

# 物質構造科学特論

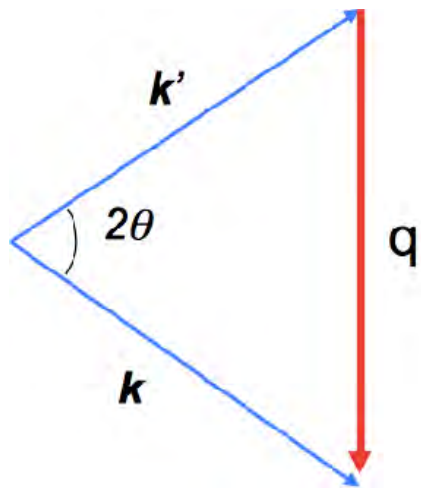
瀬戸秀紀

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所

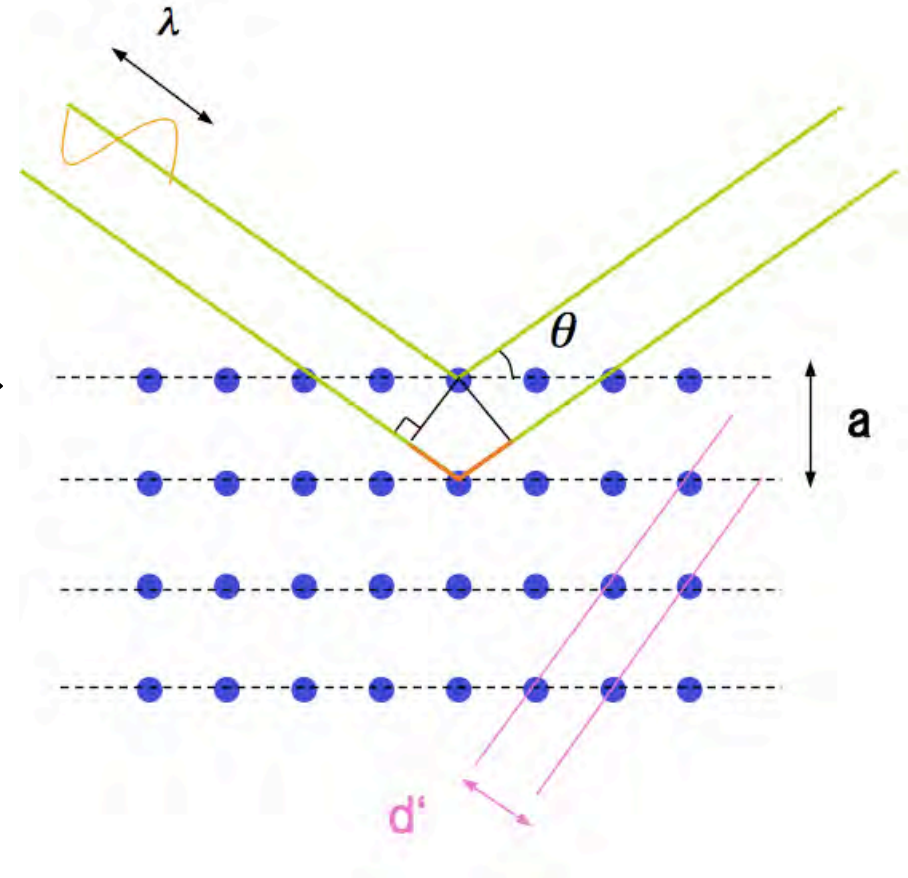
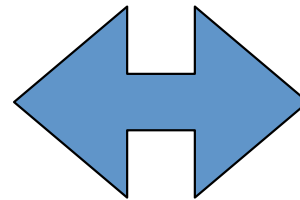
J-PARC Center

# 中性子小角散乱

# 中性子散乱：結晶構造が分かる



$$qa/2 = n\pi$$
$$q = 2\pi n/a$$

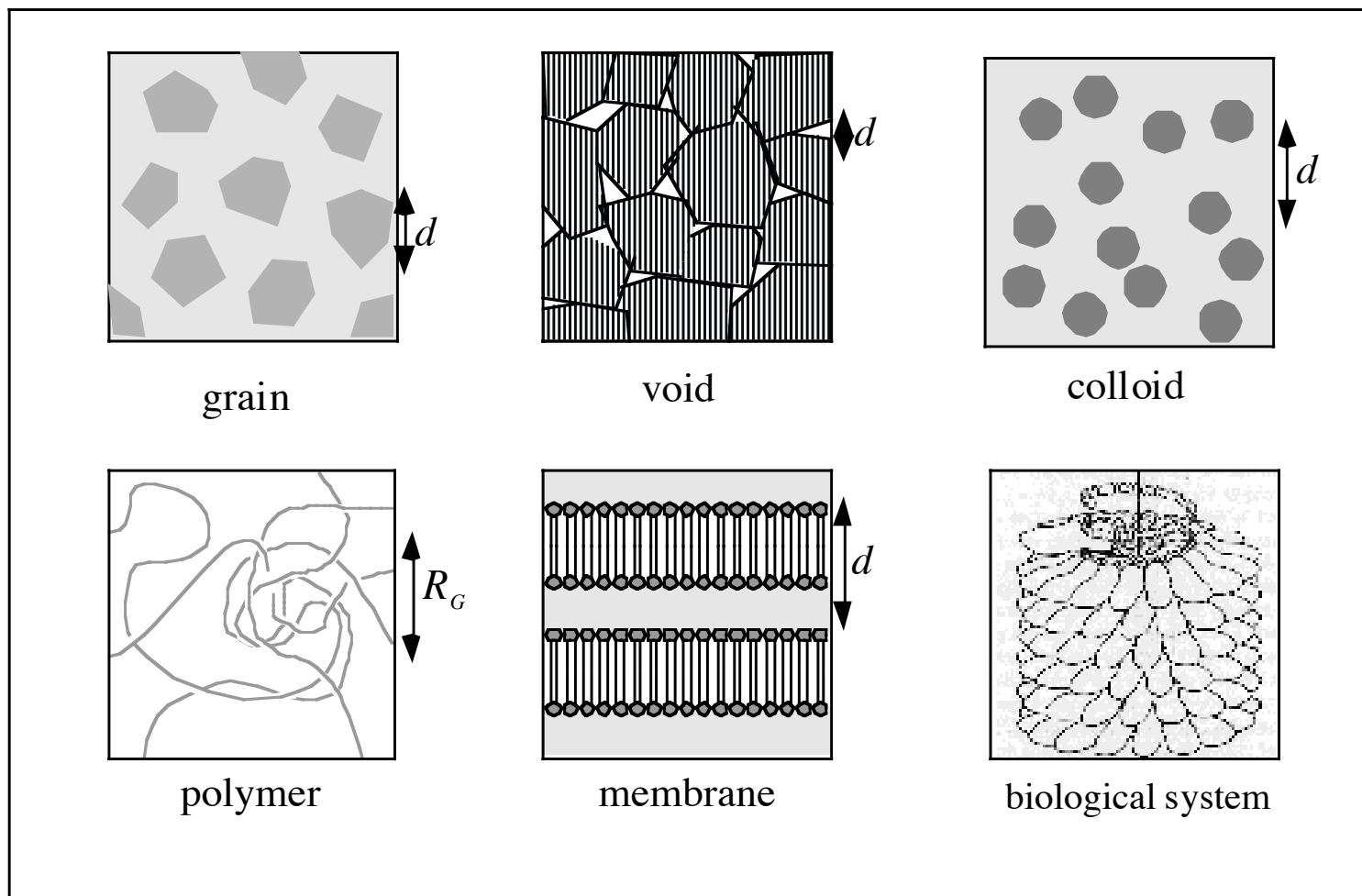


$$q = k - k'$$
$$q = 2k \sin\theta$$
$$= 2(2\pi/\lambda)\sin\theta$$

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

ブラッグの法則

# 結晶ではない物質



# 1. 中性子小角散乱概論

～ 小角散乱の研究例 ～

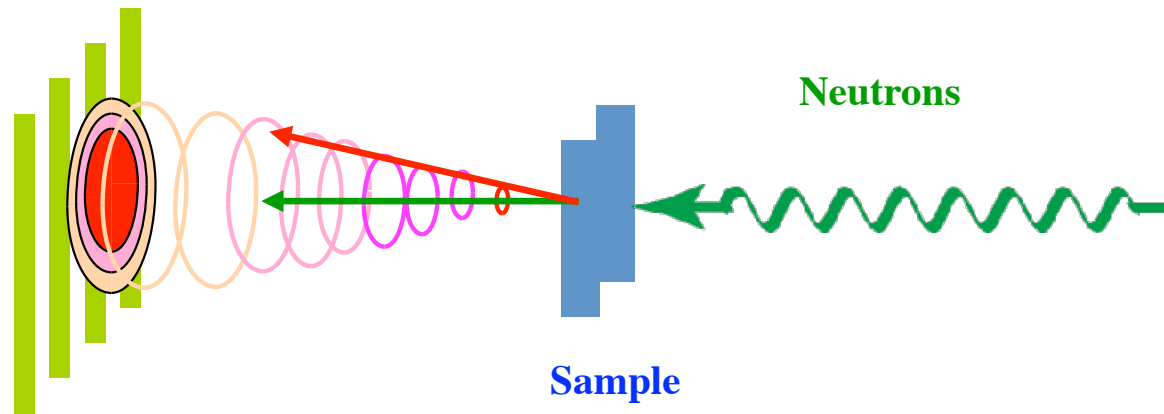
**大きさ：** 1 ナノメートル～1 マイクロメートル程度

**得られる情報：** 形・大きさ・並び ⇒ いわゆる「構造」に関する情報.

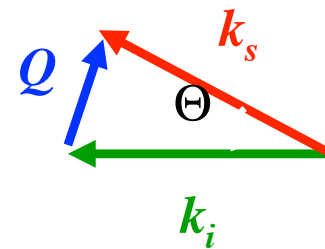
**良く測定されている系：** 高分子（繊維, プラスティック, ゲル） ・ 液晶 ・ コロイド（食品, 洗剤, 化粧品, ナノ粒子） ・ 結晶のモザイクの大きさ

# 1. 中性子小角散乱概論

～ 小角散乱実験 ～



Detector



$$|k_i| = |k_s| = 2\pi / \lambda$$

$$|Q| = |k_s - k_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$$

$k_i$  : 入射波の波数ベクトル

$k_s$  : 散乱波の波数ベクトル

$Q$  : 散乱ベクトル

中性子小角散乱は、結晶の格子間隔よりも大きいナノ～サブ $\mu\text{m}$ の構造を調べる実験手法である。Braggの法則によれば、波長 $\lambda$ の中性子が格子間隔 $d$ を持つ物質に散乱されると入射中性子に対して散乱角 $\theta$ の2倍の角度に回折線が現れる。

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

ここで

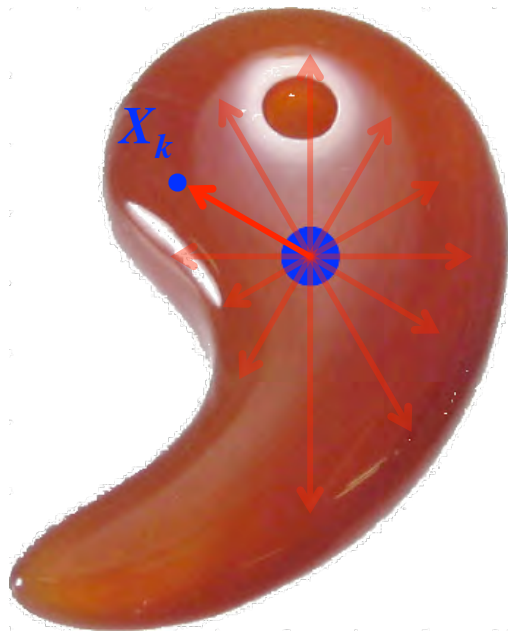
$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (2)$$

は運動量遷移（または波数）である。散乱実験に用いられるX線や中性子線の波長は数 $\text{\AA}$ 程度なのに対して、ナノスケールの構造の特徴的な長さ $d$ はその10倍～100倍程度である。従って式(1)より散乱角 $\theta$ は数度以下になる。それが「小角散乱」という名前の由来である。

# Guiner近似

形状因子 $F(Q)$ をマクローリン展開し、2次の項まで考慮した近似。

$$\begin{aligned}
 \langle |F(Q)|^2 \rangle &\propto \left\langle \left| \sum_{k=1}^N b_k \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{X}_k) \right|^2 \right\rangle \\
 &= 4\pi \sum_{k=1}^N b_k^2 \left| \frac{\sin(QX_k)}{QX_k} \right|^2 \\
 &\approx 4\pi \langle b^2 \rangle \sum_{k=1}^N \left( 1 - \frac{Q^2 X_k^2}{3} + \dots \right) \\
 &= 4\pi \langle b^2 \rangle \left\{ N - \sum_{k=1}^N \frac{Q^2 X_k^2}{3} \right\} \\
 &\underset{Q \rightarrow 0}{\approx} 4\pi N \langle b^2 \rangle \exp\left( -\frac{Q^2}{3N} \sum_{k=1}^N X_k^2 \right) \\
 &= 4\pi N \langle b^2 \rangle \exp\left( -\frac{Q^2 R_g^2}{3} \right)
 \end{aligned}$$



André Guinier (1911-2000: フランス人)

回転二乗半径 $R_g^2$ の定義

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k^2$$

$X_k$ : 重心からの距離

$Q \rightarrow 0$  の極限で、散乱強度は回転半径の関数として記述出来る。

(光散乱でも有用な法則)



# 回転半径

例1：「半径Rの球」の回転二乗半径

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k^2 = \frac{\int_0^R X^4 dX}{\int_0^R X^2 dX} = \frac{3}{5} R^2$$

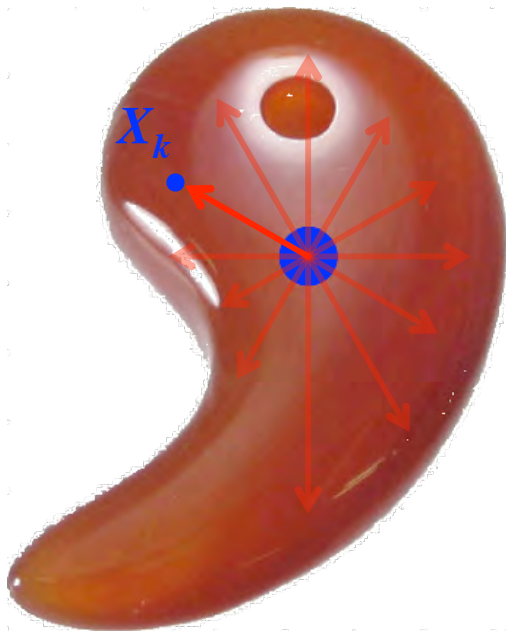
例2：「長さLの棒」の回転二乗半径

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k^2 = \frac{\int_{-L/2}^{L/2} X^2 dX}{\int_{-L/2}^{L/2} dX} = \frac{L^2}{12}$$

二次のモーメント  
の計算

例3：「半径rの円盤」の回転二乗半径

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k^2 = \frac{\int_0^r X^3 dX}{\int_0^r X dX} = \frac{r^2}{2}$$



異方性が大きいと、回転半径 $R_g$ は小さく見積もられる。

# Porod則

連続体近似では、 $Q$ が大きい領域 ( $Q \gg 1/R_g$ )  
では界面からの散乱が支配的になる。



Günther Porod (1919 - 1984: Graz  
大学・オーストリア人)

$$I(Q) = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} Q^{-4}$$

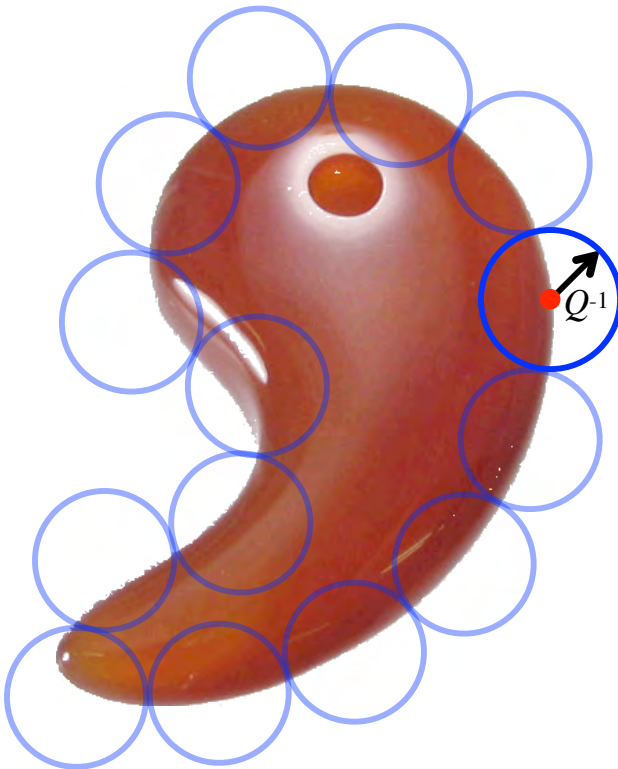
比界面積： 単位体積あたりの界面積

球(半径 $R$ )の場合：  $S/V = 4\pi R^2 \times n$

円柱 (半径 $R$ , 高さ $h$ ) の場合：  $S/V = (2\pi R^2 + 2\pi R h) \times n$

$n$ ： 散乱体の数密度

絶対強度が分かれば、 $Q \gg 1/R_g$ で界面積が定量的に評価出  
来る。 (界面積が大きいと散乱強度は増す。)



## 2. 散乱体のサイズ・形状の測定

～ 構造因子と形状因子 ～

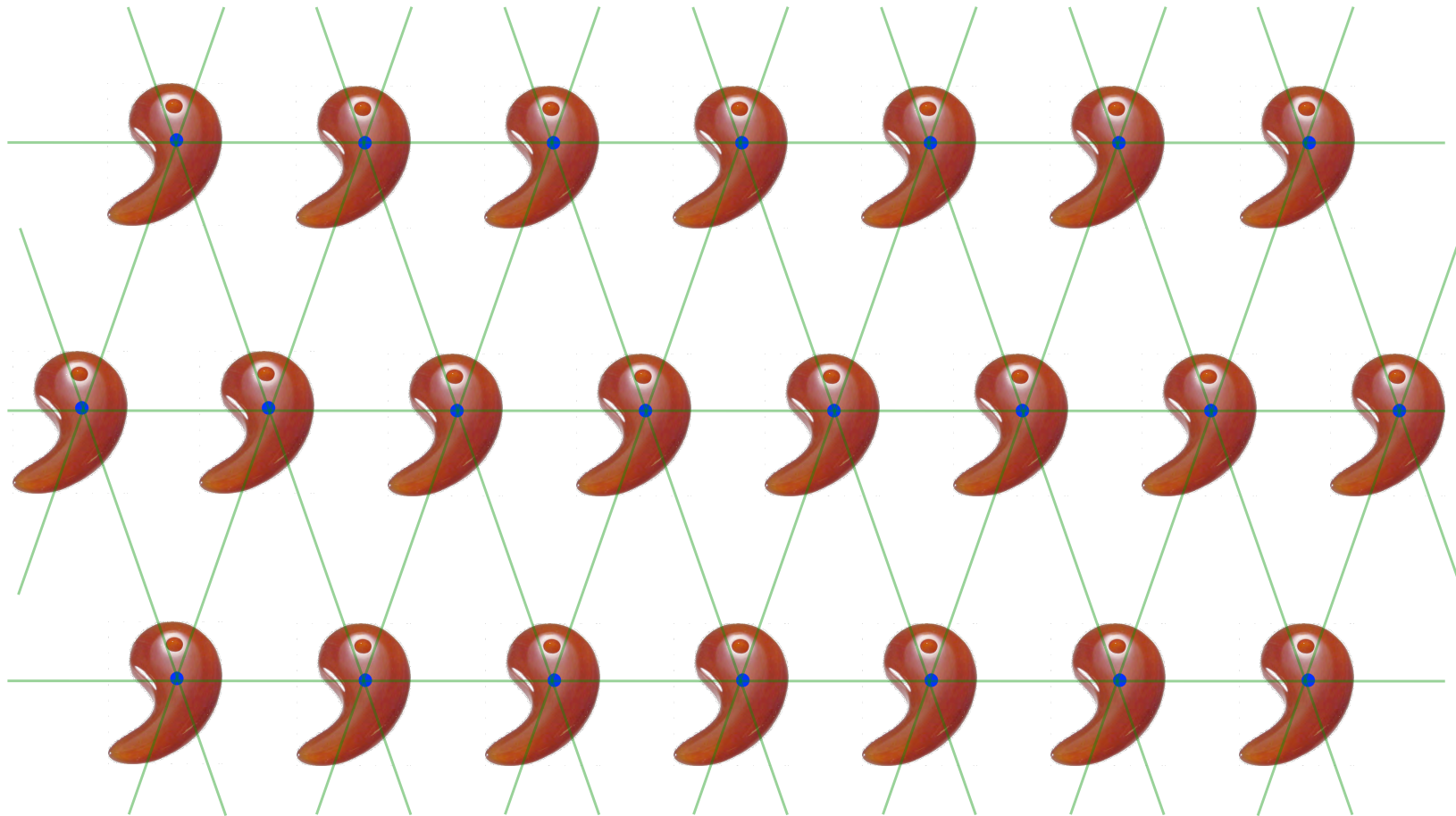
観測される散乱強度は、一般に散乱体の**構造因子**と**形状因子**の積で表される。



## 2. 散乱体のサイズ・形状の測定

～ 構造因子とは？ ～

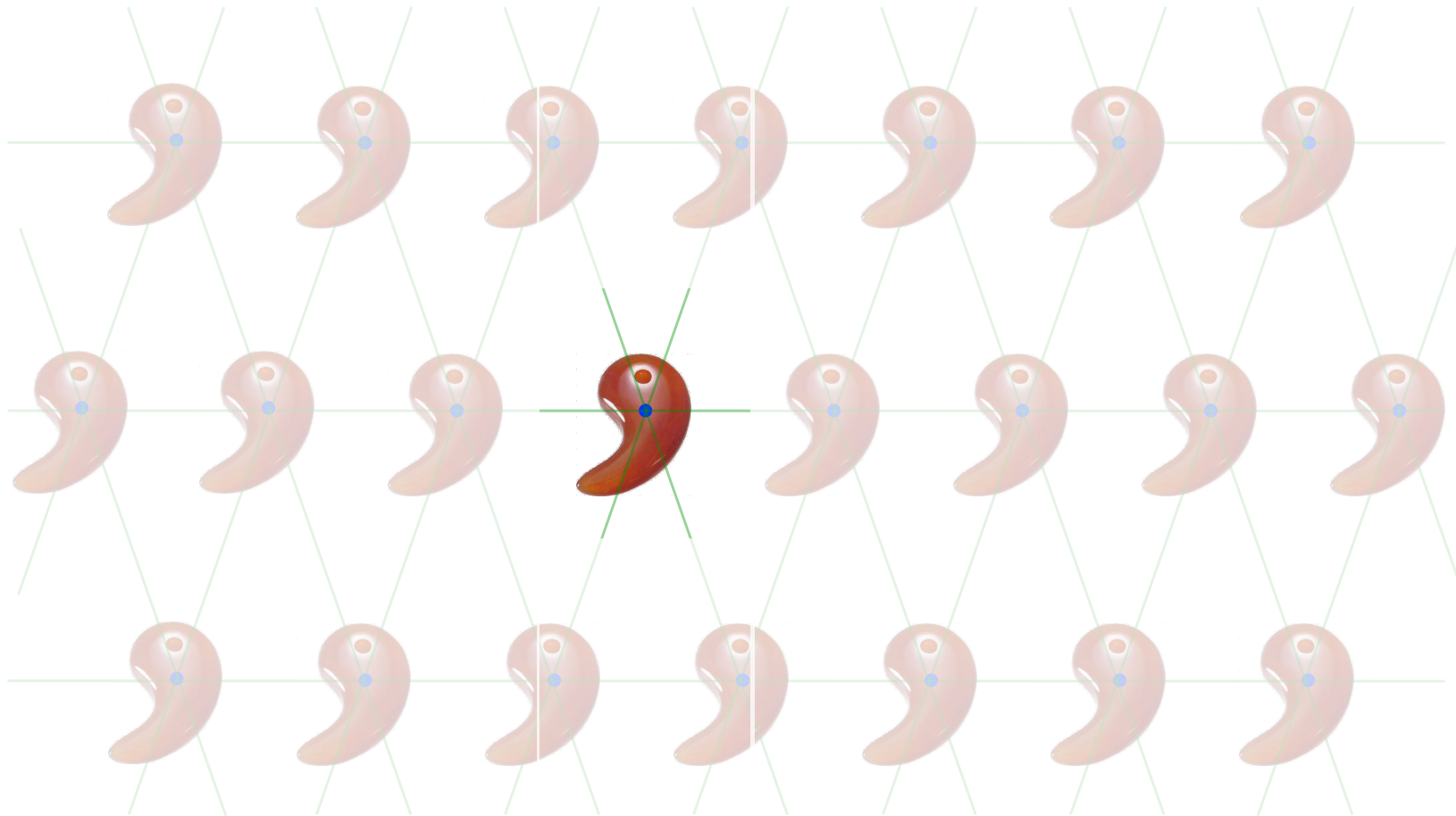
**構造因子**とは、一般に各粒子の重心の位置の情報である。



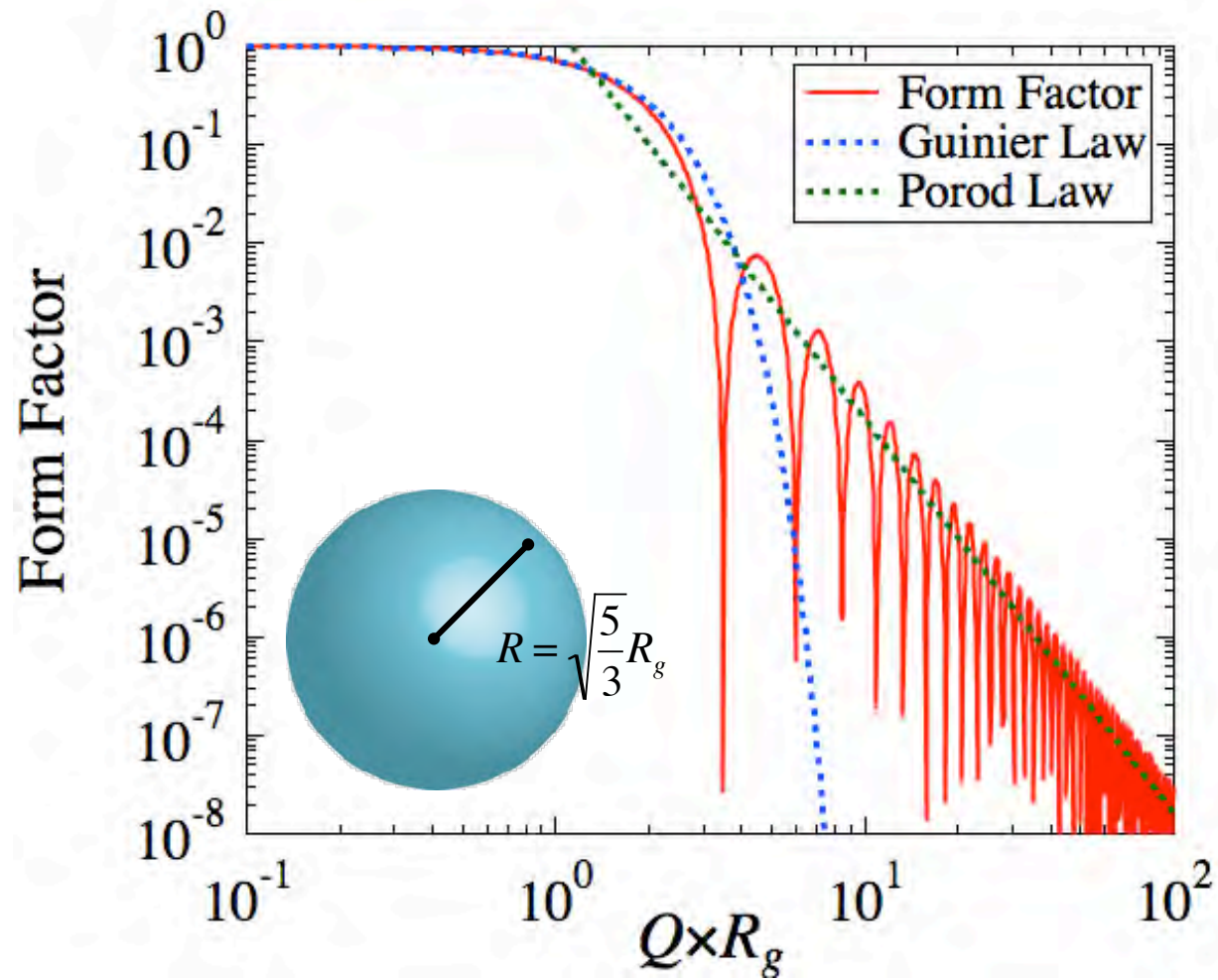
## 2. 散乱体のサイズ・形状の測定

～ 形状因子とは？ ～

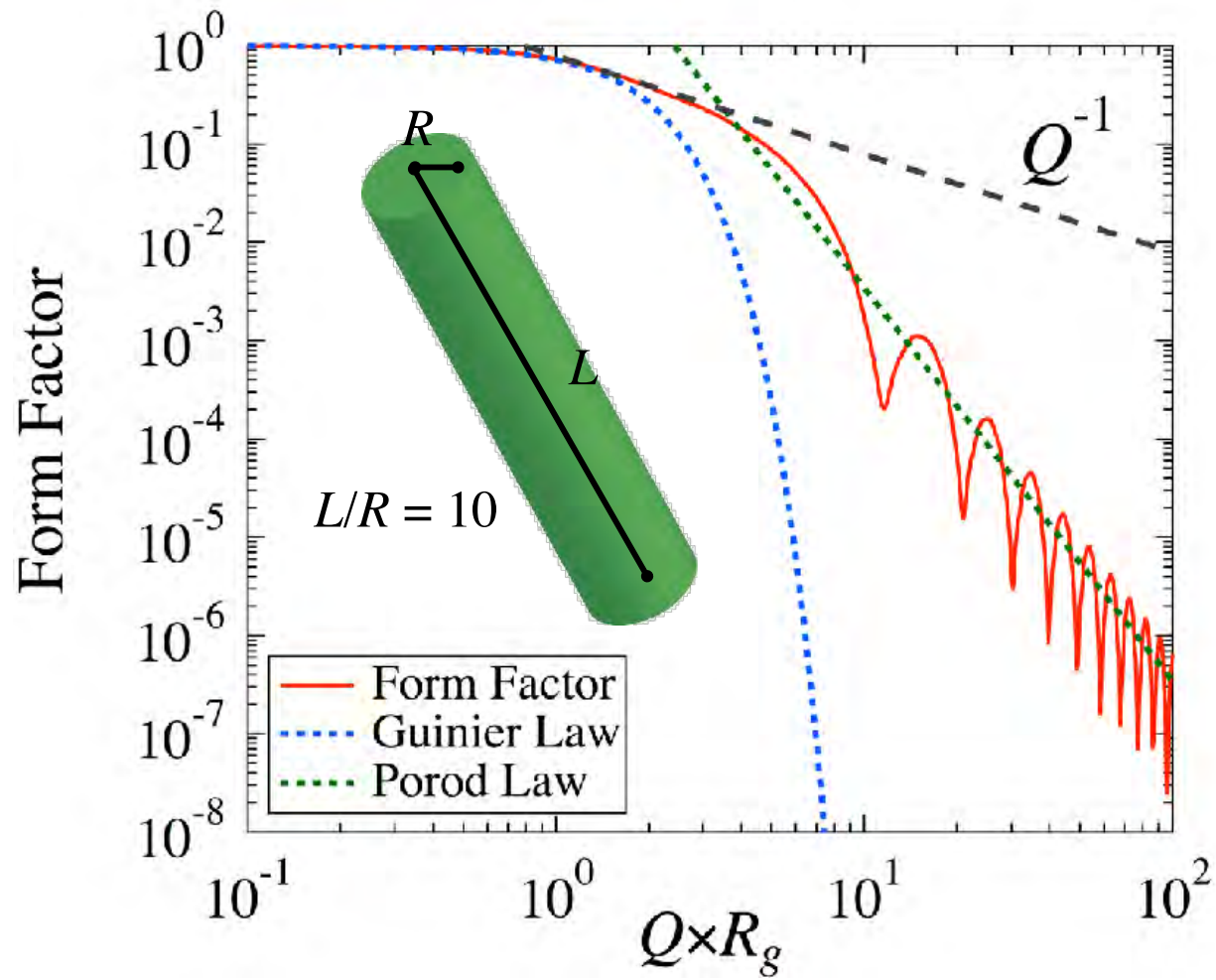
**形状因子**とは、一般に各粒子の形状（形と大きさ）に関する情報である。



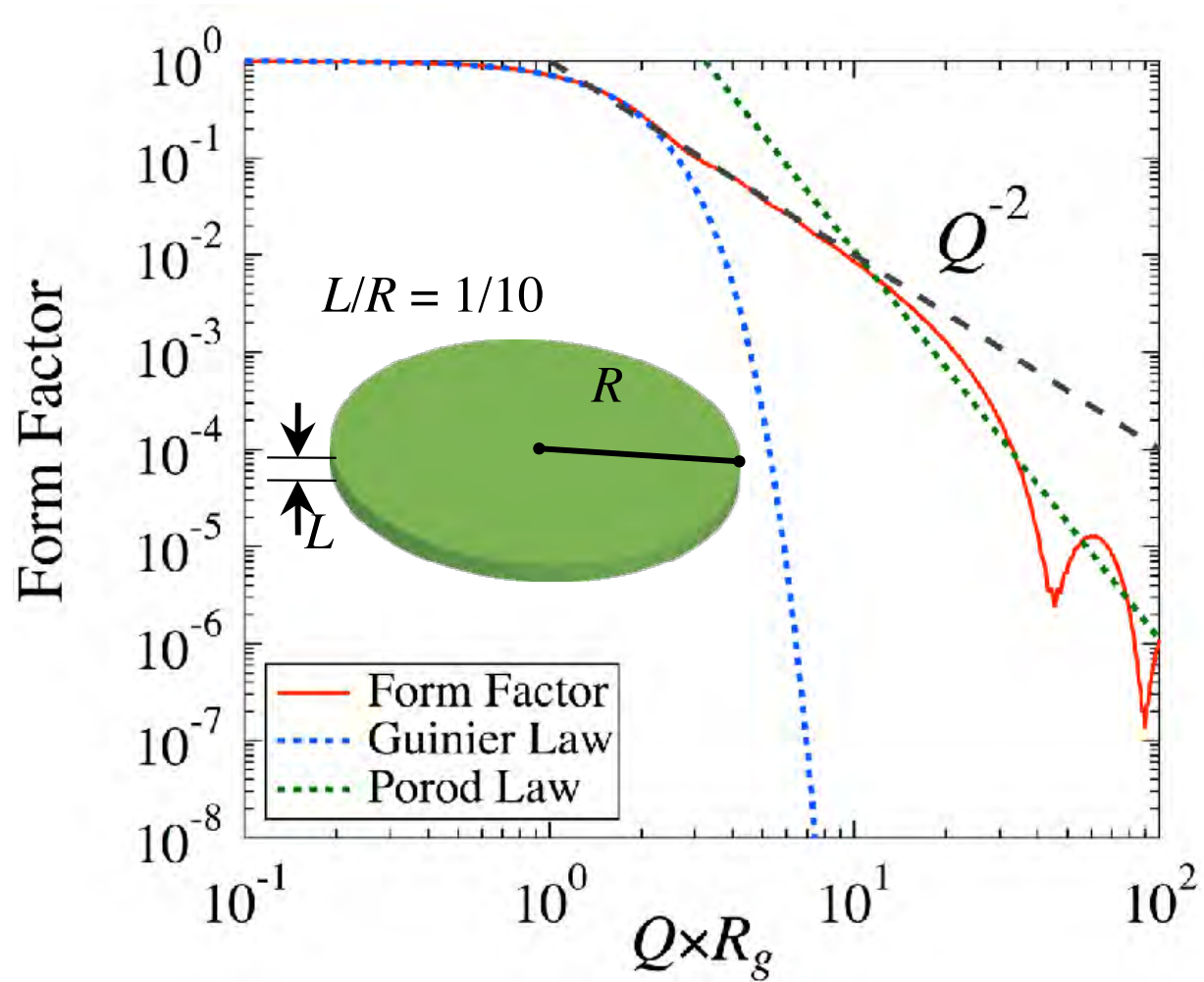
# 球の形状因子



# 円柱の形状因子

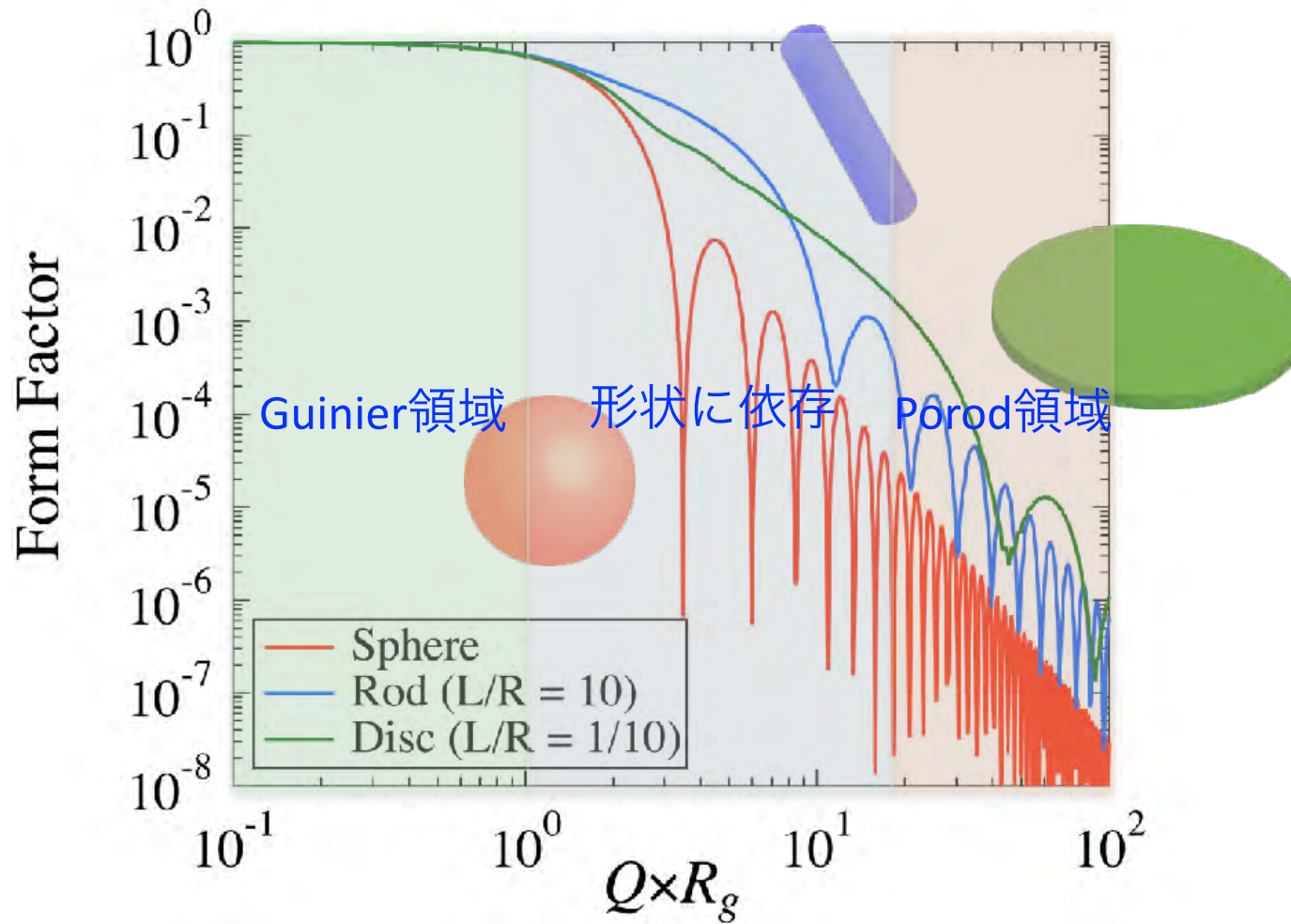


# 円盤の形状因子



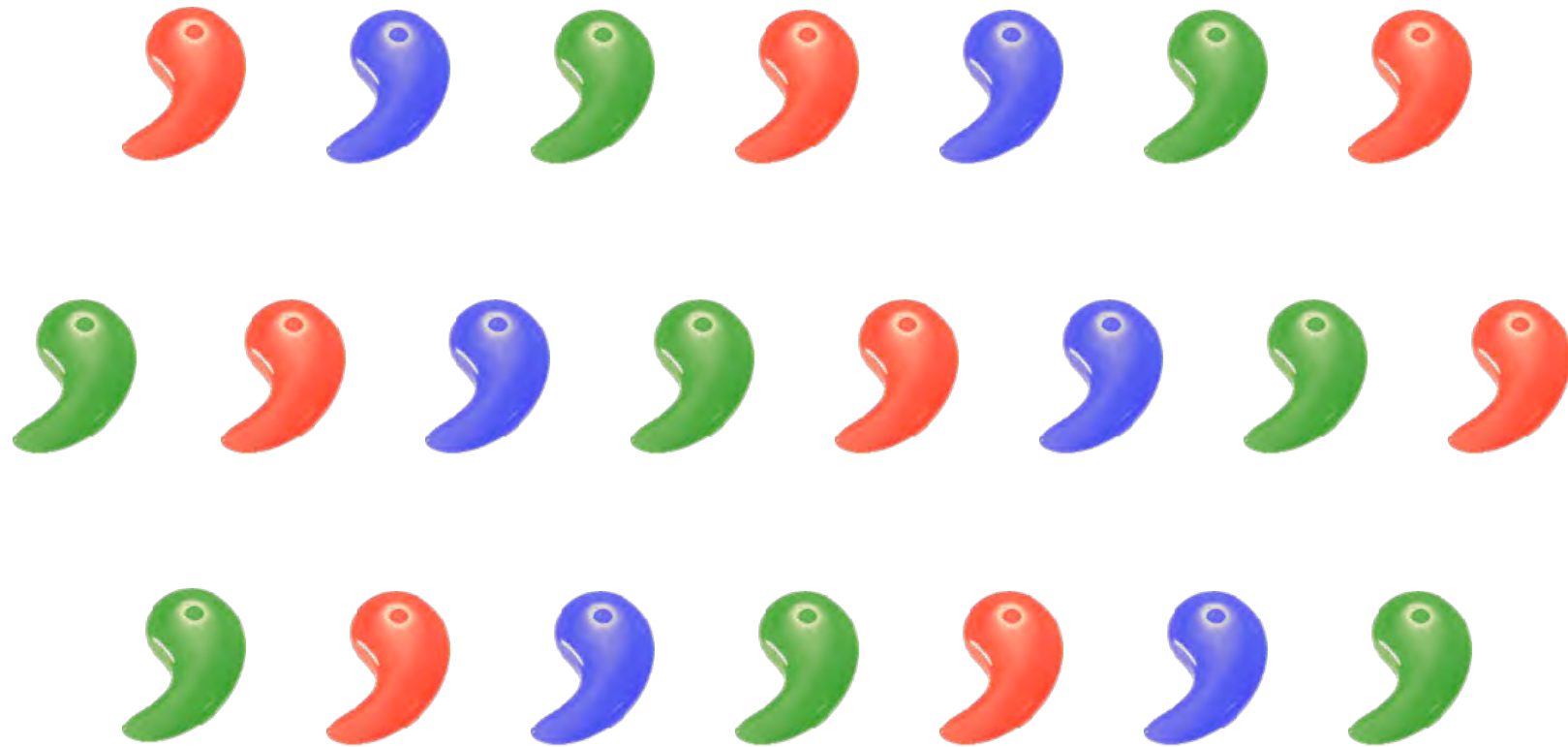


# 形状因子の比較



## 4. コントラスト変調法による多成分系の構造解析

散乱体が多成分系の場合、観測される散乱強度は複雑となる。



## 4. コントラスト変調法による多成分系の構造解析

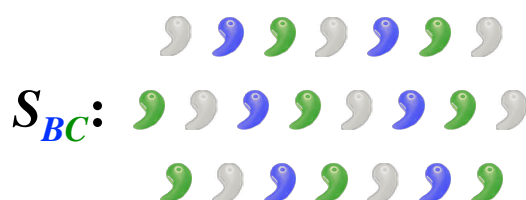
散乱体が多成分系の場合、観測される散乱強度は複雑となる。



$S_{ij}(Q)$ : 部分散乱関数

$\Delta\rho_j$ : 散乱コントラスト

$$I(Q) = \Delta\rho_A^2 S_{AA}(Q) + \Delta\rho_B^2 S_{BB}(Q) + \Delta\rho_C^2 S_{CC}(Q) \\ + 2\Delta\rho_A\Delta\rho_B S_{AB}(Q) + 2\Delta\rho_B\Delta\rho_C S_{BC}(Q) + 2\Delta\rho_A\Delta\rho_C S_{AC}(Q)$$



## 4. コントラスト変調法による多成分系の構造解析

散乱体が多成分系の場合、観測される散乱強度は複雑となる。



$S_{ij}(Q)$ : 部分散乱関数

$\Delta\rho_j$ : 散乱コントラスト

$$I(Q) = \Delta\rho_A^2 S_{AA}(Q) + \Delta\rho_B^2 S_{BB}(Q) + \Delta\rho_C^2 S_{CC}(Q) \\ + 2\Delta\rho_A\Delta\rho_B S_{AB}(Q) + 2\Delta\rho_B\Delta\rho_C S_{BC}(Q) + 2\Delta\rho_A\Delta\rho_C S_{AC}(Q)$$

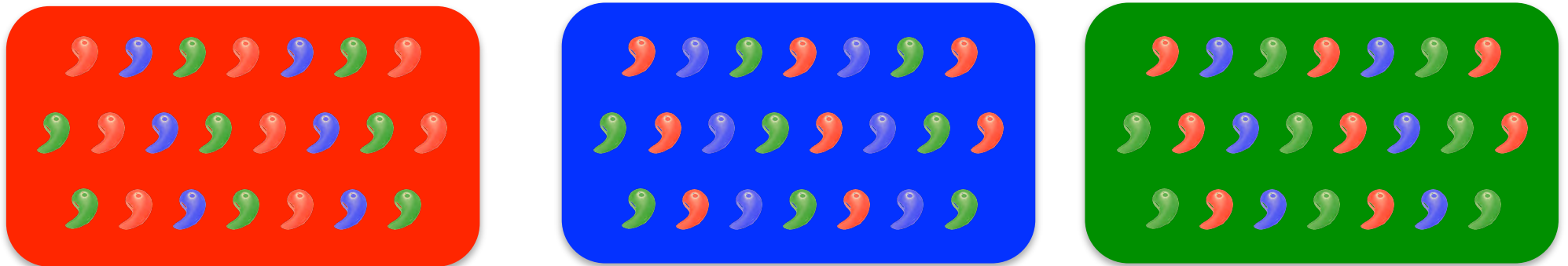
- ・ コントラスト変調法とは、多成分系における全ての部分散乱関数を分離する実験手法である。
- ・ コントラストは、重水素等の同位体置換を利用することで変調する。
- ・ N成分系におけるコントラスト変調実験は、最低  $N+1C_2$  のコントラストの異なる実験が必要である。
- ・ 実験的に対相関関数が得られる唯一の方法。

## 4. コントラスト変調法による多成分系の構造解析

実験：溶媒のコントラストを変調する。

溶媒のコントラストをある成分に合わせてと、その成分からの散乱を消す事が出来る。

⇒ **コントラストマッチング法**

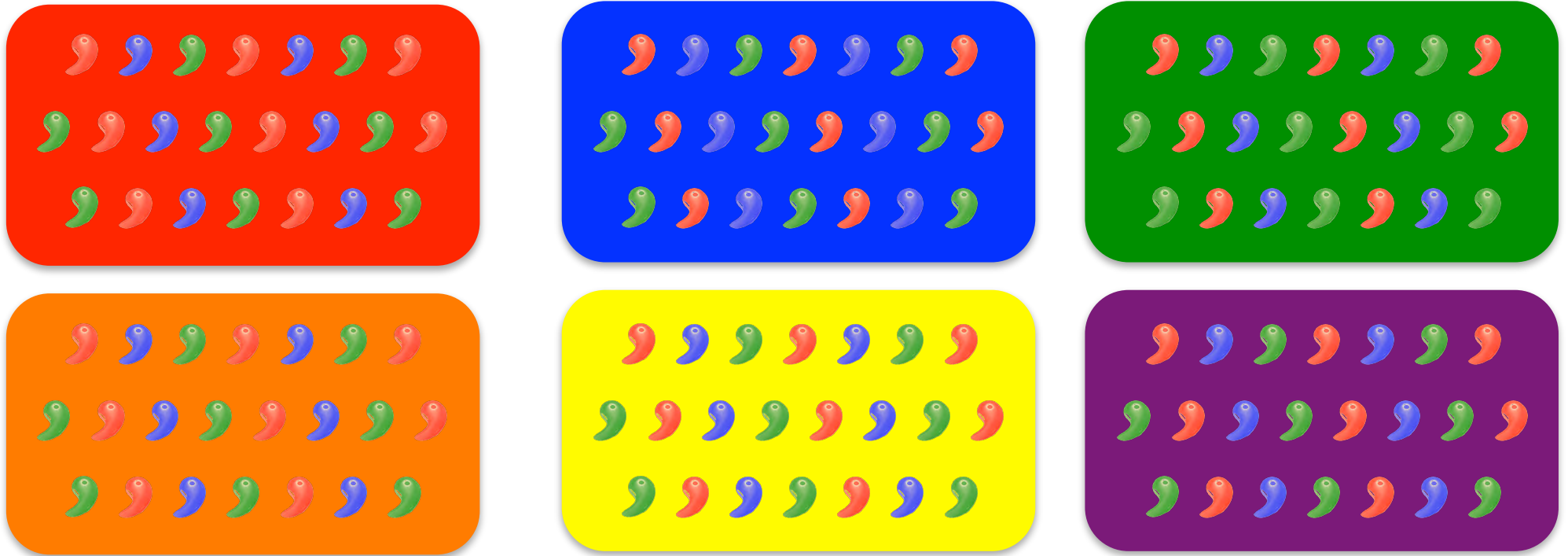


コントラストマッチング法は、ある特定の（一つの）部分散乱関数を抽出する手法である。

散乱体が2成分の系には適用が容易だが、3成分以上になると、単純には適用出来ない。

## 4. コントラスト変調法による多成分系の構造解析

実験：溶媒のコントラストを変調する。



$$\begin{cases}
 I_1(Q) &= \Delta^1 \rho_A^2 S_{AA}(Q) + \Delta^1 \rho_B^2 S_{BB}(Q) + \Delta^1 \rho_C^2 S_{CC}(Q) + 2\Delta^1 \rho_A \Delta^1 \rho_B S_{AB}(Q) + 2\Delta^1 \rho_B \Delta^1 \rho_C S_{BC}(Q) + 2\Delta^1 \rho_A \Delta^1 \rho_C S_{AC}(Q) \\
 I_2(Q) &= \Delta^2 \rho_A^2 S_{AA}(Q) + \Delta^2 \rho_B^2 S_{BB}(Q) + \Delta^2 \rho_C^2 S_{CC}(Q) + 2\Delta^2 \rho_A \Delta^2 \rho_B S_{AB}(Q) + 2\Delta^2 \rho_B \Delta^2 \rho_C S_{BC}(Q) + 2\Delta^2 \rho_A \Delta^2 \rho_C S_{AC}(Q) \\
 &\vdots \\
 I_6(Q) &= \Delta^6 \rho_A^2 S_{AA}(Q) + \Delta^6 \rho_B^2 S_{BB}(Q) + \Delta^6 \rho_C^2 S_{CC}(Q) + 2\Delta^6 \rho_A \Delta^6 \rho_B S_{AB}(Q) + 2\Delta^6 \rho_B \Delta^6 \rho_C S_{BC}(Q) + 2\Delta^6 \rho_A \Delta^6 \rho_C S_{AC}(Q)
 \end{cases}$$

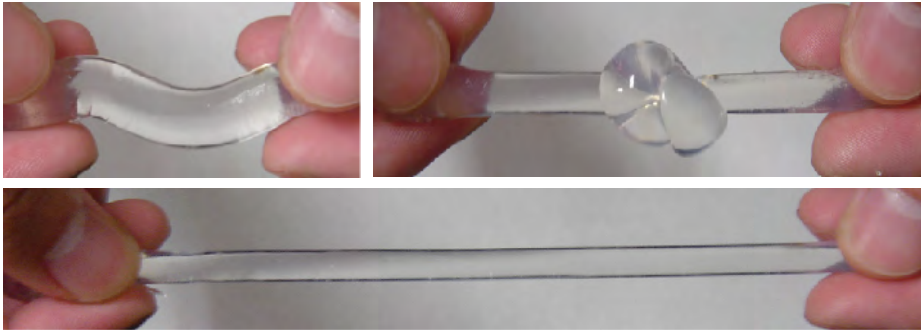
6元1次方程式を解けば、各部分散乱関数を得られる。

# 4. コントラスト変調法によるNCゲルの構造解析

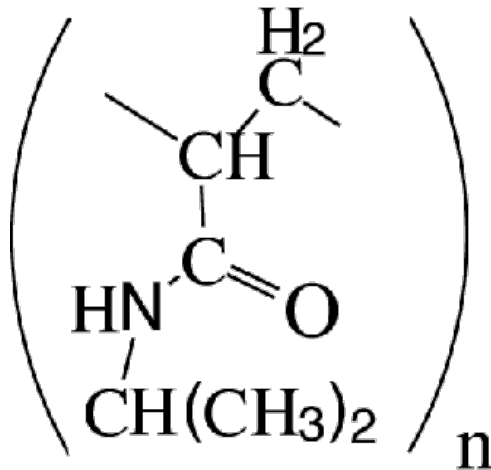
東大物性研・柴山G

ナノコンポジット (NC) ゲル

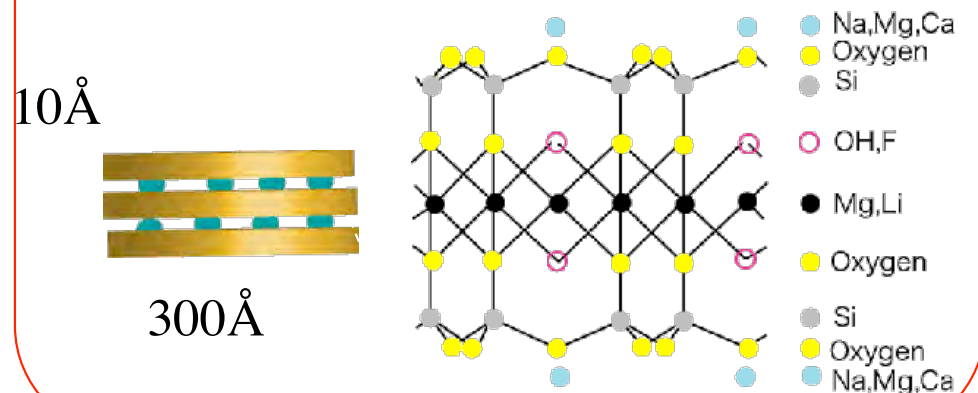
川村理化学研究所・原口和敏博士グループ開発.



高分子:ポリNIPAm

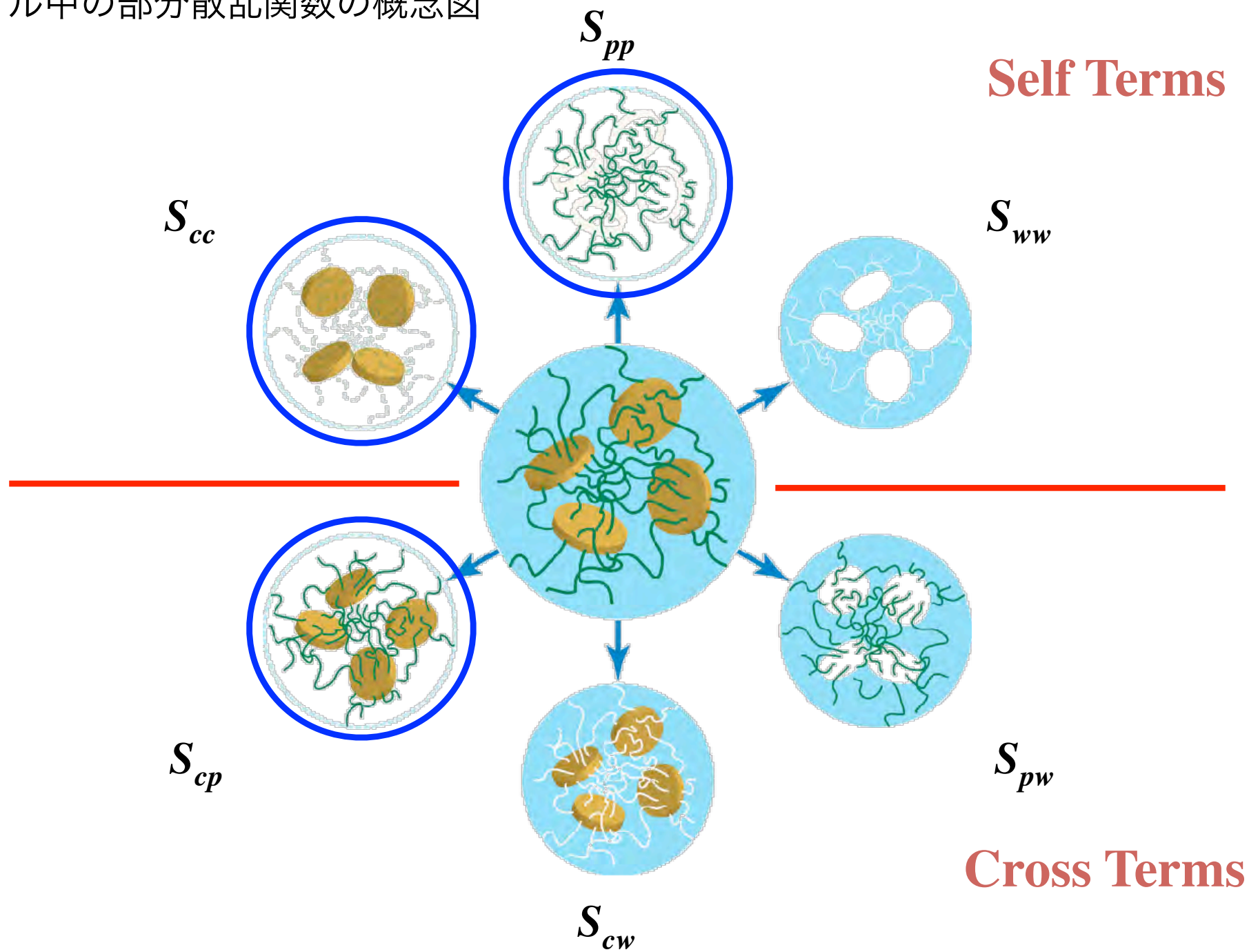


クレイ成分;Laponite



## 4. コントラスト変調法によるNCゲルの構造解析

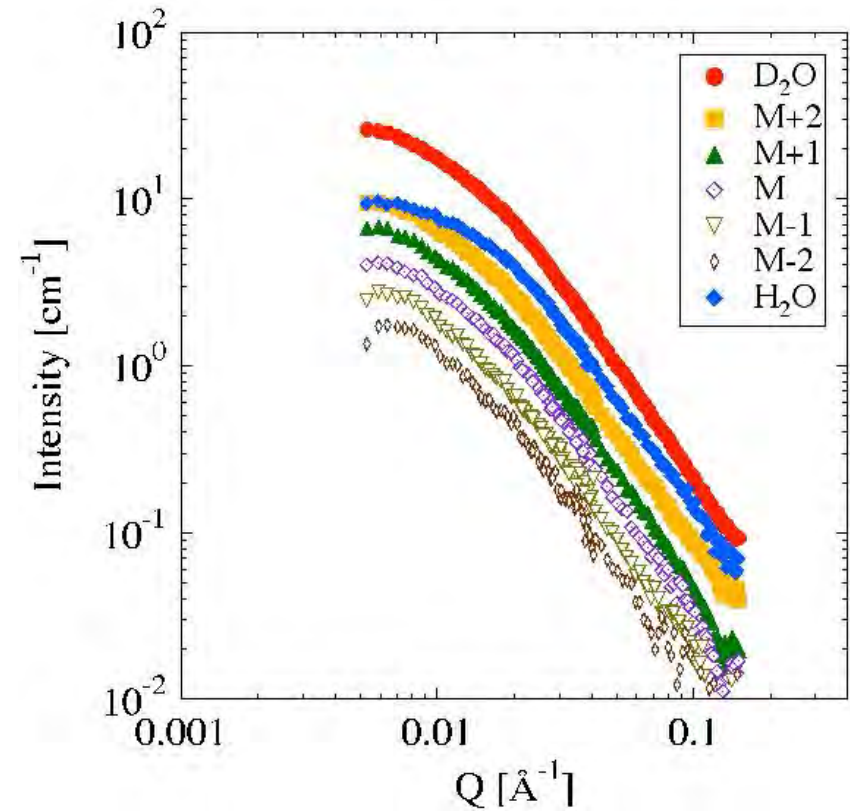
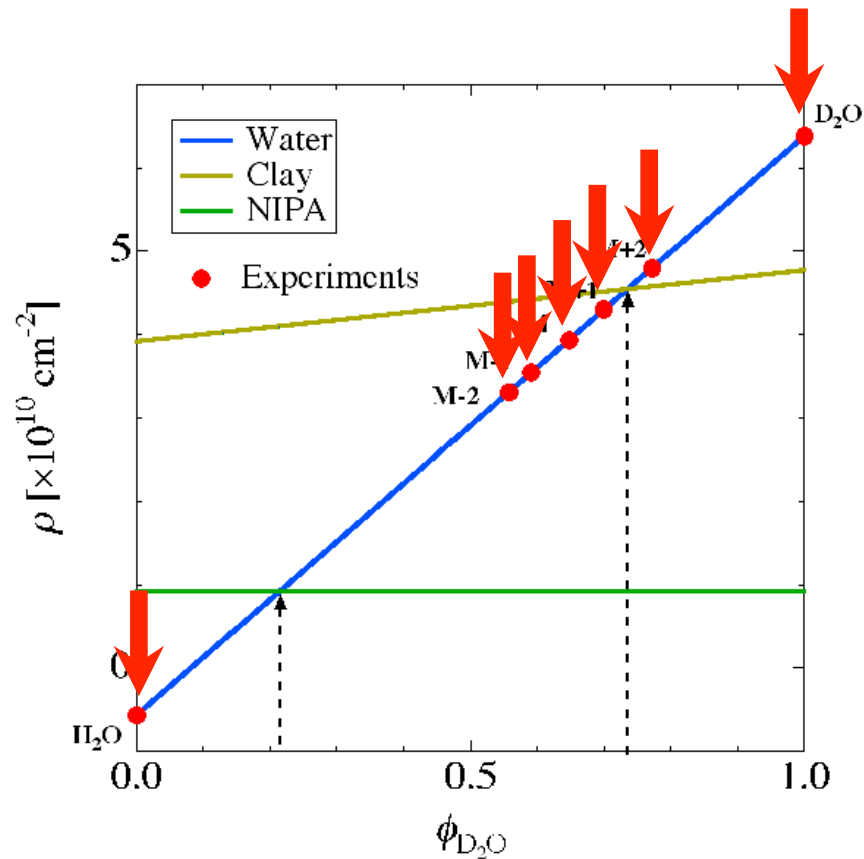
NCゲル中の部分散乱関数の概念図



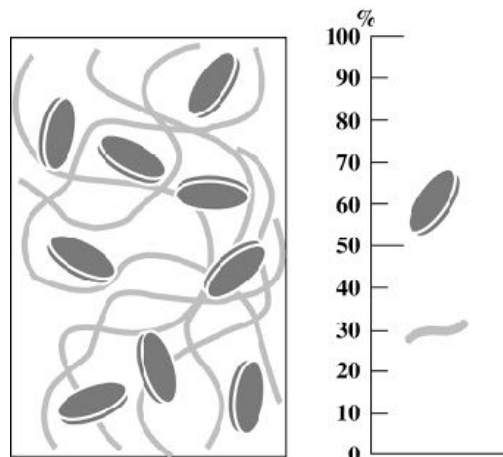


# 4. コントラスト変調法によるNCゲルの構造解析

NCゲルを用いたコントラスト変調実験.

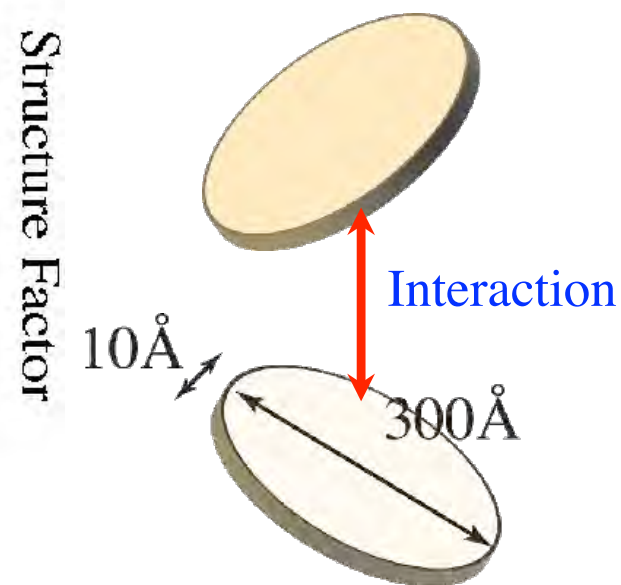
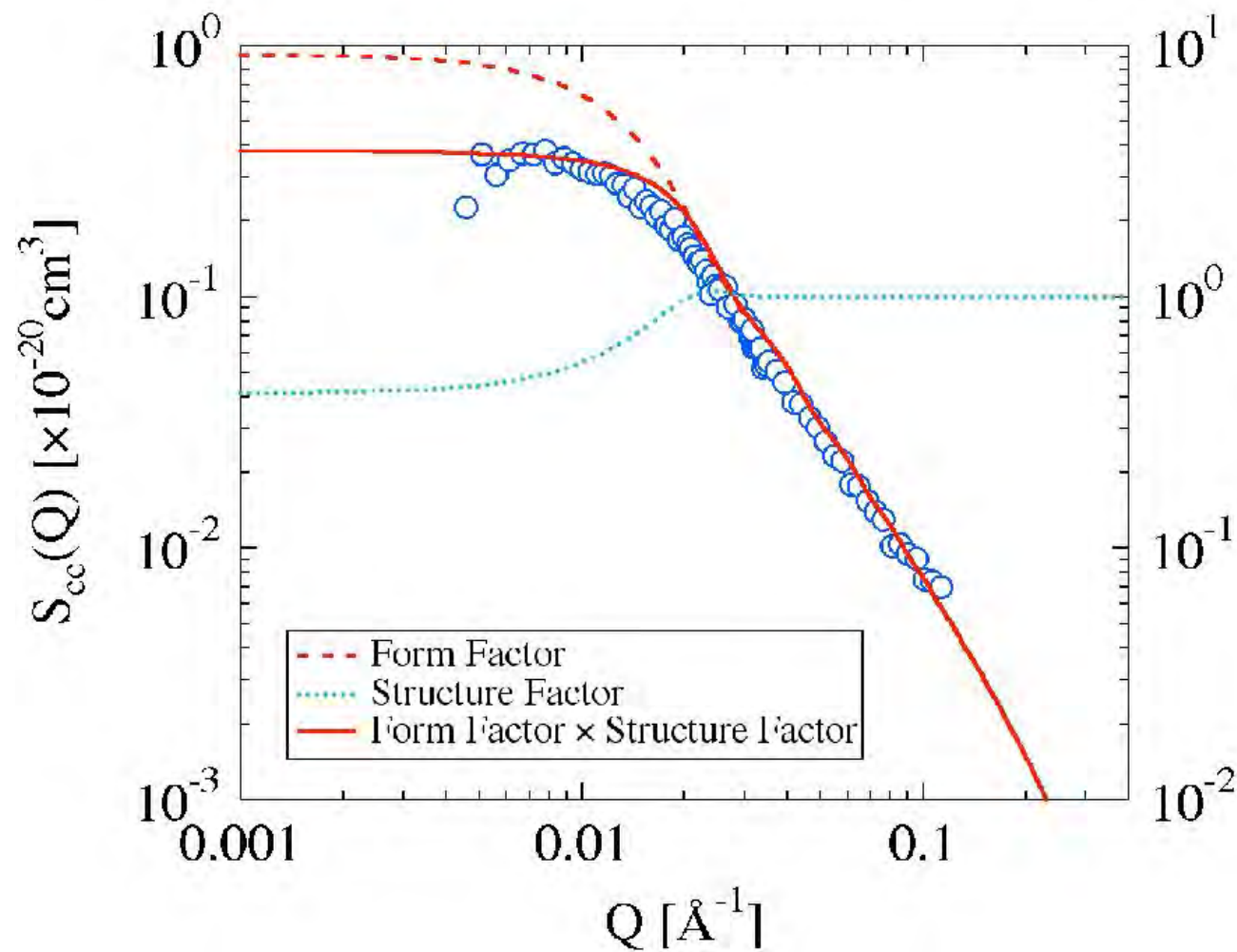
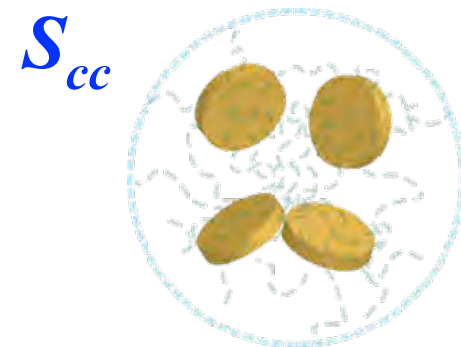


各コントラストで得られた  
散乱強度



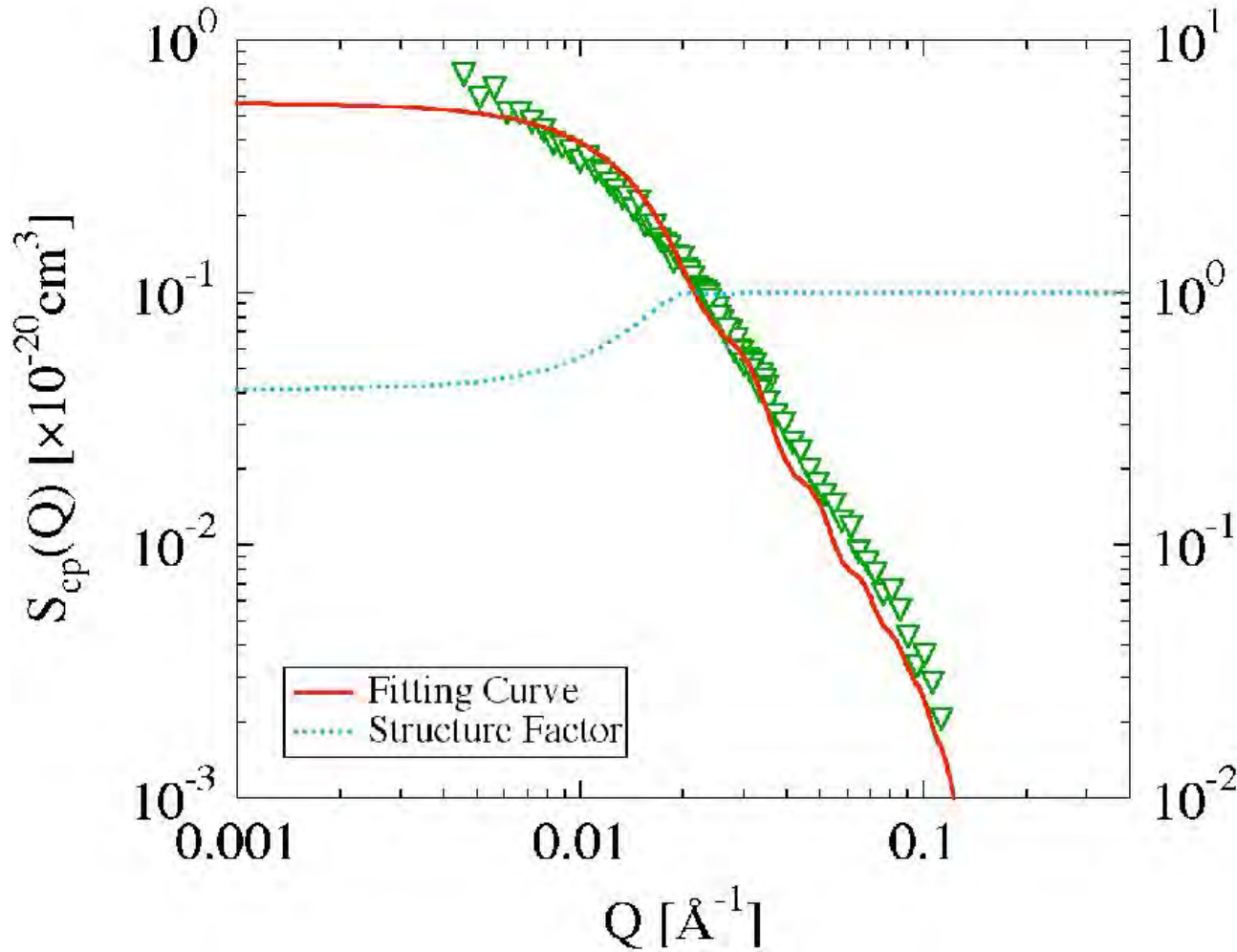
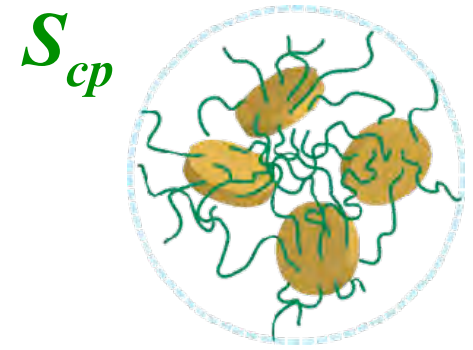
# 4. コントラスト変調法によるNCゲルの構造解析

部分散乱関数の解析.

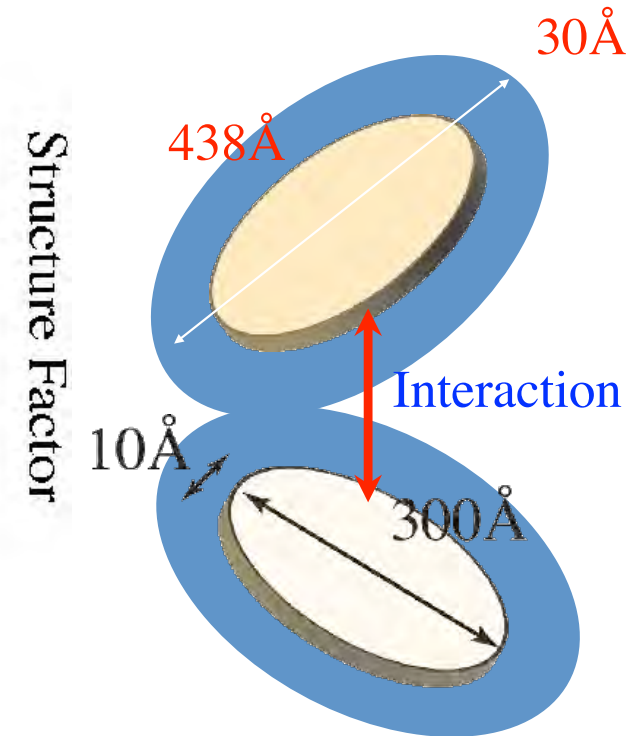


# 4. コントラスト変調法によるNCゲルの構造解析

部分散乱関数の解析.



$$\phi_{Water} = 0.65 \text{ (Local)}$$

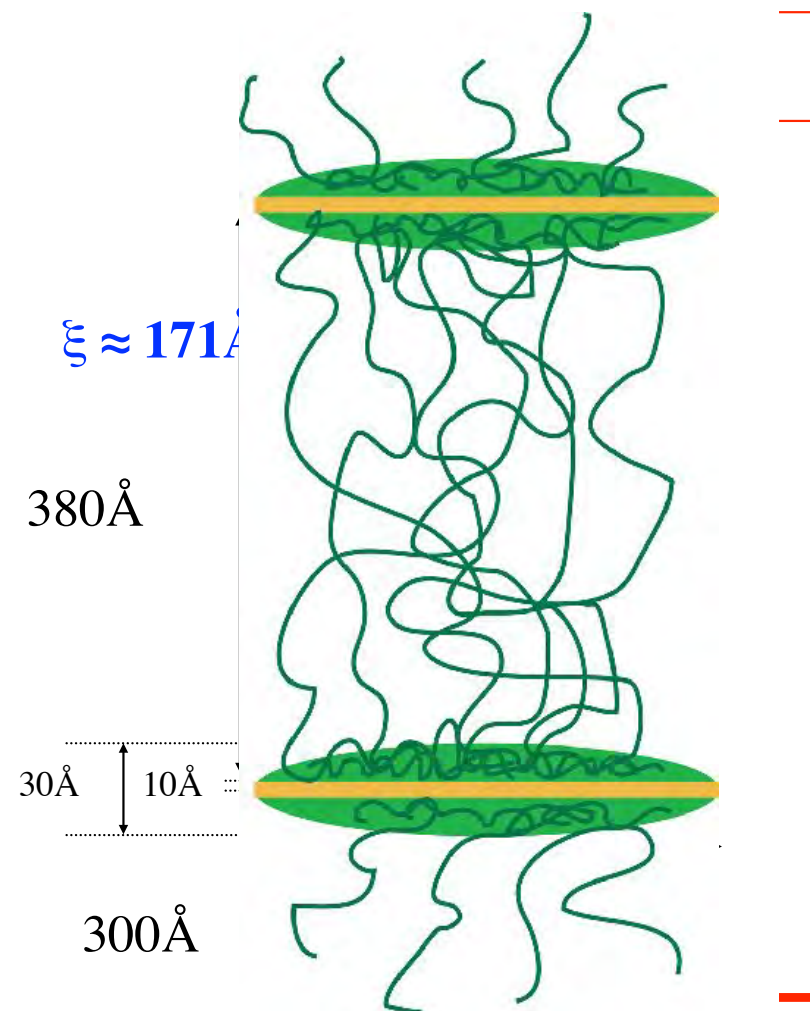
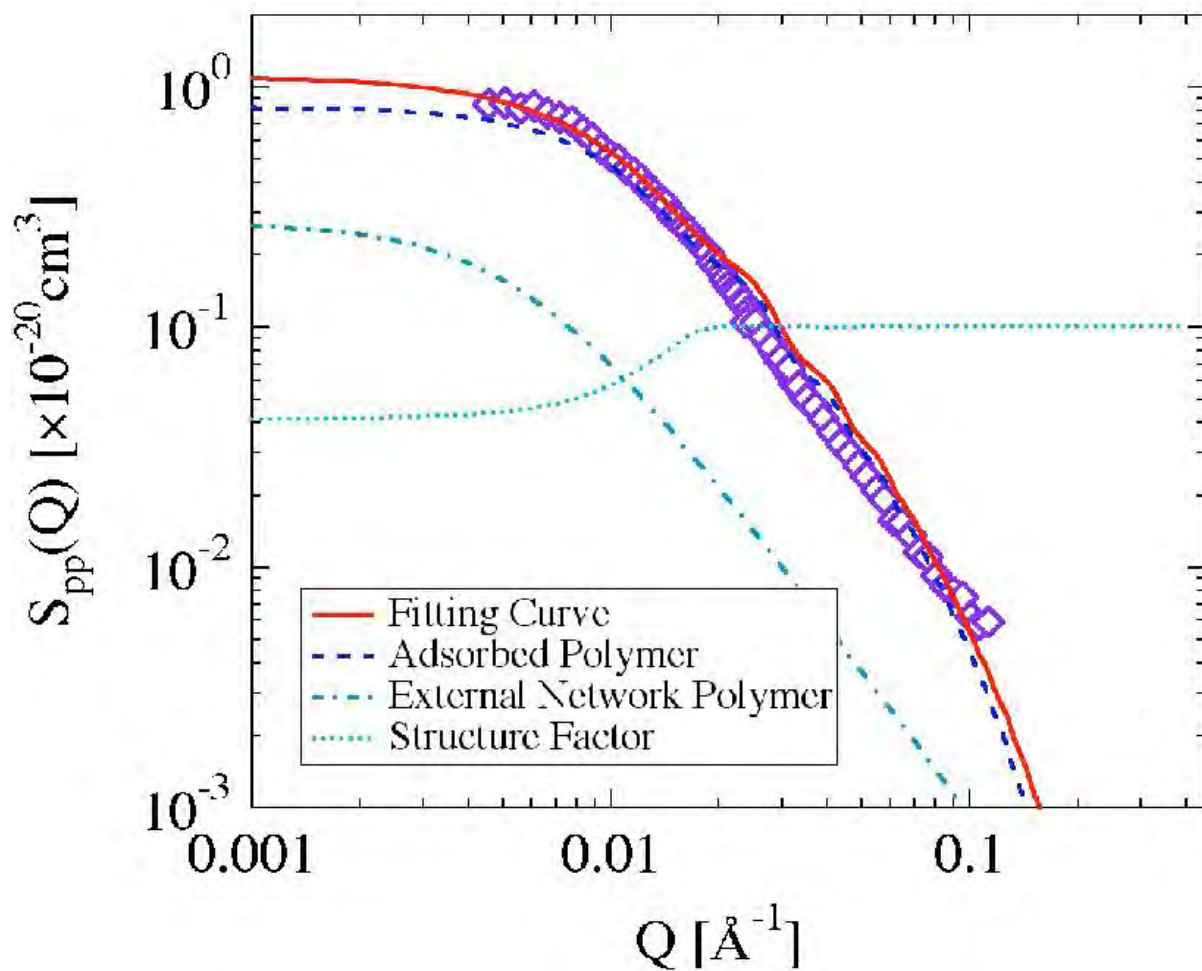
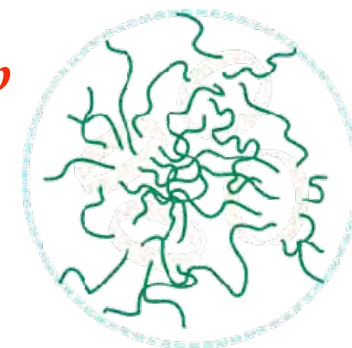


$$\Phi_{Water} = 0.95 \text{ (Overall)}$$

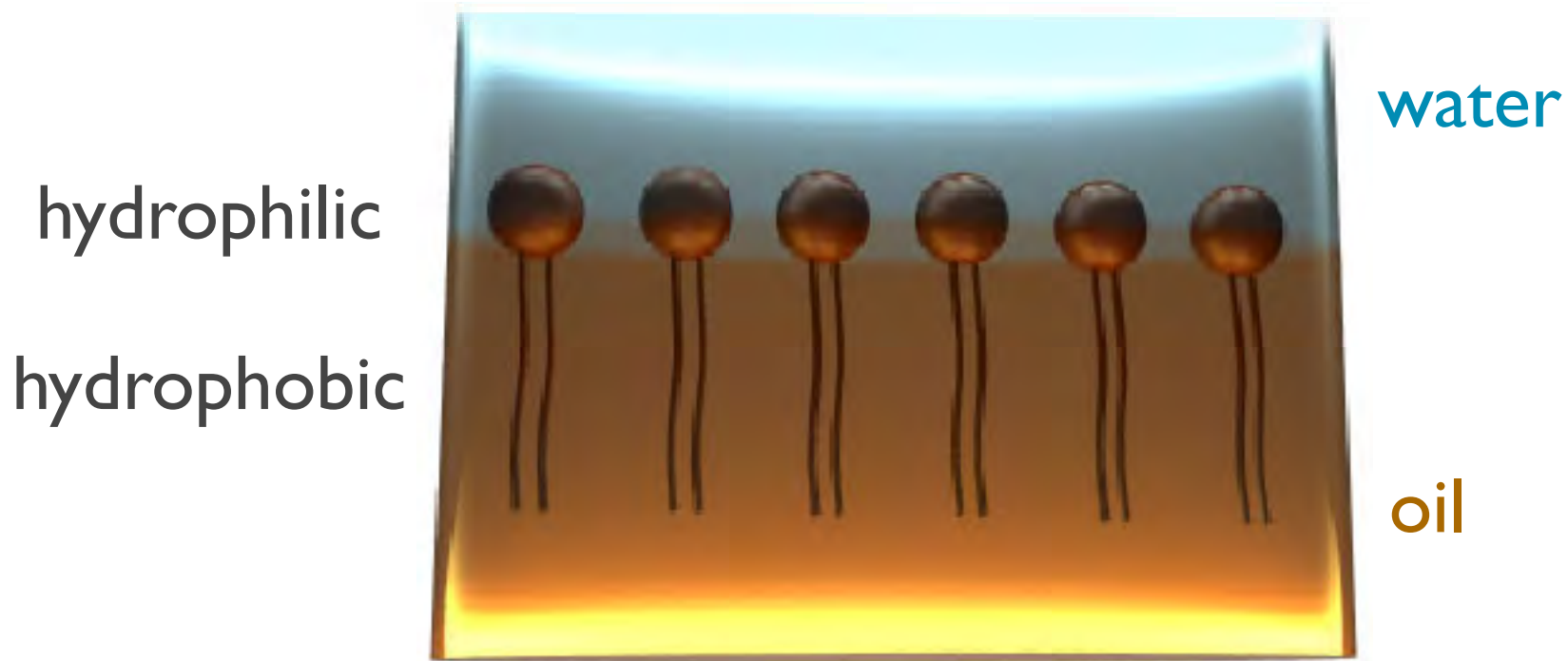
# 4. コントラスト変調法によるNCゲルの構造解析

部分散乱関数の解析.

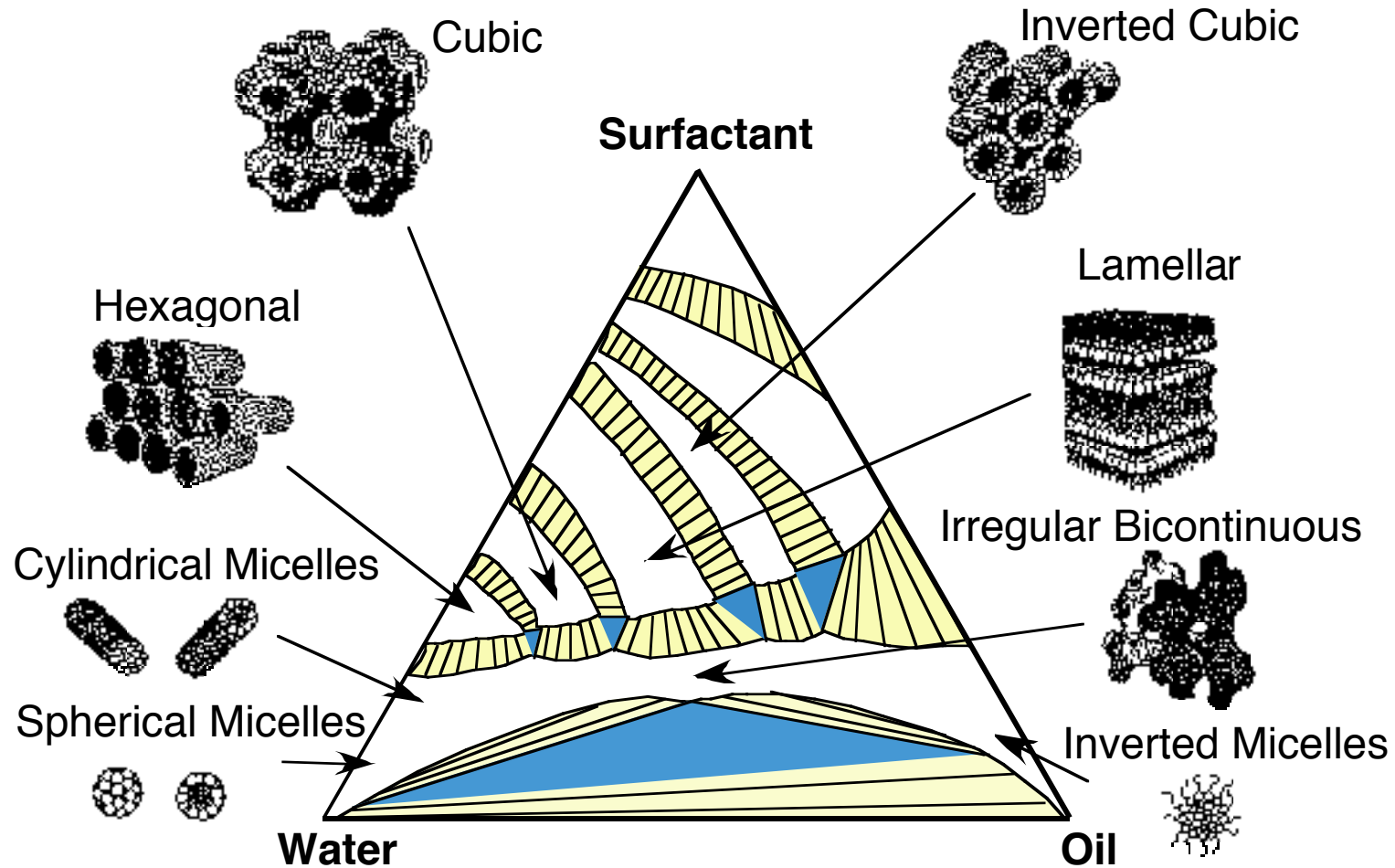
$S_{pp}$



# 兩親媒性分子系

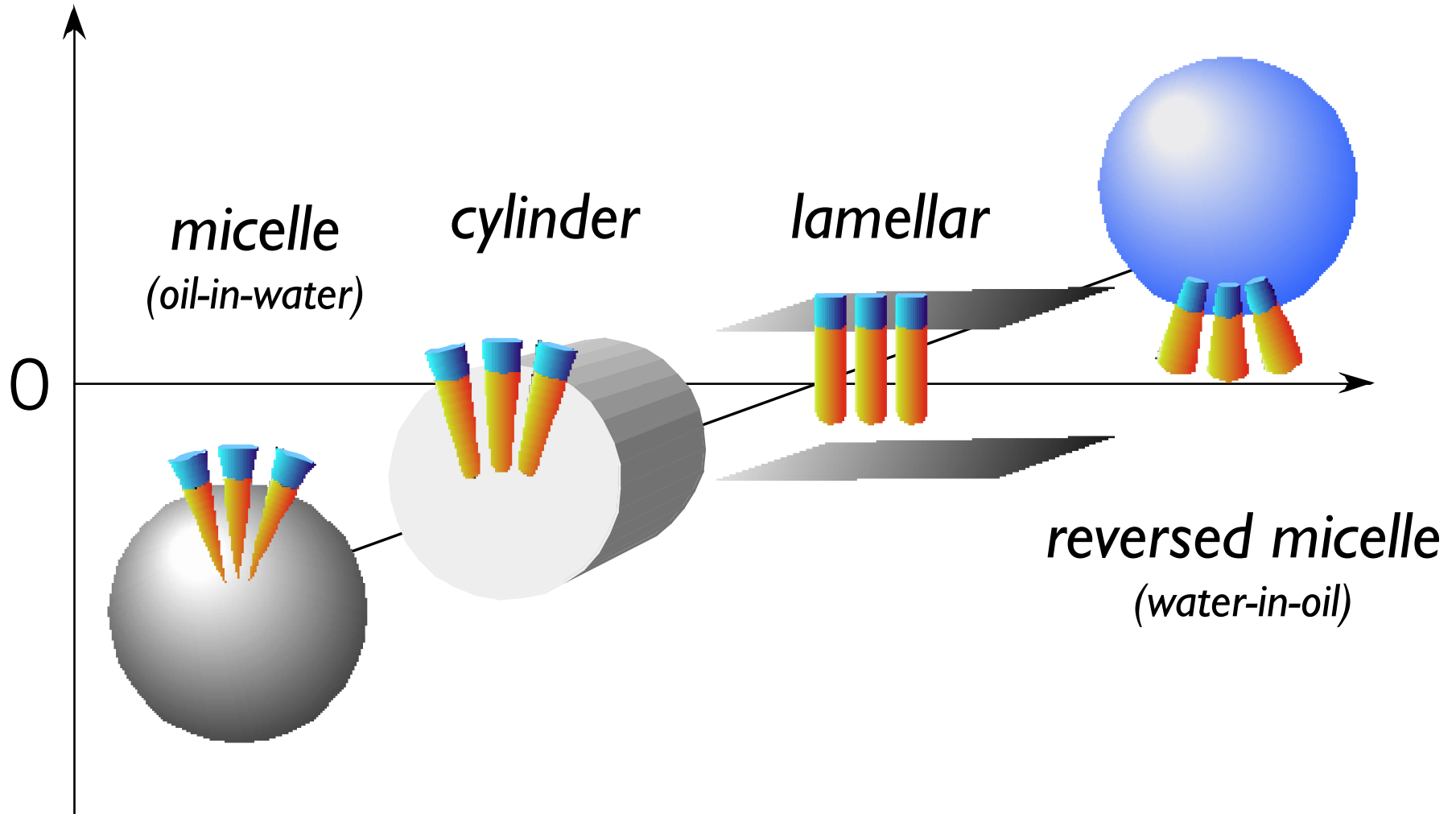


# マイクロエマルションの構造

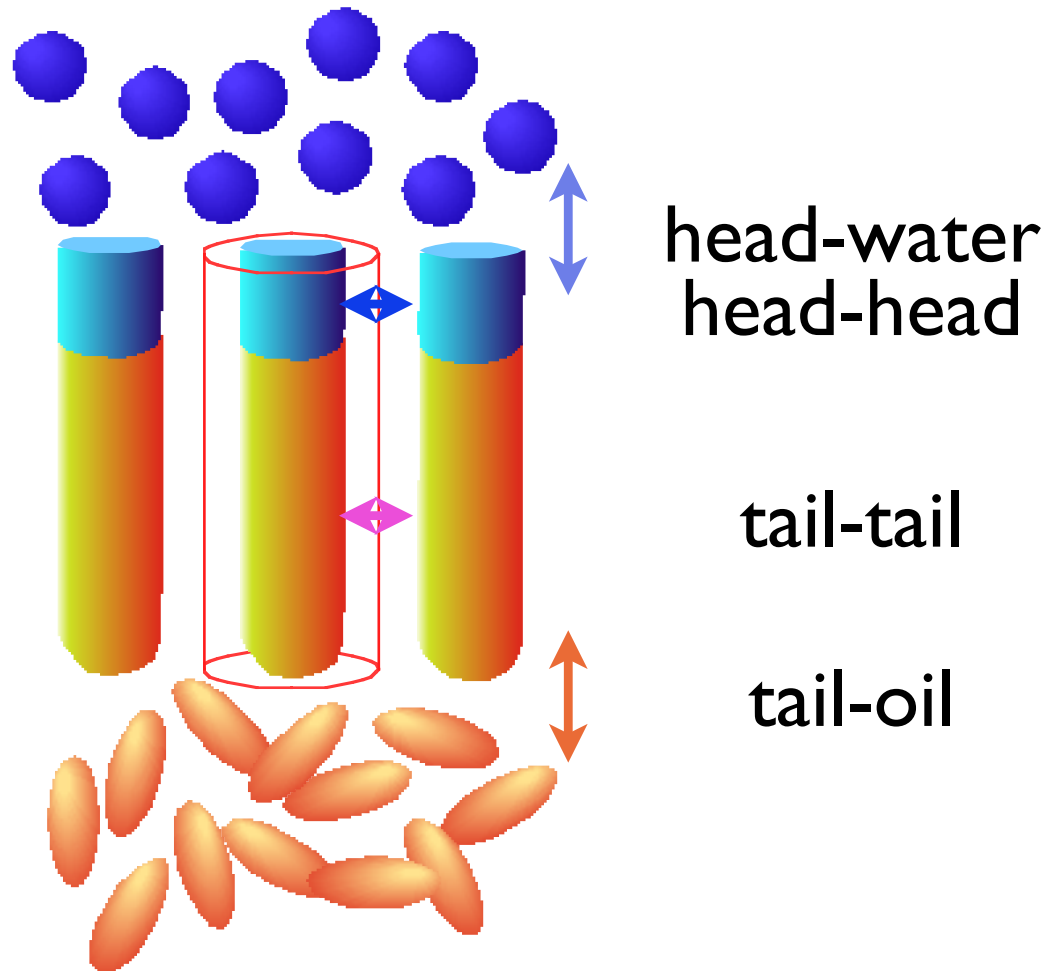


# 自発曲率

packing parameterに依存する



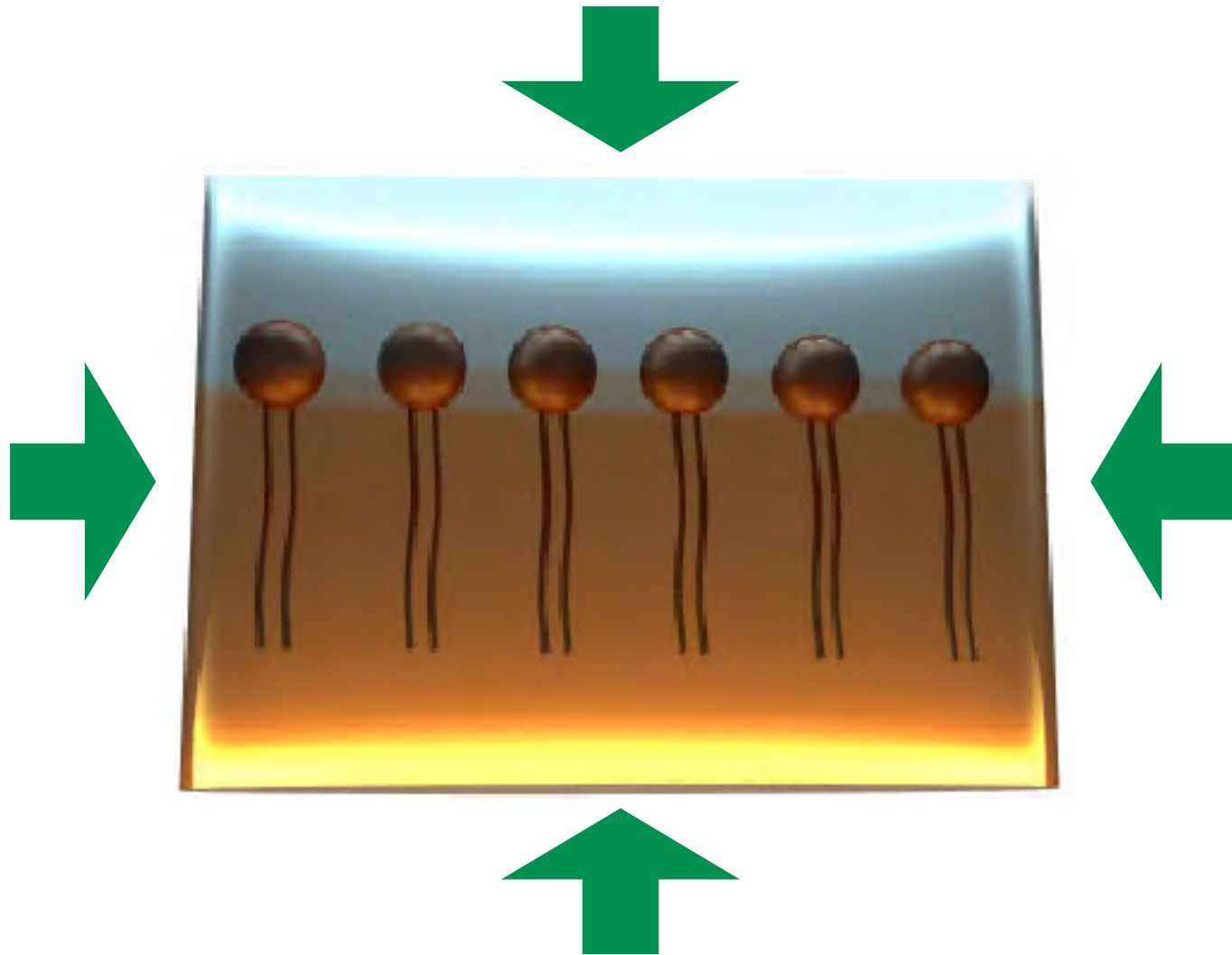
# Packing parameter



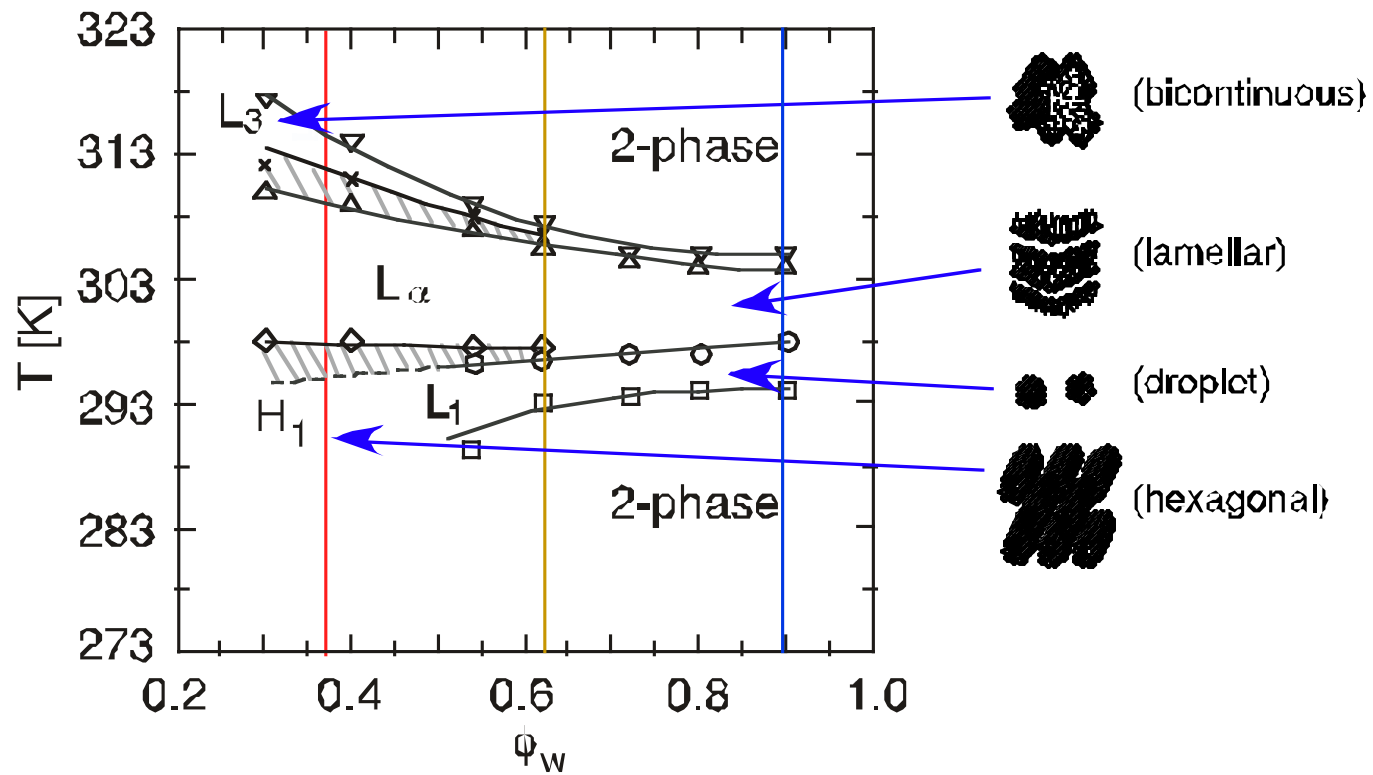


# マイクロエマルションの構造の圧力変化

M. Nagao, HS, et al. 1999-2007



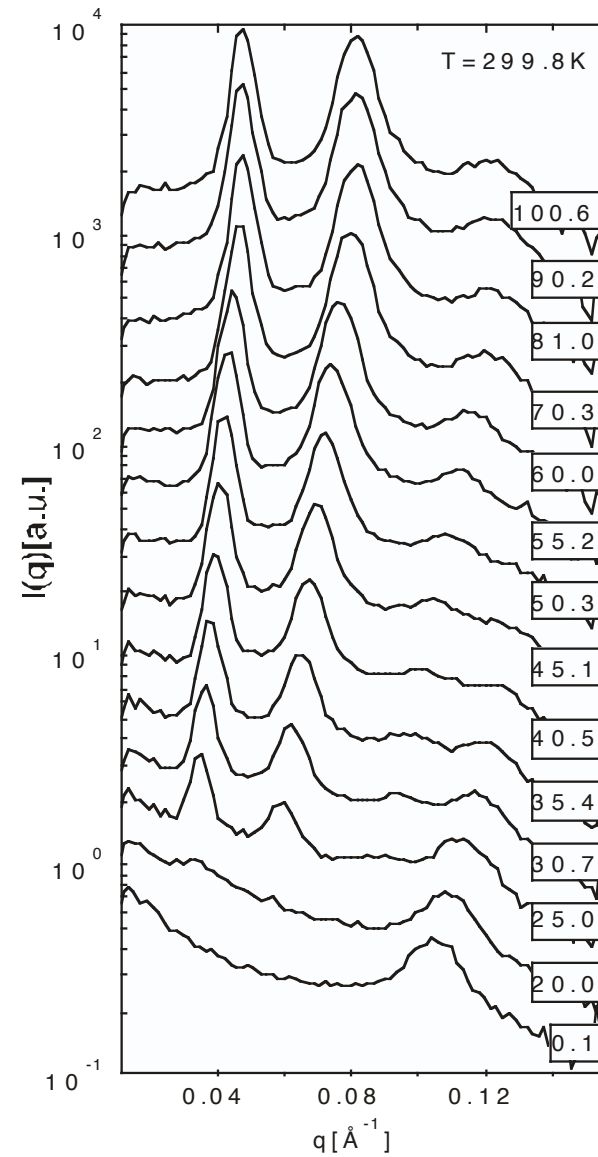
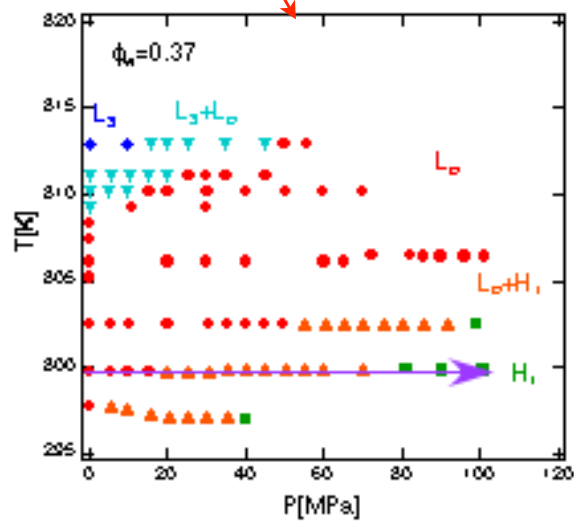
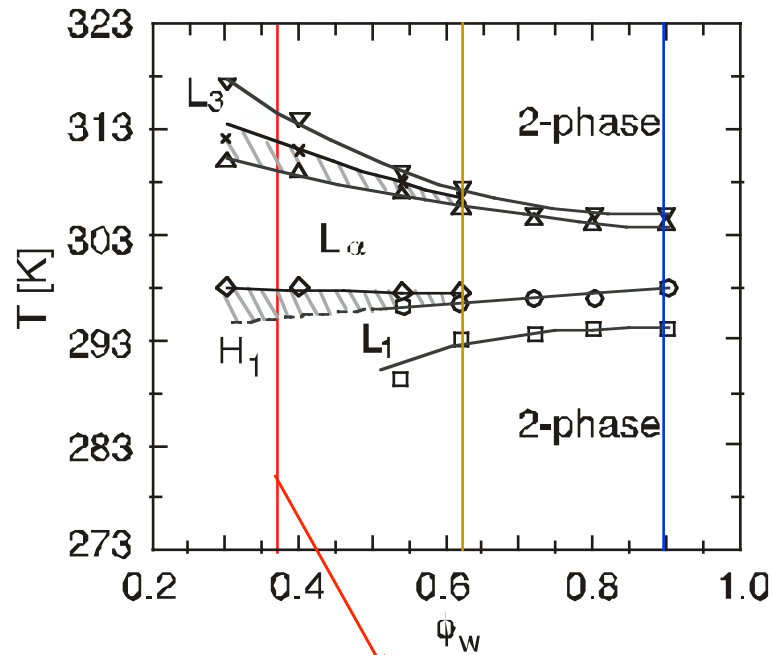
# 非イオン性界面活性剤の場合 (C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>/water/octane)



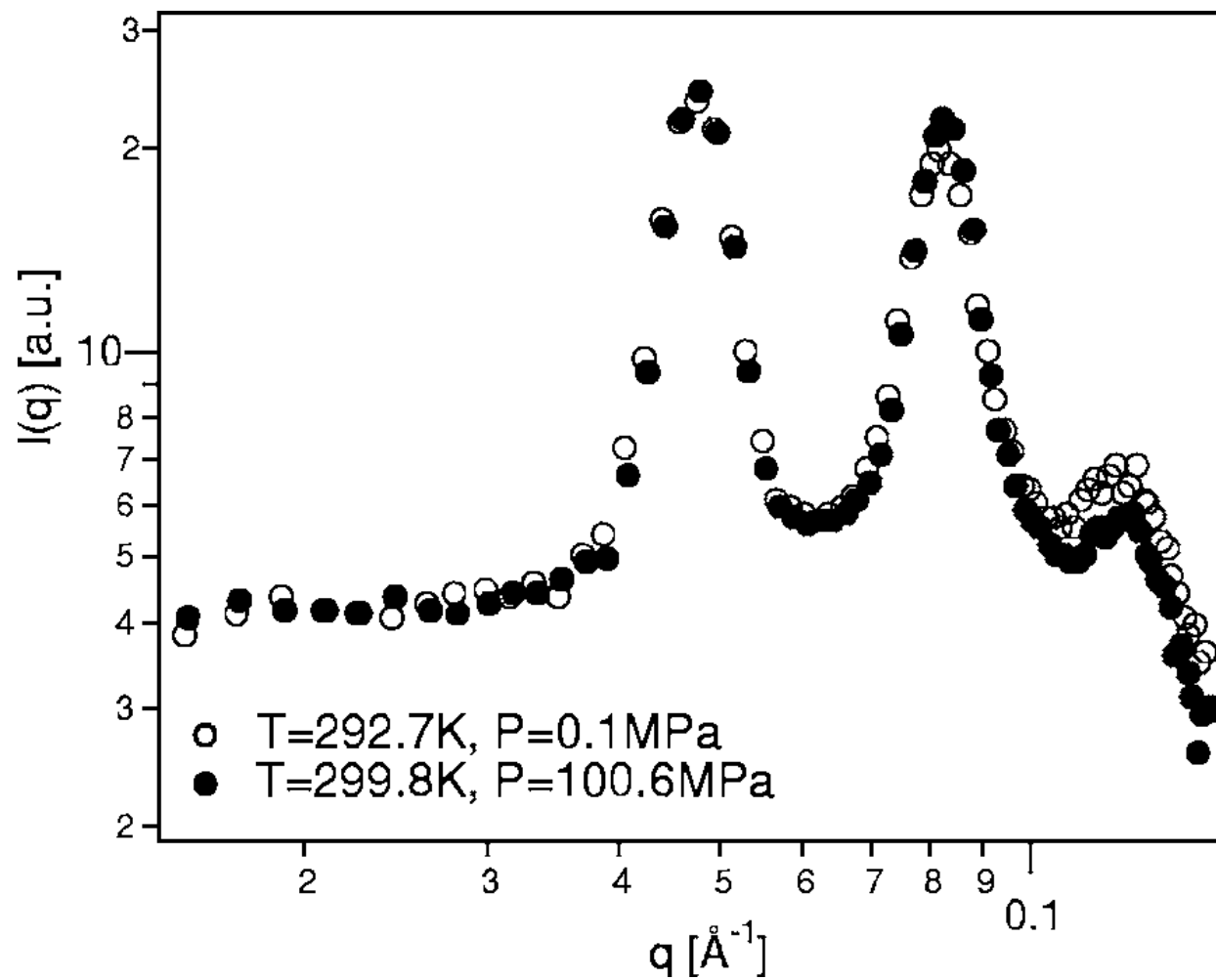
$$\phi_{C_{12}E_5} / \phi_{octane} = 1.27$$

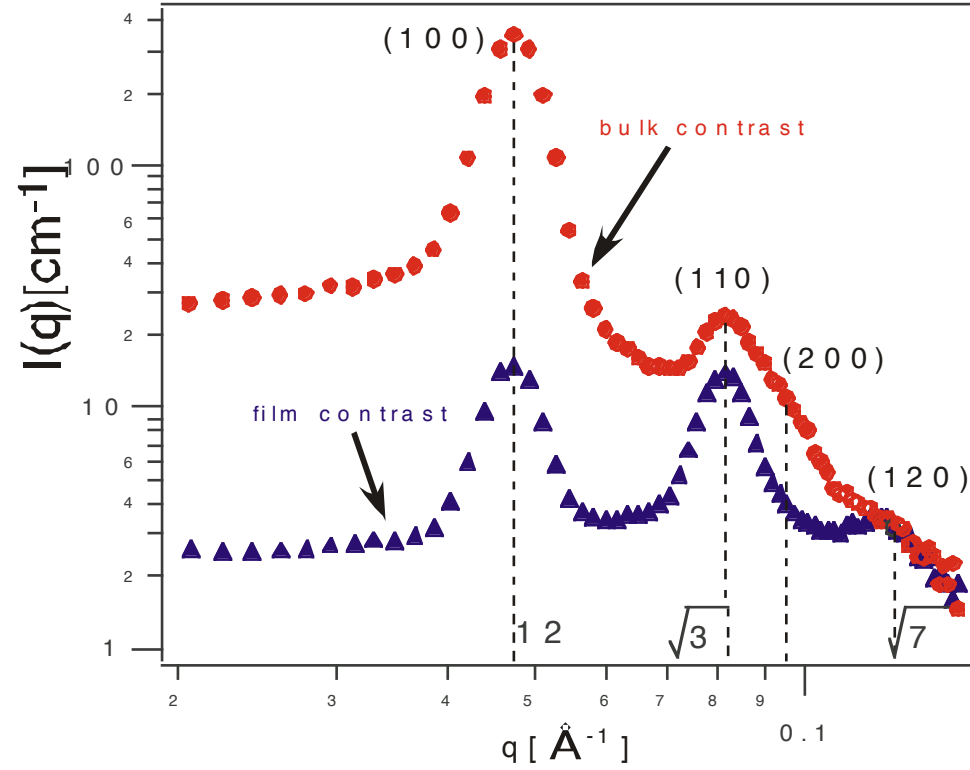
$\phi_w=0.37$

SANS experiment (SANS-U, JRR-3M, JAERI, Japan)



# 低温相と高压相





$$d_H = \frac{4\pi}{\sqrt{3}q_{hk0}} \sqrt{h^2 + k^2 + hk}, \quad (1)$$

$$R_c = d_H \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \phi_c}, \quad (2)$$

$$t_c = \frac{\phi_s}{2\phi_c} R_c. \quad (3)$$

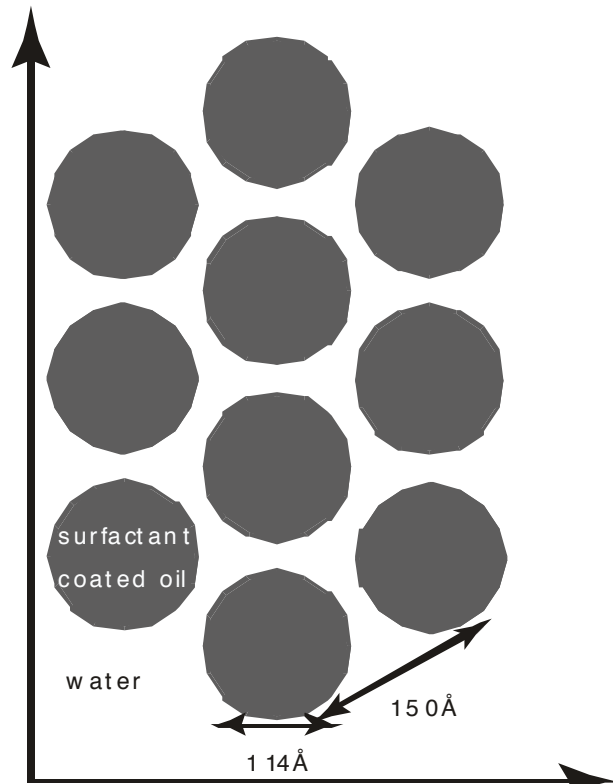
$$S(hk0) = 1 + \exp\left[-2\pi i\left(\frac{\sqrt{3}}{2}h + \frac{1}{2}k\right)\right] + \exp[-2\pi ik] \\ + \exp\left[-2\pi i\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}h + \frac{1}{2}k\right)\right], \quad (4)$$

$$P(q) = \frac{\text{scale}}{V_{\text{sh}}} \int_0^{\pi/2} f^2(q, \alpha) \sin \alpha d\alpha, \quad (5)$$

$$f(q, \alpha) = 2(\rho_c - \rho_{\text{sh}})V_c j_0(qH \cos \alpha) \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{qr \sin \alpha} \\ + 2(\rho_{\text{sh}} - \rho_{\text{so}})V_{\text{sh}} j_0\{q(H + t_c) \cos \alpha\} \\ \times \frac{J_1(qR_c \sin \alpha)}{qR_c \sin \alpha}, \quad (6)$$

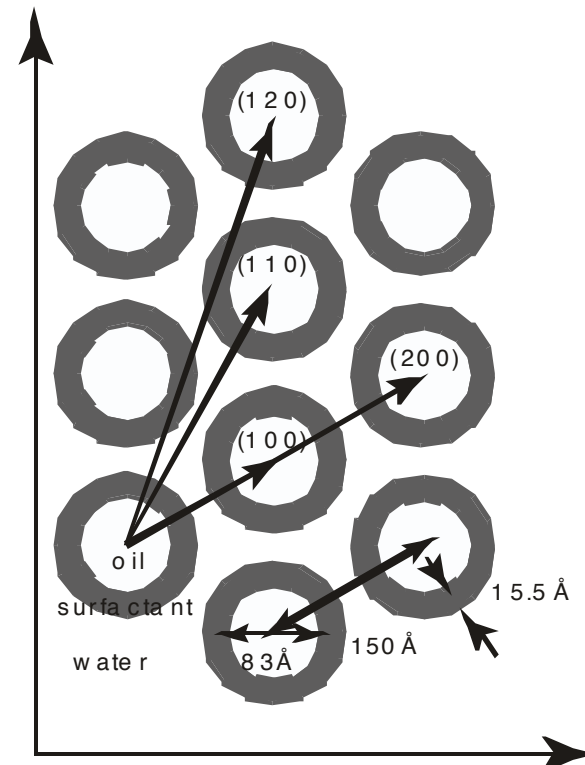
# 解析結果

bulk contrast  
( $C_{12}E_5$  /  $D_2O$  / octane)



(b) bulk contrast

film contrast  
( $C_{12}E_5$  /  $D_2O$  / d-octane)

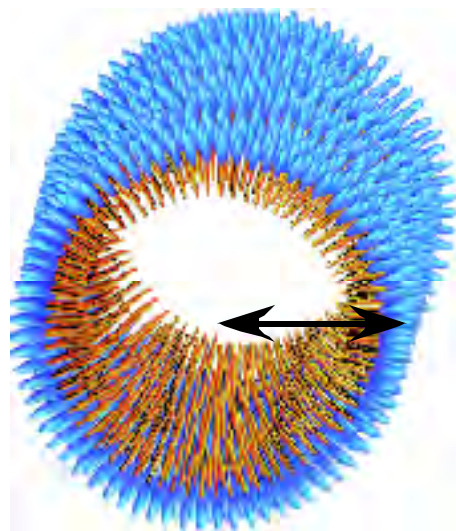


(a) film contrast

P



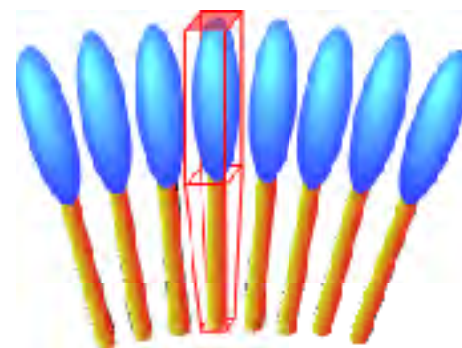
70MPa



$R_C = 57 \text{ \AA}$

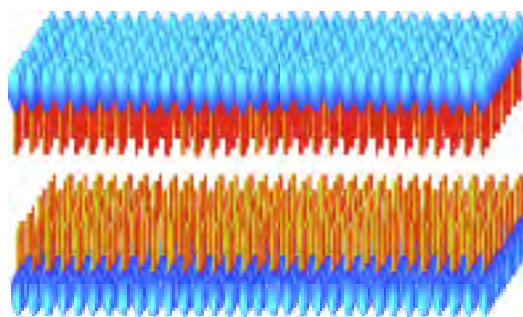
$\kappa_T \sim 2.1 \times 10^6 \text{ kPa}^{-1}$   
dodecane:  $0.99 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$

$a_H = 45.3 \text{ \AA}^2$

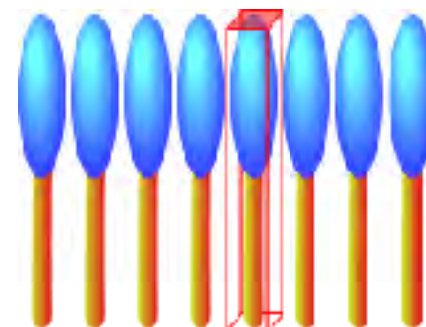


$v = 607 \text{ \AA}^3$

0.1MPa

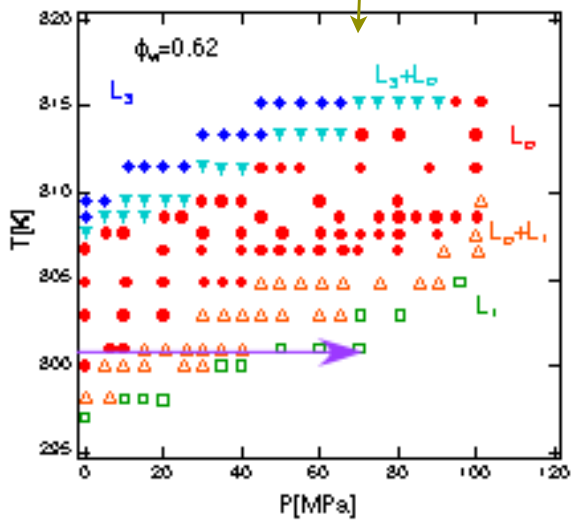
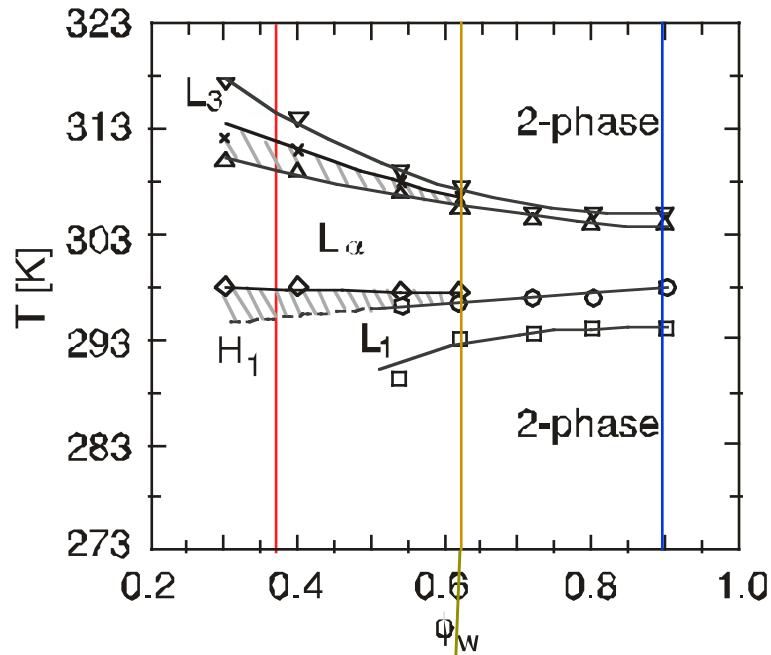


$a_H = 45.3 \text{ \AA}^2$

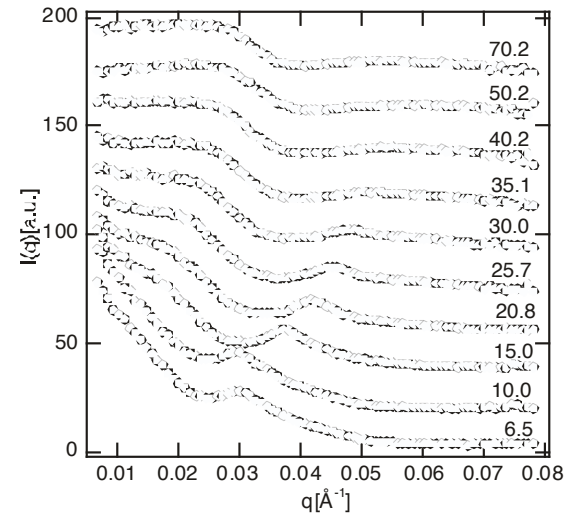


$v = 702 \text{ \AA}^3$

# $\phi_w=0.62$

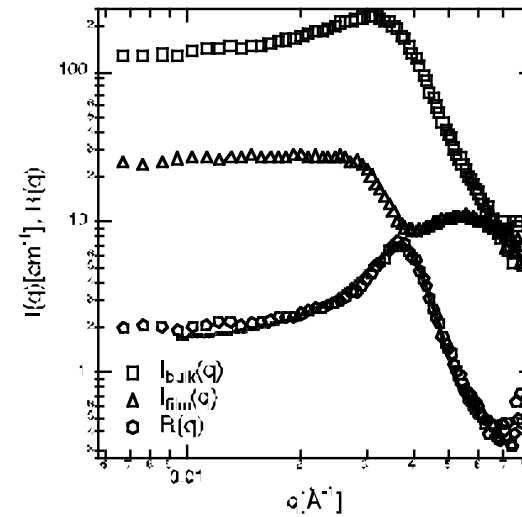


SANS experiment (SANS-U, JRR-3M, JAERI, Japan)

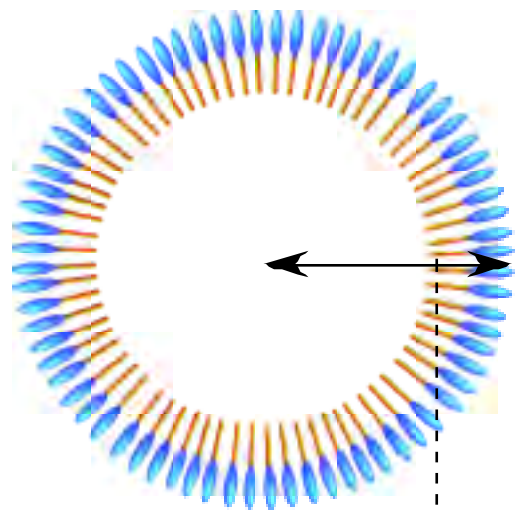


$$R(q) = \frac{I_{\text{bulk}}(q)}{I_{\text{film}}(q)} = \frac{P_{\text{bulk}}(q)}{P_{\text{film}}(q)}$$

$P=70\text{MPa}$

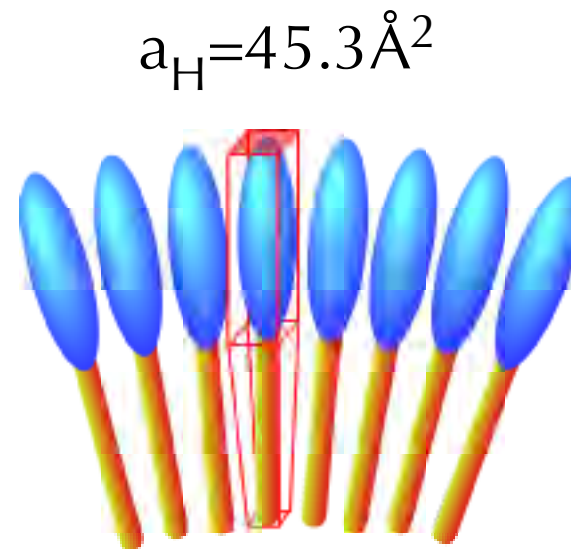






$$r = 65.6 \text{ \AA}$$

$$t = 11.7 \text{ \AA}$$



$$a_H = 45.3 \text{ \AA}^2$$

$$v = 651.6 \text{ \AA}^3$$

$$\kappa_T \sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$$

dodecane:  $0.99 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$

# 中性子小角散乱法のまとめ

## 【メリット】

- nm～サブ $\mu\text{m}$ の構造
- 非破壊
- 水素、リチウム等の軽元素に強い
- 同位体置換によるラベリングとコントラスト変化法による構造の精密解析

## 【デメリット】

- 試料の量が必要
- 施設が少ない＝ビームタイムが限られる