中性子散乱でみた高分子の静的および動的構造

梶 慶輔

Keisuke Kaji, 京都大学化学研究所

1. はじめに

中性子散乱はX線散乱に対応した静的な構造解析のみならず、赤外分光・ラマン分光に対応した分子分光あるいは動的な光散乱や核磁気共鳴に対応した揺動運動など動的な構造解析にも用いることができ、しかも他の手段では得られない有用な情報をも与えてくれる。このような有用性にもかかわらず、中性子散乱の利用が遅れたのは研究用の強力な中性子源の建設とそれに設置されるべき精度の高い種々のスペクトロメーターの開発という難問を解決しなければならなかったためである。中性子散乱が高分子の研究分野で本格的に利用されるようになったのは、1970年代初期のラウエ・ランジュバン研究所 (ILL) における世界最大の研究用原子炉と中性子散乱施設の建設以降である。当時、高分子物理の分野ではガラスや融体などの非晶状態における高分子の分子鎖形態の解明¹⁾、また de Gennes ら²⁾ によって提出されたスケーリング理論の検証といった高分子構造を理解する上で基本的に重要な問題を抱えていた。これらの問題に対して中性子散乱が的確な解答を与えた^{3)~5)} ことは周知の事実であるが、その過程で高分子科学者たちは中性子散乱の威力とその適応範囲の広さ、さらにはアイデアしだいで利用に対して無限の可能性が秘められていることをはっきりと認識した。現在、我が国を含めて各国でより強力な線源をもち、より優れた分光器を設置した中性子散乱施設の建設が進行あるいは計画されている⁶⁾ が、これは中性子散乱が単に高分子科学のみならず他の多くの学問分野で強く要求されていることを示している。我が国の中性子散乱施設としては、現在稼働中の高エネルギー物理学研究所の KENS-I⁷⁾ 施設、改造中の日本原子力研究所東海研究所の改造 JRR-3 施設および改造

中の KUR-I 施設があり、今後多くの研究者が比較的容易に利用できるようになるものと期待される。

本稿では中性子散乱のもつ重要な特徴を概説した後、高分子構造に対する実際の応用例を展望してみたい。中性子散乱の基礎および高分子の中性子散乱についてさらに詳しく知りたい読者は文献^{5),7)} およびその中の引用文献を参照されたい。

2. 中性子散乱の特徴

散乱現象の測定原理はエネルギー保存則と運動量保存則の二つである。中性子の運動エネルギーと運動量の関係は、分子運動のそれらの関係にほぼ対応する領域をもつので、中性子散乱は分子運動の時間と空間の結合した情報、すなわち時間空間相関関数を与える(文献⁵⁾の図1, 5参照)。そのスペクトルは静的構造に対応する弾性散乱、固有の振動エネルギーに対応する非弾性散乱および揺動運動(ランダムな確率過程に基づく運動)に対応する準弾性散乱の三つに大別できる。

もう一つの重要な概念は非干渉性散乱である。これは散乱振幅の異なる原子がランダムに分布しているときに生じる。すなわち、中性子は原子核で散乱されるが、一つはスピン非干渉と呼ばれるもので、中性子のもつスピンと原子核のもつスピンが平行か反平行かで散乱振幅が異なり、それらの散乱位置がランダムであ

梶 慶輔 京都大学化学研究所 (611 宇治市五ヶ庄) 助教授・工博

昭和43年京大大学院工学研究科博士課程修了、43年京大工学部助手、56年助教授。この間51年~52年の1年間は、西独マインツ大学物理化学教室 Wissenschaftlicher Mitarbeiter。

専門は高分子物性・構造、X線散乱、中性子散乱。

<趣味>囲碁

Static and Dynamic Structure of Polymers Revealed by Neutron Scattering.

図1 ポリビニル硫酸のNa塩水溶液（ポリマー濃度 $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）の散乱関数 $S(Q)$ の分子内 $S_1(Q)$ と分子間 $S_2(Q)$ への分離¹⁰⁾

るため起こる（H原子が特に強い）、他の一つは天然の元素が散乱振幅の異なる同位体をランダムな位置に含んでいるために生じるもので同位体非干渉とよばれる。その他にも多くの特徴をもつが、それらについては次の応用のところで述べる。

3. 中性子散乱の高分子への応用

中性子散乱の特徴を利用した高分子の研究例を、静的構造、揺動運動および分子分光にわけて示す。

3-1. 高分子の静的構造

高分子の静的構造研究で特に重要なのは中性子小角散乱（干渉性弾性散乱）である。これは高分子のサイズが小角散乱領域にあることと以下に述べるラベル法が使えるためである。すなわち、大部分の高分子および溶剤は多量のH原子を含んでいるが、中性子散乱はH原子とD原子を区別する能力が大きいのでHをD化することにより化学構造を変化させずに分子をラベルすることができる。例えば、バルク中の少数の高分子鎖をD化ラベルして、多量の同じH分子中に分散させ、小角散乱を測定するとその中の1本の分子鎖形態を知ることができる。ガラスや融体中の分子鎖形態がランダムコイル（ガウス鎖）であり、分子鎖どうしが互いにかみあった均一構造であること、また半結晶状態中の分子鎖の全体の広がりも融体中のものとほとんど変わらず、結晶化は全体の形をほとんど変えず部分的に起こることなどがこの方法により明らかにされた^{3)~5),8)}。さらに、スケーリング理論²⁾から予想された高分子溶液の温度と濃度に関する相図の検証が行われた⁵⁾が、これは分子鎖の重なり合った準希薄溶液

カット=LAM-40 中性子分光器

でもラベル法により1本の分子鎖の形態が測定できたためである。ラベル法の応用で、ラベル分子の数を変化させて小角散乱測定を行なうと分子内と分子間の散乱関数を分離することができる。この方法によって高分子電解質溶液の分子間の散乱関数を求めてみると、図1に示すごとく負となることから分子間には反発力が働いていることがわかる^{9),10)}。その他、結晶性高分子中の折りたたみ構造の研究⁸⁾、A-Bブロック共重合体中のAおよびBの鎖形態を分離して測定する研究、橋かけゴムの力学的な変形時に起こる分子鎖の形態変化の研究など¹¹⁾枚挙にいとまがない。

最後に高分子の融体中における分子鎖全体の拡散という非常に遅い運動の測定にも小角散乱が使えることに言及しておこう¹²⁾。この方法は実時間測定法といわれ、小角散乱強度の時間変化を測定することにより行なわれる。実際にはHフィルムとDフィルムを貼り合わせ、一定時間溶融して分子をお互いの層へ拡散させた後、室温にもどし、小角散乱を測定する。溶融接触時間と散乱強度の関係から拡散係数が計算できる。

3-2. 高分子の揺動運動

揺動運動は準弾性散乱によって測定されるが、現時点ではほとんどの実験がH原子の強度の強い非干渉性散乱を利用している。非干渉性散乱から直接得られる情報は空間時間自己相関関数である。高分子中には種々の揺動運動が存在するが、以下に便宜上溶液とバルク中の運動にわけて述べる。

高分子溶液中の分子鎖の重心の拡散運動は中性子散乱ではまだ測定できていない。しかし、セグメント運動や分子鎖のからみあいによって形成されるゲルの協同拡散運動は背面散乱分光器やスピン・エコー分光器⁷⁾を使えば測定可能である。中性子散乱の特徴は溶媒をD化することによって高分子のみの運動を分離

検出できることおよび運動体の大きさを指定できる点にある。例えば準希薄溶液で分子鎖のからみあい点間の平均距離すなわち相関長を ξ 、セグメント長 l 、回転半径を R_g 、中性子の散乱ベクトルの大きさ (運動量変化) を $Q (=4\pi\sin\theta/\lambda)$ とすると、 $R_g^{-1} < Q < \xi^{-1}$ の範囲では ξ の運動すなわちゲルの協同拡散運動を見ており、そのスペクトル幅はスケーリング理論¹³⁾ から

$$\Delta\omega = 2 D_c Q^2 \quad (R_g^{-1} < Q < \xi^{-1}) \quad (1)$$

となるが、 $\xi^{-1} < Q < l^{-1}$ の範囲ではセグメントの運動を見ており、溶媒との流体力学的相互作用を考慮するとそのスペクトル幅は

$$\Delta\omega \sim kTQ^3/\eta \quad (\xi^{-1} < Q < l^{-1}) \quad (2)$$

となる (Zimm モデル)^{2),13)}。ここで η は溶媒の粘度である。したがって、 $\Delta\omega/Q^2$ を Q に対してプロットすると ξ^{-1} を境にしてゼロ乗から1乗に変化するはずである。この予想は中性子散乱によって実際に確かめられた¹⁴⁾。

図2 *cis*-1,4-ポリブタジエンの融点 (275 K) 以下における中性子準弾性散乱スペクトル¹⁶⁾。中心ピークは弾性散乱。

融体やゴムなどのバルク中でのセグメント運動は溶媒との相互作用がないので Rouse モデルが成り立ち

$$\Delta\omega \sim kTQ^4/f \quad (\xi^{-1} < Q < l^{-1}) \quad (3)$$

となる。ここで f はモノマー間の摩擦係数である。またからみあいの影響が現われる範囲では

$$\Delta\omega \sim Q^6 \quad (R_g^{-1} < Q < \xi^{-1}) \quad (4)$$

となる¹⁵⁾。(3)式は実際に確かめられているが、(4)式はまだ検証されていない。 $Q > l^{-1}$ の範囲ではセグメント内の局所運動を見ていることになるが、理論ではビーズの局所的ブラウン運動として $\Delta\omega \sim Q^2$ を予想している。速い運動はLAM-40 および LAM-80 分光器¹⁶⁾を用いて測定できるが、その予備の結果によるとこの関係が一般的に成り立つかどうか疑問である。*cis*-1,4-ポリブタジエン (PB) ではジャンプ距離に分布をもつジャンプ拡散モデルに従うように見える¹⁷⁾。バルク高分子中にはさらに速い $10^{-13} \sim 10^{-12}$ s のとき定数をもつ揺動運動が検出された¹⁸⁾がその起源はまだ明らかでない。PB を例にとり、この運動の特徴について触れておく¹⁹⁾。融点 T_m (275 K) およびガラス転移点 T_g (173 K) の上下で測定されたスペクトルはいずれも弾性散乱 (ES) と準弾性散乱 (QES) の2成分からなる。これは、この運動が有限の空間内における局所運動であることを示している。融点以上の高温では QES はローレンツ型になり、 Q および温度上昇とともにその割合が増大する。しかし線幅は Q にも温度

図3 ラミー繊維の中性子非弾性散乱から求められた H の振幅重み付きの振動数分布²³⁾。

にもほとんど依存しない。このことから、この運動はポテンシャルの山を越えない、サイト数の少ないジャンプ運動と思われる。融点以下の QES を拡大してみると図 2 に示すごとく、QES は T_g 以下でも残存し、しかも 2 meV (1.5 cm^{-1}) 付近にブロードな極大をもつ¹⁶⁾。このような観測結果から一つの可能性として非晶鎖の音響モードが揺動を受けた運動が考えられるが、確かなことは今後の研究に待たなければならない。融点以下の非マルコフ過程は現象論的には Mori の一般化 Langevin 方程式²⁰⁾で解析でき²¹⁾、緩和時間が 0.3 ps 程度で温度が 100 K から 275 K (融点) に上昇するとともに記憶時間が 0.5 から 0.1 ps へと減少するという結果が得られる。

3-3. 高分子の分子分光

分子分光に関する情報は中性子非弾性散乱によって与えられる。中性子は原子核の動きを直接観測しているため、赤外吸収やラマン散乱のように振動の対称性に基づく選択則は存在しない。干渉性散乱を用いると三軸分光器⁷⁾によりフォノンの運動量を指定できるので、結晶格子の振動数の分散関係を求めることができる。実例としては、ポリエチレン、ポリオキシメチレンなどがある²²⁾。非干渉性散乱を用いたときにはほとんど H 原子のみを見ており、H 原子の振幅の重み付きの振動数分布 (状態密度) が求まる。まず、赤外スペクトルに対応する例としてラミー繊維 (セルロース I) の中性子散乱スペクトルを図 3 に示す²³⁾。赤外スペクトルほどエネルギー分解能はよくないが、全体としては両者はよく対応する。しかし、赤外やラマン散乱で強く出現する $1,100 \text{ cm}^{-1}$ 付近の C-O 伸縮が中性子スペクトルでは消失している。これは C-O 伸縮が H の動きと無相関であることを意味する。分子分光における D 化ラベル法はモードの帰属に有用である。これは D 化部分のモードが消失するためで、ポリビニルアルコールについて実際に示された²⁴⁾。選択則がないことを利用した例としては、パラフィン単結晶やポリエチレン単結晶の反平行アコーデオンモードの検出がある^{7), 25)}。熱伝導や比熱で重要なフォノンの概念は主に結晶に対するものであるが、非晶に対する概念として最近フラクトンが提唱されている。フラクトンの状態密度の測定も中性子散乱の得意とするところである²⁶⁾。メチル側鎖のねじれ振動の研究も忘れてはならない²⁷⁾。

以上、中性子散乱のごく限られた高分子への応用例を紹介したが、その他にも重要な研究が多数あり、今後ますます増大することは疑問の余地がない。現在建設中および計画中の我が国の中性子散乱施設の 1 日も早い完成を切望する。

文 献

- 梶 慶輔: 高分子, **25**, 477 (1976)
- P.G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca (1979)
- 梶 慶輔: 月刊フィジクス, **4**, 588 (1983)
- 梶 慶輔: 海高研, **29**, 183 (1983)
- 梶 慶輔, 栗田公夫: 月刊フィジクス, **5**, 103 (1984)
- Neutron Scattering in 'Nineties, IAEA, Vienna (1985)
- 梶 慶輔, 秋吉恒和, 福田 猛: 高分子実験学 16, 高分子の固体構造 I, 高分子学会編, 共立出版 (1984) 第 4 章中性子散乱
- Faraday Discussions, Roy. Soc. Chem., No. 68 (1979)
- C.E. Willmams, et al.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **17**, 379 (1979)
- M. Ono, S. Okamoto, T. Kanaya, K. Nishida, H. Urakawa, K. Kaji, R. Kitamaru: *Physica B*, in press.
- J.S. Higgins, R.S. Stein: *J. Appl. Cryst.*, **11**, 346 (1978)
- C.R. Bartels, W.W. Graessley, B. Crist: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **21**, 495 (1983)
- P.G. de Gennes: *Macromolecules*, **9**, 594 (1976)
- D. Richter, J.B. Hayter, F. Mezei, B. Ewen: *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1484 (1978)
- R.A. Pethrick, R.W. Richards (editors): NATO ASI Series, **C94**, Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State, Reidel (1982) p.349
- K. Inoue, Y. Ishikawa, N. Watanabe, K. Kaji, Y. Kiyonagi, H. Iwasa, M. Kohgi: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **238**, 401 (1985)
- K. Inoue, K. Kaji, T. Kanaya, R. Kitamaru: KENS Report-V, 146 (1984)
- K. Inoue, Y. Kiyonagi, M. Kohgi, K. Kaji: *Physica*, **120 B**, 422 (1983)
- T. Kanaya, K. Kaji, R. Kitamaru, K. Inoue: *Polymer Preprints, Japan*, **34**, 2229 (1985)
- S. W. Lovesey: *Condensed Matter Physics - Dynamic Correlations*, Benjamin/Cummings (1980) p.56
- K. Inoue: *Bull. Fac. Eng., Hokkaido Univ.*, No.127, 71 (1985)
- S.W. Lovesey, T. Springer (editors): *Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering*, Springer (1977) p.216
- K. Kaji, T. Kanaya, K. Inoue, R. Kitamaru, I. Sakurada: *Cell. Chem. Tech.*, **19**, 321 (1985)
- K. Kaji, T. Kanaya, H. Urakawa, R. Kitamaru, K. Inoue: *Polymer Preprints, Japan*, **32**, 2553 (1983)
- K. Kaji, A. Kollmar, B. Ewen, R. Stockmeyer, E.W. Fischer: *J. Appl. Phys.*, **52**, 6137 (1981)
- K. Kaji, T. Kanaya, R. Kitamaru, K. Inoue: *Polymer Preprints, Japan*, **34**, 2125 (1985)
- K. J. Ivin (editor): *Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods*, Wiley-Interscience (1976) p.29