

小角X線散乱データを使ったナノスケール凝集状態の三次元構造モデリング

岩田 知之*

小角X線散乱データに基づいて、複雑な構造を持つナノスケール凝集状態の三次元構造モデルを構築するため、基本粒子の空間配置を逆モンテカルロ法によって推定する方法を提案した。これを数ナノメートルからサブミクロンの距離相関関係を持つ複雑な構造が報告されているシリカエアロゲルの構造解析に適用した。得られた構造モデルから、三次元空孔分布を計算アルゴリズム：Local Thicknessを使って求めた。この空孔径分布は、TEM観察やガス吸着の細孔径分布とよく一致する結果であった。

1. はじめに

触媒担体⁽¹⁾⁻⁽³⁾やハイブリッドポリマー複合体⁽⁴⁾、高性能タイヤ⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、エアロゲル⁽⁸⁾などは階層構造を持つ機能性材料である。その機能発現にはナノスケールの構造制御が必要不可欠であり、それらの材料開発において構造情報は重要な要素である。その階層構造は、原子スケールまたはナノメートルサイズの一次構造体が凝集した複合体から形成されたものであり、その特性は、一次構造体だけでなく、その凝集構造と密接に関係する。透過電子顕微鏡(TEM)や走査電子顕微鏡(SEM)は、微細な構造を観察する方法として非常に有用な方法であるが、観察試料の調製(スライスや研磨)によって壊れてしまう脆弱な材料の観察には不向きである。

一方、X線散乱法は非破壊でサブナノからサブミクロンの範囲の平均構造を得ることができる手法として広く用いられている。特に、小角X線散乱(SAXS)はナノメートルオーダーの形状や平均粒子径の解析などに使われている⁽⁹⁾。エアロゲルのような複雑な構造の研究についてはHasmyらの研究がある^{(10),(11)}。これは実空間構造モデルの構造因子を計算機シミュレーションにより求める手法であった。しかしながら、その手法は単一形状の粒子を仮定したもので、それに由来する周期的なフリンジが散乱強度パターンにみられるようなシミュレーション結果であった。実材料では粒子径分布があるため、このようなフリンジは、実際の実験散乱パターンには現れることはない。つまり、粒子径分布による効果を導入しなければ、実際の実験散乱パターンをシミュレートすることができない。

これまで報告されたシミュレーションは、地球シミュレーターや京コンピューターなどのスーパーコンピューターを使ったもの^{(12),(13)}のみであったが、パーソナルコンピューターの演算速度の飛躍的向上により、10万個以上の粒子からなる系の散乱強度を使ったシミュレーションが可能となった。ここでは、測定SAXSパターンに一致するような粒子径分布を持つ球形粒子を立方体セル中に配置したものを構造モデルとした。それぞれの粒子位置はMcGreevyらの提案したReverse Monte Carlo(RMC)シミュレーション^{(14),(15)}を使って、計算と測定パターンが一致するように探索を行った。その探索における試行では、動かす粒子をランダムで選択し、ランダムに移動させ、計算と測定パターンの一致度がよくなれば、その移動を採用するのである。その試行を繰り返すことで構造モデルが改善され、構造推定を行うものである。

N 個の粒子(等方的な散乱体)からの散乱強度は、散乱ベクトル $\vec{q}$ を使うと次のように表される⁽¹⁶⁾。

$$I(\vec{q}) = \sum_m^N \sum_n^N F_m(\vec{q}) F_n(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)) \quad (1)$$

ここで、 $F_m(\vec{q})$ (または $F_n(\vec{q})$)は m 番目(n 番目)の粒子の形状因子、 $\vec{r}_m$ (または $\vec{r}_n$)は m 番目(n 番目)の粒子の位置ベクトルである。さらに、式(1)は散乱ベクトル $\vec{q}$ の方向平均 q を使うと次の式で表すことができる。

$$I(q) = \sum_m^N \sum_n^N F_m(q) F_n(q) \text{sinc}(qr_{mn}) \quad (2)$$

ここで、 r_{mn} は m 番目と n 番目の粒子の中心間距離、関数 $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$ は、非正規化sinc関数である。式(2)は、Debyeの散乱式(DSE: Debye Scattering Equation)

*株式会社リガク X線研究所

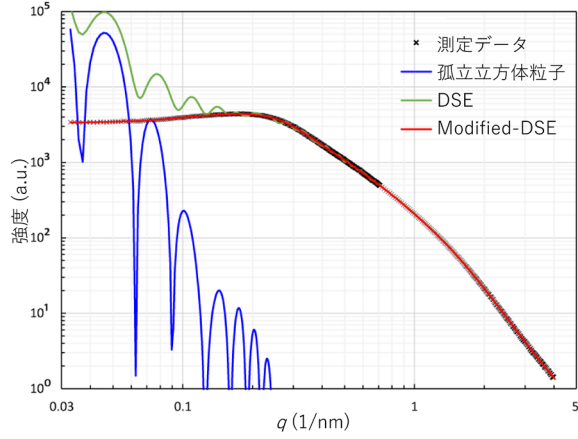


図1. SAXSパターン：シリカエアロゲルの測定データ（×マーク）、200 nmの孤立立方体粒子の計算パターン（青線）、200 nmの立方体セル中に球形粒子を配置した構造モデルからの散乱強度（DSEの場合が緑線、Modified-DSEが赤線）

と呼ばれるものである⁽¹⁷⁾。式(1)あるいは(2)は、基本となる散乱体の配置に対する仮定を全く含まないため、粒子の実空間における位置をあたえることにより、複雑な構造を持つ系からの散乱強度を計算することができる。しかし、DSEで計算された散乱強度は、 q の小さな範囲において計算に使用する空間（セル）の外形によって決まる外形因子と呼ばれる特有の散乱パターンを含み、実験との比較を困難にする（図1）。この問題を「セルサイズ問題」と呼ぶこととする。

セルサイズ問題の単純な解決方法としては、セルサイズを大きくすることがあるが、次のような計算量に対する深刻な問題があり、実現不可能である。例えば、セルサイズを A 倍すると体積は A^3 倍になり、粒子数は体積に比例するため、粒子数も A^3 倍になる。式(1)、(2)における散乱強度計算では、 m 番目と n 番目の粒子の組み合わせごとに計算されるので、計算コストは粒子の二乗に比例することから、セルサイズを A 倍すると散乱強度の計算コストは A^6 倍になる。加えて、粒子数の増加により探索空間が広がることでRMCシミュレーションの試行回数も増大し、セルサイズを数倍にするだけで、トータルの解析に掛る計算時間は絶望的な長さのものとなりうる。DSEは100周年記念記事⁽¹⁸⁾が掲載されるほど、よく知られた原理式ではあるが、それを直接使った事例が少ないのは、このためである。

この問題に対して、我々はシミュレーションに用いるセルサイズに依存しない方法を提案し、シリカエアロゲル（SP-30; JFCC）のSAXS測定データをよく再現できる三次元構造モデルを作成できることを示した⁽¹⁹⁾。ここでは、その解析方法の詳細を紹介し、さらに、構造モデルの妥当性について、TEMやガス吸着データを使って比較検討を行う。

2. 実空間構造モデルに基づく SAXS 強度シミュレーションによる構造解析

2.1. DSE の変形

ある長い距離 L でDSEを2つの項に分けると、次のように表される。

$$I(q) = \sum_m \sum_{n \in r_{mn} < L} F_m(q) F_n(q) \text{sinc}(qr_{mn}) + \sum_m \sum_{n \in r_{mn} \geq L} F_m(q) F_n(q) \text{sinc}(qr_{mn}) \quad (3)$$

距離 L に存在する粒子数が十分に大きい場合に、個々の粒子の形状因子をその平均値 $F_{\text{ave}}(q) \equiv (\sum_m F_m(q))/N$ で置き換えることができるとすると、式(3)の第二項は次のように置き換えることができる。

$$\begin{aligned} & \sum_m \sum_{n \in r_{mn} \geq L} F_m(q) F_n(q) \text{sinc}(qr_{mn}) \\ & \approx F_{\text{ave}}(q) \sum_m \left[F_m(q) \sum_{n \in r_{mn} \geq L} \text{sinc}(qr_{mn}) \right] \\ & = NF_{\text{ave}}^2(q) \sum_m \sum_{n \in r_{mn} \geq L} \text{sinc}(qr_{mn}) \end{aligned} \quad (4)$$

さらに、 m 番目の粒子から距離 r_{mn} に存在する n 番目の粒子の個数を表す数密度関数 $\rho_m(r_{mn})$ を使って式(4)を積分の形で表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} & NF_{\text{ave}}^2(q) \sum_m \sum_{n \in r_{mn} \geq L} \text{sinc}(qr_{mn}) \\ & = NF_{\text{ave}}^2(q) \sum_m \int_L^\infty 4\pi r^2 \rho_m(r_{mn}) \text{sinc}(qr_{mn}) dr \end{aligned} \quad (5)$$

ゆえに、全ての m 番目の粒子の数密度関数の合計の関数 $N\rho(r) \equiv \sum_m \rho_m(r_{mn})$ とすると、式(3)は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} I(q) &= \sum_m \sum_{n \in r_{mn} < L} F_m(q) F_n(q) \text{sinc}(qr_{mn}) \\ &+ N^2 F_{\text{ave}}^2(q) \int_L^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \text{sinc}(qr) dr \end{aligned} \quad (6)$$

構造モデルから $\rho(r)$ を求めると、モデルを超えた距離以上で打ち切りが起こるため、セルサイズに依存したフリンジが現れてしまう。この構造モデルの有限性に由来する問題を解決するには、構造モデルを超えた距離以上の数密度関数 $\rho(r)$ を物理的に意味のあるものに置き換えることが必要となる。

実材料の場合、距離 r が十分に大きければ、数密度 $\rho(r)$ は一定値（バルクの平均密度に相当する数密度）となるはずである。立方体セルの一辺の長さの半値を L_{out} 、セルにおける粒子の数密度の平均値を ρ_{ave} とする。 $\rho(r \approx L_{\text{out}}) \approx \rho_{\text{ave}}$ が成り立つだけ距離 L_{out} が十分に大き

く、且つモデルを超えた距離範囲 $r > L_{\text{out}}$ において数密度が ρ_{ave} で一定であるとする、式(6)の積分項は、次のように2つの項に分けることができる。

$$I(q) = \sum_m^N \sum_{n \in r_{mn} < L}^N F_m(q) F_n(q) \text{sinc}(qr_{mn}) \\ + 4\pi N^2 F_{\text{ave}}^2(q) \int_L^{L_{\text{out}}} r^2 \rho(r) \text{sinc}(qr) dr \\ + 4\pi N^2 F_{\text{ave}}^2(q) \rho_{\text{ave}} \int_{L_{\text{out}}}^{\infty} r^2 \text{sinc}(qr) dr \quad (7)$$

導入した第三項によって、構造モデルの有限性から解放されるのである。

次に、測定 SAXS パターンとのフィッティングにおいて、測定装置の分解能を考慮する必要がある。これは、測定系で得られる X 線のコヒーレント長以上離れた粒子間で散乱された X 線は互いに干渉しないことに相当する。簡単のためにどの方向にも同じ値で等方的である分解能 Δq を仮定し、式(1)に散乱ベクトル $\vec{q}$ に対するコンボリューションを行うことにより次の式が得られる。

$$I(\vec{q}) = \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta q} \right]^3 \int \sum_m^N \sum_n^N F_m(\vec{q}') F_n(\vec{q}') \\ \times \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{r}_{mn}) \times \exp\left[-\frac{(\vec{q}' - \vec{q})^2}{2\Delta q^2}\right] d\vec{q}' \\ = \sum_m^N \sum_n^N F_m(\vec{q}) F_n(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{mn}) \\ \times \exp\left(-\frac{\Delta q^2 r_{mn}^2}{2}\right) \quad (8)$$

ただし、ここでは入射 X 線の角度広がり Δq は十分に小さく、 $F_m(\vec{q}) \approx F_m(\vec{q}')$ が成り立つとした。例えば、ピンホール光学系の測定装置で二次元検出器を使った場合、分解能 Δq は次のように表される。

$$\Delta q = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\delta_D}{L_C} \quad (9)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 δ_D は検出器面でのスポットサイズ、 L_C はカメラ長である。同様に式(7)に適用すると、次のように表される。

$$H(q, r) \equiv \text{sinc}(qr) \exp\left(-\frac{\Delta q^2 r^2}{2}\right) \quad (10)$$

$$I(q) = \sum_m^N \sum_{n \in r_{mn} < L}^N F_m(q) F_n(q) H(q, r_{mn}) \\ + 4\pi N^2 F_{\text{ave}}^2(q) \int_L^{L_{\text{out}}} r^2 \rho(r) H(q, r) dr \\ + 4\pi N^2 F_{\text{ave}}^2(q) \rho_{\text{ave}} \int_{L_{\text{out}}}^{\infty} r^2 H(q, r) dr \quad (11)$$

以降、式(11)を Modified-DSE と呼ぶこととする。なお、RMC シミュレーションにおいて、Modified-DSE の第一項と第二項は粒子位置に依存するため再計算されるが、第三項は粒子位置に依存しないため一定値となる。

シリカエアロゲルに Modified-DSE を適用した例を図1に示す。測定と計算パターンが DSE の場合よりも良く一致していることから、セルサイズ問題の解決方法として、Modified-DSE が有用であることを示している。

2.2. RMC シミュレーションによるシリカエアロゲルの構造解析

エアロゲルは、ウェットゲル中の溶媒を超臨界乾燥などにより、気体に置換して作製される多孔質材料であり、乾燥による収縮が小さいため、気孔率が 86 ~ 98 vol% となるような超低密度の材料である。シリカエアロゲルは非常に低い熱伝導率⁽²⁰⁾ (15 mW/m/K) を持ち、断熱材などに使われている。数 nm の一次粒子が三次元の網目状の微細構造を形成しており、それによって造られるナノサイズの細孔と相まって高い断熱性を発現していると考えられている⁽²¹⁾⁻⁽²⁸⁾。機械的な衝撃に弱く、曲げや加圧でガラスのように破断または粉碎されてしまうため、TEM や SEM 観察のための試料調製が非常に困難な材料である。そのため、非破壊分析法である小角 X 線散乱 SAXS および小角中性子散乱 SANS による研究が行われており^{(29),(30)}、SAXS パターンからフラクタル次数⁽³¹⁾や測定 q 範囲の一部を使った傾き^{(32),(33)}による構造評価などの先行研究がある。このアプローチは、ある構造特徴にて分類し、合成条件や物性と関連付けることには役立つかもしれないが、定性的な評価であるため、定量的な物理量を抽出できるものではなかった。そこで、RMC シミュレーションを用いて、測定 SAXS パターンから三次元構造モデルを推定することを次のようにして行った。

シリカエアロゲル (SP-30; JFCC) からの SAXS 強度は、実験室系測定システム (Rigaku NANOPIX) 上の半導体検出器 (Rigaku HyPix-6000) にて測定を行った。実験に使用した入射 X 線は、ポイントフォーカス高輝度 X 線発生装置 (Rigaku MicroMax-007 HFMR) で発生した X 線を長焦点楕円面多層膜ミラー (Rigaku Opti-SAXS) にて集光し、高性能・低散乱ピンホールスリッ

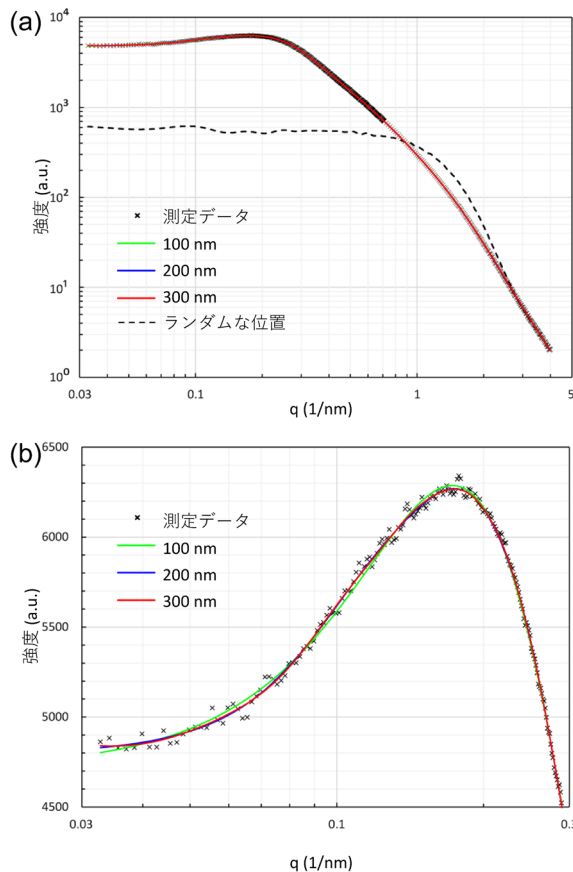


図2. シリカエアロゲルの測定と計算のSAXSパターン：測定データ（×マーク）、RMCシミュレーション後の計算パターン（セルサイズ100 nm：緑線、200 nm：青線、300 nm：赤線）、RMCシミュレーション前のランダムな初期位置の計算パターン（破線）。（a）全範囲データ。（b）低角 $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ の範囲の拡大図。

ト（Rigaku ClearPinhole）によってコリメートしたCu K α 線である。その分解能 Δq は 0.0064 nm^{-1} であった。

試料厚さ1 mmによるX線の強度減衰率と、粒子の質量密度を 2.2 g/cm^3 としたX線吸収係数から求めたシリカエアロゲルの粒子体積率は5.6 vol%であり、この値を立方体セル中に発生させる粒子数のための入力値とした。一次粒子径分布の解析は、高角($2.8 < q < 4.3 \text{ nm}^{-1}$)の測定データに対して解析ソフトウェアNANO-Solverを使って行った。単分散状態を仮定し、粒子径分布はガンマ分布関数に従うものとしてフィッティングを行うと、平均粒子径(期待値)は2.7 nm、分布RSD(変動係数)は0.28であった。この粒子径分布関数を粒子径の乱数発生の重みとして使った。

立方体セル100 nmと200 nm、300 nmに対して粒子体積率5.6 vol%に達するまで粒子を生成すると、それぞれ粒子数は4,381個、34,983個、117,846個であった。その初期位置は、線形乱数を使って粒子の重なりがないようにした。なお、RMCシミュレーションで粒子を動かす場合についても粒子の重なりが無いようにしている。なお、計算と測定パターンの一致度の評価には、

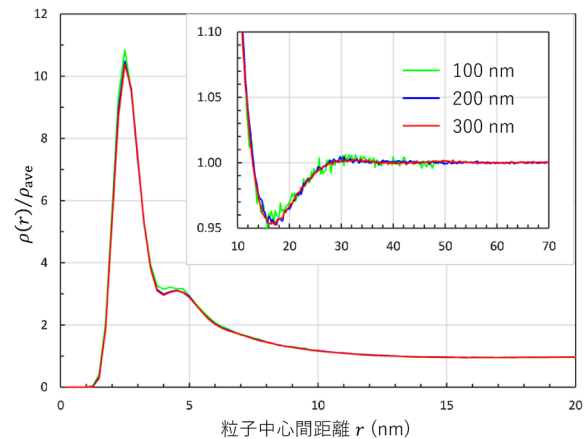


図3 粒子の数密度分布（セルサイズ100 nm：緑線、200 nm：青線、300 nm：赤線）。

次の関数 χ^2 を使った。

$$\begin{cases} w_{i>0} \equiv \ln q_{i-1} - \ln q_i \\ w_0 = w_1 \end{cases} \quad (12)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i [\ln I_{\text{Obs}}(q_i) - \ln I_{\text{Calc}}(q_i)]^2}{\sum_i w_i [\ln I_{\text{Obs}}(q_i)]^2} \quad (13)$$

ここで、 w_i は i 番目のデータの重み関数、 I_{Obs} と I_{Calc} はそれぞれ測定と計算散乱強度で、粒子の移動後に χ が小さくなる場合に、その変更が採用される。

RMCシミュレーション後の散乱強度のフィッティングを図2に示す。 $q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の範囲において、ランダムな初期位置のSAXSパターンに比べ、RMCシミュレーション後の強度は約10倍であった。これは長い相関距離においても、RMCシミュレーションで行われる粒子の再配置によって、よく測定データを再現できていると考えられる。図2(b)は、 $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ の範囲を拡大したもので、セルサイズが100 nmの場合が他のセルサイズに比べて僅かに差があり、100 nmのセルサイズではシリカエアロゲルの網目構造(高次構造)を再現できていないことを示唆している。このことは粒子の数密度分布(図3)にも見ることができ、200 nmと300 nmのセルサイズの場合はよく一致するのに対し、100 nmの場合には僅かに差が見られた。このことから、今回測定されたSAXSパターンにおいて、シリカエアロゲルの構造を再現するには200 nm以上のセルが必要であると考えられる。

次に示す空孔分布の評価方法を使い、このシリカエアロゲルの構造モデルの妥当性について、TEMやガス吸着データを使って比較検討を行う。

3. 空孔分布の評価

計測機器やコンピュータトモグラフィーなどの計測・解析技術の進歩により、三次元イメージデータが

材料の構造特性評価に使われるようになってきた。中でも空隙構造は物質輸送特性と密接な関係があり、重要な構造特徴量として広く求められている。イメージデータからの空隙構造の抽出には、Distance Map⁽³⁴⁾やLocal Thickness⁽³⁵⁾といったアルゴリズムを使った格子点値が用いられる。これは、ピクセルの中心位置(格子点) $\vec{x}$ 、格子点値を求める構造オブジェクト Ω 、構造オブジェクト Ω とその他の格子点との境界を $\partial\Omega$ とし、図4のように、構造オブジェクト Ω に含まれる格子点 $\vec{p}$ の格子点値を求める場合について説明する。Distance Mapの場合、その値 $R_{DM}(\vec{p})$ は、境界 $\partial\Omega$ との最近接距離に相当し、

$$R_{DM}(\vec{p}) = \min(\{d(\vec{p}, \vec{x}) | \vec{x} \in \partial\Omega\}) \quad (14)$$

と表すことができる。ここで、 $d(\vec{p}, \vec{x})$ は点 $\vec{p}$ と $\vec{x}$ の距離である。別の言い方をすると、格子点 $\vec{p}$ を球の中心とする球体で、構造オブジェクト Ω 内に収めることができる最大の球の半径がDistance Mapの値である。Local Thicknessの場合、格子点 $\vec{p}$ を球の内部に含み、かつ構造オブジェクト Ω 内に収めることができる最大の球の直径 $D_{LT} (=2R_{LT}(\vec{p}))$ である。この値をDistance Mapを使って表すと次ようになる。

$$D_{LT}(\vec{p}) = 2 \max(\{R_{DM}(\vec{x}) | R_{DM}(\vec{x}) > d(\vec{p}, \vec{x}), \vec{x} \in \Omega\}) \quad (15)$$

最大の球を探す試行において、前者は格子点 $\vec{p}$ と球 S_{DM} の中心 $\vec{q}_{DM}$ が一致し、後者は一致するとは限らな

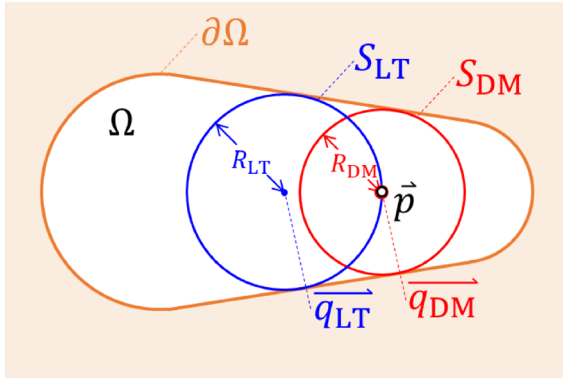


図4. n次元イメージデータにおける格子点 $\vec{p}$ での格子点値。

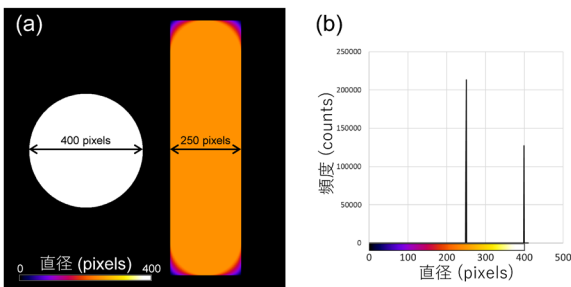


図5. ボールとスティックにLocal Thicknessを適用した例 ((a) カラーマップ, (b) 頻度)。

い点が異なる。なお、ここで扱っている格子点間距離はユークリッド距離であるので、n次元でも成り立つ。例えば、ボールとスティックのイメージデータをLocal Thicknessを使って解析した結果を図5に示す。解析にはコンピュータプログラムImageJ⁽³⁶⁾のLocal Thicknessプラグイン⁽³⁷⁾を用いた。図5(b)のようにx軸にLocal Thicknessの値、y軸にその頻度をとると、分布を描くことができる。y軸の値を格子点の総数で除することで、二次元データならば面積率、三次元データならば体積率というように簡単に規格化することができる。

ここで紹介した格子点値の計算方法は、形状(球や円筒など)の指定を不要とし、不定形の構造オブジェクトを評価することができる。たとえば、Chiangらは、多孔質材料の三次元イメージデータに対して、Local Thicknessを使った空孔分布評価を提案している⁽³⁸⁾。

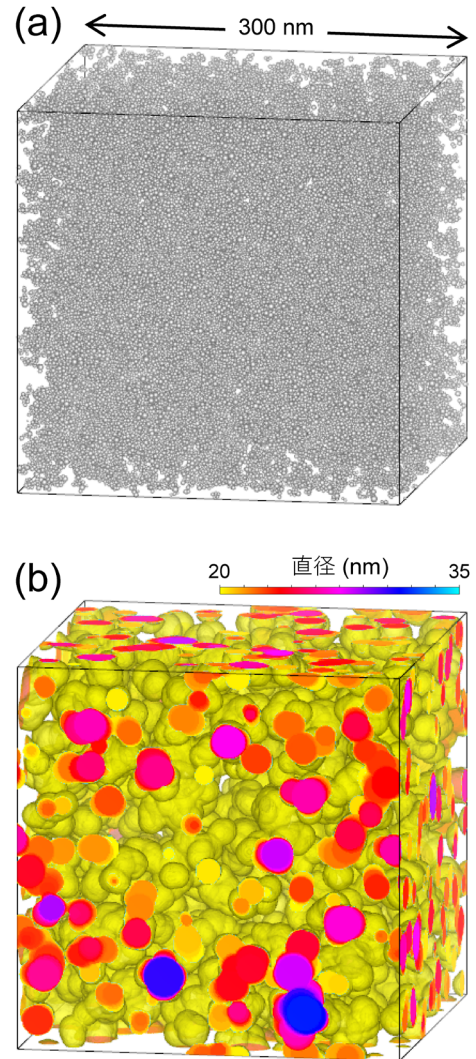


図6. シリカエアロゲルの構造モデルと空孔分布の比較。(a) 測定SAXSパターンを使って推定された三次元構造モデル。(b) 三次元空孔分布(格子点値の計算アルゴリズムはLocal Thickness)。

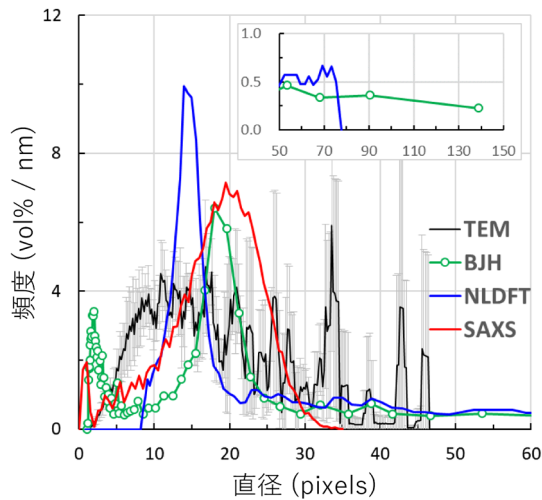


図7. 空孔径分布：TEM画像（黒線）と偏差（灰色），ガス吸着（BJH法：緑線，NLDFT法：青線），SAXS（赤線）。

3.1. SAXS構造モデル

この解析手法をSAXSで得られた構造モデルの三次元空孔分布の解析に適応するために，式(14)を定義し直す次のようになる。

$$R_{DM}(\vec{p}) = \min(d(\vec{p}, \vec{r}_n) - R_n) \quad (16)$$

ここで， $\vec{r}_n$ と R_n は，それぞれ構造モデルの粒子の中心位置と粒子半径である。なお，式(15)はそのまま使うことができるので，再定義する必要はない。三次元空孔分布のカラーマップと空孔径分布をそれぞれ図6(b)と図7(赤線)に示す。構造モデル300 nmの立方体セルに対して， $300 \times 300 \times 300$ の格子点で計算を行った。三次元構造モデルと空孔分布の描画は，コンピュータプログラムVESTAを使用した⁽³⁹⁾。なお，粒子の体積率が5.6 vol%なので，空孔径分布関数を積分すると94.4 vol%である。

3.2. TEM写真

TEM写真の撮影は，電界放出形透過電子顕微鏡JEOL JEM-2100F(HRPP)を使った。シリカエアロゲルの粒子は，図8(a)のダークグレイの部分である。シリカエアロゲルを粉碎，アルコール分散し，カーボングリッドに滴下したものを観察試料とした。空孔に対してLocal Thicknessの解析を行った結果のカラーマップを図8(b)に示す。これに対する頻度を取ると面積率であるため，体積率への変換は次のようにした。

$$f_{Vol}(D) = A \left(\frac{4/3\pi(D/2)^3}{\pi(D/2)^2} \right) f_{Map}(D) \quad (17)$$

ここで， D はLocal Thicknessの値で， $f_{Vol}(D)$ と $f_{Map}(D)$ は，それぞれ体積と面積での頻度である。 A は規格化因子で，ここではSAXSで求めた空孔体積に換算するために $\int f_{Vol}(D) dD = 94.4 \text{ vol\%}$ となるようにした。3枚の写真で解析を行い，その平均を図7(黒線)に示す。

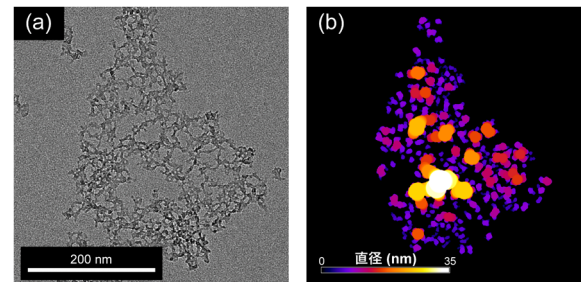


図8. シリカエアロゲルの (a) TEM写真と (b) 二次元空孔分布の比較。

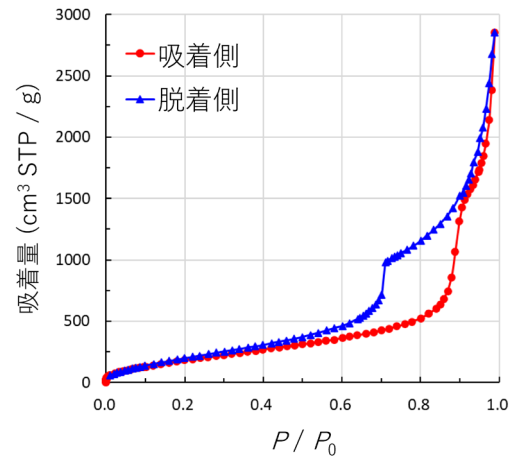


図9. シリカエアロゲルの吸脱着等温線。

3.3. ガス吸着

窒素ガス吸脱着等温線データは，全自動ガス吸着量測定装置Quantachrome Autosorb-iQを使って測定した(図9)。なお，測定の前処理として，423 Kで12時間の真空脱気を行った。測定された吸脱着等温線は，IUPAC分類でIV型に類似しており，メソ孔の存在の可能性を示唆するものであった⁽⁴⁰⁾。 $P/P_0 = 0.965$ 以上のデータでは，吸着量が指数関数的に増加する点と，飽和蒸気圧に近いことによる温度誤差，圧力計の精度0.15% R.S.であることから，この範囲のデータは測定誤差が大きいことが考えられる。

Brunauer-Emmett-Teller (BET) 式⁽⁴¹⁾を使って求めた比表面積は $792 \text{ m}^2/\text{g}$ であり，吸着量の最大値は $P/P_0 = 0.99$ のときに $4.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。以降，この吸着量の最大値を全細孔容積と仮定する。

全細孔容積が開気孔の総体積であるとする，1 gあたりの粒子と開気孔の体積比は， $1/2.2 : 4.41$ である。ここで，粒子の体積は，シリカエアロゲルの質量密度 2.2 g/cm^3 の逆数である。X線吸収係数から求めた粒子の体積率は5.6 vol%なので，開気孔の体積率は54.3 vol%である。これは，ガス吸着で測定できていない閉気孔が40.1 vol%存在する可能性を示唆している。

細孔径分布の解析は，Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

表1. 解析手法ごとの空孔径分布の中央値と平均値と最頻値.

	SAXS	TEM	BJH	NLDFT
中央値 (nm)	18.9	18.1	22.5	19.7
平均値 (nm)	18.0	15.8	9.7	19.8
最頻値 (nm)	19.5	16.8	18.0	13.9

ただし, TEMは直径<30 nmのデータから計算.

法⁽⁴²⁾と細孔形状を円筒としたNon-Local Density Functional Theory (NLDFT) 法⁽⁴³⁾で行った. 吸着側のデータを解析に使った場合の細孔径分布を図7に示す. ただし, 全細孔容積54.3 vol%を使用して表すとy軸方向のスケールが小さくなるため, SAXSやTEMとの比較には94.4 vol%となるようにスケーリングしたものをを用いた. なお, $P/P_0=0.965$ 以上のデータに該当する細孔径分布は, BJH法とNLDFT法で, それぞれ50 nmと41 nm以上の範囲であった.

4. 結果と考察

解析手法ごとの空孔径分布(細孔径分布)の中央値(メディアン径)と平均値(平均径)と最頻値(モード径)を表1に示す. ただし, TEMにおいては偏差の大きな直径30 nm以上を除いている. 除かなかった場合の中央値と平均値と最頻値は, それぞれ18.1 nm, 20.4 nm, 42.6 nmである. ここでは, 中央値 X は $\int_0^X f(D) dD = 94.4/2$ vol%となるときの X 値である(ただし, 関数 $f(D)$ は空孔径分布の曲線である). SAXSとTEM, ガス吸着測定の場合のNLDFT法の中央値は, よく一致し, BJH法は僅かに大きな値であった. これらの値は, 全細孔容積をひとつの円筒とした場合の細孔直径22.3 nmと概ね一致している. なお, その細孔直径 D_{Mono} ($=4V/B$)は, 円筒の体積 V と側面の面積 B をそれぞれ全細孔容積と比表面積として, 以下の連立方程式から求められる.

$$\begin{cases} V = \frac{\pi}{4} D_{\text{Mono}}^2 H, \\ B = \pi D_{\text{Mono}} H \end{cases} \quad (18)$$

ここで, H は円柱の高さである.

BJH法の平均値が他に比べて著しく小さいのは, ミクロ孔領域の約2 nmのピークによるものである. BJH法はKelvin式を使ったものでミクロ孔を扱っていないモデルであることと, NLDFT法での解析結果でもミクロ孔のピークは見られなかったもので, BJH法の2 nmのピークは過大評価したものであると考えられる. ゆえに, 直径5 nm以下のデータを除外した場合のBJH法の平均値を計算すると19.8 nmであった. これは, SAXSやNLDFT法のものとはよく一致する値であった. 一方, TEMの平均値は比較的小さな値であった. こ

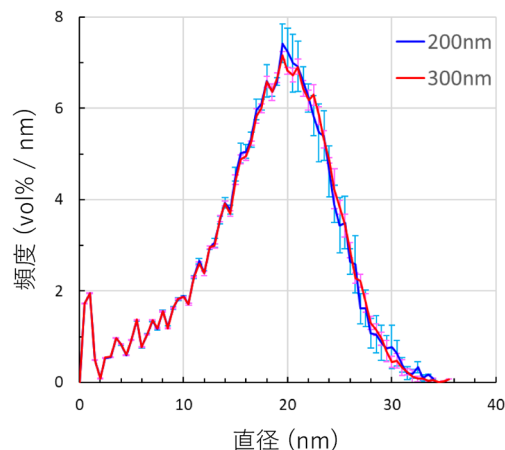


図10. セルサイズ200 nm (青線) と300 nm (赤線) の場合の空孔径分布. それぞれのセルサイズで5回の解析を行い, その平均をプロットしている.

れは, 直径30 nm以上のデータを除外したことが原因と考えられる. その他の原因として, 計算に使った画像の数が少ないことに由来する統計精度が不十分であることと, 粉碎によって調製した観察試料であるため, 相対的に小さな空孔の方が破壊されず残った可能性がある. 前者の改善には大きな空孔の情報を得るために, より多くの画像が必要であり, 後者は機械的に脆弱なシリカエアロゲルのバルク体の加工の方法の検討が必要である. 例えば, 観察試料をイオンミリングしつつスライス画像を大量に撮影する測定手法が解決方法として考えられる. しかしながら, 多孔体の場合, 焦点深度を浅くするために空孔を他の材料で埋める前処理が必要で, 今回のような閉気孔が多数存在するような場合には不向きである. いずれにせよ, 問題の解決は容易ではないと思われる.

空孔径の最大値は, TEMが46 nm, BJH法が139 nm, NLDFT法が76 nm, SAXSが35 nmであり, SAXSが比較的小さな値であった. これは, SAXSデータの解析で得られた構造モデルでは説明することができない大きな空孔が存在していることを示唆している. この原因としては, 構造モデルのセルサイズが小さいことと, 測定データに相関距離の長い情報が不足していることなどが考えられる. 前者については, セルサイズ200 nmと300 nmの場合の空孔径分布がよく一致するため, セルサイズを大きくしても顕著な改善は期待できない(図10). 後者はより小角分解能の高い測定装置で, 小角側の散乱強度を測定することで改善される.

5. おわりに

RMCシミュレーションを使って測定SAXSパターンをよく再現できるシリカエアロゲルの三次元構造モデルを推定した研究例を紹介した. 得られた構造モデ

ルと、TEMやガス吸着測定からの空孔径分布の中央値や平均値がよく一致することから、構造特徴の定量的な議論ができる構造モデルであることが確認された。

提案した方法は非破壊試験のSAXSデータを使ったものであり、TEMやSEMのように観察試料の調製による影響(例えば、構造破壊や乾燥による変質・凝集など)を考慮する必要がない。このことはナノスケールの微細構造を解明することにおいて非常に重要である。さらに、TEMやSEMでは観察困難な分散溶液中のナノ粒子の凝集状態分析への応用などについても、この方法が有用であることは容易に想像できる。今後、SAXSパターンから三次元構造モデルを推定し、構造を可視化するだけでなく、物性数値シミュレーション(熱伝導やガス拡散、粘性など)との組合せにより、構造と物性との複雑な関係を明らかにするような応用研究へと発展していくことが考えられる。

参考文献

- (1) K. Kakinuma, Y. Chino, Y. Senoo, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe: *Electrochim. Acta*, **110** (2013), 316–324.
- (2) Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe: *RSC Adv.*, **4** (2014), 32180–32188.
- (3) C. Huo, X. Tian, C. Chen, J. Zhang, Y. Nan, Q. Zhong, X. Huang, J. Hu and D. Li: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **41** (2021), 4231–4241.
- (4) V. K. Thakur, M. K. Thakur and A. Pappu: *Hybrid Polymer Composite Materials*, Elsevier (2017).
- (5) H. Sugimori, T. Nishi and H. Jinnai: *Macromolecules*, **38** (2005), 10226–10233.
- (6) Y. Ikeda, A. Katoh, J. Shimanuki and S. Kohjiya: *Macromol. Rapid Commun.*, **25** (2004), 1186–1190.
- (7) S. Kohjiya, A. Katoh, T. Suda, J. Shimanuki and Y. Ikeda: *Polymer*, **47** (2006), 3298–3301.
- (8) A. Khan, M. Ansari, A. Khan and A. Asiri: *Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation*, Elsevier (2021).
- (9) A. Guinier, G. Fournet: *Small Angle Scattering of X-rays*, New York, John Wiley and Sons (1955).
- (10) A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret and J. Pelous, R. Jullien: *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 6006–6016.
- (11) A. Hasmy and R. Jullien: *J. Non-Cryst. Solids*, **186** (1994), 342–348.
- (12) K. Hagita, T. Arai, M. Inui, K. Matsuda and K. Tamura: *J. Appl. Crystallogr.*, **40** (2007), s544–s548.
- (13) 萩田克美, 富永哲雄, 畠添拓実, 曾根卓男, 森田裕史, 高野宏: 日本ゴム協会誌, **89** (2016), 199–204.
- (14) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Mol. Simul.*, **1** (1988), 359–367.
- (15) D. A. Keen and R. L. McGreevy: *Nature*, **344** (1990), 423–425.
- (16) P. Debye: *Ann. Phys.*, **351** (1915), 809–823.
- (17) B. E. Warren: *X-ray Diffraction*, Dover Publications, New York, (1990), 116–149.
- (18) P. Scardi, S. J. L. Billinge, R. Neder and A. Cervellino: *Acta Crystallogr.*, **A72** (2016), 589–590.
- (19) K. Omote, and T. Iwata: *J. Appl. Crystallogr.*, **54** (2021), 1290–1297.
<https://doi.org/10.1107/S1600576721006701>
- (20) A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte and P. Achard: *J. Non-Cryst. Solids*, **350** (2004), 379–384.
- (21) 田尻耕治: 表面科学, **14** (1993), 546–549.
- (22) Y. F. Han, X. L. Xia, H. P. Tan, and H. D. Liu: *Physica B Condens. Matter.*, **420** (2013), 58–63.
- (23) Z. Y. Li, C. Y. Zhu and X. P. Zhao: *Int. J. Heat Mass Transf.*, **108** (2017), 1982–1990.
- (24) C. Y. Zhu, Z. Y. Li and W. Q. Tao: *J. Heat Transfer*, **139** (2017), 052405.
- (25) X. P. Zhao, Z. Y. Li, H. Liu and W. Q. Tao: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15** (2015), 3299–3304.
- (26) C. Y. Zhu, Z. Y. Li, H. Q. Pang and N. Pan: *Int. J. Heat Mass Transf.*, **131** (2019), 217–225.
- (27) Z. G. Qu, Y. D. Fu, Y. Liu and L. Zhou: *Appl. Therm. Eng.*, **132** (2018), 730–739.
- (28) W. Z. Fang, H. Zhang, L. Chen and W. Q. Tao: *Appl. Therm. Eng.*, **115** (2017), 1277–1286.
- (29) K. Kanamori, K. Nakanishi and T. Hanada: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (2009), 1333–1338.
- (30) C. M. Wu and S. Y. Lin: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **37** (2012), 123–126.
- (31) G. Beaucage: *J. Appl. Crystallogr.*, **29** (1996), 134–146.
- (32) H. Grigoriev, D. Chmielewska and J. Gronkowski: *J. Phys. Conf. Ser.*, **100** (2008), 052083.
- (33) H. Grigoriev, and J. Gronkowski: *J. Non-Cryst. Solids*, **352** (2006), 5492–5497.
- (34) P. E. Danielsson: *Comput. Graphics Image Process.*, **14** (1980), 227–248.
- (35) T. Hildebrand and P. Rüesgsegger: *J. Microsc.*, **185** (1996), 67–75.
- (36) C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri: *Nat. Methods* **9** (2012), 671–675.
- (37) R. P. Dougherty and K. H. Kunzelmann: *Microsc. Microanal.*, **13** (Suppl 2) (2007), 1678–1679.
- (38) M. Y. M. Chiang, F. A. Landis, X. Wang, J. R. Smith, M. T. Cicerone, J. Dunkers and Y. Luo: *Tissue Eng. Part C*, **15** (2009), 65–76.
- (39) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011), 1272–1276.
- (40) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniowska: *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985), 603–619.
- (41) S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller: *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 309–319.
- (42) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda: *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951), 373–380.
- (43) P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth and K. K. Unger: *Langmuir*, **11** (1995), 4765–4772.