超小角 X 線散乱法による 構造解析

松岡 秀樹／伊勢 典夫

Hideki Matsuoka／Norio Ise, 京都大学工学部

X 線小角散乱法 (SAXS) は、高分子固体、高分子溶液の構造や、溶液中における高分子の形態等を調査する最も有力な手段の一つであり、高分子の研究に幅広く用いられてきている。近年の装置の性能の向上もあり、かなり信頼性のある手法として認められていると言えよう。クラッキー型のスリット系等を用いれば、100 nm (1 nm = 10 Å) 程度までのディメンジョンをカバーでき、高分子の分子論的研究に対しては十分であった。しかし、より大きいディメンジョンをもつ高分子集合体、例えばイオン性高分子溶液、コロイド分散液や、ポリマーアロイなどの構造的調査には、小角分解能を飛躍的に向上させた“超小角”散乱装置が必要となる。小角分解能向上の手段としてまず考えられるのは、カメラ長を数百メートルまで長くすることであるが、これは研究室レベルでできることではない。従来よりイオン性高分子溶液におけるクラスター形成現象や高分子ラテックス分散液における構造形成の研究を進める上で、“超小角”散乱装置の必要性を感じていた筆者らは、1966 年に Bonse と Hart が提唱した¹⁾ 超小角 X 線散乱 (Ultra-Small-Angle X-ray Scattering, USAXS) 装置を試作した²⁾。ここではその概要と筆者らの研究を中心とした応用例を紹介し、高分子系などでの大きなディメンジョンをもつ構造的調査には USAXS が非常に有用な手段であることを示したい。

Structural Analysis by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering.

1. USAXS の原理

Bonse-Hart 型の USAXS は、通常の小角散乱装置とは検出原理を異にしている。図 1 にその概略を示した。この装置の心臓部は、溝を掘った二つのシリコン単結晶である。X 線ビームは、まずシリコン第一結晶に入射する。溝はその (220) 面に平行になるように掘られており、その位置は X 線ビームに対して Bragg 条件を満たすように調整されているので、入射光は溝の内部で 5 回の Bragg 反射を繰り返し、極度に単色化された平行ビームとなる。その後、二つの結晶の間に置かれたサンプルに入射し、ダイレクトビームと散乱光は、第一結晶と同様に加工されたシリコン第二結晶の溝に入射する。散乱光は、その散乱角により、第二結晶に入射する角度が異なっており、すべてが溝を通り抜けて検出器に届くわけではない。第二結晶の (220) 面に対し Bragg 条件を満たす角度で入射したもののみが、溝の内部で 5 回の Bragg 反射を繰り返し出て来られることになる。したがって、第二結晶を回転させることにより、各散乱角の散乱強度を検出できる³⁾。ダイレクトビームがいかに強いものであっても Bragg 条件を満たさなければ溝から出て来られないため、ダイレクトビーム近傍の微弱な散乱 X 線をダイレクトビームの影響なしに検出することができる。今回試作した USAXS 装置にはモニターカウンターやアテネーターを組み込むなどの工夫がな

松岡秀樹 京都大学工学部高分子化学教室 (606-01 京都市左京区吉田本町) 助手、工博 (写真左)

1981 年京大工学部高分子化学科卒、1983 年大学院工学研究科博士課程中退。1983 年より京大助手。専門は高分子電解質溶液、コロイド科学、X 線・光散乱。〈趣味〉旅行

伊勢典夫 同上、教授、工博 (写真右)

1954 年京大工学部工業化学科卒、1959 年大学院博士課程修了。1962 年より京大工学部高分子化学教室勤務、1975 年教授。専門は合成高分子電解質溶液から始まって、生体高分子、酵素反応動力学に移りつつあり、さらに最近は分散系の溶液構造の研究に移っている。〈趣味〉一時期、バラに多数の花を咲かせることに熱心であったことがある。

図1 Bonse-Hart 型 USAXS 装置の概略図

図2 USAXS, SAXS および LS の測定可能領域の比較

されているが、装置の詳細については、原報²⁾および総説⁴⁾を参照されたい。

ダイレクトビームのロッキング曲線は半値幅 4 秒以下であった。したがって、散乱角 4 秒程度までダイレクトビームの影響なく散乱光を検出できると考えると、その小角分解能は 8 ミクロン程度となる。また、広角側の測角上限は、散乱ベクトルで 10^{-2} であり、通常の光散乱 (LS) の領域を十分カバーするとともに、SAXS の測角領域ともオーバーラップする広い範囲をカバーしていることが分かる (図 2)。

2. USAXS の特徴

ミクロンオーダーの密度揺らぎは、従来、光散乱により測定されてきたが、光散乱はコロイドなどの懸濁物、不透明な固体試料などには全く無力であり適用できない。また顕微鏡法もその測定ディメンションがオーバーラップしているが、得られる情報はあくまで局所的な二次元情報である。さらには、電子顕微鏡法は、真空中の固体試料に限られる。USAXS によれば、これら従来の手法における制約を一挙に克服することができる。

一方、その原理上、位置敏感型比例計数管 (PSPC) は使用できず、時間分割測定はタイムスケールの長いものに限られ、また二次元ディテクターも原理上適用できないので、異方性試料については測定上工夫を要するなどの短所も合わせもっている。これらの克服に

①: 乾燥試料, 単位は cps ②: エタノール分散液, 単位は cps×100 ③: 孤立球 (粒径 300 nm) の理論散乱曲線, ピーク (A) は粒子間干渉によるもの, 極大 (B) が孤立球に特有の極大である。

図3 SS-80 ラテックス (粒径 300 nm といわれる) の USAXS パターンと孤立球に対する理論曲線

は長尺ビームラインの完成を待たねばならない。

3. 応用例

3-1. コロイド粒子系

まず、calibration のため、ラテックス粒子の測定を行った。図 3 に示したのは、ラテックスの粉末試料、および分散液の USAXS パターンである。いずれの条件においても、孤立球に特有の極大が観察されており、この位置より粒子の大きさを算出することができる⁵⁾。粒径は 300 nm とされているが、粒径 300 nm の球の理論散乱曲線との一致も概ね良好である。詳細にみると粉末状態と分散液中において極大の位置が異なっている。極大位置より算出される粒径はそれぞれ 280 nm, 300 nm であり、これは分散液中において粒子が膨潤していることを示すものと思われる。USAXS ではこのような小さな変化も明瞭にパターンに現れる。コロイド粒子の大きさは従来電子顕微鏡写真によっていたが、これは粉末状態に限られている。USAXS では分散状態でそれを正確に知ることができる。同様の USAXS パターンは粒径 $1.2 \mu\text{m}$ のラテックス粉末に関しても得られ、本装置がミクロンオーダーの密度揺らぎの検出に十分に対応することが証明されている。

3-2. コロイド分散系の構造

図 4 はラテックス分散液の規則構造形成過程におけ

ラテックスは研究室で合成した SS-121, 分散媒は水-エタノール (3:2 in Volume) 混合液。ラテックス濃度は 3.7 vol.%. 曲線 1 は試料調製後 1 週間, 曲線 2 は 2 週間後, 曲線 3 は 4 週間後の USAXS パターンである。ラテックス分散液においては, 十分に精製後, イオン交換樹脂を共存させさらに不純イオンを取り除くと, ラテックス粒子がその静電的相互作用により配列する。1 週間後にはブロードな干渉ピークが観察されるのみであるが, 時間が経つにつれ, それが鋭く, 高くなっていき, 2 つのピークに分裂している。4 週間後のパターンに見られるピークの相対的位置より, 最終段階での結晶系は fcc と考えられる。分裂した二つのピークの成長の様子が異なっているが, これについては現在検討中である。

図 4 ラテックス分散液の構造形成に伴う USAXS パターンの変化

る USAXS パターンの経時変化である。ラテックス粒子間の静電的相互作用によりラテックス粒子が分散液中で規則的な配列をとっていく過程が, 回折ピークの成長として明瞭に現れている。この場合, 最終構造は fcc (面心立方格子) と考えられる。このラテックス分散液は白濁しており, 光散乱法による構造調査は不可能であり, USAXS により顕微鏡法では探れない分散液内部まで調査できている。また, 重力により沈降して結晶様に配列したシリカ分散液からの USAXS パターンは多数の Bragg ピークを示し, やはり結晶系は fcc と推定された。

3-3. ポリマーアロイの構造

USAXS はポリマーアロイやブロックコポリマーのミクロ相分離現象の解析にも威力を発揮する。図 5 はモンサント化成社の製品であるポリマーアロイ TFX-210 の電顕写真と USAXS データの Guinier プロットである。これはポリスチレン-アクリロニトリルとポ

図 5 TFX-210 の電顕写真 (a) (462 頁カット写真) と USAXS データの Guinier プロット (b)

リブタジエンの混合物であり, 写真 (462 頁) において黒く見えているのが, ポリブタジエン相である。この相は球状であるが, 大きく分けて大きさには 2 種類あるように見える。写真はある切断面におけるものである, 必ずしも球の直径を切っているとは限らないため, 厳密に定量的な扱いは難しいが, それぞれの大きさはおよそ $0.24 \mu\text{m}$, および $0.56 \mu\text{m}$ と見積られる。一方, (b) に示した USAXS データの Guinier プロットには, 直線部分が二カ所見られ, それぞれの傾きより得られる球の半径はそれぞれ近似的に 122 nm および 284 nm となる。電顕写真と USAXS データの一致は良好である。電顕法によれば, 前述の問題点の他に, 粒径分布やそれぞれのドメインの分率等の計算には膨大な量のデータとその複雑な画像解析が必須とされるが, USAXS 法によれば, 従来の SAXS にて用いられてきた手法⁷⁾ の応用で簡便に解析できるはずである。

4. 高分子イオン溶液の中性子小角散乱パターンにおける小角側の upturn 挙動⁸⁾

従来より小角側が測定できると, 新たな知見が得られる例として, 筆者らの中性子小角散乱 (SANS) による最新の結果を紹介したい。図 6 は, ドイツ Jülich 研究所センターの長尺 SANS 装置により測定した, ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) 重水溶液の散乱パターンである。筆者らは, 以前 NaPSS 水溶液の SAXS 測定を行っており⁹⁾, 無塩系においては干渉ピークが出現し, 高分子イオンが水溶液中である程度規則的な空間分布を取ることを見だしている。また, ピーク位置より高分子イオン間距離を求めると, 濃度より計算される平均距離より短いことより, いわゆる「二状態構造」¹⁰⁾ を提唱してきた。これは,

NaPSS の濃度 : (a) 0.01 g · ml⁻¹ (b) 0.02
(c) 0.04 (d) 0.08

図 6 ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) 重水溶液の中性子小角散乱曲線

規則構造領域が高分子密度の高いクラスターとして不規則構造中に点在しているというモデルである。このモデルにおいては、規則領域と不規則領域に密度差が存在するため、散乱パターンにそれが反映されるはずであるが、筆者らの SAXS の結果にはそのような兆候はみられなかった。われわれは、これは**クラスター**が SAXS の小角分解能を越えるディメンジョンをもつためと考え、Jülich の長尺ビームラインを用いての測定を試みた訳である。これら SANS パターンには広角側に SAXS においても検出されていた干渉ピークが同様に観察されている。以前の SAXS 測定においては小角の限界は散乱強度が弱いこともあり散乱ベクトル $q=0.03$ 程度であり、散乱強度は q の減少とともに減少する傾向を示していた。今回の SANS パターンは 1 桁小さい q 領域まで測定できており、 $q=0.03$ 以下ではいったん極小を示した後、増加する upturn 挙動が如実に現れている。これはまさに大きなディメンジョンをもつ密度揺らぎが系内に存在することを示しており、筆者らのモデルと矛盾しない。upturn 部分の Guinier 解析により、一つのクラスターの大きさは近似的に 50~90 nm と見積られ、高分子濃度の増加にともない大きくなる傾向が認められた。イオン性高分子溶液の構造としては isotropic model 等、他のモデルも提唱されているが、これら他のモデルでは、この upturn 挙動を説明できないことを付言

したい。さらに詳細については原報を参照されたい⁸⁾。

5. 結 語

このように（特に光散乱の適用できない不透明、懸濁物質について）従来よりさらに小角側が測定できると、予期されていなかった新たな知見が得られる可能性がある。筆者らの高分子イオン系、コロイド系に限らず、さまざまな分野でこのことが成り立つのである。今回われわれの試作した USAXS 装置はこのような可能性を現実のものにできそうである。応用の可能性を思いつくままに列挙してみると、ここに紹介したコロイド分散液、ポリマーアロイの構造、クラスター形成現象のほかに、多孔性ガラス等のポアサイズ、フラクタル性の評価、金属アロイ等への応用、構造因子 $S(q)$ の $q \rightarrow 0$ への外挿値のより正確な評価、非常に高い分解能があることを利用してピーク幅からのより正確な乱れ因子の定量などが考えられる。USAXS 法により、今まで不可能、または困難であった構造的解析が新たに広く行われるようになり、構造、物性の解析の信頼性の向上に貢献することを期待するものである。

〔謝辞〕

USAXS 装置の試作の成功は理学電機(株)の小林勇二氏、町谷芳郎氏、菊池哲夫氏、加藤寿之氏の御尽力によるところが大きい。ここに深謝の意を表す。ポリマーアロイへの応用例は三菱化成(株)複合材研 下房地剛氏との協同研究である。本研究は文部省科学研究費補助金特別推進研究により可能になったもので、ここに深謝するものである。

文 献

- 1) U. Bonse, M. Hart: *Z. für Physik*, **189**, 151 (1966)
- 2) H. Matsuoka, K. Kakigami, N. Ise, Y. Kobayashi, Y. Machitani, T. Kikuchi, T. Kato: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, in press
- 3) 第一結晶が Monochrometer, 第二結晶が Analyzer とよばれることもある。
- 4) 松岡秀樹, 垣上康治, 伊勢典夫: 理学電機ジャーナル, **22**, 8 (1991)
- 5) A. Guinier, G. Fournet: *Small-angle Scattering of X-rays*, Wiley, 1955
- 6) N. Ise: *Angew. Chem.*, **25**, 323 (1986)
- 7) T. Hashimoto, M. Fujimura, H. Kawai: *Macromolecules*, **13**, 1660 (1980)
- 8) H. Matsuoka, D. Schwahn, N. Ise: *Macromolecules*, in press; H. Matsuoka, D. Schwahn, N. Ise, 発表準備中
- 9) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, Y. Ishii: *J. Chem. Phys.*, **81**, 3294 (1984)
- 10) N. Ise, T. Okubo: *Acc. Chem. Res.*, **13**, 303 (1980)