



Tokyo Tech

高分子材料の小角X線散乱法

PF-UA サマースクール
「放射光分析手法の初学者向け勉強会」

オンライン (Zoom)

9月19日(火), 14:40~15:10

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 (機能物性分野)

石毛 亮平

本講演の概要

SAXSのための基礎理論～運動学的近似による散乱の取り扱い～

- ・ 回折条件 (逆格子の定義, Ewald球)
- ・ フーリエ変換に基づく整理 (畳み込み積分, 実空間と逆空間)
- ・ 形状因子 (構造因子) ～強度を決定する因子～

高分子試料のSAXS測定の実例

- ・ モデルに基づく解析
 - 1) ブロック共重合体が形成するラメラ状マイクロ相分離構造
 - 2) ブロック共重合体が形成するシリンダー状マイクロ相分離構造
- ・ 自己相関関数を用いた直接解析 (モデルに依存しない)
 - 1) ブロック共重合体が形成する海島状のマイクロ相分離

散乱現象の運動学的近似

～多重散乱を無視した取扱い～

散乱振幅と強度（電子密度とその自己相関関数のフーリエ変換）

散乱振幅は電子密度のフーリエ変換に対応する（運動学的近似, 多重散乱を無視する）

原点Oを通過する光

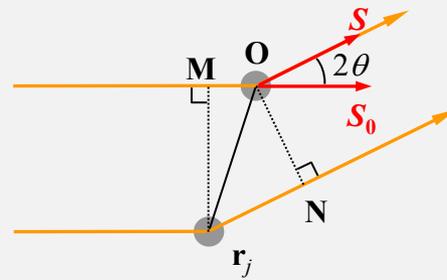
$$E_o = \exp(2\pi i(\mathbf{S}_o \cdot \mathbf{r}/\lambda - \nu t))$$

原点と \mathbf{r}_j に置かれた2個の散乱体からの散乱光の光路差 δ は, 散乱ベクトル \mathbf{s} と \mathbf{r}_j で表すことができる

$$\delta = (\mathbf{N} - \mathbf{r}_j) - (\mathbf{O} - \mathbf{M})$$

$$= -\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S} - (-\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}_o) = -(\mathbf{S} - \mathbf{S}_o) \cdot \mathbf{r}_j$$

$$= -\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j = -\vec{s} \cdot \vec{r}_j$$



\mathbf{S} : Unit vector parallel to incident beam
 \mathbf{S}_o : Unit vector parallel to diffraction beam

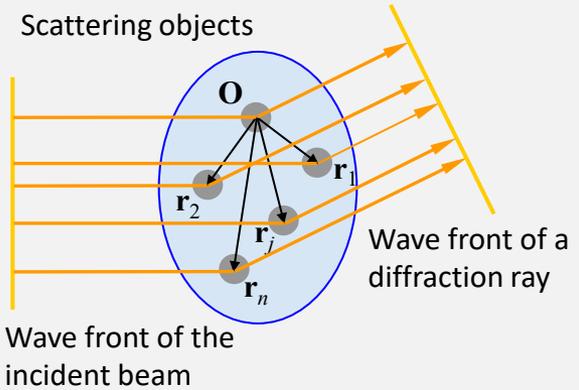


Fig. Interference between the waves originating at two scattering centers and general case in which interference between waves from a number of scattering centers.

一般に, \mathbf{r}_j から発した散乱光の散乱振幅 E_j は, $f_j E_o \cdot \exp(2\pi i(-\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j))$ で表される (f_j は \mathbf{r}_j にある散乱体の散乱能).

s 方向への散乱光の 総和 $E(\vec{s}) = E_o \sum_{j=0}^N f_j \exp 2\pi i(-\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)$ $\xrightarrow{\Sigma \text{を積分へ}}$

$$E(\vec{s}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i(-\vec{s} \cdot \vec{r})) dv$$

$$= \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dv$$

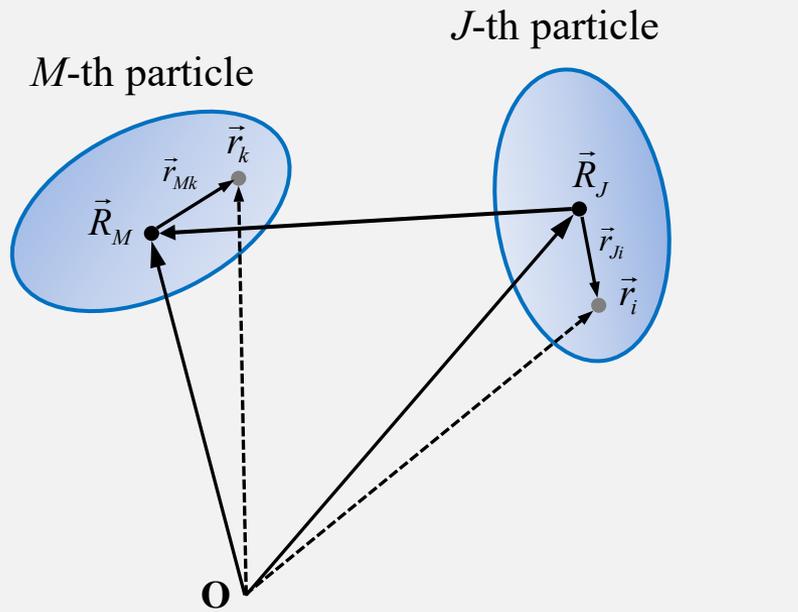
$\left[\begin{array}{l} \text{X線に対する散乱体は電子雲である.} \\ \rho(\mathbf{r}) = (\text{位置}\mathbf{r}\text{における電子密度}) \times (\text{電子の散乱能 } f_e) \\ \mathbf{r}\text{に位置する微小体積の散乱能} = \rho(\mathbf{r})dv \end{array} \right]$

$$E(\vec{s}) = \mathfrak{T}[\rho(\vec{r})]$$

$$\vec{q} = 2\pi\vec{s}$$

散乱ベクトル「 \mathbf{q} 」の基底ベクトルは内積「 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ 」が計算しやすい (クロスタームが現れない) ように定義する

粒子間干渉による回折



- \vec{R}_M : M 番目の粒子の重心の位置ベクトル
- \vec{R}_J : J 番目の粒子の重心の位置ベクトル
- \vec{R}_{MJ} : M から J へ引いたベクトル(相対位置)
- \vec{r}_k, \vec{r}_i : $M(J)$ 番目の粒子の $k(i)$ 番目の構成要素の位置ベクトル
- $\vec{r}_{Mk}, \vec{r}_{Ji}$: 重心 $M(J)$ から $k(i)$ 番目の要素へ引いたベクトル

$$E(\vec{q}) \propto \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dv$$

$$= \sum_{M=1}^N \iiint_V \rho(\vec{R}_M + \vec{r}_{Mk}) \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_M + \vec{r}_{Mk})) dv$$

$$= \sum_{M=1}^N \left\{ \iiint_V \rho_M(\vec{r}_{Mk}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{Mk}) dv_{Mk} \right\} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_M)$$

$$= \sum_{M=1}^N F_M(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_M)$$

$F_M(\vec{q})$: 粒子 M の構造因子

$\rho(\vec{r})$: 位置 \vec{r} における密度

$\rho_M(\vec{r}_{Mk})$: \vec{R}_M を原点としたときの \vec{r}_{Mk} における粒子 M の密度

$$I(\vec{q}) = |E(\vec{q})|^2 = E(\vec{q}) \cdot E^*(\vec{q})$$

$$= \left\{ \sum_{M=1}^N F_M(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_M) \right\} \cdot \left\{ \sum_{M=1}^N F_M^*(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_M) \right\}$$

$$= \sum_{M=1}^N |F_M(\vec{q})|^2 + \sum_{M \neq J} \sum_{M=1}^N F_M(\vec{q}) \cdot F_J^*(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_M - \vec{R}_J))$$

回折条件について (Ewald球の使い方)
～結晶格子の周期配列が回折点の出現位置を決める～

フーリエ変換と逆格子 ～ s空間の基底ベクトルの選び方

三次元のFourier変換の定義(下式の形式の積分)

$$E(\vec{q}) \propto \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dv = \iiint_V \rho(x_1, x_2, x_3) \exp(-2\pi i(s_1x_1 + s_2x_2 + s_3x_3)) dx_1 dx_2 dx_3$$

クロスターム $s_j x_k$ ($j \neq k$) を消したい

$$\left. \begin{array}{l} \vec{q} = 2\pi(\vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3) \\ \vec{r} = \vec{x}_1 + \vec{x}_2 + \vec{x}_3 \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{q} \cdot \vec{r} = 2\pi \sum_{i,j} (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_j) \quad \mathbf{q} \text{ の基底ベクトルを無作為に決めると, クロスターム } (i \neq j) \text{ が6個も現れ, 計算できない.}$$

内積 $\vec{q} \cdot \vec{r} = 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}$ が $2\pi(s_1x + s_2y + s_3z)$ となるように (s_1, s_2, s_3) を定義する.

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r} = x_1 \vec{a} + x_2 \vec{b} + x_3 \vec{c} \\ \vec{s} = s_1 \vec{a}^* + s_2 \vec{b}^* + s_3 \vec{c}^* \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1, \quad \vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0 \\ \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1, \quad \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0 \\ \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1, \quad \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0 \end{array}$$

実空間 (r空間) の基底ベクトルは格子ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ に等しい (すべての格子位置は $h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$ (hkl は整数) で表されるため).

逆空間 (s空間) の基底ベクトルには, クロスタームが消えるように $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ を選ぶ. これらの基底ベクトルを **逆格子ベクトル** と呼ぶ.

実空間の座標 (x_1, x_2, x_3) は直交座標とは限らない (一般に座標は結晶軸に合わせる). 三斜晶では α (b と c のなす角), β (c と a のなす角), γ (a と b のなす角) はどれも 90° ではない. 結晶構造を持たない系であれば, 都合の良い座標系をとる (散乱体の対称軸を考慮).

逆格子の性質

逆格子: 実格子ベクトルを a, b, c として, 以下のベクトル a^*, b^*, c^* が張る格子を, 逆格子とよぶ.

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1, \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1, \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

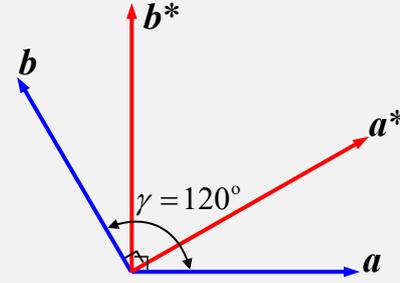


Fig. Schematic image of real and reciprocal lattice vectors for hexagonal lattice.

Table. hkl indices and the reciprocal spacing data of 2D-hexagonal lattice

$hk0$	$\sqrt{h^2 + hk + k^2}$	$ ha^* + kb^* / a^* $
100	1	$2/\sqrt{3}$
110	$\sqrt{3}$	2
200	2	$4/\sqrt{3}$
210	$\sqrt{7}$	$2\sqrt{7}/\sqrt{3}$
220	$2\sqrt{3}$	4

逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkl} の性質

\mathbf{g}_{hkl} は hkl 面に垂直で, その大きさは d_{hkl} の逆数に等しい.

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$(1) \quad \mathbf{g}_{hkl} \cdot \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k} \right) = 0 \quad \mathbf{g}_{hkl} \cdot \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) = 0 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{g}_{hkl} \text{ は } hkl \text{ 面と垂直.}$$

$$(2) \quad d_{hkl} = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{\mathbf{g}_{hkl}}{|\mathbf{g}_{hkl}|} = \frac{1}{|\mathbf{g}_{hkl}|} \quad \longleftarrow \quad d_{hkl} \text{ は } \mathbf{a}/h \text{ の } \mathbf{g}_{hkl} \text{ 上への射影とみなせる.}$$

$\mathbf{s} = \mathbf{g}_{hkl}$ となる位置 \mathbf{s} にのみ回折が観測される.

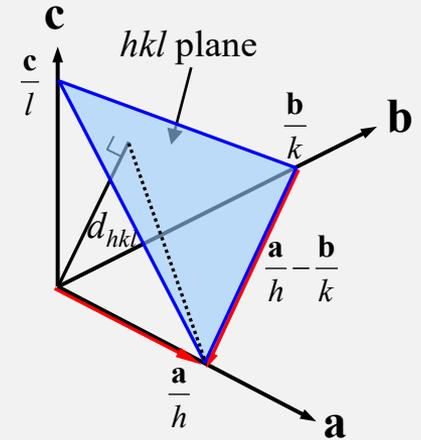


Fig. Real lattice vector \mathbf{a}, \mathbf{b} , and \mathbf{c} , and hkl plane.

2次元六方格子の場合の計算例

$$\frac{1}{d_{hkl}} = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*| = \sqrt{h^2 |\mathbf{a}^*|^2 + 2hka^* \cdot \mathbf{b}^* + k^2 |\mathbf{b}^*|^2} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad \because \begin{cases} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = |\mathbf{a}| |\mathbf{a}^*| \cos 120^\circ = 1 \quad \therefore |\mathbf{a}^*| = 2/(\sqrt{3} |\mathbf{a}|) \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* = |\mathbf{a}^*| |\mathbf{b}^*| \cos 60^\circ = 2/(3 |\mathbf{a}|^2) \end{cases}$$

逆格子とEwald球

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \mathbf{g}_{hkl} \text{ を逆格子ベクトルとよぶ.}$$

Ewald球と逆格子ベクトルの関係

X線回折測定で得られた回折スポットは全て $\mathbf{s} = \mathbf{g}_{hkl}$ を満たす. 指数付には, 逆格子とEwald球を用いる.

Ewald球は, 中心をサンプル位置とし, 半径が $1/\lambda$ の球である. 散乱ベクトル \mathbf{s} および逆格子の原点はEwald球と \mathbf{S}_0 (入射X線) が交わる点であり, **逆格子点がEwald球に接したとき ($\mathbf{s} = \mathbf{g}_{hkl}$) にのみ回折が起こる.**

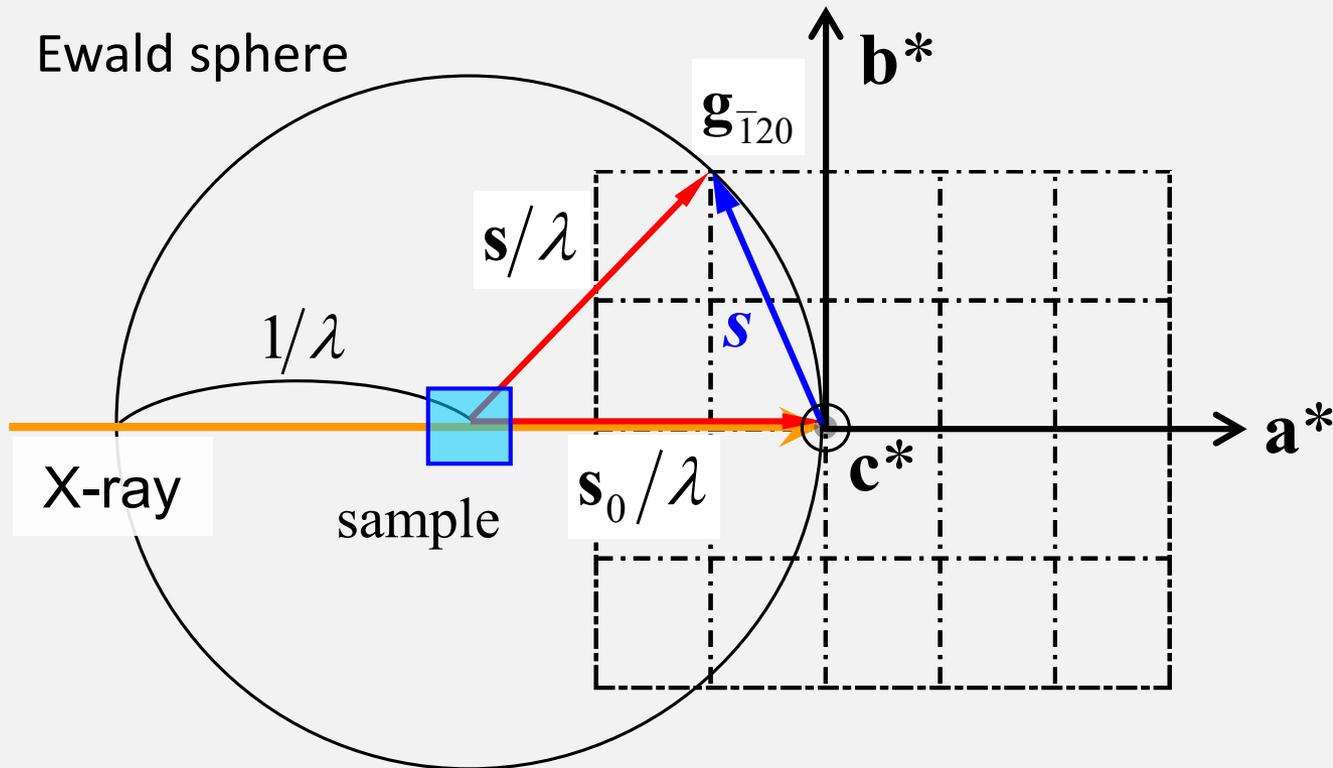


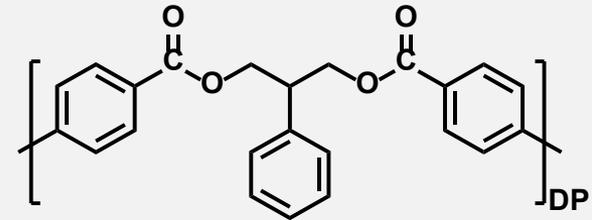
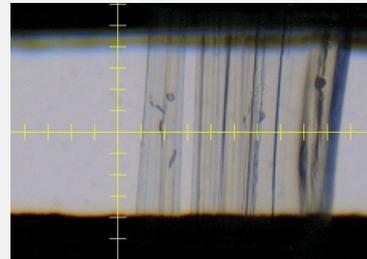
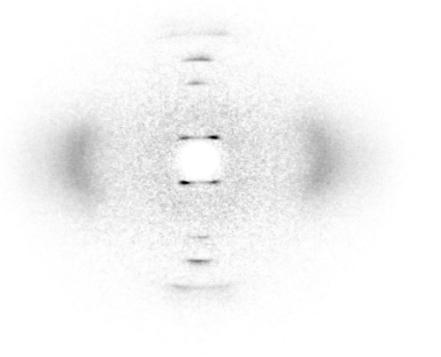
Fig. Relationship between “Ewald sphere”, scattering vector and reciprocal lattice.

指数付けと Ewald球

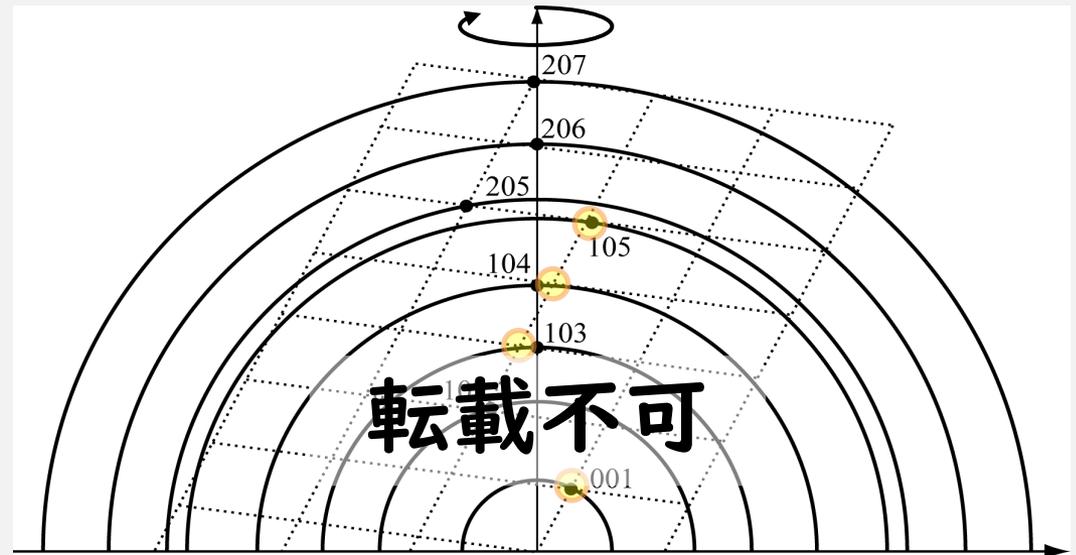
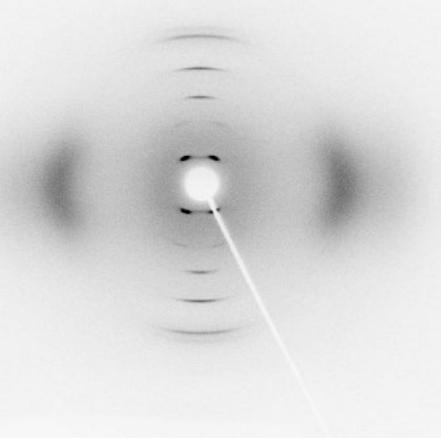
高分子試料

ふつうは単結晶が得られない → 配向繊維試料の解析 → 円筒対称, 情報量が減る
マイクロビームを使って単ドメイン (結晶の方位がそろった領域) を調べる

Micro-beam XRD



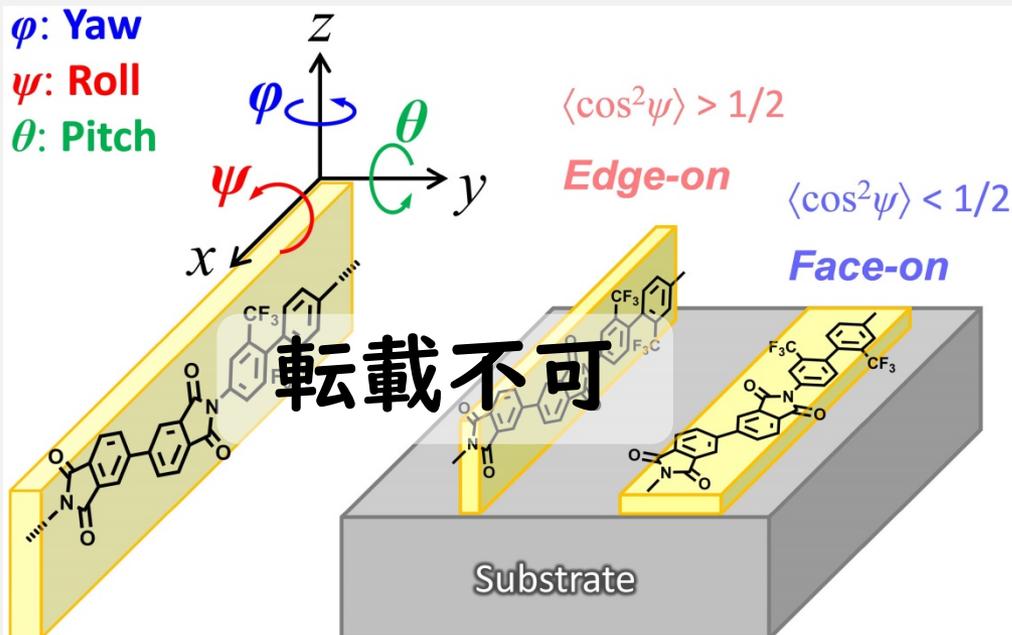
In-house XRD



マイクロビームで得た回折点は「軸回転による平均化」
が起こらないため, 構造を決定しやすい

Orientation order parameter

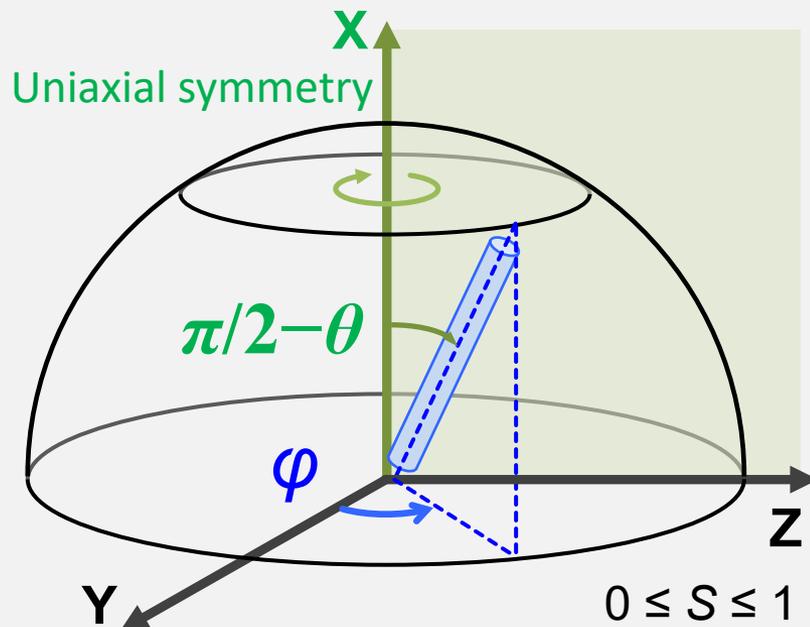
Definition of orientation angles



x: molecular axis
 xz: imide plane
 y: out of imide plane

X: Shear direction
 Y: Width, Z: Thickness

Orientation order parameter, S



$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \mu \rangle - 1)$$

Dichroic ratio is independent of contact condition

$$D_x = \frac{k_x(X)}{k_x(Z)}, \quad D_z = \frac{k_z(Z)}{k_z(X)}$$

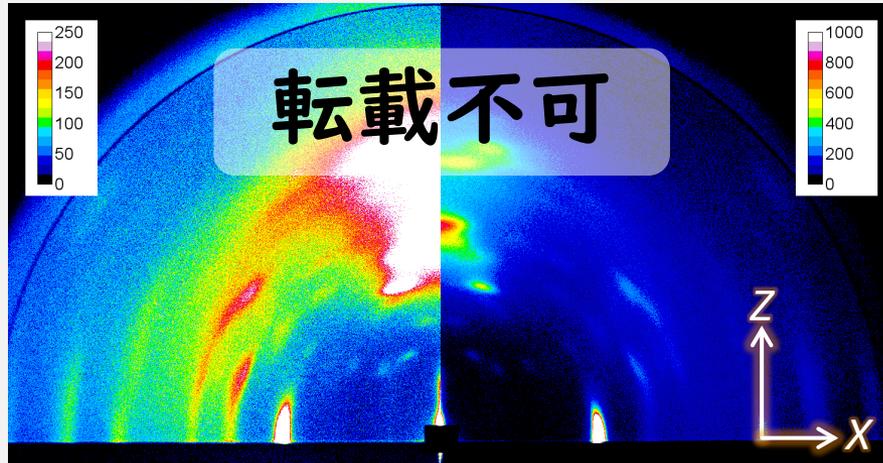
Uniaxial symmetry

$$S = \frac{2D_x + 1}{D_x + 2} \quad \langle \cos^2 \psi \rangle = \frac{D_x + 2}{4D_z + 2}$$

$k_i(I)$: $k(I)$ of a vibrational mode with a transition moment parallel to i -axis

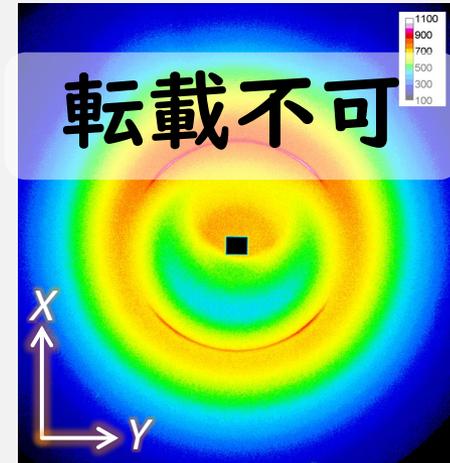
Orientation of sBPDA-TFDB PI crystal in film

GI-WAXS pattern

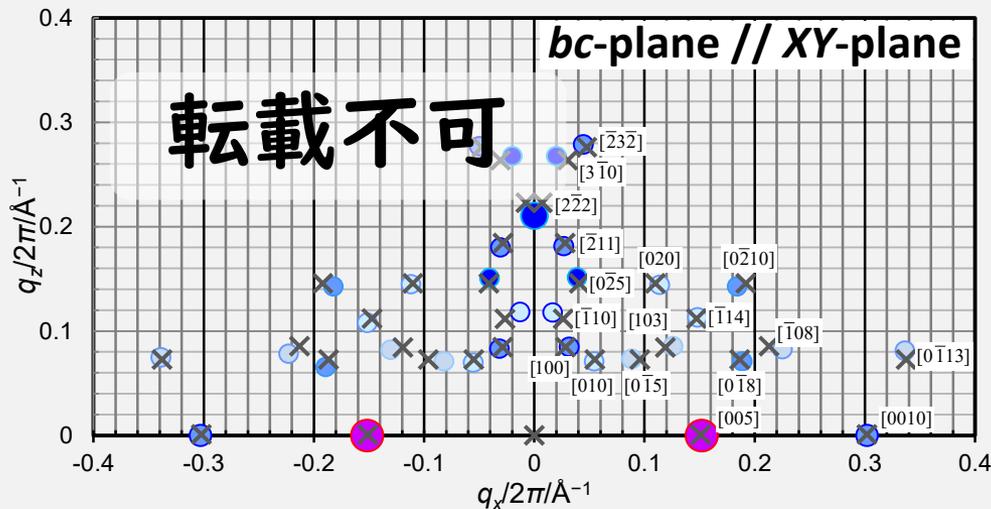


X // shear dir.

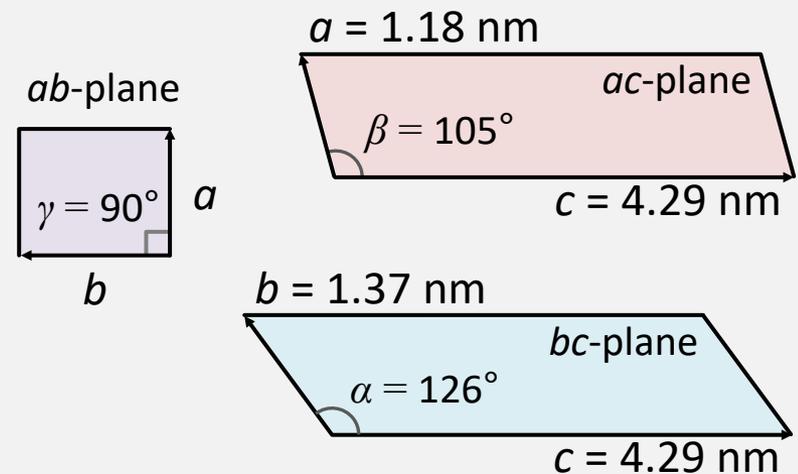
Transmission WAXS pattern



Index of each diffraction spot



Triclinic crystal



フーリエ変換と散乱法

運動学的近似（散乱振幅が電子密度のフーリエ変換により極めて高精度に近似できる）のもとでは、フーリエ変換を活用しやすい実空間モデルを構築することで、散乱像を簡便に計算できるようになる。

関数 f と g の畳み込み $f * g$ のフーリエ変換は $\mathfrak{F}[f * g]$ は $\mathfrak{F}[f] \mathfrak{F}[g]$ となる。したがって実空間の配置を「畳み込み積分」でモデル化できると、散乱振幅は各階層の構造のフーリエ変換の「積」となり、とても便利。

「畳み込み積分」を活用した結晶周期の表現法

密度 $\rho(x)$ は、格子の周期配列を表す **重心分布関数** ρ_{lattice} と単位格子（繰り返し単位）内の密度 ρ_{cell} (ρ_{unit}) との“**たたみ込み積分**”で表すことが出来る。「*」は畳み込みの記号。

$$\text{重心分布関数 } \rho_{\text{lattice}} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-na) * \text{格子内の密度 } \rho_{\text{cell}} (\rho_{\text{unit}}) = \rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_{\text{cell}}(x-na)$$

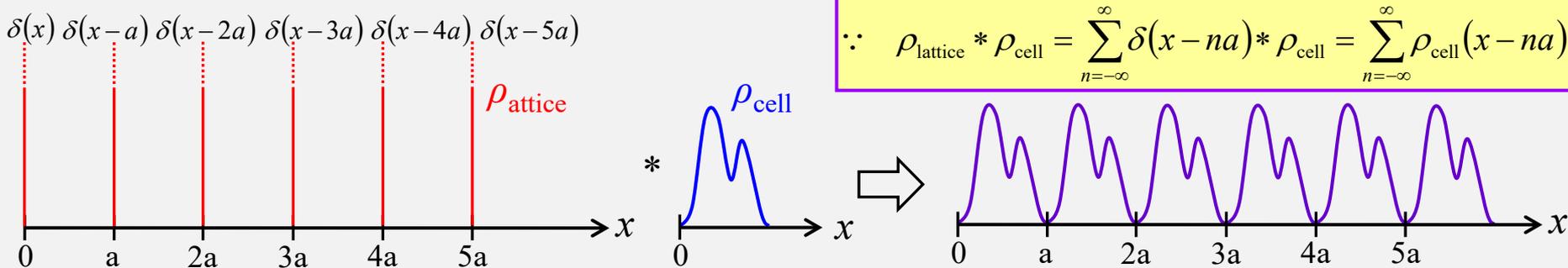


Fig. Convolution of the lattice distribution and the density in a lattice (unit).

δ 関数の性質

(1) $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\xi) d\xi = 1$ (2) $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\xi-x) f(\xi) d\xi = f(x)$ (3) $f(x) * \delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \delta(\xi-x) d\xi = f(x)$

δ 関数のたたみ込み

散乱振幅 = (ρ_{lattice} のフーリエ変換) \times (ρ_{cell} のフーリエ変換) \longleftarrow たたみ込みのフーリエ変換の性質

$$\begin{aligned} \therefore E(q_x) &= \mathfrak{T}[\rho(x)] = \mathfrak{T}[\rho_{\text{lattice}} * \rho_{\text{cell}}] = \mathfrak{T}[\rho_{\text{lattice}}] \mathfrak{T}[\rho_{\text{cell}}] \\ \mathfrak{T}\left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_{\text{lattice}}(x-na)\right] &= \mathfrak{T}\left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-na)\right] = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(s_x - \frac{n}{a}\right) \end{aligned}$$

$s_x = n/a$ にのみ回折光が現われる!!

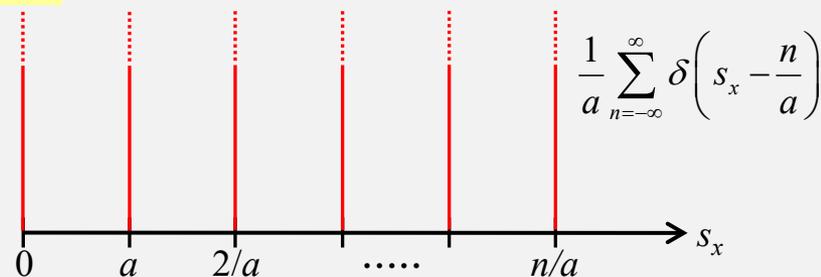


Fig. Fourier transformation of ρ_{lattice} to s_x space.

フーリエ変換に適した周期関数の表記 (畳み込みの活用)

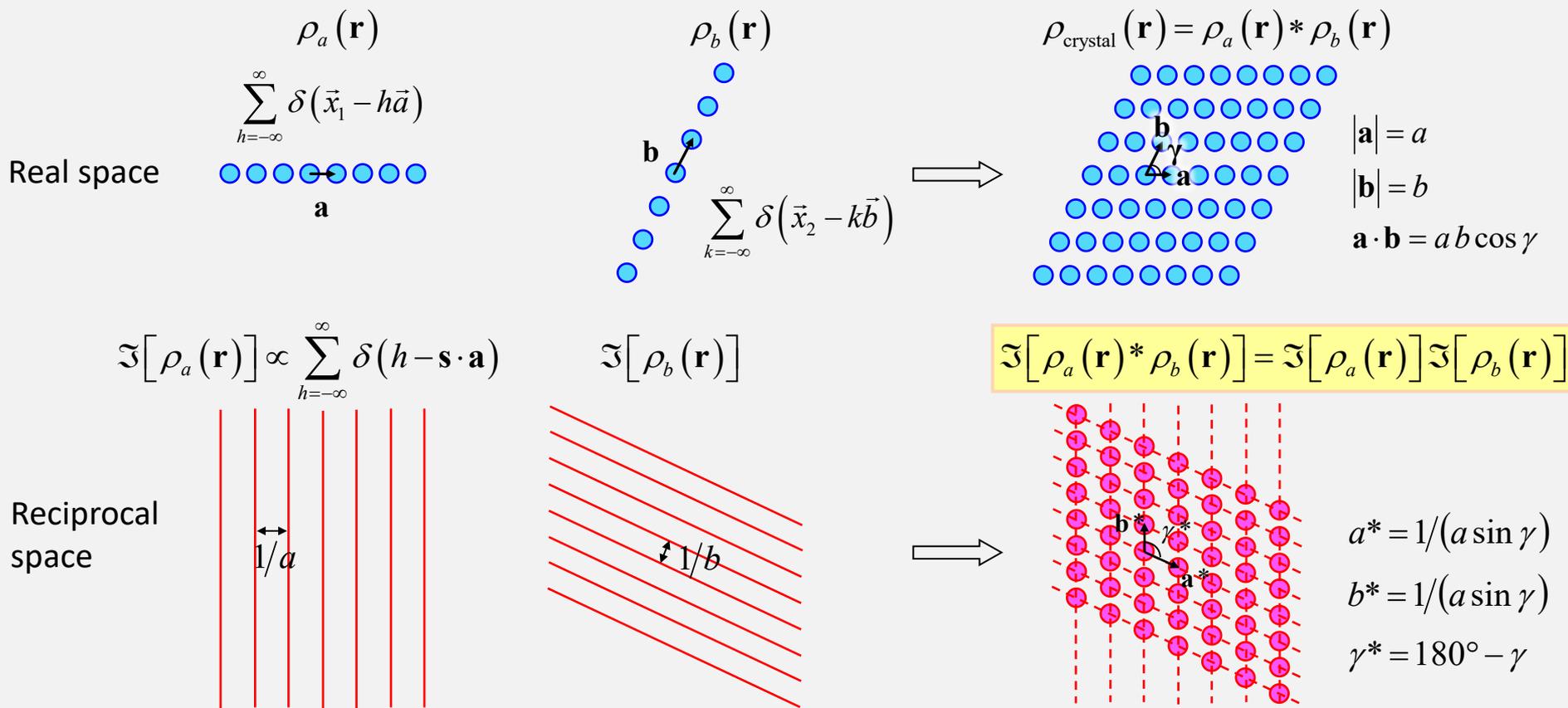


Fig. Two dimensional real lattice made from the convolution of one dimensional lattice functions ρ_a and ρ_b and corresponding transforms.

$$\rho_{\text{lattice}}(\vec{r}) = \sum_h \sum_k \delta(\vec{r} - (h\vec{a} + k\vec{b})) = \rho_a(\vec{r}) * \rho_b(\vec{r})$$

$$\because \rho_a(\vec{r}) * \rho_b(\vec{r}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \iint \delta(\vec{u} - h\vec{a}) \delta(\vec{u} - k\vec{b} - \vec{r}) d\vec{u}$$

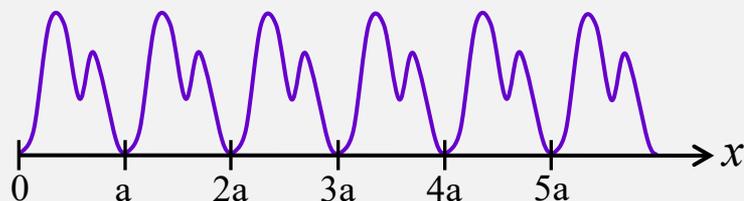
$$= \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \iint \delta(\vec{u}') \delta(\vec{u}' - k\vec{b} + h\vec{a} - \vec{r}) d\vec{u}' = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - h\vec{a} + k\vec{b}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - h\vec{a} - k\vec{b})$$

畳み込みのフーリエ変換の性質

$$\mathfrak{T}[\rho_{\text{lattice}}(\mathbf{r})] = \mathfrak{T}[\rho_a(\mathbf{r}) * \rho_b(\mathbf{r}) * \rho_c(\mathbf{r})] = \mathfrak{T}[\rho_a(\mathbf{r})] \mathfrak{T}[\rho_b(\mathbf{r})] \mathfrak{T}[\rho_c(\mathbf{r})]$$

「畳み込み積分」の例: 構造因子 (格子因子) と形状因子 (構造因子) Form Factor

結晶周期構造の表現



$$\rho_{\text{lattice}}(\mathbf{r}) * \rho_{\text{cell}}(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-na) * \rho_{\text{cell}} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_{\text{cell}}(x-na)$$

「単位格子の構造」と「周期関数」の畳み込み
 スペクトルの線幅の広がりと同じイメージ

格子の周期配列: $\rho_{abc}(\mathbf{r}) = \rho_a(x_1) * \rho_b(x_2) * \rho_c(x_3)$

フーリエ変換してみると納得できる

$$\iiint_V \delta(\vec{r} - (h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c})) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x_1 - ha) \delta(x_2 - kb) \delta(x_3 - lc) \exp(-2\pi i (s_1 x_1 + s_2 x_2 + s_3 x_3)) dx_1 dx_2 dx_3$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x_1 - ha) \exp(-2\pi i s_1 x_1) dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x_2 - kb) \exp(-2\pi i s_2 x_2) dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x_3 - lc) \exp(-2\pi i s_3 x_3) dx_3$$

$$= \mathfrak{F}[\rho_a(x_1)] \mathfrak{F}[\rho_b(x_2)] \mathfrak{F}[\rho_c(x_3)] \quad \rho_{abc}(\mathbf{r}) \text{ は } \rho_a(x_1), \rho_b(x_2), \rho_c(x_3) \text{ の「畳み込み」である}$$

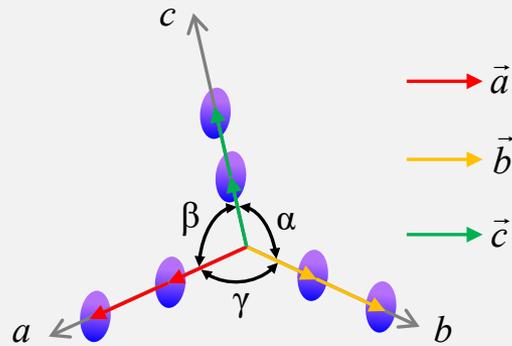
散乱強度は電子密度の自己相関関数のフーリエ変換に対応する

$$I = E \times \bar{E} = \mathfrak{F}[\rho(\mathbf{r})] \times \mathfrak{F}[\rho(-\mathbf{r})] = \mathfrak{F}[\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})] \quad \text{たたみ込みのフーリエ変換} = \text{各関数のフーリエ変換の積}$$

$$\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\xi) \rho(\xi - (-\mathbf{r})) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\xi) \rho(\xi + \mathbf{r}) d\xi$$

自己相関関数 $I(\mathbf{r})$: $\rho(\xi)$ とそれを \mathbf{r} ずらした $\rho(\xi + \mathbf{r})$ との積の積分

結晶の格子因子 (構造因子), ラウエ関数 $\sim \vec{R}_M$ に周期性がある場合



a - b - c 座標系の粒子の周期的配置

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$: a, b, c 軸方向の周期を表すベクトル (格子ベクトル)

$$\vec{R}_M = M_a \vec{a} + M_b \vec{b} + M_c \vec{c} \quad \vec{q} = 2\pi (s_1 \vec{a}^* + s_2 \vec{b}^* + s_3 \vec{c}^*) \quad s_i (i=1, 2, 3) \text{ は任意の実数}$$

$$\vec{R}_M \cdot \vec{q} = (M_a \vec{a} + M_b \vec{b} + M_c \vec{c}) \cdot (s_1 \vec{a}^* + s_2 \vec{b}^* + s_3 \vec{c}^*) \quad \text{クロスタームが無くなるように } \vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^* \text{ を定義}$$

$$E(\vec{q}) \propto \sum_{M=1}^N F_M(\vec{q}) \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{R}_M) = \sum_{M_1=1}^{N_1} \sum_{M_2=1}^{N_2} \sum_{M_3=1}^{N_3} F(\vec{q}) \exp(-i \vec{q} \cdot (M_1 \vec{a} + M_2 \vec{b} + M_3 \vec{c}))$$

$$= F(\vec{q}) \left\{ \sum_{M_1=1}^{N_1} \exp(-i M_1 \vec{q} \cdot \vec{a}) \right\} \left\{ \sum_{M_2=1}^{N_2} \exp(-i M_2 \vec{q} \cdot \vec{b}) \right\} \left\{ \sum_{M_3=1}^{N_3} \exp(-i M_3 \vec{q} \cdot \vec{c}) \right\}$$

$$= F(\vec{q}) \left\{ \sum_{M_1=1}^{N_1} \exp(-2\pi i M_1 s_1) \right\} \left\{ \sum_{M_2=1}^{N_2} \exp(-2\pi i M_2 s_2) \right\} \left\{ \sum_{M_3=1}^{N_3} \exp(-2\pi i M_3 s_3) \right\}$$

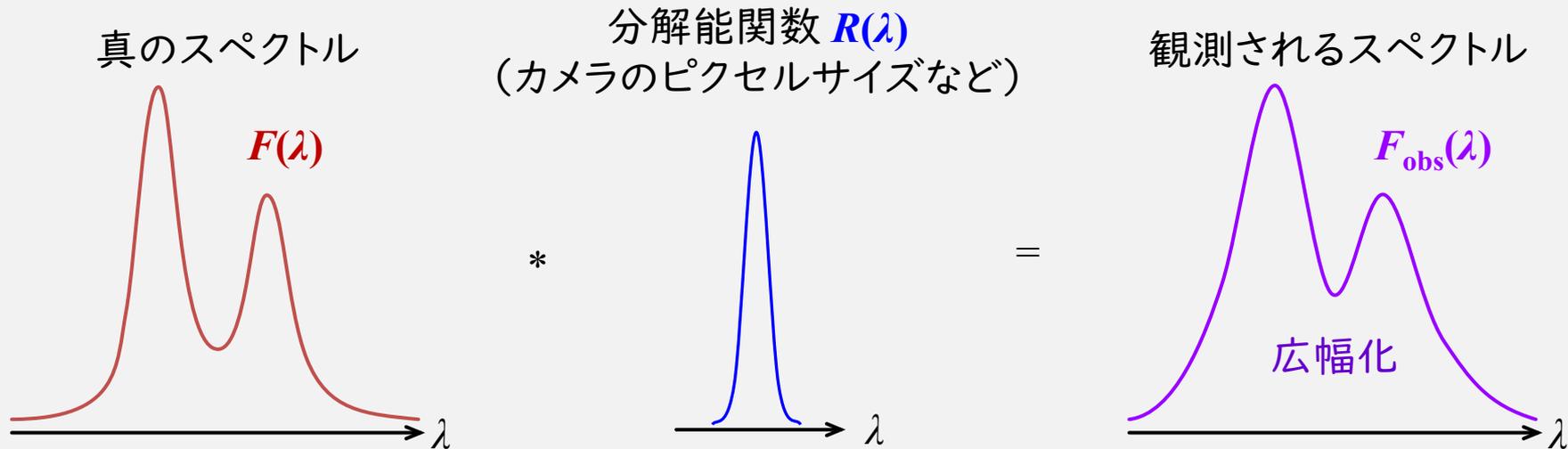
$$\begin{aligned} \sum_{M_1=1}^{N_1} \exp(-2\pi i M_1 s_1) &= \frac{e^{-i s_1} (1 - e^{-2\pi i N_1 s_1})}{1 - e^{-2\pi i s_1}} = \frac{e^{-2\pi i s_1} e^{-2\pi i (N_1/2) s_1} (e^{2\pi i (N_1/2) s_1} - e^{-2\pi i (N_1/2) s_1}) (1 - e^{2\pi i s_1})}{(1 - e^{-2\pi i s_1}) (1 - e^{2\pi i s_1})} && \because 1 - \cos x \\ &= \frac{e^{-2\pi i ((N_1+1)/2) s_1} (e^{2\pi i (N_1/2) s_1} - e^{-2\pi i (N_1/2) s_1}) (e^{-2\pi i s_1/2} - e^{2\pi i s_1/2})}{(2 - e^{2\pi i s_1} - e^{-2\pi i s_1})} = \frac{e^{-2\pi i ((N_1+1)/2) s_1} (2 \sin(2\pi N_1 s_1 / 2)) (2 \sin(2\pi s_1 / 2))}{2(1 - \cos 2\pi s_1)} && = 1 - \cos(x/2 + x/2) \\ &= \frac{e^{-2\pi i ((N_1+1)/2) s_1} (2 \sin(\pi N_1 s_1)) (2 \sin(\pi s_1))}{2(2 \sin^2(2\pi s_1 / 2))} = \frac{e^{i\Delta} \sin(\pi N_1 s_1)}{\sin(\pi s_1)} = e^{i\Delta} L_1(s_1) && \Delta = -\pi(N_1+1)s_1 \quad L_1(s_1) : \text{Laue関数} \quad N_1 \rightarrow \infty \text{ のとき, } \delta(x) \text{ となる} \\ &&& = 1 - \cos^2(x/2) + \sin^2(x/2) \\ &&& = 2 \sin^2(x/2) \end{aligned}$$

位相 Δ は, Σ の M_1 を1から N_1 ではなく, $-N_1/2$ から $N_1/2$ とすることで消える. 平行移動によって位相差 Δ が生じる.

$$I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2 L_1(\vec{q})^2 L_2(\vec{q})^2 L_3(\vec{q})^2 = |F(\vec{q})|^2 \left\{ \frac{\sin(\pi N_1 h)}{\sin^2(\pi h)} \cdot \frac{\sin(\pi N_2 k)}{\sin^2(\pi k)} \cdot \frac{\sin(\pi N_3 l)}{\sin^2(\pi l)} \right\}^2$$

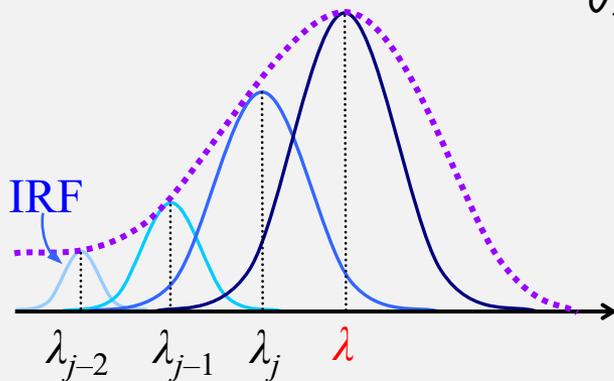
右辺は s_1, s_2, s_3 が整数(h, k, l)のときのみ値を持つ. つまり $\vec{q} = 2\pi (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*)$ を満たす位置 \mathbf{q} にのみ回折が現れる

補遺：「畳み込み積分」のイメージ（スペクトルの線幅との関係）



ある λ 近傍の拡大図

位置 λ における強度には、他の全ての位置 λ_j からの寄与が含まれる



畳み込み積分

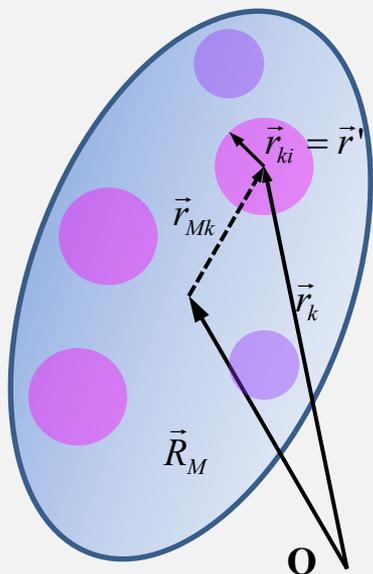
$$F_{\text{obs}}(\lambda) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} F(\lambda_j) R(\lambda - \lambda_j) \longrightarrow F_{\text{obs}}(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} F(l) R(\lambda - l) dl$$

Σ を積分へ

形状因子について

～結晶格子内の原子配列は各回折点の強度を決める～

単位胞 (一つの結晶格子) の構造因子



粒子の密度 $\rho(\mathbf{r}_{Mk})$ を連続関数とみなしたが、粒子は原子より構成されるので、 $\rho(\mathbf{r}_{Mk})$ を原子の密度 $\rho_i(\mathbf{r}_{ki})$ の足し合わせで表す。

$$F_M(\vec{q}) = \iiint_V \rho_M(\vec{r}_{Mk}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{Mk}) dv_{Mk} = \sum_k^N \iiint_V \rho_k(\vec{r}_{ki}) \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{Mk} + \vec{r}_{ki})) dv_{ki}$$

$$= \sum_k^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{Mk}) \iiint_V \rho_k(\vec{r}_{ki}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ki}) v_{ki} = \sum_k^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{Mk}) \underline{f_k(\vec{q})}$$

$f_k(\vec{q})$: 原子散乱因子 (構造因子)

結晶の場合、 $\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ を満たす場合のみ回折が現れる。

そこで格子内の座標 \mathbf{r}_{Mk} を $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を用いて表す (x_i は分率座標と呼ばれる)。

$$\vec{r}_{Mk} = x_1\vec{a} + x_2\vec{b} + x_3\vec{c}$$

$$f_k(h, k, l) \equiv f_k(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$$

$$F_M(\vec{q}) = \sum_k^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{Mk}) \underline{f_k(\vec{q})} = \sum_k^N \exp(-i(x_1h + x_2k + x_3l)) f_k(h, k, l)$$

原子 k を原点 O から \mathbf{r}_k だけ平行移動すると、構造因子に $\delta = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k$ の位相差が生じる。

原子構造因子 $f_k(\mathbf{q})$ の計算

$$f_k(\vec{q}) = \iiint_V \rho_k(\vec{r}_{ki}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ki}) v_{ki} = \iiint_V \sum_i N_i \Phi_i(\vec{r}_{ki}) \Phi_i^*(\vec{r}_{ki}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ki}) v_{ki}$$

N_i : i 軌道の電子の総数
 $\Phi_i(\vec{r}_{ki})$: i 軌道の波動関数

例えば Li は 1s 軌道に 2 個、2s 軌道に 1 個の電子もつので、

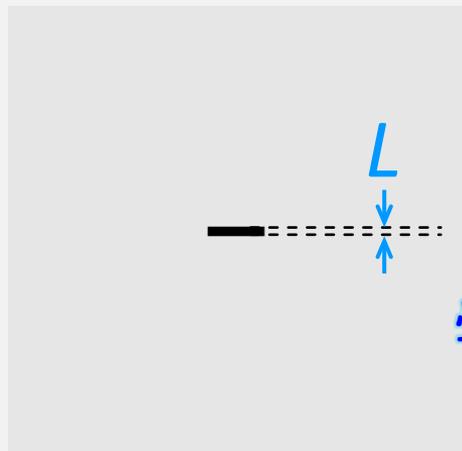
$$\Phi_{1s}(r) = (1/\sqrt{\pi})(Z/a_0)^{3/2} e^{-(Z/a_0)r}$$

$$\Phi_{2s}(r) = (1/(4\sqrt{\pi}))(Z/a_0)^{3/2} (2 - (Z/a_0)r) e^{-(Z/a_0)r}$$

$$f_{Li}(h) = \frac{2K^4}{(K^2 + h^2/4)^2} + \frac{K^4(2h^2 - K^2)(h^2 - K^2)}{(K^2 + h^2)^4} \quad K = Z/a_0$$

形状因子(form factor)と格子因子(lattice factor)

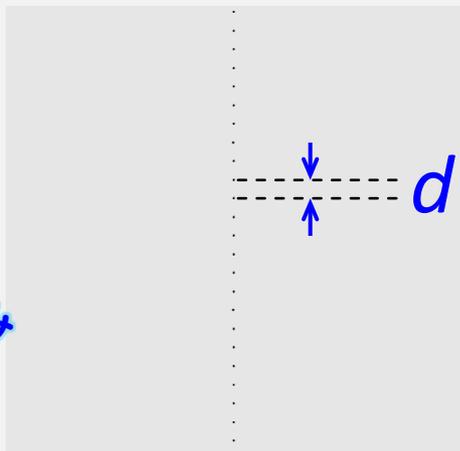
単一ラメラの形状 $\sigma(r)$



↓ $F(\sigma(r)) \cdot \overline{F(\sigma(r))}$

Form factor : $f(\mathbf{q})^2$

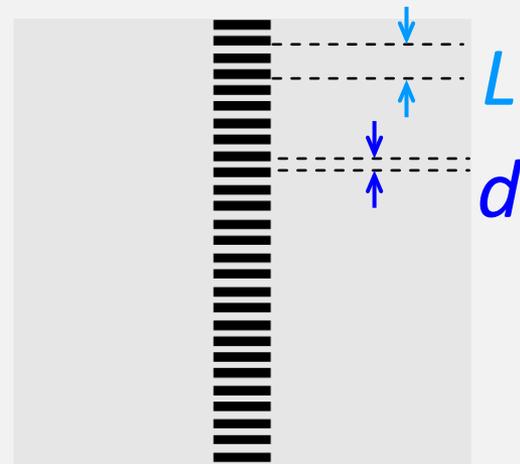
ラメラの重心位置の分布 $z(r)$



↓ $F(z(r)) \cdot \overline{F(z(r))}$

Lattice factor : $Z(\mathbf{q})$

ラメラ積層構造: $\rho(r)$



↓

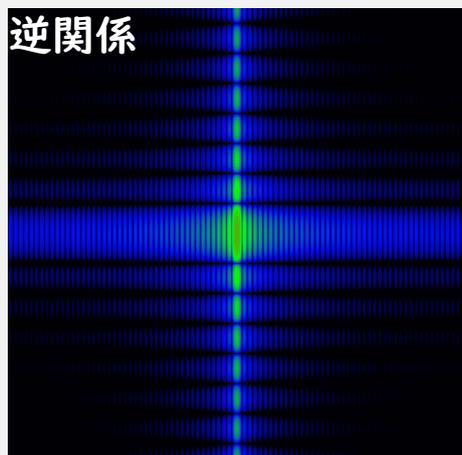
$I(\mathbf{q}) \sim f(\mathbf{q})^2 \cdot Z(\mathbf{q})$

実空間

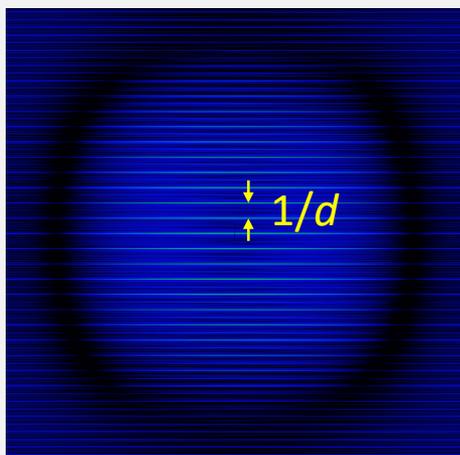
*
畳み込み

=

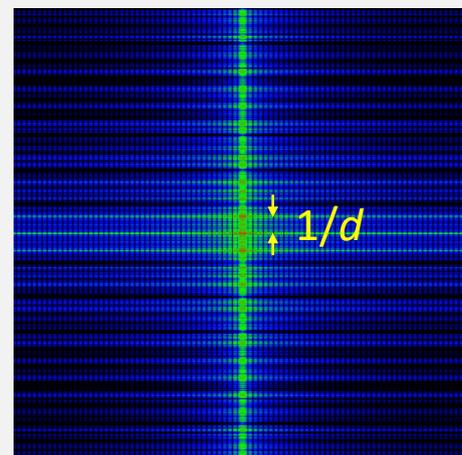
逆関係



×
積

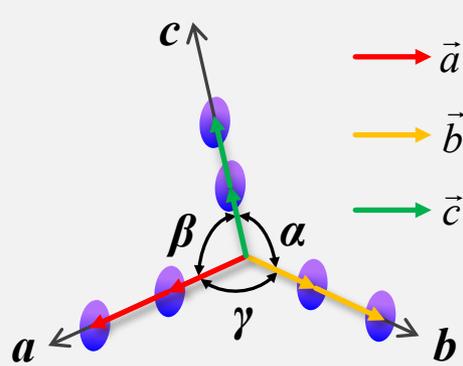


=



逆空間

像の解析: 格子因子 (周期) と形状因子 (粒子の形)



\vec{a} (red arrow)
 \vec{b} (yellow arrow)
 \vec{c} (green arrow)

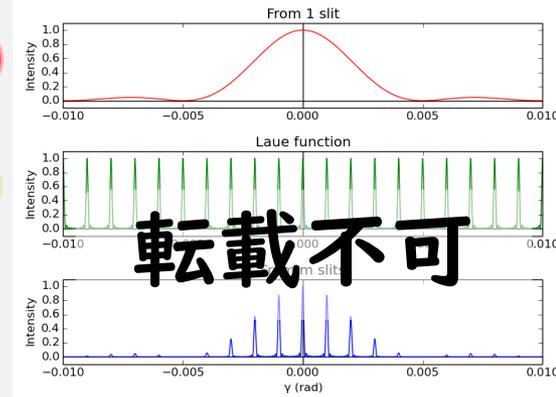
$$E(\vec{q}) \propto \sum_{M=1}^N F_M(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_M)$$

$$I(\vec{s}) \propto |E(\vec{s})|^2 = |F(\vec{s})|^2 \prod_{j=1}^3 \frac{\sin(\pi N_j s_j)}{\sin^2(\pi s_j)}$$

Structure factor: $F(s)$ Lattice factor: $L(s)$

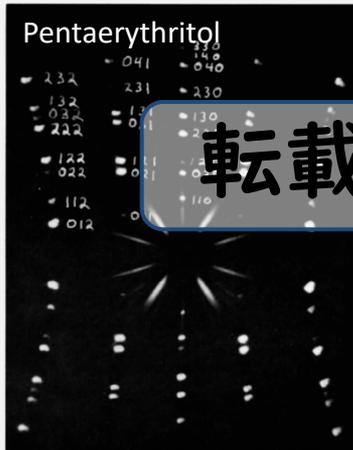
$F(s)$

$L(s)$

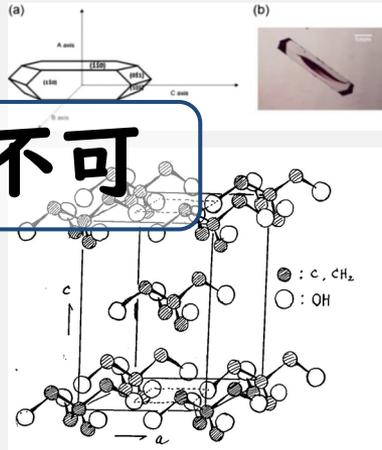


単結晶: 原子配列

構造 (形状) 因子 $L(s) \sim 1$



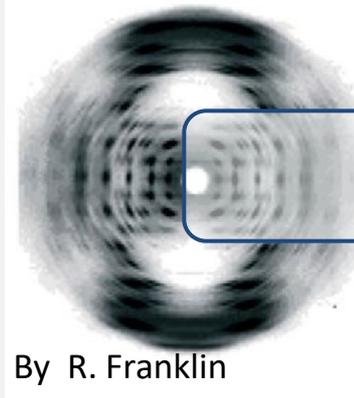
転載不可



出典: Larson. *Acta Cryst.* (1975). B31, 1864

Form-A Cr.

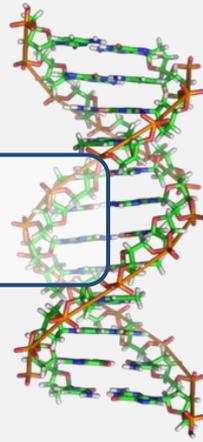
Form-B LC.



By R. Franklin

Fuller et al. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 2004, 359, 1237

転載不可



sp^3 混成軌道の証明, タンパク質の構造, etc.

DNAの二重らせん構造

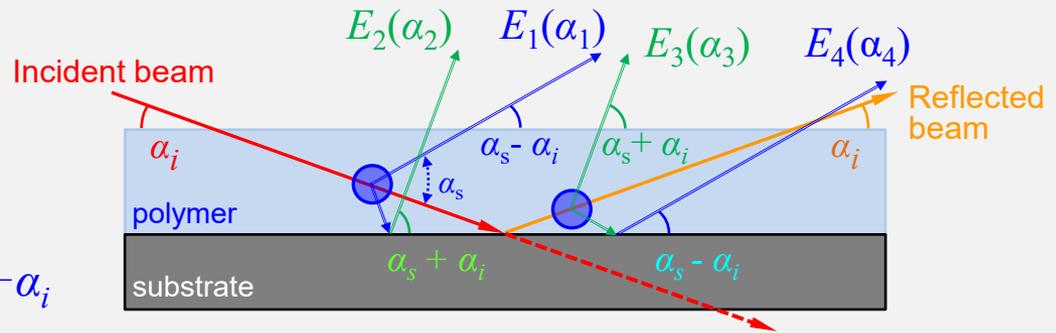
高分子試料の測定例

～ブロック共重合体のマイクロ相分離構造～

薄膜試料の高次構造解析(GI-SAXS/WAXD)

散乱光の4種の経路

- (1) 直射-散乱 : $\alpha_1 \approx \alpha_s - \alpha_i$
- (2) 直射-散乱-反射 : $\alpha_2 \approx \alpha_s + \alpha_i$
- (3) 直射-反射-散乱 : $\alpha_3 \approx \alpha_s + \alpha_i$
- (4) 直射-反射-散乱-反射 : $\alpha_4 \approx \alpha_s - \alpha_i$



$$E(q_{xy}, \alpha) \approx t(\alpha_i) t(\alpha) F(q_{xy}, \alpha + \alpha_i) + t(\alpha_i) r(\alpha) F(q_{xy}, -\alpha + \alpha_i) \\ + r(\alpha_i) t(\alpha) F(q_{xy}, \alpha - \alpha_i) + r(\alpha_i) r(\alpha) F(q_{xy}, -\alpha - \alpha_i)$$

第1, 4項 $\pm(\alpha + \alpha_i)$: 中心が**透過ビーム**位置, 第2, 3項 $\pm(\alpha - \alpha_i)$

→ 中心が**反射ビーム**位置

$R(\alpha) \sim 1/\alpha^4$ より, 第2項と第4項の寄与は $\alpha \sim 0$ 近傍以外では無視できる

→ **第1項**と**第3項**の寄与が大半

$$I(q_{xy}, \alpha) \approx T(\alpha_i) I(q_{xy}, \alpha + \alpha_i) + R(\alpha_i) I(q_{xy}, \alpha - \alpha_i)$$

$T(\alpha)$ の出射角 α に対する依存性は極めて小さい ($T(\alpha) \sim 1, \alpha > 0.5 \text{ deg}$)

高分子試料の測定例(1)

～ モデルに基づく散乱強度計算と構造パラメータ決定 ～

Fully Liquid-Crystalline ABA Triblock Copolymer of Fluorinated Side-Chain Liquid-Crystalline A Block and Main-Chain Liquid-Crystalline B Block: Higher Order Structure in Bulk and Thin Film States

Ryohei Ishige,^{*,†} Noboru Ohta,[§] Hiroki Ogawa,[§] Masatoshi Tokita,^{||} and Atsushi Takahara^{*,†,‡}

[†]Institute for Materials Chemistry and Engineering and [‡]Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

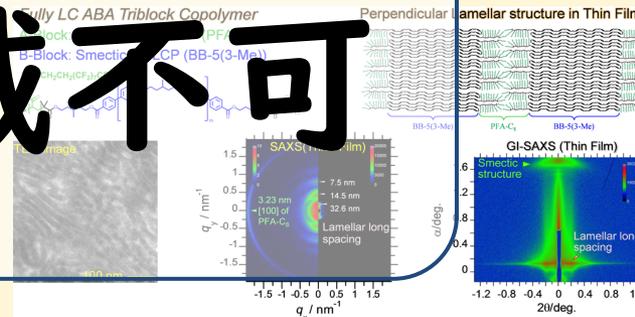
[§]Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPring-8), Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

^{||}Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

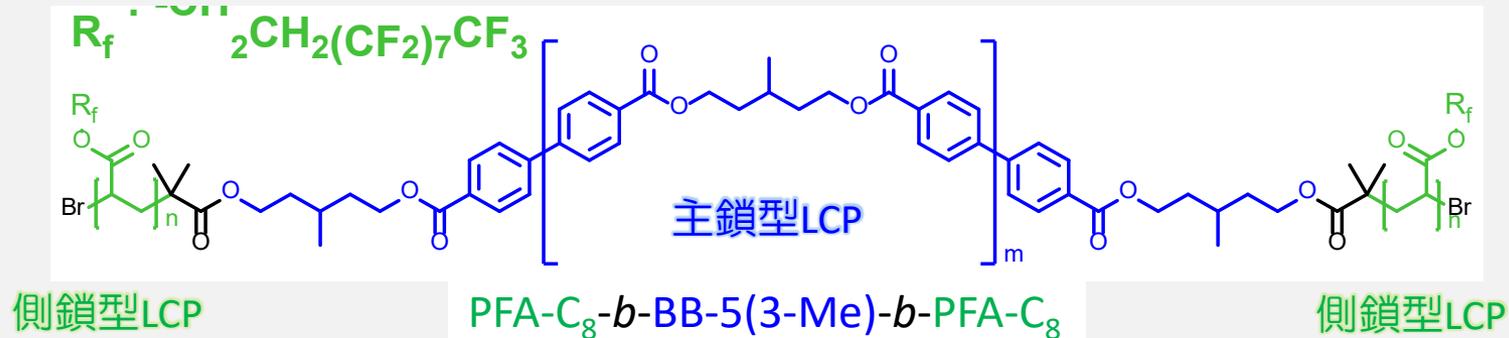
Supporting Information

ABSTRACT: Fully liquid-crystalline (LC) ABA-type triblock copolymers were synthesized by atom transfer radical polymerization; the A block was a fluorinated side-chain liquid-crystalline monomer, PFA-C₈, and the B block was a main-chain liquid-crystalline monomer, BB-5(3-Me). The volume fraction of the A block (φ_A) was varied from 0.11–0.70, and the B block had a constant molecular weight. Nanometer-scale segregated structures in the bulk and thin film states were investigated by synchrotron X-ray diffraction (XRD) in transmission and grazing-incidence (GI) geometries to examine the effect of competition between the LC orientation and polymer chain dimensions on the morphology. When φ_A is 0.11, matching of the mesogen orientation in the A and B blocks dominates the main-chain orientation, whereas when φ_A exceeds 0.28, matching of the lateral dimensions of the A and B blocks dominates the mesogen orientation, although all the polymers showed lamellar structure before isotropization of BB-5(3-Me). GI-XRD revealed that the lamellar structure in the thin film with $\varphi_A = 0.70$ was completely perpendicular to the Si substrate without surface modification or solvent annealing.

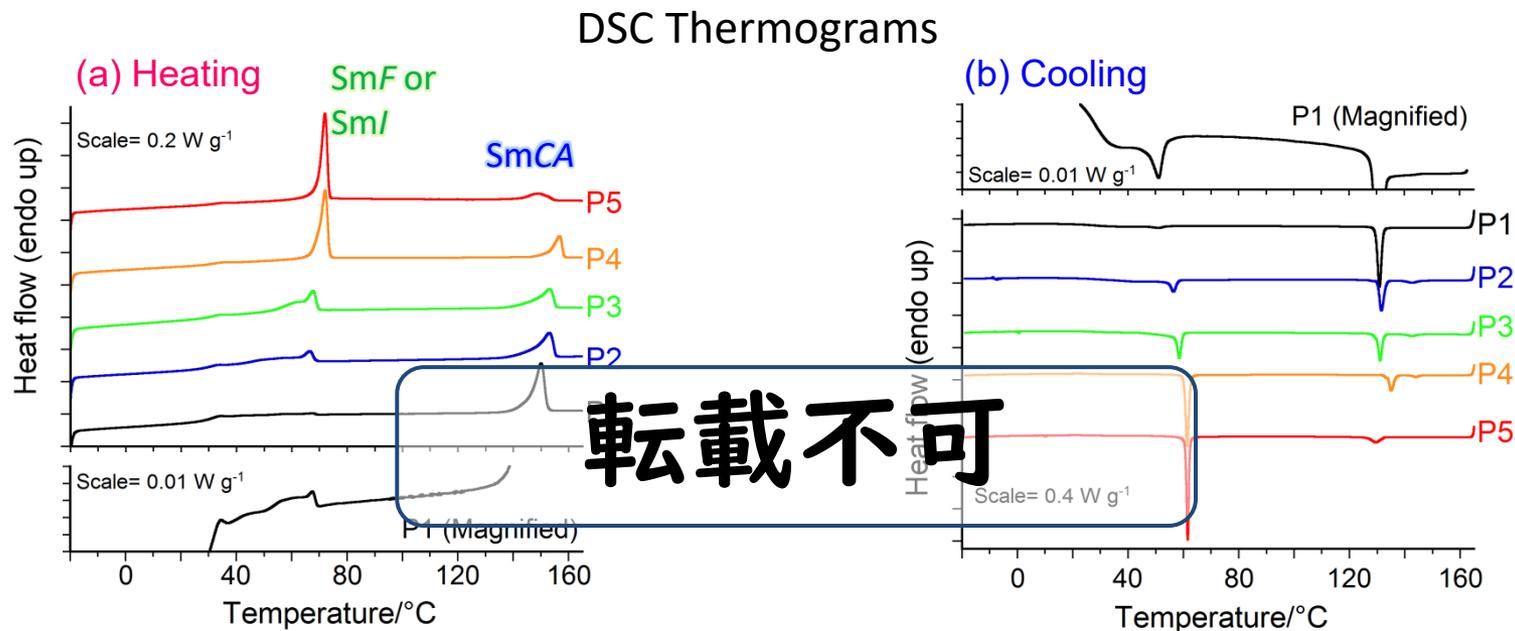
転載不可



液晶性ABAトリブロック共重合体



Sample	P1	P2	P3	P4	P5
φ_A	0.11	0.28	0.37	0.54	0.70



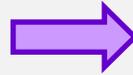
パラクリスタルモデル解析

Spatial Average of Powder Intensity

$$I(\mathbf{q}) \propto \langle f(\mathbf{q})^2 \rangle - \langle f(\mathbf{q}) \rangle^2 + \langle f(\mathbf{q}) \rangle^2 Z(\mathbf{q})$$

$f(\mathbf{q})$: 形状因子, $Z(\mathbf{q})$: 格子因子

空間平均



$$I_{obs}(q) \propto \langle I(\mathbf{q}) \rangle_{av} = \int_0^{\pi/2} I(\mathbf{q}) \frac{2\pi \sin \beta d \beta}{2\pi}$$

$Z(\mathbf{q})$ Involving Grain Size N

$$Z(\mathbf{q}) = Z_x(\mathbf{q})Z_y(\mathbf{q})Z_z(\mathbf{q}) \approx Z_z(\mathbf{q})$$

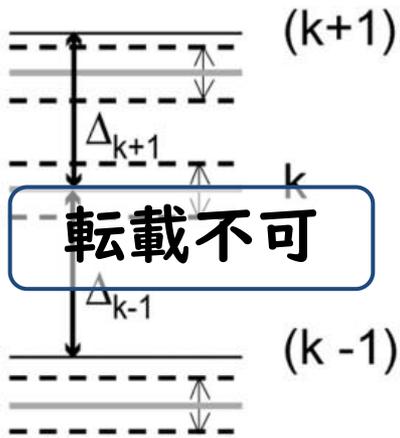
$$= N + 2 \sum_{k=1}^{N-1} (N-k) \cos(k \mathbf{q} \cdot \mathbf{D}) \exp\left(-\frac{1}{2} k^2 g_{zz}^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{D})^2\right)$$

$$= N + 2 \sum_{k=1}^{N-1} (N-k) \cos(k q_z D \cos \beta) \exp\left(-\frac{1}{2} k^2 g^2 D^2 (q_z \cos \beta)^2\right)$$

$$g_{zz}^2 = g^2 = \Delta_{zz}^2 / D^2, g_{zx} = g_{zy} \approx 0, \Delta_{zz}^2 = \int_0^\infty h_{zz}(z)(z-D)^2 dz$$

$$\mathbf{D} = (D \sin \beta \cos \phi \quad D \sin \beta \sin \phi \quad D \cos \beta)^t, \mathbf{q} = (0 \quad 0 \quad q_z)$$

\mathbf{D} : Position Vector of Single Lamella



Form Factor $f(\mathbf{q})$ of Lamellar Plate

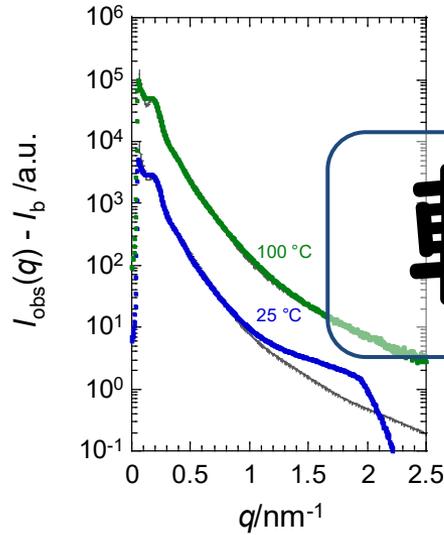
$$f(\mathbf{q}) = f(q_z) \propto L \frac{\sin(q_z L \cos \beta / 2)}{q_z L \cos \beta / 2} \pi R^2 \frac{J_1(q_z R \sin \beta)}{q_z R \sin \beta}$$

R : Radius of Plate

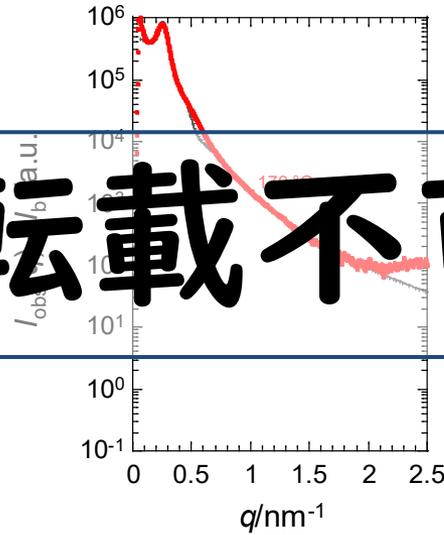
L : Thickness of Plate

SAXS強度プロファイル解析

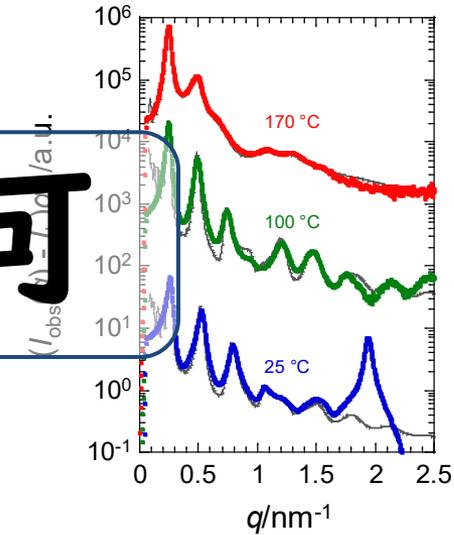
(a) P1 at 25 and 100 °C



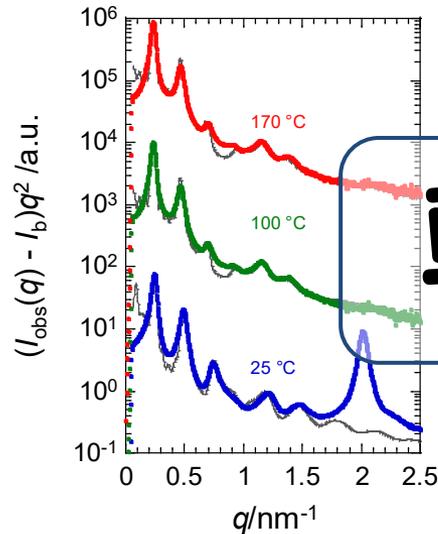
(b) P1 at 170 °C



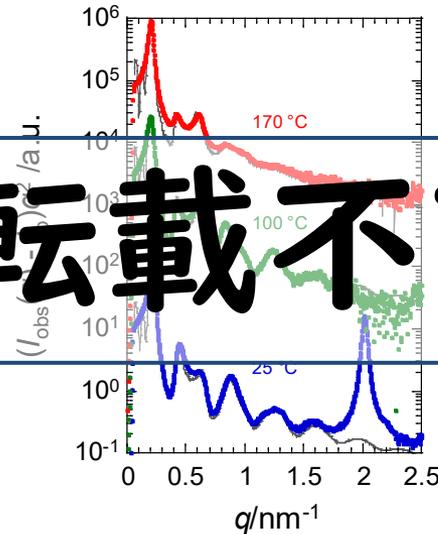
(c) P2



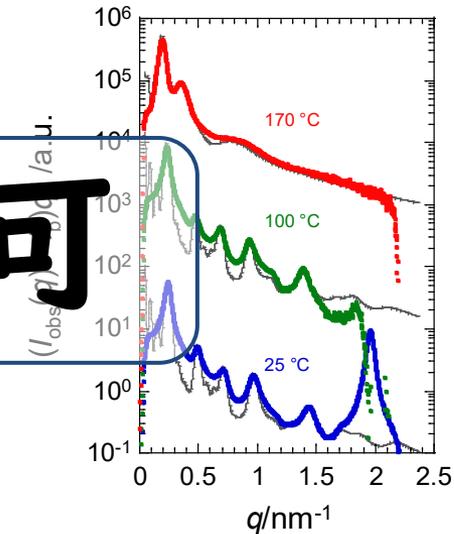
(d) P3



(e) P4



(f) P5

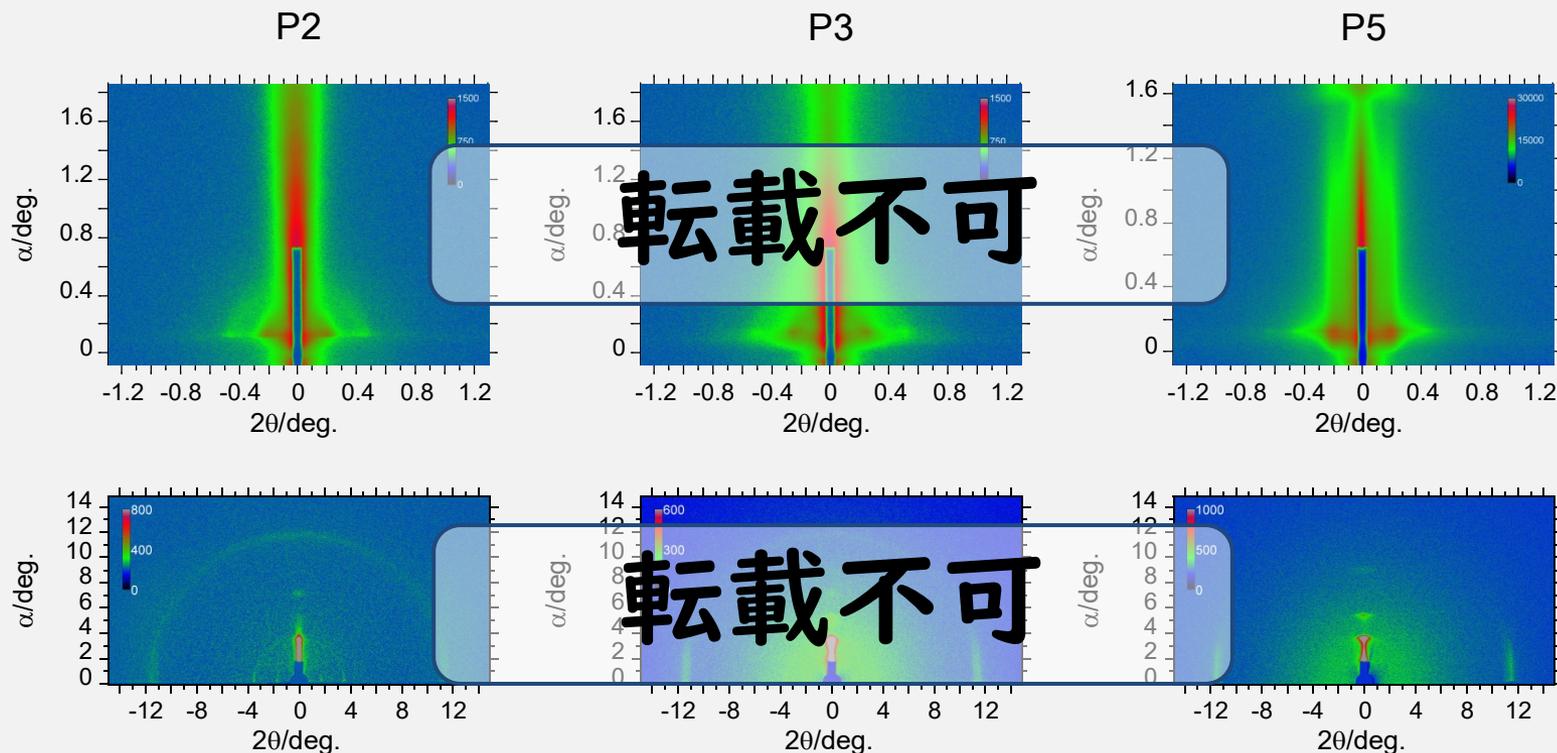


転載不可

転載不可

薄膜試料のGI-SAXS/WAXD像 (入射角 < 臨界角)

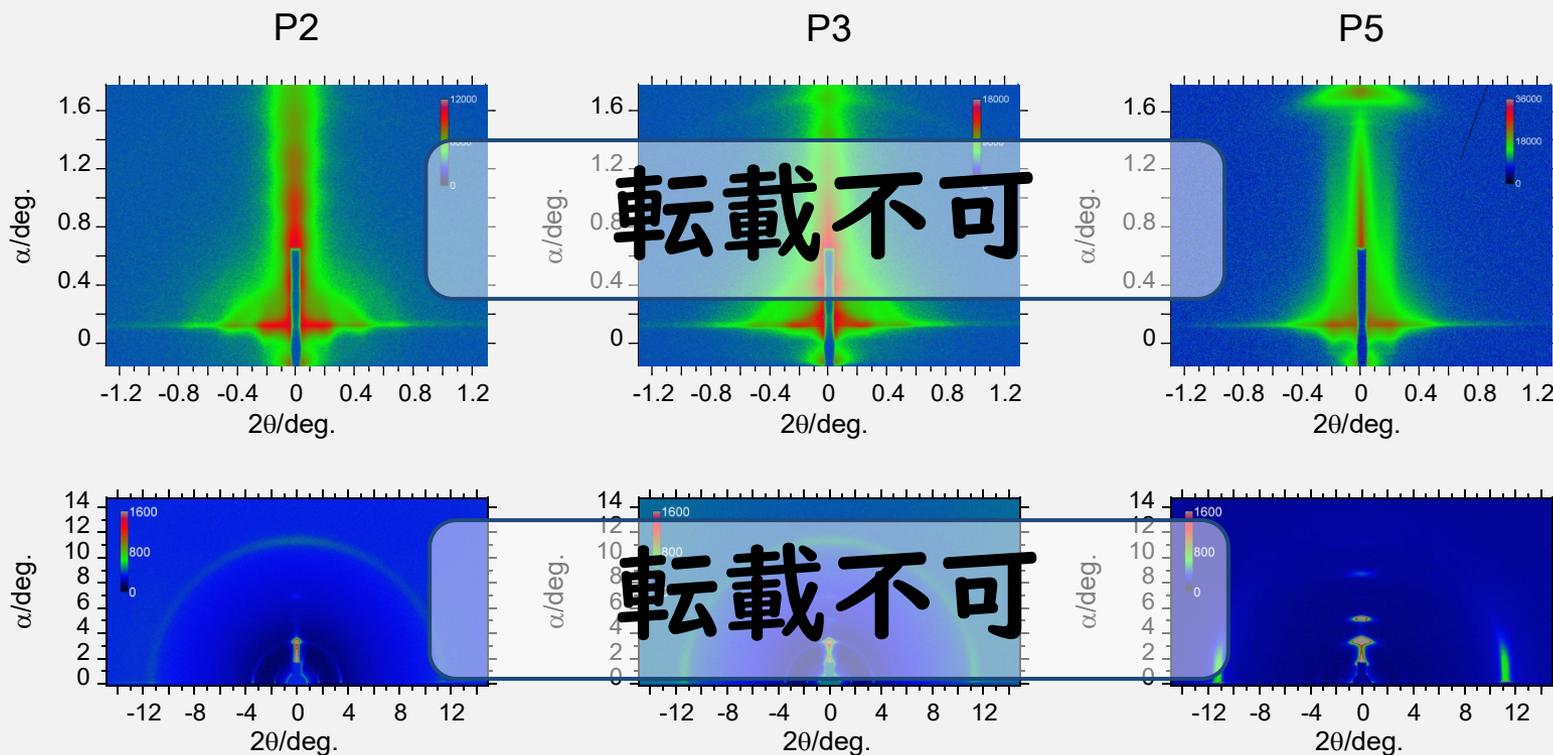
(a) GI-SAXS (upper) and GI-WAXD (lower) patterns with $\alpha_i = 0.08^\circ$



最表面 (5~7 nm) の構造
SAXS : 垂直配向ラメラ
WAXD : R_F 基の垂直配向

薄膜試料のGI-SAXS/WAXD像 (入射角 > 臨界角)

(b) GI-SAXS (upper) and GI-WAXD (lower) patterns with $\alpha_i = 0.16^\circ$



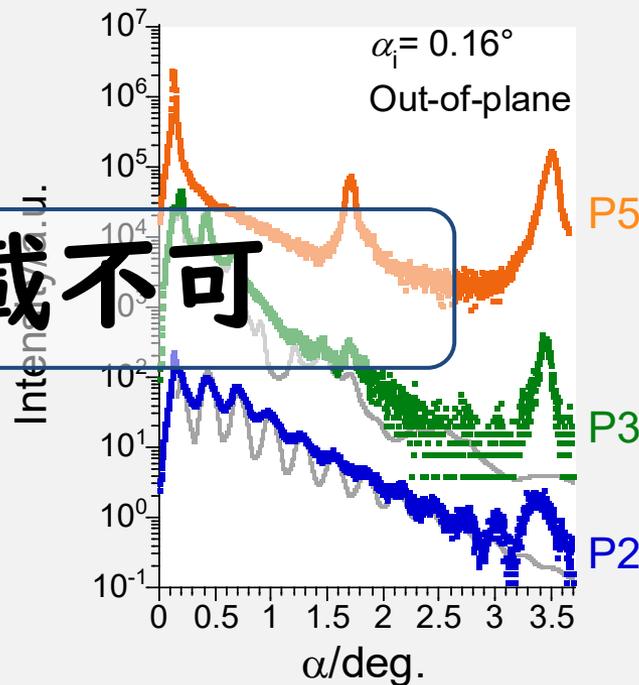
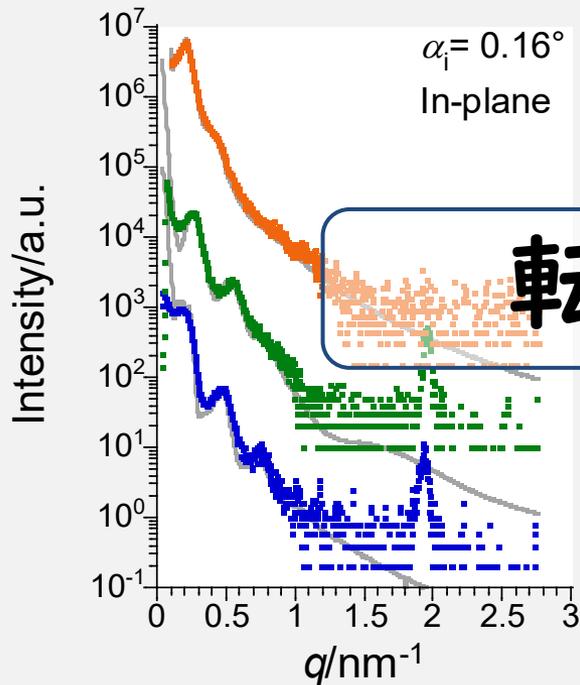
Parallel & Perpendicular Lamellae in P2 & P3

Parallel Lamella in P5

GI-SAXS 強度解析：ラメラ厚の決定

$$I(2\theta, \alpha) \approx |t(\alpha_i)|^2 I(q_y, q_{z,t}) + |r(\alpha_i)|^2 I(q_y, q_{z,r})$$

$$q_z \approx \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{n_f^2 - \cos^2 \alpha}, \quad q_{z,0} \approx \frac{4\pi}{\lambda} \sin \sqrt{n_f^2 - \cos^2 \alpha_i}$$



Surface Property

(a) BB-5(3-Me)



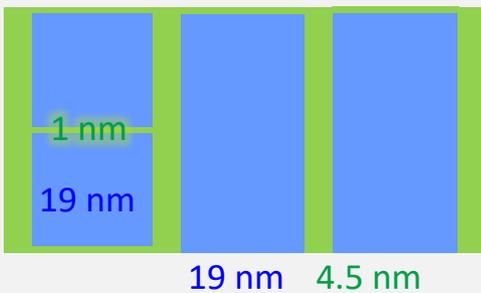
(b) P3



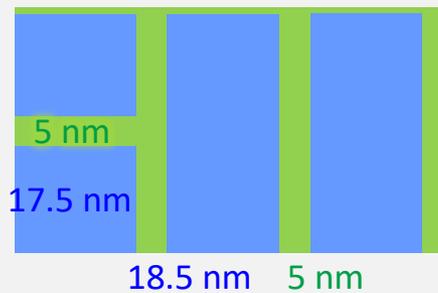
Contact angle of water

Structural Model for Thin Films

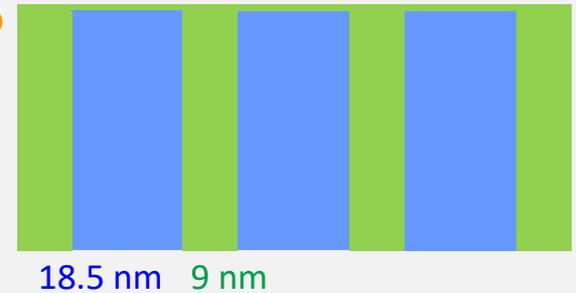
P2



P3



P5



Structural Analysis of Microphase Separated Interface in an ABC-Type Triblock Terpolymer by Combining Methods of Synchrotron-Radiation Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering and Electron Microtomography

Ryohei Ishige,[†] Takeshi Higuchi,^{†,§} Xi Jiang,[§] Kazuki Mita,^{||} Hiroki Ogawa,[⊥] Hideaki Yokoyama,[#] Atsushi Takahara,^{†,§,‡} and Hiroshi Jinnai^{*,†,‡,§}

[†]Institute for Materials Chemistry and Engineering (IMCE) and [§]International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

[§]Takahara Soft Interfaces Project, Exploratory Research for Advanced Technology (ERATO), Japan Science and Technology Agency (JST), 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

^{||}Sodegaura Center, Mitsui Chemicals, Inc., 580-32 Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan

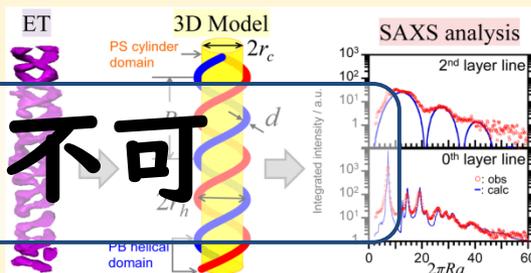
[⊥]Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPring-8), Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

[#]Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

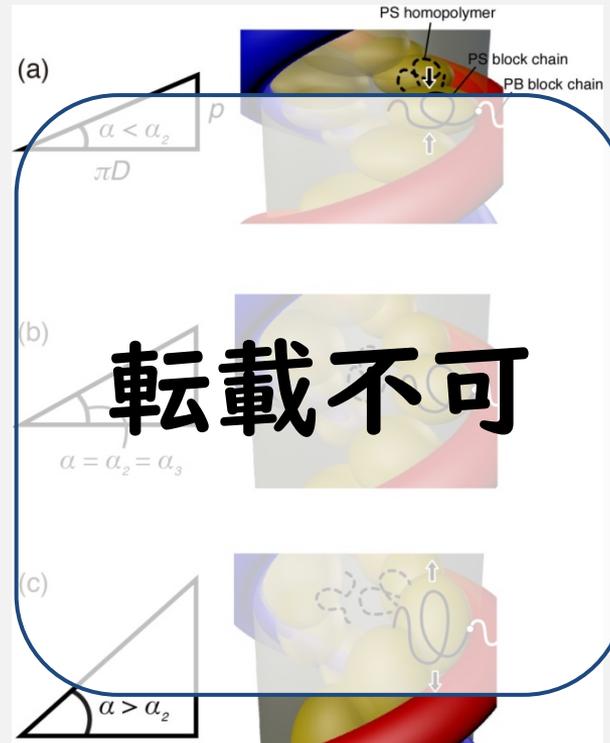
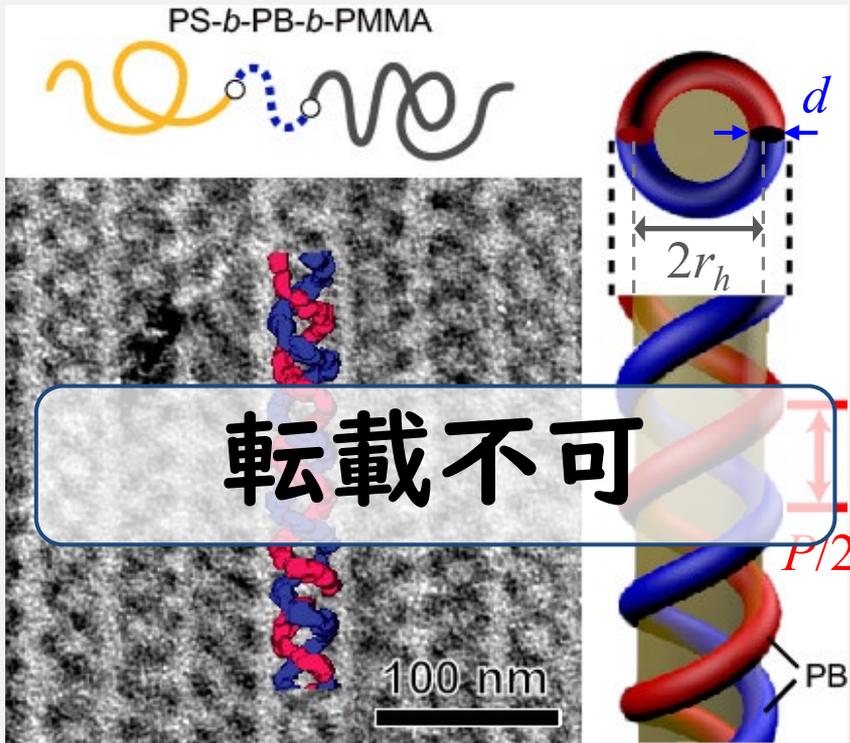
Supporting Information

ABSTRACT: Determination of the three-dimensional (3D) shape of microphase-separated block copolymers (BCPs) is essential to investigate the “packing frustration” of the constituent blocks, which dominates their self-assembled nanostructures. Electron tomography (ET) is often used to visualize the 3D shape of BCP interfaces. However, staining often employed to enhance contrast between blocks of similar electron density. As the number of blocks increases, the BCP structure becomes more complicated, precise determination of interfacial structure from ET methods becomes progressively more difficult. Herein, the precise location of the interface was investigated for an intriguing complex double-helical structure formed by an ABC-type triblock terpolymer. The structure was characterized through the use of a novel structural analysis method combining the advantages of two dissimilar methods: intuitive real-space 3D observations provided by ET and quantitative, statistically accurate, nondestructive Fourier-space analysis provided by grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GI-SAXS). The effect of staining on the helical structure is also discussed.

転載不可



ブロックコポリマーのらせん状相分離構造

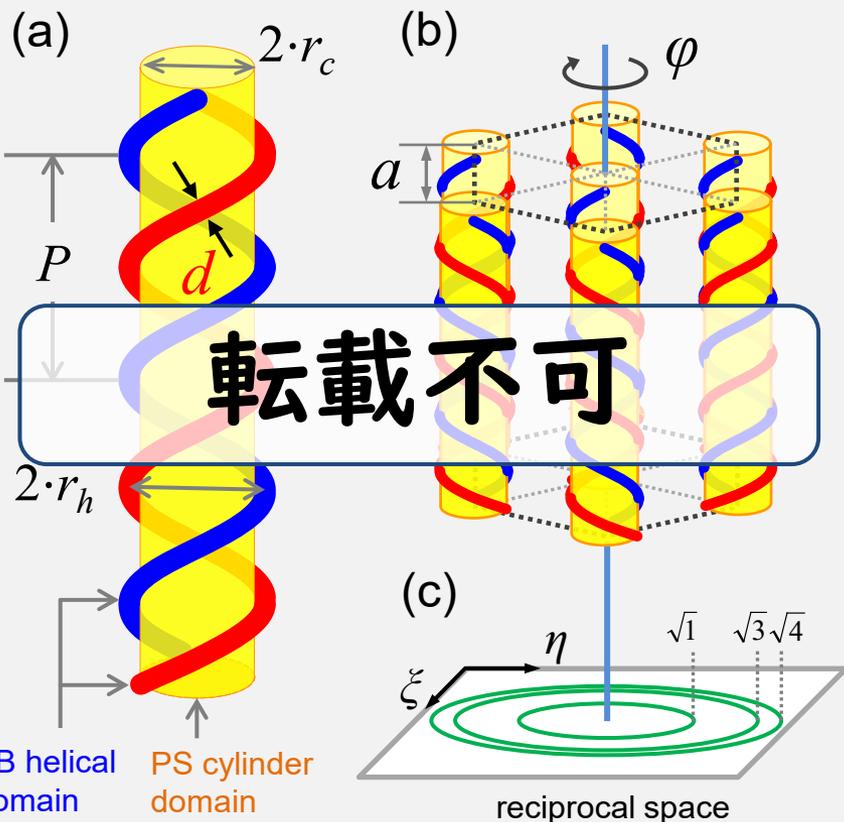


透過型電子線トモグラフィー (Electron tomography, ET)
PB相は、六方格子を形成するPS相の柱の周りに「二重らせん」を形成する。

出典 Jinnai *et al.* *Soft Matter* **2009**, 5, 2042-2046

Ishige *et al.* *Macromolecules* **2015**, 48, 2697-2705.

二重らせん構造の配列（二次元六方晶）



転載不可

パラクリスタルモデルに基づく強度計算

$$I(q) = \int_0^{2\pi} \left(\langle F_{2n}(q, \varphi)^2 \rangle - \langle F_{2n}(q, \varphi) \rangle^2 + \langle F_{2n}(q, \varphi) \rangle^2 Z_1(q) Z_2(q) \right) d\varphi$$

$Z(q, \varphi) = Z_1(q, \varphi) Z_2(q, \varphi)$. $F_{2n}(q)$ に方位角 φ 依存性がない場合、 φ で平均化した $Z_{av}(q)$ と $\langle F_{2n}(q) \rangle$ の積が強度となる。

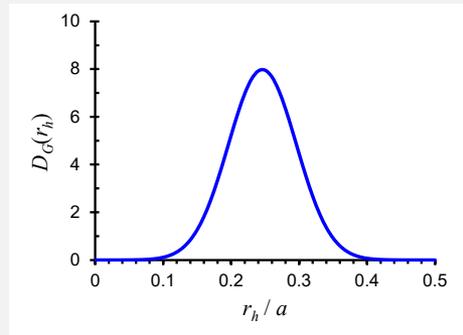
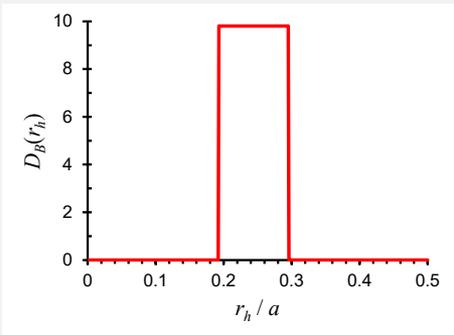
$$Z_{av}(q) = \int_0^{2\pi} Z_1(q, \varphi) \cdot Z_2(q, \varphi) d\varphi$$

$$I(q) = \langle F_{2n}(q) \rangle^2 - \langle F_{2n}(q) \rangle^2 + \langle F_{2n}(q) \rangle^2 Z_{av}(q)$$

$$\begin{aligned} \langle F_{2n}(\vec{q}) \rangle &= \int_0^\infty D(r_h) F_{2n}(\vec{q}, r_h) d r_h \\ &= \int_0^\infty D(r_h) \left\{ \rho_{PB} v_{PB} J_0(2\pi r_h R) + \rho_{PB} v_{PS} \frac{J_1(2\pi r_c R)}{2\pi r_c R} \right\} d r_h \end{aligned}$$

分布関数

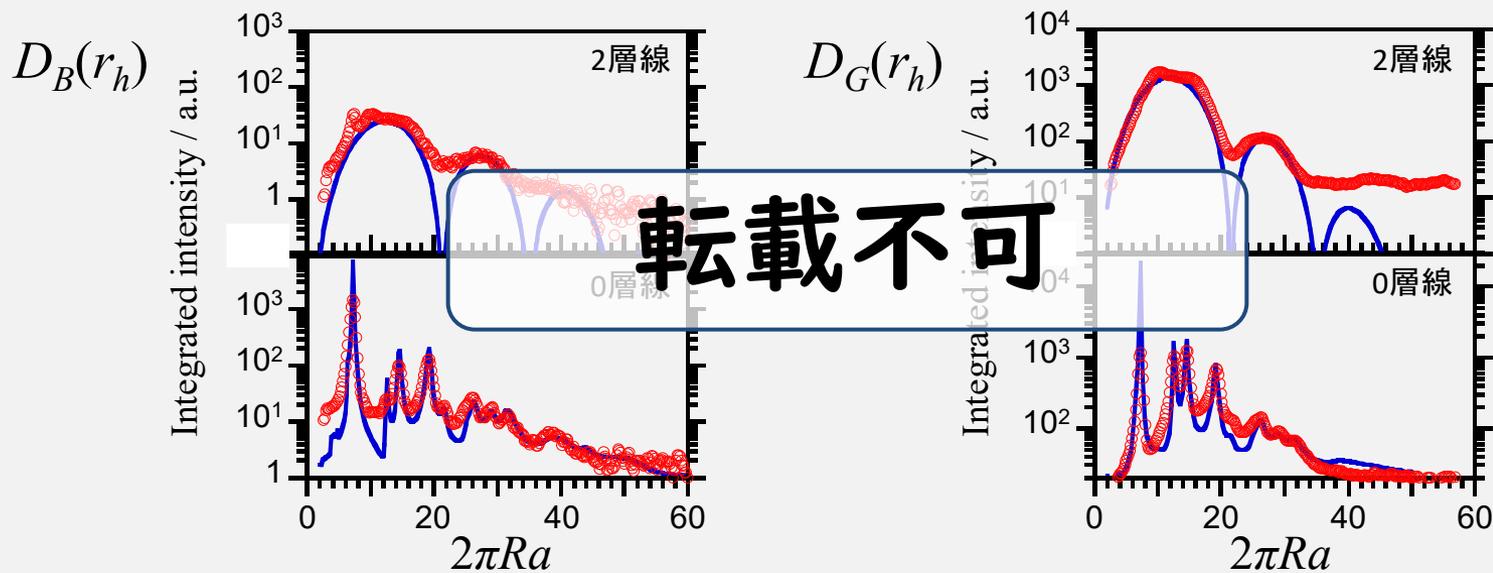
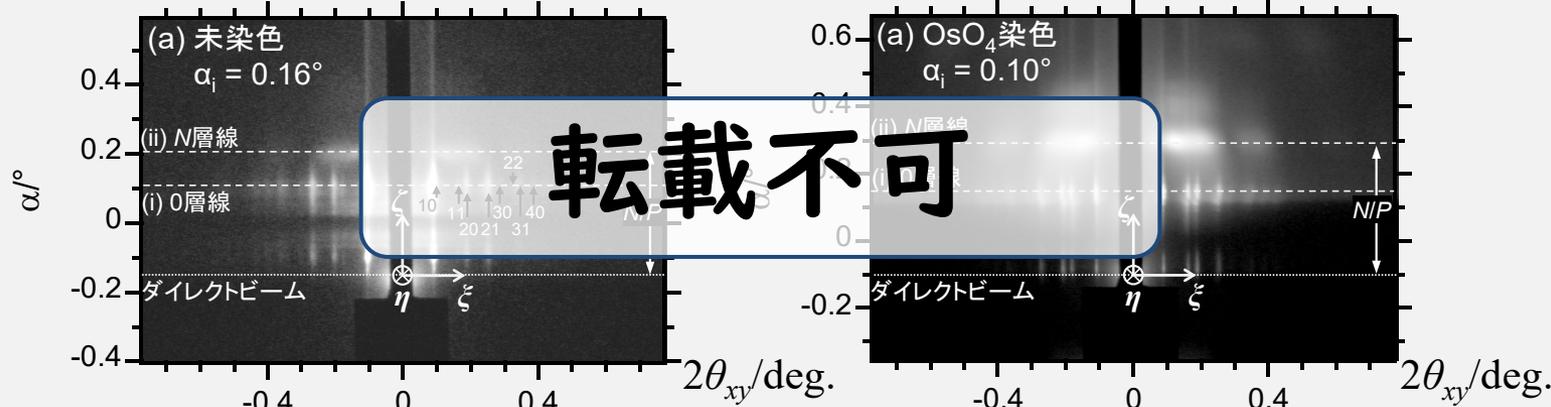
$$F_{2n}(\vec{q}) = \begin{cases} \rho_{PB} v_{PB} J_{2n}(2\pi r_h R) + \rho_{PB} v_{PS} \frac{J_1(2\pi r_c R)}{2\pi r_c R} & n = 0 \\ \rho_{PB} v_{PB} J_{2n}(2\pi r_h R) & n \neq 0 \end{cases}$$



In-plane方向の強度解析により、左記のパラメータを評価できる。

「太さ」と「界面形状」を定量化

GI-SAXS法による相分離界面の評価（染色の効果）



	a / nm	g	r_h / nm	d / nm	r_c / nm	P / nm
Before stain	69.7	0.037	17.0	3.6	13.5	31 ± 1
After stain	67.0	0.050	16.5	7.9	-	30 ± 1
ET slice image	-	-	14 ± 1	6 ± 1	-	28 ± 1

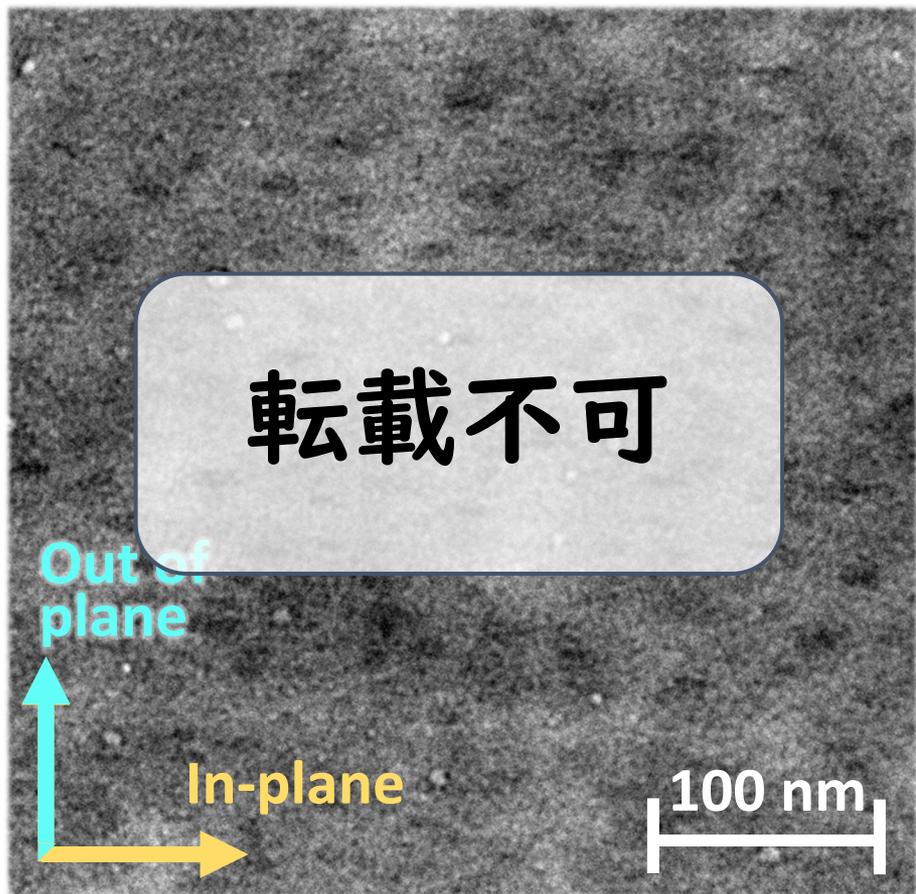
染色により, PB相の直径が増大し, 界面が鈍る.

高分子試料の測定例(2)

～ 自己相関関数を用いた直接解析 ～

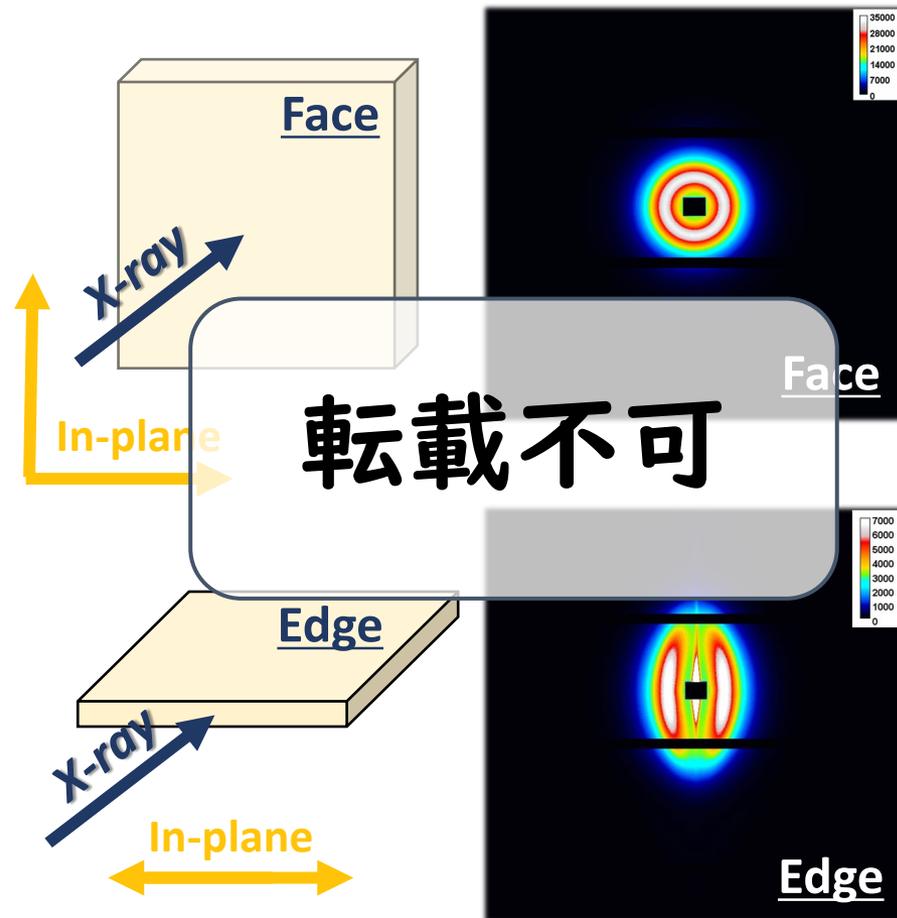
Phase separation structure of Hard/Soft block copolymer

➤ TEM Image (no stained)



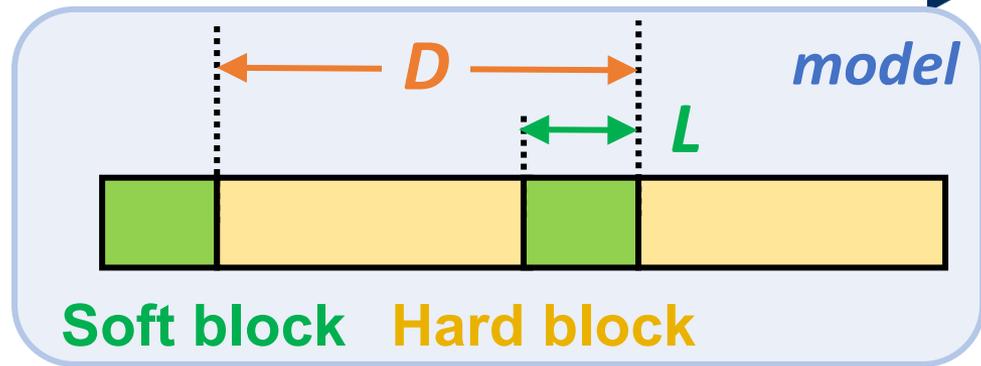
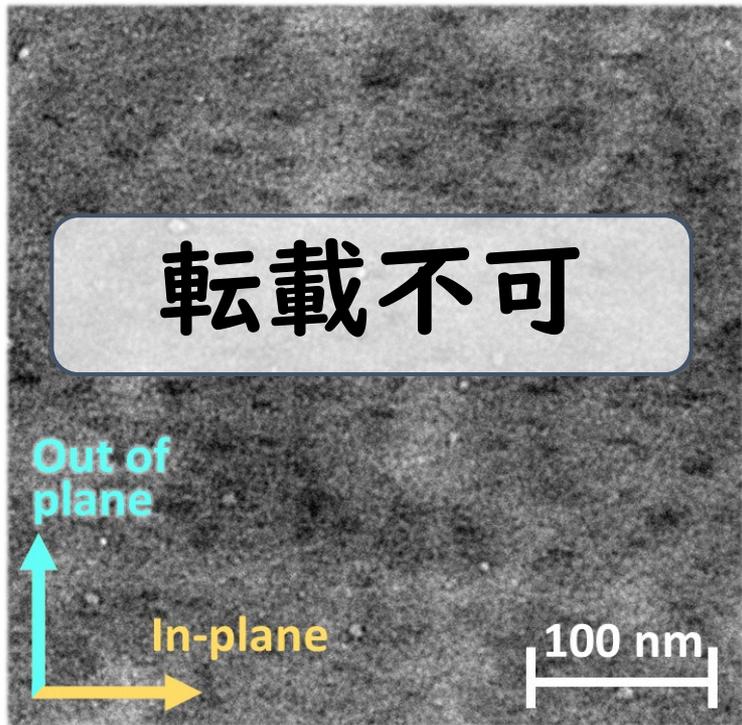
 : Soft block
Matrix : Hard block

➤ SAXS Image (face & edge)

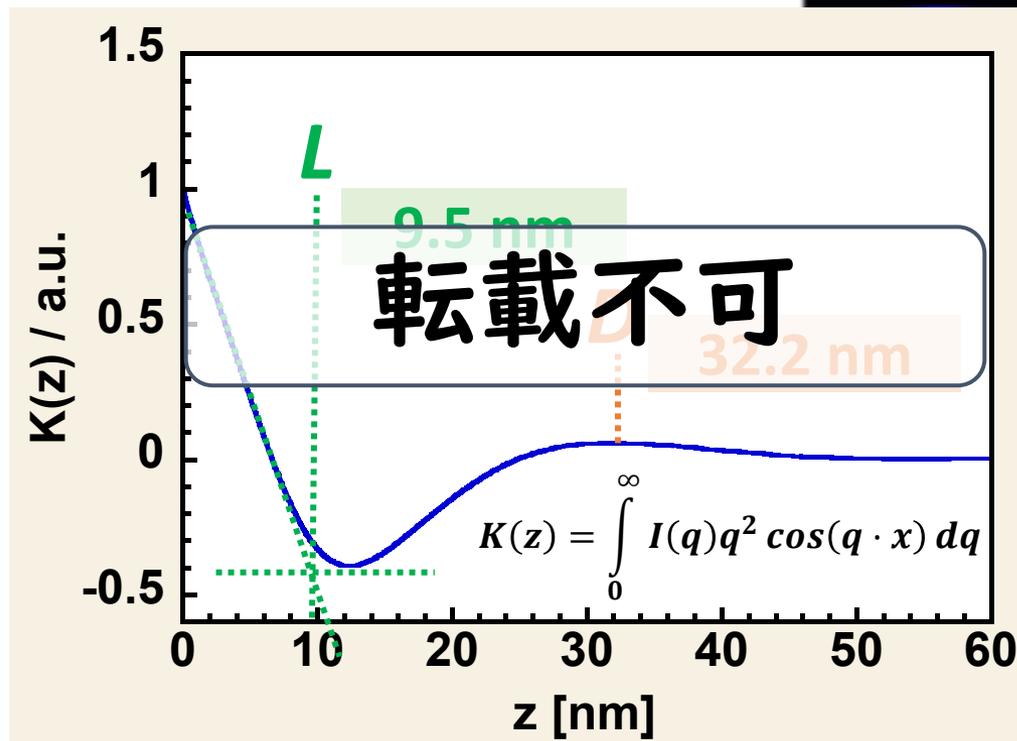


✓ Phase-separated structure in the *in-plane* direction.

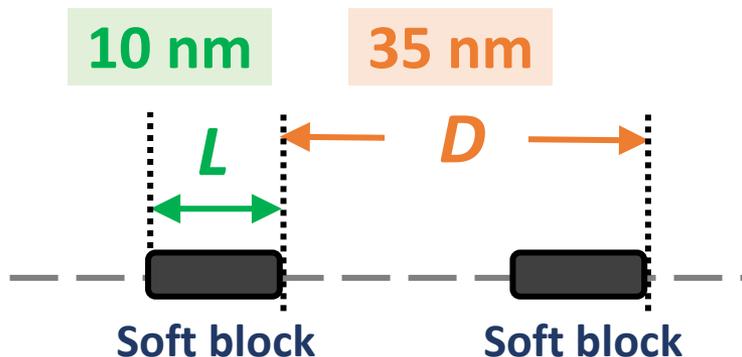
Domain size: TEM & SAXS



➤ Segment size: SAXS



➤ Segment size: TEM



本講演のまとめ

SAXSのための基礎理論～運動学的近似による散乱の取り扱い～

- ・ 回折条件（逆格子の定義, Ewald球）
- ・ フーリエ変換に基づく整理（畳み込み積分, 実空間と逆空間）
- ・ 形状因子（構造因子）～強度を決定する因子～

高分子試料のSAXS測定の実例

- ・ モデルに基づく解析
 - 1) ブロック共重合体が形成するラメラ状マイクロ相分離構造
 - 2) ブロック共重合体が形成するシリンダー状マイクロ相分離構造
- ・ 自己相関関数を用いた直接解析（モデルに依存しない）
 - 1) ブロック共重合体が形成する海島状のマイクロ相分離