中性子小角散乱の高分子への応用

浜田 文将*・林 久夫**

1. はじめに

中性子散乱は過去二十余年の間に固体および液体の物性研究に広く利用され、優れた成果をあげてきた。中性子は核反応によって出てくるときは、数 MeV の運動エネルギーを持つが、減速材で熱中性子化され、普通 30 meV (1.66 Å) 前後のものが物性研究に利用されている。この範囲のものは熱運動と同じ程度のエネルギーをもち、熱中性子といわれる。その波長とエネルギーを第1表に示す。この程度の波長は原子間距離と同等なので、干渉性の弾性散乱の実験では、中性子散乱はX線回折と同じ役割を果たすことができ、物質内の静的構造が多数決定された。また熱中性子のエネルギーは体系内の素励起のエネルギーと同程度の大きさをもつため、非弾性散乱の実験からは体系の動的性質に関する情報が得られる。したがって、中性子散乱では、X線で得られる構造決定と赤外吸収やラマン効果測定から得られる振動スペクトル測定の両方を行なうことができる。しかも後で述べるようにX線や、赤外吸収、ラマン効果測定では求めることができない測定も可能で優れた特徴をもっている。このような弾性、非弾性散乱に、さらに干渉性、非干渉性散乱が組み合わされる。中性子散乱の高分子に対する応用としては、従来非弾性散乱の研究が盛んで、水素原子核を

含む高分子鎖の非弾性散乱により、ポリエチレン、ポリオキシメチレンなどの振動スペクトルが測定され、赤外とラマン効果、比熱と弾性率などとともに議論されている^{1),9)}。中性子による干渉性弾性散乱(構造解析)は、原子番号類似の原子位置の決定や、水素のような軽原子の位置の決定に有力であることは周知のことであるが、最近これを生体高分子に応用して多大の成果が上がっている。特にHとDでは散乱振幅の符号が異なるので、重水素置換後の回折パターンを比較することにより、Hの位置を容易に決めることができる²⁾。EngelmanとMoore³⁾は生体高分子の特定の位置のHをDに交換して前後のパターンを比較することにより、リゾチームのような複合タンパクの4次構造を決めることができることを示した。

中性子小角散乱は、高中性子線束原子炉、冷中性子源、マルチディテクターの開発と相まって最近急速に発展してきた分野であって、特にJülichおよびGrenobleのLaue-Langevin研究所(ILL)における研究は目ざましく、高分子の分野でも極めて興味ある研究結果が報告されている⁴⁾。本稿では、まずX線と対比しながら中性子散乱の原理、特徴を述べ、次いでILLの中性子小角散乱の装置を紹介し、最後に中性子小角散乱によって得られた研究成果のうち、高分子に関するものの主なものを紹介し、独特の特徴をもっての研究分野への注意を喚起したい。なお中性子散乱一般については、優れた教科書^{5)~8)}および総説^{9),10)}が出版されており、小角散乱についても、総説^{4),11)}が一、二報告されている。

2. 中性子散乱の理論と特徴

2-1. 散乱理論

X線散乱では、X線が原子内の核外電子によって散乱されるが、中性子散乱では、中性子が原子内の核によって散乱される。両者の散乱理論、実験方法および解析方法は極めてよく似ているので詳細はX線回折に関する成書^{12)~15)}を参照されたい。核による散乱断面積(散乱強度に比例する)は電子の散乱振幅 $\gamma_0 = e^2/mc^2$

第1表 熱中性子のエネルギー、波長、速度の相関

	冷中性子	熱中性子	
	0.001	0.01	0.1
エネルギー	+	+	+
	987654321		
波長	2,0001,5001,000	500	1
速度の逆数	+	+	+
			μsm^{-1}

* Fumiyuki HAMADA 京都大学工学部 高分子化学教室 (606 京都市左京区吉田本町) 助手・工博

** Hisao HAYASHI 同上・工博

Applications of Neutron Small-Angle Scattering to Polymers

第2表 高分子で重要な原子に対する中性子
およびX線の散乱振幅 (単位は 10^{-12}cm)

	H	D	C	N	O	P	S
中性子	-0.38	0.65	0.66	0.94	0.58	0.53	0.31
X 線	0.28	0.28	1.70	1.98	2.26	4.24	4.52

(m は電子の質量, e はその荷電, c は光の速度) が核散乱の干渉性散乱振幅 b で置換されるだけで, X線と同じ式が成り立つ. 単一粒子の散乱断面積は,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \int_V \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{i=1}^N b_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \right|^2$$

$$= \left| \int_V \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (1)$$

ここで $\rho(\mathbf{r})$ は核による散乱振幅密度

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N b_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

である. また $\mathbf{r}_i$ は核 i の位置ベクトル, N は粒子の体積 V 中の散乱核の数, $\mathbf{k}$ は散乱ベクトルで, その大きさ $k=|\mathbf{k}|=4\pi\sin\theta/\lambda$ で定義される. ただし θ は散乱角の半分, λ は中性子の波長である. 核による干渉性散乱振幅を高分子によくでてくる原子について第2表に示す. X線では散乱振幅は原子番号とともにしだいに増加するが, 中性子の干渉性散乱振幅は不規則に変化する. X線では, 周期律表全体を通じて100倍くらい振幅は変化するが, 中性子に対する振幅は2から3倍くらいしか変化しない. また中性子ではHとDの散乱振幅の差は大きい. (1)式で表わされる干渉性散乱以外に同位元素および核スピンによる非干渉性の原子に固有のバックグラウンド散乱がある. したがって中性子による散乱断面積は, 干渉性の部分と非干渉性の部分の和となる. 特にHの非干渉性散乱振幅は著しく大きく, Hを含む高分子では大きなバックグラウンドを与えるが, HをDに変えることにより減少させることができる.

2-2. 中性子散乱の特徴

(a) 中性子では比較的長波長の実験が可能で, 特に冷中性子を用いれば, $10\text{\AA}$ の波長のものも使えるので, k の小さい範囲まで観測でき, 分解能がよくなる. また長波長の中性子を用いると多重ブラッグ散乱によるバックグラウンドが避けられ, 中性子散乱のバックグラウンドとしては, 熱散漫散乱と非干渉性散乱のみとなる. X線では長波長のものを使用すると吸収が大きくなり実験が困難である.

(b) 冷中性子を用いれば速度がおそいので, 飛行時間分析で高分解能のエネルギー分析が可能で非弾性散乱に有利である. また赤外吸収やラマン効果では, 振動スペクトルが観測できるのは数少ない特定の振動

第1図 Grenoble ILL の小角散乱装置 D11

に限られているが, 中性子の非弾性散乱測定では, 回転, 並進を含むあらゆる振動を測定できる.

(c) 中性子はX線に比べて透過性がよいので厚い試料を使用できる.

(d) X線では散乱振幅は原子量とともに増加するのでHの散乱振幅は極めて小さく, 識別できないが, 中性子ではHは他の原子と比べて大きな差はないので水素位置の決定ができる. 特にHとDでは散乱振幅が大きく変わるので, 同位元素置換法を用いると水素位置を容易に決定できる. また原子番号類似の原子でも中性子の散乱振幅はかなり差があるので, このような原子の位置の決定ができる. さらにHとDの散乱振幅の差が大きいことを利用して, 非晶固体中の高分子鎖の形態や生体高分子の内部構造の測定ができる (4.1 および 4.2 参照).

(e) X線では生体高分子に対する損傷が大きいが中性子ではほとんどない.

3. 小角散乱装置

今日, 中性子の小角散乱装置が稼動している研究機関はGrenobleのILLの他に, Saclay, Jülich, München, Braunschweig, Torino, Brookhaven, Oak Ridge などがある. このうちILL, Saclay, Jülichでは原子炉内に冷中性子源 (液体水素または重水素で減速材の一部をおきかえることにより, 中性子の波長分布を高波長側にシフトさす) を備えており, 中性子ガイド管を用いて $4\sim 10\text{\AA}$ の冷中性子を外に取り出してゐる. ここではILLにおける小角散乱装置を紹介する^{4), 60)}. 第1図に示すように, 原子炉の冷中性子源からの冷中性子は, 湾曲ガイド管 (全長55 m) で速度選別機に導かれ, 単色化されて散乱装置本体に入る. 本体は最大長80 mで, 半分の40 mがコリメータ部(L), 残りの半分(D)が検出器部である. 検出器としては, $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ の大きさの検出器要素を $64\times 64=4096$ 個正方形に配置した2次元マルチBF₃カウンターが使用されている. 検出器の効率は $10\text{\AA}$ の中性子に対して約20%である. L, Dとも長さを変えることができ, これにより測角範囲と角度分解能を変えることができる. ILLのこの装置では k で $1\text{\AA}^{-1}\sim 3\times 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ を測定でき, k の分解能は $10\text{\AA}$ に対して最

高 $10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ である。中性子源は X 線源に比べて強度が弱い。例えば、100 kW の回転対陰極を用いると、 10^{17} 光子/sec $\cdot\text{cm}^2\cdot\text{sr}$ の強度の $\text{CuK}\alpha$ の X 線を発生するが、ILL の高中性子線束原子炉の冷中性子源から得られる $6 \text{ \AA}$ 中性子の強度は 10^{10} 中性子/sec $\cdot\text{cm}^2\cdot\text{sr}$ ($\text{CuK}\alpha$ 線の波長幅 $\Delta\lambda/\lambda=0.6\times 10^{-3}$ を仮定) の程度で、 10^7 のオーダーだけ低い。しかし、試料の断面積および厚みを大きくし、また波長分解能を犠牲にして $\Delta\lambda/\lambda\approx 0.1$ の程度にすると、X 線の場合とほぼ同じ強度が得られる⁴⁾。Stuhrman¹⁶⁾ によると、ILL の小角散乱装置を使うと統計誤差 1% 以内で高分子溶液の散乱曲線が数分で得られ、測定効率は優秀である。 k の分解能も X 線と比べて劣らない。

4. 中性子小角散乱の応用例

中性子散乱の高分子への応用は、H と D の散乱振幅の差が大きいこと、H を D に置換してもその物質の熱力学的性質はほとんど変わらないことを利用したものが多く、この方法により普通の散乱法では得られなかった貴重な情報が得られた。

4-1. 非晶固体および濃厚溶液中の高分子の形態

光散乱、X 線散乱、中性子散乱のような回折法は、溶液中の高分子鎖の形態を測定するのに優れた方法であることはよく知られているが、今までは希薄溶液に限られ、非晶固体および濃厚溶液には応用されなかった。これは非晶固体や濃厚溶液では、高分子鎖が密に充てんされていて互いに干渉し合うので、一本の高分子鎖だけからの散乱を求めることは困難であるからである。言い換えれば、ある 1 本の分子鎖と周囲の分子鎖との見分けがつかなくなる訳である。ところがもし適当な方法でごく小数の分子鎖に目印をつけることができるなら、この分子鎖については希薄系であるから、1 本の分子鎖の形態を知ることができる。このように他の分子鎖と区別ができるように目印をつけた高分子を tagged polymer あるいは labelled polymer と呼んでいる。ここで使われる目印は、もちろん実験上 tagged polymer が他の分子と判別しうるほど十分散乱振幅の差の大きいものでなくてはならないし、同時に分子鎖の形態に影響を及ぼすようなものであってはならない。そこで、tagged polymer として、H の代わりに D を持った高分子を使用すれば、これらの条件を満たすことができる。H と D の散乱振幅の差は大きいので中性子散乱の実験で H 高分子と D 高分子を区別するための十分なコントラストが得られる。また、H 高分子と D 高分子は非常に類似した熱力学的性質を持っているので、両者の分子鎖形態は特別の場合^{17), 18)}を除いてほとんど同一と見なせる。

今、D 高分子をごく少量混入した H 高分子を用いて試料を調製し、一方で H 高分子だけを含んだ同様の試料を調製する。それぞれの試料からの散乱強度の差、すなわち過剰散乱は D 高分子からの寄与と考えられ、この散乱に相当する系は D 高分子についての希薄系であるから、過剰散乱を通常の希薄溶液における手法にしたがって解析し、個々の D 高分子鎖の形態に関する知見を得ることができる。すなわち、D 高分子の濃度をいくつか変えて同じ測定をし、Zimm プロット^{*1}を行えば、その系における高分子鎖の回転半径 R および第 2 ビリアル係数 A_2 が求まり、D 高分子の濃度を 0 に外挿した散乱曲線の Kratky プロット^{*2}からは持続長が求まる。さらにその散乱曲線の全体の形から分子鎖の形態が推定できる。H は非常に大きな非干渉性散乱を示すので、試料中の H の分率を減らすため H 高分子の方を tagged polymer として使用することも多い。

中性子小角散乱における tagged polymer 法の高分子固体に対する最初の実用は Kirste ら¹⁹⁾によって報告された。彼らは、分子量 250,000 の H-ポリメタクリル酸メチル (H-PMMA) を tagged polymer, D-PMMA をマトリックスとして、非晶固体中の PMMA の回転半径として $126 \text{ \AA}$ を得た。この値は θ 溶媒中での値 $110 \text{ \AA}$ と近い値であった。また、過剰散乱曲線の形を Debye によって提出されたガスウ鎖の散乱曲線と比較し、よく一致することを示した。その後 Zimm プロットから、実験誤差範囲内で $A_2=0$ を得²⁰⁾、さらに種々の分子量について実験を行ない、回転半径が θ 溶媒中のそれとほぼ等しく、分子量のほぼ 0.5 乗に比例することを見いだした²¹⁾。これらの結果から、非晶固体中における高分子鎖の形態は θ 溶媒中のそれと同じで、高分子鎖は相互に自由に浸入し合っていると結論された。したがって非晶固体中の高分子鎖の模型としては、Flory²²⁾のランダムコイル模型(第2図(a))が支持され、Vollmert ら²³⁾によって提唱された collapsed ball 模型(第2図(b))や Pechhold ら²⁴⁾の meander 模型(第2図(c))は否定される。ポリスチレンの非晶固体についての実験は Cotton ら^{25), 26)}お

*1 散乱強度を $I(k)$ 、濃度を c とすると

$$\frac{Kc}{I(k)} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{k^2}{3} \langle R^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2c + \dots$$

が成り立つ。ここで K は定数、 $k=4\pi \sin \theta/\lambda$ 、 $\langle R^2 \rangle_z$ は回転半径の二乗の z 平均である。したがって、 $Kc/I(k)$ を $(\sin^2 \theta + Kc)$ に対して (K は任意の定数) プロットすると $(Kc/I(k))_{c \rightarrow 0}$ の曲線の初期勾配より $\langle R^2 \rangle_z$ 、 $(Kc/I(k))_{c \rightarrow 0}$ の曲線のそれより A_2 が求まる。

*2 Ik^2 を k に対してプロットしたもので、その水平部分と原点を通る直線部分の交点の k の値から持続長 (persistence length) が求まる^{13), 14)}。

(a) ランダムコイル模型, (b) collapsed ball 模型,
(c) meander 模型, 点をつけた鎖は D-tagged 鎖を示す.

第2図 非晶固体中の高分子鎖の形態

(●) 中性子散乱; (○) X線散乱(水-グリセリン溶液); (■) X線散乱(ショ糖溶液)

第3図 $\sqrt{I(0)}$ 対 ρ_s のプロット

よび Ballard ら²⁷⁾によって始められ, Ballard らは Kratky プロットから非晶ポリスチレンの持続長として約 $10 \text{ \AA}$ を得, これは θ 溶媒中のそれとほぼ一致した. その後 Benoit ら²⁸⁾は非晶固体中でのポリスチレン鎖の形態について広範な実験を行ない, PMMA の場合と同様の結論に達した.

一方, 結晶性高分子の融体に対する tagged polymer 法の応用は, Cotton ら²⁹⁾の予備実験の後, Ballard ら^{17), 29)}によって試みられた. 彼らはポリエチレン(PE)の融体および固体中の分子鎖の回転半径を求めたが, 固体試料およびいくつかの融体試料中では tagged polymer がクラスター化しているらしく, θ 溶媒中の広がりよりかなり大きな値となった. このクラスター化の原因は, D-PE と H-PE の熱力学的性質のわずかな差にあると見られている. その後 Fischer ら³⁰⁾は D-PE と H-PE の混合物を希薄溶液から結晶化させた後, 120°C で 1,000 秒間アニーリングして融体試料を調製し, 回転半径を測定したところ θ 溶媒中の広がりとは一致した. したがって結晶性高分子も融体中では非晶固体と同様, ランダムコイルの形態を取っているとした.

また, tagged polymer を用いた濃厚溶液の研究は Cotton ら²⁵⁾の簡単な実験の後, Benoit ら³¹⁾によって詳細に行なわれた. 彼らはポリスチレンの CS_2 溶液について研究し, ポリスチレンの回転半径が高分子濃

度の -0.25 乗に比例して減少することを初め, しゃへい距離 (screening length)^{32), 33)} や osmotic compressibility の濃度依存性が Flory らの平均場理論の予言と若干ずれることを示し, des Cloizeaux³⁴⁾の良溶媒系の準濃厚溶液の理論が正しいことを実験的に証明した. Edwards³²⁾, de Gennes ら³³⁾によって提案された準濃厚溶液の

理論は中性子小角散乱³⁵⁾, X線小角散乱³⁶⁾などにより検証された. また tagged polymer 法による研究が進むにつれ, それと関連した散乱関数の計算³⁷⁾や D 高分子と H 高分子の熱力学的性質の違いについての研究¹⁸⁾も行なわれるようになった.

一方, X線小角散乱における tagged polymer 法の応用は, 中性子散乱による研究の数年前に Krigbaum ら³⁸⁾によって試みられているが, その後筆者ら³⁹⁾によって改良され, 非晶固体および濃厚溶液中の高分子鎖の形態の直接測定に応用され, 中性子散乱による研究とほぼ平行に独立に同様の結果が得られた.

以上は非晶固体の高分子の形態であるが, 最近 Keller ら⁴⁰⁾はこの方法を結晶性高分子固体に応用し, 過冷却度の大きいところで生成したポリエチレン単結晶の高分子鎖は大部分 (110) 面内で, すぐ隣りに折れ曲る (adjacent re-entrant folding) ことを示した.

4-2. 生体高分子への応用

$\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ の混合組成を変えると, 散乱振幅密度 ρ_s は負の値 $\rho_s = -5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ から, 正の値 $\rho_s = +7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ まで大きく変わるので, このコントラスト変化法 (contrast variation method) を利用して, 多くの生体高分子の構造研究が Schelten ら^{41), 42)}, Stuhmann ら^{16), 43), 47), 48)}, Ibel ら^{44)~46)}により行なわれた. 同様な方法は, X 線を用いてグリセリン-水系やショ糖-水系の混合溶媒でも行なわれる⁴⁹⁾が, その範囲は中性子の場合に比べてずっと小さい (第3図). 希薄溶液中の高分子 1 個あたりの散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}) = \left| \sum_i b_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) - \rho_s \int_V \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (3)$$

で与えられる. ここで ρ_s は溶媒の散乱振幅密度, V は高分子の体積である. 特に D_2O が 8% の混合溶媒では ρ_s は 0 となるから, 真空中の散乱断面積を求めることができる. 今, 高分子の平均散乱振幅密度を $\rho_M = \sum b_i/V$ とすると (3) 式は二つの因子に分離できる.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}) = (\rho_M \cdot V)^2 \left| F_S(\mathbf{k}) + \frac{\rho_M - \rho_s}{\rho_M} F_F(\mathbf{k}) \right|^2 \quad (4)$$

(●) 中性子散乱; (○) X線散乱; (—) ミオグロビンの模型から計算したもの; (---) $1/(\rho_M - \rho_S) = 0$ の勾配を外挿した直線 (X線); (----) $1/(\rho_M - \rho_S) = 0$ の勾配を外挿した直線 (中性子)

第4図 回転半径の二乗 R^2 対 $1/(\rho_M - \rho_S)$ のプロット

$$F_S(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_M V} \int_V [\rho(\mathbf{r}) - \rho_M] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5)$$

$$F_F(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int_V \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

ここで $F_F(\mathbf{k})$ は分子の外的形状による因子であり、 $F_S(\mathbf{k})$ は分子内部の散乱振幅密度 $\rho(\mathbf{r})$ の ρ_M からのずれ $\rho(\mathbf{r}) - \rho_M$ による因子である。 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ のときは $F_F \rightarrow 1$, $F_S \rightarrow 0$ になるから、 $\rho_M - \rho_S$ を変化させて散乱強度を測定することにより F_S と F_F を分離することができる。これを Ibel ら⁴⁴⁾によって行なわれたクジラの実験で説明する。まず種々の $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ で散乱実験を行ない、散乱強度を0に外挿して $I(0)$ を求め、 $\sqrt{I(0)}$ を ρ_S に対してプロットすると、第3図に示すように直線となり、強度が0となるとき切片から ρ_M が求まる。 ρ_M が求まると種々の溶媒組成で行なった散乱実験から、 $|F_F|^2$ と $|F_S|^2$ が求まる。まず $|F_F|^2$ に関する情報は、 $(\rho_M - \rho_S)/\rho_M \rightarrow \infty$ の外挿、すなわちコントラストを無限大にしたときのデータから求まる。種々の組成の $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ から求めたミオグロビンの回転半径の二乗 R^2 対 $1/(\rho_M - \rho_S)$ のプロットを第4図に示す。 $1/(\rho_M - \rho_S) \rightarrow 0$ ($\rho_M - \rho_S \rightarrow \infty$) に相当する R は $|F_F|^2$ に相当する、すなわち粒子内の散乱密度が均一のときの回転半径である。したがって真空中の R (Å印) とコントラストが ∞ のときの R は異なる。 R^2 対 $1/(\rho_M - \rho_S)$ のプロットの勾配は粒子内の散乱振幅密度のゆらぎの程度を示す。すなわち、見掛けの回転半径 R は

$$R^2 = R_F^2 + \frac{B}{\rho_M - \rho_S} \quad (7)$$

で表わされ、 R_F は均一粒子の回転半径であり、 B の符号および大きさは生体高分子内の散乱密度分布により異なる。Stuhrmann¹⁰⁾ は R^2 対 $1/(\rho_M - \rho_S)$ のプロットから、リボプロテン、フェリテイン、ミオグロビン、フィブリノーゲンなどの散乱振幅密度の分布を議論した。次に $|F_S|^2$ は $\rho_M - \rho_S = 0$ から求まる。コントラスト変化法は生体高分子の内部構造を議論するのに優れた方法であるが、溶媒として水しか使用できないのが欠点である。

中性子小角散乱の興味ある応用例として、H-D 置換反応がある。生体高分子中での D_2O による H-D 置換反応を中性子小角散乱で時間的に追跡することにより、生体高分子中の水素の種類および割合を知ることができる。Schelten ら⁴²⁾はヒトのヘモグロビンについて、Stuhrmann¹⁰⁾はクジラのミオグロビンについて H-D 置換反応を中性子小角散乱で研究した。

5. おわりに

以上、中性子小角散乱の高分子への応用について述べてきた。本文ではふれなかったが、中性子散乱には核散乱以外に磁気散乱があり、これを用いれば、magnetic polymer の形態の研究ができる⁵⁰⁾。また中性子の非弾性小角散乱により空間的に 10^{-10} ~ 10^{-8} Å の範囲、時間的に 10^{-11} ~ 10^{-18} 秒の範囲で起きる動的な挙動を追跡することができる。なお紙数の関係で述べることはできなかったが、中性子小角散乱の高分子への応用としてこの他に、希薄溶液での高分子の排除体積指数⁵¹⁾、高分子電解質の形態⁵²⁾、分子量 2×10^5 のポリジメチルシロキサンの鎖長の異なるジメチルシロキサンポリマー中における広がり⁵³⁾、高分子-高分子系の相溶性⁵⁴⁾、ポリスチレンオリゴマーのシクロヘキサン (θ 溶媒) 中の広がり⁵⁵⁾、ミエリン膜 (神経膜) の構造⁵⁶⁾、⁵⁷⁾、ネズミの腱 (コラーゲン繊維) の構造⁵⁸⁾、非弾性散乱によるタバコモザイクウイルスの水溶液中での水の拡散性⁵⁹⁾ など興味ある研究結果が報告されている。

最後に種々ご教示いただいた京都大学原子炉実験所 渋谷助教授、広島大学好村教授に謝意を表します。

文 献

- 1) T. Kitagawa, T. Miyazawa: *Adv. Polymer Sci.*, **8**, 336 (1971)
- 2) B. P. Schoenborn: *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, **36**, 569 (1971); B. P. Schoenborn, A. C. Nunnes: *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **1**, 529 (1972); B. P. Schoenborn, A. C.

- Nunnes, R. Nathans: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **74**, 1202 (1970)
- 3) D.M. Engelman, P.B. Moore: *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, **69**, 1997 (1972)
- 4) W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel: *J. Appl. Cryst.*, **7**, 96 (1974)
- 5) G. Bacon: *Neutron Diffraction*, Oxford Univ. Press, Oxford (1962)
- 6) P.A. Egelstaff (editor): *Thermal Neutron Scattering*, Academic Press, London (1965)
- 7) W. Marshall, S.W. Lovesey: *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Oxford Univ. Press, Oxford (1971)
- 8) 星埜禎男編: 中性子回折〈実験物理学講座 22〉, 共立出版 (1976)
- 9) B.T.M. Willis (editor): *Chem. Applications of Thermal Neutron Scattering*, Oxford Univ. Press, Oxford (1973)
- 10) 平川金四郎: 応用物理, **43**, 110 (1974)
- 11) 好村滋洋, 武田隆義: 日本結晶学会誌, **17**, 255 (1975)
- 12) 仁田 勇編: X線結晶学, 丸善 (1961)
- 13) 角戸正夫, 笠井暢民: 高分子 X 線回折, 丸善 (1968)
- 14) L.E. Alexander: *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley (1969)
桜田一郎, 浜田文将, 梶 康輔訳: 高分子の X 線回折, 化学同人 (1973)
- 15) A. Guinier, G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-ray*, John Wiley, New York (1955)
- 16) H.B. Stuhmann: *J. Appl. Cryst.*, **7**, 173 (1974)
- 17) J. Schelten, G.D. Wignall, D.G.H. Ballard: *Polymer*, **15**, 682 (1974)
- 18) C. Strazielle, H. Benoit: *Macromolecules*, **8**, 203 (1975)
- 19) R.G. Kirste, W.A. Kruse, J. Schelten: *Makromol. Chem.*, **162**, 299 (1972)
- 20) J. Schelten, W.A. Kruse, R.G. Kirste: *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **251**, 919 (1973)
- 21) R.G. Kirste, W.A. Kruse, K. Ibel: *Polymer*, **16**, 120 (1975)
- 22) P.J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, New York (1953) p 602
- 23) B. Vollmert, H. Stutz: *Angew. Makromol. Chem.*, **3**, 182 (1968); *ibid.*, **20**, 71 (1971)
- 24) W. Pechhold, M.E.T. Hauber, E. Liska: *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **251**, 818 (1973)
- 25) J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, J. Mons, C. Picot: *C.R. Acad. Sci., C*, **275**, 175 (1972)
- 26) J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannin, C. Picot, G.C. Summerfield: *J. Polymer Sci. Symposium*, **42**, 807 (1973)
- 27) D.G.H. Ballard, G.D. Wignall, J. Schelten: *Eur. Polymer J.*, **9**, 965 (1973); G.D. Wignall, D.G.H. Ballard, J. Schelten: *ibid.*, **10**, 861 (1974)
- 28) H. Benoit, D. Decker, J.S. Higgins, C. Picot, J. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, R. Ober: *Nature Phys. Sci.*, **245**, 13 (1973); J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux: *Macromolecules*, **7**, 863 (1974)
- 29) J. Schelten, G.D. Wignall, D.G.H. Ballard, W. Schmatz: *Colloid Polymer Sci.*, **252**, 749 (1974)
- 30) G. Lieser, E.W. Fischer, K. Ibel: *Polymer Letts.*, **13**, 39 (1975)
- 31) M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, F. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P.G. des Gennes: *Macromolecules*, **8**, 804 (1975)
- 32) S.F. Edwards: *Proc. Phys. Soc.*, **88**, 365 (1966)
- 33) G. Jannink, P.G. de Gennes: *J. Chem. Phys.*, **48**, 2260 (1968)
- 34) J. des Cloizeaux: *J. Phys. (Paris)*, **36**, 281 (1975)
- 35) J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink: *J. Chem. Phys.*, **57**, 290 (1972); J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, R. Ober: *J. Phys. A. Math. Nucl. Gen.*, **6**, 951 (1973); J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, C. Strazielle: *J. Polymer Sci. Symposium*, **42**, 981 (1973); B. Farnoux, M. Daoud, D. Decker, G. Jannink, R. Ober: *J. Physique, Letters*, **36**, 35 (1975)
- 36) K. Okano, E. Wada: *RPPPJ*, **17**, 141 (1974)
- 37) R. Ober, J.P. Cotton, B. Farnoux, J.S. Higgins: *Macromolecules*, **7**, 634 (1974); H. Benoit, R. Duplessix, R. Ober, M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink: *ibid.*, **8**, 451 (1975); D.Y. Yoon, P.J. Flory: *Polymer*, **16**, 645 (1975); *Macromolecules*, **9**, 294, 299 (1976)
- 38) W.R. Krigbaum, R.W. Godwin: *J. Chem. Phys.*, **43**, 4523 (1965)
- 39) H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima: *Macromolecules*, **7**, 959 (1974); *ibid.*, **9**, (1976) in press; *Makromol. Chem.*, **177** (1976) in press
- 40) D.M. Sadler, A. Keller: *Polymer*, **17**, 37 (1976)
- 41) R. Schneider, A. Mayer, W. Schmatz, J. Schelten, R. Franzel, H. Eicher: *Eur. J. Biochim.*, **20**, 179 (1971)
- 42) J. Schelten, P. Schlecht, W. Schmatz, A. Mayer: *J. Bio. Chem.*, **247**, 5436 (1972)
- 43) H.B. Stuhmann: *J. Mol. Biol.*, **77**, 363 (1973)
- 44) K. Ibel, H.B. Stuhmann: *ibid.*, **93**, 255 (1975)
- 45) S. Bram, G. Butter-Browne, E.M. Brod-bury, J. Baldwin, C. Reiss, K. Ibel: *Biochimie*, **56**, 987 (1974)
- 46) S. Bram, P. Baudy, G. Butter-Browne, K. Ibel: *ibid.*, **56**, 1339 (1974)
- 47) H.B. Stuhmann, J. Haas, K. Ibel, M.H. J. Koch, R.R. Crichton: *J. Mol. Biol.*, **100**, 399 (1976)
- 48) G. Marguerie, H.B. Stuhmann: *ibid.*, **102**, 143 (1976)

- 49) H.B. Stuhmann: *Z. Physik. Chem.*, **72**, 185 (1970)
- 50) M.F. Thorpe: *Phys. Rev.*, **B13**, 2186 (1976); J.C. Scott, A.F. Garito, A.J. Heeger, P. Nannelli, H.D. Gillman: *ibid.*, **B12**, 356 (1975)
- 51) J.P. Cotton, D. Decker, B. Franoux, G. Jannink, R. Ober, C. Picot: *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1170 (1974)
- 52) M. Moan, C. Wolff: *Polymer*, **16**, 776, 781 (1975)
- 53) W.A. Kruse, R.G. Kirste, J. Haas, H.J. Schmitt, D.J. Stein: *Makromol. Chem.*, **177**, 1145 (1976)
- 54) R.G. Kirste, B.R. Lehnen; *ibid.*, **177**, 1137 (1976)
- 55) D.G.H. Ballard, M.G. Rayner: *Polymer*, **17**, 349 (1976)
- 56) D.F. Parson, C.K. Akers: *Science*, **165**, 1016 (1969)
- 57) D.A. Kirchner, D.L.D. Gaspar: *Ann. New York Acad. Sci.*, 309 (1971)
- 58) J.W. White, A. Miller, K. Ibel: *J. C. S. Faraday II*, **73**, 439 (1975)
- 59) A.M. Hecht, J.W. White: *ibid.*, 435 (1975)
- 60) K. Ibel: *J. Appl. Cryst.*, **9**, 296 (1976)

大学は何のためにあるか

=意見と感想

7, 8月号の意見を読んで、非常に真面目で厳密な議論をしておられるのに感心しました。残念ながら、どのご意見も視野が狭く夢がないです。

大学に入る前は“右向け右”で皆が受験勉強をし、大学に入って以後は大学の特権、権力意識などを考えて暮すのでは、あまりにも味気のない人生です。日本人の知識人によくある、うつむいて机にかじりついている姿勢です。私は若い人たちのために言いたいのです。「上を向け、青空があるぞ、世界は広い、空中を跳ね廻れ、人生は楽しいぞ」。

大学とか社会の欠陥を掘り下げることが容易です。それは他人ごとと考えられていて、自分の努力を必要とすることとは認識されていないからです。自分の人生を自身で開拓していくのだという自覚が必要です。この自覚に到るのに生みの悩みがあります。Herman Hesse の *Demian* の「ひよこは卵の殻を破ろうとしている」です。この自覚に立った時に自由の空気を味わうことができます。戦前の高等学校、今は大学がこの自覚を養う道場であると思います。専門はそのための道具です。

どの社会でも社会悪はあり、そ

れを矯正することは大切です。そのため器用な小細工をする必要があります。ただし、なおした後でも社会悪が少なくなるだけで、社会全体が積極的な方向に進化したわけではありません。このいき方は非常に保守的です。日本でいわゆる「進歩的」といわれる人たちは実はこの保守的な人たちです。社会悪さえ口にすれば進歩派であるように「右向け右」をしているだけです。

社会悪をなおすために社会そのものを変えろと言う人たちがいます。革命のことです。「角を矯めて牛を殺す」ことになります。この人たちはゲバ棒を持って軍事教練などを行っています。自発的に自分を不自由に追い込んでいます。2.26事件の頃の青年将校のようです。自由や平和を口にしなが、正反対の行動を取っています。そしてまた、こんな青年を大変進歩的な若者のようにいう人があります。そういえば、第二次大戦前、過激な青年将校のことを社会悪に目覚めた進歩的な人たちであるようにほめた時代がありました。

数年前、大学紛争のあった時、日本の公論雑誌を手にし、大学院学生、助手、助教授、教授の方々の意見を熱読しました。どれも事情をよく分析してあるのに感心しました。ただし積極的な方針、政策を述べたものはほとんどありませんでした。現状の分析はよくできるが、創造的な夢がないです。

私は、人生でも社会でも将来の

ために積極的な石を打って、それが実現すれば、飛石にして、また次の石を打つように繰り返していくのが、建設的ないき方であると思います。将来のために石を打つには夢がいります。その石を打ったことによって、自分の人生も社会もよい方向に展開していくようにするのです。大学はこうにして社会に役立つ人間を養う場所です。専門と専門を通じて習った方法論がこのために役立つと思います。

私の夢のうちで大学に関したものを次に述べます。米国に日本の大学を、日本の費用で建てるのです。組織と運営は米国式にします。教授陣と学生は日本から、したがって講義は日本語で行ないます。米国学生で、日本語で講義を聴きたい人たちは入学を許可します。この案は日本人にとっても、米国の社会にとっても、将来非常に有益な大きな影響を及ぼすものだと思います。その理由は沢山ありますが、私の意見は別の機会に詳しく述べることにします。日本の社会の有力者の方々にこの案を十分検討していただきたいと思います。日本の若い人たちには、この大学ができた時、どのようにして自分の飛石にするかを計画していただきたいのです。

(中島伸之 B.F. Goodrich Chemical Co., Research and Development, Associate Editor, Rubber Chemistry and Technology. 専門=高分子物性加工性。滞米25年。)