SAXSで何がわかるか？

京大院工　竹中幹人

アウトライン

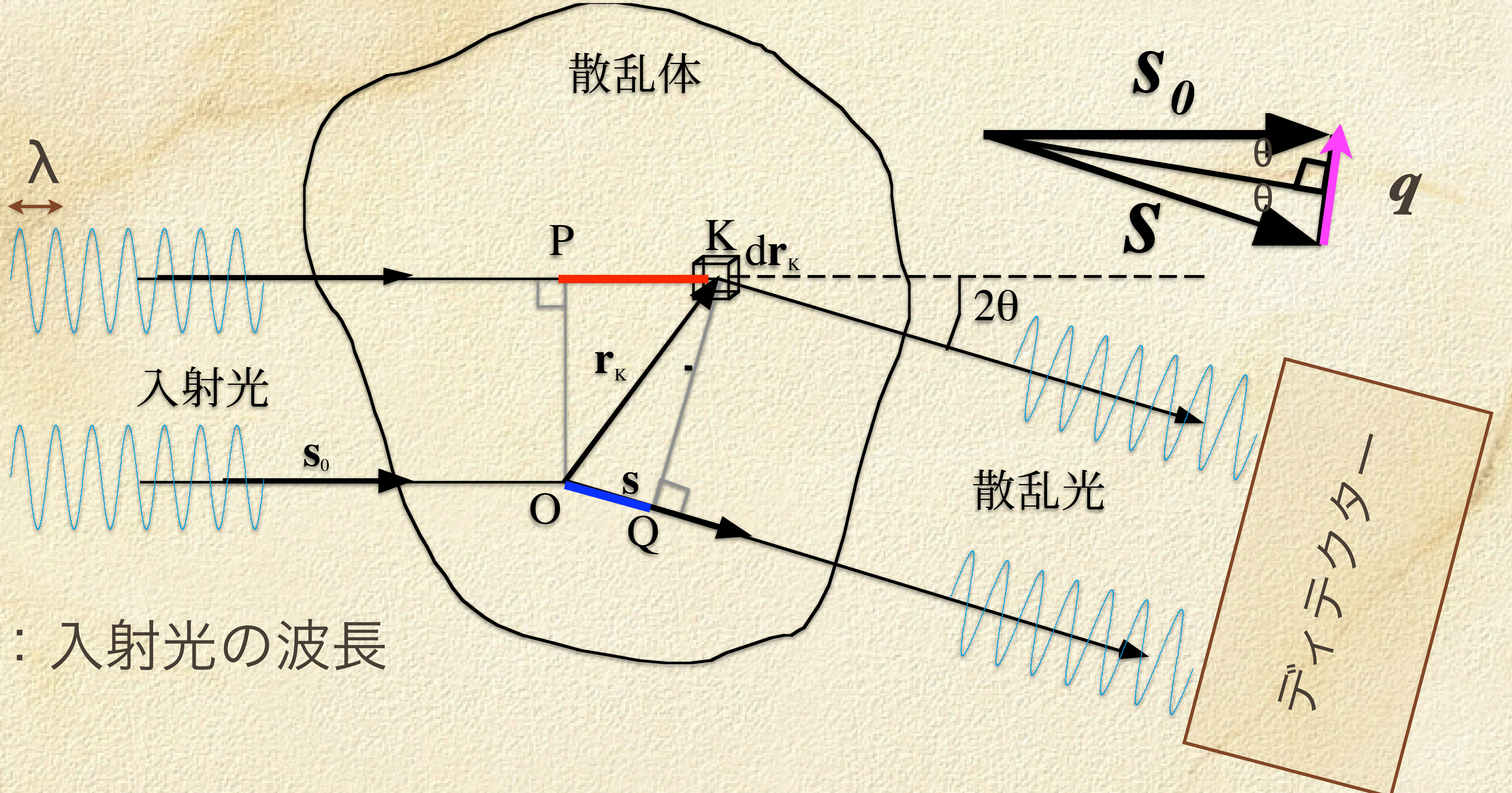
- 小角散乱の原理
  - 散乱現象は波の干渉により起こる
  - 散乱実験とは構造のフーリエ変換をすること
  - 構造と散乱
  - X線散乱と中性子散乱　　コントラストマッチング
- 小角X線散乱の応用・・何ができるか？
  - ジブロックコポリマーのFddd構造
  - ２次元USAXS法による高密度ポリマーブラシを有するシリカ粒子の結晶構造
  - ガラス状高分子の延伸誘起密度揺らぎ
  - 延伸PEの階層構造

Reference

- A. Guinier and G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-rays" John Wiley & Sons, New York (1955).
- "Small Angle X-ray Scattering" eds. O. Glatter and O. Kratky Academic Press, London (1982).
- R.-J. Roe, "Method of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science" Oxford University Press, New York (2000).
- 第５版 実験化学講座 第26巻 高分子化学”,丸善 (2005)

- http://alloy.polym/kyoto-u.ac.jp/~takenaka/

散乱のパターンは波の干渉により起こる



λ：入射光の波長

$$\Delta\phi = (2\pi/\lambda)(PK - OQ) = (2\pi/\lambda)\left[(\mathbf{r_k}\cdot\mathbf{s_0}) - (\mathbf{r_k}\cdot\mathbf{s})\right] = \mathbf{r_k}\cdot\mathbf{q}$$

$$|\boldsymbol{q}| = (2\pi/\lambda)|(\boldsymbol{s_0} - \boldsymbol{s})| = (2\pi/\lambda)2sin\theta = (4\pi/\lambda)sin\theta$$

$$E_e\int_V \rho(\boldsymbol{r}_k)\,exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_k)d\boldsymbol{r}_k \equiv E_e F(\boldsymbol{q})$$

$$E_e \int_V \rho(\boldsymbol{r}_k)\, exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_k)\, d\boldsymbol{r}_k \equiv E_e F(\boldsymbol{q})$$

フーリエ変換の定義

$$q = (4\pi/\lambda) sin\theta = 2\pi/\Lambda$$

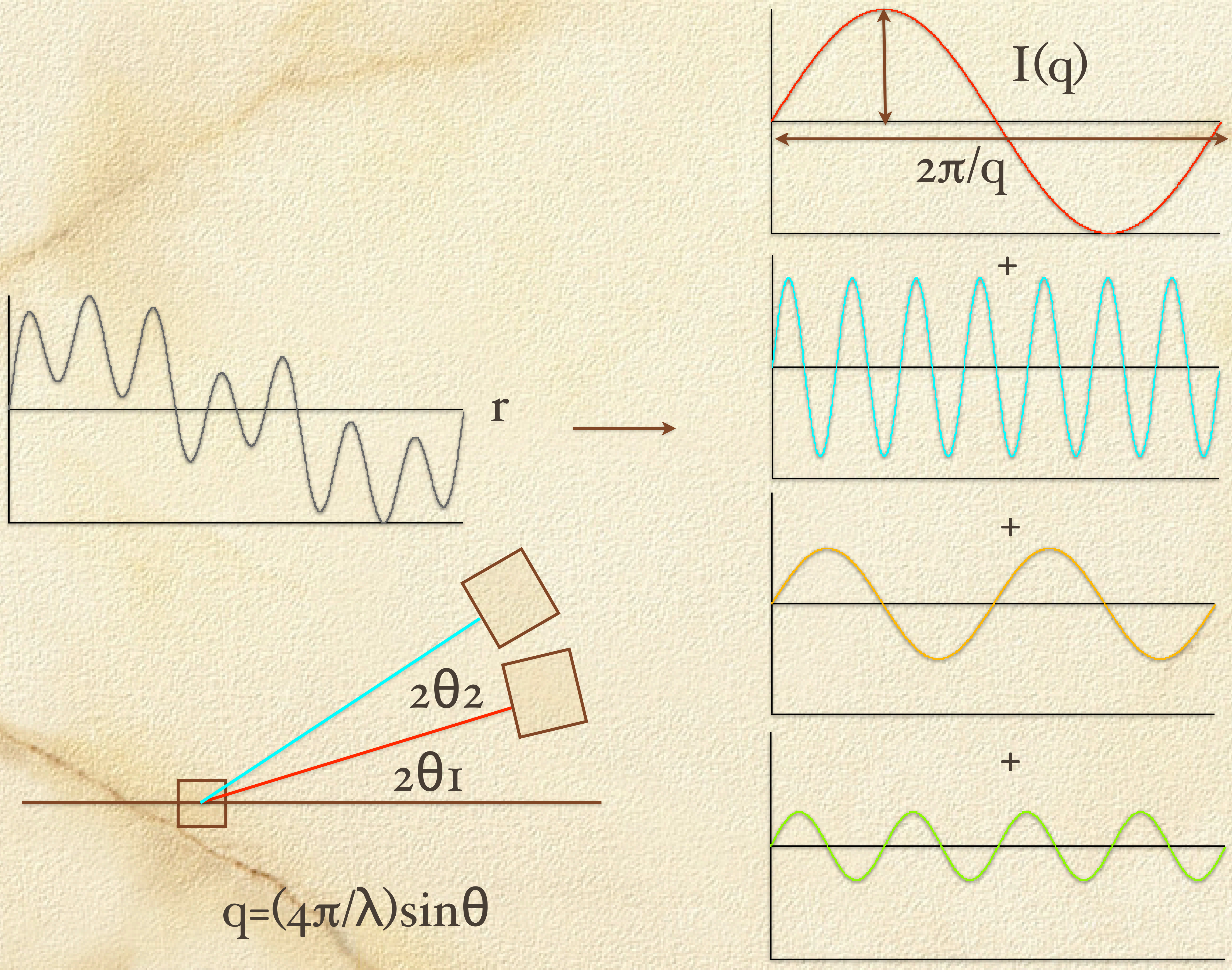
Λ：測定している構造の大きさ

$$I(\mathbf{q}) = I_e \left|F(\mathbf{q})\right|^2$$
$$= I_e \int_{\mathbf{V}} \rho(\mathbf{r}_k) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_k} d\mathbf{r}_k \int_{\mathbf{V}} \rho(\mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} d\mathbf{r}_j$$

散乱測定は構造のフーリエ変換

散乱角の小さいところほど大きい構造を反映している
入射光の波長が大きいほど大きい構造を測定できる

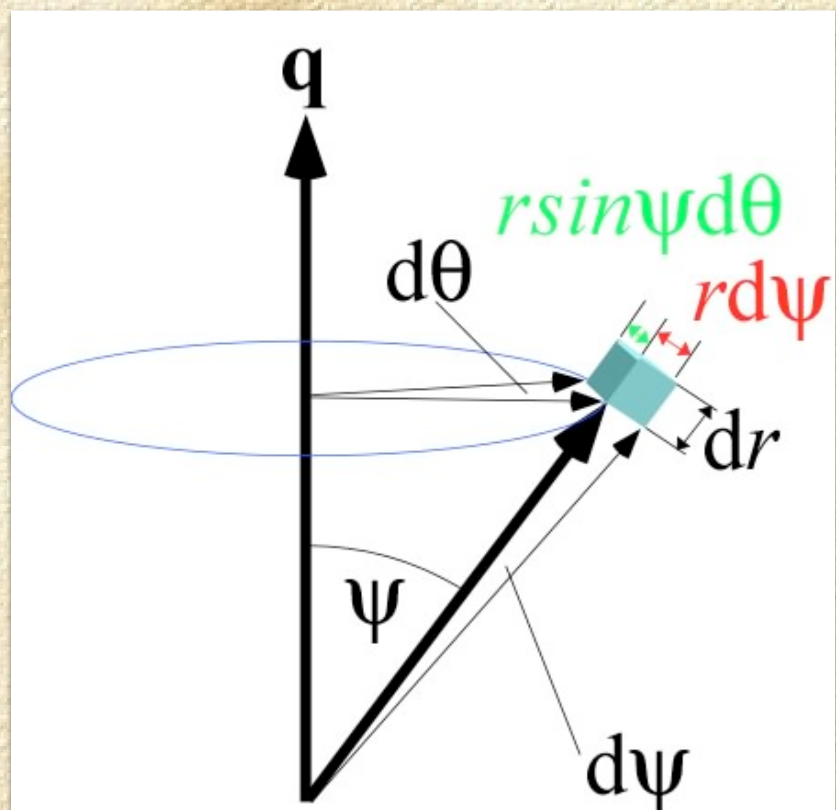
散乱実験とは構造のフーリエ変換をすること



球の散乱関数

$$F(\mathbf{q}) = \int_v \rho(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})]\, d\mathbf{r}$$

球対称性より　$\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$



$$\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} = qr\cos\psi$$

$$d\mathbf{r} = r^2 \sin\psi\, d\psi\, d\theta\, dr$$

$$F(\mathbf{q}) = \int_{\theta=0}^{2\pi}\int_{r=0}^{\infty}\int_{\psi=0}^{\pi} \rho(r)\exp(-iqr\cos\psi)\, r^2 \sin\psi\, d\psi\, dr\, d\theta$$

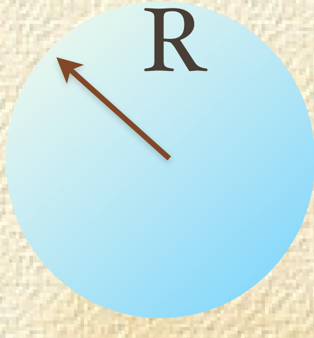
$$= 2\pi\int_{r=0}^{\infty}\int_{\psi=0}^{\pi} \rho(r)\exp(-iqr\cos\psi)\, r^2 \sin\psi\, d\psi\, dr$$

$$\left(\int_{\theta=0}^{2\pi} d\theta = 2\pi\right)$$

$\cos\psi = t$ として変数変換して ψ に関して積分すると

$$F(\mathbf{q}) = F(q) = 4\pi\int_{r=0}^{\infty} \rho(r)\frac{\sin qr}{qr} r^2\, dr$$

球の散乱関数



真空中に半径R, 密度ρ_0の球がある場合

$$F(q) = 4\pi\rho_0 \int_{r=0}^{R} \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr$$

$u \equiv qR,\ t = qr,\ qdr = dt$

$$F(q) = \frac{4\pi\rho_0 R^3}{u^3} \int_{r=0}^{R} t \sin t\, dt$$

$$= \frac{4\pi R^3}{3} \rho_0 \frac{3}{u^3} \left[\sin u - u \cos u\right]$$

$$= V \rho_0 \frac{3}{u^3} \left[\sin u - u \cos u\right]$$

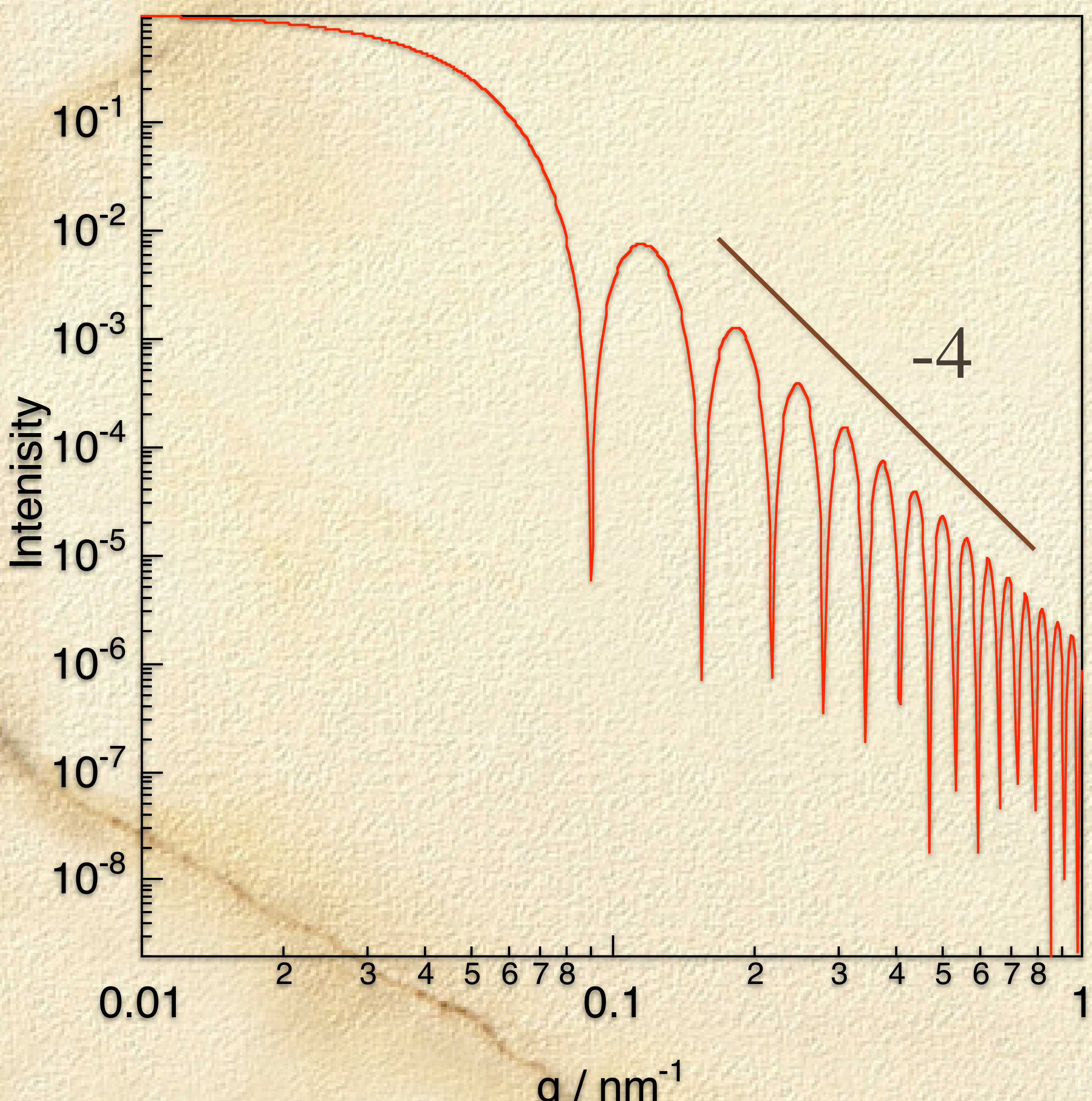
$$I(q) = I_e \left|F(q)\right|^2$$

$$= I_e V^2 \rho_0^2 \frac{9}{u^6} \left[\sin u - u \cos u\right]^2$$

$$I(q) = I_e V^2 \rho_0^2 \frac{9}{(qR)^6} \left[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)\right]^2$$

球の散乱関数

$$I(q) = I_e V^2 \rho_0^2 \frac{9}{(qR)^6}\left[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)\right]^2$$



1)粒子内干渉によるピークが現れる

$$q_{m,i}R = 5.765, 9.111, 11.22, \cdots \quad (i = 1, 2, 3\cdots)$$

半径Rのシリンダー

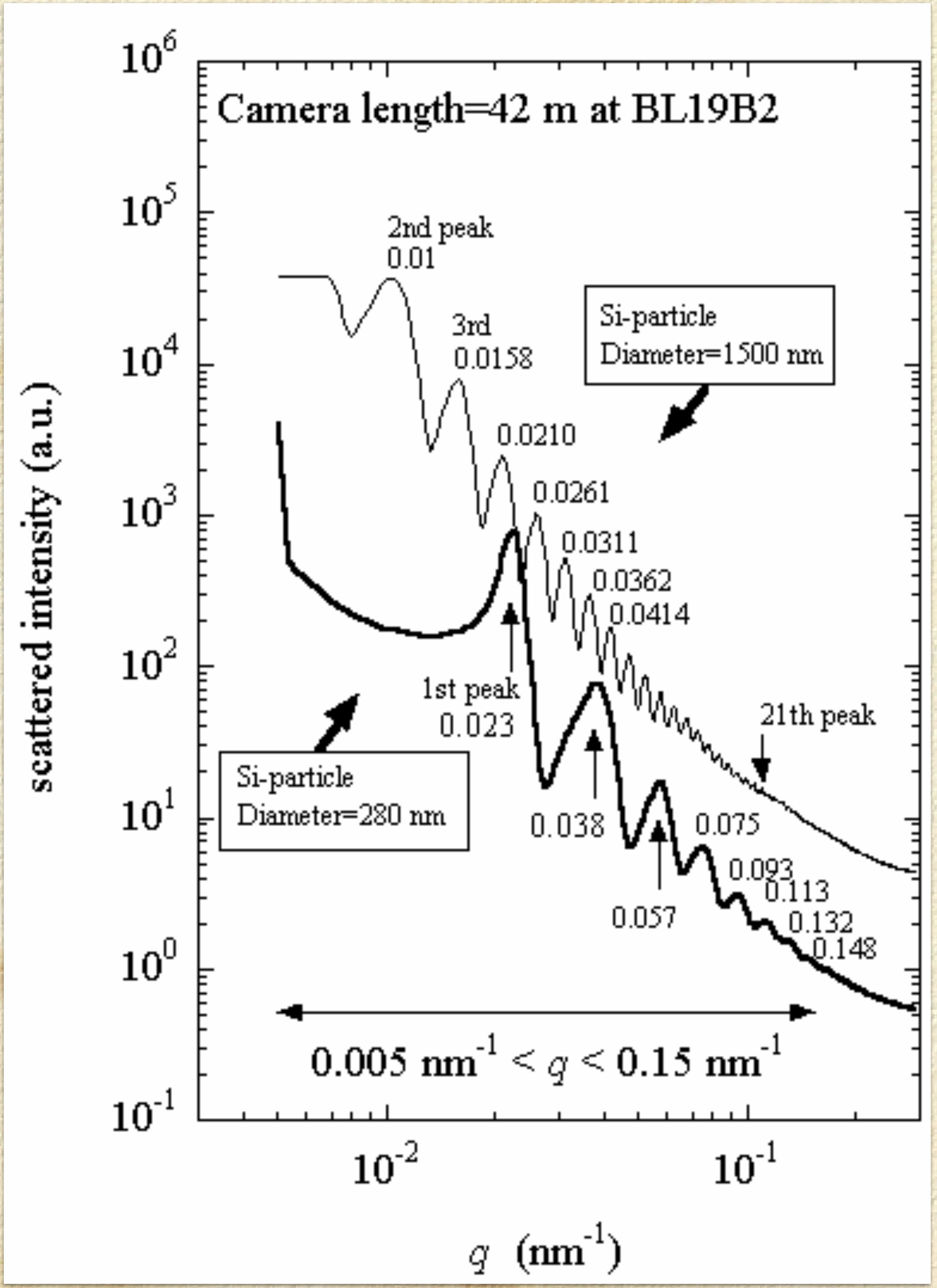
$$q_{m,i}R = 4.98, 8.364, 11.46, \cdots \quad (i = 1, 2, 3\cdots)$$

厚みDのラメラ

$$q_{m,i}D = 8.76, 15.14, 21.61, \cdots \quad (i = 1, 2, 3\cdots)$$

2) q^{-4}の依存性がqの大きいところに現れる→Porod則

球の散乱関数



シリカ粒子の粉末の散乱

直径1500nm,280 nm

BL19B2での測定

カメラ距離42m

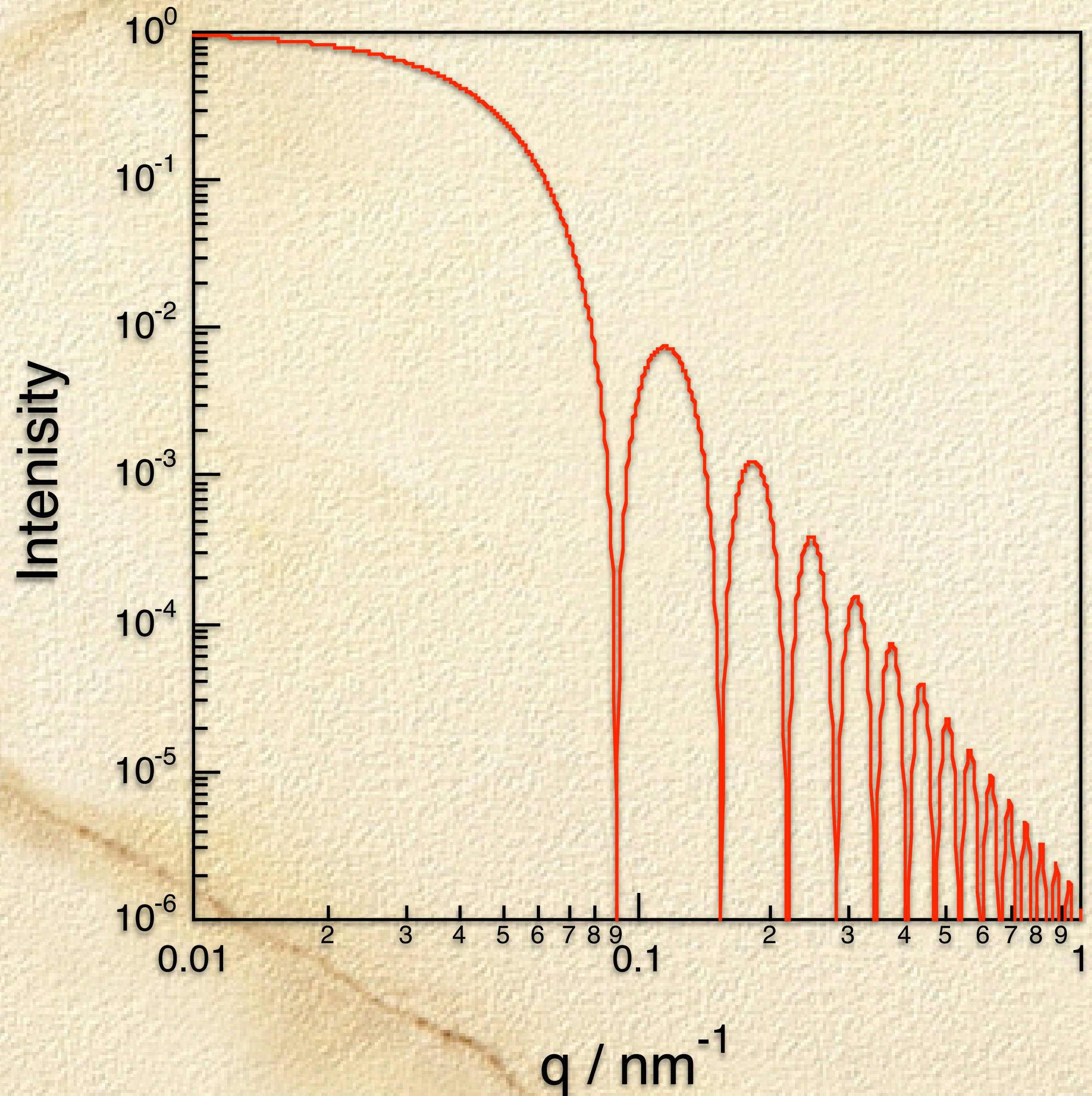
IPで測定

SPring-8, Report
2004A0140-NI-np-TU

構造と散乱の実際

直径100nmの単分散シリカ粒子を

メタノール中に1.0 wt%程度分散させる

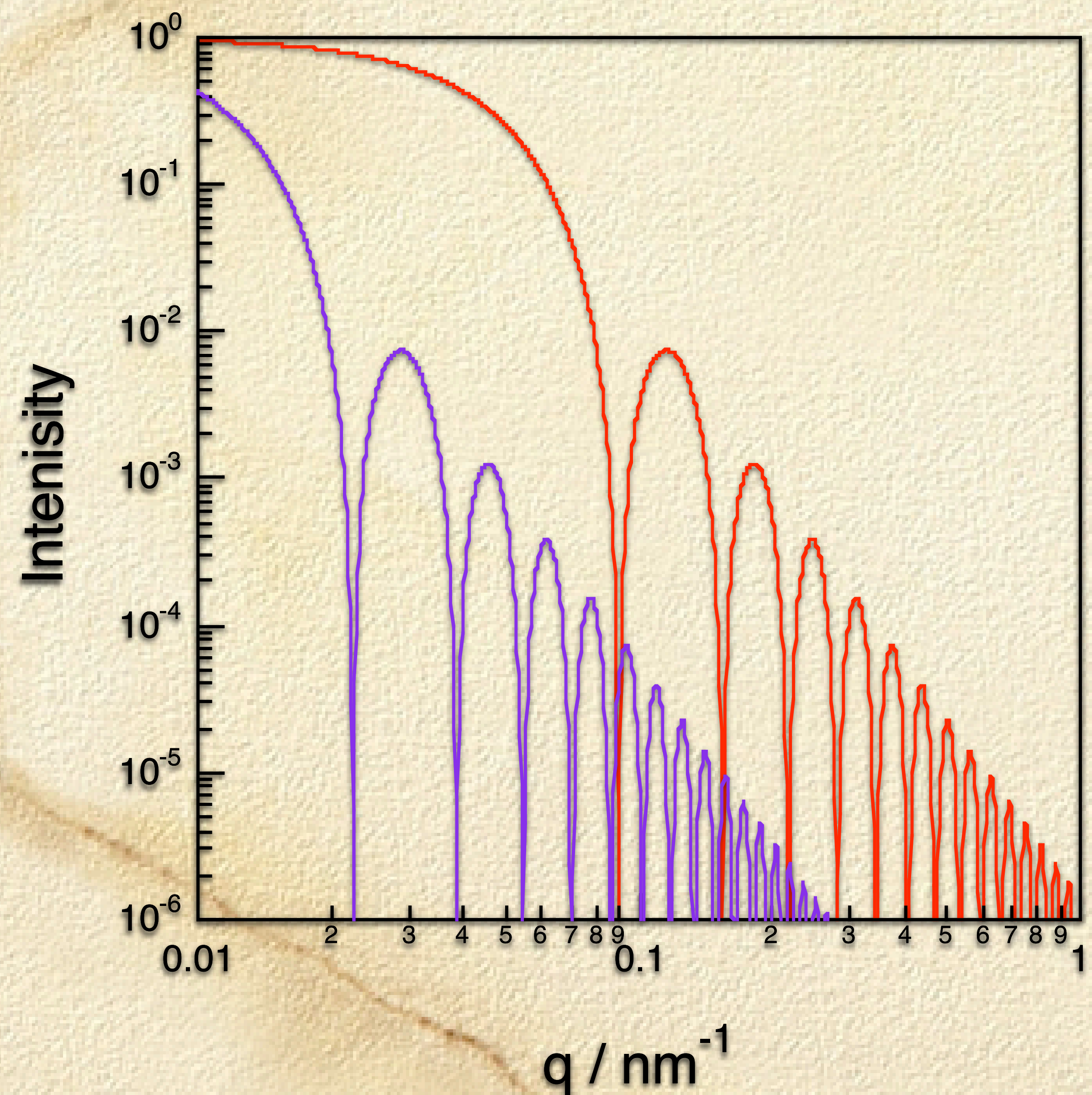


$$I(q) = V^2 \left(\rho_{Si} - \rho_{MeOH}\right)^2 \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2$$

構造と散乱の実際

直径200nmの単分散シリカ粒子を

メタノール中に1.0wt%程度分散させる

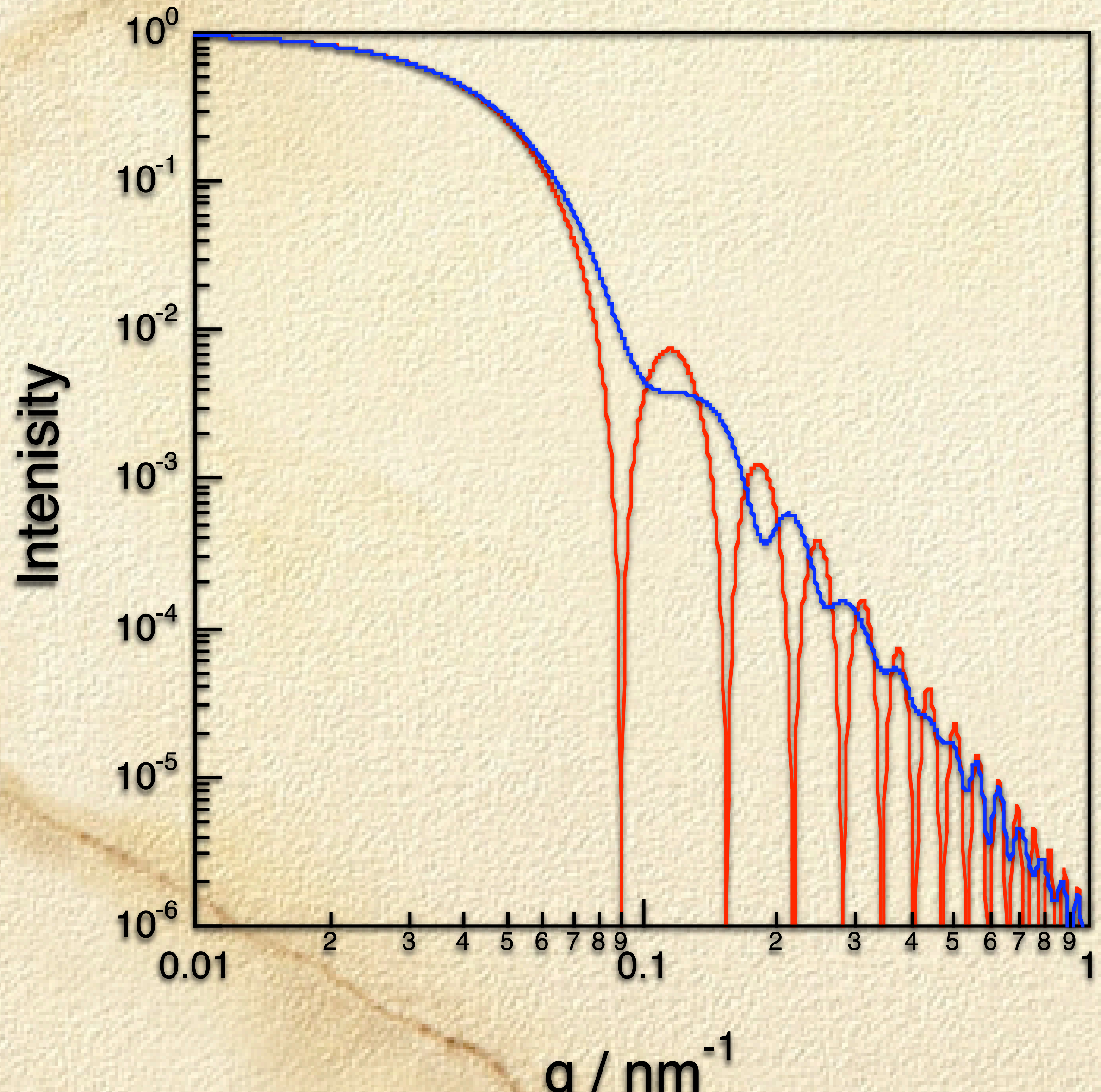


$$I(q) = V^2 \left(\rho_{Si} - \rho_{MeOH}\right)^2 \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2$$

構造と散乱の実際

直径100nmの多分散シリカ粒子を

メタノール中に1.0 wt%程度分散させる

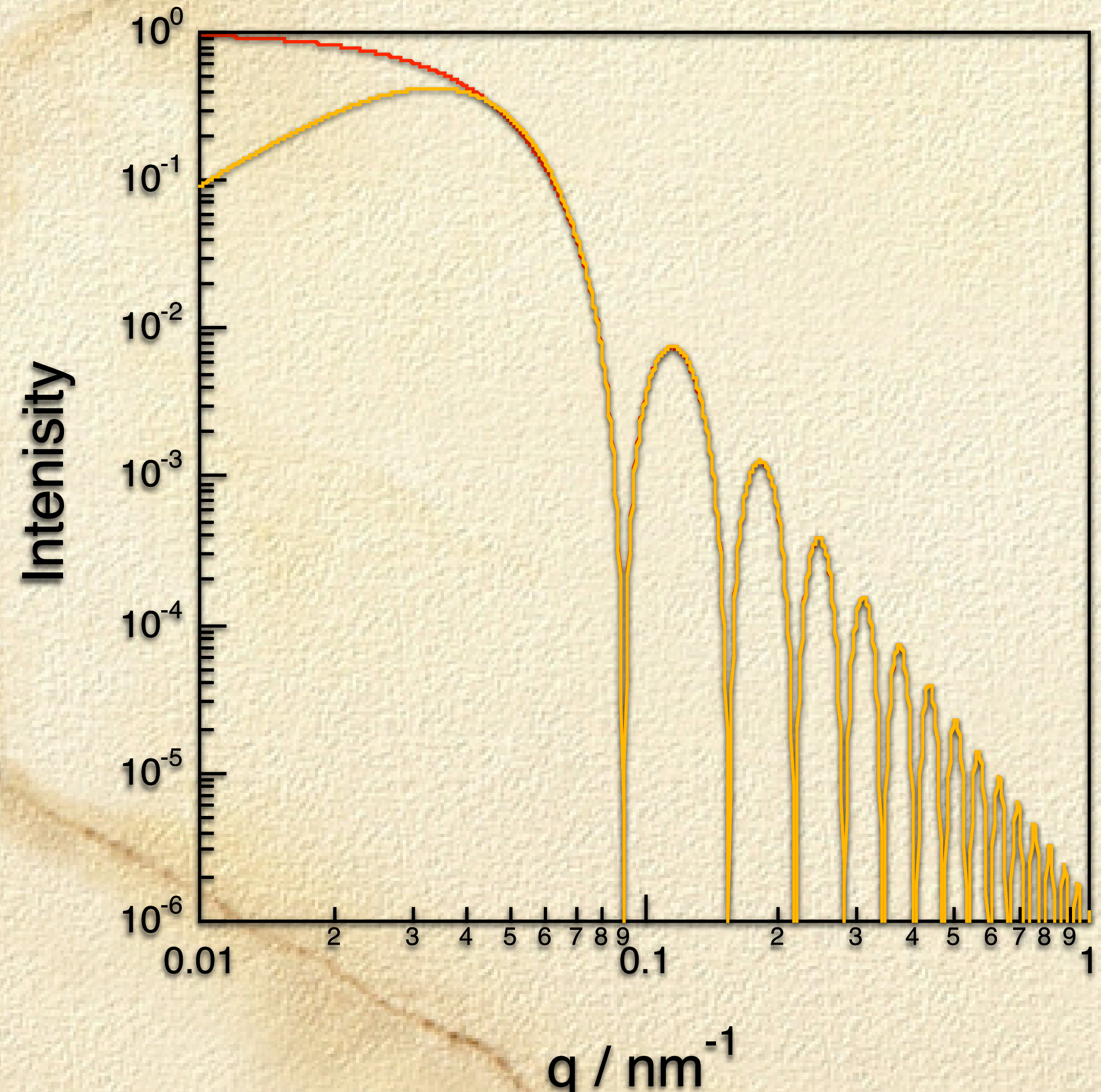


$$I(q) = V^2\left(\rho_{Si} - \rho_{MeOH}\right)^2 \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3}\right]^2$$

$$I(q) = \int N\left(R\right) I_{mono}(q)dR \Big/ \int N\left(R\right)dR$$

構造と散乱の実際

直径100nmの単分散シリカ粒子を
メタノール中に10%程度分散させる

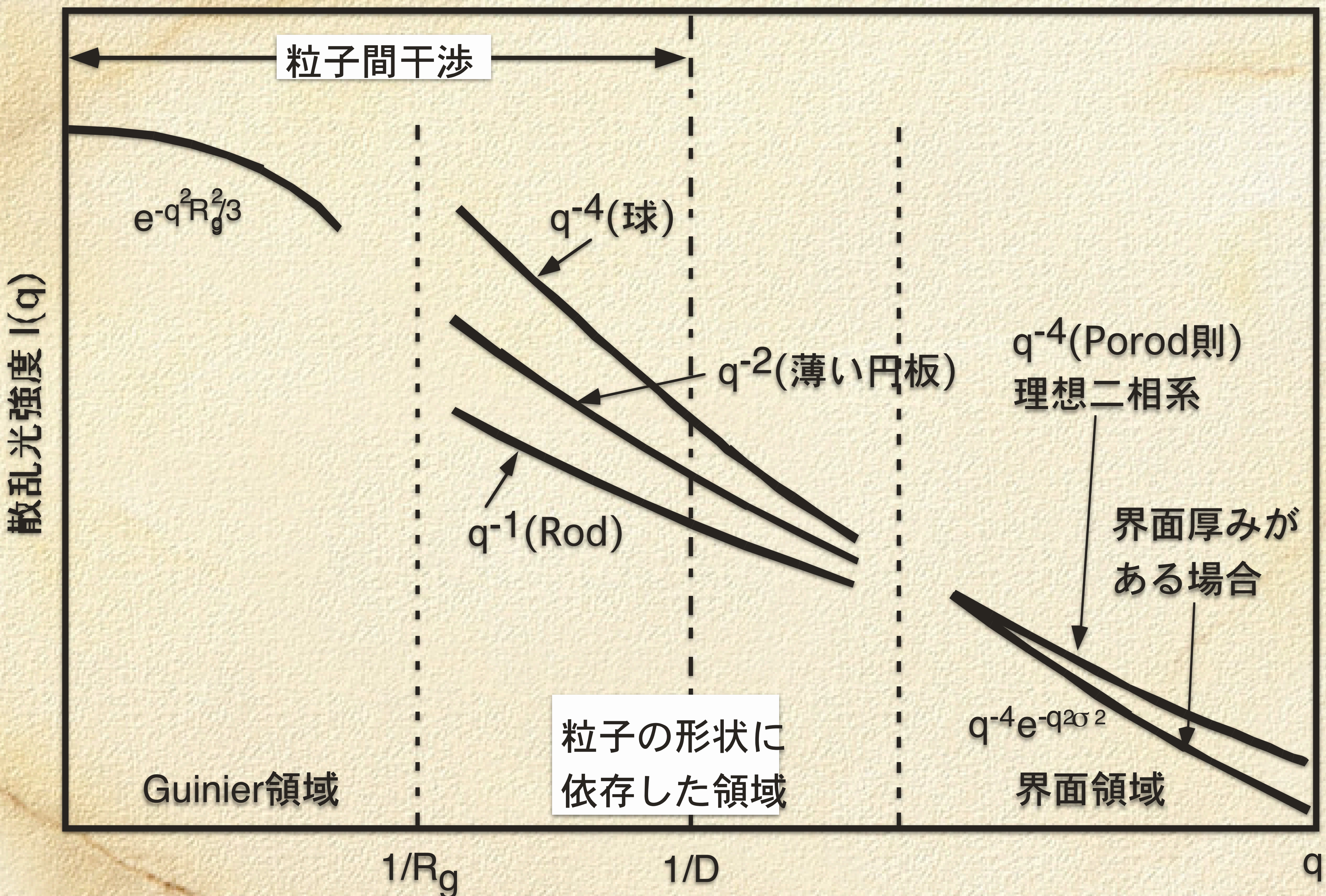


$$I(q) = V^2 \left(\rho_{Si} - \rho_{MeOH}\right)^2 \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3}\right]^2$$

$$I(q) = I_{mono}(q)\left[1 - \frac{8V}{v_1}\Phi\left(2qR\right)\right]$$

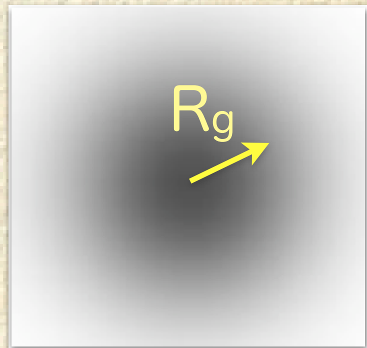
$$\Phi\left(x\right) = \frac{3[\sin(x) - (x)\cos(x)]}{(x)^3}$$

散乱からわかる情報



粒子間干渉
$e^{-q^2R_g^2/3}$
q^{-4}(球)
q^{-2}(薄い円板)
q^{-1}(Rod)
q^{-4}(Porod則)
理想二相系
界面厚みがある場合
$q^{-4}e^{-q^2\sigma^2}$
散乱光強度 I(q)
Guinier領域
粒子の形状に依存した領域
界面領域
$1/R_g$
1/D
q

ギニエプロットによる慣性半径の見積り



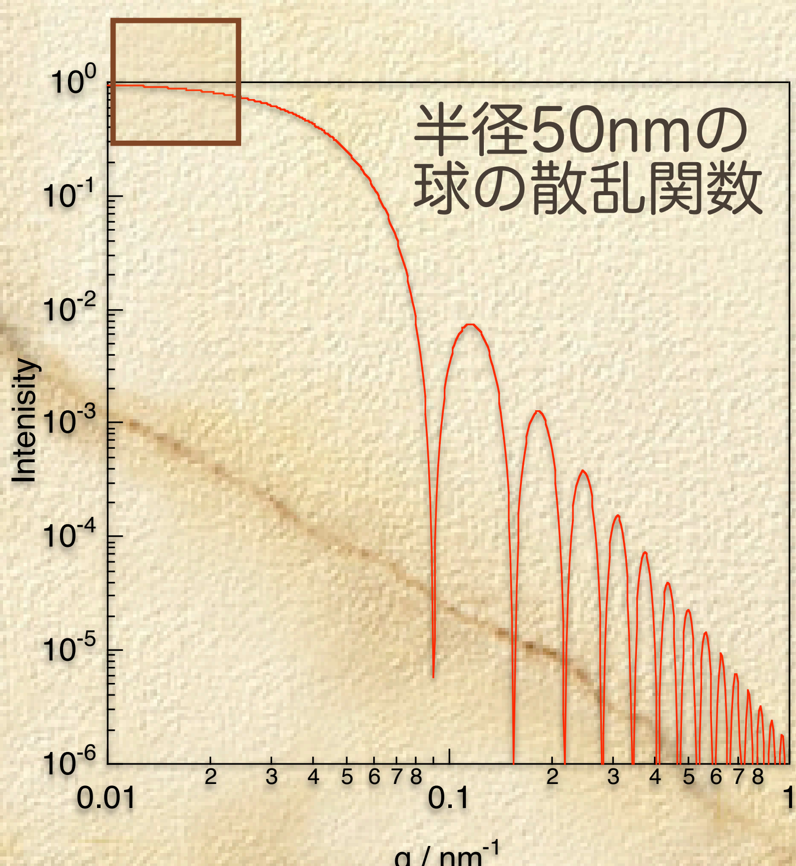
$$I(q) = I_e V^2 \rho_0^2 \frac{9}{(qR)^6}\left[\sin(qR)-(qR)\cos(qR)\right]^2$$

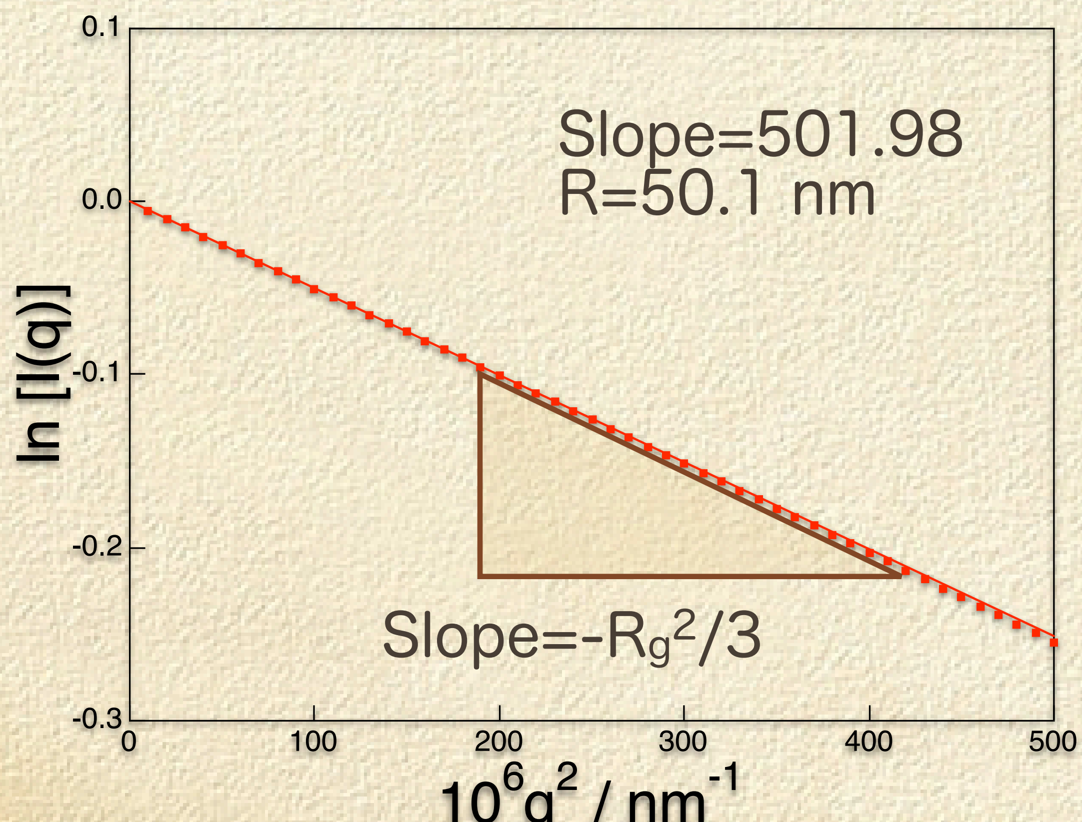
at $qR << 1$

$$= I_e V^2 \rho_0^2 \left\{\frac{3}{(qR)^3}\left[\left\{qR-\frac{1}{6}(qR)^3+\frac{1}{120}(qR)^5-\cdots\right\}-\left\{qR-\frac{1}{2}(qR)^3+\frac{1}{24}(qR)^5-\cdots\right\}\right]\right\}^2$$

$$= I_e V^2 \rho_0^2 \left\{\frac{3}{(qR)^3}\left[\left\{\frac{1}{2}-\frac{1}{6}\right\}(qR)^3+\left\{\frac{1}{120}-\frac{1}{24}\right\}(qR)^5+\cdots\right]\right\}^2$$

$$= I_e V^2 \rho_0^2 \left\{1-\frac{1}{10}(qR)^2+\cdots\right\}^2 = I_e V^2 \rho_0^2 \exp\left(-\frac{q^2R^2}{5}\right) = I_e V^2 \rho_0^2 \exp\left(-\frac{q^2R_g^2}{3}\right)$$

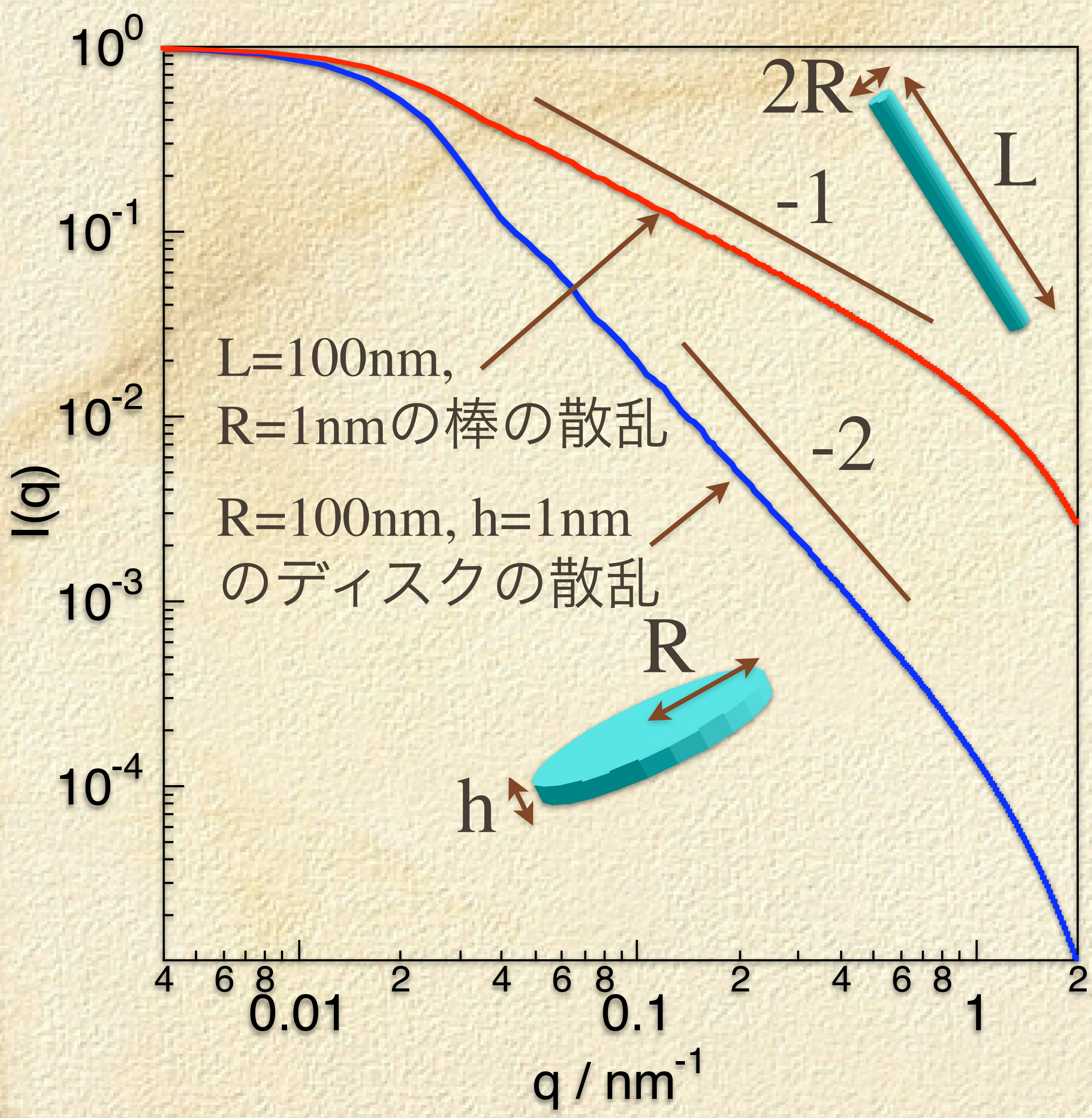




$$I(q) = I(0)\exp\left(-\frac{q^2R_g^2}{3}\right)$$

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{R_g^2}{3}q^2$$

中間領域…散乱体の形状に依存した散乱



棒の散乱

$L^{-1} << q << R^{-1}$において　$I(q) \sim q^{-1}$

円盤の散乱

$R^{-1} << q << h^{-1}$において　$I(q) \sim q^{-2}$

マスフラクタル

距離r中に含まれる質量M

$M \sim r^{d_M}$ d_M:マスフラクタル次元

d_M:マスフラクタル次元の散乱関数

$$I(q) \sim q^{-d_M}$$

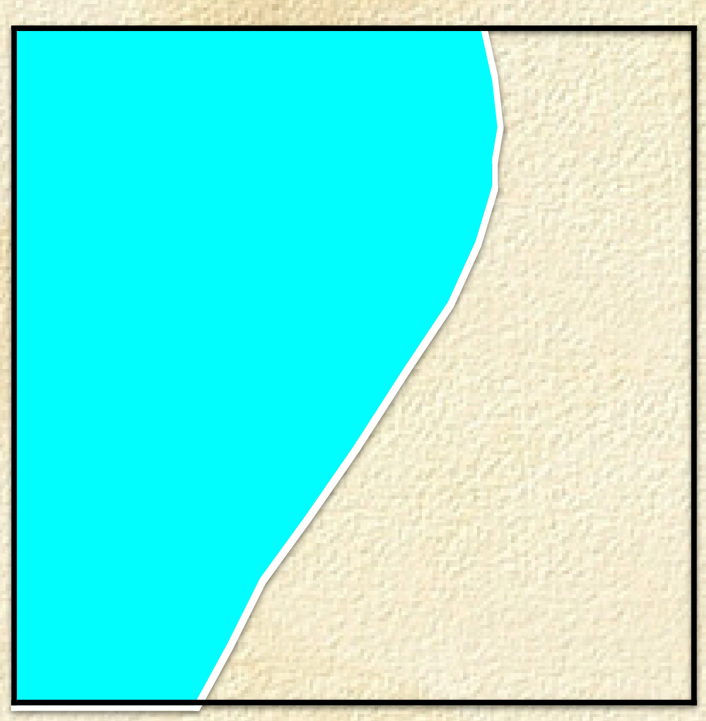
J. Martin et al., J.Appl.Cryst. 20, 61 (1987)

界面領域…Porod則

G.Porod Kolloid Z., 124, 83(1951); 125,51,109(1952)

$$I(q) \sim (S/V)q^{-4}$$

V:散乱体の体積
S:散乱体の表面積

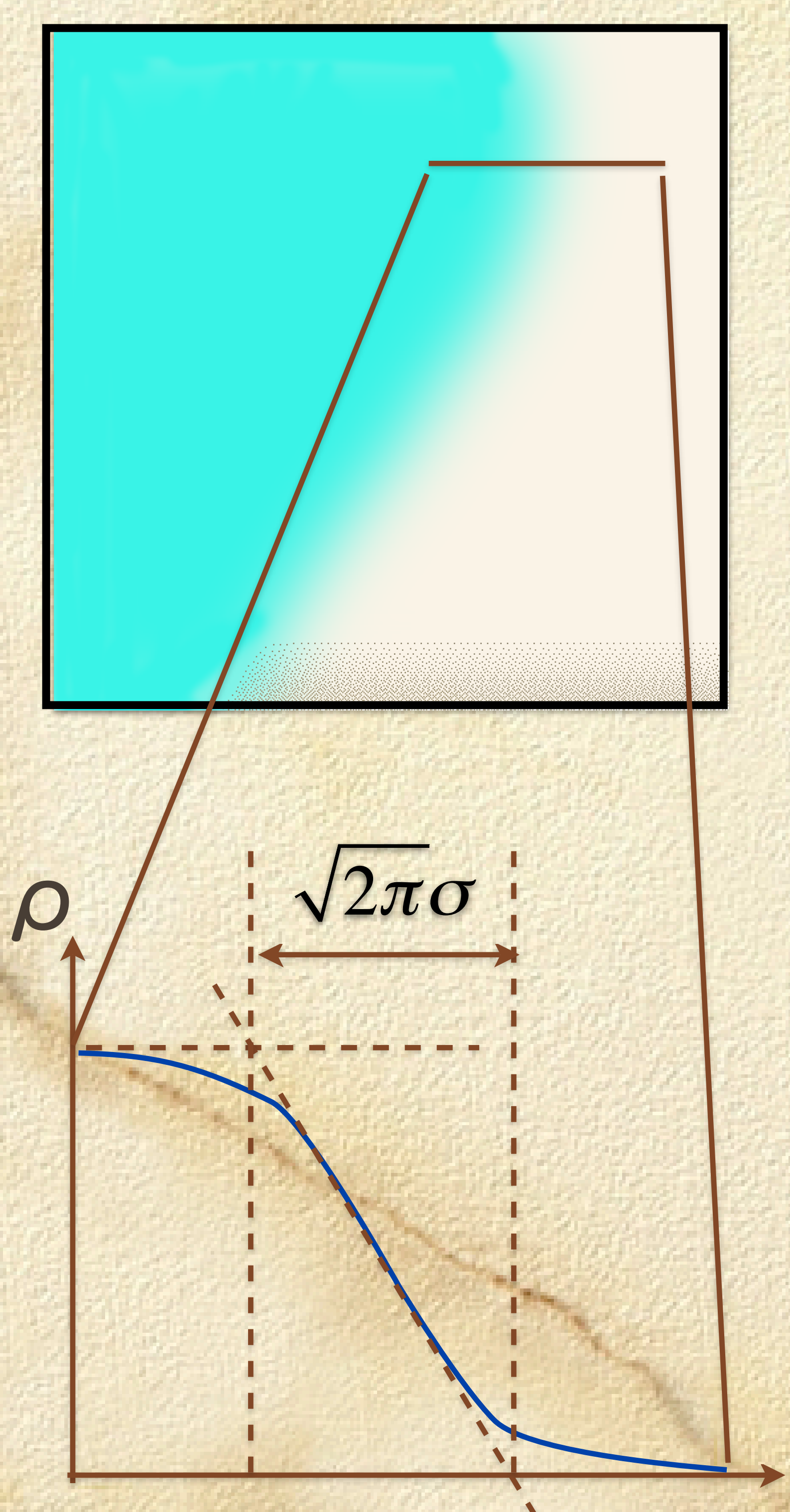


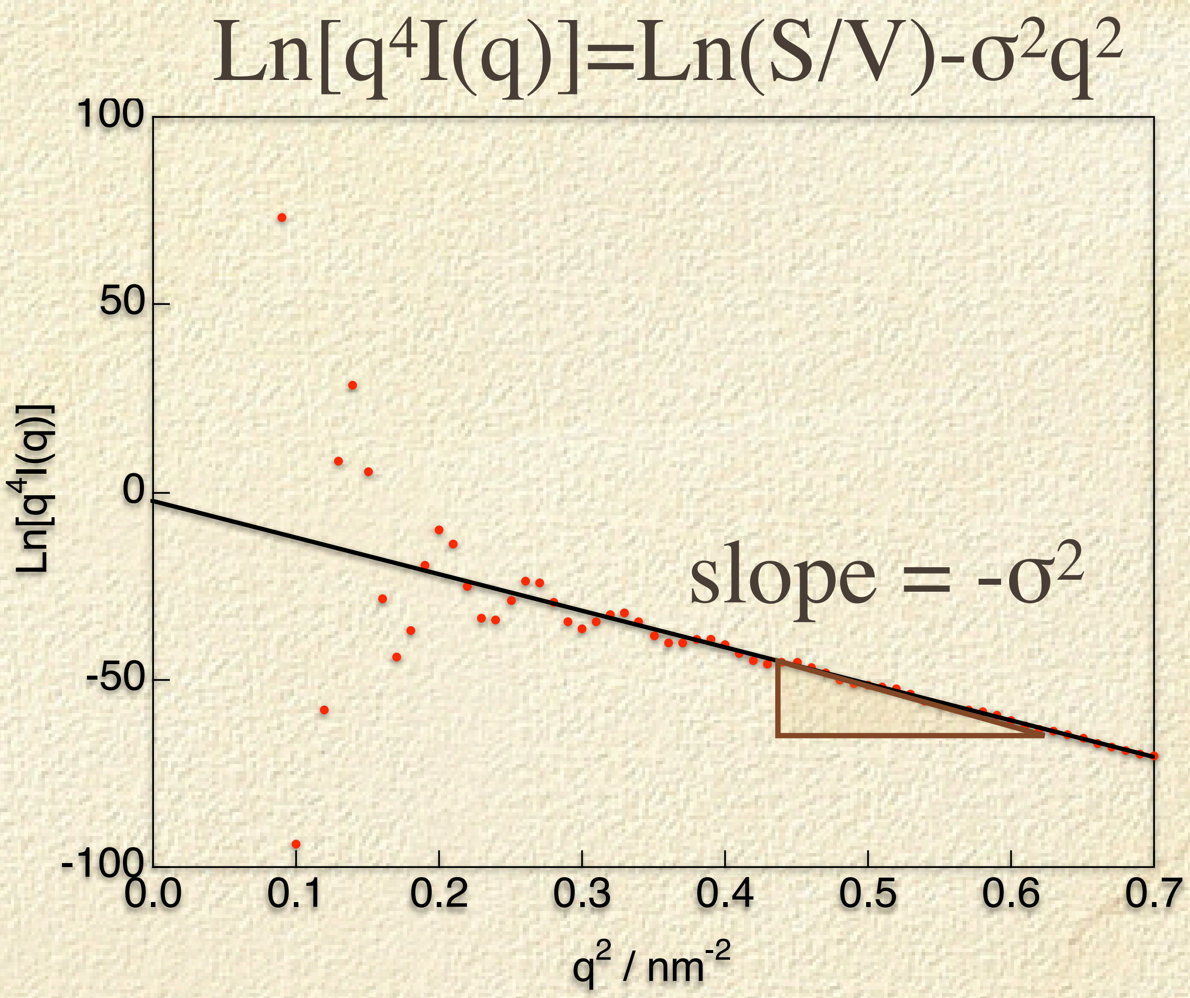
界面領域…Porod則

G.Porod Kolloid Z., 124, 83(1951); 125,51,109(1952)

$$I(q) \sim (S/V)q^{-4}\exp(-\sigma^2 q^2)$$

V:散乱体の体積
S:散乱体の表面積



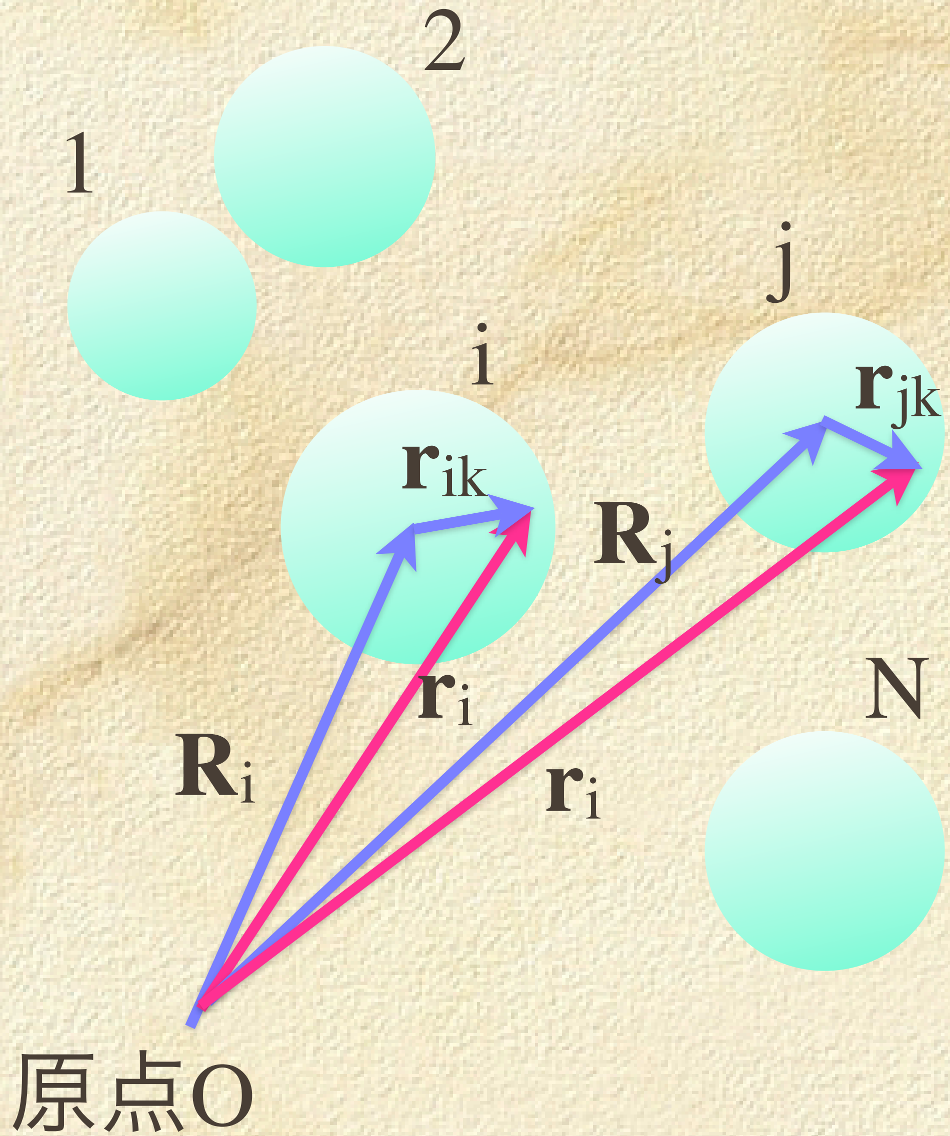


ds:サーフェスフラクタル次元の散乱関数

$$I(q) \sim q^{-(6-ds)}$$

J. Martin et al., J.Appl.Cryst. 20, 61 (1987)

粒子間干渉効果



構造振幅 $F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{qr}) d\mathbf{r}$

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{qr}) d\mathbf{r}$$
$$= F_1 + F_2 + \cdots F_N$$

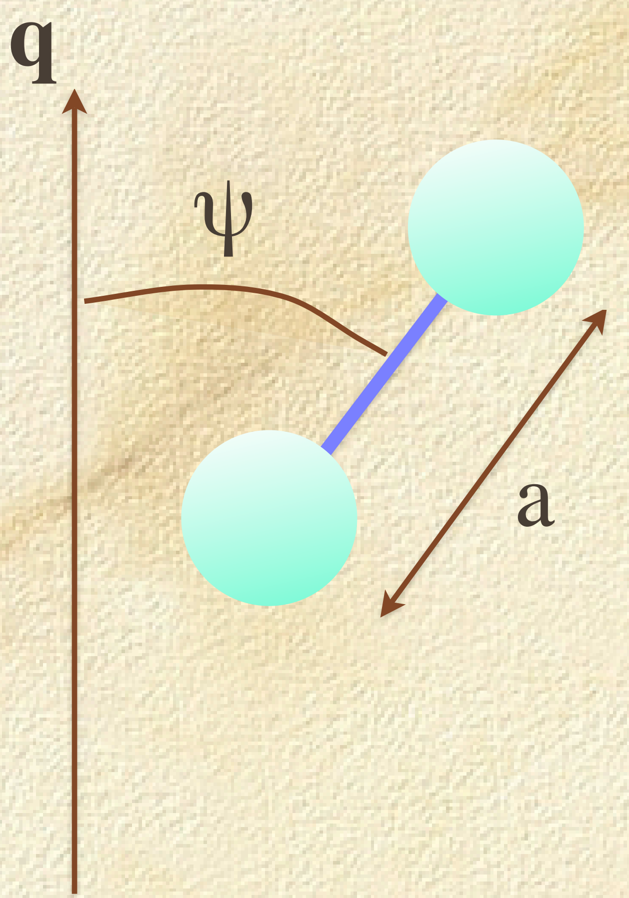
$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_{ik}$ を代入して

$$F_i = \int \rho(\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_{ik}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ik}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i) d\mathbf{r}$$
$$= \int \rho(\mathbf{r}_{ik}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ik}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i) d\mathbf{r}_{ik}$$
$$= f_i \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i)$$

f_i : i粒子の構造振幅

$$I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 = \sum_{i=1}^{N} f_i \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i) \times \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_j)$$
$$= \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} f_j f_i \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j))$$
$$= \sum_{i=1}^{N} |f_i|^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} f_j f_i \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij})$$

粒子間干渉効果…二分子分子　N2



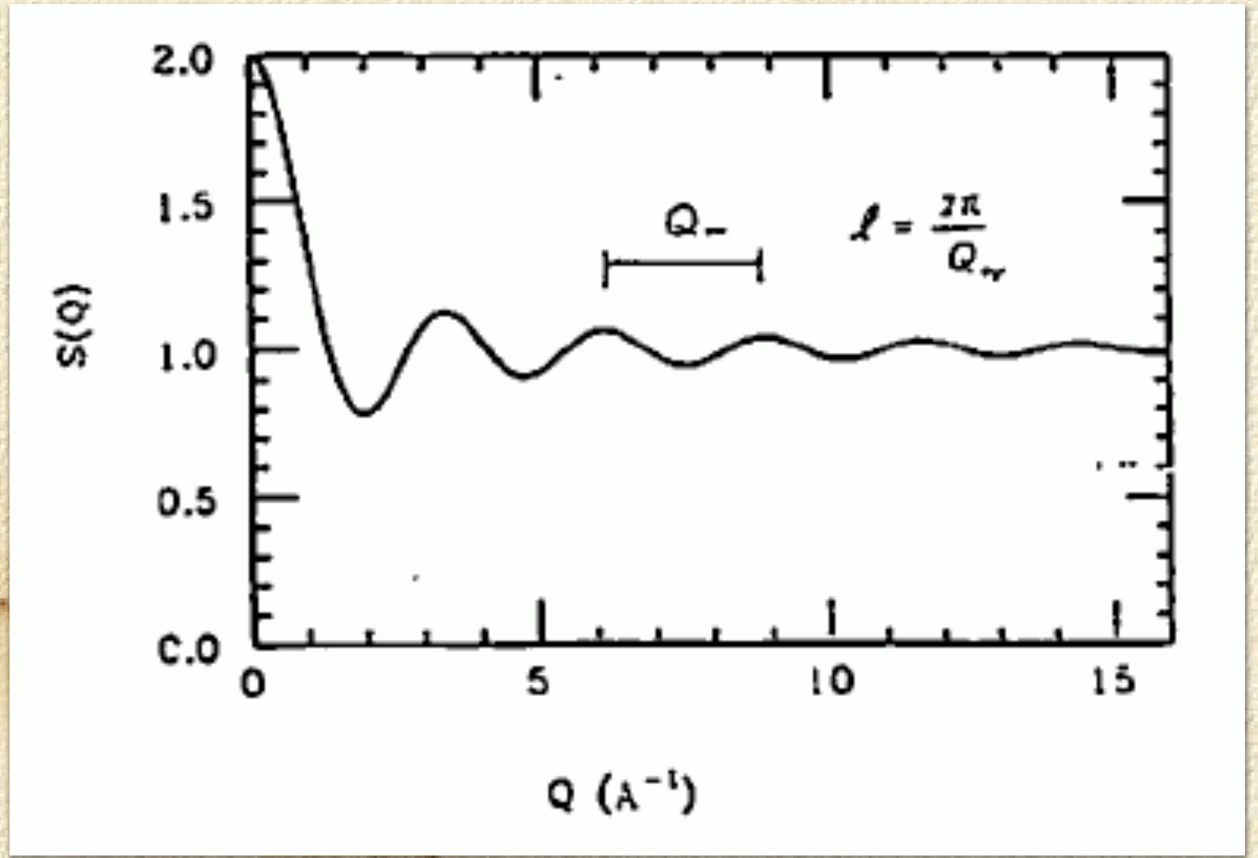
分子の配向はランダムである。

Nは球状対称原子とする。

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{N} |f_i|^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} f_j f_i \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij})$$

$$= \sum_{i=1}^{2} |f_N|^2 + \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} f_j f_i^* \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij}) = \sum_{i=1}^{2} |f_N|^2 + \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} f_j f_i^* \frac{\sin qR_{ij}}{qR_{ij}}$$

$$= 2|f_N|^2 \left[1 + \frac{\sin qa}{qa}\right]$$



粒子間干渉効果…Zernike-Prinsの理論

Zernike et al., Z.Phys. 41, 184 (1927)

粒子間距離がある分布関数に従う場合を考える

分布関数が距離のみに依存する

$$I(q) = N \cdot f(q)^2 \left\{ 1 - \rho_0 \int_0^\infty [1 - P(R)] \frac{\sin qR}{qR} 4\pi R^2 dR \right\}$$

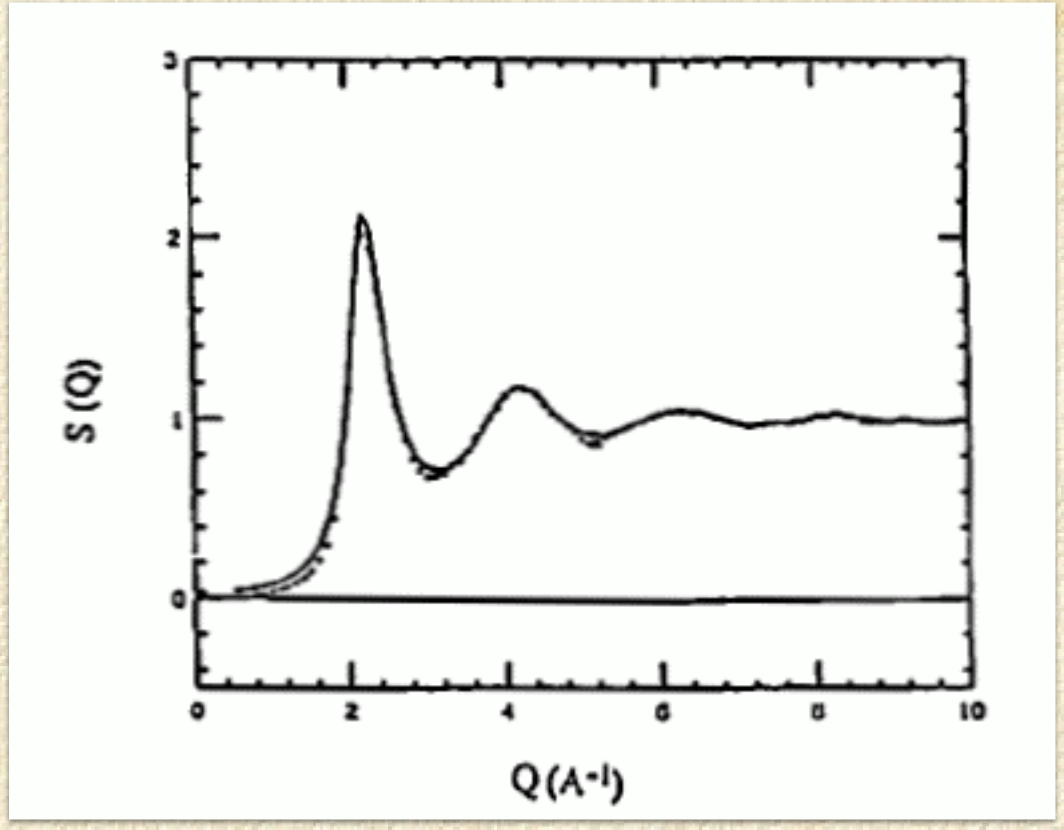
$P(R)$: 動径分布関数

ρ_0 : 粒子の平均密度

$f(q)$: 粒子の構造振幅

Debyeの剛体球モデル

$$P(R) = \begin{cases} 0 & (0 \le R \le a) \\ 1 & (a \le R) \end{cases}$$



液体タリウム（600℃）の構造因子

ParaCrystal理論によるミクロドメイン構造からの散乱関数

$$I(\mathbf{q}) \sim N\left[\left\langle |f|^2 \right\rangle - |\langle f \rangle|^2\right] + |\langle f \rangle|^2 \prod_{k=1}^{d} N_k \left[Z_k + \frac{I_{ck}}{N_k}\right]$$

Hashimoto et al., *Macromolecules*, **27** 3063 (1994)

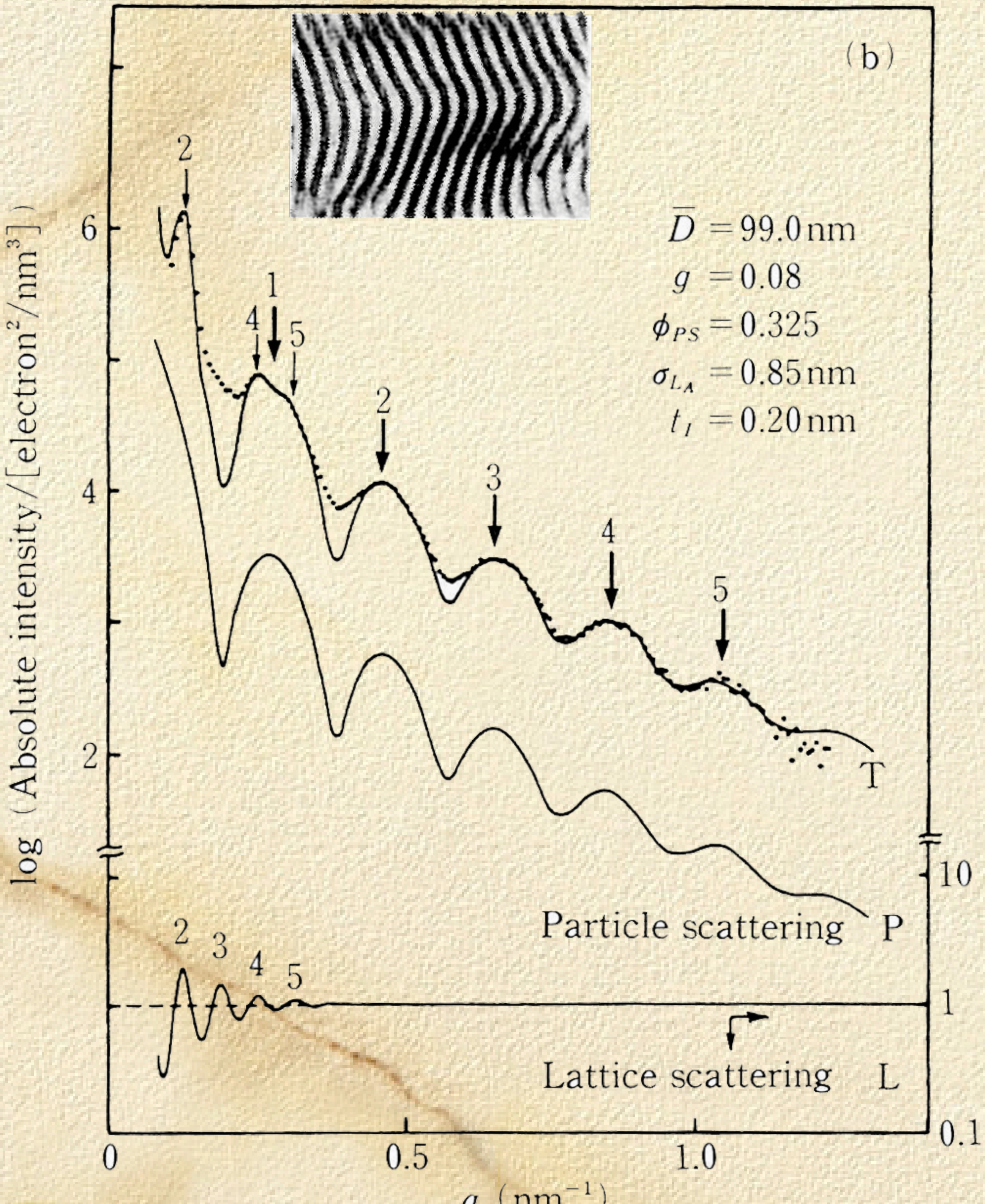
f: 粒子の構造振幅
N :粒子の総数
Z_k:パラクリスタルの格子因子
I_{ck}:0次の有限サイズのグレイン構造由来の散乱
N_k:k方向への粒子の数

ミクロドメイン構造の何がわかるの？

ex. ラメラ構造
平均の面間隔, 体積分率,
ラメラの厚さの分布の標準偏差
界面の特性厚さ

ParaCrystal理論による
ミクロドメイン構造のキャラクタリゼーション

Sakurai et al., *J.Appl.Cryst*, **24** 679 (1991)



ポリスチレンーエチレンプロピレンジブロック共重合体

Mn:1.3×10^5,
ポリスチレン分率:0.32

ラメラの長距離秩序が消失

ラメラの粒子構造は明確

相関関数

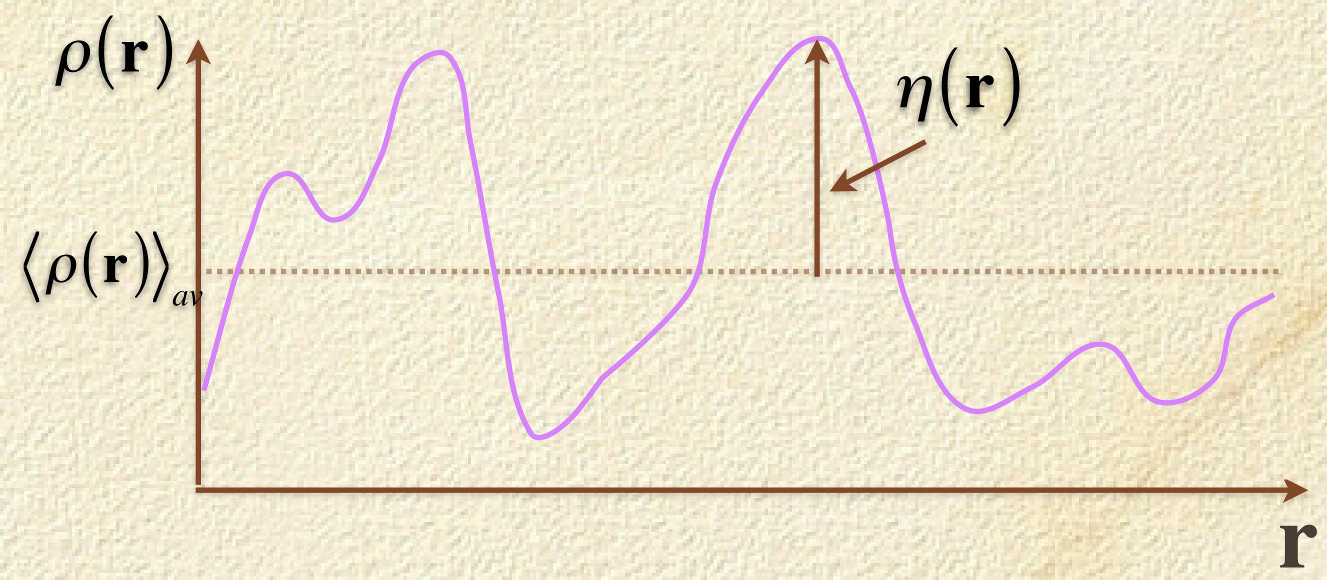
$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})\, d\mathbf{r}$$

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= I_e \int \rho(\mathbf{r}_k) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_k)\, d\mathbf{r}_k \int \rho(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)\, d\mathbf{r}_j \\ &= I_e V \langle \eta^2 \rangle_{av} \int \gamma(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \end{aligned}$$

相関関数γの定義：

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{\langle \eta(\mathbf{r}) \eta(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}}}{\left\langle \eta(\mathbf{r}_0)^2 \right\rangle_{av}}$$

$$\eta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_{av}$$



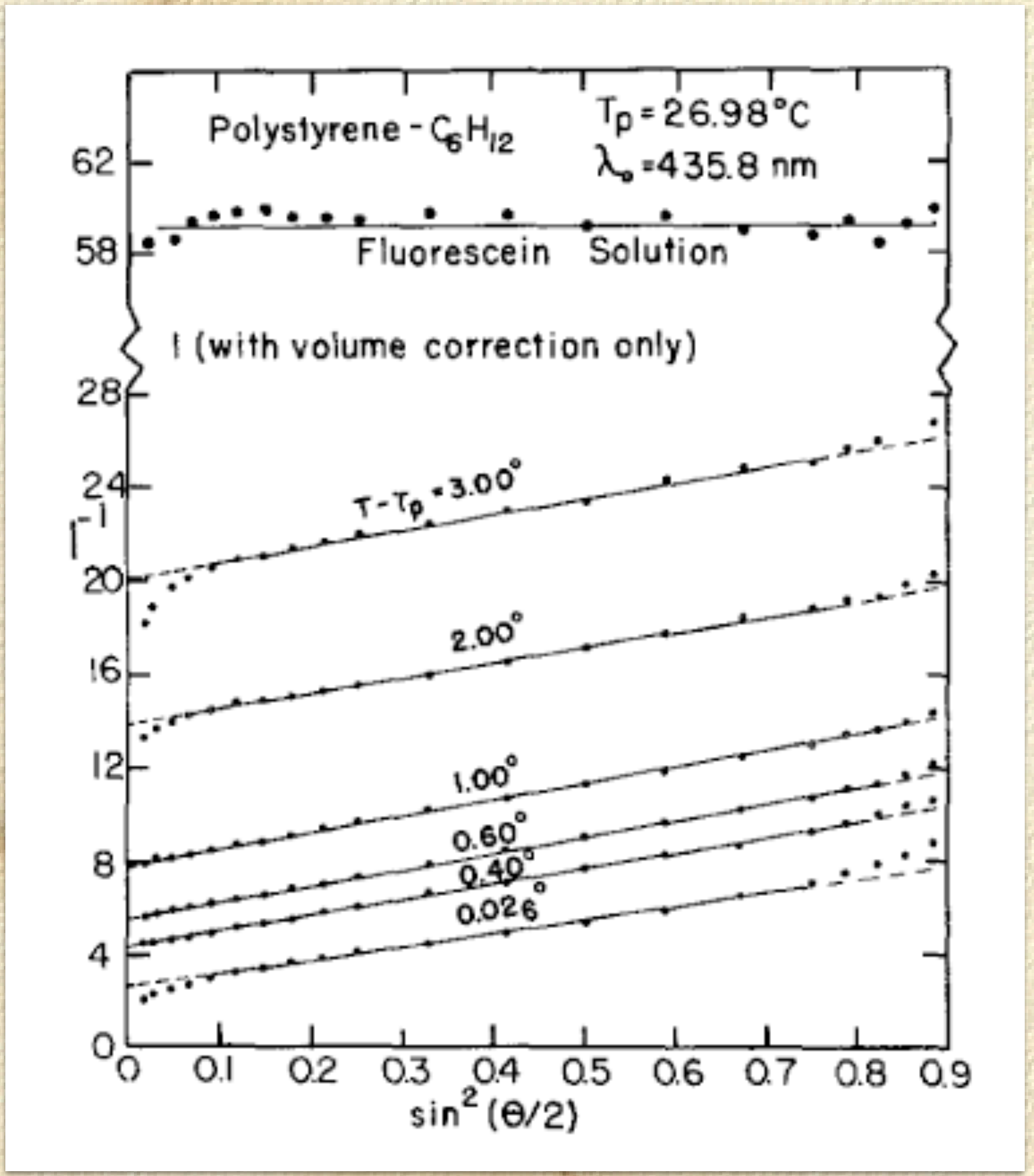
意味合い：ある距離r離れた所で密度揺らぎが相関している割合

散乱関数は相関関数をフーリエ変換したもの

熱的な揺らぎの散乱…Ornstein-Zernike Plot

Ornstein and F. Zernike, Proc. Akad. Sci. (Amsterdom), 17, 793

ポリスチレン／シクロヘキサンの臨界点近傍の散乱に対するOZ プロット



Kuwahara et al. J.Chem.Phys.55, 1140(1971)

相関関数… $\gamma(r) = \dfrac{\exp(-r/\xi)}{r}$

散乱関数… $I(q) = \dfrac{I(0)}{1+q^2\xi^2}$

$I(0)$~等温圧縮率

ξ　熱的な揺らぎの相関長

$I(0)^{-1}$をq^2に対してプロット

$\xi=(\text{傾き}/\text{切片})^{1/2}$

適用例

$I(q) \sim d^2F/d\Phi^2$

・二成分液体の臨界現象

・ゲルのネットワークの散乱

ランダムな二相構造の散乱…Debye-Beuche Plot

P.Debye et al., J.Appl.Phys., 20, 518(1949); 28, 679(1957)
G.Porod, Kolloid-Z., 124, 83(1951); 125, 51(1952); 125,108(1952)
H.Bale et al., Phys.Rev.Lett., 53, 596 (1984)

Porod則

相関関数… $\gamma(r) = 1 - \dfrac{S_{SP}}{4\phi(1-\phi)} r + O(r^2)$

散乱関数… $I(q) = \langle \eta^2 \rangle_{av} 2\pi S_{SP} q^{-4}$

Debye-Beuche Plot

$$\gamma(r) = 1 - \frac{S_{SP}}{4\phi(1-\phi)} r \approx \exp\left(-\frac{S_{SP}}{4\phi(1-\phi)} r\right)$$

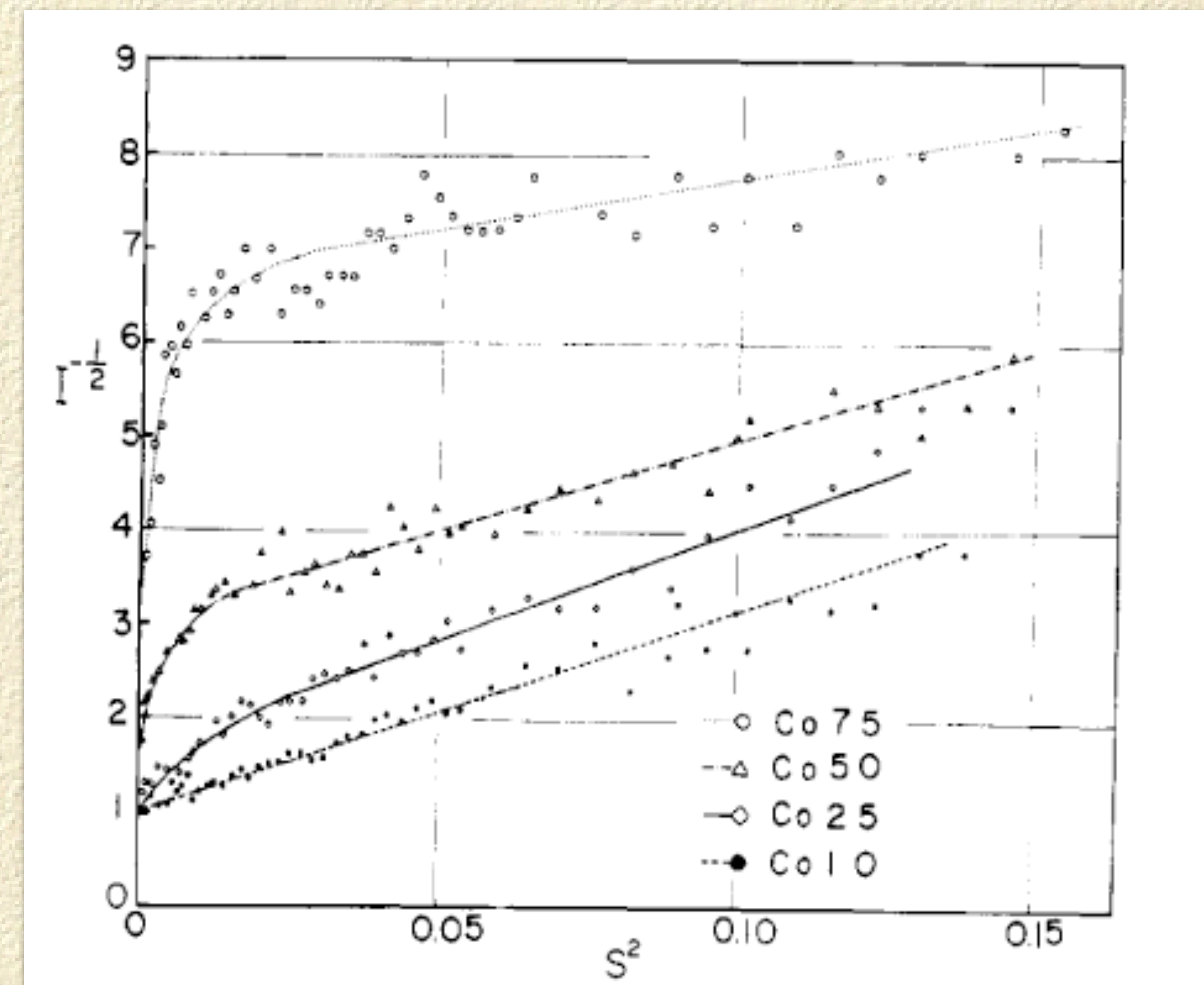
$$= \exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad \frac{1}{a} = \frac{S_{SP}}{4\phi(1-\phi)}$$

$$I(q) = \frac{I(0)}{\left(1 + q^2 a^2\right)^2}$$

$I(0)^{-1/2}$をq^2に対してプロット

a=(傾き/切片)$^{1/2}$

PS/PI/PS-PIの相分離構造からの光散乱



M.Moriatni et al., Macromolecules, 3, 433(1970)

ランダムな二相構造の散乱…Debye-Beuche Plot

P.Debye et al., J.Appl.Phys., 20, 518(1949); 28, 679(1957)
G.Porod, Kolloid-Z., 124, 83(1951); 125, 51(1952); 125,108(1952)
H.Bale et al., Phys.Rev.Lett., 53, 596 (1984)

Porod則

相関関数… $\gamma(r) = 1 - \frac{S_{SP}}{4\phi(1-\phi)} r + O(r^2)$

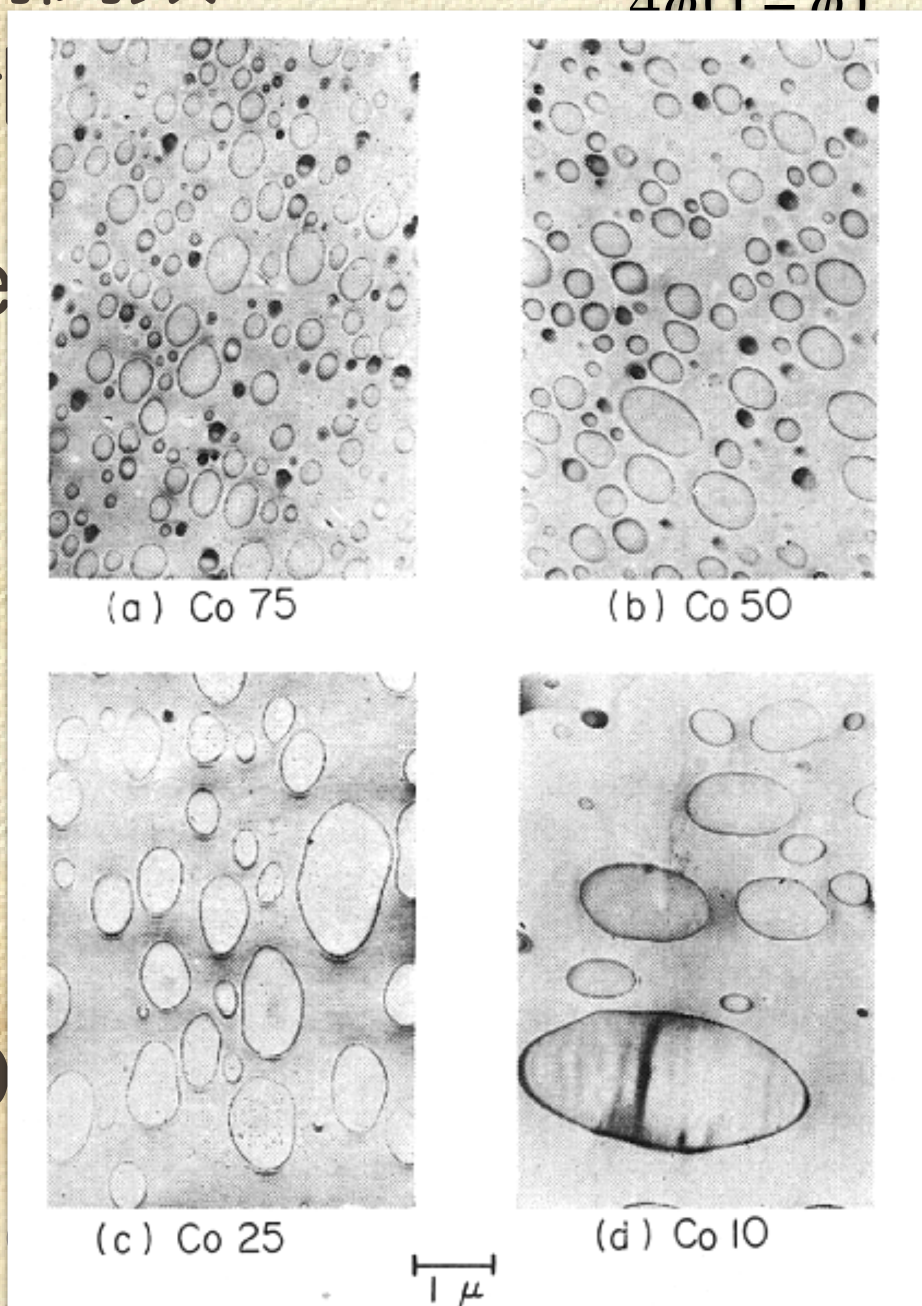
散乱 … 4

Debye

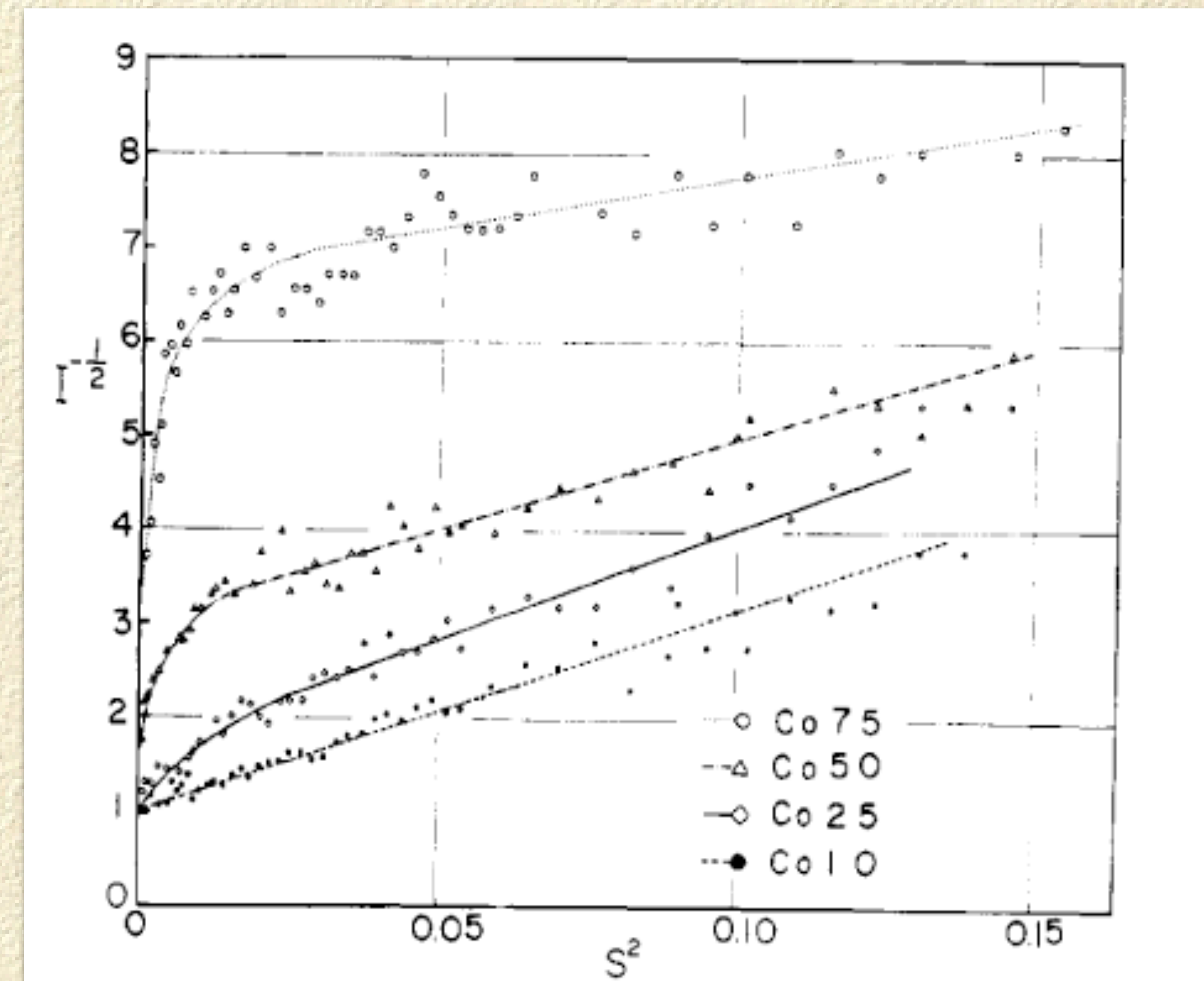
$\gamma(r)$

$I(0$ … ト

$a=$



PS/PI/PS-PIの相分離構造からの光散乱



M.Moriatni et al., Macromolecules, 3, 433(1970)