小角散乱特集

X線小角散乱の基礎と今後の展開

雨宮慶幸 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5 基盤棟601 篠原佑也 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5 基盤棟601

要 旨 X線小角散乱法は散乱角が数度以下の散乱 X線を観察することにより、ナノスケール(1-100 nm)の構造情報 を得る手法である。本稿では、X線小角散乱法から得られる情報を解説し、今後の X線小角散乱法の展望を述べる。

1. はじめに

近年,構造解析の手段として,X線小角散乱が使われ る機会がますます増えてきている。ナノ材料の構造解析手 法としては,電子顕微鏡などと並び強力なツールである し,溶液中のタンパク質の構造解析も広く行われている。 これらの研究に共通して言えるのは,構造と機能・物性と の関係を明らかにするために,原子レベルの分解能だけで なく1 nm-1µmの構造解明が重要になってきているとい うことだろう。つまり,木(原子・分子レベルの構造)だ けではなく森も見ることが重要なのである。X線小角散 乱はまさにこの目的に適っている手法である。一部の試料 を除き,X線小角散乱は物質の精密構造を決定できる手 法ではない。しかし1 nm-1µm 程度の大きさの構造パラ メーター(大きさ,形状,相関長)を求める段においては 絶大な威力を発揮する。

X線小角散乱は広く使われているにも関わらず、未だ に「X線小角散乱は難しそう」「解析手法がよくわからな い」といった意見を聞くことが多い。X線小角散乱に関 する教科書としては有名なものがあるが1-3),これらの書 籍は絶版などで目にすることが難しくなっている1。また 日本語の文献としては、学会誌に優れた特集があるもの の⁶⁾,まとまったX線小角散乱の書籍はほとんどなく,初 学者が気軽に読むのにお勧めできるものがない。そのた め、大学から企業まで、非常に幅広い分野の研究者に構造 解析の手法として用いられているにも関わらず、大学院生 や専門外の研究者が X線小角散乱について勉強しようと 思っても、まとまった情報を得ることが大変難しい。また 応用があまりにも多岐に渡っているため,X線小角散乱 を専門としている研究者にとっても、異なる分野間で装置 ・測定技術に関するノウハウが共有されているとは言い難 い。本特集号では様々な分野から「装置・測定技術」をキー ワードに研究例が紹介されており、小角散乱になじみのない読者のみならず小角散乱を研究手法として用いている読 者にとっても、今後、小角散乱を用いたサイエンスを展開 していくにあたって本特集号は参考になると考えられる。

本稿では、X線小角散乱を用いてどんな情報が得られ るのか基礎を説明するとともに、放射光を用いたX線小 角散乱に対象を絞って応用例を紹介する。また、FEL (Free Electron Laser) や ERL (Energy Recovery Linac) などの次世代放射光源への展開も含めた小角散乱の今後の 展望について、最後に述べる。

2. X線小角散乱の基礎

2.1 X線小角散乱とは

X線小角散乱は、散乱角が数度以下の散乱 X線を測定 する手法である。X線の波長を λ 、散乱角を2 θ とすると、 Braggの法則 $\lambda = 2d \sin \theta$ から、より小さな散乱角の散乱 X線を測定することは、実空間では大きな構造を測定す ることに対応する。小角散乱で測定される一般的なサイズ は1-100 nm である。さらに小さな散乱角の散乱を測定 し、より大きな構造を測定する手法は極小角 X線散乱と 呼ばれ、かつては Bonse-Hart カメラ⁷¹や Kratky カメラ²¹ などの特別な光学系を用いないと測定することが困難であ った。しかし、現在では SPring-8 などの第3世代光源の 登場により、 μ m サイズの極小角散乱測定が可能になった (本特集号井上らの記事参照)。

X線小角散乱が対象とする試料は,高分子,コロイド,脂質などに代表されるソフトマテリアル,超臨界流体,合金,溶液中での蛋白質,筋肉や毛髪といった繊維など,極めて広範にわたっている。単結晶構造解析や粉末X線構造解析などのX線回折手法と比べて,X線小角散乱は比較的構造規則性の低い物質の構造解析に用いられることが多い。散乱強度は後述の通り,電子密度分布の自己相関関数のフーリエ変換で与えられるため,試料の周期的な構造の他に,散乱体の大きさ,形状,試料の電子密度揺

¹ なお現在でも手に入る書籍では、ソフトマテリアルや高分子が 主な対象であるが、文献 4,5)が参考になる。



Fig. 1 Schematic view of X-ray scattering.

らぎの相関長などを求めることができる。1-100 nmの 「ナノ構造」を測定する他の手法として透過型電子顕微鏡 (TEM)や原子間力顕微鏡(AFM)が挙げられるが,こ れらの手法の応用が表面や薄膜試料に限られているのに対 して,X線小角散乱はX線の高い透過力によってバルク の構造を調べることができる。特に放射光を用いることで ミリ秒単位の時間分割測定も行うことができ,他の構造解 析手法と比較した時に大きな長所となっている。さらに試 料周りの自由度が高く,温度や圧力を変えながら,あるい は試料に延伸や歪みなどの外力を加えながら実験を行うこ とが可能であるため,マクロな物性パラメーターとミクロ な構造変化との同時測定が可能である。

2.2 X線小角散乱の一般的な表式

ここから X 線小角散乱の基本的な事項について,数式 を交えて説明する⁴⁾。いま **Fig.1**のように散乱体に X 線が 入射した場合を考える。古典的に考えれば,物質中の電子 は X 線によって揺り動かされ,それ自身が新たな波源と なって散乱 X 線を生じる。入射 X 線から角度 20 のとこ ろで観察すると,散乱体中のあらゆる場所で発生した X 線の重ね合わせを観察することになる。r だけ離れた 2 点 を通る X 線の間には光路差があり,その位相差は $r \cdot q$ で 与えられる。ここで q は散乱ベクトルと呼ばれる量で, 入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトル k_i , k_s の差で定義さ れる²。したがって,電子密度分布 $\rho(r)$ の試料からの散乱 X 線の振幅 F(q) は,位相差を考慮にいれて各散乱波を加 え合わせて,

$$F(\boldsymbol{q}) = \int_{V} \boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r}) \exp\left(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
(1)

で与えられる。実際に観測される量は, 散乱 X 線の振幅 ではなく強度であるため, 単位体積あたりの散乱強度 *I* (*q*)は,

$$I(\boldsymbol{q}) = \frac{F(\boldsymbol{q})F^{*}(\boldsymbol{q})}{V}$$
(2)

で与えられる。これらの2式と、Debye, Bueche によっ て導入された単位体積あたりの電子密度分布の自己相関関 数,

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_{V} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \, \mathrm{d}\mathbf{r}' = \frac{1}{V} P(\mathbf{r}) \tag{3}$$

を用いると ($P(\mathbf{r})$ は結晶構造解析における Patterson 関数と同じである), 散乱強度は相関関数のフーリエ変換として,

$$I(\boldsymbol{q}) = \int_{V} \gamma(\boldsymbol{r}) \exp\left(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
(4)

と書ける⁸。つまり、散乱強度は電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ の自 己相関関数 $\gamma(\mathbf{r})$ のフーリエ変換となっているのである。 したがって、散乱体の形状がある程度わかっている場合に は、散乱強度の式を計算してモデルフィッティングするこ とで、次節で述べるように形状パラメーターを決定するこ とができる。

ところで,自己相関関数のrの極限での振る舞いを考え ると,

$$\gamma(\mathbf{r}=0) = \langle \rho^2 \rangle$$
, and $\gamma(\mathbf{r}=\infty) = \langle \rho \rangle^2$ (5)

となる。ここで平均は空間に関してとっている。次に電子 密度分布のゆらぎ $\eta(\mathbf{r})$ を考える。これは

$$\eta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle \tag{6}$$

で定義される。これの二乗平均をとると,

$$\langle \eta^2 \rangle = \langle (\rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle)^2 \rangle = \langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2$$
 (7)

となる。ここで規格化した自己相関関数 $\gamma_0(\mathbf{r})$ を

$$\langle \eta^2 \rangle \gamma_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \eta(\mathbf{r}') \eta(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$
 (8)

として導入すると、これは相関関数 y(r) と

$$\gamma_0(\mathbf{r}) = \frac{\gamma(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle^2}{\langle \eta^2 \rangle} \tag{9}$$

という関係がある。この関数は,散乱体中のある点を考えたときに,r離れた点も散乱体中に存在する確率を示し, 散乱体の形状を反映している。この関数を用いると,散乱 強度I(q)は次の形に書ける。

² 散乱ベクトルの絶対値は、小角散乱強度プロファイルの横軸として用いられるが、文献によりq, k, h, Q, K あるいはこれらを 2π で割ったsなどが混在している。本解説ではq で表す。



Fig. 2 Typical information on particulate sample obtained by SAXS.

$$I(\boldsymbol{q}) = \langle \boldsymbol{\eta}^2 \rangle \int_{V} \gamma_0(\boldsymbol{r}) \,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} + \langle \boldsymbol{\rho} \rangle^2 \boldsymbol{\delta}(\boldsymbol{q}) \tag{10}$$

ここで、 $\delta(q)$ はクロネッカーのデルタ関数である。式 (10)の第2項は、q=0でしか観測されないが、実験上は 試料の透過X線と重なるために測定することができな い。したがって、散乱強度として観測されるものは「試料 中の電子密度分布の揺らぎの自己相関関数のフーリエ変 換」であるということがわかる。

2.3 粒子系の X 線小角散乱

次に、試料が粒子の場合の小角散乱の表式について考え る。一般的に異なる散乱角の散乱X線を測定すること は、異なる空間分解能で物質を観察することに対応し、小 さな散乱角の散乱 X 線からは粗視化した構造の,大きな 散乱角の散乱 X 線からはより高い空間分解能の構造情報 を得ることができる。従って、散乱角に応じて粒子の様々 なスケールの構造情報を得ることができる。例として, Fig. 2 に散乱体が粒子状であるときに X 線小角散乱から得 られる情報をまとめた。散乱角もしくは散乱ベクトルが小 さくなるに従って,粒子内の原子・分子の構造,粒子表面 の形状、粒子の形状、粒子の大きさ、と、より大きなス ケールの構造情報に対応した散乱が観測される。散乱強度 が電子密度分布の自己相関関数のフーリエ変換であること から、任意の形状をもった散乱体の散乱関数を具体的に計 算できる。たとえば半径 R_0 の球形粒子の場合は、Fig. 3 のような特徴的な振動構造を有する散乱関数で表される。

希薄な試料で粒子間干渉効果などを考えなくてよい場合 には,ひとつひとつの粒子からの散乱強度を単に足し合わ せたものが観測される散乱強度となる(散乱振幅の和では ない)。したがって,散乱体の大きさや形状が揃っている 場合には上記のように散乱関数を計算してフィッティング することで散乱体の構造情報を得ることができる。しかし 実際の試料では,散乱体の大きさや形状にばらつきがある (多分散な)場合がある。このような場合には散乱体の構



Fig. 3 Electron density profile of a sphere (left) and the corresponding scattering intensity (right).

造を一意に決めることはできないが,そのような場合であ っても,散乱体の大きさや表面積といった有用な構造情報 を得ることはできる。そこで次に各種統計パラメーターに ついて簡単に述べる。

■試料が等方的な場合

いま試料全体として異方性がない場合には,散乱強度に ついて,より単純化した式を用いることができる。(10) 式第1項の位相部分を立体角について平均すると

$$\langle \mathrm{e}^{\mathrm{i}q\cdot r} \rangle = \frac{\sin qr}{qr}$$
 (11)

となる (Debye 因子と呼ばれることもある⁹⁾)。したがっ て異方性をもたない試料からの散乱強度は,

$$I(q) = \langle \eta^2 \rangle \left\langle \int_V \gamma_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right\rangle$$
$$= 4\pi \langle \eta^2 \rangle \int \gamma_0(\mathbf{r}) r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \qquad (12)$$

となる(式(12)では実際に観測することのできない q=0 の寄与は除いてある)。

■散乱体の大きさ—Guinier 近似

試料のおおまかな大きさについて知りたいときには, Guinier 近似がよく使われる。いま,溶媒に対する散乱体 の電子密度差が均一 ($\Delta \rho$) であるとして,その体積を Vとする。1 つの粒子による散乱を考えると,式(12)の $\langle \eta^2 \rangle$ は, $(\Delta \rho V)^2$ となる。また,Debye 因子 sin qr/qrを級数 展開すると, $1-q^2r^2/3!+q^4r^4/5!+\cdots$ である。したがっ て,1 つの粒子による散乱強度 I(q) は,

$$I(q) = (\varDelta \rho V)^2 \left\{ 1 - \frac{q^2 \overline{r^2}}{3!} + \frac{q^4 \overline{r^4}}{5!} - \cdots \right\},$$
 (13)

$$\overline{r^n} = \frac{1}{V} \int_0^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) r^n \mathrm{d}r \tag{14}$$

と書ける。慣性半径 R_q を用いると

$$\overline{r^2} = \overline{(r_1 - r_2)^2} = \overline{r_1^2} + \overline{r_2^2} = 2R_g^2$$
(15)

であるからこれを用いて,

$$I(q) = (\varDelta \rho V)^2 \left[1 - \frac{(qR_g)^2}{3} \right] \simeq (\varDelta \rho V)^2 \exp\left(-\frac{(qR_g)^2}{3}\right)$$
(16)

と書ける。これを Guinier 近似という。最後の式変形から 明らかなように、一般にこの近似は $q < 1/R_g$ を満たす小 角領域で成り立つものである。 $\log I(q) & eq^2$ に対してプ ロットしたものを Guinier プロットと呼び、小角領域の直 線部の傾きから R_g を求める手法として小角散乱では広く 用いられている。しかし粒子状の試料であればいつでも適 用していいわけではなく、上述のような制限があること や、後述する粒子間干渉効果がある場合には、粒子間干渉 効果による散乱と重なってしまうことなどに注意する必要 がある。

■散乱体の形状

小角側の散乱を観測することは、試料を粗視化して観察 することに対応するので、どのような形状の散乱体でも電 子密度が均一な粒子であれば Guinier 近似からその大きさ が求まる。散乱体による形状の違いはもう少し広角側の散 乱を観測すると浮き上がってくる。一般に Table 1のよう な極限則がなりたつ。これらは指数則となっているので、 両対数プロットをして傾きを求めることで、大まかな形状 情報が得られる。このようにして得られた形状情報と、 Guinier 近似から求めた R_g から、解析結果の妥当性を検 証することは重要な作業である。

■散乱体の表面形状—Porod 則

さらに広角側の散乱を測定すると、散乱体の表面形状に 関する情報が得られる。簡単のために散乱体の電子密度が 一様で、粒径分布がなく(単分散)かつ希薄な散乱体によ る散乱を考える(粒径:D)。散乱強度は

$$I(q) = \frac{4\pi}{q} \langle \eta^2 \rangle \int_0^D r \gamma_0(r) \sin(qr) dr$$
 (17)

	Table 1	Power	law	for	scattering	of	particle
--	---------	-------	-----	-----	------------	----	----------

Form	Power
Sphere	-4
Infinitely long rod	-1
Infinitely thick disk	-2

と表される。2回部分積分を行い,相関関数とその一階微分が *r*=*D* で 0 であることを用いると,

$$I(q) = \frac{4\pi}{q^3} \langle \eta^2 \rangle \int_0^D \sin(qr) [r\gamma_0(r)]'' \,\mathrm{d}r \tag{18}$$

が得られる。さらに積分を実行すると,

$$I(q) = \frac{4\pi}{q^4} \langle \eta^2 \rangle \left(-2\gamma'_0(0) + \cos(qD) D\gamma''_0(D) - \int_0^D \cos(qr) [r\gamma_0(r)]''' dr \right)$$
(19)

となる。qが大きなところでは、第3項は0に漸近する。 また、相関関数の2回微分はたいていの場合0であるために、第2項も無視することができる。結果として、qの大きな広角側の散乱では、第1項のみが散乱強度に寄与し、 q^{-4} に比例することがわかる。これはPorod則と呼ばれ¹⁰⁾、表面が平滑で電子密度が一様な散乱体である場合には、広角側での散乱強度の減衰が q^{-4} であることを示している。

計算の詳細は割愛するが、理想的な系では、rの小さな ところでは $y_0(r)$ は散乱体の表面積Sと体積Vを用いて

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{S}{4V}r \tag{20}$$

となる。従って理想的な系における Porod 則では,

$$\lim_{q \to \infty} I(q) \propto \frac{1}{q^4} \frac{S}{V} = \frac{B}{q^4}$$
(21)

となり、比表面積を求めることができる。ここでBは Porod 因子と呼ばれることが多い。なおqに対してI(q)qをプロットしたものを Porod plot といい、散乱強度が微 弱な場合に Porod 因子 B と、バックグラウンドとを分離 したり、Porod 則からのずれを可視化するのに用いられる。

■粒子間干渉効果

前述のように試料が希薄な場合には、散乱強度は各粒子 からの散乱強度の和として表されるが、粒子の濃度が高い 場合や凝集している場合など、粒子間の干渉効果が無視で きないとき、散乱強度 I(q) は粒子の形状に起因する形状 因子 (Form Factor) F(q) と、粒子の配置に起因する構 造因子 (Structure Factor) S(q) とに分けて考えなければ ならない。いま、N 個の粒子からなる系を考え、i番目の 粒子の中心位置を r_i で表し、 $r=r_i+u$ とすると、散乱強 度 I(q) は、

$$I(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} e^{-i\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}_{i}} \int \rho\left(\boldsymbol{u}\right) e^{-\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{u}} d\boldsymbol{u} \right) \\ \times \left(\sum_{j=1}^{N} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_{j}} \int \rho\left(\boldsymbol{u}\right) e^{-\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{v}} d\boldsymbol{v} \right) \right\rangle \\ = \frac{N}{V} \left\langle \left(\iint \rho\left(\boldsymbol{u}\right) \rho\left(\boldsymbol{v}\right) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\left(\boldsymbol{u}-\boldsymbol{v}\right)} \right) \\ \times \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\left(\boldsymbol{r}_{j}-\boldsymbol{r}_{i}\right)} \right) \right\rangle$$
(22)

となる。ただし積分範囲は粒子内であり、平均は粒子の方 位についてとっている。第2式において、前半の項は粒 子内の電子密度の自己相関関数であり、形状因子に対応す る。後半の項は粒子の配置に起因する項であり、構造因子 に対応している。粒子が単分散で等方的であれば、上の式 は形状因子と構造因子の積, I(q) = AF(q)S(q)として、 書くことができる³。一般に形状因子と構造因子とを分離 することは難しい。溶液散乱などでは濃度の異なる試料を 用いて Guinier plot などから各種パラメーターを求め、濃 度0に外挿して理想的な条件でのパラメーターを求める ことが行われる。しかし、濃度の大小が本質的に形状因子 にも影響を与える場合には、これらの試みは困難である。 これを解決する試みとしてコントラストを変化させて部分 的な形状因子を分離する研究例が、本特集号の瀬戸らの記 事に説明されているので参考にされたい。

ところで,散乱強度が形状因子と構造因子の積である, という小角散乱における記述は,結晶構造解析における記 述¹¹⁾との間で混乱を招きやすい。結晶による X 線の回折 では,1個の原子による散乱を表す原子形状因子 f を用い て単位格子による散乱を,

$$F(\boldsymbol{q}) = \sum_{j} f_{j}(\boldsymbol{q}) \exp\left(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_{j}\right)$$
(23)

で定義される結晶構造因子で表す(小角散乱の記法に合わせて散乱ベクトルを*q*としている)。ここで*f*_jは*j*番目の原子の原子形状因子で,和は単位格子内の原子についてとっている。さらに単位格子の繰り返し数*N*を考慮にいれると,X線の結晶による散乱強度は,

$$I(\boldsymbol{q}) = I_e |G(\boldsymbol{q})|^2 |F(\boldsymbol{q})|^2$$
(24)

となる。ただし,

$$G(\boldsymbol{q}) \mid^{2} = \frac{\sin^{2}(\pi N \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r})}{\sin^{2}(\pi \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r})}$$
(25)

は Laue 関数と呼ばれる関数である。この関数の特徴は N が大きくなると(1)極大値が N^2 で大きくなり,(2)半値幅は 約 $2\pi/N$ で小さくなる。したがってNが大きくなるほど 回折ピークは鋭く,強度が大きくなるため,S/Nのよい 測定が可能となる。また,この特徴を生かして回折ピーク の半値幅などから結晶の大きさについての情報が得られる のである。一方,小角散乱では,試料が1つの単位胞に 対応する。すなわち小角散乱ではN=1の時に対応するた め,散乱が散漫になるのである。結晶性の試料であって も,小角側を観測しているため繰り返し数は比較的小さ く,回折ピークは散漫であることが多い。

用語の面で結晶構造解析の研究者と小角散乱の研究者と の間で誤解を生みやすい点をまとめると, 小角散乱では 散乱体からの散乱強度を「形状因子」と呼び,散乱体間干 渉に起因する散乱強度を「構造因子」と呼ぶ。これに対し て,結晶からの回折では原子による散乱振幅を「形状因子」 と呼び,単位格子からの散乱振幅を「構造因子」と呼ぶこ とにある。

2.4 さまざまな X 線小角散乱の表式 ■明確な形状のない散乱体

前節までは散乱体が明確な形状をもっている場合を扱っ てきた。しかし,散乱体が明確な形状をもっていない系で も,電子密度揺らぎの自己相関関数を考えることで構造に 関する情報を得ることができる。たとえば2相分離構造 の自己相関関数は,相関長 ξ を用いて,

$$\tilde{\rho}(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \tag{26}$$

で与えられるが、散乱強度I(q)はこれを3次元フーリエ変換をして、

$$I(q) = \frac{A}{(1+\xi^2 q^2)^2}$$
(27)

という, Debye-Bueche の式として知られる関数で表される。一方, 超臨界流体や高分子溶液における電子密度揺らぎの自己相関関数は,

$$\tilde{\rho}(r) = A \frac{\xi}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)$$
(28)

で与えられることが多く,3次元フーリエ変換をした散乱 強度*I*(*q*)は,

³ここでは散乱振幅ではなく散乱強度を形状因子と構造因子の定 義とした。特に形状因子については散乱振幅で定義するものも 文献によってはあるが,最近は散乱強度で定義されることが多 いようである。後述の結晶構造解析における形状因子と構造因 子との違いも参考にしていただきたい。



Fig. 4 Examples of relationship between electron density, autocorrelation of electron density, and scattering intensity.

$$I(q) = \frac{A}{1 + \xi^2 q^2} \tag{29}$$

という, Ornstein-Zernike の式としてよく知られた形をとる (Fig. 4)。

■フラクタル構造

ナノ材料などでは構造階層性があるためにフラクタル性 を示す物質も多く、フラクタル次元などのパラメーターも 小角散乱から評価することができる。フラクタル次元では、 (a)ある体積中にどれくらい物質が「詰まっている」のかを 表す質量フラクタル次元と、(b)表面粗さなどを表す表面フ ラクタル次元とがX線小角散乱で解析されることが多 い。たとえば質量フラクタル次元がd(1<d<3)の系で は、質量*M*(*r*) は

$$M(r) \propto r^d \tag{30}$$

と表されるから, 試料に異方性がない時の相関関数は,

$$\gamma(r) \propto r^{d-3} \tag{31}$$

となる。これを式(6)に代入すると、散乱強度として

$$I(q) \propto \frac{1}{q} \int_0^\infty r^{d-2} \sin (qr) \mathrm{d}r \tag{32}$$

が得られる。ところでこのようなフラクタル性は、あるサ イズスケールa < r < Rの範囲でのみ成り立つ。従って上 記の積分を単純に実行することはできないが、詳細¹²⁾は 省いて計算を行うと、1/R < q < 1/aの範囲で

$$I(q) \propto q^{-d} \tag{33}$$

という指数則が成り立つ。

一方,表面フラクタル次元 d_sを用いると,表面積 S(r)
 は,

$$S(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^{2-d_s} \tag{34}$$

となる。*d*_sは平滑な表面のときは2になり,粗くなると3 に近づいていく。表面フラクタルからの散乱の導出は非常 に複雑なので,ここでは簡単な表式の導出のみにとどめ る。まず,rとqとは反比例の関係にあるので,

$$S(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^{2-d_s} \propto q^{-(2-d_s)} \tag{35}$$

となる。これを Porod 則

$$I(q) \propto Sq^{-4} \tag{36}$$

に代入すると,表面フラクタルからの散乱式

$$I(q) \propto q^{-(6-d_s)} \tag{37}$$

が得られる。表面からの散乱についての理解は,斜入射小 角散乱の詳細な解析においても有用なものであるが,詳細 は他の文献を参照されたい¹³⁾。

2.5 X線小角散乱の光学系

一般的に X 線小角散乱の対象となる試料は, C, H, O, N などの軽元素で形成されるものであることが多く, ま た実際の散乱強度はそれらの電子密度差の2 乗に比例す るため, X 線小角散乱の散乱強度は弱い。また, 前述の 通り結晶性の高い試料を測定する場合には, Laue 関数の 振幅が大きくかつ幅が小さくなるため, 回折像はシャープ になるが, 小角散乱で対象とするのは結晶であっても非晶 質が入り交じっているものや結晶性の低いものであること が多い。そのためラウエ関数の幅が広く, かつピーク値が 小さくなり, ブロードな回折像を S/N 良く測定する必要 がある。

小角散乱カメラの性能としては,(1)どれだけ小角側の散 乱まで測定できるか,(2)どれだけの強度のX線を利用で きるか,が指標となる。この2つの相反する性能を実現 するために,Bonse-HartカメラやKratkyカメラなどの 特別なカメラが提案されて用いられてきた。一方,放射光 を用いた小角散乱では,もともとのX線の発散角が実験 室系のX線と比べて小さいため,上流でミラーなどを用 いてX線を集光し,下流にスリット系を設置する光学系 が使われることが多い。本節では小角分解能を決める上で 重要な役割を果たすスリット系について説明する。なお,



Fig. 5 Schematics of SAXS setup using two pinholes (A) without focusing of x-rays and (B) with it. *L* is a sample-to-detector distance (called "camera length").

一般的なスリット系では3組のスリットを組み合わせる が,簡単のために2組のスリット系を例にする。

大きな構造を測定するためには、より小さな散乱角を測 定しなければならない。一般的に透過X線と散乱X線で は強度が数桁異なる。したがって小角散乱をS/Nよく測 定するには、カメラ長を長くするとともに第1スリット でX線の角度広がり・ビームサイズを制限し、透過X線 と散乱 X 線とが重ならないようにしなければならない。 このとき第1スリットでビームを「切る」ことになり, スリットの縁の部分で生じるストリーク状の全反射が、小 角散乱像に重なってしまう4。この全反射と上流からの寄 生散乱を, 試料直前に設置された第2スリットで除去す る (Fig. 5(A))。このとき第2スリットはダイレクトビー ムに触れないようにする。このセッティングでは、ビーム サイズ2aの部分は散乱X線と透過X線とが重なってし まい測定できない(実際には検出器に透過X線が入射し ないように,鉛などのビームストップが設置される)。し かし実際にはその外側の2bの範囲も第1スリットの上流 の寄生散乱が重なってしまい精度のよい測定をすることが できない。従って、実際上は2bの外側が有意な計測可能 領域であり、この領域の大きさが小角散乱分解能を決め る。Fig. 5(B)のようにミラーなどでX線ビームを集光す ることで寄生散乱が重なる領域が破線(Fig. 5(A)での寄生 散乱が重なる領域)から実線で表される領域となり、同じ カメラ長、スリット配置でも小角散乱分解能を改善するこ とができる。

上記のように,より小角側の散乱を測定するためには,

ビームサイズが小さく、かつビームの角度発散が小さい必要がある。よく知られているリュウビル(Liouville)の定理より、位相空間上でのX線ビームの面積は保存されるため、もともとの光源でのビームサイズと角度発散の積は保存される¹⁴⁾。X線小角散乱の光学系を組むためにはビームをスリットで制限する必要があり、その上で十分な強度のX線を利用するためには、X線の輝度(単位面積、単位立体角、単位時間、単位波長幅あたりのX線光子数)が高くなければならない。そのためX線小角散乱にとって、高輝度X線源は必要不可欠なものとなっている。

上述の議論からも明らかなように、より小角側の散乱を 測定するためにはカメラ長が長ければ長いほどよい、とい う議論は誤りである。重要なのはX線の角度発散を抑 え、かつビームサイズを小さくし、その上で寄生散乱を除 去できるようなスリット系を組むことである。

なお、X線の単色性が良くなくても、小角散乱においては角度分解能にあまり影響を及ぼさないことが、微分型のBraggの式、

$$\mathrm{d}\theta \!=\! \frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda} \tan\theta \tag{38}$$

からわかる。従って, SPring-8 の BL40XU のようなヘリ カルアンジュレーターを用いたモノクロメーターのない ビームラインであっても,質の高い小角散乱データは得ら れるのである。しかし後述のコヒーレントな X 線への応 用を考えた場合,単色性(=時間コヒーレンス長)は重要 な因子となってくる。

3. X線小角散乱の応用例・最近の展開

X線小角散乱の応用例・最近の展開としては、(1) Imaging Plate や CCD 型 X 線検出器に代表される二次元検出 器を用いた構造異方性の測定,(2)X線マイクロビームを 用いた空間分割測定,(3)極小角散乱・小角散乱・広角散乱 を組み合わせた広い角度領域にわたる散乱測定による階層 構造測定,(4)従来の透過型小角散乱ではなく反射型で測定 を行うことで薄膜などの構造を解析する斜入射小角散乱 (Grazing Incidence SAXS: GI-SAXS), (4)示差走查熱量分 析 (DSC), 粘弾性特性, ラマン散乱など他の手法との同 時測定,(5)高時間分解能を有する検出器による時間分割測 定が挙げられるだろう。マイクロビームX線小角散乱や GI-SAXS などの特徴的な手法を用いた研究例や、毛髪、 溶液など様々な物質への応用例は本特集号の別の記事にて 詳細に取り扱われているので、本節ではそこで取り扱われ ていない実験例や解析手法のうち,2,3の有用な例を簡単 に説明するにとどめる。また、日本ではあまり行われてい ないが、コヒーレントなX線を用いた小角散乱も海外で は近年よく行われているがこれについては後で詳述する。

⁴ 開口サイズが小さくなり空間コヒーレンス長程度になると、フ ラウンホーファー回折も重なるため、これも第2スリットで除 去する必要がある。

小角散乱を用いた研究例については,3年毎に開催され,本年は京都にて開催された小角散乱国際会議のプロシーディングスに豊富に載せられているので,参考にされたい¹⁵⁾。

3.1 凝集構造からの散乱

分散性の試料が外的環境の変化により凝集する過程は、 時分割 X 線小角散乱により非常に簡便に研究することが でき、研究例も多い。代表的なものとして、タンパク質の フォールディングを Kratky プロットにより解析した例が 挙げられる^{16,17)}。Kratky プロットとは、散乱強度 I(q) に q^2 をかけたものを q に対してプロットしたものであり、 もともとは高分子鎖の解析などに広く用いられてきた。高 分子鎖からの散乱関数は Debye により求められ、

$$I(q) = \frac{2}{(q^2 R_g^2)^2} \left[\exp\left(-q^2 R_g^2\right) + q^2 R_g^2 - 1 \right]$$
(39)

で与えられるが、前述の(27)式で近似されることが多い。(27)式で ξ は相関長、Aは係数である。この式を Kratky プロットすると、

$$I(q) \cdot q^2 = \frac{A}{\xi^2 + 1/q^2} \to \frac{A}{\xi^2}$$

$$\tag{40}$$

となり、qの大きなところで一定の値に収束することがわ かる。しかし、実際に高分子鎖の散乱関数を Kratky プロ ットすると、qの大きなところでは線形に増大する。これ は高分子鎖の持続長以下の大きさでは、散乱体を鎖と見な すことがもはやできず、棒としてふるまうためである。棒 状の物質からの散乱関数は 1/qで表されるから、Kratky プロットすれば持続長に対応する角度より広角側では I(q) $q^2 \sim q$ となるのである。

以上の話は試料が鎖状の形状をもつ場合である。ここで 何らかの要因により、鎖が凝集したとする。この場合には 粒子状の試料からの散乱とみなすことができるため、ある q_c より小さな散乱角での散乱が粒子の形状を、大きな散 乱角の散乱が粒子の表面形状を反映することになる。表面 形状を表す散乱強度曲線は、 $I(q) \sim q^{-d}$ のように表される ので (3<d<4)、このような散乱強度を Kratky プロット すると、そのプロファイルはピークを示す。

凝集構造や粒子形状の形成で、単調な増加関数からピー クをもつ散乱関数に変化することを利用して、タンパク質 のフォールディング過程についての研究が行われている。 その他の例として、架橋点が動くことのできるゲルとして 注目を集めている環動ゲル (Slide-ring gel)¹⁸⁾では、溶媒 を変化させた時の内部の架橋点の凝集形成を Kratky プロ ットを用いることで非常に明快に追跡することができ る¹⁹⁾ (**Fig. 6**)。溶媒の違いにより、Kratky プロットした



Fig. 6 Kratky plot of Slide-Ring Gels. Change of solvent induces the aggregation of movable cross-links.

際にピークを示すものと単調増加を示すものが現れ,それ ぞれゲル中での架橋点の凝集の有無に対応している。この 結果に基づいて構造モデルをたて散乱強度曲線をフィッテ ィングすることで,より詳細な構造モデルが得られる。

なお,散乱強度 I(q)に q^2 をかける操作としては小角散 乱では高分子結晶ラメラ厚みの解析で用いられる Lorentz 補正²⁰⁾が挙げられるが,計算操作は同じであるものの, 解釈は異なる。詳細は文献^{3,5,20)}を参照されたい。

3.2 階層的な構造からの散乱

挿入光源からの高輝度X線と長いカメラを組み合わせ ることにより、従来考えられなかった極小角領域の散乱を 2次元で時間分割測定することが比較的簡単に行えるよう になってきた(本特集号の井上らによる記事を参照)。た とえば SPring-8 の BL20XU では160.5 m というカメラ長 を用いて、1.5×10⁻⁴ Å⁻¹<q<2.5×10⁻³ Å⁻¹ という極め て小角側の二次元散乱像を時分割測定することが可能であ る。その結果、従来の小角散乱で測定していたサイズ領域 よりもさらに大きな高次構造の構造変化を測定することが 可能になった。たとえば Fig.7 に示すのはカーボンブラッ クやシリカといったナノ粒子を充填したゴムの極小角・小 角散乱強度曲線である。二次元像から方位角方向に平均し て求めた一次元強度曲線を示している。ナノ粒子の大きさ が数十 nm から数百 nm であるため、従来の小角散乱では q>0.01 Å-1の直線部からナノ粒子の表面形状程度しか測 定することができなかった。しかし,極小角領域の散乱ま で測定することで、ナノ粒子の大きさやナノ粒子が形成す る凝集体の形状・大きさに関する情報まで得ることができ る。

このような階層構造からの散乱で問題となるのは,各階 層からの散乱が重なり合ってしまっていることである。た とえばカーボンブラックが凝集した系では,凝集体の表面



Fig. 7 Change of USAXS-SAXS profiles of rubber filled with carbon black due to volume fraction of carbon black. USAXS-SAXS profiles are obtained by azimuthally averaging 2D USAXS-SAXS data.

フラクタルを反映している広角側の散乱と、凝集体の質量 フラクタルを反映している小角側の散乱の重なり合ったと ころに「肩」が観測され、Guinier プロットすると直線に のることが多い²¹⁾。しかし同じ試料を電子顕微鏡で観察 すると異なった大きさであることがわかる。このように様 々な階層からの散乱が重なったものから誤った構造情報を 引き出してしまっている可能性に常に注意をしなければな らない。特に極小角散乱が対象とする系は、多分散な高次 構造が重なり合っていることが多いため、極小角・小角散 乱強度プロファイルの一部分のみに着目してフィッティン グを行うことには注意を要する。

階層構造からの散乱では、カットオフ関数を巧みに用い て階層毎の散乱を分離した Unified function^{22,23)}により、 構造解析が行われることが多くなっている。しかし、いず れにせよ散乱強度プロファイルのどの部分をどういう階層 と考えるかという任意性があるため、TEM などの他のプ ローブで得られた結果との整合性や、各階層構造で得られ たパラメーターの整合性などを確認する必要がある。この ように実際に解析する上での難点は数多いが、試料に延伸 やせん断などの変形を加えたときの異方的な構造変化のプ ローブとしては、他に代え難い強力なツールである。

一方,小角散乱と広角散乱の同時測定も,階層構造を明 らかにする上で非常に重要である。これは冒頭の言葉を用 いれば,「木も見て森も見る」ことになり,構造と機能と の解明の上で非常に有効である。特に2次元検出器の発 展に伴い,極小角散乱または小角散乱と広角散乱との2 次元時分割同時測定が可能になり,異方性を示す物質の階 層構造の研究も可能となるなど,近年ますますその応用範 囲は広がっている。

3.3 斜入射小角散乱

金属や半導体などの無機試料の GI-SAXS については, 本特集の奥田による解説のように表面近傍での析出評価や ナノドットなどの研究例が多く報告されている。一方,有 機物質でも高分子薄膜の構造解析などで2000年代に入り 精力的な研究がなされるようになった²⁴⁾。いまのところ 主に高分子のラメラ構造・ブロック共重合体の相構造が基 板に対してどのように配向しているかの解析や,薄膜中の 空孔の解析などが行われている。最近は X 線マイクロ ビームと組み合わせた局所的な GI-SAXS などの研究例も ある²⁵⁾。

4. 今後の展望

高輝度放射光を利用した X線小角散乱の今後の展望を 考えたとき,マイクロビームを用いた空間分割X線小角 散乱,高時間分解X線小角散乱,そしてコヒーレントな X線を利用したX線小角散乱が考えられる。コヒーレント なX線を用いて散乱像を取得すると, Fig. 8のようなスペ ックル状の散乱像が得られる。通常の小角散乱像と異な り、これらの散乱像は試料中の実空間の構造情報を直接反 映しているため、非常に精度よくこれらの散乱像を測定 し, オーバーサンプリングなどのアルゴリズムを用いるこ とで散乱の位相回復をすることができ,X線回折顕微法 (XDM: X-ray diffraction microscopy) として研究が進め られている²⁶⁾。日本でも SPring-8 で研究が進められてい る。X線回折顕微法は「単一分子(単一格子)の試料で も構造解析ができる!」という点が注目を集めている理由 の1つであるが、実はこの「単一格子の構造解析」はも ともと小角散乱で行っているものである5。つまり,X線 小角散乱の立場からすると、X線回折顕微法は「位相情 報を有する小角散乱」なのである。実際,X 線回折顕微 法の測定技術というのは, 適切なスリット配置で寄生散乱 を除去する、ビームストップを小さくして可能な限り小角 側の散乱を測定するなど、小角散乱の技術と通ずるところ が多い(小角散乱を測定しているのだから当たり前である が)。今後,X線小角散乱の立場から,積極的にコヒーレ ントX線を用いて位相情報を得る試みが増えることが考 えられる。

一方, これらのスペックル像を高速で時分割測定しその 時間自己相関関数をとることは,X線領域での動的光散 乱(Dynamic Light Scattering: DLS)に相当し,X線光子 相関法(X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) と呼ばれている²⁷⁻²⁹⁾。この手法はAPSやESRF などでは すでに専用ビームラインもあり精力的に研究が進められて いる(ID10A@ESRF & 8-ID@APS)。日本国内での

⁵ 単一格子の構造解析とは結局 Laue 関数で*N*=1 であることに 対応し,まさしくそれは小角散乱である。



Fig. 8 A speckle pattern of rubber filled with carbon black measured at BL40XU, SPring-8. Exposure time was 20 ms.



Fig. 9 (a) Schematics of X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS). (b) Intensity fluctuation of carbon black in rubber without vulcanization.

XPCS 研究例はまだ少ないが,例えば SPring-8 でも挿入 光源ビームラインで X 線マイクロビームを生成して高空 間分解能・高時間分解能で小角散乱像を測定すれば,比較 的容易にデータを得ることが出来る (Fig. 9(a))。Fig. 9(b) はカーボンブラックを充填したゴムからの散乱像の時間変 化を測定したものである。ゴム中のカーボンブラックの動 きが,温度に依存して変化することがわかる。この散乱揺 らぎの時間に関する自己相関関数をとれば,ゴム中での カーボンブラックのダイナミクスに関する情報が得られ る。このような情報は他の測定手法では得られないもので ある。 ところで現在のところ回折顕微法と XPCS とは別個の ものとして研究が進んでいる。しかし究極的には、1 つの データから回折顕微法により位相情報を含む構造解析を行 うとともに、XPCS によるダイナミクスの解析を行うこと ができれば、物質の構造とその機能に関する知見が飛躍的 に増大することが期待される。このようなことを実現する には、コヒーレンスが高くかつ強度の大きい X 線が必要 であるため、第4世代放射光源の完成が待たれる。XPCS に関しては、試料の運動性に依るものの、サブピコ秒とい った高速な時間分解能ではなく、むしろサブマイクロ秒か ら数分までの広い時間スケールのダイナミクスが当面の対 象となることが期待される。従って FEL と ERL の特性 を考えた場合に、現状ではバンチの繰り返し周波数が高い ERL がより最適な光源であり、ERL 光源の建設が待たれ る⁶。

海外の放射光施設と比較したときに、日本の放射光施設 における小角散乱実験は、必ずしも先端的なことを行って いるとはいえない。たとえばマイクロビームを用いた実験 に関しては、ESRFのID13にて様々な光学系を用いたマ イクロビーム小角散乱が目的に応じて行われるとともに、 測定・解析ソフトウェアも充実している。また、コヒーレ ントX線を用いた XPCS に関しては, ESRF の ID10A や APSの8-IDでは透過配置で実験を行うだけでなく、反射 配置での実験も行われており、他の手法では得ることが困 難な情報が近年多量に得られている³³⁻³⁵⁾。一方で、たと えば PF, SPring-8 における小角散乱ビームラインは実験 課題があふれており,標準的な小角散乱実験でさえ満足な ビームタイムを確保するのが大変困難な状況になってい る。このように、先端的な小角散乱技術の開発と、既存の 小角散乱装置を活用した実験環境の維持の両方が必要とさ れているのが,現在の日本のX線小角散乱を取り巻く状 況である。本特集号が、日本における小角散乱の測定技術 と応用研究の両面での発展の一助になれば幸いである。

謝辞

本稿で紹介したデータは, Photon FactoryのBL-15A, SPring-8のBL20XU, BL40XU, BL40B2で測定したもの である。

参考文献

- 1) A. Guinier and G. Fournet: *Small Angle Scattering of X-rays*, Willey, New York (1955).
- 2) G. Glatter and O. Kratky ed.: Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, London (1982).
- L. A. Feigin and D. I. Svergun: Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering, Plenum Press, New York (1987).
- 4) P. Lindner and T. Zemn ed.: Neutrons, X-rays, and Light: Scattering Methods Applied to Condensed Matter, Elsevier

⁶ FEL と ERL については,たとえば文献30)-32)を参照。

(2002).

- 5) R-J Roe: *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford (2000).
- 6) 松岡秀樹,猪子洋二,奥田浩司,今井正幸,西川恵子:日本結晶学会誌 41,213-226,227-235,269-282,327-334 (1999),42,129-138,339-345 (2000).
- 7) U. Bonse and M. Hart: Appl. Phys. Lett. 7, 238 (1965).
- 8) P. Debye and A. M. Bueche: J. Appl. Phys. 20, 518- (1949).
- 9) P. Debye: Ann. Phys. 46, 809- (1915).
- 10) G. Porod: Kolloid K. 124, 83- (1951).
- (11) 菊田惺志:「X線回折・散乱技術 上」,東京大学出版会 (1992).
- 12) J. E. Martin and A. J. Hurd: J. Appl. Cryst. 20, 61-78 (1987).
- 13) H. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff and H. Stanley: *Phys. Rev. B* 38, 2297–2311 (1998).
- 14) T. Matsushita and U. Kaminaga: J. Appl. Cryst. 13, 465–471, 472–478 (1980).
- 15) to be published in J. Appl. Cryst.
- 16) M. Kataoka, Y. Hagihara, K. Mihara and Y. Goto: J. Mol. Biol. 229, 591–596 (1993).
- 17) G. V. Semisotonov, H. Kihara, N. V. Kotova, K. Kimura, Y. Amemiya, K. Wakabayashi, I. N. Serdyuk, A. A. Tim-chenko, K. Chiba, K. Nikaido, T. Ikura and K. Kuwajima: *J. Mol. Biol.* 262, 559–574 (1996).
- 18) Y. Okumura and K. Ito: Adv. Mater. 13, 485–487, (1999).
- 19) Y. Shinohara, K. Kayashima, Y. Okumura, C. Zhao, K. Ito and Y. Amemiya: *Macromolecules* **39**, 7386–7391 (2006).
- 20) G. Strobl: The Physics of Polymers, Springer-Verlag (1997).
- 21) T. Rieker, S. Misono and F. Ehrburger-Dolle: Langmuir 15,

914-917 (1999).

- 22) G. Beaucage: J. Appl. Cryst. 28, 717–728 (1995).
- 23) G. Beaucage: J. Appl. Cryst. 29, 134-146 (1996).
- 24) たとえば B. Lee, J. Yoon, W. Oh, Y. Hwang, K. Heo, K. S. Jin, J. Kim, K.-W. Kim and M. Ree: *Macromolecules* **38**, 3395 (2005).
- 25) P. Müller-Buechbaum, S. V. Roth, M. Burghammer, E. Bauer, S. Pfister, C. David and C. Riekel: *Physica B* 357, 148 –151 (2005).
- 26) J. Miao et al.: Nature 400, 342- (1999).
- 27) M. Sutton et al.: Nature 352, 608- (1991).
- 28) E. Geissler, A-M Hecht, C. Rochas, F. Bley, F. Livet and M. Sutton: *Phys. Rev. E* 62, 8308–8313 (2000).
- 29) T. Thurn-Albrecht, F. Zontone, G. Grübel, W. Steffen, P. Müller-Buschbaum and A. Patkowski: *Phys. Rev. E* 68, 031407 (2003).
- 30) 羽鳥良一:放射光 14, 323-330 (2001).
- 31) 北村英男,新竹 積,石川哲也:放射光 16,65-76 (2003).
- 32) 新竹 積:放射光 18, 35-39 (2005).
- 33) C. Gutt, T. Ghaderi, V. Chamard, A. Madsen, T. Seydel, M. Tolan, M. Sprung, G. Grübel and S. K. Sinha: *Phys. Rev. Lett.* 91, 076104 (2003).
- 34) A. Madsen, T. Seydel, M. Tolan and G. Grübel: J. Synchron Rad. 12, 786–794 (2005).
- 35) C. Li, T. Koga, J. Jiang, S. Sharma, S. Narayanan, L. B. Lurio, X. Hu, X. Jiao, S. K. Sinha, S. Billet, D. Sosnowik, H. Kim, J. C. Sokolov and M. H. Rafailovich: *Macromolecules* 38, 5144–5151 (2005).



雨宮慶幸

1999年より現職

東京大学大学院新領域創成科学研究科教授 E-mail: amemiya@k.u-tokyo.ac.jp 専門:X線計測学,X線小角散乱,回折 物理

[略歷] 1974年東京大学工学部物理工学科卒業, 1979年博士課程修了,工学博士,同年 日本学術振興会•特定領域奨励研究員, 1982年-1989年高エネ研放射光実験施設 助手,1988年Brookhaven国立研究所 客員研究員,1989年-1996年高エネ研放 射光実験施設,1996年東京大学大学院

工学系専攻助教授, 1998年同教授,



● 著 者 紹 介 ●

篠原佑也

東京大学大学院新領域創成科学研究科物 質系専攻博士2年 E-mail: shinohara@x-ray.k.u-tokyo.ac.jp 専門:X線小角散乱,X線計測学 [略歴]

2003年東京大学工学部物理工学科卒業, 2005年東京大学大学院新領域創成科学 研究科物質系専攻修士課程修了,2006 年日本学術振興会特別研究員。

Principle of Small-Angle X-ray Scattering and a Perspective

Yoshiyuki AMEMIYA

Yuya SHINOHARA

Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5–1–5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277–8561, Japan Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5–1–5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277–8561, Japan

Abstract Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a way to investigate nano-structures (1–100 nm) by observing x-rays scattered in small angle. In this review, the principle of SAXS and a perspective on it are presented.