

小角 X 線・中性子散乱法の最先端

1.はじめに

小角散乱法は、X 線、中性子を入射光として用いて比較的散乱角の小さな領域(数度以内)における散乱光強度の角度分布から数 nm から数 μm の大きさの濃度や密度の揺らぎ、不均一構造を明らかにする方法である。この小角散乱法は、相分離構造、結晶構造、フィラーなどによる高次構造を有する高分子複合材料・合金などの金属材料、ゲル、タンパク質分子、などの構造解析に用いられている。小角散乱法の基本的な解説については、文献¹⁻⁷⁾を参照していただきたい。本稿では、小角散乱法における新しい構造解析法の展開として、小角 X 線散乱(SAXS)法とコンピュータトモグラフィ(CT)法を組み合わせた SAXS-CT 法、X 線の吸収端近傍での散乱のコントラスト変化を用いた多成分構造解析の手法である異常小角 X 線散乱(ASAXS)法、および重水素と水素の割合を変えて中性子の散乱コントラストを変化させるコントラスト変調小角中性子散乱(CV-SANS)法について解説する。

2. SAXS-CT 法

SAXS-CT 法とは SAXS の散乱強度をコントラストとして CT 像を再構成する方法である⁸⁻¹⁰⁾。図 1 に X 線吸収 CT 法と SAXS-CT 法の違いを示す。X 線吸収 CT 法においてはサンプルに対して一様に X 線を照射し、その吸収像をサンプルを回転させて測定することによって、その吸収像より内部の構造を再構築する。一方、SAXS-CT 法では、通常の SAXS 測定において、サンプルをビームの進行方向の垂直方向に動かしてサンプルの端から端まで行う。測定が終わったら、サンプルを回転させ、再度、端から端まで散乱測定を行うことによって、その散乱像から CT 像を再構築する。X 線吸収 CT 法においては、吸収をコントラストとするため、サンプル内の電子密度の空間分布が観測される。それに対して SAXS-CT 法においては、散乱強度やその配向等をコントラストとするため、散乱によって特徴付けられる構造や配向などの空間分布を明らかにすることができる。

図 2 に 250%延伸下での加硫スチレンブタジエンランダム共重合体(SBR)/シリカ(Si)充填系の不均一構造を超小角 X 線散乱(USAXS)-CT 法によって解析した結果である。超小角 X 線散乱法とは SAXS 法の中でより小さい角度での X 線散乱を測定する手法である。得られた散乱パターンの粒子間相関に由来する散乱強度分布に対して球面調和関数展開を行い、粒子の分布の異方性について明らかにした。また、より小角側におけるボイド由来の散乱強度からボイドの分布状態を独立に求めることができていた。これらの解析により、ボイドの周辺部において、粒子が延伸方向に斜めに配向した領域が形成されていることが見出され、ゴムの破壊においての様々な構造の相関を明らかにすることができていた。

図 3 は、シリコン基板上に金属粒子のスパッタ蒸着による文字を GI-SAXS/CT 法により解析した結果である。GI-SAXS とは、斜入射小角 X 線散乱法ともよばれる手法である。シリコン基板上の高分子薄膜などの平滑な試料に対して、わずかに試料を傾けることで微小な入射角をつけて、散乱測定を行う。文字はスパッタ蒸着された金属粒子であり“F”、“S”、

“B”、“L”はそれぞれ、金、金/プラチナ、プラチナ、プラチナ/金で構成されている。特定のピクセル位置における散乱強度は、特定の周期距離や形状因子に由来する散乱を意味しており、例えば、金粒子に由来する散乱強度を抽出・再構成することで主に”F”だけが再構成された像を得ることができている。

2. ASAXS 法

ASAXS 法とは X 線において原子の吸収端近傍において散乱コントラストが大きく変化することをを用いて多成分構造解析を行う方法である¹¹⁾。ここでは、具体的な応用例として、加硫ゴム充填系における構造解析の例を示す。タイヤなどに使われるゴム充填系においては、充填剤の階層構造が系の力学物性を支配している。よって、その構造解析はゴム充填系の力学物性の制御にとって重要である。しかし、ゴム充填系には硫黄、酸化亜鉛などの他の多くの成分も含まれており、特に酸化亜鉛は X 線において散乱コントラストが強いために、充填剤の構造を X 線散乱法で観察する場合に正確な構造解析の妨げになる可能性がある。そこで、酸化亜鉛を含む SBR/カーボンブラック(CB)充填系において亜鉛の K 殻吸収端近傍で ASAXS 測定を行うことによって、亜鉛の構造関数と CB の構造関数を分離して CB 充填剤そのものの構造を明らかにすることを試みた。

図 4 は、SBR/CB/ZnO/硫黄/架橋促進剤=100/20/3/1.5/5 (重量比) のサンプルの入射 X 線のエネルギー E を変化させた散乱プロファイルを示す。小角側において E 依存性が見られるのに対して、広角側では変化がほとんど見られないことがわかる。この散乱関数より、けい

$$I(q, E) = \left[(\rho_{0,Z} + \rho'_Z(E) - \rho_{0,SBR})^2 + \rho''_Z(E)^2 \right] S_{ZZ}(q)$$

$$+ 2(\rho_{0,Z} + \rho'_Z(E) - \rho_{0,SBR})(\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR})S_{ZC}(q) + (\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR})^2 S_{CC}(q) \quad (1)$$

ここで、亜鉛の部分散乱関数 S_{ZZ} 、亜鉛-CB の部分散乱関数 S_{ZC} 、CB の部分散乱関数 S_{CC} であり、 $\rho_{0,i}$: 成分 i の Thomson 散乱項 (原子番号) からのコントラストファクター、 $\rho'_Z(E)$: Zn の共鳴項実部からのコントラストファクター、 $\rho''_Z(E)$: Zn の共鳴項虚部からのコントラストファクターである。 n 個の E での実験より求められる散乱関数のベクトル $[I_1(q, E), I_2(q, E), \dots, I_n(q, E)]$ と疑似逆行列の積より部分散乱関数を求めることができるため、ASAXS 法により充填剤 CB の構造と Zn の構造とを分離して観測することができる。図 5 に部分散乱関数およびその構造を示す。 S_{CC} より CB の慣性半径 $R_g = 45\text{nm}$ の凝集構造と凝集構造がマスフラクタル次元 $D_m = 2.3$ のネットワークを形成していることがわかった。また、 S_{ZZ} からは 100nm 以上の大きさの塊としての ZnO の存在を示唆する結果が得られた。この吸収端近傍での散乱コントラスト変化を用いた成分構造解析法は、軟 X 線領域における多成分構造解析にも非常に有効な手段である。軟 X 線領域においては、この手法は共鳴軟 X 線散乱 (RSOXS) と呼ばれており、高分子材料の化学種の違いに対して強い散乱コントラストをつけることができるため、高分子材料の構造解析において有効な手段である。その一例として、Wang らによる RSOXS を用いたトリブロック共重合体 (BCP) のモルフォロジー解析の例を

示す¹²⁾。Wang らは図 6 a に示すポリ (1,4-イソプレン) (PI)-ポリスチレン(PS)-ポリ (2-ビニルピリジン) (P2VP) トリブロックコポリマー (IS2VP) をモデル系として RSoXS による多成分構造解析を試みた。まず、図 6 b に硬 X 線による SAXS の結果を示す。SAXS のプロファイルにおいては、六角格子に充填されたシリンダー構造に由来する 1:が観測される。しかし、このプロファイルから各成分の分布を明らかにすることが困難である。それに対して、炭素 K 端 (284eV 付近) の軟 X 線領域においては、複素屈折率のエネルギー依存性が化学組成や結合環境に強く依存するため、RSoXS においては異なる高分子を区別することができる。図 6 c は、PS、PI、P2VP の複素屈折率の実数成分と虚数成分を示したものであり、高分子の種類によって異なっていることがわかる。よって、軟 X 線のエネルギーを調整してブロックコポリマーの構成成分中のいずれか二成分の複素屈折率を一致させることで、残りの成分からの散乱の寄与を分離することができる。図 6 d は、3 つの異なるエネルギーでの散乱パターンと、ブロックコポリマーのモルフォロジーモデルである。このモデルには、エネルギーを変えたときの 3 つのブロック間のコントラストの変化も模式的に示してある。エネルギーを 250eV にすると、PI と PS のコントラストが一致するため、PS と PI の 2 つの成分が散乱においては同じ成分と見なされ、P2VP のみがコントラストも持って散乱に寄与する。よって、250eV では P2VP 成分の構造の間隔の広い周期構造からの散乱パターンになる。それに対して、284 eV では、PI と P2VP のコントラストが一致し、散乱パターンには PI と P2VP のシリンダー構造に由来する間隔の狭い周期構造からの散乱パターンになる。エネルギーを 280eV にすると、コントラストはどのペアでも一致しないため、散乱パターンには単位胞間隔の異なる PI と P2VP のシリンダー構造の相関からのピークが現れる。これら散乱パターンより、各成分のドメイン構造の相関が明らかになり、PI と P2VP のシリンダー構造がそれぞれ入れ子状になった六方格子に充填された構造を明確に決定することができる。

3. CV-SANS 法

ASAXS 法においては原子の吸収端近傍における散乱コントラストを変化させて多成分構造解析を行ったのであるが、CV-SANS 法においては溶媒に重水素化溶媒と非重水素化溶媒の混合系を用いることにより溶媒の散乱長密度を変化させて、その散乱の変化から部分散乱関数を求める方法である¹³⁻¹⁸⁾。ここではゴム充填系における充填剤周りのゴム吸着層の解明に応用した例を示す。

ゴム充填系の高性能化には様々な要素がある。その一つの要素は、先ほど ASAXS 法において観測したシリカなどの充填剤の凝集構造およびその高次構造である。もう一つ重要な要素は充填剤とポリマーの界面領域である。界面領域におけるゴムと充填剤の接着性が悪いとゴム充填系の力学的性質が悪化する。通常シランカップリング剤などを配合して、ゴムとシリカの接着性をよくする事によりゴム充填系の高性能化を図っている。ゴムがどのように吸着しているかを明らかにするのはバルクの散乱からは見出す事ができない。そこで、ゴム充填系を溶媒で膨潤させることによって、界面付近の膨潤度の違いによる散乱のコ

ントラストの差を用いてシリカ表面の高分子鎖の吸着層を明らかにしようとするために CV-SANS 法を用いた。図 7 に重水素化ヘキサシ(d-hex)とヘキサシ(h-hex)を様々な比率で混合した溶媒に膨潤されたゴム充填系の散乱を示す。溶媒の散乱長密度を変化させると散乱関数の波数 q 依存性が大きく変化する事が観測される。この事は、ゴム成分の膨潤度に空間不均一性がある事、すなわちシリカ粒子周りの吸着層とマトリックス部分では膨潤度が異なる事を示唆する。そこで、この系をゴム成分・シリカ粒子・溶媒の 3 成分系として、遠藤らによって開発されたコントラスト変調法によって各成分の構造解析を試みた[5-8]。3 成分系の散乱関数 $I(q)$ は

$$I(q) = (a_p - a_H)^2 S_{PP}(q) + (a_p - a_H)(a_S - a_H) S_{PS}(q) + (a_S - a_H)^2 S_{SS}(q) \quad (2)$$

で表される。ここで、 a_i は i 成分($i=P$:SBR, S : シリカ, H : ヘキサシ)の散乱長密度、 S_{ij} は部分散乱関数である。ASAXS 法と同様にヘキサシの散乱長密度を変化させて行った n 個の実験より求められる散乱関数のベクトル $[I_1(q), I_2(q), \dots, I_n(q)]$ と疑似逆行列の積より部分散乱関数を求める事ができる。図 8 は図 7 の散乱関数より特異値分解法を用いて求められた部分散乱関数である。フィティングの結果より、吸着層の厚みは 5.3nm と求められた。他のパラメーターとして、シリカ粒子の凝集構造の大きさ 32.7 nm, マトリックスのゴム相の架橋点間分子量が 7.1×10^3 , シリカ粒子の平均サイズ 7.9nm などが求められた。また、マトリックスの架橋点間分子量やシリカの凝集構造も明らかにする事ができた。ここでは、コントラスト変調の方法として重水素化溶媒を用いたが、動的核スピン偏極法によるコントラスト変調中性子小角散乱もある。

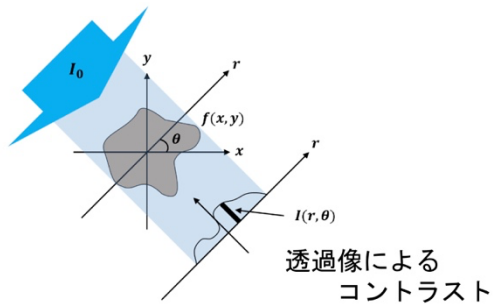
4.まとめ

ここでは、小角散乱法の構造解析法における展開のいくつかの例を示した。今後は東北放射光などでの軟 X 線を用いた RSoXS をはじめとする各種の構造解析法がより有機材料に適用されてくるものと思われる。

- 1) A. Guinier, G. Fournet, “Small-Angle Scattering of X-ray”, John Wiley (1955).
- 3) H. Brumberger, ed., “Small-Angle X-ray Scattering”, Gordon and Breach Sci. Pub., (1967).
- 4) O. Glatter, O. Kratky, “Small-Angle X-ray Scattering”, Academic Press (1982).
- 5) 竹中幹人, ぶんせき, 2015, 486(6), 224.
- 6) 竹中幹人, 日本ゴム協会誌, 92, 57.
- 7) 橋本竹治, X 線・光・中性子散乱の原理と応用、講談社 2017.
- 8) H.Ogawa, Y.Nishikawa, M.Takenaka, A. Fujiwara, Y.Nakanishi, Y.Tsujii, M.Takata, T.Kanaya, LANGMUIR 33(19), 4675 (2017).
- 9) M. Takenaka, H. Ogawa, SEN-I GAKKAISHI, 75, (2), 92 (2019).
- 10) H.Ogawa, S.Ono, Y.Nishikawa, A. Fujiwara, T.Kabe, M. Takenaka, Journal of Applied Crystallography 53(Pt 1), 140 (2020).

- 11) Morfin I., Ehrburger-Dolle F., Grillo I., Livet F., Bley F., Synchrotron Radiation, 13, 4452006.
- 12) C. Wang, D.H. Lee, A. Hexemer, M.I. Kim, Z. WWei, H. Hasegawa, H. Ade, T.P. Russell, Nano Lett. 11 (9) 3906 (2011).
- 12) H.Endo, Phys. Rev. Lett., 85, 102(2000).
- 13) H.Endo, J.Cchem.Phys., 115, 580 (2000).
- 14) S.Miyazaki, H.Endo, T. Karino, K.Haraguchi, and M.Shibayama, Macromolecules, 40, 4287 (2007).
- 15) Takenaka, M.; Nishitsuji, S.; Amino, N.; Ishikawa, Y.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S. Macromolecules, 42, 308 (2009).
- 16) Takenaka, M.; Nishitsuji, S.; Amino, N.; Ishikawa, Y.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S. Rubber Chem. Technol., 85, 157 (2012).
- 17) M Takenaka, S Nishitsuji, Y Watanabe, D Yamaguchi, S Koizumi Journal of Applied Crystallography, 54 (3), 949-956 (2021).

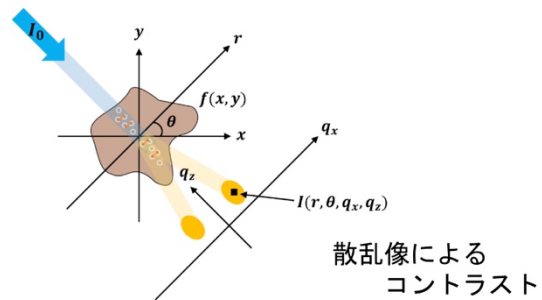
X線吸収CT



- ・各角度(θ)における
X線の吸収量を検出器(r)で測定
- ・X線強度は、X線方向の平均の吸収量

電子密度の空間不均一性を可視化
⇒xy平面の構造

USAXS(超小角X線散乱)-CT



- ・各角度(θ)、各位置(r)における
X線散乱像を検出器(q_x, q_z)で測定
- ・X線強度は、X線方向の平均の散乱

ナノ構造の空間分布を可視化
⇒z方向に相関をもつ構造も可視化
粒子の配向の分布を可視化できる

図1 X線吸収CT法とSAXS-XT法

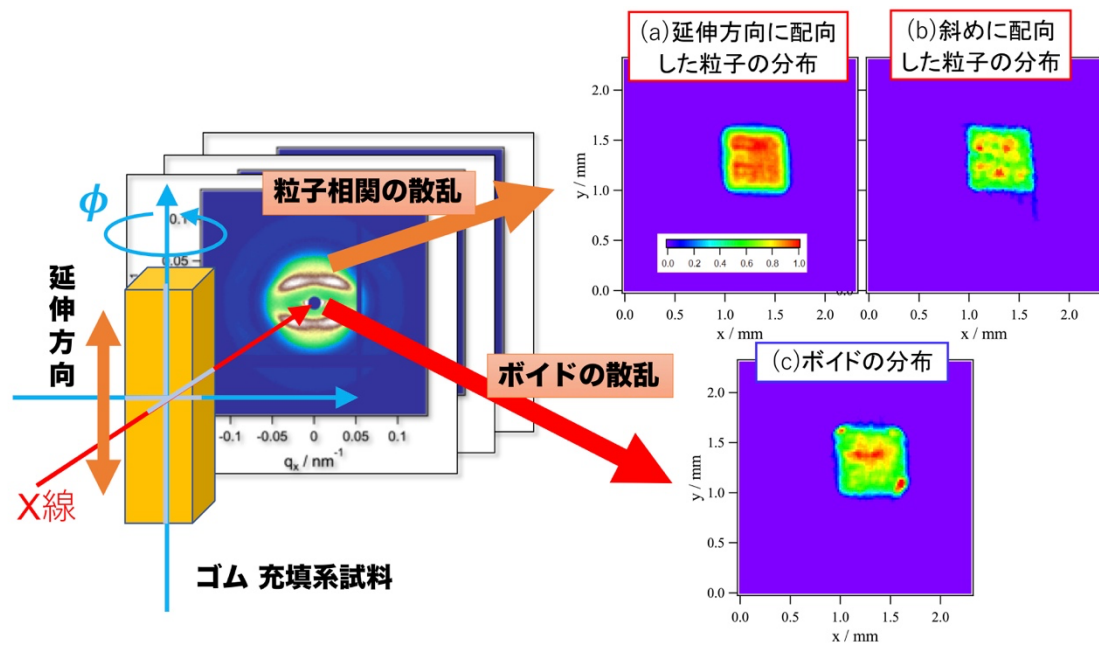


図2 延伸されたゴム充填系の SAXS-CT 法によって得られた各種 CT 像

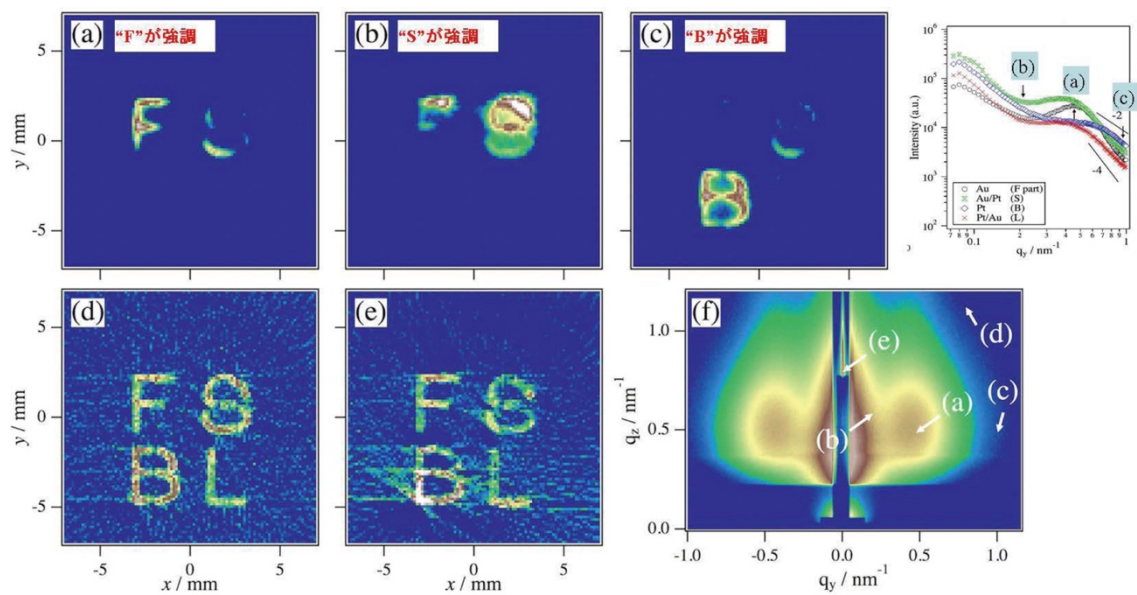


図3 GI-SAXS 像より再構成された CT 像。(a,b,c,d,e) の図は(f) の散乱パターンにおける各箇所から再構成された。

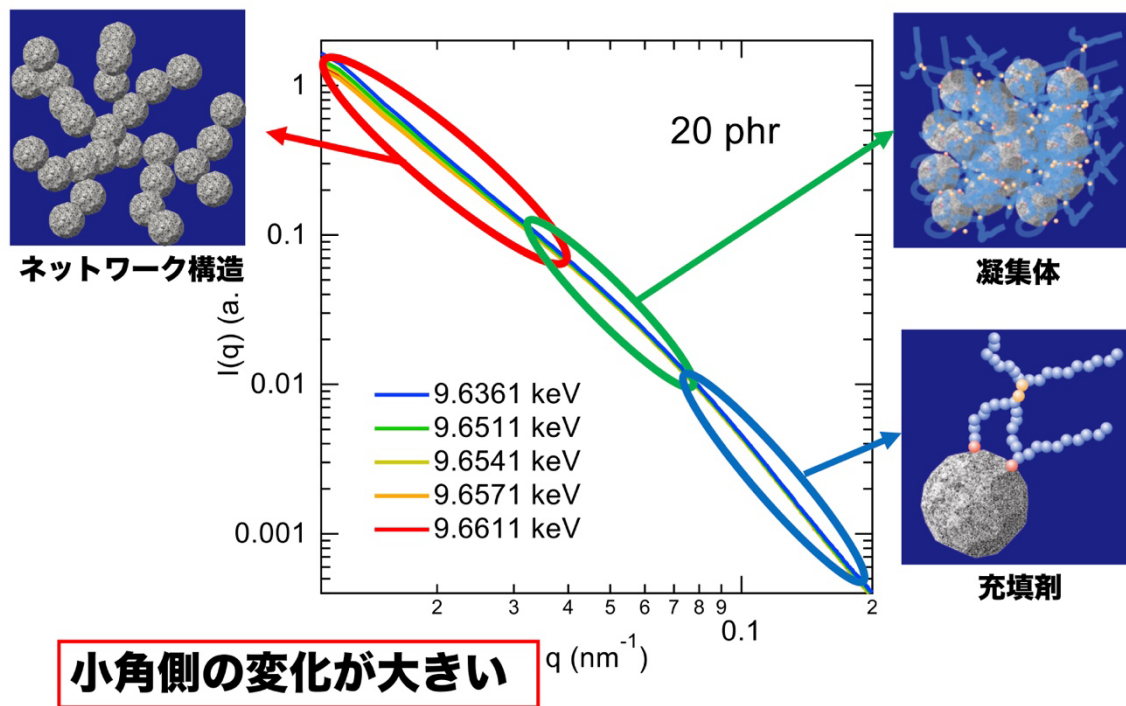
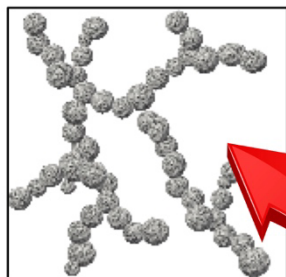
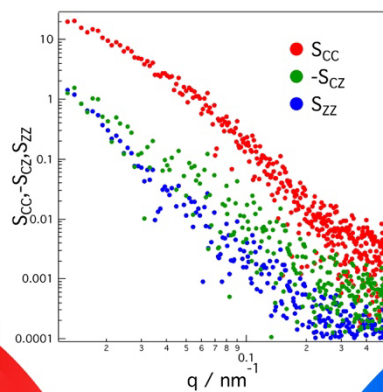


図4 Znの吸収端近傍における散乱強度のX線エネルギー依存性

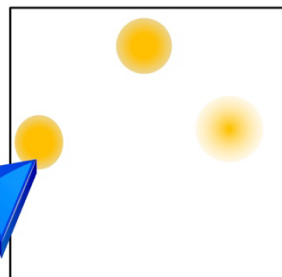
ネットワーク構造の
マシフラクトル次元 $D_m=2.3$
凝集体の慣性半径
 $R_g=45\text{nm}$



$S_{CC}(q)$:CBの部分構造関数
CB-CBの相関



界面の明確な100nm以上の
Znの構造が存在する
塊としてのZnOの存在を示唆



$S_{ZZ}(q)$: Znの部分構造関数
Zn-Znの相関

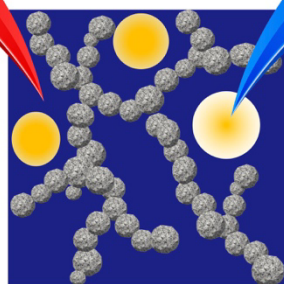


図5 ASAXS 法により得られた部分散乱関数からの CB, Zn の構造

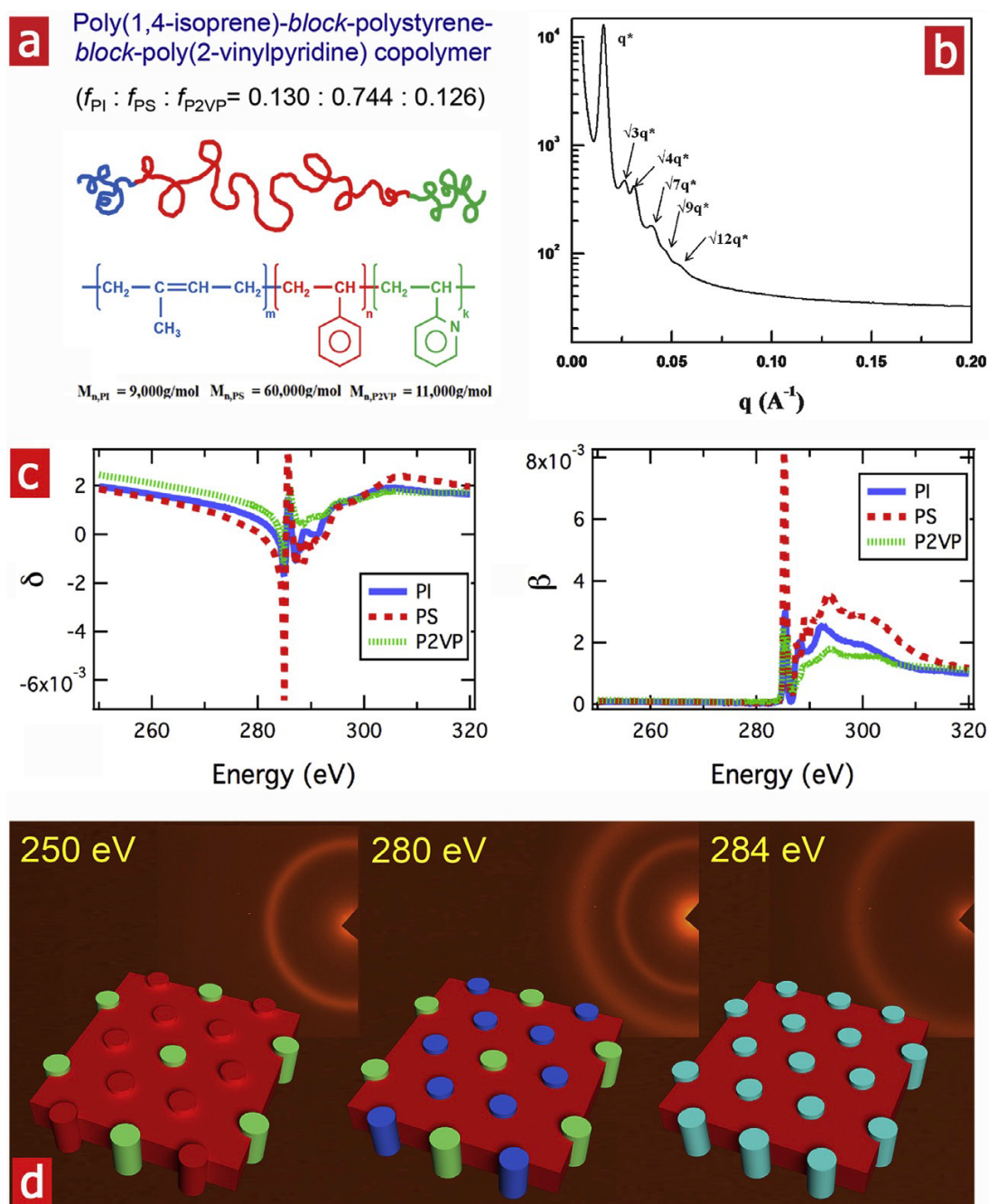


図6 (a) PI-*b*-PS-*b*-P2VP ブロック共重合体の化学式、組成、分子量。(b)PI-*b*-PS-*b*-P2VP ブロック共重合体の 硬 X 線小角散乱プロファイル。(c) PS, PI, P2VP の複素屈折率の実数成分と虚数成分のエネルギー依存性。(d) RSoXS パターンのエネルギー依存性に対応する構造。

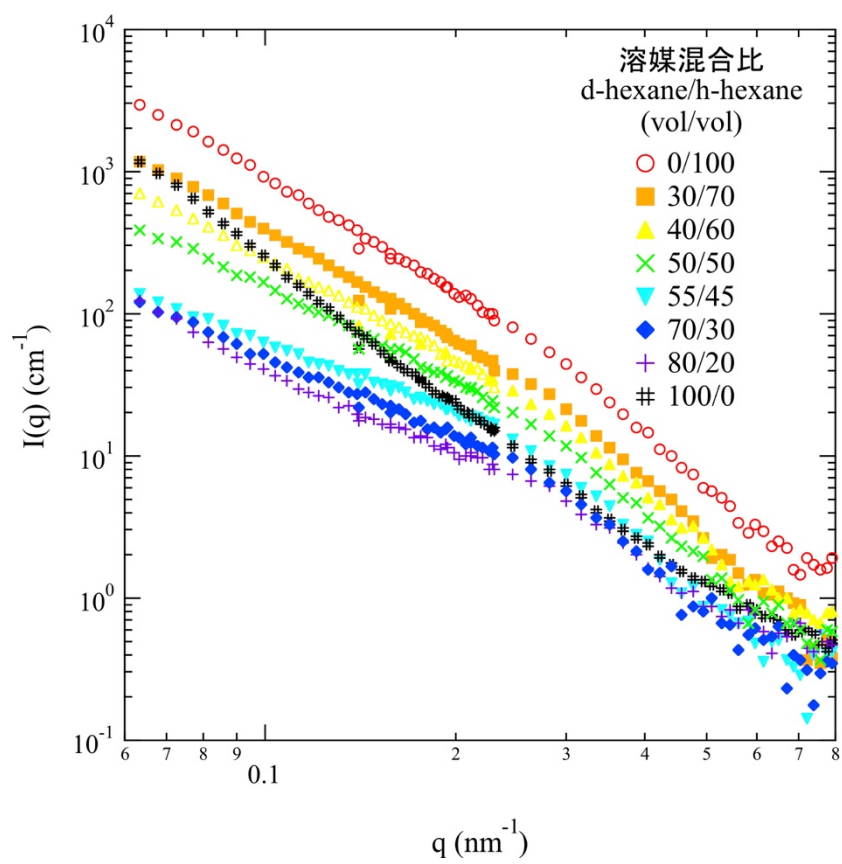


図7 重水素化ヘキサン/ヘキサン混合用場により膨潤されたゴム充填系の SANS プロファイル

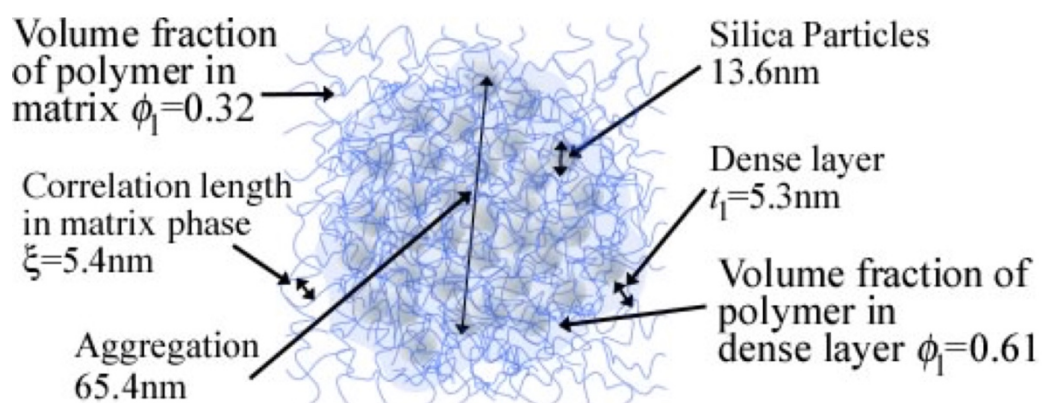
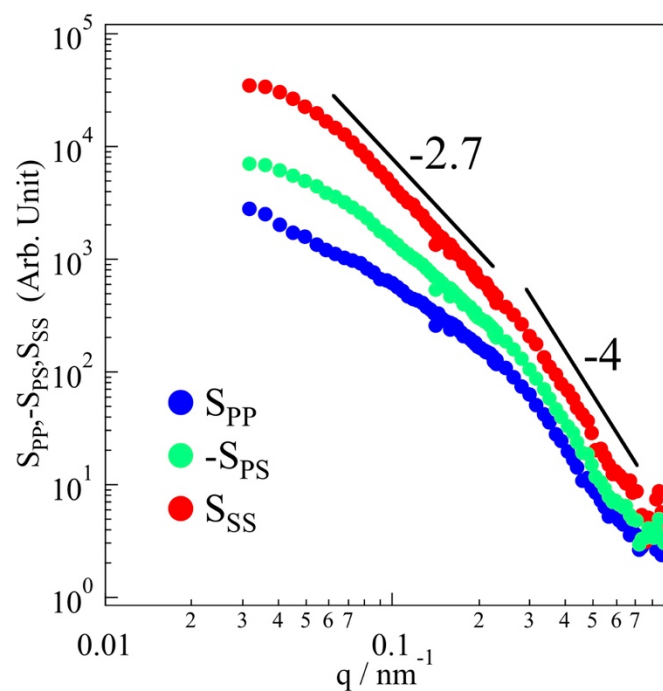


図8 CV-SANS 法により得られた部分散乱関数と部分散乱関数の解析より得られた SBR/Si 系の構造の特征的パラメータ

☒ 2