

小角 X線散乱技術入門と ソフトマテリアルの構造解析実施例

名古屋工業大学 大学院工学研究科
生命・応用化学専攻
山本勝宏

yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp

X線小角散乱が対象とするもの

1. 平均粒径や平均粒子間距離の長さ情報を高精度で得られる。対象サイズは数nm～数100nmが一般的。（大きさ・形状・周期長・相関長）
2. 数10 μ ～数100 μ （金属） 数 μ ～数mm（高分子）
厚の試料を非破壊で測定
3. 放射光X線
 1. 輝度が高い（微小試料、超薄膜）
 2. 時間分割（その場観察）
 3. 波長可変（異常分散など）

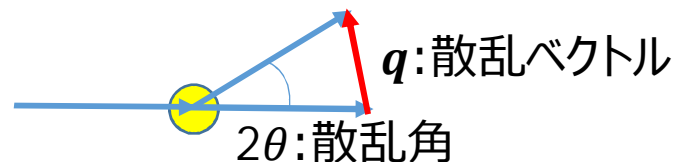
X線小角散乱が対象とするもの

1. 電磁波（光・X線）は電子によって散乱
屈折率差・電子密度差（コントラスト）を考える
コントラストがなければ観測されない
コントラストの空間分布 → 構造
2. 観測対象の粒子や構造の大きさが数nmから数10nm
3. 散乱プロファイル（散乱強度 I の散乱角 (2θ) 依存性）

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

$$q = 4\pi\sin\theta/\lambda$$

$$d = 2\pi/q$$



10nmの大きさを測定
波長を 0.1nmのX線

散乱角は 0.513°程度となる（0.01ラジアン）

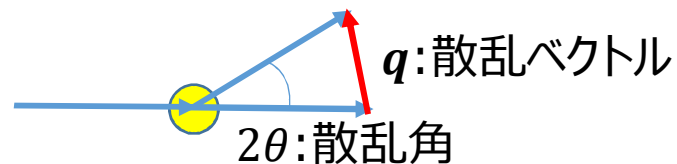
X線小角散乱が対象とするもの

1. 電磁波（光・X線）は電子によって散乱
屈折率差・電子密度差（コントラスト）
コントラストがなければ観測されない
コントラストの空間分布 → 測定対象
2. 観測対象の粒子や構造の大きさが数nm
3. 散乱プロファイル（散乱強度 I の散乱角 θ の関数）

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

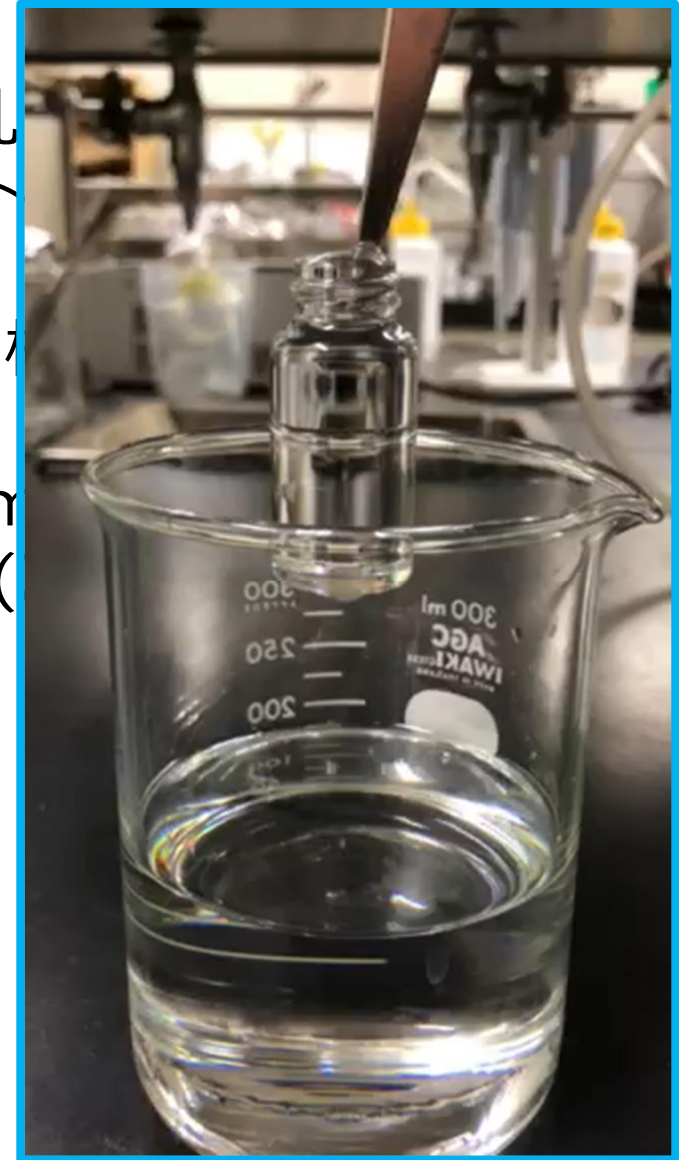
$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

$$d = 2\pi / q$$

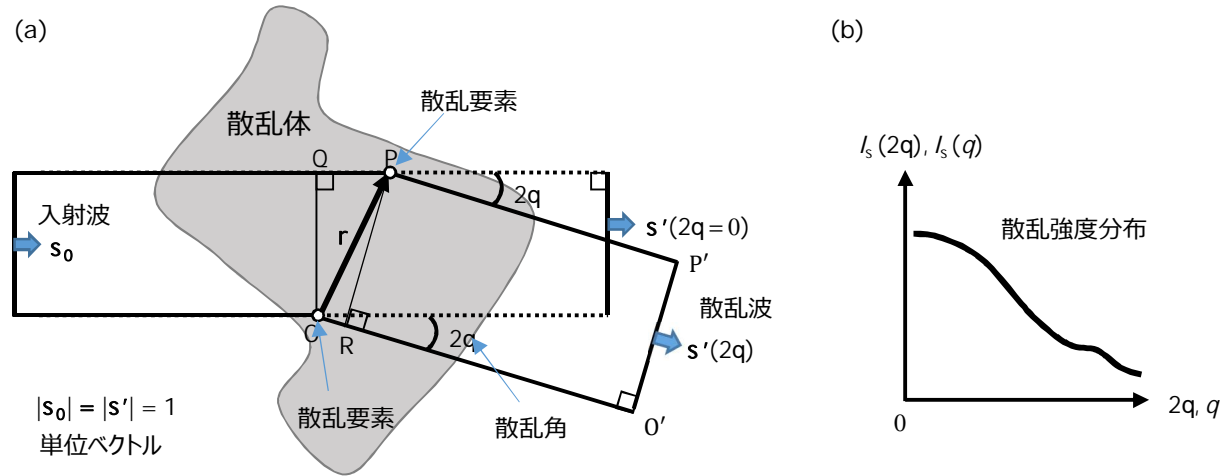


10nmの大きさを測定
波長を 0.1nmのX線

散乱角は 0.513° 程度となる（0.01ラジアン）



小角散乱



$$\begin{aligned}
 E_s(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{P}} E_{\mathbf{P}}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{P}} f_{\mathbf{P}} \{ \exp[-i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \} E_i \\
 &= E_i \exp(-i\omega t) \sum_{\mathbf{P}} f_{\mathbf{P}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{構造振幅} \\
 &= \left(\frac{E_i}{R_D} \right) \exp(-i\omega t) F_s(\mathbf{q})
 \end{aligned}$$

$$F_s(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{P}} p_{\mathbf{P}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad p_{\mathbf{P}} \equiv R_D f_{\mathbf{P}}$$

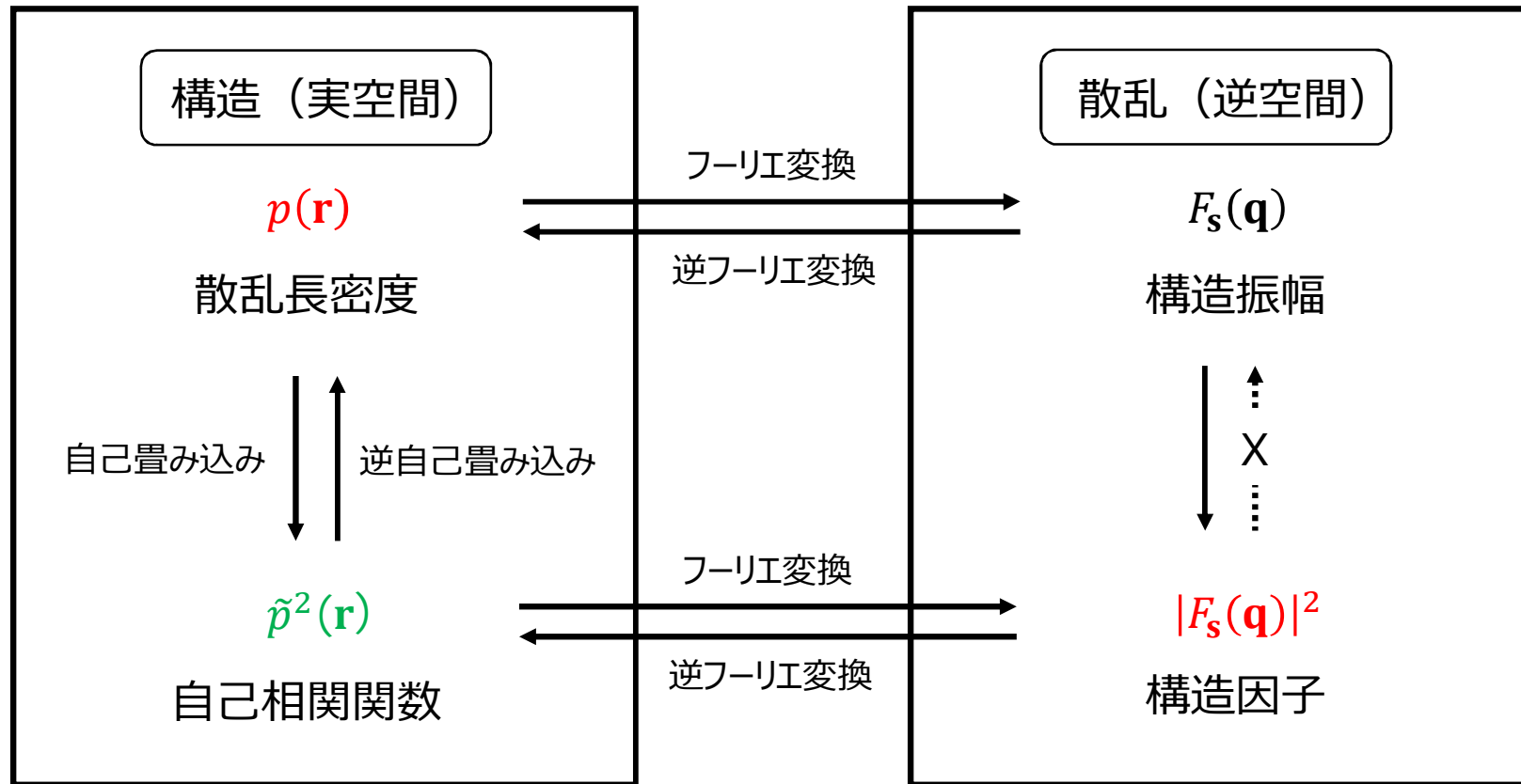
散乱強度

$$I_s(\mathbf{q}) = \left(\frac{I_i}{R_D^2} \right) |F_s(\mathbf{q})|^2$$

$$\begin{aligned}
 \text{構造因子} \quad |F_s(\mathbf{q})|^2 &= \int \tilde{\rho}^2(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &\quad \text{自己相関関数}
 \end{aligned}$$

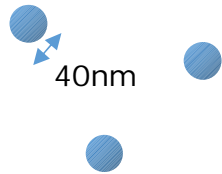
$$F_s(\mathbf{q}) = \int p(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{積分系}$$

構造と実験データの関係



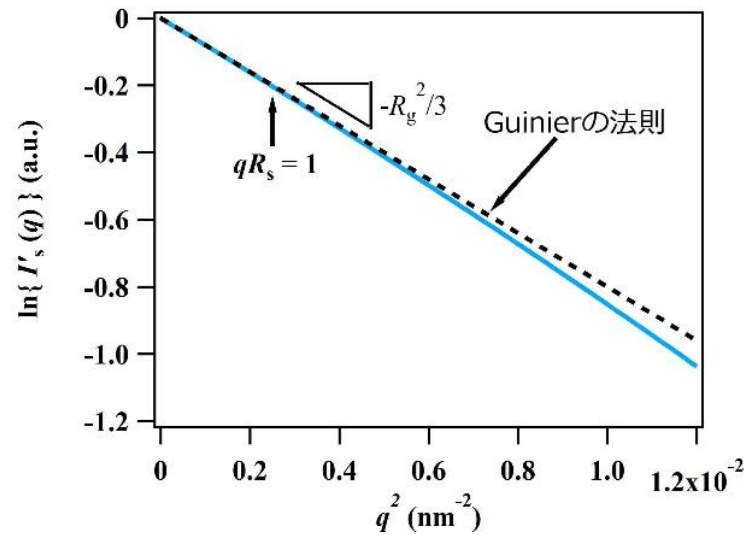
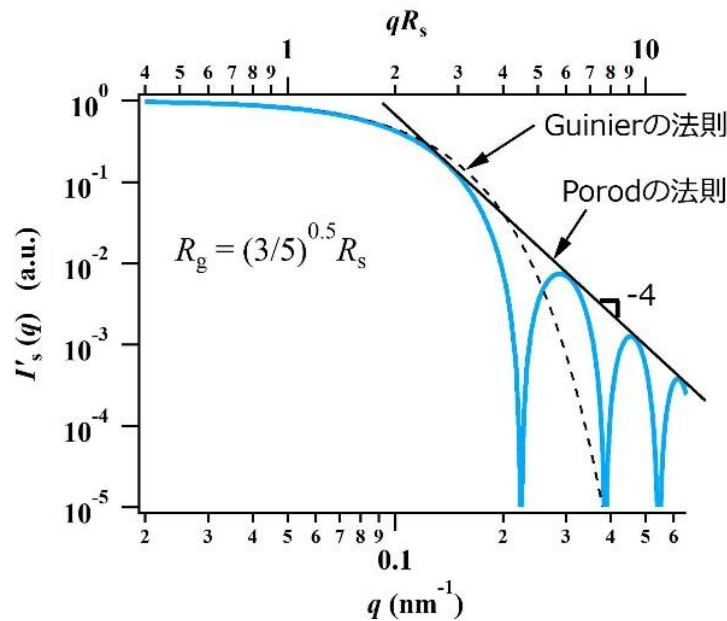
孤立粒子による散乱（希薄系）

半径20nmの球状粒子（孤立）からの散乱曲



ex

- 水にシリカ粒子が分散している
- 高分子材料中に球状ナノ粒子（フィラーが充填されている）
- エマルジョン（塗料）
- 界面活性剤（石鹸、化粧品、薬、etc）
- タンパク質



$qR_s \ll 1$ マクローリン展開

$$F_s(\mathbf{q}) = V_s(p_s - p_m) \frac{3}{(qR_s)^3} \{\sin(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)\}$$

$$I'_s(q) = |F_s(\mathbf{q})|^2$$

$$I'_s(q) = \exp\left(-\frac{(qR_s)^2}{5}\right) = \exp\left(-\frac{R_g^2}{3}\right) q^2$$

たんぱく質などの慣性半径



R_g

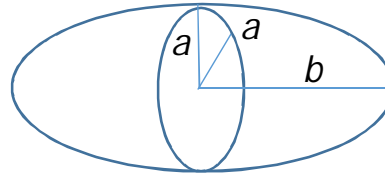
慣性半径 R_g は蛋白質などの形状を示す重要な指標
同じ分子量でも形が球形からずれると R_g は大きくなる
(体積一定の際、最も小さな R_g を与えるが球)

球の半径 R

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R$$

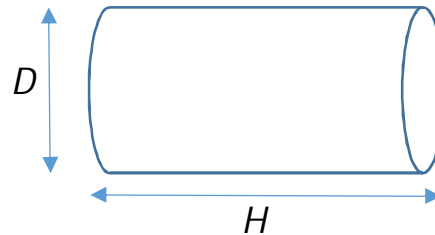
回転楕円体

$$R_g = \sqrt{\frac{2a^2 + b^2}{5}}$$

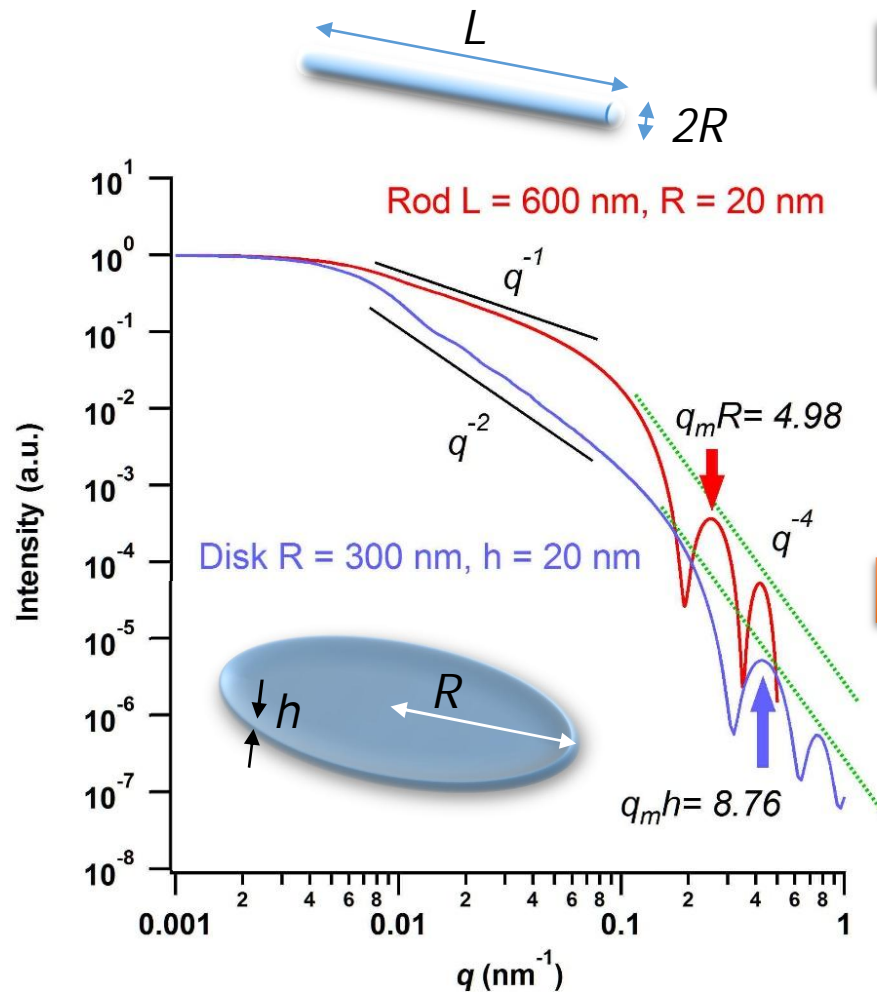


円柱

$$R_g = \sqrt{\frac{D^2}{8} + \frac{H^2}{12}}$$



散乱体の形状に依存した散乱 Rod, Disk



粒子内干渉（形状因子）によるピーク（広角側の振動）

半径 R の球

$$q_{m,i} R = 5.765, 9.111, 11.22 \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

半径 R の棒

$$q_{m,i} R = 4.98, 8.364, 11.46 \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

厚み h の板

$$q_{m,i} h = 8.76, 15.14, 21.61 \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

形状に関して現れるべき乗則

棒 (Rod, Cylinder, Fiber)

$$L^{-1} \ll q \ll R^{-1} \quad \text{において} \quad I(q) \sim q^{-1}$$

円盤 (Disk, Plate, Lamellae)

$$R^{-1} \ll q \ll h^{-1} \quad \text{において} \quad I(q) \sim q^{-2}$$

マスマフラクトル 距離 r 中に含まれる質量 M

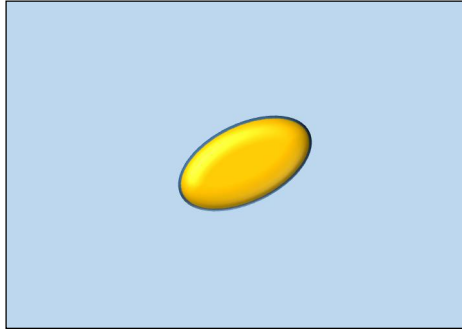
$$M \sim r^{d_M} \quad d_M \text{ マスマフラクトル次元}$$

マスマフラクトル次元の散乱関数

$$I(q) \sim q^{-d_M} \quad \text{J. Martin et al., } J. \text{Appl. Cryst. } 20, 61, 1987 \text{ 9}$$

孤立粒子による干渉 or/and 粒子間干渉

希薄

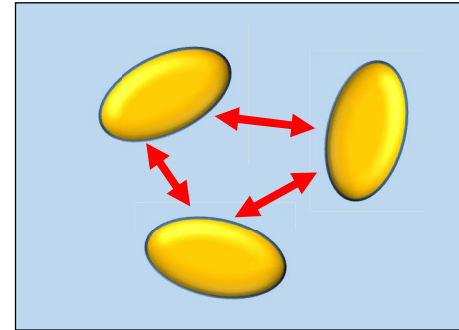


ミセル

粒子・フィラー・繊維分散系

その他

濃厚



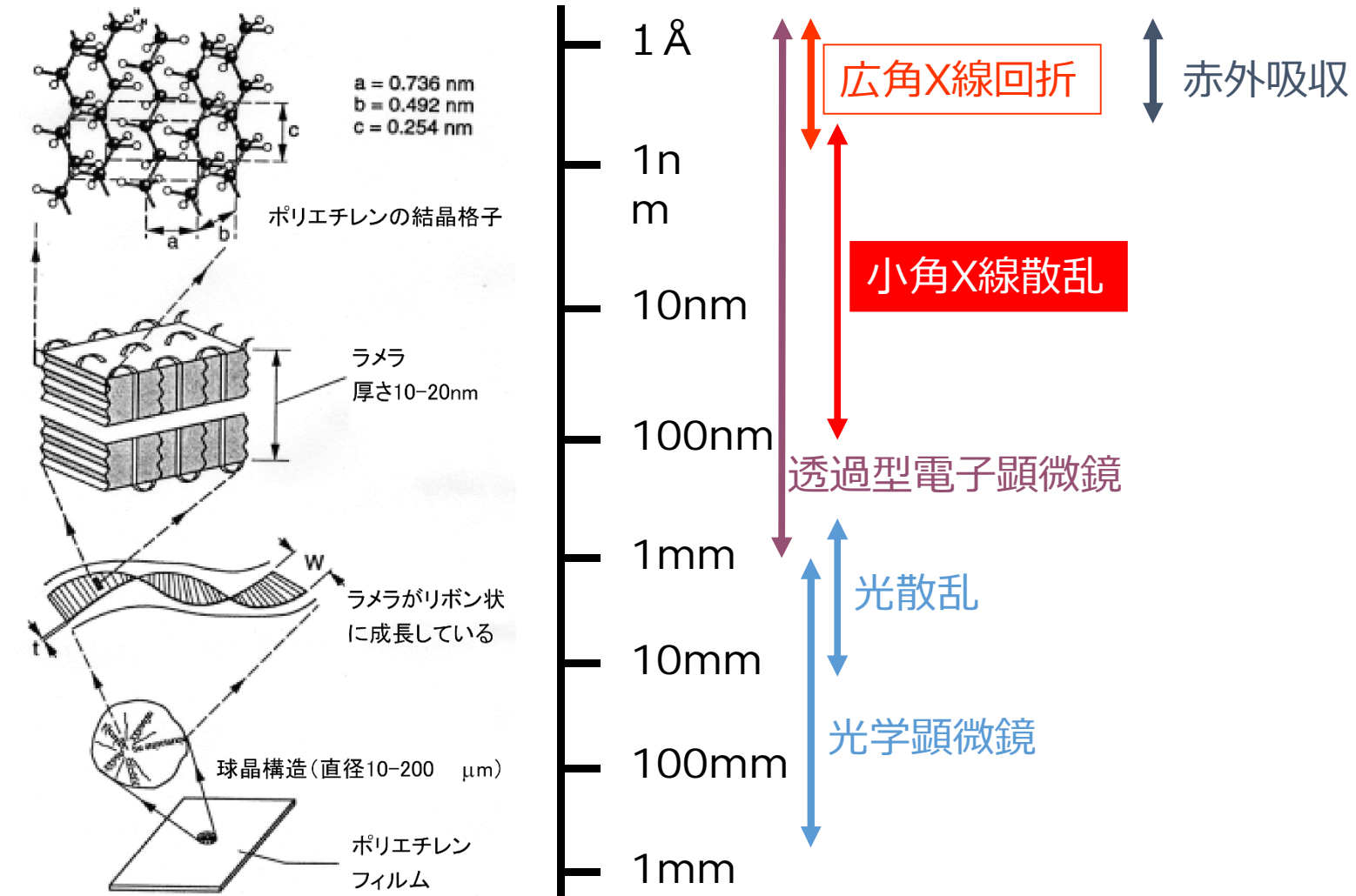
結晶-非晶ラメラ

相分離構造

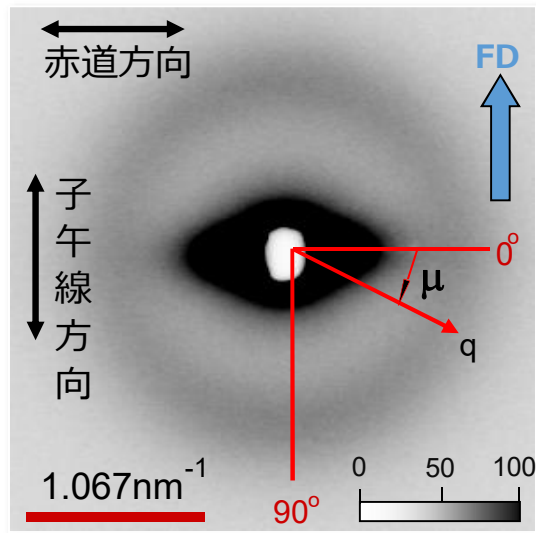
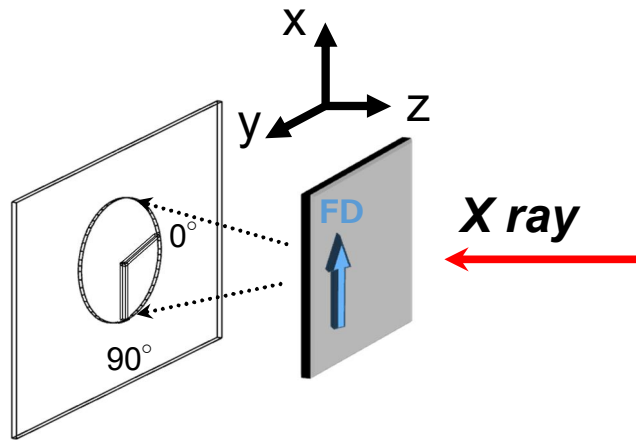
架橋による不均一構造

その他

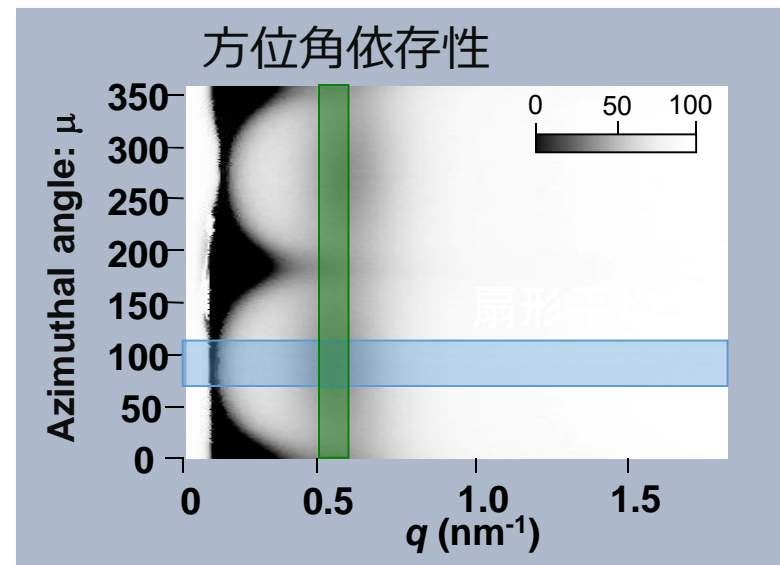
結晶性高分子 階層構造



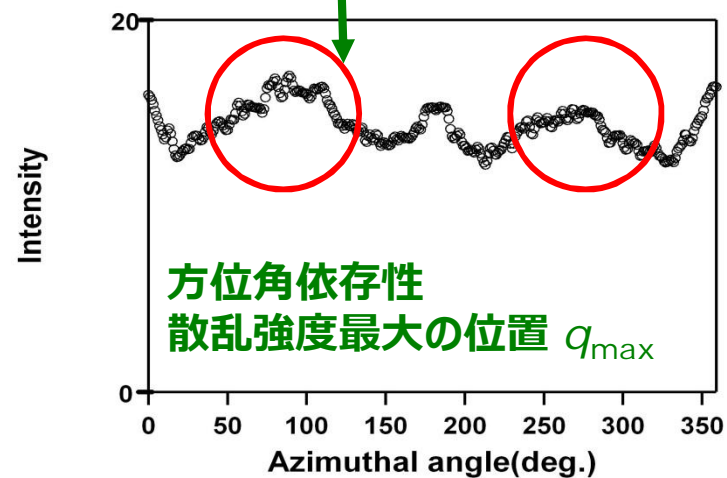
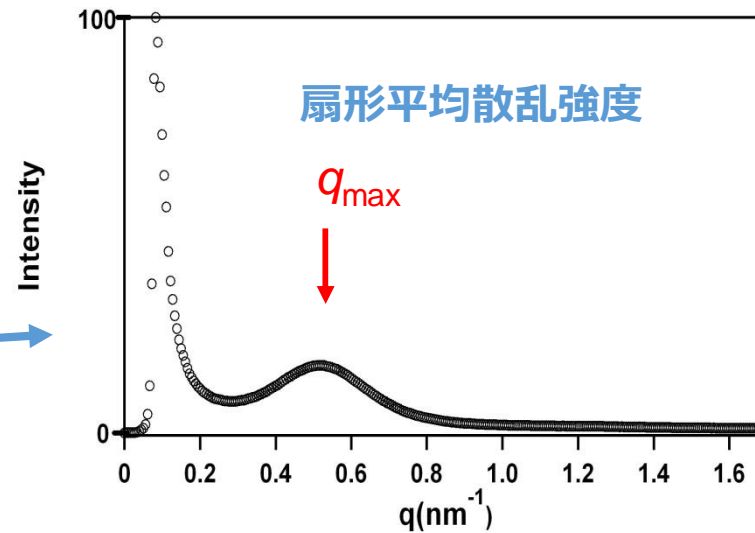
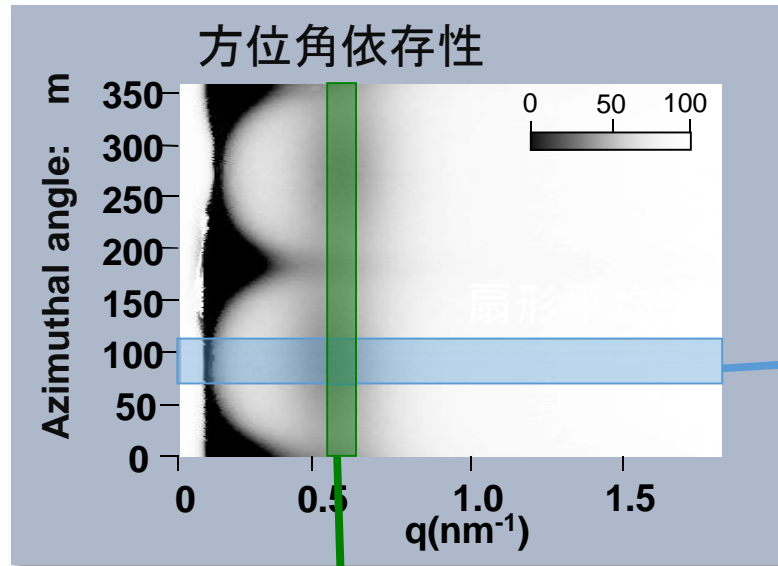
実際の小角X線散乱パターン



2次元 SAXS パターン



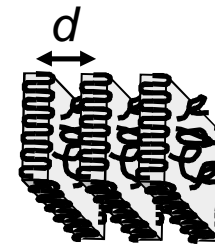
一次元化



Bragg equation ---

$$\lambda = 2d \sin q$$

$$d = 2p/q_{\max} = 11 \text{ nm}$$



λ : wave length

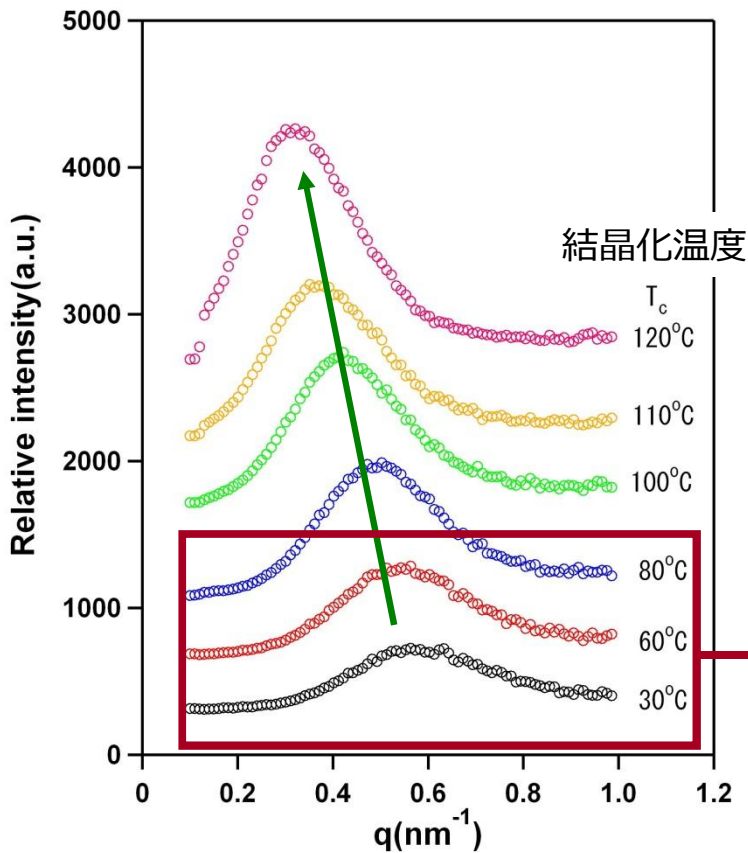
d : domain spacing

$2q$: scattering angle

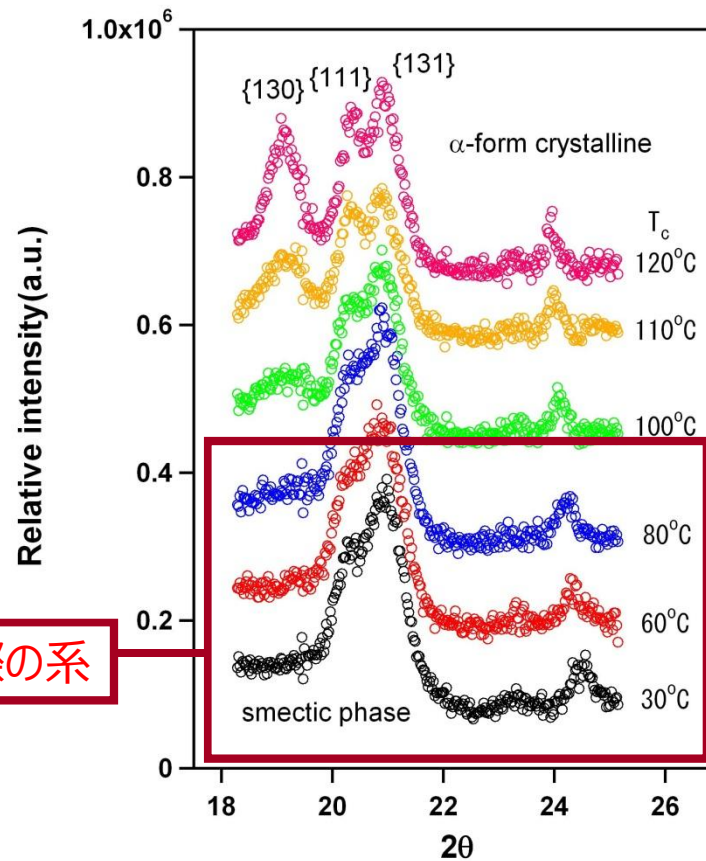
q : scattering vector

結晶化挙動の観察

SAXS 結晶-非晶交互ラメラ構造

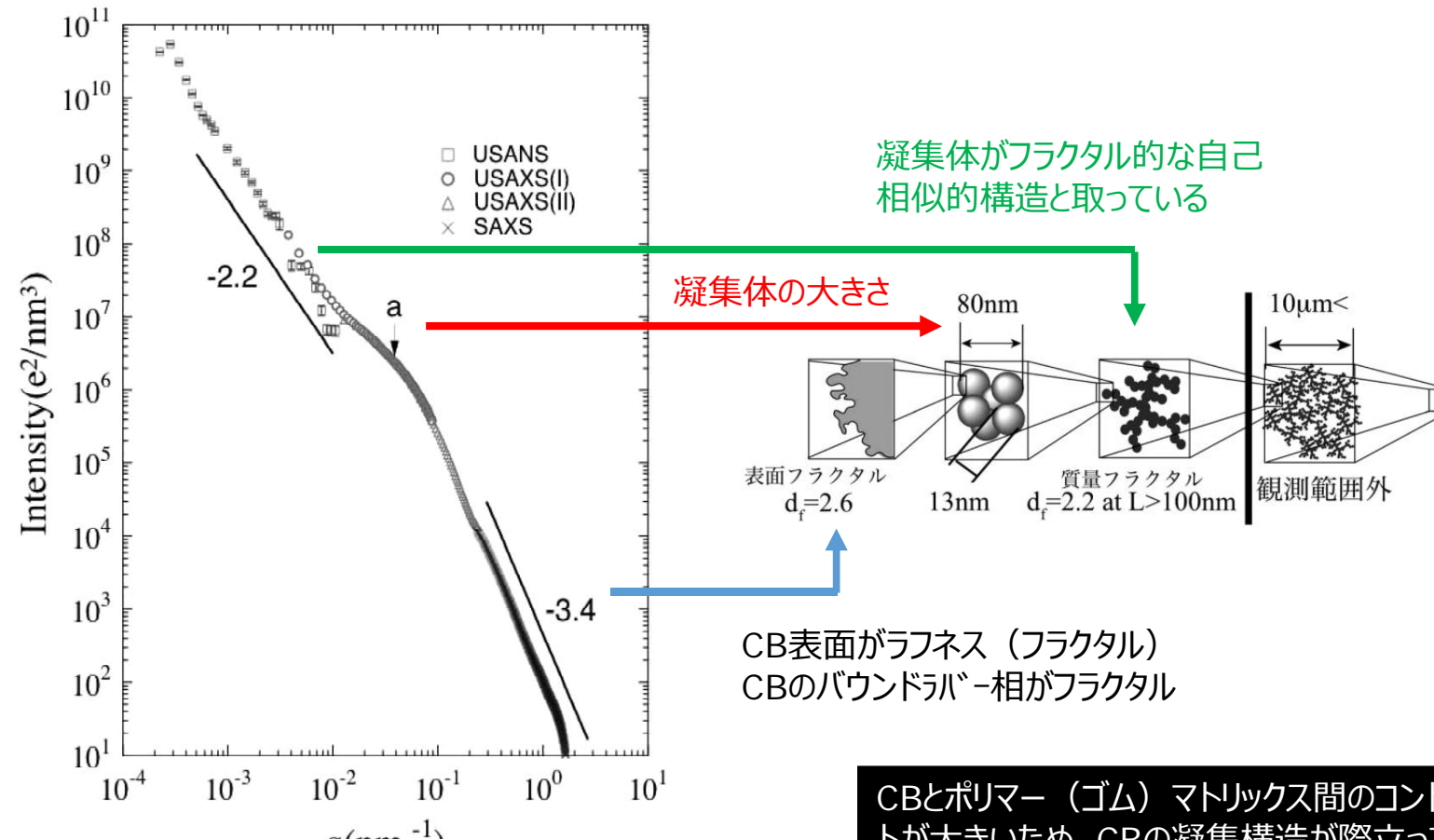


WAXS 結晶格子



1. 低温結晶化ではメゾ（スメクチック）相が形成
2. 高温結晶化で*it*-PPに典型的な α 型結晶形成
3. 結晶化温度上昇とともに散乱強度およびドメイン間距離増加

ゴム充填系の階層構造

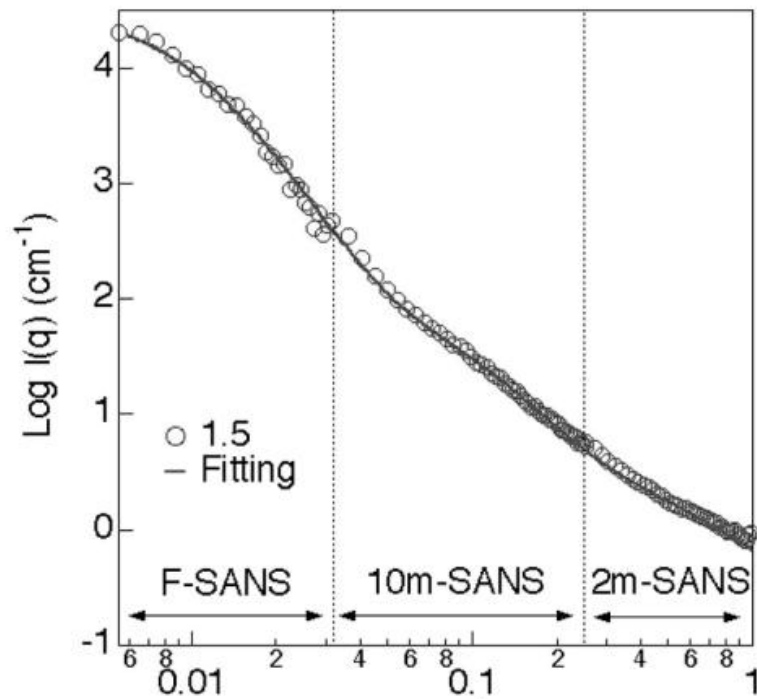


ポリイソプレン(日本ゼオン製)/CB昭和キャボット社製)

CBとポリマー (ゴム) マトリックス間のコントラストが大きいので、CBの凝集構造が際立って散乱に反映されている。

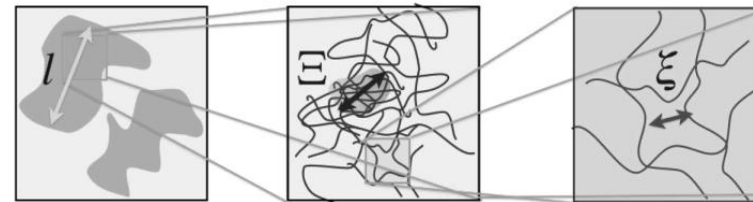
ゴム架橋構造の解析

ポリイソプレンゴムを溶媒で膨潤させて測定
不均一性を議論する



$$I(q) = \frac{I_{DB1}(0)}{(1+q^2l^2)^2} + \frac{I_{DB2}(0)}{(1+q^2\xi^2)^2} + \frac{I_{OZD}(0)}{1+q^2\xi^2}$$

系内に存在する不均一構造
(濃度不均一性：濃度揺らぎ)



観測しているコントラストは、高分子と溶媒で考える

第一項

Debye-Bueche関数：ランダムな二相系
相関長の不均一性が存在する（何かは不明）

第二項

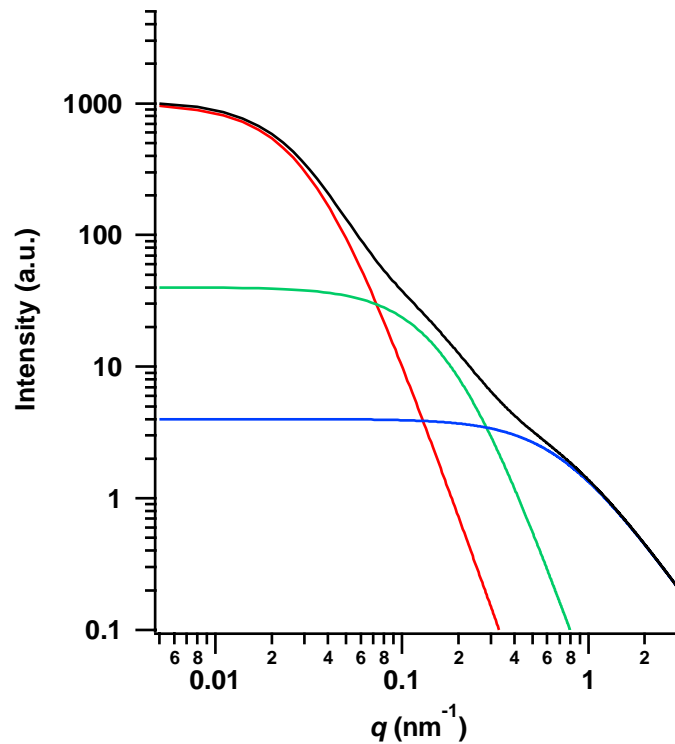
Debye-Bueche関数：ランダムな二相系
架橋の粗密（架橋度の高い領域と低い領域）

第三項

Ornstein-Zernike-Debye関数：高分子鎖の網目
網目のメッシュサイズ

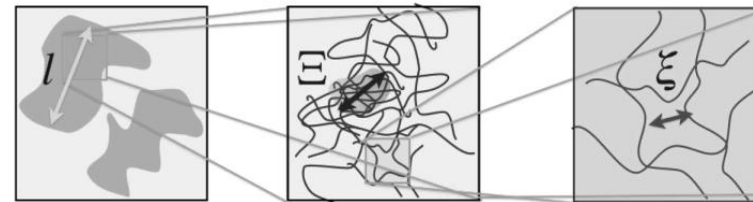
ゴム架橋構造の解析

ポリイソプレンゴムを溶媒で膨潤させて測定
不均一性を議論する



$$I(q) = \frac{I_{DB1}(0)}{(1+q^2l^2)^2} + \frac{I_{DB2}(0)}{(1+q^2\xi^2)^2} + \frac{I_{OZD}(0)}{1+q^2\xi^2}$$

系内に存在する不均一構造
(濃度不均一性：濃度揺らぎ)



観測しているコントラストは、高分子と溶媒で考える

第一項

Debye-Buech関数：ランダムな二相系
相関長の不均一性が存在する（何かは不明）

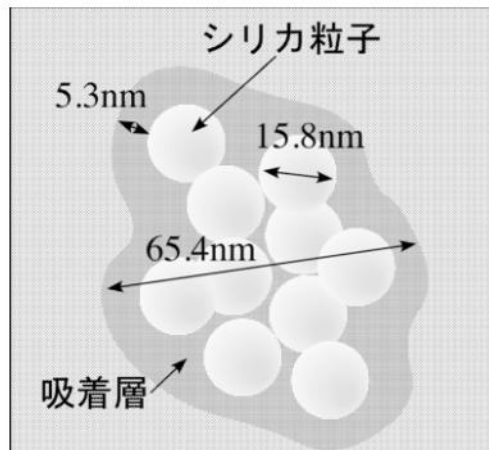
第二項

Debye-Buech関数：ランダムな二相系
架橋の粗密（架橋度の高い領域と低い領域）

第三項

Ornstein-Zernike-Debye関数：高分子鎖の網目
網目のメッシュサイズ

コントラスト変調法によるバウンドラバーの存在

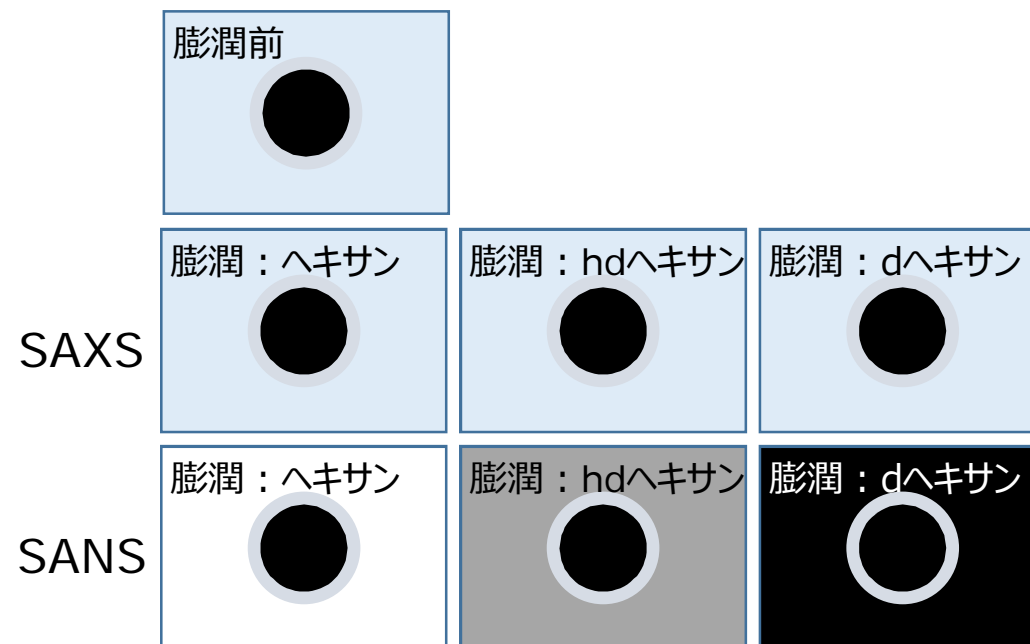


X線散乱法では
 シリカ（或いはCB）充填系では、シリカの電子密度が高く
 バウンドラバーとマトリックスは同じ高分子のため電子密度差は小さく
 シリカ充填系では観測が困難

中性子散乱法（電子密度コントラストではなく原子核による散乱能の
 違いを利用：散乱能とはX線でいうところの電子密度）

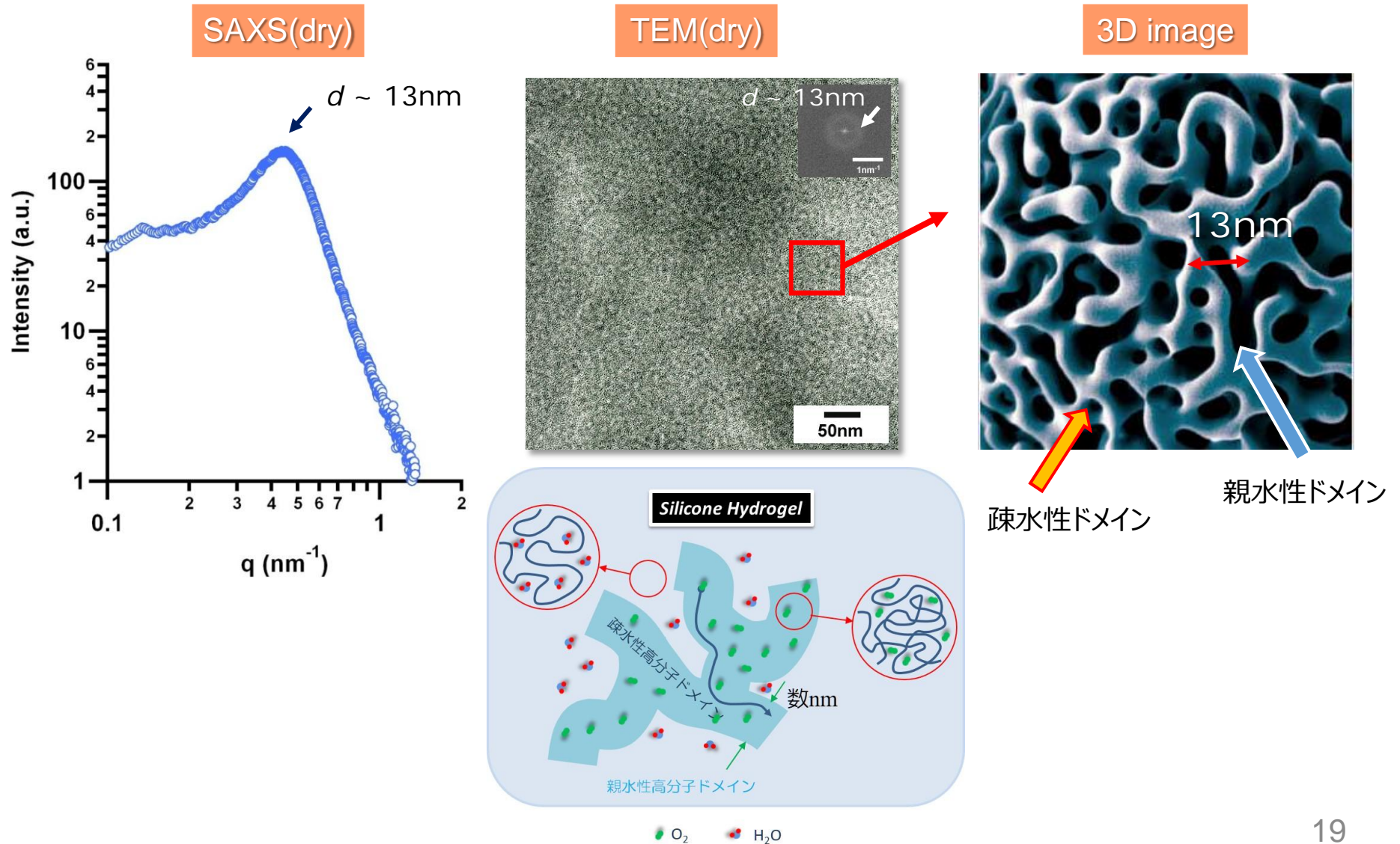
溶媒膨潤法：
 散乱長密度(cm^{-2})

| | (m^{-2}) |
|----------|-----------------------|
| ヘキサン | -5.76×10^9 |
| 重水素化ヘキサン | 6.14×10^{10} |
| SBR | 7.33×10^9 |
| シリカ | 3.15×10^{10} |



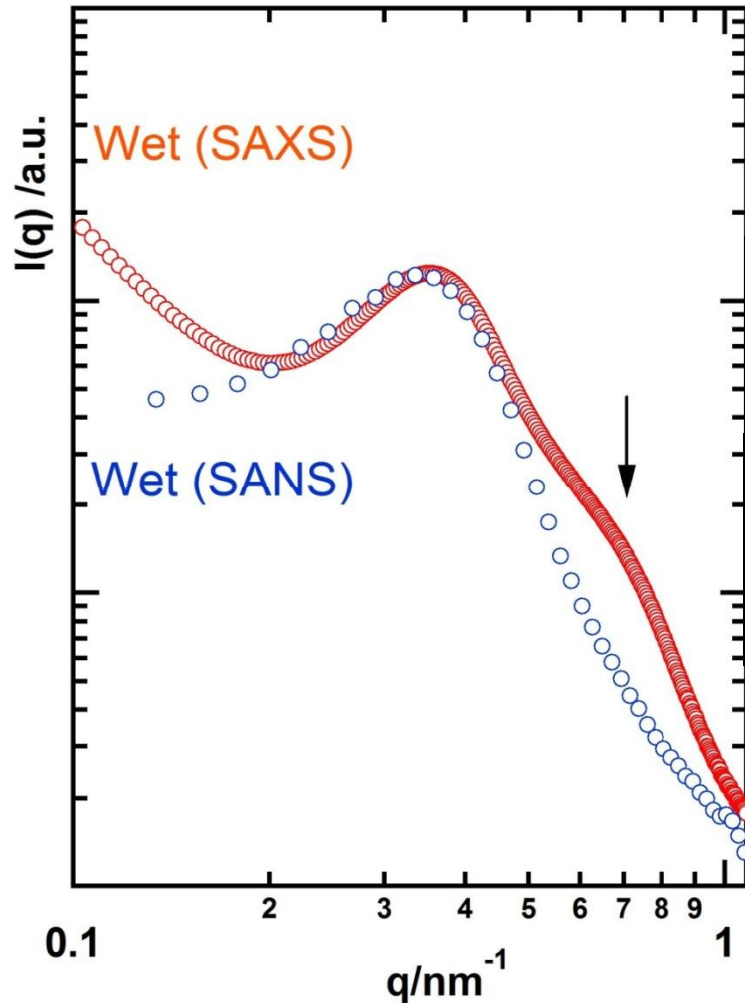
Recent Soft Contact Lens

相分離ゲル (親水性ドメインと疎水性ドメイン) --- 乾燥状態



水で膨潤した状態の構造

--- 重水 (D₂O) 膨潤状態のゲル



Difference between SAXS and SANS

肩 ($q = 0.7 \text{ nm}^{-1}$) は SANS では観測できない

Shoulder in water

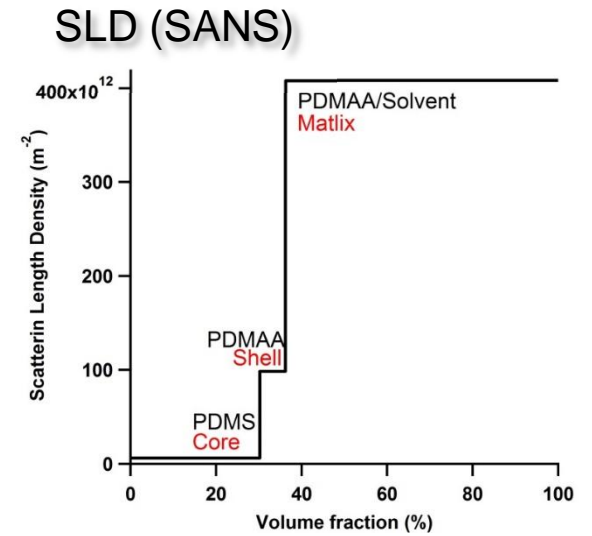
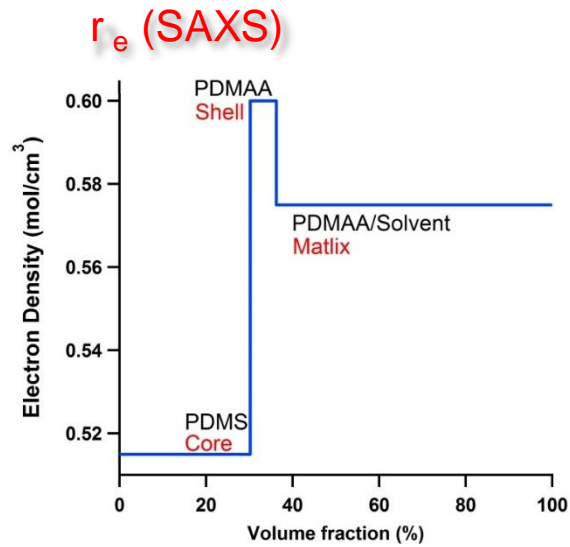
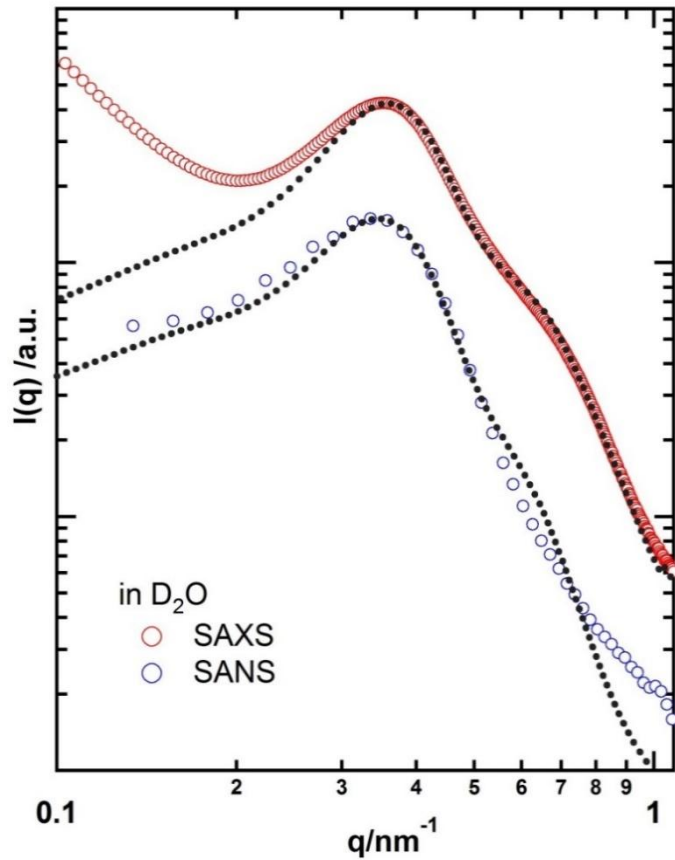
--- 水を取り込んだことにより顕在した構造

--- SAXS, SANSの違いを検証する

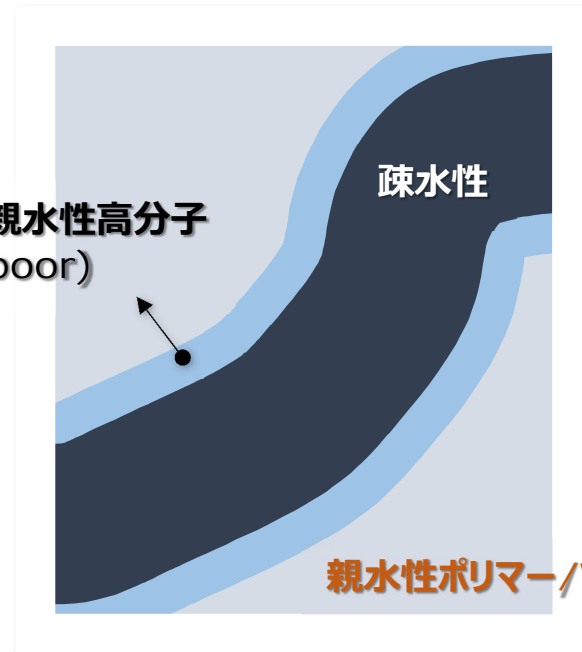
--- SANS JRR-3

SANS-J

Model Calculation

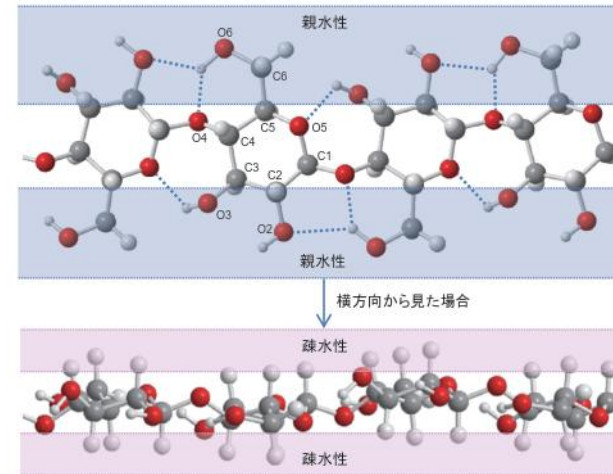
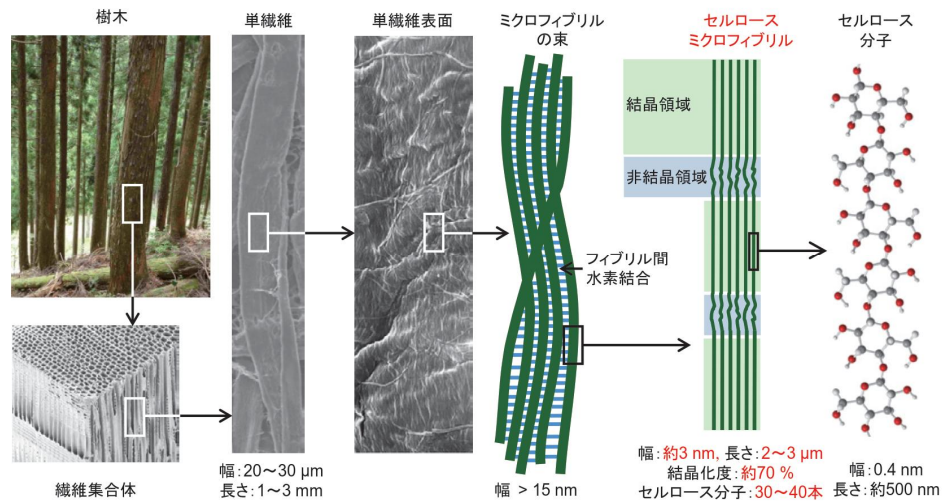


非溶媒和親水性高分子
(water-poor)

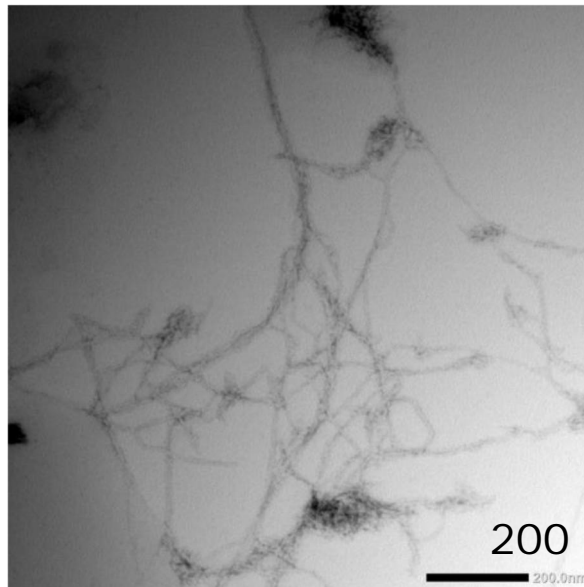


親水性ポリマー/Water

セルロースナノファイバー



高分子64, p85 (2015) 2月号 磯貝明



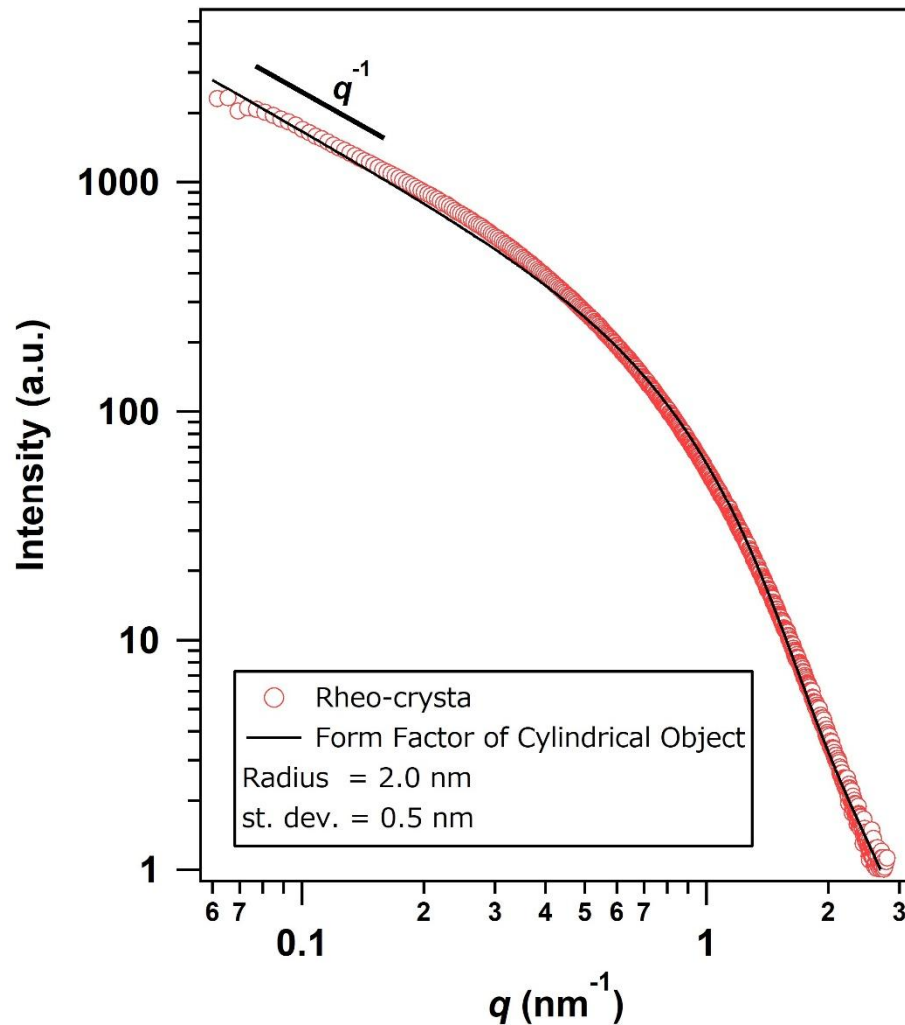
透過型電子顕微鏡

ネガティブ染色法

JEOL-1400plus

加速電圧 100kV

TEMPO酸化 CNF



Rheo-crystal
水分散CNF (1%)

繊維半径 2.0nm (標準偏差 0.5nm)

繊維が孤立的に分散している状態と考えられる

棒の散乱関数

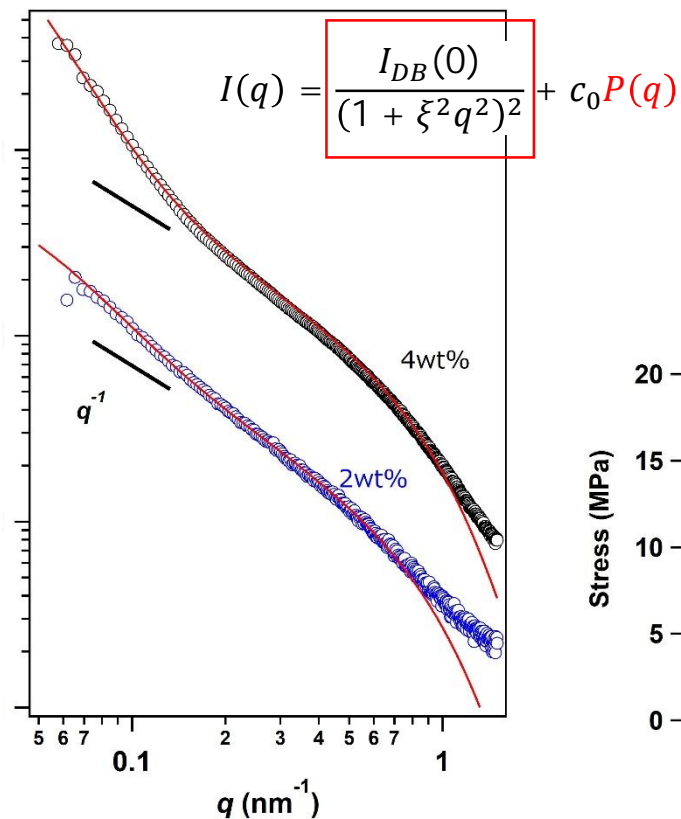
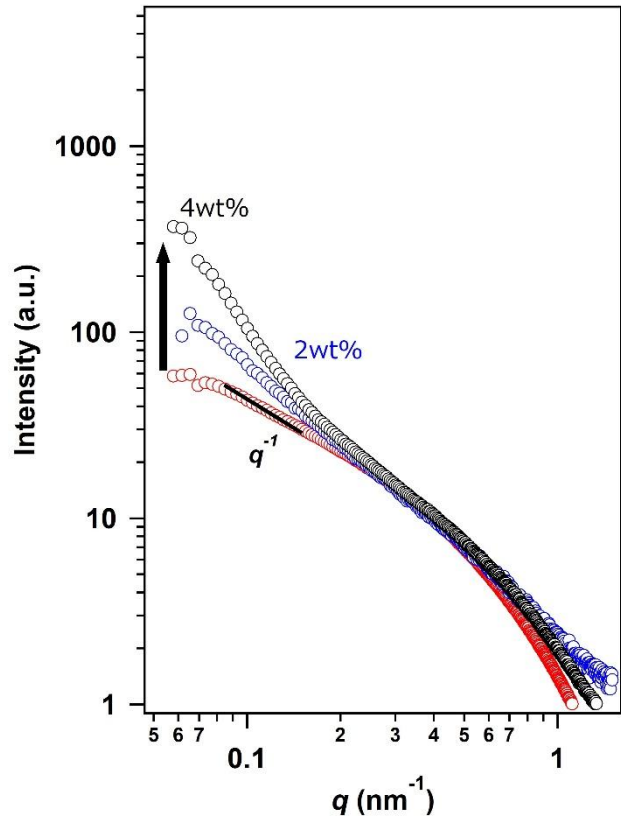
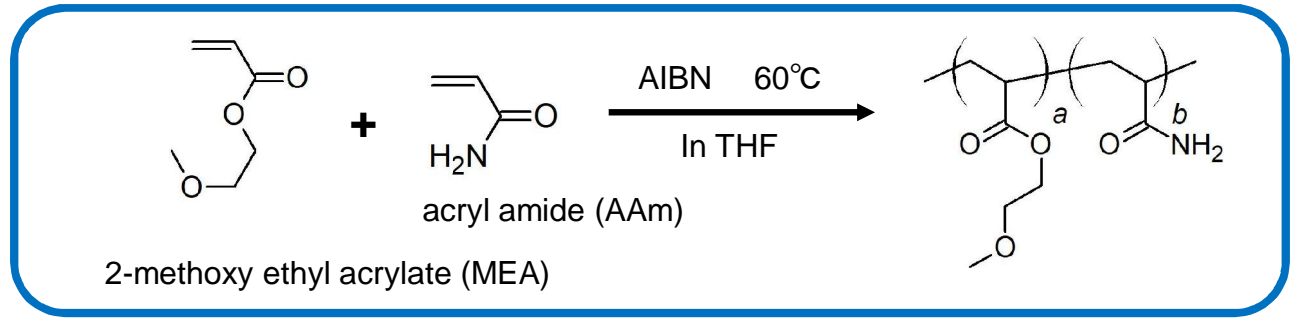
$$P(q) = A \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin(qH\cos\alpha)}{qH\cos\alpha} \right]^2 \sin\alpha d\alpha$$



J_1 1次ベッセル関数

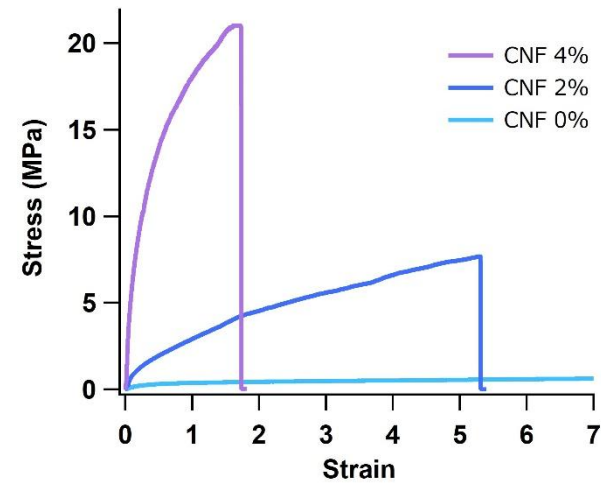
α 散乱ベクトルとシリンダー軸のなす角

CNF分散樹脂



不均一な構造が形成
部分的凝集
疑似架橋点

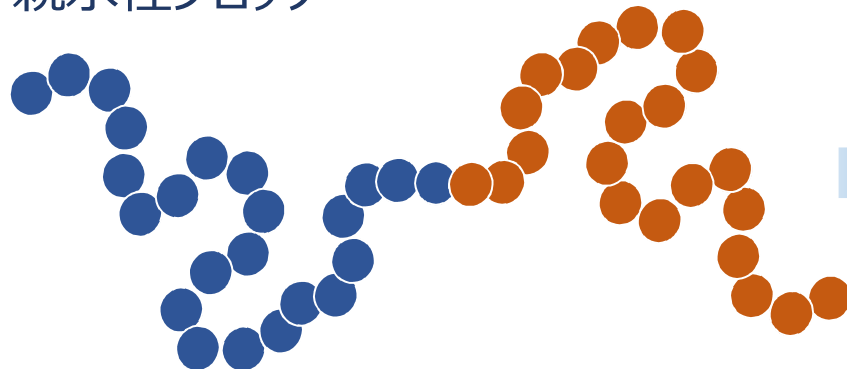
CNF濃度が増えると、その不均一構造の割合が増加



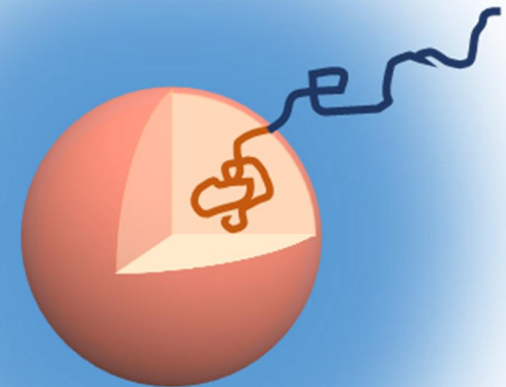
ブロック共重合体ミセル

- ・ 親水性ブロックと疎水性ブロックで構成される両親媒性ジブロック共重合体は 片方の成分に選択的な溶媒中でミセルを形成
- ・ ミセルの形状は両ブロック間の偏斥力、体積分率に応じて変化
ex). 球状ミセル、紐状ミセル、円盤状ミセル etc.

親水性ブロック

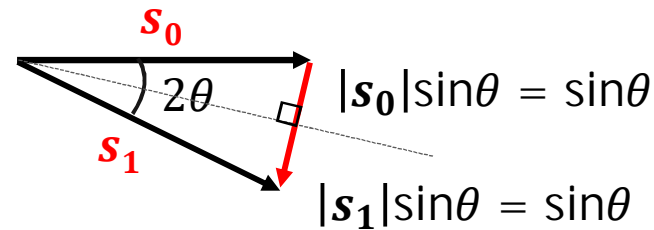
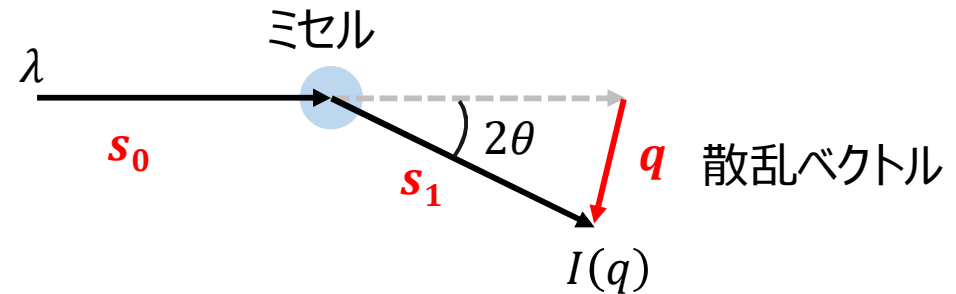
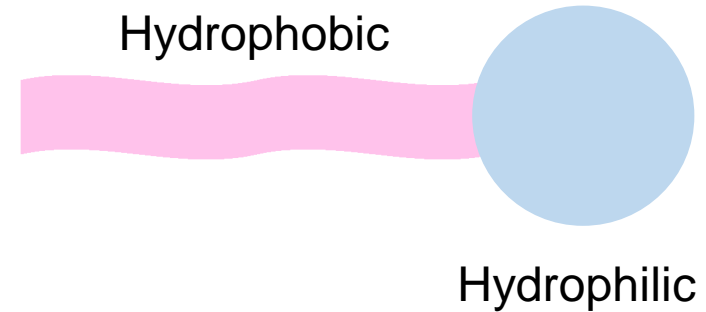
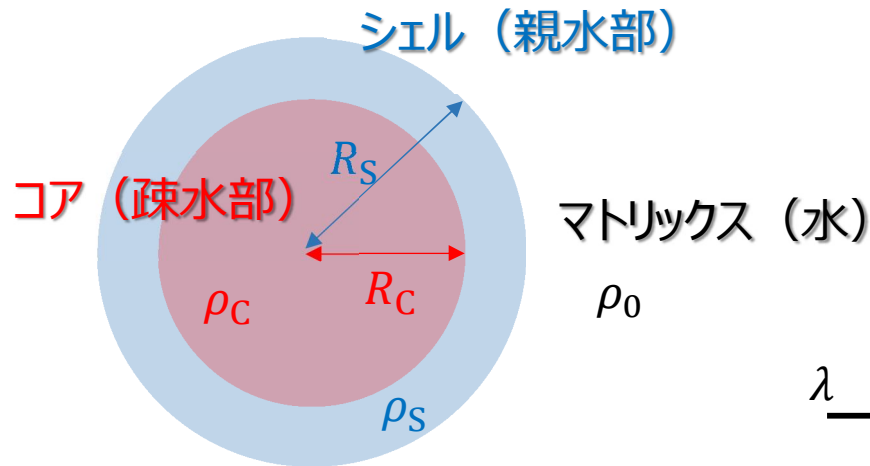


疎水性ブロック



Hydrophilic head - Hydrophobic tail

球状ミセルの構造



$$q = |q| = \frac{2\pi}{\lambda} (s_1 - s_0) = \frac{2\pi}{\lambda} 2\sin\theta = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$$

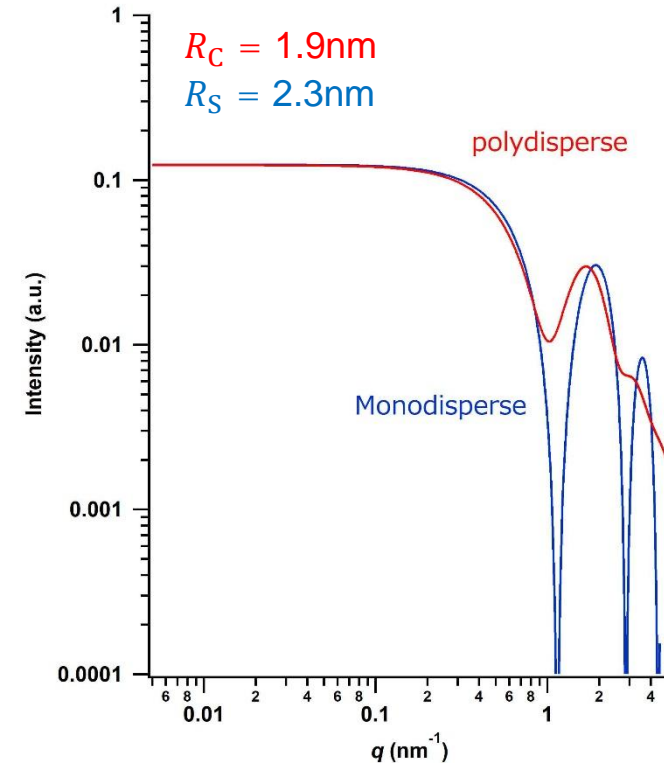
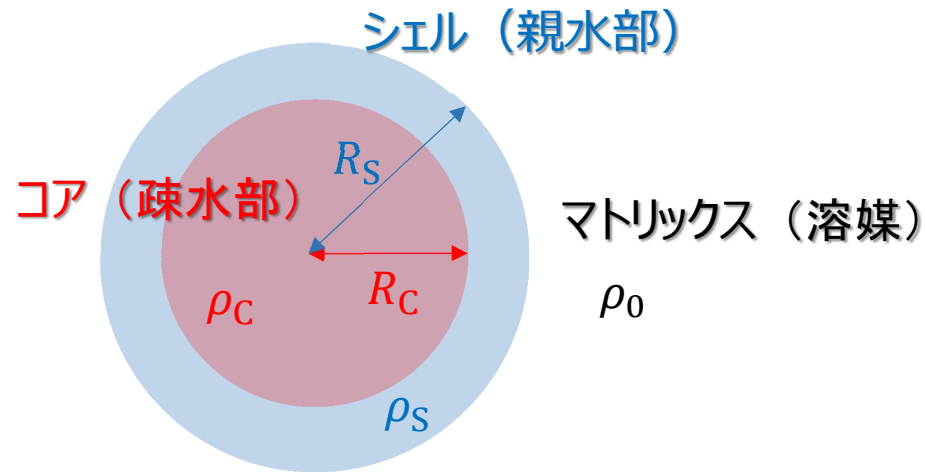
小角散乱強度 $I(q)$

$$I(q) = NF(q)P(q)$$

散乱関数 : 球形の散乱体 $P(q)$
: 粒子間相互作用 $F(q)$
: 数密度 N

Core-Shell Sphere Model

球状ミセルの構造を考える



散乱関数：形状因子 (球形の散乱体)

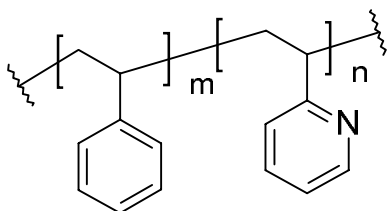
$$P(q) = \left\{ (\rho_C - \rho_S)V_C \frac{3[\sin(qR_C) - qR_C \cos(qR_C)]}{(qR_C)^3} + (\rho_S - \rho_0)V_S \frac{3[\sin(qR_S) - qR_S \cos(qR_S)]}{(qR_S)^3} \right\}^2$$

例えば、分布関数 (Gaussian distribution)

$$W(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(R - R_C)^2}{2\sigma^2}\right)$$

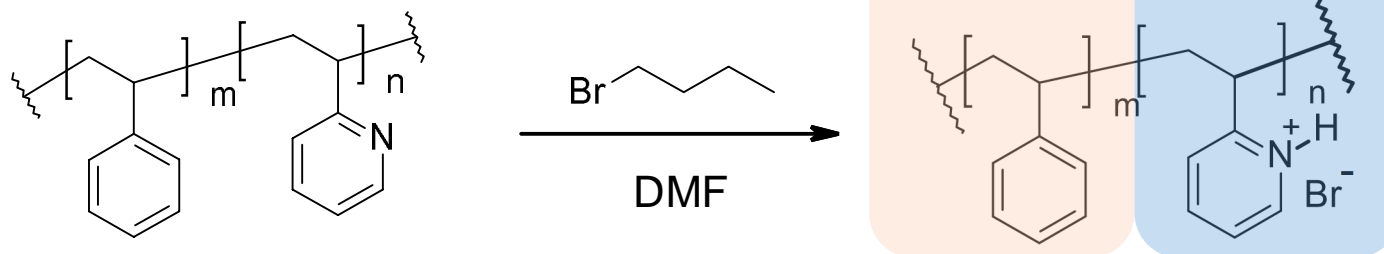
Synthesis of Block Copolymer

リビングアニオン重合によりPolystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (S2VP)を合成



| Sample | M_n | M_w | PDI | f_{PS} |
|--------|--------------------|--------------------|------|----------|
| S2VP | 1.96×10^4 | 2.61×10^4 | 1.33 | 0.34 |

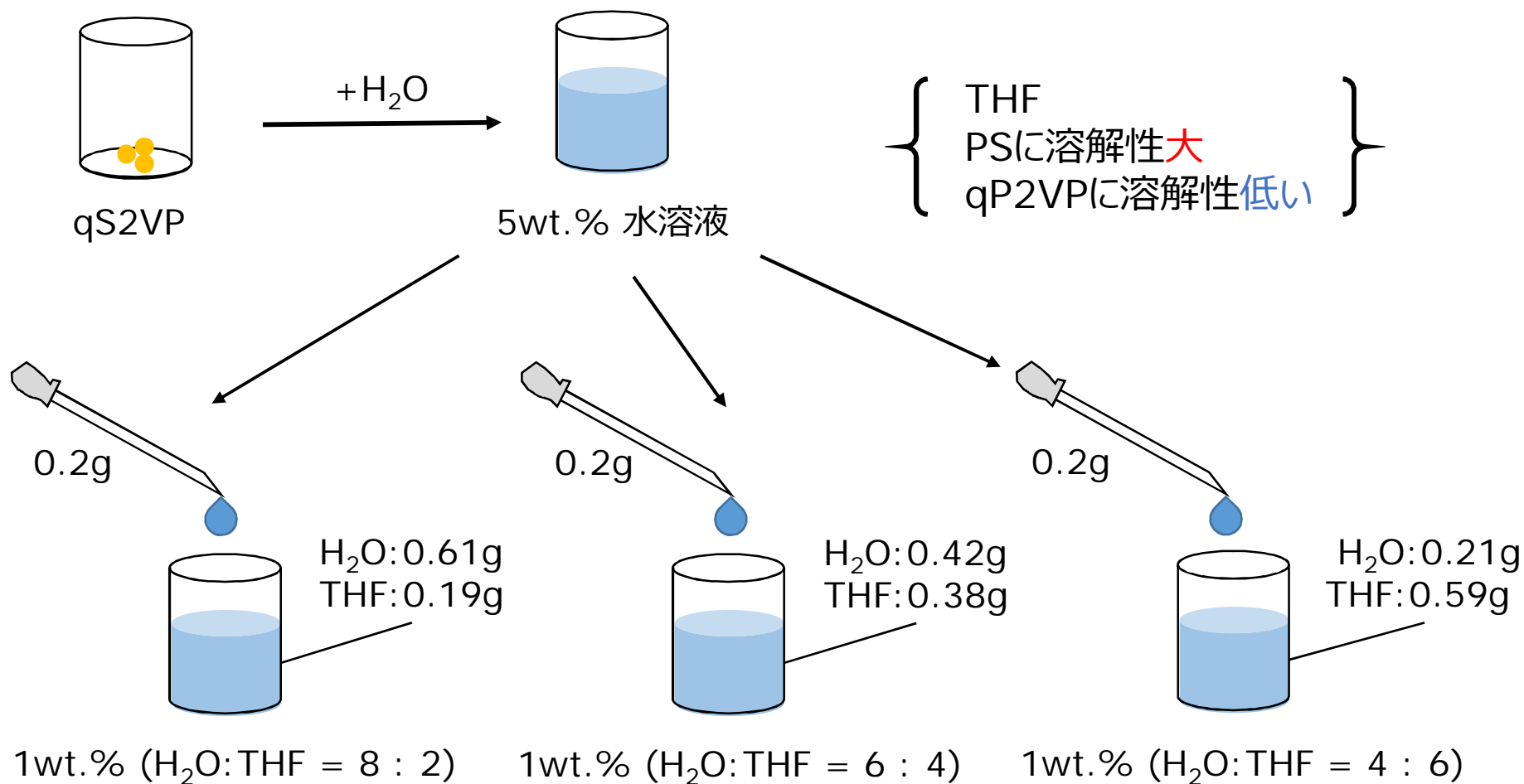
P2VPブロックの四級化(親水化)



| Sample | Quaternization Degree | | Volume Fraction (Vol.%) |
|--------|-----------------------|------------------|-------------------------|
| | Butyl Bromide | Hydrogen Bromide | |
| PS | ----- | ----- | 33 |
| qP2VP | 0% | 100% | 67 |

Preparation of the Micelles

5wt.% のミセル溶液を調製した後 1wt.% に希釈して試料を作成
→ミセルの形成条件を全てのサンプルで統一



Dynamic Light Scattering

流体力学的半径 R_h

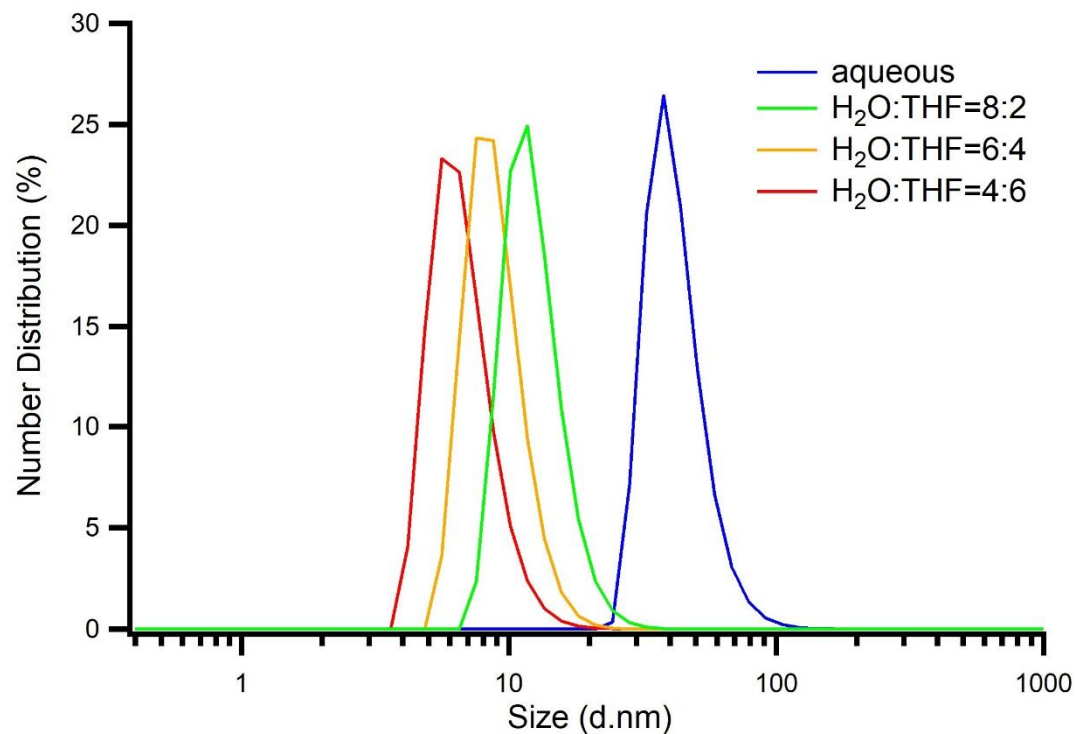
| H ₂ O:THF | R_h (d.nm) |
|----------------------|--------------|
| 10:0 (水溶液) | 38.8 |
| 8:2 | 10.0 |
| 6:4 | 9.0 |
| 4:6 | 6.7 |

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

k_B : ボルツマン定数

η : 溶媒の粘度

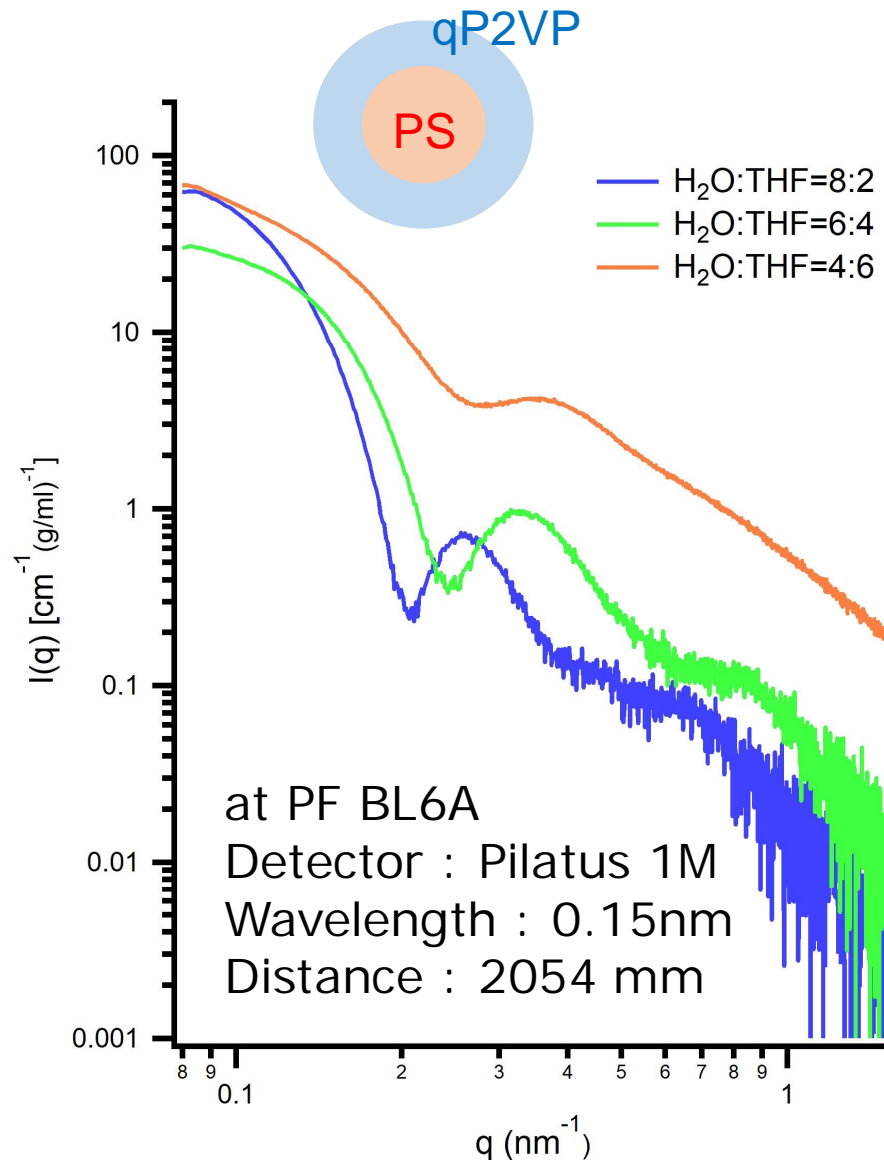
D : 拡散係数



THFの増加につれてミセルの流体力学的半径が減少

➡ミセルの半径が小さくなっている

SAXS Profiles

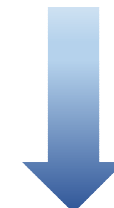


THFを加えるにつれて

球状ミセルの半径に対応するピークが
広角側へシフト

→ミセルが小さくなっている

(コアが単純に膨潤するのであれば
半径は増大するはず)

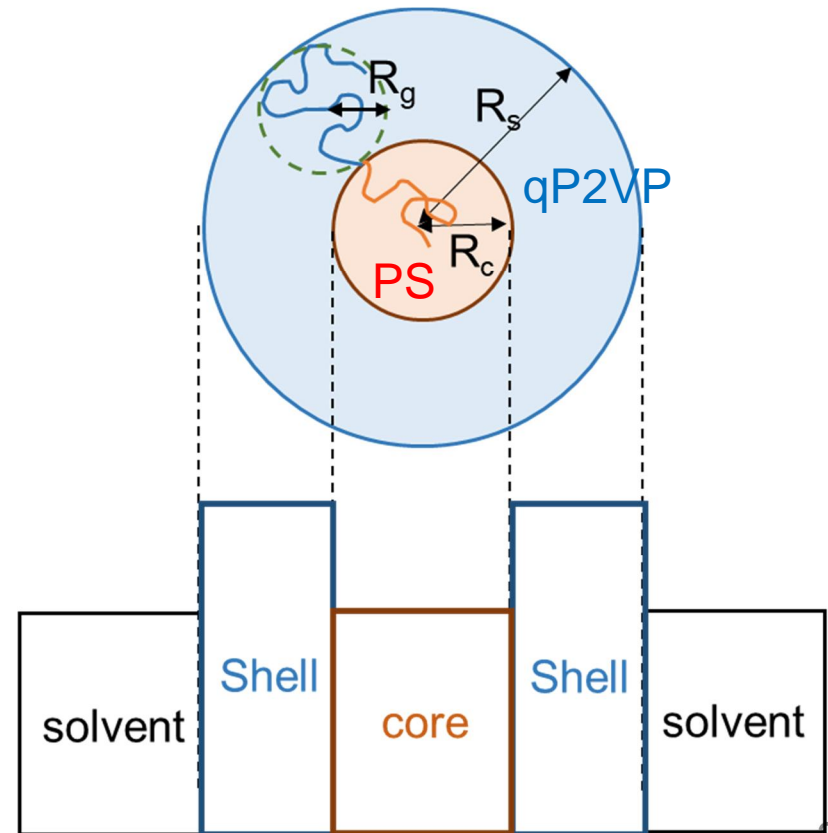
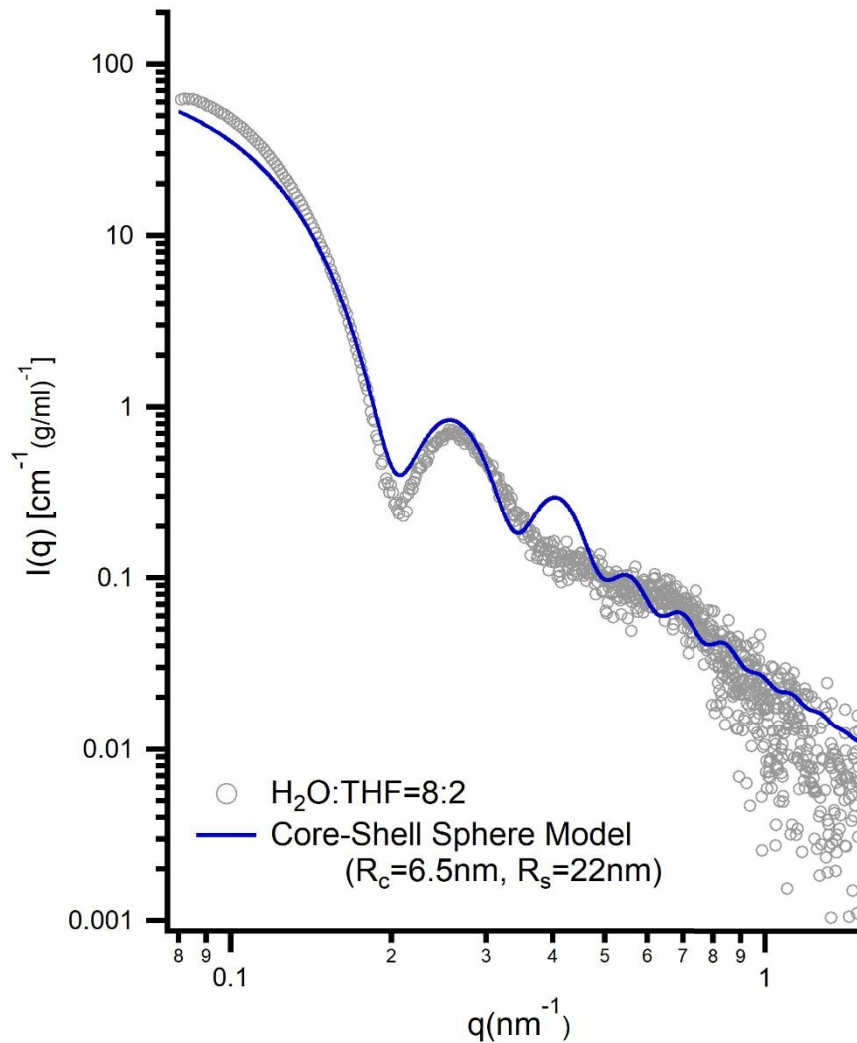


理論散乱との比較による
詳細な構造解析へ

Core-Shell Sphere Model

コア-シェルモデルでは合わない

$$P(q) = \left\{ (\rho_c - \rho_s)V_c \frac{3[\sin(qR_c) - qR_c \cos(qR_c)]}{(qR_c)^3} + (\rho_s - \rho_0)V_s \frac{3[\sin(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)]}{(qR_s)^3} \right\}^2$$



解析モデル

・コア-コロナ球状粒子モデル

$$I(q) = N_{\text{agg}}^2 \beta_{\text{core}}^2 F_{\text{core}}^2(q) + 2N_{\text{agg}}^2 \beta_{\text{core}} \beta_{\text{corona}} F_{\text{core}}(q) F_{\text{corona}}(q) + N_{\text{agg}}(N_{\text{agg}} - 1) \beta_{\text{corona}}^2 F_{\text{corona}}^2(q) + N_{\text{agg}} \beta_{\text{corona}}^2 P_{\text{chain}}(q)$$

$$\beta_{\text{core}} = v_{\text{core_block}} (\rho_{\text{core_block}} - \rho_{\text{solvent}})$$

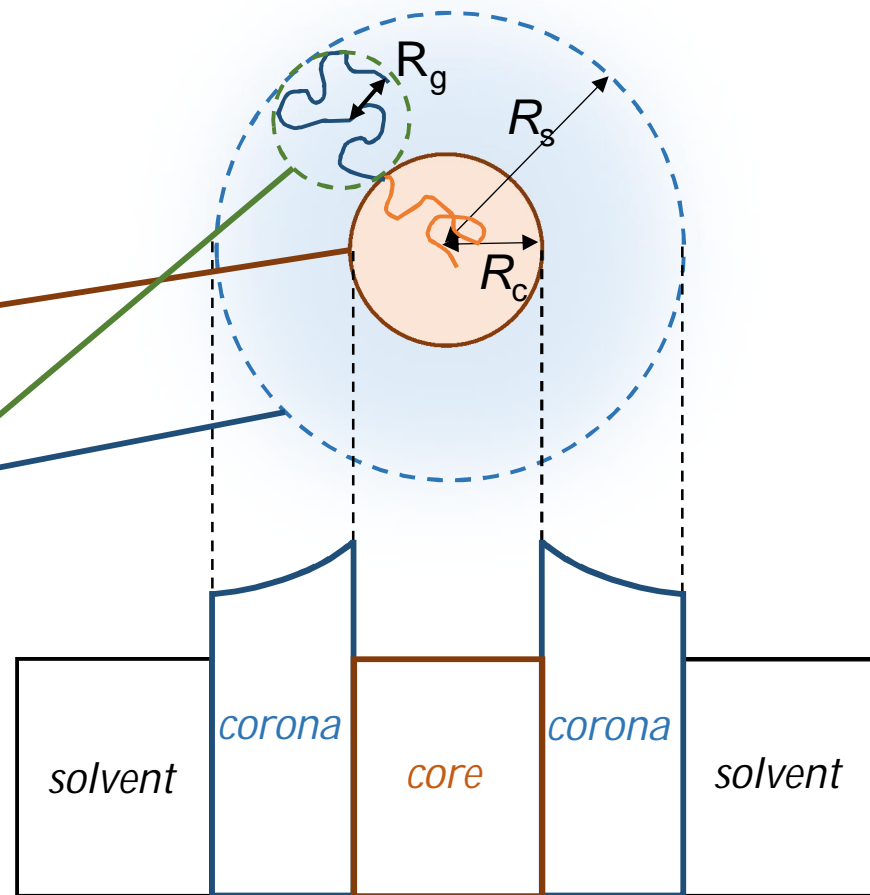
$$\beta_{\text{corona}} = v_{\text{corona_block}} (\rho_{\text{corona_block}} - \rho_{\text{solvent}})$$

$$F_{\text{core}}(q, R_c) = 3 \frac{\sin(qR_c) - qR_c \cos(qR_c)}{(qR_c)^3}$$

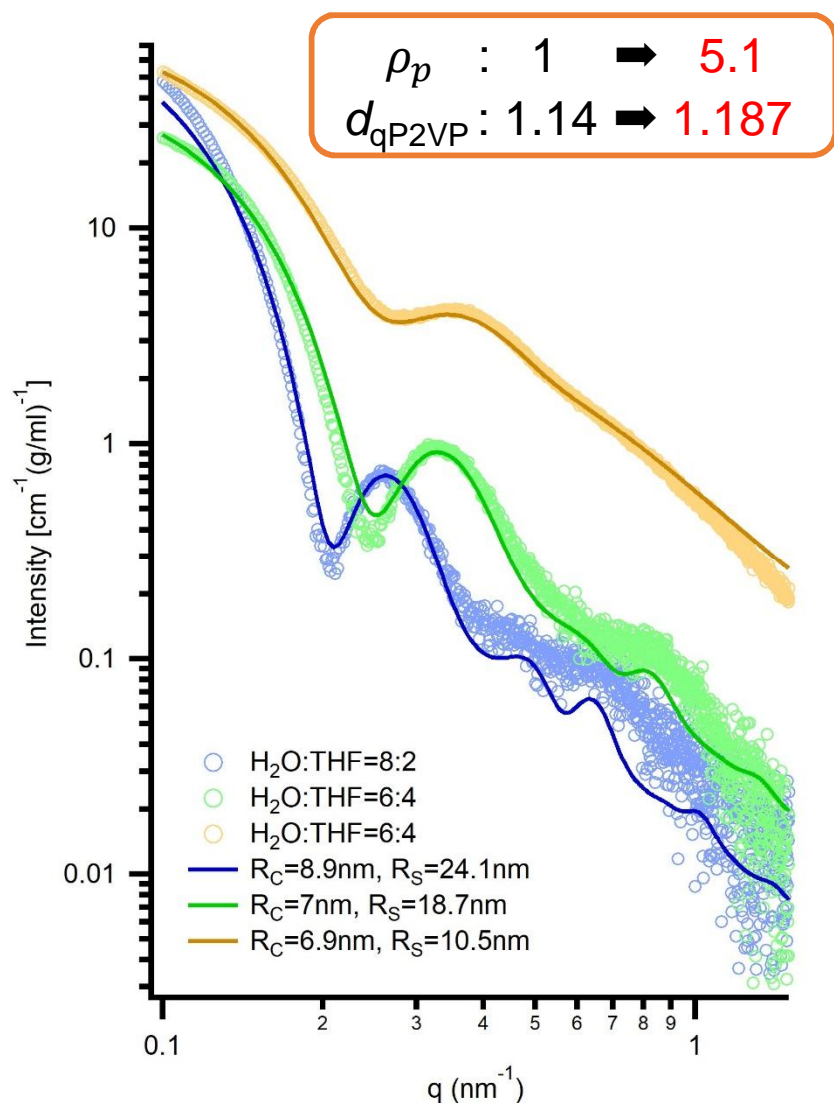
$$F_{\text{corona}} = \frac{4\pi \int_{R_c}^{R_s} \varphi(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr}{4\pi \int_{R_c}^{R_s} \varphi(r) r^2 dr}$$

$$\varphi(r) \propto \left(\frac{r}{R_{\text{core}}}\right)^{-b}$$

$$P_{\text{chain}}(q) = \frac{2[\exp(-R_g^2 q^2) - 1 + R_g^2 q^2]}{R_g^2 q^2}$$



SAXS Profiles



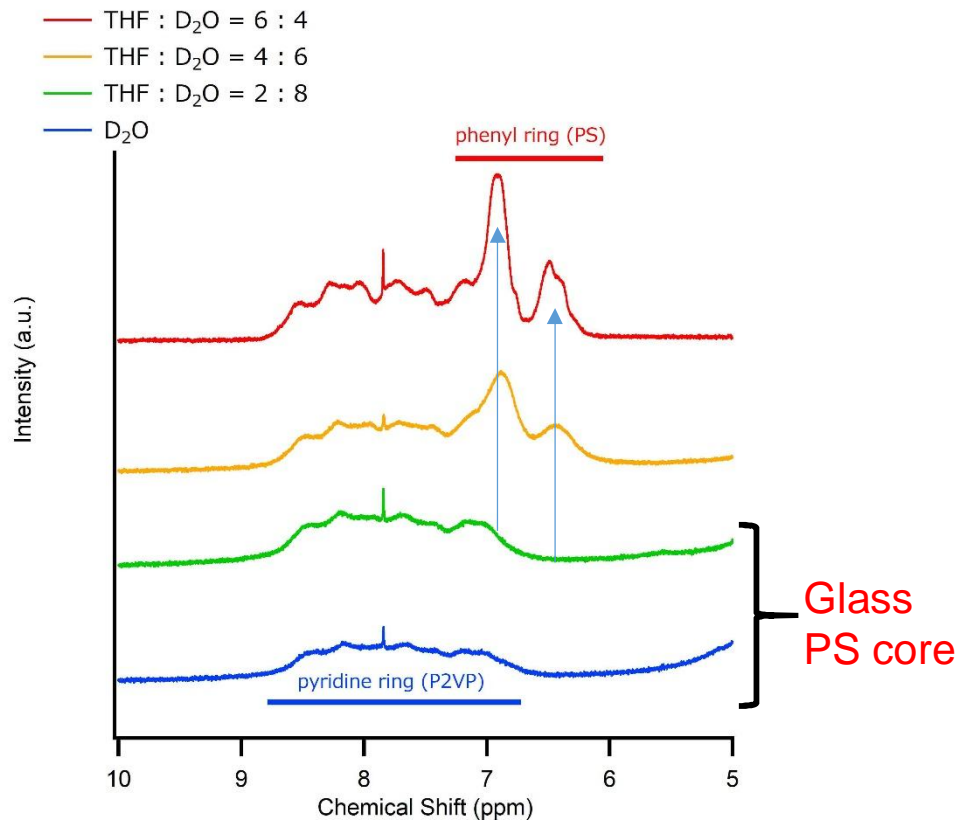
Fitting Parameter

- コア半径 (R_C)
- 全体のミセルの半径 (R_S)
- コア内部のPSの体積分率 (濃度) (f_C)

| $\text{H}_2\text{O:THF}$ | 8:2 | 6:4 | 4:6 |
|--|-------|-------|-------|
| R_C (nm) | 8.9 | 7 | 6.9 |
| $R_S - R_C$ (nm) | 15.2 | 11.7 | 3.6 |
| b | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| f_C (vol.%) | 70 | 48 | 29 |
| N_{agg} | 211 | 71 | 41 |
| ρ_{core} (mol/cm^3) | 0.543 | 0.527 | 0.514 |
| $\rho_{\text{corona}}(R_C)$ (mol/cm^3) | 0.552 | 0.539 | 0.550 |
| ρ_{solvent} (mol/cm^3) | 0.541 | 0.529 | 0.529 |

Mobility of PS chain

NMR spectra in dTHF/D₂O



PS coreにおけるTHFとの割合

| D ₂ O:THF | V _{PS} (vol.%) | W _{PS} (wt.%) | T* (°C) |
|----------------------|----------------------------|---------------------------|------------|
| 4:6 | 29 | 33 | -38 |
| 6:4 | 48 | 52 | 0.5 |
| 8:2 | 70 | 73 | 45 |

$T_{g,PS} = 100$

$T_{m,THF} = -108$

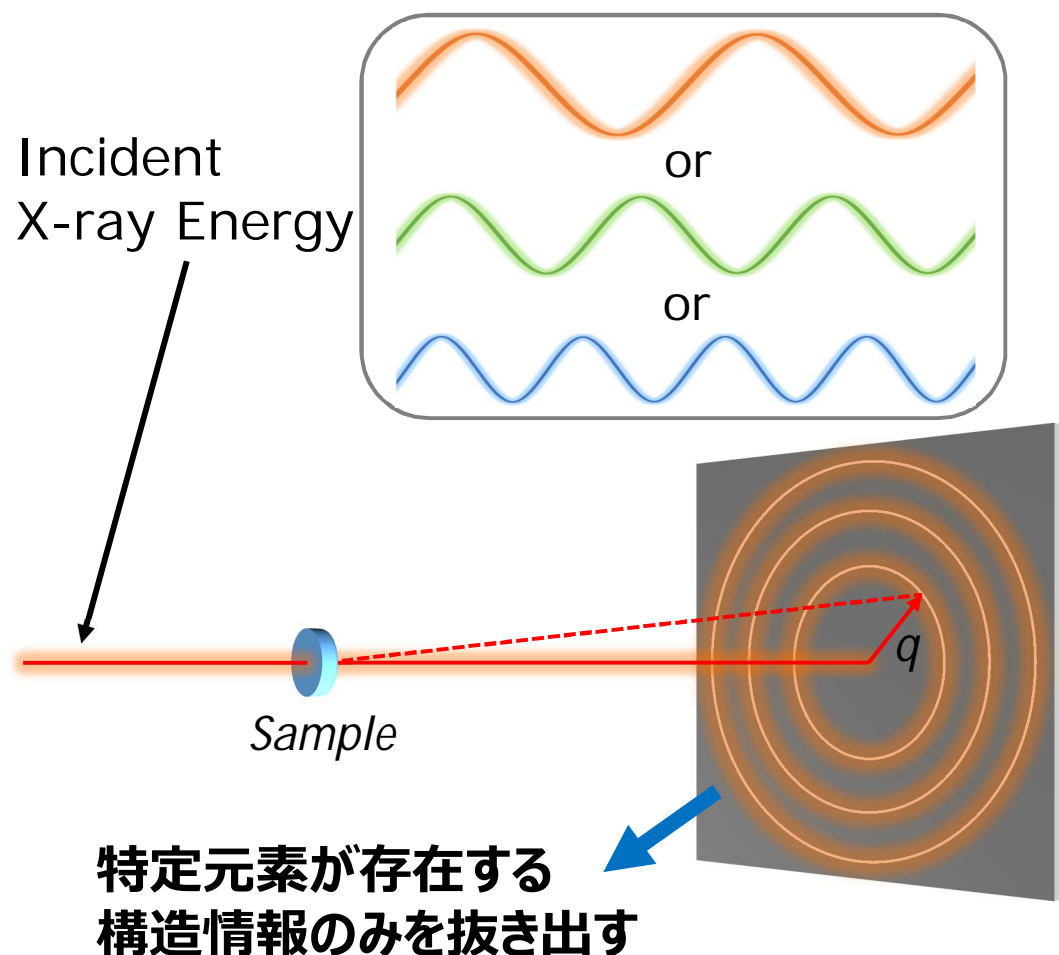
$T^* = W_{PS}T_{g,PS} + (1 - W_{PS})T_{m,THF}$
 PS coreの体積分率 V_{PS} 重量分率 W_{PS}
 観測温度は室温(20°C程度)

重水中およびdTHF 20%溶媒ではPSピークなし
 THFの増加に伴いPSのベンゼン環のピークが先鋭化

- ➡ PS鎖の運動性向上
- ➡ PSコアにTHFが取り込まれている

異常分散効果を利用した斜入射小角X線散乱法による
多成分系高分子材料の構造解析

Anomalous Small Angle X-ray Scattering

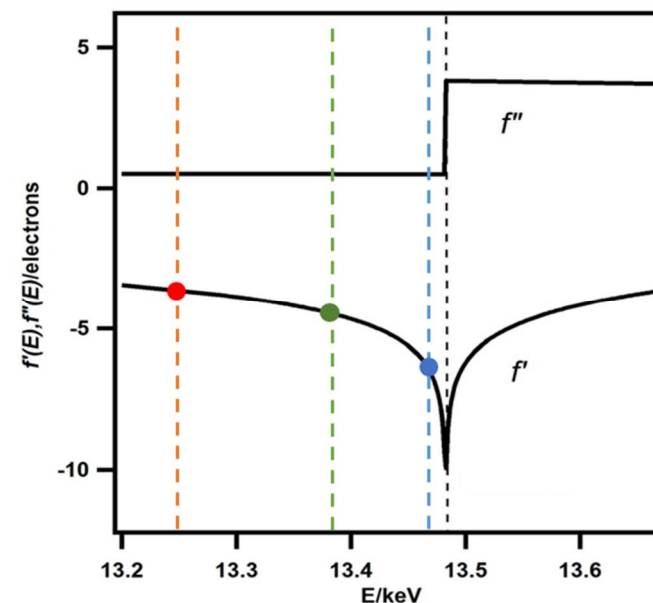


$$f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E)$$

f_0 : 定数

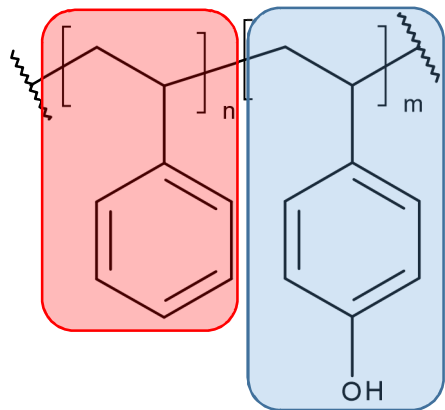
$f'(E)$: 原子散乱因子の実部

$f''(E)$: 原子散乱因子の虚部

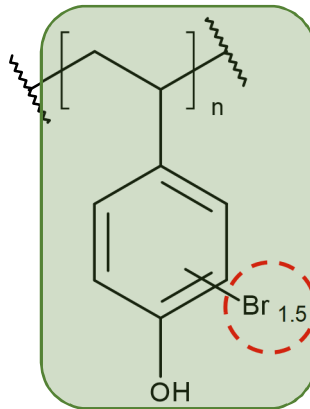


ASAXSとGISAXSを組み合わせた**AGISAXS**によって
多成分系高分子薄膜の構造解析を行う

Samples : *Where Br-PHS is located?*



Polystyrene-*b*-
poly(4-hydroxystyrene)
(PS-*b*-PHS)



Poly(4-hydroxystyrene)
brominated
(Br-PHS)

| Polymer | M_n | PDI | f_{PS} |
|-------------------|--------------------|------|----------|
| PS- <i>b</i> -PHS | 4.76×10^4 | 1.06 | 0.84 |
| Br-PHS | 2.8×10^3 | 2.07 | ----- |

Blend ratio

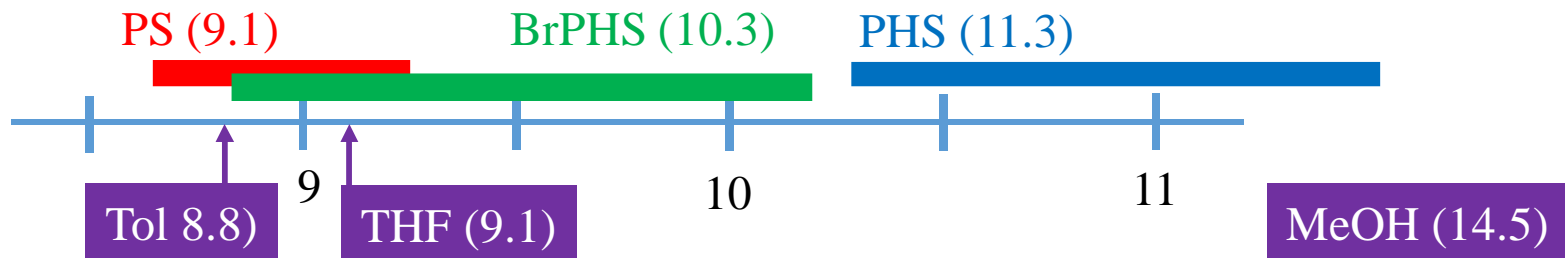
PS:PHS:Br-PHS=75:12.2:12.8

Solubility Parameters d (cal/cm³)^{1/2} 文献値

PS 8.3-9.3 PHS 10.44 – 12 BrPHS 8.81 – 9.2

Tol 8.8 THF 9.1 Methanol 14.5

Experimentally obtained using THF, Hexane, and Water

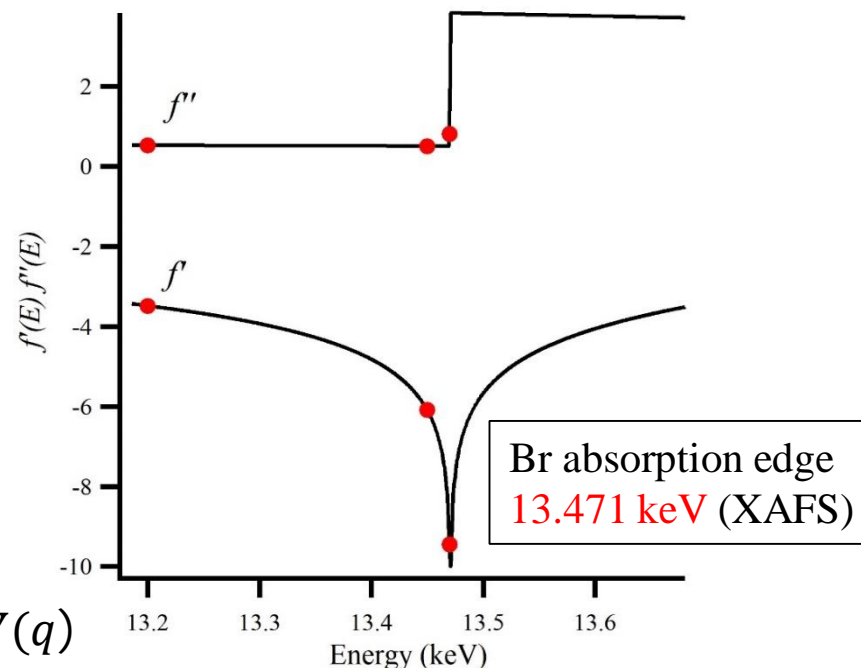


原子散乱因子の波長依存性

$$f(E) = \underbrace{f_0}_{\text{Non-resonant term}} + \underbrace{f'(E) + if''(E)}_{\text{Energy dependent term}}$$

Non-resonant term Energy dependent term

| E/keV | $f'(E)$ | $f''(E)$ |
|-------|---------|----------|
| 13.2 | -3.48 | 0.52 |
| 13.45 | -6.08 | 0.50 |
| 13.47 | -9.43 | 0.81 |



$$I(q, E) = F(q, E)F^*(q, E)$$

$$F(q, E) = F_0(q) + [f'_{Br}(q, E) + if''_{Br}(q, E)]V(q)$$

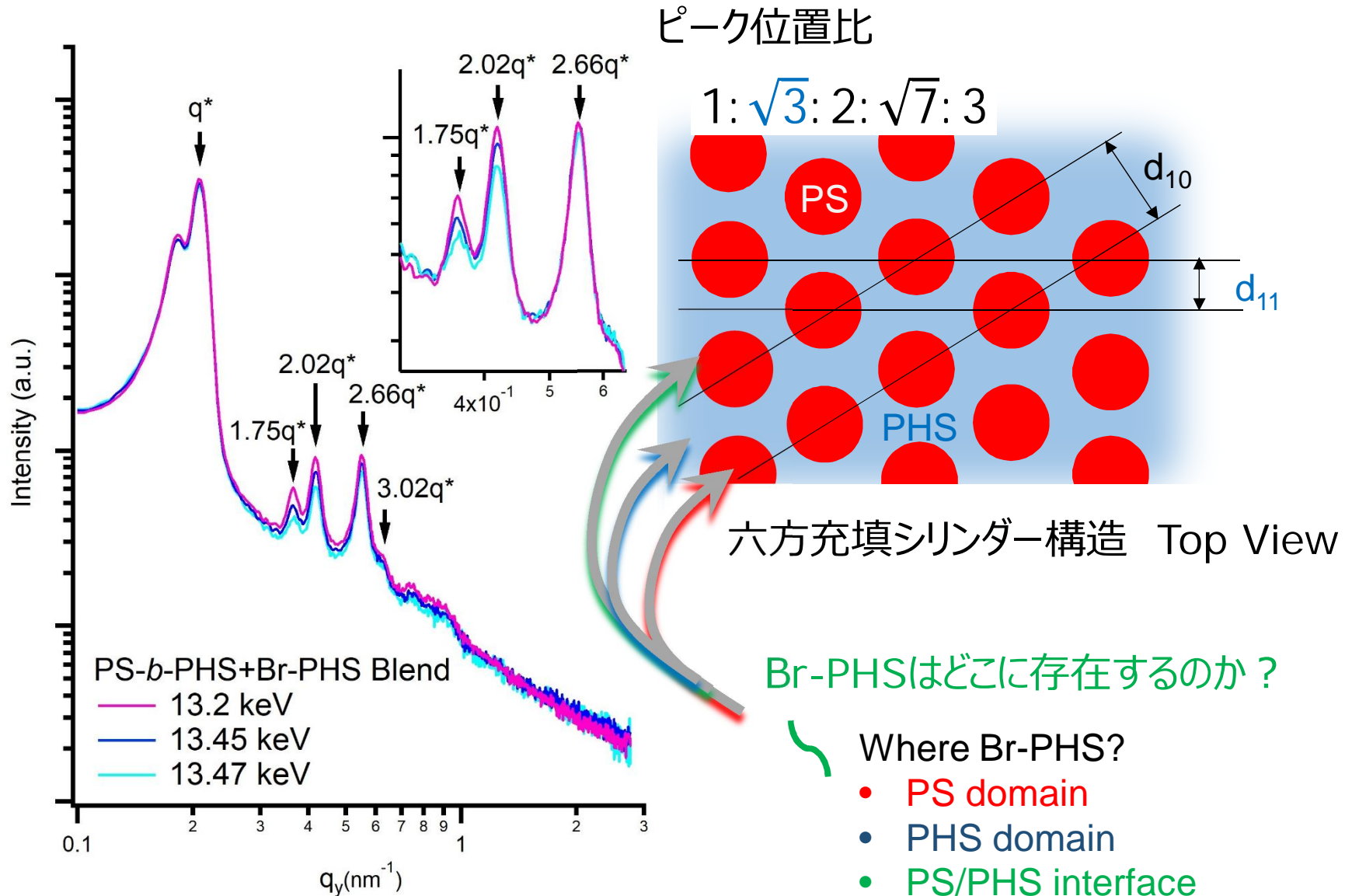
$$I(q, E) = \underbrace{F_0^2(q)}_{\text{Non-resonant}} + \underbrace{2f'_{Br}(q, E)F_0(q)V(q)}_{\text{Cross-term}} + \underbrace{[f'_{Br}{}^2(q, E) + f''_{Br}{}^2(q, E)]V^2(q)}_{\text{Resonant term related to Br distribution}}$$

$$V^2(q) = \frac{1}{K} \left\{ \frac{\Delta I(q, E_1, E_2)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_2)} - \frac{\Delta I(q, E_1, E_3)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_3)} \right\}$$

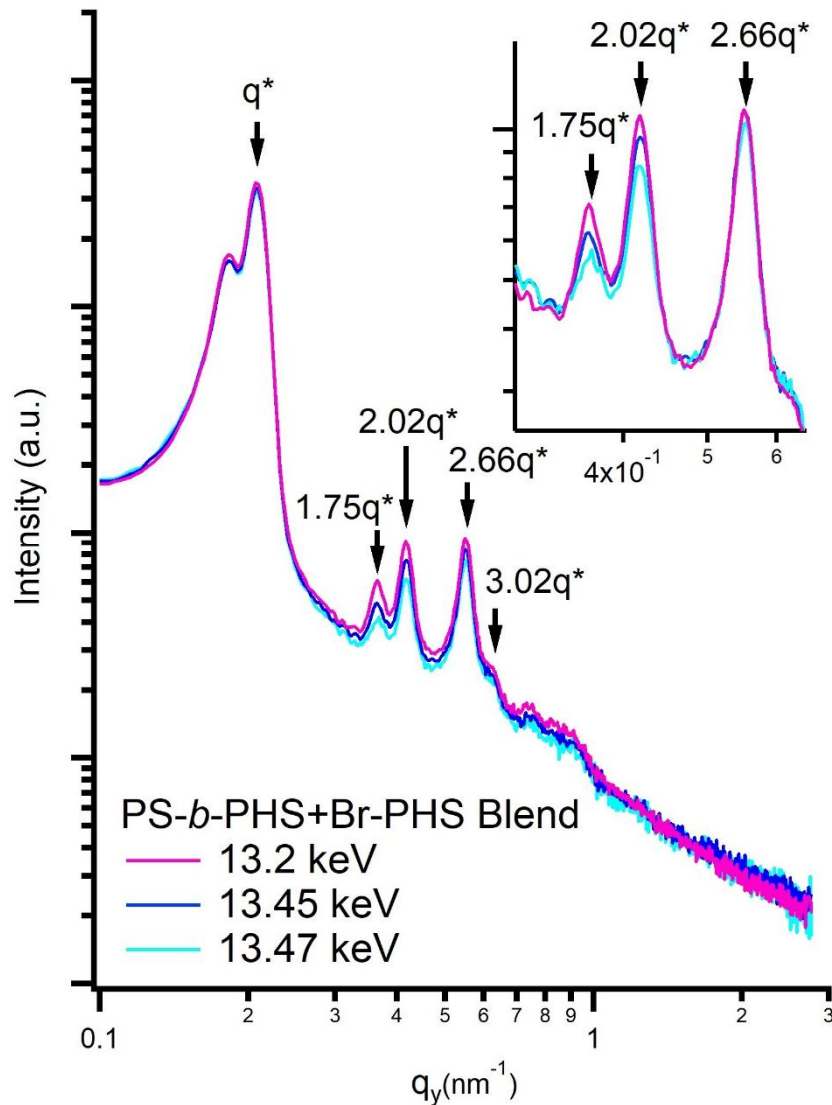
$$\Delta I(q, E_i, E_j) = I(q, E_i) - I(q, E_j)$$

$$K = f'_{Br}(q, E_2) - f'_{Br}(q, E_3) + \frac{f''_{Br}{}^2(q, E_1) - f''_{Br}{}^2(q, E_2)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_2)} - \frac{f''_{Br}{}^2(q, E_1) - f''_{Br}{}^2(q, E_3)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_3)}$$

1D SAXS Profile / Morphology



1D SAXS Profiles

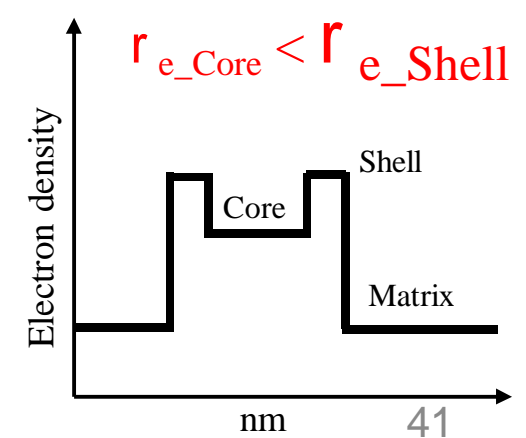
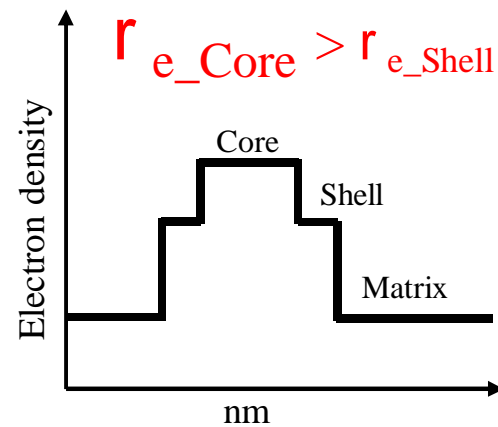


ピーク強度比がエネルギーに応じて変化

異常分散効果による
電子密度プロファイルの変化

シリンダー構造の形状因子の変化

Core-Shell型シリンダー構造の形成を示唆



Analytical Model

Core-Shell Cylinder Model

$I(q) \sim NP(q)S(q)$ (Hosemann's paracrystal Theory)

Structure Factor $S(q)$

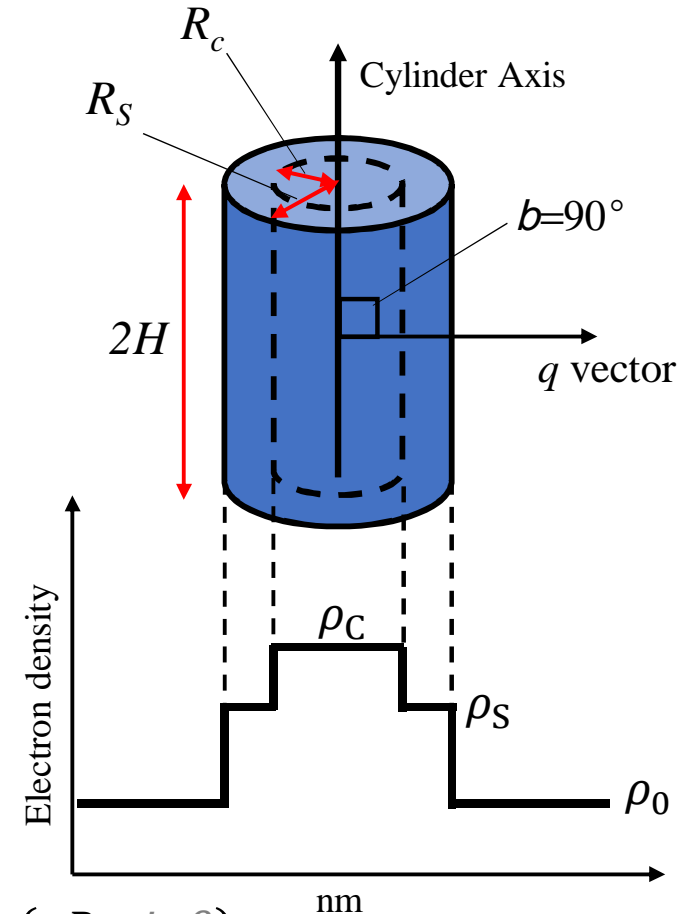
$$S(q) = 1 + \beta(q)[Z(q) - 1]G(q)$$

$$Z(q) = \frac{(2\pi)^{d-1}}{nv_d} \sum_{\{hkl\}} \frac{m_{hkl} f_{hkl}^2}{q_{hkl}^{d-1}} L_{hkl}(q)$$

Form Factor $P(q)$

$$D(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(R - \langle R \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$P(q) = \int_0^\infty D(RC) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ (\rho_C - \rho_S) V_C \frac{\sin(qH\cos\beta)}{qH\cos\beta} \frac{2J_1(qR_C\sin\beta)}{qR_C\sin\beta} \right. \\ \left. + (\rho_S - \rho_0) V_S \frac{\sin(qH\cos\beta)}{qH\cos\beta} \frac{2J_1(qR_S\sin\beta)}{qR_S\sin\beta} \right\}^2 \sin\beta d\beta dR_C$$



Fitting Analysis

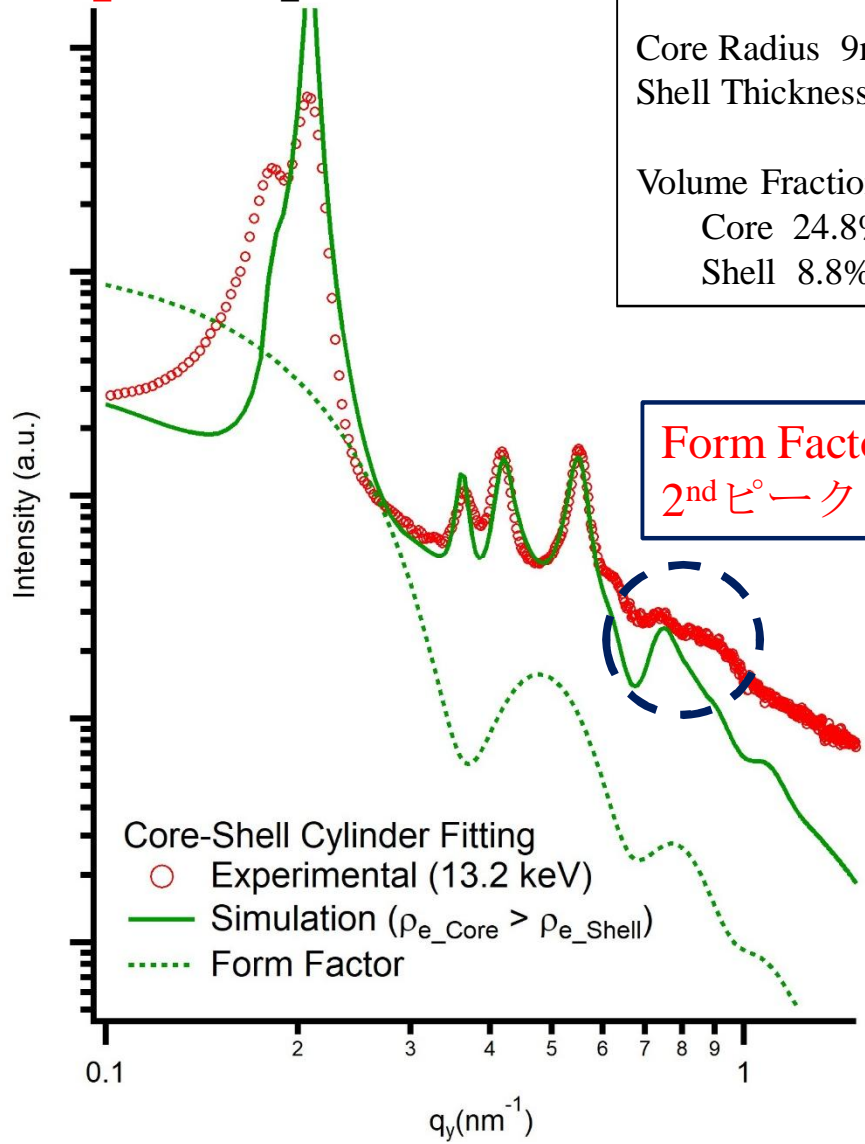
Core-Shell Cylinder

($r_{e_Core} > r_{e_Shell}$)

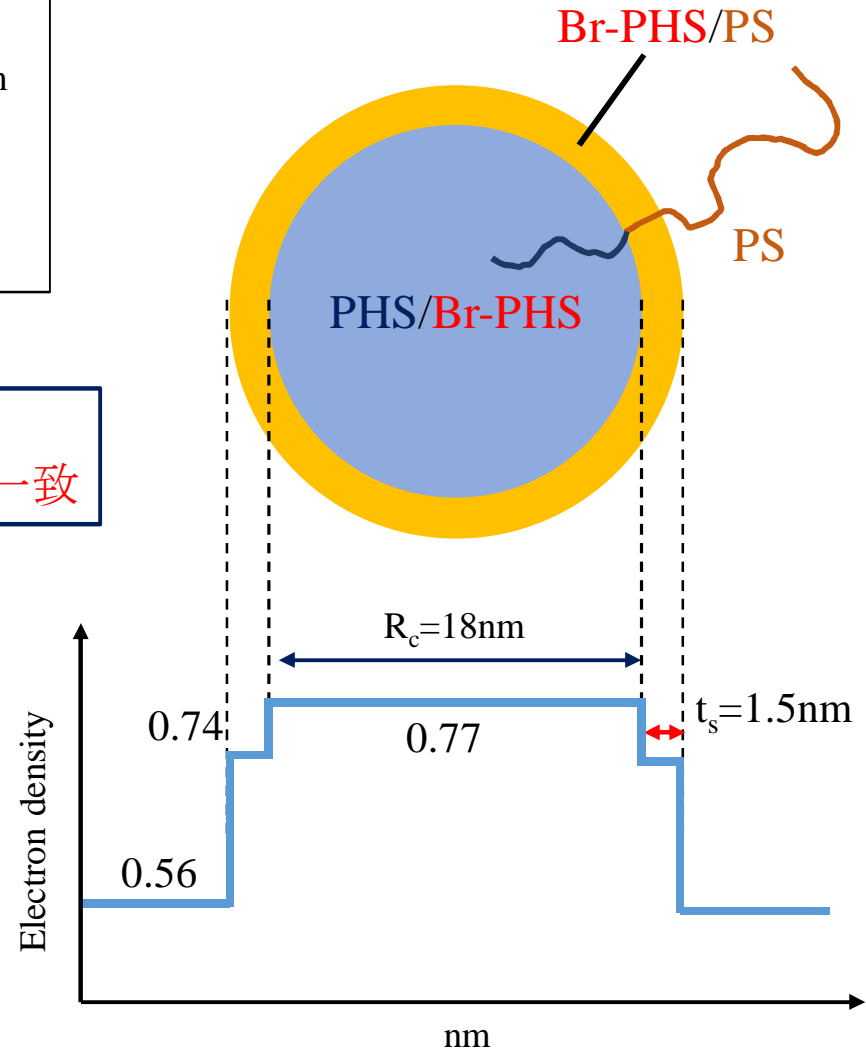
D-Spacing 30nm

Core Radius 9nm
Shell Thickness 1.5nm

Volume Fraction
Core 24.8%
Shell 8.8%



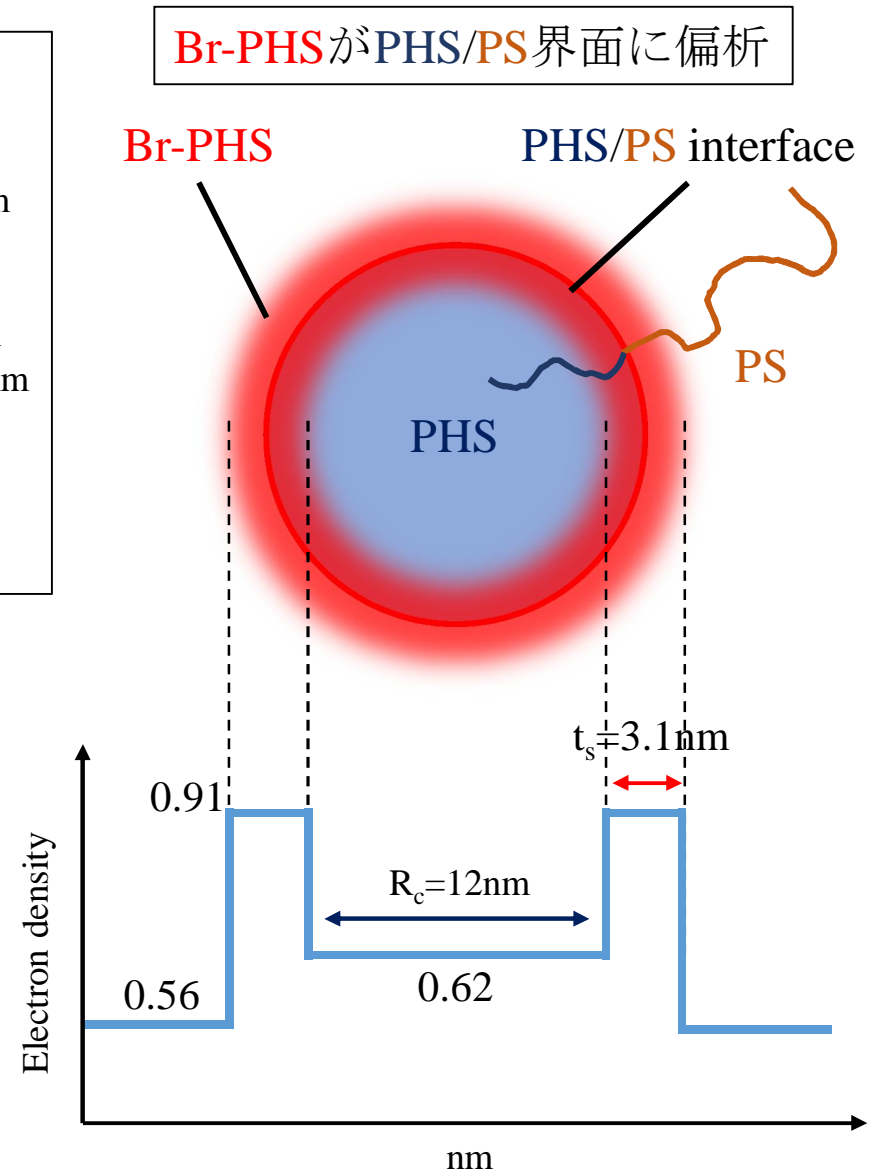
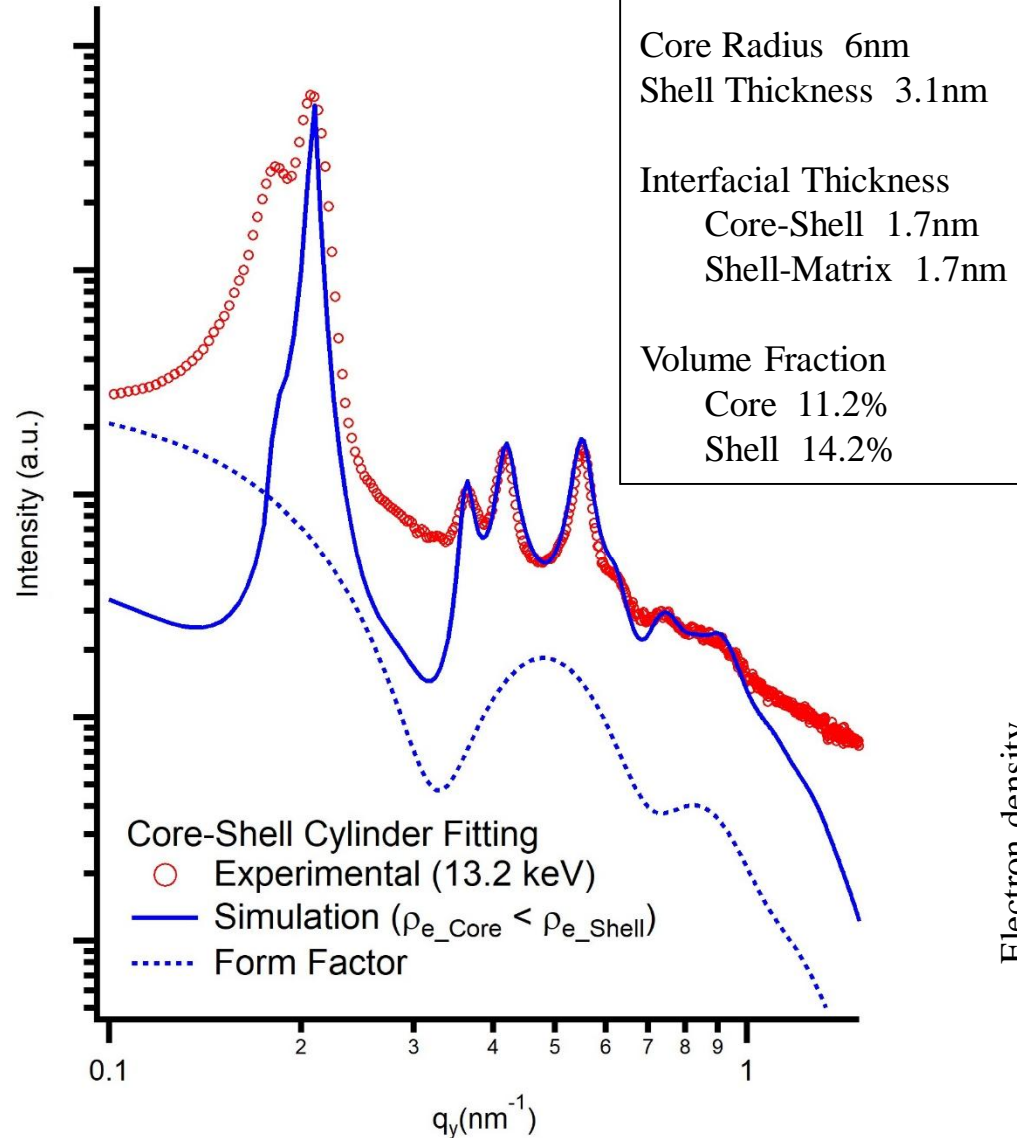
Br-PHSがPS相に漏れ出す



Fitting Analysis

Core-Shell Cylinder

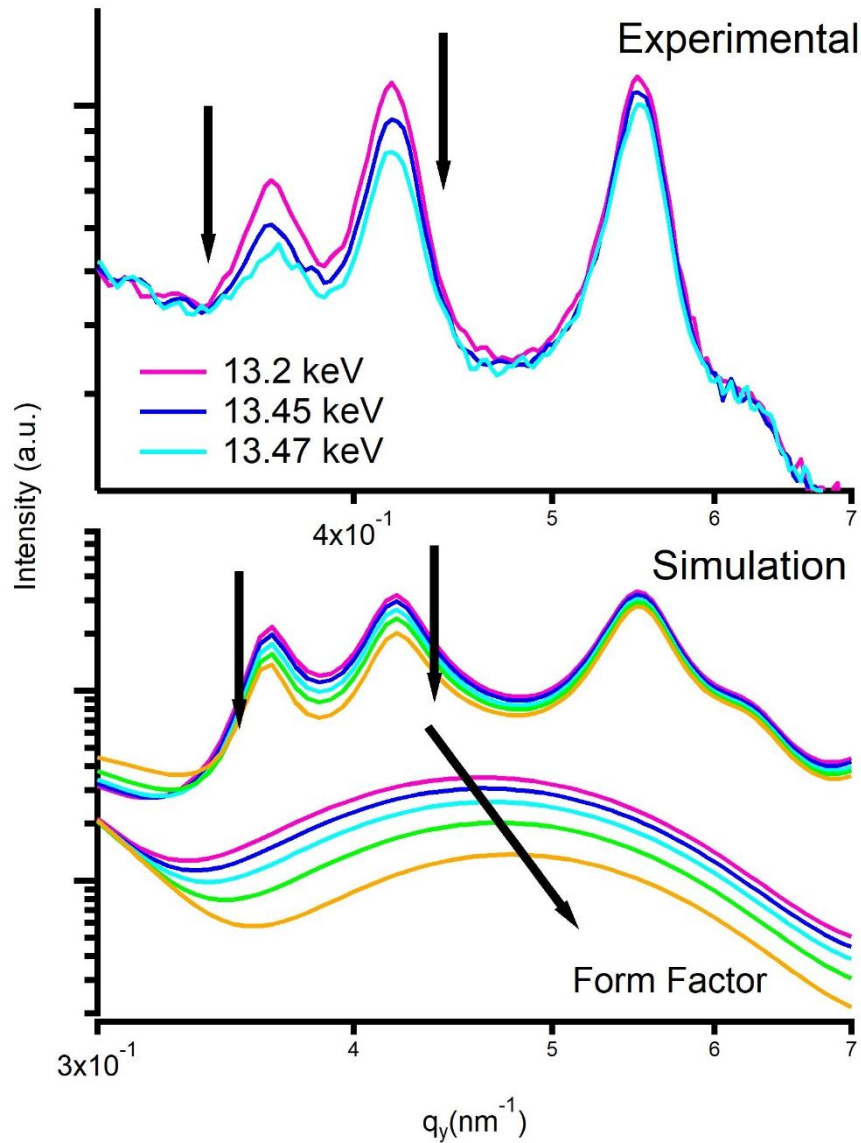
($r_{e_Core} < r_{e_Shell}$)



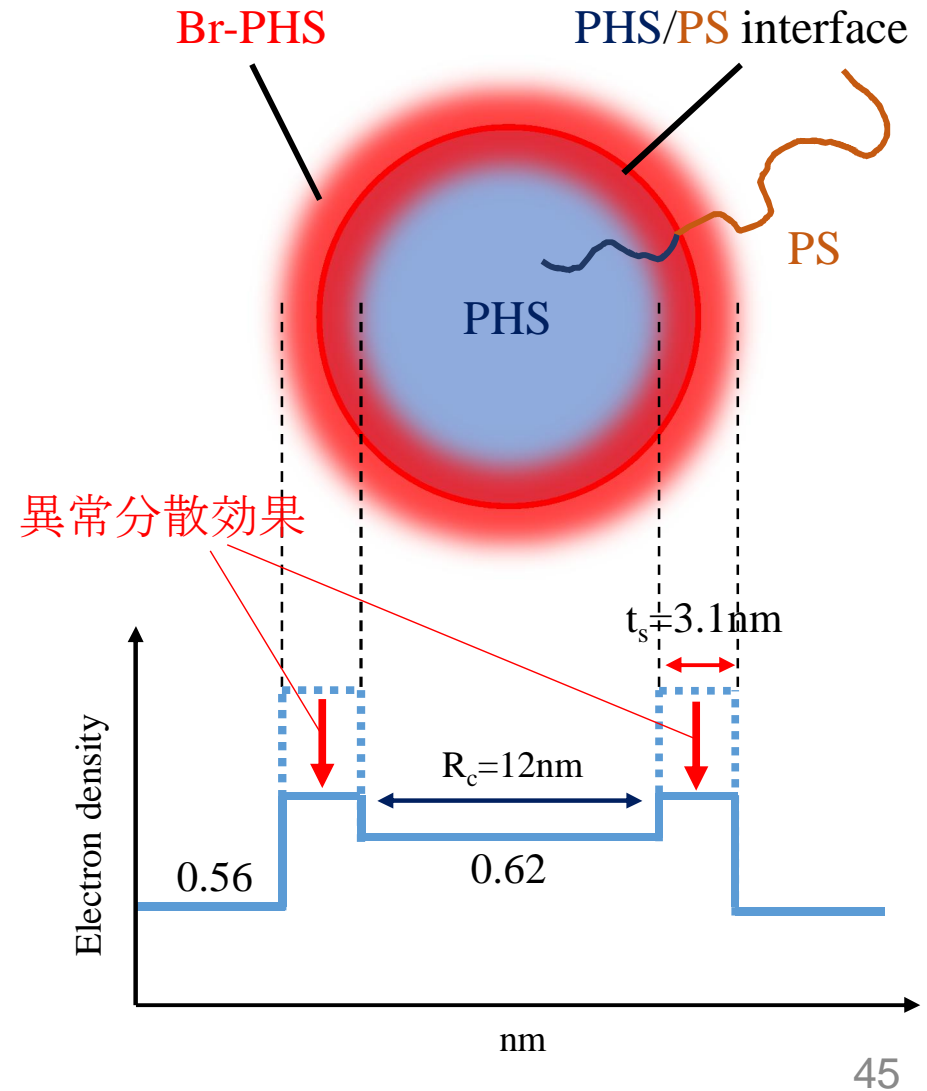
Fitting Analysis

Core-Shell Cylinder

($r_{e_Core} < r_{e_Shell}$)

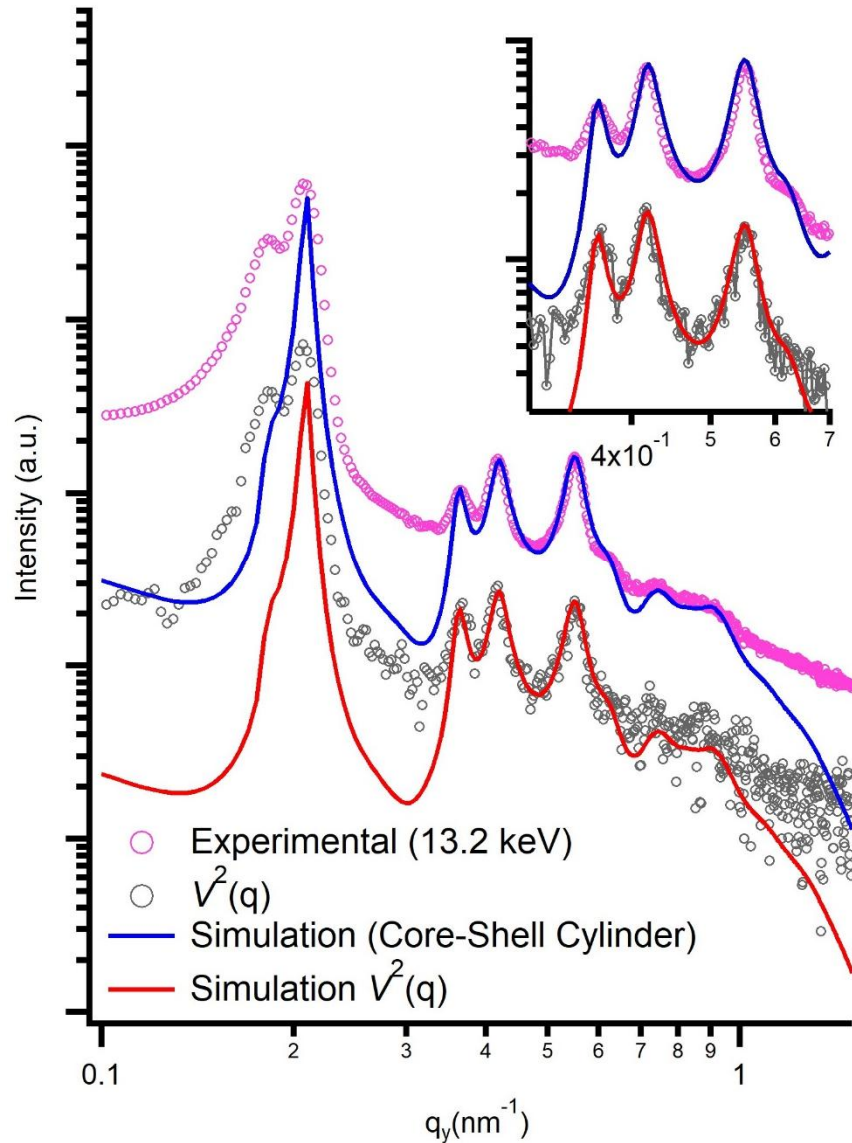


Br-PHSがPHS/PS界面に偏析

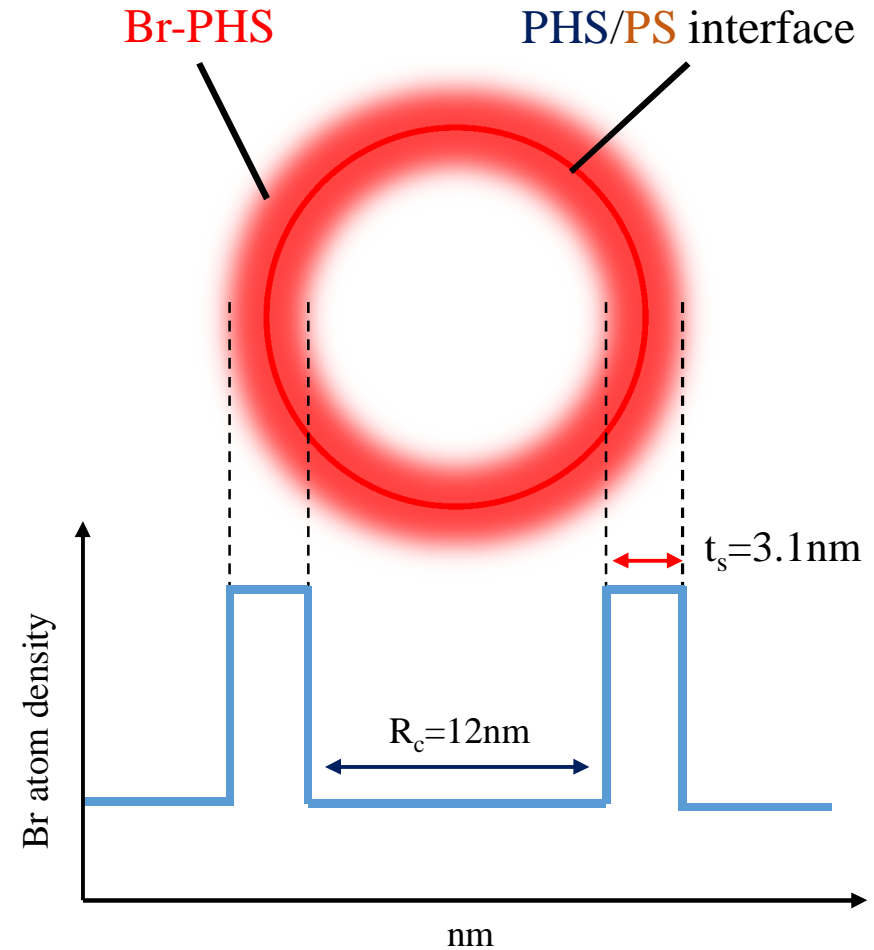


Fitting Analysis

Br Distribution $V^2(q)$

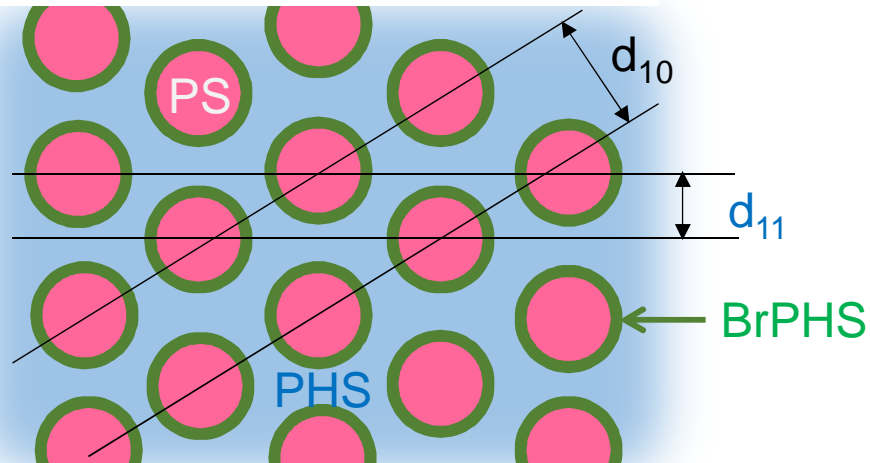


Br-PHSがPHS/PS界面に偏析



構造パラメータ不変で
2nd~4thピークの挙動を説明可能

Conclusion



Solubility Parameters δ (cal/cm³)^{1/2} 文献値

PS 8.3-9.3 PHS 10.44 – 12 BrPHS 8.81 – 9.2

Tol 8.8 THF 9.1 Methanol 14.5

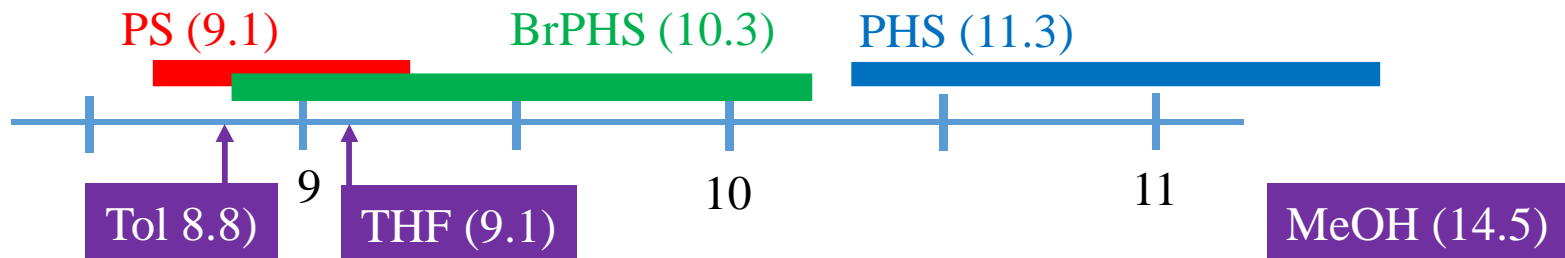
Experimentally obtained using THF, Hexane, and Water

Solvent

THF: PS, PHS, BrPHS

Methanol: PHS, BrPHS

Toluene: PS



さいごに

- SAXS法と電子顕微鏡法などと**相補的利用**により確度の高い構造解析が可能
 - **ポイント**
 - サイズ、コントラスト
 - 孤立（希薄）系？ バルク（濃厚）系？
 - **特長は**
 - 非破壊解析、空間的平均（統計精度が高い）
 - 経時変化も追跡可能（数 μ 秒から）
 - 温度・圧力・雰囲気違いなど環境変化依存性
 - 波長可変（現選択的な解析が可能）