

## ASAXSを用いたコントラスト変調実験による解析の研究

広島大学 生物圏科学研究科 山田 悟史<sup>1</sup>  
 広島大学 総合科学部 武田 隆義  
 東京大学 物性研究所 長尾 道弘  
 京都大学 理学部 瀬戸 秀紀

両親媒性分子を含む複雑流体系では、その組成や温度などを変化させることによって、ラメラやドロップレットなど様々なメソスコピック構造を形成することが知られている。このような構造を観測するには X 線や中性子を用いた小角散乱 (SAXS, SANS) が有効であり、その散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は、次式のように表すことができる。

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \left| \sum_Z \rho_Z \int n_Z(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \right|^2 \right\rangle$$

ただし、 $Z$  は原子種、 $n_Z$  は原子種  $Z$  の数密度、 $\rho_Z$  は原子種  $Z$  の散乱密度、 $\langle \dots \rangle$  は熱揺らぎの平均値を表している。このとき、形状因子  $f(\mathbf{q})$ 、構造因子  $s(\mathbf{q})$  の揺らぎが独立と仮定してこの式を変形すると次式のようにになる。

$$I(\mathbf{q}) = |\langle f(\mathbf{q}) \rangle|^2 \langle s(\mathbf{q}) \rangle - N(\langle |f(\mathbf{q})|^2 \rangle - |\langle f(\mathbf{q}) \rangle|^2)$$

ただし  $N$  は格子点の数を表しており、 $f(\mathbf{q}), s(\mathbf{q})$  は次式で表される。

$$f(\mathbf{q}) = \sum_Z \rho_Z \int_{\text{unitcell}} n_Z(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}$$

$$s(\mathbf{q}) = \left| \int \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \right|^2$$

通常、散乱関数の解析に用いられる式  $I(\mathbf{q}) = P(\mathbf{q})S(\mathbf{q})$  ( $P(\mathbf{q}) = |\langle f(\mathbf{q}) \rangle|^2, S(\mathbf{q}) = \langle s(\mathbf{q}) \rangle$ ) は  $f(\mathbf{q})$  の揺らぎを無視した場合に相当する。しかし、 $I(\mathbf{q}) = P(\mathbf{q})S(\mathbf{q})$  をそのまま用いた解析を行うと、それぞれのモデル依存性がお互いに影響を与えるため正しく分離できているとは言い難く、特に  $S(\mathbf{q})$  が  $P(\mathbf{q})$  に与える影響は大きい膜厚やドロップレットの半径など単位構造の情報を得るためには致命的な問題といえる。

これを解決する方法として、希薄系での散乱実験が古くから行われてきた。この方法では、希薄系では高次構造が相関を持たないということを利用して  $S(\mathbf{q}) = 1$  と仮定し、その散乱から  $P(\mathbf{q})$

<sup>1</sup>E-mail:yamadada@hiroshima-u.ac.jp

を求めるという方法である。しかし、それはあくまで希薄な系での構造であって、 $S(q) \neq 1$  の系での構造が同じであるとは言い難い。

我々はこの問題を解決するために SANS でコントラスト変調実験を行い、 $s(q)$  と  $f(q)$  の分離を試みてきた。その中で長尾は  $S(q)$  がコントラストに依存しないことを利用し、次式で定義される相対形状因子を用いて分離が可能であることを示した。[1]

$$R(q) \equiv \frac{I_1(q)}{I_2(q)} = \frac{P_1(q)S(q)}{P_2(q)S(q)} = \frac{P_1(q)}{P_2(q)}$$

この解析には  $P(q), S(q)$  それぞれのモデルが互いに依存しないという非常に大きなメリットがあるが、 $f(q)$  の揺らぎによる項を無視しているという課題も残されている。また中性子を用いているため分解能が悪い、重水素化が試料に与える影響等、実験的な問題もある。

一方、ASAXS は異常分散を応用した SAXS 実験で、二元合金系などを中心に実験例が報告されている。この方法はある原子の吸収端近傍で X 線のエネルギーを変化させ、コントラストを変化させるという実験手法で、具体的には次式のように散乱密度を表すことができる。

$$\rho_Z(E) = f_Z^0 + f_Z'(E) + if_Z''(E)$$

ただし、 $f_Z^0$  は原子種 Z の電子数、 $f_Z'(E), f_Z''(E)$  は異常分散による補正項を表している。この方法では放射光を用いるため、強度や分解能といった面で SANS よりも有利であり、これを利用したコントラスト変調実験を複雑流体へも応用することで、解析結果のさらなる改善が期待できる。しかしこの方法では、中性子のようにコントラストを劇的に変化させることはできないため、図 1 に示すように劇的なプロファイル変化は期待できない。よって、ASAXS を用いるにあたっては、その解析方法について改善をなさねばならない。特にピーク位置では  $I_{13.47\text{keV}}/I_{11.3\text{keV}}$  と  $P_{13.47\text{keV}}/P_{11.3\text{keV}}$  がよく一致するという  $R(q)$  の計算結果より、 $f(q)$  の揺らぎの項による影響は非常に大きいと考えられ、これをうまく考慮する方法が求められる。

当日の発表では現時点での解析方法の開発状況、そして実験結果との比較などを論じていく。

## 参考文献

- [1] M. Nagao, H. Seto, M. Shibayama and N.L. Yamada, J. Appl. Cryst. **36** (2003), 602.

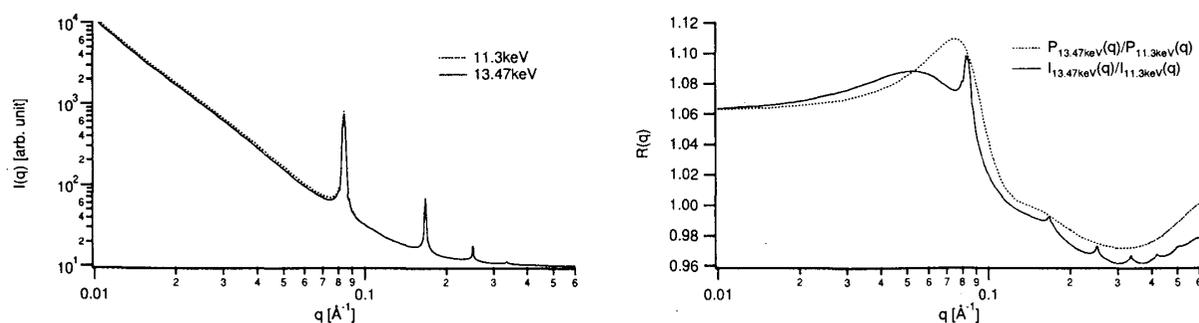


図 1: DDAB/水系 (30wt.%) におけるラメラ構造を想定した  $I(q)$  と  $R(q)$  の計算結果。