

モンテカルロ法による高分子固体の 2次元小角X線散乱像の定量的解析

(豊田工大院工) ○田原大輔・田代孝二

【緒言】 配向した高分子固体試料の2次元小角X線散乱パターンから積層ラメラ構造を描出することは相関関数に基づく解析手法など数多く試みられているが、必ずしも満足のいく結果を与えるものではない。また数値計算に基づく試みも数多くあり、実測の散乱プロファイルを用いてシミュレートし、タンパク質[1]やアモルファスの構造[2]が推定されている。我々は、ラメラ構造を仮定したモンテカルロ法により、観測された2次元散乱パターンからラメラ積層構造を求める新しいシミュレーション法を編み出した[3]。その原理とともに実際の結果について報告する。

【シミュレーション】 (原理) ある大きさの空間格子中に数多くのラメラを配置し、ラメラ内部の格子点の値を1、外部の格子点の値を0とした。得られた構造についてフーリエ変換を行い散乱振幅を計算した。二重配向や逐次二軸延伸など高次の配向試料の場合は2次元格子中に矩形のラメラを250~350個配置した(Fig. 1)。一軸延伸試料については円盤でラメラを表し、延伸軸回りの回転平均により散乱強度を計算した(Fig. 2)。モンテカルロ法において変化させるパラメータは、3次元配向試料については位置(x)とラメラの配向方向(ϕ)であり(Fig. 1)、一軸延伸試料については積層構造を仮定し、円盤半径 R 、厚さ d 、繊維軸に対する傾き角 θ を全てのラメラについて共通とし、ラメラ間隔を個別に変化させた

(Fig. 2)。これらの構造パラメータをモンテカルロ・メトロポリス法の変数として、実測のSAXSパターンをできるだけ再現するようにシミュレーションを行った。実測と計算の一致の程度を評価するために計算と実測の強度差の2乗和を信頼度因子として採用し、ローカルな極小値に陥るのを避けるために温度パラメータを導入したシミュレーテッドアニーリング法による精密化を

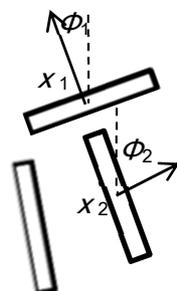


Fig.1: Definitions of the variables of lamellae in the Monte Carlo simulation 2-dimensional SAXS pattern.

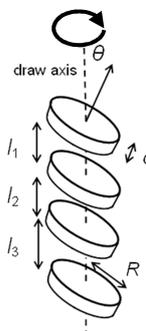


Fig.2: Definitions of the variables in the Monte Carlo simulation of 2-dimensional SAXS pattern of uniaxially-oriented polymer sample.

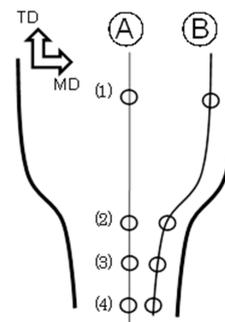


Fig.3: Positions of Observed SAXS patterns in the successive biaxially-stretched low-density polyethylene

Quantitative Analysis of 2-Dimensional Small-angle X-ray Scattering Patterns of Polymer Solids by Monte Carlo Simulation Method

Daisuke Tahara and Kohji Tashiro (Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, Nagoya 468-8511, Japan) Tel: +81-52-809-1792, Fax: +81-52-809-1793, E-mail: tahara@toyota-ti.ac.jp

Key Word: Monte Carlo simulation / small-angle X-ray scattering / oriented polymer / polymer crystal / stacked lamellar structure / sequential biaxial drawing

Abstract: There have been reported many papers which tried to extract the suitable stacked lamellar structure in an oriented polymer solid sample from the observed 2-dimensional small-angle X-ray scattering (SAXS) pattern. However, the results are not necessarily satisfactory. In the present paper we have built up a new method using a Monte Carlo technique, by which the most plausible structure model can be extracted so that the calculated SAXS pattern can reproduce the observed one as reasonably as possible. The SAXS pattern changes in the stretching process of polyethylene were simulated successfully.

行った。

【結果と考察】 Fig. 3、4に低密度ポリエチレンの逐次2軸延伸試料からの小角X線散乱像を示す。実測散乱パターンは先にSPring -8で行った実験データである[4]。Ⓐは試料中心軸に沿った変化、Ⓑはエッジ部分における流線に沿った変化を示す。(1)ではc軸が水平方向を向いているが、垂直方向の引張りにより最終的には(4)の状態に至る。Fig. 4にシミュレーションで得られた散乱パターンを実測と比較しラメラ構造とともに示す。得られたラメラ積層構造モデルから、ラメラ重心間距離 r の対分布関数 $g(r)$ とラメラ法線ベクトルの平均配向方向を求めた (Fig. 5、Fig. 6)。

Fig. 5は試料の中心軸に沿ったAの場合である。Fig. 5、Fig. 6は試料のネッキングともない、長周期が減少し、ラメラの配向方向は水平方向から、分布が広がったのち垂直方法に分布することを示している。Fig. 7に1軸延伸ポリエチレン試料について観測された2次元 SAXS パターンとシミュレーションによって得られた散乱強度を示す。典型的な4点小角散乱像とその広がりが再現されている。得られたラメラ積層構造は $R=70\text{\AA}$ 、 $d=17\text{\AA}$ 、

$\theta = 45^\circ$ 、ラメラ間隔の長周期 L は 105\AA であり、4点小散乱像のピーク位置から直接求めた値 $L=107\text{\AA}$ 、 $\theta = 35^\circ$ と比較すると、長周期 L はよく一致している。しかし、配向方向は一致せず、Fig. 2で示されるラメラ積層のモデルでは観測される散乱を再現するには不十分であることを示唆している。本研究は文部科学省「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (2010-2014年)」の支援を受けて行ったものである。

- [1] Chacon, P. *et al.*, *Biophys. J.* **74**, 2760 (1998)
- [2] McGreevy, R. L. *et al.*, *Mol. Simu.* **1**, 359 (1988)
- [3] D. Tahara *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn.* **61**, 787 (2012)
- [4] K. Tashiro *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn.* **58**, 3737 (2009).

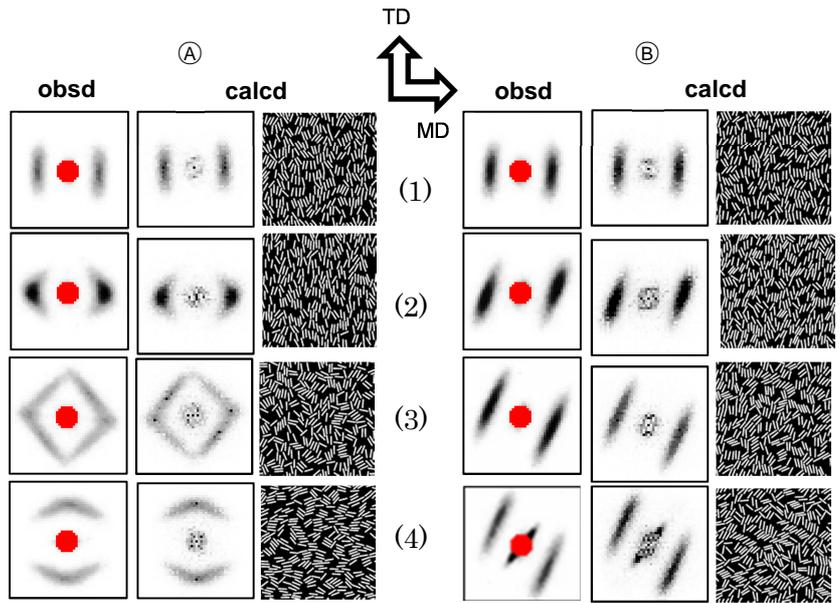


Fig. 4: Observed and calculated SAXS patterns and the corresponding models for biaxially-oriented LDPE sample: Ⓐ along center axis and Ⓑ edge of the sample.

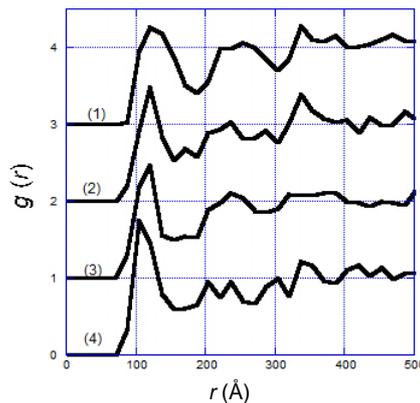


Fig.5: Pair distribution function of lamellae $g(r)$ calculated for the models shown in Fig. 4.

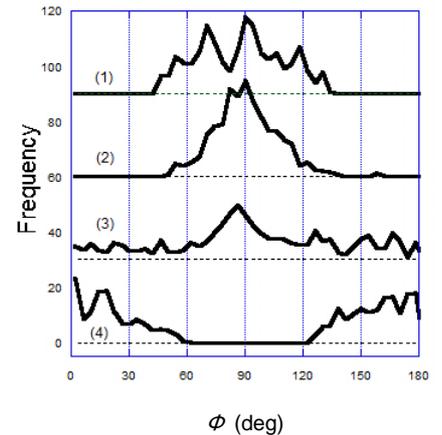


Fig.6: Distribution of lamellar orientations ϕ calculated for the models shown in Fig.4.

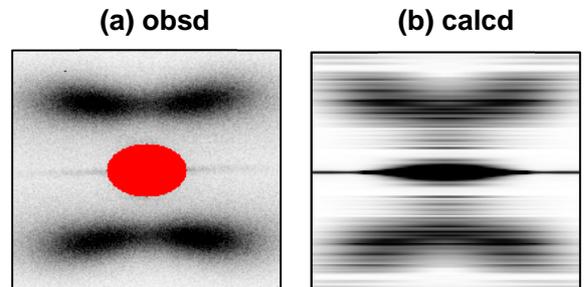


Fig.7 (a) Observed SAXS pattern of low-density polyethylene fiber. (b) Simulated SAXS pattern.