

物質構造科学特論

瀬戸秀紀

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所

J-PARC Center

中性子非弹性散乱

2.3 非弾性散乱

散乱体となっている結晶は運動の自由度を持っているので、エネルギー保存則は中性子+散乱体の全系で成り立っている。

$$E_f - E_i = \frac{\hbar^2}{2m} (k_f^2 - k_i^2) = \hbar\omega \quad (2.11)$$

ここで E_i, E_f はそれぞれ結晶の始状態と終状態のエネルギー。 $\hbar\omega$ は中性子の散乱によるエネルギー損失である。エネルギーのやり取りがある場合の散乱断面積は運動量-エネルギー空間でのスペクトルとして表される。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{m^2}{(2\pi\hbar)^2} \left| \langle \mathbf{k}_f, f | V | \mathbf{k}_i, i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (2.12)$$

ここで $|\mathbf{k}_i, i\rangle$ と $|\mathbf{k}_f, f\rangle$ はそれぞれ全系の始状態と終状態を意味する。ここで

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega \quad (2.13)$$

等を用いると、

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \int \sum_{ij} \overline{b_i b_j \langle i | e^{-K \cdot r_i} | f \rangle \langle f | e^{K \cdot r_j} | i \rangle} e^{i(\frac{E_f}{\hbar} - \frac{E_i}{\hbar})t} e^{i\omega t} dt \quad (2.14)$$

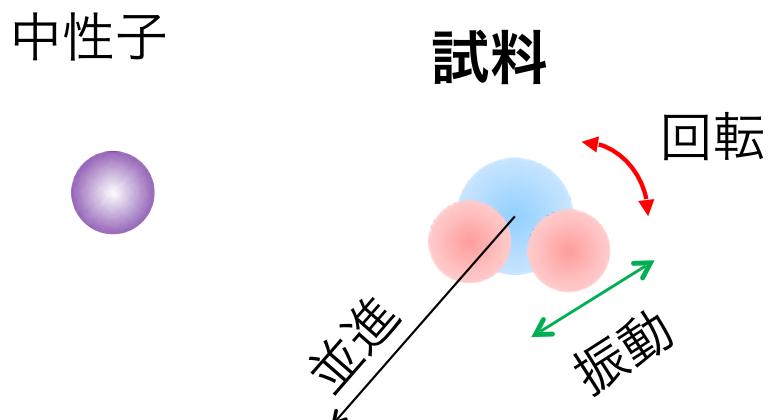
(バーは結晶の始状態に対する熱平均) となる。ここで中性子が感じる粒子密度関数

$$\rho_N(\mathbf{r}, t) = \sum_i b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (2.15)$$

を定義すると、散乱断面積は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \int \langle \rho_N(\mathbf{r}, 0) \rho_N(\mathbf{r}', t) \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i\omega t} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' dt \quad (2.16)$$

すなわち中性子の散乱断面積は、散乱体の粒子密度分布の場所と時間に関する二体相関関数のFourier変換と考えることができる。



弹性散乱 ($E_i = E_f$):

中性子のエネルギー変化を見ない場合

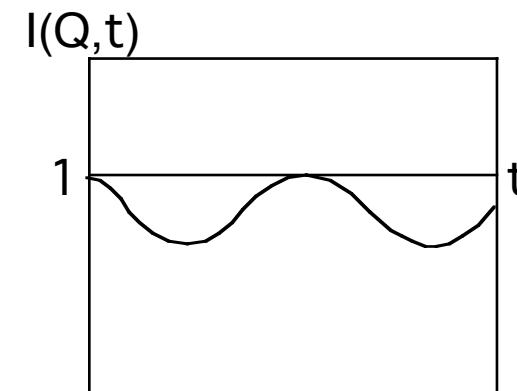
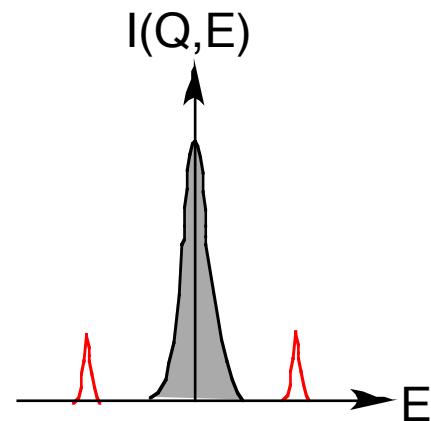
非弹性散乱 ($E_i \neq E_f$):

中性子のエネルギー変化を見る場合

非弹性散乱と準弹性散乱

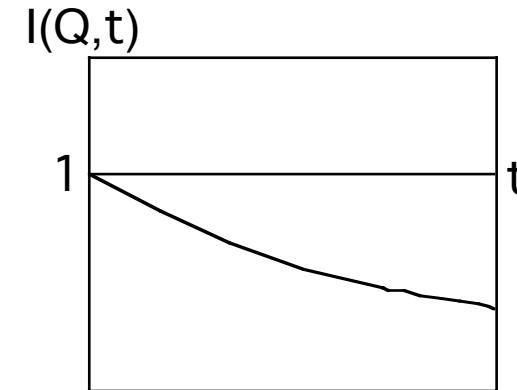
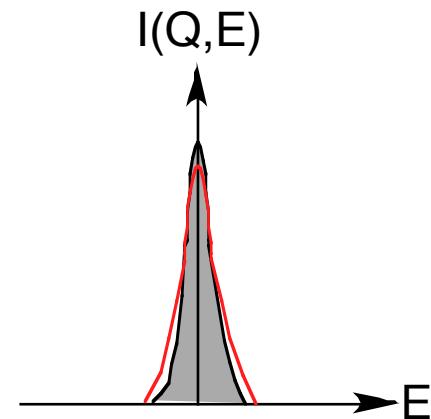
非弹性散乱

励起



準弹性散乱

緩和



中性子非弾性散乱→素励起

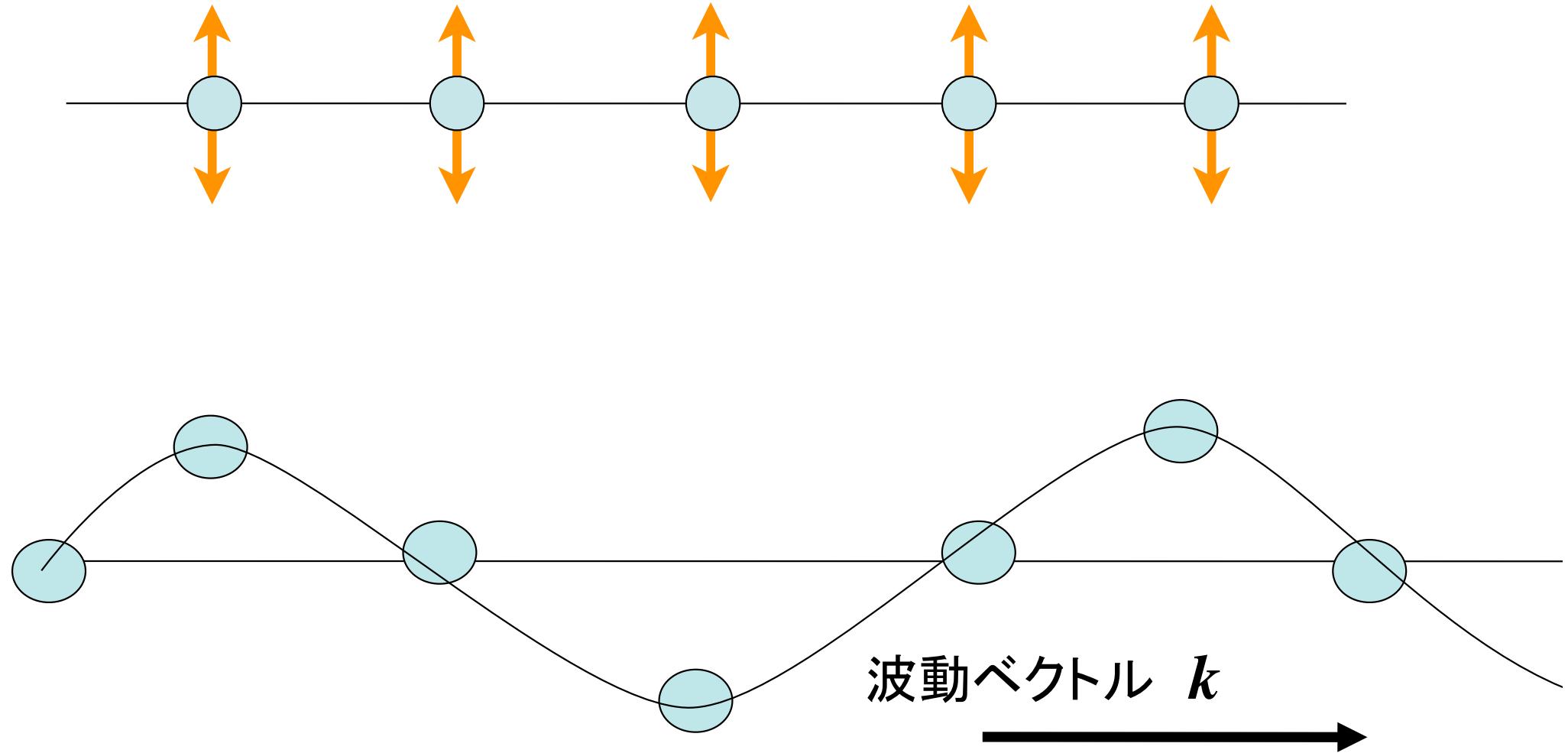
- 熱中性子の波長とエネルギーは、物質中の原子間距離や、格子振動やスピン波等の素励起の振動数とほぼ一致する。
- 物質中の素励起は、波長と振動数に特徴的な関係（分散関係）が存在する。よって中性子の非弾性散乱実験で散乱ベクトルとエネルギー遷移を素励起の波数ベクトルと振動数に等しくなるように選べば、強い散乱が得られる。

フォノン：結晶を構成する原子の弹性振動が、原子間の相互作用を通して波として固体中を伝播する集団励起。

フォノン

連成振動

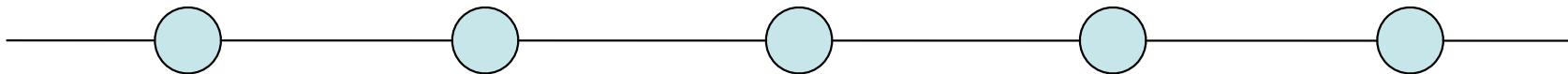
質量M 間隔a 力定数c



フォノン

連成振動

質量M 間隔a 力定数c



原子の変位に対してフックの法則が成り立つとすると、

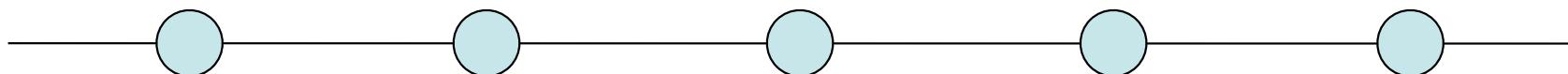
連成振動の振動数 ω と波動ベクトル k の間の関係を導くことができる。

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

フォノン

連成振動

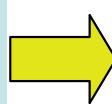
質量M 間隔a 力定数c



原子の変位に対してフックの法則が成り立つとすると、

連成振動の振動数 ω と波動ベクトルkの間の関係を導くことができる。

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

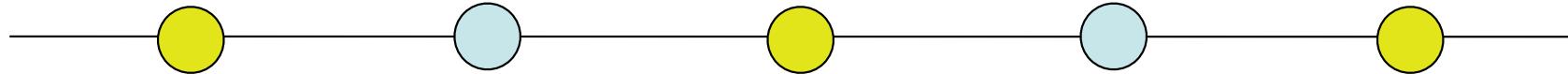


kがゼロの近傍(長波長の波)
では

$$\omega = a(c/M)^{1/2} k = v_g k$$

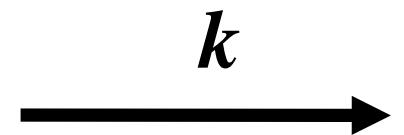
v_g : 音速(群速度)

質量が違う2つの原子が交互に並んだ場合



質量M1、M2 間隔a 力定数c

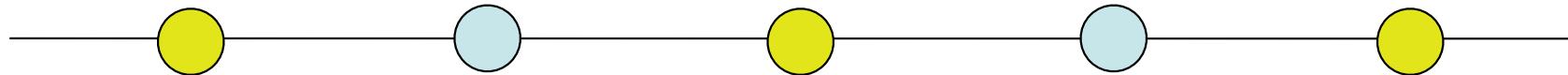
橫波(T) 光学的分枝(Optical)



橫波(T) 音響学的分枝 (Acoustic)



質量が違う2つの原子が交互に並んだ場合



質量M1、M2 間隔a 力定数c

kが小さい長波長の波に対して

$$\omega^2 = \frac{2c}{M_1 + M_2} k^2 a^2$$

音響学的分枝

Acoustic branch

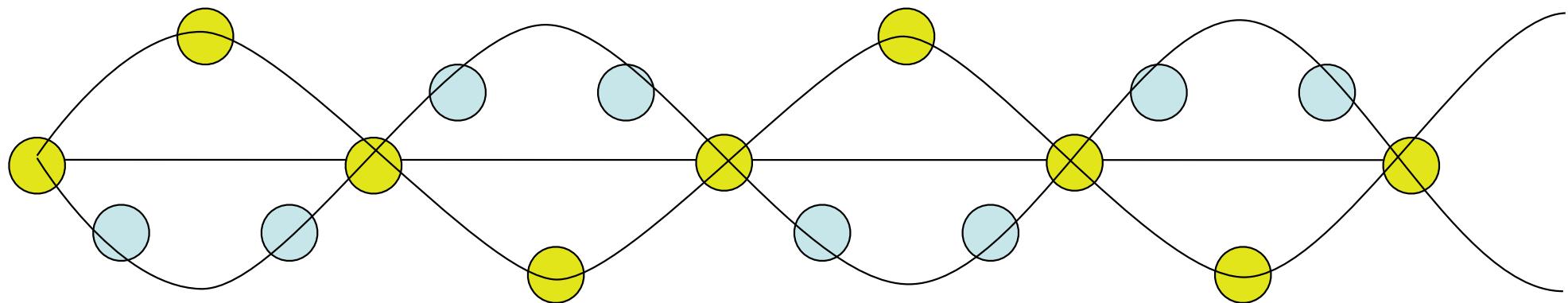
$$\omega^2 = 2c \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

光学的分枝

Optical branch

橫波(T) 光学的分枝(Optical)

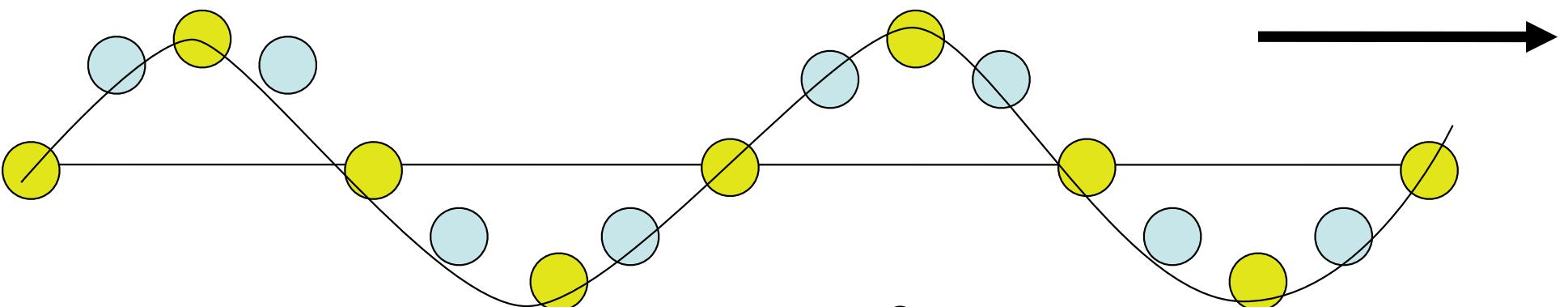
k



$$\omega^2 = 2c \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

橫波(T) 音響学的分枝 (Acoustic)

k



$$\omega^2 = \frac{2c}{M_1 + M_2} k^2 a^2$$

フォノンの観測

結晶中の k 番目の原子に l 番目の原子の変位が引き起こす力が、変位の差 $u_l - u_k$ に比例するとして k 番目の原子に及ぼす全体の力を考えると、質量 M_k の k 番目の原子の運動方程式は次式で与えられる。

$$M_k \frac{d^2 u_k}{dt^2} = \sum_l C_{lk} (u_l - u_k) \quad (1)$$

これは力が変位に比例する、すなわちフックの法則を表す。ここで C_{lk} は k 番目と l 番目の原子間のバネ定数である。簡単のため同一原子($M_k=M$)からなる1次元結晶を考え、最近接の原子間にのみ相互作用があるとして $C_{lk}=C$ とするとこの式は次のように書ける。

$$M_k \frac{d^2 u_k}{dt^2} = C(u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}) \quad (2)$$

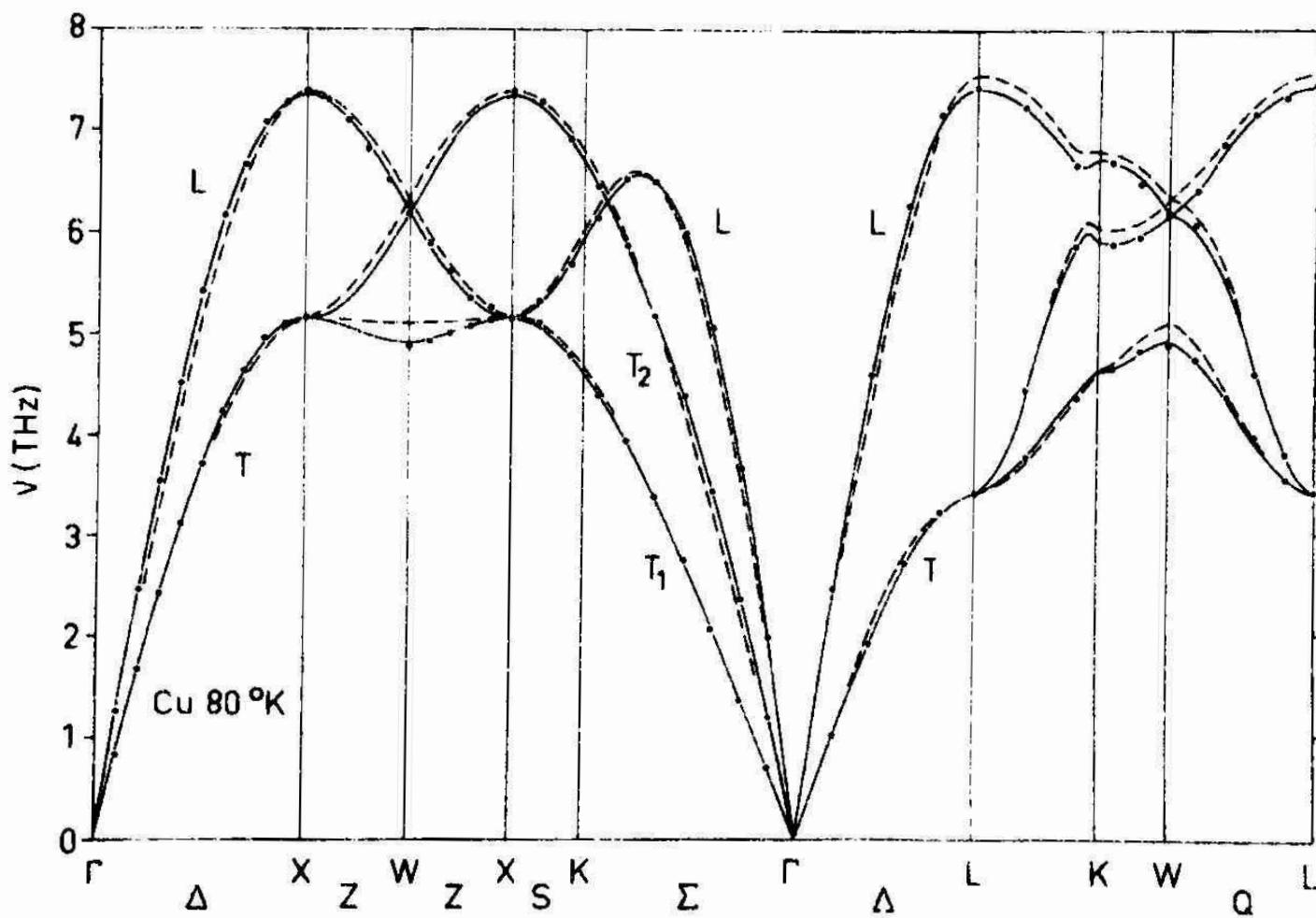
格子定数を a とすると、進行波解は次のように書ける。

$$u_k = u \exp[i(kaq - \omega t)] \quad (3)$$

これを(2)式に代入すると以下の分散関係（振動数 ω と波数 q の関係）が得られる。

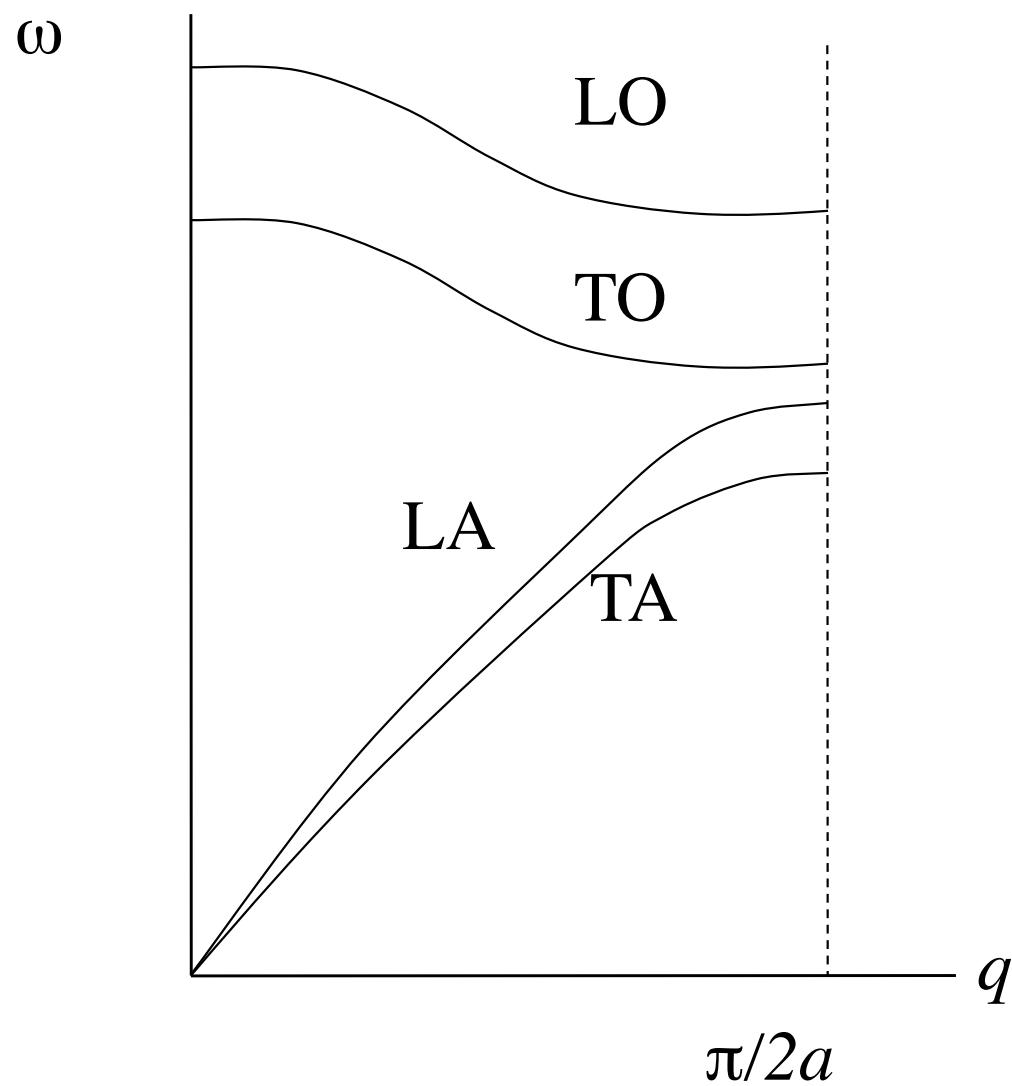
$$\omega = \sqrt{\frac{2C}{M}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right| \quad (4)$$

実際の結晶では原子は3次元的に配列しているので、格子振動は各方向に伝播する。単位胞に1つの原子がある場合には、ある方向に伝播する格子振動には縦波1(L)、横波2(T)の3つのモードがある。



銅の80Kにおける格子振動の分散関係。「点からX点までは(4)の依存性を示す。ただし測定点と(4)式はわずかにずれているので、第8近接までの相互作用を取り入れて計算している。

3次元結晶 \longrightarrow 縦波(L)と横波(T)がある



音響学的分枝 (Acoustic)

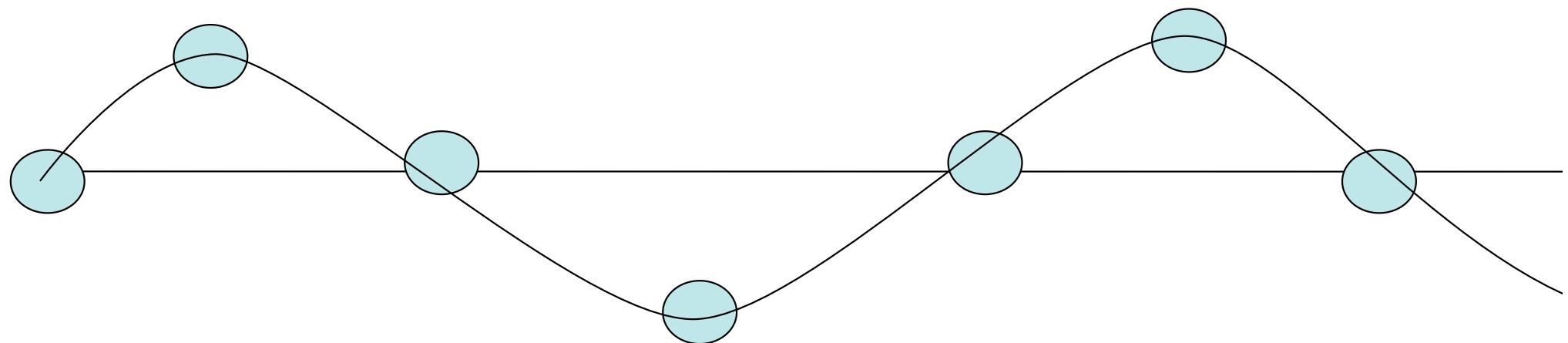
$$\omega^2 = \frac{2c}{M_1 + M_2} k^2 a^2$$

光学的分枝(Optical)

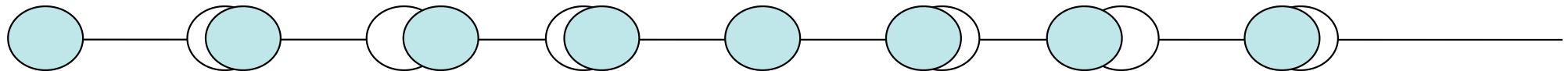
$$\omega^2 = 2c \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

フォノンの分散関係の概念図

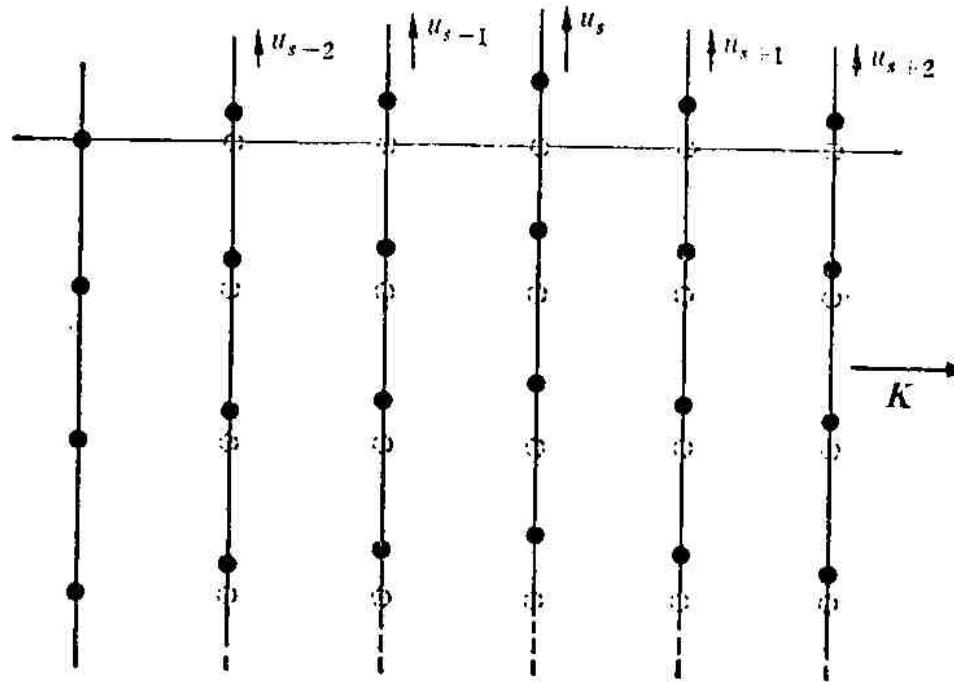
横波(T)



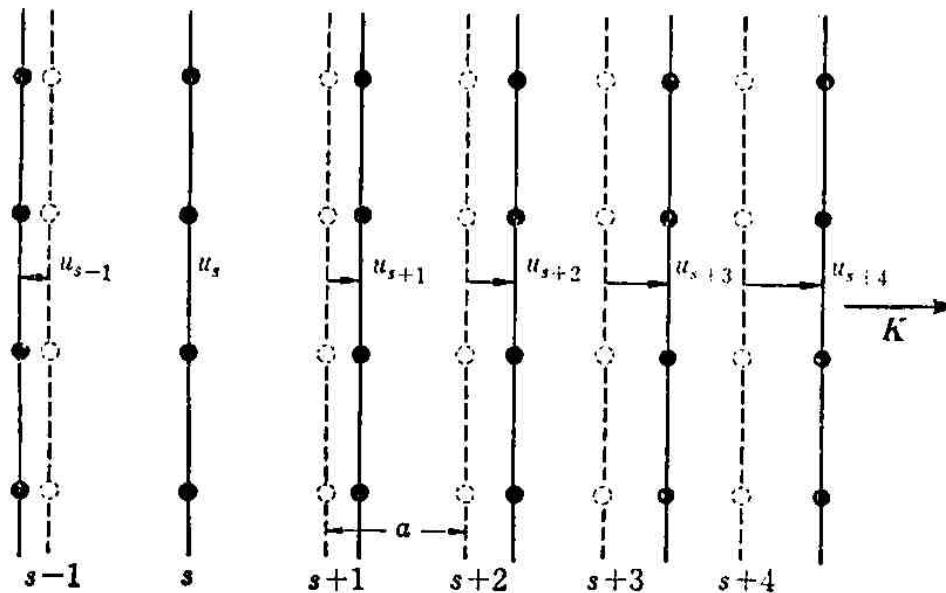
縦波(L)



横波(T)



縱波(L)



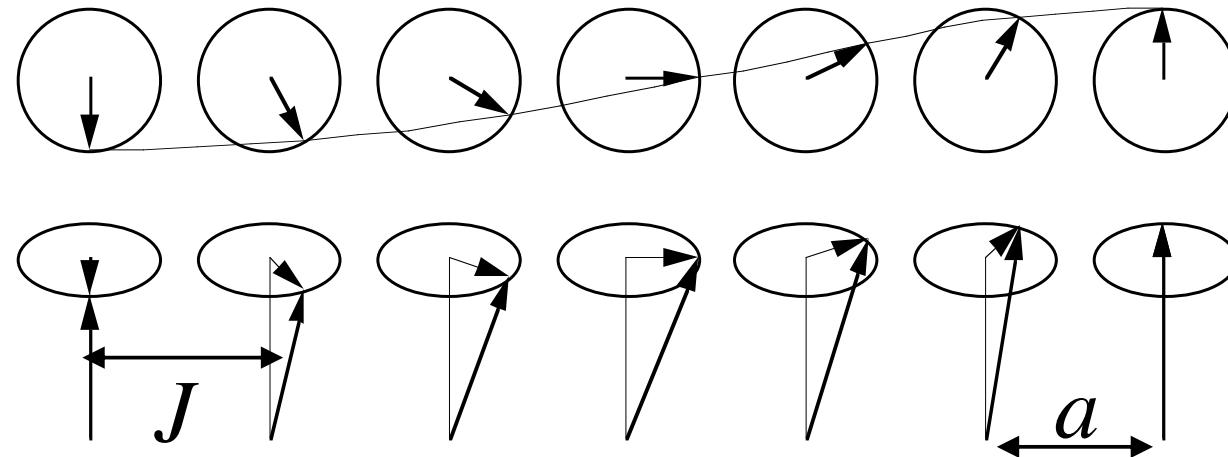
スピン波の観測

磁性を記述するための一つの方法は、ハイゼンベルクのハミルトニアンである。結晶格子の*i*番目の磁性原子のスピンを \mathbf{S}_i 、*j*番目の磁性原子のスピンを \mathbf{S}_j とするとき、 \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j との間に $-2J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ の「交換相互作用」を仮定すると、結晶全体のハミルトニアンは

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} 2J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j \quad (5)$$

和 $\langle i,j \rangle$ は結晶内の異なる全ての i,j の組に対して取る。 $J_{ij} > 0$ ならば隣接スピノンは平行の時に安定なので、系全体は強磁性に秩序化する。逆に $J_{ij} < 0$ ならば反強磁性状態が安定である。

秩序化した状態ではスピンの揺らぎは交換相互作用を通して波として結晶中を伝播する。これをスピン波（マグノン）と呼ぶ。



簡単のため、同一の磁性原子（スピン量子数S）からなる一次元結晶を考え、最近接の原子間にのみ強磁性の交換相互作用 $J>0$ があるとすると、ハミルトニアンは

$$H = -2J \sum_k \mathbf{S}_k \mathbf{S}_{k+1} \quad (6)$$

磁気モーメント μ と磁場 H の相互作用は $-\mu H$ なので、式(6)はスピン \mathbf{S}_k の作る磁気モーメント $\mu_k = g\mu_B \mathbf{S}_k$ に最近接スピンの作る磁場 $H_k = (2J/g\mu_B)(\mathbf{S}_{k-1} - \mathbf{S}_{k+1})$ が作用している、と解釈できる。

磁気モーメントが磁場から受けるトルクは $\mu \times H$ で、トルクは角運動量の時間微分に等しい。また \mathbf{S}_k に対するスピン角運動量は $\hbar \mathbf{S}_k$ なので運動方程式は次のように書ける。

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_k}{dt} = g\mu_B \mathbf{S}_k \times \frac{2J}{g\mu_B} (\mathbf{S}_{k-1} + \mathbf{S}_{k+1}) \quad (7)$$

励起の振幅が小さければ、 $S_{kz} = S$ とおいて、

$$\begin{aligned} \frac{dS_k^x}{dt} &= \frac{2SJ}{\hbar} (2S_k^y - S_{k-1}^y - S_{k+1}^y) \\ \frac{dS_k^y}{dt} &= \frac{2SJ}{\hbar} (2S_k^x - S_{k-1}^x - S_{k+1}^x) \end{aligned} \quad (8)$$

と近似できる。また、 $dS_{kz}/dt = 0$ である。

格子定数を a として、波数 q 、振動数の進行波の形を持つ解を

$$\begin{aligned} S_k^x &= u \exp[i(kaq - \omega t)] \\ S_k^y &= v \exp[i(kaq - \omega t)] \end{aligned} \tag{9}$$

とおいて式(8)に代入し、 u と v がともに0でない解を持つことから次の分散関係が得られる。

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos aq) \tag{10}$$

反強磁性($J<0$)の場合には $2k$ 番目のスピンは上向きの部分格子、 $2k+1$ 番目のスピン波下向きの部分格子を作っていると考えて同様に計算すると、次の分散関係が得られる。

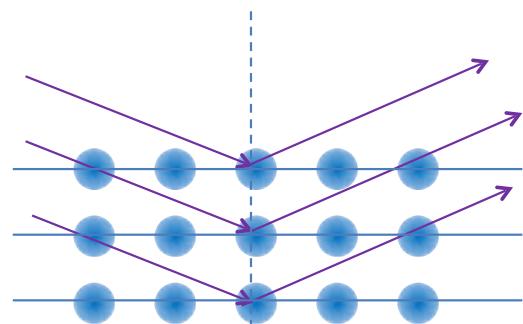
$$\hbar\omega = 4S|J||\sin aq| \tag{11}$$

すなわち強磁性では $\hbar\omega \propto q^2$ なのに対して反強磁性では $\hbar\omega \propto q$ となる。

中性子準弹性散乱

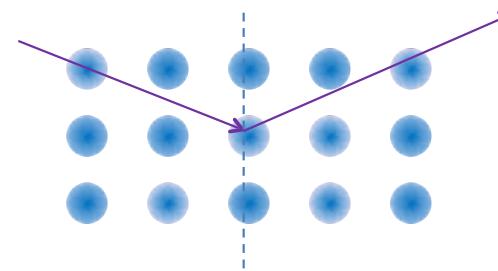
干渉性散乱と非干渉性散乱

干渉性散乱 : $2d\sin\theta = n\lambda$



非干渉性散乱 : 干渉しない

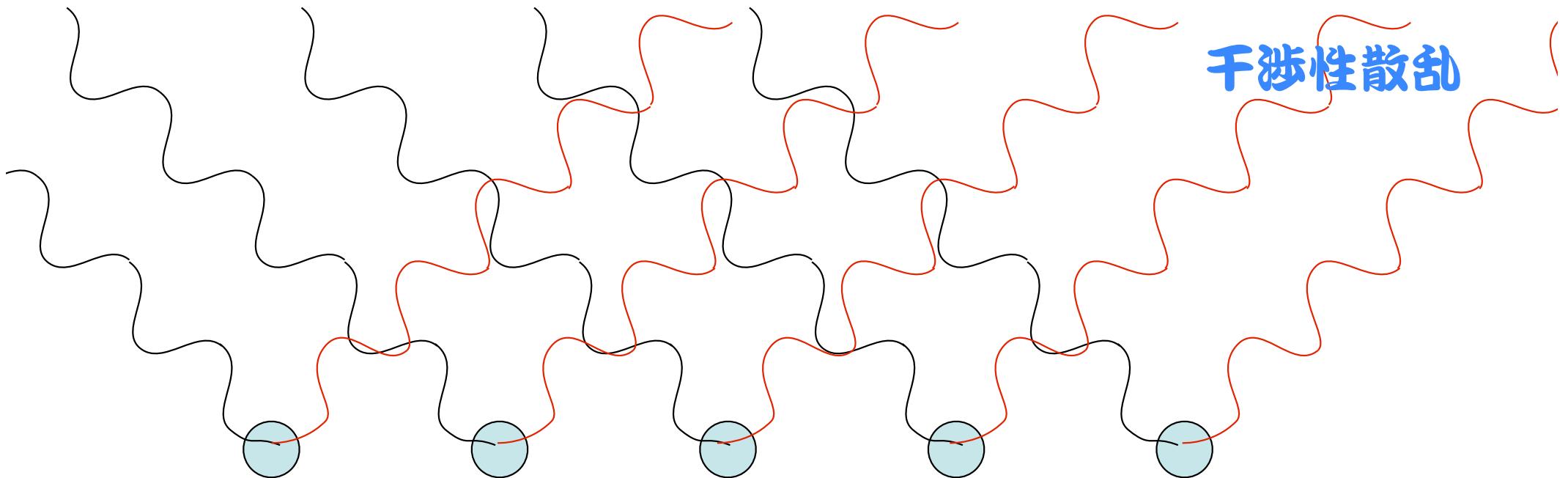
(同位体、スピンに由来する)



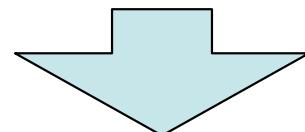
互いの粒子の位置関係に依存する
・構造がわかる

互いの粒子の位置関係に依存しない
・1原子からの散乱 (自己相関)
→構造はわからない
・1分子のダイナミクスを反映する

干渉性散乱

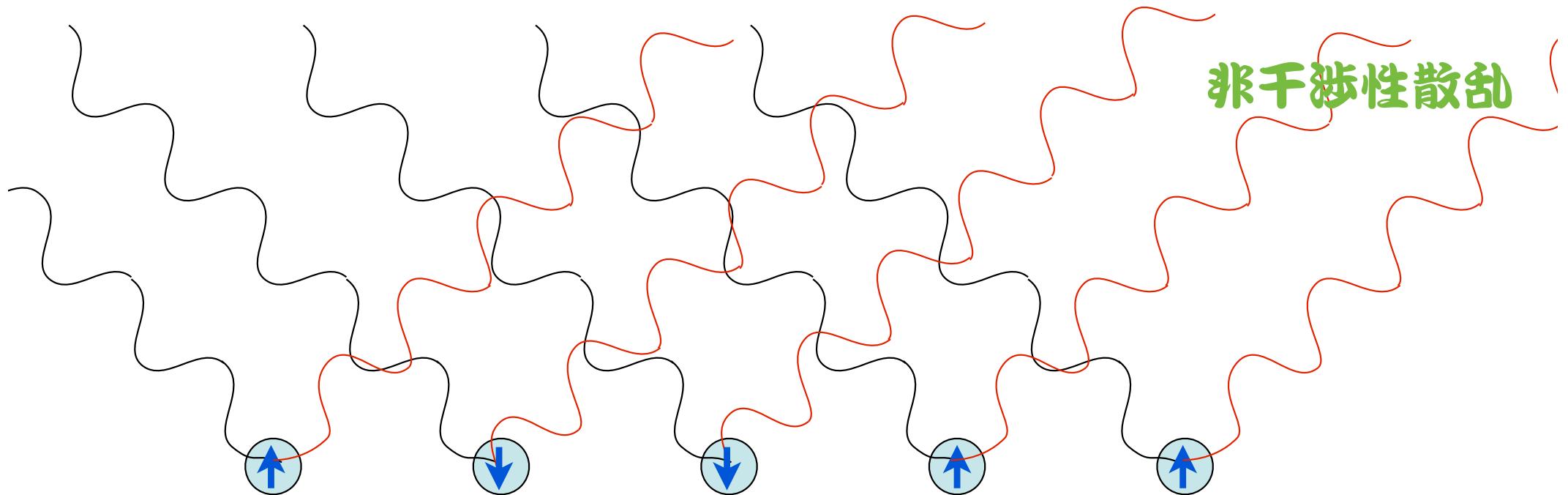


全ての原子核が同じ散乱をする場合

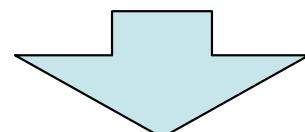


散乱波の位相が保たれるので干渉する

非干渉性散乱



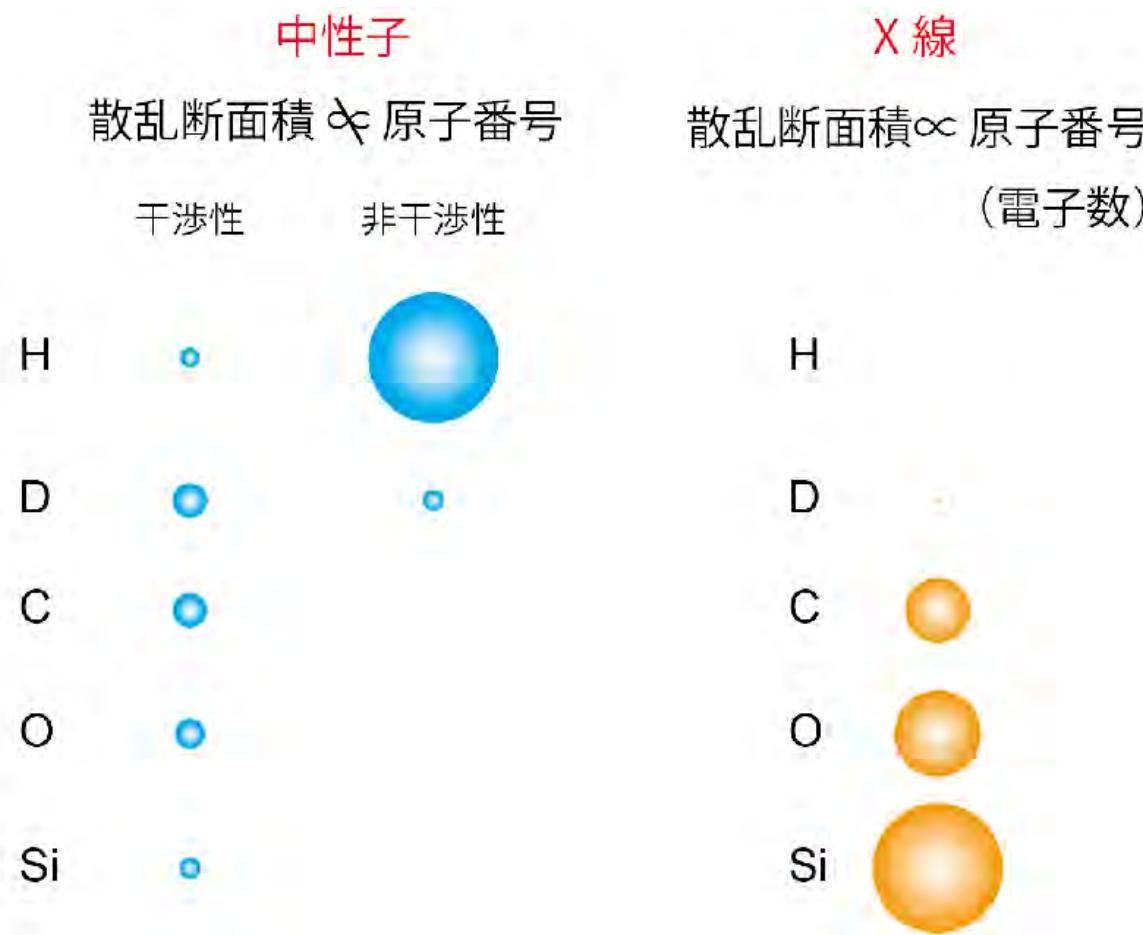
核スピンがランダムに分布している場合



散乱波の位相がバラバラになるので干渉しない

どんな元素（分子）が測定しやすいか

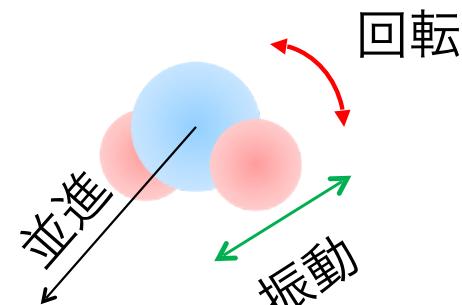
各元素の散乱断面積



軽水素の非干渉性散乱断面積は圧倒的に大きい
水など軽水素を含む物質のダイナミクスは測定し易い
見たくない分子を重水素化ラベリングして隠す

分子運動がどのように観測されるか

分子の運動



特徴付けるパラメーター

緩和時間、拡散距離、回転半径

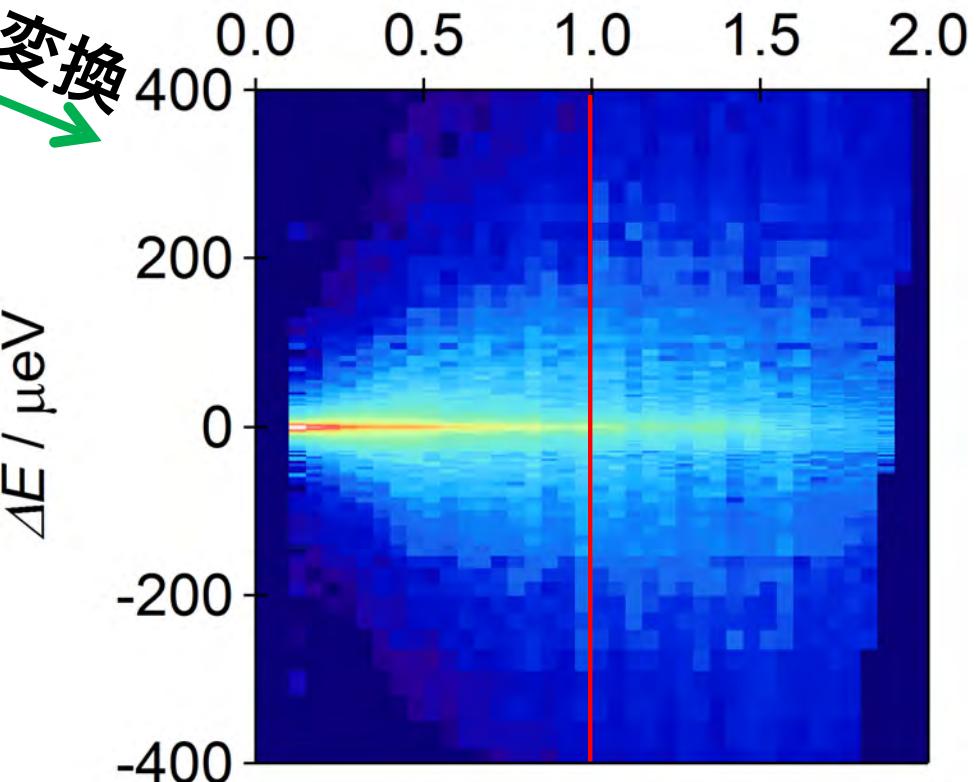
一般式：van Hove関数

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{j'} \int \langle \delta[r - r' + r_j(0)] \delta[r' - r_{j'}(t)] \rangle dr' \quad (\text{二体相関})$$

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \sum_j \int \langle \delta[r - r' + r_j(0)] \delta[r' - r_j(t)] \rangle dr' \quad (\text{自己相関})$$

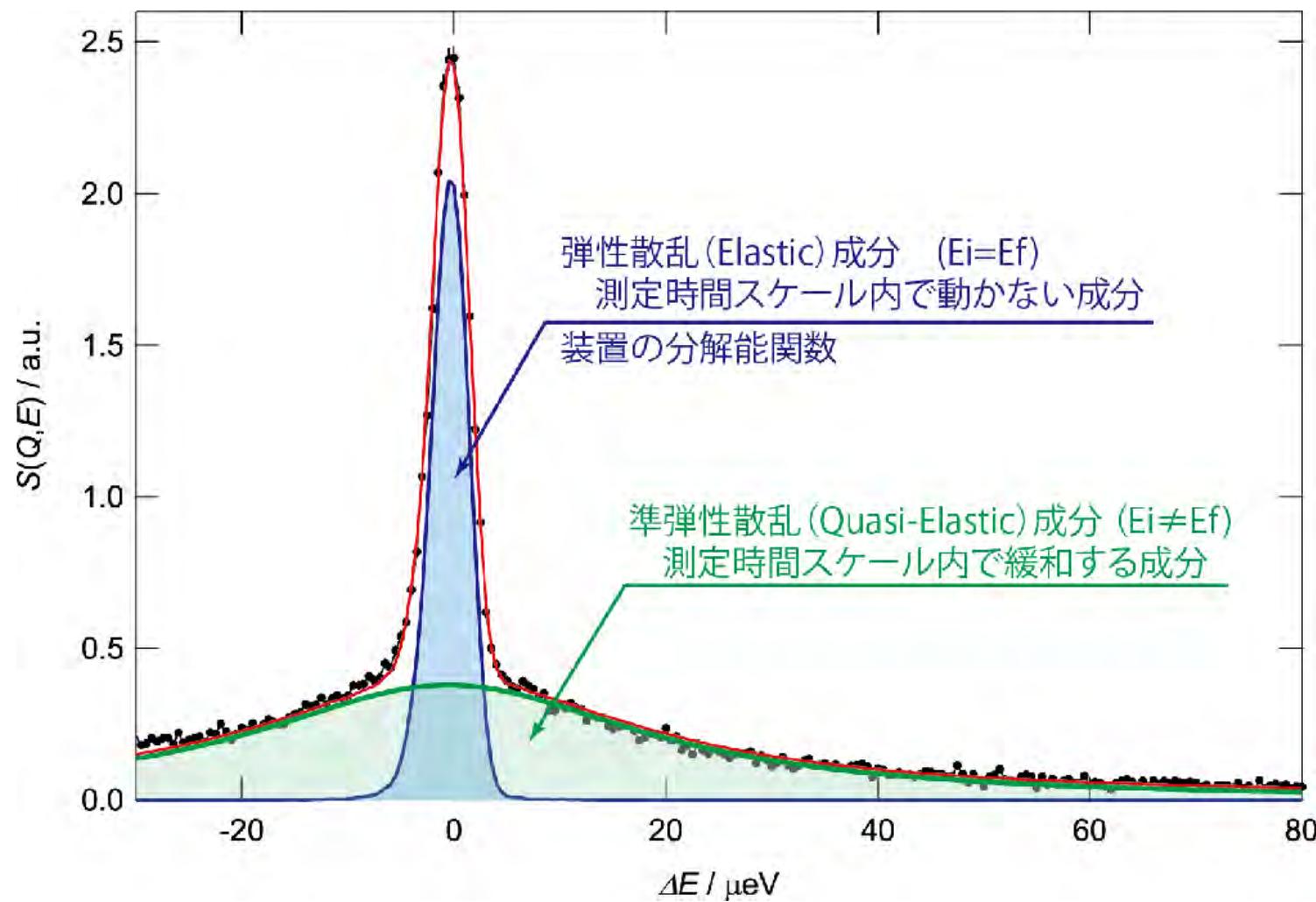
空間[Å] → 波数 [Å⁻¹]
時間[s] → 周波数[Hz] : エネルギー ($h\nu$)

Q / Å



中性子散乱の結果と実空間はフーリエ変換で接続される

中性子準弾性散乱測定で得られるデータ

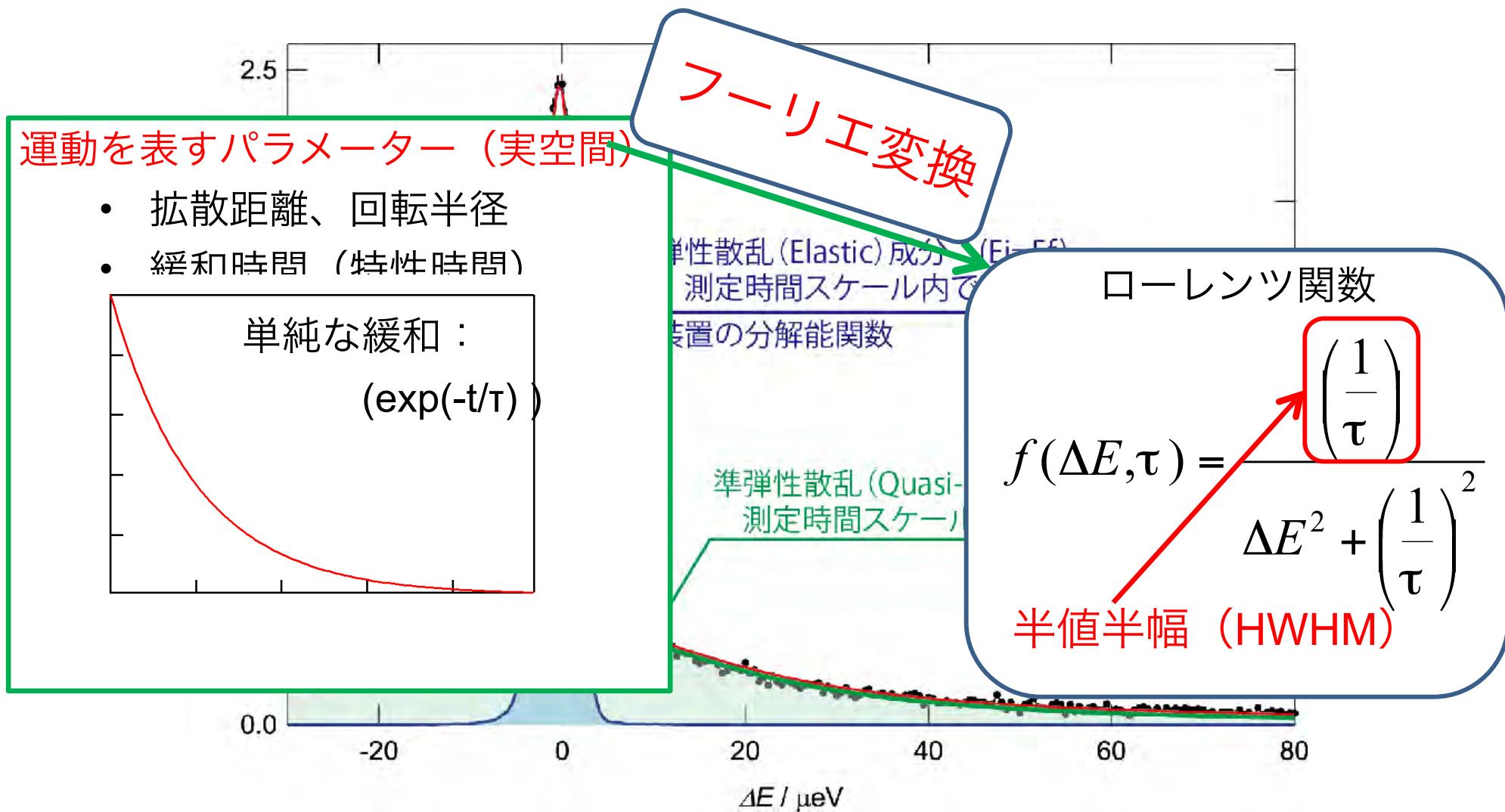


横軸：エネルギー遷移($\Delta E = E_i - E_f$)：中性子と試料間で交換されたエネルギー量

ΔE が大きい (準弾性散乱の幅が広い) : 速い運動

ΔE が小さい (準弾性散乱の幅が狭い) : 遅い運動

緩和時間とプロファイルの関係

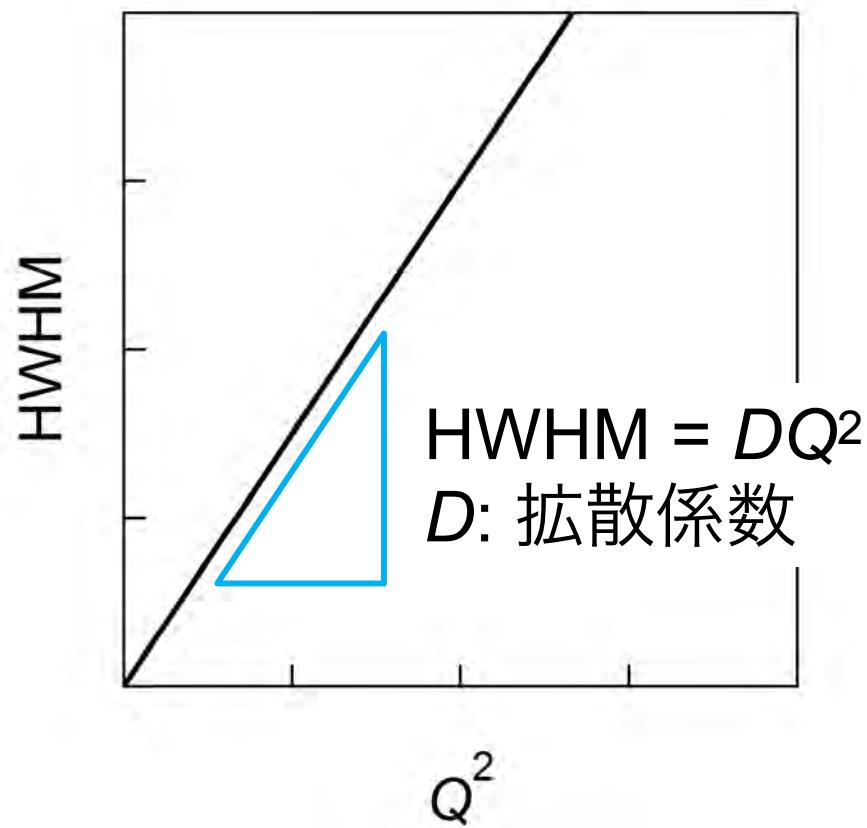


半値半幅がわかれれば緩和時間が分かる

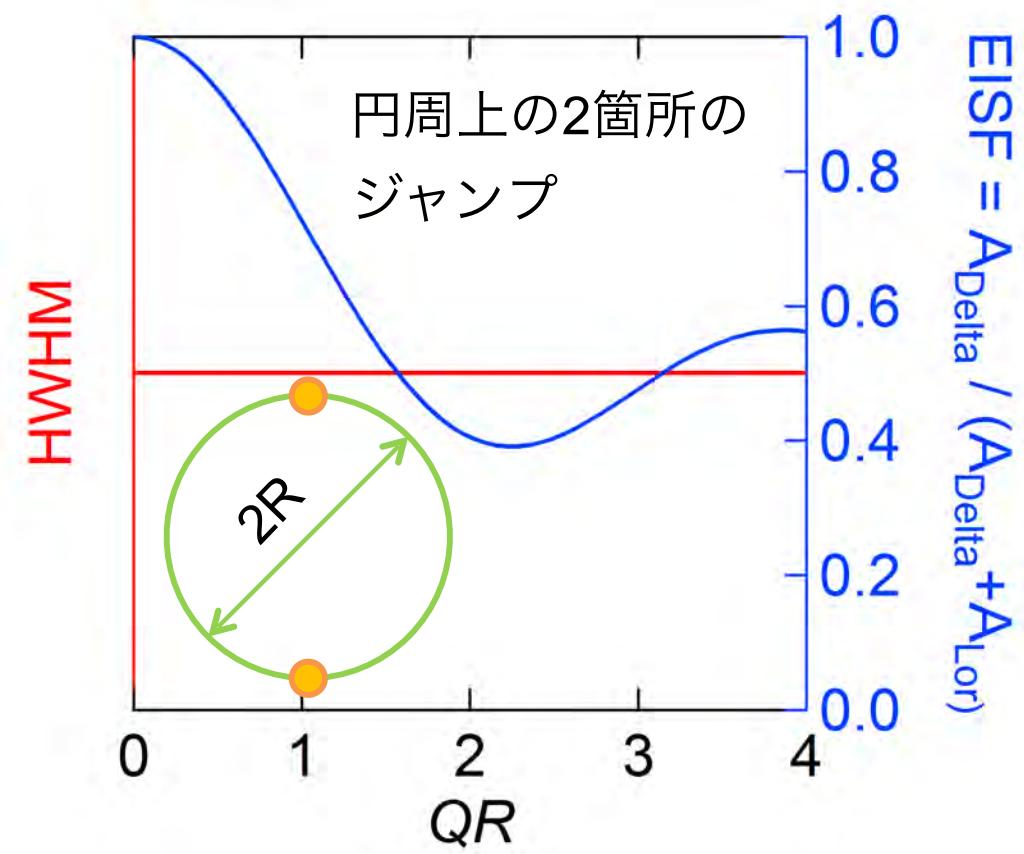
分子運動と半値半幅の関係

中性子準弾性散乱から得られた半値半幅に対応する分子運動は？

拡散運動

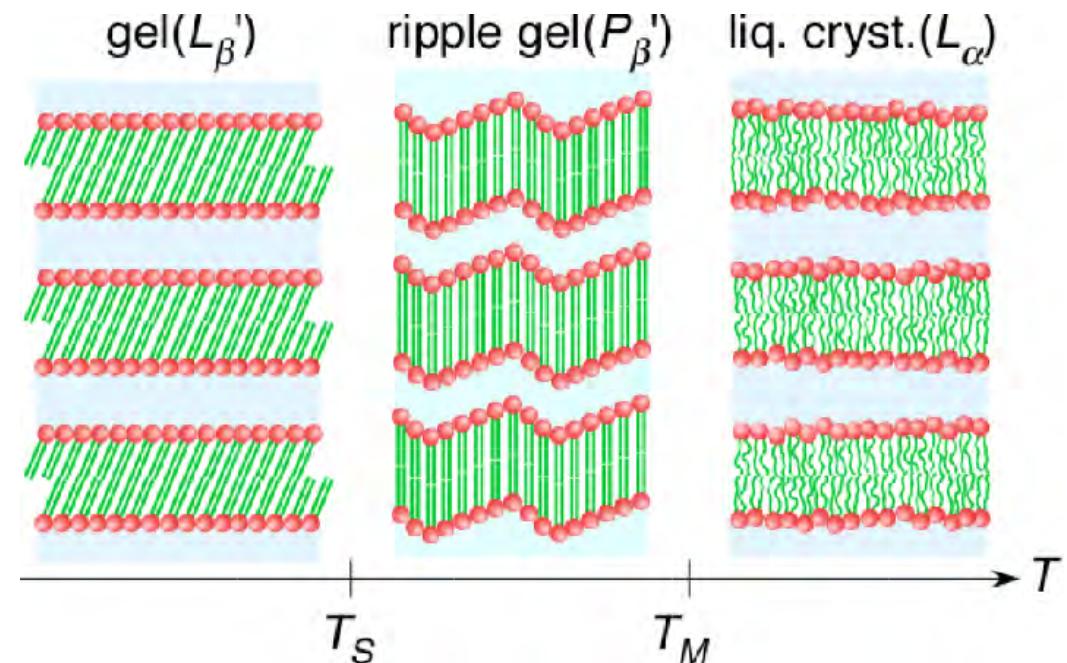
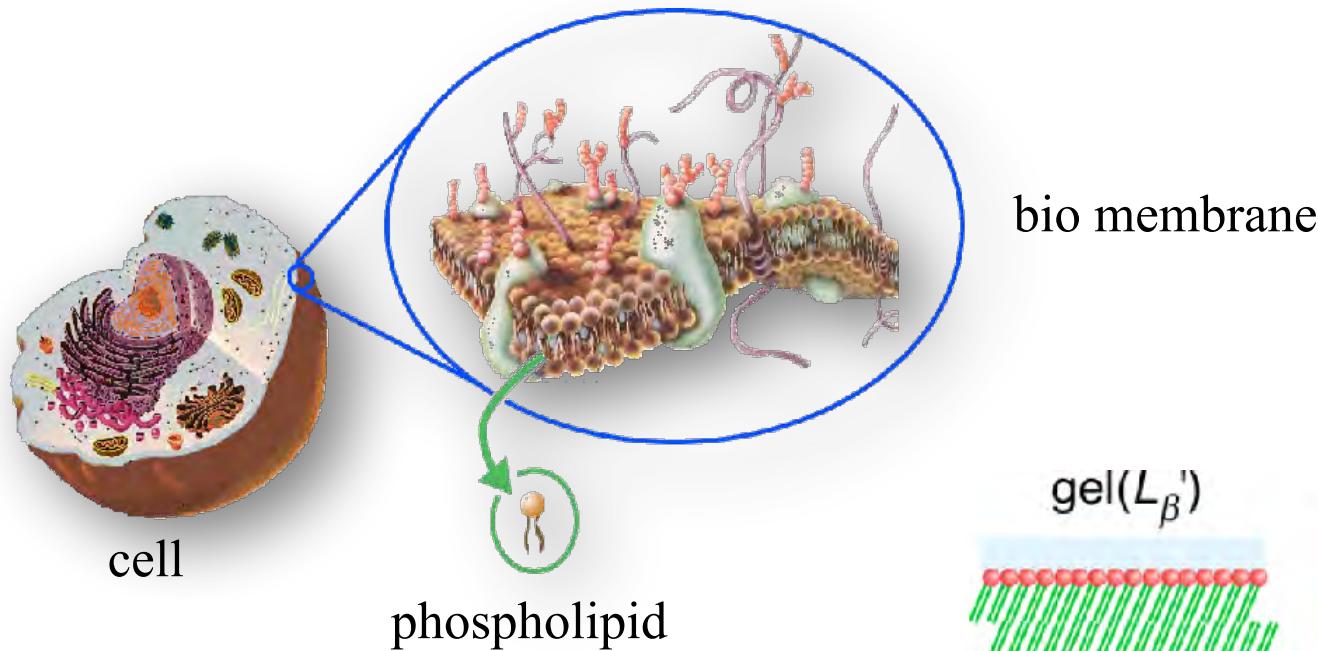


局所運動



中性子準弾性散乱プロファイルを解析すると分子のダイナミクスが分かる

Phospholipids



Number of hydration water? (THz spectroscopy)

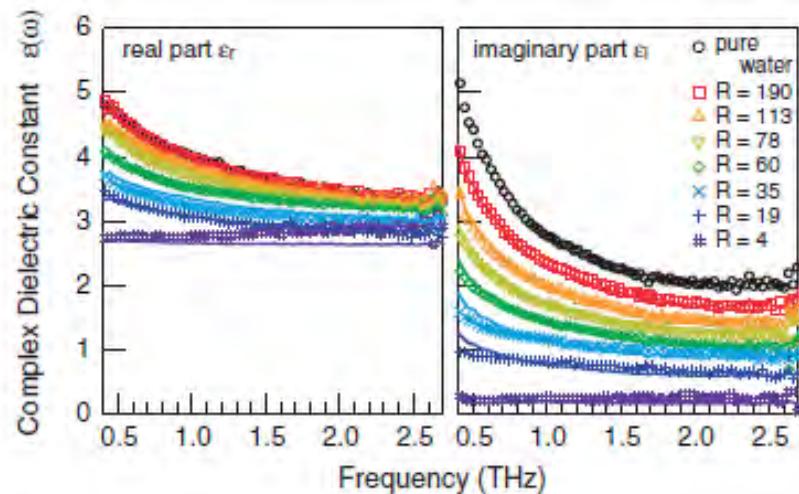


FIG. 2 (color). Complex dielectric constant of pure water, DMPC solutions ($R = 190, 113, 78, 60, 35, 19$), and DMPC film ($R = 4$), obtained by THz TDS measurements (0.4–2.7 THz). The left figure shows the real part of the dielectric constant, while the right one is the imaginary part. The solid lines show the fitting result by using Eq. (1) with fixing $r_h = 0.944$.

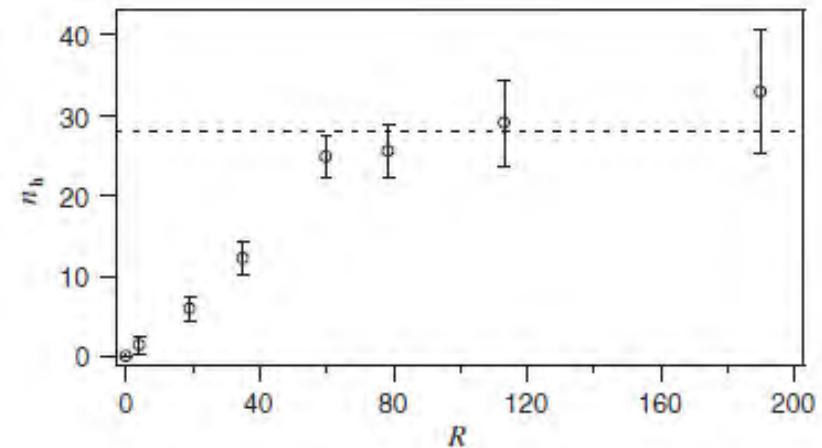


FIG. 3. Number of hydration water molecules per DMPC molecule, n_h , indicated in the 10^{-13} s scale. The results are obtained by using Eq. (1) with fixing $r_h = 0.944$ ($\sigma_w = 1.19$) and $\alpha_l = 86 \text{ \AA}^3$. The dashed line is at $n_h = 28.1$, i.e., the averaged value for the fully hydrated condition $R > 35$.

M. Hishida and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 158102

Deuterated samples were used

d₆₇DMPC-37H₂O

	Coherent scatt.	Incoherent scatt.
d ₆₇ DMPC	631.4 barn (8.5%)	631.4 barn (7.3%)
37H ₂ O	286.6 barn (3.9%)	5939.2 barn (80.3%)

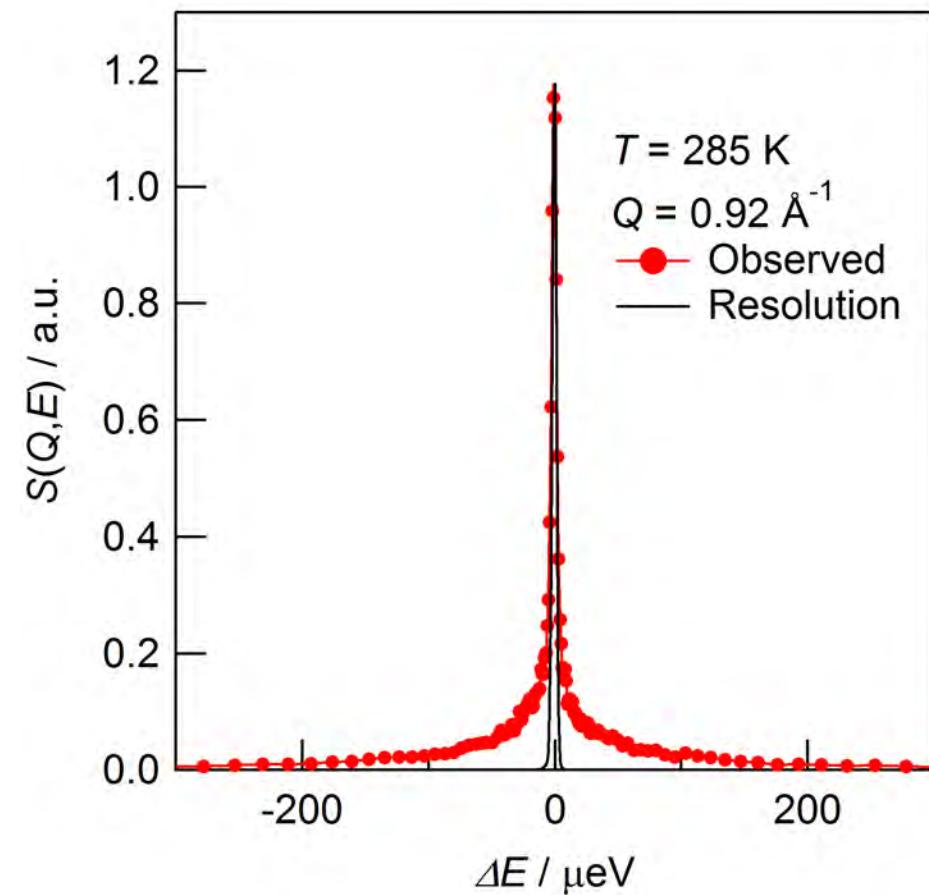
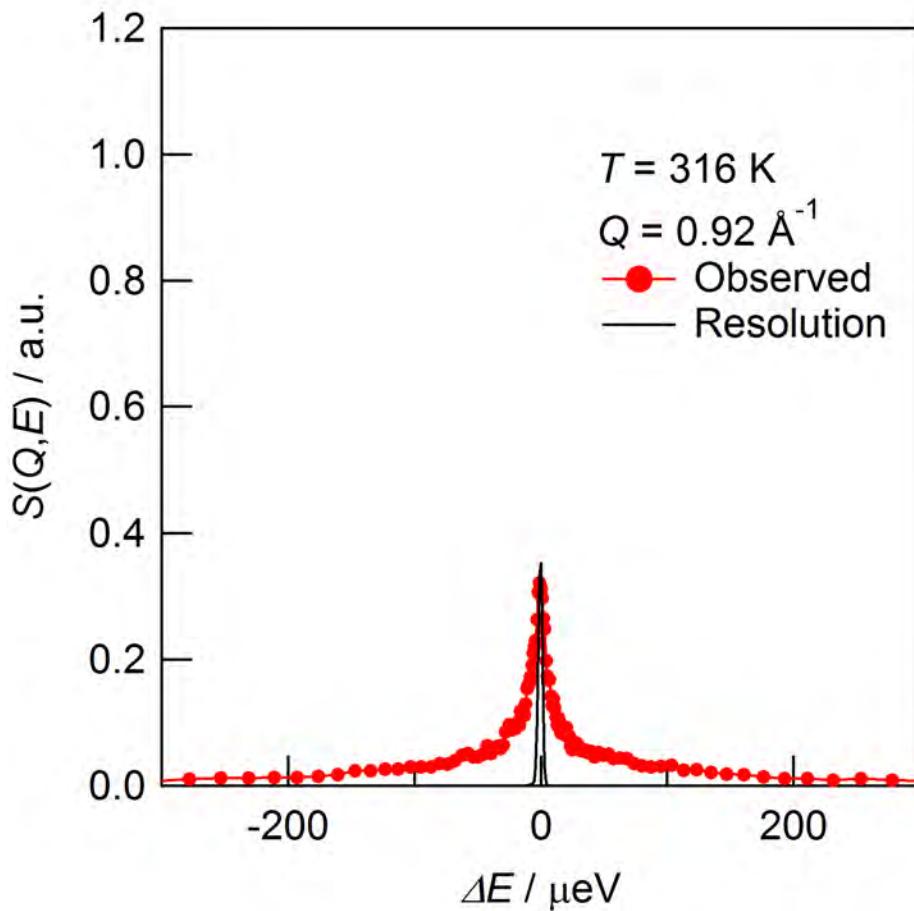
DMPC-35D₂O

	Coherent scatt.	Incoherent scatt.
DMPC	374.5 barn (5.5%)	5779.3 barn (84.5%)
35D ₂ O	535.6 barn (7.9%)	143.5 barn (2.1%)

Sample can : 14mm-φ / 40mm-h / 0.5mm-t (double cylinder)

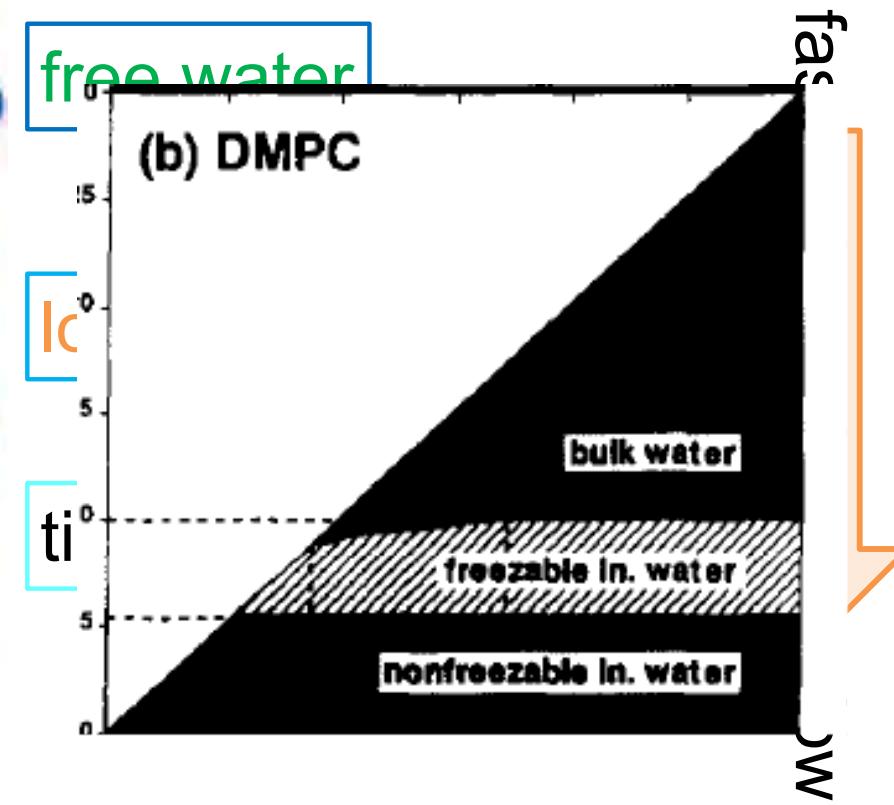
QENS data of $d_{67}\text{DMPC-37H}_2\text{O}$

dynamics of water molecules



Quasi-Elastic Neutron Scattering was observed and its width increased with increasing temperature.

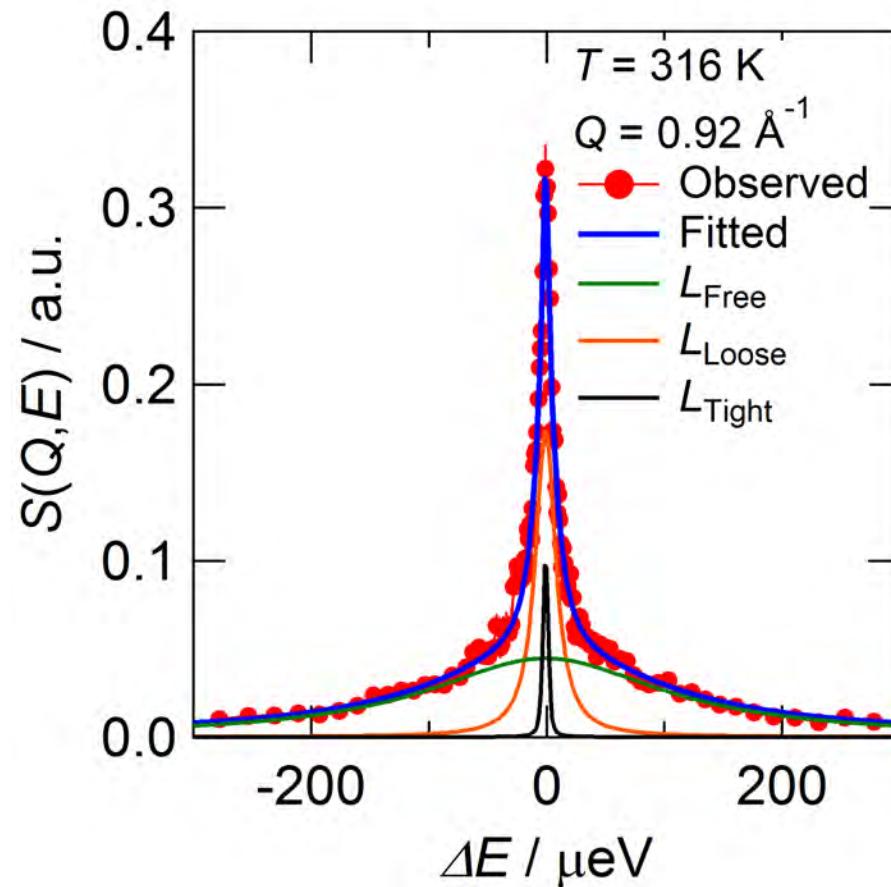
Model Analysis



3 modes are assumed to analyze the observed QENS data

Liquid Crystalline Phase

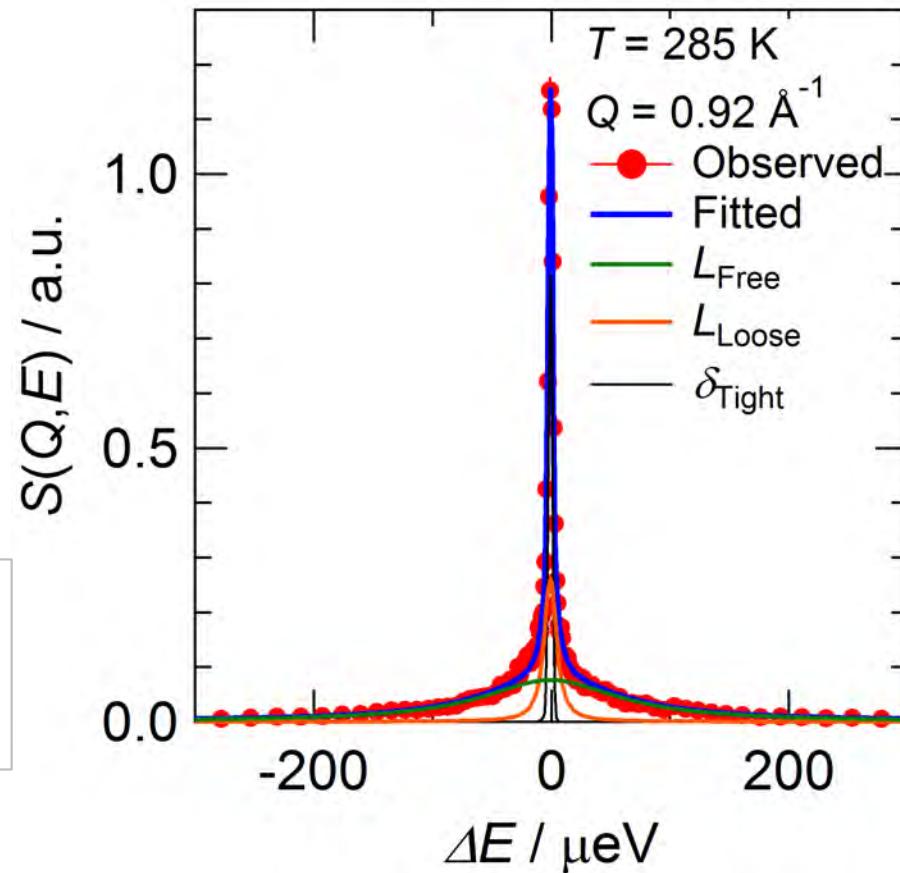
($T = 316, 305, 295$)



$$S(Q, E) = [A_{\text{Tight}}L_{\text{Tight}}(E) + A_{\text{Loose}}L_{\text{Loose}}(\Gamma_{\text{Loose}}, E) + A_{\text{Free}}L_{\text{Free}}(\Gamma_{\text{Free}}, E)] \otimes R(Q, E) + BG$$

Ripple Gel Phase & Gel Phase

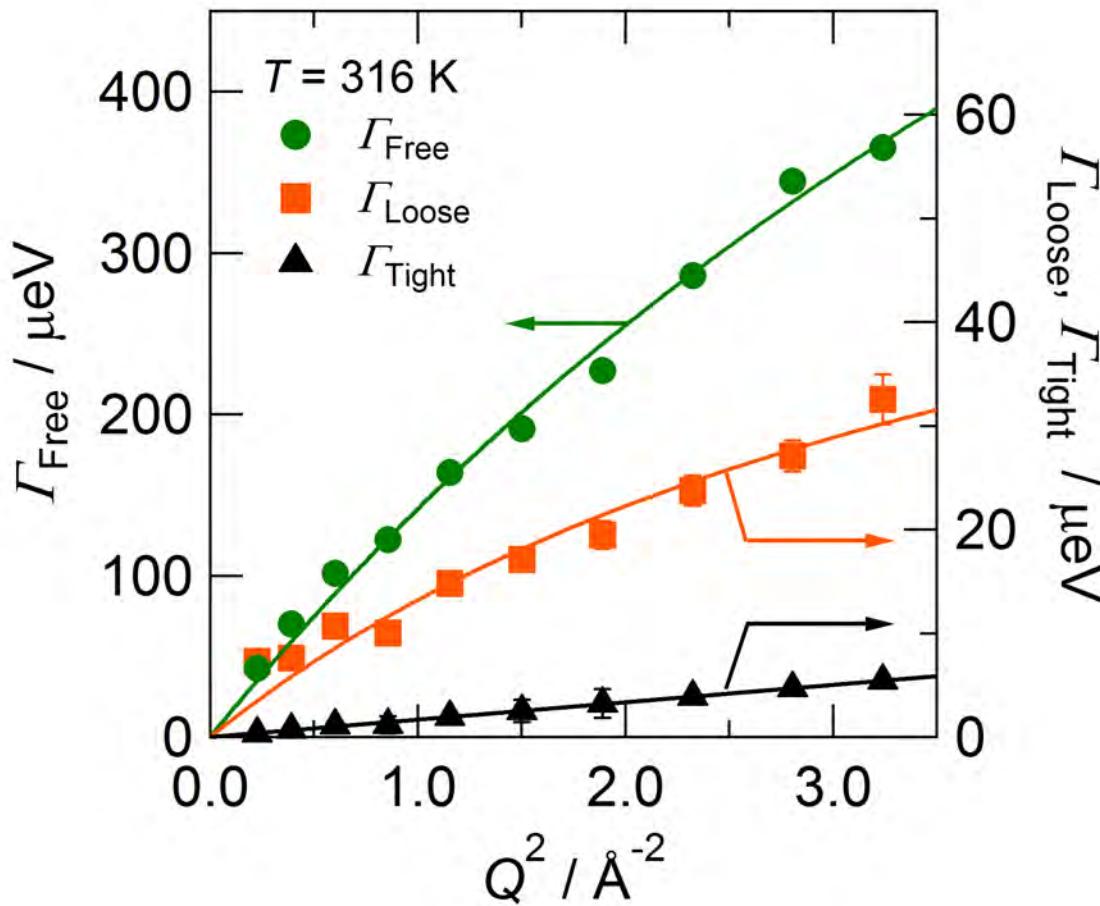
($T = 285, 275$ K)



Tightly bound water is too fast to observe (the width is less than the resolution function).

$$S(Q, E) = [A_{\text{Tight}}\delta_{\text{Tight}}(E) + A_{\text{Loose}}L_{\text{Loose}}(\Gamma_{\text{Loose}}, E) + A_{\text{Free}}L_{\text{Free}}(\Gamma_{\text{Free}}, E)] \otimes R(Q, E) + BG$$

Q^2 dependence of HWHM



Tightly bound water

Simple diffusion model (Fick's law)
 $\Gamma_{\text{Tight}} = DQ^2$

Loosely bounded water
Free water

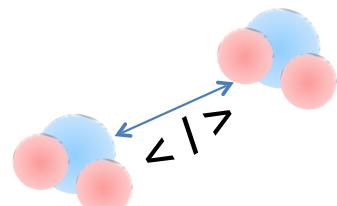
Jump-diffusion model

$$\Gamma = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2\tau_0}$$

τ_0 : mean residence time

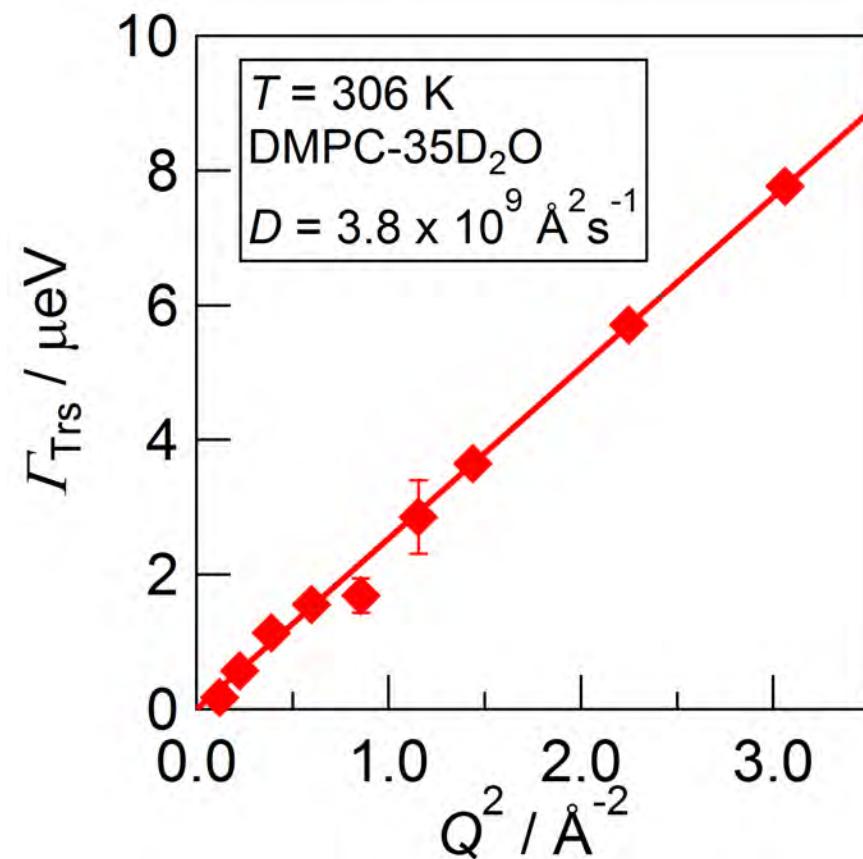
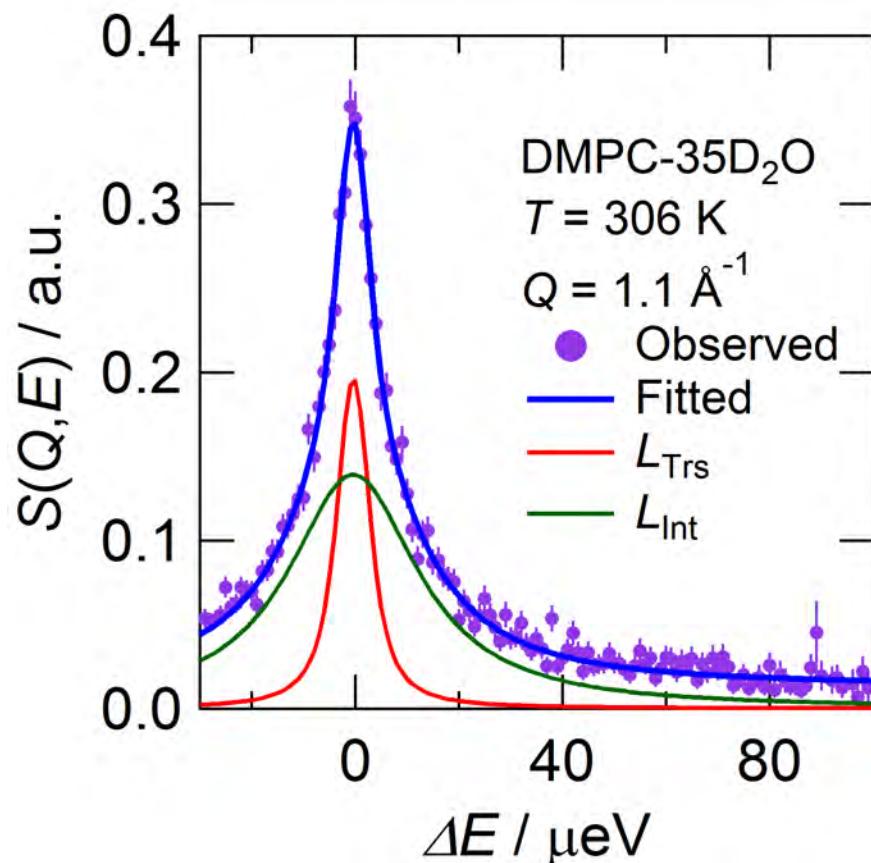
D: diffusion constant ($D = \frac{\langle l \rangle^2}{6\tau_0}$)

$\langle \rangle$: jump distance



QENS data of DMPC-35D₂O

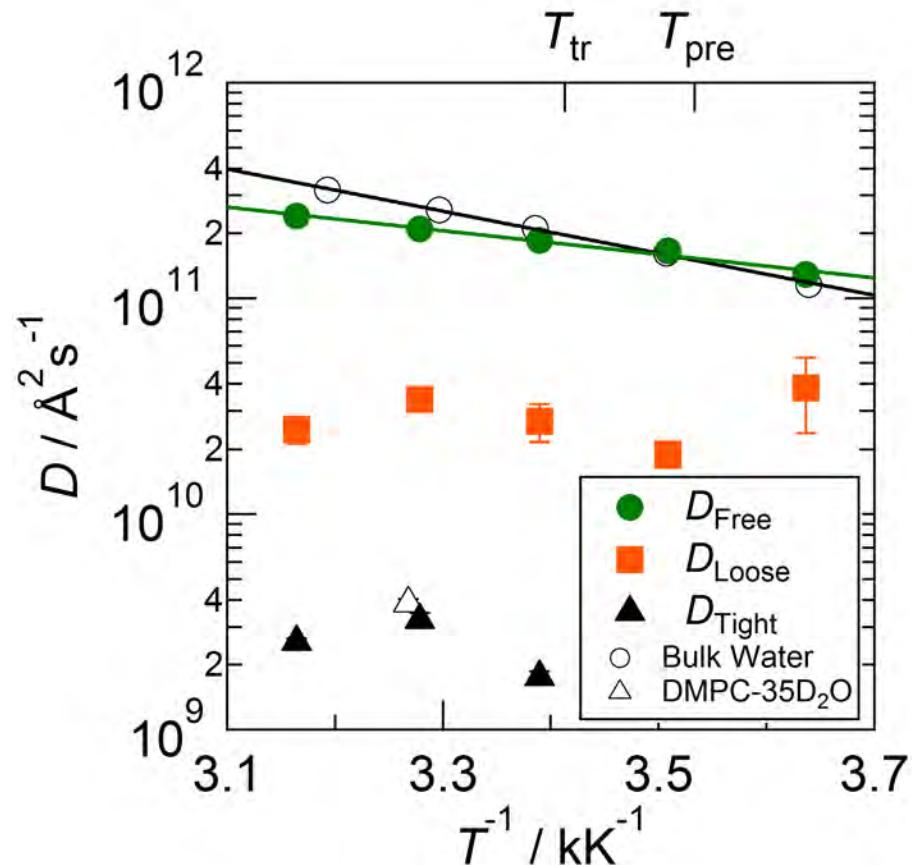
Dynamics of lipid molecules



$$S(Q, E) = [A_{Trs}L_{Trs}(\Gamma_{Trs}, E) + A_{Int}L_{Int}(\Gamma_{Lat} + \Gamma_{Int}, E)] \otimes R(Q, E) + BG$$

A model assuming lateral diffusion of lipid molecules within bilayer and internal mode of a lipid*

Diffusion Constant



Activation energy
[kJmol⁻¹]

Free water	10.5 ± 1.2
Bulk water	18.6 ± 0.3

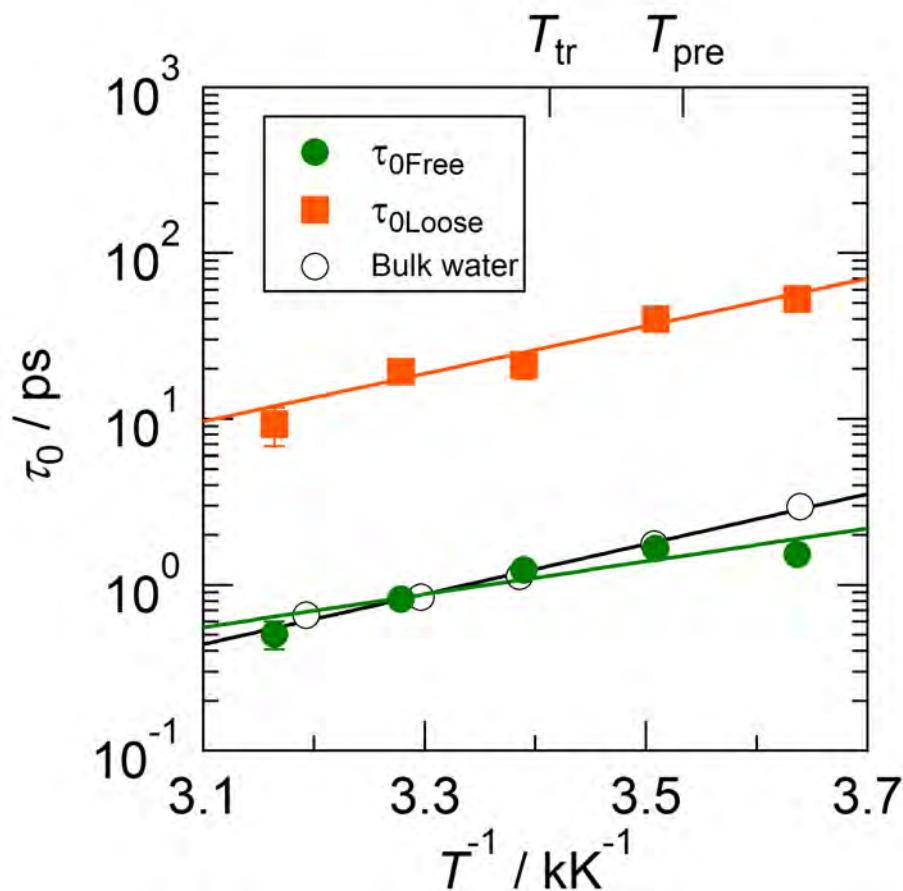
Activation energy of “Free water” is less than that of bulk water

Free water: diffusion constant is the same order as that of bulk water

Loosely bound water: 1 order less diffusion constant than that of free water

Tightly bound water: the same diffusion constant as that of DMPC

Mean Residence Time

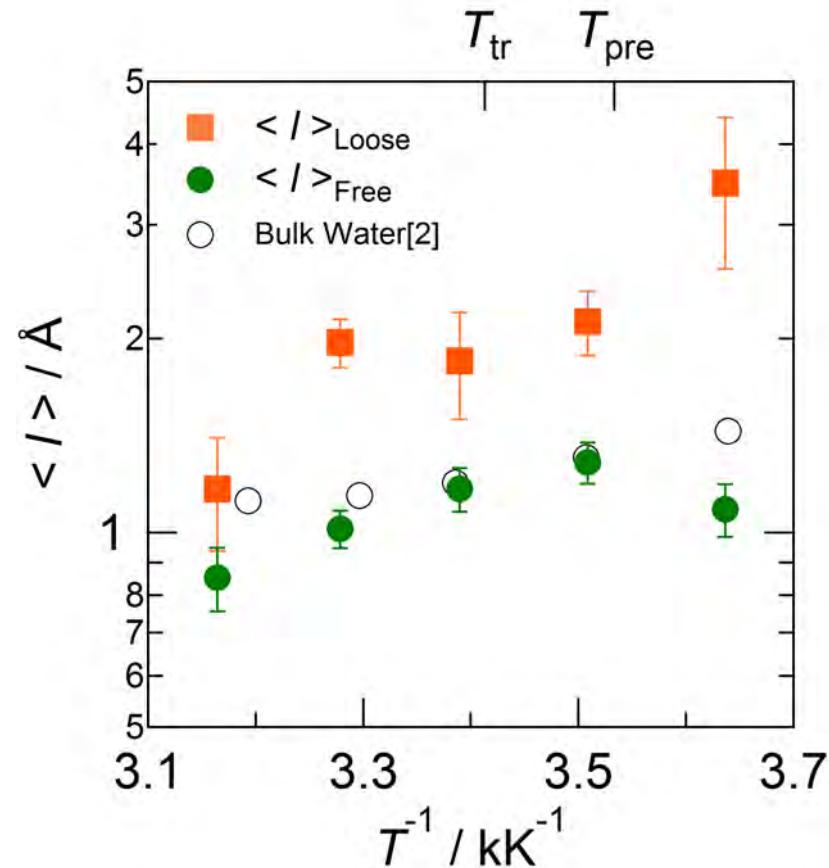


Activation Energy
[kJmol^{-1}]

Free water	19.0 ± 2.5
Bulk water	28.9 ± 1.0
Loosely bound water	27.5 ± 3.2

Free water: mean residence time is the same as that of bulk water
Loosely bound water: 1 order of magnitude more than that of bulk water

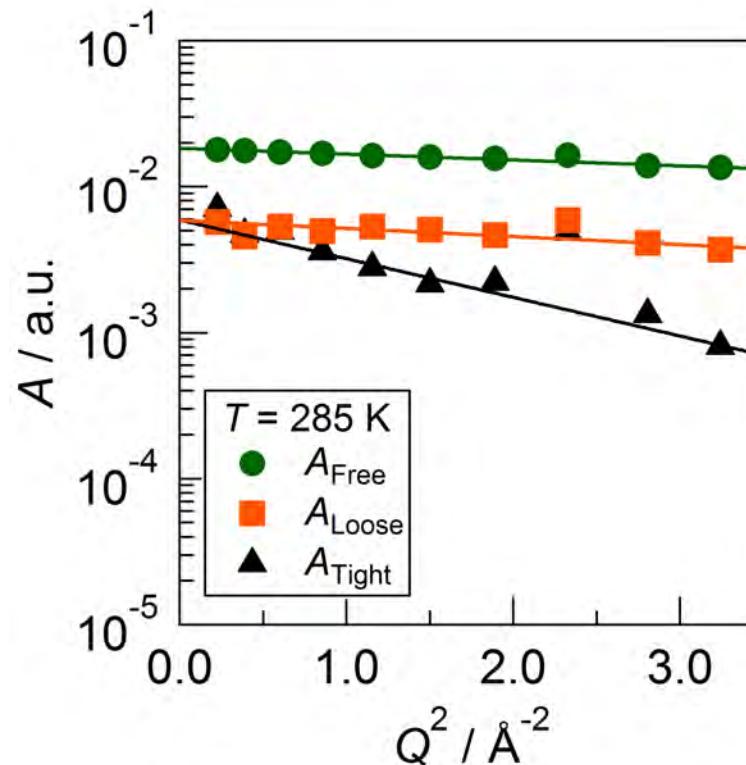
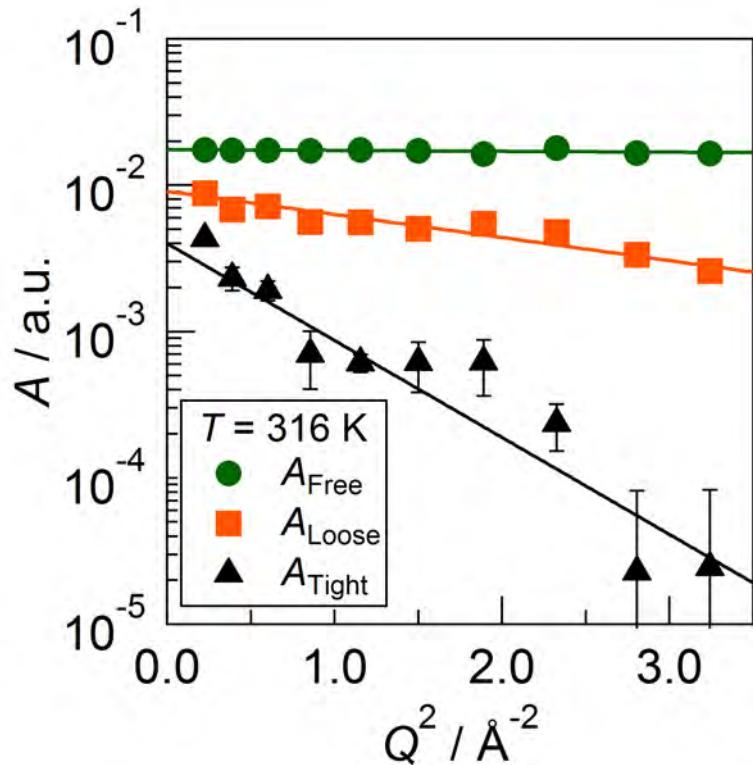
Jump Distance



$$D = \frac{\langle l \rangle^2}{6\tau_0}$$

Jump distance of the loosely bound water is longer than that of bulk water
→hydrogen bonding distorts from the normal water structure

Coefficients of 3 components



$$A = A_0 \exp\left(-\frac{\langle u \rangle^2 Q^2}{3}\right)$$

A_0 's are proportional to the number of atoms.

Number of water molecules

$$N_{\text{Tight}} = \left(\frac{A_{0\text{Tight}}}{A_{0\text{Tight}} + A_{0\text{Loose}} + A_{0\text{Free}}} - f_{\text{DMPC}} \right) \times \frac{R}{1 - f_{\text{DMPC}}}$$

$$N_{\text{Loose}} = \left(\frac{A_{0\text{Loose}}}{A_{0\text{Tight}} + A_{0\text{Loose}} + A_{0\text{Free}}} \right) \times \frac{R}{1 - f_{\text{DMPC}}}$$

$$N_{\text{Free}} = \left(\frac{A_{0\text{Free}}}{A_{0\text{Tight}} + A_{0\text{Loose}} + A_{0\text{Free}}} \right) \times \frac{R}{1 - f_{\text{DMPC}}}$$

$R = 37$ (water molecules/lipid molecule)

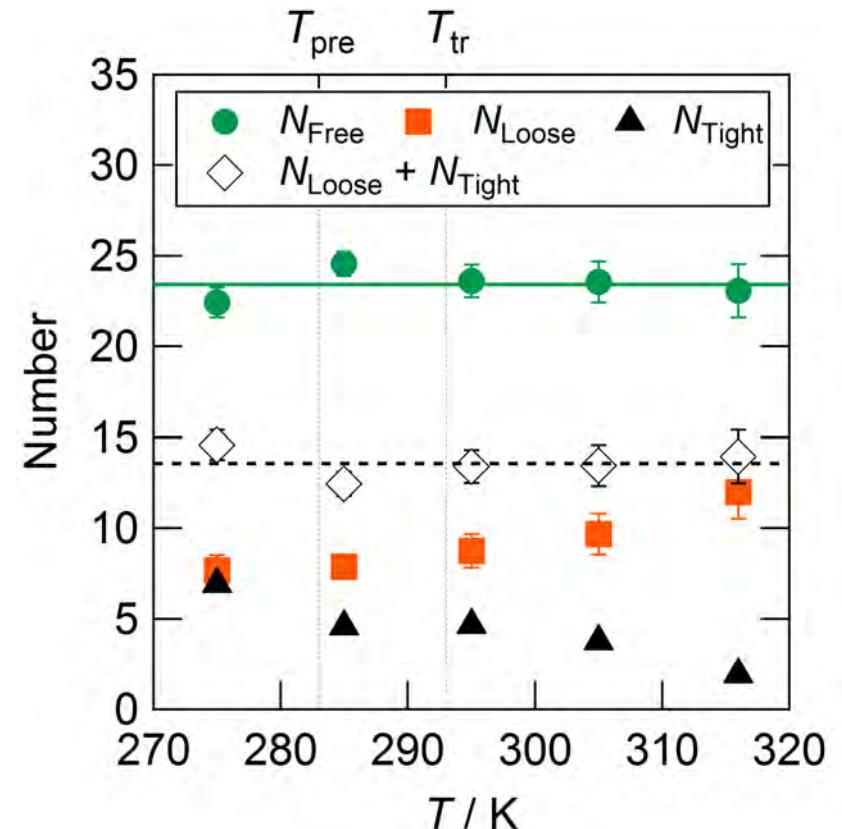
$f_{\text{DMPC}} = 0.083$

(Incoherent scatt. fraction of DMPC)

Free water: almost constant

Loosely bound water: increase with increasing temperature

Tightly bound water: decrease with increasing temperature



Summary



free water

24 molecules: no T dependence
nearly bulk water, but confinement effect

loosely bound water

8-12 molecules: increase with T
slow dynamics: 1/10 of free water

tightly bound water

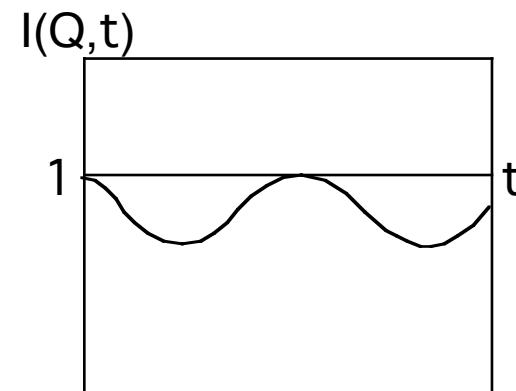
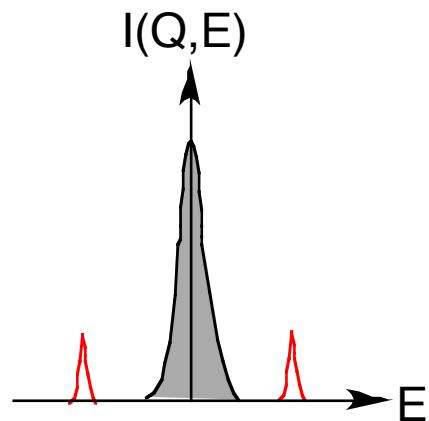
7-2 molecules: decrease with T
move with lipid molecules

中性子スピニエコー法

中性子でエネルギー変化を見る

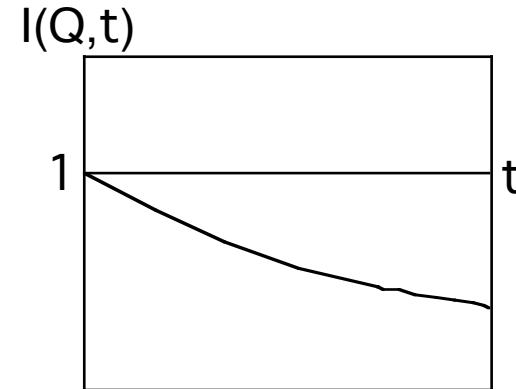
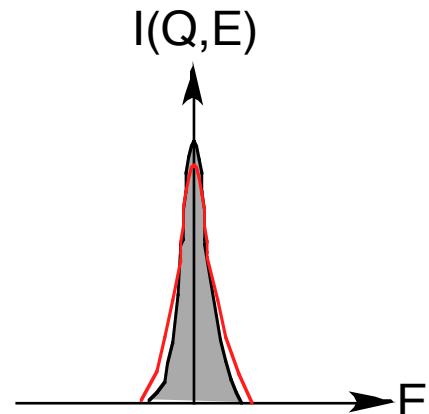
非弾性散乱

励起

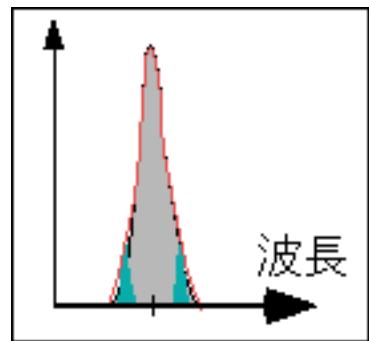


準弾性散乱

緩和



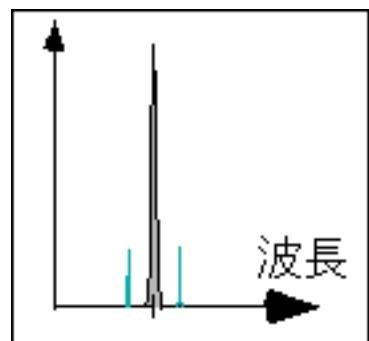
非弾性・準弾性散乱の エネルギー分解能



低い波長分解能



低エネルギー分解能



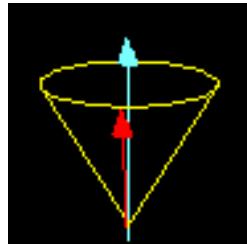
高い波長分解能



強度の著しい減少

磁場中の中性子

磁場中のラーマー歳差運動

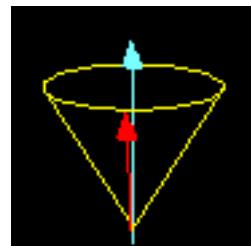


波長分解能とエネルギー分解能の分離

$$\omega_L = -\frac{4\pi\gamma_n B}{h}$$

スピン回転角は磁場積分の強さのみで決まる。磁場とスピンの間の角度や、中性子速度にはよらない。

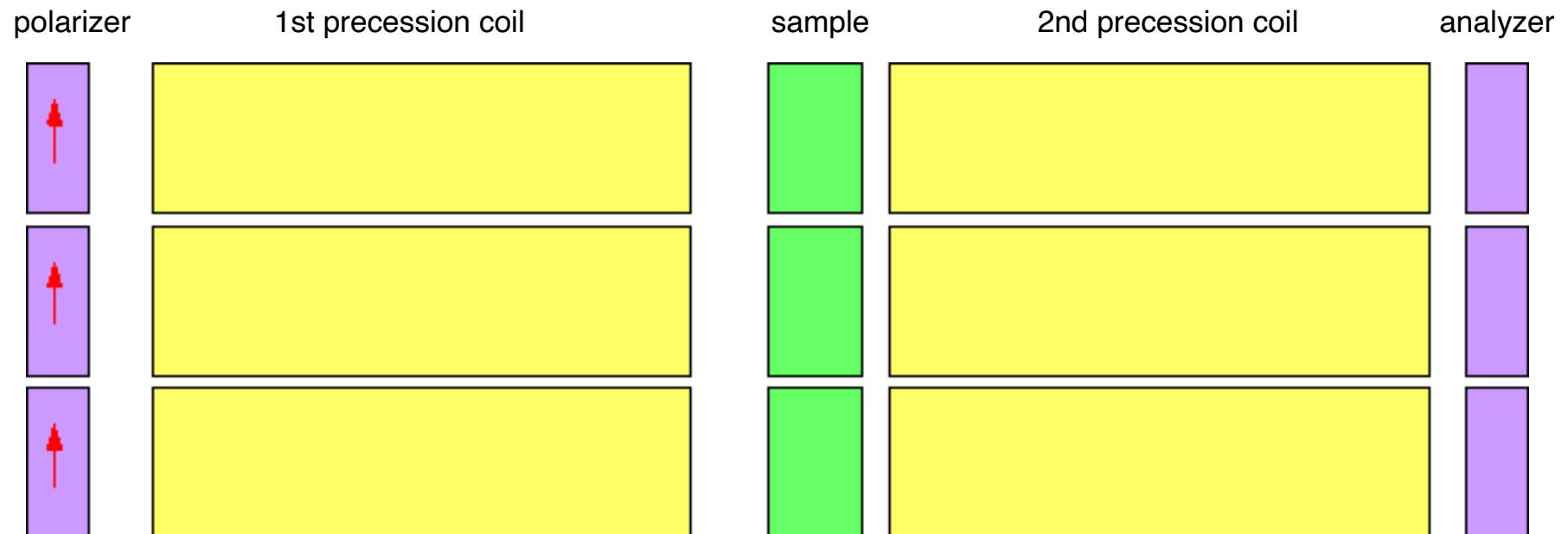
中性子スピニエコー法の原理



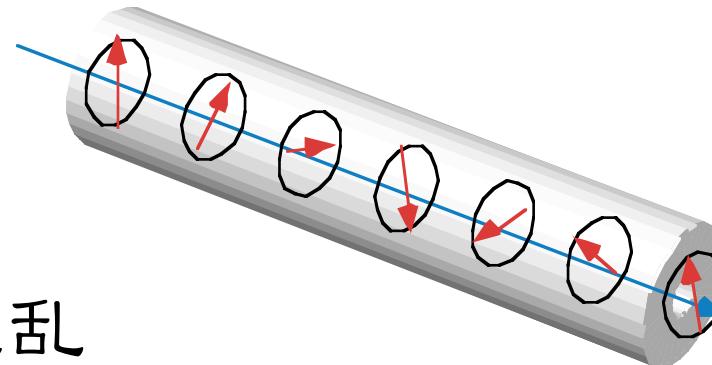
磁場中の中性子 спинのラーマー歳差運動



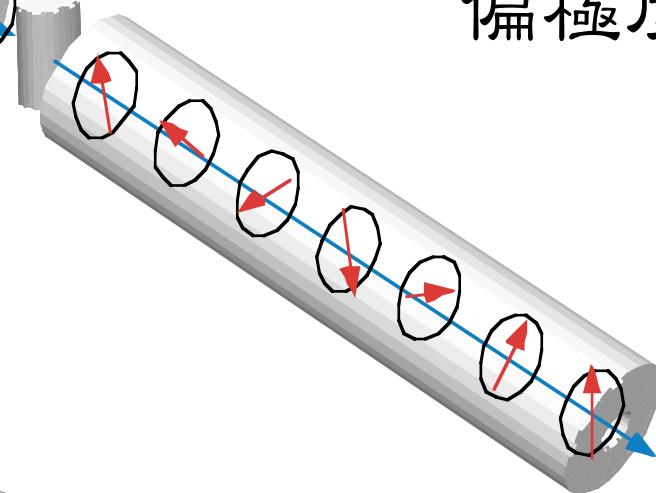
中性子の速度の微妙な変化を捉えることができる



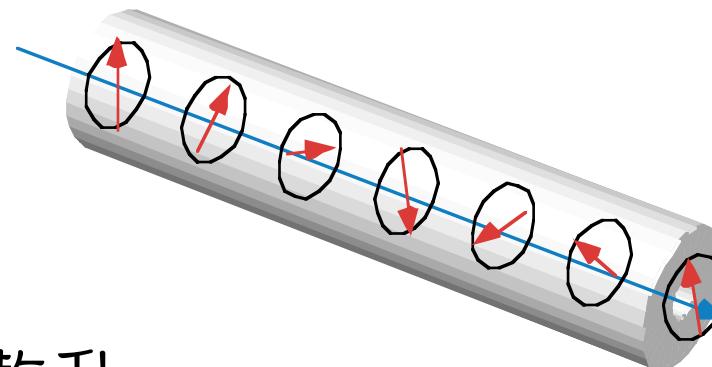
弹性散乱



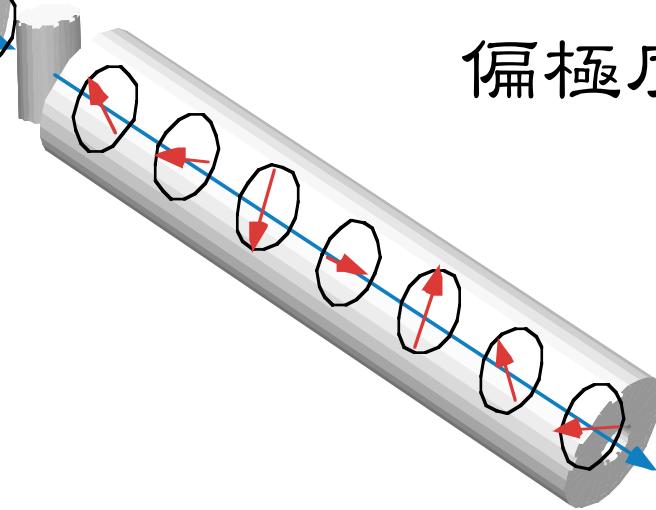
偏極度 = 1



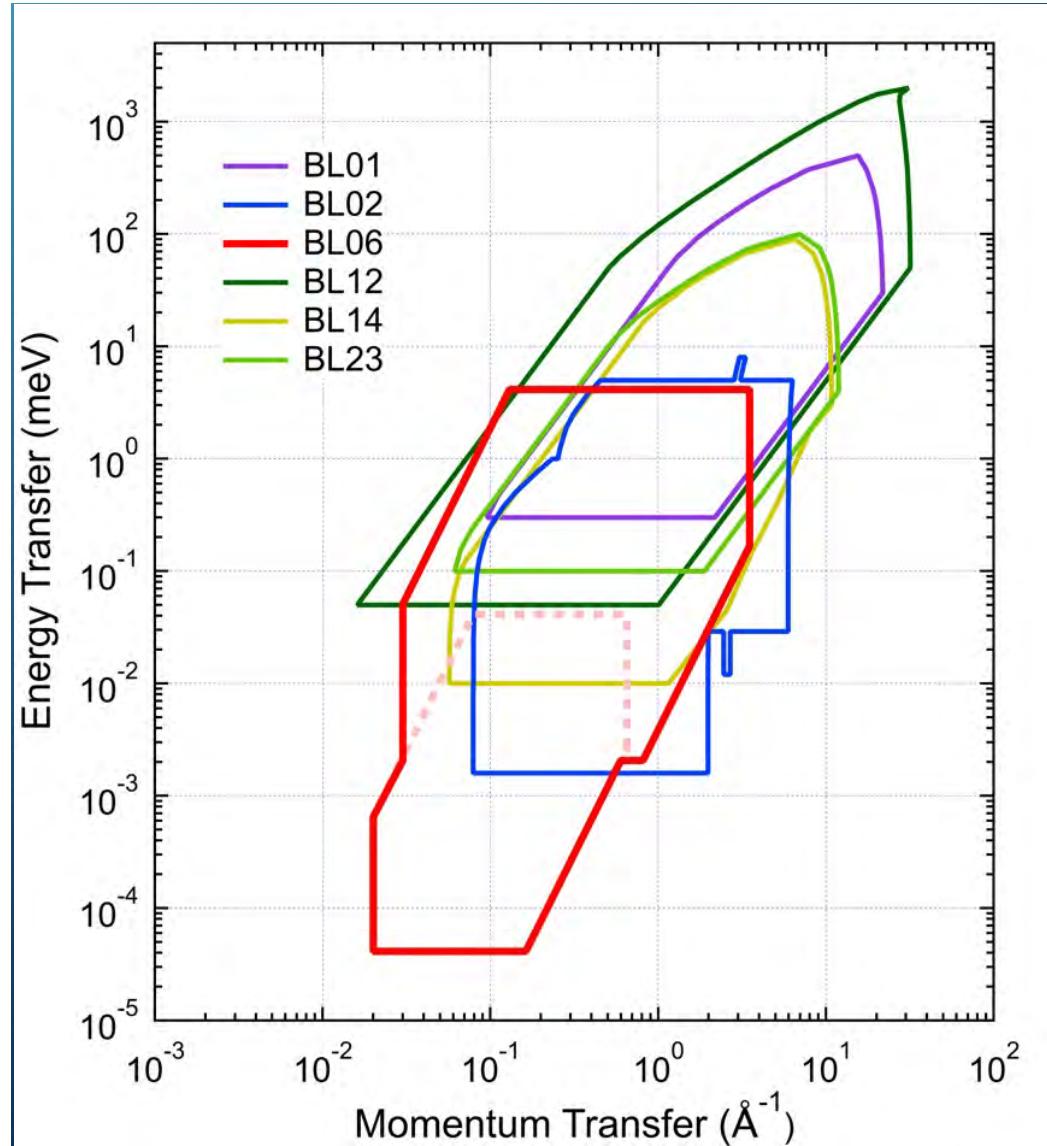
準弹性散乱



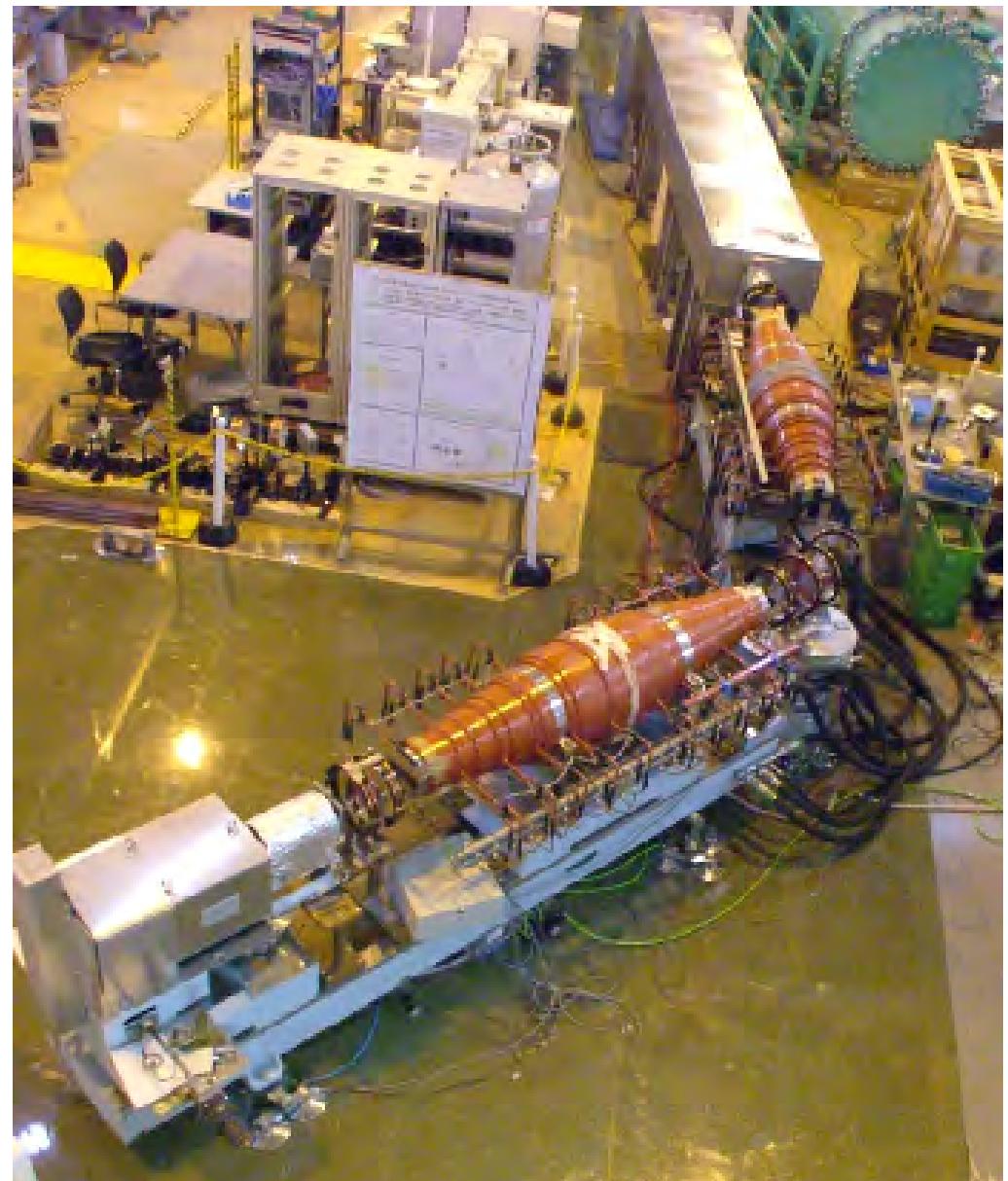
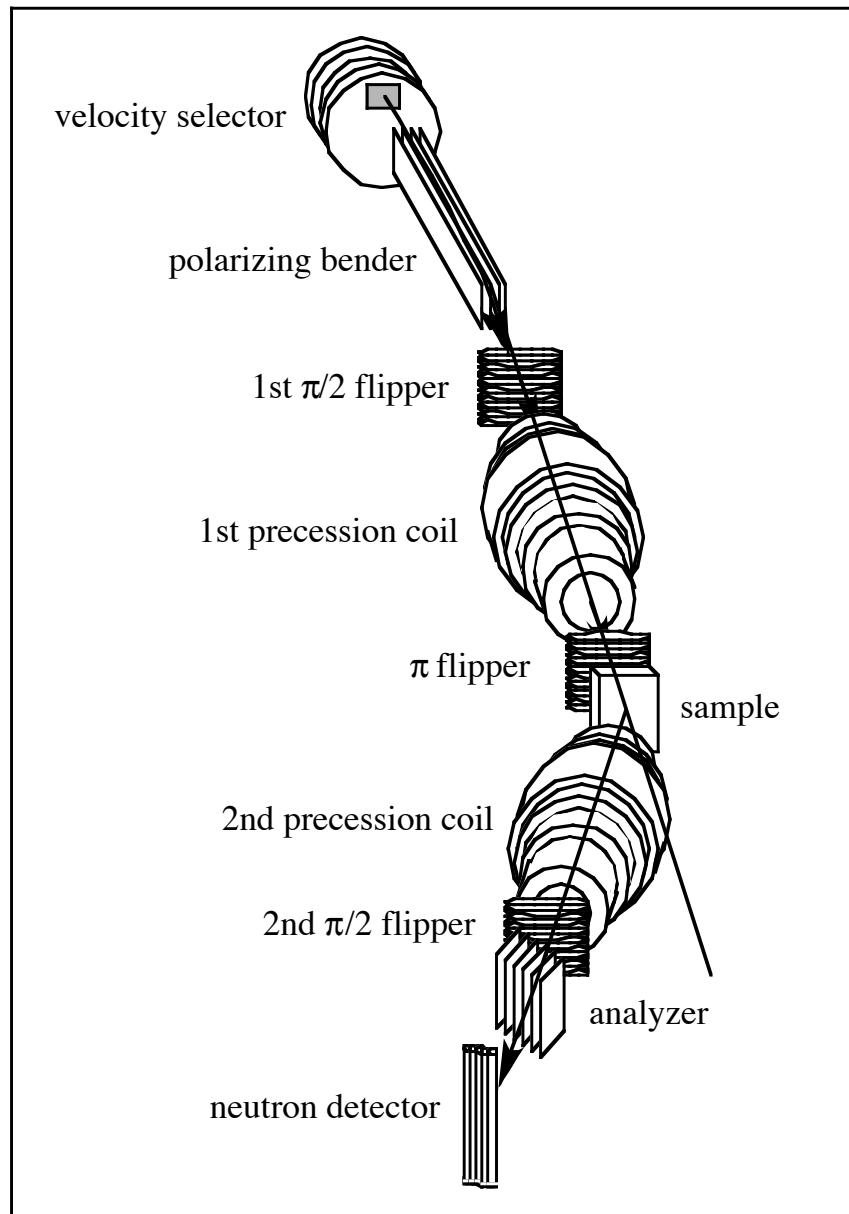
偏極度 < 1



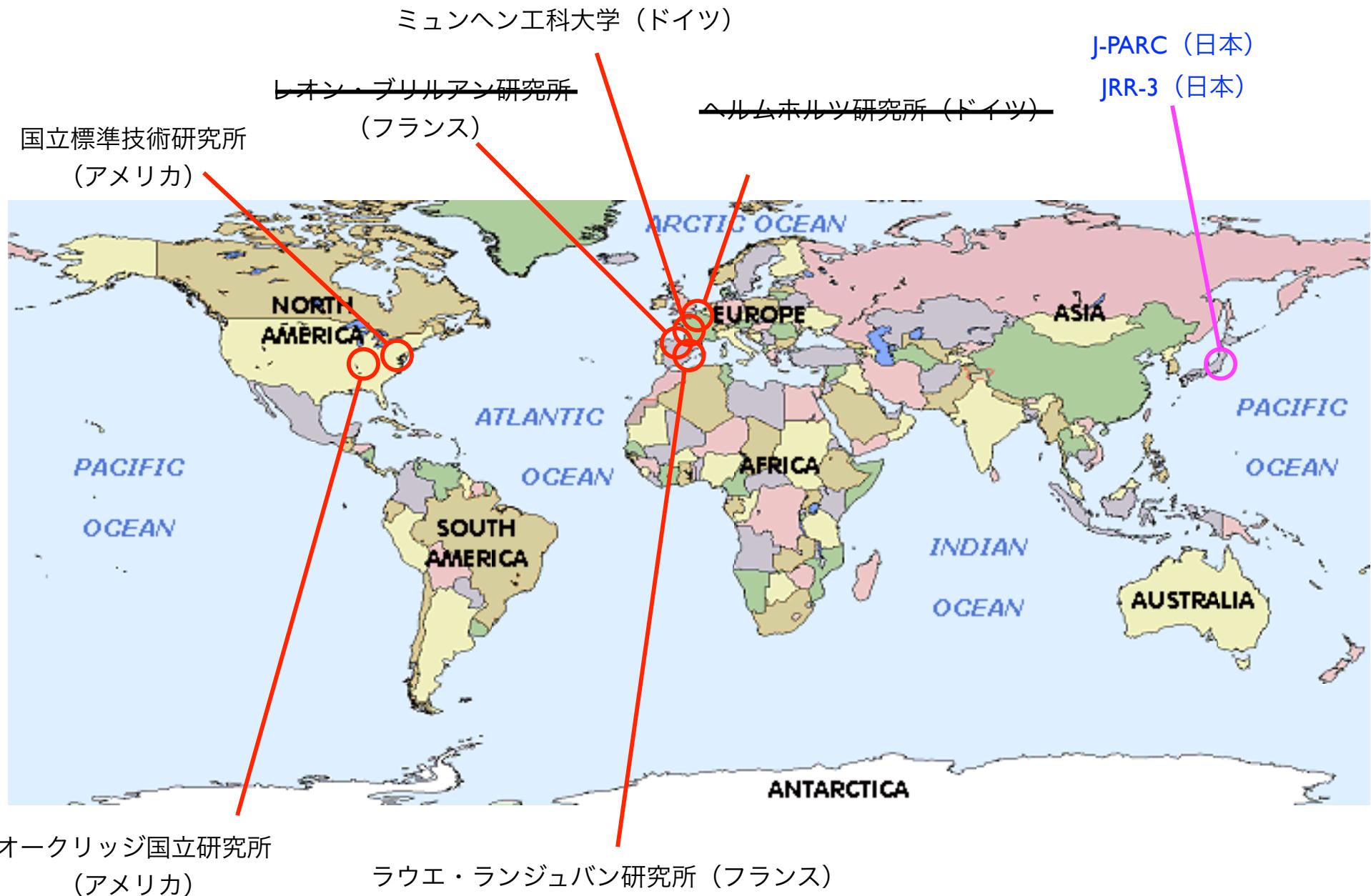
中性子スピニエコー法の測定範囲



中性子スピニエコー分光器



世界のNSE分光器



NSEで分かること

準弾性散乱による中性子速度の変化



中性子の歳差運動角の変化： ϕ_{net}



中性子強度が $(1 + \cos \phi_{net})/2$ 倍になる

$$I_0(\mathbf{Q}, t) = C \int_{-E}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) [1 + \cos \phi_{net}] d\omega$$

$$\phi_{net} = \omega \frac{\gamma m_n^2 D \lambda^3}{2\pi h^2}$$

時間の次元の物理量
フーリエ時間: t

$$D = \int_L |\mathbf{B}| dl \quad (\text{磁場積分})$$

積分の下限の-Eは入射中性子のエネルギー。また $\omega \ll E$ なので、積分範囲を負の無限大からにしてよい。

$$I_0(\mathbf{Q}, t) = C \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) [1 + \cos \omega t] d\omega$$

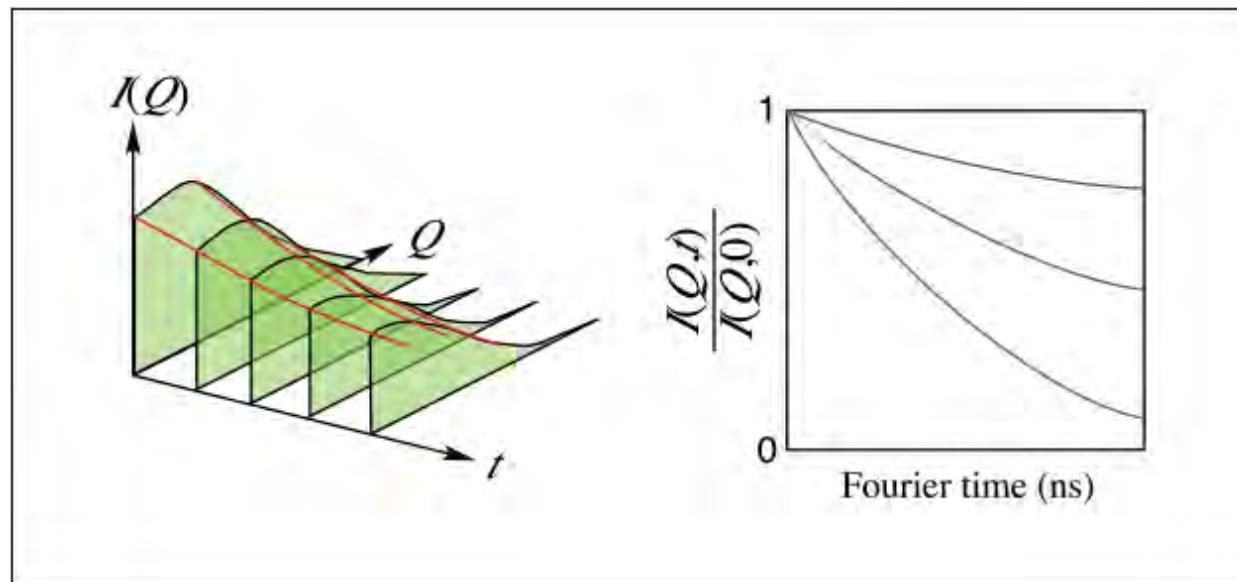
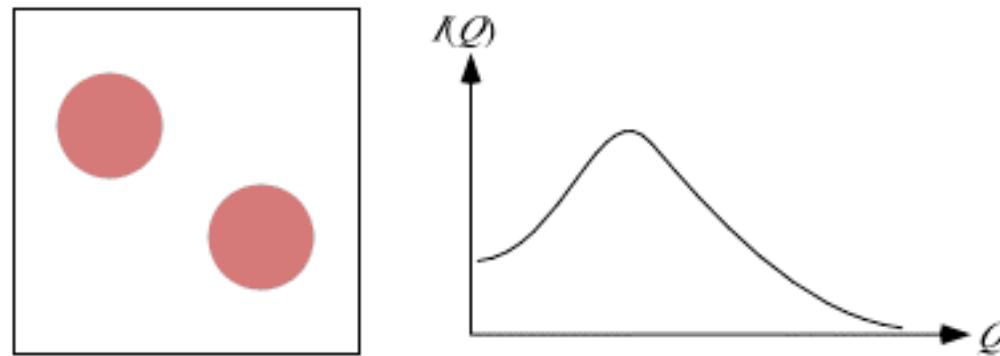
S(\mathbf{Q}, ω)のフーリエ変換

$$\begin{aligned} I_0(\mathbf{Q}, t) &= C \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega + C \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) \cos \omega t d\omega} \\ &= C(I(\mathbf{Q}, 0) + I(\mathbf{Q}, t)) \end{aligned}$$

中間相関関数を直接測定できる

中間相関関数 $I(Q,t)$

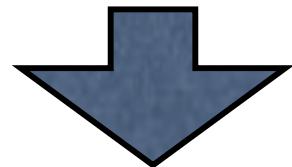
構造因子 $I(Q)$ の時間変化



NSEの特徴

高いエネルギー分解能: $\mu\text{eV} \sim \text{neV}$

$I(Q,t)$ が直接測定できる

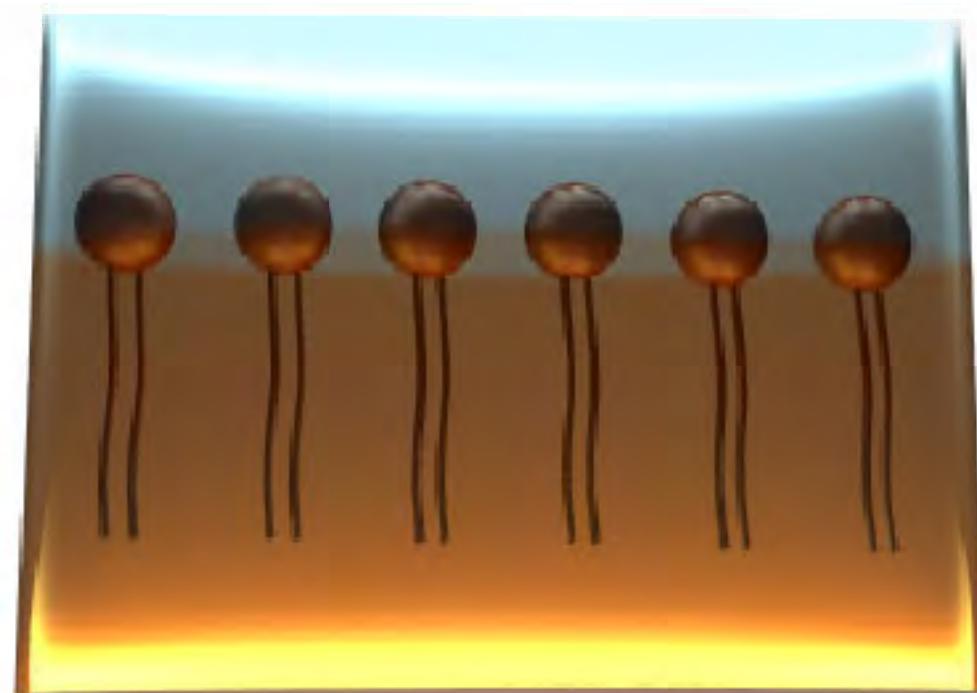


ソフトマター系の動的構造

両親媒性分子系

hydrophilic

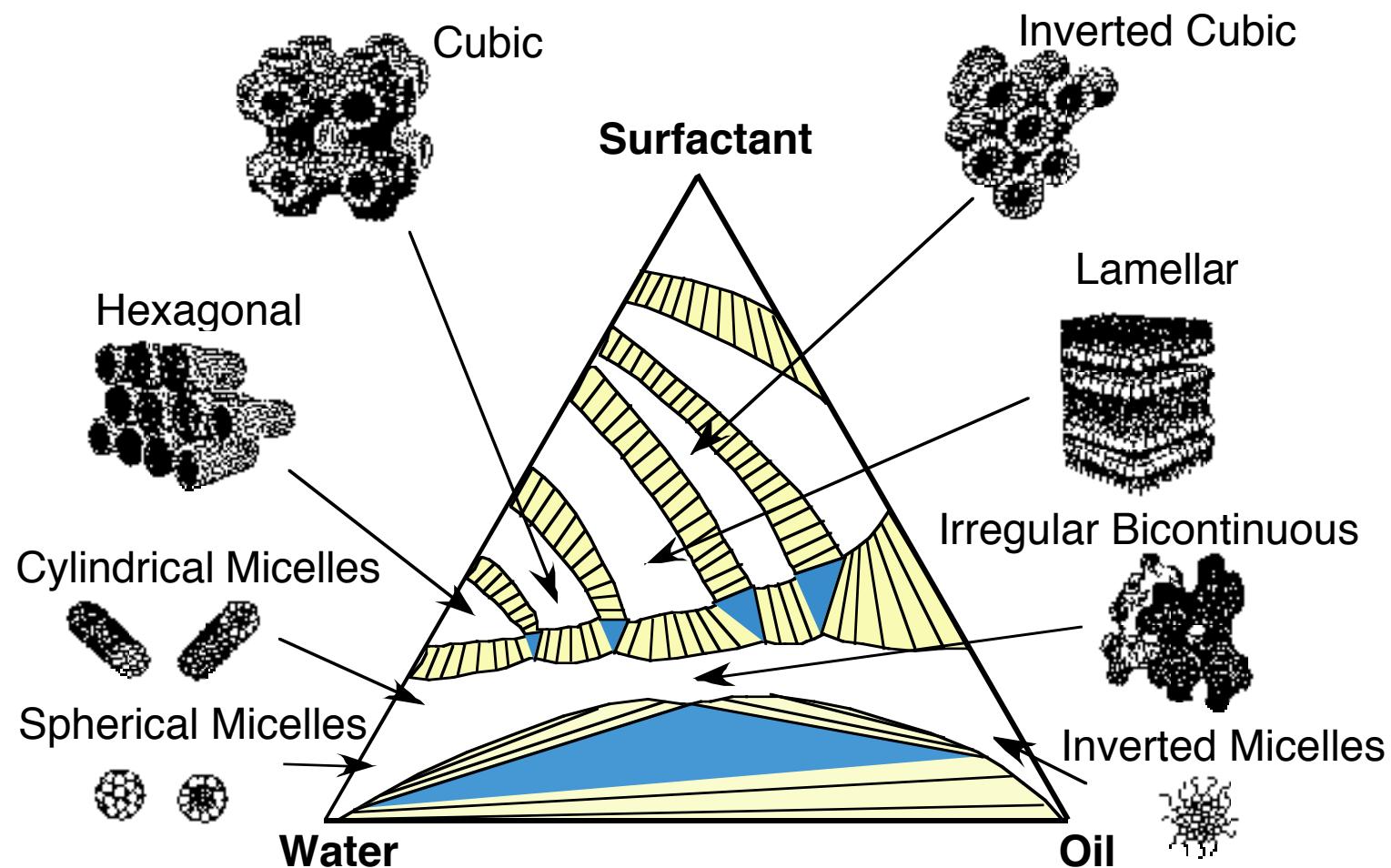
hydrophobic



water

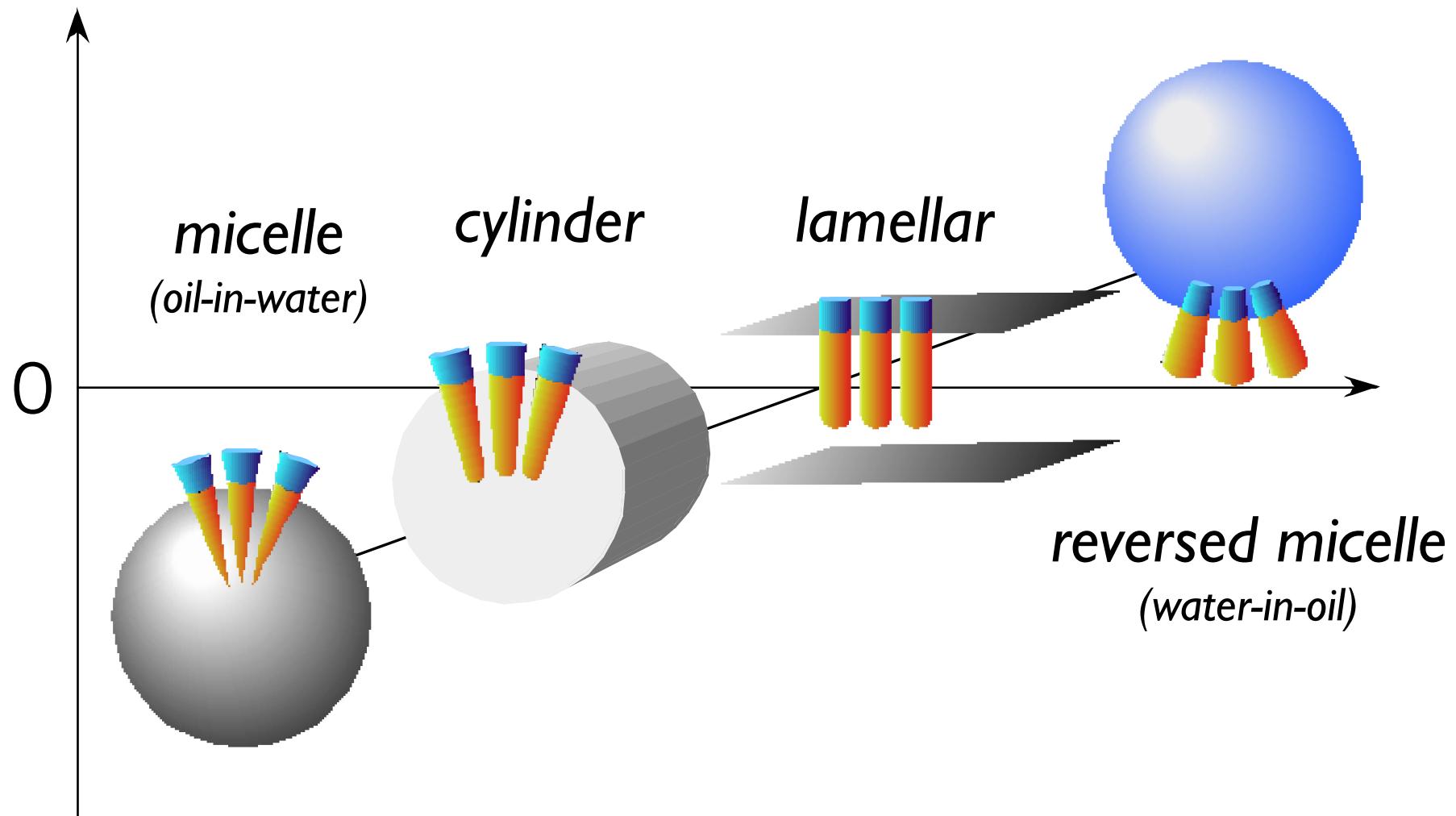
oil

マイクロエマルションの構造

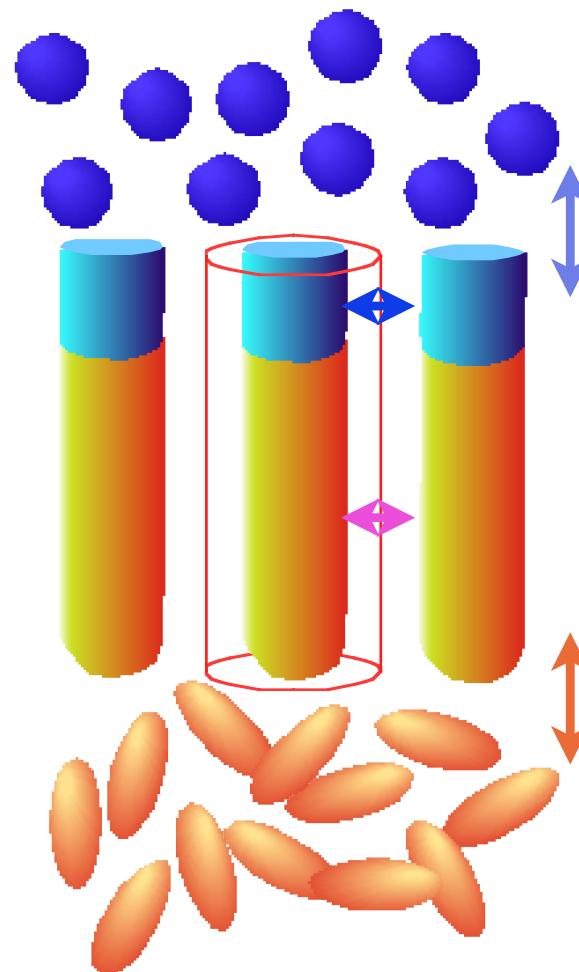


自発曲率

packing parameterに依存する



Packing parameter



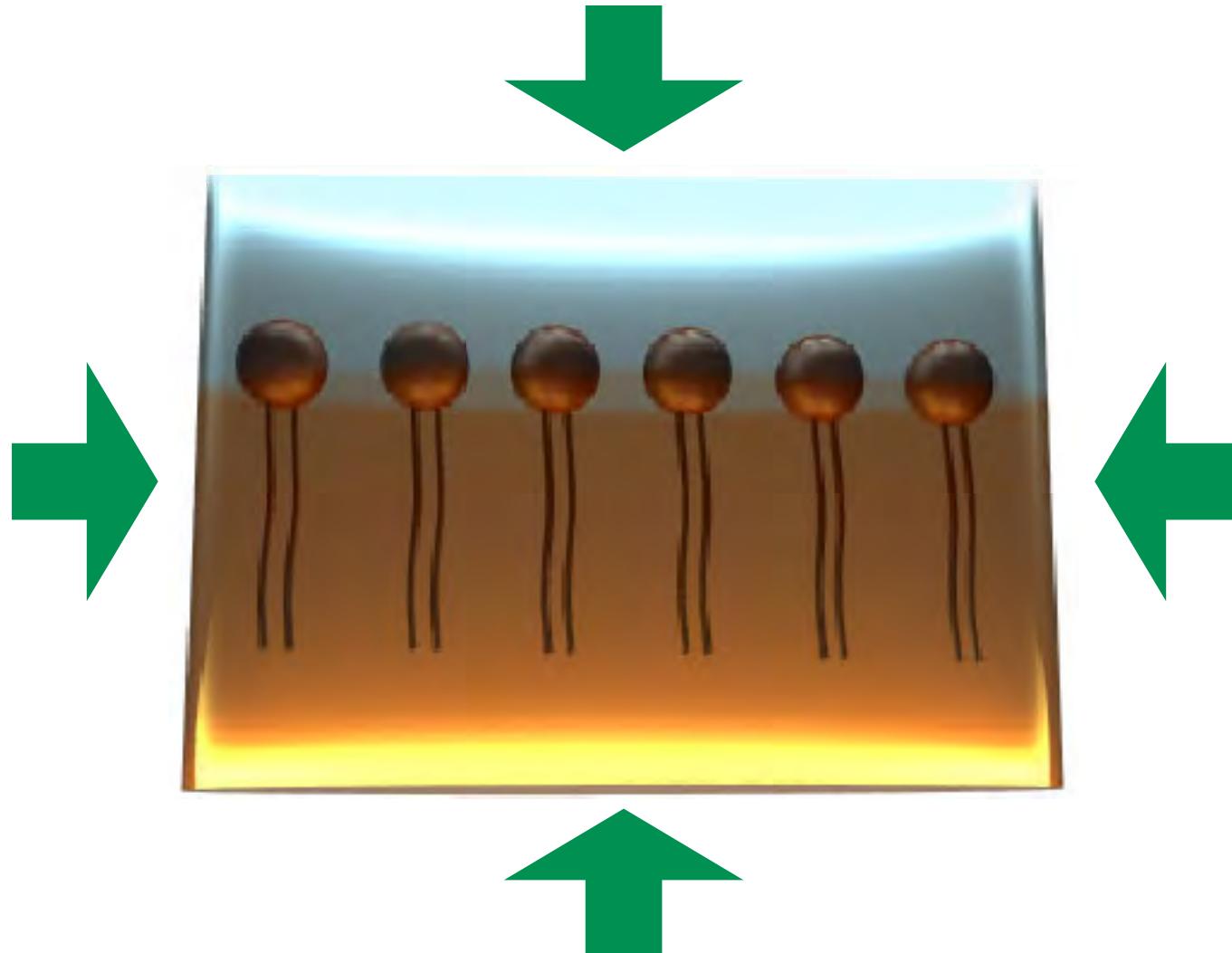
head-water
head-head

tail-tail

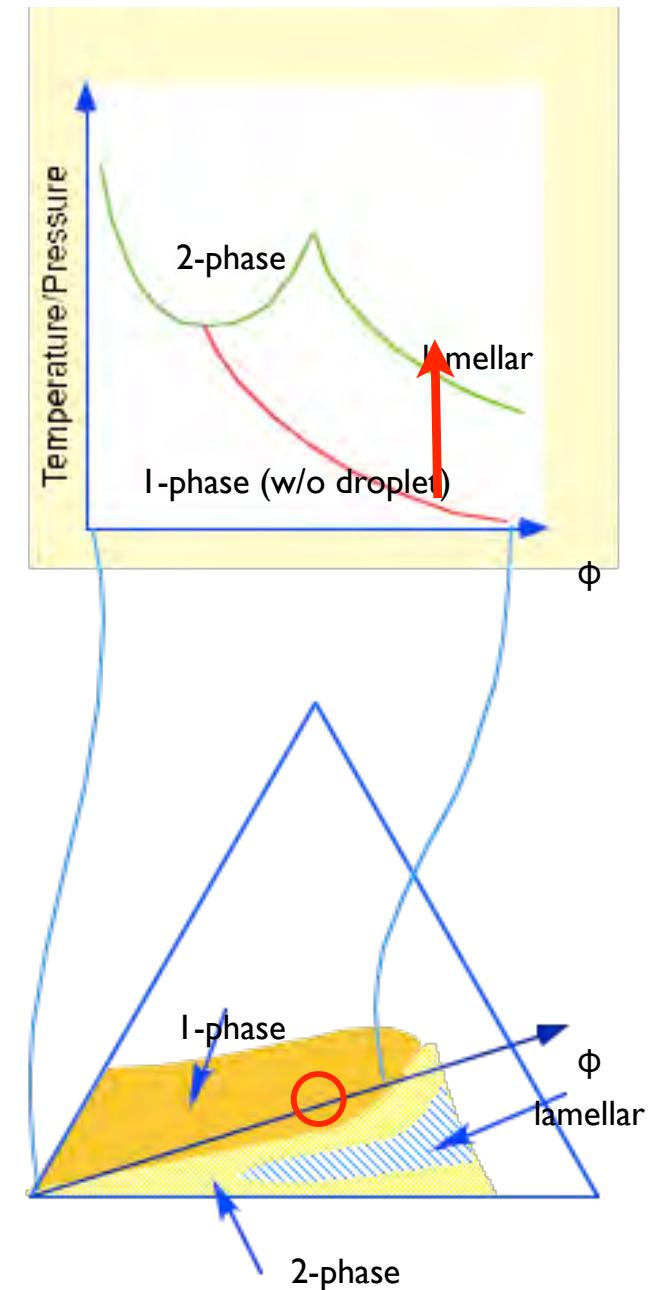
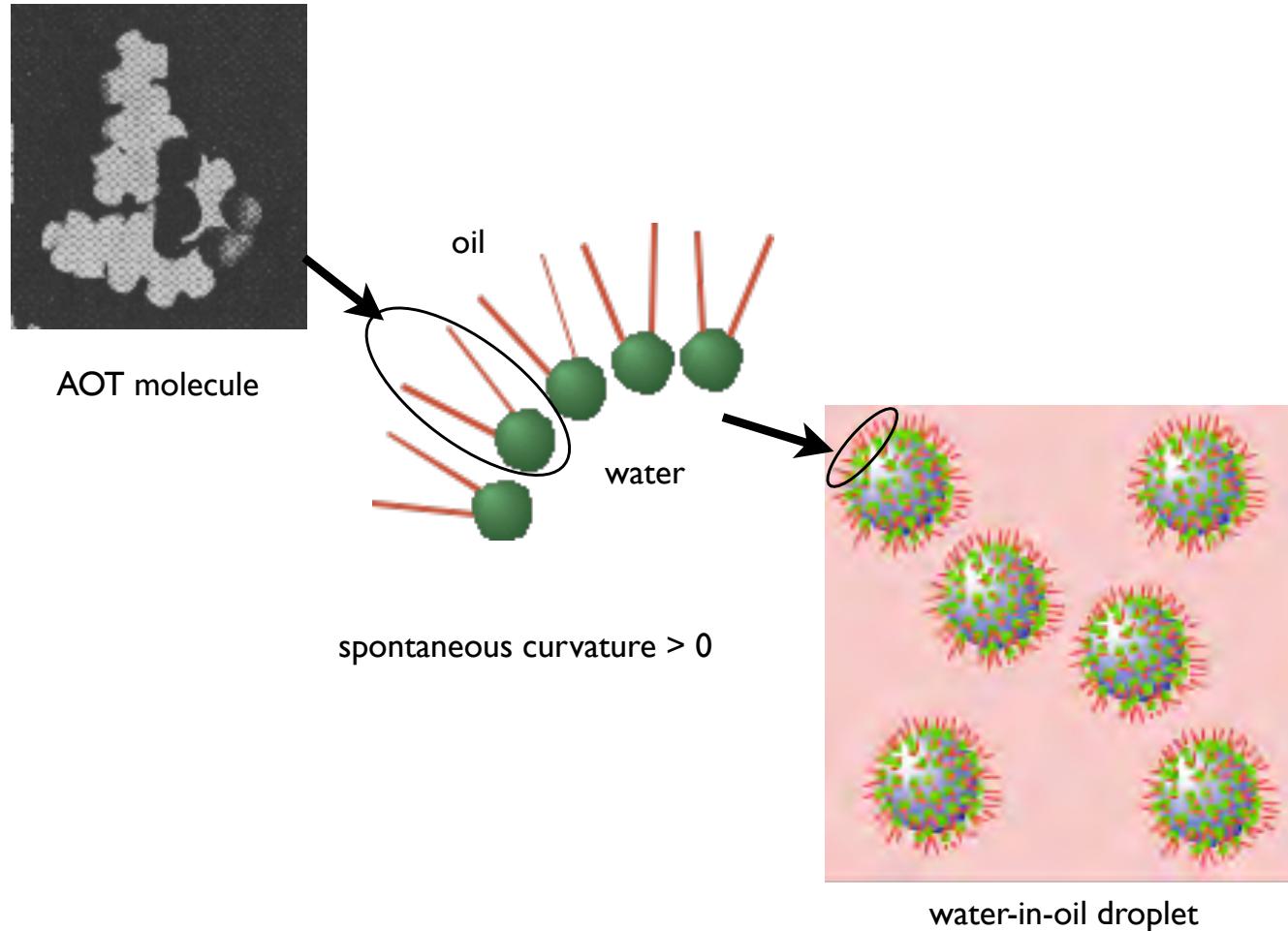
tail-oil

Pressure dependence

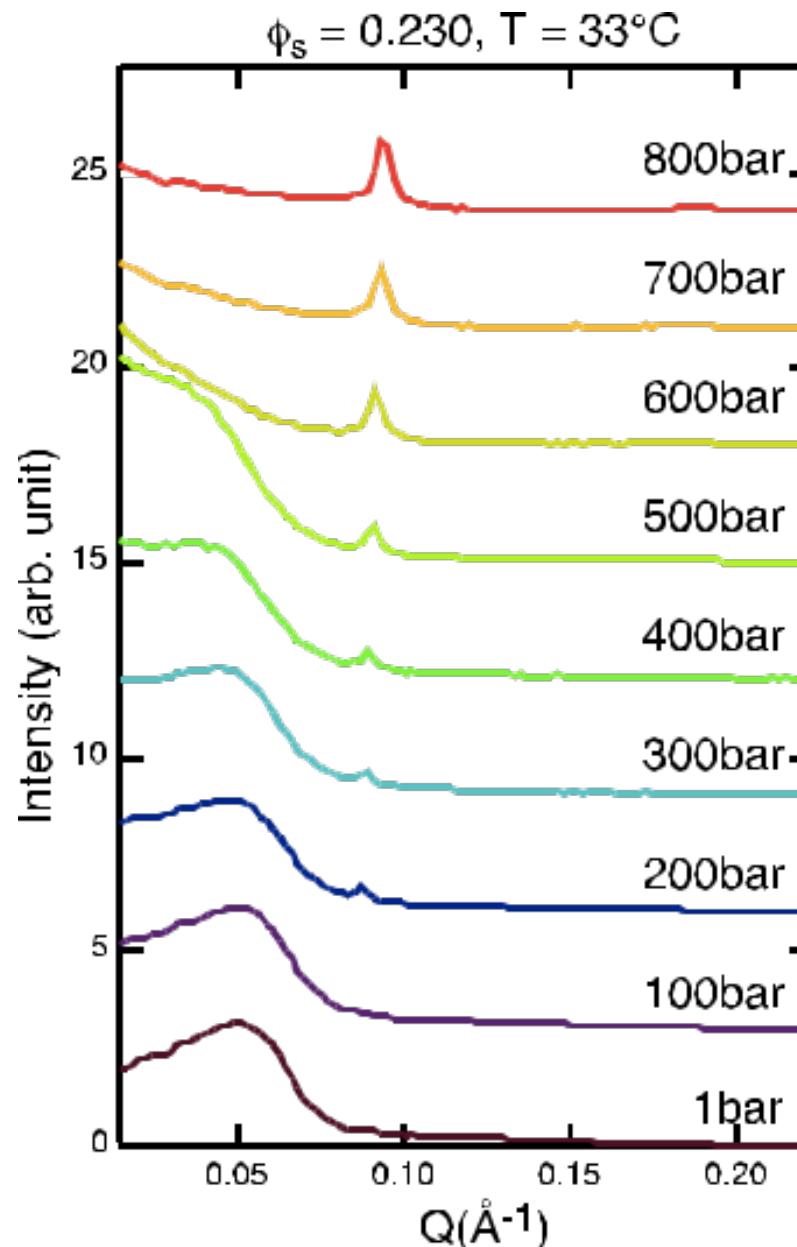
M. Nagao, HS, et al. 1999-2007



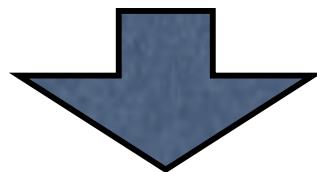
AOT + D₂O + *n*-decane



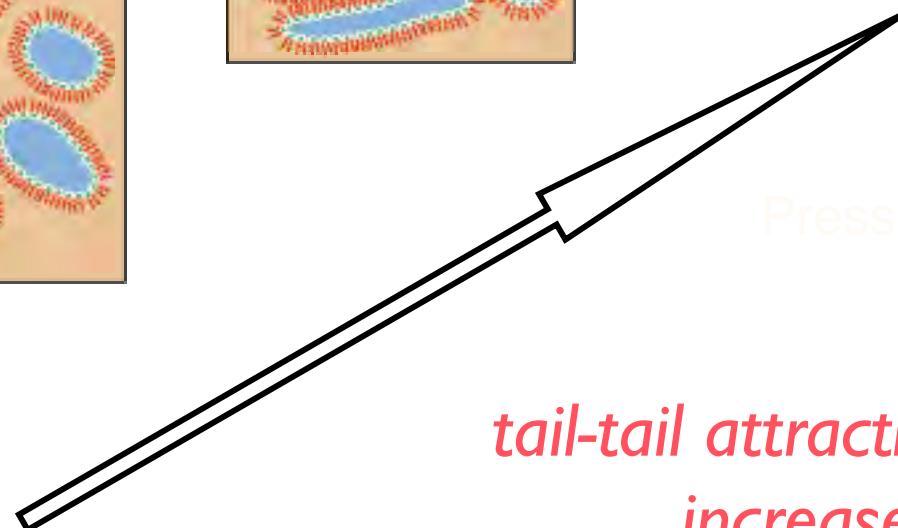
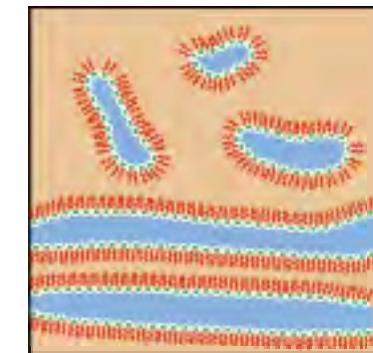
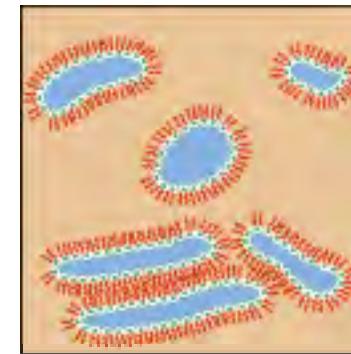
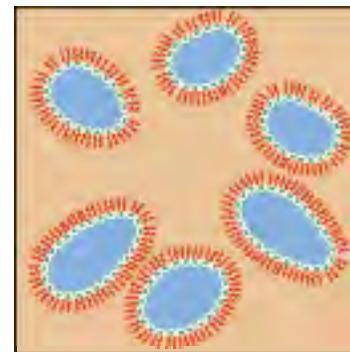
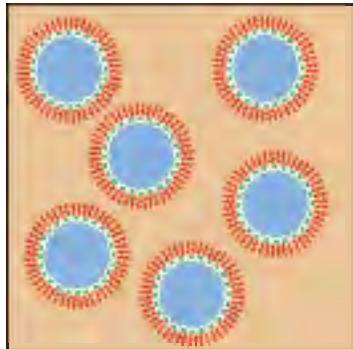
Pressure dependence of SAXS



Structure change with P

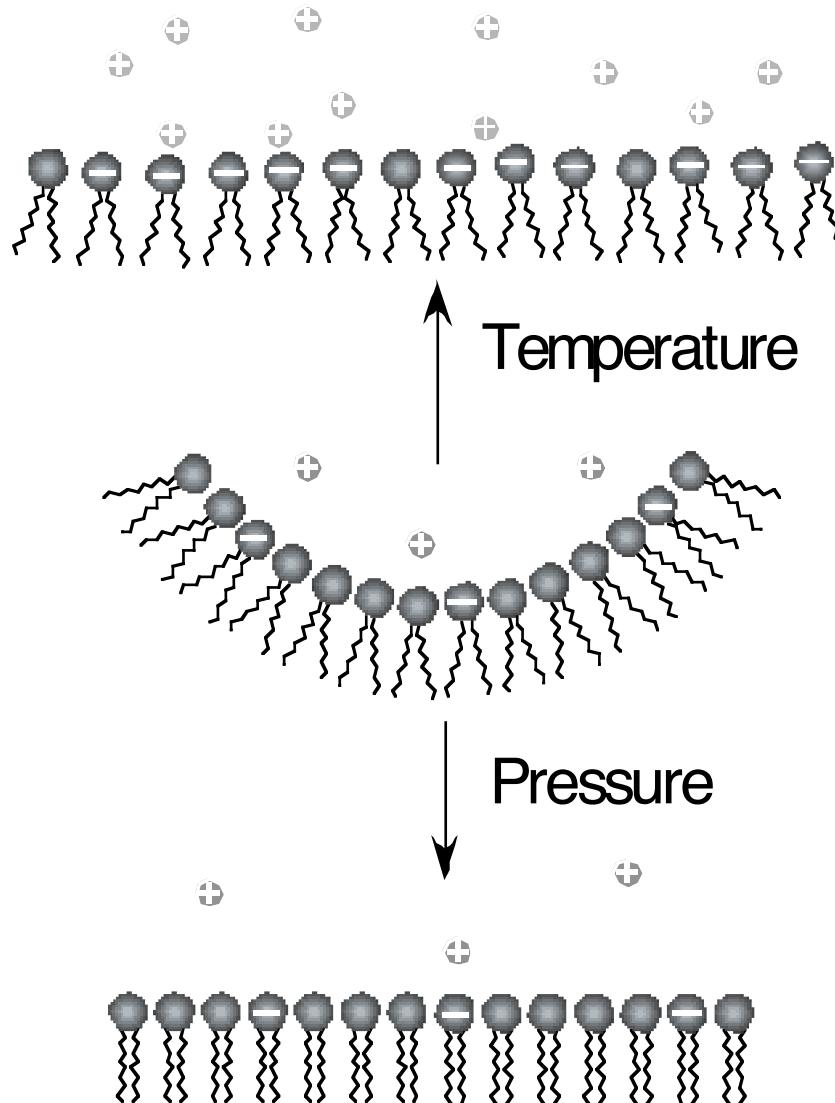


The same as increasing T



*tail-tail attractive force
increases*

Why T-effect and P-effect seems to be the same?



counter-ion dissociation

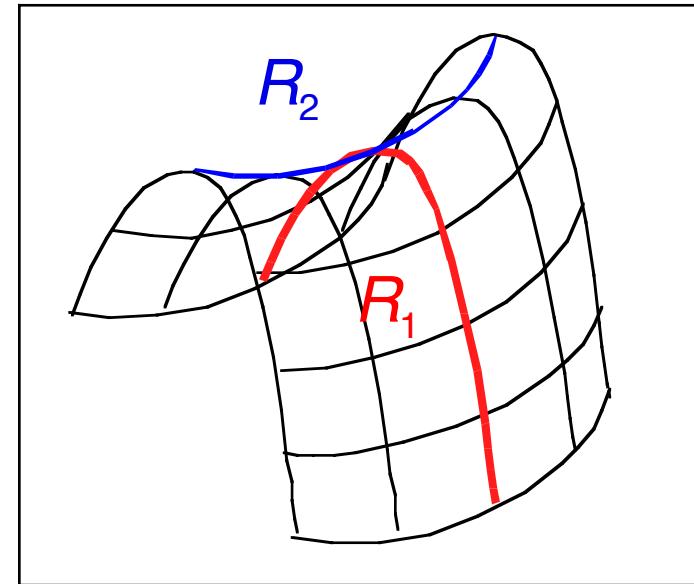
tail-tail interaction

界面活性剤膜の曲げ弾性

W. Helfrich, Z. Naturforsch. C28 (1973) 693

mean curvature $H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

Gaussian curvature $K = \frac{1}{R_1} \frac{1}{R_2}$



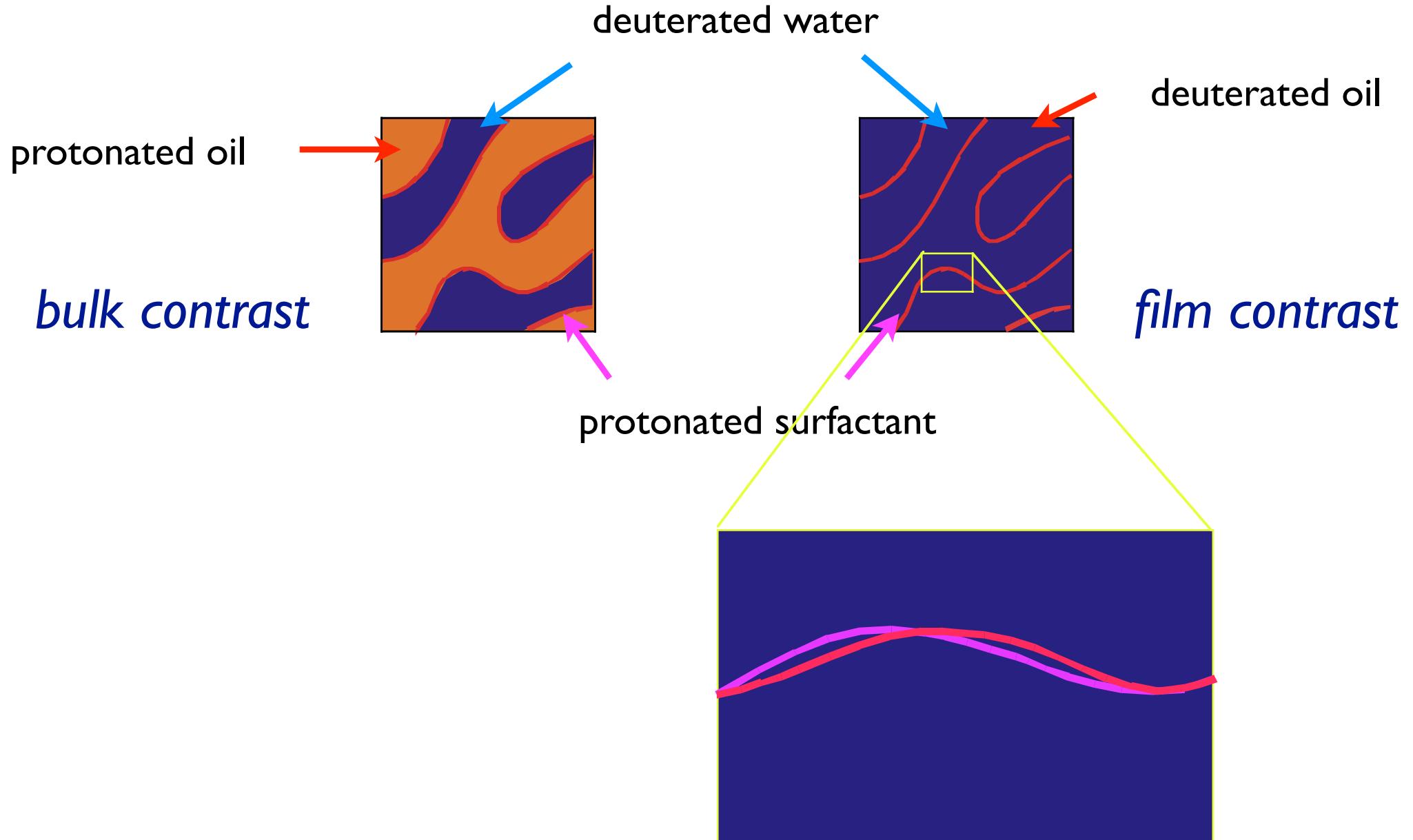
bending modulus

saddle-splay modulus

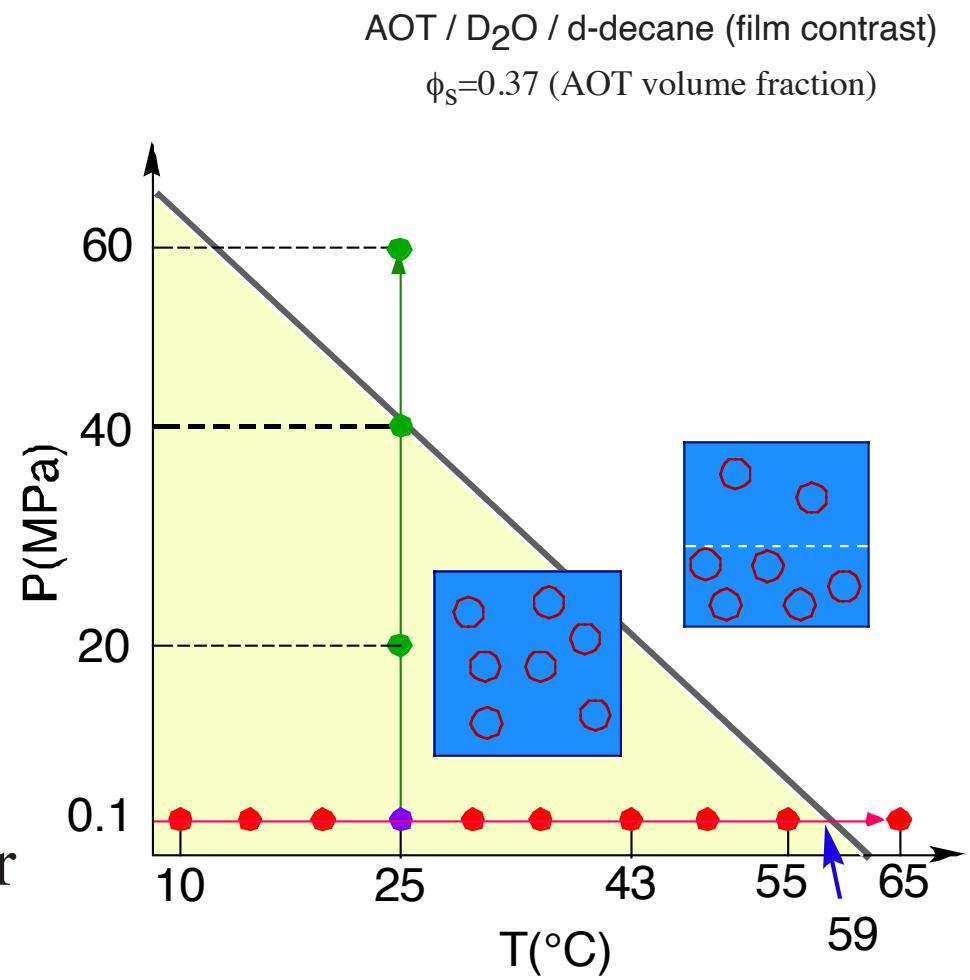
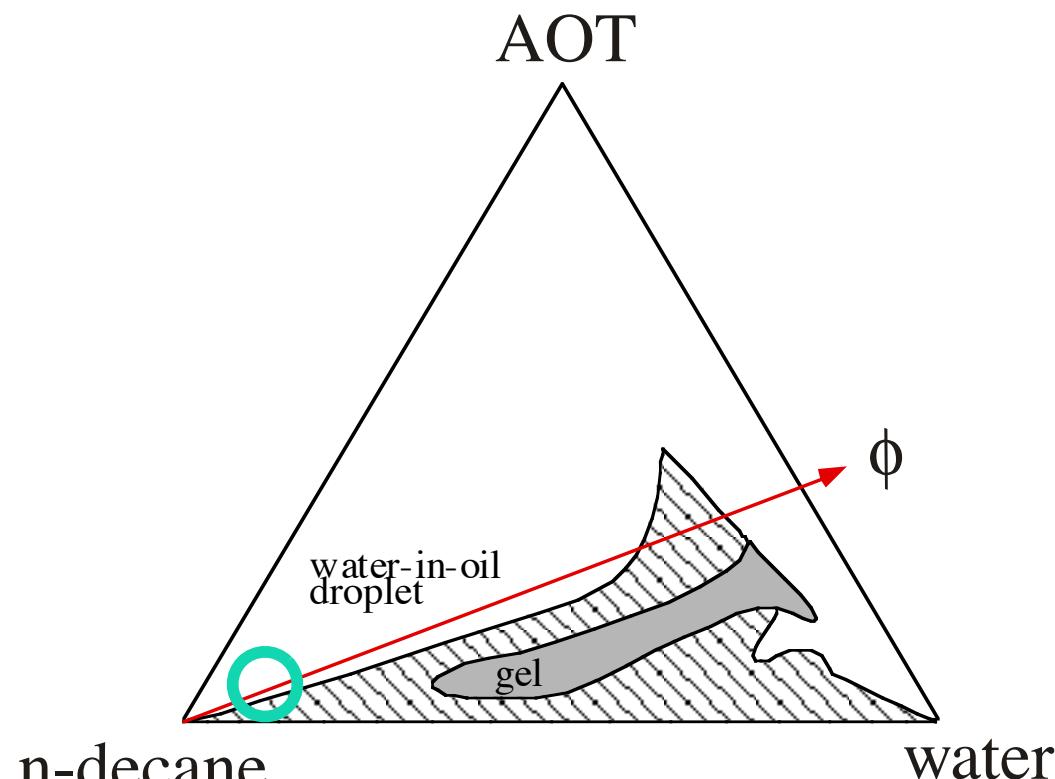
$$E_{bend} = \int \left[\kappa \left(H - \frac{1}{R_s} \right)^2 + \bar{\kappa} K \right] dS$$

spontaneous curvature

膜だけを見る

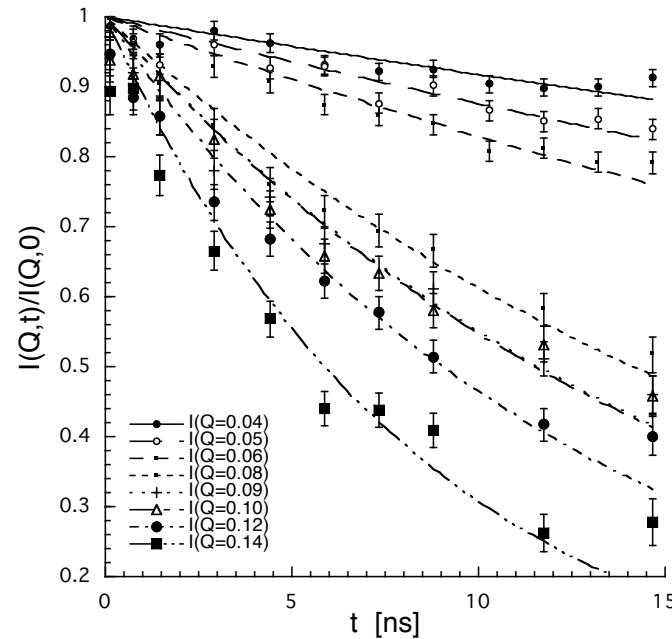


油中水滴構造の相分離

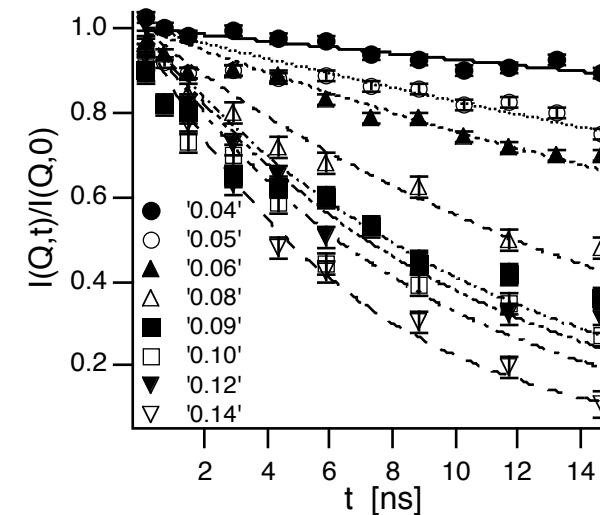


NSEの実験結果

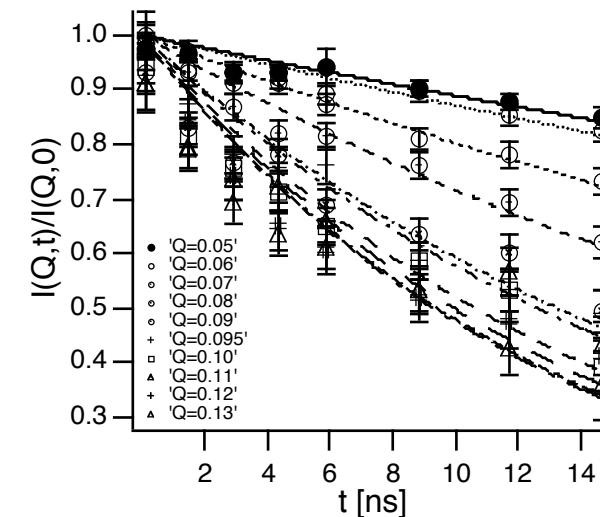
Room temperature/pressure
T=25°C/P=0.1MPa



T=43°C/P=0.1MPa



T=25°C/P=20MPa



球殻からの散乱

Expansion of the shape fluctuation into spherical harmonics

Huang et al. PRL 59 (1987) 2600.
Farago et al. PRL 65 (1990) 3348.

$$R(\theta \phi, t) = R_0 \{1 + \sum_{nm} a_{nm}(t) Y_{nm}(\theta \phi)\}$$

up to n=2 mode gives

$$I(Q, t)/I(Q, 0) = \exp[-D_{eff} Q^2 t]$$

$$D_{eff} = D_{tr} + \frac{5\lambda_2 f_2(QR_0) \langle |a_2|^2 \rangle}{Q^2 [4\pi f_0(QR_0) + 5f_2(QR_0) \langle |a_2|^2 \rangle]}$$

translational diffusion

shape deformation

where

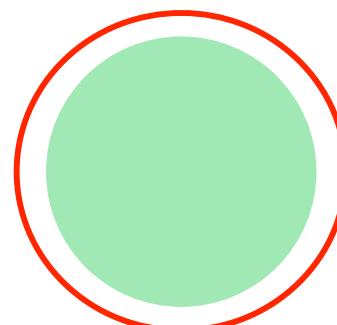
$$f_0(QR_0) = [j_0(QR_0)]^2$$

$$f_2(QR_0) = 5[4j_2(QR_0) - (QR_0)j_3(QR_0)]^2$$

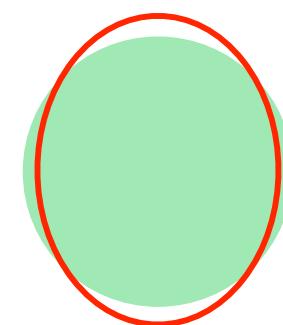
damping frequency of the 2nd mode deformation

mean-square displacement of the
2nd mode deformation

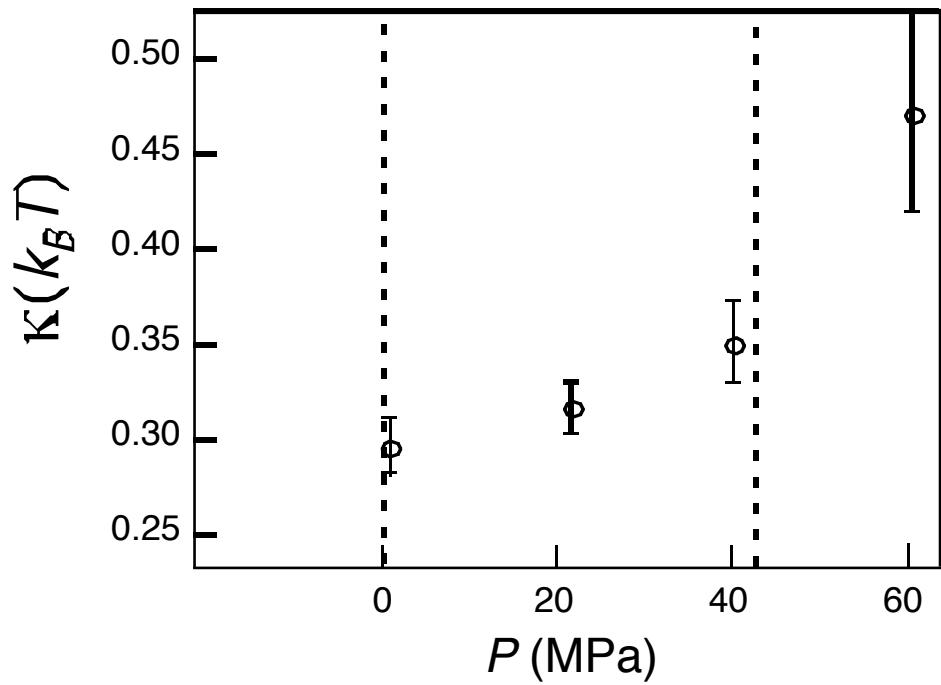
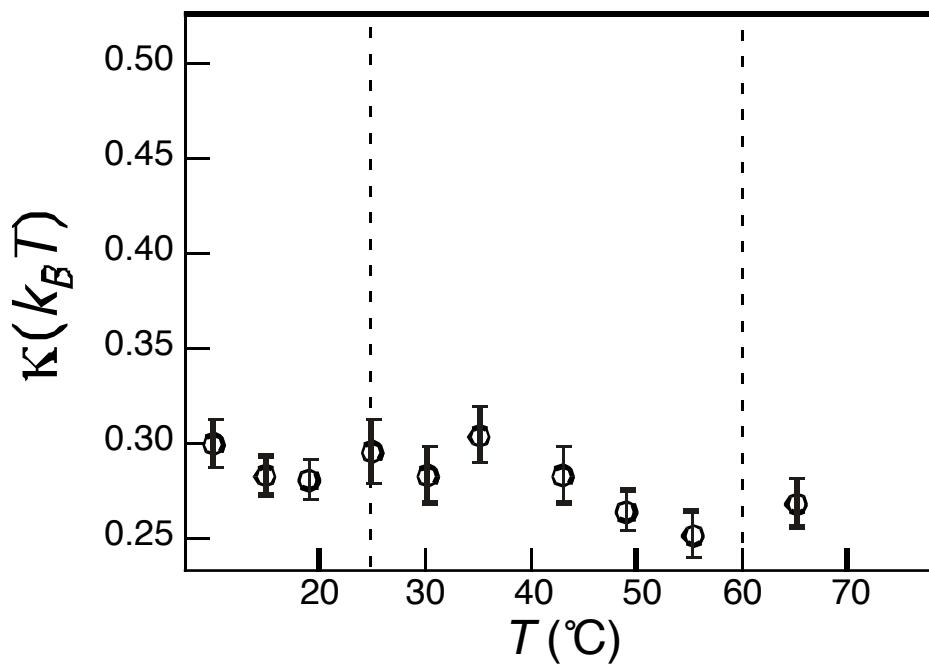
$n=0$ mode



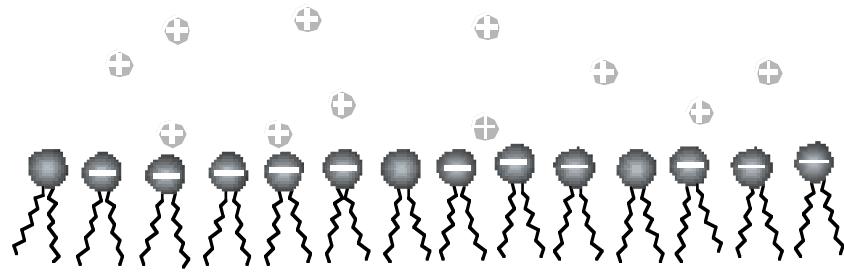
$n=2$ mode



曲げ弾性係数の温度変化と圧力変化



イオン性界面活性剤膜の温度効果と圧力効果

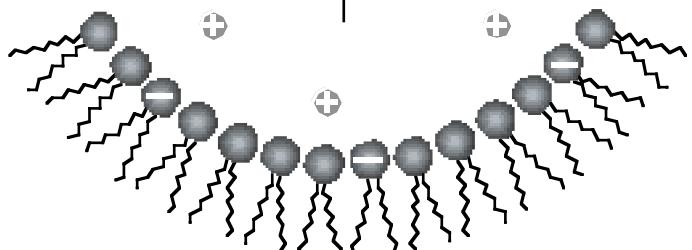


spontaneous
curvature

bending
modulus

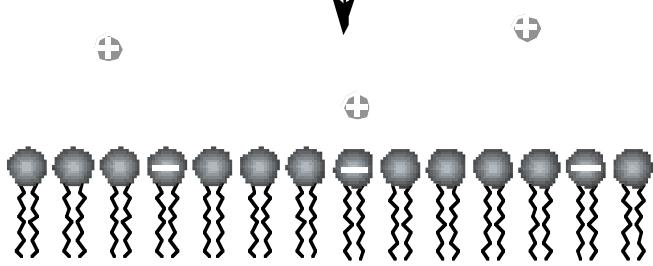
decrease

decrease



Temperature

Pressure



decrease

increase

中性子非弾性散乱・準弾性散乱のまとめ

- 非弾性散乱：熱中性子の波長とエネルギーは、物質中の原子間距離や、格子振動やスピン波等の素励起の振動数とほぼ一致する。中性子の非弾性散乱実験で散乱ベクトルとエネルギー遷移を素励起の波数ベクトルと振動数に等しくなるように選べば、素励起の分散関係が分かる。
- 準弾性散乱は分子や分子集団の運動の「緩和」を見る
- 非干渉性散乱の測定により、分子の運動状態が分かる。
- 干渉性散乱の測定により、分子集団の運動状態が分かる。
- 測定対象の大きさと運動状態に応じて、適切な分光器を選択することが重要。