

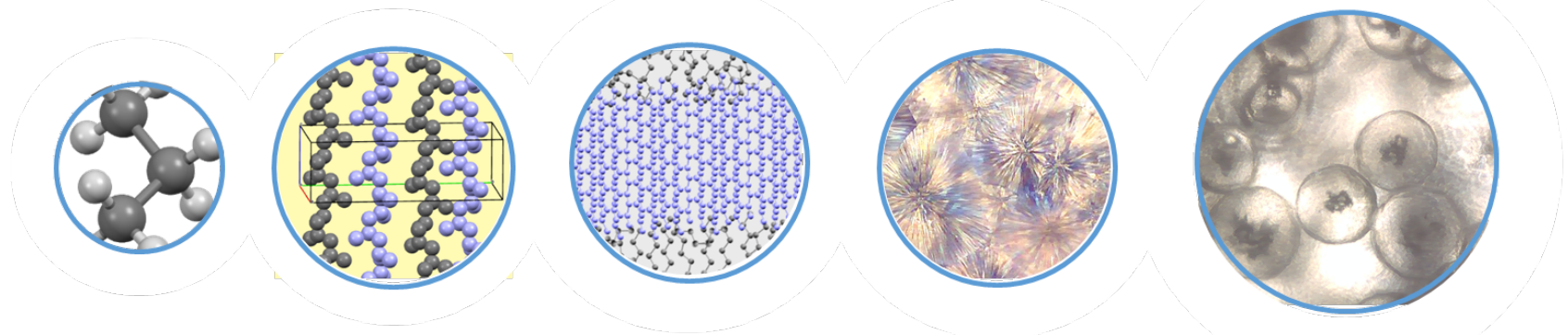
小角X線散乱データに基づく
高分子高次構造解析：
モンテカルロシミュレーションを
用いた解析法

株式会社リガク
豊田工業大学

田原大輔
田代孝二

高分子の階層構造とX線散乱

2



分子構造

結晶構造

積層ラメラ

球晶

マクロ相分離構造



広角X線回折 (WAXD)

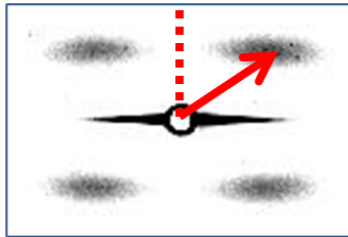
小角X線散乱 (SAXS、USAXS)

- 結晶性の高分子が結晶化すると図のような階層構造を形成する。
- そのうち広角X線回折、小角X線散乱の波数領域は結晶構造及び積層ラメラ構造に対応する。

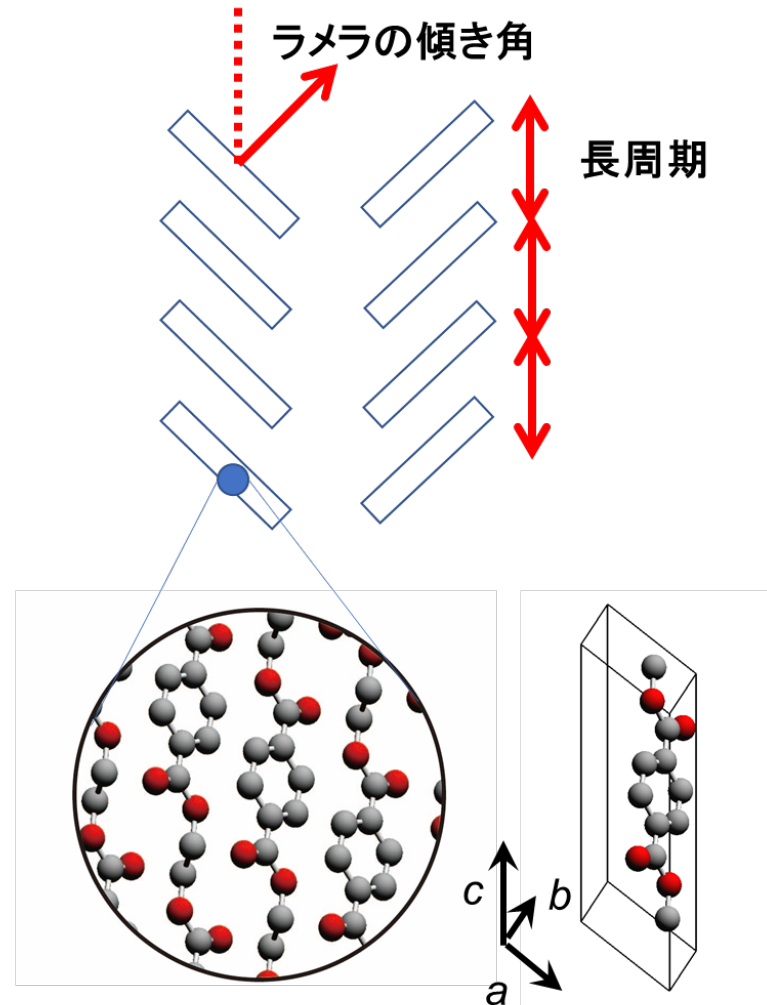
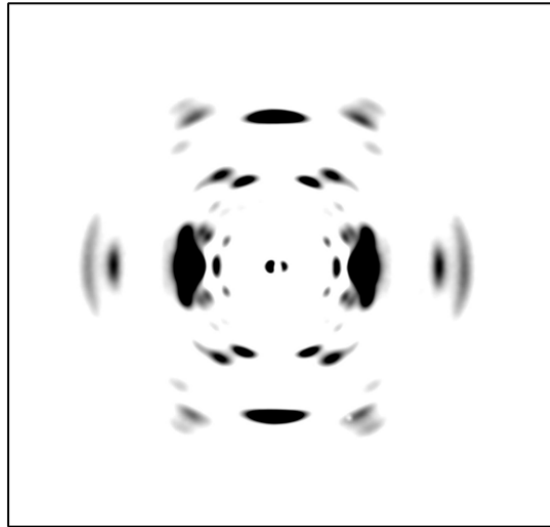
広角X線回折・小角X線散乱

3

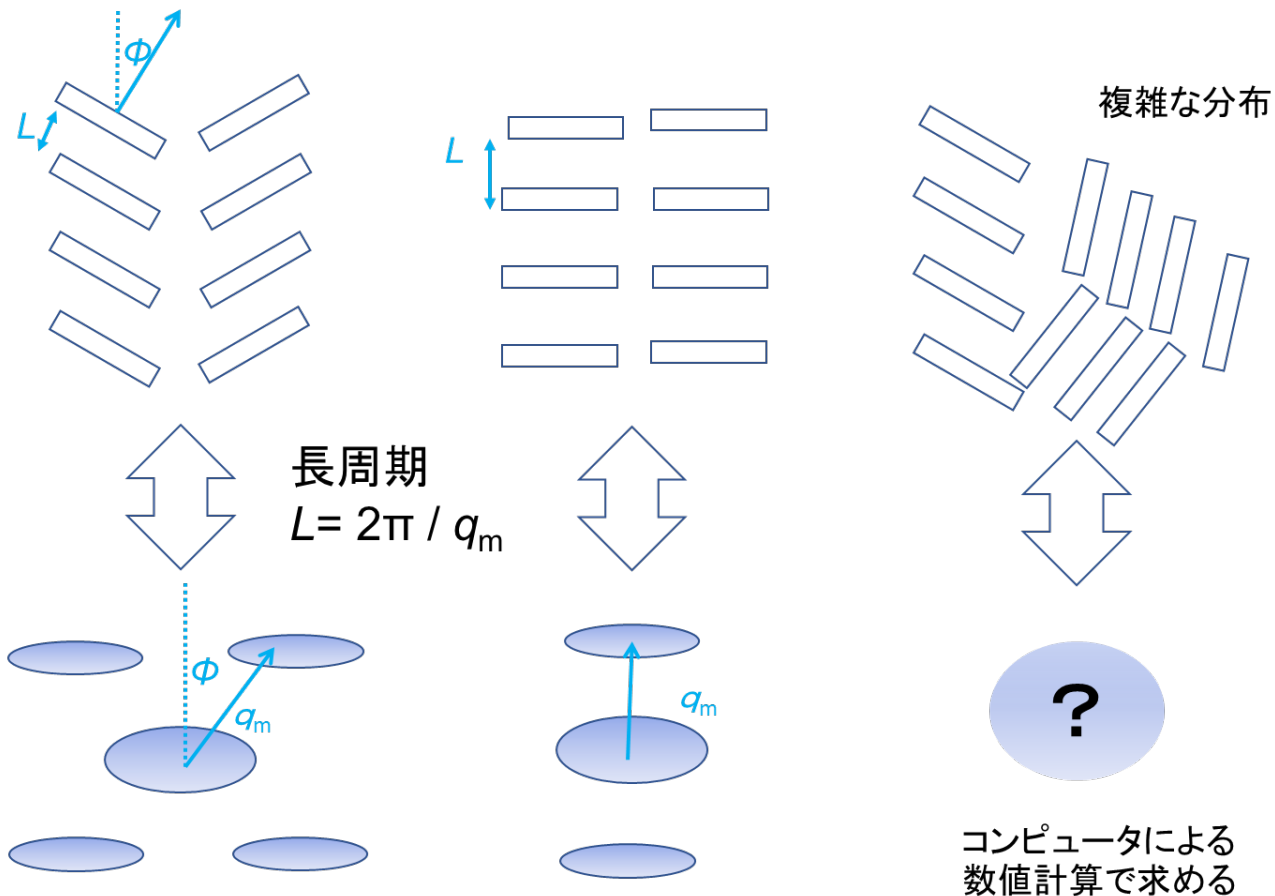
小角X線散乱 (SAXS) 像



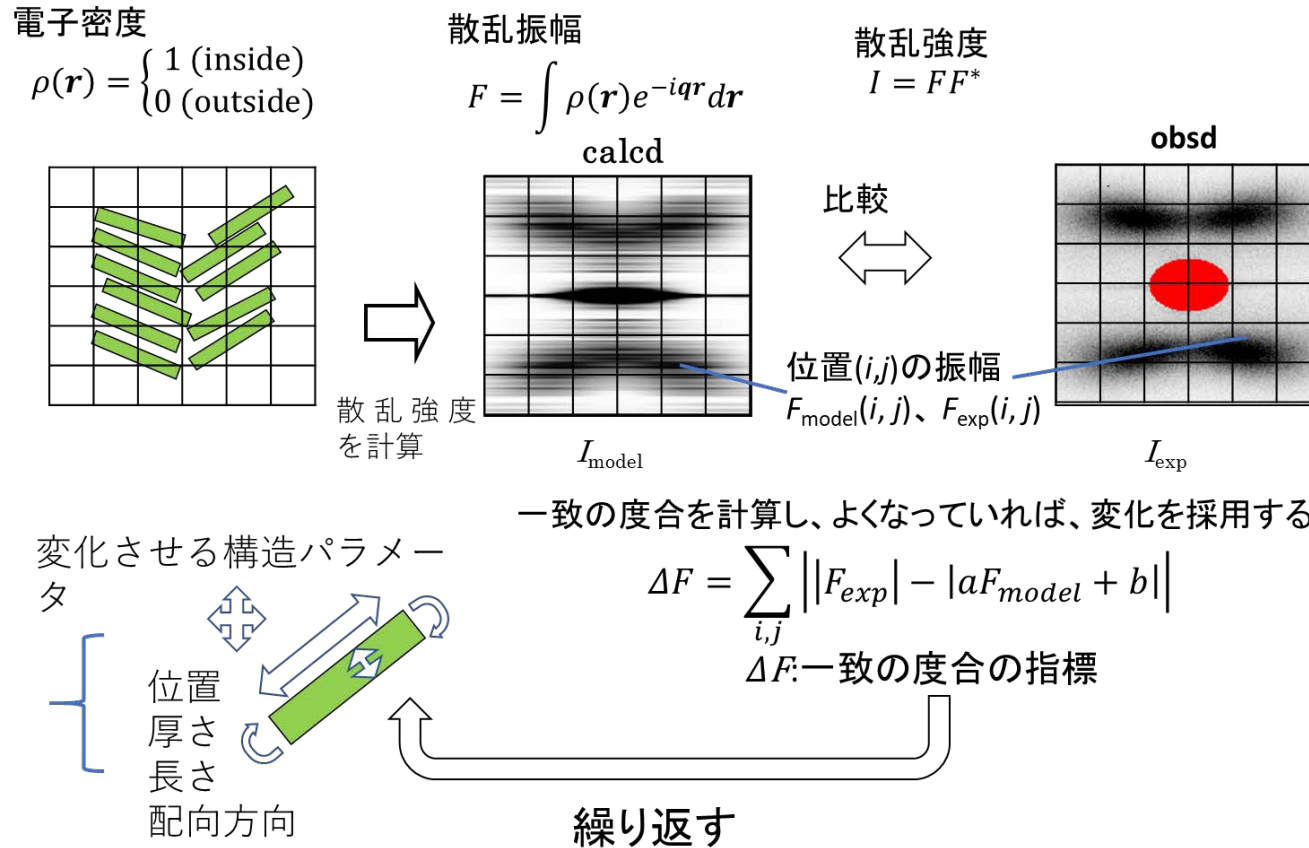
広角X線回折 (WAXD) 像



- 高分子結晶からのX線散乱について
 - SAXS像からはラメラ積層構造についての情報が得られる
 - WAXD像からは結晶についての情報が得られる



- 傾いたラメラ積層構造からは4点散乱、傾きのないラメラ積層構造からは2点散乱が生じる。それぞれの散乱像の解析からラメラ間隔、傾き角などがわかる。
- 複雑な分布のラメラ積層構造からの散乱像については数値計算で求める必要がある。

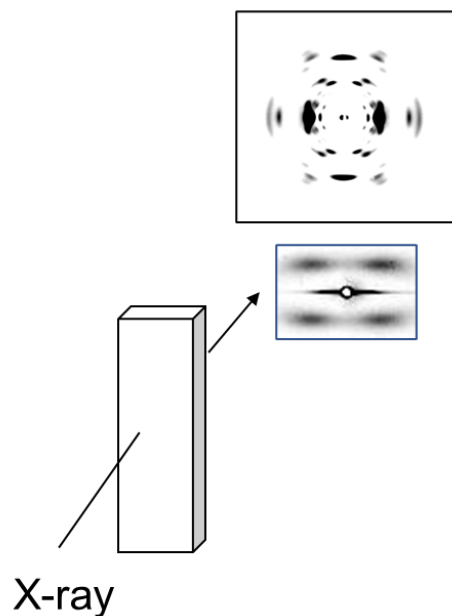


リバーズモンテカルロ(RMC)法

実空間での電子密度をラメラの位置等の構造パラメータから決め、その構造からの散乱強度を計算し、実測散乱強度と比較する。構造パラメータをランダムに変化させ、実測との一致度がよくなっていれば、その構造変化を採用し、一致度が悪ければその変化を採用しない。これを繰返すことにより、実測散乱像をよく再現する構造を得る。

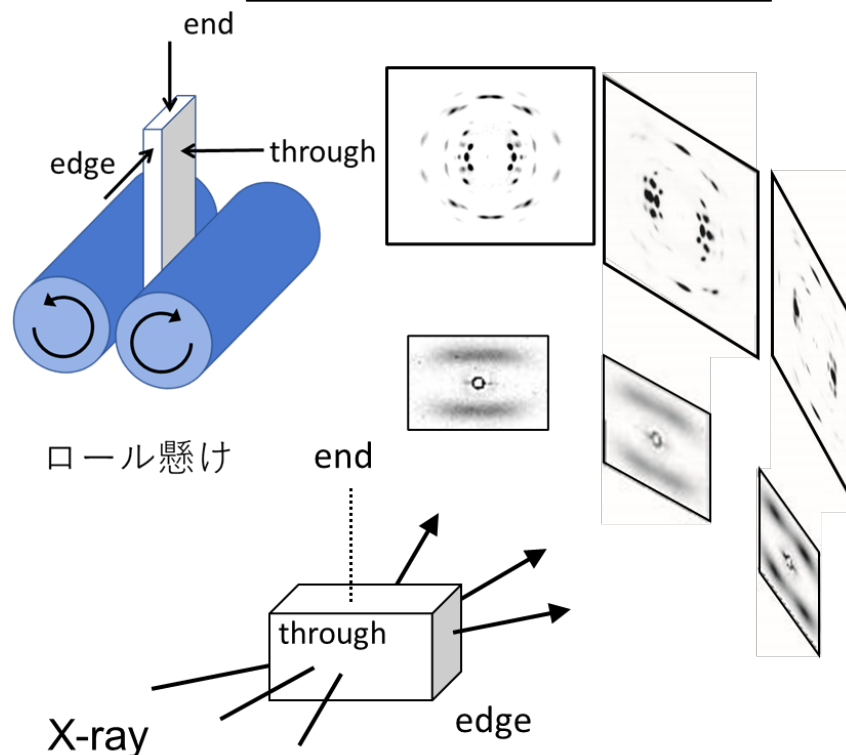
RMC法の中でもメトロポリス法を採用する。温度パラメータを導入し、一致度が悪くなる構造変化も、一定の割合で採用することによりローカルミニマムを避ける。

一軸配向試料



3次元配向試料

6

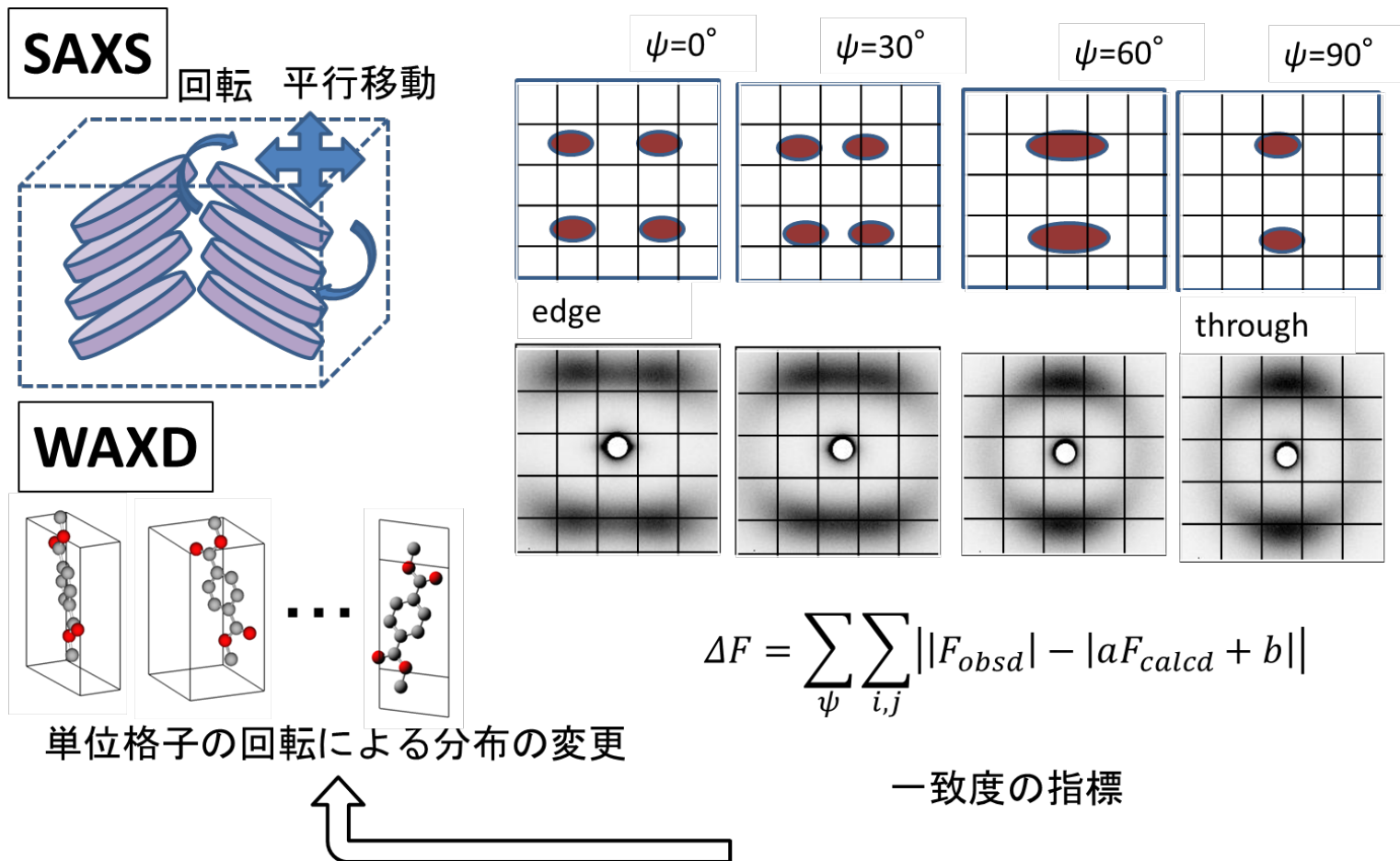


全ての散乱像を矛盾なく再現する3次元構造の構築

二重配向試料や3次元配向試料はX線の入射方向により異なった散乱像が得られる。全ての散乱像を同時に再現する3次元構造を構築するようにモンテカルロシミュレーションを実行することで、高分子試料の全方位的構造を推定する。

3次元モンテカルロ法

7



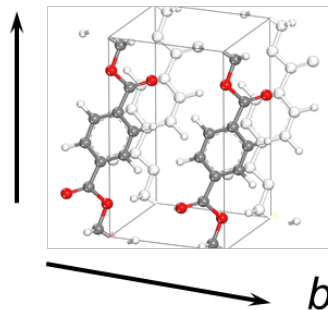
SAXS像の場合はラメラに相当する円板の空間分布を、またWAXD像の場合は微結晶の方位の分布をランダムに動かしてMCシミュレーションを行う。
X線の入射方向を $0^\circ \sim 90^\circ$ まで 10° ずつ回転させて測定した全散乱像についての一致度の和が最小になるように。3次元構造を変化させていった。

実格子空間

電子密度

$\rho(r)$

c



Poly(ethylene terephthalate) (PET)

$P-1$

$a = 4.56\text{\AA}$, $b = 5.94\text{\AA}$,

$c = 10.75\text{\AA}$, $\alpha = 98.5^\circ$,

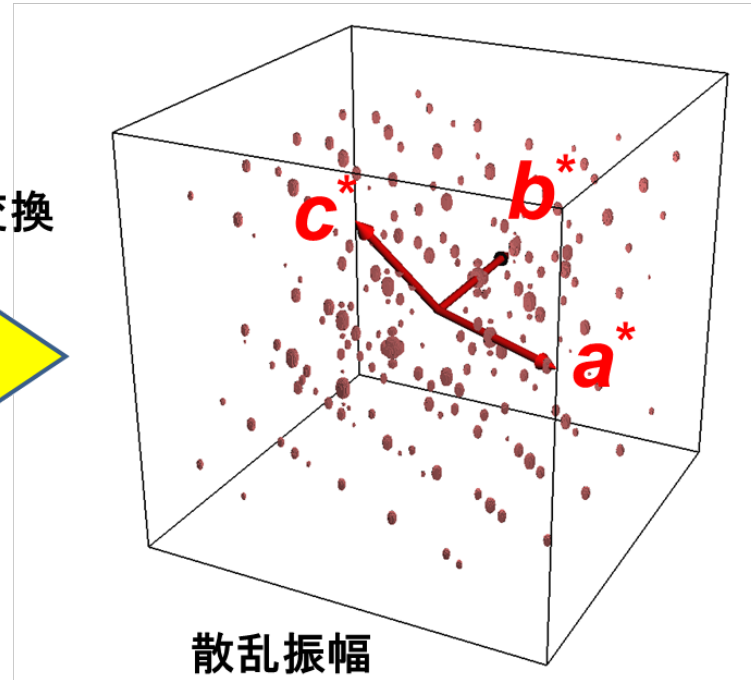
$\beta = 118.0^\circ$, $\gamma = 112.0^\circ$

R.de.Daubeny et al., *Proc. Roy.*

Soc., A226, 531 (1954).

逆格子空間

フーリエ変換



散乱振幅

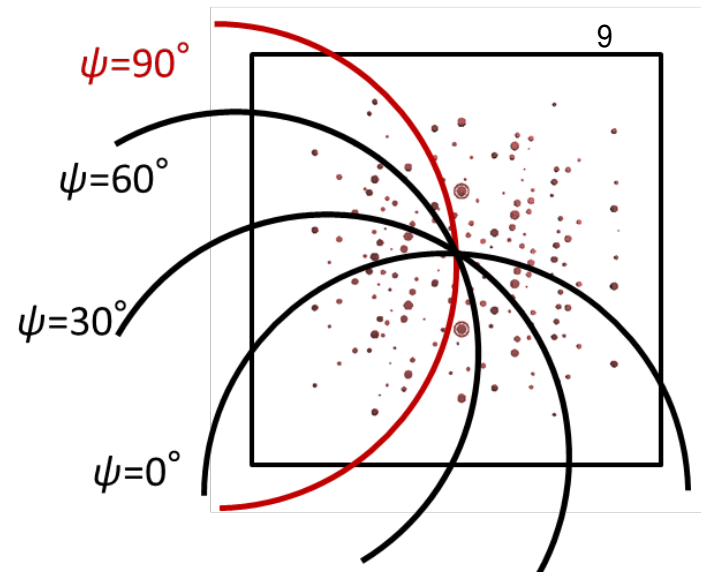
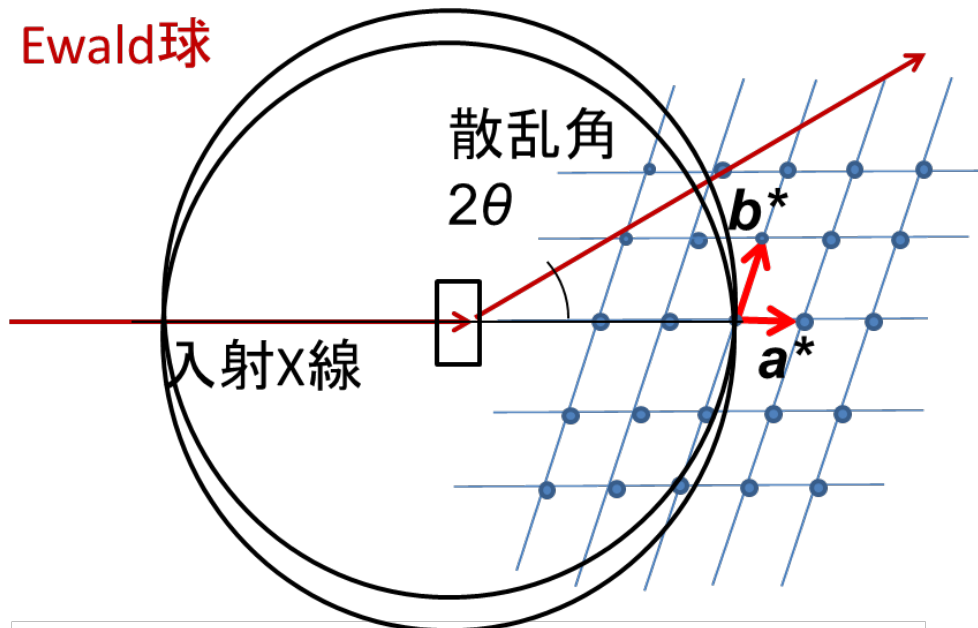
$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

散乱強度

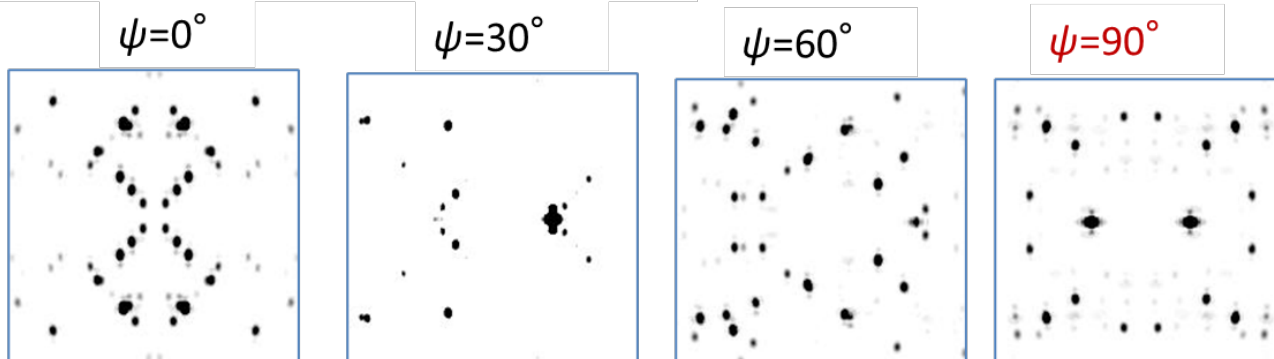
$$I(\mathbf{q}) = F^* F$$

原子座標は文献値を用い、結晶構造のフーリエ変換により散乱強度分布を計算する。
温度因子、微結晶サイズによる効果を考慮する。

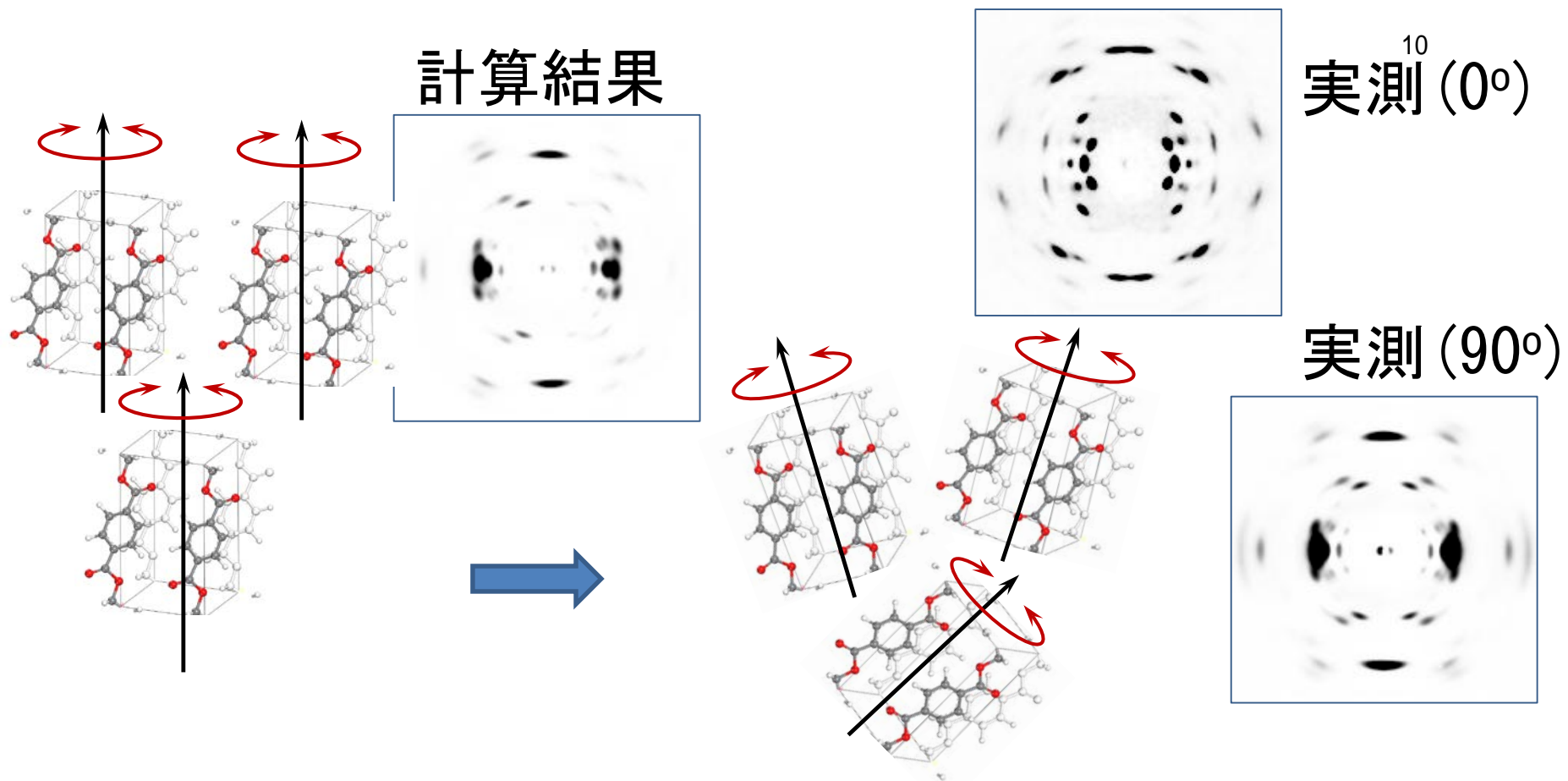
Ewald球



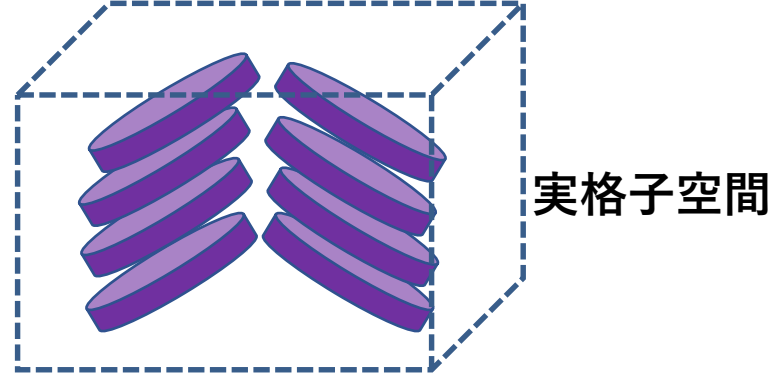
Ewald球と逆格子点との交点で反射が起こる



微結晶の向き、X線の入射方向により、Ewald球の位置が決まる。
逆格子点の中でEwald球に接触する全ての点を見出し、それらの散乱強度の分布から特定の方位の微結晶からの散乱パターンが求まる。
下図に、微結晶の様々の回転角(ψ)における散乱パターン計算結果を示す。



- (1) すべての結晶（400個）が一軸配向しているとして（初期構造）WAXD2次元パターンを計算。
- (2) 各方向の実測データを再現するように、すべての結晶格子の方位を逐次的に変化させる。



一定の散乱ベクトル \boldsymbol{q} に対して

様々の方位をとる円盤の逆格子3次元パターンが
エバルト球で切り取られる2次元パターンを計算
構造因子 $f_j(\boldsymbol{q})$

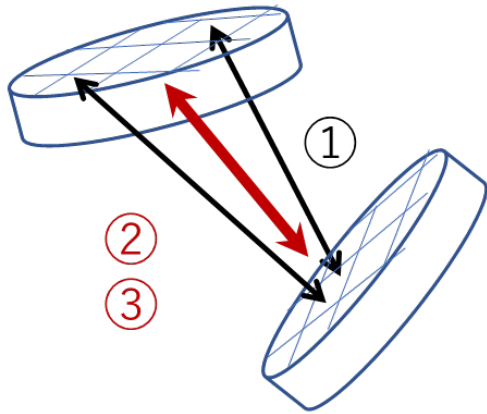
各円盤の重心位置 \boldsymbol{r}_j を用いて

$$\text{構造因子総和} \quad F(\boldsymbol{q}) = \sum_j f_j(\boldsymbol{q}) \exp(-i \boldsymbol{q} \boldsymbol{r}_j)$$

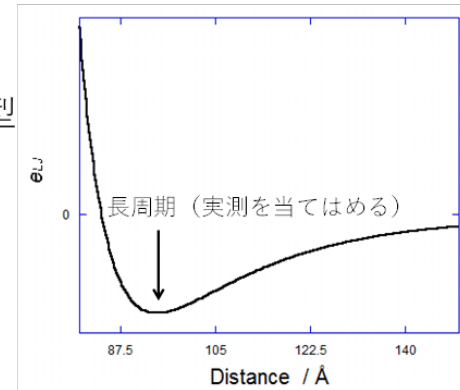
$$\text{散乱強度} \quad I \propto |F(\boldsymbol{q})|^2$$

ラメラ間相互作用エネルギー

12



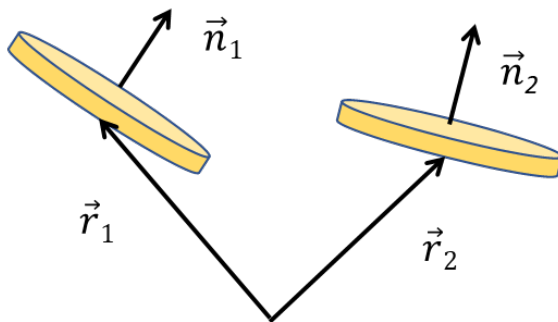
e_{LJ} : レナード・ジョーンズ型
 $e_{LJ}(r) = Ar^{-12} + Br^{-6}$
 $\mathbf{r}_{i,l}$: ラメラ i の l 番目の点の位置ベクトル



① ラメラ i, j 円盤間の各ポイント間のポテンシャルエネルギー E_{LJ}

$$E_{LJ} = k_1 \sum_l \sum_m e_{LJ}(|\mathbf{r}_{i,l} - \mathbf{r}_{j,m}|)$$

$$E_n = k_2 |\vec{n}_2 - \vec{n}_1|^2$$



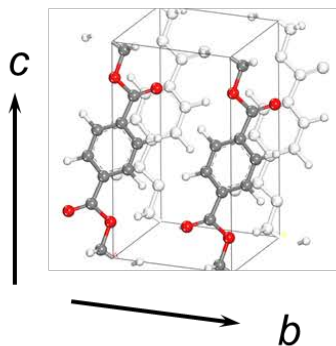
③ ラメラ重心位置間の相互作用エネルギー E_r

$$E_r = k_3 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|^2$$

ラメラ積層構造への収束を速めるために導入

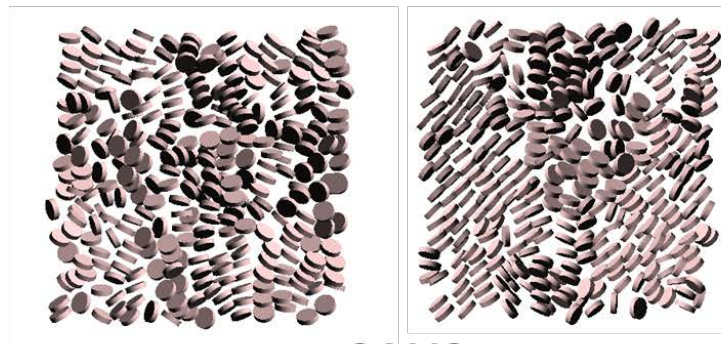
ラメラ円盤の分布に対しポテンシャルエネルギーを導入し、積層ラメラの形成を促進させる。SAXS実測と計算との一致度にポテンシャルエネルギーを加え、修正された一致度が最小になるようにモンテカルロシミュレーションを実行する。

PET



半径 100 Å, 厚さ 50 Å
空間サイズ 2700 Å, 個数 4500

13

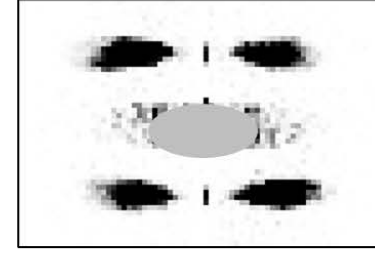
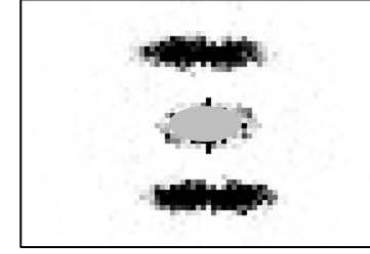
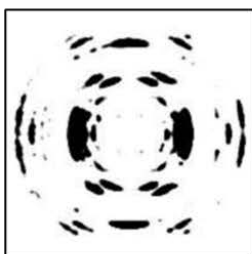
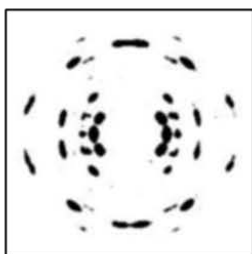
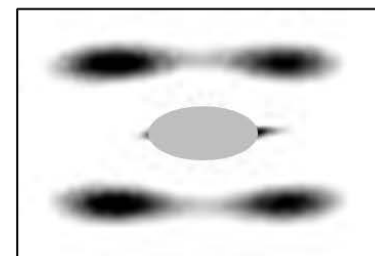
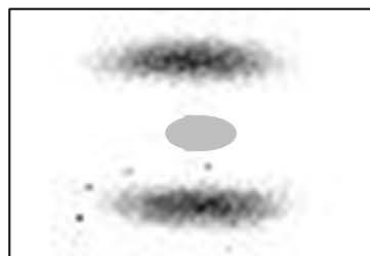
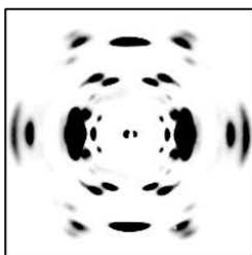
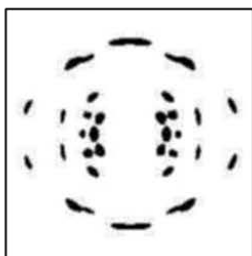


obsd

WAXD

SAXS

calcd



through

edge

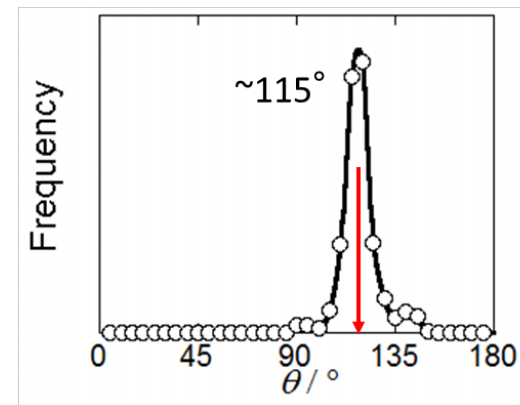
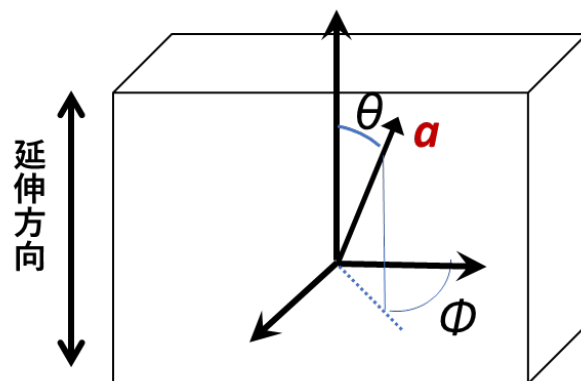
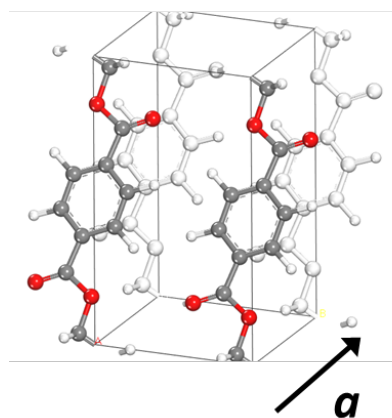
through

edge

二重配向PETからのSAXS像、WAXD像について実行した結果を示す。
through方向はロール面に垂直に入射した像で、edge方向はロール面に平行な方向を示す。
右上の実空間像は、導かれた3次元モデル構造の、throughに垂直な断面とedgeに垂直な断面を示している。

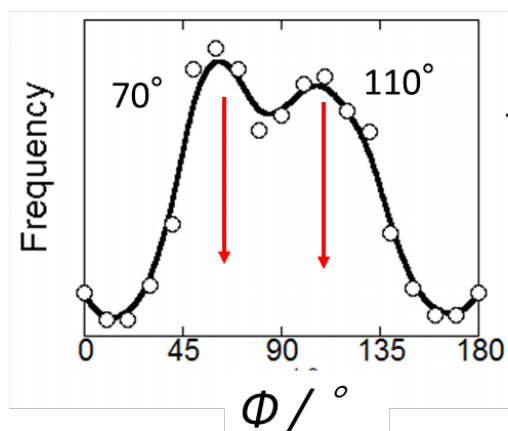
PET

14

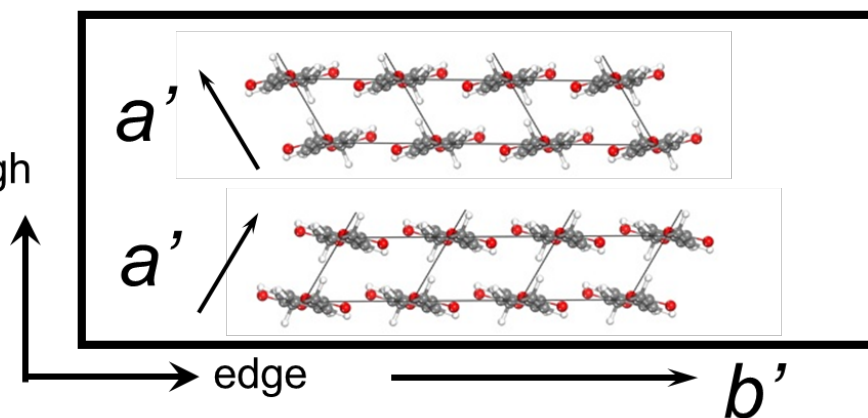


β 角度(118°)に対応
(c 軸がほぼ延伸方向)

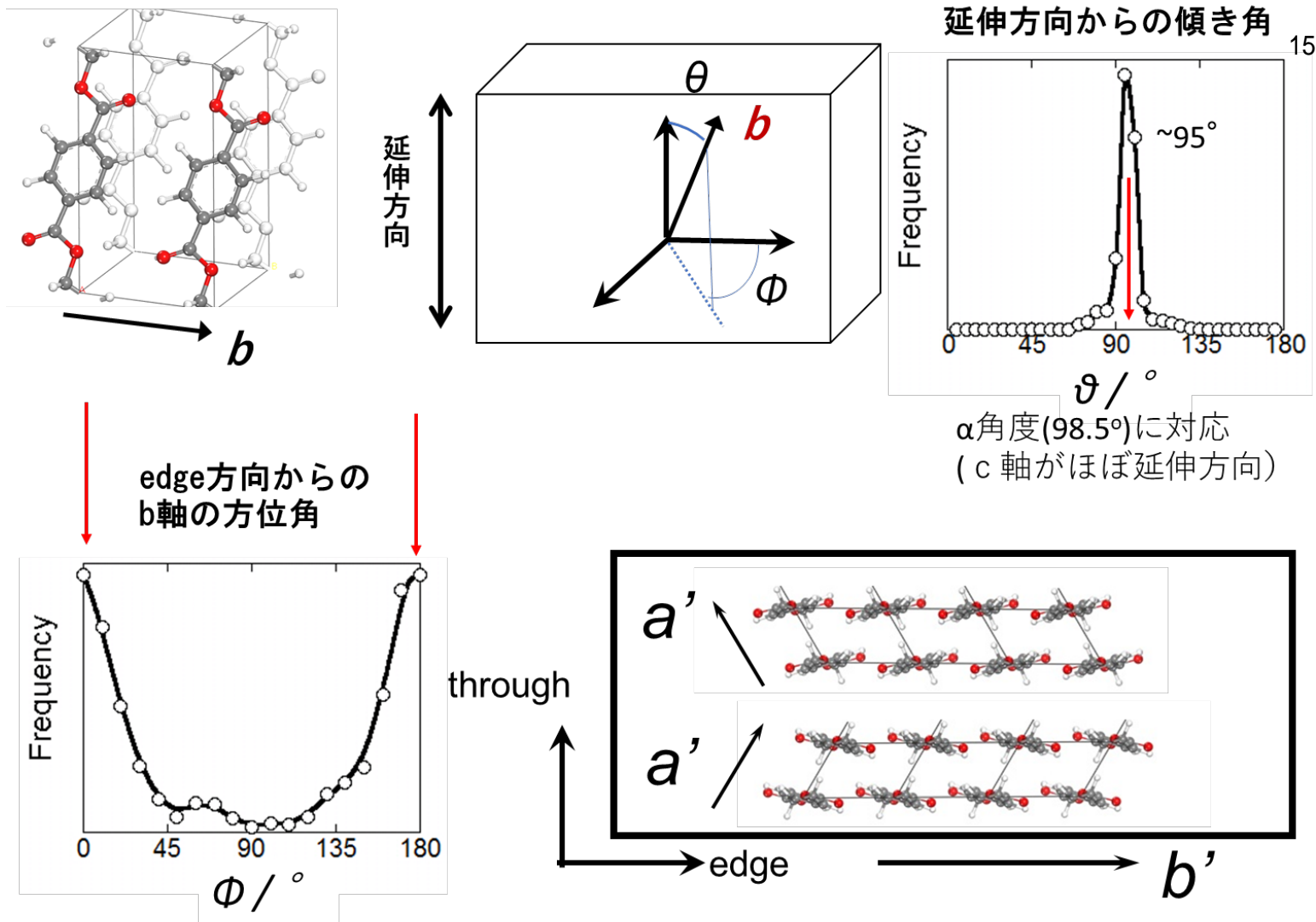
edge方向からの方位角



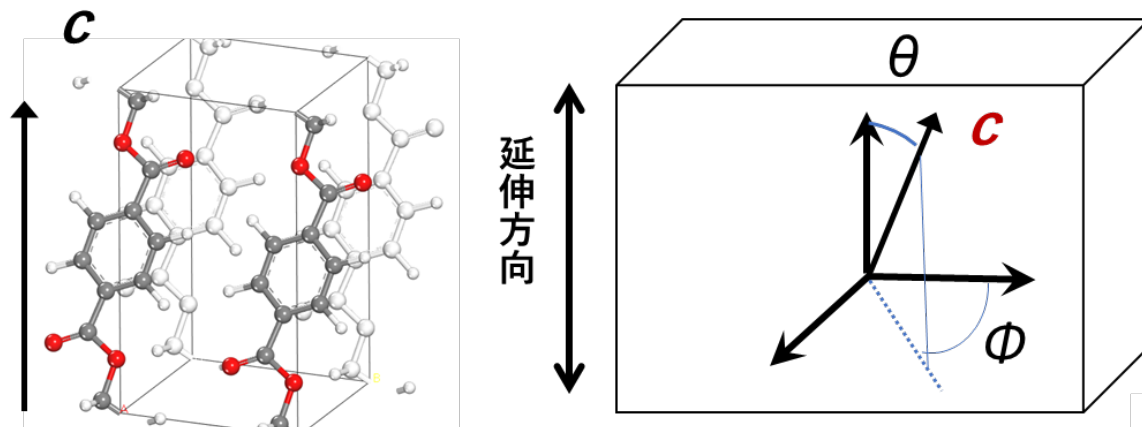
through



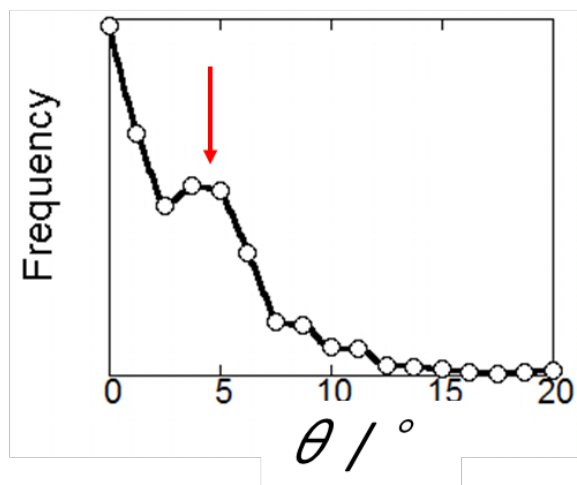
二重配向PETからのWAXD像について得られた結果から、微結晶配向分布を計算したもの。延伸方向を天頂とした極座標で分布を表し、 θ は延伸方向からの傾き、 ϕ はロール面からの方位角である。ここでは **a 軸方向の分布**を示す。 ϕ の分布で 90° について対称な2つのピークが現れており、ロール面に平行に b 軸方向が揃っていることが導かれる。ベンゼン環がロール面に平行になっている。



同様に、ここでは **b 軸方向の分布**を示す。全ページの **a 軸配向分布の結果**とよく合っており、ロール面に平行(edge方向)に **b 軸方向**が揃っていることがわかる。



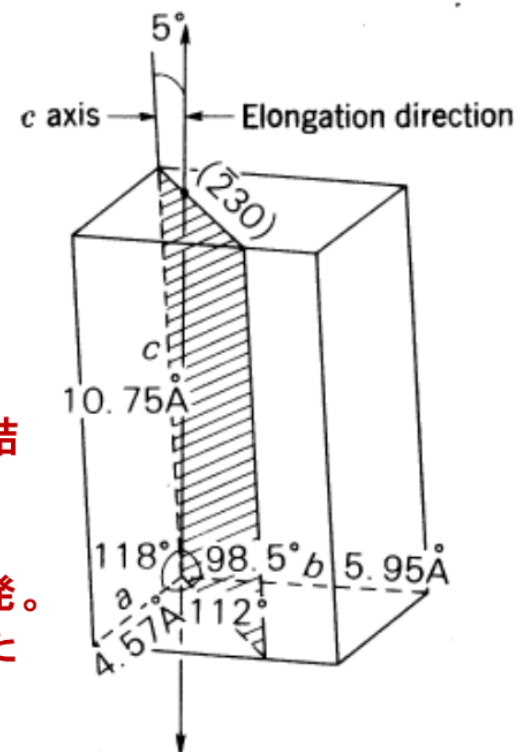
延伸方向からの傾き角



分子鎖軸 (c) 軸は
ほぼ延伸軸方向に平行*。

わずかに傾斜している微結
晶も存在 (tilting 現象)

(* c 軸配向状態から出発。
必ずしも収斂していないた
めか？)

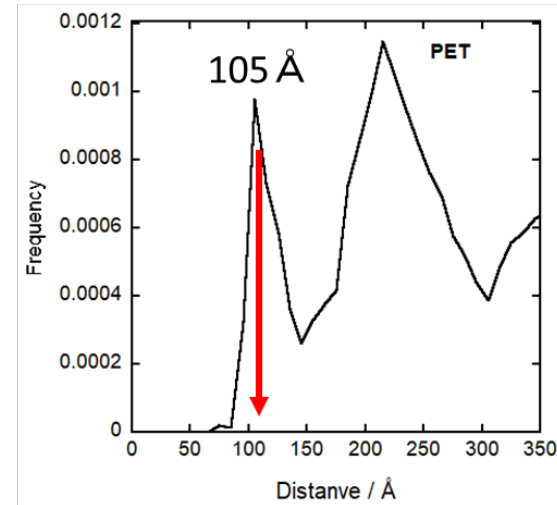
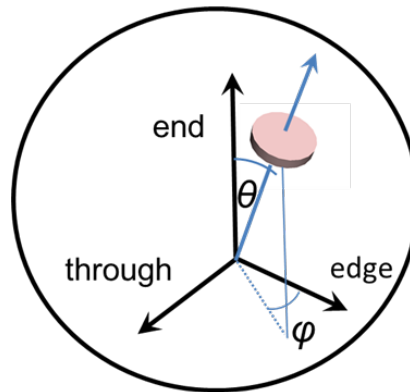
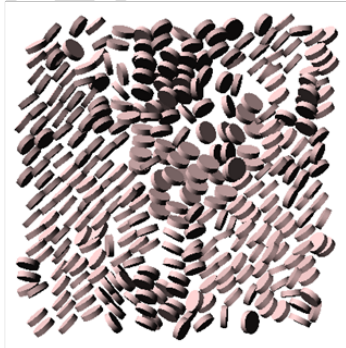


c軸方向の分布を示す。c軸方向が延伸方向から5° 程度傾いたところに分布がある。
これは、tilting現象として知られている現象を再現している。

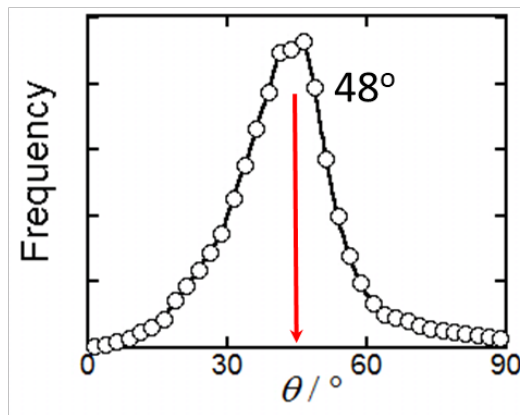
配向分布、長周期 (SAXS)

近傍円盤同士の距離分布

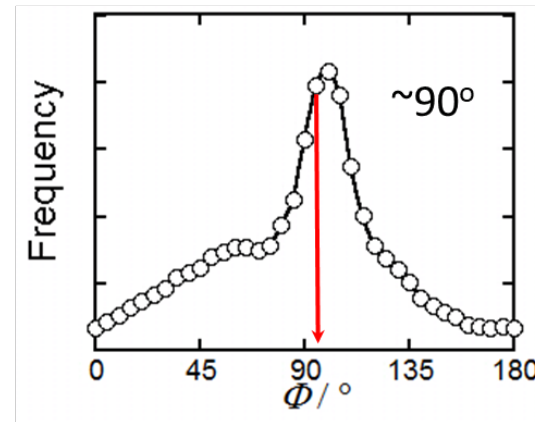
PET



θ 依存性

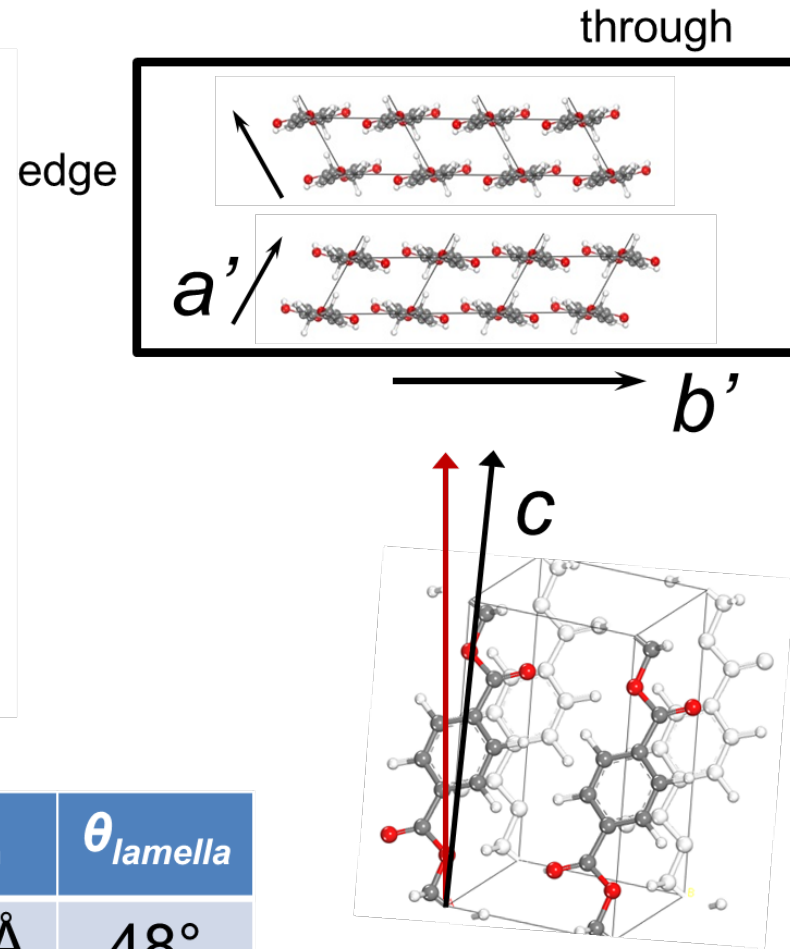
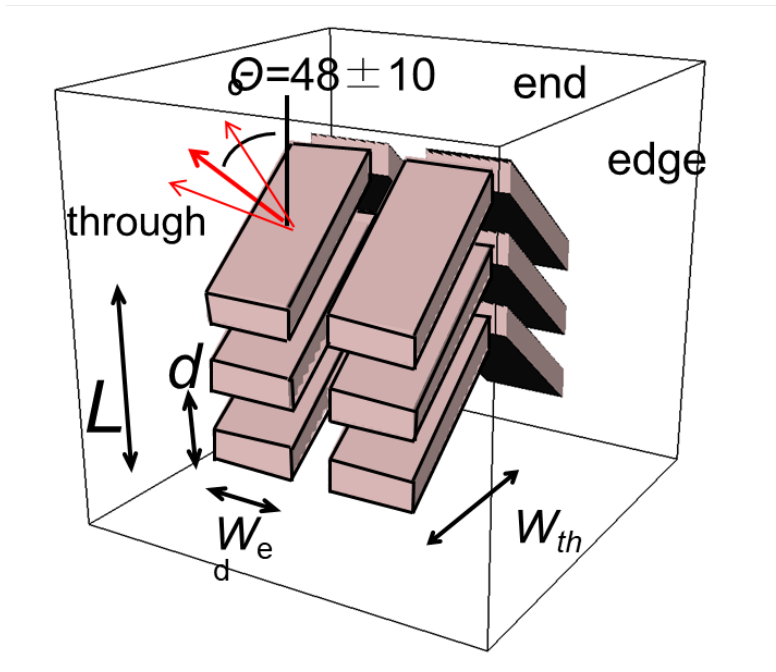


ϕ 依存性



SAXS像から得られるラメラ円盤分布から、積層ラメラ間距離および横方向の近接円盤間距離の分布、ならびに円盤法線の角度分布を示す。

ラメラ積層構造の傾き角が 48° 。その方向は、ロール面に垂直になっている。



相関距離

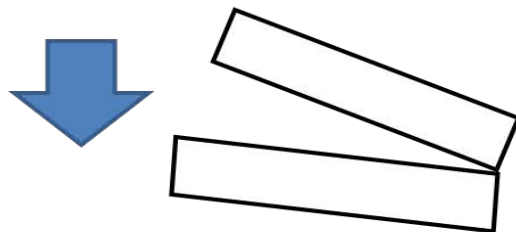
L	d	W_{ed}	W_{th}	$\theta_{lamella}$
400Å	105Å	410Å	630Å	48°

シミュレーション結果から得られた全ての情報をまとめた構造の概略図を示す。
ラメラ積層構造の大きさ L 、 W_{ed} 、 W_{th} は、ラメラ法線方向の相関を計算し、その相関距離を各方向(through, edge)ごとに求めた。

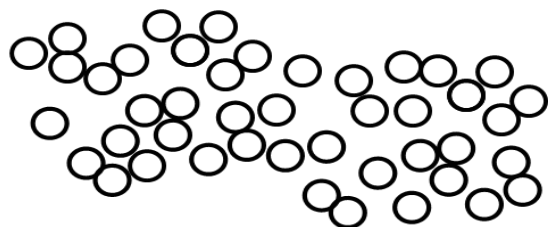
2次元モンテカルロ法 (SAXS)

円板微小粒の集合体としての
ラメラモデル

長方形ラメラ積層モデル

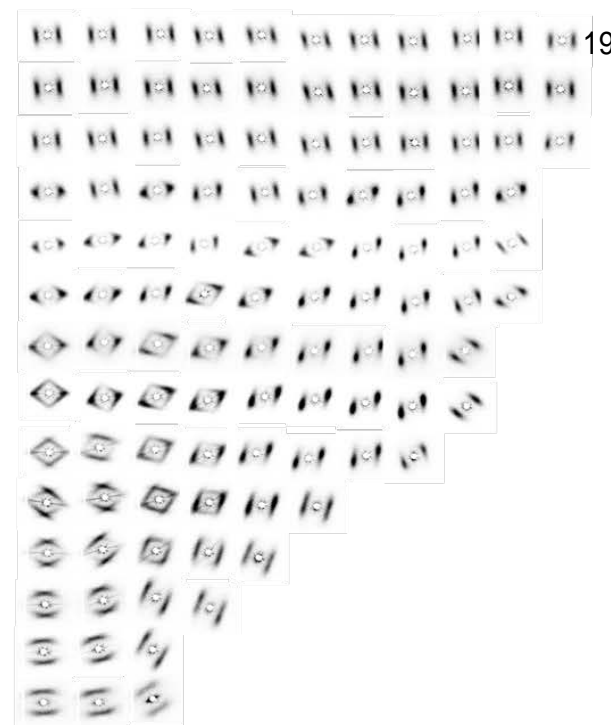


円板微小粒の集合体モデル



円板間にレナードジョーンズポテンシャルを導入

$$\Delta F' = (1 - w)\Delta F^{Xray} + w \sum f(r)^{energy}$$

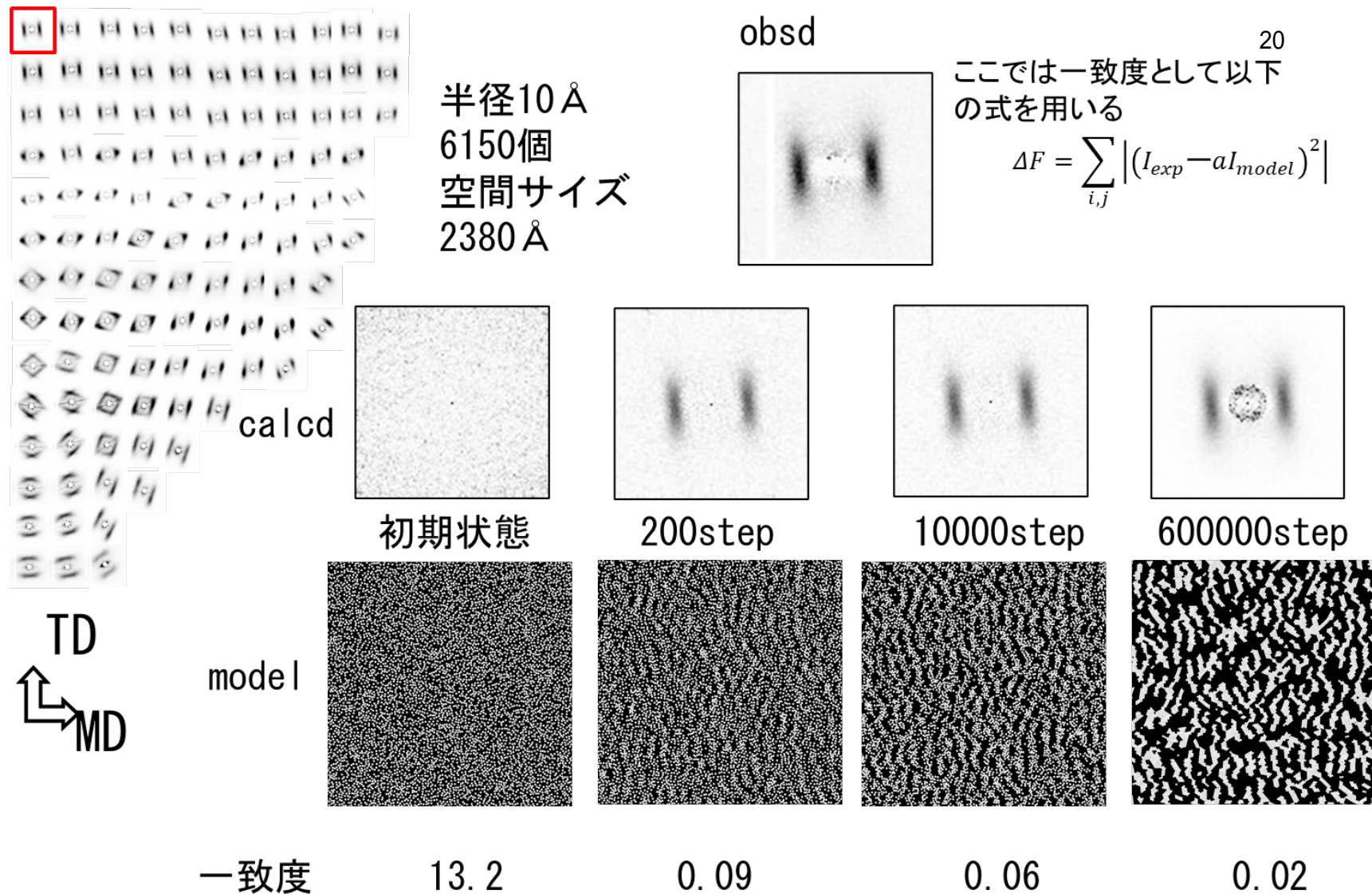


LLDPE逐次2軸延伸試料の
ネッキング部分の小角X線散
乱強度。BL03-XU (SPring-8)
において測定

ここまで、SAXS像を再現するシミュレーションでは円盤を用いていた。その場合、ラメラの厚み、大きさは固定されたものとなる。

ここからはシミュレーションのモデルの要素を**2次元の小円**とし、小円の凝集によりラメラを形成するようにし、ラメラのサイズが変化できるようにした。

実験データとして、**低密度線形ポリエチレン (LLDPE) の逐次2軸延伸試料**のネッキング部分周辺をマイクロビームにより場所ごとに測定したものをを用いる。

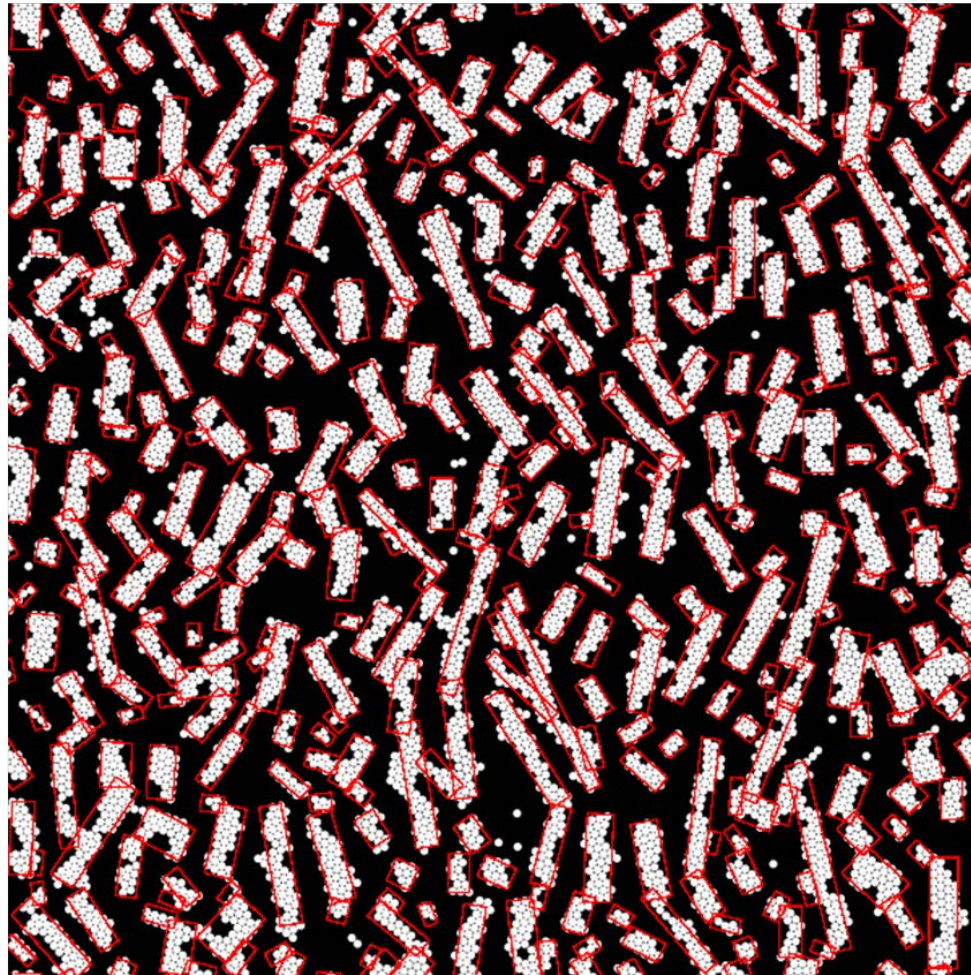


一つの測定SAXSデータに対してRMCシミュレーションを実行した結果を示す。ランダムに分布した小円の集合状態からラメラ積層構造が形成される過程を示している。

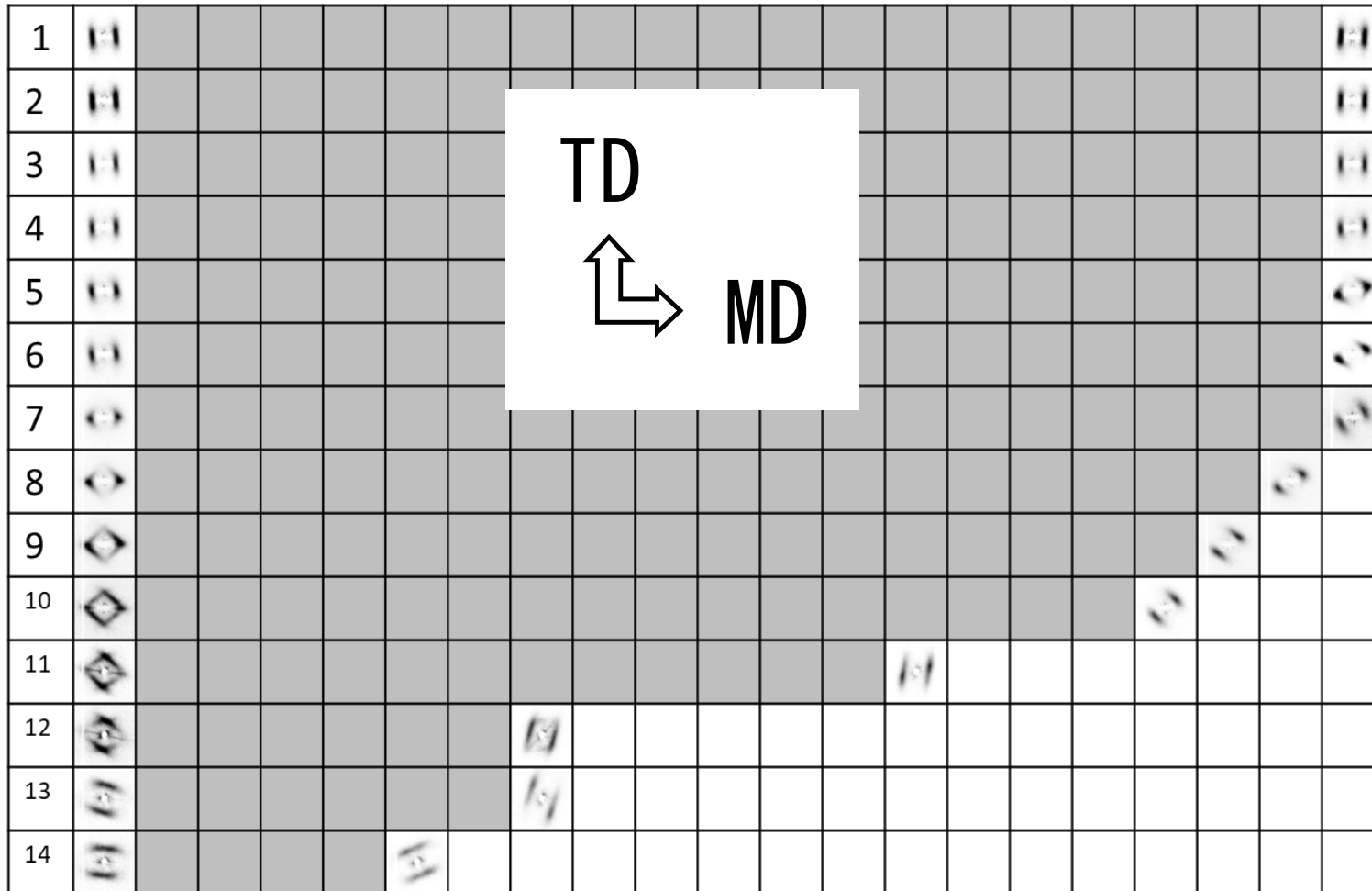
モデル構造からの特徴抽出

長方形の位置、向き、幅、厚さを変化させ、長方形内部の円の個数が一定の条件のもとで最大になるようにする。

21



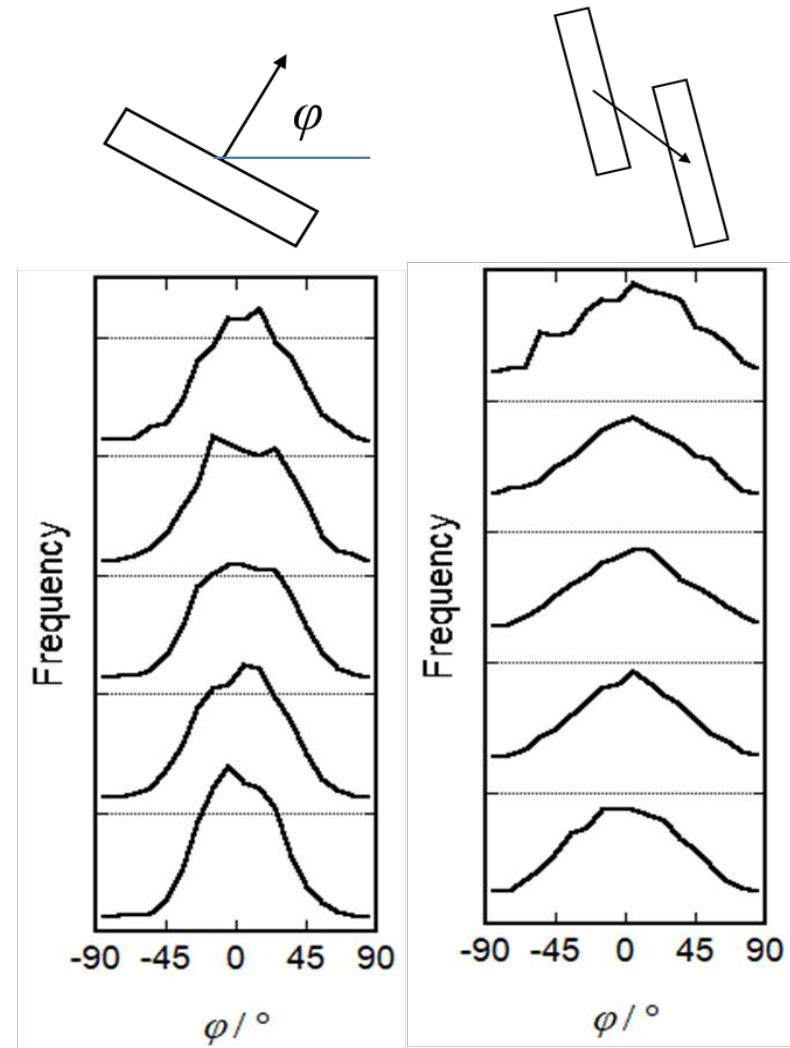
RMCシミュレーション結果から得られた小円の空間分布から、ラメラに対応する長方形を抽出することができる。




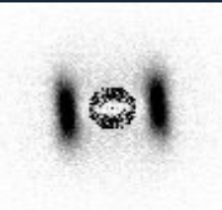
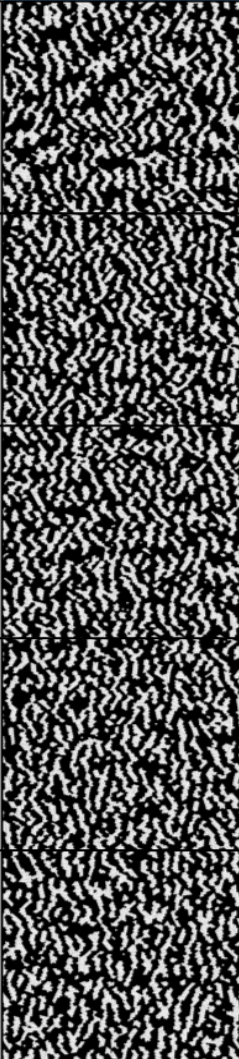

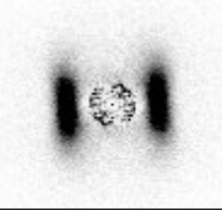

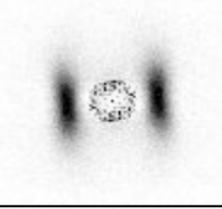

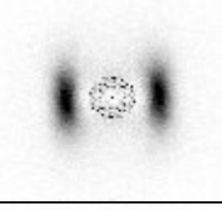

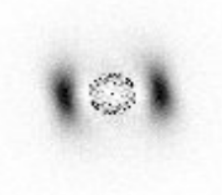
二軸延伸試料の各位置での実測散乱像を示す。

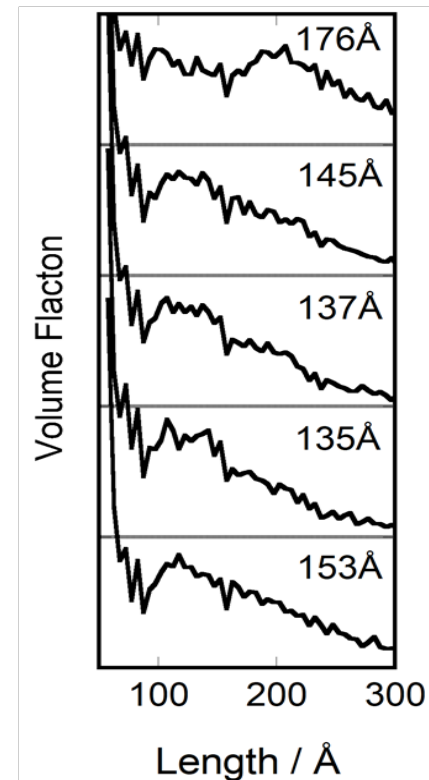
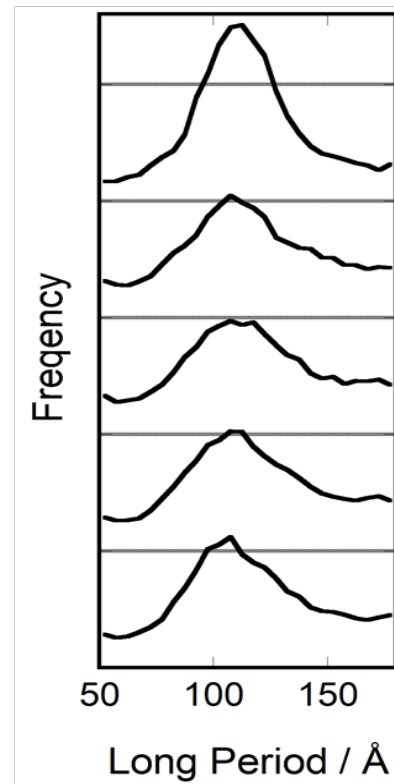
図の格子の間隔は縦方向は $150\text{ }\mu\text{m}$ 、横方向は $100\text{ }\mu\text{m}$ である。

番号	SAXS(実験)	SAXS (シミュレーション)	モデル
1			
2			
3			
4			
5			



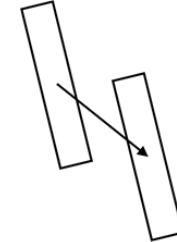
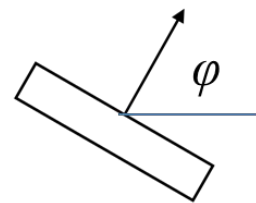
試料の中心線に沿った位置1～5について実測および計算SAXS像、モデル構造を示す。右図に、小円集合から抽出したラメラ長方形の集合体について求めたラメラ法線軸の分布、近接ラメラの重心間を結ぶベクトルの分布を示す。 ϕ はMD方向からの傾きを示す。

番号	SAXS (実験)	SAXS (シミュレーション)	モデル
1			
2			
3			
4			
5			

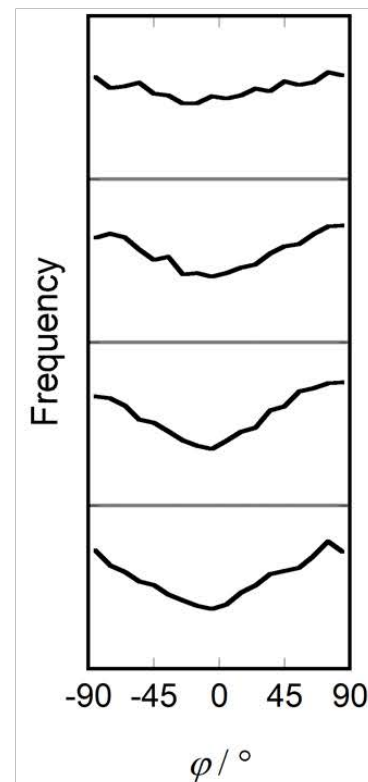
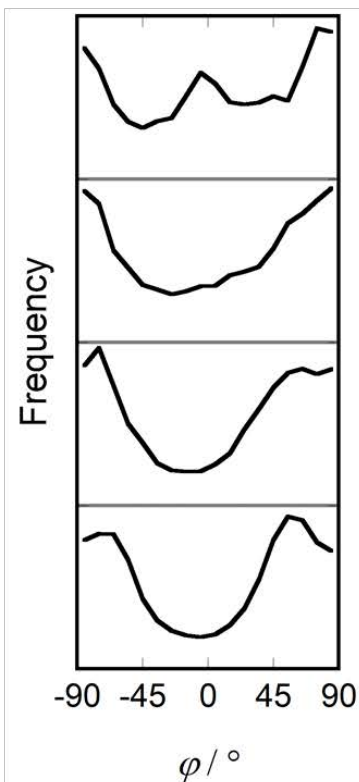


試料の中心線に沿った位置1～5についての結果を示す。
 右図は、小円集合体から抽出した長方形の集団について求めたラメラ
 間隔（**長周期**）と**ラメラ長さ**の分布（頻度）を示す。

番号	SAXS (実験)	SAXS (シミュレーション)	モデル
11			
12			
13			
14			

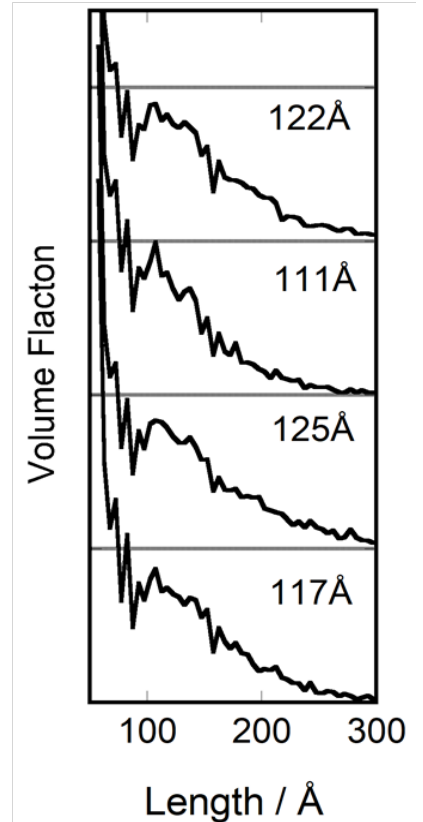
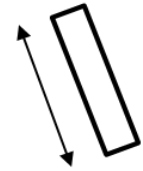
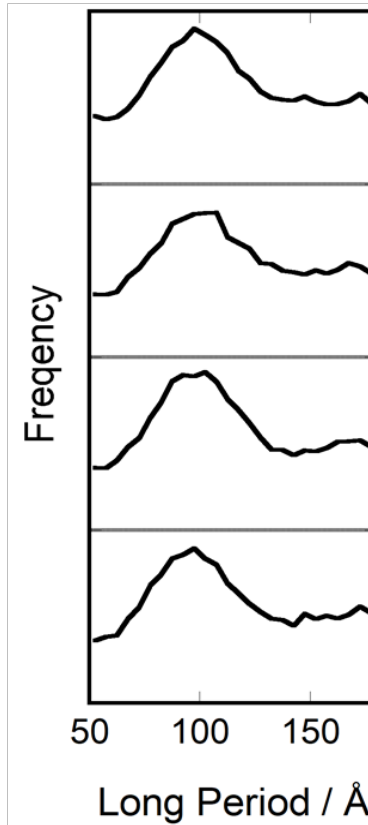
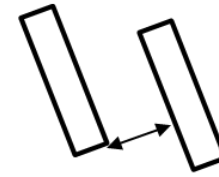


25

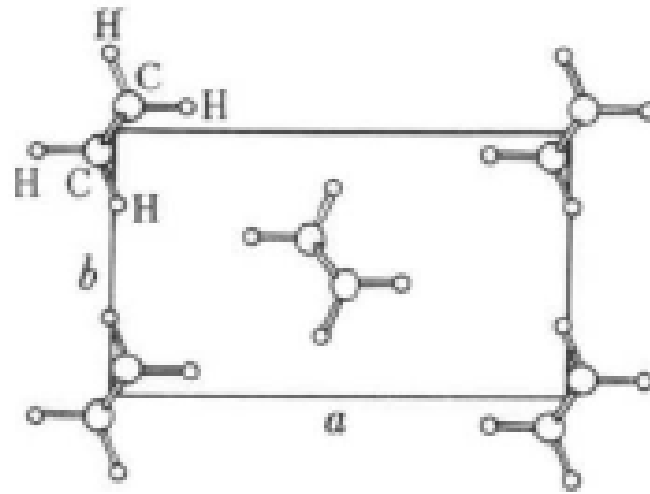


試料の中心線に沿った位置11～14について実測および計算SAXS像、モデル構造を示す。右図に、小円集合から抽出したラメラ長方形の集合体について求めたラメラ法線軸の分布、近接ラメラの重心間を結ぶベクトルの分布を示す。 ϕ はMD方向からの傾きを示す。

番号	SAXS(実験)	SAXS (シミュレーション)	モデル
11			
12			
13			
14			

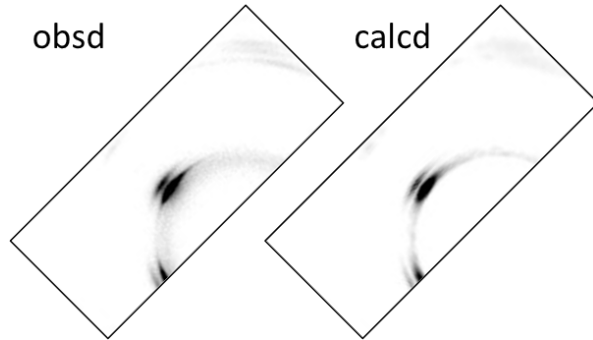


試料の中心線に沿った位置11～4についての結果を示す。
 右図は、小円集合体から抽出した長方形の集団について求めたラメラ
 間隔（**長周期**）と**ラメラ長さ**の分布（頻度）を示す。



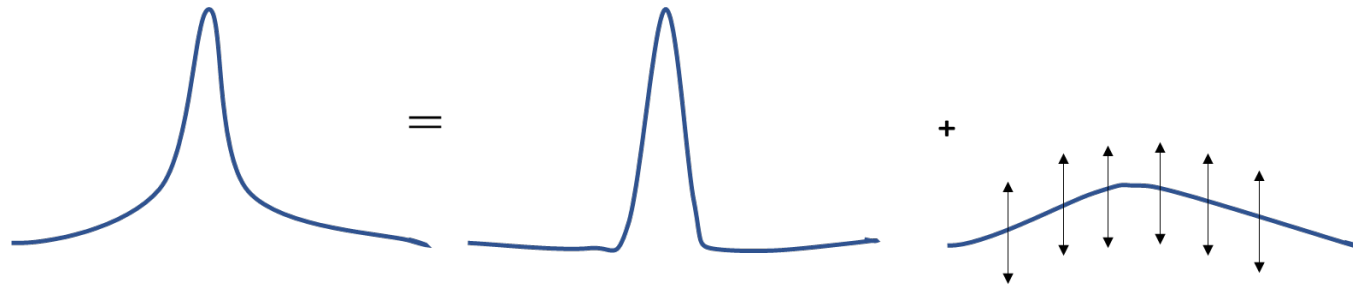
ポリエチレン

- (1) すべての結晶（400個）が一軸配向しているとして（初期構造）WAXD2次元パターンを計算→初期状態をランダムに変更
- (2) 各方向の実測データを再現するように、すべての結晶格子の方位を変化させる



散漫な散乱に引っ張られて不自然な配向の結晶が現れるのでアモルファスからの散乱を追加

具体的なアモルファスの散乱を計算するのではなく、結晶以外の散乱をすべて含む散漫な散乱を求める

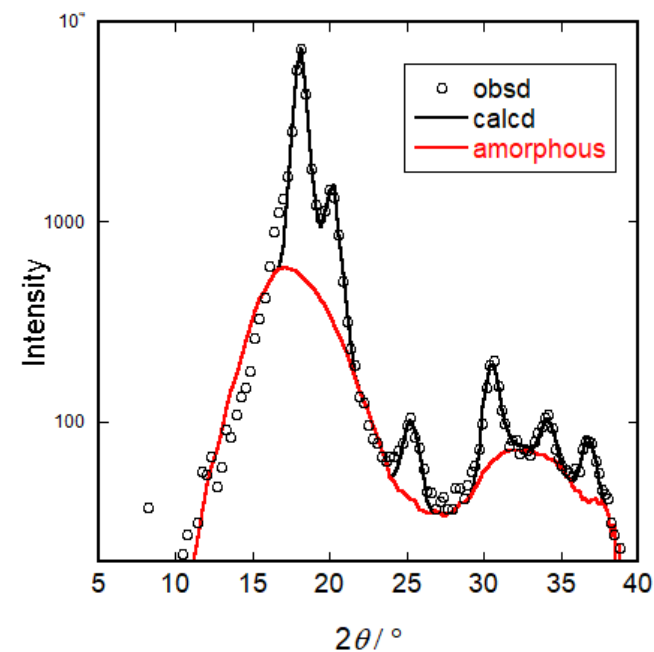
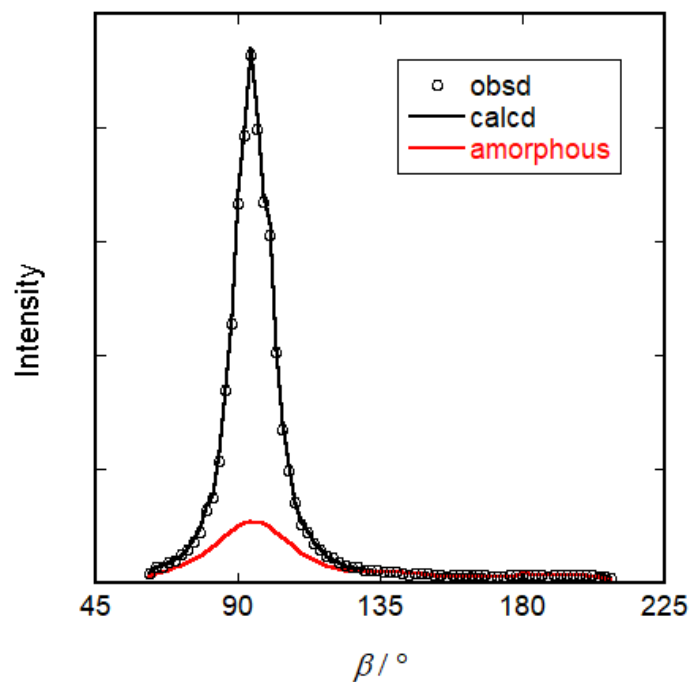
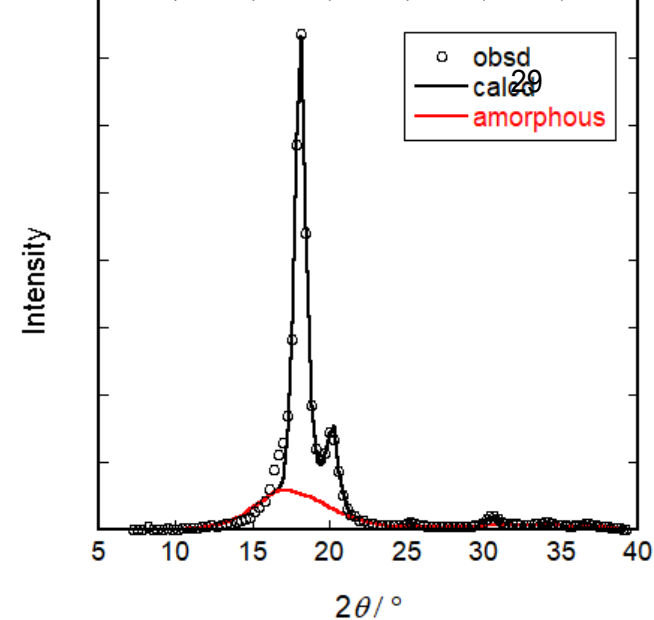
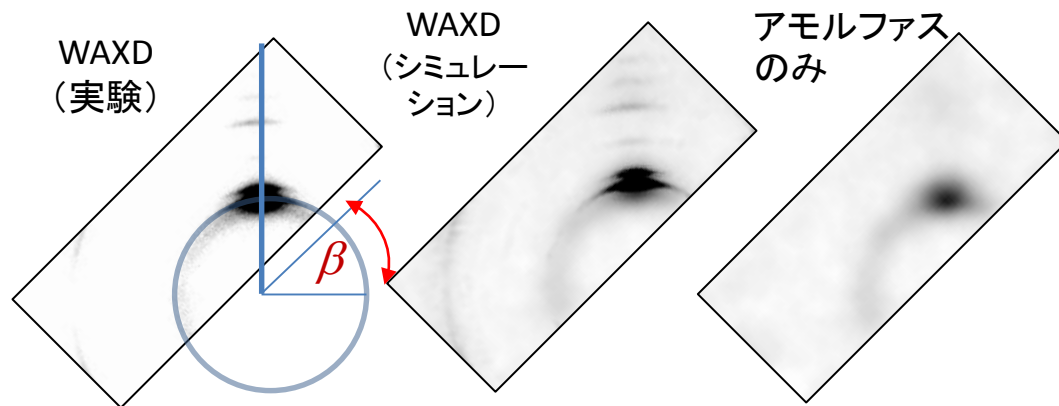


結晶の配向分布を
変化させる

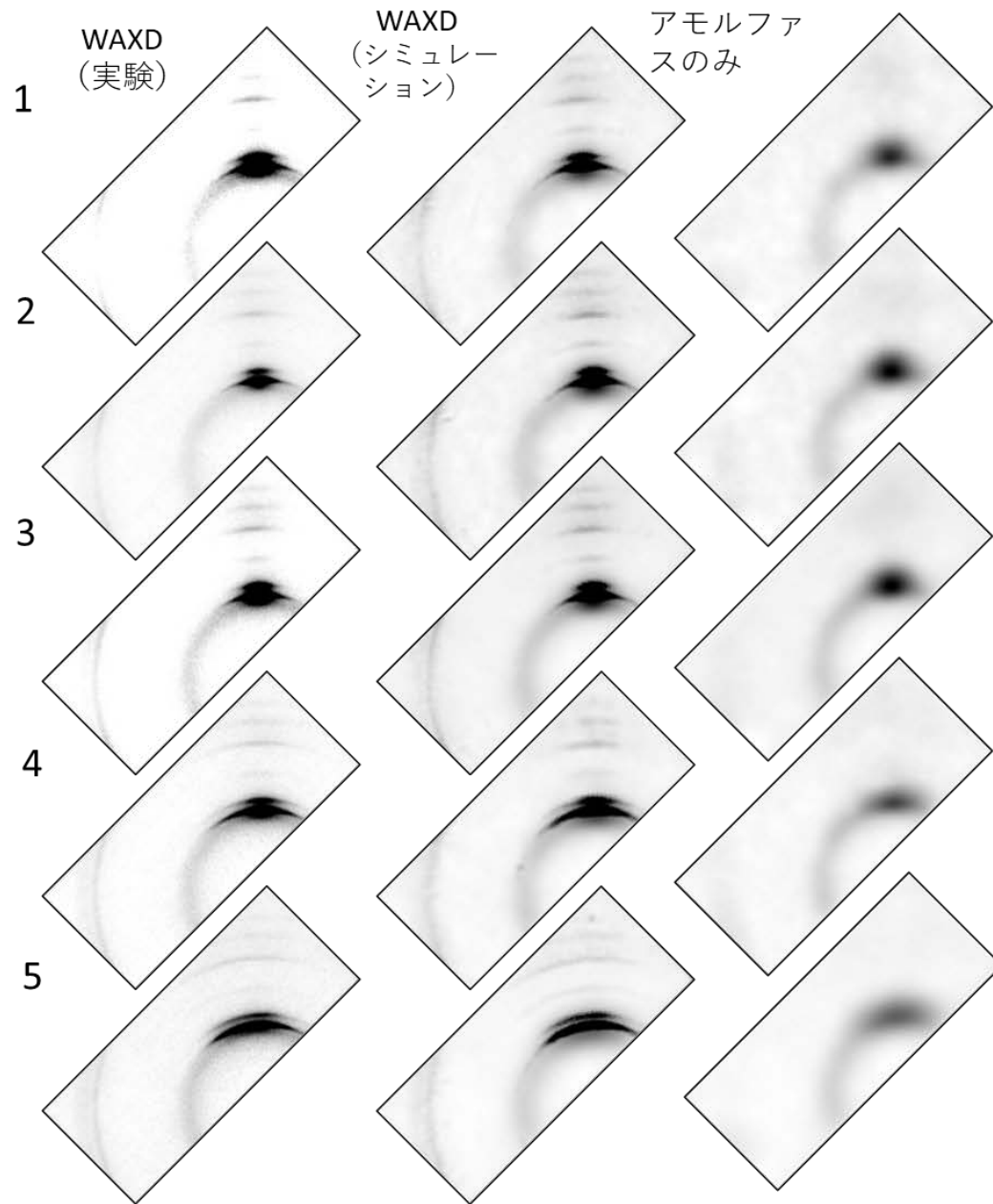
各場所で自由に変化させるが、曲率に制限を加え、なだらかになるようにする

曲率に比例する項を導入

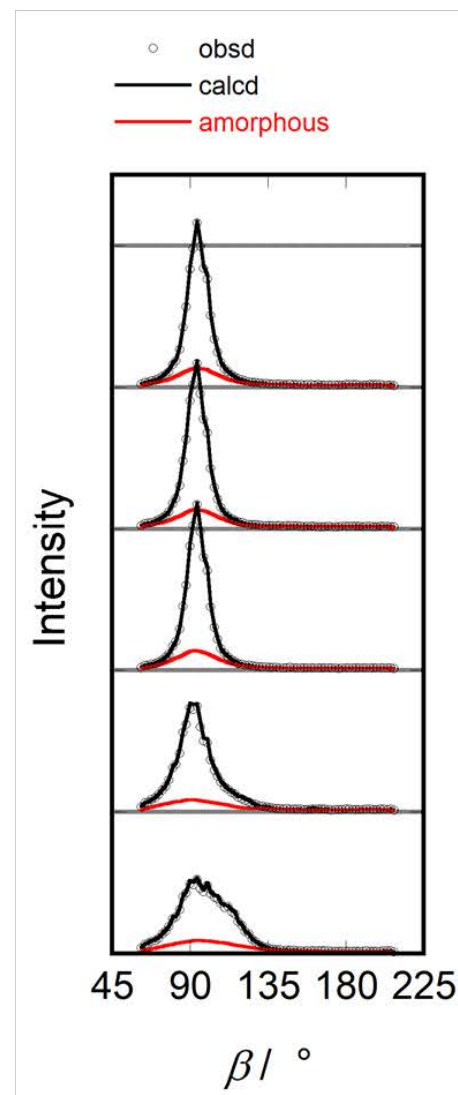
$$\Delta F' = (1 - w)\Delta F X^{ray} + w \sum f(q)^{\text{energy}}$$



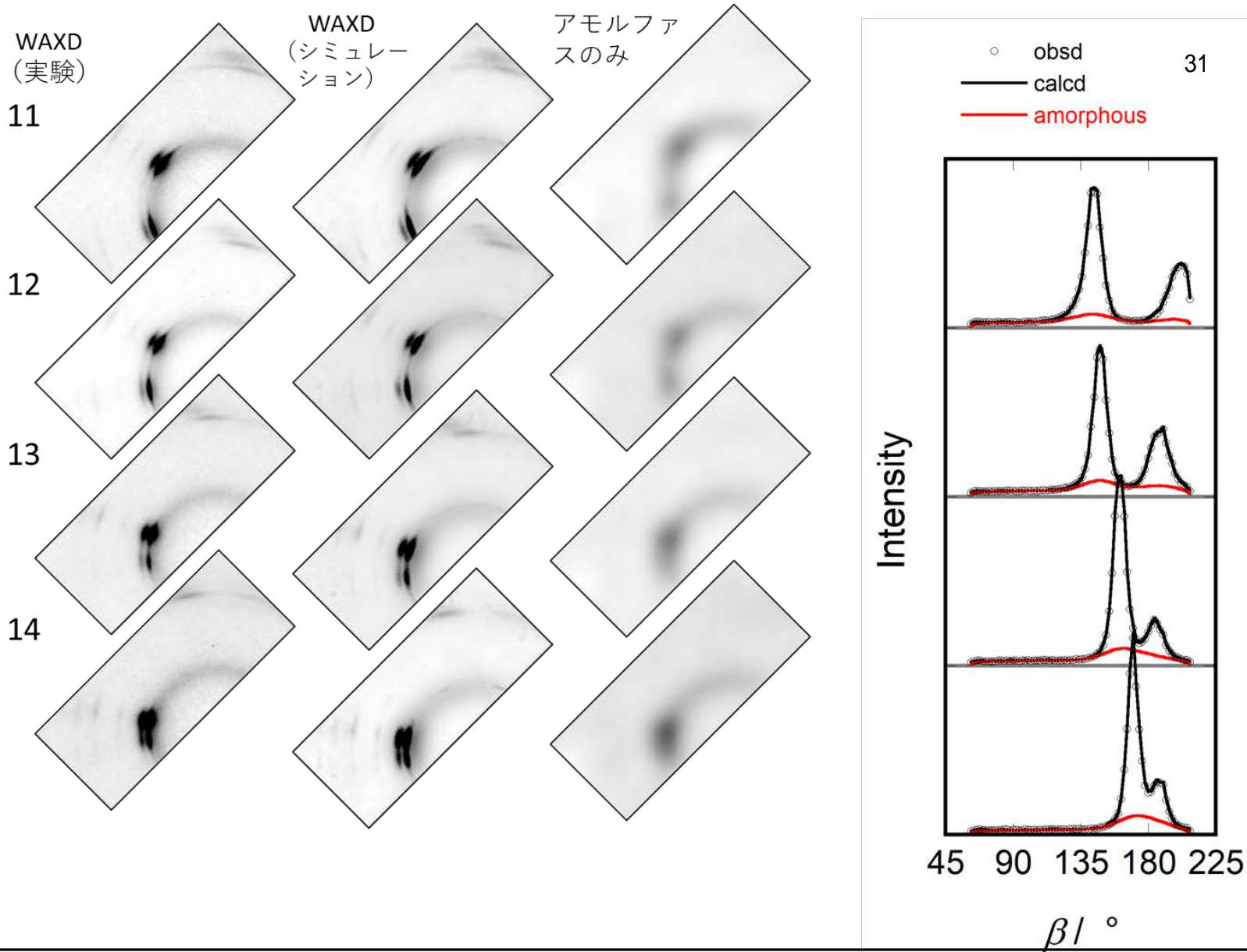
実測WAXD像、計算WAXD像、アモルファス散乱パターン。
散乱強度の方位角 β 依存性(左下)、 2θ 依存性(右上、右下:対数プロット)。



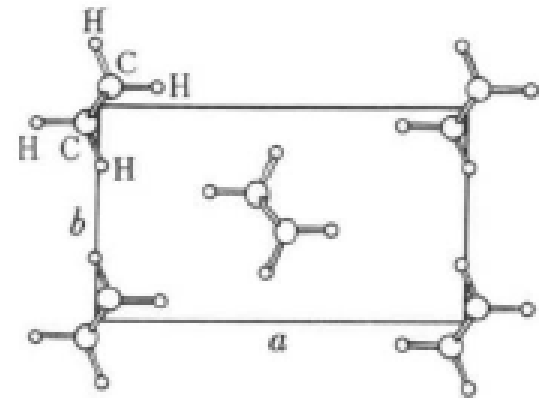
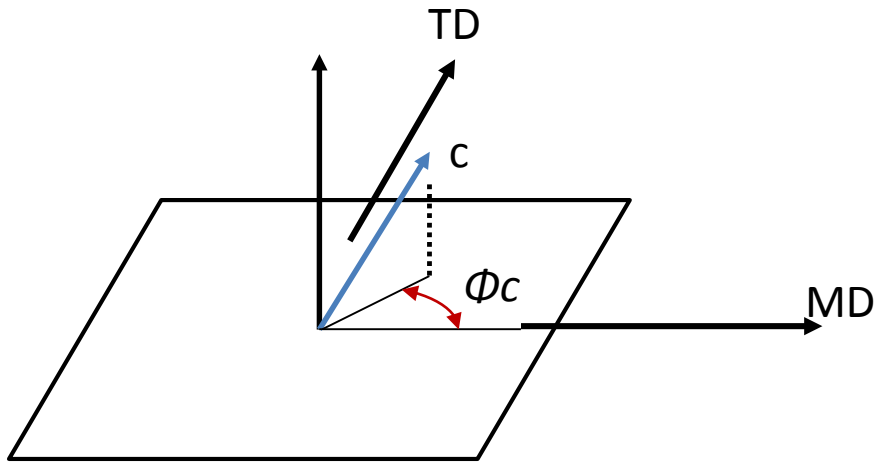
中心線沿いの結果と強度の方位角依存性



試料の中心線に沿った位置1～5について、WAXD実測および計算パターン、抽出したアモルファス成分。右図に散乱強度の方位角依存性を示す。



試料の中心線に沿った位置11～14について、WAXD実測および計算パターン、抽出したアモルファス成分。右図に散乱強度の方位角 β 依存性を示す。

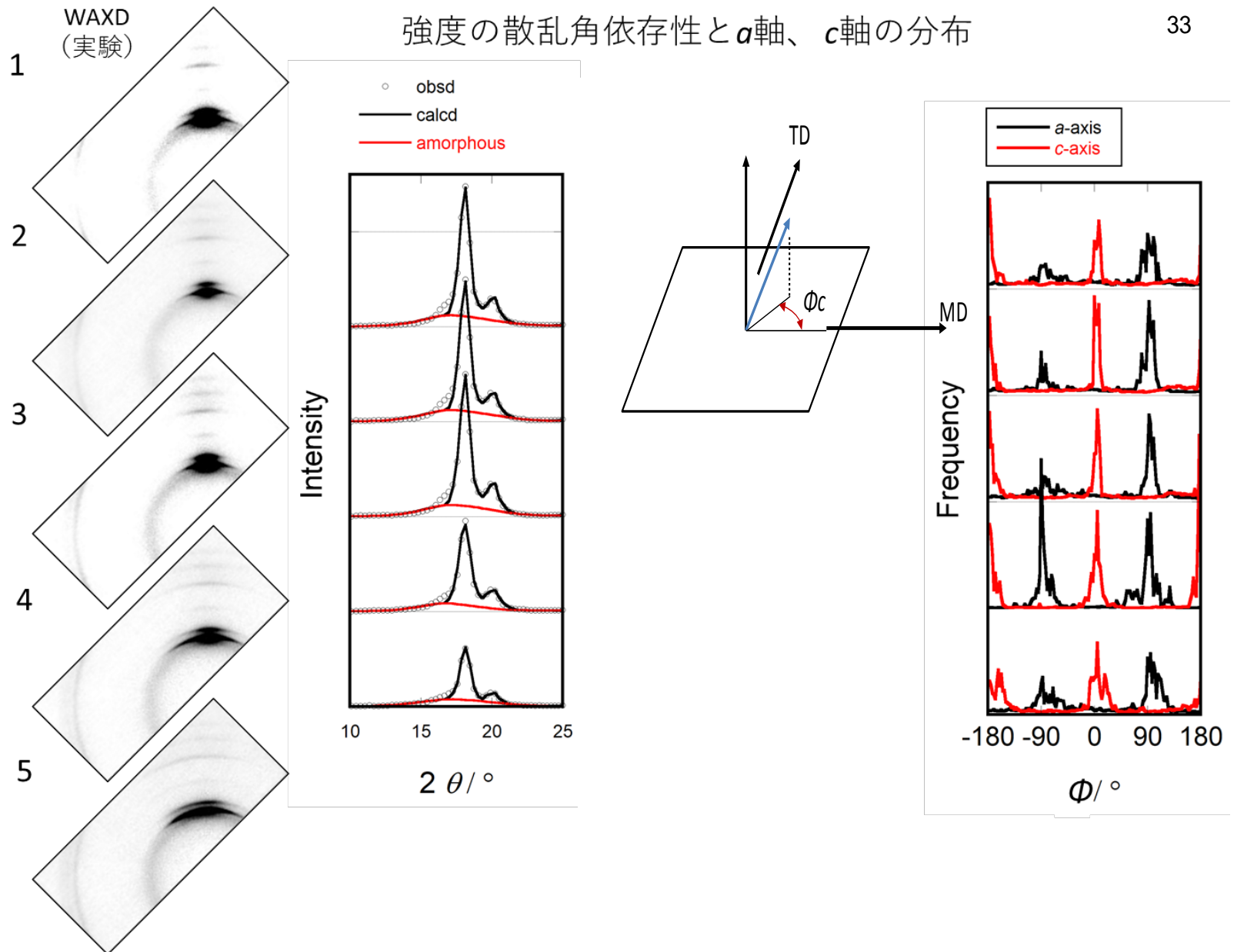


ポリエチレンの結晶構造

RMCシミュレーションから得られた微結晶の配向分布。

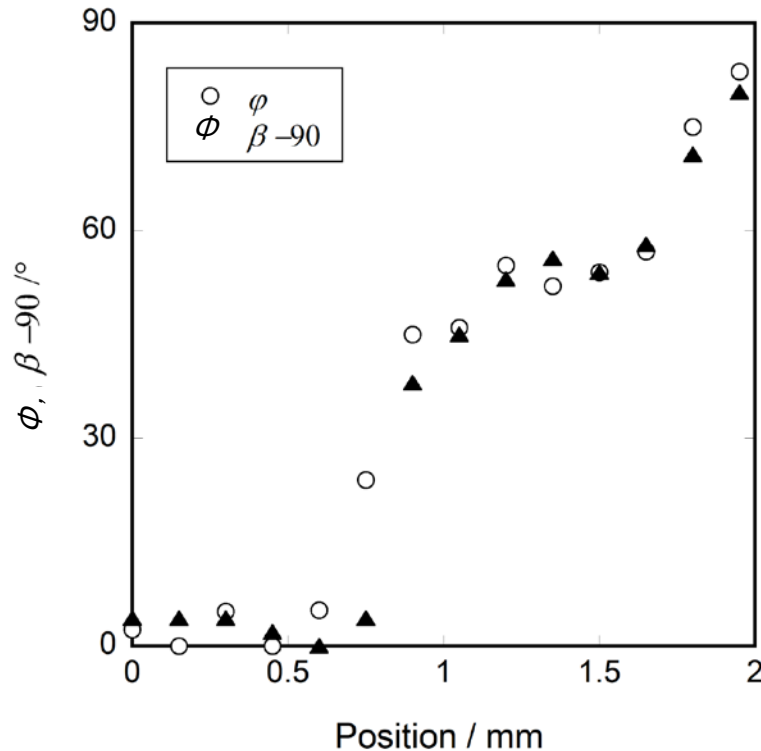
ϕ はMD方向からの方位角。

c軸	ϕ_c
a軸	ϕ_a



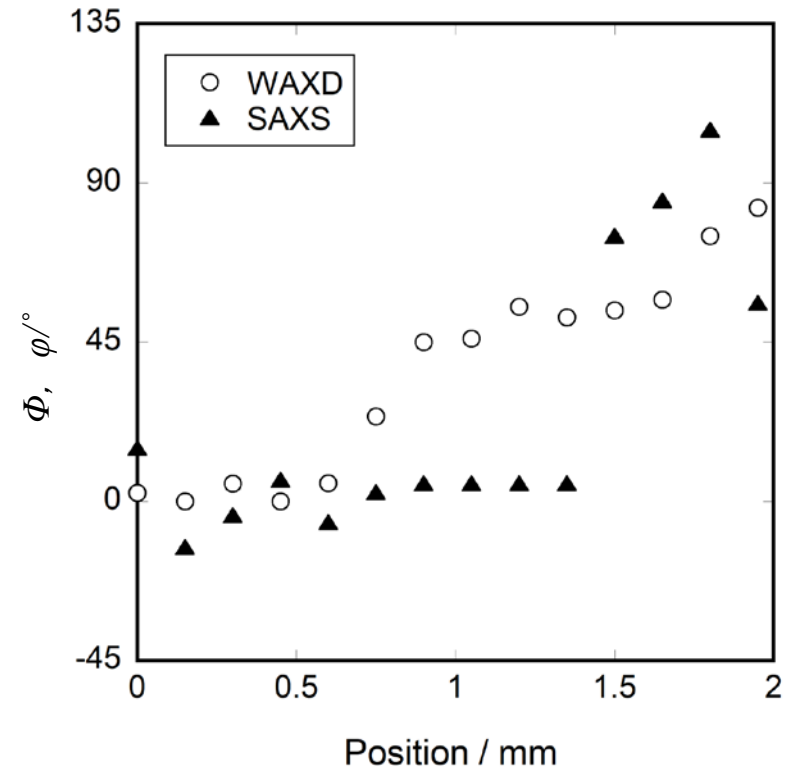
試料中心線に沿った位置1～5について求めた実測散乱像、散乱角 2θ 依存性ならびに微結晶の a 軸、 c 軸の配向分布（MD方向からの傾斜角）

c軸配向分布と110反射強度最大角度との比較

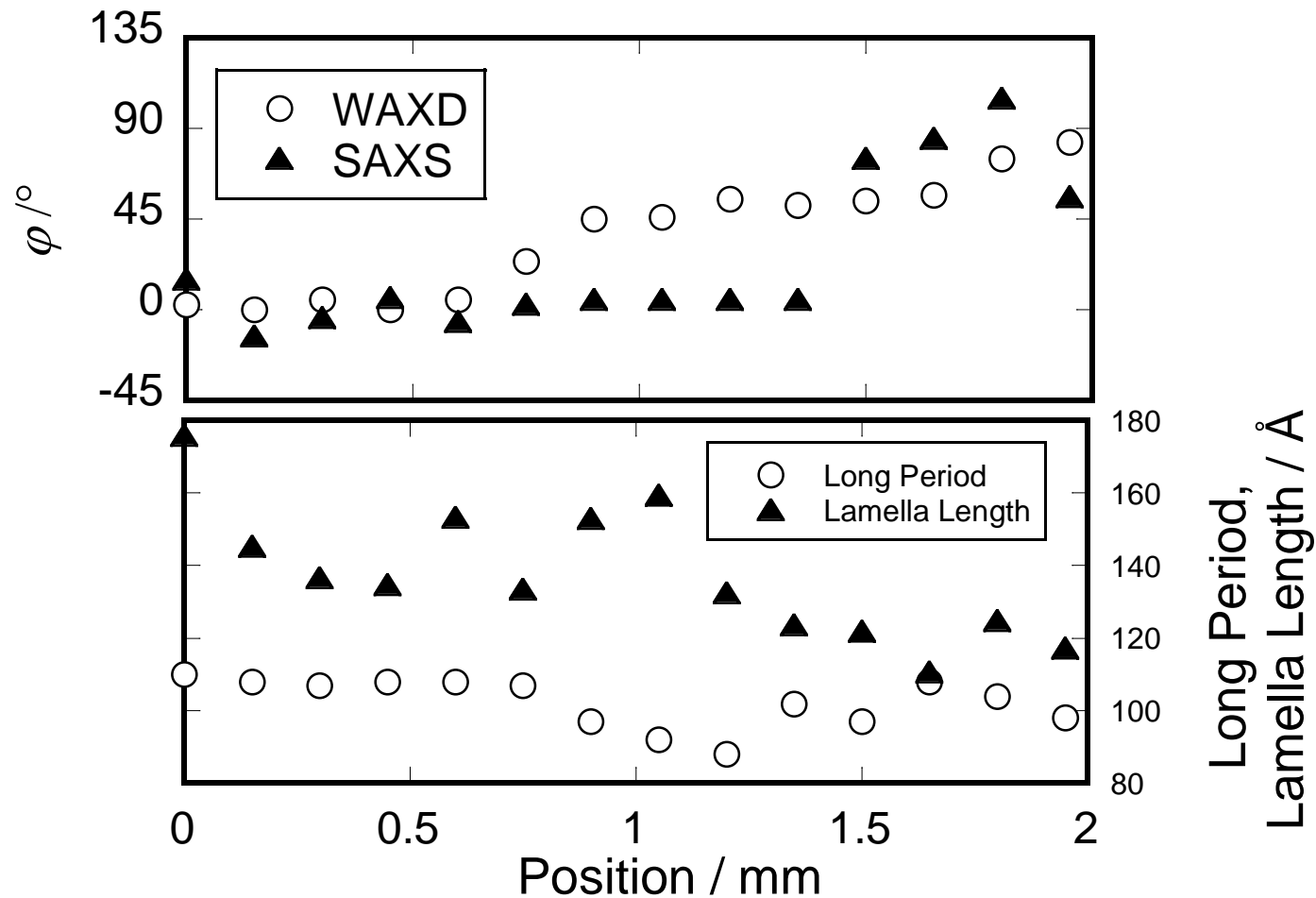


c 軸配向分布曲線の最大ピーク角度 ϕ および110回折スポットの最大強度の方位角 ($\beta - 90^\circ$)を試料の各場所で表示したもの。ポジション0~2mmが試料位置番号0から14に相当する。
c 軸方向の配向変化と110反射の最大強度角度とが一致している。

c軸配向分布とラメラ法線配向分布の比較



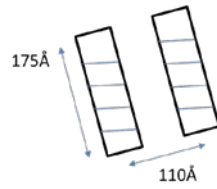
c 軸の配向は#5~#6(1mm)付近で45度変化し、その後、平坦部を経てネッキングの起こる#11, #12から再度変化する。SAXS像から求めたラメラ法線方向は#10付近まではほぼ変化しないが、それ以降、ネッキング付近から不連続に90度回転する。



c 軸の配向は#5～#6 (1mm) 付近で45度変化し、その後、平坦部を経て#12から再度変化する。SAXS像から求めたラメラ法線方向は#10付近まではほぼ変化しないが、それ以降、不連続に90度回転する。ラメラ積層の長周期はネッキング開始部分(#8-10)で短くなるが、その後、復活。ラメラの長さはネッキング途中から短くなる (ラメラが割れたか?)

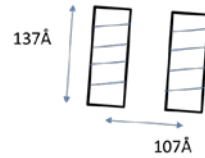
LLDPE二軸延伸試料³⁶

ラメラ法線//MD
c軸 // MD

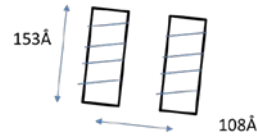


#1

中心線



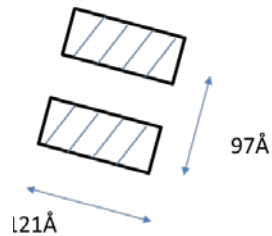
#5



#8

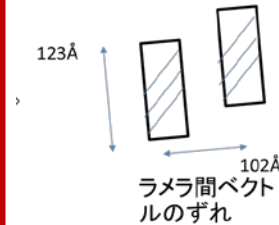
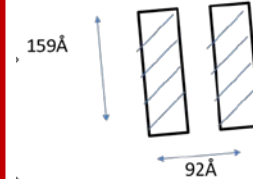
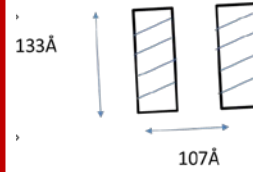
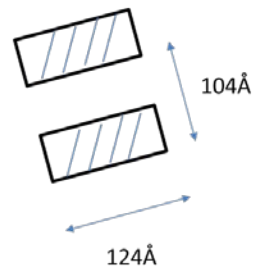
#9

ラメラ法線⊥MD
c軸 ^ MD 90°



#11

#12



ラメラ法線//MD
c軸 ^ MD 45°

広角および小角X線散乱データのシミュレーション

SAXS

- (1) 従来の方法とは異なり、パターンそのもの(強度と位置の分布)の再現を試みた
- (2) 長方形ラメラ、円板ラメラ、微小粒子集合体としてのラメラモデルなどを試みた。
- (3) ラメラ間にエネルギー項を導入し、ラメラ間の衝突を避ける工夫をした。X線項とエネルギー項のバランスが有用である。
- (4) 計算結果からラメラ積層構造の定量的記述を行った。

WAXD

- (1) 構造解析そのものは通常の方法で実施
- (2) 結晶構造情報を基に、WAXD二次元パターンを計算し、実測との比較から微結晶の空間分布を定量評価