散乱強度から散乱断面積へ

長尾　道弘
柴山　充弘
（東京大学物性研究所）

１．はじめに

中性子小角散乱法では，一般に2次元カウンターによってデータ収集が行われます．本稿では，2次元データを1次元化し，得られた散乱強度から，いわゆる「絶対値化」によって散乱断面積を得る手順を示したいと思います．この稿で紹介する手順は，現実には装置毎にシステム化されていたり，装置グループによって絶対値化されたものをデータとして渡されるためブラックボックスになっている箇所になります．しかし，小角散乱データの持つ意味を理解するためには必要不可欠な手順です．

2次元データの1次元化には，前号で紹介された「分解能」の影響も含めて考える必要がありますが，本稿では，分解能の詳細には触れず，大まかな手順を紹介するにとどめます．

２．散乱強度[1,2)]

まず，実際のカウンターではどのような量が観測されているのかを考えてみましょう．小角散乱では，散乱過程を次のように捉えることができます．図1のように，厚みDの試料において，試料内の0→xを中性子が透過し，x→x+Δxにおいて1回散乱され，x+Δx→Dまで透過する場合を考えます．この時の散乱強度は上記の過程の確率の積$T(x)\cdot d\Sigma/d\Omega\cdot T(D-x)$に比例します．ここで，$T(x)=e^{-\mu x}$は中性子の透過率を示します．すなわち，試料からの散乱強度Iは

$$
\begin{aligned}
I &\propto \int_0^D T(x)\frac{d\Sigma}{d\Omega}T(D-x)dx \\
&= \int_0^D \frac{d\Sigma}{d\Omega}e^{-\mu D}dx = T(D)\frac{d\Sigma}{d\Omega}D,
\end{aligned} \tag{1}
$$

と書くことができます．

このような試料を小角散乱装置にセットしたとき，全体で観測される量は，次のように表すことができます．図2のように2次元カウンターのi番目のピクセルにおいて観測される単位時間当たりの中性子小角散乱強度I^{s+c}_i[s^{-1}]は，次式で与えられます．

$$
I_i^{\mathrm{s+c}} = \Phi_0\eta_i\Delta\Omega_i S_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{s}} T_{\mathrm{s+c}}\left\{\frac{d\Sigma}{d\Omega}^{\mathrm{s}}(\theta)+\frac{d\Sigma}{d\Omega}^{\mathrm{c}}(\theta)\right\}+I_i^{\mathrm{noise}}. \tag{2}
$$

ここで，入射中性子線束Φ_0[cm^{-2}s^{-1}]，試料容器中に封入された試料+容器の透過率$T_{\mathrm{s+c}}$，中性子の照射面積S_{a}[cm^2]，試料厚みD_{s}[cm]，試料からカウンターまでの距離L[cm]，i番目のピクセルの立体角$\Delta\Omega_i$[無次元]，i番目のピクセルのカウンターの検出効率η_i[無次元]，そのピクセルでカウントされた環境ノイズI^{noise}_i [s^{-1}]とし，試料容器によって散乱角2θへ散乱される単位体積当たりの散乱断面積$d\Sigma^{\mathrm{c}}(\theta)/d\Omega$[cm^{-1}]，試料から散乱角2$\theta$への単位体積当たりの散乱断面積$d\Sigma^{\mathrm{s}}(\theta)/d\Omega$[cm^{-1}]で表しました．また，入射中性子の波長をλとします．従って，得られた散乱強度$I^{\mathrm{s+c}}_i$から試料の散乱断面積$d\Sigma^{\mathrm{s}}(q)/d\Omega$を得るには，この式中の余分なものを計算や実測によって決定することが必要になります．また，立体角$\Delta\Omega_i$はピクセルサイズΔS_i，試料–ピクセル間距離L_iを用いて，

$$
\Delta\Omega_i = \Delta S_i\cos 2\theta / L_i^2, \tag{3}
$$

と表すことができます（$L_i\cos 2\theta = L$）．

では，一つずつ余分なものを決めていきましょう．まず，ノイズは簡単に決定できます．B_4CやCdなどの，中性子の良い吸収材を試料位置にセットします．この条件で一定時間測定することにより，ピクセルに入っているカウンターの

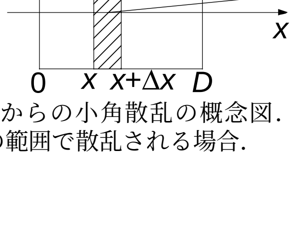


図１：試料からの小角散乱の概念図．入射中性子が x~x+Δx の範囲で散乱される場合．

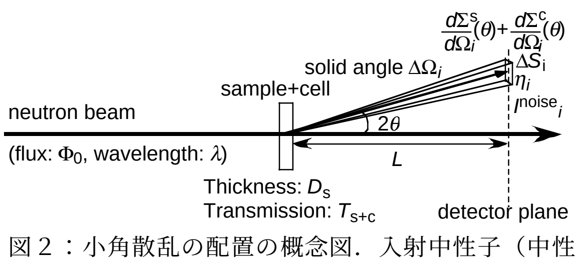


図２：小角散乱の配置の概念図．入射中性子（中性子線束Φ_0，波長λ）は，試料容器中の試料（透過率 $T_{\mathrm{s+c}}$，厚み D_{s}）によって散乱され，２次元カウンター上の i 番目のピクセル（立体角$\Delta\Omega_i$，ピクセルサイズΔS_i，検出効率η_i）に至る．

環境ノイズ（電気ノイズ，宇宙線，周辺装置からのノイズなど）を評価することができます．このノイズを差し引くと，(2)式は

$$I_i^{\mathrm{s+c}} - I_i^{\mathrm{noise}} = \Phi_0 \eta_i \Delta\Omega_i S_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{s}} T_{\mathrm{s+c}} \left\{ \frac{d\Sigma}{d\Omega_i}^{\mathrm{s}}(\theta) + \frac{d\Sigma}{d\Omega_i}^{\mathrm{c}}(\theta) \right\}, \qquad (4)$$

となります．

次に試料容器による散乱を取り除きます．図2の配置から試料を抜き取り，試料容器のみを試料位置にセットすることによって試料容器による散乱$d\Sigma^{\mathrm{c}}(\theta)/d\Omega_i$を測定することが可能です．測定の結果得られる試料容器による散乱は次式で表されます．

$$I_i^{\mathrm{c}} = \Phi_0 \eta_i \Delta\Omega_i S_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{s}} T_{\mathrm{c}} \frac{d\Sigma}{d\Omega_i}^{\mathrm{c}}(\theta) + I_i^{\mathrm{noise}}. \qquad (5)$$

ここでT_{c}は試料容器の透過率です．バックグラウンドの引き算を次式

$$I_i^{\mathrm{s}}(\theta) \equiv \frac{I_i^{\mathrm{s+c}} - I_i^{\mathrm{noise}}}{T_{\mathrm{s+c}}} - \frac{I_i^{\mathrm{c}} - I_i^{\mathrm{noise}}}{T_{\mathrm{c}}}, \qquad (6)$$

に従って行うと，

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_i}^{\mathrm{s}}(\theta) = \frac{1}{\Phi_0 \eta_i \Delta\Omega_i S_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{s}}} I_i^{\mathrm{s}}(\theta), \qquad (7)$$

のように，試料の単位体積当たりの散乱断面積を$I_i^{\mathrm{s}}(\theta)$，入射中性子線束，カウンターの計数効率，立体角，照射面積及び試料の厚みを用いて表すことができました．

３．立体角補正

定常炉で利用されている中性子小角散乱装置では，2次元カウンターを移動することによって測定できる運動量遷移q（$=4\pi\sin\theta/\lambda$）を変更します．こうすることで散乱角を大きくしたり小さくしたりすることができるわけですが，それに伴って立体角も大きくなったり小さくなったりすることになります．

その様子を図3に示しました．中性子パス上の点C_1上にカウンター平面がある時のカウンター距離をL_1，カウンター面内の面積（ピクセルサイズ）ΔSの中心点をS_1，ピクセル中心への散乱角$2\theta_1$とすると，立体角$\Delta\Omega_1=\Delta S\cos 2\theta_1/|\overrightarrow{\mathrm{OS}_1}|^2$，($|\overrightarrow{\mathrm{OS}_1}|=L_1/\cos 2\theta_1$)で表すことができます．一方，点$C_2$上にカウンター面がある時のカウンター距離を$L_2$，面内のピクセルの中心$S_2$，その点への散乱角$2\theta_2$とすれば，同様に立体角$\Delta\Omega_2=\Delta S\cos 2\theta_2/|\overrightarrow{\mathrm{OS}_2}|^2$，($|\overrightarrow{\mathrm{OS}_2}|=L_2/\cos 2\theta_2$)と表すことができます．ピクセルサイズはカウンターの移動で不変で，$L_1<L_2$なので，$\Delta\Omega_1>\Delta\Omega_2$となることがわかります．ここで，散乱強度の式(1)を見ると，立体角$\Delta\Omega_i$は散乱強度に比例しており，この立体角の寄与を計算値により割り戻すことを立体角補正と呼んでいます．

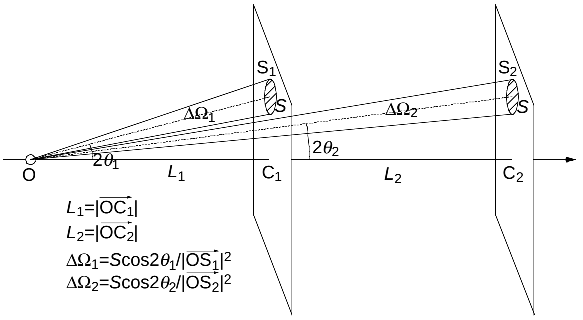


図３：カウンター距離の違いによる立体角の違い．立体角補正によって単位立体角辺りの散乱強度を表すことができます．立体角補正はカウンターのピクセルサイズの相対的な違いを同一サイズとして保証し，かつ，散乱原点からピクセルまでの距離を規格化することに対応しています．

この作業は，カウンター距離の違う2つの測定データを，ある単位立体角当たりの散乱強度とすることに対応します．従って，この作業を行うことにより，異なるカウンター距離による散乱データを同一のqに対して直接比較できることになります．式(7)を立体角補正すると，散乱断面積は，

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_i}^{\mathrm{s}}(\theta) = \frac{1}{\Phi_0 \eta_i S_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{s}}} I_i'^{\mathrm{s}}(\theta), \qquad (8)$$

となります．ここで$I'^{\mathrm{s}}_i(\theta)=I_i^{\mathrm{s}}(\theta)/\Delta\Omega_i$です．例えば，標準試料はカウンター距離1mで測定し，実際のサンプルからの散乱はカウンター距離10mで測定し，これらを用いて絶対値補正を行うことができることがわかります．しかし，実際にはカウンター距離を変更することにより分解能が変わりますので，各カウンター距離で基礎データを収集することが望ましい場合もあります．また，この補正は特にカウンター距離が近いところ（1mなど）では重要です．と言うのも，カウンター距離が近いところでは，カウンター内の見かけのピクセルサイズがカウンターの真ん中と端では大きく異なり，立体角が散乱強度に影響を及ぼすためです．

４．**2**次元データの**1**次元化

ここまでの作業は，検出効率がカウンターのピクセルに依存するためピクセル毎に行うのが基本です．しかし，検出効率がカウンター全体で一定のときにはピクセル毎ではなく，2次元データを1次元データに還元した後で行うことも可能です．

2次元データの1次元化には円環平均（circular average）と呼ばれる方法を用います．この方法は，カウンター上におけるビーム中心からの距離r〜$r+\Delta r$において観測されたカウント数を平均化する，と言うものです．ここでは円環平均の方法について簡単に説明します．

図4には2次元カウンター上で得られる等方的な散乱パターンとそのデータの円環平均の概念

図を示しました．図4(a)は2次元カウンターの全体図で，ビーム中心から等方的な散乱が観測されている状況を考えています．図4(b)は図4(a)の一部の拡大です．一つ一つの小さな四角はカウンターのピクセルを示します．ビーム中心(x_0,y_0)から任意のピクセル(x,y)までの距離rは，

$$r=\sqrt{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2}, \tag{9}$$

と書かれます．カウンター距離Lを用いてそのピクセルを表すqは

$$q=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\left\{\frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{r}{L}\right)\right\}\approx\frac{2\pi r}{L\lambda}, \tag{10}$$

となります．ここで，小角散乱の条件$\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$を用いました．今，ビーム中心からの距離が$r$～$r+\Delta r$に入るピクセルの数が$N$個あるとすれば，ある$q$に現れる散乱強度$I'^{\mathrm{s+c}}(q)$は，各ピクセルに入る強度$I'^{\mathrm{s+c}}(\varphi,r)$を考えることにより

$$I'^{\mathrm{s+c}}(q)=\frac{\int_0^{2\pi}d\varphi\int_r^{r+\Delta r}drI'^{\mathrm{s+c}}(\varphi,r)}{2\pi\Delta rN}, \tag{11}$$

と表すことができます．これにより各ピクセルに入った中性子を円環平均し1次元の$I'(q)$ vs qのデータに還元できます．ここで，ビーム中心からの距離$r+\Delta r/2$にあるデータを代表するqは

$$q\approx\frac{2\pi(r+\Delta r/2)}{L\lambda}, \tag{12}$$

と考えます．このようにして，等方的な2次元データは円環平均により1次元データにすることができました．

では，試料に異方性がある場合はどうでしょう．この場合も基本的には等方的な場合と同様に解析を行うことができます．違うのは，円環平均をとる範囲です．例えば，鉛直軸方向に配向した試料の場合は水平軸方向へ強い干渉性散乱が現れます．この場合は，水平軸から$\pm a^{\circ}$の角度範囲にあるデータについて平均化することによって1次元化する事が可能です．

ここで，異方性試料については一つだけ注意が必要です．一般に小角散乱法が対象とする系は，原子分子スケールよりずっと大きなスケールの構造です．従って，構造はブロードになっている場合が多くなります．この場合，得られる散乱は結晶回折でいう粉末パターンであると考えられ，等方的な散乱が得られます．しかし，ラメラ構造などのブラッグピークを与える場合はどうでしょう．良く知られている，エバルト球を用いた方法でこの状況を考えます．

散乱によって得られるブラッグピークは逆格子点で観測されます．今，逆格子点が図5の黒丸で示すように並んでいることを考えます．（今考えているのは小角散乱ですが，図ではわかりやすいように散乱角は大きくとってあります．小角散乱であっても原理的には同じことが言えます．）この条件では，2次ピークとして見えるべき逆格子点はエバルト球面上にありません．この場合は，干渉性の2次ピークが2次元カウンター上では観測できないことになります．ピークとして観測できていてもそれは分解能の範囲でのブラッグピークのすそを引っかけているに過ぎません．この現象を防ぎ，正確にブラッグピーク強度を知るためには，小角散乱といえども，一般の回折実験と同様に試料を鉛直軸を中心に回転させることです．こうすると，図5に白丸で示したようにエバルト球面上に逆格子点を丁度重ねることができます．

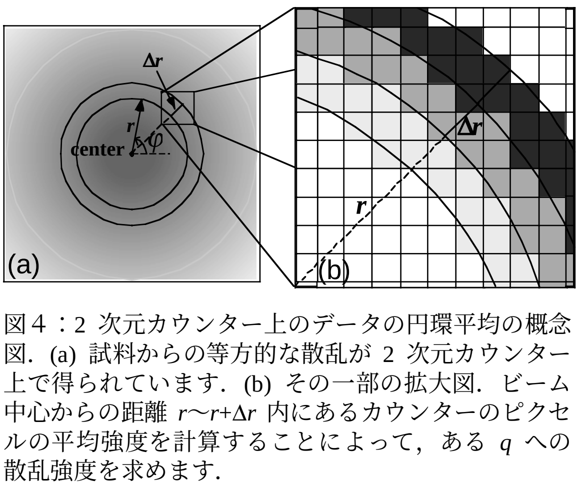


図４：2 次元カウンター上のデータの円環平均の概念図．(a) 試料からの等方的な散乱が 2 次元カウンター上で得られています．(b) その一部の拡大図．ビーム中心からの距離 r～$r+\Delta r$ 内にあるカウンターのピクセルの平均強度を計算することによって，ある q への散乱強度を求めます．

５．透過率

小角散乱測定において，透過率の測定は重要です．それは，絶対値換算するときに必要な物理量だからです．従って，透過率は統計精度良く測定することが望まれます．透過率とは，試料を突き抜けてきた中性子強度の入射中性子強度に対する割合のことで，散乱も吸収もしていない割合です．透過率には散乱と吸収の断面積が効果を及ぼします．このうち，吸収断面積は中性子波長に依存するので，透過率も中性子波

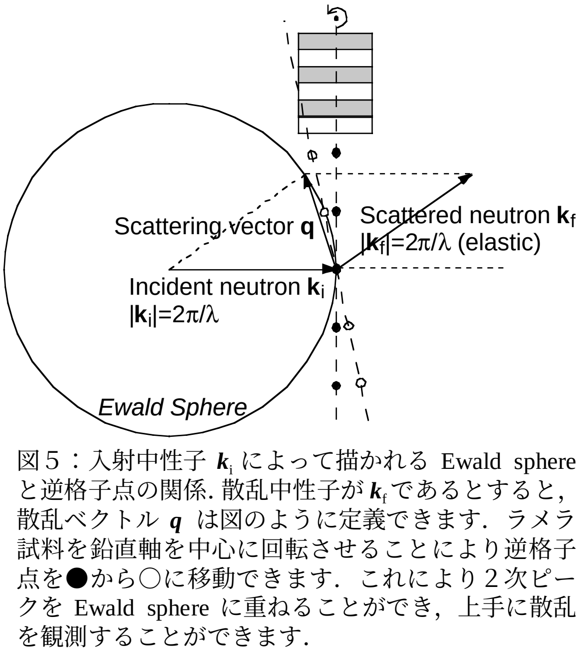


図５：入射中性子 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$ によって描かれる Ewald sphere と逆格子点の関係. 散乱中性子が $\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}$ であるとすると，散乱ベクトル $\boldsymbol{q}$ は図のように定義できます．ラメラ試料を鉛直軸を中心に回転させることにより逆格子点を●から○に移動できます．これにより２次ピークを Ewald sphere に重ねることができ，上手に散乱を観測することができます．

長に依存します．では，透過率は一般にどうやって測定されているのでしょうか．

透過率測定方法には幾つかの方法があります．最も直感的に分かりやすい測定は，ビームストッパーを取り外した2次元カウンターを用いて，ダイレクトビームを測定する方法です．そして，ダイレクトビームの範囲にある中性子の積分強度を求めます．この場合，ダイレクトビームはとても強いため，カウンターの許容カウントレートを大きく超えてしまうことが問題となります．そこで，ビームストッパーに少しだけ穴を空けてそこを透過してくる中性子の数を数えることも行われます．

また，ビームストッパーをはずした測定では，カウンターの数え落としの効果，またとても強いビームが入ることによって芯線の融解断裂などの危険がありますので，透過率測定用のカウンターを別に設置し，透過率測定時だけそのカウンターを出し入れして測定することが行われます．この場合は，毎回ビーム中心にカウンターを入れることが難しいことがあります．従って一連の透過率の測定を一度に行えない場合等は，透過率測定の不確かさが残ることになります．

もう一つの特徴的な測定法として，試料後方に非常に強い散乱体を入れ，その試料による散漫散乱を，2次元カウンターで測定する事によって透過率を見積もる方法もあります．

散乱実験では，厚みと透過率の積DTをできるだけ大きくとることが，測定時間の短縮あるいは測定精度の向上につながります．散乱強度は式(2)のような関係により得られます．ここで，入射の中性子線束Φ_0，カウンターの検出効率ηは装置固有の定数のため我々には変えることができません．大きな散乱強度を得るためには，測定時間を長くする，ビーム断面積S_aを大きくする，あるいは，試料の厚みDと試料の透過率Tの積を大きくするという3つの方法があります．試料依存する箇所はこのうちのDTの積です．従って，試料の小角散乱を測定するときには，この項を大きくとる必要があります．例として，H_2OとD_2Oの体積分率が8：2の割合にある水の厚みと透過率の関係を図6に示します．波長λは7.1Åで測定を行いました．縦軸左は測定された透過率（○）をlogスケールで示しました．縦軸右は厚みと透過率の積（●）を示しています．透過率は厚みの上昇と共に指数関数的に小さくなっている様子が分かります．一方，厚みと透過率の積はD~2mmの辺りに極大があることがわかります．このように，散乱強度は厚みと透過率の積に依存します．従って，散乱強度の小さい試料を測定する場合には，この関係を考慮してできるだけ最適な厚みと透過率の試料を用います．

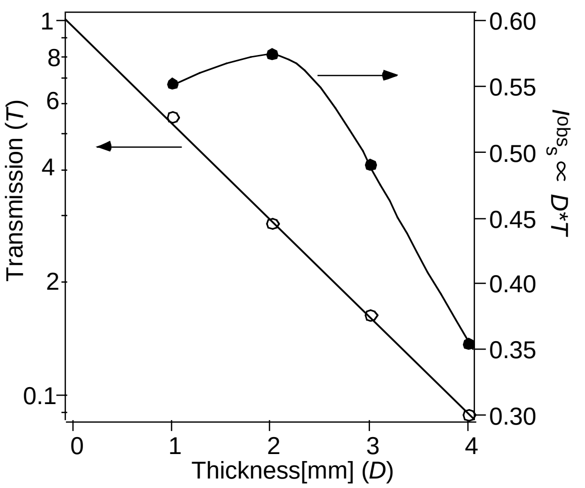


図６：H_2O と D_2O の体積分率８：２の水試料の透過率（○：縦軸左）及び透過率と試料厚みの積（●：縦軸右）の試料厚み依存性．試料厚みに従って透過率は下がるが，透過率と厚みの積（散乱強度に比例）は D=2mm に極大が存在します．

６．絶対散乱強度（散乱断面積）

さて，バックグラウンドを処理し，1次元化したデータは良く知られた$I(q)$ vs qの形になります．バックグラウンド処理及び立体角補正をし，円環平均を取った単位体積当たりの散乱断面積は式(8)で表されます．DやTは実測から求めます．しかし，Φ_0やηを毎回実測から求めることは困難です．そこで，ある標準試料について絶対散乱強度を測定しておき，その標準試料と実測した試料との強度の比から実測した試料の絶対散乱強度を決定することが一般的に行われています．

最も重要な1次標準試料としては，非干渉性散乱を与えることが知られているバナジウムを用います[1-3]．カウンターの検出効率を実測すれば，入射フラックスΦ_0をバナジウム測定から求めることができます．バナジウムは酸化されやすく保管が容易でない上に，強度が弱いため測定に時間がかかるので，一般的な標準試料として使われることは希です．そこで，バナジウムによって求めたΦ_0を元に，2次標準試料を用意します．

2次標準試料としては長時間安定な試料を用います．東大物性研のSANS-UではLupolen（ポリエチレン）の非干渉性散乱を2次標準試料として用いています．原研のSANS-JではポアのあるAlを標準試料として用い，Guinier近似によって，ポアサイズと前方散乱強度を求め，それを標準として採用しています．その他，シリカゲルなども標準試料として利用されています．

ここでは，ルポレンの非干渉性散乱を標準にした絶対値化の方法を示します．その他のいずれの試料においても，計算によって求めるのは試料の前方散乱強度です．この前方散乱強度には，会合数や散乱振幅密度差，高分子の分子量などと言った，構造に依存しない基礎情報が含まれます．

今，試料からの散乱とルポレンからの非干渉性散乱強度を測定し，時間で規格化したデータからバックグラウンド（セルの散乱及びカウンターの環境ノイズ）を差し引き，立体角補正及び円環平均を行ったデータをそれぞれ$I'^{s}(q)$と$I'^{L}(q)$とします．これらは，

$$I'^{s}(q)=\Phi_0\eta S_a D_s \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{s}(q), \tag{13}$$

及び

$$I'^{L}(q)=\Phi_0\eta S_a D_L \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{L}(q), \tag{14}$$

と書くことができます．この両者の比をとることにより，

$$\frac{I'^{s}(q)}{I'^{L}(q)}=\frac{D_s \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{s}(q)}{D_L \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{L}(q)}, \tag{15}$$

とすることができ，未知のパラメーターを取り除くことができます．上式から，

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}^{s}(q)=\frac{I'^{s}(q)}{I'^{L}(q)}\frac{D_L \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{L}(q)}{D_s}=\frac{I'^{s}(q)}{I'^{L}(q)}\frac{\mu^{L}(\lambda)}{D_s T_L(\lambda)}, \tag{16}$$

として，試料の散乱断面積$d\Sigma(q)^{s}/d\Omega$を求めることができます．ここで，$\mu^{L}(\lambda)=D_L T_L(\lambda) d\Sigma(q)^{L}/d\Omega$であり，SANS-Uではドイツユーリッヒ研究所で決定された値，$\mu^{L}(\lambda=7.0\text{Å})=0.0573$を用いています．

この様にして求めた散乱断面積$d\Sigma(q)^{s}/d\Omega$は，干渉性散乱項と非干渉性散乱項の両者を含んでいます．（$d\Sigma(q)^{s}/d\Omega=d\Sigma(q)_{coh}{}^{s}/d\Omega+d\Sigma(q)_{inc}{}^{s}/d\Omega$）通常測定から求めたいデータは干渉性散乱項であることが多いので，非干渉性散乱項は別の試料，高分子のH体とD体の混合系であればH体のみの試料の測定を行い，H体の体積分率を考慮した非干渉性散乱項を取り除く必要があります．このようにして，干渉性散乱断面積$d\Sigma(q)_{coh}{}^{s}/d\Omega$を知ることができます．

７．多重散乱

この他に，小角散乱実験で注意すべきことは，多重散乱の効果です[4]．多重散乱とは，試料中での中性子が1回ではなく，2回，3回と散乱される場合を指します．この現象は，透過率の低い試料を測定した場合に起こると考えられています．多重散乱は，測定データをなまらせる（ピークを示すような場合はブロードになります）ことが知られており，散乱プロファイルの解析にとっては非常にやっかいな効果です．この効果は補正することも可能ですが，非常に強い多重散乱が起こっている場合には補正することはできないので，注意が必要です．対策としては，試料の厚みDを小さくする，あるいは試料中に含まれる水素（H）を少なくする等の方法が考えられます．

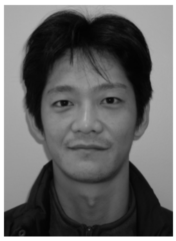
８．おわりに

本稿では，中性子を試料に当てて得られる散乱強度から試料の散乱断面積が得られる手順についてまとめました．試料の散乱断面積は本文にも書いたように，散乱振幅密度差や高分子の分子量など，試料の基礎情報を含みます．絶対値化によってこれらの物理量を定量的に評価することが可能になります．絶対値化の手順は少々煩雑ですが，この稿が少しでも皆さんの理解の助けになれば幸いです．

謝辞
本稿を執筆するに当たり，原稿を注意深く推敲し，多くの重要な助言を下さった，日本原子力研究所の鈴木淳市氏に深く感謝いたします．

参考文献

1) R.E. Ghosh, S.U. Egelhaaf, and A.R. Rennie: A Computing Guide for Small-Angle Scattering Experiments, Institut Max von Laue Paul Langevin (1989). ILLのSANSマニュアル
2) National Institute of Standards and Technology Center for Neutron Research: SANS Data Reduction and Imaging Software, (1999) p.8-10. NISTのSANSマニュアル
3) G.D. Wignall and F.S. Bates: J. Appl. Cryst. 20 (1987) 28. 絶対値解析に関する論文
4) J. Schelten and W. Schmatz: J. Appl. Cryst. 13 (1980) 385. 多重散乱に関する論文



長尾　道弘　（ながおみちひろ）
東京大学物性研究所
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 106-1
mnagao@issp.u-tokyo.ac.jp
テーマ：ソフトマターの物性研究
趣味：魚釣り，野球，スキー

柴山　充弘　（しばやまみつひろ）
東京大学物性研究所
〒319-1106茨城県那珂郡東海村白方106-1
sibayama@issp.u-tokyo.ac.jp
テーマ：高分子系の物性研究，特にゲル，ポリマーアロイ
趣味：テニス