解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 82 [12], 561-567 (2009)

—特集 界面活性剤(1)—

小角散乱法による界面活性剤自己組織体構造と相互作用ポテンシャル

佐藤 高彰^{*,†}

要 旨

小角散乱法はよく確立された手法であり、1～100 nm程度の空間スケールにおける構造決定に重要な役割を果たす。界面活性剤が水中や油中で形成する自己組織体を代表例とする「ナノ材料群」の機能や物性が、それら構成要素のサイズ、形状、内部構造や、さらにはナノ空間における相互作用形態と深い関連性があることから、迅速かつ精密なナノ構造分析のニーズはますます高まっていくと考えられる。本稿では小角散乱法の基礎を実践的に解説したうえで、ライオトロピック液晶、ミセル溶液、タンパク質溶液、単層膜ベシクルなどの測定例を紹介する。材料科学分野の科学者や技術者の方々に「最新の小角X線散乱法で何がわかるのか」をイメージとして掴んでいただくことを狙いとした。

1. はじめに

散乱法は構造学研究の分野でよく確立された手法であり、光散乱、X線散乱、中性子散乱等が代表例である。その中でも小角X線散乱法(SAXS = Small Angle X-ray Scattering)¹⁻¹⁵⁾は、約1～100 nm (ナノは10⁻⁹) 程度の領域における構造決定に主要な役割を果たす¹⁻¹⁵⁾。この空間スケールには、限外顕微鏡観察が適用できず、Cryo-TEMなどの特殊な技術を用いても、液体状態での直接観察や粒子間相互作用ポテンシャルの定量情報を得ることが困難という制約がある。一方、広く普及している動的光散乱法をナノ粒子のcharacterizationに用いた場合、得られる主要な情報は流体力学的半径であり、粒子サイズとサイズ分布のよい指標にはなるが、粒子形状、内部構造、相互作用ポテンシャルなどを定量評価することは不可能である。これらの状況が、界面化学を含む多様なナノ科学領域における小角散乱法的重要性を物語っている。界面活性剤の自己組織体を代表例とする「ナノ材料」と呼ばれる物質群が示す特徴的な性質が、それらの構成要素(たとえばナノ粒子)のサイズや形状、さらにはナノ空間における相互作用形態と深い関連性があることから、精密なナノ構造分析の重要性は、基礎研究のみならず、機能性ナノ材料の応用研究の分野でもますます高まっていくと考えられる。

本稿では散乱法の基礎を解説したうえで、ミセル溶液^{2,3)}、タンパク質溶液⁴⁾、単層ベシクル⁵⁾などの最近の測定例を示し、小角X線散乱法によってナノ粒子構造と粒子間相互作用ポテン

シャルがどこまでわかるのかを示す。さらに、階層構造を有するより複雑な系への応用⁵⁾についても紹介する。小角散乱法の理論を詳細に記した優れた参考書は多数存在するから、本稿では材料科学分野の科学者や技術者の方々に「最新の小角X線散乱法で何がわかるのか」をイメージとして掴んでいただくことを狙いとした。

2. 小角分解能と観測可能な構造体サイズ

散乱実験によってどの程度の空間分解能で構造を観測できるかを決定する本質的な要素は、プローブとして用いる電磁波の波長である。ラボレベルの小角散乱装置では、波長 $\lambda = 0.154$ nmのCuK α 線を用いる。X線の波長が可視光の波長(約400～800 nm)と比較してはるかに短く、通常の限外顕微鏡による直接観察と比較していかに微細構造の観測に適しているがわかるだろう。X線が相互作用する相手は物質中の電子雲であり、X線散乱は物質中の電子密度揺らぎの空間自己相関関数を通じて統計平均量としての構造情報を与える。結晶構造解析やX線回折の流儀では散乱角 2θ を横軸として散乱強度をプロットするが、物理的根拠のある尺度で記述するためには、散乱ベクトルの大きさ

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \dots\dots\dots (1)$$

を用いなければならない¹⁾。ここで θ は全散乱角をあらわす。(小角散乱の分野では全散乱角を 2θ ではなく θ であらわすのが

受付日：2009年8月26日 受理日：2009年10月6日
Surfactant Self-Assembled Structures and their Interaction Potentials
by Means of Small-Angle X-Ray Scattering
Takaaki SATO^{*,†}

^{*}信州大学ファイバーナノテク国際若手研究者育成拠点
長野県上田市常田3-15-1 (〒386-8567)

[†]Corresponding Author, E-mail : takaakis@shinshu-u.ac.jp

〔氏名〕 さとう たかあき
〔現職〕 信州大学ファイバーナノテク国際若手研究者育成拠点・テニユアトラック助教
〔趣味〕 ブルゴーニュワイン、バスケットボール、温泉巡り
〔経歴〕 1999年3月早稲田大学大学院 理工学研究科博士後期課程修了。日本学術振興会特別研究員DC2、同PD、早稲田大学理工学術院講師を経て、2007年11月より現職。

通例である。

ここで、規則構造を有する試料を考える。典型例としては界面活性剤が水中で形成するラメラ液晶やヘキサゴナル液晶などである。これらの繰り返し距離または面間隔を d とすると、散乱曲線 $I(q)$ 上における

$$q^* = \frac{2\pi}{d} \dots\dots\dots (2)$$

の位置に鋭い反射が観測される。このことは、数学的には、周期 T の正弦波のパワースペクトルが角周波数 $\omega = 2\pi/T$ の位置にピークをもつことと関係している。散乱法における「実空間と逆空間」はFourier変換で結び付けられている。

散乱曲線を測定可能な q の範囲が、分析可能な構造体の最大および最小サイズに直結する。一般にSAXS装置の分解能（観測可能な構造体の最大サイズ）を最大のBragg間隔 $d_{\max} = 2\pi/q_{\min}$ によってあらわすことが慣例となっている。ここで $q_{\min}$ は散乱強度が寄生散乱やビームストップの影響を受けず、正しく測定可能な最小の散乱ベクトルである。規則構造を有する系の面間

Liquid diffraction for molecular liquids

Small angle scattering for particle systems

図-1 液体回折法と小角散乱法。(上) 液体水の構造因子、動径分布関数および水の四面体構造モデルを示した。動径分布関数が原子間の距離分布関数となっていることがわかる。(下) 小角散乱法のナノ粒子系への応用によって得られる情報をSchematicに表現している。

隔決定に関しては、この $d_{\max} = 2\pi/q_{\min}$ が装置の分解能のおおよその目安を与えると考えてもよい。しかし、なだらかな散乱曲線を与えるナノ粒子系、高分子溶液等の構造分析に関しては、フーリエ変換の条件から分解能、すなわち分析可能な最大直径 $D_{\max}$ は $D_{\max} = \pi/q_{\min}$ （係数に注意）となる。

3. 液体回折法と小角散乱法 (図-1)

溶液科学分野では、興味のある中心は分子・原子レベルの微視的な溶液構造（ $< \sim 1$ nm）であるのに対し、界面化学を含むナノ科学分野のおもな研究対象はナノサイズの自己組織体構造（ $1 \sim 100$ nm）である。液体回折法¹⁶⁾と小角散乱法¹⁻¹⁵⁾を並列して扱っている解説書は、ほぼ皆無であるように思われるが、ここで共通点と相違点をおおまかに理解しておきたい。液体回折法では基本となる粒子が原子であるが、小角散乱法ではナノ粒子であることを念頭に置けば、多くの理論的共通点がある。両者の本質的な違いは、対象とする空間スケールはもちろんのこと、前者では、形状因子が既知（すなわち原子散乱因子から原子や分子の形状因子を求めることが可能）であり、原子間の距離分布関数（動径分布関数）に対応する構造因子を求めることがおもな手続きとなるのに対し、後者では形状因子（ナノ粒子構造を記述）と構造因子（粒子間の相互作用ポテンシャルを反映）の両方が未知であることが挙げられる。

4. 規則構造を有する系のライオトロピック液晶

界面活性剤系に対する最も広く知られた小角X線散乱法の適用例は、ライオトロピック液晶の空間群および面間隔の決定であろう。例として、ポリオキシエチレンコレステロールエーテルが水中で形成する多様なナノ構造体を相図とともに示す²⁾。界面活性剤が水中（または油中）で形成するライオトロピック液晶がもつ結晶的規則構造によって生じる干渉性散乱（構造因子）は、鋭いピークとして観測される。ピーク位置の結晶学的分析から液晶相の空間群を決定し、Braggの関係式から液晶面

図-2 界面活性剤（ポリオキシエチレンコレステロールエーテル）／水混合系の相挙動と小角X線散乱法（SAXS）によるライオトロピック液晶相の空間群および面間隔の決定

間隔を求めるのが代表的な分析法である (図-2)。決定された空間群を基に構造体の幾何学的なモデルを用い、界面活性剤1分子当たりの分子軸に垂直な面内での占有面積などを求めることが可能である。こうした規則構造を有する系に関しては、複雑な計算や高度な専門知識を必要とせずに重要な情報を取り出すことができる。

5. 小角X線散乱法によるナノ粒子系の構造分析

5.1 二体間距離分布関数

X線散乱強度 $I(q)$ は、散乱体内の電子密度揺らぎの空間自己相関関数のFourier変換で与えられる¹⁾。実験から得られる逆空間データを、逆フーリエ変換の手法によって直感的に理解しやすい実空間情報に焼き直すことが、散乱データの解析にとって重要なテーマとなる。界面活性剤の自己組織体であるミセルやマイクロエマルション等に代表されるナノ粒子内の位置 $\mathbf{r}_1$ における電子密度揺らぎを $\Delta\rho(\mathbf{r}_1)$ とすると、電子密度揺らぎの空間自己相関関数は距離 r の関数として、

$$\gamma(r) = \Delta\tilde{\rho}^2(r) = \left\langle \int_V \Delta\rho(\mathbf{r}_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \right\rangle \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。ここで $\gamma(r)r^2 = p(r)$ と書き、これを二体間距離分布関数 (PDDF = pair-distance distribution function) と呼ぶ。粒子濃度が十分低く、粒子間干渉性散乱の効果が近似的に無視できる場合 (後述の構造因子 $S(q)$ を1としてもよい場合) は、散乱強度 $I(q)$ は形状因子 $P(q)$ と一致し $p(r)$ のフーリエ変換として、

$$I(q) = P(q) = 4\pi \int_0^\infty p(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \dots\dots\dots (4)$$

と書くことができる。図-3にミセル水溶液の実測データを用いて式(4)の物理的意味を模式的に示した。

簡単のため、粒子内部の電子密度分布が一様である場合を考えると、二体間距離分布関数 $p(r)$ は、粒子内部に取ることのできるあらゆる長さを有する対の数分布関数に相当する。もっと厳密には、式(4)より、粒子内部に距離 r の2点 (二つの微小体積) を取り、この微小体積中の電子密度揺らぎの積を $\Sigma \Delta\rho_i dV_i \Delta\rho_j dV_j$ のように粒子内に取り得るすべての二点間の組み合わせについて合計し、距離 r の関数としてプロットしたものに相当する。 $p(r)$ はナノ粒子のサイズ、形状、内部構造の情報を含み、ナノ粒子系の構造評価に本質的な関数となる。図-3に示したように、 $p(r)$ の特徴を見れば、特別な専門知識を必要とせずにナノ構造を直感的に推測することができるため、逆Fourier変換法が実践的にも非常に重要であることを強調したい。

タンパク質のように水中では分子内の至るところで $\Delta\rho > 0$ となる系については、粒子内の任意の二点間での $\Delta\rho$ の積も常に正であるから $p(r) > 0$ となるが、ミセルのように二重殻構造をもち、電子密度揺らぎが溶媒の電子密度に対して正と負の部分を有する場合は $p(r)$ の値も正にも (部分的に) 負にもなり得る。したがって、 $p(r)$ はナノ粒子の最大直径や形状だけでなく、ミセル内部の電子密度揺らぎ、すなわち内部構造の情報も含んでいる。図-4に理論的に計算したコアシェル構造を有する粒子の $p(r)$ を示す。粒子直径を10 nm、コア直径を4 nm、シェルの電子密度揺らぎを $\Delta\rho_s = +0.01$ に固定し、コアの電子密

図-3 ナノ粒子系の小角散乱曲線と実空間構造関数。形状因子 $P(q)$ に対応する実空間関数が二体間距離分布関数 $p(r)$ であり、 $P(q)$ の逆Fourier変換として与えられる。

図-4 (a) 理論的に計算したコアシェル構造を有する球状粒子の二体間距離分布関数 $p(r)$ 。粒子の直径を10 nm、コアの直径を4 nm、シェルの電子密度揺らぎを $\Delta\rho_s = +0.01$ に固定し、コアの電子密度揺らぎ $\Delta\rho_c$ を $+0.01$ から -0.06 まで変化させた。(b) 棒状粒子の $p(r)$ の特徴。

度揺らぎ $\Delta\rho_c$ を $+0.01$ から -0.06 まで変化させた。 $\Delta\rho_s = \Delta\rho_c = +0.01$ の場合は内部に均一な電子密度揺らぎをもつ粒子に相当する。粒子形状が球対称であると仮定できる場合は、小角X線散乱データから逆フーリエ変換法で得た $p(r)$ をさらに逆重畳計算して、ミセル内部の電子密度揺らぎ $\Delta\rho(r)$ を計算することも可能である。疎水部、親水部、(荷電ミセルの場合) 対イオン凝縮層の広がり等も含め、内部構造を幾何構造モデルをいっさい用いることなく議論することができる。さらに棒状粒子や板状粒子が形成された場合も、 $p(r)$ の特徴から直感的に判断することが容易にできる。

逆ミセル系の場合もSAXSは非常に優れた構造決定の手段となるが、シェルと溶媒 (油) の電子密度がほとんど同じであるため、コアのみがコントラストをもつことに注意しなければならない。逆ミセルの構造制御とSAXSによる構造分析に関しては、最近のShresthaらの一連の研究⁷⁻⁹⁾を参照していただきたい。

図-5 界面活性剤（ポリオキシエチレンコレステロールエーテル）ミセル水溶液の小角X線散乱曲線の濃度依存性と構造因子 $S(q)$

5.2 粒子間相互作用ポテンシャルと構造因子 $S(q)$

粒子間の干渉性散乱の効果が無視できない濃厚系では、粒子系からの散乱強度 $I(q)$ は、

$$I(q) = nP(q)S(q) \quad (5)$$

と近似的に与えられる¹⁾。 n は粒子の数密度、 $S(q)$ は構造因子と呼ばれ、

$$S(q) - 1 = 4\pi n \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (6)$$

のように、全相関関数 $g(r) - 1$ のフーリエ変換に相当する。ここで $g(r)$ は二体相関関数である。 $g(r)$ は粒子数密度の揺らぎを距離 r の関数としてあらわしたものである。言い換えれば、原点に任意に選んだ粒子を一つ置き、この粒子から距離 r の位置にはほかの粒子（の重心）が見いだされる確率を記述している。 $g(r) = 1$ は平均密度をあらわす。

$S(q)$ の計算には剛体球相互作用、遮蔽クーロン相互作用や、短距離親和相互作用など適切な粒子間相互作用ポテンシャルの仮定とOrnstein-Zernike (OZ) 方程式を解くためのClosureが必要となる。図-5に非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンコレステロールエーテル）ミセル水溶液の濃度依存性のデータを示す²⁾。濃度に比例して散乱強度は増加するが、これは式(5)中の粒子の数密度 n の効果である。一方、小角部分の相対的な散乱強度が濃度の増加とともに減少し、 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近に相互作用ピークが顕著になる。これが典型的な干渉性散乱、すなわち $S(q)$ の効果である。イオン性ミセルのような荷電粒子の場合、CMCに近いような低濃度であっても $S(q)$ の効果がさらに顕著にあらわれる。ここでは理論的詳細の解説は省くが、式(6)と $g(r)$ の物理的意味を直感的に理解するためには、次の図-6bも一緒に参照されたい。

6. 小角散乱曲線の逆フーリエ変換分析法 (IFT法とGIFT法)

ミセルの散乱実験から直接得られるデータは逆空間（ q 空間）の情報であるため、それらを逆フーリエ変換の手法によっていかに実空間情報に焼き直すが重要な問題となる。界面活性剤ミセルの構造決定に小角X線散乱法を用いる場合、データ分析で、一般に行われている方法は、体積分率、相互作用半径、電荷に何らかの予測値を用い、構造因子 $S(q)$ をあらかじめ計算

図-6 PEG脂質（DSPE-PEG）ミセル水溶液の小角X線散乱データ（温度 25°C 、PEG脂質の濃度は重量分率で0.04）とGIFT分析。(a) 散乱強度 $I(q)$ 、(b) 二体相関関数 $g(r)$ 、(c) 二体間距離分布関数 $p(r)$ 。

し、形状因子 $P(q)$ に対してコアシェルBOXタイプの電子密度プロファイルを仮定し、測定データに対し最小自乗フィッティングを行う方法である。たとえば、系の圧縮率に影響する水和水の効果を通小評価して界面活性剤の濃度のみから体積分率を固定すると、 $S(q)$ の振幅を通小評価することにも直結し、分析結果に影響する。

筆者らは、近年、ミセル溶液、逆ミセル溶液、高分子溶液、タンパク質溶液、医療応用に特化した生体ナノ材料の構造評価などに幅広くGIFT (Generalized Indirect Fourier Transformation) 法⁹⁻¹¹⁾を用いている。GIFT法はOtto Glatterによって開発された小角散乱法の画期的な分析法であり、従来のIFT法¹⁾を進化させ、より一般化した逆フーリエ変換手法と言える。 $S(q)$ に対して適切な相互作用ポテンシャルモデルを選択する必要があるが、 $P(q)$ はモデルフリーであり、標準誤差曲面のGlobal Minimumサーチによって、実験で得た散乱曲線 $I(q)$ から、 $p(r)$ と $S(q)$ が同時に決定される。

図-6にポリエチレングリコール (PEG) 修飾リン脂質であるDSPE-PEG (PEG分子量 $M_{\text{PEG}} = 2000, 5000, 12000 \text{ Da}$)のミセル水溶液に関するGIFT分析の結果を示す³⁾。 $p(r)$ から、ミセルのサイズ、形状および、内部構造（コアシェル構造）の情報が得られている。 $M_{\text{PEG}} = 2000, 5000, 12000 \text{ Da}$ のDSPE-PEGは、それぞれ水中で直径16, 22, 31 nmの球状に近いミセルを形成し、疎水性コアの半径 r_c はPEG分子量によらず約2.5 nmであることが $p(r)$ の特徴から読み取れる（図-5b）。一方、ミセル間相互作用ポテンシャルの解析によって得た二体相関関数 $g(r)$ からは、 $M_{\text{PEG}} = 2000$ の場合はミセル間の静電反発によってミセル間平均距離は接触距離よりも大きいこと、 $M_{\text{PEG}} = 12000$ になると、ミセル内部の荷電基による静電反発が及ぶ距離よりもミセルのシェルが大きくなり重なり合いが起こること、溶媒を水とした低イオン強度下においては水和したPEG鎖の立体障害効果のみならず、DSPEのリン酸残基の静電反発がミセル間の反駁相互作用に寄与していること、が直感的に理解できる。

7. タンパク質溶液

粒子間の相互作用や粒子の空間配置を極力モデルフリーな方

図-7 溶媒イオン強度に依存したタンパク質溶液 (rHSAおよびrHSA-heme) の実験的構造因子 $S(q)^{\text{eff}}$ 。タンパク質濃度は 30 mg/ml である。

法で調べるため、タンパク質など、形状因子 $P(q)$ が濃度に依存しないと仮定することが妥当な系に対しては、希薄溶液の散乱曲線から実験的に得た形状因子 $P(q)^{\text{exp}}$ によって、濃度で規格化した散乱強度 $I(q)/c$ を除して、実験的な (ポテンシャルモデルに依存しない) $S(q)^{\text{eff}}$ を求めることも有効な方法である^{4,12)}。タンパク質溶液の実験的構造因子 $S(q)^{\text{eff}}$ の例を示す。組み換えヒト血清アルブミン (rHSA) (分子量 66.5 kDa) および、ポリフィリン鉄 (II) 誘導体をタンパク質 1 分子に対し平均 4 分子包摂させて得たアルブミン-ヘム複合体 (rHSA-heme)⁴⁾ について 0.15M リン酸緩衝生理食塩水 (pbs) 中および、塩を透析して得た低イオン強度水溶液 (aq) 中におけるタンパク質間の空間相関を調べた。図-7 にヘム包摂の有無と溶媒イオン強度に依存した rHSA の $S(q)^{\text{eff}}$ を示す。pbs 中と比較して、水溶液中の rHSA の $S(q \rightarrow 0)^{\text{eff}}$ 値は低下し、ピーク位置が小角方向へシフトしている。このことは、水溶液中では低イオン強度のために、粒子間の静電反発が遮蔽されず、粒子間の距離が増大するとともに、系の浸透圧縮率が低くなった (圧縮されにくくなった) ことを反映している。一方、rHSA-heme 系に関しては、溶媒イオン強度によらず小角領域 ($q > \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$) における散乱強度の増加が観測された。これは、濃度揺らぎの顕著な増大を意味する。低イオン強度下においては、タンパク質間の平均距離は 2 分子が直接接触可能な距離を明らかに上回っていることから、この現象はヘム包摂にともなうタンパク質間の長距離親和相互作用の出現を示唆している。

筆者らは最近、実験的に得た $S(q)^{\text{eff}}$ から逆フーリエ変換法で二体相関関数 $g(r)$ を計算し、ポテンシャルモデルのいっさいの仮定なしにタンパク質などの空間分布の実空間描像を直感的に得る方法 (SQ-IFT 法) も提案している^{13,14)}。

8. 脂質膜

脂質膜の測定例としてヘモグロビン小胞体 (HbV) 用に Hb

図-8 単層ベシクル分散液の小角 X 線散乱データ。(a) SAXS 曲線、(b) 脂質膜厚み方向の二体間距離分布関数 $p_1(r)$ 、(c) 脂質膜厚み方向の電子密度プロファイル $\Delta\rho(r)$ 。

内包を目的としてデザインされたベシクルの分散液 ([溶質] = 6 g/dL) に関する小角 X 線散乱データを図-8 に示す。組成などの詳細に関しては原著論文を参照されたい⁵⁾。もし、脂質多重層が形成されれば、膜間距離 d に対し、 $q^* = 2\pi/d$ の位置に $S(q)$ のピークがあらわれる。平均積総数が 2, 3 枚程度であっても $S(q)$ の影響によって、 $I(q)$ の小角領域に波打ち、または、変曲点のような挙動があらわれると予想される。しかし、実測の $I(q)$ にはまったくそのような挙動が見られないことから、平均被覆枚数は 1 に近い、すなわち、狙いどおり、単層膜ベシクルが形成されていると判断できる。

図-8b に a で示した散乱曲線 $I(q)$ から IFT 法によって計算した脂質膜厚み方向の二体間距離分布関数 $p_1(r)$ を示す。距離 r が大きくなるに従い、正 $\rightarrow$ 負 $\rightarrow$ 正の挙動が見られたが、これは脂質膜内部の電子密度が水の電子密度と比して高い部分と低い部分が交互に存在することに起因する。また、図-8b 内に矢印で示したように、脂質膜の厚みが約 5.8 nm であることが読み取れる。ベシクル表面はポリエチレングリコール (PEG) で修飾されているが、低密度のためデータにほとんどあらわれていない。したがって、厚み 5.8 nm は表面修飾 PEG 鎖の広がりを含まない脂質膜の厚みである。さらに、 $p_1(r)$ を逆重畳法 (deconvolution) によって得た電子密度揺らぎのプロファイル $\Delta\rho(r)$ から、炭化水素基 (疎水部) の脂質膜内部での長さ約 1.7 ~ 1.8 nm、コレステロール分子の疎水親水界面付近への局在と、親水頭部の大きさ約 1.1 nm が見てとれる (図-8c)。このような定量情報を得るのに、いっさい構造モデルを仮定していないことが特筆すべき点である。ここでは単層ベシクルの測定例を示したが、GIFT 法をラメラ構造を有するライオトロピック液晶や多重層ベシクルに適用して、膜の厚み方向の形状因子 $P_1(q)$ と構造因子 $S(q)$ を分離し、膜内部の電子密度揺らぎの情報に加え、積層数や膜の柔軟性の議論を行うことも可能である¹⁵⁾。

9. 階層構造を有する粒子系の SAXS データ

より広い空間スケールに跨る複雑な系への応用として、図-9 にヘモグロビン小胞体 (HbV) の小角 X 線散乱データ⁵⁾ を示す。土田、酒井らによって開発された HbV は、ヘモグロビン (Hb) を高純度に精製することにより、高濃度の Hb 溶液が内包

図-9 濃厚ヘモグロビン小胞体 (HbV) 分散液の SAXS データ。パネル a) にはバルクの濃厚 Hb 溶液 (40 g/dL) と Hb 内包用のベシクル分散液の散乱曲線も同時に示した。パネル b) と c) は、パネル a) 中の二つの四角で示した空間スケール領域の拡大図であり、内包 Hb 分子間の相互作用ピークと内包 Hb 分子内微細構造を反映している。

され、脂質被覆層数も少ないという構造上の特徴を有する。動物投与と試験では、高い Hb 濃度によって十分な酸素運搬効率を示すこと、蓄積性がなく代謝排泄が容易であること、NO 結合が遅延され血管収縮を生起しないこと等が証明されてきた¹⁷⁾。

小角部分 ($q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$) は、多分散性を考慮した平均半径 120 nm の球状粒子の散乱関数を用いて動的光散乱の結果と整合性よく説明できる。もし HbV 粒子が均一な電子密度分布を有する球状粒子であれば実測の散乱曲線は理論散乱曲線に従い q^{-4} に比例して、急速に減少するはずである。しかし、実際には HbV 散乱曲線の広角部分には HbV 内部の電子密度揺らぎに起因する特徴的な余剰散乱が観測される。図-9b) に示した空間スケール領域には、内包された濃厚 Hb 溶液の構造因子 $S(q)$ の効果が明確にあらわれている。内包濃厚 Hb 溶液の $S(q)$ のピーク位置、高さと幅は、バルクの濃厚 Hb 溶液 ($c = 40 \text{ g/dL}$) の $S(q)$ のそれらと非常に近く、Hb 間の相互作用ポテンシャルはベシクル内水相への閉じ込めの影響をほとんど受けておらず、バルク溶液中のそれと同一であることが示唆された。ピーク位置から近似的に評価した粒子間距離は 7 nm で、Hb 分子の最大直径 ~ 6.5 nm に近い。図-9c) に示された小空間スケール領域の散乱曲線は、内包 Hb 分子の分子内微細構造を反映する。 $q = 10 \text{ nm}^{-1}$ の広角領域に至るまで、内包 Hb 溶液とバルクの Hb 溶液散乱曲線が完全に一致する。このことは、HbV 内水相中とバルク溶液中の Hb の分子内微細構造が同一であることを意味する。

10. おわりに

本来、小角散乱法は汎用性の高い優れた手法でありながら、顕微鏡観察と違ってデータを直感的に捉えにくい、理論が難解

である等の理由から敷居が高いと敬遠されることも多いように感じる。筆者は、小角散乱法をほかの散乱手法や分光学的手法と組み合わせることによって基礎研究を学術的に深化させると同時に、界面化学を含む材料科学分野にもいっそう貢献できるように、裾野を広げる努力を継続していきたいと考えている。本稿がその一助となれば大変幸いである。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、岡 敏子博士 (科学技術振興機構、元お茶の水女子大)、故國枝博信教授 (横国大)、荒牧賢治准教授 (横国大)、Lok Kumar Shrestha 博士 (横国大)、土田英俊教授 (早稲田大)、小松晃之准教授 (早稲田大)、酒井宏水准教授 (早稲田大)、Otto Glatter 教授 (Graz 大) らとの共同研究として行ったものです。共同研究者の方々に感謝します。

文 献

- 1) O. Glatter and O. Kratky : "Small-Angle X-Ray Scattering" (Academic Press, London, 1982).
- 2) T. Sato, Md. K. Hossain, D. P. Acharya, O. Glatter, A. Chiba, H. Kunieda : *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12927 (2004).
- 3) T. Sato, H. Sakai, K. Sou, R. Buchner, E. Tsuchida : *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1393 (2007).
- 4) T. Sato, T. Komatsu, A. Nakagawa, E. Tsuchida : *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 208101 (2007).
- 5) T. Sato, H. Sakai, K. Sou, M. Medebach, O. Glatter, E. Tsuchida : *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8418 (2009).
- 6) L. K. Shrestha, T. Sato, K. Aramaki : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 4251 (2009).
- 7) L. K. Shrestha, T. Sato, K. Aramaki : *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1664 (2007).
- 8) L. K. Shrestha, T. Sato, K. Aramaki : *Langmuir*, **23**, 6606 (2007).
- 9) J. Brunner-Popela, O. Glatter : *J. Appl. Cryst.*, **30**, 431 (1997).
- 10) B. Weyerich, J. Brunner-Popela, O. Glatter : *J. Appl. Cryst.*, **32**, 197 (1999).
- 11) A. Bergmann, G. Fritz, O. Glatter : *J. Appl. Cryst.*, **33**, 1212 (2000).
- 12) A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W. C. K. Poon, S. U. Egelhaaf, P. Schurtenberger : *Nature*, **432**, 492 (2004).
- 13) T. Fukasawa, T. Sato, K. Aramaki, R. Buchner, H. Kunieda : "A New Model-independent Approach for the Calculation of Pair-correlation Function Based on IFT Technique and Its Application" Abstract of International Conference on Small-angle scattering (SAS2006) (2006).
- 14) D-thesis, T. Fukasawa, Waseda University (2006).
- 15) T. Fröhlich, G. Fritz, N. Freiburger, O. Glatter : *J. Appl. Cryst.*, **37**, 703 (2004).
- 16) K. Yamanaka, T. Yamaguchi, H. Wakita : *J. Chem. Phys.*, **101**, 9830 (1994).
- 17) H. Sakai, H. Horinouchi, M. Yamamoto, E. Ikeda, S. Takeoka, M. Takaori, E. Tsuchida, K. Kobayashi : *Transfusion*, **46**, 339 (2006).

Surfactant Self-Assembled Structures and their Interaction Potentials by Means of Small-Angle X-Ray Scattering

Takaaki SATO ^{*,†}

** International Young Researchers Empowerment Center, Shinshu University
3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan*

† Corresponding Author, E-mail : takaakis@shinshu-u.ac.jp

(Received August 26, 2009 ; Accepted October 6, 2009)

Abstract

Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a well-established technique, which plays an important role in structural characterization on a length scale of ca. 1 ~ 100 nm. Since many physical properties of nano-materials are often closely linked with size, shape, and internal structure of their components, and interaction potentials, precise and rapid structural characterization is expected to be more and more desired. After brief introduction into theoretical aspects of scattering methods, our recent SAXS experiments on lyotropic liquid crystals, micellar solutions, protein solutions, and vesicle dispersions are presented, aiming at intuitively showing ‘what can be learnt from SAXS’ to scientists and engineers working on diverse material sciences as well as surfactant chemistry.

Key-words : *Small-angle X-ray scattering (SAXS), Micellar solution, Lyotropic liquid crystal, Vesicle, Form factor, Pair-distance distribution function, Structure factor, Interaction potential, Inverse Fourier transformation*