

ソフトマターの時空間階層構造と ERLへの期待

篠原佑也 (SHINOHARA Yuya)

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

雨宮研究室

Topics

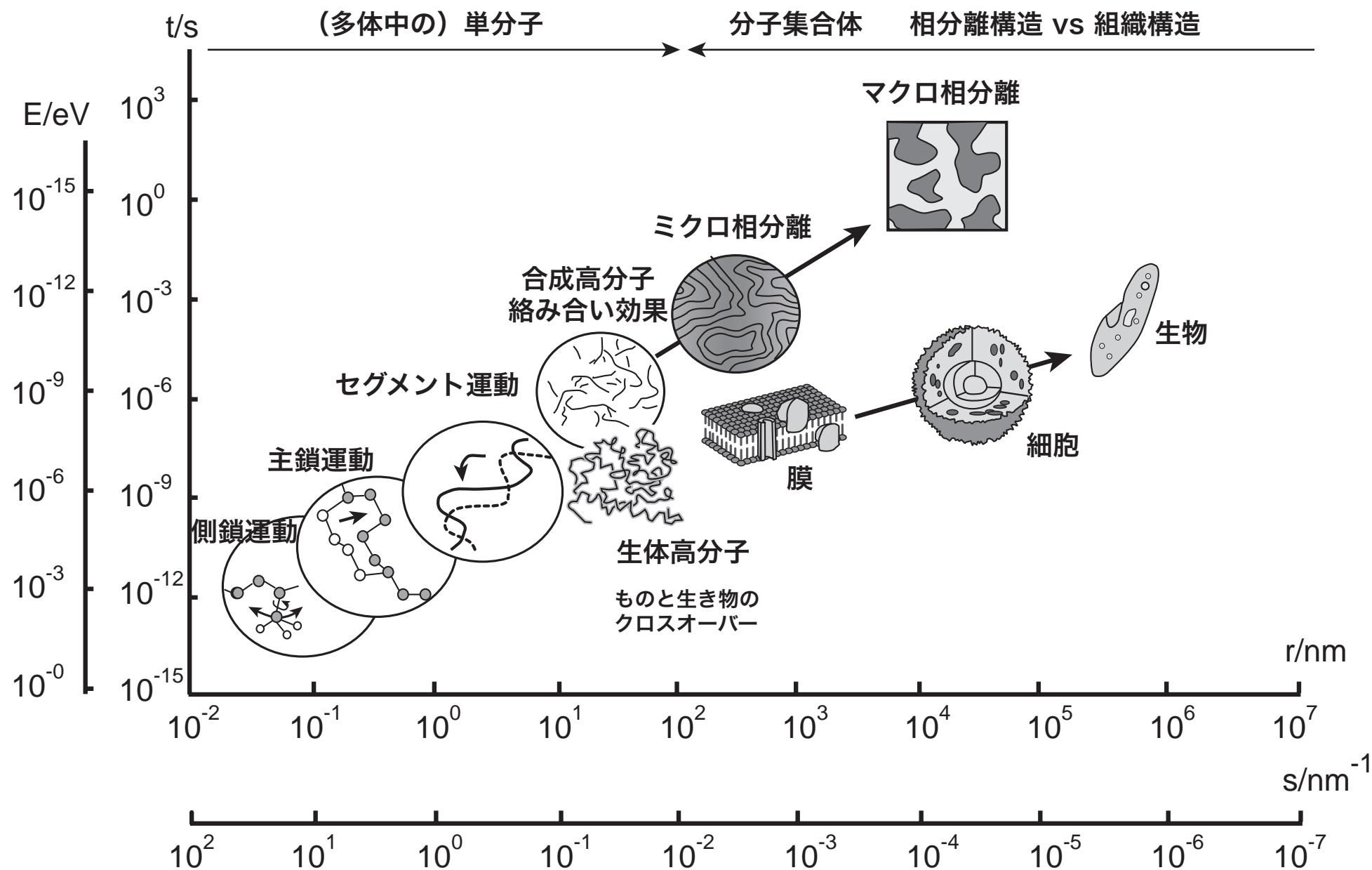
- ソフトマターの時空間階層構造
- 小角X線散乱法の重要性
- 小角X線散乱法の応用例 -- 次世代光源での展開
 - 極小角散乱
 - X線光子相関分光
 - マイクロビームX線散乱

Collaborators

- 雨宮慶幸（東大院新領域）、雨宮研の学生のみなさん
- 岸本浩通（住友ゴム工業（株））
- 八木直人、鈴木芳生、竹内晃久、上杉健太郎、太田昇、井上勝晶（JASRI）

（敬称略）

Hierarchical Structure of Soft Matter



ソフトマターの特徴

ソフトマター

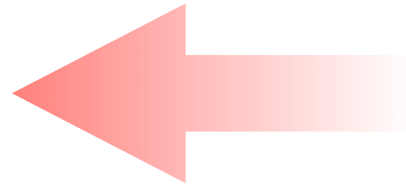
高分子、液晶、コロイド
ガラス、粉流体など

電場

光

磁場

流動場

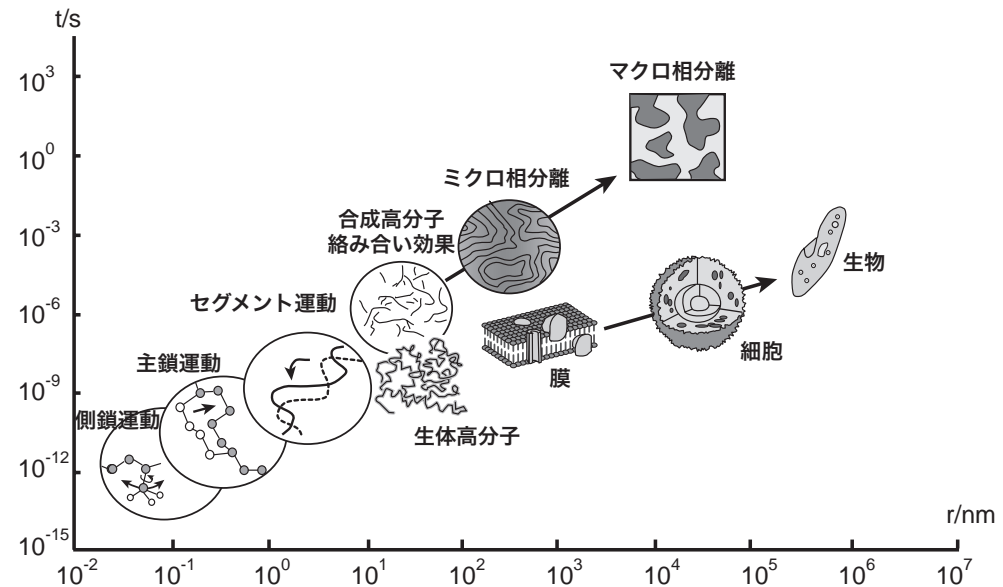


- 小さな外場で大きな構造変形
- 非常にゆっくりとした緩和ダイナミクス

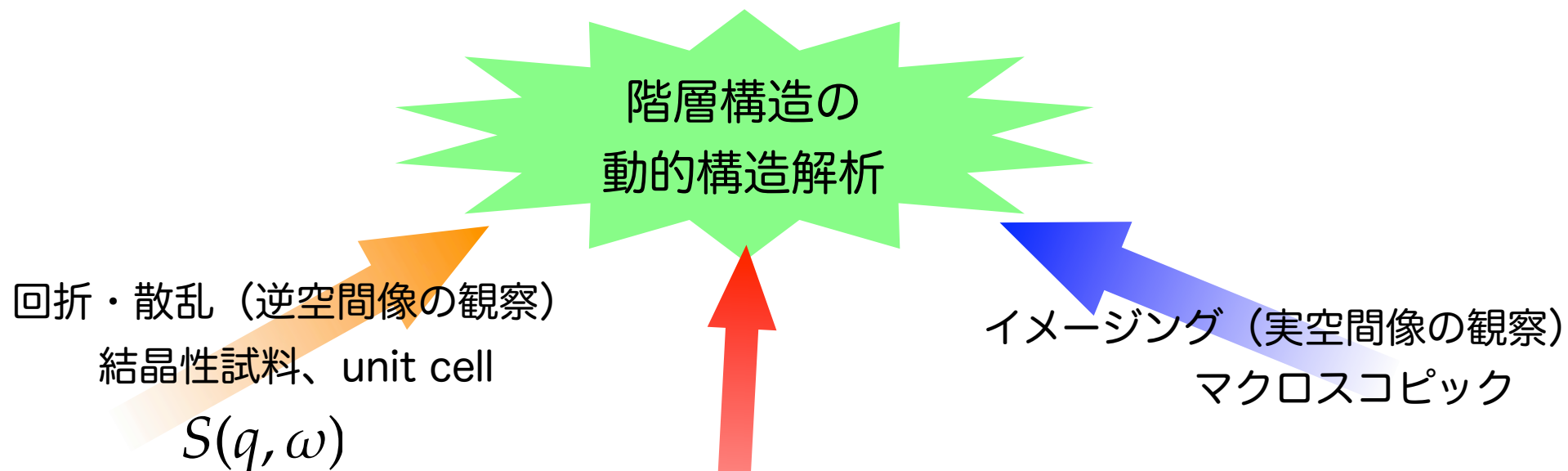
階層的なダイナミクス

- どの階層が？
- どのように？

非晶性・非対称・不均一な構造

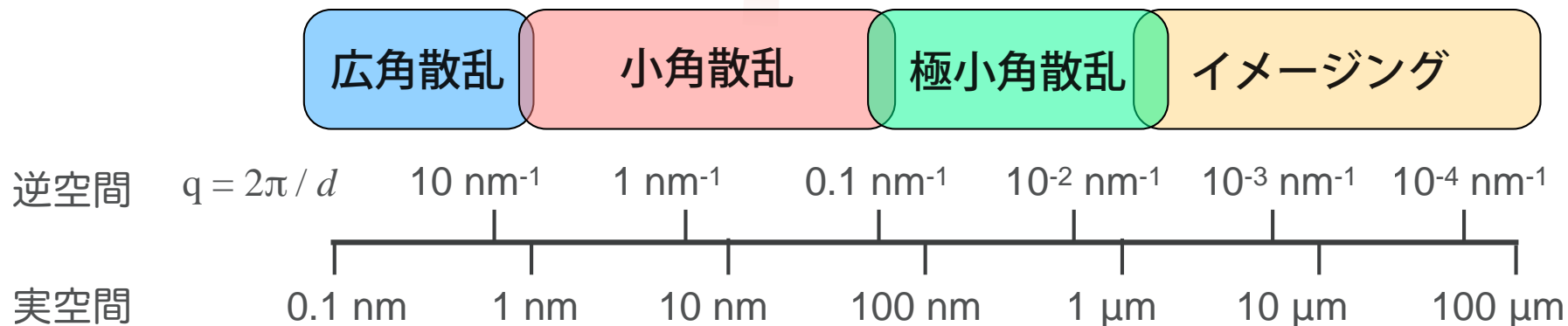


非周期的・非対称な構造のダイナミクス: $\rho(r, t)$

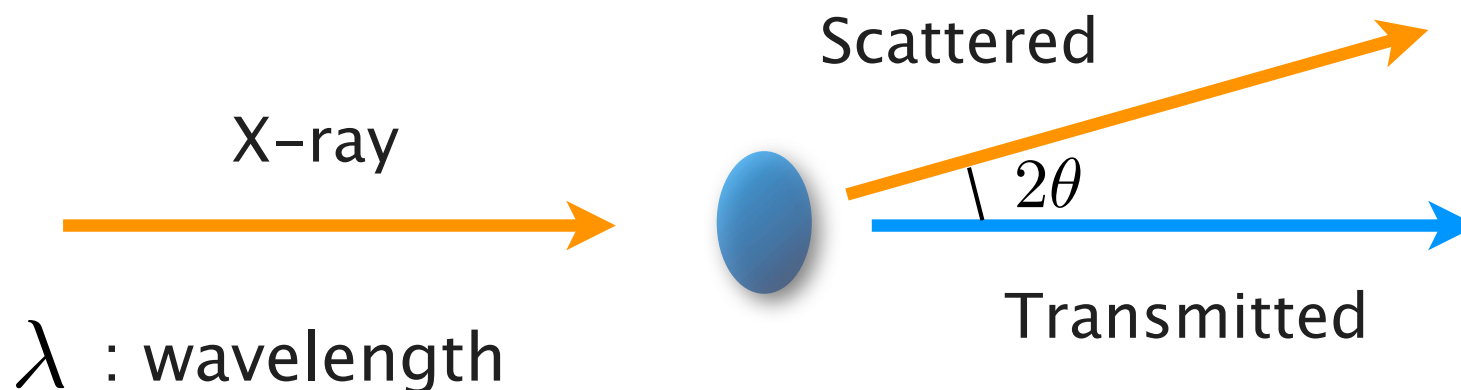


Small-Angle X-ray Scattering : SAXS

非晶性試料、結晶の不均一な分布 $S(q, \omega)$



小角X線散乱: Small-Angle X-ray Scattering

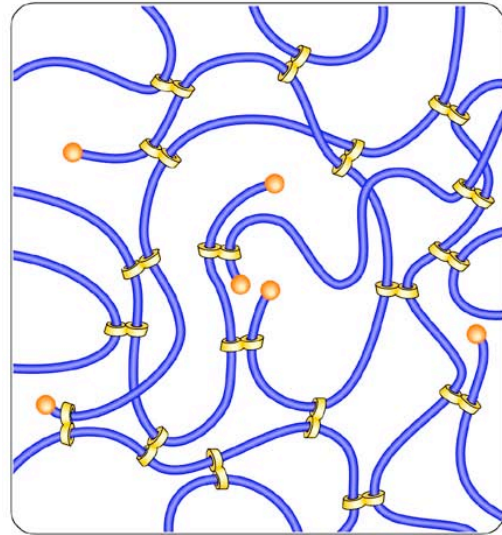


small angle \longrightarrow large structure
(1 - 100 nm)

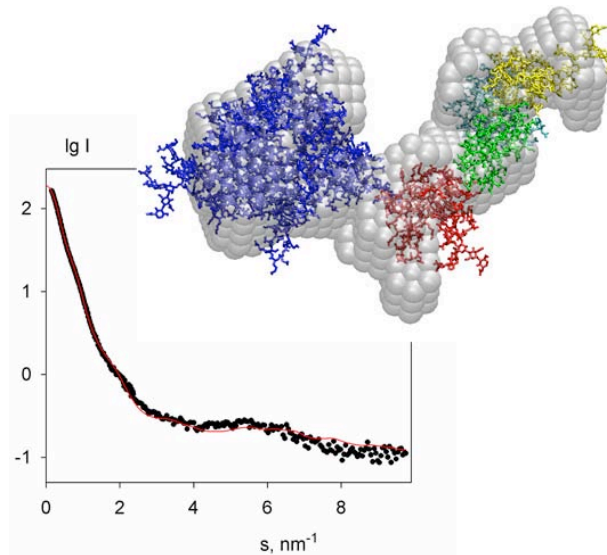
散乱X線と透過X線分離

\longrightarrow 平行度が高くビームサイズも小さいX線

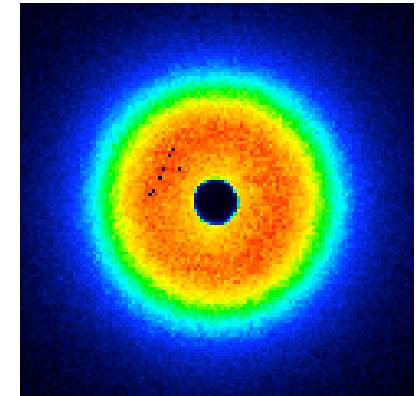
小角 X 線散乱が対象とする非晶性試料



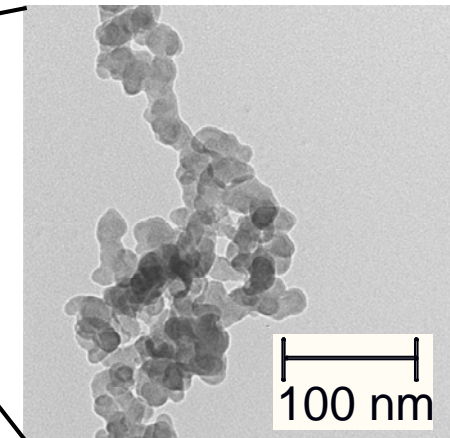
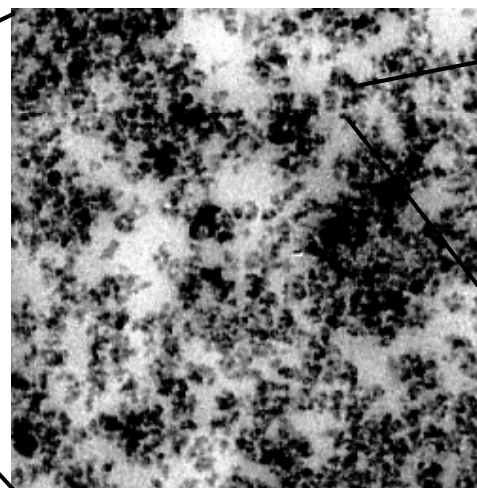
ゲル



溶液中でのタンパク質 (Dr. Svergun, EMBL)



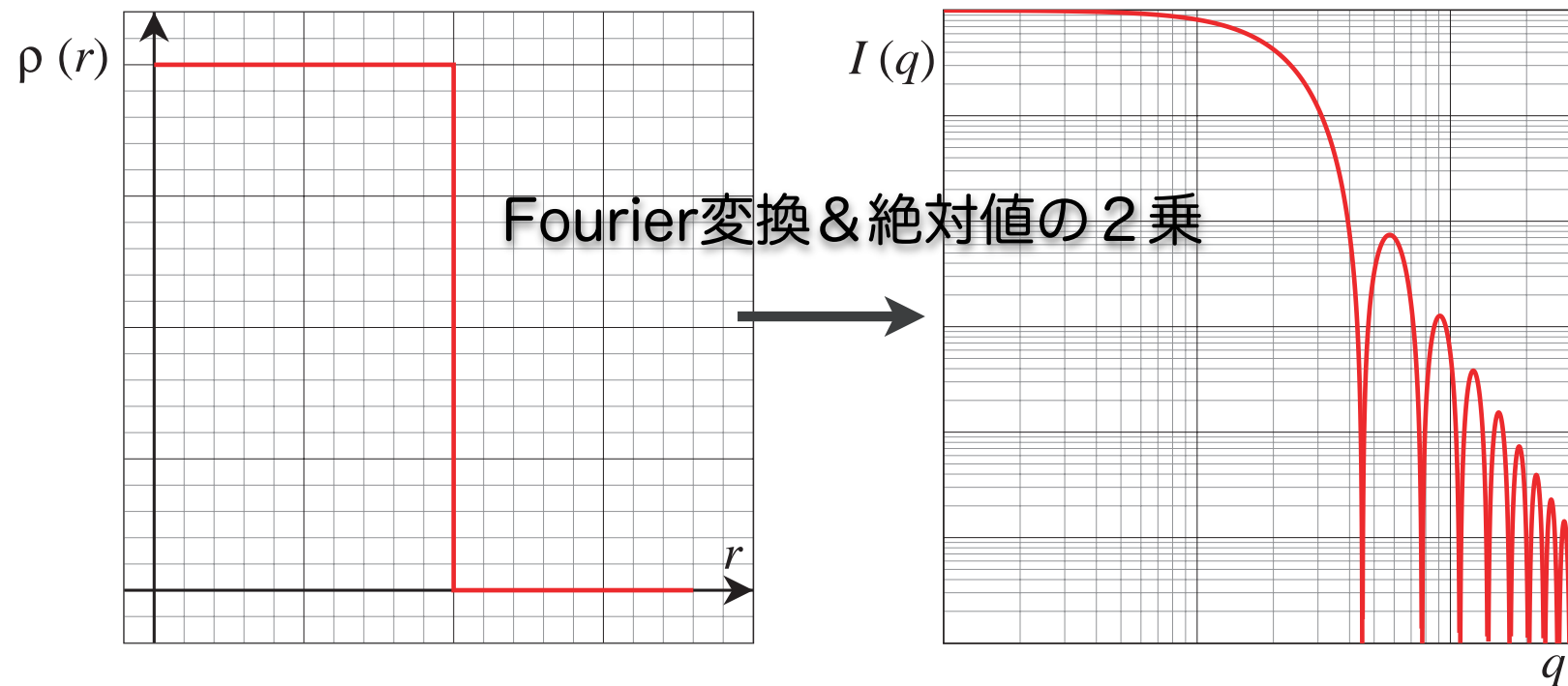
典型的な小角散乱像



ナノコンポジット

小角散乱の解析法

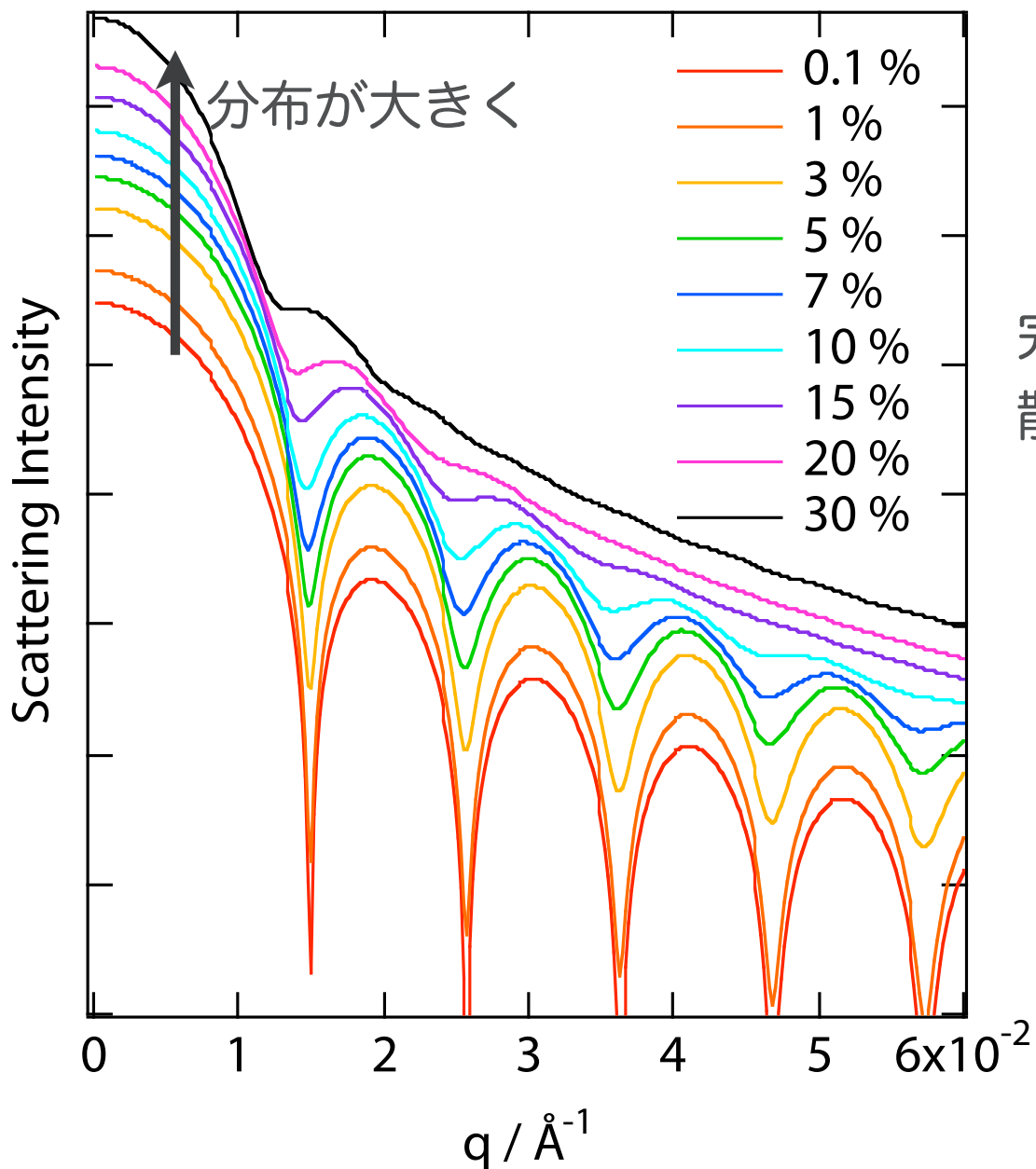
- モデルとなる電子密度分布を仮定して散乱強度を計算



$$\rho(r) = \begin{cases} \Delta\rho & r < R \\ 0 & \text{else} \end{cases}$$

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[3 \cdot \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right]^2$$

粒径分布の影響

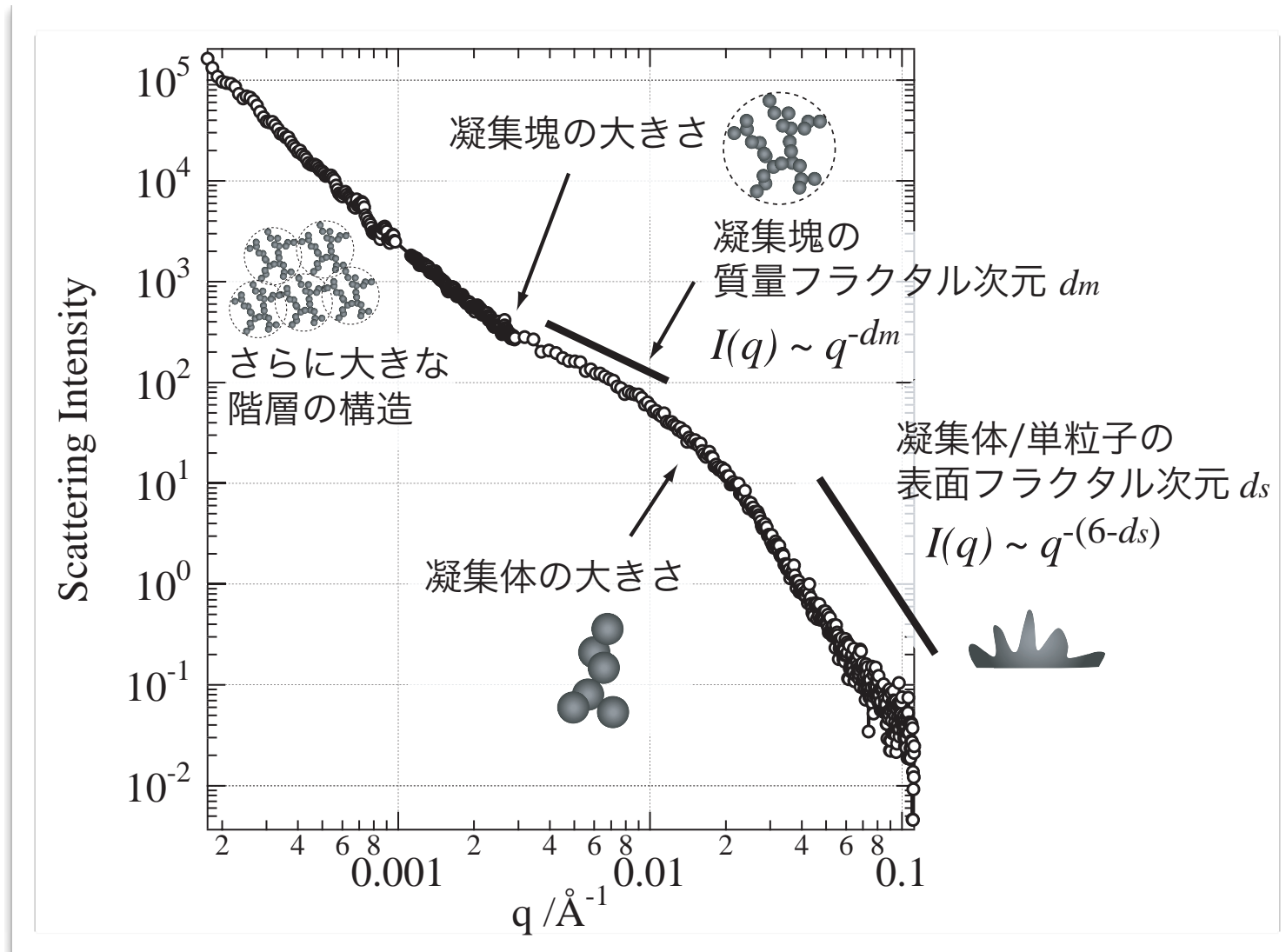


Gauss 分布を仮定して計算

完全な球でも、粒径分布の影響で
散乱像の解釈が困難になる

粒子形状にも分布がある場合は？

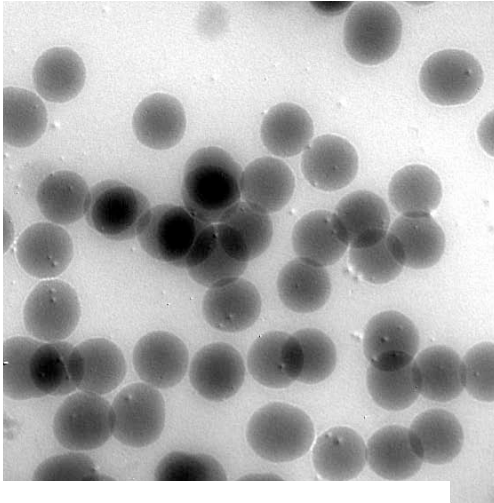
凝集体からの散乱



BL20XU & BL40B2, SPring-8

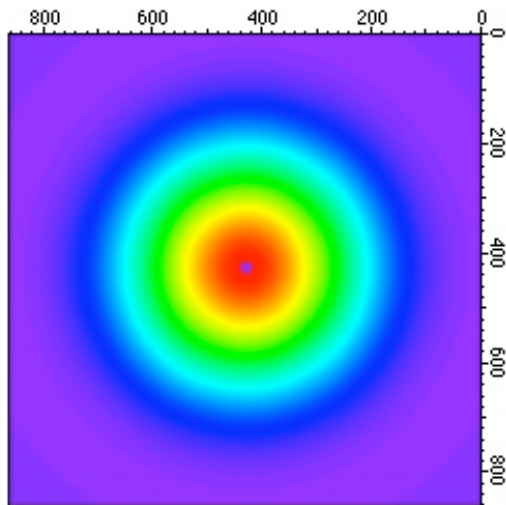
USAXS of model sphere

Rubber filled with mono-disperse spherical silica particles



Form factor (sphere): known

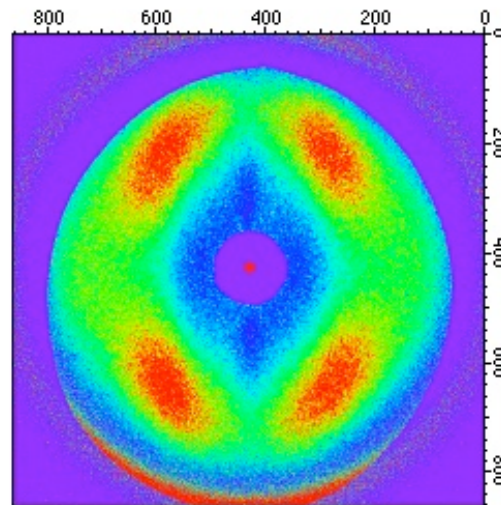
Structure factor (distribution of spheres): unknown



$F(q)$: form factor

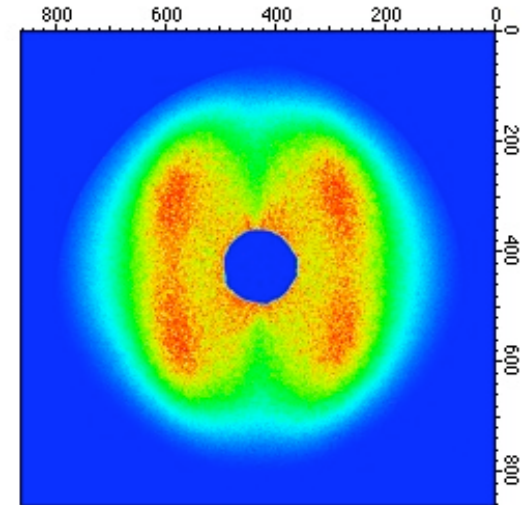
$D_{ave} = 282.9 \text{ nm}$

\times



$S(q)$: structure factor

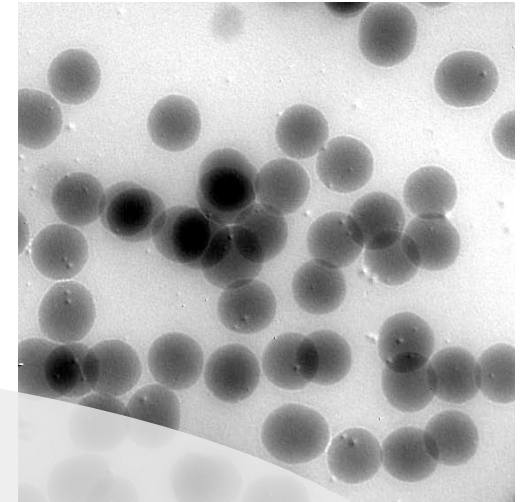
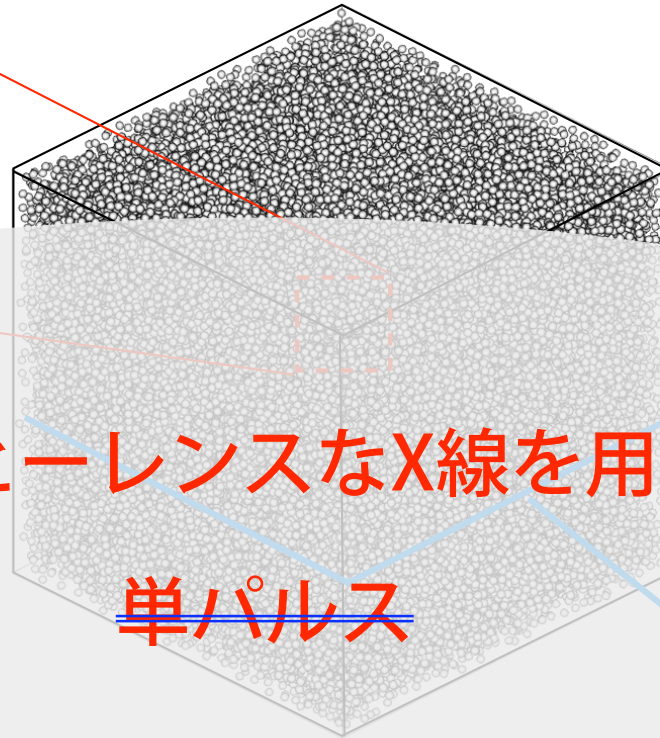
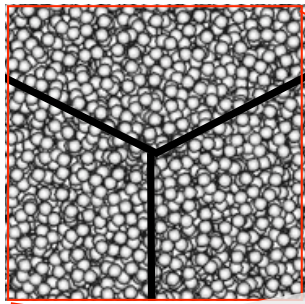
$=$



$I(q)$: intensity

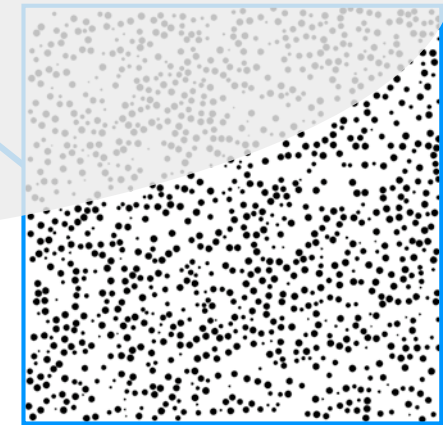
RMCによる解析結果

試料：単分散球形シリカ充填ゴム



高輝度・高コヒーレンスなX線を用いた可視化

単パルス



防衛大：萩田克美講師、荒井隆教授

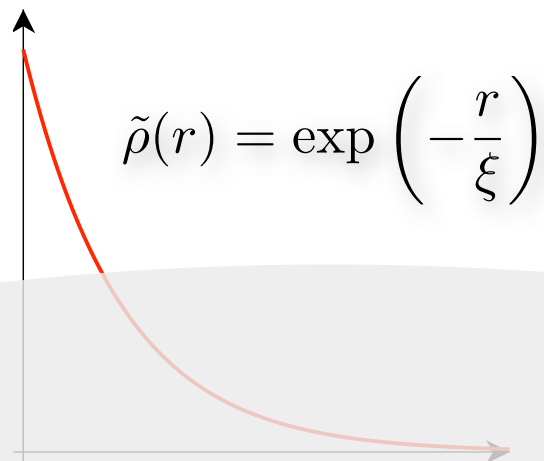
明確な形状をもたない場合

電子密度

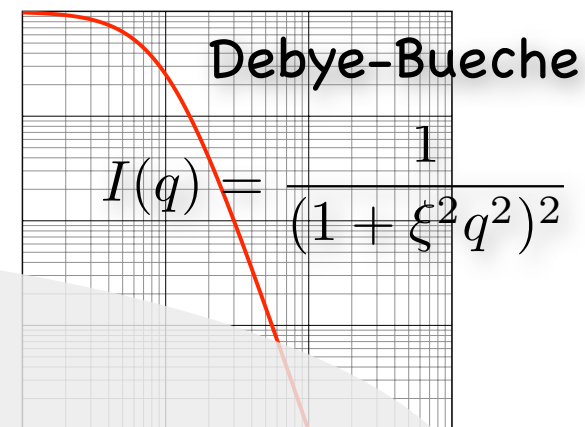


two phase system

相関関数



散乱強度

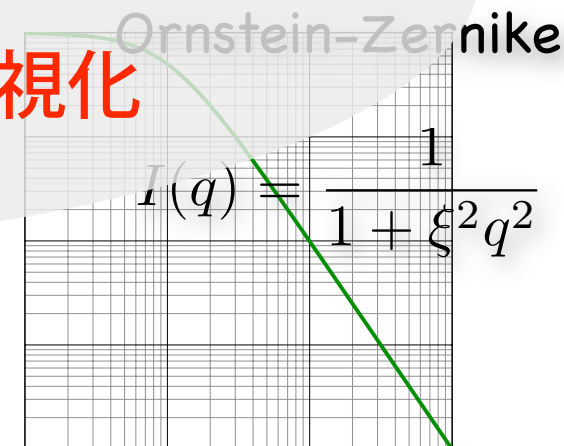
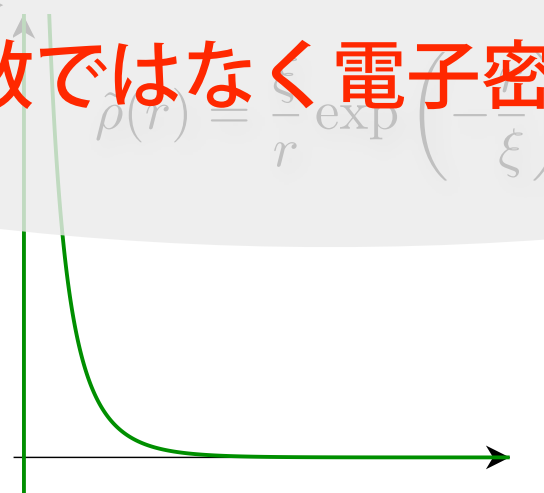


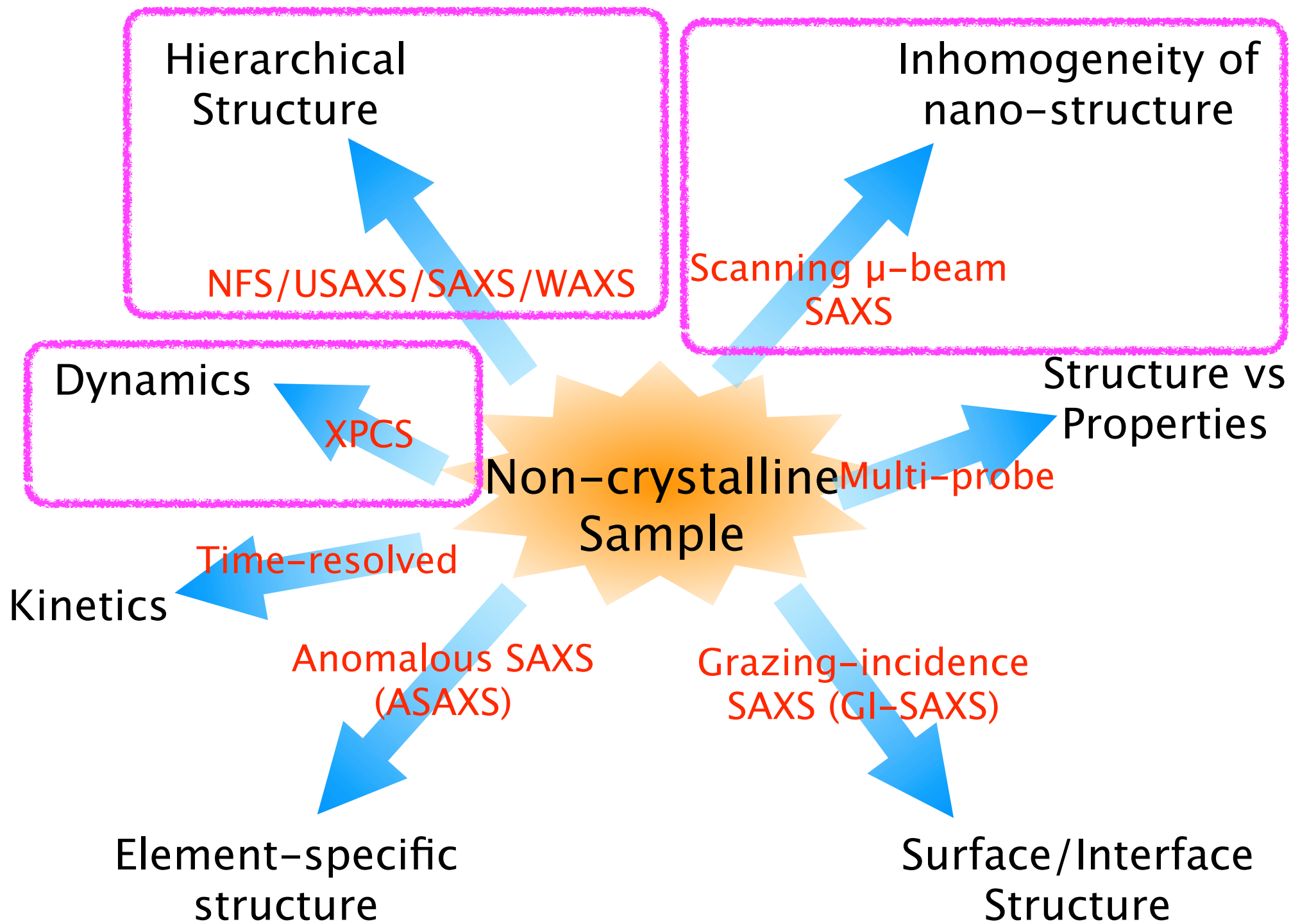
高輝度・高コヒーレンスなX線を用いて

相関関数ではなく電子密度の可視化

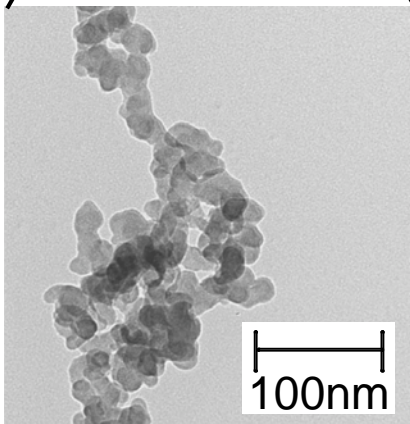


polymer chain etc.

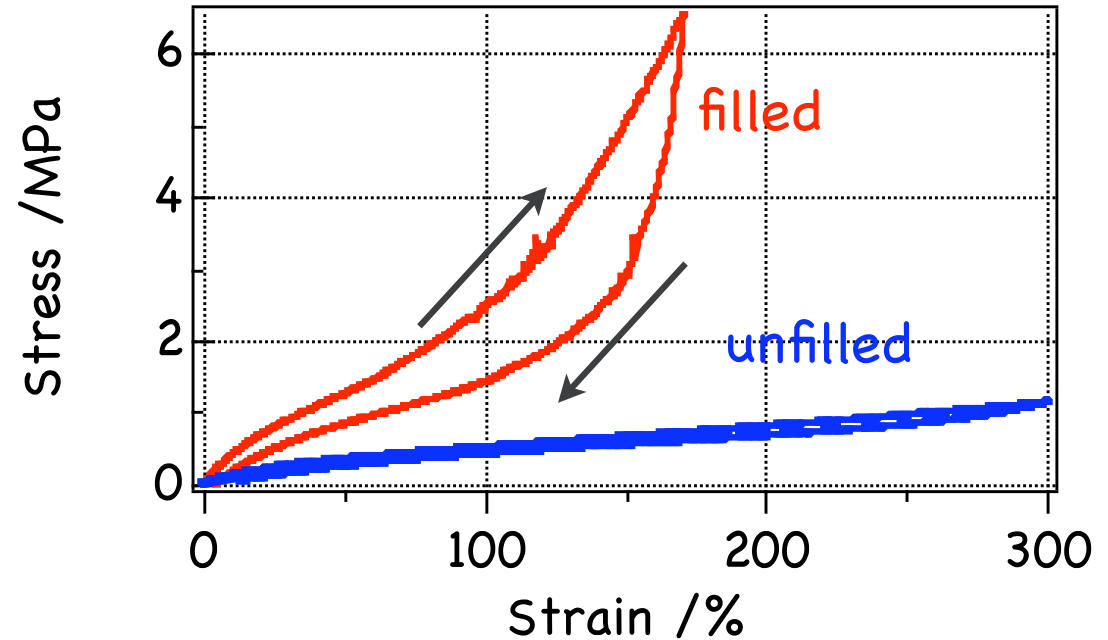




Reinforcement of rubber



TEM Image of Carbon Black



addition of filler (carbon black & silica)

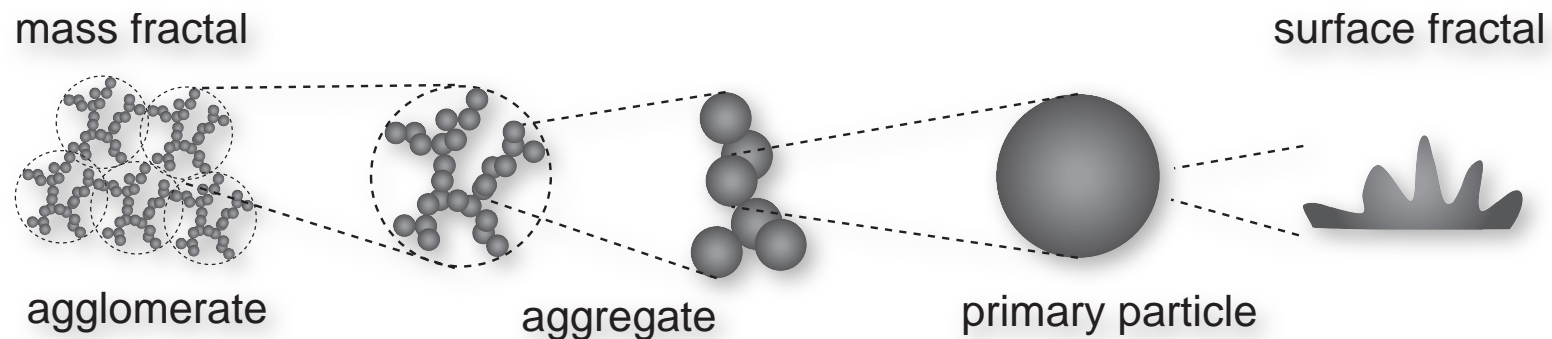
- increase of elasticity
- increase of hysteresis loss

Mechanism of reinforcement effect ?

階層構造の小角散乱

階層構造と物性との相関を解明する

例) ナノ粒子充填ゴム



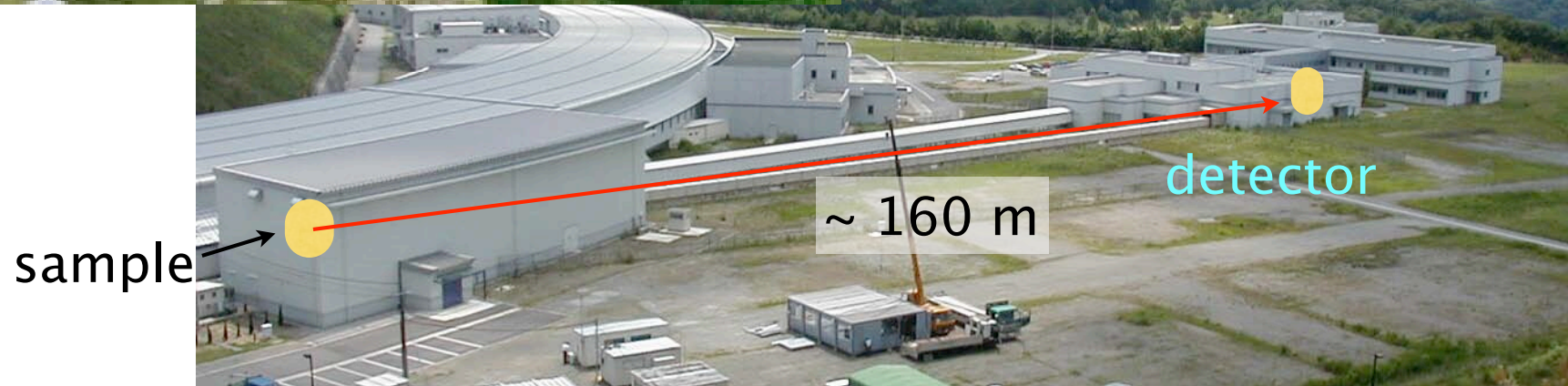
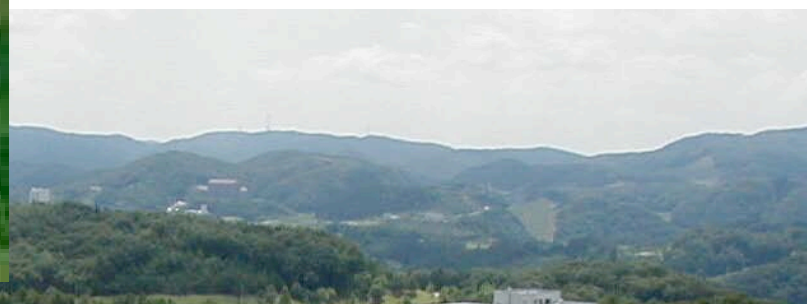
- マクロな変形に対して階層構造の変化は？ --> 破壊強度 etc.

時間分割極小角・小角・広角X線散乱測定による階層構造変化のその場測定

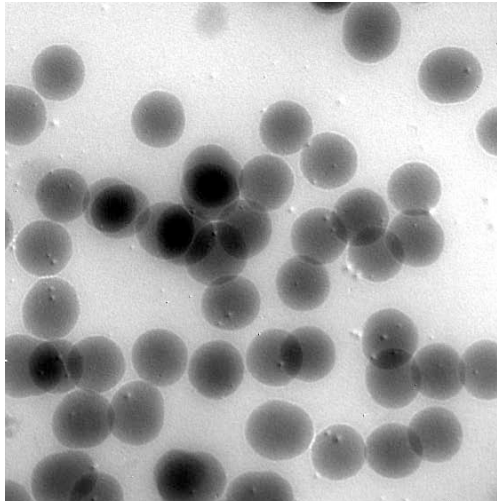
- 動的な構造変形に対する階層構造の応答は？ --> 摩耗特性 etc.

XPCS によるナノ粒子揺らぎの測定

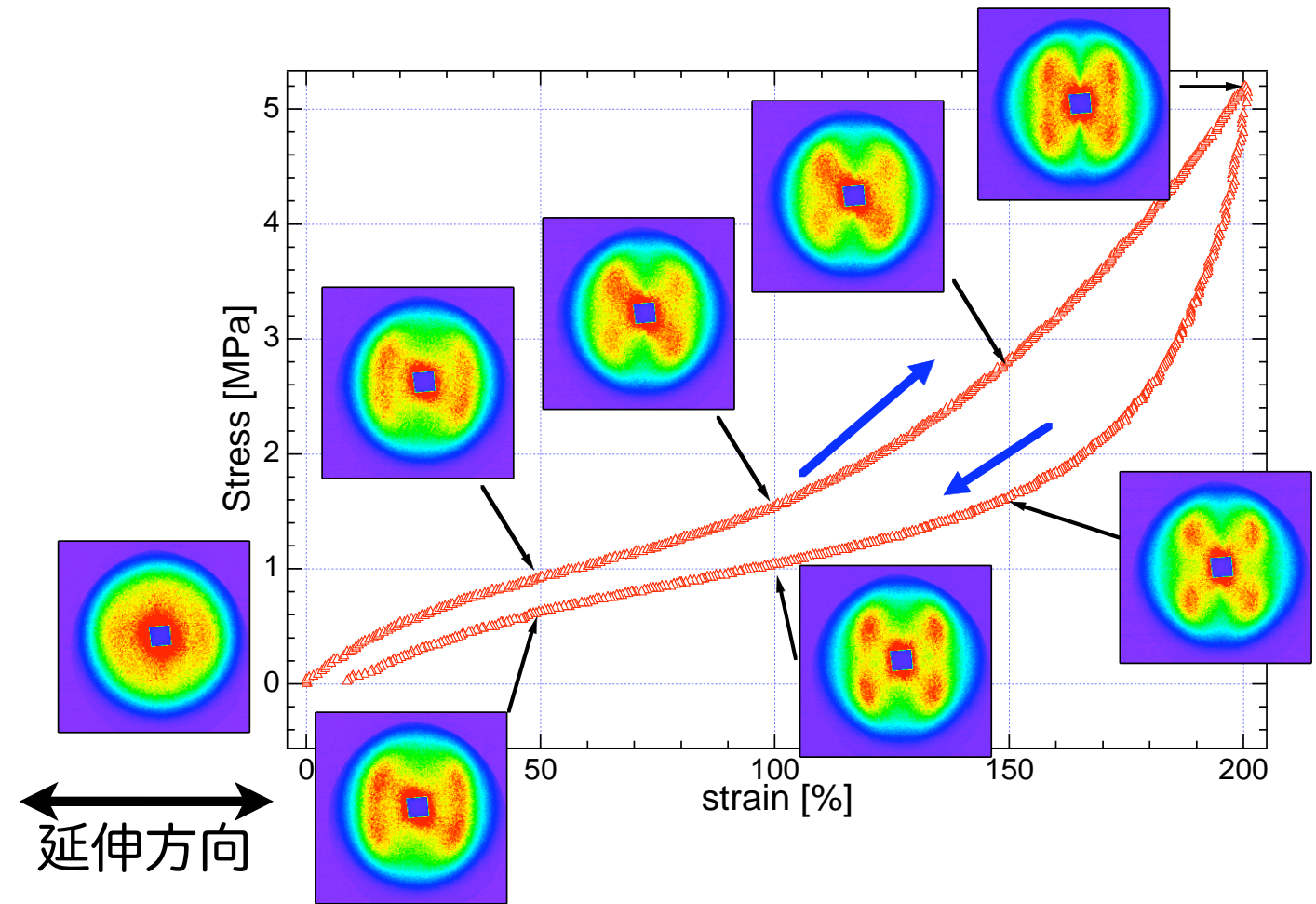
USAXS @ SPring-8



粒子が球形・単分散の場合



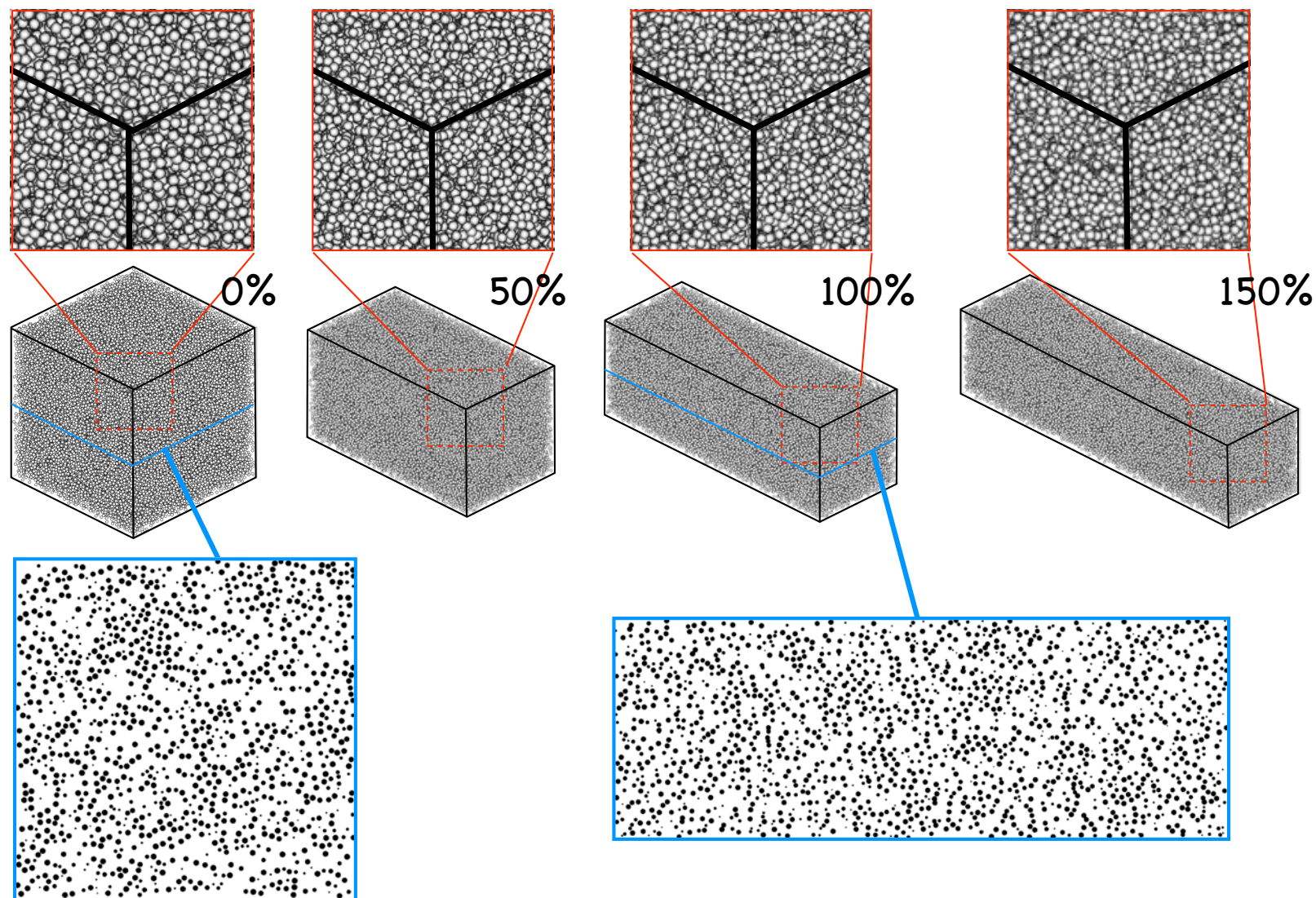
球形シリカを充填したゴム



応力歪み曲線の履歴に対応して、散乱像も履歴を示す。

RMCによる解析結果

試料：単分散球形シリカ充填ゴム



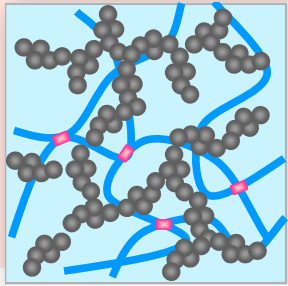
防衛大：萩田克美講師、荒井隆教授

USAXS @ SPring-8



ゴム補強効果の研究

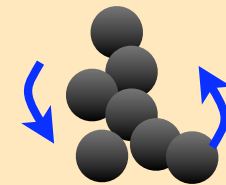
Structural Change of Aggregates in Deformed Sample



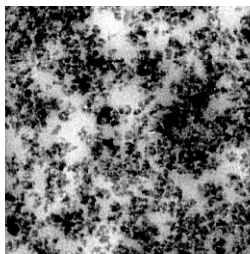
USAXS-SAXS

Microscopic Dynamics of Aggregates in Rubber

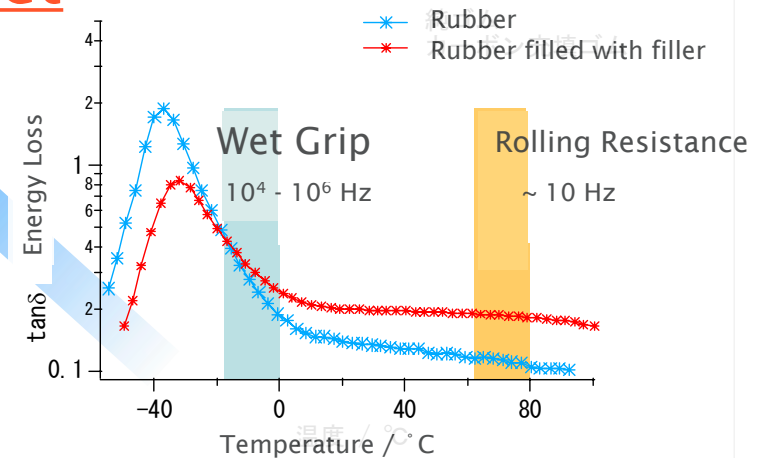
XPCS



Reinforcement Effect



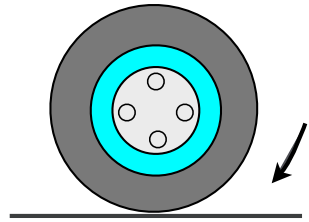
TEM & X-ray CT observation in real space



Dynamical Viscoelasticity /42

ナノ粒子充填ゴムの動的物性

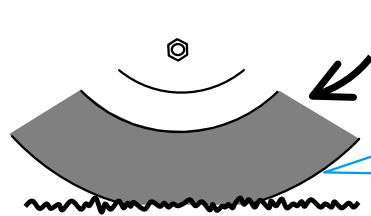
Input Frequency from road surface



Rolling Resistance

(Fuel Efficiency)

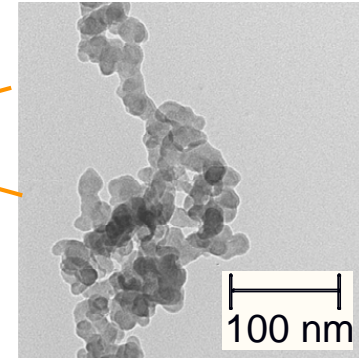
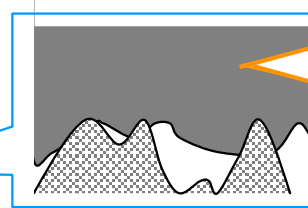
60 km/h → ~ 10 Hz



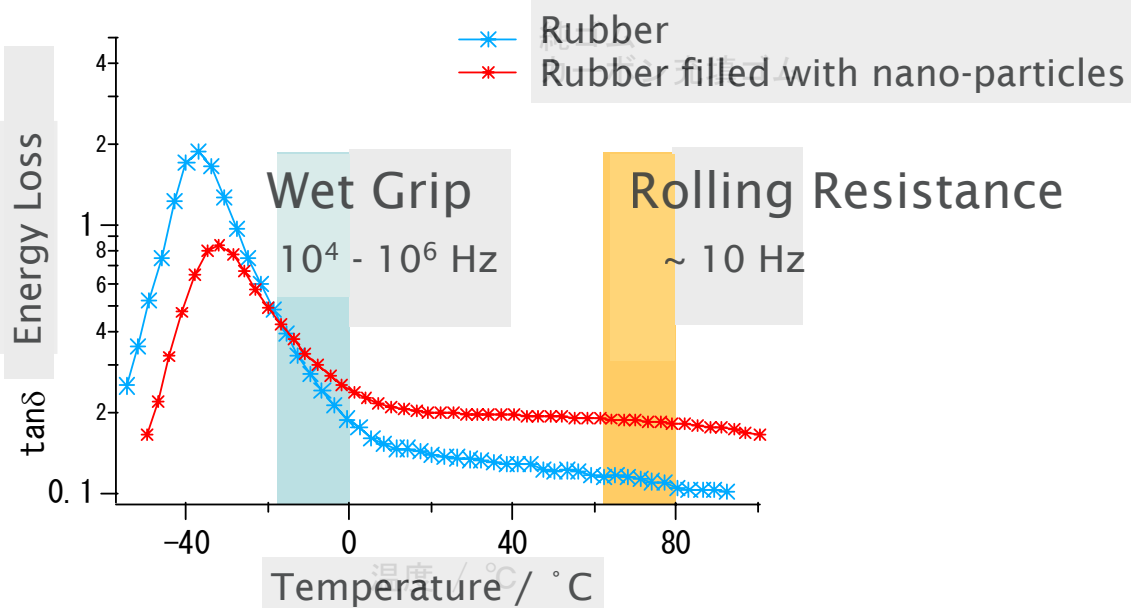
Tire's grip

@ brake, wet road surface

~ 10⁴ - 10⁶ Hz

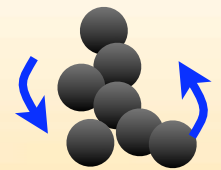


carbon black (CB)



Addition of nano-particles

- Wet grip ↑
- Fuel Efficiency ↓

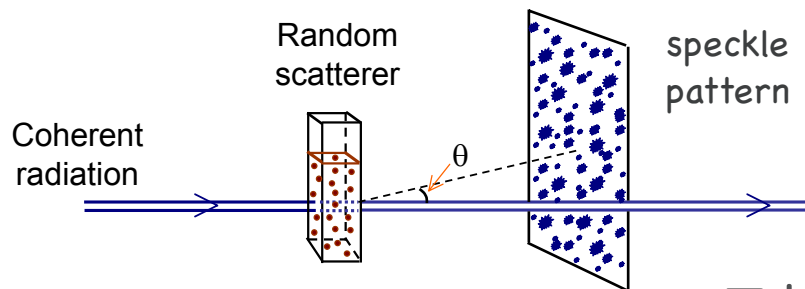


Dynamical Properties of nano-particles in rubber?

X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS

X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS

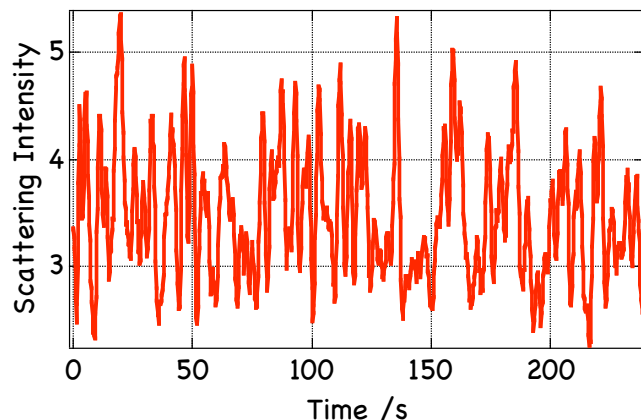
- 散乱X線の強度揺らぎの測定 -> 内部の構造揺らぎ



$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{\langle I(q, 0)I^*(q, \tau) \rangle}{\langle I(q) \rangle^2}$$

コヒーレントX線を用いた高時間分割小角X線散乱

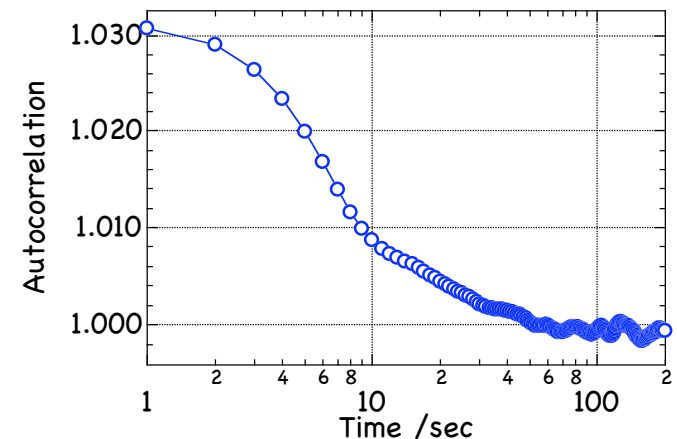
Fluctuation of intensity



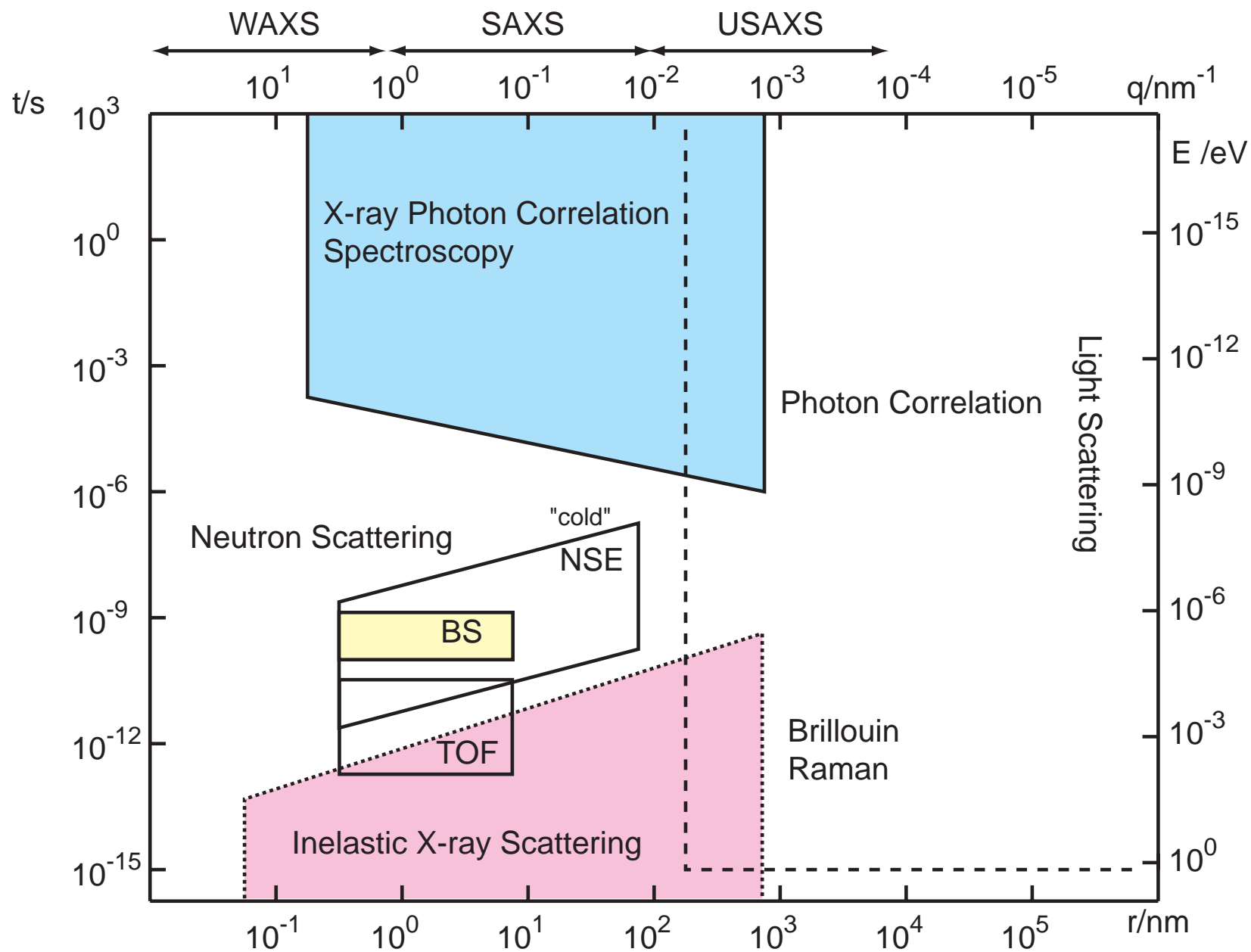
Autocorrelation



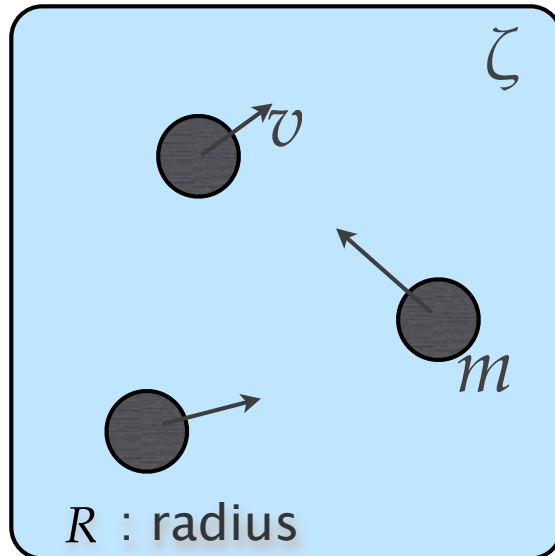
relaxation time in system



XPCS の位置づけ



動的散乱によるソフトマター研究例



希薄溶液中における
Brown運動

- コロイドの流体力学的粒径の測定
- 高分子鎖の揺らぎの測定
- ゲル中の構造揺らぎの測定

$$m \frac{dv}{dt} = F(t) - \zeta v + f'$$

Intermediate Scattering Function: $g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-Dq^2\tau)$

Stokes-Einstein's relation

$$R = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

D : diffusion constant

ζ : friction constant

マイクロレオロジーとしての XPCS

- 一般論：揺動散逸定理（第1種）
 - 外力に対する応答関数と外力がないときの揺らぎとは関係している。

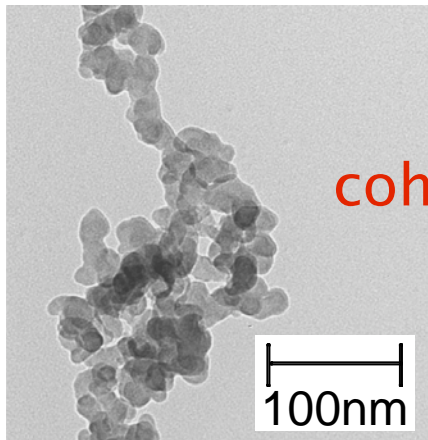
$$\text{複素アドミッタンス } \underline{M(i\omega)} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle v(0)v(t) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

マイクロレオロジーへの応用

Intermediate scattering function $g^{(1)}(q, \tau) = \exp\left(-\frac{q^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{6}\right) = \exp(-Dq^2 t)$

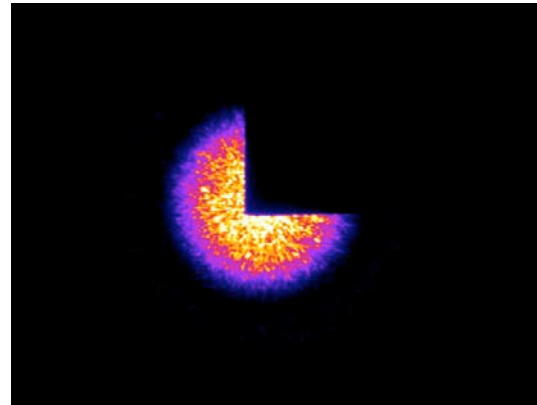
→ $\tilde{G}(s) = \frac{k_B T}{\pi R s \langle \tilde{r}^2(s) \rangle}$ 系の複素弾性率 (Laplace 領域)

XPCS を用いたゴム中のナノ粒子ダイナミクス観察

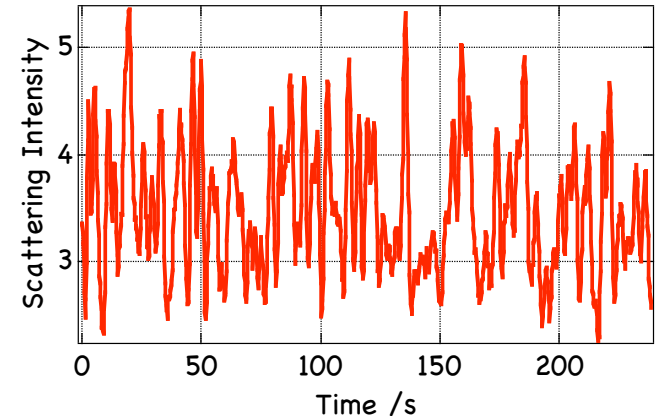


nano-particles in rubber

coherent x-ray



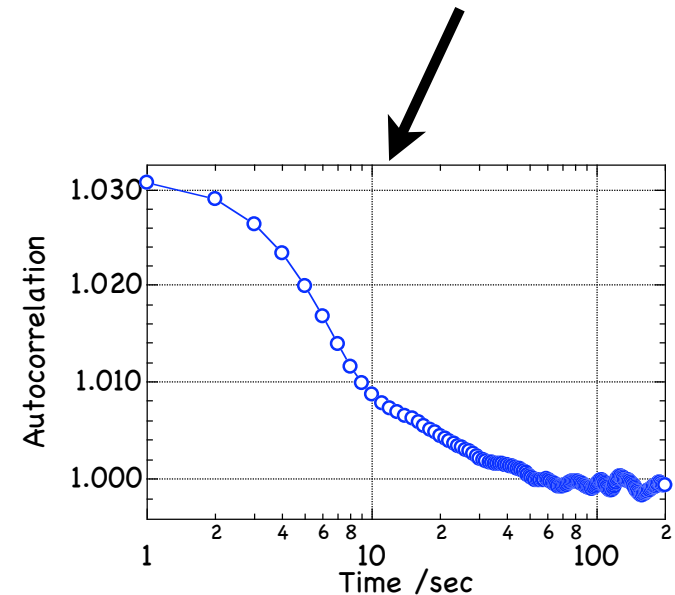
speckle pattern



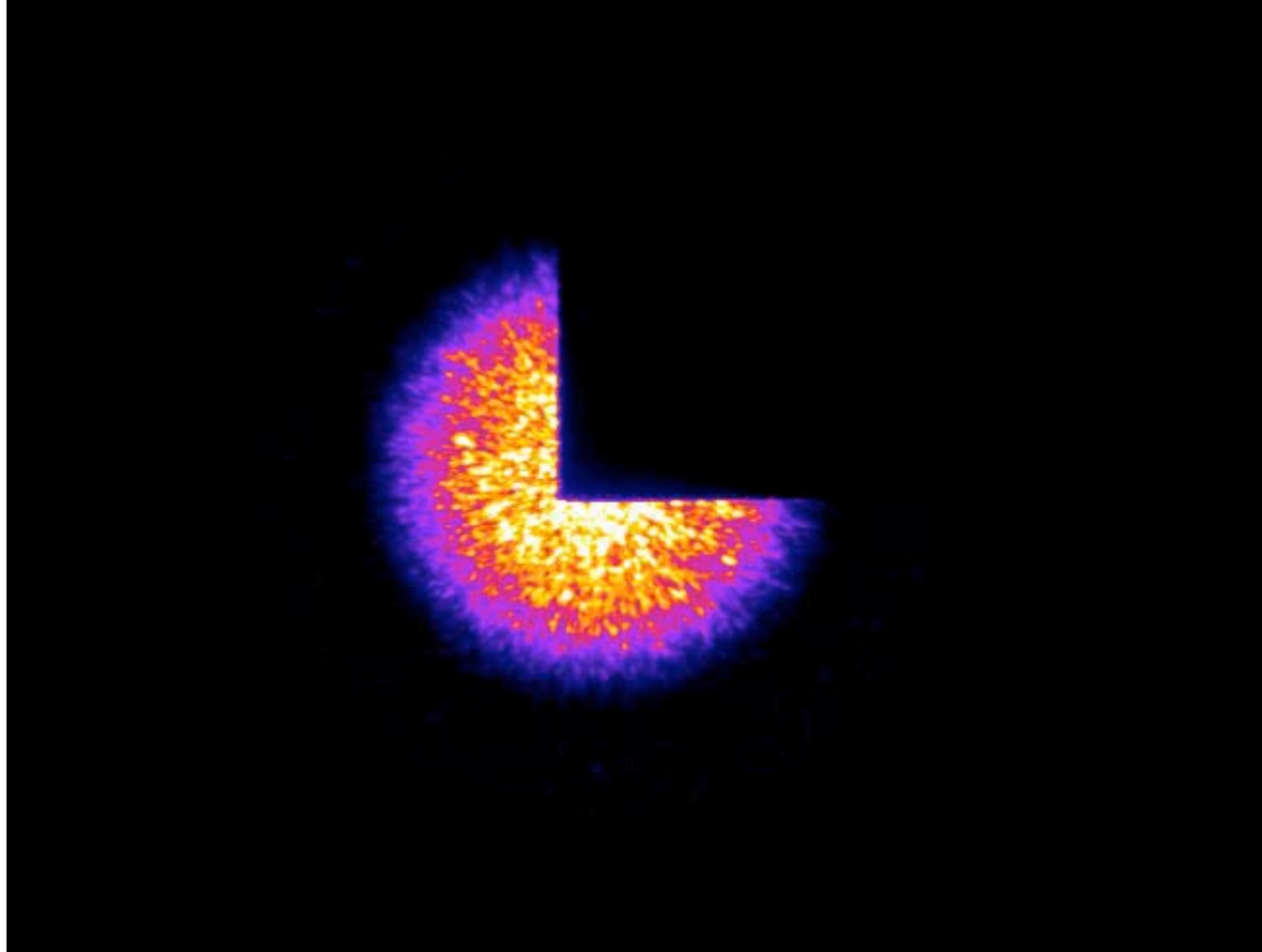
fluctuation of scattering intensity

Dependence of dynamics on...

- Volume fraction of nano-particles
 - Vulcanization (cross-linking)
 - Type of nano-particles
 - Temperature
- etc.

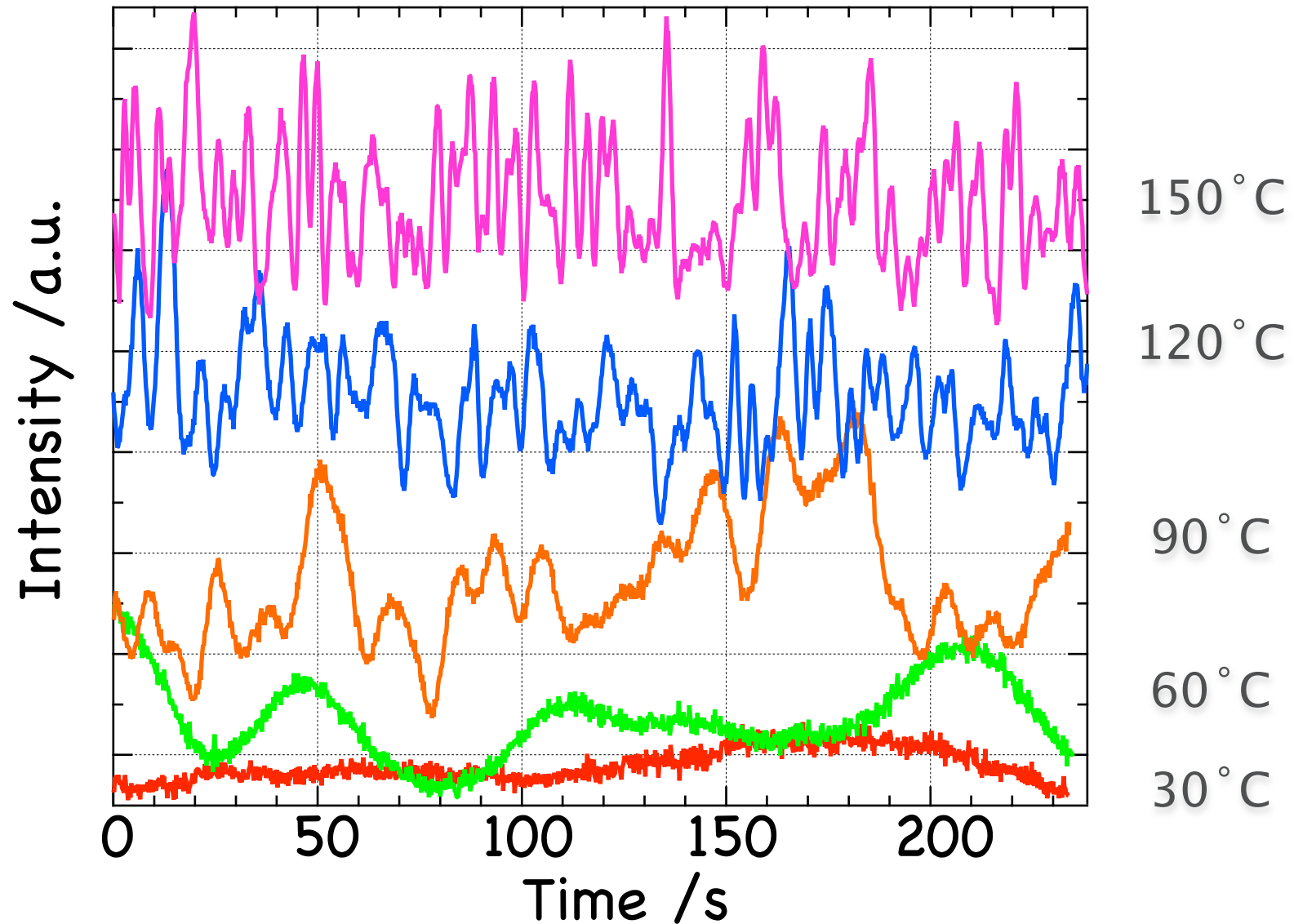


5枚/秒を30倍速で再生中...

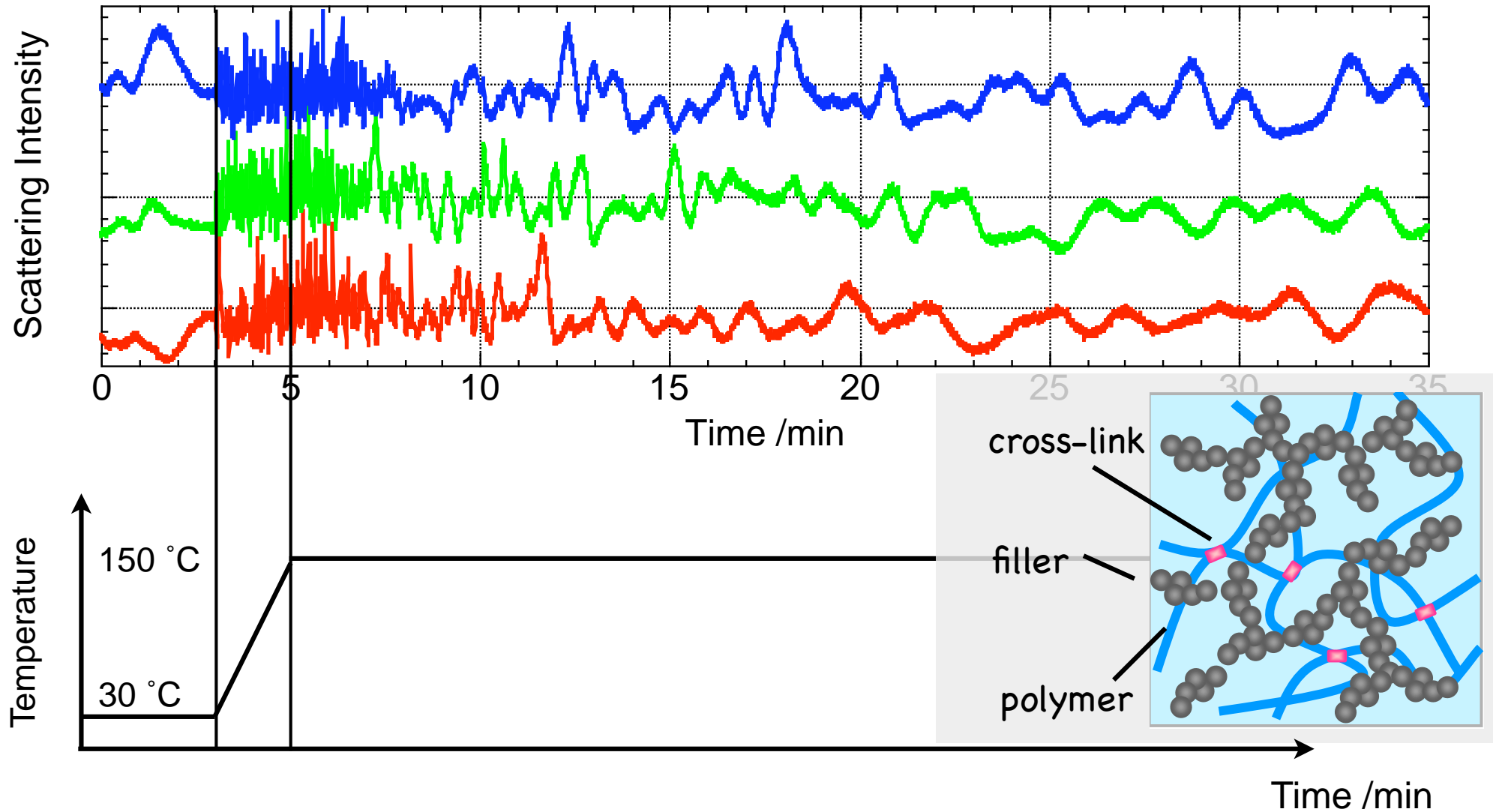


$100 \text{ nm} < d < 1 \mu\text{m}$

散乱強度揺らぎの温度依存性

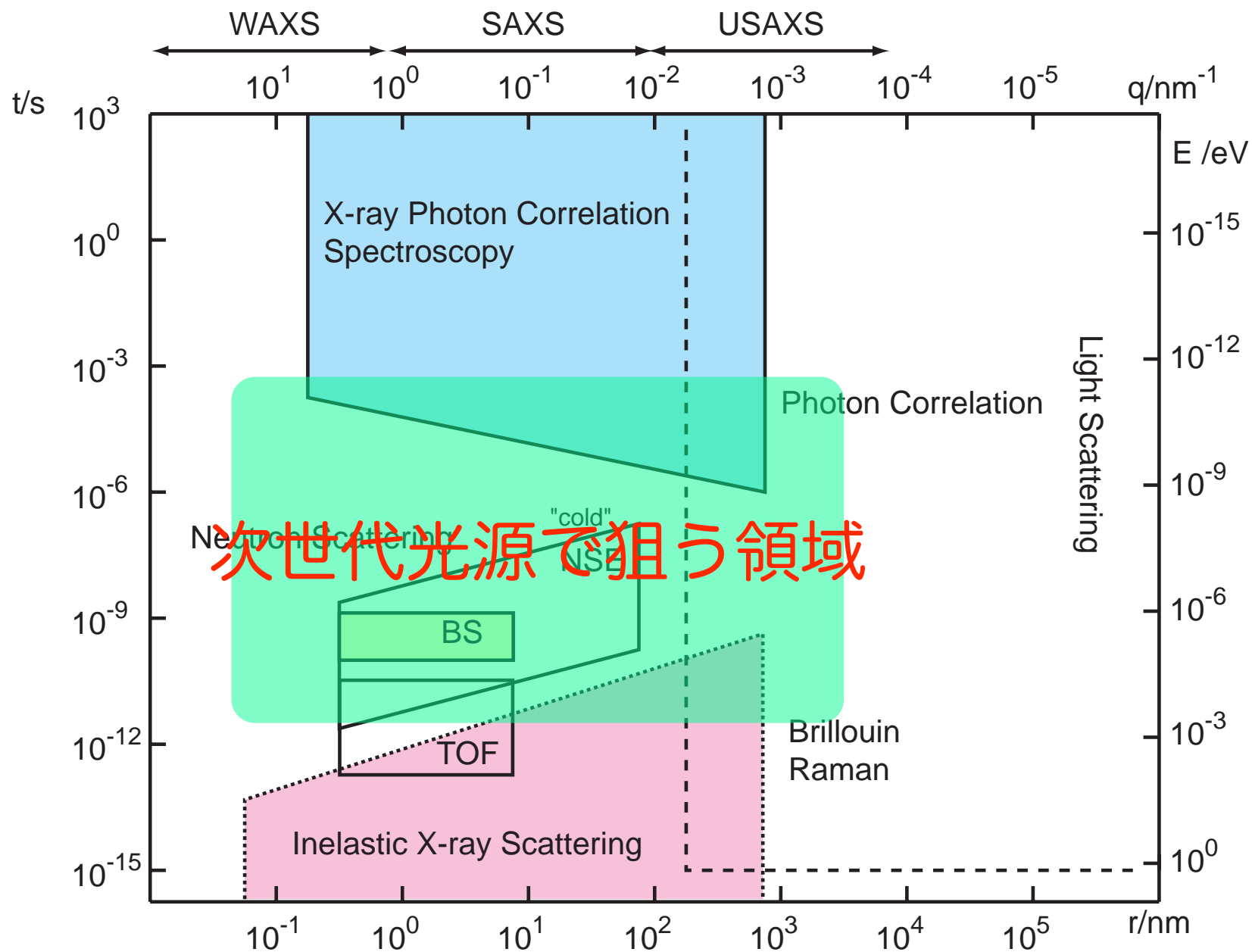


加硫過程の XPCS 測定



Change of dynamics during cross-linking process was observed.

XPCS の位置づけ



Measuring temporal speckle correlations at ultrafast x-ray sources

C. Gutt^{1*}, L.-M. Stadler¹, A. Duri¹, T. Autenrieth¹, O. Leupold¹, Y. Chushkin², G. Grübel¹

¹ *HASYLAB at DESY, Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg, Germany,*

² *European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble Cedex, France*

Corresponding author: christian.gutt@desy.de

Abstract: We present a new method to extract the intermediate scattering function from series of coherent diffraction patterns taken with 2D detectors. Our approach is based on analyzing speckle patterns in terms of photon statistics. We show that the information obtained is equivalent to the conventional technique of calculating the intensity autocorrelation function. Our approach represents a route for correlation spectroscopy on ultrafast timescales at X-ray free-electron laser sources.

© 2008 Optical Society of America

OCIS codes: (320.7100) Ultrafast measurements; (300.6480) Spectroscopy, speckle; (140.2600) Free-electron lasers (FELs)

5 January 2009 / Vol. 17, No. 1 / OPTICS EXPRESS 55

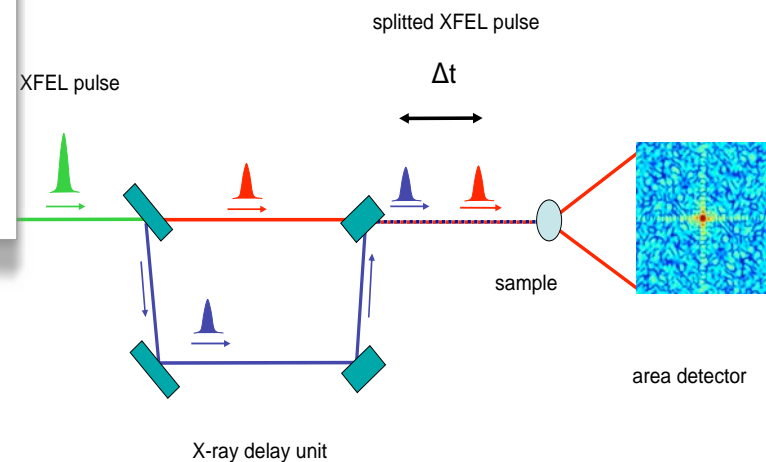
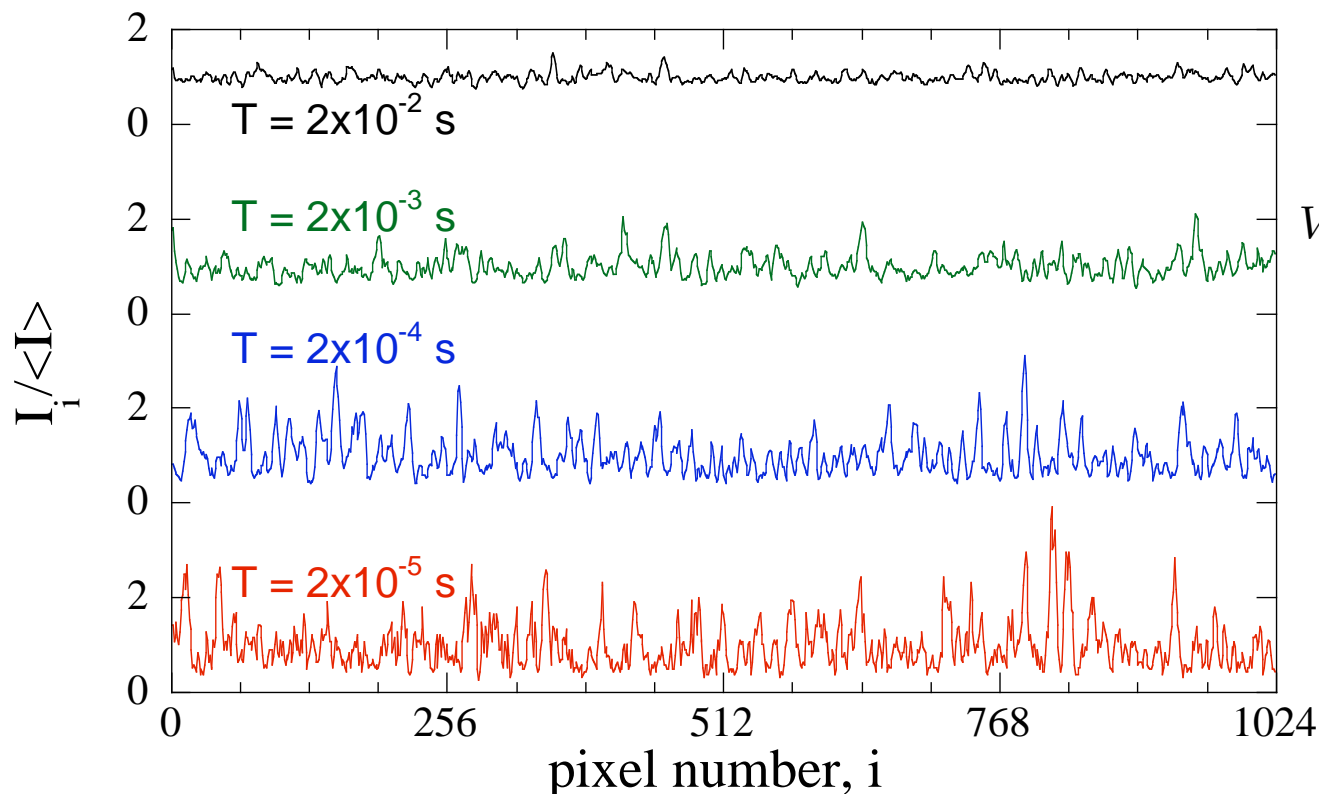


Fig. 1. Schematics of the split-pulse technique. A delay line unit consisting of mirrors and beam splitters produces two equal intensity pulses travelling along the same path but delayed in time. Each pulse produces a speckle pattern and the sum is recorded on an area detector and analyzed in terms of speckle contrast.

Speckle Visibility Spectroscopy



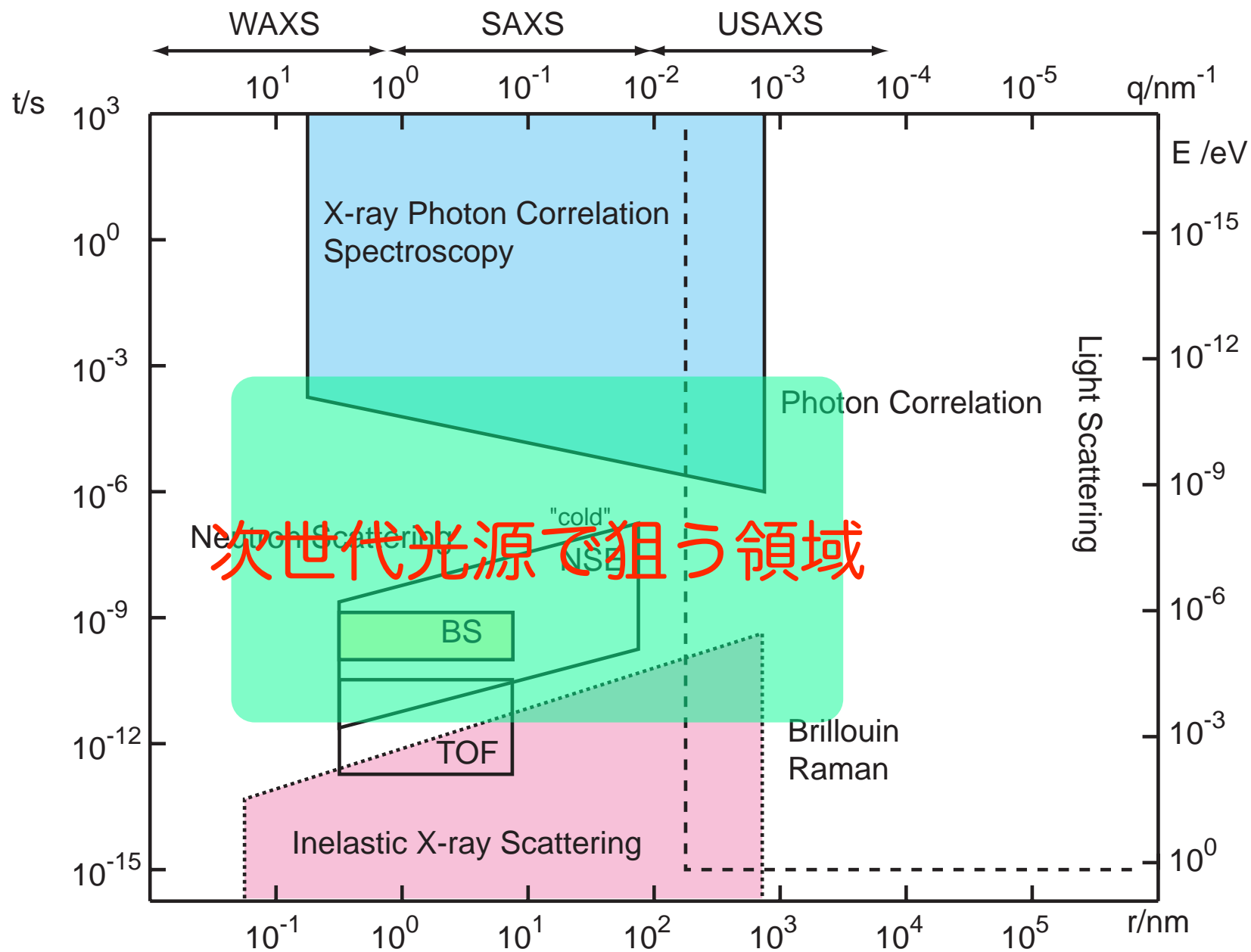
$$\begin{aligned} V_2(T) &\equiv \frac{1}{\beta} [\langle I^2 \rangle_T / \langle I \rangle^2 - 1], \\ &= \int_0^T \int_0^T [g_1(t' - t'')]^2 dt' dt'' / T^2 \\ &= \int_0^T 2(1 - t/T) [g_1(t)]^2 dt / T. \end{aligned}$$

D. J. Durian et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 184302 (2003).
Rev. Sci. Instrum. **76**, 093110 (2005)

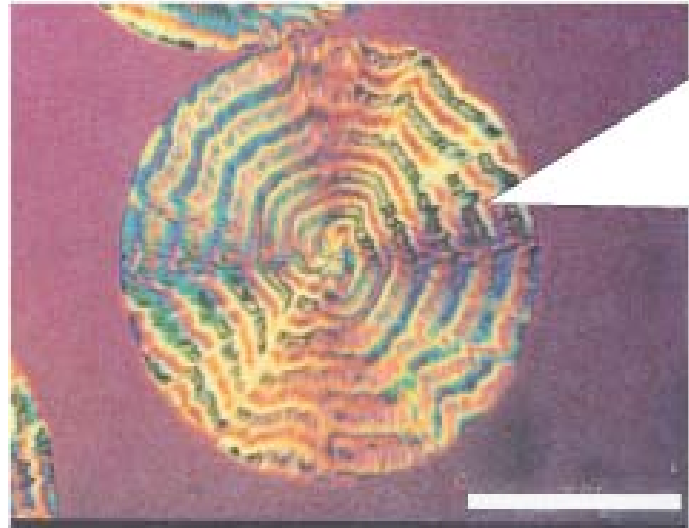
検出器の露光時間を変える --> Visibility が変わる

ERL と組み合わせることでマイクロ秒領域の XPCS

XPCS の位置づけ



Microbeam SAXS



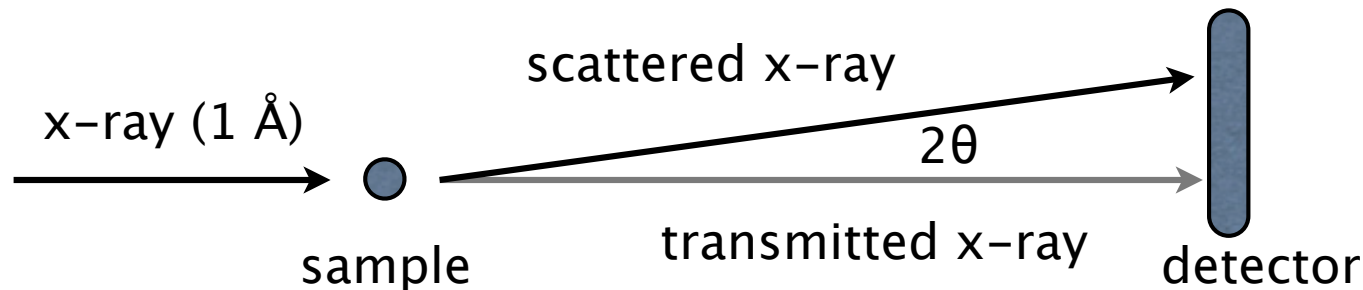
200 μm

高分子球晶の偏光顕微鏡像

Microbeam SAXS/WAXS: distribution of nano- & subnano-structure

- ☞ scanning --> structural heterogeneity
- ☞ time-resolved measurement --> local structural development

Microbeam SAXS に必要なスペック



scattering vector: $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \sim \frac{2\pi}{\lambda} 2\theta$

$q_{\min} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ $\lambda = 1 \text{ \AA}$

X線ビーム発散 $\Delta\theta < 2\theta_{\min} = \frac{1}{2\pi} 10^{-3} \text{ rad} \longrightarrow \Delta\theta = \frac{1.6 \times 10^{-4}}{k} \text{ rad}$

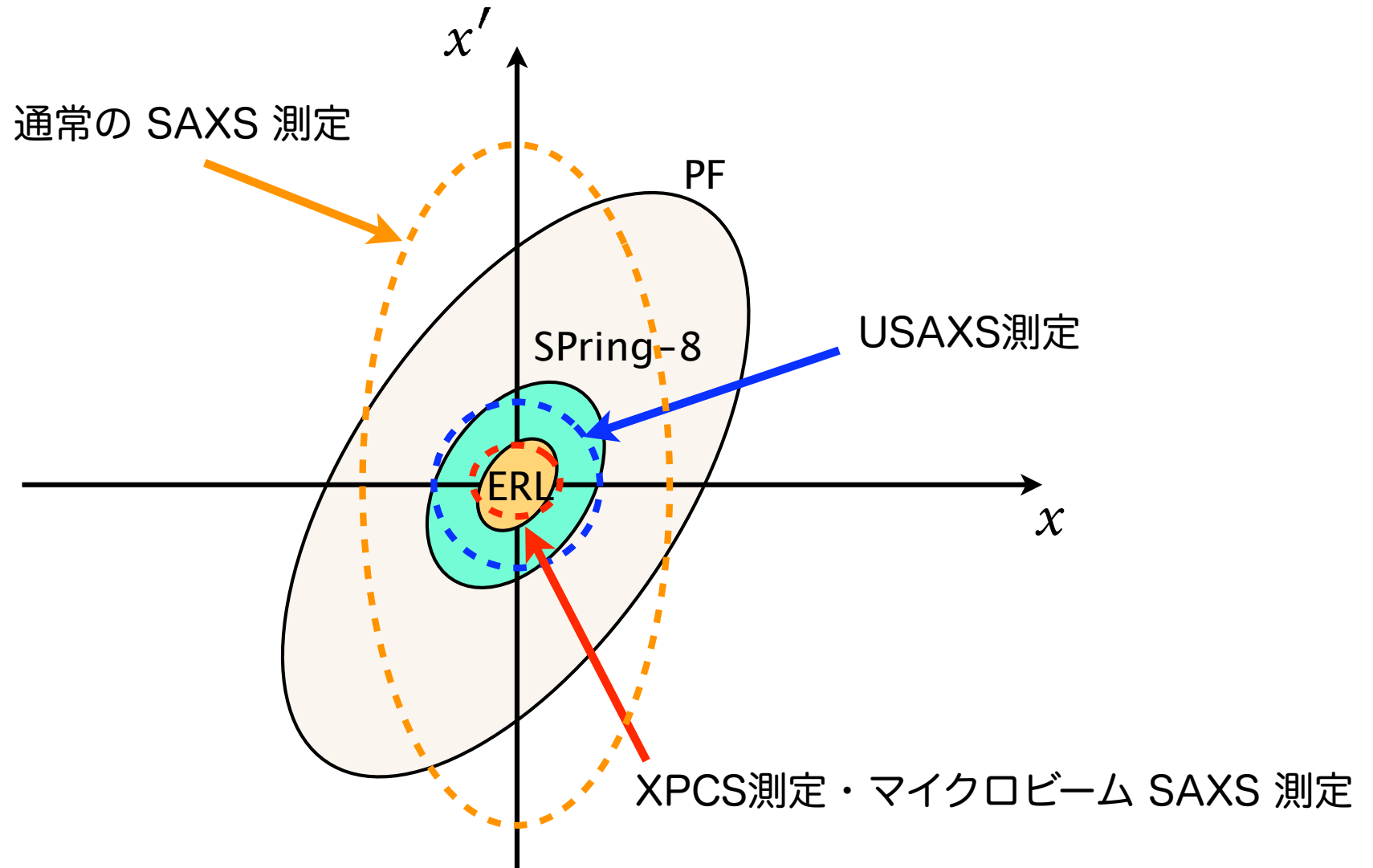
X線ビームサイズ@試料 $\Delta x = 1 \mu\text{m}$

$k > 1$: 安全係数

マイクロビーム小角X線散乱で要求されるX線ビームのエミッタンス

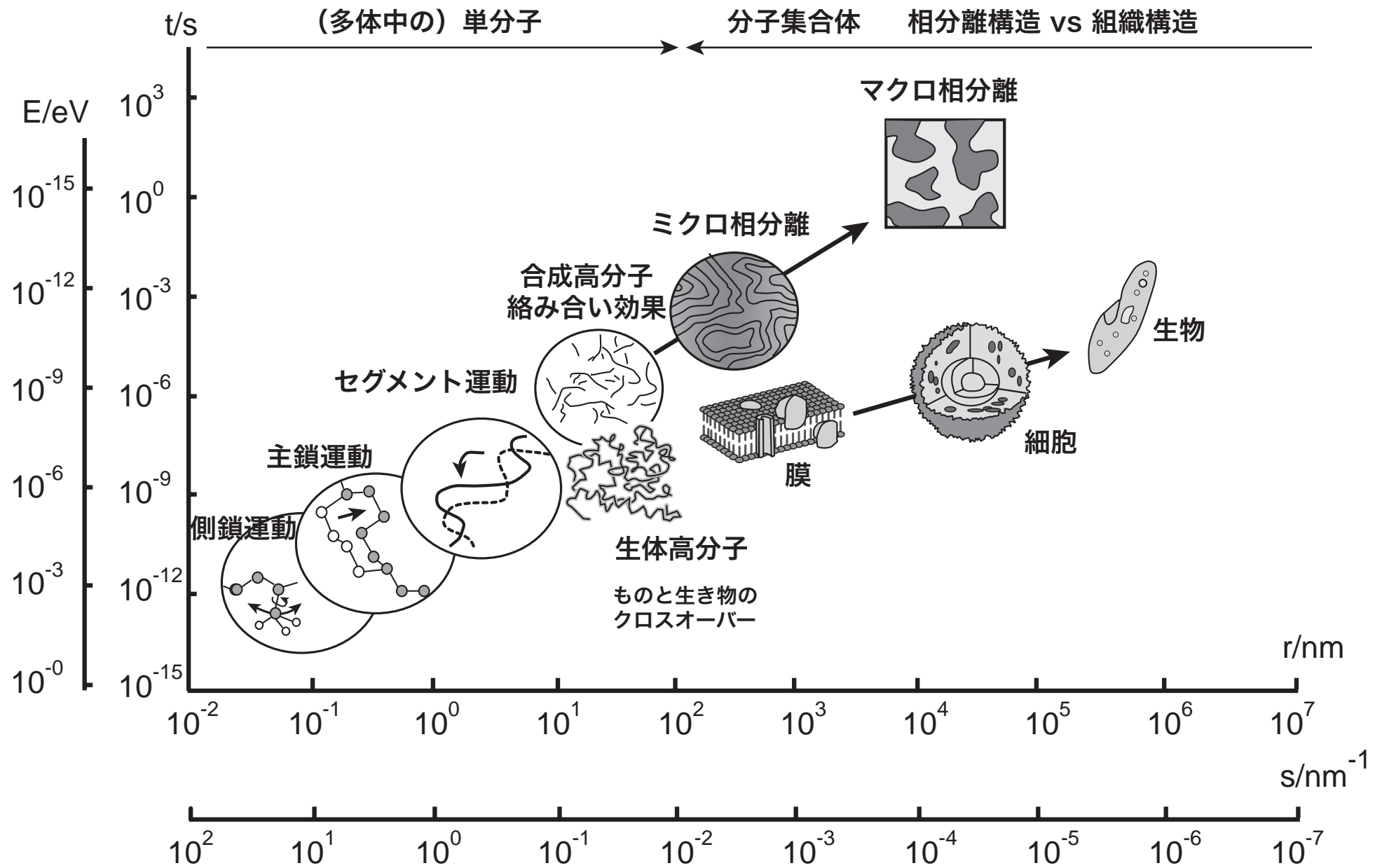
$\varepsilon \sim 1 \mu\text{m} \cdot \frac{1.6 \times 10^{-4}}{k} \text{ rad} = \frac{160}{k} \text{ pm} \cdot \text{rad}$ cf. $10 \text{ pm} \cdot \text{rad}$ @ ERL

エミッタンスでの比較 (イメージ)



まとめ

- ソフトマターの時空間階層構造
 - 非晶・不均一・非対称性
 - 膨大な未開拓領域
- 次世代光源を用いた展開
 - 実空間の可視化（位相回復）
 - 広い階層構造を1つのビームラインで測定
 - XPCS の時間領域の拡大（短時間測定が可能）
 - マイクロビーム SAXS の時分割測定・走査測定の
ハイスループット化



XPCS の位置づけ

