総 説

X線・中性子小角散乱法 —高分子ミセルへの応用を例として—

松岡 秀樹

京都大学大学院工学研究科

(〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Introduction to Small-angle X-ray and Neutron Scattering : Analysis of Nanostructure of Polymer Micelles

Hideki MATSUOKA

Department of Polymer Chemistry, Kyoto University

(Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

Abstract : The basic concept of small-angle X-ray and neutron scattering (SAXS, SANS) has been described by way of applications of polymer micelle systems. SAXS and SANS provide information on the size, shape and surface nanostructure of micelles. Based on model calculations and contrast variation in SANS, density inhomogeneity within the particle can be assessed. SAXS and SANS are highly useful for the study of surfactant micelle.

Key words : small-angle X-ray scattering, small-angle neutron scattering, polymer micelle, radius of gyration, corona structure

1 はじめに

小角散乱法が、数十から数百Åのディメンジョンを持つミセル粒子の構造解析に有用であることは、最近広く認識されつつある。しかしながら、X線小角散乱(SAXS)にしても特殊な装置が必要であり、また、中性子小角散乱(SANS)に至っては、原子力関連施設へ赴く必要があり、まだまだ縁遠いと思われる方は多いと想像される。しかしながら、西播磨には大型放射光施設SPring-8が完成し、小角散乱装置なども共同利用に供されている。また、中性子関係でも、東海村に散乱実験施設を含む新たなパルス中性子源施設が計画されているなど、環境は整いつつある。

小角散乱は、ミセルなど粒子の大きさを決定する手段と思われている方も多いと思うが、実は、一本の散乱曲線から、ミセルに関する様々な情報を得ることができる。SANSによればさらに情報量が増えるのは以前ご紹介したとおりである¹⁾。小角散乱の原理²⁾や様々な応用例³⁾は最近紹介しており、また、実験法⁴⁾についてもまとめたものがあるので、ここでは、私たちが、近年、系統的

に研究を進めている高分子ミセル⁵⁾の測定例を示すことによって、小角散乱法の有用性を紹介したいと思う。測定法の紹介としては、必ずしもベストの体系的記述にはならないかもしれないが、詳細は適宜参考文献を参照いただくこととして、「実践例」を見ていただきたいと思います。

2 高分子ミセルとは

ここで取り上げる高分子ミセルの特徴を、簡単に紹介する。疎水鎖1本と親水鎖1本がつながったジブロックコポリマーは、水中でミセルを、非極性溶媒中で逆ミセルを形成する。ただ単にこれらの高分子を固体状態のまま水に入れても必ずしもミセルになるわけではなく、それぞれのブロックとそこそこの相性を持つ溶媒に一旦溶解し、分子分散させた後、水に対して透析して徐々に溶媒を入れ替えるとミセルになる場合も多い。高分子ミセルは他のミセルと同様疎水性のコアと親水性のシェルからなるが、シェル層は低分子ミセルと異なり、親水鎖が粒子上に海藻のように生えたものである点が特徴である。皆既日食の時見られるコロナと似ているので、通常コロナと呼ばれる。コロナの広がり、その親水鎖と周

Hairy Micelle Crew-Cut Micelle Flower Micelle

Fig. 1 Structure of Polymer Micelles.

りの溶媒との相性により左右される。また、ミセルはこのコロナとコアの大小関係から、Fig. 1のように、大きく hairy micelle と crew-cut micelle に分けられる。crew-cut とは、文字通り水兵さんの髪型であり、要するに伊賀栗頭のようなものという意味である。A-B-A型のトリブロックコポリマーでもミセル形成現象は観察される。A が疎水鎖の場合、高分子鎖の両末端がミセル中心にあつまり核となり、親水鎖がループを巻くようなミセルとなる。これは、花形ミセルまたは花びらミセル (flower micelle) と呼ばれており、親水性と疎水性の微妙なバランスの上に成り立つ。高分子ミセル系の研究はここ 10 年ほどの間に多く行われるようになったが、

有機系の選択溶媒を用いるものが多く、水系はプルロニック系程度である。しかし、我々の興味は水系での集合体形成であり、試料合成から一貫して研究を行っている。

3 小角散乱の基礎知識^{2)~4)}

実践例を示す前に、ここで基礎知識を簡単に整理しておく。試料に X 線または中性子のビームを当て、散乱された X 線または中性子の強度 $I(q)$ を角度の関数として測定する。一般には Fig. 2 の様な右下がりの単調減少曲線となる。しかし、時にはピーク・極大が現れることがあり、これはミセル粒子同士の干渉効果 (粒子間干渉効果、いわゆる Bragg ピーク) の場合と一粒子内での干渉効果 (粒子内干渉効果) とがあり、混同に注意する必要がある。ミセルは一般にコア-シェル二重構造をとっているため、粒子内干渉効果による極大が現れることが多い。また、Fig. 2 に示したように、散乱角 (2θ) は散乱ベクトルの大きさ q に換算するのが普通である。 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (λ は波長) である。入射光の波長 λ が異なると Bragg ピークが出現する散乱角が異なってくるが、 q とすれば、 λ に関わらず同じ q 値の所にピークが

Fig. 2 Three q -regions in Small-angle Scattering Data.

現れる。

q は長さの逆数の次元を持っており、 q が小さいところは大きな構造的な情報を、 q が大きな領域は小さなスケールの構造的な情報をそれぞれ反映している。顕微鏡の倍率を変えているようなものである。一般には、Fig. 2 の様に q を三つの領域に分けて考える。領域Ⅰは粒子全体をざっと見ているので、この領域の挙動からミセル粒子の回転半径 (radius of gyration, R_g) が形に依らず求められる。ただし形は分からず、したがって、実体の構造パラメータはここからだけでは求められない。領域Ⅱでは、かなり拡大して粒子全体を見ているので形が分かる。図中に示したように、球なら -4 、棒なら -1 、平板状なら -2 の power law が成り立つ。領域Ⅲでは、もはやミセル全体はとらえられておらず、その代わり粒子表面の凸凹さ加減が反映される。粒子表面が平滑であれば -4 の power law が成立し、凸凹が増えると -3 に近づいていく。また、界面がシャープでなく一定の界面厚を持つ場合は、 -4 より大きな傾きが観察されることがある。高分子ミセルの場合、この領域でコロナの構造が反映される。これら、領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの境界は一義的に決まっているものではなく、散乱体であるミセル粒子の大きさに依存して変化する。たとえば、領域ⅠとⅡの境界は、 $q = 2\pi/R_g$ 付近である。これら領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲからの情報を総合すると、ミセル粒子の大きさ、形、表面性状などが、わずか一本の小角散乱曲線から求められることになる。

4 高分子ミセルの解析例

4.1 ミセルの大きさを評価する

散乱体であるミセルの大きさを簡便に見積もる手段が有名な Guinier plot である。これは以下の Guinier 則

$$\ln I(q) = \ln I(0) - (1/3)R_g^2 q^2 \quad (1)$$

が領域Ⅰで成立することから、 $\ln I(q)$ vs. q^2 プロットの初期勾配から R_g をもとめるものである。簡便なことからよく用いられるが、 R_g は、特殊な場合をのぞいて、大きさそのものでないことや、様々な要因で実験データからは理想的な直線性が得られず勾配の評価が曖昧になることが多いこと、などから、詳細な解析には以下に述べるモデルフィッティングを用いることになる。ただし、動的分散 (DLS) を同時に行い、流体力学的半径 R_h を求めておくと、異方性比 R_g/R_h を求められる。この値は、球状粒子では 0.776 と極小となり、棒状や円盤状など形状に異方性が現れると大きな値となる。形を見積もる簡便な方法といえるが、あくまで目安であること、またどのような異方性であるのかは、一般に判断できない点が短所となる。

4.2 ミセルの形を評価する

結局、球、楕円、円柱などモデルをたてて実験曲線を

フィッティングするのが、回り道のように結局近道である。ただ、球か、楕円か、円柱か、については、先に述べた領域Ⅱにおける power law が頭に入っていれば、データの log-log プロットを見ただけで瞬時に判断できる。例えば Fig. 3 の (a) をみると、この両対数プロットで小角部分 (q の小さいところ) がフラットになっている⁹⁾。これは球状粒子に特徴的な挙動で、実際、実線のように球状のコアシェルモデルでうまくフィットできる。一方、(c) のデータはフラットにはなっておらず、 -1 乗の power law に従っているように見える。これは、この条件ではミセルが大きく成長し、同じ q 領域でも領域Ⅱに対応しており、その形を反映して -1 乗が出てきたことになる。 -1 乗は棒状の挙動であり、この条件では棒状の長いミセルができていくことになる。(b) では、これらの中間の挙動を示しており、球状でもなく、棒と言えるほど異方性の高いものではないと推察できる。実際、コアシェル偏長回転楕円体を仮定して計算したモデル曲線 (実線) でよく再現されている。なお、これら (a)–(c) は、水溶性ジブロックポリマーミセルであるが、ポリマー分子における親水鎖と疎水鎖の長さを変えてある。一般に水中でミセルを形成するには、親水鎖がある程度長い必要があるが、親水鎖に対して相対的に疎水鎖が長くなると、この例のように、形成されるミセルの異方性が大きくなる傾向がある (Fig. 4)。

4.3 ミセルの内部構造を評価する

前にも述べたように、ミセルに於いて親水部が殻、疎

Fig. 3 SANS Curves from Poly (HOVE-b-NOVE) Micelles in Heavy Water. For polymer with longer hydrophobic segment (c), q^{-1} dependence can be observed. From Ref.6.

Fig. 4 Schematic Representation of the Structural Change of Polymer Micelles as a Function of Segment Length. From ref.6.

水部が核となるようないわゆるコア-シェル二重構造では、向かい合うシェル同士が粒子内干渉を起こし、散乱曲線にピークが出現することがある。しかし必ず出現するものでもなく、コアとシェルの間に散乱の原因となる密度(X線の場合:電子密度,中性子の場合:散乱長密度)の差(これをコントラストという)が十分あるときに観察される。Fig. 5は、ジブロックコポリマーが水中で形成するミセルからのSAXS曲線の一例である⁷⁾。はっきりと極大が現れており($q=0.11$ 付近)、コア-シェル構造であることが分かる。そこで、コア-シェル球状モデルを用い、特に最初の減衰具合と極大の位置を再現するようにフィッティングをしてみると、実線のような良い一致が得られた。極小部分の不一致は、粒径の多分散性や後に述べるコロナからのblob scatteringの影響と考えられる。

4.4 会合数・シェル中の水の量を見積もる

例えば球状コア-シェルモデルでフィッティングする場合、フィッティングパラメータは、コアの半径、シェルの厚さ、コアの密度、シェルの密度である。溶媒の密度は既知である。だが、これらは必ずしも独立ではない。コアの密度は、通常疎水鎖の密度をもまず用いる。コアの半径が分かれば、コアの体積が分かる。疎水鎖の密度が分かっているればコア中に何本の疎水鎖があるか、すなわち会合数が分かる。ジブロックコポリマーであれば、疎水鎖と親水鎖は同じ数だけあるはずなので、シェル中の親水鎖の数が自ずと決まる。シェルの厚さが決まると、シェルの体積が確定するので、この中に先ほどの数の親水鎖があり、残りの体積は溶媒である水とすると、シェルの密度は自動的に決まる。この一連の手順から、ミセルの会合数、シェル中の水の量などが求められることになる。

4.5 ミセルの構造転移を追跡する

Fig. 6を見てみると、この両対数プロットの中央部の挙動は、極めてよく -2 乗のpower lawに従っている。よって、この領域はIIであり、このミセルは、平板状(円盤状)であることが一目瞭然である。このデータは、オ

Fig. 5 SAXS Curves from Amphiphilic Diblock Copolymer Micelles with Octadecyl Chain as a Hydrophobic Segment. The maximum at $q=0.11$ is due to intraparticle interference. The solid line is the best fit by spherical core-shell model. From Ref.7.

Fig. 6 SANS Curve for Polymer in Fig. 5 at 25°C. q^{-2} Dependence Means that Flat or Disk-like Micelle formation. From ref.7.

クタデシル基を疎水鎖とするジブロックポリマーの25°Cにおける散乱曲線であるが、これを45°Cで測定するとFig. 7の下(○)の曲線となり、 -2 乗部は消失し、ごく小角側をのぞいて、実線で示した球状コア-シェルモデルでよく再現されるようになる⁷⁾。このミセルは温度変化により、構造変化、すなわち球状ミセル-円盤状ミセル転移を起こしているのである(Fig. 8)。これは、疎水鎖であるオクタデシル基の融点が40°Cであるためであり、融点以下の25°Cではこれが結晶化し、円盤状ミセルになるものと結論された。なお、モデルフィッティングにより、円盤中の疎水部の厚さが求められるが、これが疎水鎖一本分の長さにほぼ等しく、Fig. 8に示したように、この疎水鎖は、上下からのものが互い違いに入り込んでることが判明した。なお、Fig. 7中の25°C

Fig. 7 Comparison of SANS Curves at 25 and 45°C. q^{-2} is not Observed at 45°C. The dotted line for 25°C data is the best-fit by disk-like micelle : spherical micelle (2 : 8) coexistence model. From ref.7.

Fig. 8 Schematic Representation of Temperature Dependence of Polymer Micelle Having Octadecyl Chain as a Hydrophobic Segment. From ref.7.

のデータをよく再現している点線は、球状ミセルが80%、円盤状が20%の割合で混在している場合の計算値で、必ずしもすべてが円盤状になっていないことが分かる。このようなミセルの構造転移が、シャープなものなのか、混在領域が存在するものなのかは、相転移の理論など熱力学的見地からも興味深い課題である。

4.6 コントラスト変化法により内部構造を見る

コア-シェル構造をフィッティングで評価するのは、パラメータが多いため、必ずしも容易なステップではない。しかし、何らかの手段でシェルの散乱を消し、コアの散乱のみ取り出せれば、コアの構造は確定できる。いったんコア構造が確定すれば、コアとシェルの散乱が混在したデータからもシェルの構造が一義的に確定できる。コアとシェルを入れ替えても、この議論は成立する。このための手法が、コントラスト変化法である。軽水と重水は化学的性質はほとんど同等であるが、散乱的には中性子に対して、大きな散乱長密度の違いがあり、中性子

にとってはまったく別のものに見える。一方、大抵の有機化合物の散乱長密度は、重水の値と軽水の値の間に挟まれる。このことは、軽水と重水を適当な割合で混合したものを溶媒として用いれば、その物質と全く同じ散乱長密度にすることができ、コントラストがなくなるため中性子散乱が全く散乱されない状況を作り出せることを意味する。これをコア-シェルミセルに適用すると、先程述べたコアだけの散乱、シェルだけの散乱を取り出すことが可能となり、構造決定の確度・信頼性が大きく向上する。Fig. 9は、同じ高分子ミセルを軽水の中でコア、シェル両方見たもの(◇)、軽水/重水の密度をコアにあわせシェルだけ見たもの(コアコントラストという)(□)、シェルにあわせてコアだけ見たもの(シェルコントラストという)(○)、およびこの二つの中間(△)に合わせたときのSANS曲線である⁸⁾。当然ながら散乱パターン、散乱強度ともに、それぞれ全く異なっており、これからより厳密な構造決定ができる。なお、この図の縦軸は散乱強度(中性子では、 $d\Sigma/d\Omega$ で表すことが多い)に散乱ベクトル q をかけたもので、Holtzer plotとも呼ばれるものである。このプロットでは、広い領域で平坦部が見られるが、これはデータが q の-1乗に従うPower lawが成立することを示しており、棒状ミセルの存在を示唆する。

4.7 ミセルの構造の多様性を評価する

Fig. 9のミセルもさきほどの円盤ミセルと同様、棒状ミセルのみでなく、球状-棒状が共存していることが、散乱データより示される。Fig. 9の-1乗則より、コア-シェル円柱モデルを仮定し、フィッティングした結果

Fig. 9 Holtzer plots of SANS Curves from N8560 Polymer Micelle at Various Contrasts. ◇ : in light water, □ : at core contrast, ○ : at shell contrast, △ : intermediate. From ref.8.

Fig. 10 (a) Fitting of N8560 Contrast Variation Data by Core-shell Cylinder Model. A Slight Inconsistency Can be Found Around $q=0.02$. (b) Fitting Results by Core-shell Cylinder-core-shell Sphere Coexistence Model. The Agreement is Satisfactory. From ref.8.

が、Fig. 10(a)である。広角部の小さな極大の位置や形も良く再現されているが、全体的に見て、ややずれている部分がある。これは、系内には円柱状ミセルだけではなく、他の形状のミセルも混在しているためと考え、円柱状、球状混在モデルを考え、その存在比もパラメータとしてフィッティングを行ってみた。その結果が、Fig. 10(b)である⁸⁾。一致は良好で、これより、この系は、コア半径 110Å 、シェル外側までの半径 200Å の球状ミセルと円柱ミセルが体積比 $7:3$ で混合したものであることが判明した。前述のように、このような混在系が安定状態なのかどうか今後の課題である。

4.8 ミセルの反転を追跡する

高分子ミセルも一般の低分子ミセルと同様、溶媒組成により反転、すなわちミセル-逆ミセル転移を示す。Fig. 11(a)–(c)は、珪素を含む高分子疎水鎖とHEMAを有する親水鎖ブロックからなるジブロックコポリマー系で、溶媒であるメタノール/トルエンの混合比を順に変えた場合のSAXS曲線である⁹⁾。メタノールは、親水鎖の選択溶媒、トルエンは疎水鎖の選択溶媒である。(a)はメタノールリッチな条件で、疎水鎖をコアとするコア-シェルミセルが形成されていることが、極大の出現からも推察される。球状コアシェルモデルでフィットすると、実線のような良い一致が得られる。一方、(b)のメタノールとトルエンが等量前後の条件では、散乱パターンは大きく変化している。散乱強度は極端に落ち、全体的になだらかに減衰しており、極大も観察されていない。散乱が弱く減衰がなだらかであることから散乱体は小さいことが容易に推察される¹⁰⁾。これらの溶媒条件は、親水鎖、疎水鎖ともにそこそこ溶ける条件であるので、高分子はミセルを形成せず、単独でユニマーとして分子分散していると考えられる。実際、ガウス鎖の散乱を記述するDebye関数でフィットすると、実線のような良好な一致が得られ、回転半径は 22Å と求められる。この値は、このポリマーの重合度（それぞれ26と24）から考えて、妥当であり、ユニマー説を支持する。トルエンリッチな(c)の条件では、再び強い散乱が得られており、会合体が形成されていることが分かる。明らかに逆ミセルの形成である。ただし、(a)の条件と異なり、極大もなく、領域Iに相当する部分での傾きも(a)より緩く、会合体の大きさはより小さいことが推察される。ただ単に反転しているのであれば、この結果は考えにくいのであるが、実は、この条件では溶媒の電子密度とシェルを形成する珪素ポリマーの電子密度が極めて近い値で、コントラストが出ていない。すなわち、この溶媒比実験は、ミセル反転の実験であると同時に、コントラスト変化実験にもなっていたのである。(c)の条件は、たまたまシェルが見えないシェルコントラストになってしまっており、コアからの散乱のみが観察されているため、シェルの粒子内干渉に基づく極大も現れず、見かけ上、小さく見えているわけである。それぞれの溶媒比での会合数をフィッティングによって求めると、Fig. 12のようになる。

4.9 ミセルのシェルの構造を評価する

高分子ミセル系のSAXS、SANSを解析していると、

注1 散乱強度は、散乱体の数、散乱体と溶媒の密度差の二乗、散乱体の体積の二乗にそれぞれ比例する。また、Guinier則より小角部の減衰の傾きは $-(1/3)Rg^2$ なので、傾きが緩いほど散乱体は小さい。

Fig. 11 SAXS Curves of Diblock Copolymer Micelle Having Si in Hydrophobic Segment in Methanol/toluene at Various Mixing Ratios. Polymer micelle, unimers, reversed micelles are formed at condition (a), (b), and (c) conditions, respectively. From ref.9.

Fig. 12 The Aggregation Number N_{agg} Estimated from Data in Fig. 11 as a Function of Solvent Composition. The figure at the top is a schematic representation of micelle structure. From Ref.9.

Fig. 11 (a) の様に、広角側のデータがフィッティング曲線より上になってしまい、どうしても合わせられない、ということがよくある。これは用いているモデルが簡略化しすぎているためで、まず考えられる因子は、シェル内の密度分布である。コア内の密度は場所に依らず一定と考えられるが、今まではシェル内に於いても密度は一定と考えてきた。しかしながら、高分子ミセルのシェルは、親水高分子鎖がコアの周りに海藻のように生え、放射状に広がったものである。したがって、親水鎖密度はシェル内でもコアに近い部分は高く、外側に行くにつれ減少する勾配があるはずである。これを考慮したモデル計算の結果が Fig. 13 である。(b) に示したように、シェル内の密度に勾配があるとして、散乱曲線を計算した。しかし、結果は (a) に示したように、広角側の散乱強度はむしろ低下し、実測値から遠ざかってしまうことが分かった⁹⁾。結局、これはいわゆる Blob scattering と呼ばれるシェル内の高分子一本一本からの寄与であることが分かった。広角側では小さいスケールの構造体の散乱が反映される。よって、広角側では小角領域と異なり、シェル内の親水鎖一本一本が「見えて」しまっており、あたかも高分子準希薄溶液からの散乱のような振る舞いをしているのである。Fig. 14 は、別の高分子ミセル系の例であるが、広角側のコア-シェルでは不一致の部分は、ガウス鎖からの散乱である Debye 関数でよく再現される。得られる回転半径 R_g も親水鎖の長さからみて妥当である¹⁰⁾。

Fig. 13 The Influence of Density Profile in Shell Region on the Scattering Behavior at Region III. (a) scattering curves and (b) density profiles. From ref.9.

Fig. 14 Fitting of SANS Data for Polymer Micelle by Core-shell Sphere (thin line) and by Debye function (thick line). The scattering behavior at Region III can not be reproduced by core-shell sphere by well fitted by scattering from polymer chain. This means that the scattering in Region III reflects the inner structure of the shell. From ref.10.

4・10 ミセル内のつまり具合を評価する

コントラスト変化法を用いた一連のデータは、それぞれコアだけが見えていたり、シェルだけであったりしている。したがって、Guinier 法によって得られるみかけの回転半径は、Fig. 15(a)に見られるようにコントラ

$$R_{gv} = 62 \text{ \AA}$$

$$R_{gv} \times \sqrt{5/3} = 80 \text{ \AA}$$

$$(R_s = 86 \text{ \AA})$$

Fig. 15 (a) Guinier Plot and (b) Stuhmann Plot of SANS Data for Polymer Micelles at Various Contrasts. From ref.3.

ストに依存して変化している。この変化の様子から散乱粒子内の密度分布を評価するのが、Stuhrmann (シュトゥールマン) プロットである³⁾。あまり活用した例を見ることがないが、うまく利用すると有益な情報が得られそうなので簡単に紹介する。Stuhrmann プロットは Fig. 15(b) のように、(a) のような Guinier プロットから求められた各コントラストでの見かけの回転半径 $R_{g,app}$ の二乗をその時の散乱長密度とマッチングポイント^{註2}との差 ρ_k の逆数に対してプロットするものである。このプロットの傾きが負であることから、このミセル粒子に於いては内側のコア部分の方が外側のシェル部分より密度が高いことが分かる。また、このプロットの $1/\rho_k=0$ の点の $R_{g,app}$ が粒子内の密度分布が均一であった場合の回転半径 R_g に対応する。また、このプロットが直線になることは、このミセルの幾何学中心と重心が一致していることを意味している。一致していないと、湾曲したプロットになる。この Stuhrmann プロットは、タンパク質などの生体分子に対して、密度の高い金属イオンが中心部に位置するのか、周辺部に位置するのか見極めるためなどに使われてきた。ミセル系に於いても、色素その他を取り込んだときに、中心部にあるのか、コア-シェル界面近くにあるのかなどを評価する手段として応用できそうである。

5 結 語

小角散乱の解説というよりは高分子ミセル系の解説になってしまった感じもあるが、小角散乱だけでもここま

でできることをご理解いただけたら幸いである。小角散乱データを正確に解析し定量的データを得るには、background 散乱や吸収係数の補正などの data treatment が必要である。また、用いる装置のスリット系によってはスリット補正などの操作も必要であるが、本総説では、得られる情報の紹介に重点を置いたため、それらの詳細は割愛した。原理や測定法の詳細については、是非、解説²⁾⁻⁴⁾をご覧ください。

(受付：2000年4月27日，受理：2000年6月22日)

文 献

- 1) 松岡秀樹, 日本油化学会誌, **45**, 169 (1996).
- 2) 松岡秀樹, 日本結晶学会誌, **41**(4), 213 (1999).
- 3) 松岡秀樹, 日本結晶学会誌, **41**(5), 269 (1999).
- 4) 松岡秀樹, 「コロイド科学実験法Ⅳ」, 第3章「小角散乱法」, 日本化学会編, 東京化学同人, 1996年.
- 5) 山岡仁史, 松本幸三, 松岡秀樹, 中野 実, 表面, **38**(2), 25 (2000).
- 6) N. Nakano, H. Matsuoka, H. Yamaoka, A. Poppe, D. Richter, *Physica B*, **241-243**, 1038-1040 (1998).
- 7) M. Nakano, K. Matsumoto, H. Matsuoka, H. Yamaoka, *Macromolecules*, **32**(12), 4023 (1999).
- 8) M. Nakano, H. Matsuoka, H. Yamaoka, A. Poppe, D. Richter, *Macromolecules*, **32**, 697 (1999).
- 9) M. Nakano, M. Deguchi, K. Matsumoto, H. Matsuoka, H. Yamaoka, *Macromolecules*, **32**(22), 7437 (1999).
- 10) H. Matsuoka, Y. Yamamoto, H. Endo, H. Yamaoka, R. Zorn, M. Monkenbusch, D. Richter, submitted.

注2 見かけ上散乱強度がゼロになるコントラスト条件。求め方は文献2および4を参照。

[総説]

X線・中性子小角散乱法
—高分子ミセルへの応用を例として—

松岡 秀樹

京都大学大学院工学研究科

(〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

X線小角散乱 (SAXS) および中性子小角散乱法 (SANS) の概要とミセル粒子構造解析への応用について、最近の高分子ミセルの測定例を用いて、解説した。SAXS および SANS によれば、ミセルなど数十から数百 Å のディメンジョンを持つ粒子の、大きさ、形、表面性状などを評価することができる。さらにモデル計算や中性子散乱におけるコントラスト変化法などを応用することにより、ミセル粒子内のコア-シェル構造など、内部の密度不均一構造について正確な情報が得られる。具体例を示すことにより、目的別の解析法などを平易に解説した。

(連絡者：松岡秀樹) Vol.49, No.10, 1163 (2000)

[総説]

NMR

加藤 直

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻

(〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

界面活性剤系における NMR 測定の最近の発展について概観した。特にベシクルやエマルションを対象とした PGSE 法を用いた新しい技術とずり流動場下の中のリオトロピック液晶の ^2H NMR 測定について解説した。

(連絡者：加藤 直) Vol.49, No.10, 1173 (2000)

[総説]

走査型プローブ顕微鏡

藤井 政俊

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻

(〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は表面形状や表面物性の研究に幅広く用いられている。中でも原子間力顕微鏡 (AFM) は絶縁体試料に対して様々な雰囲気の下で使用することができる。従って AFM は固体表面で形成された界面活性剤集合体の研究にとって便利な装置である。この総説では、SPM、特に AFM の使用方法について簡単に説明し、あわせて AFM で得られた界面活性剤の像について述べる。界面活性剤単結晶の表面における分子配列を AFM で画像化することができ、得られた結果は X 線回折からの結果と一致した。水溶液/シリカ界面で起こる凝集体の成長過程や自己修復過程を *in situ* AFM で観察できた。ソフトコンタクト AFM を用い、固/液界面で形成される凝集体の形状について、種々の界面活性剤・様々な環境で調べられている。

(連絡者：藤井政俊) Vol.49, No.10, 1181 (2000)