

## X線回析装置：小角散乱

理学部 基礎化学科 中原 弘 雄

近年、機能材料の研究・開発の中で、無機超格子薄膜、LB膜などを含む有機組織分子膜の形成と構造・機能に多くの関心が集まっている。従来の化学が個々の分子の合成と構造を中心に発展してきたが、物質科学としては分子集合系の構造と機能が重要な研究課題となっている。格子の周期性が保証される単結晶のX線構造解析はハード・ソフト両面において格段の進歩を遂げて、簡単な分子の場合には必ずしも専門家の手をわずらわせなくても、電子密度分布が得られるまでに至っている。しかしながら、極端な例としてはランダム系の構造に関する時間的・空間的記述はアルゴリズムとともにまだ具体的な測定例は少なく、最近の分子動力学等にみられる理論的アプローチや放射光を利用した研究が蓄積されつつある段階である。薄膜の場合には完全なランダム系とも異なり、下地基板の表面格子との不整合や格子欠陥およびドメインやアモルファス領域の大きさなど、短距離の乱れおよび長距離の乱れ（パラクリスタルなど）として取り扱われる特有の問題が内在する。これに対して小角X線散乱の手法が有効に利用されつつある。一般に小角X線回析ではBragg則からの長周期Dの見積もり、モデル計算による近似、電子密度分布を表す相関関数から構造因子を評価することなどが行われている。層状組織体の垂直方向xにおける一次元の相関関数 $\gamma_1(x)$ は、逆格子点 $h(=4\gamma \sin \theta / \lambda)$ 、 $\lambda$ はX線の波長)での散乱強度を $I_1(h)$ とすれば、

$$\gamma_1(x) = \frac{\int_0^\infty I_1(h) \cos(hx) dh}{\int_0^\infty I_1(h) dh}$$

理想的な層状構造の場合の相関関数を $\gamma_1^0(x)$ とすれば、歪み長dをもつ場合の相関関数は(図1)、

$$\gamma_1(x) = \gamma_1^0(x) \exp(-2x/d)$$

で与えられ、強度関数 $I_1(x)$ のフーリエ変換から得られる<sup>1)</sup>。

積層薄膜の小角X線回析の測定には(i)入射ビームを均質に絞り、小角領域の直射ビームの侵入を防ぐこと、(ii)  $\theta - 2\theta$ 運動の対称反射測定が可能なこと、(iii) 入射・回析X線の強度減少を最少にする

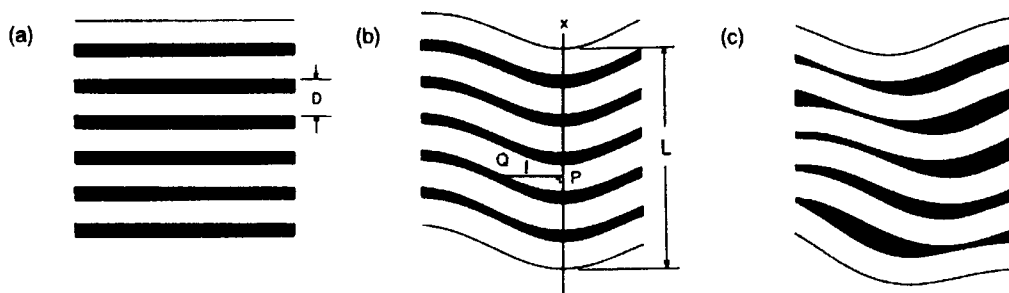


図1. 層構造の模式図、(a)理想的な層状構造、D:長周期、(b)曲った層状構造、ベクトル $PQ=1$ の平均値 $\langle l \rangle$ =歪み長d、Lは層構造の大きさ、(c)パラクリスタル構造を有する曲った層状構造。

などが要求される。通常、結晶モノクロメーターを複数用いた高分解能光学系が利用されている。Braggの回析条件 $2d \sin \theta = \lambda$ から、分解能は $\Delta d/d = \Delta \lambda / \lambda - \Delta \theta / \tan \theta$ で表される。Kratkyカメラのビーム強度は入射スリット幅の3乗に反比例し、7000 Å以下の面間隔の場合には4結晶モノクロメーターを利用したBonse-HartカメラよりS/Nの点でも有利である。図2に反射型Kratkyカメラの配置(平面図)を示す。著者らが測定

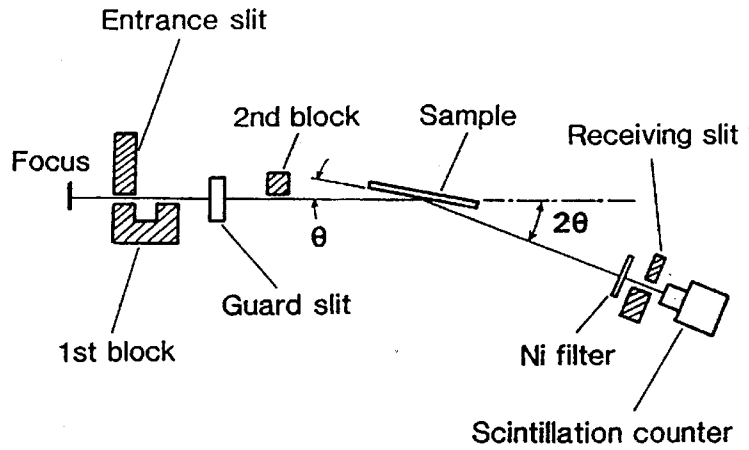


図2. 反射型Kratkyカメラの配置(平面図)。

したアラキジン酸カドミウムLB膜(25層)の小角X線回析の結果を従来の装置のそれと比較して図3に示す<sup>2)</sup>。また同21層LB膜の昇温過程と冷却後に得られたX線回析を図4に示す<sup>3)</sup>。これから [001] 方向の周期単位の見積もり、膜中における相転移を明らかにした。

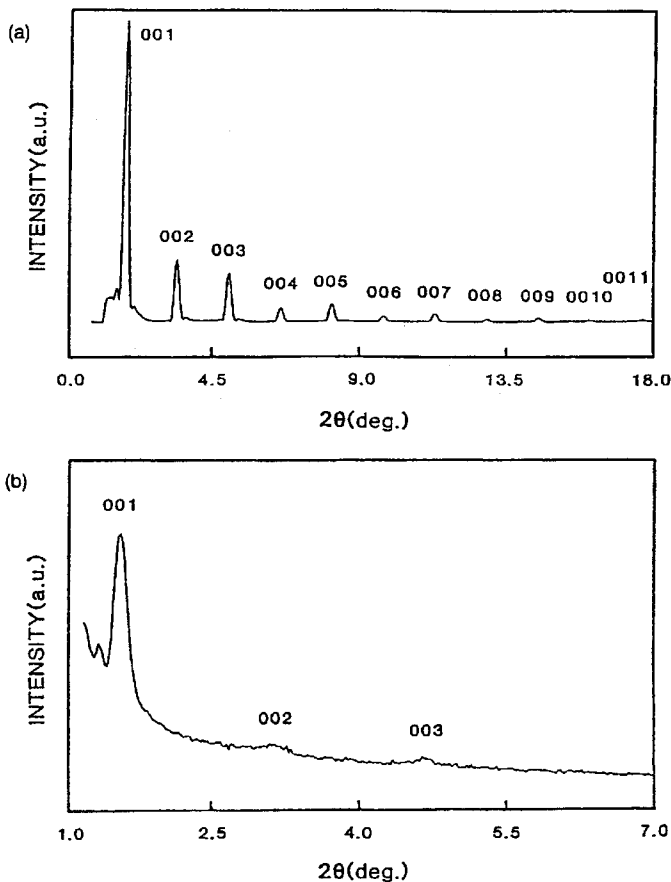


図3. ガラス基板上的アラキジン酸カドミウムLB膜の小角X線回析。(a)反射型Kratkyカメラによる測定、(b)従来の装置による測定。

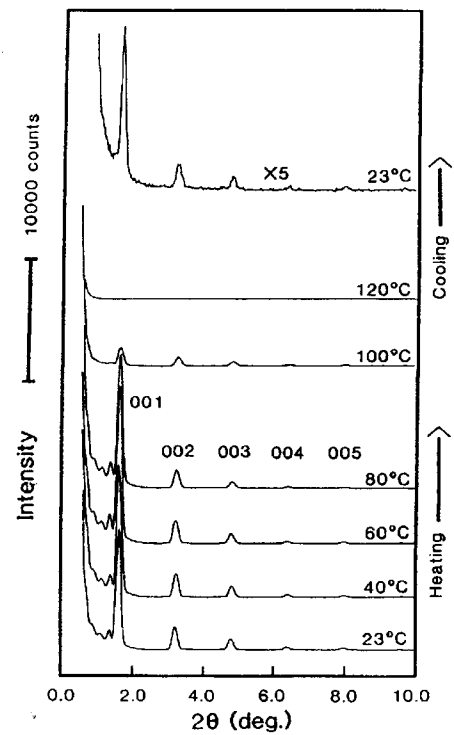


図4. 室温から融解までの昇温過程と冷却後に得られたアラキジン酸カドミウムLB膜のX線回析。

(文献)

- 1) C. G. Vonk, in "Small Angle X-Ray Scattering" , (O. Glatter and O. Kratky, eds., Academic Press, London, 1982), Chap. 13.
- 2) Y. Sasanuma, Y. Kitano, A. Ishitani, H. Nakahara and K. Fukuda, Thin Solid Films, 190, 325 (1990).
- 3) Y. Sasanuma, Y. Kitano, A. Ishitani, H. Nakahara and K. Fukuda, Thin Solid Films, 199, 359 (1991).