HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アモルファス高分子の低エネルギー励起
Author(s)	井上, 和彦
Citation	北海道大學工學部研究報告, 139, 55-59
Issue Date	1988-02-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42087
Type	departmental bulletin paper
File Information	139_55-60.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第139号（昭和63年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 139 (1988)

アモルファス高分子の低エネルギー励起

井　上　和　彦

（昭和62年9月30日受理）

Low Energy Excitation in Amorphous Polymers

Kazuhiko INOUE

(Received September 30, 1987)

Abstract

The measurements of low energy neutron scattering spectra from various amorphous polymers are reported. The scattering spectra show a characteristic behaviour which is not observed in the measurements of crystalline solids; the spectra show inelastic peaks near 2 meV at low temperature irrespective of the structural differences between the polymers, and on raising the temperature the inelastic peaks undergo change to the quasielastic peaks. The Q dependence of scattering intensities seems to support that the spectral features are due to the low energy excitation and thermal fluctuation in two-site system.

1. 序　　論

アモルファス固体は，基礎的な面および応用面の双方から，関心が持たれている物質である。構成原子の動力学に関しては中性子散乱で調べられており，GeO_2 や SiO_4 などについて，数 meV 以上の運動モードの研究がある[1]。最近では，エポキシ樹脂や SiO_4 の低エネルギーモードが調べられている[2]。これらは，結晶の長距離秩序が失われたネットワークの系である。このほかのアモルファス固体として，高分子鎖がもつれたアモルファス高分子がある。

我々は，ポリイソブチレン(PIB)やそのほかの数種のアモルファス固体高分子について，低エネルギー励起と揺動を示す中性子散乱スペクトルの測定を行った。これらのアモルファス固体高分子では，共通して低温において，約2 meV に特徴的な幅広い非弾性散乱ピークが現れる。昇温すると，このピークはエネルギー変化量 $\hbar\omega=0$ のまわりの準弾性散乱ピークに転化する。この種の散乱スペクトルでは，非弾性散乱強度は極めて微弱であるから，良好な S/N 比が要求される。また，散乱試料における多重散乱の影響が大きく，その補正が問題である。そこで，積分型中性子輸送方程式の展開項を用いて，この補正を行った。

本論文では，アモルファス固体高分子の低エネルギー励起の揺動の中性子散乱による測定およびその運動モードの解釈について述べる。

北海道大学工学部原子工学科放射線源工学講座

2. 散乱スペクトルと多重散乱補正

中性子散乱の測定はLAM-40中性子分光器を用いて行われた[3]。散乱試料は，溶剤に溶かした高分子を，外径13.8 mmの肉薄アルミニウム円筒に，約0.15 mmの厚さに塗付して作成された。試料の冷却には小型冷凍機を使用し，約10 Kから室温の間で所定の温度に設定した。図1に，ポリイソブチレンの50 Kにおける散乱スペクトルを示す。図には，各散乱スペクトルと，それを100倍に拡大したものがプロットされている。分光器は飛行時間型であり，7組の散乱角で同時測定が可能である。したがって，測定スペクトルは，各散乱角θにおいて中性子飛行時間tの函数の形$\eta(t, \theta)$で表わされる。tはタイムアナライザーで測定され，チャネル幅32 μsで，230チャネル付近のピークが弾性散乱である。

測定された散乱スペクトルには，散乱試料内で散乱を繰り返す多重散乱からの寄与のスペクトル成分が含まれる。そこで，測定スペクトル$\eta^{+}(t, \theta)$を多重散乱の回数nで展開して，次のように表わす。

$$\eta^{+}(t, \theta)=\sum_{n=1}^{\infty}\eta^{(n)}(t, \theta) \tag{1}$$

散乱試料の厚さが適切に選ばれていれば，通常はこの展開は急速に収束する。必要な情報は$\mu^{(1)}$であるから，一般には$\eta^{(2)}$が主な補正項になるように試料の厚さを選べばよい。$\eta^{(2)}$は，散乱断面積$\sum(E_i \to E_f, \theta)$および2回散乱の散乱角$\theta_1$，$\theta_2$と見かけの散乱角Qの間の関係を与える確率函数$W(\theta_1, \theta_2; \theta)$を用いて，次式で与えられる[3]

$$\eta^{(2)}(t, \theta)=\text{const.}\iiint \phi(E_i, t-l_2/\sqrt{E_f/m})\sum(E_i \to E, \theta_1)W(\theta_1, \theta_2; \theta)$$
$$\sum(E \to E_f, \theta_2)R(E)\,d\theta_1 d\theta_2 dE \tag{2}$$

ここで，$\phi(E, t)$は試料への入射スペクトルで，$R(E)$はアナライザーの分解能である。アモルファ

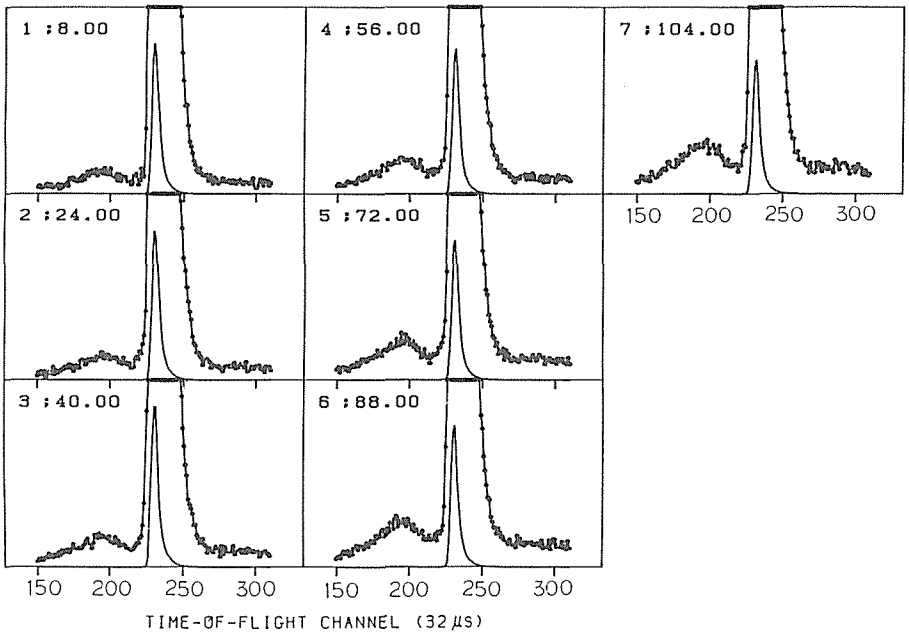

図1 ポリイソブチレンの中性子散乱スペクトル。8°から104°までの散乱角について，50 Kで測定して，多重散乱補正が行われていない結果である。

ス固体では，弾性散乱強度に比べて非弾性散乱強度が著しく小さいが，これらの分離を明確に行うことができる。それらを η^{+}_{el} と η^{+}_{in} で表わして，(1) 式を次のように書く。

$$\eta^{+}(t,\ \theta)=\eta^{+}_{el}(t,\ \theta)+\eta^{+}_{in}(t,\ \theta) \tag{3}$$

η^{+}_{el} は1回も非弾性散乱を経ない散乱中性子スペクトルだけが含まれており，η^{+}_{in} はn回の非弾性散乱を経た散乱中性子スペクトル $\eta^{(n)}_{in}$ の和である。弾性散乱は低温ではほぼ等方散乱に近いから，これを $\sum_0\delta(E-E_0)$ と表わし，(2)式に代入して η_{in} の部分を取り出すと，次の表式が得られる。

$$\eta_{in}(t,\ \theta)=2(1-\beta)^{-1}\sum_0\int\int W(\theta_1,\ \theta_2\ ;\ \theta)\eta^{(1)}_{in}(\theta_1,\ t)\,d\theta_1 d\theta_2 \tag{4}$$

ここで，β は1回散乱における試料の散乱の割合である。

50 K の PIB の散乱スペクトルデータに，(4) 式を用いて多重散乱補正処理を行った結果を，図2に示す。一般に，局在モードによる準弾性散乱あるいは1量子過程の非弾性散乱の強度は，

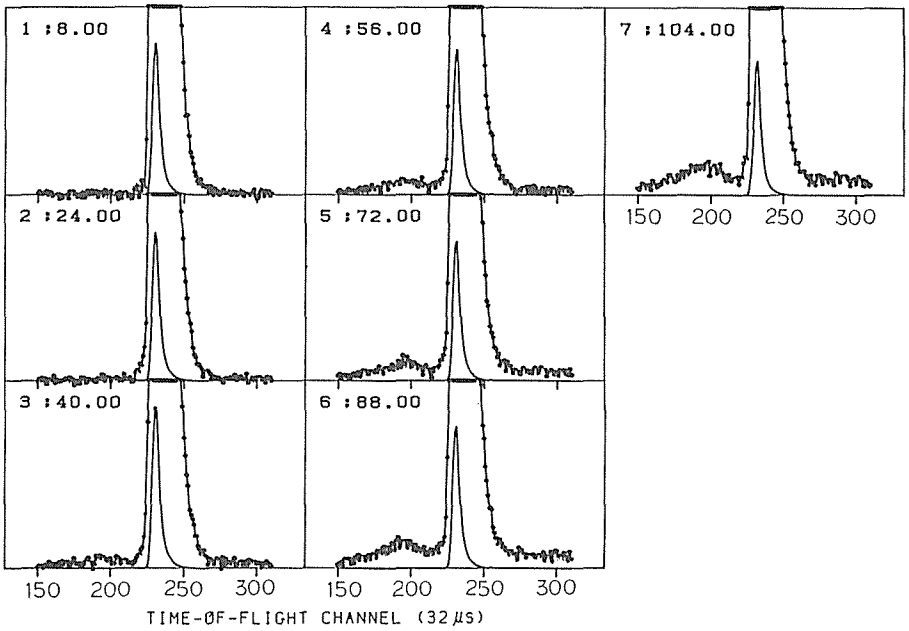

図 2　ポリイソブチレンの図1に示すデータに，多重散乱補正を行った結果である。

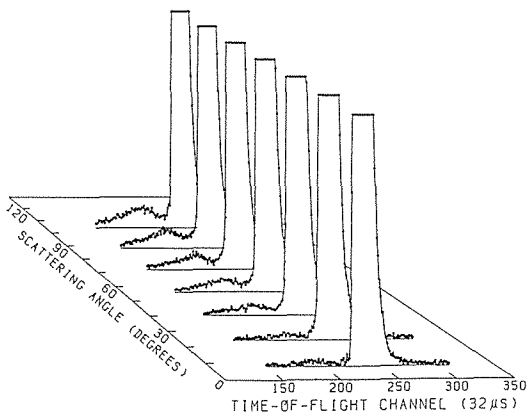

図 3　ポリイソブチレンの多重散乱補正ずみの 50 K の散乱スペクトル。

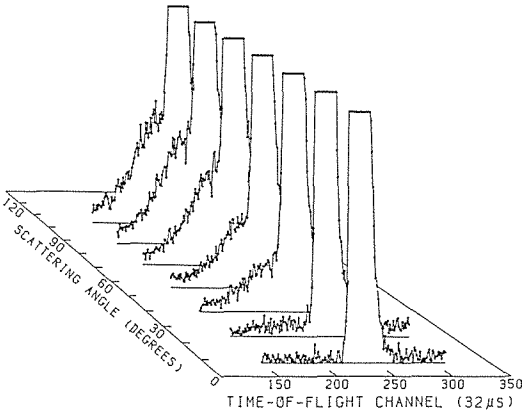

図 4　ポリイソブチレンの多重散乱補正ずみの室温の散乱スペクトル。

散乱ベクトルの2乗，Q^2 が少さい領域では運動モードの評細にかかわりなく，Q^2 に比例する。したがって，前方散乱の強度は小さい。補正された結果では，前方散乱の非弾性散乱強度が著しく小さくなっており，補正が適切であることを示している。図2の結果および室温の PIB のデータに同様な補正を行なった結果を，ホーマットを変えて図3と図4に示す。室温のデータにおいても，低温の場合と同様に補正が適切に行われていることがわかる。

3. 散 乱 モ デ ル

ポリイソブチレンで観測された中性子散乱スペクトルとその挙動については，他のいくつものアモルファス高分子においても，極めて良く似た結果が観測された。また，高結晶化度高分子では，このようなスペクトルは現れない。これらのことは，この運動モードがアモルファス高分子に特有な共通のものであることを強く示唆している。そこで，これらのスペクトルの特徴を説明するために，次のようなモデルを提案する。アモルファス高分子では，1次元鎖が不規則にからみ合っている。個々のモノマーあるいは極く少数個のモノマーがつながった鎖の局所に着目すると，その局所鎖は，周囲の鎖で制約される狭い空間の中で結合角の変化を利用して，若干その形を変えることができる。局所鎖は不規則な形に曲った鎖の一部分を構成しているために，これらの局所鎖では相互転換できる1組の局所極小が生まれる場合がある。そのような2つの局所極小状態は，ポテンシャル壁で隔てられており，結合角の組み合わせが異なるが，同じ程度のエネルギーを持つ立体構造の組み合わせである。そのような条件を持つ局所鎖が全体にある割合で一様に分布しているモデルを考える。

温度が高く，熱揺動エネルギーが充分大きい場合，2状態をもつ局所鎖は，2つの立体構造の間をポテンシャル障壁を越えて不規則なジャンプで動く。このような局所鎖の不規則運動は，中性子散乱で測定されて，$\hbar\omega=0$ のまわりの準弾性散乱が観測される。高分子の中性子散乱は，その殆ど全てが水素原子の incohcrent 散乱として観測される。水素の散乱は incoherent であり，個々の水素による散乱断面積は加算されるから，考えている2状態を持つ局所鎖に含まれている水素の平均的な動きを考え，それらの平均座標と平均サイトを用いて計算した incoherent 散乱断面積で，個々のものの加算平均を近似する。

相互転換できる立体構造間における水素の平均サイト間距離を R とすると，水素原子の incoharent 散乱函数は，古典的な速度方程式を用いて，次のようになる。

$$S_{inc}(Q,\ \omega)=[a^2+b^2+2abj_0(QR)]\delta(\omega)+2ab[1-j_0(QR)]/[\pi\tau\{\omega^2+(1/\tau)^2\}] \qquad (5)$$

ここで，$j_0(X)$ は零次の球 Bessel 函数であり，a と b は2つのサイトの平均滞溜時間 τ_1 と τ_2 から定まる係数であり，$\tau=\tau_1\tau_2/(\tau_1+\tau_2)$ である。(6)式の第2項が準弾性散乱成分であり，図4のスペクトルをこれによって説明することができる。

低温の場合は次のように考える。熱揺動のエネルギーは小さく，またその頻度も小さいから，障壁を越える過程は重要でない。2状態を持つ局所鎖のなかには，ポテンシャル障壁高が適度に低く，平均サイト間距離が適度に小さく，トンネル効果が現れる場合があることが考えられる。この場合には，量子力学的2状態系による中性子散乱の取扱いによって，散乱函数は次のようになる。

$$S_{inc}(Q,\ \omega)=[\alpha^4+\beta^4+2\alpha^2\beta^2j_0(QR)]\delta(\omega)\alpha^2\beta^2[1-j_0(QR)][\delta(\omega-\omega_0)+\delta(\omega+\omega_0)] \qquad (6)$$

ここで，α と β は2状態系の対称性から定まる係数であり，$\hbar\omega_0$ はレベル間隔である。(6)式の

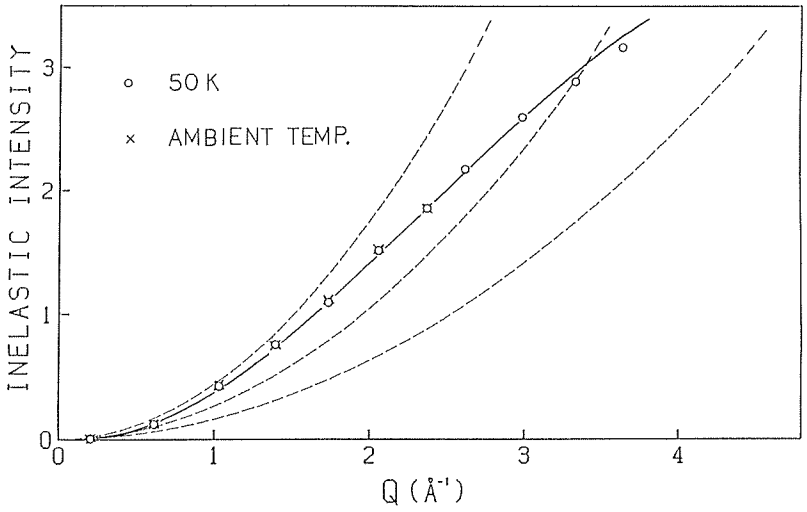

図 5 50 K および室温におけるポリイソブチレンの非弾性散乱および準弾性散乱の散乱強度 Q 依存の測定結果。点線は比較のために示した Q^2 に比例するカーブであり，実線は $1-j_0(QR)$ に比例するカーブをフィットしたものである。

第 2 項が非弾性散乱成分である。2 状態系のハミルトニアンの非対角要の大きさに分布が存在するはずであるから，これを ω_0 の分布函数 $Z(\omega_0)$ として導入することによって，図 3 のスペクトルを説明することができる。

(5) 式の準弾性散乱および (6) 式の非弾性散乱の両方とも，それらの強度の Q 依存は，同じ函数形 $1-j_0(QR)$ に従っている。この因子は，2 サイト系による中性子散乱波の干渉効果に起因している。これを実験と比べることによって，平均サイト間距離 R を求めることができる。図 5 に，準弾性散乱および非弾性散乱の強度の Q による変化の測定結果を示す。測定された Q 領域では，両方の Q 依存は殆ど同じである。R の予備的な結果は約 0.85 Å である。

4. 結　　言

アモルファス高分子の中性子散乱データは，低温では約 2 meV 付近にブロードなピークが現れ，昇温すると準弾性散乱に転化するのは，アモルファス高分子の構造の詳細には余り依存せずに，共通した特徴であることを支持している。この特徴は局所極少を持つ 2 サイトモデルで説明され，散乱強度の Q 依存データもこのモデルで測定された Q 領域についてうまく説明できる。しかし，確定的な結論を得るためには，少なくとも Q が約 7 $Å^{-1}$ 程度まで測定する必要があり，現在この高い Q まで測定できるように分光器を改良中である。

参 考 文 献

1) A. J. Leadbetter and D. Litchnsky: Discuss. Faraday Soc. **50,** 240 (1970).
2) H. M. Rosenberg: Phys. Rev. Lett. **54,** 704 (1985).
3) K. Inoue et al.: Nucl. Instr and Meth., **A238,** 401 (1985).