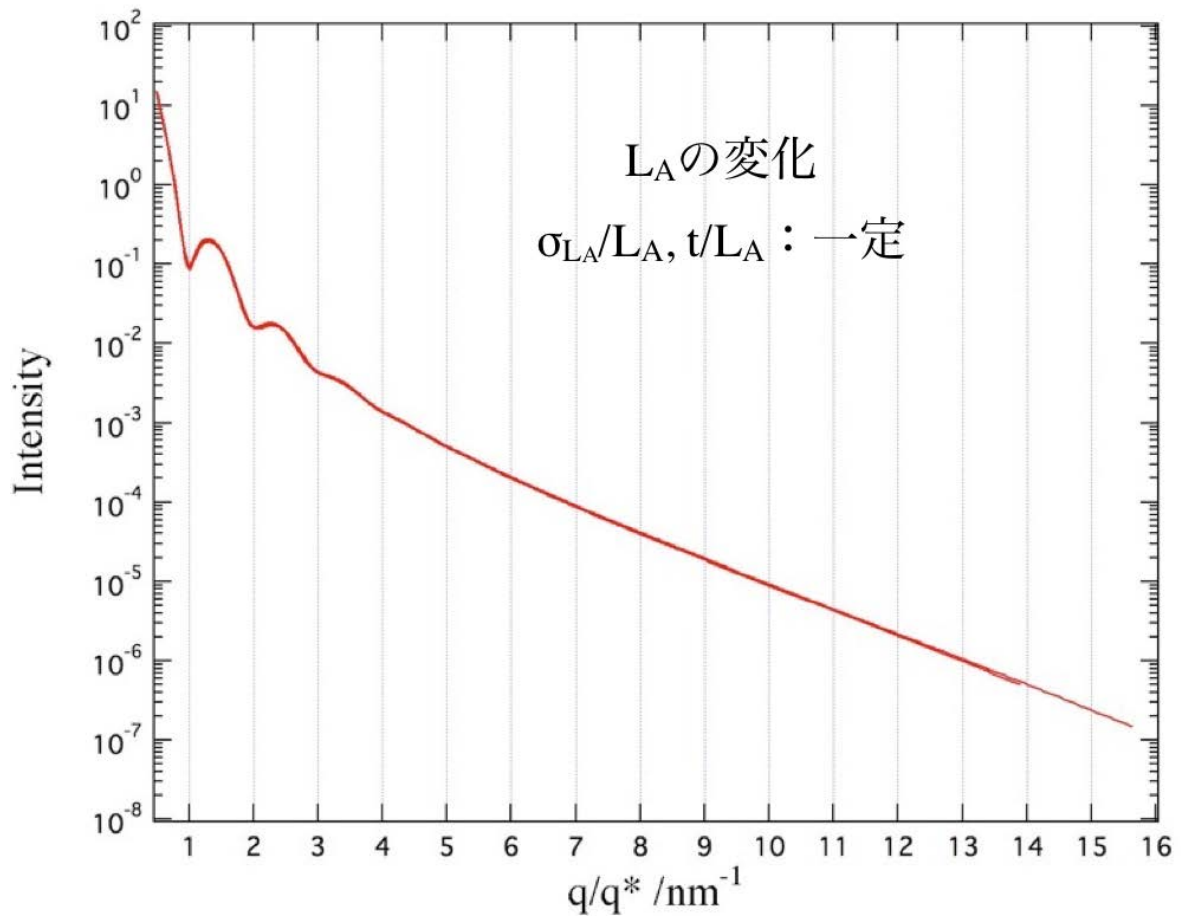
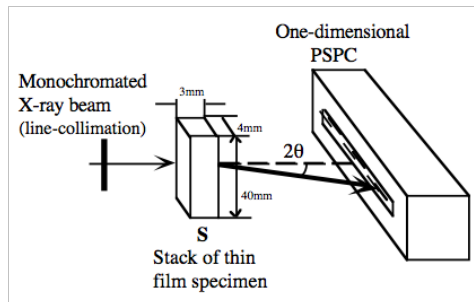


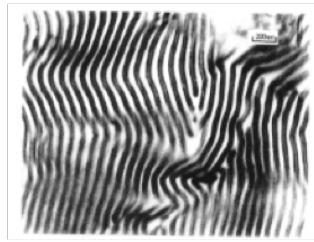
Figure 2-2-1. Schematic representation of the spatial distribution of the electron density  $\rho(r)$  in a direction normal to the lamellar interface.



$$h = (4\pi/\lambda)\sin\theta$$

$\lambda$  : the wavelength of the X-rays  
 $2\theta$  : the scattering angle

Figure 2-2-2. Experimental arrangement for the SAXS measurements showing schematically one-dimensional PSPC and the line-focused X-ray image parallel to the surface of a stack of thin-film specimens. The scattering intensity distribution perpendicular to the film surface is measured (designated as "edge configuration").



$$d = 2\pi/h$$

Figure 2-2-3. Transmission electron micrograph of an as-cast film of SEP-34/130. The polystyrene domain is selectively stained by ruthenium tetroxide.

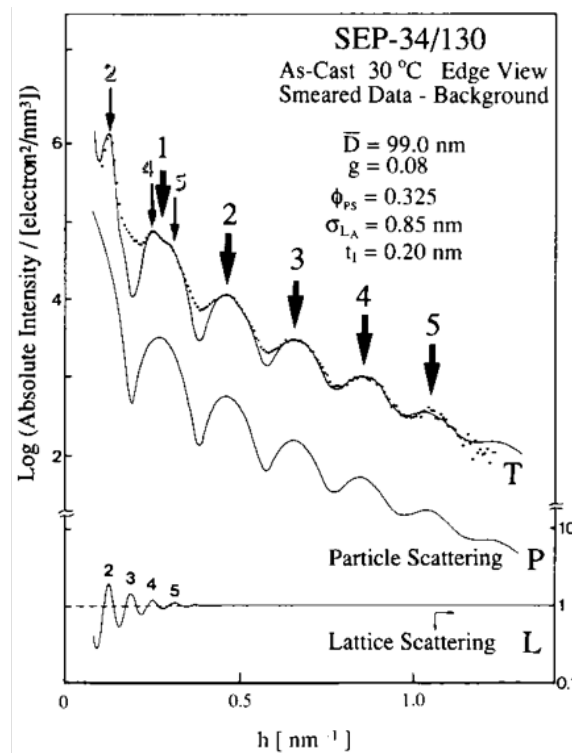


Figure 2-2-4. The observed SAXS profile for SEP-34/130 (data points), the best-fitted calculated profile (solid profile marked T) being obtained using the values for the structural parameters as indicated in this figure. The particle scattering factor (P) and the lattice scattering factor (L) are also included in the figure. The profile for the particle scattering factor is shifted along the ordinate to avoid overlap. The scattering maxima labelled by thin arrows numbered 2, 4 and 5 are due to the second-, fourth-, and fifth-order Bragg diffraction maxima from the lattice, while those labelled by thick arrows numbered 1 to 5 are due to the first- to fifth-order maxima from the single PS lamellae.

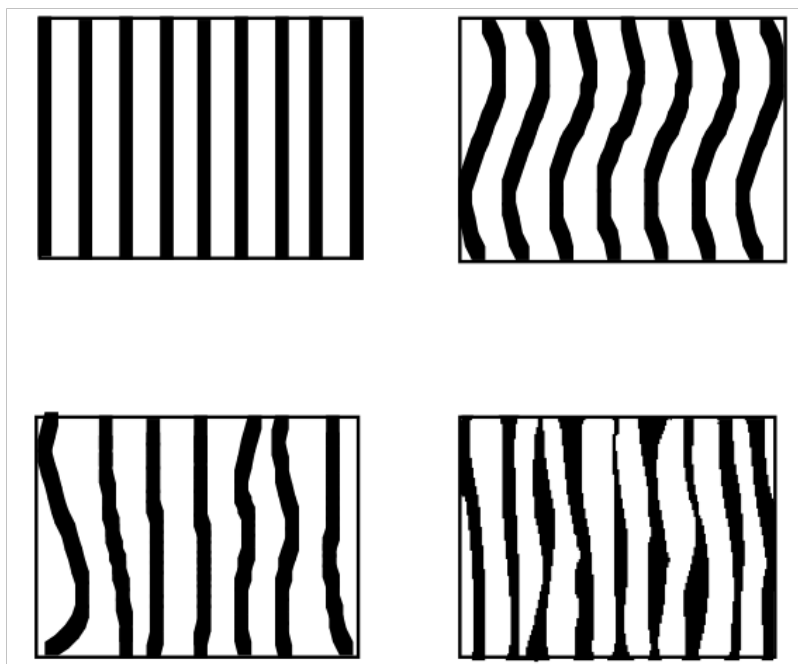


Figure 2-2-5. Various models for the alternating lamellae of *A* (PS lamellae) and *B* (PEP lamellae). (a) Both *A* and *B* lamellae are straight and have narrow thickness distributions. (b) *A* and *B* lamellae are coherently wavy and have narrow thickness distributions. (c) *A* and *B* lamellae are incoherently wavy and *A* lamellae have a narrow thickness distribution, giving rise to a broad thickness distribution of *B* lamellae. (d) *A* and *B* lamellae are incoherently wavy and polydisperse in thickness.

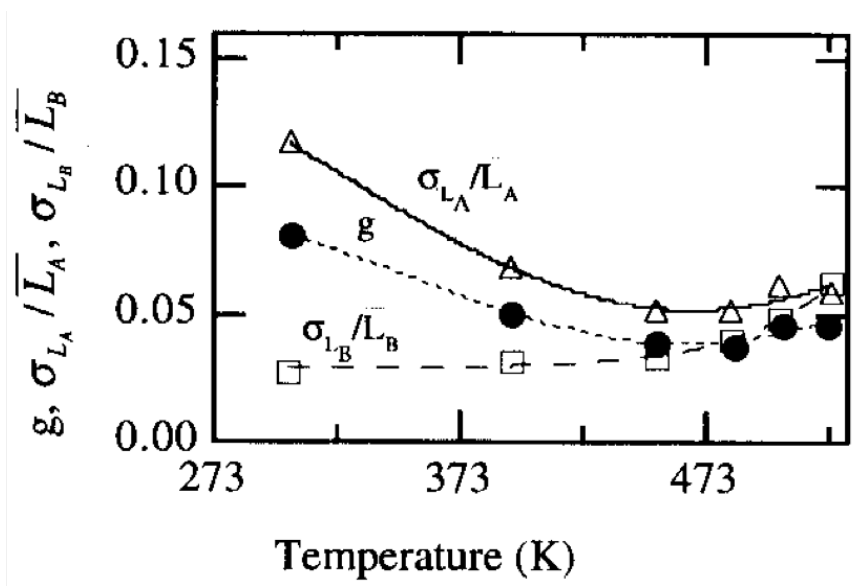
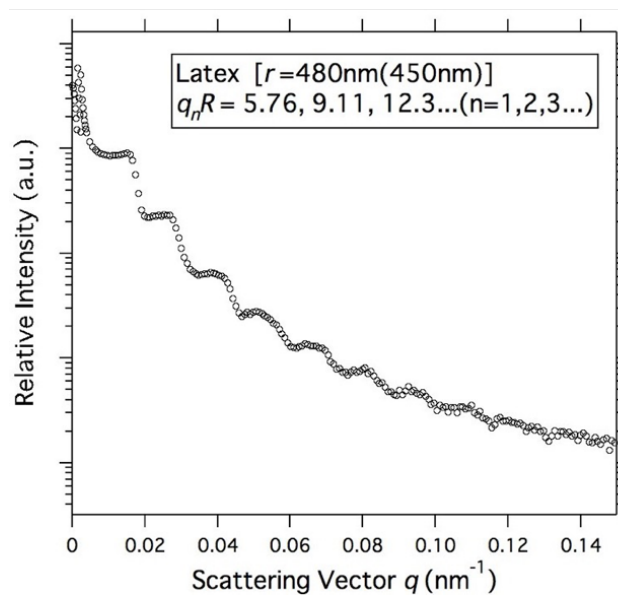


Figure 2-6. The temperature dependence of dimensionless quantities  $\sigma_{L_A}/L_A$ ,  $\sigma_{L_B}/L_B$ , and  $g(\equiv DD/D)$ .

## 粒子散乱のピーク比と粒子形態

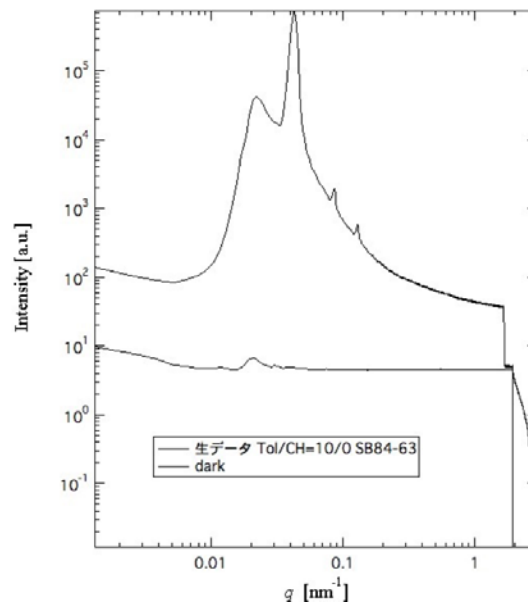
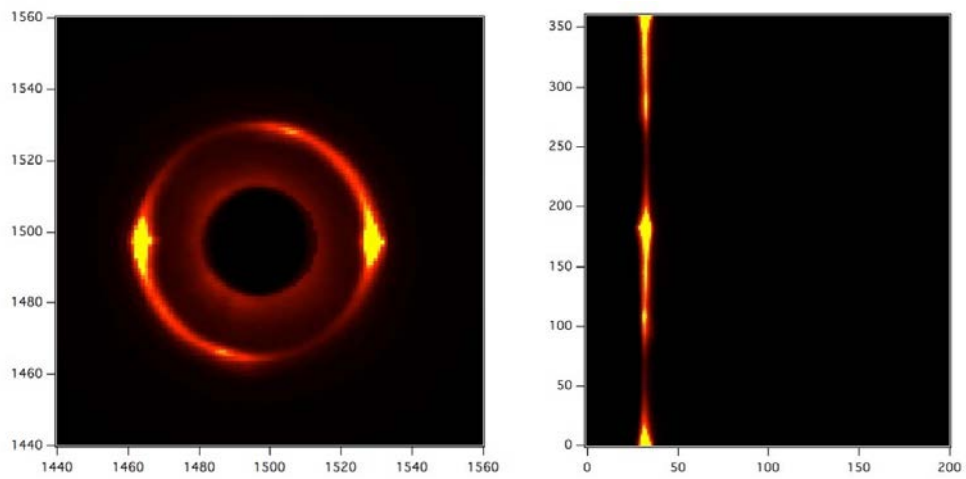
球	: $qR=5.765, 9.111, 11.22$
シリンダー	: $qR=4.98, 8.364, 11.46$
ラメラ	: $qR=8.76, 15.14, 21.61$

## ラテックス粒子

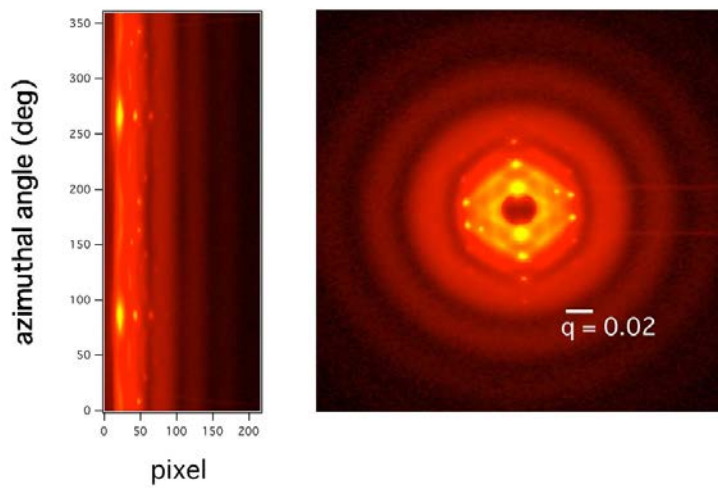


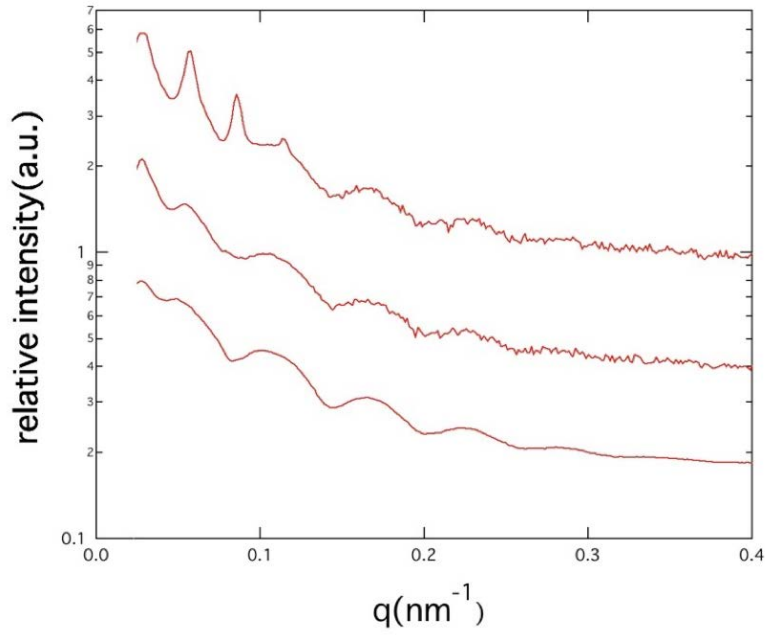
Bonze-Hartカメラ  
 超小角付近では  
 smearingが気になる

## データの前処理

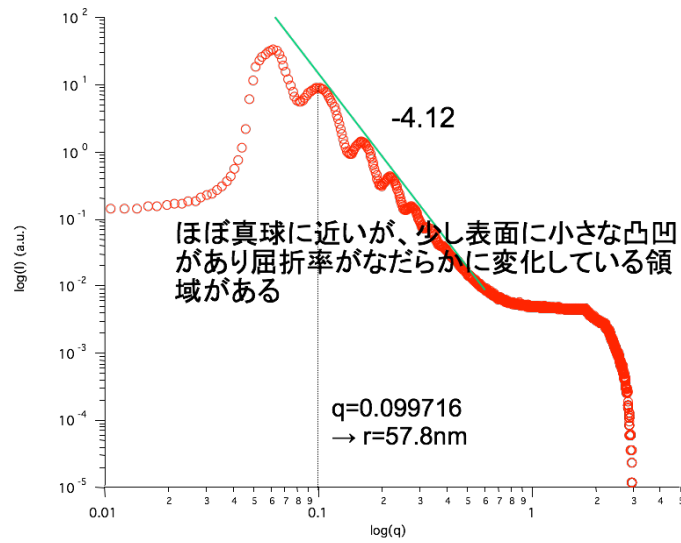


## 剛体球からなる単結晶





# 剛体球の無秩序溶液



1. CoreShellモデル

$I \propto NV^2 \langle \xi^2 \rangle \Phi(q)^2$

$$p(q) \propto N \left[ \frac{3V_c(\rho_c - \rho_s)j(qr_c)}{qr_c} + \frac{3V_s(\rho_s - \rho_{\text{solvent}})j(qr_s)}{qr_s} \right]^2$$

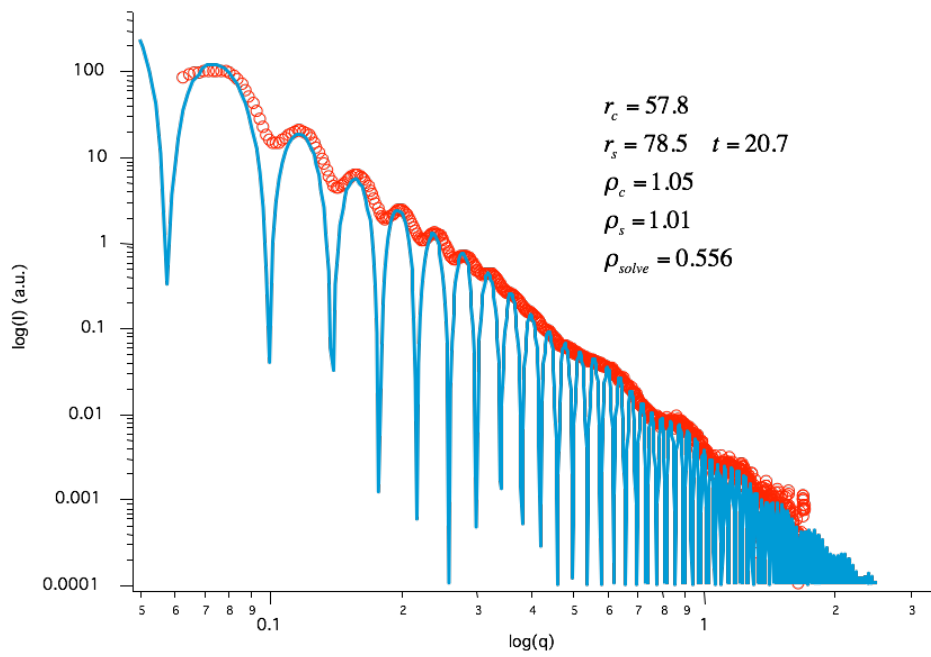
$r_s = r_c + t \quad V_i = (4\pi/3)r_i^3 \quad j(x) = (\sin x - x \cos x)/x^2$

2. 半径が78.5nmと10.5nmの粒子が存在

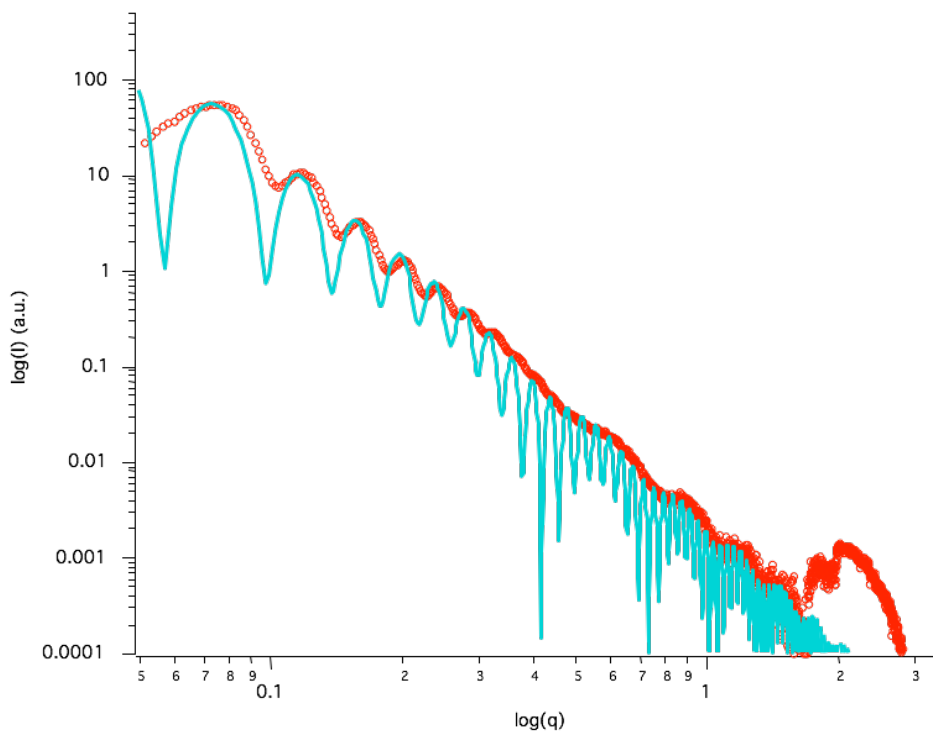
$$p(q) \propto \left[ \frac{3V_b(\rho - \rho_{\text{solvent}})j(qr_b)}{qr_b} \right]^2 + \frac{N_s}{N_b} \left[ \frac{3V_s(\rho - \rho_{\text{solvent}})j(qr_s)}{qr_s} \right]^2$$



## 1. CoreShellモデル



## 2. 半径が78.5nmと10.5nmの粒子散乱の和



## 合成ポリペプチド（PBLG誘導体）のバンドル構造

