

小角散乱グループ (BL6A,BL10C,BL15A2: <http://pfwww.kek.jp/saxs/>)

• 手法の特徴 –

小角領域に現れるナノ構造を「ナノ領域での電子密度分布の変調」として計測評価する。散漫な散乱であるため、空気散乱などの影響を嫌う。

*小角領域に現れるのが「ナノ構造の形状因子」「長周期結晶構造」。

研究対象が構造の階層性を持っている場合が多いため、

- * 同時に高角(回折)、極小角などを組み合わせる場合が多い。
- * 部分構造の抽出のため、異常分散効果(吸収端低エネルギー側)を使う異常小角散乱法が使われる。
- * その場測定(時分割測定、ストップフローなど)同時測定(光、DSCなど)を多用する。

研究対象の特徴 – 長さスケールを共にする非常に広い分野

- * 生物・生体高分子・タンパク溶液などの生物系物質の構造と構造変化
- * 高分子・液晶などの有機物質の構造と相変態
- * 溶液の物理化学、超臨界、物質合成
- * 無機・金属材料の構造と相転移過程

2ビーム (SX&HX)開発BLに関連した研究提案

SAXS ユーザーグループ 2022.12. 4

A. 軟X線 (SX)とHardXの組み合わせによる新たな展開:

- (1) SXでの官能基分別ASAXS(**ケミカルシフトASAXS**) + HXでの(**回折 + SAXS**)による
結晶構造 + ナノ構造評価

ターゲット: 有機半導体、太陽電池複合膜、エネルギー変換膜、生体膜模擬多層膜など。

- (2) コロイドの高次構造を含めたナノ構造→流動場、長距離揺らぎを含むコロイドの空間配列変調、マイクロ反応流路制御などによる**マクロビームUSAXS(SX)とSWAXS(HX)**

- (3) 不均質構造・複合構造体での微小試料の

現設計のSX→ FZPによる走査解析、FZPなしでの(ダメージ回避)平均構造評価

B: 条件を少し広げる場合

- (1) HX(Tenderに近いもの)でのトモグラフィーによる位置分別と同期したナノビームSXによるASAXS + 分光分析(可能ならDispersiveXAFS)による3次元ナノ構造の機能位置分析

- (2) TenderXでの屈折率制御

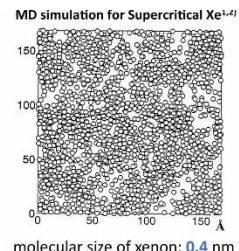
C. 将来の新光源への展開を含めた2ビームの利用提案

- (1) 光反応構造変化の格子系と官能基の電子状態の変化の相関(光反応高分子など)
- (2) ASAXS/WAXD同時測定での

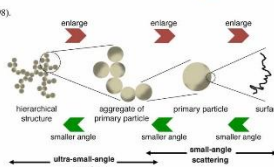
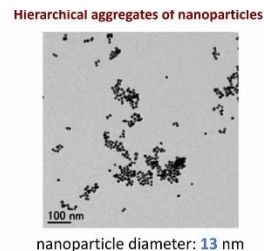
SAXS-UG

- SX-有機材料の官能基分別SAXS: HX-ナノ構造～分子(結晶)構造

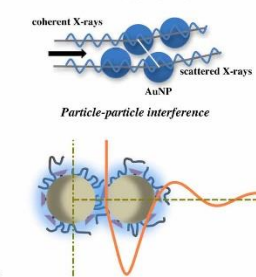
- SX-USAXS: HX-ナノ～原子構造



1) N. Yoshii and S. Okazaki, *Fluid Phase Equilibria*, 144, 225 (1998).
2) 岡崎 滋, 高圧力の科学と技術, 5, 14 (1996).

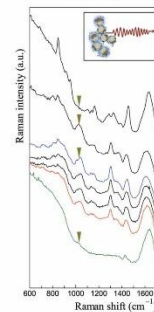


structure factor $S(q) \rightarrow$ pair potential

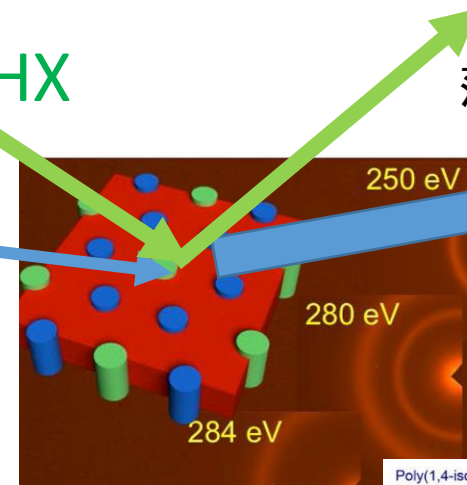


J. Phys. Chem. C (2016).

Relation between the structure and the optical property

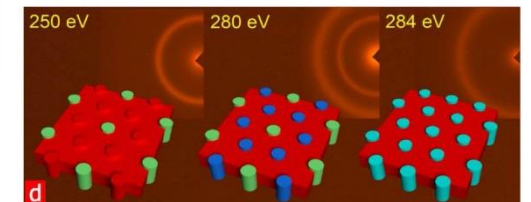
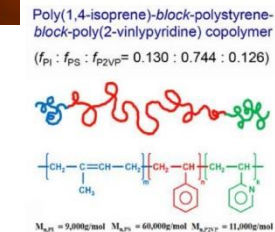


Phys. Chem. Chem. Phys. (2019).



薄膜の結晶配向・結晶構造・ナノ構造

Carbon ASAXS
官能基ごとにSAXS
コントラストが変わる



European Polymer Journal 81 (2016) 555–568

- SX-ASAXS & XAFS: HX～TenderX: マイクロトモグラフィー

→ 複合構造体: トモグラフィーで位置特定 → 位置特定時分割XAFS

→ DispersiveXAFSなどによる分光・散乱とIn-situ Tomographyの同時計測

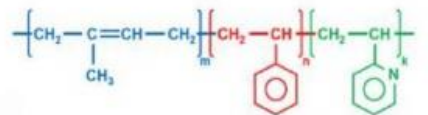
提案例(1)

複数の官能基を持つような複雑な高分子/液晶物質が形成する秩序構造の「官能基分別」階層的構造評価

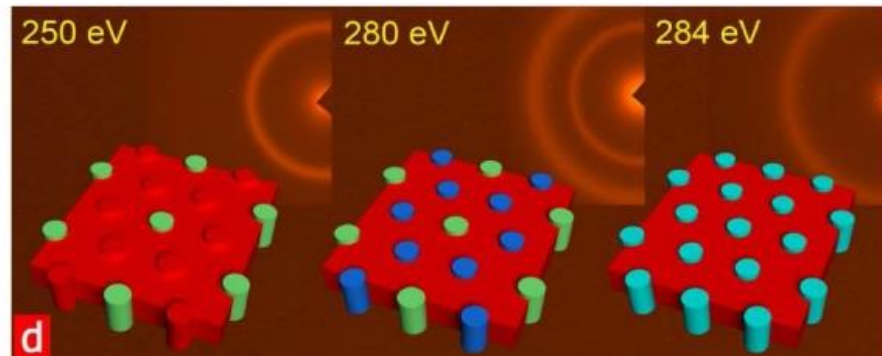
→ブロック共重合体での散乱コントラスト変調については報告例がある(C吸収端のGISAXS:)

↔ 構造形成過程での分子配列・集合組織(WAXDなど)との相関
(特にIn-situでの検証を)

Poly(1,4-isoprene)-*block*-polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine) copolymer
($f_{PI} : f_{PS} : f_{P2VP} = 0.130 : 0.744 : 0.126$)



$M_{n,PI} = 9,000\text{g/mol}$ $M_{n,PS} = 60,000\text{g/mol}$ $M_{n,P2VP} = 11,000\text{g/mol}$



European Polymer Journal 81 (2016) 555–568

Ade、Chengらの研究グループ(ALS)は精力的にSX領域での散乱および分光による材料解析を進めている。

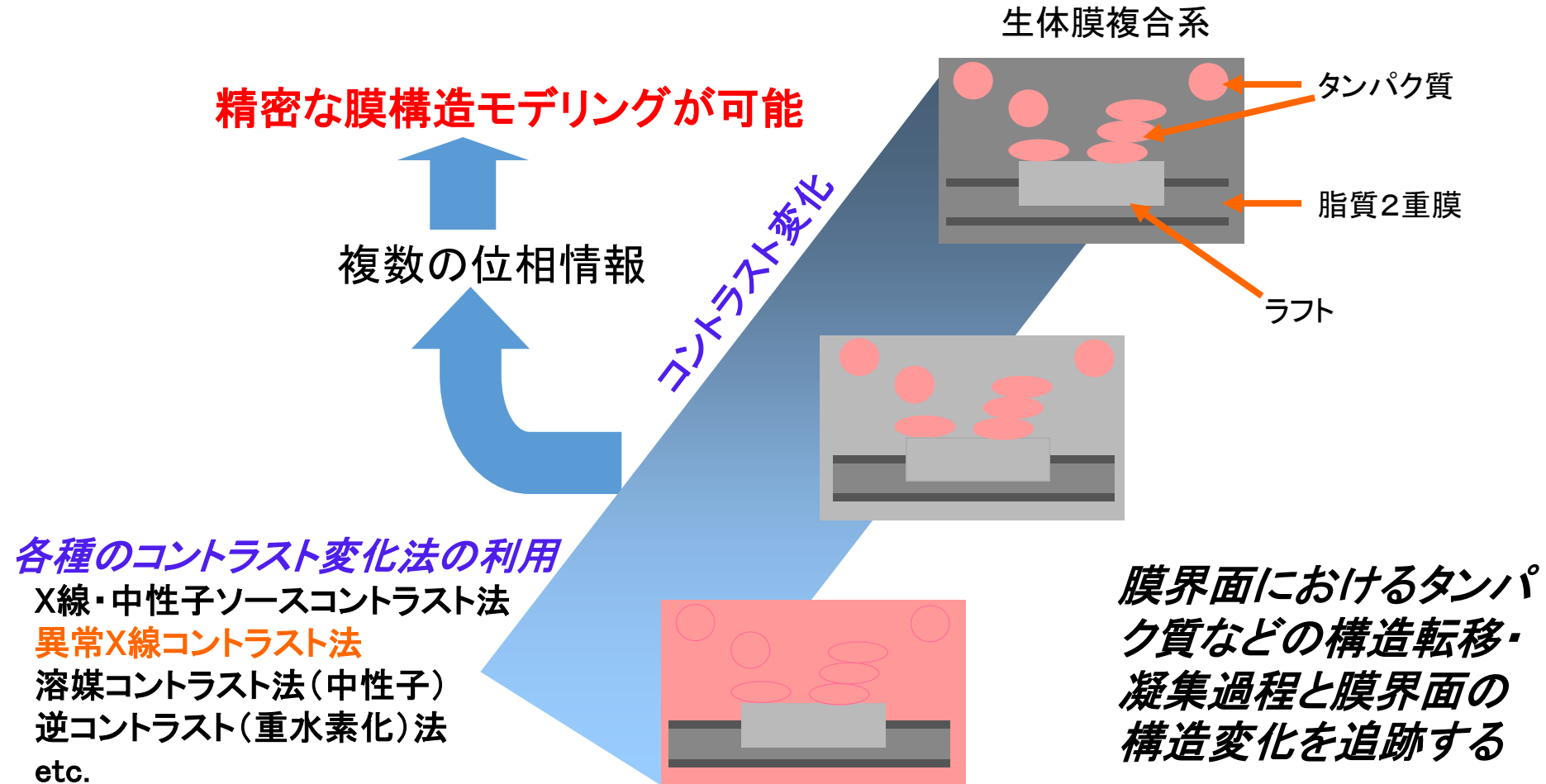
→ 膜形成過程における表面/深さ方向の分子鎖配向秩序(結晶配向秩序)を同時に検証できれば分布をもつ多成分膜中での環境構造と配列秩序の関係を調べられる。

提案例(2)

基礎生命科学テーマ(例): **生体膜情報伝達系の構造と機能の解明****膜構成成分の構造の分離**

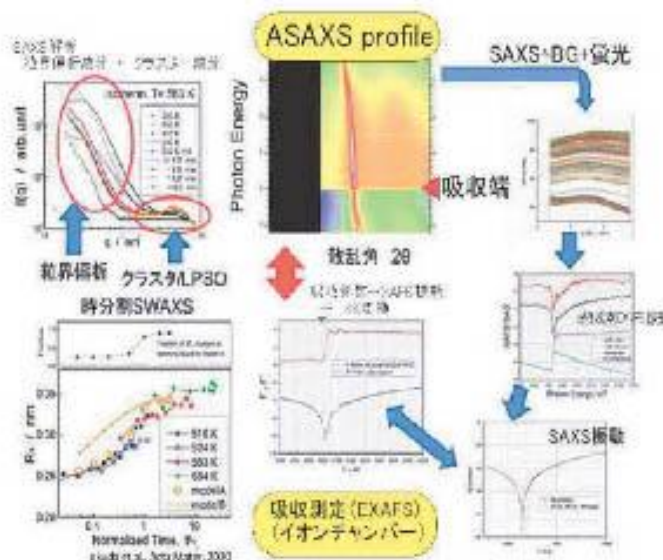
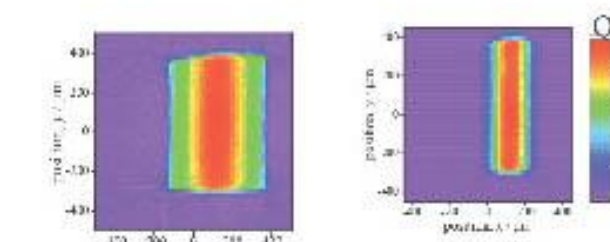
X線・中性子散乱／反射率, 斜入射X線とコントラスト変化観測

(SWAXS, A-WAXS, GI-SAXS, XR, SANS, NR, NSE)



-

・ μm レベルで不均一性を持つ実用材における不均一性評価と特性分布評価の同時試行

SX/Tender領域
微小複合体の内部分布
+ ピンポイントASAS/XAFS

生物由来組織

バイオセンサー

マスストレージ
メディア

高分子複合材
医療用材料

コロイド結晶

HardX領域での散乱トモグラフィー/ASAXS/XAFS併用
ナノ構造解析 試料スケール: サブmm 位置分
解 $10\mu\text{m}$ (吸収像(左))に対し、小角散乱強度像が
得られる(右は半径 2nm 程度の析出物の積分強度
像)

有機複合体(生体構造、有機電極構造、etc)の内部
セミマイクロ構造分布(投影分布またはトモグラ
フィー)と構造選択ASAXSへ 試料スケール: μm 程度
位置分解 数十nm

提案についての技術的課題など

<SX散乱+HX散乱>の利用

- 用途: C吸収端(SX)-S,P吸収端(Tender)の異常小角散乱
+ HXによるナノ構造～結晶配向の同時計測
- 双方の散漫散乱: 散乱範囲のオーバーラップ: 時間分配(TimeSharing)測定
SX: ASAXS、HX: 微細構造～結晶配向

<SX分光+HX散乱>の利用

- HXの検出器にSX吸収アッテネータ(窓材)を付加すれば問題ない。
SXは走査による分布解析など。

<Tender:ASAXS+HX:トモグラフィー; SX:ASAXS+Tender:トモグラフィー>

- 後者は微小不均一試料対象: SXマイクロビーム、Tenderセミマイクロビーム必須

【ウェット条件でのLive計測(生物試料等)】

- C汚染は防げるのか。 + LowDoseでのSAXS評価法の開発(MD併用教育データでの深層学習?)

<低エネルギーでの2dSAXSの課題>

- Ewald球の曲率が無視できず : 3次元スキャンの必要性(散乱の対称性による)
SXのUSAXS⇒ 曲率の影響は少ない

→小まとめ

- 小角散乱グループとして展開を期待している方向性

1. SXでの化学シフト(特にC)の利用によるASAXSと(HXでの結晶構造解析またはnmスケールの不均一性)の同時評価による**官能基識別構造解析**

2. 複数波長による同一試料同時測定をつかった

- **複数深さ同時構造評価**
- **USAXS-SAXS-WAXD時分割同時広階層構造計測(表面敏感測定)**: UndulatorであればSpeckle解析も可能か。

3. 投影または**トモグラフィー(TX,HX)**によるマクロ不均一性評価と同時に**SXでのケミカルシフト敏感ASAXS/XAFS**



Tokyo Tech

ユーザーからの提案 (SAXS-UG) 高分子フィルム製膜過程におけるin-situ深さ構造解析

PF研究会「開発研究多機能ビームラインの建設と利用」②

2023年1月5日(木), 14:35~15:55 A会場 (オンライン)

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 (機能物性分野)

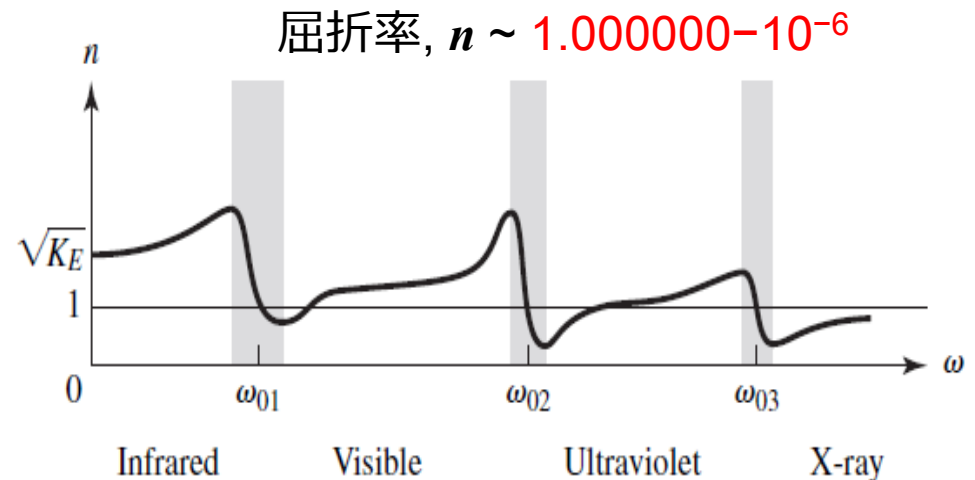
石毛 亮平

HX & SX 同時利用で何が測定できるか？

GI-WAXS/SAXS測定（基板上的薄膜の構造解析）

- ・ X線領域の全反射現象を利用
- ・ 臨界角は使用する光の波長に依存
- ・ 侵入長は波長と入射角に依存（短波長ほど高い分解能）
- ・ X線領域では密度の増加に伴い，屈折率は減少（プリズムが不要）

→ 薄膜の深さ方向の構造変化を高分解能で分析可能



深さ方向の分析：GI-SAXSの例

X線の入射角・波長と侵入長 Λ

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2) + 4\kappa^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)}}$$

α_i

$d \cdot \sin \alpha_i$

López-Flores et al, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 013109

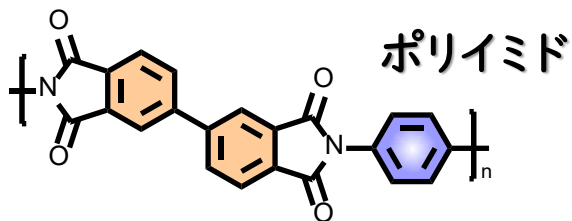
Yamamoto et al, *Polymer Journal*, 48,
399–406 (2016)

高分子膜の機能化：剛直分子の垂直配向

全芳香族高分子：形態自由度が低い(硬い) → 高耐熱性

絶縁体～半導体高分子

東京化成HP
より



ポリチオフェン

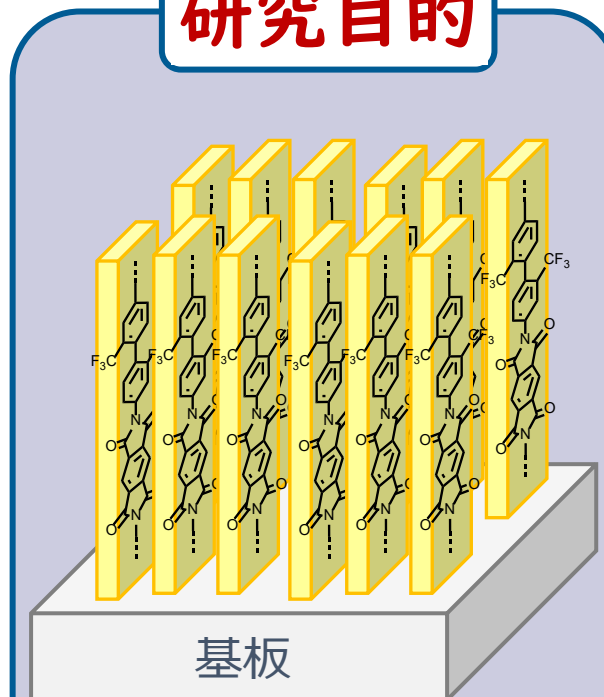
東レ・デュポン社HPより

膜厚方向の高熱伝導性

<https://www.tsukuba.ac.jp/journal/2022/4/20の記事より>

膜厚方向の高電気伝導性

研究目的



剛直高分子の垂直配向
制御に基づく機能創出

剛直分子の垂直配向制御の困難さ

面内配向

垂直配向

	水平配向	垂直配向
置き方(エントロピー)	大 ○	極小 ×
基板との相互作用	最大 ◎	極小 ×

垂直配向: 熱力学的に不安定

液晶を活用した剛直分子の配列制御 (I)

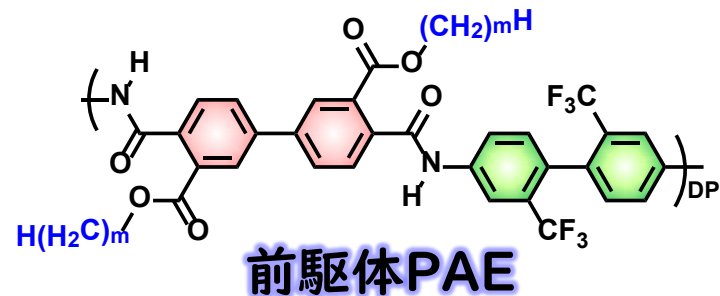
剛直な棒状分子の溶液

濃縮すると自発的に同じ向きに並ぶ (配向・自己組織化) → 液晶

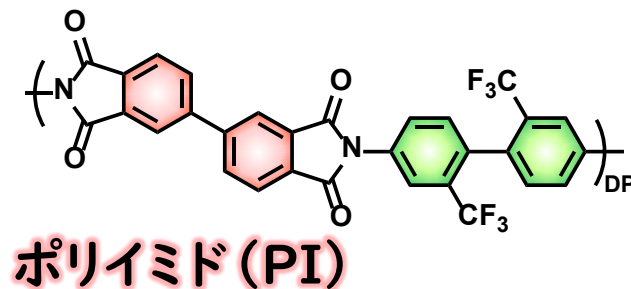
自発配向・自己組織化を活用した剛直分子の配向制御

剛直分子: 不溶 → 溶解性の前駆体 (製膜後に閉環反応により剛直化)

液晶を活用した剛直分子の配列制御 (2)

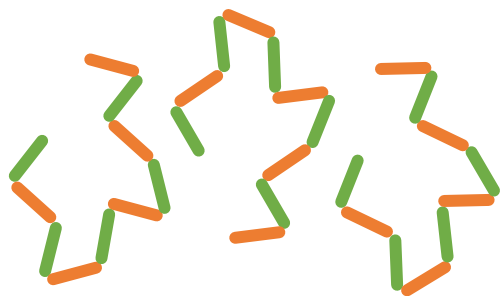


焼成

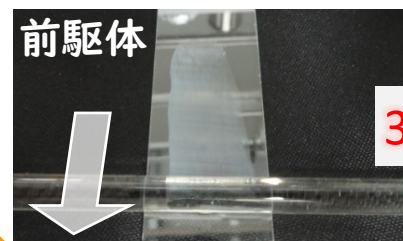
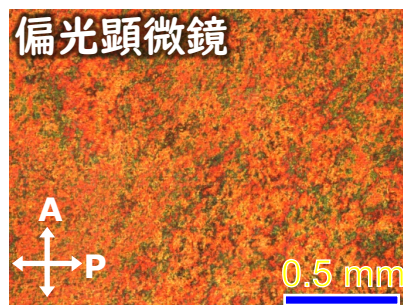


配向を保ちつつ
剛直分子に変換

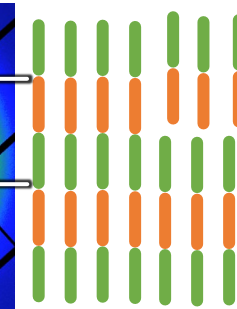
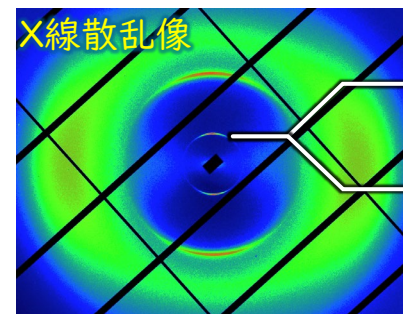
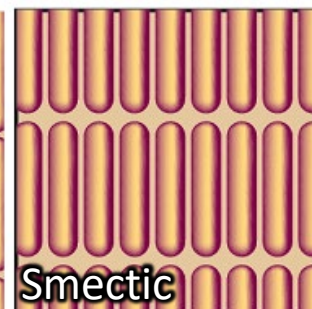
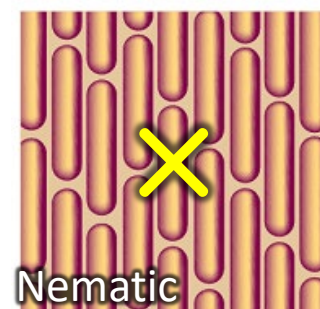
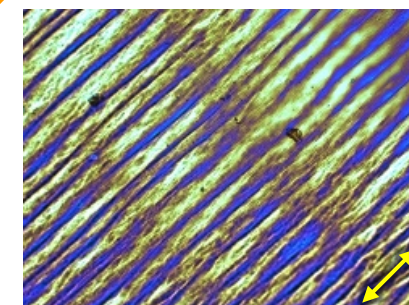
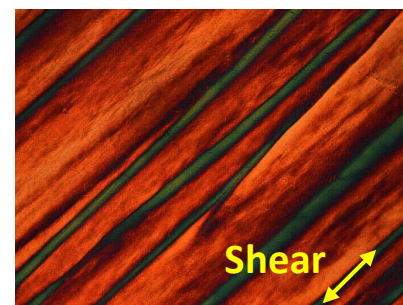
希薄溶液



濃厚溶液



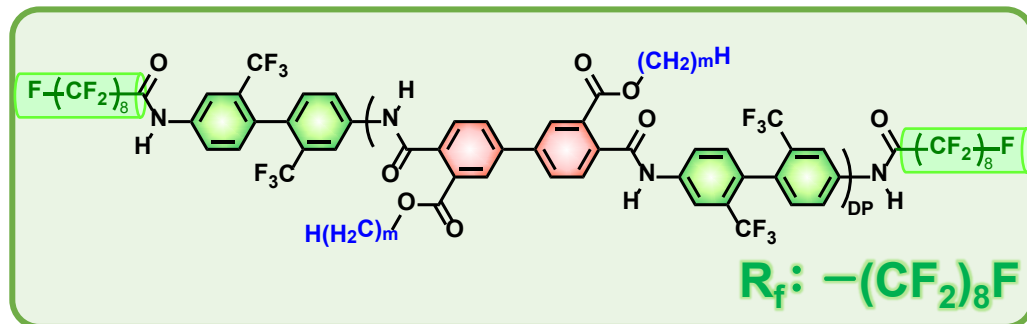
350 °C



垂直配向制御への戦略

1. 界面活性剤分子 R_f の導入

表面に層成長の土台を構築



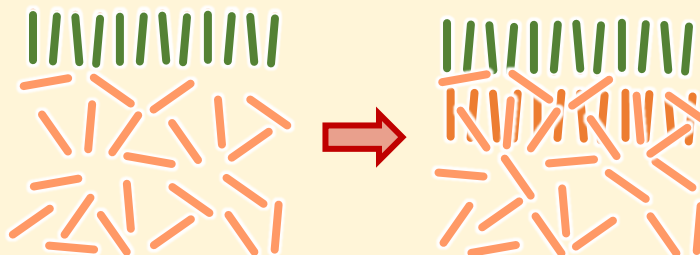
2. Sm相の層構造

表界面に平行に層構造が配列

分子鎖は層に垂直に配列

垂直配向を熱力学的に安定化

表面・界面からの積層成長



B. M. Ocko, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 64, 2160.

3. 基板の撥水化

極性基を除去・撥水化

分子と基板の引力相互作用を低減

R_f の集積を促進する

深さ方向の分析：GI-WAXSの例

X線の入射角・波長と侵入長 Λ

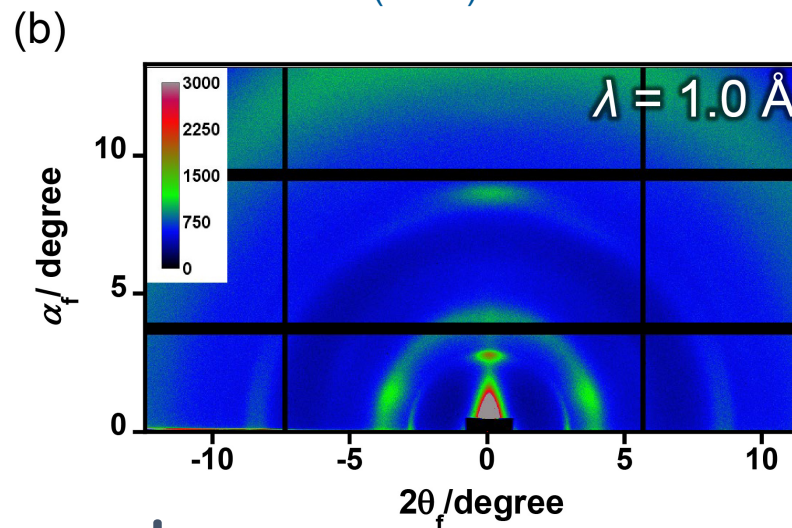
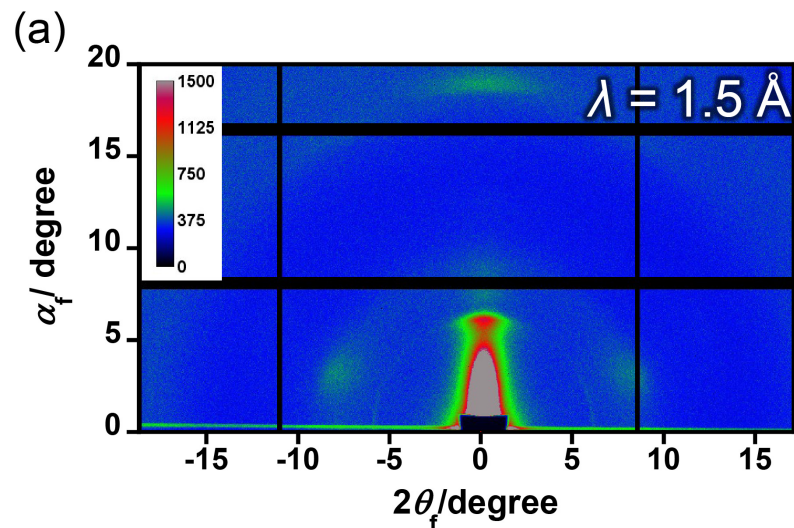
$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2) + 4\kappa^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)}}$$

α_i

$d \cdot \sin \alpha_i$

López-Flores et al, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 013109

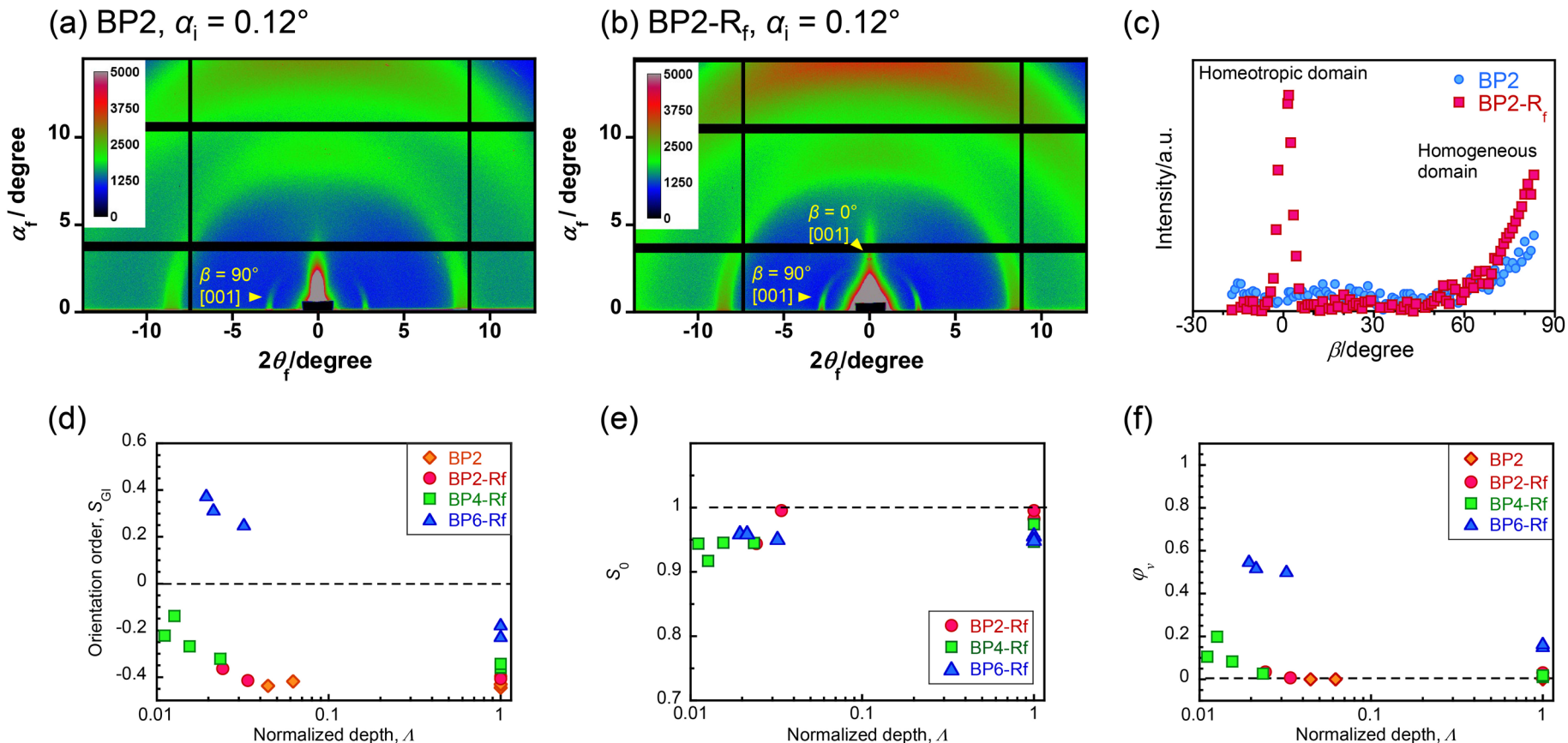
Yamamoto et al, *Polymer Journal*, 48, 399–406 (2016)



Λ : 大 $\rightarrow$ 小

垂直配向分率の深さ依存性: GI-WAXS

スピコート膜: 親水Si基板上

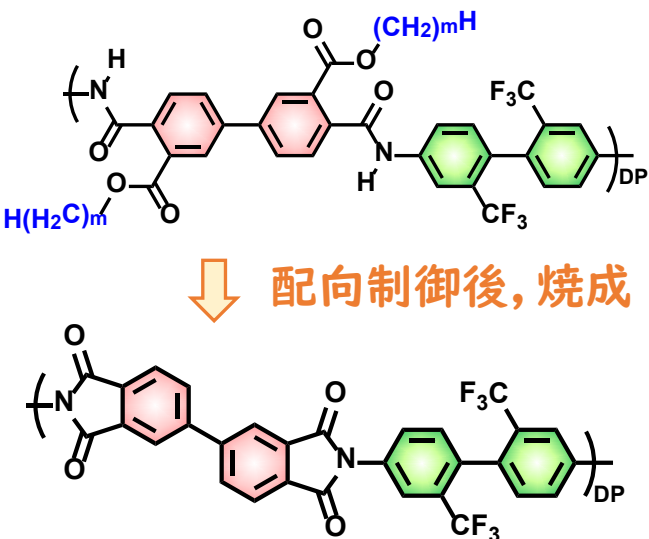


末端R_f なし: 垂直配向ドメインなし

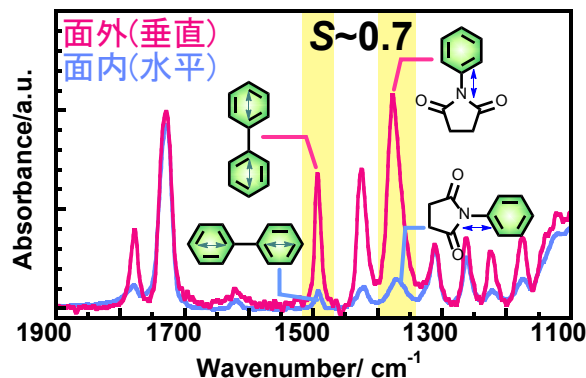
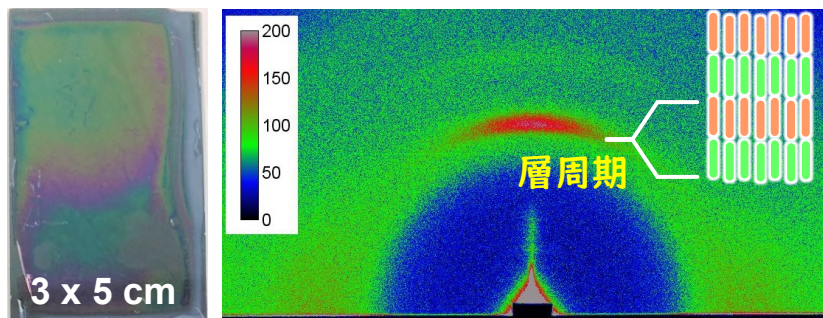
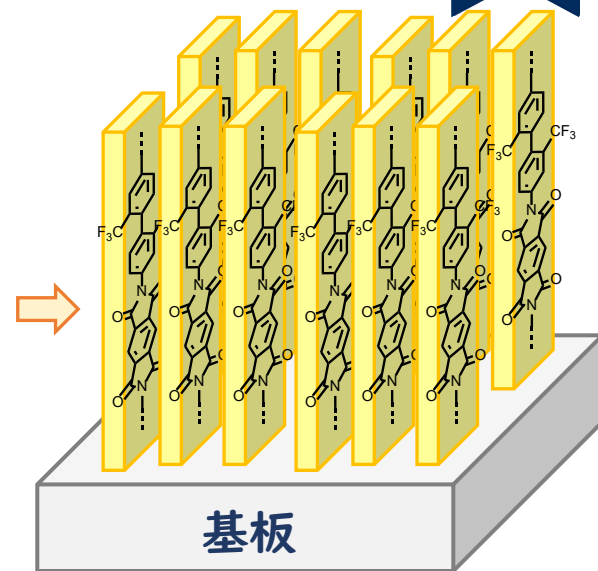
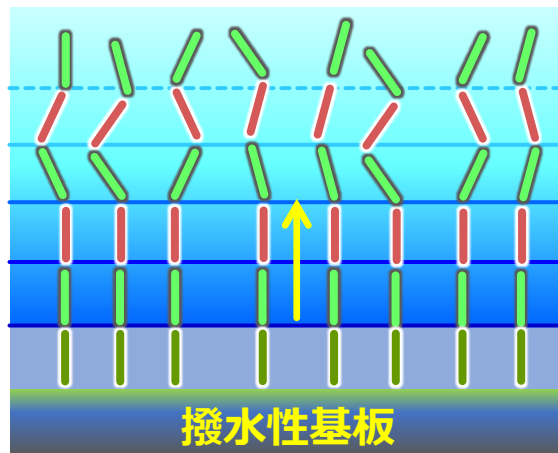
末端R_f あり: 表面付近に垂直配向ドメイン

→ R_f基の効果, 親水基板界面における水平配向誘起

まとめ



層成長&分子鎖の垂直配向



面外・面内
高熱拡散率
面外
低熱膨張率

Sm液晶の相成長機構を活用した, 全芳香族高分子の
垂直配向制御法