明治学院大学 教養教育センター紀要
2(1):079-084,2008

小角X線散乱強度から導出される距離分布関数におけるダンピングファクターの影響に関する考察

福山勝也

Study on the effect of damping factor for the distance distribution function derived from small-angle X-ray scattering intensity

Katsuya FUKUYAMA

Center for liberal arts, Meiji Gakuin University

1. 緒言

小角X線散乱(Small-angle X-ray Scattering: SAXS)とは、液体や固体などの試料中をX線ビームが通過する際、その試料中に周囲と電子密度が異なるナノメートル(10^{-9} m)レベルの空間領域が存在する場合に、入射X線が透過したダイレクトビーム近傍の極小角部(ダイレクトビームに対して5°以下程度)に、その空間領域の大きさや形状を反映して生じる散乱シグナルを測定し解析する手法である[1-4]。したがって、近年特に機能性材料として注目を集めている各種ナノ構造体(金属ならびに金属酸化物微粒子や、活性炭に代表される多孔性物質中の細孔など)の構造評価において、このSAXSは極めて有力な解析手段の一つとなっている。

SAXSの散乱強度は、散乱角2θではなく、入射X線の波長に依存しない量である「散乱パラメータ($4\pi \sin\theta / \lambda$;$2\theta$:散乱角、$\lambda$:入射X線波長)」を横軸に採り、散乱パラメータに対する関数として示されるのが一般的である[4]。この散乱パラメータの値は距離の逆数の次元を有しており、すなわちSAXSの散乱強度が「逆空間」で与えられることを示している。「実空間」とこの「逆空間」とは、数学的に「フーリエ変換」の関係で結びつけられている。したがって、SAXS測定により得られた散乱シグナルをフーリエ変換することにより、実空間での散乱体の大きさや形状を反映した分布関数を得ることができる。SAXSの散乱シグナルをフーリエ変換することにより得られる分布関数を「距離分布関数」といい、距離分布関数$P(r)$は次式で与えられる[2,4]。

$$P(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty I(s)\, s\, r \sin(sr)\, ds \quad (1)$$

ここで$I(s)$はSAXSの散乱強度、sは散乱パラメータ、rは実空間における距離である。長さrの線分を引いたとき、その線分の始点と終点とが同じ電子密度領域にある確率に比例する量が$P(r)/4\pi r^2$である。いわば液体論で登場する「動径分布関数」である[4]。しかし液体論では1個の原子を中心に、周囲の原子の分布について議論するが、SAXSの場合はその散乱体のサイズが比較的大きいため、散乱体自身も含めての動径分布関数ということになる。SAXSは、散乱体の大きさ、形状ともに比較的大づかみに捉える手法であるため、極端な場合を除いて各原子の個性はほとんど無視され、散乱体内の電子密度はほぼ一様に塗りつぶされたもののようにみなしていることを付言しておく。

上記(1)式からも明らかなように、SAXSの散乱強度$I(s)$から距離分布関数$P(r)$を求めるフーリエ変換の計算では、理論上その積分範囲が$s = 0 \sim \infty$となっている。しかし散乱角ゼロ

明治学院大学 教養教育センター
連絡先:福山勝也
〒244-8539　横浜市戸塚区上倉田町1518
fkym@gen.meijigakuin.ac.jp
受理日:2007年11月30日

（散乱パラメータ $s = 0$）の部分は、当然ながら入射 X 線が透過したダイレクトビームの只中にあり測定は不可能である。さらに、強いダイレクトビームを検出器内に取り込むことなく比較的弱い散乱シグナルを精度よく検出するために、通常 SAXS の測定装置では、検出器の直前に「ダイレクトビーム・ストッパー」と呼ばれる金属片が装着されており[5]、このダイレクトビーム・ストッパーの大きさによっても、データとして得られる有効な小角部の限界がほぼ決定づけられることになる。これを「小角分解能」といい、以後 s_{min} と表す。また、広角側に生じる散乱シグナルを検出する場合においても、検出器の大きさは当然有限なものであるため測定有効範囲も有限なものとなる。これを以後 s_{max} と表す。このように実際の測定では小角側、広角側それぞれに測定の限界があるため、「$s = 0 \sim \infty$ の範囲の測定」というものは不可能である。しかしここで、実際の測定で得られる $s_{min} \sim s_{max}$ の範囲のデータをそのまま（1）式に当てはめて積分計算すると、s_{min}、s_{max} それぞれの部分でデータが突然途切れるような格好となっているため、これらデータ上の「断崖」を、計算上あたかも有意な「回折ピーク」であるかのようにみなしてしまい、結果としてこの打ち切りにより偽物のピーク（ghost peak）を $P(r)$ 上に生じることとなる。実空間における繰り返し距離（周期）d は、前出の散乱パラメータの式と Bragg の回折の式（$2d\sin\theta = \lambda$）とを組み合わせることにより、散乱パラメータ s を用いて、

$$d = \frac{2\pi}{s} \qquad (2)$$

と表すことができる。したがって実際には、（$2\pi / s_{min}$）と（$2\pi / s_{max}$）の長短 2 種類の周期をもった ghost peak が $P(r)$ 上にもたらされることになる[4]。

このような問題を避けるために一般的に用いられている手法は、まず s_{min} から $s = 0$ までの小角部においてデータを外挿することにより補完し、また広角側に引くデータの裾を s_{max} よりもさらに広角側に延長して「断崖」による影響を減じるために強度ゼロ付近まで補完し、これらの補完を施したデータを用いてフーリエ変換する、もしくは「ダンピングファクター」と呼ばれる減衰因子を用いてフーリエ変換する、というものである。この減衰因子を用いる手法は、例えば同じくフーリエ変換により得られる透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）像の場合における、ハミングウィンドウによるウィンドウ処理[6]と同義のものである。TEM の場合は、有限である画像の境界部の打ち切りによる影響を取り除くために用いている。

小角部および広角部におけるデータの補完は、カーブフィッティングや、各種プロット解析を施すことなどにより行われているが、この作業は、さながら「出土した土器を、かけらの不足した部分を補いながら復元していくようなもの」であり、データ中に任意性が入り込むことにもなるため、細心の注意が必要となる。そのためこれらの操作により得られた距離分布関数に対して、逆フーリエ変換を施すことにより、一旦逆空間の散乱データに戻し、これが実測の散乱シグナルとうまく対応しているかどうか常にフィードバックさせながら確認していくことが重要であることは言うまでもない。

ダンピングファクターを用いることにより、上記（1）式は次のように書き換えることができる。

$$P(r) = \frac{2}{\pi}\int I(s)\, sr \sin(sr) \exp\left(-Bs^2\right) ds \qquad (3)$$

ここで、式中の B がダンピングファクターである。

ダンピングファクターは主に s_{max} により生じる ghost peak の除去に効果を発揮するが、このダンピングファクターの意味するところは、(3) 式の積分計算において各 s 値での散乱強度 $I(s)$ の寄与割合を変化させているということである。つまり s_{max} でのデータの「断崖」に起因する ghost peak を $P(r)$ 上に生じさせないように、s が大きくなるにつれて、積分計算における散乱強度の寄与割合を徐々に下げていくように施された因子ということになる。また、B の値を大きくすると、その分 s の大きな領域

での散乱強度の寄与割合が、B の値が小さいときに比べてより小さいものとなるため、結果として s_{max} でのデータの「断崖」に起因するghost peakをより除去しやすいことにはなるが、このことは一方で、同じデータを用いてフーリエ変換していても、用いる B の値によって結果として得られる $P(r)$ が変化する、ということも併せて示している。逆フーリエ変換することによって、データの妥当性について常にフィードバックし確認しながら解析することは可能であるとはいえ、$P(r)$ が散乱体の大きさや形状を反映した関数であることを考えると、この B の値による $P(r)$ の変化は、散乱体の構造情報を正しく得られない可能性も有しており、決して好ましいことではない。

一般に B の値は、①できるだけ小さく、② s_{max} でのデータの「断崖」により生じている（$2\pi / s_{max}$）周期のghost peakを除去することができる値であり、かつ、③ s_{max} の値に対して $\exp(-B\, s_{max}^2)$ の値が0.1以下になるように採ることが望ましい、とされている[7]。そこで本論文では、SAXSの理論散乱曲線を用いることにより、s_{max} における散乱強度の「断崖」による影響や、フーリエ変換に用いる s の範囲の違いによる影響、さらに B 値の違いがそれぞれ $P(r)$ に及ぼす影響について検証し考察する。

2. 方法

ナノ構造体の大きさと形状を仮定して各構造パラメータを与えることにより、SAXSの理論散乱強度曲線を得ることが可能である。ここで、球の半径を R とした場合、SAXSにおける球形散乱体の理論散乱強度 $I(s)$ は次式で与えられる[1,8]。

$$I(s) = \left[\frac{3(\sin(sR) - sR\cos(sR))}{(sR)^3} \right]^2 \qquad (4)$$

ここで s は散乱パラメータである。本報告では、半径が30 Å（3×10^{-9} m）および50 Å（5×10^{-9} m）の2種類の球形散乱体の理論散乱強度曲線を用い、種々の条件においてフーリエ変換を施して距離分布関数 $P(r)$ を導出し、これらが散乱体の大きさをうまく再現し得るかどうかなど、最終的に見積もられる結果にどのような影響を与えるかについて確認することとした。

3. 結果および考察

上記（4）式を用いて得られた、半径30 Åおよび50 Åの球形散乱体のSAXS理論散乱強度曲線を図1に示す。なお、ここでは $s = 0$ における強度が10000となるようにスケーリングした。また一般的なラボスケールのSAXS装置における広角側の測定限界（s_{max}）はおよそ0.3 Å^{-1}であるため、本理論散乱曲線においてもこれに合わせた。一般的なSAXS装置の小角分解能（s_{min}）である $s = 0.01$ Å^{-1}から、広角側の測定限界0.3 Å^{-1}までの範囲の理論散乱強度データに対して、B 値を0 Å^{2}として導出された距離分布関数 $P(r)$ を図2に示した。ここでは半径30 Åの球形散乱体の結果についてのみ示した。$P(r)$ において、$P(r) = 0$ 付近での最初の極小値を与える距離は、散乱体の最大長を与える距離であり[1,2]、球形散乱体の場合、その「最大長」は当然ながら球の直径に相当する。図2を見て明らかなように、$P(r) = 0$ 付近での最初の極小値は60 Å付近にあり、半径30 Åの球形散乱体に関する情報はほぼ再現されているものの、$P(r)$ 全体としてはそのベースラインが右に傾いているような形状を呈している。この傾きこそが、前述した $s = 0.01$ Å^{-1}（s_{min}）における打ち切りの影響により生じた大きな「うねり」である。

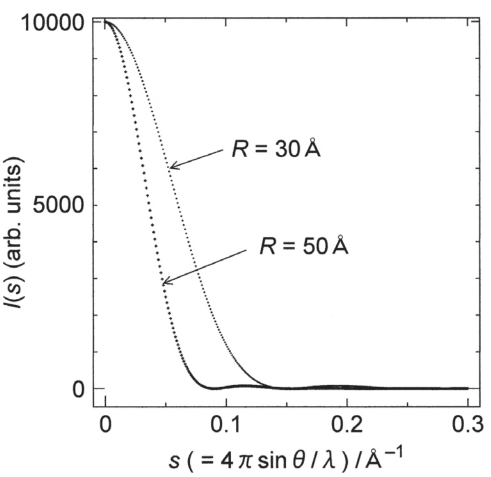

図1　半径30 Åならびに50 Åの球形散乱体の SAXS理論散乱強度曲線

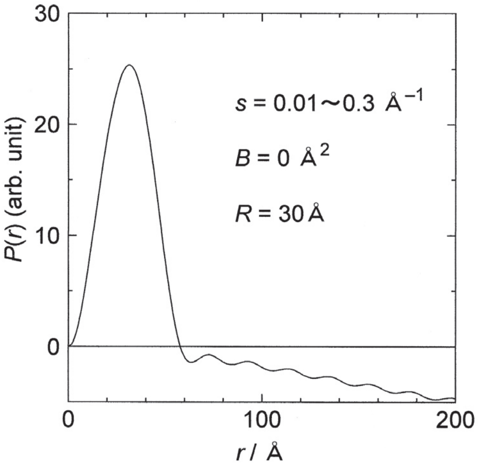

図２　s = 0.01 〜 0.3 Å^{-1} の散乱強度データを用いて導出された距離分布関数 $P(r)$（半径 30 Å、B = 0 Å^2）

また、60 Å よりも長距離側にみられるベースライン上に、約 20 Å周期の細かい「うねり」を確認することができる。これは、その周期が（2 π / s_{max}）とほぼ一致していることから、明らかに s = 0.3 Å^{-1}（s_{max}）における打ち切りの影響により生じた ghost peak ということになる。

ここで、図 1 の理論散乱曲線を用い、s の範囲を 0 〜 0.3 Å^{-1}とし、B 値を様々に変化させたときに得られる $P(r)$ について、図 3、4 にそれぞれ示した。図 3、4 のいずれからも、$P(r)$ の B 値依存性をはっきりと確認することができる。

前述の通り B の値が大きくなると、その分、積分計算において s の大きな領域における散乱強度の寄与割合はより小さいものとなるため、実空間での大きい構造の情報が小角部に、また小さい構造の情報が広角部にそれぞれ含まれている SAXS にあって、結果、得られる $P(r)$ は B の値が大きくなるにつれて、散乱体の大きさを計算上、より大きなものであると見積もってしまうことになる。

図 3 から、B の値が 0 Å^{2}であるときに、散乱体の最大長 60 Å に最も近い値を与えていることがわかる。しかしながら B の値が 0、10 Å^{2}の場合では、s_{max} の打ち切りに起因する約 20 Å周期の「うねり」が $P(r)$ 上に乗ってきていることをはっきりと確認することができる。また B の値が 30 Å^{2}である場合には、打ち切りによる影響はほとんど除去されてはいるものの、最大長の値が 85 Å と、本来の最大長 60 Å に対して 25 Å も大きい値を示している。本理論散乱曲線では、s = 0 における強度は 10000 であるのに対し、s_{max} における強度はおよそ 12.5 と、約 1/1000 の値である。したがって s_{max} の強度が s = 0 における強度の 1/1000 程度の強度を有する場合、B = 0、10 Å^{2}程度の小さい B 値では、その ghost peak を除去することができないことを示している。しかしながら B 値がそれよりも大きい場合は、ghost peak を除去することはできるものの、実際の散乱体

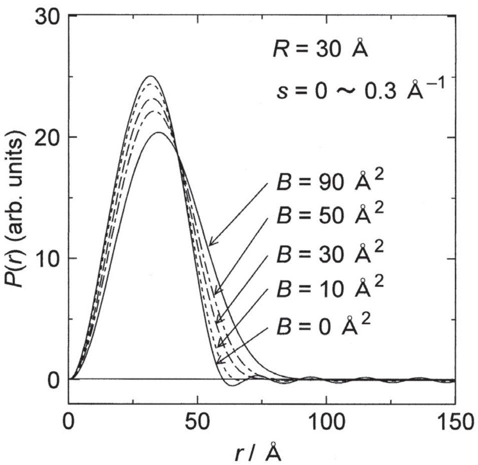

図３　半径 30 Å の球形散乱体の距離分布関数 $P(r)$ における B 値依存性（s = 0 〜 0.3 Å^{-1}）

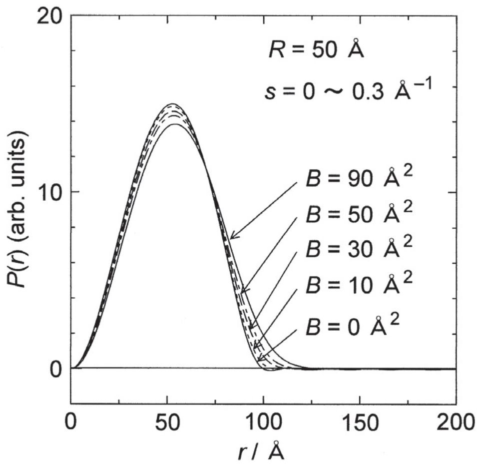

図４　半径 50 Å の球形散乱体の距離分布関数 $P(r)$ における B 値依存性（s = 0 〜 0.3 Å^{-1}）

の大きさよりも相当大きく見積もってしまうことになる。このような場合では、現在のs_{max}であるs = 0.3 Å^{-1}よりもより広角側にデータを補完して、フーリエ変換のsの範囲をより広く採り、かつ、できるだけBの値を低く抑えることが重要であると考えられる。一方図4では、同様にBの値が0 Å^{2}である時に散乱体の最大長100 Åに最も近い値を与えているが、30 Åの場合とは異なり、s_{max}における打ち切りに起因する約20 Å周期の「うねり」がほとんど無視できる程度であることがわかる。本理論散乱曲線では、s = 0における強度が10000であるのに対し、s_{max}における強度はおよそ1.15と、約1/10000程度の値である。したがってs_{max}での強度がs = 0における強度の1/10000程度の強度を有する場合であれば、Bの値は10 Å^{2}程度以下でも構わないということを示している。

茨城県つくば市にある、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設のSAXSラインBL-15Aでは、検出器に一次元検出器PSPC（位置敏感型比例計数管）を用いた場合のs_{max}はおよそ0.15 Å^{-1}である。ここで、図1に示した理論散乱曲線に対して、B値をそれぞれ0、10、30、50、90 Å^{2}とし、sの範囲を0〜0.15 Å^{-1}としたときに得られる$P(r)$を、半径30 Åについては図5に、また半径50 Åについては図6にそれぞれ示した。両図を比較すると半径50 Åの場合のほうが30 Åの場合に比べて実際の散乱体の最大長に近い値を与えやすいことがわかる。このことは、図1を見て明らかなように、半径50 Åの散乱強度がs_{max}の0.15 Å^{-1}よりもかなり小角側のs = 0.09 Å^{-1}付近ですでにほぼゼロに収束し、さらに広角側へのデータの補完を施すことなくその後もほぼ散乱強度がゼロで推移していることから、積分計算に用いているsの範囲は狭いものの、「断崖」の影響もなく、かつ、本来の構造情報を十分にカバーした散乱強度を用いてフーリエ変換できていることによるものと考えられる。このように、散乱体の大きさが比較的大きい場合であれば、s_{max}よりも十分に小角側で収束するような散乱曲線が得られるため、sの範囲が狭くとも上述のような取り扱いが可能にはなるが、30 Åの場合にみられるように、比較的散乱体の大きさが小さい場合では、s_{max}よりも十分に小角側で収束するような散乱曲線が得られない可能性があり、ゆえに本来の値を与えない可能性が極めて高い、ということができる。0.15 Å^{-1}程度にs_{max}が比較的小さい場合は、当然ながら広角側へのデータの補完における範囲もより広いものとなるため、s_{max}が比較的大きい場合と比べて、フーリエ変換を施す際はとくに注意が必要である。

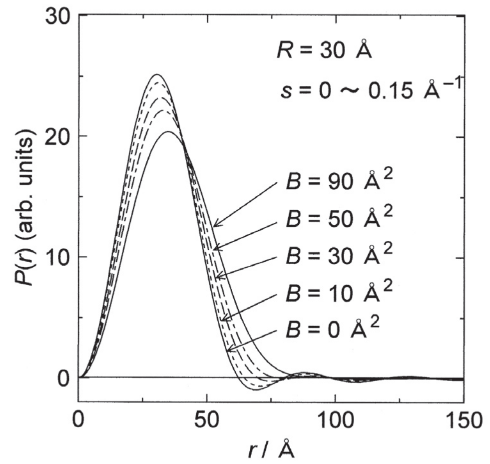

図5　半径30 Åの球形散乱体の距離分布関数$P(r)$におけるB値依存性（s = 0 Å^{-1}〜0.15 Å^{-1}）

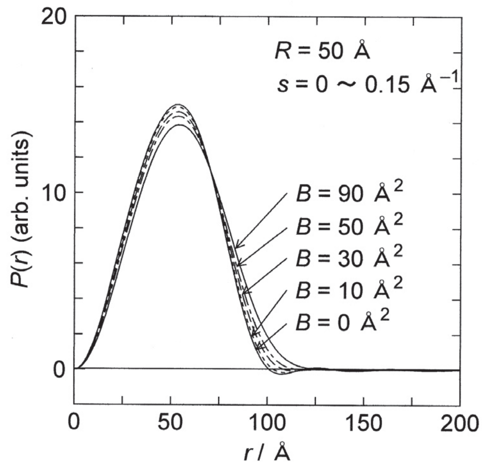

図6　半径50 Åの球形散乱体の距離分布関数$P(r)$におけるB値依存性（s = 0 Å^{-1}〜0.15 Å^{-1}）

参考文献

1) A. Guinier and G. Fournet, Small-Angle Scattering of X-rays（1955）John Wiley & Sons Inc., New York.

2) O. Glatter and O. Kratky, eds., Small Angle X-ray Scattering（1982）Academic Press, New York.

3) 松岡秀樹、コロイド科学Ⅳ、コロイド科学実験法（日本化学会編）（1996）pp.66-93、東京化学同人.

4) 畠山義清、福山勝也、西川恵子、炭素材料の新展開（日本学術振興会炭素材料第117委員会編）（2007）pp.161-172、日本学術振興会炭素材料第117委員会.

5) 猪子洋二、日本結晶学会誌41（1999）227-235.

6) 押田京一、遠藤守信、最新の炭素材料実験技術（分析・解析編）（炭素材料学会編）（2001）pp.18-26、サイペック社.

7) J. Waser, V. Schomaker, *Rev. Modern Phys.* 25（1953）671-690.

8) G. Fournet, *Bull. Soc. Franç. Minéral. Et Crist.* 74（1951） 39-113.