

学位論文

高性能ナノコンポジットゲルの  
構造解析と力学物性

西田 理彦



# 目次

<b>第1章 序</b>	<b>7</b>
1.1 高分子ハイドロゲル	7
1.1.1 高分子ゲルとは	7
1.1.2 力学物性の優れたゲル	10
1.2 ナノコンポジット材料とナノコンポジットゲル	12
1.2.1 ナノコンポジット材料	12
1.2.2 ナノコンポジットゲル (NCゲル)	12
1.3 本研究の意義および構成	17
References	19
<b>第2章 小角散乱法の原理および関連研究の紹介</b>	<b>21</b>
2.1 小角中性子散乱法について	21
2.2 散乱の基礎	22
2.2.1 1つの原子核からの散乱	23
2.2.2 多数の原子核からの散乱	24
2.2.3 相関関数	25
2.2.4 散乱関数、散乱強度、散乱振幅、相関関数	26
2.3 多成分系の中性子弾性散乱 (コントラスト変調法の原理)	28
2.3.1 2成分系の散乱強度	28
2.3.2 多成分系の散乱強度	30
2.3.3 3成分系の散乱強度	32
2.3.4 コントラストマッチング法	33
2.3.5 コントラスト変調法	33
2.4 コントラスト変調法を用いた過去の研究例	36
2.5 変形したソフトマターの散乱手法による研究	37
2.5.1 ノーマルバタフライパターンとアブノーマルバタフライパターンについて	37
2.5.2 力学物性に優れたゲルの変形下における小角散乱法による研究	40
2.6 NCゲルの散乱関数	42
2.6.1 未延伸状態のNCゲルの散乱関数	42
2.6.2 延伸状態のNCゲルの散乱関数	47
References	50

<b>第 3 章</b>	<b>コントラスト変調法を用いた変形下 NC ゲルの精密構造解析</b>	<b>53</b>
3.1	緒言	53
3.2	実験手法	54
3.2.1	サンプル調整法	54
3.2.2	実験装置、実験方法	55
3.3	結果と考察	62
3.3.1	延伸した NC ゲルのコントラスト変調中性子散乱実験結果 (各部分散乱関数への分解)	62
3.3.2	部分散乱関数への分解結果: 二次元散乱パターン	63
3.3.3	部分散乱関数への分解結果: 一次元散乱関数	68
3.3.4	未延伸下での NC ゲルの構造 (定量的解析)	74
3.3.5	延伸下でのクレイ粒子の構造変化: クレイの配向度	76
3.3.6	延伸下での高分子鎖の構造変化: 高分子吸着層のひきはがれ	79
3.4	結論	81
	References	83
<b>第 4 章</b>	<b>ミクロ相分離した NC ゲルの延伸下構造変化</b>	<b>85</b>
4.1	緒言 (相分離構造を有するソフトマターの研究)	85
4.2	実験	87
4.2.1	サンプル	87
4.2.2	延伸実験	87
4.2.3	小角中性子散乱実験	87
4.3	結果と考察	88
4.3.1	相分離した NC ゲルの力学物性	88
4.3.2	相分離した NC ゲルの変形下でのクレイの構造 $S_{CC}$	90
4.3.3	変形下での高分子散乱 (LCST 以上および LCST 以下)	93
4.3.4	相分離した NC ゲルのコントラスト変調法により得られた 二次元部分散乱関数	95
4.3.5	相分離した NC ゲルの変形下での高分子の構造 (セクター平均により得られた 1 次元散乱関数)	98
4.3.6	高温での変形モデル	101
4.4	結論	103
	References	104
<b>第 5 章</b>	<b>NC ゲルの応力緩和、ヒステリシスの小角 X 線および中性子散乱を用いた構造解析</b>	<b>107</b>
5.1	緒言	107
5.2	実験	109
5.2.1	サンプル	109
5.2.2	延伸試験	109
5.2.3	小角 X 線散乱	109
5.2.4	小角中性子散乱	112
5.3	結果と考察	113

5.3.1	NCゲルの力学緩和およびヒステリシス . . . . .	113
5.3.2	緩和過程でのクレイ粒子の構造変化 (SAXS) . . . . .	115
5.3.3	緩和過程での高分子鎖の構造変化 (SANS) . . . . .	118
5.3.4	変形を戻した際のクレイ粒子の構造変化 (SAXS) . . . . .	120
5.3.5	変形を戻した際の高分子鎖の構造変化 (SANS) . . . . .	121
5.4	結論 . . . . .	124
	References . . . . .	125

<b>謝辞</b>	<b>129</b>
-----------	------------

<b>List of publications</b>	<b>131</b>
-----------------------------	------------



# 第1章 序

序において本研究の研究対象である高分子ゲルおよびその研究の歴史について説明する。そして、力学物性の優れたゲルを研究することの意義および本研究の目的、意義について説明する。

## 1.1 高分子ハイドロゲル

### 1.1.1 高分子ゲルとは

高分子ゲルの定義は、架橋により形成された3次元高分子ネットワークが多量の溶媒を含んだ粘弾性体である。高分子には、合成高分子や生体高分子があり、溶媒も無数にあるので、その組み合わせによって、無数のゲルが存在する。まず、食品におけるゲルについて例を挙げれば、こんにゃく、ところてん、寒天、など多糖類からなるゲル、ゼリー、かまぼこ、ゆで卵、ソーセージなどポリペプチドからなるゲルがある。化学製品では、写真のフィルムとして、使われている。さらに、ゲルは溶媒の吸収体としておむつや生理用品などに使われている。我々の体の中の一部（生体）にも実はゲルは含まれている。生体において、ゲルは細胞内で、あるいは、組織内の至るところで重要な役割をしている。例を挙げれば、眼の角膜や、硝子体、また、さまざまな結合組織や血管壁、さらには関節の潤滑油もゲルからなっている。

これらの例のすべてにおいて固体と液体の中間の性質(粘弾性)をもったゲルの特徴が利用されている。

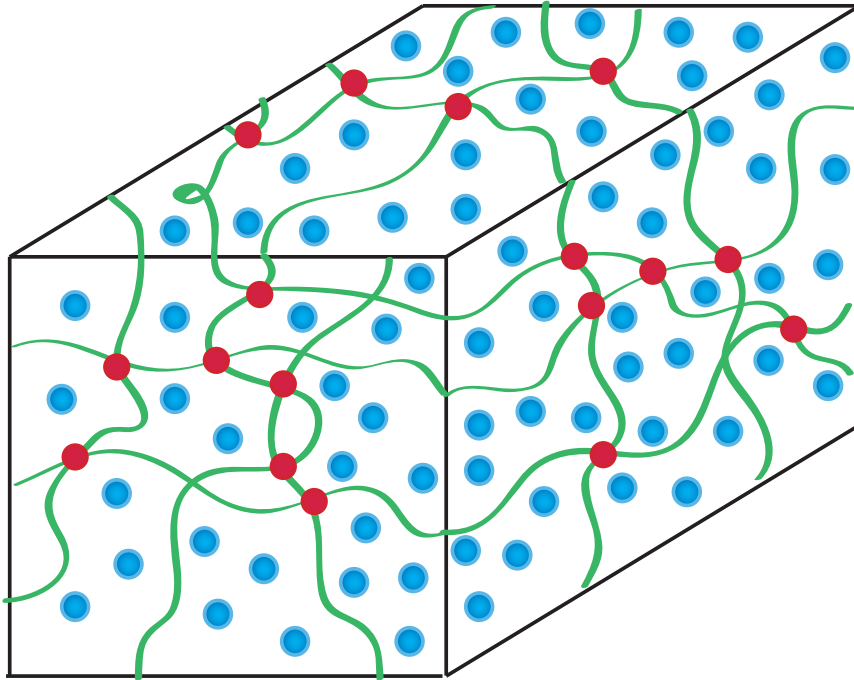


図 1.1: 高分子ゲルの模式図

## 高分子ゲルの分類

高分子ゲルは、構成要素である高分子ネットワークの架橋様式により大きく物理ゲルと化学ゲルの二種類に分けることができる。物理ゲルはゲル中の高分子鎖が水素結合や疎水性相互作用などにより一部が微結晶化することで架橋されるものであり、温度やをコントロールすることで可逆的なゾル-ゲル転移を示す。ゼラチンや寒天など主に生体由来のゲルはその多くが物理ゲルに分類される。また、共有結合により架橋されたゲルを化学ゲルと呼び、多官能の架橋剤を用いるものやガンマ線の照射により化学ゲルは作成される。化学ゲルは紙おむつ、コンタクトレンズなどとして利用されている。

## ゲル(ネットワークポリマー)の研究の歴史

史上初のネットワークポリマーは1839年にチャールズ・グッドイヤーによってなされたゴムの架硫である。また、1930年にハードコンタクトレンズ<sup>1</sup>、1970年には高吸水性樹脂が開発されおむつや生理用品に使われ出した<sup>2</sup>。このようにネットワークポリマーはゴムの加硫にはじまり、様々な工業材料が開発されてきた。



一方、サイエンスとしては、ゴム弾性の研究<sup>3,4,6</sup>、1940代のFlory-Stockmayerによるゲル化理論<sup>8,9</sup>、Flory-Rehnerによる膨潤理論<sup>10</sup>などの研究がなされてきた。1973年に田中豊一らによって高分子網目に対する協同拡散理論<sup>11</sup>、1978年には高分子ゲルの体積相転移現象<sup>12</sup>が発見された。以降ゲルに関する研究がより一層活発に行われるようになった。体積相転移現象とは外場として温度、溶媒交換、pH変化、光などの刺激を加えるとゲルの体積が可逆的かつ不連続に変化すること現象のことである。田中らの研究により、刺激に応答して変形、膨潤する機能性ゲルの研究が盛んに行われるようになった。

しかし、一般にゲルは非常に脆いためアクチュエーターや防振材料などの力学的に負荷がかかるような用途には不向きであった。近年、力学物性の優れたゲル(ゴムのように大変形可能なハイドロゲル)が次々と開発され新規材料としての重要性やゴム弾性(レオロジー)などの科学的観点から興味をもたれ研究が盛んに行われている。

## 1.1.2 力学物性の優れたゲル

近年、多量の溶媒を含むにもかかわらず大変形可能なゲルが次々と開発されている。従来のゲルは架橋不均一性が大きいため非常に脆く、工業的な応用には限界があるという問題点があった。例えば、人工軟骨を合成高分子ゲルで作成することは不可能であった。しかし、近年分子設計という観点から新たな架橋様式を持つゲルが登場し、非常に強いゲルや変形性の高い驚異的なゲル材料が次々と開発され応用の観点また、ゴム弾性などのサイエンスの観点から注目を浴び盛んに研究が行われている。その中でも代表的な日本で開発されたゲルが図 1.2 に示したように 4 つある。これらのゲルの驚異的力学物性およびこれまでにどのような研究が行われてきたかについて焦点をあてて説明する。

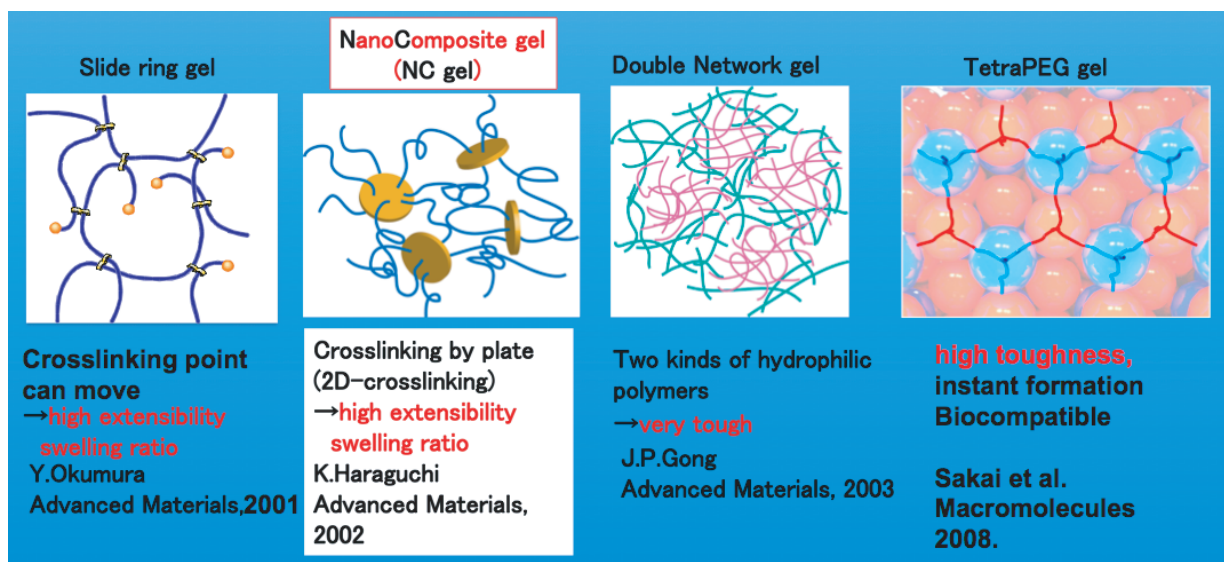


図 1.2: 近年開発された 4 種類のハイパーゲル

### 環動ゲル

奥村、伊藤らにより開発された環動ゲル (SR ゲル) は、従来固定され動くことのできなかつた高分子鎖の間の架橋点が可動となり、ポリマー鎖がスライドできるために、従来の化学架橋型のゲルとは機能や物性が大きく異なっている<sup>13</sup>。動く架橋点は中空分子であるシクロデキストリンの二量体で 8 の字の形をしている。環動ゲルについては微視的構造の観点およびその環状分子がどのくらいのタイムスケールで動いているかという研究が小角中性子散乱および中性子スピンエコー

法によっても近年研究がなされている。環動ゲルは、シクロデキストリン、高分子鎖、水の3成分系であるためコントラスト変調法を用いた研究も行われている。優れた力学物性がなぜ発現しているかを調べるため分子論的に解明する研究が盛んに行われている<sup>19</sup>。

### **ダブルネットワークゲル**

Gongらは化学ゲルをファーストネットワークとし、セカンドネットワークとして異なる高分子を相互侵入させることで軟骨にも劣らない非常に強いダブルネットワークゲル(DNゲル)を開発した<sup>15</sup>。DNゲルについてはゲルの引っ張り試験における大きなヒステリシス現象やネッキング現象などから、その高強度化機構が明らかになりつつある。

### **TetraPEGゲル**

酒井らにより、Tetrapod状のマクロマーを出発点とゲルが合成されている<sup>16</sup>。このゲルは均一性の観点から研究が行われている。その力学物性、構造の点から研究が行われている。これまでのゲルと比較すると非常に均一なネットワークが得られており、その事が優れた力学物性を発現するうえでも重要だと報告されている。

## 1.2 ナノコンポジット材料とナノコンポジットゲル

### 1.2.1 ナノコンポジット材料

ポリマー系ナノコンポジット材料とはポリマーマトリクス中にナノサイズ (1~100nm) の超微粒子をフィラーとして分散させた系である。わずか数%のフィラー含有率で引張り強度が数倍から数十倍も向上すること (補強効果) が知られており我々の身の回りの例としてはタイヤ (カーボンブラックで補強されたゴム材料) などが古くから研究されている。また、骨などの生体材料もナノコンポジット材料である。骨の基本構造はヒドロキシアパタイト (水酸化リン酸カルシウム) が約 50 体積%という高濃度でコラーゲンの 3 重らせん中に分散したものであり、骨の引張強さは 220MPa、弾性率は 20GPa であり、非常に高強度、高弾性率であり強靱である。このように生体材料や工業用品など様々なナノコンポジット材料が存在する。

### 1.2.2 ナノコンポジットゲル (NC ゲル)

ここで、本研究で用いたハイパーゲルであるナノコンポジットゲルについて説明する。2002年、原口らは poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPA) の重合過程においてヘクトライト型のクレイ (粘土鉱物) である Laponite を添加することで、従来のゲルの常識を打ち破る非常に優れた力学特性を示すナノコンポジットゲル (NC ゲル; 図 1.4) の合成に成功した<sup>17</sup>。PNIPA は図 1.3(a) のように側鎖に疎水性のイソプロピル基を持つ高分子であり、約 32°C 以下の低温で水に溶け、それ以上の温度では水に不溶である感熱応答性高分子としてよく知られる。また、クレイは図 1.3(b) のように 2 : 1 型層構造を持つスメクタイト類に属する Si-Mg ケイ酸塩である。組成式は  $[Mg_{5.34}Li_{0.66}Si_8O_{20}(OH)_4]Na_{0.66}$  であり、クレイは半径 150Å、厚さ 10Å の円盤状の粒子である。水中で層状に剥離した後、イオン相互作用によりカードハウス構造と呼ばれる構造を形成してゲル化する性質がある。これらによって形成される NC ゲルは元のサイズの約 15 倍まで延伸することが可能であり、破断強度も化学ゲルよりもはるかに大きい (図 1.4)。ここでは、NC ゲルの新機能性について述べる。

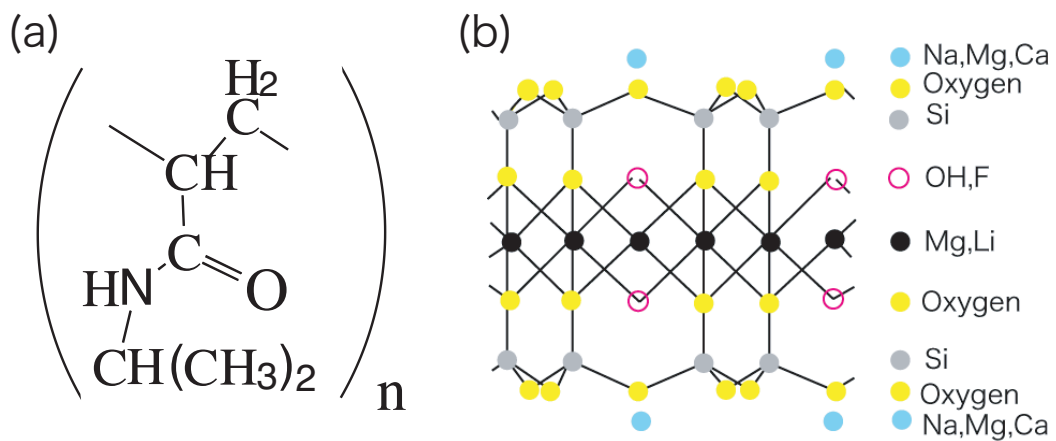


図 1.3: (a)PNIPA, (b)Laponite の組成。

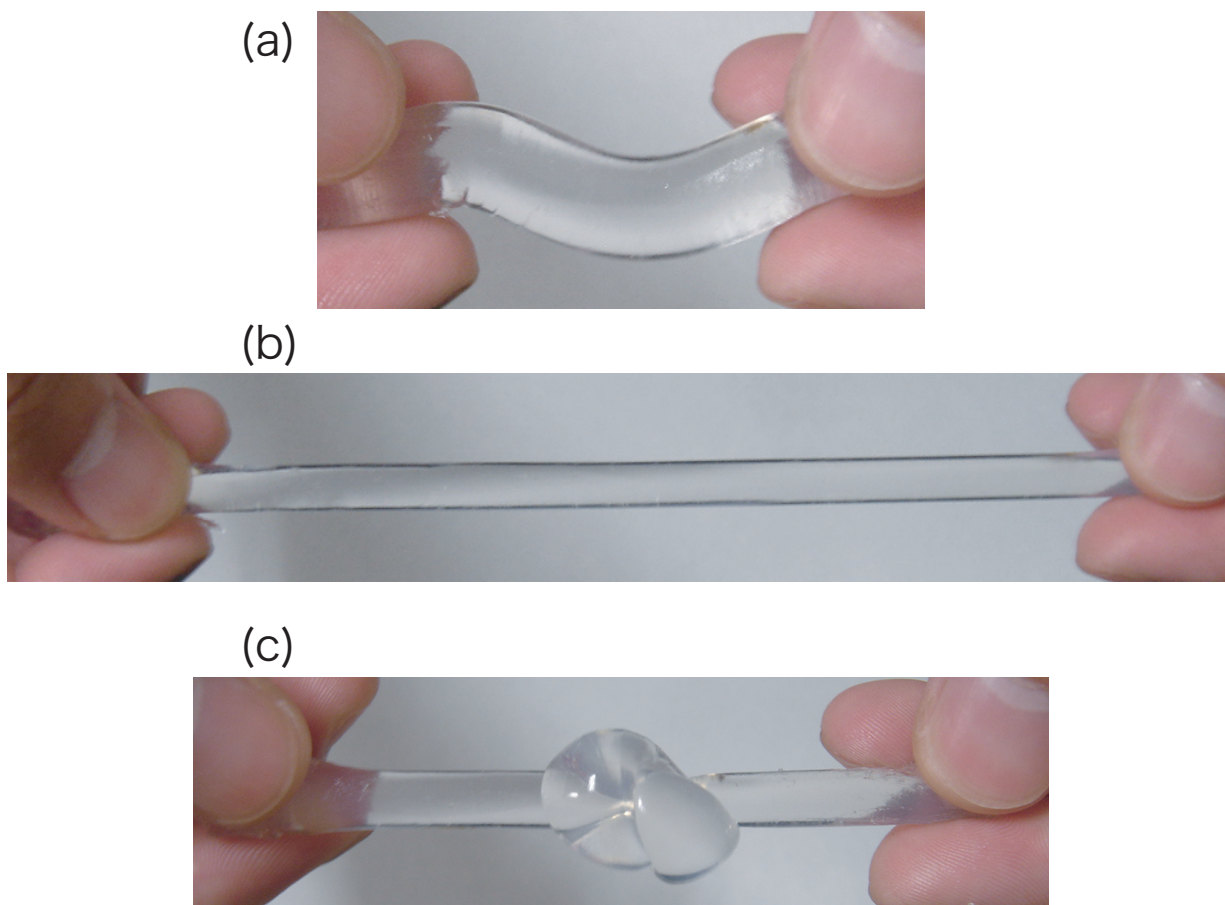


図 1.4: (a)NC ゲル, (b) 約 15 倍の延伸が可能、(c) 高い変形性。

## 細胞培養シートおよび成形加工性

NCゲルは細胞培養のシート(薄膜状のシート)に形成することが可能である<sup>20</sup>。また、優れた力学物性を示すので様々な形に成形加工することが可能である。このように、様々な応用用途が考えられるがこれらの基礎の部分には優れた力学物性であるという機能が利用されており、NCゲルの力学物性を微視的な構造から明かにすることは今後のさらなるナノコンポジットゲルの応用展開を考えた上でも重要な研究テーマであるといえる。

## 自己回復性

近年、ゲルマテリアルの分野で自己回復性(ゲルを切断したあとくっつけるともとどおりにくっつく)を示すゲルの研究が盛んに行われている。Leiblerらのグループにより開発された超分子を用い作成されたゴム材料<sup>24</sup>や相田らにより作成されたナノコンポジット材料(アクアマテリアル)<sup>25</sup>など様々な自己回復性を示すゲルが開発されてきている。

NCゲルもまた図 1.5 に示すように自己回復性があることが報告されている<sup>23</sup>。ゲルを破断したあとくっつけると切断前と同じ力学物性を示すことが報告されている。ゲルを高温にした方が早く回復するといったデータが報告されており、回復するのに必要な時間には、高分子鎖の運動性(Brown運動)が関係していると考えられる。

## PNIPA・Coil-globule 転移の制御

NCゲルは室温で透明なナノコンポジット材料であるが、NIPA高分子を内包しているためNIPAの下限臨界共溶温度(LCST)以上にすると相分離を生じ白濁する。しかし、クレイの含有量を増やしていくと相分離がおさえられ系が白濁しないことが報告されている<sup>18</sup>。NCゲルはゲルを合成する際のクレイの量を変えることによりNIPA高分子鎖のCoil-globule転移の制御を制御することが可能である。高クレイ濃度のNCゲルの相分離メカニズムについては第4章にて詳しく述べる。

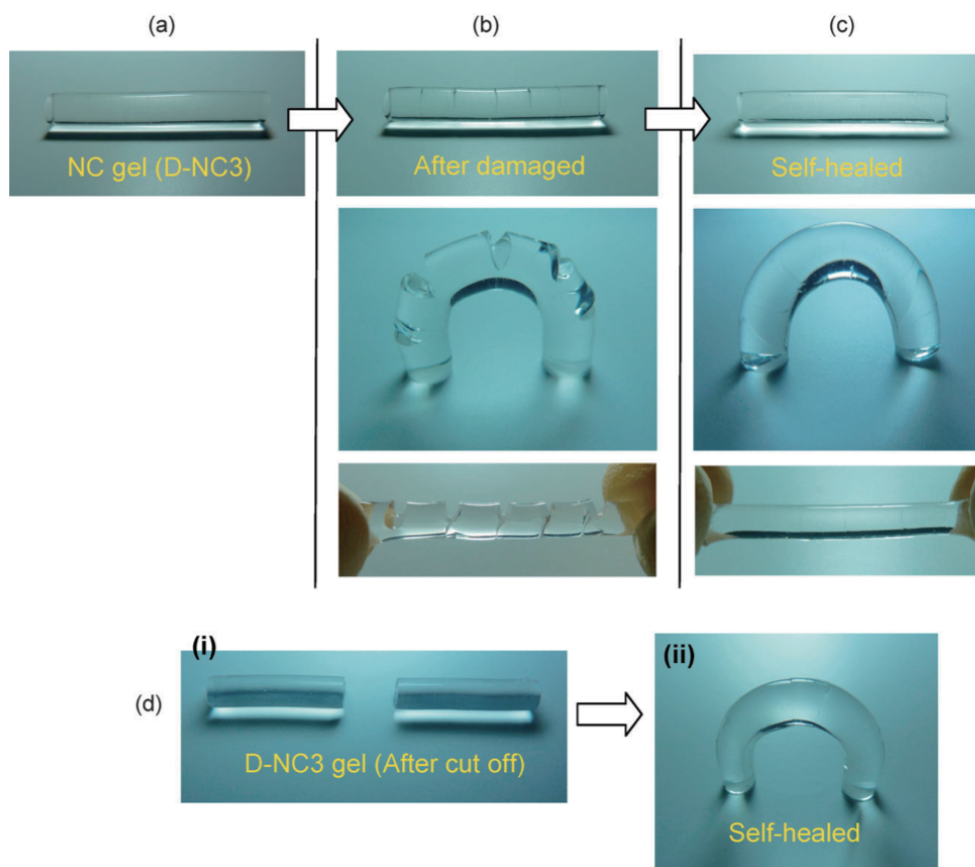


図 1.5: 自己回復性を示す NC ゲル<sup>23</sup>。

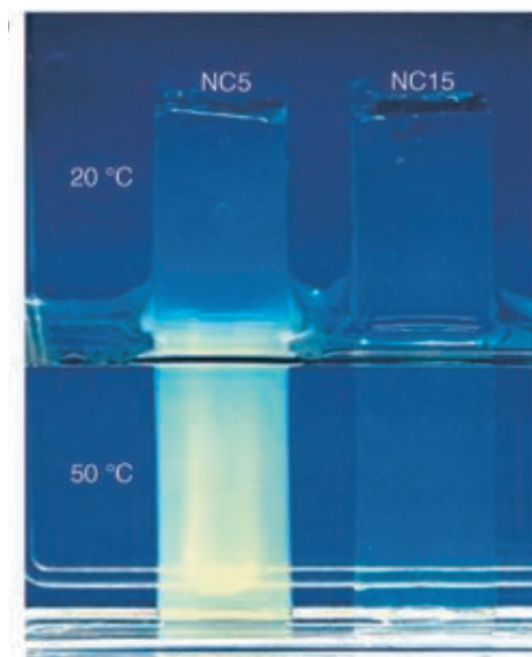


図 1.6: クレイ濃度の低いNCゲル (NC5) はマクロ相分離を起こし、白濁する。クレイ濃度の高いNCゲル (NC15) は白濁しない<sup>18</sup>。



## 1.3 本研究の意義および構成

ナノコンポジットゲルは力学特性に優れており様々な機能を持っており機能性材料としても様々な応用展開が期待されている。本研究では、特にナノコンポジットゲルの変形下での構造を詳細に調べそれらの知見をもとにゲルの力学物性のデータを微視的構造の観点から説明することを目的に研究を行った。高分子ナノコンポジット系の変形下での構造をミクロな構造の観点から詳細に調べ関係性を明らかにした例は本研究の他にはほとんどなく、今後ナノコンポジット材料を研究していく上での一つの指針になりうる研究である。本研究により、ナノコンポジット系においてナノ粒子のはたす補強効果のメカニズムが明らかとすることができた。今後、本研究で得られた知見をもとにさらなる力学物性の優れたゲルの開発に役立つと考えられる。

本論文の構成は以下の通りである。

### 第2章;

第2章では小角散乱法の原理およびこれらを用いた本研究に関連した先行研究について述べる。特に本研究で用いたコントラスト変調法の原理およびこの手法を用いた研究およびこの手法の利点について説明する。また、本研小角散乱を用いた変形したゲルの研究について説明した。

### 第3章;

第3章では、コントラスト変調法を用いNCゲルの変形下での構造を詳細に調べた。本研究においてコントラスト変調法をはじめて変形したソフトマターに適用した。コントラスト変調法を用いることにより変形下におけるクレイ、高分子、およびクレイ-高分子界面の構造を詳細に別々に調べることに成功した。

### 第4章;

第4章では、NIPAのLCST温度以上においてミクロ相分離したNCゲルの変形下の構造および力学物性を調べた。ミクロ相分離したNCゲルの変形下における、クレイナノ粒子の構造およびミクロ相分離した高分子鎖の構造をコントラスト変調中性子散乱法を用いることにより調べた。微視的構造の情報をもとにLCST以上と以下で大きく異なる力学物性を説明した。

## 第5章;

NCゲルは、応力歪み測定を行うとヒステリシスおよび応力緩和現象を示す。NCゲルの応力緩和現象およびヒステリシスの起源を明かにするために、時分割小角X線散乱、および時分割小角中性子散乱を用い、緩和過程でのクレイナノ粒子、高分子鎖の構造変化をそれぞれ調べた。

## References

- [1] Wichterle, O.; Lim, D. *Nature* 1960,**185** ,117
- [2] Rossi, D.; Kajiwara, K.; Osada, Y.; Yamauchi, A. *Polymer Gels* 1991,Plenum Press, New York
- [3] James, H. M.; Guth, E. *J. Chem. Phys.* 1943,**11** ,455
- [4] Kubo, R. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1947, **2** ,51
- [5] L. R. G. Treloar *The Physics of Rubber elasticity* 1975, Clarendon, Oxford, U. K.
- [6] Erman, B.; Mark, J. E. *Structures and Properties of Rubberlike Networks* 1997, Oxford University Press
- [7] 久保亮五 **ゴム弾性** 1996, 裳華房
- [8] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Phys.* 19413, **63** ,3038
- [9] Stockmayer W. H. *J. Chem. Phys* 1943, **11** ,45
- [10] Flory, P. J.; J. Rehner, Jr. *J. Chem. Phys* 1943, **11** ,521
- [11] Tanaka, T.; Hocker, L. O.; Benedeck, G.B. *J. Chem. Phys.* 1973, **59** ,5151
- [12] Tanaka, T. *Physical Review Letters* 1978, **40** ,820
- [13] Okumura, Y.; Ito, K. *Adv. Mater.* 2001, **13**, (7), 485
- [14] Ito, K. *Polymer Journal* 2007, **39**, 489.
- [15] Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. *Adv. Mater.* 2003, **15**, (14), 1155.
- [16] T. Sakai *et al.*, *Macromolecules* 2008, **41**, 5379 .
- [17] Haraguchi, K.; Takehisa, T. *Adv. Mater.* 2002, **14**, 1120
- [18] Haraguchi, K.; Takehisa, T. *Angew. Chem.* 2005, **117**, 6658
- [19] Haraguchi, K.; H-J Li.; and Okumura, N. *t Macromolecules* 2007, **40**, 2299
- [20] Haraguchi, K. , Ebato M., and Takehisa, T. *Biomacromolecules*, 2007, **7**, 3267
- [21] Haraguchi, K.; Takehisa, T.; Fan, S. *Macromolecules* 2002, **35**, 10162
- [22] Haraguchi, K.; Li, H.-J.; Matsuda, K.; Takehisa, T.; Elliot, E. *Macromolecules* 2005, **38**, 3482

- [23] Haraguchi, K.; Uyama, K.; Tanimoto, H. *Macromolecular Rapid Communications* 2011, **32**, 1253
- [24] Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* 2008, **451**,977
- [25] Wang, Q. et al *Nature* 2010 ,**4s63** , 339

## 第2章 小角散乱法の原理および関連研究の紹介

2章では、本研究にもちいた実験手法として用いた小角散乱の原理について説明する<sup>1-4</sup>。コントラスト変調法と呼ばれる小角中性子散乱法に特有の方法を用いて研究が行われているが、その手法についての原理を特に中心に解説する。また、変形したソフトマターの構造解析について過去におこなわれた研究およびコントラスト変調法を用いた過去の研究について述べる。

### 2.1 小角中性子散乱法について

本研究においてNCゲルの変形下での構造を調べるのに中性子散乱法を用いた研究をおこなった。中性子散乱法は、ナノオーダーの構造を非破壊的に測定することが可能な手法である。中性子散乱法はいくつかの点においてソフトマター、生体物質を調べるのに非常に優れた方法であるといえる。その中でも光散乱、X線散乱法など他の散乱実験手法と比較した際に中性子散乱法が特に優れている点は軽水素と重水素の散乱コントラストが大きく異なるため、物質中の水素と重水素を色分けして(コントラストをつけて)見ることができるということである。光において次のような現象を見ることができる。図2.1は、ガラス棒を水と油に入れた様子を示している。油の中のガラス棒は消えている。これは、溶媒(水、油)中の物質が見えるかどうか(散乱コントラスト)は光の場合、中に入れる物質と溶媒の屈折率の差により決まるためである。このため、油とガラスの散乱コントラストが一致し、ガラス棒が消えて見える。このことと原理的には全く同じことが中性子散乱においても軽水と重水を混合することによる色分け(コントラスト変調)により可能であり、コントラスト変調法と呼ばれる。コントラスト変調法はNCゲルのような水、クレイ、ポリマーから構成されるような多成分系ソフトマテリアルの構造を調べるのに非常に便利な手法である。通常の散乱手法では多成分

系物質の散乱情報は混ざってしまい、あまり詳細な議論ができないがコントラスト変調法を用いるとそれぞれの成分 (NCゲルでは、クレイ、ポリマー、水) に分解することが可能である。軽水と重水とを混ぜて、水の中性子散乱長密度をポリマー、または、クレイの散乱長密度と同じにすることによって、成分ごとの散乱情報 (クレイだけの散乱、ポリマーだけの散乱) をより詳細に調べることができる。



図 2.1: 屈折率のコントラスト差によりガラス棒が消えて見えるというデモンストラーション。

## 2.2 散乱の基礎

中性子散乱についての説明に入る前に散乱現象について一般的に成り立つことを簡単に述べる。ハードマターと同様にソフトマターにおいても研究対象となる系および必要とする分解能に応じて、中性子、光、X線などが使い分けられている。散乱実験の模式図は図 2.2 のようになる。

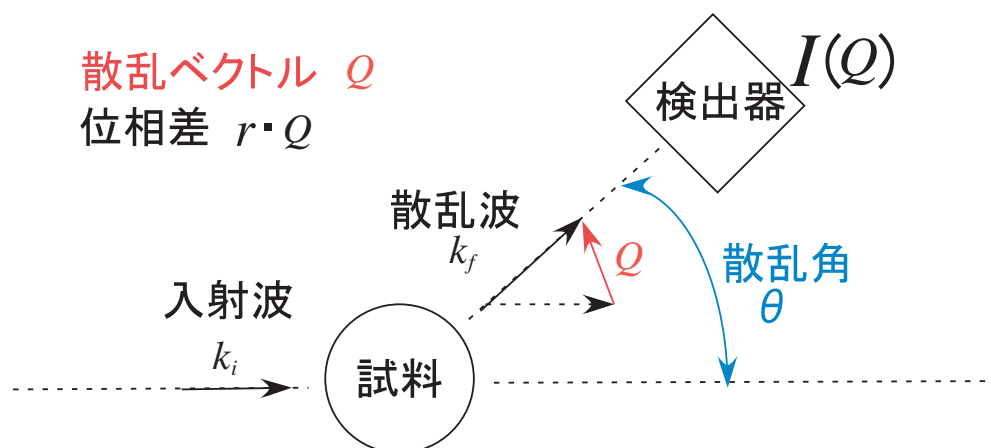


図 2.2: 散乱実験での装置の配置.

波長  $\lambda$ 、強度  $I_0$  の入射線が試料に照射される。入射線は試料によって散乱され、散乱波の強度  $I$  が検出器によって記録される。入射波および散乱波の波数ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{k}_f$ 、 $\mathbf{k}_i$  として、

$$\mathbf{Q} \equiv \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (2.1)$$

で定義される**散乱ベクトル (scattering vector)  $\mathbf{Q}$** を用いて、散乱実験の結果は  $\mathbf{Q}$ -空間での強度分布  $I(\mathbf{Q})$  で表される。散乱によるエネルギーのやり取りのない弾性散乱では

$$|\mathbf{k}_f| \approx |\mathbf{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.2)$$

となり、 $\mathbf{Q}$  は散乱角  $\theta$  と

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.3)$$

の関係にある。散乱データは試料の単位体積当たりの微分断面積  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$  で表される。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} \equiv \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.4)$$

$\frac{d\Sigma}{d\Omega}$  は試料内の粒子の散乱能に依存している。散乱能とは、X線に対しては電子密度、光散乱では屈折率、中性子散乱では散乱長密度に関係する。

### 2.2.1 1つの原子核からの散乱

中性子は原子核に近づくと、原子核の核力(強い相互作用)によってはね跳ばされる。核力の及ぶ範囲は  $10^{-13}\text{cm}$  程度であり、中性子の原子核による散乱の理論は理論的には算出されていない。そのため、ボルン近似の成り立つ範囲で、実験によって決められた値にあうようなポテンシャル(フェルミの擬ポテンシャル)が用いられる。

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2\pi m_N} b\delta(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ここで  $m_N$  は中性子の質量である。 $b$  は「中性子散乱長 (neutron scattering length)」とよばれる量で長さの次元をもっている。**散乱長  $b$**  とは原子核が中性子を散乱する強さを示したもので、すべての原子について調べられている。散乱長密度  $\rho$  とはこの散乱長を構成分子1つ当たり(高分子の場合はモノマー分子一つ)の体積で割ったもので定義される。

中性子がひとつの原子核と散乱する場合について考える。ボルン近似およびフェルミの擬ポテンシャルを仮定することによって散乱波の散乱振幅は原子核の散乱長に等しくなることを以下に示す。ボルン近似での散乱振幅はとなり、散乱振幅が散乱長に等しいことがわかる。微分散乱断面積 (散乱強度) は散乱振幅の 2 乗で表せるので、

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = b^2 \quad (2.6)$$

であり、全断面積は

$$\sigma = \iint \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega = 4\pi b^2 \quad (2.7)$$

となる。

## 2.2.2 多数の原子核からの散乱

前節の一般化として多数の原子核からの散乱を考える。ただし、点とみなせる (中性子の波長に比べて十分に小さい) ような小分子が十分に希薄に存在するような系の散乱を特に考える。

散乱強度すなわち微分散乱断面積は、一つ一つの原子核から生じる球面波の重ね合わせとして

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle &= \left\langle \sum_k^N b_k \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_k) \sum_j^N b_j \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= \sum_{j,k}^N \langle b_j b_k \exp(i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)) \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \langle b_k^2 \rangle + \sum_{j \neq k}^N \langle b_j b_k \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] \rangle \\ &= N \langle b^2 \rangle + \langle b \rangle^2 \sum_{j \neq k}^N \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

となる。ただし、 $i \neq j$  のとき  $\langle b_i b_j \rangle = \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle = \langle b \rangle^2$  を仮定した。(すなわち、 $b_i$  と  $b_j$  の間に相関はないという仮定である。) 散乱長の分散を

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle \equiv \langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad (2.9)$$

ように定義する。



よって、微分断面積は

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) &= N \langle b \rangle^2 + \langle b \rangle^2 \sum_{j \neq k}^N \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] \rangle + N \langle b^2 \rangle + N \langle b \rangle^2 \\ &= \langle b \rangle^2 \sum_{j,k}^N \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] \rangle + N \langle (\Delta b)^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

と書ける。

上式の第一項を**可干渉性散乱**(coherent scattering)、第二項を**非干渉性散乱**(incoherent scattering) という。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc} \quad (2.11)$$

であり

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = \langle b \rangle^2 \sum_{j,k}^N \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] \rangle \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc} = N \langle \Delta b \rangle^2 \quad (2.13)$$

となる。 $\sigma_{coh}$  と  $\sigma_{inc}$  は

$$\sigma_{coh} = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} d\Omega = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (2.14)$$

$$\sigma_{inc} = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc} d\Omega = 4\pi \langle \Delta b \rangle^2 \quad (2.15)$$

となる。非干渉性散乱は散乱体の原子核中に異なる同位体が混ざっていることによって生じる。同位体がまったく混ざっていない場合には非干渉性散乱の寄与はなくなる。以下では、非干渉性散乱の寄与は考えないで、干渉性散乱の部分のみを扱う。

### 2.2.3 相関関数

可干渉性散乱は分子数密度の相関関数のフーリエ変換によって表すことができる。以下これを示す。前節で求めた可干渉性散乱断面積

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = \langle b \rangle^2 \sum_{j,k}^N \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] \rangle \quad (2.16)$$

と書き表せる。〈〉はアンサンブル平均を表す。系がエルゴード的であれば〈〉は1対の分子についての時間平均をとってもよい。微分散乱断面積を分子数密度

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (2.17)$$

で書きなおす。ただし、 $\mathbf{r}_j (j = 1, 2, \dots, N)$  は分子の座標である。デルタ関数の公式

$$\int_V f(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) = f(\mathbf{r}_k) \quad (2.18)$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_k) &= \int_V \sum_{k=1}^N \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) d\mathbf{r} \\ &= \int_V n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.19)$$

なので、干渉性微分散乱断面積は

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = b^2 \left\langle \int_V n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \int_V n(\mathbf{r}') \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (2.20)$$

となる。よって、

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = b^2 \int_V \int_{V'} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.21)$$

である。散乱断面積は分子数密度の相関関数のフーリエ変換によって表すことができる。

さらにこれらの式は分子数密度の揺らぎをもちいても書き表すことができる。

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = b^2 \int_V \int_{V'} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.22)$$

$$G(\mathbf{r}) \equiv \langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \rangle = \int_V \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.23)$$

上で定義した  $G(\mathbf{r})$  が相関関数である。

## 2.2.4 散乱関数、散乱強度、散乱振幅、相関関数

この節で散乱を考えるとときに重要となる散乱関数  $S$ 、散乱強度  $I$ 、散乱振幅  $f$ 、相関関数  $G$  の間の関係をまとめておく。まず

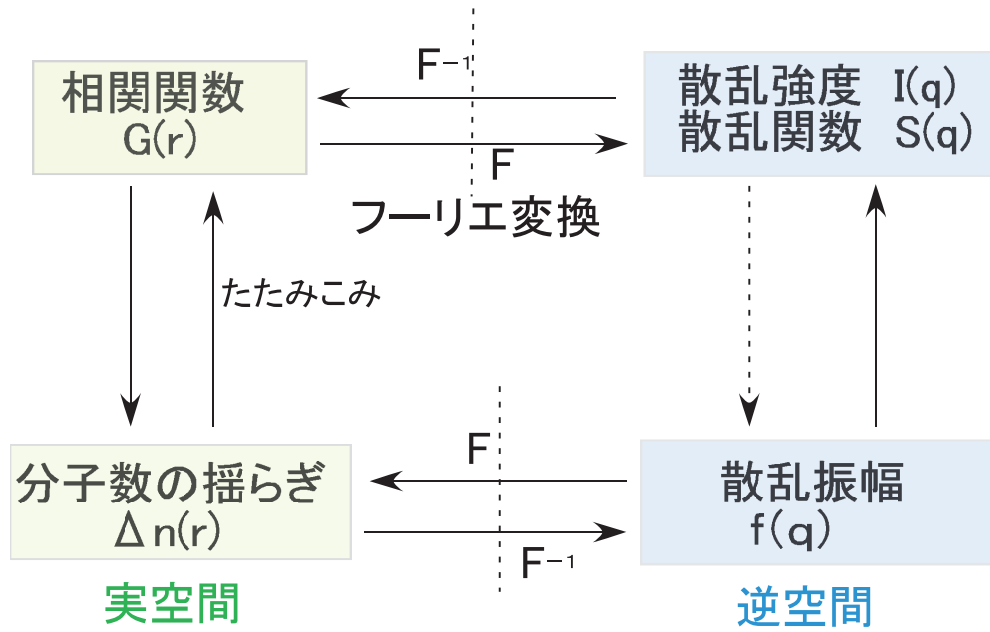


図 2.3: 散乱関数、散乱強度、散乱振幅、相関関数.

$$I(Q) = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = b^2 \sum_{j,k}^N \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] \rangle \quad (2.24)$$

$$I(Q) = b^2 \int_V \int_{V'} \langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.25)$$

$$G(\mathbf{r}) \equiv \langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \rangle = \int_V \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.26)$$

よって、相関関数  $G(\mathbf{r})$  は濃度ゆらぎ  $\delta n(\mathbf{r})$  のたたみこみによって与えられる。  
 $\delta n(\mathbf{r})$  のフーリエ変換は散乱振幅  $f(\mathbf{Q})$

$$f(\mathbf{Q}) = \int_V \delta n(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

$$I(Q) = b^2 N f(\mathbf{Q}) f^*(Q) \quad (2.28)$$

$S(Q)$  と  $G(\mathbf{r})$  はフーリエ変換で結ばれている。

$$S(Q) = \int_V G(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^3} \int_V S(Q) \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

## 2.3 多成分系の中性子弾性散乱 (コントラスト変調法の原理)

前節では、1成分系についての散乱について説明した。本節では、これを多成分の系について一般化する。ソフトマターにはたくさんの多成分の系が存在する。例えば、ハイパーゲルであるNCゲルや環動ゲルやダブルネットワークゲルは3成分系である。

本節では2成分系、3成分系、および一般のp成分系の散乱強度を求める。

### 2.3.1 2成分系の散乱強度

前節までの議論は散乱体が一成分のみの場合の議論だった。この章から多成分系（まずは簡単のため2成分系）を扱う。前節(1成分系)で得られたことをまとめておく。まず散乱強度（干渉性散乱微分断面積）は

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = \langle b \rangle^2 \sum_{j,k}^N \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] \rangle \quad (2.31)$$

でありこれを分子数密度の揺らぎ

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle = n(\mathbf{r}) - \frac{N}{V} \quad (2.32)$$

で書きかえると

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = b^2 \int_V \int_{V'} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.33)$$

となる（ただし、 $\langle b^2 \rangle = b^2$ とした）。以下、 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ を散乱強度 $I(Q)$ であらわす。それでは次に多成分系の場合について考えよう。まず、簡単のため2成分系を扱う。散乱強度は

$$\begin{aligned} I(Q) = & b_1^2 \sum_{i_1}^{N_1} \sum_{j_1}^{N_1} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{i_1 j_1}) \rangle + 2b_1 b_2 \sum_{i_1}^{N_1} \sum_{j_2}^{N_2} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{i_1 j_2}) \rangle \\ & + b_2^2 \sum_{i_2}^{N_2} \sum_{j_2}^{N_2} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{i_2 j_2}) \rangle \end{aligned} \quad (2.34)$$

である。

あるいは分子密度の相関関数を使って

$$\begin{aligned}
I(Q) &= b_1^2 \int_V \int_{V'} \langle n_1(\mathbf{r})n_1(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
&\quad + b_2^2 \int_V \int_{V'} \langle n_2(\mathbf{r})n_2(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
&\quad + 2b_1b_2 \int_V \int_{V'} \langle n_1(\mathbf{r})n_2(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.35)
\end{aligned}$$

となる。

上式の積分の部分を部分散乱関数と定義する。

$$\begin{aligned}
S_{11} &= \int_V \int_{V'} \langle n_1(\mathbf{r})n_1(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
S_{22} &= \int_V \int_{V'} \langle n_2(\mathbf{r})n_2(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
S_{12} &= \int_V \int_{V'} \langle n_1(\mathbf{r})n_2(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.36)
\end{aligned}$$

すなわち、

$$S_{ij} = \int_V \int_{V'} \langle n_i(\mathbf{r})n_j(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.37)$$

である。部分散乱関数を使うと散乱強度は

$$I(q) = b_1^2 S_{11} + b_2^2 S_{22} + 2b_1b_2 S_{12} \quad (2.38)$$

と書き表せる。

2成分系の強度は3つの部分散乱関数の因子に分解できる。この3つの部分散乱関数の間の関係を求める。非圧縮性（溶液が縮まない）という仮定をする。すなわち、局所的な濃度変数  $n_1(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r})$  が  $n_1(\mathbf{r}) + n_2(\mathbf{r}) = n$  を満たすという仮定をする。すると、濃度揺らぎ

$$\begin{aligned}
\delta n_1(\mathbf{r}) &= n_1(\mathbf{r}) - \langle n_1(\mathbf{r}) \rangle \\
\delta n_2(\mathbf{r}) &= n_2(\mathbf{r}) - \langle n_2(\mathbf{r}) \rangle
\end{aligned}$$

に対して

$$\delta n_1(\mathbf{r}) + \delta n_2(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.39)$$

が成立する。上式に  $\delta n_1(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}'))$  をかけて積分すると

$$\int_V \int_{V'} \langle [\delta n_1(\mathbf{r}) + \delta n_2(\mathbf{r})] \delta n_1(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = 0 \quad (2.40)$$

となる。<>の中を分解すると

$$\int_V \int_{V'} \langle \delta n_1(\mathbf{r}) \delta n_1(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int_V \int_{V'} \langle \delta n_2(\mathbf{r}) \delta n_1(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = 0 \quad (2.41)$$

であり、部分散乱関数を用いて書くと

$$S_{11}(Q) + S_{12}(Q) = 0 \quad (2.42)$$

となる。

同様にして、 $\delta n_2(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}'))$  をかけて積分すると

$$S_{11}(Q) + S_{22}(Q) = 0 \quad (2.43)$$

が得られる。これら2式から

$$S_{11}(Q) = S_{22}(Q) = -S_{12}(Q) \quad (2.44)$$

が成立する。よって散乱強度は

$$I(Q) = (b_1 - b_2)^2 S_{11}(Q) = (b_1 - b_2)^2 S_{22}(Q) = -(b_1 - b_2)^2 S_{12}(Q) \quad (2.45)$$

と書ける。**2成分系の散乱強度は一つの部分散乱関数によって書き表せる**ことがわかった。

### 2.3.2 多成分系の散乱強度

前節の2成分系の議論は容易に多成分系 (p+1成分系) に拡張できる。まず散乱強度は

$$I(Q) = \sum_{i=0}^p b_i^2 S_{ii}(Q) + 2 \sum_{i<j}^p b_i b_j S_{ij}(Q) \quad (2.46)$$

第i成分の局所的な濃度変数を  $n_i(\mathbf{r})$  とすると

$$\sum_{i=0}^p n_i(\mathbf{r}) = \frac{\sum N_i}{V} = n \quad (2.47)$$

であり、非圧縮性の仮定より、

$$\sum_{i=0}^p \delta n_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.48)$$

となる。前節と同様に  $\delta n_0(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}'))$  をかけて積分すると

$$\sum_{i=0}^p S_{0i}(Q) = 0 \quad (2.49)$$

同様に  $\delta n_k(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}'))$  (ただし、 $k = 1, 2, \dots, p$ ) をかけて積分するという操作を行うと

$$\sum_{i=0}^p S_{ki}(Q) = 0 \quad (2.50)$$

がえられる。この式は

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^p S_{1i}(Q) &= S_{11}(Q) + S_{12}(Q) + \dots + S_{1p}(Q) = 0 \\ \sum_{i=0}^p S_{2i}(Q) &= S_{21}(Q) + S_{22}(Q) + \dots + S_{2p}(Q) = 0 \\ &\dots \\ \sum_{i=0}^p S_{ki}(Q) &= S_{k1}(Q) + S_{k2}(Q) + \dots + S_{kp}(Q) = 0 \\ &\dots \\ \sum_{i=0}^p S_{pi}(Q) &= S_{p1}(Q) + S_{p2}(Q) + \dots + S_{pp}(Q) = 0 \end{aligned} \quad (2.51)$$

という  $k$  個の連立方程式である。この式より散乱強度を書き換えると

$$I(Q) = \sum_{i=1}^p (b_i - b_0)^2 S_{ii}(Q) + 2 \sum_{i < j}^p (b_i - b_0)(b_j - b_0) S_{ij}(Q) \quad (2.52)$$

となる。

### 2.3.3 3成分系の散乱強度

次節で説明するNCゲルは3成分系である。その準備として、特に3成分系についてまとめておく。単位体積あたりの散乱断面積は

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^3 \rho_i^2 S_{ii}(Q) + 2 \sum_{i<j}^3 \rho_i \rho_j S_{ij}(Q) \quad (2.53)$$

である。ただし、 $\rho_i$  は散乱長密度である。非圧縮性の仮定から

$$\sum_{i=0}^3 S_{ki}(Q) = 0 \quad (2.54)$$

が成り立つ、さらにこの式から

$$S_{kk}(Q) = \sum_{i \neq k}^3 S_{ii}(Q) + \sum_{i,j \neq k; i < j}^3 S_{ij}(Q) \quad (2.55)$$

が導かれる。この式を成分で書くと、

$$\begin{aligned} 2S_{12}(Q) &= -S_{11}(Q) - S_{22}(Q) + S_{33}(Q) \\ 2S_{23}(Q) &= +S_{11}(Q) - S_{22}(Q) - S_{33}(Q) \\ 2S_{13}(Q) &= -S_{11}(Q) + S_{22}(Q) - S_{33}(Q) \end{aligned} \quad (2.56)$$

$S_{12}(Q), S_{23}(Q), S_{13}(Q)$  を  $S_{11}(Q), S_{22}(Q), S_{33}(Q)$  で書き直すと（6個の未知数で3個の方程式なので  $S_{ij}(q)$  のうち3つを消去できる）

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = (\rho_1 - \rho_2)(\rho_1 - \rho_3)S_{11}(Q) + (\rho_2 - \rho_1)(\rho_2 - \rho_3)S_{22}(Q) + (\rho_3 - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2)S_{33}(Q) \quad (2.57)$$

と書ける。この式をさらに簡単にするために

$$\Delta_{ij} = \rho_i - \rho_j \quad (2.58)$$

を定義する。すると、

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \Delta_{12}\Delta_{13}S_{11} + \Delta_{21}\Delta_{23}S_{22} + \Delta_{31}\Delta_{32}S_{33} \quad (2.59)$$

**3成分系の散乱強度は3つの部分散乱関数の和で書き表せることがわかった。** ほかの3つの部分散乱関数を用いてもあらわすことができる。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = (\rho_1 - \rho_3)^2 S_{11}(Q) + (\rho_2 - \rho_3)^2 S_{22}(Q) + 2(\rho_1 - \rho_3)(\rho_2 - \rho_3)S_{23}(Q) \quad (2.60)$$

ここで、 $1 \rightarrow C$ 、 $2 \rightarrow P$ 、 $3 \rightarrow W$  ( $C$ :clay,  $P$ :polymer,  $W$ :Water) と置き換えるとChapter3で使うNCゲルの散乱強度の式が得られる。

$$I(Q) = (\rho_C - \rho_W)^2 S_{CC}(Q) + (\rho_P - \rho_W)^2 S_{PP}(Q) + 2(\rho_C - \rho_W)(\rho_P - \rho_W)S_{CP}(Q)$$



### 2.3.4 コントラストマッチング法

コントラストマッチング法と呼ばれる中性子散乱の手法について説明する。前節で導いたようにNCゲルの散乱強度は、

$$I(Q) = (\rho_C - \rho_W)^2 S_{CC}(Q) + (\rho_P - \rho_W)^2 S_{PP}(Q) + 2(\rho_C - \rho_W)(\rho_P - \rho_W) S_{CP}(Q)$$

で表せる。中性子散乱において、水の散乱長密度  $\rho_W$  は軽水と重水を混合することにより化学的な組成を変えることなくバックグラウンドのコントラストを変えることができる。図3.1に示したように水の散乱長密度を変えることが可能である。今、水の散乱長密度  $\rho_W$  をクレイの散乱長密度  $\rho_C$  に等しくするとしよう ( $\rho_W = \rho_C$ )。この場合の散乱強度は

$$I(Q) = (\rho_P - \rho_W)^2 S_{PP}(Q)$$

となりポリマー散乱が得られる。この重水分率をクレイマッチングという。同様に、水の散乱長密度  $\rho_W$  をポリマーの散乱長密度  $\rho_P$  に等しくした場合は ( $\rho_W = \rho_P$ )。

$$I(Q) = (\rho_C - \rho_W)^2 S_{CC}(Q)$$

となり、クレイの散乱のみが得られる。この重水分率をポリマーマッチングという。この手法はクレイ散乱、ポリマー散乱が得られる有効な手法であるがクレイとポリマーの相互相関  $S_{CP}$  を得ることができないという弱点がある。この点を克服するにはクレイやポリマーを消すという1重水分率だけでなくコントラスト数を増やしてたくさんのコントラストで実験を行えばよい。この手法が本研究で用いたコントラスト変調法である。

### 2.3.5 コントラスト変調法

コントラスト変調法とは溶媒の軽水、重水の割合を変化させることによって複雑な構造を有するものでもその物質の内部構造を見ることができるという方法である。重水と軽水の散乱長密度の違いを反映した中性子散乱に独自の方法である。

コントラスト変調法についてNCゲルに関して特に詳しくまとめておく。NCゲルは、Clay(C)、Polymer(P)、Water(W)から成る3成分系である。このような、3成分系から成る散乱は一般に6つの因子により構成される。非圧縮生の仮定よ

りこのうちの3つにより散乱強度を表すことが可能である。NCゲルはクレイ、ポリマー、水からなる三成分系であるので、系の非圧縮性を仮定すると散乱関数は、

$$I(Q) = (\rho_C - \rho_W)^2 S_{CC}(Q) + (\rho_P - \rho_W)^2 S_{PP}(Q) + 2(\rho_C - \rho_W)(\rho_P - \rho_W) S_{CP}(Q) \quad (2.61)$$

と表される。ここで、 $\rho_i$  は  $i$  成分 ( $i =$  クレイ (C)、PNIPA(P)、水 (W)) の散乱長密度である。 $S_{ij}(Q)$  は部分散乱関数であり、 $S_{CC}(Q)$ 、 $S_{PP}(Q)$  はそれぞれクレイとPNIPA鎖の自己相関関数から得られるセルフタームであり、 $S_{CP}(Q)$  はクレイとPNIPA鎖の相互相関関数からえられるクロスタームと呼ばれる項である。また、この  $S_{ij}(Q)$  は絶対強度化された散乱関数と散乱長密度から求められ、体積の次元を持つ。いま、軽水と重水の混合比をさまざまに変えた溶媒 ( $n$ : 準備した溶媒の数) で、NCゲルを調製すると、それらによる散乱関数と散乱長密度から、

$$\begin{pmatrix} S_{CC}(Q) \\ S_{PP}(Q) \\ S_{CP}(Q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}^1\Delta\rho_C^2 & {}^1\Delta\rho_P^2 & 2^1\Delta\rho_C^1\Delta\rho_P \\ {}^2\Delta\rho_C^2 & {}^2\Delta\rho_P^2 & 2^2\Delta\rho_C^2\Delta\rho_P \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ {}^n\Delta\rho_C^2 & {}^n\Delta\rho_P^2 & 2^n\Delta\rho_C^n\Delta\rho_P \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I_1(Q) \\ I_2(Q) \\ \vdots \\ I_n(Q) \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

という連立方程式をたてることができる。ここで、 ${}^m\Delta\rho_i \equiv \rho_i - \rho_W$  は  $i$  成分と  $m$  番目に測定した水との散乱長密度の差である。 $S_{CC}(q)$ 、 $S_{CP}(q)$ 、 $S_{PP}(q)$  はこの連立方程式を特異値分解によって解くことにより求めることができる<sup>?</sup>。本研究では、ゲルを延伸した際に異方性の散乱パターンが得られるので、二次元散乱強度に対してもコントラスト変調法を適用し部分散乱関数に分解した。二次元コントラスト変調法は原理的には一次元に対するコントラスト変調法と全く同じであり、

$$\begin{pmatrix} S_{CC}(Q_x, Q_y) \\ S_{PP}(Q_x, Q_y) \\ S_{CP}(Q_x, Q_y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}^1\Delta\rho_C^2 & {}^1\Delta\rho_P^2 & 2^1\Delta\rho_C^1\Delta\rho_P \\ {}^2\Delta\rho_C^2 & {}^2\Delta\rho_P^2 & 2^2\Delta\rho_C^2\Delta\rho_P \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ {}^n\Delta\rho_C^2 & {}^n\Delta\rho_P^2 & 2^n\Delta\rho_C^n\Delta\rho_P \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I_1(Q_x, Q_y) \\ I_2(Q_x, Q_y) \\ \vdots \\ I_n(Q_x, Q_y) \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

という連立方程式を特異値分解により解くことにより二次元部分散乱関数が得られる。

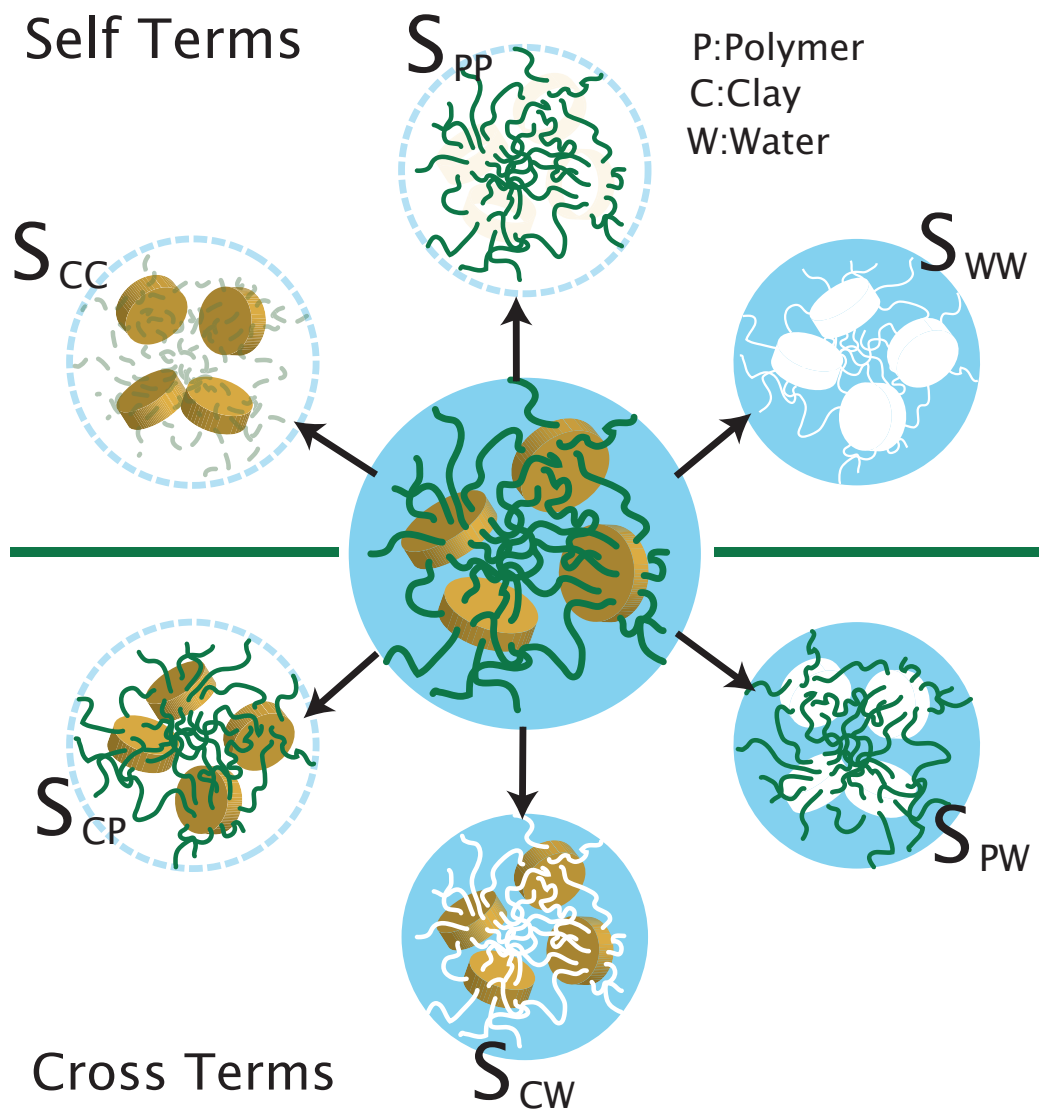


図 2.4: NCゲルは3成分系なので散乱強度は6つの部分散乱関数により表される。非圧縮性の仮定よりそのうちの三つにより散乱強度を表すことが可能である。

## 2.4 コントラスト変調法を用いた過去の研究例

コントラスト変調法は昔から原理としては知られていたが、近年実際の系に適用されたいくつかの研究が報告されている。まず、マイクロエマルジョン中での両親媒性分子に対しコントラスト変調法を適用した研究がある<sup>5,6</sup>。この研究は、マイクロエマルジョンを構成する水、油、両親媒性分子そして高分子という4成分の系である。散乱強度を6つの部分散乱関数に分解し解析することにより、水-油界面における高分子鎖の分布を詳細に調べている。有機-無機ハイブリッドであるバイオミネラル化の系としてタンパク質-リン酸カルシウム複合系<sup>7</sup>や高分子-炭酸カルシウム複合系<sup>8</sup>に対し適用されている。また、ナノコンポジット系としてはシリカ充填ゴム材料<sup>9</sup>、NIPA-シリカ粒子系<sup>10</sup>に対し適用されている。NCゲルについてもゲル化過程<sup>11</sup>、未延伸下での精密構造解析<sup>12</sup>などの研究がコントラスト変調法を用いてなされている。また、超分子の系に対しては一章でも述べた環動ゲルを構成しているポリロタキサン<sup>13</sup>に対しても、適用されている。コントラスト変調法を用いるとクロスターム  $S_{ij}$  を調べることが可能となるため、異なる多成分系の界面の情報が得られるためにこれまで明らかでなかった界面情報が明らかになっている。シリカ充填ゴムとフィラーの吸着形態や水-油界面における高分子鎖の分布などの構造情報を nm スケールで調べるのはコントラスト変調法によりはじめて明らかになったといえる。今後、多成分系のソフトマターにコントラスト変調法を適用し研究を進めていくことは、新規材料の開発にも有用であるし新たなサイエンスが展開できる可能性をひめており非常に重要であると言える。

## 2.5 変形したソフトマターの散乱手法による研究

### 2.5.1 ノーマルバタフライパターンとアブノーマルバタフライパターンについて

ゲルの変形下や高分子溶液の流動下における構造変化について様々な研究がなされている<sup>14-18</sup>。それらの先行研究について本節で説明する。高分子溶液をずり流動させた状態で光散乱実験を行うと、流動方向と垂直な方向に散乱強度の増大が見られる。これはずり流動によって高分子鎖がずり流動方向に配向するためであり、このような散乱パターンは「ノーマル・バタフライパターン」と呼ばれている。一方、ゲルを一軸延伸下において散乱実験をすることにより得られる二次元散乱パターンは延伸方向と平行方向に散乱強度が増大する(図2.5)<sup>14</sup>。延伸方向と平行方向への散乱強度が増大は架橋のランダム性(不均一性)により引き起こされる。ゲルは架橋の導入に伴い不均一性が表れる。アブノーマルバタフライパターンは、延伸により架橋の不均一性が増幅されたために表れる。また、アブノーマルバタフライパターンは高分子溶液の系においても見られる。絡み合いが顕著である系においては濃度揺らぎによる絡み合いの不均一性がシアをかけると増幅されるためである。

これらの散乱実験に刺激されアブノーマルバタフライパターンを理論的に説明する試みがなされた。ゲルを変形させた際に表れるバタフライパターンの説明は小貫らによりの濃度ゆらぎと歪みがカップルしたモデルを使った理論により説明された<sup>18</sup>。

散乱関数は、

$$S(Q) \sim \frac{\phi^2 k_B T}{K + (1/3)\mu + \mu J(\beta) + C\phi^2 Q^2} + p \frac{[J(\beta) - (\phi_0/\phi)^{-2/3}]^2 (\phi_0/\phi)^{2/3} \mu \phi^2 k_B T}{[K + (1/3)\mu + \mu J(\beta) + C\phi^2 Q^2]^2} \quad (2.64)$$

$$J(\beta) = \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \cos^2 \beta + \frac{1}{\lambda} \quad (2.65)$$

とで表される。 $\beta$ は延伸方向と散乱ベクトル $Q$ のなす角、 $K, \mu$ はそれぞれ体積弾性率、剪断弾性率、 $\phi_0$ は参照条件でのポリマーの体積分率である。 $J(\beta)$ は延伸による断面積の変化などを反映した部分である。小貫らの理論で重要なパラメータが不均一性に対応するパラメータで $p$ である。 $p(0 < p \ll 1)$ であり、(a) $p^* \equiv p(\phi_0/\phi)^{2/3}$ が小さい場合にはノーマル・バタフライパターン、(b) $p^*$ が大

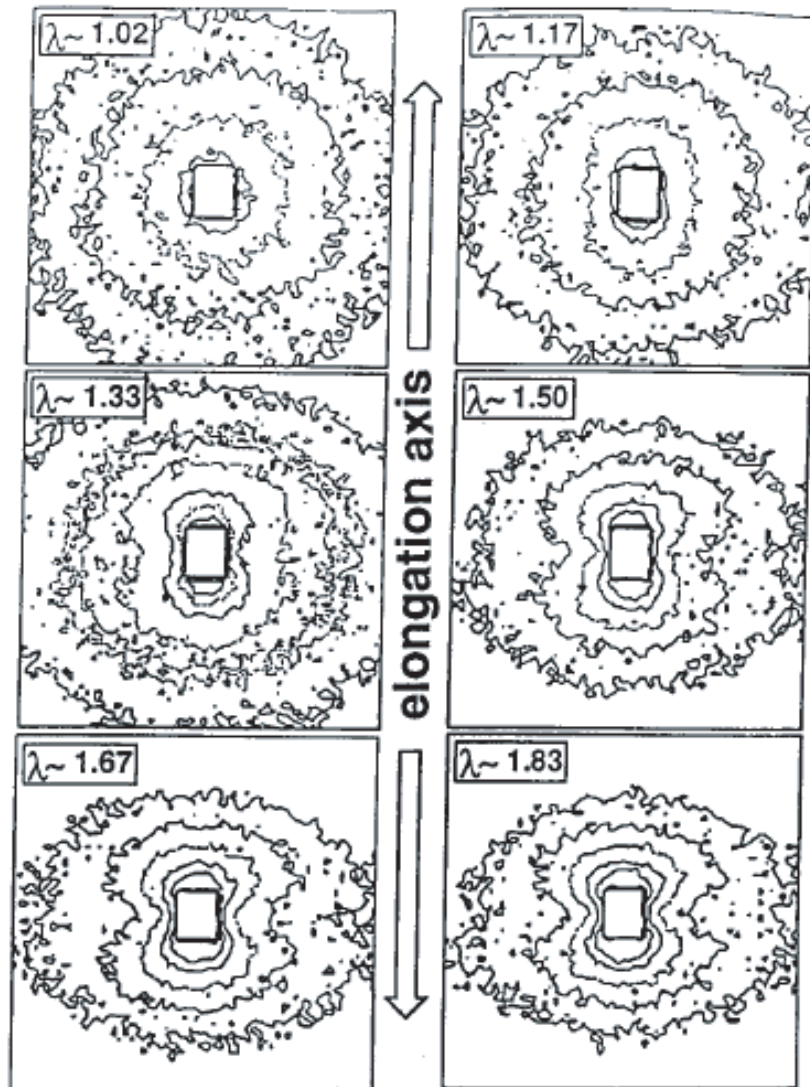


図 2.5: ポリスチレンゲルの延伸下での SANS パターン<sup>14</sup>。

きい場合はアブノーマル・バタフライパターンが得られる (図 2.6)。

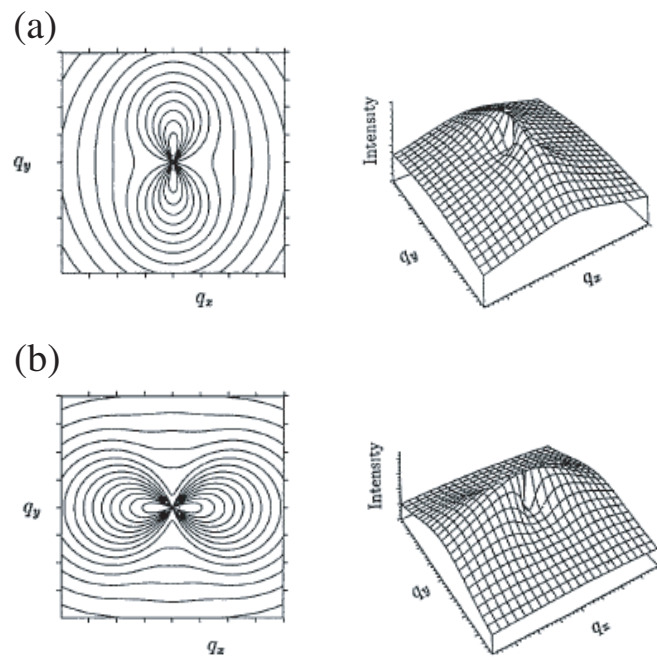


図 2.6: (a) $p^* = 0.1$ , (b) $p^* = 1.3$  としたときの式 (2.64) による計算結果 (左右方向に延伸した場合)。

## 2.5.2 力学物性に優れたゲルの変形下における小角散乱法による研究

力学物性に優れたゲルは変形下における構造解析の研究が行われている。

### 環動ゲル

環動ゲルは一章で述べたように8の字架橋点があるすると動きあたかも滑車のように振る舞うと考えられている。環動ゲルの滑車効果は、ゲルを変形下における小角中性子散乱実験結果によって実証されている<sup>19</sup>。環状ゲルを延伸した際に得られる小角散乱パターンを Fig.2.7 に示す。延伸方向は水平方向である。環動ゲルは変形下において、ノーマルバタフライパターンを示す。環動ゲルでは、高分子鎖が架橋点を自由にすり抜けることにより内部のひずみが緩和され、溶液中の高分子のように振る舞うと考えられている。

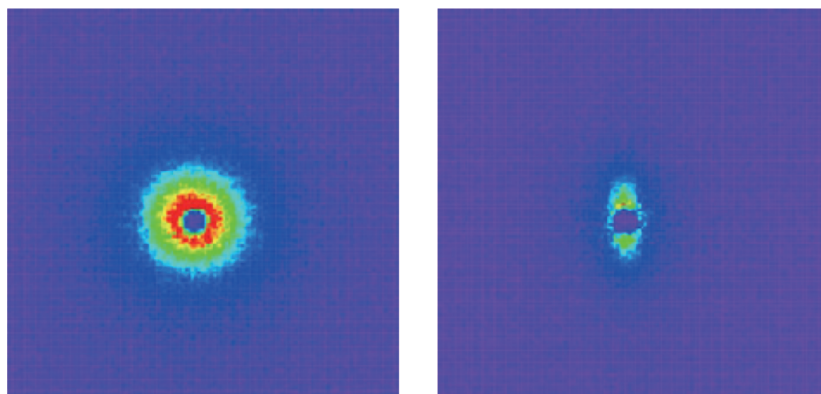


図 2.7: 未延伸状態(左)と一軸延伸下(右)における環動ゲルの小角中性子パターン。



## ダブルネットワークゲル

DNゲルは、1章で述べたように変形によりゲルの中の脆い成分が破壊されることによりエネルギーを吸収し、優れた力学物性を発現すると考えられている。DNゲルについても変形下における中性子散乱の実験が行われている<sup>20</sup>。Fig.2.8に示すように、延伸方向に散乱極大があらわれ、約 $1.5\mu\text{m}$ の周期構造が発現することがわかった。この散乱極大は脆い成分のみをラベルしたゲルにおいてもっとも顕著であった。変形を加えるとまず脆い成分が数百ナノメートルの大きさに分断され、これが経路となりさらに変形がすすむと考えられている。

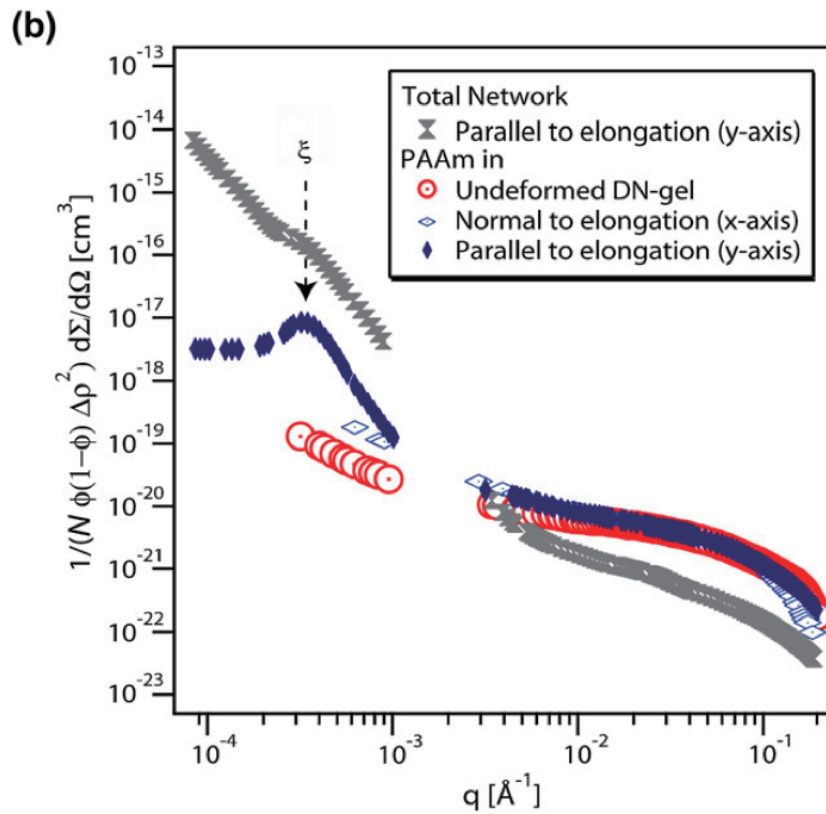


図 2.8: 変形下における DN ゲルの散乱関数。

## 2.6 NCゲルの散乱関数

本節の最後にて第3章に解析に用いるモデル関数についてまとめておく。

### 2.6.1 未延伸状態のNCゲルの散乱関数

#### クレイの散乱関数 $S_{CC}$ (ランダム配向系)

散乱関数は一般的に粒子一つずつからの散乱を現す形状因子  $P(q)$  および粒子間の相関をあらわす構造因子  $S(Q)$  の積として  $P(Q)S(Q)$  としてあらわせる。クレイ粒子のような円盤形の非等方的な粒子の場合には、補正因子が加わるため、構造因子は、

$$S(Q) \rightarrow S_C(Q) = 1 + \frac{\langle A_C(Q) \rangle^2}{P_C(Q)} \{S(Q) - 1\} \quad (2.66)$$

のようにかきあらわされる。クレイ円盤間の構造因子  $S(Q)$  は、クレイ円盤を剛体球とみなして Percus-Yevick 理論を用いた。これについては後述する。ここで、 $\langle \dots \rangle$  は円盤の配向積分

$$\langle \dots \rangle = \int_0^{\pi/2} \dots \sin \beta d\beta \quad (2.67)$$

である。 $A_C(Q)$  は、円盤の散乱振幅

$$A_C(Q) = V_C \frac{2J_1(QR_C \sin \beta)}{QR_C \sin \beta} \frac{\sin(Qd_C \cos \beta/2)}{Qd_C \cos \beta/2} \quad (2.68)$$

である。また、 $P_C(Q)$  は円盤の形状因子

$$P_C(Q) = \int_0^{\pi/2} \{A_C(Q)\}^2 \sin \beta d\beta = \langle \{A_C(Q)\}^2 \rangle \quad (2.69)$$

である。

クレイの部分散乱関数  $S_{CC}$  は、補正されて構造因子  $S_C(Q)$  と形状因子  $P(Q)$  の積として、

$$S_{CC}(Q) = n_C S_C(Q) P_C(Q) \quad (2.70)$$

$$= n_C [P_C(Q) + \langle A_C(Q) \rangle^2 \cdot \{S(Q) - 1\}] \quad (2.71)$$

$$= n_C [\langle \{A_C(Q)\}^2 \rangle + \langle A_C(Q) \rangle^2 \cdot \{S(Q) - 1\}] \quad (2.72)$$

となる。

$$\langle A_C(q) \rangle = \int_0^{\pi/2} A_C(Q) \sin \beta d\beta \quad (2.73)$$

$n_C$  はクレイの数密度である。

### Percus-Yevick 理論

粒子間干渉を表す構造因子  $S(q)$  の代表例として Percus-Yevick 理論による構造因子を NC ゲルの構造解析に対して用いる。Percus-Yevick 理論について説明する<sup>27</sup>。粒子間干渉効果を表す Structure Factor  $S(q)$  は動径分布関数  $g(r)$  を用いて、

$$S(Q) = 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} r^2 dr \quad (2.74)$$

と表すことができる。相関関数  $h(r)$  は動径分布関数  $g(r)$  と、以下のような関係にあり、直接相関関数  $c(r)$  を用いて以下のように積分方程式で与えられる。

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 \quad (2.75)$$

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int c(r_{13}) h(r_{32}) d\mathbf{r}_3 \quad (2.76)$$

この式を  $q$  空間で解いて、

$$S(Q) = \frac{1}{1 - nC(Q)} \quad (2.77)$$

が得られる。電荷を持たない剛体球系に対しては直接相関関数の近似形として以下の式が有効である。

$$c(r) \cong [\exp^{-\phi(r)/kT} - 1] \exp^{\phi(r)/kT} g(r) \quad (2.78)$$

$$c(r) = -(\alpha + \beta s + \gamma s^3)$$

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}$$

$$\beta = -\frac{6\eta(1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\eta(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}$$

$$s = \frac{r}{2R_{PY}}, \quad \eta = \frac{4\pi R_{PY}^3 n}{3}$$

ここで、 $\eta$  は剛体球の体積分率である。これら直接相関関数および全相関関数をフーリエ変換することにより、

$$C(Q, R_{PY}, \eta) = -4\pi \int_0^{2R_{PY}} (\alpha + \beta s + \gamma s^3) \frac{\sin(qr)}{Qr} r^2 dr \quad (2.79)$$

$$S(Q, R_{PY}, \eta) = \frac{1}{1 + 24\eta[G(A)/A]} \quad (2.80)$$

$$A = 2QR_{PY}$$

$$G(A) = \frac{\alpha}{A^2}(\sin A - A \cos A) \quad (2.81)$$

$$+ \frac{\beta}{A^3}[2A \sin A + (2 - A) \cos A - 2]$$

$$+ \frac{\gamma}{A^5} \{-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6]\}$$

である。 $S(Q, R_{PY}, \eta)$  が Percus-Yevick の構造因子である。

図 2.9 は、Percus-Yevick モデルにおいて排除体積  $R_{PY}$  のパラメータの変化により、構造因子がどのように変化していくかを示した数値計算結果である。左側が Percus-Yevick の構造因子  $S(Q)$  であり、右側が円盤粒子を仮定し補正した  $S_C(Q) = 1 + \frac{\langle A_C(Q) \rangle^2}{P_C(Q)} \{S(Q) - 1\}$  である。

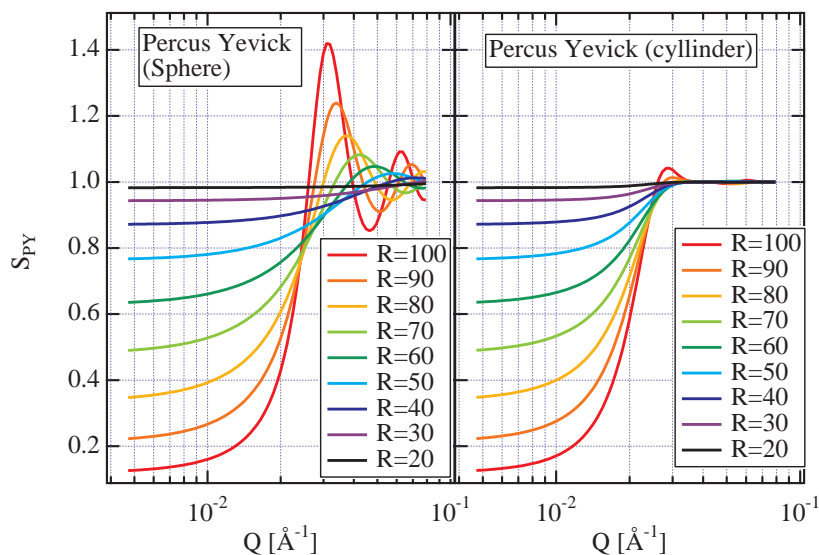


図 2.9: Percus Yevick 理論のシミュレーション結果。

小角側では Percus Yevick 半径が減少すると、構造因子により散乱強度がおしきげられる効果が小さくなるので散乱強度としては増加したように見える。小角での散乱強度の増加は Percus Yevick 半径の減少、すなわち排除体積の減少を意味する。

## クレイとポリマーの相互相関 $S_{CP}$ (ランダム配向系)

クレイとポリマーの相互相関  $S_{CP}$  は、

$$S_{CP}(Q) = n_C [\langle A_C(Q) \cdot A_P(Q) \rangle + \langle A_C(Q) \rangle \langle A_P(Q) \rangle \cdot \{S(Q) - 1\}] \quad (2.82)$$

とかける。平均  $\langle \dots \rangle$  は、 $S_{CC}$  の散乱関数で定義した配向平均であり、

$$\langle A_P(Q) \rangle = \int_0^{\pi/2} A_P(Q) \sin \beta d\beta \quad (2.83)$$

$$\langle A_C(Q) \cdot A_P(Q) \rangle = \int_0^{\pi/2} A_C(Q) \cdot A_P(Q) \sin \beta d\beta \quad (2.84)$$

である。ポリマーの散乱振幅は、

$$A_P(Q) = (\phi_{pl} - \phi_{pex})V_P \cdot A_{P,cyl}(Q) - \phi_{pl}V_C \cdot A_C(Q) \quad (2.85)$$

である。ここで、 $\phi_{pl}$  はポリマー吸着層内のポリマー体積分率、 $\phi_{pex}$  はポリマー吸着層外のポリマー体積分率である。 $A_{P,cyl}(Q)$  は、ポリマー吸着層がクレイ粒子に図 2.10 のように円盤状に吸着していると仮定した場合の散乱振幅であり、

$$A_{P,cyl}(Q) = V_C \frac{2J_1(QR_{pl} \sin \beta) \sin(QH_{pl} \cos \beta/2)}{QR_{pl} \sin \beta \quad QH_{pl} \cos \beta/2} \quad (2.86)$$

である。図 2.11 はこのモデルにより計算した部分散乱関数  $S_{CP}$  である。クレイのサイズは文献値を用い、 $R_C = 150$ ,  $H_C = 5$  とした。(a) はクレイ表面にポリマー層が存在する場合で、各パラメーターは  $(R_{pl}, H_{pl}, \phi_{pl}, \phi_{pn}) = (200, 15, 0.8, 0.04)$  とした。(b) はポリマー層が存在しない場合で、各パラメーターは  $(R_{pl}, H_{pl}, \phi_{pl}, \phi_{pn}) = (150, 5, -, 0.2)$  とした。これらのパラメーターは両者の違いを明確にするための値であり、実際の系での値とは異なる。注目すべきなのは、クレイ-ポリマー相互相関からの寄与である  $S_{CP}(Q)$  であり、前者の場合は正、後者の場合には負の値となっている。すなわち、 $S_{CP}(Q)$  の符号を調べることによりクレイとポリマーの相互相関についての情報を得ることができる。

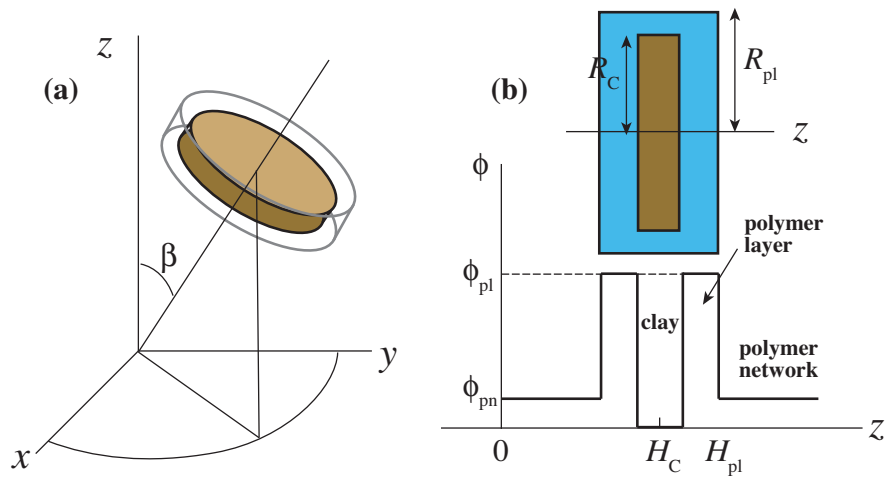


図 2.10: クレイ表面に有限サイズのポリマー層が存在するとした場合のモデル。

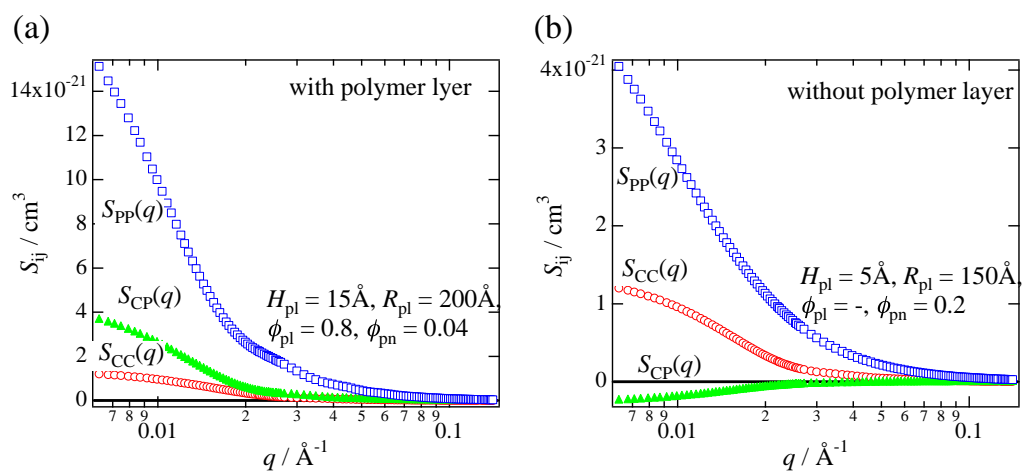


図 2.11: ポリマー層が存在する場合 (a) と存在しない場合 (b) におけるモデル計算の結果。

## 2.6.2 延伸状態のNCゲルの散乱関数

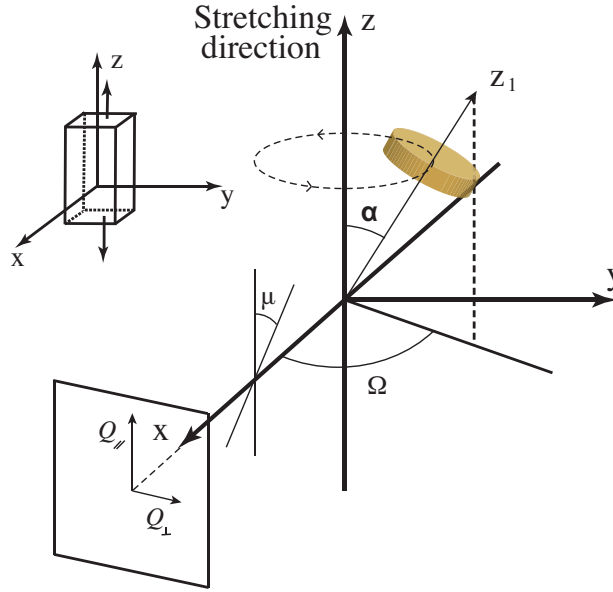


図 2.12: 円盤型クレイナノ粒子の配向座標系。

延伸状態の散乱関数はクレイ円盤粒子の配向座標系を図2.12のように設定して、散乱関数の定式化を行った。

### クレイ散乱 $S_{CC}$ (配向系)

図 2.12 中のパラメータ  $\alpha$  がクレイ粒子が完全に配向した状態からどの程度の自由度をもって配向しているかを見積もる配向パラメータである。部分散乱関数  $S_{CC}$  は配向系にたいしては、

$$S_{CC}(Q, \mu, \Omega, \alpha) = P_C(Q, \mu, \Omega, \alpha) + \langle A_C(Q, \mu, \Omega, \alpha) \rangle^2 \cdot \{S(Q) - 1\} \quad (2.87)$$

と表せる。ここで、 $P_C(Q, \mu, \Omega, \alpha)$  は配向した円盤の形状因子であり、

$$P_C(Q, \mu, \Omega, \alpha) = \int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu \int_0^{\pi/2} d\Omega \int_{\alpha_{min}}^{\pi/2} d\alpha \left\{ \frac{2J_1(\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} R_C)}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} R_C} \cdot \frac{\sin(Q_z d_C)}{Q_z d_C} \right\}^2 \quad (2.88)$$

$$= \int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu \int_0^{\pi/2} d\Omega \int_{\alpha_{min}}^{\pi/2} d\alpha \{A_C(q, \mu, \Omega, \alpha)\}^2 \quad (2.89)$$

と表せる。 $\mu_1$ 、 $\mu_2$  はセクター平均に関する積分であり、平行方向については  $\mu_1 = -\pi/9$ 、 $\mu_2 = \pi/9$  垂直方向については  $\mu_1 = -7\pi/18$ 、 $\mu_2 = 11\pi/18$  ととる。配

向についての平均を  $\langle \dots \rangle$  の記法をもちいてかくと、

$$P_C(Q, \mu, \Omega, \alpha) = \langle \{A_C(Q, \mu, \Omega, \alpha)\}^2 \rangle \quad (2.90)$$

$$\langle A_C(Q, \mu, \Omega, \alpha) \rangle = \int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu \int_0^{\pi/2} d\Omega \int_{\alpha_{min}}^{\pi/2} d\alpha \left\{ \frac{2J_1(\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}R_C)}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}R_C} \cdot \frac{\sin(Q_z d_C)}{Q_z d_C} \right\} \quad (2.91)$$

$$\langle \dots \rangle = \int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu \int_0^{\pi/2} d\Omega \int_{\alpha_{min}}^{\pi/2} d\alpha \{ \dots \} \quad (2.92)$$

ただし、 $A_C(q, \mu, \Omega, \alpha)$  は

$$A_C(Q, \mu, \Omega, \alpha) = \left\{ \frac{2J_1(\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}R_C)}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}R_C} \cdot \frac{\sin(Q_z d_C)}{Q_z d_C} \right\} \quad (2.93)$$

で定義される配向した円盤の散乱振幅である。

図 2.12 で示した配向座標系で散乱ベクトルの  $x, y, z$  成分は、

$$\begin{cases} Q_x = -Q \{ \sin(\mu) \cdot \sin(\Omega) \cdot \cos(\alpha) - \cos(\mu) \cdot \sin(\alpha) \} \\ Q_y = -Q \cdot \sin(\mu) \cdot \cos(\Omega) \\ Q_z = -Q \{ \sin(\mu) \cdot \sin(\Omega) \cdot \sin(\alpha) + \cos(\mu) \cdot \cos(\alpha) \} \end{cases} \quad (2.94)$$

で表せる。

図 2.12 に示したようにクレイ粒子の配向座標系を定め、配向角の自由度を変化させた数値計算の結果が図 2.13 である。散乱関数の広角側では、延伸方向に平行な方向では配向が起これると散乱強度が減少し、垂直方向では配向により散乱強度がわずかに増加する。また、平行方向では配向によりフリンジが見られるようになるが垂直方向では配向してもフリンジは見られない。



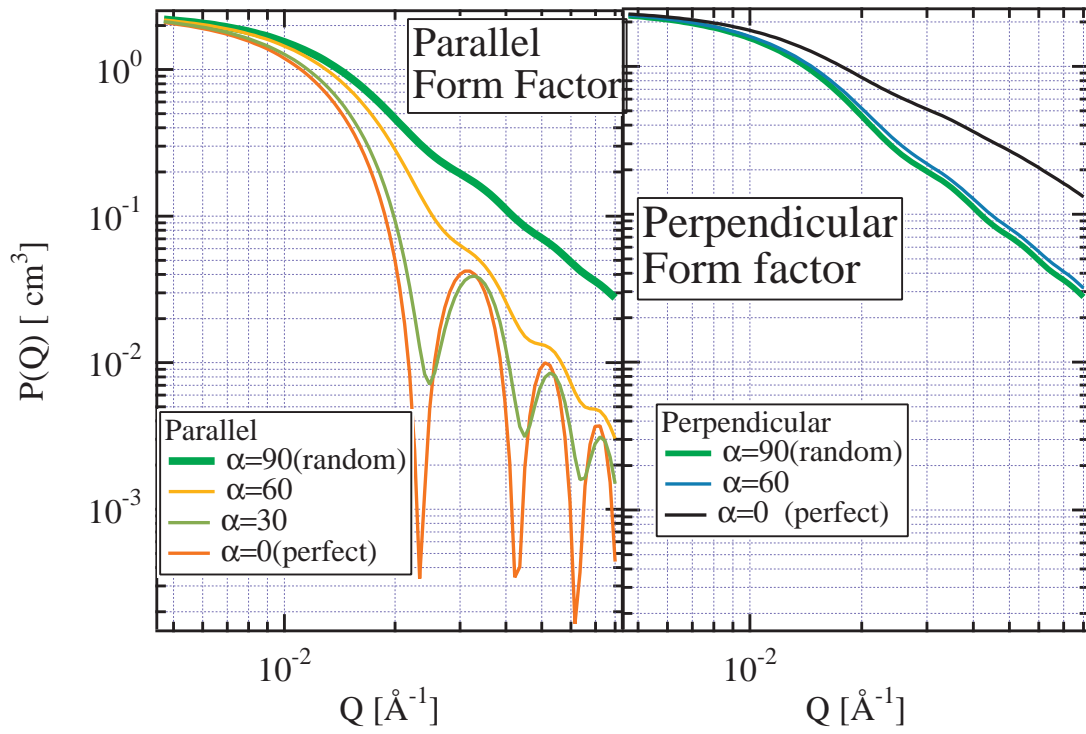


図 2.13: クレイの形状因子、配向パラメータの変化。

## References

- [1] Higgins, J. S.; Benoit, H. C., *Polymer and Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, **1994**.
- [2] Roe,R.-J. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Clarendon Press: Oxford, **2000**.
- [3] Willis, B. T. M.; Carlile C.J. *Experimental Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, **2009**.
- [4] Feigin L.A. ; Svergun, D.I. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, **1987**.
- [5] Endo, H.; Gommper, G.; Jakbs, B.; Monkenbush, M.; Richter, D.; Sottman, T.; Strey, R. *Physical Review Letters* **2000**, 85, 102.
- [6] Endo, H.; Mihailescu, M.; Monkenbush, M.; Allgaier, J.; Gommper, G.; Richter,D.; Jakobs, B.; Sottman, T.; Strey, R.; Grillo, I. *Journal of Chemical Physics* **2001**, 115, 580.
- [7] Endo, H.; Schwahn, D.; Colfen, H. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, 9410.
- [8] Heiss, A.; jahren-Dechent, W.; Endo, H.; Schwahn, D. *Biointerphases* **2007**, 2, 16.
- [9] Takenaka, M.; Nishitsuji, S.; Amino, N.; Ishikawa, Y.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S. *Macromolecules* **2009**, 42, 308
- [10] Suzuki, T.; Endo, H.; Shibayama, M. *Langmuir* **2007**, 24, 4537.
- [11] Miyazaki, S.; Endo, H.; Karino, T.; Haraguchi, K.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2007**, 40, 4287.
- [12] Endo, H.; Miyazaki, S.; Haraguchi, K.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2008**, 41, 5406.
- [13] Mayumi, K.; Endo, H.; Osaka, N.; Yokoyama, H.; Nagao, M.; Shibayama, M.; Ito, K. *Macromolecules* **2009**, 42, 6327.
- [14] Bastide, J.; Mendes, E.; Boue, F.; Buzuier, M. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1990**, 40, 81.

- [15] Baumgartner, A.; Picot, C. E., *Molecular Basis of Polymer Networks*. Springer: Berlin, **1989**; Vol. 42.
- [16] Mendes, E. J.; Lindner, P.; Buzier, M.; Boue, F.; Bastide, J. *J. Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1595.
- [17] Shibayama, M.; Kawakubo, K.; Ikkai, F.; Imai, M. *Macromolecules* **1998**, 31, (8), 2586-2592.
- [18] Onuki, A. *J. Phys. II France* **1992**, 2, 45-61.
- [19] Ito, K. *Polymer Journal* **2007**, 39, 489.
- [20] Tominaga, T.; Tirumala *Polymer* **2007**, 48, 7449.

