

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

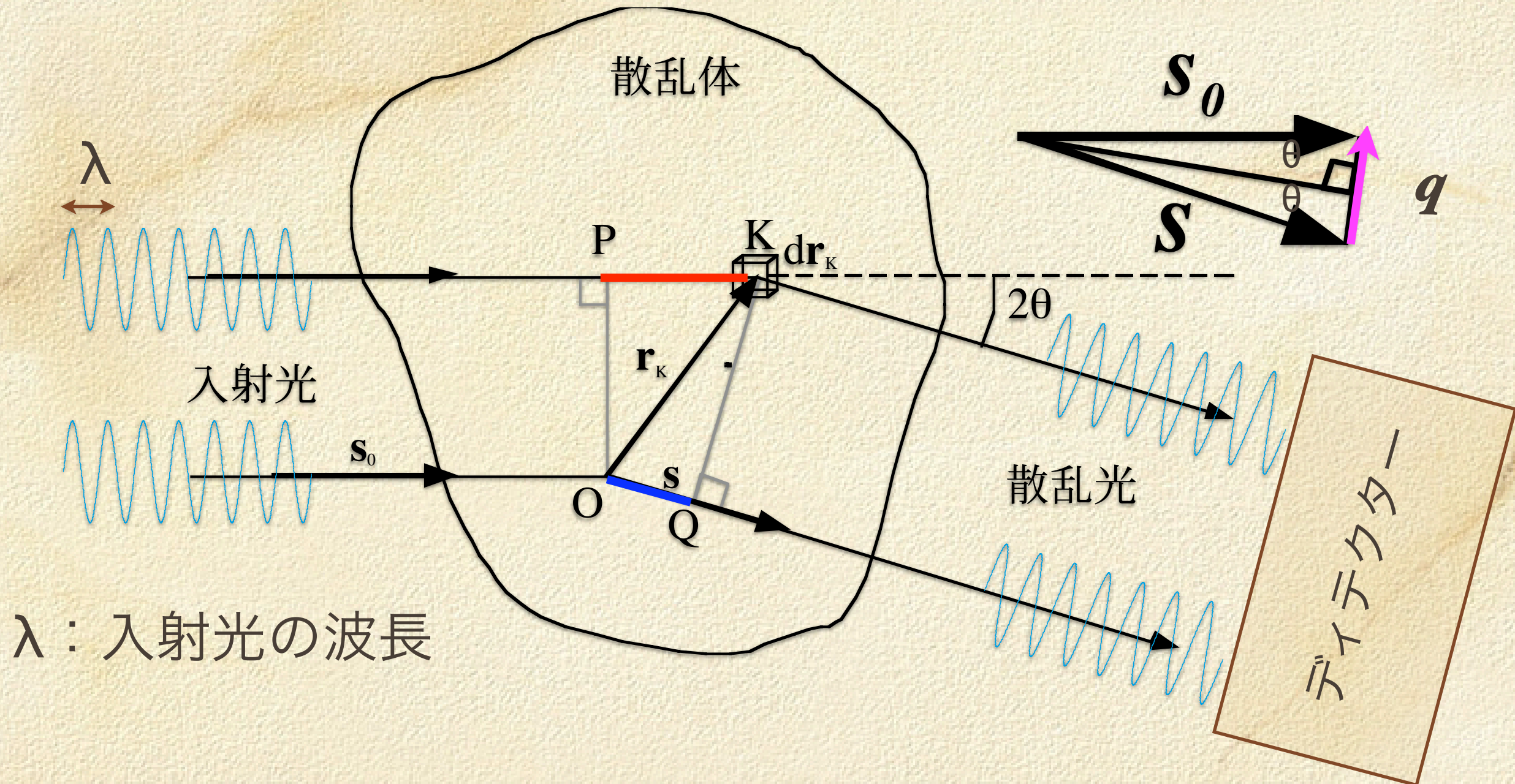
- 小角X線散乱の応用 ・ ・ 何ができるか？

- 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

$$\Delta\phi = (2\pi/\lambda)(PK - OQ) = (2\pi/\lambda)[(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{s}_0) - (\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{s})] = \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{q}$$

$$|\mathbf{q}| = (2\pi/\lambda)|(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s})| = (2\pi/\lambda)2\sin\theta = (4\pi/\lambda)\sin\theta$$

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

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

フーリエ変換の定義

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

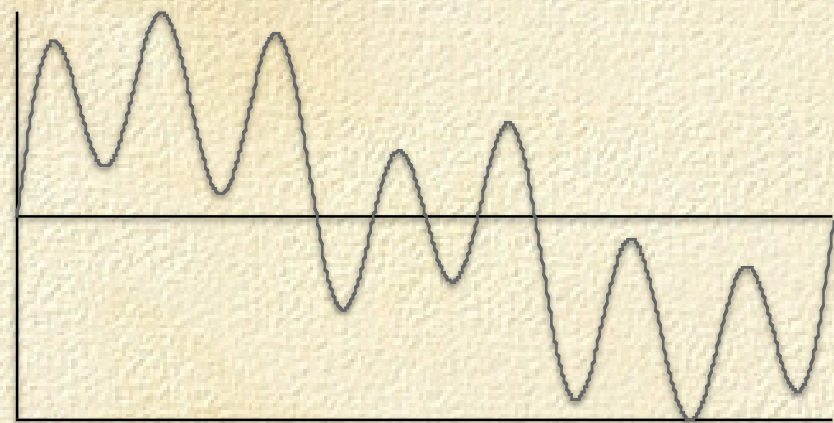
Λ : 測定している構造の大きさ

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= I_e |F(\mathbf{q})|^2 \\ &= I_e \int_V \rho(\mathbf{r}_k) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k} d\mathbf{r}_k \int_V \rho(\mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} d\mathbf{r}_j \end{aligned}$$

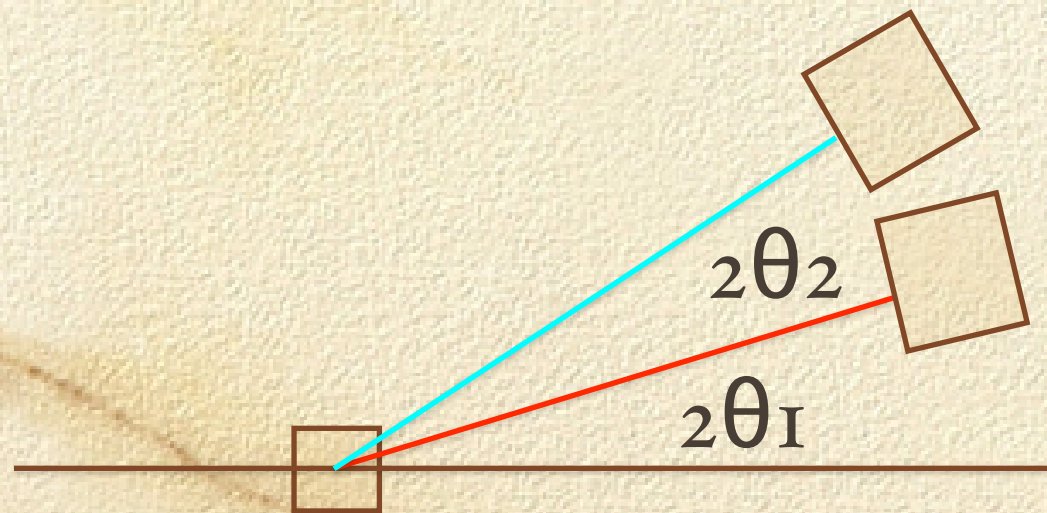
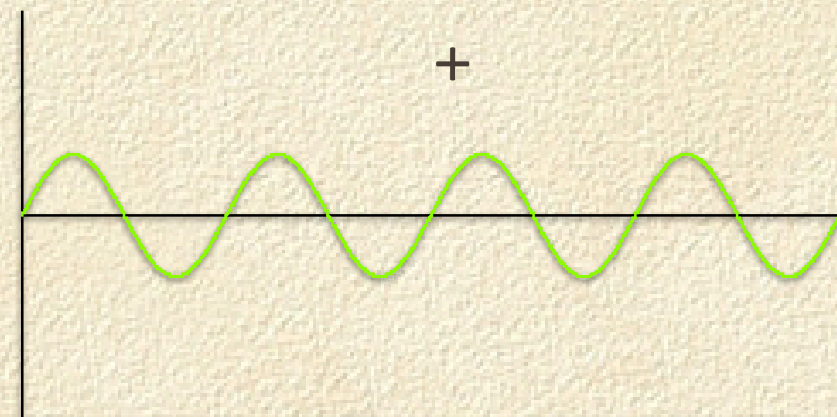
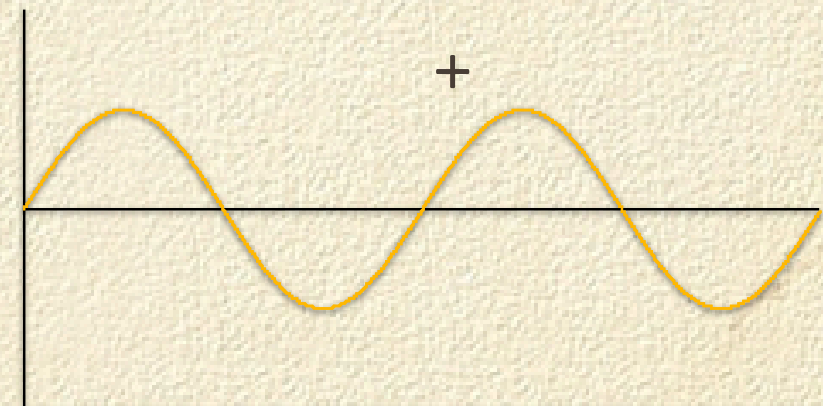
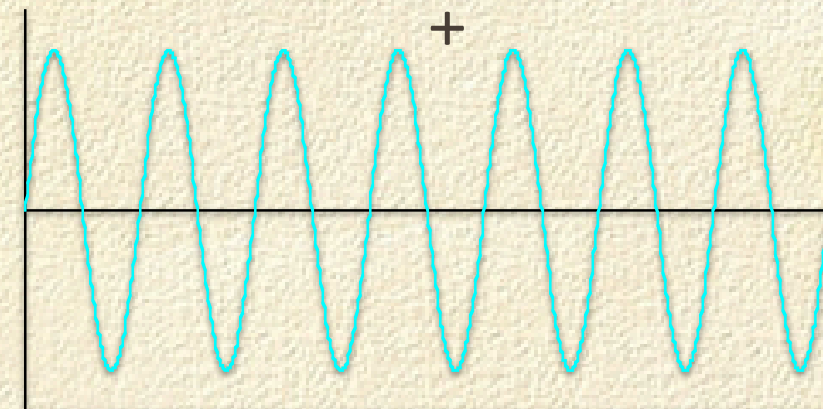
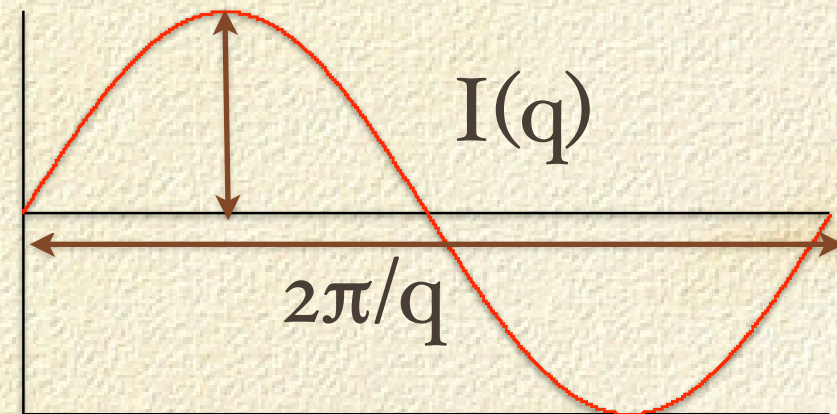
散乱測定は構造のフーリエ変換

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



r



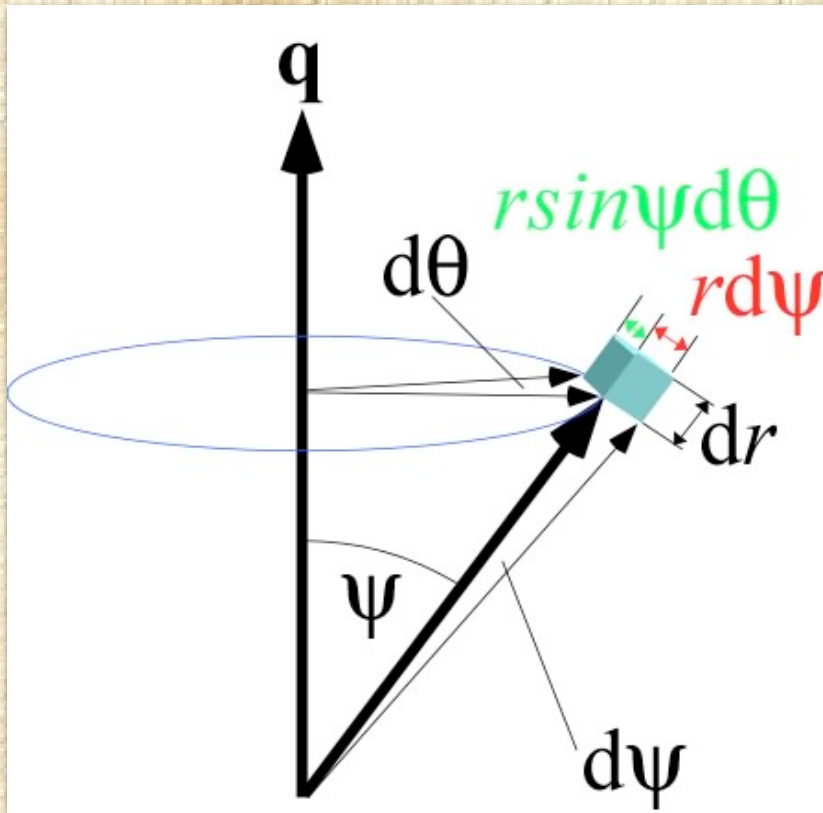
$$q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$$



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 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$



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

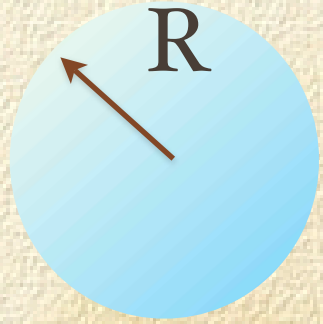
$$d\mathbf{r} = r^2 \sin \psi d\psi d\theta dr$$

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}) &= \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\psi=0}^{\pi} \rho(r) \exp(-iqr \cos \psi) r^2 \sin \psi d\psi dr d\theta \\ &= 2\pi \int_{r=0}^{\infty} \int_{\psi=0}^{\pi} \rho(r) \exp(-iqr \cos \psi) r^2 \sin \psi d\psi dr \\ &\quad \left(\int_{\theta=0}^{2\pi} d\theta = 2\pi \right) \end{aligned}$$

$\cos \psi = t$ 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

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

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

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

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

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

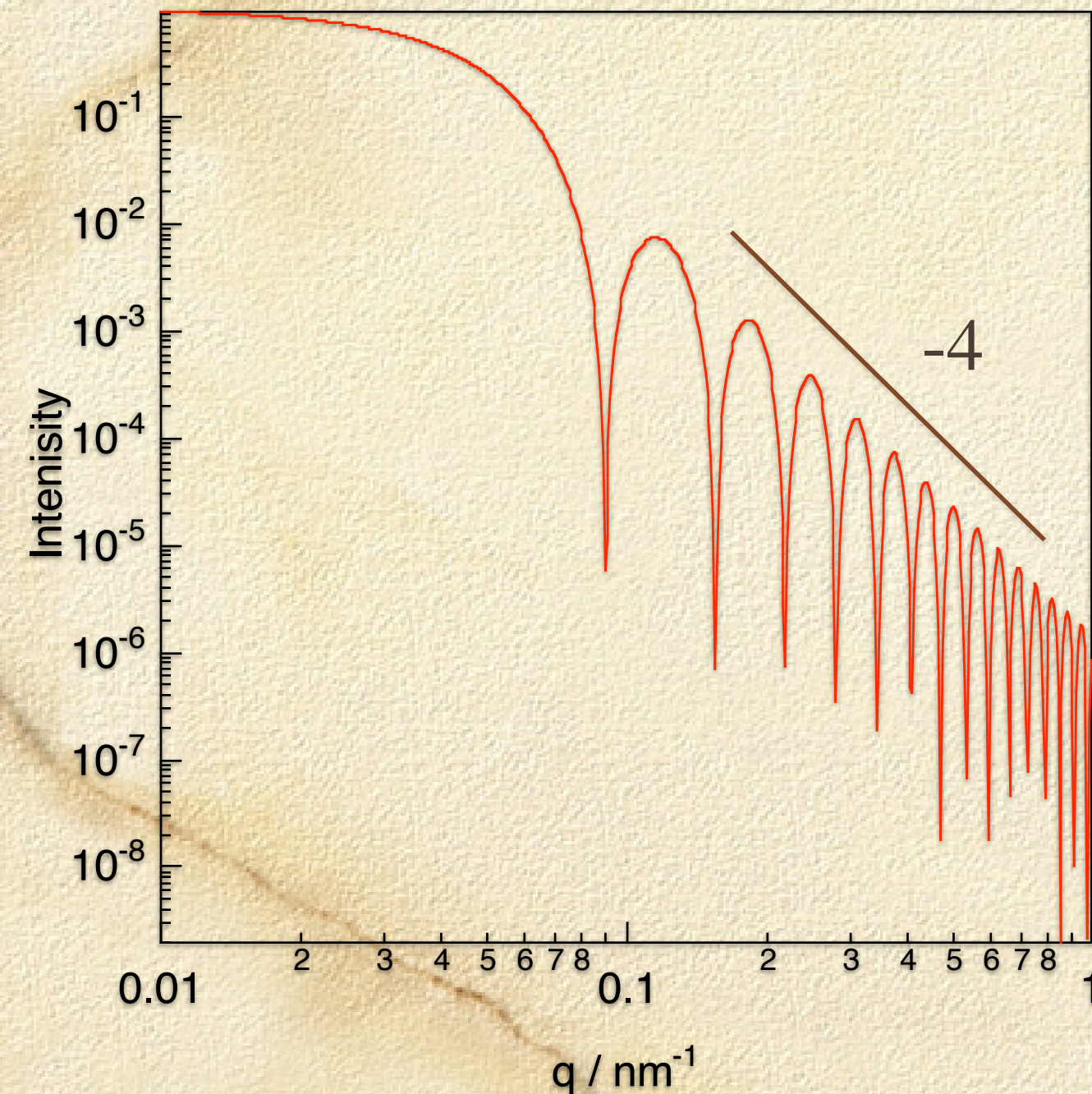
$$I(q) = I_e |F(q)|^2$$

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

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

球の散乱関数

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



1) 粒子内干渉によるピークが現れる

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

半径Rのシリンダー

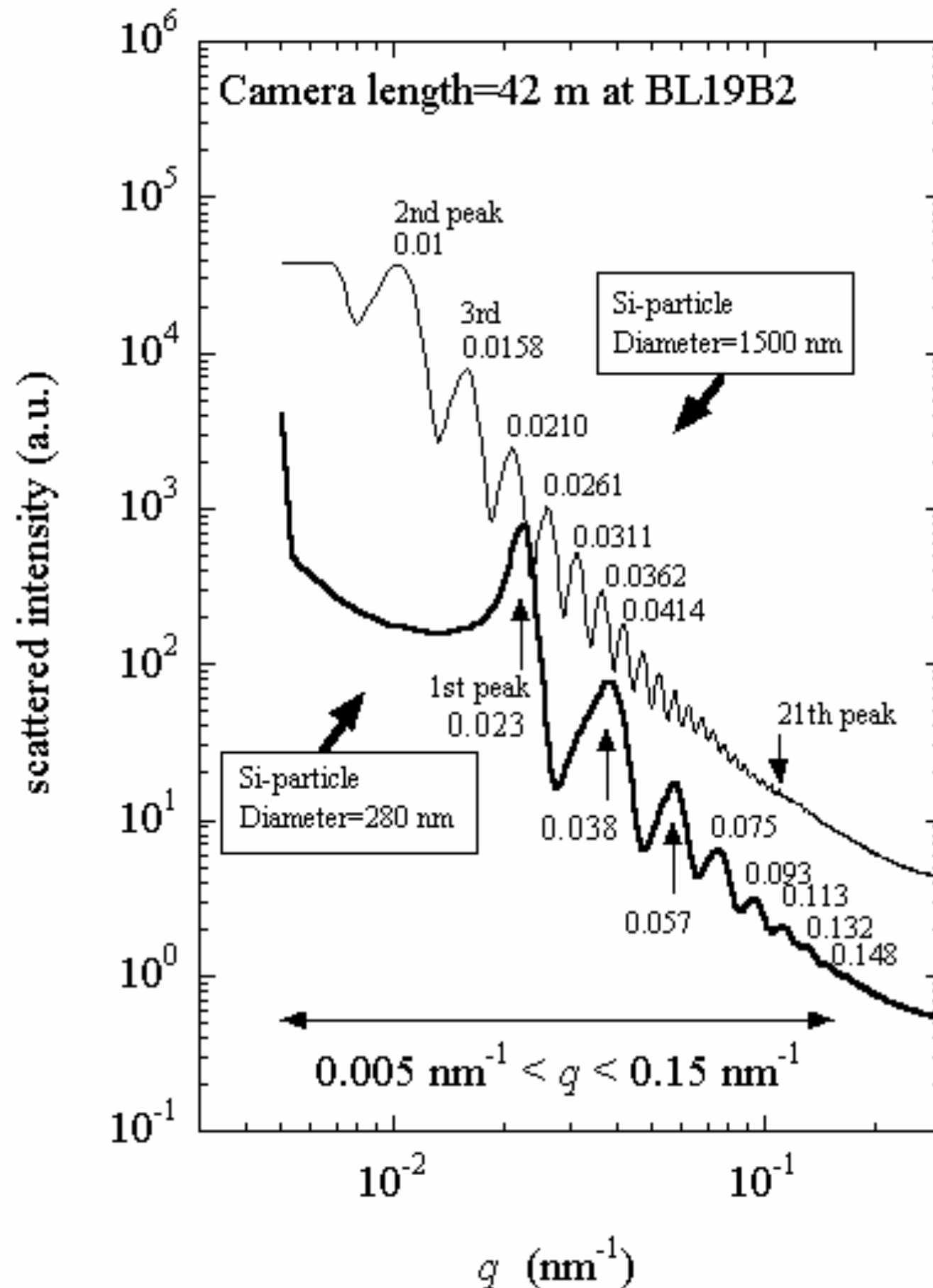
$$q_{m,i}R = 4.98, 8.364, 11.46, \dots \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

厚みDのラメラ

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

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



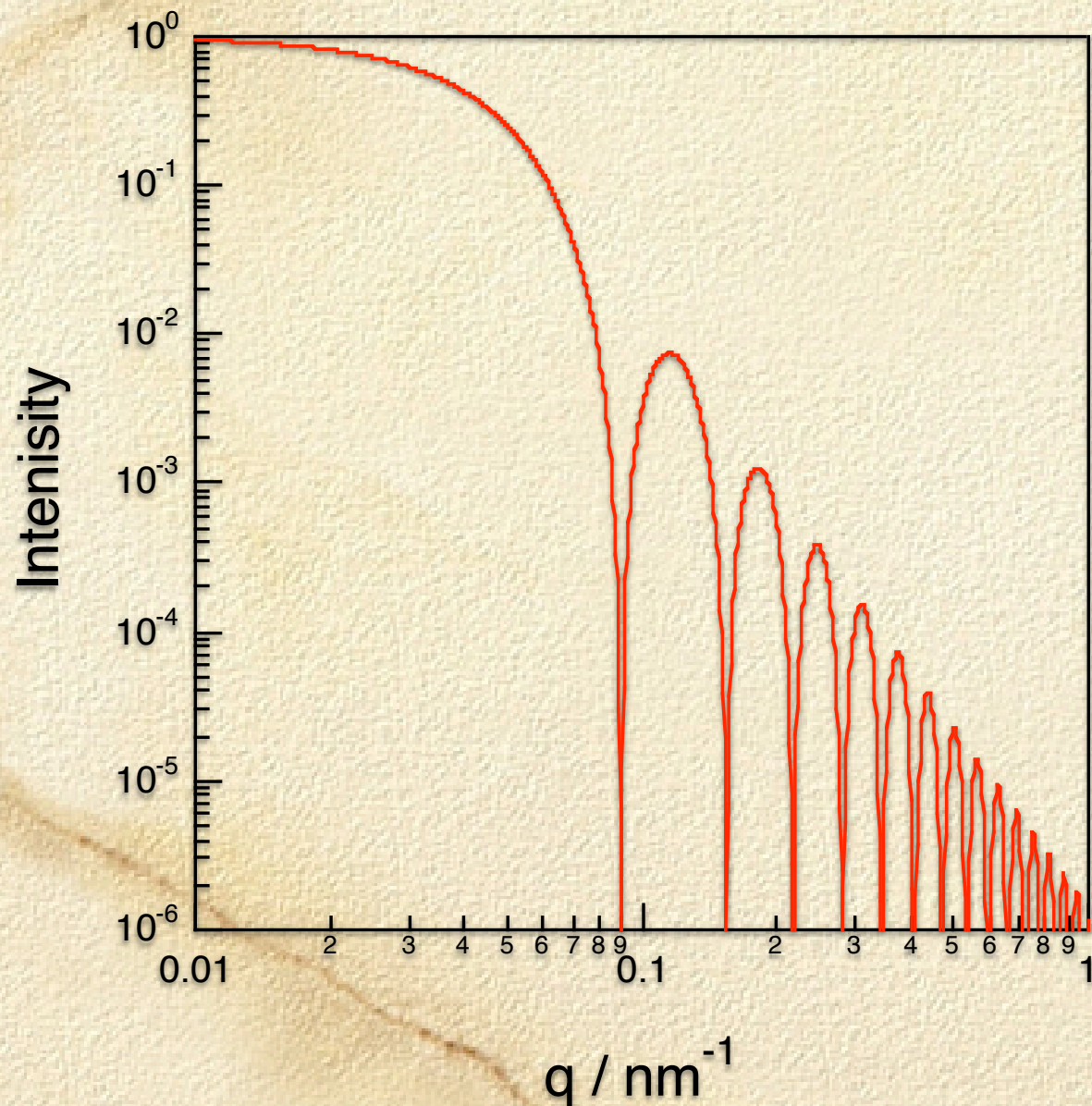
シリカ粒子の粉末の散乱
直径1500nm, 280 nm

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

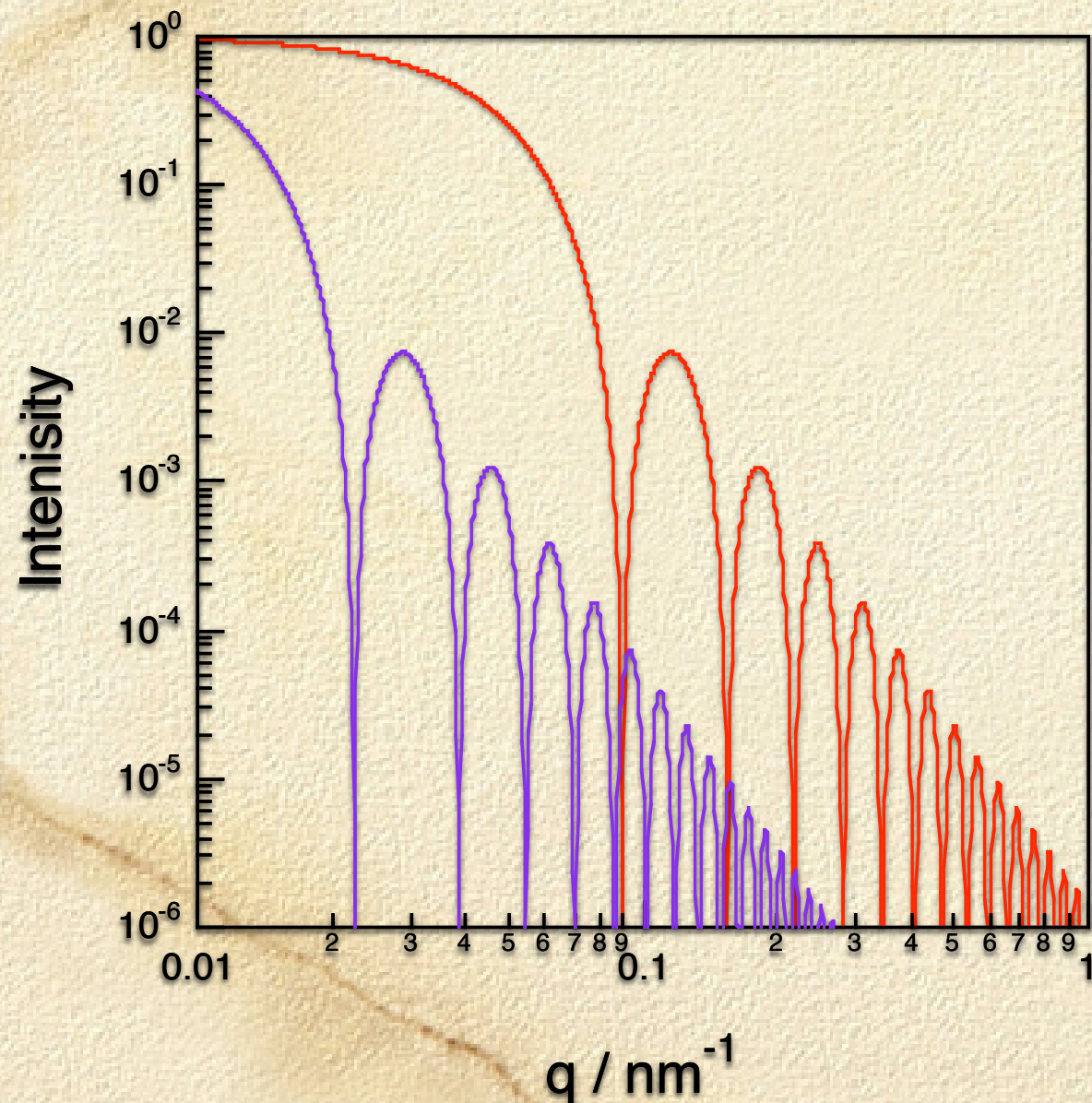
直径100nmの単分散シリカ粒子を
メタノール中に1.0 wt%程度分散させる



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

構造と散乱の実際

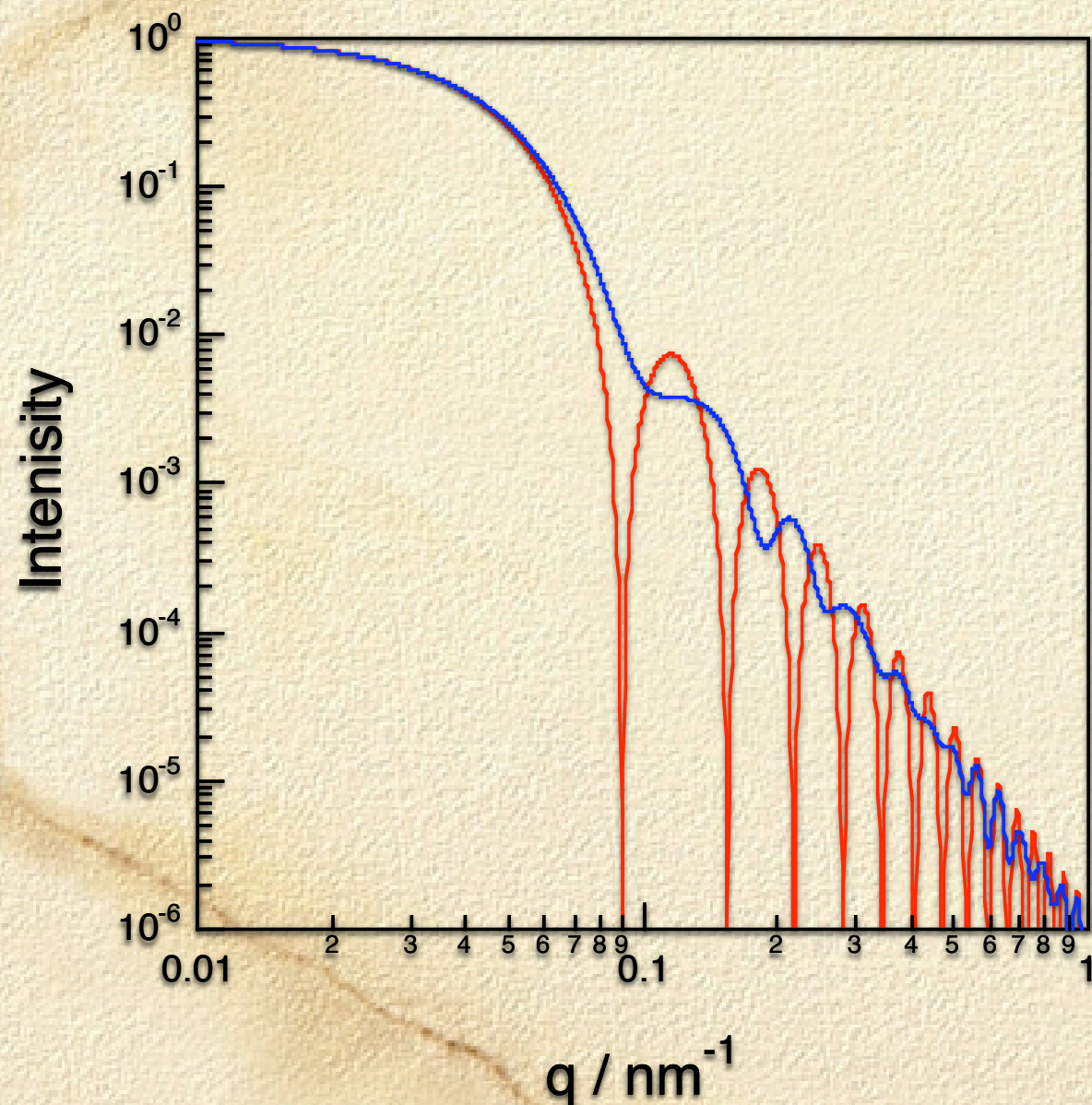
直径200nmの単分散シリカ粒子を
メタノール中に1.0wt%程度分散させる



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

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

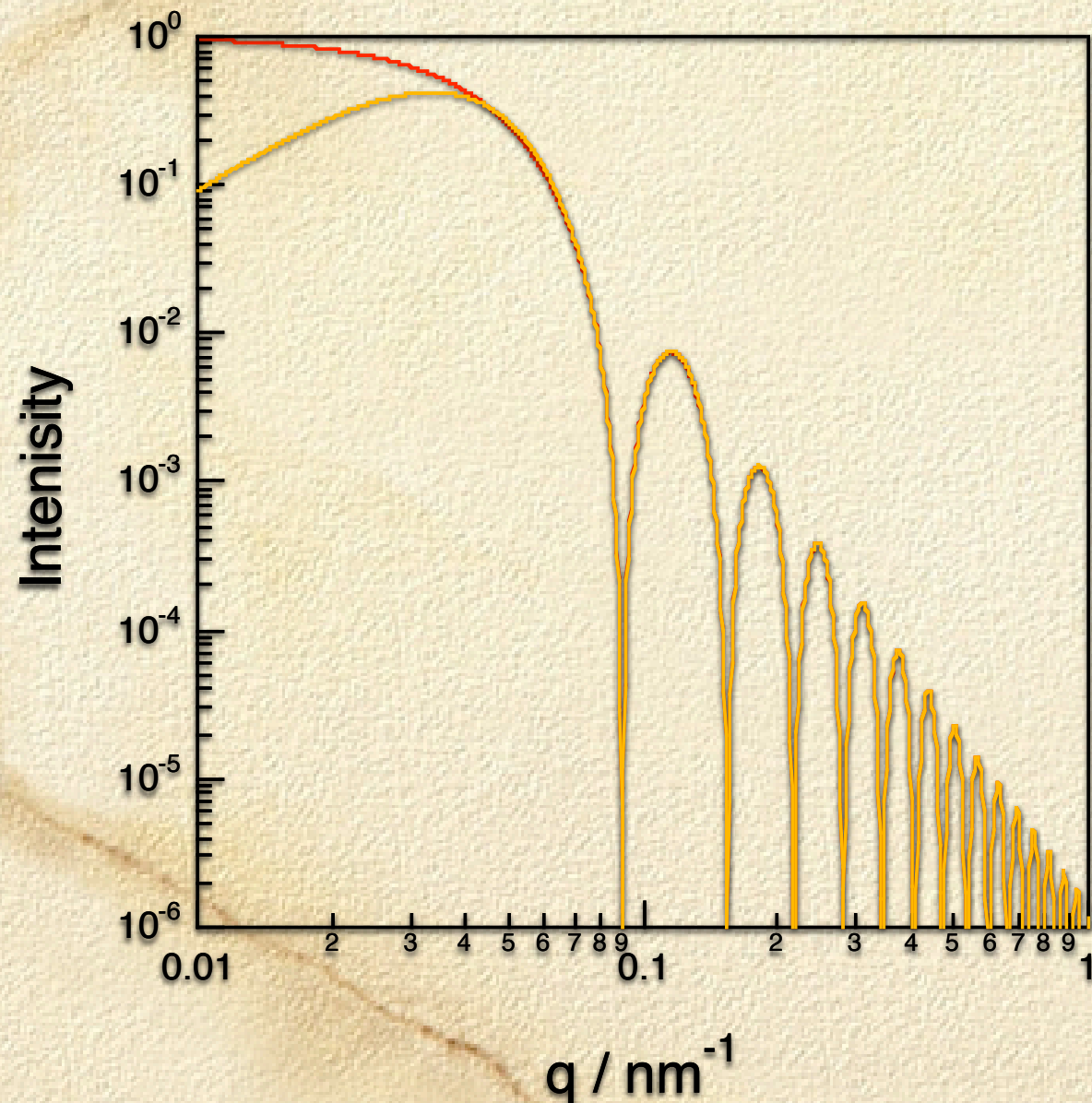


$$I(q) = V^2 (\rho_{Si} - \rho_{MeOH})^2 \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2$$

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

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

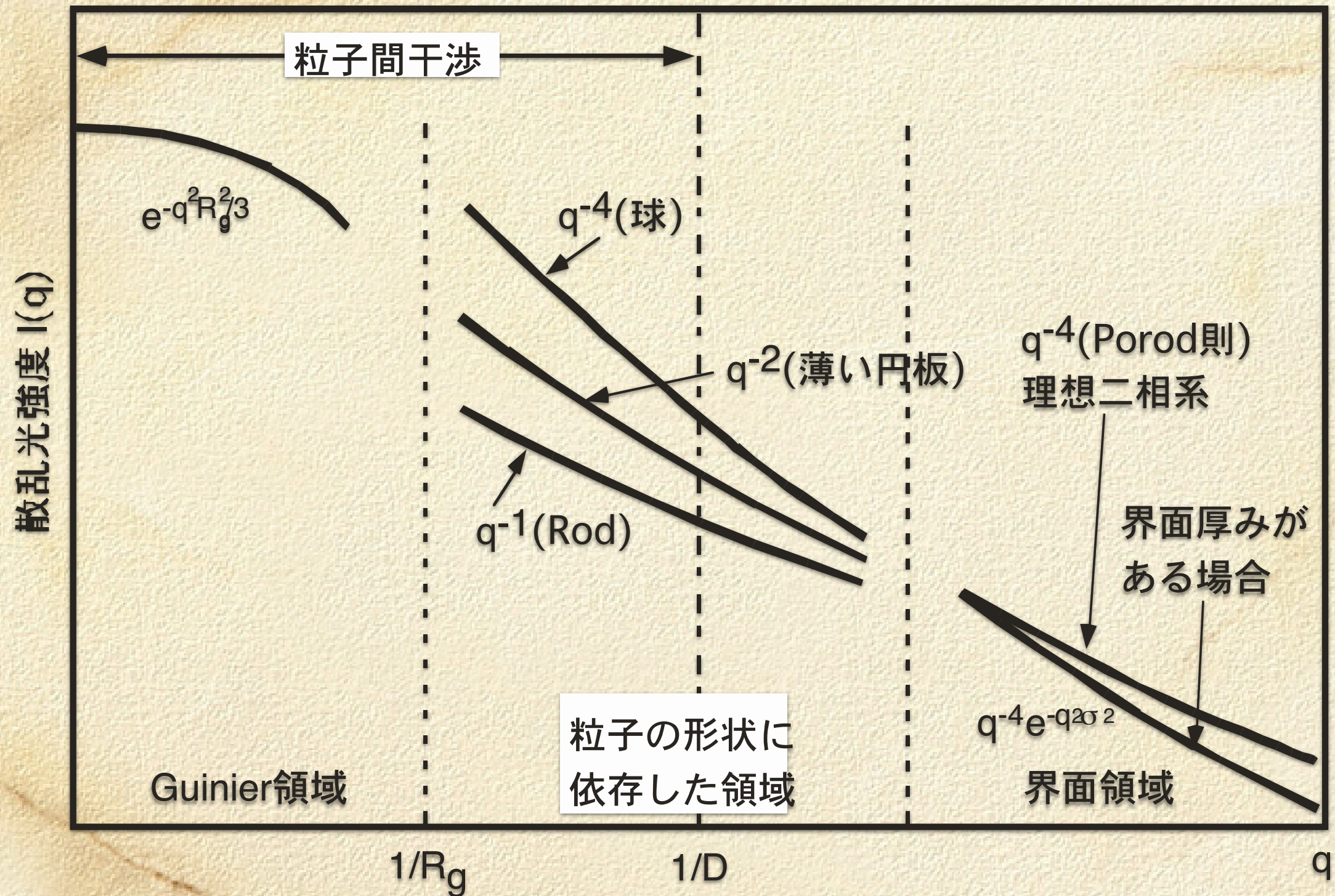


$$I(q) = V^2 (\rho_{Si} - \rho_{MeOH})^2 \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2$$

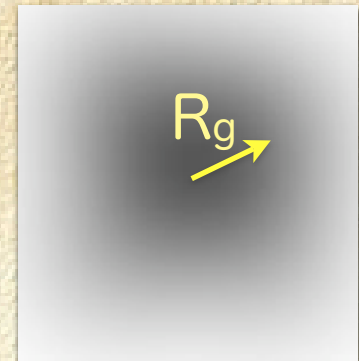
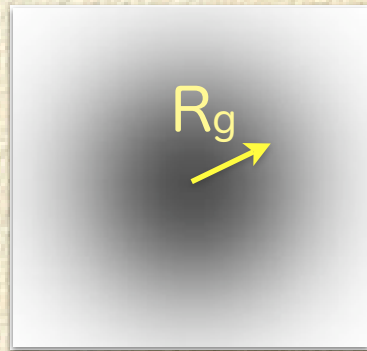
$$I(q) = I_{mono}(q) \left[1 - \frac{8V}{v_1} \Phi(2qR) \right]$$

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

散乱からわかる情報



ギニエプロットによる慣性半径の見積り



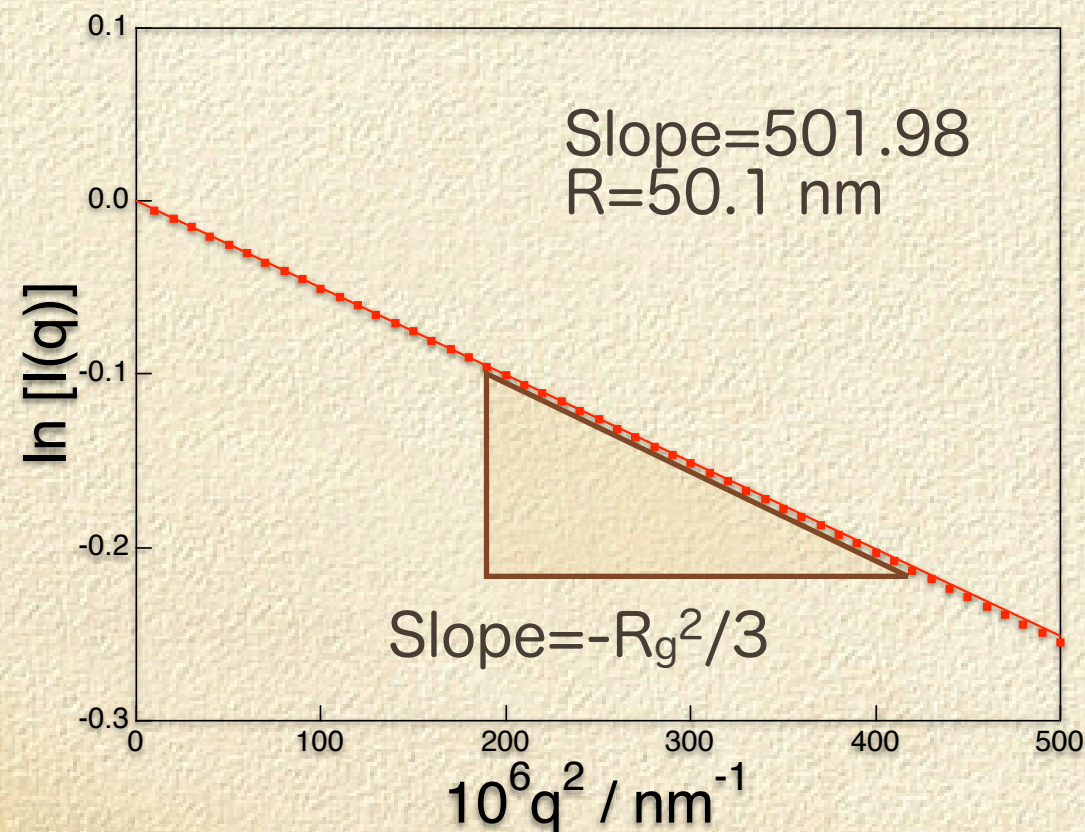
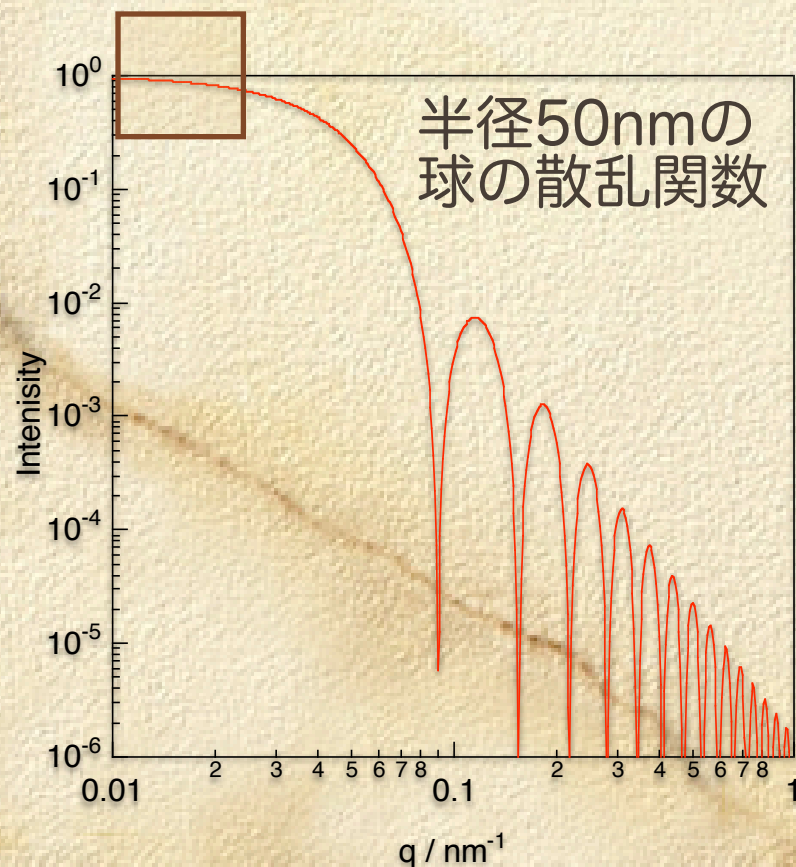
$$I(q) = I_e V^2 \rho_0^2 \frac{9}{(qR)^6} [\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]^2$$

at $qR \ll 1$

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

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

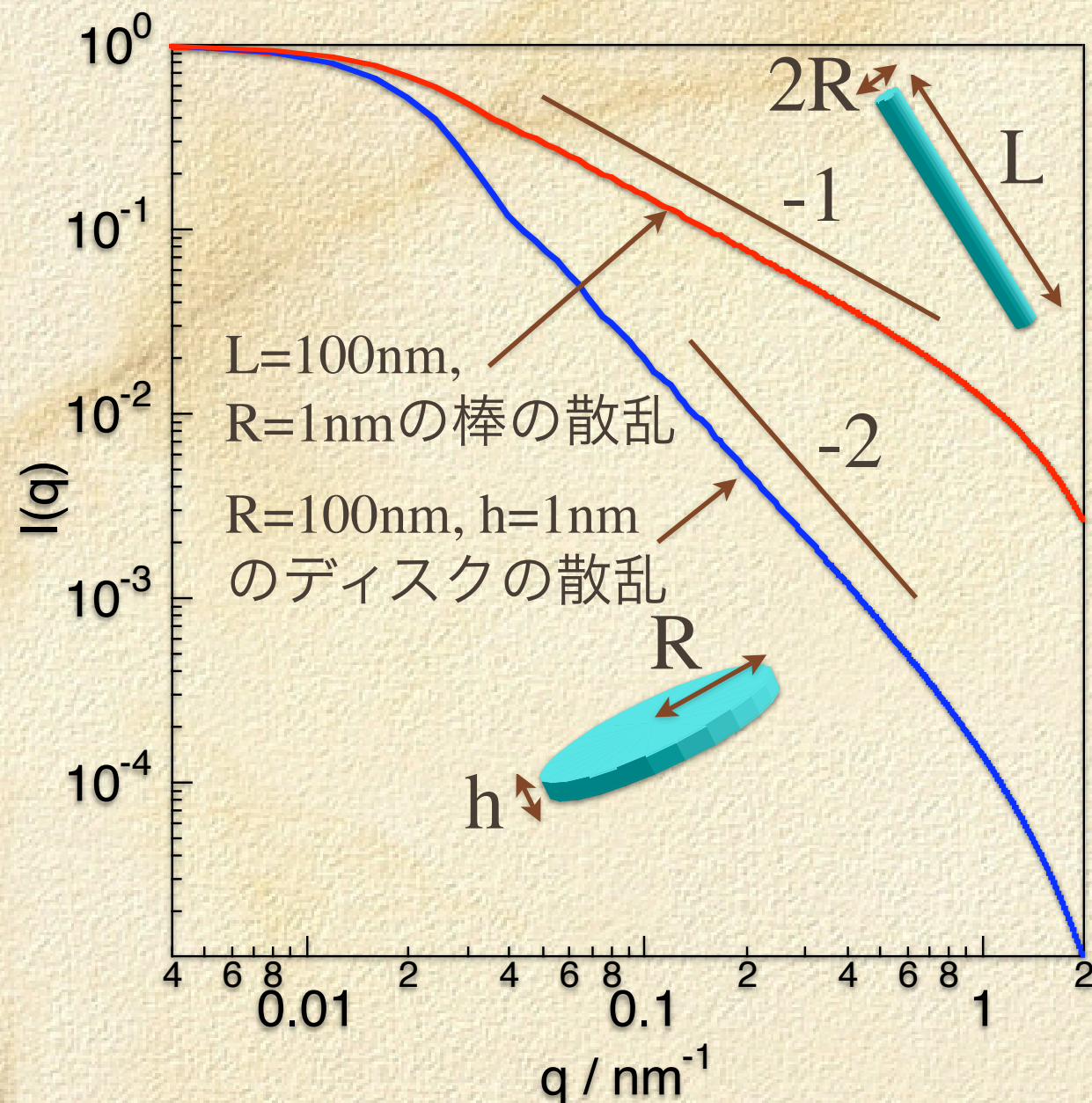
$$= I_e V^2 \rho_0^2 \left\{ 1 - \frac{1}{10}(qR)^2 + \dots \right\}^2 = I_e V^2 \rho_0^2 \exp\left(-\frac{q^2 R^2}{5}\right) = I_e V^2 \rho_0^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$$



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

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

中間領域…散乱体の形状に依存した散乱



棒の散乱

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

円盤の散乱

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

マスフラクタル

距離 r 中に含まれる質量 M

$$M \sim r^{d_M} \quad d_M: \text{マスフラクタル次元}$$

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)

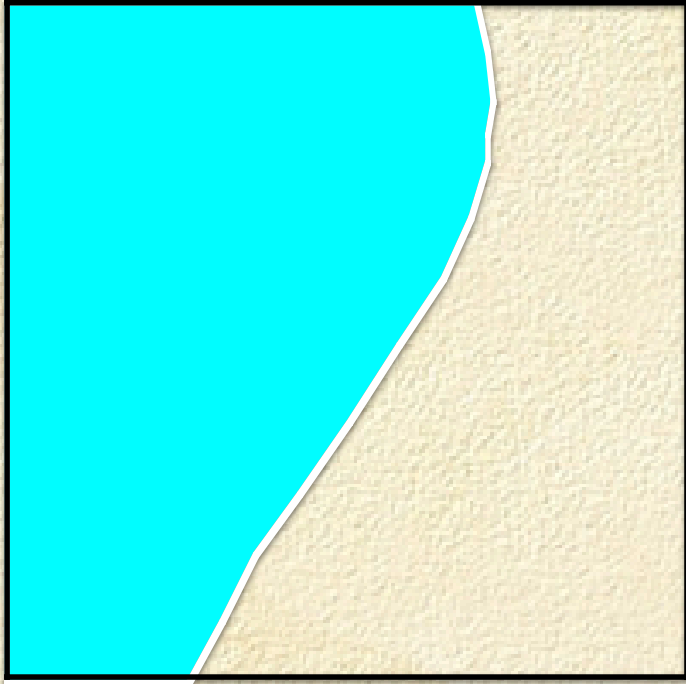
界面領域…Porod則

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



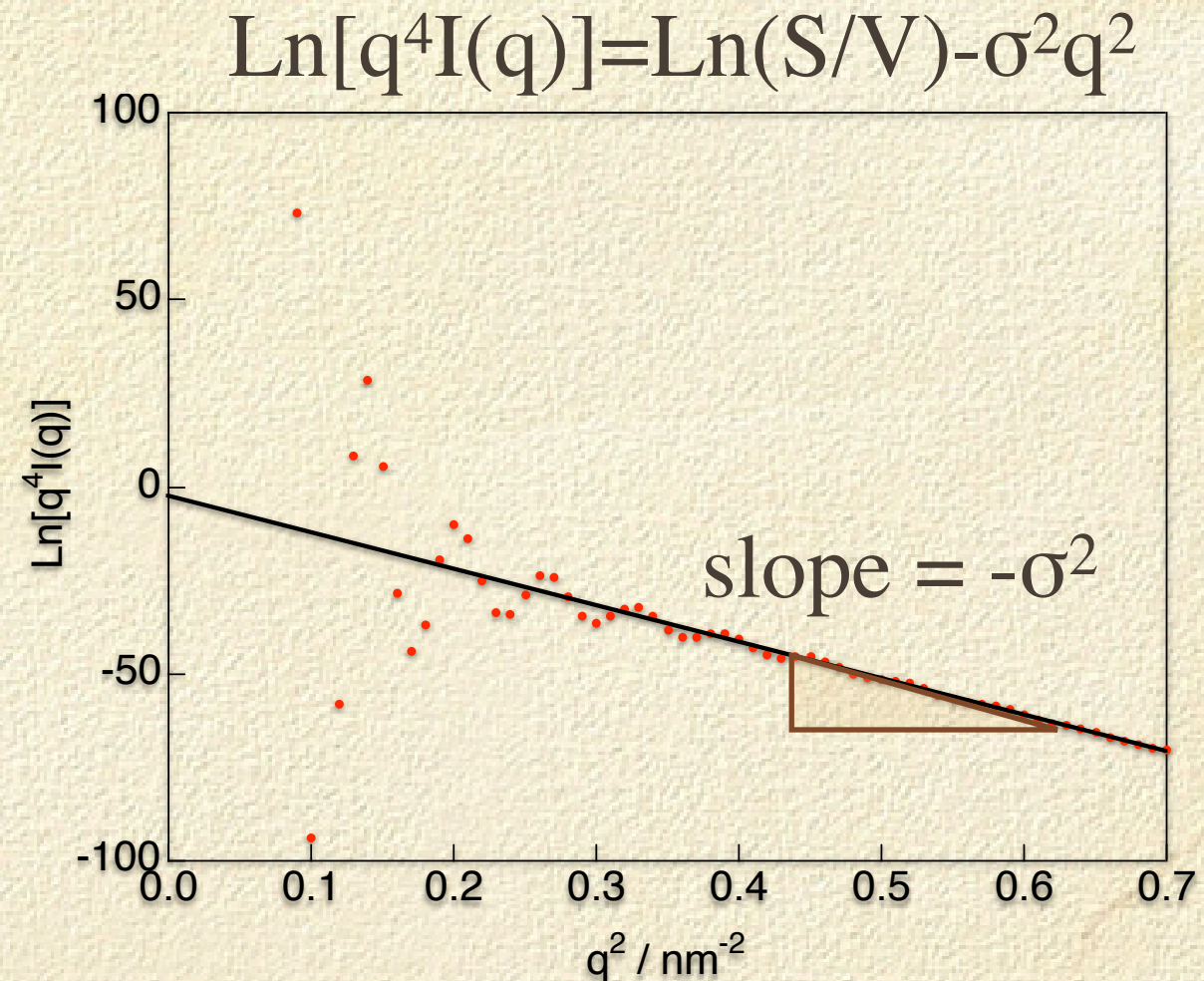
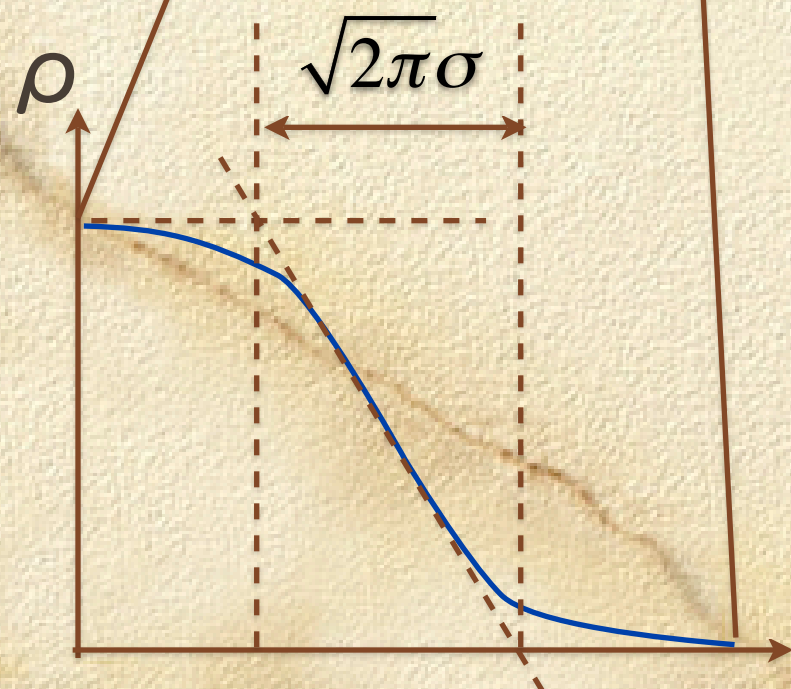
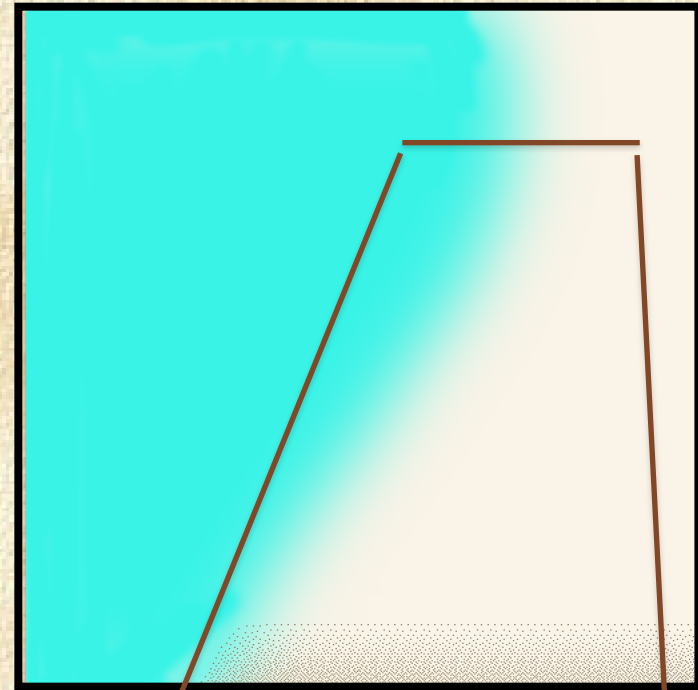
界面領域…Porod則

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

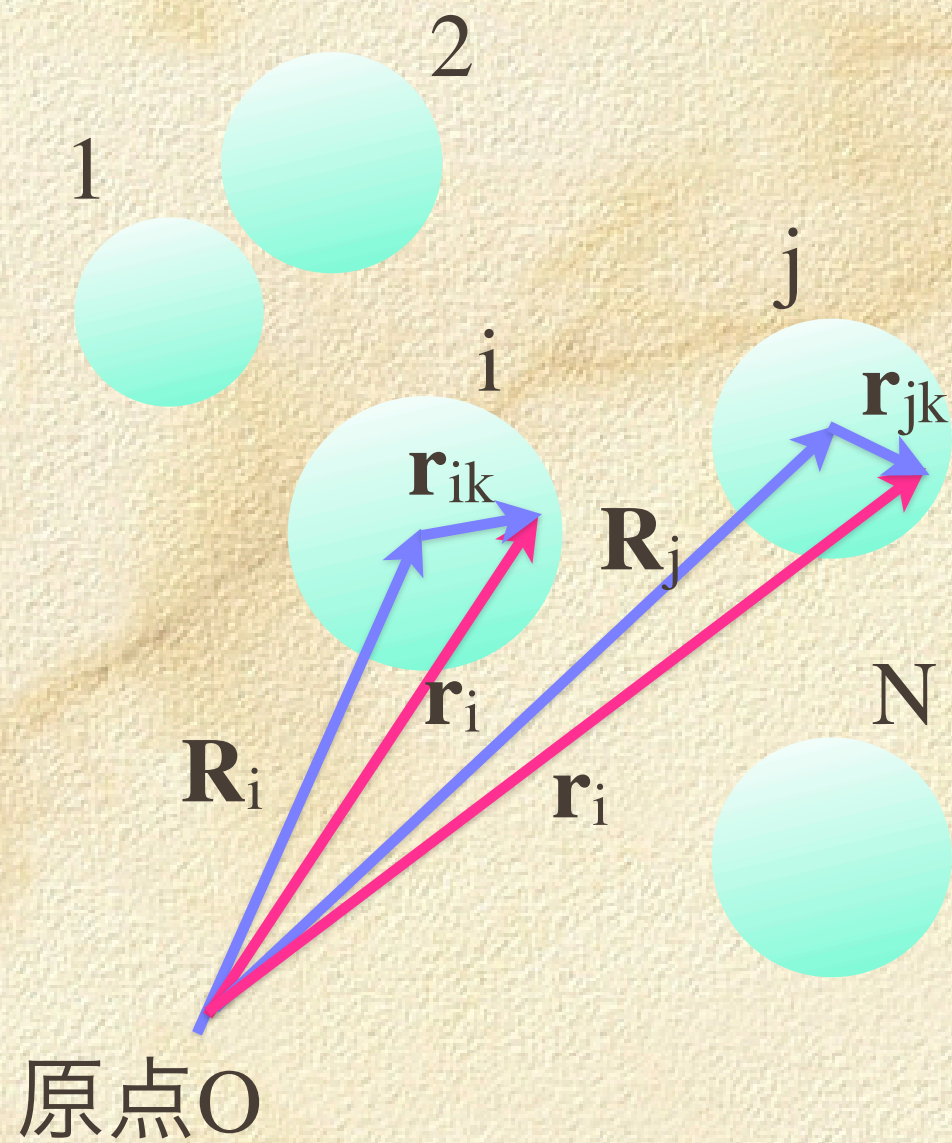


ds: サーフェスフラクタル次元の散乱関数

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

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

粒子間干渉効果



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

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

$$= F_1 + F_2 + \cdots F_N$$

$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_{ik}$ 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

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

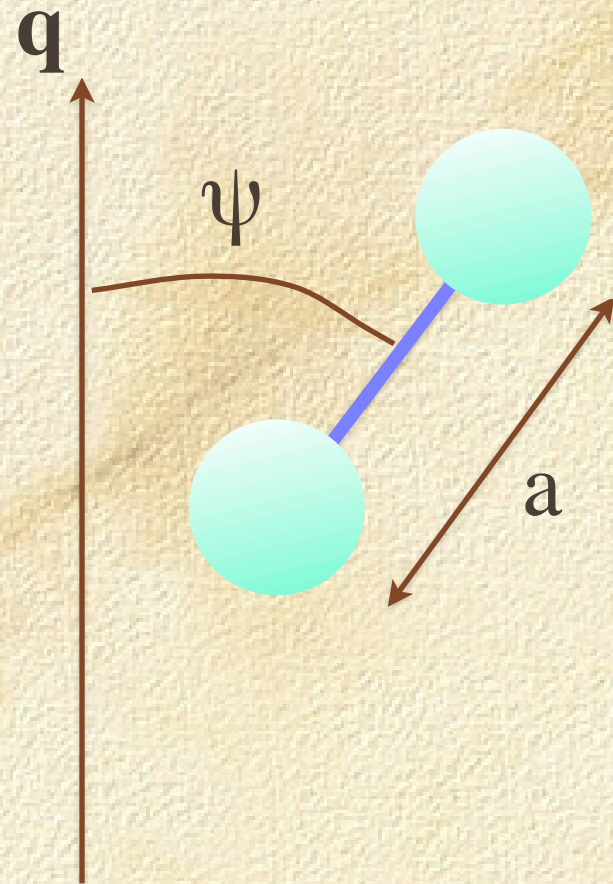
$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_j f_i \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j))$$

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

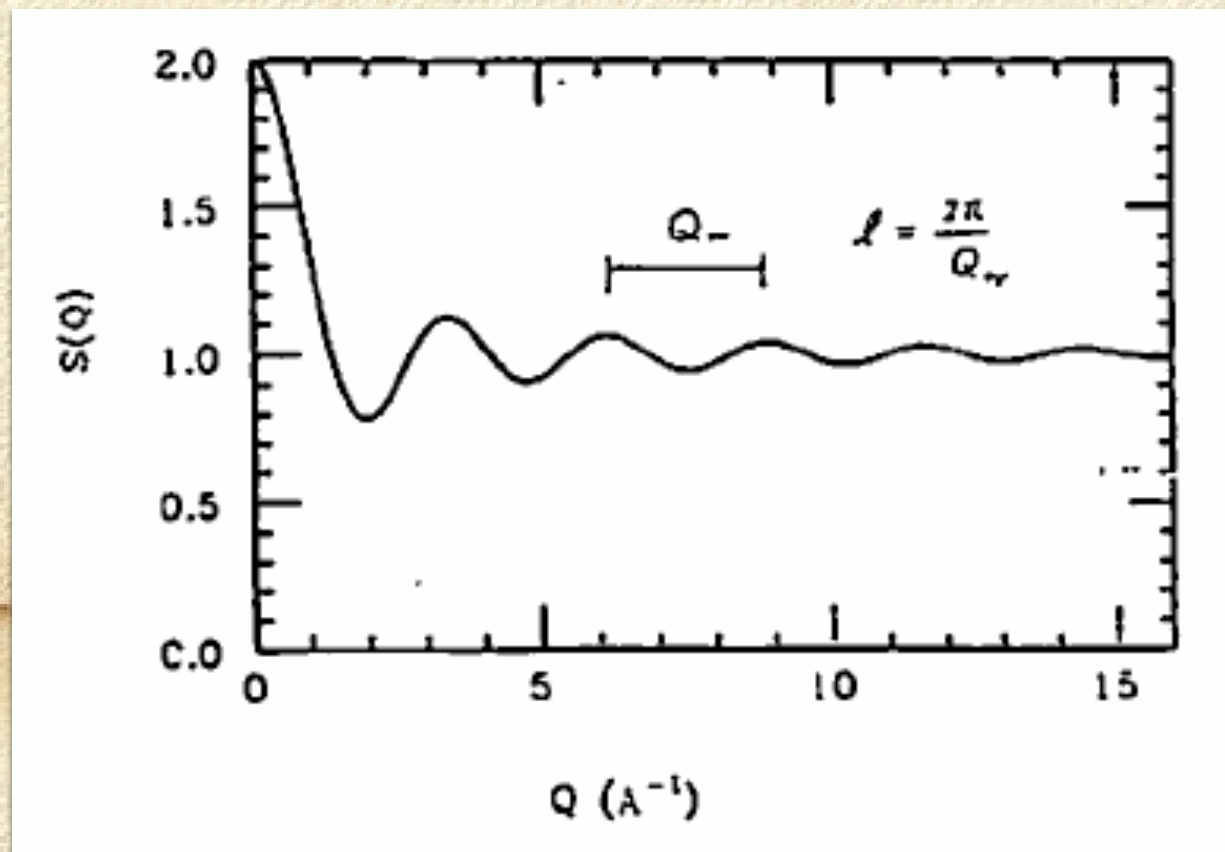
粒子間干渉効果…二分子分子 N_2

分子の配向はランダムである。

N は球状対称原子とする。



$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{q}) &= \sum_{i=1}^N |f_i|^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_j f_i \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij}) \\
 &= \sum_{i=1}^2 |f_N|^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 f_j f_i^* \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij}) = \sum_{i=1}^2 |f_N|^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 f_j f_i^* \frac{\sin qR_{ij}}{qR_{ij}} \\
 &= 2|f_N|^2 \left[1 + \frac{\sin qa}{qa} \right]
 \end{aligned}$$



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

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

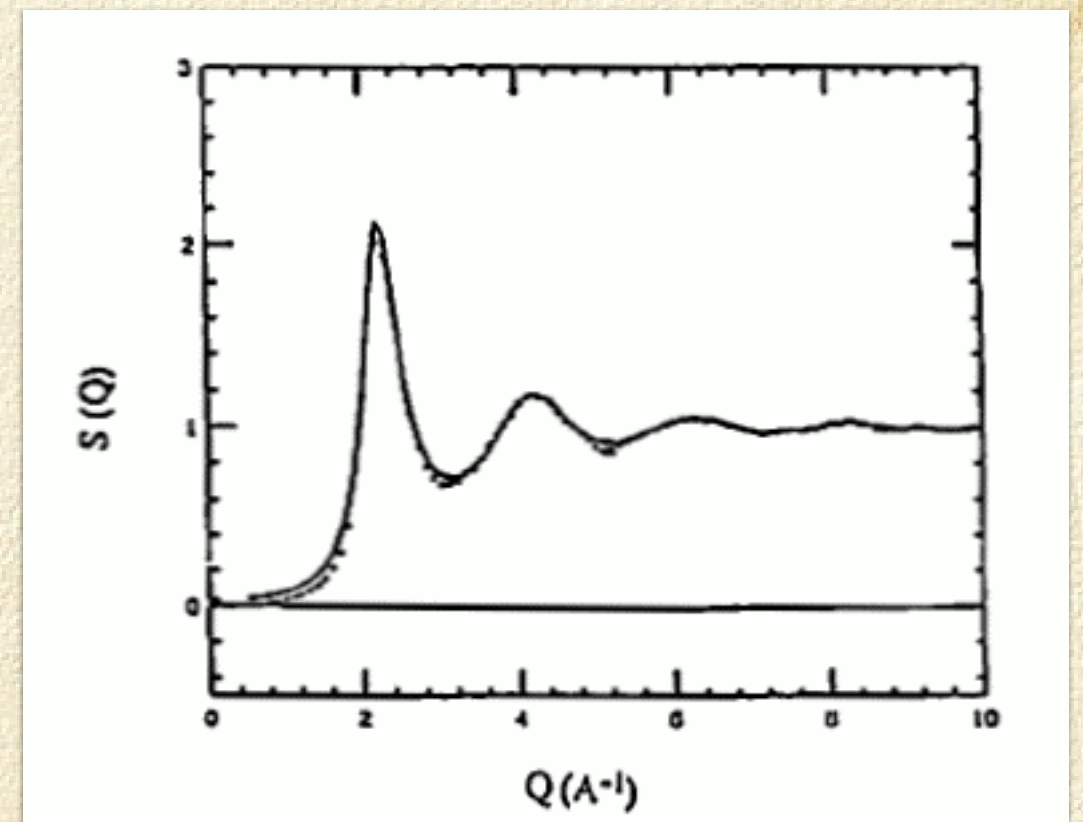
$P(R)$: 動径分布関数

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

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



液体タリウム（600°C）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

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

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

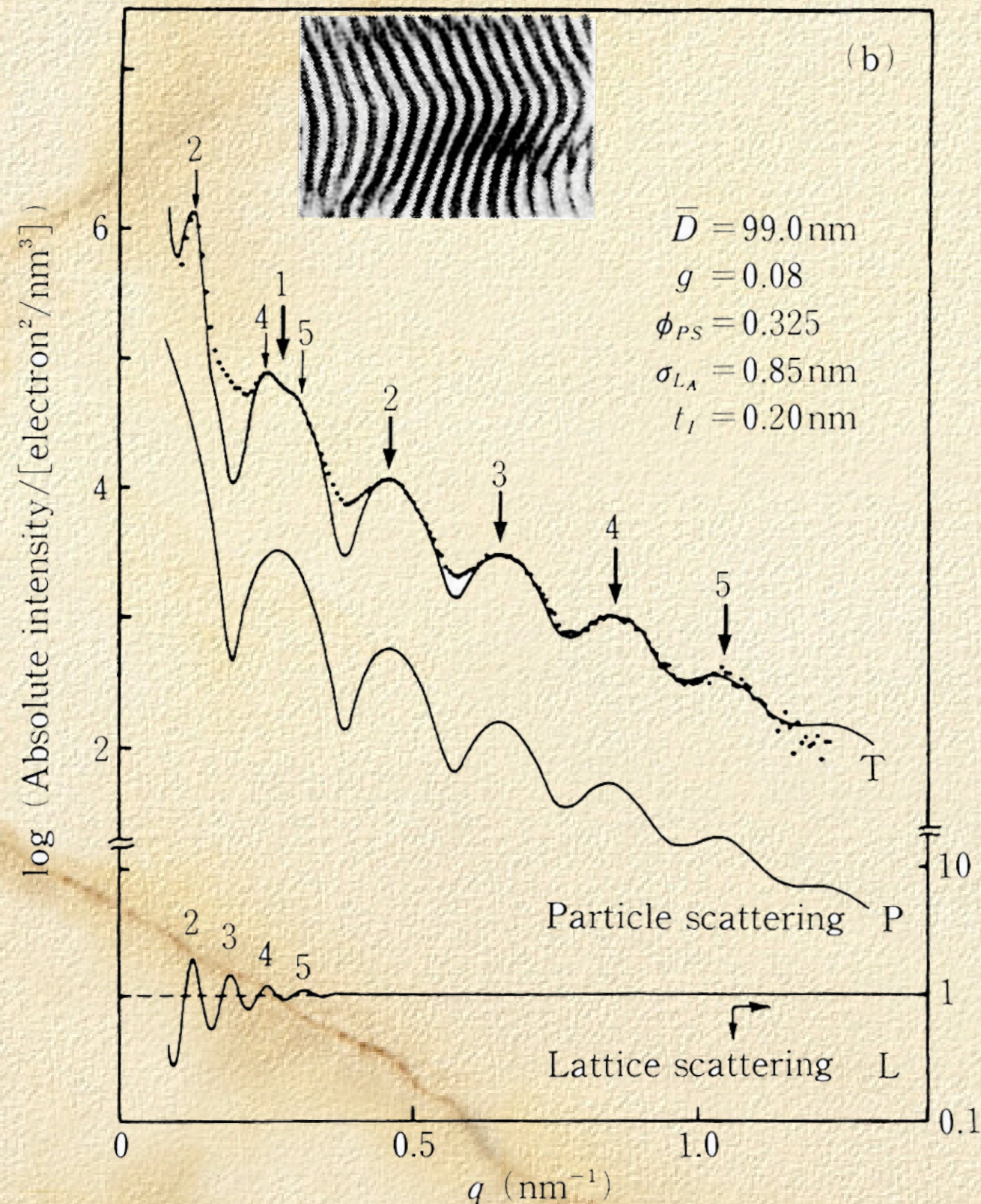
平均の面間隔, 体積分率,

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-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

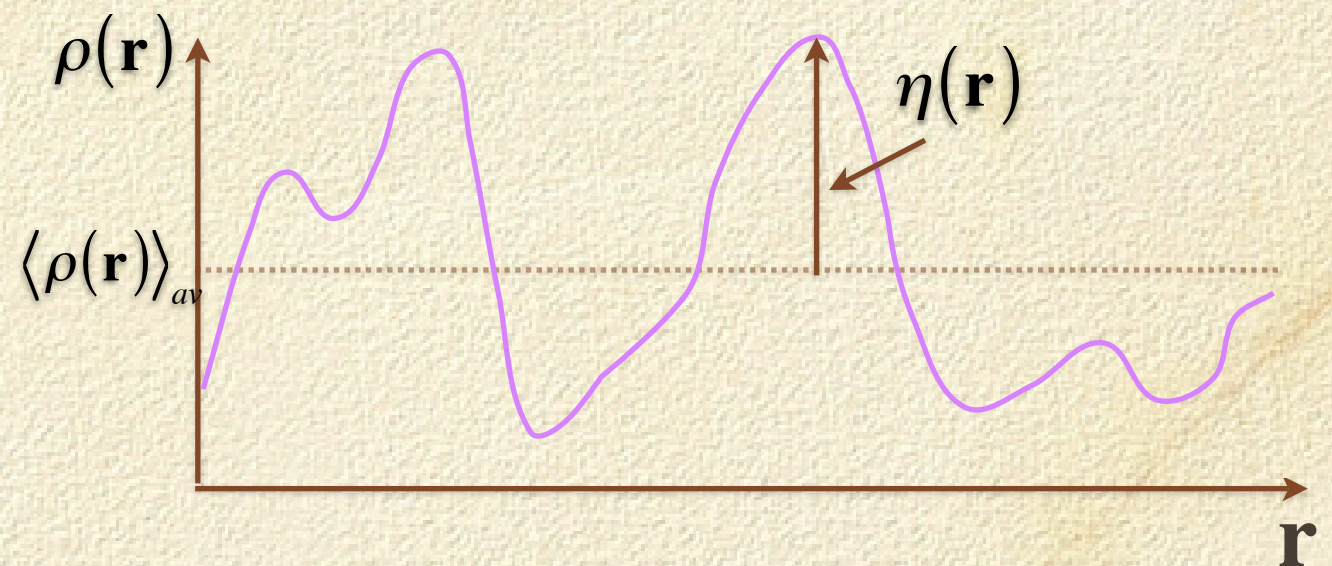
$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

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

相関関数 γ の定義：

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

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



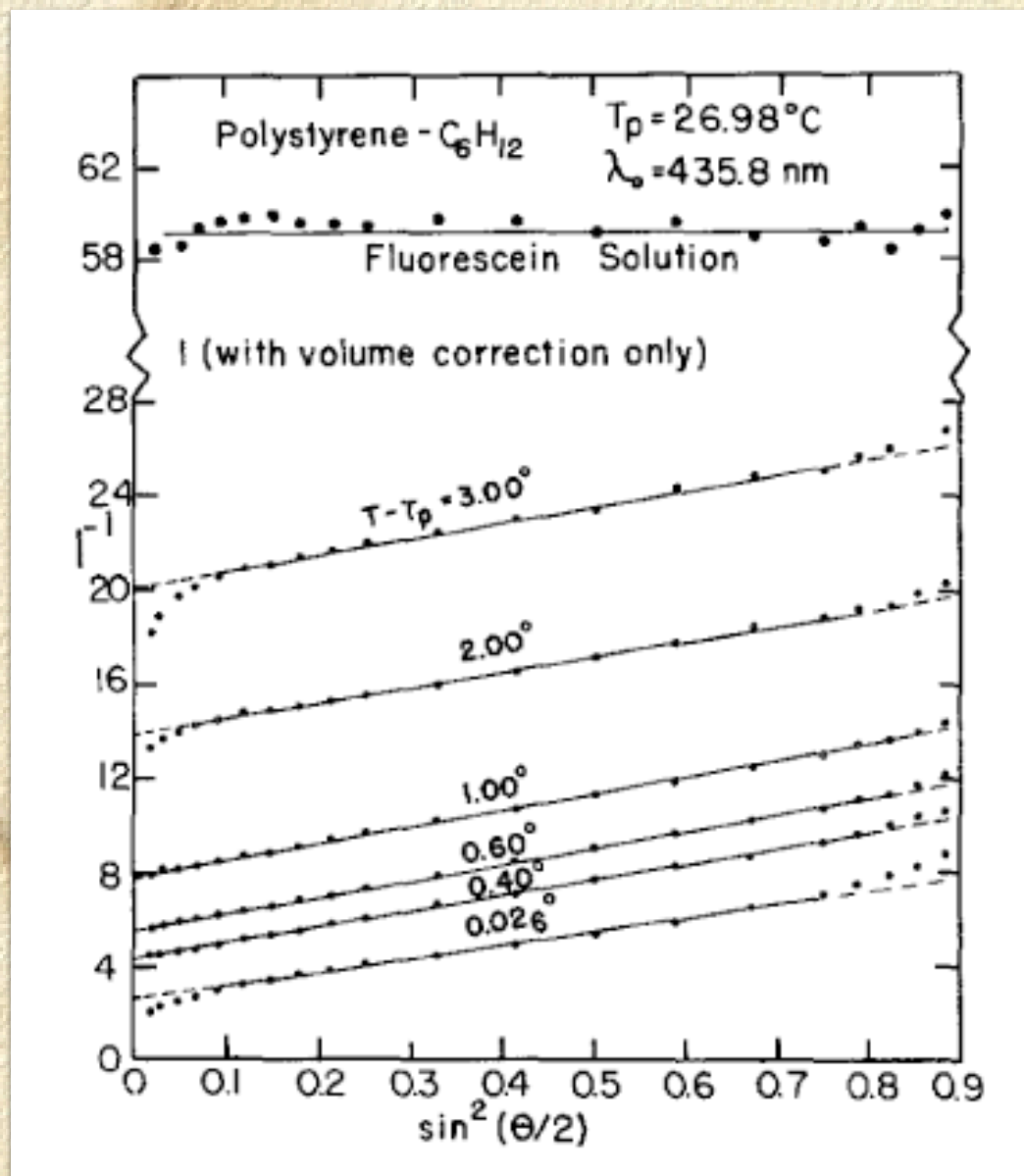
意味合い：ある距離 r 離れた所で密度揺らぎが相関している割合

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. (Amsterdam), 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



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

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

$I(0) \sim$ 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… $\gamma(r) = 1 - \frac{S_{SP}}{4\phi(1-\phi)}r + O(r^2)$

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

Debye-Beuche Plot

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

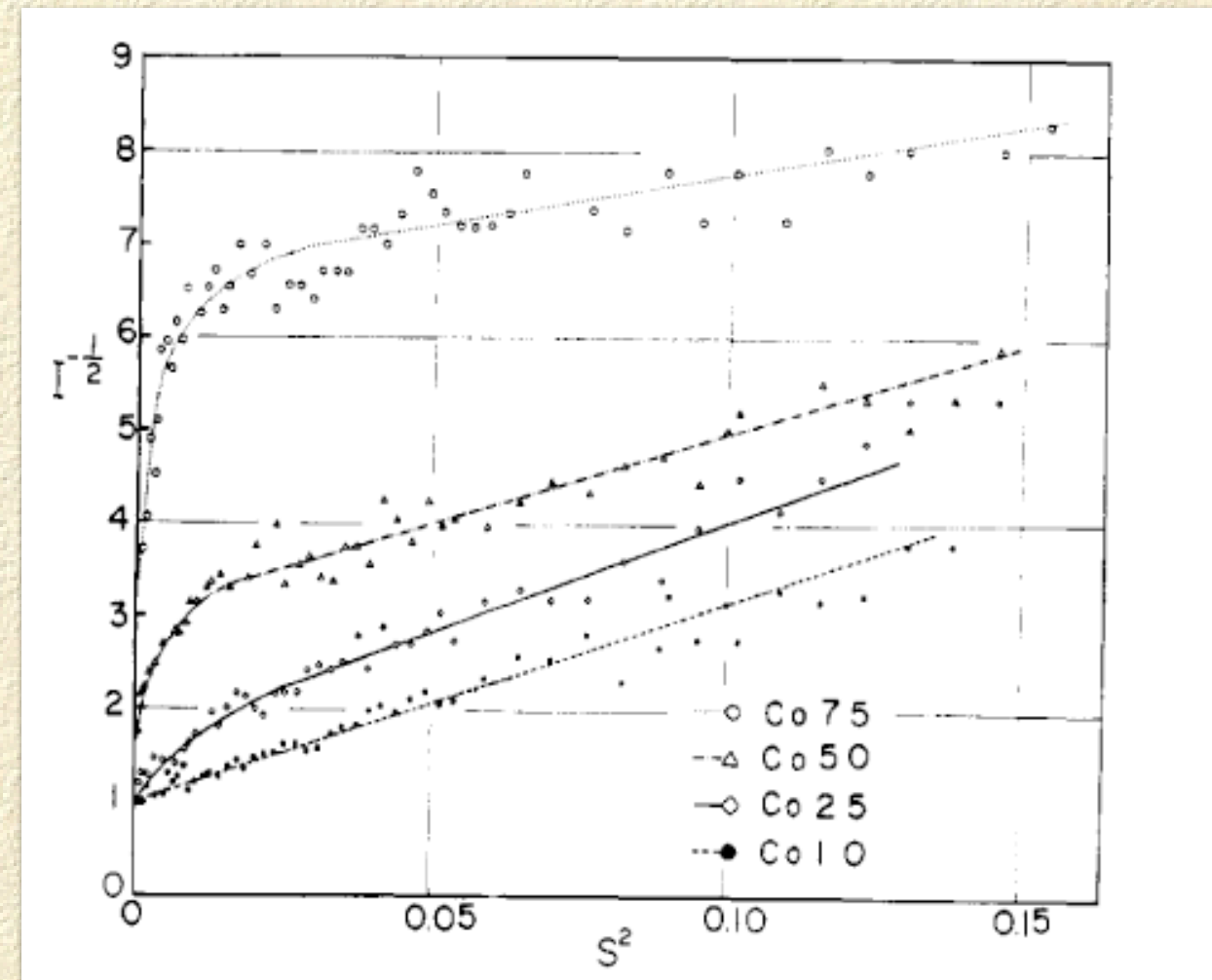
$$= \exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad \frac{1}{a} = \frac{S_{SP}}{4\phi(1-\phi)}$$

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

$I(0)^{-1/2}$ を q^2 に対してプロット

$a = (\text{傾き} / \text{切片})^{1/2}$

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

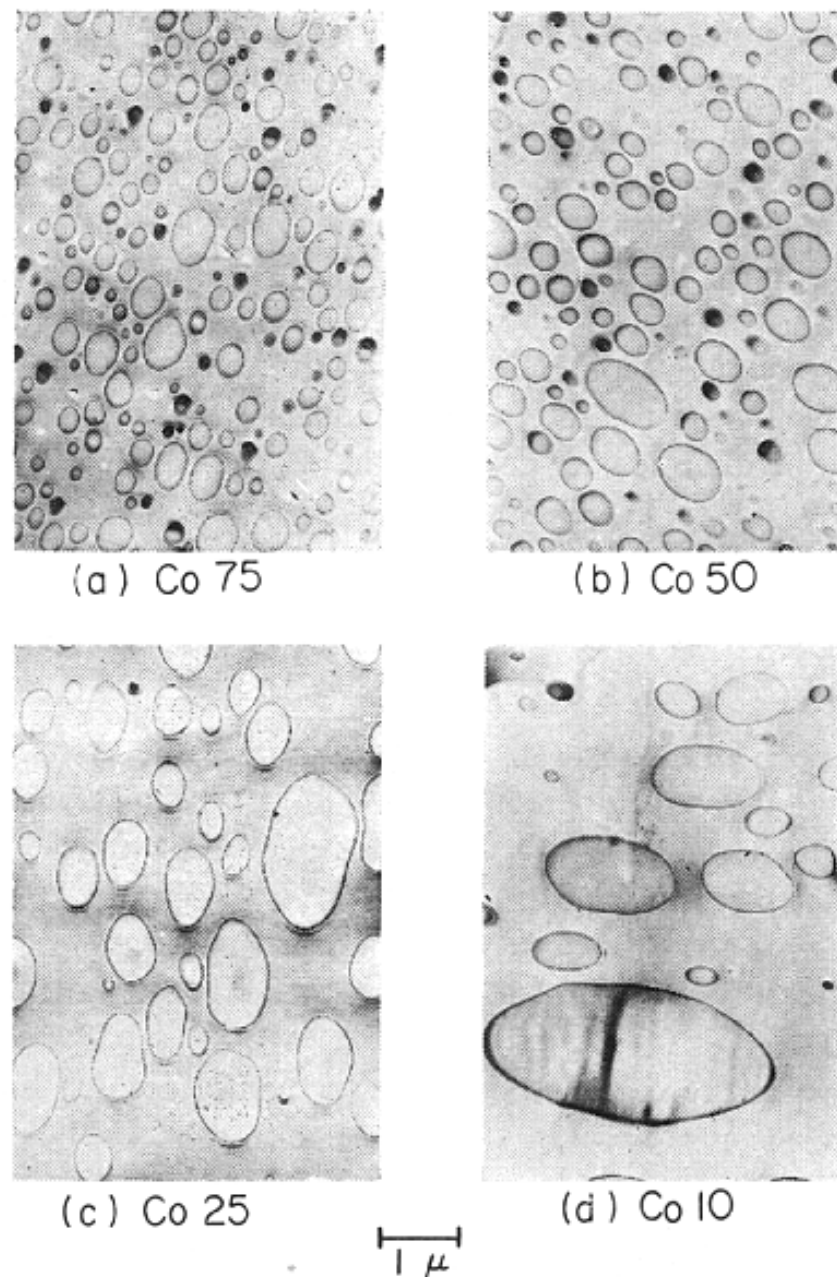
散乱

Debye

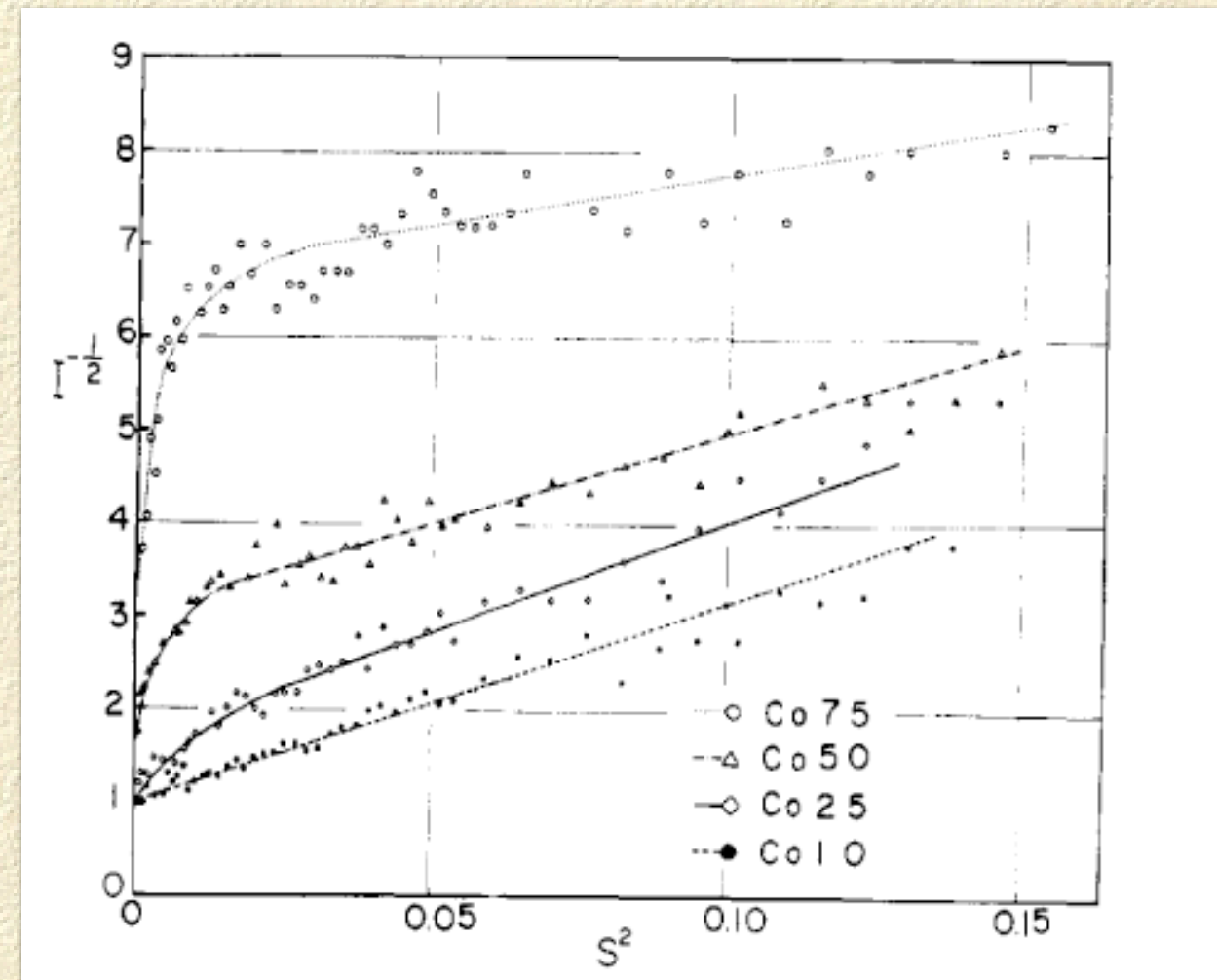
$\gamma(r)$

$I(0)$

$a=$



PS/PI/PS-PIの相分離構造からの光散乱



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