

散乱理論の基礎とSAXS/SANSの特徴を活かした 解析例を概説

総合科学研究機構(CROSS) 中性子科学センター

柴山 充弘

<https://neutron.cross.or.jp/ja/>

<https://shibayama.issp.u-tokyo.ac.jp/mitsu/>

メモ:

中性子合同研修会における事前オンライン講習会 依頼(2023.4.12)

・7月～8月:小角散乱の研修会

・10月～11月:放射光の研修会(座学を例年通り行う。)

・11月以降:SANS-Jで開催(内諾済み。これから正式依頼)

・1月以降:ビームタイムが確保されるようならTAIKANでも実施(未定)

1

はじめに

小角散乱: 天然物、人工物を問わず、数nmから数十nmの大きさをもつ物質は多い。
小角散乱法は、これらの大きさや構造を知る重要な手段である。
小角散乱とは、その名の通り「小さい散乱角」での散乱現象を扱う。

1時間で小角散乱を説明! ? 無理、無理!

講義の初期条件、境界条件の再チェック

初期条件: 小角散乱**実習**の事前講習(未経験者に、実習に必要な知識を説明)

境界条件: 1時間、**SAXS/SANSの連携利用**(をめざす)



聴講者アンケート: (チャットで回答してください)

差し支えなくば「宛先: 全員」に

小角散乱実験の**経験がない**..... 0

小角散乱実験の**経験がある**.....

X線 .. 1、 **中性子** .. 2、 **両方** .. 3

8/1 (火) 12:00時点

なし: 43名

あり: 48名

(X線: 34名、

中性子: 4名、

両方: 11名)

- ①小角散乱の解析ツールについてご紹介頂けると幸いです。 装置担当者へ
(Ex:SAXSスペクトルの散乱関数フィッティング、コントラスト変調SANSの部分散乱関数解析)
- ②小角散乱の原理を学べる論文や文献等をご紹介頂けると大変ありがたいです。 ◎
- まだ自分の中で理解が深くない小角散乱について原理等を含め、多くの知識を得たいと思っております。
よろしく願いいたします。 ◎
- X線・中性子の小角散乱実験の未経験者が受講致しますので宜しくお願い致します。 ◎
- 実地研修には参加できないが興味があったため、事前講習会のみ申し込ませていただきます。
よろしく願いいたします。 ◎
- 実地で開催される実習には参加できず、事前講習会のみ参加させて頂きたいと思っているのですが、
問題ないでしょうか。どうぞよろしくお願い致します。 ◎
- 小角散乱測定データをIrinaで解析して粒子分布を描画…この方法の注意点があれば知りたい 装置担当者へ

3

目次 (講義内容)

小角散乱測定研修会
2023.8.3

Part 1. 散乱の基礎理論

物質科学と散乱
散乱とは：ヤングの実験
電磁波の散乱
中性子：散乱長（散乱振幅）と相互作用
透過率と吸収率
非干渉性散乱と多重散乱

小角散乱 理論概要

希薄系
濃厚系/バルク系
非粒子系
SASでよく用いられる関数、プロット

Part 2. 小角散乱装置・

角度分散法/飛行時間法・測定例

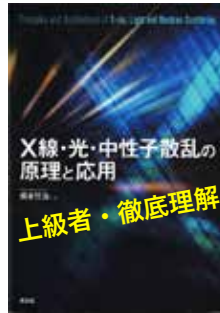
角度分散法と飛行時間法 中性子
小角散乱装置、 中性子
試料環境 中性子
研究例 中性子 + X線
高圧下実験、
流動場下実験
コントラスト変調実験
ゲルの不均一性と網目
ゴムの網目構造の膨潤可視化
調湿下実験
ポリマーラテックスメルトの界面評価

4



竹中、藤井共訳
(森北出版、2011)
3,600円

- ・ X線散乱・中性子散乱の比較
- ・ 原理をわかりやすく説明
- ・ 波、フーリエ変換、
- ・ 弾性散乱、非弾性散乱、
- ・ . . .



橋本竹治著
(講談社、2017)
7,000円

- ・ X線散乱・中性子散乱・光散乱について
- ・ とくにX線小角散乱理論を詳細に解説



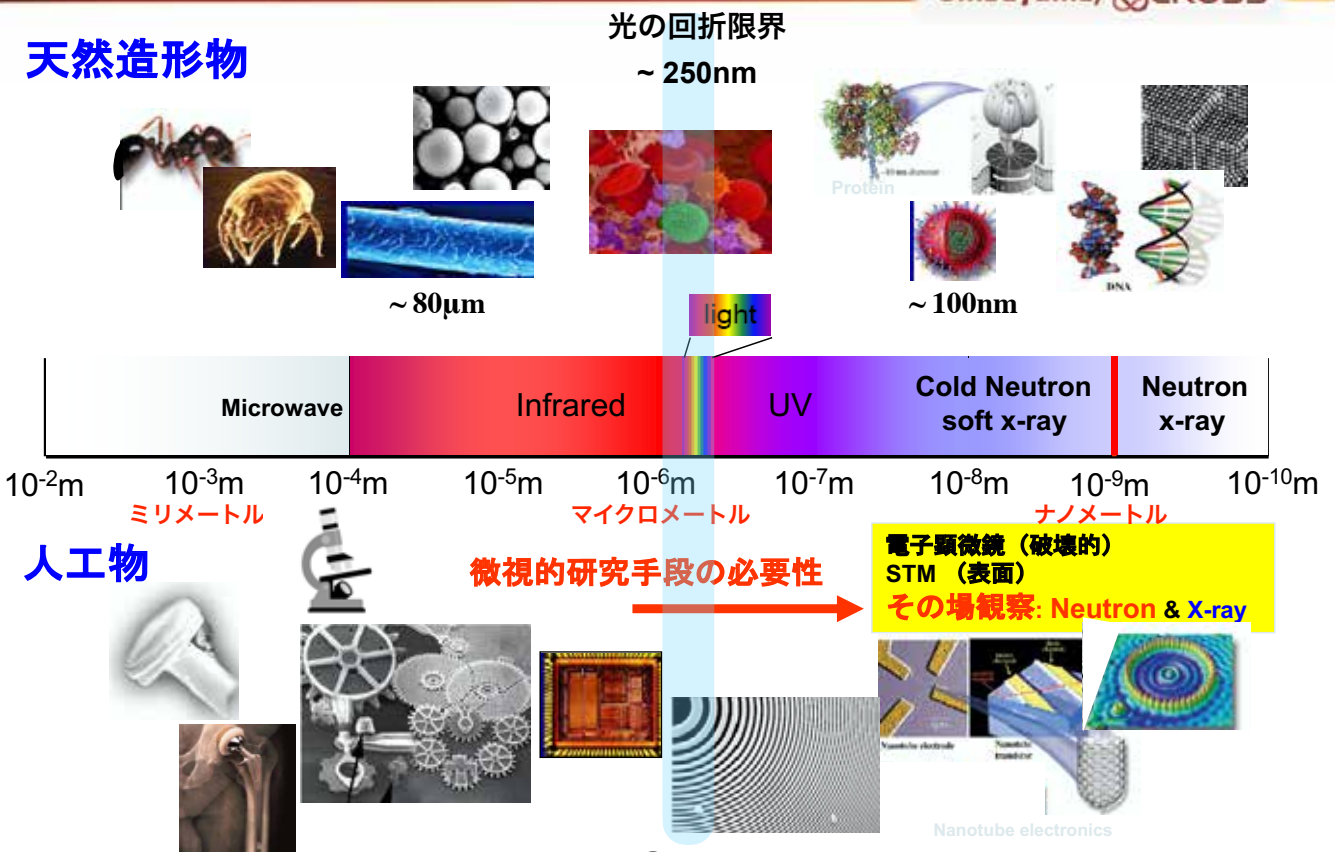
“Polymers and Neutron Scattering”, Higgins, Benoit, (Oxford Press) 1994

- ・ 高分子の中性子散乱に関する教科書

References:

- ➔ (1) Polymers and Neutron Scattering, J. S. Higgins, H. C. Benoit, Oxford Press, 1994.
- (2) The SANS Toolbox, Boualem Hammouda (NIST)
https://www.eng.uc.edu/~beaucaag/Classes/Properties/the_SANS_toolbox.pdf
- (3) Principles and Applications of X-ray, Light and Neutron Scattering, T. Hashimoto, Springer, 2022.

物質科学と散乱



中性子の5大特徴

| | |
|---|---|
| <p>1. 物を通り抜ける能力 X線は不得意</p> <p>電荷を持たない中性粒子なので、物質を通り抜けやすく壊さずに物質の中の様子を見ることができます</p> |  |
| <p>2. 同位体も見分ける能力 X線は不得意</p> <p>原子核と相互作用するので、軽元素の検出や同位体の区別ができます</p> |  |
| <p>3. 中性子はマイクロな磁石 X線は不得意</p> <p>中性子はマイクロな磁石なので、物質中の磁場や散乱が原子のみならず、原子磁石(スピン)の作る構造や運動も判ります</p> |  |
| <p>4. 原子の並び方を見る</p> <p>中性子は波の性質も持つので、入射波が原子により散乱されて波紋を作ります。この波紋を観察することで波長の大きさ程度の原子の配列がわかります</p> |  |
| <p>5. 原子の動きを見る</p> <p>原子間距離程度の波長の中性子は、原子や分子の動きと同程度のエネルギーを持つため、原子スピンの構造と同時に、それらの運動もわかります</p> |  |



| Neutrons | X-rays |
|-------------------|-------------------|
| ¹ H | ¹ H |
| ² H | ¹² C |
| ¹⁶ O | ¹⁶ O |
| ⁵⁶ Fe | ⁵⁶ Fe |
| ²⁰⁸ Pb | ²⁰⁸ Pb |

ブラッグ散乱

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

$$300\text{ K} = 25.8\text{ meV} = 1.8\text{ \AA}$$

$$kT \approx 0.6\text{ kcal/mol} (\sim 20\text{ meV})$$

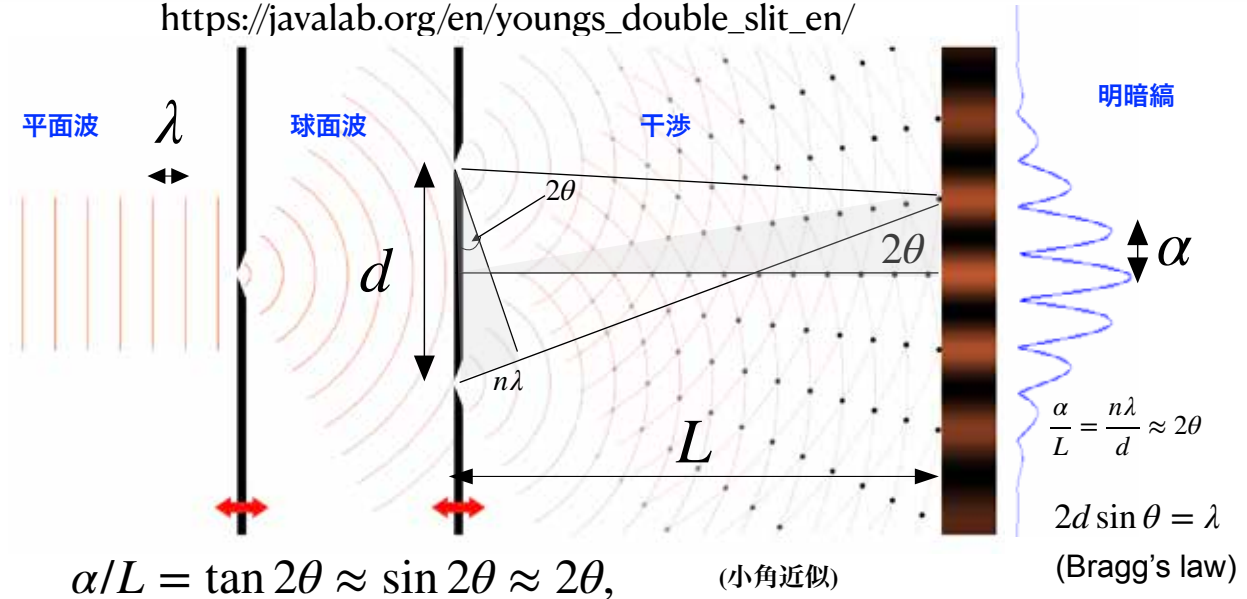
SAXS/SANSの選択・連携利用

| 選択 | SAXSの長所 | SANSの長所 |
|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> アクセス S/N 角度(構造)分解能 試料のサイズ/量 | <ul style="list-style-type: none"> 良 良 良 小/少 | |
| <ul style="list-style-type: none"> 散乱コントラスト 試料損傷 寄生散乱 | <ul style="list-style-type: none"> ~ 10keV | <ul style="list-style-type: none"> 大 無 ~ 10meV 小 |

| 連携利用 | SAXS | SANS |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> 相補的コントラスト 測定モード 試料環境 | <ul style="list-style-type: none"> 結晶/非晶 バルクコントラスト 時分割測定 常圧 乾燥 | <ul style="list-style-type: none"> H/D 膜コントラスト 静的(定量)測定 高圧 調湿 |

ヤングの2重スリット実験 (Thomas Young, 1801)

https://javalab.org/en/youngs_double_slit_en/



λ, L, α から d を推測できる

$$d \approx \frac{\lambda L}{\alpha}$$

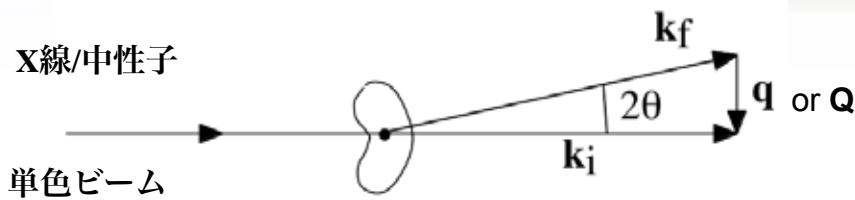
Large λ , large L :
higher resolution



干渉縞から構造情報がわかる。

9

小角散乱とは

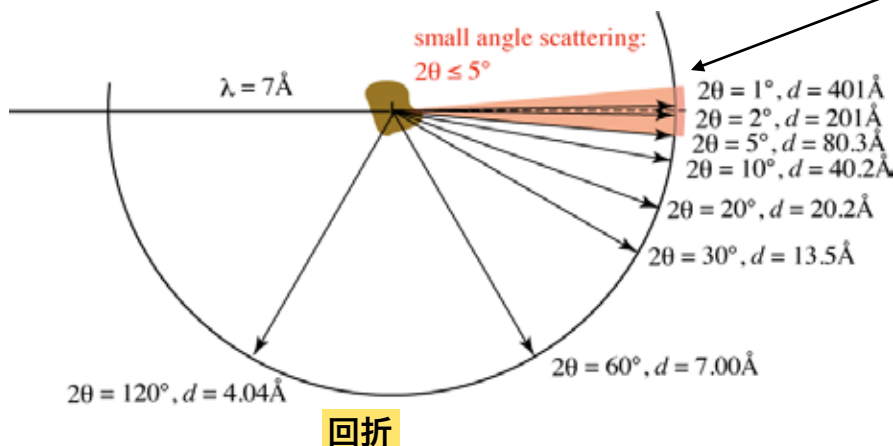


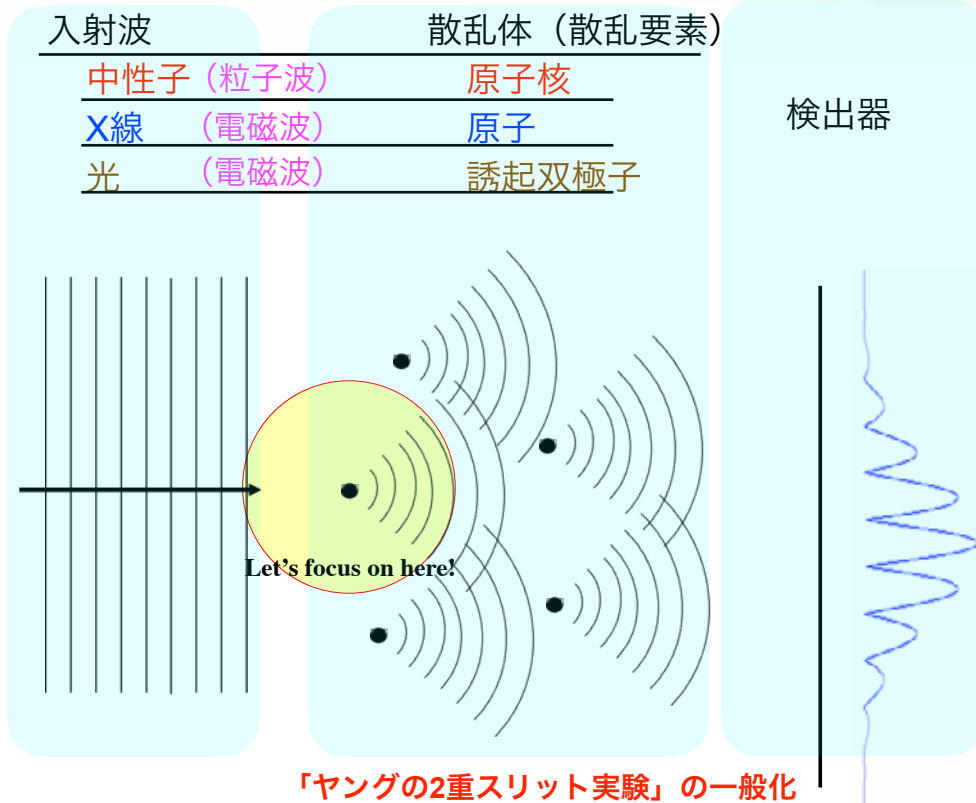
試料から散乱される波の干渉による縞から構造情報を得る手法



ナノサイエンス

• 散乱角とブラッグ間隔の関係





電磁波（光散乱・紫外線吸収・X線散乱）の散乱理論

散乱電場 $E_s = -\frac{\omega^2 q^2 \sin \phi}{m(\omega_0^2 - \omega^2) Lc^2} E_0 e^{i\omega t}$

入射電場 $E_0 e^{i\omega t}$

外部強制力

共鳴角振動数 $p = qx = \alpha E$
 $\alpha = q^2 / m\omega_0^2$

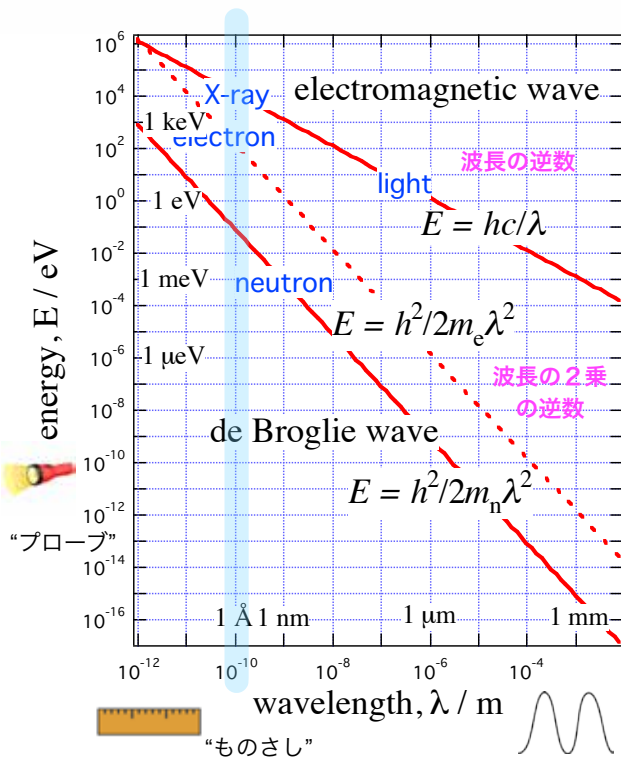
入射電場の角振動数 $\omega/c = 2\pi/\lambda_0$

α : 分極率 電荷 q

振幅について

- X線と光散乱では振幅の符号が逆転!
- X線: 振幅は波長に依存しない (光: 波長に依存)

| 光散乱(レーリー散乱) | 紫外線 | X線散乱(トムソン散乱) |
|--|---|--|
| $\omega \ll \omega_0$ 復元力大 | $\omega \approx \omega_0$ 共鳴領域 | $\omega \gg \omega_0$ 復元力 $f \approx 0$ |
| $E_s = -\frac{\alpha \omega^2 \sin \phi}{Lc^2} E_0 e^{i\omega t}$ $I_s = \frac{\alpha^2 \omega^4 \sin^2 \phi}{L^2 c^4} I_0 = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \phi}{L^2 \lambda_0^4} I_0$ <p>物質の持つ ω_0 に依存 電子は ω_0 で決まる 静電ポテンシャルの 井戸の中で運動</p> | <p>特性吸収 紫外分光</p> <p>散乱強度 I_s は 分極率 α の2乗 波長 λ_0 の-4乗 (Rayleigh則) に比例!</p> | $E_s = \frac{q^2 \sin \phi}{mLc^2} E_0 e^{i\omega t}$ <p>「自由電子」からの散乱</p> |



フォトン (電磁波) による散乱:

フォトンに対しては、エネルギー ε と波数 $k = 2\pi/\lambda$ の間の分散関係は

$$\varepsilon = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} \quad h = 6.626 \times 10^{-34} [\text{J}\cdot\text{s}]$$

$$\varepsilon \approx 1\text{eV}, \quad \lambda = 0.4 \sim 0.7 \times 10^4 \text{ \AA}$$

だから、 μm オーダーの構造のプローブとして最適。

$$\lambda = 1 [\text{ \AA}] \Leftrightarrow \nu = 3 \times 10^6 [\text{THz}] \Leftrightarrow E = 12.4 [\text{keV}]$$

\AA オーダーの構造研究には

程度のフォトンが必要。

これにはX線が最適。 $\varepsilon \approx 10^4 \text{ eV} = 10 \text{ keV}$

電子線による散乱:

質量 m_e の電子は次のような分散関係を持つ

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2} \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\lambda = 1 \text{ \AA}, \quad \varepsilon \approx 100 \text{ eV}$$

中性子による散乱:

電子線と同じ分散式

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} \quad \text{だが、質量が大きく異なる。}$$

$$m_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg (電子の質量の約1800倍)}$$

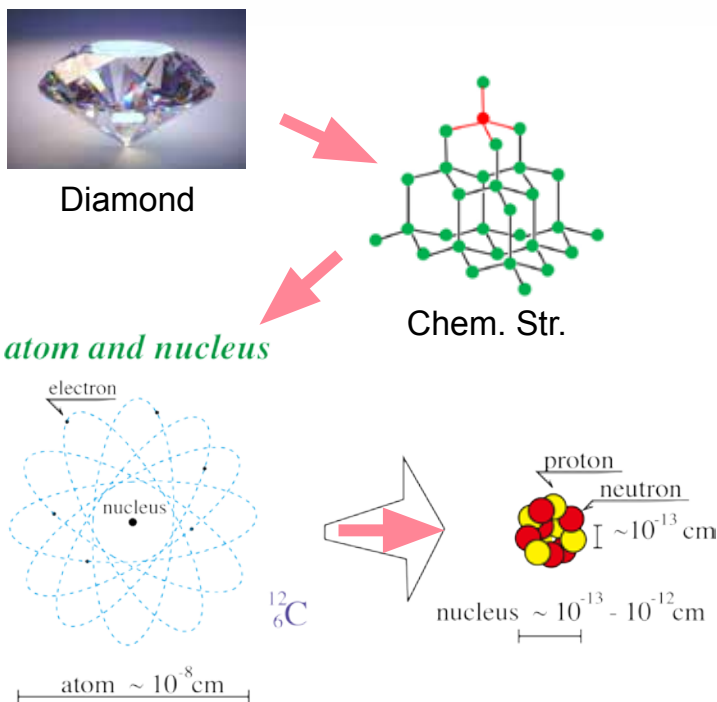
$$\lambda = 1 \text{ \AA}, \quad \varepsilon \approx 0.05 \text{ eV}$$

熱エネルギー程度!

$$\lambda = 1 [\text{ \AA}] \Leftrightarrow \nu = 3.96 [\text{kms}^{-1}] \Leftrightarrow E = 81.8 [\text{meV}]$$

13

中性子の散乱

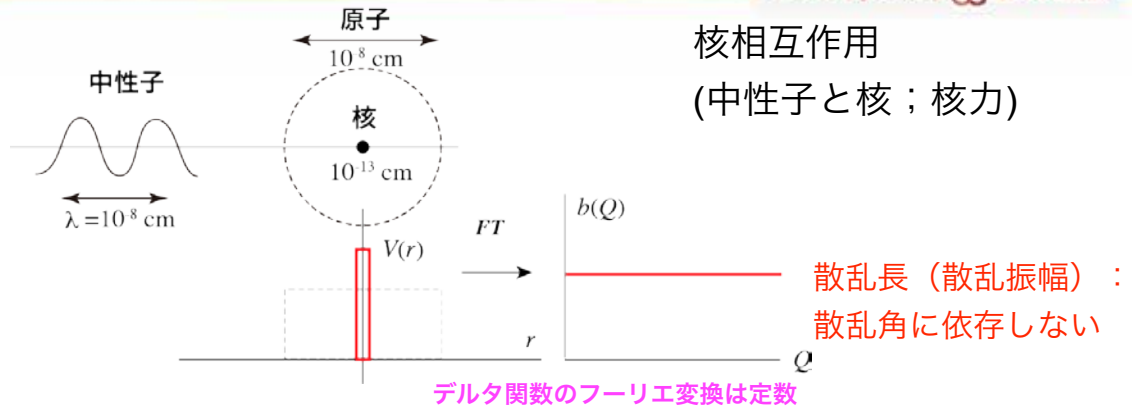


原子の中の原子核、中性子はそれぞれ東京ドーム(100m; 原子)の中のパチンコ玉 (直径1cm; 原子核)、1mmの玉 (1mm; 中性子) に相当

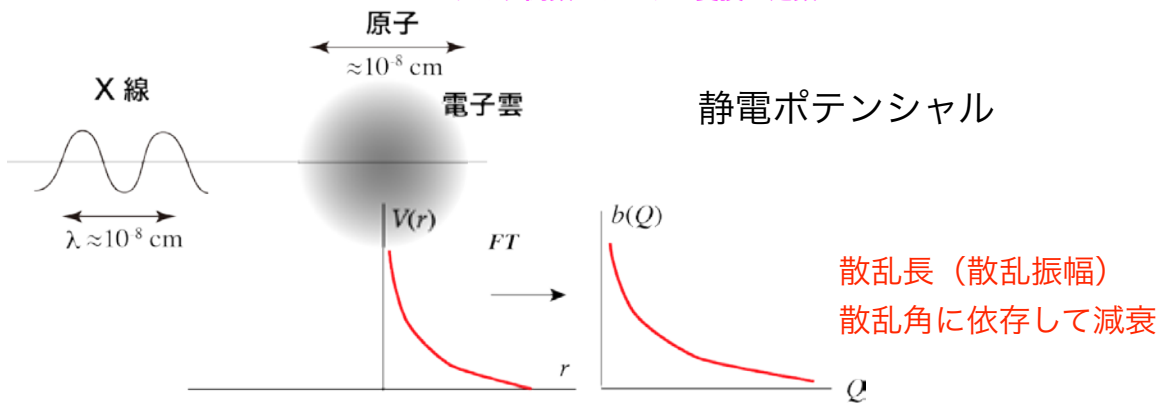
14

散乱長（散乱振幅）と相互作用

中性子



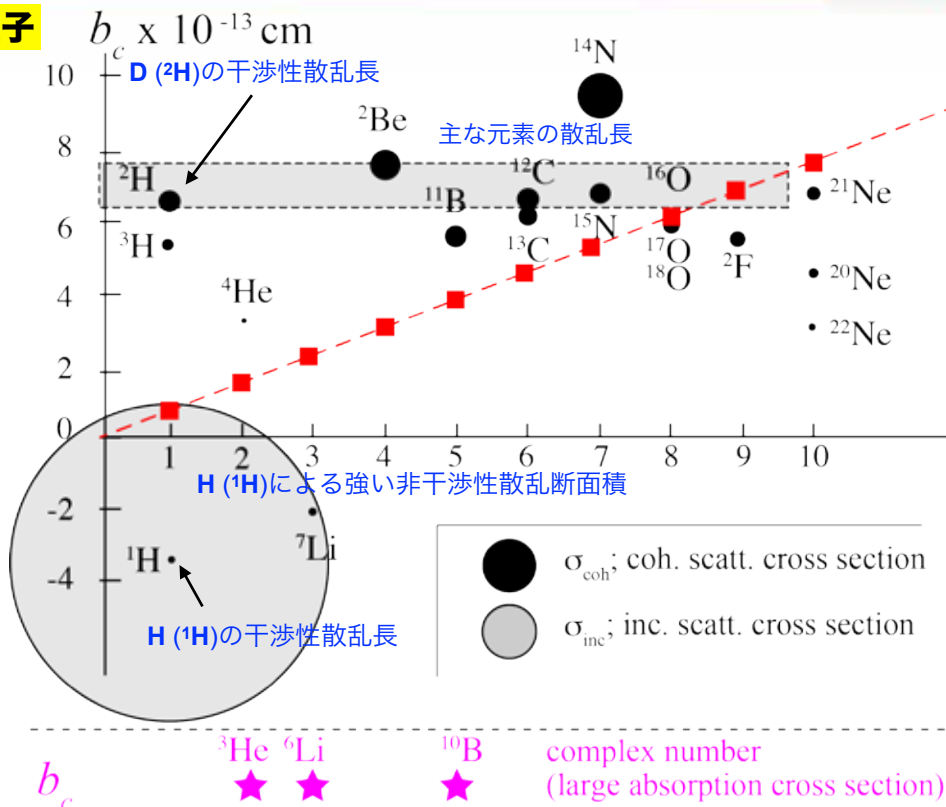
X線



15

散乱長：X線 vs 中性子

中性子



X線

$b_c, \text{ X-ray}$

$b \propto Z$
原子番号に比例

→ 散乱 (構造/ダイナミクス)

→ Z Atomic number

→ 散乱 (H/D ラベリング)

→ 検出器要素

16

分子散乱長と散乱長密度

Shibayama, CROSS

(分子) 散乱長 Unit: cm

例: H₂O; $2 \times (-3.739 \times 10^{-13}) + 5.803 \times 10^{-13} = -1.675 \times 10^{-13}$ [cm]

D₂O; $2 \times (+6.671 \times 10^{-13}) + 5.803 \times 10^{-13} = 19.145 \times 10^{-13}$ [cm]

$$b \equiv b_{\text{molecule}} = \sum_i n_i b_{\text{atom},i}$$

(分子) 散乱長密度(SLD; scattering length density) Unit: cm⁻²

$$\beta = \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j \langle b \rangle_j \quad \text{Unit: cm}^{-2}$$

例: D₂Oの散乱長密度

D₂O; $m = 20.02 \text{ g mol}^{-1}, \rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$

$$\beta = \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j \langle b \rangle_j = \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j \langle b \rangle_{\text{Si}}$$

例: H₂Oの散乱長密度

H₂O; $m = 18.02 \text{ g mol}^{-1}, \rho = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$

$$\beta = \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j \langle b \rangle_j = \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j \langle b \rangle_{\text{Si}}$$

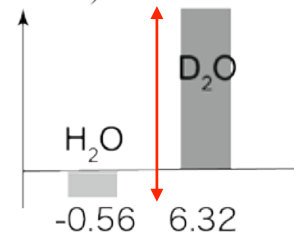
$$= \frac{(1.00 \times 10^{-24}) \times 6.02 \times 10^{23} \times (-1.675) \times 10^{-5}}{18.0}$$

$$\beta = -5.62 \times 10^{-7} \text{ \AA}^{-2}$$

10⁻¹³ cm → Å

$$\beta = 6.32 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$$

中性子



中性子ではH₂O, D₂Oで大きな
コントラストあり (符号も違う)

17

比較: X線の散乱長密度

小角散乱測定研修会
2023.8.3

Shibayama, CROSS

散乱長 $\langle b \rangle_j$ を 原子番号 Z_j と電子のトムソン散乱長 r_e にかえればよい

$$\langle b \rangle_j \rightarrow Z_j r_e$$

$$\beta = \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j Z_j r_e \quad \text{Unit: cm}^{-2}$$

$$r_e = 2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$$

例: H₂Oの散乱長密度

H₂O; $m = 18.02 \text{ g mol}^{-1}, \rho = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$

$$\sum_{j=1}^K (\text{num})_j Z_j = (1 \times 2 + 16) = 18$$

$$\beta = \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j Z_j r_e$$

$$= \frac{(1.00 \times 10^{-24}) \times 6.02 \times 10^{23} \times 18 \times 2.82 \times 10^{-5}}{18.0}$$

$$\beta = 1.70 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$$

例: D₂Oの散乱長密度

D₂O; $m = 20.02 \text{ g mol}^{-1}, \rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$

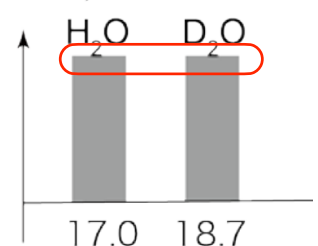
$$\sum_{j=1}^K (\text{num})_j Z_j = (2 \times 2 + 16) = 20$$

$$\beta = \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j Z_j r_e$$

$$= \frac{(1.10 \times 10^{-24}) \times 6.02 \times 10^{23} \times 20 \times 2.82 \times 10^{-5}}{20.0}$$

$$\beta = 1.87 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$$

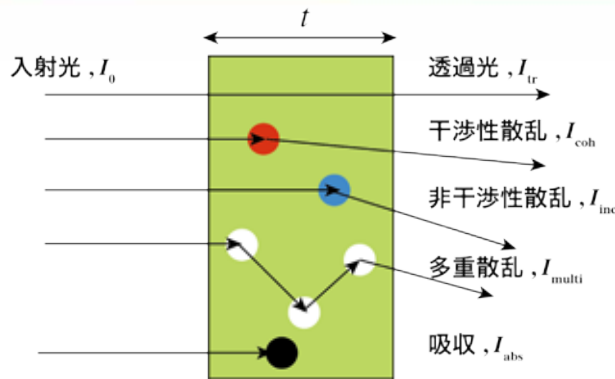
X線



X線ではH₂O, D₂Oで殆どコントラストなし

18

透過率と吸収率



中性子散乱で大 (soft matter)

中性子散乱で大 (soft matter)

X線散乱で大

Σ 和の記号ではなく断面積

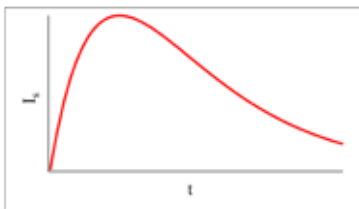
$$T = \frac{I_{tr}}{I_0} = \exp(-\Sigma_T t)$$

$$\Sigma_T = \Sigma_{coh} + \Sigma_{inc} + \Sigma_{abs}$$

Σ : 断面積

(T: 全、coh: 干渉性、inc: 非干渉性断面積)

$$I_s \propto t \left(\frac{d\Sigma_T}{d\Omega} \right) \propto t \exp(-\Sigma_T t)$$



$$f(t) \equiv \Sigma t e^{-\Sigma t}$$

$$\frac{df(t)}{dt} = [\Sigma + \Sigma t(-\Sigma)]e^{-\Sigma t} = 0$$

$$\therefore t_{max} = \frac{1}{\Sigma} = \frac{1}{\rho_N \sigma}$$

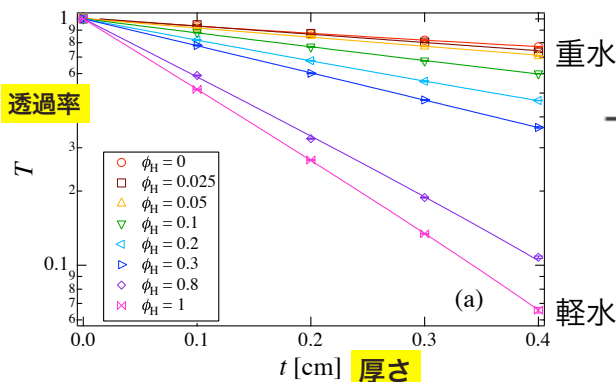
19

ソフトマター

~2mm for SAXS,
~1mm for SANS

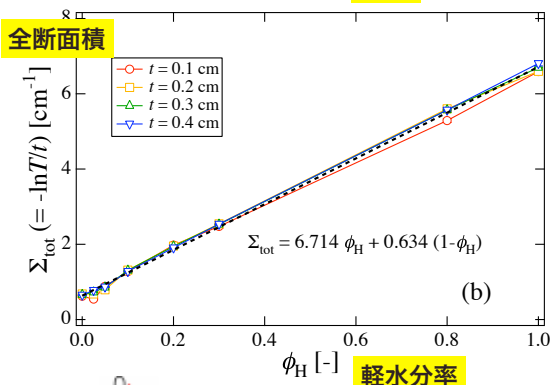
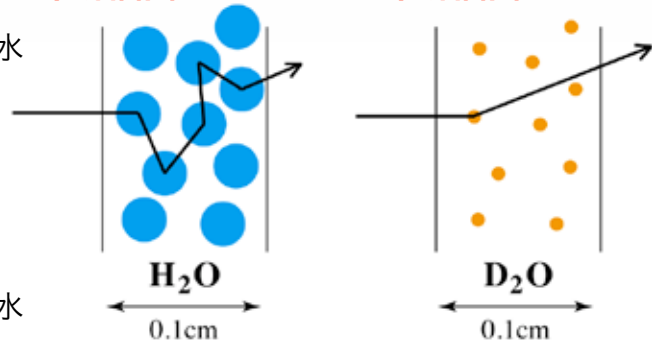
非干渉性散乱と多重散乱

J. Appl. Cryst., 2009, 42, 621.



平均自由行程 = 0.17cm

平均自由行程 = 1.54cm



mean

1
cross section

$$T \equiv \frac{I_{tr}}{I_0} = \exp(-\Sigma_{tot} t)$$

The Lambert-Beer law holds even $T \approx 0.05$.

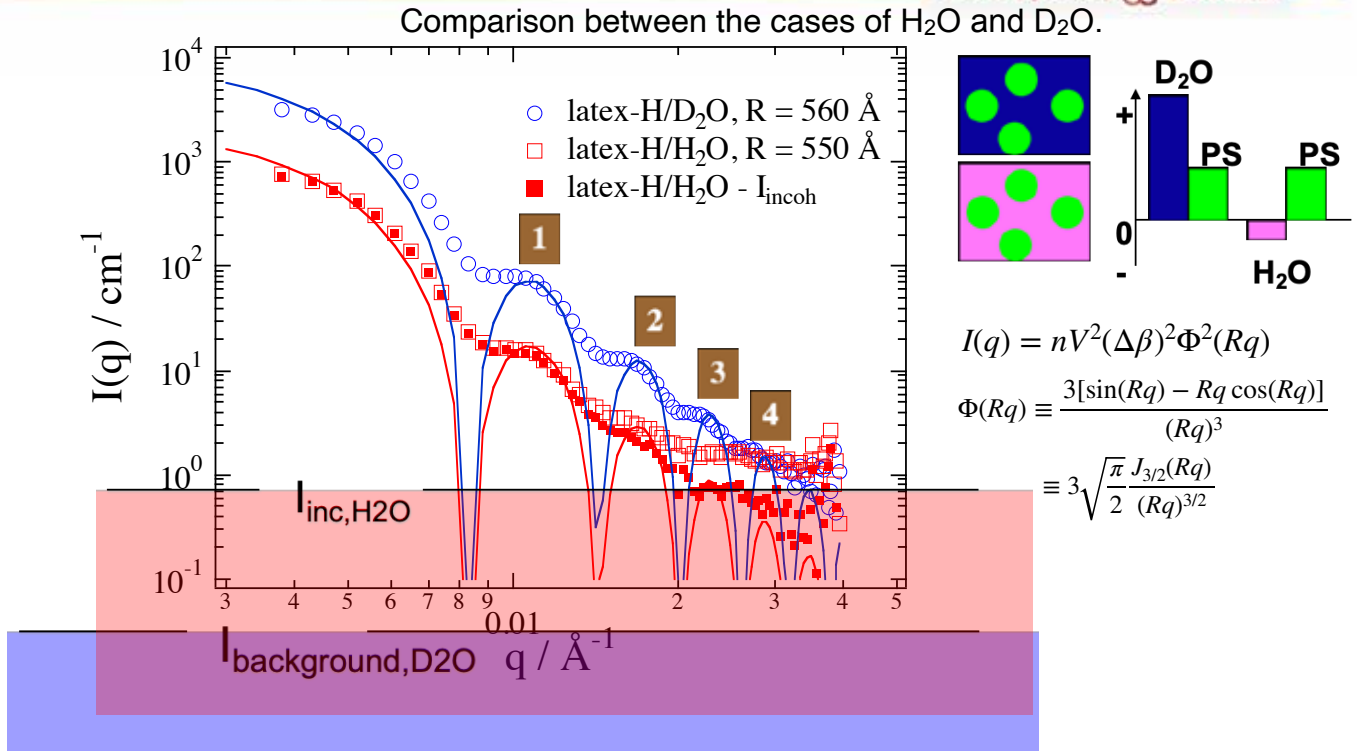
$$\Sigma_{tot} = 6.714 \phi_H + 0.634 (1 - \phi_H)$$

A linear relationship holds all fractions irrespective of sample thickness.



中性子散乱では「多重散乱」、X線散乱では「吸収」が透過率減衰の主な原因

実験例：ポリスチレンラテックスのSANS



溶媒にH₂Oを使うと構造情報（干渉性散乱）が非干渉性散乱に埋もれてしまう

21

小角散乱理論概要

0. 単一散乱体からの散乱

1. 希薄系

1. ギニエ関数 (Guinier function) (小角挙動)
2. ポロド則 (Porod law) (漸近挙動; Q⁻⁴則) ←
3. 孤立粒子：球、コア-シェル、回転楕円体/棒、円板
4. 非等方性物体
5. 漸近挙動
6. 高分子

2. 濃厚系/バルク

1. 粒子間干渉、粒子内・粒子間分離
2. ゆらぎをもつ一相系：(オルンスタイン=ゼルニケ) (Ornstein-Zernike) 関数
3. 不定形似二相系：(デバイ=ビュッケ) Debye-Bueche (DB) 関数
4. Babinet (バビネ) の原理

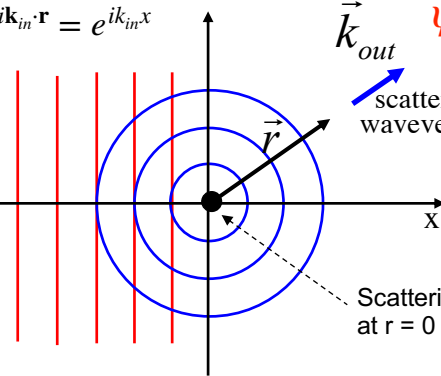
単一散乱体からの散乱

単一散乱体からの散乱

平面波

$$\psi_{in} = e^{i\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r}} = e^{ik_{in}x}$$

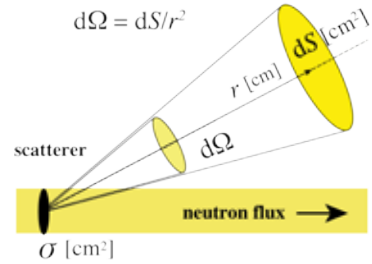
incident wavevector



$$\psi_{scatt} = \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}$$

球面波
球対称

$f(\theta)$; 散乱振幅



単一散乱体からの散乱強度

$$f(\theta) = b \quad (\text{中性子})$$

微分散乱断面積

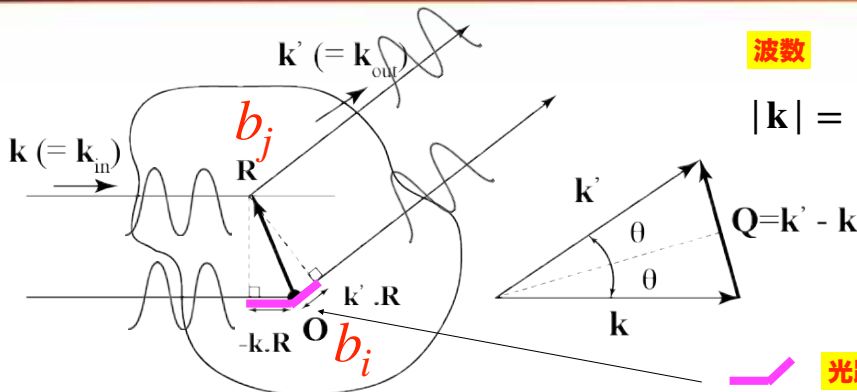
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{単位時間} \cdot \text{単位立体角に散乱される中性子数}}{\text{単位時間} \cdot \text{単位立体角に入射する中性子数}} = \frac{v |\psi_{scatt}|^2 dS}{v d\Omega} = \frac{vb^2 d\Omega}{v d\Omega} = b^2 \quad \text{散乱長の2乗}$$

立体角

$$\Phi = v |\psi_{in}|^2 \quad ; \text{入射中性子束}$$

$$; v \text{ 中性子速度}$$

複数の散乱体からの散乱：散乱ベクトルと散乱強度



波数

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| \equiv k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

光路差

$$(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}$$

$$= (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}$$

散乱ベクトル



“ものさし”

$$Q = |\mathbf{Q}| = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

位相差

$$e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}}$$

微分断面積 (散乱強度)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \sum_{i,j} b_i b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle = \left\langle \left| \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle$$

「位相」を考慮した (対の散乱長の積) の総和

多粒子系からの散乱

散乱断面積 (和から積分へ)

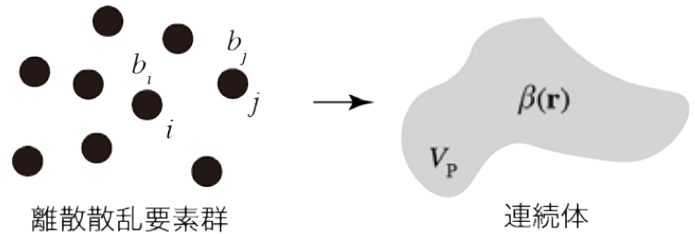
和

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left\langle \sum_{i,j} b_i b_j e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle = \left\langle \left| \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle \quad [\text{cm}^2]$$

$$b(\mathbf{r}) \equiv \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (\text{continuum approx.})$$

積分

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left| \frac{1}{V_P} \iiint_{V_P} b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2$$



散乱長から散乱長密度 SLD $b = V_p \beta$

散乱長密度 (SLD)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left| \iiint_{V_P} \beta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2 \quad [\text{cm}^2]$$

$$\beta \equiv \frac{\rho N_A}{m} \sum_{j=1}^K (\text{num})_j \langle b \rangle_j \quad [\text{cm}^{-2}]$$

$$\beta(\mathbf{r}) = \begin{cases} \beta & (\subseteq V_p) \\ 0 & (\not\subseteq V) \end{cases}$$

m ; mol.wt., ρ ; density, N_A ; Avogadro's no.

$$b = V_p \beta$$

25

散乱振幅、散乱強度

3重積分は大変なので、簡単化できるとき (球対称) には、前もって配向平均をとる

散乱振幅

散乱長密度のフーリエ変換

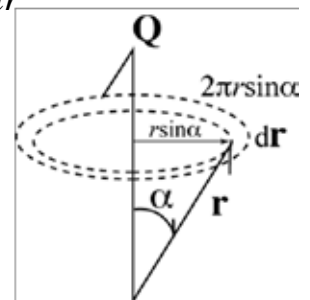
$$f(Q) \equiv \int_{V_p} \Delta\beta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad f(Q) = \int_{V_p} \Delta\beta(r) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \int_0^R 4\pi r^2 \Delta\beta(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

$$d\mathbf{r} = d^3r = 2\pi r \sin\alpha dr$$

微分断面積

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(Q)|^2$$

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle \equiv \frac{\int_0^\pi e^{iQr\cos\alpha} (2\pi r \sin\alpha) d\alpha}{\int_0^\pi 2\pi r \sin\alpha d\alpha} = \frac{2 \sin(Qr)/Qr}{[-\cos\alpha]_0^\pi} = \frac{\sin(Qr)}{Qr}$$



散乱強度

配向平均

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{\sin(Qr)}{Qr}$$

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = n_p |f(Q)|^2$$

$$\frac{\sin x}{x} = \frac{1}{x} \left[x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \right] = 1 - \frac{x^2}{6} + \frac{x^4}{120} - \frac{x^6}{5040} + \dots$$

26

Guinier (ギニエ)則 : 希薄球状粒子系の小角散乱

散乱振幅

$$f(Q) = \int_{V_p} \Delta\beta(r) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3r = \int_0^R 4\pi r^2 \Delta\beta(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \text{Unit: cm} \quad V_p = \frac{4\pi}{3} R^3$$

$$= (\Delta\beta) \int_0^R 4\pi r^2 \left[1 - \frac{Q^2}{6} r^2 + \dots \right] dr \quad \because \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{orient}} = \frac{\sin(Qr)}{Qr} = 1 - \frac{1}{3!}(Qr)^2 + \frac{1}{5!}(Qr)^4 - \dots$$

$$= (\Delta\beta) \left[V_p - \frac{Q^2}{6} 4\pi \frac{1}{5} R^5 + \dots \right] = (\Delta\beta) V_p \left[1 - \frac{Q^2}{6} R_g^2 + \dots \right] \quad R_g^2 \equiv \frac{\int_{V_p} r^2 d^3r}{\int_{V_p} d^3r} = \frac{3}{5} R^2$$

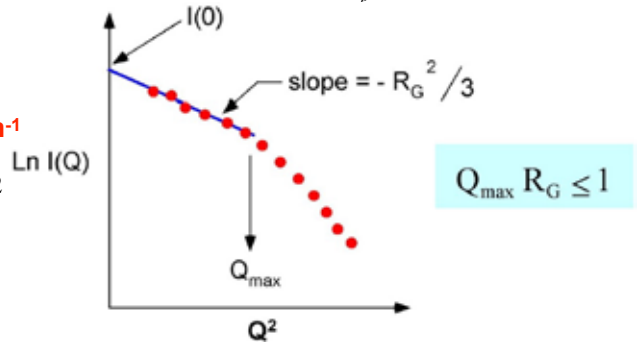
n_p : number density of the scatterers

散乱強度 (単位体積あたりの微分散乱断面積) Unit: cm^{-1}

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} \equiv n_p |f(Q)|^2 = n_p V_p^2 (\Delta\beta)^2 \left[1 - \frac{R_g^2 Q^2}{6} + \dots \right]^2$$

$$= n_p V_p^2 (\Delta\beta)^2 \exp\left[-\frac{R_g^2 Q^2}{3}\right]$$

Guinier law $\frac{d\Sigma}{d\Omega} \propto \exp\left[-\frac{R_g^2 Q^2}{3}\right]$



希薄系では、粒子の形状に関係なく、散乱強度は
ガウス関数となり、回転半径一つで記述できる

27

例 : 孤立球状粒子の散乱のGuinier (ギニエ)則

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) \approx \phi V_p (\beta_p - \beta_0)^2 \left[1 - \frac{R_g^2}{3} Q^2 + \dots \right] \approx \phi V_p (\beta_p - \beta_0)^2 e^{-\frac{R_g^2}{3} Q^2}$$

$$\because N/V = n_p \phi$$

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) \approx \phi V_p (\beta_p - \beta_0)^2 e^{-\frac{R_g^2}{3} Q^2} \quad \text{Unit: cm}^{-1}$$

これをギニエ則といい、小角での散乱の振る舞いを表す

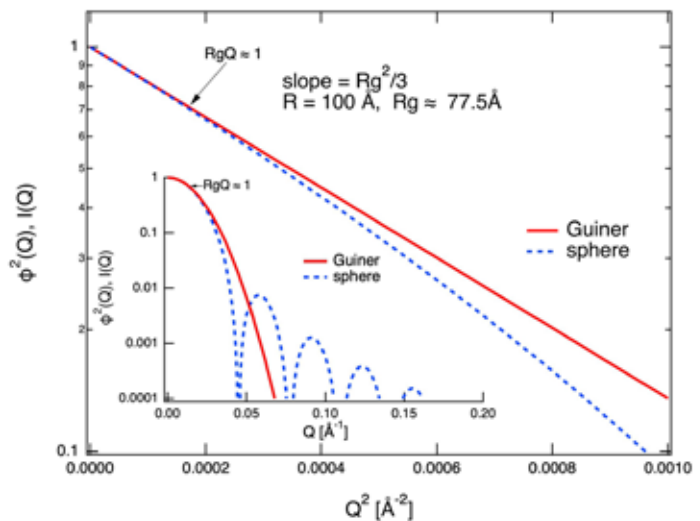
ギニエプロット

$$\ln[I(Q)] \approx \ln[I(Q=0)] - \frac{R_g^2}{3} Q^2$$

$$I(Q=0) \equiv \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Q=0}$$

希薄系の粒径を求める一般的な手法

ギニエプロット



$R_g = 100 \text{ \AA}$ のとき、 $Q_{\text{dev}} \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ あたりからずれている

$R_g Q_{\text{dev}}$ が $R_g Q_{\text{dev}} \approx 2$ あたりからずれ始めるので、
ギニエ則の適用は $R_g Q_{\text{dev}} < 1$ とする

2相系の広角において一般的に成り立つ法則 (ポロドの4乗則)

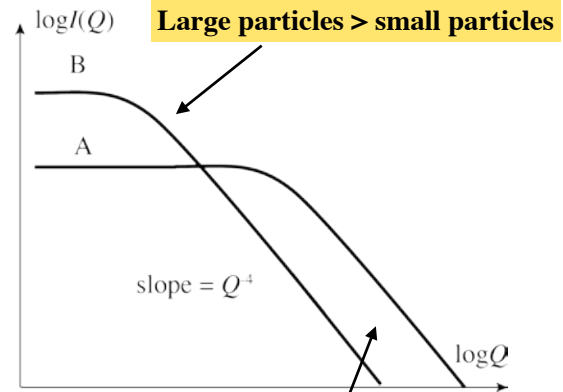
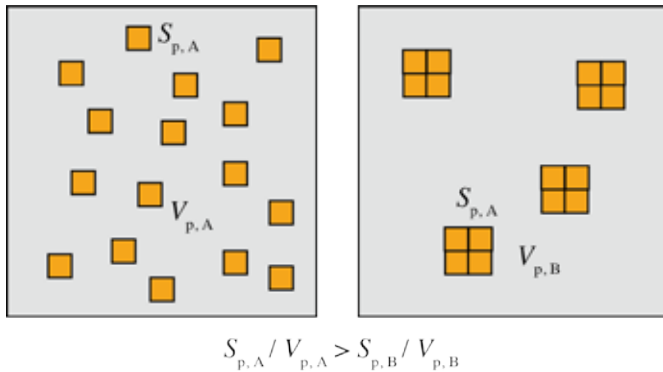
$$\log I(Q \rightarrow \infty) \propto (\Delta\beta)^2 2\pi S_{sp} Q^{-4}$$

$$S_{sp} \equiv \frac{S_p}{V_p}$$

試料の比表面積

$$\log I(Q) \propto Q^{-4}$$

S/V = specific surface area of sample



ポロド則により、非表面積が評価できる
(多孔質物質系の孔の大小比較など)

29

孤立粒子からの散乱：球

孤立球状粒子の散乱強度

半径 R 、体積 V の球状粒子 (散乱長密度 β) の散乱強度

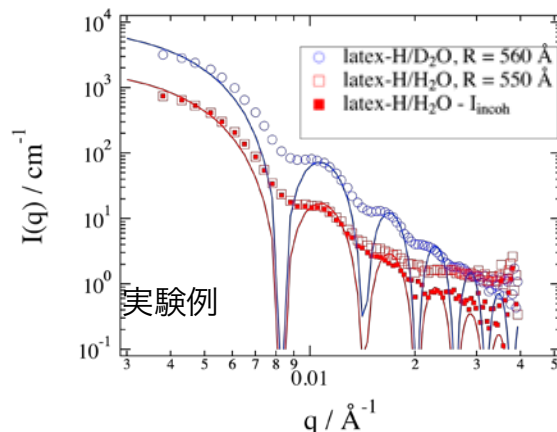
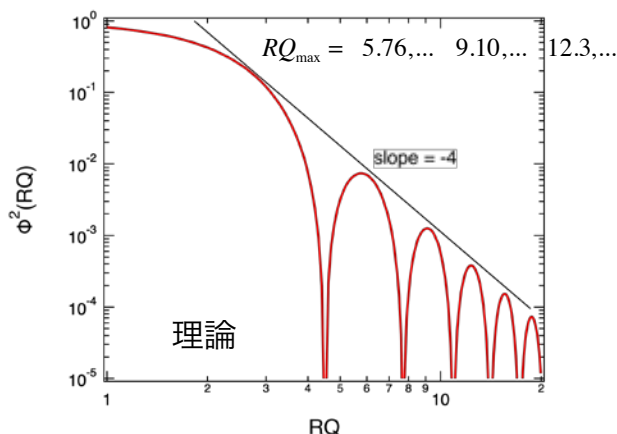
$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = |f(Q)|^2 = \left(\frac{4\pi R^3}{3}\right)^2 \beta^2 \Phi^2(U) = V^2 \beta^2 \Phi^2(U)$$

$$U \equiv QR, \quad \Phi(U) \equiv \frac{3}{U^3} [\sin U - U \cos U]$$

体積 V の2乗、散乱長密度 β の2乗
に比例!

$$\Phi(U) = \frac{3}{U^3} [\sin U - U \cos U] \approx U^{-2} \propto Q^{-2} \quad (Q \rightarrow \infty) \text{ より}$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \propto \Phi^2(U) \propto Q^{-4} \quad (Q \rightarrow \infty)$$

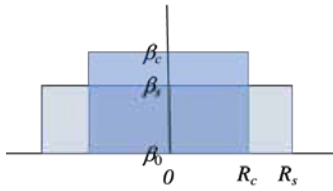


孤立球の散乱強度は、体積 V の2乗、散乱長密度 β の2乗、 Q^{-4} に比例する!

30

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \phi_p V_p |f(Q)|^2$$

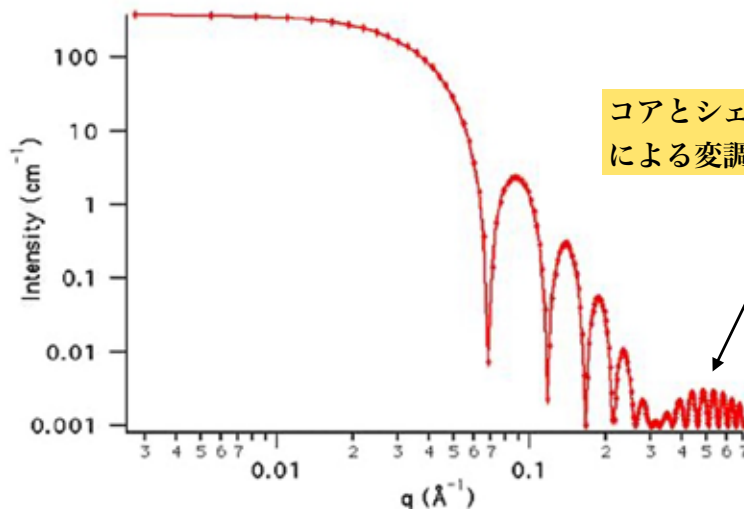
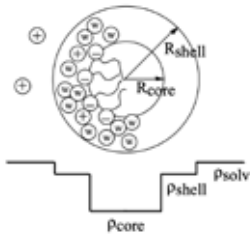
2つの球の散乱関数の和は「強度」ではなく「振幅」で!



$$f(Q) = 3V_c(\beta_c - \beta_s)\Phi(QR_c) + V_s(\beta_s - \beta_0)\Phi(QR_s)$$

core

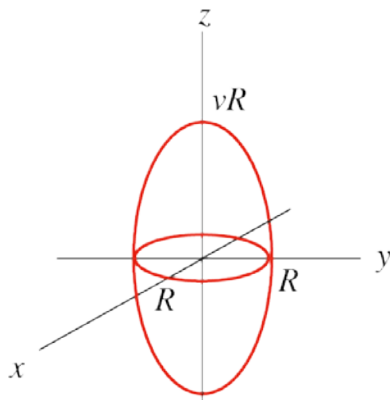
shell



31

孤立粒子からの散乱：回転楕円体/ロッド (棒)

回転楕円体

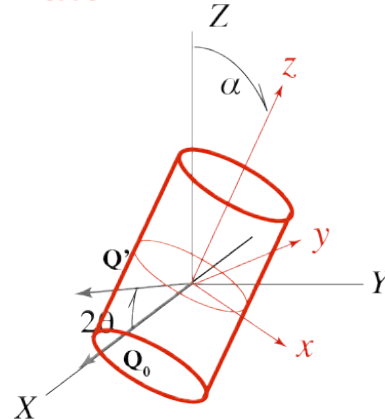


$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = V_{\text{ellip}}^2 \beta_{\text{ellip}}^2 \Phi(U^*)^2$$

$$U^* = U_0 [1 + (v^2 - 1) \cos^2 \theta \cos \mu]$$

$$U_0 \equiv RQ \quad v: \text{axial ratio}$$

円柱 (棒)、円盤



$$f(Q, \alpha)_{\text{rod}} = \beta_{\text{rod}} V_{\text{rod}} \frac{2J_1(RQ \sin \alpha)}{RQ \sin \alpha} \frac{\sin(LQ \cos \alpha)}{LQ \cos \alpha}$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left| \int_0^{\pi/2} f(Q, \alpha)_{\text{rod}} \sin \alpha d\alpha / \int_0^{\pi/2} \sin \alpha d\alpha \right|^2$$

(X-axis incidence)

32

配向した物体からの散乱：異方散乱

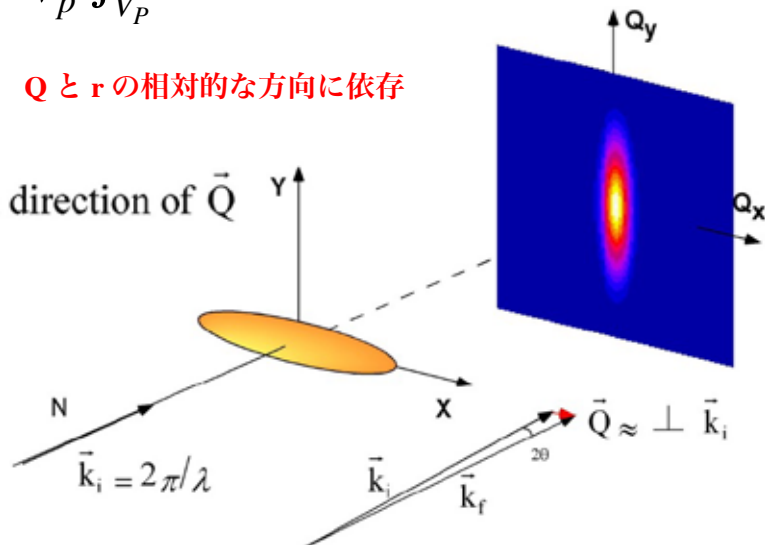
$$I(Q) \propto |f(Q)|^2 = \left| \frac{1}{V_p} \int_{V_p} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2$$

$$\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} = Qr \cos\theta \quad \mathbf{Q} \text{ と } \mathbf{r} \text{ の相対的な方向に依存}$$

$I(\vec{Q})$ probes structure in direction of \vec{Q}

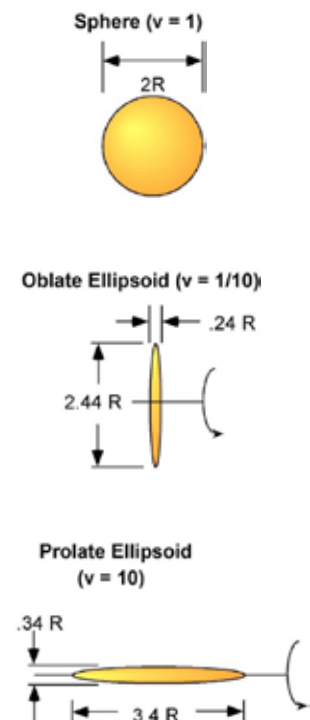
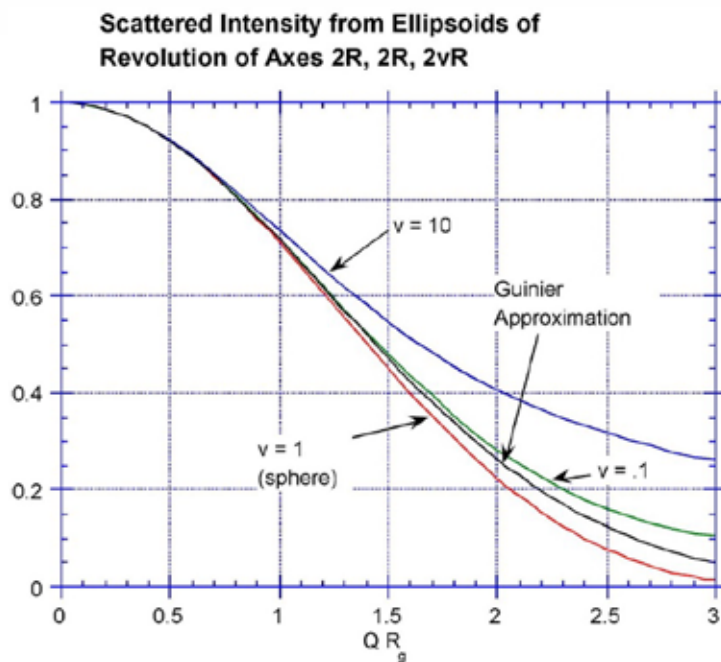
逆関係 (現象)

$$Q \propto \frac{1}{\text{Length}}$$



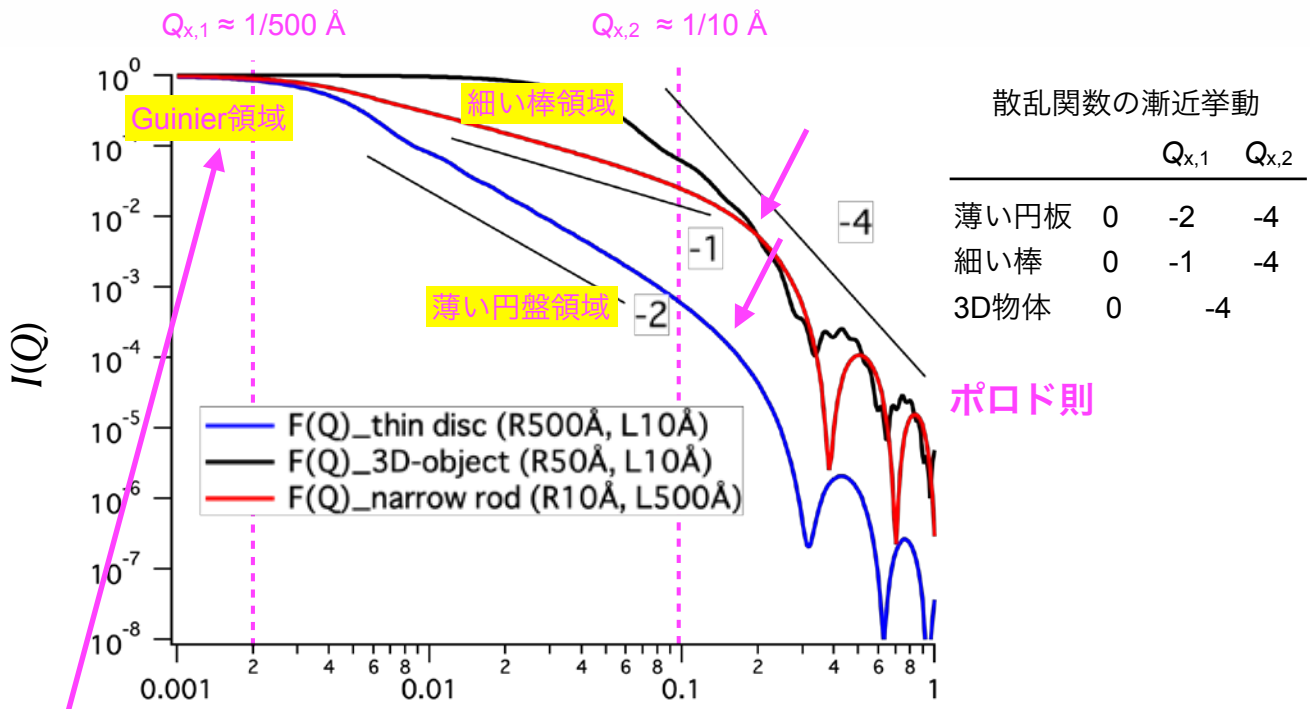
33

ランダムに配向した球 (回転楕円体) の散乱



34

ランダムに配向したロッド (棒) / ディスク (円盤) の散乱



散乱関数の漸近挙動

| | $Q_{x,1}$ | $Q_{x,2}$ |
|------|-----------|-----------|
| 薄い円板 | 0 | -2 |
| 細い棒 | 0 | -1 |
| 3D物体 | 0 | -4 |

ポロド則

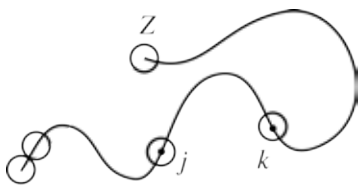
$$\ln[I(Q)] \approx \ln[I(Q=0)] - \frac{R_g^2}{3} Q^2 \quad \text{ギニエ則, } R_g: \text{ 回転半径}$$

高分子鎖の散乱関数 : Debye (デバイ) 関数

単一高分子鎖の散乱関数

$$g_D(Q) = \int dr e^{iQ \cdot r} = \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^Z \sum_{k=1}^Z \langle e^{iQ \cdot (r_j - r_k)} \rangle$$

Z; 重合度



散乱要素は
個々のモノマー

$$g_D(Q) = \frac{2Z}{u^2} [e^{-u} - 1 + u]$$

$$u \equiv R_g^2 Q^2 \quad R_g^2 = \frac{Za^2}{6}$$

a; モノマー長

$$g_D(Q) \approx Z \left[1 - \frac{R_g^2 Q^2}{3} \right], (R_g Q \ll 1)$$

$$g_D(Q \rightarrow \infty) \propto \frac{2Z}{R_g^2 Q^2} \quad (R_g Q \gg 1)$$

単一高分子鎖の散乱強度

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = b_m^2 g_D(Q)$$

b_m ; モノマーの散乱長



溶液中の高分子の散乱関数

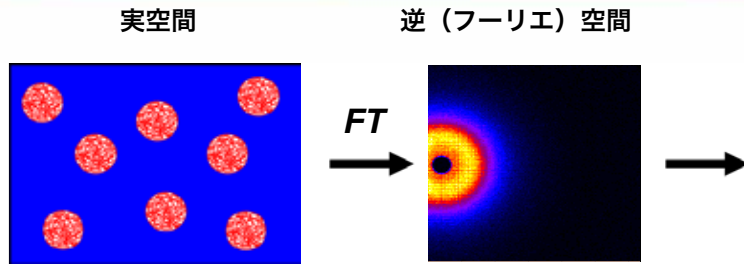
$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) &= \phi_p (\beta_p - \beta_s)^2 v_m g_D(Q) \\ &= \phi_p (\beta_p - \beta_s)^2 v_m Z \frac{2}{u^2} [e^{-u} - 1 + u] \end{aligned}$$

散乱強度は重合度Zに比例!

v_m ; モノマーの体積 (散乱要素はモノマー)
 ϕ_p ; ポリマーの体積分率

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Q=0} = \phi_p (\beta_p - \beta_s)^2 v_m Z$$

この式は高分子の
分子量を求めるのに使われる

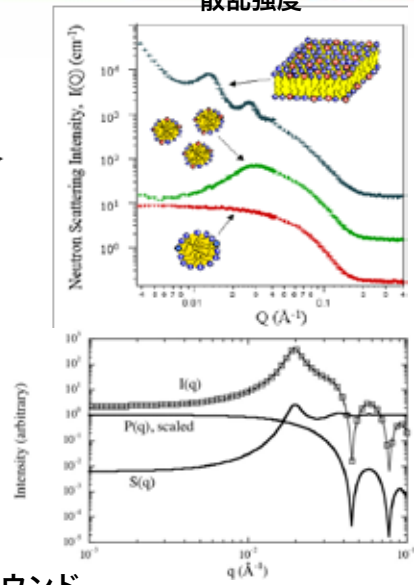


散乱強度 = |コントラスト|^2 のフーリエ変換

絶対散乱強度

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{N}{V} (\Delta\beta)^2 P(Q) S(Q) + I_{bg}$$

バックグラウンド
構造因子 (-)
形状因子 (cm⁶)
コントラスト (cm⁻²)
数密度 (cm⁻³)
 $P(Q) \equiv \left| \int_{V_p} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 = |f(Q)|^2 / (\Delta\beta)^2$



散乱強度は形状因子と構造因子の積

37

粒子間相互作用

散乱強度

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{N}{V} (\Delta\beta)^2 P(Q) S(Q) + I_{bg}$$

構造因子

$$S(Q) = 1 + 4\pi n_p \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} r^2 dr$$

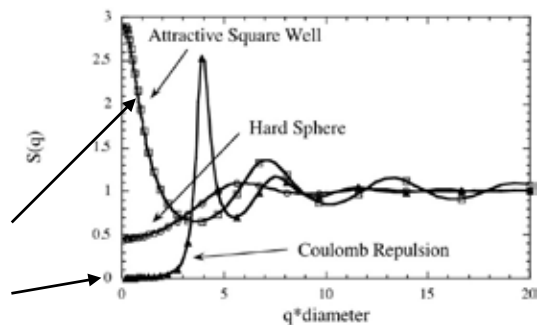
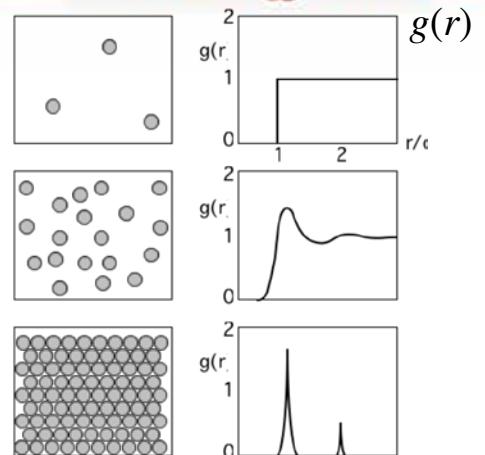
$g(r)$ 動径分布関数

$Q = 0$ 極限は系の浸透圧縮率に比例

$$S(0) = k_B T \left(\frac{dn}{d\Pi} \right)$$

引力相互作用 -> 圧縮性

斥力相互作用 -> 非圧縮性



38

さまざまな構造因子モデル: S(Q)

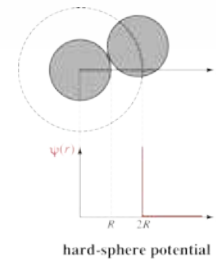
粒子間ポテンシャルモデルに依存したさまざまな S(q)が提案されている

Debye (Hard sphere potential)

$$S_D(Q) = 1 - 8n_p V_p \Phi(2QR)$$

$$V_p = \frac{4\pi R^3}{3} \quad n_p: \text{剛体球の数密度}$$

n_pの増大とともに干渉性ピークが現れる!



問題点!: 散乱体の体積分率 $\phi_p = n_p V_p \geq 0.125$
で $S_D(Q)$ が負になる!

他の S(q) モデル

Fournet Debye fnの問題を回避

Percus-Yevick eq.

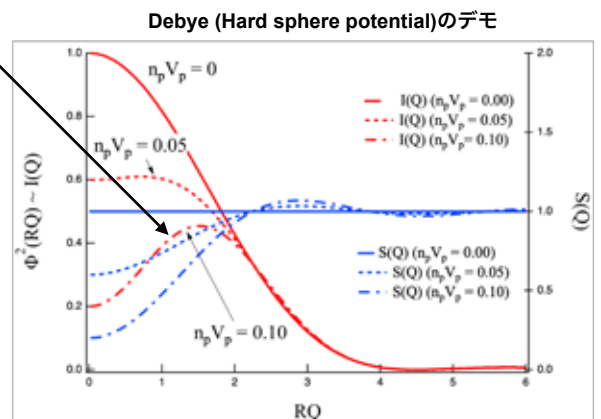
粒子間の直接相関を考慮

Hayter-Penfold eq.

マクロイオン系

Freltoft-Kjems-Sinha eq.

フラクタル凝集体系



- (1) The SANS Toolbox, Boualem Hammouda (NIST)
- (2) Shibayama, in Neutron Scattering – Applications in Chemistry, Materials Science and Biology, pp. 459-546, Elsevier, 2017

39

散乱強度 I(Q) からの P(Q) と S(Q) の分離法

1. 希薄系と有限濃度系でI(Q) の測定

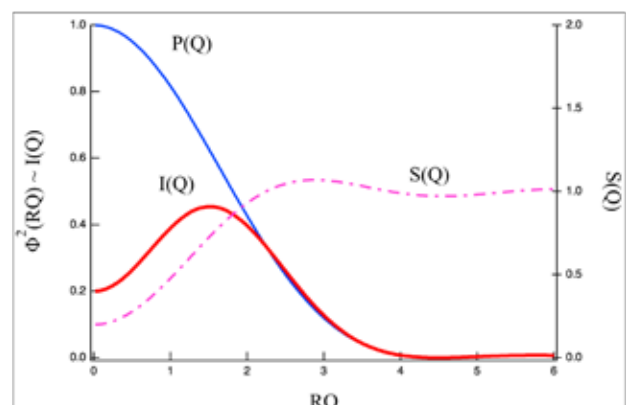
$$I_{1,obs}(Q) \equiv \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) \right)_{1,obs} = \frac{N}{V} (\Delta\beta)^2 P(Q) + I_{bg} \quad \text{希薄系}$$

$$I_{2,obs}(Q) \equiv \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) \right)_{2,obs} = \frac{N}{V} P(Q) (\Delta\beta)^2 S(Q) + I_{bg} \quad \text{有限濃度系}$$

2. $I_{1,obs}$ から I_{bg} を差し引く
 $P(Q)$ を得る

3. $(I_{2,obs} - I_{bg})$ を $(I_{1,obs} - I_{bg})$ および
2 と 1 の濃度比で割る

$S(Q)$ を得る



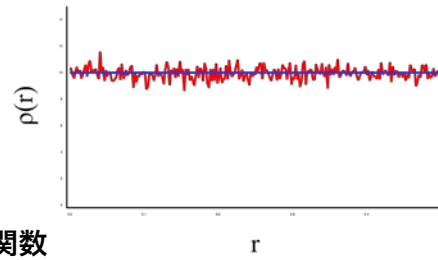
40

ゆらぎをもつ1相系：Ornstein-Zernike (OZ)関数

Ornstein-Zernike関数は流体系における密度ゆらぎ（濃度揺らぎ）や磁性体におけるスピンゆらぎなどを記述する関数として一般に用いられている。

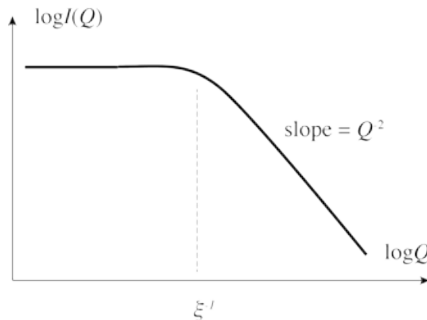
相関関数

$$g(r) \propto \frac{\xi}{r} e^{-\frac{r}{\xi}} \quad \text{相関長, } \xi$$

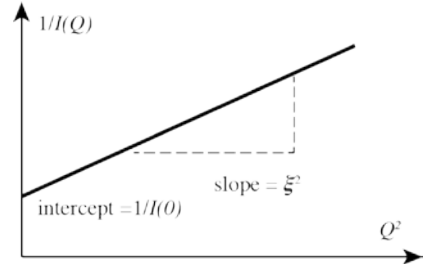


(オルNSTEIN=ZERNIKE) Ornstein-Zernike (OZ)関数

$$I(Q) = \frac{I(0)}{1 + \xi^2 Q^2}$$



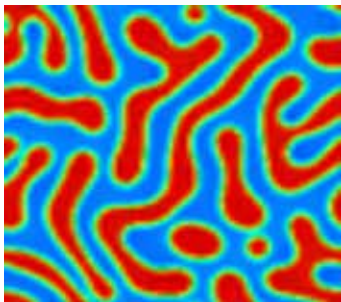
Ornstein-Zernikeプロット



OZ関数は高分子準希薄溶液や高分子ゲルの記述にも使われる。

高分子準希薄溶液：相関長（プロブサイズ）、高分子ゲル：相関長（網目サイズ）

不定形2相系：Debye-Bueche (DB)関数



具体的に形状を記述するモデルがないので相関関数をもちいて統計的に扱う

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = 4\pi(\beta)^2 \int_V g(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} r^2 dr$$

Contrast

Orientation av.

Correlation fn.

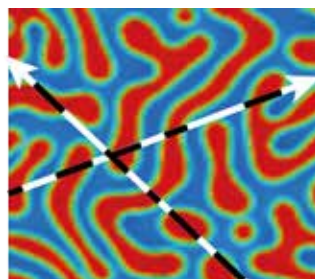
シャープな界面をもつ二相系では

(デバイ=ビュッケ) Debye-Bueche (DB) 関数が使われる

$$g(r) \propto e^{-\frac{\Xi}{r}}$$

$$I(Q) = \frac{I(0)}{(1 + \Xi^2 Q^2)^2}$$

非粒子系二相系



不均一長パラメーター
コード長

$$l_A = \frac{\Xi}{\phi_B}, l_B = \frac{\Xi}{\phi_A}$$

$$l = L_A + l_B = \left(\frac{1}{l_B} + \frac{1}{l_A} \right) \Xi$$

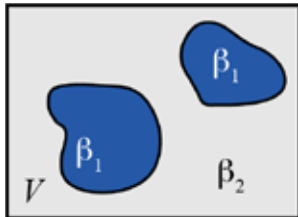
海島構造のおおよその大きさがわかる

Babinet (バビネ) の原理：白地に黒の物体と黒字に白の物体の散乱関数は同じ

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) &\propto \frac{1}{V} \left| \int_{V_1} \beta_1 e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3r + \int_{V_2} \beta_2 e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3r \right|^2 \\ &= \frac{1}{V} (\beta_1 - \beta_2)^2 \left| \int_{V_1} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3r \right|^2 = \frac{1}{V} (\beta_1 - \beta_2)^2 \left| \int_{V_2} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d^3r \right|^2 \end{aligned}$$

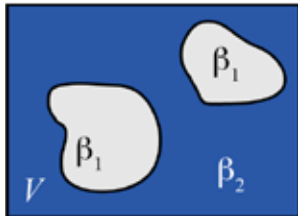


Jacques Babinet
Wikipedia



$$V = V_1 + V_2$$

散乱長密度の大小には関係なく
その差のみに依存



$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) \propto (\beta_1 - \beta_2)^2$$

Prove the Babinet's principle.

まとめ: 重要用語 (変数)

| | | |
|---|---|---|
| Scattering length | $b[\text{cm}]$ | |
| Differential cross section (single nuclear scattering) | $\frac{d\sigma}{d\Omega}[\text{cm}^2] = b^2$ | Unit: cm^2 |
| Cross section | $\sigma = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega = 4\pi b^2 [\text{cm}^2]$ | Unit: cm^2 |
| Scattering length density (SLD) | $\beta = \frac{b_{\text{molecule}}}{v_{\text{molecule}}} [\text{cm}^{-2}]$ | Unit: cm^{-2} |
| Absolute intensity | $\frac{d\Sigma}{d\Omega} [\text{cm}^{-1}] = \frac{N}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \rho_N \frac{d\sigma}{d\Omega}$ | Unit: cm^{-1} |
| Transmission | $T \equiv \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{I_{\text{tr}}}{I_0} = e^{-\mu t} \quad (\mu = \sigma \rho_N = \Sigma)$ | |
| Scattering amplitude | $I_s \propto \frac{d\Sigma}{d\Omega} \propto I_0 e^{-\Sigma t} \Sigma t$ | Product of transmission, cross section, and thickness |

まとめ: SASでよく用いられる関数、プロット

Guinier function (dilute, low Q)

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

Information

Radius of gyration, R_g

Porod plot (two phase, large Q)

$$\log I(Q \rightarrow \infty) (\Delta\beta)^2 2\pi S_{sp} Q^{-4}$$

$$I(q) \propto Q^{-D}, \quad I(q) \propto Q^{-(6-D_s)}$$

$$I(q) \propto Q^{-4} \exp(-\sigma^2 Q^2)$$

Specific surface, S_v

Mass fractal dimension, D

Surface fractal dimension, D_s

Interfacial thickness, t $\sigma = \sqrt{2\pi t}$

Ornstein-Zernike function (one phase with fluctuations)

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

Correlation length, ξ

Debye-Bueche function (two phase)

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

Inhomogeneity length parameter, Ξ

Chord length, l

$$l_A = \frac{\Xi}{\phi_B}, l_B = \frac{\Xi}{\phi_A} \quad l = L_A + l_B = \left(\frac{1}{l_B} + \frac{1}{l_A} \right) \Xi$$

Kratky plot (polymer solution)

$$Q^2 I(Q) \text{ vs } Q$$

Persistence length

45

Part 2. 小角散乱装置・角度分散法/飛行時間法・測定例

角度分散法と飛行時間法

小角散乱装置、

試料環境

研究例

高圧下実験、

<中性子>

流動場下実験

<中性子>

コントラスト変調実験

<中性子>

構造緩和

<X線>

ゲルの不均一性と網目

<中性子>

ゴムの網目構造の膨潤可視化

<中性子>

フェノール樹脂

<中性子> <X線>

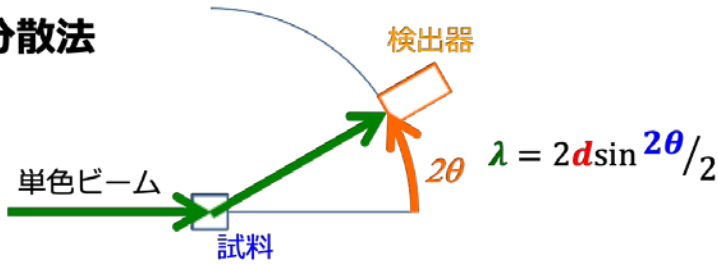
調湿下実験

<中性子>

ポリマーラテックスメルトの界面評価

<X線>

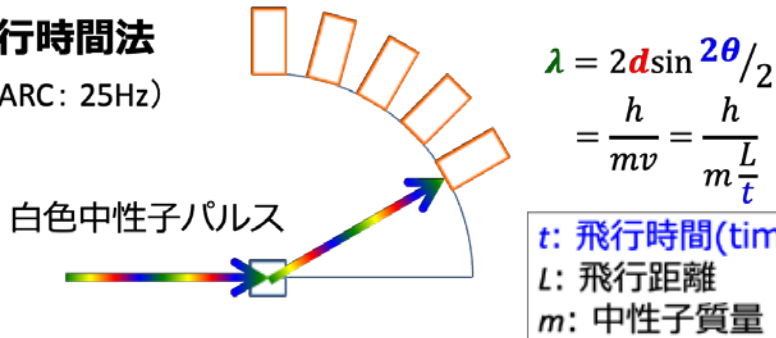
角度分散法



λ: 固定
2θ: 変数 → d を算出

飛行時間法

(J-PARC: 25Hz)



λ: 変数
2θ: 固定 → d を算出

t: 飛行時間(time-of-flight, TOF)
L: 飛行距離
m: 中性子質量

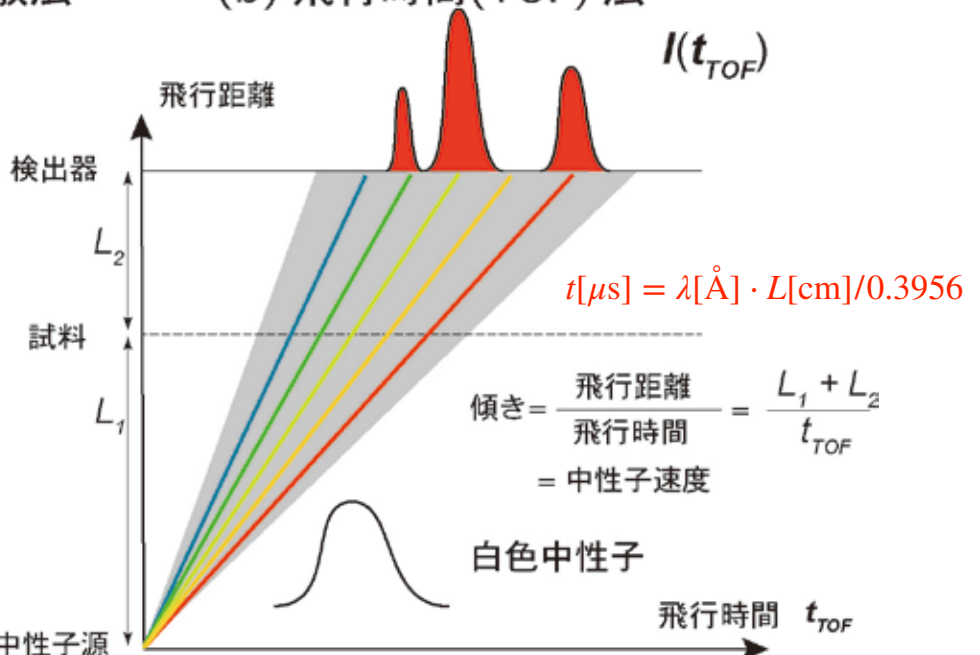
角度分散法と飛行時間法(2)

弾性散乱 (回折・散乱・反射)

(a) 角度分散法

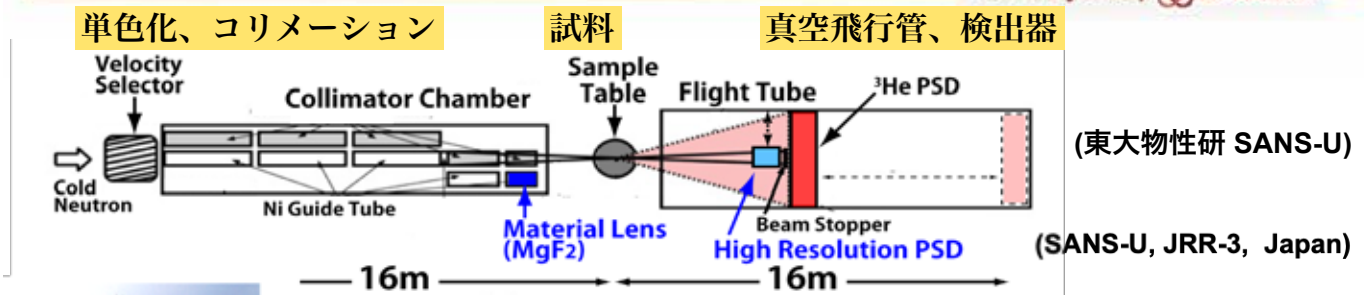


(b) 飛行時間(TOF)法



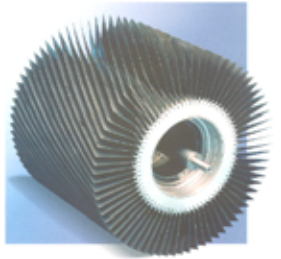
小角中性子散乱装置 (角度分散法) : SANS-U

Shibayama, CROSS

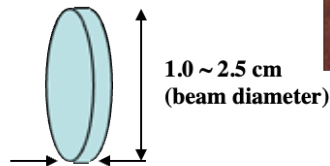


(東大物性研 SANS-U)

(SANS-U, JRR-3, Japan)



Typical sample size

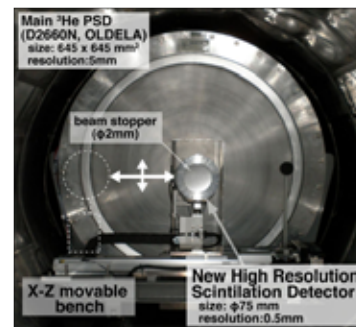


試料

0.1 ~ 10 mm



試料セル



J. Appl. Crystallogr., 2011, 44, 558.

- SANS is used for structural investigation for solid, liquid, polymers, etc., of the order of **1 nm – 100 nm**.

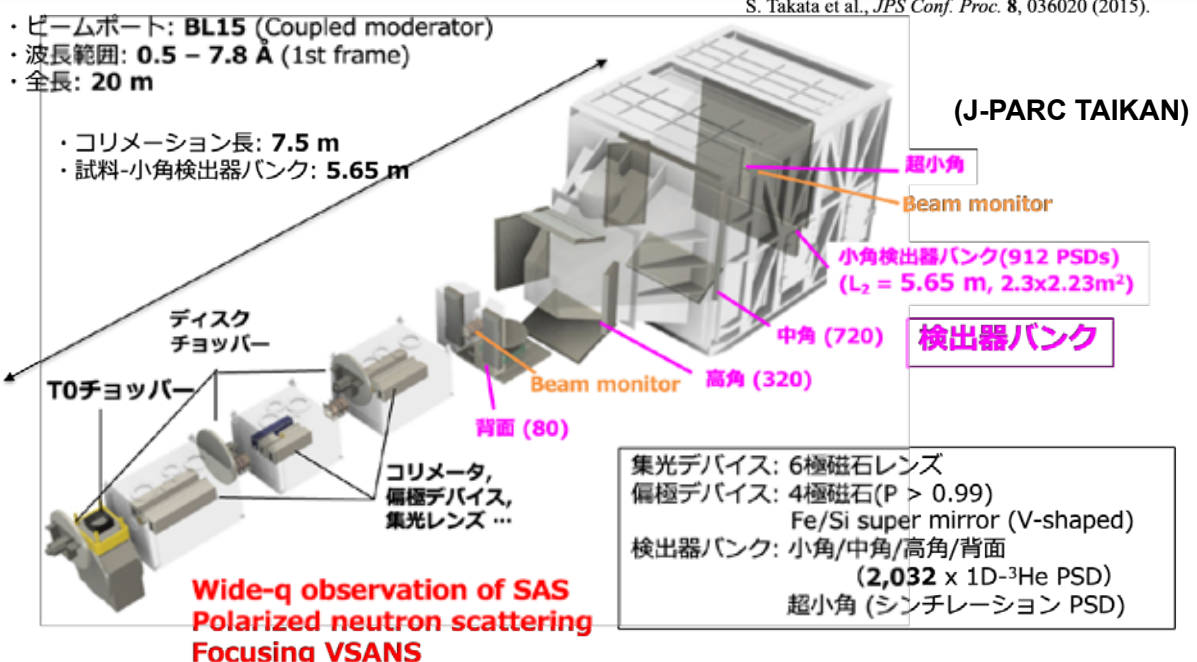
49

中性子小角・広角散乱装置 (飛行時間法) : TAIKAN

Shibayama, CROSS

Time-of-Flight Small and Wide angle Neutron Scattering Instrument

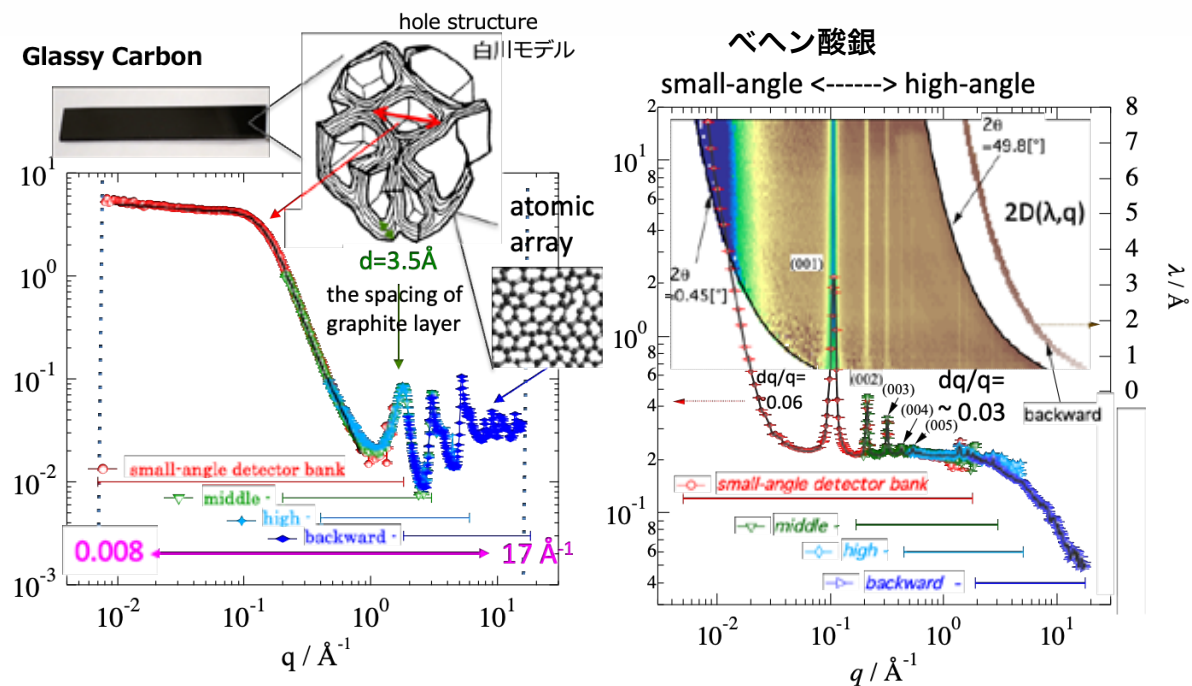
S. Takata et al., *JPS Conf. Proc.* 8, 036020 (2015).



Q-range: $5 \times 10^{-3} - 17 \text{ \AA}^{-1}$ (optionally, $Q_{\min} = 8 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$)

50

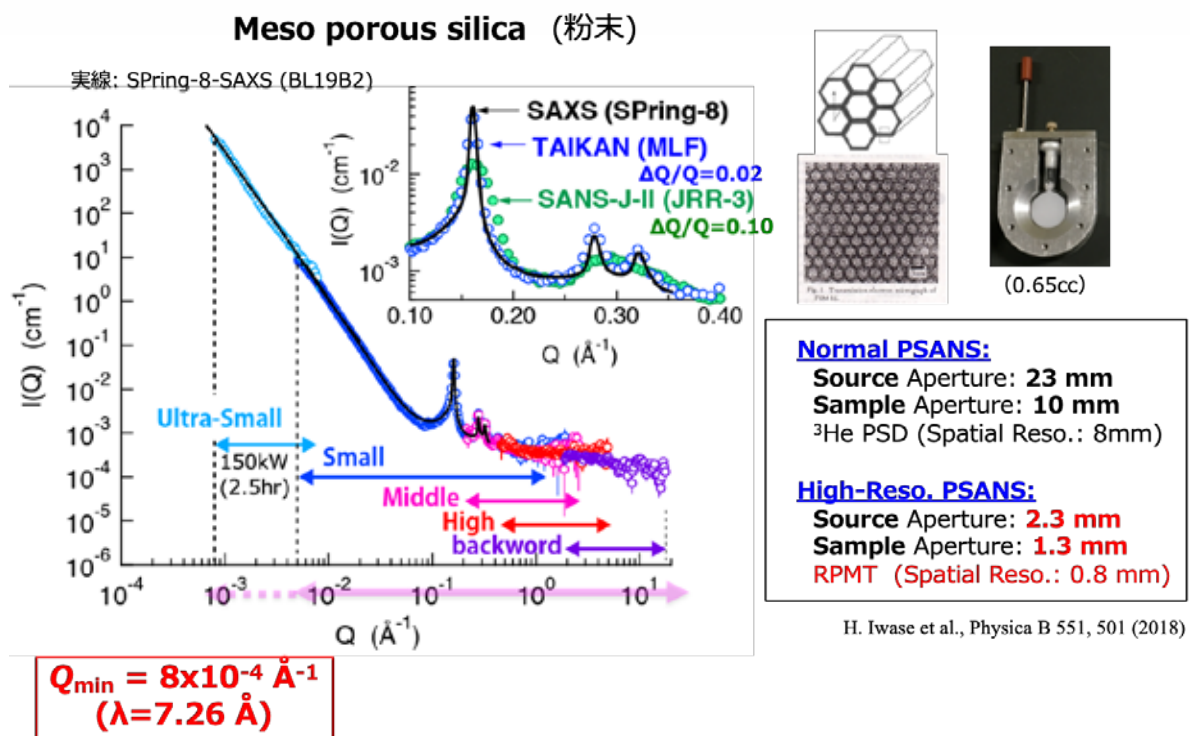
TAIKAN測定: Glassy Carbon および ベヘン酸銀



広Q範囲測定 + 高Q分解能のデータを取得可能

51

SAXS/SANSの広角散乱測定例

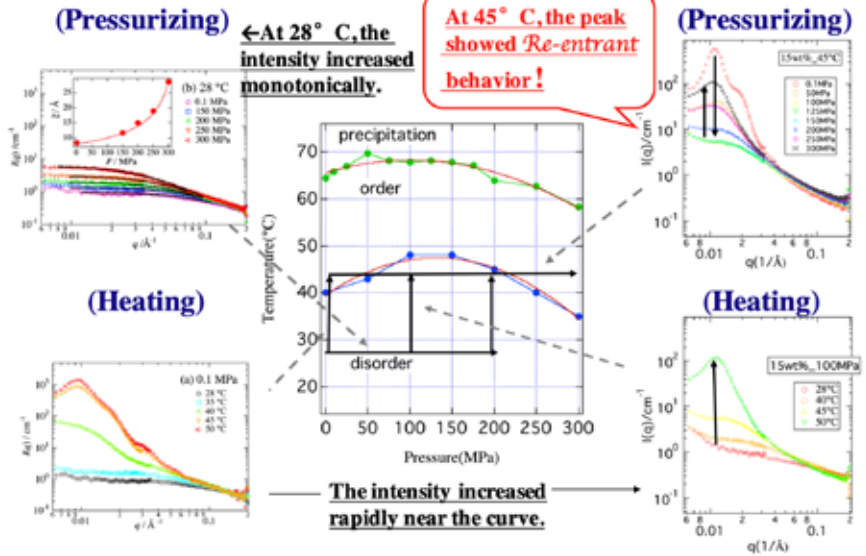
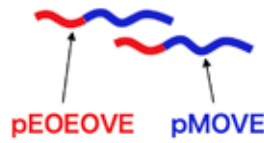
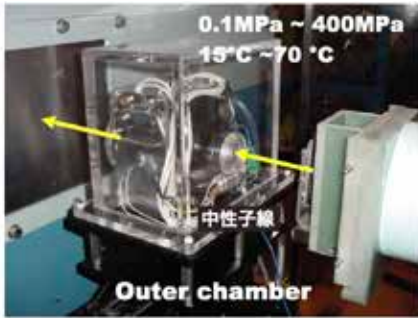


52

高圧下実験：水溶性ブロック共重合体の温度/圧力誘起相転移

中性子散乱用高圧セルの開発 (インナーセルタイプ)

MS et al., *Macromolecules*,
2004, 37, 2909



流動場下実験：Rheo-SANS

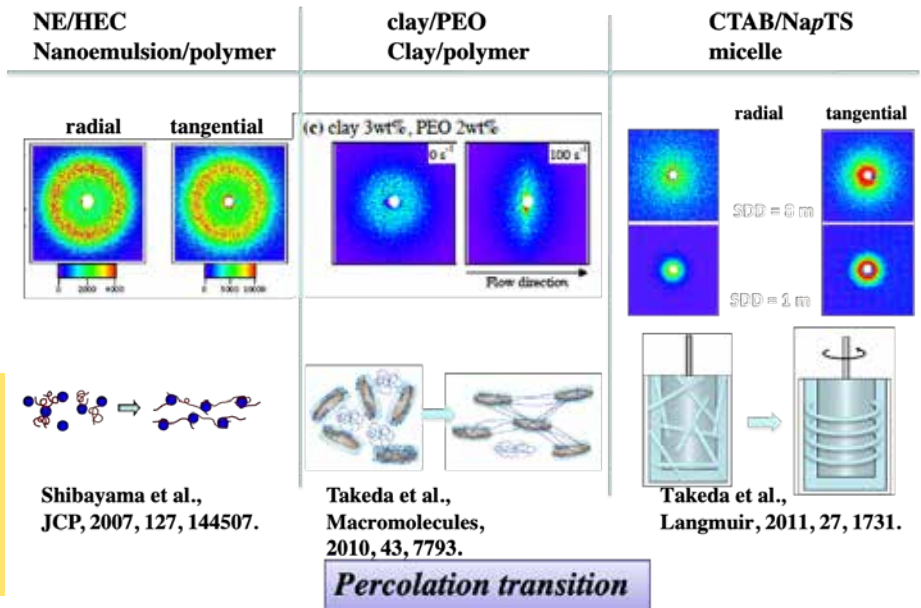
SANS用レオメーターの導入



中性子の高い物質透過性を利用して大型2重円筒型セルを持つレオメーターを導入し、粒子分散系、ゲル、ミセルなどのレオロジー/小角散乱の同時測定を実現

Summary:

Rheo-SANS of Shear thickening



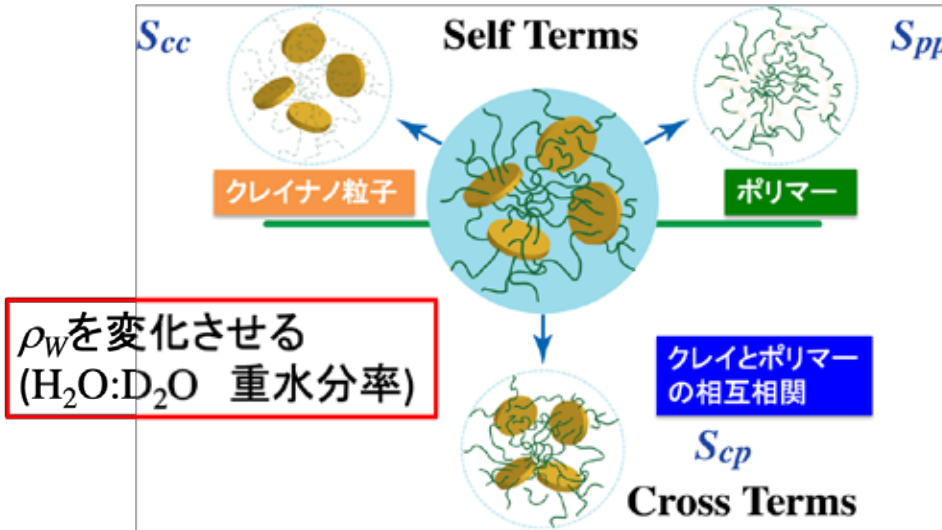
Percolation transition

ナノコンポジットゲルのコントラスト変調小角中性子散乱

$$I(Q) = (\rho_C - \rho_W)^2 S_{CC}(Q) + (\rho_P - \rho_W)^2 S_{PP}(Q) + 2(\rho_C - \rho_W)(\rho_P - \rho_W) S_{CP}(Q)$$

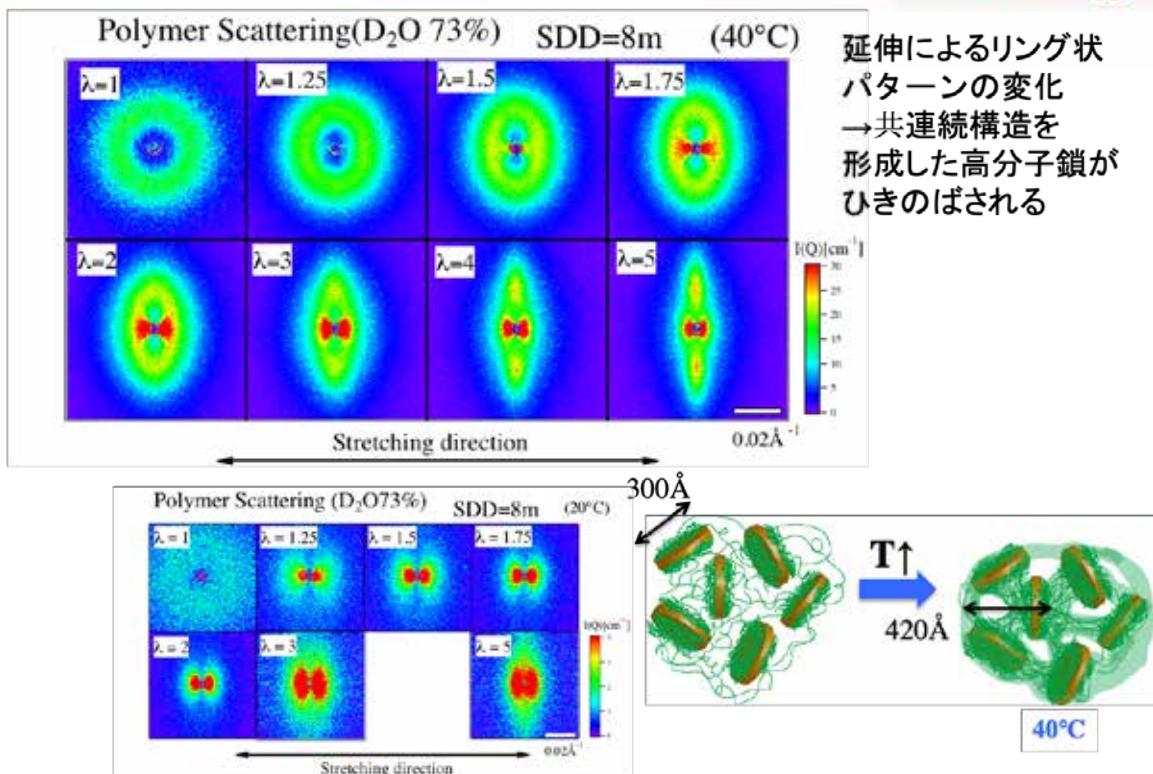
SANS実験
↑
I(Q): 散乱強度

散乱長密度 部分散乱関数
C : Clay P : Polymer W : Water



Miyazaki et al., Macromolecules, 2006, 39, 8112

ナノコンポジットゲルの高分子鎖の延伸下構造変化

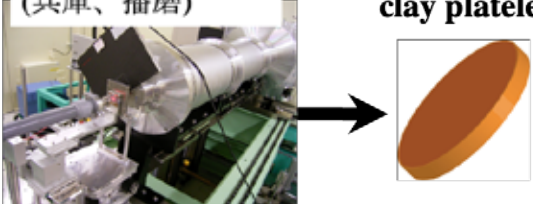


Nishida et al., Phy. Rev. E, 2009, 80, 030801

ナノコンポジットゲルの構造解析におけるX線・中性子の相補利用

小角X線散乱(SAXS)

BL-03XU@Spring8
(兵庫、播磨)



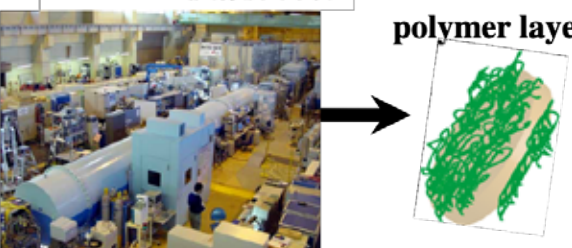
clay platelet

波長; 1.0Å
サンプル検出間距離; 4m
•Q-range: 0.004Å⁻¹ - 0.04Å⁻¹

延伸速度 23mm/min
サンプルサイズ 初期長15mm

小角中性子散乱(SANS)

SANS-U@茨城東海村



polymer layer

波長; 7.0Å
サンプル検出間距離; 4m
•Q-range: 0.01Å⁻¹ - 0.1Å⁻¹

延伸速度 70mm/min
サンプルサイズ 初期長45mm

サンプル; NC15(体積分率Clay;3.98%,NIPA;7.9%)重水分率 100%

57

ナノコンポジットゲルの応力緩和とヒステリシスループ観測実験

応力緩和($\lambda=3$)とSAXS結果

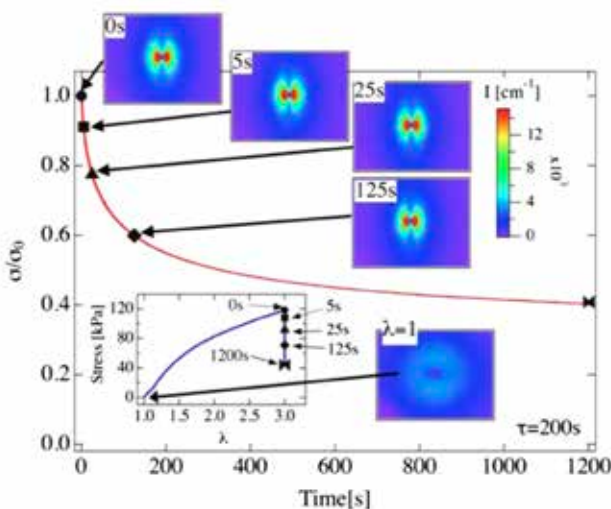


Fig. 2. The stress relaxation curve at $\lambda = 3$ with corresponding 2D-SAXS scattering patterns (0 s, 5 s, 25 s, 125 s). (For interpretation of color referred in the text, the reader is referred to web version of the article.)

ヒステリシスループ

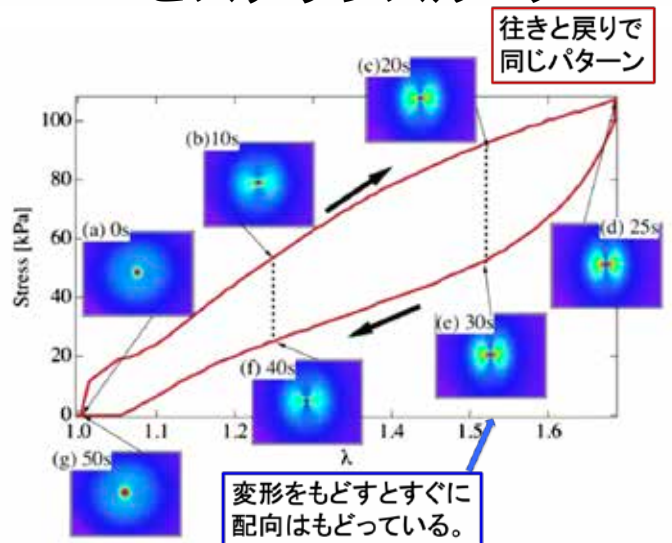
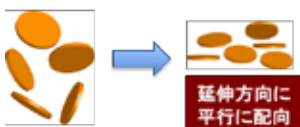


Fig. 6. The hysteresis loop of NC gel together with corresponding 2D-SAXS patterns at each stretching ratio.



クレイ配向および緩和はすみやかに起こる (一軸延伸の時間スケールより速い)

1s間隔でのSAXS実験

Nishida et al. / Polymer 53 (2012) 4533e4538

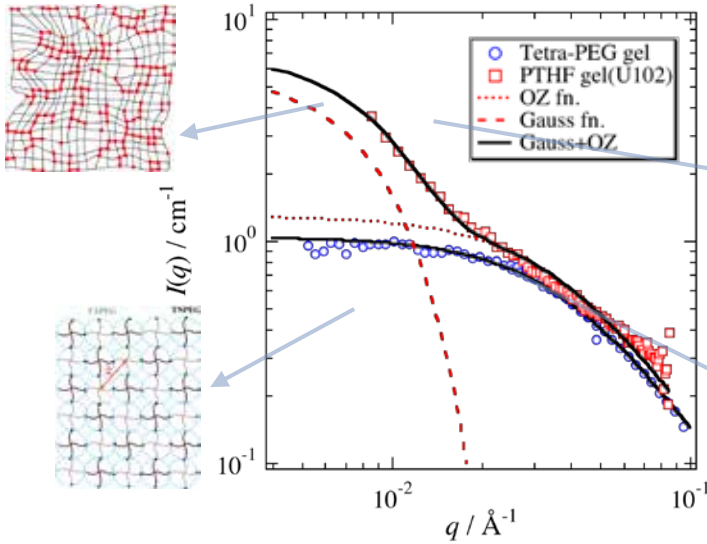
ゲルの不均一性と網目



末端架橋ゲル（ランダムゲル）と規則網目ゲルのSANS

Matsunaga et al., Macromolecules, 2009, 42, 1344

PTHF; end-crosslinked telechelic PTHF
(Takahashi, 1995)



For ordinary gels,

Inhom. Solution-like

$$I(q) = \frac{I(0)_{SL}}{(1 + \Xi^2 q^2)^2} + \frac{I(0)_{OZ}}{1 + \xi^2 q^2}$$

$$I(q) = I_G(0) \exp\left[-\frac{\Xi^2 q^2}{3}\right] + \frac{I(0)_{OZ}}{1 + \xi^2 q^2}$$

Gauss OZ function

$$I(q) \sim \frac{I(0)_{OZ}}{1 + \xi^2 q^2}$$

Note: Tetra-PEG gels can be described by only OZ fn.

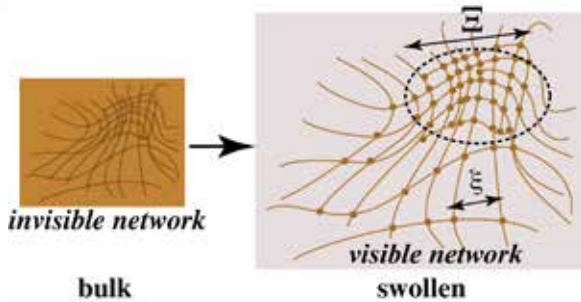
59

ゴムの網目構造の膨潤可視化法 (swelling method)



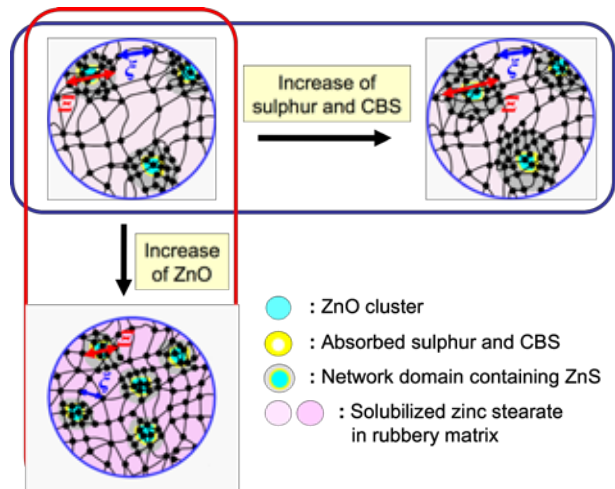
京都工芸繊維大学 池田先生との共同研究

Suzuki, et al. Macromolecules 2010 43 1556

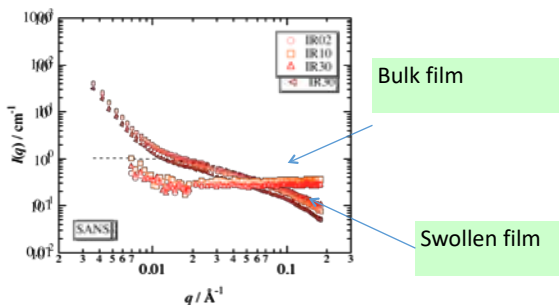


提案：
架橋不均一性の
構築、
膨潤不均一性の再現

Biomacromolecules,
8, 693 (2007).
Macromolecules,
42, 2741 (2009)
Macromolecules,
43, 1556 (2010).



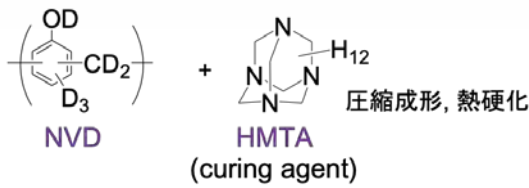
天然ゴムの加硫過程における不均一性形成
：硫黄、ステアリン酸(CBS)(N-Cyclohexyl-2-benzothiazolyl sulfenamide)、
酸化亜鉛、の影響



60

フェノール樹脂の不均一性研究におけるX線・中性子の相補利用

SAXSとSANSの相補利用によりフェノール樹脂の物性を左右する不均一性がマイクロボイドであることを明らかにした研究

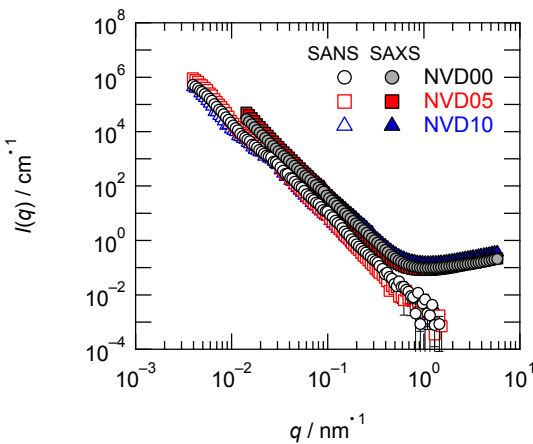


Structural analysis of cured phenolic resins using complementary small-angle neutron and X-ray scattering and scanning electron microscopy, Izumi et al., Soft Matter, 2012, 8, 8483.

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 \langle n \rangle \langle V_0^2 \rangle P(q) S(q),$$

$$I(q) = \pi (\Delta\rho)^2 \langle n \rangle S_0 \Gamma(5 - D_s) \sin\left(\frac{\pi(D_s - 1)}{2}\right) q^{-(6 - D_s)}$$

$$\frac{I(q)_{\text{SAXS}}}{(\Delta\rho_{\text{X-ray}})^2} = \frac{I(q)_{\text{SANS}}}{(\Delta\rho_{\text{neutron}})^2}$$



× H/D コントラスト
 D体樹脂のみ(NVD00)でも散乱を観測。水酸基PhOH/OD = 79/21(by¹H NMR)のコントラストでは、SAXSを説明できない。
 × 結晶/非晶ドメインの密度差
 フェノール樹脂は一般に結晶構造を持たない。
 ○ 樹脂と空孔のコントラスト
 SANSとSAXSで同じ構造が観測され、実験結果を説明できる。

バルク系の界面評価

ポリマー微粒子水分散系フィルムの粒界面融着現象

水系高分子微粒子フィルム

高分子粒子分散液 (ラテックス) → 水乾燥 (T_g以上) → 乾燥後 (フィルム化)

変形・相互貫入

利点: 有機溶媒フリー, 取り扱いやすい

欠点: 機械強度が低い (もろい)

引用: Carrington, W. K. et al., J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1973; Winnik, M. A. et al., J. Coat. Technol. Res. 2004; Kureha, T., Hiroshige, S., Matsui, S., Suzuki, D. Colloids Surf., B 2017

応用: 塗料, 化粧品, 接着剤, 紙加工等

ドメイン界面領域の擬2相構造

階段関数, $g(r)$

ガウシアン平滑化関数, $h(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp(-r^2/2\sigma^2)$

電子密度変化, $\eta(r) = g(r) * h(r)$

特性界面厚み, $t = \sqrt{2\pi} \sigma$

計算参照: X線・光・中性子散乱の原理と応用 著 橋本竹治 p188-

Quantification for the Mixing of Polymers on Microspheres in Waterborne Latex Films, Kureha et al., Langmuir, 2020, 36, 4855

バルク系の界面評価

ポリマー微粒子水分散系フィルムの粒界面融着現象

ポリマー微粒子水分散系フィルムの粒界面融着現象の観察（界面厚変化を計測）

Quantification for the Mixing of Polymers on Microspheres in Waterborne Latex Films, Kureha et al., Langmuir, 2020, 36, 4855

Interface profile

$$\eta(z) = g(z) * h(z)$$

Box function Gaussian function

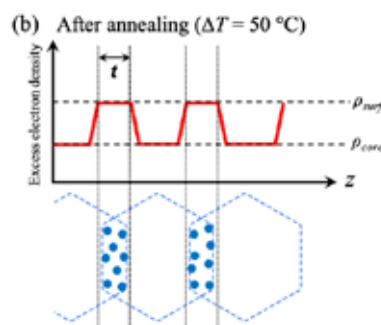
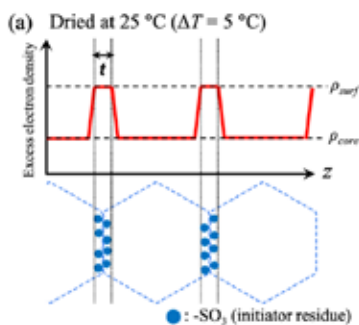
$$h(z) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp(-z^2/2\sigma^2)$$

Scattering function

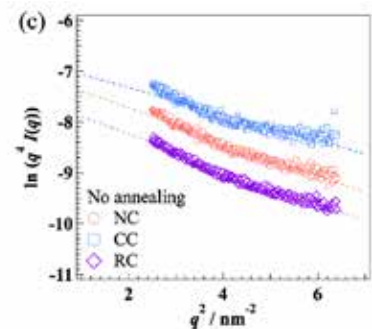
$$I(q) = Cq^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2)$$

Interfacial thickness

$$t_{\text{inter}} = \sqrt{2\pi}\sigma$$



63



散乱データ解析の鉄則

1. データが正しいかどうか徹底的にチェックする
試料、寄生散乱、バックグラウンド、スリット補正など
2. むやみにフィッティングをしない
盲目的なフィッティングは誤った解釈を生む。
3. 散乱データをしゃぶり尽くす
散乱関数は宝の山。あらゆる角度から解析を試みる。
4. 散乱だけに頼るな
散乱で得られる情報は一部。電子顕微鏡、NMR、光散乱、熱分析、力学データをすべて使い、真実に迫れ。

おわりに

天然物、人工物を問わず、数nmから数十nmの大きさをもつ物質は多く、小角散乱法はこれらの大きさや構造を知る重要な手段である。小角X線散乱法、小角中性子散乱法について、原理、特徴、理論の概要、応用例などを述べた。

これを機会に、ぜひ、SPring-8やJ-PARC MLFなどの大型施設での小角X線散乱実験、小角中性子散乱実験を検討し、利用していただきたい。優秀で親切なスタッフがお待ちしています。



中性子・ミュオン利用ポータルサイト

<https://jrr3ring.jaea.go.jp/ijoin/>

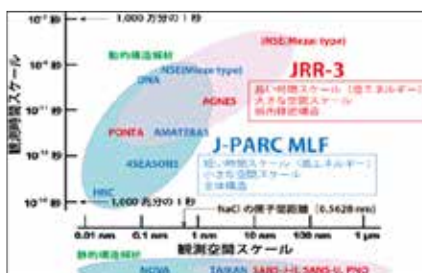
令和3年5月より運用開始

(J-PARC, JRR-3) - JOIN

- ▶ 利用相談窓口の統一（6機関が協力）
経験豊富なコーディネーターがご相談に応じます



- ▶ 利用案内チャート（施設利用の指針）



<https://usaxs.xray.aps.anl.gov/software/irena>

- **Unified fit**
- **Modeling** - Direct modeling of SAS from up to 10 populations on up to 10 data sets at once. Selection of form factors and structure factors, Unified fit, Mass or Surface Fractal, and Diffraction peaks.
- **Size distribution** - using Max. Ent., TNNLS and Regularization
- **Guinier-Porod model**
- **Fractal model** (combination of mass and surface fractals)
- **X-ray and Neutron reflectivity** using Parrat's recursive method
- **Small-angle diffraction** tool (up to 6 diffraction peaks)
- **Powder diffraction peak** fitting tool (WAXS)
- **System specific models**
 - **Debye-Bueche,**
 - **Ciccariello-Benedetti,**
 - **Treubner-Streus models**
 - **Hermans, Modified Hermans, and Unified Born Green (correlated lamellae systems)**
- **Pair distance distribution function** (PDDF, $P(r)$)
- Hermans Orientation Parameter. See e.g., Macromolecules 2004, 37, 5327-5336, formula 1.
- **Visualization tools**
 - Mass Fractal Aggregate - 3D Monte Carlo shape reconstruction
- **bioSAXS tools**
 - Basic/simple fits (**Guinier, Porod**,...)
 - PDDF/Molecular weight using GNOM and other tools.
-